

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6313975号
(P6313975)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018.4.18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018.3.30)

(51) Int. Cl. F I
C 3 O B 29/62 (2006.01) C 3 O B 29/62
C 3 O B 25/02 (2006.01) C 3 O B 25/02 Z

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-510045 (P2013-510045)	(73) 特許権者	508097445
(86) (22) 出願日	平成23年5月11日 (2011.5.11)		クナノ・アーベ
(65) 公表番号	特表2013-526474 (P2013-526474A)		スウェーデン王国 エス-223 63
(43) 公表日	平成25年6月24日 (2013.6.24)		ルンド, シェーレヴェーゲン 22
(86) 国際出願番号	PCT/SE2011/050599	(74) 代理人	230104019
(87) 国際公開番号	W02011/142717		弁護士 大野 聖二
(87) 国際公開日	平成23年11月17日 (2011.11.17)	(74) 代理人	100117444
審査請求日	平成26年5月8日 (2014.5.8)		弁理士 片山 健一
審査番号	不服2016-1431 (P2016-1431/J1)	(74) 代理人	100131451
審査請求日	平成28年2月1日 (2016.2.1)		弁理士 津田 理
(31) 優先権主張番号	1050466-0	(72) 発明者	サミュエルソン, ラース
(32) 優先日	平成22年5月11日 (2010.5.11)		スウェーデン王国 エス-211 19
(33) 優先権主張国	スウェーデン (SE)		マルメ, イスベルグス ガタン 28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ワイヤーの気相合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体ナノワイヤー(1)を形成する方法であって、

- 気体中に浮遊する触媒種晶粒子(2)を供給すること、
- 形成しようとする前記半導体ナノワイヤー(1)の構成物質を含む気体状前駆物質(3、4)を供給すること、
- 少なくとも1つの触媒粒子の表面に少なくとも1つの種結晶を形成すること、および
- 前記触媒種晶粒子が前記気体中に浮遊している間に、前記気体状前駆物質(3、4)を含む気相合成において、前記形成された種結晶の少なくとも1つから、少なくとも1つの単結晶の半導体ナノワイヤー(1)を、高温にされた反応器の中でエピタキシャルに成長させること、を含み、

前記半導体ナノワイヤー(1)は、GaとAsを構成元素とする組成式GaAs_yP_{1-y}(yは0.5以上であり、y=1の場合を含む)で標記されるIII-V族半導体ナノワイヤーであり、

前記触媒種晶粒子(2)が、前記気体状前駆物質(3、4)と混合されたエアロゾルとして供給され、

前記半導体ナノワイヤーが、前記反応器内部の全圧が50~1100mbarの範囲にあり、前記反応器の温度が380~700の範囲にある条件での化学気相成長プロセス中に形成される、

方法。

【請求項 2】

前記半導体ナノワイヤー(1)が連続プロセスで形成される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

形成される前記半導体ナノワイヤー(1)が、GaAsナノワイヤーからなる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

少なくとも1つの前記半導体ナノワイヤーの直径が、前記触媒種晶粒子の大きさおよび/または前記種結晶の大きさによって決定される、請求項1から3のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 5】

前記半導体ナノワイヤー(1)は第1の部位と第2の部位を有しており、前記第1の部位は第1の組成または第1の導電型を有し、前記第2の部位は第2の組成または第2の導電型を有しており、前記第1の組成または第1の導電型は前記第2の組成または第2の導電型と異なる半導体ナノワイヤー(1)であり、

前駆物質の組成、前駆物質のモル流量、キャリアガスの流量、温度、圧力、またはドーパントと関係する、1つまたは複数のパラメータを制御することによって、各半導体ナノワイヤー(1)の成長中の成長条件を変化させ、その結果、半導体ナノワイヤー片が、先行形成された半導体ナノワイヤー部分の上で、その縦方向に軸方向成長するか、または、シェルが、前記の先行形成された半導体ナノワイヤー部分の上で、その半径方向に半径方向成長するか、または、材料が、軸方向成長と半径方向成長との組み合わせとして付加されるようにし、さらに、前記成長条件を変化させて、各半導体ナノワイヤー(1)内で組成、ドーピング、導電型に関してヘテロ構造を得る、請求項1から4のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 6】

前駆物質の組成、前駆物質のモル流量、キャリアガスの流量、温度、圧力、もしくはドーパントと関係する1つまたは複数のパラメータを制御することによって、前記成長条件を経時的に変化させるか、あるいは、前記触媒種晶粒子(2)の粒度分布を変化させ、その結果、異なる特性の半導体ナノワイヤー(1)が形成されるようにする、請求項5に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記触媒種晶粒子(2)を含む気体が、1つまたは複数の反応区間を通過して連続的に流れ、各反応区間は、前記半導体ナノワイヤーに材料を付加することによって、前記半導体ナノワイヤー成長に寄与し、各反応区間の通過後に成長した半導体ナノワイヤーが前記気体によって搬送される、もしくは、前記触媒種晶粒子(2)が帯電される、請求項1から6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

形成される半導体ナノワイヤー(1)のその場分析をさらに含む、請求項1から7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記半導体ナノワイヤー形成プロセスを妨害することなく、その場分析パラメータからのフィードバックによって、前記半導体ナノワイヤー成長を制御することをさらに含む、請求項1から8のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 10】

前記その場分析が、前記半導体ナノワイヤー(1)の光学特性を明らかにするために、形成される半導体ナノワイヤー(1)を照射すること、および前記半導体ナノワイヤー(1)からの発光を検出することを含む、請求項8または9に記載の方法。

【請求項 11】

前記半導体ナノワイヤー(1)を、基材に沿った連続的なプロセスで、前記基材上に付着させることおよび/または整列させることをさらに含む、請求項1に記載の方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ワイヤーの形成、特に基材無しでのワイヤーの気相合成に関する。気相合成は様々な材料、特に半導体材料に適用できる。

【背景技術】

【0002】

通常はナノワイヤー、ナノロッド、ナノウィスカー等と呼ばれ、典型的には半導体材料を含む、小型の細長い物体は、これまでは以下の手段のうちの1つを用いて合成されてきた。

- AlivisatosらによるUS2005/0054004に例示されているような、例えばコロイド化学の方法による液相合成、

- WO2004/004927A2およびWO2007/10781A1にそれぞれ提示されているSamuelsonらの研究に例示されているような、触媒粒子有り、または無しでの、基材からのエピタキシャル成長、または、

- LieberらによるWO2004/038767A2に例示されているような、レーザーを利用した触媒成長プロセスの方法による気相合成。

【0003】

これらの手段を用いて得られるワイヤーの特性を比較すると、下表の通りである。

【0004】

【表1】

	材料品質	幅/長さおよび大きさの制御性	構造複雑度	拡張性/製造コスト
液相	高い	薄い/短い 中程度の制御性	低い	高い/高い
基材ベース	高い	全て/全て 高い制御性	高い	低い/高い
レーザー利用	中程度	薄い/長い 中程度の制御性	低い	中程度/中程度

