



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107365975 B

(45)授权公告日 2020.05.05

(21)申请号 201710335600.7

(22)申请日 2017.05.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107365975 A

(43)申请公布日 2017.11.21

(30)优先权数据
62/335,396 2016.05.12 US
15/587,095 2017.05.04 US

(73)专利权人 弗萨姆材料美国有限责任公司
地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 C·M·伯特彻 J·P·内尔森
S·V·伊万诺夫 T·A·斯泰德尔
康慨 W·H·贝利三世

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 吴亦华 徐志明

(51)Int.Cl.
G23C 16/455(2006.01)

(56)对比文件
US 5443662 A,1995.08.22,
审查员 刘德全

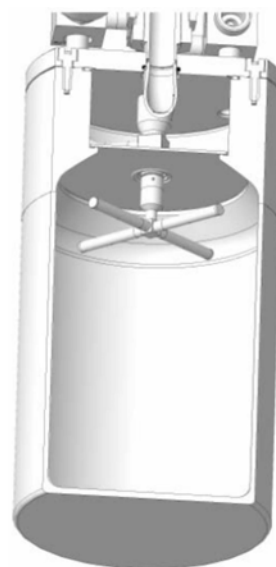
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

具有流量分配器的递送容器

(57)摘要

本文描述的是用于在沉积工艺的容器中提供前体利用率的改进的递送容器、系统及其使用方法,以及容器的清洁和再填充。所述容器设计有允许载气从流量分配器递送的结构。所述流量分配器包括多个小开口(喷口),载气通过其进入前体腔室并冲击在所述化学前体表面上以产生蒸气。



1. 将化学前体递送至加工设备的容器,所述容器包括:
侧壁;
基底;
具有平坦表面的盖;
进口管;
流量分配器,所述流量分配器具有选自以下的结构:连接的中空条、中空淋喷头及其组合,所述流量分配器包含作为喷口的多个小开口;和
穿过所述盖的出口;
其中
所述进口管穿过所述盖且延伸进入所述流量分配器中,且与所述流量分配器流体连通,
所述喷口开口以与所述盖成60-90度的角度面对基底,和
各喷口开口的当量直径范围为0.01英寸(0.025cm)-0.25英寸(0.64cm)。
2. 根据权利要求1所述的容器,其中所述容器具有选自以下的形状:圆筒形、矩形立方体、正立方体、矩形盒、矩形六面体、正矩形棱柱体、矩形平行六面体及其组合;和/或所述流量分配器具有选自以下的横截面形状:管形、圆形、正方形、长方形及其组合。
3. 根据权利要求1所述的容器,其中所述流量分配器具有选自以下的结构:与所述盖平行地延伸的连接的中空条。
4. 根据权利要求1所述的容器,其中所述流量分配器具有由连接的中空条组成的结构,且其中所述中空条的内当量直径范围为1/8英寸(0.32cm)-1英寸(2.5cm)。
5. 根据权利要求4所述的容器,其中所述中空条上的各喷口的当量直径范围为0.01英寸(0.025cm)-0.05英寸(0.125cm)。
6. 根据权利要求4或5所述的容器,其中所述流量分配器具有2-16个在共同中心处相交的中空条。
7. 根据权利要求6所述的容器,其中所述中空条从所述共同中心与所述盖平行地延伸、且在侧面密封。
8. 根据权利要求1-5任一项所述的容器,其中所述流量分配器具有高度为1/8英寸(0.32cm)-1英寸(2.5cm)的中空淋喷头结构。
9. 根据权利要求8所述的容器,其中与所述盖平行的流量分配器的横截面积范围为与所述盖平行的容器横截面积的30%-90%。
10. 根据权利要求8所述的容器,其中所述中空淋喷头上的各喷口的当量直径范围为0.01英寸(0.025cm)-0.05英寸(0.125cm)。
11. 根据权利要求1-5任一项所述的容器,其中所述流量分配器具有中空条和中空淋喷头,其中所述中空淋喷头的高度为1/8英寸(0.32cm)-1英寸(2.5cm)且位于所述流量分配器的中心,其中所述中空条从所述中空淋喷头延伸,所述中空淋喷头与所述中空条流体连通。
12. 根据权利要求11所述的容器,其中所述中空条从所述中空淋喷头与所述盖平行地延伸。
13. 将化学前体递送至加工设备的系统,所述系统包括:
化学前体,其选自:金属卤化物、金属 β -二酮化物、金属 β -二酮酯化物、金属 β -酮亚胺化

物、金属 β -二亚胺化物、金属烷基化物、金属羰基化物、烷基金属羰基化物、金属环戊二烯基化物、金属环戊二烯基羰基化物、金属吡咯基化物、金属咪唑基化物、金属脒基化物、金属烷氧基化物及其组合；

其中

所述金属选自：Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Sm、Tb、Er、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、Fe、Co、Ni、Ru、Ir、Rh、Cu、Al、Sn、Pb、Sb、Bi、Te、Cr、Mo、W和Ta；

容纳所述化学前体的如权利要求1-7任一项所述的容器；其中各喷口开口的末端位于距所述喷口开口所面对的化学前体大于或等于0.5英寸(1.27cm)的距离处。

14. 根据权利要求13所述的系统，其中所述化学前体选自六氯化钨、五氯化钨、五氯化钼、五氯化钽、四氯化钨、四氯化钽、六羰基叔丁基乙炔二钴(CCTBA)、环戊二烯基三羰基氢化钨($CpW(CO)_3H$)、双(异丙基环戊二烯基)二氢化钨($(iPrCp)_2WH_2$)、双(烷基环戊二烯基)二氢化钨($(RCp)WH_2$)、N,N'-二叔丁基脒基化镍(II)(Ni(II)(tBu-AMD)₂)、N,N'-二异丙基脒基化镍(II)(Ni(II)(iPr-AMD)₂)、N,N'-二乙基脒基化镍(II)(Ni(II)(Et-AMD)₂)、N,N'-二甲基脒基化镍(II)(Ni(II)(Me-AMD)₂)、N,N'-二叔丁基脒基化钴(II)(Co(II)(tBu-AMD)₂)、N,N'-二异丙基脒基化钴(II)(Co(II)(iPr-AMD)₂)、四(二甲基氨基)钿(TDMAH)、叔丁基亚氨基-三(二乙基氨基)钿(TBTDET)、叔丁基亚氨基-三(甲基乙基氨基)钿(TBTEMT)、五(二甲基氨基)钿、双(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钿(BTBMW)、双(叔丁基亚氨基)双(二乙基氨基)钿、双(叔丁基亚氨基)双(乙基甲基氨基)钿、双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)锶及其组合。

