



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0168321
(43) 공개일자 2024년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 21/67 (2006.01) G01F 1/68 (2006.01) (52) CPC특허분류 H01L 21/67276 (2013.01) G01F 1/68 (2013.01) (21) 출원번호 10-2024-7031152 (22) 출원일자(국제) 2022년12월21일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2024년09월19일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/047207 (87) 국제공개번호 WO 2023/181548 국제공개일자 2023년09월28일 (30) 우선권주장 JP-P-2022-049106 2022년03월24일 일본(JP)	(71) 출원인 구와나 메탈스, 엘티디. 일본 미에켄 구와나시 다이후쿠 2반치 (72) 발명자 스키모토 마사토 일본 5108102 미에켄 미에군 아사히초 오부케 210 히타치 메탈스 파인테크 가부시카이가이샤 내 (74) 대리인 장수길, 민태호, 성재동
--	--

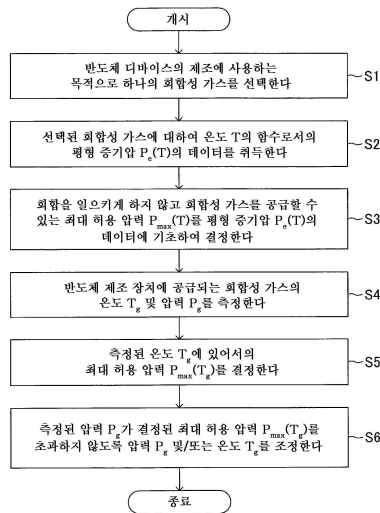
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 공급하는 방법

(57) 요약

회합성 가스에 대하여 취득한 평형 증기압의 데이터에 기초하여, 회합을 일으키게 하지 않고 회합성 가스를 공급할 수 있는 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정하고, 측정된 회합성 가스의 압력이 최대 허용 압력을 초과하지 않도록 회합성 가스의 압력 및/또는 온도를 조정한다. 바람직하게는, 회합을 일으키기 어려운 교정 가스를 기준으로 했을 때의 회합성 가스의 컨버전 팩터 CF의 안정 영역에 기초하여 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정한다. 이에 의해, 화학적인 회합을 일으키기 쉬운 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 안정적으로 공급할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/67017 (2013.01)

H01L 21/67248 (2013.01)

H01L 21/67253 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

회합을 일으키기 쉬운 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 공급하는 방법이며,
반도체 디바이스의 제조에 사용하는 목적으로 하나의 회합성 가스를 선택하는 스텝과,
선택된 회합성 가스에 대하여 온도 T 의 함수로서의 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터를 취득하는 스텝과,
회합을 일으키게 하지 않고 회합성 가스를 공급할 수 있는 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정하는 스텝과,
반도체 제조 장치에 공급되는 회합성 가스의 온도 T_g 및 압력 P_g 를 측정하는 스텝과,
측정된 온도 T_g 에 있어서의 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 결정하는 스텝과,
측정된 압력 P_g 가 결정된 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 초과하지 않도록 압력 P_g 및/또는 온도 T_g 를 조정하는 스텝
을 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
단위시간당에 반도체 제조 장치에 공급되는 회합성 가스의 유량을 측정하는 유량 측정 수단에 대해서, 회합을 일으키기 어려운 교정 가스를 기준으로 했을 때의 회합성 가스의 컨버전 팩터 CF 를 다양한 온도 T_g 및 압력 P_g 에 있어서 결정하는 스텝과,
회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대한 상기 컨버전 팩터 CF 의 변화율이 소정의 역치 미만인, 혹은, 회합성 가스가 회합하고 있지 않는 상태에 있어서의 컨버전 팩터 CF_0 과 상기 컨버전 팩터 CF 의 차가 소정의 역치 미만인 안정 영역과 회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대한 상기 컨버전 팩터 CF 의 변화율이 소정의 역치 이상인, 혹은, 상기 컨버전 팩터 CF_0 과 상기 컨버전 팩터 CF 의 차가 소정의 역치 이상인 불안정 영역의 경계에 상당하는 압력의 역치 $P_t(T)$ 를 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정하는 스텝과,
결정된 압력의 역치 $P_t(T)$ 에 기초하여 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정하는 스텝
을 더 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
유량 측정 수단이 열식 유량 센서인
방법.

청구항 4

제2항에 있어서,
온도 T_g 에 있어서의 회합성 가스의 평형 증기압 $P_e(T_g)$ 로 회합성 가스의 압력 P_g 를 나눈 값의 상용 대수 값과 상기 컨버전 팩터 CF 의 값의 관계에 있어서, 상기 상용 대수의 값의 변화에 대한 컨버전 팩터 CF 의 변화율이 소정의 역치 미만인, 혹은, 상기 컨버전 팩터 CF_0 과 상기 컨버전 팩터 CF 의 차가 소정의 역치 미만인 영역을 상기

안정 영역으로 하고, 상기 상용 대수의 값의 변화에 대한 상기 컨버전 팩터 CF의 변화율이 소정의 역치 이상인, 혹은, 상기 컨버전 팩터 CF₀과 상기 컨버전 팩터 CF의 차가 소정의 역치 이상인 영역을 상기 불안정 영역으로 하여, 상기 역치 P₁(T)을 결정하는,

방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

평형 증기압 P_e(T)를 안전율 SF로 나눠서 얻어지는 몫을 최대 허용 압력 P_{max}(T)로서 결정하는

방법.

청구항 6

불화수소 가스를 반도체 제조 장치에 공급하는 방법이며,

불화수소 가스에 대하여 온도 T의 함수로서의 평형 증기압 P_{ef}(T)의 데이터를 취득하는 스텝과,

안전율 SF를 5.0 이상으로 하고, 평형 증기압 P_{ef}(T)를 안전율 SF로 나눠서 얻어지는 몫을 최대 허용 압력 P_{max}(T)로서 결정하는 스텝과,

반도체 제조 장치에 공급되는 불화수소 가스의 온도 T_f 및 압력 P_f를 측정하는 스텝과,

압력 P_f가 온도 T_f에 있어서의 최대 허용 압력 P_{max}(T_f)의 값을 초과하지 않도록 불화수소 가스의 압력 P_f 및/또는 온도 T_f를 조정하는 스텝

을 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

불화수소 가스의 온도 T_f가 30℃보다도 낮거나 또는 압력 P_f가 40킬로파스칼을 초과하는

방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

유량 측정 수단을 사용하여 단위시간당에 반도체 제조 장치에 공급되는 회합성 가스의 유량 F_g를 측정하는 스텝과,

측정된 유량 F_g가 미리 설정된 유량 F_s와 일치하도록 제어하는 스텝

을 더 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 공급하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 집적 회로를 비롯한 반도체 디바이스의 제조 공정에 있어서는, 공정의 목적에 따라서 다양한 종류의 가스가 사용된다. 그 중에서도 불화수소 가스는, 산화막을 제거하는 에칭 처리에 적합한 가스로서, 반도체 디바이스의 제조에 없어서는 안되는 재료가 되어 있다. 불화수소의 비점은 약 20℃이다. 불화수소를 가스의 상태로 반도체

체 제조 장치에 공급하기 위해서는, 액화를 방지하는 목적으로 불화수소 가스를 가열할 필요가 있다.

[0003] 불화수소 가스는 상온에서 액화되기 쉬운 가스일뿐만 아니라, 화학적인 회합을 일으키기 쉬운 가스이기도 하다. 불화수소 가스의 분자는 수소 결합에 의해 서로 회합하고, 회합도가 2 내지 6 정도의 다량체를 형성하는 것이 알려져 있다. 불화수소 가스는, 온도가 낮고 압력이 높을수록 회합을 일으키기 쉽다. 회합한 다량체가 분리되어 단량체가 되는 것을 해리라고 한다.

[0004] 회합성 가스의 회합이나 해리가 일어나면, 회합도의 변화에 수반하여 회합성 가스의 물성이 크게 변화한다. 가스를 반도체 제조 장치에 공급하기 위한 장치는, 통상, 유량 측정 수단이 유량을 측정하는 위치와 유량 제어 수단이 유량을 제어하는 위치에서 가스의 분자 구조나 물성이 변하지 않는 것을 전제로 하여 설계되어 있다. 장치의 내부에 있어서 회합성 가스의 회합이나 해리가 일어나면 이 전제가 성립되지 않게 되므로, 회합성 가스를 설정된 유량으로 공급하는 것이 곤란해진다. 이 때문에, 회합성 가스에 대해서, 회합을 방지하여 해리된 상태를 유지함으로써 반도체 제조 장치에 정확하게 정량 공급하는 방법이 제안되어 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는, 불화수소 가스 등의 회합성 가스를 진공 챔버에 공급할 때에, 유량 제어기의 온도를 40℃ 이상, 85℃ 이하로 하고, 유량 제어 범위를 3표준 입방 센티미터 매분 이상, 300표준 입방 센티미터 매분 이하로 한정된 조건에서 유량 제어하면서 공급하는 방법의 발명이 기재되어 있다. 유량 제어기의 온도 및 회합성 가스의 유량을 상기의 범위로 유지하면, 회합성 가스의 회합을 방지하면서, 이론적인 1분자 상태(해리 상태)로 하여 유량 제어 장치를 통과시킬 수 있다고 여겨지고 있다.

[0006] 또한, 예를 들어 앞서 본 출원인이 출원한 특허문헌 3에는, 불화수소 가스 등의 회합성 가스를 처리 장치에 공급할 때에 질량 유량 제어 장치의 온도를 30℃ 이상, 70℃ 미만으로 하고, 회합성 가스의 압력을 5킬로파스칼 이상, 40킬로파스칼 이하로 하는 방법의 발명이 기재되어 있다. 특허문헌 3에는 이외에, 불화수소 가스와 질소 가스의 유량비를 나타내는 컨버전 팩터가 회합성 가스의 공급 시의 압력 변화와 온도 변화에 의존하지 않도록 되어 있는 방법의 발명이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-264881호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2006-31498호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2008-146641호 공보

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) EUROFLUOR(CTEF), “GENERAL PROPERTIES OF ANHYDROUS HYDROGEN FLUORIDE(AHF) AND HYDROFLUORIC ACID SOLUTIONS(HF)”, (Kingdom of Belgium), EUROFLUOR(CTEF), 2016.03.29, p.10.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상술한 종래 기술에 있어서는, 온도 범위를 제한하거나, 온도 및 압력에 대하여 각각 독립적으로 범위를 제한하거나 함으로써, 회합성 가스의 회합을 방지할 수 있게 하고 있다. 그러나, 상술한 바와 같이, 불화수소 가스는 온도가 낮고 압력이 높을수록 회합을 일으키기 쉬우므로, 온도 및 압력에 대하여 각각 독립적으로 범위를 제한한 경우에는, 제한한 범위 내에도 회합이 일어나기 쉬운 조건이 존재하고 있을 우려가 있었다. 혹은, 역으로, 제한한 범위로부터 벗어나 있어도 회합을 방지할 수 있는 조건이 존재하여, 제한이 과잉이 되어 있을 우려가 있었다.

[0010] 또한, 종래 기술에 있어서는, 회합을 방지할 수 있는 조건을 시행 착오에 의해 결정해야 했다. 회합성 가스의 공급에 사용하는 기기의 용적, 배관의 직경·길이 또는 유량 측정 수단의 구성 등이 바뀌면, 과거에 결정한 제한 범위가 변화할 가능성이 있었다. 온도 및 압력의 바람직한 범위를 다시 결정하는 경우에는, 어떠한 전망도

없는 시행 착오를 행해야 하여, 작업 효율이 나뒀다.

