

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162500 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 16/448 (2006.01) *C25F 3/16* (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01) *H01L 21/205* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004368

(22) 国際出願日: 2020年2月5日(05.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-020584 2019年2月7日(07.02.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社高純度化学研究所 (KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY

CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3500284 埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号 Saitama (JP).

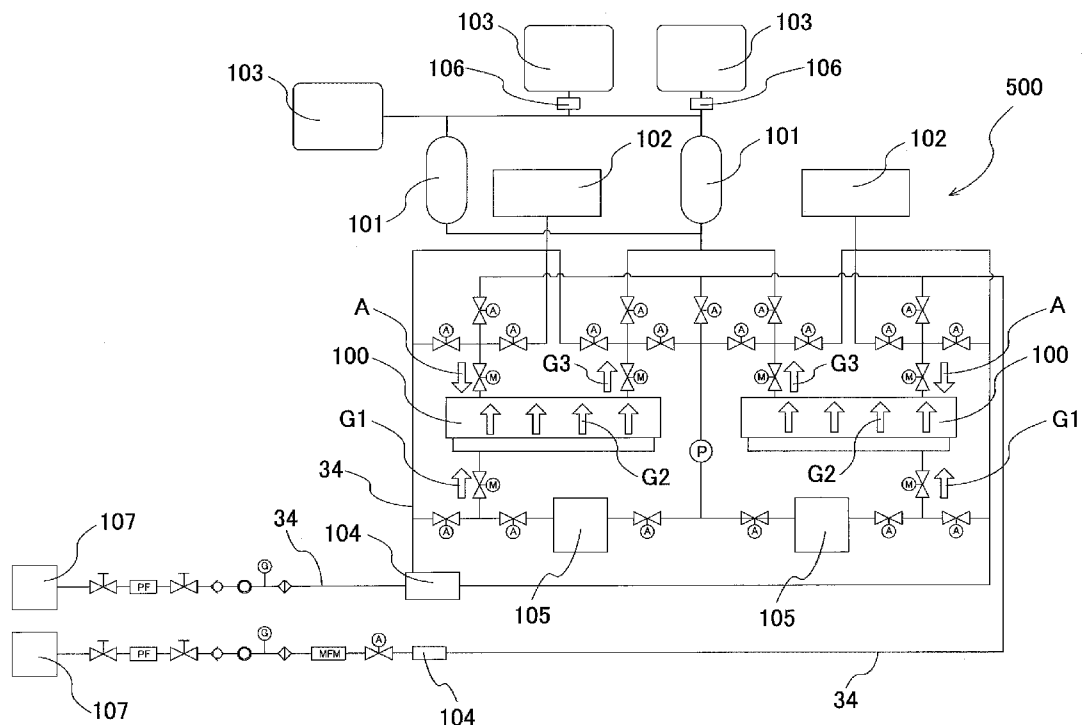
(72) 発明者: 齋 篤 (ITSUKI Atsushi); 〒3500284 埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号 株式会社高純度化学研究所内 Saitama (JP). 松本 浩 (MATSUMOTO Hiroshi); 〒3500284 埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号 株式会社高純度化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 木下 茂 (KINOSHITA Shigeru); 〒2100007 神奈川県川崎市川崎区駅前本町11番地1号 パシフィックマークス川崎11階 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: SOLID VAPORIZING/SUPPLYING SYSTEM FOR THIN FILM-FORMING METAL HALIDE COMPOUND

(54) 発明の名称: 薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システム



(57) Abstract: Provided is a solid vaporizing/supplying system for a thin film-forming metal halide compound with which particle contamination can be reduced. The invention comprises an evaporation material container 100 for storing and evaporating a thin film-forming metal halide compound, and a buffer tank 101 connected to the evaporation material container 100, wherein: the evaporation material container 100 includes a container body having a container wall, a lid, a fastening member, and a joint member; the container wall has a double-wall structure constituted by an inner wall member

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))

and an outer wall member, and is configured such that a carrier gas is introduced into the container body via a space between the double-wall structure; the container wall is made of copper at a purity of 99 to 99.9999%, aluminum at a purity of 99 to 99.9996%, or titanium at a purity of 99 to 99.9999%; and the container body, the lid, the fastening member, and the joint member are each subjected to fluorine resin coating and/or electrolytic polishing.

(57) 要約: パーティクル汚染を低減することが可能な薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムを提供する。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100と、蒸発原料用容器100に接続されたバッファタンク101と、を備え、蒸発原料用容器100は、容器壁を有する容器本体と、蓋体と、締結部材と、継手部材とを備え、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、キャリアガスが二重壁構造の間を経由して容器本体内に導入されるように構成され、容器壁が、純度99~99.9999%の銅、純度99~99.9996%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、蓋体、締結部材、及び継手部材のそれぞれには、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：

薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システム

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムに関する。更に詳しくは、パーティクル汚染を低減することができ、且つ高流量の供給を実現することが可能な薄膜形成用金属ハロゲン化合物の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。蒸発原料中に上述したような不純物が混ざると、蒸発器により気化された原料がパーティクル（微小粒子）によって汚染された状態で、半導体処理設備等に供給されることとなる。

[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、パーティクル汚染を低減することができ、且つ高流量の供給を実現することが可能な薄膜形成用金属ハロゲン化合物の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、以下に示す薄膜形成用金属ハロゲン化合物の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と、前記蒸発原料用容器に接続されたバッファタンクと、を備えた薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムであって、

前記蒸発原料用容器は、

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経由して前記容器本体内に導入されるように構成され、且つ、

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、固体気化供給システム。

[0010] [2] 前記蒸発原料用容器と前記バッファタンクとを接続する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、C V 値（水置換）が 0.2 以上の真空バルブである、前記 [1] に記載の固体気化供給システム。

[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経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 [1] 又は [2] に記載の固体気化供給システム。

[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固体気化供給システム。

[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固体気化供給システム。

[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] に記載の固体気化供給システム。

[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]に記載の固体気化供給システム。

[0016] [8] 前記容器本体に、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固体気化供給システム。

[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固体気化供給システム。

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、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固体気化供給システム。

[0019] [11] 原子層堆積法による成膜に用いられる、前記[1]～[10]のいずれかに記載の固体気化供給システム。

[0020] [12] 前記蒸発原料用容器の前記容器本体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[1]～[11]のいずれかに記載の固体気化供給システム。

発明の効果

[0021] 本発明の薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムは、パーティクル汚染を低減することができ、且つ高流量の供給を実現することができるという効果を奏する。このため、本発明の薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムによれば、より高純度の蒸発原料(即ち、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の混合ガス)を高流量で供給することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムの一の実施形態の構成を示すブロック図である。

[図2]本発明の薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムの一の実施形態に用いられる蒸発原料用容器を模式的に示す断面図である。

[図3]図2に示す蒸発原料用容器における、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4]蒸発原料用容器の他の例を模式的に示す断面図である。

[図5]蒸発原料用容器の更に他の例を模式的に示す断面図である。

[図6]図5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

[0023] 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、当業者の通常の知識に基づいて、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。

[0024] [1] 薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システム：

本発明の薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムの一の実施形態は、図1に示すような固体気化供給システム500である。以下、本実施形態の薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムを、単に「固体気化供給システム」ということがある。図1は、本発明の薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムの一の実施形態の構成を示すブロック図である。

[0025] 図1に示すように、本実施形態の固体気化供給システム500は、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100と、この蒸発原料用容器100に接続されたバッファタンク101と、を備えたものである。図1において、符号102は、薄膜形成用金属ハロゲン化合物Aを蒸発原料用容器100に供給するための原料供

