

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4172982号  
(P4172982)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 3 C</b> 16/448 (2006.01)		C 2 3 C	16/448
<b>B 0 1 J</b> 19/00 (2006.01)		B 0 1 J	19/00 L
<b>H 0 1 L</b> 21/31 (2006.01)		H 0 1 L	21/31 B

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2002-277306 (P2002-277306)	(73) 特許権者	000005223
(22) 出願日	平成14年9月24日 (2002.9.24)		富士通株式会社
(65) 公開番号	特開2004-115831 (P2004-115831A)		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(43) 公開日	平成16年4月15日 (2004.4.15)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成17年3月28日 (2005.3.28)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100086276
			弁理士 吉田 維夫
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体材料のガス化方法及び装置ならびに薄膜形成方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体材料をガス化する方法であって、  
 第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、  
 前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除去工程、そして  
 前記第2の固体材料を昇華させてガス化する固体昇華工程  
を含んでなり、かつ前記溶媒除去工程及び前記固体昇華工程を互いに独立した処理室内で順次に実施することを特徴とする固体材料のガス化方法。

【請求項2】

固体材料をガス化する方法であって、  
 第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、  
 前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除去工程、そして  
 前記第2の固体材料を昇華させてガス化する固体昇華工程  
を含んでなり、かつ前記溶媒除去工程において、前記第2の固体材料を固体担体に微小固体粉末の形で付着させ、その際、前記固体担体が、前記処理室内に配置された多孔性の部材であり、前記多孔性の部材を、前記処理室内を前記処理工程の進行にあわせて移動させることを特徴とする固体材料のガス化方法。

【請求項3】

固体材料をガス化する方法であって、  
第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、  
前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除去工程、そして

前記第2の固体材料を昇華させてガス化する固体昇華工程  
を含んでなり、かつ前記溶媒除去工程において、前記第2の固体材料を固体担体に微小固体粉末の形で付着させ、その際、前記固体担体が、前記処理室内に内壁として配置された多孔性の部材であることを特徴とする固体材料のガス化方法。

【請求項4】

固体材料をガス化する装置であって、

第1の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、及び

前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第2の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室

を含んでなり、かつ前記溶媒除去室において、前記第2の固体材料を固体担体に微小固体粉末の形で付着させ、その際、前記固体担体が、前記処理室内に配置された多孔性の部材であり、前記多孔性の部材を、前記処理室内を前記処理工程の進行にあわせて移動させることを特徴とする固体材料のガス化装置。

【請求項5】

固体材料をガス化する装置であって、

第1の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、及び

前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第2の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室

を含んでなり、かつ前記溶媒除去室において、前記第2の固体材料を固体担体に微小固体粉末の形で付着させ、その際、前記固体担体が、前記処理室内に内壁として配置された多孔性の部材であることを特徴とする固体材料のガス化装置。

【請求項6】

固体材料から薄膜を形成する方法であって、

第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、

前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除去工程、

前記第2の固体材料を昇華させて反応性ガスを生成させる固体昇華工程、そして

前記反応性ガスを原料に前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜工程

を含んでなり、かつ前記溶媒除去工程及び前記固体昇華工程を互いに独立した処理室内で順次に実施することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項7】

固体材料から薄膜を形成する方法であって、

第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、

前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除去工程、

前記第2の固体材料を昇華させて反応性ガスを生成させる固体昇華工程、そして

前記反応性ガスを原料に前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜工程

を含んでなり、かつ前記溶媒除去工程において、前記第2の固体材料を固体担体に微小固体粉末の形で付着させ、その際、前記固体担体が、前記処理室内に配置された多孔性の部材であり、前記多孔性の部材を、前記処理室内を前記処理工程の進行にあわせて移動させ

10

20

30

40

50

ることを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 8】

固体材料から薄膜を形成する方法であって、  
第 1 の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、  
前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第 2 の固体材料を分離する溶媒除去工程、  
前記第 2 の固体材料を昇華させて反応性ガスを生成させる固体昇華工程、そして  
前記反応性ガスを原料に前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜工程  
を含んでなり、かつ前記溶媒除去工程において、前記第 2 の固体材料を固体担体に微小固体粉末の形で付着させ、その際、前記固体担体が、前記処理室内に内壁として配置された多孔性の部材であることを特徴とする薄膜形成方法。

10

【請求項 9】

固体材料から薄膜を形成する装置であって、  
第 1 の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、  
前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第 2 の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室、そして  
前記固体昇華室又は前記溶媒除去兼固体昇華室において前記第 2 の固体材料から生成した反応性ガスを原料に、前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜室  
を含んでなり、かつ前記溶媒除去室において、前記第 2 の固体材料を固体担体に微小固体粉末の形で付着させ、その際、前記固体担体が、前記処理室内に配置された多孔性の部材であり、前記多孔性の部材を、前記処理室内を前記処理工程の進行にあわせて移動させることを特徴とする薄膜形成装置。

20

【請求項 10】

固体材料から薄膜を形成する装置であって、  
第 1 の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、  
前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第 2 の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室、そして  
前記固体昇華室又は前記溶媒除去兼固体昇華室において前記第 2 の固体材料から生成した反応性ガスを原料に、前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜室  
を含んでなり、かつ前記溶媒除去室において、前記第 2 の固体材料を固体担体に微小固体粉末の形で付着させ、その際、前記固体担体が、前記処理室内に内壁として配置された多孔性の部材であることを特徴とする薄膜形成装置。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体材料のガス化方法及び装置ならびに薄膜形成方法及び装置に関する。本発明は、CVD法やその他の薄膜形成方法に有利に使用でき、また、したがって、半導体装置などの製造に有用である。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の製造工程の 1 つに、固体の原料をガス化して薄膜を形成する方法があり、広く用いられていることは周知の通りであり、また、そのような薄膜形成方法として、例えばスパッタリング法、真空蒸着法、化学的気相成長法（CVD法）などが公知である。このような薄膜形成方法において、固体の原料のガス化には、概して次のような方法が用い

50

られている。例えば有機金属化合物の酸化物の薄膜をCVD法によって基板の表面に形成する場合、固体の原料（粉末）を昇華させた後、生成した反応性ガスをCVD装置に導入して被処理基板上に付着させることができる（特許文献1を参照）。また、固体の原料を例えばテトラヒドロフラン（THF）、酢酸ブチル、ヘキサンなどの溶媒に溶解した後、得られた溶液を気化させ、CVD装置に導入して被処理基板上に付着させることもできる（特許文献2及び3を参照）。

【0003】

しかし、このような従来の薄膜形成方法では、いくつかの重要な問題点が未解決のままである。例えば、昇華法を用いて薄膜形成を行った場合、固体の原料を常に加熱した状態で保持しなければならないので、原料の変質に由来する薄膜の組成や特性の劣化を避けることが難しい。また、溶液気化法を用いた場合には、溶媒の分離気化等の原因によって残渣やパーティクルが発生するという問題があり、さらには、溶媒の還元作用により薄膜形成の初期段階において、膜の堆積が阻害される場合もある。