[0011] 본 개시는, 상기의 과제를 감안하여 이루어진 것이고, 반도체 제조 장치에 회합성 가스를 공급할 때, 회합을 방지함으로써 회합성 가스를 올바른 유량으로 공급하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 개시는, 회합을 일으키기 쉬운 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 공급하는 방법에 관한 것이다. 어떤 실시 형태에 있어서, 본 개시에 관한 방법은, 반도체 디바이스의 제조에 사용하는 목적으로 하나의 회합성 가스를 선택하는 스텝과, 선택된 회합성 가스에 대하여 온도 T 의 함수로서의 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터를 취득하는 스텝과, 회합을 일으키게 하지 않고 회합성 가스를 공급할 수 있는 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정하는 스텝과, 반도체 제조 장치에 공급되는 회합성 가스의 온도 T_g 및 압력 P_g 를 측정하는 스텝과, 측정된 온도 T_g 에 있어서의 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 결정하는 스텝과, 측정된 압력 P_g 가 결정된 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 초과하지 않도록 압력 P_g 및/또는 온도 T_g 를 조정하는 스텝을 포함한다.

[0013] 이 구성에 따르면, 회합성 가스의 회합을 방지할 수 있는 압력 P_g 및/또는 온도 T_g 의 범위를, 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 합리적이면서도 간편하게 결정할 수 있다.

[0014] 바람직한 실시 형태에 있어서, 본 개시에 관한 방법은, 단위 시간당에 반도체 제조 장치에 공급되는 회합성 가스의 유량을 측정하는 유량 측정 수단에 대해서, 회합을 일으키기 어려운 교정 가스를 기준으로 했을 때의 회합성 가스의 컨버전 팩터 CF 를 다양한 온도 T_g 및 압력 P_g 에 있어서 결정하는 스텝과, 회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대한 컨버전 팩터 CF 의 변화율이 소정의 역치 미만인, 혹은 회합성 가스가 회합하고 있지 않는 상태에 있어서의 컨버전 팩터 CF_0 과 컨버전 팩터 CF 의 차가 소정의 역치 미만인 안정 영역과 회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대한 컨버전 팩터 CF 의 변화율이 소정의 역치 이상인, 혹은 컨버전 팩터 CF_0 과 컨버전 팩터 CF 의 차가 소정의 역치 이상인 불안정 영역과의 경계에 상당하는 압력의 역치 $P_t(T)$ 를 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정하는 스텝과, 결정된 압력의 역치 $P_t(T)$ 에 기초하여 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정하는 스텝을 더 포함한다. 이 구성에 따르면, 실제의 유량 측정 수단을 사용하여 결정된 컨버전 팩터 CF 를 통해 회합성 가스의 회합의 유무를 보다 정확하게 판정할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 개시에 따르면, 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 공급할 때에 종래 기술에 비하여 회합성 가스의 회합을 보다 확실하게 방지할 수 있으므로, 회합성 가스의 공급량의 정밀도가 향상된다. 그 결과, 반도체 디바이스의 품질 및 생산성의 향상에 이바지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 방법을 나타내는 블록 다이어그램이다.

도 2는 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 방법을 나타내는 블록 다이어그램이다.

도 3은 회합성 가스에 대하여 결정된 최대 허용 압력의 예를 나타내는 그래프이다.

도 4는 불화수소 가스의 평형 증기압을 나타내는 그래프이다.

도 5는 불화수소 가스의 안정 영역 및 불안정 영역을 나타내는 그래프이다.

도 6은 불화수소 가스의 규격화된 압력의 상용 대수와 컨버전 팩터 CF 의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 7은 종래 기술에 관한 불화수소 가스의 압력과 컨버전 팩터 CF 의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] <회합성 가스>

[0018] 본 발명은 회합을 일으키기 쉬운 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 공급하는 방법에 관한 것이다. 회합

(association)이란, 동일 물질의 2개 내지 10개 정도까지의 분자가 서로 결합하여 1개의 분자와 같이 행동하는 현상을 말한다. 회합하기 전의 분자를 단량체, 회합한 분자의 집합체를 다량체라고 하는 경우가 있다. 다량체를 구성하는 단량체의 수를 회합도라고 한다. 다량체의 분자량은 회합도가 크면 클수록 커진다. 이 명세서에 있어서, 「회합성 가스」(associative gas)란, 회합을 일으키기 쉬운 가스를 말한다. 또한, 이 명세서에 있어서, 「회합을 일으키기 쉬운」이란, 반도체 제조 장치에 가스를 공급할 때에 상정되는 가스의 온도 및 압력의 범위와 당해 가스의 회합이 일어나는 온도 및 압력의 범위가 부분적으로 중복되는 것을 말한다. 다량체가 분리하여 원래의 단량체로 되돌아가는 것을 해리(dissociation)라고 말한다. 일반적으로, 회합을 일으키기 쉬운 회합성 가스는, 소진자로 해리를 일으키기 쉬운 가스이기도 하다.

[0019] 반도체 제조 장치를 사용하여 반도체 디바이스를 높은 수율로 제조하기 위해서는, 반도체 제조 장치에 공급되는 가스의 단위 시간당의 공급 속도(이하 「유량」이라고 하는 경우가 있음)나 공급 총량 등을 재현성 좋게 제어할 필요가 있다. 반도체 제조 장치에 가스를 정량적으로 공급하는 목적으로 일반적으로 질량 유량 제어 장치가 사용된다. 질량 유량 제어 장치는, 가스의 유량을 측정하는 유량 측정 수단으로서의 유량 센서, 가스의 유량을 제어하는 유량 제어 수단으로서의 유량 제어 밸브 및 이들을 제어하는 제어부를 구비한다. 유량 센서와 유량 제어 밸브는 일반적으로 가스의 유로상의 다른 장소에 마련되어 있다.

[0020] 질량 유량 제어 장치를 사용하여 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 공급하고자 하는 경우, 질량 유량 제어 장치의 내부에서 회합성 가스의 회합 또는 해리가 일어나면, 회합성 가스의 유량을 올바르게 제어하지 못하게 될 우려가 있다. 왜냐하면, 회합성 가스의 회합 또는 해리에 의해, 유량 센서가 측정하는 유량에 영향을 주는 회합성 가스의 물성이 크게 변화해 버리기 때문이다. 본 발명은 이러한 부적합한 현상을 회피하면서, 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 안정적으로 공급하기 위한 확실하면서도 간편한 수단을 제공한다.

[0021] <제1 실시 형태>

[0022] 도 1은, 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 방법을 나타내는 블록 다이어그램이다. 제1 실시 형태에 관한 방법은 함께 6개의 스텝을 포함한다. 제1 스텝 S1은, 반도체 디바이스의 제조에 사용하는 목적으로 하나의 회합성 가스를 선택하는 스텝이다. 반도체 디바이스의 제조에 사용되는 대표적인 회합성 가스 중 하나는 불화수소 가스이다. 불화수소 가스는 반응성이 풍부하고, 실리콘 웨이퍼의 표면의 산화막과 반응하여 이것을 제거할 수 있으므로, 반도체 디바이스의 제조에 있어서의 건식 에칭에 자주 사용된다. 그러나 제1 실시 형태에 있어서 선택되는 회합성 가스는 불화수소 가스에 한정되지 않는다. 반도체 제조 장치에 공급되는 과정에 있어서 회합 또는 해리를 일으킬 가능성이 있는 모든 회합성 가스는, 제1 스텝 S1에 있어서 선택될 수 있다. 반도체 디바이스의 제조에 사용되는 회합성 가스에는, 불화수소의 이외에 예를 들어 브롬화수소 및 육불화텅스텐 등이 있다.

[0023] 제1 스텝 S1에 있어서, 선택되는 회합성 가스의 반도체 디바이스의 제조에 있어서의 사용의 목적은 한정되지 않는다. 본 발명에 있어서, 회합성 가스의 반도체 제조 장치에 있어서의 「사용」이란, 가장 넓은 의미로 해석되어야 한다. 회합성 가스는, 제조되는 반도체 디바이스를 구성하는 박막의 일부로서 최종 제품의 어딘가에 포함되는 것이어도 되고, 반도체 디바이스의 제조 과정에 있어서 박막의 표면과 반응하여 장치의 밖으로 배출되는 것이어도 되고, 그저 단순히 반도체 제조 장치의 내부 분위기를 조정하는 것이어도 되고, 또는 이들 목적 이외의 목적으로 사용되는 것이어도 된다.

[0024] 제1 실시 형태에 있어서의 제2 스텝 S2는, 선택된 회합성 가스에 대하여 온도 T의 함수로서의 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터를 취득하는 스텝이다. 평형 증기압이란, 선택된 회합성 가스와 당해 회합성 가스가 응축한 액체가 공존하는 닫힌계가, 어떤 온도에 있어서 평형 상태에 있을 때의 회합성 가스의 압력을 말한다. 평형 상태란, 거시적으로 보면, 계 내의 기체와 액체의 양이 겉보기상 변화하지 않는 상태를 말한다. 또한, 미시적으로 보면, 1초간에 액체의 표면으로부터 튀어나오는 회합성 가스의 분자 수와, 1초간에 액체의 표면을 통하여 액체에 들어가는 회합성 가스의 분자 수가 동일한 상태를 말한다. 계가 평형 상태에 있을 때, 이 증기압은 어떤 온도 T에서 일정한 값, 즉 평형 증기압 $P_e(T)$ 를 나타낸다. 평형 증기압 $P_e(T)$ 는 일반적으로 온도 T가 높으면 높을수록 증가한다.

[0025] 이 명세서에 있어서, 평형 증기압을 나타내는 기호 $P_e(T)$ 중 (T)의 부분은, 평형 증기압 P_e 가 온도 T의 함수인 것을 나타내고 있다. 이 기호의 표기 원칙은, 후술하는 다른 변수를 나타내는 기호에 대해서도 적용된다.

[0026] 제2 스텝 S2에 있어서, 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터는, 회합성 가스에 대하여 미리 실험에 의해 구할 수 있다. 성질이 잘 알려져 있는 일반적인 회합성 가스에 대해서는, 연구 기관 등에 의해 과거에 측정되어 공표되어 있는

공지 문헌으로부터 데이터를 취득해도 된다. 공지 문헌으로부터 취득되는 데이터는, 예를 들어 온도 T에 대하여 연속적이지 않고 이산적인 것이어도 된다. 이러한 경우에, 실제로 측정된 2점의 온도 사이의 온도에 있어서의 평형 증기압 $P_e(T)$ 에 대하여 데이터의 내삽에 의해 계산하거나, 혹은 다항식이나 그 외의 근사식으로 근사된 함수를 사용하여 계산하거나 하는 것은, 제1 실시 형태에 있어서 허용된다.

[0027] 제2 스텝 S2에 있어서, 취득되는 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터는, 반도체 제조 장치에 공급하고자 하는 회합성 가스의 실제 온도가 포함되는 온도 범위에 대하여 취득되는 것이 바람직하다. 그러한 경우, 취득한 데이터를 직접 이용하여 후술하는 최대 허용 압력을 결정할 수 있다. 그러나 그것이 불가능한 경우에, 예를 들어 반도체 제조 장치에 공급하고자 하는 회합성 가스의 실제 온도에 가능한 한 가까운 온도에 있어서의 복수의 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터를 취득하고, 그들 데이터를 외삽하여 그 온도에 있어서의 평형 증기압의 데이터로 간주하는 것은, 제1 실시 형태에 있어서 허용된다.

