

Даний винахід стосується забезпечення металоорганічної пари для виробництва напівпровідників.

Для зростання MOCVD металоорганічні сполуки є вихідними речовинами для галузі напівпровідникових сполук. Металоорганічні сполуки, які типово застосовуються як попередники для хімічного осадження з парової фази, включають триметилалюміній (TMAI), триметилгалій (TMG), триетилгалій (TEG), триметилсурму (TMSb), диметилгідразин (DMHy), триметиліндій (TMI) і циклопепіпадісінлмагій (Cr_2Mg).

Переважно, летку металоорганічну сполуку для осадження з парової фази подають у барботер і піддають вливу постійної температури, де газ-носіє, такий як водень або азот, вводять для транспортування сполуки і доставки її в камеру осадження з парової фази.

Хороший метод доставки металоорганічного попередника забезпечує потік газу з відомою постійною, контрольованою кількістю наявної металоорганічної речовини. Для рідких металоорганічних сполук цей метод є загальною простою маніпуляцією, оскільки масопередача і кінетика випаровування є досить швидкими для забезпечення концентрацій, близьких до насичення при найбільш раціональних швидкостях потоку газу-носія. Термін "барботер" застосовують, загалом, у галузі CVD для позначення будь-якого контейнера для попередника, який використовується для доставки газу-носія, що насичується у вищезазначеному попередникові. У разі твердих металоорганічних речовин, особливо TMI, одержання послідовної доставки виявилось постійною проблемою. У цьому випадку, кінетика пароутворення є більш повільною і залежить від таких чинників, як морфологія продукту, температура, час контакту з газом і площа поверхні. Дрібно поділений, неправильний матеріал з великою площею поверхні буде випаровуватись швидше, ніж однорідний, щільний, більш масивний матеріал. Масопередача є також більш проблематичною. Важливо забезпечити достатній час контакту для більш повільного процесу випаровування і важливо утримувати газ-носіє у русі через усі експоновані поверхні при швидкостях, достатніх для доставки відповідної кількості попередника в CVD камеру. Утворення каналів, наприклад, знизить як час контакту, так і площу, що зазнає впливу текучого газу. Відомо, що інші чинники, такі як зміни тиску, по мірі того, як газ-носіє протікає крізь шар попередника, викликають мінливі швидкості доставки і зміни в ступені насичення газу-носія.

Також дуже бажаним є забезпечення постійної і стійкої доставки пари від твердого металоорганічного попередника при концентрації, близькій до насичення, у виробництві сполук для напівпровідникових пристроїв. На нестійкій швидкості доставки пари для металоорганічних попередників впливає ряд чинників:

- зменшення загальної площі поверхні твердої речовини відбувається безперервно внаслідок виснаження твердого попередника. Невеликі, з великою площею поверхні частинки переважно випаровуються, що спричиняє швидке зменшення площі поверхні на ранній стадії періоду придатності шару;
- утворення каналів, яке може відбуватися внаслідок ерозії шару твердого попередника;
- зміни тиску всередині шару під час роботи;
- ефекти зростання зерен внаслідок процесу агломерації, які відбуваються при випаровуванні і сублімації твердого матеріалу нарівні з супутньою рівновагою, при якій на поверхнях твердого попередника відбувається переосадження. При насиченні газу переосадження відбувається при тій же швидкості, але морфологія шару змінюється для підтримки більш низької площі поверхні;
- газові тракти стають коротшими, і доступна площа поверхні стає зниженою, по мірі споживання твердого попередника. Отже, насичення газу-носія парою металоорганічного попередника стає все менш ймовірним.

Ідеальна конструкція барботера повинна вирішувати вищезазначені проблеми і здійснювати наступні завдання:

- забезпечення стійкої, постійної швидкості доставки пари доти, поки в барботері не наступить по суті повна витрата твердої металоорганічної речовини;
- забезпечення концентрації насичення або близької до насичення при найбільш загальноприйнятих раціональних робочих параметрах, таких як температура, тиск, тип газу-носія (N_2 , H_2 і т. д.) і швидкість потоку газу-носія;
- забезпечення швидкого відклику і швидкого повторного встановлення стійкої, постійної швидкості доставки пари, коли робочі параметри змінюються.

