

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4122382号
(P4122382)

(45) 発行日 平成20年7月23日(2008.7.23)

(24) 登録日 平成20年5月16日(2008.5.16)

(51) Int.Cl.		F I	
C30B	11/00	(2006.01)	C30B 11/00 Z
C01G	17/00	(2006.01)	C01G 17/00
C01G	28/00	(2006.01)	C01G 28/00 Z
C30B	29/42	(2006.01)	C30B 29/42

請求項の数 25 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-355443 (P2003-355443)	(73) 特許権者	504157024
(22) 出願日	平成15年10月15日(2003.10.15)		国立大学法人東北大学
(65) 公開番号	特開2005-119900 (P2005-119900A)		宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年5月12日(2005.5.12)	(74) 代理人	100107191
審査請求日	平成15年10月15日(2003.10.15)		弁理士 長濱 範明
特許法第30条第1項適用	第64回応用物理学会学術講演会講演予稿集第1分冊(平成15年8月30日)第249頁に発表	(72) 発明者	中嶋 一雄
			宮城県黒川郡大和町もみじヶ丘一丁目35番6
		(72) 発明者	我妻 幸長
			宮城県仙台市青葉区上杉六丁目3番2松風寮
		(72) 発明者	宇佐美 徳隆
			宮城県仙台市泉区南光台七丁目8-21

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶成長方法、バルク単結晶成長用バルク予備結晶、及びバルク単結晶成長用バルク予備結晶の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多数の結晶片を第1の種結晶として結晶成長を行い、異なる面方位の複数の結晶面を有するバルク予備結晶を成長させる工程と、

前記バルク予備結晶において、最も面積増加率の高い結晶面を優先面として決定し選択する工程と、

前記優先面を成長面に有する単結晶を準備する工程と、

前記単結晶を第2の種結晶として結晶成長を行い、バルク単結晶を得る工程と、
を具えることを特徴とする、結晶成長方法。

【請求項2】

前記単結晶は、前記バルク予備結晶から前記優先面を成長面に有する単結晶部分を切り出して得ることを特徴とする、請求項1に記載の結晶成長方法。

【請求項3】

前記第1の種結晶の大きさが50mm以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の結晶成長方法。

【請求項4】

前記第1の種結晶は前記バルク予備結晶を構成する元素の少なくとも一つを含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれか一に記載の結晶成長方法。

【請求項5】

前記第2の種結晶の大きさが300mm以下であることを特徴とする、請求項1～4の

いずれか一に記載の結晶成長方法。

【請求項 6】

前記第 2 の種結晶は前記バルク単結晶を構成する元素の少なくとも一つを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一に記載の結晶成長方法。

【請求項 7】

前記優先面の決定は、前記バルク予備結晶に電子後方分散パターン法 (Electron Back Scattering pattern法: E B S P 法) により実施したことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一に記載の結晶成長方法。

【請求項 8】

前記バルク予備結晶の成長は、前記第 1 の種結晶を所定の容器の底部に配置するとともに、前記第 1 の種結晶の上方において前記第 1 の種結晶と接触するようにして所定の融液を形成し、前記第 1 の種結晶を結晶核として行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一に記載の結晶成長方法。

10

【請求項 9】

前記バルク予備結晶の成長は、前記融液中に所定の温度勾配を形成し、前記融液の過飽和を駆動力として前記第 1 の種結晶上に行うことを特徴とする、請求項 8 に記載の結晶成長方法。

【請求項 10】

前記バルク単結晶の成長は、前記第 2 の種結晶を所定の容器の底部に配置するとともに、前記第 2 の種結晶の上方において前記第 2 の種結晶と接触するようにして所定の融液を形成し、前記第 2 の種結晶を結晶核として行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一に記載の結晶成長方法。

20

【請求項 11】

前記バルク単結晶の成長は、前記融液中に所定の温度勾配を形成し、前記融液の過飽和を駆動力として前記第 2 の種結晶上に行うことを特徴とする、請求項 10 に記載の結晶成長方法。

【請求項 12】

前記第 1 の種結晶からの前記バルク予備結晶の成長と、前記第 2 の種結晶からの前記バルク単結晶の成長とは同一の成長条件で行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一に記載の結晶成長方法。

