

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C23C 16/40

C23C 16/56

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00814482.6

[43] 公开日 2002 年 11 月 13 日

[11] 公开号 CN 1379828A

[22] 申请日 2000.10.18 [21] 申请号 00814482.6

[30] 优先权

[32] 1999.10.18 [33] US [31] 09/420,107

[86] 国际申请 PCT/US00/41253 2000.10.18

[87] 国际公布 WO01/29281 英 2001.4.26

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.18

[71] 申请人 高级技术材料公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 马克·霍尔斯特 丽贝卡·福勒

雷·杜波依斯

乔斯·阿尔诺

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

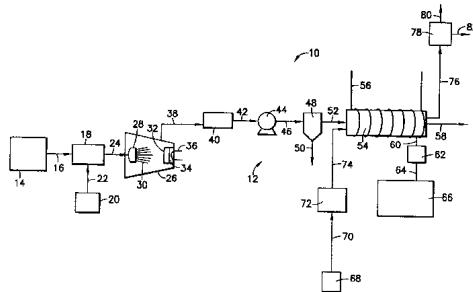
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 10 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称 使用配体交换耐蚀金属有机前体溶液的  
化学气相沉积过程的流出物的消除

[57] 摘要

用于消除通过 CVD 过程,例如,用于在衬底上形成钛酸锶钡(BST)薄膜的金属有机化学气相沉积过程(MOCVD)沉积多组分金属氧化物所产生的流出物的装置和方法,该 CVD 过程使用含有至少一种金属配位络合物和用于溶解该金属配位络合物的适当溶剂介质的金属源试剂液体溶液,所述的金属配位络合物包含在稳定络合物中与至少一个配体配位结合的金属。对流出物进行吸附处理,以除去流出物中的前体物和 MOCVD 过程的副产物。可以使用末端监测器(62),如石英微量天平监测器监测吸附处理装置中开始漏出的情况。



1. 一种消除在使用相应的源试剂在衬底上沉积多组分金属氧化物的 CVD 过程中产生的流出物的方法，所述的方法包括使 CVD 过程所产生的流出物通过对流出物中的有机物和金属有机物具有吸附亲合力的吸附剂床。
- 5
2. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有物理吸附剂。
- 10
3. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有化学吸附剂。
4. 权利要求 1 所述的方法，其中吸附剂床的结构选自由固定床、喷淋床、流化床和再循环流化床所组成的组。
- 15
5. 权利要求 1 所述的方法，其中在吸附剂床的上游安装泵并且所述泵的运转维持 CVD 过程中预定的压力条件。
6. 权利要求 5 所述的方法，其还包括从泵上游的流出物中除去金属物质。
- 20
7. 权利要求 5 所述的方法，其还包括使流出物通过泵后冷阱以从流出物中除去有机物和金属有机物组分。
8. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有活性碳吸附剂。
- 25
9. 权利要求 8 所述的方法，其中的活性碳吸附剂包括选自由颗粒活性碳、椰子碳、沥青碳及其混合物所组成的组的吸附剂。
10. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有碳吸附剂。
- 30

11. 权利要求 10 所述的方法，其中的碳吸附剂还含有高锰酸盐。

12. 权利要求 10 所述的方法，其中的碳吸附剂还含有金属氧化物。

5

13. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有催化性碳吸附剂。

14. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有氧化铝。

10

15. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有湿氧化铝。

16. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有用氧化剂浸渍的氧化铝。

15

17. 权利要求 16 所述的方法，其中的氧化剂包括高锰酸钾。

18. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有用硫酸铜浸渍的硅石。

20

19. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有活性碳吸附剂物质和氧化铝吸附剂物质。

25

20. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有活性碳吸附剂物质和用氧化剂浸渍的氧化铝吸附剂物质。

21. 权利要求 1 所述的方法，其还包括对从吸附剂床排出的流出物进行监测，以监测选定组分的漏出。

30

22. 权利要求 21 所述的方法，其中的监测包括使流出物与一种

比色介质接触，一旦选定的组分漏出，所述的比色介质将发生色变。

23. 权利要求 21 所述的方法，其中的监测包括监测流出物的导热率。

5

24. 权利要求 21 所述的方法，其中的监测包括非色散的红外监测。

10 25. 权利要求 21 所述的方法，其中的监测包括使流出物与石英微量天平监测器接触，其中的监测器包含一种压电晶体，所述晶体的表面带有与流出物的选定组分具有亲合力的涂层，由此压电晶体具有指示流出物的选定组分漏出的频率变化特性。

15 26. 权利要求 25 所述的方法，其中的涂层对选定的组分具有可逆的亲合力。

27. 权利要求 25 所述的方法，其中的涂层选自由亲水涂层和疏水涂层所组成的组。

20 28. 权利要求 25 所述的方法，其还包括在流出物与压电晶体的涂层接触前从流出物中除去水。

29. 权利要求 21 所述的方法，其中的监测包括使流出物与含有 Cr(VI) 或 Cr(VI)+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的化学物质接触。

25

30. 权利要求 21 所述的方法，其中的监测包括用比色化学物质浸渍吸附剂床的出口末端并在可观察到吸附剂床的浸渍出口末端的位置安装观察镜，在流出物的选定组分漏出时，该比色化学物质显示出可视觉分辨的色变。

30

31. 权利要求 1 所述的方法，其中通过加热使吸附剂床再生。

32. 权利要求 1 所述的方法，其中通过真空脱附吸附剂床先前吸附的物质使吸附剂床再生。

5

33. 权利要求 1 所述的方法，其中通过热解作用使吸附剂床再生。

10

34. 权利要求 1 所述的方法，其中通过脱附吸附剂床先前吸附的物质使吸附剂床再生，其中在不同的脱附条件下进行所述的脱附，所述的脱附条件包括脱附第一脱附组分的第一脱附条件和脱附第二脱附组分的第二脱附条件。

