

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5662001号
(P5662001)

(45) 発行日 平成27年1月28日 (2015. 1. 28)

(24) 登録日 平成26年12月12日 (2014. 12. 12)

(51) Int. Cl. F I
C 3 O B 29/48 (2006. 01) C 3 O B 29/48
H O 1 L 31/08 (2006. 01) H O 1 L 31/00 A

請求項の数 19 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-546618 (P2008-546618)	(73) 特許権者	507282783
(86) (22) 出願日	平成18年12月21日 (2006. 12. 21)		クロメック リミテッド
(65) 公表番号	特表2009-520676 (P2009-520676A)		グレートブリテン及び北アイルランド連合
(43) 公表日	平成21年5月28日 (2009. 5. 28)		王国, カウンティ ダーハム, セッジ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2006/004864		フィールド, トーマス ライト ウェイ
(87) 国際公開番号	W02007/072023		, ネットパーク インキュベータ
(87) 国際公開日	平成19年6月28日 (2007. 6. 28)		NetPark Incubator,
審査請求日	平成21年12月18日 (2009. 12. 18)		Thomas Wright Way,
(31) 優先権主張番号	0526070.8		Sedgefield, County
(32) 優先日	平成17年12月21日 (2005. 12. 21)	(74) 代理人	Durham TS21 3FD (GB
(33) 優先権主張国	英国 (GB))
(31) 優先権主張番号	0526073.2	(74) 代理人	100111822
(32) 優先日	平成17年12月21日 (2005. 12. 21)		弁理士 渡部 章彦
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100119161
			弁理士 重久 啓子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体デバイス及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

× 線検出器又はガンマ線検出器に用いられるバルク単結晶材料を成長させる方法であって、

形成される前記バルク単結晶材料とは異なる材料のシード基板を設けるステップと、
 物理気相成長技術を使用して、前記シード基板上に中間層である薄膜の材料を1ミクロン/時と10ミクロン/時の間の成長速度で成長させることにより、前記シード基板上に前記中間層を形成するステップと、

成長速度を加速するように当該遷移領域の材料の温度であるソース温度 (T_{source}) 及び前記シード基板の温度である基板温度 (T_{sub}) の少なくとも1つを変更することにより、前記中間層の上に遷移領域を形成するステップと、

物理気相成長法を使用して、100ミクロン/時と500ミクロン/時の間の成長速度で、前記遷移領域の上に前記バルク単結晶材料からなるバルク層を形成するステップとを含む方法。

【請求項 2】

前記基板温度と前記ソース温度の間の温度差を大きくすることによって前記成長速度が加速される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ソース温度が少なくとも450 である、請求項 1 から 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4】

前記基板温度が少なくとも 200 である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記シード基板がシリコン基板又はガリウム砒素基板である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記シード基板が 25 mm より大きい直径を有する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記シード基板が、少なくとも 50 mm の直径を有する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記バルク単結晶材料が、テルル化亜鉛、テルル化カドミウム、テルル化カドミウム亜鉛及びテルル化カドミウム・マンガンのうちの 1 つを含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記バルク単結晶材料が、 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 又は $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の組成を有する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記バルク単結晶材料が少なくとも 500 ミクロンの厚さを有する、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記シード基板及び前記シード基板上に成長した結晶材料が、形成時より小さい小片に分割される、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記 x 線検出器又は前記ガンマ線検出器を形成するステップを更に含む、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記バルク単結晶材料からなる前記バルク層自体を、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法に従って、他のバルク結晶材料を形成するためのシード結晶として使用する、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記薄膜の組成と前記バルク単結晶材料からなる前記バルク層の組成が異なり、前記組成が前記遷移領域で前記薄膜の組成から前記バルク層の組成へ変化する、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記薄膜の組成が前記バルク単結晶材料からなる前記バルク層の組成と同じである、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記バルク単結晶材料が III - V 族の半導体である、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記バルク単結晶材料からなる前記バルク層が 70 ミクロンと 35000 ミクロンの間の厚さを有する、請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記薄膜が少なくとも 10 ミクロンの厚さを有する、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の方法により形成された前記バルク単結晶材料からなる前記バルク層を含む、x 線検出器又はガンマ線検出器。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体デバイス及びその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、異なる材料でできた基板上に形成されたⅡⅤ族の材料からなるデバイス及びこのような構造を形成するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

単結晶材料は、多くの重要な用途を有する。例えば、バルクのテルル化カドミウム(CdTe)半導体及びバルクのテルル化カドミウム亜鉛(CZT)半導体は、とりわけ、安全保護スクリーニング、医療描画法及び宇宙探査の用途を有するx線検出器及びガンマ線検出器として有用である。

