(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月23日(23.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/200035 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/365 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018627

(22) 国際出願日: 2017年5月18日(18.05.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-099982 2016年5月18日(18.05.2016) JP
特願 2017-014647 2017年1月30日(30.01.2017) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京農工大学(**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒1838538 東京都府中市晴見町３－８－１ Tokyo (JP).

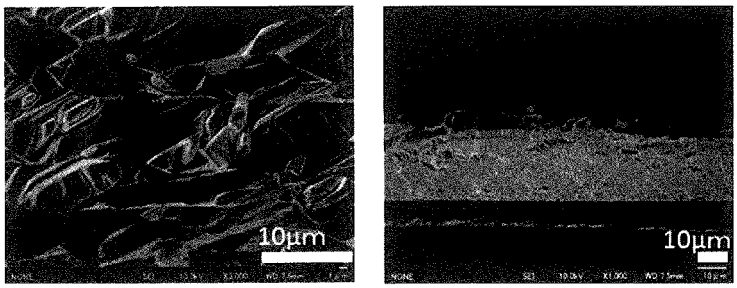
(72) 発明者: 磯 憲司 (**ISO, Kenji**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 纐纈 明伯 (**KOUKITU, Akinori**); 〒1838538 東京都府中市晴見町３－８－１ 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP). 村上 尚(**MURAKAMI, Hisashi**); 〒1838538 東京都府中市晴見町３－８－１ 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 川口 嘉之, 外 (**KAWAGUCHI, Yoshiyuki** et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目４番１０号 アクロポリス２１ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** CDTE EPITAXIAL GROWTH METHOD

(54) 発明の名称： ＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法



(57) **Abstract:** The primary objective of the present invention is to provide a novel method for epitaxially growing CdTe on a single-crystal Si substrate. Another objective of the present invention is to provide a novel method for epitaxially growing CdTe on a single-crystal CdTe substrate. In order to achieve the abovementioned objectives, a method is provided for epitaxially growing CdTe on a single-crystal Si substrate or a single-crystal CdTe substrate, wherein the method has a growth step for depositing CdTe from a gas phase onto the surface of the single-crystal Si substrate or the single-crystal CdTe substrate using simple Cd and simple Te or an organic Te compound as the respective Cd source and Te source.

(57) 要約：本発明は、単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるための新規な方法を提供することを主たる目的とする。 また本発明は、単結晶ＣｄＴｅ基板上ＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるための新規な方法を提供することを別の目的とする。 上記目的を達成するため、単結晶Ｓｉ基板上または単結晶ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる方法であって、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶Ｓｉ基板または単結晶ＣｄＴｅ基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる成長ステップ、を有する方法が提供される。

WO 2017/200035 A1

［続葉有］

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て：

一　不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)）

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法

技術分野

[0001]　本発明は、主としてＣｄＴｅ（テルル化カドミウム）のエピタキシャル成長方法に関する。

背景技術

[0002]　ＣｄＴｅは放射線検出器用の半導体として有用である。現在この用途で実用化されているのは、トラベリングヒータ法で成長されるバルクＣｄＴｅ結晶である。しかし、バルクＣｄＴｅ結晶は大型化が難しく、また、結晶性や電気特性の均一性が十分ではないといわれている。

かかる問題点を解決するために、Ｓｉ基板やＧａＡｓ基板のような大面積基板上に、ＣｄＴｅ厚膜をヘテロエピタキシャル成長により形成する試みが行われている。例えば、（２１１）Ｓｉ基板をＧａＡｓ片と共にアニールすることにより、その上にＭＯＶＰＥ（Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy）法で良質なＣｄＴｅ層をエピタキシャル成長させることができたという報告がある（非特許文献１）。

[0003]　ＭＯＶＰＥ法によるＣｄＴｅのエピタキシャル成長では、Ｃｄ源およびＴｅ源の両方に有機金属化合物が用いられている。例えば、上記非特許文献１に開示された方法では、Ｃｄ源にジメチルカドミウム（ＤＭＣｄ）が、また、Ｔｅ源にジエチルテルル（ＤＥＴｅ）が使用されている。

ＤＭＣｄの代わりに単体Ｃｄ蒸気（elemental Cd vapor）をＤＥＴｅと共にＭＯＶＰＥ装置のリアクターに導入したところ、２３０℃という低温（ＤＥＴｅが安定な温度）でＣｄＴｅ結晶が生成したという報告がある（非特許文献２）。しかし、ＣｄＴｅのエピタキシャル成長にこれらの原料（単体Ｃｄと有機Ｔｅ化合物）を用いる試みはなされていない。

[0004]　単体Ｃｄと単体Ｔｅを原料に用いたElemental Vapor Transport法により、（１１１）軸に沿って配向したＣｄＴｅ膜をアルミナ（酸化アルミニウム）

基板上に堆積させたという報告がある（非特許文献３）。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：M. Niraula, K. Yasuda, H. Ohnishi, K. Eguchi, H. Takahashi, K. Noda, Y. Agata, J. Crystal Growth 284 (2005) 15-19

非特許文献2：I. B. Bhat, N. R. Taskar, S. K. Ghandhi, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 195-198

非特許文献3：V. Kendre, V. Evani, M. Khan, V. Palekis, S. Vatavu, D. Morel, C. Ferekides, “CdTe Films by Elemental Vapor Transport”, 39th IEEE PVSC Proceedings, 2013, pp 1-4

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるための新規な方法を提供することを主たる目的とする。

本発明は、単結晶ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるための新規な方法を提供することを別の目的とする。

また本発明は、ＣｄＴｅ以外の単結晶（ＧａＡｓ、サファイア、ＣｄＺｎＴｅ、ＣｄＨｇＴｅ、ＧａＮ等）基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるための新規な方法を提供することを別の目的とする。

また本発明は、基板上にＣｄＴｅを堆積させるための気相堆積装置を提供することを別の目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の実施形態には以下の［Ａ１］～［Ａ１４］が含まれる。

［Ａ１］単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる方法であって、次のステップを有する方法：（i）単結晶Ｓｉ基板を準備する第一ステップ、（ii）該第一ステップで準備した単結晶Ｓｉ基板を、H_2を含むベーキングガス流中でベークし、その表面を清浄化する第二ステップ、および、（i

ii）単体Ｃｄと有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶Ｓｉ基板の該第二ステップで清浄化された表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる第三ステップ。

［Ａ２］前記ベーキングガス流が、ＧａおよびＡｓのいずれか一方または両方を含まない、前記［Ａ１］に記載の方法。

［Ａ３］前記第三ステップの前に前記単結晶Ｓｉ基板がリアクター内に置かれ、前記第三ステップでは該リアクター内に単体Ｃｄ蒸気と有機Ｔｅ化合物蒸気が供給される、前記［Ａ１］または［Ａ２］に記載の方法。

［Ａ４］前記単体Ｃｄ蒸気を、前記リアクター内に置いた金属Ｃｄから発生させる、前記［Ａ３］に記載の方法。

［Ａ５］前記第二ステップでは前記リアクター内で前記単結晶Ｓｉ基板をベークするとともに、前記第二ステップの終了から前記第三ステップの開始までの間に前記単結晶Ｓｉ基板を前記リアクターから取り出さない、前記［Ａ３］または［Ａ４］に記載の方法。

［Ａ６］前記第一ステップで準備する単結晶Ｓｉ基板が表面酸化膜を有する、前記［Ａ１］～［Ａ５］のいずれかに記載の方法。

［Ａ７］前記第三ステップではＣｄＴｅ結晶が二次元的に成長する、前記［Ａ１］～［Ａ６］のいずれかに記載の方法。

［Ａ８］前記単結晶Ｓｉ基板が｛２１１｝Ｓｉ基板である、前記［Ａ１］～［Ａ７］のいずれかに記載の方法。

［Ａ９］前記第三ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて、最も強いピークがＣｄＴｅ｛４２２｝ピークであり、かつ、２番目に強いピークの強度が該ＣｄＴｅ｛４２２｝ピークの強度の１／１０以下である、前記［Ａ８］に記載の方法。

［Ａ１０］前記第三ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンが有するピークがＣｄＴｅ｛４２２｝ピークのみである、前記［Ａ８］または［Ａ９］に記載の方法。

［Ａ１１］前記ＣｄＴｅ結晶から得られる（４２２）反射のωスキャンＸ線

ロッキングカーブがシングルピークである、前記［Ａ８］～［Ａ１０］のいずれかに記載の方法。

［Ａ１２］前記有機Ｔｅ化合物がジイソプロピルテルルを含む、前記［Ａ１］～［Ａ１１］のいずれかに記載の方法。

［Ａ１３］前記［Ａ１］～［Ａ１２］のいずれかに記載の方法で単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる工程を含む、放射線検出器用半導体の製造方法。

［Ａ１４］基板上にＣｄＴｅを堆積させるための気相堆積装置であって、ホットウォール型のリアクターと、基板を支持するために該リアクター内に配置されたサセプタと、該サセプタによって支持される基板を加熱するために該リアクターの外部に配置された第一ヒーターと、該リアクター内に配置されたＣｄリザーバーと、該Ｃｄリザーバーに収容される金属Ｃｄを加熱するために該リアクターの外部に配置された第二ヒーターと、配管を介して該リアクター内に供給される有機Ｔｅ化合物を気化させるために該リアクターの外部に配置されたバブラーと、を備える気相堆積装置。

[0008] また、本発明の実施形態には以下の［Ｂ１］～［Ｂ１７］が含まれる。

［Ｂ１］単結晶ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる方法であって、次のステップを有する方法：

（ｉ）単結晶ＣｄＴｅ基板を準備する第一ステップ、および、

（ｉｉ）単体Ｃｄと有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶ＣｄＴｅ基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる第二ステップ。

［Ｂ２］前記第二ステップの前に前記単結晶ＣｄＴｅ基板がリアクター内に置かれ、前記第二ステップでは該リアクター内に単体Ｃｄ蒸気と有機Ｔｅ化合物蒸気が供給される、前記［Ｂ１］に記載の方法。

［Ｂ３］前記単体Ｃｄ蒸気を、前記リアクター内に置いた金属Ｃｄから発生させる、前記［Ｂ２］に記載の方法。

［Ｂ４］前記第二ステップではＣｄＴｅ結晶が二次元的に成長する、前記［

Ｂ１］～［Ｂ３］のいずれかに記載の方法。

［Ｂ５］前記単結晶ＣｄＴｅ基板が｛２１１｝ＣｄＴｅ基板である、前記［Ｂ１］～［Ｂ４］のいずれかに記載の方法。

［Ｂ６］前記第二ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて、最も強いピークがＣｄＴｅ｛４２２｝ピークであり、かつ、２番目に強いピークの強度が該ＣｄＴｅ｛４２２｝ピークの強度の１／１０以下である、前記［Ｂ５］に記載の方法。

［Ｂ７］前記第二ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンが有するピークがＣｄＴｅ｛４２２｝ピークのみである、前記［Ｂ５］または［Ｂ６］に記載の方法。

［Ｂ８］前記第二ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶から得られる｛４２２｝反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブがシングルピークである、前記［Ｂ５］～［Ｂ７］のいずれかに記載の方法。

［Ｂ９］前記単結晶ＣｄＴｅ基板が{１１１}ＣｄＴｅ基板である、前記［Ｂ１］～［Ｂ４］のいずれかに記載の方法。

［Ｂ１０］前記第二ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて、最も強いピークがＣｄＴｅ｛１１１｝ピークであり、かつ、２番目に強いピークの強度が該ＣｄＴｅ｛１１１｝ピークの強度の１／１０以下である、前記［Ｂ９］に記載の方法。

［Ｂ１１］前記第二ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンが有するピークがＣｄＴｅ｛１１１｝ピークのみである、前記［Ｂ９］または前記［Ｂ１０］に記載の方法。

［Ｂ１２］前記第二ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶から得られる｛１１１｝反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブがシングルピークである、前記［Ｂ９］～［Ｂ１１］のいずれかに記載の方法。

［Ｂ１３］前記単結晶ＣｄＴｅ基板が｛１００｝ＣｄＴｅ基板である、前記［Ｂ１］～［Ｂ４］のいずれかに記載の方法。

［Ｂ１４］前記第二ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャン

から得られるＸＲＤパターンにおいて、最も強いピークがＣｄＴｅ｛４００｝ピークであり、かつ、２番目に強いピークの強度が該ＣｄＴｅ｛４００｝ピークの強度の１／１０以下である、前記［Ｂ１３］に記載の方法。

［Ｂ１５］前記第二ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンが有するピークがＣｄＴｅ｛４００｝ピークのみである、前記［Ｂ１３］または［Ｂ１４］に記載の方法。

［Ｂ１６］前記第二ステップで形成されるＣｄＴｅ結晶から得られる｛４００｝反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブがシングルピークである、前記［Ｂ１３］～［Ｂ１５］のいずれかに記載の方法。

［Ｂ１７］前記有機Ｔｅ化合物がジイソプロピルテルルを含む、前記［Ｂ１］～［Ｂ１６］のいずれかに記載の方法。

［Ｂ１８］前記［Ｂ１］～［Ｂ１７］のいずれかに記載の方法でＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる工程を含む、放射線検出器用半導体の製造方法。

[0009] また、本発明の実施形態には以下の［Ｃ１］～［Ｃ１７］が含まれる。

［Ｃ１］ＣｄＴｅ以外の単結晶基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる方法であって、次のステップを有する方法：

（ｉ）ＣｄＴｅ以外の単結晶基板を準備する第一ステップ、および、

（ｉｉ）単体Ｃｄと有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該ＣｄＴｅ以外の単結晶基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる第二ステップ。

［Ｃ２］前記第二ステップの前に前記ＣｄＴｅ以外の単結晶基板がリアクター内に置かれ、前記第二ステップでは該リアクター内に単体Ｃｄ蒸気と有機Ｔｅ化合物蒸気が供給される、前記［Ｃ１］に記載の方法。

［Ｃ３］前記単体Ｃｄ蒸気を、前記リアクター内に置いた金属Ｃｄから発生させる、前記［Ｃ２］に記載の方法。

［Ｃ４］前記第二ステップではＣｄＴｅ結晶が二次元的に成長する、前記［Ｃ１］～［Ｃ３］のいずれかに記載の方法。

［Ｃ５］前記有機Ｔｅ化合物がジイソプロピルテルルを含む、前記［Ｃ１］～［Ｃ４］のいずれかに記載の方法。

［Ｃ６］前記［Ｃ１］～［Ｃ５］のいずれかに記載の方法でＣｄＴｅ以外の単結晶基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる工程を含む、放射線検出器用半導体の製造方法。

[0010] また、本発明の実施形態には以下の［Ｄ１］～［Ｄ３５］が含まれる。

［Ｄ１］単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる方法であって、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶Ｓｉ基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる成長ステップ、を有する方法。

［Ｄ２］単結晶Ｓｉ基板を準備する準備ステップ、及び
該準備した単結晶Ｓｉ基板を、還元性ガス又は不活性ガス中でベークするベーキングステップ、を含む、［Ｄ１］に記載の方法。

［Ｄ３］前記ベーキングステップは、前記単結晶Ｓｉ基板の表面上に他の成分を体積させることなく行われる、［Ｄ２］に記載の方法。

［Ｄ４］前記ベーキングステップは、前記単結晶Ｓｉ基板の表面を清浄化する、［Ｄ２］または［Ｄ３］に記載の方法。

［Ｄ５］前記準備ステップで準備された単結晶Ｓｉ基板は、表面酸化膜を有する、［Ｄ２］～［Ｄ４］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ６］前記単結晶Ｓｉ基板は、｛２１１｝Ｓｉ基板である、［Ｄ１］～［Ｄ５］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ７］前記ベーキングステップにおいて用いられるガスは、H_2を含むガスである、［Ｄ２］～［Ｄ５］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ８］前記Ｔｅ源は、有機Ｔｅ化合物である、［Ｄ１］～［Ｄ７］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ９］前記成長ステップにおけるＣｄＴｅ堆積温度が５７０℃以上である、［Ｄ１］～［Ｄ８］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ１０］成長ステップで得られるＣｄＴｅ結晶は、２θ／ωスキャンから

得られるＸＲＤパターンにおいて、最も強いピークがＣｄＴｅ｛４２２｝ピークである、［Ｄ１］～［Ｄ９］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ１１］前記単結晶Ｓｉ基板と、前記成長ステップで得られるＣｄＴｅ結晶は、同一の結晶面を有する、［Ｄ１］～［Ｄ１０］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ１２］［Ｄ１］～［Ｄ１１］のいずれかに記載の方法で単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる工程を含む、放射線検出器用半導体の製造方法。

［Ｄ１３］基板上にＣｄＴｅを堆積させるための気相堆積装置であって、

ホットウォール型のリアクターと、

基板を支持するために該リアクター内に配置されたサセプタと、

該サセプタによって支持される基板を加熱するために該リアクターの外部に配置された第一ヒーターと、

該リアクター内に配置されたＣｄリザーバーと、

該Ｃｄリザーバーに収容される金属Ｃｄを加熱するために該リアクターの外部に配置された第二ヒーターと、

配管を介して該リアクター内に供給される有機Ｔｅ化合物を気化させるために該リアクターの外部に配置されたバブラーと、を備える気相堆積装置。

[0011] ［Ｄ１４］単結晶ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる方法であって、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶ＣｄＴｅ基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる成長ステップ、を有する方法。

［Ｄ１５］単結晶ＣｄＴｅ基板を準備する準備ステップ、及び

該準備した単結晶ＣｄＴｅ基板を、還元性ガス又は不活性ガス中でベークするベーキングステップ、を含む、［Ｄ１４］に記載の方法。

［Ｄ１６］前記ベーキングステップは、前記単結晶ＣｄＴｅ基板の表面上に他の成分を堆積させることなく行われる、［Ｄ１５］に記載の方法。

［Ｄ１７］前記ベーキングステップは、前記単結晶ＣｄＴｅ基板の表面を清

浄化する、［Ｄ１５］又は［Ｄ１６］に記載の方法。

［Ｄ１８］前記準備ステップで準備された単結晶ＣｄＴｅ基板は、表面酸化膜を有する、［Ｄ１５］～［Ｄ１７］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ１９］前記単結晶ＣｄＴｅ基板は、｛２１１｝ＣｄＴｅ基板である、［Ｄ１４］～［Ｄ１８］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ２０］前記ベーキングステップにおいて用いられるガスは、H_2を含むガスである、［Ｄ１５］～［Ｄ１８］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ２１］前記Ｔｅ源は、有機Ｔｅ化合物である、［Ｄ１４］～［Ｄ２０］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ２２］前記成長ステップにおけるＣｄＴｅ堆積温度が５７０℃以上である、［Ｄ１４］～［Ｄ２１］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ２３］成長ステップで得られるＣｄＴｅ結晶は、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて、最も強いピークがＣｄＴｅ｛４２２｝ピークである、［Ｄ１４］～［Ｄ２２］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ２４］前記単結晶ＣｄＴｅ基板と、前記成長ステップで得られるＣｄＴｅ結晶は、同一の結晶面を有する、［Ｄ１４］～［Ｄ２３］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ２５］［Ｄ１４］～［Ｄ２４］のいずれかに記載の方法で単結晶ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる工程を含む、放射線検出器用半導体の製造方法。

［Ｄ２６］ＣｄＴｅ以外の単結晶基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる方法であって、

単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、ＣｄＴｅ以外の単結晶基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる成長ステップ、を有する方法。