15. 根据权利要求14所述的系统，其中所述化学前体选自五氯化钨、六羰基叔丁基乙炔二钴(CCTBA)、五氯化钼、六氯化钨、五氯化钽、五(二甲基氨基)钿及其组合。

16. 将化学前体递送至加工设备的方法，所述方法包括：

提供如权利要求13-15中任一项所述的系统；

使载气穿过所述喷口开口且冲击在所述化学前体的表面上以产生与所述载气混合的所述化学前体的蒸气，以形成负载前体的流体流；并且

使所述负载前体的流体流穿过所述容器的出口到达所述加工设备以提供所述化学前体的高升华或蒸发速率。

17. 根据权利要求16所述的方法，其中当所述容器中的前体负载水平从初始填充高度降低到所述初始填充高度的20%时，所述升华或蒸发速率降低<25%或提高。

18. 根据权利要求17所述的方法，其中当所述容器中的前体负载水平从初始填充高度降低到所述初始填充高度的20%时，所述升华或蒸发速率降低<5%。

19. 根据权利要求18所述的方法，其中当所述容器中的前体负载水平从初始填充高度降低到所述初始填充高度的20%时，所述升华或蒸发速率降低<3%。

具有流量分配器的递送容器

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2016年5月12日提交的美国临时专利申请序列号62/335,396的权益。

背景技术

[0003] 电子器件制造工业需要各种化学物质作为原材料或前体来制造集成电路和其他电子器件。沉积工艺如化学气相沉积 (CVD) 和原子层沉积 (ALD) 工艺用于半导体器件制造过程中的一个或多个步骤中以在衬底表面上形成一个或多个薄膜或涂层。在典型的CVD或ALD工艺中,将可能为固相和/或液相的前体源输送到具有包含于其中的一个或多个衬底的反应腔室,在其中前体在一定条件(如温度或压力)下反应以在衬底表面上形成涂层或薄膜。

[0004] 存在若干公认的技术以将前体蒸气供应到加工腔室。一种工艺将液体前体以液体形式供应到加工腔室,通过液体质量流量控制器 (LMFC) 控制流速,然后前体在使用时通过气化器蒸发。第二种工艺包括通过加热蒸发液体前体且产生的蒸气以通过质量流量控制器 (MFC) 控制的流速供应到腔室。第三种工艺包括将载气向上鼓泡通过液体前体。第四种工艺包括使载气能够在包含于罐中的前体的表面上流过并将前体蒸气带出该罐和随后带到加工设备处。

[0005] 本文描述的是将高纯度的工艺化学前体递送至用于制造半导体装置的加工设备的容器、系统和其使用方法。更具体地,本文描述的是包含具有流量分配器(例如多个小孔或喷口)的容器(器皿或安瓿);和用于加工设备例如化学气相沉积 (CVD) 或原子层沉积 (ALD) 工艺中的沉积反应器的化学前体的系统。

[0006] 通过升华从固体前体递送化学蒸气是本发明的主题之一。

[0007] 与通过升华递送来自固体前体的化学物质蒸气的常规容器相关的一个挑战是难以获得前体的高利用率。当将容器停止使用以清洁和再填充时,难以最小化遗留在容器中的前体量。该问题的一个原因是,在常规的固体源容器中,前体表面与用于循环载气的入口和出口之间的距离以及载气在其中与前体蒸气接触的区域随着前体的耗尽而增大。

[0008] 已尝试提高前体利用率,包括更均匀地加热前体腔室和改进载气循环。虽然这些努力已经导致前体利用率的改进,但实现这些改进所需的结构可使得容器更难以清洁,因而有必要进一步提高前体利用率。

[0009] 一些现有技术提供了其中进口管定位于前体表面上方的设计,但没有为载气提供足够的动量来在低容器填充水平或在低负载水平下扰动前体表面。因此,现有技术的设计在低容器填充水平(或在低负载水平)下的前体递送速率通常显著低于在高容器填充水平(或在高负载水平)下的前体递送速率。

[0010] 一些现有技术也提供了其中进口管定位于前体表面以下的设计。将前体(液体或固体)供应在起泡器中。当使用时,载气鼓泡通过并经由浸渍管线变成用前体饱和的,如US 8313804 B2、US 6,698,728和US 6033479 A所公开的。

[0011] 然而,这些设计经常存在由于固体堵塞进口而导致的固体前体递送的问题、由于

载气在固体周围形成通道而导致的不均匀的递送速率的问题和容器利用期间递送速率变化的问题。

[0012] 因此,该领域存在着对于目的是克服上述缺点的、用于将前体递送至沉积或加工位点的系统和方法的需要。

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供用于将化学前体递送至沉积或加工位点的容器、系统和方法并克服上述缺点。当容器中的前体负载水平降低时,前体的升华速率降低<25%,优选<5%,更优选<3%,或甚至提高。

[0014] 一方面,本发明是将化学前体递送至加工设备的容器,所述容器包括:

[0015] 侧壁;

[0016] 基底;

[0017] 具有平坦表面的盖;

[0018] 进口管;

[0019] 流量分配器,其包含作为喷口的多个小开口;和

[0020] 穿过所述盖的出口;

[0021] 其中

[0022] 所述进口管穿过所述盖且延伸到所述流量分配器中,并与所述流量分配器流体连通,

[0023] 所述喷口以与所述盖成60-90度的角度面对基底,且各喷口的当量直径(equivalent diameter)范围为0.01英寸(0.025cm)-0.25英寸(0.64cm)。

[0024] 另一方面,本发明是将化学前体递送至加工设备的系统,所述系统包括:

[0025] 化学前体,其选自:金属卤化物、金属 β -二酮化物(β -diketonates)、金属 β -二酮酯化物(β -diketoesterates)、金属 β -酮亚胺化物(β -ketoimines)、金属 β -二亚胺化物(β -diimines)、金属烷基化物(alkyls)、金属羰基化物(carbonyls)、烷基金属羰基化物、金属环戊二烯基化物(cyclopentadienyls)、金属环戊二烯基羰基化物(cyclopentadienyls carbonyls)、金属吡咯基化物(pyrrolyls)、金属咪唑基化物(imidazolyls)、金属脒基化物(amidates)、金属烷氧基化物及其组合;

[0026] 其中

[0027] 配体选自与金属原子络合的单齿、二齿和多齿配体,以及

[0028] 所述金属选自:Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Sm、Tb、Er、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、Fe、Co、Ni、Ru、Ir、Rh、Cu、Al、Sn、Pb、Sb、Bi、Te、Cr、Mo、Ta和W;

[0029] 容纳所述化学前体的容器,所述容器包括:

[0030] 侧壁;

[0031] 基底;

[0032] 具有平坦表面的盖;

[0033] 进口管;

[0034] 流量分配器,其包含作为喷口的多个小开口;和

[0035] 穿过所述盖的出口;