15

35. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床在包括向吸附剂床以传导方式传递热量的第一再生步骤中再生，以及在包括由流过吸附剂床的加热气体实现的对流加热的第二再生步骤中再生。

36. 权利要求 1 所述的方法，其还包括调节通过吸附剂床的气流以控制吸附剂床的真空压力。

20

37. 权利要求 1 所述的方法，其中从吸附剂床流出的流出物流入回收装置，用于回收流出物的选定组分。

38. 权利要求 37 所述的方法，其中的回收装置选自由冷凝单元、蒸馏单元、合成单元和反应单元所组成的组。

25

39. 权利要求 1 所述的方法，其中的吸附剂床含有选自由碳、有机聚合物、氧化铝、分子筛、硅胶、亲水沸石、疏水沸石及其组合物所组成的组的吸附剂。

30

40. 权利要求 1 所述的方法，其中在衬底上沉积多组分金属氧化

物膜的 CVD 过程是沉积 BST 的过程。

41. 一种消除在衬底上沉积 BST 的 CVD 过程产生的流出物的方法，所述的 CVD 过程使用包括钡、锶和钛金属有机物源试剂的前体组合物，其中的有机溶剂包含在前体组合物中和/或作为 CVD 过程的冲洗介质使用，并且有机溶剂相应地存在于 CVD 过程的流出物中，所述的方法包括使自 CVD 过程产生的含有有机溶剂的流出物依次流过金属阱、动力流体驱动器和对有机物具有吸附亲合力的吸附剂床，以从流出物中除去有机物。  
5

10

42. 权利要求 41 所述的方法，其中冷却金属阱以从流出物中捕获金属物质。

15

43. 权利要求 41 所述的方法，其中的金属阱含有大表面积介质，用以从流出物中捕获金属物质。

44. 权利要求 41 所述的方法，其中的金属阱含有实质上不挥发的液体，用以从流出物中捕获金属物质。

20

45. 权利要求 41 所述的方法，其中的吸附剂床含有物理吸附剂。

46. 权利要求 41 所述的方法，其中再生吸附剂床以回收所述的有机物。

25

47. 权利要求 46 所述的方法，其中通过加热和/或抽吸吸附剂床实现再生。

48. 权利要求 46 所述的方法，其中在不同的时间回收从吸附剂床分离的有机物以分别回收其不同的组分。

30

49. 权利要求 46 所述的方法，其中随后对回收的有机物进行冷凝。

5 50. 权利要求 46 所述的方法，其中随后对回收的有机物进行蒸馏。

51. 权利要求 46 所述的方法，其中通过加热完成再生。

10 52. 权利要求 51 所述的方法，其中通过旋转窑加热以脱附吸附剂床的吸附剂。

53. 权利要求 51 所述的方法，其中通过热的旋转螺杆加热吸附剂床的吸附剂。

15 54. 权利要求 51 所述的方法，其中通过使吸附剂床与加热的气流接触进行所述的加热，并且对脱附的有机物进行回收处理以从中回收需要的有机物。

20 55. 一种消除 CVD 过程所产生的流出物的装置，该 CVD 过程用于在衬底上沉积来自相应的金属源试剂的多组分金属氧化物膜，所述的装置包括：

对所述的金属源试剂及其 CVD 过程副产物具有吸附亲合力的吸附剂床；

25 使 CVD 过程与所述的吸附剂床连接的流路，从而使来自 CVD 过程的流出物流入吸附剂床，以从流出物中除去残余的源试剂及其 CVD 过程副产物。

56. 权利要求 55 所述的装置，其还包括安装在所述流路中的泵。

30 57. 权利要求 56 所述的装置，其还包括安装在泵上游的金属阱。

58. 权利要求 56 所述的装置，其还包括安装在泵下游的冷阱。

5 59. 权利要求 55 所述的装置，其中的吸附剂床被安排成可再生性的。

60. 权利要求 55 所述的装置，其还包括与吸附剂床的排放部分连接的末端监测器。

10 61. 权利要求 60 所述的装置，其中的末端监测器包括石英微量天平监测器。

62. 权利要求 55 所述的装置，其还包括半导体制造设备，该设备的运转包括所述的 MOCVD 过程。

15 63. 权利要求 55 所述的装置，其中在衬底上沉积多组分金属氧化物膜 CVD 过程是沉积 BST 的过程。

20 64. 一种消除在衬底上沉积 BST 的液体供应 CVD 过程产生的流出物的装置，该 CVD 过程使用含有相应的钛酸锶钡金属有机物源试剂的前体组合物，其中的有机溶剂包含在前体组合物中和/或作为液体供应 CVD 过程中的冲洗介质使用，并且有机溶剂相应地存在于液体供应 CVD 过程的流出物中，所述的装置内含一个流出物流动回路，所述的回路依次包括金属阱、机动流体驱动器和对有机物具有吸附亲合力的吸附剂床。

25 65. 权利要求 64 所述的装置，其还包括半导体制造设备，该设备的运转包括所述的 CVD 过程。

30 66. 权利要求 64 所述的装置，其还包括末端监测器，用以监测

吸附剂床中有机物的漏出。

67. 权利要求 64 所述的装置，其中的吸附剂床是可再生的，用于回收吸附剂床先前吸附的有机物。

5

68. 一种消除多组分金属氧化物 CVD 过程的流出物的方法，该 CVD 过程使用含有至少一种金属配位络合物和用于溶解该金属配位络合物的合适的溶剂介质的金属源试剂液体溶液，所述的金属配位络合物包含在稳定络合物中与至少一种配体配位键合的金属，所述的方法包括使多组分金属氧化物 CVD 过程的流出物流过含有对流出物中的有机物和金属有机物具有吸附亲合力的吸附剂床。

