

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/018265 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/205 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003783
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 11 日(11.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-167915 2011 年 8 月 1 日(01.08.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジキン(FUJIKIN INCORPORATED) [JP/JP]; 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永瀬 正明 (NAGASE, Masaaki) [JP/JP]; 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号株式会社フジキン内 Osaka (JP). 日高 敦志 (HIDAKA, Atsushi) [JP/JP]; 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号株式会社フジキン内 Osaka (JP). 平田 薫 (HIRATA, Kaoru) [JP/JP]; 〒5500012 大阪府大阪

市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号株式会社フジキン内 Osaka (JP). 土肥 亮介 (DOHI, Ryoussuke) [JP/JP]; 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号株式会社フジキン内 Osaka (JP). 西野 功二 (NISHINO, Kouji) [JP/JP]; 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号株式会社フジキン内 Osaka (JP). 池田 信一 (IKEDA, Nobukazu) [JP/JP]; 〒5500012 大阪府大阪市西区立売堀 2 丁目 3 番 2 号株式会社フジキン内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 杉本 丈夫, 外 (SUGIMOTO, Takeo et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 4 丁目 5 番 7 号 東亜ビル Osaka (JP).

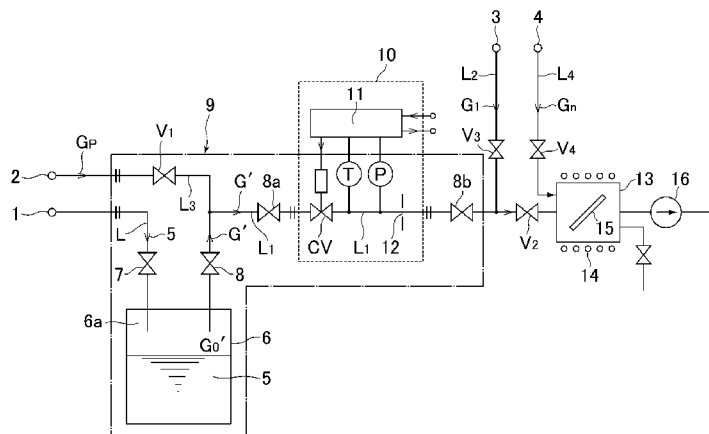
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: FEEDSTOCK GASIFICATION AND SUPPLY DEVICE

(54) 発明の名称: 原料気化供給装置

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to employ a pressure type flow rate control device to control the flow rate of feedstock vapors generated by heating a solid feedstock or a liquid feedstock, while affording a consistent supply to the processing chamber, to thereby make the feedstock gasification and supply device more compact, improve the quality of semiconductor products, and facilitate management of residual feedstock. This feedstock gasification and supply device comprises: a source tank for storing feedstock; a feedstock vapor supply path for supplying feedstock vapors from the internal space of the source tank to a processing chamber; a pressure type flow rate control device intervening in the feedstock vapor supply path, for controlling the flow rate of feedstock vapors supplied to the processing chamber; and a constant-temperature heating section for heating the source tank, the supply path, and the pressure type flow rate control device to a set temperature. The feedstock vapors generated in the internal space of the source tank are supplied to the processing chamber, while the flow rate is controlled by the pressure type flow rate control device.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/018265 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、固体原料或いは液体原料を加熱して生成した原料蒸気を圧力式流量制御装置を用いて流量制御しつつプロセスチャンバへ安定して供給できるようにすることにより、原料の気化供給装置の小型化と、半導体製品の品質向上を図ると共に、原料の残量管理を容易に出来るようにする。本発明の原料気化供給装置は、原料を貯留したソースタンクと、ソースタンクの内部空間部から原料蒸気をプロセスチャンバへ供給する原料蒸気供給路と、当該原料蒸気供給路に介設されプロセスチャンバへ供給する原料蒸気流量を制御する圧力式流量制御装置と、前記ソースタンクと供給路と圧力式流量制御装置とを設定温度に加熱する恒温加熱部とから成り、ソースタンクの内部空間部に生成した原料蒸気を圧力式流量制御装置により流量制御しつつプロセスチャンバへ供給する。

明 細 書

発明の名称：原料気化供給装置

技術分野

[0001] 本発明は、所謂有機金属化学気相成長法（以下、MOCVD法と呼ぶ）を用いた半導体製造装置の原料気化供給装置の改良に関するものであり、液体或いは固体の蒸気圧の低い原料であっても原料蒸気を高精度で設定流量に流量制御しつつプロセスチャンバへ供給することが出来ると共に、装置構造の大幅な簡素化と小型化を可能とした原料気化供給装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従前から、半導体製造装置用の原料気化供給装置としては、バブリング方式や直接気化方式を用いた装置が多く利用されている。これに対して、加温により原料蒸気を生成し、その飽和蒸気を原料使用箇所へ供給するようにしたベーキング方式の原料気化供給装置は、原料蒸気の生成上の安定性、原料蒸気の蒸気量や蒸気圧の制御、原料蒸気（原料ガス）の流量制御等の点に多くの問題があるため、その開発利用が他の方式の装置に較べて比較的少ない。

[0003] しかし、このベーキング方式を用いた原料気化供給装置は、原料から生成された飽和蒸気圧の原料蒸気（原料ガス）をそのままプロセスチャンバへ供給するものであるため、バブリング方式を用いた原料気化供給装置のようなプロセスガス内の原料ガス濃度の変動によって生ずる様々な不都合が一切無くなり、半導体製品の品質の保持、向上を図る上で高い効用を奏するものである。

[0004] 図15は、上記ベーキング方式を用いた原料気化供給装置の一例を示すものであり、シリンダ容器30内に貯留した有機金属化合物36を空気恒温室34内で一定温度に加温し、シリンダ容器30内に発生した原料蒸気（原料ガス）G₀を出入り口バルブ31、マスフローコントローラ32、バルブ33を通してプロセスチャンバ37へ供給するよう構成されている。

尚、図 15 に於いて、38 はヒータ、39 は基板、40 は真空排気ポンプである。また、35 は、出入り口バルブ 31、マスフローコントローラ 32 及びバルブ 33 等の原料蒸気供給系を加温する空気恒温室であり、原料蒸気 G の凝縮を防止するためのものである。

[0005] 即ち、図 15 の原料気化供給装置では、先ず、シリンダ容器 30 を加熱することにより、有機金属化合物 36 が蒸発し、容器内部空間の蒸気圧が上昇する。次に、出入口バルブ 31 及びバルブ 33 を開放することにより、発生した原料蒸気（原料ガス）G がマスフローコントローラ 32 により設定流量に流量制御されつつプロセスチャンバ 37 へ供給されて行く。

[0006] 例えば、有機金属化合物 36 がトリメチルインジウム（TMIn）の場合、シリンダ容器 30 は約 80℃～90℃に加熱される。

また、マスフローコントローラ 32、出入り口バルブ 31、バルブ 33 等の原料蒸気供給系は空気恒温室 35 内で約 90℃～100℃に加熱され、原料蒸気 G がマスフローコントローラ 32 等の内部で濃縮するのを防止する。

[0007] 上記図 15 の原料気化供給装置は、原料蒸気 G を直接にプロセスチャンバ 37 へ供給するため、原料蒸気 G の流量制御を高精度で行うことにより、所望量の原料をプロセスチャンバ 37 へ正確に送り込むことができる。

[0008] しかし、当該図 15 に示した原料気化供給装置にも未だ解決すべき問題が多く残されている。先ず、第 1 の問題は、プロセスチャンバ 37 へ供給する原料蒸気（原料ガス）G の流量制御精度と流量制御の安定性の点である。

即ち、図 15 の原料の気化供給装置に於いては、マスフローコントローラ（熱式質量流量制御装置）32 を用いて原料蒸気 G の供給流量を制御すると共に、当該マスフローコントローラ 32 を空気恒温室 35 内で 90℃～100℃に加熱することにより、原料蒸気 G の凝縮を防止する構成としている。

[0009] 一方、公知の如く、マスフローコントローラ 32 は一般に図 16 に示すように、極細のセンサ管 32e へバイパス群 32d の流量に比較して少量のガ

ス流が一定の比率で流通させている。

また、このセンサ管 3 2 e には、直列に接続された制御用の一对の抵抗線 R 1、R 4 が巻回されており、これに接続されたセンサ回路 3 2 b により、モニタされた質量流量値を示す流量信号 3 2 c を出力する構成となっている。

[0010] また、図 1 6 は上記センサ回路 3 2 b の基本構造を示すものであり、上記抵抗線 R 1、R 4 の直列接続に対して 2 つの基準抵抗 R 2、R 3 の直列接続回路が並列に接続され、ブリッジ回路を形成している。このブリッジ回路に定電流源が接続され、また、上記抵抗線 R 1、R 4 の接続点と上記基準抵抗 R 2、R 3 の接続点とに入力側が接続された差動回路が設けられており、上記両接続点の電位差を求めてこの電位差を流量信号 3 2 c として出力する構成となっている。

[0011] 今、センサ管 3 2 e にガス流 G_o' が質量流量 Q で流れていると仮定すると、このガス流 G_o' は上流側に位置する抵抗線 R 1 の発熱によって温められて、下流側の抵抗線 R 4 が巻回されている位置まで流れることになる。その結果、熱の移動が生じて抵抗線 R 1 は冷却、抵抗線 R 4 は加熱され、両抵抗線 R 1、R 4 間に温度差即ち抵抗値に差が生じると共に、この時発生する電位差はガスの質量流量に略比例することになる。従って、この流量信号 3 2 c に所定のゲインをかけることにより、その時に流れているガス流 G_o' の質量流量を求めることができる。