- [0036] 其中
- [0037] 所述进口管穿过所述盖且延伸到所述流量分配器中,且与所述流量分配器流体连通,
- [0038] 所述喷口以与所述盖成60-90度的角度面对基底,
- [0039] 各喷口的末端位于距喷口所面对的化学前体大于或等于0.5英寸的距离处,和
- [0040] 各喷口的当量直径范围为0.01英寸(0.025cm)-0.25英寸(0.64cm)。
- [0041] 在又另一方面,本发明是用于将化学前体递送到加工设备的方法,所述方法包括:
- [0042] 提供所述化学前体,其选自:金属卤化物、金属 β -二酮化物、金属 β -二酮酯化物、金属 β -酮亚胺化物、金属 β -二亚胺化物、金属烷基化物、金属羰基化物、烷基金属羰基化物、金属环戊二烯基化物、金属环戊二烯基羰基化物、金属吡咯基化物、金属咪唑基化物、金属脒基化物、金属烷氧基化物及其组合;
- [0043] 其中
- [0044] 配体选自与金属原子络合的单齿、二齿和多齿配体,和
- [0045] 所述金属选自:Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Sm、Tb、Er、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、Fe、Co、Ni、Ru、Ir、Rh、Cu、Al、Sn、Pb、Sb、Bi、Te、Cr、Mo、Ta和W;
- [0046] 提供容纳所述化学前体的容器,所述容器包括:
- [0047] 侧壁;
- [0048] 基底;
- [0049] 具有平坦表面的盖;
- [0050] 进口管;
- [0051] 流量分配器,其包含作为喷口的多个小开口;和
- [0052] 穿过所述盖的出口;
- [0053] 其中
- [0054] 所述进口管穿过所述盖且延伸到所述流量分配器中,并与所述流量分配器流体连通,
- [0055] 所述喷口以与所述盖成60-90度的角度面对基底,各喷口的末端位于距喷口所面对的化学前体大于或等于0.5英寸的距离处,和
- [0056] 各喷口的当量直径范围为0.01英寸(0.025cm)-0.25英寸(0.64cm);
- [0057] 使载气穿过所述喷口且冲击在所述化学前体的表面上以产生与所述载气混合的所述化学前体的蒸气或小滴,以形成负载前体的流体流;并且
- [0058] 使所述负载前体的流体流穿过容器的出口到达所述加工设备;
- [0059] 其中当容器中的前体负载水平从最初填充高度降低到最初填充高度的20%时,升华速率降低<25%,优选<10%,更优选<5%,和最优选<3%,或升华速率提高。
- [0060] 所述容器可以具有任何形状。形状包括但不限于圆筒形、矩形立方体、正立方体、矩形盒、矩形六面体、正矩形棱柱体或矩形平行六面体;其中横截面为圆形、椭圆形、正方形、矩形或本领域使用的任何其他形状。
- [0061] 流量分配器可以具有任何横截面形状。所述形状包括但不限于管形、圆形、正方形、矩形及其组合,和本领域所使用的任何其他形状。
- [0062] 流量分配器可以包含一个或多个与所述盖平行地延伸且与进口管流体连通的中

空元件。流量分配器的各中空元件具有多个小开口作为喷口,其以与容器盖成60-90度范围的角度位于流量分配器的底部上。

[0063] 流量分配器可以具有2-16个在共同中心处相交并从所述共同中心与所述盖平行地延伸且与进口管流体连通的管线或中空条。优选地,各管线或中空条在侧面密封且仅具有多个指向前体的作为喷口的小开口。流量分配器可以是中空十字形物。各中空条可以具有任何横截面形状,包括但不限于正方形。各管线或中空条的内当量直径范围可以为1/8"-1"。

[0064] 流量分配器还可以具有淋喷头形状,其具有任何横截面形状,包括但不限于管形、圆形、正方形、矩形或本领域所使用的任何其他形状。

[0065] 淋喷头的与盖平行的面积为容器的与盖平行面积的5%-90%,优选30%-90%,更优选60%-90%。

[0066] 流量分配器中各喷口的直径范围可以为0.01英寸(0.025cm)-0.25英寸(0.64cm),优选0.01英寸(0.025cm)-0.05英寸(0.125cm)。

附图说明

[0067] 本发明在下文中将结合随附的附图进行描述,其中相同的数字表示相同的元件。

[0068] 图1提供具有延伸到中空的十字形流量分配器中的进口管的容器的侧截面视图。

[0069] 图2提供延伸到中空的十字形流量分配器中的进口管。

[0070] 图3提供具有延伸到淋喷头形流量分配器中的进口管的容器的侧截面视图。

[0071] 图4提供延伸到中空的十字形和淋喷头形流量分配器的混合中的进口管。

具体实施方式

[0072] 与通过升华递送来自固体前体的化学物质蒸气的常规容器相关的一个挑战是难以获得前体的高利用率。当将容器停止使用以清洁和再填充时,难以最小化遗留在容器中的前体量。

[0073] 为了便于描述本发明,若干术语在说明书中定义并使用。

[0074] 可能在本说明书和权利要求书中使用的术语“导管(conduit)”指的是流体可通过其在系统的两个或更多个部件之间输送的一个或多个结构。例如,导管可以包括输送液体、蒸气和/或气体的管线(pipe)、管道(duct)、通道(passageway)及其组合。

[0075] 本说明书和权利要求书中使用的术语“流连通(flow communication)”指的是两个或更多个部件之间的连接性特性,其使得液体、蒸气和/或气体能够以受控方式(即,没有泄漏)在所述部件之间输送。将两个或更多个部件偶联使得它们彼此流连通可以包括本领域已知的任何合适的方法,例如使用焊接、带法兰的导管、垫片和螺栓。

[0076] 术语“喷口”包括流量分配器中流体在通过进口管进入后从其中离开流量分配器的开口。术语“淋喷头”包括与以非共线排列方式(例如,以圆形、同心圆、径向线、六边形图案或任何其它对称或不对称排列方式)排列的超过两个喷口开口流体连通的单一内部中空体积(例如,圆筒形形状的)。术语“喷口的角度”包括经过喷口开口的中点与限定喷口开口的表面的平面垂直的线的角度。术语“当容器中的前体负载水平降低时”包括前体负载水平从最初填充高度降低到最初填充高度的20%。术语“升华”包括固体前体的气化以及液体前

体的气化(本文中也称为“蒸发”)。

[0077] 术语“雷诺数”是本领域已知的用于流体力学中的无量纲量。雷诺数定义为流体速率、流体流经管线的当量直径和流体密度的数学乘积除以流体的动态粘度。对于圆筒形管线中的流,内径通常用作当量直径。其它形状如矩形管线或非圆筒形管线,当量直径定义为 $D_E = 4A/P$,其中A是横截面面积且P是横截面的周长。对于穿过洞或孔的流,使用洞或孔的当量直径和当流体穿过洞或孔时的流体平均速率。

[0078] 本说明书和权利要求书中可以使用某些指向性术语以描述本发明的部分(例如,上、下、左、右等)。这些指向性术语仅仅旨在帮助描述和要求保护本发明,而不旨在以任何方式限制本发明。

[0079] 本发明包括用于将含前体的流体流递送到沉积工艺的容器中的前体利用率的改进,以及简化这种容器的清洁和再填充。前体的升华速率在容器中的前体负载水平降低时,降低<5%或甚至提高。

[0080] 更具体地,本文描述的是用于将一种或多种工艺化学品提供至设计用于制造半导体的加工设备、并允许所述工艺化学品从工艺化学品容器或安瓿以及递送系统中其他的相关元件容易和有效地清洁的系统和方法。

[0081] 通过提供允许载气从进口管递送到位于前体表面上方的流量分配器而使得从进口管递送的载气的射流具有足够的动量来扰动前体表面的结构,所公开的实施方式满足了本领域的需要。

