

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C23C 16/44
H01L 21/205



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98120573.9

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1110582C

[22] 申请日 1998.9.30 [21] 申请号 98120573.9
[30] 优先权
[32] 1997. 9.30 [33] JP [31] 282746/1997
[71] 专利权人 日本派欧尼股份株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 高松勇吉 米山岳夫 石滨义康
[56] 参考文献
US4335804A 1982.06.22 B05B7/10
US5173274A 1992.12.22 A61L9/00
US5372754A 1994.12.13 B01F3/04
审查员 张京德

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 5 页

[54] 发明名称 用于材料的汽化和供给装置
[57] 摘要

一种材料的汽化和供给装置，其中在控制的流速下将用于 CVD 的液体材料引入到汽化器内，通过设置在汽化器内部或外部的超声波雾化装置雾化，通过载体气体的循环气流加热并汽化。当用于 CVD 的液体材料提供到制造半导体的 CVD 装置时，在汽化中材料的浓度容易控制，根据材料流速的变化快速改变气体内材料的浓度，不会发生材料的分解，不会限制 CVD 装置的工作条件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种汽化液体材料并以汽相提供该液体材料的装置，包括：
装液体材料的容器；
液体流速控制装置；
超声波雾化装置；和

汽化器，该汽化器配备至少一个液体材料入口，至少一个连接气体加热器的载体气体入口，和一个汽化气体的出口，该汽化器为块状加热器所覆盖且形状为球形、椭圆形、筒形、圆柱形、圆锥形、截锥形或半球形，在端部各具有圆形表面，形状类似于这些形状或这些形状的组合。

2. 根据权利要求1的装置，其中载体气体的至少一个入口按汽化器内形成载体气体循环气流方向内设置。

3. 根据权利要求1的装置，其中载体气体的至少一个入口设置在垂直于汽化气体出口的平面平行并与汽化器的内表面倾斜的方向内。

4. 根据权利要求1的装置，其中超声波雾化装置设置在汽化器的内部。

5. 根据权利要求1的装置，其中超声波雾化装置设置在液体材料的至少一个入口。

6. 根据权利要求1的装置，其中使用至少一个泵、使用泵和流速控制阀并将液体材料的容器保持在升高的压力下和使用流速控制阀，可以最小程度地间断提供液体材料。

7. 根据权利要求1的装置，其中液体材料的容器、液体流速控制装置和汽化器使用多个具有 10^{-9} 毛·升/秒或以下的氦漏泄速率的连接件和多个焊接连接件中的至少一个。

8. 一种汽化器，包括至少一个液体材料入口：
至少一个连接气体加热器的载体气体入口；和

汽化气体出口，

其中该汽化器为块状加热器所覆盖且形状为球形、椭圆形、筒形、圆柱形、圆锥形、截锥形或半球形，在端部各具有圆形表面，形状类似于这些形状或这些形状的组合，以及

其中载体气体的入口按汽化器内形成载体气体循环气流的方向设置。

9. 一种材料的汽化和供给方法，包括以下步骤：

将液体材料由液体流速控制装置穿过液体材料的入口引入到汽化器内，所述汽化器形状为球形、椭圆形、筒形、圆柱形、圆锥形、截锥形或半球形，在端部各具有圆形表面，形状类似于这些形状或这些形状的组合；

通过设置在汽化器内部的超声波雾化装置雾化液体材料；

通过将雾化的液体材料与加热的载体气体接触汽化该材料，加热的载体气体通过汽化器的载体气体入口并沿着汽化器的内表面引入；以及

将汽化的材料提供到制造半导体的装置。

10. 一种材料的汽化和供给方法，包括以下步骤：

使用超声波雾化装置雾化液体材料；

将雾化的液体材料通过液体材料的入口引入汽化器内，汽化器的形状为球形、椭圆形、筒形、圆柱形、圆锥形、截锥形或半球形，在端部各具有圆形表面，形状类似于这些形状或这些形状的组合；通过将雾化液体材料与加热的载体气体接触汽化雾化的液体材料，加热的载体气体通过汽化器的载体气体入口并沿着汽化器的内表面引入；以及

将汽化的材料提供到制造半导体的装置。

用于材料的汽化和供给装置

本发明涉及材料的汽化和供给装置,用于将气体提供到制造半导体使用的化学汽相淀积(CVD)装置或物理汽相淀积(PVD)装置。具体地说,本发明涉及在规定的流速下高精度地汽化和提供在较高温度下不稳定的液相CVD材料用于制造半导体的装置,而不会使质量变坏。

在半导体器件的制造中需要形成如半导体膜、绝缘膜和金属膜等膜层。形成膜的主要工艺是使用真空淀积或溅射的物理汽相淀积(PVD)和使用光能或热能的化学汽相淀积(CVD)。主要用CVD是由于容易控制。根据该工艺,用于处理的材料放置在CVD气体的气氛中,例如由提供气体的装置提供的有机金属化合物。通过向要处理的材料提供光能或热能分解CVD气体,如半导体膜、绝缘膜和金属膜等的膜形成在要处理的材料表面上。