10

【0003】

多くの用途では、最適な一様性で、かつ、最少の不純物で迅速に形成することができる、大きなサイズの分厚い単結晶を有することが望ましい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来、単結晶は、ブリッジマン法のような直接凝固技術、移動ヒータ(THM)、傾斜凍結(GF)、又は、結晶が溶融物から成長する他の液相結晶成長法、又は、自己シード添加気相結晶成長法を使用して形成される。これらの従来の方法の場合、品質の高い結晶を一貫して形成することは困難であり、又は、直径が25mm又は50mmを超える単結晶を形成することは困難である。詳しくは、これらの周知の結晶形成方法の場合、転位、亜結晶粒境界及び双晶が容易に形成される。また、高圧ブリッジマン法の場合、空洞が形成される潜在的な問題が存在する。

20

【0005】

CdTe結晶を形成する場合、これらの問題は、とりわけ深刻である。CZTの製造には亜鉛が含まれており、この亜鉛によって格子が強化されるため、ある程度これらの問題が緩和されるが、凝固界面における亜鉛偏析のため、軸方向の組成プロファイルが傾斜することがある。しかし、CZT成長にはより高い温度が必要であり、これは望ましいことではない。また、プロセスには、溶融物中の過剰テルルによる析出物及び介在物を形成する傾向がある。テルル化介在物(telluride inclusions)は、そのサイズが数十ミクロンになる傾向があり、これは、検出器の用途の場合、重大な問題になることがある。更に、個々の介在物と結合した転位雲(dislocation cloud)が存在することがあり、その結晶から形成される検出器の性能に影響を及ぼすことがある。

30

【0006】

欧州特許EP-B-1019568に、物理気相技術を使用して結晶を形成する方法が開示されている。このプロセスは、マルチチューブ物理気相移送(MTPVT)として知られている。この方法によれば、成長させるべき材料のシンク即ちシード結晶が設けられる。気相材料がシンク即ちシード結晶に設けられ、それにより核化が進行し、続いて材料がデポジットしてシンク即ちシード結晶の上に結晶が成長する。シンク即ちシード結晶は、その材料及び構造が成長させるべき結晶材料と類似していなければならない、例えば、ドーブされた、又は、変化がより小さい結晶組成のみである。詳しくは、EP-B-1019568は、ソース区域(zone)からシンク区域へ蒸気を移送することができる通路を介して、ソース区域に接続されたシンク区域にシンク即ちシード結晶が設けられる方法を開示している。ソース区域及びシンク区域の温度は、それぞれ独立して制御することができ、これらの区域は、熱的に絶縁される。

40

【0007】

EP-B-1019568に開示されているマルチチューブ物理気相移送プロセスは、より一様で、かつ、高い品質の結晶を一貫して製造することができるが、シード結晶の上

50

にシード結晶より少しでも大きい結晶を成長させることは不可能であるため、依然として、成長させることができる結晶のサイズが制限される問題を抱えている。

【0008】

従来技術による方法によって形成される結晶は、そのサイズが制限されるため、より小さい結晶を合わせてアレイ状にタイル張りにすることによって、サイズの大きい検出器を製造することが知られている。その場合、個々の材料片と材料片の間の継ぎ目を補償するために、コンピュータ・ソフトウェアを使用する必要がある。

【0009】

また、シリコン又はガリウム砒素などの材料から形成された大型基板を設け、かつ、単結晶テルル化カドミウム又は単結晶テルル化カドミウム亜鉛の薄膜をデポジットさせることが知られている。この薄膜は、分子線エピタキシ、化学気相成長、スパッタリング、有機金属化学気相成長(MOCVD)、有機金属気相エピタキシ(MOVPE)、及び、液相エピタキシ(LPE)などの薄膜成長技術を使用して、デポジットさせることができる。これらの方法を使用することにより、1時間当たり0.1ミクロンと10ミクロンの間の速度で単結晶薄膜層を成長させることができ、従って、層の厚さが極めて限定される。通常、このような薄膜の最大厚さは、1ミクロンないし10ミクロンである。基板上に薄膜を形成し、面積の広い半導体結晶を得ることができるが、このような膜は、x線及びガンマ線の検出器としての使用には適していない。x線及びガンマ線を検出する場合、エネルギーの大きい光子を停止させるために、十分な厚さの材料を設ける必要がある。100keV⁸の光子エネルギーで入射する放射の90%を捕獲するためには、CdTe層は、約11mmの厚さを有する必要がある。薄膜を成長させるための通常の方法を使用した場合、この厚さのCdTe層を得るためには、約10,000時間を要することになる。従って、薄膜デポジット方法を使用して適切な結晶を成長させることはできない。

