

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H01L 21/20
H01L 21/203

(11) 공개번호 10-2005-0109593
(43) 공개일자 2005년11월21일

(21) 출원번호 10-2005-7017533
(22) 출원일자 2005년09월16일
 번역문 제출일자 2005년09월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/003689 (87) 국제공개번호 WO 2004/084283
 국제출원일자 2004년03월18일 국제공개일자 2004년09월30일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00076044 2003년03월19일 일본(JP)

(71) 출원인 도꾸리쓰교세이호징 가가꾸 기쥬쓰 신키 기꼬
 일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고

(72) 발명자 수다 준
 일본국 시가켄 오즈시 타나베쵸 3-19
 마쯔나미 히로유키
 일본국 교토부 야와타시 니시야마 아다치 1-9
 오노지마 노리오
 일본국 교토부 교토시 니시쿄꾸 교료 기타야마시타쵸 3-2 201호

(74) 대리인 이한영

심사청구 : 있음

(54) 반도체 결정성장방법

요약

SiC는 극히 안정된 물질이며, 통상의 III족 질화물의 결정성장장치에서는 SiC 표면상태를 결정성장에 적합한 상태로 제어하는 것이 곤란하다. 따라서, 아래와 같이 처리하였다.

HCl 가스 분위기에서 열처리를 하고 SiC 기판(1)의 표면을 스텝테라스 구조로 만들어 SiC 기판(1)의 표면에 대해 왕수, 염산, 불소산을 순서대로 처리하고, SiC 기판(1)의 표면에 약간 형성되어 있는 실리콘 산화막을 에칭하고 기판표면에는 SiC 청정표면(3)을 형성한 후, SiC 기판(1)을 고 진공장치내에 부착하여 초 고진공상태(예를 들어, 10⁻⁶ 내지 10⁻⁸Pa)로 유지시켰다. 초 고진공상태에서, 예를 들어 800℃이하에서 Ga 원자빔(5)을 시간 t1에서 조사하고, 800℃이상에서 열처리 하는 단계를 적어도 1회이상 반복하여 AlN막의 성장온도로 설정하고, 초 고진공상태에서 Al 원자(8a)를 SiC 기판표면(3)에 대해 먼저 조사(照射)한 다음, N 원자(8b)를 공급한다.

대표도

도 1

색인어

반도체, 반도체 결정성장방법

명세서

기술분야

본 발명은 반도체 결정성장기술에 관한 것으로, 특히, SiC 표면상의 III족 질화물결정의 성장기술에 관한 것이다.

배경기술

육방정 SiC는 매우 높은 열전도율을 가지며, 도전성 기판 및 절연성 기판도 입수가 가능한 것, 또한, 격자정수, 열팽창률이 AlN, GaN계 III족 질화물에 비교적 가깝고, III족 질화물과 동일하게 극성을 가진 육방정의 결정계라는 특징을 가지고 있다.

SiC상의 III족 질화물의 고품질 결정성장기술은 SiC 기판상 GaN계 디바이스 구조형성을 위한 버퍼층의 응용과 III족 질화물/SiC 헤테로 접합 디바이스의 응용으로부터 그 실현이 기대되고 있다. SiC와 III족 질화물의 c축 방향의 적층구조, 소위 폴리타입의 불일치 때문에, 양질의 III족 질화물층을 SiC상에 성장시키는 것이 어려웠다. 즉, 대표적인 육방정 SiC인 4H-SiC, 6H-SiC는 c축 방향으로 각각 4 모노레이어, 6 모노레이어를 주기로 한 구조를 가지는 반면, III족 질화물인 AlN이나 GaN은 우르츠광(wurizite) 구조로 불리우는 c축 방향으로 2 모노레이어를 주기로 하는 구조를 가진다.

이 문제의 해결을 위한 방안으로는, SiC 기판표면을 전부 스텝이 존재하지 않는 평탄면으로 만들거나, SiC 기판표면 스텝의 높이를 SiC와 III족 질화물의 적층주기의 공배수로 제어하는 방안 등이 거론되고 있다. 예를 들어, SiC 기판표면을 HCl 가스 에칭처리함에 따라 상기의 특징을 가진 SiC 표면을 형성한 다음, AlN층을 성장시키는 기술이 제안되고 있다(참조: 비특허문헌 1 Norio Onojima, Jun Suda, and Hiroyuki Matsunami, "Molecular-beam epitaxial growth of insulating AlN on surface-controlled 6H-SiC substrate by HCl gas etching", Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 1, (2002) p. 76-78).

발명의 상세한 설명

발명의 개시

적층구조에서의 부정합은 상기의 방법을 이용해서 해결되는 것이 기대되는 반면, SiC 표면상의 III족 질화물의 결정성장에서는 후술하는 2가지 문제가 있다. 첫 번째 문제는 SiC 표면이 화학적·열적으로 안정하고, 1200℃를 넘는 고온환경 등을 이용하지 않는 한 SiC 표면상태를 제어하는 것이 어렵고, 일반 III족 질화물 성장장치에서 그러한 고온환경을 실현하는 것이 곤란하다는 것이다.

두 번째 문제는 결정성장의 계면이 IV-IV족과 III-V족이라는 다른 화학결합을 가지는 물질 사이의 계면이기 때문에, 이 계면에서 IV-III족이나 IV-V족 등 공유결합형성에 대해서 전자가 남는지, 또는 부족하다는 상황이 발생하여 계면이 불안정하게 되거나, 결정성장양식이 3차원 도상성장(島狀成長)으로 되기 쉽다는 것이다. 그 결과, 고품질 III족 질화물의 결정성장은 곤란한 상황에 있었다.

본 발명은 SiC 표면의 제어 및/또는 성장개시시의 연속제어함에 따라, SiC상의 고품질 III족 질화물의 결정성장기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 첫 번째 관점에 의하면, SiC 표면에 원자 레벨에서 평탄한 스텝테라스 구조를 형성하고, 그 표면의 산화막을 제거하는 공정 및 고진공하에서의 Si 또는 Ga를 조사(照射)한 다음, 고온가열하는 공정을 적어도 1 사이클 이상 수행한 후에 III족 질화물을 성장시키는 공정을 포함하는 결정성장방법이 제공된다.

상기 결정성장방법에 의하면, SiC 표면의 스텝을 제어하면서, 평탄하고 청정한 표면으로 만든 다음, 고진공하에서의 Si 또는 Ga를 조사해서 고온가열하는 공정을 적어도 1 사이클 이상 수행한 후에 III족 질화물을 성장시키는 것으로, SiC 표면에 잔류하는 산소량을 극히 적게 할 수 있고, 양호한 계면을 가지는 SiC/III족 질화물을 형성할 수 있다.

또한, 평탄하고 청정한 SiC 표면을 형성하는 공정, 고진공하에서 III족 질화물을 성장시키는 공정 및 III족 원소를 선행해서 공급한 후에 질소를 공급하는 공정을 포함하는 결정성장방법이 제공된다.

상기 방법에 의하면, SiC 청정표면에 III족 원소를 선행해서 공급한 후에 질소를 공급함에 따라 SiC 표면의 Si와 질소가 반응해서 질화물층이나 과잉된 Si-N 결합이 형성되는 것을 방지할 수 있다. 또한, SiC 표면에 III족 원소를 선행해서 공급함에 따라 계면의 불안정성을 저감시킬 수 있고, 2차원 레이어·바이·레이어(layer-by-layer) 성장을 재현성있게 실현시킬 수 있다.

본 발명의 두 번째 관점에 의하면, 평탄하고 청정한 SiC 표면을 형성하는 공정, 고진공하에서 III족 질화물을 성장시키는 공정, SiC 표면상에서의 III족 질화물의 결정성장양식을 제어하는 표면제어층을 형성하는 표면제어원소를 공급하는 공정 및 III족 원소와 질소를 공급하고 이어서 전기 표면제어원소의 공급을 정지하는 공정을 포함하는 결정성장방법이 제공된다. 전기 표면제어원소는 Ga 또는 In인 것이 바람직하다.

