

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-131632

(P2005-131632A)

(43) 公開日 平成17年5月26日(2005.5.26)

(51) Int. Cl.⁷

B01J 4/00
H01L 21/205
// C23C 16/455

F I

B01J 4/00 101
H01L 21/205
C23C 16/455

テーマコード(参考)

4G068
4K030
5F045

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-241464 (P2004-241464)
(22) 出願日 平成16年8月20日(2004.8.20)
(31) 優先権主張番号 特願2003-349933 (P2003-349933)
(32) 優先日 平成15年10月8日(2003.10.8)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 300065121
アデカ総合設備株式会社
東京都荒川区東日暮里五丁目48番5号
(71) 出願人 000000387
旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(74) 代理人 100076532
弁理士 羽鳥 修
(72) 発明者 日置 晃
東京都荒川区東日暮里5-48-5 アデ
カ総合設備株式会社内
(72) 発明者 中川 敏
茨城県鹿島郡神栖町東和田29番地 旭電
化工業株式会社内

最終頁に続く

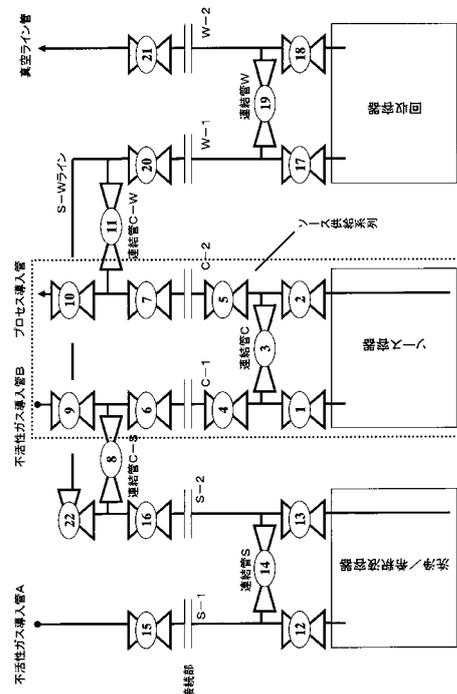
(54) 【発明の名称】 流体供給装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 外環境に触れることで汚染、分解又は変質しやすい流体の供給にあたり、外環境の影響のない流体供給装置を提供すること。

【解決手段】 流体を供給するための供給装置であり、ソースを貯蔵するソース容器、供給装置内を洗浄する液体を貯蔵する洗浄及び/又は希釈液容器、洗浄処理後の洗浄液を貯蔵する回収容器、不活性ガスを導入するための不活性ガス導入管A、B、真空ラインに接続するための真空ライン管プロセスへ導入するプロセス導入管を具備し、各容器及び容器間はバルブと連結管Cにより連結され、洗浄工程ではソースを回収容器に移し、次に洗浄液を供給装置の経路に供給して、洗浄液を回収容器にうつす。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流体を供給するための供給装置であり、少なくとも1つの流体又は流体を発生させるソースを貯蔵するソース容器、少なくとも1つの供給装置内を洗浄するための液体或いはソースを希釈するための液体を貯蔵する洗浄及び/又は希釈液容器、少なくとも1つの洗浄処理後の洗浄液を貯蔵する回収容器、少なくとも1つの不活性ガスを導入するための不活性ガス導入管A、少なくとも1つの不活性ガス導入管B、少なくとも1つの真空ラインに接続するための真空ライン管、少なくとも1つの流体をプロセスへ導入するプロセス導入管を具備してなり、ソース容器は、容器内部へ繋がる容器管C-1及び容器管C-2を有し、容器管C-1には容器側からバルブ1、バルブ4が配置され、容器管C-2には容器側からバルブ2、バルブ5が配置され、バルブ1、バルブ4の間とバルブ2、バルブ5の間がバルブ3を有する連結管Cにより連結されるものであり；洗浄及び/又は希釈液容器は、容器内部へ繋がる容器管S-1及び容器管S-2を有し、容器管S-1にはバルブ12が配置され、容器管S-2にはバルブ13が配置され、容器管S-1とS-2は、バルブ12とバルブ13を起点として容器から遠い位置でバルブ14を有する連結管Sにより連結されるものであり；回収容器は、容器内部へ繋がる容器管W-1及び容器管W-2を有し、容器管W-1にはバルブ17が配置され、容器管W-2にはバルブ18が配置され、容器管W-1とW-2は、バルブ17とバルブ18を起点として容器から遠い位置でバルブ19を有する連結管Wにより連結されるものであり；不活性ガス導入管Aは、バルブ15を經由して容器管S-1と接続部S-1により接続され、真空ライン管は、バルブ21を經由して容器管W-2と接続部W-2により接続され；不活性ガス導入管Bは、バルブ9、バルブ6を經由してバルブ4と接続部C-1により接続され；プロセス導入管は、バルブ10、バルブ7を經由して、バルブ5と接続部C-2により接続され；バルブ13とバルブ17は、接続部S-2（バルブ13側）と接続部W-1（バルブ17側）によりS-Wラインで連結されており、S-Wラインは、接続部S-2側からバルブ16、バルブ22、バルブ20が配置され、さらに、バルブ16とバルブ22の間とバルブ9とバルブ6の間は、バルブ8を有する連結管C-Sにより連結され、バルブ22とバルブ20の間とバルブ10とバルブ7の間は、バルブ11を有する連結管C-Wにより、連結される流体供給装置。

【請求項 2】

流体を供給するための供給装置であり、流体又は流体を発生させるソースを貯蔵するソース容器1及びソース容器2、供給装置内を洗浄するための液体或いはソースを希釈するための液体を貯蔵する洗浄及び/又は希釈液容器、洗浄処理後の洗浄液を貯蔵する回収容器、不活性ガスを導入するための不活性ガス導入管A、不活性ガス導入管B、不活性ガス導入管B'、真空ラインに接続するための真空ライン管、2つの流体をプロセスへ導入するプロセス導入管を具備してなり、ソース容器1は、容器内部へ繋がる容器管C-1及び容器管C-2を有し、容器管C-1には容器側からバルブ1、バルブ4が配置され、容器管C-2には容器側からバルブ2、バルブ5が配置され、バルブ1、バルブ4の間とバルブ2、バルブ5の間がバルブ3を有する連結管Cにより連結されるものであり、ソース容器2は、容器内部へ繋がる容器管C-1'及び容器管C-2'を有し、容器管C-1'には容器側からバルブ1'、バルブ4'が配置され、容器管C-2'には容器側からバルブ2'、バルブ5'が配置され、バルブ1'、バルブ4'の間とバルブ2'、バルブ5'の間がバルブ3'を有する連結管C'により連結されるものであり；洗浄及び/又は希釈液容器は、容器内部へ繋がる容器管S-1及び容器管S-2を有し、容器管S-1にはバルブ12が配置され、容器管S-2にはバルブ13が配置され、容器管S-1とS-2は、バルブ12とバルブ13を起点として容器から遠い位置でバルブ14を有する連結管Sにより連結されるものであり；回収容器は、容器内部へ繋がる容器管W-1及び容器管W-2を有し、容器管W-1にはバルブ17が配置され、容器管W-2にはバルブ18が配置され、容器管W-1とW-2は、バルブ17とバルブ18を起点として容器から遠い位置でバルブ19を有する連結管Wにより連結されるものであり；不活性ガス導入管Aは、バ

