

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3697341号
(P3697341)

(45) 発行日 平成17年9月21日(2005.9.21)

(24) 登録日 平成17年7月8日(2005.7.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 3 O B 11/00

C 3 O B 11/00

Z

C 3 O B 29/42

C 3 O B 29/42

// H O 1 L 21/208

H O 1 L 21/208

T

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-318532
 (22) 出願日 平成9年11月19日(1997.11.19)
 (65) 公開番号 特開平11-157980
 (43) 公開日 平成11年6月15日(1999.6.15)
 審査請求日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(73) 特許権者 000001199
 株式会社神戸製鋼所
 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2
 6号
 (74) 代理人 100061745
 弁理士 安田 敏雄
 (72) 発明者 上原 一浩
 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内
 (72) 発明者 坂下 由彦
 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

加熱要素を有する容器に収納している化合物半導体の原料または化合物半導体結晶を覆って結晶処理ガス雰囲気と加熱装置雰囲気とを隔絶する気密容器を設け、該気密容器内に、前記化合物半導体を構成する高解離圧成分の元素を収納するための容器と前記気密容器内へのガス流動を行うための開閉弁とを設け、前記容器と開閉弁とを気密容器の下部で温度の低い場所に配置していることを特徴とする化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置。

【請求項2】

化合物半導体を構成する高解離圧成分の元素を収納するための容器より上方に開閉弁を設けていることを特徴とする請求項1に記載の化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置。

10

【請求項3】

化合物半導体を構成する高解離圧成分の元素を収納するための容器を、開閉弁に設けていることを特徴とする請求項1に記載の化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置。

【請求項4】

開閉弁のシール構造が積層黒鉛シートであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置。

【請求項5】

20

加熱要素を有する容器と、該容器の加熱要素の内側に設けられた気密容器が、容器軸心を縦軸心として配置されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置。

【請求項 6】

気密容器内外へのガス流路に、開閉弁のための弁棒が内挿されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置に係り、化合物半導体結晶を、処理雰囲気を制御しながら成長（製造）する単結晶製造装置および処理雰囲気を制御しながら熱処理するための装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

GaAs 等の III-V 族化合物半導体や CdTe 等の II-VI 族化合物半導体単結晶の製造方法としては、水平ブリッジマン法（HB 法）、垂直ブリッジマン法（VB 法）、水平温度勾配付固化法（HGF 法）、垂直温度勾配付固化法（VGF 法）および引き上げ法（CZ 法）などが利用されている。

これらの方法の中で、特に化合物半導体の生産に用いられているのが引き上げ法（CZ 法）である。この方法はルツボによる拘束のない結晶成長方法であるが、大きな温度勾配下での結晶成長であるため、成長した結晶の転位密度が高くなるなど、高品質な結晶を得られないという問題がある。

【0003】

低転位の結晶を得るための方法として、ルツボ内で融液を固化させ単結晶を得る垂直ポート法がある。垂直ポート法には、垂直ブリッジマン法（VB 法）および垂直温度勾配凝固法（VGF 法）があるが、これらの方法に依れば、低温度勾配下で結晶成長をおこなうことができ、結晶性の良い単結晶を得ることができる。

前記 VGF 法であれ、VB 法であれ、原料融液から高解離圧成分の蒸発による成分の変動を防止するため、該高解離圧成分を気密容器に予め封入しておき、該高解離圧成分を加熱蒸発させて原料融液の高解離圧成分の解離圧と平衡する蒸気圧を発生させ、結晶の成長過程において気密容器内を高解離圧成分ガス雰囲気とされるのが通例であるが、気密容器内外の圧力差により種々の障害が生じる。

【0004】

このため、特開平 4-77383 号公報に開示されているように、不活性ガスが高压充填された高压容器内に気密容器（気密チャンバー）を収容し、気密容器内外の圧力差を緩和するため、該気密容器に均圧用の圧力緩衝通路（均圧通路）が設けられる。原料として、II-VI 族化合物、III-V 族化合物もしくはこれらを主成分とする化合物を用いる場合、これらの化合物の高解離圧成分のガスが加圧用不活性ガスよりも分子量が大きいため、同公報第 4 頁左下欄第 13 行目から右下欄第 2 行目に開示されているように、前記圧力緩衝通路は高解離圧成分ガスを容器内に滞留させると共に不活性ガスを優先的に容器外に排出させるため、気密容器の上部に設けられる。