［Ｄ２７］ＣｄＴｅ以外の単結晶基板を準備する準備ステップ、及び

該準備したＣｄＴｅ以外の単結晶基板を、還元性ガス又は不活性ガス中でベークするベーキングステップ、を含む、［Ｄ２６］に記載の方法。

［Ｄ２８］前記ベーキングステップは、前記ＣｄＴｅ以外の単結晶基板に他の成分を堆積させることなく行われる、［Ｄ２７］に記載の方法。

［Ｄ２９］前記ベーキングステップは、前記ＣｄＴｅ以外の単結晶基板の表面を清浄化する、［Ｄ２７］又は［Ｄ２８］に記載の方法。

［Ｄ３０］前記準備ステップで準備されたＣｄＴｅ以外の単結晶基板は、表面酸化膜を有する、［Ｄ２７］～［Ｄ２９］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ３１］前記ベーキングステップにおいて用いられるガスは、H_2を含むガスである、［Ｄ２７］～［Ｄ３０］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ３２］前記Ｔｅ源は、有機Ｔｅ化合物である、［Ｄ２６］から［Ｄ３１］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ３３］前記成長ステップにおけるＣｄＴｅ堆積温度が５７０℃以上である、［Ｄ２６］から［Ｄ３２］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ３４］前記ＣｄＴｅ以外の単結晶基板と、前記成長ステップで得られるＣｄＴｅ結晶は、同一の結晶面を有する、［Ｄ２６］～［Ｄ３３］のいずれかに記載の方法。

［Ｄ３５］［Ｄ２６］～［Ｄ３４］のいずれかに記載の方法でＣｄＴｅ以外の単結晶基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる工程を含む、放射線検出器用半導体の製造方法。

発明の効果

[0012] 単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるための新規な方法が提供される。

また、単結晶ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるための新規な方法が提供される。

また、ＣｄＴｅ以外の単結晶基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるための新規な方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図１は、気相堆積装置の模式図を示す。

[図2]図２は、気相堆積装置の模式図を示す。

[図3]図３は、気相堆積装置の模式図を示す。

[図4]図４は、気相堆積装置の模式図を示す。

[図5]図５（ａ）～（ｅ）は、それぞれ、ＣｄＴｅ膜の鳥瞰ＳＥＭ像を示す（図面代用写真）。

[図6]図６（ａ）および（ｂ）は、それぞれ、ＣｄＴｅ膜の断面ＳＥＭ像を示す（図面代用写真）。

[図7]図７は、ＸＲＤ分析におけるＸ線発生器と試料（ＣｄＴｅ膜）とＸ線検出器の配置を示す図面である。

[図8A]図８（ａ）は、２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図8B]図８（ｂ）は、２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図8C]図８（ｃ）は、２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図8D]図８（ｄ）は、２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図8E]図８（ｅ）は、２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図9]図９は、（２１１）Ｓｉ基板上に堆積されたＣｄＴｅ膜から得た（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブ（線源：ＣｕＫα）を示す。

[図10A]図１０（ａ）は、２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図10B]図１０（ｂ）は、２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図10C]図１０（ｃ）は、２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図11]図１１は、実験１のＣｄＴｅ膜の鳥瞰ＳＥＭ像（左）と断面ＳＥＭ像（右）を示す（図面代用写真）。

[図12]図１２は、ＸＲＤ分析におけるＸ線発生器と試料（ＣｄＴｅ膜）とＸ線検出器の配置を示す図面である。

[図13]図１３は、実験１の２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図14]図１４は、実験１のＣｄＴｅ膜から得た（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブ（線源：ＣｕＫα）を示す。

[図15]図１５は、実験２のＣｄＴｅ膜の鳥瞰ＳＥＭ像（左）と断面ＳＥＭ像（右）を示す（図面代用写真）。

[図16]図１６は、実験２の２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図17]図１７は、実験２のＣｄＴｅ膜から得た（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブ（線源：ＣｕＫα）を示す。

[図18]図１８は、実験３のＣｄＴｅ膜の鳥瞰ＳＥＭ像（左）と断面ＳＥＭ像（右）を示す（図面代用写真）。

[図19]図１９は、実験３の２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図20]図２０は、実験３のＣｄＴｅ膜から得た（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブ（線源：ＣｕＫα）を示す。

[図21]図２１は、実験４のＣｄＴｅ膜の鳥瞰ＳＥＭ像（左）と断面ＳＥＭ像（右）を示す（図面代用写真）。

[図22]図２２は、実験４の２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図23]図２３は、実験４のＣｄＴｅ膜から得た（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブ（線源：ＣｕＫα）を示す。

[図24]図２４は、実験５のＣｄＴｅ膜の鳥瞰ＳＥＭ像（左）と断面ＳＥＭ像（右）を示す（図面代用写真）。

[図25]図２５は、実験５の２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図26]図２６は、実験５のＣｄＴｅ膜から得た（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブ（線源：ＣｕＫα）を示す。

[図27]図２７は、実験６のＣｄＴｅ膜の鳥瞰ＳＥＭ像（左）と断面ＳＥＭ像（右）を示す（図面代用写真）。

[図28]図２８は、実験６の２θ／ωスキャンから得たＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンを示す。

[図29]図２９は、実験６のＣｄＴｅ膜から得た（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブ（線源：ＣｕＫα）を示す。

発明を実施するための形態

[0014] １．気相堆積装置

実施形態に係るＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法を実施するうえで、好ましく用いることのできる気相堆積装置の一例を、図１に模式的に示す。

図１を参照すると、気相堆積装置１００は、ホットウォール型のリアクター１１１と、基板を支持するために該リアクター内に配置されたサセプタ１１２と、該サセプタによって支持される基板を加熱するために該リアクターの外部に配置された第一ヒーター１１３と、該リアクター内に配置されたＣｄリザーバー１１４と、該Ｃｄリザーバーに収容される金属Ｃｄを加熱するために該リアクターの外部に配置された第二ヒーター１１５と、配管を介して該リアクター内に供給される有機Ｔｅ化合物を気化させるために該リアクターの外部に配置されたバブラー１２０と、を備えている。

[0015] リアクター１１１は石英管チャンバーであり得るが、限定はされない。サセプタ１１２は、例えば石英、ＳｉＣ（炭化珪素）等で形成され得る。

第一ヒーター１１３は、サセプタ１１２が配置されたゾーンを環状に取り囲んでいる。

Ｃｄリザーバー１１４は、例えば石英で形成されており、溶融した金属Ｃｄを収容することが可能である。金属Ｃｄは換言すれば単体Ｃｄである。

第二ヒーター１１５は、Ｃｄリザーバー１１４が配置されたゾーンを環状に取り囲んでいる。

[0016] リアクター１１１には、他端が第一キャリアガス供給原（図示せず）に接続された第一キャリアガス供給管１１６の一端が接続されている。Ｃｄリザーバーに収容される金属Ｃｄから生じる単体Ｃｄ蒸気を輸送するための第一キャリアガスが、該第一キャリアガス供給管１１６を通してリアクター１１１内に供給される。

[0017] リアクター１１１の外部には、有機Ｔｅ化合物を気化させるためのバブラー１２０が配置されている。バブラー１２０で気化された有機Ｔｅ化合物は、第二キャリアガス源（図示せず）から該バブラーに供給される第二キャリアガス（バブリングガス）と共に、Ｔｅ源供給管１１７を通じてリアクター１１１内に輸送される。

Ｔｅ源供給管１１７の途中には、他端が第三キャリアガス源（図示せず）に接続された第三キャリアガス供給管１２１の一端が接続されており、リアクター１１１に供給される有機Ｔｅ化合物蒸気を第三キャリアガスによって希釈できるようになっている。

[0018] リアクター１１１には、更に、他端がバリアガス源（図示せず）に接続されたバリアガス供給管１１８の一端が接続されている。リアクター１１１内において、Ｔｅ源供給管１１７とバリアガス共有管１１８は、前者を内管、後者を外管とする二重管を構成しており、内管から放出されるＴｅ源含有ガス流が、外管から放出されるバリアガス流により包囲されるようになっている。

リアクター１１１には、更に、排気口１１９が設けられている。排気口１１９は通常、スクラバーに接続される。

[0019] 図１に示す気相堆積装置の変形例を図２～４に例示する。図２～４では、図１に示す構成と対応する構成に同じ符号を付与している。

図２に示す気相堆積装置は、サセプタ１１２が基板を装置の底面に対して垂直に支持するように構成されている。

図３に示す気相堆積装置では、リアクター１１１が縦型で、ガス流は該リアクター内を上方から下方に向かうようになっている。

[0020] 実施形態に係るエピタキシャルＣｄＴｅ膜の形成方法は、図４に示す構成を備える気相堆積装置を用いて実施することもできる。

図４を参照すると、気相堆積装置２００は、ホットウォール型のリアクター２１１と、基板を支持するために該リアクター内に配置されたサセプタ２１２と、該サセプタによって支持される基板を加熱するために該リアクターの外部に配置された第一ヒーター２１３と、配管を介して該リアクター内に供給される有機Ｔｅ化合物を気化させるために該リアクターの外部に配置されたバブラー２２０とを備えている。

Ｃｄリザーバー２３１はチャンバー型となっており、該Ｃｄリザーバーに収容される金属Ｃｄは、該Ｃｄリザーバーの外部に配置された第二ヒーター２３２によって加熱される。

[0021] Ｃｄリザーバー２３１内で生じる単体Ｃｄ蒸気は、第一キャリアガス源（図示せず）からキャリアガス供給管２３４を通して該Ｃｄリザーバーに供給される第一キャリアガスと共に、Ｃｄ源供給管２３３を通してリアクター２１１内に輸送される。

その他、図１～４にそれぞれ示す気相堆積装置において、サセプタを回転させる機構は任意に設けることができる。

[0022] ２．単結晶Ｓｉ基板へのＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法

実施形態に係る単結晶Ｓｉ基板へのＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法は、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶Ｓｉ基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる成長ステップ、を有する。

前記成長方法は、さらに単結晶Ｓｉ基板を準備する準備ステップ、及び該準備した単結晶Ｓｉ基板を、還元性ガス又は不活性ガス中でベークするベーキングステップを含むことが好ましい。準備ステップとベーキングステップは前記成長ステップの前に実施されることが好ましい。

[0023] また、実施形態に係るＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法は、主たるステップとして、次の３つのステップを有してもよい。

（ｉ）単結晶Ｓｉ基板を準備する第一Ａステップ。

（ｉｉ）該第一ステップで準備した単結晶Ｓｉ基板を、還元性ガス又は不活性ガス、好ましくはH_2を含むベーキングガス流中でベークし、その表面を清浄化する第二Ａステップ。

（ｉｉｉ）単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶Ｓｉ基板の該第二Ａステップで清浄化された表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる第三Ａステップ。第一Ａステップ及び第二Ａステップは省略してもよい。

以下、各ステップを具体的に説明する。

[0024] ２．１．第一Ａステップ

第一Ａステップでは、その上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるべき基板として単結晶Ｓｉ基板を準備する。好ましい単結晶Ｓｉ基板は｛２１１｝基板であるが、限定されない。

第一Ａステップで準備する単結晶Ｓｉ基板は表面酸化膜を有し得る。ここでいう表面酸化膜は、当該Ｓｉ基板に由来するケイ素が、該基板の外部から供給された酸素と反応して形成された、あらゆる酸化ケイ素膜を含む。

第一Ａステップで準備する単結晶Ｓｉ基板が有し得る表面酸化膜は、非意図的に形成された酸化膜と意図的に形成された酸化膜のいずれでもあり得るし、どのようにして形成された酸化膜であっても、また、どのような条件下で形成された酸化膜であってもよい。

[0025] 第一Ａステップで準備する単結晶Ｓｉ基板が有し得る表面酸化膜の一例は、自然酸化膜（非意図的に形成された酸化膜）である。一般には、空気中で室温下形成される酸化膜、ＲＣＡ洗浄のような化学洗浄に伴い形成される酸化膜、超純水によるＳｉウエハの洗浄過程で形成される酸化膜等が、自然酸化膜に分類される。

第一Ａステップで準備する単結晶Ｓｉ基板が有し得る表面酸化膜の他の一例は、熱酸化膜、熱硝酸溶液などの酸化剤による処理で形成された酸化膜等、意図的な酸化処理により形成された酸化膜である。Ｓｉ基板の表面クリー

ニング法として知られる石坂－白木法で形成される化学酸化膜も、ここに分類することができる。石坂－白木法の詳細はA. Ishizaka, et al, “Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE”, J. Electrochem. Soc., Vol. 133, pp 666-671 (1986)を参照されたい。

[0026] 第一Ａステップで準備する単結晶Ｓｉ基板が有し得る表面酸化膜は、非意図的な酸化により生じた酸化ケイ素からなる部分と、意図的な酸化処理で形成された酸化ケイ素からなる部分とを含むものであり得る。

更に、第一Ａステップで準備する単結晶Ｓｉ基板は、上述の表面酸化膜に代えて、あるいは上述の表面酸化膜に加えて、酸化ケイ素、窒化ケイ素または酸窒化ケイ素からなる堆積膜が表面に形成されたものであってもよい。

[0027] ２．２．第二Ａステップ

第二Ａステップでは、前述の第一Ａステップで準備した単結晶Ｓｉ基板を、還元性ガス又は不活性ガス、好ましくはH_2を含むベーキングガス流中でベークし、その表面を清浄化する。このステップを実行することによって、後の第三ＡステップにおいてＣｄＴｅをエピタキシャル成長させ易くなる。

ベーキングガスは還元性ガス又は不活性ガスが好ましく、還元性ガスとしてH_2のみ（１００％H_2）であることがより好ましいが、限定するものではなく、N_2、希ガス（Ｈｅ、Ｎｅ、Ａｒ等）等の不活性ガスを含有してもよい。単結晶Ｓｉ基板の表面の清浄化が困難とならない限りで、ベーキングガスがH_2と不活性ガスだけでなく他のガスを含有することも許容される。ベーキング雰囲気中にＧａあるいはＡｓが存在する必要はない。

第二Ａステップは、単結晶Ｓｉ基板の表面上に他の成分を堆積させることなく行われることが不純物による結晶のキャリアタイプ、およびキャリア濃度制御がしやすくなる点から好ましい。具体的には、ＧａやＡｓ等の元素を含む成分を含まない雰囲気で、ベーキングするといった態様が挙げられる。

[0028] また、ベーキングステップでは、単結晶Ｓｉ基板の表面を清浄化することが好ましい。本発明でいう清浄化とは、基板の表面のＣｄＴｅ堆積において

不要な成分を除去することをいい、例えばＳｉ基板の表面に存在し得る表面酸化膜を除去することが挙げられる。ベーキングステップにより、Ｓｉ基板の表面を十分に清浄化することにより、ＣｄＴｅを堆積することが容易となる。

単結晶Ｓｉ基板が表面酸化膜を有する場合には、これを除去することが好ましいことから、その厚さに応じてベーキング温度およびベーキング時間を設定する。

ベーキング中の単結晶Ｓｉ基板の温度であるベーキング温度は、通常５００℃以上、好ましくは７００℃以上、より好ましくは８００℃以上、更に好ましくは８５０℃以上、特に好ましくは９００℃以上、最も好ましくは９５０℃以上であり、Ｓｉの融点未満とする。ベーキング温度が高い程、表面の清浄化に必要な時間は短くなるが、ベーキング容器の熱劣化も速くなることに注意が必要である。

また、ベーキング時間は、通常１分以上、好ましくは５分以上、より好ましくは１０分以上、更に好ましくは１５分以上、特に好ましくは２０分以上である。

単結晶Ｓｉ基板が有する表面酸化膜の少なくとも一部は、上述のベーキングの前に、湿式または乾式の化学エッチングで除去してもよい。湿式法で用い得るエッチング溶液としては、ＨＦ水溶液（フッ化水素酸）や、NH_4F（フッ化アンモニウム）を含む水溶液が好ましく例示される。

[0029] ２．３．第三Ａステップ

第三Ａステップでは、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、第一Ａステップで準備した単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅを気相から堆積させる。

具体的には、単結晶Ｓｉ基板を内部に設置したリアクター内に、単体Ｃｄ蒸気と単体Ｔｅ蒸気又は有機Ｔｅ化合物蒸気を供給する。単結晶Ｓｉ基板は、堆積するＣｄＴｅの結晶化に必要な最低温度よりも高い温度に加熱する。該単結晶Ｓｉ基板の表面が前述の第二ステップで清浄化されているとき、該

表面上においてＣｄＴｅ結晶のエピタキシャル成長が起こり易くなる。

[0030] エピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンは、特定のピークが強いものとなる。例えば、｛２１１｝Ｓｉ基板上にエピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の場合、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて｛４２２｝ピークが最も強く、２番目に強いピークの強度は、｛４２２｝ピークの１／１０未満、更には１／１００未満であり得る。該比率が小さい程、成長したＣｄＴｅの結晶性が高く、好ましい。

[0031] 特に好ましい例では、第三Ａステップにおいて、ＣｄＴｅ結晶の二次元成長が生じる。二次元成長とは、結晶が基板表面を切れ目なく覆う層を形成するように成長する成長モードのことをいう。

二次元成長により形成されるＣｄＴｅ結晶層における層厚の面内変動は、中央値に対して好ましくは±５０％である。

ＣｄＴｅ結晶の二次元成長は、例えば、堆積温度の最適化により実現することができる。

[0032] Ｔｅ源に用いる単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物は特に限定されないが、有機Ｔｅ化合物の好適例としては、ジメチルテルル［$(CH_3)_2Te$］、ジエチルテルル［$(C_2H_5)_2Te$］、ジイソプロピルテルル［$(CH_3)_2CH-Te-CH(CH_3)_2$］、ジターシャリーブチルテルル［$(CH_3)_3C-Te-C(CH_3)_3$］およびジイソプロピルジテルル［$(CH_3)_2CH-Te-Te-CH(CH_3)_2$］が挙げられる。ここに挙げた有機Ｔｅ化合物の熱分解温度はいずれも５００℃以下である。

ＣｄＴｅの堆積温度は特に限定されないが、通常５７０℃以上、より好ましくは６００℃以上であり、通常７３０℃以下、より好ましくは７２０℃以下である。

[0033] ２．４．好ましい実施形態

ここでは、図１に示す気相堆積装置１００を用いて、｛２１１｝Ｓｉ基板上にＣｄＴｅ結晶をエピタキシャル成長させる例について説明する。

＜基板の準備およびリアクター内への設置＞

表面酸化膜を有する｛２１１｝Ｓｉ基板を準備する。表面酸化膜は自然酸化膜であってもよいし、石坂－白木法で用いられる手順により形成された化学酸化膜であってもよい。

次いで、準備した｛２１１｝Ｓｉ基板をサセプタ１１２上にセットしたうえで、そのサセプタをリアクター１１１内の、第一ヒーター１１３によって環状に取り囲まれたゾーンに置く。

Ｃｄリザーバーへの金属Ｃｄの投入は、Ｓｉ基板をリアクター内に設置する前に済ませておく。

[0034] ＜基板のベーキング＞

リアクター１１１内にＳｉ基板を設置した後、該リアクター内にH_2を含むベーキングガスを供給する。

気相堆積装置１００にベーキングガス用の配管を設ける必要はなく、第一キャリアガス、第三キャリアガスおよび／またはバリアガスを供給するための配管を利用して、ベーキングガスをリアクター１１１内に供給することができる。第一キャリアガス、第三キャリアガスおよび／またはバリアガスの組成と、ベーキングガスの組成とを、同じとすることもできる。

