(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3707110号

(P3707110)

(45)発行日　平成17年10月19日(2005.10.19)　(24)登録日　平成17年8月12日(2005.8.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C30B 15/04	C30B 15/04	
C30B 27/02	C30B 27/02	
C30B 29/42	C30B 29/42	
H01L 21/208	H01L 21/208	T

請求項の数 10　(全 29 頁)

(21)出願番号　特願平7-250925
(22)出願日　平成7年9月28日(1995.9.28)
(65)公開番号　特開平8-151290
(43)公開日　平成8年6月11日(1996.6.11)
審査請求日　平成14年9月18日(2002.9.18)
(31)優先権主張番号　特願平6-233227
(32)優先日　平成6年9月28日(1994.9.28)
(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

審査官　田中　則充

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化合物半導体単結晶の育成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

るつぼ内に、第１の融点を有する化合物原料と、前記化合物原料にドープするためのドーパントと、前記化合物原料を介して前記ドーパントと分離するように配置された前記第１の融点よりも低い第２の融点を有する封止剤と、前記化合物原料を介して前記ドーパントと分離するように配置された前記ドーパントと同一材料からなる添加剤とを収容する工程と、

前記化合物原料、ドーパント、封止剤および添加剤が収容された前記るつぼを、前記第２の融点以上前記第１の融点未満の温度に加熱して、前記封止剤を溶融させて、前記化合物原料を介して前記溶融した封止剤を前記ドーパントと分離した状態を保持しつつ、前記溶融した封止剤と前記添加剤とを接触させて反応させることにより反応物を生成させて、前記反応物を含む溶融状態の封止剤を形成するステップと、

前記るつぼを、前記第１の融点以上の温度にさらに加熱して、前記化合物原料を溶融させて、前記反応物を含む溶融状態の封止剤によりその表面が封止された、前記化合物原料と前記ドーパントとを含む原料融液を作製するステップと、

前記原料融液から、種結晶を用いて前記ドーパントがドープされた化合物半導体単結晶を育成する工程とを備える、化合物半導体単結晶の育成方法。

【請求項２】

るつぼ内に、第１の融点を有する化合物原料と、前記化合物原料にドープするためのドーパントと、前記化合物原料を介して前記ドーパントと分離するように配置された前記第

１の融点よりも低い第２の融点を有する封止剤と、前記化合物原料を介して前記ドーパントと分離するように配置された前記ドーパントを構成要素として含む非還元性化合物とを収容する工程と、
前記化合物原料、ドーパント、封止剤および非還元性化合物が収容された前記るつぼを、前記第２の融点以上前記第１の融点未満の温度に加熱して、前記封止剤を溶融させて、前記化合物原料を介して前記溶融した封止剤を前記ドーパントと分離した状態を保持しつつ、前記溶融した封止剤と前記非還元性化合物とを接触させて前記溶融した封止剤に前記非還元性化合物を分散混合させることにより、前記非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤を形成するステップと、
前記るつぼを、前記第１の融点以上の温度にさらに加熱して、前記化合物原料を溶融させて、前記非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤によりその表面が封止された、前記化合物原料と前記ドーパントとを含む原料融液を作製するステップと、
前記原料融液から、種結晶を用いて前記ドーパントがドープされた化合物半導体単結晶を育成する工程とを備える、化合物半導体単結晶の育成方法。
【請求項３】
第１の融点を有する化合物原料と、前記化合物原料にドープするためのドーパントと、前記化合物原料を介して前記ドーパントと分離するように配置された前記第１の融点よりも低い第２の融点を有する封止剤とを、内表面が前記ドーパントを構成要素として含む非還元性化合物からなるるつぼ内に収容する工程と、
前記化合物原料、ドーパントおよび封止剤が収容された前記るつぼを、前記第２の融点以上前記第１の融点未満の温度に加熱して、前記封止剤を溶融させて、前記化合物原料を介して前記溶融した封止剤を前記ドーパントと分離した状態を保持しつつ、前記溶融した封止剤と前記非還元性化合物からなるるつぼの内表面とを接触させて前記溶融した封止剤に前記非還元性化合物を分散混合させることにより、前記非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤を形成するステップと、
前記るつぼを、前記第１の融点以上の温度にさらに加熱して、前記化合物原料を溶融させて、前記非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤によりその表面が封止された、前記化合物原料と前記ドーパントとを含む原料融液を作製するステップと、
前記原料融液から、種結晶を用いて前記ドーパントがドープされた化合物半導体単結晶を育成する工程とを備える、化合物半導体単結晶の育成方法。
【請求項４】
前記非還元性化合物がシリコン酸化物であることを特徴とする、請求項２または請求項３に記載の化合物半導体単結晶の育成方法。
【請求項５】
前記化合物原料に溝を作り、その中に前記ドーパントを収容することを特徴とする、請求項１～請求項４のいずれかに記載の化合物半導体単結晶の育成方法。
【請求項６】
前記化合物原料が前記ドーパントを含有していることを特徴とする、請求項１～請求項５のいずれかに記載の化合物半導体単結晶の育成方法。
【請求項７】
前記化合物原料がＧａＡｓであり、前記ドーパントがＳｉであることを特徴とする、請求項１～請求項６のいずれかに記載の化合物半導体単結晶の育成方法。
【請求項８】
前記封止剤が酸化ホウ素であることを特徴とする、請求項１～請求項７のいずれかに記載の化合物半導体単結晶の育成方法。
【請求項９】
前記酸化ホウ素の水分濃度が３００ｐｐｍ以下であることを特徴とする、請求項８に記載の化合物半導体単結晶の育成方法。
【請求項１０】
前記化合物原料、ドーパント、封止剤および添加剤もしくは非還元性化合物を収容した

るつぼを、真空または減圧下で加熱昇温することを特徴とする、請求項１～請求項９のいずれかに記載の化合物半導体単結晶の育成方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体単結晶や、ＩＩ－ＶＩ族化合物半導体単結晶などの化合物半導体単結晶の育成方法に関し、特に、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された、高品質の化合物半導体単結晶を効率よく製造することのできる、化合物半導体単結晶の育成方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

ＧａＡｓ、ＧａＰ、ＧａＳｂ、ＩｎＰ、ＩｎＡｓ、ＩｎＳｂなどのＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体単結晶や、ＣｄＴｅ、ＣｄＭｎＴｅ、ＣｄＺｎＴｅ、ＨｇＣｄＴｅ、ＺｎＳｅ、ＺｎＳＳｅなどのＩＩ－ＶＩ族化合物半導体単結晶などの化合物半導体単結晶の育成方法として、従来より、種々の育成方法が提案されている。

【０００３】

そのような化合物半導体単結晶の代表的な育成方法としては、チョクラルスキ法（Ｃｚｏｃｈｒａｌｓｋｉ ｍｅｔｈｏｄ）（以下、単に「ＣＺ法」という）や、液体封止引上法（ｌｉｑｕｉｄ ｅｎｃａｐｓｕｌａｔｅｄ Ｃｚｏｃｈｒａｌｓｋｉ ｍｅｔｈｏｄ）（以下、単に「ＬＥＣ法」という）等の引上法、水平ブリッジマン法（Ｈｏｒｉｚｏｎｔａｌ Ｂｒｉｄｇｍａｎ ｍｅｔｈｏｄ）（以下、単に「ＨＢ法」という）、温度傾斜法（Ｇｒａｄｉｅｎｔ Ｆｒｅｅｚｉｎｇ ｍｅｔｈｏｄ）（以下、単に「ＧＦ法」という）、縦型ブリッジマン法（Ｖｅｒｔｉｃａｌ Ｂｒｉｄｇｍａｎ ｍｅｔｈｏｄ）（以下、単に「ＶＢ法」という）、縦型温度傾斜法（Ｖｅｒｔｉｃａｌ Ｇｒａｄｉｅｎｔ Ｆｒｅｅｚｉｎｇ ｍｅｔｈｏｄ）（以下、単に「ＶＧＦ法」という）などが知られている。

【０００４】

これらの化合物半導体の単結晶の育成方法は、種結晶を用い、るつぼ内に収容した原料融液から化合物半導体単結晶を育成するものである。

【０００５】

ＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体単結晶や、ＩＩ－ＶＩ族化合物半導体単結晶等の化合物半導体単結晶を育成する際には、原料融液および／または育成中の化合物半導体単結晶から、揮発成分である、Ｖ族元素、または、ＶＩ族元素の解離や分解を防ぐ目的等から、封止剤が使用されている。

【０００６】

たとえば、ＬＥＣ法、ＶＢ法、ＶＧＦ法などでは、原料融液、および／または育成中の化合物半導体単結晶から揮発成分であるＶ族元素またはＶＩ族元素の解離や分解を防ぐ目的等から、封止剤として、酸化ホウ素（B_2O_3）が、通常用いられる。

【０００７】

また、たとえば、ＨＢ法、ＧＦ法、ＶＢ法、ＶＧＦ法などでは、原料融液および／または育成中の化合物半導体単結晶から揮発成分である、Ｖ族元素またはＶＩ族元素の解離や分解を防ぐ目的や、るつぼの壁と化合物半導体単結晶のぬれを防ぐため、封止剤として、酸化ホウ素（B_2O_3）が用いられる。

【０００８】

次に、ＬＥＣ法の一具体例について、さらに詳しく説明する。

図１は、ＬＥＣ法に用いられる、従来の単結晶の育成装置の一例を概略的に示す縦断面図である。

【０００９】

図１を参照して、この単結晶の育成装置１は、気密容器（高圧容器、外側容器またはチャンバとも称せられる。以下、単に、「気密容器」と称する）２と、容器（サセプターまた

は支持台とも称せられる）３と、引き上げ軸（上軸）４と、引き上げ軸（上軸）４を回転自在に、かつ、上下方向に昇降自在に駆動する引き上げ軸（上軸）駆動手段（図示せず）と、容器（サセプター）３を回転自在に、かつ上下方向に昇降自在に駆動する容器駆動手段５と、ヒーター６と、断熱材７とを備える。

【００１０】

容器（サセプター）３、ヒーター６および断熱材７は、気密容器２内に収容されている。

【００１１】

また、この単結晶の育成装置１では、容器（サセプター）３内に、内接するように、るつぼ８が、上向きに収容されるようになっており、るつぼ８内には、原料融液１１が収容されるようになっている。