給源 102 を示す。薄膜形成用金属ハロゲン化合物 A の蒸発原料用容器 100 への供給は、液相、固相、気相のいずれの状態で行われてもよい。符号 103 は、半導体処理設備 103 を示し、この半導体処理設備 103 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。即ち、半導体処理設備 103 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 103 内に配置された基板上に所望の薄膜を形成する。符号 104 は、熱交換器 104 を示す。符号 105 は、温度コントローラを示す。符号 106 は、バッファタンク 101 から供給される混合ガス G3 の供給量等を制御する供給制御手段 106 を示す。供給制御手段 106 を構成する要素としては、例えば、コントロールバルブ、流量計、及び圧力計などを挙げることができる。符号 107 は、キャリアガス供給手段 107 を示す。キャリアガス G1 としては、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。なお、図 1 において、紙面の上段に描かれたキャリアガス供給手段 107 が、キャリアガス G1 として窒素を供給し、紙面の下段に描かれたキャリアガス供給手段 107 が、キャリアガス G1 としてアルゴンを供給する例を示している。なお、半導体処理設備 103 は、固体気化供給システム 500 に用いられる処理設備であり、本実施形態の固体気化供給システム 500 の構成要素ではない。また、原料供給源 102、熱交換器 104、温度コントローラ 105、供給制御手段 106 及びキャリアガス供給手段 107 は、本実施形態の固体気化供給システム 500 に対して付带的に適宜付与される構成要素である。図 1 において、各種ガスの授受を行う各構成要素についてはガス配管 34 を介して相互に接続されている。

[0026] 本実施形態の固体気化供給システム 500 は、蒸発原料用容器 100 にて蒸発した薄膜形成用金属ハロゲン化合物 G2 と蒸発原料用容器 100 に導入されたキャリアガス G1 との混合ガス G3 を、バッファタンク 101 に貯留し、このバッファタンク 101 から適宜所望量の混合ガス G3 を半導体処理

設備 103 に供給するものである。このため、本実施形態の固体気化供給システム 500 によれば、高流量の混合ガス G3 の供給を実現することができる。

[0027] 蒸発原料用容器 100 は、図 2 及び図 3 に示すように、容器本体 2、蓋体 4、締結部材 6、及び継手部材 8 を備えたものである。ここで、図 2 は、本発明の薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムの一の実施形態に用いられる蒸発原料用容器を模式的に示す断面図である。図 3 は、図 2 に示す蒸発原料用容器における、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。

[0028] 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。

[0029] 容器本体 2 の容器壁 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。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 は、二重壁構造 14 の内壁部材 12a と外壁部材 12b の間を経由して容器本体 2 内に導入される。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、容器本体 2 内に充填された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。また、予め加熱されたキャリアガスG1を蒸発原料用容器100に導入することにより、容器壁12の内壁部材12aを介して容器本体2内を加熱することもできる。図2及び図3において、容器本体2内に充填された薄膜形成用金属ハロゲン化合物を、符号Sで示し、図1において、原料供給源102から供給される充填前の薄膜形成用金属ハロゲン化合物を、符号Aで示している。

[0030] 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、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。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。このため、このように構成された蒸発原料用容器100を用いた固体気化供給システム500（図1参照）によれば、パーティクル汚染を有効に低減することができる。

[0031] 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。特に、容器本体 2 内にキャリアガス G 1 を導入する前に、容器壁 1 2 の外壁にキャリアガス G 1 が接触することにより、容器本体 2 内に導入するキャリアガス G 1 を良好に加熱することができる。また、予め加熱されたキャリアガス G 1 を蒸発原料用容器 1 0 0 に導入することにより、容器壁 1 2 の内壁部材 1 2 a を介して容器本体 2 内を有効に加熱することもできる。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 1 2 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 1 2 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 1 2 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 1 2 の強度が低下する点において好ましくない。

[0032] なお、「容器壁 1 2」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 1 0 0 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。

[0033] 図 2 及び図 3 に示す蒸発原料用容器 1 0 0 においては、容器壁 1 2 を構成する内壁部材 1 2 a の底面部に、内壁部材 1 2 a と外壁部材 1 2 b の間を経由したキャリアガス G 1 が容器本体 2 に導入される容器内導入口 2 0 を有する。

[0034] 図 2 及び図 3 における符号 3 0 は、蒸発原料用容器 1 0 0 の流路の開閉を行うバルブ 3 0 を示している。このバルブ 3 0 を開くことで、蒸発原料用容器 1 0 0（容器本体 2 内）にキャリアガス G 1 を導入したり、キャリアガス G 1 との混合ガス G 3 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 1 0 0 は、2 本以上の開閉バルブを備えることができる。また、図 2 における符号 3 2 は圧力計を示し、図 3 における符号 3 4 はガス配管を示している。

[0035] フッ素樹脂コーティング 1 0 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が更に良好に抑制することができる。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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

mの無機粒子を用いる。

[0041] 上記条件 (i) において、電流密度は $15 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ とすることが好ましい。また、電解溶液の pH は、 $11 \sim 11.5$ であることが好ましい。

[0042] 研磨条件の回転数としては、 $50 \sim 350 \text{ rpm}$ 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 SiO_2) などを挙げることができる。

[0043] 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 $Ra = 0.8 \sim 1.1 \mu\text{m}$ とすることができる。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 「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。

[0048] 「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。

[0049] 「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。

[0050] また、図4に示す蒸発原料用容器200のように、容器本体2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、一以上の部材を更に有していてもよい。図4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4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4は、蒸発原料用容器の他の例を模式的に示す断面図である。図4において、図2及び図3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。

[0051] 容器本体 2 内に、例えば、図 4 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 4 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。

[0052] 図 2 及び図 3 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 22 には、1 つ以上の貫通孔 24 が形成され、この貫通孔 24 により、容器本体 2 内において、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 のガス流動が行われる。

[0053] 棚部材 22 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 22 においては、図 2 及び図 3 に示すような 1 つ以上の貫通孔 24 が形成されていなくともよい。棚部材 22 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 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 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 22 は、棚部材 22 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 22 にて捕集除去することもできる。また、棚部材 22 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。

[0054] 更に、図 5 に示す蒸発原料用容器 300 のように、容器本体 2 内に懸架された板状の棚部材 22 の少なくとも 1 つは、複数の貫通孔 24 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 22 に形成された複数の貫通孔 24 が、キャリアガス G1 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 22 内に、キャリアガス G1 等が流通するガス流路を格子状に形成し、この

棚部材 22 の上面に複数の貫通孔 24 を形成したものを挙げることができる。ここで、図 5 は、蒸発原料用容器の更に他の例を模式的に示す断面図である。図 5 において、図 2 及び図 3 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。

[0055] 棚部材 22 に形成される複数の貫通孔 24 の配置については特に制限はなく、例えば、図 6 に示す棚部材 22 のように、棚部材 22 の表面に、均等に貫通孔 24 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 24 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 6 は、図 5 に示す棚部材を模式的に示す上面図である

[0056] 図 2 及び図 3 に示すような蒸発原料用容器 100 内に充填される蒸発原料としての薄膜形成用金属ハロゲン化合物 S としては、下記一般式 (2) で表される化合物であることが好ましい。

[0057] 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。)

[0058] 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。

[0059] 蒸発原料用容器 100 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。

[0060] 蒸発原料用容器 100 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。

[0061] 図 1 に示す固体気化供給システム 500 に用いられるバッファタンク 101 としては、例えば、熱伝導性の良い材質のものが好ましい。また、バッファタンク 101 としては、例えば、SUS316 の内側に電解研磨を施し、更にその内面に 4N または 5N の高純度 Al を接合したものを挙げることができる。また、バッファタンク 101 としては、4N、5N の高純度 Al で、バッファタンク 101 の本体を成したものでよい。例えば、バッファタンク 101 は、内圧 4.9N 以上の耐圧に耐え得る厚みをもたせた材質であることが好ましい。また、バッファタンク 101 の使用方法としては、例えば、キャリアガスの圧力程度の混合ガスを貯留して使用することができる。この際、例えば、1 系統の緩衝タンクとして、蒸発原料用容器にて混合ガスを生成しながら圧力・流量の変動を低減して用いる方法もできるし、別の方法として、例えば、バッファタンク 101 を 2 つ用意して、切り替えて使用する方法（即ち、混合ガスのポンベ的な利用）もできる。例えば、バッファタンク 101 を 2 つ用意して、切り替えて使用する方法においては、混合ガスの流量を変えながら、混合ガスの供給圧力を一定に保つことができる点においてより好ましい。