[0012] 上記のように、マスフローコントローラ 3 2 は、先ずセンサ管 3 2 e へ分流させたガス流体 G_o' によって抵抗 R 1 部分の熱がうばわれ、その結果、抵抗 R 1 の抵抗値が下降すると共に、抵抗 R 2 の部分へ流れ込むガス流体 G_o' の熱量が増大することによって、抵抗 R 4 の温度が上昇してその抵抗値が増加し、ブリッジ間に電位差を発生させることにより、原料蒸気 G_o の質量流量を計測するものである。

そのため、微細なセンサ管 3 2 e を流れる原料蒸気 G_o' に温度変動が生じることが不可避であり、その結果、マスフロセンサ 3 2 のセンサが管 3 2

e 近傍の温度分布が不均一になり、これにより、原料蒸気 G o が T M G a (トリメチルガリウム) のような室温下で液体 (凝固点 -15.8°C 、沸点 56.0°C) であって空気との接触により自然発火し、温度による飽和蒸気圧の変動が大きい (35 kPa abs. 、 30°C 、 120 kPa abs. 、 60°C) 物性の有機金属材料の蒸気流の場合には、流量制御精度の低下だけでなく、センサ管 32 e 部分に於ける原料蒸気流 G o の液化やこれによる原料蒸気流 G o の詰まり等が生じ易くなり、安定した原料蒸気 G o の供給に支障を来すこととなる。

[0013] 第2の問題は、原料気化供給装置の大型化の点である。従前の図15の原料気化供給装置では、シリンダ容器30とマスフローコントローラ32等を別体として配設すると共に、シリンダ容器30とマスフローコントローラ32とを夫々異なる空気恒温室34、35内に配置する構成としている。

その結果、原料気化供給装置を構成する各部材の設置スペースが相対的に大きくなり、原料気化供給装置の大幅な小型化が図れないと云う点である。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開平2-255595号公報

特許文献2：特開2006-38832号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、従前のベーキング方式を用いた原料の気化供給装置に於ける上述の如き問題、即ち、イ. 原料蒸気 (原料ガス) の流量制御を熱式質量流量制御装置 (マスフローコントローラ) を用いて行っているため、そのセンサ部分を流通する原料蒸気 G o の温度変動やセンサ部分の部材に温度の不均一 (温度勾配) が生じることになり、これが原因で流量制御精度が低下したり、センサ部を流れる原料蒸気 G o の詰まりや凝縮のトラブルを生じ易いこと、及び、ロ. 原料容器やマスフローコントローラを夫々個別に単独で配

置する構成としているため、原料気化供給装置の小型化が困難なこと等の問題を解決せんとするものであり、原料容器内で発生せしめた原料蒸気を詰まり等のトラブルを生ずることなく安定して、しかも高精度で流量制御しつつプロセスチャンバへ供給し得ると共に、装置の大幅な小型化を可能とした半導体製造装置用の原料気化供給装置の提供を発明の主目的とものである。

課題を解決するための手段

- [0016] 請求項 1 の発明は、原料を貯留したソースタンクと、ソースタンクの内部空間部から原料蒸気をプロセスチャンバへ供給する原料蒸気供給路と、当該供給路に介設されプロセスチャンバへ供給する原料蒸気流量を制御する圧力式流量制御装置と、前記ソースタンクと原料蒸気供給路と圧力式流量制御装置とを設定温度に加熱する恒温加熱部とから成り、ソースタンクの内部空間部に生成した原料蒸気を圧力式流量制御装置により流量制御しつつプロセスチャンバへ供給することを発明の基本構成とするものである。
- [0017] 請求項 2 の発明は、請求項 1 の発明に於いて、ソースタンクと圧力式流量制御装置とを解離自在に一体に組付け固定する構成としたものである。
- [0018] 請求項 3 の発明は、請求項 1 の発明に於いて、パージガス供給路を圧力式流量制御装置の一次側へ分岐状に連結すると共に希釈ガス供給路を圧力式流量制御装置の二次側へ分岐状に連結するようにしたものである。
- [0019] 請求項 4 の発明は、請求項 1 の発明に於いて、ソースタンクを加熱する恒温加熱部と、圧力式流量制御装置及び原料蒸気供給路を加熱する恒温加熱部とを分離し、ソースタンクの恒温加熱部の加熱温度と圧力式流量制御装置及び原料蒸気供給路の恒温加熱部の加熱温度を夫々独立して温度制御する構成としたものである。
- [0020] 請求項 5 の発明は、請求項 1 の発明に於いて、原料をトリメチルガリウム (TMGa) 又は (トリメチルインジウム (TMIn)) とするようにしたものである。
- [0021] 請求項 6 の発明は、請求項 1 の発明に於いて、原料を液体又は多孔性担持体に担持させた固体の原料とするようにしたものである。

[0022] 請求項 7 の発明は、請求項 1 の発明に於いて、圧力式流量制御装置を、コントロール弁 C V と、その下流側に設けた温度検出器 T 及び圧力検出器 P と、圧力検出器 P の下流側に設けたオリフィスと、前記圧力検出器 P の検出値を用いて演算した原料蒸気の流量を温度検出器 T の検出値に基づいて温度補正を行い、予め設定した原料蒸気の流量と前記演算した流量とを対比して両者の差を少なくする方向にコントロール弁 C V を開閉制御する制御信号 P d を出力する演算制御部と、ボディブロックの原料蒸気が流れる流通路部分を所定温度に加熱するヒータとから構成するようにしたものである。

発明の効果

[0023] 本発明では、ソースタンク内の原料蒸気をそのまま圧力式流量制御装置により流量制御しつつプロセスチャンバへ供給するように構成している。

その結果、常に純粹の原料蒸気のみをプロセスチャンバ側へ供給することができ、従前のバブリング方式や気化方式を用いる原料の気化供給装置に比較して、処理ガス内の原料蒸気濃度を高精度で且つ容易に制御することができ、高品質な半導体製品の製造が可能となる。

[0024] また、圧力式流量制御装置を用いているため、マスフローコントローラ（熱式質量流量制御装置）のような原料蒸気の凝縮による詰まり等に起因するトラブルの発生が殆ど無くなり、熱式質量流量制御装置を用いる従前の原料気化供給装置に比較してより安定した原料蒸気の供給が可能となる。

[0025] 更に、圧力式流量制御装置は一次側供給源の圧力変動の影響を受け難い特性を具備しているため、ソースタンク内の原料蒸気圧が若干変動しても、高精度の流量制御を行うことができる。

[0026] 加えて、ソースタンクと圧力式流量制御装置とを解離自在に一体に組付け固定することにより、原料の気化供給装置の大幅な小型化と製造コストの引下げが可能となる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の実施形態に係る原料気化供給装置の構成系統図である。

[図2]圧力式流量制御装置の説明図である。

[図3]原料気化供給装置の一例に係る断面概要図である。

[図4]本発明の第1実施例に係る原料気化供給装置の系統図である。

[図5]実施例1の流量制御特性試験の結果を示すものであり、圧力式流量制御装置をF88A型、真空圧力計の設定圧 $P_2' = 1.0 \text{ Torr}$ とした場合の温度、検出圧力、設定流量、流量出力及び測定流量値等を示すものである。

[図6]真空圧力計の設定圧 $P_2' = 5 \text{ Torr}$ のときの図5と同様の各測定値を示すものである。

[図7]真空圧力計の設定圧 $P_2' = 10 \text{ Torr}$ のときの図5と同様の各測定値を示すものである。

[図8]真空圧力計の設定圧 $P_2' = 0.4 \text{ Torr}$ のときの図5と同様の各測定値を示すものである。

[図9]図5の試験におけるFT-IRの吸光度と設定流量切換時間の関係を示すものである。

[図10]図6の試験におけるFT-IRの吸光度と設定流量切換時間の関係を示すものである。

[図11]図7の試験におけるFT-IRの吸光度と設定流量切換時間の関係を示すものである。

[図12]図8の試験における圧力式流量制御装置の流量設定値と吸光度の関係を示すものである。

[図13]図6の試験における圧力式流量制御装置の流量設定値と吸光度の関係を示すものである。

[図14]図7の試験における圧力式流量制御装置の流量設定値と吸光度の関係を示すものである。

[図15]従前の熱式質量流量制御装置を用いた原料気体供給装置の系統図である。

[図16]熱式質量流量制御装置の構成説明図である。

[図17]熱式質量流量制御装置のセンサ部の作動説明図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面に基づいて本発明の実施形態を説明する。

図 1 は、本発明の実施形態に係る原料気化供給装置の構成系統図であり、当該原料の気化供給装置は、原料 5 を収容するソースタンク 6 と、ソースタンク 6 等を加温する恒温加熱部 9 と、ソースタンクの内部上方空間 6 a から、プロセスチャンバ 1 3 へ供給する原料蒸気 G ' の流量調整をする圧力式流量制御装置 1 0 等から構成されている。

[0029] 尚、上記図 1 に於いて、1 は原料供給口、2 はパージガス供給口、3 は希釈ガス供給口、4 は他の薄膜形成用ガス供給口、7 は原料入口バルブ、8、8 b は原料蒸気出口バルブ、8 a は原料蒸気入口バルブ、1 4 はヒータ、1 5 は基板、1 6 は真空排気ポンプ、 $V_1 \sim V_4$ はバルブ、L は原料供給路、 L_1 は原料蒸気供給路、 $L_2 \sim L_4$ はガス供給路である。

[0030] 前記、ソースタンク 6 はステンレス鋼等により形成されており、その内部には TMG（トリメチルガリウム）や TMI n（トリメチルインジウム）等の有機金属材料が貯留されている。

