

公 告 本

年 月 日 修 補 元

中文說明書修正頁(89年9月)

申請日期	86. 7. 03.
案 號	86109384
類 別	C30B 3/8

A4  
C4  
425438

(以上各欄由本局填註)

# 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	鋅硒結晶之熱處理方法
	英 文	"A METHOD FOR THE HEAT TREATMENT OF ZNSE CRYSTAL ABSTRACT OF THE DISCLOSURE"
二、發明 創作人	姓 名	1.弘田 龍 2.藤原 伸介
	國 籍	均日本
	住、居所	均日本國大阪府大阪市此花區島屋1丁目1番3號住友電氣工業股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	住友電氣工業股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區北濱四丁目5番33號
	代 表 人 姓 名	倉內 憲孝

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

425438

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

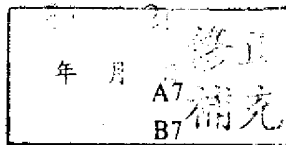
日本 國(地區) 申請專利，申請日期：1996.8.12 案號：JP-08212329，有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝  
訂  
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



## 五、發明說明(1)

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種將利用以碘為輸送媒介之化學輸送法而成長之ZnSe結晶，在Zn蒸氣氣氛下熱處理而進行低電阻化之方法。

### 【習知技術】

ZnSe結晶若於成長後不施予熱處理，因Zn空洞引起之自己補償效果，即使含有會變成n型雜質之碘，亦為高電阻。因此，藉由在Zn蒸氣下以高溫進行熱處理，可使碘活性化而形成低電阻化。此方法若熱處理後之冷卻速度很慢，藉由降低所施加之Zn蒸氣(藉降低溫度)，Zn空洞會再度增加而形成高電阻化。因此，一般採用在熱處理後急速冷卻的方法。

例如，在J. of Electronic Materials, Vol. 8, No.5, (1979), p619~633中報告：將利用輸送媒介為碘之化學輸送法而成長之ZnSe結晶與Zn，配置於2個石英管內，一者於800°C下熱處理13小時，另一者於830°C下熱處理24小時後，任一者均投入於25°C之油中而急速冷卻後，可得到電阻率為0.12Ωcm與0.08Ωcm之ZnSe結晶。

但，若熱處理後之ZnSe結晶在油中急速冷卻，在結晶中轉位會增加等，導致結晶性惡化，通常於結晶中發生龜裂。此係結晶之溫度急速下降，致結晶內之溫度梯度變大，熱應力發生而使結晶性惡化。

### 【發明欲解決之課題】

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

## 五、發明說明(2)

爲此，本發明人等乃使熱處理後之冷卻速度爲 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 而令ZnSe結晶徐緩冷卻後，而防止龜裂發生，但此舉會造成結晶內屢屢形成析出物，無法得到具備預期結晶性之ZnSe結晶。

本發明欲提供一種ZnSe結晶之熱處理方法，可解決上述缺點，於結晶內不會發生析出物，能抑制結晶性之惡化，並形成低電阻化。

### 【爲解決課題之方法】

本發明係一種ZnSe結晶之熱處理方法，其係將利用輸送媒介爲碘之化學輸送法，而成長之ZnSe結晶，在Zn蒸氣氣氛下進行熱處理，其特徵在於：以 $10\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 之範圍調整熱處理後之冷卻速度。

### 【發明之實施態樣】

本發明中係將利用輸送媒介爲碘之化學輸送法而成長之ZnSe結晶，即含有碘而高電阻之ZnSe結晶，在Zn蒸氣氣氛中熱處理，藉此而不會使結晶性惡化，並形成低電阻化者，而熱處理後之冷卻速度必須調整爲 $10\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 之範圍。若冷卻速度低於 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，無法使電阻率降低，若高於 $200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，結晶會發生龜裂，或轉位密度增加而使結晶性惡化，故不佳。

