

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5837869号
(P5837869)

(45) 発行日 平成27年12月24日(2015.12.24)

(24) 登録日 平成27年11月13日(2015.11.13)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 16/448 (2006.01)

C 2 3 C 16/448

H O 1 L 21/31 (2006.01)

H O 1 L 21/31

F

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-267021 (P2012-267021)	(73) 特許権者	390033857
(22) 出願日	平成24年12月6日 (2012.12.6)		株式会社フジキン
(65) 公開番号	特開2014-114463 (P2014-114463A)		大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号
(43) 公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)	(74) 代理人	100082474
審査請求日	平成27年4月15日 (2015.4.15)		弁理士 杉本 丈夫
早期審査対象出願		(74) 代理人	100129540
			弁理士 谷田 龍一
		(72) 発明者	日高 敦志
			大阪府大阪市西区売堀2丁目3番2号 株
			式会社フジキン内
		(72) 発明者	永瀬 正明
			大阪府大阪市西区売堀2丁目3番2号 株
			式会社フジキン内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 原料気化供給装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料受入タンクと、原料受入タンクから圧送されてきた液体を気化する気化器と、気化器からの原料ガスの流量を調整する流量制御装置と、気化器と流量制御装置とこれ等に接続された流路の所望部分を加熱する加熱装置とを備える原料気化供給装置であって、少なくとも前記原料受入タンクと気化器と流量制御装置と前記各機器装置間を連結する流路と該流路に介設した開閉弁バルブのいずれかの金属表面の各接液部又は接ガス部に不働態処理を施すと共に、接液部又は接ガス部の金属をステンレス鋼（S U S 3 1 6 L）、ハステロイ（C 2 2）、スポン（1 0 0）の何れか、また、接液部又は接ガス部を形成する合成樹脂材として4フッ化エチレン樹脂（P F A）を、更に金属外表面の不働態処理として $A l_2 O_3$ 不働態処理又は $C r_2 O_3$ 不働態処理若しくは $F e F_2$ 不働態処理を使用し、更に、圧力検出器の接液部又は接ガス部をハステロイ（C 2 2）製に、バルブ類のシートを4フッ化エチレン樹脂（P F A）製に、流量制御装置のコントロール弁のダイヤフラムをスポン（1 0 0）製に、流路及びその他の機器類の構成部材をステンレス鋼（S U S 3 1 6 L）製に夫々したことを特徴とする原料気化供給装置。

【請求項2】

原料を貯留した原料受入タンクと、原料受入タンクへ原料を供給する流路と、原料受入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ガス流路と、プロセスチャンバへ供給する原料ガス流量を制御する流量制御装置と、原料受入タンクと原料ガス流路と流量制御装置とを設定温度に加熱する恒温加熱装置と、前記流量制御装置の一次

側へ分岐状に連結したパージガス供給路と、前記流量制御装置の二次側へ分岐状に連結した希釈ガス供給路とを備える原料気化供給装置であって、少なくとも前記原料受入タンクと流量制御装置と前記各機器装置間を連結する流路と該流路に介設した開閉弁のいずれかの金属表面の各接液部又は接ガス部に、不働態処理を施したことを特徴とする原料気化供給装置。

【請求項 3】

金属表面の各接液部又は接ガス部に施す不働態処理が、 Al_2O_3 不働態処理又は Cr_2O_3 不働態処理若しくは FeF_2 不働態処理であることを特徴とする請求項 2 に記載の原料気化供給装置。

【請求項 4】

流量制御装置が、高温型圧力式流量制御装置であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の原料気化供給装置。

【請求項 5】

気化器の気化チャンパの上方に流量制御装置の装置本体を搭載する構成とした請求項 1 又は請求項 2 に記載の原料気化供給装置。

【請求項 6】

流量制御装置の上流側のガス圧力が予め定めた設定圧力以上となるように、原料受入れタンクから気化器へ圧送する液体量を調整する液体供給制御装置を備えた構成とした請求項 1 又は請求項 2 に記載の原料気化供給装置。

【請求項 7】

流量制御装置の上流側圧力が予め定めた設定圧力以上となるように、気化器の加熱温度を調整する温度制御装置を備えた構成とした請求項 1 又は請求項 2 に記載の原料気化供給装置。

【請求項 8】

接液部又は接ガス部の金属をステンレス鋼 (SUS316L)、ハステロイ (C22)、スポン (100) の何れかを、また、接液部又は接ガス部を形成する合成樹脂材として 4 フッ化エチレン樹脂 (PFA) を、更に金属外表面の不働態処理として Al_2O_3 不働態処理を夫々使用するようにした請求項 2 に記載の原料気化供給装置。

【請求項 9】

圧力検出器の接液部又は接ガス部をハステロイ (C22) 製に、バルブ類のシートを 4 フッ化エチレン樹脂 (PFA) 製に、流量制御装置のコントロール弁のダイヤフラムをスポン (100) 製に、流路及びその他の機器類の構成部材をステンレス鋼 (SUS316L) 製に夫々した請求項 2 に記載の原料気化供給装置。

【請求項 10】

流量制御装置からの原料ガス (但し、ジエチル亜鉛 (DEZn) の原料ガスを除く) の加熱温度を、蒸気圧が 200 kPa abs 以下となる温度とした請求項 1 又は請求項 2 に記載の原料気化供給装置。

【請求項 11】

流量制御装置からの原料ガス G をジエチル亜鉛 (DEZn) としてその加熱温度を 105 以下とするようにした請求項 1 又は請求項 2 に記載の原料気化供給装置。

【発明の詳細な説明】

【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) による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、固体又は液体若しくは気体の有機金属原料を所望の高温に加熱し、熱分解を生ずることなしに、高蒸気圧の原料蒸気を安定して連続供給できるようにした原料気化供給装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

MOCVD 法による半導体製造装置の原料気化供給装置としては、従前からパブリング

10

20

30

40

50

方式の気化供給装置が多く使用されてきた。

しかし、このバブリング方式は、供給する原料ガスの流量制御や原料ガスの濃度制御、原料ガスの蒸気圧等の点に多くの問題があり、これ等の問題を解決するものとして、本願発明者等は先に、圧力式流量制御装置により原料ガスの流量制御を行うようにした気化器方式の原料気化供給装置(特開2009-252760号)を公開している。

また、本願発明者等は、上記気化器方式と平行して、圧力式流量制御装置により原料ガスの流量制御を行うようにしたベーキング方式の原料気化供給装置(特開2013-33782号、特開2013-234860号等)の開発を進めている。

【0003】

図9は、上記気化器方式の原料気化供給装置のブロック構成図であり、原料受入タンクT、供給量制御装置Q、気化器1、高温型圧力式流量制御装置2、加熱装置6(6a、6b、6c等)から形成されており、気化器1及び圧力式流量制御装置2の組合せが原料気化供給装置の要部を為すものである。

