(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3731225号
(P3731225)
(45)発行日　平成18年1月5日(2006.1.5)　(24)登録日　平成17年10月21日(2005.10.21)

(51)Int.Cl.		F I		
C30B 27/00	(2006.01)	C30B	27/00	
C30B 11/00	(2006.01)	C30B	11/00	Z
C30B 29/40	(2006.01)	C30B	29/40	501C
C30B 29/48	(2006.01)	C30B	29/48	

請求項の数 15　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願平7-233047
(22)出願日　平成7年9月11日(1995.9.11)
(65)公開番号　特開平9-48691
(43)公開日　平成9年2月18日(1997.2.18)
審査請求日　平成14年8月27日(2002.8.27)
(31)優先権主張番号　特願平7-128163
(32)優先日　平成7年5月26日(1995.5.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002130
住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号
(74)代理人　100064746
弁理士　深見　久郎
(74)代理人　100085132
弁理士　森田　俊雄
(74)代理人　100091409
弁理士　伊藤　英彦
(72)発明者　川瀬　智博
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号　住友電気工業株式会社　伊丹製作所内
(72)発明者　龍見　雅美
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号　住友電気工業株式会社　伊丹製作所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法およびその製造用るつぼ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から、単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造する方法であって、
るつぼの内側の面を、前記多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体と、ガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップと、
前記被覆されたるつぼ内に、前記多結晶の化合物を配置するステップと、
前記多結晶の化合物がその中に配置された前記被覆されたるつぼを、加熱手段中に配置するステップと、
前記加熱手段中に配置されたるつぼを前記加熱手段により加熱して、前記るつぼ中で前記多結晶の化合物を溶融するステップと、
前記るつぼと前記溶融した化合物とを冷却して、単結晶の化合物を成長させるステップとを備える、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。
【請求項２】
垂直に配置したるつぼ中で、多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造する方法であって、
前記るつぼの内側の面を、前記多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体と、ガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップと、
単結晶の前記化合物からなる種結晶を、前記るつぼの底部に配置するステップと、
前記るつぼの残部に、多結晶の前記化合物を配置するステップと、

前記種結晶と前記多結晶の化合物がその中に配置されたるつぼを、上部の高温域と下部の低温域とを作ることができる垂直に配置した炉の中に配置するステップと、
前記炉の位置および前記上部の高温域の温度を調節することにより、前記るつぼ中で前記種結晶の一部を固体の状態に保ちながら前記多結晶の化合物を溶融するステップと、
前記下部の低温域の温度を単結晶の前記化合物の融点未満に設定し、かつ、前記上部の高温域の温度を前記融点よりも高く設定することにより、固－液界面を作るステップと、
前記下部の低温域および前記上部の高温域における前記温度設定を実質的に保持しながら、前記炉および前記固－液界面を上方に垂直に移動させることにより、単結晶の前記化合物を成長させるステップとを備える、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項３】
前記るつぼの内側の面を粉末固体とガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップは、
前記るつぼの内側の面に、前記粉末固体とシラノール化合物とを含む混合液を施与するステップと、
前記混合液が施与されたるつぼを真空加熱することにより、前記るつぼの内側の面上に前記粉末固体と酸化シリコンからなるガラス状物質とを含む被膜を形成するステップとを備える、請求項１または請求項２記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項４】
前記ガラス状物質は、前記多結晶の化合物の融点よりも低い軟化点を有することを特徴とする、請求項１または請求項２記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項５】
前記ガラス状物質は、B_2O_3を含む、請求項４記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項６】
前記ガラス状物質は、B_2O_3とSiO_2との混合物を含む、請求項４記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項７】
前記粉末固体は、窒化ボロンを含む、請求項１～請求項６のいずれかに記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項８】
前記窒化ボロンの粒径は、平均粒径として０．０５μｍ以上、１０μｍ以下である、請求項７記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項９】
前記被覆される前の前記るつぼの内側の面は、最大高さR_{max}が１０～１５０μｍであり、中心線平均粗さR_aが３～１５μｍである、表面粗さを有している、請求項１～請求項８のいずれかに記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項１０】
前記るつぼの底部に配置する前に、前記種結晶の外表面を粉末固体とガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップをさらに備える、請求項２記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項１１】
前記るつぼの底部に前記種結晶を配置した後、前記るつぼと前記種結晶との隙間を、粉末固体とガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップをさらに備える、請求項１０記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項１２】
前記ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物は、ヒ化ガリウムを含む、請求項１～請求項１１のいずれかに記載のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。

【請求項１３】
多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から、単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造する方法であって、
るつぼの内側の面を、ガラス状物質からなるバインダを介して、前記多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体で被覆するステップと、
前記被覆されたるつぼ内に、前記多結晶の化合物を配置するステップと、
前記多結晶の化合物がその中に配置された前記被覆されたるつぼを、加熱手段中に配置するステップと、
前記加熱手段中に配置されたるつぼを前記加熱手段により加熱して、前記るつぼ中で前記多結晶の化合物を溶融するステップと、
前記るつぼと前記溶融した化合物とを冷却して、単結晶の化合物を成長させるステップとを備える、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法。
【請求項１４】
多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から、単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造するためのるつぼであって、
前記るつぼは、その内側の面に被膜が形成されており、
前記被膜は、前記多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体と、ガラス状物質とからなる、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造用るつぼ。
【請求項１５】
多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から、単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造するためのるつぼであって、
前記るつぼは、その内側の面に被膜が形成されており、
前記被膜は、前記多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体と、ガラス状物質のバインダとからなる、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造用るつぼ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法に関するものであり、特に、発光ダイオード（ＬＥＤ）、レーザダイオード等の光電子分野や、トランジスタ等の電子分野に利用される、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
ＩＩＩ－Ｖ族およびＩＩ－ＶＩ族化合物半導体単結晶としては、たとえば、ヒ化ガリウム（ＧａＡｓ）、リン化ガリウム（ＧａＰ）、リン化インジウム（ＩｎＰ）およびテルル化カドミウム（ＣｄＴｅ）等が挙げられる。
【０００３】
これらの化合物半導体単結晶は、従来、水平ブリッジマン法（ＨＢ法）、液体封止引上げ法（ＬＥＣ法）、垂直ブリッジマン法（ＶＢ法）および垂直温度勾配法（ＶＧＦ法）等様々な工業的方法により製造されることが知られている。
【０００４】
これらの方法のうち、たとえば、ＶＢ法による化合物半導体単結晶の製造は、以下のように行なわれる。
【０００５】
一般に、ＶＢ法は、１以上の高温域および１以上の低温域を有する垂直炉を使用する。これらの領域は、約５～２０℃／ｃｍの温度勾配を有する遷移域によって分けられた温度の比較的均一な高温域と、温度の比較的均一な低温域からなる炉の温度プロファイルを提供するように設計される。
【０００６】

まず、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を含有するのに適した、垂直に配置したるつぼ（通常、ｐＢＮで構成される）が、密閉されたアンプル中に配置される。単結晶の成長は、るつぼ－アンプル集合体を不動に保持しながら、炉をゆっくりと上昇させることによって進行される。

【０００７】

ＶＢ法による化合物半導体の製造は、るつぼの底部に単結晶の種結晶を配置するステップと、多結晶の物質をるつぼ中に入れるステップと、るつぼをアンプル中に配置した後アンプルを密封し、このるつぼ－アンプル集合体を上述の垂直に配置された炉の内側の台座に配置するステップと、多結晶の物質および単結晶の種結晶の上部をその融点以上に加熱するステップと、多結晶物質の溶融によって得られた融液の長さだけ炉を上方に動かして、固体の単結晶物質を生成するステップとを備えている。

【０００８】

このように製造されたＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体単結晶のインゴットは、次にるつぼから取出され、種々の電子または光電子用途のためのウエハへとスライスされる。

【０００９】

このように構成されるＶＢ法は、他の方法に比べて欠陥密度の低い良質の結晶を低コストで製造できる方法として、有望視されている。しかしながら、このＶＢ法によっても、結晶欠陥の発生の問題は完全には解決されたとは言えない。