10

【0004】

【特許文献1】

特開平5-311446号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開平7-76778号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】

特開平10-298762号公報（特許請求の範囲）

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、したがって、固体材料を安定にかつ簡単にガス化可能な固体材料のガス化方法を提供することにある。

【0006】

また、本発明の目的は、このようなガス化方法の実施に有用な装置を提供することにある。

【0007】

さらに、本発明の目的は、薄膜形成時に組成や特性の劣化、あるいは残渣やパーティクルの発生を伴わず、しかも簡単かつ安定に成膜可能な薄膜形成方法を提供することにある。

30

【0008】

さらにまた、本発明の目的は、このような薄膜形成方法の実施に有用な装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、薄膜形成などに使用する反応性ガスを固体材料からガス化によって調製する場合に、従来の昇華法あるいは溶液気化法を使用しないで済む方法を見い出すべく鋭意研究した結果、固体材料のガス化を段階を追って実施すること、すなわち、固体の原料（本願明細書では、特に「第1の固体材料」と呼ぶ）を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する工程、  
ガス化溶液を所定の温度に加熱して溶媒を除去し、再び固体材料を回収する工程（換言すると、溶媒のみを気化させる工程）、そして  
溶媒の除去によって残留した固体材料（本願明細書では、特に「第2の固体材料」と呼ぶ）を所定の温度に加熱して昇華させ、ガス化する工程  
を順を追って実施するのが有効であることを発見し、以下に詳細に説明する本発明を完成した。

40

【0010】

本発明は、その1つの面において、固体材料をガス化する方法であって、第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除

50

去工程、そして

前記第2の固体材料を昇華させてガス化する固体昇華工程を含んでなることを特徴とする固体材料のガス化方法にある。

【0011】

また、本発明は、そのもう1つの面において、固体材料をガス化する装置であって、第1の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、及び

前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第2の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室

10

を含んでなることを特徴とする固体材料のガス化装置にある。

【0012】

さらに、本発明は、そのもう1つの面において、固体材料から薄膜を形成する方法であって、

第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、

前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除去工程、

前記第2の固体材料を昇華させて反応性ガスを生成させる固体昇華工程、そして

前記反応性ガスを原料に前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜工程

20

を含んでなることを特徴とする薄膜形成方法にある。

【0013】

さらにまた、本発明は、そのもう1つの面において、固体材料から薄膜を形成する装置であって、

第1の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、

前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第2の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室、そして

30

前記固体昇華室又は前記溶媒除去兼固体昇華室において前記第2の固体材料から生成した反応性ガスを原料に、前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜室

を含んでなることを特徴とする薄膜形成装置にある。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明は、固体材料のガス化方法及び装置ならびにそのようなガス化方法及び装置によって固体材料から生成した反応性ガスを使用して薄膜を形成する方法及び装置にあり、それぞれ、いろいろな形態で有利に実施することができる。

【0015】

本発明の実施において、ガス化あるいは薄膜形成の技術分野は特に限定されるものではない。適当な技術分野としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、半導体装置などの電子機器の製造分野を挙げることができる。これらの電子機器では、電子素子などの作り込みにより正確な微細加工が求められており、したがって、薄膜形成技術の占める重要性が大きいからである。具体的には、本発明のガス化あるいは薄膜形成技術を使用すると、高性能な絶縁膜、電極配線膜、半導体膜などの薄膜を簡単にかつ歩留まりよく形成することができる。ガス化工程に続く薄膜形成工程そのものは、常用の成膜法及び成膜装置を使用して有利に実施できる。例えば、本発明の実施に好適な成膜装置は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、半導体装置の製造において固体の原料をガス化して薄膜を形成する際に広く使用されている成膜装置、例えばスパッタリング装置、真空蒸着装置、エピタキシャル成長装置、PVD装置、CVD装置などを包含

40

50

する。以下では、本発明において最も効果が期待されるCVD装置を参照して本発明を説明することにする。

【0016】

本発明により固体材料をガス化する方法は、基本的に、次の3工程：

第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、

ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除去工程、そして

第2の固体材料を昇華させてガス化する固体昇華工程

をもって構成される。

【0017】

ここで、第1の固体材料とは、本発明に従って目的とするガス、特に薄膜の形成に必要な反応性ガスを導くことのできる固体原料を指している。したがって、この第1の固体材料は、特に限定されるものではなく、目的とする薄膜（例えば、化合物半導体の薄膜、金属酸化物の薄膜など）の組成の応じて任意の固体原料を単独もしくは2種以上を混合して使用することができる。2種以上の固体原料を組み合わせて使用する場合、その組み合わせは広く変更可能である。

【0018】

第1の固体材料は、例えば、生成した反応性ガスを金属酸化物の薄膜の形成に使用したいのであるならば、少なくとも1種類の有機金属化合物を含むことが好ましい。適当な有機金属化合物としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えば、 $Pb(DPM)_2$ 、 $Zr((DPM)_4)$ 、 $Ti(iPr)_2(DPM)_2$ 、 $Ba(DPM)_2$ 、 $Sr(DPM)_2$ 、 $Ta(-Et)_4$ 、 $Bi(DPM)_3$ などを挙げるができる。

【0019】

本発明では、このような第1の固体材料を従来のように直ちに昇華させてガス化するような方法をとらない。すなわち、第1の固体材料を適当な溶媒に溶解して、所定濃度のガス化溶液を調製する。ここで、溶媒は、固体材料を容易に溶解可能であるとともに、後段の溶媒除去工程において比較的到低温の加熱によって容易に気化可能であるものが好ましい。好適な溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、酢酸ブチルなどを挙げるができる。また、第1の固体材料は、この溶媒にいろいろな濃度で溶解することができるが、通常、成膜に必要な反応性ガスを最終的に生成するのに必要な量で溶解するのが好ましい。過剰量の固体材料が含まれていなければ、成膜完了時に残存する反応性ガスがほとんどなくなり、したがって、成膜装置のメンテナンスが容易に可能であり、高価な原料を無駄にすることもない。一般的に、第1の固体材料の濃度は、ガス化溶液の全量を基準にして、約0.03～0.3モル%の範囲である。固体材料の溶解は、例えば、溶媒を入れた容器に固体材料を添加し、攪拌装置で均一に混合する方法などによって有利に行うことができる。

【0020】

上記のようにしてガス化溶液を調製した後、その溶液から溶媒のみを選択的に除去する。この溶媒除去工程は、いろいろな手法で行うことができるが、ガス化溶液をそれに含まれる溶媒の気化に必要な温度まで加熱して、固体材料が昇華する前の段階で、溶媒を気化させ、除去するのが有利である。この場合の加熱温度は、溶媒の種類によって変動するけれども、通常、約60～150の比較的到低い温度である。溶媒除去をこのような低温で実施するので、ガス化溶液中に含まれる固体材料が反応を起こし、不所望な分解生成物を生じることを防止することができ、パーティクルの発生も抑制できる。加熱手段としては、例えば、赤外線ヒータ、抵抗加熱機、高周波加熱機などを使用することができる。