[0028] 제2 스텝 S2에 있어서, 온도의 함수로서 취득되는 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터는, 그 회합성 가스의 회합 또는 해리가 일어나는 온도역의 데이터가 포함되어 있어도 된다. 기상과 액상의 평형 상태가 유지되고 있는 한에 있어서, 기상에는 단량체의 회합성 가스의 분자와 다량체의 회합성 가스의 분자가 혼재하고 있어도 되고, 나아가 액상 중에 다량체가 존재하고 있어도 된다. 이 경우의 단원계에 있어서는, 기상과 액상 사이의 화학 평형에 대하여, 단량체와 다량체 사이에서의 화학 평형도 동시에 성립하고 있다.

[0029] 제1 실시 형태에 있어서의 제3 스텝 S3은, 회합을 일으키게 하지 않고 회합성 가스를 공급할 수 있는 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정하는 스텝이다. 상술한 바와 같이, 평형 증기압 $P_e(T)$ 은 온도 T의 함수이고, 온도 T가 다르면 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 값도 변화한다. 일반적으로, 회합성 가스의 온도 T가 높으면 높을수록, 평형 증기압 $P_e(T)$ 은 증가한다. 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 은 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정된다. 따라서, 이와 같이 하여 결정되는 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 도 또한, 회합성 가스의 온도 T의 고저가 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 변화를 통해 간접적으로 반영된 온도 T의 함수로서 나타낼 수 있다.

[0030] 제3 스텝 S3에 있어서의 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 란, 회합을 일으키게 하지 않고 회합성 가스를 공급할 수 있는 압력의 최댓값을 말하고, 그 값은 회합성 가스의 온도 T에 따라 다르다. 회합성 가스의 온도 T가 일정한 경우, 그 압력 P가 높으면 높을수록 회합이 일어나기 쉬워진다. 이것은, 압력 P가 높을수록 분자끼리가 충돌할 확률이 높아지기 때문이다. 회합성 가스의 압력 P가 일정한 경우에는, 그 온도 T가 높으면 높을수록 해리가 일어나기 쉬워진다. 이것은, 분자의 열운동에 의해 분자 사이의 결합이 끊어지기 때문이다. 후술하는 바와 같이, 회합성 가스의 압력 P가 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 초과하지 않도록 하여 취급함으로써, 회합을 일으키게 하지 않고 회합성 가스를 안정적으로 공급할 수 있다.

[0031] 제3 스텝 S3에 있어서, 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정한다는 것은, 상술한 바와 같이, 회합성 가스의 온도 T의 차이에 따라 변화하는 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 크기의 차이가 반영되는 실시 형태에서 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 가 결정되는 것을 말한다. 제1 실시 형태에 있어서 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정할 때, 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 크기의 차이가 어떠한 형태로 반영되어 있으면 되고, 그 결정을 위한 구체적인 방법·수단은 한정되지 않는다.

[0032] 많은 경우, 선택된 회합성 가스의 회합을 일으키게 하지 않기 위한 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 의 결정은, 다양한 조건에서 실험을 반복하여 데이터를 축적하고, 그 데이터를 해석함으로써 실행할 수 있다. 종래는, 축적된 데이터에 기초하여 회합성 가스를 안정적으로 공급할 수 있는 온도 T 및 압력 P의 범위를 각각 개별로 결정하고 있었다. 이 종래 기술에 있어서는, 회합성 가스의 온도 T 및 압력 P의 많은 조합에 대하여 확고한 지침이 없는 채로 다수의 실험을 수행할 필요가 있었다. 제1 실시 형태에 있어서는, 온도 T의 함수인 평형 증기압 $P_e(T)$ 및 그것에 기초하여 결정되는 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 이라는 개념을 도입함으로써, 실험의 전망이 명확해져, 회합성 가스를 다루기 위한 조건을 종래보다도 적은 실험 횟수로 결정할 수 있다.

[0033] 제1 실시 형태에 있어서의 제4 스텝 S4는, 반도체 제조 장치에 공급되는 회합성 가스의 온도 T_g 및 압력 P_g 를 측정하는 스텝이다. 회합성 가스의 온도 T_g 및 압력 P_g 를 측정하는 위치는 한정되지 않는다. 즉, 회합성 가스의

온도 T_g 및 압력 P_g 는, 회합성 가스의 공급원으로부터 반도체 제조 장치에 이르기까지의 회합성 가스의 유로 중 어느 위치에서 측정되면 충분하다. 온도 T_g 및 압력 P_g 를 측정하는 위치는 동일해도 되고, 다른 위치여도 된다. 회합성 가스의 온도 T_g 및 압력 P_g 의 측정에는 각각 공지된 측정 수단을 사용할 수 있다. 예를 들어, 온도 T_g 의 측정에는 온도 센서를, 압력 P_g 의 측정에는 압력 센서를 각각 사용할 수 있다. 온도 T_g 및 압력 P_g 는 복합형의 센서에 의해 동시에 측정되어도 된다.

[0034] 제4 스텝 S4에서 측정되는 회합성 가스의 온도 T_g 및 압력 P_g 의 값은, 후속의 스텝 S5 및 스텝 S6에서 사용된다. 온도 T_g 및 압력 P_g 의 측정의 타이밍은, 스텝 S5 및 스텝 S6을 실행하기 직전이어도 되고, 그것보다도 이른 타이밍이어도 된다. 스텝 S4에 있어서, 회합성 가스의 온도 T_g 및 압력 P_g 를 측정하는 횟수는, 측정된 온도 T_g 및 압력 P_g 의 데이터가 시간의 경과와 함께 변화하지 않고 안정되어 있는 경우에는, 1회여도 된다. 데이터가 시간의 경과와 함께 변화하는 경우에는, 후속의 스텝 S5 및 스텝 S6과 함께 몇 번이고 반복 실행하는 것이 바람직하다. 측정을 반복하는 빈도는, 데이터의 변화의 정도 등의 조건에 따라서 적절히 정할 수 있다.

[0035] 제1 실시 형태의 제5 스텝 S5는, 측정된 온도 T_g 에 있어서의 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 결정하는 스텝이다. 상술한 바와 같이, 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 은 스텝 S3에 있어서 온도 T 의 함수로서 결정되어 있다. 이 함수에, 스텝 S4에 있어서 측정된 온도 T_g 를 입력함으로써, 온도 T_g 에 있어서의 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 결정할 수 있다.

[0036] 제1 실시 형태의 제6 스텝 S6은, 측정된 압력 P_g 가 결정된 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 초과하지 않도록 압력 P_g 및/또는 온도 T_g 를 조정하는 스텝이다. 압력 P_g 및/또는 온도 T_g 의 제어의 대상인 회합성 가스는, 스텝 S4에 있어서 온도 T_g 및 압력 P_g 를 측정한 회합성 가스와 동일 위치에 있는 회합성 가스이다. 보다 구체적으로는, 회합성 가스의 공급원으로부터 반도체 제조 장치에 이르기까지의 유로에 존재하는 회합성 가스가 제어의 대상이다. 단, 회합성 가스가 반도체 제조 장치에 공급되어 있는 상태에 있어서, 회합성 가스는 이 유로 안을 끊임없이 유동하고 있으므로, 보다 정확하게 말하면 이 유로의 내부를 유동하고 있는 회합성 가스가 압력 P_g 및/또는 온도 T_g 의 제어의 대상이 된다.

[0037] 제6 스텝 S6에 있어서의 압력 P_g 의 조정은, 예를 들어 다음과 같이 하여 행할 수 있다. 먼저, 압력 P_g 의 측정이 압력 센서에 의해 행해지고 있는 경우, 회합성 가스의 유로 중 그 압력 센서가 마련되어 있는 위치보다도 상류 측에 압력 제어 수단을 마련한다. 압력 제어 수단에는, 예를 들어 기계식 압력 제어 밸브 또는 전자 제어식 압력 제어 밸브 등을 채용할 수 있다. 다음으로, 압력의 측정값 P_g 가 온도 T_g 에 있어서의 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 초과하고 있는 경우에는, 압력 P_g 의 지시값을 모니터링하면서 압력 제어 수단을 조작하여 유로를 흐르는 회합성 가스의 압력 P_g 를 서서히 낮춘다. 그리고 압력 P_g 가 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 초과하지 않게 된 시점에 압력 제어 수단의 조작을 종료한다.

[0038] 압력 제어 수단을 조작하기 전부터 압력 P_g 의 값이 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 초과하고 있지 않은 경우에는, 압력 제어 수단을 조작하지 않고 현상의 압력 P_g 로 회합성 가스의 공급을 계속할 수 있다. 혹은, 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 초과하지 않는 범위로 압력 P_g 의 값을 증가 또는 감소시켜도 된다. 또한, 압력 P_g 를 조정할 때는, 회합성 가스의 온도 T_g 는 변화시키지 않고 일정하게 유지한 채의 상태에서 행하는 것이 바람직하다.

[0039] 제6 스텝 S6에 있어서의 압력의 제어는, 예를 들어 다음과 같이 회합성 가스의 온도 T_g 를 제어함으로써 행할 수도 있다. 먼저, 회합성 가스의 유로에 가스의 가온 수단을 마련한다. 가온 수단에는, 예를 들어 히터 등을 채용할 수 있다. 다음으로, 압력 P_g 의 값이 온도 T_g 에 있어서의 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값을 초과하고 있는 경우에는, 가온 수단을 작동시켜 유로를 흐르는 회합성 가스의 온도 T_g 를 높게 한다. 온도 T_g 의 증가에 수반하여 평형 증기압 $P_e(T_g)$ 의 값도 증가하므로, 그것에 기초하여 결정되는 최대 허용 압력 $P_{max}(T_g)$ 의 값도 증가한다. 가온에 따라서 회합성 가스의 압력 P_g 가 변화한 경우에는, 가온 후의 압력 P_g 를 다시 측정한다. 그리고, 최대

허용 압력 $P_{\max}(T_g)$ 의 값이 압력 P_g 의 값을 초과한 시점에서 가온 조건을 고정하고 조정을 종료한다.

[0040] 이상, 회합성 가스의 압력 P_g 또는 온도 T_g 중 어느 한쪽을 단독으로 조정하는 방법을 설명했지만, 회합성 가스의 압력 P_g 및 온도 T_g 를 동시에, 또는 시간 간격을 두고 한쪽씩을 개별로 조정하는 것도 가능하다. 이 경우의 조정 방법은 기본적으로 상기의 설명의 경우와 마찬가지로이기 때문에, 여기에서는 상세한 설명을 생략한다.

[0041] 상술한 제1 실시 형태에 관한 방법에 의하면, 회합이나 해리를 확실하게 방지할 수 있는 온도 및 압력의 조건 하에서 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 공급할 수 있다. 그러한 것이 가능해지는 이유 중 하나는, 회합성 가스를 취급해야 하는 압력의 범위를 온도의 함수로서의 평형 증기압의 데이터를 이용하여 결정하고 있기 때문이다. 종래 기술에 있어서는, 실험 데이터에 기초하여, 회합성 가스의 회합이 일어나기 어려운 조건으로서 온도와 압력을 각각 독립적인 수치 범위로 하여 결정하고 있었다. 보다 구체적으로는, 온도의 최솟값과 최댓값, 압력의 최솟값과 최댓값을 각각 독립적으로 정하고, 이들 양쪽의 수치 범위를 충족하는 온도 및 압력에 있어서 회합성 가스를 취급하고 있었다.