本發明之熱處理中係宜以 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 加熱熱處理之對象即ZnSe結晶，以 $750\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 加熱金屬Zn，以 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 之範圍調整兩者之溫度差，熱處理 $50\sim 200$ 小時。

圖1係用以實施本發明熱處理方法之裝置的概念圖，於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(3)

石英反應管內，將利用輸送媒介為碘之化學輸送法而成長之ZnSe結晶(以下記為CVT結晶)以石英零件支撐，於反應管底部收容金屬Zn，密閉後，插入於熱處理爐中而設定預定的熱處理條件。

## 【實施例】

將CVT結晶切成 $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 大小之7個試料，此試料分別以圖1之石英零件支撐，再伴同經蝕刻之金屬Zn試置於7個石英反應管內。石英反應管抽氣呈 $3 \times 10^{-7}$  torr後，封起來。將此石英反應管投入於熱處理爐中，將結晶部分加熱至 $1000^\circ\text{C}$ ，將配置金屬Zn之底部加熱至 $980^\circ\text{C}$ 而保持100小時以進行熱處理。

7個石英反應管中之6個，直接配置於熱處理爐內，結晶部分之冷卻速度以 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $100^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $200^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $300^\circ\text{C}/\text{分}$ 冷卻至室溫，另一個石英反應管從熱處理爐取出而投入充分量之室溫的水中以急速冷卻。

將所得到之ZnSe結晶係從石英反應管取出而調查電阻率、結晶內之析出物有無、與熱處理前比較之轉位密度的增加。

電阻率係藉由電洞測定法來測定，結晶內之析出物以諾馬魯斯基光學顯微鏡觀察，轉位密度係藉由以溴與甲醇之混合液蝕刻時所產生之腐蝕孔密度的測定來調查。

以冷卻速度 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 得到之ZnSe結晶，係於結晶全體觀察到高密度線狀之析出物。看不出轉位密度之有意義增加。電阻率為 $0.07 \sim 0.08 \Omega \text{ cm}$ 之範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(4)

以冷卻速度 $10\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 得到之 $\text{ZnSe}$ 結晶，全部都觀察不到析出物，亦看不到轉位密度之有意義增加。電阻率可降低至 $0.04\sim 0.05\ \Omega\ \text{cm}$ 的範圍。

以冷卻速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 得到之 $\text{ZnSe}$ 結晶會呈微小的破片狀，結晶中有許多龜裂，轉位密度會增加。電阻率因結晶變成微小的破片狀，故無法測定。

從熱處理爐取出而投入水中經急速冷卻之石英反應管會立即龜裂，結晶亦粉碎成 $1\ \times\ 1\ \times\ 1\ \text{mm}^3$ 左右。結晶中未觀察到析出物，但有許多龜裂，轉位密度從 $10^4\ \text{cm}^{-2}$ 增加至 $10^6\ \text{cm}^{-2}$ 以上。電阻率因結晶變成微小破片狀，故無法測定。

## 【發明之效果】

本發明係藉由上述之構成，可使析出物不發生於結晶內，可抑制結晶性惡化，得到低電阻之 $\text{ZnSe}$ 結晶。

## 【圖面之簡單說明】

圖1係用以實施本發明熱處理方法之裝置的概念圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 鋅硒結晶之熱處理方法)

本發明係提供一種不使析出物發生於結晶內，且可抑制結晶性之惡化，並使低電阻可能化之鋅硒結晶的熱處理方法。

本發明之鋅硒結晶的熱處理方法，係將利用輸送媒介為碘之化學輸送法而成長之ZnSe結晶，在Zn蒸氣氣氛下經熱處理，而以10~200°C/分之範圍來調整熱處理後的冷卻速度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱:

"A METHOD FOR THE HEAT TREATMENT OF  
ZNSE CRYSTAL ABSTRACT OF THE  
DISCLOSURE"

An object of the present invention is to provide a method for the heat treatment of ZnSe crystal whereby the crystal can be prevented from deterioration of crystallinity and caused to have low resistivity without occurrence of precipitates in the crystal.