【0005】

したがって、合成手段の選択は様々なワイヤー特性と製造コストとの兼ね合いである。例えば、基材ベースの合成によってワイヤー特性は有利になるが、ワイヤーがバッチ単位で形成されるため、プロセスの拡張性、ならびにひいては製造コストおよび処理量が制限される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記の観点から、本発明の1つの目的は、基材ベースの合成を用いて形成されるワイヤーに匹敵する構造複雑度および材料品質と共に、大規模プロセスを可能とするような、ワイヤーを形成するための方法およびシステムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の方法は、

- 気体中に浮遊する触媒種晶粒子を供給すること、

10

20

30

40

50

- 形成しようとするワイヤーの構成物質を含む気体状前駆物質を供給すること、
 - 気体 - 粒子 - 前駆物質の混合物を、反応器、典型的にはチューブ炉に通すこと、および、
 - 上記の触媒種晶粒子が上記の気体中に浮遊している間に、上記の気体状前駆物質を含む気相合成において、上記の触媒種晶粒子からワイヤーを成長させること、
- からなる基本的ステップを含む。

【 0 0 0 8 】

本発明の第 1 の態様では、本質的に同一の材料から作られるワイヤー、単極ワイヤー、またはより複雑なワイヤー（軸方向の p n もしくは p i n 接合を有するワイヤー、半径方向の p n もしくは p i n 接合を有するワイヤー、ヘテロ構造ワイヤー等）等の、構成の異なるワイヤーを、各ワイヤーの成長中の成長条件を変化させることによって、提供することができる。その成長条件は、ワイヤー片が、先行形成されたワイヤー部分の上でその縦方向に軸方向成長するか、または、シェルが、先行形成されたワイヤー部分の上でその半径方向に半径方向成長するか、または、材料が、軸方向成長と半径方向成長との組み合わせとして付加されるようにする条件である。この成長条件は、前駆物質の組成、前駆物質のモル流量、キャリアガスの流量、温度、圧力もしくはドーパントと関係する 1 つまたは複数のパラメータを制御することによって、反応区間ごとに変えることができる。この変更は、異なる温度に保持することができ、質量流量コントローラまたは同様の装置によって、成長用もしくはドーパント用の適切な前駆物質分子を注入する、2 つ以上の区間において、ワイヤーの成長を行うことによって、実際に実現される。

【 0 0 0 9 】

また、前駆物質の組成、前駆物質のモル流量、キャリアガスの流量、温度、圧力、もしくはドーパントと関係する、1 つまたは複数のパラメータを制御することによって、あるいは触媒種晶粒子の粒度分布を制御することによって、成長条件を経時的に変化させ、その結果、ワイヤー特性を経時的に変化させて、様々な異なるワイヤーからなるバッチを製造するか、または均質なバッチを別個に製造することができる。

【 0 0 1 0 】

触媒種晶粒子は、ワイヤーの成長の開始に先立って、またはその際に、気体状前駆物質と混合されたエアロゾルとして供給することもできる。別法として、触媒種晶粒子は、触媒粒子の少なくとも 1 つの構成物質を含む気体状反応剤から形成され、それによってワイヤーの自己触媒成長が可能となる。

【 0 0 1 1 】

好ましくは、本発明の方法は、触媒種晶粒子、およびそれに続いて部分的にまたは完全に形成されたワイヤーを搬送する気体流を、1 つまたは複数の反応器内へ供給することを含み、各反応器は 1 つまたは複数の反応区間を含む。それによって、触媒種晶粒子およびその上に形成される全てのワイヤーが 1 つまたは複数の反応区間を通過して連続的に流れ、各反応区間は、ワイヤーに材料を付加することまたはワイヤーをエッチングすることによって、ワイヤーの成長に寄与する。これによって、成長プロセスの各ステップに対する最適な条件が提供される。

【 0 0 1 2 】

ワイヤーの直径は、部分的には触媒粒子の大きさによって決定される。したがって、ワイヤーの直径は、触媒種晶粒子の適した大きさまたは粒度分布を選定すること、および、成長条件を触媒種晶粒子の大きさに適合させることによって、制御することができる。

【 0 0 1 3 】

第 2 の反応炉または反応区間においては、ワイヤーの成長は、第 1 の反応器で形成され、触媒粒子が付着した、製造済み半導体ワイヤー上で継続して起こる。これらのワイヤーは浮遊する基材として作用し、したがって成長は、ワイヤーの核生成が種晶粒子上で起こる第 1 の区間に比べて、より容易に起こる。それゆえに、その後の炉におけるワイヤーの成長はより効率的であり、より低い温度で起こる。成長条件（反応器の温度および圧力、前駆物質の種類および濃度、種晶粒子 / ワイヤーの大きさおよび濃度、ならびに反応時間

10

20

30

40

50

) に応じて、その後のワイヤーの成長が、軸方向もしくは半径方向に起こるか、またはその両方の組み合わせとして起こる。

【0014】

本発明の一態様においては、HClまたは他のエッチング用ハロゲン化合物化合物をエアロゾル流に添加して、ハイドライド気相成長(HVPE)の条件を模倣し、反応器の高温の壁面における成長を防ぐことが、方法に含まれる。本発明において、第III族の金属原子が塩化物として反応区間へ搬送される、HVPE原料を用いることもできる。

【0015】

本発明の別の態様においては、熱壁チューブ炉の代わりに、またはそれを補完するために、マイクロ波、赤外光または他の電磁放射線によって、種晶粒子/ワイヤーを加熱する。これによって気体が概ね低温のままとなり、高温の粒子/ワイヤー表面では成長が起こる一方で、気相反応の量が最小化される。

【0016】

本発明のさらに別の態様においては、所望のワイヤー特性を得るための、ワイヤーまたは部分的に成長したワイヤーのその場分析が、上記の方法に含まれる。ワイヤーの成長を制御する方法には、触媒種晶粒子の大きさを制御することと共に、上記の1つまたは複数の反応区間において、前駆物質の組成、前駆物質のモル流量、キャリアガスの流量、温度、圧力またはドーパントと関係する1つまたは複数のパラメータを制御することによって成長条件を制御することも含まれる。その場分析によって、例えば基材ベースの合成では入手できない、制御ループにおけるフィードバックを得る方法が提供される。所望の特性からの逸脱は全て速やかに検出され、著しい遅延無しに、または著しい数のワイヤーを廃棄せねばならなくなることに無しに、成長条件を調整することができる。

【0017】

その場分析手段には、微分型移動度分析器(DMA)、照射および形成されるワイヤーからの発光の検出、吸光分光法、ラマン分光法および浮遊粉末のX線回折法等の、触媒種晶粒子および/または形成されるワイヤーの大きさを検出する手段が含まれる。ワイヤーの成長を「リアルタイム(real-time)」に制御する可能性に加えて、その場分析は、大きさ等の特性が異なるワイヤーを選択的に選別するためにも用いることができる。ワイヤーに関して記述したが、その場分析は、触媒種晶粒子または部分的に形成されたワイヤーに対しても行うことができると理解されよう。

【0018】

本発明のさらに別の態様においては、ワイヤーを搬送する気体からワイヤーを集めることが、上記の方法に含まれる。ワイヤーは後の使用のために集めて保管しておくことができ、または、別のキャリアへ、もしくは、何らかの構造物に組み込まれて素子を形成する基材へ、移送することができる。

