

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3451314号

(P 3 4 5 1 3 1 4)

(45)発行日 平成15年 9月29日(2003.9.29)

(24)登録日 平成15年 7月18日(2003.7.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C30B 19/12		C30B 19/12
29/40	501	29/40 501 B

請求項の数 4 (全14頁)

(21)出願番号	特願2000 - 131570(P 2000 - 131570)	(73)特許権者	391012246 静岡大学長 静岡県静岡市大谷836
(22)出願日	平成12年 4月28日(2000.4.28)	(72)発明者	早川 泰弘 静岡県浜松市広沢 3 - 8 - 1
(65)公開番号	特開2001 - 316197(P 2001 - 316197 A)	(72)発明者	熊川 征司 静岡県袋井市小川町 8 - 19
(43)公開日	平成13年11月13日(2001.11.13)	(74)代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外 5名)
審査請求日	平成12年 4月28日(2000.4.28)	審査官	横山 敏志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高品質結晶成長方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に結晶成長防止膜を形成する工程と、

前記結晶成長防止膜の一部を選択的に除去して前記基板を露出させ、露出した基板表面をさらに除去して溝を形成する工程と、

成長させる結晶の溶液を前記基板に接触させて、少なくとも前記溝に面する基板の側面に前記成長溶液の元素を混入させ、前記側面の組成を変換する工程と、

前記成長溶液の温度を下げて、組成変換した前記基板側面から結晶を成長させる工程とを具備することを特徴とする高品質結晶成長方法。

【請求項 2】 基板上に結晶成長防止膜を形成する工程と、

前記結晶成長防止膜の一部を選択的に除去して前記基板

2

を露出させ、露出した基板表面をさらに除去して溝を形成する工程と、

前記溝に面する基板の底面にさらに結晶成長防止膜を形成する工程と、

成長させる結晶の溶液を前記基板に接触させて、前記溝に面する基板の側面に前記成長溶液の元素を混入させ、前記側面の組成を変換する工程と、

前記成長溶液の温度を下げて、組成変換した前記基板側面から結晶を成長させる工程とを具備することを特徴とする高品質結晶成長方法。

【請求項 3】 組成変換前の前記基板と、組成変換した前記基板側面から成長させる結晶との組み合わせが、I n A s基板とI n G a A s結晶、I n P基板とI n G a P結晶、I n S b基板とI n G a S b結晶、I n N基板とI n G a N結晶、またはZ n S e基板とZ n S S e結

10

晶であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高品質結晶成長方法。

【請求項 4】 前記基板の表面に形成する溝の深さを $40\ \mu\text{m}$ 以上とし、組成変換した前記基板側面から結晶をブリッジ状に成長させることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の高品質結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外域から赤外域に渡る広い波長範囲の発光・受光デバイス、太陽電池を含む熱光起電デバイスの作製に有用な半導体の結晶成長技術に関し、特に基板と格子定数が大きく異なる高品質な薄膜の結晶成長技術に関する。

【0002】

【従来の技術】発光・受光デバイスの発光および受光の波長は基板上に成長させる薄膜の禁制帯幅に依存するため、薄膜の材料を選ぶことで発光・受光の波長を制御できる。特に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ などの三元混晶半導体は組成比を変化させることで禁制帯幅を連続的に制御できるため、発光・受光デバイス材料として極めて重要な材料である。しかし現在のところ結晶成長用基板として使用可能なのはシリコン等の元素やGaAsやInAs等の二元化合物半導体に限られているため、任意の組成比の三元混晶半導体を成長させることはできない。それは、成長層の組成比が基板の組成比と近くて格子定数差が小さい場合には単結晶成長が容易であるが、両者の組成比が異なると格子不整合が大きくなると、ミスフィット転位や基板からの貫通転位が成長層に導入されて、単結晶成長が極めて困難になるからである。その結果、デバイスの発光・受光効率が悪化するという問題点がある。

【0003】このようなミスフィット転位の発生や基板からの貫通転位の伝搬を抑制するために、基板を窒化シリコン膜や酸化シリコン膜で覆って窓を開け、窓に露出する基板に溝を形成した後、溝底面を窒化シリコン膜や酸化シリコン膜で覆う方法が提案されている。この溝付き基板に結晶を成長させると、溝側面のみから結晶が成長して溝底面と接触しないため、転位の少ない良質な単結晶が成長できる。しかし、成長させる結晶と基板との間の組成比の違いによる格子不整合率が大きい場合には、単結晶成長そのものが困難であるため、上記の方法を用いても良質な結晶の成長が困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基板と格子定数が大きく異なる高品質な結晶の成長方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基板上に結晶成長防止膜を形成する工程と、前記結晶成長防止膜の一部を選択的に除去して前記基板を露出させ、露出した基板表面をさらに除去して溝を形成する工程と、成

長させる結晶の溶液を前記基板に接触させて、少なくとも前記溝に面する基板の側面に前記成長溶液の元素を混入させ、前記側面の組成を変換する工程と、前記成長溶液の温度を下げて、組成変換した前記基板側面から結晶を成長させる工程とを具備することを特徴とする高品質結晶成長方法が提供される。

【0006】また本発明によれば、基板上に結晶成長防止膜を形成する工程と、前記結晶成長防止膜の一部を選択的に除去して前記基板を露出させ、露出した基板表面をさらに除去して溝を形成する工程と、前記溝に面する基板の底面にさらに結晶成長防止膜を形成する工程と、成長させる結晶の溶液を前記基板に接触させて、前記溝に面する基板の側面に前記成長溶液の元素を混入させ、前記側面の組成を変換する工程と、前記成長溶液の温度を下げて、組成変換した前記基板側面から結晶を成長させる工程とを具備することを特徴とする高品質結晶成長方法が提供される。

【0007】本発明において、組成変換前の前記基板と、組成変換した前記基板側面から成長させる結晶との組み合わせとして、 InAs 基板と InGaAs 結晶、 InP 基板と InGaP 結晶、 InSb 基板と InGaSb 結晶、 InN 基板と InGaN 結晶、または ZnSe 基板と ZnSSe 結晶が挙げられる。また、本発明においては、前記基板の表面に形成する溝の深さを $40\ \mu\text{m}$ 以上とし、組成変換した前記基板側面から結晶をブリッジ状に成長させることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、結晶成長用基板を作製した後、この基板上に液相エピタキシャル成長法を用いて単結晶を成長させる。具体的には、まずInAsなどの結晶基板に SiN_x などの結晶成長防止膜を被覆して窓を開けた後、窓に露出する基板に溝を形成して結晶成長用基板を作製する。次にこの成長用基板に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ などの成長させる結晶の溶液（成長溶液）を接触させて、成長用基板の組成を成長させる結晶の組成近傍に変換する。その後、成長溶液の温度を下げて、組成変換された成長用基板に格子整合する成長させる結晶を溝側面より横方向にブリッジ状に成長させる。

