

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

①1 N° de publication : **2 578 680**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 11517**

⑤1 Int Cl⁴ : H 01 L 21/205.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 26 juillet 1985.

③0 Priorité : JP, 26 juillet 1984, n°s 59-153977 et 59-153980.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 37 du 12 septembre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION OF JAPAN, NISHIZAWA Junichi, ABE Hitoshi et SUZUKI Soubei. — JP.

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

⑦3 Titulaire(s) :

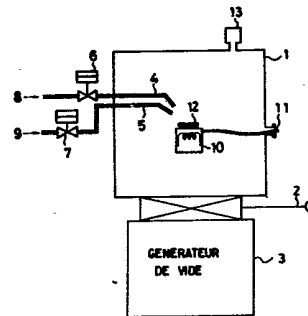
⑦4 Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et Petit.

⑤4 Procédé pour former une couche mince monocristalline de composé semi-conducteur.

⑤7 Procédé pour former une couche mince monocristalline de composé semi-conducteur.

Des gaz extérieurs contenant des molécules des éléments composants d'un composé semi-conducteur à former sur un substrat 12 placé dans une chambre 1 de croissance des cristaux, sont introduits alternativement ou cycliquement par l'intermédiaire de tuyères 4 et 5. Pendant la répétition du cycle, la pression dans la chambre, la température du substrat et la vitesse d'introduction des gaz sont réglés, de manière à permettre la croissance sur le substrat d'un monocristal ayant la précision d'une couche unique.

Applications : notamment à la fabrication de transistors, de circuits intégrés, de diodes électroluminescentes, etc.



FR 2 578 680 - A1

D

Procédé pour former une couche mince monocristalline de composé semi-conducteur.

La présente invention se rapporte à un procédé pour former une
5 couche mince monocristalline de composé semiconducteur.

Le procédé épitaxial de dépôt en phase vapeur d'un métal sur un
semiconducteur organique, le procédé épitaxial de dépôt par faisceaux
moléculaires et le procédé épitaxial de dépôt par couches atomiques
sont bien connus de l'homme de l'art comme étant des techniques épi-
10 taxiales de dépôt en phase vapeur utilisées pour obtenir une couche
mince monocristalline de semiconducteurs.

Dans le procédé épitaxial de dépôt en phase vapeur d'un métal
sur un semiconducteur organique, on introduit des éléments des groupes
III et V, utilisés comme sources, et de l'hydrogène gazeux ou un gaz
15 analogue, servant de gaz porteur, dans une chambre de réaction afin de
provoquer une croissance du cristal par décomposition à haute tempéra-
ture. Cette décomposition à haute température a pour résultat une qua-
lité médiocre de la couche de cristal formée par croissance. En outre,
il est difficile de régler l'épaisseur qui doit avoir la précision
20 dimensionnelle d'une couche unique.

Le procédé épitaxial de dépôt par faisceaux moléculaires est un
procédé bien connu de croissance du cristal à l'aide d'un vide très
poussé. Cependant, ce procédé comprend un premier stade d'adsorption
physique. La qualité du cristal obtenu est donc inférieure à celle du
25 cristal obtenu par le procédé épitaxial de dépôt en phase vapeur qui
utilise une réaction chimique. En outre, dans le cas de la croissance
d'un composé semiconducteur, tel que GaAs, des éléments des groupes III
et V, on utilise comme sources des éléments des groupes III et V qui
sont placés dans une chambre de croissance. Il est donc difficile de
30 régler l'ampleur et la vitesse de vaporisation des gaz évaporés à la
suite du chauffage des sources. De plus, la régénération des sources
est difficile. Il est également difficile de maintenir une vitesse
constante de croissance pendant une longue période de temps. En outre,
le dispositif servant à faire le vide est de construction compliquée.
35 Enfin, un réglage précis de la composition stoechiométrique d'un compo-
sé semiconducteur est difficile. Par conséquent, le procédé épitaxial
de dépôt par faisceaux moléculaires est défectueux par le fait qu'il ne

permet pas d'obtenir des cristaux de haute qualité.

Le procédé épitaxial de dépôt par couches atomiques constitue une amélioration par rapport au procédé épitaxial de dépôt par faisceaux moléculaires. Dans ce procédé, des éléments composants d'un composé semiconducteur sont fournis alternativement sous forme pulsatoire, de sorte que des couches monoatomiques se déposent alternativement sur un substrat, provoquant la croissance d'une couche mince composée de couches atomiques comme le décrit le brevet américain n° 4 058 430 (1977). Bien que ce procédé offre l'avantage de permettre le réglage de l'épaisseur de la couche mince avec une précision qui est celle de la couche atomique, il constitue en fait un prolongement du procédé épitaxial de dépôt par faisceaux moléculaires et la qualité du cristal ne donne pas autant satisfaction que dans le cas du procédé épitaxial de dépôt par faisceaux moléculaires. En outre, son application se limite à la croissance de couches minces de composés semiconducteurs, par exemple ceux des éléments des groupes II et IV tels que CdTe et ZnTe. Le procédé ne s'applique pas avec succès au Si ni au GaAs qui est le matériau semiconducteur le plus important utilisé actuellement pour la fabrication de dispositifs semiconducteurs, y compris les intégrations à ultra-grande échelle. Des tentatives sont faites pour améliorer le procédé épitaxial de dépôt par couches atomiques, de manière à absorber les molécules à la surface d'un cristal, en utilisant donc des réactions chimiques à la surface du cristal. Cette approche ne concerne cependant que la croissance de polycristaux de ZnS ou de couches minces amorphes de Ta_2O_5 et elle n'a aucun rapport avec la technique de croissance de monocristaux.

Dans l'entre-temps, en raison de la vitesse récente en accroissement constant des communications et des commandes, il y a de fortes demandes pour la fabrication de divers éléments tripolaires et de diodes qui sont capables de hautes performances dans la gamme des micro-ondes et des milliondes, et des demandes également pour des dispositifs semiconducteurs fonctionnant dans la gamme des ondes lumineuses (par exemple des lasers, des éléments photoémetteurs, des éléments photorécepteurs, etc.) En conséquence, il y a une forte demande pour un procédé épitaxial de dépôt sélectif en vue de la croissance d'un cristal de structure tridimensionnelle ayant la précision dimensionnelle d'une

couche unique dans le sens de l'épaisseur.

Cependant, dans les cas du procédé épitaxial en phase vapeur d'un métal sur un semiconducteur organique, du procédé épitaxial de dépôt par faisceaux moléculaires et du procédé épitaxial de dépôt par couches atomiques, mentionnés ci-dessus, on obtient difficilement une
5 couche de croissance sélective épitaxiale correspondant à un dessin du masque sur un substrat avec la précision dimensionnelle décrite ci-dessus, car le cristal croît également sur le matériau constituant le masque.

10 Puisqu'on ne peut pas réaliser la croissance épitaxiale sélective souhaitée avec tous les procédés suivant l'art antérieur décrits ci-dessus, il est difficile d'obtenir des cristaux de haute qualité et présentant des compositions stoechiométriques satisfaisantes par le procédé épitaxial de dépôt en phase vapeur d'un métal sur un semiconducteur organique et par le procédé épitaxial de dépôt par faisceaux
15 moléculaires, tandis que les monocristaux ne peuvent pas non plus être obtenus par le procédé épitaxial de dépôt par couches atomiques.

La présente invention a pour premier objet d'améliorer la qualité de la couche de croissance du cristal par un réglage de la composition stoechiométrique, et d'assurer la croissance d'une couche mince
20 qui a la précision dimensionnelle d'une couche unique.

Conformément à un des aspects de la présente invention qui atteint cet objet, on a imaginé un procédé qui comprend la création d'un vide à l'intérieur d'une chambre de croissance des cristaux
25 jusqu'à une pression prédéterminée, le chauffage d'un substrat placé dans la chambre jusqu'à une température prédéterminée relativement basse, l'introduction de molécules gazeuses contenant des molécules de l'un des éléments composants d'un composé semiconducteur dans la chambre sous une pression prédéterminée et pendant une période prédéterminée de temps, la remise sous vide de l'intérieur de la chambre à la
30 pression prédéterminée, l'introduction de molécules gazeuses contenant des molécules d'un autre élément composant du composé semiconducteur dans la chambre sous une pression prédéterminée et pendant une période prédéterminée de temps, et la répétition de la séquence des stades
35 ci-dessus pour provoquer la croissance d'une couche mince monocristal-

line du composé semiconducteur ayant une épaisseur désirée et la précision dimensionnelle d'une couche unique.

