



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01L 21/2085 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020133010, 06.10.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.10.2020

Дата регистрации:
11.06.2021

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 06.10.2020

(45) Опубликовано: 11.06.2021 Бюл. № 17

Адрес для переписки:
125368, Москва, а/я 84, А.А. Щитову

(72) Автор(ы):

Крюков Виталий Львович (RU),
Крюков Евгений Витальевич (RU),
Меерович Леонид Александрович (RU),
Шумакин Никита Игоревич (RU),
Романов Даниил Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"ЭПИКОМ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2488911 C1, 27.07.2013. RU
2610388 C2, 09.02.2017. RU 2647209 C1,
14.03.2018. RU 2668661 C2, 02.10.2018. EP
0762501 B1, 14.03.2001.

(54) Способ получения p-i-n структуры на основе соединений GaAs-GaAlAs методом жидкофазной эпитаксии

(57) Реферат:

Изобретение относится к области силовой микроэлектронной техники, а более конкретно к способам изготовления полупроводниковых p-i-n структур из соединений A^3B^5 методами эпитаксии. Способ включает составление исходной шихты, загрузку галлия, компонентов шихты и подложек GaAs в графитовое ростовое устройство, а затем в реактор; нагрев содержимого реактора в обезвоженной атмосфере с последующим отжигом в такой же атмосфере; осуществление контакта подложки с полученным раствором-расплавом; последующее

принудительное охлаждение для выращивания эпитаксиального слоя GaAs, имеющего p-i-n структуру; удаление подложки, покрытой слоем GaAs, имеющим p-i-n структуру, из-под расплава. В шихту добавляют, по меньшей мере, оксид галлия Ga_2O_3 и монокристаллический кремний Si. Изобретение обеспечивает возможность получения p-i-n структур арсенида галлия методом ЖФЭ с высокой воспроизводимостью основных электрофизических параметров структур и с высоким выходом годных структур. 1 з.п. ф-лы.

RU 2 749 501 C1

RU 2 749 501 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H01L 21/2085 (2021.02)

(21)(22) Application: **2020133010, 06.10.2020**

(24) Effective date for property rights:
06.10.2020

Registration date:
11.06.2021

Priority:

(22) Date of filing: **06.10.2020**

(45) Date of publication: **11.06.2021 Bull. № 17**

Mail address:

125368, Moskva, a/ya 84, A.A. Shchitovu

(72) Inventor(s):

**Kryukov Vitalij Lvovich (RU),
Kryukov Evgenij Vitalevich (RU),
Meerovich Leonid Aleksandrovich (RU),
Shumakin Nikita Igorevich (RU),
Romanov Daniil Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"EPIKOM" (RU)**

(54) **METHOD FOR OBTAINING P-I-N STRUCTURE BASED ON GAAS-GAALAS COMPOUNDS BY LIQUID-PHASE EPITAXY**

(57) Abstract:

FIELD: power microelectronic engineering.

SUBSTANCE: invention relates to the field of power microelectronic engineering, and more specifically to methods for manufacturing semiconductor p-i-n structures from A³B⁵ compounds by epitaxy methods. The method includes composing an initial charge, loading gallium, charge components and GaAs substrates into a graphite growth device, and then into a reactor; heating the contents of the reactor in a dehydrated atmosphere, followed by annealing in the same atmosphere; contacting the substrate with the

resulting melt solution; subsequent forced cooling for growing a GaAs epitaxial layer having a p-i-n structure; removal of the substrate covered with a GaAs layer having a p-i-n structure from under the melt. At least gallium oxide Ga₂O₃ and monocrystalline silicon Si are added to the charge.

EFFECT: invention makes it possible to obtain p-i-n structures of gallium arsenide by the LPE method with high reproducibility of the basic electrophysical parameters of the structures and with a high yield of suitable structures.

1 cl

Изобретение относится к области силовой микроэлектронной техники, а более конкретно, к способам изготовления полупроводниковых р-і-n структур из соединений A^3B^5 методами эпитаксии.