【００１０】

すなわち、るつぼ等の容器と結晶との間の熱膨張率差などにより、接触部に熱応力が発生する結果、転位が生じ、この転位が集中することによって多結晶化が生じるという問題があった。

【００１１】

この多結晶化を防止するためには、容器と結晶の相互作用を小さくするために、容器と結晶との接触面での摩擦係数を小さくすることが有効である。具体的には、容器と原料融液とを濡れにくくすること、または、潤滑剤を使用することが考えられる。

【００１２】

従来、容器と原料融液との濡れ性を改善する方法としては、たとえば、容器の材質として石英を用いることが検討されている。この方法によれば、ボロンの汚染がなくなるという長所を有しているが、石英からなる容器の大型化が困難なことから、工業的製造に適さないという欠点を有していた。

【００１３】

一方、潤滑剤を使用する方法としては、たとえば、液体の酸化ホウ素（B_2O_3）を使用する方法が検討されている。なお、このB_2O_3の使用は、溶融または結晶化したＧａＡｓ等の化合物から砒素（Ａｓ）等の揮発性成分の分解および揮発を防止する作用も兼ね備えている。この方法によれば、容器と結晶との潤滑性が改善され、多結晶化の防止に効果がある。しかしながら、室温ではB_2O_3が固体となるため、結晶とるつぼが固着し、パイロリティック・ボロン・ナイトライド（ｐＢＮ）製るつぼの場合には、ｐＢＮが剥離してるつぼの寿命が低下してしまうという問題があった。

【００１４】

また、たとえば、シリコン（Ｓｉ）ドープＧａＡｓ単結晶の成長においては、ＧａＡｓ融液とB_2O_3の界面において、ドーパントのＳｉとB_2O_3中のホウ素（Ｂ）との置換反応が起こるため、Ｓｉドープ量のばらつきが大きくなるとともに、Ｂ濃度が高くなってしまうという問題があった。

【００１５】

そこで、特開平３－１２２０９７号公報（以下「先行技術」という）には、このような従来の多結晶化防止方法を改善する方法が開示されている。

【００１６】

この先行技術は、B_2O_3の代わりにるつぼの内側の面を粉末固体でコートすることを特

徴とし、具体的には、固体の窒化ボロン（ＢＮ）を使用することを特徴としている。
【００１７】
この先行技術によれば、液体のB_2O_3を使用した場合のように結晶とるつぼとが固着することがないため、るつぼの長寿命化に効果がある。
【００１８】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、先行技術に開示された条件のみでは、ＢＮ粉末のるつぼへの付着力は十分なものではなく、ＢＮ粉末をるつぼ内面に均一に付着させることができないという問題があった。
【００１９】
すなわち、この先行技術によれば、ＢＮ粉末の施与の方法として、たとえば粉末を乾燥した形でるつぼ内側表面に振りかける方法、または、たとえば水とアルコールとの混合物等からなるキャリア液体と粉末固体とのスラリーをるつぼの内側に施与した後、キャリア液体を蒸発させる方法がとられている。そのため、ＢＮ粉末のるつぼへの付着力が小さく、施与したＢＮ粉末がるつぼから脱落してしまうという問題があった。
【００２０】
図１４は、先行技術によるＧａＡｓ単結晶の製造における、るつぼとＧａＡｓ融液との界面の状態を模式的に示す図である。
【００２１】
図１４を参照して、先行技術によれば、ｐＢＮるつぼ１表面にＢＮ粉末３が施与されているが、一部においてＢＮ粉末脱落部分Ａが存在している。このような粉末脱落部分Ａにおいては、るつぼ１とＧａＡｓ融液２との濡れが生じ、摩擦力が発生することにより多結晶化による結晶欠陥が発生するという問題があった。
【００２２】
また、ＢＮ粒子３の粒径が大きい場合にも、ＧａＡｓ融液２とＢＮ粒子３との濡れが生じ、同様に結晶欠陥が発生してしまうという問題があった。
【００２３】
この発明の目的は、上述の問題点を解決し、多結晶化を有効に防止することにより、結晶欠陥の少ないＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶を工業的に製造することができる方法を提供することにある。
【００２４】
【課題を解決するための手段】
請求項１の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から、単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造する方法であって、るつぼの内側の面を、多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体と、ガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップと、被覆されたるつぼ内に多結晶の化合物を配置するステップと、多結晶の化合物がその中に配置された被覆されたるつぼを、加熱手段中に配置するステップと、加熱手段中に配置されたるつぼを加熱手段により加熱して、るつぼ中で多結晶の化合物を溶融するステップと、るつぼと溶融した化合物とを冷却して、単結晶の化合物を成長させるステップとを備えている。
【００２５】
請求項２の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、垂直に配置したるつぼ中で多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造する方法であって、るつぼの内側の面を、多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体と、ガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップと、単結晶の化合物からなる種結晶をるつぼの底部に配置するステップと、るつぼの残部に多結晶の化合物を配置するステップと、種結晶と多結晶の化合物がその中に配置されたるつぼを、上部の高温域と下部の低温域とを作ることができる垂直に配置した炉の中に配置するステップと、炉の位置および上部の高温域の温度を調節することに

より、るつぼ中で種結晶の一部を固体の状態に保ちながら多結晶の化合物を溶融するステップと、下部の低温域の温度を単結晶の化合物の融点未満に設定し、かつ、上部の高温域の温度を融点よりも高く設定することにより、固－液界面を作るステップと、下部の低温域および上部の高温域における温度設定を実質的に保持しながら、炉および固－液界面を上方に垂直に移動させることにより、単結晶の化合物を成長させるステップとを備えている。

【００２６】

請求項３の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項１または請求項２の発明において、るつぼの内側の面を粉末固体とガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップは、るつぼの内側の面に粉末固体とシラノール化合物とを含む混合液を施与するステップと、混合液が施与されたるつぼを真空加熱することにより、るつぼの内側の面上に粉末固体と酸化シリコンからなるガラス状物質とを含む被膜を形成するステップとを含んでいる。

【００２７】

なお、るつぼの内側の面に粉末固体とシラノール化合物とを含む混合液を施与する方法としては、たとえば、るつぼ内面に混合液を液状態で塗付けしてもよいし、または、るつぼ内面に混合液を噴霧してもよい。

【００２８】

また、るつぼの内側の面への混合液の施与は、二度以上の重ね塗付けにより行なわれることが好ましい。一度塗付けにより厚い被膜を形成しようとすると、膜にクラックが入ったり、膜がるつぼから剥離しやすくなってしまうからである。なお、重ね塗りの際には、１層目について一旦焼付けを行なってから、次の層を形成する必要がある。

【００２９】

さらに、るつぼへの混合液施与後の真空加熱処理は、５００℃以上の温度で１時間以上、より好ましくは、１０００℃前後の温度で２～３時間行なうことが好ましい。

【００３０】

なお、真空加熱処理により、塗付けられた混合液中のシラノールは、加熱重合反応により酸化シリコン（SiO_2）に変化する。

【００３１】

請求項４の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項１または請求項２の発明において、ガラス状物質は、多結晶の化合物の融点よりも低い軟化点を有することを特徴としている。

【００３２】

請求項５の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項４の発明において、ガラス状物質は三酸化二ホウ素（B_2O_3）を含んでいる。

【００３３】

請求項６の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項４の発明において、ガラス状物質は三酸化二ホウ素（B_2O_3）と二酸化硅素（SiO_2）との混合物を含んでいる。

【００３４】

請求項７の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項１～請求項６のいずれかの発明において、粉末固体は窒化ボロンを含んでいる。

【００３５】

なお、この発明において、粉末固体としては、窒化ボロンの他にグラファイト等の潤滑性を有する物質を用いることもできる。

【００３６】

請求項８の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項７の発明において、窒化ボロンの粒径は、平均粒径として０．０５μｍ以上、１０μｍ以下である。

