



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

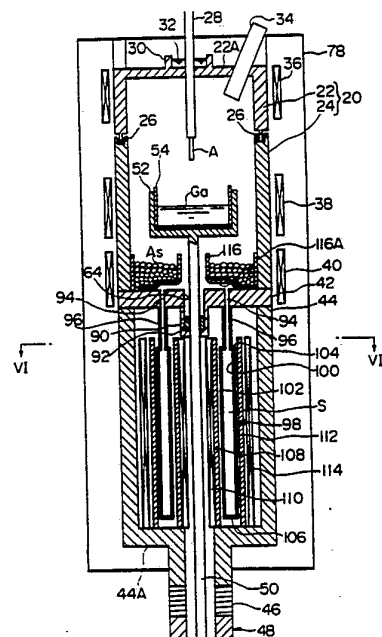
<p>(51) 国際特許分類 5 C30B 15/00</p>	<p>AI</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 93/06264  (43) 国際公開日 1993年4月1日(01.04.1993)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01547 (22) 国際出願日 1991年11月12日(12. 11. 91)  (30) 優先権データ 特願平3/239938 1991年9月19日(19. 09. 91) JP 特願平3/242043 1991年9月20日(20. 09. 91) JP  (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 佐々木一(SASSA, Koichi)[JP/JP] 熱海 貴(ATAMI, Takashi)[JP/JP] 白田敬治(SHIRATA, Keiji)[JP/JP] 〒330 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 化合物半導体センター内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒104 東京都中央区八重洲2丁目1番5号 東京駅前ビル6階 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.  添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title : APPARATUS FOR AND METHOD OF PRODUCING SINGLE CRYSTAL SEMICONDUCTOR OF HIGH DISSOCIATION PRESSURE COMPOUND

(54) 発明の名称 高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置および製造方法

(57) Abstract

An apparatus for and method of producing a single crystal of a high dissociation pressure compound such as GaAs. The producing apparatus comprises: an openable sealed vessel (20) housed in an outer vessel (78) and having a tubular portion, top plate portions (22A) for blocking opposite ends of the tubular portion and a bottom portion (42); vessel heating means (36, 38 and 40) for heating the sealed (20); and a steam pressure control section whose inner space communicates with an inner space of the sealed vessel (20). The steam pressure control section comprises: a steam pressure control vessel (98) obtained by defining an airtight inner space S between a cylindrical inner wall portion (102) and a cylindrical outer wall portion (100), which are concentric with each other; a communicating means (96) for establishing communication between this steam pressure control vessel (98) and the sealed vessel (20); heat pipes (108, 112) disposed along at least one of the inner wall portion and the outer wall portion of the steam pressure control vessel (98); and control section heating means (110, 114), which are disposed inside the inner wall portion and outside the outer wall portion of the steam pressure control vessel (98), respectively.



(57) 要約

G a A s 等の高解離圧化合物単結晶を製造するための装置および方法である。製造装置は、外側容器 7 8 内に収容され筒部とその両端を塞ぐ天板部 2 2 A および底部 4 2 とを有する開閉可能な密閉容器 2 0 と、密閉容器 2 0 を加熱する容器加熱手段 3 6, 3 8, 4 0 と、内部空間が密閉容器 2 0 の内部空間と連通された蒸気圧制御部とを具備する。蒸気圧制御部は、互いに同心円状をなす円筒状の内壁部 1 0 2 および外壁部 1 0 0 の間に気密的な内部空間 S を画成してなる蒸気圧制御容器 9 8 と、この蒸気圧制御容器 9 8 と密閉容器 2 0 を相互に連通させる連通手段 9 6 と、蒸気圧制御容器 9 8 の内壁部または外壁部の少なくとも一方に沿って配置されたヒートパイプ 1 0 8, 1 1 2 と、蒸気圧制御容器 9 8 の内壁部の内側および外壁部の外側にそれぞれ配置された制御部加熱手段 1 1 0, 1 1 4 とを有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GA	ガボン	NL	オランダ
BE	ベルギー	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BJ	バナン	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BR	ブラジル	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SD	スーダン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CH	スイス	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソヴェエト連邦
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
CZ	チェッコ共和国	MC	モナコ	TG	トーゴ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	UA	ウクライナ
DK	デンマーク	ML	マリ	US	米国
ES	スペイン	MN	モンゴル		

## 明 細 書

## 高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置および製造方法

## 技 術 分 野

本発明は、レーザー素子やIC基板として用いられるGaAsなどの高解離圧化合物の処理装置、高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置および製造方法に関する。

## 背 景 技 術

高解離圧化合物の処理装置の一例として、日本特許1490669号において提案された単結晶製造装置を図15に示す。この装置は、GaAs等の高解離圧化合物半導体の単結晶をチヨクラルスキー法（CZ法）により製造するためのものである。

図15において、符号1は内部で単結晶引上を行うための密閉容器であり、この密閉容器1は容器上部2と容器下部3とから分割可能に構成され、これらの接合部4にはシール材5が介装されている。容器下部3の押し上げ下軸6には応力緩衝機構7が付設され、接合部4にかかる応力を適性値に保つ構成となっている。

密閉容器1の内部には、サセプタ8に支持されたルツボ9が配置され、このルツボ9は下軸10によって回転されるとともに、ヒーター11a、11bによって密閉容器1ごと加熱されるようになっている。

-2-

容器上部 2 の天板部には蒸気圧制御部 1 2 が設けられ、この蒸気圧制御部 1 2 の内壁面の温度を容器壁上で最も低くかつ適切な一定温度に制御することにより、ここに凝縮する高解離圧成分の蒸気圧を調整し、密閉容器 1 内の高解離圧成分ガスの圧力を制御して、ルツボ 9 内の原料融液 1 3 の組成を制御するようになっている。

また、密閉容器 1 の天板部を貫通して、単結晶 1 8 の成長部を観察するためのビューロット 1 4 が設けられ、引上軸 1 5 および下軸 1 0 の各貫通部には、 $B_2O_3$ 等の液体シール剤を満たした回転シール 1 6 がそれぞれ設けられている。そして、上記構成全体が気密的な外側容器 1 7 内に収納されている。

次に、上記の装置を用いた G a A s 単結晶の製造方法を説明する。この場合、高解離圧成分は A s であり、他の原料成分は G a である。

まず、ルツボ 9 内に G a を充填し、密閉容器 1 の底板部 1 a に A s を載置する。そして装置内全体を真空排気した後、押し上げ下軸 6 を上昇させて密閉容器 1 を封止する。

次いで、密閉容器 1 の底板部 1 a を除く内壁をヒーター 1 1 a で加熱した後、密閉容器 1 の底板部 1 a をヒーター 1 1 b によって加熱し、底板部 1 a に載置してある A s を加熱して昇華させるとともに、ルツボ 9 内の G a 原料を密閉容器 1 とともに加熱して、G a 原料に A s を吸収させ、ルツボ 9 内で G a A s 原料を合成する。

この時、密閉容器 1 内の温度分布を、底板部 1 a と蒸気圧制

御部 1 2 の内壁面が他の部分より低くなるように制御して、昇華した A s が密閉容器 1 内の他の部分に凝縮するのを防ぐ。同時に、合成作業の間、外側容器 1 7 内に不活性ガスを導入し、密閉容器 1 内外の圧力バランスをとる。

G a A s 原料の合成が完了したら、引上軸 1 5 の下端に固定された種結晶 A を G a A s 融液に浸漬し、引上軸 1 5 を回転させながら引き上げつつ、ヒーター 1 1 a および 1 1 b の温度を徐々に下げながら図示のように単結晶 1 8 を成長させる。

なお、密閉容器 1 の底板部 1 a に載置しておく A s 量は、G a A s 原料合成に必要な A s 量、G a A s 合成終了後に密閉容器 1 内を一定圧力の A s ガスで満たすための A s 量、蒸気圧制御部 1 2 内に常に凝縮している A s 量、および結晶成長中に失われる A s 量の合計とされる。蒸気圧制御部 1 2 は、結晶成長中に密閉容器 1 外に飛散する A s 量を補っても、結晶成長が終了するまで A s 固体が残っているように、G a A s 合成直後に十分な量の A s 固体を収容できる構造となっている。

しかしながら、上記の装置では、G a A s 原料を合成する際に昇温による A s の昇華速度が制御困難になり易く、G a との反応による A s ガス吸収速度より大きくなって、密閉容器 1 内の圧力が上昇することがあるという問題があった。このような圧力上昇が急激に起こり、外部からの不活性ガスによる圧力調整操作が間に合わなければ、密閉容器 1 の気密性が破れて大量の A s が密閉容器 1 から飛散することもある。このため、前記の装置では、密閉容器 1 の各部の温度調節に厳密な注意を払う

必要があり、操作の自動化も妨げられていた。

本発明者らがこの問題を詳細に検討した結果、上記の装置では、密閉容器 1 内のルツボ 9 と A s 原料の置かれる密閉容器 1 の底板部 1 a とを熱的に遮蔽することが難しく、ルツボ 9 の昇温に伴って A s 原料の温度が上昇することが原因であると判明した。

この問題を軽減するには、密閉容器 1 の上下方向の全長を長くし、ルツボ 9 と密閉容器 1 の底板部 1 a とを離間させ、底板部 1 a をルツボ 9 から熱的に隔離することが有効であるが、密閉容器 1 の円筒部の伝熱性が高いので、十分な効果を上げるためには密閉容器 1 の長さをかなり大形化することが必要で、装置の取扱いが不便になる。

なお、上記のような問題は、図 1 5 に示した高解離圧化合物単結晶の製造装置に限らず、例えば高解離圧化合物の合成装置など他の高解離圧化合物の処理装置についても同様にいえることである。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、装置の操作性を犠牲にすることなく、高解離圧化合物の合成が確実かつ容易に行える装置および方法を提供することを課題としている。

#### 発 明 の 開 示

第 1 の発明に係わる高解離圧化合物単結晶の製造装置は、外側容器内に収容され、筒部とその両端を塞ぐ天板部および底部とからなる開閉可能な密閉容器と、この密閉容器の前記底部を

貫通して密閉容器内に気密的かつ回転自在に挿入された下軸と、この下軸の上端に固定され前記密閉容器内に保持されたルツボと、前記密閉容器の前記天板部を貫通して密閉容器内に気密的かつ回転自在に挿入された引上軸とを具備する。前記密閉容器の内側には、高解離圧成分原料が収容される原料容器が設けられ、密閉容器の下方または上方には、下軸または引上軸を同軸に包囲する気密的な蒸気圧制御容器が設けられ、この蒸気圧制御容器と密閉容器とを互いに連通させる連通手段が設けられている。さらに、少なくとも密閉容器の上部の周囲、密閉容器のルツボと対応する箇所周囲、密閉容器の原料容器と対応する箇所周囲、および蒸気圧制御容器の周囲のそれぞれには、独立した加熱手段が設けられている。

一方、本発明の第1の高解離圧化合物単結晶の製造方法では、密閉容器の内側に高解離圧成分原料が収容される原料容器を設けるとともに、連通手段を介して密閉容器と気密的に連通する蒸気圧制御容器を設けた装置を使用し、まず前記密閉容器内に配置された原料容器に高解離圧成分原料を充填するとともに、前記ルツボ内に他の成分原料を充填する。次に、前記原料容器と前記蒸気圧制御容器を除く密閉容器の他の部分を所定の温度に加熱し、前記原料容器を加熱して高解離圧成分原料を昇華させ、これを蒸気圧制御容器に移して凝縮させる。この凝縮過程と平行して、あるいは凝縮過程が完了した後、ルツボ内の他の成分原料を高解離圧化合物半導体の融点以上に加熱し、前記蒸気圧制御容器内の高解離圧成分原料を加熱することにより、ル

ツボ内で高解離圧化合物半導体の原料融液を合成する。そして、前記蒸気圧制御容器の温度を制御して前記密閉容器内の高解離圧成分ガスの圧力を一定に保ちつつ、単結晶の引き上げを行う。

前記の高解離圧化合物単結晶の製造装置および製造方法によれば、蒸気圧制御容器を密閉容器から温度的に隔離することが容易であるうえ、独立して温度制御されるので、蒸気圧制御容器内に一旦移された高解離圧成分は密閉容器からの温度影響を受けにくく、蒸気圧制御容器から密閉容器への高解離圧成分ガスの供給量を容易かつ正確に制御することが可能である。したがって、高解離圧化合物半導体の原料合成が正確に制御でき、高解離圧成分原料の昇華が速すぎて密閉容器内の圧力が急上昇し、高解離圧成分ガスの損失を生じる等の問題が生じにくく、合成作業の自動化も容易になる。

また、蒸気圧制御容器は、密閉容器と離されるとともに、下軸または引上軸を包囲して設けられているため、装置全体を大型化しなくても、容易に蒸気圧制御容器の内容積を大きく確保できる。

第2の発明に係わる高解離圧化合物の処理装置は、外側容器内に収容され、筒部とその両端を塞ぐ天板部および底部とからなる開閉可能な密閉容器と、この密閉容器を加熱する容器加熱手段と、内部空間が前記密閉容器の内部空間と連通された蒸気圧制御部とを具備する。前記蒸気圧制御部は、前記密閉容器の下方に配置され、同心円状をなす円筒状の内壁部および外壁部の間に気密的な内部空間を画成してなる蒸気圧制御容器と、こ

の蒸気圧制御容器と前記密閉容器の底板部を連結し各容器の内部空間を相互に連通させる連通手段と、蒸気圧制御容器の内壁部の内周面および外壁部の外周面の少なくとも一方に沿って蒸気圧制御容器の軸線方向に向けて配置されたヒートパイプと、蒸気圧制御容器の内壁部の内側および外壁部の外側にそれぞれ配置された制御部加熱手段とを有する。

