

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

第2899692号

(45) 発行日 平成11年(1999) 6月2日

(24) 登録日 平成11年(1999) 3月19日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|-------|---------------|
| C 3 0 B 15/02 | | C 3 0 B 15/02 |
| 15/12 | | 15/12 |
| // C 3 0 B 29/06 | 5 0 2 | 29/06 5 0 2 H |
| 29/40 | 5 0 1 | 29/40 5 0 1 A |

請求項の数6 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-71576
(22) 出願日 平成10年(1998) 3月20日
審査請求日 平成10年(1998) 3月20日

(73) 特許権者 391012246
静岡大学長
静岡県静岡市大谷836
(72) 発明者 熊川 征司
静岡県袋井市小川町8-19
(72) 発明者 早川 泰弘
静岡県浜松市広沢3-8-1
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

審査官 五十棲 毅

(56) 参考文献 熊川征司/早川泰弘, 「半導体結晶成長と超音波」, 化学工業, V o l . 47, N o . 8, 1996年8月, p. 622-627

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶成長方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶の溶液より結晶を成長させる方法であって、成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液を超音波によって該結晶溶液へ供給しながら、該結晶溶液より結晶を成長させることを特徴とする方法。

【請求項2】 結晶の溶液より結晶を成長させる方法であって、成長させる結晶へ導入するべき不純物元素からなる不純物溶液を超音波によって該結晶溶液へ供給しながら、該結晶溶液より結晶を成長させることを特徴とする方法。

【請求項3】 成長させる結晶へ導入するべき不純物元素からなる該不純物溶液とともに成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液をさらに超音波によって該結晶溶液へ供給しながら、該結晶溶液より結

晶を成長させることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 結晶の溶液から結晶を成長させるための第1の容器と、第1の容器と連通し、成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液を収容するための第2の容器と、

第2の容器から第1の容器へ成分溶液を送るように超音波を発生させるための超音波発生手段とを具備することを特徴とする結晶成長装置。

【請求項5】 結晶の溶液から結晶を成長させるための第1の容器と、第1の容器と連通し、成長させる結晶へ導入するべき不純物元素からなる不純物溶液を収容するための第2の容器と、第2の容器から第1の容器へ不純物溶液を送るように超

音波を発生させるための第1の超音波発生手段とを具備することを特徴とする結晶成長装置。

【請求項6】 該第1の容器と連通し、成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液を収容するための第3の容器と、第3の容器から第1の容器へ成分溶液を送るように超音波を発生させるための第2の超音波発生手段とをさらに具備することを特徴とする請求項5記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶を成長させる方法および装置に関し、特に所望の組成または不純物濃度を有する結晶を成長させる方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】InGaAs、InGaSbなどのバルク混晶半導体は、発光・受光デバイス用の結晶薄膜を成長させる基板材料として極めて重要である。それは、混晶半導体の組成を変えるとその格子定数が変化するため、結晶薄膜の格子定数と整合させることで、格子不整合による結晶欠陥が薄膜に導入されるのを抑えることができるからである。

【0003】従来、バルク混晶半導体の組成を変える方法として、この半導体結晶を成長させるときに、混晶半導体の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液を、小孔を通して混晶半導体の結晶溶液に供給することが行われている。小孔の大きさを変えれば結晶溶液に供給される成分溶液の量を変えることができるため、組成の異なる混晶半導体結晶を成長させることができる。

【0004】しかし、この方法では、所望の組成の混晶半導体結晶を得ることは容易ではない。通常、所望の組成を得る最適な小孔の大きさを決めるために、あらかじめ小孔の大きさと結晶の組成との間の対応関係を求めておく必要があるが、この方法においてはこの対応関係を求める作業が煩雑である。つまり、異なる大きさの小孔を用いて何度も結晶成長させ、成長した結晶のそれぞれについて組成を測定して、対応関係を求めなければならないからである。

【0005】一方、Si（シリコン）などの半導体結晶にB（ボロン）などのドーピング用不純物元素を導入する方法として、上述のように小孔を通して、不純物元素の溶液を半導体の結晶溶液に供給しながら、結晶溶液から半導体を結晶成長させることが試みられている。小孔の大きさを変えれば不純物溶液の供給量を変えることができるため、不純物濃度の異なる半導体結晶を成長させることができる。

【0006】しかし、この方法においても、所望の不純物濃度の半導体結晶を得るのは容易ではない。やはり、あらかじめ小孔の大きさを変えて何度も結晶成長させ、成長した結晶のそれぞれについて不純物濃度を測定しておかなければ、所望の不純物濃度を得る最適な小孔の大

きさを決めることができないからである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、容易に所望の組成の結晶を得ることが可能な結晶成長方法および装置、ならびに容易に所望の不純物濃度を有する結晶を得ることが可能な結晶成長方法および装置を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明においては、結晶を成長させる際に超音波振動を加えながら成分溶液を結晶溶液へ供給することとした。