ベーキングガスの供給開始以降は、排気口１１９に接続した外部の排気手段、例えばファンを用いて、リアクター１１１内の圧力を例えば０．８～１．０ａｔｍの範囲内に制御する。

[0035] リアクター内がベーキングガスで置換された後、第一ヒーター１１３による基板の加熱を開始する。

ベーキング温度は、好ましくは９００℃以上、より好ましくは１０００℃以上である。リアクター１１１が石英管チャンバーである場合、ベーキング温度は１３００℃以下とすることが好ましい。ベーキング温度は１１００℃以下でも目的を達成することが可能である。

｛２１１｝Ｓｉ基板が有する表面酸化膜の厚さにもよるが、ベーキング時間は好ましくは３０分以上である。

[0036] ＜ＣｄＴｅの堆積＞

ベーキング後、第一ヒーター１１３の出力を下げて、｛２１１｝Ｓｉ基板の温度を所定の堆積温度まで下げる。ベーキングガスは、基板温度を降下させている間も流し続ける。基板をリアクター１１１から取り出す必要はなく、ＣｄＴｅの堆積開始までの間、基板表面はベーキングにより清浄化されたままの状態に保たれる。基板をリアクターから取り出す必要がないことは、プロセスを簡略化できるという点でも好都合である。

[0037] 基板温度の制御と同時に、第二ヒーター１１５によってＣｄリザーバー１１４内の金属Ｃｄを融点より高い所定温度まで加熱し、融解させる。

金属Ｃｄの温度は、基板温度より低く設定することが好ましく、より好ましくは金属Ｃｄと基板の温度差を１００℃以上とする。そうすることによって、基板上に金属Ｃｄが堆積することを防止できる。

基板および金属Ｃｄの温度がそれぞれ所定値に達したら、第一キャリアガス、第三キャリアガスおよびバリアガスの組成および流量を各々所定の組成および値に設定するとともに、第二キャリアガスの供給を開始する。

第一キャリアガス、第二キャリアガス、第三キャリアガスおよびバリアガスの組成は、それぞれ１００％H_2であることが好ましいが、限定はされない。各ガスは、ＣｄＴｅ結晶のエピタキシャル成長が阻害されない限りで、H_2以外のガスを含んでもよい。H_2以外のガスの一例は不活性ガス、すなわちN_2または希ガス（Ｈｅ、Ｎｅ、Ａｒ等）であるが、限定はされない。

[0038] 第二キャリアガスの供給を開始すると、バブラー１２０で発生する有機Ｔｅ化合物蒸気がＴｅ源供給管１１７を通してリアクター１１１内に輸送される。リアクター１１１内に運ばれた有機Ｔｅ化合物蒸気は、第一ヒーター１１３による加熱を受けて分解するとともに、金属Ｃｄの気化により生じた単体Ｃｄ蒸気と反応してＣｄＴｅを生じる。生成したＣｄＴｅの少なくとも一部が、｛２１１｝Ｓｉ基板上に堆積する。この際の堆積温度は５７０℃以上であってよく、６００℃以上であってよい。

[0039] 堆積条件が適切に設定されたとき、｛２１１｝Ｓｉ基板上ではＣｄＴｅ結

晶がエピタキシャル成長する。好ましい例では、ＣｄＴｅ結晶の二次元成長が起こる。特に好ましい例では、二次元成長したＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンが有するピークが、ＣｄＴｅ｛４２２｝ピークのみとなる。

[0040] ３．単結晶ＣｄＴｅ基板へのＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法

実施形態に係る単結晶ＣｄＴｅ基板へのＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法は、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶ＣｄＴｅ基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる成長ステップ、を有する。

前記成長方法は、さらに単結晶ＣｄＴｅ基板を準備する準備ステップ、及び該準備した単結晶ＣｄＴｅ基板を、還元性ガス又は不活性ガス中でベークするベーキングステップ、を含むことが好ましい。準備ステップとベーキングステップは前記成長ステップの前に実施されることが好ましい。

[0041] ３Ａ．単結晶ＣｄＴｅ基板上のＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法

実施形態に係るＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法は、主たるステップとして、次の２つのステップを有してもよい。

（ｉ）単結晶ＣｄＴｅ基板を準備する第一Ｂステップ。

（ｉｉ）単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該ＣｄＴｅ基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる第二Ｂステップ。

以下、各ステップを具体的に説明する。

[0042] ３Ａ．１．第一Ｂステップ

第一Ｂステップでは、その上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるべき基板として単結晶ＣｄＴｅ基板を準備する。好ましい単結晶ＣｄＴｅ基板は、基板の入手しやすさの点から｛２１１｝ＣｄＴｅ基板、｛１１１｝ＣｄＴｅ基板、｛１００｝ＣｄＴｅ基板であるが、限定されない。

ＣｄＴｅは、ＣｄＴｅバルク基板でも、異種基板上に成長したＣｄＴｅ層でもよく、市販のものや非特許文献１～３等に記載の公知の方法で得られる

。また、単結晶Ｓｉ基板に、第二Ｂステップと同様に単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて製造してもよい。

単結晶のＳｉ基板に第二Ｂステップを適用する場合は、事前に単結晶Ｓｉ基板を、還元性ガス又は不活性ガス、好ましくはH_2を含むベーキングガス流中でベークし、その表面を清浄化する。このステップを実行することによって、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物からＣｄＴｅをエピタキシャル成長させ易くなる。

ベーキングガスは還元性ガス又は不活性ガスが好ましく、還元性ガスとしてH_2のみ（１００％H_2）であることが好ましいが、限定するものではなく、N_2、希ガス（Ｈｅ、Ｎｅ、Ａｒ等）等の不活性ガスを含有してもよい。単結晶ＣｄＴｅ基板の表面の清浄化が困難とならない限りで、ベーキングガスがH_2と不活性ガスだけでなく他のガスを含有することも許容される。ベーキング雰囲気中にＧａあるいはＡｓが存在する必要はない。

第一Ｂステップは、単結晶ＣｄＴｅ基板の表面上に他の成分を堆積させることなく行われることが不純物による結晶のキャリアタイプ、およびキャリア濃度制御がしやすくなる点から好ましい。具体的には、ＧａやＡｓ等の元素を含む成分を含まない雰囲気で、ベーキングするといった態様が挙げられる。

[0043] ベーキング中の単結晶ＣｄＴｅ基板の温度であるベーキング温度は、ＣｄＴｅの融点未満とする。ベーキング温度が高い程、表面の清浄化に必要な時間は短くなるが、ベーキング容器の熱劣化も速くなることに注意が必要である。

単結晶ＣｄＴｅ基板が表面酸化膜を有する場合には、これを除去することが好ましいことから、その厚さに応じてベーキング温度およびベーキング時間を設定する。

単結晶ＣｄＴｅ基板が有する表面酸化膜の少なくとも一部は、上述のベーキングの前に、湿式または乾式の化学エッチングで除去してもよい。湿式法で用い得るエッチング溶液としては、ＨＦ水溶液（フッ化水素酸）や、NH_4

Ｆ（フッ化アンモニウム）を含む水溶液が好ましく例示される。

[0044] ３Ａ．２．第二Ｂステップ

第二Ｂステップでは、単体Ｃｄと有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、第一Ｂステップで準備したＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅを気相から堆積させる。

具体的には、単結晶ＣｄＴｅ基板を内部に設置したリアクター内に、単体Ｃｄ蒸気と有機Ｔｅ化合物蒸気を供給する。単結晶ＣｄＴｅ基板は、堆積するＣｄＴｅの結晶化に必要な最低温度よりも高い温度に加熱する。

[0045] エピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンは、特定のピークが強いものとなる。例えば、｛２１１｝ＣｄＴｅ基板上にエピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の場合、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて｛４２２｝ピークが最も強く、２番目に強いピークの強度は、｛４２２｝ピークの１／１０未満、更には１／１００未満であり得る。該比率が小さい程、成長したＣｄＴｅの結晶性が高く、好ましい。

[0046] また、例えば、｛１１１｝ＣｄＴｅ基板上にエピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の場合、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて｛１１１｝ピークが最も強く、２番目に強いピークの強度は、｛１１１｝ピークの１／１０未満、更には１／１００未満であり得る。該比率が小さい程、成長したＣｄＴｅの結晶性が高く、好ましい。

[0047] また、例えば、｛１００｝ＣｄＴｅ基板上にエピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の場合、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて｛４００｝ピークが最も強く、２番目に強いピークの強度は、｛４００｝ピークの１／１０未満、更には１／１００未満であり得る。該比率が小さい程、成長したＣｄＴｅの結晶性が高く、好ましい。

[0048] 特に好ましい例では、第二Ｂステップにおいて、ＣｄＴｅ結晶の二次元成長が生じる。二次元成長とは、結晶が基板表面を切れ目なく覆う層を形成するように成長する成長モードのことをいう。

二次元成長により形成されるＣｄＴｅ結晶層における層厚の面内変動は、中央値に対して好ましくは±５０％である。

ＣｄＴｅ結晶の二次元成長は、例えば、堆積温度の最適化により実現することができる。

[0049] Ｔｅ源に用いる単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物は特に限定されないが、有機Ｔｅ化合物の好適例としては、ジメチルテルル［$(CH_3)_2Te$］、ジエチルテルル［$(C_2H_5)_2Te$］、ジイソプロピルテルル［$(CH_3)_2CH-Te-CH(CH_3)_2$］、ジターシャリーブチルテルル［$(CH_3)_3C-Te-C(CH_3)_3$］およびジイソプロピルジテルル［$(CH_3)_2CH-Te-Te-CH(CH_3)_2$］が挙げられる。ここに挙げた有機Ｔｅ化合物の熱分解温度はいずれも５００℃以下である。

ＣｄＴｅの堆積温度は特に限定されないが、通常５７０℃以上、より好ましくは６００℃以上であり、通常７３０℃以下、より好ましくは７２０℃以下である。

[0050] ３Ｂ．ＣｄＴｅ以外の単結晶基板上のＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法

別の実施形態に係るＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法は、ＣｄＴｅ以外の単結晶（ＧａＡｓ、サファイア、ＣｄＺｎＴｅ、ＣｄＨｇＴｅ、ＧａＮ等）基板上にＣｄＴｅのエピタキシャル成長を行う方法であり、主たるステップとして、次の２つのステップを有する。

（ｉ）ＣｄＴｅ以外の単結晶基板を準備する第一Ｃステップ。

（ｉｉ）単体Ｃｄと有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる第二Ｃステップ。

[0051] ３Ｂ．１．第一Ｃステップ

第一Ｃステップでは、その上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させるべき基板としてＣｄＴｅ以外の単結晶基板を準備する。好ましい単結晶基板は、ＧａＡｓ、サファイア、ＣｄＺｎＴｅ、ＣｄＨｇＴｅ、ＧａＮ等の基板であるが、限定されない。なお、第一ＣステップおけるＣｄＴｅ以外の単結晶には、Ｓｉ単結晶を含まないことが好ましい。

[0052] ３Ｂ．２．第二Ｃステップ

第二Ｃステップでは、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、第一Ｃステップで準備した基板上にＣｄＴｅを気相から堆積させる。

具体的には、基板を内部に設置したリアクター内に、単体Ｃｄ蒸気と有機Ｔｅ化合物蒸気を供給する。基板は、堆積するＣｄＴｅの結晶化に必要な最低温度よりも高い温度に加熱する。

[0053] エピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンは、特定のピークが強いものとなる。例えば、｛２１１｝ＧａＡｓ基板上にエピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の場合、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて｛４２２｝ピークが最も強く、２番目に強いピークの強度は、｛４２２｝ピークの１／１０未満、更には１／１００未満であり得る。該比率が小さい程、成長したＣｄＴｅの結晶性が高く、好ましい。

[0054] また、例えば、｛１１１｝ＧａＡｓ基板上にエピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の場合、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて｛１１１｝ピークが最も強く、２番目に強いピークの強度は、｛１１１｝ピークの１／１０未満、更には１／１００未満であり得る。該比率が小さい程、成長したＣｄＴｅの結晶性が高く、好ましい。

[0055] また、例えば、｛１００｝ＧａＡｓ基板上にエピタキシャル成長したＣｄＴｅ結晶の場合、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて｛４００｝ピークが最も強く、２番目に強いピークの強度は、｛４００｝ピークの１／１０未満、更には１／１００未満であり得る。該比率が小さい程、成長したＣｄＴｅの結晶性が高く、好ましい。

[0056] 特に好ましい例では、第二Ｃステップにおいて、ＣｄＴｅ結晶の二次元成長が生じる。二次元成長とは、結晶が基板表面を切れ目なく覆う層を形成するように成長する成長モードのことをいう。

二次元成長により形成されるＣｄＴｅ結晶層における層厚の面内変動は、

中央値に対して好ましくは±５０％である。

ＣｄＴｅ結晶の二次元成長は、例えば、堆積温度の最適化により実現することができる。

[0057] Ｔｅ源に用いる単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物は特に限定されないが、有機Ｔｅ化合物の好適例としては、ジメチルテルル［$(CH_3)_2Te$］、ジエチルテルル［$(C_2H_5)_2Te$］、ジイソプロピルテルル［$(CH_3)_2CH-Te-CH(CH_3)_2$］、ジターシャリーブチルテルル［$(CH_3)_3C-Te-C(CH_3)_3$］およびジイソプロピルジテルル［$(CH_3)_2CH-Te-Te-CH(CH_3)_2$］が挙げられる。ここに挙げた有機Ｔｅ化合物の熱分解温度はいずれも５００℃以下である。

ＣｄＴｅの堆積温度は特に限定されないが、通常５７０℃以上、より好ましくは６００℃以上であり、通常７３０℃以下、より好ましくは７２０℃以下である。

[0058] ３Ｃ．好ましい実施形態

ここでは、図１に示す気相堆積装置１００を用いて、｛２１１｝ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅ結晶をエピタキシャル成長させる例について説明する。

＜基板の準備およびリアクター内への設置＞

｛２１１｝ＣｄＴｅ基板を準備する。

次いで、準備した｛２１１｝ＣｄＴｅ基板をサセプタ１１２上にセットしたうえで、そのサセプタをリアクター１１１内の、第一ヒーター１１３によって環状に取り囲まれたゾーンに置く。

Ｃｄリザーバーへの金属Ｃｄの投入は、｛２１１｝ＣｄＴｅ基板をリアクター内に設置する前に済ませておく。

[0059] ＜ＣｄＴｅの堆積＞

｛２１１｝ＣｄＴｅ基板の設置後、｛２１１｝ＣｄＴｅ基板の温度を所定の堆積温度に調整する。

[0060] 基板温度の制御と同時に、第二ヒーター１１５によってＣｄリザーバー１１４内の金属Ｃｄを融点より高い所定温度まで加熱し、融解させる。

金属Ｃｄの温度は、基板温度より低く設定することが好ましく、より好ましくは金属Ｃｄと基板の温度差を１００℃以上とする。そうすることによって、基板上に金属Ｃｄが堆積することを防止できる。

基板および金属Ｃｄの温度がそれぞれ所定値に達したら、第一キャリアガス、第三キャリアガスおよびバリアガスの組成および流量を各々所定の組成および値に設定するとともに、第二キャリアガスの供給を開始する。

第一キャリアガス、第二キャリアガス、第三キャリアガスおよびバリアガスの組成は、それぞれ１００％H_2であることが好ましいが、限定はされない。各ガスは、ＣｄＴｅ結晶のエピタキシャル成長が阻害されない限りで、H_2以外のガスを含んでもよい。H_2以外のガスの一例は不活性ガス、すなわちN_2または希ガス（Ｈｅ、Ｎｅ、Ａｒ等）であるが、限定はされない。

[0061] 第二キャリアガスの供給を開始すると、バブラー１２０で発生する有機Ｔｅ化合物蒸気がＴｅ源供給管１１７を通してリアクター１１１内に輸送される。リアクター１１１内に運ばれた有機Ｔｅ化合物蒸気は、第一ヒーター１１３による加熱を受けて分解するとともに、金属Ｃｄの気化により生じた単体Ｃｄ蒸気と反応してＣｄＴｅを生じる。生成したＣｄＴｅの少なくとも一部が、｛２１１｝ＣｄＴｅ基板上に堆積する。この際の堆積温度は５７０℃以上であってよく、６００℃以上であってよい。

[0062] 堆積条件が適切に設定されたとき、｛２１１｝ＣｄＴｅ基板上ではＣｄＴｅ結晶がエピタキシャル成長する。好ましい例では、ＣｄＴｅ結晶の二次元成長が起こる。特に好ましい例では、二次元成長したＣｄＴｅ結晶の２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンが有するピークが、ＣｄＴｅ｛４２２｝ピークのみとなる。

[0063] ４．用途

実施形態に係るＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法を用いることによって、単結晶Ｓｉ基板上に様々な厚さのＣｄＴｅ結晶層を成長させることができる。

一例では、実施形態に係る方法で厚く成長させたＣｄＴｅ結晶層から単結

晶Ｓｉ基板を除去して、自立基板としても利用可能なバルクＣｄＴｅ結晶を得ることができる。

他の一例では、実施形態に係る方法で成長させたＣｄＴｅ結晶層を、単結晶Ｓｉ基板と結合したままの状態で用いて、放射線検出器や太陽電池のような半導体デバイスを構成することができる。

[0064] 上記の用途において、実施形態に係る方法をＣｄＴｅ結晶の成長に用いることは、有機Ｃｄ化合物をＣｄ源に用いてＣｄＴｅ結晶を成長させる方法と比べてコスト面で有利である。なぜなら、有機Ｃｄ化合物の合成プロセスを経由することなく、単体Ｃｄをそのまま原料として用いるからである。高純度の単体Ｃｄは、同程度の純度の有機Ｃｄ化合物と比べて１／１０程度の低価格で入手することが可能である。

[0065] 更に他の一例では、実施形態に係るＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法を用いてＳｉ基板上に形成したＣｄＴｅ膜を、バッファ層として利用することができる。すなわち、単結晶Ｓｉ基板上に、実施形態に係る方法でＣｄＴｅエピタキシャル膜を成長させた後、その上に更に別の半導体結晶層を成長させる。この別の半導体結晶層から、目的とするバルク半導体結晶あるいは半導体デバイスが製造される。

ここでいう別の半導体結晶層は、ＨｇＣｄＴｅのような、ＣｄＴｅとは異なる組成の半導体であり得る他、本発明とは異なる方法を用いて成長されるＣｄＴｅであり得る。

[0066] 実施形態に係る方法で成長させたＣｄＴｅ結晶膜をバッファ層に用いて成長させたＨｇＣｄＴｅ結晶からは、赤外線検出器等の半導体デバイスを製造することができる。実施形態に係る方法で成長させたＣｄＴｅ結晶膜をバッファ層に用いて成長させたＣｄＴｅ結晶からは、放射線検出器や太陽電池のような半導体デバイスを製造することができる。

[0067] また、実施形態に係るＣｄＴｅのエピタキシャル成長方法を用いることによって、単結晶ＣｄＴｅ基板又はＣｄＴｅ以外の単結晶基板上に様々な厚さのＣｄＴｅ結晶層を成長させることができる。