随着提供各种各样具有较高集成度和较高速度的半导体器件,要求膜的特性进一步提高。如上所述有机硅化合物和有机铝化合物已用做CVD材料形成以上的膜。在以上氛围中,其它有机化合物例如有机钽化合物、有机钡化合物、有机钛化合物、有机钨化合物、有机铜化合物、有机镱化合物、和有机镱化合物作为CVD材料用于形成以上的膜也已得到检验。

当使用任何一个以上的CVD材料时,必须使在半导体的制造中提供的气体具有高纯度,并且要精确地控制气体的浓度和供给量。许多以上的材料具有低汽化压力和高粘度,在高温下不稳定。因此,也必需汽化CVD材料并提供给CVD装置,而质量不变化。

现已知道有多种方法中汽化CVD材料并按汽相将材料提供给CVD装置。这些方法的例子包括(1)载体气体吹到加热的液体材料来汽化

材料的方法，（2）在正常或升高温度下抽空液体材料造成材料蒸汽的方法，（3）在加压下液体材料喷涂到加热的汽化器形成材料蒸汽的方法，（日本专利申请特许公开 No. Heisei 6(1994)-310444），（4）在加热的容器内载体气体引入到液体材料的汽相部分以降低汽相材料的浓度，并且材料的蒸汽由液相补充的方法，以及（5）液体材料由设置在液体材料的容器下部的超声波振动器雾化，然后引入到加热的汽化器形成材料蒸汽的方法（日本专利申请特许公开 No. Heisei 7(1995)-278817）。

然而，以上方法具有以下缺陷。在方法（1）中，由于提供的载体气体的量以及液体材料和载体气体之间接触的效率，部分材料变为喷雾而不是蒸汽，因而由汽化得到的气体浓度不同。在方法（2）中，CVD装置的操作条件受降低的气压限制。在方法（3）中，是由于由雾化得到的材料的条件不同，很大程度上取决于压力和下喷雾中的流速，因此提供到CVD装置的量不能设置到规定的值。在方法（4）中，液体材料被分解和退化，同时在容器中加热。在方法（5）中，由于液体材料在雾化的条件中提供，过滤器或振动板必须设置在汽化器中，以防止将材料的喷雾提供到CVD装置，因而很难控制汽化气体的浓度。

在以上条件下，需要开发不会降低CVD材料质量的材料汽化和供给装置，使汽化中材料的浓度容易控制，气体中材料浓度的快速变化响应于材料流速中的变化，并且不会限制CVD装置的工作条件。

经过本发明人的广泛研究，发现当装置具有能控制材料流速的控制液体流速部分和使用超声波振动器的雾化器，并且利用加热的载体气体的循环流动按汽相同时雾化和汽化液体材料时，可以解决常规方法中存在以上缺陷。本发明在所述认识的基础上完成。

因此，本发明提供一种汽化液体材料并以汽相提供该材料的装置，它包括液体材料的容器，控制液体流速的部件，超声波雾化装置，和汽化器，汽化器配备至少一个用于液体材料入口，至少一个载体气体的入口，和一个汽化气体的出口，形状为球形、椭圆形、筒形、圆柱形、圆锥形、截锥形或半球形，每个出口在端部具有圆形表面，形状类似于这

些形状，或这些形状的组合，并按汽相汽化液体材料。

本发明的装置应用于半导体的制造中汽化液体材料并将汽化的材料提供到 CVD 装置。

在本发明的装置中，液体状态的液体材料以控制的流速引入到汽化器或靠近汽化器的入口部件，通过设置在汽化器外部或内部的超声波雾化振荡器雾化，通过汽化器内载体气体的循环气流加热而快速汽化，并以汽相提供到 CVD 装置。

图 1 示出了本发明装置的一个例子的示意图。

图 2 和 3 每个示出了本发明中使用的汽化器的一个例子的剖面图。超声波雾化装置设置在图 2 所示的汽化器的内部和图 3 所示的汽化器的外部。

图 4 示出了本发明的装置中使用的控制流速的泵的一个例子的剖面图。

图 5 示出了本发明的装置中使用的控制流速的泵的另一个例子的剖面图。

一般本发明的装置中的汽化器的形状为球形、椭圆形、筒形、圆柱形、圆锥形、截锥形或半球形，每个汽化器在端部具有弯曲表面，形状类似于这些形状，或这些形状的组合。圆锥体的形状包括圆形锥体、椭圆形锥体和截锥体等类似形状。汽化器优选简单的形状，以有助于载体气体的循环流动。球形最好。用椭圆形和筒形也是优选的。“与这些形状类似的形状”是指为形状大体上与以上形状相同，或基本上等同于以上形状，例如局部改变的球形、椭圆形、筒形、圆柱形、圆锥形、截锥形或半球形的形状，每种形状在端部具有圆形表面，没有特别的附加效果。“端部”是指平面或弯曲表面与另一个平面或弯曲表面交叉的部分。例如，圆柱形的端部是指圆柱形的上或下表面圆形的圆周部分。使用具有椭圆形、筒形、圆柱形、圆锥形、截锥形或半球形且在端部每个都具有弯曲表面的汽化器，以有助于载体气体在端部的流动，并防止由于气体的停滞而使附着到端部的物质堆积。

