(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
H01L 21/20 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년07월19일
(11) 등록번호 10-0601772
(24) 등록일자 2006년07월10일

(21) 출원번호 10-1999-0030002
(22) 출원일자 1999년07월23일

(65) 공개번호 10-2000-0011929
(43) 공개일자 2000년02월25일

(30) 우선권주장 98-210869 1998년07월27일 일본(JP)

(73) 특허권자 스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1

(72) 발명자 사사지마유이찌
미국78759텍사스주오스틴모라도써클10430

하따마사히꼬
일본이바라끼껭쓰찌우라시오또미나미2-20-6

아베도시미쓰
일본이바라끼껭쓰꾸바시가스가2-40-1-205

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 여덕호

(54) 화합물 반도체의 제조방법

요약

MOVPE 공정에 의해 형성되고 탄소가 도핑된 하나 이상의 p 형 반도체 에피택셜층을 구비하는 화합물 반도체의 제조방법에 있어서, 상기 p 형 반도체 에피택셜층에 첨가되는 탄소의 탄소 공급원으로써 카본 트리클로라이드 브로마이드가 이용되는 화합물 반도체의 제조방법이 제공된다. 상기 방법에서는, 성장중의 에칭량이 비교적 적고, 대형 MOVPE 장치로도 고농도로 탄소가 첨가될 수 있다.

대표도

도 1

색인어

화합물 반도체

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 카본 트리클로라이드 브로마이드의 공급에 따른 p 형 GaAs 의 홀 농도 의존성을 도시하는 다이어그램 (제 1 실시예).

도 2 는 p 형 GaAs 의 홀 농도에 따른 성장된 막두께를 도시하는 다이어그램.

도 3 은 성장온도에 따른 p 형 GaAs 의 성장된 막두께의 의존성을 도시하는 다이어그램 (제 1 실시예).

도 4 는 상온에서 p 형 GaAs 의 홀 농도와 이동도와의 관계를 도시하는 다이어그램 (제 1 실시예).

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 메탈오가닉 기상 성장 공정에 의해 형성되는, 탄소가 도핑된 하나 이상의 p-형 반도체 에피택셜층을 구비하는 화합물 반도체의 제조방법에 관한 것이다.

메탈오가닉 기상 성장 공정 (metalorganic vapor phase growth process) (이후, MOVPE 공정으로 지칭됨) 에 의해 제조되는 p 형 도전성을 갖는 탄소가 도핑된 GaAs, AlGaAs, 또는 InGaAs 의 p 형 반도체 에피택셜층을 제조하기 위한 도핑 방법으로써, 카본 테트라클로라이드 (carbon tetrachloride) 및 카본 테트라브로마이드 (carbon tetrabromide) 를 탄소 공급원으로 이용하는 기술들이 공지되어 있다. 상기의 탄소 공급원을 이용함으로써, p 형 반도체 에피택셜층으로의 탄소 혼입 효율이 우수하게 된다. 이는, p 형 도전성을 갖는 에피택셜층에 홀 농도가 높은 GaAs, AlGaAs, 또는 InGaAs 를 제공할 수 있도록 한다. 상기와 같이 제조된, 홀 농도가 높고 탄소가 도핑된 p 형 GaAs 및 p 형 InGaAs 는, 예를 들어, 헤테로 바이폴라 트랜지스터 (HBT : Hetero Bipolar Transistor) 의 베이스층으로써 이용된다. GaAs 내의 탄소는 Be 및 Zn 등의 다른 p 형 불순물에 비해 확산상수가 적고, 이는 신뢰성에 있어서 탁월한 베이스층의 성장을 가능하게 한다. 베이스층의 특성은 HBT 디바이스 특성에 큰 영향을 미치는 요소중의 하나이다.