【0009】超音波振動の出力を変えることで、小孔の大きさを変えずに結晶溶液に供給される成分溶液の量を変えることができる。従って、結晶成長中に超音波出力を段階的に変化させれば、成長方向に沿って組成が段階的に変化している結晶を成長させることができる。それぞれの段階の組成を測定し、それぞれの段階での超音波出力と対応させれば、組成と超音波出力との間の対応関係を即座に求めることができる。この対応関係をもとに所望の組成を得るための最適な超音波出力の大きさを決め、この出力の超音波を最初から加えながら結晶を成長させれば、容易に所望の組成の結晶を得ることが可能となる。すなわち、あらかじめ行う結晶成長および測定は一度だけで良い。

【0010】また、同様に、結晶を成長させる際に超音波振動を加えながら不純物元素の溶液を結晶溶液へ供給することとした。超音波振動の出力を変えることで、小孔の大きさを変えずに結晶溶液に供給される不純物元素の溶液の量を変えることができる。従って、結晶成長中に超音波出力を段階的に変化させれば、成長方向に沿って不純物濃度が段階的に変化している結晶を成長させることができる。それぞれの段階の不純物濃度を測定し、それぞれの段階での超音波出力と対応させれば、不純物濃度と超音波出力との対応関係を即座に求めることができる。この対応関係をもとに、所望の不純物濃度を得るための最適な小孔の大きさを求めることができる。すなわち、あらかじめ結晶成長および測定を一度だけ行うだけで、容易に所望の不純物濃度を有する結晶を得ることが可能となる。

【0011】すなわち、本発明によれば、結晶の溶液より結晶を成長させる方法であって、成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液を超音波によって該結晶溶液へ供給しながら、該結晶溶液より結晶を成長させることを特徴とする方法が提供される。

【0012】また、本発明によれば、結晶の溶液より結晶を成長させる方法であって、成長させる結晶へ導入すべき不純物元素からなる不純物溶液を超音波によって該結晶溶液へ供給しながら、該結晶溶液より結晶を成長させることを特徴とする方法が提供される。

【0013】本発明においては、成長させる結晶へ導入すべき不純物元素からなる該不純物溶液とともに成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液をさらに超音波によって該結晶溶液へ供給しながら、該結晶溶液より結晶を成長させることが好ましい。

【0014】さらに、本発明によれば、結晶の溶液から結晶を成長させるための第1の容器と、第1の容器と連通し、成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液を収容するための第2の容器と、第2の容器から第1の容器へ成分溶液を送るように超音波を発生させるための超音波発生手段とを具備することを特徴とする結晶成長装置が提供される。

【0015】さらに、本発明によれば、結晶の溶液から結晶を成長させるための第1の容器と、第1の容器と連通し、成長させる結晶へ導入すべき不純物元素からなる不純物溶液を収容するための第2の容器と、第2の容器から第1の容器へ不純物溶液を送るように超音波を発生させるための第1の超音波発生手段とを具備することを特徴とする結晶成長装置が提供される。

【0016】本発明においては、該第1の容器と連通し、成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液を収容するための第3の容器と、第3の容器から第1の容器へ成分溶液を送るように超音波を発生させるための第2の超音波発生手段とをさらに具備することが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明に係る結晶成長方法においては、結晶を融解などさせて作成した結晶溶液から、引上げ法などによって結晶を成長させる。

【0019】本方法によって、所望の組成を有する結晶、および所望の不純物濃度を有する結晶をそれぞれ成長させることができる。それぞれの結晶成長方法について、以下に説明する。

【0020】まず、所望の組成を有する結晶を成長させる方法について説明する。

【0021】この方法において成長させる結晶は、組成の変化し得る二元以上の化合物であり、半導体または絶縁物など特に限定されない。例えば、InGaSb、InGaAsなどの三元混晶半導体、YBa₂Cu₃O_xなどの高温超伝導体用絶縁物などが挙げられる。

【0022】結晶溶液に、成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素から融解などによって作成した成分溶液を、所定の出力の超音波によって供給しながら、結晶溶液から所望の組成を有する結晶を成長させる。

【0023】結晶溶液としては、成長させる結晶そのものから作成しても良いし、または、成長させる結晶の一部の成分から作成しても良い。

【0024】例えば、InGaSb結晶を成長させる場合、結晶溶液としてはInGaSb結晶そのものから作

成しても良いし、または、InGaSb結晶の一部の成分、例えば、In、Ga、Sb、もしくは、GaSb、InSbから作成しても良い。

【0025】成分溶液は、成長させる結晶、所望する結晶の組成、および結晶溶液に応じて選択する。

【0026】例えば、InGaSb結晶を成長させる際にInGaSbから作成した結晶溶液を用いる場合には、成分溶液としては以下のように選択することができる。例えば、In組成比を変えたInGaSb結晶を成長させる場合には、成分溶液としてはInもしくはGaSbからなる溶液を選択する。Ga組成比を変えたInGaSb結晶の場合には、成分溶液としてはGaもしくはInSbを選ぶ。

【0027】また、InGaSb結晶を成長させる際にInGaSb結晶の一部の成分から作成した結晶溶液を用いる場合には、成分溶液は以下のように選択することができる。

【0028】例えば、In組成比を変えたInGaSb結晶を成長させる場合には、結晶溶液としてInを選択し成分溶液としてGaSbもしくはInGaSbを選択するか、または、結晶溶液としてGaSbを選択し成分溶液としてInもしくはInGaSbを選択することができる。