尚、図9に於いて、Mは加熱温度制御装置、 V_1 は液体供給量制御弁、Lはリリーフ弁、 G_p は原料受入タンク加圧用ガス、LGは原料液体、Gは原料ガス、 $T_o \sim T_1$ は温度検出器、 $V_2 \sim V_7$ は開閉弁、 $P_0 \sim P_1$ は圧力検出器、3は気化チャンバ、4は脈動低減用オリフィス、5は液溜部、7、8は配管路、9はバッファータンクである。

【0004】

また、図10は、上記図9で使用している気化器1の縦断斜面図であり、3dは原料液体入口、3f、3gは加熱促進体、3eはガス出口、4aは通孔である。更に、図11は、上記図9で使用している気化器1と高温型圧力式流量制御装置2の組合構造体の斜面図であり、ヒータ10を有する加熱板11で囲まれた気化チャンバ3の上部に、高温型圧力式流量制御装置2が載置、組付けされている。尚、2aは流量制御装置本体部である。

【0005】

前記図9の気化器1においては、原料受入タンクT内からの液体LGの供給量は、液体供給量制御装置Qを介してタンクT内の内圧及び液体供給量制御弁 V_1 の開度を調整することによって制御され、気化器1の出口側の圧力検出器 P_0 からの信号により、高温型圧力式流量制御装置2の上流側のガス圧力が所定の圧力値以上となるように、液体LGの供給量が制御される。

同様に、気化器1の加熱温度検出器 T_o からの信号によって加熱温度制御装置Mを介して加熱装置6aのヒータへの入力や液体供給量制御弁 V_1 の開度調整が行われ、前記液体供給量制御装置Qと加熱温度制御装置Mとによって、高温型圧力式流量制御装置2の上流側ガス圧が所望の圧力値以上となるように制御される。

【0006】

上記気化器方式の原料気化供給装置は、気化器1で気化した原料ガスを流量制御特性の安定した高温型圧力式流量制御装置2により制御しているため、気化器1側の温度や圧力条件が多少変動しても流量制御精度はまったく影響を受けない。そのため、気化器1側の温度制御精度や圧力制御(液体流入量制御)精度が若干低下しても、原料ガスGの流量制御精度が低下せず、高精度なガス流量制御を安定して行うことができる。

【0007】

また、気化器1の気化チャンバ3の内部空間を脈動低減用オリフィス4によって複数区画に区分しているため、気化チャンバ3内の圧力変動を少なくできること、気化チャンバ3の内部空間がバッファータンクの役割を担うことにより、高温型流量制御装置2へ安定したガス供給ができること、気化チャンバ3を均一に加熱することにより安定した液分の気化が行えること、高温型圧力式流量制御装置2内におけるガス接触部分の温度差が約6以下に押えられ、流量制御装置本体2a内でのガスの再凝縮が完全に防止できること等の優れた効用が得られる。

【0008】

一方、前記本願出願人が開発中のベーキング方式の原料気化供給装置は、図12のブロック構成図に示すように、原料液体LGを収容する原料受入タンクTと、原料受入タンク

10

20

30

40

50

T等を加温する恒温加熱装置12と、原料受入タンクTの内部上方空間Taから、プロセスチャンバ13へ供給する原料ガスGの流量調整をする圧力式流量制御装置2等から構成されている。

尚、図12に於いて、14は原料液体供給口、15はパージガス供給口、16は希釈ガス供給口、17は他の薄膜形成用ガス供給口、18, 19, 20は配管路、 $V_8 \sim V_{16}$ はバルブである。

【0009】

原料受入タンクTの内部には、液体原料（例えば、TMGa等の有機金属化合物等）や固体原料（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、恒温加熱装置12内のヒータ（図示省略）により40

10

～220 に加熱されることにより、その加熱温度における原料液体LG又は固体原料の飽和蒸気圧の原料蒸気G₀が生成され、原料受入タンクTの内部空間Ta内に充満する。

【0010】

また、生成された原料蒸気G₀は、原料蒸気出口バルブV₉を通して高温型圧力式流量制御装置2へ流入し、高温型圧力式流量制御装置2により所定流量に制御された原料ガスGがプロセスチャンバ13へ供給されて行く。

尚、原料ガスGの供給路等のパージはパージガス供給口15からN₂等のパージガスG_pを供給することにより、また、ヘリウムやアルゴン、水素等の希釈ガスG₁は、希釈ガス供給口16から必要に応じて供給される。更に、原料ガスGの供給路は恒温加熱装置12により40

20

～220 に加熱されており、原料ガスGが再凝縮することはない。

【0011】

図13はベーキング方式の原料気化供給装置の要部を示す断面概要図であり、原料受入タンクTの上部に高温型圧力式流量制御装置2を載置、組み付けし、原料受入タンクT内の原料蒸気G₀を直接に高温型圧力式流量制御装置2へ導入して、流量制御しつつプロセスチャンバ13（図示省略）へ供給する。

【0012】

当該ベーキング方式の原料気化供給装置は、常に純粋な原料ガスGのみをプロセスチャンバ13へ供給することができ、処理ガス内の原料蒸気濃度を高精度で且つ容易に制御できる。

また、高温圧力式流量制御装置2の使用により、マスフローコントローラ（熱式質量流量制御装置）のような原料ガスGの凝縮による詰まりが皆無となり、熱式質量流量制御装置を用いた原料気化供給装置よりも安定した原料ガスGの供給ができる。

30

更に、原料受入タンクT内の原料蒸気G₀の蒸気圧が若干変動しても、高精度な流量制御ができること、原料気化供給装置の大幅な小型化と製造コストの引下げが出来ること等の優れた効用が得られる。

【0013】

しかし、上記気化器方式及びベーキング方式の原料気化供給装置にあっても、未だ、解決すべき問題が多く残されている。

先ず、第1の問題は原料ガスGの熱分解の問題である。一般に、半導体のプロセス処理装置においては、管路途中に於けるプロセスガスの再凝縮の防止やプロセス処理効率の観点から、より高い蒸気圧の高純度原料ガスGの安定供給が望まれている。具体的には、200 kPa abs. 程度の高蒸気圧を求められるケースが存在するが、200 kPa abs. の蒸気圧を得るには、原料ガスGを相当の高温に加熱する必要がある。例えば、原料ガスがTEOSの場合には200 に、TEBの場合には150 に、TMInの場合には150 に、DEZnの場合には140 に、TiCl₄の場合には160 に、夫々加熱、保持する必要がある。

40

【0014】

しかし、半導体製造用の有機金属原料の中には、金属材料との接触により原料の沸点よりも低い温度でガスが熱分解を起こすものがあり、全ての有機金属原料の気化ガスを安定した状態で供給することができないと云う難点がある。