The feature of the present invention consists in a method for the heat treatment of ZnSe comprising subjecting ZnSe crystal grown by a chemical vapor transport method using iodine as a transport agent to a heat treatment in a Zn vapor atmosphere and controlling a cooling rate after the heat treatment in 10 to 200 °C/min.

修正  
補充

## 六、申請專利範圍

425462

1. 一種鋅硒單結晶之熱處理方法，係將利用輸送媒介為碘之化學輸送法而成長之鋅硒單結晶，在鋅蒸氣氣氛下熱處理，其包括以 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱鋅硒單結晶之及以 $750\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱金屬鋅之步驟，其特徵在於：以 $10\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 之範圍調整熱處理後之冷卻速度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

425438

86109384

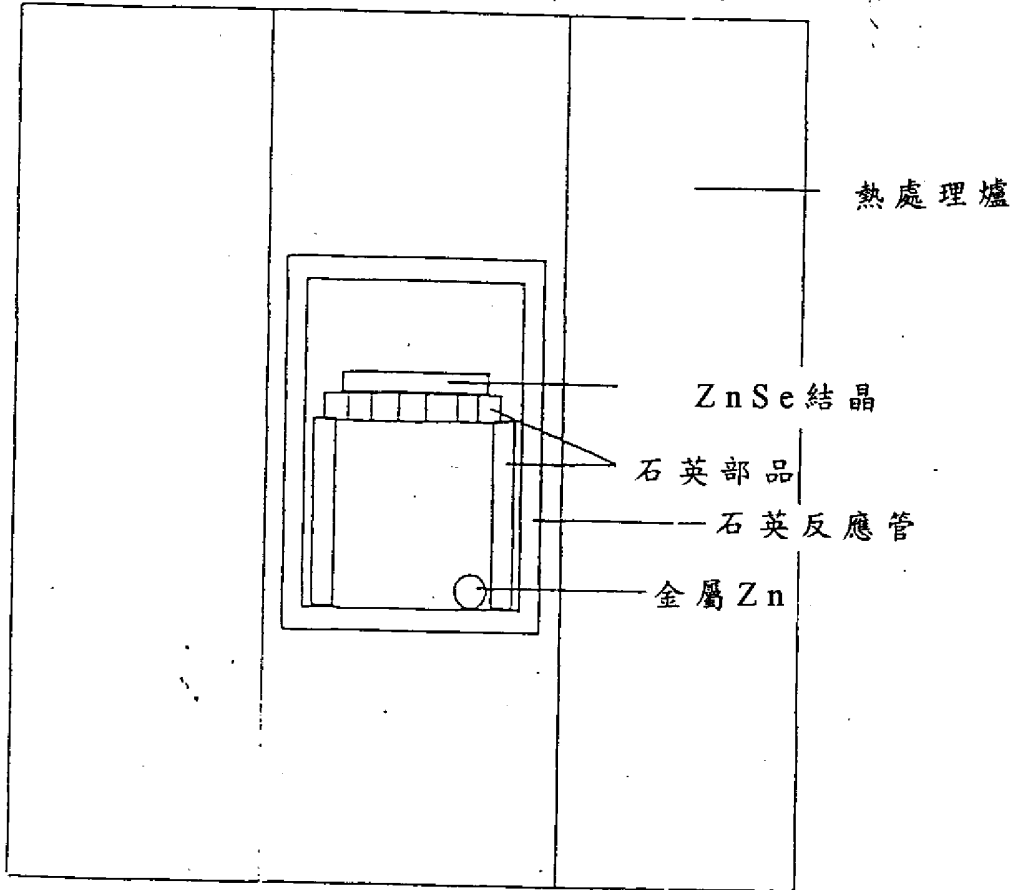


圖 1

本局公

8 年 月 日 修補元

中文說明書修正頁(89年9月)