5 Одним из перспективных направлений развития элементно-компонентной базы силовой электроники являются высоковольтные быстродействующие переключающие диоды на основе р-і-n-структур GaAs-GaAlAs, изготовленных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Основными достоинствами р-і-n-диодов на основе системы GaAs-GaAlAs являются: высокая скорость переключения; рабочая температура до 250°C; высокая радиационная стойкость; минимальная емкость; низкий заряд обратного
10 восстановления; высокие частоты коммутации; повышенная динамическая устойчивость; слабая зависимость заряда восстановления, времени обратного восстановления и обратного тока восстановления от температуры.

Все эти преимущества системы GaAs-GaAlAs принципиально могут быть реализованы только при наличии в эпитаксиальной структуре протяженной высокоомной і-области с определенным профилем легирования, которая одновременно обеспечивает
15 максимальные значения обратного пробивного напряжения ($U_{обр.}$) и высокое быстродействие [Крюков В.Л., Крюков Е.В., Меерович Л.А., Стрельченко С.С., Стрельченко С.С, Титивкин К.А. - Перспективная технология получения высоковольтных р-і-n-структур GaAs-GaAlAs для силовой электроники. / Научные
20 технологии 2014, №2, стр. 42-46]. Получение протяженной і-области требует применения сложной системы легирования глубокими уровнями (ГУ) на основе комплексов Ga₂O и SiO, для создания которых в жидкой фазе могут применяться различные технологические приемы.

25 Были разработаны способы выращивания р-і-n-структур в кварцевой оснастке с добавлением паров воды газовую среду. В этом случае источником SiO является кварц, а Ga₂O - пары воды, которые образуются по реакции взаимодействия с галлием. Так, известен способ получения высоковольтных р-і-n структур GaAs методом жидкофазной эпитаксии (патент US №5733815, опубл. 31.03.1998), включающий нагрев исходной
30 шихты до образования насыщенного раствора-расплава ее компонентов, взаимодействие раствора-расплава с газовой смесью, включающий водород, пары воды и продукты реакций между водородом и парами воды с раствором-расплавом и с двуокисью кремния для формирования необходимого состава раствора-расплава, осуществление контакта подложки с полученным раствором-расплавом, последующее принудительное
35 охлаждение для выращивания эпитаксиального слоя GaAs. Эпитаксиальный слой, полученный по этому способу из одного раствора-расплава, т.е. в одном технологическом цикле, сразу имеет готовую р-і-n структуру, включающую слаболегированные на р- и n-области и протяженную высокоомную і-область с концентрацией носителей заряда менее чем 10^{12} см^{-3} . Формирование такой структуры
40 производится в кварцевой cassette.

Известный способ позволяет получать высоковольтные быстродействующие GaAs р-і-n структуры и силовые диоды на их основе, существенно превосходящие по совокупности основных параметров лучшие кремниевые аналоги. Тем не менее,
45 рассмотренный способ обладает целым рядом принципиальных недостатков, основные из которых следующие.

Во-первых, технологическое оформление известного способа рассчитано, главным образом, на лабораторное применение. Это обусловлено использованием низкопроизводительной кварцевой cassette сливного типа без возможности смены растворов-

расплавов, что приводит к невозможности остановить процесс эпитаксии на требуемой толщине выращенного слоя. Рост проводится до низких температур (600-650°C), при этом формируется избыточный (балластный) слой. Как следствие, процесс эпитаксии удлинится и, кроме того, возникает необходимость дорогостоящей дополнительной операции - химико-механического удаления этого избыточного слоя. Эта операция проводится, по сути, индивидуально для каждой структуры с высокой точностью обработки, что снижает воспроизводимость процесса в целом и плохо адаптируется к условиям массового производства. После механической обработки, требуется еще один процесс эпитаксии для выращивания сильнолегированного контактного слоя, что еще удорожает технологию.