【００３７】

平均粒径が１０μｍより大きいと、濡れやすくなり、結晶欠陥が発生しやすくなるからである。

【００３８】

なお、この明細書において、窒化ボロンの粒径は、図１６に示すように、たとえば窒化ボロン（ＢＮ）の１次粒子１０が集合して２次粒子２０のようになっている場合であっても、１次粒子１０の粒径として定義する。

【００３９】

請求項９の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項１～請求項８のいずれかの発明において、被覆される前のるつぼの内側の面は、最大高さR_{max}が１０～１５０μｍであり、中心線平均粗さR_aが３～１５μｍである、表面粗さを有している。

【００４１】

ここで、「最大高さR_{max}」とは、断面曲線からその平均線の方向に評価長さＬｍの部分を抜取り、平均線に平行な２直線でその断面曲線を挟んだとき、この２直線の間隔を縦倍率の方向に測定した値をいう。

【００４２】

なお、「断面曲線」とは、測定面の平均表面に直角な平面で測定面を切断したとき、その切り口に現れる輪郭をいう。また、「平均線」とは、断面曲線の抜取り部分において、被測定面の幾何学的形状を持つ直線で、かつその線から断面曲線までの偏差の自乗和が最小になるように設定した線をいう。

【００４３】

また、「中心線平均粗さR_a」とは、粗さ曲線からその中心線の方向に、評価長さＬｍを抜取り、この抜取り部分の中心線をＸ軸、縦倍率の方向をＹ軸とし、粗さ曲線をＹ（ｘ）で表わしたとき、以下の式によって求められる値をいう。

【００４４】

【数１】

$$Ra = \frac{1}{Lm} \int_0^{Lm} |Y(x)|\, dx$$

【００４５】

なお、「粗さ曲線」とは、断面曲線から低周波成分を除去するような特性を持つ測定方法で求められた曲線をいう。また、「中心線」とは、粗さ曲線の平均線に平行な直線を引いたとき、この直線と粗さ曲線で囲まれる面積が、この直線の両側で等しくなる直線をいう。

【００４６】

以上の表面粗さの指標は、いずれもＪＩＳ　Ｂ０６０１－１９７６にしたがっている。

【００４７】

このようなるつぼ内表面粗さを有することにより、被膜のるつぼへの付着力が向上する。

【００４８】

請求項１０の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項２の発明において、るつぼの底部に配置する前に、種結晶の外表面を粉末固体とガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップをさらに備えている。

【００４９】

なお、被覆する方法は、るつぼ内面に被膜を形成する場合と同様に、粉末固体とシラノール化合物とを含む混合液を種結晶外表面に施与した後、真空加熱するとよい。ただし、真空加熱の際には、種結晶の分解劣化を防ぐため、５００～６００℃程度の温度で行なうことが好ましい。このように種結晶外表面に被膜を形成することにより、種結晶をるつぼ底部に配置した際、るつぼと種結晶との間に隙間ができないため、隙間に浸入した原料融液がるつぼ壁面から固化して多結晶化するのが防止される。

【００５０】
請求項１１の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項１０の発明において、るつぼの底部に種結晶を配置した後、るつぼと種結晶との隙間を、粉末固体とガラス状物質とからなる被膜で被覆するステップをさらに備えている。
【００５１】
なお、被覆する方法は、るつぼ内面に被膜を形成する場合と同様に、粉末固体とシラノール化合物とを含む混合液をるつぼと種結晶との隙間に施与した後、真空加熱するとよい。ただし、真空加熱の際には、種結晶の分解劣化を防ぐため、５００～６００℃程度の温度で行なうことが好ましい。このように、るつぼと種結晶との隙間に被膜を形成することにより、種結晶をるつぼ底部に配置した際、るつぼと種結晶との間の隙間が完全に塞がれるため、隙間に浸入した原料融液が固化して多結晶化するのが防止される。
【００５２】
請求項１２の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、請求項１～請求項１１のいずれかの発明において、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物は、ヒ化ガリウムを含んでいる。
【００５３】
なお、本発明における化合物としては、ヒ化ガリウム（ＧａＡｓ）の他、たとえばＩｎＰ、ＧａＰ等のＩＩＩ－Ｖ族化合物や、ＺｎＳｅ、ＣｄＴｅ等のＩＩ－ＶＩ族化合物等も挙げられる。
【００５４】
請求項１３の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造方法は、多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から、単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造する方法であって、るつぼの内側の面を、ガラス状物質からなるバインダを介して、多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体で被覆するステップと、被覆されたるつぼ内に多結晶の化合物を配置するステップと、多結晶の化合物がその中に配置された前記被覆されたるつぼを加熱手段中に配置するステップと、加熱手段中に配置されたるつぼを前記加熱手段により加熱して、るつぼ中で多結晶の化合物を溶融するステップと、るつぼと溶融した化合物とを冷却して単結晶の化合物を成長させるステップとを備えている。
【００５５】
この発明によれば、るつぼの内側の面が、粉末固体とガラス状物質とからなる被膜で被覆されている。すなわち、請求項１４の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造用るつぼは、多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から、単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造するためのるつぼであって、そのるつぼの内側の面に被膜が形成されており、その被膜は、前記多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体と、ガラス状物質とからなる。また、請求項１５の発明によるＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造用るつぼは、多結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物から、単結晶のＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物を製造するためのるつぼであって、そのるつぼの内側の面に被膜が形成されており、その被膜は、前記多結晶の化合物の融点よりも高い融点を有する粉末固体と、ガラス状物質のバインダとからなる。
【００５６】
図１３は、粉末固体３とガラス状物質１３とからなる被膜により内面が被覆されたるつぼ１と、原料融液２との界面の状態を模式的に示す図である。
【００５７】
図１３を参照して、本発明によれば、各粉末固体３間に位置するガラス状物質１３ａおよび粉末固体３とるつぼ１との間に位置するガラス状物質１３ｂが、バインダとして作用するため、被膜のるつぼへの高い付着力が得られる。そのため、従来のように、被膜がるつぼから剥離する恐れがない。その結果、粉末固体３は、潤滑剤としての効果を十分に発揮することができる。

【００５８】
また、本発明によれば、粉末固体３は、その表面がガラス状物質１３ｃにより被覆されている。SiO_2 等のガラス状物質１３は、ＢＮ等の粉末固体３よりＧａＡｓ融液等の原料融液２と濡れにくい。そのため、濡れによる結晶欠陥の発生を有効に防止することができる。
【００５９】
【実施例】
図１は、ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造工程の一例を示す図である。
【００６０】
以下、図１に示す各工程についてそれぞれ説明する。
（１）　原料前処理工程
まず、ボート法で合成したＧａＡｓ多結晶からなる原料の面取りを行なった。これは、原料のエッジによってるつぼ内面に形成された被膜が剥離されるのを防止するためである。
【００６１】
一方、ＧａＡｓ単結晶からなる種結晶（シード）についても、多結晶原料と同様に面取りを行なった。これは、シードをるつぼ底部に挿入する際、るつぼ内面に形成された被膜が剥離されるのを防止するためのである。
【００６２】
続いて、上述の処理を行なった多結晶原料およびシードについて、その表面の不純物を除去するためにエッチングを行なった。なお、エッチング条件は、以下に示すように通常の条件を用いた。
【００６３】
▲１▼　エッチング条件例１（硫酸系エッチング液使用の場合）
エッチング液組成；硫酸：過酸化水素：水＝３：１：１
エッチング液の温度；６０℃
エッチング時間；多結晶原料については２０分前後、シードについては１～２分
▲２▼　エッチング条件例２（王水使用の場合）
エッチング液組成；硝酸：塩酸＝１：３
エッチング液の温度；室温
エッチング時間；多結晶原料については２０分前後、シードについては８分前後
（２）　るつぼ前処理工程
（例１）
図２は、るつぼ前処理工程の一例を示す図である。
【００６４】
以下、図２を参照して、るつぼ前処理工程について説明する。
（ａ）　混合液の作製
ＢＮ粉末として、平均粒径１０μｍ以下のものを使用した。また、この粒子の酸素濃度は３％以下であった。なお、粒子の酸素濃度は、低い方がドーパントと反応しにくいためより好ましい。
【００６５】
シラノール化合物としては、東京応化製ＯＣＤを用いた。このＯＣＤは、シラノール化合物と溶剤とからなる液体である。
【００６６】
今回の実験においては、無機系Ｔｙｐｅ２（$Si(OH)_4$ ：５．９ｗｔ％含有，溶剤：酢酸エチル）と、有機系Ｔｙｐｅ７（$RnSi(OH)_{4-n}$ ；Ｒはアルキル基を示す。：１２ｗｔ％含有，溶剤：メタノール）の２種を使用した。Ｔｙｐｅ２、Ｔｙｐｅ７ともに、２０ｗｔ％の濃度のものまで使用可能であった。
【００６７】
このようなＢＮ粒子およびシラノール化合物を用いて、以下のように混合液を混合した。