【００１２】

また、この単結晶の育成装置１では、気密容器２の上面２ａと下面２ｂのそれぞれには、挿通孔$２ｈ_{1}$、$２ｈ_{2}$が設けられている。

【００１３】

また、容器駆動手段５は、下軸９を備える。

下軸９は、気密容器２の下面２ｂの挿通孔$２ｈ_{2}$から、気密容器２内に挿入され、容器（サセプター）３の底面中央の３ｃに接続されている。

【００１４】

そして、容器（サセプター）３は、下軸９により、回転自在に、かつ、上下方向に昇降自在に支持される。

【００１５】

引き上げ軸（上軸）４の下方先端部４ｅには、種結晶１０が取り付けられるようになっている。

【００１６】

そして、引き上げ軸（上軸）４は、気密容器２の上面２ａの挿通孔$２ｈ_{1}$から、気密容器２内に挿入され、るつぼ８内に収容される原料融液１１から、引き上げ軸（上軸）駆動手段（図示せず）により、種結晶１０を引き上げることができるようになっている。

【００１７】

ヒーター６は、容器（サセプター）３を取り囲むように設けられており、容器（サセプター）３内に収容されるるつぼ８内に収容される化合物原料を加熱して、原料融液１１を準備するためと、化合物半導体単結晶１２を育成する際に、引き上げられる単結晶１２に適切な温度勾配を与えるために設けられているものである。

【００１８】

また、断熱材７は、ヒーター６を取り囲むように設けられている。

また、図２は、るつぼ８内において生じる現象を模式的に示す断面図である。

【００１９】

図２を参照して、図２中、図２（ａ）は、るつぼ８内に、化合物原料１４と、ドーパント１３と、封止剤１５とを収容した状態を模式的に示す断面図であり、図２（ｂ）は、化合物原料１４、ドーパント１３および封止剤１５を収容したるつぼ８を加熱し、その表面１１ｓが、溶融した封止剤１６により封止された、化合物原料１４とドーパント１３とを含む原料融液１１が準備された状態を模式的に示す断面図である。

【００２０】

次に、図１および図２を参照しながら、従来のＬＥＣ法について、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶を育成する場合を例にとり、以下に説明する。

【００２１】

まず、るつぼ８内に、化合物原料１４として、ＩＩＩ－Ｖ族化合物、より特定的には、ＧａＡｓ多結晶等のＧａＡｓ化合物と、ドーパント１３として、固体Ｓｉと、封止剤１５として、酸化ホウ素（$Ｂ_{2}Ｏ_{3}$）を収容する。

【００２２】

この工程においては、通常は、るつぼ８の底部８ｂに、ドーパント１３を収容し、ドーパ

ント１３の上に、化合物原料１４を収容し、化合物原料１４の上に、封止剤１５を収容する。

【００２３】

次に、化合物原料１４、ドーパント１３および封止剤１５を収容したるつぼ８を、気密容器２内に収容された容器（サセプター）３内に、上向きに収容する。

【００２４】

次に、気密容器２の挿通孔$２h_1$から気密容器２内に挿入した引き上げ軸（上軸）４下方先端部４ｅに種結晶１０を取り付ける。

【００２５】

次に、気密容器２内に、Ａｒ等の不活性ガス、または、N_2ガス等を導入し、気密容器２内を所定の圧力に調整する。

【００２６】

次に、ヒーター６を昇温し、化合物原料１４、ドーパント１３および封止剤１５を収容したるつぼ８を加熱し、封止剤１５を溶融し、また、化合物原料１４を溶融し、溶融した封止剤１６によりその表面１１ｓが封止された、化合物原料１４とドーパント１３とを含む原料融液１１、すなわち、ＧａＡｓ化合物とＳｉとを含む原料融液１１を準備する。

【００２７】

この工程において、原料融液１１の表面１１ｓが、溶融した封止剤１６により液封される。

【００２８】

次に、容器駆動手段５を用い、容器（サセプター）３を所定の回転速度で回転させつつ、引き上げ軸（上軸）駆動手段（図示せず）を用い、原料融液１１に種結晶１０を浸漬し、しかるのちに、原料融液１１から種結晶１０を所定の回転速度で、かつ、所定の引き上げ速度で引き上げることにより、ドーパント１３がドープされた化合物半導体単結晶１２、より特定的には、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶を育成する。

【００２９】

次に、ＶＢ法の一具体例について、さらに詳しく説明する。

図３は、ＶＢ法に用いられる、従来の単結晶の育成装置の一例を概略的に示す縦断面図である。

【００３０】

図３を参照して、この単結晶の育成装置２１は、気密容器（高圧容器、外側容器またはチャンバとも称せられる。以下、単に「気密容器」と称する）２２と、容器（サセプターまたは支持台）２３と、容器（サセプター）２３を上下方向に昇降自在に駆動する容器駆動手段２５と、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅと、断熱材２７とを備える。

【００３１】

容器（サセプター）２３、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅ、および、断熱材２７は、気密容器２２内に収容されるようになっている。

【００３２】

また、この単結晶の育成装置２１では、容器（サセプター）２３内に、内接するように、るつぼ２８が、上向きに収容されるようになっている。

【００３３】

るつぼ２８の下部２８ｂは、逆円錐形状に形成されており、るつぼ２８の下端２８ｅ内には、種結晶３０が取り付けられるようになっている。

【００３４】

また、るつぼ２８内には、原料融液３１が収容されるようになっている。

また、この単結晶の育成装置２１では、気密容器２２の下面２２ｂに、挿通孔$２２h_2$が設けられている。

【００３５】

また、容器駆動手段２５は、下軸２９を備える。

下軸２９は、気密容器２２の下面２２ｂの挿通孔２２h_2から、気密容器２２内に挿入され、容器（サセプター）２３の底面中央部２３ｃに接続されている。

【００３６】

そして、容器（サセプター）２３は、下軸２９により、上下方向に昇降自在に支持される。

【００３７】

ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅは、容器（サセプター）２３の外側に、容器（サセプター）２３を取り囲むように設けられており、容器（サセプター）２３内のるつぼ２８内に収容される、原料を加熱して、原料融液３１を準備するためと、化合物半導体単結晶３２を育成する際に、育成する単結晶３２に適切な温度勾配を与えるために設けられているものである。

【００３８】

より詳しくは、ヒーター２６ａの温度T_{26a}、ヒーター２６ｂの温度T_{26b}、ヒーター２６ｃの温度T_{26c}、ヒーター２６ｄの温度T_{26d}、ヒーター２６ｅの温度T_{26e}は、$T_{26a} \leqq T_{26b} \leqq T_{26c} \leqq T_{26d} \leqq T_{26e}$を満足するように調整されている。

【００３９】

また、断熱材２７は、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅを取り囲むように設けられている。

【００４０】

また、図４は、るつぼ２８内において生じる現象を模式的に示す断面図である。

【００４１】

図４を参照して、図４中、図４（ａ）は、るつぼ２８内に、化合物原料３４と、ドーパント３３と、封止剤３５とを収容した状態を模式的に示す断面図であり、図４（ｂ）は、化合物原料３４、ドーパント３３および封止剤３５を収容したるつぼ２８を加熱し、その表面３１ｓが、溶融した封止剤３６により封止され、かつ、るつぼ２８の内側表面２８ｓが、溶融した封止剤３６により被覆された、化合物原料３４とドーパント３３とを含む原料融液３１が準備された状態を模式的に示す断面図である。

【００４２】

そして、図４（ｂ）は、るつぼ２８内に、化合物半導体単結晶３２が形成されている状態を模式的に示す断面図である。

【００４３】

次に、図３および図４を参照しながら、この単結晶の育成装置２１を用い、従来のＶＢ法により、化合物半導体単結晶を育成する方法について、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶を育成する場合を例にとり、以下に説明する。

【００４４】

まず、るつぼ２８内に、種結晶３０を取り付け、しかる後に、化合物原料３４として、ＩＩ－Ｖ族化合物、より特定的には、ＧａＡｓ多結晶等のＧａＡｓ化合物と、ドーパント３３として、固体Ｓｉと、封止剤３５として、酸化ホウ素（B_2O_3）を収容する。

【００４５】

この工程においては、通常は、まず、るつぼ２８内に、種結晶３０を取り付け、次に、ドーパント３３を収容し、ドーパント３３の上に、化合物原料３４を収容し、化合物原料３４の上に封止剤３５が収容される。

【００４６】

次に、化合物原料３４と、ドーパント３３と、封止剤３５とを収容したるつぼ２８を、容器（サセプター）２３内に収容する。

【００４７】

次に、気密容器２２内に、Ａｒ等の不活性ガス、またはN_2ガス等を導入し、気密容器２２内を所定の圧力に調整する。

【００４８】

次に、容器駆動手段２５を用い、容器（サセプター）２３を気密容器２２内の上方へ移動

し、ヒーター２６ｄの近傍に固定する。
【００４９】
次に、ヒーター２６ｄを昇温し、封止剤３５を溶融（融解）する。
この工程において、溶融した封止剤３６により、るつぼ２８の内側表面２８ｓが被覆される。
【００５０】
次に、るつぼ２８をより高温に加熱し、化合物原料３４、すなわち、ＧａＡｓ化合物を溶融（融解）し、化合物原料３４とドーパント３３とを含む原料融液３１を準備する。
【００５１】
次に、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅにより、気密容器２２内の温度分布を適正化した後、容器駆動手段２５を用い、下軸２９を下方へ降下させることによって、るつぼ２８を低温側へ移動し、種結晶３０の側から、原料融液３１を固化させることによって、化合物半導体単結晶３２、すなわち、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶を育成する。
【００５２】
また、ＶＧＦ法は、以下の点を除けば、ＶＢ法と概ね同様である。
すなわち、ＶＧＦ法は、化合物半導体単結晶を育成する工程が、ＶＢ法と特に異なっている。
【００５３】
より詳しくは、ＶＧＦ法の場合は、化合物半導体単結晶３２を育成する際に、るつぼ２８の位置（高さ）は変化させずに、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅの温度を変化させて、低温部を、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅの順に徐々に上方に移動させ、るつぼ２８内の原料融液３１を、種結晶３０の側から固化させて、化合物半導体単結晶３２を育成する。
【００５４】
また、図３では、気密容器２２を用いた例を示したが、ＶＢ法、ＶＧＦ法は、ともに、気密容器２２を使用せず種結晶３０，原料３４，ドーパント３３，封止剤３５を収容したるつぼ２８ごと石英管に真空封入して、大気中で、化合物半導体単結晶の育成を行なうこともできる。
【００５５】
この場合、断熱材２７、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅなどを、大気中で使用できるように構成する必要がある。
【００５６】
上述した従来の化合物半導体単結晶の育成方法は、いずれも、以下の工程を備えるものである。
【００５７】
（１）　るつぼ８、２８内に、化合物原料１４、３４と、化合物原料１４、３４にドープするためのドーパント１３、３３と、封止剤１５、３５とを収容する工程を備える。
【００５８】
（２）　化合物原料１４、３４、ドーパント１３、３３および封止剤１５、３５を収容したるつぼ８、２８を加熱して、溶融状態の封止剤１６、３６により、その表面１１ｓ、３１ｓが封止された化合物原料１４、３４とドーパント１３、３３とを含む原料融液１１、３１を形成する工程を備える。
【００５９】
（３）　種結晶１０、３０を用いて、原料融液１１、３１から、ドーパント１３、３３がドープされた化合物半導体単結晶１２、３２を育成する工程を備える。
【００６０】
そして、上述したような、ドーパントがドープされた化合物半導体単結晶を育成する、従来の化合物半導体単結晶の育成方法では、いずれも、封止剤１５、３５として、酸化ホウ素（B_2O_3）、より詳しくは、添加剤を一切添加していない無添加の酸化ホウ素（B_2O_3）を使用している結果、以下に示すような問題があった。