La chambre est, de préférence, mise sous vide à une pression de 10^{-1} à 10^{-7} Pascal, le substrat est chauffé, de préférence, entre 300 et 800 °C et la période d'introduction de gaz est, de préférence, comprise entre 0,5 et 200 secondes.

Dans ces conditions, la croissance d'une couche mince monocristalline de composé semiconducteur d'une épaisseur souhaitée, peut être réalisée avec la précision dimensionnelle d'une couche unique.

De plus, en introduisant des molécules gazeuses contenant des molécules d'un élément d'impureté du composé semiconducteur, simultanément ou alternativement avec les molécules gazeuses contenant des molécules d'au moins un des éléments composants du composé semiconducteur, on peut obtenir une répartition quelconque désirée de la densité d'impureté dans le sens de l'épaisseur, ou une couche moléculaire contenant cet élément d'impureté et une couche moléculaire ne contenant pas cet élément d'impureté peuvent être formées successivement et en continu sur le substrat.

En outre, puisque chacune des couches individuelles peut être dopée par une impureté, on peut obtenir une répartition très fine de la densité d'impureté, ce qui est très utile pour la fabrication de transistors rapides, de circuits intégrés, de diodes, d'éléments photoémetteurs, etc.

Un deuxième objet de la présente invention est de faciliter la fabrication d'un composé semiconducteur à hétérostructure.

Conformément à un autre aspect de la présente invention qui atteint cet objet, on a imaginé un procédé qui comprend la création d'un vide à l'intérieur d'une chambre de croissance des cristaux jusqu'à une pression prédéterminée, le chauffage d'un substrat placé dans la chambre à une température prédéterminée relativement basse et la répétition, conformément aux séquences prédéterminées respectives, de l'introduction de molécules gazeuses contenant des molécules des éléments composants individuels d'au moins deux composés semiconducteurs différents et de la remise sous vide de la chambre après que les molécules gazeuses ont été introduites.

Par ce procédé, une hétérostructure constituée d'au moins deux composés semiconducteurs différents peut croître de manière continue sur le substrat.

5 Dans ce cas-ci, des molécules gazeuses contenant des molécules d'un élément d'impureté des composés semiconducteurs peuvent être introduites simultanément ou alternativement avec les molécules gazeuses contenant des molécules d'au moins un des éléments composants des composés semiconducteurs, ce qui permet d'obtenir une répartition quelconque désirée de la densité d'impureté dans le sens de l'épaisseur, ou
10 une couche moléculaire contenant cet élément d'impureté et une couche moléculaire ne contenant pas cet élément d'impureté peuvent être formées successivement et en continu sur le substrat.

Un troisième objet de la présente invention est de réaliser la croissance sélective d'un monocristal de structure tridimensionnelle dont l'épaisseur peut être réglée avec la précision dimensionnelle
15 d'une couche unique.

Conformément à un autre aspect de la présente invention qui atteint cet objet, on a imaginé un procédé qui comprend la formation, sur un substrat cristallin, d'un dessin de masque en un matériau différent de celui du substrat, le placement du substrat formé avec le dessin de masque dans un chambre de croissance des cristaux après rinçage et séchage, la mise sous vide de l'intérieur de la chambre jusqu'à un vide prédéterminé, le chauffage du substrat formé avec le dessin de masque, l'introduction de molécules gazeuses contenant des
25 molécules d'un élément composant d'un composé semiconducteur dans la chambre sous une pression prédéterminée et pendant une période prédéterminée de temps, la remise sous vide de l'intérieur de la chambre, l'introduction de molécules gazeuses contenant des molécules d'un autre élément composant du composé semiconducteur ou contenant un gaz qui réagit avec le premier élément composant du semiconducteur dans la
30 chambre sous une pression prédéterminée et pendant une période prédéterminée de temps, la remise sous vide de l'intérieur de la chambre et la répétition de la séquence des opérations ci-dessus pour provoquer la croissance de monocouches sur le substrat.

35 Par ce procédé, la croissance sélective d'une couche mince

monocristalline du semiconducteur d'une épaisseur souhaitée peut être réalisée, sur la surface du substrat seulement, avec la précision dimensionnelle d'une couche unique.

La présente invention sera bien comprise à la lecture de la description suivante faite en relation avec les dessins ci-joints, dans
5 lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique représentant la construction d'un dispositif de croissance des cristaux, utilisé de préférence pour la mise en oeuvre d'un exemple de réalisation de la présente
10 invention ;

- la figure 2A est un graphique représentant la relation entre l'épaisseur de la couche mince obtenue et la quantité de gallium-triméthyle gazeux introduite par cycle du procédé mis en oeuvre par le dispositif illustré à la figure 1 ;

- la figure 2B est un graphique représentant la relation entre l'épaisseur de la couche mince obtenue et le nombre de fonctionnements de la vanne de réglage par tout ou rien dans le procédé mis en oeuvre par le dispositif illustré à la figure 1 ;
15

- les figures 3A à 3E sont des vues schématiques en coupe illustrant le procédé de croissance sélective mis en oeuvre par le dispositif représenté à la figure 1 ;
20

- la figure 4 est un graphique représentant la relation entre l'épaisseur de croissance de la couche mince et le nombre de cycles d'introduction de gaz dans le procédé mis en oeuvre par le dispositif représenté à la figure 1 ;
25

- les figures 5 et 6 sont des vues schématiques représentant la construction de dispositifs de croissance des cristaux, utilisés de préférence pour la mise en oeuvre respective de différents exemples de réalisation de la présente invention ;

- la figure 7 montre comment une superstructure est formée par le dispositif représenté à la figure 6, la superstructure étant illustrée par la figure 7A et une séquence d'introduction des gaz par la figure 7B ; et
30

- les figures 8 et 9 sont des vues schématiques représentant respectivement la construction de dispositifs de croissance des cris-
35

taux, utilisés de préférence pour la mise en oeuvre respective d'autres exemples de réalisation de la présente invention.

On se reportera maintenant à la figure 1. Une chambre 1 de croissance des cristaux, constituée d'acier inoxydable ou d'un métal analogue, est couplée à un générateur 3 de vide par l'intermédiaire d'un robinet-vanne 2 pour permettre de créer un vide très poussé à l'intérieur de la chambre. La chambre 1 comprend des tuyères 4 et 5 qui introduisent des composés gazeux contenant respectivement des éléments des groupes III et V formant les composants d'un composé semiconducteur du groupe III-V qui croît sur un substrat 12. Les tuyères 4 et 5 sont équipées respectivement de vannes 6 et 7 de réglage par tout ou rien qui contrôlent les quantités introduites des composés gazeux 8 et 9 contenant les éléments des groupes III et V. Un dispositif 10 de chauffage permettant de chauffer le substrat 12 est disposé dans la chambre 1 et un thermocouple 11 est couplé au dispositif 10 de chauffage pour mesurer sa température. Ce dispositif 10 de chauffage comprend un filament de tungstène scellé dans une enveloppe en verre de quartz sur laquelle est monté le substrat 12. La chambre 11 est en outre équipée d'un manomètre 13 pour mesurer la valeur de son vide intérieur.

