



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101230488 B

(45) 授权公告日 2011.12.21

(21) 申请号 200710163422.0

(22) 申请日 2004.05.06

(30) 优先权数据

2003-128831 2003.05.07 JP

(62) 分案原申请数据

200480012206.0 2004.05.06

(73) 专利权人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 川瀬智博

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 顾红霞 张天舒

(51) Int. Cl.

C30B 29/40 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 3040987 A, 1991.02.21,

P. Rudolph 等. Studies on interface curvature during vertical Bridgman growth of InP in a flat-bottom container. Journal of Crystal Growth. 1996, 158

审查员 王晓燕

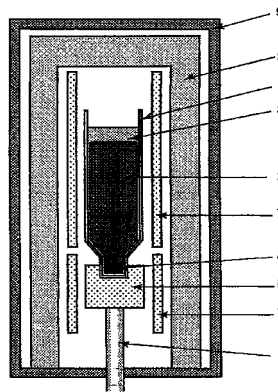
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

磷化铟单晶的制造方法

(57) 摘要

为了得到晶片上性能均匀和稳定且使用寿命长的化合物半导体器件,本发明提供一种制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,该方法包括:将横截面积为结晶体横截面积的 15% 或大于 15% 的晶种置于生长容器下端,以使所述晶体生长方向沿 <100> 取向;将含有所述晶种、磷化铟原料、掺杂剂和氧化硼的所述生长容器置于晶体生长室中,并将温度升高到等于或高于磷化铟的熔点;在加热并熔化氧化硼、磷化铟原料、掺杂剂和所述晶种的一部分后,降低所述生长容器的温度,以便沿所述生长容器纵向生长具有 <100> 取向的单晶。



1. 一种制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,包括:

将横截面积为结晶体横截面积的 15%至 98%的晶种置于生长容器下端,以使所述晶体生长方向沿 $\langle 100 \rangle$ 取向,所述生长容器包括晶种容纳区、结晶体容纳区、以及所述晶种容纳区与所述结晶体容纳区之间的锥形区,所述结晶体容纳区的横截面积大于所述晶种容纳区的横截面积;

将含有所述晶种、磷化铟原料、掺杂剂和氧化硼的所述生长容器置于晶体生长室中,并将温度升高到等于或高于磷化铟的熔点;

在加热并熔化氧化硼、磷化铟原料、掺杂剂和所述晶种的一部分后,降低所述生长容器的温度,以便沿所述生长容器纵向生长具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的单晶。

2. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

所述晶种的横截面积为所述结晶体横截面积的 50%至 98%。

3. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

在包括晶体中心轴线的纵剖面中,从所述晶种到所述结晶体的锥形区相对于所述晶体中心轴线的倾角等于或小于 40 度。

4. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

在包括晶体中心轴线的纵剖面中,从所述晶种到所述结晶体的锥形区相对于所述晶体中心轴线的倾角等于或小于 20 度。

5. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

所述晶种的平均位错密度小于 5000cm^{-2} 。

6. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

所述晶种的平均位错密度小于 2000cm^{-2} 。

7. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

所述晶种的平均位错密度小于所要生长的所述晶体的目标平均位错密度。

8. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

在将所述磷化铟原料、掺杂剂和所述晶种的一部分保持在加热熔化状态一定时间后,降低所述生长容器的温度,以便沿所述生长容器纵向生长具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的单晶。

9. 如权利要求 8 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

在将所述磷化铟原料、掺杂剂和所述晶种的一部分保持在加热熔化状态 1 小时或多于 1 小时后,降低所述生长容器的温度,以便沿所述生长容器纵向生长具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的单晶。

10. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

从所述晶种生长所述晶体时的生长速率等于或小于 10mm/小时。

11. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

从所述晶种生长所述晶体时的生长速率等于或小于 5mm/小时。

12. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

从所述晶种生长所述晶体时的生长速率等于或大于 2.5mm/小时。

13. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

所述生长容器是 pBN 容器。

14. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:

在将所述晶种、磷化铟原料、掺杂剂和氧化硼置于所述生长容器中之前,用氧化硼薄膜至少包覆所述生长容器内表面的与熔体接触的部分。

15. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:
所述晶体的直径等于或大于 75mm。
16. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:
所述晶体的直径等于或大于 100mm。
17. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:
所述掺杂剂是 Fe。
18. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:
所述掺杂剂是 S。
19. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:
所述掺杂剂是 Sn。
20. 如权利要求 1 所述的制造含掺杂剂的磷化铟单晶的方法,其中:
所述掺杂剂是 Zn。

磷化铟单晶的制造方法

[0001] 本申请是申请日为 2004 年 5 月 6 日的国家申请号为 200480012206.0 的名称为“磷化铟基板、磷化铟单晶及其制造方法”的母案申请的分案申请,其中,母案申请的国际申请号为 PCT/JP2004/006427。