30

【請求項 13】

前記バルク予備結晶及び前記バルク単結晶は Si 系半導体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか一に記載の結晶成長方法。

【請求項 14】

前記バルク予備結晶及び前記バルク単結晶は SiGe であることを特徴とする、請求項 13 に記載の結晶成長方法。

【請求項 15】

前記第 1 の種結晶は Ge 又は Si からなることを特徴とする、請求項 14 に記載の結晶成長方法。

【請求項 16】

前記第 2 の種結晶は SiGe からなることを特徴とする、請求項 15 に記載の結晶成長方法。

40

【請求項 17】

前記バルク予備結晶の前記優先面が (110) 面 ± 10 度であることを特徴とする、請求項 16 に記載の結晶成長方法。

【請求項 18】

前記バルク予備結晶及び前記バルク単結晶は GaAs 系化合物半導体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか一に記載の結晶成長方法。

【請求項 19】

前記バルク予備結晶及び前記バルク単結晶は InGaAs であることを特徴とする、請

50

求項 18 に記載の結晶成長方法。

【請求項 20】

前記第 1 の種結晶は GaAs 又は InGaAs からなることを特徴とする、請求項 19 に記載の結晶成長方法。

【請求項 21】

前記第 2 の種結晶は GaAs 又は InAs からなることを特徴とする、請求項 20 に記載の結晶成長方法。

【請求項 22】

前記バルク予備結晶の前記優先面が (110) 面 ± 10 度であることを特徴とする、請求項 21 に記載の結晶成長方法。

10

【請求項 23】

多数の結晶片を種結晶として結晶成長を行い、異なる面方位の複数の結晶面を有するとともに、最も面積増加率の高い結晶面を優先面として有するバルク単結晶成長用バルク予備結晶の作製方法。

【請求項 24】

前記種結晶の大きさが 50 mm 以下であることを特徴とする、請求項 23 に記載のバルク単結晶成長用バルク予備結晶の作製方法。

【請求項 25】

前記種結晶は前記バルク予備結晶を構成する元素の少なくとも一つを含むことを特徴とする、請求項 23 又は 24 に記載のバルク単結晶成長用バルク予備結晶の作製方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶成長方法、バルク単結晶成長用バルク予備結晶、及びバルク単結晶成長用バルク予備結晶の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、バルク単結晶の成長に用いる種結晶の結晶面は、デバイス・プロセス的な有用性という観点から選択されてきた。しかしながら、デバイス・プロセス的に有用な結晶面は必ずしも多結晶化の抑制という観点では、最適な成長面ではなく、多結晶化の問題はすべてのバルク単結晶の成長、生産にとって無視できない重要課題である。

30

【0003】

これまでバルク結晶の多結晶化を抑制する為に行われてきた対策は、ルツボ材の選択や、成長速度の制御などによる、マクロ的要因の制御による成長中の、結晶核発生の抑制にあった。そのため、一旦結晶核が発生すると、“その拡大”を抑制できなかった。

【0004】

融液や溶液などを用いて単結晶を成長する際に起こる多結晶化、即ち成長中にルツボ壁や融液あるいは溶液中から発生する結晶核から成長した結晶粒が、元の種結晶から成長した結晶を次第に侵食してしまう現象は、結晶成長において大きな問題であり、結晶成長学的観点から根本的な解決策が必要である。

40

【0005】

一方で、バルク単結晶は電気的あるいは光学的性質が一般に多結晶よりも優れており、太陽電池用結晶などの特殊な例をのぞいては、単結晶が産業上は利用されることが多い。そのため、常に高品質の単結晶の作製が要請されている。多結晶化の抑制については、これまでは、マクロ的な経験や試行錯誤に頼らざるを得ない状態で、抜本的な解決法はなかった。このような解決策は、全率固溶型の状態図を有する多元系の半導体バルク結晶の基板としての新規応用などの実用的観点からも、新たな産業分野の開拓のために長く渴望されていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

本発明は、上述した結晶成長学的観点及び実用的観点に基づき、種結晶以外からの結晶核の発生及び拡大を抑制し、高品質のバルク単結晶を作製することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成すべく、本発明は、