[0082] 一方面,用于递送化学前体的容器可以具有任何形状,包括但不限于圆筒形、矩形立方体、正立方体、矩形盒、矩形六面体、正矩形棱柱体或矩形平行六面体;其中横截面为圆形、椭圆形、正方形、矩形或本领域使用的任何其他形状。至加工设备的容器体积为100毫升(ml)-10升。本文描述的容器的可选名称包括“安瓿”、“器皿”、“源容器”、“主体(host)”和其它专有名称。本文描述的容器可进一步包括用于初始填充和清洁储器的工具。

[0083] 在某些实施方式中,容器具有大的帽(cap)、盖(lid)或塞子(bung),其例如通过螺钉或其他手段紧固到储器顶部上,并且采用弹性体或金属O形环和/或垫片来密封。这一盖通常具有平的表面,其用于安装液位传感探头,包括浮标、超声波、压差、热和其他类型的浸入式液位传感。它们通常被安装在加工设备或OEM设备中用于将小量的化学前体递送至加工设备。在直接液体注入(DLI)工艺中,精确的流速可能会受到压力的限制,因此要求入口压力被严格控制。通常这些安瓿被保持在小的温度控制单元中以维持诸如蒸气压力、粘度和前体反应性的变量。

[0084] 器皿的构建材料通常是不锈钢,但也可以根据化学前体与所考虑的材料反应性而由其他材料制得。本文描述的设备的构建材料表现出一种或多种以下特征:化学相容以防止腐蚀或与前体的反应、足够强以耐受所使用的压力和真空力且通常不泄漏以保持1mTorr至500mTorr的真空(取决于使用的工艺化学品和/或溶剂)。容器还包含阀和端口和传感器中的一个或多个以允许接近前体。

[0085] 在某些实施方式中,一个或多个容器包含液位传感系统,其可以设置在容器的内部或外部。在其中液位传感系统设置在容器内的实施方式中,使用超声波液位传感器或可选地浮标探头执行液位探测功能。其他液位传感技术包括,但不限于,基于热的液位传感、压差、离散和连续的超声液位传感、电容式、光学和微波脉冲雷达液位传感和/或其组合。液

位传感也可以被设置在储器外部。这些液位传感类型包括超声、称重/测压元件 (scales/load cells)、热、X射线/辐射和类似的技术。这些技术的优点是不穿透到储器内部, 尽管测量的精度可能不那么精准。超声空白探测 (ultrasonic empty sensing) 可以使用连接、夹持或嵌入到递送线路中的超声传感器进行, 从而允许重新填充系统精确地进行计量 (gauge) 何时没有更多的化学品留在可更换的散装罐中, 使得最终用户消费者消耗大部分的工艺化学品。

[0086] 容器可以进一步包含使得惰性气体流入容器内的单独穿透件 (例如进口管)。在某些实施方式中, 化学品至少最初是由于容器的进口侧和容器出口处压力之间的压差而流动。之后, 可偶尔使用泵或其他装置来将化学品递送到需要的地方。这种穿透件通常采用焊接到容器顶部的小管的形式, 其然后连接于控制惰性气体流入容器中的内流的阀 (手动或自动)。惰性气体管线穿透件的流动方向没有限定, 并且可用于多种功能, 例如, 从容器内部排放过量的压力或从单独的器皿再填充 (通过其本身而进一步引入用于该功能的第三端口)。惰性气体管线可连接于容器内部的挡板 (baffle), 其用于防止工艺化学品泼溅到惰性气体递送系统中或在排放操作过程中泼溅到排放系统中。这样的挡板可以由直角管、“T”形配件、筛/网状组件或过滤器构成, 所述过滤器包括公开市场上可获得的所有金属、陶瓷或塑料过滤器。通常, 前体水平面上方的空间被称为顶部空间, 因此该端口通常被称为顶部空间端口。

[0087] 为避免形成气溶胶和避免进口管被固体堵塞, 本文描述的是无需使用浸没在前体表面以下的进口管而获得载气饱和的设备。不同于将载气注射到化学前体的表面下方, 反而是将载气注射到前体表面上方的顶部空间中。

[0088] 在一个实施方式中, 进口管延伸到流量分配器中。流量分配器可以具有任何横截面形状, 包括但不限于管形、正方形、矩形或本领域使用的任何其他形状。流量分配器包含一个或多个与盖表面平行地延伸且与进口管管线流体连通的中空元件 (例如条、管线)。流量分配器的各中空元件具有超过两个或多个作为喷口的小开口, 其以与容器盖表面成60-90度的角度位于中空元件的底部上。优选地, 喷口开口均匀地分布 (例如, 在径向线中), 且流量分配器配置为允许这种情况 (例如, 通过具有径向排列的条和/或圆筒形淋喷头)。

[0089] 流量分配器可以具有2-16个与盖表面平行地均匀延伸且与进口管管线流体连通的管线或中空条。优选各管线或中空条在侧面密封且仅具有多个指向前体的作为喷口的小开口。各中空条可以具有任何横截面形状, 包括但不限于正方形。各管线或中空条的直径范围可以为1/8”-1”。流量分配器可以是中空的十字形物。这种设计的一个实例显示于图1和2中。

[0090] 流量分配器中的各喷口的直径范围可以为0.01英寸 (0.025cm) -0.25英寸 (0.64cm), 优选0.01英寸 (0.025cm) -0.05英寸 (0.125cm)。

[0091] 流量分配器还可以具有淋喷头形状, 其具有任何横截面形状, 包括但不限于与容器横截面形状相同的形状, 例如管形、圆形、正方形、矩形或本领域所使用的任何其他形状。淋喷头具有的与盖表面平行的面积可以为容器的与盖表面平行的面积的5%-90%, 优选30%-90%, 更优选60%-90%。淋喷头的高度为约1/8’-1”, 优选1/4”-1/2”英寸。

[0092] 这种淋喷头形状的流量分配器设计的一个实例显示于图3中。

[0093] 流量分配器可以是淋喷头形与从淋喷头的边缘均匀延伸且与淋喷头流体连通的

2-16个管线或中空条的任何组合的形状。该设计的一个实例显示于图4中。

[0094] 流量分配器也可以是一个或多个中空环,或可以是中空同心环的形状。

[0095] 流量分配器的各中空元件包含多个位于中空元件底部的作为喷嘴或喷口的小开口或穿孔。载气流过喷口并进入前体腔室。各流量分配器具有~2-60,优选6-33个喷口。流量分配器中的各喷口的直径范围可以为0.01英寸(0.025cm)-0.25英寸(0.64cm),优选0.01英寸(0.025cm)-0.05英寸(0.125cm)。

[0096] 更具体地,各喷口以与容器盖成60°-90°的角度竖直指向向下。因此,载气冲击在化学前体的表面上,从而减少在其中载气不被引导到表面上的其他设计中发生的质量传递限制。射流被设计为使其具有足够的动量来扰动前体的表面而无论容器中的前体高度如何,但是其不具有足够的动量来在冲击位点处产生显著的泼溅或扬尘(dusting)。