【0019】

ワイヤーの連続流を活用するために、ロールツーロールプロセス等の連続プロセスによって、ワイヤーを基材上に付着および/または整列させてもよい。基材上に印加される電場によって、ならびにさらに、ワイヤーを、および場合により基材をも帯電させることによって、付着および/または整列を補助することができる。基材を所定のパターンで局所的に帯電させることによって、ワイヤーを基材上の所定の位置に付着させることができる。したがって、基材上に整列したワイヤーを製造する、連続的で処理量が大きいプロセスであって、場合により高品質のワイヤーを得るための「リアルタイム」のフィードバック制御を有するプロセスが、本発明によって提供される。

【0020】

本発明の方法によって製造されるワイヤーを利用して、多くの場合、プレーナ技術をベースとする従来の装置より優れている、太陽電池、電界効果トランジスタ、発光ダイオード、熱電素子、電界放出素子、生命科学用のナノ電極等の、ワイヤーベースの半導体装置を実現させることができる。

【0021】

ナノワイヤーに限定されないが、本発明の方法によって製造される半導体ナノワイヤーは、従来のプレーナ処理に対して、いくつかの利点を備えている。プレーナ技術を用いて組み立てた半導体装置には、連続層間における格子不整合等といった、いくらかの制約がある一方で、本発明のナノワイヤー形成によれば、連続する小片またはシェル中の半導体材料の選択の自由度がさらに増し、それゆえに、ナノワイヤーのバンド構造を調整できる可能性がさらに増す。また、場合によっては、ナノワイヤーはプレーナ層より欠陥密度が低く、半導体装置中のプレーナ層を少なくとも部分的にナノワイヤーで置き換えることによって、欠陥に関する制約を減らすことができる。さらに、ナノワイヤーによって、さらなるエピタキシャル成長のためのテンプレートとして欠陥密度の低い表面が提供される。基材とワイヤーの間の格子不整合は、基材ベースの合成に比べて、考慮しなくてもよい程度である。

10

【0022】

本発明の装置には、ワイヤーを成長させるための1つまたは複数の反応区間を含む少なくとも1つの反応器、気体中に浮遊する触媒種晶粒子を反応器に供給する手段、形成しようとするワイヤーの構成物質を含む気体状前駆物質を反応器に供給する手段、および、触媒種晶粒子が気体中に浮遊している間に、気体状前駆物質を含む気相合成において触媒種晶粒子から成長したワイヤーを集めるための手段が備えられる。

【0023】

各々が反応区間を備える複数の反応器、または別々の反応区間に分割されている反応器、またはそれらの組み合わせを用いることができ、それによって各々のワイヤーの成長中の成長条件を変更することができる。部分的に成長したワイヤーおよび完全に成長したワイヤーは、触媒粒子が処理されている間に、気体流によって反応器中を連続的に搬送される。

20

【0024】

好ましくは、上記の装置は、形成されるワイヤーのその場分析手段をさらに備える。本発明の一実施形態では、前記のその場分析手段は、前記反応区間のうちの1つの後にワイヤー特性を検出するように配置されており、かつ、前記のその場分析手段からの信号は、上流側の成長条件を制御する手段へフィードバックされる。

【0025】

本発明の手段および装置の1つの利点は、ワイヤーを驚異的なほど高速で成長させられることである。成長速度は $1\ \mu\text{m}/\text{s}$ より速いことがあり、これは、典型的な $0.4 \times 3\ \mu\text{m}$ の寸法のワイヤーの成長時間が数秒であることを意味する。このことは、本発明の連続的プロセスにおいては、処理量が非常に大きいことを意味する。

30

【0026】

本発明の実施形態は、従属請求項において定義される。本発明の他の目的、利点および新規な特徴は、添付の図面および請求項と共に考慮すれば、以下の本発明の詳細な説明から明らかとなる。

【0027】

添付の図面を参照しつつ、本発明の好ましい実施形態を以下に記述する。

【図面の簡単な説明】

40

【0028】

【図1】本発明の、ナノワイヤーの軸方向成長を概略的に示す図。

【図2 a - b】本発明の、(a)単一の反応器での、かつ、(b)複数の反応器を有するモジュールシステムに拡張した場合の、(c~h)様々なサブモジュールの例としての、ワイヤーを形成するシステムを概略的に示す図。

【図2 c - h】本発明の、(a)単一の反応器での、かつ、(b)複数の反応器を有するモジュールシステムに拡張した場合の、(c~h)様々なサブモジュールの例としての、ワイヤーを形成するシステムを概略的に示す図。

【図3】本発明の、pn接合を含むワイヤーの軸方向成長を概略的に示す図。

【図4】本発明の、pn接合を含むワイヤーのコア-シェル成長を概略的に示す図。

50

【図5】本発明の、その場分析モジュールを含む、ワイヤーを形成するシステムを概略的に示す図。

【図6】本発明の、異なる放射波長を有する窒化物ベースのLED構造物を形成するシステムの第1の実施形態を概略的に示す図。

【図7】本発明の、異なる放射波長を有する窒化物ベースのLED構造物を形成するシステムの第2の実施形態を概略的に示す図。

【図8】本発明のワイヤーを形成するシステムにおける、光ルミネッセンスのその場測定のための装置を概略的に示す図。

【図9】本発明のワイヤーを形成するシステムにおける、吸収のその場測定のための装置を概略的に示す図。

【図10】本発明のシステムにおいて形成された、異なる構造のワイヤーを示す図。

【図11】本発明のシステムにおいて形成された、異なる構造のワイヤーを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本出願のために、ワイヤーという用語は細長い物体のことを指す。上記の通り、このワイヤーは幅または直径が本質的にナノメートルの寸法であってよく、一般にナノワイヤー、ナノウィスカー、ナノロッド等と呼ばれるが、これに限定されるものではない。

【0030】

図1を参照すると、本発明のワイヤーを形成する方法は、基本的に、

- 気体中に浮遊する触媒種晶粒子2を供給すること、
- 形成しようとするワイヤー1の構成物質を含む気体状前駆物質3、4を供給すること、および、
- 触媒種晶粒子が気体中に浮遊している間に、気体状前駆物質3、4を含む気相合成において、触媒種晶粒子2からワイヤー1を成長させること、を含む。

【0031】

成長、または少なくとも部分的な成長は、典型的には炉もしくは他の種類の反応器の中で、高温で行われ、触媒種晶粒子2の表面における気体状前駆物質3、4の触媒分解および核生成による成長の開始に伴って始まる。ワイヤー1は、核生成の後、一方向に成長し、細長い物体、すなわちワイヤーを形成する。好ましくは、気体は反応器内を流れ、それによって、少なくとも触媒種晶粒子、およびひいては触媒種晶粒子上に形成されるワイヤーを、反応器を通して搬送する。

