

明 細 書

発明の名称： ガス供給方法及びガス供給装置

技術分野

[0001] 本発明はガス供給方法及びガス供給装置に関する。

背景技術

[0002] 成膜用の材料ガスを気化によって生じる固体材料の前処理方法として、容器内で固体材料の不純物の気化によって生じる不純物ガスを含む排出ガスを容器内から排出ラインを通して排出する不純物除去工程を有するものが知られている（例えば特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第7076999号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 成膜用の材料ガスを成膜室へ供給するガス供給方法及びガス供給装置として、固体材料の不純物を効率的に除去できるものは知られていない。

[0005] そこで本発明の目的は、固体材料の不純物を効率的に除去できるガス供給方法及びガス供給装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様は以下のとおりである。

[0007] [1]

容器内で固体材料の不純物の気化によって生じる不純物ガスを含む排出ガスを前記容器内から排出ラインを通して排出する不純物除去工程と、

前記容器内で前記固体材料における前記不純物を除く主成分の気化によって生じる成膜用の材料ガスを含む供給ガスを前記容器内から供給ラインを通して成膜室へ供給するガス供給工程とを有し、

前記不純物除去工程は、前記容器内の温度を第1温度範囲に保持する第1

温度段階と、前記容器内の温度を第2温度範囲に保持する第2温度段階と、前記第2温度段階から前記第1温度段階まで前記容器内の温度を段差状に上昇させる第1昇温段階とを有する、ガス供給方法。

[0008] [2]

前記第1温度範囲は、100～200℃の範囲内で設定される第1基準温度を含む、[1]に記載のガス供給方法。

[0009] [3]

前記第1温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第1保持時間に亘って行われる、[2]に記載のガス供給方法。

[0010] [4]

前記第1温度段階は、前記第1保持時間経過後に、前記容器内の圧力が前記第1基準温度での前記材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する、[3]に記載のガス供給方法。

[0011] [5]

前記第2温度範囲は、第2基準温度を含み、
前記第2基準温度は、前記第2基準温度の時の前記材料ガスの蒸気圧の値が、前記第1基準温度の時の10～25%となるように設定される、[2]～[4]の何れか1項に記載のガス供給方法。

[0012] [6]

前記第2温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第2保持時間に亘って行われる、[5]に記載のガス供給方法。

[0013] [7]

前記第2温度段階は、前記第2保持時間経過後に、前記容器内の圧力が前記第2基準温度での前記材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する、[6]に記載のガス供給方法。

[0014] [8]

前記第2温度範囲の上限は、前記第1温度範囲の下限よりも低い、[5]～[7]の何れか1項に記載のガス供給方法。

[0015] [9]

前記不純物除去工程は、前記容器内を第3温度範囲に保持する第3温度段階と、前記第3温度段階から前記第2温度段階まで前記容器内の温度を段差状に上昇させる第2昇温段階とを有し、

前記第3温度範囲は、第3基準温度を含み、

前記第3基準温度は、前記第3基準温度の時の前記材料ガスの蒸気圧の値が、前記第1基準温度の時の1～5%となるように設定される、[5] ～ [8] の何れか1項に記載のガス供給方法。

[0016] [1 0]

前記第3温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第3保持時間に亘って行われる、[9] に記載のガス供給方法。

[0017] [1 1]

前記第3温度段階は、前記第3保持時間経過後に、前記容器内の圧力が前記第3基準温度での前記材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する、[1 0] に記載のガス供給方法。

[0018] [1 2]

前記第3温度範囲の上限は、前記第2温度範囲の下限よりも低い、[9] ～ [1 1] の何れか1項に記載のガス供給方法。

[0019] [1 3]

前記不純物除去工程は、前記容器内を第4温度範囲に保持する第4温度段階と、前記第4温度段階から前記第3温度段階まで前記容器内の温度を段差状に上昇させる第3昇温段階とを有し、

前記第4温度範囲は、第4基準温度を含み、

前記第4基準温度は、室温に設定される、[9] ～ [1 2] の何れか1項に記載のガス供給方法。

[0020] [1 4]

