



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120051650 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 27

(21) 申请号 202380073106.1

(22) 申请日 2023.11.16

(30) 优先权数据

2022-199993 2022.12.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/041224 2023.11.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/127901 JA 2024.06.20

(71) 申请人 中央硝子株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 八尾章史 上岛修平 品川诚人

菊池亚纪应

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 袁波 刘继富

(51) Int.Cl.

F17C 1/10 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

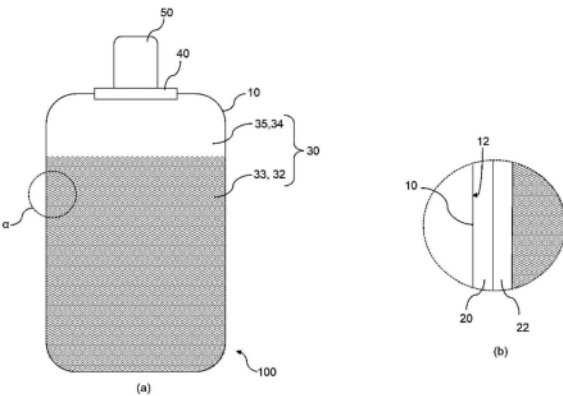
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

装有液化气的容器以及装有液化气的容器的制造方法

(57) 摘要

本发明的装有液化气的容器(100)构成如下:具有收纳部(10)、以及收纳于收纳部(10)的液化气(30),收纳部(10)在内表面(12)上具有金属膜(20),在金属膜(20)上具有包含金属氟化物的氟化物钝化膜(22),收纳部(10)内具有气体(35)和液体(33),气体(35)包含液化气(30)的气相(34),液体(33)包含液化气(30)的液相(32)、还包含镍元素和/或铜元素。



1. 一种装有液化气的容器,其具有收纳部、以及收纳于所述收纳部的液化气,
所述收纳部在内表面上具有金属膜,在所述金属膜上具有包含金属氟化物的氟化物钝化膜,
所述收纳部内具有液体和气体,
所述气体包含所述液化气的气相,
所述液体包含所述液化气的液相、还包含镍元素和/或铜元素。
2. 根据权利要求1所述的装有液化气的容器,其中,通过ICP发射光谱分析法测定的所述液体中的所述镍元素和铜元素的总含量为10重量ppb以上且1000重量ppm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的装有液化气的容器,其中,所述液化气为HF或ClF₃。
4. 根据权利要求1或2所述的装有液化气的容器,其中,所述气体的99.9体积%以上为所述液化气的气相。
5. 根据权利要求1或2所述的装有液化气的容器,其中,所述气体中的F₂的量小于100体积ppm。
6. 根据权利要求1或2所述的装有液化气的容器,其中,所述收纳部包含选自不锈钢、碳钢、锰钢、镍钢、以及铝钢中的一种或两种以上。
7. 根据权利要求1或2所述的装有液化气的容器,其中,所述金属膜具有镀膜。
8. 根据权利要求1或2所述的装有液化气的容器,其中,所述金属膜包含镍和/或铜作为主成分。
9. 根据权利要求1或2所述的装有液化气的容器,其中,所述金属膜的膜厚为1μm以上且300μm以下。
10. 根据权利要求1或2所述的装有液化气的容器,其中,所述氟化物钝化膜为常温氟化物钝化膜。
11. 根据权利要求1或2所述的装有液化气的容器,其中,所述氟化物钝化膜的至少一部分存在溶解痕。
12. 一种装有液化气的容器的制造方法,为具有收纳部、以及收纳于所述收纳部的液化气的装有液化气的容器的制造方法,
所述制造方法具有如下工序:
在所述收纳部的内表面上形成金属膜的工序;
在所述金属膜上形成包含金属氟化物的氟化物钝化膜的工序;以及
在形成有所述氟化物钝化膜的所述收纳部内导入所述液化气,得到装有液化气的容器的工序,所述装有液化气的容器在所述收纳部内具有液体和气体,所述气体包含所述液化气的气相,所述液体包含所述液化气的液相、还包含镍元素和/或铜元素。
13. 根据权利要求12所述的装有液化气的容器的制造方法,其中,形成所述氟化物钝化膜的工序为在常温下使含氟气体流入至所述收纳部并与所述金属膜接触的工序。

装有液化气的容器以及装有液化气的容器的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及装有液化气的容器以及装有液化气的容器的制造方法。

背景技术

[0002] 迄今为止,对于装有液化气的容器,已进行各种开发。作为此种技术,已知专利文献1中记载的技术。专利文献1记载了通过在金属材料的表面形成氟化物钝化膜而提高对卤系气体的耐腐蚀性(专利文献1的权利要求1、发明效果等)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平02-263972号公报。

