



MD 4772 C1 2022.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4772** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *H01L 21/02* (2006.01)
H01L 21/18 (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

| | |
|---|--|
| <p>(21) Nr. depozit: a 2019 0057 (22) Data depozit: 2019.07.12</p> <p>(41) Data publicării cererii: 2021.03.31, BOPI nr. 3/2021</p> | <p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2021.10.31, BOPI nr. 10/2021</p> |
| <p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: RAEVSCHI Simion, MD; GORCEAC Leonid, MD; BOTNARIUC Vasile, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p> | |

(54) Procedeu de obținere a straturilor de p-GaN

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la tehnologia de obținere a dispozitivelor semiconductoare, în special la procedee de obținere a straturilor cristaline ai compușilor III-N cu conductibilitate electrică de tip p pe substraturi eterogene.

Procedeul de obținere a straturilor de p-GaN include depunerea pe un substrat eterogen a straturilor de ZnO din soluție de acetat de zinc dihidrat în etanol cu tratarea termică ulterioară la temperatura de 500°C timp de 2 ore, depunerea ulterioară a unui sediment de

2

ZnO din soluția nitratului de zinc hexahidrat și KOH în apă distilată prin fierbere timp de 3 ore și tratare termică la temperatura de 500°C timp de 2 ore, cu introducerea ulterioară într-un reactor de depunere a straturilor de GaN prin metoda HVPE, în care, mai întâi, se depune un strat de GaN la temperatura de 500°C timp de 15 min, iar apoi se depune stratul propriu-zis de GaN la temperatura de 800...1050°C timp de 25 min.

Revendicări: 1

MD 4772 C1 2022.05.31

(54) Process for producing p-GaN layers**(57) Abstract:**

1
The invention relates to the semiconductor device manufacturing technology, in particular to processes for producing crystalline layers of III-N compounds with p-type electrical conduction on heterogeneous substrates.

The process for producing p-GaN layers comprises the deposition on a heterogeneous substrate of ZnO layers from a solution of zinc acetate dihydrate in ethanol with subsequent thermal treatment at a temperature of 500°C, subsequent deposition of a ZnO precipitate from a solution of zinc nitrate hexahydrate and

2
KOH in distilled water by boiling for 3 hours and thermal treatment also at a temperature of 500°C for 2 hours, with subsequent introduction into the deposition reactor of GaN layers by the HVPE method, where the GaN layer is first deposited at a temperature of 500°C for 15 min, and then the GaN layer itself is deposited at a temperature of 800...1050°C for 25 min.

Claims: 1

(54) Способ получения слоев p-GaN**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к технологии изготовления полупроводниковых приборов, в частности к способам изготовления кристаллических слоев соединений III-N с электропроводностью p-типа на гетерогенных подложках.

Способ изготовления слоев p-GaN включает осаждение на гетерогенной подложке слоев ZnO из раствора дигидрат ацетата цинка в этаноле с последующей термической обработкой при температуре 500°C в течение 2 часов, последующее

2
осаждение осадка ZnO из раствора гексагидрат нитрата цинка и KOH в дистиллированной воде кипячением в течение 3 часов и термической обработкой при температуре 500°C в течение 2 часов, с последующим введением в осаждающий реактор слоев GaN методом HVPE, в котором сначала осаждается слой GaN при температуре 500°C в течение 15 мин, а затем осаждается собственно слой GaN при температуре 800...1050°C в течение 25 мин.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la tehnologia de obținere a dispozitivelor semiconductoare, în special la procedee de obținere a straturilor cristaline ai compușilor III-N cu conductibilitate electrică de tip p pe substraturi eterogene.

Este cunoscut un procedeu de creștere a straturilor de p-GaN, care include introducerea într-un reactor MOCVD a surselor de galiu, azot și dopant într-un flux de hidrogen, și creșterea stratului epitaxial de p-GaN cu grosimea de 0,5 μm pe un substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), cu un strat tampon pre-depus de i-GaN cu grosimea de 2 μm . Fluxul dopantului constituie $5,4 \cdot 10^{-7}$ mol/min, viteza și temperatura de creștere a GaN fiind constante. Procedul mai include tratarea termică ulterioară la temperatura de 800...1000°C într-un reactor epitaxial timp de 7 min în atmosfera de azot la presiunea de 0,1 atm [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că sunt utilizate instalații și reactanți costisitori și explozivi, necesitatea de utilizare a două instalații (de sintetizare a structurilor și de tratare termică ale acestora la temperaturi ridicate în medii gazoase), vitezele mici de creștere a straturilor de p-GaN, doparea straturilor de p-GaN cu impurități de carbon din sursele de sintetizare etc.