他の一例では、実施形態に係る方法で成長させたＣｄＴｅ結晶層を用いて、放射線検出器や太陽電池のような半導体デバイスを構成することができる。

上記の用途において、実施形態に係る方法をＣｄＴｅ結晶の成長に用いることは、有機Ｃｄ化合物をＣｄ源に用いてＣｄＴｅ結晶を成長させる方法と比べてコスト面で有利である。なぜなら、有機Ｃｄ化合物の合成プロセスを経由することなく、単体Ｃｄをそのまま原料として用いるからである。高純度の単体Ｃｄは、同程度の純度の有機Ｃｄ化合物と比べて１／１０程度の低価格で入手することが可能である。

[0068] 更に他の一例では、複数枚の異種基板上にＣｄＴｅを成長させた後に、それらのエピタキシャル結晶上に本発明を用いてそれぞれ別の構造の半導体結晶層を成長させる。この別の半導体結晶層から、目的とするバルク半導体結晶あるいは半導体デバイスが製造される。

[0069] ５．実験結果Ａ

図１に示す気相堆積装置と同じ基本構成を備える気相堆積装置を用いて、（２１１）Ｓｉ基板上へのＣｄＴｅ堆積を試みた。有機Ｔｅ化合物にはジイソプロピルテルル（ＤｉＰＴｅ）を用いた。気相堆積装置のリアクターは、石英管を用いて作製した。リアクターの排気口は、排気ファンを備えたスクラバーに接続した。

[0070] ５．１．実験Ａ１

市販の（２１１）Ｓｉ基板に対し、石坂－白木法で用いられる手順に則って化学酸化処理を施した。該化学酸化処理をした（２１１）Ｓｉ基板を気相堆積装置のリアクター内にセットし、次いで、キャリアガス用の配管およびバリアガス用の配管を通してリアクター内にH_2を導入した。流量は４４６０ｓｃｃｍとした。

リアクター内がH_2で置換された後、ベーキング温度１０５０℃、ベーキング時間３０分の条件で、該基板をベークした。リアクター内の全圧は１ａｔｍとした（以後のステップにおいても同様とした）。

[0071] ベーキング後、リアクター内にH_2を流したままヒーター出力を制御して、基板温度を所定の堆積温度まで低下させた。同時に、リアクター内に設置したリザーバー内の金属Ｃｄを、融点より高い４５５℃となるように加熱した。

基板と金属Ｃｄがそれぞれ目標温度に達したところで、リアクター内に流すキャリアガスおよびバリアガスの流量を所定値に調整した。バブラーへのキャリアガス（バブリングガス）の供給は、このタイミングで開始した。バブリング温度は２９℃とした。

堆積温度は、５００℃、５５０℃、６００℃、６５０℃および７００℃の５通りとした。

[0072] リアクター内に供給するキャリアガスおよびバリアガスには全てH_2を用い、その総流量は４４２０ｓｃｃｍに設定した。

リアクター内のＤｉＰＴｅ分圧は1.2×10^{-4}ａｔｍ、Ｃｄ分圧は2.3×10^{-3}ａｔｍに設定した。ここでいうガス分圧は、リアクター内を流れる全ガスの流量の総和に対する当該ガスの流量の比率を、全圧に乗じることにより計算した値である。

ＤｉＰＴｅ流量は、常法に従い、バブラー内圧力が８００Ｔｏｒｒ（微加圧状態）であるとの仮定の下、バブリング温度におけるＤｉＰＴｅの蒸気圧とバブリングガスの流量とから算出した。

Ｃｄ蒸気の流量は、４５５℃におけるＣｄの蒸気圧と、Ｃｄ蒸気を輸送するために供給したキャリアガスの流量とから算出した。

所定の堆積時間が経過したら、バブラーへのバブリングガスの供給を停止することで、リアクター内へのＤｉＰＴｅの供給を停止するとともに、リアクターの加熱を停止した。

[0073] リアクター内の温度が室温に下がった後、（２１１）Ｓｉ基板をリアクターから取り出し、該基板上に堆積したＣｄＴｅ膜のＳＥＭ観察およびＸＲＤ分析を行った。

図５（ａ）～（ｅ）に、異なる温度で堆積させた５種類のＣｄＴｅ膜の鳥

瞰ＳＥＭ像をそれぞれ示す。

[0074] 図５（ａ）および（ｂ）が示すように、５００℃および５５０℃で堆積されたＣｄＴｅ膜は、サイズ１μｍ未満の細かい結晶粒子の集合体であった。

図５（ｃ）および（ｄ）に示す、６００℃および６５０℃で堆積されたＣｄＴｅ膜においては、別途測定した断面ＳＥＭ像から、結晶が二次元成長していることが確認された。図６（ａ）および（ｂ）は、それぞれ、６００℃および６５０℃で堆積されたＣｄＴｅ膜の断面ＳＥＭ像であり、（２１１）Ｓｉ基板の表面を切れ目なく覆うＣｄＴｅ結晶層が形成されていることが分かる。

図５（ｅ）が示すように、７００℃で堆積されたＣｄＴｅ膜は、各々が１０μｍオーダーのサイズを有する粗大な結晶粒の集合体であった。

[0075] ＸＲＤ分析では、（２１１）Ｓｉ基板の表面に堆積されたＣｄＴｅ膜の表面に、図７に示すようにＸ線を入射して２θ／ωスキャンを行った。

＜ＸＲＤ分析＞

分析装置：Ｐｈｉｌｉｐｓ　Ｘ’Ｐｅｒｔ

Ｘ線源：ＣｕＫα（４５ｋＶ、４０ｍＡ）

入射側光学系：ハイブリッド２バウンスモノクロメーター

発散スリット（入射）：１／２度

受光側光学系：平板コリメーター（０．２７ｍｍ）

２θ／ωスキャンから得た上記５種類のＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターン（線源：ＣｕＫα）を図８（ａ）～（ｅ）に示す。

図８（ａ）および（ｂ）に示すように、５００℃および５５０℃で堆積されたＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンには、他のピークより有意に高い強度を有する特定のピークは観察されなかった。

それに対し、図８（ｃ）～（ｅ）に示すように、堆積温度が６００℃以上のＣｄＴｅ膜では、ＣｄＴｅ（４２２）ピークの強度が他のピークより有意に高く、少なくとも一部の結晶がエピタキシャル成長していることが分かった。

[0076] 特に、図８（ｃ）に示すように、６００℃で堆積されたＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンが有するピークは、ＣｄＴｅ（４２２）ピークのみであった。このＣｄＴｅ膜において（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブ（線源：ＣｕＫα）を測定したところ、図９に示すように、シングルピークが得られた。

（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブを測定したとき、半値幅が最も狭かったのは、６５０℃で堆積されたＣｄＴｅ膜であった。ただし、図８（ｄ）に示すように、このＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターンには（３３１）ピークも観察された。

[0077] ＳＥＭ観察から、６００℃および６５０℃で堆積されたＣｄＴｅ膜の厚さはいずれも２．５μｍであった。リアクターへのＤｉＰＴｅの供給開始から供給停止までの時間を堆積時間として計算した堆積レートは、いずれも１０μｍ／ｈであった。

[0078] ５．２．実験Ａ２

基板の意図的な化学酸化処理を行わなかったこと、ＣｄＴｅ堆積前の基板のベーキング条件を、ベーキング温度８００℃、ベーキング時間５分としたこと、更に、堆積温度を４２０℃、５５０℃、６００℃、６５０℃、７００℃および７５０℃の６通りとしたこと以外、実験Ａ１と同様にして、（２１１）Ｓｉ基板上へのＣｄＴｅの堆積を試みた。

[0079] 結果は、堆積温度が４２０～７００℃のときに、基板上にＣｄＴｅ膜が形成された。堆積温度が７５０℃のときは、ＳＥＭで観察可能な堆積物は基板上に認められず、堆積よりもエッチングが優勢であったことが示唆された。

４２０℃で堆積されたＣｄＴｅ膜は、成分元素としてＣｄとＴｅを含んでいたが、ＸＲＤ分析ではＣｄＴｅ結晶に特有の回折ピークが全く観測されなかったので、アモルファスと考えられた。

[0080] ５５０～７００℃で堆積されたＣｄＴｅ膜は、ＸＲＤ分析によってＣｄＴｅ結晶を含んでいることが確認できた。

しかし、ＸＲＤパターンには複数のピークが観察され、しかも、その複数

のピーク間の強度比は、ＣｄＴｅの粉末ＸＲＤパターンにおけるそれとよく一致していた。このことから、膜を構成するＣｄＴｅ結晶の配向はランダムであり、エピタキシャル成長は起こらなかったことが分かった。

実験Ａ２でエピタキシャル成長が起こらなかった原因のひとつは、（２１１）Ｓｉ基板が表面に有していた自然酸化膜が、実験Ａ２で用いたベーキング条件では除去できなかったためであると、本発明者等は推測している。

[0081] ５．３．実験Ａ３

基板Ａとして、実験Ａ１と同じく、市販の（２１１）Ｓｉ基板に、石坂－白木法で用いられる手順に則って化学酸化処理を施したものを準備した。

基板Ｂとして、基板Ａを１００℃に加熱したＩＰＡ（イソプロパノール）中に浸漬して１０分間洗浄し、次いで１％ＨＦ水溶液に３０秒間浸漬した後、純水洗浄したものを準備した。基板Ｂの表面は疎水性となっており、よく水をはじいた。

基板Ｃとして、市販の（２１１）Ｓｉ基板を１００℃に加熱したＩＰＡ（イソプロパノール）中に浸漬して１０分間洗浄し、次いで、１％ＨＦ水溶液に３０秒間浸漬した後、純水洗浄したものを準備した。基板Ｃの表面は疎水性となっており、よく水をはじいた。

[0082] 上記基板Ａ～Ｃの各々の上に、６００℃でＣｄＴｅを堆積させた。ＣｄＴｅ堆積前の基板のベーキングを行わないか、あるいは、表１に示すベーキング条件１～３のいずれかを用いて行ったことを除き、手順および条件は実験Ａ１と同じとした。ベーキング条件１～３のいずれにおいても、ベーキングガスはH_2のみとし、その流量は実験Ａ１と同じとした。

[0083] [表1]

表1

	ベーキング温度（℃）	ベーキング時間（分）
ベーキング条件１	８００	５
ベーキング条件２	９００	３０
ベーキング条件３	１０００	３０

[0084] 結果を表２に示す。

[0085] [表2]

表2

	基板Ａ	基板Ｂ	基板Ｃ
ベーキングなし	多結晶成長	多結晶成長	多結晶成長
ベーキング条件1	多結晶成長	多結晶成長	多結晶成長
ベーキング条件２	多結晶成長	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長
ベーキング条件３	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長

[0086] 表２において、「多結晶成長」は、（２１１）Ｓｉ基板上に堆積したＣｄＴｅ膜が多結晶膜だったことを示し、「エピタキシャル成長」は、該ＣｄＴｅ膜がエピタキシャル成長膜だったことを示す。

表２に示すように、ＣｄＴｅ堆積前に基板のベーキングを行わなかった場合には、基板Ａ～Ｃ上に堆積したＣｄＴｅ膜はいずれも多結晶膜であった。ベーキング条件１で基板をベークした場合も同様であった。

一方、ＣｄＴｅ堆積前に、ベーキング条件３で基板をベークした場合には、基板Ａ～Ｃのいずれの上においても、ＣｄＴｅ結晶のエピタキシャル成長が生じた。

[0087] ベーキング条件２、すなわち、ベーキング温度９００℃、ベーキング時間３０分という条件で、ＣｄＴｅ堆積前の基板ベーキングを行った場合は、基板Ａとそれ以外の基板との間で異なる結果が生じた。すなわち、表２に示すように、基板Ａ上に堆積したＣｄＴｅ膜は多結晶膜であったのに対し、基板Ｂ上と基板Ｃ上に成長したＣｄＴｅ膜はエピタキシャル成長膜であった。

基板Ａ～Ｃ上にそれぞれ成長したＣｄＴｅ膜の、２θ／ωスキャンから得たＸＲＤパターン（線源：ＣｕＫα）を、図１０（ａ）～（ｃ）にそれぞれ示す。

[0088] ６．実験結果Ｂ

図１に示す気相堆積装置と同じ基本構成を備える気相堆積装置を用いて、｛２１１｝ＣｄＴｅ基板上へのＣｄＴｅ堆積を試みた。有機Ｔｅ化合物にはジイソプロピルテルル（ＤｉＰＴｅ）を用いた。気相堆積装置のリアクターは、石英管を用いて作製した。リアクターの排気口は、排気ファンを備えた

スクラバーに接続した。

[0089] ６．１．実験Ｂ１　（２１１）ＣｄＴｅ基板の準備

市販の（２１１）Ｓｉ基板に対し、石坂－白木法で用いられる手順に則って化学酸化処理を施した。該化学酸化処理をした（２１１）Ｓｉ基板を気相堆積装置のリアクター内にセットし、次いで、キャリアガス用の配管およびバリアガス用の配管を通してリアクター内にH_2を導入した。流量は４４６０ｓｃｃｍとした。

リアクター内がH_2で置換された後、ベーキング温度１０００℃、ベーキング時間３０分の条件で、該基板をベークした。リアクター内の全圧は１ａｔｍとした（以後のステップにおいても同様とした）。

[0090] ベーキング後、リアクター内にH_2を流したままヒーター出力を制御して、基板温度を所定の堆積温度まで低下させた。同時に、リアクター内に設置したリザーバー内の金属Ｃｄを、融点より高い４５５℃となるように加熱した。

基板と金属Ｃｄがそれぞれ目標温度に達したところで、リアクター内に流すキャリアガスおよびバリアガスの流量を所定値に調整した。バブラーへのキャリアガス（バブリングガス）の供給は、このタイミングで開始した。バブリング温度は２９℃とした。

堆積温度は、６２５℃とした。

[0091] リアクター内に供給するキャリアガスおよびバリアガスには全てH_2を用い、その総流量は４４２０ｓｃｃｍに設定した。

リアクター内のＤｉＰＴｅ分圧は1.2×10^{-4}ａｔｍ、Ｃｄ分圧は2.3×10^{-3}ａｔｍに設定した。ここでいうガス分圧は、リアクター内を流れる全ガスの流量の総和に対する当該ガスの流量の比率を、全圧に乗じることにより計算した値である。

ＤｉＰＴｅ流量は、常法に従い、バブラー内圧力が８００Ｔｏｒｒ（微加圧状態）であるとの仮定の下、バブリング温度におけるＤｉＰＴｅの蒸気圧とバブリングガスの流量とから算出した。

Ｃｄ蒸気の流量は、４５５℃におけるＣｄの蒸気圧と、Ｃｄ蒸気を輸送するために供給したキャリアガスの流量とから算出した。

１時間の堆積後、バブラーへのバブリングガスの供給を停止することで、リアクター内へのＤｉＰＴｅの供給を停止するとともに、リアクターの加熱を停止した。

[0092] リアクター内の温度が室温に下がった後、ＣｄＴｅを堆積した（２１１）Ｓｉ基板をリアクターから取り出し、該基板上に堆積したＣｄＴｅ膜のＳＥＭ観察およびＸＲＤ分析を行った。

図１１に、堆積させたＣｄＴｅ膜の鳥瞰及び断面ＳＥＭ像を示す。

[0093] 断面ＳＥＭ像から、結晶が二次元成長していることが確認され、ＣｄＴｅ堆積膜厚は、１５．３μｍであった。リアクターへのＤｉＰＴｅの供給開始から供給停止までの時間を堆積時間として計算した堆積レートは、いずれも１５．３μｍ／ｈであった。

[0094] ＸＲＤ分析では、（２１１）Ｓｉ基板の表面に堆積されたＣｄＴｅ膜の表面に、図１２に示すようにＸ線を入射して２θ／ωスキャンを行った。

＜ＸＲＤ分析＞

分析装置：Ｐｈｉｌｉｐｓ　Ｘ’Ｐｅｒｔ

Ｘ線源：ＣｕＫα（４５ｋＶ、４０ｍＡ）

入射側光学系：ハイブリッド２バウンスモノクロメーター

発散スリット（入射）：１／２度

受光側光学系：平板コリメーター（０．２７ｍｍ）

２θ／ωスキャンから得た上記のＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターン（線源：ＣｕＫα）及びωスキャンＸ線ロッキングカーブを図１３、１４にそれぞれに示す。

図１３に示すように、ＣｄＴｅ（４２２）ピークのみが検出され、他の面方位からの反射は観察されなかった。この結果は（２１１）Ｓｉ上に（２１１）ＣｄＴｅ結晶がエピタキシャル成長していることを示している。

また、（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブの半値幅は６０

３秒であった。

[0095] ６．２．実験Ｂ２　（２１１）ＣｄＴｅ基板へのＣｄＴｅの堆積

基板として実験Ｂ１で得られた（２１１）ＣｄＴｅ基板を用い、（２１１）ＣｄＴｅ基板上へのＣｄＴｅの堆積を試みた。

[0096] 実験Ｂ１で得られた（２１１）ＣｄＴｅ基板を気相堆積装置のリアクター内にセットし、次いで、キャリアガス用の配管およびバリアガス用の配管を通してリアクター内にH_2を導入した。流量は４４６０ｓｃｃｍとした。

次にヒーター出力を制御して、基板温度を所定の堆積温度まで上昇させた。同時に、リアクター内に設置したリザーバー内の金属Ｃｄを、融点より高い４５５℃となるように加熱した。

基板と金属Ｃｄがそれぞれ目標温度に達したところで、リアクター内に流すキャリアガスおよびバリアガスの流量を所定値に調整した。バブラーへのキャリアガス（バブリングガス）の供給は、このタイミングで開始した。バブリング温度は２９℃とした。

堆積温度は、６２５℃とした。

[0097] リアクター内に供給するキャリアガスおよびバリアガスには全てH_2を用い、その総流量は４４２０ｓｃｃｍに設定した。

リアクター内のＤｉＰＴｅ分圧は1.2×10^{-4}ａｔｍ、Ｃｄ分圧は2.3×10^{-3}ａｔｍに設定した。ここでいうガス分圧は、リアクター内を流れる全ガスの流量の総和に対する当該ガスの流量の比率を、全圧に乗じることにより計算した値である。

ＤｉＰＴｅ流量は、常法に従い、バブラー内圧力が８００Ｔｏｒｒ（微加圧状態）であるとの仮定の下、バブリング温度におけるＤｉＰＴｅの蒸気圧とバブリングガスの流量とから算出した。

Ｃｄ蒸気の流量は、４５５℃におけるＣｄの蒸気圧と、Ｃｄ蒸気を輸送するために供給したキャリアガスの流量とから算出した。

１時間の堆積後、バブラーへのバブリングガスの供給を停止することで、リアクター内へのＤｉＰＴｅの供給を停止するとともに、リアクターの加熱

を停止した。

[0098] リアクター内の温度が室温に下がった後、（２１１）ＣｄＴｅ基板をリアクターから取り出し、該基板上に堆積したＣｄＴｅ膜のＳＥＭ観察およびＸＲＤ分析を行った。