Во-вторых, фактически источником комплекса SiO₂, определяющего основные параметры структуры, является слабо контролируемая реакция химического взаимодействия с оснасткой (кварцевые кассета и реактор), что приводит к зависимости основных параметров получаемой p-i-n структуры от конструкции оснастки и степени ее изношенности. Все это несомненно вызовет, проблемы с воспроизводимостью параметров в условиях массового производства. Кроме того, наличие паров воды в рабочем пространстве реакторе накладывает ограничения на использование наиболее универсальных и производительных графитовых устройств.

В-третьих, для известного способа существует зависимость условий технологического процесса и конечных параметров получаемой p-i-n структуры от уровня легирования исходной подложки GaAs. Для различных интервалов легирования подбираются свои параметры техпроцесса. Как известно, любой исходный слиток GaAs имеет осевой и радиальный разброс по концентрации носителей заряда. Как следствие, каждая подложка, изготовленная из такого слитка, в известной степени индивидуальна. В условиях массового производства разбраковка исходных подложек по группам является весьма сложной операцией.

Таким образом, рассмотренный способ мало пригоден к использованию в условиях массового производства, т.к. не позволяет обеспечить основные технико-экономические требования серийного производства - воспроизводимость технических параметров от процесса к процессу и высокий выход годного структур.

Известен также (RU, патент 2610388, опубл. 09.04.2015) Способ одновременного получения p-i-n структуры GaAs, имеющей p, i и n области в одном эпитаксиальном слое, включающий нагрев исходной шихты, формирование компонентных составов растворов-расплавов для выращивания GaAs p-i-n структуры в обезвоженной атмосфере путем предварительного введения в исходную шихту в определенных количествах как минимум двух дополнительных твердых компонентов, представляющих собой диоксид кремния и оксид галлия (III), осуществление контакта подложки с полученным раствором-расплавом, последующее принудительное охлаждение для выращивания эпитаксиального слоя GaAs, имеющего p-i-n структуру, удаление подложки, покрытой слоем GaAs, имеющим p-i-n структуру, из-под расплава, причем в ходе процесса эпитаксии при выращивании высокоомной i-области, ограниченной с двух сторон слаболегированными p⁻ и n⁻ областями, применяют режим принудительного охлаждения, включающий в себя как минимум два этапа с различной скоростью охлаждения: первый - с более быстрой скоростью охлаждения в диапазоне $V_{\text{охл}}=1.0-2.0^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и второй - с медленной скоростью охлаждения $V_{\text{охл}}=0.1-0.5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, а изменение скорости охлаждения производят при температуре инверсии типа проводимости.

Недостатком известного способа следует признать использование диоксида кремния

SiO₂ в виде порошка, что приводит к низкой воспроизводимости основных технических параметров и ухудшению качества поверхности структуры. В результате снижается выход годного.

5 Способ получения многослойной эпитаксиальной p-i-n структуры на основе соединений GaAs-GaAlAs методом жидкофазной эпитаксии, включающий нагрев
исходной шихты до определенной температуры для образования насыщенного раствора-
расплава, компонентный состав которого формируют путем предварительного введения
10 в исходную шихту в определенных количествах, как минимум, двух дополнительных
твердых компонентов, представляющих собой двуокись кремния SiO₂ и окисел галлия
состава Ga₂O₃, выдержку раствора-расплава на этой температуре определенное время,
взаимодействие раствора-расплава с компонентами для формирования необходимого
состава раствора-расплава, осуществление контакта подложки с полученным раствором-
расплавом, последующее принудительное охлаждение для выращивания
15 эпитаксиального слоя, имеющего p-i-n структуру, удаление подложки, покрытой
эпитаксиальным слоем, имеющим p-i-n структуру, из-под расплава, причем до
температурной области инверсии примеси кремния в арсениде галлия 885-895°C
эпитаксиальный процесс проводят в атмосфере высокочистого инертного газа, а далее
до температуры окончания эпитаксии - в атмосфере высокочистого водорода.