前記第4温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第4保持時間に亘って行われる、[1 3] に記載のガス供給方法。

[0021] [1 5]

前記第 4 温度段階は、前記第 4 保持時間経過後に、前記容器内の圧力が前記第 4 基準温度での前記材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する、[1 4] に記載のガス供給方法。

[0022] [1 6]

前記第 4 温度範囲の上限は、前記第 3 温度範囲の下限よりも低い、[1 3] ～ [1 5] の何れか 1 項に記載のガス供給方法。

[0023] [1 7]

前記第 4 基準温度の時の前記材料ガスの蒸気圧の値は、前記第 1 基準温度の時の 1 %未満である、[1 3] ～ [1 6] の何れか 1 項に記載のガス供給方法。

[0024] [1 8]

前記不純物除去工程の各々の前記温度段階において、前記容器内で前記固体材料の気化によって生じる気化ガスの排出流量は 1 0 0 ～ 1 0 0 0 s c c m である、[1] ～ [1 7] の何れか 1 項に記載のガス供給方法。

[0025] [1 9]

前記ガス供給工程は、前記第 1 温度段階の終了時以降に開始する、[1] ～ [1 8] の何れか 1 項に記載のガス供給方法。

[0026] [2 0]

前記固体材料の前記主成分は、モリブデン (IV) ジクロリドオキシド (MoO_2Cl_2) である、[1] ～ [1 9] の何れか 1 項に記載のガス供給方法。

[0027] [2 1]

前記容器内の温度として、前記容器内の前記固体材料の温度を用いる、[1] ～ [2 0] の何れか 1 項に記載のガス供給方法。

[0028] [2 2]

前記容器と、前記容器内の温度を上昇させる加熱装置と、少なくとも 1 つの排出ライン仕切弁からなる排出ライン開閉部を有する前記排出ラインと、

前記排出ライン上に設けられる真空ポンプと、前記排出ライン上に設けられる排出ライン流量調整部と、少なくとも1つの供給ライン仕切弁からなる供給ライン開閉部を有する前記供給ラインと、前記加熱装置、前記排出ライン開閉部、前記真空ポンプ、前記排出ライン流量調整部及び前記供給ライン開閉部を制御する制御部とを有するガス供給装置を用いる、[1]～[21]の何れか1項に記載のガス供給方法。

[0029] [23]

前記容器と、前記容器内の温度を上昇させる加熱装置と、少なくとも1つの排出ライン仕切弁からなる排出ライン開閉部を有する前記排出ラインと、前記排出ライン上に設けられる真空ポンプと、前記排出ライン上に設けられる排出ライン流量調整部と、少なくとも1つの供給ライン仕切弁からなる供給ライン開閉部を有する前記供給ラインと、前記加熱装置、前記排出ライン開閉部、前記真空ポンプ、前記排出ライン流量調整部及び前記供給ライン開閉部を制御する制御部とを有し、

前記制御部により、[1]～[21]の何れか1項に記載のガス供給方法を行うことができ、

前記制御部は、前記不純物除去工程の各々の前記温度段階を順次行うように前記加熱装置、前記排出ライン開閉部、前記真空ポンプ、前記排出ライン流量調整部及び前記供給ライン開閉部を制御する段階的不純物除去モードで動作できる、ガス供給装置。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、固体材料の不純物を効率的に除去できるガス供給方法及びガス供給装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の一例を示す配管図である。

[図2]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図3]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図4]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図5]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図6]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図7]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図8]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図9]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図10]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図11]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図12]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられるガス供給装置の他の例を示す配管図である。

[図13]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられる容器及び加熱装置の一例を示す断面図である。

[図14]本発明の一実施形態のガス供給方法において用いられる容器及び加熱装置の他の例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、図面を参照しつつ本発明の実施形態を例示説明する。