그러나, 융점이 90 ℃ 이고, 상온에서는 고체인 카본 테트라브로마이드를 탄소 공급원으로 이용하여, GaAs, AlGaAs, 또는 InGaAs 의 p 형 에피택셜층을 탄소로 높은 농도까지 도핑하기 위해서는, 승화에 의해 도핑이 수행되어야 한다. 그러나, 카본 테트라브로마이드는 탄소 공급원으로서 효율이 높지만, 0.6 mmHg/23 ℃ 의 낮은 증기압을 갖기 때문에 증기압에 있어서 불안정하며, 충분한 증기압을 실현하기가 어려울 수도 있다. 또한, 장래에 에피택셜 기판의 직경의 증가 또는 생산성 개선을 목적으로 한 디바이스 크기의 증가가 요구되는 경우에는, 높은 홀 농도를 갖는 반도체 에피택셜 기판을 얻기에는 상기 공급이 불충분해질 수도 있다.

또한, MOVPE 공정에 의한 p 형 도전성을 갖는, 홀 농도가 높은 반도체 에피택셜층을 성장시키는데 있어서, 카본 테트라클로라이드 또는 카본 테트라브로마이드의 공급을 증가시키거나, 에피택셜막의 결정성을 증진시키기 위해 성장온도를 증가시키면, 반응공정에서 하이드로즌 클로라이드 또는 하이드로즌 브로마이드가 형성되고, 이에 의해 에칭이 수행되기 때문에, 결과적으로 에피택셜막의 두께 제어가 어렵게 된다 (J. Appl.Phys. 72, 2063(1992), 일본국 특개평 9-219370 호 공보). 특히, 카본 테트라클로라이드가 탄소 공급원으로 이용되는 경우에는, 에칭량이 크며, 따라서 바람직하지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, MOVPE 공정으로 형성되는, 탄소가 도핑된 하나 이상의 p 형 반도체 에피택셜층을 구비하는 화합물 반도체의 제조방법을 제공하는 것이며, 성장중의 에칭량이 비교적 적고, 대형 MOVPE 장치로도 고농도의 탄소를 첨가할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 MOVPE 공정으로 형성되는, 탄소가 도핑된 하나 이상의 p 형 반도체 에피택셜층을 구비하는 화합물 반도체의 제조방법에 관한 것으로써, p 형 반도체 에피택셜층에 첨가되는 탄소의 탄소 공급원으로 카본 트리클로라이드 브로마이드 (carbon trichloride bromide) 를 이용한다.

본 발명의 화합물 반도체의 제조방법은, MOVPE 공정으로 형성되는, 탄소가 도핑된 하나 이상의 p 형 반도체 에피택셜층을 구비하는 화합물 반도체의 제조방법으로써, p 형 반도체 에피택셜층에 첨가되는 탄소의 탄소 공급원으로 카본 트리클로라이드 브로마이드가 사용되는 것을 특징으로 한다. 화합물 반도체의 예는 GaAs, $Al_xGa_{1-x}As(0 < x \leq 1)$ 및 $In_yGa_{1-y}As(0 < y \leq 0.5)$ 이다.

카본 트리클로라이드 브로마이드는 화학적으로 안정한 화합물이고, MOVPE 공정에서, GaAs, InGaAs 및 AlGaAs 등의 화합물 반도체로 탄소를 첨가하는데 있어서 도핑의 안정한 제어를 가능하게 한다.

본 발명에 있어서, 반도체 에피택셜층에 첨가되는 탄소의 탄소 공급원으로써 카본 트리클로라이드 브로마이드를 이용하면, 높은 홀 농도를 얻기 위해 공급을 증가시키는 경우 또는 에피택셜층의 결정성을 증진시키기 위해 성장온도를 상승시키는 경우에도, 카본 테트라클로라이드 또는 카본 테트라브로마이드를 이용하는 경우에 비해 에칭량을 잘 제어할 수 있다. 이는, 에피택셜 막두께의 제어성을 개선시킨다.

또한, 카본 트리클로라이드 브로마이드의 증기압 (35 mmHg/23 ℃)은 카본 테트라클로라이드의 증기압 (100 mmHg/23 ℃) 만큼 높지 않다. 하지만, 카본 트리클로라이드 브로마이드는 상온에서 액체이고, 에피택셜막으로의 탄소 혼입 효율은 카본 테트라클로라이드의 효율과 대등하며, 이는 대형 MOVPE 장치에서도 사용할 수 있도록 한다.