この第2の発明の処理装置によれば、蒸気圧制御容器が円筒状であるから、その内壁部および外壁部の直径を大きく設定すれば、十分に大きい内容積を確保しつつ蒸気圧制御容器の径方向の厚さを比較的小さく抑え、かつ蒸気圧制御容器の表面積を大きく確保することが可能である。表面積を大きく確保することにより、過剰の高解離圧成分の凝縮速度を上げることができる。

また、蒸気圧制御容器の径方向の厚さが小さい分、蒸気圧制御容器の内部空間の径方向の温度分布が均一化できる。さらに、蒸気圧制御容器の内壁部の内側および外壁部の外側にそれぞれ制御部加熱手段が設けられ、蒸気圧制御容器の内外両面からの温度制御が可能であるうえ、内壁部または外壁部の少なくとも一方に沿ってヒートパイプが配置されているため、該当する壁部の内面の温度分布を均一化できる。

また、蒸気圧制御容器を密閉容器の下方に配置した場合にも、下軸と蒸気圧制御容器の内壁部との間に制御部加熱手段が設けられているため、下軸の温度が変動した場合にも制御部加熱手段により内壁部の温度補正が容易であり、下軸からの熱影響を

最小限に抑えることができる。したがって、蒸気圧制御容器内の温度制御の精度向上が図れ、正確で信頼性の高い高解離圧成分ガスの蒸気圧制御が可能となる。

第3の発明に係わる高解離圧化合物の処理装置は、外側容器内に収容され、筒部とその両端を塞ぐ天板部および底部とからなる開閉可能な密閉容器と、この密閉容器を加熱する容器加熱手段と、内部空間が前記密閉容器の内部空間と連通された蒸気圧制御部と、この蒸気圧制御部を加熱するための制御部加熱手段とを具備する。密閉容器の上方および/または下方に、内部空間が気密的に封止された高解離圧原料保持部が設けられ、この高解離圧原料保持部の内部空間と前記密閉容器の内部空間とを連通させる連通手段が設けられている。さらに、前記高解離圧原料保持部を加熱する保持部加熱手段が設けられている。

一方、本発明の第2の高解離圧化合物単結晶の製造方法では、密閉容器の内側に高解離圧成分原料が収容される原料容器を設けるとともに、連通手段を介して前記密閉容器と気密的に連通された高解離圧原料保持部、および前記密閉容器と連通する蒸気圧制御部を設けた装置を使用する。まず、密閉容器内の原料容器に高解離圧成分原料を収容するとともに、ルツボ内に他の成分原料を収容し、原料容器および高解離圧原料保持部、またはそれらに加えて蒸気圧制御部を除く密閉容器の他の部分を所定の温度に加熱し、原料容器を加熱して高解離圧成分原料を昇華させる。これを高解離圧原料保持部またはそれに加えて蒸気圧制御部に移して凝縮させつつ、あるいは凝縮させた後、ルツ

ポ内の他の成分原料を、高解離圧化合物半導体の融点以上に加熱し、高解離圧原料保持部内に凝縮した高解離圧成分原料を加熱することにより、ルツポ内で高解離圧化合物半導体の原料融液を合成する。その後、高解離圧原料保持部の温度を上げ、その内部の高解離圧成分量を0としたうえで、蒸気圧制御部の温度を制御して密閉容器内の高解離圧成分ガスの圧力を一定に保ちつつ、単結晶の引き上げを行う。

前記第3の発明に係わる高解離圧化合物の処理装置および第2の単結晶引上方法では、高解離圧化合物の合成時等のように急激な蒸気圧変化が起こる場合、高解離圧原料保持部を相対的に低温に保って過剰の高解離圧成分ガスをその内部に一旦凝縮させ、改めて高解離圧原料保持部から高解離圧成分ガスを開放することにより、急激な蒸気圧変化に対する大容量の緩衝作用を得る。一方、単結晶引上時のように高精度な蒸気圧制御を行う場合には、高解離圧原料保持部の温度を上げ、その内部の高解離圧成分量を0としたうえで、蒸気圧制御部内に凝縮する高解離圧成分の温度を制御し、蒸気圧制御を行う。このように、蒸気圧制御と圧力緩衝の2つの機能を分けているので、蒸気圧制御部の寸法は結晶成長等の処理が終了するまでの蒸気圧調整に必要な最低限の高解離圧成分を収容できる容積で済み、その内部の温度均一化および温度制御が容易で、蒸気圧制御の精度を低下させるおそれがない。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置の第 1 実施例において原料合成前の状態を示す縦断面図である。

図 2 は、第 1 実施例の装置で原料合成を行っている状態を示す縦断面図である。

図 3 は、第 1 実施例の装置で単結晶の引上を行っている状態を示す縦断面図である。

図 4 は、本発明の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置の第 2 実施例において原料合成前の状態を示す縦断面図である。

図 5 は、本発明の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置の第 3 実施例において原料合成前の状態を示す縦断面図である。

図 6 は、図 5 中の V I - V I 線視断面図である。

図 7 は、第 3 実施例の装置で原料合成を行っている状態を示す縦断面図である。

図 8 は、第 3 実施例の装置で単結晶の引上を行っている状態を示す縦断面図である。

図 9 は、本発明の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置の第 4 実施例を示す縦断面図である。

図 10 は、本発明の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置の第 5 実施例において原料合成前の状態を示す縦断面図である。

図 11 は、図 10 中の X I - X I 線視断面図である。

図 12 は、第 5 実施例の装置で原料合成を行っている状態を示す縦断面図である。

図 13 は、第 5 実施例の装置で単結晶の引上を行っている状態を示す縦断面図である。

図14は、本発明の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置の第6実施例を示す縦断面図である。

図15は、従来の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置を示す縦断面図である。

## 実 施 例

以下、図面を参照して本発明の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置および製造方法の実施例を詳しく説明する。なお、以下の実施例では高解離圧化合物としてGaAsを挙げたが、本発明が対象とする高解離圧化合物はGaAsに限定されず、InAs、InP、GaP等にも適用可能である。

### 第1実施例

図1は、本発明の第1実施例の装置を示す縦断面図である。図中符号20は、内部が気密的に封止できる円筒状の密閉容器であり、この密閉容器20は、容器上部22および容器下部24とから分割可能に構成され、これらの接合部にはシール材26が介装されている。容器上部22の天板部22Aの中央を垂直に貫通して引上軸28が設けられ、天板部22Aの上面には引上軸28を囲んで円環状壁部30が設けられ、その中に $B_2O_3$ 等の液体シール32が満たされている。また、天板部22Aを貫通して、単結晶成長部を観察するためのビューロッド34が設けられている。

容器上部22の外周には、円環状の上部ヒーター36が同軸に配置されるとともに、容器下部24の外周には、ルツボ54

と対応する位置に円環状の中部ヒーター 38、また容器下部 24 の底部と対応する位置に円環状の下部ヒーター 40 がそれぞれ配置され、これらはいずれも互いに独立して通電されるようになっている。

容器下部 24 の下端は底板部 42 で塞がれており、その接合面にはシール材（図示略）が介装されている。底板部 42 の下面には有底円筒状の容器支持台 44 が同軸に固定され、その下端フランジ部 44 A は応力緩衝機構 46 を介して押し上げ下軸 48 に固定されている。この押し上げ下軸 48 の内部には、軸線方向へ相対移動可能かつ回転可能に下軸 50 が配置され、下軸 50 の上部は、底板部 42 を貫通して密閉容器 20 内に挿入されている。さらに、下軸 50 の上端には、サセプタ 52 を介してルツボ 54 が同軸に固定されている。

容器下部 24 の底板部 42 上には、円環状の原料容器 60 が下軸 50 と同軸に載置されている。この原料容器 60 は、高解離圧成分（この例では As）を収容するためのもので、その中心孔 62 の内径は、下軸 50 の外径よりも大きく、下軸 50 との間には間隙が形成されている。

容器下部 24 の底板部 42 の中央には、下軸 50 の外径よりも内径が大きい中心孔 64 が形成され、底板部 42 の下面には、中心孔 64 から下方に向けて円筒形の連通管（連通手段） 66 が固定され、この連通管 66 の下端に円筒状の蒸気圧制御容器 68 が同軸に固定されている。なお、連通管 66 および蒸気圧制御容器 68 の材質は限定されないが、モリブデン、ニオブ、

タングステン等が好適である。

蒸気圧制御容器 68 の内部には、その底板部 68 A の中央から垂直に起立して支持筒 70 が固定され、下軸 50 を同軸に覆っている。この支持筒 70 の外径は連通管 66 の内径よりも小さく、支持筒 70 の上端は容器下部 24 の底板部 42 の近傍に達している。支持筒 70 の材質は、連通管 66 および蒸気圧制御容器 68 と同様でよい。蒸気圧制御容器 68 の内壁面と支持筒 70 の外壁面とによって囲まれる空間 S が圧力緩衝器としてよく機能するためには、これが十分大きな容積からなり、かつ凝縮速度を上げるための十分な表面積を持つことが必要で、この 2 つの観点から、原料容器 60 に収容される A s の 40 % 以上を密に詰めて収容できることが望ましい。

支持筒 70 の適当な高さの位置（図示の例では下端部）には、内径が下軸 50 の外径とほぼ等しい軸受部 72 が一体的に形成され、支持筒 70 の軸受部 72 を除く部分の内径は下軸 50 の外径よりも大きく、支持筒 70 の内部には、軸受部 72 より上に  $B_2O_3$  等の液体封止剤 74 が満たされている。軸受部 72 により下軸 50 は回転かつ昇降可能に支持されるとともに、支持筒 70 と下軸 50 との間が液体封止剤 74 によって気密的に封止されている。なお、液体封止剤 74 の上端は蒸気圧制御容器 68 の上端より高く、連通管 66 内に達している。

蒸気圧制御容器 68 の外周には、円筒状のヒーター（加熱手段）76 が同軸に配置されている。蒸気圧制御容器 68 の底部の温度が、下方への輻射および下軸を介する下方への伝熱によ

り低下するのを防ぐため、ヒーター76の軸方向長は、蒸気圧制御容器68の軸方向長よりも大きくしており、また蒸気圧制御容器68の底部と対向して、円環状のヒーター76Aが設置されている。

そして、密閉容器20、各ヒーター36、38、40、および容器支持台44は、気密的な外側容器78内に收容され、この外側容器78および密閉容器20はそれぞれ図示しない真空ポンプおよび不活性ガス供給源に接続されている。

次に、図1の装置を用いて、高解離圧化合物半導体としてGaAsを製造する方法の一実施例を説明する。

まず、外側容器78および密閉容器20を開いた状態で、原料容器60内にAs、ルツボ54内にGaをそれぞれ充填した後、外側容器78を閉じて外側容器78内を真空排気し、押し上げ下軸48を上昇させ、密閉容器20を封止する。

次に、ヒーター36、38に通電して、密閉容器20の上部を700℃～1000℃程度に加熱したうえ、ヒーター40に通電して原料容器60を550℃～700℃に加熱し、Asを昇華させる。この時、蒸気圧制御容器68は他の部分より温度が低いため、昇華したAsはこの蒸気圧制御容器68の内壁面に順次凝縮していく。この操作を、図2に示すように、原料容器60のAsが全て蒸気圧制御容器68内に移行するまで続ける。

次に、ヒーター38により、ルツボ54内のGaがGaAsの融点1238℃以上になるように加熱しつつ、ヒーター76、

76Aに通電して蒸気圧制御容器68内のAsを昇華させ、密閉容器20内にAsガスを供給する。このAsガスはルツボ54内のGaと反応し、ルツボ54内でGaAs融液が合成される。なお、これら昇華・合成操作の間、密閉容器20内の圧力が上がるので、圧力上昇に応じて外側容器78内に不活性ガスを導入し、密閉容器20内外の圧力を平衡させる。

GaAs合成後は、蒸気圧制御容器68の温度を600～620℃の一定温度に保つ。すると、過剰のAsは蒸気圧制御容器68内に凝縮したまま、前記一定温度における蒸気圧のAsガスが密閉容器20内を満たし、ルツボ54内のGaAs融液と平衡し、GaAs融液の組成を一定に保つ。

以上の過程において、液体封止剤74の液面温度は、上方からの熱伝導および輻射によって蒸気圧制御容器68の内壁面温度よりも高く維持されるので、液体封止剤74の液面にはAsが凝縮せず、凝縮した固体Asによって下軸50の回転が妨げられることはない。

次いで、図3に示すように、引上軸28を下降させて種結晶AをGaAs融液に浸漬した後、下軸50を回転させるとともに引上軸28を回転させながら上昇させ、単結晶Tを引き上げる。

この実施例の単結晶製造装置および製造方法によれば、原料容器60内のAsを一旦、蒸気圧制御容器68内に移したうえ、この蒸気圧制御容器68からAsガスを密閉容器20内に供給するため、原料容器60からのAs51の昇華が激しすぎた場

合にも、容量の大きい蒸気圧制御容器 68 により As ガスが急速に吸収され、ガス圧の上昇が緩衝される。したがって、密閉容器 20 内の圧力を過度に上昇させ、As ガスがシール部等から噴出して高解離圧成分原料を損失し、組成不良に至ることがなく、合成作業の自動化も容易になる。

また、蒸気圧制御容器 68 は密閉容器 20 から温度的に隔離され、しかもヒーター 76, 76A により独立して温度制御されるので、蒸気圧制御容器 68 内に保持された As の温度が密閉容器 20 の温度の影響を受けにくい。したがって、GaAs の合成に際し、蒸気圧制御容器 68 から密閉容器 20 への As ガス供給量を容易かつ正確に制御することが可能で、GaAs 合成が正確に制御できる。

また、蒸気圧制御容器 68 は、密閉容器 20 と隔離されるとともに、下軸 50 を包囲して設けられているため、装置全体を大型化しなくても、蒸気圧制御容器 68 の内容積が大きく確保できる。例えば 8 kg の固体 As を密に収容するには、1500 cm<sup>3</sup> の内容積を必要とするが、この実施例の蒸気圧制御容器 68 によれば外径 100 × 長さ 300 mm 程度で実現可能である。

