(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2013-502079
(P2013-502079A)
(43)公表日　平成25年1月17日(2013.1.17)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01L 21/205	***(2006.01)***	H01L	21/205	4K030
C23C 16/34	***(2006.01)***	C23C	16/34	5F045

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 24 頁）

(21)出願番号　特願2012-524873 (P2012-524873)
(86)(22)出願日　平成22年8月12日 (2010.8.12)
(85)翻訳文提出日　平成24年4月6日 (2012.4.6)
(86)国際出願番号　PCT/US2010/045329
(87)国際公開番号　WO2011/019920
(87)国際公開日　平成23年2月17日 (2011.2.17)
(31)優先権主張番号　61/233,238
(32)優先日　平成21年8月12日 (2009.8.12)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　510241801
ジョージア　ステート　ユニバーシティ　リサーチ　ファウンデーション，インコーポレイテッド
アメリカ合衆国，ジョージア州　３０３０２－３９８７，アトランタ，スイート　５１０，パークプレイス　１０，オフィス　オブ　リーガル　アフェアーズ
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉　良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫　敏史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高圧化学蒸着装置、方法、およびそれにより製造される組成物

(57)【要約】
ＩＩＩ族窒化物合金のエピタキシャル層を成長させるための組成物、反応器装置、方法、および制御システム。２層以上のヘテロ構造積層において合金層の組成が異なる場合のエピタキシャル層成長を制御するために、超大気圧がプロセスパラメータとして使用される。

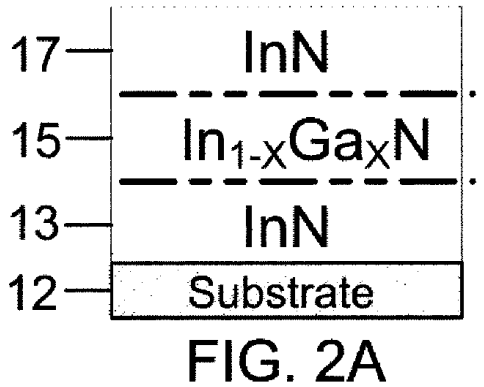


FIG. 2A

【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１のＩＩＩ族窒化物合金を含む第１のエピタキシャル層と、
前記第１の層の上にあり接触する第２のＩＩＩ族窒化物合金を含む第２のエピタキシャル層と
を備え、
前記第１のＩＩＩ族窒化物合金は、前記第２のＩＩＩ族窒化物合金が大気圧で堆積する最低温度において、大気圧で分解する合金であり、
前記第１のＩＩＩ族窒化物合金は、超大気圧、および前記第２のＩＩＩ族窒化物合金が堆積する温度では分解しない合金である
熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項２】
前記第１のＩＩＩ族窒化物合金が、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、または窒化インジウムである、請求項１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項３】
前記第２のＩＩＩ族窒化物合金が、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、または窒化インジウムである、請求項１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項４】
前記第１のＩＩＩ族窒化物合金が、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$のいずれかである、請求項１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項５】
ｘおよびｙが約０．６５未満である、請求項４に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項６】
ｘおよびｙが約０．５０未満である、請求項４に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項７】
ｘおよびｙが約０．３５未満である、請求項４に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項８】
ｘおよびｙが約０．２５未満である、請求項４に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項９】
ｘおよびｙが約０．１５未満である、請求項４に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項１０】
ｘおよびｙが約０．１０未満である、請求項４に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項１１】
前記第２のＩＩＩ族窒化物合金が、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$のいずれかである、請求項１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項１２】
ｘおよびｙが約０．６５未満である、請求項１１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項１３】
ｘおよびｙが約０．５０未満である、請求項１１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項１４】

ｘおよびｙが約０．３５未満である、請求項１１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項１５】
ｘおよびｙが約０．２５未満である、請求項１１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項１６】
ｘおよびｙが約０．１５未満である、請求項１１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項１７】
ｘおよびｙが約０．１０未満である、請求項１１に記載の熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造。
【請求項１８】
最大約１００ｂａｒの圧力を閉じ込めることができる囲包体と、
フローチャネル成長反応器内部で反応領域内に基板を保持するように適合されている基板キャリアと、
エピタキシャル層を成長させるための前記基板上の成長表面と、
第１の組の反応性流体の流れを、前記成長表面の上方の第１の流れ方向に沿って向けるように適合されているフローチャネルと、
前記反応領域に隣接する注入器と
を備え、前記注入器が、前記反応領域内に第２の組の反応性流体を注入するように適合され、それにより、前記第２の組の反応性流体が前記第１の組の反応性流体と反応するか、または分解して反応生成物の被膜を前記成長表面上に堆積する
反応器装置。
【請求項１９】
前記基板キャリアが、前記第１の流れ方向に実質的に平行な第１の平面内で前記基板を保持するように適合されている、請求項１８に記載の反応器装置。
【請求項２０】
前記注入器が、前記成長表面全体にわたって前記第２の反応性流体を一様に分散させるように適合されている、請求項１８に記載の反応器装置。
【請求項２１】
前記注入器が多孔質材料を備える、請求項１８に記載の反応器装置。
【請求項２２】
前記注入器が、貫通する複数の管路を有する分散ブロックを備える、請求項１８に記載の反応器装置。
【請求項２３】
前記注入器が、前記反応領域または前記成長表面に反応性流体を向けるように適合されている、請求項１８に記載の反応器装置。
【請求項２４】
前記注入器が、反応性流体を、前記第１の流れ方向に実質的に垂直な方向で前記反応器に向けるように適合されている、請求項１８に記載の反応器装置。
【請求項２５】
前記注入器または前記フローチャネルの一方が、Ｖ族反応性流体源に流体接続される、請求項１８に記載の反応器装置。
【請求項２６】
前記注入器または前記フローチャネルの他方が、ＩＩＩ族反応性流体源に流体接続される、請求項２５に記載の反応器装置。
【請求項２７】
前記反応領域への輸送のためにキャリアガスの連続供給流にパルスとして反応性流体を入れ込むように適合されている制御装置をさらに備え、前記パルスが、前記連続供給流の中での前記反応性流体の分布を時間的および空間的に集中させる、請求項１８に記載の反

応器装置。
【請求項２８】
前記基板キャリアを回転させるように適合されているデバイスをさらに備える、請求項１８に記載の反応器装置。
【請求項２９】
前記注入器が、前記第２の組の反応性流体を、前記第１の流れ方向に実質的に垂直な方向で前記反応器内に注入するように構成される、請求項１８に記載の反応器装置。
【請求項３０】
反応領域内に成長表面を提供するステップと、
第１の組の反応性流体を、前記成長表面に実質的に平行な第１の流れ方向で前記反応領域内へ前記成長表面全体にわたって供給するステップと、
第２の組の反応性流体を、第２の流れ方向で前記反応領域内へ、前記成長表面上に供給するステップであって、前記第２の流れ方向が、前記第１の流れ方向に対して角度をずらされるステップと、
前記成長表面上でエピタキシャル層を形成するために、前記第１の組の反応性流体と前記第２の組の反応性流体とを前記反応領域内で反応させる又は分解するステップと
を含む方法。
【請求項３１】
前記反応領域内で約２ｂａｒ～１００ｂａｒの圧力を維持するステップをさらに含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３２】
前記反応領域内で前記成長表面を回転させるステップをさらに含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３３】
前記第１の組の反応性流体と前記第２の組の反応性流体とが実質的に同時に前記反応領域内に存在するように、第１の時点で前記第１の組の反応性流体を前記反応器に注入するステップと、第２の時点で前記第２の組の反応性流体を前記反応器に注入するステップとをさらに含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３４】
前記反応領域を通る総体積流量を維持するステップをさらに含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３５】
前記第１の組の反応性流体と前記第２の組の反応性流体が、１組のＩＩＩ族反応性流体と１組のＶ族反応性流体とを交互に含む、請求項３０に記載の方法。
【請求項３６】
前記反応領域内での気体成分の組成的および空間的分布をリアルタイムで監視および制御するステップをさらに含む、請求項３５に記載の方法。
【請求項３７】
超大気圧反応器にキャリアガスを供給するように適合されているキャリアガス源と、
前記超大気圧反応器に複数の反応性流体を供給するように適合されている複数の反応性流体源であって、前記超大気圧反応器に第１の組の反応性流体を供給するように適合されている第１の反応性流体源と、前記超大気圧反応器に第２の組の反応性流体を供給するように適合されている第２の反応性流体源とを含む複数の反応性流体源と、
前記第１の組の反応性流体の前記超大気圧反応器への流れを開始、停止、または変調するための第１のアクチュエータと、前記第２の組の反応性流体の前記超大気圧反応器への流れを開始、停止、または変調するための第２のアクチュエータとを含む複数のアクチュエータと、
前記超大気圧反応器内部にある成長表面を備える反応領域と、
前記反応領域内での実質的に一定の圧力と、前記反応領域を通る総体積流量とを維持しながら、前記第１の組の反応性流体と前記第２の組の反応性流体とを前記キャリアガスに

