

cp.

BERGH, A.A, 11-4-4



409385

Int. Cl.² H01L 0015//
BOIL

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana, con domicilio en 195, Broadway, NEW YORK, N.Y. (EE.UU.).

por:

"Método para la obtención de un dispositivo semiconductor"

-----:oOo:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a.

El crecimiento de capas cristalinas epitaxiales de los materiales semiconductores de los grupos III-V, se emplean principalmente en los dispositivos emisores de luz.

El crecimiento epitaxial de capas cristalinas de



los materiales semiconductores de los grupos III-V se ha practicado ampliamente para producir dispositivos tales como los diodos emisores de luz. Para este empleo del diodo, las técnicas más ampliamente empleadas en este crecimiento cristallino, comprenden desplazar una solución saturada del material semiconductor en un disolvente metálico para ponerla en contacto con un substrato cristallino, y reducir la temperatura del sistema solución-substrato. Algunas técnicas anteriores utilizaban un horno rotatorio que se inclinaba para que la solución, circulara desde una porción del recipiente de crecimiento, a otra porción que contiene el substrato cristallino. Más recientemente se han desarrollado otras técnicas que emplean elementos de deslizamiento para poner la solución saturada en contacto con el substrato (patentes estadounidenses n^{os}. 3.551.219, 3.560.276 y 3.565.702).

Aunque el crecimiento de las capas por estos métodos es muy adecuado para muchos dispositivos, un problema que se repite en el crecimiento de tales capas cristallinas es la presencia de irregularidades de la superficie e inclusiones del disolvente. Se estima que estas imperfecciones provienen de corrientes de convección y de sobreenfriamiento constitucional en la masa fundida (Minden, Journal of Crystal Growth 6, 228, [1970]). Antes de continuar la elaboración de tales capas cristallinas, son necesarias a menudo operaciones de rectificación y pulimentación. Estudios teóricos y experimentales del problema han revelado que esas imperfecciones pueden evitarse en gran parte manteniendo en la masa fundida un gradiente de temperatura perpendicu-



lar a la superficie del substrato. Se han conseguido otras mejoras acoplando tal gradiente de temperatura a una reducción del espesor de la capa de solución. Donahue y otros (Journal of Crystal Growth, 7,221, [1970]) comunican el desarrollo de una navecilla de crecimiento en la que la solución saturada se hace circular por una zona estrechada haciendo girar la navecilla. Explican que esta zona estrechada no puede ser menor de 3 mm. aproximadamente porque la tensión superficial de la solución impide su circulación por el interior de la zona estrechada. Consideran que las superficies cristalinas obtenidas en esta navecilla son algo mejores, pero siguen observando ondulaciones y rugosidades. A pesar de las mejoras conseguidas hasta ahora, la producción de capas epitaxiales con superficies más perfectas sigue constituyendo una meta muy deseable.

En la presente invención se expone un método que permite el crecimiento de capas epitaxiales de materiales semiconductores de los grupos III-V, a partir de su solución, con superficies lisas, uniformes y bastante reproducibles para continuar su elaboración sin necesidad de operaciones de rectificación o pulimentación. El método desarrollado puede adaptarse a una producción casi continua. En este método pequeñas porciones (alícuotas) de la solución saturada se miden y aíslan tomándolas de un depósito de la solución. Cada alícuota se confina en una cámara de crecimiento en contacto con el substrato, para formar una capa de menos de 3 mm. de espesor. Luego se hace crecer la capa epitaxial reduciendo la temperatura. Esta reducción de temperatura se lleva a cabo disminuyendo la

temperatura del horno o llevando la cámara de crecimiento con su contenido a una región más fría. Para controlar mejor el espesor, la cámara de crecimiento se equilibra a temperatura inferior antes de retirar de la capa epitaxial la solución agotada. Por otra parte, el crecimiento de la capa se detiene al retirar la solución. Las capas así obtenidas han mostrado un elevado grado de lisura, espesor uniforme y perfección cristalina. Los sistemas experimentales de crecimiento en los que la capa de solución es de 1 mm o menos de espesor han proporcionado un crecimiento epitaxial con casi todo el material procedente de la solución depositado sobre el sustrato (casi el 100 por cien de coeficiente de deposición). Esto supone la producción de capas epitaxiales con alto grado de reproducibilidad del espesor.

