(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3569954号
(P3569954)
(45)発行日　平成16年9月29日(2004.9.29)　(24)登録日　平成16年7月2日(2004.7.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C30B 11/00	C30B 11/00	Z
C30B 29/42	C30B 29/42	

請求項の数 3　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平6-116003
(22)出願日　平成6年5月2日(1994.5.2)
(65)公開番号　特開平7-300386
(43)公開日　平成7年11月14日(1995.11.14)
審査請求日　平成13年2月5日(2001.2.5)

(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　100079887
弁理士　川瀬　茂樹
(72)発明者　入倉　正登
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
(72)発明者　藤原　伸介
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　横山　敏志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体結晶の成長方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

チャンバと、チャンバに設けられ縦方向に並び独立に制御できる複数のヒータと、ヒータで囲まれる昇降できる下軸と、下軸に設置されるるつぼと、るつぼの外側に接触し縦方向に設置された熱電対挿入管と、熱電対挿入管に昇降自在に挿入されるつぼの温度を測定する温度センサとを含む結晶成長装置を用いて半導体結晶を成長させる方法であって、半導体原料をるつぼに封入し、下軸の上に設置し、ヒータで加熱し、軸方向に温度勾配のある温度分布を形成し、るつぼを高温部に位置させて原料を融液にし、るつぼを移動させて原料融液を固化させてゆくこととし、原料の温度を測定するための一定の高さに固定した温度センサが一定の温度に保持されて温度センサと固液界面の相対位置が不変となるようにヒータを制御し、るつぼを一定速度で下降することによって半導体結晶を成長させるようにしたことを特徴とする半導体結晶の成長方法。

【請求項２】

るつぼの外周部に設けた熱電対挿入管内に前記の温度センサより上に１以上の温度センサと、前記の温度センサより下に１以上の温度センサを熱電対挿入管に対し昇降自在にもうけ、これらの熱電対の高さを一定に保持し、その温度を一定に保つようにヒータを制御することを特徴とする請求項１に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項３】

固液界面近傍にある中間部の温度センサの温度をT_2、融液側の温度センサの温度をT_1、固体側の温度センサの温度をT_3とし、融液側温度センサと、固液界面側温度センサの

距離をL_1、固体側の温度センサと固液界面側の温度センサの距離をL_2とし、固体の熱伝導率をλ_s、液体の熱伝導率をλ_lとして、$\lambda_l (T_1 - T_2) / L_1 > \lambda_s (T_2 - T_3) / L_2$としたことを特徴とする請求項２に記載の半導体結晶の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

この発明は縦型ブリッジマン法による半導体結晶の成長方法に関する。半導体結晶の成長方法には様々な方法が知られている。Ｓｉ単結晶の場合はチョクラルスキー法が最も有力である。ほとんどのＳｉ単結晶はこの方法で作られる。原料をるつぼに入れてヒータによって周りから加熱し融液とし、種結晶を上から垂らして種付けし回転させながら種結晶を引き上げることにより単結晶を引き上げる。単結晶の直径は、るつぼの半分以下であることが多い。チョクラルスキー法は代表的な結晶成長方法でＳｉ以外にも広く使われる。ＧａＡｓ、ＩｎＰなどの化合物半導体の場合は、Ｖ族元素の蒸気圧が高いのでＶ族の解離を防ぐための特別の工夫が必要である。代表的な方法は水平ブリッジマン法と液体封止チョクラルスキー法である。

【０００２】

水平ブリッジマン法は、半円断面のボートに原料を入れ、これを中間隔壁で仕切られた長い石英管の一方の空間に入れ、他方の空間にＡｓやＰを入れた状態で封入し、これを温度勾配のある炉の中へ入れて成長させるものである。ボートの一端には種結晶を置く。全体を高温に加熱して原料を溶融してから、種結晶の側から徐々に冷却する。種結晶と同じ方位の単結晶が横方向に成長してゆく。成長方向が水平であるので水平という限定が付く。