상기 표면제어원소를 공급한 후에 III족 원소와 질소를 공급하는 것으로, III족 원소와 질소의 공급순서에 관계없이 SiC 표면에 Si의 질화물층 등이 형성되는 것을 방지할 수 있으며, 양호한 계면을 형성할 수 있는 것 외에도 III족 원소와 질소의 공급순서에 관한 제어를 할 필요가 없는 것도 가능하다.

또한, 본 발명의 다른 관점에 의하면, SiC 표면을 원자 레벨에서 평탄한 스텝테라스 구조로 제어하는 공정, 산소분압의 감압분위기하에서 표면의 산화막을 제거하고 III족 질화물을 성장시키는 공정을 포함하는 결정성장방법이 제공된다. 이 방법을 이용하면, 표면 산화막을 제거하는 공정 후에 다시 산소가 흡착하는 것을 방지할 수 있기 때문에, III족 질화물의 성장 전에 Ga 조사·고온가열처리 등의 표면 산화막 제거처리 등을 수행하지 않는 경우에서도 양질의 단결정을 성장시킬 수 있다.

본 발명의 또 다른 관점에 의하면, SiC층, III족 질화물층, 전기 SiC층과 전기 III족 질화물층 사이에 잔류하는 Ga 원자 또는 In 원자를 가지는 적층구조가 제공된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 실시의 태양에 의한 SiC상의 III족 질화물의 결정성장 스텝을 모식적으로 나타낸 공정도이다.

도 2(A)는 본 발명의 제 1의 실시태양에 의한 SiC상의 III족 질화물의 결정성장에서 III족 질화물의 결정성장 전후에서의 성장원소의 공급시점(MBE이면, 셔터의 온오프(On/Off)등에 의해 제어된다)에 관한 연속도이며, 도 2(B)는 그 변형예에 의한 결정성장방법을 나타낸 연속도이다.

도 3(A)는 AlN층의 성장이 개시된 시점으로부터 시간의 변동에 따른 각 장(場)을 관찰한 전자선회절(RHEED) 강도의 측정결과이며, 도 3(B)는 AlN층의 성장온도를 내린 경우의 측정결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 불소산 처리 및 Ga 원자빔 조사처리를 수행하지 않은 시료, Ga 원자빔 조사처리만을 수행하지 않은 시료와 불소산 처리 및 Ga 원자빔 조사처리를 수행한 시료에서의 비대상면(非對象面)(01-14)의 X선 로킹커브 측정의 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 제 2의 실시태양에 의한 결정성장공정을 나타낸 도면이다.

도 6은 III족 질화물의 결정성장 전후에서의 성장원소의 공급시점(MBE이면, 셔터의 온오프(On/Off) 등에 의해 제어된다)에 관한 연속도이다.

도 7은 본 발명의 제 3의 실시태양에 의한 결정성장공정을 나타낸 도면이다.

도 8은 III족 질화물의 결정성장 전후에서의 성장원소의 공급시점(MBE이면, 셔터의 온오프(On/Off) 등에 의해 제어된다)에 관한 연속도이다.

도 9는 본 발명의 제 4의 실시태양에 의한 결정성장방법을 나타낸 도면이다.

도 10(A) 내지 (D)는 본 발명의 제 1 또는 제 3의 실시태양에 의한 결정성장방법에 의하여 성장된 구조예를 나타낸 도면이다.

도 11(A)는 SiC와 AlN 사이의 밴드 불연속과 전자 친화력의 차이를 이용해서 2차원 전자가스층을 채널층으로 이용한 MISFET의 단면구조예를 나타낸 도면이다. 도 11(B)는 SiC와 AlN의 접합구조에서의 에너지 밴드구조를 나타낸 도면이다.

도 12는 본 실시의 태양에 의한 결정성장기술을 광디바이스로 응용한 예로서, 레이저구조의 응용예를 나타낸 구조단면도이다.

도 13은 본 실시의 태양에 의한 결정성장기술을 HBT(헤테로 접합 바이폴라 트랜지스터)로 응용한 예이며, GaN/SiC계 HBT의 구조단면도이다.

실시에

발명을 실시하기 위한 최량의 형태

이하에서는, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 실시태양에 의한 SiC상의 III족 결정성장기술에 대하여 설명한다. 아울러, 본 명세서에서 'SiC 표면'이라는 용어는 SiC 기판의 표면과, 예를 들어, Si 기판이나 사파이어 기판상 등의 이종재료상에 집적된 SiC층의 표면 중 어느 하나를 포함하는 것으로 한다. SiC 기판인 경우에도, 그 중에는 SiC가 표면에 존재하는 기판이라는 의미가 포함되어 있는 것으로 한다.

'III족 질화물'이라 칭하는 경우에는, B, Al, Ga, In 중에 적어도 1개 이상 III족 원소와 N을 포함하는 것을 의미한다. V족의 원소로서 N이외의 원소를 포함하고 있어도 좋고, 또한 GaN이나 AlN 등의 화합물만이 아니라, $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ 등의 혼정(混晶)도 포함되어 있는 것으로 본다.

우선, 본 발명의 제 1의 실시태양에 의한 결정성장기술에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다. 도 1은 본 실시태양에 의한 SiC상의 III족 질화물의 결정성장 스텝을 모식적으로 나타낸 공정도이다. 도 2(A) 및 도 2(B)는 III족 질화물의 결정성장 전후에서의 성장원소의 공급시점(MBE이면, 셔터의 온오프(On/Off) 등에 의해 제어된다)과 성장온도의 관계를 나타낸 성장의 연속도이다.

이하에서는, 도 1 및 도 2를 참조하면서, 결정성장공정에 대하여 상세하게 설명한다. 우선, 세정한 4H-SiC(0001)_{Si} 기판 (1)(저스트 기판 또는 임의의 결정방향으로 15°이하의 오프셋(offset)각을 가지는 기판으로 한다. 그 이상 큰 오프셋각이 되면 스텝의 근접이나 파셋의 형성이 문제가 되고, 다른 결정성장기구를 고려할 필요가 생긴다)을 준비한 후에(6H-SiC에서도 좋다), 예를 들어, 석영으로 제조한 가열로 내에서 수소가스로 희석된 HCl가스 분위기에서(예를 들어, 캐리어가스인 수소가스의 유량이 1slm이며, HCl가스의 유량이 3sccm이다), 예를 들어, 1300°C에서 10분간 열처리한다. 이 조건하에서의 SiC의 에칭속도는 약 0.3 μ m/h이다. 작동하는 가스 에칭처리에 따라 상술한 바와 같이, SiC 기판표면은 원자 레벨에서 평탄한 테라스와 스텝으로부터 구성되는 스텝테라스 구조가 된다. 테라스의 폭은 기판의 면방위(오프각)에 따른다. 예를 들어, (0001)_{Si} 면에 대해서 0.2°정도의 오프셋각을 가지는 경우, 테라스 폭은 μ m 오더로 된다. 스텝의 높이는 SiC 기판표면의 경사각, 경사방향의 결정방위, 가스에칭의 조건을 조절하는 것으로, 4 모노레이어가 된다. 이 가스에칭을 대신해서, 또는 가스에칭에 이어서 SiC의 호모에피택셜 성장을 수행시켜도 좋다(도 1(A)의 부호 2에 나타낸 층). 호모에피택셜 성장에서도 성장조건을 조절함에 따라 상술의 스텝 높이를 가지는 표면을 형성할 수 있다. 또한, 호모에피택셜 성장을 수행시키는 것은 기판보다도 고품질의 SiC층을 형성시킬 수 있기 때문에, 보다 고품질의 III족 질화물층의 형성과 III족 질화물/SiC 계면을 사용하는 디바이스 작제에는 유용하다.