挿入するために前記複数のアクチュエータを制御するように構成された制御装置と
を備える制御システム。
【請求項３８】
前記制御システムが、非反応段階で、キャリアガスを第１の一定の体積流量で前記反応領域を通して供給するように構成され、前記第１の一定の体積流量が、前記総体積流量に実質的に等しい、請求項３７に記載の制御システム。
【請求項３９】
前記第１の組の反応性流体と前記第２の組の反応性流体とが、１組のＩＩＩ族反応性流体と１組のＶ族反応性流体とを交互に含む、請求項３７に記載の制御システム。
【請求項４０】
前記反応領域内で約２ｂａｒ～約１００ｂａｒの圧力を維持するように構成された、請求項３７に記載の制御システム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
政府支援研究または開発
本発明は、AFOSR Award # FA9550-07-1-0345の下、米国政府の支援により行われた。米国政府は、本発明に特定の権利を有し得る。
【０００２】
本開示は、超大気圧化学蒸着を行うための方法およびシステム、ならびにそれにより得られる組成物に関する。
【背景技術】
【０００３】
広いスペクトル範囲（赤外（ＩＲ）から紫外（ＵＶ）まで）の光電子エミッタおよび検出器デバイス構造、ならびに高出力および高温で動作する高周波トランジスタを開発できる可能性が、ＩＩＩ族窒化物化合物（例えば窒化インジウム、窒化ガリウム、および窒化アルミニウム）への大きな関心を引き起こしている。これらの材料は、主に、有機金属化学気相エピタキシ（ＭＯＶＰＥ）（時として有機金属化学気相成長（ＭＯＣＶＤまたはＯＭＣＶＤ）とも呼ばれる）および分子線エピタキシ（ＭＢＥ）によって、エピタキシャル堆積被膜として製造される。ハロゲン化合物が利用されるとき、プロセスは、ハロゲン化物蒸気輸送エピタキシ（ＨＶＴＥ）またはハロゲン化物気相エピタキシ（ＨＶＰＥ）と呼ばれることもある。ＭＯＣＶＤでは、反応性ガス流は、反応領域（堆積領域とも呼ばれる）を通して輸送され、気相分解反応を受け、反応生成物が基板表面に向かって拡散し、表面反応が基板上の堆積領域内で生じる。反応性前駆体フラグメントは、成長表面に物理吸着および／または化学吸着され、拡散し、反応部位で核生成し、被膜成長をもたらす。
【０００４】
しかし、インジウムリッチＩＩＩ族窒化物、および酸素含有合金を含む多くの他の化合物は、それらの最適な運動力学的成長温度で熱分解を非常に受けやすい。インジウム窒化物（ＩｎＮ）は、ＩｎＮの上方での窒素の平衡蒸気圧が、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）の上方での窒素、および窒化ガリウム（ＧａＮ）の上方での窒素に比べてはるかに高いため、最も合成が難しいＩＩＩ族窒化物半導体合金の１つであり、これが、ＧａＮまたはＡｌＮベースのデバイス構造にＩｎＮを組み込むのを難しくしている。図１は、温度の関数としての二元化合物ＡｌＮ、ＧａＮ、およびＩｎＮに関する熱分解圧力を示す。
【０００５】
熱力学的な安定化に関する制限に起因して、ＭＢＥやＭＯＣＶＤなどの低圧堆積技術を使用して、より高濃度のインジウムを$In_{1-x}Ga_xN$などのＩＩＩ族窒化物合金に導入することが大きな挑戦である。インジウムリッチＩＩＩ族窒化物合金を一時的に安定化するためにプラズマアシストＭＢＥなどの非平衡手法が適用されているが、これらの技術は、熱力学的に安定な生成物を形成するための根本的な問題を解決していない。例えば、広いバンドギャップのＩＩＩ族窒化物ヘテロ構造にインジウムリッチ$In_{1-x}Ga_xN$

層を組み込むためには、インジウムリッチ$In_{1-x}Ga_xN$層は、８００℃～１１００℃の間の温度を使用する典型的なＭＯＣＶＤ条件で安定化させなければならない。しかし、通常の低圧プロセスでは、合金を安定化するためにはＩｎＮ成長温度を６５０℃以下にする必要がある。$In_{1-x}Ga_xN$でのインジウム含有量が増加するにつれて、成長温度を高めなければならず、ＩＩＩ－Ｖ族前駆体比率を調節しなければならない。したがって、様々なインジウム分率に対する成長温度の調節の必要性が、$In_{1-x}GaN$層および／またはそれらの同じデバイス構造内部での一体化の品質を制限する。現在、少量のインジウム（ｘ≧０．７５）を含む材料のみがかなり良い品質で作製されているが、より高いインジウムのモル分率では溶解度ギャップがあるとみられている。F. K. Yam and Z. Hassan, InGaN: An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms, Superlattices and Microstructures 43(1), pp.1-23 (2008)を参照されたい。したがって、有用な半導体材料を得ることができるように、様々な分圧および熱安定性を有するヘテロ層を組み込む熱力学的に安定な合金を提供するための新規のシステムおよび方法が必要とされる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００６】

一つの態様では、第１のＩＩＩ族窒化物合金を含む第１のエピタキシャル層と、第１の層の上にあり接触する第２のＩＩＩ族窒化物合金を含む第２のエピタキシャル層とを含む熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造が提供される。第１のＩＩＩ族窒化物合金は、第２のＩＩＩ族窒化物合金が大気圧で堆積する最低温度において、大気圧で分解する合金である。第１のＩＩＩ族窒化物合金は、超大気圧、および第２のＩＩＩ族窒化物合金が堆積する温度では分解しない合金である。

【０００７】

別の態様では、反応器装置が提供される。反応器装置は、最大約１００ｂａｒの圧力を閉じ込めることができる囲包体（enclosure：エンクロージャ）を含む。反応器装置はさらに、フローチャネル成長反応器（flow channel growth reactor）内部で反応領域内に基板を保持するように適合されている基板キャリアと、エピタキシャル層を成長させるための基板上の成長表面と、第１の組の反応性流体の流れを、成長表面の上方の第１の流れ方向に沿って向けるように適合されているフローチャネルと、反応領域に隣接する注入器とを備え、注入器が、反応領域内に第２の組の反応性流体を注入するように適合され、それにより、第２の組の反応性流体が第１の組の反応性流体と反応するか、または分解して反応生成物の被膜を成長表面上に堆積する。

【０００８】

別の態様では、反応領域内に成長表面を提供するステップと、第１の組の反応性流体を、成長表面に実質的に平行な第１の流れ方向で反応領域内へ成長表面全体にわたって供給するステップと、第２の組の反応性流体を、第２の流れ方向で反応領域内へ、成長表面上に供給するステップであって、第２の流れ方向が、第１の流れ方向に対して角度をずらされるステップと、成長表面上でエピタキシャル層を形成するために、第１の組の反応性流体と第２の組の反応性流体とを反応領域内で反応させる又は分解するステップとを含む方法が提供される。

【０００９】

別の態様では、制御システムが提供され、超大気圧反応器にキャリアガスを供給するように適合されているキャリアガス源と、超大気圧反応器に複数の反応性流体を供給するように適合されている複数の反応性流体源であって、超大気圧反応器に第１の組の反応性流体を供給するように適合されている第１の反応性流体源と、超大気圧反応器に第２の組の反応性流体を供給するように適合されている第２の反応性流体源とを含む複数の反応性流体源と、第１の組の反応性流体の超大気圧反応器への流れを開始、停止、または変調するための第１のアクチュエータと、第２の組の反応性流体の超大気圧反応器への流れを開始、停止、または変調するための第２のアクチュエータとを含む複数のアクチュエータと、

超大気圧反応器内部にある成長表面を備える反応領域と、反応領域内での実質的に一定の圧力と反応領域を通る総体積流量とを維持しながら、第１の組の反応性流体と第２の組の反応性流体とをキャリアガスに挿入するために複数のアクチュエータを制御するように構成された制御装置とを備える。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】一般的なＩＩＩ族窒化物化合物半導体に関する熱分解圧力を示すグラフである。

【図２Ａ】本発明の１つまたは複数の実施形態による、基板材料上に成長させた例示的なヘテロ構造を示す図である。

【図２Ｂ】本発明の１つまたは複数の実施形態による、基板材料上に成長させた例示的なヘテロ構造を示す図である。

【図３Ａ】本発明の１つまたは複数の実施形態による例示的な超大気圧反応器を示す断面図である。

【図３Ｂ】本発明の１つまたは複数の実施形態による例示的な超大気圧反応器を示す断面図である。

【図４】本発明の１つまたは複数の実施形態によるパルス注入スキームを示すグラフである。

【図５】本発明の１つまたは複数の実施形態による、外部圧力閉じ込め容器内に組み込まれた例示的な超大気圧反応器を示す断面図である。

【図６】本発明の１つまたは複数の実施形態による反応性流体注入サイクルと比較して、紫外可視（ＵＶ－Ｖｉｓ）吸収分光法で監視される反応領域内でのリアルタイムガス組成を示すグラフである。

【図７】本発明の１つまたは複数の実施形態による、トリメチルインジウム（ＴＭＩ）前駆体とトリメチルガリウム（ＴＭＧ）前駆体が異なる時点で注入される注入スキームを示すグラフである。

【図８】本発明の１つまたは複数の実施形態による様々な組成（ｘ＝０．００、０．０４、０．０９、０．１８、０．３１、および０．６３）の$In_{1-x}Ga_xN$被膜を示すＸ線回折グラフである。

【図９Ａ】本発明の１つまたは複数の実施形態による、キャリアガスに反応性流体のパルスを挿入するための方法および制御システム、ならびに原子レベルでの組成制御を例示する概略図である。

【図９Ｂ】本発明の１つまたは複数の実施形態による、キャリアガスに反応性流体のパルスを挿入するための方法および制御システム、ならびに原子レベルでの組成制御を例示する概略図である。

【図９Ｃ】本発明の１つまたは複数の実施形態による、キャリアガスに反応性流体のパルスを挿入するための方法および制御システム、ならびに原子レベルでの組成制御を例示する概略図である。

【図９Ｄ】本発明の１つまたは複数の実施形態による、キャリアガスに反応性流体のパルスを挿入するための方法および制御システム、ならびに原子レベルでの組成制御を例示する概略図である。

【図９Ｅ】本発明の１つまたは複数の実施形態による、キャリアガスに反応性流体のパルスを挿入するための方法および制御システム、ならびに原子レベルでの組成制御を例示する概略図である。