なお、上記の GaAs 合成方法の変形例として、以下のような方法も可能である。上記方法と同様に、原料容器 60 内に As、ルツボ 54 内に Ga をそれぞれ充填した後、外側容器 78 を閉じて外側容器 78 内を真空排気し、押し上げ下軸 48 を上昇させ、密閉容器 20 を封止する。

次に、蒸気圧制御容器 68 を、As 蒸気圧が高くなり過ぎない温度（550～600℃）に保ち、同時に、ルツボ 54 内の Ga 温度を徐々に上昇させ、GaAs の合成温度（1240℃以上）まで上げる。この輻射熱で原料容器 60 の As が加熱されて昇華し、激しい合成反応が起こる。この間、外側容器 78 内に不活性ガスを導入して密閉容器 20 内外の圧力平衡をとる。

この合成方法では、原料容器 60 内の As の昇華速度が、ルツボ 54 の昇温の影響を受けて速くなるが、上記のように蒸気圧制御容器 68 の温度を適切に制御すれば、As ガス圧力の異常上昇を生じることなく、GaAs 融液の合成と、蒸気圧制御容器 68 への As 凝縮を同時に進行させることができ、前記のように一旦蒸気圧制御容器 68 に As 全量を凝縮させる場合よりも、作業工程が短縮できる利点を有する。

#### 第 1 実施例の実験例 1

図 1 に示した第 1 実施例の装置を用いて、GaAs の単結晶の成長を実際に行った。

密閉容器 20、原料容器 60 および蒸気圧制御容器 68 を、PBN を被覆したグラファイトおよびモリブデンを組み合わせ構成し、シール材 26 としてガスケットを用いた。原料容器 60 の容積は 2500 cm<sup>3</sup>、蒸気圧制御容器 68 の容積は 1100 cm<sup>3</sup> とした。ルツボ 54 に 5 kg の Ga を入れ、原料容器 60 に 5.6 kg の As を入れた後、外側容器 78 の内部を排気し、押し上げ下軸 48 を押し上げて密閉容器 20 を封止した。

次いで、ヒーター36, 38に通電して容器上部22の温度を700℃~1000℃程度に上げるとともに、ヒーター76, 76Aにより蒸気圧制御容器68の温度を500℃(この温度でのAsの蒸気圧は0.08atm)に上げた後、ヒーター40によって原料容器60の温度を680℃程度まで徐々に上げ、原料容器60内のAsが昇華して無くなり、圧力が安定するまでこの状態を保持した。

ヒーター38によってルツボ54内のGaの温度を徐々に1250℃程度に昇温するとともに、ヒーター76, 76Aにより、蒸気圧制御容器68の温度を600~680℃に上げたところ、ルツボ54内でGaAs融液の合成反応が起きた。この反応速度は、蒸気圧制御容器68の温度調整によって、精度良く制御することができた。この間、密閉容器20内外の圧力平衡を取るために外側容器78内に不活性ガスを導入し、約1気圧とした。GaAs融液の合成過程に要した時間は約5時間であった。

合成終了後、ヒーター76, 76Aによって蒸気圧制御容器68の温度を615℃に保ったまま、ヒーター38の通電量を徐々に下げながら、種結晶Aを付けた引上軸28をGaAs融液に浸漬した後、引上軸28を回転しながら単結晶Tを引き上げ、直径110mm、長さ160mmのGaAs単結晶を得た。

上記全過程を通じてのAs損失量は42gと少なく、GaAs融液の合成中に密閉容器20内の圧力バランスの崩れがなかったことを示していた。

この単結晶のシード端部およびテイル部において、ホール測定法による抵抗率および電子移動度を測定した結果、それぞれ  $1.4 \times 10^7 \Omega$ ,  $6700 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  および  $1.3 \times 10^7 \Omega$ ,  $6600 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  であった。

これらの結果から、GaAs 融液の合成が一定の組成で正しく行われ、かつ単結晶の成長が正確に制御されたことが明らかである。

#### 第1実施例の実験例2

実験例1と同じ装置および同じ原料を用いて、以下の方法により GaAs の結晶成長を行った。

GaAs 融液の合成過程において、蒸気圧制御容器68の温度を  $570 \sim 600^\circ\text{C}$  (この温度でのAsの蒸気圧は  $0.4 \sim 0.9 \text{ atm}$  程度) に保ち、原料容器60内のAsを昇華させると同時に、ルツボ54内のGaを徐々に  $1250^\circ\text{C}$  まで昇温させた。その結果、Gaの温度が上昇するに伴って GaAs 融液の合成反応が起こった。

この間、外側容器78内に徐々に不活性ガスを入れて約1気圧とし、密閉容器20内外の圧力平衡をとった。原料容器60のAsが無くなった後、蒸気圧制御容器68の温度をさらに  $600 \sim 680^\circ\text{C}$  に上げたところ、GaAs 融液の合成反応が継続するのが確認された。

この GaAs 融液から実験例1と同様に GaAs 結晶の引き上げを行い、実験例1で得られた単結晶と同等の寸法、および特性を有する GaAs 結晶を得た。

また、上記結晶成長の全過程におけるAs損失は50gであり、GaAs融液合成中に密閉容器20内の圧力バランスの崩れが無かったことがわかる。

## 第2実施例

次に、図4は本発明の装置の第2実施例を示し、この例では蒸気圧制御容器68を密閉容器20の上方に設置したことを特徴とする。なお、この図において第1実施例と同一の構成要素には同一符号を付している。

この例では、容器上部22の天板部22Aの中央に中心孔64が形成され、この中心孔64と対応して天板部22Aの上面に連通管66が垂直に固定されている。連通管66の上端には、円筒状の蒸気圧制御容器68が引上軸28を同軸に包囲するように固定され、蒸気圧制御容器68を取り巻いてヒーター76が配置されている。蒸気圧制御容器68の内部には、天板部68Bから垂直下方に向けて支持筒70が固定され、支持筒70の下端には軸受部72が形成されている。支持筒70の上端は開口している。また、支持筒70の内部には、軸受部72の上に液体封止剤74が入れられている。この第2実施例では、液体封止剤74の液面高さは任意でよい。一方、容器下部24の底板部42の上面には、原料容器60の内側に円環状壁部80が形成され、その内部に液体封止剤82が入れられている。

この第2実施例の装置も、第1実施例の装置と同様に使用することができ、同様の効果を得られる。

なお、第1実施例および第2実施例の装置において、蒸気圧

制御容器 68 の内壁面の温度分布をより均一化するには、蒸気圧制御容器 68 の外周面とヒーター 76 の内周面の間に円筒状のヒートパイプを同軸に配置した構成、およびヒーター 76 を上下方向に複数個のヒーターに分割し、各ヒーターに別個に通電するようにした構成などが可能である。

### 第 3 実施例

図 5 は、本発明の第 3 実施例の装置を示す縦断面図であり、この図において第 1 実施例と同一の構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

容器下部 24 の底板部 42 の下面には、下軸 50 を挿通するための中心孔 64 の周縁から、下方に向けて円筒状のシール支持部 90 が形成され、その内部には下軸 50 との間に  $B_2O_3$  等の液体封止剤 92 が満たされている。また、底板部 42 の上面には、下軸 50 から等距離かつ下軸回り互いに  $120^\circ$  離れた位置に 3 個の貫通孔 94 が形成され、各貫通孔 94 と対応して底板部 42 の下面にはそれぞれ連通パイプ（連通手段）96 が固定されている。

連通パイプ 96 の下端には、円筒状の蒸気圧制御容器 98 が下軸 50 と同軸に固定されている。この蒸気圧制御容器 98 は、円筒形の外壁部 100 および内壁部 102 の上下端を、円環状の天板部 104 および底板部 106 でそれぞれ塞いだもので、各連通パイプ 96 は天板部 104 に垂直に固定され、蒸気圧制御容器 98 の内部空間 S は、連通パイプ 96 を介して密閉容器 20 の内部空間と連通されている。

蒸気圧制御容器 98 の内壁部 102 の内側（下軸 50 側）には、図 6 に示すように円筒状のヒートパイプ 108 が同軸に配置され、さらにその内側には円筒状のヒーター（制御部加熱手段）110 が同軸に配置されている。また、外壁部 100 の外側には円筒状のヒートパイプ 112 が同軸に配置され、その外側を囲んで円筒状のヒーター（制御部加熱手段）114 が同軸に配置されている。蒸気圧制御容器 98 と各ヒートパイプ 108, 112 は面接触するか、あるいは僅かな間隙が空けられている。

ヒートパイプ 108, 112 およびヒーター 110, 114 は、いずれもほぼ軸方向長が等しく、かつ蒸気圧制御容器 98 よりも長く、その下端は容器支持台 44 の下端フランジ部 44 A に固定されている。また、ヒートパイプ 108, 112 およびヒーター 110, 114 の上端は、蒸気圧制御容器 98 の上端よりも一定長高い位置に、下端は蒸気圧制御容器 98 の下端よりも一定長低い位置に設定され、蒸気圧制御容器 98 の温度均一化が図られている。蒸気圧制御容器 98 の内容積は、前記第 1 実施例と同様の理由から、原料容器 116 に収容される A s の 40% 以上を密に詰めて収容できることが望ましい。

一方、密閉容器 20 内において、底板部 42 上には原料容器 116 が同軸に載置されている。この原料容器 116 は円環状をなし、外径は密閉容器 20 の内径より若干小さく、内径は下軸 50 よりもかなり大きく設定されている。原料容器 116 の底には中央側に上げ底板部 116 A が形成され、底板部 42 の

貫通孔 9 4 を塞がないように配慮されている。他の構成は第 1 および第 2 実施例と同様でよい。

次に、上記構成からなる単結晶製造装置の使用方法を説明する。

まず、図 5 に示すようにルツボ 5 4 に G a を、原料容器 1 1 6 内に A s を入れた後、装置全体を排気しつつ、押し上げ下軸 4 8 を上昇させてシール材 2 6 を圧迫する。

次に、ヒーター 1 1 0, 1 1 4 に通電して蒸気圧制御容器 9 8 を 5 0 0 ~ 6 0 0 °C に加熱するとともに、ヒーター 3 6, 3 8, 4 0 にそれぞれ通電して密閉容器 2 0 を加熱し、原料容器 1 1 6 内の A s を昇華させる。さらに、ルツボ 5 4 内の G a を昇温して、G a に A s 蒸気を吸収させ、ルツボ 5 4 内で G a A s を合成するとともに、図 7 に示すように蒸気圧制御容器 9 8 内に過剰の A s を凝縮させる。この間、外側容器 7 8 に不活性ガスを導入し、密閉容器 2 0 内外の圧力バランスを取る。

ルツボ 5 4 内の G a A s 融液温度が十分上がったら、蒸気圧制御容器 9 8 の温度を上げ、蒸気圧制御容器 9 8 から A s を放出させつつ、合成作業を続行する。

G a A s 合成が完了したら、ヒーター 3 8 の出力を徐々に下げながら、図 8 に示すように引上軸 2 8 を下げて、その下端に固定されている G a A s 種結晶 A を G a A s 融液に漬け、回転しながら G a A s 単結晶 T を引き上げる。その過程は第 1 実施例と同様である。

上記第 3 実施例の単結晶製造装置によれば、蒸気圧制御容器

98の内壁部102の内側および外壁部100の外側にそれぞれヒートパイプ108, 112およびヒーター110, 114をそれぞれ設置しているから、蒸気圧制御容器98の内外両面からの温度制御が可能であるうえ、内壁部102および外壁部100の温度分布をヒートパイプ108, 112により均一化できる。

特に、この実施例では、蒸気圧制御容器98を密閉容器20の下方に配置しているが、下軸50と内壁部102との間にヒートパイプ108およびヒーター110が設けられているため、下軸50の温度が変動した場合にも、内壁部102の温度補正が容易で、下軸50からの熱影響を最小限に抑えることができる。

また、蒸気圧制御容器98は円筒状であるから、その内壁部102および外壁部100の直径を大きく設定すれば、十分に大きい内容積を確保しつつ径方向の厚さを比較的小さく抑えることが可能で、径方向の厚さが小さい分、蒸気圧制御容器98の内部空間Sの径方向温度分布が均一化できる。

したがって、内壁部102および外壁部100の温度を全面に亘ってそれぞれ均一化するとともに、それらの温度制御の精度向上が図れ、正確で信頼性の高い高解離圧成分ガスの蒸気圧制御が可能であり、原料合成時および引上時の高解離圧成分ガスの蒸気圧制御を高精度化して、Asガスが漏れるなどのおそれを防ぎ、高い信頼性を以て高品質のGaAs単結晶が製造できる。また、Asの温度および蒸気圧制御が容易になる分、引

上操作を単純化することが可能である。

この第3実施例と図1に示した第1実施例とを比較すると、第1実施例の装置では、蒸気圧制御容器68の内部空間Sの径方向厚さが大きく、内部空間Sの径方向温度分布が不均一になり易いという相違を有する。さらに、第1実施例の装置では、下軸50を伝わって、装置上部の高温域から蒸気圧制御容器68へ、また蒸気圧制御容器68から装置下部の低温域へ熱が伝導しやすいため、中心部はその熱影響で温度が変動し易い。したがって、蒸気圧制御を精密に行うためには、蒸気圧制御容器68の底部の温度を側面の温度よりも常にやや高い温度に設定し、蒸気圧制御容器68の側面の温度が最も低く、かつ均一になるように配慮する必要がある。それに対し、この第3実施例の装置では、この問題が改善される。