【0009】本発明では、基板の組成を成長させる結晶の組成近傍に変換した後に、この組成変換した基板上に結晶を成長させるため、基板と成長結晶との間の格子不整合率が単結晶成長のための許容範囲に入る。その結果、基板のももとの組成に拘らず任意の組成の単結晶をエピタキシャル成長させることができる。また溝側面から成長したブリッジ層は溝底面の基板表面と接触しないため、基板からの貫通転位や基板と成長層との界面で発生するミスフィット転位が成長層に導入されず、高品質な単結晶を成長させることができる。その結果、基板と格子定数が大きく異なる任意の組成の結晶を高品質で成長させることができる。例えばxの値が任意に設定さ

れた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 単結晶を高品質で成長させることができる。このように本発明は、特に基板と成長させるエピタキシャル層とが格子不整合である系の結晶成長に多大な効果を有する。

【 0 0 1 0 】本発明においてエピタキシャル成長させる結晶は、 InGaAs 、 InGaP 、 InGaSb 、 InGaN などのIII - V族三元混晶半導体、 HgCdTe や ZnSSe などのII - VI族三元混晶半導体等である。

【 0 0 1 1 】本発明では、結晶成長用基板に使用する結晶基板の選択は重要である。結晶基板には、成長溶液を構成する元素の組み合わせの中で融点の低いものなどを使用する。例えば、三元混晶半導体結晶を成長させる場合には、この結晶を構成する元素の組み合わせの中で融点の低いものからなる二元化合物基板を用いる。より具体的には、 InGaAs 結晶を成長させる場合には InAs 基板を使用し、 InGaP 結晶には InP 基板を使用し、 InGaSb 結晶には InSb 基板を使用し、 InGaN 結晶を成長させる場合には InN 基板を使用し、 ZnSSe 結晶を成長させる場合には ZnSe 基板を使用する。

【 0 0 1 2 】例えば $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶を成長させるときに InAs 基板ではなく GaAs 基板を選ぶと、 In-Ga-As 溶液を GaAs 基板に接触させても、 GaAs 基板は InGaAs 基板に変換しない。 GaAs 基板は融点が高く、元素同士の結合が強いので、 Ga が混入しないからである。しかし融点の低い InAs 基板を用いると、 InAs 基板中に Ga が混入して InAs 基板が InGaAs 基板に変換する。

【 0 0 1 3 】こうして選択した結晶基板に、プラズマ蒸着法などによって第 1 結晶成長防止膜を被覆して窓を開けた後、窓に露出する基板に溝を形成して結晶成長用基板を作製する。

【 0 0 1 4 】第 1 結晶成長防止膜は、シリコンなどの非晶質の半導体膜、窒化シリコン (SiN_x) 膜もしくは酸化シリコン (SiO_x) 膜などの非晶質の絶縁膜などである。第 1 結晶成長防止膜は基板表面からの結晶成長を抑えるためであり、該防止膜には成長させる結晶と反応しないものを選ぶ。それは結晶と反応すると成長溶液中に不純物が混入し、この不純物が成長結晶中にも混入する可能性があるからである。

【 0 0 1 5 】第 1 結晶成長防止膜への窓の形成は、通常のフォトリソグラフィ技術を用いて行う。窓の形状は円形状またはストライプ状などである。

【 0 0 1 6 】露出する基板への溝の形成は、例えば基板表面をエッチング除去して行う。溝の深さは $40\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。こうすることで、溝側面から成長したブリッジ層が溝底面からの成長結晶と接触せず、基板からの貫通転位や基板と成長層との境界で発生するミスフィット転位が成長層に導入されない。

【 0 0 1 7 】なお、基板に形成した溝の底面にさらに第 2 結晶成長防止膜を形成して、溝側面のみを露出させることが好ましい。第 2 結晶成長防止膜の材質は、前述の

第 1 結晶成長防止膜のそれと同様である。こうして溝側面のみを露出させることで、溝側面からの結晶成長を溝底面と接触させずにより確実に行うことができる。

【 0 0 1 8 】このように完成させた結晶成長用基板に、成長させる結晶の固相組成比と平衡する液相組成をもつ成長溶液を、一定温度一定時間で接触させた後、溶液の温度を下げて結晶を成長させる。

【 0 0 1 9 】より具体的には、成長させる結晶の結晶成長開始温度よりもわずかに高い温度で融解している成長溶液を、所定時間のあいだ結晶成長用基板に接触させる。接触によって、溝の内面のうち少なくとも溝側面すなわち溝に面する基板の側面に成長溶液の元素を混入させ、この溝側面の組成を成長させる結晶の組成近傍に変換する。接触時間が長いほど、側面から基板の深くまで組成変換が行われる。

【 0 0 2 0 】例えば、溝を形成した InAs の二元化合物基板に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の三元混晶結晶の固相と平衡する In-Ga-As の三元溶液を接触させて Ga を混入させ、溝に面する InAs 基板を $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の三元混晶基板に変換する。なお、前述したように溝底面に第 2 結晶成長防止膜を形成した場合には、露出する溝側面のみで成長溶液の元素が混入される。

【 0 0 2 1 】このように成長溶液を接触させて基板を組成変換した後、成長溶液の温度を下げて結晶成長開始温度以下とし、組成変換された溝側面から結晶を横方向にブリッジ状に成長させる。例えば、前述の In-Ga-As 溶液の温度を下げて、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ に組成変換された溝側面から $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 単結晶を横方向に成長させる。こうして、基板と格子定数が大きく異なる任意の組成の結晶を高品質で成長させることができる上述したように、本発明では、基板の組成を成長させる結晶の組成近傍に変換した後、この基板の上に結晶を成長させるため、基板の組成に拘らず任意の組成の単結晶を成長させることができる。また溝側面からブリッジ状に成長した結晶は溝底面の基板と接触しないため、基板からの貫通転位などが成長層に導入されず、高品質な結晶を成長させることができる。従って本発明においては、基板と格子定数が大きく異なる任意の組成の高品質結晶を成長させることができる。

【 0 0 2 2 】なお本発明に係る方法では、成長溶液に過飽和をつけずに成長用基板に接触させる。また溶液を基板に接触させた後すぐに温度を下げて結晶成長させるということはせず、前述したように溶液を成長開始温度よりも高い温度で基板にしばらく接触させて組成変換してから、温度を下げて結晶成長させる。溶液を基板に接触させた後すぐに結晶成長させると、基板表面に成長した結晶によって、溶液の元素が基板表面へ混入することが阻まれるため、基板表面の組成変換が行われない。

【 0 0 2 3 】以下に本発明の一例として、高品質の $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 単結晶を、溝側面のみが露出する InAs 結晶基

板上にエピタキシャル成長させる方法について説明する。

【0024】最初に、結晶成長用 InAs 基板をフォトリソグラフィ技術を用いて、図 1 に示す工程図に従って以下のように作製する。

【0025】(a) まず図 1 (a) に示すように、InAs 結晶基板 1 を用意し、この基板 1 の表面に、プラズマ蒸着法などによって第 1 結晶成長防止膜である SiN_x 膜 2 を被覆する。