[0042] 그러나 이 종래 기술에서는, 회합에 영향을 미친다고 생각되는 온도 및 압력 중 어느 한쪽만을 고려한 수치 범위로 되어 있기 때문에, 합리성이 부족할 뿐만 아니라, 지나친 수치 한정이 되어 있거나, 역으로 수치 한정이 불충분하거나 할 우려가 있었다. 이에 비해, 제1 실시 형태에 관한 방법에서는, 온도의 함수인 평형 증기압이라는 개념을 도입함으로써, 온도와 압력을 동시에 고려하면서 조건을 결정할 수 있다.

[0043] 회합의 문제를 취급할 때에 평형 증기압을 참조하는 것이 왜 유효한 것인지에 대하여 명확한 것은 알 수 없지만, 다음과 같은 것이라고 생각된다. 즉, 상술한 바와 같이, 평형 증기압이란, 단위시간당에 액상으로부터 기상으로 튀어나오는 분자의 수와 기상으로부터 액상으로 뛰어드는 분자의 수가 동등한 평형 상태에 있어서의 기상의 압력이다. 계의 온도가 높으면 높을수록 분자가 갖는 운동 에너지가 커지므로, 액상에 있어서의 응축력을 뿌리치고 기상으로 튀어나오려고 하는 분자의 수는 증가한다. 이 때문에, 온도가 높을수록 평형 증기압은 높아진다. 이것과 같은 것이 다량체의 해리에 대해서도 적용되고, 온도가 높으면 높을수록, 회합성 가스의 다량체는 분자간 힘을 뿌리치고 해리하고, 단량체로 되돌아간다고 생각된다. 이와 같이, 증발과 해리는 아주 닮은 현상이라고 생각할 수 있는 있다는 점에서, 동일한 분자에 대하여 해리에 대한 온도의 영향과 증발에 대한 온도의 영향은 서로 상관이 있는 것이라고 생각된다.

[0044] 단, 증발과 해리는 잘 닮은 현상이라고 생각할 수 있다고는 해도, 액상에 있어서의 분자의 응집력과 다량체에 있어서의 분자간 힘에는 정도에 있어서 큰 차이가 있다고 생각된다. 예를 들어, 대기압에 있어서의 불화수소의 비점은 20℃ 전후인 한편, 비점에 있어서의 불화수소 가스의 회합도는 3.5 정도이고, 이것을 완전히 해리시키는 데에는 불화수소 가스를 약 80℃까지 승온할 필요가 있는 것이 알려져 있다. 이것으로부터, 불화수소 가스의 경우에는, 증발에 요하는 에너지보다도 해리에 요하는 에너지의 쪽이 크다고 생각된다. 바꿔 말하면, 불화수소 가스는 응축하여 액화하는 것보다도 더 용이하게 회합한다. 따라서, 불화수소 가스의 압력을 평형 증기압보다도 낮은 압력으로 유지하는 것만으로는 회합을 방지하기에는 불충분하고, 그렇기 때문에 평형 증기압보다도 더 낮은 압력으로 유지할 필요가 있다. 제1 실시 형태에 있어서 최대 허용 압력 $P_{\max}(T_g)$ 로서 평형 증기압 $P_e(T)$ 을 그대로 채용하는 것이 아니고, 평형 증기압 $P_e(T)$ 에 기초하여 최대 허용 압력 $P_{\max}(T_g)$ 를 결정하고 있는 것은 이 때문이다. 이와 같이 응집·증발 현상과 대비하면서 회합성 가스의 회합·해리 현상에 관한 고찰을 개시한 공지 문헌 등의 존재는 지금까지 확인되지 않았다.

[0045] <제2 실시 형태>

[0046] 도 2는, 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 방법을 나타내는 블록 다이어그램이다. 제2 실시 형태에 관한 방법은, 제1 실시 형태에 있어서 평형 증기압 $P_e(T)$ 에 기초하여 최대 허용 압력 $P_{\max}(T_g)$ 을 결정하는 스텝 S3을 보다 구체화한 것이다. 제2 실시 형태에 관한 방법은 합계 3개의 스텝을 더 포함한다. 제1 스텝 S31은, 단위 시간당에 반도체 제조 장치에 공급되는 회합성 가스의 유량을 측정하는 유량 측정 수단에 대해서, 회합을 일으키기 어려운 교정 가스를 기준으로 했을 때의 회합성 가스의 컨버전 팩터 CF를 다양한 온도 T_g 및 압력 P_g 에 있어서 결정하는 스텝이다.

[0047] 유량 측정 수단은, 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 공급하기 위한 유로의 임의의 장소에 마련할 수 있다. 유량 측정 수단은 예를 들어 유량 센서로 구성할 수 있다. 유량 측정 수단은, 질량 유량 제어 장치에 내장된 유량 센서여도 되고, 질량 유량을 제어하는 수단을 갖지 않는 질량 유량계에 내장된 유량 센서여도 된다. 제2 실시 형태에 있어서의 유량 측정 수단에는, 열식 유량 센서, 압력식 유량 센서 등의 공지된 수단을 채용할 수

있다.

- [0048] 회합을 일으키기 어려운 교정 가스를 기준으로 했을 때의 회합성 가스의 컨버전 팩터 CF란, 회합을 일으키기 어려운 교정 가스에 의해 교정된 유량 측정 수단을 사용하여 측정된 회합성 가스의 유량이 어떤 기준값 f_0 을 나타내고 있을 때에, 다른 유량 측정 수단을 사용하여 측정된 그 회합성 가스의 실제 유량 f 의 기준값 f_0 에 대한 비 f/f_0 을 말한다. 다른 유량 측정 수단으로서는, 예를 들어 유량 측정 수단을 흐른 가스를 용기에 저류하여 그 용기의 중량 변화를 측정하는 방법이나, 가스가 저류된 용기의 내부의 압력의 변화를 측정하는 방법 등이 있다. 유량의 단위에는, 예를 들어 표준 상태(25℃, 1기압)에 있어서의 체적 유량을 나타내는 표준 입방 센티미터 매분 등을 사용할 수 있다.
- [0049] 회합을 일으키기 어려운 교정 가스에는, 사용되는 온도역에서 화학적으로 안정되어, 액화하거나 회합하거나 하는 경우가 없는 가스가 사용된다. 질소 가스는 화학적으로 안정되고, 정압비열이 온도에 따라 별로 변화하지 않으므로, 스텝 S31에서 사용하는 회합을 일으키기 어려운 교정 가스로서 적합하다. 상기의 정의로부터, 유량 측정 수단의 교정에 질소 가스를 사용한 경우에는, 질소 가스의 컨버전 팩터 CF는 항상 1이고, 질화 가스 이외의 가스의 컨버전 팩터 CF는 많은 경우 1과는 다른 값을 나타낸다.
- [0050] 유량 측정 수단이 측정값으로서 나타내는 유량의 값은, 유량을 측정하는 가스의 물성의 영향을 받는다. 유량 측정 수단이 열식 유량 센서로 구성되어 있는 경우, 가스의 정압비열이 바뀌면 유량의 값도 변화한다. 어떤 가스에 관한 컨버전 팩터 CF란, 그 가스에 관한 유량 측정 수단의 감도를 나타내는 보정 계수라고 할 수 있다. 예를 들어, 교정 가스 이외의 가스에 대하여 유량 측정 수단이 나타내는 체적 유량이 1.0 표준 입방 센티미터일 때, 실제의 유량은 1.0 표준 입방 센티미터에 그 가스의 컨버전 팩터 CF를 곱한 값으로서 구할 수 있다.
- [0051] 스텝 S31에서는, 다양한 온도 및 압력의 조합에 대하여 컨버전 팩터 CF를 측정하여 데이터를 축적한다. 유량 측정 수단이 예를 들어 열식 유량 센서로 구성되어 있는 경우, 컨버전 팩터 CF는 유량 측정에 관한 가스의 정압비열 이외의 물성에 의존하는 것이 알려져 있다. 따라서, 온도나 압력의 변화에 따라 가스의 물성이 변화하는 경우에는, 컨버전 팩터 CF도 변화한다. 회합이나 해리가 일어나지 않는 조건에서는 온도나 압력의 변화에 수반하는 물성의 변화는 완만하므로, 컨버전 팩터 CF의 변화도 비교적 완만하다. 그런데, 회합성 가스의 회합이나 해리가 일어나는 조건에서는 회합성 가스의 물성이 크게 변화하므로, 컨버전 팩터 CF도 크게 변화한다. 즉, 회합성 가스에 대해서는, 온도 및 압력의 조건에 따라 컨버전 팩터 CF가 별로 변화하지 않는 안정 영역과, 크게 변화하는 불안정 영역이 존재한다.
- [0052] 제2 실시 형태의 제2 스텝 S32는, 회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대한 컨버전 팩터 CF의 변화율이 소정의 역치 미만인, 혹은 회합성 가스가 회합하고 있지 않는 상태에 있어서의 컨버전 팩터 CF_0 과 컨버전 팩터 CF의 차가 소정의 역치 미만인 안정 영역과 회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대한 컨버전 팩터 CF의 변화율이 소정의 역치 이상인, 혹은 컨버전 팩터 CF_0 과 컨버전 팩터 CF의 차가 소정의 역치 이상인 불안정 영역과의 경계에 상당하는 압력의 역치 $P_1(T)$ 를 평형 증기압 $P_c(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정하는 스텝이다. 상술한 바와 같이, 회합성 가스에 대해서는 컨버전 팩터 CF의 안정 영역과 불안정 영역이 존재하므로, 양자의 경계에 상당하는 온도 및 압력을 압력의 역치 $P_1(T)$ 로서 특정할 수 있다. 여기서 압력의 역치 $P_1(T)$ 는 온도 T 의 함수이다.
- [0053] 이 명세서에 있어서, 「회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대한 컨버전 팩터 CF의 변화율이 소정의 역치 미만인 안정 영역」이란, 바꾸어 말하면, 스텝 S31에서 결정된 컨버전 팩터 CF가 회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대하여 별로 변화하지 않고 안정되어 있는 영역을 말한다. 또한, 「회합성 가스가 회합하고 있지 않는 상태에 있어서의 컨버전 팩터 CF_0 과 결정된 컨버전 팩터 CF의 차가 소정의 역치 미만인 안정 영역」이란, 바꾸어 말하면, 회합하고 있지 않는 상태에 있어서의 변화율이 적은 회합성 가스의 컨버전 팩터 CF_0 와의 차가 소정의 역치 미만인 컨버전 팩터 CF를 나타내는 온도 T_g 및 압력 P_g 의 영역을 안정 영역으로 간주하는 것을 말한다.
- [0054] 한편, 이 명세서에 있어서, 「회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대한 컨버전 팩터 CF의 변화율이 소정의 역치 이상인 불안정 영역」이란, 바꾸어 말하면, 스텝 S31에서 결정된 컨버전 팩터 CF가 회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 의 변화에 대하여 크게 변화하여 불안정한 영역을 말한다. 또한, 「회합성 가스가 회합

하고 있지 않는 상태에 있어서의 컨버전 팩터 CF_0 와 컨버전 팩터 CF 의 차가 소정의 역치 이상인 불안정 영역」이란, 바꾸어 말하면, 회합하고 있지 않는 상태에 있어서의 변화율이 적은 회합성 가스의 컨버전 팩터 CF_0 와의 차가 소정의 역치 이상인 컨버전 팩터 CF 를 나타내는 온도 T_g 및 압력 P_g 의 영역을 불안정 영역으로 간주하는 것을 말한다.