[0062] バッファタンク 101 の内容量については特に制限はないが、例えば、蒸発原料用容器の容器本体の内容量の 10～100 倍であることが好ましい。このように構成することによって、バッファタンク 101 に貯留した混合ガスを安定して供給することができる。

[0063] 本実施形態の固体気化供給システム 500 は、蒸発原料用容器 100 とバ

ッファタンク 101 とを接続するガス流路の一部に配設されたバルブ 30 が、C V 値（水置換）が 0.2 以上のもの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。C V 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。C V 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 C V 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。C V 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 C V 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。

[0064] バルブの C V 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 500 cc/分 に設定した場合、水の流量 Q としては、300 cc/分程度となる。C V 値については、15℃の条件で測定することとする。

[0065] 以上のように構成された蒸発原料用容器 100 は、図 1 に示す固体気化供給システム 500 において、パーティクル汚染を極めて有効に低減することができる。このため、本実施形態の固体気化供給システム 500 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）法による成膜に有効に利用することができる。特に、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、本実施形態の固体気化供給システム 500 を用いることによって、蒸発原料に含まれるパーティクル（不純物）を極微量とすることができる。

[0066] [2] 固体気化供給システムの製造方法：

固体気化供給システム用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、ステンレス等によって、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）。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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、固体気化供給システム用の蒸発原料用容器を製造することができる。

[0070] 次に、以下の方法でバッファタンクを作製する。まず、SUS製のタンクを作製する。このSUS製のタンクに、SUS製の上下に圧力が計測できる計器を取り付け、さらに成膜室側にはH型パージガスラインを設けた圧力バルブを接続する。SUS製のタンクのシリンダー側の供給ラインには、三方バルブを装着する。このようにして作製されたバッファタンクは、供給ガスをSUS製のタンクに飽和蒸気圧以上の圧力で送り込み、外部加熱法でたバッファタンクの供給側の温度を200℃～250℃、成膜室側の温度を300℃～400℃に維持しながら成膜室に近い圧力計が常に一定の供給圧になるような設計とすることが好ましい。バッファタンクの内側は、内面の電解研磨後に、アルミニウム及び／又はハステロイを含む材質にて内面処理を行うことが好ましい。このような内面処理は、接合又は溶接にて行うことができる。

[0071] 作製した蒸発原料用容器とバッファタンクとをガス配管で接続することにより、本発明の固体気化供給システムを製造することができる。なお、蒸発原料用容器とバッファタンクとを接続するガス配管には、適宜、開閉バルブ、コントロールバルブ、流量計、及び圧力計などの計器を配置することが好ましい。蒸発原料用容器とバッファタンクとを接続するガス流路の一部に配設されたバルブについては、CV値（水置換）が0.2以上の真空バルブを好適に用いることができる。

[0072] [3] 固体気化供給システムの使用方法：

まず、図 1 に示すように、蒸発原料用容器 100 のキャリアガス導入口 16 (図 2 参照) を、キャリアガス供給手段 107 と連結させる。相互の連結はガス配管 34 によって行い、適宜、開閉バルブ、コントロールバルブ、流量計、及び圧力計などの計器を設けることが好ましい。また、蒸発原料用容器 100 の混合ガス導出口 18 (図 2 参照) を、バッファタンク 101 と連結させる。また、蒸発原料用容器 100 を、薄膜形成用金属ハロゲン化合物 A を蒸発原料用容器 100 に供給するための原料供給源 102 と連結させる。これらの連結もガス配管 34 によって行うことができる。

[0073] 次に、バッファタンク 101 に供給される混合ガス G3 の供給量等を制御する供給制御手段 106 を接続し、この供給制御手段 106 を経由して半導体処理設備 103 と連結させる。

[0074] 次に、蒸発原料用容器 100 内に、原料供給源 102 から、蒸発原料としての薄膜形成用金属ハロゲン化合物 A を投入する。その後、蒸発原料用容器 100 を密閉状態とする。

[0075] 次に、キャリアガス供給手段 107 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 (図 2 参照) 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。なお、キャリアガス G1 を導入する際には、図 2 及び図 3 に示すように、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 の間を経由させて、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。

[0076] 図1に示すように、蒸発原料用容器100から導出された混合ガスG3は、ガス配管34を経由して、バッファタンク101内に貯留される。例えば、バッファタンク101を2つ以上設け、1つ目のバッファタンク101内に所定量の混合ガスG3を貯留した後、順次、2つ目以降のバッファタンク101内に混合ガスG3を貯留することが好ましい。

[0077] その後、成膜ガスとしての混合ガスG3が、バッファタンク101から半導体処理設備103に供給され、半導体処理設備103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)法などによる成膜が開始される。混合ガスG3の半導体処理設備103への供給は、供給制御手段106により、所定の圧力及び流量に調整される。

[0078] 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る。このため、高純度の混合ガスG3を半導体処理設備103に供給することができる。

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1～15)

図2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 300 mm の電極を用い、電流密度を 20 mA/cm^2 以下、電解溶液の濃度を 20 質量%、液流量を 3 L/分、電解溶液の pH を 10 とし、更に、研磨条件としては、圧力 31.35 kPa、回転数 300 rpm とし、砥粒として砥粒径 $0.07 \mu\text{m}$ のコロイダルシリカを用いた。

[0082] また、以下の方法でバッファタンクを作製した。まず、SUS製のタンクを作製した。作製したSUS製のタンクに、SUS製の上下に圧力が計測できる計器を取り付け、さらに成膜室側にはH型パージガスラインを設けた圧力バルブを接続した。また、SUS製のタンクのシリンダー側の供給ラインには、3方バルブを装着した。作製したバッファタンクは、供給ガスをSUS製のタンクに飽和蒸気圧以上の圧力で送り込み、外部加熱法でバッファタンクの供給側の温度を $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 、成膜室側の温度を $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ に維持しながら成膜室に近い圧力計が常に一定の供給圧になるような設計した。各実施例及び比較例において作製したバッファタンクの容量を、表1～表6の「バッファタンク容量 (L)」の欄に示す。

[0083] 蒸発原料用容器とバッファタンクとをガス配管によって接続して固体気化供給システムを作製した。ガス配管は、蒸発原料用容器によって生成された混合ガスが通過するガス流路となる。蒸発原料用容器とバッファタンクとを接続するガス配管の一部には、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。

[0084] (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における蒸発原料用容器は、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。そして、上述した方法でバッファタンクを作製

し、蒸発原料用容器とバッファタンクとをガス配管によって接続して固体気化供給システムを作製した。蒸発原料用容器とバッファタンクとを接続するガス配管の一部には、C V 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。

[0085] こ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、一旦、バッファタンクに貯留し、このバッファタンクに貯留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。また、各実施例及び比較例における ALD 膜の成膜に使用する反応ガスの流量を、表 4～表 6 に示す。なお、表 1～表 3 における反応ガスの流量は、蒸発原料用容器によって生成される反応ガスの流量を示す。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089]

[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)	バツファタンク 容量(L)	反応ガス O ₃ 流量ccm
	材質	純度(%)	電解研磨				
実施例1	Al	99.999	有り	有り	AlCl ₃	60	300
実施例2	Ti	99.9999	有り	有り	HfCl ₄	80	400
実施例3	Al	99.999	有り	有り	ZrCl ₄	100	500
実施例4	Ti	99.999	有り	有り	WCl ₅	200	400
実施例5	Ti	99.9999	有り	有り	WCl ₆	300	280
実施例6	Al	99.9999	有り	有り	LaCl ₃	400	300
実施例7	Al	99.999	有り	有り	CoCl ₂	500	200
実施例8	Al	99.999	有り	有り	WF ₅	600	100
実施例9	Ti	99.999	有り	有り	HfI ₄	60	500
実施例10	Ti	99.9999	有り	有り	ZrI ₄	80	600
実施例11	Al	99.9999	有り	有り	LaI ₃	100	800
実施例12	Al	99.999	有り	有り	LaF ₃	200	500
実施例13	Al	99	有り	有り	AlCl ₃	300	300
実施例14	Cu	99.999	有り	有り	AlCl ₃	400	700
実施例15	Cu	99.999	有り	有り	ZrCl ₄	500	100

