

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 568 272**

⑳ N° d'enregistrement national :

**85 11515**

⑤① Int Cl<sup>4</sup> : C 30 B 25/08, 25/02.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 26 juillet 1985.

③③ Priorité : JP, 26 juillet 1984, n° 59-153973.

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 31 janvier 1986.

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : RESEARCH DEVELOP-  
MENT CORPORATION OF JAPAN, NISHIZAWA Junichi et  
ABE Hitoshi. — JP.

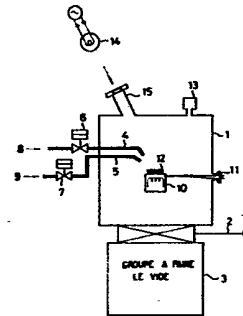
⑦② Inventeur(s) : Junichi Nishizawa et Hitoshi Abe.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et  
Petit.

⑤④ Appareil pour former un cristal de semi-conducteur.

⑤⑦ Dans un appareil de tirage de cristal de semi-conducteur,  
un substrat 12 est chauffé dans une cuve de tirage 1 mise en  
dépression sous ultravide, et des gaz contenant des éléments  
constitutifs d'un semi-conducteur qui doivent s'accumuler sur  
le substrat sont introduits dans la cuve de tirage depuis des  
sources extérieures de gaz 8, 9. Un rayonnement d'une lon-  
gueur d'onde spécifique est dirigé depuis une source exté-  
rieure d'irradiation 14 vers et sur le substrat.



**FR 2 568 272 - A1**

D

- 1 -

## APPAREIL POUR FORMER UN CRISTAL DE SEMICONDUCTEUR

La présente invention est relative à un appareil pour former un cristal de semiconducteur qui permet la formation d'une couche de tirage de cristal de semiconducteur avec une précision aussi grande qu'une  
5 seule couche moléculaire.

Un procédé de déposition chimique en phase gazeuse de métaux et de matières organiques (ci-après appelé procédé MO-CVD) et un procédé d'épitaxie par faisceau moléculaire (ci-après appelé procédé MBE) sont bien  
10 connus dans le métier en tant que techniques épitaxiales en phase vapeur pour former une mince pellicule cristalline de semiconducteur. Selon le procédé MO-CVD, des éléments des groupes III et V, qui sont des sources, et de l'hydrogène gazeux ou autre, qui  
15 est un porteur, sont introduits simultanément dans une colonne à réaction pour provoquer la croissance d'un cristal par décomposition thermique. Cependant, la décomposition thermique aboutit à une mauvaise qualité de la couche cristalline formée par tirage. Le procédé  
20 MO-CVD est également défectueux dans la mesure où on rencontre des difficultés pour maîtriser l'épaisseur de la couche avec une précision atteignant celle d'une seule couche moléculaire.

D'autre part, le procédé MBE est bien connu comme  
25 procédé de tirage de cristaux recourant à un ultraviolet. Cependant, ce procédé comporte au niveau de sa première étape une adsorption physique. La qualité du cristal est de ce fait inférieure à celle permise par le procédé CVD qui recourt à une réaction chimique. Pour le  
30 tirage d'un composé semiconducteur III-V tel que GaAs selon le procédé MBE, ces éléments des groupes III et V servent de sources, et les sources elles-mêmes sont disposées dans une chambre de tirage. Il est donc difficile de maîtriser la quantité de gaz produite en

chauffant les sources, de maîtriser la vitesse de mise en phase vapeur des sources et de remplacer les sources, ce qui crée des difficultés pour maintenir pendant longtemps une vitesse de tirage constante. De plus, la construction du dispositif d'évacuation qui rejette, par exemple, les matières vaporisées devient complexe. En outre, il est difficile de maîtriser avec précision la composition stoéchiométrique du composé semiconducteur. Par conséquent, le procédé MBE est défectueux, puisqu'on ne peut obtenir un cristal de grande qualité.

