

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

main body 2 and the lid body 4, and a fitting member 8, wherein the container wall 12 in the container main body 2 is composed of copper having purity of 99 to 99.9999%, aluminum having purity of 99 to 99.9999% or titanium having purity of 99 to 99.9999%, and each of the container main body 2, the lid body 4, the fastening member 6 and the fitting member 8 is subjected to the coating with a fluororesin and/or electrolytic polishing.

(57) 要約 : 耐腐食性に優れた蒸発原料用容器を提供する。薄膜形成用金属ハロゲン化合物 S を貯留し且つ蒸発させるための蒸発原料用容器 100 であって、容器壁 12 を有する容器本体 2 と、キャリアガス導入口 16 及び混合ガス導出口 18 を有する蓋体 4 と、容器本体 2 と蓋体 4 とを固定する締結部材 6 と、継手部材 8 と、を備え、容器本体 2 の容器壁 12 が、純度 99 ~ 99.9999% の銅、純度 99 ~ 99.9999% のアルミニウム、又は純度 99 ~ 99.9999% のチタンから構成され、容器本体 2、蓋体 4、締結部材 6、及び継手部材 8 のそれぞれには、フッ素樹脂コーティング及び/又は電解研磨が施されている。

明 細 書

発明の名称：

蒸発原料用容器、及びその蒸発原料用容器を用いた固体気化供給システム

技術分野

[0001] 本発明は、蒸発原料用容器、及びその蒸発原料用容器を用いた固体気化供給システムに関する。更に詳しくは、耐腐食性に優れた蒸発原料用容器、及びその蒸発原料用容器を用いた固体気化供給システムに関する。

背景技術

[0002] 従来、例えば化学気相成長（CVD）法において蒸発原料を貯留するための容器として蒸発原料用容器が知られており、そして、この蒸発原料用容器の蒸発器本体を構成する材料として、ステンレス鋼などが報告されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-866号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、特許文献1に記載のような蒸発器は、容器壁にステンレス鋼を採用しており、このステンレス鋼製の容器壁は、熱伝導性が良いものであるが、耐腐食性が十分でないという問題があった。例えば、ステンレス鋼は、耐腐食性を有するものであるが、蒸発原料と触れることで僅かに腐食し、極微量の不純物が蒸発原料中に混ざることがあった。また、ハステロイなどのその他の材料であっても、ステンレス鋼と同様に極微量の不純物が蒸発原料中に混ざることがあった。

[0005] また、近年、より反応性の高い蒸発原料として金属ハロゲン化合物の使用が検討されている。このような金属ハロゲン化合物は、水分と反応して塩化水素等の酸性ガスを発生するため、このような塩酸ガスにより蒸発原料用容

器の腐食がより顕著になるという問題があった。

[0006] 一方で、最近では、半導体製品の更なる高性能化が求められるようになり、その結果、より高純度の蒸発原料（即ち、不純物の割合がより小さい蒸発原料）であることが要求されてきている。また、原子層堆積（ALD）法による成膜を行う場合、その膜には、原子レベルでの無欠陥や均一性が求められるため、蒸発原料に含まれる不純物の量を極限まで少なくする必要がある。このため、蒸発原料用容器の腐食に対する対策は更に重要になっている。

[0007] 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものである。本発明は、耐腐食性に優れた蒸発原料用容器、及びその蒸発原料用容器を用いた固体気化供給システムを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、以下に示す蒸発原料用容器、及びその蒸発原料用容器を用いた固体気化供給システムが提供される。

[0009] [1] 蒸発原料としての薄膜形成用金属ハロゲン化合物を貯留し且つ蒸発させるための蒸発原料用容器であって、

容器壁を有する容器本体と、

前記容器本体に着脱自在に構成され、前記容器本体内にキャリアガスを導入するキャリアガス導入口及び蒸発した前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物と前記キャリアガスとの混合ガスを外部に導出する混合ガス導出口を有する蓋体と、

前記容器本体と前記蓋体とを固定する締結部材と、

前記蓋体の前記キャリアガス導入口及び前記混合ガス導出口に配設された継手部材と、を備え、

前記容器本体の前記容器壁が、純度99～99.9999%の銅、純度99～99.9999%のアルミニウム、又は純度99～99.9999%のチタンから構成され、

前記容器本体、前記蓋体、前記締結部材、及び前記継手部材のそれぞれには、フッ素樹脂コーティングが施されている、及び／又は、それぞれの表面

に電解研磨が施されている、蒸発原料用容器。

[0010] [2] 前記容器壁は、内壁部材及び外壁部材によって構成された二重壁構造を有し、前記キャリアガス導入口から導入された前記キャリアガスが、前記二重壁構造の前記内壁部材と前記外壁部材の間を經由して前記容器本体内に導入される、前記 [1] に記載の蒸発原料用容器。

[0011] [3] 前記容器壁を構成する前記内壁部材の底面部に、前記内壁部材と前記外壁部材の間を經由した前記キャリアガスが前記容器本体に導入される容器内導入口を有する、前記 [2] に記載の蒸発原料用容器。

[0012] [4] 前記締結部材が、前記容器本体及び前記蓋体に設けられたボルト挿入孔に挿入されたボルト部材及び前記ボルト部材に螺合して締結したナット部材からなる、前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の蒸発原料用容器。

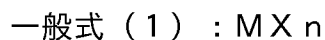
[0013] [5] 前記容器本体内に懸架された、少なくとも1つの板状の棚部材を更に有する、前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の蒸発原料用容器。

[0014] [6] 前記棚部材の少なくとも1つは、複数の貫通孔が形成されたシャワーヘッド構造を有する、前記 [5] に記載の蒸発原料用容器。

[0015] [7] 前記棚部材の少なくとも1つは、多孔質体によって構成されている、前記 [5] に記載の蒸発原料用容器。

[0016] [8] 前記容器本体内に、一方向における最大長さが1~30mmで、アルミニウム製又は銅製の、一以上の球状、長球状、葉状、螺旋状、又はその他不定形状の部材を更に有する、前記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の蒸発原料用容器。

[0017] [9] 前記蒸発原料としての前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物が、下記一般式(1)で表される化合物である、前記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の蒸発原料用容器。



(但し、前記一般式(1)において、Mは、Al、Hf、Zr、Ta、W、Ga、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Tm、Yb及びCoのいずれかの元素を示す。Xは、ハロゲン元素を示す。n

は、Xの数である。)

[0018] [10] 化学気相成長法による成膜に用いられる、前記[1]～[9]のいずれかに記載の蒸発原料用容器。

[0019] [11] 原子層堆積法による成膜に用いられる、前記[1]～[9]のいずれかに記載の蒸発原料用容器。

[0020] [12] 前記混合ガス導出口よりも下流側のガス流路の一部に配設されたバルブを更に備え、

前記バルブは、CV値(水置換)が0.2以上の真空バルブである、前記[1]～[11]のいずれかに記載の蒸発原料用容器。

[0021] [13] 前記[1]～[12]のいずれかに記載の蒸発原料用容器と、

前記蒸発原料用容器内に貯留された前記蒸発原料としての前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物と、を備え、

前記蓋体の前記キャリアガス導入口から前記キャリアガスを供給し、蒸発した前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物と前記キャリアガスとを混合させた混合ガスを前記蓋体の前記混合ガス導出口から供給する、固体気化供給システム。

[0022] [14] 前記容器本体内に前記キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段を更に備える、前記[13]に記載の固体気化供給システム。

[0023] [15] 前記容器壁は、内壁部材及び外壁部材によって構成された二重壁構造を有し、

前記蒸発原料用容器内に、薄膜形成用金属ハロゲン化合物を投入し、

前記容器本体の前記容器壁を加熱して、前記容器本体内の前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物を加熱するとともに、

前記蓋体の前記キャリアガス導入口からキャリアガスを導入し、加熱された前記容器壁の前記二重壁構造の前記内壁部材と前記外壁部材の間を經由させて、加熱された前記キャリアガスを前記容器本体内に導入し、

蒸発した前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物と前記キャリアガスとを混合させて前記混合ガスを作製する、前記[13]又は[14]に記載の固体気

化供給システム。

[0024] [16] 前記混合ガス導出口よりも下流側の前記混合ガスのガス流路の一部に、前記ガス流路の開閉を行うバルブが配設され、

前記バルブは、C V値（水置換）が0.2以上の真空バルブである、前記[13]～[15]のいずれかに記載の固体気化供給システム。

発明の効果

[0025] 本発明の蒸発原料用容器は、耐腐食性に優れるという効果を奏する。

[0026] 本発明の固体気化供給システムは、上記した本発明の蒸発原料用容器を備えたものであり、より高純度の蒸発原料を高流量で供給することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の蒸発原料用容器の一の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の蒸発原料用容器の一の実施形態における、キャリアガス、蒸発した蒸発原料、及び混合ガスのガス流れを説明するための模式的な断面図である。

[図3]本発明の蒸発原料用容器の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図4]本発明の蒸発原料用容器の更に他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図5]図4に示す棚部材を模式的に示す上面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明を実施するための形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。即ち、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に属することが理解されるべきである。

[0029] [1] 蒸発原料用容器：

本発明の蒸発原料用容器の一の実施形態は、図1に示す蒸発原料用容器100である。

この蒸発原料用容器100は、蒸発原料としての薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sを貯留し且つ蒸発させるための蒸発原料用容器100である。蒸発原料用容器100は、容器本体2と、蓋体4と、締結部材6と、継手部材8とを備えたものである。ここで、図1は、本発明の蒸発原料用容器の一の実施形態を模式的に示す断面図である。図2は、本発明の蒸発原料用容器の一の実施形態における、キャリアガスG1、蒸発した蒸発原料（即ち、蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物G2）、及び混合ガスG3のガス流れを説明するための模式的な断面図である。