【0015】

50

また、原料気化供給装置を構成する機器類の中には、各種の開閉弁の弁体やシール材等に用いられている樹脂材料が接ガス部になるものが多く存在する。しかし、これ等の樹脂材料との接触により原料ガスが熱分解を起こすか否か、或いは、熱分解を起こすとすれば、どの程度の加熱温度で原料ガスの熱分解が生ずるか等が全く検証されておらず、これ等の点にも有機金属原料ガスの安定供給上の問題が残されている。

【0016】

勿論、従前から、配管路や機器類を形成する金属材外表面からのパーティクルの放出を防止したり、金属外表面の触媒作用を抑えてプロセスガスの熱分解を防止する方策として、所謂不動態処理技術が開発され、広く利用されている(特許4685012号等)。

しかし、従来のこの種不動態処理技術は、ガス温度が100～120 以下の低温ガスを取り扱う管路や機器類を対象とするものであり、150 を超える高温の有機金属原料ガスを取り扱う管路や機器類に対しては、不動態処理を施すことによる原料ガスの熱分解防止効果等に付いての解析が十分に行なわれていないと言う問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特許4605790号公報

【特許文献2】特開2009-252760号公報

【特許文献3】特許4685012号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、上記特開2009-252760号等の原料気化供給装置に於ける上述の如き問題や従来の不動態処理の効用等に係る問題、即ち、金属材料との接触により原料の沸点よりも低い温度でガスの熱分解が生じたり、各種金属や樹脂材料との接触による原料ガスの分解が不明確なため、全ての有機金属材料の原料ガスを高純度で、且つ高蒸気圧で安定供給することができないこと、及び、原料ガスが150 を超える高温になった場合の不動態処理の効用等が十分に解析されていないため、原料ガスの熱分解防止の安定性に欠けること、等の問題を解決することを発明の主目的とするものであり、構造が簡単で製造コストの引下げが図れると共に、全ての有機金属原料の原料ガスを所望の高蒸気圧で、しかも安定した状態で高精度で流量制御しつつ、連続的に気化供給することができるようにした原料気化供給を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本願請求項1の発明は、原料受入タンクと、原料受入タンクから圧送されてきた液体を気化する気化器と、気化器からの原料ガスの流量を調整する流量制御装置と、気化器と流量制御装置とこれ等に接続された流路の所望部分を加熱する加熱装置とを備える原料気化供給装置であって、少なくとも前記原料受入タンクと気化器と流量制御装置と前記各機器装置間を連結する流路と該流路に介設した開閉弁バルブのいずれかの金属表面の各接液部又は接ガス部に不動態処理を施すと共に、接液部又は接ガス部の金属をステンレス鋼(SUS316L)、ハステロイ(C22)、スブロン(100)の何れか、また、接液部又は接ガス部を形成する合成樹脂材として4フッ化エチレン樹脂(PFA)を、更に金属外表面の不動態処理として Al_2O_3 不動態処理又は Cr_2O_3 不動態処理若しくは FeF_2 不動態処理を使用し、更に、圧力検出器の接液部又は接ガス部をハステロイ(C22)製に、バルブ類のシートを4フッ化エチレン樹脂(PFA)製に、流量制御装置のコントロール弁のダイヤフラムをスブロン(100)製に、流路及びその他の機器類の構成部材をステンレス鋼(SUS316L)製に夫々したことを発明の基本構成とするものである。

【0020】

また、本願請求項2の発明は、原料を貯留した原料受入タンクと、原料受入タンクへ原

10

20

30

40

50

料を供給する流路と、原料受入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ガス流路と、プロセスチャンバへ供給する原料ガス流量を制御する流量制御装置と、原料受入タンクと原料ガス流路と流量制御装置とを設定温度に加熱する恒温加熱装置と、前記流量制御装置の一次側へ分岐状に連結したパージガス供給路と、前記流量制御装置の二次側へ分岐状に連結した希釈ガス供給路とを備える原料気化供給装置であって、少なくとも前記原料受入タンクと流量制御装置と前記各機器装置間を連結する流路と該流路に介設した開閉弁のいずれかの金属表面の各接液部又は接ガス部に、不働態処理を施したことを発明の基本構成とするものである。

【0021】

請求項3の発明は、請求項2の発明において、金属表面の各接液部又は接ガス部に施す不働態処理を、 Al_2O_3 不働態処理又は Cr_2O_3 不働態処理若しくは FeF_2 不働態処理としたものである。

10

【0022】

請求項4の発明は、請求項1又は請求項2の発明において、流量制御装置を、高温型圧力式流量制御装置としたものである。

【0023】

請求項5の発明は、請求項1又は請求項2の発明において、気化器の気化チャンバの上方に流量制御装置の装置本体を搭載する構成としたものである。

【0024】

請求項6の発明は、請求項1又は請求項2の発明において、流量制御装置の上流側のガス圧力が予め定めた設定圧力以上となるように、原料受入れタンクから気化器へ圧送する液体量を調整する液体供給制御装置を設けるようにしたものである。

20

【0025】

請求項7の発明は、請求項1の発明において、流量制御装置の上流側圧力が予め定めた設定圧力以上となるように、気化器の加熱温度を調整する温度制御装置を備えた構成とした請求項1又は請求項2に記載の原料気化供給装置を設けるようにしたものである。

【0026】

請求項8の発明は、請求項2の発明において、接液部又は接ガス部の金属をステンレス鋼(SUS316L)、ハステロイ(C22)、スブロン(100)の何れかを、また、接液部又は接ガス部を形成する合成樹脂材として4フッ化エチレン樹脂(PFA)を、更に金属外表面の不働態処理として Al_2O_3 不働態処理を夫々使用するようにしたものである。

30

【0027】

請求項9の発明は、請求項2の発明において、圧力検出器の接液部又は接ガス部をハステロイ(C22)製に、パルプ類のシートを4フッ化エチレン樹脂(PFA)製に、流量制御装置のコントロール弁のダイヤフラムをスブロン(100)製に、流路及びその他の機器類の構成部材をステンレス鋼(SUS316L)製に夫々したものである。

【0028】

請求項10の発明は、請求項1又は請求項2の発明において、流量制御装置からの原料ガス(但し、ジエチル亜鉛(DEZn)の原料ガスを除く)の加熱温度を、蒸気圧が200 kPa abs以下となる温度としたものである。

40

【0029】

請求項11の発明は、請求項1又は請求項2の発明において、流量制御装置からの原料ガスGをジエチル亜鉛(DEZn)としてその加熱温度を105 以下とするようにしたものである。

【発明の効果】

【0030】

本願請求項1の発明は、気化器方式の原料気化供給装置において、少なくとも前記原料受入タンクと気化器と流量制御装置と前記各機器装置間を連結する流路と該流路に介設した開閉弁バルブのいずれかの金属表面の各接液部又は接ガス部に不働態処理を施すと共に