【0029】また、例えば、Ga組成比を変えたInGaSb結晶を成長させる場合には、結晶溶液としてGaを選択し成分溶液としてInSbもしくはInGaSbを選択するか、または、結晶溶液としてInSbを選択して成分溶液としてGaもしくはInGaSbを選択することができる。

【0030】本方法においては、結晶を成長させる際に印加する超音波振動の出力を変えることで、結晶の組成を変化させることができる。

【0031】つまり、超音波出力を増加させれば結晶溶液へ供給される成分溶液の量が増加し、成分溶液をなす元素の結晶内での組成比が増加する。また、逆に超音波の出力を減少させれば結晶溶液へ供給される成分溶液の量が減少し、成分溶液をなす元素の結晶内での組成比が減少する。このようにして、超音波出力を変えることで、結晶の組成を変えることができる。

【0032】本方法においては、まず、結晶成長中に印加する超音波の出力を段階的または連続的に変化させながら、結晶溶液から結晶を成長させる。このように成長させることで、成長方向に沿って組成が段階的または連続的に変化している結晶が得られる。

【0033】成長した結晶を取出して、成長方向に沿ってそれぞれの段階ごとにまたは所定の複数の箇所で組成を測定する。そして、それぞれの段階ごとにまたは所定の複数の箇所において加えた超音波出力と対応させれば、結晶の組成と超音波出力との間の対応関係を即座に求めることができる。この対応関係をもとにして、所望

の組成を得るための最適な超音波出力の大きさを求めることができる。

【0034】次に、このようにして決定した最適な出力の超音波振動を最初から加えながら、再び結晶成長を行わせることで、所望の組成を有する結晶を再現性良く得ることができる。

【0035】以上のように、本方法においては、あらかじめ結晶成長および測定を一度だけ行うだけで、容易に所望の組成の結晶を得ることが可能である。

【0036】次に、所望の不純物濃度を有する結晶を成長させる方法について説明する。

【0037】この方法において成長させる結晶は、その電気的特性などを最適なものとするために不純物を導入し得る結晶であり、例えば、Si、GaAs、およびInGaSbなどが挙げられる。

【0038】成長させる結晶から融解などによって作成した結晶溶液に、成長させる結晶に導入するべき不純物元素から融解などによって作成した不純物溶液を、所定の超音波によって供給しながら、結晶溶液から所望の不純物濃度を有する結晶を成長させる。

【0039】不純物元素は、成長させる結晶に応じて選択する。

【0040】例えば、Si結晶を成長させる場合には、不純物元素としてはB（ボロン）、As（ヒ素）、P（リン）、およびSb（アンチモン）などが挙げられる。また、例えばGaAs結晶を成長させる場合には、不純物元素としてはCr（クロム）、Si、Te（テルル）およびZn（亜鉛）などが挙げられる。また、例えばInGaSbの場合にはTe、Znなどが挙げられる。

【0041】本方法においては、結晶を成長させる際に印加する超音波振動の出力を変えることで、不純物溶液をなす不純物元素の結晶内での濃度を変化させることができる。

【0042】つまり、超音波出力を増加させれば結晶溶液へ供給される不純物溶液の量が増加し、結晶内での不純物元素の濃度が増加する。また、逆に超音波の出力を減少させれば結晶溶液へ供給される不純物溶液の量が減少し、不純物濃度が減少する。

【0043】本方法においては、まず、結晶成長中に印加する超音波の出力を段階的または連続的に変化させながら、結晶溶液から結晶を成長させる。このように成長させると、成長方向に沿って不純物濃度が段階的または連続的に変化している結晶が得られる。

【0044】成長した結晶を取出して、成長方向に沿ってそれぞれの段階ごとにまたは所定の複数の箇所では不純物濃度を測定する。そして、それぞれの段階ごとにまたは所定の箇所において加えた超音波出力と対応させれば、不純物濃度と超音波出力との間の対応関係を即座に求めることができる。この対応関係をもとにすれば、所

望の不純物濃度を得るための最適な超音波出力の大きさを求めることができる。

【0045】次に、このようにして決定した最適な出力の超音波振動を最初から加えながら、再び結晶成長を行わせることで、所望の不純物濃度を有する結晶を再現性良く得ることができる。

【0046】以上のように、本方法においては、あらかじめ結晶成長および測定を一度だけ行うだけで、容易に所望の不純物濃度の結晶を得ることが可能である。

【0047】なお、ここで述べた所望の不純物濃度を有する結晶を成長させる方法を、前述の所望の組成を有する結晶を成長させる方法と併用して行なっても良い。

【0048】つまり、結晶溶液に、不純物溶液とともに前述の成分溶液を所定の出力の超音波によって供給しながら、結晶溶液から所望の不純物濃度および組成を有する結晶を成長させても良い。

【0049】その際、超音波発生手段を2つ使用して、結晶溶液へ不純物溶液を供給するための超音波と、結晶溶液へ成分溶液を供給するための超音波とを、別々に印加しても良い。