【0005】

しかしながら、気密容器の上部では容器内のガスは高温状態にあり、高運動エネルギーを有するため、高解離圧成分ガスが圧力緩衝通路から抜け出やすい。従って、ガスの流出を防止するため、前記公報 5 頁右下欄第 18 行目～6 頁左上欄第 7 行目及び第 2 図に記載されているように、圧力緩衝通路は複雑なラビリンス構造の蛇行通路とされる。

また、前記公報 4 頁右上欄第 3～7 行目及び同頁右下欄第 13～15 行目に記載されているように、平衡状態に達するまでの過程で高解離圧成分のガスが前記圧力緩衝通路から気密容器外へ排出される。この排出された高解離圧成分ガスは高温であるため、気密容器の周りに設けられた集合ヒータの下方の低温側ヒータエレメント及びその給電電極の周り

10

20

30

40

50

一面に付着する。また、製造装置を繰り返し使用するに従って、高解離圧成分の付着層は成長する。通常、高解離圧成分は導体乃至半導体であることが多いため、高解離圧成分の付着及び付着層の成長により、ヒータへの供給電力が変動し、これに伴って加熱温度が不安定になり、著しい場合は付着層を介してヒータ電極が短絡した状態になり、操業が不能になる。

【0006】

特開平4-77383号公報で開示の従来の技術においては前述したような課題を有することから、本発明者等は、特開平7-330479号公報で開示したように高压容器内にヒータエレメントが上下方向に複数段列設された集合ヒータを設け、該集合ヒータ内にチャンバーの内外に連通する均圧通路を有する気密チャンバーを設け、該気密チャンバー内に化合物原料を収容するルツボ及び該ルツボの下方に原料化合物の高解離圧成分を収容したリザーバが配置され、前記高解離圧成分を加熱蒸発させるための蒸発用ヒータエレメントが設けられ、前記ヒータエレメントにより形成された上方から下方に渡り化合物の融点を挟んで高温から低温に推移する温度分布の融点温度域をルツボに対して下方から上方へ相対移動させることによりルツボ内の原料融液を下方より冷却固化して単結晶を成長させる化合物単結晶製造装置において、前記均圧通路が前記蒸発用ヒータエレメントの下方に形成されている。

10

【0007】

特開平7-330479号公報の技術においては、該公報の段落番号0014で記載したように、

20

この装置において、均圧通路を高解離圧成分の融点以下の温度域に設けるとよい。また、気密チャンバーの内部にリザーバから蒸発した高解離圧成分の蒸気が下方に流動するのを抑制するための蒸気流動抑制手段（半シール材）をリザーバと均圧通路との間に付設するとよい。また、高压容器を胴部筒体と、該胴部筒体の上下開口部を密閉する上蓋及び下蓋とを備えた構造とし、前記気密チャンバーが下蓋に付設され、前記下蓋は胴部筒体に上下方向から着脱自在に装着されるようにするのがよい。また、気密チャンバーは分割組立て自在に構成するのがよい。一方、VB法として用いる場合は、気密チャンバーの内部に上下方向に昇降する昇降ロッドを設け、該昇降ロッドの上部に前記ルツボを支持するとよい。尚、集合ヒータの最下段ヒータエレメントを蒸発用ヒータエレメントとして用いることができる。

30

【0008】

一方、化合物半導体単結晶の熱履歴を制御して点欠陥に関係した結晶間やウェハ間のバラツキを改善するため結晶インゴットをアニール処理する。

特に電子デバイス半絶縁性GaAsはアニールにより電気的特性、光学的特性の均一化や析出物の低減、組成制御が可能となりウェハの高品質化ができる。

その方法としてのアニール処理は、石英管の中に結晶インゴットを真空封入し、横型電気炉の中で750～1000℃、3～15時間の熱処理を行う。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

前述した特開平7-330479号公報で開示の技術においては、半シール材により蒸気を気密に保持させるが、半シールであるため確実に蒸気を気密チャンバ内に充満させることはできない。すなわち、同公報にも記述があるように、「蒸気が半シール材の下方に流動するのをほぼ阻止することができ」るが、完全に阻止することは難しい。この「半シール材は均圧性を損なわない程度のシール性を有する」、すなわち、ある程度のガス流通を許容するものである。