【０００３】

ブリッジマン法というのは、融液と単結晶が同じ容器内にあり、断面積も同じであるという特徴がある。境界面（固液界面）が少しずつ動いてゆく。温度勾配のある炉の中を、石英管を動かすことにより固液界面を動かす。水平ブリッジマン法は、結晶を引き上げるということをしないので、応力がかからず歪みの小さい結晶を得ることができる。ために転位密度の低い良質の単結晶を製造することができる。発光素子、高周波素子などの化合物半導体の結晶はこの方法で作られる。

【０００４】

液体封止チョクラルスキー法は、るつぼに原料を入れB_2O_3などの封止剤を更に入れる。高温に加熱し高圧をかけてＶ族元素の揮発を防止する。種結晶を上から垂らして種付けし回転しながら引き上げる。高圧が封止剤を押さえるのでＶ族の揮発を防ぐことができるが、封止剤の断熱性が大きく温度勾配が大きくなるので熱歪みが入りやすい。この方法で作った結晶は転位密度が高い。

【０００５】

本発明の対象とする縦型ブリッジマン法はこれらの代表的な化合物半導体の成長方法のいずれとも異なる。水平ブリッジマンを縦型にしたようなものである。原料を入れた縦型のるつぼを、上が高温、下が低温の縦型の温度勾配炉に入れ、全体を溶融し融液にしてから、るつぼを下方に移動させて、下方から徐々に原料融液を固化する。下が固体で上が液体であるので、チョクラルスキー法とは温度勾配が反対になる。

【０００６】

【従来の技術】

縦型ブリッジマン法がどうして必要なのかをまず説明する。チョクラルスキー法は使い慣れた方法であり、固体と液体の境界がはっきりしており、制御も容易である。結晶の重量は上軸に取り付けたロードセルにより測定できる。境界は目視観察、テレビカメラで観察できる。しかし、チョクラルスキー法は、一様な不純物濃度のものや、一様な組成の混晶を成長させることができない。一般にるつぼ内の原料は、平衡状態で、固体と液体の界面とで不純物の濃度が異なる。固体中の不純物濃度を液体（融液）の不純物濃度で割った値は温度のみによる定数である。この比の値を偏析係数という。偏析係数が１より小さいと、引き上げとともに融液中の不純物が濃縮されるので、結晶中の不純物濃度が上昇してゆ