[0097] 为了冲击在前体表面上,优选将各喷口设计为对于载气获得大于50和优选大于150的雷诺数。雷诺数定义为喷嘴内径、喷口末端的实际气体速率和载气密度的数学乘积除以载气的动态粘度。当确定这些物理性质时,将容器顶部空间内部的温度和压力用作基础。还以实现载气在前体表面上尽可能均匀的冲击的方式来设计喷口。

[0098] 图1-4提供本发明实施方式的实例。

[0099] 如图1和3所示,容器具有由容器基底、容器侧壁和盖限定的内体积以容纳待递送的前体。前体的表面、侧壁和盖的内表面限定了随着待递送的前体的填充水平而改变的蒸气空间或顶部空间。容器还具有载气进口阀,其与容器的内部体积和顶部空间流体连通。

[0100] 在图1中,载气进口管延伸到十字形或横梁(crossbar)形流量分配器中,其中12个喷口位于流量分配器的底部上,如图2所示。

[0101] 在图3中,载气进口管延伸到淋喷头形流量分配器中,其中喷口位于流量分配器的底部上。

[0102] 在操作中,载气例如但不限于惰性气体(例如氦、氖、氩、氪和氙)、氮气或其组合通过载气进口管经由载气喷口引入。

[0103] 工艺前体可选自至少一种金属络合物,其选自:金属卤化物、金属 β -二酮化物、金属 β -二酮酯化物、金属 β -酮亚胺化物、金属 β -二亚胺化物、金属烷基化物、金属羰基化物、烷基金属羰基化物、金属环戊二烯基化物、金属环戊二烯基羰基化物、金属吡咯基化物、金属咪唑基化物、金属脒基化物和金属烷氧基化物,其中配体可以是与金属原子络合的单齿、二齿和多齿配体,以及所述金属选自元素周期表第2至15族的元素,包括但不限于Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Sm、Tb、Er、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、Fe、Co、Ni、Ru、Ir、Rh、Cu、Al、Sn、Pb、Sb、Bi、Te、Cr、Mo、Ta和W。

[0104] 可用于本文描述的设备、方法和系统的示例性工艺化学品包括,但不限于,六氯化钨、五氯化钨、五氯化钼、五氯化钨、四氯化钨、四氯化钨、六羰基叔丁基乙炔二钴(dicobalt hexacarbonyltert-butylacetylene)(CCTBA)、六羰基二烷基乙炔二钴((R'CCR')Co₂(CO)₆)、环戊二烯基二羰基钴、烷基环戊二烯基二羰基钴、三羰基亚硝酰基钴(Co(CO)₃(NO))、(叔丁基烯丙基)三羰基钴((tBuAllyl)Co(CO)₃)、环戊二烯基三羰基锰(CpMn(CO)₃)、烷基环戊二烯基三羰基锰(例如MeCpMn(CO)₃、EtCpMn(CO)₃)、3-(t-BuAllyl)Mn(CO)₄、环戊二烯基三羰基氢化钨(CpW(CO)₃H)、烷基环戊二烯基三羰基氢化钨((RCp)W(CO)₃H)、三(羰基)(烷基环戊二烯基)甲基钨((RCp)W(CO)₃Me)、三(羰基)(烷基环戊二烯基)乙基钨((RCp)

W(CO)₃Et)、烷基环戊二烯基双(亚硝酰基)氢化钨((RCp)W(NO)₂H)、烷基环戊二烯基双(亚硝酰基)甲基钨((RCp)W(NO)₂Me)、烷基环戊二烯基双(亚硝酰基)乙基钨((RCp)W(NO)₂Et)、双(异丙基环戊二烯基)二氢化钨((iPrCp)₂WH₂)、双(烷基环戊二烯基)二氢化钨((RCp)WH₂)、N,N'-二叔丁基脒基化镍(II)(Ni(II)(tBu-AMD)₂)、N,N'-二异丙基脒基化镍(II)(Ni(II)(iPr-AMD)₂)、N,N'-二乙基脒基化镍(II)(Ni(II)(Et-AMD)₂)、N,N'-二甲基脒基化镍(II)(Ni(II)(Me-AMD)₂)、N,N'-二叔丁基脒基化钴(II)(Co(II)(tBu-AMD)₂)、N,N'-二异丙基脒基化钴(II)(Co(II)(iPr-AMD)₂)、N,N'-二乙基脒基化钴(II)(Co(II)(Et-AMD)₂)、N,N'-二甲基脒基化钴(II)(Co(II)(Me-AMD)₂)、四氯化钛(TiCl₄)、四(二甲基氨基)钛(TDMAT)、四(二乙基氨基)钛(TDEAT)、四(乙基甲基氨基)钛(TEMAT)、双(乙基环戊二烯基)钌((EtCp)₂Ru)、双(二甲基环戊二烯基)钌、双(二乙基环戊二烯基)钌、RuO₄、四(二甲基氨基)钪(TDMAH)、四(二乙基氨基)钪(TDEAH)、四(乙基甲基氨基)钪(TEMAH)、四(二甲基氨基)锆(TDMAZ)、四(二乙基氨基)锆(TDEAZ)、四(乙基甲基氨基)锆(TEMAZ)、环戊二烯基-三(二甲基氨基)钪、甲基环戊二烯基-三(二甲基氨基)钪、乙基环戊二烯基-三(二甲基氨基)钪、环戊二烯基-三(二甲基氨基)锆、甲基环戊二烯基-三(二甲基氨基)锆、乙基环戊二烯基-三(二甲基氨基)锆、叔丁基亚氨基-三(二甲基氨基)钼(TBTDMAT)、叔丁基亚氨基-三(二乙基氨基)钼(TBTDET)、叔丁基亚氨基-三(甲基乙基氨基)钼(TBTEMT)、叔戊基亚氨基-三(二甲基氨基)钼(TAIMAT)、乙基亚氨基-三(二乙基氨基)钼(EITDET)、乙基亚氨基-三(二甲基氨基)钼(EITDMT)、乙基亚氨基-三(乙基甲基氨基)钼(EITEMT)、五(二甲基氨基)钼、双(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钨(BTBMW)、双(叔丁基亚氨基)双(二乙基氨基)钨、双(叔丁基亚氨基)双(乙基甲基氨基)钨、双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸(heptanedionato))镨、双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)钇、M(R_nC₅H_{5-n})₂(其中n=1-5,R选自直链或支链C1-6烷基)、M(R_nC₄NH_{4-n})₂(其中n=2-4,R选自直链或支链C1-6烷基)和M(R_nN₂H_{3-n})₂(其中n=2-3,R选自直链或支链C1-6烷基)、五乙氧基钼(TAETO)、全氟乙酰丙酮酸铜-三甲基乙烯基硅烷和缔合的有机金属铜、钛或钼化合物。其他材料,例如钴、钡、镨、钛酸盐混合物(BST)和PZLT前体,以及低k介电前体也被特别指明并且与本文描述的设备、系统和方法相容。