[0031] 尚、本実施形態に於いては、液体原料 5 を原料供給口 1 から供給路 L を通してソースタンク 6 内へ供給する構成としているが、ソースタンク 6 としてカセット式のタンクを用い、後述するように予め危険性の高い有機金属材料を充填したカセット式のソースタンク 6 を原料気体供給装置のボディブロック（ベース体・図示省略）へ着脱可能に固定したり、ソースタンク 6 と圧力式流量制御装置 1 0 とを解離可能に一体に固定する構成としてもよい。また、原料 5 となる有機金属材料は、液体であっても、或いは粒体や粉体であってもよい。

[0032] 前記恒温加熱部 9 は、ソースタンク 6 及び圧力式流量制御装置 1 0 を 4 0 °C ~ 1 2 0 °C の設定温度に加熱、保持するものであり、ヒータと保温材と温度制御部等から形成されている。本実施形態に於いては、ソースタンク 6 及び圧力式流量制御装置 1 0 を一つの恒温加熱部 9 によって一体として加熱するようにしているが、恒温加熱部を分割してソースタンク 9 と圧力式流量制御装置 1 0 の加熱温度を個々に調整可能とするようにしても良い。

[0033] 前記圧力式流量制御装置 10 は、ソースタンク 6 の下流側の原料蒸気供給路 L_1 に設けられており、図 2 の構成図に示す如く、コントロール弁 CV を通して流入した原料蒸気 G' をオリフィス 12 を通して流出させるようにしたものである。尚、圧力式流量制御装置そのものは公知であるため、ここではその詳細な説明を省略する。

上記圧力式流量制御装置 10 の演算制御部 11 に於いては、演算・補正回路 11a において圧力検出値 P を用いて流量 Q が $Q = K P_1$ (K は、オリフィスによって決まる定数) として演算されると共にこの演算された流量に温度検出器 T の検出値によって所謂温度補正が施され、温度補正をした流量演算値と設定流量値とを比較回路 11b で比較して、両者の差信号 P_d をコントロール弁 CV の駆動回路へ出力する構成となっている。尚、11c は入出力回路、11d は制御出力増幅回路である。

[0034] 当該圧力式流量制御装置 10 は上述のように公知のものであるが、オリフィス 12 の下流側圧力 P_2 (即ち、プロセスチャンバ側の圧力 P_2) とオリフィス 12 の上流側圧力 P_1 (即ち、コントロール弁 CV の出口側の圧力 P_1) との間に、 $P_1 / P_2 = \text{約 } 2$ 以上の関係 (所謂臨界条件) が保持されている場合には、オリフィス 12 を流通する原料蒸気 G' の流量 Q が $Q = K P_1$ となり、圧力 P_1 を制御することにより流量 Q を高精度で制御できると共に、コントロールバルブ CV の上流側の原料蒸気圧力が大きく変化しても、流量制御特性が殆ど変化しないと云う、優れた特徴を有するものである。

[0035] 前記圧力式流量制御装置 10 は、図 3 に示すようにソースタンク 6 の上壁面に解離可能に一体に組付けされており、圧力式流量制御装置 10 のボディブロック 10a を挿通せしめた取付けボルト 10b によりソースタンク 6 へ固定されている。

尚、図 3 に於いて、 V_o はコントロール弁 CV の駆動部 (ピエゾ素子)、9a、9b は恒温加熱部 9 のヒータ、9c は恒温加熱部 9 の保温材である。

[0036] 図 1 を参照して、ソースタンク 5 の内部には、液体の原料 (例えば、TMGa 等の有機金属化合物等) や固体の原料 (例えば、TMIn の粉体や多孔

性の担持体に有機金属化合物を担持させた固体原料)が適宜量充填されており、恒温加熱部9内のヒータ(図示省略)により40℃～120℃に加熱されることにより、その加熱温度における原料5の飽和蒸気圧の原料蒸気G'が生成され、ソースタンク6の内部空間6a内に充満する。

[0037] 生成された原料6の原料蒸気G'は原料蒸気出口バルブ8を通して圧力式流量制御装置10のコントロール弁CVへ流入し、後述するように、圧力式流量制御装置10により所定流量に制御された原料蒸気G'がプロセスチャンバ13へ供給されて行く。これにより、基板15上に必要な薄膜が形成されて行く。

[0038] 尚、原料蒸気G'の供給路L₁等のパージはパージガス供給口2からN₂等の不活性ガスGpを供給することにより、また、アルゴンや水素等の希釈ガスG₁は、希釈ガス供給口3から必要に応じて供給される。

また、原料蒸気G'の供給路L₁は恒温加熱部9内のヒータにより40℃～120℃に加熱されているため、流通する原料蒸気G'が凝縮して再液化することは皆無となり、原料蒸気供給路L₁の詰まり等は生じない。

実施例 1

[0039] 図4に示すようにソースタンク6と圧力式流量制御装置10を配設し、圧力式流量制御装置10による原料蒸気の流量制御特性を試験した。

先ず、ソースタンク6としてステンレス鋼製の円筒型タンク(内容量100ml)を準備し、その中に原料5としてトリメチルガリウム(TMGa・宇部興産(株)製)を80ml流入した。

当該TMGa原料5は常温で液状であり、融点/凝固点-15.8℃、沸点56.0℃、蒸気圧22.9kPa(20℃)、比重1151kg/m³(15℃)等の物性を有する自然発火性物質である。

[0040] また、圧力式流量制御装置10として、株式会社フジキン製のFCSP7002-HT50-F450A型(TMGa蒸気流量21.9～109.3sccmの場合)及びF88A型(TMGa蒸気流量4.3～21.4sccmの場合)を用いた。

更に、F T - I R（フーリエ変換赤外分光光度計）として、B I O - R A D. I n c 社製 F T S - 5 0 A）を用い、圧力式流量制御装置 1 0 の下流側の T M G a 蒸気の成分同定を行った。

[0041] 表 1 は、本実施例で使用した F C S P 7 0 0 2 - G T 5 0 - F 8 8 A 型圧力式流量制御装置の主要な仕様を示すものである。

[表1]

圧力式流量制御装置（F 8 8 A 型）

名称	自動圧力調整装置
流量レンジ（F. S.）	100kPa abs.・流量：88sccm(N ₂)
一次側圧力	500kPa abs. 以下
耐圧力	0.35 MPaG
外部リーク量	1×10 ⁻¹⁰ Pam ³ /sec 以下
内部リーク量	2×10 ⁻⁵ Pam ³ /sec 以下（供給圧力 300kPa abs. 時）
精度保証温度範囲	15℃～150℃
使用可能温度範囲	0℃～160℃
環境温度	15℃～50℃
接ガス部材質	SUS316L、ニッケル-コハルト合金（ダイヤフラム）、ハステロイ C-22（圧力センサ）
取り付け姿勢	全方向可能

[0042] 試験に際しては、先ず原料蒸気供給路 L₁ 内を真空排気ポンプ 1 6 により真空引きし、その後パージガス供給口 2 よりアルゴンガスを導入し、最後に真空排気ポンプ 1 6 により排気する。

[0043] 次に、ソースタンク 6、圧力式流量制御装置 1 0、原料蒸気供給路 L₁ 等を恒温加熱部 9 により、4 5℃に加熱・保持し、ソースタンク内部 6 a に原料蒸気 G'（蒸気圧 6 9. 5 k P a a b s.）を生成させる。また、真空排気ポンプ 1 6 により圧力式流量制御装置下流側の原料蒸气流路末端の真空圧計 1 7 の圧力 P 2' を所定の設定値に保持する。

[0044] その後、圧力式流量制御装置 1 0 の流量設定をそのフルスケール流量（F. S.）の 1 0 ～ 5 0 % の流量範囲に亘って 1 0 % きざみで行い、設定流量と T M G a 蒸気流量の測定値との関係をチェックすると共に、F T - I R により原料蒸気（T M G a 蒸気）の吸光度計測やスペクトル分析を行うことにより、流通するガス流体が T M G a 蒸気であることを確認（同定）した。

[0045] 上記流量制御特性のチェックを原料蒸気供給路 L₁ の圧力 P₂' をパラメー

タ ($P_2' = 10, 5, 1 \text{ Torr}$) として、繰返し行った。

尚、図4の試験に於いては、希釈用ガス供給口3からアルゴンガスを供給し、FT-IRへ流入する原料蒸気G'を希釈しているが、これは、原料蒸気G'のみを流通させるとFT-IRの感度調整では吸光度の測定ができないからであり、希釈ガスを用いることによりFT-IRの吸光度測定を可能にするようにしている。

[0046] 図5は実施例1の流量制御特性試験の結果を示すものであり、圧力式流量制御装置10としてF88A型を用い、且つその下流側の真空圧計17の設定圧 P_2' を 1.0 Torr とした場合の、圧力式流量制御装置10の温度 $^{\circ}\text{C}$ (曲線A)、真空圧計17の検出圧力 Torr (曲線B)、圧力式流量制御装置10の設定流量入力信号 (曲線C) 及び流量出力信号 (曲線D) を示すものであり、データロガーを用いて測定したものである。

尚、圧力式流量制御装置の温度は液体入口側 (1次側) のリークポート部で測定した値である。

また、設定流量信号が10%~50%流量時のTMGa蒸気流の測定流量 (sccm) は、4.3 (10%)、8.6 (20%)、12.8 (30%)、17.0 (40%) 及び21.4 (50%) であった。

[0047] また、図6は圧力式流量制御装置10をF88A、真空圧計17の設定圧 P_2' を 5 Torr とした場合、図7は P_2' を 10 Torr とした場合、図8は P_2' を 0.4 Torr とした場合の図5と同様の各特性曲線を示すものである。

