

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7654644号
(P7654644)

(45)発行日 令和7年4月1日(2025.4.1)

(24)登録日 令和7年3月24日(2025.3.24)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 L	21/205 (2006.01)	H 0 1 L	21/205
C 3 0 B	29/40 (2006.01)	C 3 0 B	29/40 5 0 2 B
C 3 0 B	25/02 (2006.01)	C 3 0 B	25/02 Z
C 2 3 C	16/30 (2006.01)	C 3 0 B	29/40 5 0 2 D
H 1 0 H	20/824 (2025.01)	C 2 3 C	16/30
請求項の数 13 (全15頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-520432(P2022-520432)	(73)特許権者	510219947
(86)(22)出願日	令和2年10月1日(2020.10.1)		アライアンス フォー サステイナブル
(65)公表番号	特表2022-550455(P2022-550455		エナジー リミテッド ライアビリティ
	A)		カンパニー
(43)公表日	令和4年12月1日(2022.12.1)		アメリカ合衆国、8 0 4 0 1 コロラド
(86)国際出願番号	PCT/US2020/053812		州、ゴールデン、デンバー ウェスト パ
(87)国際公開番号	WO2021/067603		ークウェイ 1 5 0 1 3
(87)国際公開日	令和3年4月8日(2021.4.8)	(74)代理人	100092783
審査請求日	令和5年7月19日(2023.7.19)		弁理士 小林 浩
(31)優先権主張番号	62/910,923	(74)代理人	100120134
(32)優先日	令和1年10月4日(2019.10.4)		弁理士 大森 規雄
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100153693
			弁理士 岩田 耕一
		(72)発明者	メタフェリア , ワンウォーセン ティラ
			フン
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 外部A l C l 3 発生器を使用する水素化物気相エピタキシーによるA l x G a 1 - x A s 、 A l 0 . 5 I n 0 . 5 P および A l x G a (0 . 5 - x) I n 0 . 5 P の成長

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

外部A l C l 3 発生器を使用する水素化物気相エピタキシー（H V P E）によってA l 含有I I I - V 材料を堆積させる方法であって、A l C l 3 分子が、堆積プロセス中に分解しない、前記方法。

【請求項 2】

前記外部A l C l 3 発生器のソース温度が、摂氏4 0 0 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

堆積温度が、摂氏6 2 0 ~ 7 0 0 の範囲である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記A l 含有I I I - V 材料が、A l x G a 1 - x A s（式中、x は0 ~ 1 である）を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

A l 含有I I I - V 材料のV / I I I 比が1 0 ~ 3 0 0 である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

V 族化学種が、窒素、リン、ヒ素、およびアンチモンからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

A s H 3 の使用をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

外部 AlCl_3 発生器の使用を含む、格子整合 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ および $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ (式中、 x は 0 から 1 で変化する) の H V P E 堆積のための方法であって、 AlCl_3 分子が、堆積プロセス中に分解しない、前記方法。

【請求項 9】

前記外部 AlCl_3 発生器のソース温度が、摂氏 400 である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

堆積温度が、摂氏 620 ~ 700 の範囲である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

Al 含有 III - V 材料の V / III 比が 10 ~ 300 である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

V 族化学種が、窒素、リン、ヒ素、およびアンチモンからなる群から選択される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

AsH_3 の使用をさらに含む、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2019年10月4日に出願された米国仮特許出願第 62 / 910923 号についての米国特許法第 119 条による優先権を主張し、その全内容を本明細書に援用する。

【0002】

米国政府は、米国エネルギー省と Alliance for Sustainable Energy, LLC (国立再生可能エネルギー研究所の経営および作業を行う) との間の契約番号 DE - AC36 - 08GO28308 下、本発明における権利を有する。

【背景技術】

【0003】

Al 含有ヒ化物およびリン化物材料は、多数の III - V 光電子デバイスの性能に不可欠である。 GaAs および GaInP 中の Ga を Al で置換すると、バンドギャップの大きな増大につながるが、格子定数は最低限の変化にとどまり、バンドギャップを調整するためのノブとはほぼ関係なくなる。この特性によって、トランジスタ、発光ダイオード、および太陽光発電などの光電子デバイスの性能に不可欠である急速な高品質ヘテロバリアの形成が可能になる。 Al 含有化合物は、光電子デバイス中の広バンドギャップ活性領域として機能することもでき、 Al 固形分は、デバイスバンドギャップの直接制御をもたらす。

【0004】

水素化物気相エピタキシー (H V P E) は、III - V オプトエレクトロニクスのエピタキシャル成長費用を低減する可能性を持つエピタキシャル成長法である。H V P E は、現在の製造において使用される主要な III - V 成長技術である有機金属気相エピタキシー (M O V P E) が開発されるより前に存在していた。1970年代から1980年代まで、電気通信業界の発光ダイオードおよび光検出器およびエミッターの商業生産が、H V P E を使用して実現した。H V P E は、並外れた純度および電子品質を有する材料を作製するために最良の選択と考えられたが、1980年代には主に2つの理由によって M O V P E よりも人気が落ち始めた。第一に、M O V P E では、極度に急激なヘテロ界面の形成が容易に可能である一方で、H V P E は、高い成長率および III 族前駆体のインサイチュ発生に関連するプロセス慣性によりヘテロ界面に歴史的に悩まされていた。第二は、H V P E における、 Al 含有材料の付着の周知の困難さであり、これは M O V P E では優れている別の成長側面であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

一般的に利用される H V P E 前駆体 G a C l および I n C l に類似の一塩化アルミニウム (A l C l) は、非常に不安定であり、石英を腐食するので、アルミナまたは黒鉛成分を要する。さらに厄介なことに、A l C l から A l 含有化合物を成長させようとする、予備堆積を抑制するために最大 1 0 0 0 の成長温度が必要であった。G a A s および A l A s の成長には熱力学的に大きな差があるため、G a C l および A l C l からの A l_xG a_{1-x}A s 合金の形成は妨げられ、二成分相のみが形成された。A l C l からの A l A s の成長のための高い K_{e q} は、この材料を堆積させるための大きな推進力を示唆し、これはより慣習的な成長温度では制御が困難であった。最終的に、研究者らはたしかに、H V P E によって成長した A l_xG a_{1-x}A s を実証したが、混合 G a / A l ソースを使用することによってのみ行われ、これは、浮遊固体組成につながる融体中での A l および G a の枯渇率における違いのため、商業生産に寄与しない。こうした困難さが主な原因となって、M O V P E が、I I I - V 光電子デバイス生産のための主要な技術になった。

10

【 0 0 0 6 】

しかしながら、一塩化アルミニウムだけが可能な A l 含有 H V P E 前駆体ではない。三塩化アルミニウム A l C l₃ は、A l C l よりずっと安定であり、A l C l₃ から A l A s の堆積の平衡定数がごく小さいことによって実証されるように、容易に反応して A l A s を形成することはない。A l C l₃ から直接固体堆積させるには低い推進力にもかかわらず、1 9 8 0 年代後半から 1 9 9 0 年代前半にかけて発表されたさまざまな報告は、H V P E による A l A s および A l_xG a_{1-x}A s の成長が、A l C l₃ を使用して 5 0 0 の同等に低い温度で可能であることを実証した。同様に、このような結果は、速度論的に制御された成長経路を通して達成された。