가스에칭 후에, SiC 기판을 대기중에 빼낸다. 빼낸 기판을 원자간력 현미경에 의해 평가한 바, 기판표면은 스텝테라스 구조를 가지고 있으며, 테라스상은 원자 레벨에서 평탄하고, 스텝의 높이는 4 모노레이어가 되어 있다. III족 질화물을 성장시키기 전에 SiC 기판표면을 상기 구성으로 하는 것으로, 고품질의 구조를 성장시킬 수 있는 1개의 조건이 채워져 있는 것을 알 수 있다.

다음으로, 도 1(B)에 보여지는 바와 같이, 대기중에 빼낸 SiC 기판(1)의 표면에 대해 왕수, 염산, 불소산을 순서대로 처리하였다. 불소산 처리에 따라 SiC 기판(1)의 표면에 약간 형성되어 있는 실리콘 산화막을 제거할 수 있다. 기판표면에는

SiC 청정표면(3)이 형성되어 있다. 이 처리를 수행한 기관에 대해서도 원자간력(原子間力) 현미경에 의해 평가하였는 바, SiC 기관(1)의 표면에는 스텝테라스 구조가 관찰되었다. 즉, 상기 화학처리에 의해서도 표면의 스텝테라스 구조는 변화하지 않고 유지되는 것이 확인되었다. 또한, X선 광전자분광법(XPS)에 의하여 표면분석을 수행하였는 바, 표면의 산소량이 왕수, 염산, 불소산의 처리에 따라 대폭 저감하고 있는 것을 알 수 있었다. 그러나, 미량이지만, 유의한 양의 산소가 더 남아 있는 것도 확인되었다.

도 1(C) 및 도 2(A)에 보여지는 바와 같이, 상기 SiC 기관(1)을 고진공장치, 예를 들어, MBE(Molecular beam epitaxy) 장치내에 부착하여 초 고진공상태(예를 들어, 10^{-6} 내지 10^{-8} Pa)로 유지시켰다. 초 고진공상태에서, 예를 들어, 800°C 이하의 온도(도면에서는 600°C)에서 Ga 원자빔(5)을 시간 t_1 에서 조사를 시작한 후에, 시간 t_2 내지 t_3 사이에 800°C 이상의 온도(도면에서는 1000°C)로 올라가고, 이어서 시간 t_3 내지 t_4 의 일정기간 중 고온으로 유지된다.

가열·유지하는 단계는 적어도 1회이상(도면에서는 2회반복), 바람직하게는 3회이상 반복하였다. 가열 중에는 Ga 조사를 중단하는 것이 바람직하다(실선). 단, Ga 조사를 시간 t_3 내지 t_4 사이에 계속해서 시간 t_4 에서 조사를 중단하여도(점선) 동일한 결과를 얻는다. 아울러, 이 경우에는 Δt_1 , Δt_2 의 Ga 중단으로부터 온도를 낮출 때까지의 간격을 만들어, 표면에서의 Ga 이탈을 위한 시간을 준비하는 것도 좋다. 또는, Ga를 t_8 또는 t_8 내지 Δt_2 까지 계속해서 공급하는 것도 가능하다. 이어서, 시간 t_4 내지 t_5 사이에서 1000°C 내지 600°C 까지 온도를 내리고, 시간 t_5 에서 다시 Ga를 조사하여 시간 t_6 까지 온도를 유지한 후에, 시간 t_6 에서 Ga의 조사를 중단해서 시간 t_7 사이에 1000°C 까지 온도를 높인다. 동일하게 Ga의 조사를 시간 t_6 에서 중단하지 않고, 1000°C 로 유지하는 시간 t_8 에서 중단하여도 좋다. 그 후, 시간 t_8 내지 t_9 에서 온도를 예를 들어 900°C 까지 내리고, 시간 t_{10} 에서 Al과 N을 동시에 공급한다. 이 시점에서 AlN의 성장이 개시된다.

또한, Ga 원자빔(5) 대신에, 또는 Ga 원자에 이어서 Si 원자빔을 조사하여도 좋다. XPS에 의한 표면분석의 결과, Ga 조사·가열처리 후 표면의 산소량은 측정장치의 측정한계 이하가 되었다. Ga 조사와 그 후의 열처리에 의하여 불소산 처리에 의해서도 완전하게는 제거되지 않는, 또는, 불소산 처리후 대기중을 매개로 MBE장치에 부착한 사이에 흡착한 표면의 산소를 거의 완전하게 제거할 수 있었다.

AlN의 성장공정에 대하여 보다 상세하게 설명하면, 도 1(D)에 보여지는 바와 같이, AlN막의 성장온도(예를 들어, $T_s=400^{\circ}\text{C}$ 내지 1100°C 사이, 도면에서는 900°C)로 설정하고, 초 고진공상태(예를 들어, 10^{-6} 내지 10^{-8} Pa)에서 Al원자(8a)와 N원자(8b)를 SiC 기관표면에 공급한다. 또한, 성장 중의 진공도는 N 원자공급량과 성장장치의 진공 배기능력의 평형에 따라 결정된다. 일반적인 성장조건에서는 10^{-2} 내지 10^{-4} Pa정도가 된다. N원자(8b)는 예를 들어, 고주파 플라즈마 여기활성질소를 이용한 rf-MBE법에 따라 기관표면에 공급하였다. 이 시점으로부터 도 1(D)에 보여지는 바와 같이, AlN층(7)이 SiC기관(1) 표면상에 성장시킬 수 있다.

도 3은 AlN층(7)의 성장이 개시된 t_{10} 의 시점에서 시간의 변동에 따른 각 장(場)을 관찰한 전자선회절(RHEED)의 측정 결과를 나타낸다. 도 3에는 도 1(C)의 Ga 원자빔의 조사를 생략해서 AlN을 성장시킨 시료와 도 1(B)의 불소산 처리도 생략한 시료의 RHEED 강도의 AlN 성장막 두께에 의한 변화도 아울러 나타내고 있다.

도 3에 보여지는 바와 같이, AlN층(7)의 성장이 개시된 t_3 의 시점에서 시간의 변동에 따른 각 장(場)을 관찰한 전자선회절 강도에 있어서, 불소산 처리 및 Ga 원자빔을 조사 처리하지 않은 시료와 Ga 원자빔 조사처리만을 수행하지 않은 시료에서는 RHEED의 진동이 관측되지 않았다. 즉, AlN층(7)의 3차원 도상성장이 지배적이 되는 것에 대해, 불소산 처리 및 Ga 원자빔을 조사처리한 시료에 관해서는 RHEED의 진동이 관측되고, SiC 표면상에서 AlN층이 레이어·바이·레이어(도상의 3차원 성장이 아닌 층상의 2차원 성장)의 양식으로 성장되고 있는 것이 확인되었다.

또한, RHEED 진동의 지속은 성장조건에 의하여 크게 다르며, 보다 저온의 성장에서는 수(數) 10주기를 넘는 진동의 지속을 확인할 수 있다. 원자간력 현미경에 의한 AlN 성장표면의 스텝구조의 관찰에 의해 고온에서의 진동의 감퇴는 곧 성장모드가 레이어·바이·레이어성장으로부터 스텝플로우성장으로 이행한 것에 따른 것임을 알 수 있었다. 아울러, 스텝플로우성장도 2차원 성장이며, 결정의 고품질화라는 의미에서는 레이어·바이·레이어성장과 동일하게 결정성장에 있어서는 바람직한 것이다. 도 3(B)는 III족 질화물의 결정성장온도를 600°C 내지 700°C 정도까지 내린 경우의 RHEED 진동의 형태를 나타내는 도면이다. RHEED 진동의 주기가 20주기 이상에 걸쳐 명료하게 나타나 있으며, 결정성장온도를 저온화시켜 레이어·바이·레이어성장을 장시간에 걸쳐 지속가능한 것을 알 수 있다. 그러나, 예를 들어, 400°C 이하의 저온에서는 원자의 마이그레이션이나 과잉원료의 재이탈이 불충분하게 되어 결정성이 대폭 악화된다. 결국, 고품질 AlN을 수득하기 위해서는 적어도 400°C 이상의 온도가 필요하다.

