

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6162625号  
(P6162625)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

|                                |                        |
|--------------------------------|------------------------|
| (51) Int.Cl.                   | F 1                    |
| <b>C 3 O B 11/00 (2006.01)</b> | <b>C 3 O B 11/00 C</b> |
| <b>C 3 O B 29/12 (2006.01)</b> | <b>C 3 O B 29/12</b>   |

請求項の数 16 (全 22 頁)

|           |                               |           |                   |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-36375 (P2014-36375)    | (73) 特許権者 | 000005108         |
| (22) 出願日  | 平成26年2月27日(2014.2.27)         |           | 株式会社日立製作所         |
| (65) 公開番号 | 特開2015-160771 (P2015-160771A) |           | 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 |
| (43) 公開日  | 平成27年9月7日(2015.9.7)           | (74) 代理人  | 110001829         |
| 審査請求日     | 平成28年9月16日(2016.9.16)         |           | 特許業務法人開知国際特許事務所   |
|           |                               | (72) 発明者  | 神田 喬之             |
|           |                               |           | 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 |
|           |                               |           | 株式会社日立製作所         |
|           |                               |           | 内                 |
|           |                               | (72) 発明者  | 小南 信也             |
|           |                               |           | 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 |
|           |                               |           | 株式会社日立製作所         |
|           |                               |           | 内                 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶育成用るつぼおよびそれを備えた結晶育成装置ならびに結晶育成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料を保持する保持部と、  
この保持部に保持された原料を気化させたときの初留を回収する初留回収部と、  
前記保持部に保持された原料を気化させたときの本留を回収し、結晶を育成するための  
結晶育成部とを備えた

ことを特徴とする結晶育成用るつぼ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の結晶育成用るつぼにおいて、  
前記保持部に保持された原料を気化させたときの本留を凝縮させる本留凝縮部を更に備え、

前記結晶育成部は、この本留凝縮部で凝縮させた原料融液を回収し、保持する  
ことを特長とする結晶育成用るつぼ。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の結晶育成用るつぼにおいて、  
前記保持部と前記結晶育成部との間に、蒸留用充填物を更に備えた  
ことを特長とする結晶育成用るつぼ。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の結晶育成用るつぼにおいて、  
前記初留回収部の上部に、同軸コールドトラップを備えた

ことを特長とする結晶育成用るつぼ。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の結晶育成用るつぼにおいて、  
前記初留回収部の横側に、並列コールドトラップを備えた  
ことを特長とする結晶育成用るつぼ。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の結晶育成用るつぼにおいて、  
前記結晶育成部は、ゾーン精製部を更に備えた  
ことを特長とする結晶育成用るつぼ。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の結晶育成用るつぼにおいて、  
前記結晶育成部の下部に、種結晶発生部を更に備えた  
ことを特長とする結晶育成用るつぼ。

10

【請求項 8】

請求項 1 に記載の結晶育成用るつぼにおいて、  
前記結晶育成部の下部に、種結晶選択部と、この種結晶選択部の下部に種結晶発生部と  
を更に備えた  
ことを特長とする結晶育成用るつぼ。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の結晶育成用るつぼにおいて、  
前記結晶育成部の下部に、冷却棒を更に備えた  
ことを特長とする結晶育成用るつぼ。

20

【請求項 10】

結晶育成装置であって、  
請求項 1 に記載の結晶育成用るつぼと、  
この結晶育成用るつぼを加熱するための加熱炉と、  
前記結晶育成用るつぼの温度を制御するための温度制御部とを備えた  
ことを特徴とする結晶育成装置。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の結晶育成装置において、  
前記温度制御部は、前記結晶育成用るつぼの前記保持部と前記初留回収部と前記結晶育  
成部とを個別に加熱制御する  
ことを特徴とする結晶育成装置。

30

【請求項 12】

原料を保持する保持部と、この保持部に保持された原料を気化させたときの初留を回収  
する初留回収部と、前記保持部に保持された原料を気化させたときの本留を回収し、結晶  
を育成するための結晶育成部とを備えた結晶育成用るつぼの前記保持部に前記原料を充填  
し、

前記結晶育成用るつぼを減圧封止し、

前記結晶育成用るつぼを加熱して前記原料を気化させて、初留を前記初留回収部に、本  
留を前記結晶育成部に回収し、

40

この結晶育成部で回収した本留から結晶を育成する

ことを特徴とする結晶育成方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の結晶育成方法において、

前記結晶育成用るつぼとして、前記保持部に保持された原料を気化させたときの本留を  
凝縮させる本留凝縮部を更に備えたものを用い、

前記本留を前記結晶育成部に回収する工程では、前記本留凝縮部で凝縮させた原料融液  
を前記結晶育成部において回収し、保持する

ことを特長とする結晶育成方法。

50

## 【請求項 1 4】

請求項 1 2 に記載の結晶育成方法において、  
育成する結晶として、臭化タリウムの結晶を育成する  
ことを特長とする結晶育成方法。

## 【請求項 1 5】

請求項 1 3 に記載の結晶育成方法において、  
前記初留を前記初留回収部に回収する工程では、  
前記結晶育成用るつぼの前記初留回収部の温度を、前記保持部、前記本留凝縮部、前記  
結晶育成部より低温とする  
ことを特長とする結晶育成方法。

10

## 【請求項 1 6】

請求項 1 3 に記載の結晶育成方法において、  
前記本留を前記結晶育成部に回収する工程では、  
前記結晶育成用るつぼの前記本留凝縮部の温度を前記原料の凝縮が生じる温度とし、  
前記初留回収部の温度を、前記本留凝縮部および前記結晶育成部より低温とする  
ことを特長とする結晶育成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、高純度の結晶の育成に好適な結晶育成用るつぼと、それを備えた結晶育成装  
置ならびに結晶育成方法に関するものである。

20

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

放射線検出器の検出器部分の結晶を製造する方法として、例えば特許文献 1 に記載され  
た方法がある。

## 【0 0 0 3】

この特許文献 1 には、石英製で、口径の太い融液溜め部と、融液溜め部の中心を貫き下  
方に伸びた構成の細い結晶成長部とによって構成され、融液が結晶成長部に直接流れ込ま  
ない構造、すなわち融液溜め部の下部周囲と結晶成長部とが結合された単結晶育成用容器  
が記載されている。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0 0 0 4】

【特許文献 1】特開昭 6 1 - 2 0 1 6 9 0 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0 0 0 5】

近年、単光子放射断層撮像装置 (SPECT: Single Photon Emis  
sion Computed Tomography) や X 線を用いたコンピュータ断層  
撮影 (CT: Computed Tomography) において、半導体検出器の利用  
が注目されている。

40

## 【0 0 0 6】

従来、これらの装置の検出器には X 線あるいはガンマ線を受けると発光するシンチレー  
タと、その光を増幅する光電子増倍管の組み合わせが使用されている。これに対し、近年  
、シンチレータを半導体検出器に置き換えることで入射した光子のエネルギーについての  
情報が得られるようになり、医学的検査の効率化や取得画質の改善に利用することができ  
るようになってきた。

## 【0 0 0 7】

半導体検出器の原理は、高電圧を印加して電場を発生させた場に半導体結晶を置いた状  
態で放射線を入射させ、放射線と半導体結晶との相互作用により生じる電荷キャリア (電

50

子と正孔)が電場により移動する過程を電気信号として取り出すものである。

#### 【0008】

ここで、電荷キャリアは半導体結晶中に存在する不純物によって捕獲あるいは再結合が促進されるため、不純物濃度が高いほど電荷キャリアの移動度( $\mu$ )は低くなり、平均寿命( $\tau$ )も短くなる。

#### 【0009】

また、電荷キャリアが電極に向かって移動する距離が大きければ大きいほど検出される電気信号は大きくなるが、電場あたりの電荷キャリアの捕獲長、すなわち移動度と平均寿命の積である $\mu\tau$ 積が大きければ検出器用の半導体として優れていることが一般的に知られている。

10

また、不純物濃度が非常に高い場合には不純物由来の電荷キャリアにより半導体結晶の電気抵抗が小さくなり、電場により定常的に電流が流れるため、放射線により生じる微小な電気信号を検出できなくなってしまう。

