

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3520333号
(P3520333)

(45)発行日 平成16年4月19日(2004.4.19)

(24)登録日 平成16年2月13日(2004.2.13)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 3 0 B 29/52

C 3 0 B 29/52

請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-371387(P2000-371387)
(22)出願日 平成12年12月6日(2000.12.6)
(65)公開番号 特開2002-173400(P2002-173400A)
(43)公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)
審査請求日 平成12年12月6日(2000.12.6)

(73)特許権者 391012246
静岡大学長
静岡県静岡市大谷836
(72)発明者 野瀬 康男
静岡県浜松市和地山三丁目3-1 パーク
クハイツ203
(72)発明者 倉本 護
静岡県浜松市城北2-20-23 ジュレー
ム城北203
(72)発明者 百瀬 与志美
静岡県浜松市広沢1丁目23-3 合同宿
舎広沢住宅3-52
(74)代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外5名)
審査官 横山 敏志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液相からのバルク単結晶ベータ鉄シリサイド結晶成長法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の加熱温度、および前記第1の加熱温度より高温の第2の加熱温度の間で勾配を設けて温度制御される抵抗加熱炉を準備する工程と、
ソース充填部および成長部を有する石英容器内に、溶媒としてのSbおよび溶質としての - FeSi₂を収容する工程と、
前記石英容器の前記ソース充填部および前記成長部が、前記第2の加熱温度および前記第1の加熱温度でそれぞれ加熱されるよう、前記石英容器を前記抵抗加熱炉内に設置する工程と、
前記抵抗加熱炉の前記第2の加熱温度を前記第1の加熱温度より常に高く維持しつつ、前記Sbおよび - FeSi₂を加熱することにより、 - FeSi₂バルク単結晶を成長する工程とを具備する鉄シリサイド単結晶成長

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリサイド結晶成長法に係り、特に大型・高品質の鉄シリサイドバルク単結晶を作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】鉄シリサイド(-FeSi₂)は熱電変換効率が高く、熱電デバイスへの応用が期待される材料として知られている。しかしながら鉄シリサイドは融点が高く、さらにFe-Si系は異なる組成比、異なる結晶構造を有する多くの相が存在するので、デバイスへの応用に必要な大きさを有するとともに優れた品質の結晶を作製することが困難である。特にFeとSiとの組成比が1:2であるFeSi₂では、高温相として -

FeSi₂が存在するため、融液からの成長が不可能である。

【0003】現在まで、鉄シリサイド結晶は一般に焼結法により作製されているものの、この方法で作製された結晶は品質が劣っており、デバイスの性能劣化を引き起こしている。最近では、化学輸送法やGa、Inを溶媒とした液相成長法によりバルク結晶が作製されているが、熱電デバイス応用に必要な大きさを有する結晶を作製することはできない。また、現在知られている比較的大きな結晶は多結晶であり、単結晶においては不規則な形状をした1mm程度の大きさの結晶しか得られていない。

【0004】なお、これまでにSbを溶媒とした液相成長により相の成長を抑制した-FeSi₂結晶の成長が行なわれているが、得られる結晶は粒状の多結晶にとどまっている。

【0005】このように、熱電デバイスに応用可能な大型で高品質のベータ鉄シリサイド単結晶を作製する方法は、未だ得られていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、高性能熱電デバイスに好適に用い得る大型・高品質のバルク単結晶ベータ鉄シリサイドを、液相から成長する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、第1の加熱温度、および前記第1の加熱温度より高温の第2の加熱温度の間で勾配を設けて温度制御される抵抗加熱炉を準備する工程と、ソース充填部および成長部を有する石英容器内に、溶媒としてのSbおよび溶質としての-FeSi₂を収容する工程と、前記石英容器の前記ソース充填部および前記成長部が、前記第2の加熱温度および前記第1の加熱温度でそれぞれ加熱されるよう、前記石英容器を前記抵抗加熱炉内に設置する工程と、前記抵抗加熱炉の前記第2の加熱温度を前記第1の加熱温度より常に高く維持しつつ、前記Sbおよび-FeSi₂を加熱することにより、-FeSi₂バルク単結晶を成長する工程とを具備する鉄シリサイド単結晶成長法を提供する。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の方法は、溶媒としてのSbと溶質(ソース)としての-FeSi₂とを原料に用いて、温度差法により-FeSi₂バルク単結晶を成長することを特徴とするものである。本発明においては、第1の加熱温度と、この第1の加熱温度より高温の第2の加熱温度との間で勾配を設けて温度制御される抵抗加熱炉内で、-FeSi₂バルク単結晶を成長する。

【0010】図1および図2に、本発明に用いる成長装置の概略を示す。図1は成長装置の外観を表わす斜視図であり、図2は、その内部構成を表わす断面図である。

【0011】図2に示されるように、抵抗加熱炉10内にはヒーター11が設けられており、このヒーターは、ソース充填部12の温度が、成長部13の温度より常に高温となるよう温度制御される。こうした抵抗加熱炉10内には、溶媒16としてのSbおよび溶質(ソース)15としての-FeSi₂が充填された石英容器14が設置される。なお、ソースとしては、粉末または粒状のものを用いることができる。

