

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 123
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 78100110.2

(51)

Int. Cl.²: **B 01 J 17/20, H 01 L 21/208**

(22)

Anmeldetag: 07.06.78

(30)

Priorität: 05.07.77 DE 2730358

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/1

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE FR GB SE

(71)

Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** Berlin und
München,
Postfach 261,
D-8000 München 22 (DE)

(72)

Erfinder: **Weyrich, Claus**,
Untertaxerweg 14,
D-8035 Gauting (DE)

(72)

Erfinder: **Hosp, Werner**,
Mühlbauerstrasse 14,
D-8000 München 80 (DE)

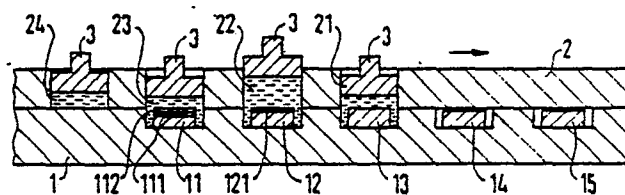
(54)

Verfahren zum Abscheiden einkristalliner Schichten nach der Flüssigphasen-Schiebeepitaxie.

(57)

Verfahren zum Abscheiden jeweils mehrerer einkristalliner Schichten (111, 112, 121) gleichzeitig auf mehreren Substraten (11, 12, 13) nach dem Prinzip der Flüssigphasen-Schiebeepitaxie, wobei die abzuscheidenden Materialien in einzelnen Kammern (21, 22, 23) vorliegen und wobei sowohl die Substrate (11, 12, 13) als auch die Kammern (21, 22, 23) in gleichen Abständen voneinander angeordnet sind und bei einem jeden Abscheidevorgang die Temperatur aller sich jeweils auf einem Substrat (11, 12, 13) befindlichen Schmelzen um den gleichen Betrag gesenkt wird.

Fig. 1



EP 0 000 123 A1

SIEMENS AKTIENGESellschaft
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 77 P 7080 EPC

- 5 Verfahren zum Abscheiden einkristalliner Schichten
nach der Flüssigphasen-Schiebeepitaxie.
-

- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden
einkristalliner Schichten nach der Flüssigphasen-
Schiebeepitaxie, wie es im Oberbegriff des Patentan-
spruches 1 näher angegeben ist.

- 15 Zur Herstellung bestimmter Halbleiterbauelemente, z.B.
zur Herstellung von Lumineszenzdiolen oder Laserdio-
den, ist es notwendig, auf einem Halbleiterkristall
eine oder mehrere Schichten aus Halbleitermaterial
epitaxial abzuscheiden. Insbesondere zur Herstellung
von Halbleiterbauelementen aus intermetallischen III-V-
20 Verbindungen und deren Mischkristalle wird dazu die
Technik der Flüssigphasen-Schiebeepitaxie angewendet.
Bei dieser Methode wird mit Hilfe eines Schiebers
eine Schmelze, die das abzuscheidende Material enthält,
auf die Oberfläche eines Substrates aufgeschoben und
25 sodann durch leichtes Abkühlen der Schmelze Material

auf der Substratoberfläche einkristallin abgeschieden. Sobald mit dem Abscheiden die vorgesehene Schichtdicke der einkristallinen Schicht erreicht ist, wird mit Hilfe des Schiebers die restliche Schmelze von der Substratoberfläche bzw. der aufgewachsenen Epitaxieschicht abgeschoben. Ein solches Schiebeepitaxie-Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens sind beispielsweise in der US-Patentschrift 3 753 801 beschrieben. Zur Herstellung von kohärent und inkohärent strahlenden Doppelheterostruktur-Dioden, z.B. einer (Ga, Al) As-GaAs-Diode, sowie auch bei Mikrowellen-Bauelementen mit Heterostruktur ist es notwendig, aufeinander mehrere Schichten epitaxial abzuscheiden. Diese Schichten unterscheiden sich dabei in ihrer Zusammensetzung, z.B. bei einer GaAs-(GaAl)As-Schichtfolge, im Aluminiumgehalt.