技术领域

[0002] 本发明涉及磷化铟单晶的制造方法,应用于诸如光通讯用半导体激光器、光电探测器等的光电子领域,以及诸如晶体管等的电子领域。

背景技术

[0003] 磷化铟 (InP) 晶体是通过液封提拉法 (liquid encapsulated Czochralski method) (LEC 法) 或者蒸气压控制 LEC 法 (VCZ 法) 制造的。最近,已经报导了通过垂直梯度凝固法 (VGF 法) 生长直径为 3 英寸 (约 75mm) 和直径为 4 英寸 (约 100mm) 的单晶。

[0004] 利用 VGF 法,已经报导了这样的情况:即,由于晶体是在低温梯度下生长的,因此能生长低位错密度的 InP 晶体。例如,在 13th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Post Deadline Papers, Tsukuba, Ibaraki (1998) 15-16 中,报导了直径为 3 英寸的掺杂 Fe 的 InP 晶体。在这篇文章中,报导了 (100) 晶片的腐蚀坑密度 (EPD) 是 3000cm^{-2} 。该腐蚀坑密度对应于晶体的位错密度。在这篇文章中,未给出晶体的生长取向。在 Technical Digest of GaAs IC Symposium, Monterey, (2002) 147-150 中,使用市售的直径为 4 英寸的掺杂 Fe 的 (100) InP 晶片,晶片上的腐蚀坑密度和光致发光 (PL) 强度有大的梯度,并且 Fe 浓度变化约为两倍。由此,将市售 VGF 晶体的生长取向假定为 $\langle 111 \rangle$ 。另外,已经报导了这样的情况:即,当直径为 4 英寸的掺杂 Fe 的 InP 晶体是通过垂直舟法使用 $\langle 100 \rangle$ 晶种生长时,得到位错密度平均值为 11000cm^{-2} 的 (100) 晶片。

[0005] 另外,在 13th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Post Deadline Papers, Tsukuba, Ibaraki (1998) 1-2, Japanese Journal of Applied Physics, 38 (1999) 977-980 中,报导了通过 VGF 法沿 $\langle 100 \rangle$ 取向生长的直径为 100mm 的 InP 晶体。并且,在 14th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Davos, Switzerland, (1999) 249-254 中,报导了这样的情况:即,将通过 VGF 法在 $\langle 100 \rangle$ 取向生长的直径为 100mm 的 InP 晶体在磷化铁气氛中进行热处理,得到直径为 100mm 的掺杂 Fe 的 (100) InP 晶片。

[0006] 另外,在 Journal of Crystal Growth 132 (1993) 348-350 以及 Journal of Crystal Growth 158 (1996) 43-48 中,报导了这样的情况:即,当使用直径与结晶体大致相等的 $\langle 100 \rangle$ 取向晶种并添加硫 (S) 时,得到直径为 50mm 的单晶。

[0007] 在 InP 晶体的生长中,生成孪晶是一个严重的问题。特别是,使用在容器内生长晶体的诸如 VGF 法和垂直 Bridgman 法 (VB 法) 等的垂直舟法,在低温度梯度下生长晶体时,生成孪晶的频率高,因此得到单晶极其困难。

[0008] 因此,在 Journal of Crystal Growth 95 (1989) 109-114 中,报导了在 $\langle 111 \rangle$ 取向

生长的方法,沿该<111>取向不容易生成孪晶。但是,如同 Technical Digest of GaAsIC Symposium, Monterey (2002) 147-150 所述,为了使用普通的(100)晶片,必须沿着相对于生长方向 54.7 度的角度切割(100)晶片。结果,在晶片上导致大梯度的掺杂浓度。已经报导了这样的情况:即,市售的直径为 4 英寸(约 100mm)的掺杂 Fe 的(100)InP 晶片上的 Fe 浓度的变化约为两倍。当 Fe 浓度存在这样大的变化时,晶片的电特性也有大的变化。结果,当这种晶片用于诸如光通讯用半导体激光器、光电探测器等的光电子器件,以及用于诸如晶体管等的电子器件时,晶片上的器件性能不一致。

[0009] 另一方面,如同日本特许公开专利 11-302094 所述,为了防止生成孪晶,在锥形部分的晶体生长速率优选地是 20mm/小时或更快,并且倒圆锥形坩埚的锥形部分相对于晶体中心轴线的倾角为 80 度或大于 80 度且小于 90 度。通常,将掺杂剂与原料一起放在坩埚内,并且进行晶体生长。但是,如果生长速度太快,会出现组分过冷,将导致多晶化。如同 14th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Davos, Switzerland, (1999) 249-254 所述,不添加掺杂剂生长单晶,然后将其制成晶片,再在磷化铁气氛中进行热处理,以便得到掺杂 Fe 的 InP 基板。但是,在这种方法中掺杂剂是从气氛中扩散的,因此导致掺杂剂浓度在靠近晶片表面区域较高。结果,当用于诸如光通讯用半导体激光器、光电探测器等的光电子器件,以及用于诸如晶体管等的电子器件时,晶片上的器件性能可能会不稳定。