[0105] 优选地,工艺化学品选自六氯化钨、五氯化钨、五氯化钼、五氯化钨、四氯化钪、四氯化锆、六羰基叔丁基乙炔二钴(CCTBA)、环戊二烯基三羰基氢化钨(CpW(CO)₃H)、双(异丙基环戊二烯基)二氢化钨((iPrCp)₂WH₂)、双(烷基环戊二烯基)二氢化钨((RCp)WH₂)、N,N'-二叔丁基脒基化镍(II)(Ni(II)(tBu-AMD)₂)、N,N'-二异丙基脒基化镍(II)(Ni(II)(iPr-AMD)₂)、N,N'-二乙基脒基化镍(II)(Ni(II)(Et-AMD)₂)、N,N'-二甲基脒基化镍(II)(Ni(II)(Me-AMD)₂)、N,N'-二叔丁基脒基化钴(II)(Co(II)(tBu-AMD)₂)、N,N'-二异丙基脒基化钴(II)(Co(II)(iPr-AMD)₂)、四(二甲基氨基)钪(TDMAH)、叔丁基亚氨基-三(二乙基氨基)钼(TBTDET)、叔丁基亚氨基-三(甲基乙基氨基)钼(TBTEMT)、五(二甲基氨基)钼、双(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钨(BTBMW)、双(叔丁基亚氨基)双(二乙基氨基)钨、双(叔丁基亚氨基)双(乙基甲基氨基)钨、双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)镨及其组合。

[0106] 更优选地,工艺化学品选自五氯化钨、六羰基叔丁基乙炔二钴(CCTBA)、五氯化钼、六氯化钨、五氯化钨、五(二甲基氨基)钼及其组合。

[0107] 尽管本发明的原理已经结合优选实施方式描述如上,但应清楚地理解,该描述仅仅通过举例给出,而不作为对本发明范围的限制。

[0108] 实施例

[0109] 实施例1

[0110] 进行建模测试以计算从图1所示容器递送的五氯化钨 (WCl_5) 前体的升华速率,其中从具有0.036"直径的12个喷口的十字形流量分配器引入载气。

[0111] 十字管线的内径为0.18英寸。容器的内径为5.6英寸 (14.224cm)。

[0112] 对两个前体负载水平进行建模。在高负载水平 (5Kg化学品负载) 下,十字底脊和固体负载(前体)表面之间的距离是0.49英寸。在低负载水平 (1Kg化学品负载,原始填充高度的20%) 下,该距离是5.50英寸。

[0113] 将3D流体流和组分传递计算 (species transport calculation) 与商业计算流体动力学 (CFD) 软件Fluent™一起使用。

[0114] 建模利用的假设是升华发生在负载表面上。将升华速率建模为与靠近负载表面的气相中的局部化学品蒸气浓度和饱和化学品蒸气浓度之间的差值成线性比例,假设化学品蒸气的饱和层存在于负载表面处。

[0115] 局部升华速率 = $\text{Coeff} \times (\text{气相中质量分数} - \text{饱和质量分数})$, 其中升华速率的单位为 $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ 。

[0116] 对于填充五氯化钨的本发明容器,发现局部升华速率 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) = $0.0361x(\text{质量分数}[\text{WCl}_5] - 0.3177)$; 其中0.3177是容器温度150°C和压力105Torr下五氯化钨的饱和质量分数。0.0361 $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ 的系数值用来自填充780g五氯化钨的本发明容器的试验数据校准。由于在负载表面处存在升华速率分布,所以总体升华速率是整个负载表面上的积分值。

[0117] 在容器温度为150°C、容器压力为105Torr和惰性载体流量为1000sccm下,升华速率计算为在低负载水平(或低容器填充水平)下 $3.4\text{e}-4\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ 和在高负载水平(或高容器填充水平)下 $2.26\text{e}-4\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ 。

[0118] 所述容器提供出人意料的结果:在低负载水平下较好的升华速率。

[0119] 实施例2

[0120] 进行类似的建模测试以计算从图3所示容器递送的五氯化钽 (TaCl_5) 前体的升华速率,其中从淋喷头型流量分配器引入载气。淋喷头型流量分配器具有33个喷口,各喷口的直径为0.01英寸。

[0121] 淋喷头流量分配器的横截面积为13.46平方英寸,等于容器内横截面积的56%。

[0122] 在高负载水平下,淋喷头底侧和固体表面之间的距离是2.35英寸。在低负载水平下,该距离是3.53英寸。

[0123] 将3D流体流和组分传递计算与商业计算流体动力学 (CFD) 软件Fluent™一起使用。

[0124] 升华在负载表面上发生。将升华速率建模为与靠近负载表面的气相中的局部化学品蒸气浓度和饱和化学品蒸气浓度之间的差值成线性比例,假设化学品蒸气的饱和层存在于负载表面处。也即,局部升华速率 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) = $\text{Coeff} \times (\text{气相中质量分数} - \text{饱和质量分数})$ 。

[0125] 对于填充有五氯化钽的本发明容器,发现局部升华速率 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) = $0.0358x(\text{质量分数}[\text{TaCl}_5] - 0.7382)$; 其中0.7382是在容器温度150°C和压力105Torr下 TaCl_5 的饱和质量分数。使用和实施例1相同的系数值。

[0126] 在容器温度为150°C、容器压力为105Torr和惰性载体流量为1000sccm下,升华速率计算为在低负载水平下 $2.14\text{e}-3\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ 和在高负载水平下 $2.20\text{e}-3\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ 。低负载水平下

的升华速率降低<3%。

[0127] 淋喷头设计提供较高的总体升华速率(离开腔室的流接近饱和)和随负载水平变化的较小变异。

[0128] 淋喷头设计使用较小的孔,0.01英寸,且因此使用较强的射流以促进接近负载表面的质量传递。它也提供更均匀的升华速率分布。因此,这种设计具有较高的总体升华速率(离开腔室的流接近饱和)和随负载水平变化的较小变异。

[0129] 实施例3

[0130] 将容器构造为圆筒形形状,包含基底、侧壁、盖和横梁形流量分配器。进口管穿过所述盖至横梁形流量分配器。横梁形流量分配器具有均匀分布在横梁底部上的12个喷口,如图1所示。

[0131] 容器的内径为5.6",具有2.5L负载能力(相当于>5kg五氯化钨负载能力)。十字管线的内径为4.0英寸。

[0132] 容器在盖中还包含用于在载气接触前体材料后移除载气的出口端口。出口流穿过玻璃冷阱以收集蒸发的前体材料且然后传送至真空泵。真空控制阀保持容器中的恒定压力。

[0133] 容器填充有780g五氯化钨(WCl_5)。将容器置于加热至190°C的烘箱内,在保持于180°C的铝板上。保持该温度梯度以避免分离器上的固体冷凝。

[0134] 在测试期间,将下游压力保持在100torr并以1000sccm将氮气载气引入容器5min。载气穿过玻璃冷阱以冷凝用载气递送的五氯化钨蒸气。在5min递送时间期间在阱中收集5.8g五氯化钨,从而提供1.16g/min或 $1.93\text{e}^{-5}\text{kg/s}$ 的递送速率。

