

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4148401号  
(P4148401)

(45) 発行日 平成20年9月10日(2008.9.10)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int.Cl.		F 1
<b>C 2 3 C</b> 16/455 (2006.01)		C 2 3 C 16/455
<b>C 2 3 C</b> 16/448 (2006.01)		C 2 3 C 16/448
<b>H O 1 L</b> 21/205 (2006.01)		H O 1 L 21/205

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-290726 (P2002-290726)	(73) 特許権者	000221937
(22) 出願日	平成14年10月3日 (2002.10.3)		東北リコー株式会社
(65) 公開番号	特開2004-124183 (P2004-124183A)		宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1
(43) 公開日	平成16年4月22日 (2004.4.22)	(74) 代理人	100101177
審査請求日	平成17年8月26日 (2005.8.26)		弁理士 柏木 慎史
		(74) 代理人	100072110
			弁理士 柏木 明
		(72) 発明者	尾形 聖
			宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北リコー株式会社内
		(72) 発明者	武田 裕之
			宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北リコー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体原料用CVD装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液体原料をガスで圧送し噴霧・気化して原料ガスとする液体原料用CVD装置において、

成膜を行う反応室内又は噴霧された液体原料の気化を行う前処理室内に、噴射ノズルを有して液体原料を間欠的に噴射させるようその噴射をオン/オフさせるインジェクタを備え、

前記インジェクタに対する液体原料供給配管の途中に、流量調整可能な微流量調整バルブを備える、

ことを特徴とする液体原料用CVD装置。

10

【請求項2】

前記インジェクタをオン/オフさせるタイミングを変化させることにより液体原料の吐出量を調整するオン/オフタイミング制御手段を備えることを特徴とする請求項1記載の液体原料用CVD装置。

【請求項3】

前記オン/オフタイミング制御手段は、前記微流量調整バルブの出口側の圧力がその入口側の圧力と等しくなった時点で前記インジェクタをオンさせて液体原料を噴射させることを特徴とする請求項1又は2記載の液体原料用CVD装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、液体原料用CVD装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

薄膜形成法の一つである減圧MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition = 有機金属化学気相成長) 法は、スパッタリング法等に比べ、膜質、成膜速度等の点で優れているため、半導体デバイスの製造工程だけでなく、強誘電体、磁性体等の研究分野でも近年盛んに利用されている。

## 【0003】

このような減圧MOCVD法において、原料ガスを供給する方法としては、固体有機金属錯体を加熱し昇華させキャリアガスと混合して供給する昇華法、又は、液体有機金属錯体にキャリアガスを潜らせ混合して供給するバブリング法が一般的であるが、有機金属錯体を有機溶媒に溶解させた液体原料を成膜を行う反応室内又は前処理室内に噴霧し、場合によってはさらに加熱気化して供給する方法が、安定しており制御性がよいため、最も効率がよいとされている。この際、液体原料の噴射量を液体マスフローコントローラ等で極微量に制御するようにしている(例えば、特許文献1, 2参照)。

10

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開平06-310444号公報

## 【特許文献2】

特開平07-094426号公報

20

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、特許文献1, 2等に記載されているように、液体原料の噴射量を液体マスフローコントローラ等で極微量に制御すると、液体原料の噴射時にマスフローコントローラの出口側の圧力が低下し、液体原料が噴射口付近で滞ってしまうため、霧化が正常に行われなかったり、気化しやすい溶媒のみが気化してしまい、溶質である有機金属錯体が残渣(未気化残渣)となって噴射口の目詰まりを引き起こす、という問題がある。

## 【0006】

液体原料の吐出量を極微量に制御することは、原料の使用効率を上げる上ではもちろんであるが、結晶性を向上させるためにも必要不可欠な要素であり、上記問題は解決されなくてはならない。

30

## 【0007】

本発明の目的は、噴射口で未気化残渣による目詰まりを発生することなく極微量の液体原料を制御性よく供給できるようにすることである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明は、液体原料をガスで圧送し噴霧・気化して原料ガスとする液体原料用CVD装置において、成膜を行う反応室内又は噴霧された液体原料の気化を行う前処理室内に、噴射ノズルを有して液体原料を間欠的に噴射させるようその噴射をオン/オフさせるインジェクタを備え、前記インジェクタに対する液体原料供給配管の途中に、流量調整可能な微流量調整バルブを備える。