【0026】(b) 次に図 1 (b) に示すように、SiN_x 膜 2 上に、ポジまたはネガのフォトレジスト膜 3 を塗布する。

【0027】(c) 図 1 (c) に示すように、フォトレジスト膜 3 をマスク乾板 (図示せず) を介して露光して、フォトレジスト膜 3 の一部を円形状の窓 4 として除去する。図 2 (a) に使用するマスクパターンの一例を示す。露光されたフォトレジスト 3 を AZ ディベロパナーなどの現像液を用いて現像して、円形の窓 4 が開口されたフォトレジスト膜 3 を SiN_x 膜 2 上に残す。

【0028】(d) 図 1 (d) に示すように、リアクティブイオンエッチング法などによって、フォトレジスト膜 3 のパターンに従って SiN_x 膜 2 のみをエッチング除去する。こうして、InAs 結晶基板 1 が露出する円形の窓 4 を有する SiN_x 膜 2 を形成する。

【0029】(e) 図 1 (e) に示すように、ウェットエッチング法によって窓 4 に露出する InAs 結晶基板 1 をエッチングして、凹部である円形の溝 5 を形成する。溝 5 の深さは 4 0 μm 以上とする。エッチング液には、H₂SO₄:H₂O:H₂O₂=3:1:1 の混合溶液などを用いる。図から分かるように、形成した溝 5 の底部 6 および側面部 7 には、InAs 結晶基板 1 の結晶面が露出する。

【0030】(f) 図 1 (f) に示すように、アセトンなどを用いてフォトレジスト膜 3 を除去して、溝 5 の内面 (底部 6 および側面部 7) が露出し、溝 5 内面以外の基板表面には SiN_x 膜 2 が形成された InAs 結晶基板 1 を得る。前述したように、この InAs 基板 1 を結晶成長用基板 1 0 として用いて、In_{0.8}Ga_{0.2}As 結晶を成長させることもできる。

【0031】(g) 次に図 1 (g) に示すように、プラズマ蒸着法などによって溝 5 の内部を含む InAs 結晶基板 1 上に、第 2 結晶成長防止膜である SiN_x 膜 8 を形成する。

【0032】(h) 図 1 (h) に示すように、前述の工程 (b) と同様にして、SiN_x 膜 8 上にフォトレジスト膜 9 を塗布する。

【0033】(i) 図 1 (i) に示すように、前述の工程 (c) と同様にして、フォトレジスト膜 9 をマスク乾板 (図示せず) を介して露光した後、現像して除去する。ここで使用するマスクパターンは、溝側面 7 の垂直上方に位置する SiN_x 膜 8 を被覆するレジスト膜 9 のみ

を、リング状に除去するようなものとする。図 2 (b) に使用するマスクパターンの一例を示す。こうして、溝 5 の開口部を規定する SiN_x 膜 2 のエッジ部と溝側面 7 とを覆う SiN_x 膜 8 を、現像後に露出させる。

【0034】(j) 図 1 (j) に示すように、リアクティブイオンエッチング法などによって、フォトレジスト膜 9 のパターンに従って SiN_x 膜 8 を垂直にエッチングして、InAs 基板 1 の溝側面 7 のみを露出させる。

【0035】(k) 最後に図 1 (k) に示すように、アセトンなどでフォトレジスト膜 9 を除去して、結晶成長用 InAs 基板 2 0 を完成させる。図に示すように溝側面 7 以外の基板表面には SiN_x 膜 2 および 8 が被覆されて、溝側面 7 のみが露出している。

【0036】次に、上述のようにして作製した結晶成長用 InAs 基板 2 0 の上に、図 3 に示す液相成長法装置を用いて、In_{0.8}Ga_{0.2}As 結晶をエピタキシャル成長させる。図 3 は、スライドポート法によって液相エピタキシャル成長させるための装置を示す概略断面図である。

【0037】図 3 に示した装置は、高純度カーボン製の固定ポート 2 1、固定ポート 2 1 内にスライド可能に収納された高純度カーボン製のスライドポート 2 2、および固定ポート 2 1 上部にカーボン製のネジ 2 3 によって装着された高純度カーボン製の蓋 2 4 から構成される。蓋 2 4 は、成長溶液の蒸発による濡れを防ぐとともに、成長溶液の急激な温度変化を防ぐためのものである。装置全体は、水素雰囲気中の電気炉 (図示せず) の中に配置されて、ステンレス製の固定用棒 2 5 によって電気炉部材 (図示せず) に固定されている。

【0038】固定ポート 2 1 の床部には、前述のようにして作製した結晶成長用 InAs 基板 2 0、および成長溶液の濃度を飽和させるための後述する溶液飽和用 InAs 結晶基板 2 6 が埋設されている。両基板は、ポート 2 2 のスライド方向に沿って互いに離して配置されている。

【0039】ステンレス製のスライド用棒 2 7 が、固定ポート 2 1 の側壁に設けた孔 2 8 を通して外部より挿入され、スライドポート 2 2 に接続されている。スライド用棒 2 7 を押し、ポート 2 2 を固定ポート 2 1 床部の上でスライドさせることができる。

【0040】スライドポート 2 2 は上下に貫通する貫通孔 2 9 を有し、この貫通孔 2 9 と固定ポート 2 1 の床部との間で溶液溜 2 9 を形成する。スライドポート 2 2 をスライドさせて、溶液溜 2 9 に溜めた成長溶液 3 0 を、前述の溶液飽和用 InAs 基板 2 6、結晶成長用 InAs 基板 2 0 に、順次接触させることができる。

【0041】図 3 に示す装置を用いて、以下の工程 (a) ~ (e) に従って、結晶成長用 InAs 基板 2 0 の上に、In_{0.8}Ga_{0.2}As 結晶をエピタキシャル成長させる。各工程は (a) 仕込み時 (原料溶解時)、(b) 溶液飽和時、(c) 組成変換時、(d) 結晶成長時、(e) 成長終了時である。なお図 4 (a) ~ (e) には各工程に対

応した図 3 の装置の操作状態を示し、また図 5 (a) には各工程に対応した試料の温度プロファイルを示す。

【 0 0 4 2 】 (a) まず図 4 (a) に示すように、In-Ga-As三元相図を用いて決定されたIn、Ga、GaAs組成を有する原料結晶を、溶液溜 2 9 に挿入する。具体的には、原料結晶の仕込み組成をIn:Ga:As=0.9:0.02:0.08にする。次に装置全体を電気炉の中で加熱して、原料結晶を溶かしてIn-Ga-As成長溶液 3 0 を形成する。原料結晶を完全に溶かすために、 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶の成長開始温度 (約 6 8 0) よりも高温 (約 7 0 0) で 3 時間保持する。この工程は、溶液 3 0 の対流によって成長溶液 3 0 を均一にするためである。その後、温度を下げて成長開始温度よりもやや高い温度にする。なお、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶の成長開始温度は、成長させる結晶組成比 (x の値) によって変わる。

【 0 0 4 3 】 (b) 温度が安定したところで、スライドポート 2 2 をスライドさせて、溶液溜 2 9 の成長溶液 3 0 を、溶液飽和用InAs基板 2 6 に接触させる。そして、6 8 0 で所定の時間 (1 時間) 保持し、InAs基板 2 6 を溶解させて溶液 3 0 中のInAs濃度を飽和させる。