La présente invention vise principalement à réaliser un appareil pour former un cristal de semiconducteur, qui puisse provoquer le tirage d'une couche cristalline de grande qualité très pure sur un substrat avec une précision de l'ordre d'une seule couche moléculaire.

Selon la présente invention, il est réalisé un appareil pour former un cristal de semiconducteur comprenant une cuve de tirage renfermant un substrat, un moyen pour chauffer le substrat, un moyen pour faire le vide dans la cuve de tirage jusqu'à obtenir un ultravide, une buse reliée à des sources extérieures de gaz pour introduire des molécules gazeuses contenant ceux des éléments constitutifs d'un cristal qui doivent croître sur le substrat disposé dans la cuve de tirage, et un moyen émetteur de rayonnement pour émettre et diriger un rayonnement d'une longueur d'onde de 180 à 600 nm vers et sur le substrat, grâce à quoi une couche de tirage de cristal de semiconducteur d'une épaisseur pelliculaire prédéterminée est formée sur le substrat avec une précision telle qu'elle est de l'ordre d'une seule couche moléculaire.

Ainsi, du fait de la présence du moyen pour émettre et diriger un rayonnement d'une longueur d'onde de 180 à 600 nm vers et sur le substrat, la température du substrat peut être abaissée jusqu'à un niveau bas.

- 3 -

Par conséquent, un cristal de semiconducteur de grande qualité satisfaisant quant à sa composition stœchiométrique peut être réalisé. En outre, si une buse pour introduire une impureté gazeuse est présente en plus  
5 dans la cuve de tirage, n'importe laquelle des couches désirées peut être dopée avec l'impureté, et la pellicule obtenue a une répartition de concentration d'impureté très brutale, réalisant ainsi un dispositif semi-conducteur capable de fonctionner à très grande vitesse.

10 L'invention sera décrite en regard des dessins annexés sur lesquels :

la figure 1 est une vue schématique représentant la structure d'un appareil de formation de cristal de semiconducteur de la technique antérieure, précédemment  
15 mis au point par les inventeurs;

la figure 2 est une vue schématique représentant la structure d'une forme de réalisation de l'appareil pour former un cristal de semiconducteur selon la présente invention;

20 la figure 3 est une courbe représentant la relation entre la vitesse de tirage et la température de tirage du substrat;

la figure 4 est une vue schématique représentant la structure d'une autre forme de réalisation de la présente invention.  
25

Avant la description détaillée de la présente invention, la structure et le fonctionnement d'un appareil de formation de cristal de semiconducteur de la technique antérieure, précédemment mis au point par les  
30 inventeurs, seront brièvement décrits pour mieux faire comprendre la présente invention.

Considérant la figure 1, une cuve 1 de tirage de cristaux est en métal tel que l'acier inoxydable. La cuve 1 est reliée par l'intermédiaire d'une vanne 2  
35 à un groupe 3 à faire le vide qui fait le vide dans

l'intérieur de la cuve 1 pour créer un ultravide. Les buses 4 et 5 entrent dans la cuve 1 de tirage de cristaux pour introduire des composés gazeux contenant des éléments constitutifs respectivement des groupes III et V, provoquant ainsi le tirage d'un composé semi-conducteur III-V sur un substrat 12 disposé dans la cuve 1 de tirage de cristaux. Les buses 4 et 5 sont pourvues de vannes marche-arrêt 6 et 7 qui commandent les quantités introduites de composés gazeux 8 et 9 contenant les éléments constitutifs respectivement des groupes III et V. Un dispositif de chauffage 10 pour chauffer le substrat 12 est disposé dans la cuve 1 de tirage, et un thermocouple est associé au dispositif de chauffage 10 pour mesurer la température du substrat 12. Le dispositif de chauffage 10 comporte un filament de tungstène scellé dans un tube de verre quartzé, et le substrat d'un composé semiconducteur est monté sur le dispositif de chauffage 10. Une jauge 13 pour mesurer la valeur du vide interne est disposée sur la cuve 1 de tirage.