Відомі загальні підходи до доставки пари від твердих металоорганічних речовин:

1) Розчин TMI: Недоліки, відмічені в даній галузі при використанні "розчину TMI" включають винесення аерозолів розчинника і непостійні і змінні швидкості доставки для загального індю при використанні TMI/TEI:

а) Патент США 5232869 (1993): як практично застосовується EpiChem. У цьому випадку, застосовується суспендована рідина для подолання кінетики і масопередачі. Твердий попередник розчиняється в розчиннику, по мірі його витрачання за допомогою випаровування для підтримки умов рівноваги і постійних швидкостей доставки.

б) Патент США 5502227 (1996): TMI розчиняють у R_3In , такому як триетиліндій (TEI).

2) Ще один загальний підхід, що поліпшує однорідність потоку і контакт тверда речовина-газ у барботері. Існують такі стратегії, які використовувалися до цього часу:

а) Патент США 4916828 (1990): Застосування TMI, змішаного або диспергованого при "набиванні".

б) Патент США 4734999 (1987): Застосування барботера, що включає в себе заглибну трубку, забезпечену фритованим розподільником на кінці трубки і зменшеним діаметром барботера на дні порівняно з верхньою частиною.

с) Патент США 5019423 (1991): У даній конструкції використовується газ-носіє, що тече вгору через набивний шар твердого металоорганічного матеріалу на верхній частині перегородки, яка містить множинні пори.

д) Патент США 4947790 (1990): Газ-носіє тече у напрямі сили тяжіння в наступній послідовності: через товсту пластину вводу газу, твердий шар порошку і тонку пластину виводу.

е) Оpubлікований патент PCT WO 99/28532 (1999): застосовують ультразвуковий випарник.

ф) Патент США 5603169 (1997): Описується застосування барботера, що містить відкачну трубку, що стискає пластину і пару пористих тонких пластин.

г) Оpubлікована патентна заявка США 2002/0078894 AI (2002): даний барботер містить фільтр із

плавленого металу в більшій мірі, ніж загальноприйняту заглибну трубку.

h) Патент США 5552395 (1996): У цьому патенті описується застосування барботера у формі конуса (конічною).

i) опублікована патентна заявка Японії 2003/303772: Цей барботер являє собою контейнер для упаковки твердої металоорганічної сполуки, який має трубопровід перемикання напряму потоку, який пересікає розподільну пластину, що вертикально розділяє контейнер.

На жаль, жодна з раніше описаних конструкцій барботера не вирішує всі проблеми доставки металоорганічної твердої речовини. Жодна з вищезазначених конструкцій барботера не здатна забезпечити однорідну швидкість доставки з максимальним підйомом матеріалу попередника доти, поки не станеться по суті повне витрачання джерела пари в широкому робочому інтервалі. Кожна конструкція барботера має обмежений інтервал параметрів, у якому вона працює найбільш ефективно. Прорив ненасиченого газу-носія відбувається передчасно або поступово, по мірі витрати твердого субстрату. Передчасний прорив приводить до низької ефективності доставки і втрати цінного металоорганічного продукту внаслідок раннього видалення і заміни на новий барботер. Повільне зниження процента насичення газу-носія може приводити до одержання субстандартних шарів осадження, якщо його не визначають під час процесу осадження.

Даний винахід вирішує вищезгадані проблеми.

У своєму первинному варіанті здійснення даний винахід включає в себе барботер для забезпечення випаруваної сполуки в процес хімічного осадження з парової фази, що містить: (a) збірну конструкцію барботера, що має ввід і вивід; (b) засіб для забезпечення інертного газу-носія, сполучений із вводом; (c) засіб для видалення випаруваної сполуки і газу-носія зі збірної конструкції камери і передачі сполуки в процес хімічного осадження з парової фази, сполучений із виводом; і (d) засіб температурного контролю, в який уміщена збірна конструкція камери барботера, яка спричиняє випаровування сполуки в газ-посій.