Une couche mince monocristalline de composé semiconducteur est formée d'une manière décrite plus loin à l'aide du dispositif de croissance des cristaux dont la construction est représentée à la figure 1. On considèrera, par exemple, le cas de la croissance épitaxiale d'un monocristal de GaAs sur le substrat 12 de GaAs. Tout d'abord, on crée un vide de 10^{-7} à 10^{-8} Pa en ouvrant le robinet-vanne 2 et en faisant fonctionner le générateur 3 de vide très poussé. On chauffe ensuite le substrat 12 de GaAs jusqu'à 300 à 800 °C à l'aide du dispositif 10 de chauffage. Puis on introduit le gallium-triméthyle gazeux 8 formant un gaz qui contient du Ga, en maintenant ouverte la vanne 6 pendant 0,5 à 10 secondes et en gardant la pression intérieure de la chambre 1 entre 10^{-1} et 10^{-7} Pa. On ferme ensuite la vanne 6 et on fait de nouveau le vide dans la chambre 1. On introduit ensuite l'arsine gazeux (AsH_3) 9 formant un gaz qui contient de l'As, en maintenant ouverte la vanne 7 pendant 2 à 200 secondes et en gardant la pression intérieure de la chambre 1 entre 10^{-1} et 10^{-7} Pa. Il en résulte la croissance d'au moins

une moléculaire de GaAs sur le substrat 12.

On peut donc obtenir la croissance d'une couche monocristalline de GaAs ayant une épaisseur désirée, avec la précision dimensionnelle d'une couche unique, en répétant le processus de croissance de la
5 couche monomoléculaire de la manière décrite ci-dessus.

La figure 2A représente l'épaisseur de la couche mince de GaAs obtenue par cycle à l'aide de gallium-triméthyle gazeux et d'AsH₃ formant les gaz qui contiennent le composant à une température de croissance de 500 °C, l'épaisseur étant indiquée en fonction de la quantité
10 de gallium-triméthyle gazeux introduite par cycle. On verra d'après ce graphique que, lorsque la quantité de gallium-triméthyle gazeux introduite par cycle augmente, l'épaisseur de la couche mince obtenue est finalement saturée. Ceci signifie qu'une couche unique ou une couche bimoléculaire peut croître d'une manière sûre en un cycle, même en cas
15 de légères fluctuations des quantités de gaz introduites, aussi longtemps que ces quantités dépassent celles qui correspondent à l'épaisseur de saturation. La figure 2B représente l'épaisseur de la couche de GaAs obtenue par épitaxie, en fonction du nombre de cycles d'introduction alternée de gallium-triméthyle gazeux et d'AsH₃ afin d'illustrer
20 l'état de saturation. On verra d'après le graphique qu'une linéarité très satisfaisante est obtenue, de sorte qu'on peut régler avec précision l'épaisseur de la couche mince à n'importe quelle valeur souhaitée. L'examen de la couche ainsi obtenue de croissance épitaxiale de GaAs, par diffraction des faisceaux d'électrons et diffraction des
25 rayons X, révèle que la couche possède une structure monocristalline de couche mince d'une très haute perfection.

La matière gazeuse contenant Ga ne se limite pas au gallium-triméthyle gazeux. On pourrait également obtenir une couche mince de GaAs ayant une structure cristalline satisfaisante, en introduisant un
30 gaz tel que TEG, ZEGaCl, ZMGaCl ou GaCl₃, GaBr₃ ou GaI₃.

On décrira maintenant un procédé de croissance sélective d'un monocristal de GaAs sur un substrat de GaAs au moyen du dispositif représenté à la figure 1 et, pour cela, on se reportera à la figure 3.

Tout d'abord, selon un procédé d'attaque ordinaire, on enlève
35 environ 1 à 2 microns d'un substrat 12 de GaAs poli de manière à être

lisse comme la surface d'un miroir. Ensuite, une couche mince 121 de Si_3N_4 ayant une épaisseur uniforme d'environ 2 000 Å (c'est-à-dire 200 nm) est formée par un procédé épitaxial de dépôt en phase vapeur par plasma sur le substrat 12 et ensuite un enduit photorésistant 122 est appliqué sur la couche mince 121 comme le représente la figure 3A. Ensuite, une configuration photorésistante, comme le représente la figure 3B, est formée par un procédé ordinaire de photo-incision. Par la suite, on attaque sélectivement la couche mince 121 de Si_3N_4 en appliquant une solution tampon d'attaque avec $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1:5$. L'enduit photorésistant 122 est ensuite enlevé, laissant alors sur le substrat 12 une couche mince 121 de Si_3N_4 formant un dessin de masque comme le représente la figure 3C. La surface de la plaquette est ensuite rincée et on enlève par attaque environ 100 Å de la surface du substrat 12 de GaAs en appliquant une solution alcaline organique d'attaque contenant de l'hydroxyde de trialkyle 2,1- hydroxyalkyle ammonium, attaque qui est suivie d'un rinçage et d'un séchage.

Le substrat 12 formé avec le dessin de masque est monté sur le dispositif 10 de chauffage dans la chambre 1 de croissance des cristaux de la figure 1 et on fait un vide de 10^{-7} à 10^{-8} Pa dans cette chambre 1 en ouvrant le robinet-vanne 2 et en mettant en marche le générateur 3 de vide très poussé. On chauffe ensuite le substrat 12 de GaAs jusqu'à une température de 300 à 800 °C par exemple, à l'aide du dispositif 10 de chauffage, puis on introduit du gallium-triméthyle gazeux 8 formant un gaz qui contient du Ga, en maintenant ouverte la vanne 6 pendant 0,5 à 10 secondes et en gardant la pression intérieure de la chambre 1 entre 10^{-1} et 10^{-7} Pa. On ferme ensuite la vanne 6 et on fait de nouveau le vide dans la chambre 1. On introduit ensuite l'arsine (AsH_3) 9 formant un gaz qui contient de l'As, en maintenant ouverte la vanne 7 pendant 2 à 200 secondes et en gardant la pression intérieure de la chambre 1 entre 10^{-1} et 10^{-7} Pa. On peut obtenir de cette manière la croissance sélective d'un monocristal de GaAs correspondant à une couche unique au moins sur la surface non masquée du substrat. On doit bien voir que, en répétant la séquence d'opérations décrites ci-dessus, on fait croître des couches minces successives sur la surface non masquée du substrat 12 afin de former une couche monocristalline de GaAs

d'épaisseur souhaitée et avec la précision dimensionnelle d'une couche unique, sans provoquer la croissance de GaAs sur le masque formé par la couche mince 121 de Si_3N_4 , comme le représente la figure 3D.

5 Par la suite, on enlève la couche mince 121 de Si_3N_4 par une attaque au moyen d'une solution tampon, ce qui permet de former une couche monocristalline 123 à croissance sélective de GaAs, d'épaisseur souhaitée, sur une surface désirée du substrat 12 et conformément au dessin du masque, comme le représente la figure 3E.

10 Le procédé de croissance sélective décrit ci-dessus n'a pas encore été pleinement élucidé au point de vue théorique mais il est basé sur les expériences de l'inventeur.

La figure 4 représente les résultats des expériences. Le graphique fait apparaître la relation entre l'épaisseur de la couche obtenue par croissance épitaxiale de GaAs et le nombre de cycles d'introduction alternée de gallium-triméthyle gazeux et d' AsH_3 constituant des gaz qui contiennent le composant, à la température de croissance de 500 °C. L'épaisseur de la couche obtenue par croissance épitaxiale était de 1 100 Å lorsque le cycle d'introduction alternée des gaz 8 et 9 se répétait 400 fois, de 0,57 micron lorsque le cycle se répétait 200 fois et de 1,13 micron lorsque le cycle se répétait 400 fois. On doit bien noter que l'épaisseur de la couche mince obtenue par croissance et le nombre de cycles d'introduction des gaz sont reliés l'un à l'autre de manière très linéaire. On a ainsi confirmé la possibilité de régler l'épaisseur de la couche de croissance sélective en réglant le nombre de cycles d'introduction des gaz.

25 La figure 5 représente une autre forme de dispositif de croissance des cristaux, qui est conçue pour le dopage par des impuretés. A la figure 5, les mêmes références numériques sont utilisées pour désigner des parties identiques ou équivalentes à celles qui apparaissent à la figure 1. La construction diffère de celle de la figure 1 par le fait que des tuyères 14 et 15 sont prévues en supplément dans la chambre 1 de croissance des cristaux afin d'introduire des composés gazeux en vue du dopage par des impuretés. Ces tuyères 14 et 15 sont équipées respectivement de vannes 16 et 17 de réglage par tout ou rien qui contrôlent les quantités de composés gazeux 18 et 19 contenant des

éléments des groupes II et VI et introduits sous forme de composants respectifs d'impureté dans la chambre 1.