20 Недостатком известного способа также следует признать использование диоксида
кремния SiO₂ в виде порошка, что приводит к низкой воспроизводимости основных
технических параметров и ухудшению качества поверхности структуры. В результате
снижается выход годного.

Для преодоления основных недостатков технологии выращивания GaAs p-i-n структур
25 в кварцевой оснастке с использованием паров воды был предложен альтернативный
способ, который является наиболее близким к заявляемому техническим решением
(RU, патент 2488911, опубл. 27.07.2013). Способ представляет собой единовременное
получение p-i-n структуры GaAs, имеющей p, i и n области в одном эпитаксиальном
слое, включающее нагрев исходной шихты до образования насыщенного раствора-
30 расплава ее компонентов, взаимодействие раствора-расплава с компонентами для
получения заданного состава раствора-расплава, осуществление контакта подложки
с полученным раствором-расплавом, последующее принудительное охлаждение для
выращивания эпитаксиального слоя GaAs, имеющего p-i-n структуру, удаление
подложки, покрытой слоем GaAs, имеющего p-i-n структуру, из-под расплава, причем
35 компонентные составы растворов-расплавов для выращивания GaAs p-i-n структуры
формируют в обезвоженной атмосфере путем предварительного введения в исходную
шихту в определенных количествах, как минимум, двух дополнительных твердых
компонентов, представляющих собой диоксид кремния SiO₂ и оксид галлия (III) Ga₂O₃
с последующим нагревом этой многокомпонентной шихты до температуры начала
40 эпитаксии и выдержкой при этой температуре заранее установленное время.

Техническим результатом, достигаемым при этом, является простота и
универсальность технологии, возможность изготовления по этому способу в
промышленных объемах структур для силовой электроники, обладающих
принципиально лучшей совокупностью технических параметров, таких как: высокое
45 быстродействие, высокое обратное пробивное напряжение, низкое прямое падение
напряжения, малая емкость.

Однако и этот способ имеет ряд недостатков, которые связаны с использованием
диоксида кремния SiO₂ в виде порошка. В ходе проведения процессов эпитаксии в

условиях массового производства было установлено, что порошок диоксида кремния, в отличие от порошка оксида галлия, не полностью растворяется в растворе-расплаве на основе галлия, что приводит к двум основным проблемам.

Во-первых, возникают сложности с контролем содержания комплекса SiO в растворе-расплаве, что приводит к низкой воспроизводимости основных технических параметров - обратного пробивного напряжения и времени обратного восстановления. В результате снижается выход годного.

Во-вторых, нерастворенный порошок SiO₂ во время осуществления прокачки в ростовой ячейке периодически выносится потоком раствора-расплава на поверхность подложки, образуя при этом характерные дефекты роста в виде шлейфа. Это приводит к резкому ухудшению качества поверхности структуры и ее последующему забракованию.

Техническая проблема, решаемая с использованием разработанного способа, состоит в повышении качества получаемых структур.

Техническим результатом, на достижение которого направлено предлагаемое изобретение, является разработка способа получения р-і-n структуры арсенида галлия, позволяющего выращивать указанные структуры методом ЖФЭ с высокой воспроизводимостью основных электрофизических параметров и с высоким выходом годного.

Разработанный способ включает составление исходной шихты, загрузку галлия, компонентов шихты и подложек GaAs в графитовое ростовое устройство, а затем в реактор, нагрев содержимого реактора в обезвоженной атмосфере с последующим отжигом в такой же атмосфере, осуществление контакта подложки с полученным раствором-расплавом, последующее принудительное охлаждение для выращивания эпитаксиального слоя GaAs, имеющего р-і-n структуру, удаление подложки, покрытой слоем GaAs, имеющего р-і-n структуру, из-под расплава, отличающийся тем, что в шихту добавляют, по меньшей мере, оксид галлия Ga₂O₃ и монокристаллический кремний Si.