도 4에 상기 3종류의 시료에 관한 비대상면(01-14)의 X선 로킹커브 측정의 결과를 나타낸다. 또한, 여기서 -1은 1위에 바의 기호를 부착한 것과 같다. 세로 축은 X선 로킹커브의 반치폭(半值幅)(arcsec)이며, 가로 축은 AlN층의 막 두께이다. 로킹커브의 반치폭이 큰 만큼 결정면에 요동이 있는, 즉, 결정의 품질이 낮은 것을 의미한다. 도 4에 보여지는 바와 같이, 불소산 처리 및 Ga 원자빔을 조사처리하지 않은 시료에서는 1000 내지 3000초의 반치폭이며, Ga 원자빔 조사처리만을 수행하지 않은 시료는 800 내지 2000초의 반치폭이다. 이에 비해서, 불소산 처리 및 Ga 원자빔을 조사처리한 시료에서는 X선 로킹커브의 반치폭이 300 내지 500초로 대폭 저감한다. 이보다 후자는 결정면의 요동이 매우 적고, 결정성이 극히 양호하다는 것을 알 수 있다. 상기는 AlN층이 각각의 3차원도에서 성장한 것이 아닌, 레이어·바이·레이어성장의 실현에 의하여 AlN의 2차원핵이 성장의 초기단계에서 가로 방향으로 융합해서 층상으로 성장시킨 효과가 있다고 사료된다.

이상에서 설명한 본 발명의 제 1의 실시태양에 의한 결정성장방법에 의하면, SiC 표면과 그 위의 집적물인 AlN층과의 분자충수의 공배수를 가지는 표면을 준비한 후에, AlN층의 성장을 수행함에 따라 SiC 표면에 AlN을 레이어·바이·레이어성장, 또는 스텝플로우성장(2차원 성장)시킬 수 있고, 지금까지의 도상성장(3차원 성장)시킨 경우와 비교해서 결함이 도입되기 어렵고, 고품질의 결정성장시킬 수 있다. 또한, AlN의 결정성장에서는 Al빔을 조사하면서 N을 단속적으로 공급하는 등의 간헐공급 또는 단속공급을 수행하여도 좋다.

그러나, AlN 성장 전의 SiC 표면에는 다수의 스텝이 존재하고 있다. 모든 스텝의 높이를 SiC와 AlN의 분자 충수의 최소 공배수로 하는 것이 가장 바람직하지만, 일부 이러한 높이의 스텝을 갖지 않은 스텝이 존재하여도 대체로 반 이상의 스텝이 이러한 높이를 가지고 있다면, AlN결정의 고품질화에 상당한 효과를 기대할 수 있다. 오히려, 화학처리, Ga 원자빔 조사·가열처리를 적절하게 수행하는 것과 AlN의 성장온도나 Al, N의 공급비를 적절하게 설정하는 것이 AlN결정의 고품질화에 대단히 중요하다.

다음으로, 본 발명의 제 1의 실시태양의 변형예에 의한 결정성장방법에 대하여 도 2(B)를 참조하여 설명한다. 도 2(A)와는 달리, 도 2(B)에 나타내는 성장방법에서는 우선, 시간 t1에서 기판온도를 800℃로 유지한 대로 Ga의 조사를 개시하였다. 800℃에서 Ga를 조사하면, SiC 표면의 Ga의 공급속도와 SiC 표면에서의 Ga의 이탈하는 속도가 대략 일치하고, 일종의 평형상태가 된다. 이 상태에서 Ga가 SiC 표면에 남아 있는 Si 산화막과 반응해서 비교적 증기압의 높은 Ga 산화물로서 기판표면에서 증발해서 SiC 표면의 Si 산화막을 제거할 수 있다.

시간 t2에서 또는 그 전에 Ga의 조사를 중단하여 시간 t2내지 t3 사이에서 1000℃까지 올리고, 시간 t4까지 1000℃에서 온도를 유지시킨다. 시간 t4 내지 t5에서 성장온도인 900℃로 내리고, 어느 t0 시점에서 Al과 N을 동시에 공급하여 AlN을 성장시킨다. 상술한 방법에 따라, AlN의 성장 전에 SiC 표면의 실리콘 산화막을 제거할 수 있다.

아울러, 도 2(B)에서 t4 내지 t3전의 기간까지 Ga를 공급한 후에 t3 기간에 Ga를 제거하여도 좋다.

다음으로, 본 발명의 제 2의 실시태양에 의한 결정성장방법에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다. 도 5는 본 실시태양에 의한 결정성장방법의 공정을 나타낸 도면이며, 도 6은 III족 질화물의 결정성장 전후에서의 성장원소의 공급시점(MBE이면, 셔터의 온오프(On/Off) 등에 의해 제어된다)에 관한 연속도이다.

이하에서는, 도 5 및 도 6을 참조하여 본 실시태양에 의한 결정성장공정에 대하여 상세하게 설명한다. 도 5(A)에 보여지는 바와 같이, 우선, 세정한 4H-SiC(0001)_{Si} 기판(11)을 준비한 후에, 이 기판(11)의 표면에 상기 제 1의 실시태양과 동일하게 청정면(15)을 형성시킨다. 이어서, 도 5(B)와 도 6에 보여지는 바와 같이, 시간 t11에서 Al의 조사를 선행해서 수행한다. Al이 SiC 기판(11)의 표면을 대략 피복된 시점 t12(예를 들어, t12-t11=10s)에서 도 5(C)에 보여지는 바와 같이, 고주파 플라즈마 여기활성질소(21)를 공급한다. 이 시점 t12에서 AlN층(23)의 성장이 개시된다. t23에서 Al과 N의 공급을 정지하면, AlN층(23)의 성장이 정지된다. 따라서, N원자(고주파 플라즈마 여기활성질소)(21)가 SiC표면(15)과 직접반응할 가능성이 적고, SiC 표면(15)상에 필요없는 SiN층, 또는, 과잉된 Si-N 결합이 형성되는 것을 방지할 수 있으며, SiC 표면(15)과 AlN층(23)과의 계면상태를 양호하게 보존할 수 있다. 또한, SiC 표면(15)상에 공급되는 Al원자(17)는 반드시 1 모노레이어가 필요하지 않고, 그보다도 적은 양, 예를 들어, 1/3 모노레이어의 Al원자(17)가 거의 균일하게 SiC표면(15)상을 피복한 후에 고주파 플라즈마 여기활성질소(21)를 공급하면 좋다(육방정의 c면에서는 1/3 또는 1 모노레이어가 규칙적인 흡착에 상당한다).

다음으로, 본 발명의 제 3의 실시태양에 의한 결정성장방법에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다. 도 7은 본 실시태양의 형태에 의한 결정성장방법의 공정을 나타낸 도면이며, 도 8은 III족 질화물의 결정성장 전후에서의 성장원소의 공급시점(MBE이면, 셔터의 온오프(On/Off) 등에 의해 제어된다)에 관한 연속도이다.