汽化器的尺寸依提供到 CVD 装置的汽化气体的量而不同，不能笼

统地限定。通常汽化器的尺寸与具有约 70 到 250mm 的内直径的球形相一致，优选为 100 到 150mm。

载体气体的入口最好设置在汽化器的上部，以便载体气体沿汽化器的内壁表面循环流动。具体地，载体气体的一个或多个入口以下面的方式设置在汽化器内：入口的方向与垂直于汽化气体出口的表面平行；以及在载体气体引入方向的延伸与汽化器的内壁相交的点处，在交叉处延伸方向与汽化器内表面正切方向倾斜，即除了与正切的方向垂直外，在正切的方向按规定的角度方向引入载体气体。以上的角度优选为 0 到 45 度。实际上，载体气体的入口可以下面方式设置：在要设置载体气体的入口的位置处，即在除了垂直于正切的方向和平行于正切的方向，在与正切的方向具有规定角度的方向内，在与汽化器内表面正切倾斜的方向内引入载体气体。

在本发明中载体气体的入口特别优选设置在汽化器的上部，汽化气体的出口设置在汽化器的下部，并且汽化气体的每个入口以下面的方式设置：在载体气体引入方向的延伸与汽化器的内壁相交的点处，或载体气体的入口固定到汽化器的点处，载体气体入口的方向相对于汽化器内表面的正切方向倾斜，即在与正切方向成 0 到 45 ° 度的方向引入载体气体。本发明的实施例同样优选载体气体的入口设置在与水平表面向下 0 到 15 度或向上 0 到 5 度的角度的方向。

在本发明中，通过载体气体的循环流动，促进了汽化器壁的热传递，使温度分布均匀。当雾化的液体材料与载体气体的循环气流接触时，发生瞬间的汽化。可以根据 CVD 装置的工作条件和要提供的 CVD 材料的量适当地决定载体气体的流速。

循环流动是指载体气体的一系列流动，包括通过载体气体的入口将气体引入到汽化器，气体沿汽化器的内壁的循环流动以及从汽化气体的出口排除气体。

在本发明中，超声波雾化装置设置在汽化器的内部或外部。当超声波雾化装置设置在汽化器的外部时，装置最好设置在汽化器的液体材料的入口处。例如，超声波雾化装置设置在液体材料路径的侧面或中心。

当超声波雾化装置设置在汽化器的内部时，以超声波振动器设置在汽化器的中心部分周围的方式设置超声波雾化装置。以引入的液体材料直接与振动器接触的方式设置液体材料入口。可以设置一个或多个液体材料入口。

对超声波振动器的功率、形状和尺寸没有特别的限制，根据液体材料的类型、供料量和温度适当地决定超声波的功率和频率以及振动器的形状，以使液体材料可以有效地雾化。例如，当超声波振动器具有 40 到 120kHz 频率 0.5 到 5W 的输出时，液体材料可以雾化为直径约 0.1 到 20 μm 的微小颗粒。

振动器具有盛装液体材料的小容器。由于当振动器具有足够的功率时，液体材料一旦与振动器接触就立刻被雾化，因而，不总是需要这种容器。

优选液体材料的入口设置在振动器的最上部的中心部分。同样，液体材料的入口最好设置在振动器中心的方向内。汽化气体的出口最好设置在汽化器的下部。

根据液体材料的类型和供料量、汽化气体的浓度和其它操作条件，加热本发明中使用的汽化器并保持在规定的温度。可以使用绕在汽化器周围的电热带、具有覆盖汽化器形状的块状加热器或通过热空气或液体加热介质循环进行加热。加热的方法并没有特别的限制，只要能加热汽化器并准确地保持在规定的温度。

根据 CVD 装置的操作条件、蒸汽压力以及 CVD 材料的量汽化器的温度不同。温度通常为 40 到 250 $^{\circ}\text{C}$ 。如此构成加热器以便准确地保持温度。

本发明的装置进一步包括液体材料的容器、控制液体流速部件、连接到汽化器提供载体气体并传输汽化气体的输送管线、阀、调节阀和测量气压和温度的仪器。装置还包括维持输送管线内的温度的加热器，输送管线用于提供载体气体并将汽化气体由汽化和传输材料的装置传输到 CVD 装置。

由于材料汽化和供给装置具有以上结构，液体材料可按精确的流速

提供、有效地雾化、通过载体气体的循环流动完全汽化并作为汽化气体提供到 CVD 装置。

作为液体材料的容器材料,控制液体流速的部件和与液体或气体接触的那部分汽化器,通常使用如 SUS316 和 SUS316L 等的耐腐蚀的金属材料,以防止腐蚀、杂质的洗涤和气体的泄露。以上的金属材料由电抛光处理。