#### 【0010】

これらのことより、半導体結晶の純度を向上させることは、検出器として優れた特性を得るために非常に重要である。また、結晶格子内の構造的欠陥も不純物と同様の働きをするため、構造的欠陥を低減する、すなわち単結晶であることも必要である。

#### 【0011】

一方で、電荷キャリアの生成は放射線だけでなく、熱によっても引き起こされるため、半導体結晶のバンドギャップエネルギーが小さい場合には熱による影響が大きく、冷却しなければ放射線検出器として機能しない。対して、バンドギャップエネルギーが1.5 eVよりも大きな半導体結晶では熱による影響が小さく、室温付近でも使用できる可能性がある。

20

#### 【0012】

室温付近で動作する放射線検出器として使用が検討されている半導体結晶には、テルル化カドミウム、カドミウム・亜鉛・テルル、砒化ガリウム、臭化タリウムなどがある。半導体結晶の構成原子の原子番号が大きく、結晶の密度が高いほど放射線を止めるのに必要な厚みは低減できるため、検出器を作製する際に有利となる。特に、臭化タリウムは、原子番号81のタリウムと原子番号35の臭素から構成され、密度も7 g/cm<sup>3</sup>以上と高く、さらにバンドギャップエネルギーも約2.7 eVと大きいため、有望視されている。しかし、市販の臭化タリウム原料の純度は高くても99.999%程度であるため、放射線検出器の製造に利用するためには高純度化処理が不可欠である。

30

#### 【0013】

ところで、半導体結晶の製造に際してはその原料を効率良く、かつ十分に高純度化する必要があるが、これを両立させることは難しい。

#### 【0014】

例えば、特許文献1に記載の方法は、本来は原料の高純度化を狙ったものではないが、単純な真空蒸留にも用いることができ、精製後の原料をそのまま結晶育成に用いることができる、との利点を有している。

#### 【0015】

しかし、特許文献1に記載の容器では、不純物のうち、目的成分(結晶育成用の原料)より蒸発しやすい不純物を除去することが困難であるため、更なる高純度化に対応することができない、との問題がある。

40

#### 【0016】

本発明は、半導体結晶の原料の高純度化を図りながら、結晶の製造効率を高めることが可能な結晶育成用つぼと、それを備えた結晶育成装置ならびに結晶育成方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0017】

上記課題を解決するために、例えば特許請求の範囲に記載の構成を採用する。

50

本発明は、上記課題を解決する手段を複数含んでいるが、その一例を挙げるならば、原料を保持する保持部と、この保持部に保持された原料を気化させたときの初留を回収する初留回収部と、前記保持部に保持された原料を気化させたときの本留を回収し、結晶を育成するための結晶育成部とを備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、半導体結晶の原料の高純度化を図りながら、結晶の製造効率を高めることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

10

【図1】本発明の第1実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

【図2】本発明の第1実施例における半導体の結晶育成装置の概略の一例を示す図である。

【図3】本発明の第1実施例における本発明の結晶育成用るつぼを用いた半導体結晶の育成方法の一例を示すフローチャートである。

【図4】本発明の第1実施例における初留回収時の結晶育成用るつぼの状態および原料の移動の一例を示す概略図である。

【図5】本発明の第1実施例における本留回収時の結晶育成用るつぼの状態および原料の移動の一例を示す概略図である。

【図6】本発明の第1実施例における本留回収終了時の結晶育成用るつぼの状態の一例を示す概略図である。

20

【図7】本発明の第2実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

【図8】本発明の第3実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

【図9】本発明の第4実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

【図10】本発明の第5実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

【図11】本発明の第6実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

【図12】本発明の第7実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

【図13】本発明の第8実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

【図14】本発明の第9実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0020】

以下に本発明の結晶育成用るつぼと、それを備えた結晶育成装置ならびに結晶育成方法の実施例を、図面を用いて説明する。

【0021】

<第1実施例>

本発明の結晶育成用るつぼと、それを備えた結晶育成装置ならびに結晶育成方法の第1実施例を、図1乃至図6を用いて説明する。なお、図1乃至図6においては、育成する結晶を臭化タリウムとした場合を例に挙げて説明する。

図1は本発明の第1実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図、図2は本発明の第1実施例における半導体の結晶育成装置の概略の一例を示す図、図3は本発明の第1実施例における本発明の結晶育成用るつぼを用いた半導体結晶の育成方法の一例を示すフローチャート、図4は本発明の第1実施例における初留回収時の結晶育成用るつぼの状態および原料の移動の一例を示す概略図、図5は本発明の第1実施例における本留回収時の結晶育成用るつぼの状態および原料の移動の一例を示す概略図、図6は本発明の第1実施例における本留回収終了時の結晶育成用るつぼの状態の一例を示す概略図である。

40

【0022】

図1において、結晶育成用るつぼ10は、保持部12、直管部13、初留回収部14、本留凝縮部16、結晶育成部18により概略構成されている。

【0023】

保持部12は、結晶育成部18と接続する管部17の上端がその下方から突出した形状

50

となっており、この管部 17 が下方から突出していることにより、保持部 12 は他の部位から隔離する形で原料 20 を保持する。

初留回収部 14 は、保持部 12 に保持された原料 20 を気化させたときの初留を回収する部分であり、保持部 12 と接続する管部 15 の上端が初留回収部 14 の底部より突出した形状となっている。管部 15 は、管部 17 よりその径が小さく、この管部 15 が初留回収部 14 の底部から突出していることによって初留回収部 14 は初留 24 を他の部位から隔離する形で保持する。

本留凝縮部 16 は、保持部 12 に保持された原料 20 を気化させたときの本留を凝縮させる部分であり、初留回収部 14 と後述する結晶育成部 18 との間に配置されている。本留凝縮部 16 では、管部 15 の末端が下凸に突出しており、この本留凝縮部の下凸部分で凝縮して液化した凝縮原料 26 が重力によって自然落下し、管部 17 を介して結晶育成部 18 で回収される。

10

結晶育成部 18 は、本留凝縮部 16 で凝縮させた原料融液 28 からなる本留 30 を保持し、この保持した本留 30 から結晶を育成する際に結晶が生成される箇所である。

直管部 13 は、結晶育成用るつぼ 10 内を減圧するための真空排気装置 110（図 2 参照）の真空排気管 112（図 2 参照）に連通する管状の部分で、初留回収部 14 の上方に配置されている。

#### 【0024】

次に、図 2 を用いて、結晶育成装置の全体の概略構成について説明する。

#### 【0025】

20

図 2 に示すように、結晶育成装置 100 は、図 1 に示すような結晶育成用るつぼ 10 と、この結晶育成用るつぼ 10 を加熱するための加熱炉 104 と、昇降装置 108 と、真空排気装置 110 とを概略備えている。

#### 【0026】

加熱炉 104 は、結晶育成用るつぼ 10 の各部（保持部 12、初留回収部 14、本留凝縮部 16、結晶育成部 18）の温度を独立に制御可能な多段式のヒータ 102 と、この多段式のヒータ 102 の温度を個別に制御するヒータ制御部 106 を備えている。

昇降装置 108 は、結晶育成用るつぼ 10 を昇降させるための装置であり、支柱 109 によって支持されている。結晶育成用るつぼ 10 は、この昇降装置 108 により吊り下げられており、必要に応じて結晶育成用るつぼ 10 を上下に移動させることが可能となっている。

30

真空排気装置 110 は、結晶育成用るつぼ 10 内を真空排気するための装置であり、真空排気管 112 を介して結晶育成用るつぼ 10 の直管部 13 と接続されている。

#### 【0027】

本実施例においては、結晶育成用るつぼ 10 の温度を制御するための温度制御部は、ヒータ 102 と、ヒータ制御部 106 と、昇降装置と 108 とにより概略構成される。

#### 【0028】

次に、図 2 に示すような結晶育成装置 100 を用いて、図 1 に示すような結晶育成用るつぼ 10 の保持部 12 に原料 20 を投入し、内部を真空または減圧状態とし、るつぼ 10 の各部位の温度を適切に制御することで各蒸留留分の分離を行い、その後、高純度化した本留を用いて結晶の育成を行う。

