



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414795 B

(45) 授权公告日 2015.06.24

(21) 申请号 201080018835.X

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(22) 申请日 2010.04.28

代理人 丁香兰 庞东成

(30) 优先权数据

2009-112126 2009.05.01 JP

(51) Int. Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01L 21/205(2006.01)

2011.10.28

C23C 16/48(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/003067 2010.04.28

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/125821 JA 2010.11.04

US 4885260 A, 1989.12.05, 说明书第2栏第50行至第8栏第65行, 图1-8.

(73) 专利权人 国立大学法人东京大学

US 5354708 A, 1994.10.11, 说明书第1栏第15行至第4栏第50行, 图1-4.

地址 日本东京都

US 7419887 B1, 2008.09.02, 说明书第4栏第50行至第9栏第25行, 图1-7.

专利权人 株式会社 V 技术

审查员 赵凤瑗

(72) 发明人 大津元一 八井崇 川添忠

权利要求书2页 说明书8页 附图7页

山崎俊辅 梶山康一 水村通伸

伊藤圭一

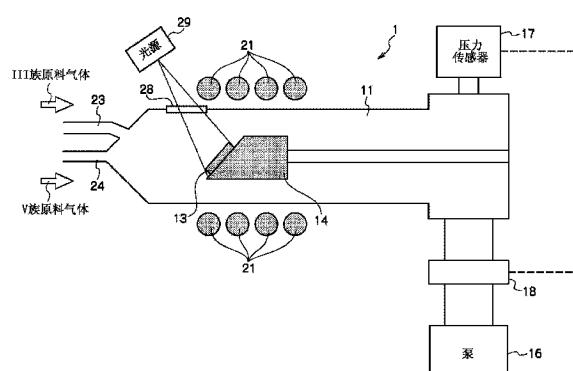
(54) 发明名称

化合物半导体的沉积方法和装置

(57) 摘要

本发明提供一种化合物半导体的沉积方法，其在使三元以上的化合物半导体在基板上沉积时能够以纳米级调整其发射波长。本发明涉及一种使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积方法，其中，在使化合物半导体向基板(13)上沉积的同时，对该基板(13)上照射比该化合物半导体所期望的理想的激发能量小的能量的传播光，使在基板(13)上沉积的化合物半导体的微粒产生基于上述照射的传播光的近场光，基于所产生的近场光，化合物半导体以多阶段形成新的振动能级，介由该新的振动能级之中具有传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级，利用该传播光使化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发，使其脱离。

B 102414795 CN



1. 一种化合物半导体的沉积方法,其是使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积方法,其特征在于,

在通过只供给构成所述化合物半导体的成分的 III 族原料气体和 V 族原料气体而使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,

利用该传播光激发上述化合物半导体中与上述传播光所具有的能量以下的激发能量对应的成分,使其脱离。

2. 一种化合物半导体的沉积方法,其是使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积方法,其特征在于,

在通过只供给构成所述化合物半导体的成分的 III 族原料气体和 V 族原料气体而使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,

使在上述基板上沉积的上述化合物半导体的微粒产生基于上述照射的传播光的近场光,基于所产生的上述近场光,上述化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有上述传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,利用该传播光使上述化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发,使其脱离。

3. 一种化合物半导体的沉积方法,其是通过对供给到反应室内的气体照射沉积用的传播光来促进光化学反应、使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积方法,其特征在于,

在通过只供给构成所述化合物半导体的成分的 III 族原料气体和 V 族原料气体而使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射脱离用的传播光,所述脱离用的传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,

使在上述基板上沉积的上述化合物半导体的微粒产生基于以上所照射的沉积用的传播光的近场光,基于所产生的上述近场光,上述化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有上述脱离用的传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,利用该脱离用的传播光使上述化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发,使其脱离。

4. 一种进行权利要求 1 所述方法的化合物半导体的沉积装置,其是使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积装置,其特征在于,

所述装置通过在腔室内设置基板、和用于放置上述基板的载物台而构成,并且,对于该腔室,连接了用于供给 III 族原料气体的供给管、和用于供给 V 族原料气体的供给管,并且,该腔室的外壁形成有窗,从在腔室的外侧设置的光源发出的传播光通过窗向腔室内入射,

在使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,

利用该传播光激发上述化合物半导体中与上述传播光所具有的能量以下的激发能量对应的成分,使其脱离。

5. 一种进行权利要求 2 所述方法的化合物半导体的沉积装置,其是使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积装置,其特征在于,

所述装置通过在腔室内设置基板、和用于放置上述基板的载物台而构成,并且,对于该

腔室,连接了用于供给 III 族原料气体的供给管、和用于供给 V 族原料气体的供给管,并且,该腔室的外壁形成有窗,从在腔室的外侧设置的光源发出的传播光通过窗向腔室内入射,

在使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,

使在上述基板上沉积的上述化合物半导体的微粒产生基于上述照射的传播光的近场光,基于所产生的上述近场光,上述化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有上述传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,利用该传播光使上述化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发,使其脱离。

6. 一种进行权利要求 3 所述方法的化合物半导体的沉积装置,其是通过对供给到反应室内的气体照射沉积用的传播光来促进光化学反应、使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积装置,其特征在于,

所述装置具备第 1 光源和第 2 光源,所述装置通过在腔室内设置基板、和用于放置上述基板的载物台而构成,并且,对于该腔室,连接了用于供给 III 族原料气体的供给管、和用于供给 V 族原料气体的供给管,并且,该腔室的外壁形成有窗,从在腔室的外侧设置的第一光源和第二光源发出的传播光通过窗向腔室内入射,

在使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射脱离用的传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,

使在上述基板上沉积的上述化合物半导体的微粒产生基于上述照射的沉积用的传播光的近场光,基于所产生的上述近场光,上述化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有上述脱离用的传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,利用该脱离用的传播光使上述化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发,使其脱离。

化合物半导体的沉积方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及通过利用光 CVD、热 CVD、MBE 等而使三元以上的化合物半导体沉积在基板上的化合物半导体的沉积方法。

背景技术

[0002] 作为蓝光、白光等具有任意的发射波长的单色的 LED 用半导体材料，如在氮化镓 (GaN) 中混合了 In 的氮化铟镓 (InGaN)、混合了 Al 的氮化镓铝 (GaAlN) 等那样，由三元以上构成的氮化镓系化合物半导体受到注目（例如，参见专利文献 1）。

[0003] 然而，若构成这样的 LED 的三元以上的化合物半导体的发射波长发生偏离，即使偏离 1nm，所得到的 RGB 图像的色调本身就会产生变化。作为利用了该三元以上的化合物半导体的 LED，以上述 InGaN 为例，发射波长随着 GaN 中混合 In 的比例而发生变化，假设 GaN 的发射波长为约 400nm，与此相对 InN 为 1.5 μm。即，对于该 InGaN 而言，根据 In 的混合比例，可以得到由 400nm ~ 1.5 μm 的波段中所期望的发射波长构成的化合物半导体。相反地，若 In 的混合比例发生变化，即使是略微的变化，所得到的化合物半导体的发射波长就会发生很大的变化。