본 발명의 실시예가 이하 설명될 것이며, 이는 본 발명의 범위를 제한하지는 않는다.

제 1 실시예

트리메틸 갈륨 (trimethyl gallium : 이하 TMGa), 트리메틸 알루미늄 (trimethyl aluminum : 이하 TMAl) 및 아르신 (AsH_3) 을 원료물질로 이용하는 MOVPE 공정에 의해, GaAs 기판상에 $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ 버퍼층을 성장시키고, 그 위에 카본 트리클로라이드 브로마이드를 탄소 공급원으로 이용하여 탄소가 도핑된 p 형 GaAs 를 성장시킨다. p 형 GaAs 층의 성장온도는 580 내지 630 ℃ 범위내로 설정되며, Ⅴ 족 소스와 Ⅲ 족 소스의 유량비는 5 내지 15 범위 내로 설정된다.

상술된 조건하에서 성장된 p 형 GaAs 는 홀 효과(Hall effect) 측정에 의해 상온에서 이동도 및 홀 농도에 대하여 평가되었다. 또한, 구연산계의 에칭액 (citric acid-based echant) 을 이용하여 p 형 GaAs 의 선택적 에칭을 수행하여, 단차 차이 측정장치 (step difference measuring device) 로 성장된 막두께를 평가하였다.

630 ℃ 의 성장온도 및 Ⅴ 족 소스와 Ⅲ 족 소스의 유량비가 15 인 조건하에서, 상온에서의 홀 농도와, 카본 트리클로라이드 브로마이드를 탄소 공급원으로 이용한 p 형 GaAs 의 탄소 공급사이의 관계는 도 1 에 도시되어 있다. 도 1 은 카본 트리클로라이드 브로마이드의 공급을 증가시키면 결과적으로 p 형 GaAs 의 홀 농도가 비례하여 증가한다는 것을 나타낸다. 따라서, 카본 트리클로라이드 브로마이드가 탄소 공급원으로 이용된 경우, p 형 GaAs 의 홀 농도가 $10^{19}/cm^3$ 이상인 경우에도 충분히 제어가능하다.

다음, 탄소의 공급원으로써 카본 트리클로라이드 브로마이드를 이용한 p 형 GaAs 의 홀 농도와 막두께 사이의 관계가 도 2 에서 "■" 로 도시되어 있다. 또한 동일한 도면에서, 카본 테트라클로라이드가 탄소의 공급원으로 이용된 경우의 결과가 "○" 으로 도시되어 있다 (제 1 비교예). 카본 트리클로라이드 브로마이드가 이용된 경우에 이어서, 상기 두께는, 동일한 조건하에서 성장된 홀 농도가 $1.8 \times 10^{19}/cm^3$ 인 도핑되지 않은 GaAs 의 성장된 막두께의 약 95 % 이다. 카본 테트라브로마이드를 이용하여 제조된 동일한 홀 농도를 갖는 p 형 GaAs 의 막두께는, 본 발명에 따른 동일한 홀 농도를 갖는 막의 막두께의 약 90 % 이다. 이는, 카본 트리클로라이드 브로마이드를 이용하면 에칭량이 제어된다는 것을 나타낸다.

또한, 도 3 은 카본 트리클로라이드 브로마이드의 공급을 일정하게 한 경우, 성장된 막두께의 성장온도 의존성을 도시한다. 580 내지 630 ℃ 범위내의 온도에서, Ⅴ 족 소스와 Ⅲ 족 소스의 유량비가 5 인 포인트들 (■ 표시) 과 15 인 포인트들 (○ 표시) 간에는 막두께에 있어서 거의 변화가 없다는 것이 관찰되었다.

