

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C23C 16/448 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580015933.7

[43] 公开日 2007年4月25日

[11] 公开号 CN 1954094A

[22] 申请日 2005.5.17

[21] 申请号 200580015933.7

[30] 优先权

[32] 2004.5.20 [33] US [31] 60/572,687

[86] 国际申请 PCT/EP2005/052247 2005.5.17

[87] 国际公布 WO2005/113857 英 2005.12.1

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.17

[71] 申请人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 N·H·特兰 D·L·迪文波特

T·科 N·埃尔-赛因

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 吴鹏 马江立

权利要求书3页 说明书9页 附图11页

[54] 发明名称

用于固体化学制品持续蒸汽发送的起泡器

[57] 摘要

本发明涉及用于固体化学制品持续蒸汽发送的起泡器。一种起泡室组件，包括一个室或两个或多个串联的室，所有室都基本垂直取向。在该一个室或多个室中具有化合物的固态或液态源。所述一个室或多个串联的室沿所述载气穿过该一个室或多个室的流动方向的长度或总长与该一个室或多个室沿所述载气穿过该一个室或多个室的流动方向的横截面的平均直径相当值之比不小于约6:1。

1. 一种用于在化学气相沉积工艺过程中提供汽化化合物的起泡器，该起泡器包括：(a) 具有进口和出口的起泡室组件；(b) 与进口连接并用于向化合物提供惰性载气的装置；(c) 与出口连接、用于从起泡室组件移除汽化化合物和载气、并将该化合物发送到化学气相沉积工艺过程的装置；以及(d) 起泡室组件处于其中的温度控制装置，该装置使化合物汽化到所述载气中；所述起泡室组件包括一个室或两个或多个串联的室，所有室都基本垂直取向，在这些室中具有所述化合物的固态或液态源，所述一个室或多个串联的室沿所述载气穿过该一个室或多个室的流动方向的长度或总长与该一个室或多个室沿所述载气穿过该一个室或多个室的流动方向的横截面的平均直径相当值之比不小于约 6:1。

2. 按权利要求 1 所述的起泡器，其特征在于，所述一个室或多个室的总长足以在所述起泡室组件出口处使所述载气中的所述化合物的饱和度大于 90%。

3. 按权利要求 1 或 2 所述的起泡器，其特征在于，所述起泡室组件中的一个室或多个室安置成与水平方向成至少约 45°。

4. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器，其特征在于，构成所述起泡器组件的室的平均内径为约 1.3cm—约 7.6cm。

5. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器，其特征在于，构成所述起泡器组件的室在其整个长度上具有相同或不同的平均内径。

6. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器，其特征在于，所述起泡器组件包括两个或多个其间用连接装置邻接的串联的所述室，并包括在其各端与所述室邻接的管子，所述邻接的室与所述连接装置的室之间的连接为斜接。

7. 按权利要求 1-5 中任一项所述的起泡器，其特征在于，所述起泡器组件包括两个或多个其间用连接装置邻接的串联的所述室，并包括在其各端与所述室邻接的管子，所述邻接的室与所述连接装置的室之间的连

接为圆角连接。

8. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器, 其特征在于, 所述起泡室组件包括两个或多个串联的室, 其中至少一个所述室包括同心室的环形空间。

9. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器, 其特征在于, 所述化合物包括有机金属化合物。

10. 按权利要求 9 所述的起泡器, 其特征在于, 所述有机金属化合物选自: 三甲基铝 (TMAL)、三甲基镓 (TMG)、三乙基镓 (TEG)、三甲基铋 (TMSb)、二甲基胂 (DMHy)、三甲基铟 (TMI) 和环戊二烯基镁 ( $Cp_2Mg$ )。

11. 按权利要求 10 所述的起泡器, 其特征在于, 所述有机金属化合物包括三甲基铝和/或环戊二烯基镁。

12. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器, 其特征在于, 所述化合物包括液体。

13. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器, 其特征在于, 所述化合物包括固体。

14. 按权利要求 13 所述的起泡器, 其特征在于, 所述化合物包括四溴化碳和/或四氯化铪。

15. 按权利要求 1-12 中任一项所述的起泡器, 其特征在于, 所述化合物包括液体, 该起泡室组件允许载气只向上流过各室。

16. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器, 其特征在于, 所述载气选自: 氢气、氮气和惰性气体。

17. 按权利要求 16 所述的起泡器, 其特征在于, 所述载气包括氢气。

18. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器, 其特征在于, 所述一个室或多个室的内壁是波纹状或包括折流板, 其中波纹或折流板与所述载气流动方向基本垂直。

19. 按上述权利要求中任一项所述的起泡器, 其特征在于, 所述化合物包括混有填料的固体颗粒。

20. 按权利要求 19 所述的起泡器，其特征在于，所述填料包括与所述化合物和载气不起化学反应的球形或其它形状的颗粒。

21. 按权利要求 20 的起泡器，其特征在于，所述球形或其它形状的颗粒包括由不锈钢和/或玻璃制成的球或其它形状的物体。

## 用于固体化学制品持续蒸汽发送的起泡器

### 技术领域

本发明涉及提供用于制作半导体的有机金属蒸汽。

### 背景技术

随着有机金属化学气相沉积 (MOCVD) 的发展, 有机金属化合物成为化合物半导体工业的原材料。一般用作化学气相沉积母体 (precursor) 的有机金属化合物包括三甲基铝 (TMAL)、三甲基镓 (TMG)、三乙基镓 (TEG)、三甲基锑 (TMSb)、二甲基胍 (DMHy)、三甲基铟 (TMI) 和环戊二烯基镁 ( $Cp_2Mg$ )。

一般来说, 用于气相沉积的有机金属化合物设置在起泡器中并处于常温下, 其中, 由输入该起泡器中的载气如氢或氮将该化合物运输并发送到气相沉积室。

良好的有机金属母体发送技术提供其中含有的有机金属的量已知、持续、可控的气流。对于液体有机金属化合物来说, 由于物质运输和蒸发动能在载气的最合理流速下足够快地提供接近饱和的浓度, 因此这是一个直接的过程。一般使用在化学气相沉积 (CVD) 中的术语“起泡器”指任何用于使发送的载气中母体饱和的用于母体的容器。

