

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7240881号  
(P7240881)

(45)発行日 令和5年3月16日(2023.3.16)

(24)登録日 令和5年3月8日(2023.3.8)

(51)国際特許分類	F I
B 0 1 J 7/00 (2006.01)	B 0 1 J 7/00 A
C 2 3 C 16/448 (2006.01)	C 2 3 C 16/448
B 0 1 D 7/00 (2006.01)	B 0 1 D 7/00
H 0 1 L 21/205 (2006.01)	H 0 1 L 21/205

請求項の数 7 (全7頁)

(21)出願番号	特願2019-6575(P2019-6575)	(73)特許権者	502362758 J X 金属株式会社 東京都港区虎ノ門二丁目10番4号
(22)出願日	平成31年1月18日(2019.1.18)	(74)代理人	110002860 弁理士法人秀和特許事務所
(65)公開番号	特開2020-114581(P2020-114581 A)	(74)代理人	100173901 弁理士 小越 一輝
(43)公開日	令和2年7月30日(2020.7.30)	(74)代理人	100093296 小越 勇
審査請求日	令和3年12月21日(2021.12.21)	(72)発明者	高橋 秀行 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X 金属株式会社磯原工場内
		審査官	長谷部 智寿

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩化金属の昇華容器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

容器内部に塩化金属粉末を載置するための耐熱性部材が設けられ、前記部材は、塩化金属粉末を載置するための間隙を有する網状に構成されるとともに、使用後は容器内部から取り出すことができ、前記部材が、直径10mm～50mmの鞘状からなることを特徴とする塩化金属の昇華容器。

【請求項2】

前記部材が、目開き4.76mm～0.149mmの網状に構成されていることを特徴とする請求項1記載の塩化金属の昇華容器。

【請求項3】

前記部材が、直径0.5mm～5mmの空隙が3個/cm<sup>2</sup>以上、10000個/cm<sup>2</sup>以下存在することを特徴とする請求項1記載の塩化金属の昇華容器。

【請求項4】

前記鞘状部材の底部は、半球状であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の塩化金属の昇華容器。

【請求項5】

前記鞘状部材の断面積が、容器断面積の70%以上を占有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の塩化金属の昇華容器。

【請求項6】

前記鞘状部材の高さと直径の比が1:1～100:1であることを特徴とする請求項1

～ 5 のいずれか一項に記載の塩化金属の昇華容器。

【請求項 7】

前記部材は、テフロン、石英、パイレックス、アルミナ、SUS、Ni のいずれか一種以上からなることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の塩化金属の昇華容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩化金属の昇華容器に関し、特に、CVD 又は ALD 用のプリカーサーの原料ガス供給シリンダーとして、あるいは、塩化金属原料の精製用の昇華容器として、好適に用いることができる塩化金属の昇華容器に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

半導体素子等の機能的電子デバイスにおけるコンタクトプラグ、配線、又は、配線下の拡散バリア層等の薄膜として、モリブデン (Mo) やタングステン (W) などの物理的、化学的に安定で低抵抗な金属材料、あるいは、これらの金属の窒化物、炭化物等の化合物が用いられている。

【0003】

Mo、W、又はそれらの化合物の薄膜は、各元素を含む化合物をプリカーサーとして昇華させ、これを基板表面で分解、反応させて、薄膜化する化学気相堆積法 (CVD) や原子層蒸着法 (ALD) を用いて形成されている。CVD や ALD 用のプリカーサーとして、塩化タングステン、塩化モリブデンなどの塩化金属が挙げられる。

20

【0004】

CVD や ALD によるタングステン膜の形成に関し、例えば、特許文献 1 には、六塩化タングステン (WCl<sub>6</sub>) を原料として用い、成膜原料タンク内で WCl<sub>6</sub> を昇華させ、生成した WCl<sub>6</sub> ガスをチャンバー内に供給して、基板上で、WCl<sub>6</sub> ガスを還元して、タングステン膜を成膜する方法が開示されている。

【0005】

また、特許文献 2 には、CVD 等で用いられる固体材料の蒸発のための蒸発器配送システムに関し、アンプル内において、複数の垂直に積重された容器が配置されており、それぞれの容器には、キャリアガスが移動するための、円筒状または円錐状の突出部が設けられることが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第 2015/080058 号