카본 트리클로라이드 브로마이드가 탄소 공급원으로 이용된 p 형 GaAs 의 상온에서의 이동도와 홀 농도 사이의 관계는 도 4 의 "■" 로 도시되어 있다. 또한, 동일한 도면에서, 카본 테트라클로라이드가 탄소 공급원으로 이용된 경우의 결과가 "○" 로 도시되어 있다. 도 4 는, 카본 트리클로라이드 브로마이드가 탄소의 공급원으로 이용된 p 형 GaAs 의 이동도와 홀 농도 사이의 관계를 도시하며, 카본 테트라클로라이드가 이용된 경우와 동일한 경향을 나타낸다. 이는, 결정성에 있어서 동일한 막재료를 얻을 수 있다는 것을 나타낸다.

동일한 홀 농도를 갖는 p 형 GaAs 를 얻기위해 필요한 탄소 공급원의 공급의 비교를, 카본 트리클로라이드 브로마이드와 카본 테트라클로라이드간에 수행하였다. 결과적으로, 상기 두 경우의 효율은 거의 동일한 것으로 판명되었다. 또한, 카본 트리클로라이드 브로마이드를 이용함으로서, p 형 GaAs 의 홀 농도는 최대 $8 \times 10^{19}/cm^3$ 까지 확인될 수 있었다.

제 1 비교예

트리메틸 갈륨 (trimethyl gallium : 이하 TMGa), 트리메틸 알루미늄 (trimethyl aluminum : 이하 TMAl) 및 아르신 (AsH_3) 을 원료물질로 이용하는 MOVPE 공정에 의해, GaAs 기판상에 $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ 버퍼층을 성장시키고, 그 위에 카본 테트라클로라이드를 탄소 공급원으로 이용하여 탄소가 도핑된 p 형 GaAs 를 성장시킨다. p 형 GaAs 층의 성장온도는 580 내지 630 ℃ 범위내로 설정되며, Ⅴ 족 소스와 Ⅲ 족 소스의 유량비는 5 내지 15 범위내로 설정된다. 에피택셜 기판은, 제 1 실시예에서와 동일한 기술에 의해 p 형 GaAs 의 상온에서의 홀 농도, 이동도, 및 성장된 막두께에 대하여 평가된다.

카본 트리클로라이드 브로마이드의 경우와 마찬가지로, 상온에서의 홀 농도와 카본 테트라클로라이드를 탄소 공급원으로 이용한 p 형 GaAs 의 탄소 공급원의 공급 사이에는 비례관계가 관찰되었다.

카본 테트라클로라이드를 탄소 공급원으로 이용한 p 형 GaAs 의 막두께와 탄소 공급원 공급 사이의 관계는 도 2 에 "■" 로 도시되어 있다. 카본 테트라클로라이드가 탄소의 공급원으로 이용된 경우에는, 탄소 공급원의 공급이 증가함에 따라, 성장된 막두께가 상당히 감소하는 것으로 나타난다. 이는 p 형 GaAs 의 성장과 동시에 에칭이 발생한다는 것을 의미한다. $4.3 \times 10^{19}/cm^3$ 의 홀 농도를 갖는 p 형 GaAs 에 있어서, 성장된 막두께는 동일한 조건에서 성장된 도핑되지 않은 GaAs 의 약 60 % 이다. 상기 막두께는, 동일한 성장조건하에서 카본 트리클로라이드 브로마이드를 탄소 공급원으로 이용하여 필적하는 홀 농도를 얻을 경우의 막두께의 73 % 이다. 따라서, 카본 테트라클로라이드와 비교할 경우에도, 에칭량은 제어될 수 있다.