[0030] 容器本体2は、容器壁12を有するものであり、蒸発原料用容器100における実質的な本体部分である。蓋体4は、容器本体2に着脱自在に構成され、容器本体2内にキャリアガスG1を導入するキャリアガス導入口16及び蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物G2とキャリアガスG1との混合ガスG3を外部に導出する混合ガス導出口18を有する。締結部材6は、容器本体2と蓋体4とを固定するためのものであり、例えば、締結部材6としては、容器本体2と蓋体4とに設けられたボルト挿入孔に挿入されたボルト部材及びこのボルト部材に螺合して締結したナット部材を挙げることができる。継手部材8は、蓋体4のキャリアガス導入口16及び混合ガス導出口18と、バルブ30、圧力計32、流量計（図示せず）、その他のガス配管等とを相互に接続するためのものである。

[0031] 本実施形態の蒸発原料用容器100は、容器本体2の容器壁12が、純度99～99.9999%の銅、純度99～99.9999%のアルミニウム、又は純度99～99.9999%のチタンから構成されている。また、容器本体2、蓋体4、締結部材6、及び継手部材8のそれぞれには、フッ素樹脂コーティング10が施されている。なお、容器本体2、蓋体4、締結部材6、及び継手部材8のそれぞれには、フッ素樹脂コーティング10に代えて、それぞれの表面に電解研磨が施されていてもよい。また、電解研磨が施された各表面に、更に、フッ素樹脂コーティング10が施されていてもよい。このため、本実施形態の蒸発原料用容器100は、優れた耐腐食性を有する

。特に、金属ハロゲン化合物は、水分と反応して塩化水素等の酸性ガスを発生するため、従来の蒸発原料用容器では、蒸発原料用容器の内部だけでなく、容器本体や蓋体の表面、ボルト部材やナット部材等の締結部材、及び継手部材等にも腐食を生じることがある。本実施形態の蒸発原料用容器100は、容器本体2、蓋体4、締結部材6、及び継手部材8のそれぞれ、特に、実質的に薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sと接触しない箇所についてもフッ素樹脂コーティング10及び／又は電解研磨が施されているため、極めて優れた耐腐食性を有する。

[0032] また、上述したように容器本体2の容器壁12が、純度99～99.9999%の銅、純度99～99.9999%のアルミニウム、又は純度99～99.9999%のチタンから構成されているため、熱伝導性に優れ、容器壁12内部を良好に加熱することができる。また、容器本体2内にキャリアガスG1を導入する前に、容器壁12の外壁にキャリアガスG1が接触するように構成することにより、容器本体2内に導入するキャリアガスG1を良好に加熱することができ、薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sの気化をより促進させることができる。なお、「純度」とは、定量分析により決定した主成分の試料中に占める割合（重量比）のことを意味する。容器壁12を構成する銅、アルミニウム又はチタンの純度が99%未満であると、容器壁12の熱伝導性が低下する点において好ましくない。また、容器壁12を構成する銅、アルミニウム又はチタンの純度が99.9999%を超えると、容器壁12の強度が低下する点において好ましくない。

[0033] なお、「容器壁12」は、側壁だけでなく底壁も含む概念である。つまり、蒸発原料が蒸発原料用容器100内に投入された際に、この蒸発原料が接する壁部分はこの容器壁ということがよい。

[0034] フッ素樹脂コーティング10を構成する材料は、特に制限はなく、コーティング可能なフッ素樹脂であれば良いが、例えば、少なくとも一部の水素がフッ素に置換された樹脂などを挙げることができ、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（商品名「テフロン」（登録商標））などを挙げることが

できる。このような材料であると、不純物が蒸発原料中に混ざることにより更に良好に抑制することができる。

[0035] フッ素樹脂コーティング10の厚さは、特に制限はないが、例えば、150～500 μm とすることが好ましく、200～400 μm とすることが更に好ましく、250～350 μm とすることが特に好ましい。なお、300 μm 程度が最も好ましい。フッ素樹脂コーティング10の厚さが上記下限値未満であると、十分な耐腐食性が得られないおそれがある。上記上限値超であると、層が厚くなりすぎてしまうおそれがある。

[0036] フッ素樹脂コーティング10は、例えば蒸着により形成することができるが、その蒸着方法は従来公知の方法を採用することができ特に制限はない。

[0037] フッ素樹脂コーティング10は、容器本体2の内面及び外面、蓋体4の内面及び外面、締結部材6の表面、及び継手部材8の表面の全てに施されていることが好ましい。即ち、フッ素樹脂コーティング10は、キャリアガスG1、蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物G2及び混合ガスG3と接触する面（内面）だけでなく、通常、前述した各ガスと接触しないと考えられている各部材の表面（外面）を含めた全域に対して施されていることが好ましい。

[0038] 容器本体2等に施される電解研磨については、例えば、下記の条件(i)によって施された研磨処理であることが好ましい。なお、このような研磨処理を行うことで、フッ素樹脂コーティング10を更に施す場合において、フッ素樹脂コーティング10の密着性が更に良くなる。

[0039] 条件(i)：

直径250～350mmの電極を用い、電流密度を28.5mA/cm²以下、電解溶液の濃度を15～30質量%、液流量を1～8L/分、電解溶液のpHをアルカリ性とし、更に、研磨条件としては、圧力20～60kPa、回転数350rpm以下とし、砥粒として砥粒径0.020～0.10 μm の無機粒子を用いる。

[0040] 上記条件(i)において、電流密度は15～20mA/cm²とすることが

好ましい。また、電解溶液のpHは、11～11.5であることが好ましい。

- [0041] 研磨条件の回転数としては、50～350rpmとすることができる。砥粒としては、無機粒子を用い、この無機粒子としては、特に制限はないが、例えば、コロイダルシリカ (Colloidal SiO₂)などを挙げることができる。
- [0042] 例えば、このような研磨処理を行った容器壁12の内表面は、その表面粗さをRa=0.8～1.1μmとすることができる。
- [0043] 電解研磨が施されているか否かの確認は、例えば、電子顕微鏡と原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope)の両方により、その表面の顕微鏡観察によって行うことができる。また、別の方法としては、二次電子質量分析によってその表面状態を検査する方法を挙げることができる。
- [0044] 蒸発原料用容器100は、容器本体2、蓋体4、締結部材6、及び継手部材8のそれぞれに、フッ素樹脂コーティング10及び/又は電解研磨が施されているものであるが、電解研磨に代えて、化学研磨を施したものであってもよい。このように構成することによっても、優れた耐腐食性を付与することができる。また、化学研磨を施した後に、フッ素樹脂コーティング10を更に施す場合には、電解研磨を施す場合と同様に、フッ素樹脂コーティング10の密着性が更に良くなる。例えば、フッ素樹脂コーティング10との界面に、水分、酸素などのコンタミネーションが少なくなり、フッ素樹脂コーティング10の密着性を向上させることができる。
- [0045] 蓋体4及び締結部材6の材料としては、特に制限はなく、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル合金、アルミニウム合金、スーパーステンレス、ステンレス鋼などを挙げることができる。これらのうち、ニッケル合金としては、例えば、ハステロイ、インコネルなどを挙げることができ、この「ハステロイ」及び「インコネル」は、Ni、Moを含む合金のことである。アルミニウム、銅、チタンは、その純度が99%以上のものであることが好ましく

、純度99～99.9999%のものであることが更に好ましい。

[0046] 「ハステロイ」は、その組成については適宜決定することができるが、具体的には、Niが40～60質量%、Moが30～50質量%である。

[0047] 「インコネル」は、その組成については適宜決定することができるが、具体的には、Niが20～50質量%、Moが70～50質量%である。

[0048] 「スーパーステンレス」とは、Niを17.00～19.50質量%、Crを19.00～21.00質量%、Moを5.50～6.50質量%、Nを0.16～0.24質量%、Cuを0.50～1.00質量%含み、更に、Cが0.020質量%以下、Siが0.80質量%以下、Mnが1.00質量%以下、Pが0.030質量%以下、Sが0.015質量%以下であり、耐腐食性を更に高めたステンレス鋼をいう。

[0049] 容器壁12は、内壁部材12a及び外壁部材12bによって構成された二重壁構造14を有することが好ましい。そして、キャリアガス導入口16から導入されたキャリアガスG1が、二重壁構造14の内壁部材12aと外壁部材12bの間を經由して容器本体2内に導入されることが好ましい。このように構成することによって、容器本体2を外部から加熱した際に、容器本体2内に導入されるキャリアガスG1も同時に加熱することができる。このため、薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sに対して、加熱されたキャリアガスG1を接触させることができ、薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sを安定的且つ高流量で気化させることができる。

[0050] 図1及び図2に示す蒸発原料用容器100においては、容器壁12を構成する内壁部材12aの底面部に、内壁部材12aと外壁部材12bの間を經由したキャリアガスG1が容器本体2に導入される容器内導入口20を有する。

[0051] 図1及び図2における符号30は、蒸発原料用容器100の流路の開閉を行うバルブ30を示している。このバルブ30を開くことで、蒸発原料用容器100（容器本体2内）にキャリアガスG1を導入したり、キャリアガスG1との混合ガスG3を容器本体2外に導出したりすることができる。この

ように、蒸発原料用容器100は、2本以上の開閉バルブを備えることができる。また、図1における符号32は圧力計を示し、図2における符号34はガス配管を示している。

[0052] また、図3に示す蒸発原料用容器200のように、容器本体2内に、一の方向における最大長さが1~30mmで、アルミニウム製又は銅製の、一以上の部材を更に有していてもよい。図3に示す蒸発原料用容器200においては、直径が2~30mmのアルミニウム製の一以上の球状部材26を更に有する形態を示している。ここで、容器本体2内に含まれる部材（例えば、図3の球状部材26）としては、球状、長球状、葉状、螺旋状、又はその他不定形状の部材であることが好ましい。葉状の部材の場合には、その横幅が1~2cm程度であることが好ましい。長球状や螺旋状の部材の場合には、長手方向（別言すれば、縦方向）の長さが1.5~3cm程度であることが好ましい。その他不定形状の部材についても、長手方向の長さが1.5~3cm程度であることが好ましい。このような部材は、アルミニウム製、銅製、又はチタンであり、例えば、容器壁12と同材質のものとしてもよい。例えば、容器壁12が純度99~99.9999%の銅の場合には、球状部材26が銅製であることが好ましい。ここで、図3は、本発明の蒸発原料用容器の他の実施形態を模式的に示す断面図である。図3において、図1及び図2に示す蒸発原料用容器100と同様の構成要素については、同一の符号を付し、その説明を省略することがある。