[0090]

[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)	バツファタンク 容量(L)	反応ガス O ₃ 流量ccm
	材質	純度(%)	電解研磨				
比較例1	SUS316L	—	有り	無し	AlCl ₃	60	300
比較例2	SUS316L	—	有り	無し	HfCl ₄	80	400
比較例3	SUS316L	—	有り	無し	ZrCl ₄	100	500
比較例4	SUS316L	—	有り	無し	WCl ₅	200	400
比較例5	SUS316L	—	有り	無し	WCl ₆	300	280
比較例6	SUS316L	—	有り	無し	LaCl ₃	400	300
比較例7	SUS316L	—	有り	無し	CoCl ₂	500	200
比較例8	SUS316L	—	有り	無し	WF ₆	600	100
比較例9	SUS316L	—	有り	無し	HfI ₄	60	500
比較例10	SUS316L	—	有り	無し	ZrI ₄	80	600
比較例11	SUS316L	—	有り	無し	LaI ₃	100	800
比較例12	SUS316L	—	有り	無し	LaF ₃	200	500
比較例13	Al	98	有り	有り	WF ₆	300	300
比較例14	Ti	98	有り	有り	AlCl ₃	400	700
比較例15	Al	99.999	無し	無し	WF ₆	500	100
比較例16	Ti	99.999	無し	無し	AlCl ₃	600	450

[0091]

[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)	バフアタンク 容量(L)	反応ガス Ar+O ₃ 流量ccm
	材質	純度(%)	電解研磨				
実施例16	Al	99.999	有り	無し	AlCl ₃	60	2000
実施例17	Ti	99.9999	有り	無し	HfCl ₄	80	4000
実施例18	Al	99.999	有り	無し	ZrCl ₄	100	3000
実施例19	Ti	99.999	有り	無し	WCl ₅	200	5000
実施例20	Ti	99.9999	有り	無し	WCl ₆	300	1000
実施例21	Al	99.9999	有り	無し	LaCl ₃	400	1400
実施例22	Al	99.999	有り	無し	CoCl ₂	500	3500
実施例23	Al	99.999	有り	無し	WF ₅	600	7000
実施例24	Ti	99.999	有り	無し	HfI ₄	60	8000
実施例25	Ti	99.9999	有り	無し	ZrI ₄	80	3000
実施例26	Al	99.9999	有り	無し	LaI ₃	100	6000
実施例27	Al	99.999	有り	無し	LaF ₃	200	7250
実施例28	Al	99	有り	有り	AlCl ₃	300	8000
実施例29	Cu	99.999	有り	無し	AlCl ₃	400	2000
実施例30	Cu	99.999	有り	無し	ZrCl ₄	500	2000

[0092]

[表4]

	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		バツファ タンク 容量(L)	反応ガス O3流量ccm
		Na	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Cr	Mo	Mn	Ti	V	Y	A/B		
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	80	30
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	1.1	60	20
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	100	80
実施例4	WO ₃	0.5	0.6	0.4	3	0.1	0.8	0.2	0.5	3	1.2	3	0.3	0.9	200	100
実施例5	WN	0.1	0.5	0.5	2	0.1	0.5	0.8	0.5	2	1.2	1.6	0.2	0.9	300	50
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	1.1	500	20
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	1.2	600	100
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	1	400	30
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	1.2	60	250
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	1.2	80	300
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	0.9	100	400
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	0.9	200	50
実施例13	Al ₂ O ₃	0.5	0.6	0.4	3	0.1	0.8	0.2	0.5	3	1.2	3	0.3	0.95	300	84
実施例14	Al ₂ O ₃	0.1	0.5	0.4	2	0.1	0.5	0.2	0.6	2	1.2	1.6	0.4	1.1	400	30
実施例15	ZrO ₂	0.08	0.5	0.5	2	0.1	0.5	0.8	0.5	4	1.2	2	0.5	0.7	500	60
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	—	—	—

[0093]

[表5]

	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	バック タンク 容量 (L)	反応ガス NH ₃ /O ₂ 流量
		Na	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Cr	Mo	Mn	Ti	V	Y				
比較例1	Al ₂ O ₃	3000	2500	2000	1500	1000	500	2500	5000	2530	1560	1560	1560	0.001	5.1	60	200
比較例2	HfO ₂	2014	2300	2586	2872	3158	3444	3730	4016	2530	1850	1850	1850	0.005	4.3	80	350
比較例3	ZrO ₂	2015	2800	4800	2801	2850	8520	2580	3980	2530	1630	1630	1800	0.002	3.5	100	400
比較例4	WN	3000	3000	2506	2301	1580	5820	1750	5820	2500	1790	1790	1790	0.001	2.5	200	800
比較例5	WO ₃	5000	6500	2360	2850	2304	2900	1820	2800	2400	1700	1830	1700	0.014	2.6	300	400
比較例6	La ₂ O ₃	2500	23500	3172	3104	2487	6390	1474	3544	2411	1772	1876	1806	0.014	3.5	400	600
比較例7	CoN	2100	18547	3758	3316	2590	7107	1140	3285	2382	1794	1924	1828	0.012	2.1	500	1000
比較例8	W	2700	21912	6000	3529	2693	7825	8020	3025	2353	1816	1972	1850	0.15	3.5	600	280
比較例9	HfN	3500	25278	2850	3742	2796	8542	8020	2766	2324	1838	2020	1872	0.03	3.5	60	250
比較例10	ZrN	2500	28644	4870	3955	2899	9260	138	2506	2295	1860	2088	1894	0.001	4.1	80	300
比較例11	LaN	4200	32010	4344	4168	3002	9978	1960	2246	2266	1882	2116	1916	0.006	2.5	100	400
比較例12	La ₂ O ₃	3500	35375	4930	4381	3105	10695	5300	1987	2237	1904	2164	1938	0.023	2.8	200	550
比較例13	W	2100	18547	3758	3316	2590	7107	1140	3285	2382	1794	1924	1828	0.0002	4.1	300	365
比較例14	Al ₂ O ₃	21912	6000	3529	2693	7825	8020	3025	3758	3316	2590	9260	138	0.0001	3.5	400	400
比較例15	W	3500	25278	2850	3742	2796	8542	4700	2766	2324	1838	2020	1872	0.002	2.4	500	276
比較例16	Al ₂ O ₃	2015	2800	4800	2801	2850	8520	2580	3980	2530	1630	1630	1800	0.003	2.4	600	350

[0094]

[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		バツファ タンク 容量(L)	反応ガス NH ₃ /O ₂ 流量
		Na	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Cr	Mo	Mn	Ti	V	Y	A/B		
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	1.5	60	200
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	80	350
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	100	400
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	0.9	200	800
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	1	300	400
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	1.1	400	600
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	1.1	500	1000
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	1	600	280
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	1.2	60	250
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	1	80	300
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	0.9	100	400
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	0.9	200	550
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	0.7	300	365
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	0.9	400	400
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	1.1	500	276

[0095] (実施例31～45)

実施例31～45においては、実施例1～15と同様の方法で蒸発原料用

容器を作製した。なお、実施例 31 では、実施例 1 と同様の蒸発原料用容器を作製し、以下、実施例 32 以降も、順次、実施例 2 以降に対応する蒸発原料用容器を作製した。また、上述した方法でバッファタンクを作製し、蒸発原料用容器とバッファタンクとをガス配管によって接続して固体気化供給システムを作製した。蒸発原料用容器とバッファタンクとを接続するガス配管の一部には、C V 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。バッファタンクの容量については、表 7 に示す通りである。そして、実施例 1 ～ 15 と同様の方法で、原子層堆積（ALD）法による成膜を行った。実施例 31 ～ 45 においては、蒸発原料用容器内には、球状部材などの充填物を充填せずに、混合ガスの生成を行った。