Este cunoscut un procedeu de obținere a straturilor de p-GaN pe substraturi de safir cu conductibilitatea electrică de tip p prin metoda MOVPE, în care în calitate de dopant este utilizat magneziu, care include un reactor MOVPE de tip orizontal, acționat la presiunea atmosferică, un substrat de safir, trimetilgaliu (TMG), trimetilaluminu (TMA) și amoniac (NH_3), utilizate ca surse de Ga, Al și N, respectiv. Bis-ciclopentadienil de magneziu (Cp_2Mg) a fost utilizat ca sursă de Mg. La început, substratul a fost încălzit până la temperatura de 1150°C într-un flux de hidrogen, pentru a curăța suprafața. Apoi, temperatura substratului a fost redusă până la 600°C cu depunerea stratului AlN cu grosimea de 50 nm. În timpul depunerii, viteza fluxului de TMA și NH_3 a fost menținută la 3,6 $\mu\text{mol/min}$ și 1,5 SLM, respectiv. După depunerea stratului tampon de AlN, temperatura substratului a fost majorată până la 1040°C pentru creșterea stratului de GaN:Mg cu grosimea de 2...3 μm . După aceasta, stratul de GaN:Mg a fost iradiat cu fascicul de electroni cu energie redusă la temperatura camerei [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în complexitatea obținerii straturilor de p-GaN, precum și costul sporit al acestora.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu cost-efectiv de obținere a straturilor de GaN cu conductibilitate de tip p și obținerea unor joncțiuni perfecte, cu protejarea suprafeței substratului de influența mediului înconjurător.

Procedul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include depunerea pe un substrat eterogen a straturilor de ZnO din soluție de acetat de zinc dihidrat în etanol cu tratarea termică ulterioară la temperatura de 500°C timp de 2 ore, depunerea ulterioară a unui sediment de ZnO din soluția nitrului de zinc hexahidrat și KOH în apă distilată prin fierbere timp de 3 ore și tratare termică la temperatura de 500°C timp de 2 ore, cu introducerea ulterioară într-un reactor de depunere a straturilor de GaN prin metoda HVPE, în care, mai întâi, se depune un strat de GaN la temperatura de 500°C timp de 15 min, iar apoi se depune stratul propriu-zis de GaN la temperatura de 800...1050°C timp de 25 min.

Tipul de conductibilitate al structurilor a fost apreciat prin metoda măsurărilor forței termoelectromotoare cu o termosondă.

Rezultatul tehnic al acestei invenții constă în obținerea straturilor de p-GaN cu utilizarea substratului eterogen ieftin al siliciului în loc de substraturile costisitoare de safir, și obținerea unor joncțiuni perfecte, cu protejarea suprafeței substratului de influența mediului înconjurător.

Rezultatul tehnic obținut se datorează utilizării metodei HVPE de creștere a straturilor de p-GaN, care este cu mult mai productivă și mai simplă în realizare, precum și utilizării precursorilor mai ieftini și mai puțin nocivi.

Exemplu de realizare a invenției

A fost utilizat un substrat de Si(100) cu rezistivitatea electrică de 4,5 $\Omega\cdot\text{cm}$, diametrul de 50 mm și grosimea de 0,4 mm, conductibilitatea electrică de tip n, forța termoelectromotoare de -790 $\mu\text{V/K}$. Înainte de a fi introdus în reactor, substratul a fost degresat prin fierbere timp de 30 minute în toluen, tratat prin fierbere timp de 25 minute în soluții alcaline ($1\text{NH}_4\text{OH}:2\text{H}_2\text{O}_2:5\text{H}_2\text{O}$), timp de 25 minute în soluții acide ($1\text{HCl}:2\text{H}_2\text{O}_2:5\text{H}_2\text{O}$), spălat cu apă distilată și uscat în vapori de propanol.