【００６８】
▲１▼　混合液を液状態で使用（液塗付け）する場合
【００６９】
【表１】

	ＢＮ粉末	ＯＣＤ	アセトン
混合液混合例1	Crystal １０μm ３３ｇ	無機系　５．９ｗｔ％ ８７～８８ｇ	使用せず

【００７０】
▲２▼　混合液を噴霧して使用（スプレー）する場合
【００７１】
【表２】

	ＢＮ粉末	ＯＣＤ	アセトン
混合液混合例2	Crystal 0.5 μm １６～２４ｇ	無機系　５．９ｗｔ％ ８７～８８ｇ	８７～８８ｇ
混合液混合例3	Crystal 0.5 μm １６～２４ｇ	無機系　５．９ｗｔ％ １７４～１７６ｇ	使用せず
混合液混合例4	Crystal １０μm ３３ｇ	無機系　５．９ｗｔ％ ８７～８８ｇ	ＯＣＤの１～３倍
混合液混合例5	Crystal １０μm ３３ｇ	無機系　５．９ｗｔ％ １７４～１７６ｇ	使用せず

【００７２】
表２に示すように、スプレーにより混合液を施与する場合には、アセトンを混合することが好ましい。
【００７３】
このようにアセトンを混合する第１の理由は、スプレー塗付性の向上にある。ＯＣＤの溶剤である酢酸エチルまたはメタノールは揮発性が低いため、連続して塗付けすると液状になり、乾燥後割れたりまだらになりやすい。また、ＯＣＤは粘度が高いため、スプレー粒子が細かい霧になりにくく、均一な膜を形成することが難しい。そこで、このようにアセトンを混合することにより、揮発性がよく、液状になりにくいという効果が得られる。ま

た、細かい霧状になるため、均一な膜が得られるという効果も得られる。

【００７４】

さらに、アセトンを混合する第２の理由は、膜の内部歪み低減にある。

ＯＣＤ比率が高いと、ＧａＡｓ融液には濡れにくいが、膜が硬くなり、内部歪みが大きくなる。内部歪みの大きい膜は、割れたり、クラックが入ったりして剥離しやすい。そこで、このようにアセトンを混合することにより、ＯＣＤ濃度が低くなるため、膜の内部歪みが小さくなり、クラックや剥離が起こりにくくなるという効果が得られる。

【００７５】

なお、混合液において、ＢＮ粉末の粒子径およびアセトン混合比について検討を行なった結果を、以下の表３および表４に併せて示す。表３および表４において「欠陥」とは、転位または多結晶等の発生をいう。

【００７６】

【表３】

ＢＮ粒子径	0.5 μm（１μm以下）		１０μm	
潤滑性	良好	欠陥少ない	悪い	欠陥多い
濡　れ	少ない	ツイン少ない 欠陥少ない	強い （多い）	ツイン多い 欠陥多い
表面平滑性	良好	ツイン少ない	悪い	ツイン多い

【００７７】

【表４】

アセトン混合比	少　な　い（ＯＣＤ濃度高い）		多　い（ＯＣＤ濃度低い）	
膜　質	硬い	膜割れやすい	軟らかい	膜割れ難い
膜内部応力	大きい	剥離しやすい	小さい	剥離し難い
濡　れ	濡れ難い	欠陥入り難い	濡れやすい	欠陥入りやすい

【００７８】
（ｂ）　るつぼへの混合液の施与
るつぼへの混合液の施与は、るつぼ内面に混合液を液状態で塗付け（液塗付け）するか、または、混合液を噴霧（スプレー）する方法により行なうことができる。
【００７９】
図３は、混合液をスプレーしてるつぼに施与する状態を示す図である。
図３を参照して、ｐＢＮるつぼ１に噴霧器６を用いて混合液５をスプレー塗付けする際には、ハンドヒータ４により、るつぼを５０～１５０℃に加熱しながら行なうとよい。スプレー塗付けした混合液中の溶剤を早く乾燥させて、混合液が垂れ落ちるのを防ぐことができるからである。
【００８０】
また、スプレー塗付けの際に、るつぼ上方の開口部１ａからスプレーすると、噴霧液がるつぼ壁ではね返されるため、るつぼ下部のシード設置部１ｃおよびテーパ部１ｂに混合液５が付着しにくい。そこで、シード設置部１ｃ側から吸引を行なうことにより、テーパ部１ｂおよびシード設置部１ｃへの混合液５の付着が改善される。
【００８１】
図５は、本発明に用いられるるつぼの一例を示す断面図である。
図５を参照して、このるつぼ１は、その内部表面に細かい凹凸が形成されている。このようなるつぼを用いることにより、るつぼの内側の面に形成された被膜が剥離しにくくなるという効果が得られる。なお、表面凹凸の大きさとしては、たとえば、最大高さR_{max}が１０～１５０μｍであり、中心線平均粗さR_aが３～１５μｍのものが用いられるとよい。
【００８２】
さらに、るつぼ内面に混合液を施与する際には、一度に厚く塗付けると、被膜にクラックが入ったり、被膜が剥離しやすくなる。そこで、るつぼへの混合液の塗付けは、二度以上に分けて行なうことが好ましい。
【００８３】
たとえば、一度の塗付けで好ましい膜の厚さは、液塗付けの場合は５０～５００μｍであり、一方、スプレーの場合は５０～１０００μｍである。したがって、二度塗付けを行なう際には、たとえば、表５に示すような４種類の塗付け方法が考えられる。
【００８４】
【表５】

	一　層　目	二　層　目
例　1	液塗付け	スプレー
例　2	スプレー	スプレー
例　3	液塗付け	液塗付け
例　4	スプレー	液塗付け

【００８５】
なお、二度以上の重ね塗付けを行なう際には、二度目の塗付けを行なう前に、一度目の塗付けによる膜に対して一旦１０００℃程度の加熱処理を行なうことが好ましい。この加熱

処理により、一度目の塗付けによる膜の強度が高くなり、その後に重ね塗付けをした際にも膜が割れることがないからである。

【００８６】

（ｃ）　シードへの混合液の施与

シードへの混合液の施与は、シードを混合液中に浸漬（液付け）するか、または、混合液をシード外表面に噴霧（スプレー）する方法により行なうことができる。

【００８７】

なお、液付けの場合は、たとえば表１に示す混合液混合例１の混合液の使用が好ましく、一方、スプレーの場合は、たとえば表２に示す混合液混合例２の使用が好ましい。

【００８８】

このようにシードに被膜を形成するのは、以下のような理由による。

すなわち、シードとるつぼとの間にＧａＡｓ融液が浸入すると、シード側からではなく、るつぼ壁面側から融液が固化し、多結晶化する恐れがある。そこで、このようにシードに被膜を形成することにより、シードとるつぼとの間に隙間が生じるのを防ぎ、ＧａＡｓ融液の浸入を防止することができるからである。