[0033] 本発明の一実施形態においてガス供給方法は、容器2内で固体材料M（図13参照）の不純物の気化によって生じる不純物ガスを含む排出ガスを容器

2内から排出ライン5（図1参照）を通して排出する不純物除去工程と、容器2内で固体材料Mにおける不純物を除く主成分の気化によって生じる成膜用の材料ガスを含む供給ガスを容器2内から供給ライン9（図1参照）を通して成膜室へ供給するガス供給工程とを有し、不純物除去工程は、容器2内の温度を第1温度範囲に保持する第1温度段階と、容器2内の温度を第2温度範囲に保持する第2温度段階と、第2温度段階から第1温度段階まで容器2内の温度を段差状に上昇させる第1昇温段階とを有する。

[0034] 上記構成によれば、不純物除去工程において、第2温度段階と第1温度段階による段階的な不純物の除去を行うことで、固体材料Mの主成分の減少を抑えた効率的な不純物の除去を実現できる。したがって、ガス供給工程において、不純物成分の少ない高純度の成膜用の材料ガスからなる気化ガスを効率的に半導体製造用などの成膜室へ供給することができる。

[0035] 第1温度範囲は、100～200℃の範囲内で設定される第1基準温度を含む。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。第1基準温度は、より好ましくは110～190℃であり、より好ましくは120～180℃であり、より好ましくは130～170℃であり、より好ましくは140～160℃である。

[0036] 第1温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第1保持時間に亘って行われる。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。第1保持時間は、より好ましくは10～50分であり、より好ましくは15～45分であり、より好ましくは20～40分であり、より好ましくは25～35分である。

[0037] 第1温度段階は、第1保持時間経過後に、容器2内の圧力が第1基準温度での材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0038] 第2温度範囲は、第2基準温度を含み、第2基準温度は、第2基準温度の時の材料ガスの蒸気圧の値が、第1基準温度の時の10～25%となるように設定される。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率

を高めることができる。

[0039] 第2温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第2保持時間に亘って行われる。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。第2保持時間は、より好ましくは10～50分であり、より好ましくは15～45分であり、より好ましくは20～40分であり、より好ましくは25～35分である。

[0040] 第2温度段階は、第2保持時間経過後に、容器2内の圧力が第2基準温度での材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0041] 第2温度範囲の上限は、第1温度範囲の下限よりも低い。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0042] 不純物除去工程は、容器2内を第3温度範囲に保持する第3温度段階と、第3温度段階から第2温度段階まで容器2内の温度を段差状に上昇させる第2昇温段階とを有し、第3温度範囲は、第3基準温度を含み、第3基準温度は、第3基準温度の時の材料ガスの蒸気圧の値が、第1基準温度の時の1～5%となるように設定される。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0043] 第3温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第3保持時間に亘って行われる。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。第3保持時間は、より好ましくは10～50分であり、より好ましくは15～45分であり、より好ましくは20～40分であり、より好ましくは25～35分である。

[0044] 第3温度段階は、第3保持時間経過後に、容器2内の圧力が第3基準温度での材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0045] 第3温度範囲の上限は、第2温度範囲の下限よりも低い。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0046] 不純物除去工程は、容器2内を第4温度範囲に保持する第4温度段階と、

第4温度段階から第3温度段階まで容器2内の温度を段差状に上昇させる第3昇温段階とを有し、第4温度範囲は、第4基準温度を含み、第4基準温度は、室温に設定される。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0047] 第4温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第4保持時間に亘って行われる。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。第4保持時間は、より好ましくは10～50分であり、より好ましくは15～45分であり、より好ましくは20～40分であり、より好ましくは25～35分である。

[0048] 第4温度段階は、第4保持時間経過後に、容器2内の圧力が第4基準温度での材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0049] 第4温度範囲の上限は、第3温度範囲の下限よりも低い。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0050] 第4基準温度の時の材料ガスの蒸気圧の値は、第1基準温度の時の1%未満である。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0051] 第4基準温度の時の材料ガスの蒸気圧の値が第1基準温度の時の1%未満である場合に第4温度段階を行い、第4基準温度の時の材料ガスの蒸気圧の値が第1基準温度の時の1%以上である場合に第4温度段階を行わない構成としてもよい。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0052] 不純物除去工程の各々の温度段階において、容器2内で固体材料Mの気化によって生じる気化ガスの排出流量は100～1000sccmである。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。上記排出流量は、より好ましくは100～900sccmであり、より好ましくは100～800sccmであり、より好ましくは100～700sccmであり、より好ましくは100～600sccmであり、より好