En los dibujos, las figuras 1 (A a E) es una serie de vistas en alzado en sección de un aparato ilustrativo para el crecimiento de cristales, que muestra las sucesivas fases del proceso de crecimiento.

La deposición epitaxial de las capas de los materiales semiconductores de los grupos III-V partiendo de una solución metálica se realiza usualmente reduciendo la temperatura de la solución por debajo del punto de saturación, mientras la solución está en contacto con un sustrato cristalino. Este método es ampliamente empleado en el crecimiento de capas de materiales de la familia fosfuro de galio-arseniuro de galio. Al producirlos así, se efectúa el crecimiento de estos materiales a partir de una solución saturada de galio impurificada con pequeñas cantidades de



elementos donadores o aceptores, o de elementos elegidos para modificar las propiedades luminiscentes de la capa resultante (Casey y Trumbone, Mat.Sci.Eng., 6,69, [1970]). El espesor de la capa de crecimiento depende de la temperatura inicial en la que la solución está saturada, del

5 descenso de temperatura durante el cual tiene lugar el crecimiento, del espesor de la capa de solución sobre el substrato, y del coeficiente de deposición. Este último es la

10 relación entre la cantidad de material semiconductor disuelto que se deposita sobre el substrato y la cantidad del material disuelto que es depositada sobre otras partes del aparato de crecimiento, el cual se define como el peso del material depositado sobre el substrato dividido por el peso del material que sale de la solución. Las impurezas donadoras y aceptoras que suelen usarse con semiconductores de

15 GaP-GaAs incluyen Zn, Se y Te. Las impurezas empleadas a veces para modificar las propiedades luminiscentes de los materiales semiconductores, cuando éstos se destinan para empleo en dispositivos emisores de luz, incluyen O y N. Estas

20 impurezas se pueden disolver en la solución de crecimiento en estado sólido o líquido, o a partir de un gas en la atmósfera del sistema. La cantidad de arseniuro de galio o de fosfuro de galio que se depositará a partir de una solución saturada de galio se calcula fácilmente a base de

25 datos conocidos (Thurmond, J.Phys.Chem.Solids, cThurmond, Journal of The Physics and Chemistry J. Phys.Chem.Solids, 26, 785, [1965]). La tabla I muestra los resultados de cálculos ilustrativos del espesor de la capa epitaxial de fosfuro de galio que se depositaría a partir de una solución



29 NOV 1972

saturada de galio cuando se reduce la temperatura desde la temperatura inicial de saturación a la temperatura final de crecimiento. Este cálculo del espesor presupone una deposición uniforme sobre el substrato y un coeficiente de deposición del 100 por cien. También indica la tabla I qué porcentaje de todo el fosfuro de galio contenido en la solución deja la solución durante la deposición.

Tabla I

Deposición epitaxial de GaP a partir de la solución de Ga

<u>Temperatura inicial de saturación</u>	<u>Temperatura final de crecimiento</u>	<u>Proporción de GaP depositado</u>	<u>Espesor de la capa epitaxial por mm del espesor de la capa de la solución</u>
(°C)	(°C)	(%)	(micras)
1100	1050	55	65
1030	1012	20	8
1030	955	50	21
950	900	25	5

La figura 1 muestra un aparato ilustrativo para el crecimiento de capas epitaxiales según la invención. En este aparato, las pequeñas porciones (alícuotas) de la solución se miden y aíslan manipulando elementos deslizadores. El depósito -10- de la solución contiene una cantidad de solución -11- mantenida a su temperatura de saturación o cerca de ella. El depósito -10- tiene en su fondo un orificio -12-. Soportados contra el depósito -10- se apoyan, mediante elementos de soporte -22- y -23-, un elemento deslizador superior -13- y un elemento deslizador inferior -14-. El espesor del elemento deslizador superior -13- es seleccionado para que sea el espesor de la porción alícuota deseada, y está provisto de un orificio -15- que