【0010】

スクリーン印刷技術を使用して、基板上に分厚い材料の層をデポジットさせることができることは知られているが、これらの層は単結晶層ではなく、従って、x線及びガンマ線の検出には適していない。

【0011】

国際特許出願WO2002/44443に、III族の金属窒化物材料、例えば窒化ガリウムを製造するための方法及び装置が開示されている。この文書の開示によれば、ベース基板が、III族の金属ターゲットと共に、スパッタデポジットチャンバに設けられる。ターゲットをスパッタリングし、かつ、III族の金属ソース蒸気を生成するために、エネルギーの大きいプラズマ増速環境が、チャンバ内に生成される。また、窒素を含有したガスがチャンバに設けられる。反応物蒸気種を含有したIII族の金属の成分及び窒素が、チャンバ内に生成され、基板にデポジットされる。一実施形態では、III族の金属窒化物材料のバッファ層が基板上に形成され、また、反応性スパッタリング法によってバルクIII族の金属窒化物材料がこのバッファ層にデポジットされる。III-V族の材料は、物理的なスパッタリングが不可能であり、又は、反応性ガスとして設けることができないため、このような方法は、III-V族の材料をデポジットさせるためには適していない。

【0012】

EP-A-01691422に、シリコン基板又はガリウム砒素基板上にテルル化カドミウム層又はテルル化カドミウム亜鉛層を形成するための、有機金属気相エピタキシ法の使用が開示されている。この方法は化学気相成長技術である。開示されている一実施形態によれば、基板とテルル化カドミウム成長層又はテルル化カドミウム亜鉛成長層との間に、ヒ素をドーピングすることができるテルル化カドミウム又はテルル化カドミウム亜鉛の薄層が設けられる。有機金属気相エピタキシ成長技術には欠点があり、例えば、ソース材料のコストが高く、また、使用される有機金属プリカーソルからの炭素のデポジットに関連する問題がある。成長する結晶にデポジット物が降りかかる危険を最小にするためには、このような炭素を周期的に除去しなければならない。そのため、1回の操作でデポジットさ

10

20

30

40

50

せることができる厚さが薄くなっている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の一態様によれば、基板と、基板上に設けられ直接形成された中間層と、遷移領域と、遷移領域の延長として設けられ、かつ、形成されたⅡⅡ-ⅤⅠ族の材料のバルク結晶とを備え、遷移領域が中間層の材料とバルク結晶材料の間の遷移を設ける構造が設けられる。

【0014】

従来、基板と、異なる格子構造を有するバルク結晶材料との間の結晶不整合が、このような基板上へのバルク結晶材料の形成を妨害すると考えられており、又は、このような結晶不整合が、材料と材料の間の、デバイスに許容できない影響を及ぼす許容できない応力の原因になっていると考えられている。例えば、格子パラメータ $a = 6.481$ を有することになるテルル化カドミウム結晶材料を、格子不整合のために格子パラメータ $a = 5.4309$ を有することになるシリコン基板上に直接設けることが可能であるとは、一般的には考えられていない。従って、この考え方のため、任意の与えられた基板上に成長させることができるバルク結晶材料が制限される。しかし、本発明者らは、基板とバルク結晶材料との間に、本発明に従って中間層及び遷移領域を備えることにより、基板とバルク結晶の間の結晶構造を徐々に変化させることができ、この結晶構造の漸進的な変化により、基板の格子構造及びデポジットする結晶材料のあらゆる不整合を補償することができることを見出した。

【0015】

本発明の構造によれば、基板とは異なるバルク結晶材料、詳しくは、下側の基板とは異なる格子構造を有するバルク結晶材料を基板上に形成することができる。層になったこれらの複合材料は、従来の周知の材料より良好な物理特性又は構造特性を有することがあり、従って、異なる用途を有することがある。

【0016】

中間層は、基板と両立する格子構造を有することが好ましい。

【0017】

本発明によれば、基板の好ましい実施例は、シリコン基板、ガリウム砒素基板及び炭化シリコン基板を備える。形成されるⅡⅡ-ⅤⅠ族のバルク結晶材料は、テルル化カドミウム、テルル化カドミウムマンガン及びテルル化カドミウム亜鉛などの半導体を含むことができる。

【0018】

中間層は、バルク結晶材料と同一の材料の層であっても、又は、バルク結晶材料とは異なる材料の層であってもよい。

【0019】

中間層の材料からバルク結晶材料への遷移が存在する遷移領域は、中間層の組成からバルク結晶材料の組成へ徐々に変化する領域を含むことができる。

【0020】

好ましい実施例では、同一の成長技術を使用して遷移領域及びバルク結晶をデポジットさせることができるが、基板にデポジットする材料の組成及び成長速度を徐々に変化させるために、成長サイクルの間、成長パラメータが初期化する。初期遷移の間に遷移領域が形成される。デポジットさせるべきバルク結晶の材料への変化が完了すると、バルク結晶材料を速やかにデポジットさせるために、成長速度を加速することができる。その場合、装置は、基板にデポジットさせるべき異なるソース材料を導入するための手段を備えることが好ましい。