ましくは100～500 s c c mであり、より好ましくは200～400 s c c mである。

- [0053] 不純物除去工程の第1温度段階において、第1温度範囲は、例えば第1基準温度に対する $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に設定される。不純物除去工程の第2温度段階において、第2温度範囲は、例えば第2基準温度に対する $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に設定される。不純物除去工程の第3温度段階において、第3温度範囲は、例えば第3基準温度に対する $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に設定される。不純物除去工程の第4温度段階において、第4温度範囲は、例えば第4基準温度に対する $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内、より好ましくは $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に設定される。
- [0054] ガス供給工程は、第1温度段階の終了時以降に開始する。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。
- [0055] 固体材料Mは、常温、常圧、すなわち 25°C 、1気圧で固体となる材料である。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。
- [0056] 固体材料Mの主成分は、モリブデン(IV)ジクロリドオキシド(MoO_2Cl_2)である。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。
- [0057] 固体材料Mの主成分は、モリブデン(IV)ジクロリドオキシドに限らず、例えば、ゲルマニウム、ガリウム、アルミニウム、ハフニウム、タングステン、モリブデン等の無機金属塩化物及び無機金属オキシ塩化物であってもよい。
- [0058] 容器2内の温度として、容器2内の固体材料Mの温度を用いる構成としてもよい。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。
- [0059] 本実施形態のガス供給方法は、図1に示すように、容器2と、容器2内の

温度を上昇させる加熱装置 3 と、少なくとも 1 つの排出ライン仕切弁 4 a からなる排出ライン開閉部 4 を有する排出ライン 5 と、排出ライン 5 上に設けられる真空ポンプ 6 と、排出ライン 5 上に設けられる排出ライン流量調整部 7 と、少なくとも 1 つの供給ライン仕切弁 8 a からなる供給ライン開閉部 8 を有する供給ライン 9 と、加熱装置 3、排出ライン開閉部 4、真空ポンプ 6、排出ライン流量調整部 7 及び供給ライン開閉部 8 を制御する制御部（図 1 3 参照）とを有するガス供給装置 1 を用いる。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。制御部はコンピュータ等によって構成される。

[0060] 制御部は、不純物除去工程の各々の温度段階を順次行うように加熱装置 3、排出ライン開閉部 4、真空ポンプ 6、排出ライン流量調整部 7 及び供給ライン開閉部 8 を制御する段階的不純物除去モードで動作できる構成としてもよい。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0061] 排出ライン流量調整部 7 は、真空ポンプ 6 の一次側に配置される。上記構成によれば、不純物除去工程による不純物の除去効率を高めることができる。

[0062] 排出ライン流量調整部 7 は、図 1 に示すように、排出ライン 5 上に設けられるマスフローコントローラ（MFC : Mass Flow Controller）などの質量流量制御器 7 a によって構成される。上記構成によれば、排出ライン流量調整部 7 の構成を単純化できる。

[0063] 排出ライン流量調整部 7 は、図 3 に示すように、排出ライン 5 上に設けられる質量流量制御器 7 a と、少なくとも 1 つの迂回ライン仕切弁 10 a からなる迂回ライン開閉部 10 を有し、質量流量制御器 7 a を迂回する迂回ライン 7 b とによって構成してもよい。上記構成によれば、制御部によって質量流量制御器 7 a と迂回ライン開閉部 10 とを制御することで、排出ライン流量調整部 7 を通過する排出ガスの流量を適切に制御できる。