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 然而,本发明人研究的结果表明,使用上述专利文献1中记载的带有氟化物钝化膜的金属材料的气体储藏容器在抑制液化气的性能变动的方面存在改善余地。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 本发明人进一步研究后发现,通过使用在金属膜上形成有氟化物钝化膜的容器,并且使容器中的液体内含镍元素和/或铜元素,能够使得容器打开前的初始液化气与开始放出气体后的液化气的气体组成差极小,其结果,能够抑制气体性能的变动,从而完成本发明。

[0010] 根据本发明的一种方式,提供以下的装有液化气的容器以及装有液化气的容器的制造方法。

[0011] 1.一种装有液化气的容器,其具有收纳部、以及收纳于上述收纳部的液化气,上述收纳部在内表面上具有金属膜,在上述金属膜上具有包含金属氟化物的氟化物钝化膜,收纳的上述液化气由液相和气相构成,上述液相中包含镍元素和/或铜元素。

[0012] 2.根据1.所述的装有液化气的容器,其中,通过ICP发射光谱分析法测定的上述液相中的上述镍元素和铜元素的总含量为10重量ppb以上且1000重量ppm以下。

[0013] 3.根据1.或2.所述的装有液化气的容器,其中,上述液化气为HF或 ClF_3 。

[0014] 4.根据1.至3.中任一项所述的装有液化气的容器,其中,上述液化气的上述气相中的主成分的量99.9体积%以上。

[0015] 5.根据1.至4.中任一项所述的装有液化气的容器,其中,上述液化气的上述气相中的 F_2 的量小于100体积ppm。

[0016] 6.根据1.至5.中任一项所述的装有液化气的容器,其中,上述收纳部包含选自不锈钢、碳钢、锰钢、镍钢、以及铝钢中的一种或两种以上。

[0017] 7.根据1.至6.中任一项所述的装有液化气的容器,其中,上述金属膜具有镀膜。

[0018] 8.根据1.至7.中任一项所述的装有液化气的容器,其中,上述金属膜包含镍和/或

铜作为主成分。

[0019] 9. 根据1.至8.中任一项所述的装有液化气的容器,其中,上述金属膜的膜厚为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0020] 10. 根据1.至9.中任一项所述的装有液化气的容器,其中,上述氟化物钝化膜为常温氟化物钝化膜。

[0021] 11. 根据1.至10.中任一项所述的装有液化气的容器,其中,上述氟化物钝化膜的至少一部分存在溶解痕。

[0022] 12. 一种装有液化气的容器的制造方法,为具有收纳部、以及收纳于上述收纳部的液化气的容器的制造方法,上述制造方法具有如下工序:在上述收纳部的内表面上形成金属膜的工序;在上述金属膜上形成包含金属氟化物的氟化物钝化膜的工序;以及在形成有上述氟化物钝化膜的上述收纳部内导入上述液化气,得到装有液化气的容器的工序,上述装有液化气的容器在上述收纳部内具有液体和气体,上述气体包含上述液化气的气相,上述液体包含上述液化气的液相、还包含镍元素和/或铜元素。

[0023] 13. 根据12.所述的装有液化气的容器的制造方法,其中,形成上述氟化物钝化膜的工序为在常温下使含氟气体流入至上述收纳部并与上述金属膜接触的工序。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,可提供对液化气的性能变动抑制优异的装有液化气的容器以及装有液化气的容器的制造方法。

附图说明

[0026] 图1(a)为示意性地表示本实施方式的装有液化气的容器的构成的一例的剖视图。图1(b)为(a)的 α 区域的放大图。

具体实施方式

[0027] 以下,使用附图对本发明的实施方式进行说明。另外,在所有附图中,对相同构成要素标注相同附图标记并适当省略说明。此外,图为概略图,与实际尺寸比率不一致。

[0028] 对本实施方式的装有液化气的容器的概要进行说明。

[0029] 本实施方式的装有液化气的容器具有收纳部、以及收纳于收纳部的液化气。

[0030] 本实施方式的装有液化气的容器具有如下构成:收纳部在内表面上具有金属膜,在金属膜上具有包含金属氟化物的氟化物钝化膜,收纳部内具有气体和液体,气体包含液化气的气相,液体包含液化气的液相、还包含镍元素和/或铜元素。

[0031] 另外,上述“内表面上”“金属膜上”可以是与内表面和金属膜直接接触,也可以是与内表面和金属膜之间隔着任意的膜、层。

[0032] 包含镍元素和铜元素是指,使用ICP发射光谱分析法测定收纳部内的液体中的含量时为检测限以上(1重量ppb以上)。液体中所含镍元素和铜元素可以以金属、金属离子的形式被包含,也可以其一部分或全部以金属氟化物、金属氟化物离子的形式被包含(以下,不区分金属状态与离子状态,记载为“金属”、“金属氟化物”)。