20

【 0 0 0 7 】

A l C l₃ は、約 1 9 5 未満で固体であり、室温において蒸気圧が低い。したがって、いくつかのグループはこの実施形態を使用したが、不活性担体を使用してこの前駆体を輸送するために加熱源および加工ラインが必要である。しかしながら、この方法は、標準ライン温度およびバブラーの流れで送達できるモル流量が制限される。代替の方法は、固体 A l および H C l から A l C l₃ を発生させるものである。熱力学計算は、A l ソースの温度が低下するに従い、A l C l₃ 選択性が向上することから、約 7 0 0 未満の温度で A l C l₃ の形成が A l C l より好適であることを示す。これらの同じ予測は、下流の反応容器の高温部に達したときに A l C l₃ が A l C l + H C l に分解し得ることを示唆し、これは、反応性一塩化物に関連する問題を生むことがある。しかしながら、高温 (< 1 0 0 0) A l - 窒化物の成長から、A l C l₃ 分子が、発生後に分解の影響を受けにくいことが証明されている。A l C l₃ の発生は、インサイチュでまたは外部から達成することができ、石英反応容器の設計の柔軟性を高めることができる。

30

【 0 0 0 8 】

L P E の長期にわたる問題は、オプトエレクトロニクス、特に可視 L E D にとって興味深い A l 含有 I I I - V 合金の成長に関連する。A l G a A s を明らかな例外として、多くの A l 含有 I I I - V 合金 (A l I n P および A l G a I n P など) は、L P E によって成長させることが難しいことが有名である。これは、L P E を開発する本来の最もやむにやまれぬ動機の一つは歴史的に、A l G a A s 構造を成長させる能力に関連するため、皮肉であるといえ、A l G a A s は、C V D より L P E において酸化効果の影響を受けにくかった。以前より、L P E または塩化物 V P E のいずれかによって A l G a I n P 合金を成長させることはほぼ不可能であった。より一般的には、M O C V D の開発および A l の有機金属前駆体の使用前、A l 化合物の酸素に対する高い親和性は、A l 含有 I I I - V 材料の気相成長を実現不可能にした。A l G a I n P の L P E では、難しさは、凝固 I I I - V エピ層への制御された A l の取り込みに関連していた。具体的には、相平衡計算は、A l - I n - G a - P 融体からの A l G a I n P の成長 (または A l - I n - P 融体からの A l I n P の成長) が、アルミニウム中の希釈液 (X_{A l} 1 0⁻⁴) であり、インジウムに富む融体組成物を要することを示す。しかしながら、インジウム融体中の A l

40

50

の高い偏析係数 ($k_{Al} = 10^4 \sim 10^5$) は、融体が急速にアルミニウムを消費し、エピ層中の Al 画分が劇的に変化することを意味する。

【0009】

三元層および四元層の標的組成プロファイルを達成するための偏析の制御が不適当であることは、LPEの重大な欠点である。一次的には、LPE層の組成は、相平衡の考慮によって決定されるため、この問題は、LPEの本質的限界であるように見える。

【0010】

以前からの労力は、高アルミニウム分画を有する一平衡溶液から短い成長時間を用いて、また、 $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ 緩衝層上で $AlGaInP$ を成長させることによって、高い Al 含量の、LPEにより成長された $AlInGaP$ を実現した。645 nm の $AlGaInP$ エレクトロルミネセンス発光波長を測定した。これは市販の超高輝度 $AlGaInP$ LED の 590 ~ 630 nm の範囲外であるが、Al/In 含有 III-V 合金のアルミニウム偏析現象における改善が可能であることを示唆する。

10

【0011】

一般的に、LPEに観察される組成傾斜 (compositional grading) は、2つの効果：上記の融体からの成分の枯渇、および融体が冷却されるに従った温度依存性偏析における変化に起因する。高い偏析係数 (例えば、 $k > 10$) は、融体遞減効果を悪化させる。ピスマス、スズ、鉛、およびエピタキシャル層にごく僅かしか取り入れられないがエピ層成分の偏析係数を変更しうる他成分などの「中性」成分を含む、より複雑な融体組成物を考慮することができる。

20

【0012】

したがって、融体組成および融体への添加を適合して、特定の成分の液相活量係数を増減させ、それによってそれらの偏析係数を増減させることができると考えられる。特に、III-V LPEにおける Pb および Bi などの「中性溶媒」を、偏析に及ぼす影響について研究することができる。溶液成長における偏析係数の過飽和依存性も LPE において作用されうる。偏析に与える温度効果は、固体ソースを用いる、温度差を課すことによりまたは電流誘発エレクトロマイグレーションもしくはペルティエ効果により推進される成長の定常状態法を用いて改善することができる。一般的に、融体組成の最適化によって化学種の偏析係数が 10 倍または 100 倍ほども変更できるかどうかは、不確定である。

【0013】

成分の偏析は、LPE成長パラメータの LPEにおける (ドーパント) 偏析変化に引き出された表現など、成長界面全体にわたって電流を印加することによって調整することができる。推定するところ、ドーパントに加えて合金成分 (例えば、Al) の偏析も同様に、電流の印加によって変更することが可能である。さらに、成長中、融体と接触させた $AlGaAs$ (または $AlGaP$) 固体ソースの使用は、 $GaAs$ (または GaP) ソースを使用するより、または As 飽和 Al 含有融体に頼るよりも、融体を Al で補充するために使用し得、それにより融体から Al が枯渇することによる組成的傾斜が低減する。同様の手法を、多結晶 $GaInSb$ を成長溶液の連続的溶質供給に使用するバルク $GaInSb$ 結晶の溶液成長と共に使用してきた。Al 含有 III-V 合金中の Al 偏析の場合では、エレクトロエピタキシー効果または適合融体組成によって変更できる偏析の程度の予測は、これらの手法がそれなりに有用であると示しているが、アルミニウム偏析に劇的に影響しうる融体組成は完全には探求されなかった。 $AlGaAs$ LPE 中のアルミニウム偏析は、超高速冷却速度 ($10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$) を用いることによって実質的に変更することができ、エピ層中のアルミニウム組成傾斜は、低速冷却の LPE で観察されたものとは反対でありうる。

30

40

【0014】

別の選択肢は、連続的 LPE 工程において合金半導体の薄層を成長させることである。アルミニウム III-V 合金の場合、高 Al 含量合金の多数の薄層を別個の融体から成長することができ、後続して組成プロファイルを均一化するために成長後のアニーリングを行う。最後に、三元合金のバルク結晶成長のために開発された偏析を制御するための特定