[0064] 排出ライン流量調整部 7 は、図 5 に示すように、排出ライン 5 上に設けら

れるオリフィス 7 c によって構成される。上記構成によれば、排出ライン流量調整部 7 の構成を単純化できる。

[0065] 排出ライン流量調整部 7 は、図 7 に示すように、排出ライン 5 上に設けられるオリフィス 7 c と、少なくとも 1 つの迂回ライン仕切弁 10 a からなる迂回ライン開閉部 10 を有し、オリフィス 7 c を迂回する迂回ライン 7 b によって構成してもよい。上記構成によれば、制御部によってオリフィス 7 c と迂回ライン開閉部 10 とを制御することで、排出ライン流量調整部 7 を通過する排出ガスの流量を適切に制御できる。

[0066] 排出ライン流量調整部 7 は、図 9 に示すように、排出ライン 5 上に設けられる背圧弁 7 d によって構成される。上記構成によれば、排出ライン流量調整部 7 の構成を単純化できる。

[0067] 排出ライン流量調整部 7 は、図 11 に示すように、排出ライン 5 上に設けられる背圧弁 7 d と、少なくとも 1 つの迂回ライン仕切弁 10 a からなる迂回ライン開閉部 10 を有し、背圧弁 7 d を迂回する迂回ライン 7 b によって構成してもよい。上記構成によれば、制御部によって背圧弁 7 d と迂回ライン開閉部 10 とを制御することで、排出ライン流量調整部 7 を通過する排出ガスの流量を適切に制御できる。

[0068] 不純物除去工程は、容器 2 内で固体材料 M の不純物の気化によって生じる不純物ガスを含む排出ガスを、容器 2 内に導入したキャリアガスとともに、容器 2 内から排出ライン 5 を通して排出する構成としてもよい。上記構成によれば、排出ガスをキャリアガスによって効率的に排出できる。

[0069] 上記のようなキャリアガスの利用のために、ガス供給装置 1 は、図 2（排出ライン流量調整部 7 が質量流量制御器 7 a によって構成される例）、図 4（排出ライン流量調整部 7 が質量流量制御器 7 a 及び迂回ライン 7 b によって構成される例）、図 6（排出ライン流量調整部 7 がオリフィス 7 c によって構成される例）、図 8（排出ライン流量調整部 7 がオリフィス 7 c 及び迂回ライン 7 b によって構成される例）、図 10（排出ライン流量調整部 7 が背圧弁 7 d によって構成される例）、図 12（排出ライン流量調整部 7 が背

圧弁 7 d 及び迂回ライン 7 b によって構成される例) に示すように、容器 2 内にキャリアガスを導入する導入ライン 1 1 を有し、導入ライン 1 1 は、少なくとも 1 つの導入ライン仕切弁 1 2 a からなる導入ライン開閉部 1 2 を有し、導入ライン開閉部 1 2 は制御部によって制御される構成としてもよい。

[0070] 導入ライン 1 1 は、導入ライン 1 1 上に導入ライン流量調整部 1 3 を有する構成としてもよい。上記構成によれば、キャリアガスによる排出ガスの排出効率を向上できる。導入ライン流量調整部 1 3 は例えば質量流量制御器 7 a によって構成できる。

[0071] ガス供給装置 1 は、排出ライン 5 及び供給ライン 9 に（導入ライン 1 1 を有する場合は導入ライン 1 1 にも）並列に着脱可能に接続される複数の容器 2 を有する構成としてもよい。上記構成によれば、容器 2 の交換時にも不純物除去工程及びガス供給工程を停止することなく供給ガスの供給を継続できる。この場合、加熱装置 3 を各々の容器 2 に対応するように複数設けてもよいし、共通の加熱装置 3 によって複数の容器 2 を加熱できる構成としてもよい。

[0072] 加熱装置 3 は、容器 2 自体を加熱することで容器 2 内の固体材料 M を加熱する構成としてもよいし、容器 2 内の固体材料 M を直接加熱する構成としてもよい。