【0032】

本方法は、本明細書では半導体材料、特にIII/V材料に関して記述されているが、これに限定されるものではない。例示のため、金等の触媒種晶粒子2、ならびに気体状前駆物質TMGa3およびAsH₃4からのGaAsワイヤー1の形成を、図1に概略的に示す。図示のように、触媒粒子が、気体状前駆物質3、4が存在し反応が起こる場所である反応器内へと、気体によって先へ搬送される。反応器に入る前に、または直接反応器へ、前駆物質気体を気体流に添加してもよい。

【0033】

本発明の、ワイヤーを形成する基本的なシステムを、図2aに概略的に示す。上記のシステムには、ワイヤー1を成長させるための少なくとも1つの反応器8、気体中に浮遊する触媒種晶粒子を反応器8に供給するための手段9、および、触媒種晶粒子が気体中に浮遊している間に、気体状前駆物質を含む気相合成において触媒種晶粒子から成長するワイヤー1の構成物質を含む気体状前駆物質3、4を供給するための手段10が備えられる。場合により、上記のシステムにはさらに、ワイヤー1を集めるための手段11が備えられる。上記のシステムには、ワイヤーの寸法または他の特性を監視する、微分型移動度分析器(DMA)または他の分析器具等の、反応器8で形成される粒子およびワイヤーのその場分析手段12も備えられてもよい。

【0034】

10

20

30

40

50

本発明の方法の一実施形態では、ワイヤーの成長は、連続的におよび/または並列に配置された1つまたは複数の反応器の中で行われる。そこには、触媒種晶粒子の連続流がエアロゾルとして供給され、気体状前駆物質3、4と混合され、次いでその気体混合物が、ワイヤーの成長が開始される前記の1つまたは複数の反応器のうちの第1反応器に入る。触媒種晶粒子2は、前記第1反応器の内部で気体状反応剤によって形成することもでき、それによってワイヤーの自己触媒成長が可能となる。ワイヤーの成長が複数の反応器内で行われる場合、各反応器は、例えば軸方向または半径方向にpn接合またはヘテロ構造を作るようにして、ワイヤーの複雑度を増大させる。

【0035】

前記システムの、反応器、触媒種晶粒子を供給する手段、その場分析手段等は、独立したチャンバーまたは装置である必要はない。好ましくは、上記のシステムは直列型製造装置に組み込まれたモジュールシステムである。特に、各反応器は、反応器について上記した通り、連続的におよび/または並列に配置された1つまたは複数の反応区間を含んでよい。反応区間は反応器と同一の機能を有するので、これらの用語は、これ以降、区別無く用いる。粒子送出システム9を有する上記のモジュールシステム、直列および並列に配置されるいくつかの成長モジュール、ならびに、気体流によって成長モジュールの外へ搬送される粒子およびワイヤーを集める手段を、図2bに概略的に示す。図2に、上記のシステムに組み込むことのできる他のモジュールの例として、(c)ワイヤー成長モジュール、(d)シェル成長モジュール、(e)不活性化層成長モジュール、(f)DMA等の、その場分析器具12(フィードバック制御の可能性を矢印で示す)、(g)蒸発源13を有する蒸発モジュール、および(h)プラズマ源14を有するプラズマ化学蒸着モジュールを示すが、これに限定されるものではない。

【0036】

図3に、本発明の方法を用いて、pドーパされたGaAs片とnドーパされたGaAs片との間に軸方向のpn接合を含むGaAsワイヤーを形成させることのできる様態を概略的に示す。III族材料およびV族材料をそれぞれ含む前駆物質3、4、ならびにpドーパントが反応器に供給され、核生成の後に、pドーパされたGaAsが触媒種晶粒子から軸方向成長し、それによってGaAsワイヤーの第1の軸方向片が形成される。その後、第2の軸方向ワイヤー片が、先行形成される第1片の上に、その縦方向に軸方向成長するように、成長条件に関する他のパラメータは実質的に維持する一方で、pドーパントをnドーパントと交換することによって、成長条件を変更する。これによって、軸方向成長の間に成長条件を変更して、様々な特性を有する軸方向片を得る可能性が示される。

【0037】

pドーパされたGaAsコアとnドーパされたGaAsシェルとの間に半径方向のpn接合を含むGaAsワイヤーの形成を、図4に示す。III族材料およびV族材料をそれぞれ含む前駆物質3、4、ならびにpドーパントが反応器に供給され、核生成の後に、pドーパされたGaAsが触媒種晶粒子から軸方向成長し、それによってGaAsワイヤーのコアが形成される。その後、温度および/またはV/III比を増加させて半径方向成長を促進すること、ならびに、pドーパントをnドーパントと交換することによって、成長条件を変更する。これによって、シェルが、先行形成されるコアの上に、その半径方向に半径方向成長する。これによって、成長条件を変えて軸方向成長と半径方向成長とを切り換える可能性が示される。

【0038】

GaAsについて例示したが、他のIII/V半導体材料、ならびに、III族およびV族材料を含む半導体材料も、同様に処理できることが理解されよう。例えば、上の例の気体状前駆物質をTMInおよびPH₃に交換してInPワイヤーを形成することもできる。当業者に理解されるように、異なる気体状前駆物質からワイヤーを形成するために反応器の構成を変更する必要はなく、単に気体状前駆物質を差し替えるだけである。その上、図3および図4に例示したプロセスは、ドーパントの有無に関らず行うことができる。絶縁体を成長させることも可能である。単一のもしくは複数の反応器、または1つの反応

10

20

30

40

50

器内の複数の反応区間を用いて、異なる組成、ドーピングもしくは導電性を有する小片、コアまたはシェル形成を増進させることができる。その上、軸方向成長および半径方向成長は必ずしも完全に分離されるものではないが、ワイヤーを同時に半径方向および軸方向の両方に成長させることができる。適切な気体状前駆物質、流量、温度、圧力および粒子径を選択することにより、ワイヤー材料を、軸方向もしくは半径方向に、またはその2つの成長モードを組み合わせて、成長させることができる。

【0039】

触媒種晶粒子は、ワイヤーの成長に役立つか、またはワイヤーをドーブする、単一の元素、あるいは2つ以上の元素の組み合わせからなっているもよい。気体状前駆物質は、ワイヤーをドーブするために用いることもできる。

10

【0040】

触媒種晶粒子を予め形成させる場合、触媒種晶粒子を供給する前記手段9は粒子発生器を備えてもよい。上記の粒子発生器は、様々な従来技術の方法によって、大きさが概ね選別された粒子のエアロゾルを製造する。粒子の発生は、蒸発/凝縮、噴霧または蒸気熱分解、火花放電、レーザーアブレーション、コロイド粒子の電気スプレー等によって行うことができる。大きさの選別は、例えばDMAを用いる気体の移動度分級、バーチャルインパクション(virtual impaction)、または単に十分に制御しながら粒子を形成させることによって、行うことができる。エアロゾル粒子は、多くの用途のために、帯電していることが望ましく、それは、放射線源、コロナ放電、熱的または光学的電子放出等によって実現することができる。粒子を発生させる典型的なシステムは、Magnussonら、Gold nanoparticles: production, reshaping, and thermal charging, J Nanoparticle Res 1, 243~251ページ(1999)に記述されている。