[0010] 另外,在 Journal of Crystal Growth 158(1996)43-48 中,报导了这样的情况:即,通过使用直径大致等于晶体直径的<100>取向品种,得到直径为 50mm 的未掺杂或掺杂硫(S)的单晶。但是,虽然添加了具有减小位错密度效果的浓度为 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 高浓度的 S,但腐蚀坑密度(EPD)却高达 $8000-10000 \text{cm}^{-2}$ 。当 InP 基板用于光电子领域,例如用于光通讯用半导体激光器、光电探测器等时,位错降低了器件性能以及使用寿命。具有这种高位错密度的基板在实际使用时是有问题的。

发明内容

[0011] 本发明含有掺杂剂的磷化铟基板,晶片的平均位错密度小于 5000cm^{-2} ,晶片中的掺杂剂浓度的最大值和最小值之差相对于平均值的比例是 30% 或小于 30%,掺杂剂基本均匀分布在晶片整个厚度上。并且,在本发明中,晶片中的位错密度的平均值小于 2000cm^{-2} ,晶片中的掺杂剂浓度的最大值和最小值之差相对于平均值的比例是 30% 或小于 30%,掺杂剂基本均匀分布在晶片整个厚度上。

[0012] 这种 InP 基板具有低的位错密度,并且其在晶片上以及在深度方向上具有均匀的掺杂剂浓度。通过在诸如光通讯用半导体激光器、光电探测器等的光电子器件以及诸如晶体管等的电子器件中使用这种 InP 基板,可以获得晶片上性能均匀和稳定且寿命长的化合物半导体器件。

[0013] 当本发明含有掺杂剂的 InP 基板的直径等于或大于 75mm,以及进一步等于或大于 100mm,并且含有铁(Fe)、硫(S)、锡(Sn)或锌(Zn)的掺杂剂时,具有显著的优点。

[0014] 另外,本发明含掺杂剂的 InP 晶体的生长方向是<100>取向,在垂直于生长方向的(100)面内的平均位错密度小于 5000cm^{-2} 。另外,本发明含掺杂剂的 InP 晶体的生长方向是<100>取向,在垂直于生长方向的(100)面内的平均位错密度小于 2000cm^{-2} 。

[0015] 另外,直径等于或大于 75mm,并且进一步,直径等于或大于 100mm。掺杂剂是铁(Fe)、硫(S)、锡(Sn)或锌(Zn)。

[0016] 由这种 InP 晶体得到的 InP 基板用于诸如光通讯用半导体激光器、光电探测器等的光电子器件以及诸如晶体管等的电子器件,可以获得晶片上的性能均匀和稳定且寿命长的化合物半导体器件。

[0017] 为得到具有这些性能的含掺杂剂的 InP 单晶,将横截面积为结晶体横截面积的 15%或大于 15%的晶种置于生长容器下端,以使晶体生长方向沿<100>取向。此外,将含有磷化铟原料、掺杂剂和氧化硼的生长容器装入晶体生长室中,并加热到等于或高于磷化铟的熔点的温度。当加热并熔化氧化硼、磷化铟原料和掺杂剂后,降低生长容器的温度,然后得到 InP 单晶。更优选地,晶种的横截面积为结晶体横截面积的 50%或大于 50%,另外,优选地为结晶体横截面积的 98%或小于 98%。

[0018] 使用横截面积为结晶体横截面积的 15%或大于 15%,以及优选地为结晶体横截面积的 50%或大于 50%的晶种的原因在于:通过减小容易出现孪晶生成的锥形部分的表面积,以减小孪晶生成的频率。另外,横截面积为结晶体横截面积的 98%或小于 98%的原因在于:晶种的横截面积必须小于结晶体,以便恰当地置于坩埚底部。

[0019] 另外,在包括晶体中心轴线的纵剖面中,从晶种到结晶体的锥形部分相对于晶体中心轴线的倾角,优选地等于或小于 40 度(见图 1),更优选地等于或小于 20 度。

[0020] 在在包括晶体中心轴线的纵剖面中,从晶种到结晶体的锥形部分相对于晶体中心轴线的倾角等于或小于 40 度且优选地等于或小于 20 度的原因在于:即,晶体直径变化越小,生长越稳定,并且更不可能出现孪晶生成。

[0021] 此外,晶种的平均位错密度优选地是小于 5000cm^{-2} ,更优选地是小于 2000cm^{-2} 。另外,晶种的平均位错密度优选地小于所生长的目标晶体的平均位错密度。

[0022] 本发明者发现,当使用横截面积为结晶体横截面积的 15%或大于 15%,以及优选地为结晶体横截面积的 50%或大于 50%的晶种时,晶体的位错密度大大依赖于晶种的位错密度。为了得到(100)晶片的平均位错密度小于 5000cm^{-2} 或者平均位错密度小于 2000cm^{-2} 的含掺杂剂的 InP 晶体,优选地使用平均位错密度小于 5000cm^{-2} 或者小于 2000cm^{-2} 的低位错密度晶种。本发明者发现,优选地是使用其平均位错密度小于所生长的目标晶体的平均位错密度的晶种。