40

【0010】

このような、半シール構造であると、リザーバに収納する高解離圧成分元素の歩留まり（収納する元素の重量と処理後回収する元素の重量の割合）が悪く、半シール材を通して流動した高解離圧成分の蒸気はヒータエレメントに凝着する可能性は低いものの容器内のどこか（温度の低い箇所）で凝集するため、メンテナンスを頻繁におこなう必要がある。

50

本発明は、上記従来例の問題を解決すべく、結晶処理ガス雰囲気と加熱装置雰囲気とを隔絶する気密容器を備えた化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置を提供することを目的にしたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

前述の目的を達成するための本発明に係る化合物単結晶製造装置および／または熱処理装置は、加熱要素を有する容器に収納している化合物半導体の原料または化合物半導体結晶を覆って結晶処理ガス雰囲気と加熱装置雰囲気とを隔絶する気密容器を設け、該気密容器内に、前記化合物半導体を構成する高解離圧成分の元素を収納するための容器と前記気密容器内へのガス流動を行うための開閉弁とを設け、前記容器と開閉弁とを気密容器の下部で温度の低い場所に配置していることを特徴とするものである。

10

【0012】

本発明においては、化合物半導体を構成する高解離圧成分の元素を収納するための容器より上方に開閉弁を設けていることが望ましく、また、開閉弁のシール構造が積層黒鉛シートであることが望ましい。

更に、本発明においては、化合物半導体を構成する高解離圧成分の元素を収納するための容器を、開閉弁に設ける構成としてもよく、また、加熱要素を有する容器と、該容器の加熱要素の内側に設けられた気密容器が、容器軸心を縦軸心として配置されていることが有利であるし、気密容器内外へのガス流路に、開閉弁のための弁棒が内挿されていることが推奨される。

20

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、図を参照して本発明の実施の形態のいくつかを説明する。

図1はGaAs単結晶の熱処理に適用した例を示しており、図1において、円筒形の容器1の上・下開口部には、図示しないシール材を介して上蓋2、外側下蓋3および内側下蓋4が嵌合されて気密に構成され、この容器1内には、処理品である結晶10（本実施例の場合GaAs結晶）を加熱処理するための複数の加熱要素6および倒立コップ形状の断熱層5が設置されて、炉を構成している。

【0014】

加熱要素6の内側には結晶10を覆うための気密容器7が設置され、該気密容器7は結晶処理ガス雰囲気と加熱装置雰囲気とを隔絶するためのものであることから、当該容器7は、処理温度ににもよるが金属製、セラミックス製、特殊炭素材料（気密性を有するもの）、ガラス材料などにより製作される。

30

気密容器7内には、処理品である結晶10（本実施例の場合GaAs結晶）、結晶10を設置するための試料台12、高解離圧成分（元素）を収納するための容器であるリザーバ8が設置される。リザーバ8も気密容器内外の雰囲気を隔離するためには気密性の材料（上記のように使用温度、不純物により部材を選択する）から製作される。

【0015】

リザーバ8内には高解離圧成分（元素）9、本実施例ではAsを収納する。Asの収納量は、熱処理温度におけるGaAs結晶からのAs解離圧に相当する圧力を得るために必要な重量を収納する。

40

本気密容器7内外のガス流（アルゴン等の不活性ガス）の操作をおこなうための開閉弁11がリザーバ8よりも上方に設置される。リザーバ8より上方に開閉弁11を設置するのは、該弁11をリザーバ8より下方に設置すると、弁11部の温度はリザーバより低い箇所となるため、高解離圧成分が流動してきた場合、弁11部で凝集するためである。したがって、弁11をリザーバ8より上にするにより、高解離圧成分9は弁11に凝集することなく、弁11の作動不良を生じさせず、弁11の安定な動作を保証するばかりでなく、高解離圧成分9を熱処理後回収する場合、気密容器7内ではリザーバ8が最も温度の低い箇所となるため、高解離圧成分9を効率よくリザーバ8に回収することができるため、As回収率が向上し、コスト的にも効果がある。

50

【0016】

開閉弁11は、ガス流路13にその弁棒11Aが内挿されており、熱処理開始前の気密容器7内の真空引き、ガス置換などの時に開閉するために必要である。密閉された圧力容器1内、気密容器7内を操業前に真空引き、ガス置換することは、炉内部品の寿命のためだけでなく、不純物の低減のためにも必要な作業である。気密容器内の雰囲気気を制御した熱処理時（As圧の制御をおこないながら熱処理する場合）は、この開閉弁11を閉じ、シール材14を押しつけることにより気密性を確保する。開閉弁11は、その弁棒11Aをエアシリンダ、電気モータなどの駆動装置15に連結することにより駆動される。