20

【0041】

上記の通り、上記のシステムは1つもしくは複数の反応器または反応区間を含んでいてよく、各反応器または反応区間において、ワイヤーに新しい機能層が付加される。そのようなモジュールシステムは図5に示されており、また、以下にさらに記述する。新しい機能層が、前駆物質分子、温度、圧力、流量、粒子密度および粒子径等の成長パラメータに応じて、先行形成されたワイヤーの軸方向延長として、または半径方向シェルとして、または軸方向成長と半径方向成長の両方の組み合わせとして、付加されうる。形成される層は、同一または異なる材料(すなわちホモもしくはヘテロエピタキシー)からなっていてよく、かつ、同一または異なる導電型(例えばpn接合)からなっていてよい。上記の機能層は、エピタキシーによって形成される結晶層に限定されず、不活性化および/または絶縁の機能を備える、酸化物等の非晶質層であってもよい。界面活性剤もしくはポリマーシェルを用いてワイヤーを被覆する化学反応、または後の再分散のための犠牲層の凝縮も、別の選択肢である。

30

【0042】

いくつかの成長条件のために、反応器または反応区間に追加のモジュールを付加することができる。例えば、プラズマ発生器を付加して化学反応を改変し、反応速度を高めてもよい。これは特に、ワイヤーまたはワイヤー上に形成される層を、通常は分解するのに高温を必要とする安定前駆物質によって低温で成長させる場合に重要である。これが有用でありうる典型的な例は、アンモニアからの窒化物の成長である。

40

【0043】

反応器もしくは反応区間の前または間に、別の構成要素、例えば粒子またはワイヤーを帯電させる手段を配置することができる。チューブ型の吸収フィルターを用いて、ワイヤーの拡散係数が比較的低いことを利用して、気体流から前駆物質分子および小さい粒子を除去することができる。それによって、成長反応器間において、前駆物質および反応剤を付加するだけでなく、置き換えることができる。気体流(すなわちエアロゾル)を精製するため、または、以下に説明するその場分析として、DMAもしくはバーチャルインパクター等の分級器を用いてもよい。

50

【0044】

図5を参照しながら、本発明の方法の1つの実施態様を、pn接合を含むGaAsワイヤーを成長させることに関して、以下に記述する。上記のシステムは、前述した粒子発生器のいずれかからなっていてよい粒子送出システムを含む。粒子が発生し、次に、 H_2 または N_2 等の気体流によって、粒子送出システムから搬送される。これ以降、粒子またはワイヤーを含む気体流をエアロゾルと呼ぶ。GaAs(n型)ワイヤー成長モジュールは、前駆物質分子のための反応炉および気体送出システムからなる。この場合には、前駆物質分子はTMGa、 AsH_3 および SiH_4 である。 SiH_4 がワイヤーをSiでドーブするとともに、TMGaおよび AsH_3 がGaAs材料を形成し、その結果n型材料となる。前駆物質分子は、反応炉に入る前に、エアロゾルと混合される。前駆物質は、反応炉に入る時にエアロゾル中の粒子と反応し、n型GaAsワイヤーを形成する。成長パラメータ(温度、流量、圧力等)は、所望の特性(長さ、結晶構造、形状等)を得るために改変される。ここではキャリアガスおよびn型GaAsワイヤーからなるエアロゾルは、GaAs(n型)ワイヤー成長モジュールの後に、GaAsワイヤー成長モジュールを出て、小量の流れと大量の流れとに分割される。小量の流れは、ワイヤーの粒度分布を分析するDMAに入る。大量の流れは、次のワイヤー成長モジュールに入る。GaAs(p型)ワイヤー成長モジュールは、先行成長したn型GaAsワイヤー上に、p型GaAsの軸方向延長を成長させるように設計される。上記の成長モジュールは、前駆物質がここではTMGa、 AsH_3 およびDEZnからなること以外は、GaAs(n型)ワイヤー成長モジュールと本質的に同一の設計を有する。DEZnがワイヤーをZnでドーブするとともに、TMGaおよび AsH_3 がGaAs材料の軸方向延長を形成し、その結果p型材料となる。この炉における成長パラメータは、前段の成長モジュールのものと必ずしも同一ではないが、その代わりに、高品質なp型GaAs材料を有するワイヤーの軸方向延長を得るために最適化される。上記のエアロゾルは、GaAs(p型)ワイヤー成長モジュールを出る時に、小量と大量の流れに分割される。小量の流れは、ワイヤーの粒度分布を分析するDMAに入る。大量の流れは、前述した方法のいずれかによってワイヤーを集めることのできるワイヤー捕集モジュールに入る。

10

20

【0045】

図5における2つのその場DMA等の、複数のその場分析手段を用いることによって、ワイヤー成長の中間状態においてワイヤー成長プロセスを監視することができ、必要な場合には、成長パラメータを調整して、所望の特性を有する均一で高品質なワイヤーを得ることができる。

30

【0046】

上記の通り、本発明の前記の方法およびシステムを用いて、複雑なワイヤー構造を形成させることができる。例示のため、異なる波長で放射を行うように構成される窒化物ベースの発光ダイオード(LED)の成長のためのシステムを、図6に概略的に示す。このシステムは、直列に配置された粒子送出システム、GaIn(n型)ワイヤー成長モジュール、その後続く並列に配置されたInGaInシェル成長モジュール、その後続くAlGaIn(p型)シェルモジュール、および最後に粒子/ワイヤー捕集手段を備える。したがって、気体流は、異なる組成(すなわち $In_xGa_{1-x}N$ 、 $In_yGa_{1-y}N$ 、および $In_zGa_{1-z}N$ 、ただし $x+y+z=1$)を有するInGaInシェルを形成するように構成された並列のInGaInシェル成長モジュールへ分かれて入る。各分岐において成長条件が異なるがゆえに、ワイヤーの放射特性が異なるようになる。例えば、赤色、緑色および青色の波長域で放射を行うように構成されたワイヤーを実現することができる。少なくとも部分的に形成されたワイヤーを、InGaInシェル成長モジュールから共通の気体流中へ集めることによって、白色光LEDを組み立てるための、別々のワイヤーを同時に成長させ、集めることができる。

40

【0047】

図6に示すシステムと類似であるが、異なるInGaIn量子井戸が、量子井戸構造向けに構成されるそれぞれ異なるシェルを獲得するように、成長中にさらに制御を行える可能

50

性を有するシステムを、図7に概略的に示す。図6のシステムにおける並列のInGaNSi成長モジュールに加えて、p-AlGaNSi成長モジュールが、各InGaNSi成長モジュールの後に続く。しかし、n-GaNワイヤー成長モジュールおよび、p-AlGaNSi成長モジュールの後のAlO不活性化層成長モジュールは、異なるワイヤー向けでも、システムの複雑度を減少させるために、同一であってよい。

【0048】

システムの自由度によって、いくつかのその場分析器具12が、他のワイヤー成長技術を用いては入手できない特性を測定し、かつ監視することが可能になる。これによって、システムを調整する即時フィードバックが可能となり、他の方法では不可能なやり方で、材料パラメータを連続的に微調整することが可能となる。