50

、接液部又は接ガス部の金属をステンレス鋼（ $SUS316L$ ）、ハステロイ（ $C22$ ）、スポン（ 100 ）の何れか、また、接液部又は接ガス部を形成する合成樹脂材として４フッ化エチレン樹脂（ PFA ）を、更に金属外表面の不動態処理として Al_2O_3 不動態処理又は Cr_2O_3 不動態処理若しくは FeF_2 不動態処理を使用し、更に、圧力検出器の接液部又は接ガス部をハステロイ（ $C22$ ）製に、バルブ類のシートを４フッ化エチレン樹脂（ PFA ）製に、流量制御装置のコントロール弁のダイヤフラムをスポン（ 100 ）製に、流路及びその他の機器類の構成部材をステンレス鋼（ $SUS316L$ ）製に夫々する構成としている。

【００３１】

又、本願請求項２の発明は、原料を貯留した原料受入タンクと、原料受入タンクへ原料を供給する流路と、原料受入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ガス流路と、プロセスチャンバへ供給する原料ガス流量を制御する流量制御装置と、原料受入タンクと原料ガス流路と流量制御装置とを設定温度に加熱する恒温加熱装置と、前記流量制御装置の一次側へ分岐状に連結したバージガス供給路と、前記流量制御装置の二次側へ分岐状に連結した希釈ガス供給路とを備える原料気化供給装置に於て、少なくとも前記原料受入タンクと流量制御装置と前記各機器装置間を連結する流路と該流路に介設した開閉弁のいずれかの金属表面の各接液部又は接ガス部に、不動態処理を施すようにした構成としている。

【００３２】

これにより、機器類や管路等の構成材が有する接液部若しくは接ガス部に於ける原料熱分解作用、即ち熱分解に対する触媒作用が減殺され、原料ガスの熱分解がほぼ完全に防止される。その結果、原料ガスの加熱温度を高めて、所望の高い蒸気圧の原料ガスを供給することが出来るだけでなく、高純度の原料ガスを安定した状態で、高精度で流量制御しつつ連続的に気化供給することが可能となる。

特に、ステンレス鋼との接触により、低温度で熱分解を起こすジエチル亜鉛（ $DEZn$ ）のような原料ガスであっても、 Al_2O_3 不動態処理をすることにより 110 近傍まで加熱することが出来、高い圧力の原料ガス供給が可能となる。

又、バージガス供給路及び希釈ガス供給路を所定の位置に設けると共に、所定の接ガス部を特定の材料で構成することにより、高純度の原料ガスを安定した状態で、高精度で流量制御をしつつ連続的に気化供給することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００３３】

【図１】有機金属原料（ MO 材料）の熱分解特性検査装置の構成系統図である。

【図２】各種の接ガス部の材質に対するジエチル亜鉛（ $DNZn$ ）の熱分解特性を示す曲線である。

【図３】本発明の第１実施例に係る気化ガス供給装置の構成説明図である。

【図４】本発明の第２実施例に係る気化ガス供給装置の構成説明図である。

【図５】第２実施例で使用した気化器の概要を示す縦断斜面図である。

【図６】第２実施例で使用した気化器と流量制御装置の組合せ状態の概要を示す斜面図である。

【図７】本発明の第３実施例に係る気化ガス供給装置の構成説明図である。

【図８】第３実施例で使用した気化器と流量制御装置の組合せ状態の概要を示す縦断面図である。

【図９】従前の原料気化供給装置の構成系統図である（特許文献２）。

【図１０】従前の原料気化供給装置で使用されている気化器の概要を示す縦断斜面図である。

【図１１】従前の原料気化供給装置で使用されている気化器と高温型圧力式流量制御装置の組合せ状態の概要を示す縦断面図である。

【図１２】本件出願人の先願に係るベーキング式原料気化供給装置の構成系統図である。

【図１３】本件出願人の先願に係るベーキング式原料気化供給装置で使用した気化器と高

10

20

30

40

50

温型圧力式流量制御装置の組合せ状態の概要を示す縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、図面に基づいて本発明の実施形態を説明する。

本願発明者等は、先ず、半導体製造用に使用される各種の有機金属材料（以下MO原料と呼ぶ）の熱分解特性を評価するため、図1の如き試験装置を製作し、これを用いて、金属表面及びその温度と、これに接触する各種のMO原料ガスの熱分解開始温度の関係を調査した。尚、試験に供した金属は、ステンレス鋼（SUS316L）とスプロン（100）とハステロイ（C22）の3種類である。

【0035】

次に、同じ試験装置を使用して、上記3種類の金属表面（接ガス部）に Al_2O_3 不動態処理を施したものの、及び、3種類の金属表面（接ガス部）に Cr_2O_3 不動態処理を施したもののについて、表面温度とMO原料ガスの熱分解開始温度との関係を調査した。尚、前記熱分解開始温度は、原料ガスの分解割合が5%になったときの温度と規定しており、この時の温度を原料ガス（例えばDMZnガス）の熱分解温度と定義している。

【0036】

図1において、 $MFC_1 \sim MFC_3$ は熱量式質量流量制御装置、TCはタンク温度調節装置、Tは原料受入タンク、PRはタンク内圧制御装置、RTUはリアクターチューブ（試験用試料）、FT-IRは赤外分光光度計であり、原料受入タンクT内にはジメチル亜鉛（ $DMZn \cdot 2.4$ での飽和蒸気圧15 Torr）が充填されている。

尚、図示されていないが、リアクターチューブRTU及びFT-IRの近傍は加熱装置により100～700の温度に調節されている。

【0037】

原料ガス（DMZnガス）は、所謂バブリング方式により熱量式質量流量制御装置 MFC_3 からリアクターチューブRTU内へ導入されており、これを通過した排出ガス内のDMZn濃度をFT-IRにより測定し、DMZn濃度が100%から95%に下降した点を基準として、その熱分解の有無を判断している。即ち、DMZnの分解割合が5%になったときの温度を、DMZnガスの熱分解温度と定義している。

【0038】

試験に際しては、タンク温度24、DMZn蒸気圧15 Torr、バブリング流量（ MFC_2 ）7 sccm、希釈ガス流量（ MFC_3 ）1043 sccm、タンク内圧1000 Torr、リアクターチューブRTUへのガス供給流量（ MFC_3 ）10 sccmとしており、また、この時のFT-IRによるガス中のDMZnの分析濃度値は100 ppmである。即ち、供給ガス10 sccm中に100 ppmのDMZnが存在する事になる。