[0004] 以往，无法以高精度调整 In 的混合比例，对于发射波长，无法消除纳米级的偏差。因此，存在难以提高所制造的 LED 的成品率的问题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1：日本特开 2006-310819 号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献 1：大津元一、小林洁“ナノフォトニクスの基礎（纳米光子学的基础）”Ohmsha, P141, P206 ~ P208(2006 年)

发明内容

[0010] 因此，本发明是鉴于上述问题而作出的，其目的在于提供一种化合物半导体的沉积方法和装置，其在使三元以上的化合物半导体在基板上沉积时能够以纳米级调整其发射波长。

[0011] 本发明人为了解决上述课题，进行了深入研究，结果着眼于以下方面：通过使化合物半导体在基板上沉积的同时对该基板上照射传播光，基板上沉积的化合物半导体的微粒会产生基于传播光的近场光。并且，还着眼于以下方面：通过产生该近场光，所要沉积的化合物半导体能够以多阶段形成新的振动能级。通过以多阶段形成新的振动能级，介由该振动能级，能够激发与激发能量（该激发能量为传播光所具有的能量以下）对应的成分，能够使该成分脱离。

[0012] 为了解决上述课题，方案 1 所述的化合物半导体的沉积方法是使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积方法，其特征在于，在使化合物半导体向基

板上沉积的同时,对该基板上照射传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,利用该传播光激发上述化合物半导体中与上述传播光所具有的能量以下的激发能量对应的成分,使其脱离。

[0013] 为了解决上述课题,方案 2 所述的化合物半导体的沉积方法是使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积方法,其特征在于,在使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,使在上述基板上沉积的上述化合物半导体的微粒产生基于上述照射的传播光的近场光,基于所产生的上述近场光,上述化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有上述传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,利用该传播光使上述化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发,使其脱离。

[0014] 为了解决上述课题,方案 3 所述的化合物半导体的沉积方法是通过对供给到反应室内的气体照射沉积用的传播光来促进光化学反应、使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积方法,其特征在于,在使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射脱离用的传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,使在上述基板上沉积的上述化合物半导体的微粒产生基于上述照射的沉积用的传播光的近场光,基于所产生的上述近场光,上述化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有上述脱离用的传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,利用该脱离用的传播光使上述化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发,使其脱离。

[0015] 为了解决上述课题,方案 4 所述的化合物半导体的沉积装置是使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积装置,其特征在于,在使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,利用该传播光激发上述化合物半导体中与上述传播光所具有的能量以下的激发能量对应的成分,使其脱离。

[0016] 为了解决上述课题,方案 5 所述的化合物半导体的沉积装置是使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积装置,其特征在于,在使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,使在上述基板上沉积的上述化合物半导体的微粒产生基于上述照射的传播光的近场光,基于所产生的上述近场光,上述化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有上述传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,利用该传播光使上述化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发,使其脱离。

[0017] 为了解决上述课题,方案 6 所述的化合物半导体的沉积装置是通过对供给到反应室内的气体照射沉积用的传播光来促进光化学反应、使三元以上的化合物半导体在基板上沉积的化合物半导体的沉积装置,其特征在于,在使化合物半导体向基板上沉积的同时,对该基板上照射脱离用的传播光,所述传播光的能量比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量小,使在上述基板上沉积的上述化合物半导体的微粒产生基于上述照射的沉积用的传播光的近场光,基于所产生的上述近场光,上述化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有上述脱离用的传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,利用该脱离用的传播光使上述化合物半导体中与该激发能量对应的成分激

发,使其脱离。

[0018] 在应用本发明的化合物半导体的沉积方法中,在使化合物半导体向基板上沉积的同时,对基板上照射传播光(所述传播光的能量 E_p 比由该化合物半导体的元素比例计算出的激发能量 E_i 小),在基板上沉积的化合物半导体的微粒会产生基于所照射的传播光的近场光。另外,基于所产生的近场光,化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有激发能量 E_q (激发能量 E_q 为传播光所具有的能量 E_p 以下)的振动能级,利用该传播光进行激发。其结果,能够利用该传播光使化合物半导体中与该激发能量 E_q 对应的成分激发,使其脱离,进而还能够除去与小于理想的激发能量 E_i 的能量对应的成分。

[0019] 另外,根据本发明,对于所有理想的激发能量,通过照射与其相比能量更小的传播光,能够如上述那样细致地控制成分比例。另外,由于能够以高概率制造由所期望的成分比例构成的化合物半导体,因此能够实现制造时成品率的提高。

附图说明

[0020] 图 1 是表示用于实现应用了本发明的化合物半导体的沉积方法的结晶成长装置的图。

[0021] 图 2 是用于对应用了本发明的化合物半导体的沉积方法的作用效果进行说明的图。

[0022] 图 3 是表示基于微粒产生近场光的实例的图。

[0023] 图 4 是用于对非绝热过程产生的原子的振动进行说明的图。

[0024] 图 5 是表示利用光 CVD 实现本发明的实例的图。

[0025] 图 6 是表示将脱离用的传播光的波长设为 457nm 时化合物半导体的发射光谱的图。

[0026] 图 7 是表示将脱离用的传播光的波长设为 532nm 时化合物半导体的发射光谱的图。

具体实施方式

[0027] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0028] 图 1 示意性地表示用于实现应用了本发明的化合物半导体的沉积方法的结晶成长装置 1。

[0029] 该结晶成长装置 1 在所谓 MOCVD(金属有机化学气相沉积)中使用,其通过在腔室 11 内设置基板 13、和用于放置上述基板 13 的载物台 14 而构成,另外该腔室 11 内的气体可以通过泵 16 抽吸,此外通过压力传感器 17 检测腔室 11 内的压力,基于该压力自动地开闭蝶形阀 18,从而能够实现内压的自动控制。另外,对于该腔室 11,连接了用于供给 III 族原料气体的供给管 23、和用于供给 V 族原料气体的供给管 24。另外,该腔室 11 的外壁形成有窗 28,从在腔室 11 的外侧设置的光源 29 发出的传播光通过窗 28 向腔室 11 内入射。另外,该腔室 11 的周围设置有热源 21,以能够加热基板 13 的方式构成。

[0030] 光源 29 基于通过未图示的电源装置接受的驱动电源进行光振荡,例如,其是 Nd:YAG 等固体激光器、GaAs 等半导体激光器、ArF 等气体激光器等各种激光器;以及 LED 或氪灯等发射光的光源。另外,该光源 29 可以被设定成能够控制波长。