【 0 0 4 4 】 (c) 成長溶液 3 0 が十分に飽和した後、ポート 2 2 をさらにスライドさせて、溶液 3 0 をInAs基板 2 0 に接触させる。ここで一定時間 (ここでは約 3 0 分) および一定温度 (ここでは約 6 8 0) で保持して、InAs基板 2 0 の露出する溝側面 7 にGaを混入させて組成変換し、InAs基板 2 0 を $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 基板に変換する。

【 0 0 4 5 】 図 6 (a)、(b) に組成変換の様態を模式的に示す。図 6 (a) に示すように溝側面 7 のみが露出するInAs基板 2 0 に、図 6 (b) に示すように成長溶液 3 0 を接触させて、溝側面 7 に組成変換領域 1 1 を形成する。なお領域 1 1 の大きさは接触させる時間に依り、接触時間が長いほど領域 1 1 は大きくなり、InAs基板 2 0 の深くまで組成変換が行われる。

【 0 0 4 6 】 (d) 変換が十分に行われた後に、所定の温度降下 (InGaAs結晶の場合、温度降下速度約 1 0 / 時) を行って、成長溶液 3 0 の温度を $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶の成長開始温度以下にする。こうして、組成変換されたInAs基板 2 0 上への $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶のエピタキシャル成長を開始する。図 6 (c) に結晶が成長する様態を模式的に示す。溝側面 7 の組成変換領域 1 1 から $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶 1 2 が横方向にブリッジ成長する。成長した結晶 1 2 は、さらに溝 5 外部の SiN_x 膜 8 上へと横方向にエピタキシャル成長する。なお溝底面 6 は SiN_x 膜 8 で覆われていて、この面からは結晶成長が起きないため、成長層は溝底面 6 とは接触しない。

【 0 0 4 7 】 (e) $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶が十分に成長した後、スライドポート 2 2 を再びスライドさせて、溶液溜 3 0 を成長用InAs基板 2 0 から切り離せる位置まで動かす。その後、装置全体を室温まで徐冷して、電気炉

(図示せず) から取出す。以上のようにして、 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 単結晶 1 2 をInAs基板 2 0 上にエピタキシャル成長させることができる。

【 0 0 4 8 】

【実施例】 (比較例 1) 前述した組成変換時の工程 (c) において、通常の過冷却の工程を行った以外は、前述した方法に従って、InAs基板 2 0 上に $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶を成長させた。図 7 (a) ~ (e) には本比較例での各工程に対応した図 3 の装置の操作状態を示し、また

10 図 5 (b) には各工程に対応した試料の温度プロファイルを示す。
【 0 0 4 9 】 具体的には、工程 (b) で成長溶液 3 0 のInAs濃度を飽和させた後、工程 (c) でポート 2 2 をスライドさせて、成長溶液 3 0 を溶液飽和用InAs基板 2 6 から切り離せる位置まで動かした。そして、その位置で温度を下げて成長溶液 3 0 に 1 の過飽和をつけ過冷却状態にした。その後、工程 (d) でポート 2 2 をさらにスライドさせて、過飽和をつけた溶液 3 0 をInAs基板 2 0 に接触させ、すぐに 1 0 / 時で温度降下させて、 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶を成長させた。

20 【 0 0 5 0 】 こうして成長させた $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶は単結晶にはならず、多結晶であった。

【 0 0 5 1 】 (比較例 2) 前述した図 1 (k) に示す結晶成長用InAs基板 2 0 の代わりに、図 1 (d) において SiN_x 膜 2 のパターンニング後にアセトンなどを用いてフォトリソ膜 3 を除去したInAs基板 1 を用いた以外は、前述した方法に従って、 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶を成長させた。このInAs基板 1 を覆う SiN_x 膜 2 には、基板 1 が露出する円形の窓 4 が形成されているが、基板 1 自体には溝 5 が形成されていない。

30 【 0 0 5 2 】 図 8 (a) に、InAs基板 (111) 1 上に成長させた $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 単結晶の表面の電子顕微鏡写真を示す。平坦な層が成長している。

【 0 0 5 3 】 図 8 (b) は、図 8 (a) の成長結晶の断面の電子顕微鏡写真である。また、図 8 (c) は図 8 (b) の写真に対応する模式図である。図 8 (c) に示すように、InAs基板 1 の中にGaが混入して $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ に組成変換された領域 1 1 が形成されている。成長層 1 2 は組成変換領域 1 1 の上に成長し、その一部は SiN_x 膜 2 の上に横方向成長している。成長層 1 2 の側面には { 1 1 1 } の平坦な面 (ファセット) が現れている。

40 【 0 0 5 4 】 図 9 (a) および (b) は、成長層 1 2 の組成比分布を確認するために行った電子線マイクロアナライザーの測定結果である。図 9 (a) は、図 8 (a) の①の線に沿って測定した表面のGa組成比の測定結果である。成長層の表面は $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ となっていて一定組成の結晶が成長していることが確認された。図 9 (b) は、図 8 (b) の②の線に沿って測定した深さ方向のGa組成比の測定結果である。図の点線の左側が組成変換領域 1 1、右側が成長層 1 2 を示す。図 9 (b) から、組

成変換領域 1 1 (横軸の座標が $0 \mu\text{m}$ から $430 \mu\text{m}$ までの範囲) はもともとは InAs 基板だが、Ga が混入した結果、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 基板に変換されたことが確認された。すなわち Ga 組成比の値は基板底面 (横軸の $0 \mu\text{m}$) では 0.09 だが、基板表面 (横軸の $430 \mu\text{m}$) に向かうにつれて値が増加して、基板表面では 0.2 になっている。一方、成長層 1 2 の組成比分布では、点線で示した基板表面から離れるにつれて Ga 組成比が徐々に小さくなり、成長層 1 2 表面 (横軸の $560 \mu\text{m}$) では 0.2 になっている。成長層 1 2 表面では $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ となっていることがやはり確認された。

【0055】図 10 (a) および (b) は、図 8 (a) の四角で囲んだ領域のエッチピット分布の電子顕微鏡写真と密度分布のグラフである。領域 A は図 8 (c) に示した SiN_x 膜 2 上に成長した $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 単結晶であり、領域 B は組成変換領域 1 1 上に直接成長した $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 単結晶である。図 10 (b) のグラフより、 SiN_x 膜 2 上に成長した結晶の領域 A のエッチピット密度は低く高品質な成長層が得られているが、組成変換領域 1 1 上に直接成長した結晶の領域 B のエッチピット密度は非常に高く、結晶性が悪いことが分かる。

【0056】(実施例 1) 前述の図 1 (k) に示す結晶成長用 InAs 基板 2 0 の代わりに、図 1 (f) に示す結晶成長用 InAs 基板 1 0 を用いた以外は、前述した方法に従って、 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 単結晶をエピタシャル成長させた。前述したように、InAs 基板 1 0 には、溝 5 の側面 7 だけでなく底面 6 も露出するように SiN_x 膜 2 が形成されている。