viene a ser de igual tamaño que el substrato -16- sobre el cual se ha de producir la deposición. El substrato -16- se halla en una depresión del elemento deslizador inferior -14-, con la superficie superior del substrato -16- algo más baja que el plano de la superficie superior del elemento deslizador inferior -14-. Este deslizador inferior -14- tiene además un sumidero o receptáculo -17- que recibirá la solución agotada o restante después de la deposición. La figura 1A ilustra los dos deslizadores colocados debajo del orificio -12- del depósito. La porción alicuota -18- se retira del depósito moviendo los dos elementos deslizadores -13-, -14- hacia la derecha como se ilustra en la figura 1B.

El crecimiento del cristal se puede iniciar de una de dos formas, lo cual se puede hacer reduciendo la temperatura de todo el aparato, o bien desplazando ambos deslizadores superior e inferior -13-, -14- hasta llevar la porción alicuota -18- y el substrato -16- a una zona de menor temperatura. En uno u otro caso, la temperatura de la porción alicuota -18- y del substrato -16- es reducida hasta la temperatura final de crecimiento. El crecimiento puede ser terminado en cualquier momento separando la porción alicuota -18- del substrato -16- (como se ilustra en la figura 1C, o bien se puede mantener la alicuota a la temperatura final de crecimiento durante un tiempo suficiente para que se llegue al equilibrio y la deposición se llegue a completar. En cualquier caso, la solución agotada es separada del contacto con el substrato -16- y de su capa de crecimiento -20- moviendo el elemento deslizador



superior -13- hacia la izquierda con relación al elemento inferior -14-, para llevar la porción alicuota agotada -18- encima del sumidero -17- y verterla en él. Si el espacio libre -21- de la superficie superior de la capa epitaxial 5 -20- es menor de unas 75 micras, la tensión superficial de la solución de galio en la porción alicuota -18- será suficiente para mantener la alicuota conjuntamente y retirar virtualmente todo el líquido de la superficie de la capa -20-. Son posibles otros métodos de evacuación, como el em- 10 pleo de una corriente de gas a presión. En la mayoría de los casos, el equilibrio se produce en 15 minutos después de subir a la temperatura final de crecimiento la parte del aparato que rodea el substrato -16- y la porción alicuota -18-.

En el procedimiento de producción casi continua ilustrado, se inicia el crecimiento de la capa epitaxial siguiendo 15 te sobre el substrato inmediato -16- (figura 1D) moviendo el deslizador superior -13- más a la izquierda, y situando su orificio -15- debajo del agujero -12- del depósito y encima del substrato -16- siguiente. Si se ha iniciado el crecimiento de la capa epitaxial por reducción de la temperatura de todo el sistema, el sistema debe ponerse de nuevo a 20 la temperatura de comienzo inicial antes de reanudar de nuevo el ciclo de esta manera (es decir, la forma de reducir la temperatura). Repeticiones sucesivas de las etapas ilustradas en las figuras 1A a 1D permitirán el crecimiento de 25 capas epitaxiales sobre substratos sucesivos hasta que las porciones alicuotas que siguen hayan agotado la solución -11- contenida en el depósito -10-. El aparato se puede disponer también para el crecimiento de capas sobre varios

29 NOV. 1972



substratos en tandem. Es posible depositar capas epitaxiales encima de la capa -20- colocando otros depósitos de solución a la derecha del depósito -10-, y prolongando el deslizador superior -13- por debajo de ellos. Este deslizador superior -13- debe tener orificios adecuados similares al orificio -15-, y naturalmente, el sumidero -17- habrá de hacerse bastante grande para recibir todas las porciones alícuotas agotadas en la deposición de capas sucesivas sobre el substrato -16-.

Además de las ventajas derivadas del empleo del método general aquí esbozado, el empleo de cada uno de los dos esquemas de reducción de temperatura tiene sus propia ventaja particular. Si la temperatura de todo el aparato se reduce para el crecimiento de capas, no hay que desplazar lejos el substrato -16- del depósito -20-, lo cual permite hacer el aparato para el crecimiento bastante compacto. Si para reducir la temperatura hay que llevar el substrato -16- y la porción alícuota -18- a una zona más fría es necesario un desplazamiento mayor. Sin embargo, el ciclo se abrevia, porque el depósito -10- permanece a temperatura constante, y no se pierde tiempo esperando a que el aparato recobre el equilibrio a la temperatura de partida.