50

の成長技術が L P E に適合可能である。例えば、二重るつば法、浮遊るつば法または溶質供給法（特異的組成の 2 つの融体を接続する 1 つ以上の毛管を通して拡散させることによる成長界面への、制御された溶質の送達）が、L P E に実現可能である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

一般的に、比較的大きな格子不整合を有するヘテロ構造の成長のための L P E の適用を証明することは難しい。典型的には、L P E は、エピタキシャル層と基板との間に 1 % 未満の相対的格子不整合のあるエピタキシャル層の成長に限定されてきたが、以下に考察するように、多くの例外がある。多くの場合、基板上の格子不整合エピ層を核にするのに関連するエネルギー障壁を克服するのに十分な液相から成長させるために熱力学的駆動力を誘発することは困難または問題となる。必要とされる高過飽和度は、融体のバルク中の均一核生成を招きうる。均一核生成を回避できたとしても、高過飽和度は、三次元の別個の核生成および別個の核の合体を促進して連続層を形成し、結果として欠陥となる。また、多くのヘテロ構造のペアでは、融体と露出した固相（すなわち、基板または前の工程で成長したエピ層）との間に大きな不均衡があり、したがって融体と接触すると下の基板またはエピ層の明確な溶解が起こる。具体例として、GaAs 上に InGaP を成長させるために、GaAs 基板を、In、Ga および P を含有する融体と接触させる。この融体は、GaAs 基板と平衡状態にはなり得ず、融体をヒ素で飽和させるために基板をメルトバックさせる傾向があることになり、再成長は InGaAsP になる。ヘテロ構造の成長に関連する制限は、MBE および MOCVD に対する L P E 技術の主要な欠点の一つとなる。

【課題を解決するための手段】

【0016】

したがって、ヘテロ構造の L P E は多くの問題を提起し、その多くは、多数のヘテロ構造を製造するために L P E の適用範囲を縮めるまたは界面の急峻性を制限する現象に関連していた。融体と基板（または前に成長した層）との間の界面が熱力学的不安定性を示すことはほぼ避けられず、その結果、基板の潜在的な溶解（エッチバック）が生じ、ひいては基板周囲の融体組成が変化する。都合のいいことには、GaAs 担持 AlGaAs、InGaP 担持 GaAs および InP 担持 InGaAs 溶解を回避できるまたは最小限に抑えることができる多くの系がある。多くの場合、過飽和度を高めると、基板のメルトバックを抑えることができる。メルトバックは、格子表面、スズ系融体、および低い成長温度を用いて GaInAsP / InP L P E ヘテロエピタキシー中で低減された。融体への Se の添加は、InP 担持 GaAs L P E 中の基板のメルトバックを防止することができることが実証された。L P E ヘテロエピタキシー中に生じる複雑な現象、例えば基板の溶解、基板成分の固相拡散および融体成分の液相拡散、転位層の形成、局所平衡の実現および格子不整合効果が実証された。

【0017】

ある態様において、外部 AlCl₃ 発生器を使用する水素化物気相エピタキシー（HVPE）によって Al 含有 III-V 材料を堆積させる方法を本明細書中に開示する。ある実施形態において、外部 AlCl₃ 発生器のソース温度は、摂氏約 400 である。ある実施形態において、AlCl₃ 分子は、堆積プロセス中に分解しない。ある実施形態では、堆積温度は、摂氏 620 ~ 700 の範囲である。ある実施形態では、Al 含有 III-V 材料は、Al_xGa_{1-x}As（式中、x は 0 ~ 1 である）を含む。ある実施形態では、Al 含有 III-V 材料の V / III 比は 10 ~ 300 である。ある実施形態では、V 族化学種は、窒素、リン、ヒ素、およびアンチモンからなる群から選択される。ある実施形態では、方法は、AsH₃ の使用をさらに含む。

【0018】

ある態様では、外部 AlCl₃ 発生器の使用を含む、格子整合 Al_xIn_{1-x}P および Al_xGa_yIn_{1-x-y}P（式中、x は 0 から 1 で変化する）の HVPE 堆積のための方法を本明細書中に開示する。ある実施形態において、外部 AlCl₃ 発生器のソース温

10

20

30

40

50

度は、摂氏約400である。ある実施形態では、 $AlCl_3$ 分子は、堆積プロセス中に分解しない。ある実施形態では、堆積温度は、摂氏620～700の範囲である。ある実施形態では、 Al 含有III-V材料のV/III比は10～300である。ある実施形態では、V族化学種は、窒素、リン、ヒ素、およびアンチモンからなる群から選択される。ある実施形態では、方法は、 AsH_3 の使用をさらに含む。

【0019】

ある態様では、外部 $AlCl_3$ 発生器を使用するHVPEによって Al 含有III-V材料を堆積させる方法を用いて製造される光電子デバイスを本明細書中に開示する。ある実施形態において、光電子デバイスは、外部 $AlCl_3$ 発生器のソース温度が摂氏約400である方法によって製造される。ある実施形態では、光電子デバイスは、 $AlCl_3$ 分子が堆積プロセス中に分解しない方法によって製造される。ある実施形態では、光電子デバイスは、堆積温度が摂氏620～700の範囲である方法によって製造される。ある実施形態では、光電子デバイスは、 Al 含有III-V材料が格子整合 $Al_xIn_{1-x}P$ および $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ を含む方法によって製造される。

【0020】

本明細書中に開示する本発明の例示的实施形態は、外部 $AlCl_3$ 発生器を使用するHVPEによる Al 含有III-V材料の制御された堆積の方法を実証する。 $AlCl$ に対する $AlCl_3$ の発生は、400のソース温度を使用するように選択され、固体 Al 組成の信頼できる制御を可能にする。 $AlCl_3$ 分子は、反応容器中の典型的なソースおよび堆積温度で分解の影響を受けにくかった。 $Al_xGa_{1-x}As$ 固体組成および $Al_xGa_{1-x}As$ 成長率への堆積温度、V/III比、およびV族化学種などの成長条件の効果を解明した。 As_2/As_4 より優先的に AsH_3 を選択する条件は、薄膜中の Al の取り込みを強力に促進することが発見された。 $X_{Al} = 0 \sim 1$ からの全範囲における $Al_xGa_{1-x}As$ 組成の制御ならびにほぼ格子整合した $Al_xIn_{1-x}P$ および $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ の成長が、HVPEによって初めて達成された。これらの結果は、HVPEによる新規の高性能光電子デバイスの成長に影響を与える。

【0021】

本発明の他の目的、利点、および新規の特徴は、添付の図面と併せて考慮されるとき、以下の本発明の詳細な説明から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】さまざまなIII族前駆体および As 蒸気(As_4)または As 水素化物(AsH_3)を使用した固体 $AlAs$ および $GaAs$ の堆積のための平衡定数のグラフを示す。

【図2】外部 $AlCl_3$ 発生器を含む、本明細書中に開示する方法において使用されるHVPE反応容器の実施形態の図を示す(正確な縮尺ではない)。

【図3】外部 Al ポートへの H_2 担体流量の関数としての $Al_xGa_{1-x}As$ の X_{Al} (左)および成長率(右)を示す。ポートへの HCl 流量および他の全ての成長条件は一定のままであった。