バルブ15を經由して容器管S-1と接続部S-1により接続され、真空ライン管は、バルブ21を經由して容器管W-2と接続部W-2により接続され；不活性ガス導入管Bは、バルブ9、バルブ6を經由してバルブ4と接続部C-1により接続され；不活性ガス導入管B'は、バルブ9'、バルブ6'を經由してバルブ4'と接続部C-1'により接続され；プロセス導入管は、バルブ10、バルブ7を經由して、バルブ5と接続部C-2により接続され；もう1つのプロセス導入管は、バルブ10'、バルブ7'を經由して、バルブ5'と接続部C-2'により接続され；バルブ13とバルブ17は、接続部S-2（バルブ13側）と接続部W-1（バルブ17側）によりS-Wラインで連結されており、S-Wラインは、接続部S-2側からバルブ16、バルブ22、バルブ20が配置され、さらに、バルブ16とバルブ22の間とバルブ9とバルブ6の間は、バルブ8を有する連結管C-Sにより連結され、バルブ16とバルブ22の間とバルブ9'とバルブ6'の間は、バルブ8'を有する連結管C'-Sにより連結され、バルブ22とバルブ20の間とバルブ10とバルブ7の間は、バルブ11を有する連結管C-Wにより連結され、バルブ22とバルブ20の間とバルブ10'とバルブ7'の間は、バルブ11'を有する連結管C'-Wにより、連結される流体供給装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大気又は光等の外環境に触れることにより、汚染、分解又は変質する化合物や組成物からなるソースを流体として供給するための供給装置に関し、詳しくは、洗浄及び乾燥により外環境の影響を排除することのできる原料供給装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

CVD（Chemical Vapor Deposition）法及びALD（Atomic Layer Deposition）法においては、原料に水、酸素、二酸化炭素や光に対して反応性の大きい珪素化合物、リン化合物、ホウ素化合物、金属化合物或いはこれらの組成物をプレカーサとして使用しているが、原料容器の着脱時に原料が外環境に触れて生成する固相が配管内に固着すると、気化供給、気相成長反応、あるいは半導体薄膜の品質に悪影響を与える。また、アルキル金属化合物等の反応性の大きいものは、発火、爆発の危険もある。また、液体クロマトグラフやガスクロマトグラフ等の分析プロセスにおいても、被分析物質が外環境の影響を顕著に

30

【0003】

上記のように、外環境に触れることにより、汚染、分解、変質するソースを流体として用いる生産プロセスや分析プロセスにおいて、プロセスに悪影響を及ぼすソースの分解物や反応物を生じさせないか、分解物や反応物を完全に除去する方法が求められている。

【0004】

上記問題に対し、例えば、特許文献1には、配管とバルブを工夫した原料供給用容器を用いて、配管内の原料残分を流体パージする方法が報告されており、特許文献2には、同様に配管とバルブを工夫した原料供給系の配管内をパージ、減圧する方法が報告されている。また、特許文献3には、原料容器、洗浄液容器、使用済み洗浄液用の容器を有する供給装置を使用し、パージ、減圧する方法が報告されているが、十分な効果を与えるものではなかった。

40

【0005】

【特許文献1】特開2001-108199号公報

【特許文献2】特開平6-244120号公報

【特許文献3】特開2002-343719号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明が解決すべき課題は、外環境に触れることで汚染、分解又は変質しやす

50

い流体の供給にあたり、外環境の影響のない流体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】

【0007】

本発明者等は、検討を重ねた結果、少なくとも1つのソース容器、洗浄及び/又は希釈液容器、回収液容器を具備し、特定の位置に配管、バルブを配置した流体供給装置が上記課題を解決し得ることを知見し本発明に到達した。

【0008】

本発明の流体供給装置は、少なくとも1つの流体又は流体を発生させるソースを貯蔵するソース容器、少なくとも1つの供給装置内を洗浄するための液体或いはソースを希釈するための液体を貯蔵する洗浄及び/又は希釈液容器、少なくとも1つの洗浄処理後の洗浄液を貯蔵する回収容器、少なくとも1つの不活性ガスを導入するための不活性ガス導入管A、少なくとも1つの不活性ガス導入管B、少なくとも1つの真空ラインに接続するための真空ライン管、少なくとも1つの流体をプロセスへ導入するプロセス導入管を具備してなり、ソース容器は、容器内部へ繋がる容器管C-1及び容器管C-2を有し、容器管C-1には容器側からバルブ1、バルブ4が配置され、容器管C-2には容器側からバルブ2、バルブ5が配置され、バルブ1、バルブ4の間とバルブ2、バルブ5の間がバルブ3を有する連結管Cにより連結されるものであり；洗浄及び/又は希釈液容器は、容器内部へ繋がる容器管S-1及び容器管S-2を有し、容器管S-1にはバルブ12が配置され、容器管S-2にはバルブ13が配置され、容器管S-1とS-2は、バルブ12とバルブ13を起点として容器から遠い位置でバルブ14を有する連結管Sにより連結されるものであり；回収容器は、容器内部へ繋がる容器管W-1及び容器管W-2を有し、容器管W-1にはバルブ17が配置され、容器管W-2にはバルブ18が配置され、容器管W-1とW-2は、バルブ17とバルブ18を起点として容器から遠い位置でバルブ19を有する連結管Wにより連結されるものであり；不活性ガス導入管Aは、バルブ15を経由して容器管S-1と接続部S-1により接続され、真空ライン管は、バルブ21を経由して容器管W-2と接続部W-2により接続され；不活性ガス導入管Bは、バルブ9、バルブ6を経由してバルブ4と接続部C-1により接続され；プロセス導入管は、バルブ10、バルブ7を経由して、バルブ5と接続部C-2により接続され；バルブ13とバルブ17は、接続部S-2（バルブ13側）と接続部W-1（バルブ17側）によりS-Wラインで連結されており、S-Wラインは、接続部S-2側からバルブ16、バルブ22、バルブ20が配置され、さらに、バルブ16とバルブ22の間とバルブ9とバルブ6の間は、バルブ8を有する連結管C-Sにより連結され、バルブ22とバルブ20の間とバルブ10とバルブ7の間は、バルブ11を有する連結管C-Wにより、連結される流体供給装置である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、外環境に触れることで汚染、分解又は変質しやすい流体の供給にあたり、外環境の影響のない流体供給装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の流体供給装置は、上記説明のようにソース容器、洗浄及び/又は希釈液容器、回収容器の容器部位；バルブ部位；接続部位を基本構成とするものであり、これらの間には、部位間の距離を調節するために用いられる接続管、連結管等の配管部位を有してもよい。ソース容器、洗浄及び/又は希釈液容器、回収容器はそれぞれ1つでもよく、複数でもよい。最も単純な構成であるソース容器、洗浄及び/又は希釈液容器、回収容器が各々1つの場合を図にすると例えば、下記図1の如く表される。なお、図1は、供給する流体が液体の場合のものである。

【0011】

本発明の流体供給装置において、各容器が複数ある場合は、それに付随する系列の構成が並列に配置されることになる。例えば、ソース容器が2系列以上の場合、図1におい

10

20

30

40

50

て枠で囲んだソース供給系列が並列に配置されることになる。より具体的には、ソース容器が2系列の場合は下記図2の如く表される。

【0012】

本発明の流体供給装置には、上記の基本構成以外に、必要に応じてその構成中にバルブ、分岐管、バイパス管、ドレイン管等を配置してもよく、圧力計、圧力トランスデューサー、圧力制御装置、真空度制御装置、残量計量装置、漏洩検知器、エジェクター、質量流量制御器(MFC)又は質量流量計(MFM)、フィルター、ガス純化装置の流量制御機器等のプロセス制御やメンテナンスのための部材を配置することができる。また、系内の清浄度を高めるために部分的又は全体的に加熱ができるように必要に応じてヒーターや加熱コントロール装置を配していてもよい。