図１５に、堆積させたＣｄＴｅ膜の鳥瞰及び断面ＳＥＭ像を示す。

[0099] 断面ＳＥＭ像から、結晶が二次元成長していることが確認され、（２１１）ＣｄＴｅ基板に堆積された、ＣｄＴｅ堆積膜厚は１４．３μｍであった。リアクターへのＤｉＰＴｅの供給開始から供給停止までの時間を堆積時間として計算した堆積レートは、いずれも１４．３μｍ／ｈであった。

[0100] また、２θ／ωスキャンから得た上記のＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターン（線源：ＣｕＫα）及びωスキャンＸ線ロッキングカーブを図１６、１７にそれぞれに示す。

図１６に示すように、ＣｄＴｅ（２１１）ピークのみが検出され、他の面方位からの反射は観察されなかった。この結果は（２１１）ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅがエピタキシャル成長していることを示している。

また、（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブの半値幅は５９６秒であり、実験Ｂ２により堆積したＣｄＴｅ層は、基板として用いた（２１１）ＣｄＴｅとほぼ同等の半値幅を示したことから、結晶性は劣化していないことが示された。

[0101] ６．３．実験Ｂ３

実験Ｂ１において、堆積時間を３０分とした以外は、実験Ｂ１と同様の方法で（２１１）ＣｄＴｅ基板を得た。

図１８に、堆積させたＣｄＴｅ膜の鳥瞰及び断面ＳＥＭ像を示す。

[0102] 断面ＳＥＭ像から、結晶が二次元成長していることが確認され、ＣｄＴｅ堆積膜厚は、７．９μｍであった。リアクターへのＤｉＰＴｅの供給開始から供給停止までの時間を堆積時間として計算した堆積レートは、いずれも１５．８μｍ／ｈであった。

[0103] ２θ／ωスキャンから得た上記のＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターン（線源：Ｃ

ｕＫα）及びωスキャンＸ線ロッキングカーブを図１９、２０にそれぞれに示す。

図１９に示すように、ＣｄＴｅ（４２２）ピークのみが検出され、他の面方位からの反射は観察されなかった。この結果は（２１１）Ｓｉ上にＣｄＴｅ結晶がエピタキシャル成長していることを示している。

また、（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブの半値幅は６０５秒であった。

[0104] ６．４．実験Ｂ４

実験Ｂ３で得られた（２１１）ＣｄＴｅ基板上に、実験Ｂ２と同様の方法でＣｄＴｅの堆積を行った。

図２１に、堆積させたＣｄＴｅ膜の鳥瞰及び断面ＳＥＭ像を示す。

[0105] 断面ＳＥＭ像から、結晶が二次元成長していることが確認され、（２１１）ＣｄＴｅ基板に堆積された、ＣｄＴｅ堆積膜厚は１１．５μｍであった。リアクターへのＤｉＰＴｅの供給開始から供給停止までの時間を堆積時間として計算した堆積レートは、いずれも１１．５μｍ／ｈであった。

[0106] また、２θ／ωスキャンから得た上記のＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターン（線源：ＣｕＫα）及びωスキャンＸ線ロッキングカーブを図２２、２３にそれぞれに示す。

図２２に示すように、ＣｄＴｅ（２１１）ピークのみが検出され、他の面方位からの反射は観察されなかった。この結果は（２１１）ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅがエピタキシャル成長していることを示している。

また、（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブの半値幅は４６０秒であり、実験Ｂ４により堆積したＣｄＴｅ層は、基板として用いた（２１１）ＣｄＴｅより小さな半値幅を示したことから、結晶性は劣化していないことが示された。

[0107] ６．５．実験Ｂ５

用いる気相堆積装置の、Ｔｅ源供給管と基板との距離を実験Ｂ１よりも５ｍｍ離し、また、実験Ｂ１において、堆積時間を３０分とした以外は、実験

Ｂ１と同様の方法で（２１１）ＣｄＴｅ基板を得た。

図２４に、堆積させたＣｄＴｅ膜の鳥瞰及び断面ＳＥＭ像を示す。

[0108] 断面ＳＥＭ像から、結晶が二次元成長していることが確認され、ＣｄＴｅ堆積膜厚は、７．９μｍであった。リアクターへのＤｉＰＴｅの供給開始から供給停止までの時間を堆積時間として計算した堆積レートは、いずれも１５．８μｍ／ｈであった。

[0109] ２θ／ωスキャンから得た上記のＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターン（線源：ＣｕＫα）及びωスキャンＸ線ロッキングカーブを図２５、２６にそれぞれに示す。

図２５に示すように、ＣｄＴｅ（４２２）ピークのみが検出され、他の面方位からの反射は観察されなかった。この結果は（２１１）Ｓｉ上にＣｄＴｅ結晶がエピタキシャル成長していることを示している。

また、（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブの半値幅は６９３秒であった。

[0110] ６．６．実験Ｂ６

実験Ｂ５で得られた（２１１）ＣｄＴｅ基板上に、実験Ｂ２と同様の方法でＣｄＴｅの堆積を行った。

図２７に、堆積させたＣｄＴｅ膜の鳥瞰及び断面ＳＥＭ像を示す。

[0111] 断面ＳＥＭ像から、結晶が二次元成長していることが確認され、（２１１）ＣｄＴｅ基板に堆積された、ＣｄＴｅ堆積膜厚は１２．８μｍであった。リアクターへのＤｉＰＴｅの供給開始から供給停止までの時間を堆積時間として計算した堆積レートは、いずれも１２．８μｍ／ｈであった。

[0112] また、２θ／ωスキャンから得た上記のＣｄＴｅ膜のＸＲＤパターン（線源：ＣｕＫα）及びωスキャンＸ線ロッキングカーブを図２８、２９にそれぞれに示す。

図２８に示すように、ＣｄＴｅ（２１１）ピークのみが検出され、他の面方位からの反射は観察されなかった。この結果は（２１１）ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅがエピタキシャル成長していることを示している。

また、（４２２）反射のωスキャンＸ線ロッキングカーブの半値幅は３７８秒であり、実験Ｂ６により堆積したＣｄＴｅ層は、基板として用いた（２１１）ＣｄＴｅよりはるかに小さな半値幅を示したことから、結晶性は良化していることが示された。

符号の説明

[0113] １００、２００　気相堆積装置

１１１、２１１　リアクター

１１２、２１２　サセプタ

１１３、２１３　第一ヒーター

１１４、２３１　Ｃｄリザーバー

１１５、２３２　第二ヒーター

１１６　第一キャリアガス供給管

１１７、２１７　Ｔｅ源ガス供給管

１１８、２１８　バリアガス供給管

１１９、２１９　排気口

１２０、２２０　バブラー

１２１、２２１　第三キャリアガス供給管

２３３　Ｃｄ源供給管

２３４　キャリアガス供給管

請求の範囲

[請求項1] 単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる方法であって、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶Ｓｉ基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる成長ステップ、を有する方法。

[請求項2] 単結晶Ｓｉ基板を準備する準備ステップ、及び
該準備した単結晶Ｓｉ基板を、還元性ガス又は不活性ガス中でベークするベーキングステップ、を含む、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 前記ベーキングステップは、前記単結晶Ｓｉ基板の表面上に他の成分を堆積させることなく行われる、請求項２に記載の方法。

[請求項4] 前記ベーキングステップは、前記単結晶Ｓｉ基板の表面を清浄化する、請求項２に記載の方法。

[請求項5] 前記準備ステップで準備された単結晶Ｓｉ基板は、表面酸化膜を有する、請求項２に記載の方法。

[請求項6] 前記単結晶Ｓｉ基板は、｛２１１｝Ｓｉ基板である、請求項１から５のいずれか１項に記載の方法。

[請求項7] 前記ベーキングステップにおいて用いられるガスは、H_2を含むガスである、請求項２に記載の方法。

[請求項8] 前記Ｔｅ源は、有機Ｔｅ化合物である、請求項１から７のいずれか１項に記載の方法。

[請求項9] 前記成長ステップにおけるＣｄＴｅ堆積温度が５７０℃以上である、請求項１から８のいずれか１項に記載の方法。

[請求項10] 成長ステップで得られるＣｄＴｅ結晶は、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて、最も強いピークがＣｄＴｅ｛４２２｝ピークである、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。

[請求項11] 前記単結晶Ｓｉ基板と、前記成長ステップで得られるＣｄＴｅ結晶は、同一の結晶面を有する、請求項１～１０のいずれか１項に記載の方法。

[請求項12] 請求項１～１１のいずれかに記載の方法で単結晶Ｓｉ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる工程を含む、放射線検出器用半導体の製造方法。

[請求項13] 基板上にＣｄＴｅを堆積させるための気相堆積装置であって、
ホットウォール型のリアクターと、
基板を支持するために該リアクター内に配置されたサセプタと、
該サセプタによって支持される基板を加熱するために該リアクターの外部に配置された第一ヒーターと、
該リアクター内に配置されたＣｄリザーバーと、
該Ｃｄリザーバーに収容される金属Ｃｄを加熱するために該リアクターの外部に配置された第二ヒーターと、
配管を介して該リアクター内に供給される有機Ｔｅ化合物を気化させるために該リアクターの外部に配置されたバブラーと、を備える気相堆積装置。

[請求項14] 単結晶ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる方法であって、単体Ｃｄと単体Ｔｅ又は有機Ｔｅ化合物をそれぞれＣｄ源およびＴｅ源に用いて、該単結晶ＣｄＴｅ基板の表面上にＣｄＴｅを気相から堆積させる成長ステップ、を有する方法。

[請求項15] 単結晶ＣｄＴｅ基板を準備する準備ステップ、及び
該準備した単結晶ＣｄＴｅ基板を、還元性ガス又は不活性ガス中でベークするベーキングステップ、を含む、請求項１４に記載の方法。

[請求項16] 前記ベーキングステップは、前記単結晶ＣｄＴｅ基板の表面上に他の成分を堆積させることなく行われる、請求項１５に記載の方法。

[請求項17] 前記ベーキングステップは、前記単結晶ＣｄＴｅ基板の表面を清浄化する、請求項１５に記載の方法。

[請求項18] 前記準備ステップで準備された単結晶ＣｄＴｅ基板は、表面酸化膜を有する、請求項１５に記載の方法。

[請求項19] 前記単結晶ＣｄＴｅ基板は、｛２１１｝ＣｄＴｅ基板である、請求項

１４から１８のいずれか１項に記載の方法。

[請求項20] 前記ベーキングステップにおいて用いられるガスは、H_2を含むガスである、請求項１５に記載の方法。

[請求項21] 前記Ｔｅ源は、有機Ｔｅ化合物である、請求項１４から２０のいずれか１項に記載の方法。

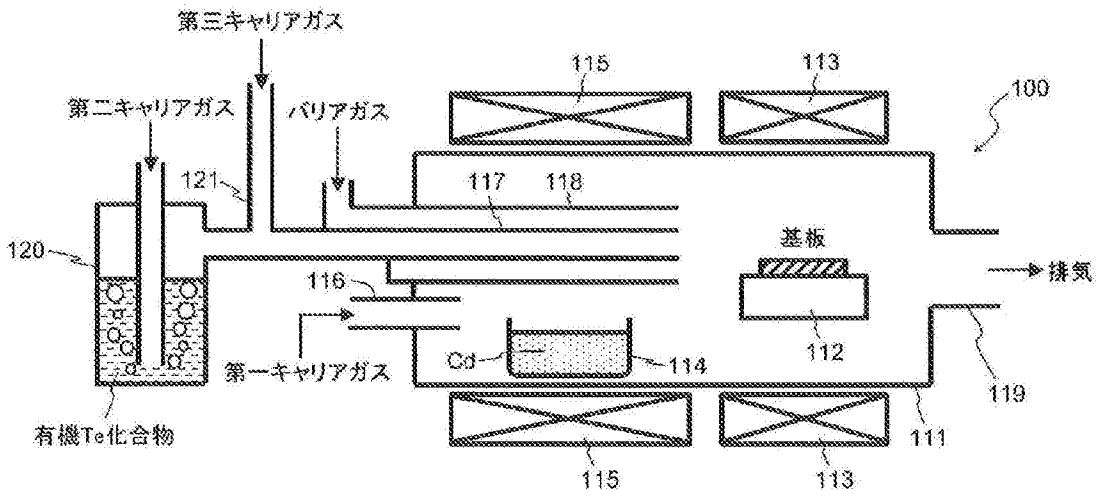
[請求項22] 前記成長ステップにおけるＣｄＴｅ堆積温度が５７０℃以上である、請求項１４から２１のいずれか１項に記載の方法。

[請求項23] 成長ステップで得られるＣｄＴｅ結晶は、２θ／ωスキャンから得られるＸＲＤパターンにおいて、最も強いピークがＣｄＴｅ｛４２２｝ピークである、請求項１４～２２のいずれか１項に記載の方法。

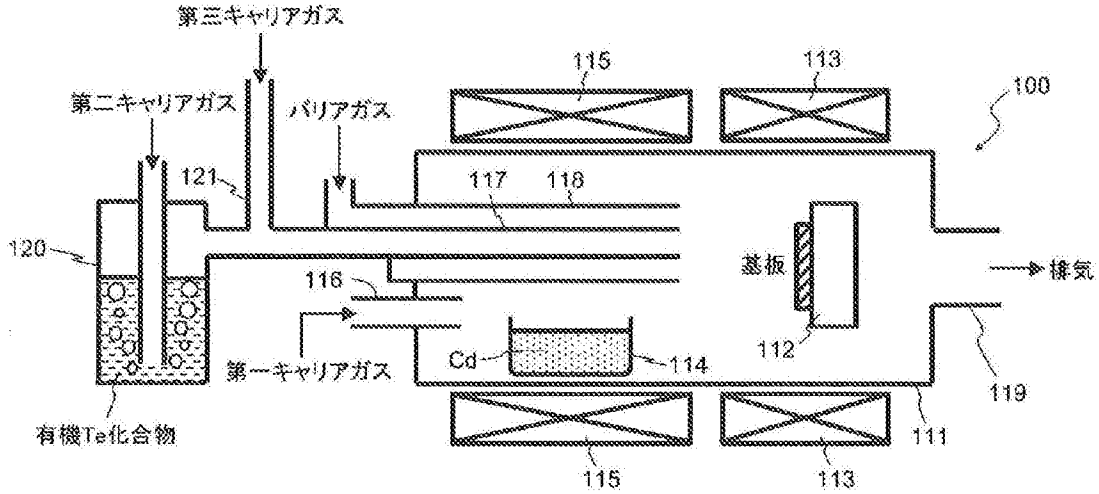
[請求項24] 前記単結晶ＣｄＴｅ基板と、前記成長ステップで得られるＣｄＴｅ結晶は、同一の結晶面を有する、請求項１４～２３のいずれか１項に記載の方法。

[請求項25] 請求項１４～２４のいずれかに記載の方法で単結晶ＣｄＴｅ基板上にＣｄＴｅをエピタキシャル成長させる工程を含む、放射線検出器用半導体の製造方法。

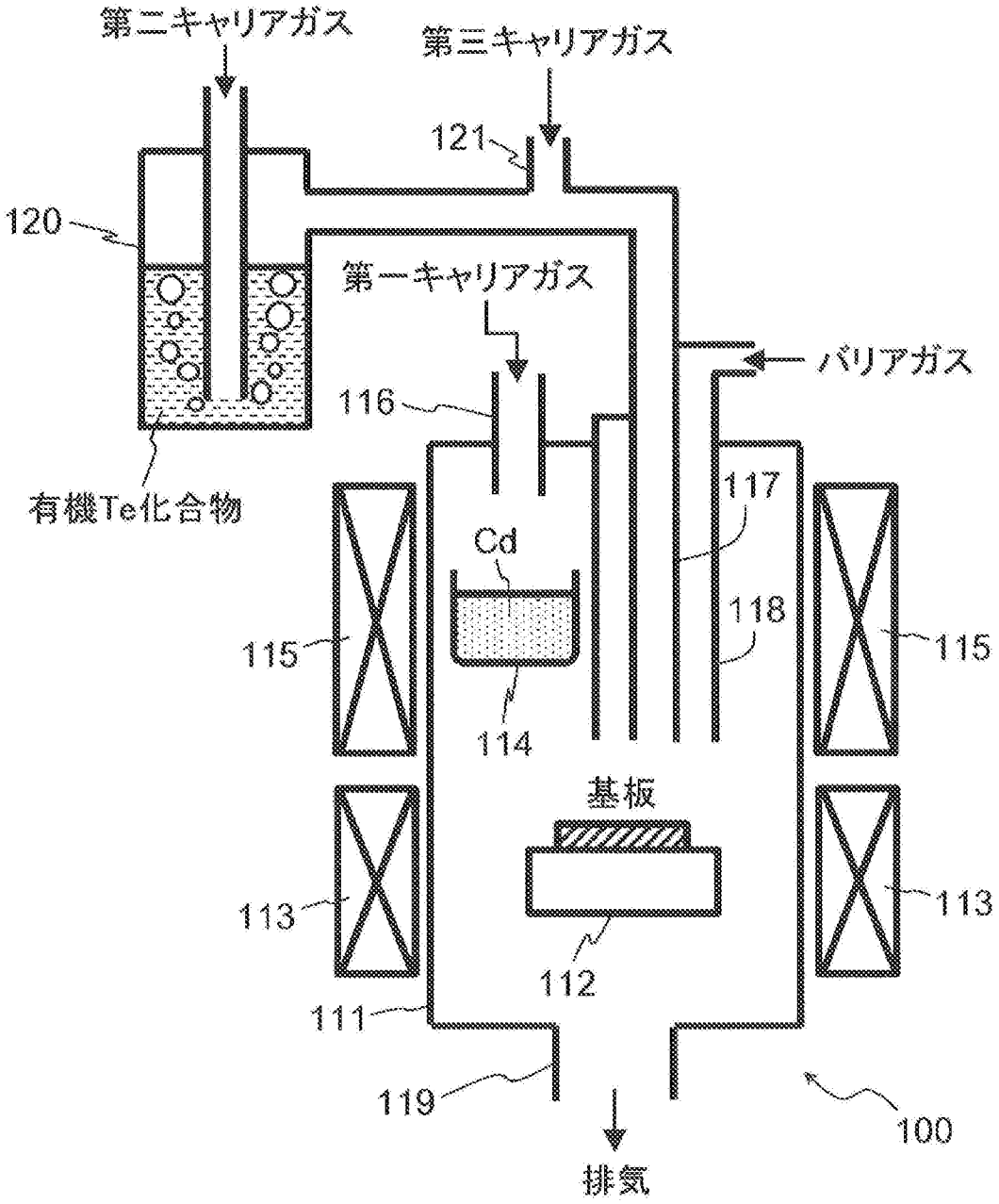
[図1]


第三キャリアガス
第二キャリアガス
バリアガス
115
113
100
121
117
118
120
基板
排気
116
112
Cd
114
第一キャリアガス
119
有機Te化合物
111
115
113