【図１０】本発明の１つまたは複数の実施形態によるＩｎＮおよび$In_{1-x}Ga_xN$の成長温度と圧力との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

高圧を使用する成長技術が、高品質ＩＩＩ族窒化物合金層のエピタキシャル成長での既存の限界を克服する手段を提供することが発見されている。さらに、インジウムリッチＩＩＩ族窒化物エピタキシャル層の高圧領域（すなわち大気圧よりも高い、または「超大気

圧」）での成長がいくつかの利点を提供することが発見されている。ＩＩＩ族窒化物合金エピタキシャル層は、熱分解させずに、より高い成長温度で成長させることができる。例えば、ＩｎＮは、（低圧ＭＯＣＶＤに関する６００℃未満と比較して）７５０℃～８５０℃、約１５ａｔｍでの分子窒素のブランケット(blanket)の下で成長させることができる。そのような条件下で形成されたエピタキシャル層の分析から、高い成長温度での核生成反応速度の改良、表面形態の改良、および微細構造の改良が示される。

【００１２】

また、そのような条件下では、ＡｌＮ、ＧａＮ、および／またはＩｎＮ二元層（binary layer）の上に、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、および／または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$を成長させて、有用な高品質のヘテロ構造半導体を製造してもよい。そのようにして形成されたヘテロ構造半導体の上に、さらに、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$、ＡｌＮ、ＧａＮ、および／またはＩｎＮの追加の層を成長させてもよい。特に、より高い温度およびより高い圧力での操作は、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、および／または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$の成長温度を最適なＡｌＮ、ＧａＮ、および／またはＩｎＮ処理温度とより良く合致させることができるようにする。

【００１３】

ヘテロ構造

全組成範囲での$In_{1-x}Ga_xN$三元合金の形成は、この合金が、近赤外（例えば約０．７ｅＶでのＩｎＮ）から近ＵＶ波長領域（例えば３．５ｅＶでのＧａＮ）までの直接のバンドギャップの調整を可能にするため、非常に興味深いものである。しかし、実験的および理論的な予測から、$In_{1-x}Ga_xN$三元合金が、クラスタ化および相分離に向かう傾向をもち、熱力学的および／または運動力学的に不安定であり得ることが示されている。具体的には、ＩｎＮとＧａＮの四面体半径の大きな差が歪みを誘発することがあり、この歪みが、特定の副格子の形成（相分離）を引き起こし得ることや、副格子内部での原子秩序をもたらして、それにより均質性からの逸脱が生じ得ること（ナノクラスタ化）が示されている。Ayan Kar, Dimitri Alexson, Mitra Dutta. and Michael. A. Stroscio, Evidence of compositional inhomogeneity in $In_xGa_{1-x}N$ alloys using ultraviolet and visible Raman spectroscopy, J. Appl. Phys. 104, 073502 (2008)、およびI. H. Ho, G. B. Stringfellow, Incomplete solubility in nitride alloys, Materials Research Society Symposium Proceedings 449, p. 871 (1997)を参照されたい。

【００１４】

一つの態様では、熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造組成物が提供される。本明細書で使用するとき、用語「ヘテロ構造」は、互いに異なる組成を含む半導体材料の２つ以上のエピタキシャル層から構成される半導体材料の層を表す。本明細書で使用するとき、用語「熱力学的に安定なヘテロ構造」は、高温および超大気圧で調製された後、大気圧および大気温度で熱力学的にも運動力学的にも安定な半導体ヘテロ構造組成物を表す。ＩＩＩ族窒化物合金のエピタキシャル層は、そのような材料が、半導体材料での使用に適するように効果的な構造品質を有するときには、「半導体ヘテロ構造組成物」とみなされる。本明細書で使用するとき、「構造品質」は、ＩＩＩ族窒化物組成物に関して、Ｘ線回折グラフにおいて半値全幅（「ＦＷＨＭ」）ピーク幅で測定したエピタキシャル層の結晶完全度を表す。発光ダイオード（「ＬＥＤ」）に関して、良好な構造品質は、約２００秒(arcsecond)未満のＦＷＨＭによって表される。レーザダイオード（「ＬＤ」）に関して、良好な構造品質は、約５０秒未満のＦＷＨＭによって表される。

【００１５】

本明細書で使用するとき、用語「エピタキシャル層」と「エピタキシャル被膜」は同義であり、適切な基板上で成長させた堆積した材料の単結晶(single crystal ("monocrystalline"))エピタキシャル層を表す。エピタキシャル層は、気体または液体前駆体から成長させてもよい。基板が種結晶として働くので、堆積されるエピタキシャル被膜は、基板と同じ格子構造および配向を取る。この被膜成長プロセスは、単結晶基板上であっても多結

晶または非晶質被膜を堆積する他の薄膜堆積法とは異なる。

【００１６】

熱力学的に安定な半導体ヘテロ構造組成物は、第１のＩＩＩ族窒化物合金からなる第１のエピタキシャル層を含む。本明細書で使用するとき、用語「ＩＩＩ族窒化物合金」は、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$、ＡｌＮ、ＧａＮ、またはＩｎＮの任意の１つを表す。組成物はさらに、前記第１の層の上にあり接触する第２のＩＩＩ族窒化物合金からなる第２のエピタキシャル層を含む。本明細書で使用するとき、用語「上にあり接触する」とは、第１の層が第２の層に覆われており、または組み込まれており、両方の層が互いに接触することを表す。第１のＩＩＩ族窒化物合金は、第２のＩＩＩ族窒化物合金が大気圧で堆積する最低温度において、大気圧で分解する合金である。さらに、第１のＩＩＩ族窒化物合金は、超大気圧、および第２のＩＩＩ族窒化物合金が堆積する温度では、運動力学的にも熱力学的にも安定である（すなわち分解しない）。

【００１７】

一実施形態では、組成物は、ＡｌＮ、ＧａＮ、またはＩｎＮである第１のＩＩＩ族窒化物合金を含む。別の実施形態では、組成物は、ＡｌＮ、ＧａＮ、またはＩｎＮである第２のＩＩＩ族窒化物合金を含む。さらに他の実施形態では、組成物は、ＡｌＮ、ＧａＮ、またはＩｎＮである第１のエピタキシャル層と、ＡｌＮ、ＧａＮ、またはＩｎＮである第２のエピタキシャル層とを含む。

【００１８】

本発明による組成物の一実施形態は、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$であり、変数ｘおよびｙによってさらに定義される第１のＩＩＩ族窒化物合金を含む。一つの態様では、変数ｘおよびｙは、約０．６５未満、約０．５０未満、約０．３５未満、約０．２５未満、約０．１５未満、または約０．１０未満である。

【００１９】

本発明による組成物の別の実施形態は、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$であり、変数ｘおよびｙによってさらに定義される第２のＩＩＩ族窒化物合金を含む。一つの態様では、変数ｘおよびｙは、約０．６５未満、約０．５０未満、約０．３５未満、約０．２５未満、約０．１５未満、または約０．１０未満である。

【００２０】

一実施形態では、組成物は、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$である第１のＩＩＩ族窒化物合金と、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$である第２のＩＩＩ族窒化物合金とを含む。別の実施形態では、組成物は、ＡｌＮ、ＧａＮ、またはＩｎＮである第１のＩＩＩ族窒化物合金と、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$である第２のＩＩＩ族窒化物合金とを含む。さらに別の実施形態では、組成物は、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xM$、または$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$である第１のＩＩＩ族窒化物合金と、ＡｌＮ、ＧａＮ、またはＩｎＮである第２のＩＩＩ族窒化物合金とを含む。

【００２１】

図２Ａは、ヘテロ構造組成物の例示的実施形態を示す。第１のエピタキシャル層１３を基板材料１２の上に堆積してもよい。基板材料１２は、サファイア、炭化ケイ素、酸化亜鉛、またはシリコンを含む、しかしそれらに限定されない任意の適切な核生成テンプレート材料であってもよい。いくつかの実施形態では、第１のエピタキシャル層１３は、ＡｌＮ、ＧａＮ、およびＩｎＮからなる群から選択されるＩＩＩ族窒化物合金であってもよい。図２Ａは、さらに、第１のエピタキシャル層１３の上に接触して堆積される第２のエピタキシャル層１５を示し、ここで第２のエピタキシャル層１５は、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、および$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$からなる群から選択されるＩ

ＩＩ族窒化物合金である。図２Ａに示されるように、さらに、追加のエピタキシャル層１７が、第２のエピタキシャル層１５の上に接触して堆積されてもよい。追加のエピタキシャル層１７は、ＡｌＮ、ＧａＮ、およびＩｎＮからなる群から選択されるＩＩＩ族窒化物合金（図示）であってもよく、または$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、および$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$からなる群から選択されるＩＩＩ族窒化物合金（図示せず）であってもよい。

【００２２】

ヘテロ構造組成物の別の例示的な実施形態が図２Ｂに示されている。第１のエピタキシャル層１９を基板材料１２の上に堆積してもよい。基板材料１２は、サファイア、炭化ケイ素、酸化亜鉛、またはシリコンを含む、しかしそれらに限定されない任意の適切な核生成テンプレート材料であってもよい。いくつかの実施形態では、第１のエピタキシャル層１９は、ＡｌＮ、ＧａＮ、およびＩｎＮからなる群から選択されるＩＩＩ族窒化物合金であってもよい。図２Ｂは、さらに、第１のエピタキシャル層１９の上に接触して堆積された第２のエピタキシャル層２１を示し、ここで第２のエピタキシャル層１９は、$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、および$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$からなる群から選択されるＩＩＩ族窒化物合金である。図２Ｂで見られるように、さらに、追加のエピタキシャル層２３が、第２のエピタキシャル層２１の上に接触して堆積されてもよい。追加のエピタキシャル層２３は、ＡｌＮ、ＧａＮ、およびＩｎＮからなる群から選択されるＩＩＩ族窒化物合金（図示）であってもよく、または$In_{1-x}Ga_xN$、$In_{1-x}Al_xN$、および$In_{1-x-y}Al_xGa_yN$（図示せず）からなる群から選択されるＩＩＩ族窒化物合金であってもよい。