10

【0013】

上記の加熱するためのヒーターは、例えば、S-Wライン、連結管C-W、バルブ6、7、8、9、10、11、15、16、20、22を加熱できるように設置される。加熱温度は装置素材やソースにより任意に設定できる。一般的には30 ~ 300 であり、50 ~ 150 が好ましい。

【0014】

さらに、容器部位には充填ポート、排出ポートなど容器のメンテナンスに係わる予備ポートを設置してもよく、圧力計、レベルメーター、残量計量装置等を設置してもよい。また、真空ポンプ保護のため、真空ラインのポンプ前段にソース材料、溶剤などの吸収・吸着剤を設置することが好ましい。吸収・吸着剤としては活性白土、活性アルミナ、天然又は合成ゼオライト、モレキュラシーブス、活性炭等を用いることができる。

20

【0015】

これらの各部位の部材については、流体の分解、変質の要因となる外環境因子を遮断し、流体に対して実質的に不活性なものが使用される。

【0016】

上記の部材の材質としては、テフロン(登録商標)等のフッ素化樹脂、シリコン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ナイロン等のポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、PET、塩ビ等の合成樹脂類; SUS316、316L、304、304L、317、317Lに代表されるオーステナイト系ステンレス、SUS405、410、430、TP409に代表されるフェライト系ステンレス、SUS329に代表される2層ステンレス等の各種ステンレス材、ハステロイ等のニッケル合金、チタン、アルミ等の金属類; ガラス、石英等のガラス類; アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化タンタル、窒化珪素、窒化チタン等のセラミックス類が挙げられ、これらは単独又は併用して使用することができる。また、材料や目的精度によってはテフロン(登録商標)やガラスなどの不活性材料で表面をコーティングしてもよい。

30

【0017】

CVD、ALDプロセスに使用される場合には、高真空対応性や高清浄度保持に適するステンレス材が好ましく、更に流体接触部分は、配管からのパーティクル、金属溶出、その他水などの不純分放出を防ぐため、バフ研磨処理、電解研磨処理、更に物理的及び/または化学的研磨手法を併用したECB、MCP等の高精度研磨を施した上、精密洗浄を施し、十分に乾燥を施した表面状態とすることが好ましく、必要に応じて表面にオゾンパッシベーション、酸素/加熱処理によるパッシベーション化、フッ化処理などによる不導体化処理など、2次的なクリーン化処理を施してもよい。

40

【0018】

また、CVD、ALDプロセスに使用される場合のバルブ部材に用いられるバルブとしては、樹脂シートタイプのダイヤフラムバルブ、オールメタルタイプのダイヤフラムバルブ、ベローズバルブ、流量コントロールバルブ、ニードルバルブ、ボールバルブ、アングルバルブ、バタフライバルブ、ゲートバルブ等が挙げられ、これらは、複数のバルブを一つのバルブにまとめた多連弁又は複数のバルブを組み合わせた集積バルブでもよい。更には、その制御方式は手動、自動制御(圧空駆動、電動駆動等)いずれでもよい。

50

【0019】

CVD、ALDプロセスに使用される場合の配管部位には、ステンレス部材の配管が好適である。SUS316LのAOD又はVOD（シングルメルト材）若しくはVIM/VAR（ダブルメルト材）が使用され、その内表面はBA以上、好ましくはEP処理同等以上のクリーン配管を使用する。強度の耐蝕性を要求される場合など、必要に応じて配管内表面に酸化若しくはフッ素化パッシベーション処理等を施しても良い。また、配管同士またはフィッティング類との固定接続は通常クリーン雰囲気下での突き合わせ自動溶接によるものが好適である。

【0020】

また、CVD、ALDプロセスに使用される場合の接続部分及びバルブや配管のフィッティングによる接続する場合の方式としては、NW、KW、ICF、ISO、スエジロック、VCR、UJR、CVC、MCG、UPG、スーパーJSK、VTF等が挙げられる。ソース（流体）、洗浄液、不活性ガスとの接触部分には、締め付け時のパーティクル発生を極力抑えることが可能であり、デッドスペースが極力小さいVCR、UJR、CVC、MCG、UPG、スーパーJSKが好ましい。また、多連バルブ同士の接続においては上記接続方式の他、SEMI2787に対応したAGガスケット、NTガスケット接続等の面シール方式による接続方式をとることもできる。

10

【0021】

本発明の流体供給装置により供給される流体は気体又は液体であり、これらは、ソース容器内で固体、液体、気体の状態で存在してもよい。ソース容器内で固体の場合は、加熱及び/又は減圧により液化又は気化して流体とする。本発明の流体供給装置をCVD、ALDプロセスに用いる場合は、本装置からプロセス導入管を通過して供給される流体を薄膜製造原料としてもよく、本装置とは別のリフィールタンク（バッファタンク）を経由してプロセスに供されてもよい。

20

【0022】

CVD、ALD法に使用される場合、上記の流体としては、珪素化合物、リン化合物、ホウ素化合物、金属化合物、混合物や溶液が挙げられ、金属化合物を構成する金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の1族元素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の2族元素、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド元素（ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム）、アクチノイド元素等の3族元素、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムの4族元素、バナジウム、ニオブ、タンタルの5族元素、クロム、モリブデン、タングステンの6族元素、マンガン、テクネチウム、レニウムの7族元素、鉄、ルテニウム、オスミウムの8族元素、コバルト、ロジウム、イリジウムの9族元素、ニッケル、パラジウム、白金の10族元素、銅、銀、金の11族元素、亜鉛、カドミウム、水銀の12族元素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムの13族元素、ゲルマニウム、錫、鉛の14族元素、砒素、アンチモン、ビスマスの15族元素、ポロニウムの16族元素が挙げられる。

30

【0023】

上記の珪素化合物、リン化合物、ホウ素化合物、金属化合物は、CVD、ALD法に使用し得る揮発性を有するものであれば特に制限されることはない。上記の珪素原子、リン原子、ホウ素原子、金属原子と結合し金属化合物を構成する配位子としては、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン化物、メタン、エタン、プロパン、2-プロパン、ブタン等のアルカン類；モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノブチルアミン等のモノアルキルアミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルメチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジ第三ブチルアミン等のジアルキルアミン類；トリメチルシリルアミン、トリエチルシリルアミン等のシリルアミン；メタンイミン、エタンイミン、プロパンイミン、2-プロパンイミン、ブタンイミン、2-ブタンイミン、イソブタンイミン、第三ブタンイミン、ペンタンイミン、第三ペンタンイミン等のアルカンイミ

40

50

ン類；シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、プロピルシクロペンタジエン、イソプロピルシクロペンタジエン、ブチルシクロペンタジエン、第三ブチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン等のシクロペンタジエン類；メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、第三ブチルアルコール、イソブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、第三アミルアルコール、2-メトキシエチルアルコール、1,1-ジメチル-2-メトキシエチルアルコール、2-(N,N'-ジメチル)エチルアルコール、1,1-ジメチル-2-(N,N'-ジメチル)エチルアルコール等のモノアルコール類、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール等のジオール類； -ジケトン；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸-2メトキシエチル等の -ケトエステルなどが挙げられ、これらの配位子は1種類が金属に結合してもよく、2種類以上が結合していてもよく、また、ダブルアルコキシドのように1分子中に2種以上の金属原子を有する複核化合物でもよい。

10

【0024】

上記の金属化合物の具体例としては、例えば2族元素の金属化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0025】