10

【0049】

例として、DMAを用いることによって、ワイヤーの大きさの測定および選別が実現可能となる。DMA、または他のその場分析手段のいずれも、測定が気体流に侵入的であるか非侵入的であるかに応じて、直列または並列のいずれかに組み合わせることができる。直列に組み合わせることで、DMAがエアロゾル中のワイヤーを大きさで選別することができる。選別される大きさおよび粒度分布は、DMAの特性および設定によって決まる。並列に組み合わせることで、少量のエアロゾル流が、ほとんど非侵入的な測定のために、DMAへ採取されうる。この場合、DMAがその大きさの検出範囲内でスキャンを行い、エアロゾルの粒度分布を得ることができる。これは、気体流のわずかな部分のみを消費して行うので、ワイヤーの製造速度を高速に保つことができる。

20

【0050】

気体流を照明することによって、ワイヤーの光学特性を非侵入的な方法で調査することができる。光源は、ワイヤーを構成する1つまたは複数の材料のバンドギャップよりも光エネルギーが高いレーザーであることが好ましい。光検出器を用いることによって、ワイヤーからの発光を調査することができる。これによって、ワイヤーの光学特性を監視することが可能となり、これを用いて、成長パラメータを調整して所望の特性のワイヤーを得ることができる。このことは、連続する反応器または反応区間の各々の後に速やかにワイヤーを冷却できる点、および、温度感受性の光ルミネッセンス技術をワイヤー成長の各ステップの間で用いることができる点において、他の成長法と対照的である。

30

【0051】

さらに可能な、その場での光学的方法には、吸光分光法（理想的には吸光経路をワイヤー流に沿わせる）、ラマン分光法（特にコヒーレント反ストークスラマン分光法（CARS））（反応炉内で用いて分子の分解および温度勾配を調査することもできる）、および浮遊粉末のX線回折法が含まれる。

【0052】

製造されるワイヤーの種類に応じて、様々な捕集法が可能である。帯電したワイヤーに関しては、電場によって、いかなる基材上にも容易に集められる。ワイヤーの凝集を防ぐ界面活性剤分子を用いて、または用いずに、液体中にエアロゾルをバブリングして、気体流からワイヤーを取り出してもよい。容易に再分散されるワイヤーは、乾燥粉末としてフィルターに集めてもよい。

40

【0053】

本発明のワイヤーを形成するシステムにおける、光ルミネッセンス（PL）のその場測定のための装置を、図8に概略的に示す。このPL装置には、例えば透明な石英管に配置された、光源および光検出器が含まれる。適切な発光の測定のために、光源は、前記の透明な石英管の中を流れるワイヤーの半導体材料のバンドギャップより高い光エネルギーを有するレーザーとすべきである。

【0054】

本発明のワイヤーを形成するシステムにおける、吸収のその場測定のための装置を、図9に概略的に示す。このその場吸収測定装置には、例えば透明な石英管に配置された、光源および吸収検出器が含まれる。吸収測定のために、光はコリメート光と共に白色光源が

50

ら発するべきである。上記の吸収検出器は、この配置において、エアロゾルの吸収量を最大にするため、光源に対して優先的に配置される。

【0055】

本発明の方法およびシステムによって形成されるワイヤーのさらなる例として、これ以降それぞれ(i)および(ii)として示す、2つの異なる成長条件の下で成長させたGaAsナノワイヤーの走査型電子顕微鏡(SEM)画像を、図10および図11に示す。(i)1775 または(ii)1825 の温度に設定した高温炉中で、熔融AuからAu凝集物を生成させる。上記のAu凝集物を、1680 sccmのN₂キャリアガス(これ以降、Au凝集物/粒子を含むキャリアガスをエアロゾルと呼ぶ)によって、成長システムの異なるモジュール間へ搬送する。高温炉の後に、Au凝集物をそれぞれ単電子で帯電させる。この単電子帯電を用いることによって、微分型移動度分析器で、この場合は50nmに設定して、Au凝集物を大きさで選別する。上記のエアロゾルを450 の温度の焼結炉内に通し、それによってAu凝集物が球形のAu粒子に圧縮される。焼結炉の後に、モル流量をそれぞれ $2.4 \times 10^{-2} \text{ mmol/min}$ および $2.2 \times 10^{-2} \text{ mmol/min}$ に設定した前駆物質気体TMGaおよびAsH₃を、上記のエアロゾルと混合させる。前駆物質気体を含む上記のエアロゾルは、(i)450 または(ii)625 の温度に設定した反応炉に入る。前駆物質は反応炉の内部で分解し、材料構成物質GaおよびAsを生じる。上記の材料構成物質は、気相中のAu粒子へ供給され、GaAs種結晶がAu粒子上に核生成する。ワイヤーの成長は、以下の2つの異なる成長モードによって、引き続き進行する。(i)材料が、Au粒子と、ワイヤーを形成するGaAs種結晶との界面に組み込まれる、軸方向成長モード、(ii)材料構成物質が、Au粒子-GaAs界面と、形成されるワイヤーの側面上との両方に組み込まれ、円錐形のワイヤーを形成する、軸方向および半径方向の成長モードの組み合わせ。上記のワイヤーは、反応炉の後に、キャリアガスによって付着チャンバーへ運ばれ、そこでSi基材に6kVの電圧が印加され、帯電したワイヤーが付着させられる。図10に示す通り、Au粒子は可視であり、より暗いナノワイヤーに対して明るいコントラストを有している。図11に示す通り、Au粒子は可視であり、円錐形のナノワイヤーの先端で明るいコントラストを有している。

【0056】

GaAsナノワイヤーの形成は、典型的には、形成されるナノワイヤーの所望の形状および特性に応じて、380 と700 の間の温度条件において行われる。温度が高いと、典型的には、成長速度が速くなり、すなわち、所定の成長時間において、より長いナノワイヤーとなるが、結晶構造および不純物混入に対する影響によって、円錐形にもなる。温度に加えて、III族材料前駆物質に対するV族材料前駆物質の比、すなわちV/III比が重要である。V/III比が非常に低い(典型的には0.2未満)場合、ナノワイヤーの成長がIII族の多い環境で進行し、それによって成長速度および材料品質が低下することがある。V/III比が非常に高い(典型的には5より上)場合、III族材料がAu粒子中に溶解できないため、ナノワイヤーの核生成が困難となる。GaAsナノワイヤーの形成は、典型的には、反応器内部の全圧が50~1100mbarの間で行われる。圧力が下がると、気相中の過飽和が緩和され、それによって寄生的気相反応が減少することがある。圧力が高いと、気相中の過飽和が強化され、それによってAu粒子中の過飽和が強化され、かつ、成長速度が増大することがある。圧力は、成長反応器内での滞留時間を制御するためにも用いられうる。

【0057】

成長界面に実際に到達する材料のみが組み込まれるので、温度、前駆物質の流量、V/III比および圧力等のパラメータは、用いられる前駆物質分子によって決められることに、注意すべきである。前駆物質が、反応することなく、高温に耐えられる場合、ナノワイヤー形成反応は高温で最も行われやすい。