[0053] 容器本体2内に、例えば、図3に示すようなアルミニウム製の球状部材26を有することにより、容器本体2内の化合物の熱伝導を上昇させることができるという利点がある。図3に示すような球状部材26等の容器本体2内に配置する部材の個数については特に制限はないが、例えば、10~20個であることが好ましい。

[0054] 図1及び図2に示す蒸発原料用容器100においては、容器本体2内に懸架された、少なくとも1つの板状の棚部材22を更に有していてもよい。このような棚部材22の上に、薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sを配置しても

よい。棚部材 2 2 には、1 つ以上の貫通孔 2 4 が形成され、この貫通孔 2 4 により、容器本体 2 内において、キャリアガス G 1、蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物 G 2、及び混合ガス G 3 のガス流動が行われる。

[0055] 棚部材 2 2 は、例えば、多孔質体によって構成されているものであってもよい。また、多孔質体によって構成された棚部材 2 2 においては、図 1 及び図 2 に示すような 1 つ以上の貫通孔 2 4 が形成されていなくともよい。棚部材 2 2 を構成する多孔質体により、容器本体 2 内において、キャリアガス G 1、蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物 G 2、及び混合ガス G 3 のガス流動が行われる。また、多孔質体によって構成された棚部材 2 2 は、棚部材 2 2 自体がフィルタの機能を有し、容器本体 2 内にて発生したパーティクルを棚部材 2 2 にて捕集除去することもできる。また、棚部材 2 2 を構成する多孔質体としては、例えば、セラミックを挙げることができる。

[0056] 更に、図 4 に示す蒸発原料用容器 3 0 0 のように、容器本体 2 内に懸架された板状の棚部材 2 2 の少なくとも 1 つは、複数の貫通孔 2 4 が形成されたシャワーヘッド構造を有することが好ましい。シャワーヘッド構造とは、棚部材 2 2 に形成された複数の貫通孔 2 4 が、キャリアガス G 1 等の噴出孔となり、シャワー状のガス流動を実現する構造のことである。例えば、棚部材 2 2 内に、キャリアガス G 1 等が流通するガス流路を格子状に形成し、この棚部材 2 2 の上面に複数の貫通孔 2 4 を形成したものを挙げることができる。ここで、図 4 は、本発明の蒸発原料用容器の更に他の実施形態を模式的に示す断面図である。図 4 において、図 1 及び図 2 に示す蒸発原料用容器 1 0 0 と同様の構成要素については、同一の符号を付し、その説明を省略することがある。

[0057] 棚部材 2 2 に形成される複数の貫通孔 2 4 の配置については特に制限はなく、例えば、図 5 に示す棚部材 2 2 のように、棚部材 2 2 の表面に、均等に貫通孔 2 4 を形成してもよい。また、図示は省略するが、棚部材に形成される複数の貫通孔 2 4 の配置として、例えば、棚部材を周回するように複数の貫通孔が順次形成され、複数の貫通孔の軌跡が渦巻き状を描くように配置さ

れていてもよい。図5は、図4に示す棚部材を模式的に示す上面図である。

[0058] キャリアガスG1としては、特に制限はなく、例えば、水素、ヘリウム、窒素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素などを挙げることができる。

[0059] 蒸発原料としての薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sが、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[0060] 一般式(2) : MX_n

(但し、上記一般式(2)において、Mは、Al、Hf、Zr、Ta、W、Ga、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Tm、Yb及びCoのいずれかの元素を示す。Xは、ハロゲン元素を示す。nは、Xの数である。)

[0061] 上記一般式(2)で表される化合物について、例えば、Xのハロゲン元素が塩素(Cl)である場合、塩化アルミニウム($AlCl_3$)、塩化ハフニウム($HfCl_4$)、塩化ジルコニウム($ZrCl_4$)、塩化タンタル($TaCl_5$)、五塩化タングステン(WCl_5)、六塩化タングステン(WCl_6)、塩化ガリウム($GaCl_3$)、塩化ランタン($LaCl_3$)、塩化セリウム($CeCl_3$)、塩化プラセオジウム($PrCl_3$)、塩化ネオジウム($NdCl_3$)、塩化サマリウム($SmCl_3$)、塩化ユウロピウム($EuCl_3$)、塩化ガドリニウム($GdCl_3$)、塩化テルビウム($TbCl_3$)、塩化ジスプロシウム($DyCl_3$)、塩化エルビウム($ErCl_3$)、塩化ツリウム($TmCl_3$)、塩化イッテルビウム($YbCl_3$)及び塩化コバルト($CoCl_2$)を挙げることができる。

[0062] 本実施形態の蒸発原料用容器は、上記一般式(2)で表される化合物のように腐食性が強い蒸発原料であっても良好に保存することができ、蒸発原料に存在する不純物の割合が非常に小さくなる。

[0063] 本実施形態の蒸発原料用容器は、外部から加熱または冷却が可能な加熱媒体や冷却媒体と接触し、容器内の化合物を気体、固体のいずれかの状態を保持することが可能な容器である。

[0064] 本実施形態の蒸発原料用容器は、化学気相成長（CVD）法、有機金属化学気相成長（MOCVD）法、原子層堆積（ALD）法による成膜に用いられる蒸発原料を溜めておくための容器として使用することができ、原子層堆積（ALD）法による成膜に用いられる容器として使用することが好ましい。具体的には、原子層堆積（ALD）法は、化学気相成長（CVD）法によって形成される膜よりも薄い膜を形成することができる方法であり、数nm程度の非常に薄い膜を成膜することができるが、その反面、膜の精度が、蒸発原料に含まれる不純物による影響を受けやすい。そこで、本実施形態の蒸発原料用容器を用いることによって、蒸発原料に含まれる不純物を極微量とすることができる。

[0065] 本実施形態の蒸発原料用容器は、混合ガス導出口よりも下流側のガス流路の一部に配設されたバルブを更に備えたものであってもよい。そして、このバルブは、CV値（水置換）が0.2以上のバルブであることが好ましい。特に、このバルブは、ベローズバルブに代表される真空バルブであることがより好ましい。このようなバルブを備えることにより、混合ガスの供給をより有効に行うことができる。CV値（水置換）が0.2未満であると、大流量の混合ガスの流通が阻害され、混合ガスがバルブ内で滞留することがある。混合ガスがバルブ内に滞留すると、気化熱から温度減少が生じ、バルブ内で蒸発原料（薄膜形成用金属ハロゲン化合物）が固着して、バルブが閉塞してしまうことがある。CV値（水置換）が0.2以上のバルブを備えることにより、バルブの閉塞を有効に抑制することができ、混合ガスを支障なく供給することができる。なお、バルブのCV値については、0.2以上が好ましく、0.6以上が更に好ましく、1.0以上が特に好ましい。CV値の上限値については特に制限はないが、例えば、3.0又は2.5を挙げることができる。上述したようなCV値のバルブとしては、ダイヤフラム、ボールバルブ、ベローズバルブなどを挙げることができる。これらのバルブは、バルブ機能、本体材質、シート材質、温度に因らないものであることが好ましい。

[0066] バルブのCV値については、バルブを全開にし、水を流通させることによって測定された水置換の値である。具体的には、バルブの流入側及び流出側にて、バブルを流れる流体（水）の流量を測定する。例えば、流量計を用いて、バルブを流れる流体の流量Qを測定する。次に、圧力計をバルブの前後に配置し、バルブを通過する際の流体の圧力損失 ΔP を測定する。なお、流体の流量Q及びバルブを通過する際の圧力損失 ΔP については、実際の使用条件に合わせて計測することとする。例えば、実際の使用条件に近い値となるように測定を行う。例えば、混合ガスの比重と水の比重とから、水の流量Qを定めることができる。例えば、水の比重を1とし、各蒸発原料の比重（例えば、1.40～1.68）とし、キャリアガスの流量を500cc/分に設定した場合、水の流量Qとしては、300cc/分程度となる。CV値については、15℃の条件で測定することとする。

[0067] [2] 蒸発原料用容器の製造方法：

本発明の蒸発原料用容器は、例えば、以下のように製造することができる。まず、従来公知の方法で、素材をくりぬき、又はロール状の加工物を溶接することによって、容器本体を構成する容器壁の外壁部材を作製する。その後、純度99～99.9999%の銅、純度99～99.9999%のアルミニウム、又は純度99～99.9999%のチタンによって、容器本体を構成する容器壁の内壁部材を作製する。そして、外壁部材の内側に内壁部材を配置して、容器本体を作製する。また、容器本体に着脱自在に構成された蓋体を作製する。また、容器本体及び蓋体には、締結部材を配置するためのボルト挿入孔を形成し、このボルト挿入孔に適合した締結部材としてのボルト部材及びナット部材を用意する。また、蓋体のキャリアガス導入口及び混合ガス導出口に配置する各種の継手部材を用意する。このようにして、蒸発原料用容器を構成するための未処理の各部材を得る（準備工程）。

[0068] 次に、必要に応じて用意した各部材を研磨処理する（研磨処理工程）。具体的には、各部材の内表面を研磨処理して、研磨処理が施された各部材を得る。研磨処理においては、上記した条件（i）による電解研磨処理を施すこ

とが好ましい。

[0069] 次に、各部材に対して、フッ素樹脂コーティングを施す（フッ素樹脂コーティング工程）。このとき、上述したようにフッ素樹脂コーティングは、蒸着により形成することができる。なお、上記した研磨処理において、上記した条件（i）による電解研磨処理を施した場合には、フッ素樹脂コーティングを施さなくともよい。

[0070] 次に、各部材を組み立てて蒸発原料用容器を作製する（組み立て工程）。以上のようにして、本発明の蒸発原料用容器を製造することができる。なお、本発明の蒸発原料用容器を製造する方法について上記方法に限定されることはない。

[0071] [3] 蒸発原料用容器の使用方法：

まず、図1及び図2に示すような蒸発原料用容器100のキャリアガス導入口16を、キャリアガスタンク（図示せず）と連結させ、更に、混合ガス導出口18を、半導体処理設備（図示せず）に連結させる。次に、蒸発原料用容器100内に、蒸発原料としての薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sを投入し、その後、容器本体2を密閉状態とする。