【0057】図 1 1 (a) ~ (c) に、InAs 基板 1 0 に In-Ga-As 成長溶液 3 0 を接触させて InAs 表面を組成変換し、その後、 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 単結晶をエピタキシャル成長させる様子を模式的に示す。

【0058】図 1 1 (a) に示す溝底面 6 および側面 7 が露出する InAs 基板 1 0 に、図 1 1 (b) に示すように成長溶液 3 0 を接触させて、溝底面 6 および側面 7 に組成変換領域 1 1 を形成した。なお前述した図 6 (b) の場合と同様に、領域 1 1 の大きさは接触させる時間に依り、接触時間が長いほど領域 1 1 は大きい。組成変換が十分に行われた後に、溶液 3 0 の温度を $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶の成長開始温度以下にして、図 1 1 (c) に示すように、溝底面 6 および側面 7 の組成変換領域 1 1 から $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶 1 2 を成長させた。 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶 1 2 は、溝側面 7 からブリッジ状に成長し、溝底面 6 から成長した結晶 1 2 とは接触しなかった。これは溝 5 の深さが $40 \mu\text{m}$ 以上と十分深いために、溝底面 6 からの成長結晶 1 2 が溝側面 7 からの成長結晶と接触しないためである。

【0059】(実施例 2) 前述した図 1 (k) に示す結晶成長用 InAs 基板 2 0 を用いて、前述した方法に従って、 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 結晶をエピタキシャル成長させた。

【0060】図 1 2 は InAs (111) 基板 2 0 上に成長させた $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 単結晶の表面の電子顕微鏡写真である。成長層の表面は平坦でスムーズとなっていることが分かる。

【0061】また図 1 3 (a) および (b) は、図 1 2 の写真の四角で囲んだ領域 A、B および C のエッチピット分布の電子顕微鏡写真と密度分布のグラフである。領域 A は前述した図 6 に示す溝 5 外部の SiN_x 膜 8 上に成長した $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 単結晶であり、領域 B は溝側面 7 の組成変換領域 1 1 から成長した $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 成長層であり、領域 C は溝 5 内部のブリッジ成長層である。図 1 3 (b) のグラフより、溝側面 7 と接触する領域 B のエッチピット密度は高い値を示すが、 SiN_x 膜 8 上の成長層の領域 A および溝 5 内部の成長層の領域 C のエッチピット密度は低いことが分かる。これは前述したように、溝 5 外部の SiN_x 膜 8 上および溝 5 内部の成長層が、溝側面 7 からブリッジ状に横方向成長したものであり、溝底面 6 と接触していないためである。

【0062】**【発明の効果】** 以上詳述したように、本発明によれば、基板と格子定数が大きく異なる高品質な結晶の成長方法が提供される。本発明は、例えば、溝を形成した InAs 基板に In-Ga-As 溶液を接触させて、溝に面する InAs 基板を $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ に変換させた後、溶液の温度を下げて溝側面から $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶をブリッジ状に成長させる方法である。本発明によって、任意の組成を持つ欠陥の少ない良質な結晶層を成長させることができる。その結果、太陽電池を含む高効率の熱光起電デバイスを作製できる等の効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る結晶成長方法の工程の一例を示す図。

【図 2】本発明に係る結晶成長方法で使用するマスクパターンの一例を示す図。

【図 3】本発明に係る結晶成長方法で使用する液相成長法装置の一例を示す図。

【図 4】本発明に係る結晶成長方法での液相成長法装置の操作状態の一例を示す図。

【図 5】本発明に係る結晶成長方法および比較例における試料の温度プロファイルの一例を示す図。

【図 6】本発明に係る結晶成長方法での基板の組成変換および結晶成長の様子の一例を示す模式図。

【図 7】本発明の比較例における液相成長法装置の操作状態を示す図。

【図 8】本発明の比較例で成長させた InGaAs 単結晶の一例を示す電子顕微鏡写真および基板の組成変換の様子の一例を示す模式図。

【図 9】本発明の比較例で成長させた InGaAs 単結晶についての電子線マイクロアナライザーの測定結果の一例を示す図。

【図 1 0】本発明の比較例で成長させた InGaAs 単結晶のエッチピット分布の一例を示す電子顕微鏡写真およびグラフ図。

【図 1 1】本発明の実施例における基板の組成変換および結晶成長の様子の一例を示す模式図。

【図 1 2】本発明の実施例で成長させた InGaAs 単結晶の一例を示す電子顕微鏡写真。

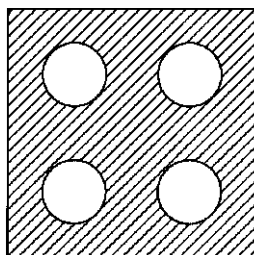
【図 1 3】本発明の実施例で成長させた InGaAs 単結晶のエッチピット分布の一例を示す電子顕微鏡写真およびグラフ図。

【符号の説明】

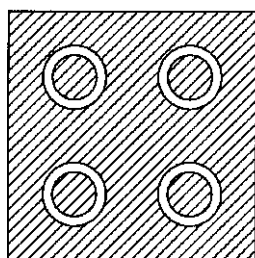
- 1...結晶基板
- 2、8...結晶成長防止膜
- 3、9...フォトリソ膜
- 4...窓

- 5...溝
- 6...溝底面
- 7...溝側面
- 1 2...結晶
- 1 0、2 0...結晶成長用基板
- 2 1...固定ポート
- 2 2...スライドポート
- 2 3...ネジ
- 2 4...蓋
- 10 2 5...固定用棒
- 2 6...溶液飽和用結晶基板
- 2 7...スライド用棒
- 2 8...孔
- 2 9...溶液溜
- 3 0...成長溶液

【図 2】

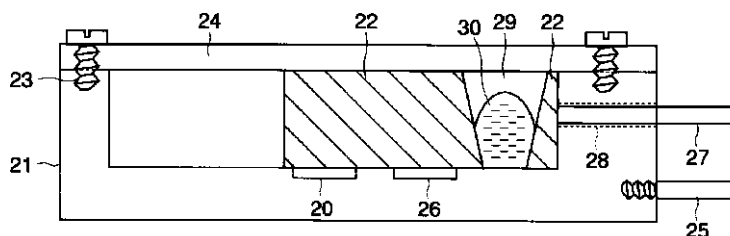


(a)

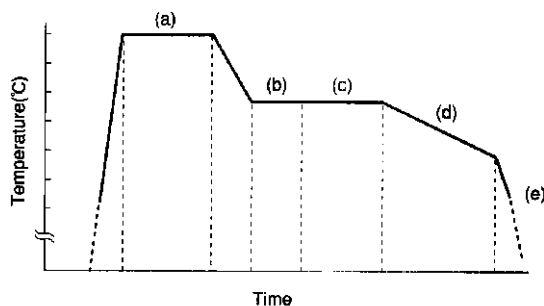


(b)