Збірна конструкція камери барботера містить одну камеру або дві і більше камери, сполучені в ряд, причому всі камери знаходяться по суті в вертикальній орієнтації. Камера або камери містять тверде або рідке джерело сполуки. Відношення між довжиною камери або загальною довжиною камер, сполучених у ряд, відносно до напрямку потоку газу-носія через камеру або камери і середнього діаметру, еквівалентного поперечному розрізу камери або камер, відносно напрямку потоку газу-носія через камеру або камери складає не менше ніж приблизно 6:1.

Інші варіанти здійснення винаходу охоплюють деталі, що включають довжину, діаметр і орієнтацію камер, композицію сполуки і газу-носія, які детально описуються далі в даному документі.

На кресленнях представлено:

Фіг.1A - основна ідея плинину газу-носія через довгу, вузьку колону, набиту твердим матеріалом, що піддається впливу.

Фіг.1B - діаграма потоку газу для двох камер у ряду.

Фіг.1C - діаграма потоку газу для чотирьох камер у ряду.

Фіг.2 - конструкція барботера з трьома камерами з різними розмірами діаметрів і формами: дві камери вводу і виводу меншого діаметра; і одна камера у вигляді U-трубки з більшим діаметром. Всі камери сполучені в ряд через понижувальні трубки.

Фіг.3 - барботер з трьома 180° зворотно-зігненими радіусними колінами.

Фіг.4 - багатокамерний барботер з трьома 90° кутовими колінами.

Фіг.5 - барботер з трьома камерами з трубками одного діаметра: дві камери з прямим вводом і виводами через трубки; і одна камера у вигляді U-подібної трубки. Всі камери сполучені в ряд через понижувальні трубки.

Фіг.6 - чотирикамерний барботер з прокладкою на дні кожної камери.

Фіг.7 - чотирикамерний барботер з газорозподільною трубою на дні кожної камери.

Фіг.8 - спіральний циліндр, у якому газ проходить униз через одну сторону спіралі, сполучається з другою стороною спіралі на дні барботера, і переміщується вгору до виходу. Ефективна довжина спіралі дорівнює або більша ніж у 6 разів середнього поперечного розрізу однієї зі спіральних камер.

Фіг.9 - профіль Епісона, пов'язаний із прикладом 1.

Фіг.10 - профіль Епісона, пов'язаний із прикладом 2.

Фіг.11 - профіль Епісона, пов'язаний із прикладом 3.

Докладний опис винаходу

Було з'ясовано, що проходження газу-носія через барботер, як в узагальненому вигляді описується вище, завантажений триметиліндієм (TMI), забезпечує стійкий потік газу, який насичують паром TMI доти, поки не витрачається велика частина TMI, завантаженого в колону (див. Фіг.1A). На основі даного спостереження даний винахід надає поліпшений пристрій доставки для системи з твердим джерелом (MOCVD).

Концепція конструкції барботера включає конструкцію вузького, довгого унікального циліндра, яка забезпечує концентрацію насичення або близьку до насичення пари попередника в газі-носії. Ця конструкція вузького, довгого циліндра дозволяє вирішити раніше описані проблеми тепло- і масопередачі, оскільки вона забезпечує максимальний контакт газу-носія з твердою речовиною за допомогою мінімізації утворення каналів газу через сполуки і сприяє максимальній теплопередачі через стінку камери до сполуки. Отже, барботер може застосовуватися при більш низькому тиску і більш високих швидкостях потоку газу-носія порівняно із загальноприйнятими барботерами.

Тиск пари хімікату безпосередньо пов'язаний із температурою. Для підтримання постійного тиску пари використовувані барботери або занурюють у ванну з постійною температурою (термостат) або обладнують сорочкою виготовленою на замовлення зовнішнього теплообмінника. Більшість установок MOCVD обладнана першим варіантом. Конфігурації таких барботерів обмежуються розмірами термостата. Отже, замість використання єдиної довгої прямої трубки, барботер може бути виготовлений з єдиною або багатьма гнутими трубками або з пучком труб, сполучених разом у ряд, або з концентричними трубками.

Конструкція барботера даного винаходу надає безперервні, стійкі швидкості доставки матеріалу твердого

джерела до витрачання більшої частини матеріалу джерела. Такі барботери можуть включати деякі або всі ознаки, описані нижче:

- Конструкційний матеріал: будь-який придатний матеріал, такий як скло, пластик або метал, який є інертним щодо наявного в ньому твердого джерела. Нержавіюча сталь є переважною, оскільки входить у стандартну специфікацію в галузі MOCVD.