EJEMPLOS

Un aparato para el crecimiento de capas conforme a la invención se construyó principalmente de grafito, y se efectuó el crecimiento de capas epitaxiales de fosfuro de galio sobre substratos de fosfuro de galio, utilizando el método de reducción de temperatura en el que se reducía la temperatura de todo el sistema. El crecimiento de las



capas se efectuó empleando las temperaturas y el espesor de la capa de alicuota que se indica en la tabla II, cuya tabla también muestra el espesor de la capa de credimiento y el coeficiente de deposición logrado. Las capas producidas en cada uno de estos ejemplos eran bastante lisas y uniformes para continuar la elaboración sin necesidad de rectificar o pulir la superficie. Esta elaboración ulterior comprende la deposición de otras capas, la aplicación de contactos eléctricos, la difusión de más impurezas eléctricamente activas, y el empleo de técnicas fotolitográficas de enmascaramiento.

TABLA II

Espesor de alicuota	Intervalo de temperatura	Espesor de la capa de crecimiento.	Coefficiente de deposición
(mm)	(°C)	(micras)	(%)
0,5	1030-955	11	-100
15 1	1030-955	21	-100
2	1030-955	32	75
3	1030-1012	12	55

En la tabla II se aprecia que, con un espesor de la alicuota de 3 mm. el coeficiente de deposición disminuye rápidamente. Como un coeficiente de deposición bajo afecta contrariamente a la economía y a la reproducibilidad del procedimiento, no se recomienda el uso de un espesor de alicuota mayor de 3 mm. Por otra parte, espesores de 1 mm o menos producen esencialmente un coeficiente de deposición de 100 por cien, y por ello se prefieren.

29 NOV. 1972



N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Método para la obtención de un dispositivo semiconductor que comprende una capa cristalina delgada de un material semiconductor formada sobre un substrato cristalino por crecimiento epitaxial a partir de una solución, que comprende las etapas de poner en contacto una zona de un substrato cristalino con una solución saturada del material semiconductor de un depósito mantenido a la temperatura de solución del material semiconductor o a temperatura superior, reducir la temperatura de la solución a una temperatura final durante un periodo prefijado de tiempo para efectuar el crecimiento de una capa cristalina delgada sobre el substrato, y retirar la solución agotada de la capa cristalina así crecida; caracterizado porque antes de la etapa de reducción de temperatura, se aísla del depósito de solución una porción alícuota de la solución suficiente para formar sobre dicha zona del substrato una delgada capa de solución de 3 mm o menos de espesor, preferiblemente de 1 mm o menos, y se contrae dicha capa de solución en la dirección del espesor hasta los citados 3 mm o menos, preferiblemente un milímetro o menos.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho crecimiento epitaxial se consigue utilizando un retenedor, provisto al menos de una abertura, para recibir y contraer la citada porción alícuota de solución con respecto a dicha zona del substrato.

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado por emplear como retenedor un par de soportes (13), (14),



uno de los cuales (13) está provisto al menos de dicha
abertura (15) para recibir la porción alícuota de la so-
lución, y el otro (14) presenta al menos una depresión
para alojar el substrato y exponer al menos una porción
5 de la superficie del substrato a la solución que pasa
a través de dicha abertura.

4.- Método según la reivindicación 2 ó 3, caracte-
rizado por seleccionar la profundidad de dicha abertu-
ra para que sea de 3 mm o menos.

10 5.- Método según la reivindicación 3, caracte-
rizado por hacer dichos soportes deslizables recíprocamen-
te, disponer dicho substrato en dicho segundo soporte de
modo que al terminar el crecimiento la distancia entre la
capa cristalina crecida epitaxialmente y una superficie
15 adyacente del primer soporte sea menor de 75 micras, y
retirar la solución agotada de la capa cristalina movien-
do un soporte con relación al otro.