10

69. 权利要求 68 所述的方法，其中在吸附剂床的上游安装泵，所述泵的运转维持 CVD 过程中预定的压力条件。

15

70. 权利要求 69 所述的方法，其还包括从泵上游的流出物中除去金属物质。

20

71. 权利要求 69 所述的方法，其还包括使流出物流过泵后冷阱，以从流出物中除去有机物和金属有机物组分。

72. 权利要求 68 所述的方法，其还包括监测从吸附剂床排出的流出物，以监测选定组分的漏出。

25

73. 权利要求 72 所述的方法，其中的监测包括使流出物与石英微量天平监测器接触，其中的监测器包括一种压电晶体，所述晶体的表面带有与流出物的选定组分具有亲合力的涂层，由此压电晶体具有指示流出物的选定组分漏出的频率变化特性。

30

74. 权利要求 73 所述的方法，其中的涂层对选定的组分具有可

逆的亲合力。

75. 权利要求 73 所述的方法，其中的涂层选自由亲水涂层和疏水涂层所组成的组。

5

76. 权利要求 73 所述的方法，其还包括在流出物与压电晶体的涂层接触前从流出物中除去水。

10

77. 权利要求 72 所述的方法，其中的监测包括用比色化学物质浸渍吸附剂床的出口末端并在可观察到吸附剂床浸渍出口末端的位置安装观察镜，在流出物的选定组分漏出时，该比色化学物质显示出可视觉分辨的色变。

15  
20

78. 一种消除多组分金属氧化物 CVD 过程的流出物的方法，该 CVD 过程使用含有至少一种金属配位络合物和用于溶解该金属配位络合物的适当溶剂介质的金属源试剂液体溶液，所述的金属配位络合物包括在稳定络合物中与至少一种配体配位键合的金属，所述的方法包括使 CVD 过程产生的含有溶剂的流出物依次流过金属阱、机动液体驱动器和对有机物具有吸附亲合力的吸附剂床，以从流出物中除去有机物。

79. 权利要求 78 所述的方法，其中冷却金属阱以从流出物中捕获金属物质。

25

80. 权利要求 78 所述的方法，其中的金属阱含有大表面积介质，用以从流出物中捕获金属物质。

81. 权利要求 78 所述的方法，其中的金属阱含有实质上不挥发的液体，用以从流出物中捕获金属物质。

30

5

82. 一种消除多组分金属氧化物 CVD 过程的流出物的装置，该 CVD 过程使用含有至少一种金属配位络合物和用于溶解该金属配位络合物的适当溶剂介质的金属源试剂液体溶液，所述的金属配位络合物包括在稳定络合物中与至少一种配体配位键合的金属，所述的装置含有一个流出物流动回路，所述回路依次包括金属阱、机动液体驱动器和对有机物具有吸附亲合力的吸附剂床。

83. 权利要求 82 所述的装置，其还包括与吸附剂床的排放部分连接的末端监测器。

10

84. 权利要求 83 所述的装置，其中的末端监测器包括石英微量天平监测器。

使用配体交换耐蚀金属有机前体溶液的  
化学气相沉积过程的流出物的消除

5

发明背景

发明领域

本发明涉及任何使用含有至少一种金属配位络合物和一种用于溶解该金属配位络合物的溶剂的金属源试剂液体溶液的 CVD 过程的流出物的消除方法和装置，所述的金属络合物包含一种在稳定络合物中与至少一个配体配位键合的金属。例如，本发明的方法和装置可用于消除用来在衬底上形成钛酸锶钡（BST）薄膜的多组分金属氧化物化学气相沉积（CVD）过程产生的流出物。

15

对相关领域的描述

BST 是在半导体制造工业中用于制造薄膜介电微电子装置的重要材料。通常通过化学气相沉积（CVD）进行此类制造，在 CVD 过程中，蒸发产品膜的钡、锶和钛组分各自的前体（源试剂）用于沉积过程。

20

可以通过液体输送方法向 CVD 反应器供应 BST 成形过程的源试剂，其中，钡、锶和钛组分的有机金属前体溶解在适当的溶剂介质中，例如乙酸正丁酯或四氢呋喃。将含有前体和相应溶剂的液体溶液（也可以使用不同前体的单独溶液）泵送至包括一个维持低压加热区的蒸发器中。在蒸发器中，在可控的温度、压力和流量条件下将液体溶液高速蒸发（“闪蒸”）。在沉积前和沉积后立即用溶剂方便地冲洗蒸发器，以防止可能导致工艺设备和相关的管道、阀门和配件堵塞的固体物质的积聚。

30

在蒸发器中或其下游，前体蒸气与载气（如氩气或氮气）和氧化

剂(如氧气或一氧化二氮)结合。然后结合的前体蒸气混合物流入 CVD 沉积室中。

通常通过在系统的出口安装一台干式泵或湿式泵，在低压，例如  
5 在大约 100 毫托的压力下运转 CVD 沉积室。在这样的室中，通过结合的气体、有机蒸气和金属有机前体的热反应使前体在受热的衬底上分解，引起 BST 材料的钙钛矿薄膜在晶片衬底上沉积。化学沉积后，将涂敷了 BST 膜的晶片转移至另一个室中退火。

10 在 CVD BST 过程中，来自 CVD 沉积室的流出物含有有机物、金属、未反应的前体、前体分解物以及其他由 CVD 操作所产生的热反应产物。

15 目前，没有可从商业上获得的消除此类 CVD BST 过程的流出物的有效方案。

上述问题并非是 CVD BST 过程所独有的。它们也存在于其他使用含有至少一种金属配位络合物和一种用于溶解该金属配位络合物的合适溶剂的金属源试剂溶液的 CVD 过程进行的多组分金属氧化物的沉积中，所述的金属络合物包含一种在稳定络合物中与至少一个配体配位键合的金属。上述方法包括在美国专利 No.5,820,664 中所描述的使用配体交换耐蚀金属有机前体溶液的多组分金属氧化物 CVD 过程，该专利于 1998 年 10 月 13 日授予 Gardiner 等人并已转让给康涅狄格州 Danbury 的高级技术材料公司。  
20  
25