【図4】一定のソース温度(T_D)で変化する(T_S)によって成長した $Al_xGa_{1-x}As$ エピ層の X_{Al} (左)および成長率(右)を示す。他の全ての成長パラメータは一定のままであった。

【図5】一定のソース温度(T_S)で変化する堆積温度(T_D)によって成長した $Al_xGa_{1-x}As$ エピ層の X_{Al} (左)および成長率(右)を示す。

【図6】 $T_D = 650$ で成長したエピ層における AsH_3 流量の関数としての X_{Al} (左)および $Al_xGa_{1-x}As$ 成長率(右)を示し、他の全てのパラメータは一定である。

【図7】 $T_D = 650$ で成長したエピ層における AsH_3 担体流量の関数としての X_{Al} (左)および $Al_xGa_{1-x}As$ 成長率(右)を示し、他の全てのパラメータは一定である。

【図8】組成空間全体にほぼわたる $Al_xGa_{1-x}As$ エピ層の(004)オメガ-2シートHRXRD走査を示す。

10

20

30

40

50

【図9a - 9b】ガラスに結合された図9aの $Al_xIn_{1-x}P$ エピ層および図9bの $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ エピ層の透過スペクトルを示す。

【図10】 HCl から MCl_x への完全な変換を仮定して、 $InCl/AlCl_3$ 比の関数としての $GaAs$ に対してほぼ格子整合して成長したエピ層の $Al_xIn_{1-x}P$ における X_{Al} を示す。

【図11a - 11b】本明細書中で開示した方法および反応容器を使用したHVPEによって成長した格子整合 $AlInP$ のX線(004)走査およびノマルスキー画像を示す。図11aは、 $Al_{0.53}In_{0.47}P$ エピ層の(004)オメガ-2シータXRD走査を示す。図11bは、異なる Al 含量の $Al_{0.53}In_{0.47}P$ のノマルスキー顕微鏡画像(20×)を示す。

【図12】 $AlGaAs$ 不動態化単接合 $GaAs$ 太陽電池の光のさまざまな波長の内部量子効率を示す。図12は、650の低温(成長温度も、 $GaInP$ の成長を助長する)で成長した $AlGaAs$ は有効な不動態化をもたらすことを示す、類似の量子効率を実現した $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ および $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ で不動態化された2つの直立 $GaAs$ デバイスを示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本明細書中で開示する方法およびデバイスを使用する前は、四元合金 $AlGaInP$ 材料は、液相エピタキシー(LPE)および水素化物気相エピタキシー(VPE)などの従来の量産成長プロセスによって成長できないと考えていた。リン化アルミニウム(AlP)およびリン化インジウム(InP)の熱力学的安定性における差が、LPEによって組成制御を非常に困難にする。さらに、水素化物または塩化物気相エピタキシー中に安定性塩化アルミニウム($AlCl$)化合物を形成する問題は、VPEによる Al 含有リン化物の成功裏の成長を防止した。

【0024】

本明細書において、外部 $AlCl_3$ 発生器を使用するHVPEによる $Al_xGa_{1-x}As$ 、 $Al_xIn_{1-x}P$ 、および $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ の制御されたエピタキシーのための方法およびデバイスを開示する。 Al ソース温度を400に制限することによって、 $AlCl$ ($AlCl$ は、多元 Al 含有化合物の制御された堆積を妨げ、かつ石英反応容器と反応性である前駆体である)の代わりに $AlCl_3$ の形成が促進された。ソースゾーンにおける HCl から $AlCl_3$ への変換は、この温度で最高に達することが示された。堆積温度、 V/III 比、および $Al_xGa_{1-x}As$ 担持V族前駆体化学種固体組成および成長速度の効果を決定した。成長面における AsH_3 の存在は、成長薄膜内への Al の取り込みを速度論的に促進する上で有効であることが発見された。 $Al_xGa_{1-x}As$ の制御された堆積が実証され、初めて、HVPEによる $Al_xIn_{1-x}P$ および $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ の成長が可能であることが実証された。本明細書中で開示する方法およびデバイスを使用して、 Al 含有層を有する新規ヘテロ障壁光電子デバイスのHVPEによる堆積が実証され、この結果は、以前は実現不可能であった。

【0025】

本明細書において、外部 $AlCl_x$ 発生器を使用するHVPEによって Al 含有 $III-V$ 化合物を堆積させるための方法およびデバイスを開示する。 $AlCl_3$ 発生は、400のソース温度を用いて、 $X_{Al} = 0 \sim 1$ にわたる $Al_xGa_{1-x}As$ の全組成範囲の制御された堆積を可能にするように選択された。 $AlCl_3$ 分子は、本発明者らの反応容器中で用いた典型的温度範囲での分解の影響を受けにくいと検証された。成長温度、 V/III 比、およびV族化学種などの成長条件が X_{Al} および $Al_xGa_{1-x}As$ 成長速度に与える効果を評価した。 As_2/As_4 より AsH_3 を選択する条件は、 Al 取り込みを強力に促進する。格子整合 $Al_xIn_{1-x}P$ および $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ の成長が、HVPEによって初めて実証され、以前からの、その成長を妨げた $AlCl$ 前駆体の問題が克服された。これらの結果は、 Al 含有ヒ化物およびリン化物の制御された堆積が、当該技術分野において先に教示されていたものとは対照的に、HVPEで可能になること

10

20

30

40

50

を示す。

【0026】

まず、一連の $Al_xGa_{1-x}As$ 試料を $T_D = 650$ で成長させて、 400 の Al ポート中の $HCl \rightarrow AlCl_x$ 変換効率を、 H_2 担体流量、 $H_2(Al)$ を、一定の $HCl(Al)$ 流量の Al ポートに対して変化させ、他の全ての成長条件を一定にすることによって試験した。この実験は、ポート中の HCl の滞留時間を変化させることによって変換効率を試験する。 400 で、熱力学計算は、系が平衡に達することを許可されると、ほぼ 100% の投入した HCl が $AlCl_x$ に変換されるべきであることを示す。しかしながら、 Ga ソースに一般に観察されるような、ポート中の Al に対して HCl の滞留時間が十分に長くない場合、動力学的限界は、系が平衡に達するのを妨げる。一定の HCl 流量で H_2 担体流量を増加することによって、ポートの滞留時間を減らし、固体中の Al 取り込みが影響されるのを観察することができる。