Schichtfolgen, wie sie beispielsweise für Doppelheterostruktur-Laserdioden oder -Lumineszenzdioden benötigt werden, werden üblicherweise mit Schiebeapparaturen hergestellt, bei denen sich in einem Graphit-"Boot" in geeignet ausgebildeten Vertiefungen die Substratscheiben befinden, und bei denen ein beweglicher Schieber vorhanden ist, der mehrere Kammern für die verschiedenen Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung aufweist. Die Substratscheiben sind dabei hintereinander oder konzentrisch im gleichen Abstand angeordnet, und die Kammern des Schiebers sind ebenfalls hintereinander oder konzentrisch mit dem entsprechenden Abstand angeordnet. Durch Weiterschieben bzw. Drehen des Schiebers werden die Schmelzen nacheinander über den jeweiligen Substratkristall geschoben, wobei jedes Mal durch Abkühlen der Schmelze um einen gewissen Temperaturbetrag auf der Substratscheibe eine einkristalline Schicht aufwächst. Die Dicke der aufgewachsenen Schicht wird durch die Größe der Temperaturabsenkung der Schmelze und durch die Dicke der Schmelze über dem Sub-

strat und, sofern nicht die der Temperaturabsenkung entsprechende Menge gelöster Substanz zur Gänze auf dem Substrat abgeschieden wird, auch durch die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze festgelegt. Wenn auf einem

5 Substrat sehr dünne Schichten abgeschieden werden sollen, so müssen zum Abscheiden Schmelzen verwendet werden, die mit dem Material des Substrates gesättigt sind, damit beim Aufschieben der Schmelze nicht eine unkontrollierte Auflösung des Substratkristalles an seiner

10 Oberfläche und als deren Folge ein unkontrolliertes Schichtwachstum auftritt. Eine exakte Sättigung der Schmelzen wird am einfachsten dadurch bewerkstelligt, daß die jeweils verwendete Schmelze durch genügend langes Verweilen auf einem Vorsubstrat in ein Lösungsgleich-

15 gewicht gebracht wird, bevor sie auf das eigentliche Substrat aufgeschoben wird. Bei Apparaturen, bei denen mehrere Substratscheiben gleichzeitig beschichtet werden sollen, muß für jede abzuscheidende Schicht einer jeden Substratscheibe eine gesonderte Kammer in dem

20 Schieber vorgesehen werden. So müßte beispielsweise zur Herstellung einer 4-Schichtstruktur, bei der zur Abscheidung der einzelnen Schichten jeweils unterschiedliche Abkühlintervalle angewendet werden, ein Schieber eingesetzt werden, dessen Kammerzahl 4 mal so groß ist wie die

25 Zahl der zu beschichtenden Substratscheiben. Dies würde bereits bei einer kleineren Zahl von Substratscheiben zu einer sehr komplizierten Konstruktion des Schiebers bzw. des "Bootes" führen. Ferner könnte die hohe Kammerzahl bei der Beschickung dieser "Boote" leicht zu Fehlern

30 führen. Schließlich ist wegen der Notwendigkeit von Vorsubstraten bei diesem Verfahren die doppelte Anzahl von Substratscheiben erforderlich, was die Kosten des Verfahrens zusätzlich erhöht.

35 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Abschei-

den einkristalliner Schichten nach der Flüssigphasen-Schiebeepitaxie anzugeben, mit dem es möglich ist, mehrere Substratscheiben gleichzeitig mit einer Vielschicht-Struktur zu versehen, ohne daß derartige Vorsubstrate
5 notwendig sind und das es erlaubt, die Zahl der für die aufzuschiebenden Schmelzen vorgesehenen Kammern des Schiebers zu vermindern.