【0012】ソース充填部12および成長部13の温度は、ソース充填部(高温部)12の最高温度を937、成長部(低温部)13の最低温度を628の範囲で、成長炉が温度勾配をもつよう、各部の温度を制御すればよい。ただし、ソース充填部12の温度は、成長部13の温度より常に高温に保たれることが必要である。系の最高温度である937は、目的の-FeSi₂が安定に存在する上限温度であり、一方、最低温度である628は、溶媒としてのSbが液体として存在する下限温度である。このような温度範囲内において、上述したようにソース充填部12が成長部13より常に高温に保たれてさえいれば、それぞれをいかなる温度に設定しても-FeSi₂を成長することが可能である。

【0013】現実的な(速い)成長速度を得るためには、通常ソース充填部(高温部)12および成長部(低温部)13ともに、比較的高温な領域とし、また、それらの温度差を20以上とすることが望まれる。具体的には、ソース充填部12の温度は850以上、成長部13の温度は800以上とすれば、速い成長速度で-FeSi₂を成長することができる。しかしながら、各部ともこうした温度より低い比較的低温として、その温度差が20以下の場合であっても、長時間をかければ-FeSi₂を成長することが可能である。

【0014】また、石英容器14内に充填されるソース15の量については、生成する-FeSi₂の成長面を覆うだけの表面積と、上述したように設定した温度差が確保できるだけの長さのSbがあれば可能である。Sb溶媒と鉄シリサイドとの反応速度は、通常、Sb溶媒16への鉄シリサイド15の溶解度と拡散速度、成長部での過飽和度で律速されるので、ソースである-FeSi₂の充填量は特に限定されない。最終的に必要な量のソースを用いれば、所望の-FeSi₂を成長することができる。したがって、溶媒であるSbとソースである-FeSi₂との充填比率も、何等限定されず任意に選択することができる。

【0015】すなわち、最低限生成する-FeSi₂の成長面を覆うだけの量のSbを溶媒とし、成長する-FeSi₂結晶量に相当する量の-FeSi₂を溶質として、石英容器14内に充填し、上述したように加熱を行なうことによって、所望の-FeSi₂バルク単結晶を成長することができる。

【0016】なお、成長する単結晶の体積は保持時間に

比例するので、長時間をかけて成長することによって、より大きな結晶を得ることが可能である。例えば、半導体基板として利用するためには、相当するアンプル径を有する大きな石英容器を用いて、100時間以上の長い保持時間を確保することが必要とされる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、具体例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】図1および2に示した成長装置を用いて、以下のような手法により -FeSi_2 バルク単結晶を成長した。

【0019】予め洗浄処理された石英容器14内に、ソース15としての -FeSi_2 を1~3g、および溶媒16としてのSbを10g程度、真空封入した。原料が収容された石英容器を、図2に示されるように、ソース充填部12が成長部より常に高温となるように横型の抵抗加熱炉10内に設置して、一定時間、加熱保持することにより -FeSi_2 を生成させた。

【0020】具体的には、ソース充填部12を900℃、成長部13を850℃に設定して、100時間の熱処理を行なうことにより、 -FeSi_2 を成長させた。

【0021】こうして生成した結晶の一部を顕微鏡で観察した表面写真を図3に示す。結晶の表面は、示されている結晶面に対応し、結晶構造の対称性を反映した形状のバルク -FeSi_2 が生成していることが、図3の写真に明確に現れている。

【0022】図4は、この生成した -FeSi_2 のX線回折実験から得られた極点図を示す。この結果から、結晶は単結晶 -FeSi_2 相であることが確認された。

【0023】このように、本発明の成長方法により単結晶バルク -FeSi_2 の成長が可能であることが示された。

【0024】本発明の方法においては、原料の総充填量、容器の寸法や形状、保持時間を変更することによって、任意の寸法や形状のバルク単結晶を作製することが可能であり、例えば、容器の寸法を大きくするとともに成長時間を長くすれば、より大きな単結晶（~10cm）を作製することができる。また、容器の形状を変更することによって、棒状やディスク状といった任意の形状の単結晶を作製することが可能となる。具体的には、10×100mmのような円筒状の容器を用いた場合には棒状の単結晶が得られ、100×10mmのような皿状の円筒状の容器を用いた場合には、ディスク状の

単結晶を作製することが可能である。

【0025】なお、従来の化学輸送法で作製される結晶は高々約2×10mm程度の針状結晶であり、本発明により極めて大型の単結晶が得られることがわかる。従来の方法では、容器の大きさを変更したところで、より大きな単結晶を作製することは不可能であり、得られる結晶の大きさは前述の程度である。