【0050】超音波を別々に印加できれば、結晶の不純物濃度と超音波出力との対応関係、および結晶の組成と超音波出力との対応関係を、あらかじめ別々に求めることができる。それぞれの対応関係から、所望の不純物濃度および所望の組成を得るための最適な超音波出力を別々に決定し、決定したそれぞれの最適な超音波出力を印加しながら結晶成長させることで、所望の不純物濃度および所望の組成を有する結晶を得ることが可能となる。

【0051】次に、上記2つの方法をそれぞれ実施するための結晶成長装置について説明する。

【0052】まず、所望の組成を有する結晶を成長させるための装置について、図1を参照して説明する。図1は、このような装置の一例を示す概略断面図である。

【0053】この装置は、単結晶を上げるための二重ルツボを用いた結晶成長装置である。装置は、内ルツボ1、外ルツボ2、および超音波発生装置3を具備する。

【0054】内ルツボ1は、結晶溶液4を収容するためのものである。内ルツボ1は例えば炭素からなり、底面に小孔5を有している。

【0055】内ルツボ1は、外ルツボ2の中に挿入されるようになっている。

【0056】外ルツボ2は例えば炭素からなり、結晶成長中に結晶溶液4へ供給する成分溶液6、および融解などによって成分溶液6を作成する成分原料7を収容するためのものである。成分原料7は、成長させる結晶の少なくとも1つの構成元素からなる。成分溶液6は、内ルツボ1の底辺の小孔5を通して、結晶成長中に外ルツボ2から内ルツボ1に供給できるようになっている。

【0057】内ルツボ1にはワイヤー8を介して重り9が繋がれており、この重り9は外ルツボ2の外側に吊下

げられるようになっている。

【0058】また、内ルツボ1の上部には、上下移動可能な結晶引上げ軸10が吊下げられている。結晶引上げ軸10の下端には、種結晶11を装着するための種結晶ホルダー12が取付けられている。種結晶11を結晶溶液4に接触させて引上げることで、単結晶13を成長させることができる。

【0059】内ルツボ1の底面に超音波発生装置3が取付けられている。超音波発生装置3は、成分溶液6を結晶溶液4中に送るための超音波を発生させるためのものである。超音波発生装置3は、超音波振動部31、および冷却部32からなる。

【0060】超音波振動部31としては、例えば、コイルを巻いたニッケル製またはフェライト製の振動子をホーンに接続したものをを用いる。コイルに電流を流して振動子を駆動し、超音波を発生させる。超音波の発振周波数としては例えば10kHz、発振出力としては例えば最大150W、振幅としては例えば1 μ mのものをを用いる。

【0061】超音波振動部31の先端は、連結用ネジ33によって外ルツボ2の底面に接続されている。超音波振動部31を駆動させると超音波が発生し、発生した超音波は外ルツボ2の底面を通過して、上方の内ルツボ1へ向かって進む。この超音波によって、外ルツボ2の成分溶液6が、小孔5を通過して内ルツボ1の結晶溶液4の表面に向かって送られる。

【0062】冷却部32は超音波振動部31の他端に接続されている。冷却部32には、超音波振動部31を冷却する冷却水34を流すための冷却水入口35、および冷却水出口36が接続されている。

【0063】なお、本発明に係る結晶成長装置において、上述の内ルツボ1、外ルツボ2、および超音波発生装置3の配置は、外ルツボ2の成分溶液6を超音波によって内ルツボ1の結晶溶液4へ供給できるような配置であれば、特に制限されない。

【0064】つまり、図1の装置においては、内ルツボ1の下に外ルツボ2があり、その外ルツボ2の底面に超音波発生装置3が接続されているが、それ以外の配置でも良い。例えば、内ルツボ1の横に外ルツボ2が並んで配置され、その外ルツボ2の横に超音波発生装置3が取付けられて、超音波が横方向に送られるようになっていても良い。

【0065】また、外ルツボ2および超音波発生装置3はそれぞれ複数配置されていても良い。例えば、内ルツボ1の下に第1の外ルツボが配置されてこの第1の外ルツボの底面に第1の超音波発生装置が取付けられるとともに、内ルツボ1の横に第2の外ルツボが配置されてこの第2の外ルツボの横に第2の超音波発生装置が取付けられていても良い。そして、第1および第2の超音波発生装置を駆動させて、第1および第2の外ルツボのそれ

ぞれに收容された成分溶液を、内ルツボ1の底面および側面に設けられた小孔5を通して、内ルツボ1の結晶溶液4に供給しても良い。

【0066】なお、外ルツボ2が複数ある場合、それぞれの外ルツボ2には、例えば成長させる結晶の異なる構成元素からなる成分溶液をそれぞれ收容することができる。

【0067】以上の内ルツボ1、外ルツボ2、および超音波発生装置3は、石英管40の中に気密に収納されている。

【0068】石英管40の中は、単結晶13が酸化しない雰囲気、例えば、高純度水素、または窒素と水素の混合ガスの雰囲気になっている。結晶引上げ軸10は、石英管40に気密に接続されながら上下移動する。超音波振動部31も、冷却部32が石英管40の外に出るように、石英管40に気密に接続されている。石英管40の外周には、内ルツボ1および外ルツボ2を誘導加熱するための高周波コイル41が巻かれている。