【００２３】

反応器設計

一つの態様では、半導体材料で使用するのに適した効果的な構造品質を有するＩＩＩ族窒化物合金のエピタキシャル層を成長させるために反応器装置が提供される。超大気圧でのエピタキシャル被膜成長のための反応器の設計は、流体力学、化学反応、反応速度、および大量輸送原理を考慮する。さらに具体的には、この設計は、エピタキシャル被膜成長条件下での反応物のガスおよび表面反応化学を考慮に入れる。

【００２４】

成長表面を有する基板上でエピタキシャル層を成長させるための反応器装置は、反応器内部の反応領域内で基板を保持するように適合されている基板キャリアと、基板が基板キャリアに取り付けられたときに、第１の組の反応性流体の流れを、基板の成長表面の上方の第１の流れ方向に沿って向けるように適合されているフローチャネルとを含んでもよい。注入器を反応領域に隣接して備え、第２の組の反応性流体を反応領域内に注入するように適合させてもよく、それにより、第２の組の反応性流体が第１の組の反応性流体と反応するか、または分解して反応生成物の被膜を成長表面上に堆積する。反応器装置はさらに、最大約１００ｂａｒの圧力を閉じ込めることができる囲包体を備えてもよい。

【００２５】

用語「組」は、本明細書で反応性流体への言及で使用するとき、１つまたは複数の成分を有する反応性流体を概して表す。したがって、「１組の流体」は、キャリアガスまたは単一の反応性流体のみからなるある体積の反応性流体を含んでもよい。また、これは、複数の成分または反応性流体を含む流体を含んでもよい。

【００２６】

いくつかの実施形態では、基板キャリアは、第１の流れ方向に平行な第１の平面内で基板を保持するように適合されている。本明細書で使用するとき、用語「平行」および「実質的に平行」は、実質的に平坦な基板の平面にわたって基板の上流端から基板の下流端に向けて反応性流体を搬送するような流れのベクトルを有する流体流れ方向を表す。

【００２７】

いくつかの実施形態では、流れのベクトルは、基板の平面に対して入射角を有することがあるが、成長表面に対する入射角は、約４５度よりも大きい、約６０度よりも大きい、

約７５度よりも大きい、または約９０度よりも大きくてもよい。約９０度の入射角は、平行とみなされる。

【００２８】

いくつかの実施形態では、第２の組の反応性流体を反応領域内に注入するための注入器は、基板の成長表面全体にわたって第２の組の反応性流体を一様に分散させるように適合されている。いくつかの実施形態では、注入器は多孔質セラミック材料を含んでもよい。あるいは、注入器は、貫通する複数の管路を有する分散ブロックを備えてもよい。別の実施形態では、注入器は、反応領域または成長表面に反応性流体を向けるように適合されている。

【００２９】

さらに、いくつかの実施形態では、注入器は、第１の流れ方向に実質的に垂直な方向で第２の反応性流体を反応器内に注入するように構成されてもよい。本明細書で使用するとき、用語「垂直」および「実質的に垂直」は、流れのベクトルが基板または第１の反応性流体の流れ方向に対して大きな入射角を成す流体流れ方向を表す。

【００３０】

いくつかの実施形態では、流れのベクトルは、実質的に平坦な基板の表面（すなわち被膜が堆積される平面）内に反応性流体を向ける。基板の平面に対する入射角は、約４５度未満、約３０度未満、約１５度未満、または約０度未満であってもよい。約０度の入射角は、垂直とみなされる。

【００３１】

いくつかの実施形態では、フローチャネルがＶ族前駆体供給源に流体接続されてもよく、注入器がＩＩＩ族前駆体供給源に流体接続されてもよい。あるいは、フローチャネルがＩＩＩ族前駆体供給源に流体接続されることがあり、注入器がＶ族前駆体供給源に流体接続されてもよい。本明細書で使用するとき、用語「前駆体供給源」は、反応性流体の生成源を意味する。例えば、前駆体供給源は、限定はしないが、トリメチルインジウムやトリメチルガリウムなどの有機金属前駆体、ヒドラジンなどの液体前駆体、および／またはアンモニアやシランなど気体前駆体を含んでもよい。

【００３２】

いくつかの実施形態では、第１の組の反応性流体と第２の組の反応性流体とがパルスまたは変調された流れとして時間的におよび空間的に制御されて反応領域に輸送されるように、第１の組の反応性流体および第２の組の反応性流体の流れを制御するための制御装置が提供される。本明細書で使用するとき、用語「パルス」は、時間的および／または空間的に制御された流束（flux）を有するある体積の反応性流体を概して表し、したがってパルスは、パルスが挿入される連続キャリアガス流とは別個の開始点および終了点を有する。したがって、一実施形態では、制御装置は、反応領域への輸送のために反応性流体をキャリアガスの連続供給流にパルスとして挿入するように適合されてもよく、このパルスは、連続供給流の中での反応性流体の分布を時間的および空間的に集中させる。

【００３３】

超大気圧反応器の一実施形態が、図３Ａおよび図３Ｂに示される。成長反応器１０は、外部圧力容器（図示せず）内に組み込まれてもよい。成長反応器１０は、基板１２の方向に反応性流体を輸送するフローチャネル２６を含む。基板１２は、例えばサファイア、炭化ケイ素、シリコン、または酸化亜鉛など、ＩＩＩ族窒化物合金のエピタキシャル層の成長に適した任意の基板であってもよい。いくつかの例では、ＩＩＩ族窒化物合金を含む第１のエピタキシャル層が堆積され、それにより、第２のエピタキシャル層の成長のための基板として機能する。他の実施形態では、ＩＩＩ族窒化物合金を含む追加のエピタキシャル層が、後続のエピタキシャル層の成長のための基板として機能してもよい。基板１２は基板キャリア１８に取り付けられ、基板キャリア１８は、基板１２の成長表面がフローチャネル２６の流れ方向に実質的に平行な平面内に位置するように基板１２を保持する。成長表面での化学反応を最適化するための効果的なガス流反応速度および表面補給物質供給を提供するために、基板がフローチャネルに対して小さな傾斜角を有してもよい。

【００３４】
シャフト１６が、基板キャリア１８に取り付けられてもよく、モータに機械的に連結されてもよく、それにより、基板キャリア１８と基板１２とが、成長表面の平面内で角度をもって回転する。本発明のいくつかの実施形態では、シャフト１６は、好ましくは１～２０Ｈｚの間の低い回転速度で基板１２および基板キャリア１８を回転させる。他の実施形態では、成長速度、表面化学反応、および／または被膜一様性を改良する必要が生じた場合および時にそのような必要性を満し得るように、より高い回転速度が使用されてもよい。したがって、一実施形態では、成長反応器１０はさらに、基板キャリアを回転させるように適合されているデバイスを備えてもよい。

【００３５】
エピタキシャル層を成長させるための反応領域３２が基板１２の上方に備えられる。シャワーヘッド注入器２４が、基板１２とは反対側の反応領域３２の上方に配置されてもよい。シャワーヘッド注入器２４は、フローチャネル２６に垂直な方向で基板の表面上に第２の組の反応性流体を注入するように適合されてもよい。シャワーヘッド注入器２４は、一般には、第２の組の反応性流体を成長表面全体にわたって一様に分散させるように適合されてもよい。いくつかの実施形態では、シャワーヘッド注入器２４は、多孔質ガラス、セラミック、または金属材料を含んでもよい。他の実施形態では、シャワーヘッド注入器２４は、チャンバ２２から反応領域３２に延びる複数の管路を有する分散ブロックを備えてもよい。第２の組の反応性流体をチャンバ２２に供給するために管路２０が提供されてもよい。

【００３６】
いくつかの実施形態では、フローチャネル２６を通して輸送される反応性流体は、限定はしないが、アンモニア［NH_3］、ジメチルヒドラジン［$(CH_3)_2N(NH_2)$］、またはｔ－ブチルアミン［$(CH_3)_3CNH_2$］を含むＶ族前駆体であってもよい。第２の組の反応性流体は、限定はしないが、トリメチルインジウム［$In(CH_3)_3$］（「ＴＭＩ」）、トリメチルアルミニウム［$Al(CH_3)_3$］（「ＴＭＡ」）、またはトリメチルガリウム［$Ga(CH_3)_3$］（「ＴＭＧ」）など有機金属前駆体を含むＩＩＩ族反応性前駆体を含んでもよい。反応性流体は、キャリアガスストリームに挿入されて、または液状で注入されて、反応領域または基板に輸送されてもよい。

【００３７】
反応領域３２の温度および基板１２の温度は、加熱要素１４を介して基板キャリア１８に誘導的または伝導的に熱を加えることによって制御されてもよい。反応領域３２の圧力は、成長反応器１０と外部圧力容器との間のキャリアガスおよび不活性ガスの圧力を調節することによって制御し得る。安定した操作のために、成長反応器１０と外部圧力容器との間で差圧制御を採用し得る。成長反応器１０は、大気圧または大気圧未満で操作可能であってもよいが、好ましくは２～１００ｂａｒの反応器圧力領域を含む超大気圧で操作させてもよい。さらに別の実施形態では、成長反応器１０は、２～３０ｂａｒの反応圧力領域内で操作させてもよい。

【００３８】
第１の組の反応性流体を予熱できるようにするために、第２の加熱要素２８が基板１２の上流に備えられてもよい。この加熱要素は、第１の組の反応性流体の分解反応速度の独立制御を提供し得る。同様に、第２の組の反応性流体を予熱するために第３の加熱要素３０が備えられてもよく、これは、第２の組の反応性流体の分解反応速度の制御を可能にする。加熱要素３０は、フローチャネル２６を通して注入される反応性流体には作用しないように反応領域３２から隔離されてもよく、各組の反応性流体の分解反応速度の独立制御を可能にし得る。