特開 2015 - 158015 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

塩化金属の粉末は、CVD 又は ALD のプリカーサーとして用いる場合、或いは精製する場合、ステンレス、ガラス、石英などの耐食性製の昇華容器に充填した後、ガスを導入しながら容器を加熱して塩化金属をガス化する。昇華容器内部は、充填された塩化金属の粉末を熱とガスに効率的に接触させるために、階段状にステンレス板などが設置された複雑な構造を有している。

40

【0008】

しかしながら、使用済みの昇華容器には、塩化金属の原料が残留することがあり、これが大気中の水分と反応して、塩酸を発生させることがある。塩酸は、主にステンレスで構成されている装置部品に付着して、装置部品を腐食させ錆を発生させることがあり、この錆が原料を再充填する際に混入してしまい、CVD や ALD で成膜した膜の特性を変化させる、或いは、昇華後の純度を低下させる、などの問題が生じていた。

50

## 【 0 0 0 9 】

昇華容器に設置された複雑構造のステンレス板は取り外すことができないため、容器内部を完全に洗浄することができず、使用済みの昇華容器を再使用することが困難であった。また、階段状のステンレス板に載置された塩化金属粉末は、ガスの流動性に劣り、昇華又は精製効率が高くないという問題があった。このようなことから、本発明は使用済みの昇華容器において、内部に残留する塩化金属原料を除去することができ、腐食の問題を回避することができる、さらに昇華又は精製効率を向上することができる塩化金属の昇華容器を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 0 】

本発明者が鋭意検討を重ねた結果、昇華容器の内部に設置される、塩化金属の粉末を熱やガスに接触させるための部材の材質や形態を工夫することにより、使用済みの昇華容器において、内部に残留する塩化金属を取り除くことができ、腐食の問題も回避することができる、さらには昇華又は精製効率を向上することができるとの知見が得られた。このような知見に基づき、本発明は、以下の実施形態を提供する。

## 【 0 0 1 1 】

1) 容器内部に塩化金属粉末を載置するための部材が設けられ、前記部材は、塩化金属粉末を載置するための間隙を有する網状に構成されると共に、使用後は容器内部から取り出すことができることを特徴とする塩化金属の昇華容器。

2) 前記部材が、目開き  $4.76\text{ mm} \sim 0.149\text{ mm}$  の網状に構成されていることを特徴とする上記 1) 記載の塩化金属の昇華容器。

3) 前記部材が、直径  $0.5\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$  の空隙が  $3\text{ 個} / \text{cm}^2$  以上、 $10000\text{ 個} / \text{cm}^2$  以下存在することを特徴とする上記 1) 記載の塩化金属の昇華容器。

4) 前記部材が、直径  $10\text{ mm} \sim 50\text{ mm}$  の鞘状からなることを特徴とする上記 1) ~ 3) のいずれか一に記載の塩化金属の昇華容器。

5) 前記鞘状部材の底部は、半球状であることを特徴とする上記 4) 記載の塩化金属の昇華容器。

6) 前記鞘状部材の断面積が、容器断面積の  $70\%$  以上を占有することを特徴とする上記 4) 又は 5) に記載の塩化金属の昇華容器。

7) 前記鞘状部材の高さと直径の比が  $1 : 1 \sim 100 : 1$  であることを特徴とする上記 4) ~ 6) のいずれか一に記載の塩化金属の昇華容器。

8) 前記部材は、テフロン(登録商標)、石英、パイレックス(登録商標)、アルミナ、SUS、Niのいずれか一種以上からなることを特徴とする上記 1) ~ 7) のいずれか一に記載の塩化金属の昇華容器。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 2 】

本開示によれば、使用済みの昇華容器において、塩化金属の粉末が載置された部材を内部から取り出すことが可能であるので、内部に残留する塩化金属原料を取り除くことができ、これによって、残留する塩化金属原料に起因する腐食の問題を回避することができる。さらに、このような構造を備えた部材を有する昇華容器を用いることにより、昇華又は精製効率を高めることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 3 】