[0023] 在本发明中,将磷化铟原料、掺杂剂和晶种的一部分在熔化状态保持一定时间,优选地等于或大于 1 小时,更优选地等于或大于 3 小时,并且再优选地等于或大于 5 小时。然后,降低生长容器的温度,并生长具有<100>取向的单晶。当使用横截面积为结晶体横截面积的 15%或大于 15%,以及优选地为结晶体横截面积的 50%或大于 50%的晶种时,与现有技术中使用较小相对横截面积(约 1%)的晶种相比,需要更长的时间稳定原料熔体与晶种的界面位置。并且,通过将熔体保持一定时间,使得熔体中的掺杂剂浓度更加均匀。

[0024] 从晶种上生长晶体时的生长速率优选地等于或小于 10mm/小时,更优选地等于或小于 5mm/小时。当从晶种上生长晶体时的生长速率太快时会出现组分过冷,这会导致多晶化。

[0025] 并且,晶体从晶种上生长时的生长速率优选地等于或大于 2.5mm/小时。如果从晶种上生长晶体的生长速率太慢,在生长开始时很容易发生诸如孪晶或多晶等的缺陷。在晶

种与熔体的界面附近,存在由于熔体对流的影响而引起温度波动。当在低温度梯度下生长晶体时,此温度波动会强烈影响晶体生长的稳定性。本发明者发现,当晶体开始从晶种上生长的生长速率等于或大于 2.5mm/小时时,在生长开始时不容易发生诸如孪晶或多晶等的缺陷。

[0026] 生长容器优选地是热解氮化硼 (pBN) 容器。在将晶种、磷化铟原料、掺杂剂和氧化硼装入生长容器之前,优选地是用氧化硼薄膜至少包覆生长容器内表面的与熔体接触的部分。

[0027] 当使用横截面积为结晶体横截面积的 15%或大于 15%,以及优选地为结晶体横截面积的 50%或大于 50%的大直径晶种时,使用容易变形的诸如石英等的材料的坩埚,与使用小直径晶种相比,将导致较大变形。因此,优选地使用在生长温度下具有足够强度的 pBN 坩埚。另外,使用 pBN 坩埚时,如果坩埚内表面未涂覆氧化硼 (B_2O_3),则晶体或熔体将与坩埚接触,从而出现多晶化。当使用横截面积为结晶体横截面积的 15%或大于 15%,以及优选地为结晶体横截面积的 50%或大于 50%的大直径晶种时,与小直径晶种相比,该晶种的表面积大。因此,晶体或熔体与坩埚接触的可能性较高。在将晶种、磷化铟原料、掺杂剂和氧化硼装入生长容器之前,用氧化硼薄膜至少包覆生长容器内表面的与熔体接触的部分,从而防止晶体或熔体与坩埚接触,并防止多晶化。

[0028] 以这种方式,得到这样的 InP 单晶:其直径等于或大于 75mm,并进一步等于或大于 100mm,并且含有铁 (Fe)、硫 (S)、锡 (Sn) 或锌 (Zn) 的掺杂剂。另外,将此晶体进行加工得到 InP 基板,用于诸如光通讯用半导体激光器、光电探测器等的光电子器件以及诸如晶体管等的电子器件。从而得到晶片上性能均匀和稳定且使用寿命优异的化合物半导体器件。

附图说明

[0029] 图 1 是本发明制造的磷化铟 (InP) 单晶形状的一个例子;

[0030] 图 2 是本发明使用的 InP 晶体制造设备的纵剖面的一个例子;

[0031] 图 3 是测量腐蚀坑密度和掺杂剂浓度的取样位置。

具体实施方式

[0032] (实施例 1)

[0033] 将直径为 40mm、长度为 40mm 的 $\langle 100 \rangle$ InP 晶种置于 pBN 坩埚 1 中,pBN 坩埚 1 的内径约 105mm,其内表面具有氧化硼 (B_2O_3) 薄膜。晶种与结晶体的横截面积之比为 15%。另外,从晶种到结晶体的锥形部分相对于晶体中心轴线的倾角为 40 度。所生长的晶体的平均位错密度的目标值小于 5000cm^{-2} ,所用晶种的平均位错密度为 4500cm^{-2} 。至于掺杂剂,使用高纯度 Fe,并与 10kg 的 InP 多晶和 0.5kg 的氧化硼一起装入 pBN 坩埚内。另外,调节置于坩埚中的高纯度 Fe 的重量,以使直体部分前端的浓度为 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。

[0034] 晶体生长如图 2 所示。对于 InP 单晶的生长,使用不锈钢制成的高压室 9。坩埚座 5 装在下轴 6 的上端,将下轴 6 设置在高压室的中心。下轴 6 可以旋转并向下运动。在坩埚座 5 周围设置石墨加热器 7 和石墨隔热材料 8。将装有晶种 4、原料、掺杂剂和氧化硼的 pBN 坩埚放在坩埚座上。密封高压室,接着抽一定时间真空,用氮气加压后,对加热器进行通电,温度开始上升。