[0135] 升华速率是 $1.24\text{e}^{-3}\text{kg/m}^2\text{s}$ 。

[0136] 实验表明,本发明容器甚至在低容器填充体积下也提供五氯化钨的高升华速率。

[0137] 已经表明,具有本发明设计的流量分配器的容器可以保持高的前体递送速率,或在低容器填充水平下提供与高容器填充水平下的前体递送速率相比更高的前体递送速率。

[0138] 因此,所述容器可以获得前体的高利用率,且可以最小化在将容器停止使用以清洁和再填充时遗留在容器中的前体量。

[0139] 实施例4

[0140] 将容器构造为圆筒形,包含基底、侧壁、盖和淋喷头流量分配器。进口管穿过所述盖至淋喷头流量分配器。淋喷头流量分配器的横截面是管形的,且包含33个在整个分配器的底表面上均匀间隔并且以与容器盖成90°指引气体流而定向的孔,每个孔的直径为0.01英寸,如图3所示。

[0141] 淋喷头流量分配器的横截面积为13.46平方英寸,等于容器内部横截面积的69%。

[0142] 容器在盖中还包含用于在载气接触前体材料后移除载气的出口端口。出口流穿过冷阱以收集蒸发的前体材料且然后传送至真空泵。真空控制阀保持容器中的恒定压力。

[0143] 将所述容器用液体填充到等于最大设计填充水平的50%的水平。液体材料具有与烷基金属羰基化物前体相同的蒸气压力。淋喷头流量分配器的喷口距离液体表面2.68英寸。

[0144] 载气以600标准立方厘米每分钟(sccm)的速率流过流量分配器。平均容器温度是18°C和容器中压力是35.3Torr绝对压力。液体的蒸气压力是0.407Torr绝对压力。观察到载

气在流量分配器下方的区域上均匀地冲击在液体表面上。载气流保持4小时。停止载气流后,冷阱中收集的前体液体测量为7.775克,表明出口流完全被前体饱和并对于测试的条件实现最大可能的递送速率。

[0145] 实施例5

[0146] 将容器构造为圆筒形,包含基底、侧壁、盖和淋喷头流量分配器。进口管穿过所述盖至淋喷头流量分配器。淋喷头流量分配器的横截面是管形的,且包含33个在整个分配器的底表面上均匀间隔并且以与容器盖成90°指引气体流而定向的孔,每个孔的直径为0.01英寸,如图3所示。

[0147] 淋喷头流量分配器的横截面积为13.46平方英寸,等于容器内部横截面积的56%。

[0148] 容器在盖中还包含用于在载气接触前体材料后移除载气的出口端口。出口流穿过冷阱以收集蒸发的前体材料且然后传送至真空泵。真空控制阀保持容器中的恒定压力。

[0149] 所述容器填充有700g固体五氯化钨。淋喷头流量分配器的喷口距离固体表面约6.7英寸。将容器底部加热到170°C,将容器盖加热到180°C并将容器阀歧管加热到190°C。保持该温度梯度以避免分离器和容器盖上的固体冷凝。在测试期间,将下游压力保持在150torr并以1000sccm将氮气载气引入容器。用校准的质量流量计测量五氯化钨递送速率,其为0.35g/min或 $0.6e^{-5}$ kg/s。升华速率是 $3.78e^{-4}$ kg/m²s。

[0150] 实施例表明利用该容器设计,甚至在低容器填充水平下也可以实现较高的五氯化钨递送速率。

[0151] 所附的详细描述仅提供优选的示例性实施方式,而不旨在限制本发明的范围、应用性或配置。相反,所附的对优选的示例性实施方式的详细描述将向本领域技术人员提供能够实施本发明优选的示例性实施方式的说明。可对元件的功能和布置进行各种改变而不背离由随附的权利要求所示的本发明的精神和范围。

[0152] 在权利要求中,字母可用于标识所要求保护的方法步骤(例如a、b和c)。这些字母用于帮助指称该方法步骤,而不意欲指明进行所要求保护的步骤的顺序,除非权利要求中具体记载了这种顺序。