10

【0027】

図3は、この一連の試料の Al 固形分(左)および成長速度(右)を示す。最初に、 $H_2(Al)$ 流量が 75 から 300 sccm に増加するに従い、 X_{Al} は 0.58 から 0.61 に若干増加し、一方で成長速度は 5 から $7\text{ }\mu\text{m/h}$ に増加する。こうした傾向の具体的な原因は不明であるが、これらの結果は、 HCl 変換が不完全であった場合に予測されたものとは正反対であり、このパラメータは成長を限定しないことが示唆される。 $H_2(Al)$ が 300 sccm を超えると、成長速度および X_{Al} は劇的に低下し、ポート中の HCl の滞留時間が短すぎることを示され、ソース変換反応はもはや完了に達しない。 $AlCl_3$ の発生が低減されると、固体中の X_{Al} の減少につながり、反応容器内の未反応 HCl の濃度増加と合わせて、成長速度が抑制される。 $X_{Al} = 0.5 \sim 0.6$ を達成するために必要な高い $HCl(Al)/HCl(Ga)$ 比 27 (全 HCl から $AlCl_3$ および $GaCl$ への完全な変換を仮定する)は、図1に示すような非常に高い反応性の $AlCl$ とは対照的に、基板表面に達する化学種が $AlCl_3$ であることを示唆することに留意されたい。図1は、熱力学データから算出して、異なる III 族前駆体および $a)As_4$ または $b)AsH_3$ から $GaAs$ および $AlAs$ の成長の平衡定数 K_{eq} をグラフ化したものである。これらの計算は、他の気相前駆体間の平衡を含まない。

20

【0028】

次に、 Al ソース中で発生した $AlCl_3$ が、基板に達する前に $AlCl$ および HCl に分解したかを確認した。ソース温度 T_S を変化させることは、 T_D または反応物質流を変化させることなく反応容器内の化学を変えるために有用な方法である。以前より、 T_S は、他の成長パラメータとは関係なく、反応容器内の AsH_3 の分解に影響を与えるために変化させていた。図4は、同様の実験の結果を示すが、 T_S は、一定の T_D の一定の反応物質流の下で変えて、これが反応容器内の $AlCl_x$ 化学種の分布を変えるかを決定した。 X_{Al} は、 T_S が 650 から 800 の間で変化する場合は、ほぼ一定である。成長速度も、 $T_S = 800$ で低下を示すまではほぼ一定である。 AsH_3 の分解は、この温度で増加することがあり、それによって成長速度が低下しうる。 Al 固形分および成長速度が T_S に対して影響を受けにくいことは、 $X_{Al} > 0.50$ を上回る組成を得るために必要な高い $HCl(Al)/HCl(Ga)$ と合わせて、反応容器内の Al 成長化学種が $AlCl_3$ であり、実質的に $AlCl$ に分解しないことを強力に示唆する。

30

40

【0029】

$HVPE$ によって $AlCl_3$ から $Al_xGa_{1-x}As$ に成長させるための成長パラメータスペースを理解するために実験を行った。図5は、一定の $HCl(Al)$ 流での堆積温度の影響を示す。 X_{Al} は T_D と共に大きく増加し、成長は小さく変化し、 650 で最高になる。 T_D に伴い増加する X_{Al} の傾向は、図1の平衡曲線と一致し、これは、 $AlCl_3$ からの $AlAs$ の成長のための推進力が T_D に伴って増加し、一方で $GaCl$ からの $GaAs$ の成長のための推進力が同時に低下すると予測する。各二元の K_{eq} におけるこのような正反対の傾向から、成長速度は、この温度範囲内で比較的影響を受けにくい。この結果は、 $AlCl_3$ が、反応容器内で主要な Al 前駆体であることをさらに示唆するが、

50

その理由は、 $AlCl_3$ および $GaCl_3$ からの成長が、図1に基づいて単調な成長速度の低下を示すことが予測されるためである。

【0030】

流量およびV族前駆体の性質が $Al_xGa_{1-x}As$ 成長の両方に与える影響を調べた。図6は、 AsH_3 流量が X_{Al} および成長速度に与える影響を示す。理論に束縛されるものではないが、 AsH_3 流量が45から100 sccmに増加するに従い、 X_{Al} は若干増加する。成長速度は、この範囲内で2倍になり、このパラメータに対して X_{Al} が相対的に影響しにくいため、増加した AsH_3 流量が固体中のGaおよびAlの両方の取り込みを増加することを示す。V族化学種の性質は、 $Al_xGa_{1-x}As$ 成長に非常に強い影響を有する。 $GaAs$ 成長速度は、 AsH_3 前駆体の As_2/As_4 への分解を制限することによって強化することができる。その場合、 AsH_3 分解は、 AsH_3 と一緒に入れた H_2 担体投入の流量を増加することによって制限され、それによって反応容器を通る AsH_3 の速度は増加し、800 のソースゾーン中に留まる時間が短縮される。

【0031】

図7は、 AsH_3 担体流量を変化させて成長した一連の $Al_xGa_{1-x}As$ 試料の X_{Al} および成長速度を示す。 H_2 流量は、反応容器内の全 H_2 流量および反応物質希釈レベルが一定になるように、別の反応容器ポートにおいて補償されたことに留意されたい。 X_{Al} は AsH_3 担体流量に伴って大きく増加し、成長速度も増加する。これらの結果は、ひびのない AsH_3 の存在が、Alの取り込みに重要であることを示す。これは、図1で見られるように、 $AlCl_3$ および As_4 からの $AlAs$ の成長のための K_{eq} が極度に低く、一方で、 $AlCl_3$ および AsH_3 からの $AlAs$ の成長のための K_{eq} がほぼ5桁大きいことを考えることによって理解することができる。しかしながら、 $AlCl_3$ および AsH_3 からの $AlAs$ の成長のための K_{eq} が650 で依然として未完成であり、平衡計算が全てを語っているわけではないこともさらに留意されたい。未反応 AsH_3 の存在が、基板表面の反応速度論を改質すると思われる。 AsH_3 は、他では高度に安定性の $AlCl_3$ 分子の速度論的還元を推進するのを助ける反応性H基をもたらしことができ、表面の $AlCl_3$ の消費を助け、図7で観察される傾向が説明される。

【0032】

外部Al発生器は、HVPEによるAl含有化合物の制御された堆積を可能にする。これらのさまざまな成長傾向全てを合わせて、 $X_{Al} = 0 \sim 1$ の組成スペースに $Al_xGa_{1-x}As$ を実現した。図8は、Al含量が0.11から0.93で変化する試料の(004) X線回折曲線を示す。また、Al発生器は、これまでのところ、この成長技術によって実証されたことがない、HVPEによるリン化Al化合物の堆積も可能にする。

【0033】

図9は、 $GaAs$ と近い格子整合組成の(a) $Al_xIn_{1-x}P$ および(b) $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ エピ層の透過測定を示す。これらの広いバンドギャップの材料は、多くのIII-Vデバイスにおいて有用である。例えば、これらは太陽電池などのデバイスに容易に統合して前面および裏面に透明な不動態化を与えることができる、または緑色の波長を発光するLEDデバイス中の活性層とすることができる。