[0055] 상기와 같이 정의된 컨버전 팩터 CF 의 안정 영역 및 불안정 영역은, 회합성 가스의 온도 T_g 및 압력 P_g 의 2개의 변수의 조합으로 정해지는 수치의 범위로서 특정될 수 있다. 이들 영역은, 구체적으로는, 온도 T_g 및 압력 P_g 를 각각 축으로 하는 2차원의 그래프상의 2개의 영역으로서 나타낼 수 있고, 양자간에는 직선 또는 곡선에 의해 표현되는 경계가 존재한다. 회합성 가스의 온도 T_g 및/또는 압력 P_g 가 이 경계를 넘어서 변화할 때, 회합성 가스의 상태는 안정 영역으로부터 불안정 영역으로, 혹은 그 반대로 변화한다. 제2 스텝 S32에 있어서는, 이 경계에 상당하는 온도 및 압력을 압력의 역치 $P_1(T)$ 로서 결정한다.

[0056] 상술한 바와 같이, 해리와 증발은 유사한 현상이라고 생각할 수 있기 때문에, 모두 온도 T 의 함수인 압력의 역치 $P_1(T)$ 와 평형 증기압 $P_e(T)$ 는 온도 T 에 대하여 비슷한 거동을 나타내는 것이 예상된다. 실제로 관찰하면, 양자에는 비례 등의 단순한 관계가 항상 존재하는 것을 알 수 있다. 이 성질을 이용함으로써, 압력의 역치 $P_1(T)$ 를 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정할 수 있다.

[0057] 제2 실시 형태의 제3 스텝 S33은, 결정된 압력의 역치 $P_1(T)$ 에 기초하여 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정하는 스텝이다. 상술한 바와 같이, 압력의 역치 $P_1(T)$ 는 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정된다. 따라서, 스텝 S33에 있어서, 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 는 압력의 역치 $P_1(T)$ 를 통해 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터에 기초하여 결정된다. 단, 제1 실시 형태의 경우의 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 데이터와는 달리, 압력의 역치 $P_1(T)$ 는 회합성 가스의 회합 유무에 직접 관계하는 값이다. 따라서, 압력의 역치 $P_1(T)$ 그 자체를 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 로서 결정하는 것은, 제2 실시 형태에 있어서 허용된다.

[0058] 제2 실시 형태에 있어서 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정하는 프로세스에 컨버전 팩터 CF 를 도입하는 이점은 이하와 같다. 상술한 바와 같이, 컨버전 팩터 CF 는 회합성 가스의 공급에 실제로 사용되는 유량 측정 수단을 사용하여 구해진다. 유량 측정 수단을 구성하는 유량 센서는 고유한 특성을 갖는다. 예를 들어, 열식 유량 센서와 압력식 유량 센서에서는 유량의 측정 원리가 다르므로, 온도 및 압력에 대한 컨버전 팩터 CF 의 변화의 정도도 다르다. 또한, 동일한 방식의 유량 센서여도, 개체간의 변동에 의해 컨버전 팩터 CF 가 변화하는 경우도 있을 수 있다. 그러한 경우에도, 제2 실시 형태에 있어서는 유량 측정 수단의 개성을 짜 넣은 방법으로 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정할 수 있으므로, 제1 실시 형태에 비하여 보다 확실하게 회합을 방지할 수 있다.

[0059] 그런데, 열식 유량 센서(모세관 가열형 열식 유량 센서)를 유량 센서로서 사용하는 경우에 있어서의 컨버전 팩터 CF 는 측정 원리적으로 가스의 정압 몰 비열 C_p 에 의존하는 것에 비해, 압력식 유량 센서(예를 들어 차압식 유량 센서)를 사용하는 경우에 있어서의 컨버전 팩터 CF 는 측정 원리적으로 가스의 점성 계수 η 에 의존한다. 구체적으로는, 차압 발생 수단(층류 소자 등)의 상류 측과 하류 측의 차압 ΔP 가 일정할 때, 가스의 유량 Q 는 점성 계수 η 에 반비례한다. 따라서, 회합성 가스의 회합 또는 해리에 의해 점성 계수 η 이 변화하는 경우, 압력식 유량 센서를 사용할 때의 컨버전 팩터 CF 의 변화로서 점성 계수 η 의 변화를 감지할 수 있을 것이다. 즉, 컨버전 팩터 CF 를 이용하는 본 발명의 제2 실시 형태는, 압력식 유량 센서를 유량 센서로서 사용하는 경우에 있어서도 적용 가능하다.

[0060] <제3 실시 형태>

[0061] 본 발명의 제3 실시 형태에 관한 방법에서는, 제2 실시 형태의 구성에 더하여, 유량 측정 수단이 열식 유량 센서이다. 질량 유량 제어 장치에 사용되는 열식 유량 센서는, 통상, 가스의 주된 유로부터 분기된 센서 관과, 센서 관의 상류 측과 하류 측의 2개소에 감긴 센서 와이어로 구성되어 있다. 상류 측 및 하류 측의 센서 와이어는 모두 통전에 의해 발열하고, 센서 관의 내부를 흐르는 가스에 열을 공급한다. 센서 관의 내부의 가스가 유동하면 센서 관의 온도 분포가 비대칭이 되어, 센서 와이어의 저항값에 차가 발생한다. 이 저항값의 차를 유량에 비례하는 전위차로서 감지한다.

[0062] 상술한 바와 같이, 열식 유량 센서는 측정의 원리상 가스를 가열하는 구조로 되어 있다. 이 때문에, 회합성 가

스의 유량을 측정하는 경우에는, 센싱의 과정에서 회합성 가스의 해리가 일어날 우려가 있다. 회합성 가스의 해리는 흡열 반응이기 때문에, 센서 관의 센서 와이어에 의한 가열에 의해 회합성 가스의 해리가 일어난 경우, 센서 관의 상류 측과 하류 측의 온도차가 확대된다. 이 때문에, 열식 유량 센서에 의해 측정된 회합성 가스의 유량은 해리가 일어나지 않는 경우에 비하여 크게 검지되어, 컨버전 팩터 CF가 안정되지 않고 변화한다고 생각된다.

[0063] 제3 실시 형태에 따르면, 열식 유량 센서의 이러한 오동작을 컨버전 팩터 CF의 변화라고 하는 형태로 예민하게 검지할 수 있다. 제3 실시 형태에 따르면, 회합성 가스의 회합을 일으키게 하지 않고, 따라서 센서 관의 내부에서의 해리도 일어나지 않는 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정할 수 있다. 그리고, 회합성 가스의 압력 P_g 가 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 초과하지 않도록 조정함으로써, 회합을 일으키게 하지 않고 회합성 가스를 공급할 수 있다.

[0064] <제4 실시 형태>

[0065] 본 발명의 제4 실시 형태에 관한 방법에서는, 제2 실시 형태의 구성에 더하여, 온도 T_g 에 있어서의 회합성 가스의 평형 증기압 $P_e(T_g)$ 로 회합성 가스의 압력 P_g 를 나눈 값의 상용 대수 값과 컨버전 팩터 CF의 값의 관계에 있어서, 상기 상용 대수의 값의 변화에 대한 컨버전 팩터 CF의 변화율이 소정의 역치 미만인, 혹은 컨버전 팩터 CF_0 과 컨버전 팩터 CF의 차가 소정의 역치 미만인 영역을 안정 영역이라고 하고, 상기 상용 대수의 값의 변화에 대한 컨버전 팩터 CF의 변화율이 소정의 역치 이상인, 또는, 컨버전 팩터 CF_0 과 컨버전 팩터 CF의 차가 소정의 역치 이상인 영역을 불안정 영역으로 하여, 역치 $P_l(T)$ 를 결정한다. 제4 실시 형태에 있어서, 온도 T_g 에 있어서의 회합성 가스의 평형 증기압 $P_e(T_g)$ 로 회합성 가스의 압력 P_g 를 나눈 값 자체가 아닌, 그 상용 대수를 취함으로써, 안정 영역과 불안정 영역의 경계가 명료해지므로, 역치 $P_l(T)$ 의 결정이 용이해진다. 후술하는 실시예에 있어서, 그 구체적인 예가 나타내진다.

[0066] <제5 실시 형태>

[0067] 본 발명의 제5 실시 형태에 관한 방법에서는, 제1 실시 형태의 구성에 더하여, 평형 증기압 $P_e(T)$ 를 안전율 SF로 계산하여 얻어지는 몫을 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 로서 결정한다. 제5 실시 형태는, 제1 실시 형태에 있어서 평형 증기압 $P_e(T)$ 또는 압력의 역치 $P_l(T)$ 에 기초하여 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정하는 스텝 S3을 또한 구체화한 것이다. 제5 실시 형태에 있어서의 안전율 SF란, 온도 T에 있어서의 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 에 대한 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 비이다. 이것을 수식으로 나타내면 하기의 수식 (1)과 같이 된다. 여기서 안전율 SF는 온도 T에 무관한 상수로서 설정된다.

$$P_{max}(T) = P_e(T) / SF \quad (1)$$

[0068]

[0069] 안전율 SF는 1보다도 큰 임의의 실수이면 되고, 1보다도 큰 정수여도 된다. 안전율 SF가 크면 클수록, 회합성 가스의 회합을 보다 확실하게 방지할 수 있다. 안전율 SF로서 어떤 값을 채용하면 좋을지는, 회합성 가스의 종류나 유량 측정 수단의 구성 등에 따라 다르다고 생각된다. 따라서, 이러한 조건을 고려하지 않고 안전율 SF를 일률적으로 정할 수는 없다. 제1 실시 형태에서 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 결정한 경우와 마찬가지로, 제5 실시 형태에 있어서도, 회합성 가스의 회합을 일으키게 하지 않기 위한 안전율 SF 및 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 의 결정은, 다양한 조건에서 실험을 반복하여 데이터를 축적하고, 그 데이터를 해석함으로써 실행할 수 있다.

[0070] 도 3은, 제5 실시 형태에 관한 방법을 실시함으로써 결정된 최대 허용 압력의 예를 모식적으로 나타내는 그래프이다. 횡축은 회합성 가스의 온도 T를, 종축은 동일하게 압력 P를 나타낸다. 기호 「SF₁」로 나타내진 곡선은, 안전율을 SF₁로 설정하고, 회합성 가스의 평형 증기압 $P_e(T)$ 를 안전율 SF₁로 나눠서 얻어지는 몫으로 결정된 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 그래프 위에 나타낸 것이다. 이 그래프의 곡선의 형상은, 평형 증기압 $P_e(T)$ 의 그래프의 곡선의 형상을 반영하여 아래로 볼록한 형상이 되어 있다. 기호 「SF₂」로 나타내진 곡선은, 안전율을

SF₂로 설정하고, 회합성 가스의 평형 증기압 P_e(T)을 안전율 SF₂로 제산하여 얻어지는 몫으로서 결정된 최대 허용 압력 P_{max}(T)를 같은 그래프 위로 나타낸 것이다. 여기서 안전율 SF₂는 안전율 SF₁보다도 큰 값이다.