多数の結晶片を第1の種結晶として結晶成長を行い、異なる面方位の複数の結晶面を有するバルク予備結晶を成長させる工程と、

前記バルク予備結晶において、最も面積増加率の高い結晶面を優先面として決定し選択する工程と、

前記優先面を成長面に有する単結晶を準備する工程と、

前記単結晶を第2の種結晶として結晶成長を行い、バルク単結晶を得る工程と、を具えることを特徴とする、結晶成長方法に関する。

【0008】

本発明では、目的とするバルク単結晶を作製するに当り、結晶成長を2段階で行う。最初の結晶成長工程では、板状または球状などの多数の結晶片を第1の種結晶として用い、これを結晶核として、例えば一方向成長により結晶成長を行う。前記第1の種結晶は種々の面方位を有するため、前記結晶成長を通じて、異なる面方位の複数の結晶面を有するバルク予備結晶が得られるようになる。

【0009】

このとき、面方位の異なる各結晶粒の成長速度は微妙な差を有するため、結晶成長に伴い成長速度の速い結晶面の面積は増加し、成長速度の遅い結晶面の面積は減少するという現象、即ち面方位の競合関係が起きる。この様子は、成長した結晶を成長方向と垂直にスライスし、電子後方分散パターン法(Electron Back Scattering pattern法: EBS P法)のような方位顕微鏡などを用いて各結晶における面積の割合の連続的な変化を追うことにより観察できる。そして、最も面積増加率の高い結晶面を、優先方位の面方位(優先面)として決定する。

【0010】

次いで、2段階目の結晶成長工程では、前記優先面を成長面とする単結晶を準備し、これを第2の種結晶としてさらに結晶成長を行う。この結果、結晶成長中に発生した結晶核は、前記優先面から成長した優先方位を持つ結晶粒内に取り込まれるようになるため、前記結晶核は結晶粒として拡大しない。従って、多結晶化を抑制でき、高品質の単結晶を常に得ることができる。なお、前述した取り込み効果は、前記優先面の優先度合い、すなわち面積増大率が大きいほど顕著になる。

【0011】

前記優先面は結晶系、成長速度、多元系の組成などに依存して決定される。

【0012】

前記2段階目の結晶成長工程における前記単結晶は、上述した1段階目の結晶成長とは別個の工程で得たものを用いることもできるし、前記バルク予備結晶から前記優先面を成長面に有する単結晶部分を切り出して用いることもできる。

【0013】

なお、本発明の目的をより効果的に実現するためには、前記バルク予備結晶を作製するために使用する前記第1の種結晶は、前記バルク予備結晶を構成する元素の少なくとも一つを含むことが好ましい。同様に、前記バルク予備結晶を切り出して得た前記第2の種結晶は、前記バルク単結晶を構成する元素の少なくとも一つを含むことが好ましい。さらに、前記バルク予備結晶と前記バルク単結晶の成長条件は同一とすることが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

以上説明したように、本発明によれば、種結晶以外からの結晶核の発生を抑制し、高品質のバルク単結晶を作製することが可能となる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】**【0015】**

以下、本発明の詳細、並びにその他の特徴及び利点について詳述する。

上述したように、本発明では2段階の結晶成長を経て目的とするバルク単結晶を得る。最初の工程では、多数の結晶片を第1の種結晶として結晶成長を行い、得られたバルク予備結晶から本結晶成長過程における優先面を決定する。前記第1の種結晶は、板状又は球状などいずれの形態の結晶片からも構成することができる。

【0016】

また、前記第1の種結晶の大きさは特に限定されるものではないが、好ましくは50mm以下とする。さらに、前記第1の種結晶は前記バルク予備結晶を構成する元素の少なくとも一つを含むことが好ましい。これらの要件を満足する場合は、前記第1の種結晶からの前記バルク予備結晶の成長を容易ならしめ、目的とするバルク単結晶を簡易に得ることができる。

【0017】

前記バルク予備結晶の作製は、例えば前記第1の種結晶を所定の容器の底部に配置し、前記第1の種結晶の上方に原材料を充填し、加熱溶融させることによって、前記第1の種結晶と接触するように融液を形成し、次いで、前記融液中に所定の温度勾配を形成し、前記融液の過飽和を駆動力とすることにより前記第1の種結晶を結晶核として結晶成長を行うことによって実施する。