对于固体有机金属特别是 TMI, 获得始终不变的发送一直是个问题。在这种情况下, 蒸发动能较慢并决定于产品的形态、温度、气体接触时间和表面积等。具有大的表面积的块小、形状不规则的材料比均匀、密集、块大的材料蒸发得快。物质运输也更成问题。重要的是, 对于较慢的蒸发过程来说接触时间要充足, 并且载气要以足以将合适量的母体发送到 CVD 室的流速流过所有暴露的表面。例如, 沟流会减小接触时间和暴露给流动

的气体的面积。已知其它因素例如当载气穿过母体床时的压力变化会造成发送速度异常和载气饱和度的改变。

在化合物半导体装置制造中也非常希望以接近饱和的浓度从固体有机金属母体发送持续、稳定的蒸汽。下述若干因素会造成固体有机金属母体的蒸汽发送速度不稳定：

- 固体母体的消耗造成该固体总面积不断减少。表面积大的小颗粒优先蒸发，使得在该床的寿命中表面积早早迅速减小。

- 固体母体床的侵蚀会造成沟流。

- 工作中床内压力的变化。

- 随着固体材料的蒸发和升华出现的团聚过程连同同时发生的为保持平衡在固体母体表面上出现的再沉积，造成颗粒生长效应。在气体饱和时，蒸发和再沉积的速率相同，但床的形态改变成有利于较小表面积。

- 随着固体母体的消耗，气流路径变短、可接触表面积减小。因此，含有有机金属母体蒸汽的载气越来越不可能饱和。

理想的起泡器设计必须克服上述问题并需要达到下述目标：

- 提供稳定持续的蒸汽发送速度，直到起泡器中的固体有机金属基本完全消耗掉。

- 在最普通和合理的工作参数如温度、压力、载气类型（ $N_2$ 、 $H_2$ 等）和载气流速下提供饱和或接近饱和的浓度。

- 当工作参数变动时，能作出快速响应并快速重建稳定持续的蒸汽发送速度。

从固体有机金属发送蒸汽的一般方法如下：

1) 溶液 TMI: 在工业中使用“溶液 TMI”的突出缺点包括夹带溶剂的浮质和使用 TMI/TEI 时总铟的发送速度的不一致和变动。

a) 美国专利 No.5,232,869 (1993)：由 Epichem 实施。此时，用悬浮液克服动能和物质运输。固体母体在通过蒸发而消耗时溶解在溶剂中，以保持平衡状态和一致的发送速度。

b) 美国专利 No.5,502,227 (1996)：TMI 溶解在  $R_3In$ 、例如三乙基

铟 (TEI) 中。

2) 另一种一般的方法是提高起泡器中流动和固体 - 气体接触的均匀性的起泡器设计。至今使用的方法包括:

a) 美国专利 No.4,916,828 (1990): 使用与“填料”混合或由其来分散的 TMI。

b) 美国专利 No.4,734,999 (1987): 使用包括汲取管的起泡器, 汲取管的端部上装有玻璃料 (frit) 分配器, 起泡器底部直径比顶部小。

c) 美国专利 No.5,019,423 (1991): 该设计使用的载气向上流过位于有许多小孔的隔板顶上的装有固体有机金属的床。

d) 美国专利 No.4,947,790 (1990): 沿重力方向流动的载气依次流过: 厚的气体流入板、固体粉末床和薄的气体流出板。

e) PCT 专利出版物 No.WO99/28532 (1999): 使用超声波蒸发器。

f) 美国专利 No.5,603,169 (1997): 使用包括排气管、压缩板和一对多孔薄板的起泡器。

g) 美国已出版的专利申请 No.2002/0078894 A1 (2002): 该起泡器包括金属烧结过滤器而不是普通汲取管。

h) 美国专利 No.5,553,395 (1996): 该专利公开了锥形起泡器。

i) 日本已出版的专利申请 No.2003/303772: 该起泡器为固体有机金属化合物填料容器, 包括横穿过垂直隔开该容器的隔板的气流变向管。

但上述起泡器设计没有一个能解决固体有机金属发送的所有问题。上述起泡器设计没有一个能在很广工作范围内在蒸汽源完全消耗前提供具有母体材料最大提取的均匀发送速度。每一种起泡器设计都具有其能有效工作的有限的参数范围。随着固体基料的消耗, 会过早或逐渐出现非饱和载气。过早出现非饱和载气会造成差的发送效率, 并由于起泡器过早报废和更换新起泡器而浪费贵重的有机金属材料。在沉积过程中如未检测到载气饱和度百分比的缓慢下降, 则会形成不符合标准的沉积层。

本发明即是要解决上述问题。

## 发明内容

本发明主要实施例包括用于在化学气相沉积工艺过程中提供汽化化合物的起泡器，该起泡器包括：(a) 具有进口和出口的起泡室组件；(b) 与进口连接并用于提供惰性载气的装置；(c) 与出口连接、用于从起泡室组件移除汽化化合物和载气、并将该化合物发送到化学气相沉积工艺过程的装置；以及(d) 起泡室组件处于其中的温度控制装置，该装置使化合物汽化到载气中。

起泡室组件包括一个室或两个或多个串联的室，所有这些室基本垂直取向。所述一个或多个室中包含所述化合物的固态或液态源。一个室或多个串联的室沿载气穿过该一个室或多个室的流动方向的长度或总长与该一个室或多个室沿载气穿过该一个室或多个室的流动方向的横截面的平均直径相当值之比不小于约 6:1。