Pour former une couche de croissance de type p avec ce dispositif, on introduit cycliquement le gallium-triméthyle gazeux 8 et AsH₃ gazeux 9 constituant les principaux composants gazeux et le zinc-diméthyle (ZM_{Zn}) gazeux 18 formant un gaz d'impureté. Selon un autre procédé, on introduit simultanément le gallium-triméthyle gazeux 8 et le zinc-diméthyle gazeux 18 mais en alternance avec le gallium-triméthyle gazeux 8. Selon un autre procédé, un premier cycle composé de l'introduction simultanée de gallium-triméthyle et de zinc-diméthyle, de l'évacuation, de l'introduction de AsH₃ et de l'évacuation, et un deuxième cycle composé de l'introduction de gallium-triméthyle uniquement, de l'évacuation, de l'introduction de AsH₃ uniquement et de l'évacuation, peuvent être répétés en alternance pour former alternativement une couche dopée avec le Zn et une couche non dopée avec le Zn, ou pour former une pluralité de premières couches alternées avec des deuxièmes couches.

Le gaz d'impureté peut être le cadmium-diméthyle (ZMCd), le magnésium-diméthyle (ZMMg), le monosilane (SiH₄), le germane (GeH₄), etc. En outre, on peut introduire simultanément ZMCd et ZM_{Zn}.

Pour former une couche de croissance de type n, du sélénium-diméthyle (ZM_{Se}) 19 formant un gaz d'impureté est introduit cycliquement avec le gallium-triméthyle 8 et AsH₃ gazeux 9. En variante, le gallium-triméthyle 8 et ZM_{Se} 19 sont introduits simultanément mais en alternance avec AsH₃ gazeux 9.

Le gaz d'impureté peut, dans ce cas, être le soufre-diméthyle (ZMS), le sulfure d'hydrogène (H₂S), le séléniure d'hydrogène (H₂Se), etc.

Dans ce cas, on peut obtenir une couche moléculaire par croissance épitaxiale, ayant une répartition désirée de la densité d'impureté dans le sens de l'épaisseur, en réglant la vitesse d'alimentation du gaz d'impureté à une valeur inférieure par exemple de 10⁻³ à 10⁻⁶ à celle de AsH₃ gazeux 9 et du gallium-triméthyle gazeux 8, et en réglant le temps d'introduction du gaz entre 0,5 et 10 secondes. On peut, en outre, produire des jonctions pn, des répartitions non uniformes de densité d'impureté, des structures de transistors bipolaires telles que

n_pn, n_pi_n, p_np et p_ni_p, des structures de transistors à effet de champ telles que n⁺i⁺n⁺ et n⁺n⁻n⁺, des structures de transistors à induction électrostatique, des structures de thyristors p_np_n, etc., en réglant de manière appropriée le régime et le temps d'alimentation des gaz d'impuretés.

5

Puisque le dopage par des impuretés peut être réalisé pour certaines couches désirées, on peut prévoir une répartition très fine de la densité d'impureté, ce qui est très efficace pour la fabrication de transistors à très grande vitesse, de circuits intégrés, de diodes électroluminescentes, etc.

10

La figure 6 représente une autre forme de dispositif de croissance des cristaux, qui est conçue pour la croissance d'un composé semiconducteur à cristal mixte. On décrira maintenant ce dispositif en rapport avec un cas de croissance de Ga_(1-x)Al_xAs formant le cristal mixte. A la figure 6, les mêmes références numériques sont utilisées pour désigner des parties identiques ou équivalentes à celles qui apparaissent sur la figure 1. La construction diffère de celle de la figure 1 par le fait que des tuyères 20 et 21 sont prévues en supplément dans la chambre 1 de croissance des cristaux afin d'introduire un composé gazeux 24 contenant de l'Al qui constitue un élément du groupe III et du silane (SiH₄) 25, par l'intermédiaire de vannes respectives 22 et 23 de réglage par tout ou rien.

15

20

Grâce à cette structure, le gallium-triméthyle 8, l'AsH₃ gazeux 9 et l'aluminium-triméthyle (TMAI) 24, par exemple, sont introduits cycliquement sous forme de gaz composants dans la chambre 1. On peut former une couche moléculaire à cristal mixte par croissance épitaxiale, qui présente un taux désiré de composant dans le sens de l'épaisseur, en réglant le régime et le temps d'alimentation de TMAI 24 par rapport au gallium-triméthyle 8.

25

30

On peut introduire simultanément le gallium-triméthyle 8 et l'aluminium-triméthyle 24. En outre, un mélange de gaz contenant du gallium-triméthyle et de l'aluminium-triméthyle peut être introduit par la tuyère 20.

35

Bien que Ga_(1-x)Al_xAs ait été pris comme exemple de cristal mixte, on peut également former d'autres cristaux mixtes, par exemple

ceux qui contiennent des éléments des groupes III et V tels que $\text{GaAs}_{(1-x)}\text{P}_x$, $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{P}$ et $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$, et ceux qui contiennent des éléments des groupes II et V tels que $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$.

Pour former une superstructure de $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{As}$ comme le représente la figure 7A, on peut utiliser une séquence comme celle que représente la figure 7B. Plus précisément, dans les deux premiers cycles, on introduit alternativement le gallium-triméthyle 8 et AsH_3 gazeux 9 ; dans les cinq cycles suivants, on introduit alternativement TMAI gazeux 24 et AsH_3 gazeux 9 ; et dans les deux cycles suivants, on introduit alternativement le gallium-triméthyle gazeux 8 et AsH_3 gazeux 9. Les quatre cycles suivants sont des cycles d'introduction d'impuretés, dans lesquels le silane (SiH_4) est introduit simultanément avec AsH_3 mais en alternance avec le gallium-triméthyle gazeux 8 par l'intermédiaire de la tuyère 21 et de la vanne 23 de réglage par tout ou rien. En d'autres termes, les phases de tout ou rien des vannes 23 et 26 sont maintenues identiques pendant quatre cycles successifs, suivis de deux cycles de croissance non dopée de GaAs, pendant lesquels le gallium-triméthyle 8 et AsH_3 gazeux 9 sont introduits alternativement, et suivis ensuite de deux cycles de croissance non dopée de AlAs, pendant lesquels TMAI gazeux 24 et AsH_3 gazeux 9 sont introduits en alternance.

La figure 8 représente une autre forme de dispositif de croissance des cristaux, qui est conçue pour la croissance d'un composé semiconducteur à cristal mixte et à compensation de déformation du réseau, dont la structure quaternaire ou structure supérieure à cristal mixte permet un réglage indépendant de la largeur de bande interdite et du pas réticulaire. Il est bien connu de l'homme de l'art que l'on peut obtenir la compensation de la déformation du réseau lorsque $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}_{0,99}\text{P}_{0,01}$, par exemple, est formé par croissance sur un substrat de GaAs. On décrira donc maintenant ce dispositif en rapport avec un cas de croissance de $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{As}_{(1-y)}\text{P}_y$ constituant le cristal mixte.

A la figure 8, les mêmes références numériques sont utilisées pour désigner des parties identiques ou équivalentes à celles qui apparaissent à la figure 1. La construction diffère de celle de la figure

1 par le fait que des tuyères 26 et 27 sont prévues en supplément dans la chambre 1 de croissance des cristaux afin d'introduire respectivement, par l'intermédiaire de vannes 26 et 27 de réglage par tout ou rien, des composés gazeux 30 et 31 contenant Al qui fait partie
5 du groupe III et P qui fait partie du groupe V.

Grâce à cette structure, le gallium-triméthyle 8, l'AsH₃ gazeux 9, l'aluminium-triméthyle 30 et la phosphine (PH₃) 31, par exemple, sont introduits cycliquement sous forme de gaz composants dans la chambre 1. Dans ce cas, les éléments des groupes III et V peuvent être
10 introduits simultanément. En outre, on peut introduire un mélange de gaz préparé à l'avance. La température et la pression de croissance sont réglées sensiblement de la même manière que dans le cas du dispositif représenté à la figure 1. On peut former par croissance épitaxiale une couche de composé semiconducteur à cristal mixte et à compensa-
15 tion de déformation du réseau, en réglant de manière appropriée le taux de mélange ainsi que le régime et le temps d'introduction des gaz.