또한, 카본 테트라클로라이드의 공급을 일정하게 하고 온도는 유사하게 650 ℃ 까지 상승시켰다. 결과적으로, 공급이 증가된 경우와 같이, 성장된 막두께가 감소하였다. 막두께의 감소는 탄소 공급원의 공급에 부분적으로 의존한다. 그러나, 막두께는, $4 \times 10^{19}/cm^3$ 이상의 홀 농도를 얻을 수 있는 경우, 도핑되지 않은 GaAs 의 막두께의 약 80 % 인 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, GaAs, AlGaAs 또는 InGaAs 반도체 에피택셜 기판을 탄소로 도핑하는데 있어서, 카본 트리클로라이드 브로마이드를 탄소 공급원으로 이용함으로써, 성장중의 에칭을 상대적으로 적게하고, 효율적으로 도핑을 수행할 수 있다. 비교예에서와 같이, 카본 테트라클로라이드가 p 형 GaAs 로의 탄소 공급원으로 이용되는 경우, 공급의 증가 또는 성장온도의 상승은 에칭을 유발하며, 이는 막두께의 제어에 있어서 불안정성으로 귀결된다. 결과적으로 본 발명에 따르면, 실시예로부터 명백하듯이, MOVPE 법에 의해 제조되는 탄소가 도핑된 GaAs, AlGaAs 또는 InGaAs p 형 반도체 에피택셜층에 대하여, 성장중의 에칭량이 상대적으로 적고, 대형 MOVPE 장치에 의해서도 고농도로 탄소가 도핑될 수 있는 p 형 반도체 에피택셜층이 제공될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

메탈오가닉 기상 성장 공정에 의해 형성되는, 탄소가 도핑된 하나 이상의 p 형 반도체 에피택셜층을 구비하는 화합물 반도체의 제조방법으로서,

상기 p 형 반도체 에피택셜층에 첨가되는 탄소의 탄소 공급원으로써 카본 트리클로라이드 브로마이드가 이용되는 것을 특징으로 하는 화합물 반도체의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 p 형 반도체 에피택셜층이 GaAs 인 것을 특징으로 하는 화합물 반도체의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 p 형 반도체 에피택셜층이 $Al_xGa_{1-x}As(0 < x \leq 1)$ 인 것을 특징으로 하는 화합물 반도체의 제조방법.

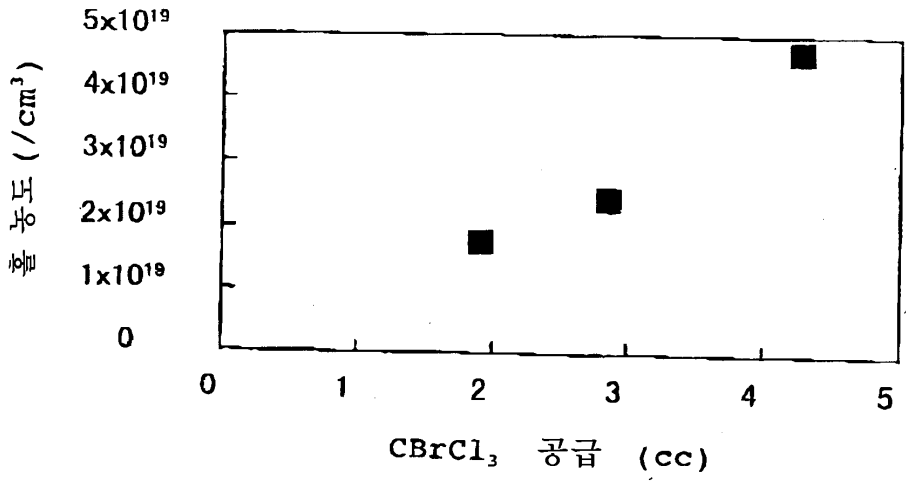
청구항 4.

제 1 항에 있어서,

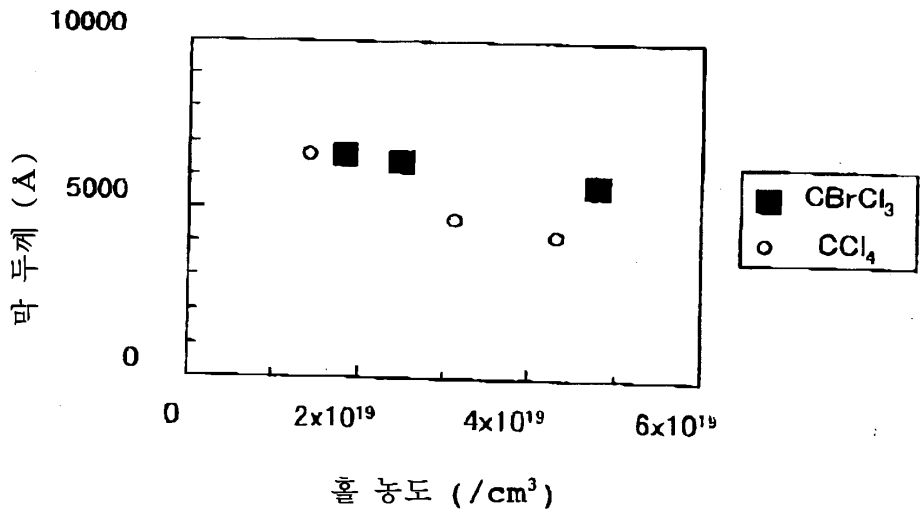
상기 p 형 반도체 에피택셜층이 $In_yGa_{1-y}As(0 < y \leq 0.5)$ 인 것을 특징으로 하는 화합물 반도체의 제조방법.