이하에서는, 도 7 및 도 8을 참조하여 본 실시태양에 의한 결정성장공정에 대하여 상세하게 설명한다. 도 7(A)에 보여지는 바와 같이, 우선 세정한 4H-SiC(0001)_{Si} 기판(21)을 준비한 후에, 이 기판(21)의 표면에 상기 제 1, 제 2의 실시태양과 동일한 방법에 의하여 청정면(25)을 형성한다. 이어서, 도 7(B)와 도 8에 보여지는 바와 같이, 정해진 시간(t20)에서 Ga의 조사를 선행해서 수행한다. AlN의 성장온도 부근에서 Ga의 증기압은 Al의 증기압보다도 높고, Ga 원자는 SiC 기판(21)의 표면(25)에 흡착하는 성분과 표면에서 증발하는 성분이 거의 같으며, 일종의 평형상태가 된다. 그 결과, 표면에는 평형상태의 Ga가 흡착한 상태(25a)가 형성된다.

도 7(C)과 도 8에 보여지는 바와 같이, AlN의 성장은 정해진 시간(t22)에 Al과 N을 동시에 공급하는 곳에서 개시된다. Ga의 조사는 AlN의 성장개시 시점에서의 AlN의 결정성장양식을 제어하기 위해 수행하고 있기 때문에, AlN의 결정성장개시 이후에는 t24의 시간에 Ga의 공급을 정지한다.

아울러, t24-t22의 기간은 Al과 Ga가 공급되고 있기 때문에, 도 7(D)에 보여지는 바와 같이, AlN층(35)과 SiC기판(21)과의 계면에 Al_xGa_{1-x}N층(25b)이 형성된다. SiC와 AlN 사이에 AlGaN층이 존재하는 것이 바람직하지 않은 목적, 예를 들어, AlN/SiC MIS구조의 작제 등이면, t24 내지 t22를 AlGaN층의 1 모노레이어의 성장시간에 비해서 충분히 짧게 할 필요가 있다. 예를 들어, Al과 N의 공급개시와 동시에 Ga 조사를 정지하면(t22=t24), 계면에 Ga가 약간 존재하는 것만으로, AlGaN층의 형성은 대부분 무시될 수 있다. 한편, SiC와 AlN의 계면구조에 특히 제약이 없는 경우, 예를 들어, GaN 레이저 구조를 위한 버퍼층 등이면, Al의 공급시점에 자유도를 갖게 할 수 있다. 구체적으로는, t22의 N 공급에 앞서 t21에서 Al을 공급하는 방법 또는 t22의 N 공급을 늦추어 t23에서 Al을 공급하는 방법 등이 있다. t21에서 공급할 경우에는, 선행조사시간 t22-t21이 너무 길면 과잉된 Al이 SiC 표면상에서 응집하고, 결정성을 악화시키게 된다. 한편, t23에서 공급할 경우에는 t23-t22의 사이는 Ga과 N이 공급되고 있기 때문에, GaN층이 성장되고, SiC/GaN/AlN 구조가 형성되게 된다. 원하는 바대로 AlN층 두께를 성장시킨 후에, Al과 N의 공급을 정지하는 곳에서 AlN층의 성장을 정지시킨다.

재증발해서 응집을 일으키지 않은 Ga 원자(27)를 선행조사한 곳에서 Al 원자(31)를 선행조사하지 않아도 SiN막 또는 과잉된 Si-N 결합의 형성을 방지하고, AlN의 결정성장양식을 용이하게 레이어·바이·레이어성장으로 할 수 있다. 제 2의 실시태양에 의한 방법에서는, Al의 선행조사의 시간조정이 필요하다. 즉, 과잉된 Al 조사는 Al의 응집에 의한 결정성 악화를 일으키는 반면, Al 조사가 부족하면, SiN막 등의 형성을 일으킨다. Al에 비해서 증발하기 쉽고 Ga 원자(27)를 사용해서 Ga 원자의 흡착·이탈의 평형상태를 이용하는 것으로, 시간조정이 특히 필요없는 이점이 있다.

또한, Ga 대신에 Ga과 같은 재증발하기 쉬운 In을 사용해도 좋다. 이 경우에도 고주파 플라즈마 여기활성질소(33)가 SiC 표면(25)과 직접반응할 가능성이 적고, SiC 표면(25)상에 SiN층 등이 형성되는 것을 방지할 수 있으며, SiC 표면(25)과 AlN 층(35)과의 계면상태를 양호하게 보존할 수 있다. 또한, N의 공급은 단속적으로 수행하여도 좋다. 아울러, Ga의 공급에서 가스소스를 이용하는 성장방법, 예를 들어, CBE(chemical beam epitaxy)와 MOVPE(Metal organic vapor phase epitaxy)의 경우에는 트리메틸갈륨과 트리에틸갈륨등의 Ga를 포함하는 유기금속을 공급함으로써 실질적으로 Ga를 공급하게 된다. N에 대해서도 동일하게 암모니아와 히드라진 등의 질소를 포함하는 가스를 공급함에 따라 실질적으로 N을 공급하게 된다.

다음으로, 본 발명의 제 4의 실시태양에 의한 결정성장방법에 대하여 도 9를 참조하여 설명한다. 본 실시태양에 의한 결정성장방법에서는 제 1의 실시태양에 의한 결정성장방법과 동일하게 HCl 가스에칭을 수행한(참조: 도 9(A)) 후의 처리를 통상보다도 산소의 분압이 작은 분위기에서 수행하는 점에 특징이 있다. 예를 들어, MBE의 시료 도입부와 연결된 글로브박스 안을 아르곤이나 질소 등의 고순도 불활성가스에 의하여 치환하는 것으로 산소분압을, 예를 들어, 0.1Pa정도로 할 수 있다. 도 9(B)에 보여지는 바와 같이, 불소산을 포함하는 수용액에 의하여 SiC 기판(41)의 표면(43)을 청정하고, 산소와 접촉함이 없이 MBE 시료 도입부에 넣고 고진공으로 배기시키고, 도 9(C)에 보여지는 바와 같이, 다른 실시태양에 의한 결정성장방법과 동일하게 MBE 장치내의 고진공하(P=10⁻⁶ 내지 10⁻⁸Pa)에서 AlN막(51)을 성장시킨다. 또한, 이 경우, 불소산을 포함하는 수용액 중에 용해하고 있는 산소를 제거하는 것도 중요하다. 이것은 수용액을 산소분압이 없는 환경 아래, 상기의 경우에는 글로브박스에 수(數) 시간이상 두는 것으로 달성된다. 이 방법을 이용하면, 도 1(C)의 Si 원자 또는 Ga 원자의 조사처리와 그 후의 고온처리와의 사이클 수를 적어도 감소시킬 수 있고, 또는 생략하는 것도 가능하다. 따라서, 공정이 간단하다는 이점이 있다.

도 10은 본 발명의 제 1 또는 제 3의 실시태양에 의한 결정성장방법에 따라 성장된 구조예를 나타낸 도면이다. 도 10(A)에 나타내는 구조에서는 SiC기판(1)과 AlN층(53)의 사이에, 예를 들어 ppm오더의 Ga 원자가 잔류하고 있을 뿐이다. 도 10(B)에 나타내는 구조에서는 SiC기판(51)과 AlN층(53) 사이에 얇은 Al_xGa_{1-x}N층(55)(x=0 내지 1)이 형성되어 있다. 이

것은 도 8과 같이 수행하고 Ga를 공급한 후, AlN층을 성장시키는 것에 의하여 형성된 층이다. Ga 대신에 In을 이용하면, 도 10(C)에 보여지는 바와 같이, SiC기판(51)과 AlN층(53) 사이에 In 원자(58)가 잔류한다. 또는, 도 10(D)에 보여지는 바와 같이, 퍼센트 오더의 In을 넣으면, SiC기판(51)과 AlN층(53) 사이에 얇은 $Al_xIn_{1-x}N$ 층(59)($x=0$ 내지 1)이 형성된다. 이것은 도 8과 같이 수행하고 Ga 또는 In을 공급한 후, AlN층을 성장시켜 형성된 층이다. 상기 구조의 어느 것이든, 본 실시태양에 의한 결정성장방법을 이용한 것으로 추정된다.