本发明的其他实施例包括关于所述室的长度、直径和取向、化合物和载气的组成的详细情况，这些都在下面详细说明。

## 附图说明

图 1A: 流过装有所述固体材料的细长形圆柱的载气的基本概念；

图 1B: 用于两个串联的室的气流图；

图 1C: 用于四个串联的室的气流图；

图 2: 一起泡器设计，包括直径尺寸和形状不同的三个室，两个小直径进口和出口室以及一个 U 形管大直径室，所有室通过缩小的管系串联；

图 3: 具有三个 180° 回转弯头的起泡器；

图 4: 具有三个 90° 斜接弯头的多室起泡器；

图 5: 具有由直径相同管系构成的三个室的起泡器，两个直的管系进口和出口室，以及一个 U 形管室，所有室通过缩小的管系串联；

图 6: 四室起泡器，每室底部上具有玻璃料；

图 7: 四室起泡器，每室底部上具有气体分散管；

图 8: 螺旋柱体，其中，气体向下流过该螺旋的一边，到达位于起泡

器底部上该螺旋的第二边，然后向上流动到出口，该螺旋的有效长度等于或大于该螺旋室中的一个的平均横截面的6倍；

图 9: 例 1 的 Epison 曲线；

图 10: 例 2 的 Epison 曲线；

图 11: 例 3 的 Epison 曲线。

### 具体实施方式

我们发现，使载气流过上述装有三甲基铟（TMI）的起泡器时，在大部分装在该圆柱中的 TMI 消耗掉前能提供具有 TMI 蒸汽饱和的稳定气流。（见图 1A）根据这一观察结果，本发明提供一种用于固态源（MOCVD）系统的改进的发送装置。

该起泡器设计概念包括一种独特的细长形柱体设计，该细长形柱体设计在载气中提供母体浓度饱和或接近饱和的蒸汽。该细长形柱体设计克服了上述热量和物质运输问题，因为该细长形柱体设计使流过化合物的气体的沟流减小、使经室壁传给化合物的热量最多，从而载气与固体材料的接触最多。因此，与常规的起泡器相比，该起泡器可用在低气压和高载气流速下。

化学制品的蒸汽气压与温度直接相关。为保持蒸汽气压不变，在使用中起泡器浸在恒温浴中或是包在定制的外部热交换器中。大多数 MOCVD 机采用第一种方法。这类起泡器的构型受到恒温浴的尺寸的限制。因此，这些起泡器不使用单根直的长管而是制造成具有一个或多个弯管，或制造成具有串联在一起的一组管子或具有同心管子。

本发明起泡器设计以连续、稳定的速率发送固体原材料直到大部分原材料消耗掉。这类起泡器可包括下述某些或所有特征：

- 制作材料：与装在起泡器中的固体原材料不起反应的任何合适材料如玻璃、塑料或金属。最好使用不锈钢，因为不锈钢是 MOCVD 工业中的标准规格；

- 起泡器包括输入载气的进口、排出与固态源接触后蒸汽饱和的载气

的出口以及一个或多个装载化合物源的给料口；

- 起泡器的进口和出口上可装也可不装玻璃料；
- 起泡器可包括单室也可包括多室；
- 这些室的内径在其整个长度上可相同也可不同；
- 这些室的直径或平均直径相当值为约 1.3cm—约 7.6cm；
- 这些室的横截面不限于圆形。该形状可以是圆形、椭圆形、方形、长方形、螺旋形或任何本领域技术人员已知的其它形状；
- 这些室可装有位于内部的折流板或波纹板，以增加有效路径长度；
- 这些室串联并基本垂直安置，并优选安置成与水平方向成至少约 45°。但是，这些室也可与水平方向成至少 45°角地连接成 Z 字形图案；
- 这些室可用横截面直径与室的横截面直径相同或较小的连接装置连通；
- 该起泡器组件可包括两个或多个其间用连接装置邻接的串联的室，该组件包括其端部与室邻接、平均直径为约 1.3cm—约 7.6cm 并基本水平取向的管子，邻接的室与连接装置的管之间的连接可为斜接或圆角连接；
- 各室可连接成使得，在起泡管组件中有有机金属化合物时，所述载气相继从一室流到下一室，以在起泡管组件出口处尽可能长时间地保持载气处于饱和状态。例如，如例 1 所示，本发明装有三甲基铟的起泡器在受控温度 17°C 下可在起泡器中有三甲基铟的 95% 以上的时间内发送饱和载气；
- 该起泡器在各室的底部可装、也可不装气体分散装置。该气体分散装置可为多孔件如孔隙率受控的玻璃料(见图 6)，或气体分散管(见图 7)；
- 一个室或相连的多个室的总长必需足以在起泡室组件出口处使载气中化合物的饱和度大于 90%；
- 该起泡室组件可包括两个或多个串联的室，其中至少一个室包括同心室的环形空间；
- 该起泡器可封装在外部容器中，该容器具有用于恒温流体循环的进口和出口；

- 该起泡器的各室可包在热交换器内；
- 该起泡器可用于任何液态或固态的有机金属或非有机金属化合物，只要该化合物能在可行的条件下蒸发。可能的化合物包括上述有机金属化合物以及一些非有机金属化合物中的一种或多种：三甲基铝（TMAL）、三甲基镓（TMG）、三乙基镓（TEG）、三甲基铈（TMSb）、二甲基胍（DMHy）、三甲基铟（TMI）和环戊二烯基镁（ $Cp_2Mg$ ）、四溴化碳（ $CBr_4$ ）、四氯化铪（ $HfCl_4$ ）；
- 当化合物为液态时，载气只向上流过所述室；
- 当化合物为固态时，其可包括任何大小和形状的颗粒，只要该颗粒便于从为此设置的开口装入起泡室中；
- 载气可选自：氢气、氮气和惰性气体（例如氩气、氦气）。氢气是优选的载气；
- 这些室的内壁可做成波纹状或包括折流板，其中波纹或折流板的方向与载气流动方向基本垂直；
- 待蒸发的化合物可包括混有填料的固体颗粒。该填料可包括与化合物和载气不起化学反应的球形或其它形状的颗粒。该填料可包括由不锈钢和/或玻璃制成的球或其它形状的物体。