[0033] 通过使用本实施方式的装有液化气的容器,能够抑制腐蚀性高的液化气劣化、意外混入杂质等,因此,能够使容器打开前的初始液化气与开始放出气体后的液化气的气体

组成差极小,能够抑制蚀刻能力等气体性能的变动。

[0034] 通常,装有液化气的容器直接设置于半导体等各种装置的气体供给部,内容物以气体的形式被取出,但当气体性能发生变动时,需要根据变动调节气体供给对象的各种设定。进而,当容器内的液化气用完时,会更换尚未消耗的新的装有气体的容器,但此时当更换前后的气体性能存在偏差时,会产生重新调节气体供给对象的装置的各种设定的工序,因此在量产化设备的作业中,操作变得繁杂。

[0035] 根据本发明人的见解,发现通过构成为以金属膜和氟化物钝化膜被覆装有液化气的容器的内表面,并使容器内的非气体中(例如,液体中)包含规定的金属元素,能够抑制如上所述的气体性能的变动。

[0036] 虽然详细的机制不明确,但认为通过并用金属膜和氟化物钝化膜,与分别单独使用它们的情形相比,能够进一步抑制液化气对收纳部的腐蚀,因此能够抑制来自容器的杂质意外混入至容器内的液体、气体中。进而,认为经由在容器内的液体中溶解的Ni、NiF₂等金属/金属氟化物,混入收纳部内的氟被捕获(trap),因此能够抑制气体的气体组成的进一步变动。另外,推测形成上述氟化物钝化膜时吸附于膜表面的微量的残留氟是上述氟的来源之一。因此,认为能够抑制液化气的气体性能的变动。

[0037] 此外,由于液体中的Ni、NiF₂等金属/金属氟化物的蒸气压相对较低,因此能够抑制它们混入收纳部内的气体中。由此长期保持从装有液化气的容器中取出的液化气的纯度。

[0038] 就收纳部内的液体中的镍元素或铜元素的含量而言,上述液体中的上述镍元素和铜元素的总含量优选为10重量ppb以上且1000重量ppm以下,更优选为30重量ppb以上且800重量ppm以下,也可以为50重量ppb以上且500重量ppm以下。此外,在仅包含镍元素和铜元素中的一者的情况下,含量例如可以为10重量ppb以上且1000重量ppm以下,优选为30重量ppb以上且800重量ppm以下,更优选为50重量ppb以上且500重量ppm以下。通过为上述范围内,容易抑制液化气的气体性能的变动。

[0039] 此外,只要是不会对液化气的气相的气体性能的变动造成影响的范围,上述液体中也可以含有其他成分。例如,可举出蒸气压低于收纳的液化气的成分,可举出铁元素、钴元素、钼元素、银元素等。

[0040] 镍元素或铜元素的含量能够通过ICP发射光谱分析法进行测定。测定对象为刚开始从装有液化气的容器取出(初始时)的液化气。

[0041] 填充至装有液化气的容器的液化气能够用于各种用途,能够优选地用作例如半导体用气体。

[0042] 具体而言,液化气可为含卤液化气,优选为含氟液化气。

[0043] 在含氟液化气之中,HF、ClF₃能够优选地用作处理半导体领域的微细化的蚀刻气体。

[0044] 以下,对本实施方式的装有液化气的容器的各构成进行详细说明。

[0045] 图1(a)为示意性地表示装有液化气的容器100的构成的剖视图。图1(b)为图1(a)的α区域的放大图。

[0046] 装有液化气的容器100具有填充有液化气30的收纳部10。

[0047] 收纳部10内具有气体35和液体33,气体35包含液化气30的气相34,液体33具有液

化气的液相32、还具有镍元素和/或铜元素。

[0048] 当上述气体35如后所述实质上仅包含气相34时,能够从装有气体的容器100取出高纯度的液化气,因此优选。

[0049] 只要是不会对气体35、液化气的气相34产生不良影响的范围内,上述液体33也可以如上所述地包含除液化气的液相32以及镍元素和/或铜元素以外的任意的化合物、成分。此外,上述液体33也可以实质上仅由液相32以及镍元素和/或铜元素构成。例如,在将收纳部10内的所有液体作为100重量%时,液相32可为98重量%以上,也可以优选为99重量%以上、更优选为99.5重量%以上、进一步优选为99.9重量%以上。

[0050] 在将收纳部10的内部空间作为100体积%时,液体33的含量的上限例如可以为95体积%以下,优选为90体积%以下,更优选为85体积%以下。此外,收纳部10内的气体35的含量例如可以为5体积%以上,优选为10体积%以上,更优选为15体积%以上。通过使收纳部10内的气体35的体积量为规定值以上,即使杂质混入气体35内,由于体积越大,该杂质越被稀释,杂质的浓度越低,因此能够抑制对气体性能的影响。

