

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 736 657

②1 N° d'enregistrement national : 96 08675

⑤1 Int Cl⁶ : C 30 B 19/06, 35/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11.07.96.

③0 Priorité : 14.07.95 JP 17891695.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 17.01.97 Bulletin 97/03.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : MURATA MANUFACTURING CO
LTD — JP.

⑦2 Inventeur(s) : SEKIJIMA TAKENORI, FUJII TAKASHI
et FUJINO MASARU.

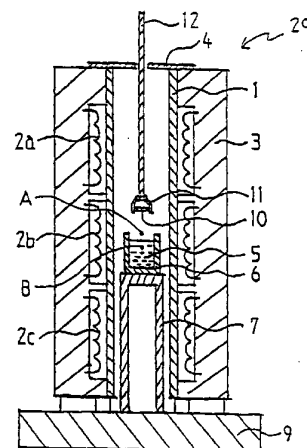
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 SYSTEME DE CROISSANCE EPITAXIALE EN PHASE LIQUIDE.

⑤7 L'invention concerne un système de formation d'un film monocristallin sur la surface d'un substrat (10) par le procédé de croissance épitaxiale en phase liquide avec installation d'un récipient (6) à l'intérieur d'un tube de four (1) en forme de cylindre vertical, fusion d'une matière première monocristalline (5) dans le récipient par chauffage dudit tube avec un élément chauffant (2a 2b, 2c) et immersion du substrat dans cette solution dans lequel la fluctuation de température à proximité de la surface de la solution de matière première est limitée grâce au fait qu'il est prévu au fond du tube de four (1) une ouverture débouchant à l'air extérieur.

Ce système permet notamment de former un film monocristallin de grenat magnétique avec une bonne reproductibilité.



FR 2 736 657 - A1



La présente invention concerne un système de croissance épitaxiale en phase liquide approprié à la préparation d'un film monocristallin au moyen de la méthode de croissance épitaxiale en phase liquide.

Certains appareils électroniques utilisés dans beaucoup de domaines techniques actuels sont pourvus d'un film monocristallin en une matière sous forme de composé et possèdent des caractéristiques utilisant les propriétés de cette matière. Par exemple, les films semi-conducteurs de cristal mixte ternaire et quaternaire tels que InGaAs ou InGaAsP sont utilisés comme matière première pour des éléments tels que les lasers à semi-conducteurs ou circuits intégrés à semi-conducteurs ; et les films monocristallins de grenat magnétique tel que $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sont utilisés comme matière première pour éléments à ondes magnétiques, bulles magnétiques et isolateurs optiques. Ces films sont formés éventuellement à l'aide du dispositif de croissance épitaxiale en phase liquide.

La figure 5 montre une coupe du système connu utilisé lors de la fabrication d'un film monocristallin de grenat magnétique. Comme montré dans la figure 5, des éléments chauffants à résistance 2a, 2b et 2c sont disposés autour du tube de four cylindrique vertical en alumine 1 et sont entourés par le corps de four 3.

Le corps de four 3 est retenu sur le fond 8 du four qui ferme hermétiquement l'ouverture du fond du tube de four 1. D'autre part, sur la partie supérieure du corps de four est prévu un volet 4 qui limite l'entrée des impuretés à l'intérieur.

Un creuset 6 en platine rempli de la solution 5 de matière première dont sera constitué le film de grenat magnétique est inséré à l'intérieur du tube de four 1 et retenu par le support 7. Le substrat 10 formé de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (appelé dans la suite GGG) supporté horizontalement par le dispositif de retenue de substrat 11 en platine ou en alliage de platine est entraîné en rotation et en direction verticale par une tige de support 12 en alumine reliée au dispositif de retenue de substrat 11. Le corps de four 3 est séparable du fond de four 8 de façon à faciliter l'entrée et la sortie du creuset 6 en platine.