40

以下、図 3 のフローチャートおよび図 4 乃至図 6 を参照して一連の工程について説明する。

#### 【0029】

まず、直管部 13 の上端側が封管されていない状態とした図 1 に示すような結晶育成用るつぼ 10 を準備する。この準備した結晶育成用るつぼ 10 からの不純物の混入を極力抑えるため、るつぼ 10 の材質は高純度のシリカガラスとする。

次いで、結晶育成用るつぼ 10 の内部に付着した不純物を除去するため、濃度 5 % のフッ酸により洗浄し、純水により 5 回すすいだ後に乾燥させる（ステップ S10）。

#### 【0030】

50

次に、内部が完全に乾燥したことを確認したら、結晶育成用つぼ10の直管部13の上端側から臭化タリウム原料3kgを保持部12へと充填する（ステップS12）。

その際は、そのまま原料20を投入すると結晶育成部18へと落下してしまうため、柔らかいホースを結晶育成用つぼ10の直管部13の上端側から挿入し、ホースの先端を保持部12へ導き、ホースの中を通して原料20を投入する。原料20に粉末状のものをを用いる場合、途中で詰まりやすいため、振動を与えつつ少量ごとに投入することが有効である。

また、臭化タリウムは毒性が強い物質であるため、作業に際しては保護めがね、保護マスク、不浸透性の手袋、全身を覆う作業着を着用し、周囲に飛散しないように必要に応じて排気ダクトで作業部位付近を吸引しながら行うことが望ましい。

10

#### 【0031】

原料20の充填完了後、結晶育成用つぼ10を図2に示すような結晶育成装置100の加熱炉104内に配置し、ステンレス製のワイヤーで吊って昇降装置108に結晶育成用つぼ10を接続する。また、加重が結晶育成用つぼ10の上部のみにかかる過重に耐え切れずに結晶育成用つぼ10が破損する恐れがあるため、結晶育成部18および保持部12の下部にもワイヤーを巻き、結晶育成用つぼ10の下側で加重を受け持つ構造とする。

#### 【0032】

次いで、結晶育成用つぼ10の直管部13の先端に真空排気管112を接続する。真空排気装置110には原料20の蒸気が吸引された場合でも除去できるように、液体窒素で冷却したトラップを搭載する。この状態で真空排気装置110を起動し、結晶育成用つぼ10の内部を真空引きして、そのまま1時間保持することで、常温で揮発する成分を除去する（ステップS14）。

20

通常、臭化タリウムは水溶液中で合成されるため、その表面には多量の水分が付着している可能性が高い。このため、水分を除去するために真空引きを続けながら結晶育成用つぼ10全体を徐々に昇温する（ステップS16）。具体的には、真空排気装置110によって真空引きした状態で、室温～100℃まで1時間で昇温し、100℃で1時間保持する。次いで300℃まで1時間で昇温し、300℃で1時間保持する。

なお、温度が高いほど水分の除去は行いやすくなるが、あまり高い温度では融点以下であっても臭化タリウムの蒸気圧が高くなって多量の蒸発が生じてしまうため、適温に保つことが望ましい。

30

#### 【0033】

次に、バーナーを用いて結晶育成用つぼ10の先端付近を溶封する（ステップS18）。

溶封部位は、直管部13の真空排気管112と接続する部分より下部とし、溶封作業は内部を真空引きしながら行う。これにより、結晶育成用つぼ10内部は真空または減圧状態に保たれ、原料20の蒸気圧を効果的に利用した真空蒸留を行うことができる。結晶育成用つぼ10の内部の圧力は、臭化タリウムが300℃の状態において500Pa以下が望ましく、更に100Pa以下であることがより望ましい。溶封後は、真空排気装置110を停止する。

40

#### 【0034】

次に、蒸発しやすい不純物が多く含まれる初留24を除去するため、初留24の回収工程に移行する。

まず、結晶育成部18、保持部12、本留凝縮部16の各温度を初留回収部14の温度以上に設定する。具体的には、結晶育成用つぼ10の結晶育成部18と保持部12と本留凝縮部16とが600℃、初留回収部14が480℃となるようヒータ制御部106を設定し、この温度状態を30分間保持する（ステップS20）。

#### 【0035】

この工程により、原料20に含まれる蒸発しやすい成分と臭化タリウムの一部が、初留回収部14を結晶育成部18、保持部12、本留凝縮部16よりも低温にしたことによ

50

て生じる温度勾配によって初留回収部 1 4 へと向かい（図 4 中の白抜き矢印）、初留回収部 1 4 にて凝縮して初留 2 4 として液体または固体となる（図 4 に示す状態、ステップ S 2 2）。

#### 【0036】

なお、初留回収部 1 4 で液体となったものについては、表面張力により結晶育成用つば 1 0 の内側に付着した状態で重力の作用を受け、初留回収部 1 4 の底部へと導かれる。初留回収部 1 4 の中央には保持部 1 2 につながった管部 1 5 が突き出しているため、その先端は初留回収部 1 4 の底部よりも高い位置にあることから、この両者の間へ液体状の初留 2 4 が収集される。初留 2 4 のうち固体となったものについては結晶育成用つば 1 0 壁面に付着してその場所に留まるため、結晶育成部 1 8 へ進入することは無い。また、結晶育成部 1 8 は温度が高いため、初留 2 4 の蒸気が結晶育成部 1 8 において凝縮することもない。

10

この初留回収工程では、初留 2 4 の回収量を多くすると、不純物除去量を増やすことができるが、原料 2 0 の損失も多くなる。従って、概ね原料 2 0 の投入量の 1 割前後を初留 2 4 として回収するのが適当である。また、これ以降の工程は長時間を要するため、一旦初留回収部 1 4 の温度を 3 0 0 ℃、それ以外の部分の温度を 4 8 0 ℃に下げたおき、翌日以降に次工程に移行することも可能である。

#### 【0037】

初留 2 4 の回収工程の後、不純物の少ない本留 3 0 を結晶育成部 1 8 へと導く本留 3 0 の回収工程に移行する。

20

まず、結晶育成用つば 1 0 の結晶育成部 1 8 と本留凝縮部 1 6 の温度を原料 2 0 の融点付近まで下げる。具体的には、結晶育成部 1 8 と本留凝縮部 1 6 が 4 8 0 ℃、保持部 1 2 が 6 0 0 ℃、初留回収部 1 4 が 3 0 0 ℃となるようヒータ制御部 1 0 6 を設定する。そしてこの状態を 5 時間保持する（ステップ S 2 4）。

#### 【0038】

このステップ S 2 4 の状態では、原料 2 0 から発生する蒸気（図 5 中の白抜き矢印）は初留回収部 1 4 へ到達する前に本留凝縮部 1 6、遅くとも管部 1 5 において凝縮して液体（凝縮原料 2 6）となり、結晶育成用つば 1 0 の本留凝縮部 1 6 内部側の管壁に付着する。付着した凝縮原料 2 6 は、本留凝縮部 1 6 の下凸の壁面を伝わって中央へと移動し、最終的に原料融液 2 8 からなる液滴となって落下し、管部 1 7 を通じて結晶育成部 1 8 へと導かれる（図 5 に示す状態）。

30

これにより、不純物が最も少ない本留 3 0 を結晶育成部 1 8 へと回収することができる。また、本留凝縮部 1 6 と初留回収部 1 4 を繋ぐ管を溶封する必要が無いため、安全かつ効率的に初留 2 4 の回収工程から本留 3 0 の回収工程へと移行することができる。

#### 【0039】

なお、保持部 1 2 の温度を高くすることで蒸留の速度を上げることができるが、同時に蒸発しにくい不純物が蒸発しやすくなるため、本留 3 0 の純度が低下する恐れがある。本留 3 0 の純度を下げずに蒸留速度を上げる場合には、結晶育成用つば 1 0 内の原料 2 0 以外の気体成分の分圧をできる限り下げ、結晶育成用つば 1 0 内の気体の大部分が原料 2 0 の蒸気で構成されるようにすることが望ましい。