[0051] 另一方面,就液体35的含量的下限而言,在收纳部10的内部空间100体积%中,例如初始时可以为50体积%以上,但在开始放出液化气30后并不限于此。

[0052] 作为液化气30,可举出对金属的腐蚀性高的液化气,可举出例如HF和 ClF_3 等含氟液化气。由于当收纳的液化气30为一种气体时容易使用,因此液化气30优选为HF或 ClF_3 。即使是具有高腐蚀性的液化气30,装有液化气的容器100也能够稳定地进行保管。

[0053] 收纳部10内的气体35优选实质上仅由液化气30的气相34构成。例如,可以使收纳部10内的气体35的99.9体积%以上为液化气30的气相34。也可以更优选99.95体积%以上、进一步优选99.99体积%以上为液化气30的气相34。由此,能够使用保持高纯度的液化气30。

[0054] 优选收纳部10内的气体35中尽可能不含 F_2 ,例如可以小于100体积ppm,优选为30体积ppm以下,更优选为10体积ppm以下。由此,能够使用保持高纯度的液化气30。

[0055] 本说明书中,能够使用ICP发射光谱分析法对容器内的气体35中的成分种类、成分量进行测定。测定对象为刚开始从装有液化气的容器100取出(初始时)的气体35。

[0056] 收纳部10由具有被壁部包围的内部空间的容器构成。

[0057] 收纳部10可以由耐腐蚀性金属材料或陶瓷材料构成。

[0058] 收纳部10可以由选自不锈钢、碳钢、锰钢、镍钢、以及铝钢中的一种或两种以上构成。此外,可使用蒙乃尔合金、哈氏合金等镍系合金、上述各种钢经抛光而成的材料等。其中,从价格便宜、耐久性优异的观点出发,优选不锈钢(SUS)、锰钢。上述不锈钢只要是用作公知的容器的不锈钢即可,可以为例如50质量%以上的铁与用于提高耐腐蚀性的任意成分(铬、镍等)的合金钢。

[0059] 另外,除作为主成分的耐腐蚀性金属材料以外,收纳部10也可以包含镍、铬等不可避免地混入的金属元素。

[0060] 收纳部10具有形成于内表面12上的金属膜20、以及形成于金属膜20上的包含金属氟化物的氟化物钝化膜22。

[0061] 金属膜20和氟化物钝化膜22构成为至少被覆液体33存在的内表面12上,也可以被覆内表面12的整个表面。此外,金属膜20未被覆内表面12的整个表面的情况下,金属膜20的

非被覆面理想地为具有不易被液化气30腐蚀、且即使被腐蚀也不会对气相34产生不良影响的表面或被膜。如上所述的表面、被膜使用公知的表面、被膜即可,没有特别限定。作为被膜,可举出例如镀金膜、氟树脂膜等。

[0062] 金属膜20可构成为包含镍和/或铜作为主成分。除镍、铜以外,也可以包含构成金属膜20的任意成分,作为任意成分,理想地为不易与液化气30发生反应的成分,可举出例如金、氟树脂等。此外,即使是能够从金属膜20混入一部分至液体33中的成分,只要是如上所述蒸气压低、不会对气相34产生不良影响的程度,也可包含在金属膜20内。可举出例如铁元素、钴元素、钼元素、银元素等。此外,当然,即使金元素、氟树脂等并非金属膜20的构成成分,也可以在金属膜20中包含它们。

[0063] 此外,为了提高金属膜20与内表面12的密合性、金属膜20的耐久性等,可以在金属膜20与内表面12之间具有任意的涂层。

[0064] 另外,本说明书中,主成分是指以重量换算计为80重量%以上。

[0065] 在上述金属膜包含镍和铜两者的情况下,“包含镍和铜作为主成分”是指金属膜中的两者的合计含量为80重量%以上。

[0066] 金属膜20的膜厚例如为1 μ m以上且300 μ m以下,优选为2 μ m以上且200 μ m以下,更优选为3 μ m以上且100 μ m以下。

[0067] 金属膜20的形成方法没有限定,例如,可由溅射膜、镀膜构成,特别是在容易沿着容器形状形成膜的方面出发,优选为镀膜。此外,当使用镀膜时,能够使构成容器的收纳部10的内表面与容器的外表面的材料不同,低廉地得到期望的容器,因此优选。镀膜可以通过公知的方法成膜,可举出例如电镀、化学镀、热浸镀等。

[0068] 收纳部10具有将液化气30导入到空间内部和/或将收纳部10内的气体35放出到外部的出入机构。作为出入机构的一例,收纳部10具有如图1所示的取出口50、以及未图示的液化气的填充口(例如,具有填充用的接液构件)。也可以在上述取出口50设有所设置的阀40。此外,取出口50与填充口可以相同。