[0031] 通过由这样的结构构成的结晶成长装置 1，实际上作为三元以上的化合物半导体，以 InGaN 为例，对于使该化合物半导体在基板 13 上沉积的方法进行说明。

[0032] 首先，在载物台 14 上安装基板 13。该基板 13 假设为六方晶的蓝宝石基板等，但不限定于此，例如也可以使用硅，此外还可以使用玻璃、砷化镓、氮化镓、聚酰亚胺基板等。

[0033] 接着，通过泵 16 抽吸腔室 11 内的气体，同时使用蝶形阀 18 等将腔室 11 内控制为预定的压力。另外，该压力设为 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ Torr。另外，与此同时，安装在载物台 14 上的基板 13 的温度也调整为预定的温度。

[0034] 接着，由供给管 23 向腔室 11 内供给 III 族原料气体，进而由供给管 24 向腔室 11 内供给 V 族原料气体。供给这些各原料气体时，腔室 11 内的温度设为 0℃ 以上。该 III 族原料气体只要含有 III 族元素则可以使用任何气体，但在以下说明中，以使用三甲基镓 ((CH₃)₃Ga) 气体以及三乙基铟 ((C₂H₅)₃In) 气体作为 III 族原料气体的情况为例进行说明。该 V 族原料气体只要含有 V 族元素则可以使用任何气体，在以下说明中，以使用氨 (NH₃) 气作为 V 族原料气体的情况为例进行说明。即，该三甲基镓气体构成化合物半导体 InGaN 中的 Ga 元素，而三乙基铟气体构成化合物半导体 InGaN 中的 In 元素。另外氨气构成化合物半导体 InGaN 中的 N 元素。

[0035] 在此，三甲基镓气体以及三乙基铟气体使用氢作为载气。即，将三甲基镓、三乙基铟的液体装入汽缸中，将该汽缸内的压力设为 100Torr，汽缸的温度设为 -10℃，向其中投入作为载体的氢气。投入有氢气的汽缸内，液态的三甲基镓、三乙基铟被气化，形成三甲基镓气体、三乙基铟气体，它们通过供给管 24 被供给到腔室 11 内。

[0036] 需要说明的是，三甲基镓气体以及三乙基铟气体与氨气的流量比例可以为 1 : 1000 以上。例如，三甲基镓气体可以为 0.5sccm，三乙基铟气体可以为 2.5×10^{-3} ，氨气可以为 2000sccm。特别是，氨气与三甲基镓气体相比，对于所照射的光的吸收性低。这是因为，三甲基镓气体与氨气的流量比例低于 1 : 1000 时，氨气的量减小，由于照射的光的作用而离解的氮分子的量与镓原子、铟原子相比相对较低。

[0037] 另外，在向腔室 11 内供给 III 族原料气体以及 V 族原料气体的同时，使来自光源 29 的传播光通过窗 28 照射到该基板 13 上。照射到该基板 13 上的传播光的波长（换言之该传播光所具有的能量）根据之后要在基板 13 上形成的化合物半导体所期望的理想激发能量来预先决定。换言之，根据由之后要在基板 13 上形成的化合物半导体的元素比例计算出的理想激发能量来预先决定。

[0038] 通过这样的气体的供给和光的照射，产生以下所说明的作用。图 2(a) 的实线表示 In_xGa_{1-x}N 的理想的能级。将该 In_xGa_{1-x}N 的理想的能级的激发能量设为 E_i。通常对于该 In_xGa_{1-x}N 而言，In 与 Ga 的混合比例通过 x 决定，细致地确定了发射波长（能量）。即，为了使由之后制造的 In_xGa_{1-x}N 所发出的光具有所期望的能量，预先设计元素比例 x。

[0039] 将基于这样预先决定的元素比例 x 的 In_xGa_{1-x}N 实际上通过现有的 MOCVD、光 CVD 沉积到基板上时，无法微细地控制元素比例 x，因此无法使元素比例 x 为恒定值，其结果，关于所得到的 In_xGa_{1-x}N 的能级，除了图 2(a) 的实线表示的由元素比例计算求得的理想的 In_xGa_{1-x}N 的能级以外，根据元素比例 x 的略微的偏差，以多阶段形成图 2(a) 中的虚线表示的能级。比图 2(a) 中的实线低的能级中，额外混合了 In，另外比实线高的能级中，In 少、而相应地额外混合了 Ga。由于由这些额外混合了 In 等的成分所构成的化合物半导体大量产

生,因此整体之中得到仅由实线表示的理想的 $In_xGa_{1-x}N$ 的能级构成的化合物半导体的概率极低。

[0040] 与此相对,本发明中,如图 3 所示在基板 13 上沉积三元化合物半导体的微粒时,规定照射传播光是必要的条件。其结果,基于该照射的传播光,由在基板 13 上沉积的化合物半导体的微粒产生近场光。

[0041] 并且,若产生该近场光,则如图 2(b) 所示,以多阶段形成新的振动能级。这是因为,作为该新的振动能级产生的机理,原子之间由于基于近场光的非绝热过程而振动。

[0042] 如图 4 所示,该非绝热过程可以用弹簧代替原子之间的结合的模型考虑。通常传播光的波长远远大于分子的尺寸,因此在分子水平上空间上可视为同样的电场。其结果,如图 4(a) 所示,使得以弹簧相邻的电子以相同振幅、相同相位振动。由于色素的原子核重,因此无法追随该电子的振动,传播光中极难产生分子振动。这样在传播光中,可以无视分子振动参与电子的激发过程,因此将该过程称为绝热过程(参见非专利文献 1)。

[0043] 另一方面,近场光的空间性的电场梯度非常急剧地降低。因此近场光中对相邻的电子施加了不同的振动,如图 4(b) 所示,通过该不同的电子的振动使得较重的原子核也发生振动。近场光引起分子振动相当于能量采取分子振动的形态,因此以多阶段形成上述图 2(b) 所示的新的振动能级。

[0044] 此时,向该基板 13 上照射的传播光能够介由该新形成的振动能级激发。另外,该传播光的激发介由激发能量为该传播光所具有的能量以下的振动能级来进行。例如如图 2(c) 所示,传播光所具有的能量为 E_p 时,传播光介由具有激发能量 E_q (激发能量 E_q 为该能量 E_p 以下) 的振动能级而激发。其结果,对于化合物半导体来说,可以通过该传播光使与激发能量 E_q (激发能量 E_q 为该能量 E_p 以下) 对应的成分激发,使其脱离。根据 InGaN 的例子,与该激发能量 E_q (激发能量 E_q 为能量 E_p 以下) 对应的成分和理想的成分比例相比,相当于含有更多的 In 的成分。其结果,能够选择性地使含有更多的 In 的成分脱离。

[0045] 即,根据本发明,能够针对化合物半导体使小于等于该传播光所具有的能量 E_p 的任何成分脱离。其结果,能够使最终制造的化合物半导体的能量状态为仅由均不小于等于能量 E_p 的成分(换言之超过能量 E_p 的成分)构成的状态。