[0035] 随着温度升高,氧化硼 3 首先软化,然后覆盖所有的 InP 原料。一旦温度超过 InP 的熔点,原料就开始熔化。在使原料完全熔化的同时,将高压室内的压力调节到约 4MPa。晶种的一部分熔化,并与 InP 熔体 2 混合。在保持熔体 1 小时后,在以 5rpm 的速度旋转坩埚座的同时,以 10mm/小时的速度将其向下移动,从而生长 InP 单晶。

[0036] 在晶体生长结束后,将晶体冷却到室温,并从 pBN 坩埚中取出,得到结晶体部分直径为 105mm、长度约 220mm 的 InP 晶体 10。由于 Fe 的析出而使 40mm 的尾端部分是多晶部分 11,因此单晶部分约 180mm。在结晶体的前端和尾端切割晶片,并使用 Huber 腐蚀溶液测量腐蚀坑密度。在前端处的腐蚀坑密度是 4800cm^{-2} ,在尾端处的腐蚀坑密度是 4000cm^{-2} 。这满足小于 5000cm^{-2} 的目标值。

[0037] 另外,对于在结晶直体部分前端 13 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中心部分的 Fe 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。另一方面,当在离晶片周边向内 2.5mm 测量 Fe 浓度时,Fe 浓度为 $2.2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 10%。同样,对于在结晶直体部分尾端 12 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中心部分的 Fe 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $9.5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。在离晶片周边向内 2.5mm 的 Fe 浓度为 $10.5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。掺杂剂浓度的最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 10%。

[0038] 将按上述得到的 InP 单晶加工成直径为 100mm、厚度为 625 微米的双面镜面晶片。用 SIMS 法测量深度方向的 Fe 浓度。当通过蚀刻和抛光从表面去除 10 微米深的晶片时,测量从表面到 100 微米深的 Fe 浓度。100 微米的深度被认为对于器件制造是足够的深度。对于从结晶体部分的前端和尾端切割的晶片,Fe 浓度分布在 $\pm 5\%$ 以内。可以看出,对于器件制造,Fe 浓度的均匀性是没有问题的。

[0039] (实施例 2)

[0040] 将直径为 75mm、长度为 30mm 的 $\langle 100 \rangle$ InP 晶种置于 pBN 坩埚 1 中,pBN 坩埚 1 的内径约 105mm,其内表面具有氧化硼 (B_2O_3) 薄膜。晶种与结晶体的横截面积之比为 50%。另外,从晶种到结晶体的锥形部分相对于晶体中心轴线的倾角为 20 度。所生长的晶体的平均位错密度的目标值小于 3000cm^{-2} ,所用晶种的平均位错密度为 2500cm^{-2} 。至于掺杂剂,使用高纯度 Fe,并与 10kg 的 InP 多晶和 0.5kg 的氧化硼一起装入 pBN 坩埚内。另外,调节置于坩埚内的高纯度 Fe 的重量,以使结晶直体部分前端的浓度为 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。

[0041] 对于 InP 单晶的生长,使用不锈钢制成的高压室 9。坩埚座 5 装在下轴 6 的上端,将下轴 6 设置在高压室的中心。下轴 6 可以旋转并向下运动。在坩埚座 5 周围设置石墨加热器 7 和石墨隔热材料 8。将装有晶种 4、原料、掺杂剂和氧化硼的 pBN 坩埚放在坩埚座上。密封高压室,接着抽一定时间真空,用氮气加压后,对加热器进行通电,温度开始上升。

[0042] 随着温度升高,氧化硼 3 首先软化,然后覆盖所有的 InP 原料。一旦温度超过 InP 的熔点,原料就开始熔化。在使原料完全熔化的同时,将高压室内的压力调节到约 4MPa。晶种的一部分熔化,并与 InP 熔体 2 混合。在保持熔体 3 小时后,在以 5rpm 的速度旋转坩埚座的同时,以 5mm/小时的速度将其向下移动,从而生长 InP 单晶。

[0043] 在晶体生长结束后,将晶体冷却到室温,并从 pBN 坩埚中取出,得到结晶体部分直径为 105mm、长度约 220mm 的 InP 晶体 10。由于 Fe 的析出,25mm 的尾端部分是多晶部分 11,因此单晶部分约 195mm。在结晶体的前端和尾端切割晶片,使用 Huber 腐蚀溶液测量腐蚀坑密度。在前端处的腐蚀坑密度是 2500cm^{-2} ,在尾端处的腐蚀坑密度是 2000cm^{-2} 。这满足小于

3000cm⁻² 的目标值。

[0044] 另外,对于在结晶直体部分前端 13 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中 Fe 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。另一方面,当在离晶片周边向内 2.5mm 测量 Fe 浓度时,Fe 浓度为 $2.45 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 20%。同样,对于在结晶直体部分尾端 12 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中 Fe 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $10 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。在离晶片周边向内 2.5mm 的 Fe 浓度为 $12.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。掺杂剂浓度的最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 20%。