- Барботер має отвір вводу для впускання газу-носія, випускний отвір виводу для виходу газу-носія, насиченого паром після контакту з твердим джерелом, і один або більше отворів заповнення для завантаження джерела сполуки.

- Отвори вводу і виводу можуть бути встановлені або з прокладкою, або без неї.

- Барботер може містити або одну камеру або багато камер.

- Внутрішні діаметри камер можуть бути однаковими або різними по всій їх довжині.

- Діаметри або середній діаметр, еквівалентні камерам, знаходяться в інтервалі від приблизно 1,3см до приблизно 7,6см.

- Камери не обмежуються круговою формою у своїх поперечних розрізах. Вони можуть бути округлими, овальними, прямокутними, спіральними або будь-якими іншими, відомими фахівцеві в даній галузі.

- Камери можуть бути обладнані внутрішніми перегородками або рифленнями для збільшення ефективної довжини шляху.

- Камери сполучені в ряд і знаходяться по суті у вертикальному положенні, але переважно розташовані під кутом, що дорівнює щонайменше приблизно 45°C від горизонталі. Однак вони також можуть бути сполучені за схемою зигзагу під кутом, що дорівнює щонайменше приблизно 45°C від горизонталі.

- Камери можуть з'єднуватися з використанням вузлів з'єднання, які мають однакові або менші діаметри в поперечному розрізі, ніж діаметри камер.

- Збірна конструкція барботера може містити дві або більше камери в ряду з вузлами з'єднання між камерами в суміжній послідовності, що містить трубки, які знаходяться по суті в горизонтальній орієнтації і мають середні діаметри від приблизно 1,3см до приблизно 7,6см, сполучені по кожному кінцю з камерами в суміжній послідовності, з'єднання між камерами суміжної послідовності і трубками вузлів з'єднання може являти собою кутові або округлі фітинги.

- Камери можуть бути сполучені таким чином, що вказаний газ-носіє проходить з однієї трубки до наступної по ряду для підтримання умов насичення газу-носія в місці виводу збірної конструкції трубок барботера протягом тривалого часу, наскільки можливо, в той час як металоорганічна сполука знаходиться в збірній конструкції барботера. Наприклад, як ілюстровано в прикладі 1, барботер, відповідно до винаходу, набитий триметиліндієм з контрольованою температурою, що дорівнює 17°C, досягає подачі насиченого газу-носія протягом 95% часу знаходження триметиліндію в барботері.

- Барботер може бути забезпечений газорозподільним пристроєм на дні кожної камери або не мати його. Газорозподільний пристрій може являти собою пористий елемент, такий як фрита, що має контрольовану пористість (див. Фіг.6), або газорозподільну трубку (див. Фіг.7).

- Загальна довжина камери або сполучених камер повинна бути достатньою для газу-носія, щоб бути насиченим на >90% сполукою на виводі збірної конструкції камери барботера.

- Збірна конструкція камери барботера може містити дві або більше камери в ряду з вузлами з'єднання між камерами в суміжній послідовності, що містить трубки, які знаходяться по суті в горизонтальній орієнтації і мають середні діаметри від приблизно 1,3см до приблизно 7,6см, сполучені по кінцю з камерами в суміжній послідовності, причому з'єднання між камерами суміжної послідовності і трубок вузлів з'єднання може являти собою кутові або округлі фітинги.

- Камери можуть бути сполучені таким чином, що вказаний газ-носіє проходить з однієї трубки до наступної по ряду для підтримання умов насичення газу-носія на виводі збірної конструкції трубок барботера настільки довго, наскільки можливо, в той час як металоорганічна сполука знаходиться в збірній конструкції барботера. Наприклад, як проілюстровано у прикладі 1, барботер винаходу, набитий триметиліндієм з контрольованою температурою 17°C, досягає подачі насиченого газу-носія протягом 95% часу перебування триметиліндію в барботері.