### 本发明概述

本发明涉及通过 CVD 过程，例如，BST 的 CVD 沉积多组分金属氧化物所产生的流出物的消除，所述的 CVD 过程使用含有至少一种金属配位络合物和一种用于溶解该金属配位络合物的合适溶剂的金属源试剂液体溶液，所述的金属配位络合物包含一种在稳定络合物中  
30

与至少一个配体配位键合的金属。

一方面，本发明涉及一种用于消除在衬底上沉积多组分金属氧化物膜的 CVD 过程产生的流出物的方法，其中流出物流过对流出物中的污染物质（前体物和 CVD 过程的副产物）具有吸附亲合力的吸附剂床。  
5

在一个特定的实施方案中，CVD 过程的流出物依次流过金属阱、  
10 机动液体驱动器和对流出物中的污染物质具有吸附亲合力的吸附剂床。

本发明可以进一步包括监测从吸附剂床排出的流出物，以检测选定的污染组分的漏出。

15 本发明在另一方面涉及用于消除在衬底上沉积来自前体组合物的多组分金属氧化物的 CVD 过程产生的流出物的装置，其中该装置包含一个对流出物中的污染物具有吸附亲合力的吸附剂床。这样的吸附剂床可以是包括金属阱、动力液体驱动器以及对流出物中的污染物质具有吸附亲合力的吸附剂床在内的流出物环流路线的一部分，可以选择性地在吸附剂床上安装终点检测器，用于检测吸附剂床的吸附终点。  
20

上文所述的装置可以进一步包含一种半导体制造设备，其作用包括 CVD 过程。  
25

在下文的公开内容和所附的权利要求中将更充分地公开本发明的其他方面、特征和实施方案。

#### 对附图的简单描述

30 图 1 是与本发明的一个实施方案对应的一种 CVD 多组分金属氧

化物膜制造设备的示意图，该设备包含流出物消除系统。

对本发明及其优选实施方案的详细描述

本发明提供了一种用于处理通过 CVD 过程，例如 CVD BST 过程，沉积多组分金属氧化物产生的流出物的消除系统，所述的 CVD 过程使用含有至少一种金属配位络合物和一种用于溶解该金属配位络合物的合适溶剂介质的金属源试剂液体溶液，所述的金属配位络合物包含一种在稳定络合物中与至少一个配体配位键合的金属。

虽然本文结合涉及 CVD BST 过程的流出物处理的具体实施例进行说明，但应当认识到在此所公开的装置和方法可以广泛和有效地应用于消除通过 CVD 过程沉积多组分金属氧化物产生的流出物流，所述的 CVD 过程使用含有至少一种金属配位络合物和一种用于溶解该金属配位络合物的合适溶剂介质的金属源试剂液体溶液，所述金属配位络合物包含一种在稳定络合物中与至少一个配体配位键合的金属。

上述方法包括在美国专利 No.5,820,664 中所描述的使用配体交换耐蚀金属有机前体溶液通过 CVD 过程沉积多组分金属氧化物，该专利于 1998 年 10 月 13 日授予 Gardiner 等人，将该专利的公开内容整体引入本文作参考。

图 1 是与本发明的一个实施方案对应的一种 CVD 多组分金属氧化物膜制造设备 10 的示意图，其中包含流出物消除系统 12。

在图 1 的设备中，由多组分金属氧化物源试剂或前体物的源 14 提供多组分金属氧化物源试剂或前体物。源 14 可以包括一个装有前体物的液体溶液的容器。或者，源 14 可以包括混合或合成单元，在混合或合成单元中首先制备或配制液体前体。

液体前体从源 14 通过管线 16 流入蒸发器单元 18，在蒸发器单元中闪蒸液体前体使其蒸发，以形成相应的前体蒸气。同时，其他气

体，例如载气，如氩气、氦气、氢气等，以及氧化剂，如氧气、一氧化二氮等从气体源单元 20 通过管线 22 流入蒸发器单元 18。载气夹带前体蒸气以及引入的氧化剂气体形成前体蒸气混合物。

5 或者可以分别引入载气和氧化剂气体，或者也可以将氧化剂气体在前体蒸气混合物进入 CVD 室之前引入到蒸发器的下游。进一步可选择的方式是将氧化剂气体直接引入 CVD 室中。

10 前体蒸气混合物从蒸发器单元 18 流入 CVD 反应器 26，通过喷头排放器 28 将前体蒸气混合物在反应器的内部空间分散成蒸气流 30。因此，前体蒸气混合物对准并撞击位于基座 34 上的晶片衬底 32，基座由加热器 36 加热。维持晶片衬底的温度足够高以引起前体蒸气混合物的分解以及多组分金属氧化物膜在晶片表面的化学气相沉积。

15 含有废气和分解副产物的流出物从反应器 26 排出并通过管线 38 流入流出物消除系统 12。

20 流出物消除系统 12 包括一个可选择的金属阱 40，用于除去流出物中的金属组分，否则，该金属组分将通过后面的泵 44，这可能是有害的。金属阱可以是任何适当的形式，例如冷阱、大表面积金属阱如流出物流过其中的有小孔的过滤器、用于流出物与超低挥发性液体（如 Krytox<sup>®</sup>或 Fomblin<sup>®</sup>）的气-液接触的液体接触室等。

25 作为一个特定的例子，金属阱 40 可以包括一个冷阱装置，该装置包含一个用于将流出物冷却至适当温度的装置。此种装置例如可以包括热交换器，流出物以与冷却液进行间接热交换的方式流过热交换器、安装在管线 38 上的跟随式冷却器、安装在管路中的嵌入式电阻冷却装置，用于在废气流通过其中时冷却废气流、由例如通过冷冻或其他制冷装置连续或间歇冷却的高热容填充材料填充的填料柱、用于从流出物中吸取热量的热管单元、或任何将流出物适当冷却的其他装