[0048] 図9は、前記図5の試験 (圧力式流量制御装置10をF88A型、真空圧計17の設定圧 $P_2' = 10 \text{ Torr}$) に置けるFT-IRの吸光度と設定流量切換時間の関係を示すものであり、同様に、図10は図6 (F88A型、 $P_2' = 5.0 \text{ Torr}$) の場合の、及び図11は図7の場合の、吸光度と設定流量切換時間の関係を夫々示すものである。

[0049] また、図12は、図8の試験 (圧力式流量制御装置10をF88A型、真空圧計17の圧力 $P_2' = 0.4 \text{ Torr}$ に於ける圧力式流量制御装置10の

流量測定値%と吸光度の関係を示すものであり、吸光度は3回の測定値の平均値である。

同様に、図13は図6の試験（F88A型、 $P_2' = 5 \text{ Torr}$ ）における設定測定流量と吸光度、図14は図7の試験に於ける設定測定流量と吸光度の関係を夫々示すものである。

[0050] 尚、圧力式流量制御装置10としてF450A型を用いた場合についても、前記F88A型の場合と同様の流量制御特性試験を行い、 21.9 sccm （設定流量10%）～ 109.3 sccm （設定流量50%）のTMGa蒸气流が安定して供給できることを確認した。

[0051] 前記図5乃至図8の試験結果からも明らかなように、恒温加熱部9によりソースタンク6及び圧力式流量制御装置10を設定温度に加熱することにより、原料蒸気（TMGa）の発生遅れや流量制御遅れを生ずることなしに、圧力式流量制御装置10によりTMGa蒸気を設定流量に正確に流量制御しつつ安定してプロセスチャンバへ供給できることが確認できた。

[0052] また、図9乃至図11並びに図12乃至図14からも明らかなように、TMGa流量の変化と吸光度測定値の変化との間には時間遅れが殆ど見られず、又、TMGa流量と吸光度との間には極めて高い直線性が見られる。

これ等のことから、ソースタンク6内部の原料蒸気 G' の生成は円滑に行われ、TMGa蒸气流の連続的な供給を安定して行えることが判明した。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明はMOCVD法に用いる原料気化供給装置としてだけでなく、半導体製造装置や化学品製造装置等において、有機金属材料の蒸气流を供給するための気体供給装置として広く適用できるものである。

符号の説明

[0054] G' 原料蒸気
 $V_1 \sim V_4$ バルブ
 L 原料供給路
 L_1 原料蒸気供給路

- $L_2 \sim L_4$ ガス供給路
- C V コントロール弁
- Q 原料蒸気流量
- P 圧力検出器
- T 温度検出器
- P d 差信号
- V o コントロール弁の駆動部
- 1 原料供給口
- 2 パージガス供給口
- 3 希釈ガス供給口
- 4 異種の薄膜形成用ガス供給口
- 5 原料
- 6 ソースタンク
- 6 a 内部空間
- 7 原料入口バルブ
- 8、8 b 原料蒸気出口バルブ
- 8 a 原料蒸気入口バルブ
- 9 恒温加熱部
- 9 a ・ 9 b ヒータ
- 9 c 保温材
- 10 圧力式流量制御装置
- 10 a ボディブロック
- 10 b 取付ボルト
- 11 演算制御部
- 11 a 演算・補正回路
- 11 b 比較回路
- 11 c 入出力回路
- 11 d 制御出力回路

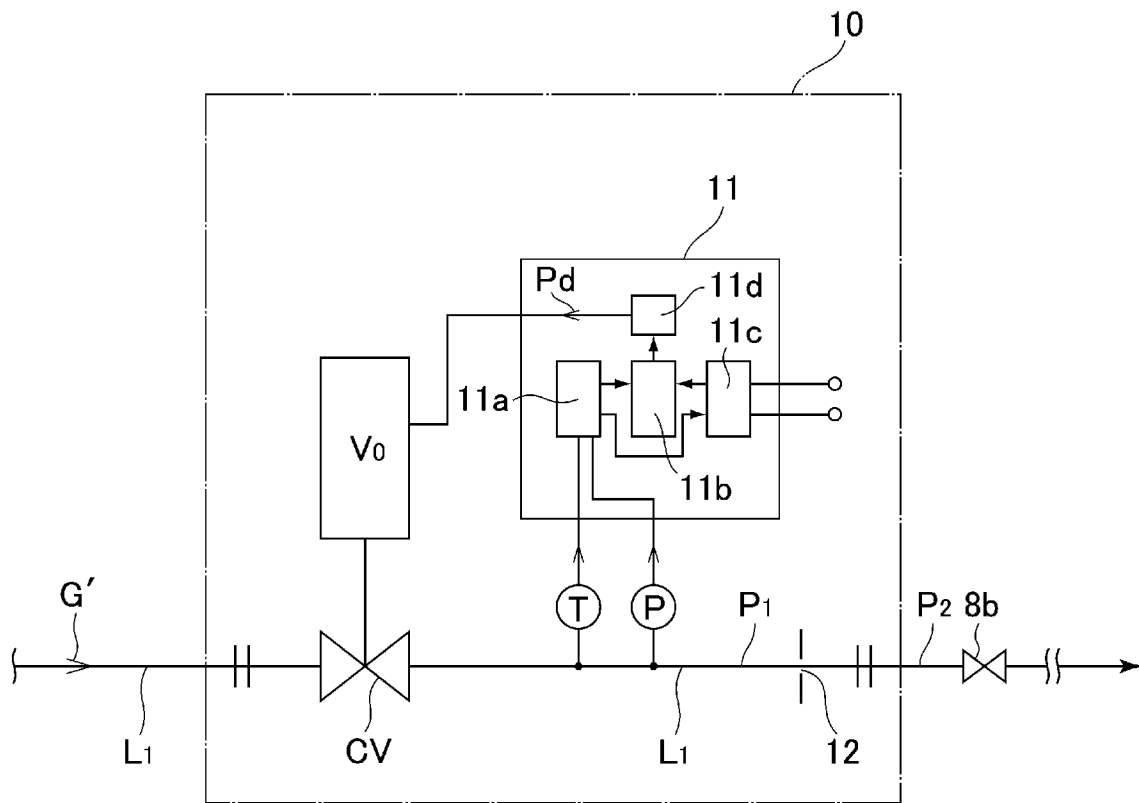
- 1 2 オリフィス
- 1 3 プロセスチャンバ
- 1 4 ヒータ
- 1 5 基板
- 1 6 真空排気ポンプ
- 1 7 真空計

請求の範囲

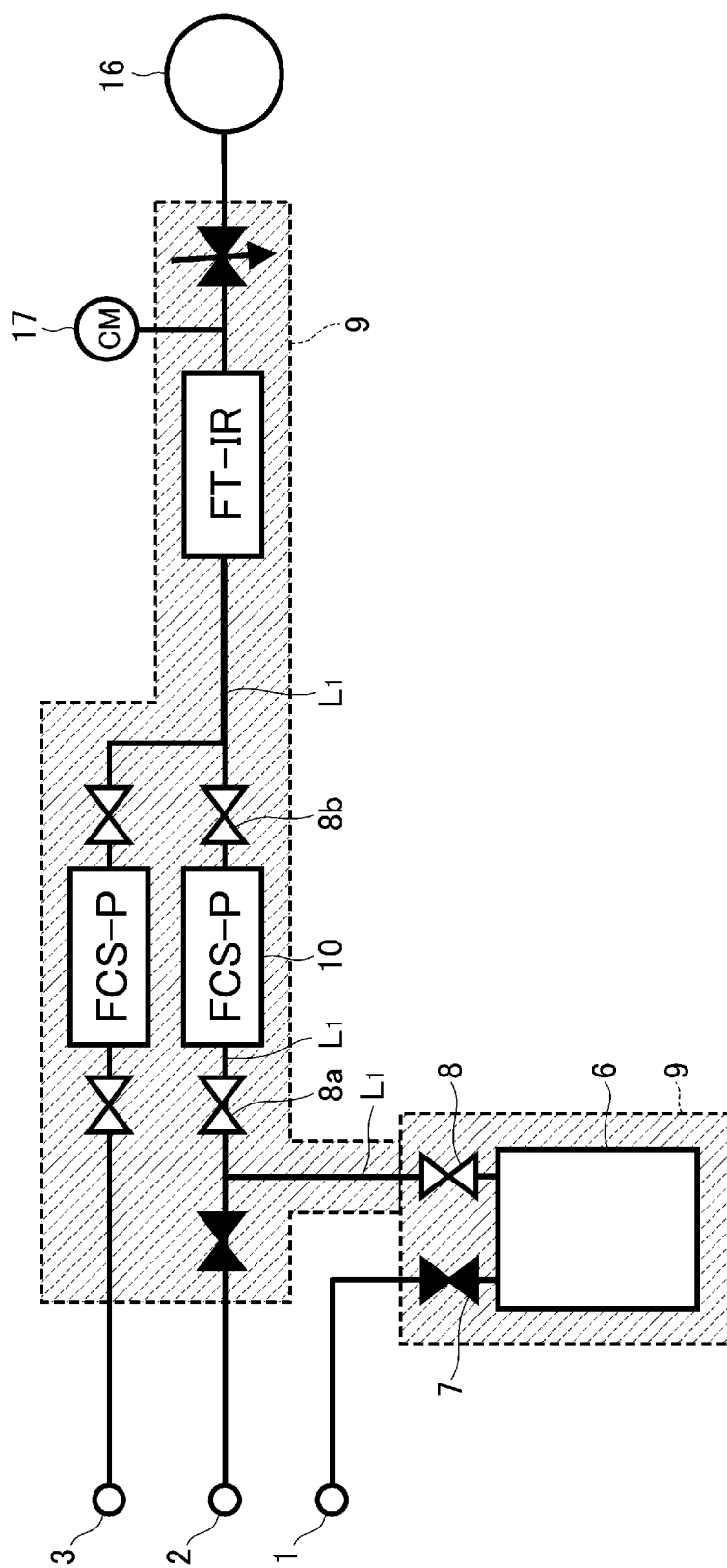
- [請求項1] 原料を貯留したソースタンクと、ソースタンクの内部空間部から原料蒸気をプロセスチャンバへ供給する原料蒸気供給路と、当該供給路に介設されプロセスチャンバへ供給する原料蒸気流量を制御する圧力式流量制御装置と、前記ソースタンクと原料蒸気供給路と圧力式流量制御装置とを設定温度に加熱する恒温加熱部とから成り、ソースタンクの内部空間部に生成した原料蒸気を圧力式流量制御装置により流量制御しつつプロセスチャンバへ供給する構成としたことを特徴とする原料気化供給装置。
- [請求項2] ソースタンクと圧力式流量制御装置とを解離自在に一体に組付け固定する構成とした請求項1に記載の原料気化供給装置。
- [請求項3] パージガス供給路を圧力式流量制御装置の一次側へ分岐状に連結すると共に希釈ガス供給路を圧力式流量制御装置の二次側へ分岐状に連結するようにした請求項1に記載の原料気化供給装置。
- [請求項4] ソースタンクを加熱する恒温加熱部と、圧力式流量制御装置及び原料蒸気供給路を加熱する恒温加熱部とを分離し、ソースタンクの恒温加熱部の加熱温度と圧力式流量制御装置及び原料蒸気供給路の恒温加熱部の加熱温度を夫々独立して温度制御する構成とした請求項1に記載の原料気化供給装置。
- [請求項5] 原料をトリメチルガリウム（TMGa）又はトリメチルインジウム（TMIn）とした請求項1に記載の原料気化供給装置。
- [請求項6] 原料を液体又は多孔性担持体に担持させた固体の原料とした請求項1に記載の原料気化供給装置。
- [請求項7] 圧力式流量制御装置を、コントロール弁CVと、その下流側に設けた温度検出器T及び圧力検出器Pと、圧力検出器Pの下流側に設けたオリフィスと、前記圧力検出器Pの検出値を用いて演算した原料蒸気の流量を温度検出器Tの検出値に基づいて温度補正を行い、予め設定した原料蒸気の流量と前記演算した流量とを対比して両者の差を少な