【００３９】
図３Ａおよび図３Ｂに示されるように、成長反応器１０を周囲大気にさらすことなく成長反応器１０に基板１２を装入するためおよび／または成長反応器１０から基板１２を取り出すために、「ロードロック」システムが提供されてもよい。このシステムは、基板１

２を成長反応器１０に挿入するか、または成長反応器１０から取り出すための隔離チャンバ３４を利用してもよい。

【００４０】

超大気圧反応器８０の別の実施形態が図５に示されている。この実施形態では、基板キャリア８６は、基板キャリア８６を取り囲むＲＦコイル８４によって、ＲＦ結合により誘導的に加熱されてもよい。第２の加熱器８２は、反応性流体の流路に隣接して配置されてもよく、反応性流体が反応領域に達する前に反応性流体を加熱してもよい。

【００４１】

成長法

別の態様では、基板上でエピタキシャル層およびヘテロ構造を成長させる方法が提供される。まず、基板キャリア上に配置されていてもよい基板の成長表面が、反応領域に対向する。その後、第１の反応性流体が、成長表面に平行な第１の流れ方向で反応領域内へ、成長表面全体にわたって成長表面の上方に供給されてもよく、第２の反応性流体が、第２の流れ方向で反応領域内へ成長表面上に供給されてもよく、ここで、第２の流れ方向は、第１の流れ方向から角度をずらされる。いかなる構造化学理論によっても制限されずに、次いで、第１の反応性流体および第２の反応性流体は、反応領域内で分解されて前駆体フラグメントとなってもよく、これらが次いで、成長表面に拡散し、基板の成長表面に化学吸着および／または物理吸着し得る。用語「角度をずらす」は、本明細書では流れ方向を特徴付けるために使用され、ある角度で交わってもよい流れベクトルを表す。

【００４２】

いくつかの実施形態では、この方法はさらに、反応領域内で超大気圧を維持するステップを含む。いくつかの実施形態では、ＩＩＩ族窒化物合金のエピタキシャル層の成長は、反応領域内で２～１００ｂａｒの間の超大気圧で行われてもよい。別の実施形態では、ＩＩＩ族窒化物合金のエピタキシャル層の成長は、反応領域内で２～３０ｂａｒの間の超大気圧で行われてもよい。一般には、成長反応器の圧力は、キャリアガスを所望の圧力および流量で反応領域内に供給することによって維持し得る。

【００４３】

後でより詳細に論じるように、いくつかの実施形態では、反応領域の圧力、およびキャリアガスと反応性流体との総体積流量は、特定のＩＩＩ族窒化物合金のエピタキシャル被膜成長中に一定に保たれるように制御し得る。これを達成するために、反応領域内の全体の流速が一定に保たれるように反応性流体をキャリアガスに挿入してもよい。挿入および注入スキームは、反応領域を通るキャリアガスと反応性流体との総体積流量の変動を防止するように厳密に制御し得る。したがって、反応性流体のパルスは、操作圧力でパルスが占める体積に実質的に等しいキャリアガスの体積部分に取って代わる。成長させるべきＩＩＩ族窒化物合金の各特定のエピタキシャル層が、異なる圧力領域を必要としてもよい。異なる圧力領域で成長させる異なるＩＩＩ族窒化物合金間の遷移は、制御された圧力遷移領域を利用することによって達成してもよく、この圧力遷移領域では、成長するエピタキシャル層の品質に影響を及ぼす可能性のある圧力変動を生じることなく、圧力が増加／減少する。

【００４４】

いくつかの実施形態では、この方法はさらに、第１の反応性流体および第２の反応性流体を反応領域に供給しながら反応領域内で成長表面を回転させるステップを含む。回転は、成長表面にわたる反応性流体の一様な分散を実現する助けとなり得る。

【００４５】

さらに、いくつかの実施形態では、この方法は、前記第１の反応性流体と第２の反応性流体とが実質的に同時に反応領域内に存在するように、第１の時点で第１の反応性流体を反応器内に注入するステップと、第２の時点で第２の反応性流体を反応器内に注入するステップとを含む。用語「実質的に同時」は、反応性流体の相対的な到着時間を表すために本明細書で使用するとき、たとえ、反応性流体の一方が反応領域内に先に到着しても、または他方の反応性流体よりも長い期間にわたって反応領域内に存在しても、第１の反応性

流体と第２の反応性流体とが同時に反応領域内に存在することを概して意味する。いくつかの実施形態では、この方法はさらに、反応領域内での気相成分および／または反応性流体の組成をリアルタイムで監視および制御するステップを含む。

【００４６】

いくつかの実施形態では、第１の組の反応性流体と第２の組の反応性流体とが、ＩＩＩ族反応性流体とＶ族反応性流体とを交互に含む。

【００４７】

再び図３Ａを参照すると、この方法は、第１の組の反応性流体を、成長表面に平行な流れ方向で反応領域３２へ、基板１２の成長表面全体にわたって成長表面の上方に輸送するステップを含んでもよい。例えば、第１の組の反応性流体は、図３Ａおよび図３Ｂに示されるようにフローチャネル２６を通して反応領域３２に輸送されてもよい。第２の組の反応性流体は、第２の流れ方向で反応領域３２内へ基板１２の成長表面上に注入されてもよい。例えば、第２の組の反応性流体は、図３Ａに示されるように密結合シャワーヘッド注入器２４を通して反応領域３２内に注入されてもよい。第２の流れ方向は、第１の組の反応性流体の流れ方向に実質的に垂直であってもよい。

【００４８】

いくつかの実施形態では、反応性流体は、タイミングパルスとして反応領域３２内に注入されてもよい（すなわち成分ガスの流束が時間的に制御される）。図３Ａおよび図３Ｂの成長反応器１０は、そのような注入方法に特に十分適し得る。

【００４９】

図４は、共通の流路内に反応性流体が注入されるパルス注入スキームを示す。読者は、例示として、図３の成長反応器１０のフローチャネル２６を通して各反応性流体が交互のパルスとして注入されることを想定することができよう。図４に示されるように、ＴＭＩのパルスがキャリアガスストリーム（例えばN_2）に注入され、その後、アンモニアのパルスが注入されてもよい。この例では、総ガス流量（キャリアガスと挿入された反応性流体との和）、および反応領域内の圧力を常に一定に保ってもよい。

【００５０】

所定の期間後、各反応成分は、反応領域および基板１２の成長表面に達する。パルスが注入器から基板１２に輸送される間に、フローチャネル２６の境界での流速の低下によりパルスが広がっていてもよい。これにより、アンモニアとＴＭＩとがどちらもフローチャネル２６内に存在する本例の場合などには、挿入された反応性流体パルスがいくらか重なり合ってもよく、したがって、反応性流体が基板１２に達する前に反応性流体に関与する気相反応が生じてもよい。

【００５１】

ＩＩＩ族反応性流体とＶ族反応性流体とを異なる経路を通して反応領域３２に注入することによって、図３Ａおよび図３Ｂの成長反応器１０を、エピタキシャル層が製造される条件を厳密に制御するのに十分適したものにし得ることを理解すべきである。例えば、反応性流体（例えばＩＩＩ族およびＶ族反応性流体）の注入経路の分離は、フローチャネル２６内での反応性流体の反応の可能性を大幅に減少させる、または完全になくすことができ、最適なパルスのタイミングおよび／またはより狭いパルスの間隔での各反応性流体の導入を可能にし得る。これは、各パルスでの反応性流体材料の使用の最適化、およびより速い成長速度を実現できるようにし得る。

【００５２】

いくつかの実施形態では、反応領域の圧力、および反応器を通る反応性流体とキャリアガスとの総体積流量は、特定の成分の被膜／合金配置の成長プロセス全体を通じて一定のままにし得る。反応器を通る実質的に一定の総体積流量、実質的に一定の平均流速、および／または実質的に一定の反応領域内の圧力を維持するようにキャリアガスの流量のバランスを取りながら、反応器内に反応性流体の計量されたパルスを注入するために、制御システムが提供されてもよい。したがって、反応性流体は、計量されたパルスとしてキャリアガスストリームに注入してもよく、各パルスの持続時間と振幅とを計量してもよい。パ

ルスの振幅は、パルス中の反応性流体の平均体積流量に対応し、持続時間と振幅との積が、そのパルスに関する反応性流体の総体積に相当する。さらに、各パルスは、所定の時間だけ後続のパルスと間隔を空けてもよく、この時間中はキャリアガスのみが反応器内に注入される。これらの制御パラメータ（持続時間、振幅、および／または間隔）はそれぞれ、各層の合金およびその組成の所定のプロセスパラメータに応じて自動的に調節および制御され得る。したがって、本発明によって行われる方法の一実施形態は、反応領域内での気体成分の組成的および空間的分布をリアルタイムで監視および制御するステップを含む。

【００５３】

制御システム

別の態様では、超大気圧成長条件を使用する半導体品質ヘテロ構造を成長させるための制御システムが提供されてもよい。制御システムは、基板上で被膜を成長させるための反応領域を有する成長反応器内への第１および第２の反応性流体の注入を制御してもよい。制御システムは、超大気圧反応器にキャリアガスを供給するように適合されているキャリアガス源と、超大気圧反応器に複数の反応性流体を供給するように適合されている複数の反応性流体源とを備え、反応性流体源は、超大気圧反応器に第１の反応性流体を供給するように適合されている第１の反応性流体源と、超大気圧反応器に第２の反応性流体を供給するように適合されている第２の反応性流体源とを含む。また、複数のアクチュエータを提供してもよく、それらは、超大気圧反応器に第１の組の反応性流体を流すための第１のアクチュエータと、超大気圧反応器への第２の組の反応性流体の流れを開始および停止するための第２のアクチュエータとを含む。また、反応領域内での実質的に一定の圧力と、反応領域を通る総体積流量とを維持しながら、第１の組の反応性流体と第２の組の反応性流体とをキャリアガスに挿入する複数のアクチュエータを制御するために、制御装置が提供されてもよく、構成されてもよい。