【0021】

溶媒除去工程は、その処理効率を高めたり処理時間を短縮したりするため、いろいろに改良することができる。一般的には、溶媒除去のための処理室の上部に、ガス化溶液を散布するためのスプレー管やノズルなどの溶液散布手段を設け、処理室にガス化溶液を均等に

10

20

30

40

50

分散させながら加熱を行うことが好ましい。これらの溶液散布手段は、1個だけでもよく、2個以上を組み合わせ配置してもよい。また、直管状であってその周囲に多数の散布孔を備えたノズルを、処理室の上部からその中央部にまで延在させてもよい。さらに、円板形の散布ノズルを処理室の上部に取り付けて、その散布ノズルからガス化溶液を噴き出させてもよい。

#### 【0022】

別法によれば、ガス化溶液を散布する代わりに、ガス化溶液を一時的に保持可能な固体担体にガス化溶液を一時的に吸収させてもよい。この場合には、ガス化溶液を含浸した固体担体を低温で加熱することで溶媒を選択的に除去することができ、残った固体担体は、引続いて行う高温加熱で、一回の加熱によって、変質を伴うことなく全量を昇華させ、反応性ガスとして回収できる。また、このように固体担体を使う場合、成膜に必要な一定量のガス化溶液のみを固体担体に含浸するのが好ましい。なぜなら、溶媒の気化後、必要量の固体材料のみが固体担体に残留するので、これを固体材料の昇華温度まで加熱すると、反応性ガスの回収後の固体担体にはもはや溶媒や固体材料が残留せず、固体担体をクリーニング等の面倒な後処理を伴うことなく再利用できるからである。

10

#### 【0023】

上記のようにして溶媒を除去した結果、第2の固体材料を分離できる。この固体材料は、通常、処理室の内壁に付着した形で分離でき、一般的には微小固体粉末の形で処理室の内壁に付着している。処理室の内壁が多孔性である場合、固体粉末の一部が細孔の内部にまで含浸するのが一般的である。また、固体担体を別に使用した方法によれば、通常、その固体担体の少なくとも表面の部分に第2の固体材料を微小固体粉末の形で付着させることができる。この固体担体も、好ましくは多孔性の部材からなる。なお、除去した溶媒は、処理室の排気口から排出し、回収もしくは再利用することができる。

20

#### 【0024】

次いで、溶媒除去工程において好ましくは微小固体粉末の形で分離された第2の固体材料を昇華させ、ガス化する。この固体昇華工程は、第2の固体材料の昇華温度まで加熱することによって、有利に実施することができる。この場合の加熱温度は、固体材料の種類によって変動するけれども、通常、約200～300の比較的に高い温度である。固体材料は、一度の加熱によってその全量が昇華し、処理室内に微小固体粉末が残留することはない。

30

#### 【0025】

ところで、本発明に従うと、溶媒除去工程及び固体昇華工程は、互いに独立した処理室内で順次を実施してもよく、さもなければ、1つの処理室内で順次を実施してもよい。いずれの方法も、処理室の構成に改良を加えることで、有利に実施することができる。なお、処理室は、通常、閉じられた空間からなることが好ましい。すなわち、処理室をステンレス鋼などから密閉可能な反応槽、反応室などの形で構成し、それに開閉ゲート、原料供給管、排気口などの必要な設備を取り付けることができる。

#### 【0026】

例えば溶媒除去工程と固体昇華工程を別々の処理室で実施する場合、2つの処理室を隣接して配置することが処理の効率化の上で好ましい。特に、溶媒除去工程の処理室とそれに後続する固体昇華工程の処理室を開閉可能な隔壁を隔てて配置し、固体材料の吸着のための固体担体を併用することが好ましい。固体担体を両方の処理室を移動可能な形態及びサイズとすることで、処理工程の進行にあわせて固体担体を溶媒処理室から固体昇華室に搬送でき、よって、処理を連続的に、かつ効率よく実施することができる。

40

#### 【0027】

処理室内を移動可能な固体担体は、いろいろな材料から、いろいろな形態で形成することができる。基本的に、固体担体は、溶剤の除去によって分離した第2の固体材料を効果的に回収するため、多孔性の部材からなるのが好ましい。多孔性の部材の好適な例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、多孔性の金属材料、例えばステンレス鋼の焼結体など、あるいは多孔性のセラミック材料、例えばアルミナ、シリカなどであ

50

る。これらの多孔性の部材の形態は、取り扱い性などを考慮に入れた場合、円筒形のセルなどが有用である。このような固体担体に、第2の固体材料を微小固体粉末の形で付着させることができる。

【0028】

さらに説明すると、1つの処理室で溶媒除去を行い、それに隣接したもう1つの処理室で固体昇華を行う場合には、例えば、次のような手順で本発明のガス化方法を実施できる。ガス化溶液の供給：

現場で調製したかもしくは別の場所で調製したガス化溶液を、溶媒除去のための処理室（溶媒除去室）に配置された多孔性の固体担体（上記したように、例えばステンレス鋼の焼結体など）に供給する。固体担体は、溶媒除去室に直接搬入してもよく、さもなければ、その前段の処理準備室にストックしておいて、そこから順次溶媒除去室に搬入してもよい。処理準備室を併用した場合、溶媒除去室への固体担体の搬入を要求通りに連続して行うことができ、作業性が向上する。この工程で使用する固体担体は、溶媒除去室からその隣りの固体昇華室に少なくとも移動させる必要があるため、それに好適なコンパクトな形態を有し、しかも簡単な操作で分量のガス化溶液を吸収できるものであることが好ましい。好適な固体担体として、例えば、円筒形のセルを挙げることができる。また、固体担体は、処理を連続して行うため、処理室内をコンベヤやその他の搬送手段で移動可能に構成することが好ましい。

【0029】

円筒形のセルやその他の固体担体に対するガス化溶液の供給は、いろいろな手法で行うことができる。例えば、円筒形セルのコア部に溶液貫流路を設けておいて、そのセルが溶媒除去室にセットされた時にガス化溶液を溶液貫流路に流し込み、セルの細孔を通じてセル全体にガス化溶液を一様に分散させることができる。さもなければ、静止しているかもしくは回転している固体担体の周囲からガス化溶液を注入したり噴射したりしてもよい。このような場合には、適量のガス化溶液を固体担体に均一に吸収させるため、例えばスプレー管や回転ノズルなどでガス化溶液を固体担体めがけて吹き付けるのが好適である。このようにして、所望とする量の反応性ガスを最終的に提供するのに十分な量のガス化溶液を溶媒除去室に供給する。より少ない量のガス化溶液の供給は、所望量の反応性ガスを得ることができないので、好ましくない。反対に、より多量のガス化溶液の供給は、余分な固体材料が固体担体に残留し、煩雑な除去作業を最後に行わなければならないので、好ましくない。本発明に従って適量のガス化溶液を固体担体に供給することで、反応性ガスを安定に供給できるばかりでなく、ガスの変質を防止し、装置のメンテナンスも簡便にすることもできる。さらに、反応性ガス中に残渣やパーティクルが夾雑することがないので、反応性ガスを使用した薄膜形成に悪影響（例えば、膜の堆積の阻害）がでることがない。