[0045] 将按上述得到的 InP 单晶加工成直径为 100mm、厚度为 625 微米的双面镜面晶片。用 SIMS 法测量深度方向的 Fe 浓度。当通过蚀刻和抛光从表面去除 10 微米深的晶片时,测量从表面到 100 微米深的 Fe 浓度。100 微米的深度被认为对于器件制造是足够的深度。对于从结晶体部分的前端和尾端切割的晶片,Fe 浓度分布在 $\pm 5\%$ 以内。可以看出,对于器件制造,Fe 浓度的均匀性是没有问题的。

[0046] (实施例 3)

[0047] 将直径为 98mm、长度为 20mm 的 $\langle 100 \rangle$ InP 晶种置于 pBN 坩埚 1 中,pBN 坩埚 1 的内径约 105mm,其内表面具有氧化硼 (B_2O_3) 薄膜。晶种与结晶体的横截面积之比为 87%。另外,从晶种到结晶体的锥形部分相对于晶体中心轴线的倾角为 10 度。并将所生长的晶体的平均位错密度的目标值设定小于 2000cm^{-2} ,所用晶种的平均位错密度为 1500cm^{-2} 。至于掺杂剂,使用高纯度 Fe,并与 10kg 的 InP 多晶和 0.5kg 的氧化硼一起装入 pBN 坩埚内。另外,调节置于坩埚中的高纯度 Fe 的重量,以使结晶直体部分前端的浓度为 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。

[0048] 对于 InP 单晶的生长,使用不锈钢制成的高压室 9。坩埚座 5 装在下轴 6 的上端,将下轴 6 设置在高压室的中心。下轴 6 可以旋转并向下运动。在坩埚座 5 周围设置石墨加热器 7 和石墨隔热材料 8。将装有晶种 4、原料、掺杂剂和氧化硼的 pBN 坩埚放在坩埚座上。密封高压室,接着抽一定时间真空,用氮气加压后,对加热器进行通电,温度开始上升。

[0049] 随着温度升高,氧化硼 3 首先软化,然后覆盖所有的 InP 原料。一旦温度超过 InP 的熔点,原料就开始熔化。在使原料完全熔化的同时,将高压室内的压力调节到约 4MPa。晶种的一部分熔化,并与 InP 熔体 2 混合。在保持熔体 5 小时后,在以 5rpm 的速度旋转坩埚座的同时,以 3mm/小时的速度将其向下移动,从而生长 InP 单晶。

[0050] 在晶体生长结束后,将晶体冷却到室温,并从 pBN 坩埚中取出,得到结晶体部分直径为 105mm、长度约 220mm 的 InP 晶体 10。由于 Fe 的析出,20mm 的尾端部分是多晶部分 11,因此单晶部分约 200mm。在结晶体的前端和尾端切割晶片,使用 Huber 腐蚀溶液测量腐蚀坑密度。在前端处的腐蚀坑密度是 1800cm^{-2} ,在尾端处的腐蚀坑密度是 1200cm^{-2} 。这满足小于 2000cm^{-2} 的目标值。

[0051] 另外,对于在结晶直体部分前端 13 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中 Fe 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。另一方面,当在离晶片周边向内 2.5mm 测量 Fe 浓度时,Fe 浓度为 $2.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 30%。同样,对于在结晶直体部分尾端 1 2 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中 Fe 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $10 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。在离晶片周边向内 2.5mm 的 Fe 浓度为 $13.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。掺杂剂浓度的最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 30%。

[0052] 将按上述得到的 InP 单晶加工成直径为 100mm、厚度为 625 微米的双面镜面晶片。

用 SIMS 法测量深度方向的 Fe 浓度。当通过蚀刻和抛光从表面去除 10 微米深的晶片时,测量从表面到 100 微米深的 Fe 浓度。100 微米的深度被认为对于器件制造是足够的深度。对于从结晶体部分的前端和尾端切割的晶片,Fe 浓度分布在 $\pm 5\%$ 以内。可以看出,对于器件制造,Fe 浓度的均匀性是没有问题的。

[0053] (实施例 4)

[0054] 将直径为 98mm、长度为 20mm 的 $\langle 100 \rangle$ InP 晶种置于 pBN 坩埚 1 中,pBN 坩埚 1 的内径约 105mm,其内表面具有氧化硼 (B_2O_3) 薄膜。晶种与结晶体的横截面积之比为 87%。另外,从晶种到结晶体的锥形部分相对于晶体中心轴线的倾角为 10 度。将所生长的晶体的平均位错密度的目标值设定为小于 1000cm^{-2} ,所用晶种的平均位错密度为 500cm^{-2} 。至于掺杂剂,使用 In_2S_3 ,并与 10kg 的 InP 多晶和 0.5kg 的氧化硼一起装入 pBN 坩埚内。另外,调节置于坩埚中的 In_2S_3 重量,以使结晶直体部分前端的浓度为 $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。