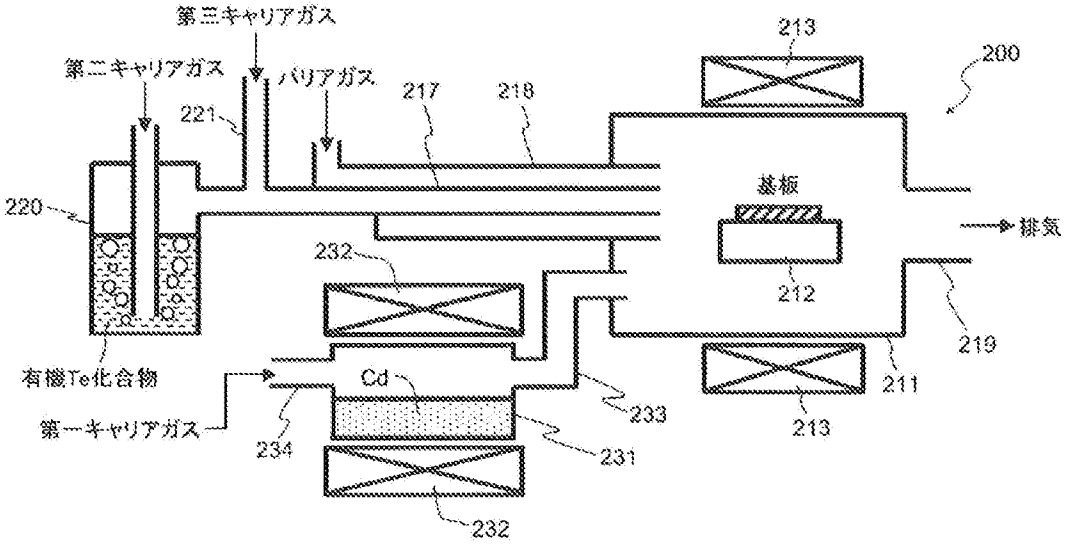
[図2]


第三キャリアガス
第二キャリアガス
バリアガス
115
113
100
121
117
118
120
基板
排気
116
112
Cd
114
第一キャリアガス
119
有機Te化合物
111
115
113

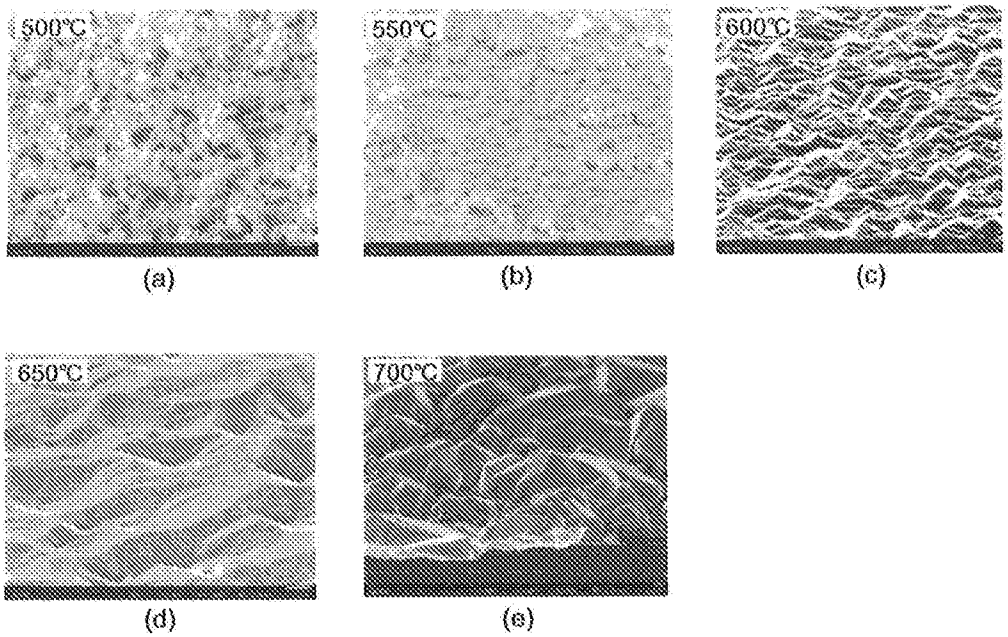
[図3]


第二キャリアガス
第三キャリアガス
121
120
第一キャリアガス
バリアガス
116
117
有機Te化合物
Cd
118
115
115
114
基板
113
113
112
111
119
100
排気

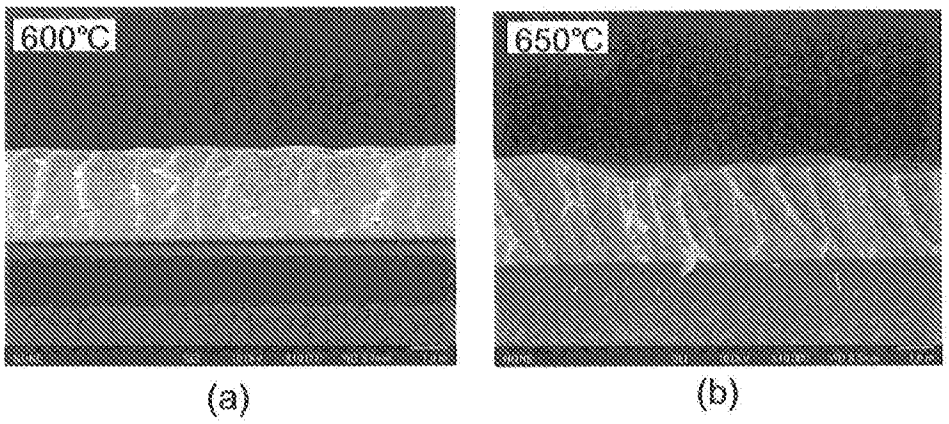
[図4]


第三キャリアガス
第二キャリアガス
パリアガス
221
217
218
213
200
220
基板
排気
232
212
219
有機Te化合物
Cd
211
第一キャリアガス
233
213
234
231
232

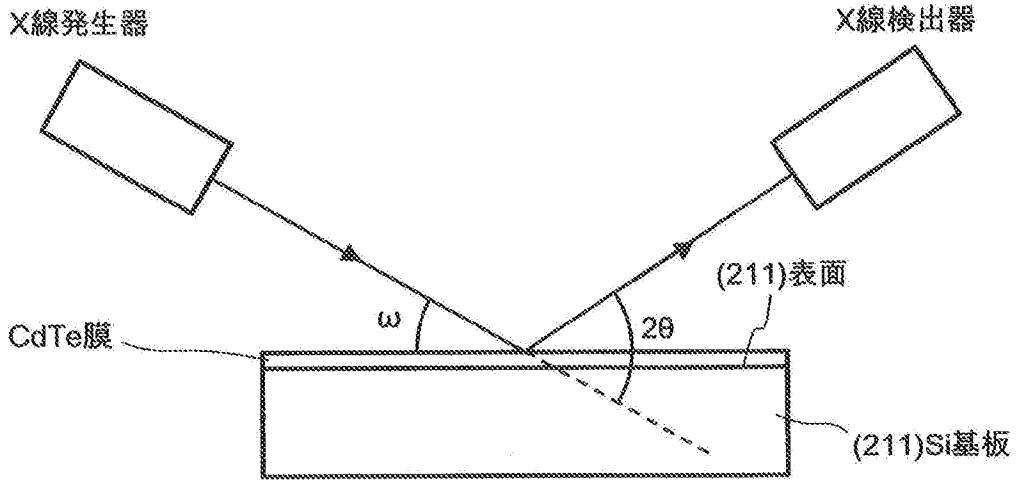
[図5]


500℃
550℃
600℃
(a)
(b)
(c)
650℃
700℃
(d)
(e)

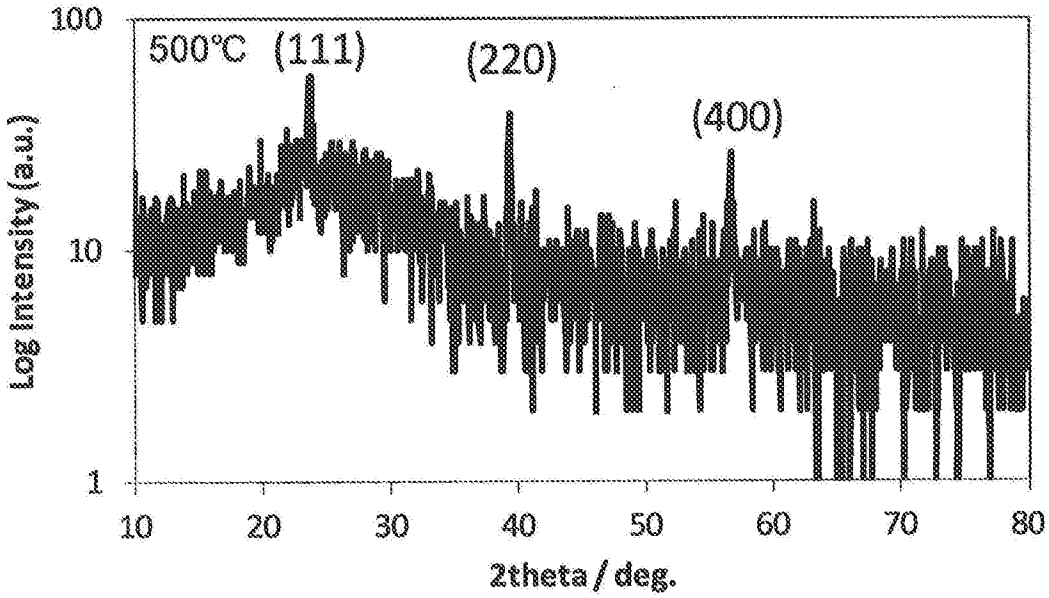
[図6]


600℃
650℃
(a)
(b)

[図7]

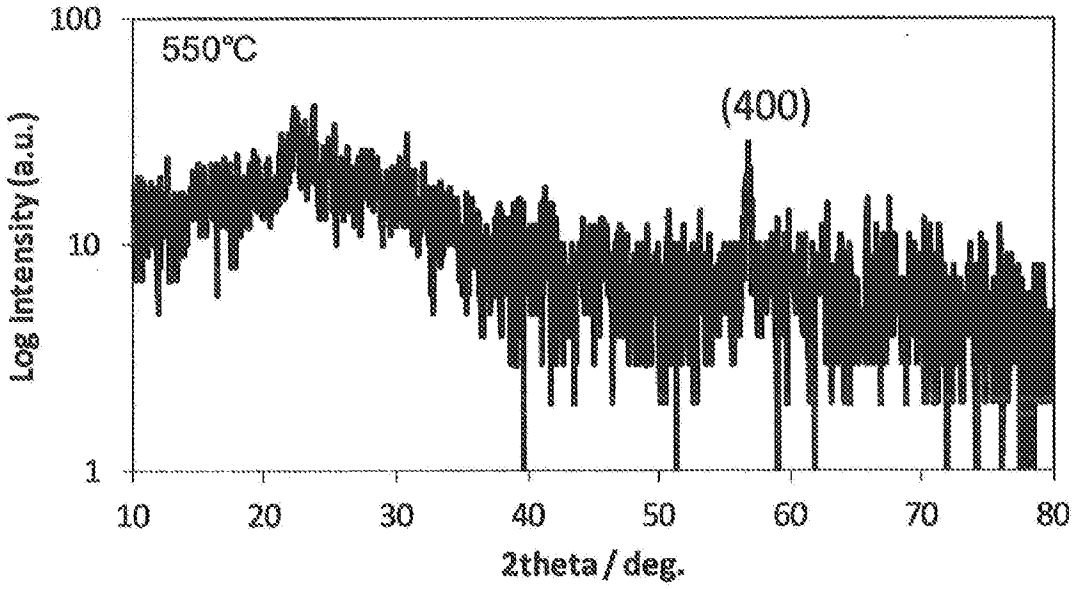

X線発生器
X線検出器
(211)表面
ω
2θ
CdTe膜
(211)Si基板

[図8A]


500℃
(111)
(220)
(400)
Log Intensity (a.u.)
100
10
1
10
20
30
40
50
60
70
80
2theta / deg.

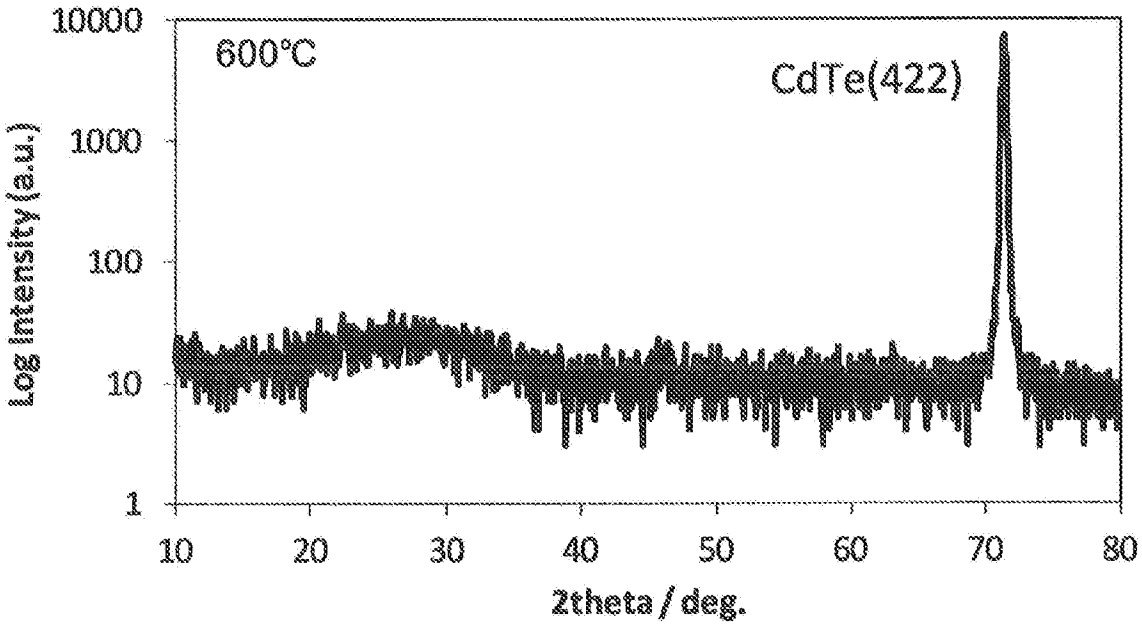
(a)

[図8B]


550℃
(400)
Log Intensity (a.u.)
100
10
1
10
20
30
40
50
60
70
80
2theta / deg.

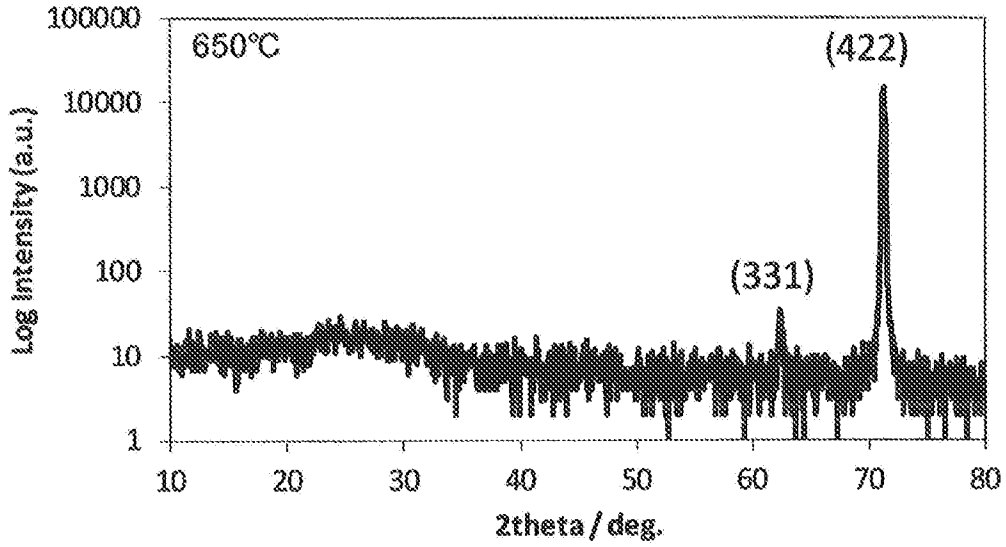
(b)

[図8C]


600℃
CdTe(422)
Log Intensity (a.u.)
10000
1000
100
10
1
10
20
30
40
50
60
70
80
2theta / deg.

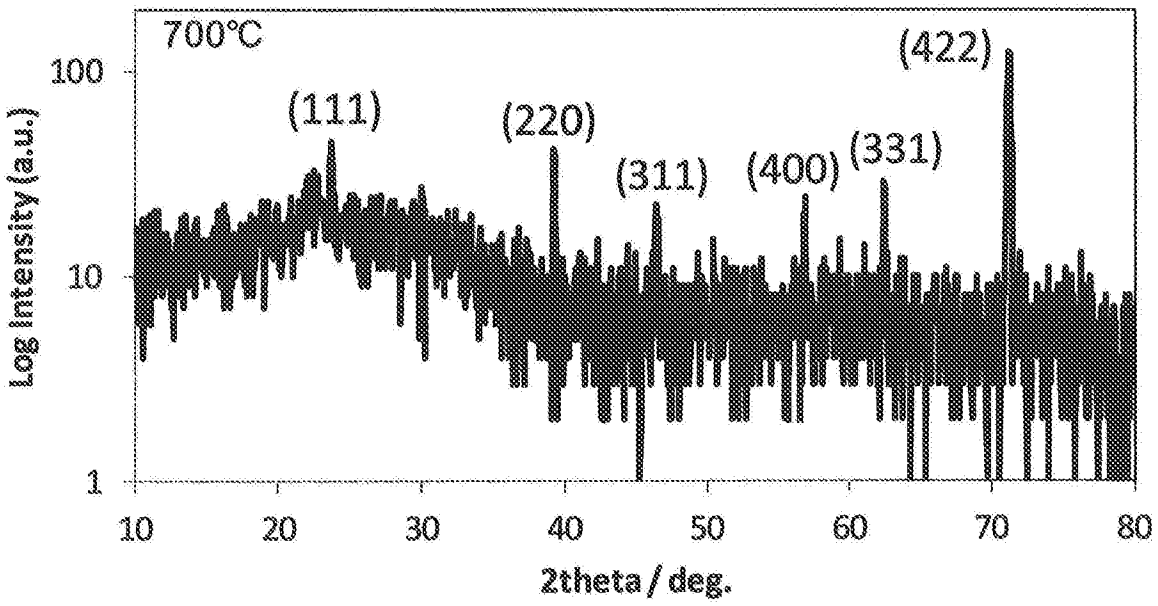
(c)

[図8D]


650℃
(422)
(331)
100000
10000
1000
100
10
1
Log Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2theta / deg.