【００８９】

図６は、シードを混合液中に浸漬してシードに混合液を施与する状態を示す図である。

【００９０】

図６を参照して、シード７のうち、先端部７ａを除く部分を混合液５中に浸漬し、るつぼ底部に設置する際には、この先端部７ａから挿入するとよい。

【００９１】

（ｄ）　るつぼおよびシードの真空加熱

無機系ＯＣＤは、真空中で加熱することにより、加熱重合反応により、$Si(OH)_4$ から水が除去されて、SiO_2（石英ガラス）になる。

【００９２】

一方、有機系ＯＣＤを真空中で加熱した場合には、SiO_2 以外に、微量ながらグラファイトが残存する。このグラファイトはＧａＡｓ融液と濡れやすいため、濡れによる結晶欠陥（転位）の発生を引き起こす可能性がある。

【００９３】

以下、表６に、るつぼおよびシードの好ましい真空加熱条件を示す。

【００９４】

【表６】

	真空度	温度	保持時間
るつぼ	10^{-2}～10^{-8} Torr（好ましくは 10^{-6}～10^{-8} Torr）	１０００℃前後	１時間以上（好ましくは２～３時間）
シード	10^{-2}～10^{-8} Torr（好ましくは 10^{-6}～10^{-8} Torr）	５００～６００℃	３０分以上（好ましくは２～３時間）

【００９５】
なお、加熱温度は、５００℃以上であればSiO_2の生成に問題はない。ただし、ｐＢＮるつぼは、たとえば１５００℃程度の高温での加熱も可能であるが、ＧａＡｓシードは、ＧａＡｓの分解劣化を防ぐために、５００～６００℃での加熱が適当であると考えられる。
【００９６】
また、真空度については、SiO_2の生成に特に影響を及ぼすものではなく、水を除去することさえできれば、たとえば窒素（N_2）、アルゴン（Ａｒ）等のガス気流中でもよいと考えられる。
【００９７】
図４は、混合液を施与したるつぼを真空加熱する状態を示す図である。
図４を参照して、混合液５を施与したるつぼ１を石英容器８内に配置し、真空ポンプで石英容器８内を真空状態にしながら、外部からヒータ１４により加熱を行なう。
【００９８】
また、図７は、混合液を施与したシードを真空加熱する状態を示す図である。図７を参照して、混合液５を施与したシード７を、真空中でヒータ２４により加熱処理する。
【００９９】
このような真空加熱処理により、るつぼ内面とシード外表面には、ＢＮ粉末とSiO_2とからなる被膜が形成される。
【０１００】
（ｅ）　シード取付け
上述のようにして外表面に被膜を形成したシードを、内面に被膜が形成されたるつぼ内に挿入し、るつぼ底部に配置する。
【０１０１】
このとき、シード先端部にエッジがあると、るつぼの内面に形成された被膜を剥離してしまうので、シードは面取りをした側からるつぼ内へ挿入することが好ましい。
【０１０２】
また、シード取付け後は、るつぼからシードが落ちないように、るつぼの底部にＢＮまたはｐＢＮ製のキャップまたは栓３１を取付けるのが好ましい。
【０１０３】
（ｆ）　るつぼとシードの隙間充填

上述のようにシードをるつぼ底部に取付けた際には、るつぼとシードとの間に隙間ができることがある。この隙間にＧａＡｓ融液が浸入すると、その部分から固化が始まり、多結晶化する恐れがある。

【０１０４】

そこで、以下のように、るつぼとシードとの隙間を充填することが好ましい。まず、るつぼとシードとの隙間に、混合液を施与する。混合液の施与は、隙間に混合液をスポイトで滴下して充填するか、または、混合液を隙間に噴霧（スプレー）する方法により行なうことができる。スプレーによる場合は、施与後にシード上端面に付着した混合液を拭取ることが必要である。また、スプレー前に予め、混合液が付着しないようにシード上端面をマスキングしておいてもよい。

【０１０５】

なお、滴下充填の場合は、たとえば表１に示す混合液混合例１の混合液の使用が好ましく、一方、スプレーの場合は、たとえば表２に示す混合液混合例２の使用が好ましい。

【０１０６】

図８は、るつぼとシードとの隙間が充填された状態を示す断面図であり、図９は、図８のＩＸ部分の部分拡大断面図である。

【０１０７】

図８および図９を参照して、被膜１５がその内面に形成されたるつぼ１と、被膜７５がその外表面に形成されたシード７との隙間９に、混合液５が充填されている。

【０１０８】

（ｇ）　真空加熱

次に、充填した混合液を加熱重合させるため、真空加熱処理を行なう。真空加熱条件の一例としては、シードにダメージを与えない温度である５００～６００℃の温度で２～３時間の加熱を、真空度10^{-6}～10^{-8}Ｔｏｒｒの雰囲気下で行なうとよい。

【０１０９】

このような真空加熱処理により、るつぼとシードとの隙間には、ＢＮ粉末とSiO_2とからなる被膜が形成される。

【０１１０】

（例２）

上述の例１においては、るつぼ内面およびシード外表面を被覆する被膜が、粉末固体としてのＢＮと、ガラス状物質としてのSiO_2のみとからなる場合について説明したが、ガラス状物質としてSiO_2のみを使用した場合には、ＧａＡｓの融点において軟化しない。

【０１１１】

しかしながら、たとえば、ガラス状物質として、▲１▼B_2O_3または▲２▼B_2O_3とSiO_2との混合物を使用した場合には、ＧａＡｓの融点において軟化が生じる。その結果、バインダとしてのガラス状物質が潤滑剤としてのＢＮ粒子の動きを阻害することがないため、本発明におけるＢＮ粉末粒子の潤滑剤としての効果を、さらに高めることができる。

【０１１２】

そこで、以下、ガラス状物質として▲１▼B_2O_3または▲２▼B_2O_3とSiO_2との混合物を使用した場合について、被膜の形成方法およびその効果について説明する。

【０１１３】

▲１▼　ガラス状物質としてB_2O_3を使用した場合

（ａ）　被膜の形成方法

（方法１）

まず、るつぼの内側の面に、ＢＮ粉末を施与する。次に、このようにＢＮ粉末が施与されたるつぼを、酸素（O_2）ガス、またはO_2混合ガス雰囲気下で、９００℃～１２００℃の温度で加熱する。すると、ＢＮ粉末の表面が、下記に示す式（１）の反応に従い酸化される。

【０１１４】
４ＢＮ＋３O_2 →２B_2O_3 ＋２N_2 … （１）
その結果、るつぼの内側の面に、ＢＮ粉末とB_2O_3とからなる被膜が形成される。
【０１１５】
（方法２）
まず、ＢＮ粉末とホウ酸（H_3BO_3）粉末とを混合した後、さらに、水またはアルコール等の溶媒と混合して、混合液を作製する。次に、このようにして作製した混合液を、るつぼの内側の面またはシードの外表面に塗布する。続いて、このように混合液が塗布されたるつぼを、窒素（N_2）ガス、アルゴン（Ａｒ）ガスまたはO_2ガス雰囲気下で、３００℃～１２００℃の温度で熱処理する。一方、混合液が塗布されたシードについては、N_2ガスまたはＡｒガス雰囲気下で、３００℃～６００℃の温度で熱処理する。
【０１１６】
その結果、るつぼの内側の面またはシードの外表面に、ＢＮ粉末粒子とB_2O_3とからなる被膜が形成される。
【０１１７】
（方法３）
まず、ＢＮ粉末と酸化ホウ素（B_2O_3）粉末とを混合した後、さらに、水またはアルコール等の溶媒と混合して、混合液を作製する。なお、混合液作製の際には、B_2O_3粉末を予め水またはアルコール等の溶媒に溶かした後、さらにＢＮ粉末と混合してもよい。
【０１１８】
次に、このようにして作製した混合液を、るつぼの内側の面またはシードの外表面に塗布する。続いて、このように混合液が塗布されたるつぼを、N_2ガス、ＡｒガスまたはO_2ガス雰囲気下で、３００℃～１２００℃の温度で熱処理する。一方、混合液が塗布されたシードについては、N_2ガスまたはＡｒガス雰囲気下で、３００℃～６００℃の温度で熱処理する。
【０１１９】
その結果、るつぼの内側の面またはシードの外表面に、ＢＮ粉末粒子とB_2O_3とからなる被膜が形成される。
【０１２０】
（ｂ） 効果
ガラス状物質としてSiO_2を使用する場合と比較して、Ｓｉが原料融液中へ混入する恐れが全くないため、特に、半絶縁性結晶の製造において有効である。
【０１２１】
▲２▼ ガラス状物質としてB_2O_3とSiO_2との混合物を使用した場合
（ａ） 被膜の形成方法
（方法１）
まず、ＢＮ粉末とシラノール化合物とを混合して、混合液を作製する。シラノール化合物としては、たとえば、前述のＯＣＤを用いることができる。次に、このようにして作製した混合液を、るつぼの内側の面に施与する。続いて、混合液が施与されたるつぼに、酸化処理を施す。この酸化処理により、混合液中のＢＮ粉末が酸化されて、一部がB_2O_3に変化し、また、シラノールは酸化シリコン（SiO_2）に変化する。
【０１２２】
その結果、るつぼの内側の面に、ＢＮ粒子と、B_2O_3とSiO_2との混合物とからなる被膜が形成される。
【０１２３】
（方法２）
まず、ＢＮ粉末とB_2O_3粉末とシラノール化合物とを混合して、混合液を作製する。シラノール化合物としては、たとえば、前述のＯＣＤを用いることができる。また、B_2O_3粉末の代わりに、ホウ酸（H_3BO_3）粉末を用いてもよい。
【０１２４】