- Барботер може бути забезпечений або не забезпечений газорозподільним пристроєм на дні кожної камери. Газорозподільний пристрій може являти собою пористий елемент, такий як фрита, що має контрольовану пористість (див. Фіг.6), або газорозподільну трубку (див. Фіг.7).

- Загальна довжина камери або сполучених камер повинна бути достатньою, щоб газ-носіє був насичений >90% сполукою на виводі збірної конструкції барботера.

- Збірна конструкція барботера може містити дві або більше камер, сполучених у ряд із щонайменше однією з камер, яка містить кільцевий простір із концентричних камер.

- До барботера може бути приєднаний зовнішній контейнер, обладнаний отворами вводу і виводу для циркуляції текучою середовища з постійною температурою.

- Індивідуальні камери барботера можуть бути забезпечені сорочкою теплообмінника.

- Барботер можна використовувати з будь-якою сполукою, рідкою або твердою, металоорганічною або неметалоорганічною, оскільки сполука здатна випаровуватися в практичних умовах. Можливі сполуки включають вищезазначені металоорганічні сполуки, а також неметалоорганічні сполуки, які включають один або більше з: триметилалюмінію (TMAL), триметилгалію (TMG), триетилгалію (TEG), триметилсурми (TMSb), диметилгідразину (DMliu), триметиліндію (TMI) і циклопентадієнілмагнію (Cp₂Mg), тетраброміду вуглецю (CBr₄) тетрахлориду гафнію (HfCl₄).

- Коли сполука являє собою рідину, потік газу-носія буде направлений тільки вгору через камеру або камери.

- Коли сполука являє собою тверду речовину, вона може містити частинки будь-якого розміру і форми, оскільки частинки можуть бути завантажені загальноприйнятим способом і набиті в камеру або камери барботера через отвори, надані для цього.

- Газ-носієй може бути вибраний із групи газів, яка складається з водню, азоту й інертних газів (прикладом є: аргон, гелій). Водень є переважним газом-носієм.

- Внутрішні стінки вказаних камер або камери можуть бути рифленими або містять перегородки, причому рифлення або перегородки по суті вирівняні перпендикулярно напрямку потоку вказаного газу-носія.

- Сполука, яка підлягає випаровуванню, містить частинки твердої речовини, змішаної з набивкою. Набивка може містити по суті сферичні частинки або інші форми, інертні до вказаних сполук і газу-носія. Набивка може містити кульки з нержавіючої сталі і/або скло або інші форми.

Наступні приклади наводяться для ілюстрації винаходу:

Приклад 1

Триметиліндій (320г) завантажують у барботер Фіг.2, і як газ-носієй використовують водень. Експеримент відбувається за таких умов: швидкість потоку водню 300см^3 , контрольований спадний тиск 225 Торр і постійна температура 17°C . Для реєстрації концентрацій TMI у водні застосовують інструмент Епісона. Як показано на профілі Епісона на Фіг.9, швидкість доставки TMI є постійною до щонайменше 95% витрати завантаження TMI.

Деталі експерименту

Барботер Фіг.2

Маса заповнення: 320г TMI

Довжина до еквівалентного діаметра: 20

Загальна кількість камер: 3

Умови тестування:

$P=225$ Торр (300мбар)

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

Потік $\text{H}_2=300\text{см}^3$

Приклад 2

Триметиліндій (320г) завантажують у барботер Фіг.2, і як газ-носієй використовують водень. Експеримент проходить за таких умов: швидкість потоку водню 600, 700 і 100см^3 , контрольований спадний тиск 180 Торр і постійна температура 17°C . Для реєстрації концентрацій TMI у водні застосовують інструмент Епісона. Як показано на профілі Епісона Фіг.10, швидкість доставки TMI є постійною до щонайменше 92% витрати завантаження TMI.

Деталі експерименту

Барботер Фіг.2

Маса заповнення: 320г TMI

Довжина до еквівалентного діаметра: 20

Загальна кількість камер: 3

Умови тестування:

$P=180$ Торр (240 мбар)

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

Потік $\text{H}_2=600, 750, 1000\text{см}^3$

Приклад 3

Триметиліндій (100г) завантажують у барботер з однією камерою, і як газ-носієй використовують азот. Експеримент проходить за таких умов: швидкість потоку азоту 250см^3 , контрольований спадний тиск 360 Торр і постійна температура 25°C . Для реєстрації концентрацій TMI в азоті застосовують інструмент Епісона. Як показано на профілі Епісона на Фіг.11, швидкість доставки TMI значно спадає при витраті, що дорівнює приблизно 30% завантаження TMI.