[0046] 在此,能量 E_p 取决于传播光的波长,因此通过决定传播光的波长,能够使所得到的化合物半导体的能量仅由均不小于等于能量 E_p 的成分(换言之超过能量 E_p 的成分)构成。因此,在与 $In_xGa_{1-x}N$ 的理想的能级的激发能量 E_i 的关系中,通过设定传播光的能量 E_p ,能够使最终制造的化合物半导体的能量状态在与该激发能量 E_i 的关系中最佳化。

[0047] 例如,通过照射由与 $In_xGa_{1-x}N$ 的理想的能级的激发能量 E_i 相比略小的能量 E_p 构成的传播光,如图 2(c) 所示,能够通过该传播光使与激发能量 E_q (激发能量 E_q 为能量 E_p 以下) 对应的成分激发,使其脱离。其结果,能够使相当于能量 E_p (能量 E_p 比 $In_xGa_{1-x}N$ 的理想的能级的激发能量 E_i 小) 以下的化合物半导体中的成分脱离,对于最终得到的化合物半导体,可以根据对应该理想的激发能量 E_i 的成分进行成分调整。

[0048] 因此,根据本发明,能够以高精度调整构成三元半导体化合物的各元素的元素比例,针对由所得到的半导体化合物构成的 LED 的发射波长还能够消除纳米级的偏差。另外,能够以高概率制作出由与理想的能级的激发能量 E_i 对应的成分所构成的化合物半导体,还能够提高所要制造的半导体化合物的成品率。

[0049] 即,在应用了本发明的化合物半导体的沉积方法中,在使化合物半导体向基板 13 上沉积的同时,对基板 13 上照射传播光(所述传播光的能量 E_p 比该化合物半导体所期望的理想激发能量 E_i 小),在基板 13 上沉积的化合物半导体的微粒会产生基于所照射的传播光的近场光。另外,基于所产生的近场光,化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有激发能量 E_q (激发能量 E_q 为传播光所具有的能量 E_p 以下)的振动能级,利用该传播光使其激发。其结果,能够利用该传播光使化合物半导体中与该激发能量 E_q 对应的成分激发,使其脱离,进而还能够除去与小于理想的激发能量 E_i 的能量对应的成分。

[0050] 需要说明的是,本发明不限定于上述实施方式。半导体化合物也可以不由三元半导体化合物构成而由 4 元半导体化合物构成。即,在应用了本发明的化合物半导体的沉积方法中,只要是三元以上的化合物半导体则任何成分均能够应用。

[0051] 另外,针对该三元以上的化合物半导体,在自由设定其理想的成分比例(激发能量 E_i)的情况下,可以根据所设定的激发能量 E_i 决定传播光的能量(波长)。化合物半导体不仅应用于 LED,有时还应用于通信中,所期望的理想激发能量根据用途而各异。但是,根据本发明,对于所有理想的激发能量,都能通过照射与其相比能量更小的传播光,来如上述那样细致地控制成分比例。另外,由于能够以高概率制造出由所期望的成分比例构成的化合物半导体,因此能够实现制造时成品率的提高。

[0052] 另外,本发明不仅可以适用于以上述 MOCVD 为首的热 CVD,在进行溅射、MBE 时也可以同样适用。该情况下,在现有的溅射装置、MBE(分子束外延)装置中,进一步安装对基板照射传播光的设备。

[0053] 另外,本发明例如还可以适用于光 CVD。图 5 表示将本发明适用于光 CVD 中的例子。该光 CVD 装置 2 具备照射沉积用的传播光的第 1 光源 31、和照射脱离用的光源的第 2 光源 32。另外,该光 CVD 装置 2 通过在腔室 11 内设置基板 13、和用于放置上述基板 13 的载物台 14 而构成,另外该腔室 11 内的气体可以通过泵 16 抽吸,此外通过压力传感器 17 检测腔室 11 内的压力,基于该压力自动地开闭蝶形阀 18,从而能够实现内压的自动控制。另外,对于该腔室 11,连接了用于供给 III 族原料气体的供给管 23、和用于供给 V 族原料气体的供给管 24。另外,该腔室 11 的外壁形成有窗 28,从在腔室 11 的外侧设置的第 1 光源 31 和第 2 光源 32 发出的传播光通过窗 28 向腔室 11 内入射。

[0054] 该光 CVD 装置 2 中,对与上述结晶成长装置 1 相同的构成要素、部件付与了相同的符号,以下省略其说明。

[0055] 第 1 光源 31 与在通常的光 CVD 中使用的光源相同,例如使用以低压汞灯、高压氙灯、氘灯等为首的紫外线灯。另外,作为该第 1 光源 31,也可以使用波长为 193nm 的 ArF、波长为 248nm 的 KrF 或波长为 351nm 的 XeF 等准分子激光器、具有近红外波长的 YAG 激光器等。

[0056] 受到由该第 1 光源 31 照射的光的作用,原料气体被光分解,所产生的自由基在基板 13 上再结合,形成薄膜。

[0057] 另外,基于由该第 1 光源 31 照射的光,在基板 13 上沉积的化合物半导体的微粒产生近场光。

[0058] 并且,若产生该近场光,则原子之间由于非绝热过程而引起振动,以多阶段形成

图 2(b) 所示的新的振动能级。

[0059] 此时,由第 2 光源 32 向该基板 13 上照射传播光。由该第 2 光源 32 照射的传播光能够介由该新形成的振动能级激发。设被该第 2 光源 32 照射的传播光所具有的能量为 E_p 时,传播光介由具有该能量 E_p 以下的激发能量 E_q 的振动能级而激发。其结果,对于化合物半导体来说,能够利用该传播光使与该能量 E_p 以下的激发能量 E_q 对应的成分激发,使其脱离。

[0060] 在使化合物半导体向基板 13 上沉积的同时,由第 1 光源 31 对基板 13 上照射脱离用的传播光(所述传播光的能量比化合物半导体所期望的理想的激发能量小),在基板 13 上沉积的化合物半导体的微粒会产生基于所照射的沉积用的传播光的近场光。并且,基于该产生的近场光,化合物半导体以多阶段形成新的振动能级,介由该新的振动能级之中具有脱离用的传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,能够利用该脱离用的传播光使化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发,使其脱离。由此,在该光 CVD 中,也同样地能够以高精度调整构成三元以上的化合物半导体的各元素的元素比例,针对由所得到的半导体化合物构成的 LED 的发射波长还能够消除纳米级的偏差。