Une mince pellicule monocristalline d'un composé semiconducteur est formée d'une manière décrite ci-après par l'appareil de formation de cristal ayant la structure représentée à la figure 1. On supposera, par exemple, le cas d'un tirage épitaxial d'un monocristal de GaAs sur le substrat 12 en GaAs. Tout d'abord, on crée dans la cuve 1 de tirage une dépression déterminant un vide d'environ  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  Pascal (ci-après abrégé en Pa) en ouvrant la vanne 2 et en faisant fonctionner le groupe 3 à faire l'ultravide. On fait ensuite chauffer le substrat 12 en GaAs jusqu'à 300 à 800°C à l'aide du dispositif de chauffage 10, et du TMG (triméthylgallium) gazeux 8 est introduit, étant un gaz contenant du Ga, dans la cuve 1 de tirage en maintenant la vanne 6 ouverte pendant 0,5 à 10 secondes

- 5 -

et en maintenant la pression interne de la cuve de tirage entre  $10^{-1}$  et  $10^{-7}$  Pa. Après la fermeture de la vanne 6 et l'évacuation du gaz hors de la cuve 1 de tirage, de l' $\text{AsH}_3$  (arsine) gazeux 9 est introduit, en tant que gaz contenant As, dans la cuve de tirage 1 en laissant la vanne 7 ouverte pendant 2 à 200 secondes et en maintenant la pression interne de la cuve de tirage 1 entre  $10^{-1}$  et  $10^{-7}$  Pa. De la sorte, au moins une couche moléculaire de GaAs se forme sur le substrat 12.

Ainsi, selon l'appareil de tirage de cristal proposé précédemment par les inventeurs, le tirage d'une mince pellicule monocristalline de GaAs ayant une épaisseur voulue peut être obtenu avec une précision de l'ordre d'une seule couche moléculaire, en répétant le processus de tirage de la couche moléculaire unique de la manière décrite plus haut. Cependant, dans la cuve de tirage 1 de l'appareil de tirage de cristal de semiconducteur décrit plus haut, la vitesse de croissance épitaxiale du cristal n'est pas rapide, et la température de tirage doit être maintenue à un niveau élevé, ce qui crée des difficultés pour former un cristal de bonne qualité satisfaisant quant à la composition stœchiométrique.

En vue de résoudre le problème ci-dessus, la présente invention réalise un appareil perfectionné de tirage de cristal de semiconducteur selon lequel le tirage d'un cristal de semiconducteur de bonne qualité satisfaisant quant à la composition stœchiométrique peut être obtenu.

La figure 2 représente une des formes de réalisation préférées de la présente invention et, à la figure 2, les mêmes repères numériques sont utilisés pour désigner les parties identiques ou équivalentes qui apparaissent à la figure 1. L'appareil représenté à la

- 6 -

à la figure 2 diffère de celui représenté à la figure 1 en ce qu'une source 14 d'irradiation du substrat et un orifice 15 pourvu d'une fenêtre permettant la transmission du rayonnement entre la source d'irradiation  
5 14 vers et sur le substrat sont ajoutés.

Par exemple, une lampe à mercure haute pression de 500 W sert de source d'irradiation 14, et de l'AsH<sub>3</sub> (arsine) et du TMG (triméthylgallium) sont utilisés  
10 comme composés contenant les éléments respectifs des groupes III et V. Après l'ouverture de la vanne 2 et la mise en marche du groupe 3 à faire l'ultravide pour mettre la cuve de tirage 1 en dépression et créer un ultravide d'environ 10<sup>-7</sup> à 10<sup>-8</sup> Pa, le substrat en BaAs 12 est chauffé, par exemple entre 300 et 800°C par  
15 le dispositif de chauffage 10. La vanne 6 est laissée ouverte pendant 4 secondes pour introduire le TMG gazeux sous une pression de 10<sup>-2</sup> Pa, et le gaz présent dans la cuve de tirage 1 est ensuite évacué. Ensuite, la vanne 7 est maintenue ouverte pendant 20 sec. pour  
20 introduire l'AsH<sub>3</sub> gazeux. Le cycle comportant les phases ci-dessus est répété. Pendant les périodes d'introduction de gaz, le rayonnement issu de lampe 14 à mercure haute pression est dirigé constamment vers et sur le substrat 12 à travers l'orifice 15 pourvu  
25 d'une fenêtre. De la sorte, un cristal de GaAs croît à chaque cycle sur le substrat 12.