Diese Aufgabe wird bei einem wie im Oberbegriff des Patentanspruches 1 angegebenen Verfahren erfindungsgemäß
10 nach der im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 angegebenen Weise gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den
15 Unteransprüchen angegeben.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht einmal darin, daß die einzelnen Schichten auf den jeweiligen Substratscheiben jeweils aus derselben Schmelze abgeschieden werden, und daß weiterhin die Temperaturabsenkung für die einzelnen Schmelzen jeweils um den gleichen Betrag erfolgt. Zur Steuerung der Dicke der jeweils abgeschiedenen Schicht wird die Dicke der über der Substratscheibe befindlichen Schmelze entsprechend variiert.
20

Die jeweilige Schmelze, aus der heraus die betreffende Schicht einkristallin abgeschieden werden soll, verbleibt solange auf dem Substratkristall, bis sie sich mit diesem im Gleichgewicht befindet. Die zu beschichtenden
25 Substratscheiben sind in der für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Apparatur hintereinander im gleichen Abstand wie der Abstand der für die Schmelzen vorgesehenen Kammern des Schiebers angeordnet. Die Substratscheiben bzw. die für die Schmelzen
30 vorgesehenen Kammern können linear oder auch auf konzen-
35

trischen Kreisen angeordnet sein.

Zum Abscheiden der ersten einkristallinen Schichten wird eine erste Schmelze auf ein erstes Substrat aufgeschoben. Die erste Schmelze kann gegebenenfalls auch über ein Vorsubstrat in das Lösungsgleichgewicht gebracht worden sein. Nachdem die erste Schmelze auf das erste Substrat aufgeschoben worden ist, wird die Anordnung um ein bestimmtes Temperaturintervall Δt , das beispielsweise etwa 1°C beträgt, abgekühlt. Dabei scheidet sich Material, das in der Schmelze gelöst ist, auf der Substratoberfläche epitaktisch ab. Die Schmelze wird solange auf dem Substrat belassen, bis die Schmelze das bei dieser neuen Temperatur herrschende Lösungsgleichgewicht erreicht hat, d.h. bis die Schmelze für die Abscheidung erschöpft ist. Man kann davon ausgehen, daß das Wachstum aus der Schmelze heraus durch die Diffusion des in der Schmelze gelösten Stoffes bestimmt wird, beispielsweise bei der Abscheidung von GaAs durch die Diffusion des As in der Ga-Schmelze. In diesem Falle ist die Mindestverweilzeit der Schmelze auf dem Substrat nach Abschluß der Abkühlung durch die Gleichung

$$t_{\min} = \frac{W_{\max}^2}{D}$$

25

gegeben, wobei $W_{\max}$ die größte Dicke der zum Abscheiden verwendeten Schmelze und D der Diffusionskoeffizient des gelösten Materials in der Schmelze ist. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Formel ist, daß die Gleichung $\alpha \cdot \Delta t \ll t_{\min}$ erfüllt ist, wobei α die Abkühlungsgeschwindigkeit, Δt das Abkühlungsintervall ist. Gilt statt dieser letzten Gleichung die Gleichung $\alpha \cdot \Delta t > t_{\min}$, so kann nach erfolgter Abkühlung die Mindestverweildauer noch entsprechend niedriger gehalten werden. Wird die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze hinreichend klein gehalten, so könnte

30
35

eine Haltezeit der Schmelze auf dem Substrat ohne gleichzeitige Temperaturabsenkung sogar gänzlich entfallen. Dadurch, daß die Schmelzen, die zum Abscheiden der jeweiligen Schicht auf die Substrate aufgeschoben werden, unterschiedlich dick gehalten werden, können trotz des für alle Schmelzen gleichen Abkühlintervalles dennoch verschieden dicke Schichten auf den jeweiligen Substratscheiben aufgewachsen werden, da unter den angegebenen Bedingungen die Dicke der jeweils abgeschiedenen Schicht der Dicke der über der jeweiligen Substratscheibe befindlichen Schmelze proportional ist. Beispielsweise muß bei einem Abkühlintervall $t = 1^{\circ}\text{C}$ und einer Ausgangstemperatur von beispielsweise 800°C für eine Abscheidung von GaAs aus einer Ga-As-Schmelze die Dicke der Schmelze etwa 1 mm betragen, um eine $1\text{ }\mu\text{m}$ dicke GaAs-Schicht aufzuwachsen, wobei die Haltezeit nach der Gleichung