40

#### 【0040】

また、本留 3 0 の回収を続けていくと保持部 1 2 の原料 2 0 には蒸発しにくい不純物が蓄積していくため、本留 3 0 の回収量が増すほど本留 3 0 の純度が低下していくことになる。このため、保持部 1 2 に原料 2 0 がある程度残った状態で保持部 1 2 の温度を蒸発がほとんど生じない温度、具体的には保持部 1 2 の温度が 4 8 0 ℃まで下がるようヒータ制御部 1 0 6 を設定し、本留 3 0 の回収を終了する（ステップ S 2 6、図 6 に示す状態）。

ここで、保持部 1 2 に原料 2 0 をある程度残すが、その量は概ね原料 2 0 の投入量の 1 割前後が適当である。当然ながら保持部 1 2 の原料 2 0 が無くなるまで本留 3 0 の回収を継続することもできるが、その場合、保持部 1 2 には黒色の不純物残渣が残り、その蒸発を完全に防ぐことは難しくなるため、ある程度は原料 2 0 を保持部 1 2 に残しておくこと

50

が好ましい。

#### 【0041】

次いで、昇降装置108を用いて結晶育成部18が保持部12の位置に来るまで結晶育成用つば10を上昇させる（ステップS28）。

この工程により、初留回収部14は加熱炉104の外へ出て室温付近まで温度が下がり、本留凝縮部16と保持部12は300℃となる。そのため、これらの部位に残留する原料20は、融点以下となって凝固し、他の部位へ移動する恐れはなくなる。

#### 【0042】

次いで、結晶育成用つば10を上昇させたことで生じた結晶育成部18の下部の空間が370℃、結晶育成部18が480℃となるようにヒータ制御部106を設定する（ステップS30）。この温度差を利用して結晶育成部18において結晶の育成を開始する。

10

#### 【0043】

結晶育成工程へ移行するため、昇降装置108を用いて結晶育成用つば10を下降させ、液体状の本留30を結晶育成用つば10の下部から冷却し、凝固させる（ステップS32）。このときの結晶育成用つば10の下降速度は、例えば1時間当たり0.1～2mmとする。下降速度は小さいほど良質な結晶が得られやすいが、下降時間が延びるため、製造に際しては1時間あたり0.5～1mm程度とすることが適当である。

#### 【0044】

このように結晶育成用つば10の各部位の温度を制御することで、不純物の少ない本留30のみを結晶育成部18へ回収することができる。また回収した本留30を、温度勾配をつけながら冷却して凝固させていくことで、本留30を大気に曝すことなく結晶育成工程へと移行することができる。

20

#### 【0045】

結晶育成部18の本留30がすべて結晶化した後、結晶育成用つば10を割って中の結晶インゴットを取り出す（ステップS34）。その際、結晶にできる限り力が加わらないように注意を払い、また臭化タリウムの粉塵を吸い込まないように十分な風量を有するクリーンベンチ内にて、保護手袋を着用して作業を行う。結晶インゴットは薄黄色透明であり、初留は薄黄色不透明であった。対して保持部12の残留物は褐色不透明であり、それぞれ不純物の量を反映した色調を呈していた。

#### 【0046】

30

グロー放電質量分析（GDMS：Glow Discharge Mass Spectrometry）により得られた結晶インゴットの不純物量を測定した結果、蒸発しやすい不純物元素であるMg, Na, Zn, Asおよび蒸発しにくい不純物元素であるTi, Mn, Oのいずれも1ppm以下であった。結晶育成用つば10の材料と臭化タリウムとの反応によりSiが混入するが、それでも10ppm以下であった。

#### 【0047】

また、結晶インゴットの内部は概ね単結晶であり、ときおり複数の結晶核が同時に成長したことによる結晶界面がみられたが、その場合でも結晶インゴットの上端から観察した場合にみられる結晶の数は5個以下であった。なお、検出器に供する場合は数ミリ四方の小片とするため、結晶界面を避けて使用すれば良いが、歩留りの観点から結晶インゴットはできる限り結晶界面の無い単結晶とすることが望ましい。

40

#### 【0048】

上述したように、本発明の結晶育成用つばとそれを備えた結晶育成装置ならびに結晶育成方法の第1実施例では、結晶育成に用いる結晶育成用つば10として、原料20を保持する保持部12、保持部12に保持された原料20を気化させたときの初留24を回収する初留回収部14、保持部12に保持された原料20を気化させたときの本留を凝縮させる本留凝縮部16、本留凝縮部16で凝縮させた原料融液28からなる本留30を保持し、保持した本留30から結晶を育成する際に結晶を生成するための結晶育成部18とを備えるつばを用いる。

#### 【0049】

50

これにより、真空蒸留を行う際に、不純物濃度の高い初留 24 の除去を容易に行うことが可能となり、高い純度の結晶原料を得ることができる。また、初留 24 の除去後に管部 15 の溶封工程等を行うことなく結晶育成用つば 10 の各部位の温度制御を行うことで、速やかに本留 30 の回収作業に移行することができる。このため、安全性が高く、その後の本留 30 を結晶化させる際にも外界との接触を絶ったまま速やかに結晶育成工程に移行することができ、外部からの汚染をより確実に防止することが可能である。

これらの効果により、原料 20 を効率よくかつ十分に高純度化することができるとともに、良質の半導体結晶を高効率に製造することができる。

#### 【0050】

##### ＜第 2 実施例＞

本発明の結晶育成用つばの第 2 実施例を図 7 を用いて説明する。

図 7 は本発明の第 2 実施例における結晶育成用つばの構造の概略図である。

#### 【0051】

図 7 に示すように、本発明の第 2 実施例に係る結晶育成用つば 10 A は、第 1 実施例の結晶育成用つば 10 の構成に加えて、保持部 12 の本留凝縮部 16 側である上部側に、蒸留用充填物 42 を備えるものである。

#### 【0052】

この蒸留用充填物 42 は、表面積が大きく、不活性の材質からなり、例えばシリカガラスなどがその材質として挙げられる。蒸留用充填物 42 の断面形状は、図 7 では略円形であるが、この形状に限定されない。蒸留用充填物 42 には、他にも不活性な材料であれば使用可能であるが、保持部 12 に充填する原料より密度が高いものを使用する場合には蒸留用充填物 42 を原料の上部に保持しておくための機構が必要であり、たとえば台を挿入するなどの方法が挙げられる。

#### 【0053】

蒸留用充填物 42 を備える以外の構成は第 1 実施例の結晶育成用つば 10 と略同じであり、詳細は省略する。

#### 【0054】

この結晶育成用つば 10 A を用いて初留 24 の回収工程および本留回収工程を行う際は、蒸留用充填物 42 の保持部 12 に近い部分の温度を高く、蒸留用充填物 42 の上端、すなわち本留凝縮部 16 に近づくにつれて温度が低くなるようヒータ制御部 106 の設定を行う。

#### 【0055】

以下、結晶育成の一連の工程について、実施例 1 と異なる点を中心に説明する。

#### 【0056】

まず、図 7 に示すような結晶育成用つば 10 A を準備する。この結晶育成用つば 10 A の蒸留用充填物 42 として多数のシリカガラス製の短管を準備する。

#### 【0057】

準備した結晶育成用つば 10 A に原料を投入した後、蒸留用充填物 42 を投入する。

次いで、初留回収時では、結晶育成用つば 10 A の結晶育成部 18 と保持部 12 が 600℃、蒸留用充填物 42 上端が 480℃、本留凝縮部 16 が 520℃、初留回収部 14 が 480℃となるようにヒータ制御部 106 を設定し、1 時間保持する。なお、蒸留用充填物 42 を使用する本実施例では、初留回収部 14 への蒸気の移動が遅くなるため、実施例 1 における初留回収工程に比べて保持時間を長くする必要がある。

#### 【0058】

次に、本留回収時には、結晶育成用つば 10 A の結晶育成部 18 と蒸留用充填物 42 上端と本留凝縮部 16 とが 480℃、保持部 12 が 600℃、初留回収部 14 が 300℃となるようにヒータ制御部 106 を設定し、10 時間保持する。以降の工程は、実施例 1 と同様の工程を行う。