くする方向にコントロール弁C Vを開閉制御する制御信号P dを出力する演算制御部と、ボディブロックの原料蒸気が流れる流通路部分を所定温度に加熱するヒータとから構成した請求項1に記載の原料気化供給装置。

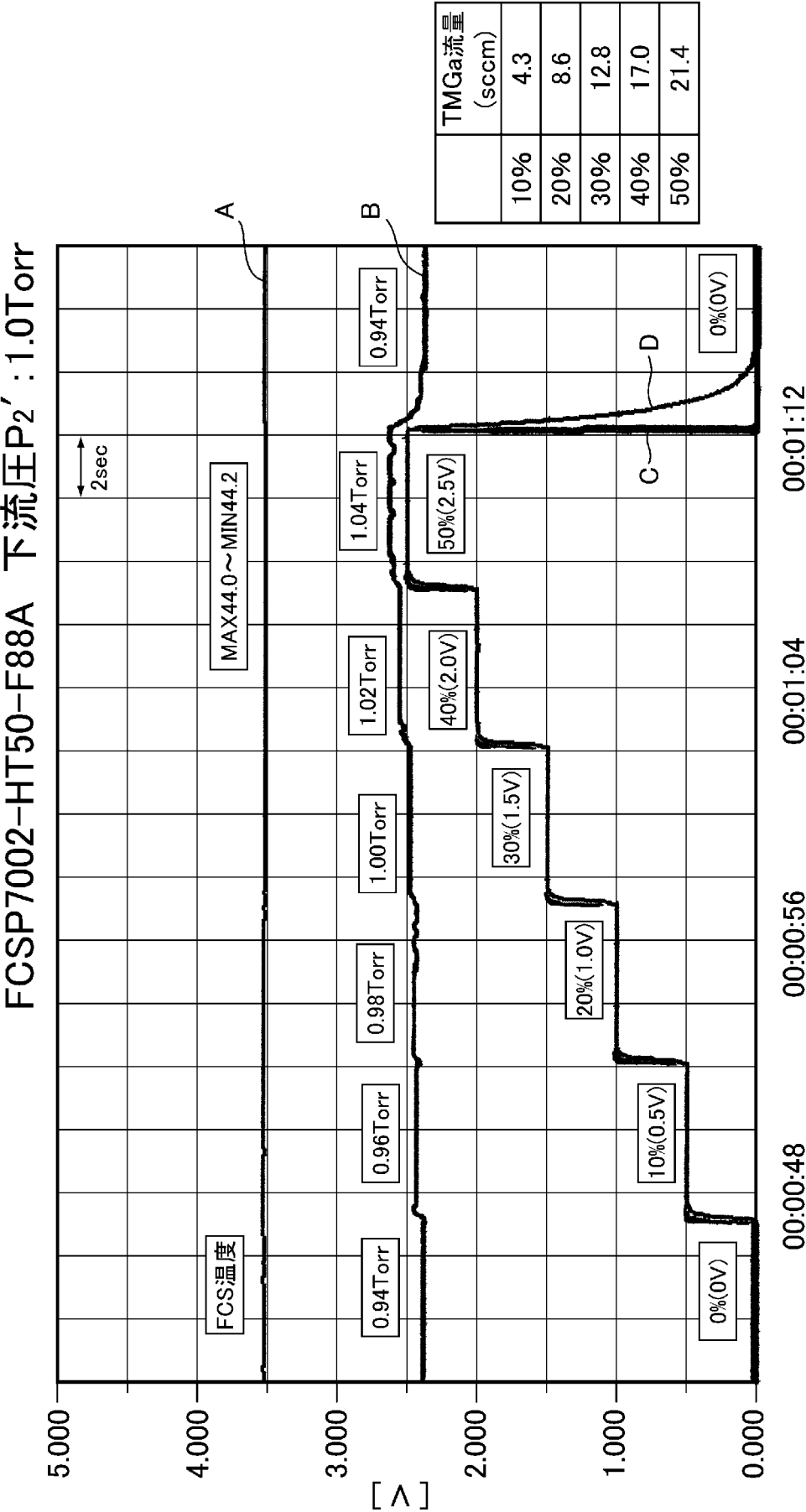
[図2]



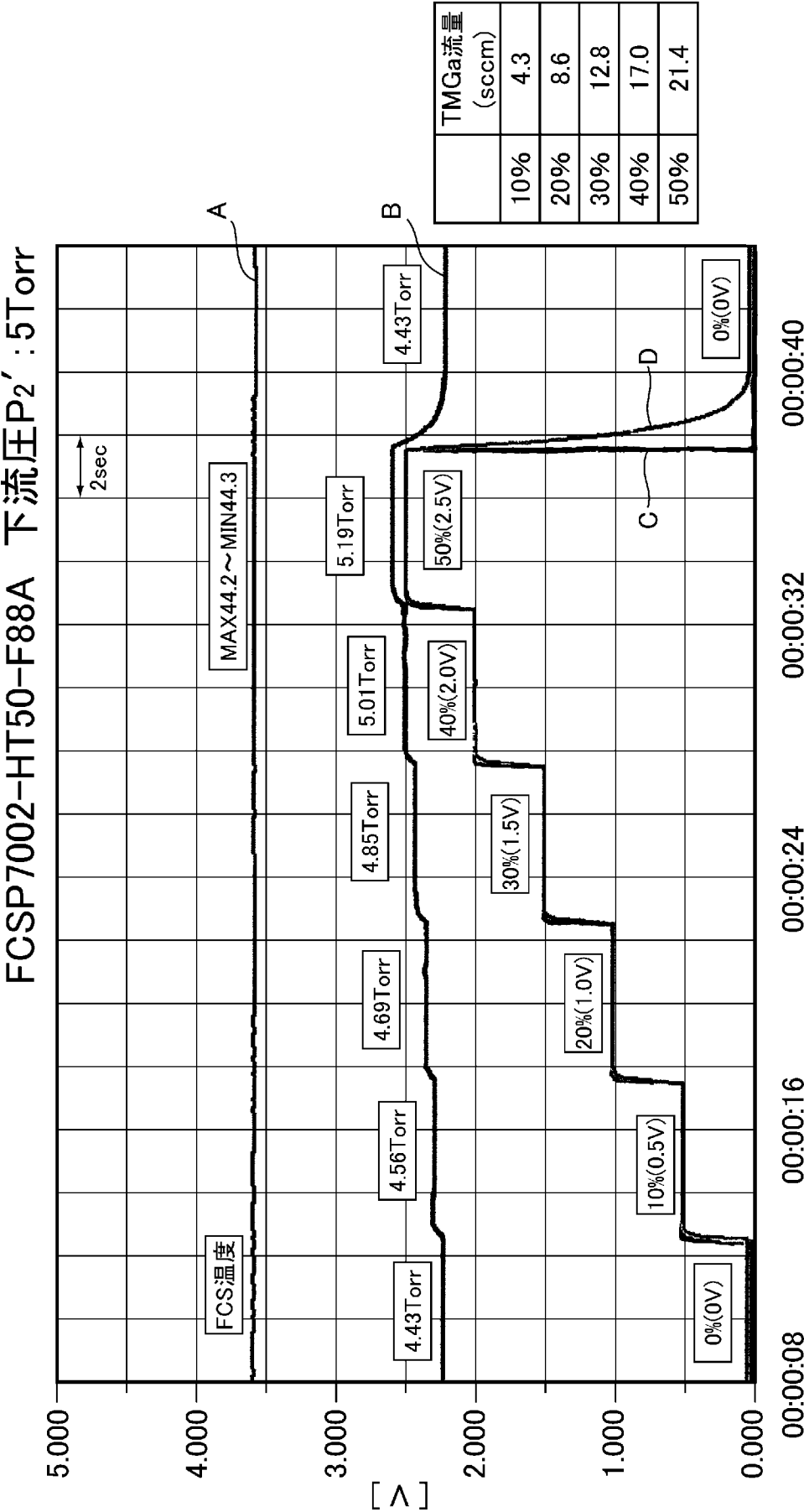
A detailed cross-sectional diagram of a mechanical assembly. The assembly features a central vertical component labeled Vo, which is connected to a base plate labeled T. This base plate is mounted on a larger support structure. To the left, there is a vertical inlet pipe with a valve symbol, leading down to a chamber labeled G'. A horizontal pipe connects this chamber to the central assembly. On the right side, another vertical pipe or tube is shown. Various other parts are labeled with numbers: 7 points to the valve; 8 and 8b point to rectangular components above the main assembly; 9a, 9b, and 9c point to different sections of the housing or base; 10 and 10a point to top flange-like structures; 10b points to small fasteners or pins; 12 points to a specific internal part near the center; P points to a piston or plunger mechanism at the bottom of the central column; and 6a, 9a, and 6 point to the lowermost layers or fluid levels within the assembly's container.