为说明本发明给出如下例子：

#### 例 1

将三甲基铟（320g）装入图 2 的起泡器中，将氢气用作载气。该实验的条件为 300scm 的氢气流量、225 Torr 的受控下游压力和 17℃ 的恒温。利用 Epison 工具监测氢气中的 TMI 浓度。如图 9 中的 Epison 曲线所示，TMI 发送速度直到 TMI 消耗至少 95% 仍保持不变。

实验详情：

图 2 的起泡器

填充物重量：320g TMI<sub>n</sub>

长度与直径相当值的比：20

室的总数：3

测试条件:

$P = 225\text{Torr}$  (300mbar)

$T = 17^\circ\text{C}$

$\text{H}_2$  流量 = 300sccm

例 2

将三甲基铟 (320g) 装入图 2 的起泡器中, 将氢气用作载气。该一系列实验的条件为 600、700 和 1000sccm 的氢气流量、180Torr 的受控下游压力和  $17^\circ\text{C}$  的恒温。用 Epison 工具监测氢气中的 TMI 浓度。如图 10 中的 Epison 曲线所示, TMI 发送速度直到 TMI 消耗至少 92% 仍保持不变。

实验详情:

图 2 的起泡器

填充物重量: 320g TMI<sub>n</sub>

长度与直径相当值的比: 20

室的总数: 3

测试条件:

$P = 180\text{Torr}$  (240mbar)

$T = 17^\circ\text{C}$

$\text{H}_2$  流量 = 600、750、1000sccm

例 3

将三甲基铟 (100g) 装入单室起泡器中, 将氮气用作载气。该实验的条件为 250sccm 的氮气流量、360Torr 的受控下游压力和  $25^\circ\text{C}$  的恒温。用 Epison 工具监测氮气中的 TMI 浓度。如图 11 中的 Epison 曲线所示, TMI 发送速度在 TMI 消耗为约 30% 处显著下降。

实验详情:

图 11 的起泡器 (常规的柱体)

填充物重量: 100g TMI<sub>n</sub>

长度与直径相当值的比: 2.125

室的总数: 1

测试条件:

**P = 360Torr ( 480mbar )**

**T = 25℃**

**N<sub>2</sub> 流量 = 250scm**

上述各例非常令人信服地表明，一个室或多个串联的室沿载气在该一个室或多个室中的流动方向的长度或总长与该一个室或多个室的横截面的平均直径相当值的比不小于约 6:1 的起泡器，能获得的蒸发化合物的发送速度保持不变的程度是当该比小于 6:1 时无法获得的。