最好装配连接液体材料的容器使用的连接件、液体流速控制部件、汽化器和氦漏泄速率在 10^{-9} 毛·升/秒或以下的 CVD 装置。这种连接件的例子包括 VCR 连接件(由 CAJON COMPANY 制造)、MCG 连接件(由 TOYOKO KAGAKU Co. Ltd 制造)、对应于这些连接件的其它连接件和焊接连接件。可以方便地使用以上装配。

具体参考以下附图介绍本发明的装置。然而,本发明并不局限于这些图。

图 1 示出了本发明装置的一个例子的示意图。1 表示液体的容器。3 表示控制液体流速部件,其中使用了将流速调节到规定值的双膜盒泵,和设置在泵的出口处的检查阀 4。6 表示提供载体气体的输送管线。载体气体通过控制气体流速部分 7 和气体加热器 8 引入到汽化器 9 内。

与汽化器具有相同尺寸和形状的缓冲罐 10 设置在汽化器的下面。汽化器和缓冲罐由符合汽化器和缓冲罐形状的块状加热器 11 覆盖,由此汽化器和缓冲罐保持在规定的温度。同样加热将汽化气体由缓冲罐提供到 CVD 装置 12 的输送管线 13 并维持在规定的温度。

图 2 示出了本发明中使用的汽化器的一个例子的剖面图。汽化器具有球形形状,在上部分有液体材料的入口 5。在图 2 所示的汽化器的例子中,设置三个液体材料入口。以超声波振动器 14 设置在汽化器的中心部分的方式设置超声波雾化装置 15。用由金属制成的 V 形环 16 牢固地密封超声波雾化装置。载体气体 17 的两个入口设置在汽化器的上部(在图 2 中仅显示出一个入口是由于图为剖面图)。载体气体的每个入口设置在与垂直于汽化气体的出口的平面平行并且与设置载体气体

的入口的位置处汽化器的内壁倾斜的方向内,以便载体气体沿内壁引入到汽化器。

在该装置中,液体材料2从液体材料容器通过控制液体流速部件引入到汽化器内。液体材料通过超声波振动器在汽化器中雾化,并与已预先加热的载体气体的循环气流接触。液体材料立即被加热并汽化。由汽化得到的气体通过缓冲罐提供到CVD装置。

图3示出了汽化器的一个例子,其中超声波雾化装置设置在汽化器的外部。包括超声波振动器14的超声波雾化装置15设置在液体材料入口5。由液体材料容器通过控制流速部分提供的液体材料在液体材料入口5被以上的超声波振动器14处雾化并引入到汽化器内。引入的液体材料与已预先加热的载体气体的循环气流接触,立即被加热并汽化。

提供到本发明的装置的CVD材料的条件没有特别的限制,只要材料可以维持在液态,可以根据应用适当地选择。例如,材料可以是常温下的液体或溶解在溶剂中的固体。CVD材料的例子包括三甲基铝

($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)、氢化二甲基铝($\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{H}$)、三异丁基铝($\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、四乙氧基硅烷($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、六羰基钼($\text{Mo}(\text{CO})_6$)、二甲基五氧基金($\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_5\text{H}_7)_5$)、五乙氧基钽($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)、四丙氧基钛($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)、四丁氧基锆($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、六氟乙酰丙酮化铜 乙烯基三甲基硅烷($(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CHCu} \cdot \text{CH}_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$)、六氟乙酰丙酮化铜 烯丙基三甲基硅烷($(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CHCu} \cdot \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、双异丙基环戊二烯基二氢化钨($(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$)以及四个二甲基氨基锆($\text{Zr}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$)。

CVD材料的例子还包括双(2,2,6,6-四甲基-3,5庚烷二酮)钡($\text{Ba}((\text{t-C}_4\text{H}_9\text{CO})_2\text{CH})_2$)、双(2,2,6,6-四甲基-3,5庚烷二酮)锶($\text{Sr}((\text{t-C}_4\text{H}_9\text{CO})_2\text{CH})_2$)、四(2,2,6,6-四甲基-3,5庚烷二酮)钛($\text{Ti}((\text{t-C}_4\text{H}_9\text{CO})_2\text{CH})_2$)、四(2,2,6,6-四甲基-3,5庚烷二酮)锆($\text{Zr}((\text{t-C}_4\text{H}_9\text{CO})_2\text{CH})_4$)和双(2,2,6,6-四甲基-3,5庚烷二酮)铅($\text{Pb}((\text{t-C}_4\text{H}_9\text{CO})_2\text{CH})_2$)。

可以直接使用以上化合物或作为溶剂中的溶液,例如己烷、庚烷、

醋酸丁酯、异丙醇和四氢呋喃。

液体材料的容器为用于提供 CVD 材料的容器。容器的尺寸和形状没有特别的限定，只要容器可以容纳液体材料且质量没有变化即可。

当液体材料的容器保持在升高的压力下并且液体材料在升高的压力下提供到控制液体流速部件时，优选容器耐至少约 5kgf/cm^2 的压力。

在本发明中，控制液体流速的部件将数量上高准确度的液体材料提供到汽化器。该部件由流速可改变的泵和控制阀的组合或泵和流速控制器的组合构成。

作为本发明的装置中的泵，可以使用具有两个以上结构并耐腐蚀的膜盒泵，以便不间断地提供液体材料。检查阀可以设置在泵的下游，由此即使当 CVD 装置在减少的压力下操作，也可以控制流速。