次に、このようにして作製した混合液を、るつぼの内側の面またはシードの外表面に施与する。続いて、混合液が施与されたるつぼを、窒素（N_2）ガス、アルゴン（Ａｒ）ガスまたは酸素（O_2）ガス雰囲気下で、３００℃～１２００℃の温度で熱処理する。一方、混合液が施与されたシードについては、N_2 ガスまたはＡｒガス雰囲気下で、３００℃～６００℃の温度で熱処理する。

【０１２５】

その結果、るつぼの内側の面またはシードの外表面に、ＢＮ粒子と、B_2O_3 とＳｉO_2 との混合物とからなる被膜が形成される。

【０１２６】

（方法３）

まず、ＢＮ粉末とＳｉO_2 粉末とB_2O_3 粉末とを混合した後、さらに、水、アルコール等の溶媒と混合して、混合液を作製する。なお、B_2O_3 粉末の代わりに、ホウ酸（H_3BO_3）粉末を用いてもよい。

【０１２７】

次に、このようにして作製した混合液を、るつぼの内側の面またはシードの外表面に塗布する。続いて、混合液が塗布されたるつぼを、N_2 ガス、ＡｒガスまたはO_2 ガス雰囲気下で、３００℃～１２００℃の温度で熱処理する。一方、混合液が塗布されたシードについては、N_2 ガスまたはＡｒガス雰囲気下で、３００℃～６００℃の温度で熱処理する。

【０１２８】

その結果、るつぼの内側の面またはシードの外表面に、ＢＮ粒子と、B_2O_3 とＳｉO_2 との混合物とからなる被膜が形成される。

【０１２９】

（方法４）

まず、ＢＮ粉末とＳｉO_2 粉末とを混合した後、さらに、水、アルコール等の溶媒と混合して、混合液を作製する。次に、このようにして作製した混合液を、るつぼの内側の面に塗布する。続いて、混合液が塗布されたるつぼに、酸化処理を施す。

【０１３０】

その結果、るつぼの内側の面に、ＢＮ粒子と、B_2O_3 とＳｉO_2 との混合物とからなる被膜が形成される。

【０１３１】

（ｂ）　効果

被膜中のガラス状物質としては、B_2O_3 のみを用いても、十分にバインダとしての効果が得られるが、B_2O_3 は、以下に示すような吸湿による影響を受けやすい物質である。

【０１３２】

すなわち、B_2O_3 は、吸湿によってホウ酸（H_3BO_3）に変化し、このH_3BO_3 は、粘着力がなく、加熱により飛散してしまうという性質を有する。

【０１３３】

したがって、B_2O_3 がH_3BO_3 に変化してしまった場合には、被膜の付着力が低下し、原料融解までの加熱により飛散してしまうために、被膜中のバインダとしてのガラス状物質が欠乏するとともに、被膜が剥離してしまう。その結果、ツインまたはマイクロツインの発生、もしくは多結晶化といった、結晶欠陥が発生する恐れがある。

【０１３４】

そこで、ガラス状物質として、B_2O_3 にＳｉO_2 を添加した混合物を用いることにより、上述した懸念がなくなる。

【０１３５】

たとえば、ＧａＡｓ単結晶の製造においては、添加するＳｉO_2 濃度は、０．１ｍｏｌ％～８０ｍｏｌ％が好ましい。B_2O_3 の軟化点は３００℃～３５０℃であり、ＳｉO_2 の軟化点は１５００℃前後であることから、ＳｉO_2 濃度が８０ｍｏｌ％より大きくなると、B_2O_3 とＳｉO_2 との混合物の軟化点がＧａＡｓの軟化点以上となってしまうからである。一方、ＳｉO_2 の濃度が０．１ｍｏｌ％より小さいと、B_2O_3 が吸湿による影響

を受けてしまうからである。
【０１３６】
また、添加するSiO_2濃度は、好ましくは１ｍｏｌ％～７０ｍｏｌ％、さらに好ましくは５ｍｏｌ％～６０ｍｏｌ％であるとよい。
【０１３７】
また、ＧａＡｓより融点の高いＧａＰ単結晶の製造においては、添加するSiO_2濃度は、０．１ｍｏｌ％～９０ｍｏｌ％、好ましくは１ｍｏｌ％～８０ｍｏｌ％、さらに好ましくは５ｍｏｌ％～７０ｍｏｌ％であるとよい。
【０１３８】
さらに、ＧａＡｓより融点の低いＩｎＰ単結晶の製造においては、添加するSiO_2濃度は、０．１ｍｏｌ％～６５ｍｏｌ％、好ましくは１ｍｏｌ％～５５ｍｏｌ％、さらに好ましくは５ｍｏｌ％～４５ｍｏｌ％であるとよい。
【０１３９】
以下、ガラス状物質として、B_2O_3とSiO_2との混合物を用いるメリットについて、SiO_2濃度が低い場合と高い場合に分けて説明する。
【０１４０】
B_2O_3とSiO_2との混合物において、SiO_2濃度が低いとき、すなわち、B_2O_3濃度が高いときには、Ｓｉによる汚染が少ないため、半絶縁性結晶の製造の際に適用するのが好ましい。
【０１４１】
一方、B_2O_3とSiO_2との混合物において、SiO_2濃度が高いとき、すなわち、B_2O_3濃度が低いときには、ドーパントのＳｉとB_2O_3中のホウ素（Ｂ）との置換反応が起こりにくいため、ドーパントのＳｉの濃度低下や、ホウ素（Ｂ）による汚染が少ない。そのため、Ｓｉドープ結晶の製造の際に適用するのが好ましい。また、SiO_2濃度が高くなると、B_2O_3の吸湿によるホウ酸（H_3BO_3）への変化がより効果的に防止されるため、バインダとしての効果が十分に発揮されて被膜の付着力が向上するとともに、加熱時にH_3BO_3が飛散して被膜中のバインダとしてのガラス状物質が欠乏してしまうこともなくなる。
【０１４２】
（３）　原料チャージ
上述の前処理を行なったｐＢＮ製るつぼ内に、ボート法（ＨＢ法）で合成したＧａＡｓ多結晶原料５ｋｇをチャージした。また、ドーパントとしては、高純度シリコン（Ｓｉ）ウエハ１１０ｍｇを使用した。
【０１４３】
なお、石英アンプル内を平衡蒸気圧（１ａｔｍ）に保つため、ＧａＡｓ多結晶原料とともに、高純度砒素（Ａｓ）１ｇをるつぼ内に添加することが好ましい。
【０１４４】
（４）　真空封入
図１０は、石英アンプル封入の状態を示す断面図である。
【０１４５】
上述のように多結晶原料１２をチャージしたるつぼ１を石英アンプル５０内に配置し、石英キャップ５１をして、真空に引きながらバーナ５２を用いて真空封入した。
【０１４６】
なお、るつぼ１内には、ＧａＡｓ多結晶原料１２と、多結晶原料１２で作った窪みに収容されたドーパントとしてのＳｉウエハ２２とがチャージされている。
【０１４７】
（５）　結晶成長
ＧａＡｓ結晶成長は、通常の条件により行なった。
【０１４８】
なお、ＶＢ法は、ヒータの上昇またはアンプルの降下により、種結晶側から温度を低下さ