### 第3実施例の実験例

図5に示す単結晶製造装置を作成した。密閉容器20としては、底板部42と一体化してニオブで成形したものを使用した。蒸気圧制御容器98の径方向厚さは1.5cm、その内容積は約1100cm<sup>3</sup>とした。これに密にAsを入れると5.8kgまで充填可能である。シール材26としてはカーボンガスケットを用いた。密閉容器下部24と底板部42の接合面も同様のカーボンガスケット(図示略)によりシールしている。

この装置で加熱時の蒸気圧制御容器98の温度分布を測定したところ、600～650℃の設定温度において、蒸気圧制御容器98はその全長内外に亘って0.5℃内の温度均一性を有

することが確認できた。

ルツボ54に5kgのGaを入れ、原料容器116に5.6kgのAsを入れた後、装置全体を排気し、押し上げ下軸48を押し上げてシール材26を圧迫した。次いで蒸気圧制御容器98をヒーター110, 114によって570℃に加熱したうえ、ヒーター36, 38によって密閉容器20の上部を700~1000℃程度に昇温し、ルツボ54内のGaを徐々に加熱した。原料容器116のAsは輻射熱で加熱され、As蒸気圧が上がり、Ga温度が上昇するに従ってGaAsの合成反応が起こった。

この間、外側容器78に不活性ガスを導入し、密閉容器98内外の圧力バランスをとった。ルツボ54内の融液の温度が十分上がって1250℃程度になった時点で、蒸気圧制御容器98の温度を徐々に上げて630℃に設定したところ、蒸気圧制御容器98内のAsが放出され、GaAs合成反応が継続して起こるのが確認された。反応が静まった段階で、蒸気圧制御容器98の温度を615℃に設定し、約5時間放置した。

その後、蒸気圧制御容器98の温度を615℃に設定したまま、ヒーター38の出力を徐々に下げ、引上軸28を降下させて種結晶AをGaAs融液に漬けた後、これを回転しながら引き上げ、直径110mm、長さ160mmの単結晶を成長させた。上記結晶成長の全過程でのAs損失は50gであり、原料合成中に密閉容器内外の圧力バランスが大きく崩れることなく、高い制御精度を以て合成が行われた。

得られた単結晶の特性を測定したところ、シード端部およびテイル部において、ホール測定による抵抗率、移動度の値は、それぞれ  $1 \sim 2 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ 、 $6500 \sim 7000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  程度の値を示した。この特性は合成ならびに成長中の組成制御が正しく行われたことを示している。

#### 第4実施例

なお、第3実施例では、蒸気圧制御容器98を密閉容器20の下方に配置していたが、図9に示すように密閉容器20の上方に蒸気圧制御容器98を配置することも可能である。図中の符号は図5の実施例と共通である。また、各部の形状や連結パイプ96の本数等は必要に応じて適宜変更してよい。

#### 第5実施例

図10は、本発明に係わる高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置の第5実施例を示す縦断面図であり、第3実施例と共通の部分には同一符号を付して説明を省略する。

容器下部24の底板部42には、一对の貫通孔120、122が形成されている。貫通孔120と対応して、底板部42の下面には連通パイプ（連通手段）124が下方に向けて固定され、連通パイプ124の下端は、上下方向に延びる円筒状の蒸気圧制御部126の上端に連結されており、この蒸気圧制御部126の内部空間が気密的に密閉容器20の内部空間と連通している。

蒸気圧制御部126の外周には、図11に示すように円筒状のヒートパイプ128が同軸に配置され、さらにその外側を囲

んで円筒状のヒーター（制御部加熱手段）130が同軸に配置されて、これらは図示しない治具により支持されている。蒸気圧制御部126とヒートパイプ128は面接触するか、あるいは僅かな間隙が空けられている。

ヒートパイプ128およびヒーター130は、図10に示すようにそれぞれ蒸気圧制御部126よりも長く、これらの上端は蒸気圧制御部126の上端よりも高い位置に、下端は蒸気圧制御部126の下端よりも低い位置に設定され、蒸気圧制御部126の加熱量が均一化されている。

蒸気圧制御部126の内容積は、単結晶成長過程において、蒸気圧制御部126内に蒸気圧制御に必要な量のAs凝縮相を保持できる容量に設定される。ここでいう必要量とは、結晶成長操作中にAs蒸気が密閉容器20から飛散しても、その飛散分を補給可能で、しかも単結晶成長後も若干のAs凝縮相が蒸気圧制御部126内に残留する程度のことであり、例えば数100g程度である。

一方、貫通孔122と対応して、底板部42の下面には連通パイプ（連通手段）132が下方に向けて固定され、その下端が、鉛直方向に延びる円筒状の高解離圧原料保持部134（以下、原料保持部と称する）の上端に固定されており、この原料保持部134の内部空間が密閉容器20の内部空間と気密的に連通している。

原料保持部134の外周には、図11に示すように円筒状のヒーター（保持部加熱手段）136が同軸に配置され、図示し

ない治具により支持されている。ヒーター 136 は原料保持部 134 よりも長く、その上端は原料保持部 134 の上端よりも高い位置に、下端は原料保持部 134 の下端よりも低い位置に設定されている。

原料保持部 134 の内容積は、密閉容器 20 内に配置される A s 原料の全量を収容できれば安全であるが、合成反応が同時に起こるように制御すれば、その分原料保持部 134 を小型化できる。一方、過剰の A s ガス圧分を急速に凝縮させるには、原料保持部 134 内部の表面積を大きく確保する必要がある。これらの点を考慮して、実際には処理を行う A s 原料の 40% 以上が密に収容できればよい。

なお、原料保持部 134 の外周にヒートパイプが設けられていないのは、高解離圧原料保持部 134 には蒸気圧制御部 126 ほどの温度均一性が要求されないためである。すなわち、G a A s 合成中は原料保持部 134 の内壁面の全ての箇所の温度が所定値以下になり、かつ合成後は全ての箇所の温度が蒸気圧制御部 134 の温度より十分高くなりさえすればよい。他の構成は、第 3 実施例と同様である。

次に、上記第 3 実施例の単結晶製造装置の使用方法を説明する。

まず、図 10 に示すようにルツボ 54 に G a を、原料容器 116 内に A s を入れた後、外側容器 78 内を排気しつつ、押し上げ下軸 48 を上昇させてシール材 26 を圧迫する。

ヒーター 130, 136 に通電して蒸気圧制御部 126 およ

び原料保持部 1 3 4 をそれぞれ加熱するとともに、ヒーター 3 6, 3 8, 4 0 にそれぞれ通電して密閉容器 2 0 を蒸気圧制御部 1 2 6 および原料保持部 1 3 4 よりも高温に加熱し、原料容器 1 1 6 内の A s を昇華させる。ルツボ 5 4 内の G a をさらに昇温して A s 蒸気を吸収させ、ルツボ 5 4 内で G a A s を合成するとともに、図 1 2 に示すように蒸気圧制御部 1 2 6 および原料保持部 1 3 4 内にそれぞれ過剰の A s を凝縮させる。この間、外側容器 1 1 4 に不活性ガスを導入し、密閉容器 2 0 内外の圧力バランスを取る。

次に、ルツボ 5 4 内の G a A s 融液温度が十分上がったら、蒸気圧制御部 1 2 6 および原料保持部 1 3 4 の温度をそれぞれ上げ、かつ蒸気圧制御部 1 2 6 を原料保持部 1 3 4 よりも低い所定の温度に設定する。これにより、原料保持部 1 3 4 内の A s を漸次完全に放出する一方、蒸気圧制御部 1 2 6 内には蒸気圧制御に必要な量の A s が残留するようにし、合成作業を続行する。

G a A s 合成が完了したら、ヒーター 3 8 の出力を徐々に下げながら、図 1 3 に示すように引上軸 2 8 を下げて、その下端に固定されている G a A s 種結晶 A を G a A s 融液に漬け、回転しながら G a A s 単結晶を引き上げる。その過程は第 3 実施例と同様である。

上記構成からなる単結晶製造装置では、G a A s 合成時に原料保持部 1 3 4 を相対的に低温に保って過剰の A s をその内部に一旦凝縮させ、改めて原料保持部 1 3 4 から A s を開放する

ことにより、急激な蒸気圧変化に対する大容量の緩衝作用を得る一方、単結晶引上時には、原料保持部 1 3 4 内の A s 量を 0 としたうえで、蒸気圧制御部 1 2 6 の温度を制御してその内に凝縮する A s の蒸気圧を制御することができるため、原料保持部 1 3 4 の内容積を大きくしても、蒸気圧制御の精度を低下させるおそれがない。蒸気圧制御部 1 2 6 の寸法は単結晶成長時の蒸気圧調整に必要な最小限の容積で済み、その内部の温度均一化および温度制御が容易で、蒸気圧制御の精度が高められるからである。

したがって、合成時に密閉容器 2 0 の圧力が上がって A s が漏れたり、単結晶成長時の蒸気圧制御の精度が低下して結晶組成の制御に支障が生じたりするおそれがなく、高い信頼性を以て高品質の G a A s 単結晶が製造できる。また、A s の蒸気圧制御が容易になる分、引上操作を単純化することが可能である。

また、この実施例では、蒸気圧制御部 1 2 6 とヒーター 1 3 0 との間に、蒸気圧制御部 1 2 6 の長手方向に向けて延びるヒートパイプ 1 2 8 が設けられているから、蒸気圧制御部 1 2 6 の温度分布をさらに均一化することができ、蒸気圧制御精度を一層向上できる。一方、原料保持部 1 3 4 はその性質上、ヒートパイプが不要なので、その分、径を大きくとることができ、内容積を大きく確保する点で有利である。

#### 第 5 実施例の実験例

蒸気圧制御部 1 2 6 および原料保持部 1 3 4 をともにニオブで構成し、図 1 0 に示した装置を作成した。蒸気圧制御部 1 2

-32-

6 は内径 2.5 cm の有底円筒状とし、内容積は約 80 cm<sup>3</sup> に設定した。これに密に As を詰めると 420 g 入る。蒸気圧制御部 126 の温度分布を実測したところ、600～650℃の各設定温度において蒸気圧制御部 126 の全長に亘って均熱帯が形成され、0.5℃内の温度均一性が得られた。

一方、原料保持部 134 は内径 6 cm の有底円筒状とし、その内容積は 800 cm<sup>3</sup> に設定した。これに密に As を詰めると 4.2 kg 入る。シール材 26 としてはカーボンガスケットを用いた。

ルツボ 54 に 5 kg の Ga を入れ、原料容器 116 に 5.6 kg の As を入れた後、装置全体を排気し、押し上げ下軸 48 を上昇させて接合部をシールした。次に、蒸気圧制御部 126 と原料保持部 134 をそれぞれ 570℃に加熱し、ヒーター 36, 38 によって密閉容器 20 の上部を 700～1000℃程度に昇温した。これにより、原料容器 116 内の As が昇華し、Ga が昇温するに伴って GaAs の合成反応が起こった。この間、外側容器 78 に不活性ガスを導入して密閉容器 20 内外の圧力バランスを取った。

ルツボ 54 内の GaAs 融液の温度が十分上がり、1250℃程度になったところで、蒸気圧制御部 126 と原料保持部 134 の温度を徐々に上げ、前者を 615℃に、後者を 630℃に設定したところ、原料保持部 134 から As が放出され合成反応が継続して起こった。

反応が静まった段階で、蒸気圧制御部 126 の温度を 615

℃に保ったまま、原料保持部134の温度を700℃まで上昇させ、そのまま約5時間放置した。その後、蒸気圧制御部126の温度を615℃に設定したまま、ヒーター38の出力を徐々に下げながら、引上軸28を下げて種結晶AをGaAs融液に漬け、回転しながら引き上げ、直径110mm、長さ150mmの単結晶を成長した。

得られた結晶の抵抗率および移動度をホール測定法により測定したところ、シード端部およびテイル部において、それぞれ $1.5 \sim 2.5 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ 、 $6600 \sim 6900 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 程度の値を示した。この特性は、GaAs合成および単結晶成長の全過程において、組成制御が正しく行われたことを示す。

また、上記全過程におけるAsの損失は55gだった。原料As中、過剰分となる230gのうち、成長時に約80g程度が密閉容器を満たすAsガス分として使われるので、上の飛散量から計算して、成長中は少なくとも95gのAsが蒸気圧制御部126に凝縮していたことになる。このAsの損失量および凝縮量は、原料合成中に密閉容器20内外の圧力バランスが大きく崩れることなく、よく制御されて合成が行われたことを示している。

## 第6実施例

なお、上記第5実施例では、蒸気圧制御部126および原料保持部134を密閉容器20の下方に配置していたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば図14に示すように

密閉容器 20 の上方に両者を配置することも可能である。図中の符号は第 5 実施例と共通である。

また、蒸気圧制御部 126 を密閉容器 20 の下方（上方）、原料保持部 134 を密閉容器 20 の上方（下方）に設置することも可能であるし、原料保持部を密閉容器の上下両側に設けることも可能である。

また、密閉容器 20 の上方（下方）に図 14 と同様の蒸気圧制御部 126 を設ける一方、密閉容器 20 の下方（上方）に、図 1 または図 4 と同様の蒸気圧制御容器 68、あるいは図 5 または図 9 と同様の蒸気圧制御容器 98（この場合、共に高解離圧原料保持部となる）を設けてもよい。なお、蒸気圧制御容器 98 を原料保持部として使用する場合、ヒートパイプ 108、112 を設けなくても差し支えない。

さらに、第 1 ないし第 6 実施例における蒸気圧制御機構の構成は、図示した高解離圧化合物単結晶の製造装置に限らず、その他にも例えば、縦型ブリッジマン成長装置や高解離圧化合物の合成装置など、他の高解離圧化合物の処理装置についても適用可能である。

#### 産業上の利用可能性

本発明の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置および製造方法では、蒸気圧制御容器（または高解離圧原料保持部、以下同様）を密閉容器から温度的に隔離して設け、独立して温度制御可能としたので、原料合成時に過剰に昇華した高解離圧成分