[0072] 次に、キャリアガスタンクからキャリアガスG1を蒸発原料用容器100内に導入する。そして、蒸発原料用容器100内で蒸発した蒸発原料（蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物G2）とキャリアガスG1とが混合し、混合ガスG3として、混合ガス導出口18から導出される。なお、蒸発原料は、加熱などによって蒸発（気化）されて原料ガスになる。その後、半導体処理設備において、化学気相成長（CVD）法、有機金属化学気相成長（MOCVD）法、原子層堆積（ALD）法による成膜が行われる。半導体処理設備は、被膜対象である基板が配置される設備（例えば、CVD装置の反応室）であり、この半導体処理設備内に配置された基板上に所望の薄膜を形成する。

[0073] 蒸発原料用容器100は、耐腐食性に優れ、蒸発原料中における容器由来の不純物の割合が非常に小さくなり、高純度の混合ガスを半導体処理設備に

供給することができる。本発明の蒸発原料用容器は、CVD、ALD、MOCVD等の気相としてガス化させる用途の容器であり、半導体用のバルブを備える圧力容器として用いられるものである。

[0074] [4] 固体気化供給システム：

次に、本発明の固体気化供給システムの一の実施形態について説明する。本実施形態の固体気化供給システムは、これまでに説明した本発明の蒸発原料用容器を用いた固体気化供給システムである。即ち、図1及び図2に示すような蒸発原料用容器100と、蒸発原料用容器100内に貯留された蒸発原料としての前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sと、を備えたものである。本実施形態の固体気化供給システムは、容器本体2内にキャリアガスG1を供給するキャリアガス供給手段（図示せず）を更に備えていてもよい。本実施形態の固体気化供給システムは、蒸発原料用容器100の混合ガス導出口18の下流側に、混合ガスG3を貯留するためのバッファタンク（図示せず）を更に備えていてもよい。なお、バッファタンク（図示せず）は任意の構成要素であり、バッファタンク（図示せず）を有していなくともよい。この場合には、例えば、蒸発原料用容器100にて生成された混合ガスG3は、半導体処理設備等にそのまま供給される。

[0075] そして、本実施形態の固体気化供給システムは、蒸発原料用容器100を構成する蓋体4のキャリアガス導入口16からキャリアガスG1を供給し、蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物G2とキャリアガスG1とを混合させた混合ガスG3を、蓋体4の混合ガス導出口18から供給するものである。本実施形態の固体気化供給システムは、より高純度の蒸発原料を高流量で供給することができるという効果を奏する

[0076] なお、本実施形態の固体気化供給システムは、以下のように構成されることが好ましい。まず、蒸発原料用容器100内に、薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sを投入する。次に、容器本体2の容器壁12を加熱して、容器本体2内の薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sを加熱するとともに、蓋体4のキャリアガス導入口16からキャリアガスG1を導入し、加熱された容器壁

12の二重壁構造14の内壁部材12aと外壁部材12bの間を經由させて、加熱されたキャリアガスG1を容器本体2内に導入する。そして、蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物G2とキャリアガスG1とを混合させて混合ガスG3を作製する。このように構成することによって、薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sに対して、加熱されたキャリアガスG1を接触させることができ、薄膜形成用金属ハロゲン化合物Sを安定的且つ高流量で気化させることができる。

[0077] 本実施形態の固体気化供給システムは、混合ガス導出口よりも下流側のガス流路の一部に配設されたバルブを更に備えたものであってもよい。そして、このバルブは、混合ガスの流通時においてCV値（水置換）が0.2以上のバルブであることが好ましい。特に、このバルブは、ベローズバルブに代表される真空バルブであることがより好ましい。このようなバルブを備えることにより、混合ガスの供給をより有効に行うことができる。

[0078] CV値については、上述した方法に準じて行うことができる。CV値を算出する際の流体の流量Q及びバルブを通過する際の圧力損失 ΔP については、混合ガスの流通時における実際の使用条件に合わせて計測することとする。

実施例

[0079] 以下、本発明を実施例および比較例によって、さらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0080] (実施例1～15、比較例1～16)

図1に示す蒸発原料用容器100のような、容器本体2と、蓋体4と、締結部材6と、継手部材8とを備えた蒸発原料用容器100を作製した。各実施例及び比較例において、蒸発原料用容器の容器本体の容器壁を、表1及び表2の「容器壁」の「材質」及び「純度(%)」に示すような材料によって作製した。また、容器本体、蓋体、締結部材、及び継手部材の表面を、下記の研磨条件(i)で研磨処理(電解研磨処理)を施した。その後、研磨処理が施された各部材の表面上に、フッ素樹脂コーティングを施した。フッ素樹

脂コーティングは、電子照射真空蒸着法による蒸着を行う装置を用いてポリテトラフルオロエチレン（テフロン）を蒸着させることによって行った。

[0081] 研磨条件（i）：直径300mmの電極を用い、電流密度を20mA/cm²以下、電解溶液の濃度を20質量%、液流量を3L/分、電解溶液のpHを10とし、更に、研磨条件としては、圧力31.35kPa、回転数300rpmとし、砥粒として砥粒径0.07μmのコロイダルシリカを用いた。

[0082] 各実施例及び比較例の蒸発原料用容器においては、蒸発原料用容器の混合ガス導出口の下流側に、CV値（水置換）が1.5のバルブを配置し、このようなバルブを経由して混合ガスの供給を行った。

[0083] （実施例16～30）

実施例16～30においては、フッ素樹脂コーティングを施さないこと以外は、実施例1～15と同様の方法で蒸発原料用容器を作製した。即ち、実施例16～30の蒸発原料用容器は、容器本体、蓋体、締結部材、及び継手部材の表面に、上記の研磨条件（i）による研磨処理のみが施されたものである。なお、各実施例16～30においては、蒸発原料用容器の容器本体の容器壁を、表3の「容器壁」の「材質」及び「純度（%）」に示すような材料によって作製した。

[0084] 実施例1～30及び比較例1～16の蒸発原料用容器に、表1～表3の「原料（金属ハロゲン化合物）」の欄に示す薄膜形成用金属ハロゲン化合物を貯留し、容器本体内にキャリアガスを供給して、蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物とキャリアガスとを混合させた混合ガスを生成した。生成した混合ガスを用いて、原子層堆積（ALD）法による成膜を行った。原子層堆積（ALD）法によって成膜されたALD膜の組成を、表4～表6に示す。また、成膜後の蒸発原料中の不純物（表4～表6に示す12成種の元素）の量をICPMS（誘導結合プラズマ質量分析計）によって測定した。なお、表4の「成膜前」の欄において、成膜前の蒸発原料中の不純物（表4～表6に示す12成種の元素）の量を記載している。

[0085] 不純物の量の測定は、以下の方法によって行った。まず、成膜後に、蒸発原料用容器の容器本体内の残った蒸発原料の残留物を回収した。次に、回収した回収物を、ICPMS（誘導結合高周波プラズマ質量分析法）の装置にて、王水を用いて所定量を溶解させた。その後、これをホットプレートで120℃に加熱して蒸発乾固させた。そして、蒸発乾固されたものを希釈し、測定試料を得た。その後、上記分析装置にて、測定試料中の金属不純物を測定した。

[0086] また、上記成膜前後において容器本体2の内表面の表面粗さを、AFM（原子間力顕微鏡）アナライザー（HORIBA社製）によって測定した。この表面粗さは、複数回測定してその平均値を算出した。成膜前の表面粗さをAとし、成膜後の表面粗さをBとして、AをBで除算した値（A/B）を算出した。算出した「A/B」の値を、表4～表6の「内部表面粗さ」の欄に示す。

[0087] また、原子層堆積（ALD）法による成膜において、成長速度（GPC；Growth Per Cycle）の測定を行った。具体的には、上記した成膜時において、0.2秒あたりに1回の割合でバルブを開閉して、蒸発原料を含む混合ガスを成膜室に導入する。1回のバルブの開閉が行われる0.2秒を1サイクルとし、8インチのシリコンウエハに成膜した膜厚を測定し、単位時間（1サイクル）当たりの膜の成長速度を算出する。

[0088]

[表1]

	容器壁			フッ素樹脂 コーティングの 有無	原料 (金属ハロゲン化合物)
	材質	純度 (%)	電解研磨		
実施例1	Al	99.999	有り	有り	AlCl ₃
実施例2	Ti	99.9999	有り	有り	HfCl ₄
実施例3	Al	99.999	有り	有り	ZrCl ₄
実施例4	Ti	99.999	有り	有り	WCl ₅
実施例5	Ti	99.9999	有り	有り	WCl ₆
実施例6	Al	99.9999	有り	有り	LaCl ₃
実施例7	Al	99.999	有り	有り	CoCl ₂
実施例8	Al	99.999	有り	有り	WF ₅
実施例9	Ti	99.999	有り	有り	HfI ₄
実施例10	Ti	99.9999	有り	有り	ZrI ₄
実施例11	Al	99.9999	有り	有り	LaI ₃
実施例12	Al	99.999	有り	有り	LaF ₃
実施例13	Al	99	有り	有り	AlCl ₃
実施例14	Cu	99.999	有り	有り	AlCl ₃
実施例15	Cu	99.999	有り	有り	ZrCl ₄

[0089] [表2]

	容器壁			フッ素樹脂 コーティングの 有無	原料 (金属ハロゲン化合物)
	材質	純度 (%)	電解研磨		
比較例1	SUS316L	—	有り	無し	AlCl ₃
比較例2	SUS316L	—	有り	無し	HfCl ₄
比較例3	SUS316L	—	有り	無し	ZrCl ₄
比較例4	SUS316L	—	有り	無し	WCl ₅
比較例5	SUS316L	—	有り	無し	WCl ₆
比較例6	SUS316L	—	有り	無し	LaCl ₃
比較例7	SUS316L	—	有り	無し	CoCl ₂
比較例8	SUS316L	—	有り	無し	WF ₆
比較例9	SUS316L	—	有り	無し	HfI ₄
比較例10	SUS316L	—	有り	無し	ZrI ₄
比較例11	SUS316L	—	有り	無し	LaI ₃
比較例12	SUS316L	—	有り	無し	LaF ₃
比較例13	Al	98	有り	有り	WF ₆
比較例14	Ti	98	有り	有り	AlCl ₃
比較例15	Al	99.999	無し	無し	WF ₆
比較例16	Ti	99.999	無し	無し	AlCl ₃