La figure 3 est une courbe montrant la relation entre la vitesse de tirage du cristal et la température de tirage du substrat 12. A la figure 3, le point noir  
30 indique l'absence du rayonnement, alors que le point blanc indique la présence du rayonnement. On voit à la figure 3 que le tirage du cristal ne se produit pas à la température de tirage de 400°C. Il a cependant été confirmé qu'un tirage à une vitesse de 1,0 Å/cycle  
35 est obtenu même à la température de 400°C si le rayon-

- 7 -

nement est dirigé vers et sur le substrat 12 tout en conservant les mêmes conditions d'introduction de gaz. La vitesse de tirage augmente pour passer de 3,5 Å/cycle à 4,4 Å/cycle si le substrat est irradié à la température de tirage de 600°C. L'étude des propriétés électriques a démontré que la concentration des impuretés est réduite et la mobilité des électrons et des trous est améliorée.

Pendant le processus de tirage du cristal, la lampe à mercure 14 peut être alimentée électriquement de manière discontinue. La source d'irradiation ne se limite nullement à la lampe à mercure haute pression, et une lampe telle qu'une lampe à hydrogène lourd ou une lampe au xénon émettant un rayonnement comportant le rayonnement ultraviolet, favorisant le dépôt et le tirage du cristal à la surface du substrat 12 dans le milieu gazeux fait d'AsH<sub>3</sub> et de TMG, peut être utilisée. Par ailleurs, un faisceau multiplié de laser excimer, un laser à argon ou autre peuvent être utilisés. Si le substrat 12 est irradié par un rayon laser à Ar multiplié d'un 257 nm de longueur d'onde, la vitesse de tirage augmente en partant de 1,5 Å/cycle à la température de tirage de 500°C. Par ailleurs, si le substrat 12 est irradié à la fois par un rayon laser à Ar multiplié de 257 nm de longueur d'onde et par son faisceau primaire de 514 nm de longueur d'onde à la température de tirage de 500°C, la vitesse de tirage ne présente qu'une légère accélération ou passe à 4,2 Å/cycle, mais les propriétés électriques du cristal sont fortement améliorées. Ainsi, la concentration en impureté est améliorée de  $4,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $2,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , et la mobilité des trous est améliorée de  $84 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$  à  $110 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ . En outre, la combinaison de plusieurs de ces sources d'irradiation peut être utilisée. De plus, l'émission continue d'un rayonnement

- 8 -

depuis le laser à Ar ou la lampe à mercure peut être synchronisée à l'introduction de gaz sous une forme impulsionnelle, ou une telle combinaison peut être combinée à un rayon laser excimer émis sous une forme impulsionnelle de même phase. En outre, le composé contenant Ga peut être un composé halogène tel que  $\text{GaCl}_3$ .

La figure 4 représente une autre forme de réalisation de la présente invention, conçue pour un dopage par des impuretés. Dans la mesure où la forme de réalisation de la figure 4 est une variante de celle représentée à la figure 2, les mêmes repères numériques sont utilisés pour désigner les parties identiques ou équivalentes apparaissant à la figure 2. La forme de réalisation représentée à la figure 4 diffère de celle représentée à la figure 2 en ce sens que des buses 16 et 17 sont ajoutées pour introduire des composés gazeux respectivement pour un dopage aux impuretés, et les vannes marche-arrêt 18 et 19 sont présentes respectivement sur les buses 16 et 17, afin que des quantités maîtrisées d'un composé gazeux 20 contenant un élément du groupe II et d'un autre composé gazeux 21 contenant un élément du groupe IV puissent être introduites dans la cuve de tirage 1.