【0017】

シール材14も使用温度領域により種々材料が選定されるが、高温（500℃以上）での使用に関しては、黒鉛シート特に、積層黒鉛シートが最も望ましい。 10

更に、密閉された容器1および気密容器7はその容器軸心を縦軸心として配置されており、これによって、温度の均一性も保ちやすく、処理品の均一性も確保するようにされている。試料台12にはガス出入口12Aが形成されている。

以下、図1に示した装置を用いて、GaAs結晶のアニール処理について記述する。

【0018】

内側下蓋4を降下させ（あるいは圧力容器1、上蓋2、外側下蓋3等を上方に移動させ）、気密容器7を取り外す。試料台12上にφ6インチGaAs結晶10をルツボ（図示せず）内に入れ設置し、リザーバ8内に高解離圧成分Asを約2g入れた。 20

気密容器7を設置し、内側下蓋4を圧力容器内に挿入し、開閉弁11を「開」の状態とし、ガス流路13を介して真空引き、アルゴンガスによるガス置換をおこなった。次に、アルゴンガスを圧力約2kgf/cm²となるまで当該気密容器7内に送気し、開閉弁11を「閉」とした。このとき、密閉された圧力容器1内も圧力約2kgf/cm²であった。 20

【0019】

加熱要素6に通電を開始し、結晶10の温度を1100℃となるように制御した。このときリザーバ8も蒸気圧制御用の加熱要素6により加熱し、制御温度500℃となるように制御した。

所定の熱処理を終えたあと、温度を降下させ室温としたあと、開閉弁11を「開」とし、ガスを放出した。ガス放出後、内側下蓋4を降下させ、気密容器7を取り外した。GaAs結晶10はAs抜けもなく、非常に高品質の結晶であった。 30

【0020】

リザーバにはAsが回収されており、減量も0.1g程度と非常に高回収率であった。

図2を参照すると、垂直ブリッジマン法（VB法）の単結晶成長（製造）装置に適用した具体例を示している。

この図2に示した装置構成としては図1とほぼ同じであるが、結晶10を成長させるためのルツボ軸を移動させる駆動装置（図示せず）があることが、図1に示した熱処理装置と異なる点である。

【0021】

また、図2の例では、気密容器7、リザーバ8等も下方に動かす例を示しているが、ルツボ（図示せず）および結晶のみを動かす方式でも構わない。 40

蒸気圧制御用の加熱要素6Aは図1に比べて長い加熱装置となっているが、これは、成長中にリザーバ8も下方に移動するために、移動中でもリザーバ8温度を均熱とするために長くしたものである。

本実施例では、VB法により結晶を成長させている間、高解離圧成分の蒸気圧を制御するものであり、ルツボが移動することが既述した図1の構成と作用が異なる点である。なお、図1と共通する部分は共通符号で示している。

【0022】

図3を参照すると、開閉弁11の弁部にリザーバ8を設けている熱処理装置を示しており、加熱ヒータ6Aは試料台12に内装されており、このように構成することにより、実 50

施例 1、2 とは異なり蒸気圧の制御がより詳細に実施可能である。すなわち、実施例 1、2 ではリザーバ 8 の温度制御は気密容器 7 の外側に設置される加熱装置 6 A によりおこなうため、精密な制御は不可能である。一方、本実施例のように、蒸気圧制御用の加熱装置 6 A を気密容器 7 内に設置するため、より蒸気圧制御温度を正確にコントロールすることが可能となり、ひいては正確な蒸気圧の制御が可能となるものである。その他の構成は図 1 を参照して示した構成と共通することから、共通部分は共通符号で示している。

【0023】

なお、図 3 に示した構成において、これを結晶製造装置に用いることは勿論可能である。

また、図示省略しているが、開閉弁の構造は、ポペット形等にすることは自由である等々多少の構造変形は可能である。 10

【0024】

【発明の効果】

本発明によれば、石英封管を用いないため、シリコン不純物混入の問題なく、また封管の変形問題もない。縦型装置であるため、温度の均一性も保ちやすく、処理品の均一性も確保できる。

また、高解離圧成分の元素蒸気圧の制御も、気密容器内のシールを確実におこなうことができるためより正確な蒸気圧の制御が可能となるため、処理品の品質が良く、処理前後の高解離圧成分元素の蒸散量も少なく歩留りが良く安価にできる。