В предпочтительном варианте реализации разработанного способа весовые концентрации дополнительных легирующих компонентов в исходной шихте находятся в пределах:

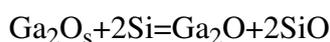
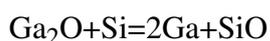
- Ga₂O₃ - 0.01 - 0.05 вес. %;

- Si - 0.001-0.005 вес. %;

при этом соотношение между концентрациями названных легирующих компонентов составляет:

- C(Ga₂O₃):C(Si)=7-15.

В основу предлагаемого способа положены особенности протекания химических реакций взаимодействия легирующих компонентов в растворе-расплаве на основе галлия:



Как следует из вышеуказанных реакций образование необходимого комплекса SiO успешно происходит и в отсутствие исходного порошкообразного соединения SiO₂ в растворе-расплаве. Для этого достаточно использовать монокристаллический кремний, который в отличие от порошка SiO₂ полностью растворим в растворе-расплаве. Важно,

что в ходе протекания приведенных реакций образуется и второй необходимый компонент Ga₂O.

Основная роль Ga₂O заключается в его участии в формировании глубокого донорного уровня, представляющего собой комплекс на основе кислорода. Концентрации таких уровней растет с увеличением содержания Ga₂O₃ в растворе-расплаве. При этом снижается время жизни неосновных носителей заряда в p-i-n структуре. Таким образом, имеется возможность простым, технологичным и надежным способом регулировать время жизни. Окись кремния SiO необходима для формирования инверсионного перехода. В обычных условиях, такой переход, обладающий высокоомными свойствами, имеет малую протяженность по толщине структуры, не более 3-5 мкм. Введение глубокого уровня, связанного с кислородным комплексом на основе Ga₂O в твердую фазу, расширяет зону инверсии за счет эффекта компенсации, при этом формируется протяженная высокоомная i-область с концентрацией носителей заряда менее чем 10¹² см⁻³.

В ходе проведения экспериментов были определены оптимальные пределы весовых концентраций легирующих окислов в растворе-расплаве, которые составили:

- для Ga₂O₃ - 0.01-0.05 вес. %;

- для Si - 0.001-0.005 вес. %.

При этом эмпирически было установлено соотношение между концентрациями окислов, дающее оптимальное соотношение электрофизических параметров:

$C(\text{Ga}_2\text{O}_3):C(\text{Si})=7-15$.

Предложенный способ, основанный на легировании кристаллическим кремнием, позволяет получить два основных технических результата:

- повысить воспроизводимость основных технических параметров - обратного пробивного напряжения и времени обратного восстановления;

- увеличить выход годной продукции не менее, чем на 20%.

Разработанный способ может быть реализован при любых вариантах метода жидкофазной эпитаксии получения многослойной эпитаксиальной p-i-n структуры на основе соединений GaAs-GaAlAs.

Пример 1.

Получение p-i-n структур GaAs-GaAlAs для силовых диодов с рабочим напряжением 600 В.

Проводили серии эпитаксиальных процессов в двух вариантах:

- серия 1 с легированием порошком SiO₂;

- серия 2 с легированием монокристаллическим Si.

Каждая серия состояла из пяти процессов по шесть структур в каждом.

Предварительно взвешивали компоненты исходной шихты в следующих пропорциях.

Для серии 1:

- Ga₂O₃ - 0.55 вес. %;

- SiO₂ - 0.22 вес. %.

Для серии 2:

- Ga₂O₃ - 0.025 вес. %;

- для Si - 0.002 вес. %.

Далее все операции для обеих серий были идентичны.