[0090]

[表3]

	容器壁			フッ素樹脂 コーティングの 有無	原料 (金属ハロゲン化合物)
	材質	純度(%)	電解研磨		
実施例16	Al	99.999	有り	無し	AlCl_3
実施例17	Ti	99.9999	有り	無し	HfCl_4
実施例18	Al	99.999	有り	無し	ZrCl_4
実施例19	Ti	99.999	有り	無し	WCl_5
実施例20	Ti	99.9999	有り	無し	WCl_6
実施例21	Al	99.9999	有り	無し	LaCl_3
実施例22	Al	99.999	有り	無し	CoCl_2
実施例23	Al	99.999	有り	無し	WF_5
実施例24	Ti	99.999	有り	無し	HfI_4
実施例25	Ti	99.9999	有り	無し	ZrI_4
実施例26	Al	99.9999	有り	無し	LaI_3
実施例27	Al	99.999	有り	無し	LaF_3
実施例28	Al	99	有り	有り	AlCl_3
実施例29	Cu	99.999	有り	無し	AlCl_3
実施例30	Cu	99.999	有り	無し	ZrCl_4

[0091]

[表4]

	ALD膜	成膜後の回収物中の不純物(ppb)											成長速度		内部表面粗さ A/B
		Na	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Cr	Mo	Mn	Ti	V	Y	GPC(nm)	
実施例1	Al ₂ O ₃	0.1	0.5	0.4	2	0.1	0.8	0.2	0.5	2	1.2	1.6	0.2	1.2	1
実施例2	HfO ₂	0.2	0.1	0.4	5	0.3	0.8	0.5	0.5	1	1.2	1.6	0.2	1.5	1.1
実施例3	ZrO ₂	0.1	0.5	0.4	2	0.5	0.8	0.2	0.8	1	1.2	2	0.3	1	1
実施例4	WN	0.1	0.5	0.5	2	0.1	0.5	0.8	0.5	2	1.2	1.6	0.2	2.1	0.9
実施例5	WO ₃	0.5	0.6	0.4	3	0.1	0.8	0.2	0.5	3	1.2	3	0.3	3.1	0.9
実施例6	La ₂ O ₃	0.4	0.8	0.5	2	0.8	0.5	0.7	0.7	1	1.2	1.6	0.2	1.5	1.1
実施例7	CoN	0.2	0.5	0.4	4	0.1	0.2	0.2	0.5	1	1.2	2	0.5	1.8	1.2
実施例8	W	0.1	0.7	0.6	3	0.5	0.5	0.2	0.5	2	1.2	1.6	0.4	2	1
実施例9	HfN	0.2	0.6	0.8	2	0.2	0.8	0.1	0.5	3	1.2	2	0.2	3	1.2
実施例10	ZrN	0.1	0.5	0.4	2	0.1	0.5	0.2	0.6	2	1.2	1.6	0.4	8	1.2
実施例11	LaN	0.7	0.5	0.8	2	0.8	0.7	0.1	0.5	4	1.2	2	0.5	6	0.9
実施例12	La ₂ O ₃	0.1	0.5	0.4	3	0.1	0.5	0.2	0.5	2	1.2	1.6	0.2	2.9	0.9
実施例13	Al ₂ O ₃	0.08	0.5	0.4	2	0.5	0.8	0.2	0.8	3	1.2	2	0.2	0.8	0.7
実施例14	AlN	0.1	0.5	0.4	2	0.1	0.5	0.2	0.6	2	1.2	1.6	0.4	8	1.1
実施例15	ZrO ₂	0.4	0.8	0.5	2	0.8	0.5	0.7	0.7	1	1.2	1.6	0.2	1.5	0.95
成膜前	—	0.1	0.5	0.4	2	0.1	0.5	0.1	0.5	1	1.2	1.5	0.1	—	—

[0092]

[表5]

	ALD膜	成膜後の回収物中の不純物(ppb)											成長速度		内部表面粗さ
		Na	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Cr	Mo	Mn	Ti	V	Y	GPC(nm)	
比較例1	Al ₂ O ₃	3000	2500	2000	1500	1000	500	2500	5000	2530	1560	1560	1560	0.001	5.1
比較例2	HfO ₂	2014	2300	2586	2872	3158	3444	3730	4016	2530	1850	1850	1850	0.005	4.3
比較例3	ZrO ₂	2015	2800	4800	2801	2850	8520	2580	3980	2530	1630	1630	1800	0.002	3.5
比較例4	WN	3000	3000	2506	2301	1580	5820	1750	5820	2500	1790	1790	1790	0.001	2.5
比較例5	WO ₃	5000	6500	2360	2850	2304	2900	1820	2800	2400	1700	1830	1700	0.014	2.6
比較例6	La ₂ O ₃	2500	23500	3172	3104	2487	6390	1474	3544	2411	1772	1876	1806	0.014	3.5
比較例7	CoN	2100	18547	3758	3316	2590	7107	1140	3285	2382	1794	1924	1828	0.012	2.1
比較例8	W	2700	21912	6000	3529	2693	7825	8020	3025	2353	1816	1972	1850	0.15	3.5
比較例9	HfN	3500	25278	2850	3742	2796	8542	8020	2766	2324	1838	2020	1872	0.03	3.5
比較例10	ZrN	2500	28644	4870	3955	2899	9260	138	2506	2295	1860	2068	1894	0.001	4.1
比較例11	LaN	4200	32010	4344	4168	3002	9978	1960	2246	2266	1882	2116	1916	0.006	2.5
比較例12	La ₂ O ₃	3500	35375	4930	4381	3105	10695	5300	1987	2237	1904	2164	1938	0.023	2.8
比較例13	W	2100	18547	3758	3316	2590	7107	1140	3285	2382	1794	1924	1828	0.0002	4.1
比較例14	Al ₂ O ₃	21912	6000	3529	2693	7825	8020	3025	3758	3316	2590	9260	138	0.0001	3.5
比較例15	W	3500	25278	2850	3742	2796	8542	4700	2766	2324	1838	2020	1872	0.002	2.4
比較例16	Al ₂ O ₃	2015	2800	4800	2801	2850	8520	2580	3980	2530	1630	1630	1800	0.003	2.4

[表6]

	ALD膜	成膜後の回収物中の不純物(ppb)											成長速度 GPC(nm)	内部表面粗さ A/B	
		Na	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Cr	Mo	Mn	Ti	V			Y
実施例16	Al ₂ O ₃	0.1	0.5	0.4	2	0.1	0.8	0.2	0.5	2	1.2	1.6	0.2	1.1	1.5
実施例17	HfO ₂	0.2	0.1	0.4	5	0.3	0.8	0.5	0.5	1	1.2	1.6	0.2	1.5	1
実施例18	ZrO ₂	0.1	0.5	0.4	2	0.5	0.8	0.2	0.8	1	1.2	2	0.3	1.5	1
実施例19	WN	0.1	0.5	0.5	2	0.1	0.5	0.8	0.5	2	1.2	1.6	0.2	2.1	0.9
実施例20	WO ₃	0.5	0.6	0.4	3	0.1	0.8	0.2	0.5	3	1.2	3	0.3	2.9	1
実施例21	La ₂ O ₃	0.4	0.8	0.5	2	0.8	0.5	0.7	0.7	1	1.2	1.6	0.2	1.5	1.1
実施例22	CoN	0.2	0.5	0.4	4	0.1	0.2	0.2	0.5	1	1.2	2	0.5	1.5	1.1
実施例23	W	0.1	0.7	0.6	3	0.5	0.5	0.2	0.5	2	1.2	1.6	0.4	2	1
実施例24	HfN	0.2	0.6	0.8	2	0.2	0.8	0.1	0.5	3	1.2	2	0.2	3	1.2
実施例25	ZrN	0.1	0.5	0.4	2	0.1	0.5	0.2	0.6	2	1.2	1.6	0.4	6	1
実施例26	LaN	0.7	0.5	0.8	2	0.8	0.7	0.1	0.5	4	1.2	2	0.5	6	0.9
実施例27	La ₂ O ₃	0.1	0.5	0.4	3	0.1	0.5	0.2	0.5	2	1.2	1.6	0.2	4	0.9
実施例28	Al ₂ O ₃	0.5	0.8	0.1	0.5	0.2	0.6	0.4	3	0.1	0.8	0.6	2	1.1	0.7
実施例29	AlN	0.1	0.5	0.4	2	0.1	0.5	0.2	0.6	2	1.2	1.6	0.4	8	0.9
実施例30	ZrO ₂	0.4	0.8	0.5	2	0.8	0.5	0.7	0.7	1	1.2	1.6	0.2	2.2	1.1

[0094] (結果)

表4～表6の結果から分かるように、実施例1～30の蒸発原料用容器は

、比較例 1～16 の蒸発原料用容器に比べて、不純物の量が少ないことが分かる。また、実施例 1～30 の蒸発原料用容器は、「内部表面粗さ」の「A/B」の値が 1 に近い値となり、成膜前後における表面粗さの差が小さいことが分かる。ここで、この表面粗さの差が小さいということは、蒸発原料による腐食の程度が少なかったことを表しており、耐腐食性が高いことが分かる。このような結果から、実施例 1～30 の蒸発原料用容器は、耐腐食性に優れたものであることが分かる。また、実施例 1～30 の蒸発原料用容器は、成長速度が速いという結果も得られた。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の蒸発原料用容器は、化学気相成長 (CVD) 法、有機金属化学気相成長 (MOCVD) 法、原子層堆積 (ALD) 法による成膜に用いられる容器として利用することができる。