Le film monocristallin de grenat magnétique de composition $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ est fabriqué à l'aide du système décrit ci-dessus de la manière suivante. Tout d'abord, les solutés Y_2O_3 et Fe_2O_3 et les solvants PbO et B_2O_3 sont chargés en quantité appropriée dans le creuset en platine 6. Ensuite on déplace le corps de four 3 vers le haut, monte le creuset 6 sur le support 7, puis fait descendre le corps 3 afin de fermer hermétiquement l'ouverture du fond du tube de four 1 sur le fond

du four 8. Ensuite, après homogénéisation de la matière première dans le creuset 6, fondue par chauffage à 1200°C environ, la solution de matière première 5 est maintenue à une température constante d'environ 900°C, c'est-à-dire légèrement inférieure au liquidus, pour la mettre en état de surrefroidissement. Puis le substrat 5 GGG préparé comme substrat 10 est monté sur le dispositif de retenue du substrat 11. On fait descendre la tige de support 12 supportant ce dispositif de retenue 11 à l'intérieur du tube de four 1 pour préchauffer le substrat 10. Le substrat 10 est ensuite immergé dans la solution de matière première 5, et est mis en rotation dans les deux sens, en position fixe, pendant un temps déterminé pour former un film 10 monocristallin du grenat magnétique. Finalement, en faisant tourner le substrat à grande vitesse au-dessus de la solution 5, on égoutte la solution restée sur le film monocristallin du grenat magnétique formé.

Il est généralement connu que, pour fabriquer un film monocristallin de bonne qualité par le procédé ci-dessus, il est nécessaire de maintenir le gradient 15 de température dans la limite de $\pm 1^\circ\text{C}$ sur plusieurs centimètres à proximité de la surface de la solution, et de limiter la fluctuation de température à 1°C ou moins (Mark H. Randles, Crystals-Growth, Properties, and Applications: 1, "Liquid Phase Epitaxial Growth of Magnetic Garnets", Springer-Verlag, 1978, p81-82).

Lorsque le substrat est immergé dans la solution avec un gradient de 20 température à proximité de la surface de la solution, la différence de température entre la solution et le substrat augmente le degré de surrefroidissement, ce qui donne comme résultat le problème suivant : l'accélération de la vitesse de croissance du monocristal au stade initial avant la concordance des températures entre le substrat et la solution. Lorsque la fluctuation de température dépasse 1°C , 25 la formation spontanée de germes dans la solution est accélérée, ce qui produit des agglomérats, qui, une fois incorporés dans le film lors de la croissance du monocristal, forment des creux. Pour cette raison, le film du monocristal formé par l'important gradient et l'importante fluctuation de température est de mauvaise qualité. Par exemple, dans le cas d'un film de grenat magnétique pour éléments à 30 ondes magnétostatiques, la largeur de demi-valeur de résonance ferro-magnétique (ΔH), qui est son indice de performance, devient grande, ce qui le rend inutilisable comme éléments à ondes magnétostatiques.

Cependant, dans le système de croissance épitaxiale en phase liquide, la répartition de température dans le four est susceptible d'être largement 35 influencée par une faible différence de flux de chaleur dans le four, qui peut dépendre par exemple de la différence entre un tube de four utilisé de manière

répétée et un nouveau tube, ainsi que par la présence de faibles interstices sur la partie supérieure ou inférieure du tube de four, ce qui peut causer une modification de la répartition de température pour chaque cycle de formation de cristal. De plus, avec l'agrandissement de la surface du film monocristallin entraînant
5 l'agrandissement du diamètre du tube de four, la diffusion thermique devient importante là où un courant d'air froid entre par la partie supérieure du four, ce qui augmente le gradient de température à proximité de la surface du liquide. Pour éviter cela, on est amené inévitablement à agrandir la taille du système.

Il se pose donc un problème du fait que la reproduction du film
10 monocristallin obtenu n'est pas possible puisque la reproductibilité de la répartition de température dans le four est impossible à obtenir, le flux de chaleur dans le four étant influencé par la faible différence de four et par l'agrandissement du diamètre du tube de four.

Pour résoudre le problème concernant le gradient de température à
15 proximité de la surface de solution, on a pris des mesures, en divisant l'élément chauffant du four en plusieurs parties et en ajustant le réglage de chaque élément chauffant ou bien en prévoyant un réflecteur constitué par plusieurs anneaux en platine au-dessus du creuset. Cependant, le problème de la fluctuation de température à proximité de la surface de la solution, n'est pas encore résolu.

20 Le but de la présente invention est donc de proposer un système de croissance épitaxiale en phase liquide limitant la fluctuation de température à proximité de la surface de la solution de matière première.