申請日期	86. 7. 03.
案 號	86109384
類 別	C30B 3/8

A4  
C4  
425438

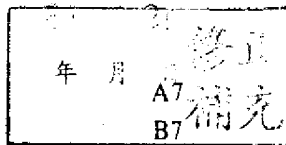
(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鋅硒結晶之熱處理方法
	英 文	"A METHOD FOR THE HEAT TREATMENT OF ZNSE CRYSTAL ABSTRACT OF THE DISCLOSURE"
二、發明 創作人	姓 名	1.弘田 龍 2.藤原 伸介
	國 籍	均日本
	住、居所	均日本國大阪府大阪市此花區島屋1丁目1番3號住友電氣工業股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	住友電氣工業股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區北濱四丁目5番33號
	代 表 人 姓 名	倉內 憲孝

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



## 五、發明說明(1)

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種將利用以碘為輸送媒介之化學輸送法而成長之ZnSe結晶，在Zn蒸氣氣氛下熱處理而進行低電阻化之方法。

### 【習知技術】

ZnSe結晶若於成長後不施予熱處理，因Zn空洞引起之自己補償效果，即使含有會變成n型雜質之碘，亦為高電阻。因此，藉由在Zn蒸氣下以高溫進行熱處理，可使碘活性化而形成低電阻化。此方法若熱處理後之冷卻速度很慢，藉由降低所施加之Zn蒸氣(藉降低溫度)，Zn空洞會再度增加而形成高電阻化。因此，一般採用在熱處理後急速冷卻的方法。

例如，在J. of Electronic Materials, Vol. 8, No.5, (1979), p619~633中報告：將利用輸送媒介為碘之化學輸送法而成長之ZnSe結晶與Zn，配置於2個石英管內，一者於800°C下熱處理13小時，另一者於830°C下熱處理24小時後，任一者均投入於25°C之油中而急速冷卻後，可得到電阻率為0.12Ωcm與0.08Ωcm之ZnSe結晶。

但，若熱處理後之ZnSe結晶在油中急速冷卻，在結晶中轉位會增加等，導致結晶性惡化，通常於結晶中發生龜裂。此係結晶之溫度急速下降，致結晶內之溫度梯度變大，熱應力發生而使結晶性惡化。

### 【發明欲解決之課題】

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 鋅硒結晶之熱處理方法)

本發明係提供一種不使析出物發生於結晶內，且可抑制結晶性之惡化，並使低電阻可能化之鋅硒結晶的熱處理方法。

本發明之鋅硒結晶的熱處理方法，係將利用輸送媒介為碘之化學輸送法而成長之ZnSe結晶，在Zn蒸氣氣氛下經熱處理，而以10~200°C/分之範圍來調整熱處理後的冷卻速度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱:

"A METHOD FOR THE HEAT TREATMENT OF  
ZNSE CRYSTAL ABSTRACT OF THE  
DISCLOSURE"

An object of the present invention is to provide a method for the heat treatment of ZnSe crystal whereby the crystal can be prevented from deterioration of crystallinity and caused to have low resistivity without occurrence of precipitates in the crystal.

The feature of the present invention consists in a method for the heat treatment of ZnSe comprising subjecting ZnSe crystal grown by a chemical vapor transport method using iodine as a transport agent to a heat treatment in a Zn vapor atmosphere and controlling a cooling rate after the heat treatment in 10 to 200 °C/min.

修正  
補充

## 六、申請專利範圍

425462

1. 一種鋅硒單結晶之熱處理方法，係將利用輸送媒介為碘之化學輸送法而成長之鋅硒單結晶，在鋅蒸氣氣氛下熱處理，其包括以  $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$  之溫度加熱鋅硒單結晶之及以  $750\sim 1100^{\circ}\text{C}$  之溫度加熱金屬鋅之步驟，其特徵在於：以  $10\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{分}$  之範圍調整熱處理後之冷卻速度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