[0071] 도 3에 나타내진 그래프는, SF₁ 및 SF₂의 2개의 곡선에 의해 기호 a, b 및 c로 나타내진 3개의 영역으로 나눌 수 있다. 영역 a는, 안전율 SF가 SF₁보다도 작고, 압력 P가 높기 때문에, 회합성 가스가 회합을 일으키기 쉬운 불안정한 영역이다. 영역 b는, 안전율 SF가 SF₁보다도 크고, 압력 P가 평형 증기압 P_e(T)에 대하여 낮게 조정되어 있기 때문에, 회합성 가스의 회합이 일어나기 어려운 거의 안정한 영역이다. 영역 c는, 안전율 SF가 SF₁보다도 큰 SF₂보다도 크고, 압력 P가 평형 증기압 P_e(T)에 대하여 더 낮게 조정되고 있기 때문에, 회합성 가스의 회합이 거의 일어나지 않는 극히 안정한 영역이다.

[0072] 영역 c에 있어서는 회합성 가스의 회합을 확실하게 방지할 수 있다. 그러나, 그 반면, 회합성 가스를 낮은 압력 또는 높은 온도로 유지해야 하고, 반도체 제조 장치에 공급하는 회합성 가스의 온도 및 압력의 조건이 좁은 범위에 한정된다. 한편, 영역 b에서는 회합성 가스의 안정성은 영역 c에 비하여 약간 떨어지지만, 온도 및 압력의 제한이 완화된다는 장점이 있다. 제5 실시 형태에 따르면, 반도체 제조 장치에 있어서의 반도체의 제조 조건에 적합한 안전율 SF를 선택함으로써, 조업상 무리가 없는 온도 및 압력의 범위 내에서 회합성 가스의 회합을 방지할 수 있다.

[0073] <제6 실시 형태>

[0074] 본 발명의 제6 실시 형태에서는, 제1 내지 제5까지의 실시 형태와는 달리, 회합성 가스를 불화수소 가스에 한정한다. 또한, 제5 실시 형태와 마찬가지로 최대 허용 압력 P_{max}(T)의 결정에 안전율 SF를 사용하지만, 안전율 SF의 값은 5.0 이상으로 한정한다. 제6 실시 형태에 관한 방법은, 불화수소 가스를 반도체 제조 장치에 공급하는 방법이며, 불화수소 가스에 대하여 온도 T의 함수로서의 평형 증기압 P_{ef}(T)의 데이터를 취득하는 스텝과, 안전율 SF를 5.0 이상으로 하고, 평형 증기압 P_{ef}(T)을 안전율 SF로 나눠서 얻어지는 몫을 최대 허용 압력 P_{max}(T)로서 결정하는 스텝과, 반도체 제조 장치에 공급되는 불화수소 가스의 온도 T_f 및 압력 P_f를 측정하는 스텝과, 압력 P_f가 온도 T_f에 있어서의 최대 허용 압력 P_{max}(T_f)의 값을 초과하지 않도록, 압력 P_f 및/또는 온도 T_f를 조정하는 스텝을 포함한다.

[0075] 상술한 바와 같이, 적절한 안전율 SF의 값은 회합성 가스의 종류에 따라 상이하다고 생각된다. 후술하는 실시예로부터 명백한 바와 같이, 회합성 가스로서 불화수소 가스를 선택한 경우에는, 안전율 SF를 5.0 이상으로 함으로써 회합을 방지할 수 있다. 안전율 SF를 10 이상으로 함으로써 회합을 더 확실하게 방지할 수 있다.

[0076] <제7 실시 형태>

[0077] 전술한 바와 같이, 앞서 본 출원인이 출원한 특허문헌 3에는, 불화수소 가스 등의 회합성 가스를 처리 장치에 공급할 때에 질량 유량 제어 장치의 온도를 30℃ 이상, 70℃ 미만으로 하고 회합성 가스의 압력을 5킬로파스칼 이상, 40킬로파스칼 이하로 함으로써, 회합성 가스의 회합을 방지하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 불화수소 가스는 온도가 낮고 압력이 높을수록 회합을 일으키기 쉬우므로, 온도 및 압력에 대하여 각각 독립적으로 범위를 제한한 경우에는, 제한한 범위 내에도 회합이 일어나기 쉬운 조건이 존재하고 있을 우려가 있었다. 혹은, 역으로, 제한한 범위로부터 벗어나 있어도 회합을 방지할 수 있는 조건이 존재하여, 제한이 과잉이 되어 있을 우려가 있었다. 즉, 특허문헌 3에는 압력과 온도의 적합한 범위를 각각 독립적으로 결정한다는 기술적 사상이 개시되어 있는 것에 지나지 않고, 압력과 온도를 동시에 고려하여 바람직한 범위를 결정한다는 본원 발명에 관한 기술적 사상이 개시되고 있다고 할 수 없다.

[0078] 한편, 상술한 본 발명의 제6 실시 형태에 관한 방법에서는, 불화수소 가스에 대하여 온도 T의 함수로서의 평형 증기압 P_{ef}(T)의 데이터를 취득하는 스텝과, 안전율 SF를 5.0 이상으로 하고, 평형 증기압 P_{ef}(T)을 안전율 SF로 나눠서 얻어지는 몫을 최대 허용 압력 P_{max}(T)로서 결정하는 스텝과, 반도체 제조 장치에 공급되는 불화수소 가스의 온도 T_f 및 압력 P_f를 측정하는 스텝과, 압력 P_f가 온도 T_f에 있어서의 최대 허용 압력 P_{max}(T_f)의 값을 초과하지 않도록, 압력 P_f 및/또는 온도 T_f를 조정하는 스텝을 포함한다. 이것에 의하면, 압력 P_f가 온도 T_f에 있어서의 최대 허용 압력 P_{max}(T_f)의 값을 초과하지 않는 압력 P_f와 온도 T_f의 조합이면, 특허문헌 3에 있어서 불화수소 가스가 회합을 일으켜 불화수소 가스를 설정된 유량으로 공급하는 것이 곤란하다고 여겨지는 압력 P_f 및 온도

T_f , 즉 30℃보다도 낮은 온도 T_f 또는 40킬로파스칼보다도 높은 압력 P_f 에 있어서도, 불화수소 가스의 회합을 방지하여 해리한 상태를 유지함으로써 반도체 제조 장치에 정확하게 불화수소 가스를 정량 공급할 수 있다.

[0079] 그래서, 본 발명의 제7 실시 형태에 관한 방법에서는, 제6 실시 형태의 구성에 더하여, 온도 T_f 가 30℃보다도 낮거나 또는 압력 P_f 가 40킬로파스칼을 초과한다. 특허문헌 3에 기재된 종래 기술에 있어서, 불화수소 가스를 30℃보다도 낮은 온도 또는 40킬로파스칼보다도 높은 압력으로 반도체 제조 장치에 공급하는 방법은 알려져 있지 않았다. 제7 실시 형태에 의하면, 불화수소 가스의 압력 P_f 가 안전을 SF에 기초하여 결정한 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 초과하지 않도록 조정함으로써, 종래 기술에서는 불가능했던 조건에 있어서도 불화수소 가스를 안정적으로 공급할 수 있다.

[0080] <제8 실시 형태>

[0081] 본 발명의 제8 실시 형태에 관한 방법에서는, 제2 내지 제7까지의 실시 형태의 구성에 더하여, 유량 측정 수단을 사용하여 단위시간당에 반도체 제조 장치에 공급되는 회합성 가스의 유량 F_g 를 측정하는 스텝과, 유량 F_g 가 미리 설정된 유량 F_s 와 일치하도록 제어하는 스텝을 더 포함한다. 제2 실시 형태에 있어서 측정되는 회합성 가스의 유량 F_g 는, 압력 P_g 가 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 초과하지 않도록 압력 P_g 가 조정된 상태에서 측정되어 있으므로, 회합성 가스의 회합이나 해리가 없는 상태에서 측정된 올바른 유량이 되고 있다. 제4 실시 형태에 따르면, 그러한 올바른 측정값 F_g 가 미리 설정된 유량 F_s 와 일치하도록 제어하므로, 유량이 F_s 의 값으로 정확하게 제어된 회합성 가스를 반도체 제조 장치에 안정적으로 공급할 수 있다. 유량 F_g 의 제어를 실행하고 있는 동안은, 유량 F_g 의 측정을 몇 번이고 반복 실행하는 것이 바람직하다. 측정을 반복하는 빈도는, 유량 F_g 의 변화의 정도 등의 조건에 따라서 적절히 정할 수 있다.

[0082] 실시예

[0083] 회합성 가스로서 불화수소 가스를 선택하였다. 불화수소 가스의 평형 증기압의 데이터를 공지된 비특허문헌 1에 의해 취득하였다. 이 데이터에서는, 마이너스 10℃로부터 100℃까지 10℃단위로 평형 증기압의 값이 이산적으로 나타내져 있다. 도 4는, 비특허문헌 1에 의해 취득한 데이터를 그래프에 나타낸 것이다. 이 그래프에 있어서, 평형 증기압의 값에 대하여 온도를 변수로 하는 삼차식으로 피팅하였다. 이 근사식에 있어서의 상관계수는 0.99997이었다. 이 근사식을 사용하여, 임의의 온도 T 의 함수로서의 불화수소 가스의 평형 증기압 $P_{ef}(T)$ 의 데이터를 취득하였다.

[0084] 다음으로, 질소 가스로 교정된 열식 유량 센서를 구비한 질량 유량 제어 장치를 복수대 준비하고, 어떤 온도 및 압력에 있어서의 불화수소 가스의 컨버전 팩터 CF의 값을 구하였다. 시험한 온도는 25℃, 30℃, 40℃, 50℃, 60 및 70℃의 6 조건, 압력은 5.3킬로파스칼 내지 134킬로파스칼까지의 범위였다. 도 5는, 불화수소 가스의 컨버전 팩터 CF를 구했을 때의 온도 T_f 를 횡축에, 압력 P_f 를 종축으로 한 그래프 상에 있어서, 컨버전 팩터 CF가 0.98 이상이었던 측정점을 흰 동그라미 표시로, 컨버전 팩터 CF가 0.98보다도 작았던 측정점을 검은 동그라미 표시로, 각각 표시한 것이다.

[0085] 도 5에 있어서 흰 동그라미 표시가 존재하는 온도 T_f 및 압력 P_f 의 영역은, 컨버전 팩터 CF가 온도 및 압력의 차이에 관계없이 1.0에 가까운 값에서 별로 변화하지 않는 안정 영역이다. 불화수소 가스의 컨버전 팩터 CF는, 회합을 일으키지 않을 경우에 1.0에 가까운 값을 나타내는 것이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 3 참조). 이것은, 교정 가스로서의 질소 가스와 불화수소 가스의 정압비열의 값이 우연히도 잘 일치하고 있는 것(약 29kJ/mol)에 기인하고 있다고 생각된다. 즉, 컨버전 팩터 CF가 1.0이라는 심플한 값을 나타내는 것은 단순한 우연이고, 그 이외의 물리적, 화학적인 의미는 없다. 흰 동그라미 표시가 존재하는 안정 영역에서는 불화수소 가스의 회합이 일어나기 어렵다고 생각된다. 이 실시예에 있어서, 본 발명의 제2 실시 형태에서 말하는 바인 회합성 가스가 회합하고 있지 않는 상태에 있어서의 컨버전 팩터 CF_0 의 값은 1.0이다. 또한, 흰 동그라미 표시가 존재하는 안정 영역에서는, 컨버전 팩터 CF_0 과 컨버전 팩터 CF의 차는 소정의 역치인 0.02 미만이다.