【0058】

成長パラメータに関する上記の考察は、主に、核生成およびワイヤー成長が単一の反応

区間内で行われる、単一段での成長に関して有効である。複数段での成長では、第1の核生成段は、典型的には、後に続く成長ステップに比べて、より高い温度、より少ない前駆物質流量、およびより小さいV/I/I/I比で行われるべきである。

【0059】

上記のプロセスによるナノワイヤー形成は、MOVPEに比べて、典型的にはより小さいV/I/I/I比で行われるが、温度はほぼ同等で行われる。温度、圧力、流量およびV/I/I/I比等のパラメータは、ナノワイヤーを形成するのに用いられる精密な化学作用に応じて決められるので、異なるパラメータでは異なる材料が形成されうると理解されよう。例えば、InAsの成長はより低温で行われる一方で、III窒化物は、NH₃前駆物質の安定性が高いゆえに、より高温で形成されう。

10

【0060】

本発明の方法およびシステムでのワイヤーの形成に適した材料には、

- InAs、InP、GaAs、GaPおよびそれらの合金 ($In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$)
 - InSb、GaSbおよびそれらの合金 ($In_xGa_{1-x}Sb$)
 - AlP、AlAs、AlSbおよびそれらの合金、例えば $AlP_{1-x}As_x$
 - Alと合金化したInGaAsP、例えば $Al_xGa_{1-x}As$
 - Sbと合金化したInGaAsP、例えば $GaAs_ySb_{1-y}$
 - InN、GaN、AlNおよびそれらの合金 ($In_xGa_{1-x}N$)
 - Si、Geおよびそれらの合金、すなわち (Si_xGe_{1-x})
 - CdSe、CdS、CdTe、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、MgSe、MgTeおよびそれらの合金
 - SiO_x、C(ダイヤモンド)、C(カーボンナノチューブ) SiC、BN
- が含まれるが、これらに限定されない。

20

【0061】

触媒種晶粒子に適した材料には、

- Au、Cu、Ag
- In、Ga、Al
- Fe、Ni、Pd、Pt
- Sn、Si、Ge、Zn、Cd
- 上記のものの合金、例えば Au-In、Au-Ga、Au-Si

30

が含まれるが、これらに限定されない。

【0062】

上記のプロセスにおいて触媒種晶粒子およびワイヤーを搬送するのに適した気体には、H₂、N₂、もしくはそれらの混合物、またはHe、Arが含まれるが、これらに限定されない。

【0063】

適切なドーパントには、

- InGaAl-AsPSbシステムでは、nドーパントとしてS、Se、Si、C、Sn、pドーパントとしてZn、Si、C、Be
- AlInGaNシステムでは、nドーパントとしてSi、pドーパントとしてMg
- Siでは、nドーパントとしてP、As、Sb、pドーパントとしてB、Al、Ga、In
- CdZn-OSSeTeシステムでは、pドーパントとしてLi、Na、K、N、P、As、nドーパントとしてAl、Ga、In、Cl、I

40

が含まれるが、これらに限定されない。

【0064】

化学式に関する一般的な命名法に従って、元素Aおよび元素Bからなる化合物を一般にABと表記するが、これはA_xB_{1-x}と解すべきである。

【0065】

50

ワイヤーの成長には、材料がワイヤー上に成長するよりもむしろ除去される、1つまたは複数のエッチングステップが含まれることが理解されよう。エッチングを用いて半径方向成長と軸方向成長とを分離することもでき、それによって、例えば、ワイヤーの先細りを減少させること、または、単純なワイヤーの形状制御が可能となる。

【0066】

ワイヤーの大きさは、ワイヤーを形成する材料、ワイヤーの対象とする用途、および形成されるワイヤーの品質に対する要求事項等の、多くのファクターに応じて決められる。好ましくは、ワイヤーの直径は10 μm未満であり、より好ましくは、特に格子不整合の層または小片を含むワイヤーの形成においては、ワイヤーの直径は300 nm未満である。

10

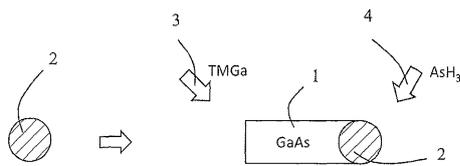
【0067】

本発明のワイヤーは様々な断面形状を有する可能性があるので、上記の直径（これは幅のことも互換的に指す）は、有効直径を指すことを意図している。

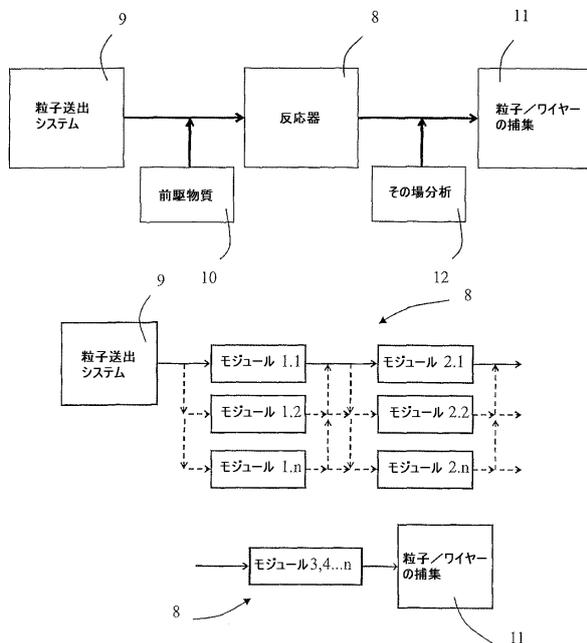
【0068】

現在において、最も実用的で好ましい実施形態と考えられるものに関連して、本発明を記述したが、本発明は開示された実施形態に限定されないと理解されるべきであり、その一方で、添付の請求項の範囲内における様々な変更例および同等の装置を包含することを意図するものである。