【0021】

また、中間層も、遷移領域及びバルク結晶層と同一の技術を使用して形成することができる。

【0022】

基板、中間層、遷移領域及びバルク結晶材料の他に、追加層をデポジットさせることも可能である。例えば、インジウム、白金、金又はアルミニウムの層などの金属層を、メタルコンタクト用として形成することができる。別法又は追加として、誘電体層を設けることも可能である。誘電体層は可視光及び近赤外光を遮断するフィルタとして作用させることができるため、この誘電体層は、構造を放射検出器として使用する場合に、とりわけ有用である。

【 0 0 2 3 】

本発明の第2の態様によれば、物理気相成長法を使用して、バルク単結晶材料、詳しくはⅡⅤ-Ⅵ族の材料を成長させる方法が提供される。この方法によれば、形成すべき結晶材料とは異なる材料のシード基板上に、結晶材料が形成される。異質の基板上への結晶材料の形成を可能にするために、適切な気相成長法によって、最初に、基板上に単結晶材料の中間層が形成され、中間層の上に遷移領域が形成され、かつ、遷移領域の上にバルク単結晶材料が成長される。中間層は、通常、薄膜層である。

10

【 0 0 2 4 】

本発明による方法によれば、物理気相成長法を使用して、品質の高いバルク結晶材料を速やかに形成することができ、必要な厚さの材料を許容可能な時間内に形成することができる。より大型の異質シード基板は、必要な結晶材料のシードより入手しやすいことがしばしばであるため、異質のシードを使用することにより、物理気相成長法によって従来可能であったサイズより大きいサイズを有する結晶材料を製造することができる。従って、本発明によれば、結晶材料の形成速度及び品質の点で、物理気相成長法に関連する利点が提供され、その一方で、従来の場合より広い面積の結晶を形成することができる。

20

【 0 0 2 5 】

本発明の利点の1つは、大型検出器などに使用するためのサイズの大きい結晶材料を製造する能力であるが、基板及び基板上に成長した結晶材料をより小さい小片に分割することも可能である。単一の大型結晶片を製造し、次に、この結晶片をより小さい小片に分割することにより、必要なより小さい小片を個々に形成する場合より、必要な結晶材料をより迅速に、かつ、より優れた稠密さで製造することができると考えられる。

【 0 0 2 6 】

一実施形態では、標準の薄膜成長技術を使用して中間層を形成することができる。これらの薄膜成長技術には、分子線エピタキシ、化学気相成長、スパッタリング、有機金属化学気相成長(MOCVD)、有機金属気相エピタキシ、及び、液相エピタキシがある。これらの方法はすべて比較的低速であるが、中間層は極めて薄いため、この層の成長速度は、製造プロセス全体の中では何ら重要ではない。代替実施形態では、基板上に薄膜中間層を成長させるために物理気相成長技術が使用される。気相成長技術を使用して、100ミクロン/時と500ミクロン/時の間の典型的な成長速度で結晶材料を成長させる場合、その成長により、デポジットさせる材料と同一の材料の層が下側に設けられる必要がある。しかし、1ミクロン/時と10ミクロン/時の間の成長速度で薄膜が成長するように諸条件が調整される場合、異質のシード上に薄膜を成長させることができる。

30

【 0 0 2 7 】

遷移領域及びバルク結晶は、同一の成長技術を使用してデポジットさせることができるが、成長速度を徐々に加速するために、成長サイクルの間、成長パラメータが変化する。詳しくは、材料を基板上に初期デポジットさせる場合、材料の適切な核化及び形成を可能にするために成長速度を遅くすることになる。この初期材料のデポジットが完了すると、成長パラメータを変更して、結晶材料の形成速度を速くすることができる。同一の技術を使用して中間層を形成する場合、遅い薄膜型デポジットからより速いバルク結晶デポジットへデポジットが変化する初期領域を存在させることになる。この変化は漸進的な変化であっても、又は、急激な変化であってもよい。

40

【 0 0 2 8 】

変更すべきパラメータには、ソース温度(T_{source})及び基板温度(T_{sub})のうちの少なくとも1つを含めることができる。ソース温度及び/又は基板温度を変化さ