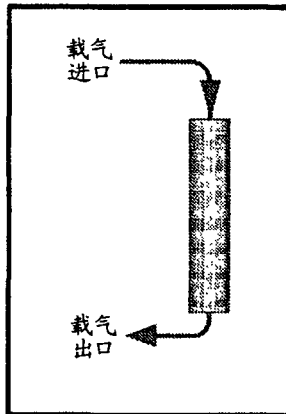


图 1A

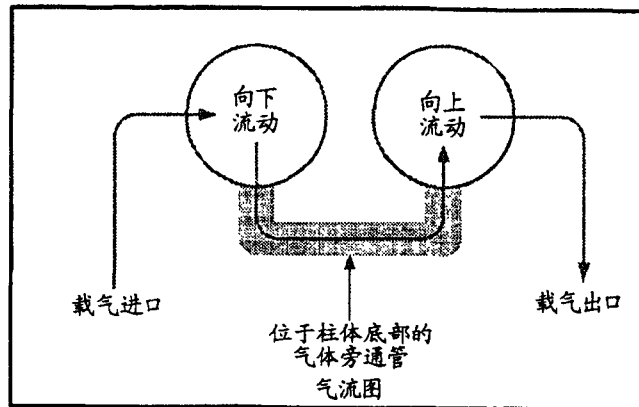


图 1B

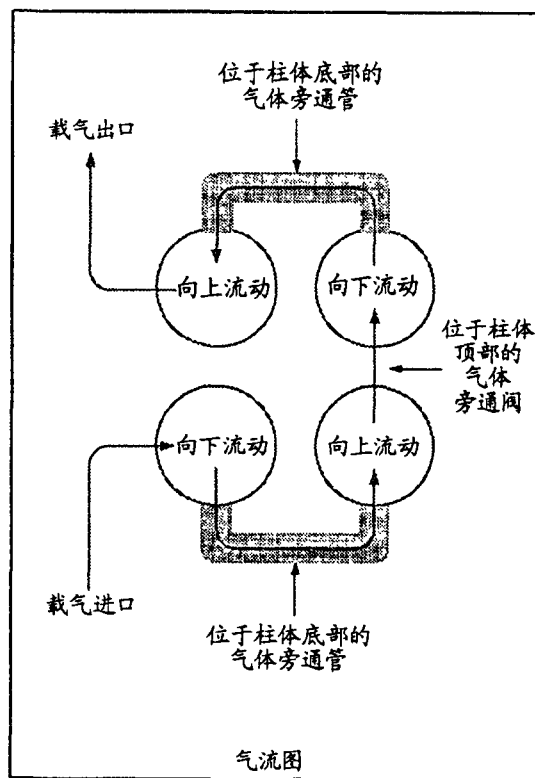


图 1C

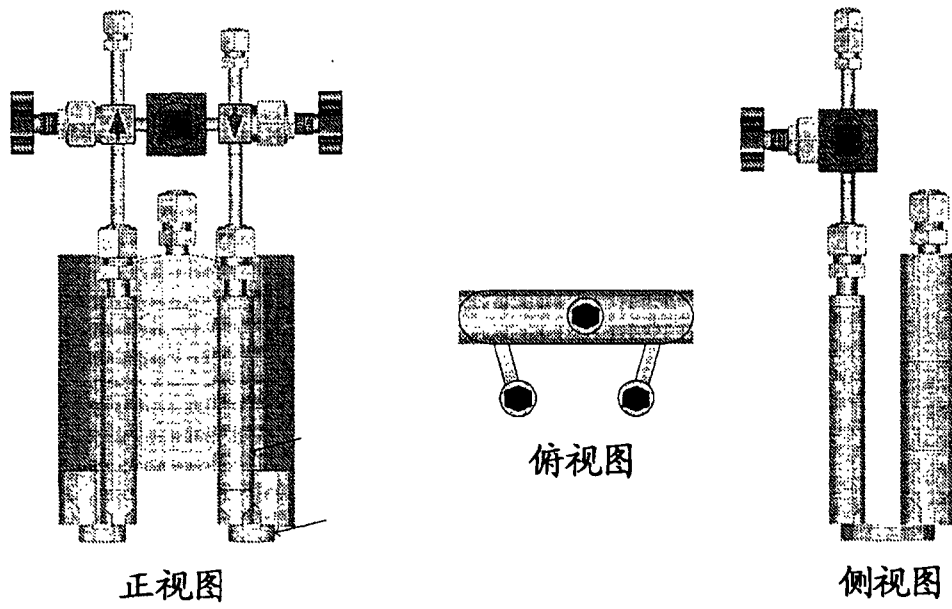