[0096] （比較例 17 ～ 32）

比較例 17 ～ 32 においては、比較例 1 ～ 16 と同様の方法で蒸発原料用容器を作製した。なお、比較例 17 では、比較例 1 と同様の蒸発原料用容器を作製し、以下、比較例 18 以降も、順次、比較例 2 以降に対応する蒸発原料用容器を作製した。比較例 17 ～ 32 においては、バッファタンクを用いずに、蒸発原料用容器及びに接続されたガス配管を固体気化供給システムとし、蒸発原料用容器から混合ガスを直接供給することにより、原子層堆積（ALD）法による成膜を行った。

[0097] 実施例 31 ～ 45 及び比較例 17 ～ 32 における原子層堆積（ALD）法によって成膜された ALD 膜の組成を、表 7 及び表 8 に示す。また、成膜後の蒸発原料中の不純物（表 7 及び表 8 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 7 の「成膜前」の欄において、成膜前の蒸発原料中の不純物（表 7 及び表 8 に示す 12 成種の元素）の量を記載している。また、各実施例及び比較例における反応ガスの流量を、表 7 及び表 8 に示す。また、上述した方法と同様の方法で、「内部表面粗さ」及び「成長速度」を測定した。結果を、表 7 及び表 8 に示す。

[0098] [表7]

	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	バックア ンク容 量 (L)	反応ガス	
		Na	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Cr	Mo	Mn	Ti	V	Y	GPC(nm)	A/B	NH3/O2流量ccm
実施例31	Al ₂ O ₃	0.7	0.5	0.8	2	0.8	0.7	0.1	0.5	4	1.2	2	0.5	6	0.9	4000
実施例32	HfO ₂	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	500
実施例33	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	1.1	300
実施例34	WN	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	600
実施例35	WO ₃	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	300
実施例36	La ₂ O ₃	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	200
実施例37	CoN	0.2	0.6	0.8	2	0.2	0.8	0.1	0.5	3	1.2	2	0.2	3	1.2	2500
実施例38	W	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	200
実施例39	HfN	0.1	0.5	0.4	2	0.5	0.8	0.2	0.8	1	1.2	2	0.3	1	1	800
実施例40	ZrN	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	1000
実施例41	LaN	0.1	0.7	0.6	3	0.5	0.5	0.2	0.5	2	1.2	1.6	0.4	2	1	1000
実施例42	La ₂ O ₃	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	3000
実施例43	Al 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	500
実施例44	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	300
実施例45	HfO ₂	0.1	0.5	0.4	2	0.1	0.5	0.1	0.5	1	1.2	1.5	0.1	0.8	0.7	840
成膜前	—	0.08	0.5	0.4	2	0.5	0.8	0.2	0.8	3	1.2	2	0.2			

[0099]

[表8]

	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	バックア ンク容 量(L)	反応ガス NH ₃ /O ₂ 流量ccm
		Na	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Cr	Mo	Mn	Ti	V	Y		
比較例17	ZrO ₂	2015	2800	4800	2801	2850	8520	2580	3980	2530	1630	1630	1800	なし	200
比較例18	WO ₃	5000	6500	2360	2850	2304	2900	1820	2800	2400	1700	1830	1700		350
比較例19	WN	3000	3000	2506	2301	1580	5820	1750	5820	2500	1790	1790	1790		400
比較例20	W	2700	2191	6000	3529	2693	7825	8020	3025	2353	1816	1972	1850		800
比較例21	La ₂ O ₃	2500	2350	3172	3104	2487	6390	1474	3544	2411	1772	1876	1806		400
比較例22	HfO ₂	2014	2300	2586	2872	3158	3444	3730	4016	2530	1850	1850	1850		600
比較例23	CoN	2100	1854	3758	3316	2590	7107	1140	3285	2382	1794	1924	1828		1000
比較例24	Al ₂ O ₃	3000	2500	2000	1500	1000	5000	2500	5000	2530	1560	1560	1560		280
比較例25	HfN	3500	2527	2850	3742	2796	8542	8020	2766	2324	1838	2020	1872		250
比較例26	ZrN	2500	2864	4870	3955	2899	9260	1389	2506	2295	1860	2068	1894		300
比較例27	LaN	4200	2864	4344	4168	3002	9978	1960	2246	2266	1882	2116	1916		400
比較例28	ZrO ₂	3500	2527	2850	3742	2796	8542	4700	2766	2324	1838	2020	1872		550
比較例29	ZrN	3500	6000	3529	2693	7825	8020	3025	3758	3316	2590	9260	1389		365
比較例30	La ₂ O ₃	3500	3537	4930	4381	3105	1069	5300	1987	2237	1904	2164	1938		400
比較例31	HfO ₂	2015	2800	4800	2801	2850	8520	2580	3980	2530	1630	1630	1800		276
比較例32	Al ₂ O ₃	2100	1854	3758	3316	2590	7107	1140	3285	2382	1794	1924	1828		350

[0100] (結果)

表４～表８の結果から分かるように、実施例１～４５の固体気化供給システムは、比較例１～３２の固体気化供給システムに比べて、不純物の量が少ないことが分かる。また、実施例１～４５の固体気化供給システム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１～４５の固体気化供給システム（特に、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１～４５の固体気化供給システムは、蒸発原料用容器の下流側にバッファタンクを備えているため、蒸発原料を含む混合ガスを、高流量且つ安定的に供給することができ、ＡＬＤ膜の成長において、優れた成長速度を実現することが可能であった。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明の薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムは、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）法による成膜に利用することができる。

符号の説明

[0102] 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、５００：固体気化供給システム、１００，２００，３００：蒸発原料用容器、１０１：バッファタンク、１０２：原料供給源、１０３：半導体処理設備、１０４：熱交換器、１０５：温度コントローラ、１０６：供給制御手段、１０７：キャリアガス供給手段、Ａ：薄膜形成用金属ハロゲン化合物（原料供給源から供給される薄膜形成用金属ハロゲン化合物）、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と、前記蒸発原料用容器に接続されたバッファタンクと、を備えた薄膜形成用金属ハロゲン化合物の固体気化供給システムであって、

前記蒸発原料用容器は、

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経由して前記容器本体内に導入されるように構成され、且つ、

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、固体気化供給システム。

[請求項2]

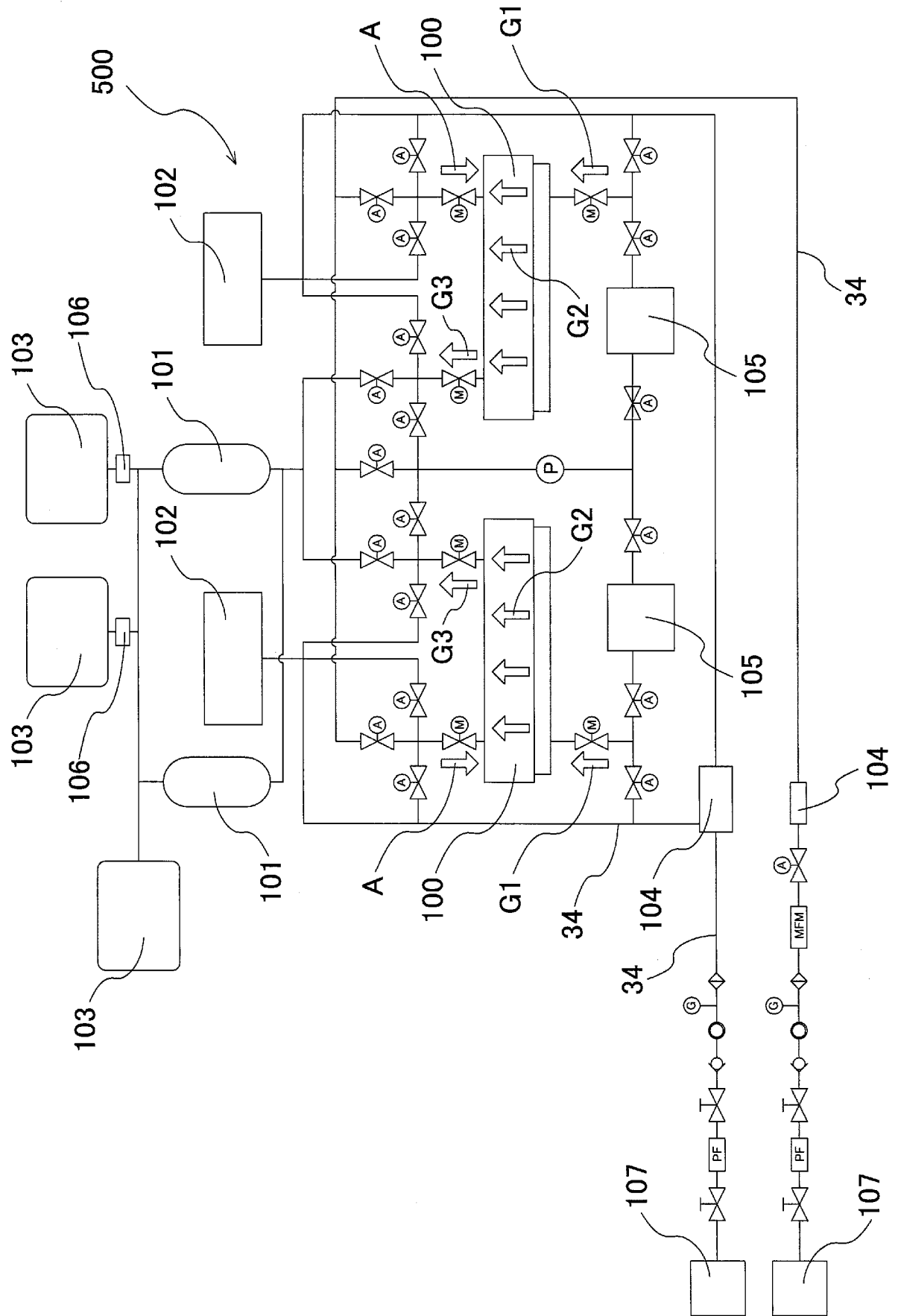
前記蒸発原料用容器と前記バッファタンクとを接続するガス流路の一部に配設されたバルブを更に備え、