Dans les diverses formes de dispositif de croissance des cristaux décrites ci-dessus, le dispositif 10 de chauffage permettant de chauffer le substrat 12 est prévu dans la chambre 1 de croissance des
20 cristaux. La figure 9 représente une autre forme de dispositif dans laquelle une lampe 32 à infrarouge, logée dans un boîtier 33 de lampe qui est disposé à l'extérieur de la chambre 1 de croissance des cristaux, est utilisée comme dispositif de chauffage du substrat. Les rayons infrarouges émis par la lampe 32 logée dans le boîtier 33 de
25 lampe, traversent une plaque 34 en verre de quartz afin d'irradier le substrat 12 qui est supporté par un suscepteur 35, ce qui permet de chauffer le substrat 12. Grâce à cette structure, les éléments qui ne sont pas nécessaires à la croissance des cristaux peuvent être éliminés de l'intérieur de la chambre 1 de croissance des cristaux, cette caracté-
30 ristique empêchant la production de gaz indésirables de métaux lourds ou de gaz analogues par la chaleur fournie par le dispositif de chauffage.

En outre, la chambre 1 de croissance des cristaux est associée à un système optique 36 qui coopère avec une source lumineuse extérieu-

re 37, par exemple une lampe à vapeur de mercure, une lampe à vapeur d'hydrogène lourd, une lampe à vapeur de xénon, un laser d'excitation, un laser à argon, etc... pour irradier le substrat 12 avec une lumière dont la longueur d'onde est comprise entre 180 et 600 nm. Dans ce cas, on peut abaisser la température du substrat afin d'assurer la croissance d'un monocristal de qualité encore supérieure.

Le générateur de vide très poussé utilisé dans les formes de dispositif décrites ci-dessus, peut être d'un type bien connu, par exemple une pompe ionique. En outre, afin d'améliorer la production en série du dispositif, on peut facilement prévoir une chambre auxiliaire à vide, un dispositif de transport des cristaux, etc... pour l'introduction et le transport du substrat monocristallin dans et hors de la chambre de croissance des cristaux. De plus, bien qu'on ait mentionné le GaAs à titre d'exemple, il est bien entendu que la présente invention s'applique également aux composés d'éléments des groupes III et V ou aux composés d'éléments des groupes II et IV, par exemple InP, AlP et GaP. Enfin, le matériau constituant le substrat n'est en aucune manière limité au GaAs et on peut provoquer la croissance hétéroépitaxiale d'un composé semiconducteur sur un autre substrat composé.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour former une couche mince monocristalline de composé semiconducteur, caractérisé en ce qu'il comprend les stades de création d'un vide à l'intérieur d'une chambre de croissance des cristaux jusqu'à une pression prédéterminée ; de chauffage d'un substrat placé dans la chambre de croissance des cristaux jusqu'à une température relativement basse ; d'introduction de molécules gazeuses contenant des molécules de l'un des éléments composants d'un composé semiconducteur dans la chambre de croissance des cristaux sous une pression prédéterminée et pendant une période prédéterminée de temps ; de remise sous vide de l'intérieur de la chambre de croissance des cristaux à la pression prédéterminée ; d'introduction de molécules gazeuses contenant des molécules d'un autre élément composant du composé des cristaux sous une pression prédéterminée et pendant une période prédéterminée de temps ; et de répétition de la séquence des stades ci-dessus pour provoquer la croissance d'une couche mince monocristalline du composé semiconducteur présentant une épaisseur désirée et la précision dimensionnelle d'une couche unique.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'intérieur de la chambre de croissance des cristaux est placée sous un vide de 10^{-4} à 10^{-7} Pascal ; et en ce que les molécules gazeuses contenant des molécules des éléments composants sont introduites pendant 0,5 à 200 secondes sur le substrat chauffé entre 300 et 800 °C.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est irradié par une lumière dont la longueur d'onde est comprise entre 180 et 600 nm.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les molécules gazeuses contenant des molécules d'un élément d'impureté de ce composé semiconducteur sont introduites soit simultanément ou alternativement avec les molécules gazeuses contenant des molécules d'au moins un des éléments composants du composé semiconducteur, ce qui permet d'obtenir une répartition quelconque désirée de la densité d'impureté dans le sens de l'épaisseur, ou une couche moléculaire contenant cet élément d'impureté et une couche moléculaire ne contenant pas cet élément d'impureté sont formées successivement et en continu sur le substrat.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que des molécules gazeuses contenant des molécules d'éléments d'impureté d'un composé semiconducteur constitué de deux ou plusieurs éléments composants, sont introduites.

5 6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que des molécules gazeuses d'un mélange contenant des molécules d'un élément d'impureté utilisé pour doper le composé semiconducteur constitué d'un ou plusieurs éléments composants, et des molécules gazeuses d'un
10 autre mélange contenant des molécules d'un autre élément d'impureté utilisé pour doper le composé semiconducteur, sont introduites individuellement au cours de différents cycles ou sont introduites pendant des périodes différentes du même cycle, ce qui permet de doper différentes couches uniques avec différents éléments d'impureté.

15 7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les molécules gazeuses contenant des molécules de l'un des éléments composants du composé semiconducteur sont sélectionnées dans un groupe formé de TMG, TEG, ZEGaCl, GaBr₃ et GaI₃; en ce que les molécules gazeuses contenant des molécules d'un autre élément composant du composé semiconducteur sont sélectionnées dans un groupe formé de TMAs,
20 AsCl₃, AsBr₃ et AsH₃; et en ce que le composé semiconducteur à former est GaAs.

25 8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que des molécules gazeuses sélectionnées dans un groupe formé de ZMn, ZEZn, ZECd, ZMHg, ZEHg et B₂H₆ fournissent des molécules gazeuses contenant un élément d'impureté de type p du composé semiconducteur GaAs, tandis que des molécules gazeuses sélectionnées dans un groupe formé de SiH₄, GeH₄, SnH₄, PbH₄, ZMSe, ZMTe, H₂S, H₂Se, H₂Te et H₂Po fournissent des molécules gazeuses contenant un élément d'impureté de type n du composé semiconducteur; et en ce que ces molécules gazeuses
30 sont introduites simultanément ou alternativement avec au moins une des molécules gazeuses contenant des molécules d'un élément composant du composé semiconducteur GaAs, ce qui permet d'obtenir une répartition désirée de la densité d'impureté dans le sens de l'épaisseur, on une couche moléculaire contenant l'élément d'impureté et une couche moléculaire ne contenant aucun élément d'impureté sont formées cycliquement.
35

9. Procédé pour former une couche mince monocristalline de composé semiconducteur, caractérisé en ce qu'il comprend les stades de création d'un vide à l'intérieur d'une chambre de croissance des cristaux jusqu'à une pression prédéterminée ; de chauffage d'un substrat placé dans la chambre de croissance des cristaux jusqu'à une température relativement basse ; et de répétition, selon des séquences prédéterminées respectives, de l'introduction de molécules gazeuses contenant des molécules d'éléments composants individuels d'au moins deux composés semiconducteurs différents et de la mise sous vide de la chambre de croissance des cristaux après que ces molécules gazeuses ont été introduites, ce qui permet de former par croissance sur le substrat une hétérostructure constituée d'au moins deux composés semiconducteurs différents.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que les molécules gazeuses contenant des molécules d'un élément d'impureté de ces composés semiconducteurs sont introduites simultanément ou alternativement avec les molécules gazeuses contenant des molécules d'au moins un des éléments composants de ces composés semiconducteurs, ce qui permet d'obtenir une répartition désirée de la densité d'impureté dans le sens d'épaisseur, ou une couche moléculaire contenant l'élément d'impureté et une couche moléculaire ne contenant aucun élément d'impureté sont formées cycliquement.

11. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que le substrat est irradié par une lumière dont la longueur d'onde est comprise entre 180 et 600 nm.

12. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que l'un d'au moins deux composés semiconducteurs différents est GaAs ; et en ce qu'un autre composé semiconducteur est $Ga_{(1-x)}Al_xAs$.

13. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que des molécules gazeuses d'un mélange contenant des molécules d'un élément d'impureté utilisé pour doper l'un de ces composés semiconducteurs constitué de deux ou de plusieurs éléments composants, et des molécules gazeuses d'un autre mélange contenant des molécules d'un autre élément d'impureté utilisé pour doper l'autre composé semiconducteur, sont introduites individuellement au cours de différents cycles ou sont intro-

duites pendant des périodes différentes du même cycle, ce qui permet de doper différentes couches uniques avec différents éléments d'impureté.

5 14. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'un cycle provoquant la croissance d'au moins une couche moléculaire par l'introduction de molécules gazeuses sélectionnées dans un groupe
10 formé de TMAI, TEAI, ZMAICl, AlCl₃, AlBr₃ et AlI₃ représentant des molécules gazeuses contenant Al, simultanément ou alternativement avec un gaz contenant des composants, autres que Al, du composé semiconducteur Ga_(1-x)Al_xAs dans la chambre de croissance des cristaux sous une
15 pression prédéterminée et pendant une période prédéterminée de temps, et par la création d'un vide à l'intérieur de la chambre de croissance des cristaux, se répète pour former une couche mince cristalline de ce composé semiconducteur Ga_(1-x)Al_xAs.

15 15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que des molécules gazeuses sélectionnées dans un groupe formé de ZMzn, ZEzn, ZECd, ZMHg, ZEHg et B₂H₆ fournissent des molécules gazeuses contenant un élément d'impureté de type p du composé semiconducteur, tandis que des molécules gazeuses sélectionnées dans un groupe formé de
20 SiH₄, GeH₄, SnH₄, PbH₄, ZMSe, ZMTe, H₂S, H₂Se, H₂Te et H₂Po fournissent des molécules gazeuses contenant un élément d'impureté de type n des composés semiconducteurs ; et en ce que ces molécules gazeuses sont introduites simultanément ou alternativement avec au moins une des
25 molécules gazeuses contenant des molécules d'éléments composants de ces composés semiconducteurs, ce qui permet d'obtenir une répartition désirée de la densité d'impureté dans le sens de l'épaisseur, ou une couche moléculaire contenant l'élément d'impureté et une couche moléculaire ne contenant aucun élément d'impureté sont formées cycliquement.

30 16. Procédé pour former une couche mince monocristalline de composé semiconducteur, caractérisé en ce qu'il comprend les stades de formation, sur un substrat cristallin, d'un dessin de masque en un matériau différent de celui du substrat ; de placement du substrat formé avec le dessin de masque dans une chambre de croissance des cristaux après rinçage et séchage ; de création d'un vide prédéterminé à l'intérieur de la chambre de croissance des cristaux ; de chauffage du
35 substrat ; d'introduction de molécules gazeuses contenant des molécules

d'un élément composant d'un composé semiconducteur dans la chambre de croissance des cristaux sous une pression prédéterminée et pendant une période prédéterminée de temps ; de remise sous vide de l'intérieur de la chambre de croissance des cristaux ; d'introduction de molécules gazeuses contenant des molécules d'un autre élément composant du composé semiconducteur ou contenant un gaz qui réagit avec le premier élément composant du semiconducteur, dans la chambre de croissance des cristaux sous une pression prédéterminée et pendant une période prédéterminée de temps ; de remise sous vide de l'intérieur de la chambre de croissance des cristaux ; et de répétition de la séquence des stades énumérés ci-dessus pour provoquer la croissance de monocouches, ce qui permet de former sélectivement sur le substrat une couche mince monocristalline du composé semiconducteur présentant une épaisseur désirée et la précision dimensionnelle d'une couche unique.

15 17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que le substrat cristallin est constitué d'un composé semiconducteur d'éléments des groupes III et V ; et en ce que les molécules gazeuses formant les sources de la croissance comprennent des éléments des groupes III et V.

20 18. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que le substrat est irradié par une lumière dont la longueur d'onde est comprise entre 180 et 600 nm.

25 19. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend en outre les stades d'utilisation d'une couche mince de Si_xN_y et (ou) d'une couche mince de Si_xO_y constituant le matériau du masque ; et d'utilisation d'un liquide contenant de l'hydroxyde de trialkyle 2,1 - hydroxyalkyle ammonium (THAH) constituant un liquide de rinçage pour rincer le substrat avant la croissance des cristaux et constituant également une solution d'attaque.