#### 【0059】

グロー放電質量分析により得られた結晶インゴットの不純物量を測定した結果、蒸発し

10

20

30

40

50

やすい不純物元素であるMg, Na, Zn, Asおよび蒸発しにくい不純物元素であるTi, Mn, Oのいずれも0.5ppm以下であった。Siについては5ppm以下と、実施例1の結晶に比べてより良好な結果であった。

#### 【0060】

本発明の結晶育成用るつぼの第2実施例においても、前述した結晶育成用るつぼの第1実施例とほぼ同様な効果が得られる。すなわち、原料20を効率よくかつ十分に高純度化することができるとともに、良質の半導体結晶を高効率に製造することができる。

#### 【0061】

加えて、保持部12で生じて上昇した蒸気が蒸留用充填物42にて再度凝縮して液体となり、重力の作用により下降する。そして下降する途中で保持部12の高温によって再び蒸発する。このように原料20の蒸発と液化とを繰り返し生じさせることができる。蒸留における不純物の分離作用は気体と液体の相変化に際して生じるものであるため、蒸発と液化の回数を増やすほど分離効率が向上し、より高純度な結晶育成用の本留を得ることが可能となる。

#### 【0062】

##### <第3実施例>

本発明の結晶育成用るつぼの第3実施例を図8を用いて説明する。

図8は本発明の第3実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

#### 【0063】

図8に示すように、本発明の第3実施例における結晶育成用るつぼ10Bは、第1実施例の結晶育成用るつぼ10の構成に加えて、初留回収部14の上部の直管部13Aに、同軸コールドトラップ52を備えるものである。

#### 【0064】

この同軸コールドトラップ52は、沸点の低い不純物、たとえば水や臭化珪素などを効果的に除去するためのトラップ部53と、このトラップ部53を冷却するための冷却部54をと有している。この同軸コールドトラップ52のトラップ部53を0℃以下に冷却することで、沸点の低い不純物、たとえば水や臭化珪素などを効果的に除去することができる。

#### 【0065】

同軸コールドトラップ52以外の構成は第1実施例の結晶育成用るつぼ10と略同じであり、詳細は省略する。

#### 【0066】

以下、結晶育成の一連の工程について実施例1と異なる点を中心に説明する。

#### 【0067】

まず、図8に示すような結晶育成用るつぼ10Bを準備する。

#### 【0068】

準備した結晶育成用るつぼ10Bの保持部12に原料を投入した後、初留回収工程において、結晶育成用るつぼ10Bの結晶育成部18と保持部12と本留凝縮部16とが600℃、初留回収部14が480℃となるようにヒータ制御部106を設定するとともに、同軸コールドトラップ52のトラップ部53がマイナス20℃となるように冷却部54の温度を制御し、30分間保持する。

工程を進めるにつれて同軸コールドトラップ52のトラップ部53には白色の固体が蓄積していくが、その量は壁面を覆う程度であった。

#### 【0069】

次いで本留回収工程に進み、結晶育成用るつぼ10Bの結晶育成部18と本留凝縮部16が480℃、保持部12が600℃、初留回収部14が300℃となるようにヒータ制御部106を設定するとともに、同軸コールドトラップ52のトラップ部53がマイナス20℃となるように冷却部54の温度を制御し、5時間保持する。この間も同軸コールドトラップ52のトラップ部53には白色固体の蓄積が続いた。以降については実施例1と同様の工程を行う。

10

20

30

40

50

## 【0070】

グロー放電質量分析により得られた結晶インゴットの不純物量を測定した結果、蒸発しやすい不純物元素であるMg, Na, Zn, Asおよび蒸発しにくい不純物元素であるTi, Mnのいずれも1ppm以下であった。また、Oについては0.5ppm以下、Siについては5ppm以下であった。

## 【0071】

本発明の結晶育成用るつぼの第3実施例においても、前述した結晶育成用るつぼの第1実施例とほぼ同様な効果が得られる。すなわち、原料20を効率よくかつ十分に高純度化することができるとともに、良質の半導体結晶を高効率に製造することができる。

## 【0072】

加えて、同軸コールドトラップ52によって沸点の低い不純物、たとえば水や臭化珪素などを効果的に除去することができ、育成する結晶の不純物濃度の更なる低減が可能である。

## 【0073】

## &lt;第4実施例&gt;

本発明の結晶育成用るつぼの第4実施例を図9を用いて説明する。

図9は本発明の第4実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

## 【0074】

図9に示すように、本発明の第4実施例に係る結晶育成用るつぼ10Cは、第1実施例の結晶育成用るつぼ10の構成に加えて、初留回収部14の横側に並列コールドトラップ56を備えるものである。

## 【0075】

この並列コールドトラップ56は、初留回収部14の横側に配置されており、直管部13Bにその一端が接続する並列管57と、並列管57の他端に接続するトラップ部58と、このトラップ部58を冷却するための冷却部59をと有している。

## 【0076】

並列コールドトラップ56以外の構成は第1実施例の結晶育成用るつぼ10と略同じであり、詳細は省略する。

## 【0077】

以下、結晶育成の一連の工程について実施例1と異なる点を中心に説明する。

## 【0078】

まず、図9に示すような結晶育成用るつぼ10Cを準備する。

## 【0079】

準備した結晶育成用るつぼ10Cの保持部12に原料を投入した後、初留回収工程において、結晶育成用るつぼ10Cの結晶育成部18と保持部12と本留凝縮部16とが600℃、初留回収部14が480℃となるようにヒータ制御部106を設定するとともに、並列コールドトラップ56のトラップ部58がマイナス40℃となるように冷却部59の温度を制御し、30分間保持する。

工程を進めるにつれて並列コールドトラップ56のトラップ部58には白色の固体が蓄積していくが、その量は壁面を覆う程度であった。

## 【0080】

次いで本留回収工程に進み、結晶育成用るつぼ10Cの結晶育成部18と本留凝縮部16とが480℃、保持部12が600℃、初留回収部14が300℃となるようにヒータ制御部106を設定するとともに、並列コールドトラップ56のトラップ部58がマイナス40℃となるように冷却部59の温度を制御し、5時間保持する。この間も並列コールドトラップ56のトラップ部58には白色固体の蓄積が続いた。以降については実施例1と同様の工程を行う。

## 【0081】

グロー放電質量分析により得られた結晶インゴットの不純物量を測定した結果、蒸発しやすい不純物元素であるMg, Na, Zn, Asおよび蒸発しにくい不純物元素であるT

10

20

30

40

50

i, Mnのいずれも1ppm以下であった。また、Oについては0.3ppm以下、Siについては3ppm以下であった。

#### 【0082】

本発明の結晶育成用るつぼの第4実施例においても、前述した結晶育成用るつぼの第1実施例とほぼ同様な効果が得られる。すなわち、原料20を効率よくかつ十分に高純度化することができるとともに、良質の半導体結晶を高効率に製造することができる。

#### 【0083】

加えて、並列コールドトラップ56を0℃以下に冷却することで、実施例3と同様に沸点の低い不純物、たとえば水や臭化珪素などを効果的に除去することができる。

また、初留回収部14の横側に並列コールドトラップ56が設置されていることで、加熱炉104から上昇してくる高温の空気による影響を抑えることができ、並列コールドトラップ56の温度をより下げやすくなる。よって、沸点の低い不純物の回収率を向上させたり、冷却部59の性能が低い場合でも動作させたりすることができ、育成する結晶の不純物濃度の更なる低減を図ることが可能である。

#### 【0084】

##### <第5実施例>

本発明の結晶育成用るつぼの第5実施例を図10を用いて説明する。

図10は本発明の第5実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

#### 【0085】

図10に示すように、本発明の第5実施例に係る結晶育成用るつぼ10Dは、第1実施例の結晶育成用るつぼ10の結晶育成部18の代わりに、ゾーン精製部62と、可動ヒータ64とを更に有する結晶育成部61を備えるものである。

#### 【0086】

本実施例の結晶育成用るつぼ10Dは、図10に示すように、結晶育成部61に、ゾーン精製を行うための太いゾーン精製部62を有しており、縦に設置して本留回収を行った後に、横にして可動ヒータ64によって加熱することによってゾーン精製を行えるようにしたものである。