[0055] 对于 InP 单晶的生长,使用不锈钢制成的高压室 9。坩埚座 5 装在下轴 6 的上端,将下轴 6 设置在高压室的中心。下轴 6 可以旋转并向下运动。在坩埚座 5 周围设置石墨加热器 7 和石墨隔热材料 8。将装有晶种 4、原料、掺杂剂和氧化硼的 pBN 坩埚放在坩埚座上。密封高压室,接着抽一定时间真空,用氮气加压后,对加热器进行通电,温度开始上升。

[0056] 随着温度升高,氧化硼 3 首先软化,然后覆盖所有的 InP 原料。一旦温度超过 InP 的熔点,原料就开始熔化。在使原料完全熔化的同时,将高压室内的压力调节到约 4MPa。晶种的一部分熔化,并与 InP 熔体 2 混合。在保持熔体 5 小时后,在以 5rpm 的速度旋转坩埚座的同时,以 3mm/小时的速度将其向下移动,从而生长 InP 单晶。

[0057] 在晶体生长结束后,将晶体冷却到室温,并从 pBN 坩埚中取出,得到结晶体部分直径为 105mm、长度约 220mm 的 InP 晶体 10。在结晶体的前端和尾端切割晶片,使用 Huber 腐蚀溶液测量腐蚀坑密度。在前端处的腐蚀坑密度是 500cm^{-2} ,在尾端处的腐蚀坑密度是 100cm^{-2} 。这满足小于 1000cm^{-2} 的目标值。

[0058] 另外,对于在结晶直体部分前端 13 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中心部分的 S 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。另一方面,当在离晶片周边向内 2.5mm 测量 S 浓度时,S 浓度为 $1.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 10%。同样,对于在结晶直体部分尾端 12 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中心部分的 S 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。在离晶片周边向内 2.5mm 的 S 浓度为 $3.3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。掺杂剂浓度的最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 10%。

[0059] 将按上述得到的 InP 单晶加工成直径为 100mm、厚度为 625 微米的双面镜面晶片。用 SIMS 法测量深度方向的 S 浓度。当通过蚀刻和抛光从表面去除 10 微米深的晶片时,测量从表面到 100 微米深的 S 浓度。100 微米的深度被认为对于器件制造是足够的深度。对于从结晶体部分的前端和尾端切割的晶片,S 浓度分布在 $\pm 5\%$ 以内。可以看出,对于器件制造,S 浓度的均匀性是没有问题的。

[0060] (实施例 5)

[0061] 将直径为 98mm、长度为 20mm 的 $\langle 100 \rangle$ InP 晶种置于 pBN 坩埚 1 中,pBN 坩埚 1 的内径约 105mm,其内表面具有氧化硼 (B_2O_3) 薄膜。晶种与结晶体的横截面积之比为 87%。另外,从晶种到结晶体的锥形部分相对于晶体中心轴线的倾角为 10 度。将所生长的晶体的平均位错密度的目标值设定小于 2000cm^{-2} ,所用晶种的平均位错密度为 1500cm^{-2} 。至于掺杂

剂,使用 Sn,并与 10kg 的 InP 多晶和 0.5kg 的氧化硼一起装入 pBN 坩埚内。另外,调节置于坩埚中的 Sn 重量,以使结晶直体部分前端的 Sn 浓度为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

[0062] 对于 InP 单晶的生长,使用不锈钢制成的高压室 9。坩埚座 5 装在下轴 6 的上端,将下轴 6 设置在高压室的中心。下轴 6 可以旋转并向下运动。坩埚座 5 周围具有石墨加热器 7 和石墨隔热材料 8。将装有晶种 4、原料、掺杂剂和氧化硼的 pBN 坩埚放在坩埚座上。密封高压室,接着抽一定时间真空,用氮气加压后,对加热器进行通电,温度开始上升。

[0063] 随着温度升高,氧化硼 3 首先软化,然后覆盖所有的 InP 原料。一旦温度超过 InP 的熔点,原料就开始熔化。在使原料完全熔化的同时,将高压室内的压力调节到约 4MPa。晶种的一部分熔化,并与 InP 熔体 2 混合。在保持熔体 5 小时后,在以 5rpm 的速度旋转坩埚座的同时,以 3mm/小时的速度将其向下移动,从而生长 InP 单晶。

[0064] 在晶体生长结束后,将晶体冷却到室温,并从 pBN 坩埚中取出,得到结晶体部分直径为 105mm、长度约 220mm 的 InP 晶体 10。由于 Sn 的析出,20mm 的尾端部分是多晶部分 11,因此单晶部分约 200mm。在结晶体的前端和尾端切割晶片,使用 Huber 腐蚀溶液测量腐蚀坑密度。在前端处的腐蚀坑密度是 1500cm^{-2} ,在尾端处的腐蚀坑密度是 1000cm^{-2} 。这满足小于 2000cm^{-2} 的目标值。

[0065] 另外,对于在结晶直体部分前端 13 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中 Sn 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。另一方面,当在离晶片周边向内 2.5mm 测量 Sn 浓度时,Sn 浓度为 $1.16 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 15%。同样,对于在结晶直体部分尾端 12 切割的晶片,利用 GDMS 法测量晶片中 Sn 浓度分布。晶片中心部分的浓度最低,为 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。在离晶片周边向内 2.5mm 的 Sn 浓度为 $5.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。掺杂剂浓度的最大值和最小值之差相对于平均值的比例为 15%。