On supposera maintenant le cas de la formation d'une couche de tirage du type p par l'appareil représenté à la figure 4. Dans ce cas, trois gaz, par exemple du TMG (triméthylgallium) gazeux 8, de l' $\text{AsH}_3$  (arsine) gazeux 9 et du ZMn (diméthyle de zinc) gazeux 20 qui est une impureté gazeuse sont cycliquement introduits dans la cuve de tirage 1. Selon un autre procédé, le TMG gazeux 8 et le ZMn gazeux 20 sont introduits simultanément, mais en alternance avec l' $\text{AsH}_3$  gazeux 9, ou l' $\text{AsH}_3$  gazeux 9 et le ZMn gazeux 20 sont introduits simultanément mais en alternance avec le TMG gazeux 8, pour un dopage en impureté de type p.

L'impureté gazeuse peut être du ZMCd gazeux (diméthyle de cadmium), du ZMMg (diméthyle de magnésium) gazeux, du SiH<sub>4</sub> (monosilane) gazeux, du GeH<sub>4</sub> (germane) gazeux ou autres.

5 D'autre part, si on désire la formation d'une couche de tirage de type n, du ZMSe (diméthyle de sélénium) gazeux 21, qui est une impureté gazeuse, du TMG gazeux 8 et de l'AsH<sub>3</sub> gazeux 9 sont introduits cycliquement dans la cuve de tirage 1. Selon un autre procédé, le TMG  
10 gazeux 8 et le ZMSe gazeux 27 sont introduits simultanément mais en alternance avec l'AsH<sub>3</sub> gazeux 9 pour un dopage en impureté de type n.

L'impureté gazeuse peut être du ZMS (diméthyle de soufre) gazeux, de l'H<sub>2</sub>S (sulfure d'hydrogène) gazeux,  
15 de l'H<sub>2</sub>Se (sélénure d'hydrogène) gazeux ou autres.

Dans ce cas, le débit de l'impureté gazeuse introduite est de préférence choisi pour être inférieur, par exemple, de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-6</sup> à ceux de l'AsH<sub>3</sub> gazeux 9 et du TMG gazeux 8, et la durée d'introduction des gaz est  
20 de préférence choisie pour être d'environ 0,5 à 10 secondes afin de former une couche de tirage épitaxial moléculaire ayant une répartition voulue de la concentration des impuretés dans le sens de l'épaisseur. Il apparaît en outre qu'en régulant correctement le volume  
25 et la durée de l'introduction des impuretés gazeuses, il est possible de réaliser des jonctions p-n, des répartitions non uniformes de la concentration des impuretés, des structures de transistors bipolaires telles que des structures npn, npin, pnp et pnip, des  
30 structures de transistors à effet de champ telles que des structures n<sup>+</sup>in<sup>+</sup> et n<sup>+</sup>n<sup>-</sup>n<sup>+</sup>, des structures de transistors à influences électrostatiques, des structures dethyristors pnpn, etc.

Les formes de réalisation précitées ont porté prin-  
35 cipalement sur la formation d'une couche de tirage de

cristal, par exemple de GaAs. Il apparaît cependant que la présente invention s'applique aussi efficacement à la formations de composés III-V comprenant InP, AlP et GaP. La présente invention s'applique aussi à la  
5 formation de cristaux mixtes tels que  $Ga_{(1-x)}Al_xAs$  et  $Ga_{(1-x)}Al_xAs_{(1-y)}P_y$ . Par ailleurs, la matière du substrat ne se limite nullement à GaAs, et un substrat constitué de n'importe quel autre composé semiconducteur peut être utilisé pour le tirage d'une  
10 couche hétéro-épitaxiale.