【図 1】網状部材が設置された昇華容器の模式図である。

【図 2】網状部材を鞘状に曲げて容器に設置する様子を示す模式図である。

【図 3】塩化金属原料の精製用の昇華容器の模式図である。

【図 4】CVD又はALD用のプリカーサーの原料ガス供給シリンダーの模式図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 4 】

本発明の実施形態に係る塩化金属の昇華容器は、容器内部に塩化金属の粉末を載置する

10

20

30

40

50

ための部材が設けられ、前記部材は、塩化金属の粉末を載置するための空隙を有する網状に構成されるとともに、使用後は容器内部から取り出すことができることを特徴とするものである。このような構造を備えた昇華容器を用いることにより、使用済みの昇華容器内部に残留する不純物や高沸点化合物などからなる残渣を完全に除去することができ、製品純度の低下やパーティクル発生の問題を回避することができるとともに、昇華又は精製効率を高めることができる。

**【 0 0 1 5 】**

本発明の実施形態に係る塩化金属の昇華容器の一例を図1に示す。空隙を有する網状の部材1が昇華容器2の内部の台座3の上に設置され、昇華の対象となる塩化金属の粉末4が前記部材1に充填される。前記部材1は、塩化金属の粉末4を載置することが可能な程度 10  
の空隙を有する網状に構成されている。なお、充填された塩化金属の粉末は、前記部材の隙間から零れて容器底部に溜まるものも存在するが、このような容器底部に存在する塩化金属の粉末も加熱によって昇華される。

**【 0 0 1 6 】**

前記部材1は、空隙を有する網状に構成されることによって、加熱を効率的に行うことができ、また、ガス化した塩化金属の流動性が高まり、昇華速度を向上させることができる。特に、メッシュ数4~100線/inch(目開き4.76mm~0.149mm)、または、直径0.5mm~5mmの空隙が3個/cm<sup>2</sup>以上、10000個/cm<sup>2</sup>以下存在する網状の部材を用いることが好ましい。空隙のサイズが大きすぎると、粉が零れ落ちる量が多くなったり、部材が自立し難くなるため、好ましくない。前記空隙の形状に 20  
特に制限はなく、丸型、角型、菱形、これらを組み合わせたものなど、適宜選択することができる。

**【 0 0 1 7 】**

また、網状部材1の表面積を大きくするように、ひだ状、じゃばら状、鞘状など等に折り曲げられた状態で昇華容器に充填することで、効率的に塩化金属の粉末を積載することができ、昇華効率を高めることが可能となる。図2は、部材1を鞘状に折り曲げた状態のものを示す。鞘状とした場合、その直径を10mm~50mmとし、また、鞘状部材は、粉漏れを防止するために、底部で折りたたみ半球状とするのが好ましい。網状の部材としては、一又は複数のシート状のものを用いることができる。

**【 0 0 1 8 】**

また、前記網状部材は、容器内部に密に充填することが望ましく、昇華容器に充填された網状部材が占める割合は、容器断面積(短手方向)の70%以上を占有することが好ましい。網状部材の充填率が低く過ぎる場合、塩化金属粉末を十分に載置することが困難となる。一方、充填率が高過ぎる場合、前記部材が障壁となって、ガスの流動性が悪化することがあり、網状部材の占める割合を95%以下とすることが好ましい。また部材を鞘状にした場合、高さとの直径の比を1:1~100:1とすることが好ましい。

**【 0 0 1 9 】**

先述の通り、使用済みの昇華容器には塩化金属などが残留しており、昇華容器を再度使用するためには、これを取り除く必要があるが、本発明に実施形態に係る部材は、容器内部から取り出し、容器内部及び前記部材を洗浄することができる。容器部材としては、耐熱性の、ポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene, PTFE)、ペルフルオロアルコキシアルカン(PFA)などのフッ素樹脂、石英、パイレックス、アルミナ、SUS、Niなどを用いることができる。特に容器からの取り出しを容易にするために可撓性を有する材料、例えば、フッ素性樹脂を用いることが好ましい。また、錆を防止する観点から前記部材は耐酸性を有することが好ましい。

**【 0 0 2 0 】**

昇華精製用あるいはCVD又はALD用のプリカーサーとなる塩化金属には、Al、B、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Hf、In、Mo、Nb、Ni、Ru、Sn、Ta、V、W、Zrなどとの塩化物又はオキシ塩化物などの室温で固体である金属化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 1 】