【００６１】
なお、以下の説明では、説明を容易とするため、従来の化合物半導体単結晶の育成方法に従って、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶を育成する場合を中心に説明する。
【００６２】
▲１▼　溶融した封止剤１６、３６と、ドーパント１３、３３とが接触することにより、互いに反応し、ドーパント１３、３３が酸化され、原料融液１１、３１からドーパント１３、３３が失われるという現象を生じる。
【００６３】
より具体的には、溶融した酸化ホウ素（B_2O_3）と、Ｓｉとが接触することにより、互いに反応し、Ｓｉが酸化され、ＧａＡｓ化合物とＳｉとを含む原料融液１１、３１から、Ｓｉの酸化物が、溶融した酸化ホウ素（B_2O_3）側に拡散消失するという現象を生じる。
【００６４】
そして、酸化により失われるドーパント１３、３３の量は、一定しないため、従来の化合物半導体単結晶の育成法に従って育成される、ドーパントがドープされた化合物半導体単結晶は、ロット間において、ドーパント濃度（キャリア濃度）のばらつきが大きくなるという問題を生じる。
【００６５】
より具体的には、酸化により失われるＳｉの量が一定しないため、従来の化合物半導体単結晶の育成方法に従って育成される、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶は、ロット間において、Ｓｉ濃度のばらつきが大きくなるという問題を生じる。
【００６６】
▲２▼　ドーパント１３、３３の酸化により、封止剤１６、３６が還元され、封止剤１６、３６の還元物が、育成する化合物半導体単結晶１２、３２中に取り込まれてしまう。
【００６７】
より具体的には、Ｓｉの酸化によって、酸化ホウ素（B_2O_3）が還元され、育成するＳｉドープＧａＡｓ単結晶中のボロン（Ｂ）濃度が異常に高くなる。
【００６８】
▲３▼　図２および図３を再び参照して、従来の化合物半導体単結晶の育成方法によれば、溶融した封止剤１６、３６と原料融液１１、３１との液－液界面に、スカム（浮遊物）１００が大量に発生する。特にＬＥＣ法では、育成する化合物半導体単結晶１２中に、スカム（浮遊物）１００が付着したり取り込まれやすく、育成する化合物半導体単結晶１２にスカム（浮遊物）１００が付着したり取り込まれることが、育成する化合物半導体単結晶１２中に現われる双晶（ツイン）の発生や、多結晶化（ポリ化）などの結晶欠陥の原因となる。
【００６９】
また、ドーパントの濃度（キャリア濃度）が所望の濃度に制御された化合物半導体単結晶を育成するために、原料融液１１、３１から失われるドーパント１３、３３の損失分を考慮して、原料融液１１、３１中に、所望のドーパント量以上の過剰のドーパントを添加すると、これに伴い、溶融した封止剤１６、３６と原料融液１１、３１との液－液界面を漂うスカム（浮遊物）１００の発生量が多くなる。
【００７０】
このため、育成する化合物半導体単結晶１２、３２中に、スカム（浮遊物）１００が付着したり、取り込まれやすくなり、その結果、育成する化合物半導体単結晶１２、３２に双晶や多結晶等の結晶欠陥が生じやすくなり、歩留りが低下したりする。
【００７１】
係る問題を解決する技術の一例としては、特公平３－５７０７９号公報に記載された方法が存在する。
【００７２】
特公平３－５７０７９号公報に記載のＳｉドープｎ型ＧａＡｓ単結晶の製造方法は、ＬＥ

Ｃ法を改良したものであって、以下の構成を備えるものである。
【００７３】
（１）　るつぼ内に、化合物原料と、化合物原料にドープするためのドーパントと、封止剤であるB_2O_3中に、予め、B_2O_3を還元しない方法によりシリコン酸化物または珪酸の形態のシリコン化合物を添加した、シリコン酸化物または珪酸とB_2O_3とからなる封止剤を収容する工程を備える。
【００７４】
（２）　化合物原料、ドーパントおよびシリコン酸化物または珪酸とB_2O_3とからなる封止剤を収容したるつぼを加熱して、溶融した、シリコン酸化物または珪酸とB_2O_3とを含む封止剤により、その表面が封止された、化合物原料とドーパントとを含む原料融液を形成する工程を備える。
【００７５】
（３）　種結晶を用い、原料融液から、ドーパントがドープされた化合物半導体を育成する工程を備える。
【００７６】
この従来の技術によれば、シリコン酸化物または珪酸とB_2O_3とからなる封止剤を用いた結果、下記に示す化１の反応が右方向に進むことを抑制することができるので、スカム（浮遊物）が発生しにくくなり、その結果、育成する化合物半導体単結晶中に、双晶（ツイン）や多結晶化（ポリ化）等の結晶欠陥が起こりにくくなることが示されている。
【００７７】
【化１】

$$3Si+B_2O_3 \rightleftharpoons 3SiO+2B \quad \cdots(1)$$

$$3Si+2B_2O_3 \rightleftharpoons 3SiO_2+4B \quad \cdots(2)$$

【００７８】
また、スカム（浮遊物）が発生しにくい結果、原料融液中から失われるドーパントの量が少なくなるため、この方法に従えば、ドーパントの濃度が所望の濃度に制御よく制御された化合物半導体単結晶を育成することができる。
【００７９】
また、前述の問題を解決する技術の他の例としては、日本結晶成長学会バルク成長分科会第１８回研究会資料集第１６頁ないし第２２頁に開示された方法もある。
【００８０】
この方法は、SiO_2を含有するB_2O_3を封止剤として使用し、ＶＢ法またはＶＧＦ法等の縦型ボート法により、ＧａＡｓ結晶を成長させるものである。
【００８１】
この方法によれば、ドーパントとしてのＳｉの酸化によるロスが低減されるとともに、結晶中へのホウ素の混入量を減少させることができるという効果が記載されている。
【００８２】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、シリコン酸化物または珪酸とB_2O_3とからなる封止剤は、B_2O_3に比べ、粘度が著しく高い。
【００８３】
また、シリコン酸化物または珪酸とB_2O_3とからなる封止剤は、B_2O_3に比べ、融点が高くなる。
【００８４】
このため、封止剤として、シリコン酸化物または珪酸とB_2O_3とからなる封止剤を用い

る、化合物半導体単結晶の育成方法は、封止剤として、B_2O_3 を用いる化合物半導体単結晶の育成方法に比べ、固体状態の、シリコン酸化物または珪酸とB_2O_3 とからなる封止剤を溶融（融解）するのに時間がかかるといった問題がある。

【００８５】

また、シリコン酸化物または珪酸とB_2O_3 とからなる封止剤は、溶融状態において、B_2O_3 に比べ粘度が高いため、ＶＢ法やＶＧＦ法においてるつぼ２８の内側表面２８ｓを均一に被覆する機能が、溶融したB_2O_3 に比べ、やや劣るといった問題がある。

【００８６】

また、シリコン酸化物または珪酸とB_2O_3 とからなる封止剤は、製造に手間がかかり、製造コストが高いという問題がある。

【００８７】

たとえば、B_2O_3 中にSiO_2 を添加した封止剤は、以下に示す２つの製造方法により製造される。

【００８８】

▲１▼　出発原料として、ホウ酸とSiO_2 の粉末を使用し、ホウ酸とSiO_2 とを共存させた後、これを加熱して、SiO_2 とB_2O_3 とからなる封止剤を製造する。

【００８９】

▲２▼　出発原料として、B_2O_3 とSiO_2 の固まりまたは粉末を使用し、B_2O_3 とSiO_2 とを共存させた後、これを加熱して、SiO_2 とB_2O_3 とからなる封止剤を製造する。

【００９０】

上記▲１▼に示す、SiO_2 とB_2O_3 からなる封止剤の製造方法では、ホウ酸とSiO_2 が共存しているため、ホウ酸を高温に加熱して、B_2O_3 を製造する際に、脱水化反応が起こりにくく、その結果、SiO_2 とB_2O_3 とからなる封止剤の製造に長時間を要する。

【００９１】

また、上記▲２▼に示す、SiO_2 が添加されたB_2O_3 の製造方法では、B_2O_3 中に、SiO_2 が分散混合するのに長時間を要する。

【００９２】

また、SiO_2 とB_2O_3 からなる封止剤は、粘度が高いため、所望の形状に成形しにくく、さらにるつぼ内側表面を均一に被膜できないという問題がある。

【００９３】

以上のようなことが原因して、SiO_2 とB_2O_3 からなる封止剤の製造コストは、B_2O_3 の製造コストに対し、３倍以上高い。

【００９４】

さらに、SiO_2 を添加したB_2O_3 は、前述のようにるつぼ内壁を均一に被覆することができないため、B_2O_3 が被覆されていないところでは、ＧａＡｓ等の原料融液がるつぼと直接接触するため、結晶欠陥が発生し、多結晶化してしまうという問題もあった。

【００９５】

本発明は、以上のような問題を解決するためになされたものである。

すなわち、本発明は、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御され、かつ、双晶や多結晶等の結晶欠陥の少ない高品質の、ドーパントがドープされたＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体単結晶、ドーパントがドープされたＩＩ－ＶＩ族化合物半導体単結晶等の化合物半導体単結晶をより効率よく、より安価に製造することのできる、化合物半導体単結晶の育成方法を提供することを目的とする。

【００９６】

【課題を解決するための手段】

請求項１の発明による化合物半導体単結晶の育成方法は、るつぼ内に、第１の融点を有する化合物原料と、化合物原料にドープするためのドーパントと、化合物原料を介してドーパントと分離するように配置された第１の融点よりも低い第２の融点を有する封止剤と、

化合物原料を介してドーパントと分離するように配置されたドーパントと同一材料からなる添加剤とを収容する工程と、
化合物原料、ドーパント、封止剤および添加剤が収容されたるつぼを、第２の融点以上第１の融点未満の温度に加熱して、封止剤を溶融させて、化合物原料を介して溶融した封止剤をドーパントと分離した状態を保持しつつ、溶融した封止剤と添加剤とを接触させて反応させることにより反応物を生成させて、反応物を含む溶融状態の封止剤を形成するステップと、
るつぼを、第１の融点以上の温度にさらに加熱して、化合物原料を溶融させて、反応物を含む溶融状態の封止剤によりその表面が封止された、化合物原料とドーパントとを含む原料融液を作製するステップと、
原料融液から、種結晶を用いてドーパントがドープされた化合物半導体単結晶を育成する工程とを備えている。