[0069] 阀40、取出口50、填充口可以由耐腐蚀性金属材料或陶瓷材料等构成,也可以由与收纳部10相同的材料构成。此外,阀40、取出口50、填充口的与液化气30、收纳部内的气体35接触的表面可以形成有上述金属膜20、氟化物钝化膜22。

[0070] 装有液化气的容器100的外表面、即上述壁部的与外部大气接触的外表面的材质没有特别限定,可与收纳部10同样地为耐腐蚀性金属材料或陶瓷材料。此外,为了提高物理强度、化学强度,可以在表面实施任意的涂层。此外,外表面可为与金属膜20相同的材质,但从价格便宜、耐久性优异的观点出发,优选不锈钢(SUS)、锰钢。

[0071] 氟化物钝化膜22包含金属膜20所含金属成分与F₂气体等含氟气体反应而得到的金属氟化物。根据金属膜20中所含金属成分,金属氟化物可举出NiF₂、CuF₂等。

[0072] 另外,在收纳部10未由氟化物钝化膜22被覆而仅形成金属膜20的情况下,金属膜20与液化气30可能会发生反应而在收纳部10内的气体35中混入杂质。

[0073] 氟化物钝化膜22可以在至少一部分存在溶解痕。

[0074] 上述溶解痕能够产生在液化气30的液相32与气相34的气液界面。此外,上述气液界面也可以为收纳部10内的液体33与气体35的气液界面。也能够根据溶解痕的深度来管理氟化物钝化膜22的耐久程度。溶解痕可指由于上述气液界面与收纳部10的金属膜、氟化物

钝化膜接触而能够目视确认到变色的部位或产生凹凸、涂层剥落的部位。

[0075] 装有液化气的容器100可以在例如40℃以下、优选30℃以下、更更优选25℃以下的环境下进行保管、运输等。此外,作业时的装有液化气的容器100的温度例如可以为40℃以下,优选为30℃以下,更优选为25℃以下。

[0076] 在保管时、运输时的高温下,本发明的容器与现有的容器相比更加抑制性能变动。这在夏季也是有效的。从该观点出发,作为本发明的一种方式,可举出在30~40℃下保管本发明的装有液化气的容器的情况。

[0077] 即,本实施方式的液化气的保存方法的一种方式可以包含如下工序:在上述装有液化气的容器100的收纳部10内导入液化气30的工序;以及将填充有该液化气30的装有液化气的容器100在规定的温度环境下进行保存的工序。

[0078] 在液化气的保存方法中,液化气30可以为含卤液化气,也可以为含氟液化气。

[0079] 此外,在液化气的保存方法中,保存工序中的温度环境例如优选为25℃以上且40℃以下,更优选为30℃以上且40℃以下。

[0080] 装有液化气的容器100的制造方法的一例具有如下工序:在收纳部10的内表面12上形成金属膜20的工序;在金属膜20上形成包含金属氟化物的氟化物钝化膜22的工序;以及在形成有氟化物钝化膜22的收纳部10内导入液化气30,得到装有液化气的容器100的工序,上述装有液化气的容器100在收纳部10内具有液体33和气体35,气体35包含液化气30的气相34,液体33包含液化气30的液相32、还包含镍元素和/或铜元素。

[0081] 上述金属膜20通过公知的方法形成即可,例如如上所述能够通过电镀、化学镀、热浸镀等金属镀处理而形成。此外,进行金属镀处理时的镀液根据处理方法和形成的金属膜20适当选择即可,没有特别限定。

[0082] 在上述形成包含金属氟化物的氟化物钝化膜22的工序中,能够如上所述使金属膜20中所含金属成分与含氟气体反应而得到包含金属氟化物的氟化物钝化膜22。上述含氟气体能够使用例如F₂气体。在与含氟气体反应的情况下,可以在例如100℃以下进行接触。

[0083] 此外,在氟化物钝化膜22为常温氟化物钝化膜的情况下,该常温氟化物钝化膜能够通过使含氟气体在常温流入至内表面形成金属膜20后的装有液化气的容器100内,并与上述金属膜20接触而产生。

[0084] 上述“常温”只要是含氟气体的温度保持在含氟气体与金属膜20的反应不会变得剧烈或显著变慢的程度即可,没有特别限定。可以为例如5~35℃、更优选10~35℃、进一步优选10~30℃的范围内。此外,在作业环境为过度高温、低温的情况下,可以进行加热或冷却以成为上述的常温的范围内。

[0085] 此外,在液化气30的导入中,将液态的液化气30导入到收纳部10。此外,当在导入液化气30前,用惰性气体对上述装有液化气的容器100的内部进行置换时,能够高效地除去以剩余的上述含氟气体为代表的除液化气以外的气体,因此优选。