せて単結晶を成長させる方法である。一方、ＶＧＦ法は、ヒータとアンプルの位置関係は固定し、ヒータの温度プロファイルを変化させることにより種結晶側から温度を低下させて単結晶を成長させる方法である。

【０１４９】

以下に、ＶＢ法による成長条件の一例について説明する。

なお、使用したるつぼおよび石英アンプルのサイズは、それぞれ図１１および図１２に示すとおりであった。

【０１５０】

まず、昇温速度３～５℃／分でヒータ温度を上昇またはアンプルを高温側へ移動し、多結晶原料を融解した。続いて、ヒータ温度を昇温速度５～１０℃／時で上昇させて、種結晶の一部を融解してシーディングを行なった。

【０１５１】

次に、以下のような条件でＶＢ成長を行なった。

高温度帯の温度：１２４５～１２６５℃

低温度帯の温度：１０００～１１５０℃

温度勾配：５～１０℃／ｃｍ

ヒータ移動速度：２～７ｍｍ／時

ヒータ移動距離：３００ｍｍ前後

ＶＢ成長後、ヒータの移動を停止した後、５～１８０℃／時で冷却を行なった。

【０１５２】

冷却は、たとえば成長終了時の温度から室温まで１８０℃／時の速度で行なうことができる。また、結晶欠陥の発生を抑制するために、成長終了時の温度から１０００℃まで１０℃／時の速度で、１０００℃から８００℃まで３０℃／時の速度で、８００℃から６００℃まで５０℃／時の速度で、さらに６００℃から室温まで１００℃／時の速度で、冷却を行なうこともできる。

【０１５３】

なお、このようにして成長した結晶の特性を、表７に示す。

【０１５４】

【表７】

	EPD(ｴｯﾁﾋﾟｯﾄ密度) (cm^{-2})	Si濃度(=ｷｬﾘｱ濃度) (cm^{-3})	ボロン濃度 (cm^{-3})
肩　部	3,000 ～4,000	2×10^{17}	5×10^{15}～5×10^{16}
ミドル部	2,000 ～3,000	4～5×10^{17}	5×10^{15}～5×10^{16}
テール部	500 ～1,000	1.5 ～2×10^{18}	1×10^{16}～1×10^{17}

【０１５５】

なお、表７中における肩部、ミドル部およびテール部は、図１５に示すとおりである。

【０１５６】

（６）　アンプル割出し

結晶成長後、アンプルを割り、ＧａＡｓ単結晶を取出した。

【０１５７】

以上説明した本願発明の実施例による効果について、従来技術と比較した結果を、表８に示す。なお、表８において、従来例とは液体の酸化ホウ素（B_2O_3）を使用した場合を示し、先行技術とは固体の窒化ボロン（ＢＮ）を使用した場合を示している。

【０１５８】

【表８】

	膜付着力	結　晶　性	Si濃度バラツキ (Si ドープ GaAs)	B濃度 (Si 2 ×$10^{17}cm^{-3}$の時)	るつぼ 寿命
従来例	高い	良　好	大 20～30%	高　い 1 ×$10^{18}cm^{-3}$以上	短　い （5回）
先行技術	低い	結晶欠陥発生しやすい	小 5%以内	低　い 5 ×$10^{16}cm^{-3}$以下	長　い (20～30回)
本発明の実施例	高い	良　好	小 5%以内	低　い 5 ×$10^{16}cm^{-3}$以下	長　い (20～30回)

【０１５９】

【発明の効果】

以上説明したように、本願発明によれば、被膜の付着力の向上および濡れ性の改善により、多結晶化が有効に防止され、結晶欠陥の少ないＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶を製造することができる。

【０１６０】

また、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶の成長においても、ドーパントのＳｉとＢＮまたはＢＮ中に含有されるB_2O_3との置換反応がほとんど起こらないため、Ｓｉドープ量のばらつきが小さくなるとともに、Ｂ濃度も低くなるという効果が得られる。

【０１６１】

また、本発明によれば、るつぼの内側の面に形成された被膜にガラス状物質が含まれており、被膜がるつぼから剥離することがないため、均一な被膜を形成することができる。そのため、大型化への対応も容易となり、工業的規模での製造の際に特に効果的である。

【０１６２】

さらに、本発明によれば、被膜の形成によってもるつぼ内面を傷つけることがないため、るつぼ寿命が低下するという問題もない。その結果、低コストでの製造が可能となるという効果も得られる。

【０１６３】

【図面の簡単な説明】

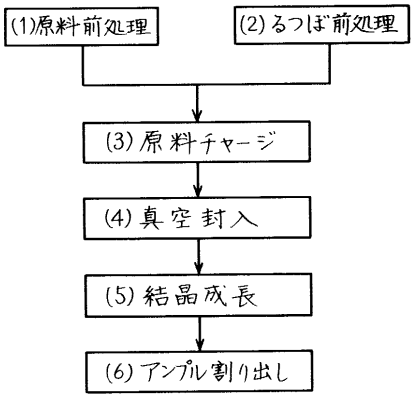
【図１】ＩＩ－ＶＩ族またはＩＩＩ－Ｖ族化合物単結晶の製造工程の一例を示す図である。

【図２】本発明によるるつぼ前処理工程の一例を示す図である。

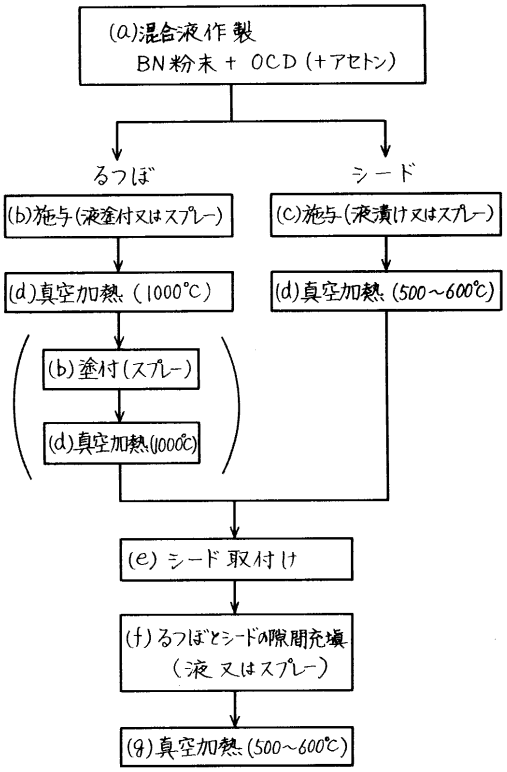
【図３】本発明により混合液をスプレーしてるつぼに施与する状態を示す図である。

【図４】本発明により混合液を施与したるつぼを真空加熱する状態を示す図である。
【図５】本発明に用いられるるつぼの一例を示す断面図である。
【図６】本発明によりシードを混合液中に浸漬してシードに混合液を施与する状態を示す図である。
【図７】本発明により混合液を施与したシードを真空加熱する状態を示す図である。
【図８】本発明によりるつぼとシードとの隙間が充填された状態を示す断面図である。
【図９】図８のＩＸ部分の部分拡大断面図である。
【図１０】石英アンプル封入の状態を示す断面図である。
【図１１】本発明の実施例において使用したるつぼのサイズを示す図である。
【図１２】本発明の実施例において使用した石英アンプルのサイズを示す図である。
【図１３】本発明により粉末固体とガラス状物質とからなる被膜により内面が被覆されたるつぼと原料融液との界面の状態を模式的に示す図である。
【図１４】先行技術によるＧａＡｓ単結晶の製造における、るつぼとＧａＡｓ融液との界面の状態を模式的に示す図である。
【図１５】本発明の実施例により成長した結晶を示す断面図である。
【図１６】ＢＮ粒子の粒子径を説明するための図である。
【符号の説明】
１　ｐＢＮるつぼ
１ａ　開口部
１ｂ　テーパ部
１ｃ　シード設置部
２　ＧａＡｓ融液
３　ＢＮ粉末
５　混合液
６　噴霧器
７　シード
８　石英容器
９　隙間
１２　ＧａＡｓ多結晶原料
１３，１３ａ，１３ｂ，１３ｃ　ガラス状物質
１５，７５　被膜
５０　石英アンプル
５１　石英キャップ
なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