Деталі експерименту

Барботер Фіг.11 (Загальноприйнятий циліндр)

Маса заповнення: 100г TMI

Довжина до еквівалентного діаметра: 2,125

Загальна кількість камер: 1

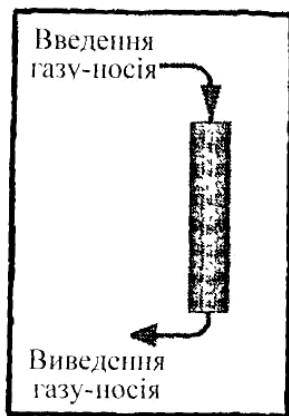
Умови тестування:

$P=360$ Торр (480мбар)

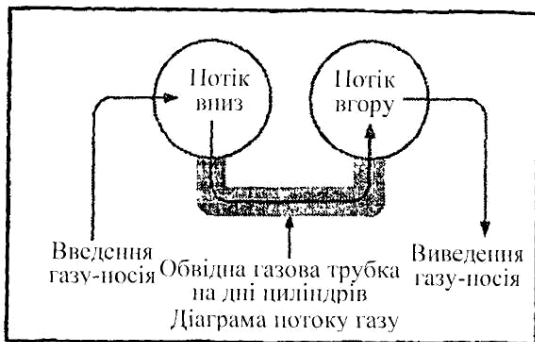
$T=25^\circ\text{C}$

Потік $\text{N}_2=250\text{см}^3$

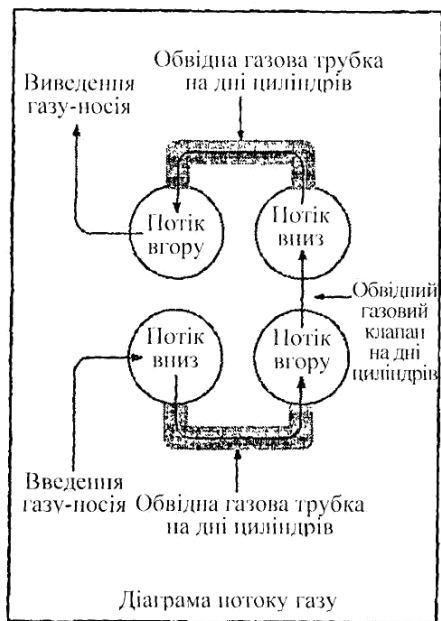
Вищенаведені експерименти переконливо ілюструють, що барботер, який має відношення між довжиною камери або об'єднаною довжиною камер, сполучених у ряд, по відношенню до напрямку потоку газу-носія через камеру або камери і середнім діаметром, еквівалентним поперечному розрізу камери або камер по відношенню до напрямку потоку газу-носія через камеру або камери не менше, ніж приблизно 6:1, досягає швидкості доставки випарованої сполуки, яка є постійною в тій мірі, і яка неможлива, коли дане відношення складає менше, ніж приблизно 6:1.