图 2

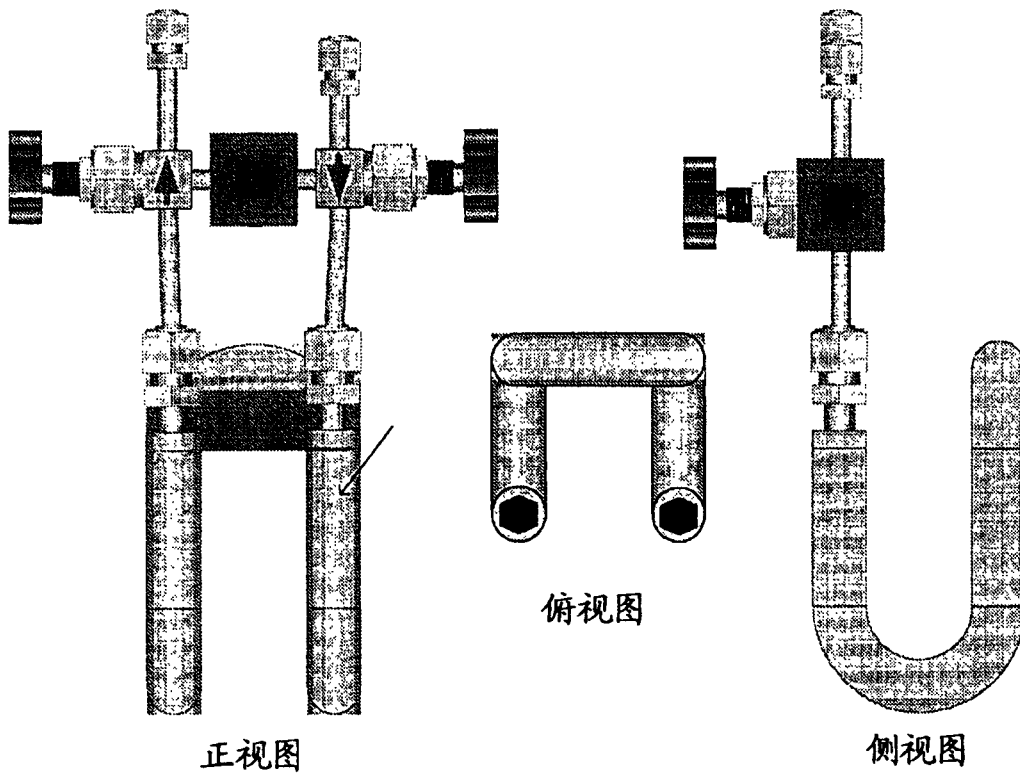


图 3

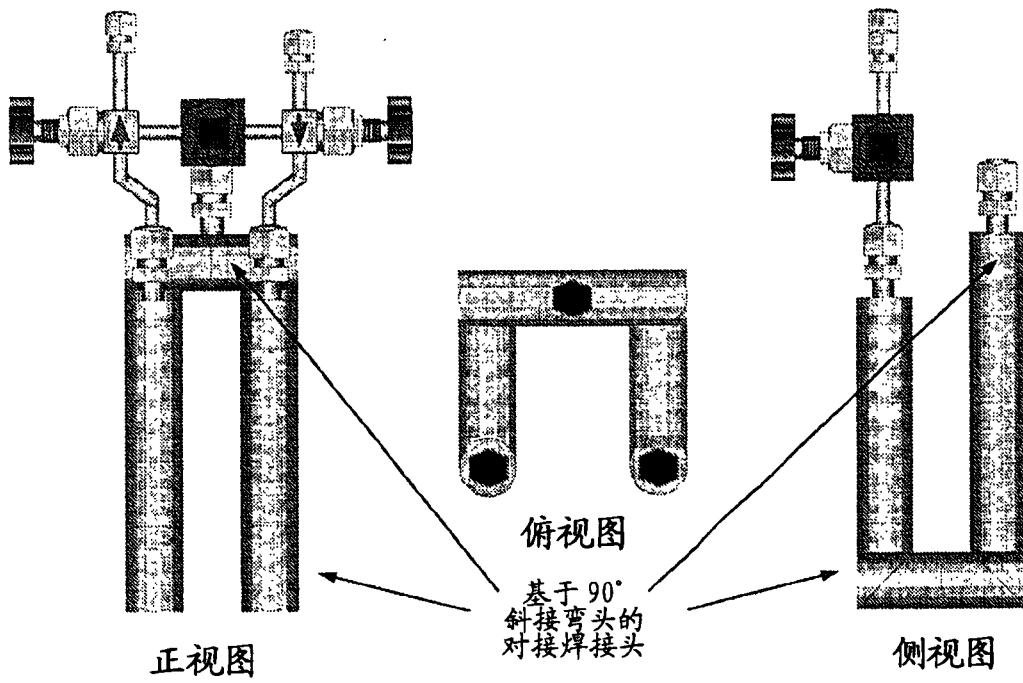


图 4

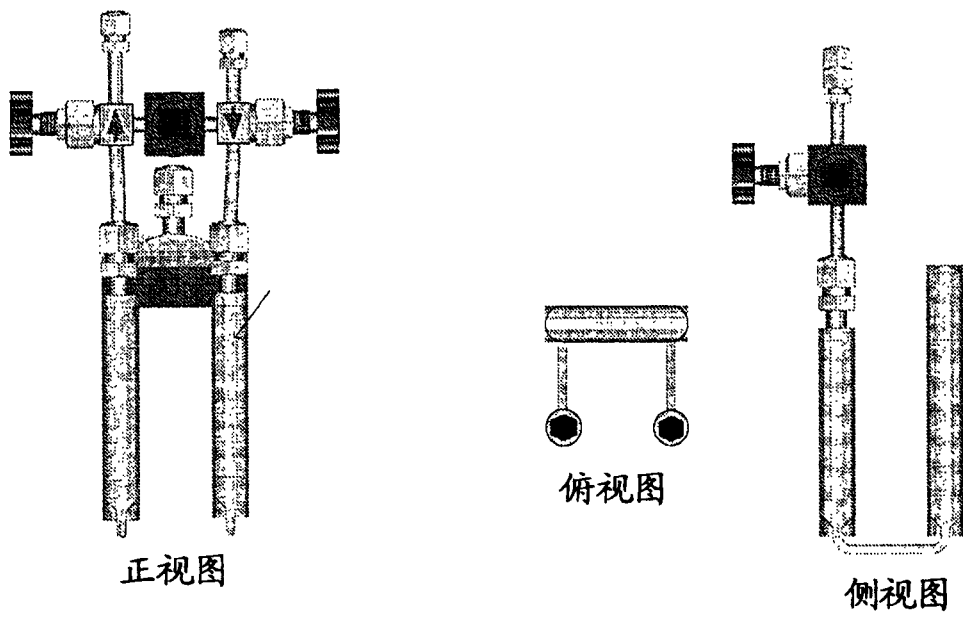


图 5