【００９７】

請求項２の発明による化合物半導体単結晶の育成方法は、るつぼ内に、第１の融点を有する化合物原料と、化合物原料にドープするためのドーパントと、化合物原料を介してドーパントと分離するように配置された第１の融点よりも低い第２の融点を有する封止剤と、化合物原料を介してドーパントと分離するように配置されたドーパントを構成要素として含む非還元性化合物とを収容する工程と、
化合物原料、ドーパント、封止剤および非還元性化合物が収容されたるつぼを、第２の融点以上第１の融点未満の温度に加熱して、封止剤を溶融させて、化合物原料を介して溶融した封止剤をドーパントと分離した状態を保持しつつ、溶融した封止剤と非還元性化合物とを接触させて溶融した封止剤に非還元性化合物を分散混合させることにより、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤を形成するステップと、
るつぼを、第１の融点以上の温度にさらに加熱して、化合物原料を溶融させて、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤によりその表面が封止された、化合物原料とドーパントとを含む原料融液を作製するステップと、
原料融液から、種結晶を用いてドーパントがドープされた化合物半導体単結晶を育成する工程とを備えている。

【００９８】

請求項３の発明による化合物半導体単結晶の育成方法は、第１の融点を有する化合物原料と、化合物原料にドープするためのドーパントと、化合物原料を介してドーパントと分離するように配置された第１の融点よりも低い第２の融点を有する封止剤とを、その内表面がドーパントを構成要素として含む非還元性化合物からなるるつぼ内に収容する工程と、
化合物原料、ドーパントおよび封止剤が収容されたるつぼを、第２の融点以上第１の融点未満の温度に加熱して、封止剤を溶融させて、化合物原料を介して溶融した封止剤をドーパントと分離した状態を保持しつつ、溶融した封止剤と非還元性化合物からなるるつぼの内表面とを接触させて溶融した封止剤に非還元性化合物を分散混合させることにより、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤を形成するステップと、
るつぼを、第１の融点以上の温度にさらに加熱して、化合物原料を溶融させて、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤によりその表面が封止された、化合物原料とドーパントとを含む原料融液を作製するステップと、
原料融液から、種結晶を用いてドーパントがドープされた化合物半導体単結晶を育成する工程とを備えている。

【００９９】

なお、請求項３の発明に用いられるるつぼとしては、例えば石英製のるつぼが挙げられる。

【０１００】

また、請求項１および請求項２の発明においては、るつぼの材質としては、パイロリックボロンナイトライド（ＰＢＮ）、パイロリックグラファイト（ＰＧ）、ガラス化カーボン、ＳｉＣ、窒化ホウ素（ＢＮ）、グラファイト等を好ましい材料として挙げることができ

る。
【０１０１】
また、るつぼとして、グラファイト等の基材からなる容器の内側表面に、パイロリックボロンナイトライド（ＰＢＮ）、パイロリックグラファイト（ＰＧ）、ガラス化カーボン、ＳｉＣ等をコーティングしたものを用いることもできる。
【０１０２】
また、化合物原料は、好ましくは、ＩＩＩ－Ｖ族化合物原料、ＩＩ－ＶＩ族化合物原料である。
【０１０３】
ＩＩＩ－Ｖ族化合物原料としては、ＧａＡｓ、ＩｎＡｓ、ＩｎＰ、ＧａＰ、ＧａＳｂ、ＩｎＳｂ等を挙げることができる。
【０１０４】
また、ＩＩ－ＶＩ族化合物原料としては、ＣｄＴｅ、ＺｎＳｅ等を挙げることができる。
【０１０５】
また、化合物原料にドープするためのドーパントとしては、Ｓｉ、Ｔｉ等を挙げることができる。
【０１０６】
また、添加剤としては、Ｓｉ、Ｔｉ等を挙げることができる。
また、非還元性化合物としては、SiO_2 等のシリコン酸化物、珪酸（〔（SiO_2）$_m$・（H_2O）$_n$〕：（ｍ、ｎは整数である））等の非還元性Ｓｉ化合物や、TiO_2 等のチタン酸化物、チタン酸（〔（TiO_2）$_p$・（H_2O）$_q$〕：（ｐ、ｑは整数である））等の非還元性Ｔｉ化合物を挙げることができる。
【０１０７】
また、封止剤として、酸化ホウ素（B_2O_3）を用いる場合は、水分濃度が３００ｐｐｍ以下の酸化ホウ素（B_2O_3）を用いるのが好ましい。
【０１０８】
また、添加剤として、Ｓｉを用いる場合は、反応物を含む溶融状態の封止剤中における、Ｓｉ濃度が、０．０１モル（ｍｏｌ）％以上になるように調整するのが好ましい。
【０１０９】
また、非還元性化合物として、SiO_2 を用いる場合は、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤中における、Ｓｉ濃度が、０．０１モル（ｍｏｌ）％以上になるように調整するのが好ましい。
【０１１０】
また、第１の発明において、化合物原料、ドーパント、封止剤および添加剤を収容したるつぼは、真空または減圧下で加熱することが好ましい。
【０１１１】
また、第２の発明において、化合物原料、ドーパント、封止剤および非還元性化合物を収容したるつぼは、真空または減圧下で加熱するのが好ましい。
【０１１２】
以下、本願発明の作用について説明する。
請求項１の発明は、以下の構成を備える。
【０１１３】
（１）　るつぼ内に、化合物原料と、化合物原料にドープするためのドーパントと、化合物原料を介してドーパントと分離するように配置された化合物原料の融点よりも低い融点を有する封止剤と、化合物原料を介してドーパントと分離するように配置されたドーパントと同一材料からなる添加剤とを収容する工程を備える。
【０１１４】
（２）　化合物原料、ドーパント、封止剤および添加剤を収容したるつぼを、封止剤の融点以上化合物原料の融点未満の温度に加熱して、
（Ａ）　まず、封止剤を溶融させて、溶融した封止剤とドーパントとを化合物原料により

分離した状態を保持しつつ、
（Ｂ）　溶融した封止剤と添加剤とを接触させて反応させることにより反応物を生成させて、反応物を含む溶融状態の封止剤を形成し、
（Ｃ）　しかる後に、るつぼを、化合物原料の融点以上の温度にさらに加熱して、化合物原料を溶融させて、反応物を含む溶融状態の封止剤によりその表面が封止された、化合物原料とドーパントとを含む原料融液を作製する工程を備える。
【０１１５】
（３）　種結晶を用いて、原料融液から、ドーパントがドープされた化合物半導体単結晶を育成する工程を備える。
【０１１６】
第１の発明では、上記（１）に示す工程において、るつぼ内に、化合物原料にドープするためのドーパントと、封止剤およびドーパントと同一材料からなる添加剤とを、化合物原料を介して、分離するように配置している。
【０１１７】
また、封止剤として、化合物原料より低い融点を有するものが選択されている。
【０１１８】
したがって、上記（２）に示す工程において、化合物原料、ドーパント、封止剤および添加剤を収容したるつぼを加熱することにより、るつぼ内において、以下の現象を生じさせることができる。
【０１１９】
上記（２）（Ａ）に示す工程において、まず、封止剤が溶融する。
化合物原料は、封止剤に比べ、融点が高いため、溶融した封止剤とドーパントとを、化合物原料により分離した状態に保つことができる。
【０１２０】
そして、上記（２）（Ａ）に示す状態を保持しつつ、上記（２）（Ｂ）に示す工程において、溶融した封止剤と添加剤とを接触させる。
【０１２１】
すると、溶融した封止剤と添加剤とが反応し、反応物が生成され、反応物を含む溶融状態の封止剤が形成される。
【０１２２】
次に、上記（２）（Ｃ）に示す工程において、さらにるつぼを化合物原料の融点以上の温度に加熱する。
【０１２３】
すると、化合物原料が溶融し、化合物原料とドーパントとを含む原料融液が作製され、原料融液の表面が、反応物を含む溶融状態の封止剤により封止される。
【０１２４】
そして、この工程において、ドーパントが、反応物を含む溶融状態の封止剤と接触する。
【０１２５】
そして、ドーパントと封止剤との反応は、封止剤中に含まれる反応物により抑制されることになる。
【０１２６】
すなわち、請求項１の発明によれば、ドーパントは、反応物を含む溶融状態の封止剤と接触することになるため、ドーパントと封止剤との反応によるスカム（浮遊物）の発生が抑制される。
【０１２７】
したがって、請求項１の発明に従えば、原料融液からスカム（浮遊物）となって、反応物を含む封止剤側へ拡散消失するドーパントの量が少ないため、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。
【０１２８】
また、請求項１の発明に従えば、ドーパントと封止剤との反応により発生するスカム（浮

遊物）の発生量が、もともと少ないため、育成する化合物半導体単結晶中に、スカム（浮遊物）が付着したり、取り込まれるという現象を生じにくい結果、双晶や多結晶等の結晶欠陥の少ない高品質の化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。

【０１２９】

すなわち、請求項１の発明に従えば、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された高品質の化合物半導体単結晶を効率よく製造することができる。

【０１３０】

また、請求項２の発明は、以下の構成を備える。

（１）　るつぼ内に、化合物原料と、化合物原料にドープするためのドーパントと、化合物原料に比べ、低い融点を有する封止剤と、化合物原料を介してドーパントと分離されて配置され、ドーパントを構成要素として含む非還元性化合物とを収容する工程を備える。

【０１３１】

（２）　化合物原料、ドーパント、封止剤および非還元性化合物を収容したるつぼを加熱して、

（Ａ）　まず、封止剤を溶融し、溶融した封止剤とドーパントとを化合物原料により分離した状態を保持しつつ、

（Ｂ）　溶融した封止剤と非還元性化合物とを接触させ、溶融した封止剤に非還元性化合物を分散混合させることにより、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤を形成し、

（Ｃ）　しかる後に、さらにるつぼをより高温に加熱して、化合物原料を溶融し、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤により、その表面が封止された、化合物原料とドーパントとを含む原料融液を形成する工程を備える。

【０１３２】

（３）　種結晶を用いて、原料融液から、ドーパントがドープされた化合物半導体単結晶を育成する工程を備える。

【０１３３】

請求項２の発明では、上記（１）に示す工程において、るつぼ内に、化合物原料にドープするためのドーパントと、ドーパントを構成要素として含む非還元性化合物とを、化合物原料を介して、分離するように配置している。

【０１３４】

また、封止剤として、化合物原料より低い融点を有するものが選択されている。

【０１３５】

したがって、上記（２）に示す工程において、化合物原料、ドーパント、封止剤および非還元性化合物を収容したるつぼを加熱することにより、るつぼ内において、以下の現象を生じさせることができる。