【0069】次に、所望の不純物濃度を有する結晶を成長させるための装置について説明する。このような装置の一例としては、図1に示した装置と同様の構成を用いたものが挙げられる。つまり、内ルツボ1、外ルツボ2、および超音波発生装置3を具備した構成である。

【0070】より具体的には、図1の装置において、内ルツボ1には結晶溶液4を收容させる。外ルツボ2には成分溶液6の代わりに不純物溶液を收容させ、また成分原料7の代わりに不純物元素を收容させる。不純物元素を融解などして、不純物溶液を作成する。そして、結晶成長中に超音波発生装置3を駆動させて、不純物溶液を、内ルツボ1の小孔5を通して外ルツボ2から内ルツボ1の結晶溶液4の表面へと供給する。その他の構成については、図1と同様である。

【0071】なお、このような装置においても前述と同様に、上述の内ルツボ1、外ルツボ2、および超音波発生装置3の配置は、外ルツボ2の不純物溶液を超音波によって内ルツボ1の結晶溶液4へ供給できるような配置であれば、特に制限されない。

【0072】また、前述と同様に、外ルツボ2および超音波発生装置3はそれぞれ複数あっても良い。

【0073】外ルツボ2が複数ある場合には、それぞれの外ルツボには、例えば成長させる結晶に導入するべき異なる不純物元素からなる不純物溶液をそれぞれ收容することができる。そして、それぞれの外ルツボに接続された超音波発生装置を駆動させて、異なる不純物元素からなる不純物溶液を結晶溶液4に供給することができる。

【0074】または、外ルツボ2が複数ある場合に、不純物溶液および前述の成分溶液をそれぞれの外ルツボに收容しても良い。そして、それぞれの外ルツボ2に取付けられた超音波発生装置を駆動させて、不純物溶液と

もに成分溶液を結晶溶液4に供給しても良い。

【0075】なお、不純物溶液および成分溶液を1つの外ルツボに収容し、この外ルツボに取付けた超音波発生装置を駆動させて、不純物溶液とともに成分溶液を結晶溶液4に供給するようにしても良い。

【0076】次に、上述したそれぞれの装置を用いて、結晶を成長させる方法について説明する。

【0077】まず、所望の組成を有する結晶を成長させる方法について説明する。

【0078】一例として、図1の装置を用いて、所望の値のIn組成比を有するInGaSb三元混晶半導体の単結晶を成長させる方法について説明する。しかし、別の組成を有するInGaSb結晶についても、また、InGaAsやYBa₂Cu₃O_xなどの他の結晶についても、同様にして所望の組成を有する結晶を成長させることができることは言うまでもない。

【0079】(1)まず、外ルツボ2の中に、成分原料7であるGaSbを入れる。後述するように、InGaSb溶液にGaSb溶液を供給してInGaSb溶液中のGaSb濃度を変えることで、成長するInGaSb結晶のIn組成比を変えることができる。

【0080】次に、GaSb7の上にInGaSbを装入し、さらに、これらの上に内ルツボ1を置いて、重り9を外ルツボ2の外側に吊下げる。

【0081】(2)高周波コイル41に電流を流して、内ルツボ1および外ルツボ2を誘導加熱する。加熱は、両ルツボの温度がGaSbの融点(約712℃)とInGaSbの融点(約525℃~712℃)の間になるように行う。このような加熱によって、InGaSb原料のみが融解してInGaSb結晶溶液4が形成され、GaSb7の上に溜まる。

【0082】(3)内ルツボ1に吊下げた重り9によって、内ルツボ1はInGaSb溶液4の中に沈む。沈む結果、小孔5を通してInGaSb溶液4が内ルツボ1内にも溜まる。このように小孔5を通してInGaSb溶液4を内ルツボ内1に溜めることで、InGaSbが融解した際に発生する酸化物のようなスラグが内ルツボ1内に混入することが防止される。

【0083】また、外ルツボ2のGaSb7は、InGaSb溶液4と接触する部分で徐々に溶解し、成分溶液6であるGaSb溶液を形成する。

【0084】(4)超音波振動部31を水冷しながら動作させて、超音波を発生させる。発生した超音波は、外ルツボ2の底面から内ルツボ1へ向かって導入される。導入された超音波によって、外ルツボ2のGaSb溶液6が小孔5を通過して内ルツボ1のInGaSb溶液4の表面付近まで輸送される。

【0085】(5)結晶引上げ軸10の下端に装着したGaSb種結晶11を、InGaSb溶液4の表面に接触させる。InGaSb溶液4の温度を一定に保った上

で、GaSb種結晶11を回転させながら引上げることで、InGaSb単結晶13を成長させる。

【0086】結晶成長させながら、超音波の出力を連続的にまたは段階的に変化させる。

【0087】超音波の出力を増加させると、InGaSb溶液4中に供給されるGaSb溶液6の量が増加する。特に、GaSb種結晶11が接触するInGaSb溶液4の表面、つまり成長界面の付近に供給されるGaSb溶液6の量が増加する。供給されるGaSb溶液6の量が増加することで、成長界面から成長するInGaSb単結晶13のIn組成比が減少する。このように、超音波出力を増加させるとIn組成比が減少する。