Pour atteindre ce but, l'invention propose un système de croissance
épitaxiale en phase liquide qui est un système de formation d'un film
25 monocristallin sur la surface d'un substrat par le procédé de croissance épitaxiale en phase liquide avec installation d'un récipient à l'intérieur d'un tube de four en forme de cylindre vertical, fusion d'une matière première monocristalline dans le récipient par chauffage dudit tube avec un élément chauffant, et immersion du substrat dans cette solution, caractérisé en ce qu'il possède au fond dudit tube une
30 ouverture débouchant à l'air extérieur.

En outre, l'invention propose un système de formation d'un film
monocristallin sur la surface d'un substrat par le procédé de croissance épitaxiale
en phase liquide avec installation d'un récipient à l'intérieur d'un tube de four en
forme de cylindre vertical, fusion de la matière première monocristalline dans le
35 récipient par chauffage dudit tube avec un élément chauffant, et immersion du

substrat dans cette solution, caractérisé en ce qu'il possède au fond dudit tube une ouverture débouchant à l'air extérieur, et/ou une entrée d'alimentation en gaz.

Ainsi l'air extérieur entrant par ladite ouverture ou le gaz entrant par ladite entrée de gaz, forme un courant ascendant du fond vers le haut dans le tube de four, ce qui permet de limiter la fluctuation de température à proximité de la surface de la solution dans le creuset à 1°C ou moins.

Des formes de réalisation de la présente invention seront décrites ci-après à titre d'exemple, en référence aux dessins schématiques annexés sur lesquels :

10 La figure 1 est une vue en coupe schématique montrant un exemple de réalisation d'un système de croissance épitaxiale en phase liquide suivant la présente invention ;

La figure 2 est une vue en perspective schématique montrant le fond du four du système de croissance épitaxiale en phase liquide montré dans la figure 1 ;

15 La figure 3 est un graphique comparant le degré de fluctuation de la température à proximité de la surface de la solution du système de croissance épitaxiale en phase liquide de la présente invention avec celui de l'art antérieur ;

La figure 4 est un graphique comparant le degré de fluctuation de la température dans la solution du système de croissance épitaxiale en phase liquide de la présente invention avec celui de l'art antérieur ; et

20 La figure 5 est une vue en coupe schématique du système de croissance épitaxiale en phase liquide de l'art antérieur.

La figure 1 est une vue en coupe schématique montrant un exemple de réalisation du système de croissance épitaxiale en phase liquide suivant la présente invention. Dans le système de croissance épitaxiale en phase liquide 20, il est prévu des éléments chauffants par résistance 2a, 2b, 2c, autour du tube de four 1 en forme de cylindre vertical en alumine, dont les contours sont couverts par le corps 3 du four. Le corps de four 3 est, comme décrit en détail ultérieurement, retenu par le fond de four 9 possédant une ouverture reliant l'intérieur du tube de four 1 avec l'extérieur du corps de four 3, tandis que, sur la partie supérieure du corps de four 3, il est prévu un volet 4 contrôlant l'entrée des impuretés à l'intérieur.

30 Un creuset 6 en platine rempli de la solution 5 de matière première du film de grenat magnétique est inséré dans l'intérieur du tube 1, qui est retenu par le support 7. Le substrat 10, constitué par $Gd_3Ga_5O_{12}$ (appelé dans la suite GGG) supporté horizontalement par le dispositif du support 11 de substrat en platine ou en alliage de platine, est entraîné en rotation et en direction verticale par une tige

de support 12 en alumine reliée au dispositif de retenue de substrat 11. Le corps de four 3 peut être séparé du fond de four 9 pour faciliter l'entrée et la sortie du creuset 6 en platine.

Comme montré dans la figure 2, le fond de corps 9 possède une plaque 21 ayant une surface supérieure plane et quatre saillies 22 prévues sur cette surface. Ces quatre saillies 22 sont disposées en croix de manière à laisser un espace 23 au centre de la surface de la plaque 21 ; une ouverture 13 en quatre parties est formée entre les saillies 22.

Le corps de four 3 est retenu sur le fond de four 9 de manière que la surface supérieure des saillies 22 touche le fond du corps 3. L'intérieur du tube du four 1 ayant une structure permettant sa ventilation avec l'extérieur par l'ouverture 13, il est possible que l'air extérieur entre de l'extérieur du corps 3 par le fond de tube de four 1 vers l'intérieur du tube 1 par l'ouverture 13 ou bien que l'air se trouvant dans le tube de four 1 sorte de son fond vers l'extérieur du corps de four 3 par l'ouverture 13.