#### 【0087】

結晶育成部61以外の構成は第1実施例の結晶育成用るつぼ10と略同じであり、詳細は省略する。

#### 【0088】

以下、結晶育成の一連の工程について実施例1と異なる点を中心に説明する。

#### 【0089】

図10に示すような結晶育成用るつぼ10Dを用いて本留回収工程まで行った後、結晶育成用るつぼ10D全体の温度を40℃以下まで徐冷し、加熱炉104より取り出す。

その後、結晶育成用るつぼ10Dを横向きに置き、可動ヒータ64の温度が600℃になるよう設定する。可動ヒータ64の温度が600℃となったら、結晶育成部61のゾーン精製部62の先端(図10右側)を加熱して内部の固体を溶融させ、可動ヒータ64を徐々に図10の左方向に移動させて内容物を均一に広げる。そして可動ヒータ64を1時間当たり2mmの速度で端からもう一方の端まで動かし、これを数回繰り返してゾーン精製を行う。最後に可動ヒータ64を1時間当たり0.5mmの速度で動かして結晶を育成する。

グロー放電質量分析により得られた結晶インゴットの不純物量を測定した結果、蒸発しやすい不純物元素であるMg, Na, Znおよび蒸発しにくい不純物であるTi, Mn, Oのいずれも0.5ppm以下であった。Siについては3ppm以下であった。ただし、Asについては1ppm以下であった。

#### 【0090】

本発明の結晶育成用るつぼの第5実施例においても、前述した結晶育成用るつぼの第1実施例とほぼ同様な効果が得られる。すなわち、原料20を効率よくかつ十分に高純度化することができるとともに、良質の半導体結晶を高効率に製造することができる。

## 【0091】

加えて、蒸留した原料を外界と触れさせることなくゾーン精製に使用できるため、より高い純度の結晶を育成する場合に非常に好適である。

なお、固体と液体の間の相変化に際して、Asは臭化タリウムの固体側に取り込まれやすいためゾーン精製では除去し難いことから、蒸留工程で十分に除去しておくことが望ましい。

## 【0092】

＜第6実施例＞

本発明の結晶育成用るつぼの第6実施例を図11を用いて説明する。

図11は本発明の第6実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

10

## 【0093】

図11に示すように、本発明の第6実施例に係る結晶育成用るつぼ10Eは、第1実施例の結晶育成用るつぼ10の構成に加えて、結晶育成部71の下部に、種結晶発生部72を備えるものである。

## 【0094】

この種結晶発生部72は、図11に示すように結晶育成部71の下部に配置された細い管状の部分である。

## 【0095】

種結晶発生部72以外の構成は第1実施例の結晶育成用るつぼ10と略同じであり、詳細は省略する。

20

## 【0096】

以下、結晶育成の一連の工程について実施例1と異なる点を中心に説明する。

## 【0097】

図11に示すような結晶育成用るつぼ10Eを用いて本留回収工程まで行った後、種結晶発生部72が保持部12の位置に来るまで、結晶育成装置100の昇降装置108を用いて結晶育成用るつぼ10Eを上昇させる。

次いで、昇降装置108を用いて結晶育成用るつぼ10Eを下降させ、液体状の本留を結晶育成用るつぼ10Eの下部から冷却し凝固させる。結晶育成用るつぼ10Eの下降速度は1時間当たり0.1～2mmとする。

## 【0098】

得られた結晶インゴットは単結晶が多く、結晶界面が存在する場合でも結晶インゴットの上端から観察した場合にみられる結晶の数は3個以下であった。

30

## 【0099】

本発明の結晶育成用るつぼの第6実施例においても、前述した結晶育成用るつぼの第1実施例とほぼ同様な効果が得られる。すなわち、原料20を効率よくかつ十分に高純度化することができるとともに、良質の半導体結晶を高効率に製造することができる。

## 【0100】

加えて、種結晶発生部72を備えていることによって、結晶育成時にこの種結晶発生部72で種結晶を発生させると、最も大きく成長した結晶が結晶育成部71へと進入し、そこを基点にさらに結晶成長を進行させることで、より確実に単結晶を得ることが可能となる。

40

## 【0101】

＜第7実施例＞

本発明の結晶育成用るつぼの第7実施例を図12を用いて説明する。

図12は本発明の第7実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

## 【0102】

図12に示すように、本発明の第7実施例における結晶育成用るつぼ10Fは、第1実施例の結晶育成用るつぼ10の構成に加えて、結晶育成部73の下部に、種結晶選択部76と、この種結晶選択部76の下部に種結晶発生部74とを備えるものである。

## 【0103】

50

種結晶選択部 76 は、結晶育成部 73 の下部に設けられた細い管状の部分であり、種結晶発生部 74 は、種結晶選択部 76 の下部に設けられた種結晶選択部 76 より径が太い管状の部分である。

【0104】

種結晶選択部 76 と、種結晶発生部 74 以外の構成は第 1 実施例の結晶育成用つば 10 と略同じであり、詳細は省略する。

【0105】

以下、結晶育成の一連の工程について実施例 1 と異なる点を中心に説明する。

【0106】

図 12 に示すような結晶育成用つば 10F を用いて本留回収工程まで行った後、種結晶発生部 74 が保持部 12 の位置に来るまで、結晶育成装置 100 の昇降装置 108 を用いて結晶育成用つば 10F を上昇させる。

10

次いで、昇降装置 108 を用いて結晶育成用つば 10F を下降させ、液体状の本留を結晶育成用つば 10F の下部から冷却し凝固させる。結晶育成用つば 10F の下降速度は 1 時間当たり 0.1 ~ 2 mm とする。

【0107】

得られた結晶インゴットはほとんどの場合に単結晶であり、結晶界面が存在する場合でも結晶インゴットの上端から観察した場合に見られる結晶の数は 2 個以下であった。

【0108】

本発明の結晶育成用つばの第 7 実施例においても、前述した結晶育成用つばの第 1 実施例とほぼ同様な効果が得られる。すなわち、原料 20 を効率よくかつ十分に高純度化することができるとともに、良質の半導体結晶を高効率に製造することができる。

20

【0109】

加えて、結晶育成時に種結晶発生部 74 で発生する種結晶は 1 つとは限らないが、細い種結晶選択部 76 を設置することで、種結晶選択部 76 の下端に達した種結晶のみを結晶育成部 73 へと導くことができ、これにより得られる結晶インゴットが単結晶となる可能性をより高めることができる。

【0110】

< 第 8 実施例 >

本発明の結晶育成用つばの第 8 実施例を図 13 を用いて説明する。

30

図 13 は本発明の第 8 実施例における結晶育成用つばの構造の概略図である。

【0111】

図 13 に示すように、本発明の第 8 実施例に係る結晶育成用つば 10G は、第 1 実施例の結晶育成用つば 10 の構成に加えて、結晶育成部 81 の下部に、冷却棒 82 を備えるものである。

【0112】

この冷却棒 82 は、図 13 に示すように、結晶育成部 81 の下端に接続された部分であり、結晶育成時に結晶育成部 81 の下端の冷却をより確実にを行うために設けられている。

【0113】

冷却棒 82 以外の構成は第 1 実施例の結晶育成用つば 10 と略同じであり、詳細は省略する。

40

【0114】

以下、結晶育成の一連の工程について実施例 1 と異なる点を中心に説明する。

【0115】

図 13 に示すような結晶育成用つば 10G を用いて本留回収工程まで行った後、冷却棒 82 が保持部 12 の位置に来るまで、結晶育成装置 100 の昇降装置 108 を用いて結晶育成用つば 10G を上昇させる。

次いで、昇降装置 108 を用いて結晶育成用つば 10G を下降させ、液体状の本留を結晶育成用つば 10G の下部から冷却し凝固させる。結晶育成用つば 10G の下降速度は 1 時間当たり 0.1 ~ 2 mm とする。