[0073] 図 1 3 に示すように、加熱装置 3 は、容器 2 の底部を加熱する底部加熱部 3 a を有する構成としてもよい。上記構成によれば、不純物除去工程において気化によって固体部分が減少する固体材料 M を自重によって底部加熱部 3 a に密接させながら効率良く加熱できる。伝熱部の表面積を広げて熱効率をさらに向上するために、図 1 4 に示すように、容器 2 の底部に上方へ突出する突出部 2 a を設け、底部加熱部 3 a が突出部 2 a を介して固体材料 M を加熱する構成としてもよい。制御装置 1 7 は、容器 2 内の固体材料 M（好ましくは図 1 3 に示すように固体材料 M の下部又は下端部）の温度を目標温度に近づけるように加熱装置 3（好ましくは図 1 3 に示すように底部加熱部 3 a）の温度を（例えば P I D 制御によって）フィードバック制御（図 1 3 中の

破線矢印参照)する第1温度調節器17aを有する構成としてもよい。上記構成によれば、容器2内の固体材料Mの温度を正確に制御できるので、不純物除去工程による不純物の除去効率をさらに高めることができる。その場合、図13に示すように、容器2内の固体材料Mの温度を測定して第1温度調節器17aへ測定値を送る第1温度センサ18a(例えば熱電対)と、加熱装置3(底部加熱部3a)の温度を測定して第1温度調節器17aへ測定値を送る第2温度センサ18b(例えば熱電対)とを設けてもよい。第2温度センサ18bによって加熱装置3(底部加熱部3a)の異常昇温を検知した場合に第1温度調節器17aから加熱装置3(底部加熱部3a)へ停止信号(図13中の二点鎖線矢印参照)を送り、停止させる構成としてもよい。

[0074] 容器2内の温度として、容器2内の固体材料Mの温度ではなく、容器2自体の温度を用いる構成としてもよい。この場合、制御装置17は、底部加熱部3aの温度を目標温度に近づけるように底部加熱部3aの温度をフィードバック制御する第1温度調節器17aを有する構成としてもよい。また、制御装置17は、容器2の胴部を加熱する加熱装置3の胴部加熱部3bの温度を目標温度に近づけるように胴部加熱部3bの温度をフィードバック制御(図13中の破線矢印参照)する第2温度調節器17bを有する構成としてもよい。その場合、図13に示すように、胴部加熱部3bの温度を測定して第2温度調節器17bへ測定値を送る第3温度センサ18c(例えば熱電対)を設けてもよい。

[0075] 図1に示すように、ガス供給装置1は、排出ライン5及び供給ライン9にパージガスを導入するパージライン14を有し、パージライン14は、少なくとも1つのパージライン仕切弁15aからなるパージライン開閉部15を有する。パージライン開閉部15は制御部によって制御される。上記構成によれば、適宜のタイミングでパージガスによって排出ライン5及び供給ライン9内を浄化できる。

[0076] パージライン14は、パージライン14上にパージライン流量調整部16を有する。上記構成によれば、パージガスによる浄化効率を向上できる。パ

ーライン流量調整部 1 6 は例えば質量流量制御器 7 a によって構成できる。

[0077] 本発明は前述した実施形態に限定されず、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

[0078] したがって、前述した実施形態のガス供給方法は、容器 2 内で固体材料 M の不純物の気化によって生じる不純物ガスを含む排出ガスを容器 2 内から排出ライン 5 を通して排出する不純物除去工程と、容器 2 内で固体材料 M における不純物を除く主成分の気化によって生じる成膜用の材料ガスを含む供給ガスを容器 2 内から供給ライン 9 を通して成膜室へ供給するガス供給工程とを有し、不純物除去工程は、容器 2 内の温度を第 1 温度範囲に保持する第 1 温度段階と、容器 2 内の温度を第 2 温度範囲に保持する第 2 温度段階と、第 2 温度段階から第 1 温度段階まで容器 2 内の温度を段差状に上昇させる第 1 昇温段階とを有する、ガス供給方法である限り変更可能である。