を、一旦この蒸気圧制御容器内に凝縮させ、その後、これを徐々に昇温して高解離圧成分ガスを放出することにより、密閉容器内への高解離圧成分ガスの供給量を容易かつ正確に制御することが可能である。したがって、高解離圧化合物半導体の原料合成が正確に制御でき、密閉容器内の圧力が急上昇して高解離圧成分ガスの損失を生じる等の問題が生じにくく、合成作業の自動化も容易になる。さらに、合成後の単結晶成長の際には、精密な蒸気圧制御によって原料融液の組成が常に一定に保たれるので、正確な一定組成の単結晶を成長させることが可能になる。すなわち、正確で信頼性の高い合成と、高精度の組成制御が共に可能となり、製品の品質を高め、価格を低減する面から極めて有利である。

## 請 求 の 範 囲

1. 外側容器内に収容され、筒部とその両端を塞ぐ天板部および底部とを有する開閉可能な密閉容器と、

この密閉容器の前記底部を貫通して密閉容器内に気密的かつ回転自在に挿入された下軸と、

この下軸の上端に固定され前記密閉容器内に配置されたルツボと、

前記密閉容器の前記天板部を貫通して密閉容器内に気密的かつ回転自在に挿入された引上軸とを具備し、

前記密閉容器に満たされた高解離圧成分ガスの圧力を制御しつつ、ルツボ内に支持された原料融液から、前記引上軸によって化合物半導体単結晶を回転しつつ引き上げる高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置において、

前記密閉容器の内側に、高解離圧成分原料が収容される原料容器を設け、

前記密閉容器の下方に、前記下軸と同軸をなし下軸を包囲する気密的な蒸気圧制御容器を設け、

この蒸気圧制御容器と密閉容器とを互いに連通させる連通手段を設け、

さらに、少なくとも密閉容器の上部の周囲、密閉容器のルツボと対応する箇所の周囲、密閉容器の原料容器と対応する箇所の周囲、および蒸気圧制御容器の周囲のそれぞれには、独立した加熱手段を設けたことを特徴とする高解離圧化合物半導体単

結晶の製造装置。

2. 前記蒸気圧制御容器の内部に、下軸を囲む支持筒を設け、  
この支持筒の内部には、下軸を回転自在に支持する軸受部を  
設けるとともに、この軸受の上方に、前記支持筒と下軸との間  
を封止する封止剤を充填したことを特徴とする請求項1記載の  
高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置。

3. 外側容器内に収容され、筒部とその両端を塞ぐ天板部およ  
び底部とを有する開閉可能な密閉容器と、

この密閉容器の前記底部を貫通して密閉容器内に気密的かつ  
回転自在に挿入された下軸と、

この下軸の上端に固定され前記密閉容器内に配置されたルツ  
ボと、

前記密閉容器の前記天板部を貫通して密閉容器内に気密的か  
つ回転自在に挿入された引上軸とを具備し、

前記密閉容器に満たされた高解離圧成分ガスの圧力を制御し  
つつ、ルツボ内に支持された原料融液から、前記引上軸によっ  
て化合物半導体単結晶を回転しつつ引き上げる高解離圧化合物  
半導体単結晶の製造装置において、

前記密閉容器の内側に、高解離圧成分原料が収容される原料  
容器を設け、

前記密閉容器の上方に、前記引上軸と同軸をなし引上軸を包  
囲する気密的な蒸気圧制御容器を設け、

この蒸気圧制御容器と密閉容器とを互いに連通させる連通手段を設け、

さらに、少なくとも密閉容器の上部の周囲、密閉容器のルツボと対応する箇所の周囲、密閉容器の原料容器と対応する箇所の周囲、および蒸気圧制御容器の周囲のそれぞれには、独立した加熱手段を設けたことを特徴とする高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置。

4. 前記蒸気圧制御容器の内部に、前記引上軸を囲む支持筒を設け、

この支持筒の内部には、引上軸を回転自在に支持する軸受部を設けるとともに、この軸受の上方に支持筒と引上軸との間を封止する封止剤を充填したことを特徴とする請求項3記載の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置。

5. 前記蒸気圧制御容器の内部空間は、単結晶引き上げに必要な高解離圧成分の総量の40%以上を密に収容可能な容積に設定されていることを特徴とする請求項1, 2, 3または4記載の高解離圧化合物半導体単結晶の製造装置。

6. 外側容器内に収容され、筒部とその両端を塞ぐ天板部および底部とを有する開閉可能な密閉容器と、

この密閉容器を加熱する容器加熱手段と、

内部空間が前記密閉容器の内部空間と連通された蒸気圧制御

部とを具備し、

高解離圧成分の一部を前記蒸気圧制御部内に凝縮させることにより、前記密閉容器の内部空間に満たされる高解離圧成分ガスの圧力を制御する高解離圧化合物の処理装置において、

前記蒸気圧制御部は、

前記密閉容器の下方に配置され、互いに同心円状をなす円筒状の内壁部および外壁部の間に気密的な内部空間を画成してなる蒸気圧制御容器と、

この蒸気圧制御容器と前記密閉容器の底板部を連結し各容器の内部空間を相互に連通させる連通手段と、

蒸気圧制御容器の内壁部の内周面および外壁部の外周面の少なくとも一方に沿って蒸気圧制御容器の軸線方向に向けて配置されたヒートパイプと、

蒸気圧制御容器の内壁部の内側および外壁部の外側にそれぞれ配置された制御部加熱手段とを具備することを特徴とする高解離圧化合物の処理装置。

7. 外側容器内に収容され、筒部とその両端を塞ぐ天板部および底部とを有する開閉可能な密閉容器と、

この密閉容器を加熱する容器加熱手段と、

内部空間が前記密閉容器の内部空間と連通された蒸気圧制御部とを具備し、

高解離圧成分の一部を前記蒸気圧制御部内に凝縮させることにより、前記密閉容器の内部空間に満たされる高解離圧成分ガ

スの圧力を制御する高解離圧化合物の処理装置において、

前記蒸気圧制御部は、

前記密閉容器の上方に配置され、同心円状をなす円筒状の内  
壁部および外壁部の間に気密的な内部空間を画成してなる蒸気  
圧制御容器と、

この蒸気圧制御容器と前記密閉容器の天板部を連結し各容器  
の内部空間を相互に連通させる連通手段と、

前記蒸気圧制御容器の内壁部の内周面および外壁部の外周面  
の少なくとも一方に沿って蒸気圧制御容器の軸線方向に向けて  
配置されたヒートパイプと、

前記蒸気圧制御容器の内壁部の内側および外壁部の外側にそ  
れぞれ配置された制御部加熱手段とを具備したことを特徴とす  
る高解離圧化合物の処理装置。

8. 前記密閉容器の底板部を貫通して気密的かつ回転自在に設  
けられた下軸と、

この下軸の上端に設けられ前記密閉容器内に配置されたルツ  
ボと、

前記密閉容器の天板部を気密的かつ回転自在に貫通し前記ル  
ツボ内の原料融液から高解離圧化合物単結晶を引き上げるため  
の引上軸とを、さらに具備することを特徴とする請求項6また  
は7記載の高解離圧化合物の処理装置。

9. 前記蒸気圧制御容器の内部空間は、処理に必要な高解離圧

成分の総量の40%以上を密に収容可能な容積に設定されていることを特徴とする請求項6、7または8記載の高解離圧化合物の処理装置。

10. 外側容器内に収容され、筒部とその両端を塞ぐ天板部および底部とを有する開閉可能な密閉容器と、

この密閉容器を加熱する容器加熱手段と、

内部空間が前記密閉容器の内部空間と連通された蒸気圧制御部と、

この蒸気圧制御部を加熱するための制御部加熱手段とを具備し、

高解離圧成分の一部を前記蒸気圧制御部内に凝縮させることにより、前記密閉容器の内部空間に満たされる高解離圧成分ガスの圧力を制御する高解離圧化合物の処理装置において、

前記密閉容器の上方および／または下方に、内部空間が気密的に封止された高解離圧原料保持部を設けるとともに、

この高解離圧原料保持部の内部空間と前記密閉容器の内部空間とを連通させる連通手段を設け、

前記高解離圧原料保持部を加熱する保持部加熱手段を設けたことを特徴とする高解離圧化合物の処理装置。

11. 前記蒸気圧制御部と制御部加熱手段との間に、蒸気圧制御部の長手方向に延びるヒートパイプを設けたことを特徴とする請求項10記載の高解離圧化合物の処理装置。

1 2. 前記密閉容器の底板部を貫通して気密的かつ回転自在に設けられた下軸と、

この下軸の上端に設けられ前記密閉容器内に配置されたルツボと、

前記密閉容器の天板部を気密的かつ回転自在に貫通し前記ルツボ内の原料融液から高解離圧化合物単結晶を引き上げるための引上軸とを、さらに具備することを特徴とする請求項10または11記載の高解離圧化合物の処理装置。

1 3. 前記高解離圧原料保持部の内部空間は、処理に必要な高解離圧成分の総量の40%以上を密に収容可能な容積に設定されていることを特徴とする請求項10、11または12記載の高解離圧化合物の処理装置。

1 4. 密閉容器内に満たされた高解離圧成分ガスの圧力を制御しつつ、前記密閉容器の内部に配置されたルツボ内で高解離圧化合物の原料融液を合成し、この原料融液から化合物半導体単結晶を引き上げる高解離圧化合物半導体単結晶の製造方法において、

前記密閉容器の内側に高解離圧成分原料が収容される原料容器を設けるとともに、連通手段を介して前記密閉容器と気密的に連通する蒸気圧制御容器を設けた装置を使用し、

前記密閉容器内の原料容器に高解離圧成分原料を収容すると

ともに、前記ルツボ内に他の成分原料を収容し、前記原料容器と前記蒸気圧制御容器を除く密閉容器の他の部分を所定の温度に加熱し、前記原料容器を加熱して高解離圧成分原料を昇華させ、これを蒸気圧制御容器に移して凝縮させつつ、あるいは蒸気圧制御容器内に凝縮させた後、

ルツボ内の他の成分原料を、高解離圧化合物半導体の融点以上に加熱し、前記蒸気圧制御容器内に凝縮した高解離圧成分原料を加熱することにより、ルツボ内で高解離圧化合物半導体の原料融液を合成し、その後、前記蒸気圧制御容器の温度を制御して前記密閉容器内の高解離圧成分ガスの圧力を一定に保ちつつ、単結晶の引き上げを行うことを特徴とする高解離圧化合物半導体単結晶の製造方法。

15. 密閉容器内に満たされた高解離圧成分ガスの圧力を制御しつつ、前記密閉容器の内部に配置されたルツボ内で高解離圧化合物の原料融液を合成し、この原料融液から化合物半導体単結晶を引き上げる高解離圧化合物半導体単結晶の製造方法において、

前記密閉容器の内側に高解離圧成分原料が収容される原料容器を設けるとともに、連通手段を介して前記密閉容器と気密的に連通された高解離圧原料保持部、および前記密閉容器と連通する蒸気圧制御部を設けた装置を使用し、

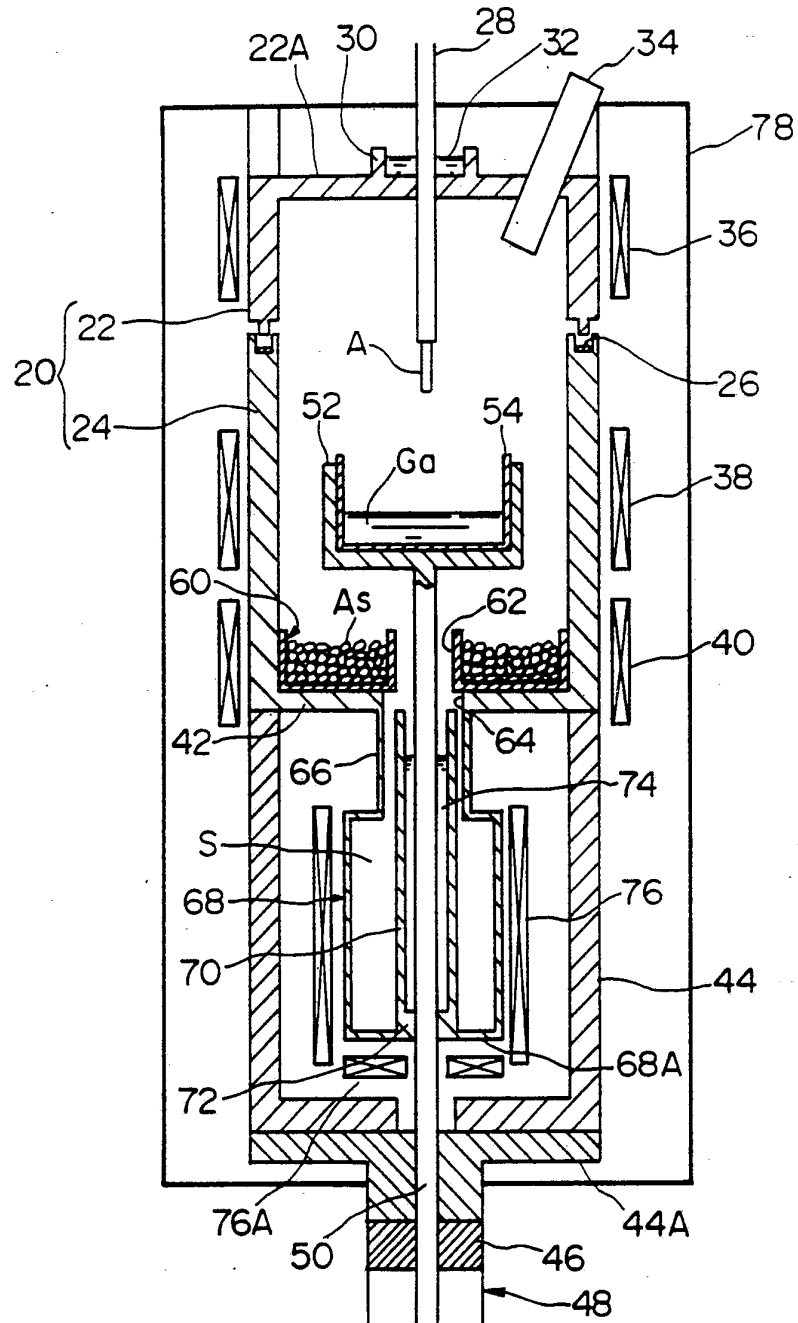
前記密閉容器内の原料容器に高解離圧成分原料を収容するとともに、前記ルツボ内に他の成分原料を収容し、前記原料容器