【0025】

20

さらに、半密閉構造では半シール材から蒸散した高解離圧成分が加熱装置には付着しなくとも、容器内のどこかに付着する。一般的に、化合物半導体の高解離圧成分は毒物、危険物が多く、その除去作業などのメンテナンスは煩雑であり、時間を要するために処理品のコスト増にも繋がるけれども、本発明はこの点でも有利である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明装置の第 1 実施形態を示し、(A) は全体構成断面図、(B) は開閉弁部分の拡大図である。

【図 2】 本発明装置の第 2 実施形態を示す全体構成断面図である。

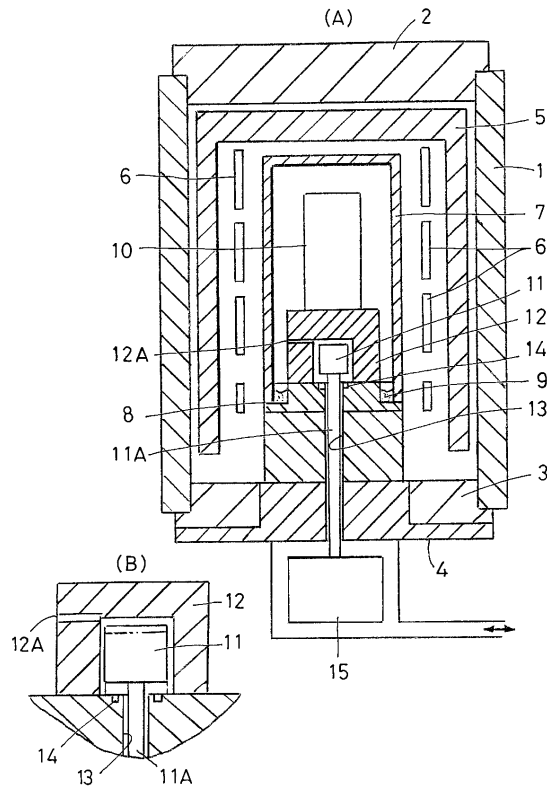
【図 3】 本発明装置の第 3 実施形態を示す全体構成断面図である。

【符号の説明】

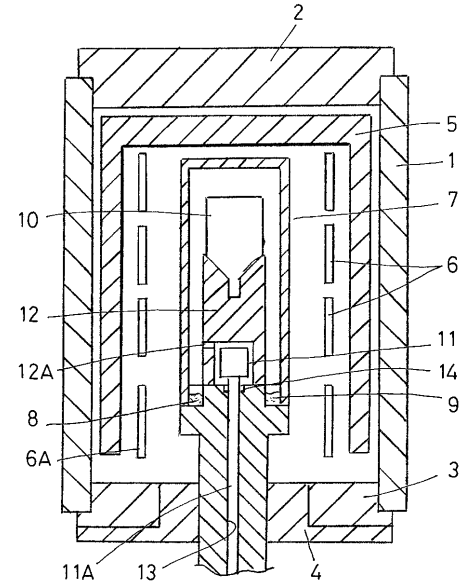
30

- 1 圧力容器
- 6 加熱要素
- 8 リザーバ (容器)
- 9 高解離圧成分
- 10 結晶
- 11 開閉弁

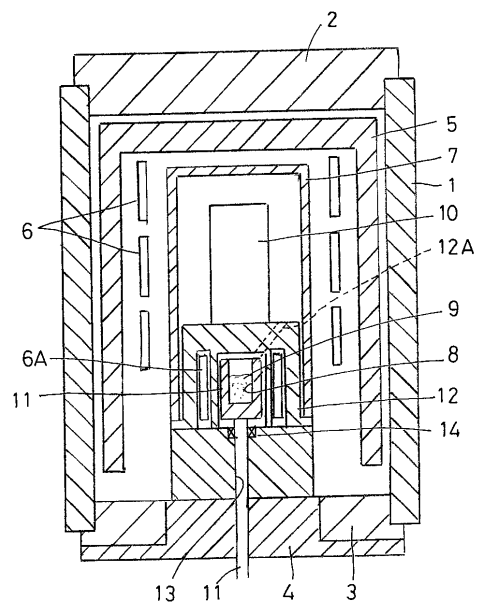
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 岡田 広
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 川中 岳穂
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

審査官 真々田 忠博

- (56)参考文献 特開平08-259397 (JP, A)
特開平08-119784 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C30B 1/00-35/00