[0086] 当在形成上述氟化物钝化膜22后导入液化气30时,收纳部10内形成包含液化气30的液体33和气体35,进而,镍元素和/或铜元素被供给至液体33中。虽然详细的机制不明确,但推测是附着于氟化物钝化膜22的来自金属膜20的剩余金属元素被引入至液体33中,或者通过导入液化气30而使得氟化物钝化膜22的一部分溶出到液体33中。例如,当收纳部10内的液体33实质上仅为HF或C1F₃的液化气的液相32时,本发明的优选实施方式的金属膜20、

氟化物钝化膜22不易溶解于液相32,能够使容器内壁的腐蚀循环难以进行。但是,另一方面,可推测由于可能产生微量的溶解,因此,在导入液化气30的同时产生微量的溶解,镍元素和/或铜元素被供给至液体33中。

[0087] 此外,作为上述液体33中包含的镍元素和/或铜元素的供给方法,也可以在液化气30的填充用的接液构件、收纳部10中预先配置镍元素或铜元素的供给源后,导入液化气30,从该供给源向液体33中供给。

[0088] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但这些是本发明的例示,能够采用除上述以外的各种构成。此外,本发明并不限于上述实施方式,在能够实现本发明的目的的范围内的变形、改良等包含于本发明中。

[0089] 实施例

[0090] 以下,参考实施例对本发明进行详细说明,但本发明不受这些实施例的记载的任何限定。

[0091] <装有液化气的容器的制作>

[0092] (实施例1)

[0093] 按照以下步骤,制作图1所示的装有液化气的容器100。

[0094] 首先,准备具有收纳液化气的内部空间、阀、以及取出口的不锈钢制的容器(收纳部10)。

[0095] 接着,对容器的整个内壁实施镀镍(相对于镀液整体的Ni浓度=15wt%),在其内壁(内表面12)上形成厚度50 μ m的镍镀膜(金属膜20)(镀处理)。

[0096] 接着,在常温下使F₂气体(纯度99.9体积%、含氟气体)与镍镀膜接触,在镍镀膜上形成包含NiF₂的钝化被膜(包含金属氟化物的氟化物钝化膜22)(氟气处理)。

[0097] 之后,从容器内部除去F₂气体,以He气体(惰性气体)进行置换(置换处理)。

[0098] 置换后,在该容器的内部空间中,导入气体状态的HF(液化气),填充液体状态的HF(液化气填充处理)。

[0099] 通过以上步骤,制作包含在容器的内部空间中为80体积%的液化气的液相的装有液化气的容器。

[0100] (实施例2)

[0101] 使镀镍中使用的镀液中的Ni浓度高于实施例1,除此以外,与实施例1同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0102] (实施例3)

[0103] 将容器的材质从不锈钢变更为锰钢,除此以外,与实施例1同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0104] (实施例4)

[0105] 将金属镀从镀镍变更为镀铜,除此以外,与实施例1同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0106] (实施例5)

[0107] 使镀铜中使用的镀液中的Cu浓度高于实施例4,除此以外,与实施例4同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0108] (实施例6)

[0109] 将液化气的种类从HF变更为 C1F_3 ,除此以外,与实施例1同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0110] (实施例7)

[0111] 将液化气的种类从HF变更为 C1F_3 ,除此以外,与实施例2同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0112] (实施例8)

[0113] 将液化气的种类从HF变更为 C1F_3 ,除此以外,与实施例4同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0114] (实施例9)

[0115] 将液化气的种类从HF变更为 C1F_3 ,除此以外,与实施例5同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0116] 确认到,在上述实施例1~9中,收纳在容器中的液化气(HF或 C1F_3)是由液相和气相两相构成的状态。

[0117] 此外,确认到,在实施例1~3、6~7中,镍镀膜上形成有包含 NiF_2 的钝化被膜,在实施例4~5、8~9中,铜镀膜上形成有包含 CuF_2 的钝化被膜。

[0118] (比较例1)

[0119] 不实施镀处理而实施氟气处理,除此以外,与实施例1同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0120] (比较例2)

[0121] 不实施镀处理而实施氟气处理,除此以外,与实施例6同样地进行,制作装有液化气的容器。

[0122] [表1]

[0123]