溶媒の除去：

好適量のガス化溶液を固体担体に吸収させた後、溶媒除去室をガス化溶液の溶媒の気化温度と同じかもしくはその気化温度をわずかに上回る温度まで加熱する。溶媒の気化を効率よく行うため、好適な加熱温度及び時間を選択する。例えば溶媒としてTHFを使用した場合、好適な加熱温度及び加熱時間は、例えば、約60～100及び約3～10分である。極端に高い加熱温度は、固体材料の昇華を引き起こす恐れがあるので、適用を避けることが好ましい。気化した溶媒は、溶媒除去室の排気口から系外に排出する。溶媒が完全に除去されたので、固体担体の表面や内部の細孔には、第2の固体材料が微小固体粉末の形で付着した形で残留する。

固体材料の昇華：

溶媒の除去が完了した後、固体担体を、溶媒除去室からその後段の固体昇華室に搬送する。固体昇華室は、作業性の向上や不純物などの夾雑の防止のため、溶媒除去室に隣接して配置し、ゲートバルブの開閉によって固体担体を容易に搬入できるように構成することが好ましい。固体昇華室に固体担体を搬入し終えた後、固体昇華室を、第2の固体材料の昇華温度と同じかもしくはその昇華温度をわずかに上回る温度まで加熱する。固体の昇華を効率よく行うため、好適な加熱温度及び時間を選択する。例えば第2の固体材料としてP

10

20

30

40

50

b (DPM)<sub>2</sub> を使用した場合、好適な加熱温度及び加熱時間は、例えば、約 200 ~ 300 及び約 3 ~ 10 分である。この加熱によって、固体担体に付着していた固体材料が速やかに昇華し、対応のガス（本願では、このガスのことを特に「反応性ガス」と呼ぶ）を生成する。生成した反応性ガスは処理室内に充満し、固体担体に付着していた固体材料は認められなくなる。固体昇華室から取り出した使用済みの固体担体は、必要に応じてクリーニング処理を行った後、処理準備室あるいは溶媒除去室に戻して再び使用することができる。

反応性ガスの排出：

上記のようにして調製した反応性ガスを固体昇華室の排気口から抜き出す。この反応性ガスは、そのままボンベなどに充填して別の現場や工場に搬送してもよいけれども、近傍あるいは隣接して配置した反応装置（例えば CVD 装置）に供給して直ちに利用するのが、好ましい。固体昇華室から反応装置への反応性ガスの供給は、通常、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性なキャリアガスを併用し、このキャリアガスと一緒に反応性ガスを移送するのが好ましい。

【0030】

本発明に従うと、溶媒除去工程と固体昇華工程を 1 つの処理室（溶媒除去兼固体昇華室）でも有利に実施することができる。この方法の場合にも、上記した固体担体をガス化溶液の吸着のために使用し、処理室から出し入れしてもよいけれども、処理室の構成が複雑となり、処理作業も煩雑となるので、処理室の多孔性の内壁（ライニング）をもって固体担体を構成するのが好ましい。

【0031】

ここで、処理室のライニングに有用な多孔性の材料の例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、多孔性の金属材料、例えばステンレス鋼の焼結体、あるいは多孔性のセラミック材料などである。これらの多孔性のライニングにおいて、その細孔の密度や孔径は、所望とする固体捕捉効果とその後の固体昇華効果に応じて広い範囲で変更することができる。このようなライニングにも、上記した移動可能な固体担体と同様に、第 2 の固体材料を微小固体粉末の形で付着させることができる。

【0032】

さらに説明すると、溶媒除去兼固体昇華のための 1 つの処理室で溶媒除去から固体昇華までの工程を一貫して、かつ連続して行う場合には、例えば、次のような手順で本発明のガス化方法を実施できる。

ガス化溶液の供給：

現場で調製したかもしくは別の場所で調製したガス化溶液を処理室に供給する。この場合、処理室のライニングである多孔性の材料にガス化溶液を多量にかつ均一に吸収させるため、ガス化溶液の供給方法に工夫をこらすのが好ましい。例えば、スプレー管や回転ノズルなどでガス化溶液を処理室内に撒き散らす方法が好適である。このようにして、所望とする量の反応性ガスを最終的に提供するのに十分な量のガス化溶液を処理室に供給する。より少ない量のガス化溶液の供給は、所望量の反応性ガスを得ることができないので、好ましくない。反対に、より多量のガス化溶液の供給は、余分な固体材料が処理室の内壁に残留し、煩雑な除去作業を最後に行わなければならないので、好ましくない。本発明に従って適量のガス化溶液を供給すると、反応性ガスを安定に供給できるばかりでなく、ガスの変質を防止し、装置のメンテナンスも簡便にすることもできる。さらに、反応性ガス中に残渣やパーティクルが夾雑することがないので、反応性ガスを使用した薄膜形成に悪影響（例えば、膜の堆積の阻害）がでることがない。

溶媒の除去：

好適量のガス化溶液を処理室に供給した後、その処理室を溶媒の気化温度と同じかもしくはその気化温度をわずかに上回る温度まで加熱する。溶媒の気化を効率よく行うため、好適な加熱温度及び時間を選択する。例えば溶媒として THF を使用した場合、好適な加熱温度及び加熱時間は、例えば、約 60 ~ 100 及び約 3 ~ 10 分である。極端に高い加熱温度は、固体材料の昇華を引き起こす恐れがあるので、適用を避けることが好ましい。

10

20

30

40

50

気化した溶媒は、排気口から系外に排出する。溶媒が完全に除去されたので、処理室の内壁には、第2の固体材料が微小固体粉末の形で付着した形で残留する。

固体材料の昇華：

処理室を、第2の固体材料の昇華温度と同じかもしくはその昇華温度をわずかに上回る温度まで加熱する。固体の昇華を効率よく行うため、好適な加熱温度及び時間を選択する。例えば第2の固体材料としてPb(DPM)<sub>2</sub>を使用した場合、好適な加熱温度及び加熱時間は、例えば、約200～300及び約3～10分である。この加熱によって、処理室の内壁に付着していた固体材料が速やかに昇華し、対応のガス(本願では、このガスのことを特に「反応性ガス」と呼ぶ)を生成する。生成した反応性ガスは処理室内に充満し、処理室の内壁に付着していた固体材料は認められなくなる。