実施例

[0079] 図 1 に示すガス供給装置 1 を用いて、第 4 温度段階、第 3 温度段階、第 2 温度段階、第 1 温度段階をこの順に行う不純物除去工程を行った。固体材料の主成分は、モリブデン（IV）ジクロリドオキシドとした。各々の温度段階において、（1）当該温度段階の基準温度、（2）当該温度段階の基準温度の時の材料ガスの蒸気圧の値、（3）第 1 基準温度の時の材料ガスの蒸気圧の値に対する（2）の値の比率、（4）当該温度段階の保持時間、（5）当該温度段階の気化ガスの排出流量は、次の表に示すとおりとした。

[0080] [表1]

	(1) 当該温度段階の基準温度 (°C)	(2) 当該温度段階の基準温度の時の材料ガスの蒸気圧の値 (torr)	(3) 第 1 基準温度の時の材料ガスの蒸気圧の値に対する (2) の値の比率 (%)	(4) 当該温度段階の保持時間 (分)	(5) 当該温度段階の気化ガスの排出流量 (sccm)
第 4 温度段階	25	0.02	0.003	30	300
第 3 温度段階	100	19	3	30	300
第 2 温度段階	125	97	16	30	300
第 1 温度段階	150	600	100	30	300

[0081] その結果、I C P－M S（誘導結合プラズマ質量分析計）で測定した固体

材料中の金属不純物の濃度と、重量計で測定した固体材料中の主成分であるモリブデン（IV）ジクロリドオキシドの残量は、次の表に示すとおりとなった。その結果、固体材料中の主成分の消費量を２％に抑えた非常に効率的な不純物の除去を達成できることが確認された。

[0082] [表2]

		不純物除去 工程の実施前	第４温度段階 の終了時	第３温度段階 の終了時	第２温度段階 の終了時	第１温度段階 の終了時
固体材料中の 金属不純物の 濃度（ng/g）	V	150	18	6	3	<1
	As	1300	232	131	5	3
	Sn	3000	1600	10	9	6
	Sb	156	3	2	2	1
	Re	48	2	<1	<1	<1
固体材料中の MoO ₂ C ₂ の残量（g）		5000	5000	4998	4985	4904

符号の説明

- [0083]
- １ ガス供給装置
 - ２ 容器
 - ３ 加熱装置
 - ３ a 底部加熱部
 - ３ b 胴部加熱部
 - ４ 排出ライン開閉部
 - ４ a 排出ライン仕切弁
 - ５ 排出ライン
 - ６ 真空ポンプ
 - ７ 排出ライン流量調整部
 - ７ a 質量流量制御器
 - ７ b 迂回ライン
 - ７ c オリフィス
 - ７ d 背圧弁
 - ８ 供給ライン開閉部
 - ８ a 供給ライン仕切弁
 - ９ 供給ライン

- 1 0 迂回ライン開閉部
- 1 0 a 迂回ライン仕切弁
- 1 1 導入ライン
- 1 2 導入ライン開閉部
- 1 2 a 導入ライン仕切弁
- 1 3 導入ライン流量調整部
- 1 4 パージライン
- 1 5 パージライン開閉部
- 1 5 a パージライン仕切弁
- 1 6 パージライン流量調整部
- 1 7 制御装置
- 1 7 a 第1 温度調節器
- 1 7 b 第2 温度調節器
- 1 8 a 第1 温度センサ
- 1 8 b 第2 温度センサ
- 1 8 c 第3 温度センサ
- M 固体材料