符号の説明

[0096] 2 : 容器本体、4 : 蓋体、6 : 締結部材、8 : 継手部材、10 : フッ素樹脂コーティング、12 : 容器壁、12a : 内壁部材、12b : 外壁部材、14 : 二重壁構造、16 : キャリアガス導入口、18 : 混合ガス導出口、20 : 容器内導入口、22 : 棚部材、24 : 貫通孔、26 : 球状部材、30 : バルブ、32 : 圧力計、34 : ガス配管、100, 200, 300 : 蒸発原料用容器、G1 : キャリアガス、G2 : 蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物 (蒸発した蒸発原料)、G3 : 混合ガス、S : 薄膜形成用金属ハロゲン化合物 (蒸発原料)。

請求の範囲

- [請求項1] 蒸発原料としての薄膜形成用金属ハロゲン化合物を貯留し且つ蒸発させるための蒸発原料用容器であって、
- 容器壁を有する容器本体と、
- 前記容器本体に着脱自在に構成され、前記容器本体内にキャリアガスを導入するキャリアガス導入口及び蒸発した前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物と前記キャリアガスとの混合ガスを外部に導出する混合ガス導出口を有する蓋体と、
- 前記容器本体と前記蓋体とを固定する締結部材と、
- 前記蓋体の前記キャリアガス導入口及び前記混合ガス導出口に配設された継手部材と、を備え、
- 前記容器本体の前記容器壁が、純度99～99.9999%の銅、純度99～99.9999%のアルミニウム、又は純度99～99.9999%のチタンから構成され、
- 前記容器本体、前記蓋体、前記締結部材、及び前記継手部材のそれぞれには、フッ素樹脂コーティングが施されている、及び／又は、それぞれの表面に電解研磨が施されている、蒸発原料用容器。
- [請求項2] 前記容器壁は、内壁部材及び外壁部材によって構成された二重壁構造を有し、前記キャリアガス導入口から導入された前記キャリアガスが、前記二重壁構造の前記内壁部材と前記外壁部材の間を經由して前記容器本体内に導入される、請求項1に記載の蒸発原料用容器。
- [請求項3] 前記容器壁を構成する前記内壁部材の底面部に、前記内壁部材と前記外壁部材の間を經由した前記キャリアガスが前記容器本体に導入される容器内導入口を有する、請求項2に記載の蒸発原料用容器。
- [請求項4] 前記締結部材が、前記容器本体及び前記蓋体に設けられたボルト挿入孔に挿入されたボルト部材及び前記ボルト部材に螺合して締結したナット部材からなる、請求項1～3のいずれか一項に記載の蒸発原料用容器。

- [請求項5] 前記容器本体内に懸架された、少なくとも1つの板状の棚部材を更に有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の蒸発原料用容器。
- [請求項6] 前記棚部材の少なくとも1つは、複数の貫通孔が形成されたシャワーヘッド構造を有する、請求項5に記載の蒸発原料用容器。
- [請求項7] 前記棚部材の少なくとも1つは、多孔質体によって構成されている、請求項5に記載の蒸発原料用容器。
- [請求項8] 前記容器本体内に、一方向における最大長さが1～30mmで、アルミニウム製又は銅製の、一以上の球状、長球状、葉状、螺旋状、又はその他不定形状の部材を更に有する、請求項1～3、6及び7のいずれか一項に記載の蒸発原料用容器。
- [請求項9] 前記蒸発原料としての前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物が、下記一般式(1)で表される化合物である、請求項1～3、6及び7のいずれか一項に記載の蒸発原料用容器。
- 一般式(1)： MX_n
- (但し、前記一般式(1)において、Mは、Al、Hf、Zr、Ta、W、Ga、La、Mg、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Tm、Yb及びCoのいずれかの元素を示す。Xは、ハロゲン元素を示す。nは、Xの数である。)
- [請求項10] 化学気相成長法による成膜に用いられる、請求項1～3、6及び7のいずれか一項に記載の蒸発原料用容器。
- [請求項11] 原子層堆積法による成膜に用いられる、請求項1～3、6及び7のいずれか一項に記載の蒸発原料用容器。
- [請求項12] 前記混合ガス導出口よりも下流側のガス流路の一部に配設されたバルブを更に備え、
- 前記バルブは、CV値(水置換)が0.2以上の真空バルブである、請求項1～3、6及び7のいずれか一項に記載の蒸発原料用容器。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の蒸発原料用容器と、
- 前記蒸発原料用容器内に貯留された前記蒸発原料としての前記薄膜

形成用金属ハロゲン化合物と、を備え、

前記蓋体の前記キャリアガス導入口から前記キャリアガスを供給し、蒸発した前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物と前記キャリアガスとを混合させた混合ガスを前記蓋体の前記混合ガス導出口から供給する、固体気化供給システム。

[請求項14] 前記容器本体内に前記キャリアガスを供給するキャリアガス供給手段を更に備える、請求項13に記載の固体気化供給システム。

[請求項15] 前記容器壁は、内壁部材及び外壁部材によって構成された二重壁構造を有し、

前記蒸発原料用容器内に、薄膜形成用金属ハロゲン化合物を投入し、

前記容器本体の前記容器壁を加熱して、前記容器本体内の前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物を加熱するとともに、

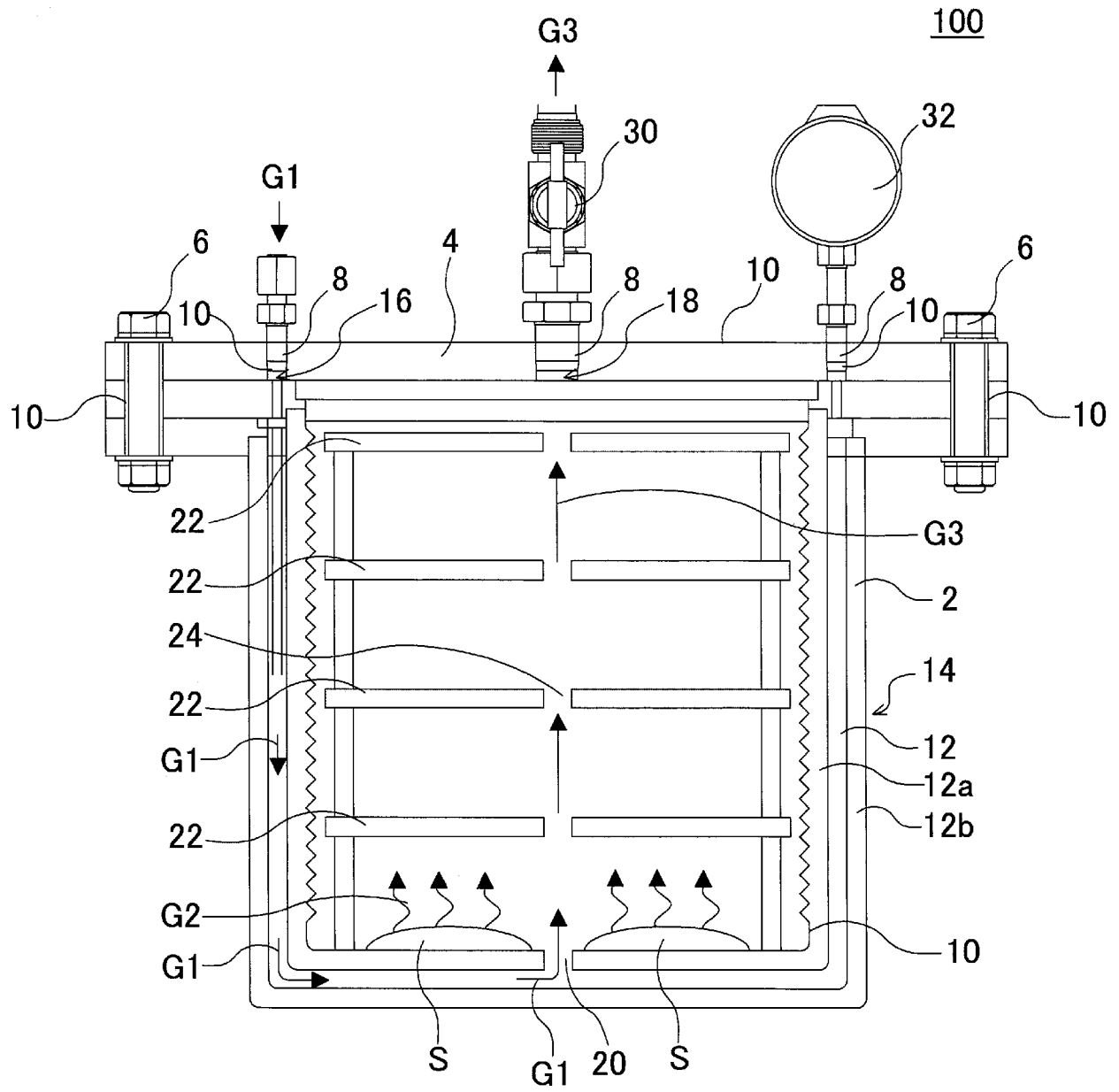
前記蓋体の前記キャリアガス導入口からキャリアガスを導入し、加熱された前記容器壁の前記二重壁構造の前記内壁部材と前記外壁部材の間を經由させて、加熱された前記キャリアガスを前記容器本体内に導入し、