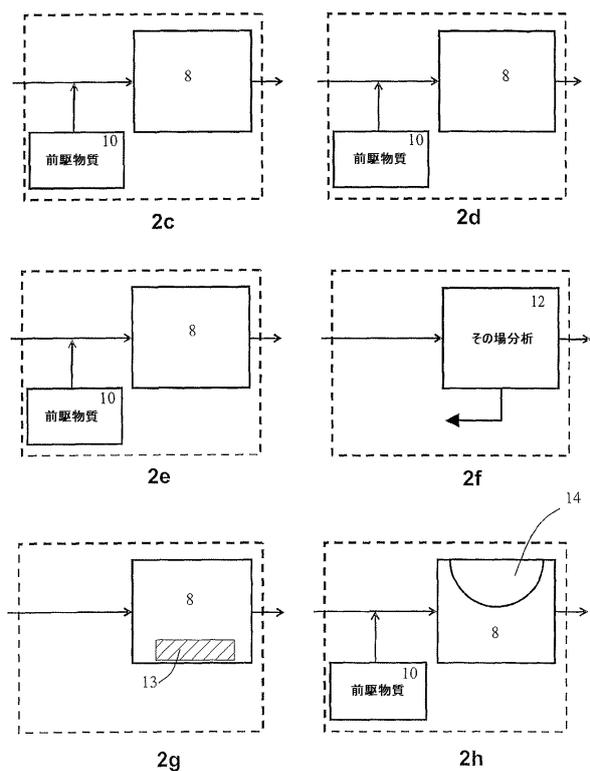
【図1】



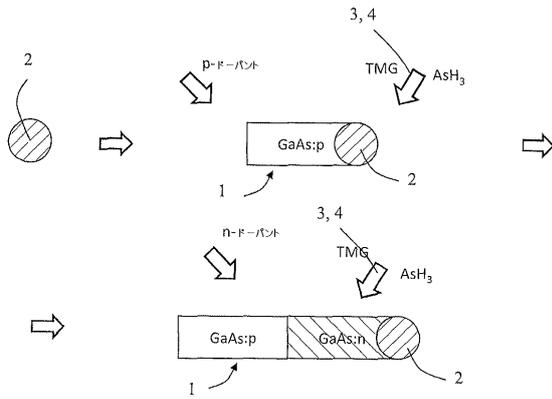
【図2 a - b】



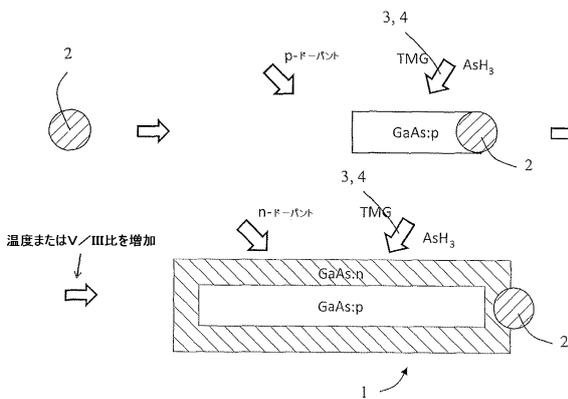
【図2 c - h】



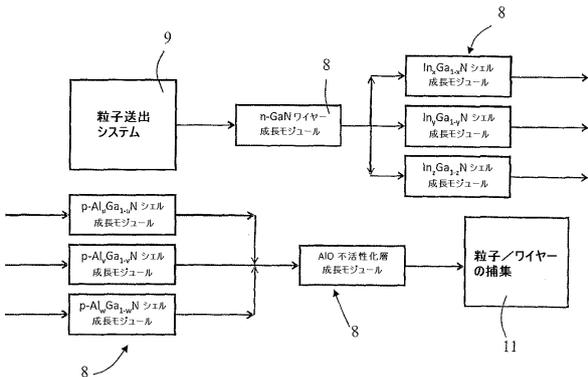
【図3】



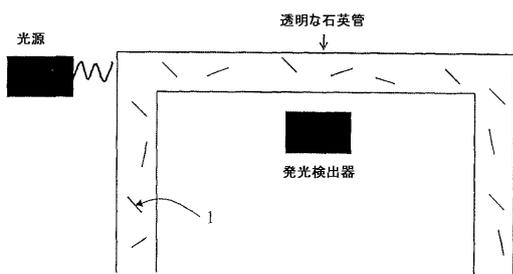
【図4】



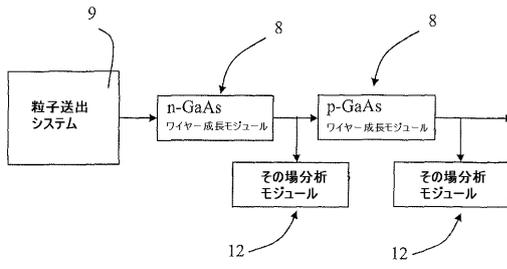
【図7】



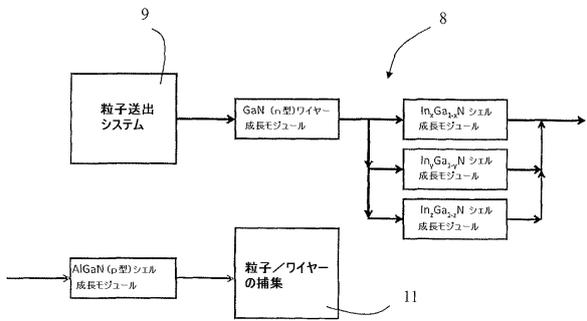
【図8】



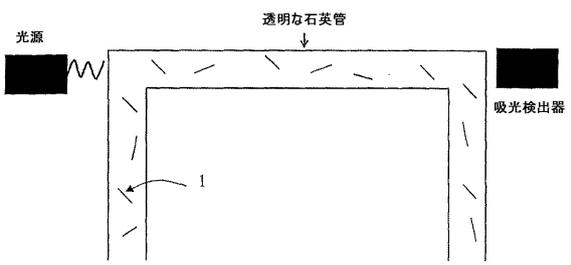
【図5】



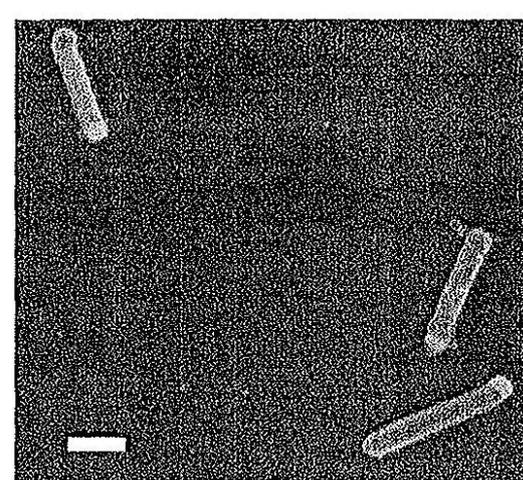
【図6】



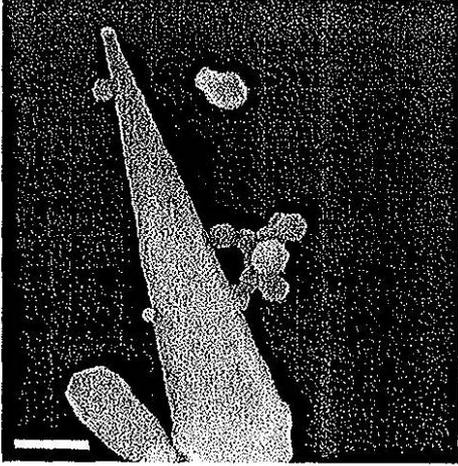
【図9】



【図10】



【 1 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヒューリン, マグナス
スウェーデン王国 エス - 2 2 2 6 5 フルルンド, メレガタン 1 2
- (72)発明者 マグヌソン, マーティン
スウェーデン王国 エス - 2 1 1 1 7 マルメ, バロメテルガタン 1 4 ベー
- (72)発明者 デッパート, ナット
スウェーデン王国 エス - 2 2 3 5 3 ルンド, コルスガタン 3 アー

合議体

審判長 大橋 賢一
審判官 山崎 直也
審判官 後藤 政博

- (56)参考文献 特表2004-507104(JP, A)
特開2005-244240(JP, A)
特開平2-170414(JP, A)
特開2001-155999(JP, A)
特表2007-527844(JP, A)
米国特許出願公開第2004/0109814(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00
C23C16/00-16/56