使用具有以上结构的控制液体流速部件，即使当 CVD 装置系统保持在减少的压力下，CVD 液体材料可以高准确度地提供到汽化器而很少间断。

在本发明中，使用泵、使用泵和流速控制阀或将液体材料的容器保持在升高的压力下并使用流速控制阀，可以最小精度间断提供液体材料。

在本发明中，最好使用即使当 CVD 装置在大气压下或在减少的压力下操作时，能数量高准确度地提供液体材料且材料质量没有降低并显示出液体材料或气体没有泄露的泵。泵的例子如下：

(1) 用于液体材料带流速控制的泵具有以下结构：泵的外壳分为两个室，圆柱形的膜盒具有许多折叠。膜盒内的内室配备有从外部用密封件密封的活塞，并容纳有液压液。具有进气阀入口的连接件设置在其中，具有设置在其中并在 1.0 到 100kg/cm^2 的压力差下工作的排气阀出口连接件焊接到外壳。膜盒外的外室连接到入口连接件和出口连接件。通过活塞的滑动膜盒收缩或膨胀的运动，将液体材料进入或排出。

在该泵中，外壳由膜盒分为两个室。可以通过将液压液填充到膜盒的内室和设置在膜盒内的活塞滑动改变膜盒内的体积。通过体积的变化，液体材料进入或排出。该泵的具体例子显示在图 4 中。

在该系中,相对于膜盒的直径,膜盒内折叠的高度没有特别的限制。折叠的高度与膜盒直径的比值一般约为 0.1 到 0.35,优选约 0.15 到 0.25。圆柱形膜盒的直径与长度的比值一般约为 0.15 到 10,优选约 0.3 到 5。由按膜盒的材料和尺寸不同选用做膜盒的金属板不同的厚度,没有笼统地限定。厚度一般约 0.03 到 0.5,优选约 0.08 到 0.3。SUS316、SUS316L、钽或铬镍铁合金一般用做膜盒的材料。对用于改变膜盒内体积的活塞的直径和滑动长度没有特别的限制。最大滑动长度与活塞直径的比值一般约 0.2 到 10,优选约 0.5 到 5。

由活塞的滑动膜盒引起的最大变形一般为无负载下膜盒长度的约 2 到 65%,优选约 5 到 30%。

设置在连接件中的进气阀和放气阀一般由球或圆锥体的塞和板的组合或球或圆锥体的塞、薄板和如弹簧等的弹性部件的组合构成。使用在约 1 到 100 kg/cm^2 优选约 2 到 30 的 kg/cm^2 压力差下工作的阀作为放气阀,由此即使当 CVD 装置在减少的压力下工作,也不会发生由抽吸引起的泄露。

以上介绍的进气阀和放气阀焊接设置在连接件内部。采用这种结构,可以防止由进气阀或放气阀引起的泄露或污染。

SUS316、SUS316L、钽或铬镍铁合金用做与液体材料接触的那部分材料,例如泵的外壳、阀和连接件。以上材料最好采用电抛光处理。

每个泵单元的活塞滑动频率通常约每秒 1 到 30 次,优选每秒 2 到 15 次。当频率小于以上范围时,间断增加。当频率超过以上范围时,抽吸的准确性降低。

在图 4 中,外壳 21 的内部被分为两个室,膜盒 22 具有许多折叠。以活塞可以滑动的方式活塞 23 插在膜盒的内室。液压液 24 密封到内室内填充剩余的空间。入口连接件和出口连接件分别焊接到外壳,进气阀 28 和排气阀 29 分别设置在入口 26 的连接件和出口 27 的连接件内。设置放气阀以便利用弹簧等,阀在约 1 到 100 kg/cm^2 的压力差下工作。

通过活塞滑动膜盒收缩或膨胀。通过膜盒体积的变化使液体材料 25 进入或排出并定量地传输。

(2) 流速控制液体材料的系的另一个例子具有以下结构: 圆柱体和圆柱体内滑动的活塞设置在外壳内。活塞从外部用密封件密封。由气体密封并具有长度与活塞的滑动长度至少相同的部分设置在活塞的驱动部分和密封件之间。入口连接件和出口连接件分别焊接到外壳。入口连接件具有进气阀设置其中, 出口连接件具有设置其中并在 1.0 到 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力差下工作的放气阀。圆柱体连接到连接件, 并通过活塞的滑动进入或排出液体材料。

在该系中, 由气体密封的部分设置在活塞的滑动部分, 惰性气体穿过由气体密封的部分。连接件焊接到外壳, 进气阀和放气阀设置其中。液体材料通过活塞的滑动进入或排出液体材料。该系的具体例子显示在图 5 中。