【０１３６】

上記（２）（Ａ）に示す工程において、まず、封止剤が溶融する。

化合物原料は、封止剤に比べ、融点が高いため、溶融した封止剤とドーパントとを、化合物原料により分離した状態に保つことができる。

【０１３７】

そして、上記（２）（Ａ）に示す状態を保持しつつ、上記（２）（Ｂ）に示す工程において、溶融した封止剤と非還元性化合物とを接触させる。

【０１３８】

すると、溶融した封止剤に非還元性化合物が分散混合し、非還元性化合物を含む封止剤が形成される。

【０１３９】

次に、上記（２）（Ｃ）に示す工程において、さらにるつぼをより高温に加熱する。

【０１４０】

すると、化合物原料が溶融し、化合物原料とドーパントとを含む原料融液が形成され、原料融液の表面が、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤により封止される。

【０１４１】

非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤と接触する。
したがって、ドーパントと封止剤との反応は、封止剤中に含まれる非還元性化合物により抑制されることになる。
【０１４２】
すなわち、請求項２の発明によれば、ドーパントは、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤と接触することになるため、ドーパントと封止剤との反応によるスカム（浮遊物）の発生が抑制される。
【０１４３】
したがって、請求項２の発明に従えば、原料融液からスカム（浮遊物）となって、非還元性化合物を含む封止剤側へ拡散消失するドーパントの量が少ないため、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。
【０１４４】
また、請求項２の発明に従えば、ドーパントと封止剤との反応により発生するスカム（浮遊物）の発生量が、もともと少ないため、育成する化合物半導体単結晶中に、スカム（浮遊物）が付着したり、取り込まれるという現象を生じにくい結果、双晶や多結晶等の結晶欠陥の少ない高品質の化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。
【０１４５】
すなわち、請求項２の発明に従えば、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された高品質の化合物半導体単結晶を効率よく製造することができる。
【０１４６】
また、請求項３の発明は、請求項２の発明において、非還元性化合物を別途加えるのではなく、その内表面がたとえば石英（SiO_2）等の非還元性化合物からなるるつぼを用いることを特徴としている。
【０１４７】
請求項３の発明によれば、るつぼの内表面自身が非還元性化合物からなるため、別途に添加剤または非還元性化合物を加えなくても、請求項２の発明と同様の作用効果が得られる。
【０１４８】
なお、本願発明においては、化合物原料を溶融する前に、添加剤もしくは非還元性化合物と封止剤とを、十分に反応させておく必要がある。
【０１４９】
そのため、添加剤または非還元性化合物の表面積が、できるだけ大きいことが好ましい。また、添加剤もしくは非還元性化合物と封止剤とを反応させる温度はできるだけ高いことが好ましく、一方、反応させる時間はできるだけ長いことが好ましい。
【０１５０】
具体的には、添加剤または非還元性化合物の粒径は、粉末で用いる場合、好ましくは直径５００μｍ以下、より好ましくは直径１００μｍ以下、最も好ましくは直径１０μｍ以下であるとよい。
【０１５１】
また、たとえば化合物原料としてＧａＡｓを、封止剤としてB_2O_3を使用する場合、添加剤もしくは非還元性化合物と封止剤との反応温度は、好ましくは６００℃以上１２００℃以下、より好ましくは８００℃以上１２００℃以下、最も好ましくは１０００℃以上１２００℃以下であるとよい。
【０１５２】
反応温度が６００℃より低くなると、反応性が低下してしまうからである。
一方、添加剤もしくは非還元性化合物と封止剤との反応時間は、好ましくは２時間以上、より好ましくは４時間以上、最も好ましくは６時間以上であるとよい。ただし、反応時間をあまり長くすると、生産性が低下してしまう。
【０１５３】

また、図９は、この発明において、添加剤もしくは非還元性化合物と封止剤とを反応させる際の昇温プロファイルの例を示す図である。図９（ａ）および（ｂ）において、横軸は反応経過時間を示し、縦軸は反応温度を示している。

【０１５４】

この発明において、添加剤もしくは非還元性化合物と封止剤とを十分に反応させるためには、たとえば図９（ａ）に示すように、封止剤の融点以上化合物原料の融点未満のある一定温度に保持することが好ましいが、必ずしも一定温度に保持する必要はなく、たとえば図９（ｂ）に示すように、封止剤の融点以上化合物原料の融点未満の温度範囲内に一定時間保持するようにしてもよい。

【０１５５】

【実施例】

以下、実施例を用いて説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されていることはない。

【０１５６】

実施例１

図５は、本発明に従う化合物半導体単結晶の育成方法を概略的に示す縦断面図である。

【０１５７】

図５を参照して、本発明に従う化合物半導体単結晶の育成装置４１は、図１に示す化合物半導体単結晶の育成装置１と同様であるので、相当する部材については、相当する参照符号を付して、その説明を省略する。

【０１５８】

そして、本発明に従う化合物半導体単結晶の育成方法は、るつぼ８内に、化合物原料１４を介して、封止剤１５およびドーパント１３と同一材料からなる添加剤５１もしくはドーパント１３を構成要素として含む非還元性化合物５１を、ドーパント１３と分離して配置している点において、従来の化合物半導体単結晶の育成方法と、特に異なっている。

【０１５９】

次に、より具体的なデータに基づいて説明する。

実験例１

実験例１は、本発明に従う化合物半導体単結晶の育成方法の一具体例であり、ＬＥＣ法の改良に関するものである。

【０１６０】

より詳しくは、請求項２の発明に従って、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶を育成した例を示す。

【０１６１】

すなわち、図５に示す化合物半導体単結晶の育成装置４１を用い、直径３インチのＳｉドープＧａＡｓ単結晶の育成を行なった。

【０１６２】

図５を参照して、るつぼ８として、直径が１５０ｍｍのＰＢＮ製のるつぼを使用した。

【０１６３】

また、化合物原料１４として、ＧａＡｓ多結晶を６ｋｇ使用した。

また、ドーパント１３として、固体Ｓｉを３００ｍｇ使用した。

【０１６４】

また、封止剤１５として、水分濃度２００ｐｐｍのB_2O_3を５００ｇ使用した。

【０１６５】

また、非還元性化合物５１として、粒径５０μｍのSiO_2粉末を５０ｇ使用した。

【０１６６】

本実験例では、図５に示すように、ドーパント１３が軟化（溶融）した封止剤１５と直接反応しないように、化合物原料１４の上に、ドーパント１３を載置した。

【０１６７】

より詳しくは、まず、るつぼ８内の底部周辺部８ｂに、非還元性化合物５１を収容した。

次に、化合物原料１４を非還元性化合物５１を覆うように収容した。そして、本実験例では、化合物原料１４を用いて、上方に起立する周壁１４ｗを形成した。

【０１６８】

なお、本実験例では、化合物原料１４として、ブロック体の集合物を用いているが、化合物原料１４としては、粉状体集合物、粒状体集合物、ブロック体集合物、一体成形体であってもよいことを付記しておく。

【０１６９】

次に、化合物原料１４の表面上の周壁１４ｗの内部に、ドーパント１３を収容した。

【０１７０】

また、化合物原料１４の表面上の周壁１４ｗの外側に、封止剤１５を収容した。

【０１７１】

次に、化合物原料１４、ドーパント１３、封止剤１５および非還元性化合物５１を収容したるつぼ８を、気密容器２内の所定の位置に収容した。

【０１７２】

次に、気密容器２の挿通孔２h_1から、気密容器２内に挿入した引き上げ軸（上軸）４下方先端部４ｅに種結晶１０を取り付けた。

【０１７３】

次に、気密容器２を密閉し、しかる後に、気密容器２内を真空に引きながら、ヒーター６を用いて昇温し、気密容器２部材および封止剤１５中の含有水分を除去した。

【０１７４】

その後、気密容器２内に窒素（N_2）ガスを導入し、気密容器２内を窒素（N_2）ガスで加圧し、かつ、ヒータ６を用いて、るつぼ８を封止剤の融点以上化合物原料の融点未満の温度に加熱した。

【０１７５】

るつぼ８内では、まず、封止剤１５が軟化（溶融）して下方へ移動し、非還元性化合物５１と接触し、溶融した封止剤に非還元性化合物５１が分散混合して非還元性化合物５１を含む溶融状態の封止剤が形成された。なお、非還元性化合物５１の封止剤への分散混合を十分行なわせるため、８００℃に４時間保持した。

【０１７６】

しかる後に、るつぼ８を化合物原料の融点以上の温度にさらに加熱することにより、化合物原料１４が溶融し、非還元性化合物５１を含む溶融状態の封止剤によりその表面が封止された、化合物原料１４とドーパント１３とを含む原料融液（図示せず）が形成された。

【０１７７】

この工程において、原料融液（図示せず）の表面が、非還元性化合物５１を含む溶融状態の封止剤（図示せず）により液封された。

【０１７８】

その際、スカム（浮遊物）は、全く観察されなかった。

【０１７９】

次に、容器駆動手段５を用い、容器（サセプタ）３を所定の回転速度で回転させつつ、引上げ軸（上軸）駆動手段（図示せず）を用い、原料融液（図示せず）に種結晶１０を浸漬し、しかる後に、原料融液（図示せず）から種結晶１０を所定の回転速度で、かつ、所定の引上げ速度で引上げることにより、直径が約８５ｍｍで、長さが約２２ｃｍのＳｉドープＧａＡｓ単結晶（図示せず）を成長させた。

【０１８０】

なお、ドーパント（Ｓｉ）１３と封止剤（B_2O_3）１５との反応はごく僅かであり、育成したＳｉドープＧａＡｓ単結晶中のＳｉ含有量は、Ｓｉ含有量の設計値からのずれが３％以下であった。