[0086] 도 5에 있어서 검은 동그라미 표시가 존재하는 온도 T_f 및 압력 P_f 의 영역은, 컨버전 팩터 CF가 온도 또는 압력의 변화에 따라서 크게 변화하는 불안정 영역이다. 검은 동그라미 표시는, 그래프의 중앙보다도 좌측 상단의 영역, 즉 온도 T_f 가 낮고, 또한, 압력 P_f 가 높은 영역에 집중적으로 존재한다. 이 영역에서는, 불화수소 가스의

회합이 일어나기 쉽다고 생각된다. 검은 동그라미 표시가 존재하는 불안정 영역에서는, 본 발명의 제2 실시 형태에서 말하는 바인 컨버전 팩터 CF_0 과 컨버전 팩터 CF 의 차가 소정의 역치인 0.02 이상이다. 도 5는, 회합의 영향을 민감하게 받기 쉬운 컨버전 팩터 CF 라고 하는 파라미터에 기초하여, 불화수소 가스의 안정 영역과 불안정 영역을 구분한 것이다.

[0087] 도 5에는, 흰 동그라미 표시와 검은 동그라미 표시 이외에, 안전율 SF_1 이 5.0과 동등한 경우 및 안전율 SF_2 가 10과 동등한 경우에 결정되는 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 를 나타내는 곡선이 각각 점선으로 그려져 있다. 도 3의 경우와 마찬가지로, 도 5는, 안전율 SF 가 SF_1 보다도 작은 영역 a, 안전율 SF 가 SF_1 보다도 크고 SF_2 보다도 작은 영역 b 및 안전율 SF 가 SF_2 보다도 큰 영역 c의 3개의 영역으로 나눌 수 있다. 또한, 도 5에 있어서 사각으로 둘러싸인 영역은, 특허문헌 3에 있어서 불화수소 가스의 회합이 일어나기 어려운 영역으로 여겨진 온도가 30℃ 이상, 70℃ 미만이고, 또한, 압력이 5킬로파스칼 이상, 40킬로파스칼 이하인 영역을 나타내고 있다.

[0088] 도 5에 의하면, 영역 a는 컨버전 팩터 CF 의 값으로부터 판단되는 불안정 영역과 잘 일치하고 있다. 또한, 영역 b 및 c는 컨버전 팩터 CF 의 값으로부터 판단되는 안정 영역과 잘 일치하고 있다. 따라서, 이들 데이터는, 본 발명의 제6 실시 형태에 있어서 안전율 SF_1 을 5.0 이상으로 하는 것에 관한 합리적인 근거를 부여한다. 또한, 영역 a와 영역 b의 경계는 본 발명의 제2 실시 형태에 있어서의 압력의 역치 $P_1(T)$ 에 상당한다.

[0089] 도 5에 따르면, 영역 a 중 특허문헌 3에 있어서 불화수소 가스의 회합이 일어나기 어렵다고 여겨진 영역과 겹쳐 있는 부분 a_1 에 대해서, 실제로는 안전율 SF 가 5.0보다도 작아 회합이 일어나기 쉬운 영역이라고 생각되는 것을 알 수 있다. 이것과는 반대로, 영역 b 중 온도 T_f 가 30℃보다도 낮은 영역 b_1 및 압력 P_f 가 40킬로파스칼보다도 높은 영역 b_2 , 즉 본 발명의 제7 실시 형태에 해당하는 영역은, 특허문헌 3에 있어서 회합이 일어나기 쉬워 피해야 하는 영역으로 되어 있었지만, 실제로는 안전율 SF 가 5.0보다도 커서 회합이 일어나기 어려운 영역이라고 생각되는 것을 알 수 있다. 즉, 도 5에 예시된 본 발명의 제6 실시 형태에 따르면, 종래 기술에 있어서 불화수소 가스의 회합을 방지할 수 있다고 여겨진 영역의 일부에 대해서, 보다 합리적이고 올바르다고 생각되는 범위로 수정할 수 있다. 바꾸어 말하면, 특허문헌 3에 있어서 회합이 일어나기 쉬워 피해야 한다고 여겨지고 있었던 영역이어도, 압력 P_f 및 온도 T_f 가 최대 허용 압력 $P_{max}(T)$ 의 값을 초과하지 않는 조합이면, 불화수소 가스의 회합을 방지하여 해리한 상태를 유지함으로써 반도체 제조 장치에 정확하게 불화수소 가스를 정량 공급할 수 있다.

[0090] 다음으로, 컨버전 팩터 CF 의 데이터를, 대수를 이용함으로써 정리한 예를 나타낸다. 도 6은, 도 5에 사용한 것과 같은 컨버전 팩터 CF 의 데이터에 대해서, 불화수소 가스의 압력 P_f 를 그 온도 T_f 에 있어서의 불화수소 가스의 평형 증기압 $P_{ef}(T_f)$ 로 나눈 값의 상용 대수를 횡축에, 컨버전 팩터 CF 의 값을 종축으로 하는 편대수 그래프로 표시한 것이다. 본 명세서에 있어서, 압력 P 를 그 온도 T 에 있어서의 회합성 가스의 평형 증기압 $P_e(T)$ 으로 나눈 값을 「규격화된 압력」이라고 하는 경우가 있다. 도 6의 그래프에 있어서, 직선으로 연결되어 있는 플롯은 동일한 질량 유량 제어 장치를 사용하여 얻어진 데이터인 것을 나타내고 있다. 이러한 데이터의 조는 전부 13조 있다. 이들 데이터의 측정에 사용된 질량 유량 제어 장치의 사양은 통일되어 있지 않아, 각각의 정격 유량, 열식 유량 센서의 구조, 유로의 사이즈 등에 차이가 있다. 그럼에도 불구하고, 도 6에 나타낸 데이터의 그래프에는 이하에 설명하는 일정한 경향이 나타내져 있다.

[0091] 먼저, 그래프의 좌측, 즉 압력 P_f 가 낮은 측에서는, 13조의 질량 유량 제어 장치의 어느 컨버전 팩터 CF 도 온도 및 압력의 차이에 관계없이 1.0에 가까운 값을 나타냈다. 이것은, 상술한 바와 같이, 이 영역에서는 불화수소 가스의 회합이 일어나기 어려운 것을 나타내고 있다. 다음으로, 그래프의 중앙으로부터 우측, 즉 압력 P_f 가 높은 측에 걸쳐서는, 컨버전 팩터 CF 의 값이 서서히 1.0으로부터 벗어나 저하되고 있는 것을 알 수 있다. 컨버전 팩터 CF 의 저하는 압력이 높으면 높을수록 현저하다. 이 경향도 13조의 데이터에 대하여 공통되어 있어, 어느 플롯도 거의 가까운 곳에 곡선을 그리고 있다. 상술한 바와 같이, 이러한 컨버전 팩터 CF 의 급격한 변화는 불화수소 가스의 정압비열의 온도 변화만으로는 설명할 수 없고, 압력이 높은 영역에서 불화수소 가스가 회합을 일으키고 있는 것을 시사하고 있다.

[0092] 이상에 설명한 도 6의 그래프의 전체적인 경향으로부터, 다음의 것을 확실한 전망으로써 말할 수 있다. 즉, 이 실시예의 실험 조건에 있어서 불화수소 가스의 압력 P_f 를 그 온도 T_f 에 있어서의 평형 증기압 $P_{ef}(T_f)$ 로 나눈 값

의 상용 대수가 -1.0을 초과하지 않는 경우, 즉 규격화된 압력의 값이 0.1보다도 작은 경우, 불화수소 가스의 회합은 확실하게 억제되어 있다. 도 6에 도시된 실험 사실을 제2 실시 형태에 적용시킨 경우, 컨버전 팩터 CF가 별로 변화하지 않는 안정 영역과 크게 변화하는 불안정 영역의 경계에 상당하는 압력의 역치 $P_f(T)$ 를 평형 증기압 $P_{ef}(T)$ 의 10분의 1의 값으로 결정할 수 있다. 도 6에 나타내는 파선은, 이와 같이 하여 결정된 안정 영역과 불안정 영역의 경계를 나타낸다. 또한, 제5 실시 형태에 적용한 경우, 안전율 SF를 10으로 결정할 수 있다.

[0093] 이상에 예시한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 불화수소 가스의 회합을 방지하면서 공급할 수 있는 온도 T_f 및 압력 P_f 의 범위에 대해서, 종래 기술이 내포하는 과부족을 시정하여, 보다 합리적이고 정확한 조정이 가능해지는 것을 알 수 있다.

[0094] <비교예>

[0095] 도 7은, 도 6에 예시한 실시예의 데이터와 동일한 데이터를 사용하여, 불화수소 가스의 압력 P_f 를 횡축으로 하고, 컨버전 팩터 CF의 값을 종축으로 하여 그래프에 나타낸 것이다. 이 그래프의 횡축은 불화수소 가스의 평형 증기압 $P_{ef}(T)$ 에 의해 규격화되고 있지 않고, 컨버전 팩터 CF의 데이터를 그저 단순히 압력 P_f 로 정리했을 뿐인 상태로 되어 있다.

[0096] 도 6에 나타낸 그래프와 비교하면, 도 7의 경우 플롯은 압력 P_f 가 20킬로파스칼을 초과하는 근처로부터 이미 컨버전 팩터 CF가 저하되어 시작하고 있고, CF가 저하되기 시작하는 역치를 명확하게 정할 수 없다. 또한, 25℃ 및 30℃의 저온역에서는 압력 P_f 가 20킬로파스칼을 초과하면 CF가 극단적으로 저하되고 있다는 점에서, 이 그래프로부터는 불화수소 가스의 압력을 일률적으로 20킬로파스칼 미만으로 해야 한다고 판단해버리게 된다고 생각된다. 즉, 온도 조건에 따라서는 압력 P_f 가 20킬로파스칼을 초과해도 회합을 방지할 수 있는 영역이 있음에도 불구하고, 불화수소 가스의 평형 증기압 $P_{ef}(T)$ 의 데이터에 기초하지 않는 종래의 방법에서는, 불화수소 가스의 안정한 영역에 대하여 잘못된 판단이 이루어질 우려가 있는 것을 알 수 있다.

[0097] 이상의 기재에서는, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대해서, 도면을 참조하면서, 실시예를 포함하는 상세한 설명을 행하였다. 이들의 설명은 본 발명을 실시하기 위한 형태를 예시한 것에 지나지 않고, 본 발명의 실시 형태는 여기에 예시된 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명은 여기에 설명된 기술 사상을 이탈하지 않는 범위에 있어서, 명세서 및 도면에 명시된 기재가 있는지 여부에 관계없이, 그 구성의 일부를 변경하여 실시할 수 있다.