蒸発した前記薄膜形成用金属ハロゲン化合物と前記キャリアガスとを混合させて前記混合ガスを作製する、請求項13又は14に記載の固体気化供給システム。

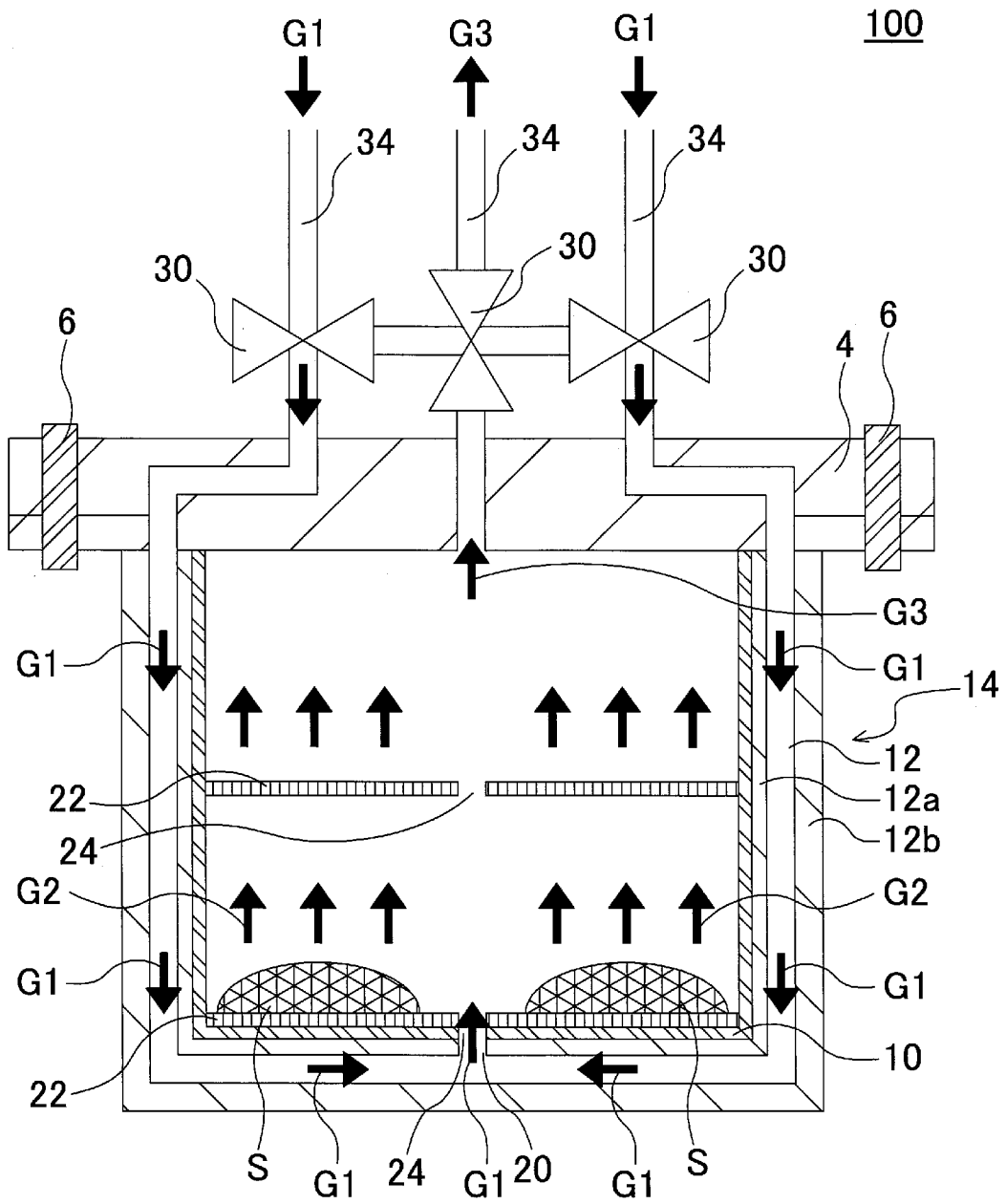
[請求項16] 前記混合ガス導出口よりも下流側の前記混合ガスのガス流路の一部に、前記ガス流路の開閉を行うバルブが配設され、

前記バルブは、CV値（水置換）が0.2以上の真空バルブである、請求項13又は14に記載の固体気化供給システム。

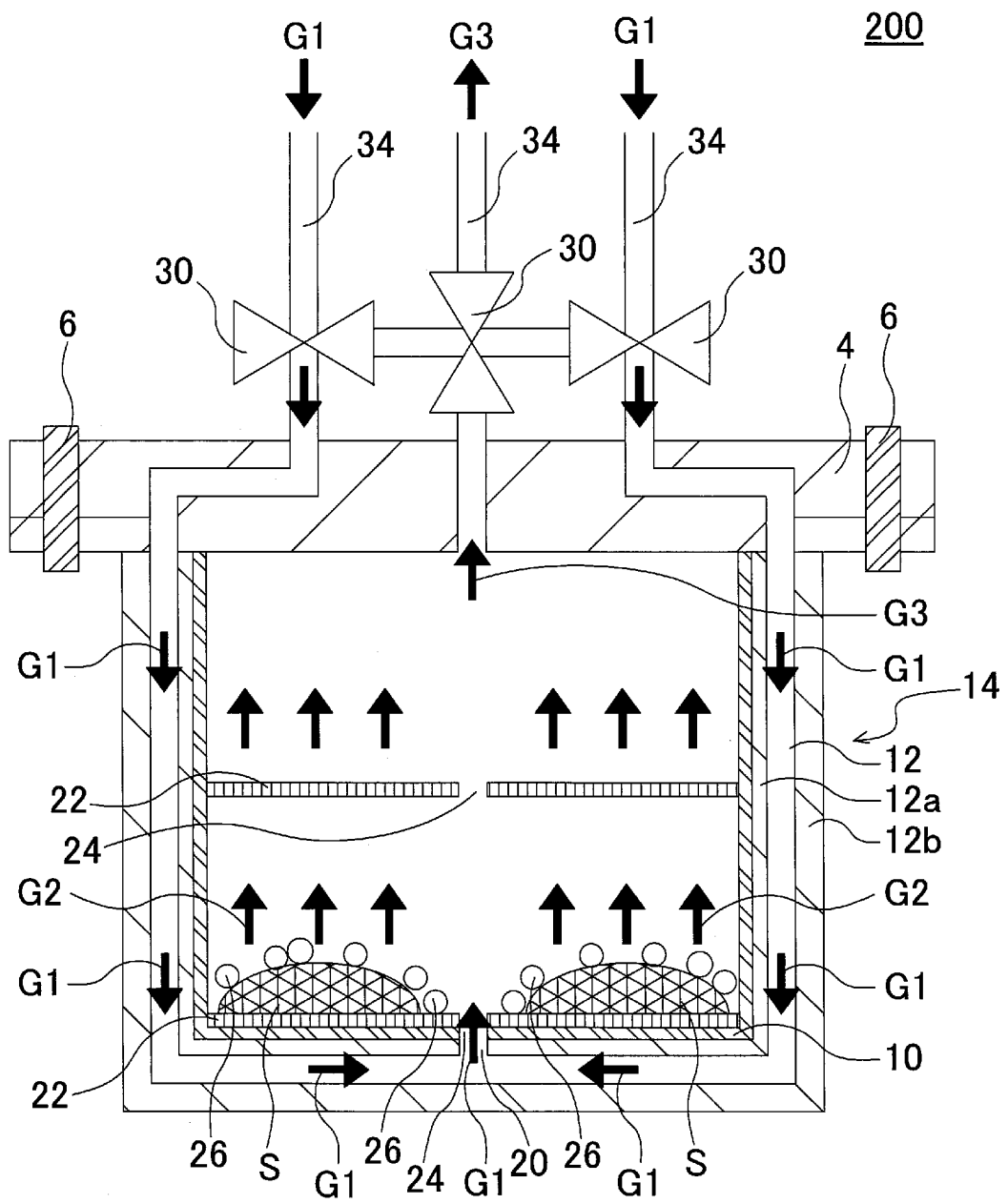
[図1]



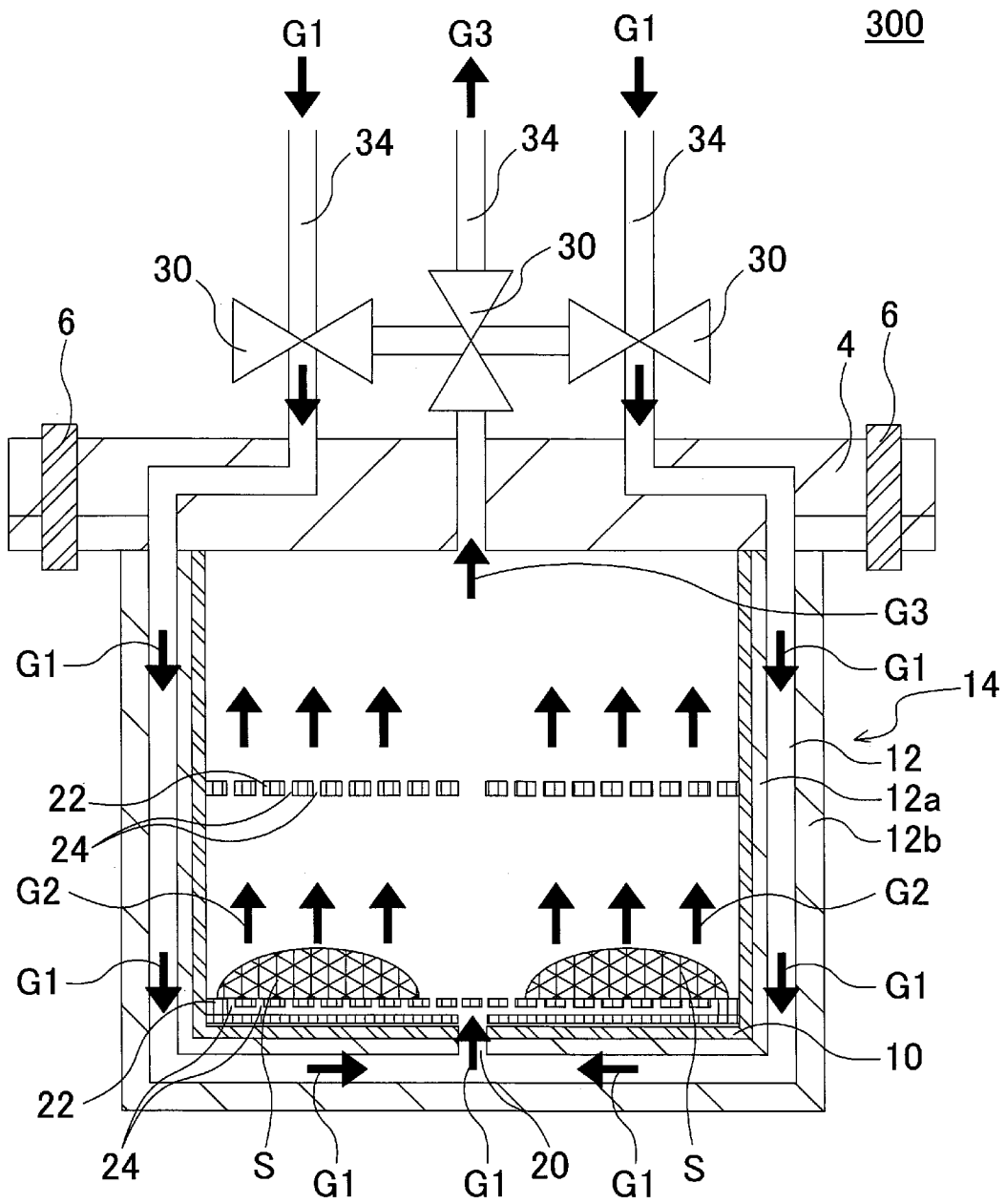
[図2]