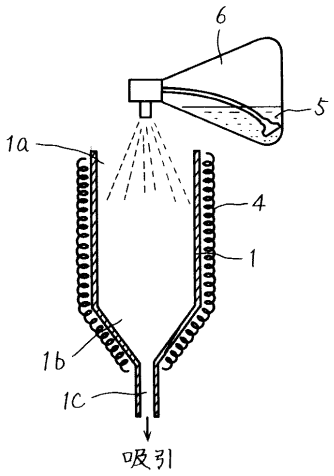
【図１】


(1)原料前処理
(2)るつぼ前処理
(3)原料チャージ
(4)真空封入
(5)結晶成長
(6)アンプル割り出し

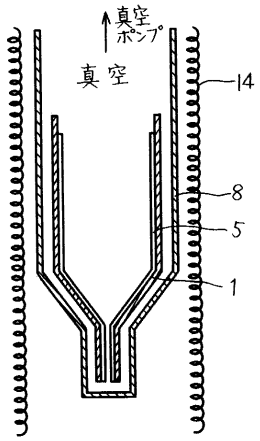
【図２】


(a)混合液作製
BN粉末 + OCD (+アセトン)
るつぼ
シード
(b)施与(液塗付又はスプレー)
(c)施与(液漬け又はスプレー)
(d)真空加熱 (1000℃)
(d)真空加熱 (500~600℃)
(b)塗付(スプレー)
(d)真空加熱(1000℃)
(e)シード取付け
(f)るつぼとシードの隙間充填
(液又はスプレー)
(g)真空加熱 (500~600℃)

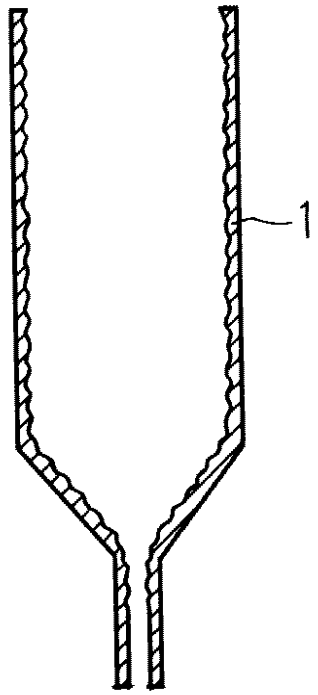
【図３】


6
5
1a
4
1
1b
1C
吸引

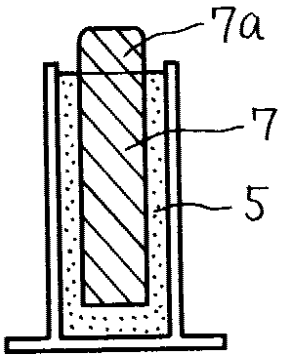
【図４】


真空
ポンプ
真空
14
8
5
1

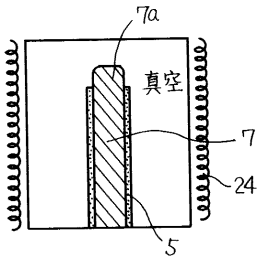
【図５】



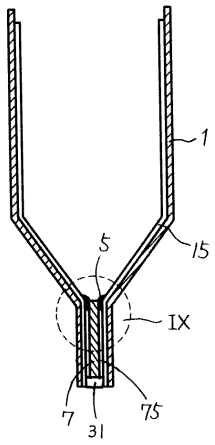
【図６】



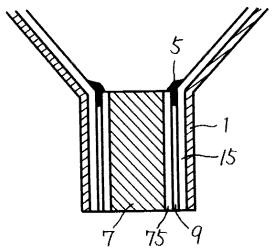
【図７】



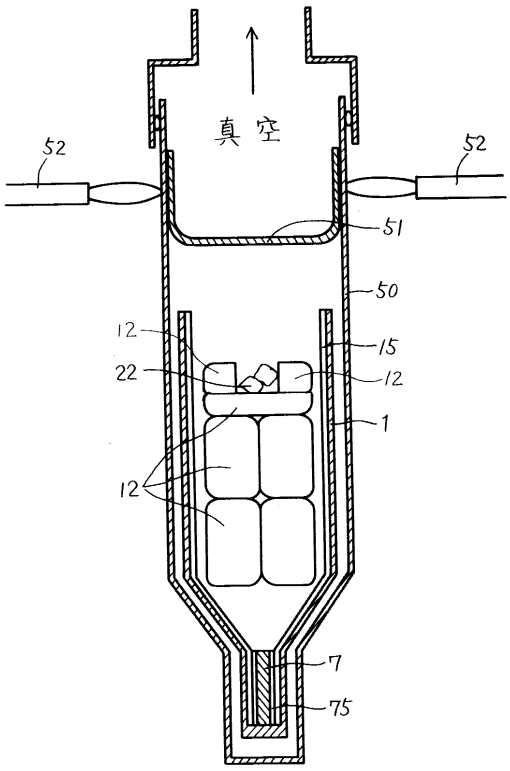
【図８】



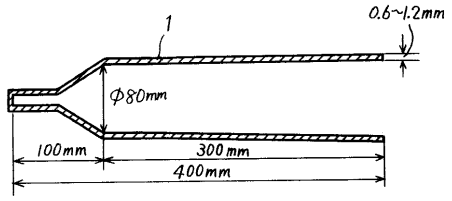
【図９】



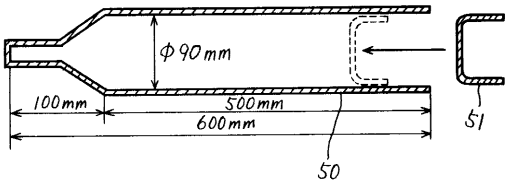
【図１０】



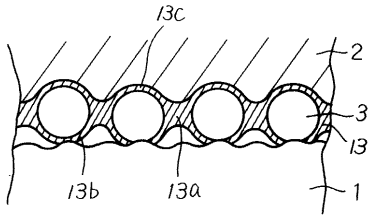
【図１１】



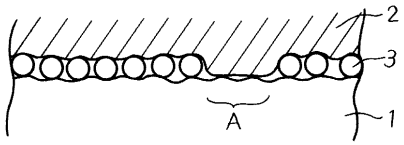
【図１２】



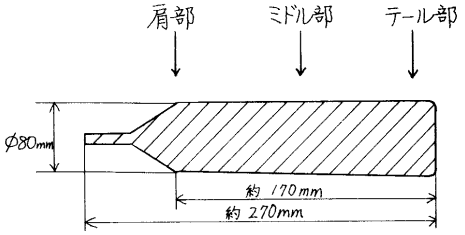
【図１３】



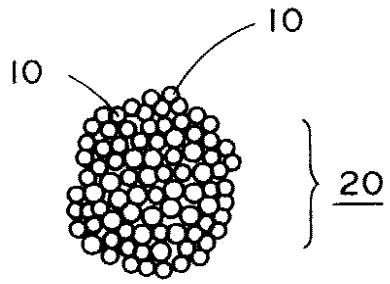
【図１４】



【図１５】



【図１６】



フロントページの続き

(72)発明者　若山　義博
大阪市此花区島屋一丁目１番３号　住友電気工業株式会社　大阪製作所内

審査官　田中　則充

(56)参考文献　特公昭４９－０４２４１９（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C30B1/00-35/00