50

せることにより、温度差（ T ）が変化することになる。通常、最低ソース温度は、材料の昇華を保障するために、約450にすることになる。450未満の温度では実質的な昇華が生じないであろう。最低基板温度は約200である。例えばソース温度を高くすることによって温度差を大きくすることにより、全体的な成長速度を速くすることができる。成長温度及び昇華温度は、デポジットさせる材料によって決まることは理解されよう。例えばヨウ化水銀の成長温度は約100ないし150であり、また、昇華温度は約200ないし300である。

【0029】

遷移領域及びノ又はバルク結晶材料は、EP-B-1019568に開示されているように、マルチチューブ物理気相移送法を使用して成長させることが好ましい。

10

【0030】

シード基板は、様々な材料から形成することができる。しかし、これらの基板のための好ましい材料は、シリコン及びガリウム砒素である。シリコン基板及びガリウム砒素基板上に結晶を形成する利点は、これらの基板が良好な機械的強度を有しており、また、許容可能な価格で商業的に入手することができることである。これらの両方により、頑丈性に欠ける基板ではより困難であろう、基板上への結晶材料の稠密で確実な形成が促進され、また、形成される材料の、一連の処理、使用及び輸送における完全性の維持が促進される。

【0031】

基板は、結晶材料の必要なサイズに応じて、必要な任意のサイズにすることができる。しかし、基板は、25mmより大きい直径、好ましくは50mmより大きい直径、最も好ましくは少なくとも150mmの直径を有することが好ましい。基板は、その時点で利用可能な大きさにすることができる。

20

【0032】

形成されるバルク結晶材料は、テルル化カドミウム、テルル化カドミウム亜鉛（CZT）、テルル化カドミウムマンガ、及び、炭化シリコン（SiC）を含有することができる。材料がテルル化カドミウム亜鉛である場合、その材料は、 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ の組成を有することになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明について、添付の図面を参照して実施例によって説明する。

30

【0034】

図1に、本発明による構造を形成するための好ましい装置が示される。この装置は、バルク単結晶材料の形成に適する。通常、バルク結晶材料は、少なくとも500ミクロンの厚さを有することになる。

【0035】

この装置は、真空ジャケット21内に収納された石英エンベロープ20の形態の排気されたU字管を備える。それぞれソース区域24及びシンク区域25のための2つの別個の3区域垂直管状炉22、23が設けられる。ソース及びシンク区域は、通路26を形成する光学的に加熱された水平クロスメンバ27によって接続される。通路26には流れ絞り機構28が設けられる。通路は、いずれの場合も90°の角度で偏向する2つの別個ポイントを備えており、正常な位置での監視（in-situ monitoring）のため、及び、ソースからシンク区域への蒸気移送のために、分岐する通路間に、それぞれ接合を設ける。それぞれソース及びシンクへの光学的アクセスを可能にする窓が設けられる。シンク区域内で成長する結晶の表面の温度は、真空ジャケットの外部に配置され、かつ、成長する結晶の表面と光学的に結合する高温計又は他の光学的診断装置33によって監視することができる。診断装置は、適切な制御システムと結合しており、シンク区域の温度を変化させている。この装置は、更に、流れ絞り機構28の領域のアクセスポート33ないし36による蒸気圧を正常な位置で監視するための手段を備え、この手段を介して、蒸気圧監視ランプ及び光学系を、外部の位置から、図に示すように、蒸気移送のための通路26に対して径方

40

50

向に正反対の位置 35、36 に配置された検出器を備えた真空ジャケットへ導くことができる。これらは、プロセスを制御するための制御システムに適切にリンクされる。

【0036】

内部で移送が生じるソース管、成長管及びクロスメンバは、石英から製造されており、システムは、クロスメンバと2本の垂直の管との間のすりガラスの継ぎ目で取外し可能であり、従って、成長した結晶を取り出すことができ、また、ソース材料を補給することができる。放射シールド(簡潔にするために図には示されていない)とシステム全体を取り囲んでいる真空ジャケットとが相俟って、断熱を設ける。クロスメンバの中心には、キャピラリ又は焼結石英ディスクなどの流れ絞り機構が配置される。成長は、成長管内の石英ブロックの上に配置される基板上で生じ、このガラスブロックと石英エンベローブの間隙が下流側の流れ絞り機構を形成する。ソース管へのガス入口のための準備がなされており、成長管には、別個のポンプシステムによって、又は、冷たいダンプ管を介した真空ジャケットへの接続によってポンプ供給することができる。

10

【0037】

多数の追加ソース管を設けることができる。その場合、追加ソース管には、デポジットのための異なる材料を入れることができ、また、追加ソース管は、別個のヒータを備えることができる。