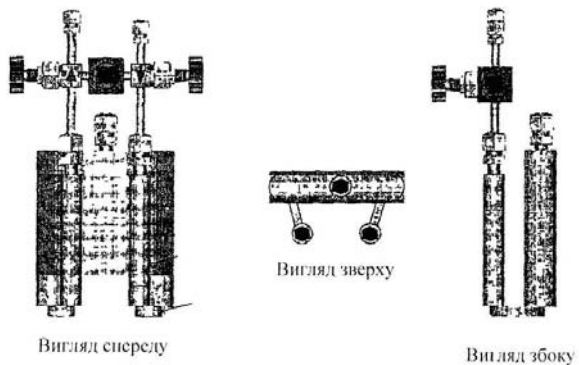
Фіг. 1А



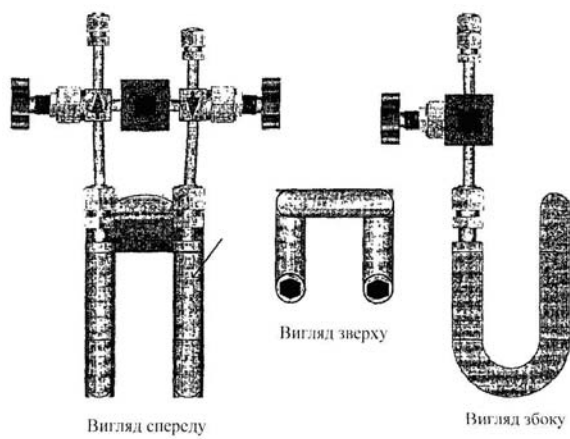
Фіг. 1В



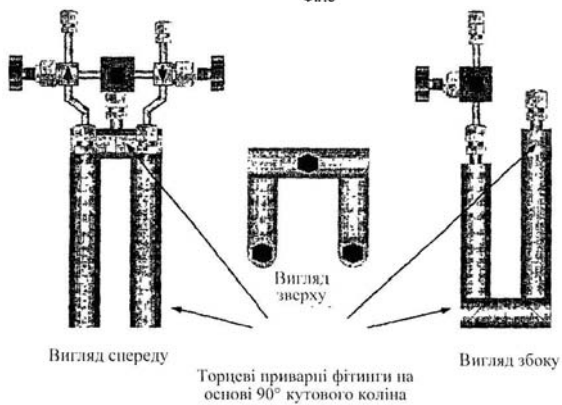
Фіг. 1С



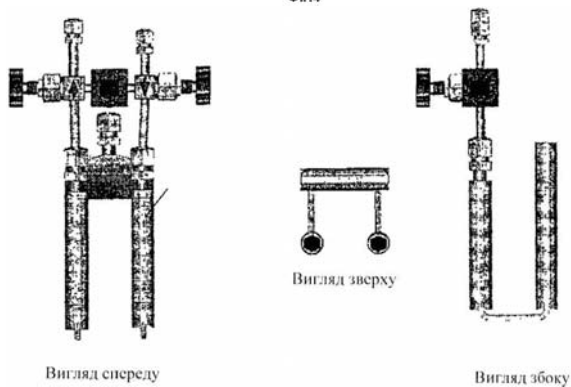
Фіг. 2



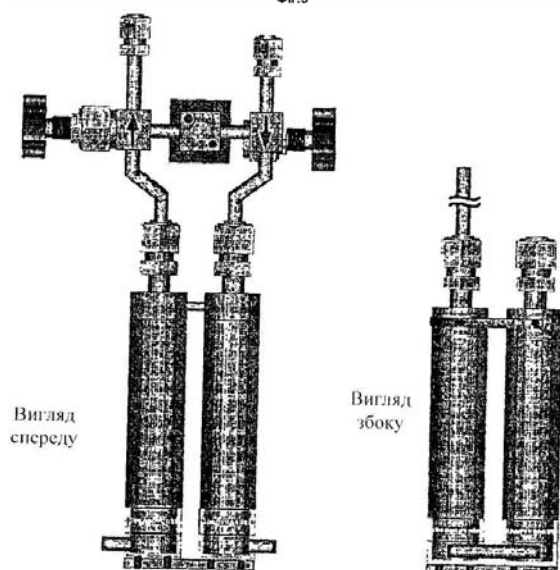
Фиг.3



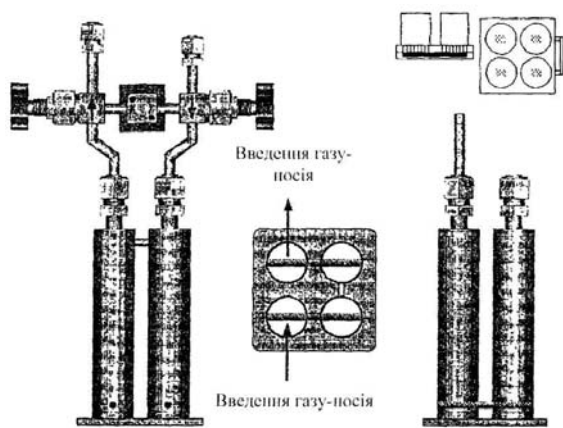
Фиг.4



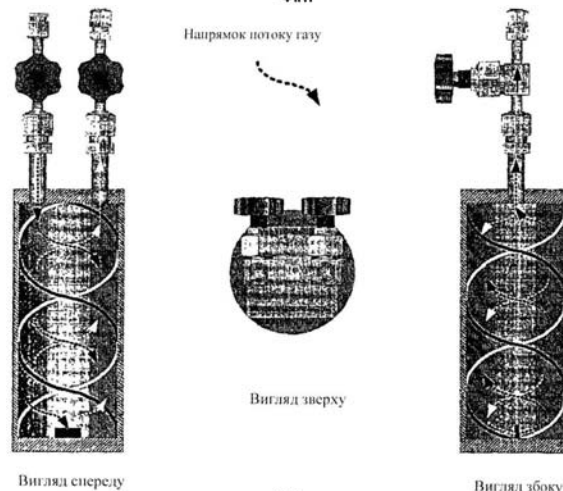