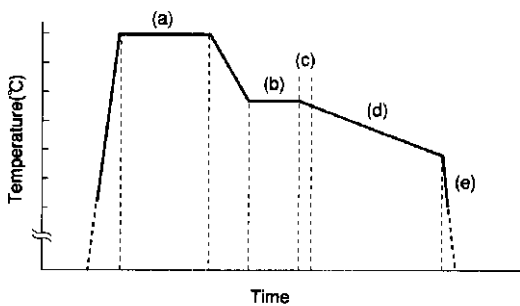
【図 3】



【図 5】

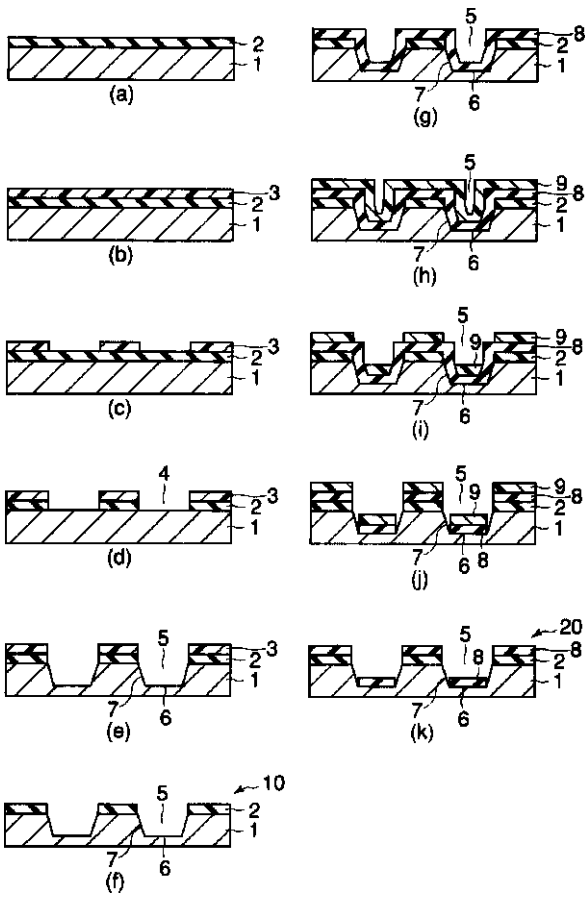


(a)

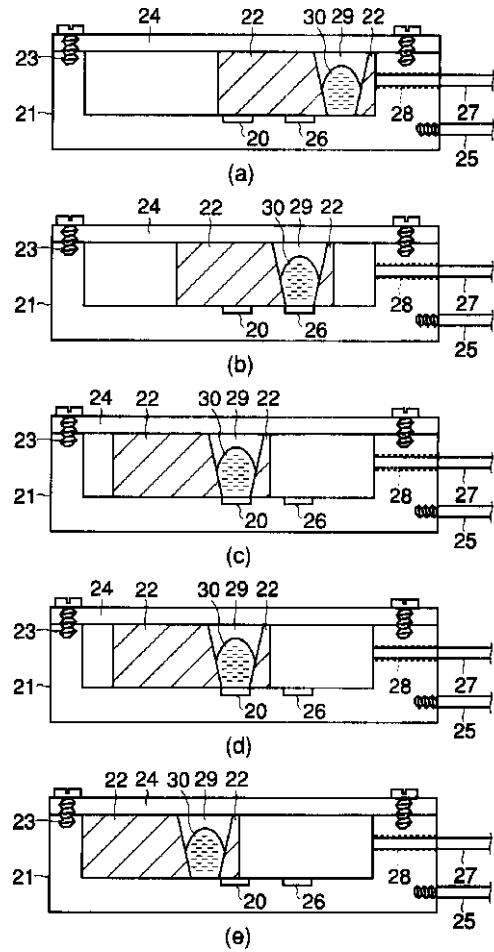


(b)

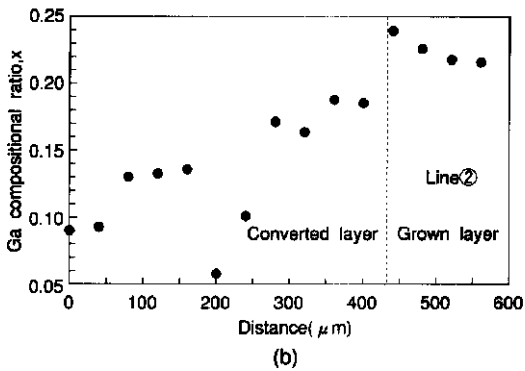
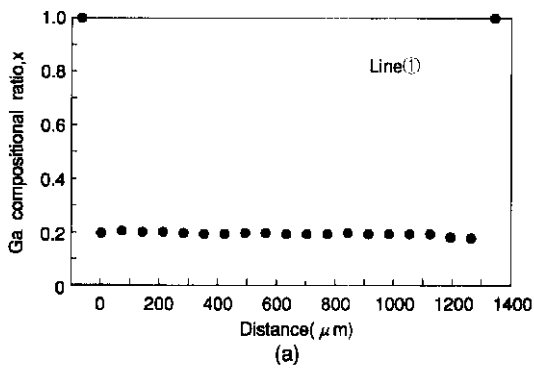
【 図 1 】



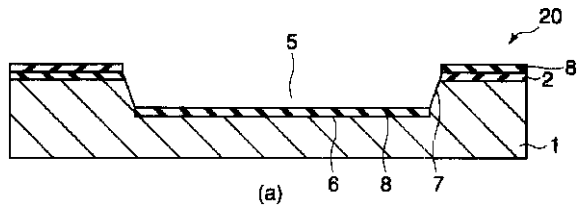
【 図 4 】



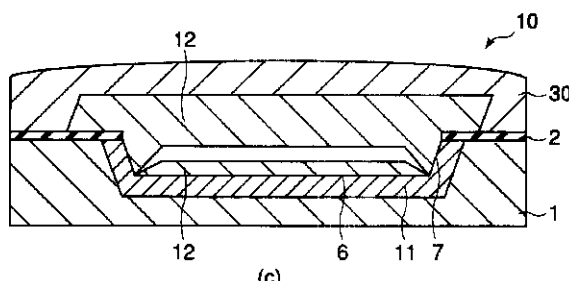
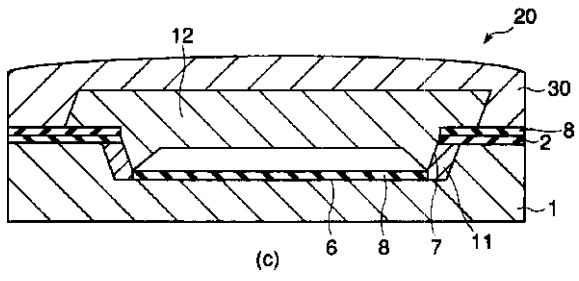
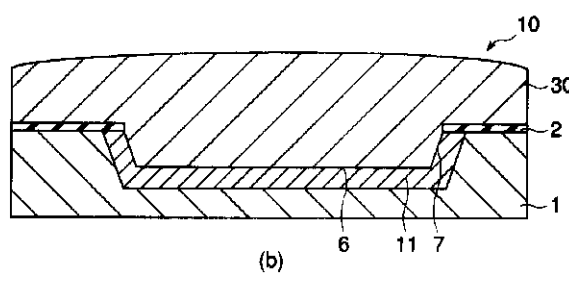
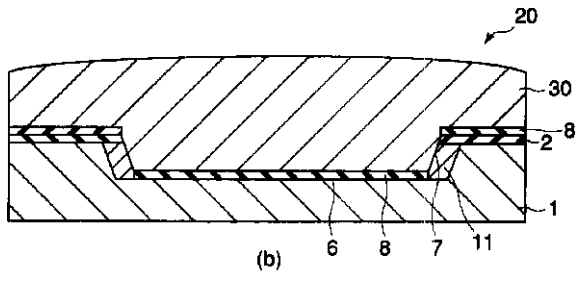
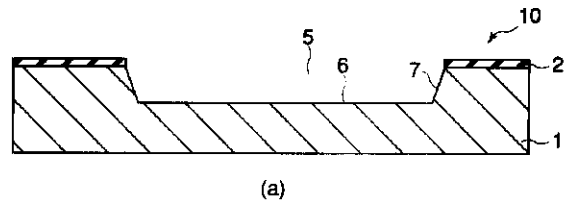
【 図 9 】