[0061] 需要说明的是,上述构成中,将基于所产生的近场光化合物半导体以多阶段形成新的振动能级这一点作为必要条件,但并不限于此。也可以仅为照射传播光的构成。该情况下,在使化合物半导体向基板 13 上沉积的同时,对该基板 13 上照射传播光(所述传播光的能量比该化合物半导体所期望的理想的激发能量小)。并且,利用该传播光激发化合物半导体中与传播光所具有的能量以下的激发能量对应的成分,使其脱离。由于近场光的产生不是必要条件,因此不以多阶段形成新的振动能级,但通过传播光的照射,能够利用该传播光使与该传播光所具有的能量以下的激发能量对应的化合物半导体中的成分激发,使其脱离,从而能够得到与上述同样的效果。

[0062] 实施例 1

[0063] 以下,对使用应用了本发明的化合物半导体的沉积方法,利用由上述构成形成的结晶成长装置 1 制造由 InGaN 构成的化合物半导体的实施例进行说明。

[0064] 作为沉积条件,使用上述图 5 所示的光 CVD 装置 2,例如,设三甲基镓气体为 0.5sccm,三乙基铟气体为 2.5×10^{-3} ,氨气为 2000sccm。设基板温度为室温,由第 1 光源 31 出射的沉积用的传播光的波长为 213nm,由第 2 光源 32 出射的脱离用的传播光的波长设为 457nm 和 532nm。对于所制造的半导体化合物,在测定温度为 5K 的条件下测定发光强度。

[0065] 图 6 表示将该脱离用的传播光的波长设为 457nm 时化合物半导体的发射光谱。另外,图 7 表示将该脱离用的传播光的波长设为 532nm 时化合物半导体的发射光谱。为了进行比较,这些图 6、7 一并表示仅照射沉积用的传播光时的发射光谱。

[0066] 由图 6、7 所示可知,通过照射脱离用的传播光,在大于等于该脱离用的传播光的波长(换言之小于等于脱离用的传播光的能量)的区域中,其光谱强度降低。据认为其原因是,通过照射脱离用的光,化合物半导体中小于等于该能量的成分被脱离,该区域中的发光强度降低。

[0067] 由上述结果可知,通过应用了本发明的化合物半导体的沉积方法,介由具有脱离用的传播光所具有的能量以下的激发能量的振动能级,能够利用该脱离用的传播光使化合物半导体中与该激发能量对应的成分激发,使其脱离。

- [0068] 符号说明
- [0069] 1 结晶成长装置
- [0070] 11 腔室
- [0071] 13 基板
- [0072] 14 载物台
- [0073] 16 泵
- [0074] 17 压力传感器
- [0075] 18 蝶形阀
- [0076] 21 热源
- [0077] 23、24 供给管
- [0078] 28 窗
- [0079] 29 光源