前記バルブは、C V値（水置換）が0.2以上の真空バルブである、請求項1に記載の固体気化供給システム。

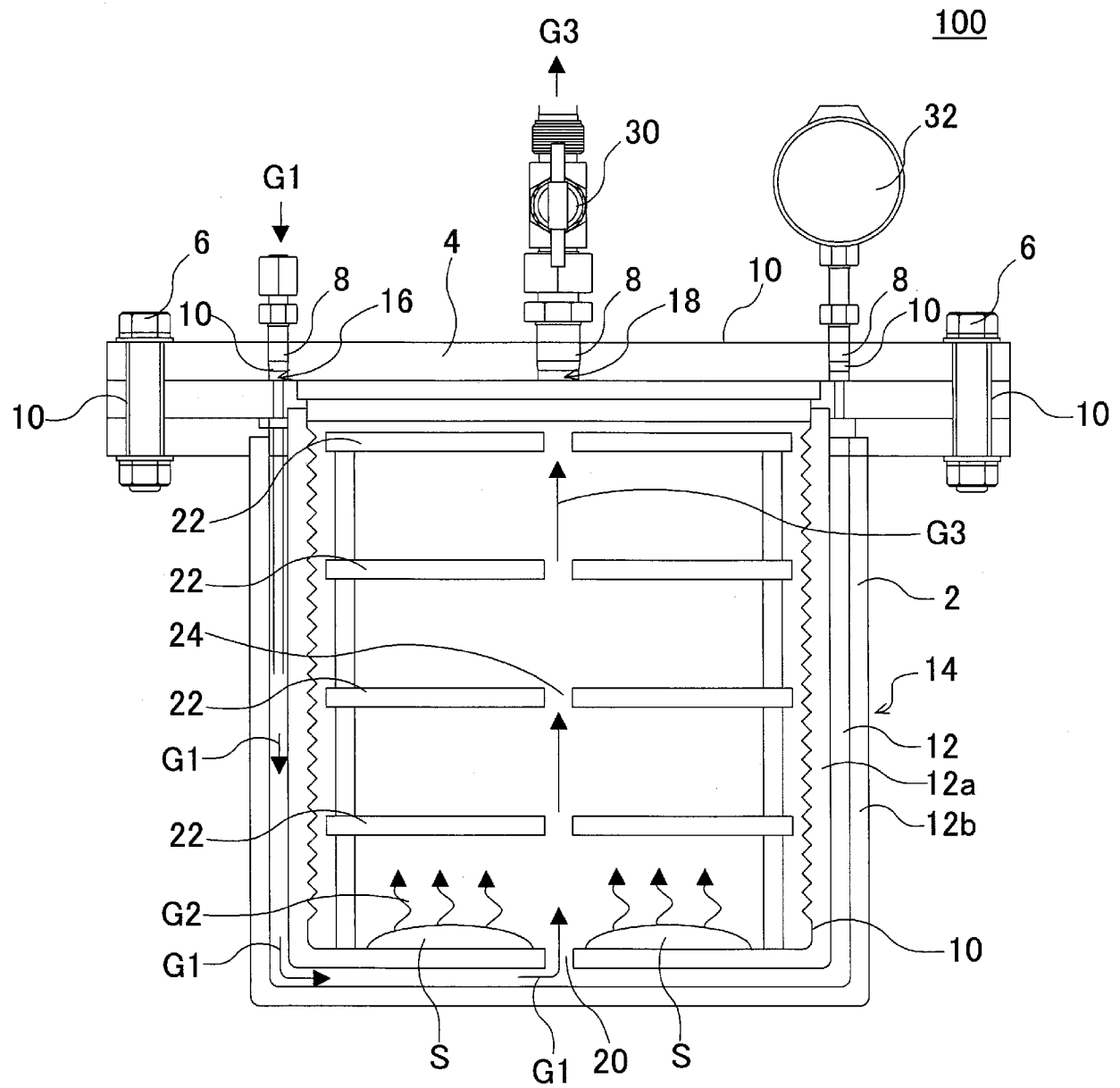
- [請求項3] 前記容器壁を構成する前記内壁部材の底面部に、前記内壁部材と前記外壁部材の間を経由した前記キャリアガスが前記容器本体に導入される容器内導入口を有する、請求項1又は2に記載の固体気化供給システム。
- [請求項4] 前記締結部材が、前記容器本体及び前記蓋体に設けられたボルト挿入孔に挿入されたボルト部材及び前記ボルト部材に螺合して締結したナット部材からなる、請求項1又は2に記載の固体気化供給システム。
- [請求項5] 前記容器本体内に懸架された、少なくとも1つの板状の棚部材を更に有する、請求項1又は2に記載の固体気化供給システム。
- [請求項6] 前記棚部材の少なくとも1つは、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に記載の固体気化供給システム。
- [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に記載の固体気化供給システム。
- [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、2、6及び7のいずれか一項に記載の固体気化供給システム。
- [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、2、6及び7のいずれか一項に記載の固体気化供給システム。
- 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、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、2、6及び7のいずれか一項に記載の固体気化供給システム。

- [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、2、6及び7のいずれか一項に記載の固体気化供給システム。
- [請求項12] 前記蒸発原料用容器の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1、2、6及び7のいずれか一項に記載の固体気化供給システム。