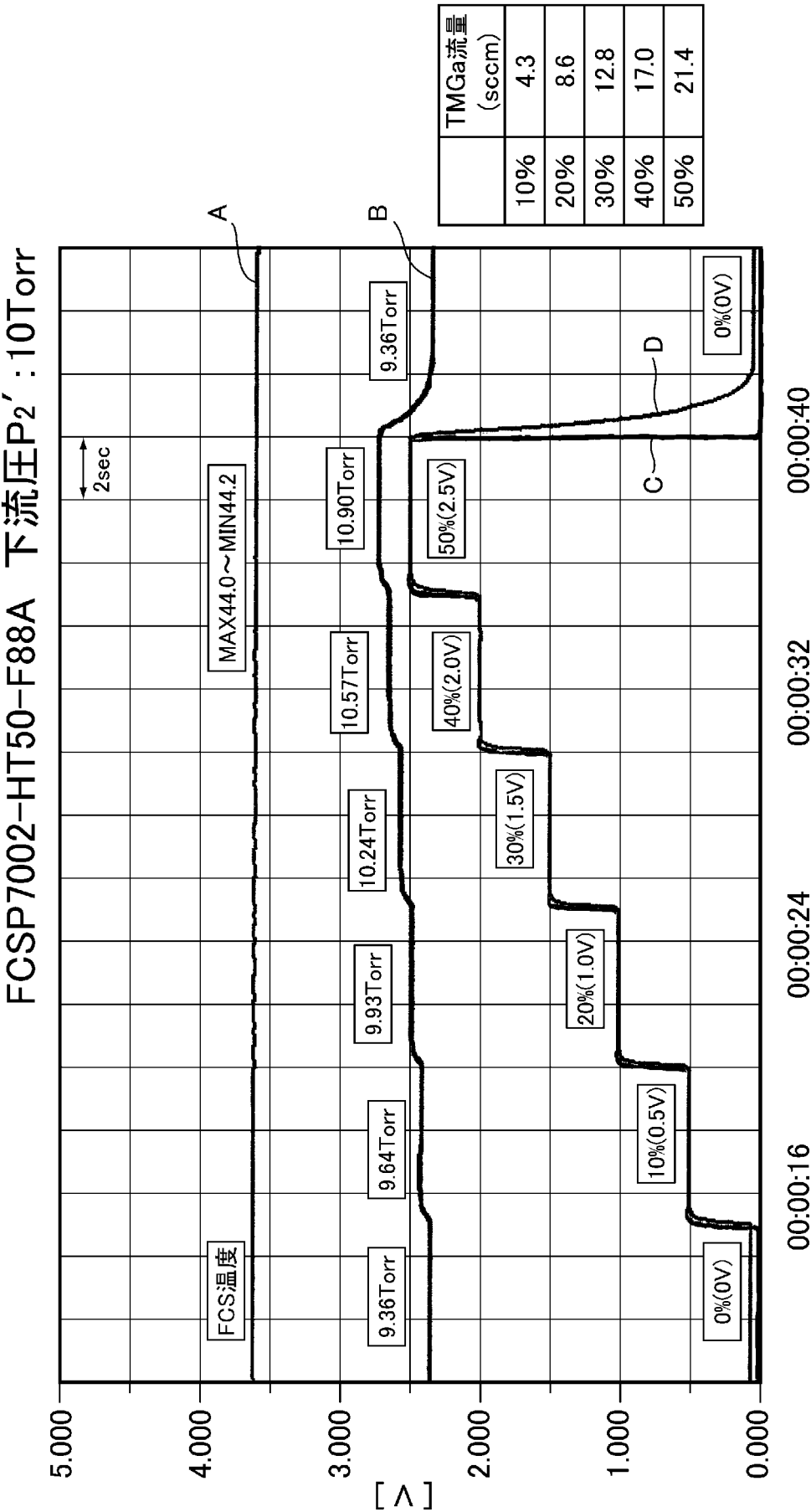
[図5]



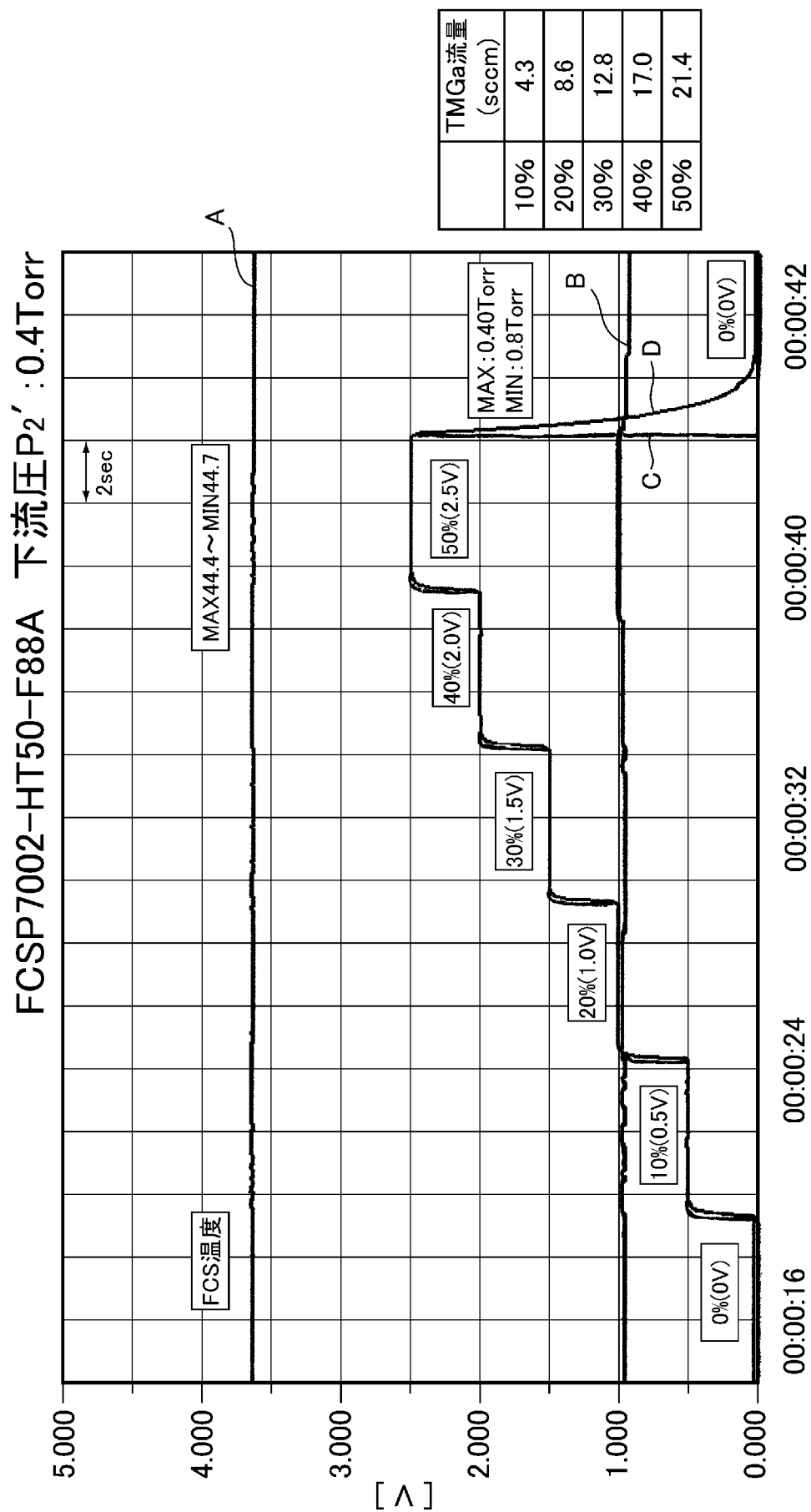
[図6]