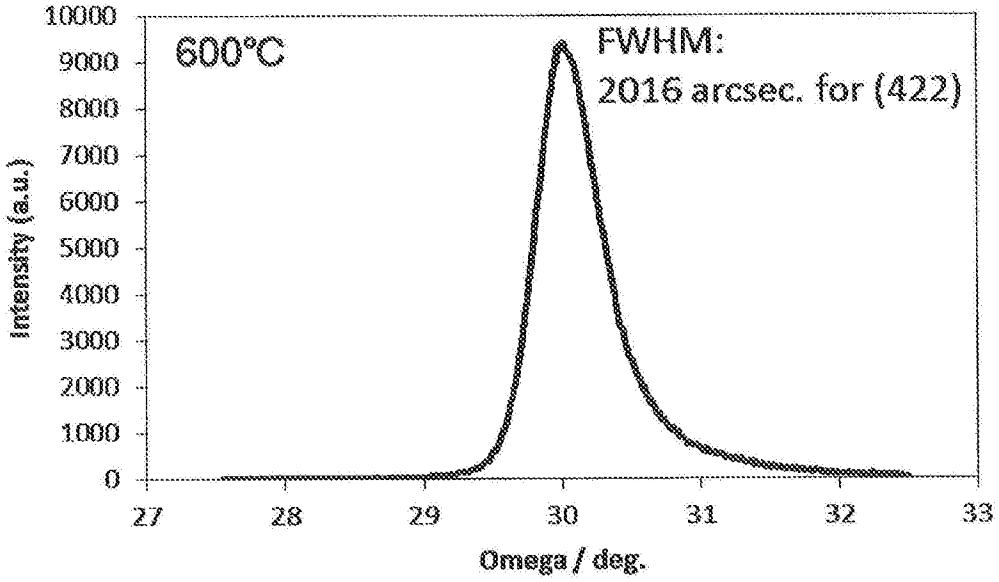
(d)

[図8E]

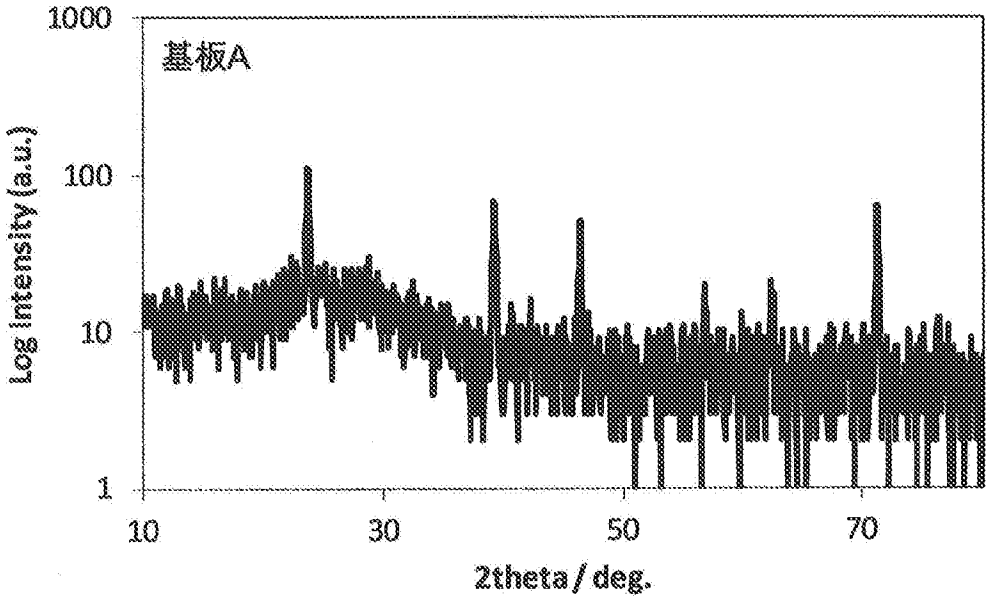

700℃
(111)
(220)
(311)
(400)
(331)
(422)
100
10
1
Log Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2theta / deg.

(e)

[図9]

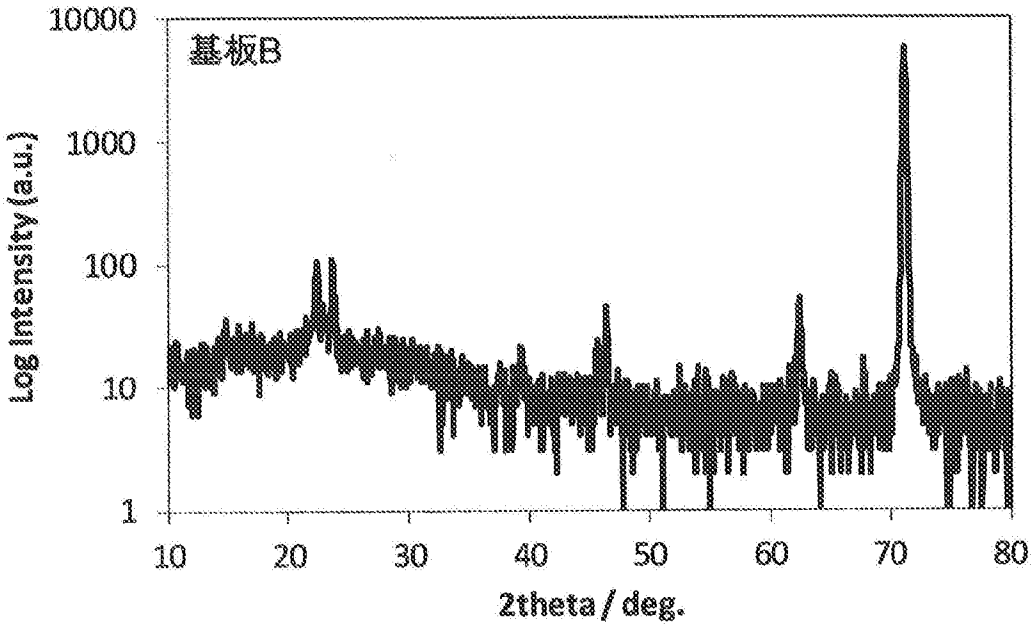

600°C
FWHM:
2016 arcsec. for (422)
Intensity (a.u.)
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
27
28
29
30
31
32
33
Omega / deg.

[図10A]


基板A
Log intensity (a.u.)
1000
100
10
1
10
30
50
70
2theta / deg.

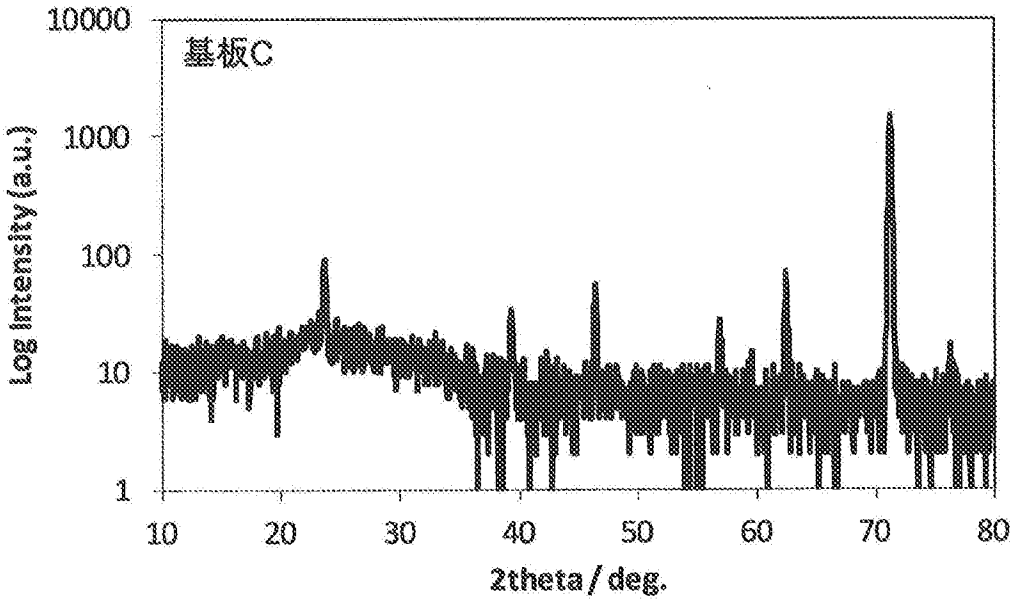
(a)

[図10B]


基板B
10000
1000
100
10
1
Log Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2theta / deg.

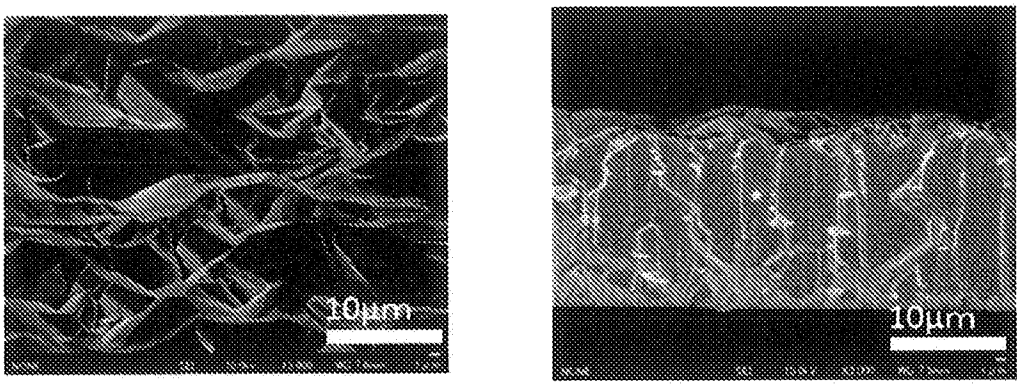
(b)

[図10C]

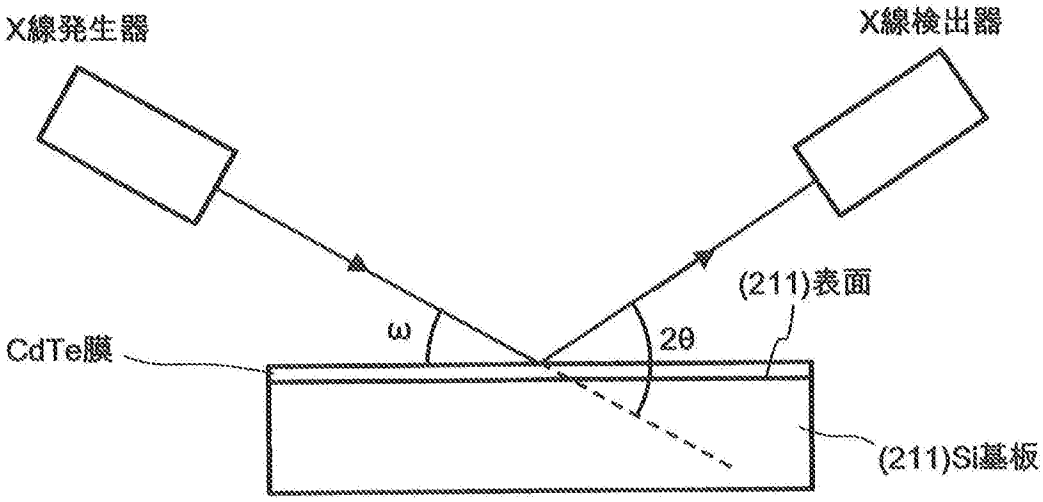

基板C
10000
1000
100
10
1
Log Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2theta / deg.

(c)

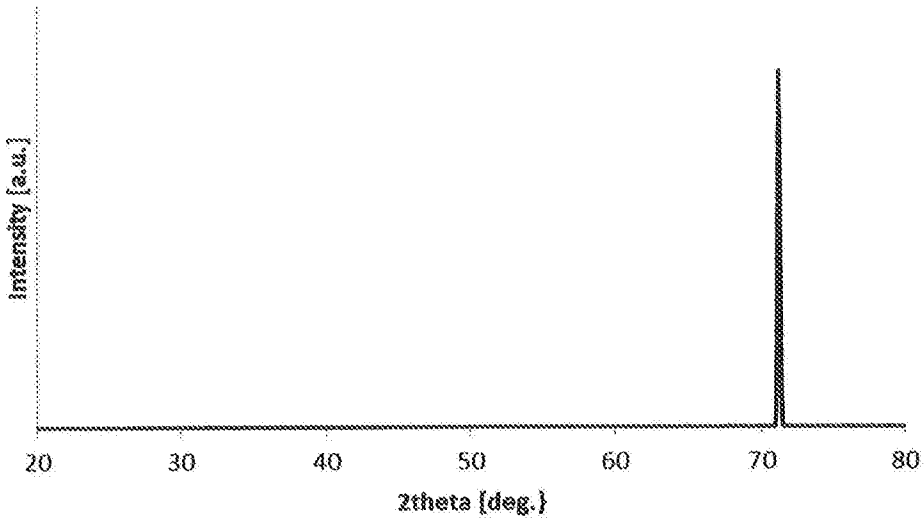
[図11]


10μm
10μm

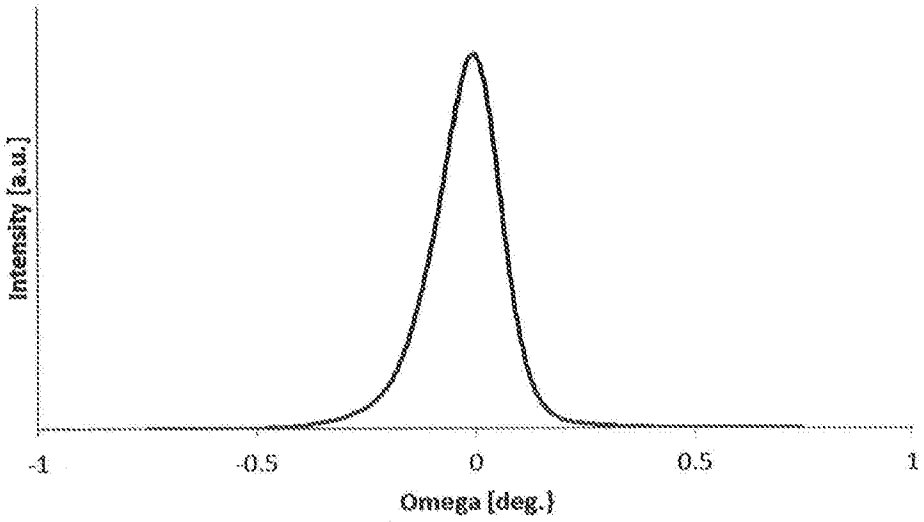
[図12]


X線発生器
X線検出器
(211)表面
ω
2θ
CdTe膜
(211)Si基板

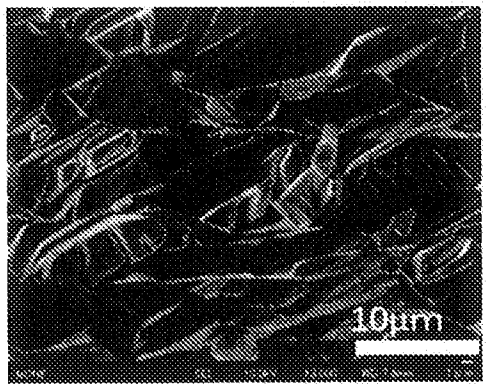
[図13]

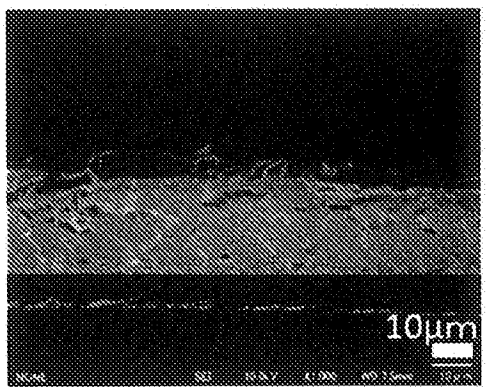

Intensity [a.u.]
20
30
40
50
60
70
80
2theta [deg.]

[図14]

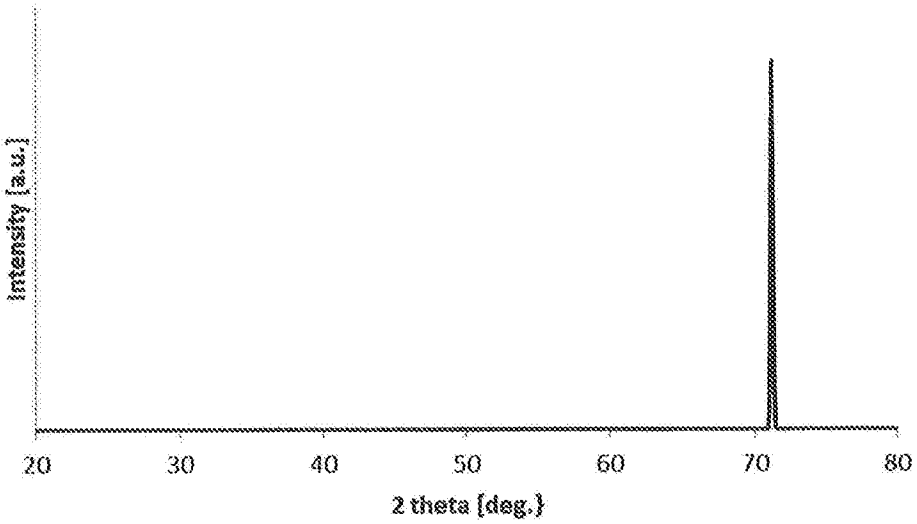

Intensity [a.u.]
-1
-0.5
0
0.5
1
Omega [deg.]

[図15]

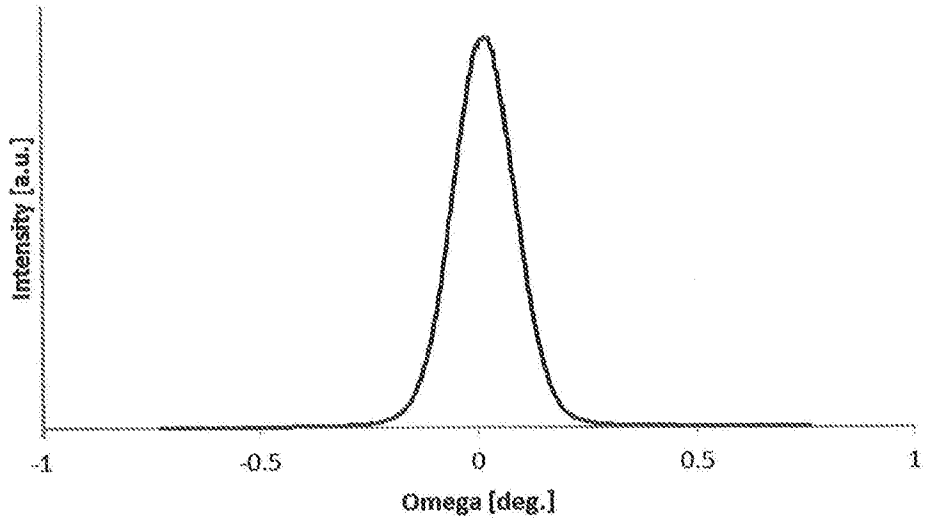

10μm


10μm

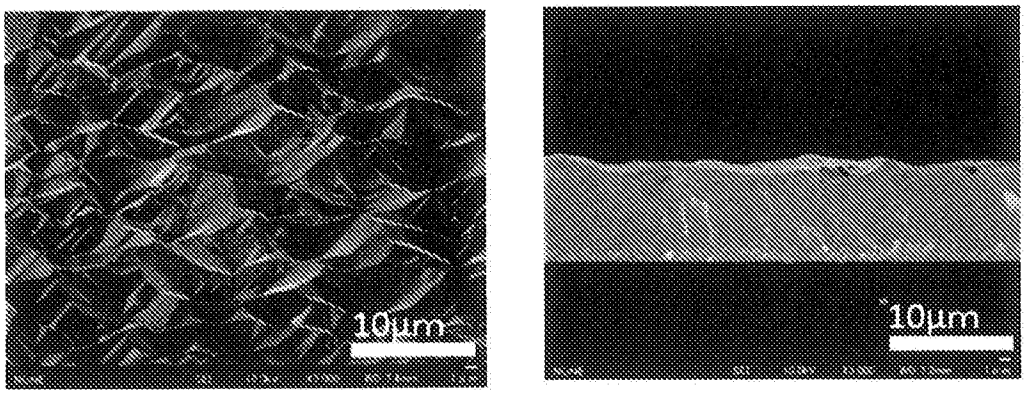
[図16]


Intensity [a.u.]
20
30
40
50
60
70
80
2 theta [deg.]