【化1】

20



(式中、 M^1 は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムを表し、 R^a 及び R^b は各々独立にハロゲン原子で置換されてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよい炭素数1~20のアルキル基を表し、 R^j は、炭素数1~4のアルキル基を表す。)

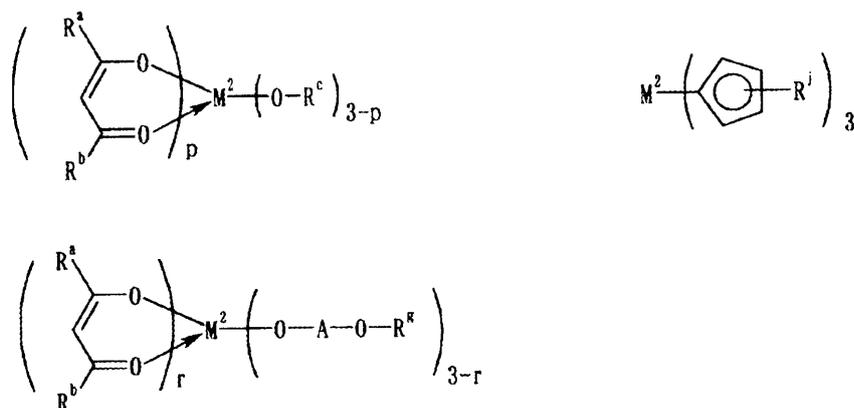
30

【0026】

また、3族元素の金属化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0027】

【化2】



10

(式中、 M^2 は、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを表し、 R^a 、 R^b は、ハロゲン原子で置換されてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^c は炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^s は炭素数1～4のアルキル基を表し、Aは、分岐を有してもよい炭素数2～8のアルカンジイル基を表し、 R^j は、炭素数1～4のアルキル基を表し、 p は0～3の整数を表し、 r は0～2の整数を表す。)

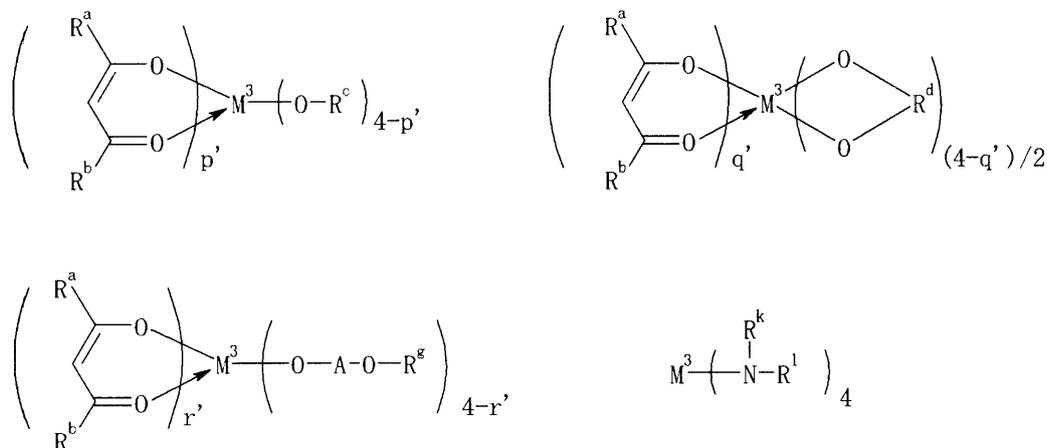
20

【0028】

また、4族元素の金属化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0029】

【化3】



30

40

(式中、 M^3 は、チタニウム、ジルコニウム又はハフニウムを表し、 R^a 及び R^b は各々独立にハロゲン原子で置換されてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^c は炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^d は炭素数2～18の分岐してもよいアルキレン基を表し、 R^k 及び R^l は、各々独立に炭素数1～4のアルキル基を表し、Aは、分岐を有してもよい炭素数2～8のアルカンジイル基を表し、 R^s は炭素数1～4のアルキル基を表し、 p' は0～4の整数を表し、 q' は0又は2を表し、 r' は0～3の整数を表す。)

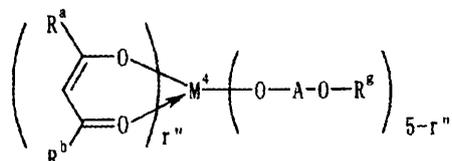
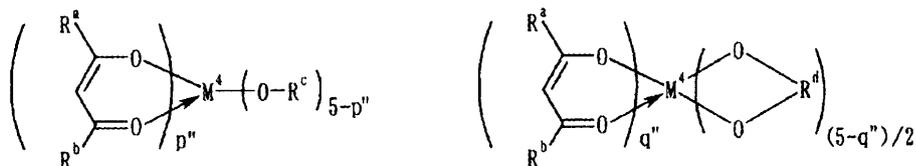
50

【 0 0 3 0 】

また、5族元素の金属化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

【 化 4 】



(式中、 M^4 は、バナジウム、ニオブ又はタンタルを表し、 R^a 及び R^b は各々独立にハロゲン原子で置換されてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^c は炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^d は炭素数2～18の分岐してもよいアルキレン基を表し、 A は、分岐を有してもよい炭素数2～8のアルカンジイル基を表し、 R^e は炭素数1～4のアルキル基を表し、 p'' は0～5の整数を表し、 q'' は1又は3を表し、 r'' は0～4の整数を表す。)

【 0 0 3 2 】

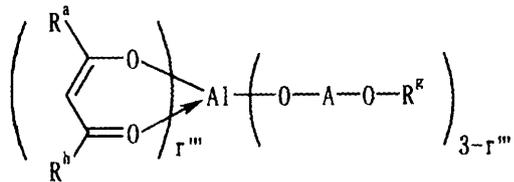
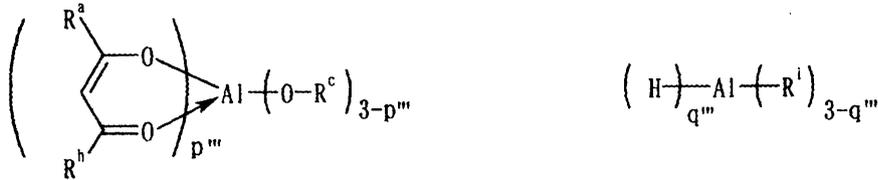
また、アルミニウム化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

10

20

【化 5】



(式中、 R^a は、ハロゲン原子で置換されてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^c は炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^k は炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^b は、ハロゲン原子で置換されてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基を表し、 A は、分岐を有してもよい炭素数2～8のアルカンジイル基を表し、 R^i は、炭素数1～4のアルキル基を表し、 p''' は0～3の整数を表し、 q''' は0～2の整数を表し、 r''' は0～2の整数を表す。)

【0034】

また、ビスマス化合物としては、トリフェニルビスマス、トリ(o-メチルフェニル)ビスマス、トリ(m-メチルフェニル)ビスマス、トリ(p-メチルフェニル)ビスマス等のトリアリールビスマス系化合物、トリメチルビスマス等のトリアルキルビスマス系化合物、トリス(2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオナト)ビスマス等の-ジケトン系錯体、トリス(シクロペンタジエニル)ビスマス、トリス(メチルシクロペンタジエニル)ビスマス等のシクロペンタジエニル系錯体、トリ第三ブトキシビスマス、トリ第三ペントキシビスマス、トリエトキシビスマス等の低分子アルコールとのアルコキシド、トリ(1,1-ジメチル-2-メトキシエトキシ)ビスマス等のエーテルアルコキシドが挙げられる。