および前記高解離圧原料保持部、またはそれらに加えて前記蒸気圧制御部を除く前記密閉容器の他の部分を所定の温度に加熱し、前記原料容器を加熱して高解離圧成分原料を昇華させ、これを高解離圧原料保持部またはそれに加えて蒸気圧制御部に移して凝縮させつつ、あるいは凝縮させた後、

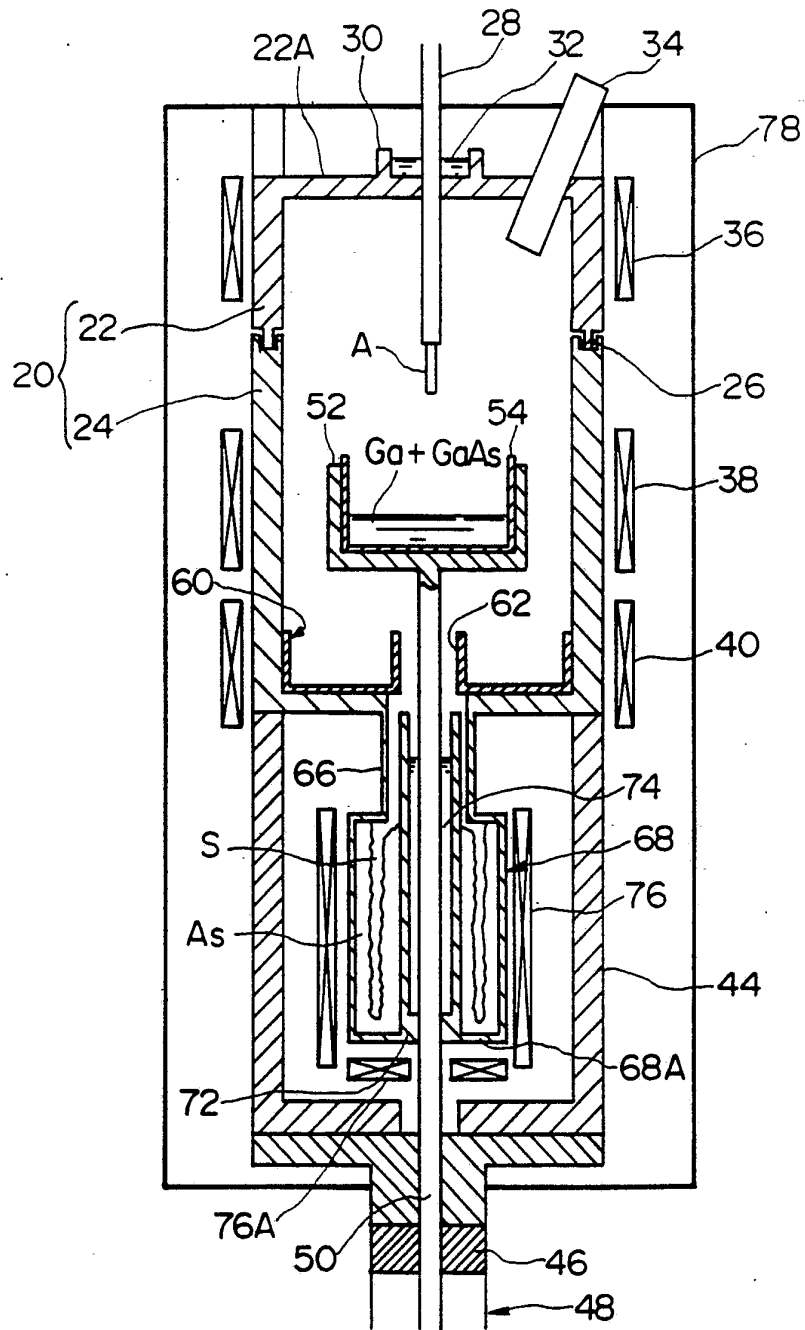
ルツボ内の他の成分原料を、高解離圧化合物半導体の融点以上に加熱し、高解離圧原料保持部内に凝縮した高解離圧成分原料を加熱することにより、ルツボ内で高解離圧化合物半導体の原料融液を合成し、その後、高解離圧原料保持部の温度を上げ、その内部の高解離圧成分量を0としたうえで、蒸気圧制御部の温度を制御して密閉容器内の高解離圧成分ガスの圧力を一定に保ちつつ、単結晶の引き上げを行うことを特徴とする高解離圧化合物半導体単結晶の製造方法。

16. 前記高解離圧化合物半導体はGaAsであり、前記高解離圧成分はAs、前記他の原料成分はGaであることを特徴とする請求項14または15記載の高解離圧化合物半導体単結晶の製造方法。