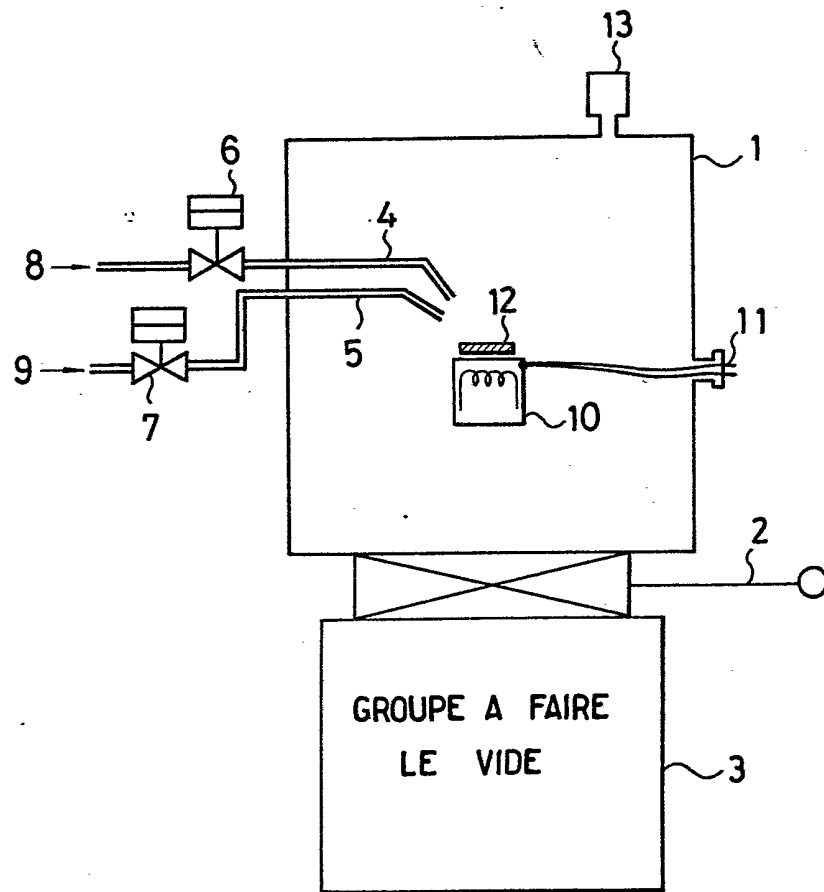
Par ailleurs, bien que les formes de réalisation précitées aient porté sur la formation d'un composé semiconducteur à titre d'exemple, la présente invention ne se limite nullement à la formation d'un tel semi-  
15 conducteur particulier et s'applique aussi efficacement et avec autant de succès au tirage d'un cristal d'un semiconducteur à un seul élément tel que ceux relevant du groupe IV. Dans ce cas, le tirage du cristal s'obtient par la combinaison de  $H_2$  gazeux et d'un gaz réactif tel que  $SiCl_4$ ,  $SiHCl_3$ ,  $SiH_2Cl_2$  ou autres chlorures,  
20 si l'élément semiconducteur est le silicium.

Dans les formes de réalisation précitées, la source de chaleur se trouve à l'intérieur de la cuve de tirage 1. Cependant, une source de chaleur telle qu'une  
25 lampe à infrarouge peut être disposée à l'extérieur de la cuve de tirage 1 pour diriger les rayons calorifiques vers et sur le substrat 12 à travers une fenêtre optique en échauffant ainsi le substrat 12 jusqu'à une température prédéterminée.