【0035】

また、鉛化合物としては、ビス(アセチルアセトナト)鉛、ビス(ヘキサン-2,4-ジオナト)鉛、ビス(5-メチルヘキサン-2,4-ジオナト)鉛、ビス(ヘプタン-2,4-ジオナト)鉛、ビス(ヘプタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(2-メチルヘプタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(5-メチルヘプタン-2,4-ジオナト)鉛、ビス(6-メチルヘプタン-2,4-ジオナト)鉛、ビス(2,2-ジメチルヘプタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(2,6-ジメチルヘプタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(2,2,6-トリメチルヘプタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(オクタン-2,4-ジオナト)鉛、ビス(2,2,6-トリメチルオクタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(2,6-ジメチルオクタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(2,2,6,6-テトラメチルオクタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(3-メチルオクタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(2,7-ジメチルオクタン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(5-エチルノナン-2,4-ジオナト)鉛、ビス(2-メチル-6-エチルデカン-3,5-ジオナト)鉛、ビス(6-エチル-2,2-ジメチルデカン-3,5-ジオナト)鉛等のアルキル置換-ジケトネート類、ビ

10

20

30

40

50

ス(1, 1, 1-トリフルオロペンタン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチルヘキサン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(1, 3-ジパーフルオロヘキシルプロパン-1, 3-ジオナト)鉛等のフッ素置換アルキル-ジケトネート類、ビス(1, 1, 5, 5-テトラメチル-1-メトキシヘキサン-2, 4-ジオナト)鉛、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-メトキシヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(2-メトキシエトキシ)ヘプタン-3, 5-ジオナト)鉛等のエーテル置換-ジケトネート類が挙げられる。

【0036】

上記化学式において、 R^a 、 R^b 及び R^h で表されるハロゲン原子で置換されてもよく、鎖中に酸素原子を含んでもよい炭素数1~20のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第二アミル、第三アミル、ヘキシル、1-エチルペンチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、 n -オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、パーフルオロヘキシル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-プトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、1-メトキシ-1, 1-ジメチルメチル、2-メトキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-エトキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-イソプロポキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-プトキシ-1, 1-ジメチルエチル、2-(2-メトキシエトキシ)-1, 1-ジメチルエチル等が挙げられる。また、 R^c で表される炭素数1~8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第二アミル、第三アミル、ヘキシル、1-エチルペンチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、 n -オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシルが挙げられる。また、 R^d で表される炭素数2~18の分岐してもよいアルキレン基とは、グリコールにより与えられる基であり、該グリコールとしては、例えば、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 4-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1-メチル-2, 4-ペンタンジオールなどが挙げられる。 R^g 、 R^i 、 R^j で表される炭素数1~4のアルキル基としては、 R^c で例示のものうち炭素数が1~4のものが挙げられ、Aで表される炭素数2から8のアルカンジール基としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、 $-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)-C_2H_4-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-CH(CH_3)-$ 、 $-C(C_2H_5)_2-CH_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $C(C_2H_5)_2-C_2H_4-$ 等が挙げられる。

【0037】

また、上記化合物を溶液として用いる場合の溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、 n -ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等の酢酸エステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類；フラン、ピラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類；アセトン、エチルメチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼ

ン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；アセトニトリル、1-シアノプロパン、1-シアノブタン、1-シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、1,3-ジシアノプロパン、1,4-ジシアノブタン、1,6-ジシアノヘキサン、1,4-ジシアノシクロヘキサン、1,4-ジシアノベンゼン等のシアノ基を有する炭化水素類；ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、エチレンジアミン、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N'-テトラメチルプロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、1,1,4,7,7-ペンタメチルジエチレントリアミン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン類；ピロロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ルチジン、ピラジン、ピリミジン、ピロリドン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン等の窒素含有環状化合物類等が挙げられ、これらは、溶質である化合物の溶解性、使用温度と沸点、引火点の関係等により、1種類又は2種類以上の混合物で用いられる。

10

【0038】

また、CVD、ALD法に使用される場合、洗浄液としては、上記例示の溶媒、クロロホルム、ジクロロエチルエーテル、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロベンゼン等のハロゲン系溶剤が挙げられる。

【0039】

本発明の流体供給装置の使用方法について、液体ソースを1系列で供給する場合についての一例を挙げ説明する。

20

【0040】

本発明の流体供給装置のソース供給時のソースの流路を下記図3に示す。ソース供給時は、洗浄液系と廃棄系を閉じ、ソース供給系を独立させて使用する。不活性ガス導入管Bから不活性ガスを系内に導入して、プロセス導入管から流体を供給する。

【0041】

ソース容器の交換に伴う洗浄工程は以下の手順で行う。まず、ソース容器を外す前に、図4の流路により、回収容器を減圧状態にした上で、系内のソースを回収容器に移す。

【0042】

次に、系内に洗浄液を図5の流路で流すことで、供給装置の経路を洗浄して、洗浄液を廃棄容器に移す。このとき、洗浄液容器は不活性ガスにより加圧状態にし、同時に回収容器は減圧状態にする。

30

【0043】

その後、洗浄液供給系を閉じ、図6の如く不活性ガス導入管Bからガスを供給しながら、系内の残液を廃棄タンクに移し、その後、バルブ17を閉じ、バルブ19を開いて不活性ガスパージを行う。このとき、回収容器は減圧状態にする。

【0044】

バルブ6、バルブ7を閉じ、接続部C-1及び接続部C-2を外し、ソース溶液を交換する。ソース容器交換後は、図7に示す経路を真空引きして、経路から外気の除去をする。なお、大気との反応性が強い材料若しくは大気成分の吸収の大きな材料については、バルブ6、7を閉止せず、バルブ9、6、15、14、16、22、11、7の経路で不活性ガスをパージしながら容器を着脱してもよい。

40

【0045】

また、洗浄液容器の交換に伴う操作を図8に示す。洗浄液交換の前後に行う操作は、以下のとおりである。不活性ガス加圧と廃棄容器の減圧により、図8の流路の系内の残液を回収容器に移してから、バルブ17を閉じ、バルブ19を開き、系内の不活性ガスパージを行う。この2工程を1回以上繰り返した後、バルブ17を閉じ、バルブ19を開いて系内を真空引きして、経路から外気の除去を行う。

【0046】

上記の洗浄工程において、図4の流路により、系内のソースを回収容器に移した後、図5の流路で洗浄液を流す前に、必要に応じて、以下の追加洗浄工程を追加してもよい。

50

【0047】

該残存ソース材料を図9に示す経路で、あらかじめソース容器内を減圧とした上で、ソース容器に不活性ガスで押し込む。

【0048】

図10に示す経路で洗浄液を流す。このときソース容器に残存するソース残液量に対し2～50倍の、好ましくは5～10倍の洗浄液を用いて洗浄を行う。

【0049】

次にソース容器内の混合液を図11に示す経路で排出し、回収容器に移液する。このとき、ソース容器を不活性ガスで加圧するとともに、回収容器は減圧状態とする。

【0050】

上記の追加洗浄工程は、例えば、容器管C-2と連結管Cとをそれぞれ接合するバルブ2、バルブ5、バルブ3の間の洗浄度を向上するのに有効である。

【0051】

また、上記の追加洗浄工程は、ソースの希釈に応用できる。例えば、洗浄容器及び洗浄液を希釈容器及び希釈液として、作業工程を上記の追加洗浄工程と同様に行い、ソース容器内に希釈されたソースを溜めることができる。希釈工程は、特にトリメチルアルミニウム等の3類に分類される自然発火性特性を有するソースを適切な溶剤で希釈して自然発火性のないソースにする場合に有用である。