10

反応性ガスの排出：

上記のようにして調製した反応性ガスを処理室の排気口から抜き出す。この反応性ガスは、そのままポンプなどに充填して別の現場や工場に搬送してもよいけれども、近傍に配置した反応装置に供給して直ちに利用するのが、好ましい。処理室から反応装置への反応性ガスの供給は、通常、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性なキャリアガスを併用し、このキャリアガスと一緒に反応性ガスを移送するのが好ましい。

【0033】

処理室から反応性ガスを排出した場合、処理室内にはもはや固体材料の残留はない。その結果、上述の一連の処理工程で使用した処理室は、そのまま再び次の一連の処理工程に使用することができ、さもなければ、簡単なメンテナンス処理を行った後、再び次の一連の処理工程に使用することができる。

20

【0034】

本発明による固体材料をガス化する装置は、本発明による上記したガス化方法に対応して、それぞれの処理工程を実施するのに必要な処理室、すなわち、

第1の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、及び

前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第2の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室

30

を装備する。

【0035】

それぞれの処理室の好ましい構成の概略は、上述のガス化方法の説明から容易に理解できるであろうけれども、以下に補足して説明する。

【0036】

溶媒除去室及び固体昇華室、あるいは溶媒除去兼固体昇華室は、それぞれ、従来のガス化装置で使用されているような処理室と同様な構成を有することができる。これらの処理室は、特に閉じられた空間からなることが好ましく、したがって、ステンレス鋼のような強度のある金属材料から製造された密閉容器、槽(タンク)、チャンバなどが好適である。

【0037】

溶媒除去室及び固体昇華室は、互いに独立していて、連通管などで固体担体を搬送可能に構成されていてもよいけれども、溶媒除去室とそれに後続する固体昇華室とが隣接しており、開閉可能な隔壁(例えば、ゲートバルブなど)を隔てて配置されていることが好ましい。

40

【0038】

溶媒除去室及び固体昇華室、あるいは溶媒除去兼固体昇華室は、それぞれ、溶媒の気化や固体の昇華のために加熱装置を装備することが必要である。ここで、溶媒除去兼固体昇華室の加熱装置は、ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱機構と、第2の固体材料を昇華させてガス化する加熱機構を備えていることが好ましく、したがって、加熱温度を任意の設定温度に調整可能な加熱装置を備えていることが好ましい。

50

## 【 0 0 3 9 】

加熱装置は、特に限定されるものではなく、例えば、先に説明したように、赤外線ヒータ、抵抗加熱機、高周波加熱機などを挙げることができる。これらの加熱装置は、処理室のデザインなどに応じて、それぞれの処理室の内部、室壁あるいは外周部に配置することができる。通常、処理室を取り囲むようにその室壁もしくは外周部に加熱装置を配置するのが、加熱効率や作業性の面で有用である。

## 【 0 0 4 0 】

溶媒除去室又は溶媒除去兼固体昇華室は、その処理室にガス化溶液を供給するためにいろいろな供給手段を備えることができる。例えば、先に説明したように、処理室の上部に、ガス化溶液を微細な液滴の形で装入する噴霧手段、例えばスプレー管やノズルを備えることが好ましい。このような噴霧手段は、必要ならば、処理室の側面や底面にも配置してもよい。ガス化溶液の噴霧効率がより一層高まるからである。また、次に説明するように移動可能な固体担体を使用するような場合には、その固体担体にガス化溶液を直接注入したり供給したりする特別の供給手段を備えてもよい。

10

## 【 0 0 4 1 】

また、溶媒除去室又は溶媒除去兼固体昇華室は、第2の固体材料を微小固体粉末の形で附着させる固体担体をさらに有していることが好ましい。ここで使用する固体担体は、先に説明したように、例えばステンレス鋼の焼結体などの多孔性の部材であることが好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

すでに説明したように、1つの好ましい態様に従うと、固体担体は、溶媒除去室から固体昇華室に移動可能な可搬型の固体担体である。このような固体担体の一例とした、例えば、円筒形の多孔性セルを挙げることができる。このような固体担体の移動を容易にするため、コンベヤベルトなどの搬送手段やチャック機構を併用するのが好ましい。

20

## 【 0 0 4 3 】

もう1つの好ましい態様に従うと、固体担体は、溶媒除去兼固体昇華室の多孔性の内壁、すなわち、ライニングであることが好ましい。ライニング材料としては、先に説明したように、多孔性の金属材料やセラミック材料がある。ライニングは、通常、処理室の全面に被覆されるけれども、必要ならば、部分的に被覆してもよい。

## 【 0 0 4 4 】

上記したような固体昇華室又は溶媒除去兼固体昇華室は、それぞれ、第2の固体材料の昇華により生成した反応性ガスを後続の処理室に移送するための排気口を有している。また、この排気口と組み合わせて、反応性ガスを同伴して搬送するための不活性なキャリアガスの装入口をさらに備えていることが好ましい。

30

## 【 0 0 4 5 】

本発明は、また、固体材料から薄膜を形成する方法及び装置にある。本発明の薄膜形成方法は、本発明による上記したガス化方法に必須の次の3工程：

第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、  
ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除去工程、そして

40

第2の固体材料を昇華させてガス化する固体昇華工程

に加えて、

前記固体昇華工程において生成した反応性ガスを原料に前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜工程

をもって構成される。溶液調製工程、溶媒除去工程、そして固体昇華工程は、それぞれ、前記したようにして有利に実施することができる。

## 【 0 0 4 6 】

成膜工程は、特に制限されるものではないけれども、前記したように、スパッタリング法、真空蒸着法、エピタキシャル成長法、PVD法、CVD法などを包含する。例えばCVD法は、薄膜を形成すべき被処理基板（例えば、シリコンウエハ）を真空を適用可能なC

50

V D装置の内部に配置した後、その基板の上に固体昇華工程で生成した反応性ガスを単独で、もしくはその他の反応性ガスと組み合わせて、供給する。反応性ガスの分子を例えば熱エネルギー、プラズマ放電、レーザー照射などによって励起させ、成膜のための化学反応を起こさせる。所望の膜厚をもった薄膜が基板の表面に形成される。この薄膜は、C V D装置に供給される反応性ガスの量が、本発明のコントロールされたガス化方法に従い成膜に必要な量に予め制御されているので、膜厚が一定で、組成も均一である。

【0047】

本発明は、さらに、上記した薄膜形成方法を実施する装置、すなわち、固体材料から薄膜を形成する装置であって、

第1の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、

前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第2の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室、そして

前記固体昇華室又は前記溶媒除去兼固体昇華室において前記第2の固体材料から生成した反応性ガスを原料に、前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜室

を含んでなることを特徴とする薄膜形成装置にある。

【0048】

本発明の薄膜形成装置において、溶媒除去室及び固体昇華室は、それぞれ、必要に応じて任意の変更を加えてもよいけれども、通常、前記したガス化装置で用いられている処理室と同様に構成することができる。