【００５４】

いくつかの実施形態では、制御システムは、非反応段階で、キャリアガスを第１の一定の体積流量で反応領域を通して供給するように構成されてもよく、第１の一定の体積流量は前記総体積流量に実質的に等しい。反応段階の間、反応領域を通過するキャリアガスの体積流量は、反応領域を通過する反応性流体の体積流量を相殺するように減少されてもよい。さらに、制御システムは、約２ｂａｒ～約１００ｂａｒ、または約２ｂａｒ～約３０ｂａｒの反応領域内での一定の圧力を維持するように構成されてもよい。本明細書で使用するとき、用語「一定の圧力」と「実質的に一定の圧力」は、交換可能に使用されてもよく、基板上で被膜を成長させるときに反応領域内の圧力が大幅には変化または変動しない方法およびシステムを概して表す。したがって、反応領域内の圧力が、非反応段階の間（すなわちキャリアガスのみが反応領域を通して供給されるとき）に、反応段階の間（すなわち反応性流体がキャリアガスに挿入されるとき）と同じであるか、または約０．０１ｂａｒ未満だけ異なる場合に、反応領域の圧力が「実質的に一定」である。

【００５５】

いくつかの実施形態では、制御システムは、ＩＩＩ族およびＶ族反応性流体を反応器に注入するために使用してもよい。

【００５６】

反応性流体のパルスをキャリアガスストリームに注入するための制御システムが図９Ａ～図９Ｅに示されている。制御システムは、流体回路を通って反応器１００に向かうキャリアガス（例えば窒素）および反応性流体の流れを制御するために複数の弁を含む。あるいは、複数の弁の機能を模した回転シリンダ注入器または他のタイプのマニホルドなど、より洗練された機械的な注入システムが同等物として使用されてもよい。キャリアガスは、プッシュガス供給源１０４および圧縮ガス供給源１０８から回路に供給されてもよい。プッシュガス供給源１０４は、反応器１００のための所定の流量に合う十分な流量でキャリアガスを回路に供給してもよい。圧縮ガス供給源１０８は、反応領域内での所要の圧力を維持するため、および／または流体回路の一部を加圧するために必要とされるときに、

必要に応じてキャリアガスを回路に供給し得る。図９Ａ～図９Ｅに示される制御システムは、キャリアガスに反応ガスのパルスを挿入するための１つの可能な制御システムを例示する意図のものにすぎないことに留意すべきである。本明細書に記載する方法を実施するために、キャリアガスストリームに反応性流体を挿入するための様々な他の流体回路構成を使用してもよい。

【００５７】

図９Ａは、デフォルト位置で複数の弁が開放または閉鎖されているときの、キャリアガスと反応性流体との流路を制御し得る１つの可能な弁制御構成を示す。この構成では、一定の流量のキャリアガスを反応器１００に供給し得、一方、反応性流体は、排出口に向けて流路を定め得る。

【００５８】

反応性流体の「パルス」を準備するために、図９Ｂの流路によって示されるように弁を開閉してもよい。キャリアガスの流れは変わらないが、反応性流体の流れは、チャージリザーバ１０２（供給物貯留器１０２）を備える流体回路を開くように弁を開閉することによって流路を画定し直してもよく、チャージリザーバ１０２は、反応器１００に供給されるキャリアガスに、厳密に計量された体積の反応性流体を含めるまたは挿入するように構成されてもよい。回路がパージされた直後、図９Ｃに示されるように、前駆体供給源１０６からの所定の体積および圧力の反応性流体をチャージリザーバ１０２に満たすように弁を閉じてもよい。所定の体積の反応性流体がチャージリザーバ１０２に供給された後、図９Ｄに示されるように、圧縮ガス供給源１０８からのキャリアガスで反応性流体の体積を圧縮し得、プッシュガス供給源１０４によって供給される反応器領域１００および流体回路の圧力に厳密に一致させ得る。

【００５９】

チャージリザーバ１０２内の反応性流体のパルスを反応器１００に供給するために、図９Ｅに示されるように、チャージリザーバ１０２を通して反応器１００に流れを向けるように適切な弁を開閉することによって、プッシュガス供給源１０４からのキャリアガス流の流路を画定し直してもよい。キャリアガスは、反応器１００への反応性流体のパルスを、反応領域に向けて搬送し、反応領域内で反応性流体は別の反応性流体と反応してもよい。

【００６０】

ここで、反応性流体の連続パルスを反応器１００に供給するために必要に応じて前述のプロセスを繰り返してもよいことを理解すべきである。さらに、チャージリザーバ１０２は、様々なレベルに充填して、反応器１００の反応器領域に供給される反応性流体パルスの体積濃度を変えてもよい。また、パルスの振幅または体積流量を変えるために、プッシュガス供給源１０４からのキャリアガスの一部がチャージリザーバ１０２を迂回してもよい。

【００６１】

制御システムは、プログラム可能な制御装置を含んでもよく、これは、プログラム可能なスケジュールに従って弁を作動させる。例えば、制御装置は、パルス持続時間、パルス振幅、およびパルス間隔の前述のパラメータの制御を提供し得る。

【００６２】

さらに、高度なリアルタイム光学診断（例えばＵＶ－ＶＩＳ－ＩＲ、ＦＴＩＲ、ラマン分光法）を制御装置と一体化させてもよく、制御装置への入力として、エピタキシャル被膜のリアルタイム特性データおよび閉ループフィードバック制御データを提供する。そのような特性解析プロセスおよび制御法は、V. Woods and N. Dietz. InN growth by high-pressures chemical vapor deposition: Real-time optical growth characterization, Mater. Sci. & Eng. B 127(2-3) pp 239-250 (2006)、I. P. Herman, Optical Diagnositcs for thin Film Processing (Academic Press Inc., New York, 1996)、D. E, Aspnes and N. Dietz, Optical Approaches for Controlling Epitaxial Growth, Applied Surface Science 130-132 pp. 367-376 (1998)、およびN. Dietz, Real-time optical Charact

erization of thin film growth, Mater. Sci. & Eng. B87(l), pp.1 - 22 (2001)に概して記載されている。

【００６３】

本発明を説明してきたが、インジウムリッチＩＩＩ族窒化物合金の成長への本発明の適用例を説明するために以下の実施例を提示する。これらの具体的な実施例および組成物は、ＩＩＩ族窒化物またはヘテロ構造に関する範囲を限定する意図のものではない。本明細書に記載する方法、反応器、および制御システムは、酸化物ベースの誘電体または他の化合物の半導体など、被膜合金成分の分圧が大きく異なる任意の材料系に適用し得る。

【実施例】

【００６４】

実施例１：ガスおよび表面反応化学の制御

上記のＨＰＣＶＤ反応器について、ＵＶ－Ｖｉｓ吸光分光法など様々な吸光分光法を利用して、成長表面の上方での気相成分の反応速度を分析し得る。いくつかの分析法が、V. Woods and N. Dietz, InN growth by high-pressures chemical vapor deposition: Real-time optical growth characterization, Mater. Sci. & Eng. B 127(2-3) pp.239-250 (2006)に、より詳細に記載されている。

【００６５】

図６は、ＩｎＧａＮ成長中に使用される代表的な反応性流体流束注入スキームと、定常状態のＩｎＧａＮ成長条件下において、２２２．８ｎｍで成長表面の上方で監視されるリアルタイムＵＶ－Ｖｉｓ吸収波形とを例示する。この実施例では、ＴＭＩ反応性流体とＴＭＧ反応性流体とを同時に注入した。

【００６６】

グラフの上部は、反応性流体とキャリアガスとの前駆体流束（前駆体フラックス）を時間に対して示す。このグラフに示されるように、反応器を通る総体積流量は、注入サイクルシーケンスを通じて一定のままであった。３つの注入サイクルが示される。各サイクルは、キャリアガスに挿入されたNH_3のパルスで始まった。パルスの幅は、パルスの持続時間（この実施例では１．５秒）を表し、パルス内の面積は、キャリアガスに挿入されるNH_3の総体積を表す。NH_3のパルスの後に、キャリアガスのみを反応器内に注入する期間が続いた。その直後、第２の反応性流体、すなわちＴＭＩおよびＴＭＧのパルスをキャリアガスに注入した。NH_3およびＴＭＩ／ＴＭＧのパルス間の期間は、パルス間隔と呼ばれてもよい。第２のパルス間隔を、ＴＭＩ／ＴＭＧの注入と次のNH_3のパルスとの間に設けた。NH_3の次の注入は、新たな注入サイクルの開始を示した。

【００６７】

図６のグラフの下部は、反応性流体が特性吸収を示す波長（この例ではλ_{max}＝２２２．８ｎｍ）でのリアルタイムでのＵＶ吸収波形を示す。成長表面の上方への反応性流体の到着は、ＵＶ－Ｖｉｓ波形で観察することができ、各反応性流体成分に相関させることができる。リアルタイムＵＶ－Ｖｉｓ波形解析を利用するグラフ上部の注入シーケンスの制御は、気相および表面反応の厳密な設計を可能にし、これは、プロセス条件を最適化するために不可欠な要素である。成長条件を最適化するために、反応性流体間のパルス間隔および各反応性流体パルスの長さの調節をプロセス制御パラメータとして使用してもよい。