以上泵中活塞的直径、滑动的长度和材料与以上(1)中介绍的相同。设置在活塞的驱动部分和密封件之间由气体密封的室由设置密封壁形成。密封壁可以是与密封件类似的密封件组或仅为由氟树脂制成的密封壁, 可以是盘形, 在中心有足够密封特性的孔。必需用气体密封的室具有的长度能使少量的液体材料附着到活塞, 由此与外部环境接触的部分完全密封。用气体密封的室的长度一般至少与活塞的滑动长度相同, 优选与活塞的滑动长度长约 5 到 10mm。穿过用气体密封的室的密封气体为如氮、氩和氦等的惰性气体。使用不含水或二氧化碳的纯净气体。气体由气体入口引入, 以气体扫过活塞的方式形成气体的路径。

对于进气阀、排气阀和连接泵的连接件, 使用与以上(1)中介绍的相同阀和连接件。

最好以平行的方式使用具有以上结构的两个以上的泵单元, 以防止间断提供液体材料。每个泵单元滑动的频率与以上(1)中介绍的相同。在图 5 中, 圆柱体 42 和圆柱体内的活塞 43 设置在外壳 41 中。通过设置在活塞 44 的驱动部分和密封件 45 之间的气体密封壁 46 形成用气体 47 密封的室。如氮、氩和氦等的惰性气体穿过惰性气体 48 的入口和用气体密封的室。入口连接件 49 和出口连接件 50 分别焊接到外壳, 进气阀 51 和放气阀 52 分别设置在入口的连接件和出口的连接件内。设

置放气阀以便使用弹簧等阀在约 1 到 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力差下工作。

通过活塞滑动液体材料 53 进入或排出并定量地传输。

在本发明中，通过使用例如以上（1）或（2）中介绍的泵，可以高准确度定量地提供液体材料，同时液体材料完全由外部大气密封。由此，可以长时间连续地提供液体材料，且质量不变坏。

此外，使用液体流速控制器代替以上介绍的泵可以高准确度定量地提供液体材料，同时液体材料的容器保持在升高的压力。

本发明用于材料汽化和供给的装置具有如下优点：

（1）由于由液体流速控制部分提供的液体材料完全地并立即雾化和汽化，因而，可以始终提供具有规定浓度的汽化气体。

（2）由于不需要预先加热液体材料，因而，不存在质量变坏的可能性。

（3）由于在装置中不会发生雾化材料的聚集或汽化气体的冷凝，因而，始终可以得到由于预定浓度的气体。

（4）由于载体气体循环，在汽化器中可以获得高效率的热传输，因而，不用过热提供材料。

（5）由于汽化器具有球形或圆柱形或圆端部分的圆锥体的形状，因而，在汽化器中气体可以有效地混合或替换。

（6）由于优良的热传递，小汽化器可以有大的汽化能力。

（7）可以高准确度地提供材料，与 CVD 装置的操作条件无关，例如在大气压下或减少的压力下工作。

参考下面的例子介绍本发明。然而，本发明不限于例子。

实施例 1

制备图 1 所示的材料汽化和供给的相同装置。通过电抛光处理由 SUS316L 制成的容器。使用与图 4 所示相同双膜盒类型的液体流速控制器，根据流速每个控制器以每分钟 0.15 到 75 个冲程工作。在出口侧使用在 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 下工作的检查阀。用 VCR 连接件连接到泵的汽化器具有外直径为 114mm 的球形，并通过开关阀连接到液体材料的三个入口。超声波雾化装置的振动器设置在汽化器的中心。在载体气体的入口

固定位置处，与垂直于汽化气体出口的平面平行、并以汽化器的内表面的正切成 30 度的方向内，载体气体的两个入口固定到汽化器，由此载体气体通过质量流动控制器和电加热器引入到汽化器的上部。具有与汽化器相同形状和尺寸并由 SUS316L 制成的缓冲罐设置在汽化器的出口。汽化器和缓冲罐由具有符合汽化器和缓冲罐形状的块加热器覆盖。

加热汽化器、缓冲罐和将汽化的气体由缓冲罐提供到 CVD 装置的输送管线并保持在 80 ± 1 °C。由汽化器到 CVD 装置的那部分中的压力维持在 2.5Torr。在 100 毫升/分钟的流速下将加热到 80 °C 的氮载体气体由汽化器提供到 CVD 装置，同时起动超声波振动器。然后，在 0.1 毫升/分钟的流速下将六氟乙酰丙酮化铜的乙烯基三甲基硅加合物通过控制液体流速部分提供到液体材料的容器。将氮以 100 毫升/分钟的流速作为稀释气体填加在材料汽化和供给的装置和 CVD 装置之间。

涂有一氧化钛膜的衬底设置在 CVD 装置。提供汽化气体，同时将装置加热到 200 °C，并测量铜金属膜的生长。发现在 5 分钟的处理中形成 278nm 厚度的均匀膜。该量对应于作为原材料提供的 91% 的铜。