本発明の実施形態に係る昇華容器は、図3に示すような塩化金属原料の精製用の昇華容器として、或いは、図4に示すようなCVD又はALD用のプリカーサーの原料ガス供給シリンダーとして使用することができる。昇華容器には、ガス供給ライン5 / ガス排出ライン6、その周囲に加熱するためのヒーター7、その他の機器を併設することができる。昇華容器2は、ステンレス、ガラス又は石英を用いることができる。精製用昇華容器として用いる場合には、キャリアガスを導入しながら、250～350で加熱し、昇華プロセスを経て蒸発された塩化金属を別容器にて回収することができる。

## 【実施例】

## 【 0 0 2 2 】

以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例は、あくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

## 【 0 0 2 3 】

## (実施例)

直径100mm、高さ250mmのガラス製円柱状容器内に、テフロンからなる網状部材(目開き1.19mm)を設置した。まず、容器内部の外周付近にひだ状にした部材を設置し、次に、底部を半球状とした鞘状の部材を複数用意し、この鞘状部材の中に塩化タングステン粉末を1.5kg充填したものを容器内部に導入し、その後、その容器を密封した。

次に、この塩化タングステン粉末が充填された容器内にキャリアガス(Ar)を導入しながら、容器を300で加熱した。その後、昇華プロセスを経て蒸発された塩化タングステンを、別容器にて捕集、回収した。このときの捕集率(回収量/充填量)は、80%に達成し、また、昇華速度は12時間に渡り90g/hrを超えていた。なお、従来の階段状のステンレス部材を用いた場合、捕集率は42%であり、昇華速度は40g/hrから15g/hrに徐々に低下していた。このように、従来と比較すると昇華効率の著しい向上が認められた。

昇華精製後は、容器を十分に冷却した後、該容器からテフロン部材を取り出して洗浄し、残留する塩化タングステン粉末を除去した。これより、洗浄した部材及び容器は、再度利用に供することが可能となった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 2 4 】

本発明は、塩化金属粉末が載置された部材を内部から取り出すことが可能であるので、内部に残留する塩化金属原料を取り除くことができる。また、網状構造を備えた部材を有する昇華容器を用いることにより、昇華又は精製効率を高めることができ、CVD又はALD用のプリカーサーの原料ガス供給シリンダーとして使用した場合には、安定したガス供給が可能で、十分な蒸気圧を確保できる。本発明は、CVD又はALD用のプリカーサーの原料ガス供給シリンダーとして、或いは塩化金属原料の精製用の昇華容器として有用である。