부호의 설명

- [0098] S1 내지 S6: 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 스텝
 S31 내지 S33: 본 발명의 제2 실시 형태에 있어서의 스텝
 a, a_1 : 안전율이 SF₁보다도 작은 영역
 b, b_1 , b_2 : 안전율이 SF₁보다도 크고 SF₂보다도 작은 영역
 c: 안전율이 SF₂보다도 큰 영역
 CF: 컨버전 팩터
 SF: 안전율
 $P_e(T)$: 회합성 가스의 평형 증기압
 $P_f(T)$: CF의 안정 영역과 불안정 영역의 경계에 상당하는 압력의 역치
 $P_{max}(T)$: 회합성 가스의 최대 허용 압력
 T_g : 회합성 가스의 온도
 P_g : 회합성 가스의 압력

F_g : 회합성 가스의 측정된 유량

F_s : 회합성 가스의 미리 설정된 유량

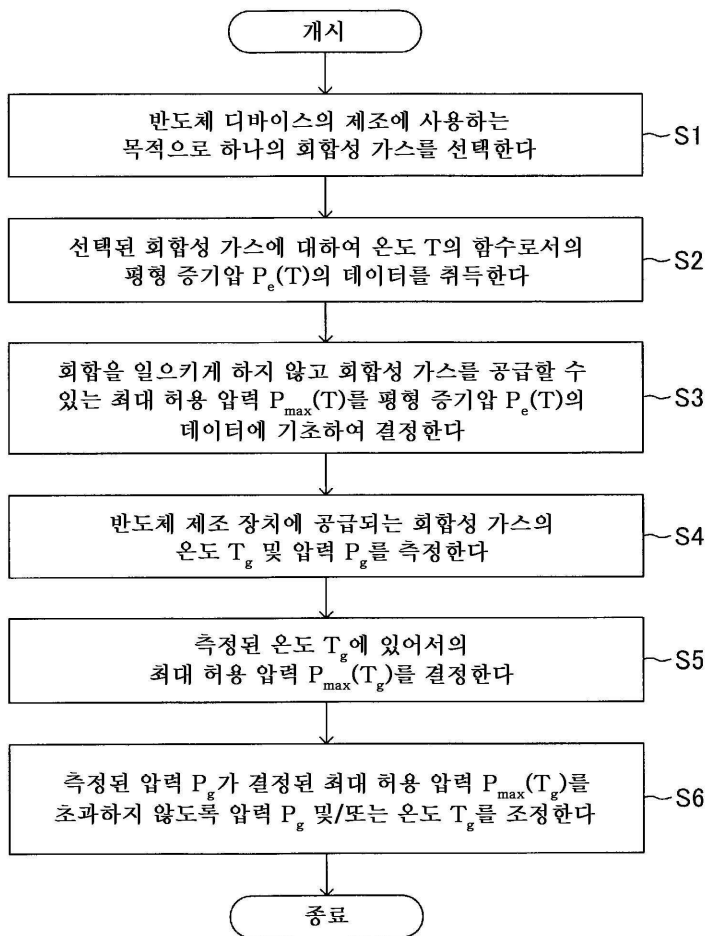
$P_{ef}(T_f)$: 불화수소 가스의 평형 증기압

T_f : 불화수소 가스의 온도

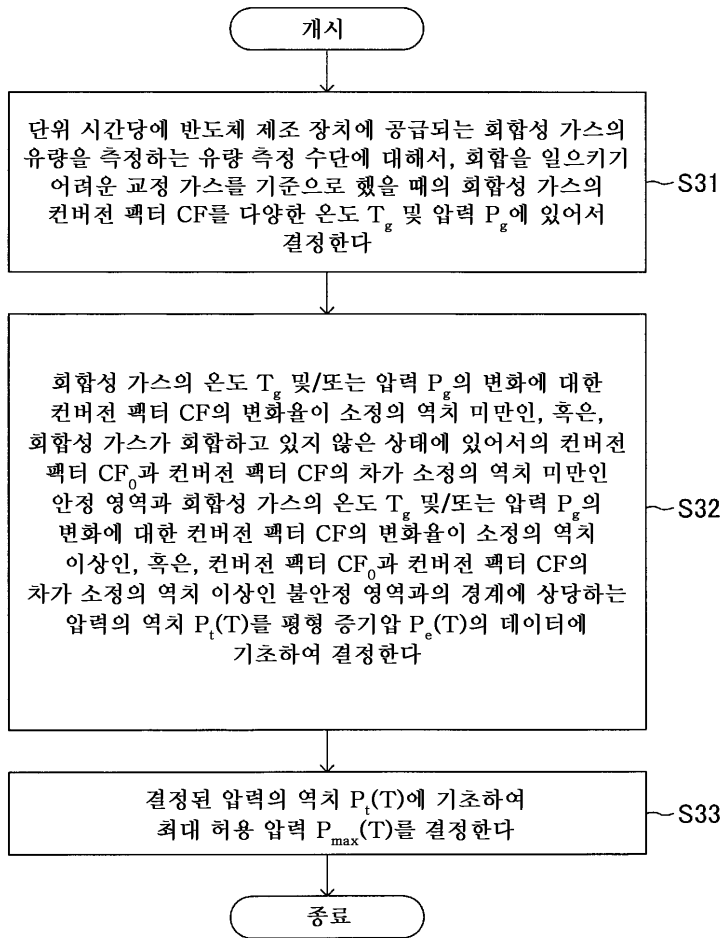
P_f : 불화수소 가스의 압력

도면

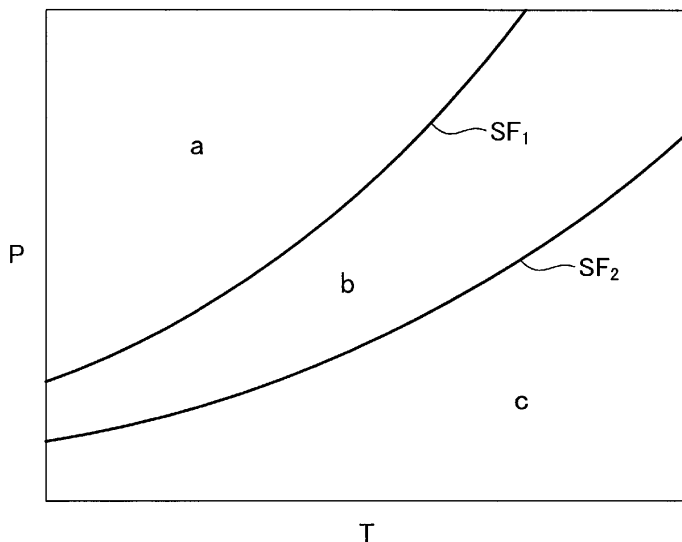
도면1



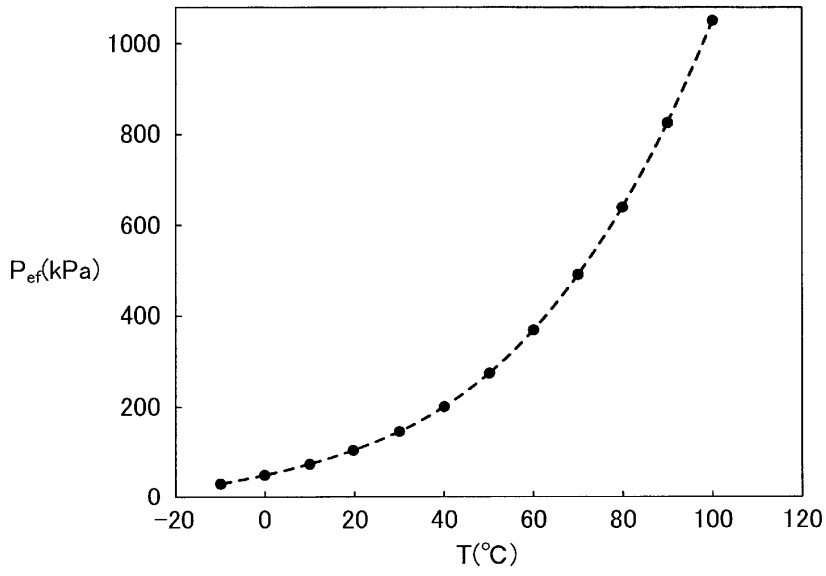
도면2



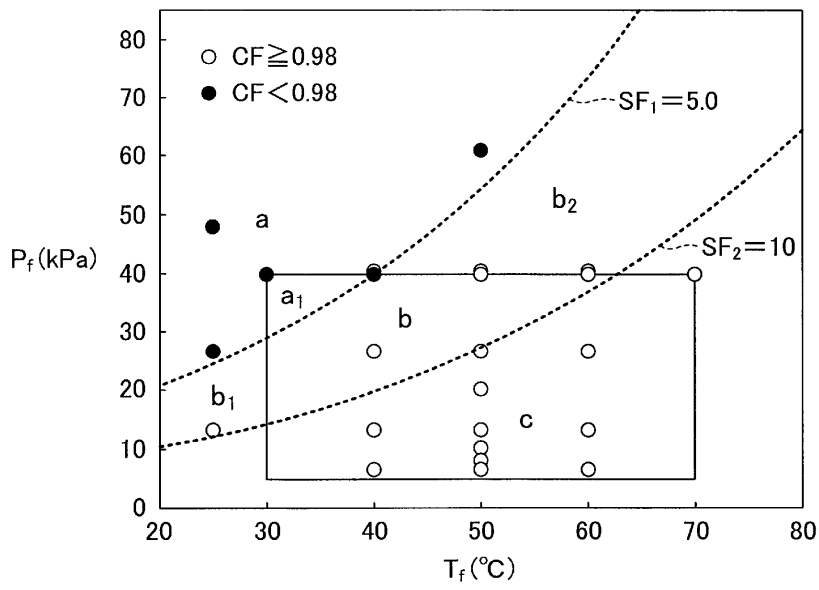
도면3



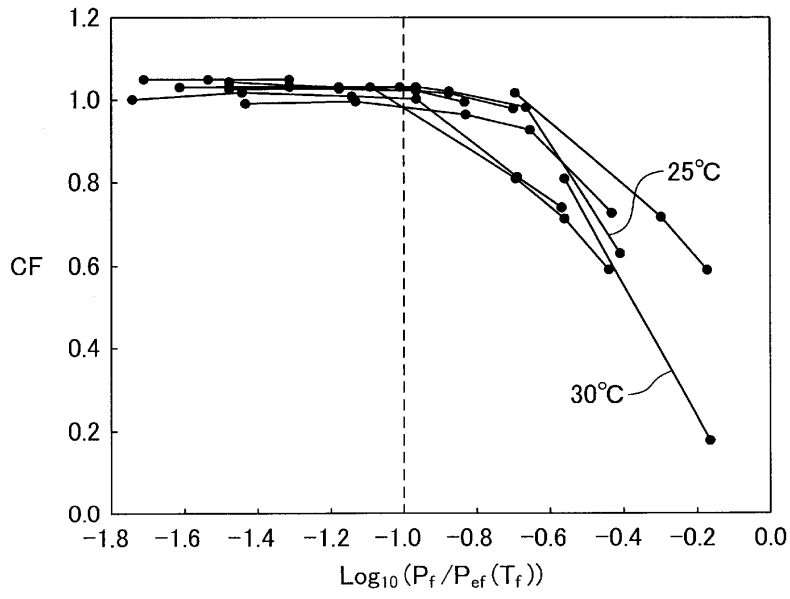
도면4



도면5



도면6



도면7