【0088】また、逆に超音波の出力を減少させると、上述の説明から明らかのように、In組成比が増加する。

【0089】このようにして、超音波の出力を変化させることで、小孔5の大きさを変えずに、InGaSb単結晶13のIn組成比を変化させることができる。

【0090】こうして、結晶成長中に超音波出力を連続的または段階的に変化させることで、成長方向に沿ってIn組成比が連続的または段階的に変化している結晶を成長させることができる。

【0091】(6)以上のようにして成長させたInGaSb単結晶13を取出して、成長方向に沿ってそれぞれの段階ごとに、または所定の複数の箇所ではIn組成比を測定する。そして、それぞれの段階ごとにまたは所定の複数の箇所において加えた超音波出力と対応させることで、In組成比と超音波出力との間の対応関係を即座に求めることができる。

【0092】この対応関係から、所望のIn組成比を有するInGaSb単結晶13を得るための最適な超音波出力の大きさを求めることができる。

【0093】(7)こうして求めた最適な超音波出力を用いて、再度、上述の(1)~(5)に従ってInGaSb単結晶13を成長させる。その際、結晶成長させながら加える超音波振動の出力は、上述のようにして求めた最適な出力とする。このようにして、所望のIn組成比を有するInGaSb単結晶13を得ることができる。

【0094】以上、説明したように、この方法においては、あらかじめ結晶成長および測定を一度だけ行うだけで、容易に所望の組成の結晶を得ることが可能である。

【0095】また、上述のようにして求めたIn組成比と超音波出力との間の対応関係に基づいて、超音波出力を変化させながらInGaSb単結晶13を成長させれば、成長方向に沿ってIn組成比を任意に変化させたInGaSb単結晶13を成長させることも可能である。

【0096】特に、上述のようにInGaSb結晶溶液4にGaSb成分溶液6を供給しながら成長させる場合などにおいては、結晶の成長に伴って超音波の出力を徐

々に大きくすることによって、成長方向に沿った組成の均一性を向上させることが可能となる。通常、超音波を印加しない、または超音波出力が一定だと、InGaSb結晶などにおいてはIn元素の組成比が成長方向に沿って増加する傾向がある。増加する理由は、Inの偏析係数がGaやSbよりも小さいために、結晶成長中に、結晶溶液4内のIn濃度が徐々に増加するからである。ここで、偏析係数とは結晶溶液4中のIn濃度に対する結晶13中のIn濃度の比を指す。そこで、結晶の成長に伴って超音波出力を徐々に大きくしてGaSb供給量を増加させれば、このIn組成比の増加を抑えてIn組成の均一性を向上させることが可能となる。

【0097】なお、図1に示した装置においては、In組成比と超音波出力との間の対応関係は、当然のことながら小孔5の大きさによって異なる。つまり、小孔5が大きいほど、同じ出力の超音波振動によって供給されるGaSb元素量が増加し、In組成比はより減少する。小孔5の大きさとしては、通常、占有率が約2.5%のものを用いる。ここで占有率とは、内ルツボ1の底面積に対する小孔5の面積の比を指す。

【0098】次に、所望の不純物濃度を有する結晶を成長させる方法について説明する。

【0099】一例として、図1に示した装置と同様の構成の装置を用いて、所望のB濃度を有するSi単結晶を成長させる方法について説明する。しかし、Siに他の不純物を導入する場合についても、また、GaAsやInGaSbなどの他の結晶に不純物を導入する場合についても、同様にして所望の不純物濃度を有する結晶を成長させることができることは言うまでもない。

【0100】(1)まず、外ルツボ2の中に、不純物元素であるBを入れる。Bの上にSiを装入し、さらに、これらの上に内ルツボ1を置いて、重り9を外ルツボ2の外側に吊下げる。

【0101】(2)高周波コイル41に電流を流して、内ルツボ1および外ルツボ2を誘導加熱する。加熱は、両ルツボの温度がBの融点(約2300)とSiの融点(約1414)の間になるように行う。このような加熱によって、Siのみが融解してSi結晶溶液4が形成され、Bの上に溜まる。

【0102】(3)内ルツボ1に吊下げた重り9によって、内ルツボ1はSi溶液4の中に沈む。沈む結果、小孔5を通してSi溶液4が内ルツボ1内にも溜まる。また、外ルツボ2のBは、Si溶液4と接触する部分で徐々に溶解し、不純物溶液であるB溶液を形成する。

【0103】(4)超音波振動部31を水冷しながら動作させて、超音波を発生させる。発生した超音波は、外ルツボ2の底面から内ルツボ1へ向かって導入される。導入された超音波によって、外ルツボ2のB溶液が小孔5を通して内ルツボ1のSi溶液4の表面付近まで輸送される。