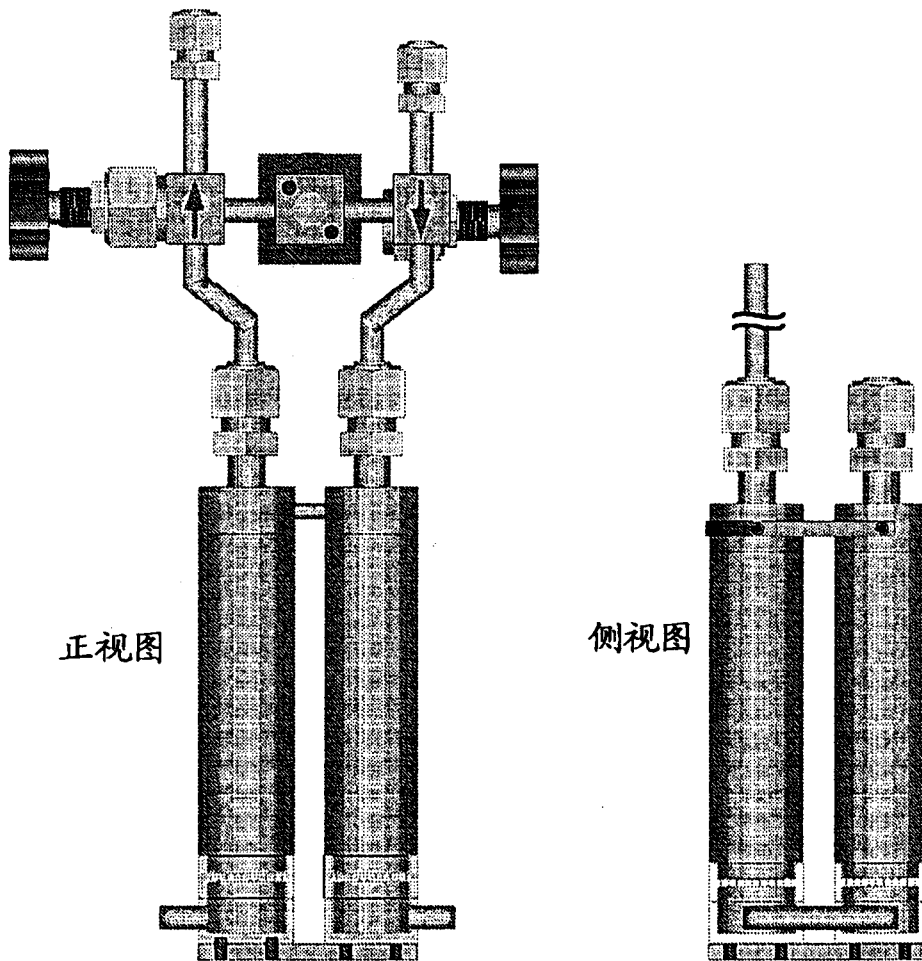


图 6

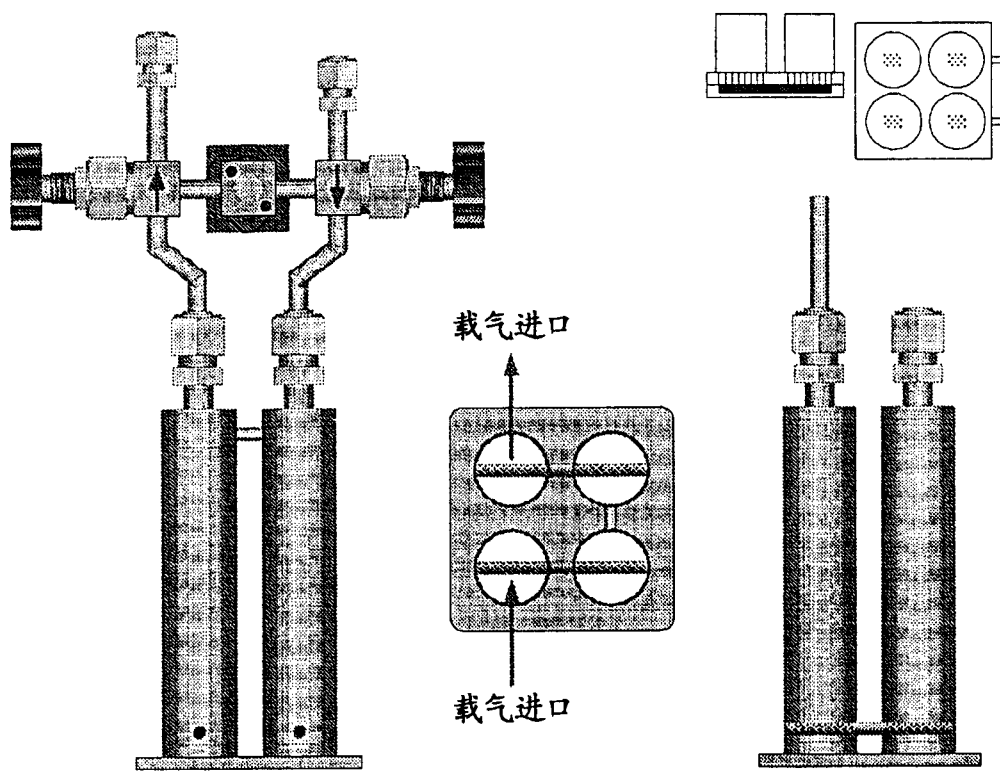


图 7

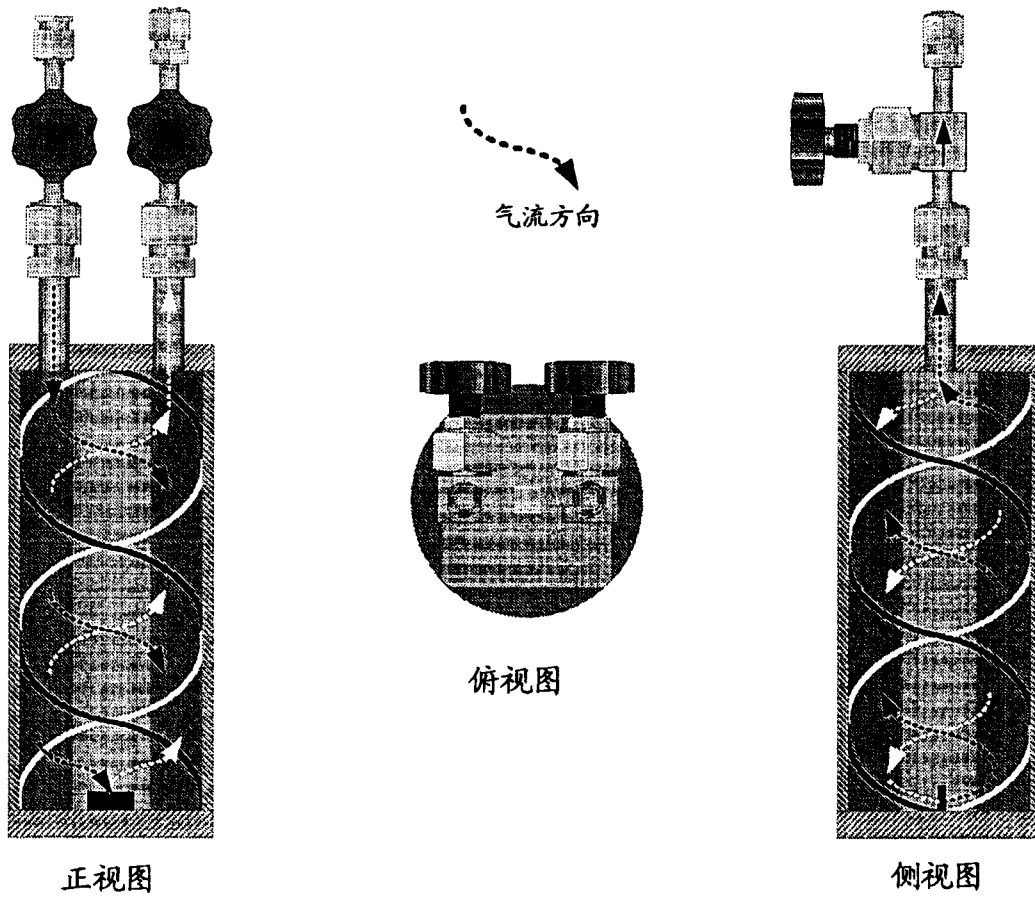


图 8

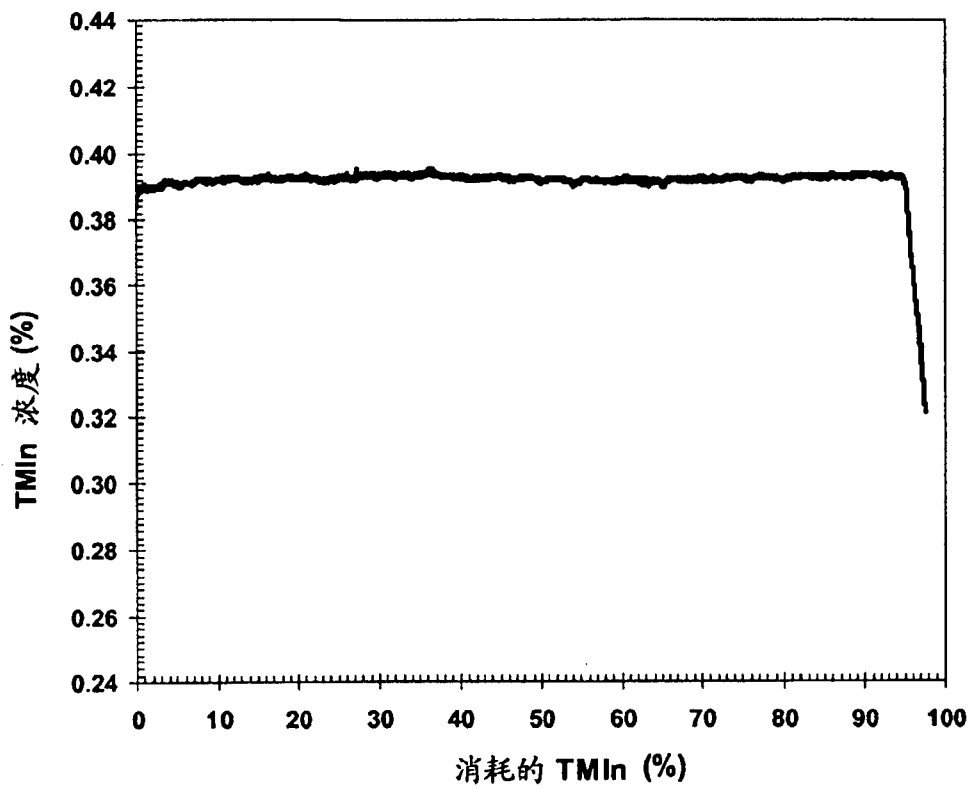


图 9