도면

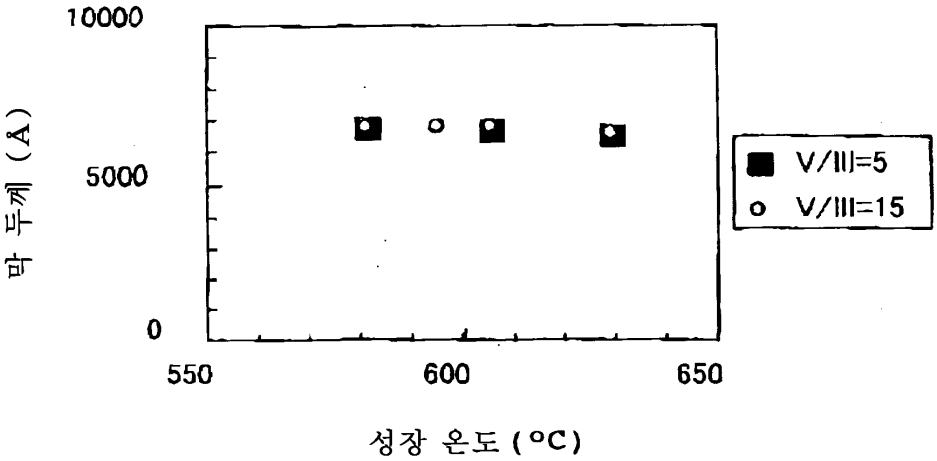
도면1



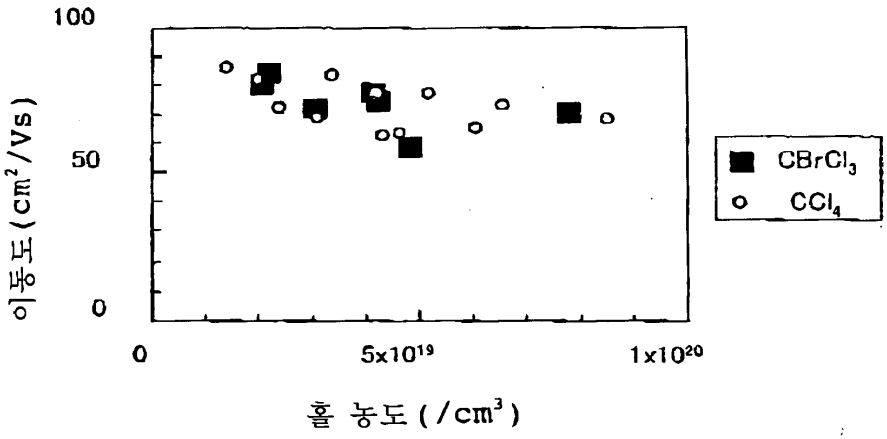
도면2


10000
5000
0
막 두께 (Å)
0
2x10¹⁹
4x10¹⁹
6x10¹⁹
홀 농도 (/cm³)
CBrCl₃
CCl₄

도면3


10000
5000
0
막 두께 (Å)
550
600
650
성장 온도 (°C)
V/III=5
V/III=15

도면4


100
50
0
이동도(cm²/Vs)
0
5x10¹⁹
1x10²⁰
홀 농도 (/cm³)
CBrCl₃
CCl₄