【0018】

上述のようにして前記バルク予備結晶を作製した後、前記バルク予備結晶を成長方向と垂直な面でスライスし、EBSP法などによってその結晶面の分布を観察し、各結晶面の面積の割合を測定する。これによって、前記バルク予備結晶の、面積増加率の最も高い結晶面を優先面として決定する。なお、EBSP法は公知の結晶観察方法であって、例えば日本金属学会誌、2001年7月号、Vol. 4D, pp611-654などに記載されている。

【0019】

次いで、前記優先面を成長面に有する単結晶を準備し、これを第2の種結晶としてさらに結晶成長を行う。前記単結晶は上述した第1の結晶成長とは別個の工程で得たものを用いることもできるし、前記バルク予備結晶の前記優先面を含む単結晶部分を選択して切り出して用いることもできる。

【0020】

なお、前記第2の種結晶の大きさは特に限定されるものではないが、好ましくは300mm以下とする。さらに、前記第2の種結晶は前記バルク単結晶を構成する元素の少なくとも一つを含むことが好ましい。これらの要件を満足する場合は、前記第2の種結晶からの前記バルク単結晶の成長を容易ならしめ、目的とするバルク単結晶を簡易に得ることができる。

【0021】

前記バルク予備結晶の作製は、例えば前記第2の種結晶を所定の容器の底部に配置し、前記第2の種結晶の上方に原材料を充填し、加熱溶融させることによって、前記第2の種結晶と接触するように融液を形成し、次いで、前記融液中に所定の温度勾配を形成し、前記融液の過飽和を駆動力とすることにより前記第2の種結晶を結晶核として結晶成長を行うことによって実施する。

【0022】

なお、前記第2の種結晶からの前記バルク単結晶の成長と、前記第1の種結晶からの前記バルク予備結晶の成長とは同一の成長条件で行うことが好ましい。すなわち、上述したバルク予備結晶の作製方法及びバルク単結晶の作製方法において、使用する原材料の種類及び組成などを同一にして同一組成の融液を作製し、前記融液中に同一の温度勾配などを形成する。これによって、前記第2の種結晶を構成する、前記バルク単結晶から選択した前記優先面の作用効果が増大し、前記優先面を種結晶面とした結晶成長が促進され、高品質のバルク単結晶をより簡易に作製することができるようになる。

【実施例】

【0023】

以下、本発明を具体例に基づいて詳細に説明する。

【0024】

(実施例1)

本実施例では、SiGeバルク単結晶の作製を試みた。

最初に、直径15mmの石英管中に直径約2mm以下の多数のGe結晶の破片を第1の種結晶として配置し、その上方に直径15mm、長さ40mmのGe多結晶を配置した。さらにその上に、元素補給用Si単結晶を配置し、真空封入した。次いで、前記Si単結晶側が高温、前記種結晶側が低温となり、約30 / cmの温度勾配を有するように前記石英管中の前記Si単結晶及びGe多結晶を加熱し、溶解させた。これによって、前記石英管中には、Si-Ge二元系融液が形成された。

10

【0025】

このとき、前記第1の種結晶上には過飽和を駆動力としてSiGeバルク予備結晶が成長した。得られた前記SiGeバルク予備結晶を、その成長方向に垂直な面内でスライスし、結晶面の分布をEBSP法により測定した。その結果、最も面積増加率の高い結晶面(優先面)は、(110)面であり、最も面積増加率の低い面は(111)面であった。

【0026】

次いで、直径15mm、長さ20mmの、(110)面及び(111)面を有するGe単結晶を準備し、これらを第2の種結晶として、前記バルク予備結晶の作製と同一の成長条件で結晶成長を行った。

20

【0027】

その後、得られた結晶を結晶方向に垂直な面内でスライスし、EBSP法により結晶面の分布を測定した。その結果、(111)面を有する単結晶部分を種結晶として用いた場合は、成長開始後間もなくルツボ壁から結晶粒が発生し、次第に(111)結晶面を持つ結晶粒を侵食するようにして、SiGeバルク多結晶が生成されたのに対して、(110)面を有する単結晶部分を種結晶として用いた場合は、新たな結晶核の生成はなく、前記種結晶を結晶核とした結晶成長が行われ、SiGeバルク単結晶が生成された。