【0049】

成膜室は、特に制限されるものではないけれども、前記したように、スパッタリング装置、真空蒸着装置、エピタキシャル成長装置、P V D装置、C V D装置などを包含する。例えばC V D装置は、真空を適用可能な反応室と、被処理基板を保持するホルダ、反応性ガスを供給するシャワーヘッド、排気口などを備えることができる。なお、C V D装置やその他の成膜装置について、すでに各種の技術文献において詳細に説明されているので、詳しくはそれらの文献を参照されたい。

【0050】

【実施例】

引き続き、本発明をその実施例を参照して説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものでないことは言うまでもない。

【0051】

図1は、本発明による薄膜形成装置の好ましい1実施形態を模式的に示した流れ図である。図示の薄膜形成装置2では、その前段部分に本発明のガス化装置1が配備されており、また、ガス化装置1は、溶媒除去室20と固体昇華室30の2室方式を採用している。ガス化処理室1の構成は、図2において斜視図でも説明する。なお、図2のガス化装置1では、説明の簡略化のために装置の一部が省略されていることを理解されたい。

【0052】

ガス化処理室1は、大きな要素として、処理準備室10、溶媒除去室20、そして固体昇華室30を備える。処理準備室10には、図示のように、ステンレス焼結体からなる多数の円筒形の原料セル11がセットされている。それぞれの原料セル11は、直径が30mm、長さが80mmである。原料セル11は、1個ずつ溶媒除去室20に搬送されるようになっていく。溶媒除去室20に送られた原料セル11には、付属のガス化溶液注入口21から、成膜に必要な適量のガス化溶液Sが滴下される。ガス化溶液は、成膜原料の固体を溶媒に溶解して調製した溶液であり、現場で調製してもよく、さもなければ、別の場所や向上などで調製して、図示の注入口21に接続してもよい。ここで使用した成膜原料(本発明でいう第1の固体材料)は、 $Pb(DPM)_2$ であり、0.3モル%の濃度でTHFに溶解してある。原料セル11は多孔性であるので、ガス化溶液は均一にセルに吸収さ

10

20

30

40

50

れる。

【 0 0 5 3 】

ガス化溶液の吸収が完了した後、付属のヒータ（抵抗加熱ヒータ）22によって溶媒除去室20を約90℃で加熱してガス化溶液の溶媒のみを気化させる。原料セル11から溶媒が除去されたので、原料固体（本発明でいう第2の固体材料）が微小な固体として析出する。なお、ここで行われた加熱は、溶媒の気化に必要な加熱であるため、原料固体の分解等は起こらず、パーティクルの原因とされる分解生成物は形成されない。気化した溶媒は、排気口23から系外に排出される。

【 0 0 5 4 】

原料固体の析出が完了した後、溶媒除去室20と固体昇華室30を仕切っていたゲートバルブ25を開放し、原料セル11を溶媒除去室20から固体昇華室30に移動させ、再びゲートバルブ25を閉鎖する。原料セル11の移動には、図示しないが、ベルトコンベヤが使用されている。

10

【 0 0 5 5 】

固体昇華室30が密閉された状態で、付属のヒータ（抵抗加熱ヒータ）32によって固体昇華室30を約260℃で加熱する。原料セル11に付着していた原料固体が昇華せしめられ、そのガス（本発明でいう反応性ガス）が室内に充満する。生成した反応性ガスは、キャリアガス装入管31から装入されたキャリアガスGに押出された後、導管33、流量計（MFC）34、そして導管51を経て薄膜形成装置2に導入される。流量計34は、成膜に必要な反応性ガスをその流量をコントロールしながら薄膜形成装置2に導入可能である。

20

【 0 0 5 6 】

薄膜形成装置2は、常圧CVD装置であり、真空を適用可能な反応室50と、被処理基板（ここでは、シリコン基板）55を保持するヒータ付きのホルダ53と、反応性ガスを供給するシャワーヘッド52と、排気口54を備えている。この薄膜形成装置2において所定の条件下で成膜を行うと、シリコン基板55の上にPb(DPM)<sub>2</sub>の酸化膜の薄膜が均一の厚さで形成され、パーティクル汚染などもない。

【 0 0 5 7 】

本例で使用した溶媒除去室20の内部にはガス化溶液Sの残留がなく、さらには固体昇華室30や原料セル11には原料固体の微小な粒子が残存していないので、それらの処理室のクリーニングを行わないかもしくは簡単なクリーニング作業の後、次の原料固体のガス化プロセス、薄膜形成プロセスに移行することができる。原料セル11も、なんらのクリーニング処理を行うことなく、処理準備室10に戻すことができる。

30

【 0 0 5 8 】

図3は、本発明によるガス化装置のもう1つの好ましい実施形態である溶剤除去兼固体昇華室の使用の実際を順を追って示した断面図である。溶剤除去兼固体昇華室40は、ステンレス鋼製の密閉タンクからなり、その内壁にはメタルスポンジ（ステンレス焼結体）のライニング41が内張りされている。ライニング41の厚さは、約20mmである。溶剤除去兼固体昇華室40には、図示されるように、バルブ43を備えた第1の導管42、バルブ46を備えた第2の導管45、そしてバルブ47及び流量計（MFC）44を備えた第3の導管51が配管されている。第1の導管42は、その先端が溶剤除去兼固体昇華室40の上部で終端しており、噴霧ノズル49が取り付けられている。

40

【 0 0 5 9 】

図示の溶剤除去兼固体昇華室40を使用して、次のような手順で原料固体をガス化することができる。

【 0 0 6 0 】

まず、図3（A）に示すように、溶剤除去兼固体昇華室40のバルブ47を閉鎖した後、第1の導管42から成膜に必要な適量のガス化溶液Sを溶剤除去兼固体昇華室40に装入する。ガス化溶液Sは、原料固体（本発明でいう第1の固体材料）であるPb(DPM)<sub>2</sub>を0.3モル%の濃度でTHFに溶解したものである。ガス化溶液Sは、噴霧ノズル4

50

9によって溶媒除去兼固体昇華室40の内部に分散せしめられ、ライニング41に均一に吸収される。余分なガスの排気は、開放されたバルブ46を介して第2の導管45で行われる。

【0061】

ライニング41にガス化溶液を吸収させた後、図3(B)に示すように、バルブ43及び47を閉塞した状態で溶媒の除去を行う。付属のヒータ(抵抗加熱ヒータ、図示せず)によって溶媒除去兼固体昇華室40を約90℃で加熱してガス化溶液Sの溶媒のみを気化させる。ライニング41から溶媒が除去されたので、原料固体(本発明でいう第2の固体材料)が微小な固体粒子S1としてライニング41の表面に析出する。なお、ここで行われた加熱は、溶媒の気化に必要な加熱であるため、原料固体の分解等は起こらず、パーティクルの原因とされる分解生成物は形成されない。気化した溶媒は、バルブ46が開放されているので、第2の導管45から系外に排出される。