【0039】

上述のような条件下で、10 sccmのガスを熱量式質量流量制御装置 MFC_3 を通して連続的に供給し、その間にリアクターチューブRTUの温度を2/minの割合で昇温させると共に、リアクターチューブRTUからの排出ガス内のDMZn濃度をFT-IRにより測定した。

また、リアクターチューブRTUとしては、（1）SUS316L製6.35mmφ×1000mm、（2）ハステロイC22製6.35mmφ×1000mm、（3） Al_2O_3 不動態表面を有する12.7mmφのSUS316L製管内にスプロン100の試験片を入れたものの、（4）上記（1）の内表面に Al_2O_3 不動態処理を施したものの、及び（5）上記（1）の内表面に Cr_2O_3 不動態処理を施したものの、の5種類の試験体を製作し、これをリアクターチューブRTUとして用いた。

【0040】

尚、前記試験体（4）は、3～6 wt%のアルミニウムを含有するSUS316L製6.35mmφ×1000mmを加熱処理することにより、厚さの20nm～100nmの Al_2O_3 を主体とする皮膜を表層部に形成するようにしたものである。同様に、前記試験体（5）は上記SUS316L製6.35mmφ×1000mmを低酸素分圧及び弱酸化性雰囲気下で熱処理することにより、厚さ15～20nmの Cr_2O_3 を主体とする皮膜を表層部に形成するようにしたものである。また、当該 Al_2O_3 不動態処理及び Cr_2O_3 不動態処理そのものは公知であるため、ここではその

10

20

30

40

50

詳細な説明は省略する。

【 0 0 4 1 】

表 1 は、図 1 の試験装置により測定した各原料液体 L G (M O 材料) の熱分解開始温度の測定結果を示すものであり、各原料液体 L G (M O 材料) の 5 % が熱分解された温度を、分解開始温度と定義している。

また、表 1 には、合成樹脂材 (ポリイミド樹脂 P I 及び 4 フッ化エチレン樹脂 P F A) 製の試験片について行なった試験結果も記載している。これは、一部の機器類の接ガス部、例えば、圧力式流量制御装置の上流側や下流側に設置するバルブのバルブシートやシール材等に、合成樹脂材が使用されることがあるからである。

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

熱分解実験結果 (分解開始温度 : M O 材料が 5 % 分解した温度で規定)

原料名	沸点	SUS316L	HASTELLOY C22	SPRON 100	PI	PFA	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	加熱温度 (蒸気圧 200kPa abs.)
TMAI	127.1°C	320°C	324°C	332°C	88°C	>250°C	360°C	372°C	150°C
TMIn	136.0°C	92°C	124°C	110°C	<RT	>250°C	144°C	>250°C	150°C
DMZn	46.0°C	140°C	240°C	240°C	68°C	>250°C	252°C	328°C	70°C
DEZn	117.6°C	44°C	52°C	54°C	84°C	128°C	88°C	108°C	140°C

【 0 0 4 3 】

表 1 から明らかなように、原料液体 L G (M O 材料) が DEZn や DMZn の場合には、Al₂O₃ 不動態処理及び Cr₂O₃ 不動態処理を施すことにより、M O 材料の熱分解開始温度が大幅に向上し、高温加熱が可能となる。また、これにより、200 kPa abs. に近い高蒸気圧の原料ガス G の供給が可能となることが分かる。

【 0 0 4 4 】

また、図 2 は、原料液体 L G (M O 材料) が DEZn の場合の熱分解特性試験の測定結果をグラフ化したものであり、DEZn ガスの場合には、Al₂O₃ 不動態処理が、熱分解開始温度を高める上で有効なことが分かる。

【 0 0 4 5 】

[第 1 実施例]

図 3 は、本願発明の第 1 実施例を示すものであり、当該原料気化供給装置は、原料受入タンク T と液供給用バルブ 2 1 と気化器 1 と高温型圧力式流量制御装置 2 等から構成されており、原料受入タンク T と気化器 1 の間に液供給用バルブ 2 1 が設けられている。また、原料受入タンク T には加熱装置 (図示省略) が設けられている。

【 0 0 4 6 】

前記、気化器 1 は、内部が複数 (実施例では 3 室) に区画された気化チャンバ 3 と、各室内に設けた気化促進用のブロック体 (図示省略) と、気化チャンバ 3 内を加熱する加熱装置 (図示省略) が設けられており、気化された原料ガス G がガス出口 3 e より高温型圧力式流量制御装置 2 へ流入する。

尚、上記気化器 1 では、気化チャンバ 3 の各室内にブロック体や加熱装置を設けるようにしているが、気化チャンバ 3 の各室を単なる空室とすることも可能である。

【 0 0 4 7 】

前記高温型圧力式流量制御装置 2 は公知のものであり、その装置本体 2 a は加熱装置 (図示省略) により温度調整可能にされている。

尚、図 3 において、2 2 は下流側ストップバルブ、2 3 は原料ガス出口である。

【 0 0 4 8 】

上記第 1 実施例に於いては、高温型圧力式流量制御装置 2 の圧力検出器をハステロイ C

10

20

30

40

50

22により、また、高温型圧力式流量制御装置2の弁体部2dを構成するダイヤフラムをスプロン100により、更に、給液バルブ21及び下流側ストップバルブ22のバルブシートをPFAにより夫々形成している点を除いて、バルブ本体や気化器1、流路を構成する配管等の部材、流量制御装置本体2a等の各機器類の接ガス部及び接液部は、全てステンレス鋼(SUS316L)により形成されている。

【0049】

そして、上記各機器類のステンレス鋼(SUS316L)、ハステロイC22及びスプロン100から成る接液部及び又は接ガス部には、全て Al_2O_3 不働態処理が施されており、平均厚さ20nmの Al_2O_3 を主体とする皮膜が接液部及び又は接ガス部全体に均一に形成されている。

10

尚、第1実施例では、 Al_2O_3 不働態処理を施しているが、此れに代えて Cr_2O_3 不働態処理を施してもよい。また、場合によっては、一部の機器類に Al_2O_3 不働態処理を、その他の機器類に Cr_2O_3 不働態処理を施すことも可能である。

【0050】

また、上記第1実施例では、高温型圧力式流量制御装置2の圧力検出器で使用するハステロイC22製ダイヤフラム、及びコントロールバルブで使用するスプロン100製ダイヤフラムも含めて全ての接液部及び又は接ガス部に Al_2O_3 不働態処理を施すようにしているが、当該ハステロイC22製ダイヤフラムやスプロン100製ダイヤフラムの接液部及び又は接ガス部には、上記 Al_2O_3 不働態処理に代えてフッ素樹脂コーティング処理を施すようにしても良い。

20

【0051】

この第1実施例に依れば、例えば原料液体LGがDEZnの場合、表1に示したように、金属接液部又は接ガス部を108にまで加熱してもDEZnガスの分解割合が5%以内となり、200kPa abs.に近い高蒸気圧のDEZnガスを安定して供給することが出来る。