【００６８】

図７に示されるように、さらなる別のプロセス制御パラメータを提供するために、ＴＭＩとＴＭＧとを個別のパルスとして注入してもよい。個別のパルス注入は、ＩｎＡｌＧａＮなど三元合金の成長に特に有益であり得る。特に、そのような成長スキームは、相分離を制御するため、また、準単分子層のレベルでのＴＭＩとＴＭＧとの異なる成長化学を補償するために、三元ＩｎＧａＮ合金形成について採用されてもよい。例えば、各シーケンスを、形成される合金のガスおよび表面化学に合わせて独特に調整してもよく、例えば各シーケンスはパルス間隔について独特のタイミングを有することができる。また、前駆体パルス長を調節することによって、各シーケンスが、特定の分圧に調整された独特のＶ／

ＩＩＩ族反応性流体比率を有することができる。各シーケンスを複数回繰り返して、特定量の材料を堆積して目標の材料組成物を形成してもよく、さらに、各シーケンスを調節して、材料合金化／混合プロセス、異なる材料の相分離プロセス、または２次元および３次元ナノ複合材、量子ドット、もしくは量子井戸の形成に対処してもよい。

【００６９】

実施例２：ＨＰＣＶＤによるＩｎＧａＮ成長

ＨＰＣＶＤによって成長させた$In_{1-x}Ga_xN$層の構造的特性についての初期の結果を図８に示す。図８は、同じ成長温度で、１５ｂａｒの反応器圧力で成長させた$In_{1-x}Ga_xN$層のＸ線回折（ＸＲＤ）結果を示す。ガリウム組成は、ｘ＝０．０、０．０４、０．０９、０．１８、０．３１、および０．６３で変えた。成長温度は、ｘ＝０．４よりも小さいｘ値に関しては一定に保ち、ｘ＝０．６３に関しては５０℃上げた。ＩｎＧａＮ（０００２）ブラッグ反射の位置および半値全幅（ＦＷＨＭ）が、成長した層の組成および構造品質に関する尺度である。本明細書で使用するとき、「構造品質」は、ＦＷＨＭによって測定されるエピタキシャル層の結晶完全度を表す。ＬＥＤについて、良好な構造品質は、約２００秒未満のＦＷＨＭによって表される。ＬＤについて、良好な構造品質は、約５０秒未満のＦＷＨＭによって表される。二元ＩｎＮ合金（ｘ＝０．０）は、２００秒未満のＦＷＨＭを有するＩｎＮ（０００２）ブラッグ反射を有し、ＭＢＥ成長層について報告されておりＬＥＤで使用するのに適した値と同様の値であった。図７に示されるように、ガリウムの導入を増加するにつれて、より高い２Θ値へ移行するＩｎＧａＮ（０００２）ブラッグ反射（格子定数の減少）、およびブラッグ反射のＦＷＨＭの増加が観察された。

【００７０】

ｘ＝０．１からｘ＝０．３０の範囲内のガリウム濃度について、異なる組成の異なる相の存在を示す２つのブラッグ反射が観察された。しかし、サファイア基板上で成長させた同じ組成範囲内のＩｎＧａＮ層は、ＩｎＧａＮ（０００２）ブラッグ反射によって示したときに単相挙動を示した。

【００７１】

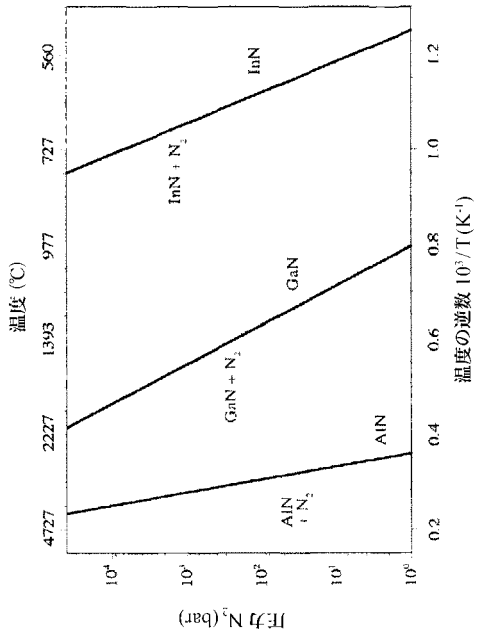
実施例３：反応器圧力と成長温度との関係

ＩｎＮおよび$In_{0.85}Ga_{0.15}N$についての成長温度と反応器圧力との関係に関する初期の結果が図１０に示される。図１０に示されるように、ＩｎＮについての可能な成長温度は、約６．６℃／ｂａｒで増加させることができ、２０ｂａｒの反応器圧力で約８８０℃のＩｎＮ成長温度になる。ｘ＝０．１５での$In_{1-x}Ga_xN$について、（圧力の増加の線形関数としての成長温度の増加によって表される）傾きはわずかに減少し、約６．０℃／ｂａｒとなる。図１０に示される反応器圧力と共に増加する成長温度は、広い組成範囲（ｘ）で$In_{1-x}Ga_xN$エピタキシャル層を一体化しなければならない$In_{1-x}Ga_xN$デバイス構造の成長についてのＨＰＣＶＤの利益を示している。

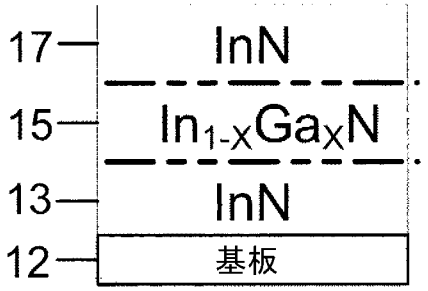
【００７２】

以上、本発明を説明してきたが、同じ方法を多くの様式で変形し得ることは明らかである。そのような変形は、本発明の趣旨および範囲からの逸脱とみなすべきではなく、当業者に明らかな修正形態はすべて、添付の特許請求の範囲の範囲内に含まれるものと意図される。

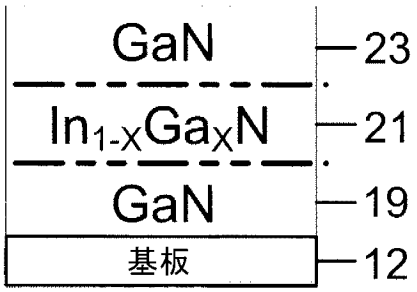
【図１】



【図２Ａ】



【図２Ｂ】



【図３Ａ】

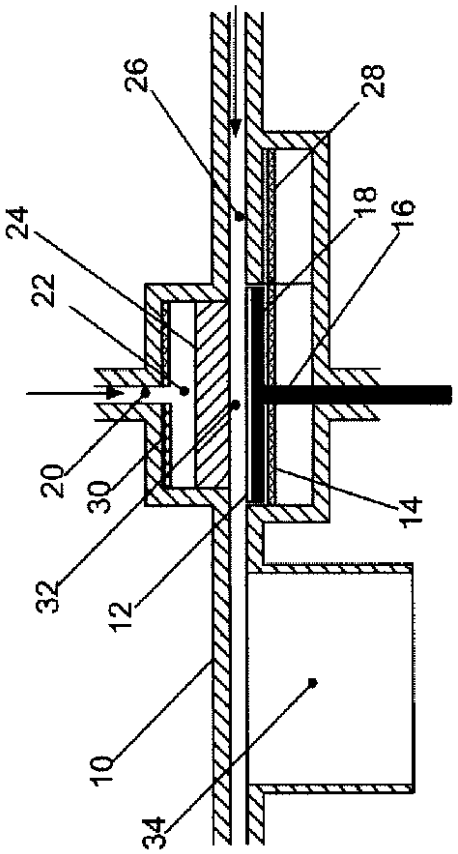


FIG. 3A

【図３Ｂ】

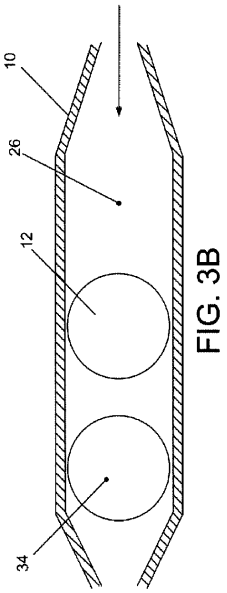
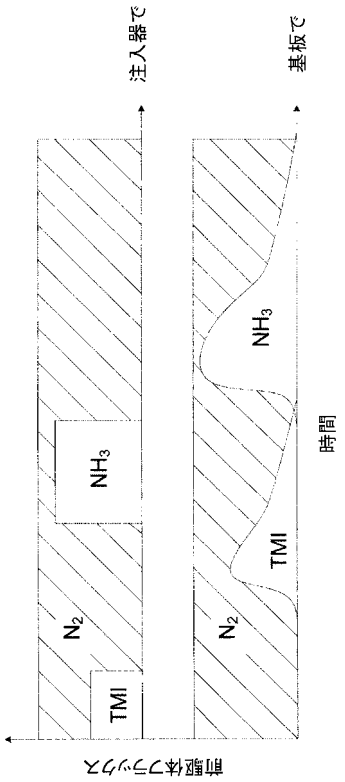