Depunerea straturilor de ZnO pe substratul de Si se realizează în două etape. La prima etapă se depune stratul de nucleare, utilizând soluția de acetat de zinc dihidrat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- (AcZn) în etanol cu concentrația de 0,6 M. Amestecul a fost încălzit până la dizolvarea completă a AcZn și obținerea unei soluții omogene și străvezii. După degresare, substratul se plasează într-un vas Petri și se acoperă cu soluția obținută de AcZn în etanol (96%) la temperatura camerei până la evaporarea lichidului, și se tratează termic la temperatura de 500°C timp de 2 ore. Pe structura obținută se depune sedimentul de ZnO din soluția nitrului de zinc hexahidrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NrZn) și KOH în apă distilată prin fierbere timp 3 ore, urmată de spălarea cu apă distilată, uscarea în vapori de propanol și tratarea termică la temperatura de 500°C timp de 2 ore. Soluțiile precursorilor corespunzători cu concentrația de 0,8 și 4,3 M se pregătesc separat, fiind omogenizate forțat la frecvența de 500 Hz timp de 10 min, amestecate și repetat omogenizate forțat timp de 20 min.
- Stratul de p-GaN se sintetizează pe structura de ZnO/Si, obținută anterior prin metoda HVPE în două etape. La prima etapă se sintetizează stratul de nucleareizare de GaN la temperatura de 500°C timp de 15 min, iar la a doua - la temperatura de 910°C timp de 25 min, presiunea în reactorul de cuarț, amplasat orizontal, fiind mai mare decât cea atmosferică cu 70 mbar. În calitate de gaz de transport s-a utilizat hidrogenul purificat cu un filtru de paladiu, iar în calitate de reactiv s-a utilizat amoniacul, clorura de hidrogen și galiul (5N), fluxul de clorura de hidrogen fiind de 20 SLM. Consumul total de hidrogen constituie 3,6 SLM, iar de amoniac – de 0,6 SLM. În procesul de depunere, substraturile sunt rotite cu un flux gazos cu viteza unghiulară de 50...100 Hz. Profilul termic staționar în reactor este asigurat de un încălzitor electric rezistiv cu stabilizare. Temperatura sursei cu Ga este constantă, de 850°C.
- Aprecierea tipului de conductibilitate al structurilor a fost realizată prin metoda măsurării forței termoelectromotoare (FTM). Măsurările au fost efectuate cu ajutorul a termocuplului Cu-Constantan. Diferența de temperaturi la măsurări sunt de 10...15°C. Măsurările s-au efectuat la temperatura camerei.
- Astfel, a fost obținut un strat de GaN pe substraturi de siliciu cu conductibilitatea electrică de tip p cu forța termoelectromotoare de +190 $\mu\text{V/K}$.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Aleksandr V. Mazalov, Damir R. Sabitov, Vladimir A. Kureshov, Anatoliy A. Padalitsa, Aleksandr A. Marmalyuk, Rauf Kh. Akchurin. Research of acceptor impurity thermal activation in GaN: Mg epitaxial layers, Modern Electronic Materials, Volume 2, Issue 2, 2016, p. 45-47
2. Hiroshi Amano, Masahiro Kito, Kazumasa Hiramatsu and Isamu Akasaki. P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI), Japanese Journal of Applied Physics, Volume 28, Number 12A, 1989, p. L2112-L2114

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a straturilor de p-GaN, care include depunerea pe un substrat eterogen a straturilor de ZnO din soluție de acetat de zinc dihidrat în etanol cu tratarea termică ulterioară la temperatura de 500°C timp de 2 ore, depunerea ulterioară a unui sediment de ZnO din soluția nitrului de zinc hexahidrat și KOH în apă distilată prin fierbere timp de 3 ore și tratare termică la temperatura de 500°C timp de 2 ore, cu introducerea ulterioară într-un reactor de depunere a straturilor de GaN prin metoda HVPE, în care, mai întâi, se depune un strat de GaN la temperatura de 500°C timp de 15 min, iar apoi se depune stratul propriu-zis de GaN la temperatura de 800...1050°C timp de 25 min.