【0034】

図10は、 $AlCl_3/InCl_3$ 比の関数としての、ほぼ格子整合された組成で成長した $Al_xIn_{1-x}P$ エピ層の X_{Al} を示す。 $Al_xGa_{1-x}As$ 成長に対して、50/50固体組成を実現するために小さな $AlCl_3/InCl_3$ 比が好ましく、 $Al_xIn_{1-x}P$ の成長が、 $AlCl_3$ 前駆体を使用することによって制御できることを示す。これらのリン化合物材料の成長は、本明細書中で開示するように初めて、新規の、より効率的なデバイスがHVPEによって成長するのを可能にする。

【実施例】

【0035】

実験

図2に示す、大気圧下の二重チャンバHVPE反応容器中で材料を成長させた。指定が

ある場合を除いて、 $GaCl$ および $InCl$ が、 800 の温度の高温ゾーン1および2で HCl ならびに元素 Ga および In からインサイチュで発生した。基板は、 (111) A 面に向かって 6° のオフカットで (100) 配向された $GaAs$ であった。 $AlCl_3$ は、クラムシェル炉内に密閉された別個の石英ポート中の反応容器の外部に発生された。 Al 炉の温度は、 $AlCl$ より $AlCl_3$ の発生を促進させるために 400 であった。 Al 前駆体の発生は、図2に示すポートへの HCl および H_2 担体の流量によって制御した。 Al 前駆体を反応容器へ送達するプロセスラインを、絶縁された凍結防止帯を使用して 200 まで加熱し、 $AlCl_3$ の凝固および後続するラインの閉塞を防止した。 Al ラインを、 800 の上部ソースゾーンの大部分を通して延伸するアルミナ管を通して反応容器に配管した。アルミナ管は、 $AlCl_3$ または分解副生成物との反応に対して不活性であり、内径 4 mm を有し、高温ソースゾーンに通して高い速度を促進する。

10

【0036】

$GaAs / Al_xGa_{1-x}As / GaAs$ 構造を成長させ、 Al 固形分および $Al_xGa_{1-x}As$ 成長速度について分析した。ゾーン3および4の堆積温度(T_D)は、指定される場合を除いて 650 であった。 AsH_3 は、 V 族前駆体であった。 $Al_xGa_{1-x}As$ 格子定数を、 (004) 面の高分解能 X 線回折を使用して測定し、これを使用してベガードの法則により X_{Al} を計算した。伝送行列法を用いて試料の反射率をフィッティングすることによってエピ層の厚さおよび成長速度を決定し、 n および k のデータを算出した。 $Al_xIn_{1-x}P$ および $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ エピ層は、 650 の温度で、 $AlCl_3$ 、 $InCl$ 、 $GaCl$ および PH_3 からも成長した。四元の組成を、 X 線回折による格子定数の測定および分光透過計測によるバンドギャップの決定を通して決定した。エピ層を透明エポキシでガラスハンドルに接合し、水酸化アンモニウム/過酸化水素ベースのエッチャントを使用して吸収基板を選択的に削り取っていくことによって透過試料を作製した。

20

【0037】

本明細書中で開示する方法およびデバイスを使用して、外部 $AlCl_3$ 発生器を使用する $HVPE$ によって Al 含有 $III-V$ 材料の制御された堆積を行う方法を実証した。 $AlCl$ に対して $AlCl_3$ の発生を、 400 のソース温度を使用するように選択し、固体 Al 組成の信頼できる制御を可能にした。 $AlCl_3$ 分子は、典型的なソースおよび本明細書中で使用する反応容器内の堆積温度で分解の影響を受けにくいことが示された。堆積温度、 V/III 比、および V 族化学種などの成長条件が $Al_xGa_{1-x}As$ 固体組成および $Al_xGa_{1-x}As$ 成長速度に与える影響を決定した。 As_2/As_4 より AsH_3 のために選択する条件は、 Al の薄膜内への取り込みを強力に促進することが発見された。 $X_{Al} = 0 \sim 1$ にわたる全範囲内の $Al_xGa_{1-x}As$ 組成ならびにほぼ格子整合された $Al_xIn_{1-x}P$ および $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ の成長に対する制御が、 $HVPE$ によって初めて達成された。これらの結果は、 $HVPE$ による新規の高性能光電子デバイスの成長を可能にする。

30

【0038】

前述の開示は、単に本発明を例示するために説明したものであり、制限されることを意図しない。

40

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載の発明を列挙する。

〔発明1〕

外部 $AlCl_3$ 発生器を使用する水素化物気相エピタキシー($HVPE$)によって Al 含有 $III-V$ 材料を堆積させる方法。

〔発明2〕

前記外部 $AlCl_3$ 発生器のソース温度が、摂氏約 400 である、発明1に記載の方法。

〔発明3〕

$AlCl_3$ 分子が、堆積プロセス中に分解しない、発明1に記載の方法。

〔発明4〕

50

堆積温度が、摂氏 620 ~ 700 の範囲である、発明 1 に記載の方法。

[発明 5]

前記 Al 含有 III - V 材料が、 $Al_xGa_{1-x}As$ (式中、 x は 0 ~ 1 である) を含む、発明 1 に記載の方法。

[発明 6]

Al 含有 III - V 材料の V / III 比が 10 ~ 300 である、発明 5 に記載の方法。

[発明 7]

V 族化学種が、窒素、リン、ヒ素、およびアンチモンからなる群から選択される、発明 1 に記載の方法。

[発明 8]

AsH_3 の使用をさらに含む、発明 1 に記載の方法。

[発明 9]

外部 $AlCl_3$ 発生器の使用を含む、格子整合 $Al_xIn_{1-x}P$ および $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ (式中、 x は 0 から 1 で変化する) の H V P E 堆積のための方法。

[発明 10]

前記外部 $AlCl_3$ 発生器のソース温度が、摂氏約 400 である、発明 9 に記載の方法。

[発明 11]

$AlCl_3$ 分子が、堆積プロセス中に分解しない、発明 9 に記載の方法。

[発明 12]

堆積温度が、摂氏 620 ~ 700 の範囲である、発明 9 に記載の方法。

[発明 13]

Al 含有 III - V 材料の V / III 比が 10 ~ 300 である、発明 9 に記載の方法。

[発明 14]

V 族化学種が、窒素、リン、ヒ素、およびアンチモンからなる群から選択される、発明 9 に記載の方法。

[発明 15]

AsH_3 の使用をさらに含む、発明 9 に記載の方法。

[発明 16]

外部 $AlCl_3$ 発生器を使用する H V P E によって Al 含有 III - V 材料を堆積させる方法を用いて製造される光電子デバイス。

[発明 17]

前記外部 $AlCl_3$ 発生器のソース温度が、摂氏約 400 である、発明 16 に記載の光電子デバイス。

[発明 18]

$AlCl_3$ 分子が、堆積プロセス中に分解しない、発明 16 に記載の光電子デバイス。

[発明 19]

堆積温度が、摂氏 620 ~ 700 の範囲である、発明 16 に記載の光電子デバイス。

[発明 20]

前記 Al 含有 III - V 材料が、格子整合 $Al_xIn_{1-x}P$ および $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ を含む、発明 16 に記載の光電子デバイス。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