6.- Método según la reivindicación 1, 2, 3 o 4,
caracterizado por retirar la solución agotada de la capa
20 cristalina por medio de una corriente de gas.

7.- Método según cualquiera de las reivindicacio-
nes precedentes, caracterizado por retirar la solución
agotada de la capa cristalina mientras la solución se ha-
lla a la temperatura final.

25 8.- Método según cualquiera de las reivindicacio-
nes precedentes, caracterizado por separar la capa contraí-
da de solución del depósito durante el tiempo de crecimien-
to de modo que la reducción de temperatura de la capa de
solución sea independiente de la temperatura del depósito

29



9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por elegir el tiempo de crecimiento lo bastante grande para que la capa contraída y sus inmediaciones alcancen esencialmente el equilibrio
5 térmico antes de retirar la solución agotada.

10.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por mantener la temperatura de la capa contraída de solución esencialmente uniforme a lo largo de la dirección del espesor durante el tiempo de
10 crecimiento.

11.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por poner luego en contacto la capa cristalina de crecimiento epitaxial con otra porción alícuota de una solución para efectuar el crecimiento
15 epitaxial de una segunda capa cristalina sobre el sustrato.

12.- Método para la obtención de un dispositivo semiconductor.

20 Esta memoria consta de trece hojas escritas por una sólo cara.

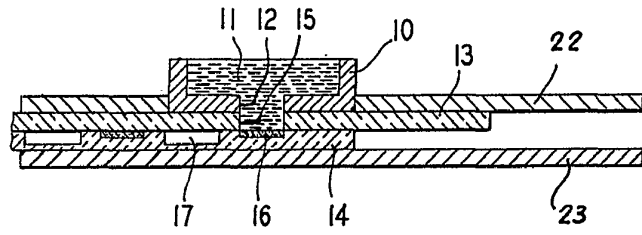
BARCELONA, 29 de Noviembre de 1.972

P.A.

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and strokes.

A smaller handwritten signature in black ink, consisting of a few sharp, sweeping strokes.

FIG. 1A



29



FIG. 1B

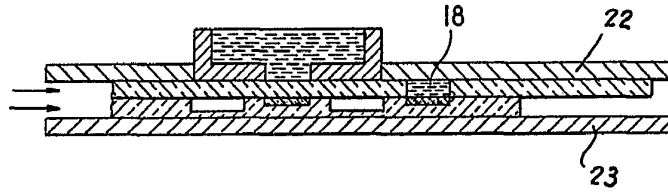


FIG. 1C

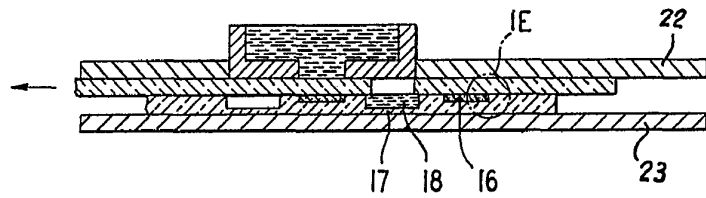


FIG. 1D

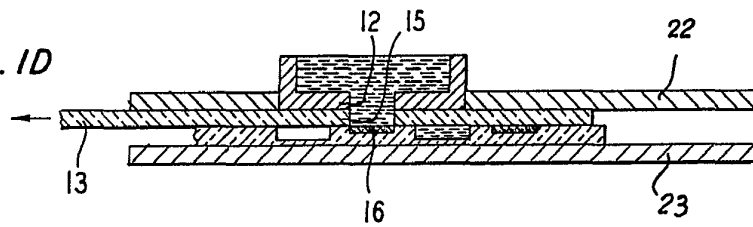
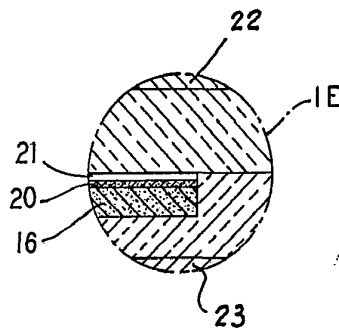


FIG. 1E



FOR AUTHORIZATION