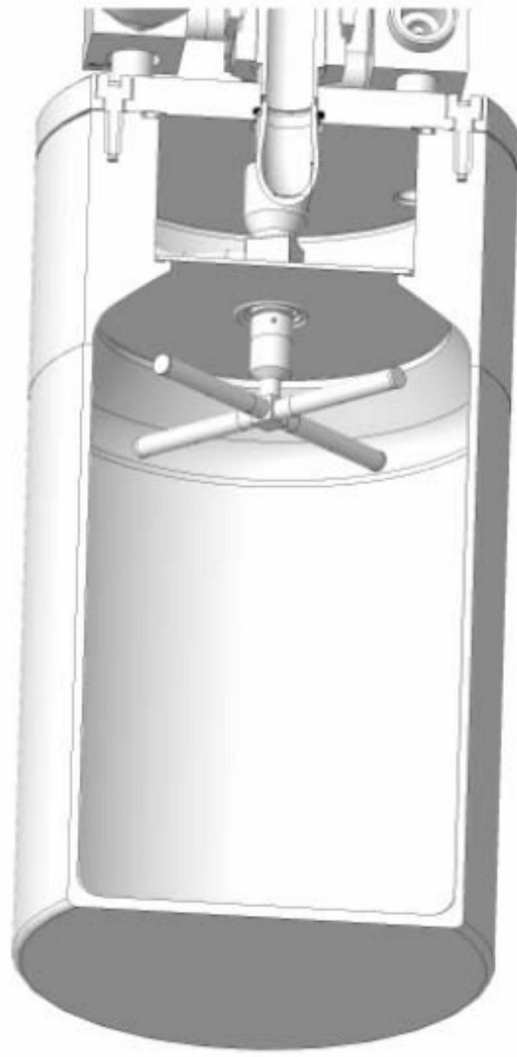


图1

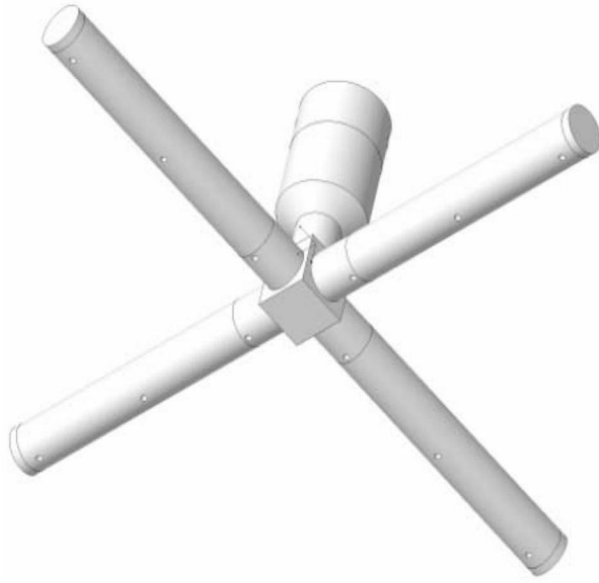


图2

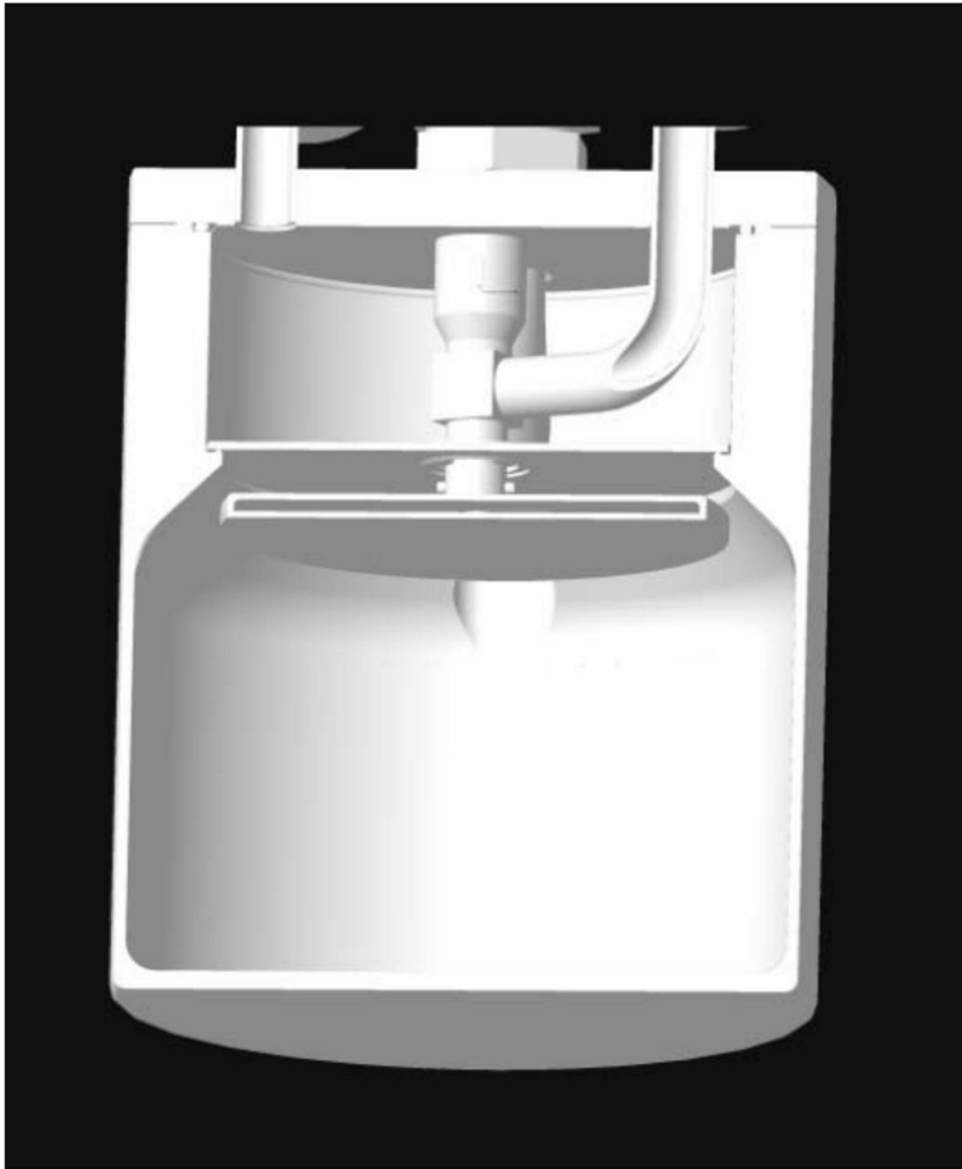


图3

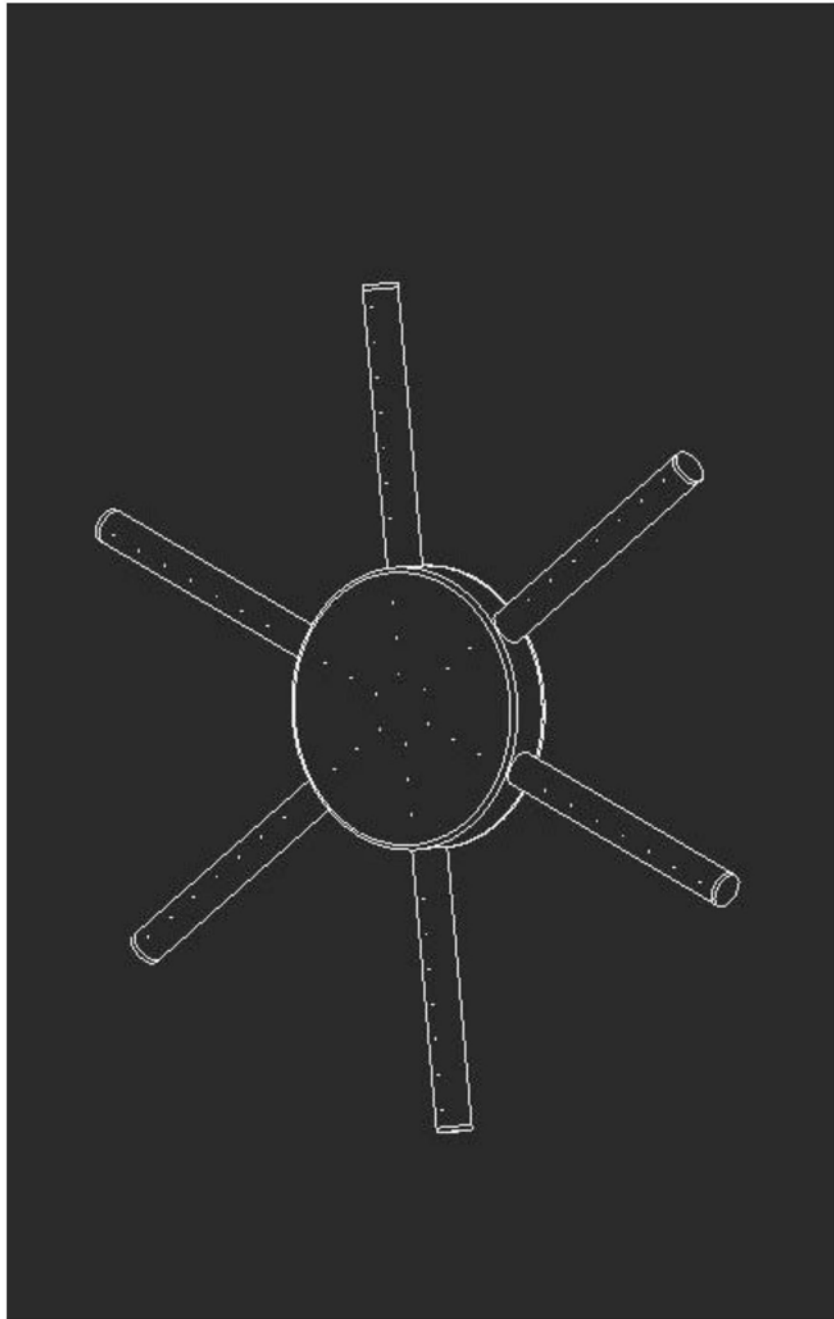


图4