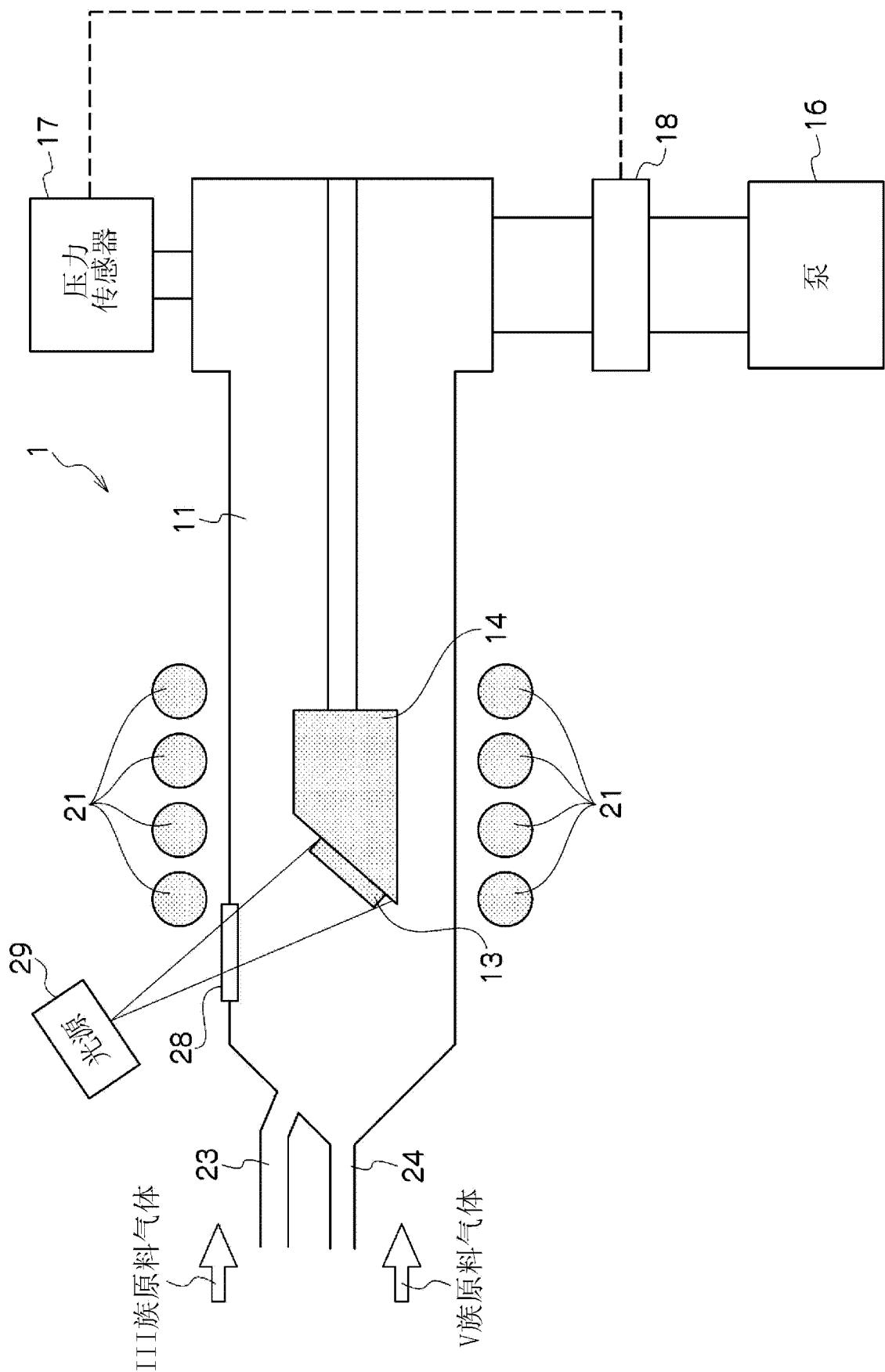


图 1

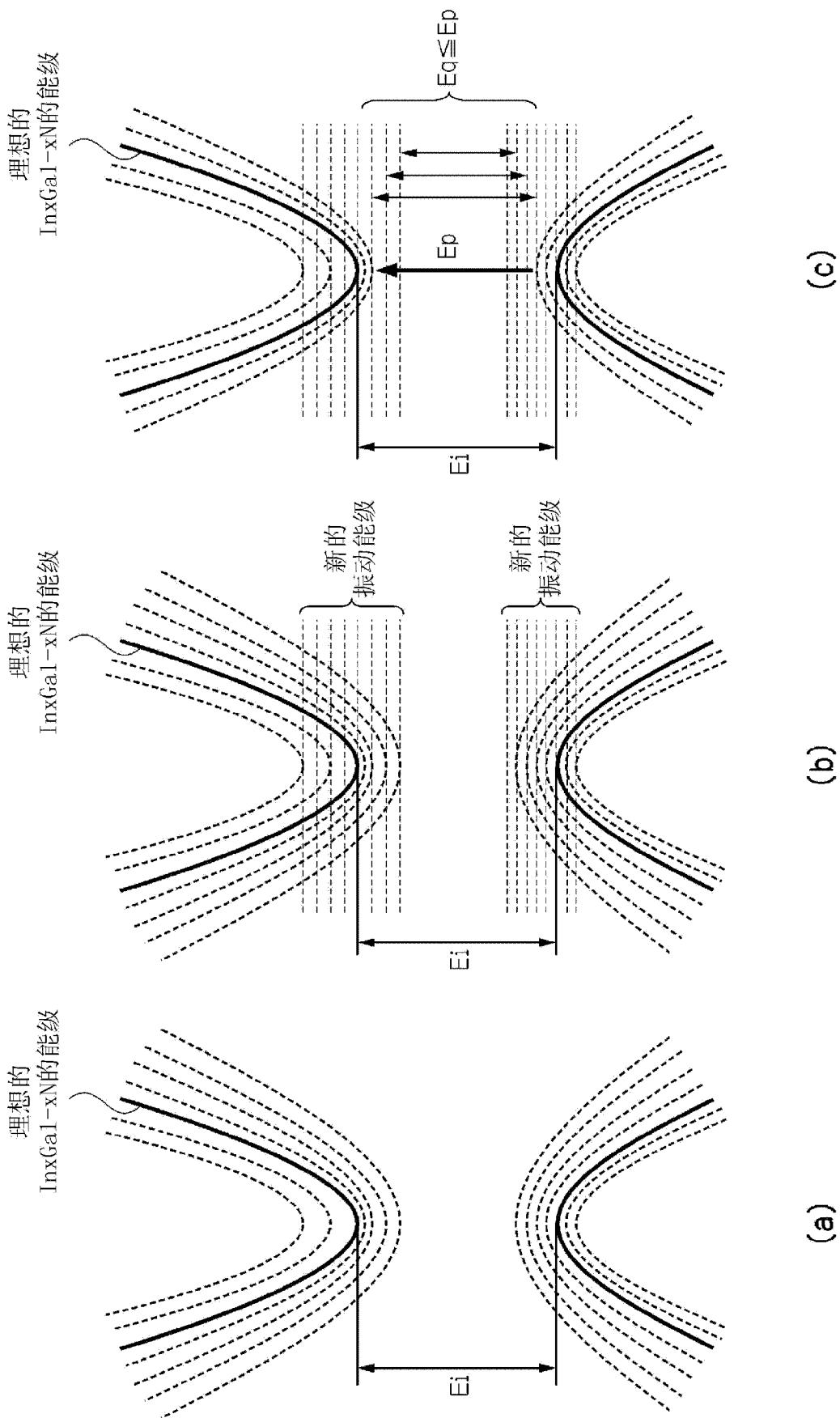


图 2