TMIIn 浓度与消耗之间关系的 Epison 曲线

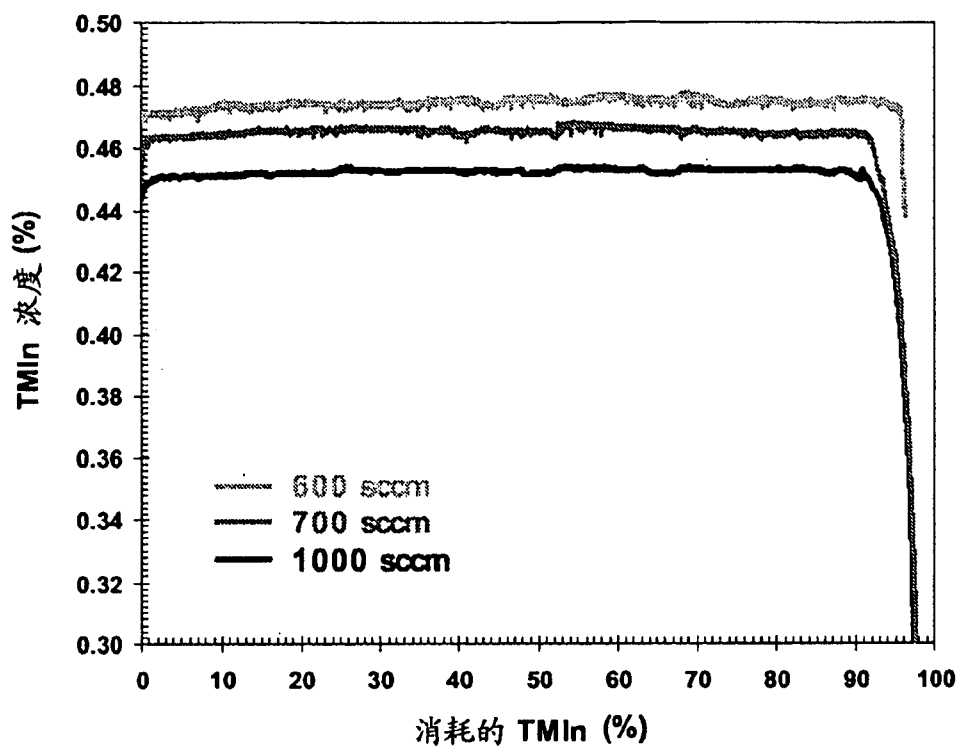


图10

TMIIn 浓度与消耗之间关系的 Epison 曲线

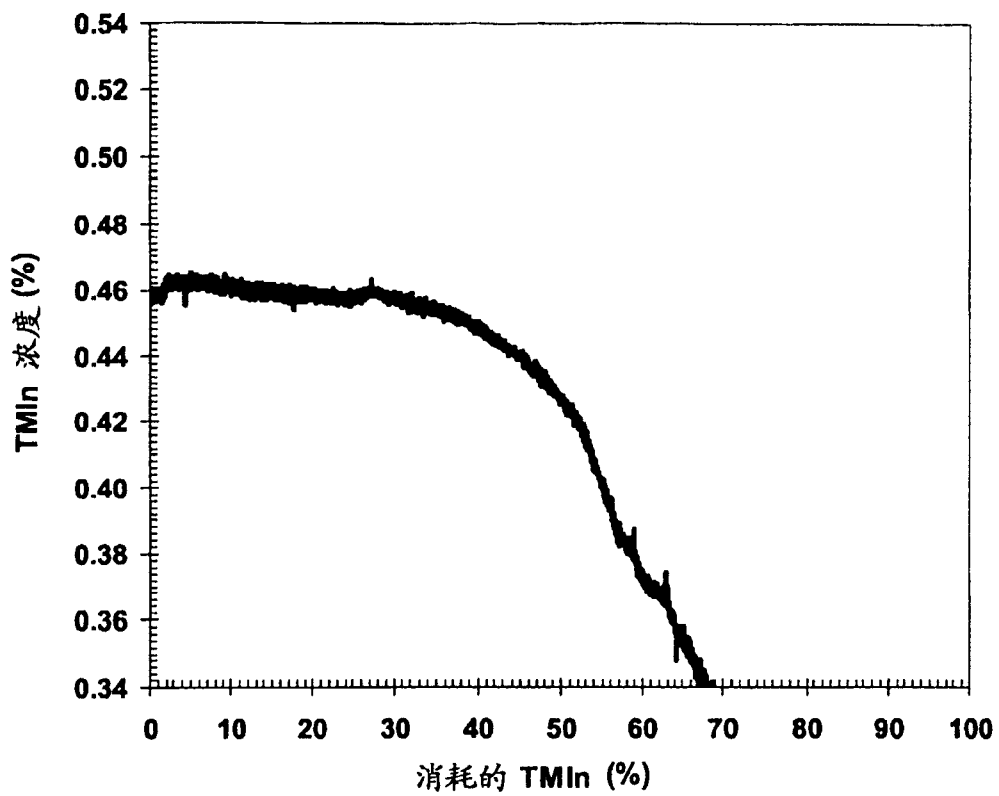


图 11

TMIIn 浓度与消耗之间关系的 Epison 曲线