상기의 제 1 내지 제 4의 결정성장 단계의 실시예에서는 III족 질화물로서 AlN층의 성장에 대하여 서술하였지만, GaN층이나 $Al_xGa_{1-x}N$ 층 등의 성장에 관해서도 동일한 방법에 따라 형성시킬 수 있다. 이 경우에는 실시예에서의 Al의 공급을, GaN성장의 경우에는 Ga의 공급에, $Al_xGa_{1-x}N$ 성장의 경우에는 Al과 Ga의 동시공급에 치환하면 좋다.

도 11에 본 발명의 제 1 내지 제 3 중 어느 것의 실시태양에 의한 결정성장방법을 이용한 디바이스 구조예를 나타낸다. 도 11(A)는 SiC와 AlN 사이의 밴드 불연속을 이용해서 계면의 2차원 전자가스층을 채널로 이용한 MISFET의 단면구조예를 나타낸 도면이다. 도 11(B)은 SiC와 AlN의 접합구조에서의 에너지 밴드구조를 나타낸 도면이다.

도 11(A)에 보여지는 바와 같이, 헤테로 접합형의 MISFET(60)은 SiC 표면을 포함하는 기판(61), 기판(61)에 본 실시태양에 의한 결정성장기술을 이용해서 성장시킨 고품질 AlN층(66), AlN층(66)의 위에 형성된 게이트 전극(68), 게이트(68)의 양측 SiC내에 형성되어 고농도로 불순물을 도핑한 소스층(63) 및 드레인층(65), 소스층(63) 위에 형성된 소스 전극(67a) 및 드레인층(65) 위에 형성된 드레인 전극(67b)을 포함하고 있다.

도 11(B)에 보여지는 바와 같이, AlN층(66)(밴드 간격이 약 6.2eV)과 SiC(밴드 간격이 약 3.4eV) 표면 사이에는 큰 밴드 오프셋이 존재하고 있으며, AlN층(66) 위에 게이트 전극을 형성하면, 게이트 전극의 전압에 따라 계면에 유기되는 2차원 전자가스 농도를 제어할 수 있고, 트랜지스터 동작을 실현시킬 수 있다.

본 실시태양에 의한 결정성장기술을 이용하고 있기 때문에, 상기 AlN/SiC계 MISFET에서는 AlN의 결정성의 향상에 따라 양호한 게이트 절연특성 및 높은 채널 전자이동도를 가지는 고성능 MISFET를 실현시킬 수 있다.

다음으로, 본 실시태양에 의한 결정성장기술을 광디바이스에 응용한 예에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다. 도 12는 레이저 구조의 응용예를 나타낸 구조단면도이다. 도 12에 보여지는 바와 같이, 본 실시태양의 형태에 의한 결정성장기술을 이용한 반도체 레이저는 SiC 표면을 포함하는 기판(71), 그 위에 형성된 AlN 버퍼층(73), AlGaN(n형) 클래드층(75), GaN/InGaN의 다중양자정호구조(多重量子井戸構造)(MQW)(77) 및 AlGaN(p) 클래드층(78)을 포함하고 있다. AlGaN(p) 클래드층(78) 위에 제 1의 전극 E1이, AlGaN(n형) 클래드층(75) 위에 제 2의 전극 E2가 형성된다. 이 레이저 구조에서도 SiC 기판(71) 위에 양호한 AlN 결정을 성장시킬 수 있기 때문에, 그 상부에 작제될 레이저 동작의 결정성이 대폭 향상되고, 레이저의 한계치(threshold value) 전류밀도의 저감, 소자수명의 향상 등에 기여한다.

또한, 도 12의 구조에서 SiC(71)을 n형으로 해서 AlN층(73)을 터널전류가 기대되는 정도, 예를 들어, 10nm이하로 극히 얇게 하여, 세로 방향으로 전류가 흐르게 되는 구조로 할 수 있다. 이 경우, 제 2의 전극을 SiC(71)의 아래 E2'에 형성시키는 것도 가능하다. 이 경우, III족 질화물의 메사구조 형성의 공정을 생략할 수 있다. 또는, 도 12의 구조에서 SiC(71)을 n형으로 해서 AlN층(73) 대신에 n형 $AkGaN$ 층을 버퍼층으로 이용하여, 세로 방향으로 전류가 흐르는 구조로 하는 것도 가능하다.

도 13에 본 실시태양의 형태에 의한 결정성장방법에 의하여 제조된 헤테로 접합 바이폴라 트랜지스터(HBT)의 구조예를 나타낸다. 도 13에 보여지는 바와 같이, 이 HBT는 n-SiC기판(81), 그 위에 형성된 p-SiC층(83) 및 그 위에 형성된 n^+ -GaN층(85)의 세로형 적층구조를 가진다. n^+ -GaN층(85) 위에 에미터 전극(91)이 형성되고, p-SiC층(83)에 대해 베이스 전극(93)이 형성되며, n-SiC 기판(81)의 아래에 컬렉터 전극(95)이 형성된 HBT를 구성한다. 본 실시태양에 의한 결정성장방법에 의하면, n^+ -GaN(III족 질화물)과 p-SiC 사이의 계면이 양호하기 때문에, 계면 재결합을 억제하고 HBT에서의 중요한 성능지표인 전류증폭률 β 를 크게 할 수 있다는 이점이 있다.

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 실시태양에 의한 결정성장기술을 이용하면, SiC 표면에 결정성장개시 직후로부터 III족-N의 층이 레이어·바이·레이어 또는 스텝플로우가 성장되기 때문에, 도상성장할 경우에 생기는 결함의 도입을 저감할 수 있고, 또한, 박막을 고정도(高精度)로 성장시킬 수 있다는 이점이 있다. 따라서, SiC의 넓은 밴드 간격을 이용한 전자디바이스, III족 질화물의 고발광(高發光) 광디바이스 등에 적용한 경우에 특성을 향상시킬 수 있다.

이상, 본 발명의 실시태양에 따라 설명하였지만, 본 발명은 이러한 예로 한정된 것이 아니며, 여러 가지의 변형이 가능한 것은 말할 필요도 없다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 결정성장기술을 이용하면, SiC 표면에 III족 질화물이 레이어·바이·레이어성장 또는 스텝플로우성장을 하기 때문에, 결함을 줄일 수 있고, 또한, 박막을 고정도로 성장시킬 수 있기 때문에, SiC이나 III족 질화물의 넓은 밴드 간격을 활용한 전자디바이스, 광디바이스 등의 작제에 적용하는 경우, 디바이스 특성을 향상시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

SiC 표면에 스텝테라스 구조를 형성하고, 그 표면의 산화막을 제거하는 공정 및 고진공하에서의 Si 또는 Ga를 조사한 다음, 고온가열하는 공정을 적어도 1 사이클 이상 수행한 후에 III족 질화물을 성장시키는 공정을 포함하는 결정성장방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

전기 III족 질화물을 성장시키는 공정은 전기 고온가열하는 공정에서의 기관온도보다도 낮은 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는

결정성장방법.

청구항 3.

평탄하고 청정한 SiC 표면을 형성하는 공정;

고진공하에서 III족 질화물을 성장시키는 공정; 및,

III족 원소를 선행해서 공급한 후에 질소를 공급하는 공정을 포함하는 결정성장방법.

청구항 4.

평탄하고 청정한 SiC 표면을 형성하는 공정;

고진공하에서 III족 질화물을 성장시키는 공정;

전기 SiC 표면상에서의 전기 III족 질화물의 결정성장양식을 제어하는 표면제어원소를 선행해서 공급하는 공정; 및,

III족 원소와 질소를 공급하고 이어서 전기 표면제어원소의 공급을 정지하는 공정을 포함하는 결정성장방법.