40

## 【0009】

従って、インジェクタがオンし液体原料が噴射されると配管内の圧力は低下するが、インジェクタがオフ状態の時に再び加圧されるため、液体原料が噴射される時には配管内は常に十分な加圧状態となり、極微量の液体原料を噴霧する場合においても噴射口で未気化残渣による目詰まりが発生することはなく、長期間に渡って安定した運転が可能となる。また、インジェクタのオン/オフ動作のみで噴射量を調整すると、調整可能な値が離散的になってしまう、かつ、最少噴射量はオン/オフ動作の応答速度によって制限されることがあるが、液体原料供給配管の途中に流量調整可能な微流量調整バルブを備えることで1

50

回の噴射量をアナログ的により細かく調整可能となる。

【0010】

請求項2記載の発明は、請求項1記載の液体原料用CVD装置において、前記インジェクタをオン/オフさせるタイミングを変化させることにより液体原料の吐出量を調整するオン/オフタイミング制御手段を備える。

【0011】

従って、インジェクタのオン/オフの時間を適宜制御することにより液体原料の供給速度を任意に設定できるので、例えば、オン時間を極めて短くオフ時間を長めに設定することにより、レイヤーバイレイヤー成長のようなゆっくりとした成膜が可能となり、結晶性のよい薄膜を作製することができる。

10

【0016】

請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の液体原料用CVD装置において、前記オン/オフタイミング制御手段は、前記微流量調整バルブの出口側の圧力がその入口側の圧力と等しくなった時点で前記インジェクタをオンさせて液体原料を噴射させる。

【0017】

例えば、太い配管を使用し微流量調整バルブで流路を絞った場合にインジェクタのオン時間を長くしオフ時間を短くし過ぎると、十分に圧力が加わらない状態で液体原料が噴射されてしまい、噴射口付近に目詰まりを引き起こしてしまう可能性があるが、微流量調整バルブの出口側の圧力がその入口側の圧力と等しくなった時点でインジェクタをオンさせて液体原料を噴射させることにより、このような不具合が解消され、結局、配管の形状に関わらず確実に液体原料を噴射させることができる。

20

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の一実施の形態を図面に基づいて説明する。本実施の形態は、液体原料をガスで圧送し噴霧・気化して原料ガスとする液体原料用CVD装置として、例えば超小型磁気記憶装置等におけるデバイス作製用に用いられる減圧MOCVD装置への適用例を示す。

【0019】

図1はこの減圧MOCVD装置を示す概略構成図である。まず、基板1上に成膜を行うチャンバ構成の反応室2が設けられている。反応室2内の基板1の近傍には加熱用のヒータ3が設けられ、電源4に接続されている。また、反応室2は排気口5を介して排気機構(図示せず)に連結され、内部は減圧されている。

30

【0020】

また、反応室2の外には、対象となる液体原料6を収納した原料タンク7が設けられ、この原料タンク7内には配管8及びバルブ9を介して圧送ガスが送り込まれる構成とされている。また、原料タンク7内の液体原料6と反応室2内とを連通させる液体原料供給配管10が設けられ、反応室2内の端部にはインジェクタ11が連結されている。この液体原料供給配管10の途中には、微流量調整バルブ12、バルブ13も介在されている。

【0021】

ここで、インジェクタ11の構成例を図2の断面図に示す。このインジェクタ11は、液体原料6を間欠的に噴射させるようその噴射をオン/オフさせる機能を有するもので、液体原料供給配管10の接続口14に連通し、当該基板1に上方から対向する噴射ノズル15を有する。また、この噴射ノズル15と接続口14との間の連通を断続させるためのピストンバルブ16がOリング17、18等を介して気密的に設けられており、通常はばね19により付勢されて噴射ノズル15と接続口14との間の連通を断(オフ状態)とさせるように設定されている。また、ピストンバルブ16を摺動させるための空気室20に対しては駆動エア源(図示せず)から配管21、バルブ22を介して当該インジェクタ11をオン状態とさせる駆動エアが取り込み自在とされている。この駆動エア源の駆動がオン/オフタイミング制御手段(図示せず)により制御されることにより、インジェクタ11のオン/オフタイミングが制御される。また、噴射ノズル15は二重構造とされており、その外周側には配管23、バルブ24、MFC25及び導入口26を介して導入さ