$$t_{\min} = \frac{W_{\max}^2}{D}$$

mit D ungefähr gleich $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm sec}^{-1}$ etwa 200 sec betragen muß. Nach dieser Haltezeit wird sodann die erste Schmelze durch Weiterschieben des Schiebers auf das zweite Substrat geschoben; gleichzeitig wird dann die zweite Schmelze auf das erste Substrat zur Abscheidung der zweiten Schicht geschoben. Die Anordnung wird sodann wieder um den gleichen Temperaturbetrag, in dem angegebenen Beispiel also um 1°C , abgekühlt. Danach wird sodann die erste Schmelze auf die dritte Substratscheibe, die zweite Schmelze auf die zweite Substratscheibe, und die dritte Schmelze auf die erste Substratscheibe aufgeschoben, und dann die gesamte Anordnung wiederum um 1°C abgekühlt. Diese Verfahrensschritte werden entsprechend der Zahl der Substrate und der abzuscheidenden Schichten fortgeführt. Sollen beispielsweise zehn Substratscheiben mit einer 4-Schichtstruktur versehen werden, so sind also

vier Kammern für die Schmelzen vorzusehen, und es sind insgesamt fünfzehn Schiebeschritte erforderlich. Daraus ergibt sich eine Gesamtabkühlung von 15°C , wenn bei jedem einzelnen Schiebeschritt die Abkühlung um 1°C erfolgt.

- 5 Innerhalb eines Temperaturintervalles von 15°C können die Temperaturabhängigkeiten der Löslichkeit bzw. der Verteilungskoeffizienten der Komponenten und Dotierstoffe in der Schmelze vernachlässigt werden, so daß für die Substratscheiben die abgeschiedenen Schichten gleiche
10 Schichtdicken aufweisen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines in den Figuren dargestellten Ausführungsbeispiels beschrieben und näher erläutert.

15

Fig.1 zeigt schematisch die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendete Apparatur,

Fig.2 zeigt schematisch, wie die Temperatur der gesamten Anordnung zur Abscheidung einzelner Schichten auf

- 20 den jeweiligen Substratscheiben abgesenkt werden wird.

Fig.1 zeigt schematisch den Verfahrensgang zur Herstellung einer 4-Schichtstruktur auf GaAs-Substraten. In

- 25 einem "Boot" 1, das beispielsweise aus Graphit besteht, befinden sich die Substratscheiben 11, 12, 13, 14 und 15. Auf diesem Boot 1 ist ein Schieber 2 aufgesetzt, der vier Kammern enthält, in denen die Schmelzen 21, 22, 23 und 24 enthalten sind. Die Dicke der jeweiligen Schmelzen
30 über den Substraten wird durch die Menge der eingefüllten Schmelze eingestellt. Mit Stempeln 3 wird verhindert, daß bei kleinen Schmelzdicken sich die Schmelze aufgrund Oberflächenspannung zu einem Tropfen zusammenzieht. Zum Abscheiden einer 4-Schichtstruktur auf den
35 Substraten wird der Schieber zunächst in eine Position