청구항 5.

제 4항에 있어서,

전기 표면제어원소는 Ga 또는 In인 것을 특징으로 하는

결정성장방법.

청구항 6.

SiC 표면을 스텝테라스 구조로 제어하는 공정 및 산소분압을 감압한 분위기하에서 표면의 산화막을 제거하고 III족 질화물을 성장시키는 공정을 포함하는 결정성장방법.

청구항 7.

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서,

전기 SiC 표면은 $(0001)_{Si}$ 또는 $(000-1)_C$ 면에 대해서 0 내지 15°의 오프셋(offset)각을 가지고 있는 것을 특징으로 하는

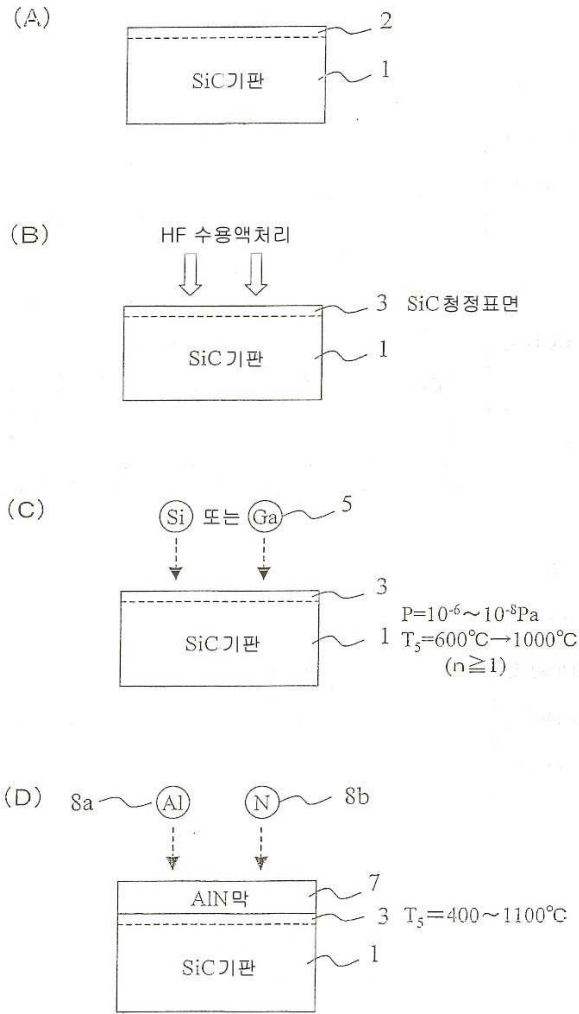
결정성장방법.

청구항 8.

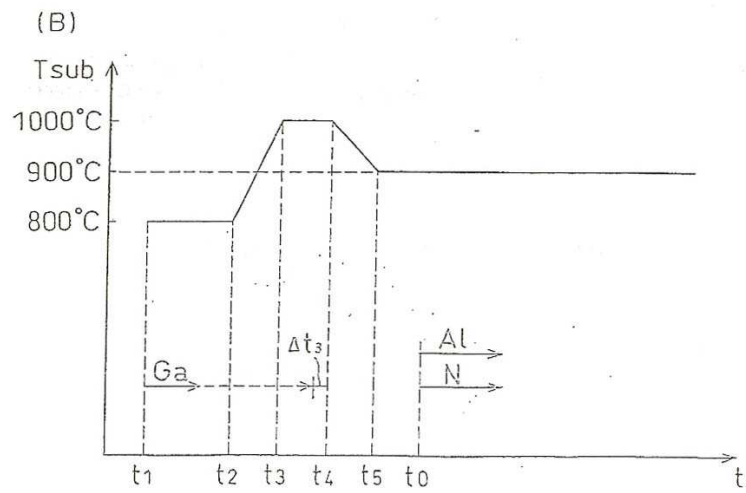
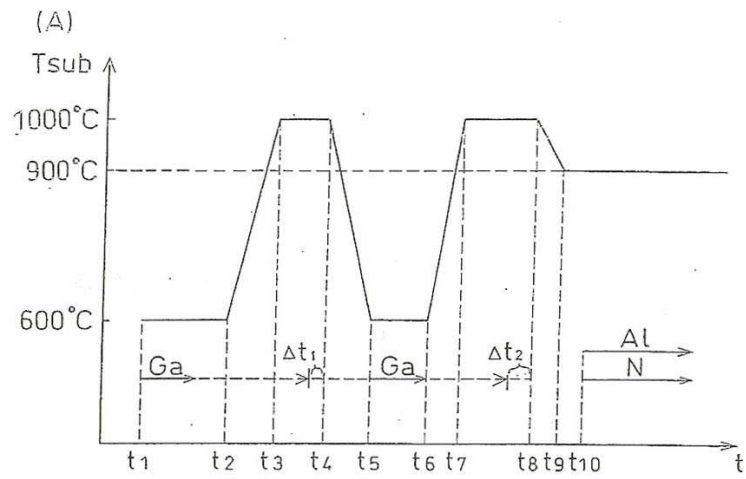
SiC층, III족 질화물층 및 전기 SiC층과 전기 III족 질화물층 사이에 잔류하는 Ga 원자 또는 In 원자를 가지는 적층구조.

도면

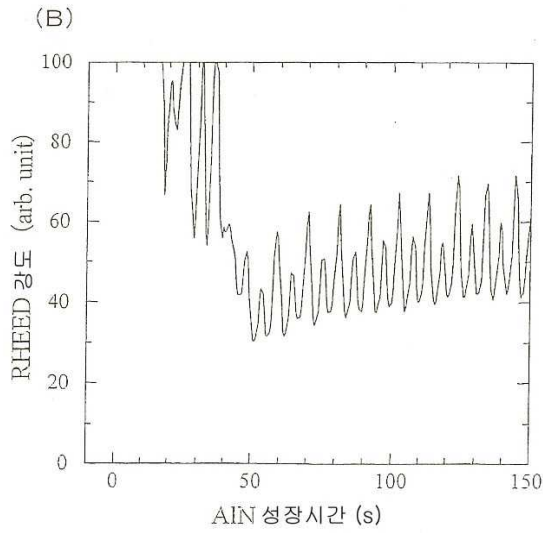
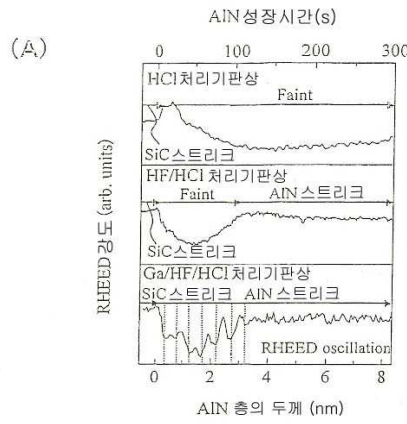
도면1



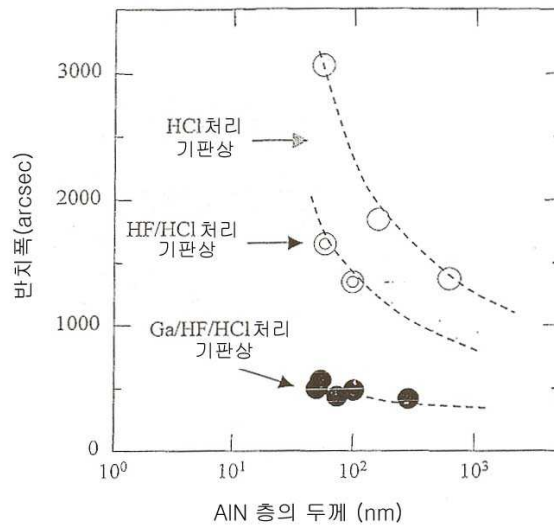
도면2



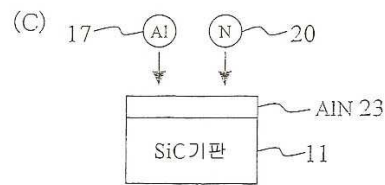
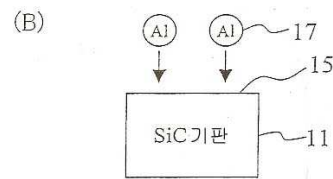
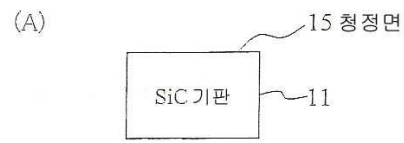
도면3