【0104】(5)結晶引上げ軸10の下端に装着したSi種結晶11を、Si溶液4の表面に接触させる。Si溶液4の温度を一定に保った上で、Si種結晶11を回転させながら引上げることで、単結晶のSi単結晶13を成長させる。

【0105】結晶成長させながら、超音波の出力を連続的にまたは段階的に変化させる。

【0106】超音波の出力を増加させると、Si溶液4中に供給されるB溶液の量を増加させることができる。特に、Si種結晶11が接触するSi溶液4の表面、つまり成長界面の付近に供給されるB溶液の量が増加する。供給されるB溶液の量が増加することで、成長界面から成長するSi単結晶13のB濃度が増加する。このように、超音波出力を増加させるとB濃度が増加する。逆に超音波の出力を減少させると、B濃度が減少する。このようにして、超音波の出力を変化させることで、小孔5の大きさを変えずに、Si単結晶13のB濃度を変化させることができる。

【0107】こうして、結晶成長中に超音波出力を連続的または段階的に変化させることで、成長方向に沿ってB濃度が連続的または段階的に変化しているSi単結晶13を成長させることができる。

【0108】(6)以上のようにして成長させたSi単結晶13を取出して、成長方向に沿ってそれぞれの段階ごとに、または所定の複数の箇所でもB濃度を測定する。そして、それぞれの段階ごとにまたは所定の複数の箇所において加えた超音波出力と対応させることで、B濃度と超音波出力との間の対応関係を即座に求めることができる。この対応関係から、所望のB濃度を有するSi単結晶13を得るための最適な超音波出力の大きさを求めることができる。

【0109】(7)こうして求めた最適な超音波出力を用いて、再度、上述の(1)~(5)に従ってSi単結晶13を成長させる。その際、結晶成長させながら加える超音波振動の出力は、上述のようにして求めた最適な出力とする。このようにして、所望のB濃度を有するSi単結晶13を得ることができる。

【0110】以上、説明したように、この方法においても、あらかじめ結晶成長および測定を一度だけ行うだけで、容易に所望の濃度を有する結晶を得ることが可能である。

【0111】また、上述のようにして求めたB濃度と超音波出力との間の対応関係に基づいて、超音波出力を変化させながらSi単結晶13を成長させれば、成長方向に沿ってB濃度を任意に変化させたSi単結晶13を成長させることも可能である。

【0112】特に、Si結晶にB、As、PおよびSbなどの不純物を導入するときには、結晶の成長に伴って超音波の出力を徐々に小さくすることによって、成長方向に沿った不純物濃度の均一性を向上させることが可能

となる。通常、超音波を印加しない、または超音波振動が一定だと、Si結晶の不純物濃度が成長方向に沿って増加する傾向がある。増加する理由は、上述の不純物元素の偏析係数が1よりも小さいために、結晶成長中に、Si結晶溶液4内の不純物濃度が徐々に増加するからである。ここで、偏析係数とは結晶溶液4中の不純物元素の濃度に対する結晶13中の不純物濃度の比を指す。そこで、結晶の成長に伴って超音波出力を徐々に小さくして不純物元素の供給量を減少させれば、不純物濃度の増加を抑えて不純物濃度の均一性を向上させることが可能となる。

【0113】なお、図1に示した装置においては、Bなどの不純物濃度と超音波出力との間の対応関係は、当然のことながら小孔5の大きさによって異なる。つまり、小孔5が大きいくほど、同じ出力の超音波振動によって供給されるB元素量が増加し、B濃度はより減少する。小孔5の大きさとしては、通常、占有率が約2.5%のものを用いる。ここで占有率とは、内ルツボ1の底面積に対する小孔5の面積の比を指す。

【0114】また、以上説明してきた、本発明に係る所望の組成を有する結晶の成長方法および所望の不純物濃度を有する結晶の成長方法においては、結晶成長中に超音波振動を導入することによって、結晶溶液4を超音波振動によって攪拌しながら結晶成長させることができるという効果もある。結晶成長中の攪拌によって、単結晶13と結晶溶液4との界面近傍で組成的過冷却が生じることを抑制することができる。組成的過冷却が抑制されることで多結晶の発生が抑えられるため、より欠陥の少ない単結晶を得ることが可能となる。

【0115】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述の図面を参照して具体的に説明する。

【0116】図1に示した装置を用いて、前述した所望の組成を有する結晶の成長方法に従って、GaSb溶液を超音波によって供給しながらInGaSb単結晶を成長させた。内ルツボ1には、小孔5の占有率が2.5%のものを使用した。

【0117】結晶成長の開始時は、超音波発生装置3は動作させず、結晶成長が固化率約2%になった時点で超音波発生装置3を動作させた。固化率とは、結晶溶液4中のInGaSb量に対する単結晶13中のInGaSb量の比を指す。また、超音波振動の出力は30Wとし、周波数は10kHzとした。

【0118】固化率が約7%になった時点で結晶成長を止めた。取出したInGaSb単結晶13について、成長方向に沿って複数の箇所をIn組成比を測定した。測定はEPMaによって行った。図2に測定結果を示す。