10

【0062】

原料固体の析出が完了した後、図3(C)に示すようにバルブ43、46及び47を閉塞し、溶媒除去兼固体昇華室40を密閉する。この密閉状態を維持しながら、付属のヒータ(前記溶媒除去と共用の抵抗加熱ヒータ)によって溶媒除去兼固体昇華室40を約260℃で加熱する。ライニング41に付着していた原料固体が昇華せしめられ、そのガス(本発明でいう反応性ガス)S2が室内に充満する。

【0063】

引き続き、図3(D)に示すように、生成した反応性ガスS2の排出を行う。バルブ46を閉じたまま、バルブ43及び47を開放する。第1の導管からキャリアガス(ここでは、窒素ガス)Gを溶媒除去兼固体昇華室40に装入すると、反応性ガスS2がキャリアガスGに押出された、バルブ47、流量計(MFC)44、そして第3の導管51を経て排出され、導管51が接続された薄膜形成装置(図示せず)に送られる。

20

【0064】

以上の処理工程を経た後の溶媒除去兼固体昇華室40は、その内部にガス化溶液も原料固体の微小な粒子も残存していないので、内部のクリーニングを行わないかもしくは簡単なクリーニング作業の後、次の原料固体のガス化プロセスに移行することができる。

【0065】

以上、本発明をその好ましい実施の形態について詳細に説明した。以下に記載のものに限定されるわけではないけれども、これらの実施の形態をまとめて付記すると、次のようになる。

30

(付記1) 固体材料をガス化する方法であって、  
第1の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、  
前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第2の固体材料を分離する溶媒除去工程、そして  
前記第2の固体材料を昇華させてガス化する固体昇華工程  
を含んでなることを特徴とする固体材料のガス化方法。

(付記2) 前記溶媒除去工程及び前記固体昇華工程を互いに独立した処理室内で順次に実施することを特徴とする付記1に記載の固体材料のガス化方法。

40

(付記3) 前記溶媒除去工程の処理室とそれに後続する前記固体昇華工程の処理室を開閉可能な隔壁を隔てて配置することを特徴とする付記2に記載の固体材料のガス化方法。

(付記4) 前記溶媒除去工程及び前記固体昇華工程を1つの処理室内で順次に実施することを特徴とする付記1に記載の固体材料のガス化方法。

(付記5) 前記処理室が、閉じられた空間からなることを特徴とする付記2~4のいずれか1項に記載の固体材料のガス化方法。

(付記6) 前記溶媒除去工程において、前記ガス化溶液を処理室内に微細な液滴の形で装入し、該処理室内で前記溶媒を除去することを特徴とする付記2~5のいずれか1項に記載の固体材料のガス化方法。

(付記7) 前記溶媒除去工程において、前記第2の固体材料を固体担体に微小固体粉末の

50

形で付着させることを特徴とする付記 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化方法。

(付記 8) 前記固体担体が、前記処理室内に配置された多孔性の部材であることを特徴とする付記 7 に記載の固体材料のガス化方法。

(付記 9) 前記多孔性の部材を、前記処理室内を前記処理工程の進行にあわせて移動させることを特徴とする付記 8 に記載の固体材料のガス化方法。

(付記 10) 前記固体担体が、前記処理室の多孔性の内壁であることを特徴とする付記 8 に記載の固体材料のガス化方法。

(付記 11) 前記固体担体が、多孔性の金属材料からなることを特徴とする付記 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化方法。

10

(付記 12) 前記固体担体が、多孔性のセラミック材料からなることを特徴とする付記 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化方法。

(付記 13) 前記ガス化溶液を前記溶媒の気化に必要な温度まで加熱して前記溶媒を選択的に除去することを特徴とする付記 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化方法。

(付記 14) 前記第 2 の固体材料をその昇華温度まで加熱して昇華させることを特徴とする付記 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化方法。

(付記 15) 前記第 2 の固体材料の昇華により生成した反応性ガスを不活性なキャリアガスと一緒に次の処理工程に移送することを特徴とする付記 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化方法。

20

(付記 16) 前記第 1 の固体材料が少なくとも 1 種類の有機金属化合物からなることを特徴とする付記 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化方法。

(付記 17) 前記有機金属化合物が、 $Pb(DPM)_2$ 、 $Zr((DPM)_4)$ 、 $Ti(iPr)_2(DPM)_2$ 、 $Ba(DPM)_2$ 、 $Sr(DPM)_2$ 、 $Ta(-Et)_4$  及び  $Bi(DPM)_3$  からなる群から選ばれることを特徴とする付記 16 に記載の固体材料のガス化方法。

(付記 18) 固体材料をガス化する装置であって、第 1 の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、及び

30

前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第 2 の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室

を含んでなることを特徴とする固体材料のガス化装置。

(付記 19) 前記溶媒除去室とそれに後続する前記固体昇華室とが開閉可能な隔壁を隔てて配置されていることを特徴とする付記 18 に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 20) 前記溶媒除去兼固体昇華室が、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させ、かつ前記第 2 の固体材料を昇華させてガス化するために加熱温度を調整可能な加熱装置を備えていることを特徴とする付記 18 に記載の固体材料のガス化装置

40

(付記 21) 前記溶媒除去室及び前記固体昇華室又は前記溶媒除去兼固体昇華室が、それぞれ、閉じられた空間からなることを特徴とする付記 18 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 22) 前記溶媒除去室又は前記溶媒除去兼固体昇華室が、前記ガス化溶液を微細な液滴の形で装入する噴霧手段を備えていることを特徴とする付記 18 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 23) 前記溶媒除去室又は前記溶媒除去兼固体昇華室が、前記第 2 の固体材料を微小固体粉末の形で付着させる固体担体をさらに有していることを特徴とする付記 18 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 24) 前記固体担体が、前記溶媒除去室に配置された多孔性の部材であることを特

50

徴とする付記 2 3 に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 2 5) 前記多孔性の部材を前記溶媒除去室から前記固体昇華室に移動させる搬送手段をさらに有していることを特徴とする付記 2 4 に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 2 6) 前記固体担体が、前記溶媒除去兼固体昇華室の多孔性の内壁であることを特徴とする付記 2 3 に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 2 7) 前記固体担体が、多孔性の金属材料からなることを特徴とする付記 2 3 ~ 2 6 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 2 8) 前記固体担体が、多孔性のセラミック材料からなることを特徴とする付記 2 3 ~ 2 6 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 2 9) 前記固体昇華室又は前記溶媒除去兼固体昇華室が、前記第 2 の固体材料の昇華により生成した反応性ガスを後続の処理室に移送するための不活性なキャリアガスの装入口をさらに備えていることを特徴とする付記 1 8 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化装置。 10

(付記 3 0) 前記第 1 の固体材料が少なくとも 1 種類の有機金属化合物からなることを特徴とする付記 1 8 ~ 2 9 のいずれか 1 項に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 3 1) 前記有機金属化合物が、 $Pb(DPM)_2$ 、 $Zr((DPM)_4)$ 、 $Ti(iPr)_2(DPM)_2$ 、 $Ba(DPM)_2$ 、 $Sr(DPM)_2$ 、 $Ta(-Et)_4$  及び  $Bi(DPM)_3$  からなる群から選ばれることを特徴とする付記 3 0 に記載の固体材料のガス化装置。