【０１８１】

実験例２

実験例１とは、非還元性化合物５１の代わりに、Ｓｉ１ｇを用いる以外は、実験例１と同

様にして、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶の育成を行なった。
【０１８２】
その結果、実験例１と同様の効果を奏することが明らかになった。
実施例２
図６は、他の実施例としての本発明に従う化合物半導体単結晶の育成方法を概略的に示す縦断面図である。
【０１８３】
図６を参照して、本発明において用いる化合物半導体単結晶の育成装置２１は、図３に示す化合物半導体単結晶の育成装置２１と同様であるので、相当する部材については、相当する参照符号を付して、その説明を省略する。
【０１８４】
そして、本発明に従う化合物半導体単結晶の育成方法は、るつぼ２８内に、化合物原料３４を介して、封止剤３５およびドーパント３３と同一材料からなる添加剤７１もしくはドーパント３３を構成要素として含む非還元性化合物７１を、ドーパント３３と分離して配置している点において、従来の化合物半導体単結晶の育成方法と特に異なっている。
【０１８５】
次に、より具体的なデータに基づいて説明する。
実験例３
実験例３は、本発明に従う化合物半導体単結晶の育成方法の他の具体例であり、ＶＧＦ法の改良に関するものである。
【０１８６】
より詳しくは、第２の発明に従って、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶を育成した例を示す。
【０１８７】
すなわち、図６に示す化合物半導体単結晶の育成装置２１を用い、直径２インチのＳｉドープＧａＡｓ単結晶の育成を行なった。
【０１８８】
図６を参照して、るつぼ２８として、直径が５５ｍｍのＰＢＮ製のるつぼを使用した。
【０１８９】
また、化合物原料３４として、ＧａＡｓ多結晶を１．５ｋｇ使用した。
また、ドーパント３３として、固体Ｓｉを２５０ｍｇ使用した。
【０１９０】
また、封止剤３５として、水分濃度１００ｐｐｍのB_2O_3を５０ｇ使用した。
【０１９１】
また、非還元性化合物７１として、粒径１０μｍのSiO_2粉末を１０ｇ使用した。
【０１９２】
本実験例では、図６に示すように、ドーパント３３が軟化（溶融）した封止剤３５と直接反応しないように、化合物原料３４の上にドーパント３３を載置した。
【０１９３】
より詳しくは、まず、るつぼ２８内の下端２８ｅ内に、種結晶３０を取付けた。
【０１９４】
次に、種結晶３０の上に、非還元性化合物７１を収容した。
次に、化合物原料３４を、非還元性化合物７１を覆うように収容した。
【０１９５】
そして、本実験例では、化合物原料３４を用いて、上方に起立する周壁３４ｗを形成した。
【０１９６】
なお、本実験例でも、化合物原料３４として、ブロック体の集合物を使用しているが、化合物原料３４としては、粉状体集合物、粒状体集合物、ブロック体集合物、一体成形体であってもよいことを付記しておく。
【０１９７】

次に、化合物原料３４の表面上の周壁３４ｗの内部に、ドーパント３３を収容した。
【０１９８】
また、化合物原料３４の表面上の周壁３４ｗの外側に、封止剤３５を収容した。
【０１９９】
次に、化合物原料３４、ドーパント３３、封止剤３５および非還元性化合物７１を収容したるつぼ２８を、気密容器２２内の所定の位置に収容した。
【０２００】
次に、気密容器２２を密閉し、しかる後に、気密容器２２内を真空に引きながら、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅを用い昇温し、気密容器２２部材および封止剤（B_2O_3）３５中の含有水分を除去した。
【０２０１】
その後、気密容器２２内に、アルゴン（Ａｒ）を導入し、チャンバ２２内をアルゴン（Ａｒ）ガスで加圧し、かつ、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅを用い、るつぼ２８内を、封止剤の融点以上化合物原料の融点未満の温度に加熱した。
【０２０２】
るつぼ２８内では、まず、封止剤３５が軟化（溶融）し、下方へ移動しながら石英るつぼ内側表面を被覆した。さらに、非還元性化合物７１と接触して、溶融した封止剤に非還元性化合物７１が分散混合し、非還元性化合物７１を含む溶融状態の封止剤（図示せず）が形成された。なお、非還元性化合物７１の封止剤への分散混合を十分に行なわせるため、６００℃から１２００℃まで、１００℃／時の速度で、約６時間かけてゆっくり昇温した。
【０２０３】
しかる後に、さらにるつぼ２８を、化合物原料の融点以上の温度に加熱することにより、化合物原料３４が溶融し、非還元性化合物７１を含む溶融状態の封止剤（図示せず）によりその表面が封止された、化合物原料３４とドーパント３３とを含む原料融液（図示せず）が形成された。
【０２０４】
この工程において、原料融液（図示せず）の表面が、非還元性化合物７１を含む溶融状態の封止剤（図示せず）により液封された。
【０２０５】
その際、スカム（浮遊物）は全く観察されなかった。
次に、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅにより、気密容器２２内の温度分布を適正化した後、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅの温度を変化させて、低温部を、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅの順に徐々に上方に移動させ、種結晶３０の側から、原料融液（図示せず）を固化させることによって、直径が５５ｍｍで、長さが約１４ｃｍのＳｉドープＧａＡｓ単結晶を成長させた。
【０２０６】
ドーパント（Ｓｉ）３３と封止剤（B_2O_3）３５との反応はごく僅かであり、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶中のＳｉ含有量は、Ｓｉ含有量の設計値からのずれが３％以下であった。
【０２０７】
実験例４
実験例３とは、非還元性化合物７１の代わりに、ドーパント３３と同一材料からなる添加剤７１、すなわち、固体Ｓｉ５００ｍｇを用いる以外は、実験例３と同様にして、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶を育成した。
【０２０８】
その結果、実験例４は、実験例３と同様の効果を奏することが明らかとなった。
【０２０９】
実験例５
図６に示す化合物半導体の育成装置２１を用い、直径２インチのＳｉドープＧａＡｓ単結

晶の育成を行なった。

【０２１０】

るつぼ２８として、直径が５５ｍｍの石英製のるつぼを使用した。また、化合物原料３４として、ＧａＡｓ多結晶を１．５ｋｇ使用した。さらに、ドーパント３３として、固体Ｓｉを２００ｍｇ使用した。また、封止剤３５として、水分濃度１００ｐｐｍのB_2O_3を５０ｇ使用した。

【０２１１】

なお、非還元性化合物および添加剤７１は、使用しなかった。

本実験においても、ドーパント３３が、軟化（溶融）した封止剤３５と直接反応しないように、化合物原料３４の上に、ドーパント３３を載置した。

【０２１２】

より詳しくは、まず、るつぼ２８内の下端２８ｅ内に、種結晶３０を取付けた。次に、種結晶３０の上に、化合物原料３４を収容した。そして、本実験例では、化合物原料３４を用いて、上方に起立する周壁３４ｗを形成した。

【０２１３】

なお、本実験例でも、化合物原料３４として、ブロック体の集合物を使用しているが、化合物原料３４としては、粉状体集合物、粒状体集合物、ブロック体集合物、一体成形体であってもよいことを付記しておく。

【０２１４】

次に、化合物原料３４の表面上の周壁３４ｗの内側に、ドーパント３３を収容した。また、化合物原料３４の表面上の周壁３４ｗの外側に、封止剤３５を収容した。

【０２１５】

次に、化合物原料３４、ドーパント３３および封止剤３５を収容したるつぼ２８を、気密容器２２内の所定の位置に収容した。

【０２１６】

次に、気密容器２２を密閉し、しかる後に、気密容器２２内を真空に引きながら、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅを用い昇温し、気密容器２２部材および封止剤（B_2O_3）３５中の含有水分を除去した。

【０２１７】

その後、気密容器２２内に、アルゴン（Ａｒ）を導入し、チャンバ２２内をアルゴン（Ａｒ）ガスで加圧し、かつ、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅを用い、るつぼ２８内を、封止剤の融点以上化合物原料の融点未満の温度に加熱した。

【０２１８】

るつぼ２８内では、まず、封止剤３５が軟化（溶融）し、下方へ移動しながら石英るつぼの内側表面を被覆した。

【０２１９】

石英るつぼに含まれる非還元性化合物（SiO_2）の封止剤（B_2O_3）への分散混合を十分に行なわせるため、１０００℃に４時間保持し、非還元性化合物（SiO_2）を含む封止剤（B_2O_3）を形成した。

【０２２０】

しかる後に、さらにるつぼ２８を、化合物原料の融点以上の温度に加熱することにより、化合物原料３４が溶融し、るつぼに含まれる非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤によりその表面が封止された、化合物原料３４とドーパント３３とを含む原料融液が形成された。

【０２２１】

この工程において、原料融液の表面が、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤により液封された。

【０２２２】

その際、スカム（浮遊物）は全く観察されなかった。

次に、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅにより、気密容器２２内の温度

分布を適正化した後、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅの温度を変化させて、低温部を、ヒーター２６ａ、２６ｂ、２６ｃ、２６ｄ、２６ｅの順に徐々に上方に移動させ、種結晶３０の側から、原料融液（図示せず）を固化させることによって、直径が５５ｍｍで、長さが約１４ｃｍのＳｉドープＧａＡｓ単結晶を成長させた。

【０２２３】

ドーパント（Ｓｉ）３３と封止剤（B_2O_3）３５との反応はごくわずかであり、ＳｉドープＧａＡｓ単結晶中のＳｉ含有量は、Ｓｉ含有量の設計値からのずれが３％以下であった。

【０２２４】

上記した実施例１、２では、ドーパント１３、３３として添加したSiO_2またはＳｉが、封止剤（B_2O_3）１５、３５と反応する前に、ドーパント１３、３３と同一材料からなる添加剤（Ｓｉ）５１、７１、または、ドーパント１３、３３を構成要素として含む非還元性化合物（SiO_2）５１、７１の効果によって、ドーパント１３、３３として添加したＳｉと封止剤（B_2O_3）１５、３５との反応が抑制される。

【０２２５】

このため、ドーパント（Ｓｉ）１３、３３を、効果的に育成する化合物半導体単結晶にドープすることができ、キャリア濃度制御性が向上する。

【０２２６】

また、無添加B_2O_3を使用した場合に問題となる、育成するＳｉドープＧａＡｓ単結晶中のＢ（ボロン）濃度の増加が抑えられる。したがって、特に低ボロン濃度が要求されるような品種に対しても、対応可能となる。

【０２２７】

また、低水分濃度のB_2O_3を使用し、さらにB_2O_3および化合物半導体単結晶の育成装置、すなわち炉内部品の脱水処理を十分施すことにより、スカムの発生を防止でき、双晶（ツイン）の発生や、多結晶化（ポリ化）を効果的に防止することができる。

【０２２８】

また、本発明に従えば、スカム（浮遊物）の発生量がもともと少ないため、育成する化合物半導体単結晶中に、スカム（浮遊物）が付着したり、取り込まれるという現象を生じにくい結果、双晶や多結晶等の結晶欠陥の少ない高品質の化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。

【０２２９】

また、実施例１、２に示したSiO_2がドープされたB_2O_3は、粘度が高く、所望の形状に成形し難いという問題も、解決することができる。

【０２３０】

すなわち、本発明の方法によれば、SiO_2を予めB_2O_3に添加しておくのではなく、化合物原料１４、３４およびドーパント（Ｓｉ）１３、３３および封止剤（B_2O_3）１５、３５とともに、過剰のＳｉまたはSiO_2として、るつぼ８、２８内に入れ、ドーパント（Ｓｉ）１３、３３が封止剤（B_2O_3）１５、３５と反応する前に、予めるつぼ８、２８内に入れた過剰のＳｉまたはSiO_2によって、ＳｉをB_2O_3に添加している。

【０２３１】

したがって、本発明によれば、SiO_2をドープしたB_2O_3を用いるのではなく、B_2O_3を用いている結果、特公平３－５７０７９号公報に記載の方法において問題となる、封止剤を所望の形状に成形しにくいという問題が解消される。