## REVENDEICATIONS

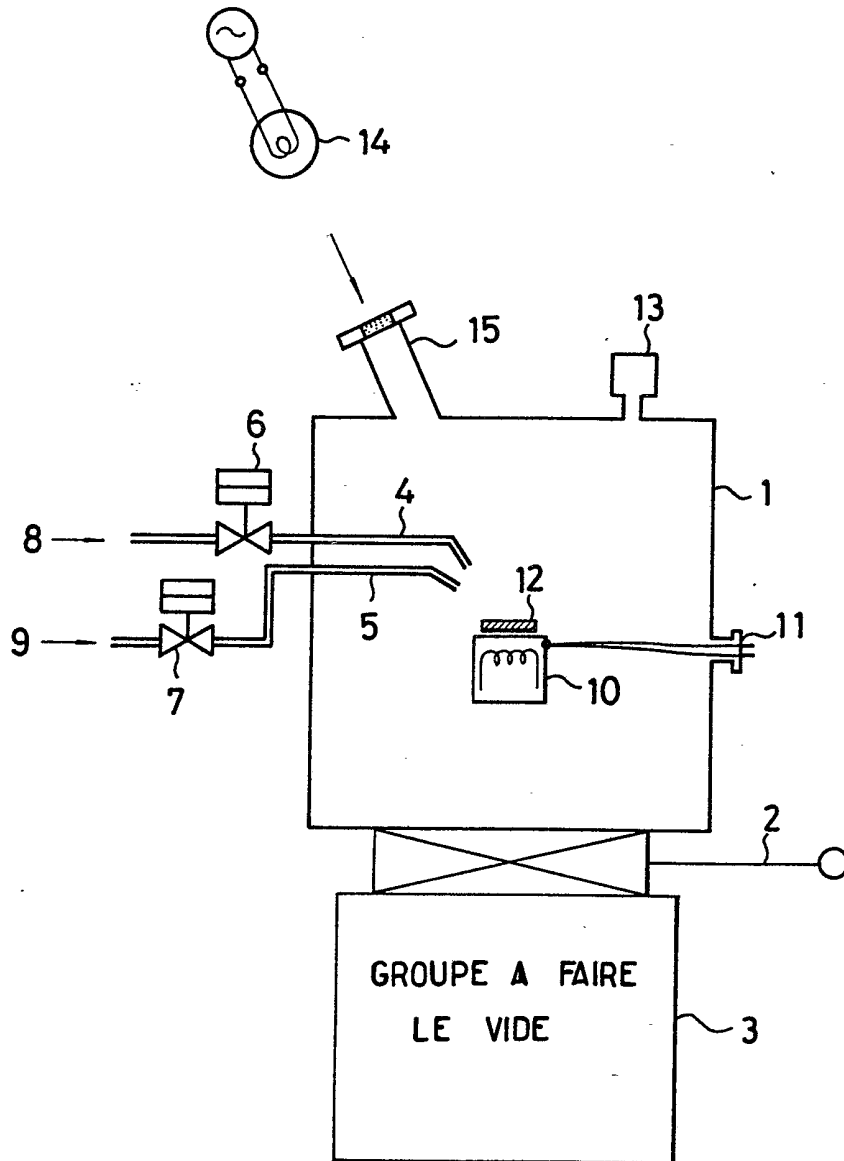
1. Appareil pour former un cristal de semiconduc-  
teur, comportant une cuve de tirage renfermant un  
substrat, un moyen pour chauffer ce substrat, un  
moyen pour faire le vide dans la cuve de tirage jus-  
5 qu'à réaliser un ultravide, des buses reliées à des  
sources extérieures de gaz pour introduire des molécules  
gazeuses contenant ceux des éléments constitutifs d'un  
cristal qui doivent se développer sur le substrat  
disposé dans la cuve de tirage, et un moyen d'émission  
10 de rayonnement pour émettre et diriger un rayonnement  
d'une longueur d'onde de 180 à 600 nm vers et sur le  
substrat, grâce à quoi une couche de tirage de semi-  
conducteur ayant une épaisseur prédéterminée de pellicule se forme sur le substrat avec une précision  
15 de l'ordre d'une seule couche moléculaire.
2. Appareil selon la revendication 1, caractérisé  
en ce qu'un cristal d'un élément semicon-  
ducteur est amené à se développer sur le substrat.
3. Appareil selon la revendication 1, caractérisé  
20 en ce qu'un cristal d'un composé semiconducteur est  
amené à se développer sur le substrat.
4. Appareil selon la revendication 1, caractérisé  
en ce que le rayonnement comporte au moins deux lon-  
gueurs d'ondes différentes.
- 25 5. Appareil selon la revendication 2, caractérisé  
en ce que l'élément semiconducteur est Si.
6. Appareil selon la revendication 3, caractérisé  
en ce que le composé semiconducteur est GaAs.