On a déterminé la fluctuation de température à proximité de la solution de matière première lors de la fabrication du film monocristallin de grenat magnétique de composition $Y_3Fe_5O_{12}$.

Tout d'abord, les solutés Y_2O_3 et Fe_2O_3 et les solvants PbO et B_2O_3 sont chargés en quantité appropriée dans le creuset 6 en platine. Ensuite le corps de four 3 est déplacé vers le haut et, après montage du creuset 6 sur le support 7, on fait descendre le corps 3 pour joindre le fond de four 9 afin d'obtenir une ouverture 13 formée sur cette surface de jonction débouchant à l'air extérieur. Puis, à l'aide des éléments chauffants à résistance 2a, 2b, 2c, on fait fondre la matière première dans le creuset 6 par application de chaleur à $1200^\circ C$ jusqu'à son homogénéisation, et ensuite la solution 5 est maintenue à une température constante d'environ $900^\circ C$, c'est-à-dire légèrement inférieure au liquidus, pour la mettre en état de surfusion.

Puis, avec un thermocouple installé préalablement, on mesure la température du point A qui se trouve à 10 mm au-dessus de la surface de liquide de cette solution 5 en surfusion et celle du point B 10 mm au-dessous de cette surface et on vérifie l'ampleur de fluctuation de chaque température.

On fait des mesures correspondant aux cas où la hauteur h des saillies du fond de four 9 est égale à 5 mm, 10 mm et 20 mm, et également dans le cas où cette hauteur h est égale à 0 (zéro), ce qui constitue un exemple de l'art antérieur.

La figure 3 représente le résultat de la mesure pendant 1 minute de la fluctuation de la température au point A à 10 mm au-dessus de la surface du

liquide et au point B à 10 mm au-dessous de cette surface. D'après cette figure, il est à noter que lorsque h est égale à 0 mm, c'est-à-dire dans le cas de l'art antérieur, la fluctuation de température dans la solution est égale ou supérieure à 1°C et qu'à l'extérieur de la solution cette fluctuation devient encore plus grande.

- 5 En plus, on peut constater que la température dans la solution fluctue avec une très courte période. Par contre, lorsque h est égale à 5 mm, c'est-à-dire dans le cas de la réalisation de la présente invention, la fluctuation de température dans et à l'extérieur de la solution est dans les deux cas très faible, égale ou inférieure à 1°C , et la période de fluctuation est plus longue que lorsque h est égale à 0 mm.

- 10 La figure 4 représente la relation entre la hauteur h de la saillie du fond de four 9 et la fluctuation du point B 10 mm au-dessous la surface du liquide. Il en résulte que, dans le cas du présent système, la fluctuation de température dans la solution à hauteur h égale ou supérieure à 5 mm est au plus 1°C . Cependant, cette dimension optimale h dépend, pour chaque système de croissance épitaxiale en
15 phase liquide, de sa grandeur et de sa forme, surtout du diamètre intérieur du tube du four, et de la forme et de la section de l'ouverture du fond de corps.

- D'après les résultats indiqués ci-dessus, on peut comprendre que, grâce au système de croissance épitaxiale en phase liquide selon la présente invention, la fluctuation de température à proximité de la surface de la solution
20 dans le creuset peut être contrôlée à moins de 1°C .

- Lorsque l'on a effectué une simulation du fluide par ordinateur, l'analyse a montré que l'ouverture débouchant à l'air extérieur prévue au fond du tube de four permet de réduire la fluctuation de la température à proximité de la solution de matière première, ce qui confirme les résultats de l'expérience. En plus
25 d'après cette analyse, on constate le phénomène de respiration suivant : lorsqu'il n'y a pas d'entrée d'air par la partie inférieure du tube de four, l'air chauffé sort d'abord de l'interstice de la partie supérieure du tube de four, après quoi l'air froid y entre.