【0052】

[第2実施例]

図4は、第2実施例に係る原料気化供給装置のブロック構成図であり、原料気化供給装置の構成は、従前の図9～図11に示した装置と同じである同様である。

また、当該第2実施例においても、高温型圧力式流量制御装置2の圧力検出器をハステロイC22により、また、高温型圧力式流量制御装置2の弁体部を構成するダイヤフラムをスプロン100により、更に、給液バルブ21及び下流側ストップバルブ22のバルブシートをPFAにより夫々形成している点を除いて、バルブ本体や気化器1、流路を構成する部材、流量制御装置本体2a等の各機器類の設ガス部及び接液部は、全てステンレス鋼(SUS316L)により形成されている。

30

【0053】

更に、装置を構成する各機器類のステンレス鋼(SUS316L)、ハステロイC22及びスプロン100から成る接液部及び又は接ガス部には、全て Al_2O_3 不働態処理及び又は Cr_2O_3 不働態処理が施されており、平均厚さ20nmの Al_2O_3 を主体とする皮膜が接ガス部全体に均一に形成されている点が、従前の図9～図11に示した原料気化供給装置と異なっている。

40

【0054】

尚、図4～図6において、Tは原料受入タンク、Qは供給量制御装置、1は気化器、2は高温型圧力式流量制御装置、2aは流量制御装置本体、3は気化チャンバ、3dは原料液体入口、3f・3gは加熱促進体、3hはガス出口、4は脈動低減用オリフィス、4aは通孔、6(6a・6b・6c)は加熱装置、7・8a・8bは流路、10はヒータ、11は加熱板、Mは加熱温度制御装置、 V_1 は液体供給量制御弁、Lはリリーフ弁、Gpは原料受入タンク加圧用ガス、LGは原料液体、Gは原料ガス、 $T_0 \sim T_1$ は温度検出器、 $V_2 \sim V_7$ は開閉弁、 $P_0 \sim P_1$ は圧力検出器である。

また、原料気化供給装置そのものの作動は従前の図9～図11の場合と同様であるため、ここではその説明を省略する。

50

【 0 0 5 5 】

〔 第 3 実施例 〕

図 7 は、第 3 実施例に係る原料気化供給装置のブロック構成図であり、原料気化供給装置の構成は、前記図 1 2 に示したものと同様である。

また、当該第 3 実施例においても、高温型圧力式流量制御装置 2 の圧力検出器をハステロイ C 2 2 により、また、高温型圧力式流量制御装置 2 の弁体部を構成するダイヤフラムをスプロン 1 0 0 により、更に、給液バルブ 2 1 及び下流側ストップバルブ 2 2 のバルブシートを P F A により夫々形成している点を除いて、バルブ本体や気化器 1、流路を構成する部材、流量制御装置本体 2 a 等の各機器類の接ガス部及び接液部は、全てステンレス鋼 (S U S 3 1 6 L) により形成されている。

10

【 0 0 5 6 】

更に、装置を構成する各機器類のステンレス鋼 (S U S 3 1 6 L)、ハステロイ C 2 2 及びスプロン 1 0 0 から成る接液部及び又は接ガス部には、全て Al_2O_3 不動態処理が施されており、平均厚さ 2 0 nm の Al_2O_3 を主体とする皮膜が接ガス部全体に均一に形成されている点が、前記図 1 2 に示した従前の原料気化供給装置と異なっている。

【 0 0 5 7 】

当該図 7 及び図 8 に示した第 3 実施例の原料気化供給装置は、原料液体 L G を収容する原料受入タンク T と、原料受入タンク T 等を加温する恒温加熱装置 1 2 と、原料受入タンク T の内部上方空間 T a からプロセスチャンバ 1 3 へ供給する原料ガス G の流量調整をする圧力式流量制御装置 2 等から構成されている。尚、図 7 及び図 8 に於いて、1 4 は原料液体供給口、1 5 はパージガス供給口、1 6 は希釈ガス供給口、1 7 は他の薄膜形成用ガス供給口、 $V_8 \sim V_{16}$ はバルブである。

20

また、原料気化供給装置そのものの作動は前記図 1 2 の場合と同様であるため、ここではその説明を省略する。

【 0 0 5 8 】

本発明に係る原料気化供給装置では、S U S 3 1 6 L 等の金属の接ガス部のすべてに Al_2O_3 不動態処理又は Cr_2O_3 不動態処理が施されているため、S U S 3 1 6 L 等の接ガス部の所謂原料ガスの熱分解反応における触媒作用が大幅に削減される。特に、表 1 に示したように、原材料の沸点よりも低い S U S 3 1 6 L の表面温度で熱分解を生ずるジエチル亜鉛 (DEZn) のような有機金属原料液体であっても、熱分解を殆ど生じることなしに 1 0 0 ~ 1 1 0 の高温に加熱することができ、その結果、高純度で且つ高蒸気圧の原料ガス (DEZn ガス) を連続的に安定して供給することが可能になり、従前の原料気化供給装置では達成することが出来なかった効用を奏するものである。

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 9 】

本発明は M O C V D 法に用いる原料の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、加圧貯留源からプロセスチャンバへ気体を供給する構成の全ての気体供給装置に適用することができる。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 0 】

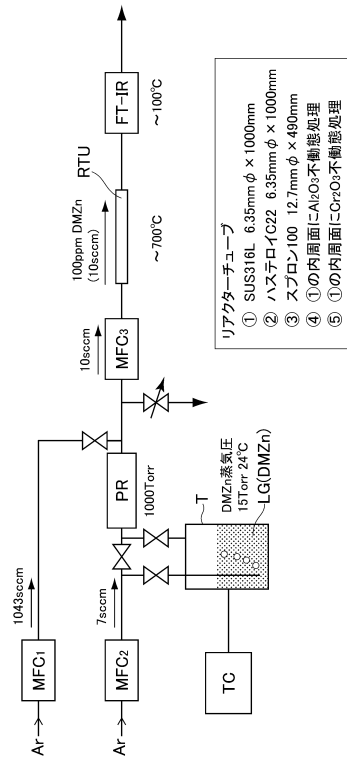
40

T	原料受入タンク
T a	タンク内部の上方空間
L G	原料液体 (MO 材料)
G	原料ガス
G o	原料蒸気 (飽和蒸気)
G p	原料受入タンク加圧用ガス
P G	パージガス
M F C ₁ ~ M F C ₃	熱量式質量流量制御装置 (マスフローコントローラ)
V ₁	液体供給量制御弁
V ₂ ~ V ₇	開閉弁