【0038】

図2に、本発明によるデバイスの構造が示される。以下でより詳細に説明するように、この構造は、基板10、中間層11、遷移領域12及びバルク結晶材料14を備える。好ましい実施例では、式 $a : b : y_1, 2, 3 \dots : c$ によって構造全体を定義することができる。aは基板10、bは中間層11、cはバルク結晶材料14であり、また、 $y_1, 2, 3 \dots$ は界面領域即ち遷移領域12である。

20

【0039】

基板10は、図1に関連して説明した装置に設けられる。この基板は、シリコン、ガリウム砒素、ゲルマニウム、炭化シリコン、及び、サファイヤを始めとする多数の異なる材料のうちの一つであってもよい。基板10は、通常、機械的な安定性を持たせるために100ミクロンを超える厚さ、好ましくは少なくとも200ミクロンの厚さを有することができる、また、利用可能な任意のサイズを有することができる。現在、直径が最大300mmのシリコン基板を利用することができる。

30

【0040】

ソースは、基板10にデポジットさせる材料を供給するために設けられる。

【0041】

特定の材料を既存の層の上に適切にデポジットさせることができるかどうか、又は、隣接する層と層の間の不整合に起因する問題が生じるかどうかを決定する多くの要因が存在する。不整合は、格子パラメータ、熱膨張係数及び/又は弾性率などのパラメータ間に不整合が存在する場合に生じることがある。不整合を最小化するためには、理想的には、隣接する層の材料のパラメータを、可能な限り近くしなければならない。隣接する層の格子パラメータに大きな差がある場合、例えば、格子パラメータ間の差が3%より大きい場合、一連の層をデポジットさせる際にミスフィット転位が生じることがある。しかし、大抵の場合、これらのミスフィット転位は、最初の数原子層の間、典型的には10ミクロン以内に十分に成長しつくし、従って、残りの材料は完全に緩和されることになる。しかし、この緩和が生じるのは成長温度においてのみである。成長温度以外の温度において、隣接する層の熱膨張係数の間に差がある場合、熱歪みが生じることになる。このような歪みは、その構造内の他の層、例えば基板又は結晶材料に伝わる可能性がある。結晶材料が十分に分厚い場合、歪みが生じる位置は、通常、基板の中である。例えば、厚さが約250ミクロンのCdTe層を350ミクロンのガリウム砒素基板上に500で形成する場合、一連の結晶形成の間、デバイスを約700の温度で保持することにより、CdTe層には実質的に歪みが生じないことが判っている。

40

【0042】

50

本発明の一実施例によれば、最初に中間層 11 をデポジットさせるべくソースが選択される。中間層は、約 10 ミクロンと 1000 ミクロンの間、好ましくは 100 ミクロンないし 700 ミクロンの範囲の厚さを有することになる。この厚さの中間層は、バルク結晶成長の初期段階の間、層のあらゆる初期昇華に耐えることになる。上で説明したように、10 ミクロンの厚さは、ミスフィット転位が十分に成長しつくすためには十分であり、また、層をより分厚くすることにより、あらゆる歪みの発生を主として基板の中に確実に限定することができる。基板がシリコン基板である場合、これは、格子パラメータ $a = 5.4309$ を有することになる。この場合、また、中間層は、基板上にデポジットした GaP の初期層を備えることができる。GaP は、格子パラメータ $a = 5.4506$ を有する。この格子パラメータは、下側のシリコン基板 10 の格子パラメータに十分に近く、従って、あらゆる格子不整合が最小化される。

10

【0043】

成長チャンバに供給されるソース材料は、GaP 層の上に遷移領域をデポジットさせるべく変更することができる。遷移領域 y は、格子整合及び熱整合を達成するために、約 10 ミクロンと 200 ミクロンの間、好ましくは最大約 500 ミクロンの厚さを有することになる。この領域は、中間層 11 からバルク結晶材料 14 への遷移を完成するための異なる材料又は異なる特性の多数の層 y_1 、 y_2 、 y_3 等々と見なすことができ、又は、漸進的遷移と見なすことができる。特定の一実施例では、遷移層は、格子パラメータが $a = 6.05$ の CdSe の単一層を備えることができる。

【0044】

20

遷移層 y が形成された後は、ソース材料を変更することによってバルク結晶材料 14 をデポジットさせることができる。好ましいバルク結晶材料は、格子パラメータ $a = 6.481$ を有するテルル化カドミウムである。バルク結晶材料は、約 700 ミクロン以上の厚さにデポジットさせることができる。エネルギーの大きい放射線を有効に確実に吸収することが材料に要求される場合、この厚さは重要である。100 KeV の x 線を 90% 吸収するためには、11 mm の厚さが必要であることが判っている。

【0045】

遷移領域を形成する間、遷移領域が所望の厚さを有するように成長パラメータが制御される。デポジットさせるバルク結晶材料まで遷移すると、バルク結晶材料をより速い速度でデポジットさせることができるよう、成長パラメータを調整することができる。