- De ce fait, on peut penser qu'avec la partie inférieure du tube de four
30 fermée hermétiquement, l'entrée de l'air extérieur par la partie inférieure ne se fait pas, et il apparaît alors un phénomène de respiration provoquant une fluctuation de température à proximité de la surface du liquide dans le creuset. On peut donc penser qu'en prévoyant l'interstice communiquant avec l'air extérieur dans la partie inférieure du tube de four, l'air extérieur entre spontanément dans le tube
35 pour former un courant ascendant, ce qui permet de réduire la fluctuation de la température.

Par ailleurs, dans l'exemple qui précède, l'ouverture débouchant à l'air extérieur est réalisée au fond du tube en utilisant le fond 9 du corps de four formant les saillies 22 comme indiqué dans la figure 2, mais l'homme de l'art peut comprendre facilement que la présente invention ne s'y limite pas. Une des caractéristiques principales de ce système de croissance épitaxiale en phase liquide selon la présente invention est qu'il est prévu que la construction du four permet d'obtenir un courant ascendant de gaz à partir du fond à l'intérieur du tube de four vers le haut en passant à côté du creuset. Il est donc possible de former des ouvertures de formes diverses débouchant à l'air extérieur au fond du four, au fond du corps de four ou bien à la partie inférieure du tube de four, suivant la forme et la dimension du four, particulièrement la dimension et la forme du tube de four.

D'une façon concrète, le nombre de saillies 22 du fond de four 9 peut différer de quatre, et leur disposition peut être autrement qu'en croix. En plus, on peut également prévoir une rainure au fond du four plan 9 pour former l'ouverture. Ou encore, en utilisant un fond de four 9 plan au lieu des saillies prévues, on peut fixer le corps 3 et le fond 9 avec un moyen de retenue approprié afin de les maintenir avec un interstice approprié.

Dans l'exemple de réalisation décrit ci-dessus, on utilise l'aspiration de l'air extérieur par le fond à l'aide du courant naturel généré dans le tube, mais on peut aussi prévoir qu'une quantité constante de gaz (air) soit forcée d'entrer de l'extérieur avec une entrée d'alimentation de gaz prévue au fond du tube.

Dans les deux cas, courant naturel ou courant forcé, il est nécessaire de déterminer la forme de l'ouverture ou de l'entrée de gaz, ou encore la quantité de gaz dans le cas du courant forcé, pour que le gaz circulant dans le tube soit un courant laminaire, selon la dimension et la forme du système de croissance épitaxiale en phase liquide.

Comme on peut le comprendre clairement d'après la description ci-dessus, le système de croissance épitaxiale en phase liquide de la présente invention permet de contrôler la fluctuation de la température à proximité de la surface de solution dans le creuset à moins de 1°C, grâce à la construction du four qui permet d'obtenir un courant ascendant de gaz du fond vers le haut en passant à côté du creuset à l'intérieur du tube. Il en résulte que, à l'aide du système de croissance épitaxiale en phase liquide, il devient possible de fabriquer un film monocristallin de bonne qualité avec une meilleure reproductibilité.

REVENDICATIONS

1. Système de formation d'un film monocristallin sur la surface d'un
5 substrat (10) par le procédé de croissance épitaxiale en phase liquide avec
installation d'un récipient (6) à l'intérieur d'un tube de four (1) en forme de
cylindre vertical, fusion d'une matière première monocristalline (5) dans le
récipient par chauffage dudit tube avec un élément chauffant (2a, 2b, 2c) et
immersion du substrat dans cette solution, caractérisé en ce qu'il possède au fond
10 dudit tube une ouverture débouchant à l'air extérieur.

2. Système de formation d'un film monocristallin sur la surface d'un
substrat (10) par le procédé de croissance épitaxiale en phase liquide avec
installation d'un récipient (6) à l'intérieur d'un tube de four (1) en forme de
cylindre vertical, fusion d'une matière première monocristalline (5) dans le
15 récipient par chauffage dudit tube avec un élément chauffant (2a, 2b, 2c), et
immersion du substrat dans cette solution, caractérisé en ce qu'il possède au fond
dudit tube une entrée d'alimentation en gaz