【0052】

本発明の流体供給装置は、供給される流体が外環境の影響を受ける場合に有効である。用途としては、CVD法、ALD法のプレカーサ供給の他には、ドライ又はウエットエッチングプロセスのエッチャント供給、精密分析プロセスの被分析検体供給の他、医療薬剤供給、食料や飲料供給が挙げられる。

【実施例】

【0053】

以下、実施例、評価例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

【0054】

(実施例)

本発明の供給装置の具体的構成を図12に示す。これは、ソース供給系が2系列である、CVD及びALDプロセスに実装する場合の仕様である。尚、図12に示す実施形態における構成部品の符号の説明は、図12に併記した。

【0055】

(評価例1)

図1で表されるソース供給系が1系列の供給装置について以下の操作を行い、その際の系内の洗浄度について、回収される洗浄液のICPマススペクトル分析によるハフニウムの濃度測定により評価した。なお、ここで使用したソースはテトラ(第三ブチル)ハフニウムであり、洗浄液はヘキサンである。洗浄液(ヘキサン)の洗浄工程の流量は、300g/分であり、一回の洗浄時間は20秒である。

【0056】

ソース供給工程；

洗浄液系(バルブ15、12、14、13、16、22、8)と回収系(バルブ11、20、17、19、18、21)を閉じ、不活性ガス(アルゴン)をバルブ9、6、4、1を開放して、その経路でソース容器に導入し、バルブ2、5、7、10を開放して、その経路でプロセス導入管から流体を供給した。この際バルブ3は閉止状態とした。

【0057】

洗浄工程；

バルブ15、12、14、13、16、22、8を閉じ、バルブ21、18を開放して回収容器を減圧とし、バルブ17、20、11、7、5、3、4、6、9を開放し、不活性ガスを導入しながら配管内に残存する流体を回収容器に移行させた。このとき、バルブ

10

20

30

40

50

1、2、10は閉止状態とした。次にバルブ9を閉止し、バルブ15、12、13、16、8を開放した。この際、バルブ14は閉止状態とし、洗浄液容器は不活性ガスにより加圧状態にし、同時に回収容器は減圧状態にした。

【0058】

パージ工程；

洗浄液供給系を閉じ、バルブ15、12、14、13、16、22、8を閉じ、バルブ21、18を開放して回収容器を減圧とし、バルブ17、20、11、7、5、3、4、6、9を開放し、バルブ1、2、10は閉止状態に戻し、不活性ガス導入管Bからガスを供給しながら、系内の残液を廃棄タンクに移し、バルブ19開、バルブ17、18閉で不活性ガスパージを行った。このとき、回収容器は減圧状態とした。また、残液及びパージガスの通過する流路を80に加熱した。

10

【0059】

容器交換工程；

複数回洗浄工程とパージ工程を10回繰り返した後、バルブ4、5、3を閉止し、バルブ6、7を開放してバルブ9、6、15、14、16、22、11、7の経路で不活性ガスをパージしながら、接続部C-1及び接続部C-2を外し、ソース溶液を交換した。ソース容器交換後は、外気に触れた経路を真空引きして、経路から外気の除去をした。なお、ここで回収した洗浄液はその回数毎にサンプリングしてハフニウムの濃度を測定した。

【0060】

(結果)

20

洗浄液のハフニウム濃度；

1回洗浄液；104ppm、3回洗浄液；22ppm、5回洗浄液；4ppm、6回洗浄液；1ppm、10回洗浄液0.2ppm

【0061】

(評価例2)

さらにこのソース供給工程～容器交換工程の操作を9回繰り返した後に供給装置を分解し、ソース容器の接続部分、バルブ7、バルブ10の内部を目視とファイバースコープを用いて、ソース分解物等の付着物の有無を確認した。

【0062】

(結果)

30

バルブ7、バルブ10内部、接続部C-1及びC-2に付着物は確認されなかった。

【0063】

(評価例3)

図1で表されるソース供給系が1系列の供給装置について以下の操作を行い、その際の系内の洗浄度について、回収される洗浄液のICPマスマススペクトル分析によるハフニウムの濃度測定により評価した。なお、ここで使用したソースはテトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウムであり、洗浄液はヘキサシアンである。洗浄液(ヘキサシアン)の洗浄工程の流量は、300g/分であり、一回の洗浄時間は20秒である。

【0064】

ソース供給工程；

40

上記実施例1と同様の操作により、プロセス導入管から流体を供給した。

【0065】

洗浄工程；

バルブ15、12、14、13、16、22、8を閉じ、バルブ21、18を開放して回収容器を減圧とし、バルブ17、20、11、7、5、3、4、6、9を開放し、不活性ガスを導入しながら配管内に残存する流体を回収容器に移行させた。このとき、バルブ1、2、10は閉止状態とした。次にバルブ4、6、9を閉じ、バルブ1を開放し、所定時間経過後、バルブ1を閉じ、バルブ18、17、20、11、7、5を閉止し、バルブ15、12、13、16、8、6、4、3、2を開放し所定量の洗浄液をソース容器に流入せしめた後、バルブ15、12、13、16、8、6、4、3、2を閉止した。次いで

50

、バルブ 9、6、4、1、18、17、20、11、7、5、2 を開放し、ソース容器内の溶液を回収容器に移液した。更に、再度バルブ 4、6、9 を閉じ、バルブ 1 を開放し、所定時間経過後、バルブ 1 を閉じ、バルブ 18、17、20、11、7、5 を閉止し、バルブ 15、12、13、16、8、6、4、3、2 を開放し少量の洗浄液をソース容器に流入せしめた後、バルブ 15、12、13、16、8、6、4、3、2 を閉止した。

次にバルブ 9 を閉止し、バルブ 15、12、13、16、8、6、4、3、5、7、11、20、17、18 を開放した。この際、バルブ 14 は閉止状態とし、洗浄液容器は不活性ガスにより加圧状態にし、同時に回収容器は減圧状態にした。

【0066】

パージ工程；

上記実施例 1 と同様の操作により、パージを行った。

【0067】

容器交換工程；

複数回洗浄工程とパージ工程を 10 回繰り返した後、バルブ 4、5、3 を閉止し、バルブ 6、7 を開放してバルブ 9、6、15、14、16、22、11、7 の経路で不活性ガスをパージしながら、接続部 C - 1 及び接続部 C - 2 を外し、ソース溶液を交換した。ソース容器交換後は、外気に触れた経路を真空引きして、経路から外気の除去をした。なお、ここで回収した洗浄液はその回数毎にサンプリングしてハフニウムの濃度を測定した。

【0068】

(結果)

洗浄液のハフニウム濃度：

1 回洗浄液；93 ppm、3 回洗浄液；20 ppm、5 回洗浄液；2 ppm、6 回洗浄液；0.4 ppm、10 回洗浄液 0.06 ppm

【0069】

(評価例 4)

さらにこのソース供給工程～容器交換工程の操作を 9 回繰り返した後に供給装置を分解し、ソース容器の接続部分、バルブ 7、バルブ 10 の内部を目視とファイバースコープを用いて、ソース分解物等の付着物の有無を確認した。

【0070】

(結果)

10 回繰り返した後、バルブ 7、バルブ 10 内部、接続部 C - 1 及び C - 2 に付着物は確認されなかった。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図 1】ソース供給系が 1 系列である本発明の流体供給装置の構成の一例を示すフロー図である。