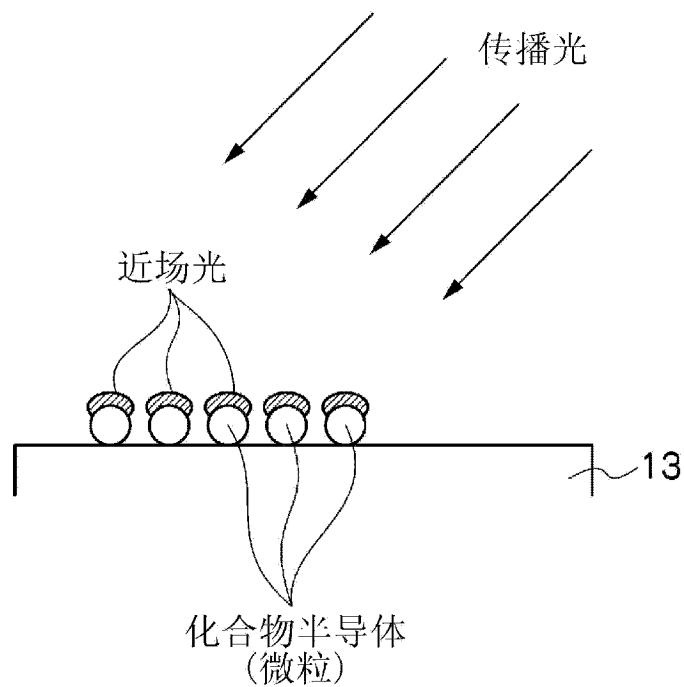


图 3

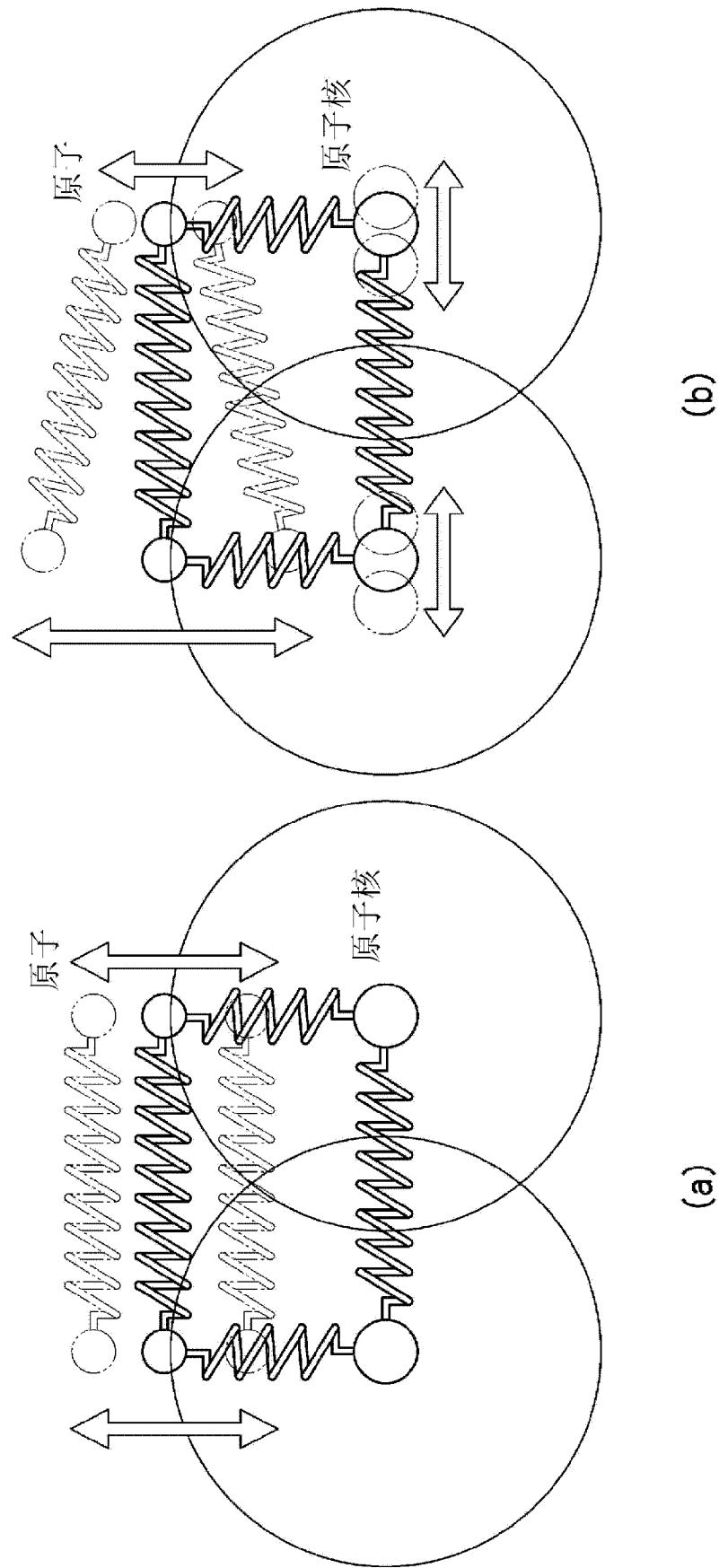


图 4

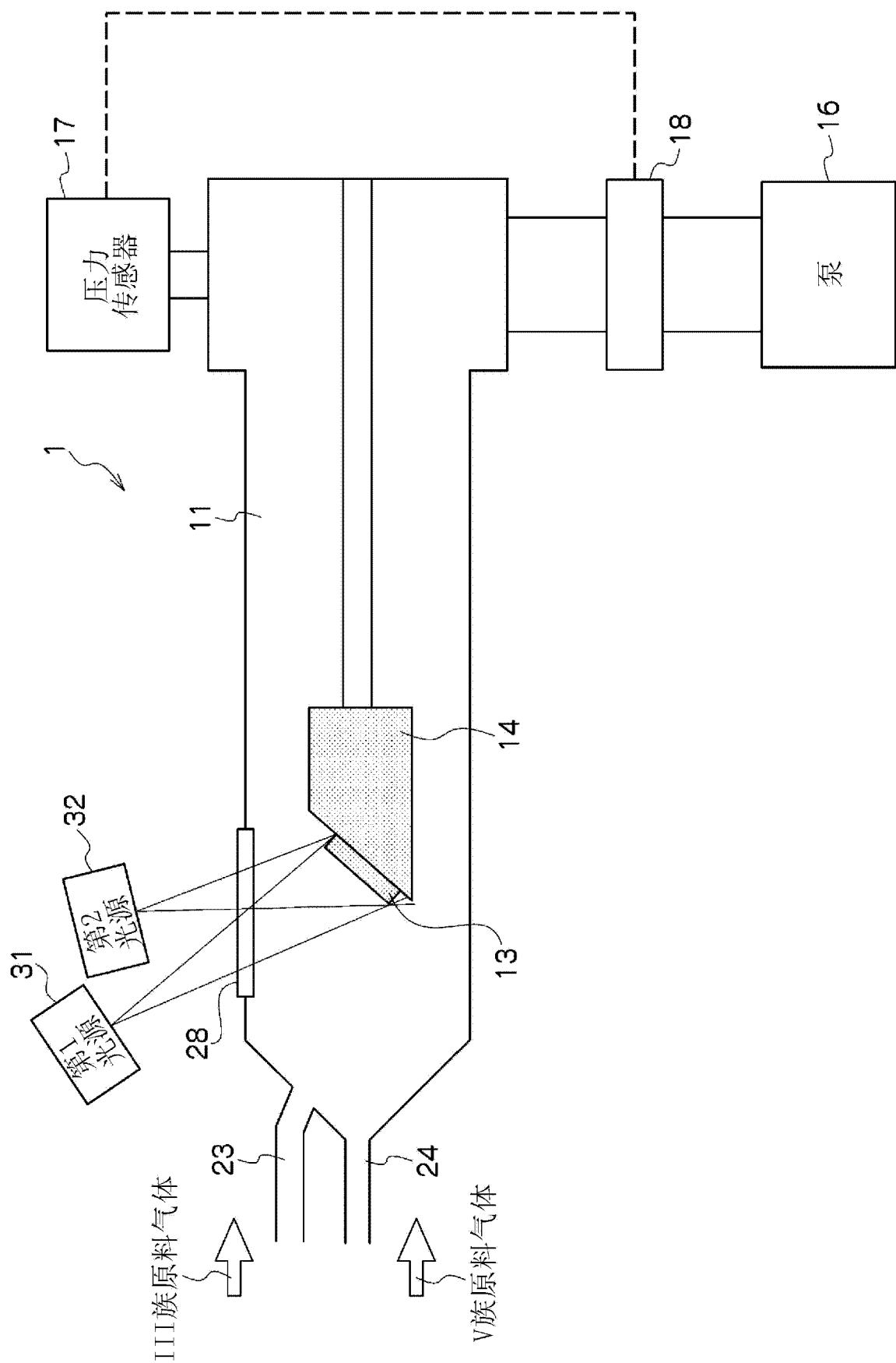