(付記 3 2) 固体材料から薄膜を形成する方法であって、 20  
第 1 の固体材料を溶媒に溶解してガス化溶液を調製する溶液調製工程、  
前記ガス化溶液からその調製に使用した溶媒を除去して第 2 の固体材料を分離する溶媒除去工程、

前記第 2 の固体材料を昇華させて反応性ガスを生成させる固体昇華工程、そして  
前記反応性ガスを原料に前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜工程  
を含んでなることを特徴とする薄膜形成方法。

(付記 3 3) 前記反応性ガスを、付記 2 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載のガス化方法によって生成させることを特徴とする付記 3 2 に記載の薄膜形成方法。

(付記 3 4) 固体材料から薄膜を形成する装置であって、 30  
第 1 の固体材料とそれを溶解した溶媒とを含むガス化溶液の装入口と、前記ガス化溶液を加熱してその調製に使用した溶媒を気化させる加熱装置と、前記溶媒の気化生成物を除去する排気口とを備えた溶媒除去室、

前記溶媒除去室が兼用されるか、もしくはそれに隣接して連通可能に配置されたものであって、前記溶媒の除去によって分離された第 2 の固体材料を昇華させてガス化する加熱装置を備えた固体昇華室、そして

前記固体昇華室又は前記溶媒除去兼固体昇華室において前記第 2 の固体材料から生成した反応性ガスを原料に、前記薄膜を被処理基板上に堆積させる成膜室  
を含んでなることを特徴とする薄膜形成装置。

(付記 3 5) 付記 1 9 ~ 3 1 のいずれか 1 項に記載のガス化装置を備えることを特徴とする付記 3 4 に記載の薄膜形成装置。 40

【0066】

【発明の効果】

以上に詳細に説明したように、本発明のガス化方法及び装置によれば、固体材料を安定にかつ簡単にガス化することができ、また、生成した反応性ガスを後段の薄膜形成工程に有利に使用することができる。

【0067】

また、本発明の薄膜形成方法及び装置によれば、薄膜形成時に組成や特性の劣化、あるいは残渣やパーティクルの発生を伴わず、しかも簡単かつ安定に薄膜を成膜することができる。

【0068】

さらに、形成される薄膜に欠陥が含まれないので、本発明を使用すると、高性能な半導体装置やその他の電子装置を歩留まりよく製造することができる。

【0069】

さらにまた、本発明によれば、成膜に必要な一定量の原料溶液を用意して、これに対して溶媒除去、固体原料の昇華を経てガス化を行うことにより、原料の分解生成物の形成を抑えることができ、また、必要量の原料のみをガス化させるため、原料ガスの変質を防ぐことができ、かつ原料ガスを安定供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による薄膜形成装置の好ましい1実施形態を模式的に示した流れ図である。

10

【図2】本発明によるガス化装置の好ましい1実施形態を模式的に示した斜視図である。

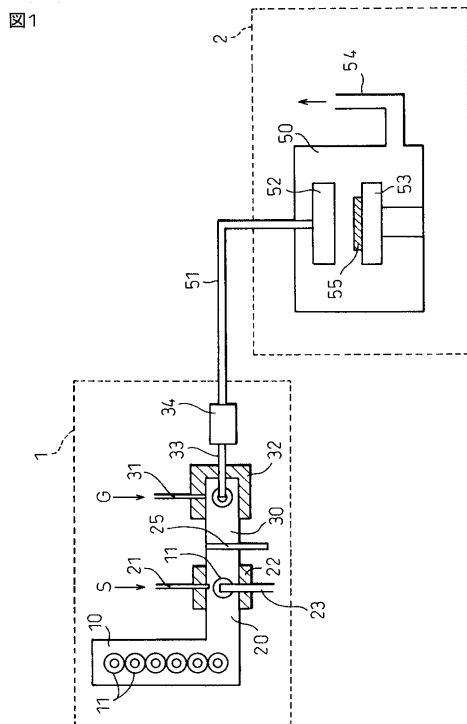
【図3】本発明によるガス化装置のもう1つの好ましい実施形態を順を追って示した断面図である。

【符号の説明】

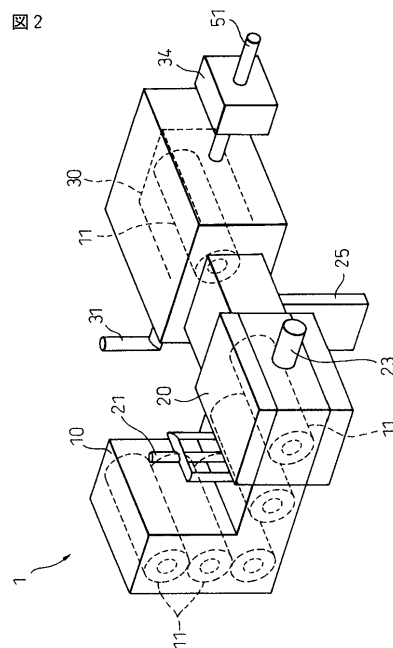
- 1 ... ガス化装置
- 2 ... 薄膜形成装置
- 10 ... 処理準備室
- 11 ... 原料セル
- 20 ... 溶媒除去室
- 30 ... 固体昇華室
- 40 ... 溶媒除去兼固体昇華室
- 41 ... 多孔性ライニング
- 50 ... 反応室
- 55 ... 被処理基板

20

【図1】

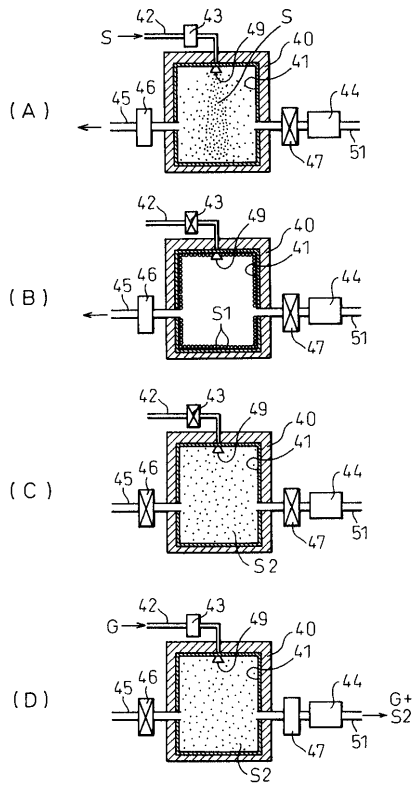


【図2】



【 図 3 】

図3



---

フロントページの続き

- (72)発明者 兵藤 浩之  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 山脇 秀樹  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 丸山 研二  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 肥田 勝春  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開2003-282556(JP,A)  
特開2003-273093(JP,A)  
特開平10-273781(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 16/00-16/56  
H01L 21/205、21/31  
21/365、21/469  
21/86