【０２３２】

また、本発明によれば、特公平３－５７０７９号公報に記載の方法に比べ、ＶＢ法やＶＧＦ法においてるつぼ２８の内側表面２８ｓを均一に被覆する機能がすぐれていたことを付記しておく。

【０２３３】

また、本発明によれば、無添加のB_2O_3を使用することができるので、SiO_2をドープしたB_2O_3を用いる、特公平３－５７０７９号公報に記載の方法に比べ、Ｓｉドープ

化合物半導体単結晶の製造コストを極端に低くできるという効果もある。

【０２３４】

さらに、バルク成長分科会第１８回研究会資料集に開示された方法においては、B_2O_3は封止剤として使用されているのに対し、本願発明においては、B_2O_3は封止剤としてだけでなく、るつぼ内表面の被覆のためにも使用されている。

【０２３５】

本発明においては、このようにるつぼ内表面がB_2O_3で被覆されるため、ＧａＡｓ等の原料融液がるつぼと直接接することによる、結晶欠陥の発生や、多結晶化を効果的に防止できる。

【０２３６】

なお、るつぼ内に、化合物原料と、化合物原料にドープするためのドーパントと、化合物原料を介してドーパントと分離するように配置された化合物原料の融点よりも低い融点を有する封止剤と、化合物原料を介してドーパントと分離するように配置されたドーパントと同一材料からなる添加剤またはドーパントを構成要素として含む非還元性化合物とを収容する方法は、図５、図６に示される方法に限定されるものではないことは言うまでもない。

【０２３７】

この工程においては、種々の変形例が考えられる。

そのような変形例の代表的な収容方法を、図７および図８に示す。

【０２３８】

図７を参照して、図７（ａ）～図７（ｃ）は、それぞれ、実施例１の変形例を示しており、るつぼ内に、化合物原料と、ドーパントと、封止剤と、ドーパントと同一材料からなる添加剤またはドーパントを構成要素として含む非還元性化合物とを収容した状態を模式的に示す断面図である。

【０２３９】

図７（ａ）を参照して、図７（ａ）では、るつぼ８内に、まず、ドーパント１３と同一材料からなる添加剤５１またはドーパント１３を構成要素として含む非還元性化合物５１を収容し、添加剤５１または非還元性化合物５１に近接するように、封止剤１５を収容し、封止剤１５の上に、化合物原料１４を収容し、化合物原料１４の上にドーパント１３を収容している。

【０２４０】

また、図７（ｂ）では、るつぼ８内に、まず、化合物原料１４を収容し、しかる後に、化合物原料１４を用い、上方に起立する周壁１４ｗを形成し、周壁１４ｗの内側にドーパント１３を収容し、周壁１４ｗの外側にドーパント１３と同一材料からなる添加剤５１またはドーパント１３を構成要素として含む非還元性化合物５１を収容し、添加剤５１または非還元性化合物５１に近接するように、封止剤１５を収容している。

【０２４１】

また、図７（ｃ）では、るつぼ８内に、まず、ドーパント１３と同一材料からなる添加剤５１またはドーパント１３を構成要素として含む非還元性化合物５１を収容し、添加剤５１または非還元性化合物５１の上に、化合物原料１４ａを収容し、そして、化合物原料１４ａ上に、化合物原料からなる上方に起立する柱状体１４ｐを形成し、るつぼ８、化合物原料１４ａおよび柱状体１４ｐにより形成される空隙部Ｂ内に、封止剤１５を収容し、さらに、柱状体１４ｐおよび封止剤１５をともに覆うように、さらに、化合物原料１４ｂを収容し、化合物原料１４ｂの上にドーパント１３を収容している。

【０２４２】

また、図８を参照して、図８（ａ）～図８（ｂ）は、それぞれ、実施例２の変形例を模式的に示しており、るつぼ内に、化合物原料と、ドーパントと、封止剤と、ドーパントと同一材料からなる添加剤またはドーパントを構成要素として含む非還元性化合物とを収容した状態を模式的に示す断面図である。

【０２４３】

図８（ａ）を参照して、図８（ａ）では、るつぼ２８内に、まず、種結晶３０を取付けた後、種結晶３０の近傍に、ドーパント３３と同一材料からなる添加剤７１またはドーパント３３を構成要素として含む非還元性化合物７１を収容し、添加剤７１または非還元性化合物７１上に、化合物原料３４ａを収容し、化合物原料３４ａ上に、化合物原料からなる柱状体３４ｐを形成し、るつぼ２８、化合物原料３４ａおよび柱状体３４ｐにより形成される空隙部Ｂ内に封止剤３５を収容し、封止剤３５および柱状体３４ｐをともに覆うように、さらに、化合物原料３４ｂを収容し、化合物原料３４ｂ上にドーパント３３を収容している。

【０２４４】

また、図８（ｂ）では、るつぼ２８内に、種結晶３０を取付けた後、種結晶３０上に化合物原料３４ａを収容し、化合物原料３４ａ上に化合物原料からなる柱状体３４ｐを収容し、るつぼ２８、柱状体３４ｐおよび化合物原料３４ａにより形成される空隙部Ｂ内に、ドーパント３３と同一材料からなる添加剤７１またはドーパント３３を構成要素として含む非還元性化合物７１を収容し、添加剤７１または非還元性化合物７１に近接するように、封止剤３５を収容し、封止剤３５および柱状体３４ｐをともに覆うように、さらに化合物原料３４ｂを収容し、化合物原料３４ｂ上に、ドーパント３３を収容している。

【０２４５】

なお、これらは、単に具体例を図示したに過ぎず、他にも種々の方法が可能である。

【０２４６】

たとえば、化合物原料で溝を作り、その中に、ドーパント（固体Ｓｉ）を保持したり、あるいは、予めドーパント（Ｓｉ）を含有する化合物原料を使用し、化合物原料が融解するまで、ドーパント（Ｓｉ）が封止剤（B_2O_3）と、直接反応することがないように、収容すればよい。

【０２４７】

また、B_2O_3中の水分や雰囲気の水分によって、スカムは発生するので、スカムの発生を防止するためには、使用するB_2O_3の水分濃度を３００ｐｐｍ以下にすることが望ましく、また結晶成長を行なう前に、真空または減圧下で加熱昇温し、炉内部品と酸化硼素（B_2O_3）の脱水処理を施すことが望ましいことを付記しておく。

【０２４８】

また、炉内部品は、水分を吸収しないように、炉開放時に、炉内部品を乾燥した雰囲気に保持することが望ましいことを付記しておく。

【０２４９】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明は、上記した構成を有する結果、以下の効果を奏する。

【０２５０】

すなわち、請求項１の発明によれば、ドーパントは、反応物を含む溶融状態の封止剤と接触することになるため、ドーパントと封止剤との反応によるスカム（浮遊物）の発生が抑制される。

【０２５１】

したがって、請求項１の発明に従えば、原料融液からスカム（浮遊物）となって、反応物を含む封止剤側へ拡散消失するドーパントの量が少ないため、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。

【０２５２】

また、請求項１の発明に従えば、ドーパントと封止剤との反応により発生するスカム（浮遊物）の発生量がもともと少ないため、育成する化合物半導体単結晶中に、スカム（浮遊物）が付着したり、取り込まれるという現象を生じにくい結果、双晶や多結晶等の結晶欠陥の少ない高品質の化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。

【０２５３】

すなわち、請求項１の発明に従えば、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御され

た高品質の化合物半導体単結晶を効率よく製造することができる。

【０２５４】

また、請求項２の発明によれば、ドーパントは、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤と接触することになるため、ドーパントと封止剤との反応によるスカム（浮遊物）の発生が抑制される。

【０２５５】

したがって、請求項２の発明に従えば、原料融液からスカム（浮遊物）となって、非還元性化合物を含む封止剤側へ拡散消失するドーパントの量が少ないため、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。

【０２５６】

また、請求項２の発明に従えば、ドーパントと封止剤との反応により発生するスカム（浮遊物）の発生量がもともと少ないため、育成する化合物半導体単結晶中に、スカム（浮遊物）が付着したり、取込まれるという現象を生じにくい結果、双晶や多結晶等の結晶欠陥の少ない高品質の化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。

【０２５７】

すなわち、請求項２の発明に従えば、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された高品質の化合物半導体単結晶を効率よく製造することができる。

【０２５８】

また、請求項３の発明によれば、ドーパントは、非還元性化合物を含む溶融状態の封止剤と接触することになるため、ドーパントと封止剤との反応によるスカム（浮遊物）の発生が抑制される。

【０２５９】

したがって、請求項３の発明に従えば、原料融液からスカム（浮遊物）となって、非還元性化合物を含む封止剤側へ拡散消失するドーパントの量が少ないため、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。

【０２６０】

また、請求項３の発明に従えば、ドーパントと封止剤との反応により発生するスカム（浮遊物）の発生量がもともと少ないため、育成する化合物半導体単結晶中に、スカム（浮遊物）が付着したり、取込まれるという現象を生じにくい結果、双晶や多結晶等の結晶欠陥の少ない高品質の化合物半導体単結晶を効率よく育成することができる。

【０２６１】

すなわち、請求項３の発明に従えば、ドーパントの濃度が所望の濃度に精度よく制御された高品質の化合物半導体単結晶を効率よく製造することができる。

【０２６２】

さらに、本願発明によれば、封止剤として、たとえばSiO_2を添加していないB_2O_3が用いられる。このようなB_2O_3は粘度が低く、成形が容易であるため、所望の形状を有するB_2O_3の使用が可能となる。

【０２６３】

以上説明したように、本発明に従えば、結晶歩留りの向上と低コスト化が実現できるという効果があり、産業上有用である。

【図面の簡単な説明】

【図１】ＬＥＣ法に用いられる、従来の単結晶の育成装置の一例を概略的に示す縦断面図である。

【図２】るつぼ８内において生じる現象を模式的に示す断面図である。

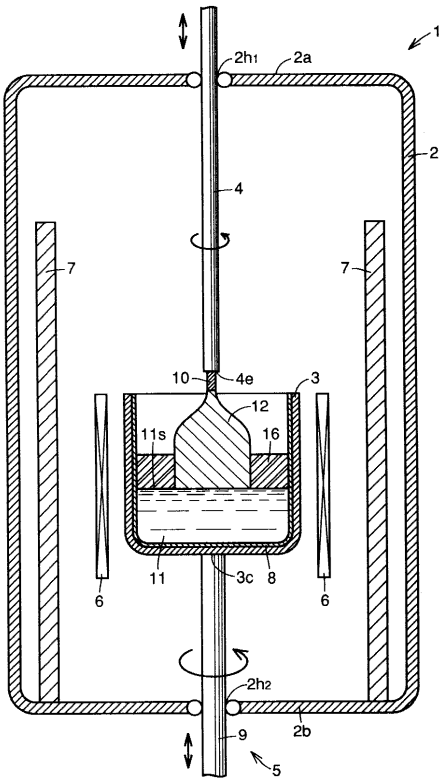
【図３】ＶＢ法に用いられる、従来の単結晶の育成装置の一例を概略的に示す縦断面図である。