Фиг.5



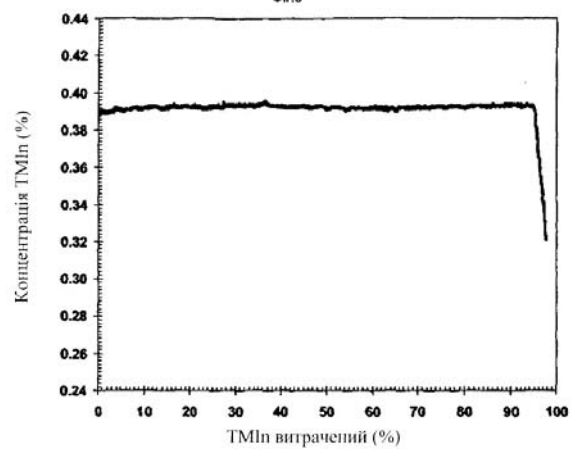
Фиг.6



Фиг.7

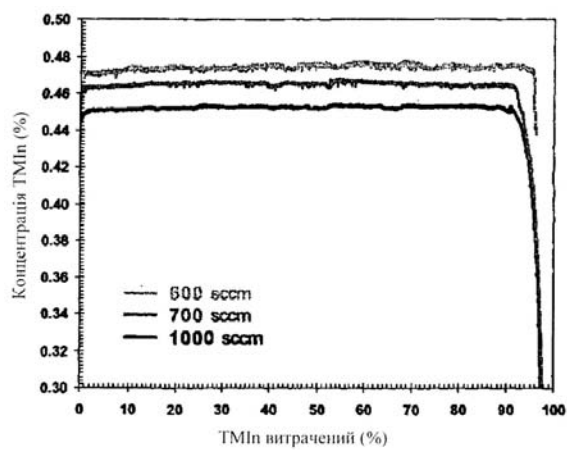


Фиг.8

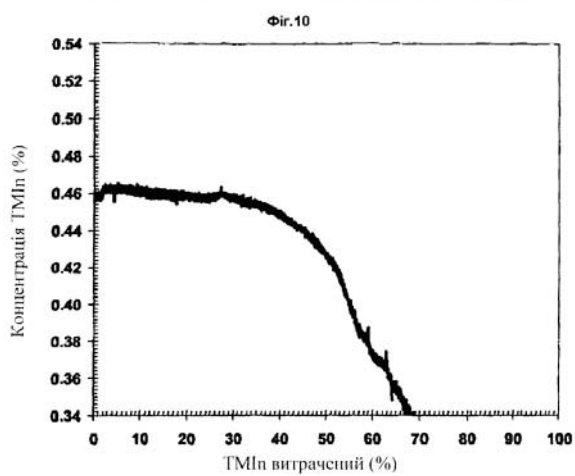


Профіль Елісона залежності концентрації TMIn від витрат

Фиг.9



Профіль Епісона залежності концентрації TMIn від витрат



Профіль Епісона залежності концентрації TMIn від витрат

Fig.11