gebracht, bei der sich über dem Substrat 11 die Schmelze 21 befindet. Dabei wird auf dem Substrat 11 eine Schicht 111 abgeschieden. Sodann wird der Schieber in die nächste Position gebracht, so daß die Schmelze 21 sich über dem Substrat 12 befindet. Die Temperatur der Anordnung wird jetzt wiederum um einen Betrag von etwa 1°C abgesenkt. Dabei scheidet sich auf dem Substrat 12 eine Schicht 121 einkristallin ab, aus der jetzt über dem Substrat 11 befindlichen Schmelze 22 scheidet sich eine Schicht 112 auf dem Substrat 11 ab. Im nächsten Verfahrensschritt wird der Schieber 2 wiederum in Pfeilrichtung weitergeschoben, so daß die Schmelze 21 sich jetzt über dem Substrat 13 befindet. Dieser Zustand ist in Fig.1 dargestellt. Die Temperatur der Anordnung wird wiederum um den Betrag $\Delta t = 1^{\circ}\text{C}$ abgesenkt. Dabei scheidet sich auf dem Substrat 13 dann die erste epitaxiale Schicht, auf dem Substrat 12 die zweite und auf dem Substrat 11 die dritte epitaxiale Schicht ab. Danach wird der Schieber 2 wiederum um eine Stellung weitergeschoben, so daß die Schmelze 21 nun über dem Substrat 14, die Schmelze 24 über dem Substrat 11 vorhanden ist. In entsprechender Weise wird fortgefahren, bis alle Substrate mit einer 4-Schichtstruktur überzogen sind.

Fig.2 zeigt den Temperaturverlauf der gesamten Anordnung. Die Anfangstemperatur t_A beträgt beispielsweise 800°C . Entsprechend der vorhandenen Anzahl von Substraten sowie der Zahl der abzuscheidenden Schichten erfolgt eine schrittweise Temperaturabsenkung jeweils um einen Betrag Δt , beispielsweise um 1°C . Die Endtemperatur t_E liegt bei einem Verfahren, bei dem zehn Substratscheiben mit einer 4-Schichtstruktur überzogen werden, beispielsweise 15° tiefer als die Anfangstemperatur.

5 Patentansprüche

2 Figuren

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abscheiden von einkristallinen Schichten auf Substraten nach der Flüssigphasen-Schiebeepitaxie-
5 bei dem gleichzeitig auf mehreren Substraten verschiedene einkristalline Schichten aufeinander abgeschieden werden, indem mittels eines Schiebers Schmelzen auf die Substrate aufgeschoben und nach dem Abscheiden der jeweiligen Schicht durch Weiterschieben des Schiebers wieder
10 entfernt werden, wobei ein Schieber verwendet wird, der mehrere, in gleichen Abständen angeordnete Kammern aufweist, in welchen sich die Schmelzen des abzuscheidenden Materials befinden, wobei das Abscheiden der einzelnen Schichten mittels Absenken der Temperatur der auf dem
15 jeweiligen Substrat befindlichen Schmelze erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate in regelmäßigen Abständen angeordnet sind, wobei jeder Abstand dem Abstand der Kammern des Schiebers gleich ist, und daß bei jedem Abscheidevorgang die Temperatur aller
20 sich jeweils auf einem Substrat befindlichen Schmelzen um den gleichen Betrag gesenkt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung einkristalliner
25 Schichten von vorgegebener Dicke die Dicke der auf dem betreffenden Substrat befindlichen Schmelze auf einen der abzuscheidenden Schichtdicke entsprechenden Wert gehalten wird.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Aufschieben und dem Abschieben der Schmelze eine Mindestverweilzeit $t_{\min}$ eingehalten wird, deren Größe nach der Formel

35
$$t_{\min} = \frac{W_{\max}^2}{\dots}$$

bestimmt ist, wobei $W_{\max}$ die größte Dicke der in der Anordnung vorhandenen Schmelzen und D den Diffusionskoeffizienten des in der Schmelze gelösten Materials darstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einkristalliner Schichten auf III-V-Verbindungs-Halbleitern, dadurch gekennzeichnet, daß als Schmelze eine Schmelze der III-Komponente gewählt wird, in der Material der V-Komponente gelöst ist.

5. Anwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Heterostruktur-Halbleiterkristallen.

Fig. 1

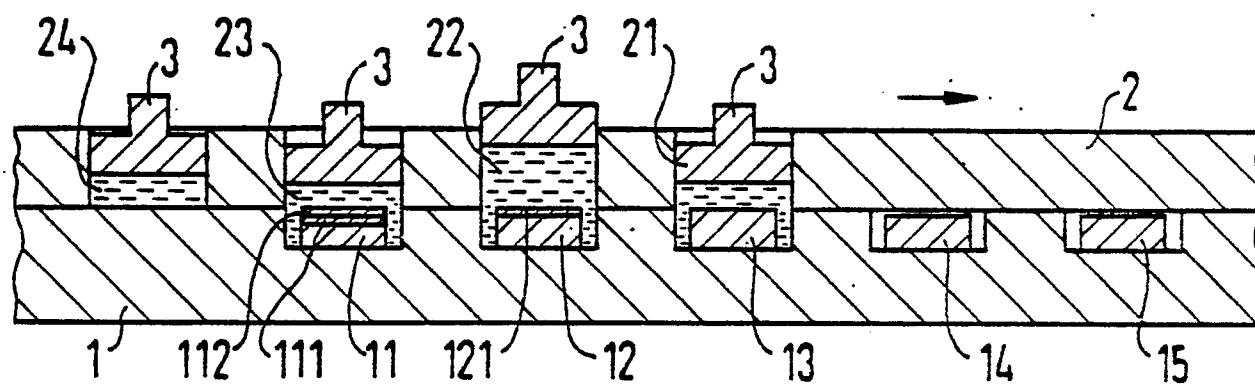
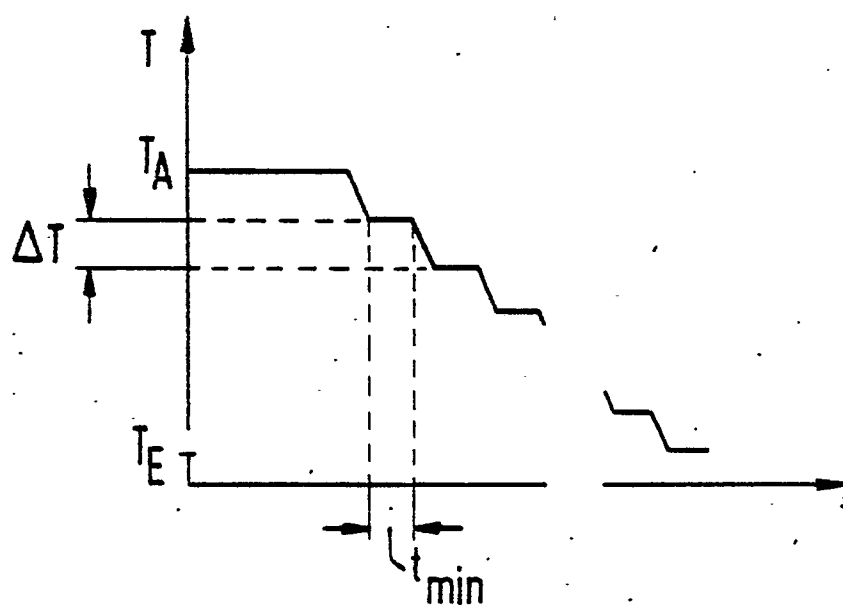


Fig. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000123

Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0110

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - E - 28 140</u> (A.A.BERGH et al.) * Spalte 4, Zeilen 17 bis 31 *	1	B 01 J 17/20 H 01 L 21/208
--			
A	<u>US - A - 3 933 538</u> (S.AKAI et al.) * Ansprüche 1 und 8; Figur 2 *	1	
--			
A	<u>US - A - 3 899 371</u> (I.LADANY et al.) * Anspruch 1; Figuren 1 bis 4 *	1	
--			
A	INSTRUMENTS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES, vol. 19, nr. 4, Punkt 2, 1976 S.G.ZHILENIS et al "Cassette for batch growth of layers by the liquid-epitaxy method", Seiten 1221 bis 1222 * Seite 1222; Figur 1 *	1	B 01 J 17/20 H 01 L 21/208

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer.	
Den Haag	20-07-1978	BRACKE	