【図 2】ソース供給系が 2 系列である本発明の流体供給装置の構成の一例を示すフロー図である。

【図 3】図 1 に示される本発明の流体供給装置におけるソース供給時のソースの流路を示すフロー図である。

【図 4】図 1 に示される本発明の流体供給装置における洗浄時のソースの回収流路を示すフロー図である。

【図 5】図 1 に示される本発明の流体供給装置における洗浄時の洗浄液の流路を示すフロー図である。

【図 6】図 1 に示される本発明の流体供給装置におけるガスパージ時の不活性ガスの流路を示すフロー図である。

【図 7】図 1 に示される本発明の流体供給装置におけるソース容器交換後の経路からの外気の除去流路を示すフロー図である。

【図 8】図 1 に示される本発明の流体供給装置における洗浄液容器交換前の経路からの残液の除去流路及び洗浄液容器交換後の経路からの外気の除去流路を示すフロー図である。

10

20

30

40

50

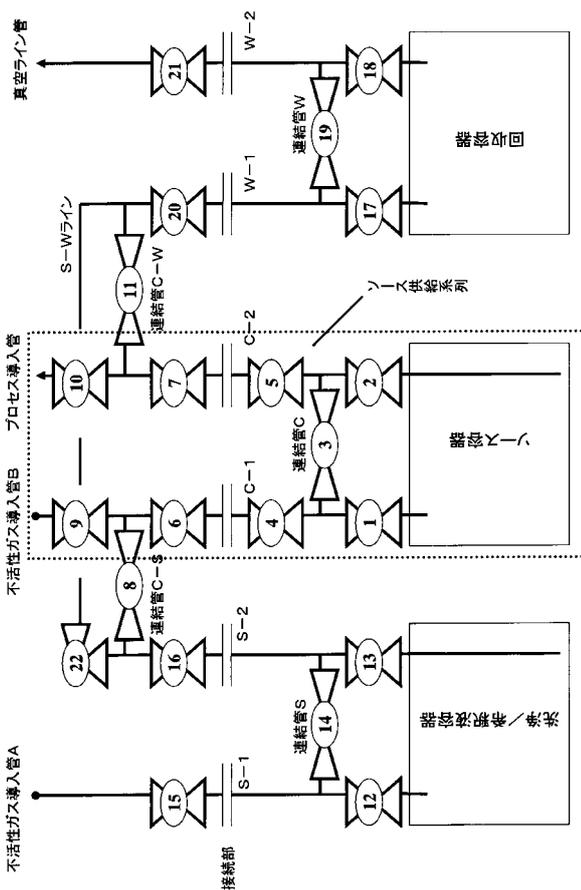
【図9】図1に示される本発明の流体供給装置における追加洗浄時の不活性ガスの流路を示すフロー図である。

【図10】図1に示される本発明の流体供給装置における追加洗浄時の洗浄液の流路を示すフロー図である。

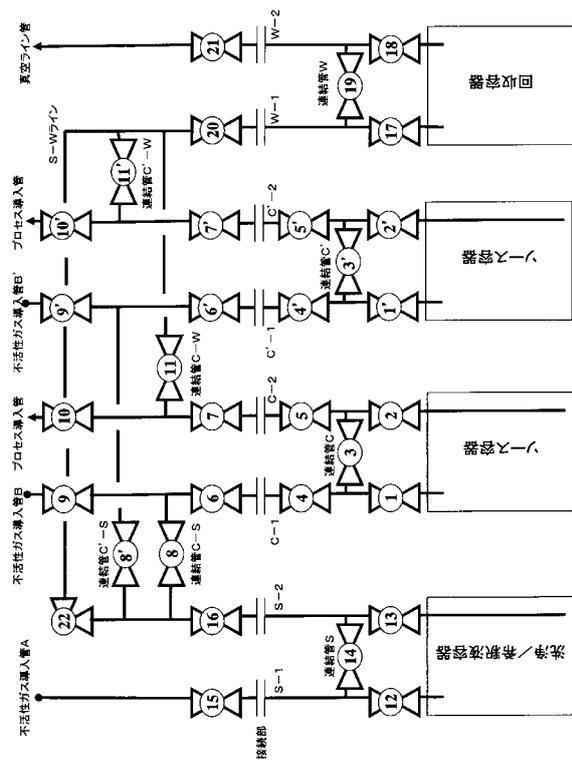
【図11】図1に示される本発明の流体供給装置における追加洗浄時のソース容器内の混合液の排出経路を示すフロー図である。