表1	液化气的种类	容器材质	金属膜	液体中的金属浓度				气体中的F ₂ 浓度				蚀刻速度		
				金属种类	初始 (余量100%)	余量80%	余量20%	初始 (余量100%)	余量80%	余量20%	初始 (余量100%) 以初始的速度为1时的相对值	余量80%	余量20%	
					wt.ppm				vol.ppm					
实施例1	HF	不锈钢	镍	镍	0.1	85	370	<1	<1	<1	1.0	1.0	1.0	
实施例2		不锈钢	镍	镍	370	368	370	<1	<1	<1	1.0	1.0	1.0	
实施例3		锰钢	镍	镍	0.8	68	370	<1	<1	<1	1.0	1.0	1.0	
实施例4		不锈钢	铜	铜	0.1	30	100	<1	<1	<1	1.0	1.0	1.0	
实施例5		不锈钢	铜	铜	3	25	100	<1	<1	<1	1.0	1.0	1.0	
实施例6	ClF ₃	不锈钢	镍	镍	0.5	123	500	<1	<1	<1	1.0	1.0	1.0	
实施例7		不锈钢	镍	镍	280	360	500	<1	<1	<1	1.0	1.0	1.0	
实施例8		不锈钢	铜	铜	0.3	15	150	<1	<1	<1	1.0	1.0	1.0	
实施例9		不锈钢	铜	铜	5	47	150	<1	<1	<1	1.0	1.0	1.0	
比较例1		HF	不锈钢	—	镍和铜	<1ppb	<1ppb	<1ppb	120	12	<1	1.0	0.9	0.8
比较例2	ClF ₃	不锈钢	—	镍和铜	<1ppb	<1ppb	<1ppb	56	5	<1	1.0	0.9	0.8	

[0124] 基于以下评估项目,对各实施例及各比较例的装有液化气的容器进行评价。

[0125] (液体中的金属浓度)

[0126] 通过ICP发射光谱分析法,测定容器中的液体所包含镍元素和铜元素的金属浓度(wt.ppm)。此外,关于金属浓度,刚将液化气填充至容器的初始时、打开容器的阀而从取出口缓慢放出包含液化气的气体而使容器中的液体的余量相对于初始以体积换算计为80%时、容器中的液体的余量为20%时的值示于表1。

[0127] 另外,表1的“液体中的金属浓度”的“金属种类”记载镍或铜,如实施例1~9那样仅记载一种的实施例,未记载的元素小于1ppb(小于检测限)。此外,比较例1和2中,镍元素和

铜元素均在初始、余量80%时、余量20%时浓度小于1ppb(小于检测限),镍元素和铜元素均未在液体中确认到。

[0128] (气体中的F₂浓度)

[0129] 通过ICP发射光谱分析法,测定容器中的气体所含F₂浓度(wt.Vol)。另外,关于F₂浓度,以刚从取出口放出的气(气体)为测定对象,刚将液化气填充至容器的初始时、打开容器的阀而从取出口缓慢放出包含液化气的气体而使容器中的液体的余量相对于初始时期以体积换算计为80%时、容器中的液体的余量为20%时的值示于表1。

[0130] 另外,在实施例1~9中,使用ICP发射光谱分析法,以刚从取出口放出的气体为测定对象,测定初始时的HF浓度或ClF₃浓度。确认到所有的实施例中,初始时的气体中的HF浓度或ClF₃浓度均为99.9体积%以上。

[0131] (蚀刻速度)

[0132] 首先,对蚀刻装置的构成进行说明。反应腔室具有用于支承试样的载台。所使用的试样是在6英寸的硅基板上形成氧化硅膜(20nm)、进而在其上形成有多晶硅膜(30μm)的试样。载台具有能够调节载台的温度的载台温度调节器。反应腔室连接有用于导入气体的第一气体配管和用于排出气体的第二气体配管。蚀刻气体供给系统经由第一阀与第一气体配管连接,将上述基板处理用气体供给至反应腔室。真空泵经由第二阀与第二气体配管连接以排出气体。

[0133] 反应腔室内部的压力基于附设在反应腔室的压力计的指示值、使用第二阀来控制。

[0134] 接着,对蚀刻装置的操作方法进行说明。将试样设置于载台上,对反应腔室内及第一气体配管内、第二气体配管内进行真空置换直至1.5kPa后,将载台的温度设定为规定值(25℃)。确认载台的温度已达规定值后,打开第一阀、第二阀,将蚀刻气体供给系统的压力设为规定压力(100Pa),经由第一气体配管,将保管在装有液化气的容器的液化气导入至反应腔室作为基板处理用气体。此时的基板处理用气体的总流量为100sccm。

[0135] 导入基板处理用气体后经过规定时间(蚀刻处理时间、1分钟)后,停止基板处理用气体的导入,对反应腔室内部进行真空置换后,取出试样,进行蚀刻速度的测定。

[0136] 使用上述带有多晶硅膜的硅基板(试样),针对蚀刻前的多晶硅膜的膜厚与蚀刻后的多晶硅膜的膜厚,分别对5个部位进行测定,求出各测定部位的蚀刻量(蚀刻前与蚀刻后的膜厚差)。根据各测定部位的蚀刻量的平均和蚀刻时间,算出蚀刻速度(nm/min)。

[0137] 关于蚀刻速度,将刚将液化气填充至容器的初始时的值设为1.0时,打开容器的阀而从取出口缓慢放出气体而使容器中的液体的余量相对于初始时期以体积换算计为80%时、容器中的液体的余量为20%时的相对值示于表1。