置。

也可以将金属阱构造成从流出物中除去金属以外的其他组分，如重有机组分的结构，例如，在冷阱中冷凝此类组分或在气-液接触单元  
5 中将此类物质溶解在接触液体中。

流出物从金属阱 40 通过管线 42 流入泵 44，泵 44 起到排出物流  
10 的动力流体驱动器的作用。虽然示例性地示出了泵，但应当理解的是，  
可以使用任何其他动力流体驱动器，如压缩机、喷射器、涡轮机、风  
扇、鼓风机等。泵的结构和运转能够为上游反应器 26 提供适当的压力  
水平，如低于大气压的压力水平。

泵将流出物排放到排放管线 46 中，流出物从管线 46 流入可选择  
15 的泵后冷阱 48 中。在冷阱 48 中，可以在适当的温度条件下从流出物  
中提取可冷凝和/或可凝固的组分并将这些组分从冷阱排入管线 50 中  
用于回收和/或再利用。然后处理后的流出物通过管线 52 流入吸附剂  
床 54。

冷阱 48 可以选择性地替代或作为可选择的金属阱 40 的附属设备  
20 使用。例如，金属阱 40 可以包括一种用于回收金属和其他组分的特  
殊的过滤器，则冷阱 48 可以用于回收可在冷阱中冷凝或凝固的重有  
机物和含有金属的物质。

或者，金属阱 40 可以包括第一冷阱，用于除去对泵具有潜在危  
害的物质，则冷阱 48 成为进一步除去流出物的组分的第二冷阱。以  
这种方式，可以在比金属阱 40 的冷阱温度更低的温度下运转冷阱 48，  
如使用一个相同的热交换流体冷却第二冷阱 48，然后冷却金属阱 40  
的冷阱，从而将流出物的温度连续降低至使后续的物理吸附最大化的  
低温水平。

或者，可选择的处理单元 48 不包括冷阱，而包括一种加热装置，用于将流出物的温度升高至使后续的化学吸附最大化的水平。

因此可以看出，根据可能包括物理吸附和/或化学吸附的吸附剂  
5 处理步骤，可以灵活地制定本发明的流出物消除方法。

因此，管线 52 中的废气流入吸附剂床 54 中。吸附剂床 54 包括一个含有对将除去的流出物组分具有吸附亲合力的吸附物质的容器。根据需要并适合将进行的消除操作，吸附物质可以包括物理吸附剂和/10 或化学吸附剂。

虽然示例性地示出了单独一个吸附器单元，但实际上吸附剂床可以是包括以各种串联和/或并联（支路）连接方式排列的多床排列。在吸附剂床 54 中进行吸附处理后，处理后的流出物从吸附剂床流入管线 58 中，并可以根据本发明指定的最终用途应用的必要或需要排放至空气中或进一步处理或加工。  
15

出于再生的目的，可以用加热线圈 56 缠绕吸附剂床。加热线圈可以包括电阻加热带、伴流管线、可选择性地在其中流过适当的热传递流体的热交换线圈或任何其他适当的加热装置。  
20

再生吸附剂床的另外一个特征是吸附剂床可以与再生流体源 68 连接，再生流体源可选择性地通过管路 70 流入加热器 72，用于在再生操作中将吸附剂床加热至适合吸附的物质从吸附剂床有效脱附的温度。处理后的流体通过管线 74 从加热器 72 流入吸附剂床并流过其中进行脱附。应当理解的是，加热器 72 是可选择的，并且在有些情况下，所需要的吸附物质从吸附剂床的脱附可以仅通过物质传递来实现，物质传递是由于吸附剂与流过吸附剂床的再生气体之间存在浓度差引起的。  
25

还为吸附剂床配置了排放管线 76，用于在再生气体与吸附剂床中的吸附剂接触后排出再生气体。管线 76 可以与回收单元 78 连接，可以在回收单元中实现脱附气体的分离，以回收其中的组分用于最终处理、再循环或其他用途。在图示的回收单元中，将脱附气体分离成通过管线 80 从回收单元排出的第一组分和通过管线 82 从回收单元排出的第二组分。  
5

如下文更详细的描述，可以使用其他方式和装置再生吸附剂床。

10 在吸附剂床 54 的出口端安装了一个流出物放液管 60。放液管 60 将废气的侧流输送至末端检测器 62，这将在下文详细描述。在末端检测器检测到所监测的流出物中的物质漏出或开始漏出时，可以构造或设置末端检测器 62 产生一个控制信号，传输线 64 将该信号传输至中央处理器（CPU），CPU 可以运转安排在设备中产生相应的行动。  
15

例如，可以对系统进行设置，使得在末端检测器检测到开始漏出时，将流出物流引向第二吸附剂床或者一个储存（缓冲）容器中储存起来，直至完成吸附剂床的再生。作为选择或另外，可以使用该末端漏出检测器启动再生工序，再生吸附剂床用于后续的运转。

20 如上文提到的，图 1 所示的半导体制造设备的特征和布局在性质上仅是示例性的，可以方便地使用其他特征、排列和操作。

因此，本发明的消除系统可以有多种方式，包括：a) 基于吸附剂的流出物消除单元；b) 泵前金属阱、泵和基于吸附剂的流出物消除单元；c) 泵前金属阱、泵、泵后冷阱/加热单元和基于吸附剂的流出物消除单元，或 d) 利用了选自或至少包括一种或多种上述部件的适当装置的任何其他结构。  
25

30 在一个示例性的结构中，吸附剂床包括一种适当吸附物质，如大

表面积活性碳的床。此种吸附物质将除去重有机金属物质。可以使用任何等级的活性碳，包括高纯度颗粒活性碳、椰子碳、沥青碳等。作为选择，吸附剂可以包括用高锰酸盐浸渍的碳或含有一定量金属氧化物的 Wetlerite<sup>TM</sup> 碳，为吸附剂物质提供氧化性能。