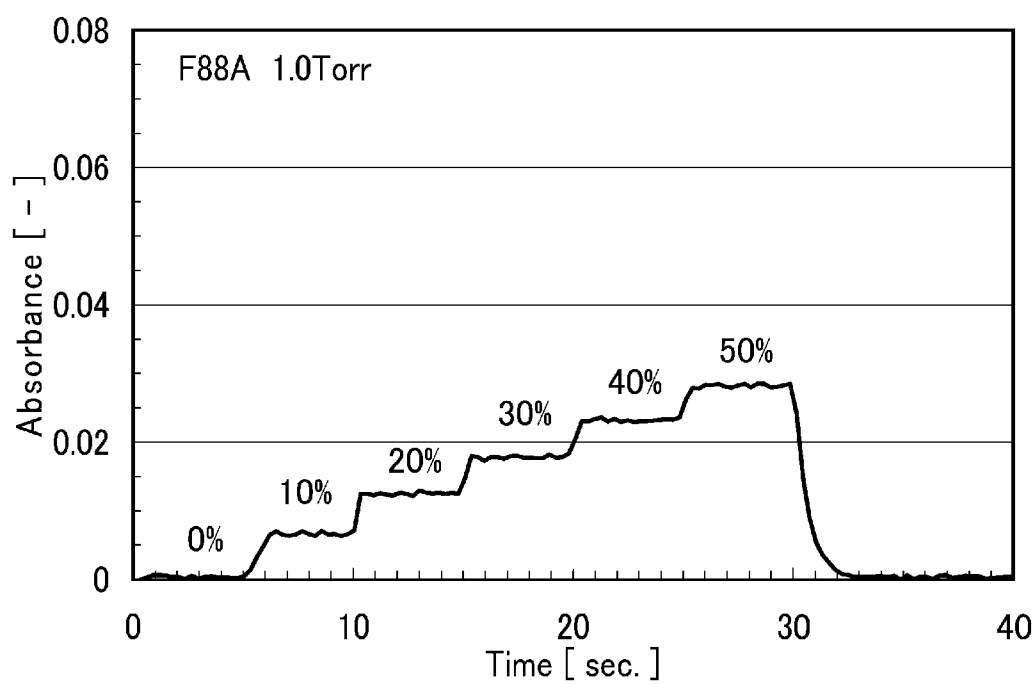
[図7]



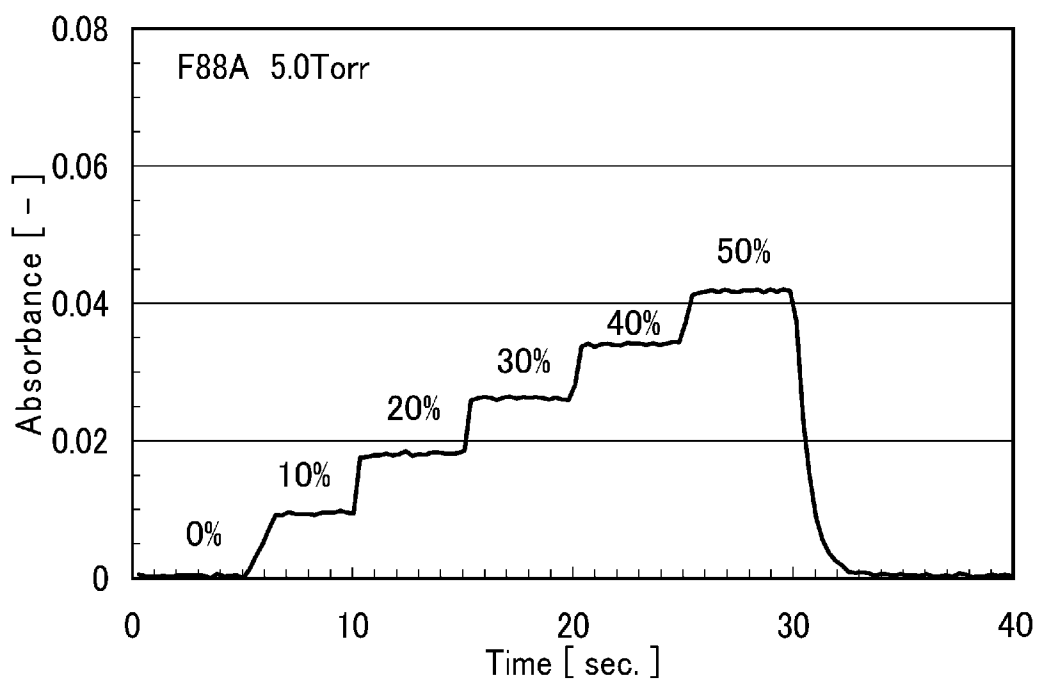
[図8]



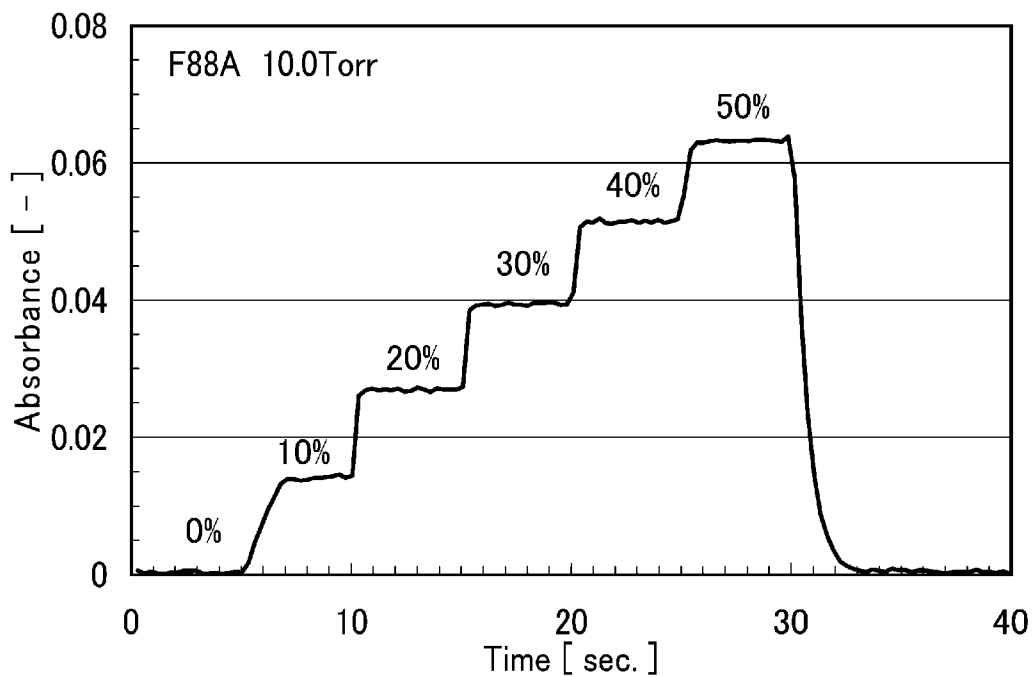
[図9]



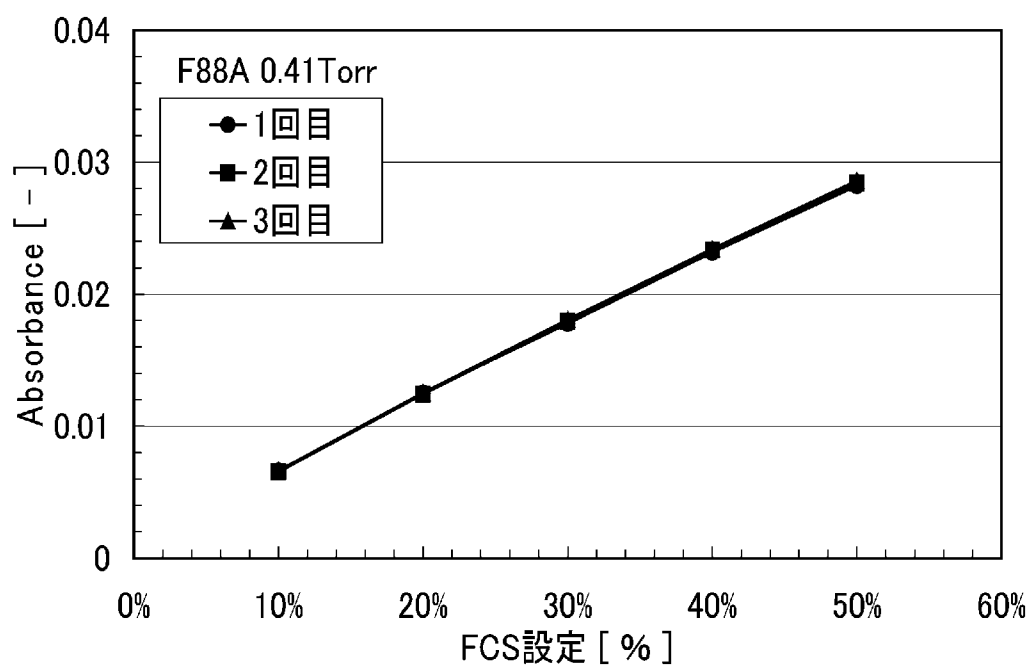
[図10]