实施例 2

除了六氟乙酰丙酮化铜的乙烯基三甲基硅烷加合物的流速改变为 0.25 毫升/分钟，进行例 1 中的相同步骤。用液氮冷却的冷凝罐放置在材料汽化和供给的装置和 CVD 装置之间，由此用阀切换路径，汽化的气体集中到冷凝罐中。汽化的气体中的材料通过冷却集中到冷凝罐中，根据四极质谱仪测定法分析收集到的物质。

已证实六氟乙酰丙酮化铜的乙烯基三甲基硅烷加合物收集到的量对应于 99% 的提供的原材料。发现原材料的质量没有变坏。

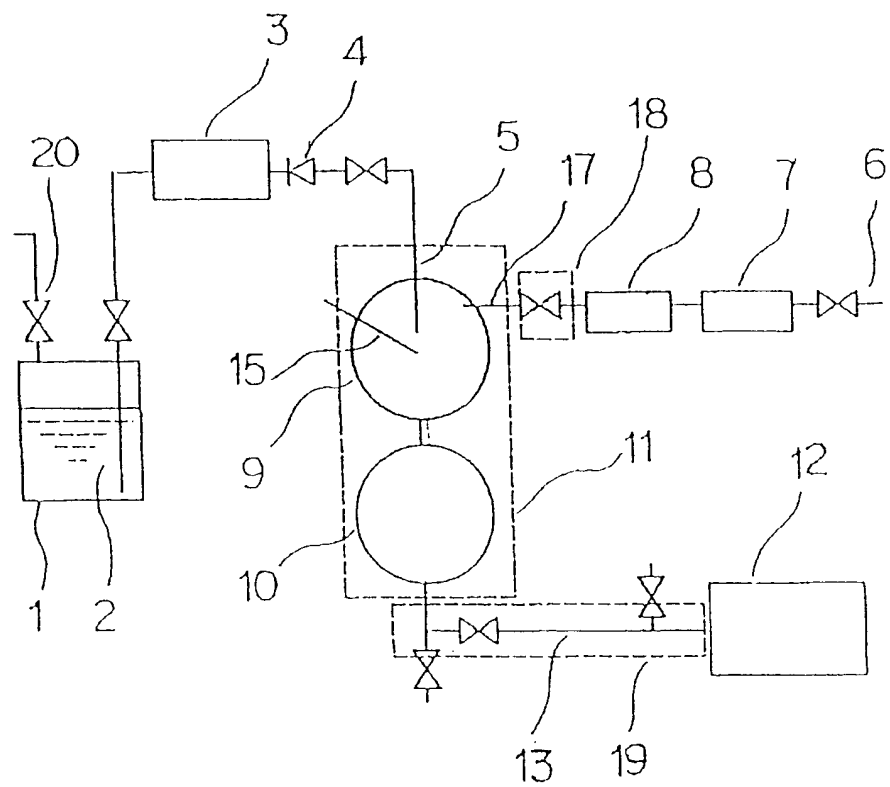


图 1

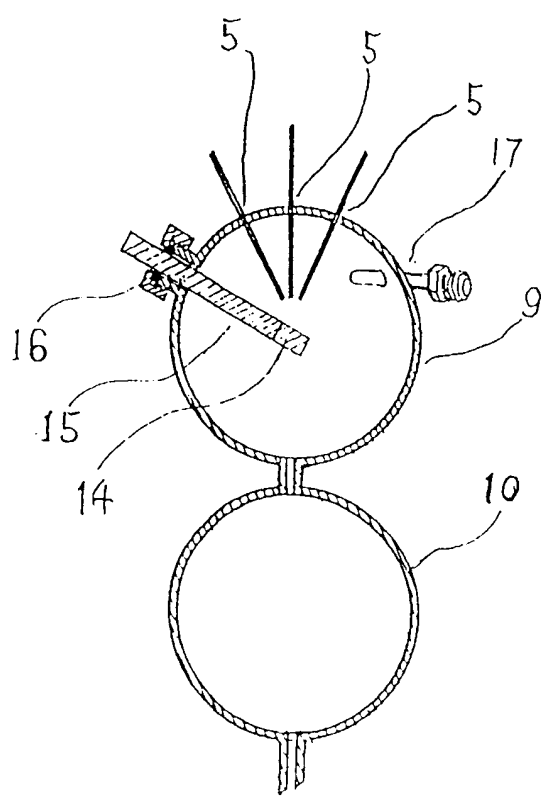


图 2

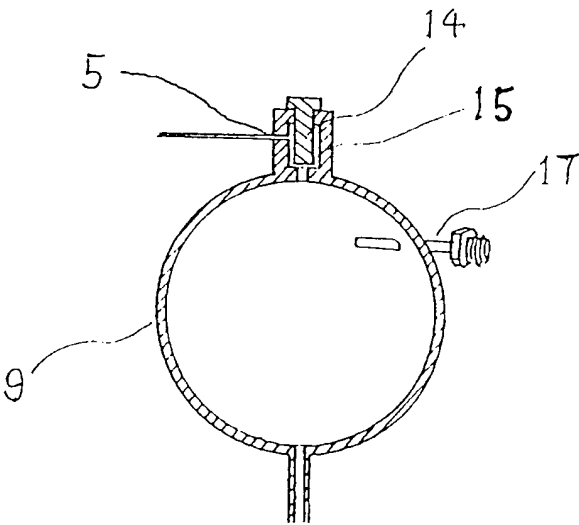


图 3

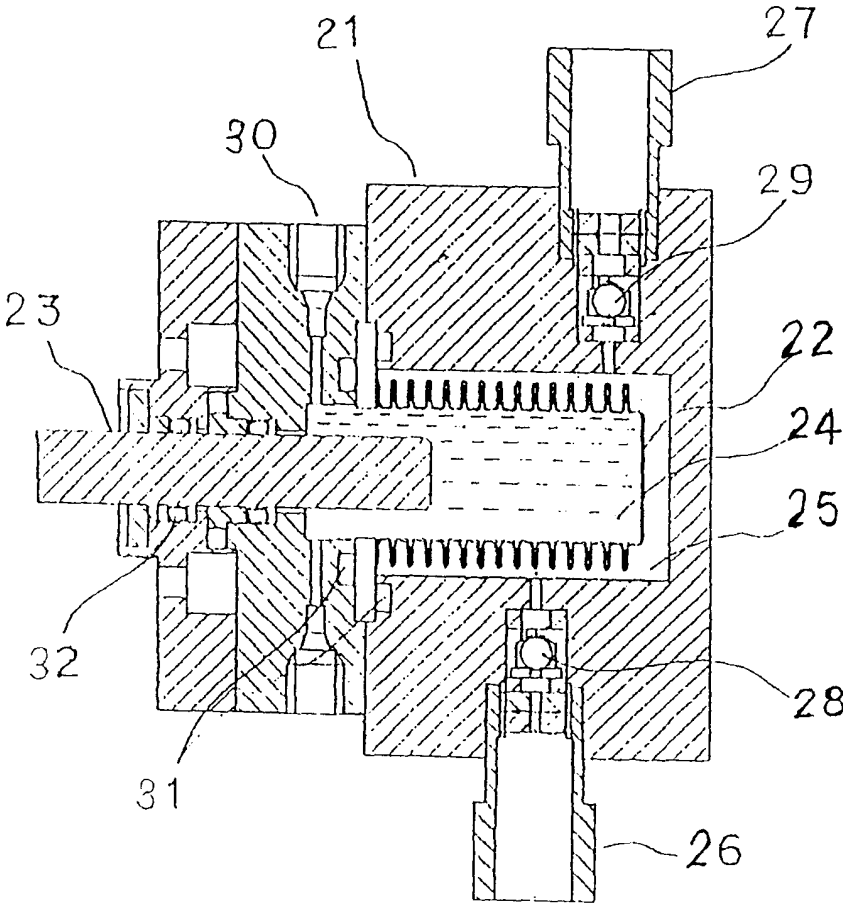


图 4

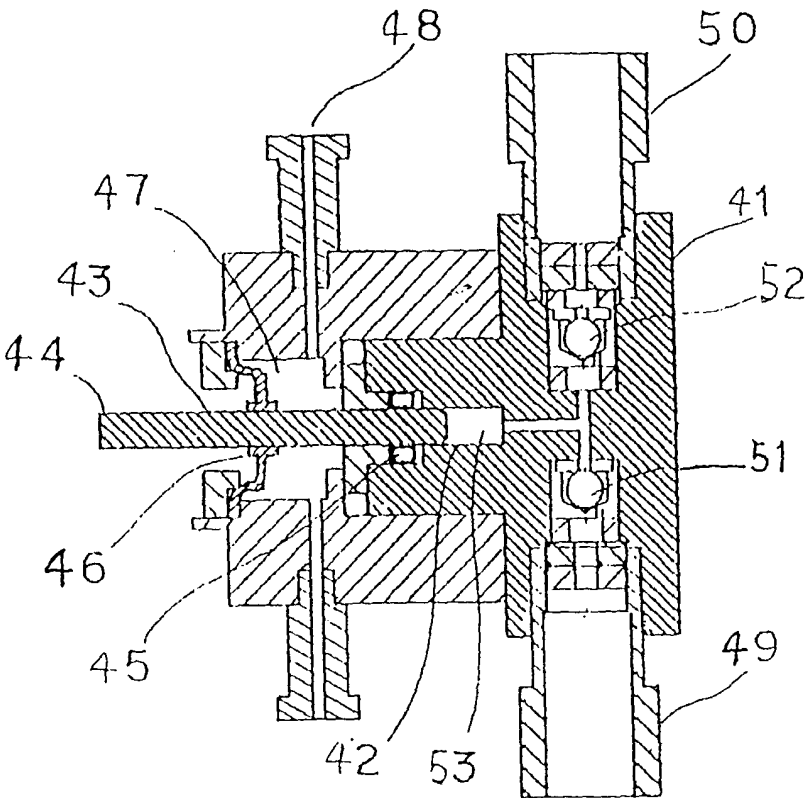


图 5