請求の範囲

- [請求項1] 容器内で固体材料の不純物の気化によって生じる不純物ガスを含む排出ガスを前記容器内から排出ラインを通して排出する不純物除去工程と、
- 前記容器内で前記固体材料における前記不純物を除く主成分の気化によって生じる成膜用の材料ガスを含む供給ガスを前記容器内から供給ラインを通して成膜室へ供給するガス供給工程とを有し、
- 前記不純物除去工程は、前記容器内の温度を第1温度範囲に保持する第1温度段階と、前記容器内の温度を第2温度範囲に保持する第2温度段階と、前記第2温度段階から前記第1温度段階まで前記容器内の温度を段差状に上昇させる第1昇温段階とを有する、ガス供給方法。
- [請求項2] 前記第1温度範囲は、100～200℃の範囲内で設定される第1基準温度を含む、請求項1に記載のガス供給方法。
- [請求項3] 前記第1温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第1保持時間に亘って行われる、請求項2に記載のガス供給方法。
- [請求項4] 前記第1温度段階は、前記第1保持時間経過後に、前記容器内の圧力が前記第1基準温度での前記材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する、請求項3に記載のガス供給方法。
- [請求項5] 前記第2温度範囲は、第2基準温度を含み、
- 前記第2基準温度は、前記第2基準温度の時の前記材料ガスの蒸気圧の値が、前記第1基準温度の時の10～25%となるように設定される、請求項2に記載のガス供給方法。
- [請求項6] 前記第2温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第2保持時間に亘って行われる、請求項5に記載のガス供給方法。
- [請求項7] 前記第2温度段階は、前記第2保持時間経過後に、前記容器内の圧力が前記第2基準温度での前記材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する、請求項6に記載のガス供給方法。

- [請求項8] 前記不純物除去工程は、前記容器内を第3温度範囲に保持する第3温度段階と、前記第3温度段階から前記第2温度段階まで前記容器内の温度を段差状に上昇させる第2昇温段階とを有し、
前記第3温度範囲は、第3基準温度を含み、
前記第3基準温度は、前記第3基準温度の時の前記材料ガスの蒸気圧の値が、前記第1基準温度の時の1～5%となるように設定される、請求項5に記載のガス供給方法。
- [請求項9] 前記第3温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第3保持時間に亘って行われる、請求項8に記載のガス供給方法。
- [請求項10] 前記第3温度段階は、前記第3保持時間経過後に、前記容器内の圧力が前記第3基準温度での前記材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する、請求項9に記載のガス供給方法。
- [請求項11] 前記不純物除去工程は、前記容器内を第4温度範囲に保持する第4温度段階と、前記第4温度段階から前記第3温度段階まで前記容器内の温度を段差状に上昇させる第3昇温段階とを有し、
前記第4温度範囲は、第4基準温度を含み、
前記第4基準温度は、室温に設定される、請求項8に記載のガス供給方法。
- [請求項12] 前記第4温度段階は、10～60分の範囲内で設定される少なくとも第4保持時間に亘って行われる、請求項11に記載のガス供給方法。
- [請求項13] 前記第4温度段階は、前記第4保持時間経過後に、前記容器内の圧力が前記第4基準温度での前記材料ガスの蒸気圧以下となった時に終了する、請求項12に記載のガス供給方法。
- [請求項14] 前記固体材料の前記主成分は、モリブデン（IV）ジクロリドオキシド（ MoO_2Cl_2 ）である、請求項1に記載のガス供給方法。
- [請求項15] 前記容器内の温度として、前記容器内の前記固体材料の温度を用いる、請求項1に記載のガス供給方法。

[請求項16] 前記容器と、前記容器内の温度を上昇させる加熱装置と、少なくとも1つの排出ライン仕切弁からなる排出ライン開閉部を有する前記排出ラインと、前記排出ライン上に設けられる真空ポンプと、前記排出ライン上に設けられる排出ライン流量調整部と、少なくとも1つの供給ライン仕切弁からなる供給ライン開閉部を有する前記供給ラインと、前記加熱装置、前記排出ライン開閉部、前記真空ポンプ、前記排出ライン流量調整部及び前記供給ライン開閉部を制御する制御部とを有し、

前記制御部により、請求項1～15の何れか1項に記載のガス供給方法を行うことができ、

前記制御部は、前記不純物除去工程の各々の前記温度段階を順次行うように前記加熱装置、前記排出ライン開閉部、前記真空ポンプ、前記排出ライン流量調整部及び前記供給ライン開閉部を制御する段階的不純物除去モードで動作できる、ガス供給装置。