Содержание в растворе-расплаве арсенида галлия определяли из расчета диаграммы

состояния Al-Ga-As. Проводили загрузку галлия, компонентов шихты, в том числе и оксида галлия (III) и монокристаллического кремния любого типа проводимости, и подложек GaAs p⁺-типа проводимости в графитовую кассету прокачного типа с вертикальным расположением подложек. Зазор между подложками был выбран 2.5 мм. Кассету помещали в реактор, нагрев содержимого реактора осуществляли в обезвоженной атмосфере с последующим отжигом в такой же атмосфере, затем осуществляли контакт подложки с полученным раствором-расплавом с последующим принудительным охлаждением для выращивания эпитаксиального слоя GaAs, имеющего p-i-n структуру. Затем проводили удаление подложки, покрытой слоем GaAs, имеющего p-i-n структуру, из-под расплава. Весовые концентрации дополнительных легирующих компонентов в исходной шихте использовали в пределах:

- Ga₂O₃ - 0.01-0.05 вес. %;

- Si - 0.001-0.005 вес. %.

при этом соотношение между концентрациями названных легирующих компонентов составляет:

- C(Ga₂O₃):C(Si)=7-15.

После этого эпитаксию прекращали, систему охлаждали до комнатной температуры. Графитовую кассету разгружали, полученные структуры химически отмывали от остатков раствора-расплава по стандартной технологии. На каждой выращенной эпитаксиальной структуре были изготовлены контрольные меза-диоды в количестве 4 штук с использованием стандартных методов фотолитографии и травления. Измерения основных характеристик эпитаксиальных структур (пробивного напряжения U_r и времени обратного восстановления t_{rr}) проводили в непрерывном и импульсном режимах при комнатной температуре (20°C). Требования к данной группе структур по этим параметрам имеют следующие значения:

- U_r>690 В;

- t_{rr}<35 нс.

Для серии 1 были получены значения пробивного напряжения с большим разбросом от процесса к процессу в диапазоне 350-1020 В, при этом на 12% меза-диодов значение U_r было ниже 690 В. Значения времени обратного восстановления также имели значительный разброс от процесса к процессу в диапазоне 18-48 нс, при этом на 14% меза-диодов значение t_{rr} было выше 35 нс. Кроме того 6 структур или 20% от запуска имели низкое качество поверхности с характерными дефектами шлейфового типа, что делало их непригодными для дальнейшего использования. В итоге сквозной выход годной продукции составил 58%.

Для серии 2 значения пробивного напряжения находились в значительно более узком диапазоне 580-850 В, при этом только 3,3% меза-диодов имели значение U_r ниже 690 В. Разброс времени обратного восстановления также был заметно ниже - в диапазоне 22-37 нс, при этом 4,2% меза-диодов имели значения выше номинала. Одна структура была забракована по поверхности (3,3% от запуска). В итоге сквозной выход годного составил 89%.

Как следует из примера, предложенный метод позволяет улучшить, по сравнению с ближайшим аналогом, воспроизводимость основных технических параметров эпитаксиальных структур - пробивного напряжения и времени обратного восстановления, а также значительно повысить выход годного.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения p-i-n структуры на основе соединений GaAs-GaAlAs методом жидкофазной эпитаксии, включающий составление исходной шихты, загрузку галлия, компонентов шихты и подложек GaAs в графитовое ростовое устройство, а затем в реактор, нагрев содержимого реактора в обезвоженной атмосфере с последующим
5 отжигом в такой же атмосфере, осуществление контакта подложки с полученным раствором-расплавом, последующее принудительное охлаждение для выращивания эпитаксиального слоя GaAs, имеющего p-i-n структуру, удаление подложки, покрытой слоем GaAs, имеющим p-i-n структуру, из-под расплава, отличающийся тем, что в шихту добавляют, по меньшей мере, оксид галлия Ga_2O_3 и монокристаллический кремний Si.

10 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что весовые концентрации дополнительных легирующих компонентов в исходной шихте находятся в пределах:

Ga_2O_3 - 0.01-0.05 вес. %;

Si - 0.001-0.005 вес. %,

15 при этом соотношение между концентрациями названных легирующих компонентов составляет:

$C(Ga_2O_3):C(Si)=7-15$.

20

25

30

35

40

45