## 【符号の説明】

## 【 0 0 2 5 】

- 1 網状の部材
- 2 昇華容器
- 3 台座
- 4 塩化金属の粉末
- 5 ガス供給ライン
- 6 ガス排出ライン
- 7 ヒーター

10

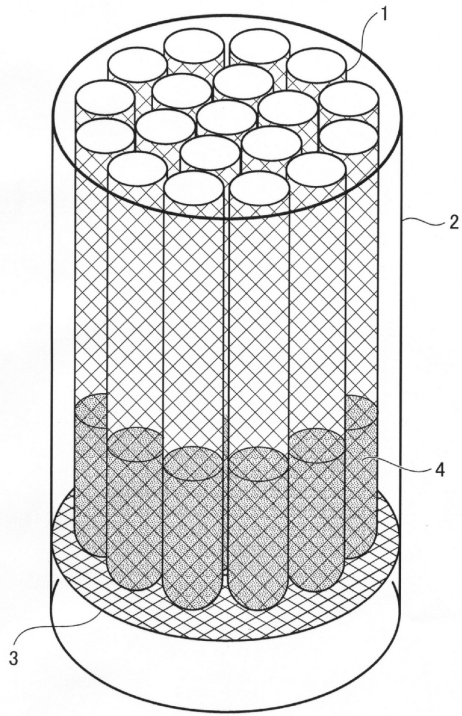
20

30

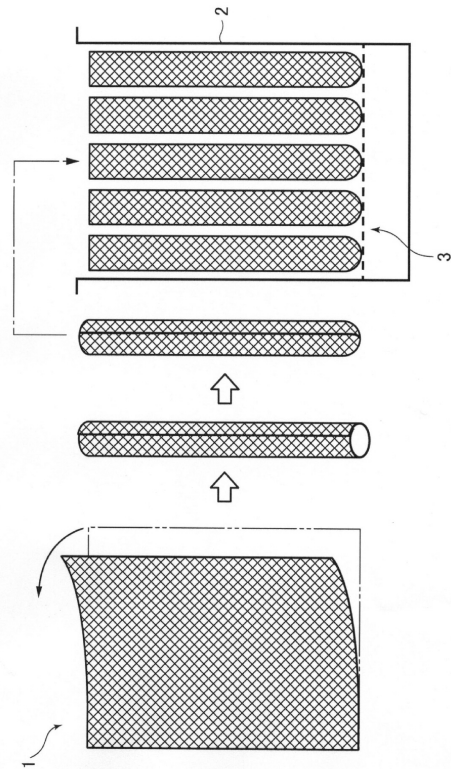
40

50

【図面】  
【図 1】



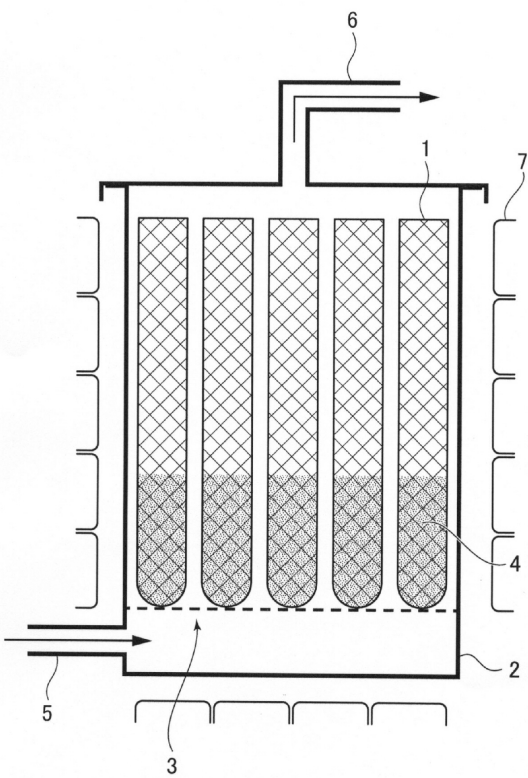
【図 2】



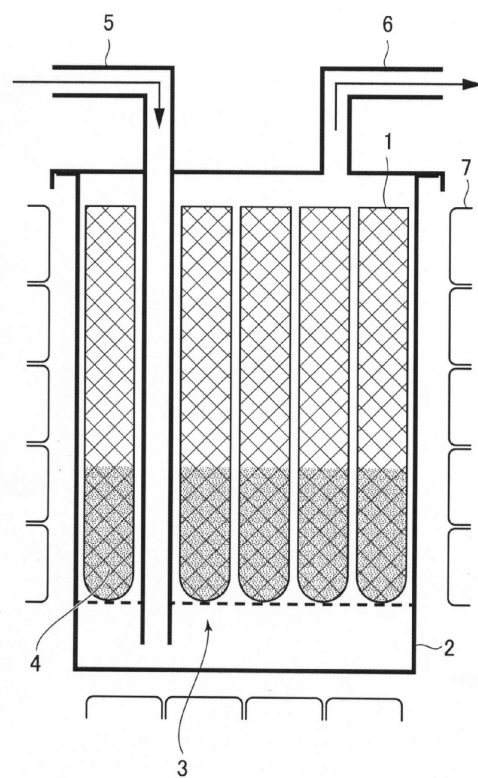
10

20

【図 3】



【図 4】



30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 特許第6425850(JP, B2)  
特開2013-136015(JP, A)  
特開2009-267388(JP, A)  
特開2011-244009(JP, A)  
特開2011-202199(JP, A)  
特開2013-077710(JP, A)  
特表2005-535112(JP, A)  
特開2015-158015(JP, A)  
特開2014-155896(JP, A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B01J 7/00  
H01L 21/205  
H01L 21/31  
C23C 16/448  
H01L 21/3065  
H01L 21/302  
B01D 7/00  
B01J 4/00  
B01J 8/02