Figure 1

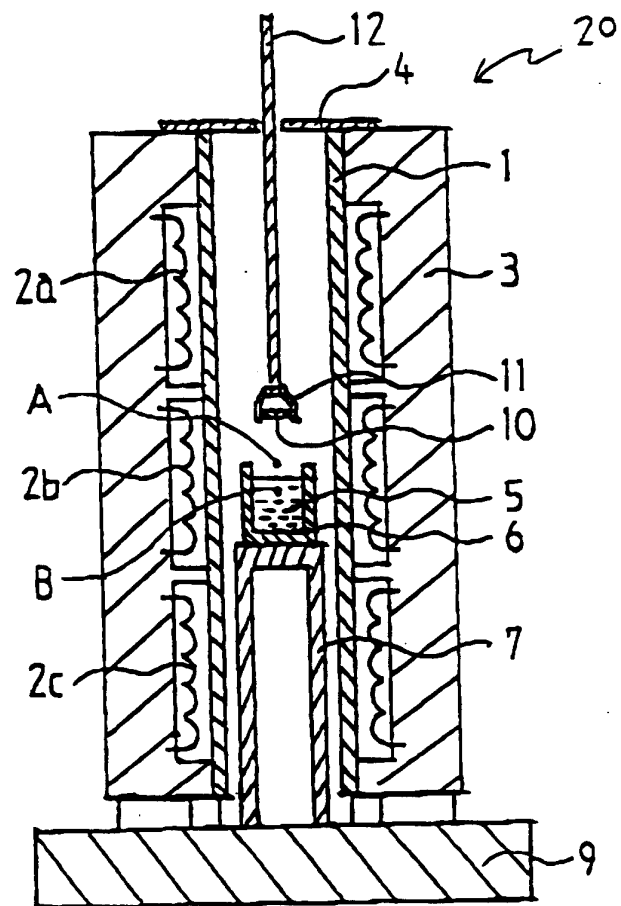


Figure 2

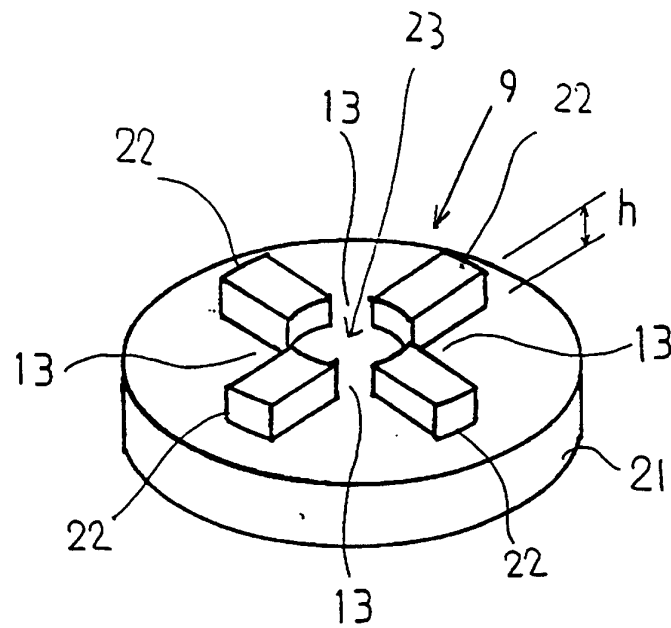


Figure 3

	Hauteur de la saillie, h	
	0 mm	5 mm
10 mm au-dessus de la surface du liquide (point A)		
10 mm au-dessous de la surface du liquide (point B)		

Figure 4

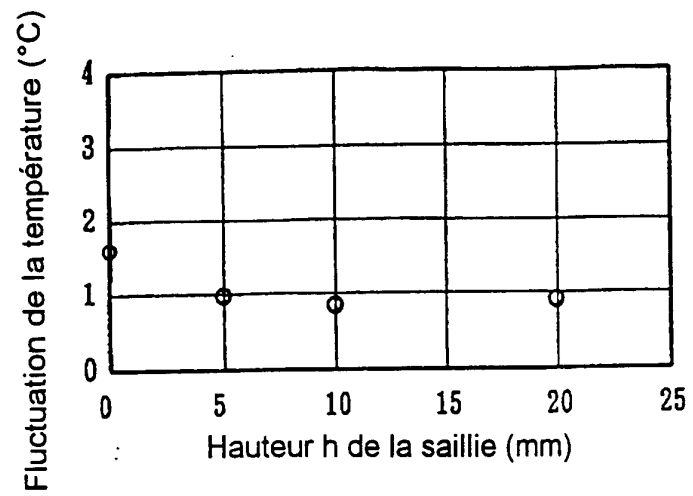


Figure 5