50

## 【0116】

得られた結晶インゴットは単結晶が多く、結晶界面が存在する場合でも結晶インゴットの上端から観察した場合にみられる結晶の数は3個以下であった。

## 【0117】

本発明の結晶育成用るつぼの第8実施例においても、前述した結晶育成用るつぼの第1実施例とほぼ同様な効果が得られる。すなわち、原料20を効率よくかつ十分に高純度化することができるとともに、良質の半導体結晶を高効率に製造することができる。

## 【0118】

加えて、冷却棒82を備えていることにより、結晶育成部81の下部と上部での温度勾配を維持しやすくなり、結晶界面の少ない結晶インゴットをより確実に得ることが可能である。

10

## 【0119】

<第9実施例>

本発明の結晶育成用るつぼの第9実施例を図14を用いて説明する。

図14は本発明の第9実施例における結晶育成用るつぼの構造の概略図である。

## 【0120】

図14に示すように、本発明の第9実施例に係る結晶育成用るつぼ10Hは、第1実施例の結晶育成用るつぼ10に比べて、本留凝縮部96が下凸の構造を持たない構造となっているものである。

## 【0121】

20

図14に示すように、本実施例の結晶育成用るつぼ10Hは、本留凝縮部96が本留を結晶育成部91へ導くための下凸の構造を有しておらず、代わりに蒸留時に結晶育成用るつぼ10Hを斜めに配置することで、本留凝縮部96で凝縮した本留が重力によって管部97を通じて結晶育成部91に導かれるよう保持部92と本留凝縮部96が配置されているものである。

## 【0122】

以下、結晶育成の一連の工程について実施例1と異なる点を中心に説明する。

## 【0123】

図14に示すような結晶育成用るつぼ10Hと、設置角度を変更可能に構成した加熱炉を備えた結晶育成装置を準備する。この準備した結晶育成用るつぼ10Hを、加熱炉に斜めとなるように挿入・固定し、初留回収工程および本留回収工程を行う。この際の温度設定条件は実施例1と同じ条件とする。

30

その後、結晶育成用るつぼ10Hの配置を縦にし、結晶成長を行う。

## 【0124】

グロー放電質量分析により得られた結晶インゴットの不純物量を測定した結果、蒸発しやすい不純物元素であるMg, Na, Zn, Asおよび蒸発しにくい不純物元素であるTi, Mn, Oのいずれも1ppm以下であった。Siは10ppm以下であった。

## 【0125】

また、結晶インゴットの内部は概ね単結晶であり、ときおり複数の結晶核が同時に成長したことによる結晶界面がみられるものもあったが、その場合でも結晶インゴットの上端から観察した場合にみられる結晶の数は5個以下であった。

40

## 【0126】

本発明の結晶育成用るつぼの第9実施例においても、前述した結晶育成用るつぼの第1実施例とほぼ同様な効果が得られる。すなわち、原料20を効率よくかつ十分に高純度化することができるとともに、良質の半導体結晶を高効率に製造することができる。

## 【0127】

<その他>

なお、本発明は上記の実施例に限られず、種々の変形、応用が可能なものである。上記の実施例は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一

50

部を他の実施例の構成に置き換えることも可能であり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることも可能である。

#### 【0128】

例えば、上記実施例では本留凝縮部を備えた場合について説明したが、本留凝縮部がない結晶育成用るつばを用いることは可能である。ただし、この場合、本留の一部が初留回収部へ移行し、結晶育成部への本留の回収効率が低下することになるため、本留凝縮部を備えた結晶育成用るつばを用いることが望ましい。

#### 【0129】

更に、上記実施例では育成する結晶として臭化タリウムを例示したが、育成する結晶はこれに限定されず、例えば、テルル化カドミウム、カドミウム・亜鉛・テルル、砒化ガリウム等の種々の結晶の育成に本発明は適用することができる。