40

50

れる霧化用ガスが流れるように構成されている。

【 0 0 2 2 】

また、微流量調整バルブ 1 2 の構成例を図 3 の断面図に示す。この微流量調整バルブ 1 2 は、液体原料供給配管 1 0 に接続される入口 3 1 と出口 3 2 とを有し、入口 3 1 と出口 3 2 の間の流路 3 3 をニードルバルブ 3 4 の位置調整により適宜絞ることにより流量を調整する構成とされている。ニードルバルブ 3 4 は Oリング 3 5 により気密性が維持されている。

【 0 0 2 3 】

このような構成において、基本的には、原料タンク 7 内の液体原料 6 を圧送ガスで圧送し噴霧・気化して原料ガスとする減圧 M O C V D 法により基板 1 上に成膜が行われる。この際、反応室 2 内においては、インジェクタ 1 1 をオン/オフタイミング制御手段によって適宜タイミングでオン/オフさせることにより、噴射ノズル 1 5 から液体原料 6 を間欠的に噴射させる。ここに、インジェクタ 1 1 がオンし液体原料 6 が噴射されると液体原料供給配管 1 0 内の圧力は低下するが、インジェクタ 1 1 がオフ状態の時に再び加圧されるため、液体原料 6 が噴射される時には液体原料供給配管 1 0 内は常に十分な加圧状態となる。よって、極微量の液体原料 6 を噴霧する場合においても未気化残渣により噴射ノズル 1 5 の噴射口で目詰まりが発生することはなく、長期間に渡って安定した運転が可能となる。特に、インジェクタ 1 1 のオン/オフのタイミング(時間)を適宜制御することにより液体原料 6 の供給速度を任意に設定できるので、例えば、オン時間を極めて短くオフ時間を長めに設定することにより、レイヤーバイレイヤー成長のようなゆっくりとした成膜が可能となり、結晶性のよい薄膜を作製することができる。

【 0 0 2 4 】

ところで、インジェクタ 1 1 のオン/オフ動作のみで液体原料 6 の噴射量を調整すると、調整可能な値が離散的になってしまい、かつ、最少噴射量はオン/オフ動作の応答速度によって制限されることがあり得る。ところが、本実施の形態によれば、液体原料供給配管 1 0 の途中に流量調整可能な微流量調整バルブ 1 2 を備えているので、1 回の噴射量をアナログ的により細かく調整することができ、上記不具合を生じない。

【 0 0 2 5 】

また、例えば、液体原料供給配管 1 0 として太い配管を使用し微流量調整バルブ 1 2 で流路を絞った場合にインジェクタ 1 1 のオン時間を長くしオフ時間を短くし過ぎると、十分に圧力が加わらない状態で液体原料 6 が噴射されてしまい、噴射ノズル 1 5 の噴射口付近に目詰まりを引き起こしてしまふことがあり得る。しかし、微流量調整バルブ 1 2 の出口 3 2 側の圧力がその入口 3 1 側の圧力と等しくなった時点でオン/オフタイミング制御手段によってインジェクタ 1 1 をオンさせて液体原料 6 を噴射させることにより、このような不具合が解消され、結局、配管の形状に関わらず確実に液体原料を噴射させることができる。

【 0 0 2 6 】

なお、本実施の形態では、反応室 2 内にインジェクタ 1 1 を設けたが、噴霧された液体原料の気化を行う前処理室(例えば、前述の特許文献 2 の図 1 等の気化器)内に設けるようにしてもよい。

【 0 0 2 7 】

【 発明の効果 】

請求項 1 記載の発明によれば、成膜を行う反応室内又は噴霧された液体原料の気化を行う前処理室内に、液体原料を間欠的に噴射させるようその噴射をオン/オフさせるインジェクタを備えるので、インジェクタがオンし液体原料が噴射されると配管内の圧力は低下するが、インジェクタがオフ状態の時に再び加圧されるため、液体原料が噴射される時には配管内は常に十分な加圧状態となり、極微量の液体原料を噴霧する場合においても噴射口で未気化残渣による目詰まりの発生を防止することができ、長期間に渡って安定した運転を可能にすることができる。また、インジェクタのオン/オフ動作のみで噴射量を調整すると、調整可能な値が離散的になってしまい、かつ、最少噴射量はオン/オフ動作の応