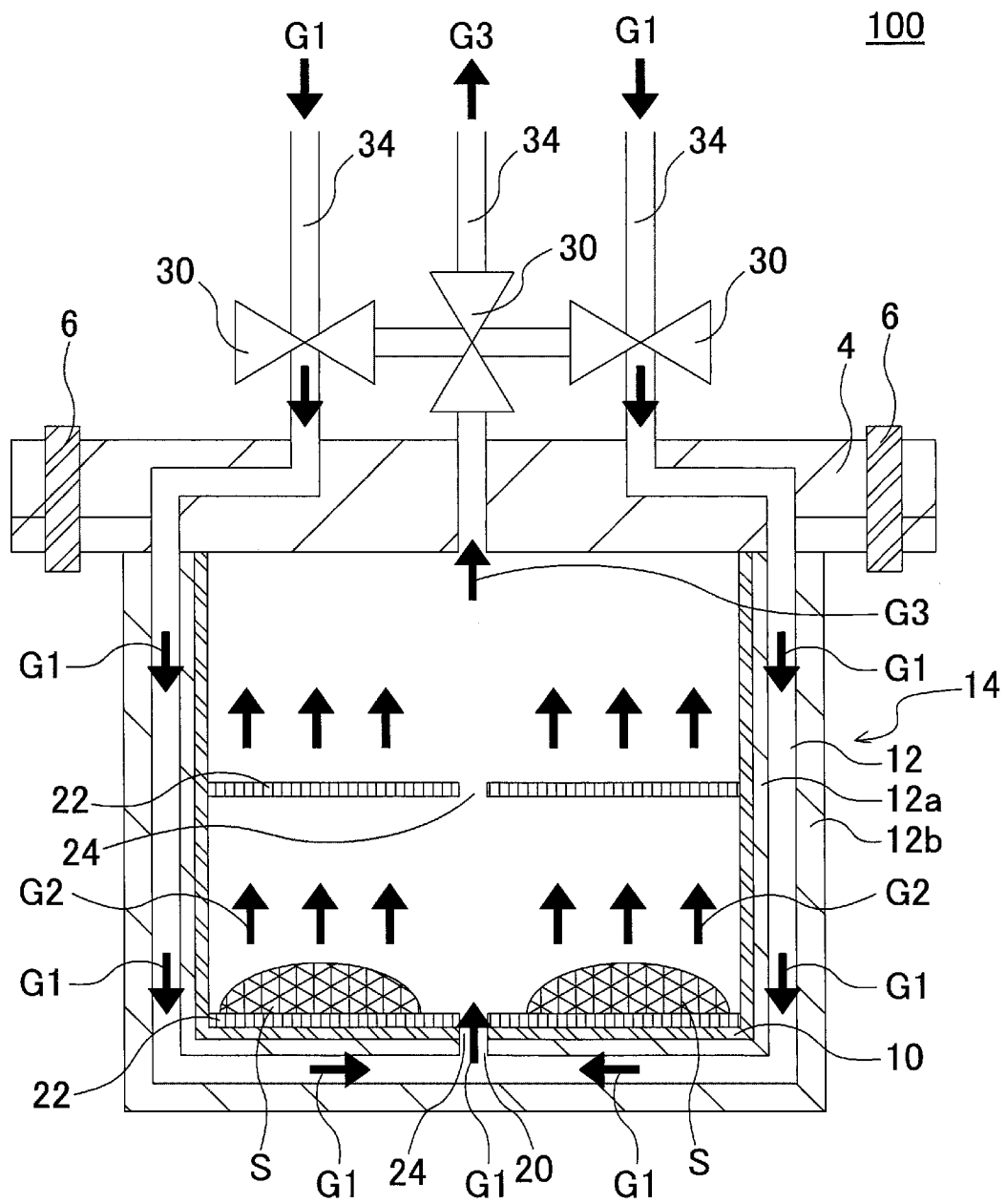
[図1]



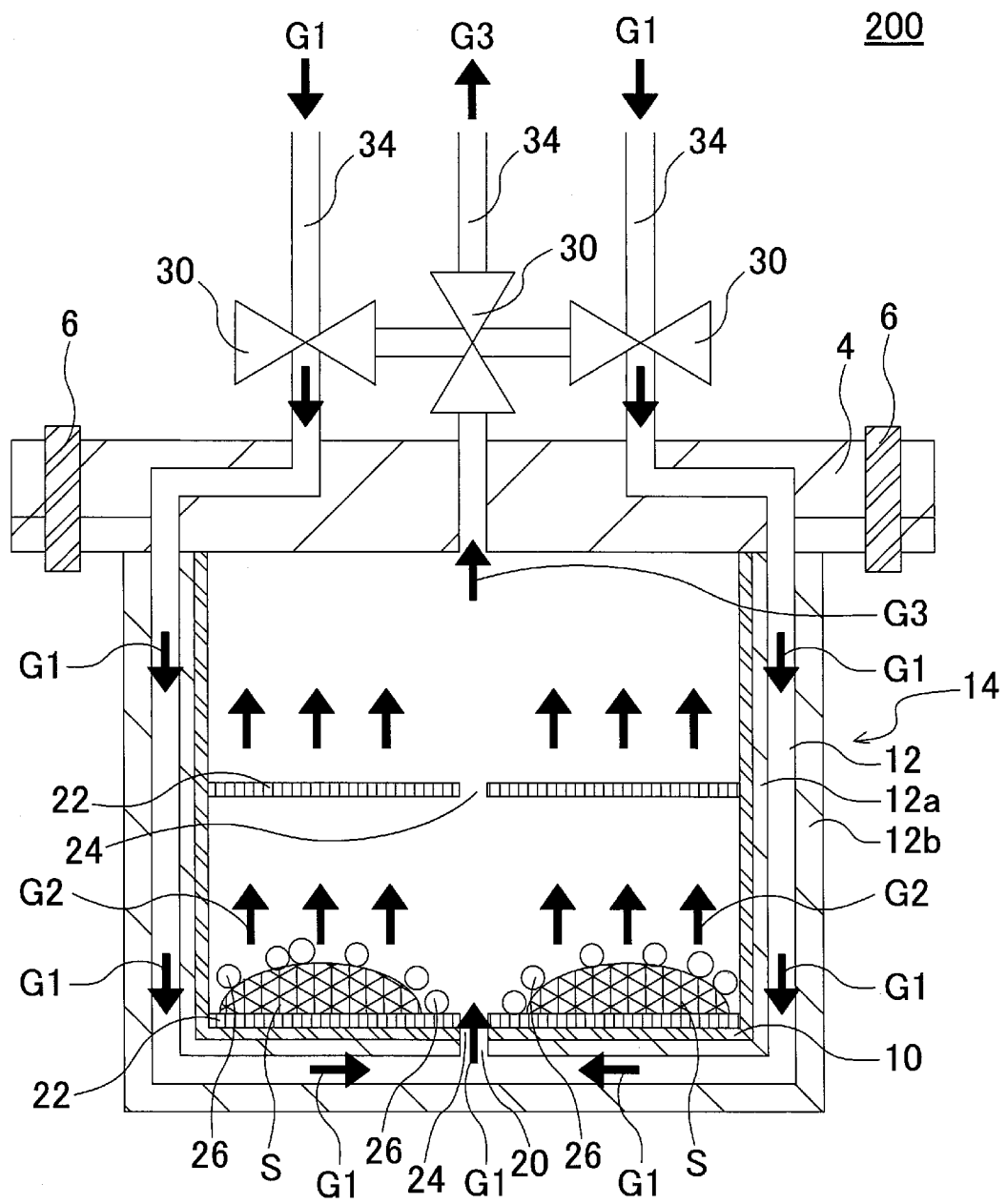
[図2]