FIG. 1

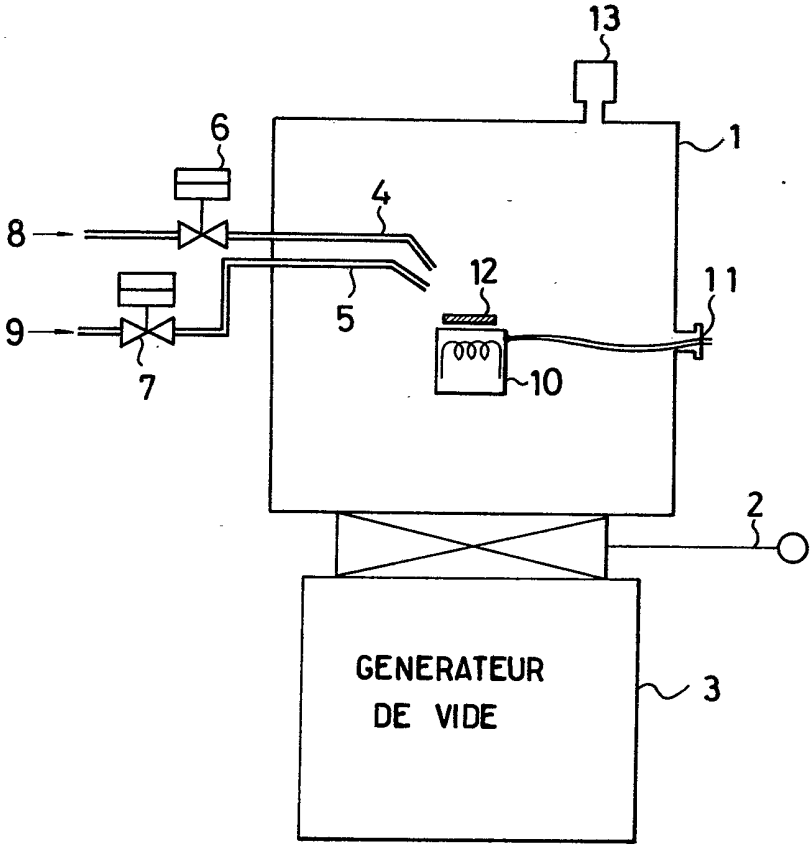


FIG. 2 B

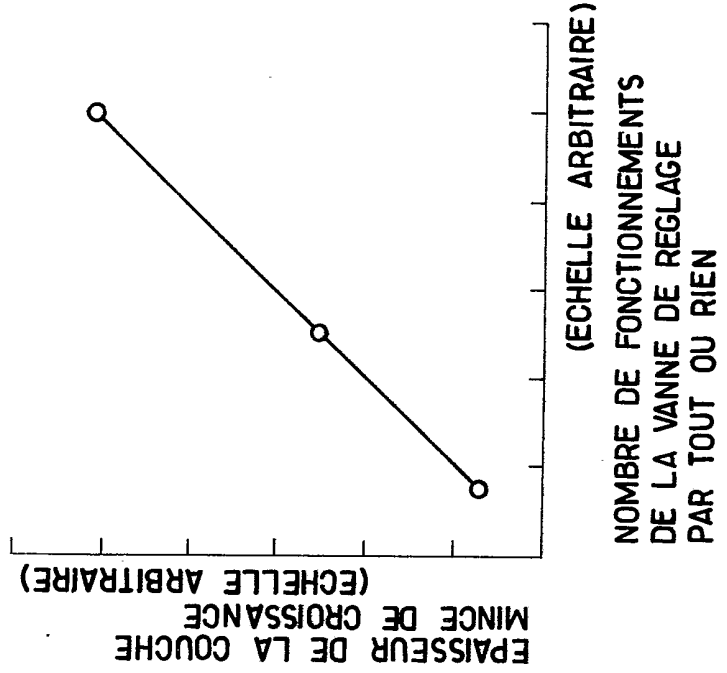
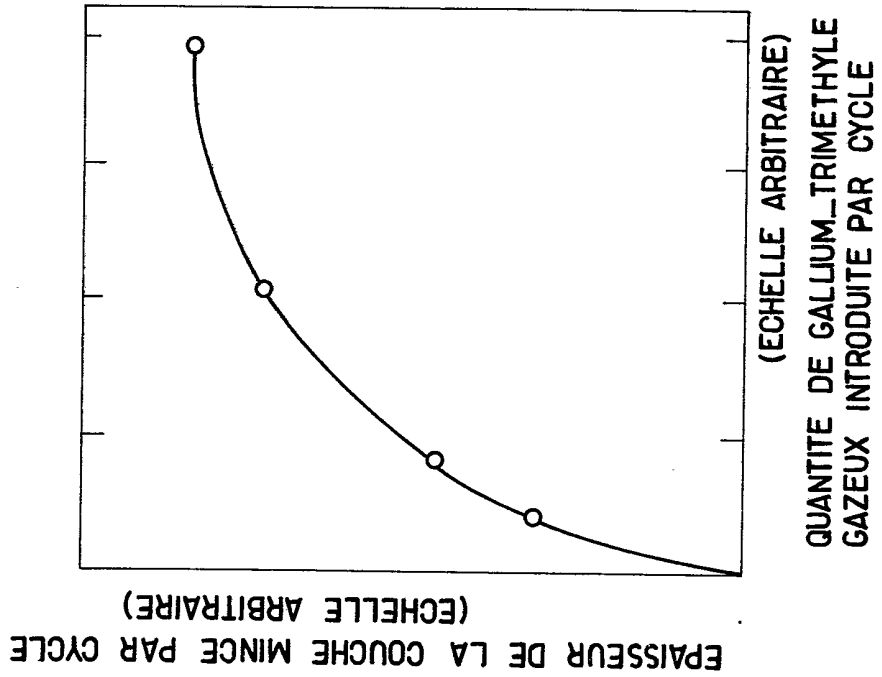


FIG. 2 A



QUANTITE DE GALLIUM_TRIMETHYLE GAZEUX INTRODUITE PAR CYCLE (ECHELLE ARBITRAIRE)

FIG. 3 A

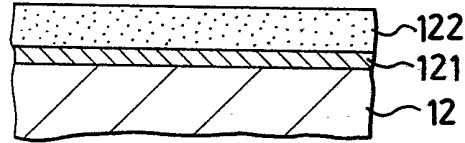


FIG. 3 B

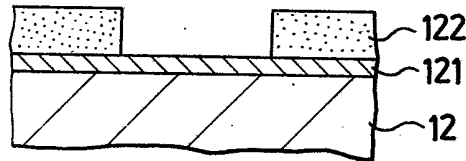


FIG. 3 C

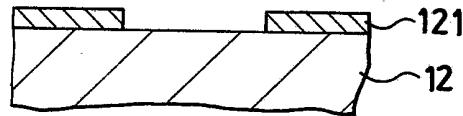


FIG. 3 D

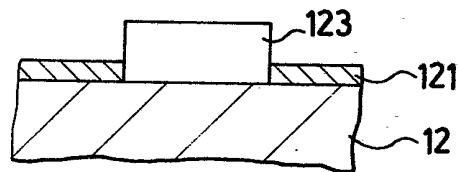
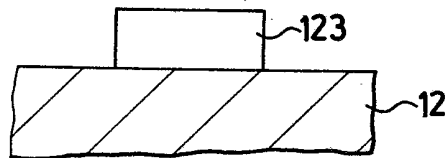