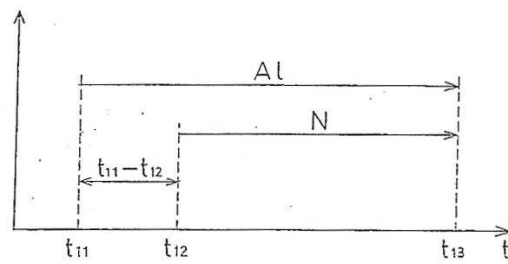
도면4



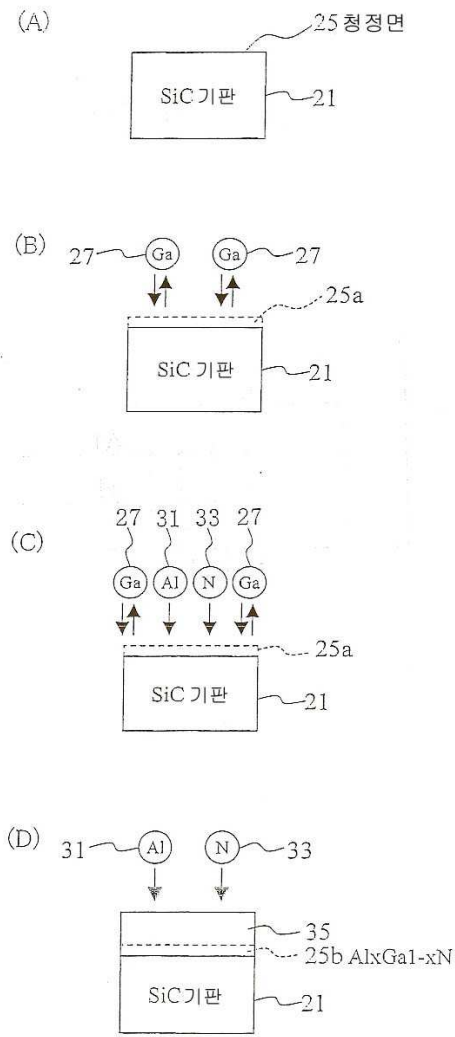
도면5



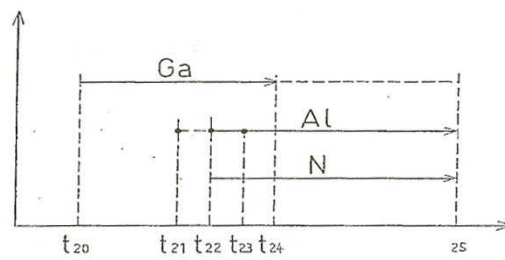
도면6



도면7



도면8

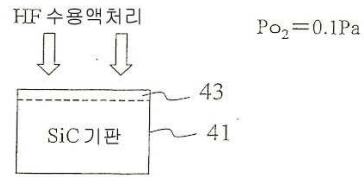


도면9

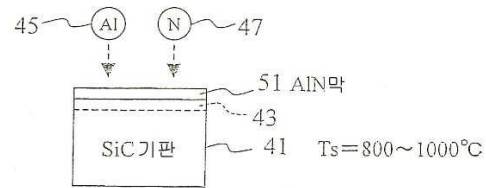
(A)



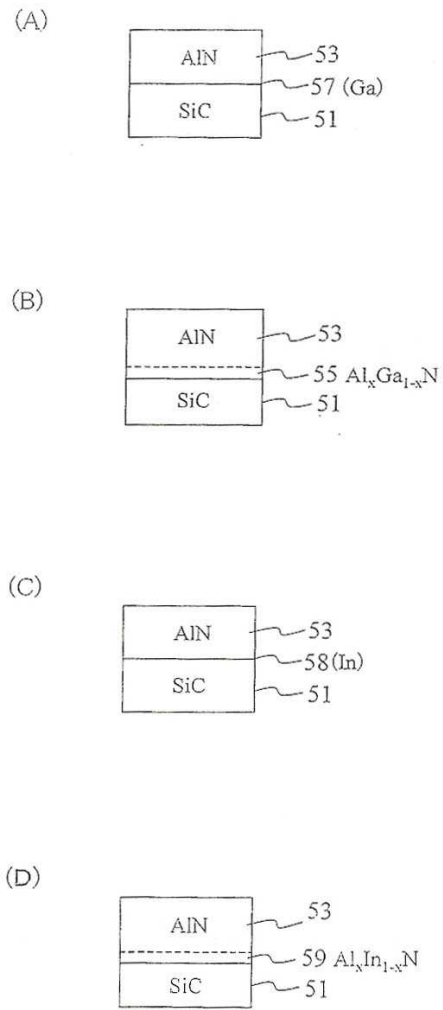
(B)



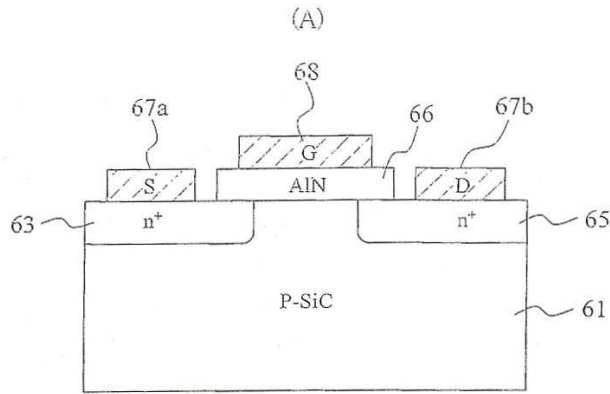
(C)



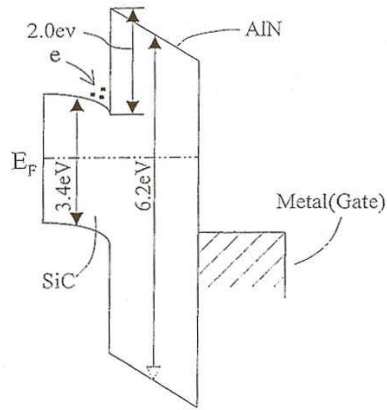
도면10



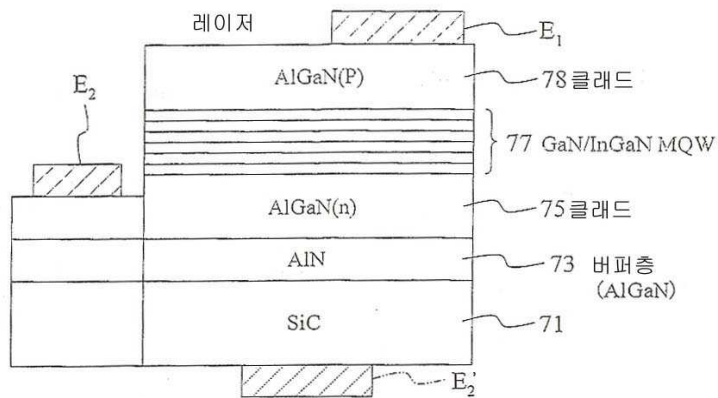
도면11



(B)



도면12



도면13