【0026】このように、溶媒としてのSbに溶質としての -FeSi_2 を溶解し、温度差法により反応させた本発明の方法により、大型・高品質のベータ鉄シリサイドバルク単結晶を成長させることが初めて可能となった。しかも、生成した結晶は良好なX線回折結果を示しており、高性能熱電デバイスの作製に好適に用いることができる。

【0027】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、大型・高品質のバルク単結晶ベータ鉄シリサイドを液相から成長する方法が提供される。

【0028】本発明により大型のバルク単結晶ベータ鉄シリサイドを作製することができるに加えて、デバイス応用に必要な不純物を低温で容易にドーピングすることが可能となる。本発明は、高温側に異なる相が存在するような複雑な相図を示すシリサイドの成長に、特に有効に用いることができる。本発明の方法により得られた大型・高品質のベータ鉄シリサイドバルク単結晶は、熱電発電機、固体冷却器、赤外線センサーおよび太陽電池等の多くの用途に好適に用いることができ、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法に用いられる成長装置の外観を表わす斜視図。

【図2】成長装置の内部の概略構成を表わす断面図。

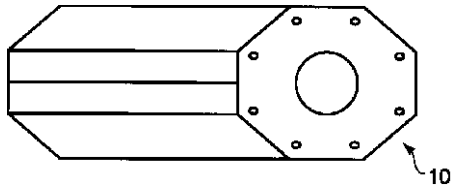
【図3】本発明の方法により作製された -FeSi_2 バルク単結晶の表面を表わす顕微鏡写真。

【図4】本発明の方法により作製された -FeSi_2 バルク単結晶のX線回折実験から得られた極点図。

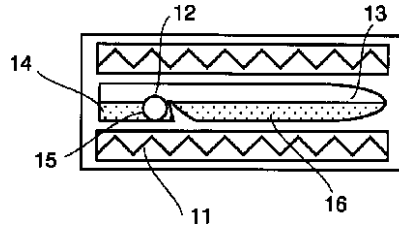
【符号の説明】

- 10...抵抗加熱炉
- 11...ヒーター
- 12...ソース充填部（高温部）
- 13...成長部（低温部）
- 14...石英容器
- 15...溶質（ -FeSi_2 ）
- 16...溶媒（Sb）

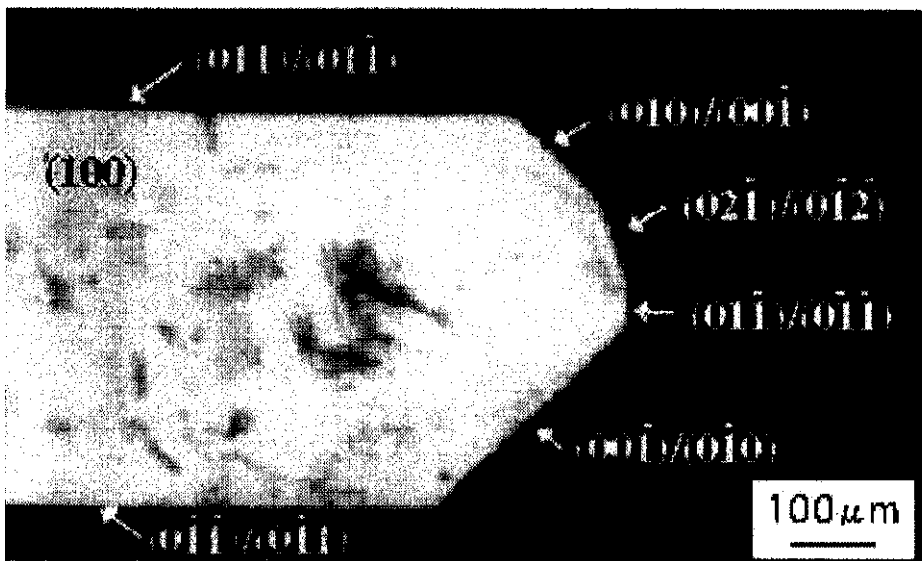
【図1】



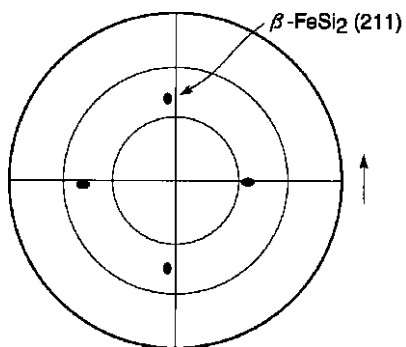
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 立岡 浩一
 静岡県浜松市入野町9811 - 1 ナイスア
 ーバン入野3 - 503

(72)発明者 桑原 弘
 静岡県浜松市泉一丁目32 - 9

(56)参考文献 特開2000 - 247624 (J P , A)
特開2001 - 72500 (J P , A)
特開2002 - 3300 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)

C30B 1/00 - 35/00

H01L 35/14

H01L 35/34

C A p l u s (S T N)

J S T P l u s (J O I S)

W P I (D I A L O G)