FIG. 1



2/4

FIG. 2



3/4

FIG. 3

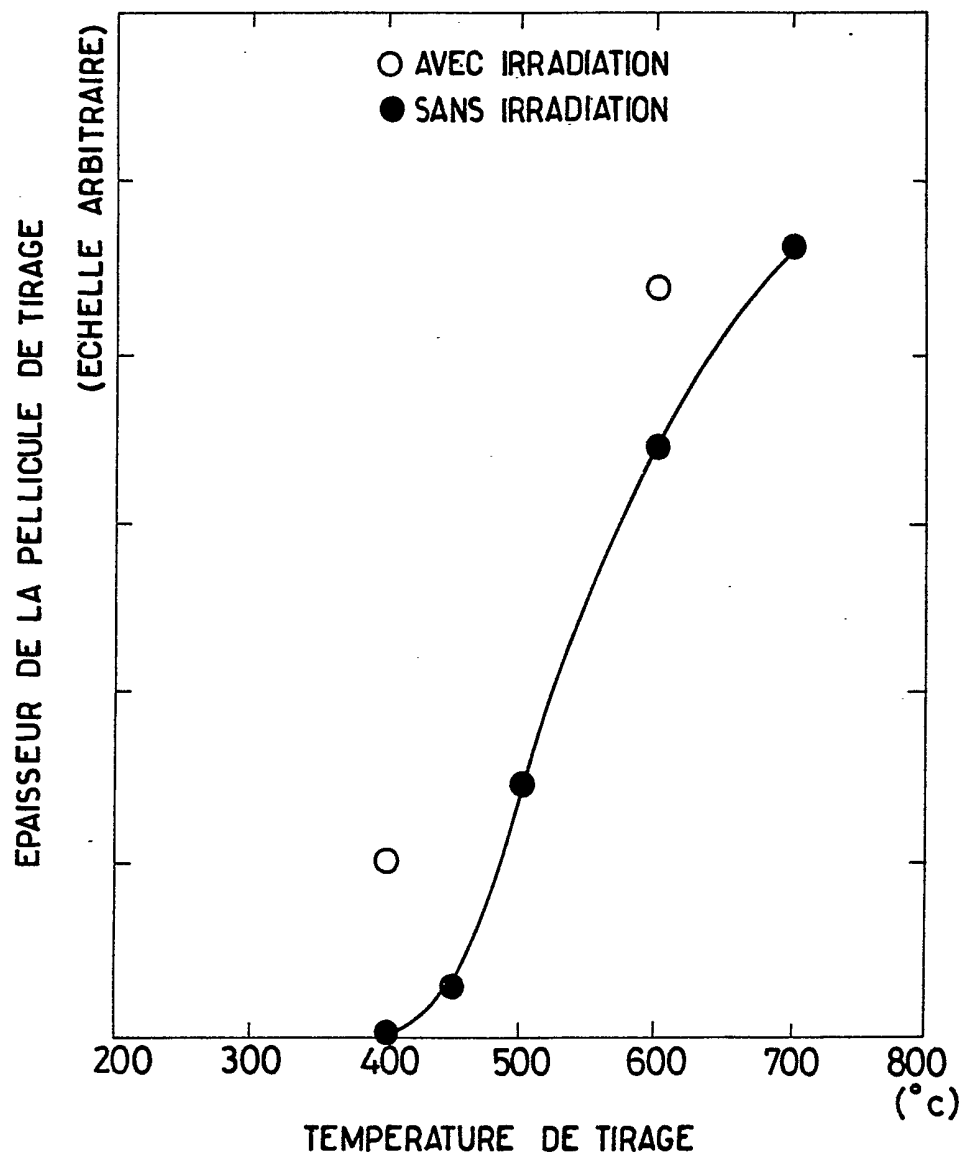


FIG. 4