[0066] 将按上述得到的 InP 单晶加工成直径为 100mm、厚度为 625 微米的双面镜面晶片。用 SIMS 法测量深度方向的 Sn 浓度。当通过蚀刻和抛光从表面去除 10 微米深的晶片时,测量从表面到 100 微米深的 Sn 浓度。100 微米的深度被认为对于器件制造是足够的深度。对于从结晶体部分的前端和尾端切割的晶片,Sn 浓度分布在 $\pm 5\%$ 以内。可以看出,对于器件制造,Sn 浓度的均匀性是没有问题的。

[0067] 工业适用性

[0068] 当将本发明晶体加工得到的 InP 基板用于诸如光通讯用半导体激光器、光电探测器等的光电子器件,或者作为诸如晶体管等的电子器件的基板时,得到晶片上性能均匀和稳定且使用寿命优异的化合物半导体器件。

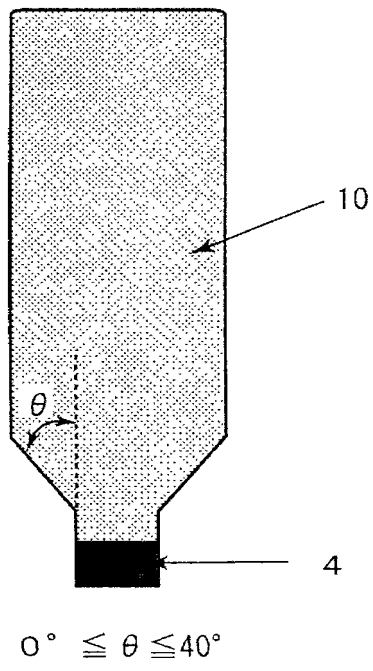


图 1

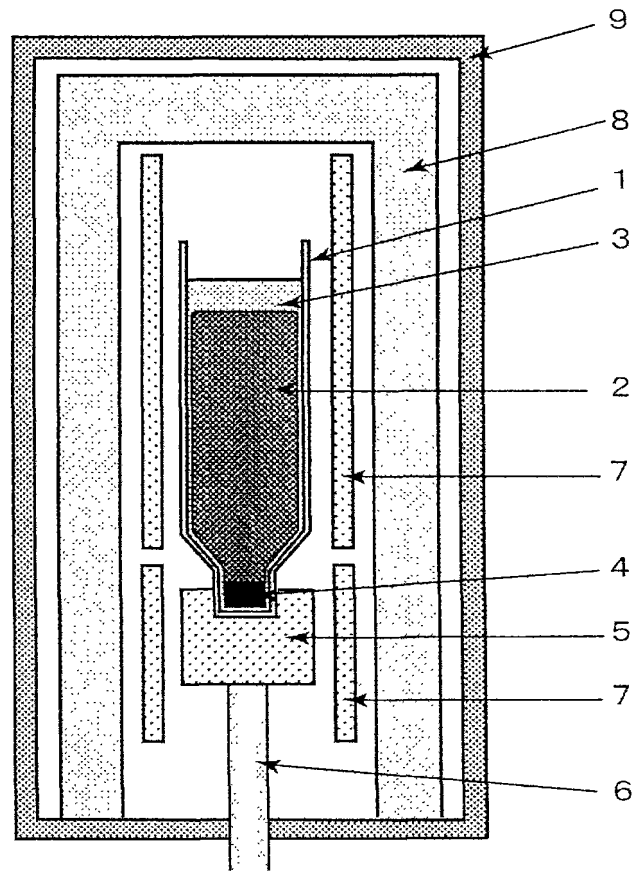


图 2

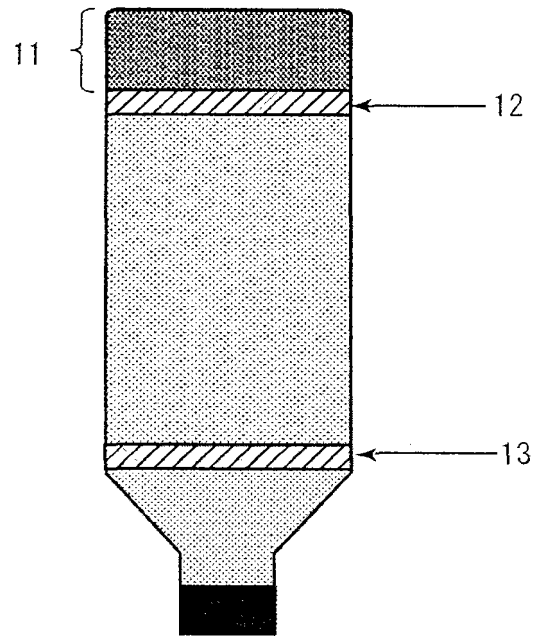


图 3