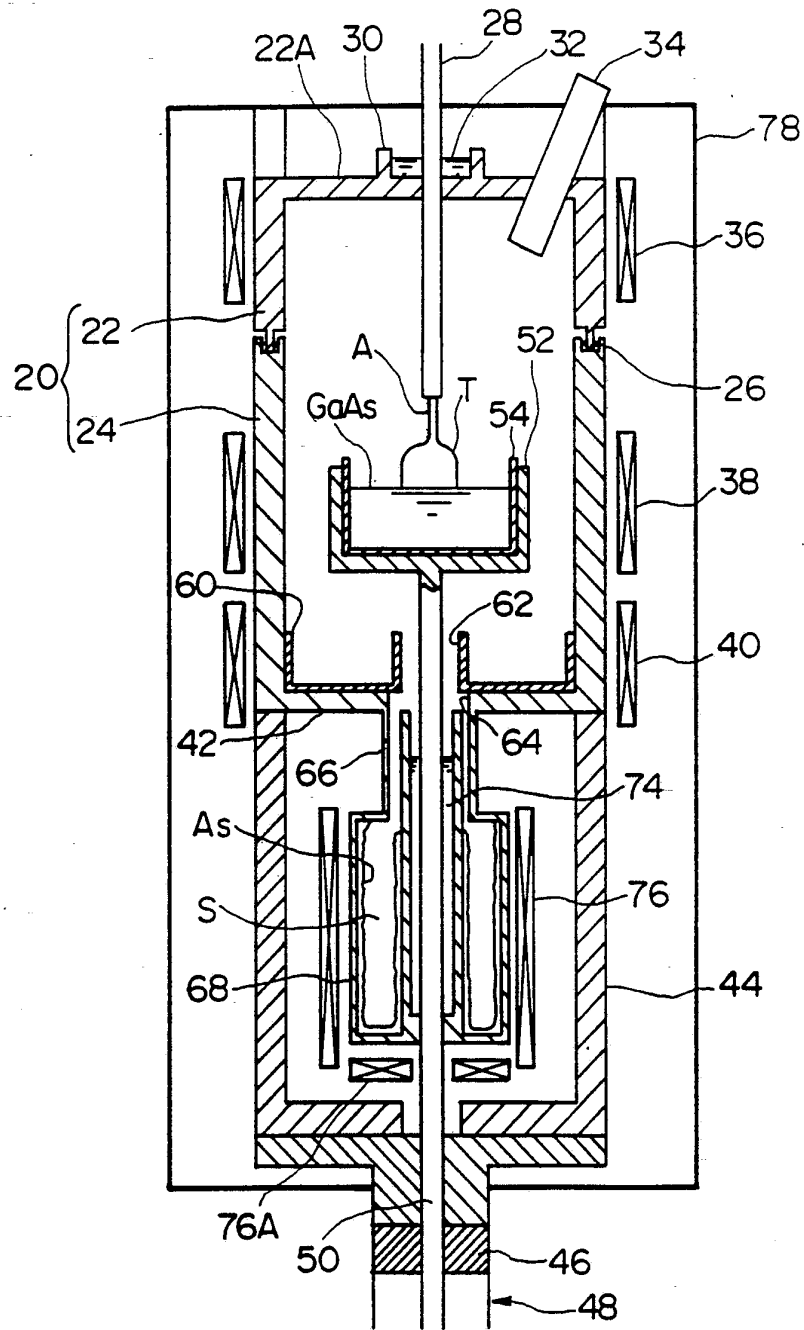
【図1】



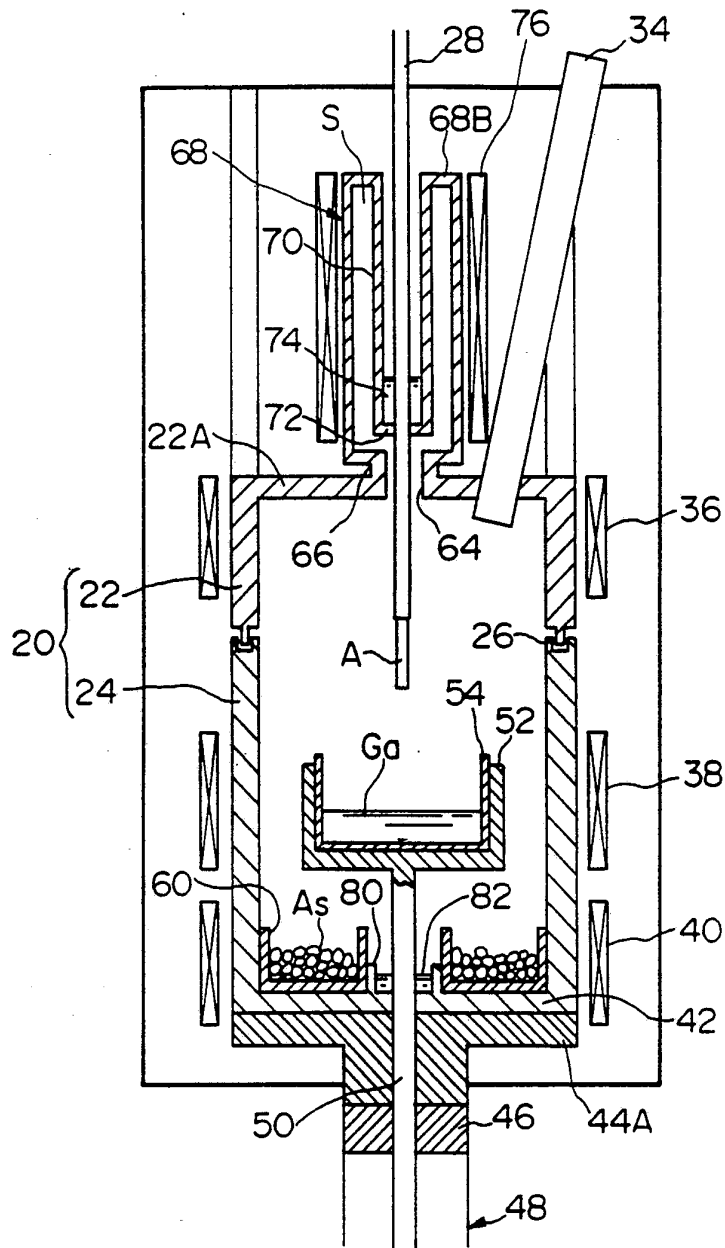
【図2】



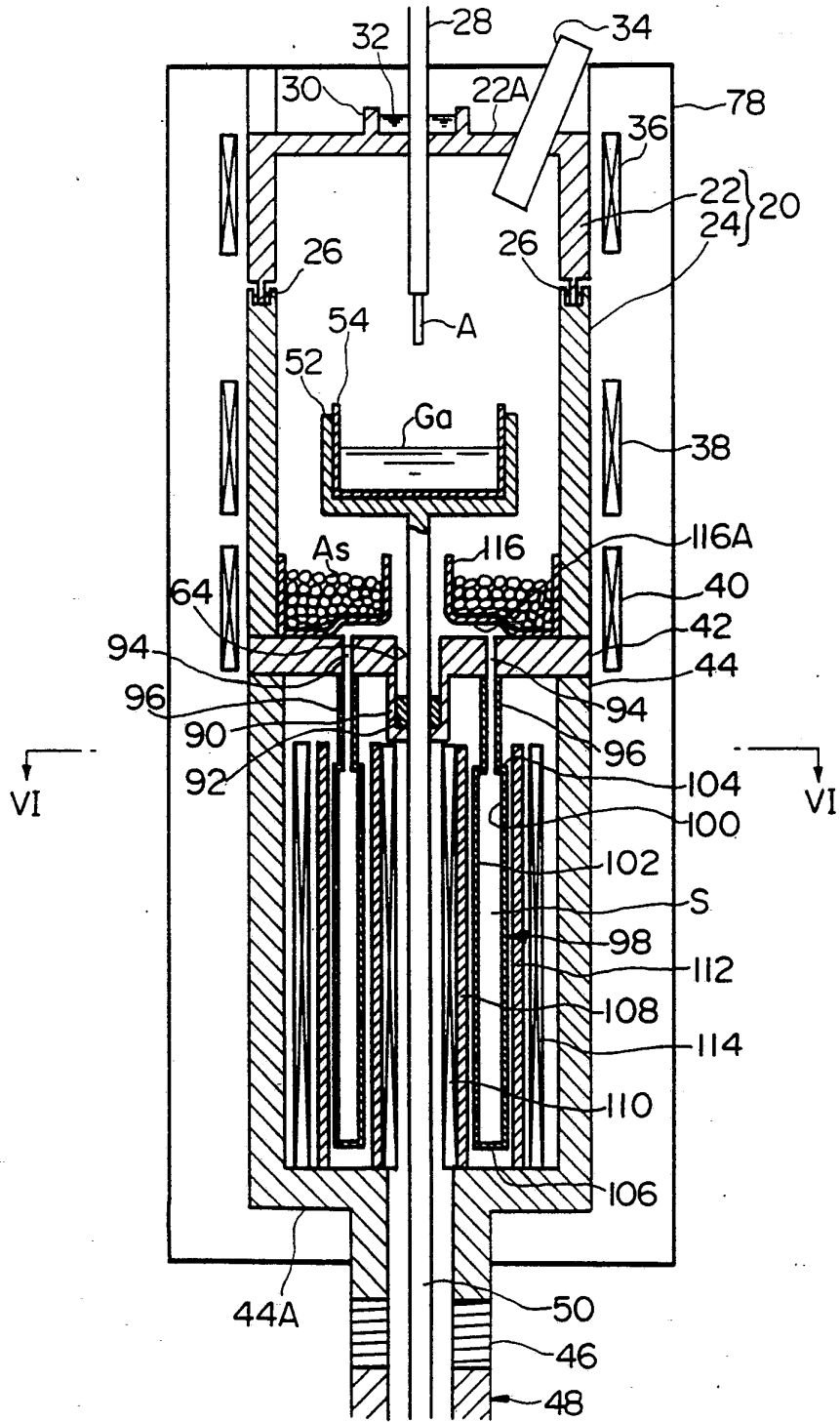
【図3】



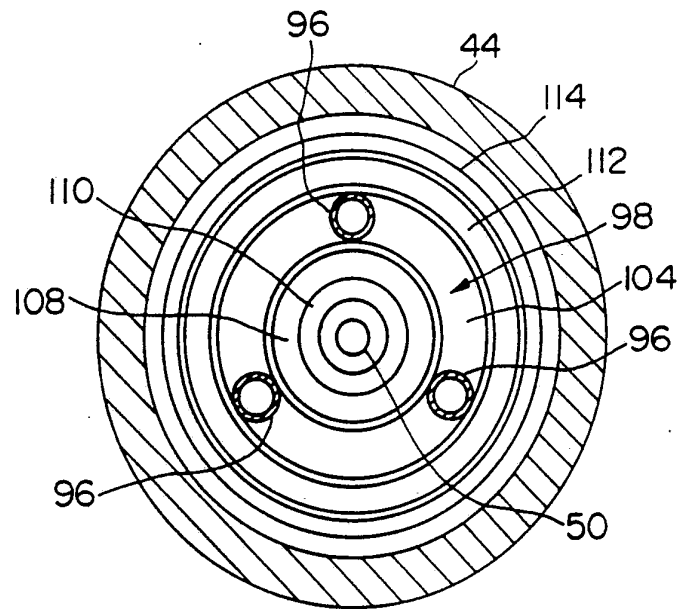
【図4】



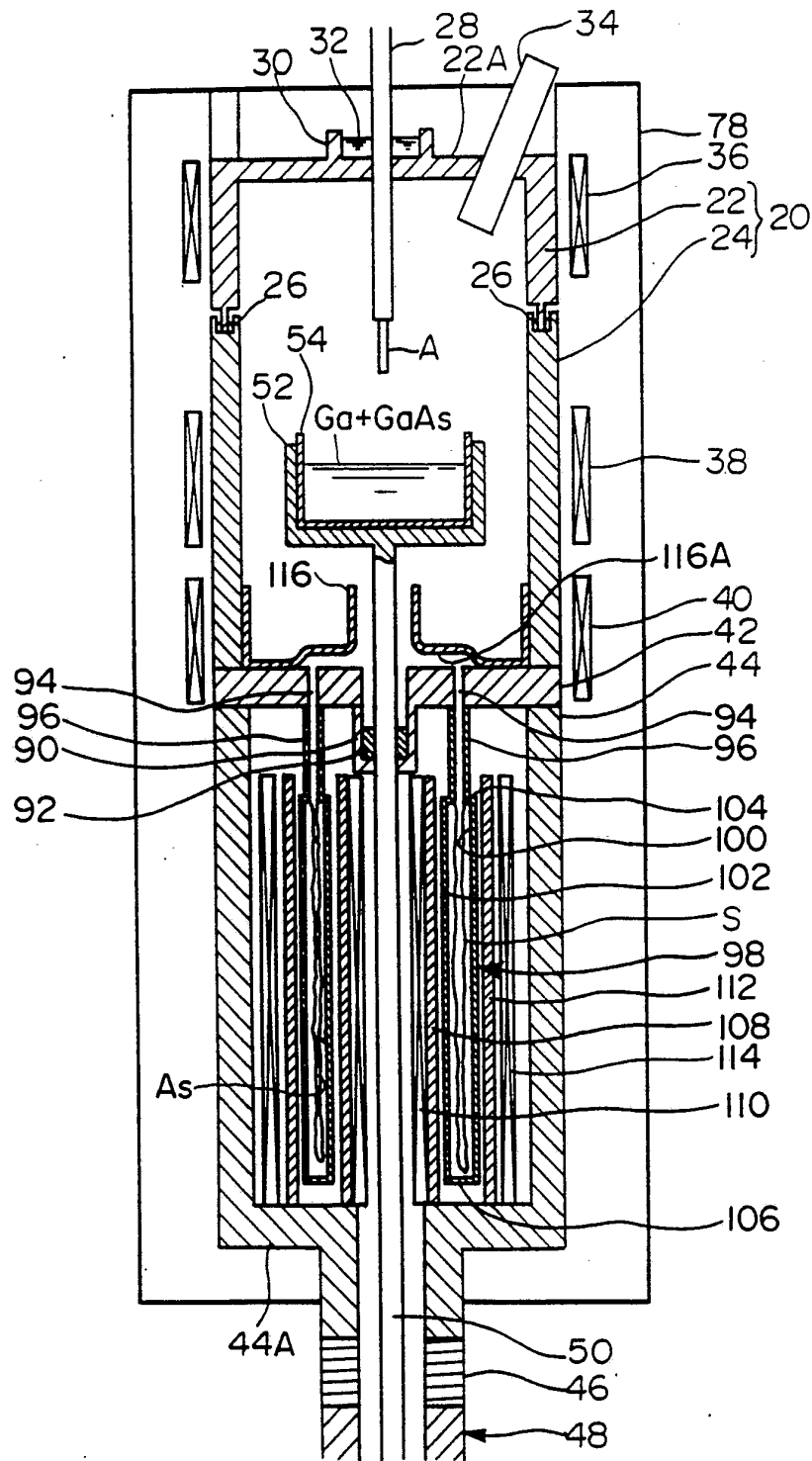
[5]