5

此外，可以使用特殊的催化碳，例如可从 Calgon Carbon Corporation 购买的、其 Centaur<sup>TM</sup> 产品系列中的部分产品。此类碳被配制成具有特别高的催化性能，但没有加入金属氧化物。示例性的 Centaur<sup>TM</sup> 碳包括美国专利 5,356,849 和美国专利 5,494,869 中所描述的碳，将二专利的公开内容整体引入本文作参考。  
10

除活性碳以外，可以使用大表面积的氧化铝进行物理吸附以及物理捕获金属有机物和有机物。如果需要，可以使用“湿”氧化铝。可以使用强氧化剂，如 KMnO<sub>4</sub> 浸渍大表面积的氧化铝，以部分氧化有机物。根据需要，也可以使用用 CuSO<sub>4</sub> 浸渍的硅胶以提供较弱的氧化作用。  
15

KMnO<sub>4</sub> 具有氧化有机物的足够的能力。氧化铝床对氧化的物质具有一定的亲合力；或者，可以在氧化铝床后使用碳床，使得部分氧化的有机物被吸附在氧化铝或活性碳上，而无害的部分通过系统。  
20

另一种方法是在碳床上方使用氧化铝（或用强氧化剂浸渍的氧化铝）床作为消除系统的组成部分。

25

消除系统可以进一步选择性地包括一种末端检测装置，作为检测吸附物质终点或耗尽的装置。末端检测装置例如可以包括：

a) 压电石英晶体微量天平，使用对气体的组分具有亲合力的薄膜涂层涂敷其中的石英晶体；

b) 比色分析的物质，如 KMnO<sub>4</sub> 浸渍的氧化铝，可以将其装在观察孔中（为防止比色分析性能的降级，使观察孔免受正常光线的照  
30

射)，在氧化后其将变色；

- c) 在系统排气口的热导检测器；和/或
- d) 红外 (IR) 装置，如非色散的红外 (NDIR) 系统。

5 或者可以使用任何不同的其他末端检测方案。

如果使用可逆的物理吸附物质作为吸附介质，也可以将消除系统与有机和有机金属物质的循环方法和装置结合使用。一旦耗尽，可以将物量吸附剂/化学吸附剂的失效的吸附罐从消除系统中移出并送至再生位置。在这里，可以对床加热、抽吸或同时进行二者，从而使部分或全部物理吸附的物质再挥发。在使用碳作为物理吸附剂的特定情况下，热解碳以挥发吸附的物质，并使其从吸附剂中释放出来可能是有利的。  
10

15 由于有机物和有机金属物质的物理吸附特性不同，在再生加热或抽真空循环中，不同的吸附物质将在不同的时间洗脱。

可以利用本方法的这种色谱特性将废气中有价值的吸附组分与无价值的吸附组分分离。然后，可以将有价值的吸附组分循环至前体制备过程中，而可以通过其他方法，如焚烧处理无价值组分。  
20

25 或者，可以将无价值的吸附组分留在吸附介质中，可以焚烧或填埋吸附介质。在另一种可选择的方法中，可以将再生的物理吸附剂/化学吸附剂再循环及再利用于多组分金属氧化物 CVD 流出物消除过程中。

30 本发明还设计了用于再生失效的物理吸附剂/化学吸附剂的装置。该装置包括加热部件，优选是接触传导或红外线辐射型，如环绕将再生的吸附罐。该第一加热器防止吸附剂床的热损失并消除了沿壁的冷点以及促使热量进入床体。

第一加热器通常依靠传导机制在床内传递热量。在这一方面，多孔床的导热性通常较差，因为提供热传递的导热通路是点和/或小面积接触。对于大直径床，导热通路的这种不连续性（由于空隙体积和孔隙空间）可能不足以实现可接受的短加热期间，因此必须选择使用其他加热手段和方法。  
5

因此，当使用大直径床时，可能需要使用第二对流加热设备，借此使载气（如 N<sub>2</sub>、Ar、空气等）通过加热装置以升高气体温度，然后使所获得的热气体通过将要再生的物理吸附剂/化学吸附剂床。通过这种方式，热量从载气进入吸附剂床。  
10

第二对流加热设备中可以填充传热增强介质，如紊流器、球体、填料介质如 Pall® 环或 Intalox® 鞍、扭曲带状插入物、三角翼插入物或螺旋缠绕的线型插入物（如由 Cal Gavin 制造的产品）。  
15

第二对流加热设备可以使用直接的、电加热部件，或者可以使用间接加热（如感应加热等）部件加热载气。如果基于燃烧的加热模式可与吸附物质相容，也可以使用此种加热方式；由于多数活性碳组合物具有可燃性，基于燃烧的加热方式通常不能用于活性碳吸附剂。  
20

带有节流装置（如阀门或可变流量装置（VFD））的真空装置也可以用于吸附罐的真空再生。可以将吸附罐或真空泵排出的气体进料到回收单元，例如冷凝器、进入前体制备单元的进料管（在此，再次利用回收的组分用于合成源试剂）、反应容器或蒸馏回收处理单元中。  
25

作为本发明的末端检测系统的一个示例性实施方案，使用石英微量天平（QMB）传感器部件进行测试，其中的传感器涂敷了对流出物中的有机物和有机金属化合物具有亲合力的简单聚合物涂层。

聚合物涂层不与目标有机物和金属有机物反应，但具有在有机物/金属有机物的蒸气相和吸附在聚合物涂层上的同种物质之间建立平衡的性能。作为此种平衡的结果，当极少或没有有机物通过洗气容器时，QMB 传感器的聚合物涂层吸附极少量的有机物或没有吸附有机物。