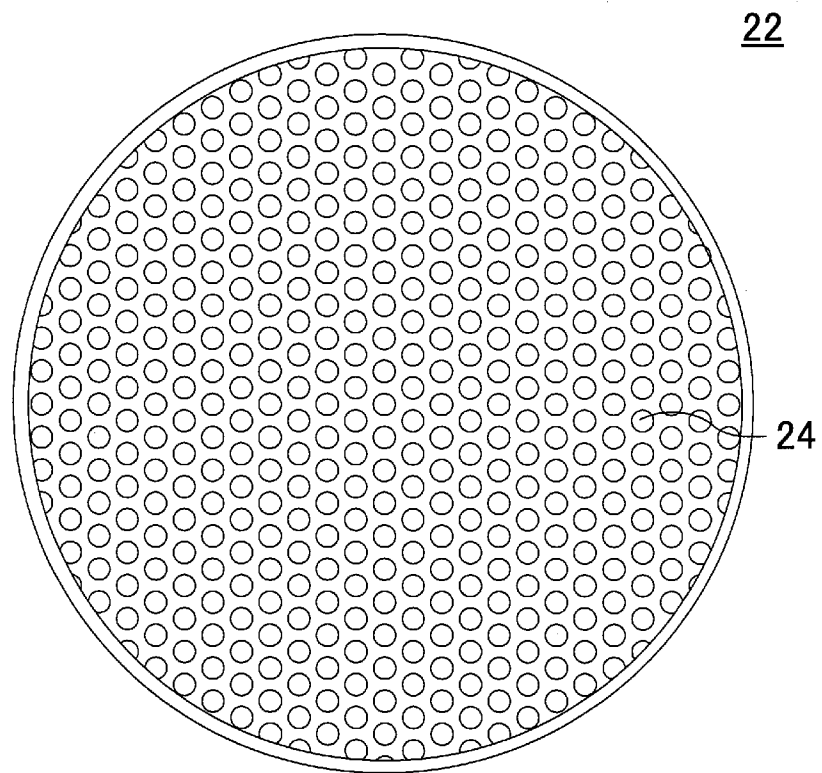
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl. C23C16/448(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C25F3/16(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, @@@R01L21/31@@@ (2006.01)i
 FI: C23C16/448, H01L21/205, H01L21/31 F, C25F3/16 D, C23C16/40, C23C16/34
 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)
 Int. Cl. C23C16/448, C23C16/34, C23C16/40, C25F3/16, H01L21/205, H01L21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	JP 6425850 B1 (AIR LIQUIDE JAPAN KK) 21 November 2018, paragraphs [0001], [0002], [0008]-[0010],	1, 4-7, 9-14, 16
A	[0035]-[0037], [0041]-[0046], [0066], [0081], fig. 1, 3	2, 3, 8, 15
Y	JP 2017-191826 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 19 October 2017, paragraph [0050]	1, 4-7, 9-14, 16
A		2, 3, 8, 15
Y	WO 2014/069174 A1 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) 08 May 2014, paragraph [0035]	1, 4-7, 9-14, 16
A		2, 3, 15
Y	JP 2016-208026 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 08 December 2016, paragraphs [0047], [0052]	4
A		1-3, 5-16

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 27.02.2020	Date of mailing of the international search report 10.03.2020
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/004367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-52669 A (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS INC.) 15 March 2012, paragraph [0054]	4 1-3, 5-16
Y A	JP 2010-502833 A (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS INC.) 28 January 2010, paragraphs [0145]-[0147], fig. 8	5-7, 10-12, 16 1-4, 5, 9, 13-15
Y A	JP 2009-84625 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 23 April 2009, paragraph [0025]	5, 6, 10-12, 16 1-4, 7-9, 13-15
Y A	JP 2010-42330 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 25 February 2010, paragraph [0042]	5, 6, 10-12, 16 1-4, 7-9, 13-15
Y A	JP 5-267196 A (NIKKO KYODO CO., LTD.) 15 October 1993, paragraphs [0014], [0016], [0018]	12, 16 1-11, 13-15
Y A	JP 2005-131632 A (ADEKA ENGINEERING & CONSUTRUCT) 26 May 2005, paragraph [0018]	12, 16 1-11, 13-15
A	JP 2018-506859 A (ENTEGRIS INC.) 08 March 2018, entire text, all drawings	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004367

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 6425850 B1	21.11.2018	(Family: none)	
JP 2017-191826 A	19.10.2017	(Family: none)	
WO 2014/069174 A1	08.05.2014	US 2015/0021756 A1 paragraph [0060] EP 2824703 A1 CN 104247010 A	
JP 2016-208026 A	08.12.2016	US 2016/0305019 A1 paragraphs [0069], [0074] EP 3081668 A1 CN 106048558 A KR 10-2016-0124031 A	
JP 2012-52669 A	15.03.2012	US 2008/0191153 A1 paragraph [0082] EP 1866074 A1 KR 10-2007-0113290 A CN 101495190 A	
JP 2010-502833 A	28.01.2010	US 2010/0255198 A1 paragraphs [0180]- [0182] EP 2059626 A2 CN 101542015 A KR 10-2013-0079646 A	
JP 2009-84625 A	23.04.2009	US 2010/0236480 A1 paragraph [0035] KR 10-2010-0063694 A CN 101772590 A	
JP 2010-42330 A	25.02.2010	US 2011/0206585 A1 paragraph [0059] KR 10-2011-0038130 A CN 102112206 A	
JP 5-267196 A	15.10.1993	(Family: none)	
JP 2005-131632 A	26.05.2005	US 2005/0087135 A1 paragraph [0073] KR 10-2005-0033861 A CN 1606131 A	
JP 2018-506859 A	08.03.2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 16/448(2006.01)i; C23C 16/34(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i; C25F 3/16(2006.01)i; H01L 21/205(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i FI: C23C16/448; H01L21/205; H01L21/31 F; C25F3/16 D; C23C16/40; C23C16/34		
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（IPC）） C23C16/448; C23C16/34; C23C16/40; C25F3/16; H01L21/205; H01L21/31 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	JP 6425850 B1 (日本エア・リキード株式会社) 21.11.2018 (2018-11-21) 段落 [0001]、[0002]、[0008] - [0010]、[0035] - [0037]、[0041] - [0046]、[0066]、[0081]、 図1、3	1,4-7,9-14,16
A		2,3,8,15
Y	JP 2017-191826 A (三菱電機株式会社) 19.10.2017 (2017-10-19) 段落 [0050]	1,4-7,9-14,16
A		2,3,8,15
Y	WO 2014/069174 A1 (富士電機株式会社) 08.05.2014 (2014-05-08) 段落 [0035]	1,4-7,9-14,16
A		2,3,15
Y	JP 2016-208026 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッ ド) 08.12.2016 (2016-12-08) 段落 [0047]、[0052]	4
A		1-3,5-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵 触するものではなく、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 27.02.2020	国際調査報告の発送日 10.03.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山本 一郎 4G 8395 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

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 2012-52669 A (アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイテッド) 15.03.2012 (2012 - 03 - 15) 段落 [0054]	4 1-3, 5-16
Y A	JP 2010-502833 A (アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイテッド) 28.01.2010 (2010 - 01 - 28) 段落 [0145] - [0147]、図8	5-7, 10-12, 16 1-4, 8, 9, 13-15
Y A	JP 2009-84625 A (東京エレクトロン株式会社) 23.04.2009 (2009 - 04 - 23) 段落 [0025]	5, 6, 10-12, 16 1-4, 7-9, 13-15
Y A	JP 2010-42330 A (東京エレクトロン株式会社) 25.02.2010 (2010 - 02 - 25) 段落 [0042]	5, 6, 10-12, 16 1-4, 7-9, 13-15
Y A	JP 5-267196 A (株式会社日鉱共石) 15.10.1993 (1993 - 10 - 15) 段落 [0014]、[0016]、[0018]	12, 16 1-11, 13-15
Y A	JP 2005-131632 A (アデカ総合設備株式会社) 26.05.2005 (2005 - 05 - 26) 段落 [0018]	12, 16 1-11, 13-15
A	JP 2018-506859 A (インテグリス・インコーポレーテッド) 08.03.2018 (2018 - 03 - 08) 全文、全図	1-16

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/004367

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6425850 B1	21.11.2018	(ファミリーなし)	
JP 2017-191826 A	19.10.2017	(ファミリーなし)	
WO 2014/069174 A1	08.05.2014	US 2015/0021756 A1 [0060] EP 2824703 A1 CN 104247010 A	
JP 2016-208026 A	08.12.2016	US 2016/0305019 A1 [0069],[0074] EP 3081668 A1 CN 106048558 A KR 10-2016-0124031 A	
JP 2012-52669 A	15.03.2012	US 2008/0191153 A1 [0082] EP 1866074 A1 KR 10-2007-0113290 A CN 101495190 A	
JP 2010-502833 A	28.01.2010	US 2010/0255198 A1 [0180]-[0182] EP 2059626 A2 CN 101542015 A KR 10-2013-0079646 A	
JP 2009-84625 A	23.04.2009	US 2010/0236480 A1 [0035] KR 10-2010-0063694 A CN 101772590 A	
JP 2010-42330 A	25.02.2010	US 2011/0206585 A1 [0059] KR 10-2011-0038130 A CN 102112206 A	
JP 5-267196 A	15.10.1993	(ファミリーなし)	
JP 2005-131632 A	26.05.2005	US 2005/0087135 A1 [0073] KR 10-2005-0033861 A CN 1606131 A	
JP 2018-506859 A	08.03.2018	(ファミリーなし)	