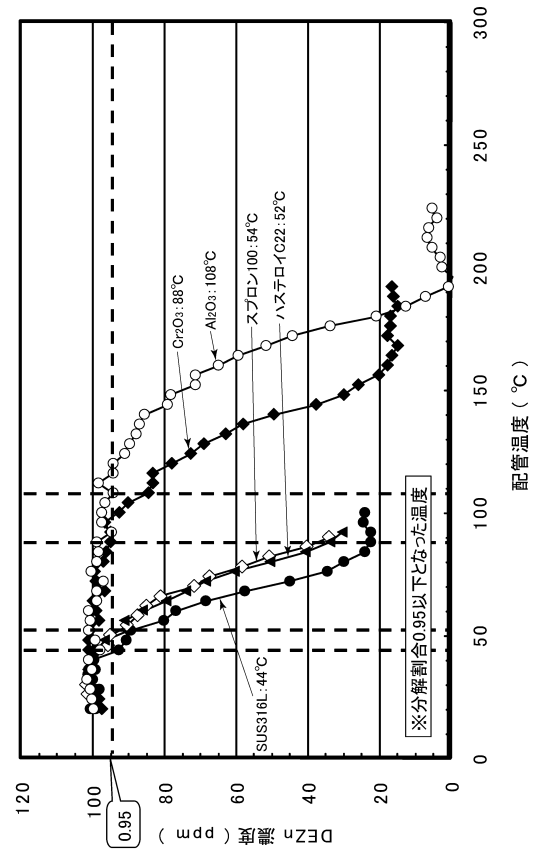
50

Q	液体供給量制御装置	
M	加熱温度制御装置	
L	リリース弁	
T _o ~ T ₁	温度検出器	
P _o ~ P ₁	圧力検出器	
T _c	タンク温度調節装置	
P _r	圧力調整装置	
R T U	リアクターチューブ	
F T - I R	赤外分光光度計	
1	気化器	10
2	高温型圧力式流量制御装置	
2 a	流量制御装置本体	
2 b	ピエゾ駆動部	
2 c	断熱用シャフト	
3	気化チャンバ	
3 d	液体入口	
3 e	ガス出口	
3 f ~ 3 g	加熱促進体	
4	脈動低減用オリフィス	
4 a	通孔	20
5	液溜部	
6 (6 a ~ 6 c)	加熱装置	
7	流路	
8 (8 a ~ 8 b)	流路	
9	バッファータンク	
1 0	ヒータ	
1 1	加熱板	
1 2	恒温加熱装置	
1 3	プロセスチャンバ	
1 4	原料液体供給口	30
1 5	パージガス供給口	
1 6	希釈ガス供給口	
1 7	薄膜形成用ガス供給口	
1 8	流路	
1 9	流路	
2 0	流路	
2 1	給液バルブ	
2 2	下流側ストップバルブ	
2 3	原料ガス出口	