【0028】

(実施例2)

本実施例ではInGaAsバルク単結晶の作製を試みた。

最初に、直径15mmの石英管中に直径約2mm以下の多数のInGaAs結晶片を第1の種結晶として配置し、その上方に直径15mm、長さ40mmのInAs単結晶を配置した。さらにその上に、元素補給用GaAs単結晶を配置し、真空封入した。前記GaAs単結晶側が高温、前記種結晶側が低温となり、約30 / cmの温度勾配を有するように前記InAs単結晶及び前記GaAs単結晶を加熱し、溶解させた。これによって、前記石英管中には、InAs-GaAs擬二元系融液が形成された。

30

【0029】

このとき、前記第1の種結晶上には過飽和を駆動力としてInGaAsバルク予備結晶が成長した。得られたInGaAsバルク予備結晶を、その成長方向に垂直な面内でスライスし、結晶面の分布をEBSP法により測定した。その結果、最も面積増加率の高い結晶面(優先面)は、(110)面であることが判明した。

40

【0030】

次いで、直径15mm、長さ20mmの(110)GaAs単結晶を準備し、これを第2の種結晶として、前記InGaAsバルク予備結晶の作製と同一の成長条件で結晶成長を行った。

【0031】

その後、得られた結晶を結晶方向に垂直な面内でスライスし、EBSP法により結晶面の分布を測定した。その結果、新たな結晶核の生成はなく、前記種結晶を結晶核とした結晶成長が行われ、高品質なInGaAsバルク単結晶が生成された。

50

【0032】

なお、InGaAsバルク単結晶は、光通信用の高効率、高温特性を有する半導体レーザー用基板結晶として極めて有望である。

【0033】

以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

【0034】

例えば、実施例1では、Ge結晶片を第1の種結晶として用いているが、Si結晶片を用いることもできる。また、実施例2ではInGaAs結晶片を第1の種結晶として用いているが、GaAs結晶片を用いることもできる。さらに、GaAs単結晶の代わりに、InAs単結晶を第2の種結晶として用いることもできる。

10

【産業上の利用可能性】

【0035】

本発明によれば、従来単結晶化が困難であった全率固溶型の状態図を有する多元系のバルク単結晶を簡易に作製することができる。したがって、このようなバルク単結晶を利用する種々の工業分野に適用することができる。特にInGaAsなどのGaAs系半導体バルク単結晶を簡易に作製することができ、光通信用の高効率及び高温特性を有する基板材料の提供が可能となる。また、Si系バルク単結晶を簡易に作製することができ、高性能化された新規な電子デバイスの提供が可能となる。

20

フロントページの続き

特許法第30条第1項適用 The 15th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy and 11th Biennial Workshop on OMVPE and the 3rd International Symposium on Lasers and Nonlinear optical Materialsの合同要旨集(平成15年7月20日)第46頁に発表

(72)発明者 藤原 航三
宮城県仙台市太白区萩ヶ丘四丁目6番-307

(72)発明者 宇治原 徹
宮城県多賀城市丸山1丁目16-14-34

審査官 鮎沢 輝万

(56)参考文献 特開平08-231293(JP,A)
特開2000-203990(JP,A)
特開2000-169277(JP,A)
特開2002-274998(JP,A)
特開平08-143396(JP,A)
特公昭40-026525(JP,B1)
Y.AZUMA et al., Observation of geometrical selection of SiGe bulk crystal using EBSP measurement and its utilization for restraining polycrystallization, Abstract Book 15th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy and 11th Biennial Workshop on OMVPE and 3rd International Symposium on Lasers and Nonlinear optical Materials, 2003年, p.46
我妻幸長、他6名, SiGeバルク結晶の面方位競合関係の観察及びその多結晶化の抑制への応用, 第64回応用物理学会学術講演会講演予稿集第1分冊, 応用物理学会, 2003年 8月30日, p.243

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B	11/00
C01G	17/00
C01G	28/00
C30B	29/42