【図6】

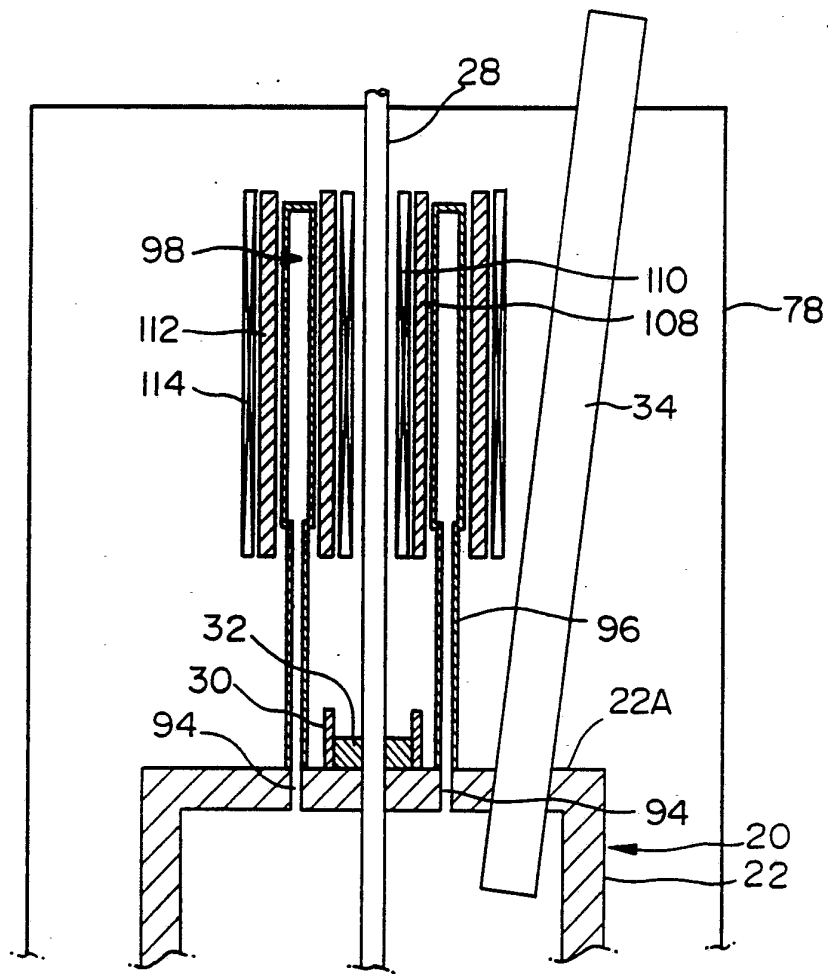


【図7】

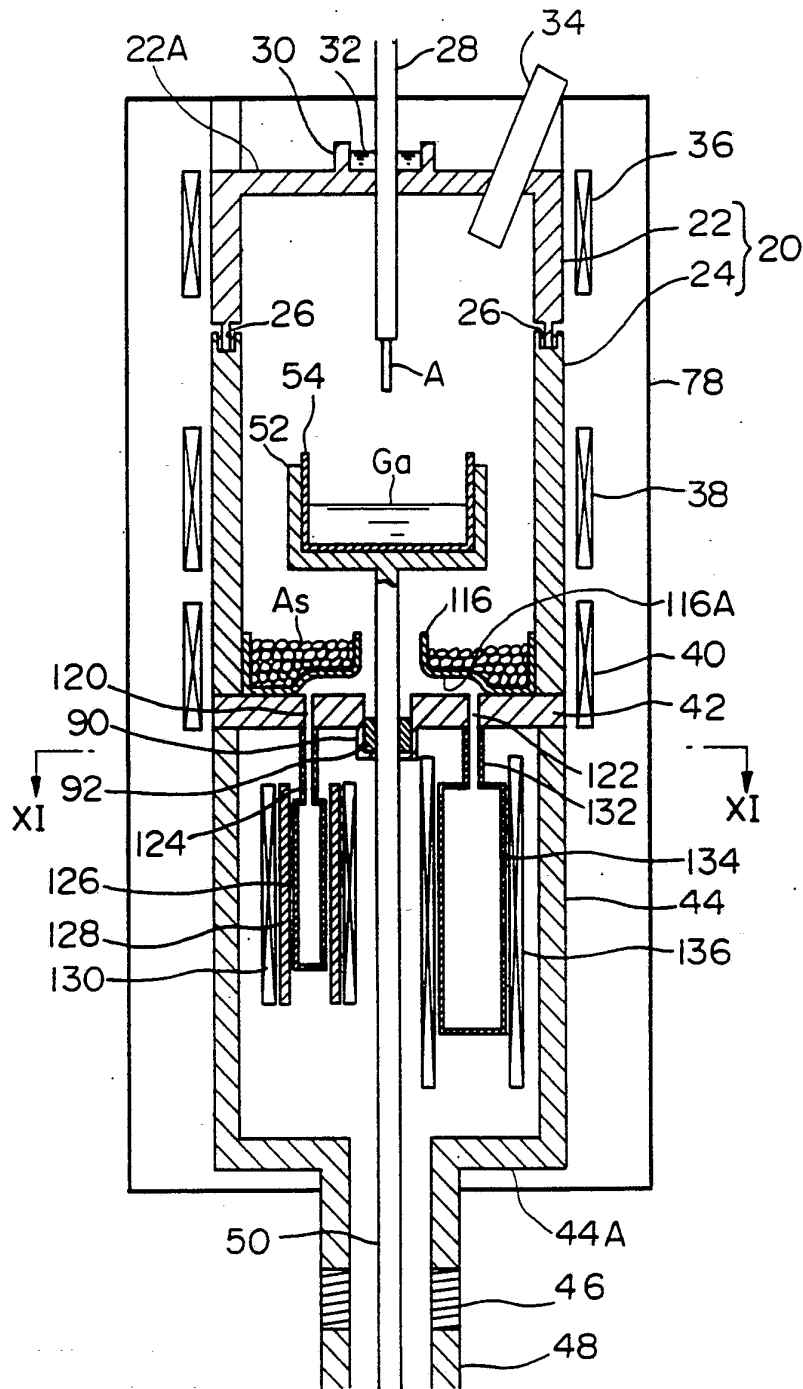




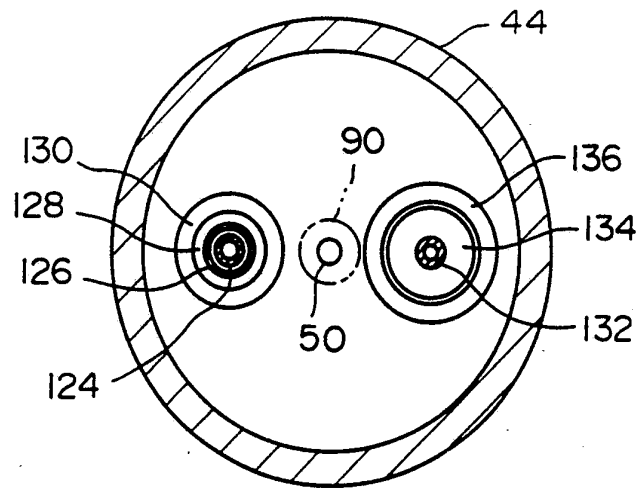
【図9】



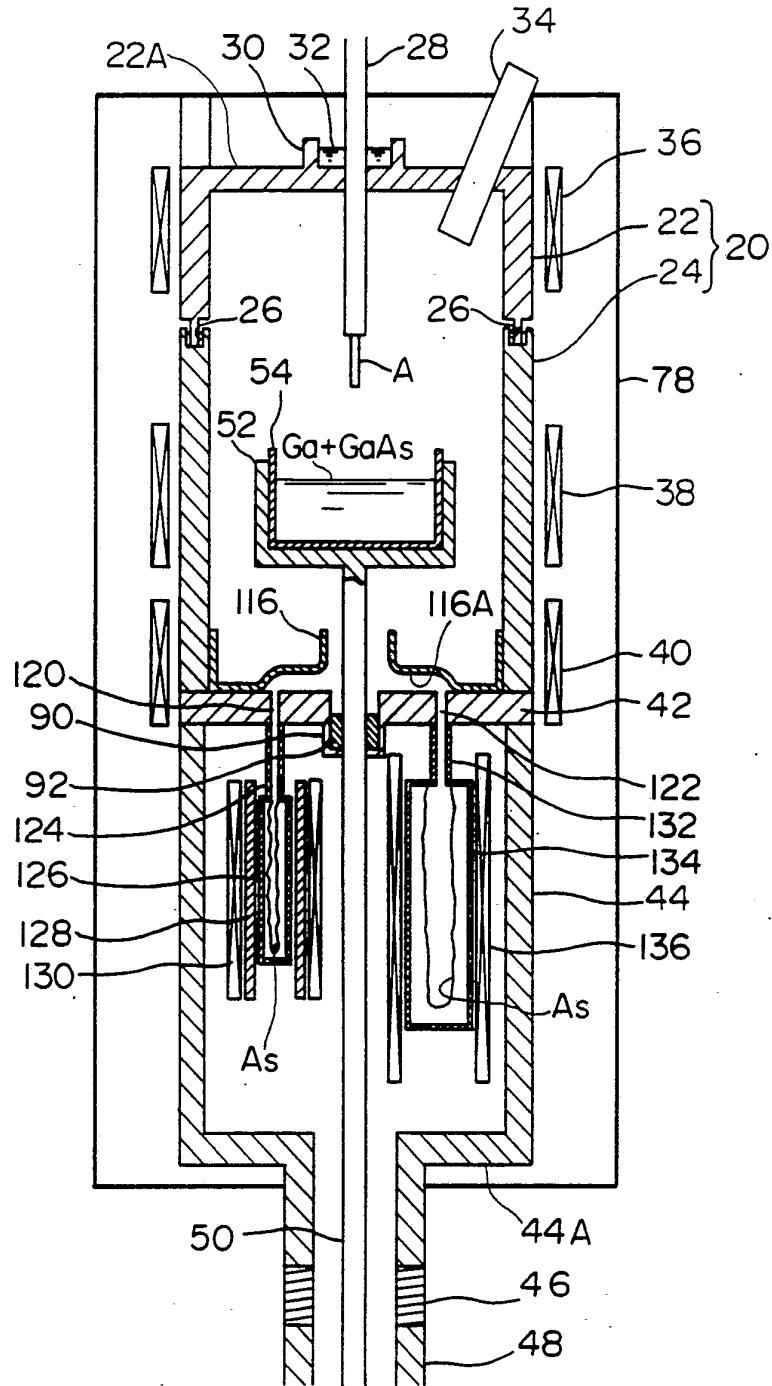
【図10】



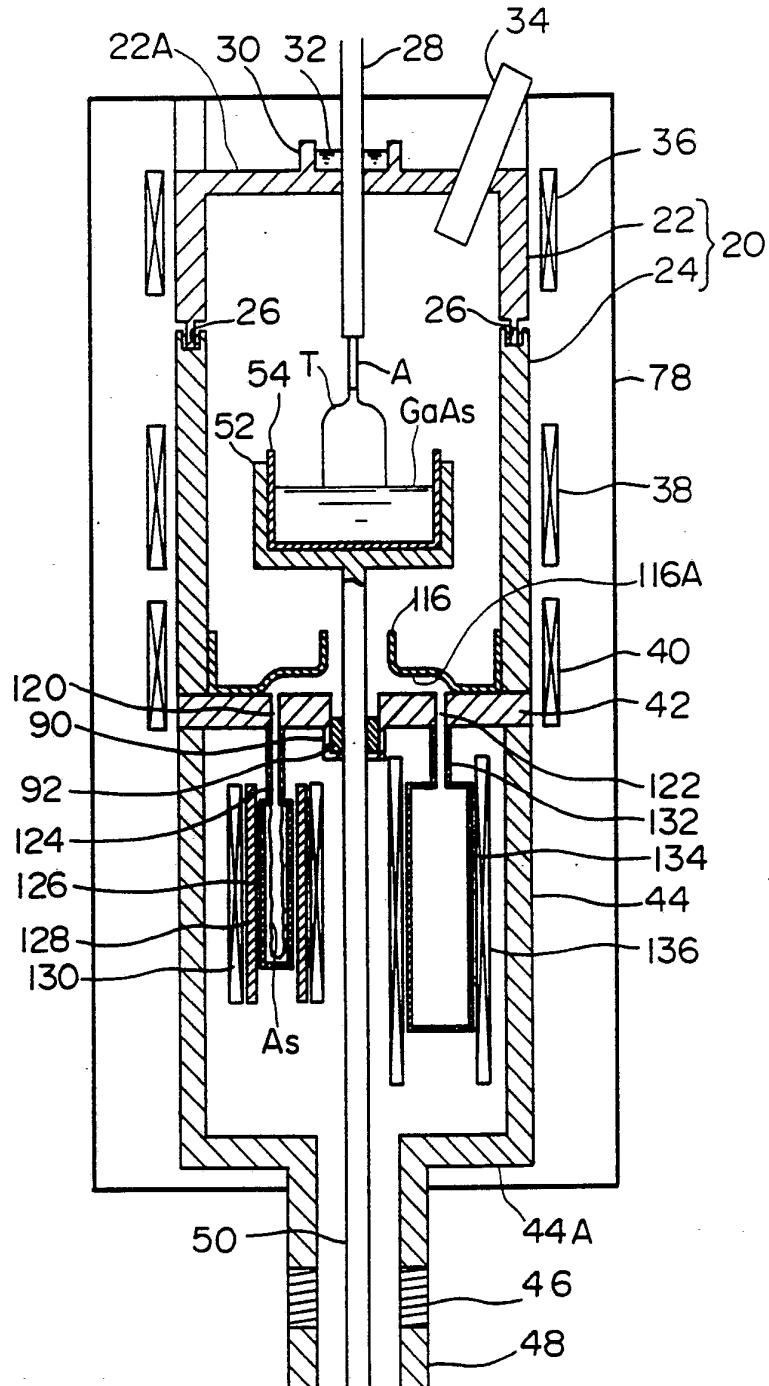
【図11】



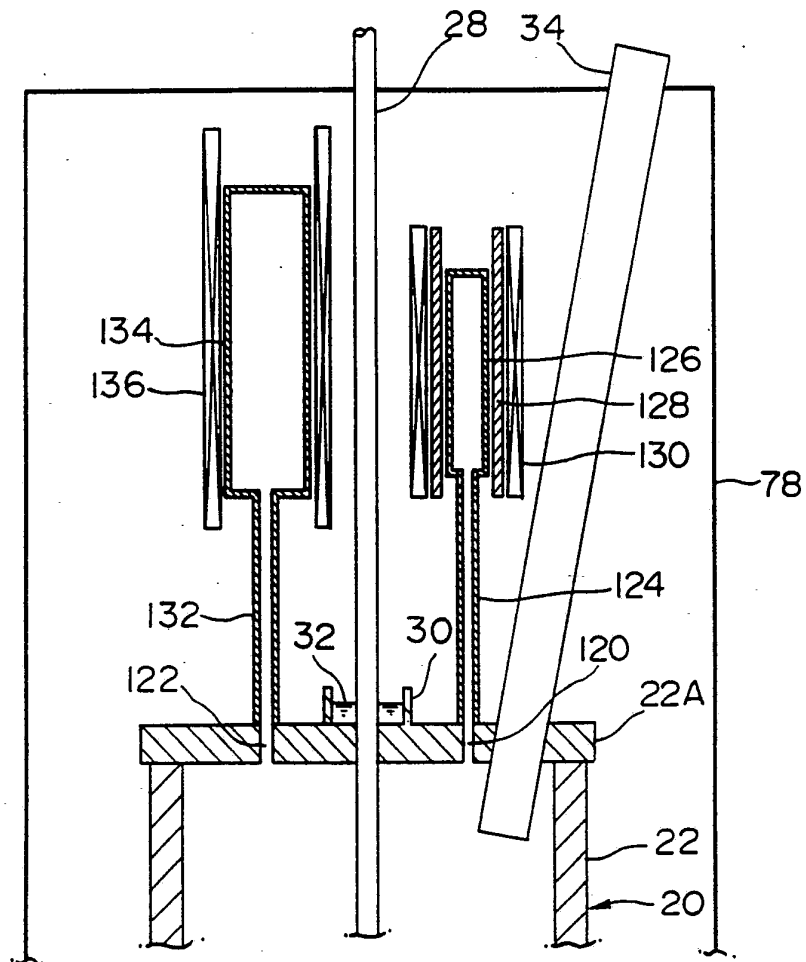
[ 12 ]



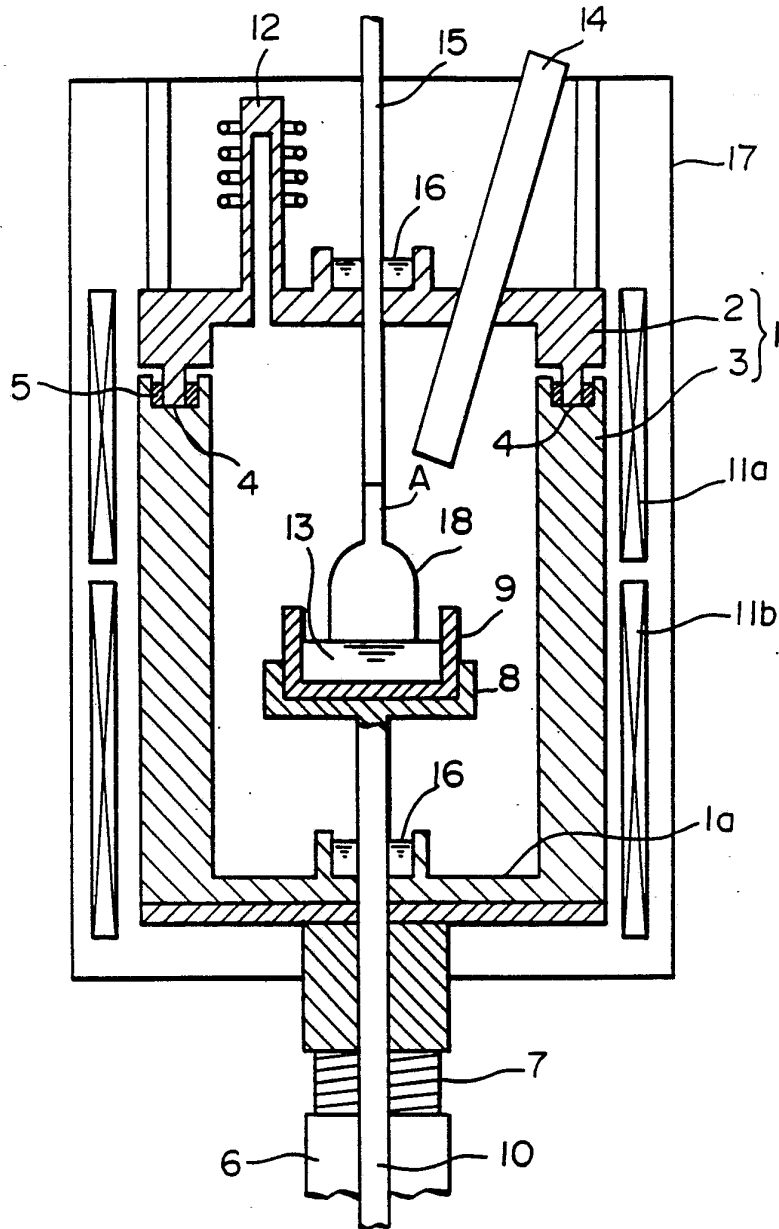
【図13】



【図14】



【図15】



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01547

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl. <sup>5</sup> C30B15/00				
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	C30B15/00			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>				
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991			
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1991			
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>				
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
Y	JP, A, 2-233578 (Mitsubishi Metals Corp.), September 17, 1990 (17. 09. 90), (Family: none)	1-16		
Y	JP, A, 62-3096 (Research Development Corporation of Japan), January 9, 1987 (09. 01. 87) & EP, A1, 210439 & US, A, 4750969	1-16		
Y	JP, A, 1-153598 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), June 15, 1989 (15. 06. 89), (Family: none)	1-16		
<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
November 21, 1991 (21. 11. 91)	December 17, 1991 (17. 12. 91)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 91/ 01547

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. <sup>3</sup> C30B15/00		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C30B15/00	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報	1926-1991年	
日本国公報実用新案公報	1971-1991年	
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 2-233578 (三菱金属株式会社), 17. 9月. 1990 (17. 09. 90), (ファミリーなし)	1-16
Y	JP, A, 62-3096 (新技術開発事業団), 9. 1月. 1987 (09. 01. 87) & EP, A1, 210439 & US, A, 4750969	1-16
Y	JP, A, 1-153598 (住友電気工業株式会社), 15. 6月. 1989 (15. 06. 89), (ファミリーなし)	1-16
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  「&amp;」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
21. 11. 91	17. 12. 91	
国際調査機関	権限のある職員	4G 89.24
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	松 田 一 弘 ⊕