FIG. 3B

【図４】



【図５】

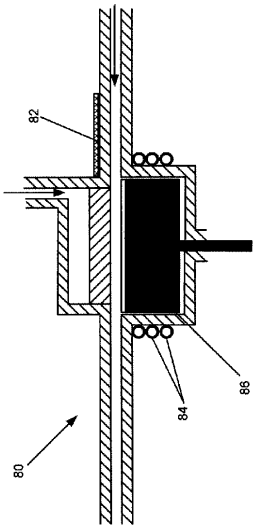
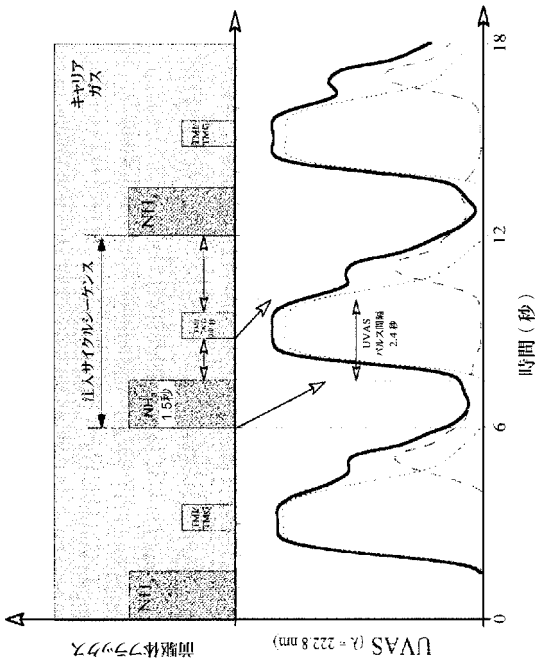
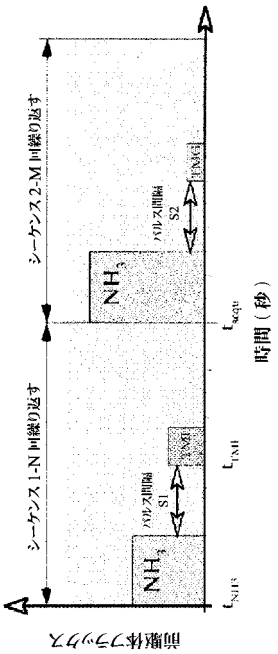


FIG. 5

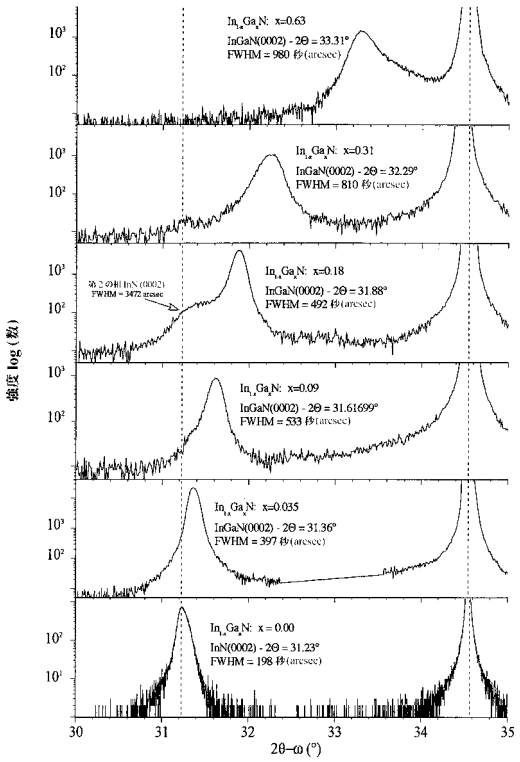
【図６】



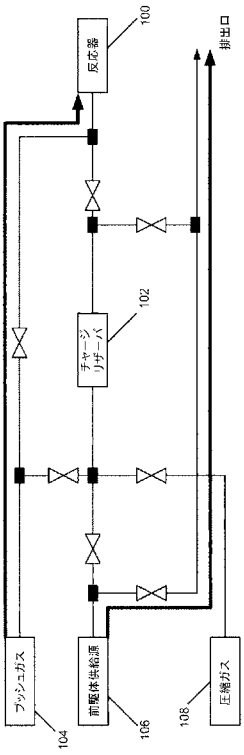
【図７】


シーケンス 2-M 回繰り返す
シーケンス 1-N 回繰り返す
NH3
パルス間隔 S2
パルス間隔 S1
時間（秒）
前駆体フラックス

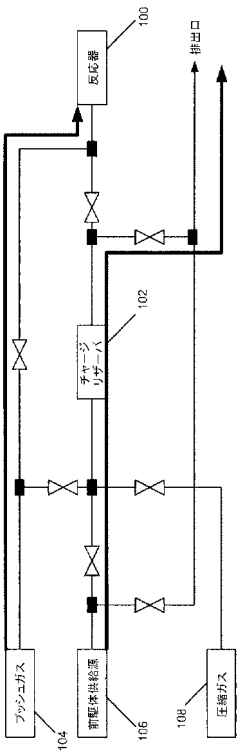
【図８】


InGaN(0002) - 2Θ = 33.31°
FWHM = 980 秒(arcsec)
InGaN(0002) - 2Θ = 32.29°
FWHM = 810 秒(arcsec)
InGaN(0002) - 2Θ = 31.88°
FWHM = 492 秒(arcsec)
InGaN(0002) - 2Θ = 31.61699°
FWHM = 533 秒(arcsec)
InGaN(0002) - 2Θ = 31.36°
FWHM = 397 秒(arcsec)
InN(0002) - 2Θ = 31.23°
FWHM = 198 秒(arcsec)
強度 log (数)
2θ−ω (°)

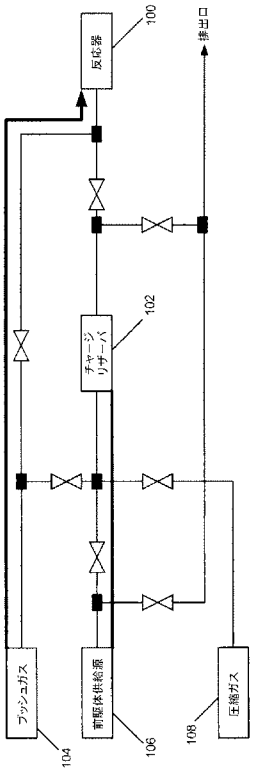
【図９Ａ】


反応器
100
排出口
チャージリザーバ
102
プッシュガス
104
前駆体供給源
106
圧縮ガス
108

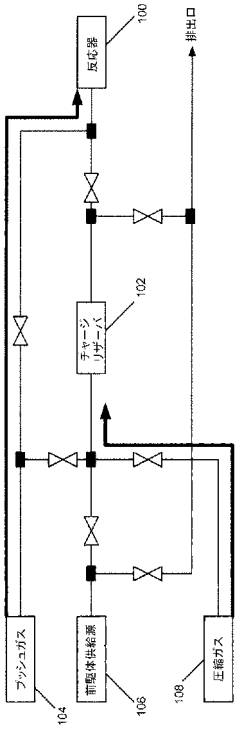
【図９Ｂ】


反応器
100
排出口
チャージリザーバ
102
プッシュガス
104
前駆体供給源
106
圧縮ガス
108

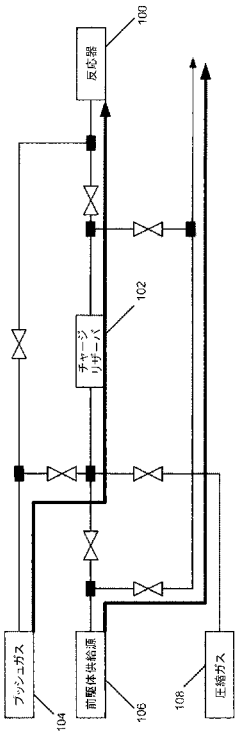
【図９Ｃ】



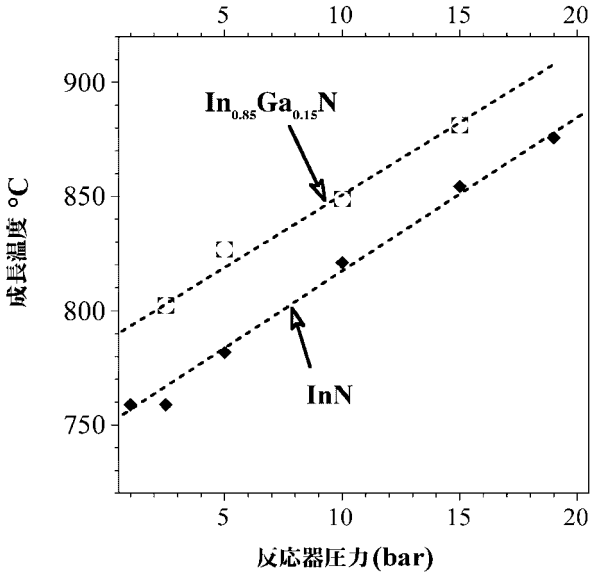
【図９Ｄ】



【図９Ｅ】



【図１０】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2010/045329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(8) - C23C 16/00 (2010.01)
USPC - 427/248.1
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC(8) - C23C 16/00, C03C 27/02, and B23B 15/08 (2010.01)
USPC - 427/248.1, 427/126.3, and 427/314

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
MicroPatent and Google Patents

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WOODS et al. InN Growth by High Pressures Chemical Deposition: Real time Optical Growth Characterization, Department of Physics and Astronomy, Georgia State University, Atlanta Georgia. 2006. [Retrieved on 2010-09-25]. Retrieved from the Internet: <URL: www.phy-astr.gsu.edu/dietz/data/NALD_pub098_pre.pdf> pp 1-27.	1-40
Y	US 5,433,169 A (NAKAMURA) 18 July 1995 (18.07.1995) entire document	1-40
Y	US 2008/0299703 A1 (OLADEJI) 04 December 2008 (04.12.2008) entire document	34 and 38
A	US 4,748,135 A (FRIJLINK) 31 May 1988 (31.05.1988) entire document	1-40

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 September 2010	05 OCT 2010
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ディエツ，ニコラウス
アメリカ合衆国 ジョージア州 ３００８４－２５９５，タッカー，リブセー オークス ドライブ ２８０２

Ｆターム(参考) 4K030 AA11 AA13 BA08 BA11 BA38 BB02 FA10 JA09 JA10 LA14
5F045 AA04 AA15 AB09 AB14 AB17 AC08 AC12 AE30 DA52 DP03
DP28 EE19 EE20 EF05