10

#### 【符号の説明】

#### 【0130】

10, 10A, 10B, 10C, 10D, 10E, 10F, 10G, 10H…結晶育成用るつば、

12, 92…保持部、

13, 13A, 13B…直管部、

14…初留回収部、

15, 17, 97…管部、

20

16, 96…本留凝縮部、

18, 61, 71, 73, 81, 91…結晶育成部、

20…原料、

24…初留、

26…凝縮原料、

28…原料融液、

30…本留、

42…蒸留用充填物、

52…同軸コールドトラップ、

53…トラップ部、

30

54…冷却部、

56…並列コールドトラップ、

57…並列管、

58…トラップ部、

59…冷却部、

62…ゾーン精製部、

64…可動ヒータ、

72, 74…種結晶発生部、

76…種結晶選択部、

82…冷却棒、

40

100…結晶育成装置、

102…ヒータ、

104…加熱炉、

106…ヒータ制御部、

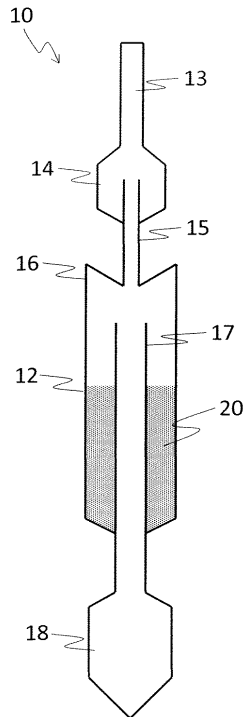
108…昇降装置、

109…支柱、

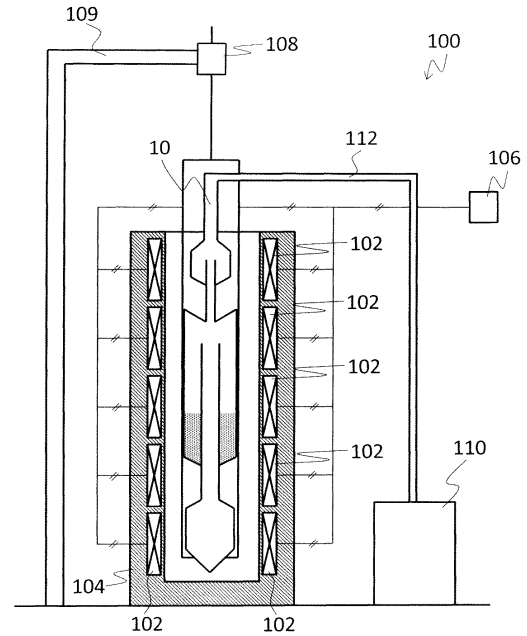
110…真空排気装置、

112…真空排気管。

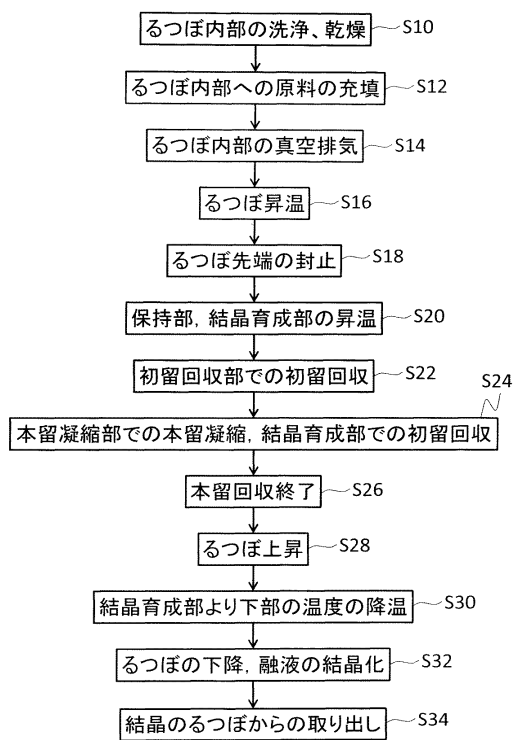
【図 1】



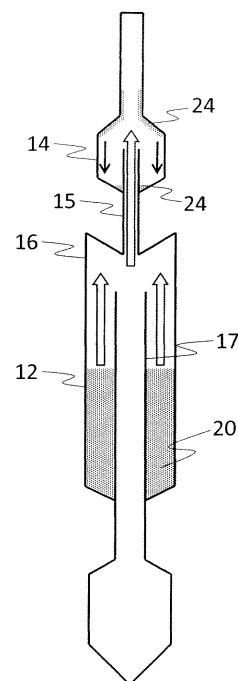
【図 2】



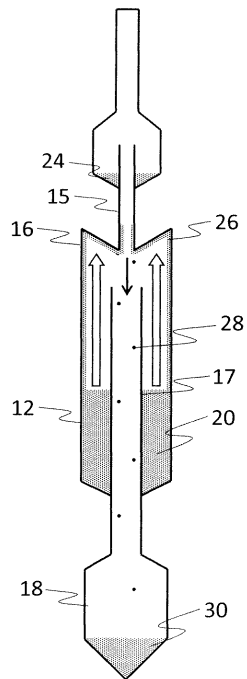
【図 3】



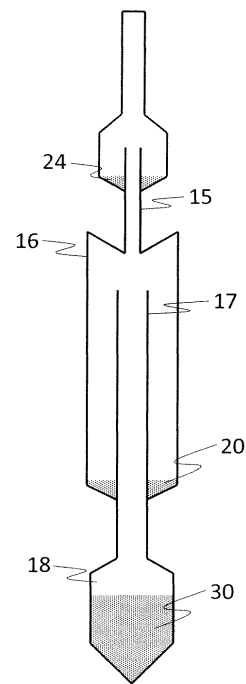
【図 4】



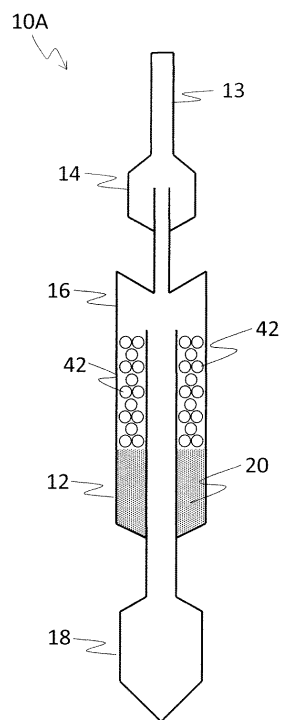
【図 5】



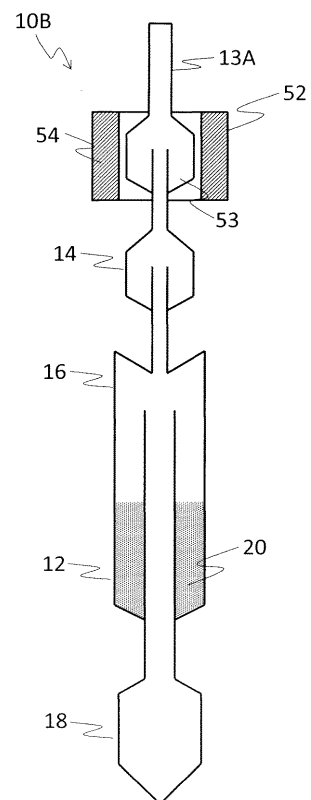
【図 6】



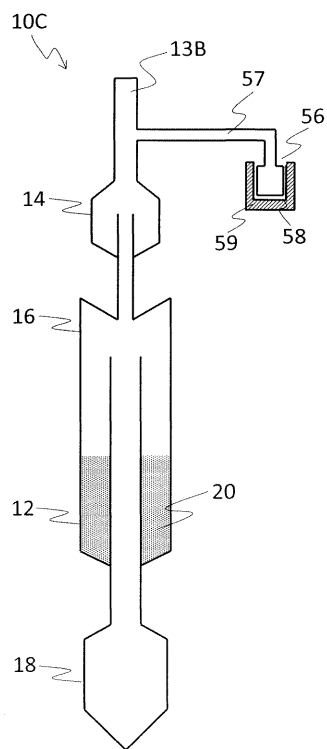
【図 7】



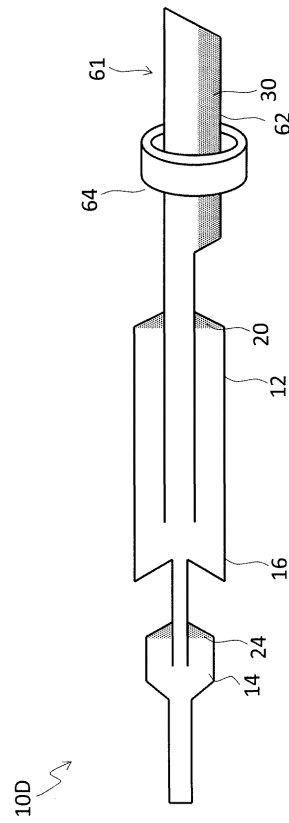
【図 8】



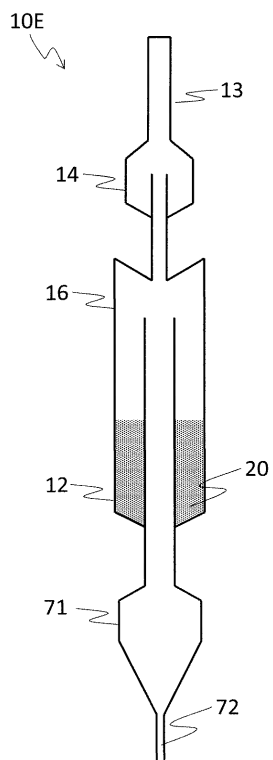
【図 9】



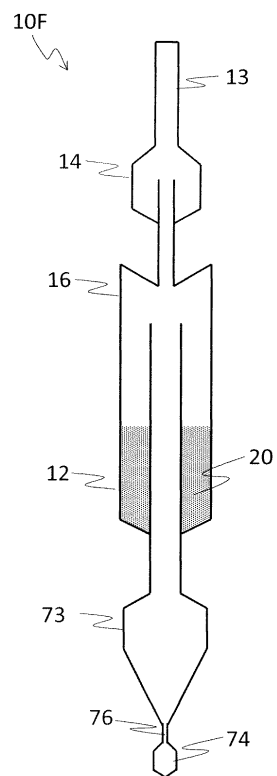
【図 10】



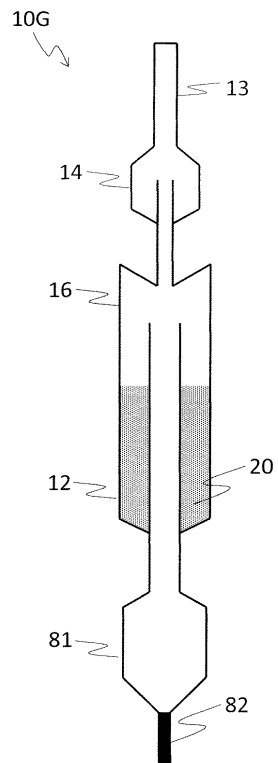
【図 11】



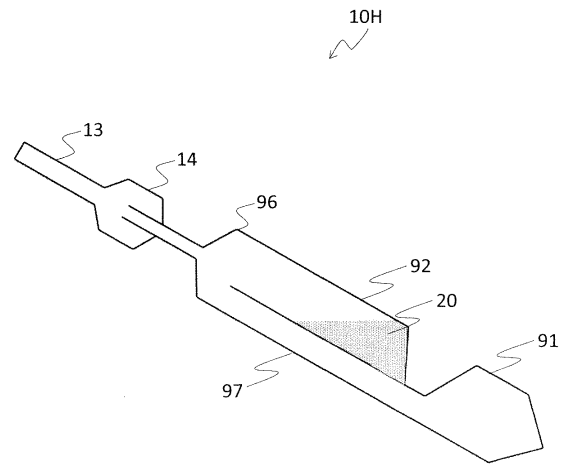
【図 12】



【図 1 3】



【図 1 4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 上野 雄一郎  
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 石津 崇章  
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 清野 知之  
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 高橋 勲  
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

審査官 塩谷 領大

- (56)参考文献 特開昭61-201690 (JP, A)  
特開2011-225742 (JP, A)  
特開2009-256119 (JP, A)  
特開2008-189483 (JP, A)  
特開2004-075557 (JP, A)  
特開昭63-291819 (JP, A)  
英国特許出願公開第0997402 (GB, A)  
特開2002-286847 (JP, A)

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