5

但是，当有机物开始通过洗气器时，平衡的约束使得部分有机物被吸附到 QMB 的聚合物涂层上。这最终导致 QMB 的重量变化并伴随 QMB 的频率输出的变化。可以利用此种频率输出的变化产生适当类型（听觉、视觉、触觉等）的信号，指示吸附罐已到达终点并需要更换。

10

末端检测方案可以有多种变化，为了捕获所关心的特定有机物或金属有机物，可以在 QMB 上涂敷多种涂层，包括疏水或亲水涂层。优选 QMB 传感器利用可逆的化学性质，从而使得系统中少量有机物的漏出不会导致系统错误“启动”。

15

20  
25

为了允许目标物质通过传感器，也可以将这样的 QMB 技术与多种选择性的吸附剂或捕获剂协同使用。例如，如果 QMB 传感器涂层在有水存在或水的浓度高度可变的环境中倾向于物理吸附 H<sub>2</sub>O 分子，则可以使用一种除水单元，例如 Permapure<sup>®</sup>过滤器，从 QMB 末端检测器监控的流出物中除去大部分水分子。

30

作为选择，在本发明的广泛实践中，可以使用其它低成本的末端监控装置。例如，可以使用 Kitigawa 管，此种管具有利用 Cr(VI)或 Cr(VI)和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的化学原理。当存在所监测的组分时，一部分管发生变色，其他管不变色，但这样的管利用可以用作简单末端监控方法的化学性质。

具体的末端监测装置可以例如包括：

30

a) 使用具有 Cr(VI)或 Cr(VI)和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 特性的样品管，定期从 CVD

反应器的排出气流中“局部采样”，

b) 在洗气器吸附罐中安装观察镜，用 Cr(VI)或 Cr(VI)+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浸渍观察镜后面的树脂，当洗气器树脂(吸附物质)的末端部分与所关心的有机分子接触时，产生可通过视觉识别的颜色变化，或

5 c) 向使用比色显色带的自动监测器中加入 Cr(VI)或 Cr(VI)和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 化学物质，比色显色带例如由 Zellweger Analytics 制造并用在该公司 MDA 产品线的监控系统中的比色显色带。

10 另一个在本发明的广泛实践中具有潜在用途的化学组成例子包括加载了 KMnO<sub>4</sub> 的大表面积氧化铝吸附剂，在与有机分子接触时，给出比色指示。在与有机物质反应后，可观察到一个明显的颜色变化。为检测终点状态，可以将该强氧化化学组成与上文描述的任何物理方法协同使用。

15 为了消除前体和有机物，可以使用大表面积的有机物吸附剂的床，如碳或有机聚合物吸附剂，如 Dow Sorbathene® 丸粒或 Rohm & Haas Amberlite® 丸粒。也可以使用具有大表面积的无机材料的床，如氧化铝、分子筛、硅胶、疏水沸石、亲水沸石等。此外，用强氧化剂如 KMnO<sub>4</sub> 浸渍的大表面积吸附剂(有机物或无机物)的床也可以用作全部或部分 20 吸附剂床。

虽然结合特定的多组分金属氧化物描述了本发明，但应当理解的是，本发明的消除方法和装置也可以用于其他使用低蒸气压、可以通过液体输送系统输送的金属有机物的方法。

25 结合下文的实施例更充分地说明本发明的特征和优点。虽然在此结合这些具体实施例的描述涉及 CVD BST 过程的流出物的处理，但应当认识到，在此所公开的装置和方法可以广泛和有效地用于消除通过 CVD 过程沉积的多组分金属氧化物而产生的气流。

### 实施例 1

通过泵后 FTIR 表征在一台可商购的 BST 设备中进行的气相 BST 过程的流出物，所述的设备使用前体 BST9-0047（康涅狄格州 Danbury 高级技术材料公司），送料流速为 35mg/min。该 BST 前体混合物含有：

- 双 (TMHD) (五甲基二亚乙基三胺) 钡
- 双 (TMHD) (五甲基二亚乙基三胺) 锶
- 双 (异丙氧基) 双 (TMHD) 钛

该金属有机反应物使用约为 3/2 的 Ba/Sr 用量比，并与乙酸正丁酯结合。使用氧气作为氧化剂，流量为 0.5 标准升/分钟 (slpm)。使用氮气和氩气作为输运气体。在沉积所有晶片前和后，用乙酸正丁酯 (nBA) 冲洗反应器和液体输送系统 5 至 10 分钟。冲洗通常持续 5 至 10 分钟，并以 500 标准立方厘米/分钟 (sccm) 的流速引入溶剂。以 70 埃/分钟的沉积速率对每个晶片持续沉积 3.5 分钟，连续处理晶片。在沉积之间处理和转移晶片的时间约为 2.5 分钟。

在晶片处理和转移过程中，BST 前体组合物和溶剂绕过沉积室。使用 Edwards QDP 干式泵作为反应室的真空源。系统在泵前使用冷阱，但在泵后不对流出物进行处理。

在冲洗过程中，监测到显著量的 nBA，其浓度最高达 900 至 1250 百万分率 (ppm)，或接近联邦政府和 ACGIH 公布的限制范围 150ppm 的 10 倍。沉积过程中的浓度分布显示每次处理晶片时，nBA 的浓度降低，但其代价是产生了碳氧化物。沉积前的 nBA (但未冲洗时) 稳定在 45.5ppm 的浓度。在沉积过程中，溶剂浓度由 32.5% 下降至 30.9ppm。同时，CO 浓度迅速上升至 24.1ppm，而 CO<sub>2</sub> 的浓度迅速上升至 30.7ppm。

所涉及的每种可能物质的阈极限值 (TLV) 和 1/2 IDLH 值如下：

		<u>TLV</u>	<u>1/2 IDLH</u>
5	钡前体	未知	未知
	锶前体	未知	未知
	钛前体	未知	未知
	nBA	150 ppm	5000 ppm
	THF	200 ppm	10000 ppm
	CO	50 ppm	750 ppm
10	CO <sub>2</sub>	5000 ppm	25000 ppm