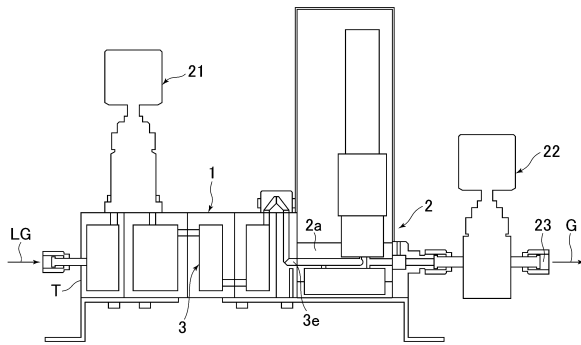
【図 1】



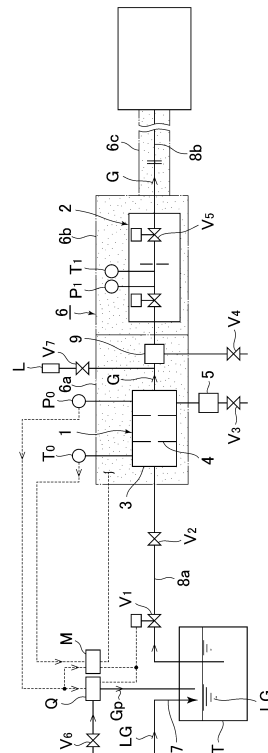
【図 2】



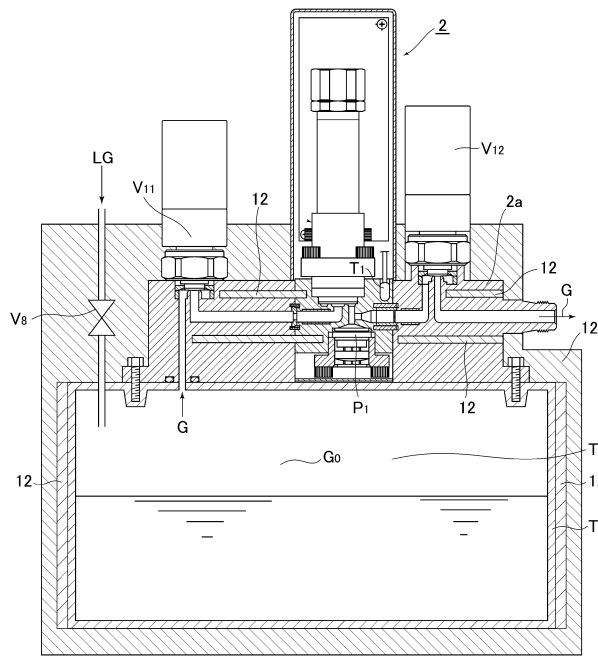
【図 3】



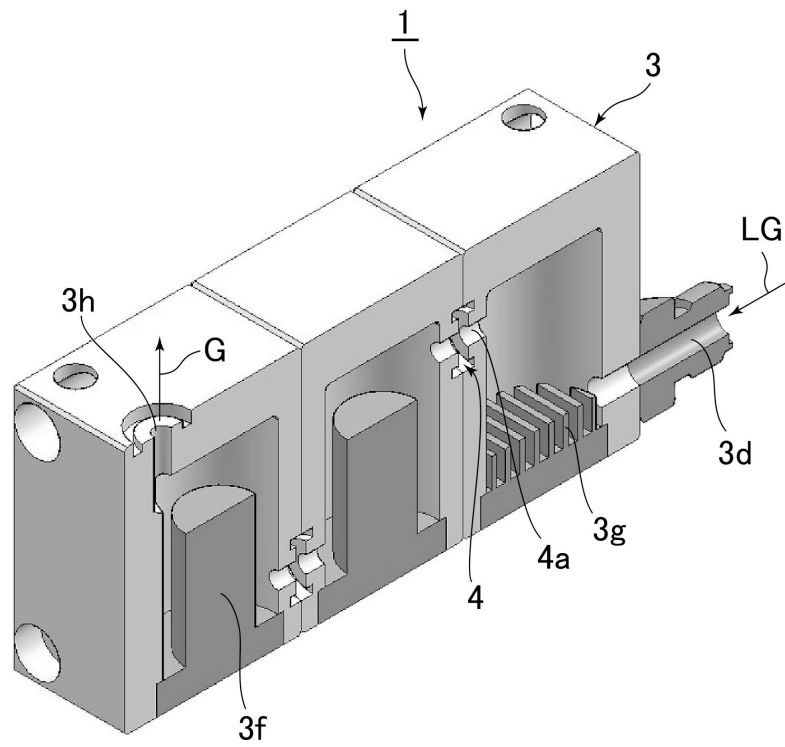
【図 4】



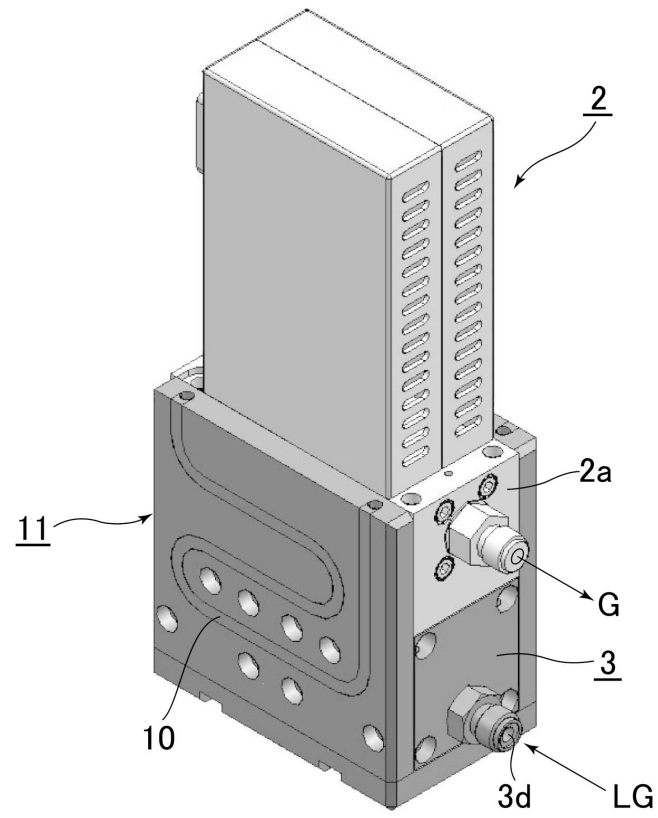
【図 13】



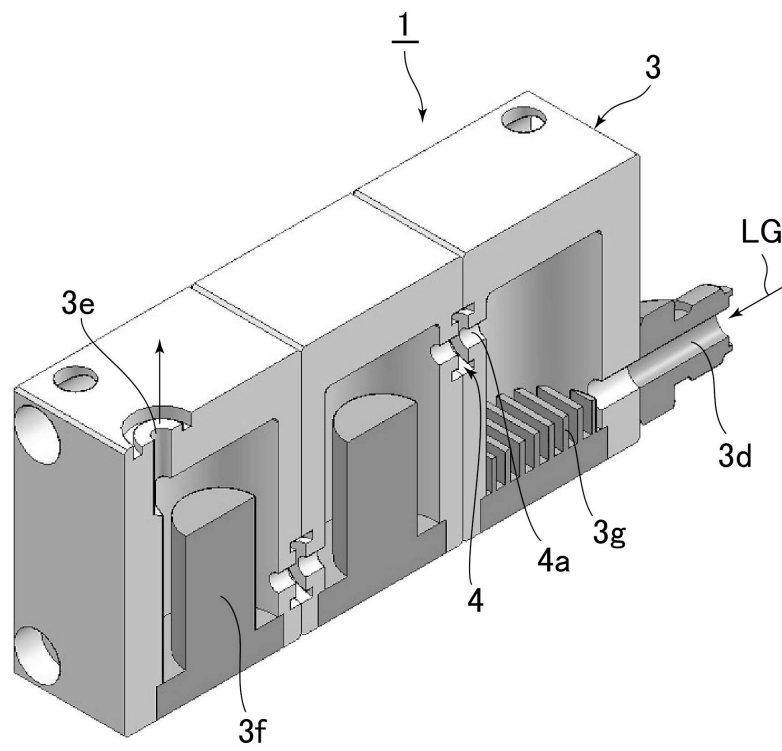
【図 5】



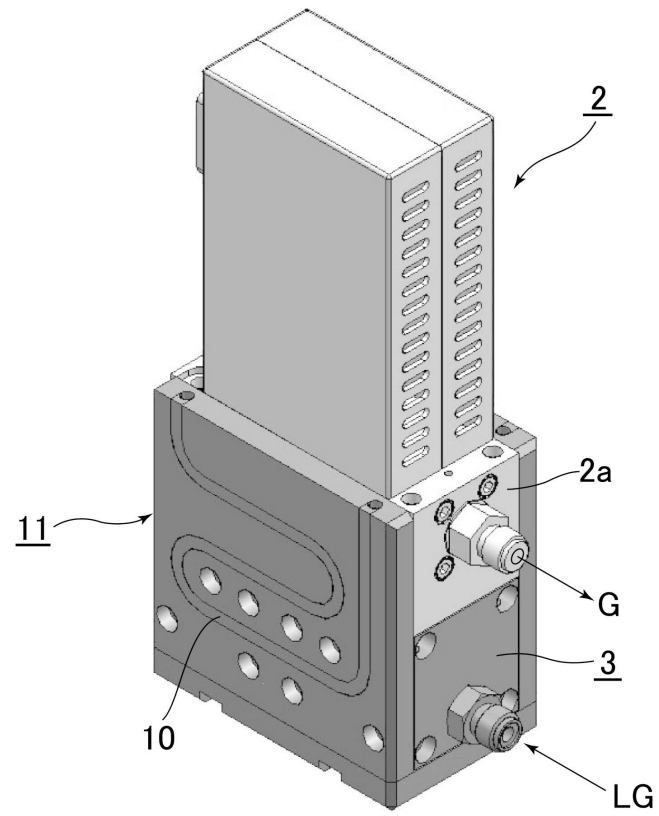
【図 6】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

- (72)発明者 山下 哲
大阪府大阪市西区売堀2丁目3番2号 株式会社フジキン内
- (72)発明者 西野 功二
大阪府大阪市西区売堀2丁目3番2号 株式会社フジキン内
- (72)発明者 池田 信一
大阪府大阪市西区売堀2丁目3番2号 株式会社フジキン内

審査官 田中 則充

- (56)参考文献 特開2009-252760(JP,A)
特開2012-234860(JP,A)
国際公開第2007/036997(WO,A1)
特開平08-288282(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| C23C | 16/00 - 16/56 |
| H01L | 21/31 |