[0138] 通过以上,实施例1~9的装有液化气的容器在液体中确认到镍或铜,表示能够使容器内的气体中的成分组成从刚打开的初始到使用结束为止基本固定。此外,所有实施例的气体的蚀刻速度基本固定,与比较例1、2相比,显示出能够抑制液化气的性能变动的结果。

[0139] 此外,各实施例的装有液化气的容器中填充的液化气能够优选地用于蚀刻气体等半导体用途。

[0140] 本申请主张基于2022年12月15日提出申请的日本专利申请特愿2022-199993号的

优先权,并将其公开内容全部引入至本文中。

[0141] 附图标记说明

[0142] 10:收纳部;

[0143] 12:内表面;

[0144] 20:金属膜;

[0145] 22:氟化物钝化膜;

[0146] 30:液化气;

[0147] 32:液相;

[0148] 33:液体;

[0149] 34:气相;

[0150] 35:气体;

[0151] 40:阀;

[0152] 50:取出口;

[0153] 100:装有液化气的容器。

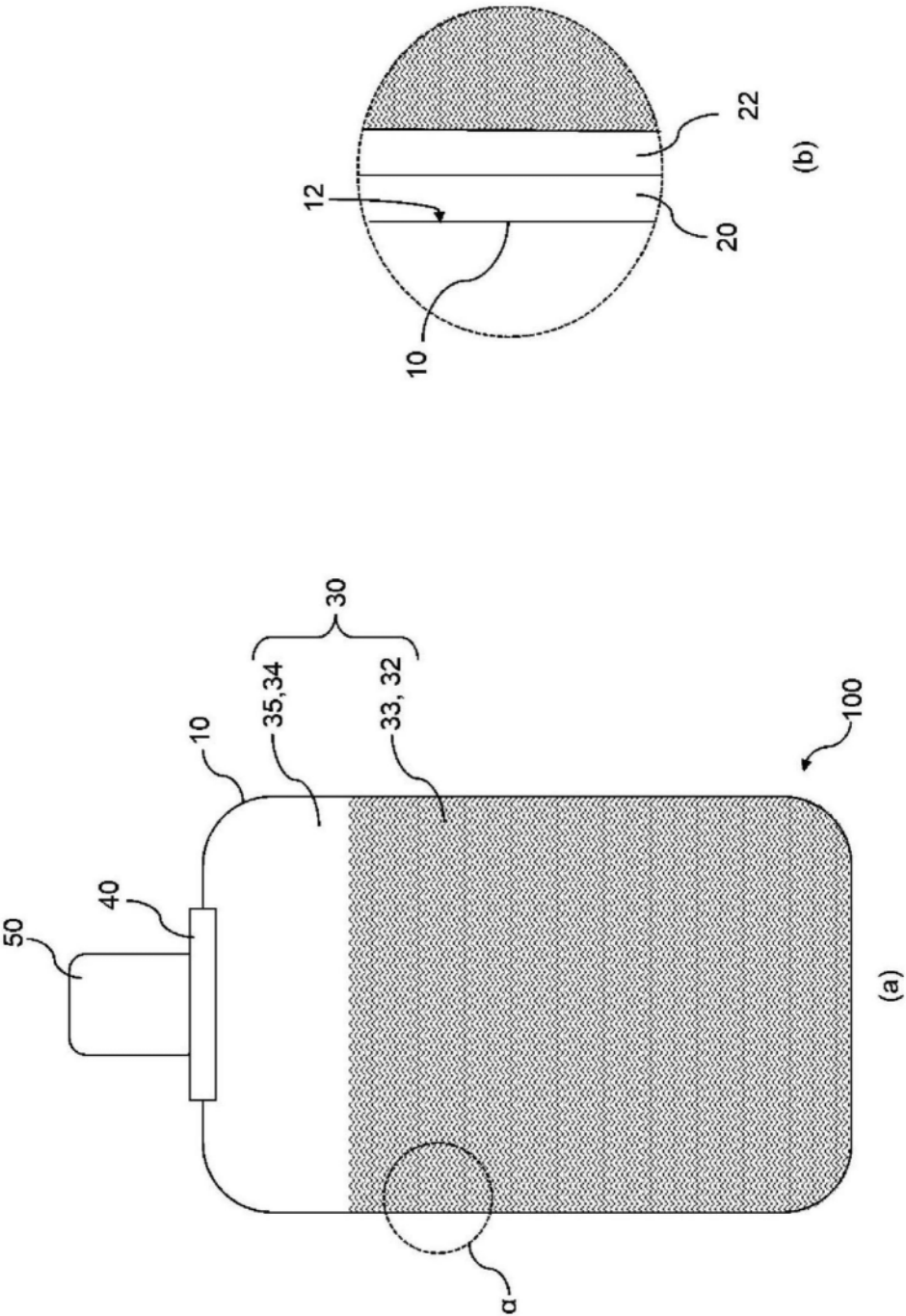


图1