【図４】るつぼ２８内において生じる現象を模式的に示す断面図である。

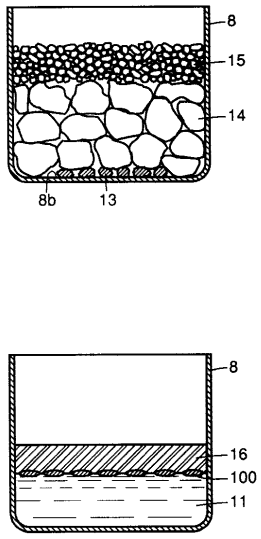
【図５】本発明に従う化合物半導体単結晶の育成方法を概略的に示す縦断面図である。

【図６】本発明に従う化合物半導体単結晶の育成方法を概略的に示す縦断面図である。
【図７】実施例１の変形例を模式的に示しており、るつぼ内に、化合物原料と、ドーパントと、封止剤およびドーパントと同一材料からなる添加剤またはドーパントを構成要素として含む非還元性化合物を収容した状態を模式的に示す断面図である。
【図８】実施例２の変形例を模式的に示しており、るつぼ内に、化合物原料と、ドーパントと、封止剤およびドーパントと同一材料からなる添加剤またはドーパントを構成要素として含む非還元性化合物を収容した状態を模式的に示す断面図である。
【図９】この発明において、添加剤もしくは非還元性化合物と封止剤とを反応させる際の昇温プロファイルの例を示す図である。
【符号の説明】
１、２１、４１、５１　化合物半導体単結晶の育成装置
２、２２　気密容器
３、２３　容器（サセプター）
４　引上げ軸（上軸）
４ｅ　下方先端部
５　容器駆動手段
６、２６ａ～２６ｅ　ヒーター
７、２７　断熱材
８、２８　るつぼ
９、２９　下軸
１０、３０　種結晶
１１、３１　原料融液
１２、３２　化合物半導体単結晶
１３、３３　ドーパント
１４、３４　化合物原料
１５、３５　封止剤
１６、３６　溶融状態の封止剤
５１、７１　添加剤または非還元性化合物

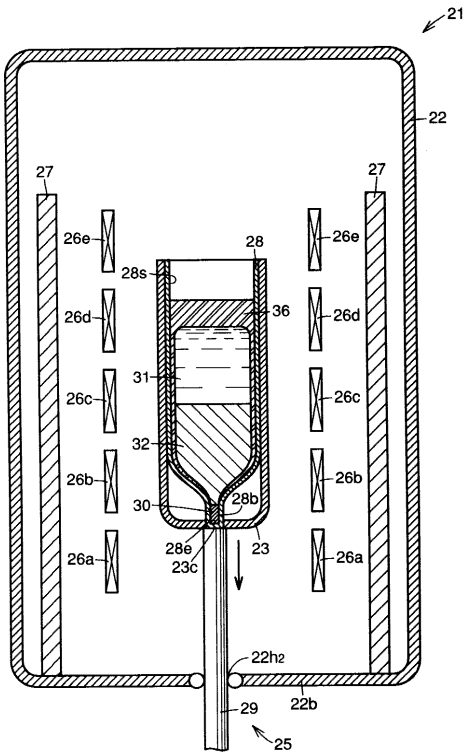
【図１】


1
2h1
2a
2
4
7
7
10
4e
3
12
11s
16
11
3c
8
6
6
2h2
9
2b
5

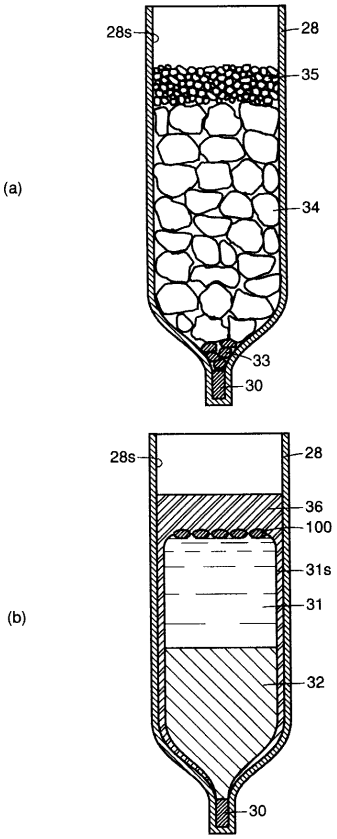
【図２】


(a)
8
15
14
8b
13
(b)
8
16
100
11

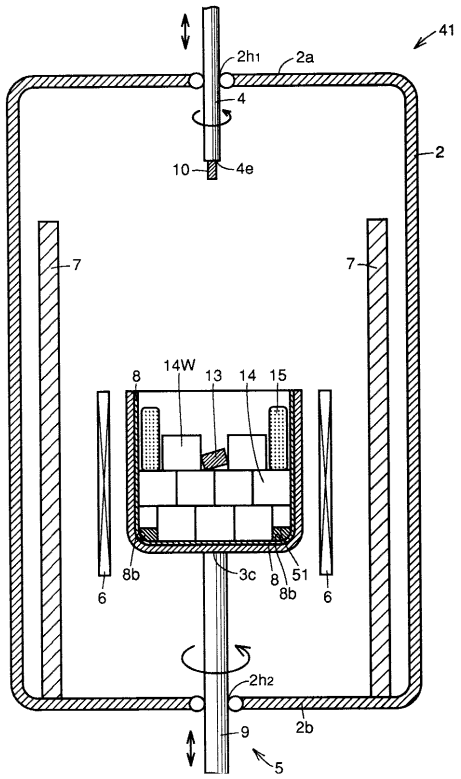
【図３】


21
22
27
27
26e
26e
28
28s
26d
36
26d
31
26c
26c
32
26b
26b
30
28b
26a
28e
23c
23
26a
22h2
22b
29
25

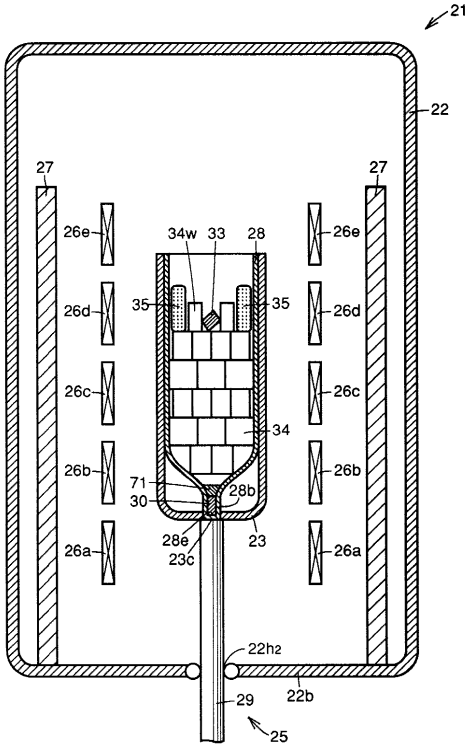
【図４】


(a)
28s
28
35
34
33
30
(b)
28s
28
36
100
31s
31
32
30

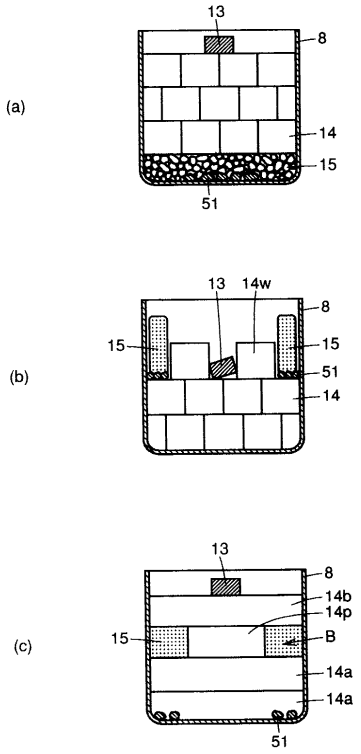
【図５】


41
2h1
2a
4
10
4e
2
7
7
8
14W
13
14
15
6
8b
3c
8
51
8b
6
2h2
9
2b
5

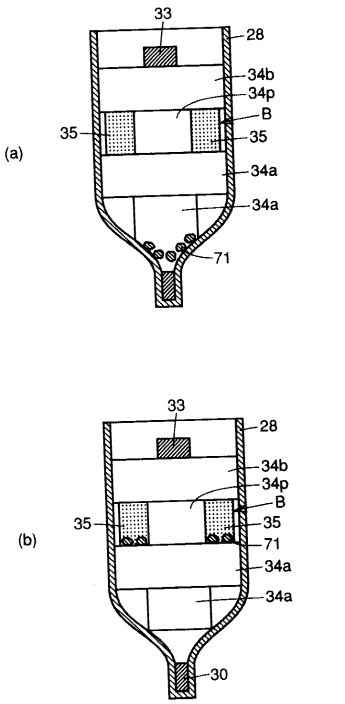
【図６】


21
22
27
27
26e
26e
34w
33
28
35
35
26d
26d
26c
26c
34
26b
26b
71
28b
30
23
28e
23c
26a
26a
22h2
29
22b
25

【図７】

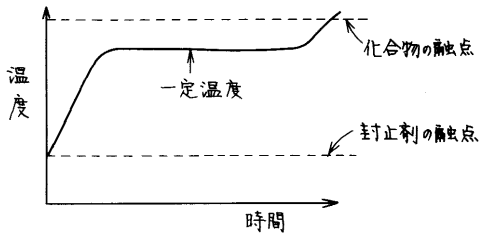

(a)
13
8
14
15
51
(b)
13
14w
8
15
15
51
14
(c)
13
8
14b
14p
15
B
14a
14a
51

【図８】

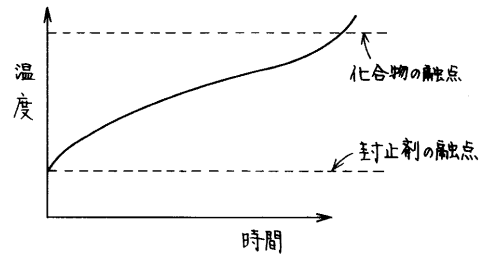

(a)
33
28
34b
34p
B
35
35
34a
34a
71
(b)
33
28
34b
34p
B
35
35
71
34a
34a
30

【図９】

(a)



(b)



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６０－５４９９３（ＪＰ，Ａ）
特開平４－４６０９７（ＪＰ，Ａ）

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