该系统的运转具有许多特征性的缺陷：

(1) 在冲洗过程中，所测量的 nBA 的量虽然远远低于 5000 ppm 的 1/2 IDLH 值，但接近联邦政府和 ACGIH 所公布的接触限值 (TLV) 150 ppm 的 10 倍。

(2) nBA 的量，特别是在冲洗过程中所测量的量产生臭味问题。

(3) 部分 Ba、Sr 和 Ti 物质（前体物或前体物分解的副产物）通过冷阱但却不能消除。

(4) 在处理过程中产生的 CO 和 CO<sub>2</sub> 是产生环境的温室效应的因素。

## 实施例 2

通过提供（在泵下游）双区吸附剂单元改进实施例 1 的系统，其中的吸附剂单元包括氧化铝床作为双区吸附剂单元的第一级，KMnO<sub>4</sub> 浸渍的活性碳作为双区吸附剂单元的第二级。从泵流出的流出物依次流入第一和第二吸附剂床。定期地加热和抽吸吸附剂床，以使吸附的物质从吸附剂床脱附。然后将脱附的蒸气进行回收处理并进行分离以回收蒸气中的有机组分。在第一和第二吸附剂床各自的排放管上连接石英微量天平监测器，监测器的压电石英晶体部件上具有对流出物的有机组分具有吸附亲合力的涂层。监测器用于监测排放的废气中有机

物的漏出，从而可以更换吸附剂床并装载新的吸附物质，以高效地消除流出物。

虽然在此引用具体特征和示例性实施方案描述本发明，但应当认识到，本发明的应用不限于此，而应当扩展并包括其他特征、改进和备选实施方案，基于在此的公开和示例性教导，本领域的普通技术人员将容易地想到这些扩展内容。因此，以下的权利要求应当被理解和解释为，在其精神和范围内，包括这些全部的特征、改进和替换实施方案。

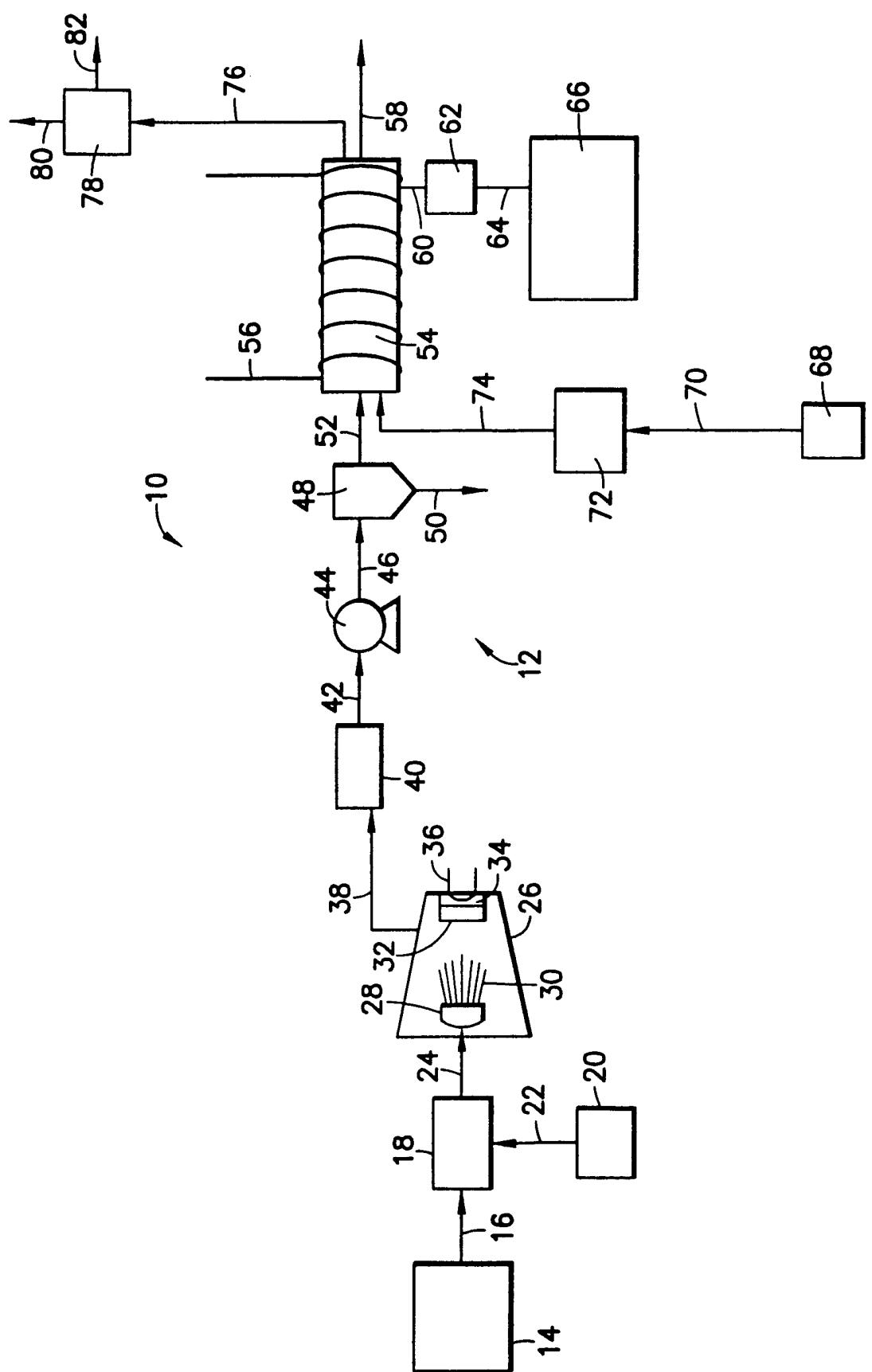


图 1