【図12】ソース供給系が2系列である本発明の流体供給装置の一実施形態を示す概略図である。

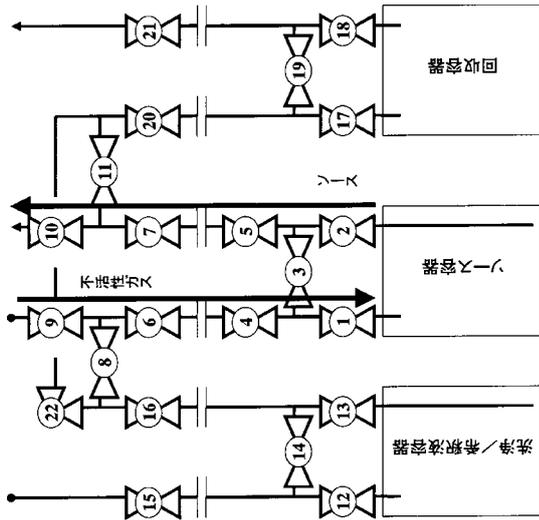
【図1】



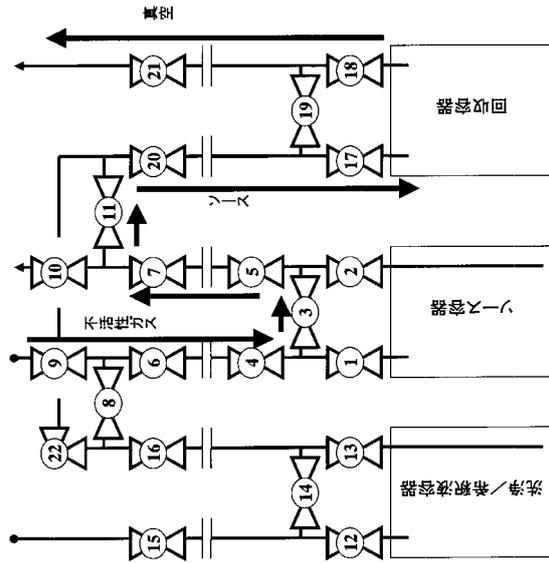
【図2】



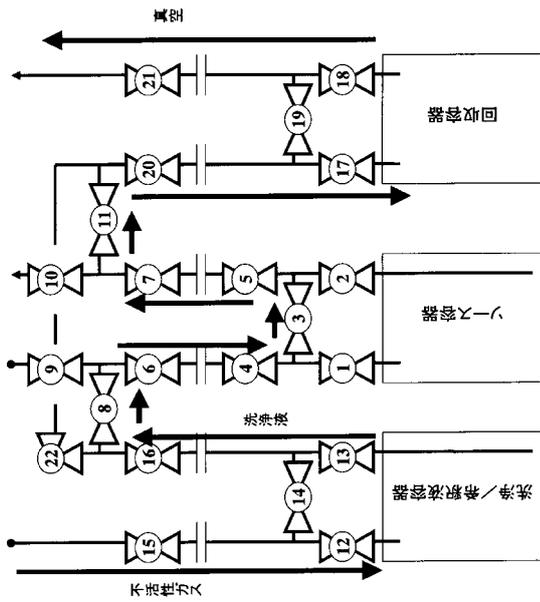
【 图 3 】



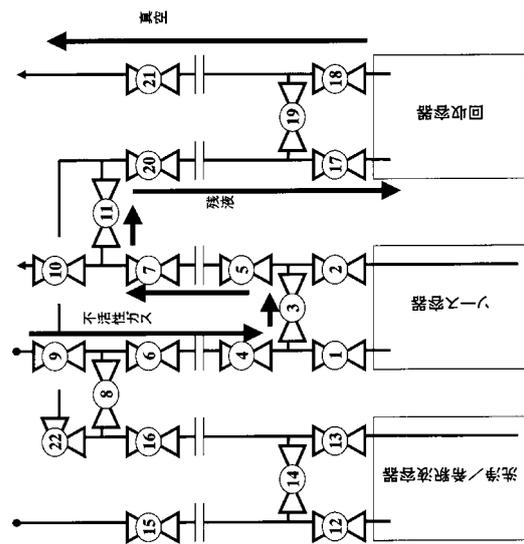
【 图 4 】



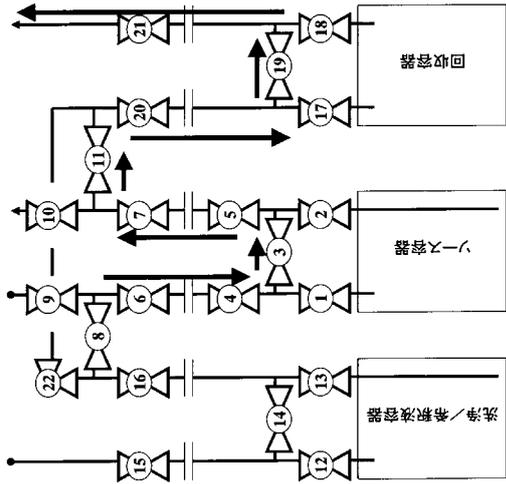
【 图 5 】



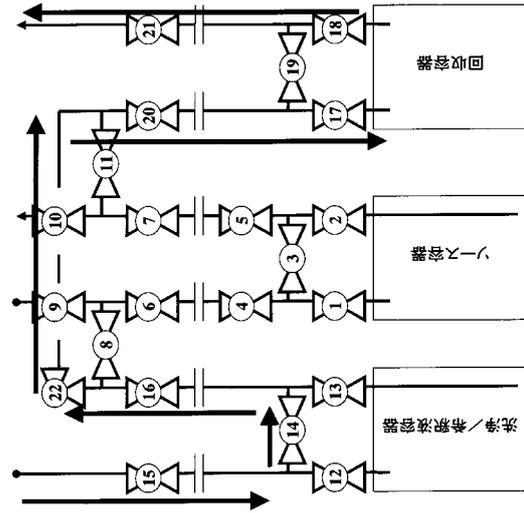
【 图 6 】



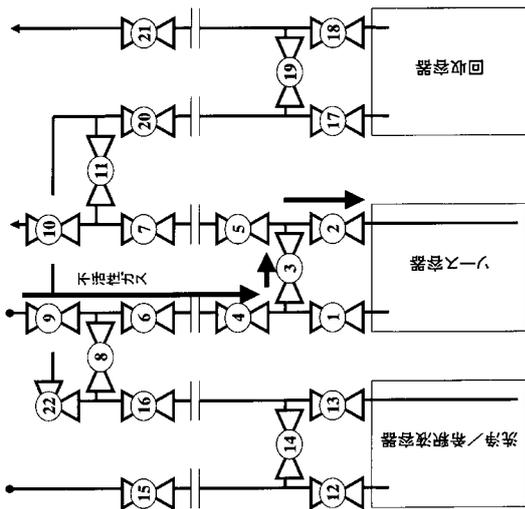
【 図 7 】



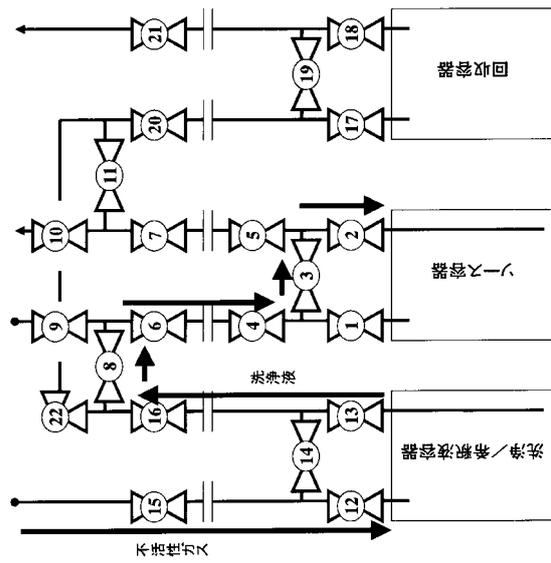
【 図 8 】



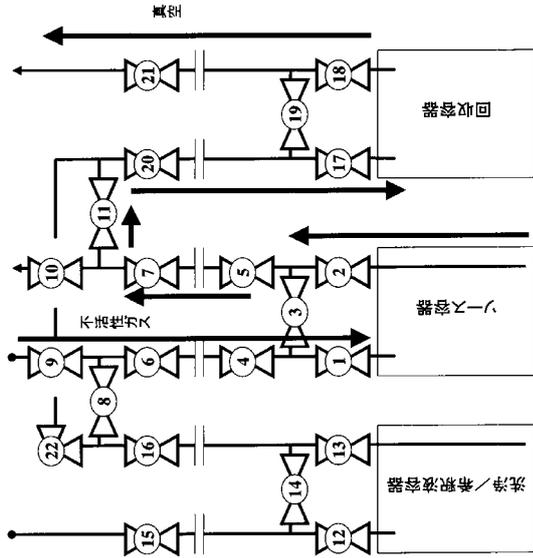
【 図 9 】



【 図 10 】

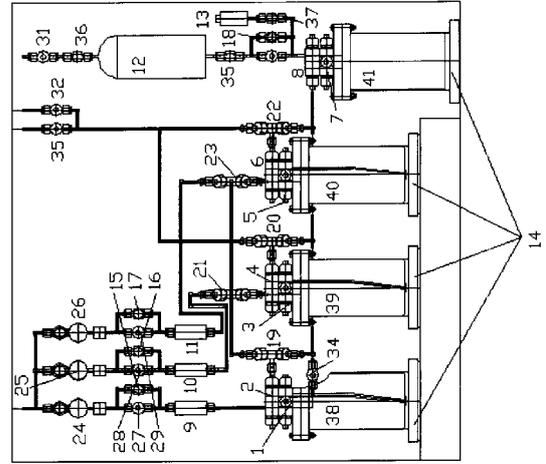


【 図 1 1 】



【 図 1 2 】

No.	構成部品
1	バルブ
2	バルブ
3	バルブ
4	バルブ
5	バルブ
6	バルブ
7	バルブ
8	バルブ
9	バルブ
10	バルブ
11	バルブ
12	バルブ
13	バルブ
14	バルブ
15	バルブ
16	バルブ
17	バルブ
18	バルブ
19	バルブ
20	バルブ
21	バルブ
22	バルブ
23	バルブ
24	バルブ
25	バルブ
26	バルブ
27	バルブ
28	バルブ
29	バルブ
30	バルブ
31	バルブ
32	バルブ
33	バルブ
34	バルブ
35	バルブ
36	バルブ
37	バルブ
38	バルブ
39	バルブ
40	バルブ
41	バルブ



フロントページの続き

(72)発明者 矢島 明政

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

Fターム(参考) 4G068 AA06 AB04 AB15 AC05 AC13 AD36 AD40 AD47 AF02 AF20

4K030 AA11 EA03 KA11 KA49

5F045 AA04 AA15 AC07 AC19 EB05 EC07 EE02 EE04 GB02