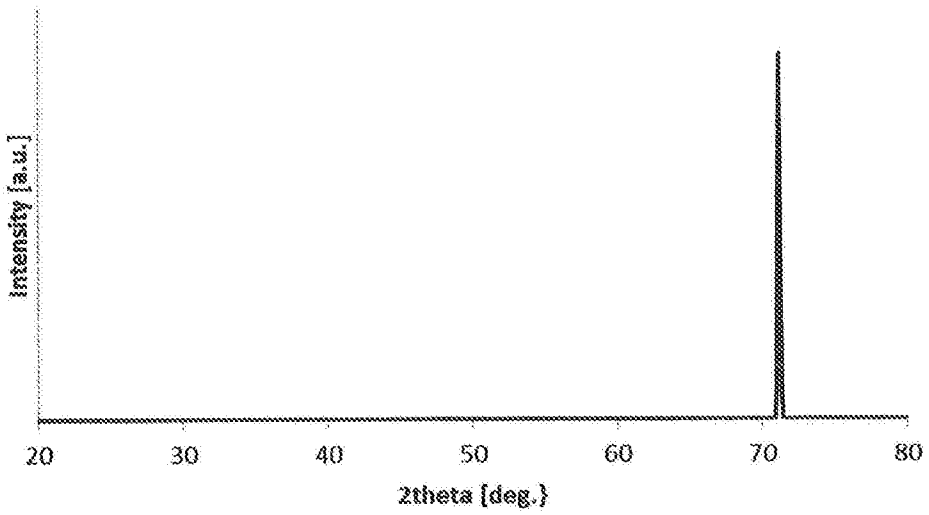
[図17]


Intensity [a.u.]
-1
-0.5
0
0.5
1
Omega [deg.]

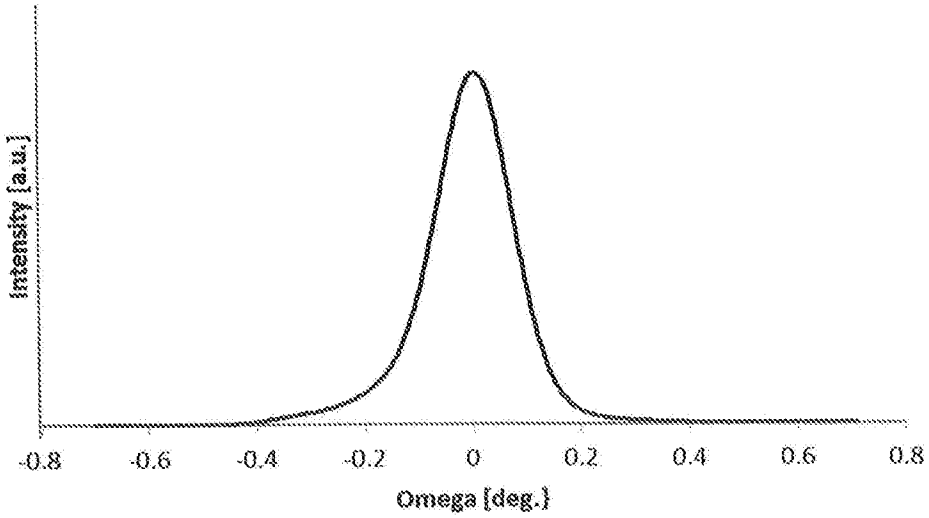
[図18]


10μm
10μm

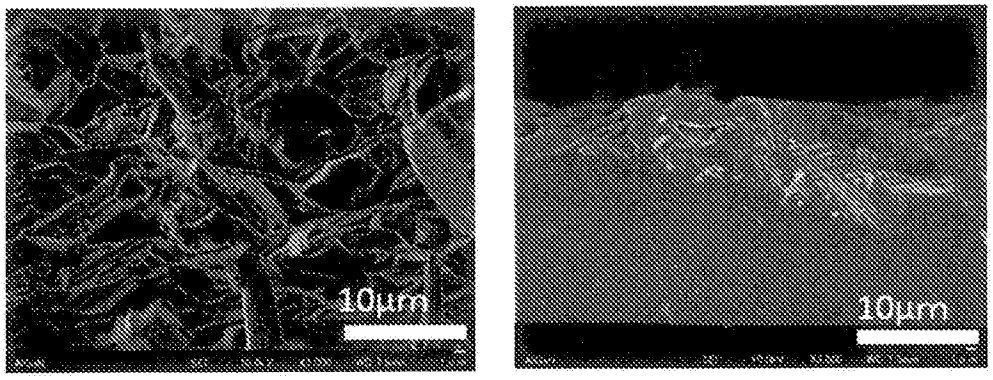
[図19]


Intensity [a.u.]
20
30
40
50
60
70
80
2theta [deg.]

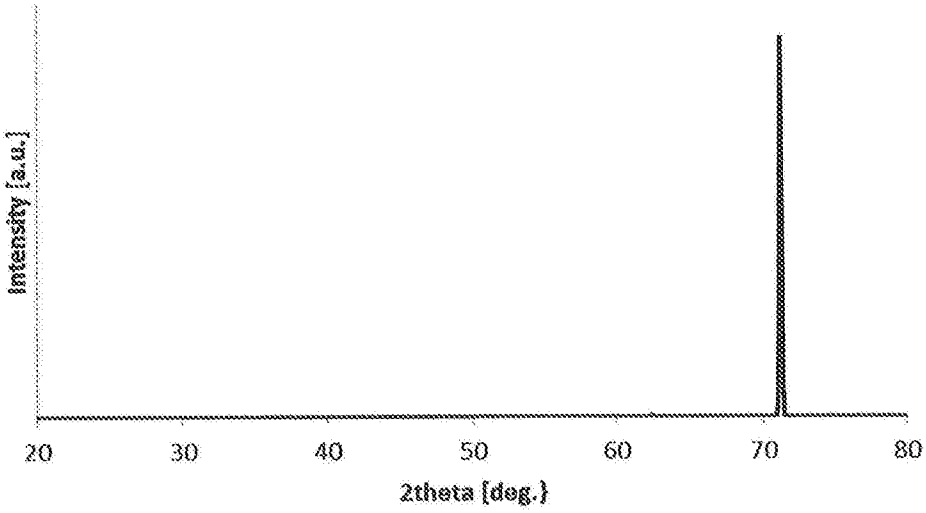
[図20]


Intensity [a.u.]
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
Omega [deg.]

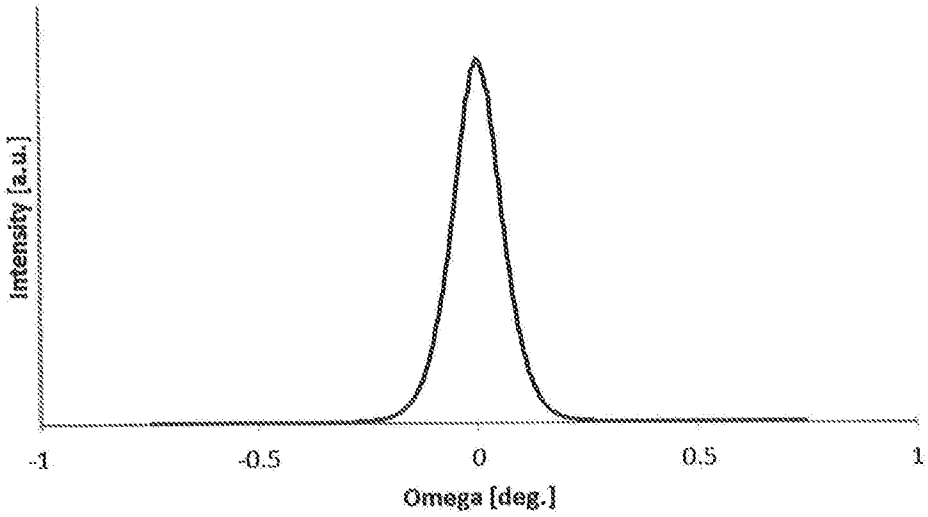
[図21]


10μm
10μm

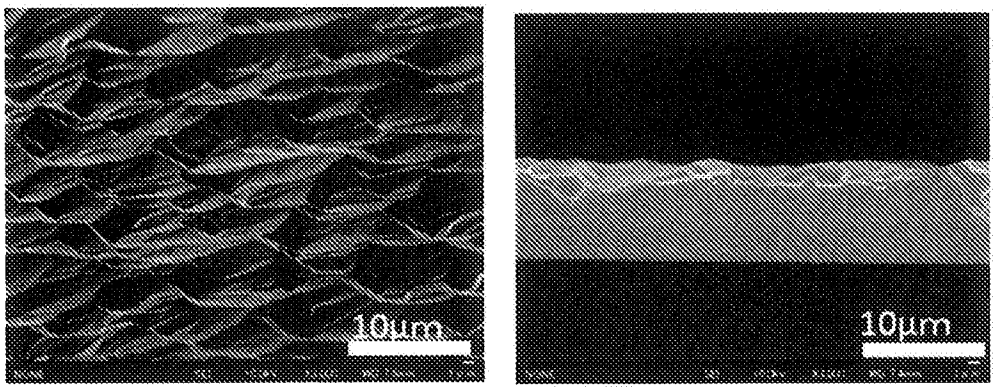
[図22]


Intensity [a.u.]
20
30
40
50
60
70
80
2theta [deg.]

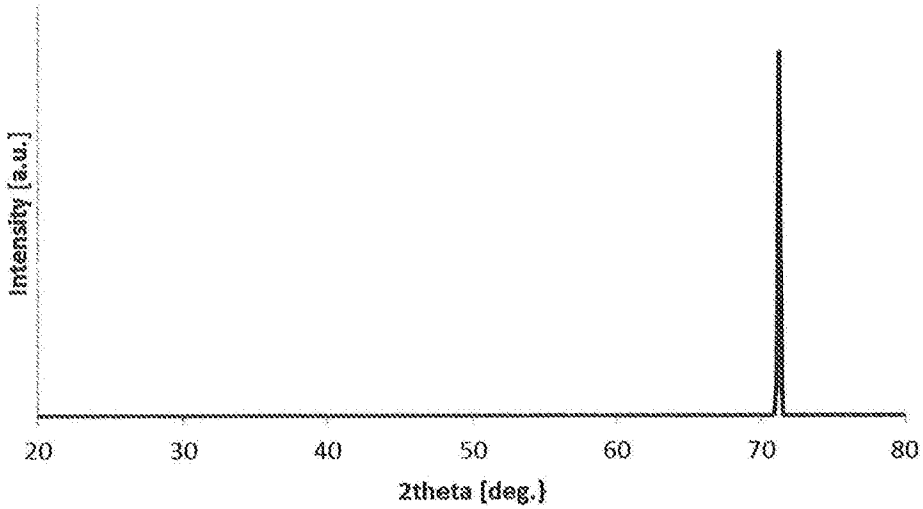
[図23]


Intensity [a.u.]
-1
-0.5
0
0.5
1
Omega [deg.]

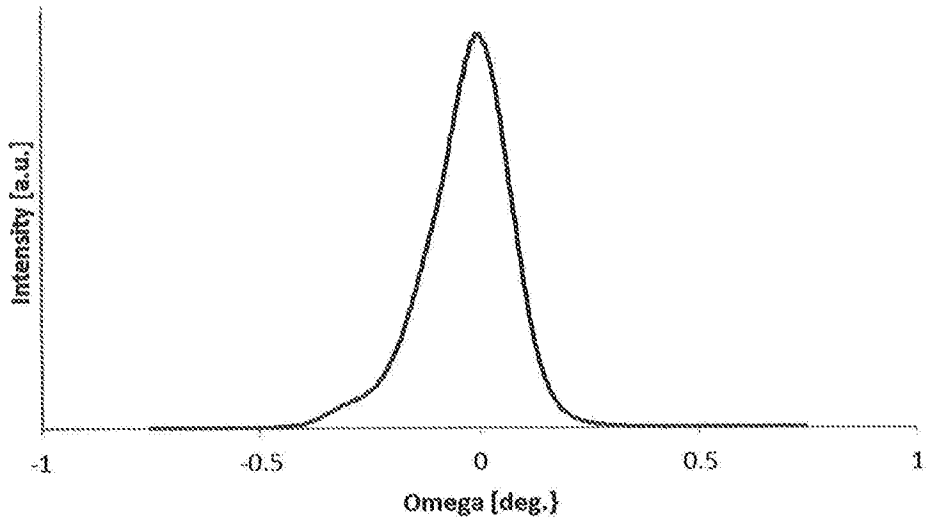
[図24]


10μm
10μm

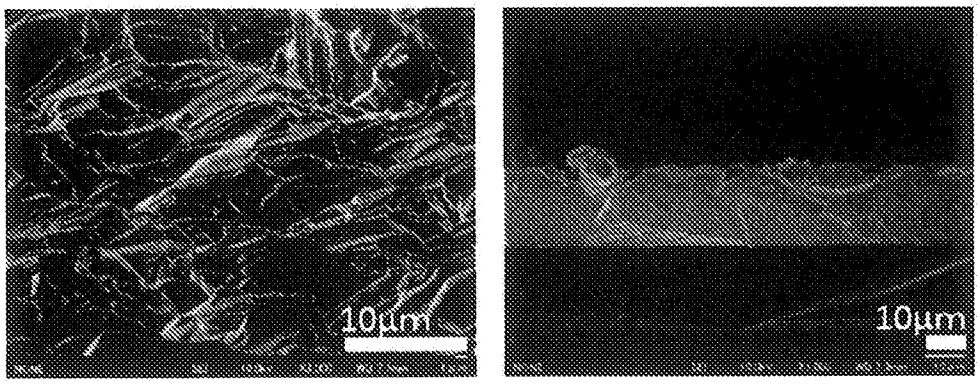
[図25]


Intensity [a.u.]
20
30
40
50
60
70
80
2theta [deg.]

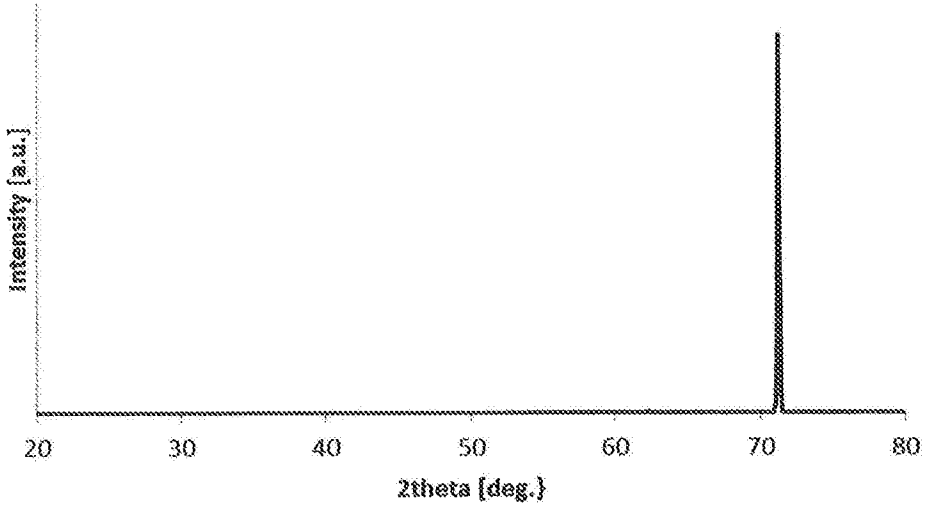
[図26]


Intensity [a.u.]
-1
-0.5
0
0.5
1
Omega [deg.]

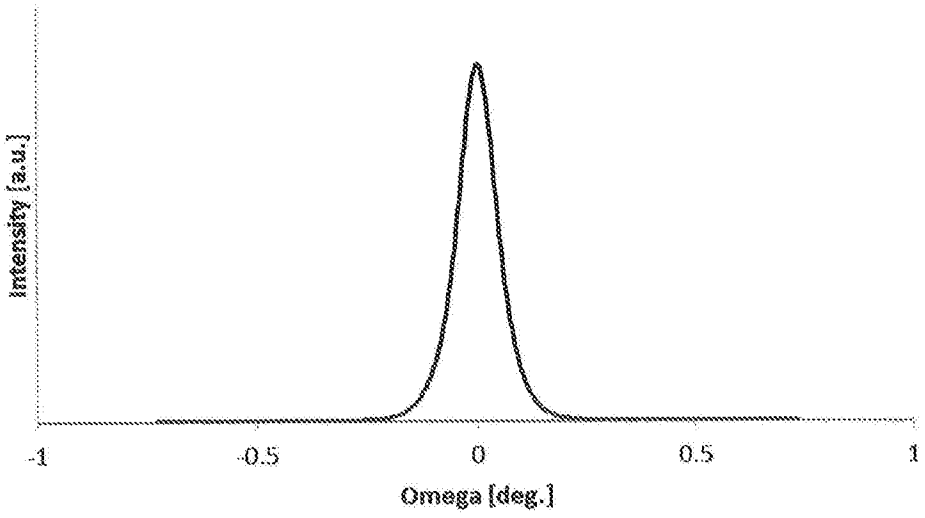
[図27]


10μm
10μm

[図28]


Intensity [a.u.]
20
30
40
50
60
70
80
2theta [deg.]

[図29]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/018627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/365(2006.01)i, *C23C14/06*(2006.01)i

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)
H01L21/365, C23C14/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A. MILLION, Heteroepitaxy of CdTe on {211} Si substrates by molecular beam epitaxy, Journal of Crystal Growth, 159, 1996, 76-80	1-7,9-12
X	Sh.U. Yuldashev, Effects of hydrogenation and annealing on the shallow donor-band recombination in In-doped CdTe epitaxial layers grown on p-CdTe(211) substrates, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61 (2000), 2000, 711-718	14-20,22-25
A	Ishwara B. Bhat, On the Mechanism of Growth of CdTe by Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, J. Electrochem. Soc, 134, 1987.01, 195-198	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* 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 02 June 2017 (02.06.17)	Date of mailing of the international search report 20 June 2017 (20.06.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/018627

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-72136 A (Nagoya Industrial Science Research Institute), 27 March 2008 (27.03.2008), (Family: none)	1-25

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１８６２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/365(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/365, C23C14/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	A. MILLION, Heteroepitaxy of CdTe on {211} Si substrates by molecular beam epitaxy, Journal of Crystal Growth, 159, 1996, 76-80	1-7,9-12
X	Sh.U. Yuldashev, Effects of hydrogenation and annealing on the shallow donor-band recombination in In-doped CdTe epitaxial layers grown on p-CdTe(211) substrates, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61 (2000), 2000, 711-718	14-20,22-25

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０６．２０１７	２０．０６．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	５Ｏ	３２３８
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	河合　俊英 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５９		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	Ishwara B. Bhat, On the Mechanism of Growth of CdTe by Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, J. Electrochem. Soc, 134, 1987.01, 195-198	1-25
A	JP 2008-72136 A (財団法人名古屋産業科学研究所) 2008.03.27, (ファミリーなし)	1-25