FIG. 3 E



4/9

FIG. 4

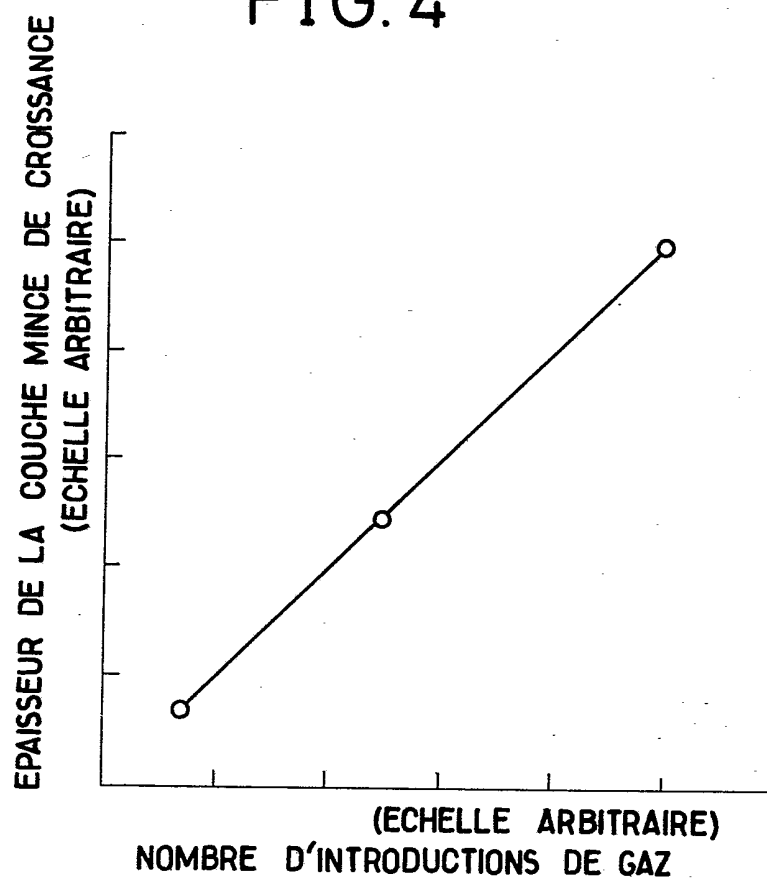


FIG. 5

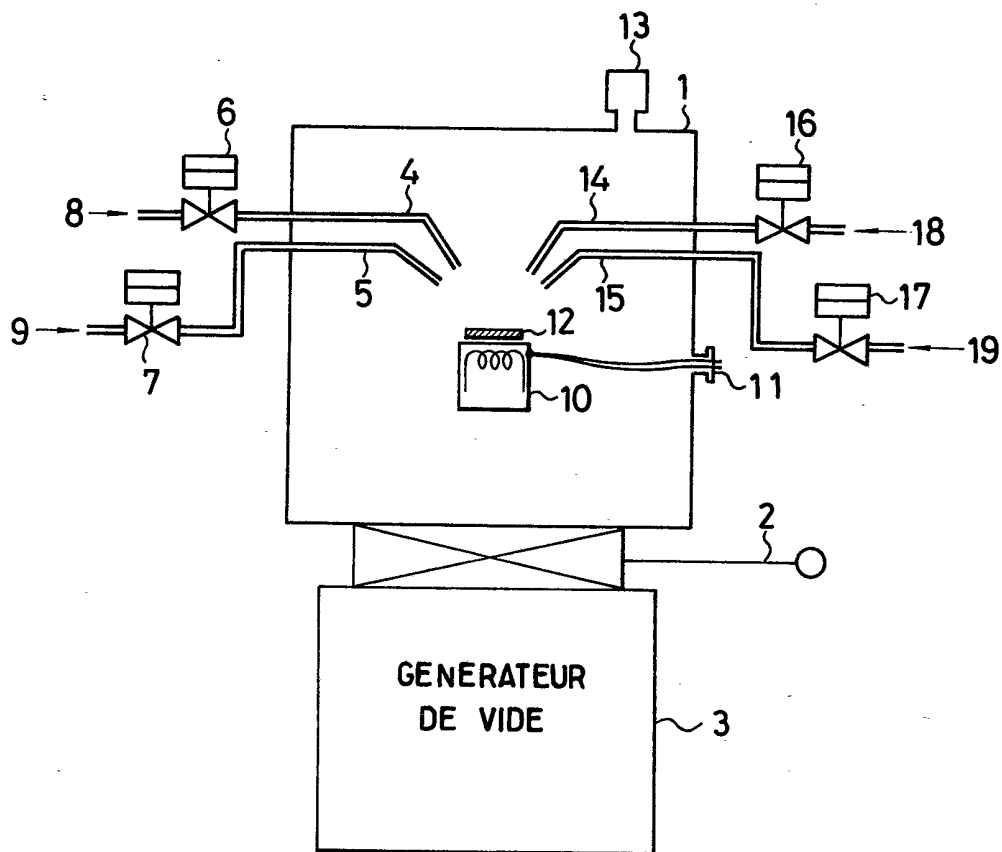


FIG. 6

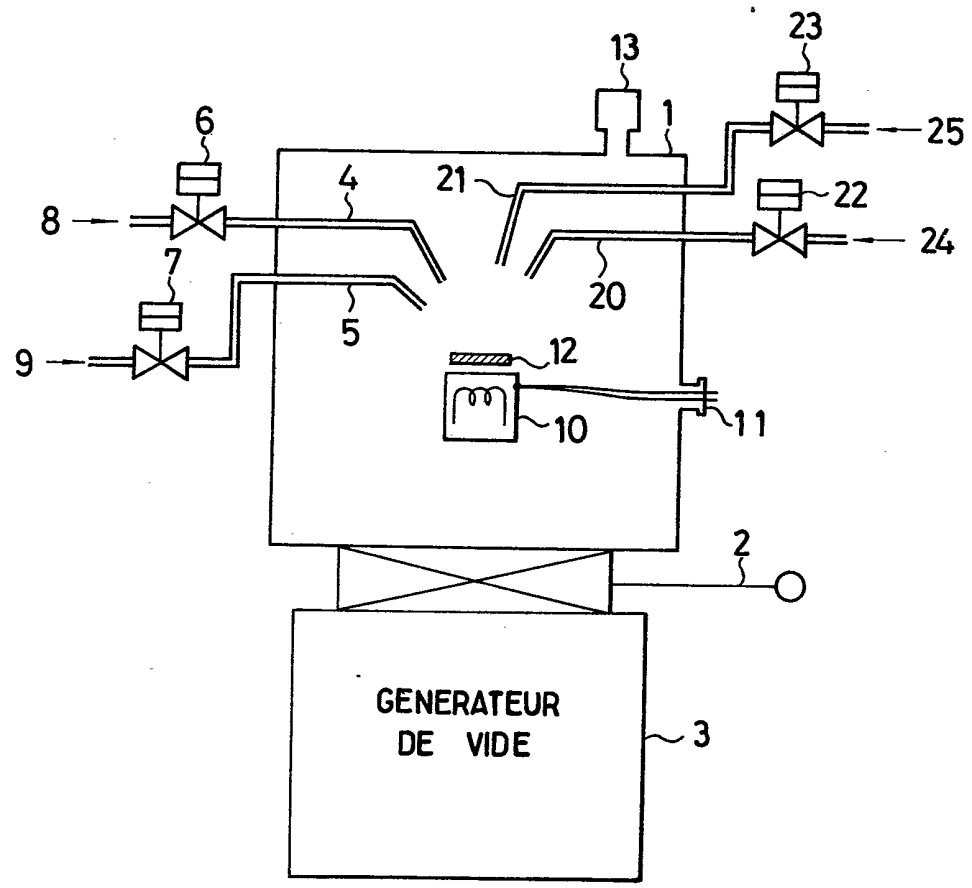


FIG. 7 A

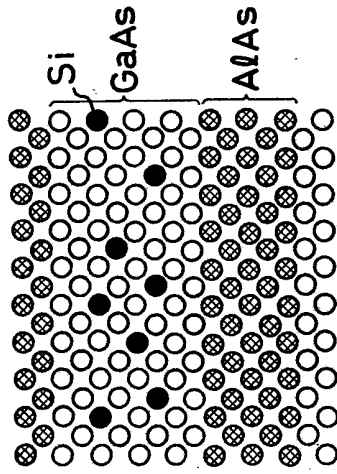


FIG. 7 B

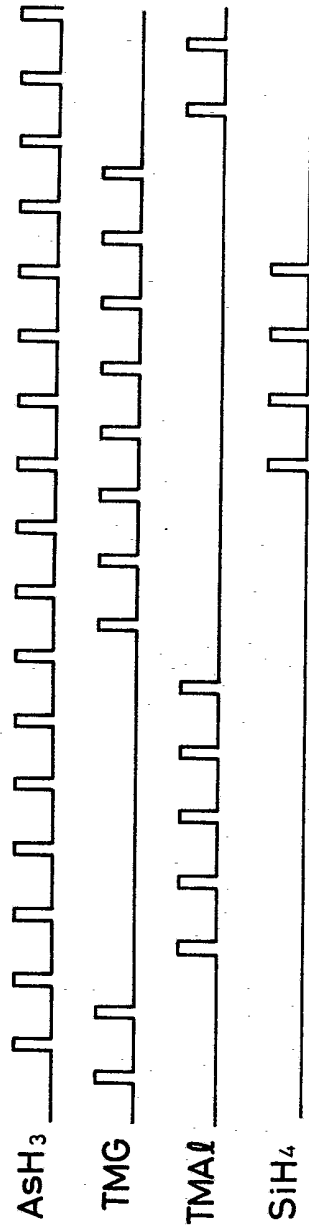


FIG. 8

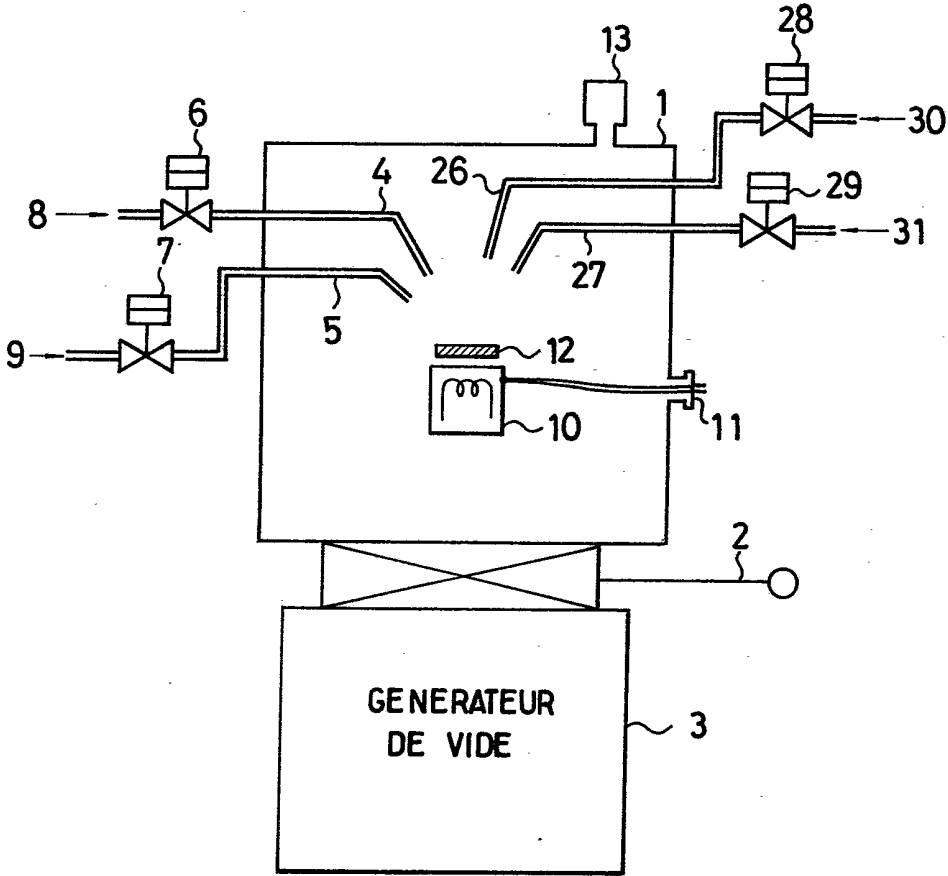


FIG.9