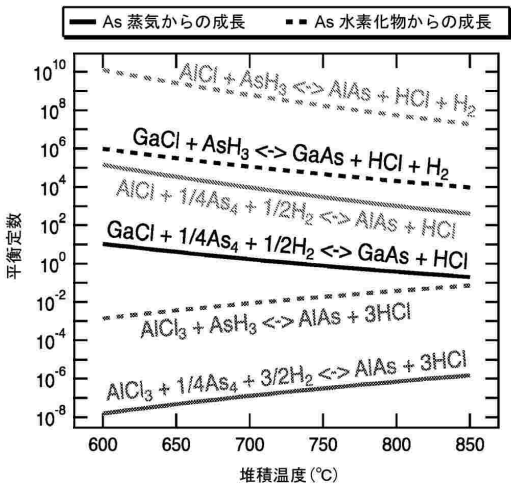


図 1

【図 2】

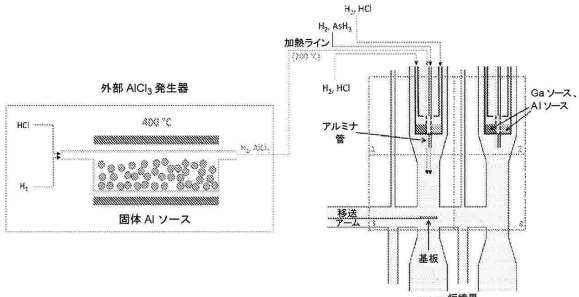


図 2

10

【図 3】

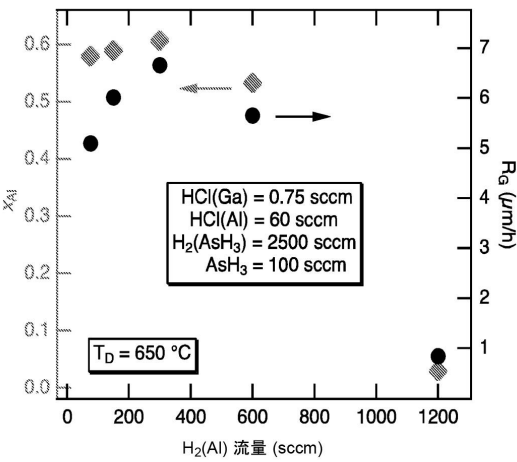


図 3

【図 4】

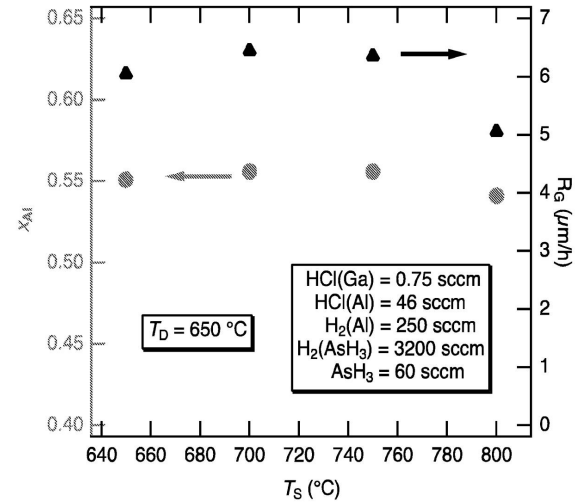


図 4

20

30

40

50

【 図 5 】

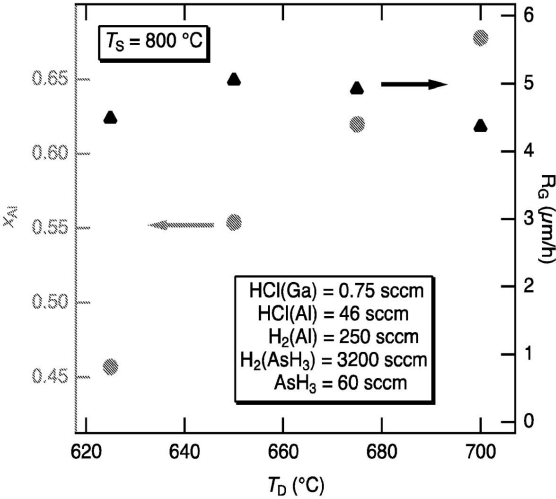


図 5

【 図 6 】

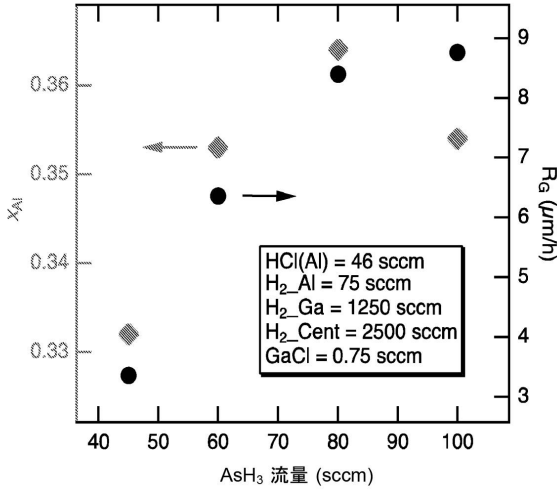


図 6

【 図 7 】

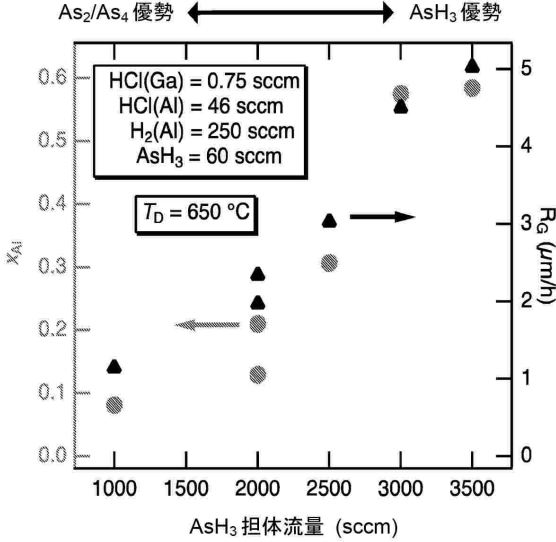


図 7

【 図 8 】

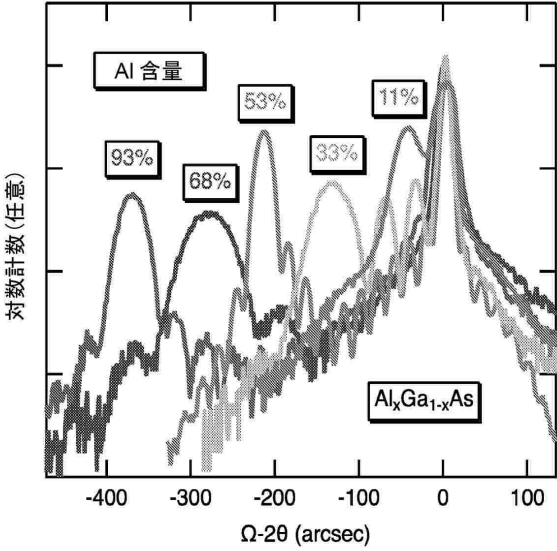


図 8

10

20

30

40

50

【 図 9 a - 9 b 】

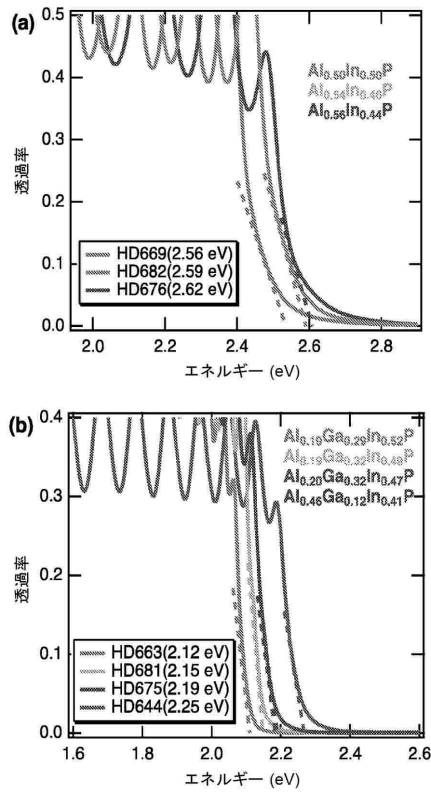


図9aおよび9b

【 図 1 0 】

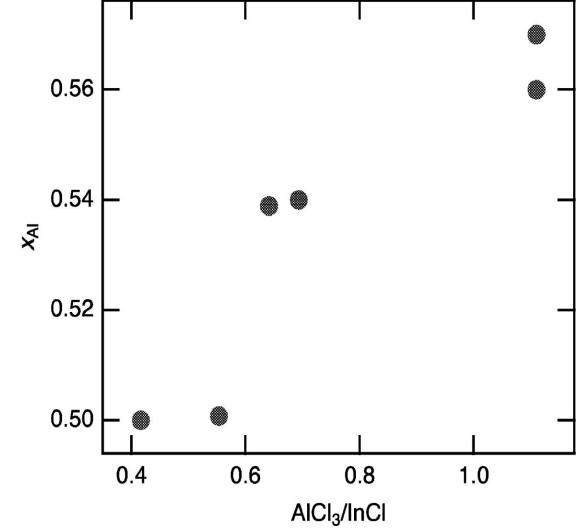


図 10

【 図 1 1 a - 1 1 b 】

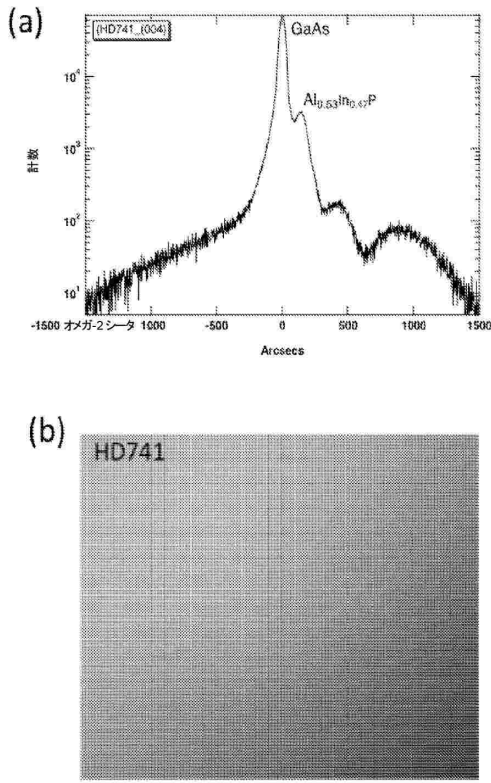


図11aおよび11b

【 図 1 2 】

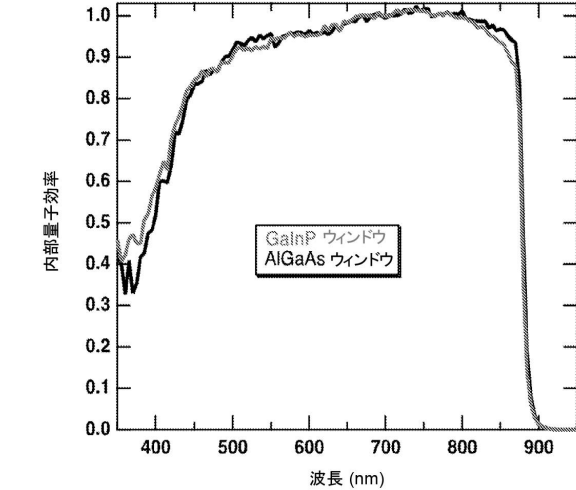


図 12

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
H 1 0 H 20/824

アメリカ合衆国、コロラド州 8 0 4 0 1、ゴールデン、デンバー ウェスト パークウェイ 1 5
0 1 3、ナショナル リニューアブル エナジー ラボラトリー内、アライアンス フォー サステイ
ナブル エナジー リミテッド ライアビリティ カンパニー

(72)発明者

シュルト, ケヴィン ルイス