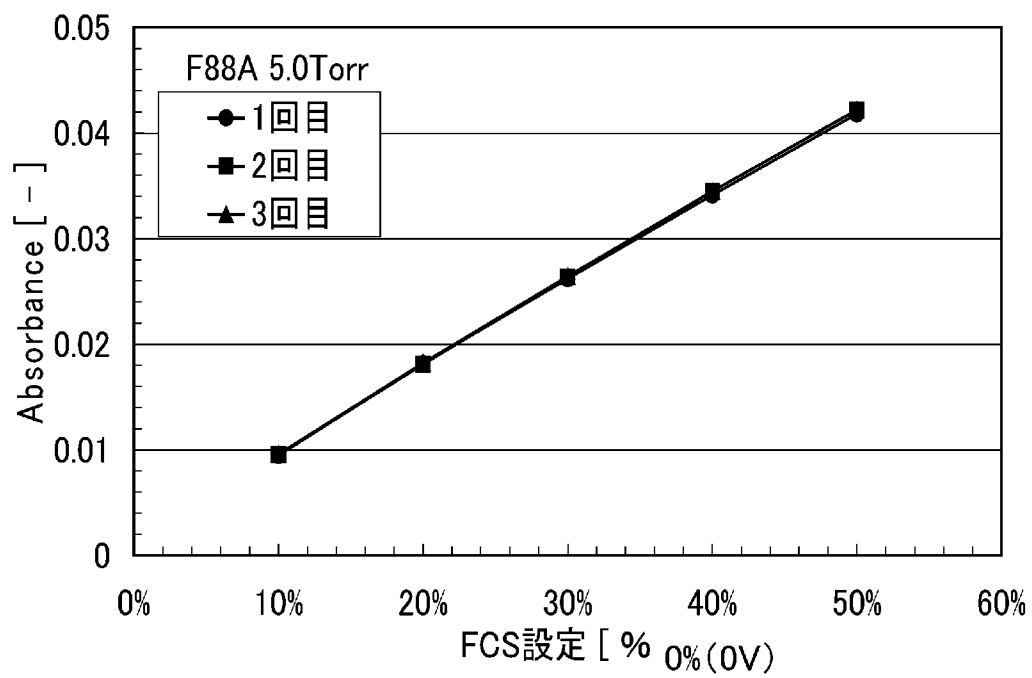
[図11]



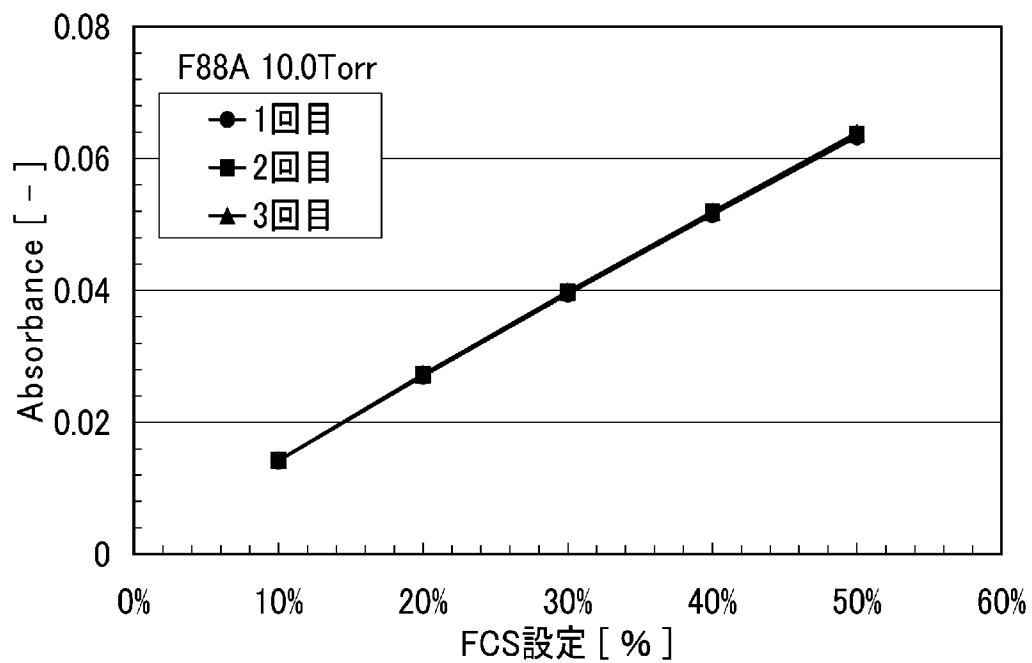
[図12]



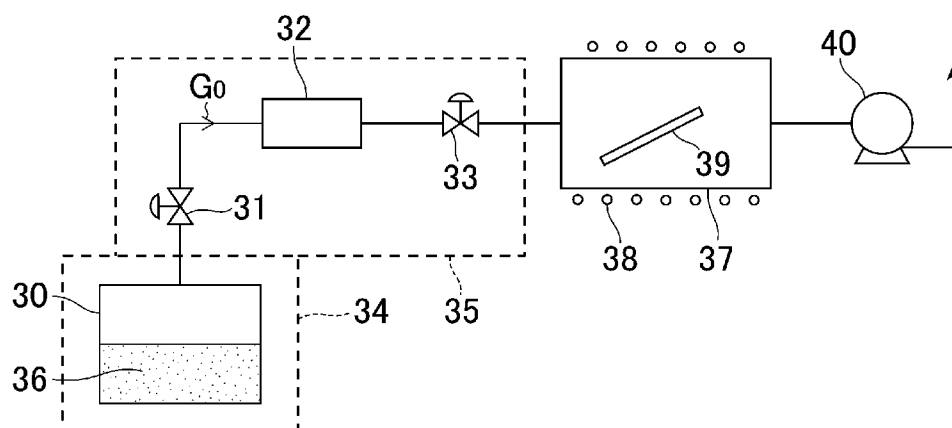
[図13]



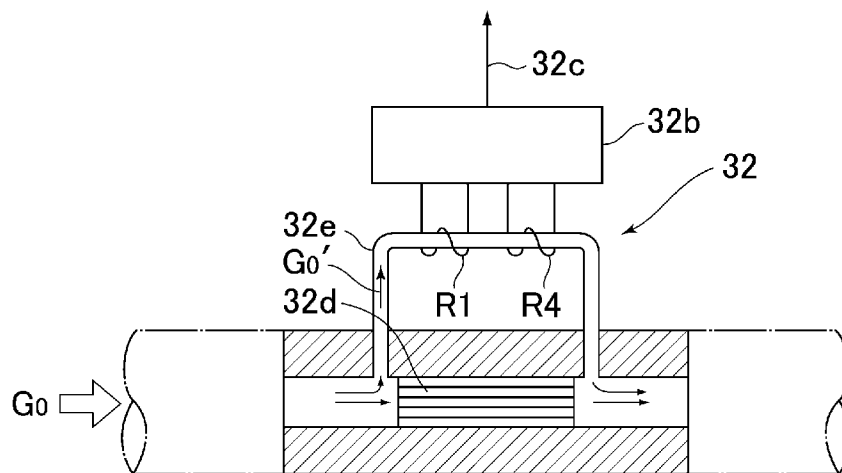
[図14]



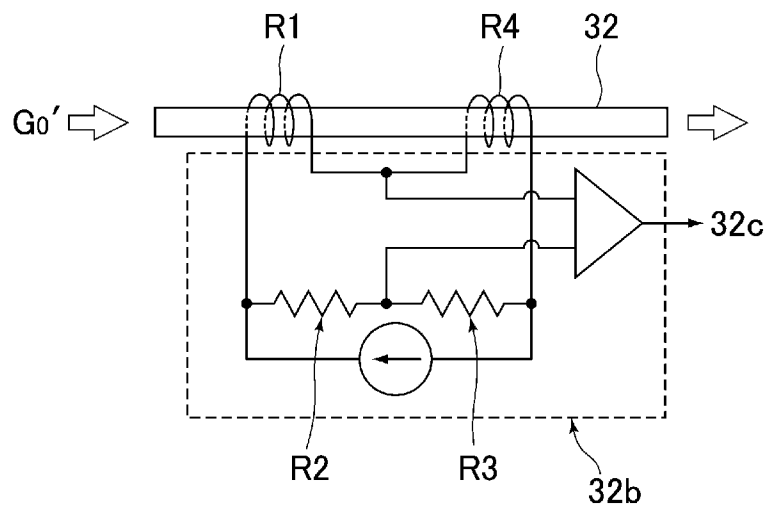
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/205(2006.01) i, C23C16/455(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/205, C23C16/455

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-137235 A (Sigma-Aldrich Co.), 14 July 2011 (14.07.2011), paragraphs [0007] to [0026]; fig. 1 to 2 & US 6698728 B1 & GB 9929279 D & EP 1242656 A & WO 2001/042539 A1 & DE 1242656 T & AU 5696300 A & TW 580521 B	1, 4-6 2, 3, 7
Y	JP 2009-252760 A (Fujikin Inc.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraphs [0029] to [0049]; fig. 1 to 2 & US 2011/0100483 A1 & WO 2009/122646 A1 & KR 10-2010-0118583 A & CN 101983418 A & TW 200946811 A	1, 4-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July, 2012 (31.07.12)

Date of mailing of the international search report

07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-282242 A (Tokyo Electron Ltd.), 10 October 2000 (10.10.2000), paragraphs [0020] to [0079]; fig. 1 to 4 (Family: none)	4
Y	JP 2009-059871 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 March 2009 (19.03.2009), paragraphs [0010] to [0027]; fig. 1 & CN 101376967 A & KR 10-2009-0023166 A & TW 200920490 A	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01L21/205 (2006.01) i, C23C16/455 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/205, C23C16/455

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2011-137235 A（シグマーアルドリッチ・カンパニー） 2011.07.14, 段落【0007】－【0026】, 図 1-2 & US 6698728 B1 & GB 9929279 D & EP 1242656 A & WO 2001/042539 A1 & DE 1242656 T & AU 5696300 A & TW 580521 B	1, 4-6 2, 3, 7
Y	JP 2009-252760 A（株式会社フジキン） 2009.10.29, 段落【0029】－【0049】, 図 1-2 & US 2011/0100483 A1 & WO 2009/122646 A1 & KR 10-2010-0118583 A & CN 101983418 A & TW 200946811 A	1, 4-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

宮本 靖史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

4 R

3 7 6 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-282242 A (東京エレクトロン株式会社) 2000.10.10, 段落【0020】－【0079】, 図1-4 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2009-059871 A (住友化学株式会社) 2009.03.19, 段落【0010】－【0027】, 図1 & CN 101376967 A & KR 10-2009-0023166 A & TW 200920490 A	6