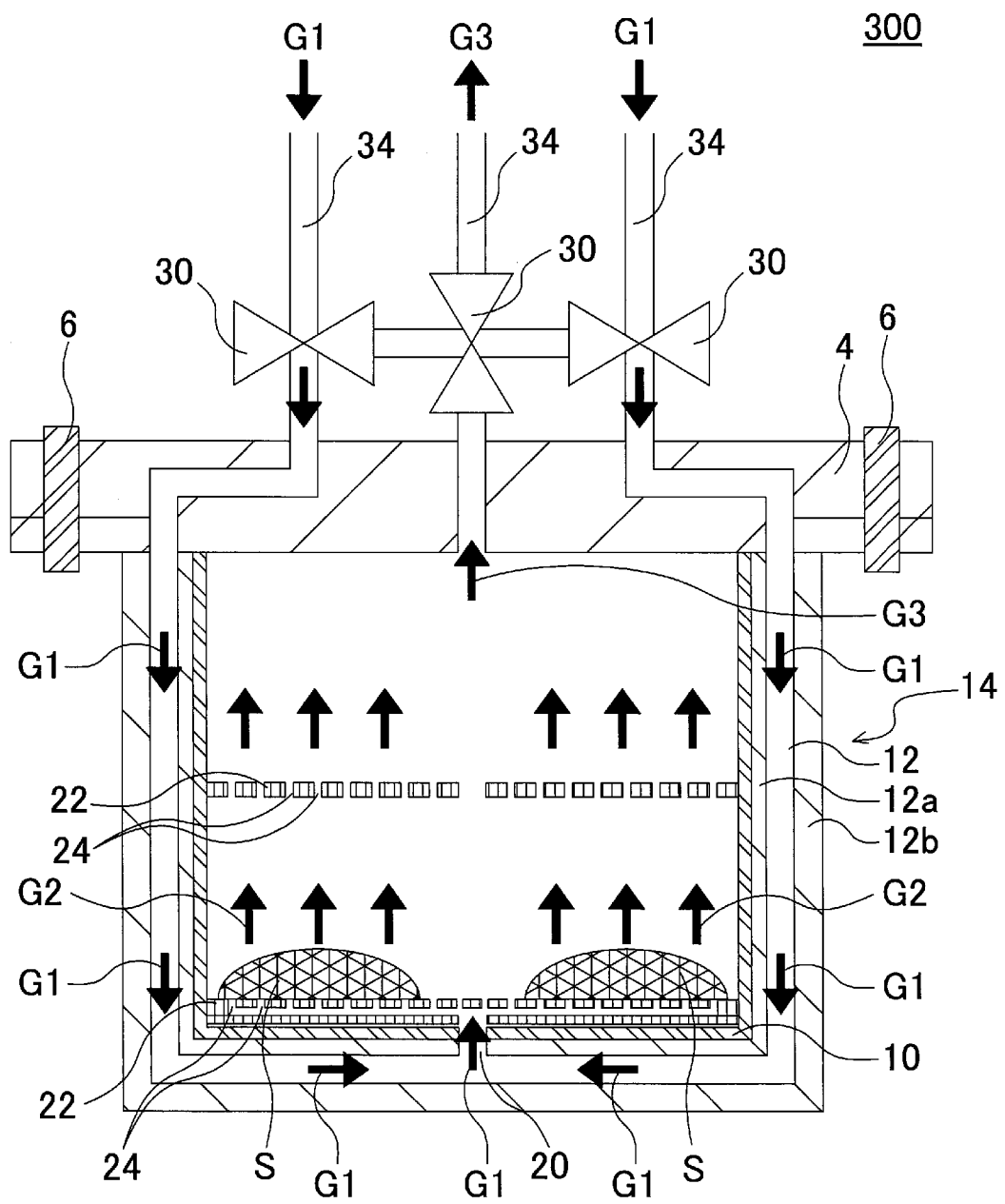
[図3]



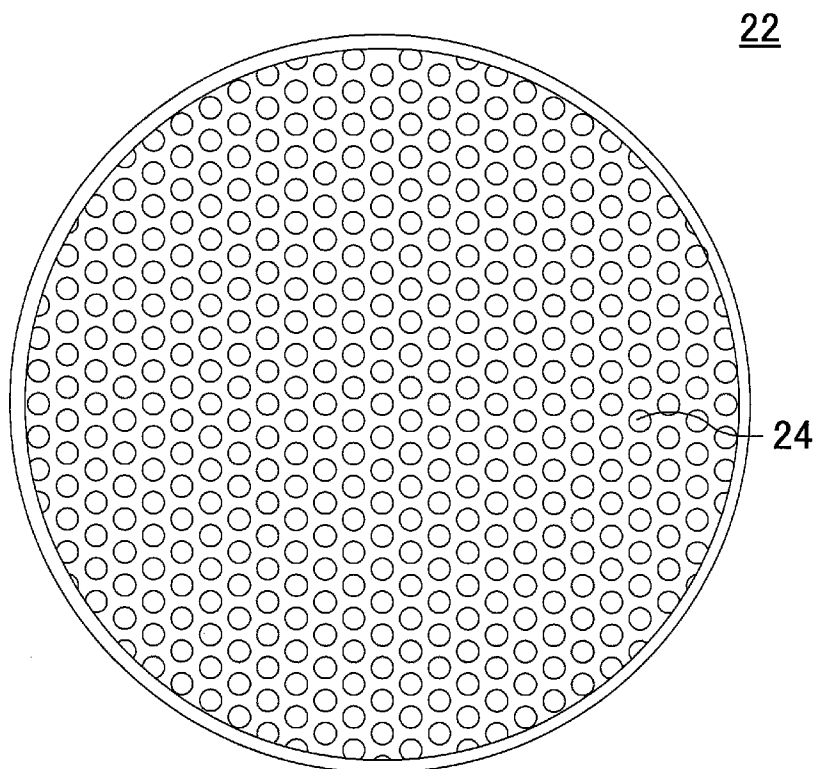
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C23C16/448 (2006.01)i, C23G16/34 (2006.01)i, C23C16/40 (2006.01)i, C25F3/16 (2006.01)i, H01L21/205 (2006.01)i, H01L21/31 (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.
A	JP 6425850 B1 (AIR LIQUIDE JAPAN KK) 21 November 2018, entire text, all drawings	1-12
A	JP 2016-134569 A (TOSHIBA CORP.) 25 July 2016, entire text, all drawings	1-12
A	JP 2017-191826 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 19 October 2017, entire text, all drawings	1-12
A	WO 2014/069174 A1 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) 08 May 2014, entire text, all drawings	1-12
A	JP 2016-208026 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 08 December 2016, entire text, all drawings	1-12



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/JP2020/004368

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-502833 A (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS INC.) 28 January 2010, entire text, all drawings	1-12
A	JP 2009-84625 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 23 April 2009, entire text, all drawings	1-12
A	JP 2018-506859 A (ENTEGRIS INC.) 08 March 2018, entire text, all drawings	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004368

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 6425850 B1	21.11.2018	(Family: none)	
JP 2016-134569 A	25.07.2016	US 2016/0208382 A1	
JP 2017-191826 A	19.10.2017	(Family: none)	
WO 2014/069174 A1	08.05.2014	US 2015/0021756 A1	
		EP 2824703 A1	
		CN 104247010 A	
JP 2016-208026 A	08.12.2016	US 2016/0305019 A1	
		EP 3081668 A1	
		CN 106048558 A	
		KR 10-2016-0124031 A	
JP 2010-502833 A	28.01.2010	US 2010/0255198 A1	
		EP 2059626 A2	
		KR 10-2009-0061646 A	
		CN 101542015 A	
JP 2009-84625 A	23.04.2009	US 2010/0236480 A1	
		KR 10-2010-0063694 A	
		CN 101772590 A	
JP 2018-506859 A	08.03.2018	US 2018/0044800 A1	
		EP 3257070 A1	
		KR 10-2017-0117490 A	
		CN 107615462 A	

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
A	JP 6425850 B1（日本エア・リキード株式会社）21.11.2018（2018-11-21） 全文、全図	1-12
A	JP 2016-134569 A（株式会社東芝）25.07.2016（2016-07-25） 全文、全図	1-12
A	JP 2017-191826 A（三菱電機株式会社）19.10.2017（2017-10-19） 全文、全図	1-12
A	WO 2014/069174 A1（富士電機株式会社）08.05.2014（2014-05-08） 全文、全図	1-12
A	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） 全文、全図	1-12
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） 全文、全図	1-12
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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
A	JP 2009-84625 A (東京エレクトロン株式会社) 23.04.2009 (2009 - 04 - 23) 全文、全図	1-12
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	1-12

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/JP2020/004368

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	2016-134569	A	25.07.2016	US	2016/0208382	A1	
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	
				EP	2824703	A1	
				CN	104247010	A	
JP	2016-208026	A	08.12.2016	US	2016/0305019	A1	
				EP	3081668	A1	
				CN	106048558	A	
				KR	10-2016-0124031	A	
JP	2010-502833	A	28.01.2010	US	2010/0255198	A1	
				EP	2059626	A2	
				KR	10-2009-0061646	A	
				CN	101542015	A	
JP	2009-84625	A	23.04.2009	US	2010/0236480	A1	
				KR	10-2010-0063694	A	
				CN	101772590	A	
JP	2018-506859	A	08.03.2018	US	2018/0044800	A1	
				EP	3257070	A1	
				KR	10-2017-0117490	A	
				CN	107615462	A	