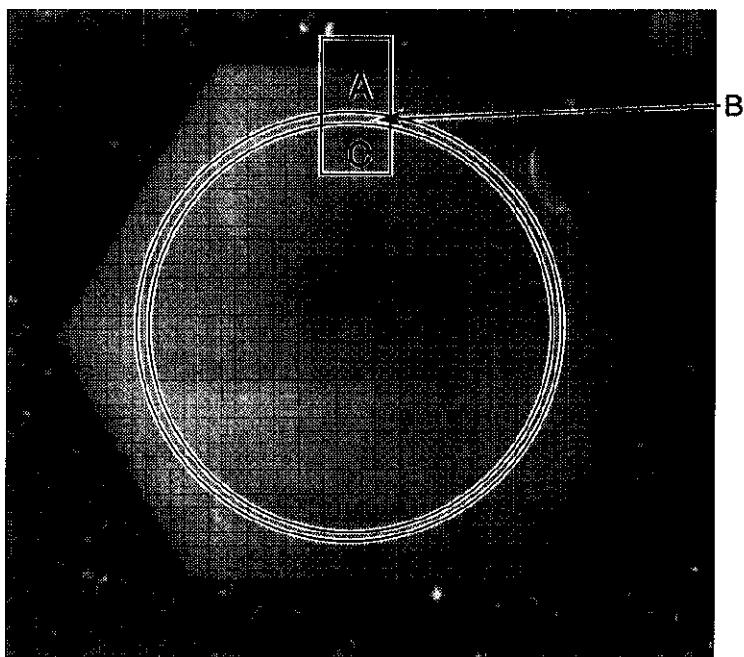
【図 6】



【図 11】

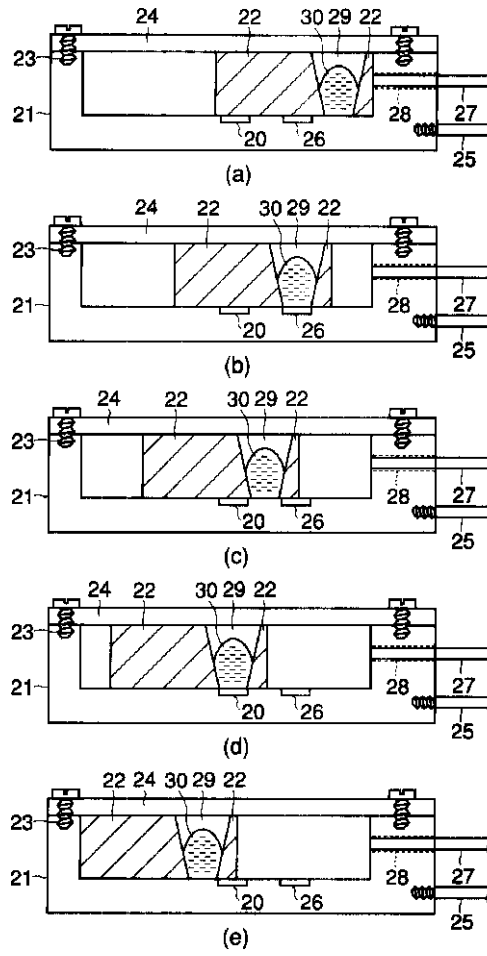


【図 12】

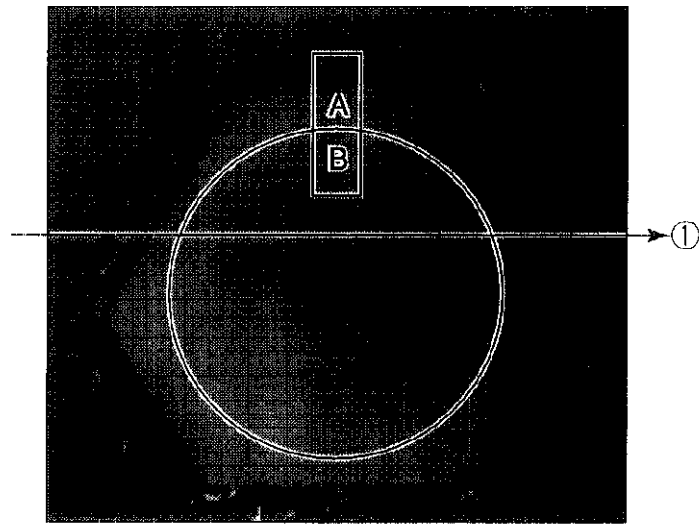


500 μ m

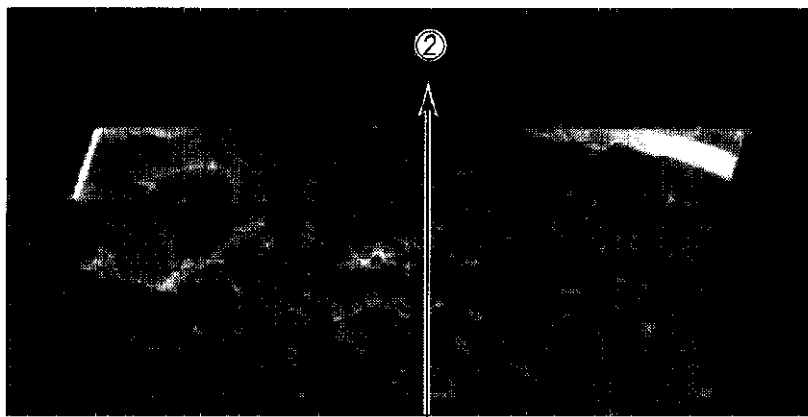
【 図 7 】



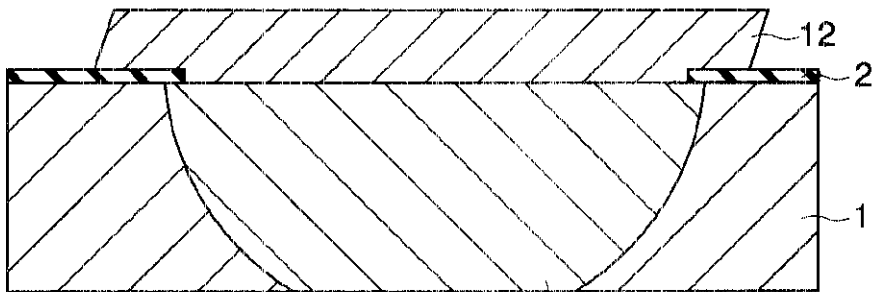
【 図 8 】



(a) 500 μm

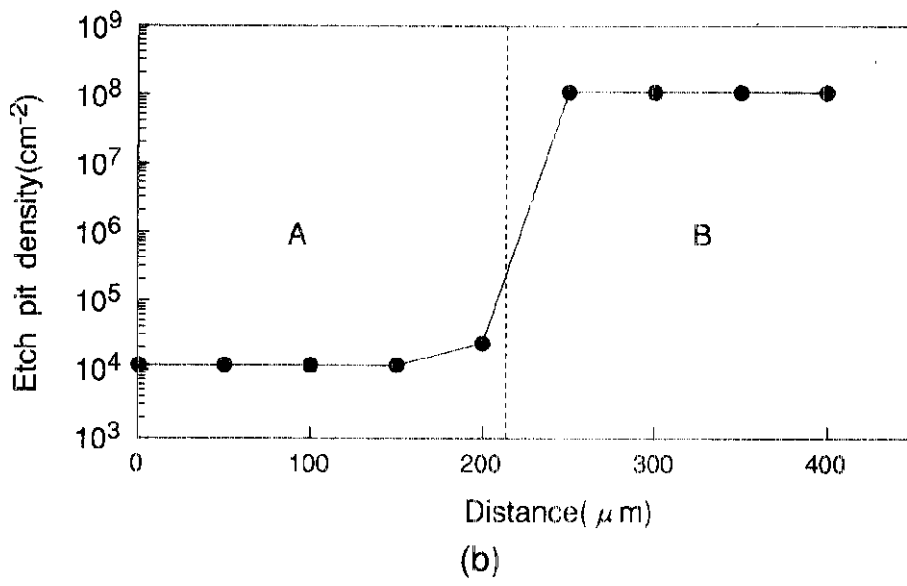
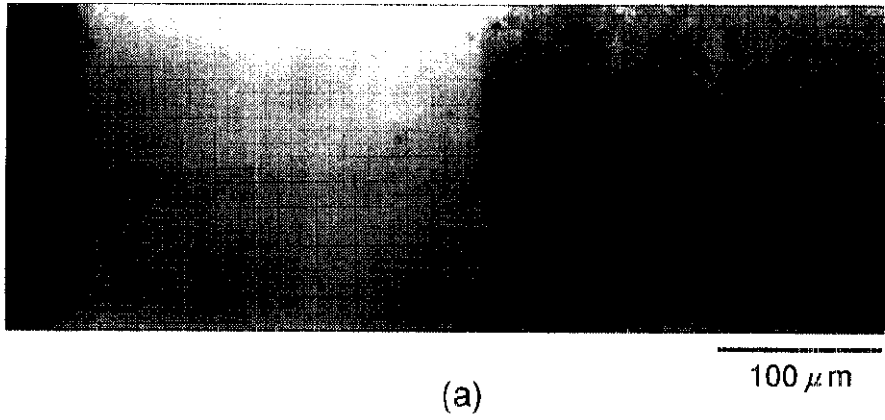


(b) 100 μm

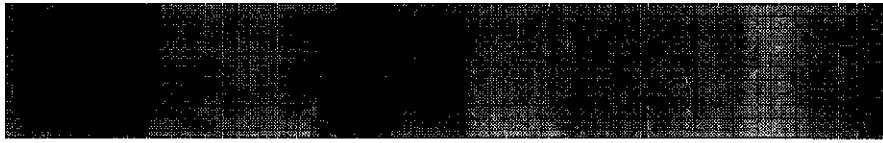


(c) 11

【図 1 0】

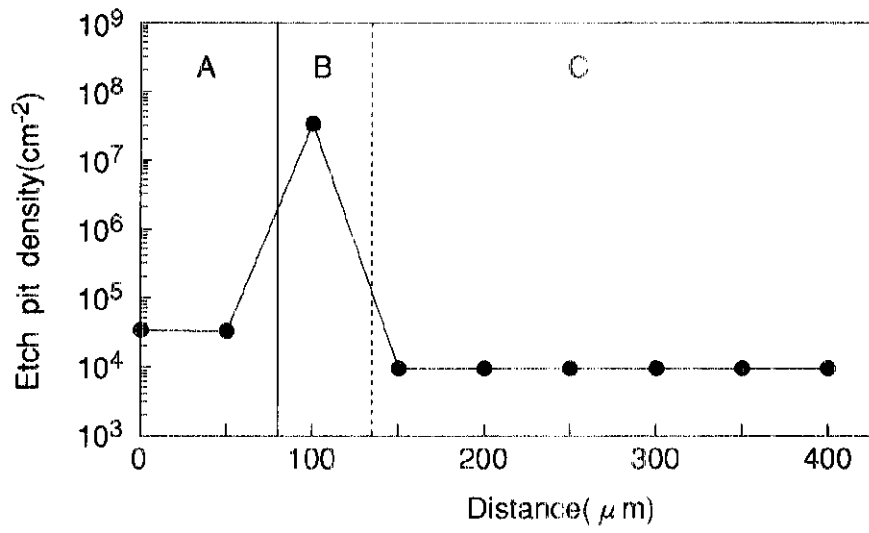


【図 1 3】



(a)

100 μm



(b)

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 平11 - 263697 (J P , A)
特開 平 7 - 267783 (J P , A)
特開 昭52 - 128889 (J P , A)
特開 昭58 - 208195 (J P , A)
特開2001 - 270800 (J P , A)
飯田晋 ほか, 窒化シリコン膜付き G a A s 基板上への I n G a A s 横方向成長 (I I I) , 電子情報通信学会技術研究報告, 1998年 5月21日, V o l . 98, N o . 61, p p . 15 - 22
飯田晋 ほか, 窒化シリコン膜付き G a A s 基板上への I n G a A s 横方向成長, 電子情報通信学会技術研究報告, 1996年 5月23日, V o l . 96, N o . 66, p p . 13 - 19
飯田晋 ほか, 窒化シリコン膜付き G a A s 基板上への I n G a A s 横方向成長 (I I) , 電子情報通信学会技術研究報告, 1997年 5月23日, V o l . 97, N o . 59, p . 79 - 86
飯田晋 ほか, 窒化シリコン膜付き G a A s 基板上への I n G a A s プリッジ成長, 電子情報通信学会技術研究報告, 1999年 5月21日, V o l . 99, N o . 66, p p . 55 - 62
永井洋希 ほか, I n A s 組成変換基板上への高 I n 組成比 I n G a A s 成長, 日本結晶成長学会誌, 2002年, V o l . 29, N o . 2, p . 46

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C30B 1/00 - 35/00
J I C S T ファイル (J O I S)