图 5

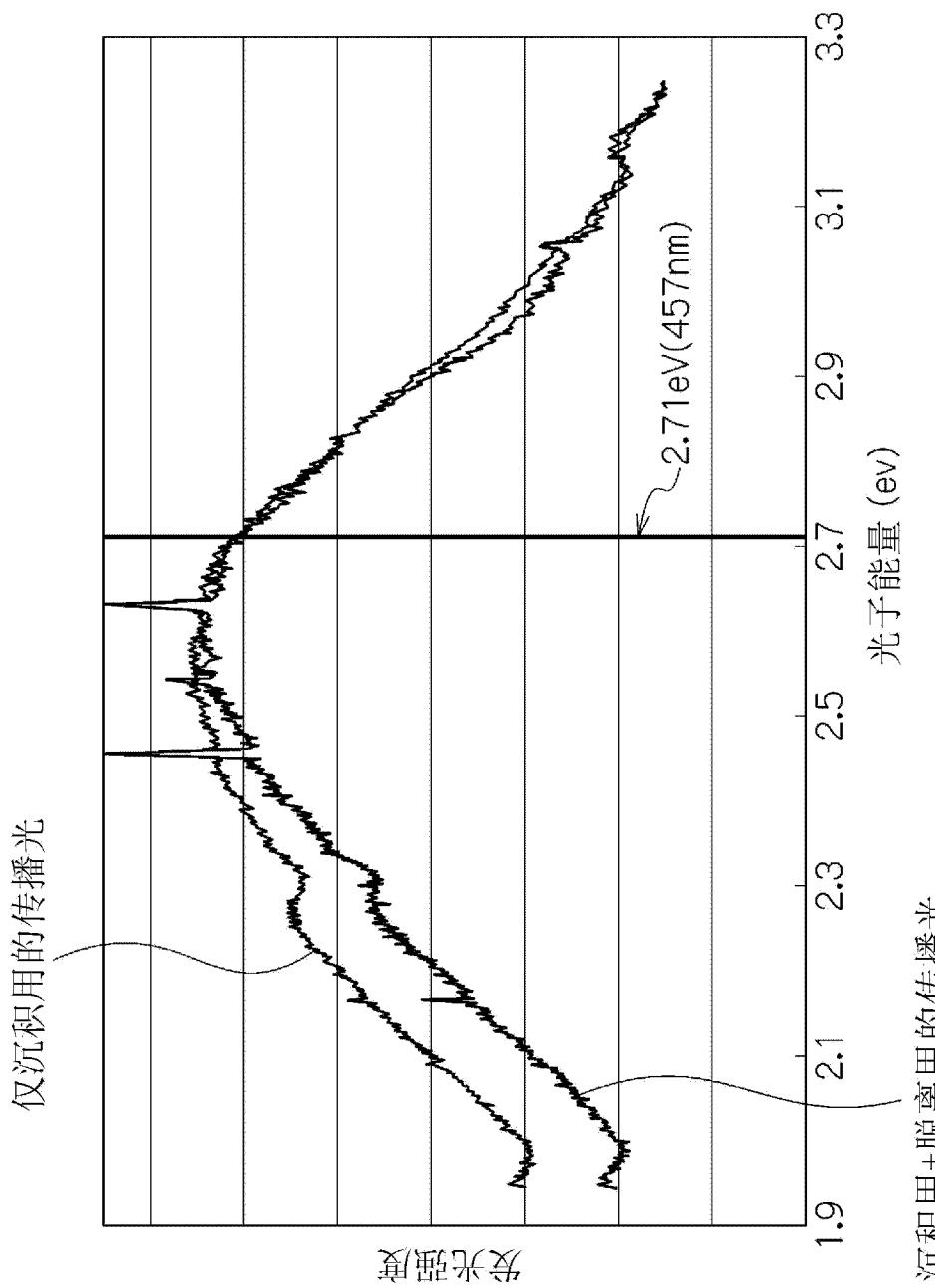


图 6

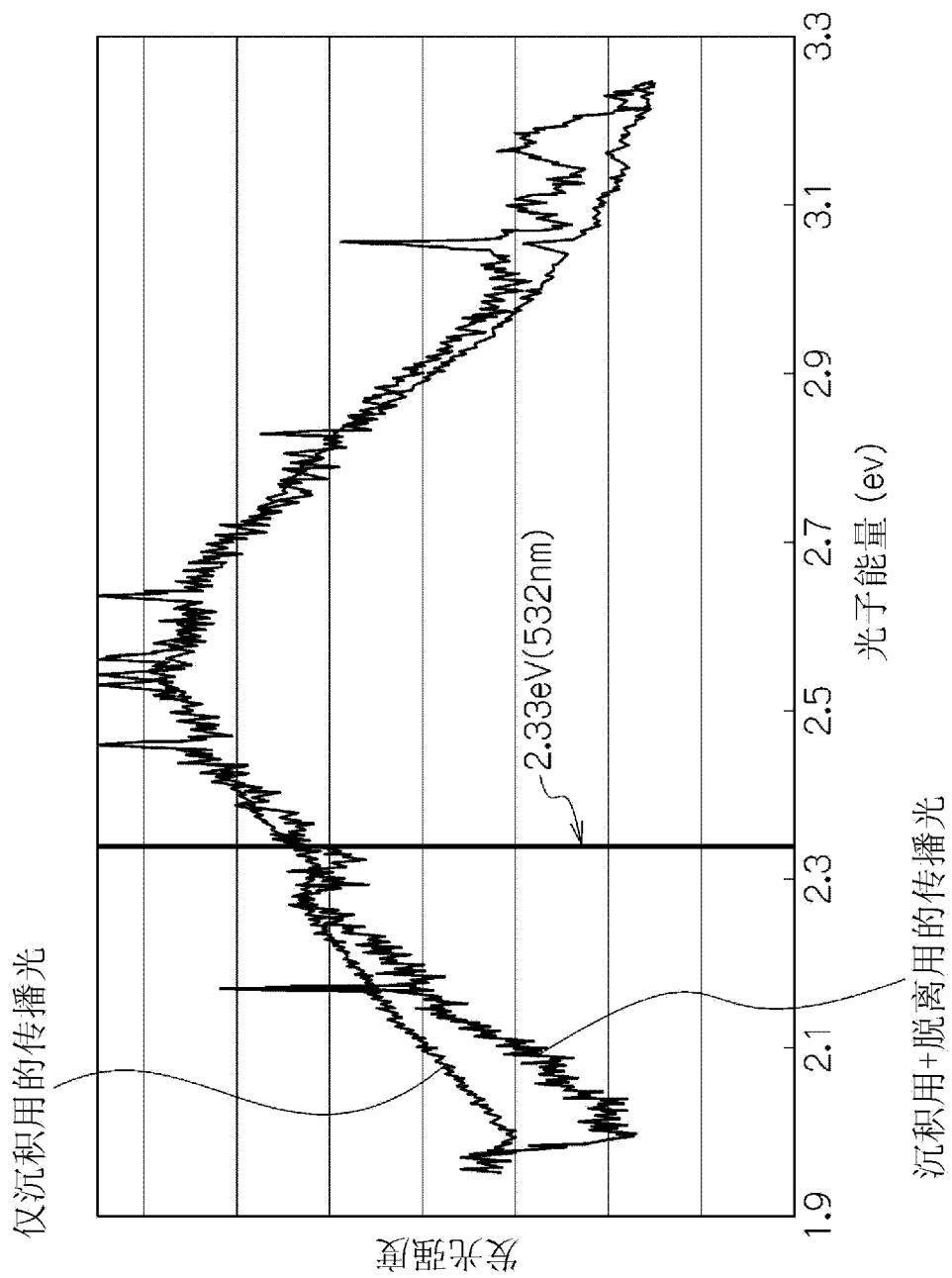


图 7