【0119】図2から明らかなように、超音波を導入することによってGaSb溶液6が供給され、InGaSb単結晶13のIn組成比が段階的に減少している。

【0120】図2の結果をもとに、In組成比と超音波出力との間の対応関係を求めた。図3にその結果を示す。

【0121】図3の対応関係から、所望のIn組成比を有するInGaSbを得るための超音波出力の値を決定した。そして、決定した超音波出力を結晶の開始時から加えながら、再度InGaSb単結晶を成長させた。

【0122】再度成長させたInGaSb単結晶について、成長方向に沿ってIn組成比を測定したところ、成長方向に沿って所望のIn組成比を均一に有していることが確認された。

【0123】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明によって、容易に所望の組成の結晶を得ることが可能な結晶成長方法および装置、ならびに容易に所望の不純物濃度を有する結晶を得ることが可能な結晶成長方法および装置が提供される。その結果、結晶成長および測定を一度だけ行うだけで、容易に所望の組成または不純物濃度の結晶を得ることが可能となり、結晶の製造コストが減少する等の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る結晶成長装置の一例を示す概略断面図。

【図2】本実施例における固化率に対するIn組成比の変化を測定した結果を示す図。

【図3】本実施例におけるIn組成比と超音波出力との間の対応関係を示す図。

【符号の説明】

- 1...内ルツボ
- 2...外ルツボ
- 3...超音波発生装置
- 4...結晶溶液
- 5...小孔
- 6...成分溶液
- 7...成分原料
- 8...ワイヤー
- 9...重り
- 10...結晶引上げ軸
- 11...種結晶
- 12...種結晶ホルダー
- 13...単結晶
- 31...超音波振動部
- 32...冷却部
- 33...連結用ネジ
- 34...冷却水
- 35...冷却水入口
- 36...冷却水出口
- 40...石英管
- 41...高周波コイル

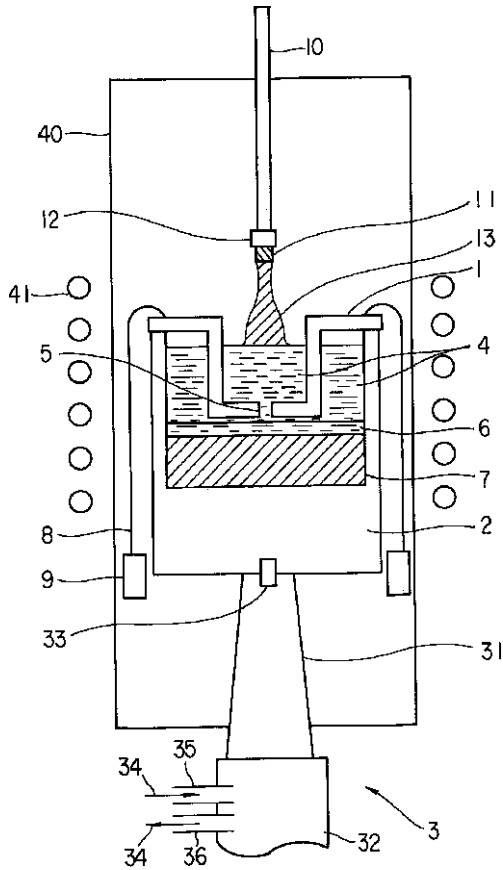
【要約】

【課題】 容易に所望の組成の結晶を得ることが可能な結晶成長方法を提供する。

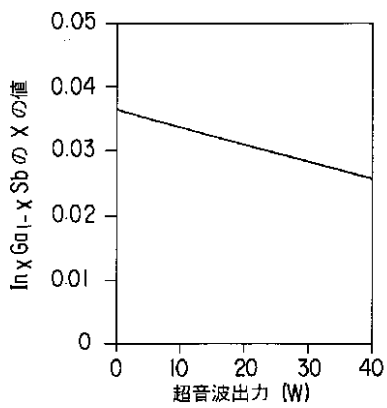
【解決手段】 結晶の溶液4より結晶13を成長させる方法であって、成長させる結晶13の少なくとも1つの構成元素からなる成分溶液6を超音波によって該結晶溶

液4へ供給しながら、該結晶溶液4より結晶13を成長させることを特徴とする方法。超音波振動の出力を変えて結晶溶液に供給される成分溶液の量を変えることができ、組成を変えることができる。

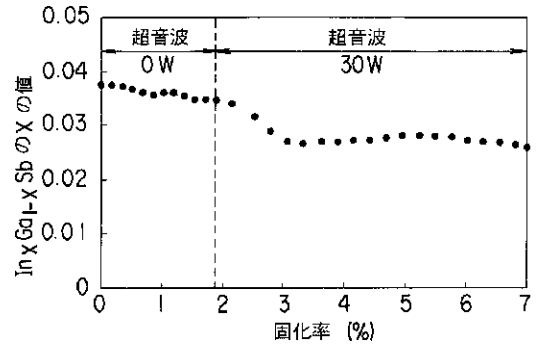
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

C30B 15/02

C30B 15/12

C30B 28/00 - 35/00

C A (S T N)