10

20

30

40

50

答速度によって制限されることがあるが、液体原料供給配管の途中に流量調整可能な微流量調整バルブを備えるようにしたので、1回の噴射量をアナログ的により細かく調整することができる。

【0028】

請求項2記載の発明によれば、請求項1記載の液体原料用CVD装置において、インジェクタのオン/オフの時間を適宜制御することにより液体原料の供給速度を任意に設定できるようにしたので、例えば、オン時間を極めて短くオフ時間を長めに設定することにより、レイヤーバイレイヤー成長のようなゆっくりとした成膜が可能となり、結晶性のよい薄膜を作製することができる。

【0031】

請求項3記載の発明によれば、請求項1又は2記載の液体原料用CVD装置において、太い配管を使用し微流量バルブで流路を絞った場合にインジェクタのオン時間を長くしオフ時間を短くし過ぎると、十分に圧力が加わらない状態で液体原料が噴射されてしまい、噴射口付近に目詰まりを引き起こしてしまう可能性があるが、微流量調整バルブの出口側の圧力がその入口側の圧力と等しくなった時点でインジェクタをオンさせて液体原料を噴射させるようにしたので、このような不具合を解消でき、結局、配管の形状に関わらず確実に液体原料を噴射させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態の減圧MOCVD装置を示す概略構成図である。

【図2】そのインジェクタの構成例を示す断面図である。

【図3】その微流量調整バルブの構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

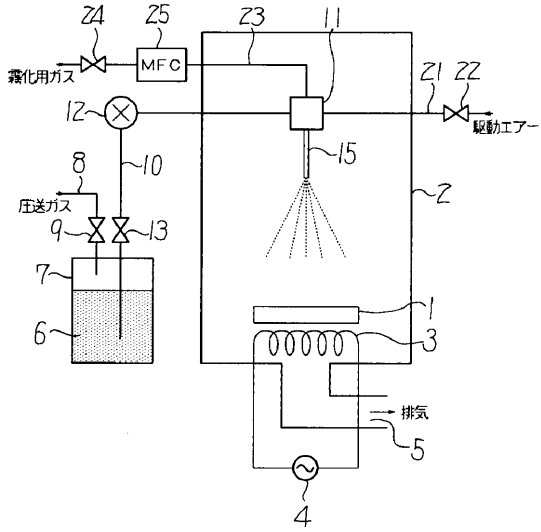
- 2 反応室
- 6 液体原料
- 10 液体原料供給配管
- 11 インジェクタ
- 12 微流量調整バルブ
- 14 噴射ノズル
- 31 入口
- 32 出口

10

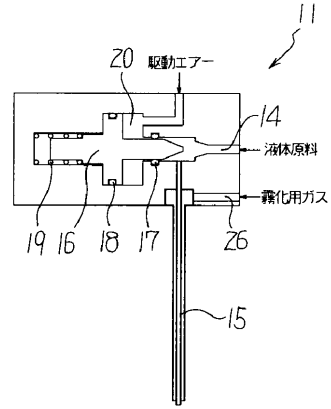
20

30

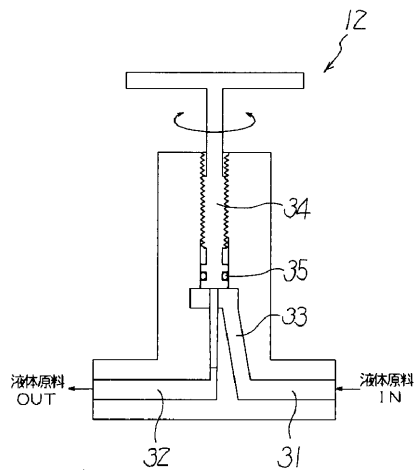
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

審査官 富永 泰規

- (56)参考文献 特開平10-135195(JP,A)  
特開2000-223481(JP,A)  
特開平08-169708(JP,A)  
特表2004-514063(JP,A)  
特開2001-247969(JP,A)  
特開平07-268634(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00-16/56

H01L 21/205