アメリカ合衆国、コロラド州 8 0 4 0 1、ゴールデン、デンバー ウェスト パークウェイ 1 5
0 1 3、ナショナル リニューアブル エナジー ラボラトリー内、アライアンス フォー サステイ
ナブル エナジー リミテッド ライアビリティ カンパニー

(72)発明者

ブタク, アーロン ジョゼフ

アメリカ合衆国、コロラド州 8 0 4 0 1、ゴールデン、デンバー ウェスト パークウェイ 1 5
0 1 3、ナショナル リニューアブル エナジー ラボラトリー内、アライアンス フォー サステイ
ナブル エナジー リミテッド ライアビリティ カンパニー

(72)発明者

シモン, ジョン デイヴィッド

アメリカ合衆国、コロラド州 8 0 4 0 1、ゴールデン、デンバー ウェスト パークウェイ 1 5
0 1 3、ナショナル リニューアブル エナジー ラボラトリー内、アライアンス フォー サステイ
ナブル エナジー リミテッド ライアビリティ カンパニー

審査官

小▲高▼ 孔頌

(56)参考文献

米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 9 5 4 1 8 (U S , A 1)

特開 2 0 1 5 - 2 2 1 7 4 0 (J P , A)

特表 2 0 1 9 - 5 0 6 7 4 2 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 0 7 3 5 7 8 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 0 4 2 8 5 4 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 2 4 4 0 0 9 (J P , A)

特開 2 0 1 8 - 0 9 3 1 1 3 (J P , A)

(58)調査した分野

(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 2 0 5

C 3 0 B 2 9 / 4 0

C 3 0 B 2 5 / 0 2

C 2 3 C 1 6 / 3 0

H 1 0 H 2 0 / 8 2 4