30

【0046】

本発明によれば、様々な可能材料構造を達成することができる。遷移領域は、通常、基板及びバルク結晶材料と比較して極めて薄くすることになり、従って、この遷移領域の影響は、デバイス全体においては無視することができると思なされる。

【0047】

基板の選択は、通常、必要なサイズの基板の可用性によって決定することができるが、他の要因には、所望の用途に必要な機械的強度、熱膨張係数及び弾性率がある。本発明によれば、バルク結晶材料と基板の間の格子パラメータ及び弾性率ならびに熱膨張係数の差を補償することができるが、これらの差が最小化されるように基板を選択することができる場合、総合構造を改善することができることは理解されよう。

40

【0048】

基板、中間層及びバルク結晶材料が得られる可能構造の実施例が以下に示される。

【0049】

【表 1】

実施例	基板	中間層 微量元素	バルク 結晶	総合構造
1	Si	CdTe	CdTe	Si: CdTe: CdTe
2	Si	CZT	CZT	Si: CZT: CZT
3	Si	CZT	CdTe	Si: CZT: CdTe
4	Si	CdTe	CZT	Si: CdTe: CZT
5	GaAs	CdTe	CdTe	GaAs: CdTe: CdTe
6	GaAs	CZT	CZT	GaAs: CZT: CZT
7	GaAs	CZT	CdTe	GaAs: CZT: CdTe
8	GaAs	CdTe	CZT	GaAs: CdTe: CZT
9	Ge	CdTe	CdTe	Ge: CdTe: CdTe
10	Ge	CZT	CZT	Ge: CZT: CZT
11	Ge	CZT	CdTe	Ge: CZT: CdTe
12	Ge	CdTe	CZT	Ge: CdTe: CZT
13	炭化シリコン	CdTe	CdTe	炭化シリコン: CdTe: CdTe
14	炭化シリコン	CZT	CZT	炭化シリコン: CZT: CZT
15	炭化シリコン	CZT	CdTe	炭化シリコン: CZT: CdTe
16	炭化シリコン	CdTe	CZT	炭化シリコン: CdTe: CZT
17	SiC	CdS	CdTe	SiC: CdS: CdTe
18	SiC	CdS	CZT	SiC: CdS: CZT

本発明に従って製造されるデバイスの特定の利点の1つは、基板、中間層及びバルク結晶材料を形成するために使用される異なる材料が、最終装置においてそれぞれ異なる機能を設けることができることである。例えば、基板がシリコンで、バルク結晶材料がテルル化カドミウムの実施例の場合、テルル化カドミウム材料を使用して、エネルギーが大きい光子を検出することができ、一方、シリコン基板は、エネルギーがより小さい光子を検出することができる。

【0050】

放射線を検出する材料を使用しなければならない場合、必要な材料の厚さは、吸収すべきエネルギーで決まることになる。テルル化カドミウム、テルル化カドミウム亜鉛、及び、テルル化カドミウムマンガンに対する、様々なエネルギーの放射線を吸収するために必要な材料厚さが以下に示される。

【0051】

10

20

30

40

【表 2】

光子エネルギー	50%を吸収するために必要な厚さ
30 keV	0.007 cm
100 keV	0.07 cm
200 keV	0.35 cm
500 keV	1.2 cm
750 keV	1.7 cm
1～10 MeV	2.3～3.5 cm

10

本発明の一実施形態では、シリコン基板上にバルク・テルル化カドミウム亜鉛層が形成される。その場合、最初にシリコン基板が処理され、あらゆる酸化物が除去される。この処理には、基板の化学エッチング又は超高真空における高温への基板の加熱を含むことができる。シリコン基板が、テルル化亜鉛及びテルル化カドミウムの別個ソースと共に、成長チャンバに設けられる。

【0052】

結晶材料を成長させるための好ましい温度は約700 であり、従って、シリコン基板の温度がこの温度になるまで上昇させられる。次に、テルル化亜鉛ソース及びテルル化カドミウムソースの温度が基板の温度と同一の温度に到達するまで、毎分約2 の割合で上昇させられる。次に、テルル化カドミウムソースの温度がこのレベルに維持され、一方、テルル化亜鉛ソースの温度が約870 の温度になるまで同一の割合で上昇させられる。テルル化亜鉛ソースが約870 の温度に到達すると、約5時間の間、基板及びソース材料の温度が維持される。それにより、テルル化亜鉛の中間層が基板上で約50ミクロンの厚さに成長する。次に、基板の温度が約700 に維持され、また、テルル化亜鉛ソースの温度が約870 に維持され、一方、テルル化カドミウムソースの温度がテルル化亜鉛ソース材料の温度と同一の温度になるまで、毎分約2 の割合で上昇させられる。テルル化カドミウム材料が加熱されると、基板上に成長する材料層の組成が、中間層のテルル化亜鉛材料から亜鉛が約4%のテルル化カドミウム亜鉛材料へ徐々に変化する。結果として得られる遷移領域は、約100ミクロンの厚さを有することになる。遷移領域の厚さは、テルル化カドミウムソースの温度上昇速度を速くすることによって薄くすることができ、又は、温度上昇速度を遅くすることによってより分厚くすることができる。次に、バルク結晶テルル化カドミウム亜鉛材料がデポジットされ、一方、ソース材料の温度は基板より高い温度に維持される。デポジットするバルク結晶材料の正確な組成は、これらの2つのソース材料の相対温度を変化させることによって制御することができる。

20

30

【0053】

代替実施例では、中間層は、従来の薄膜成長法によってシードプレートの上表面にデポジットされる。適切な方法には、分子線エピタキシ法、化学気相成長法、スパッタリング法、有機金属化学気相成長(MOCVD)法、有機金属気相エピタキシ法、及び、液相エピタキシ法がある。必要な結晶材料の薄膜層は、もっと速くてもよいが、1時間当たり0.1ミクロンと10ミクロンの間の典型的な速度で、基板にデポジットするか、又は、成長する。しかし、基板の上表面に形成する必要があるのは極めて薄い層のみであり、もっと分厚くてもよいが、通常、その厚さは約1ミクロンと10ミクロンの間である。層が完全に緩和されることを保障するためには、膜の厚さは、少なくとも1ミクロンでなければならない。層の最大厚さは、許容可能な時間内に層を形成することができるよう、10ミクロンであることが好ましい。

40

【0054】

基板の上表面に薄膜が形成されると、成長チャンバから基板が除去され、例えば洗浄又は研磨等の処理がなされる。次に、物理気相法を使用して、遷移領域及びバルク結晶材料の成長のために基板が設けられる。

50

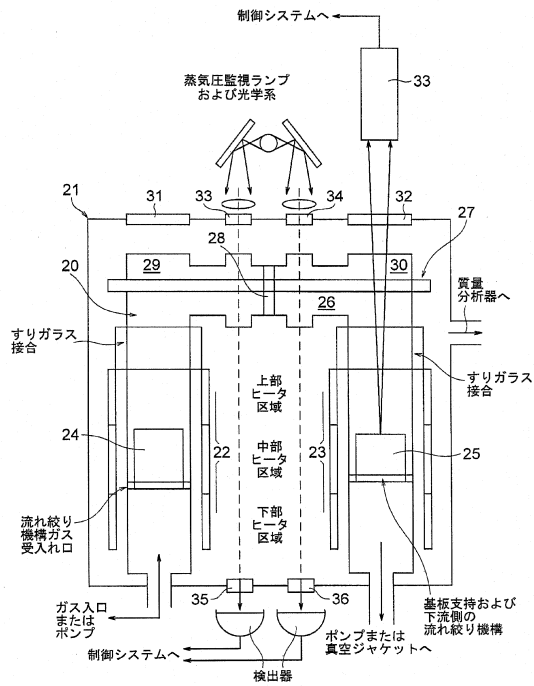
【図面の簡単な説明】

【0055】

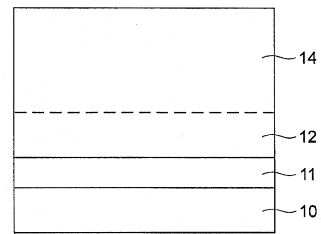
【図1】本発明による構造を成長させるための適切なマルチチューブ物理気相移送デバイスを示す図である。

【図2】本発明による材料構造の断面を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 バス, アーナブ
グレートブリテン及び北アイルランド連合王国, ダーハム, ベルモント, ファーンデール
19
- (72)発明者 ロビンソン, マックス
グレートブリテン及び北アイルランド連合王国, ダーハム, シンクリフェ, ロウ ロード,
ビショップス コート 1
- (72)発明者 カントウエル, ベン
グレートブリテン及び北アイルランド連合王国, カウンティ ダーハム, チェスターレストリ
ート, ハイフィールド ライズ 152
- (72)発明者 ブリンクマン, アンディ
グレートブリテン及び北アイルランド連合王国, ダーハム, クアリーー ハウス レイン, ザ
ミード

審査官 萩原 周治

- (56)参考文献 特開平08-167573(JP,A)
国際公開第2005/053038(WO,A1)
特表2001-514149(JP,A)
特開2005-159156(JP,A)
特表平08-507414(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00
H01L 31/00-31/0392
H01L 31/08-31/09