く。偏析係数が１より大きいと反対に不純物濃度が減少してゆく。
【０００７】
これは不純物の場合であるが、混晶の場合も同様である。平行状態にある融液と固体に含まれる原料組成が同一でない。ために成長とともに混晶比が変動してくる。一様な組成の混晶を得ることができない。このような欠点は水平ブリッジマン法でも同様である。融液と固体（結晶）が熱平衡にあるので、固体と融液での原料組成が同一でない。
【０００８】
縦型ブリッジマン法により結晶を成長させる方法としては、
（１）特開平１－２１２２９１号（１９８９．８．２５）…複数箇所に熱電対を設けて複数箇所での温度を求め、これを基に温度分布を計算推定し、成長界面形状、成長界面位置の変化を制御する。
（２）ＰＣＴ出願　ＷＯ　９１／０２８３２（１９９１．３．７）…外部の主ヒータの他に、原料融液の内部に円板状の補助ヒータを設けている。補助ヒータの作用で原料融液の動きが抑えられる。これは実効偏析係数をほぼ１に等しくし、不純物濃度が一定の結晶を成長させることができるというわけである。
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
縦型ブリッジマン法は、混晶や不純物を含む結晶に適する方法と言われているが、必ずしも長手方向に混晶比や、不純物濃度の一定したものができる訳ではない。この方法は固体部と液体部の界面がどこであるのかはっきりせず、結晶成長条件を長手方向に一様に保持するのが難しい。るつぼを一定方向に一定速度で移動し成長を行う時、るつぼ移動に伴う機械的ノイズや、るつぼが移動することにより引き起こる炉内熱環境の変化などの諸要因が成長速度（固液界面速度）を変化させており、これによりストリエーション（ミクロな組成変動）が生じる。
【００１０】
混晶半導体の場合は、やはり長手方向に混晶比が揺らぐ。不純物をドープした半導体は、長手方向に不純物濃度が変動する。アンドープ半導体の場合は双晶が入りやすく結晶性が悪い。前記の（１）は構造が複雑になる。また再現性に問題がある。（２）は原料融液へ不純物が混入する惧れがある。
本発明は、縦型ブリッジマン法において、原料の結晶化位置（融点位置、あるいは、固液界面位置）を一定とすることにより、成長速度を一定とし、不純物濃度や混晶比の安定した結晶を成長させることを目的とする。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
本発明の半導体結晶の成長方法は、縦型のるつぼと、るつぼを支持し昇降させることのできる下軸と、るつぼの周囲に設けられ縦方向に温度分布を形成することのできる上下方向に伸びるヒータと、るつぼの外周に設置した温度センサとを含む半導体結晶の成長装置を用い、るつぼの中に原料固体を収容し、ヒータによってこれを溶融して、原料融液とし、ヒータの出力を調整して上方を高温部、下方を低温部とし、るつぼ底部の結晶成長開始位置に固定した温度センサの温度が成長中において常に融点となるように、ヒータ制御を行いながら、下軸を下げることにより、下方から原料融液を固化し結晶とすることを特徴とする。
【００１２】
或いは、融点位置に設定する温度センサの他に、上にひとつ以上、下にひとつ以上の温度センサを設ける。温度センサを増やすので、るつぼ外周の温度分布をより精密に測定することができる。
更には、融点の位置より上方から融点の位置へ流れる熱量が、融点の位置より下方から流れる熱量よりも大きくするのが望ましい。
【００１３】
【作用】

本発明は、縦型のるつぼに原料を入れて融液とし、下方が低温、上方が高温とした温度勾配の中を、融液を下げてゆくことにより、下方から固化させる。るつぼの外周に縦長の空間を形成し、ここに熱電対のような温度センサを設けて、原料融液の温度を測定する。温度センサの位置を動かすと測定条件が変わるので、測定結果の信頼性が低い。本発明は、そうではなくて、温度センサの位置と原料融点の位置は不変とする。下軸を下方に変位させることにより、原料融液と結晶を下方へ下げて行く。こうすると原料融液が固化する条件が時間的に変わらない。また原料の融点の位置に温度センサを固定しているので、原料中の固液界面と、温度センサの関係が一定である。ために、固液界面の高さが一定となる。縦型ブリッジマン法の難点は固液界面が分からないことにある。しかし本発明は、常に固液界面の位置を精密に知ることができる。縦型ブリッジマンの欠点を解消する有力な方法である。

【００１４】

図１は縦型ブリッジマン装置の概略構成図である。真空に引くことのできるチャンバ１の内部には、独立してパワーを制御できるヒータ２、３、４、５が縦方向に設置される。これによって、任意の温度分布を形成することができる。チャンバ１の中央部には、縦長のるつぼ６があって、内部に原料融液７が収容される。るつぼ６の下底は、下軸８によって支持される。るつぼ６の側方には縦長の熱電対挿入管９が形成される。熱電対挿入管９には上方から熱電対１０が挿入される。るつぼ６の上部開口は蓋１１で閉じられる。

この状態ではすべてが融液である。ヒータによる温度環境は、下方が低温、上方が高温になっている。下軸８を下げることにより、融液が下の方から次第に固化してゆく。熱電対１０の位置は変わらないようにする。しかも熱電対１０は常に固液界面に位置するように調節する。下軸の下降速度を加減して、このような条件を満足させる。固液界面の高さが常に一定である。結晶は上下方向に同一の条件によって成長するということになる。

【００１５】

品質の安定した、不純物密度の一様な結晶を成長させることができる。

【００１６】

温度センサの数はひとつでも良いが、複数にすることにより、るつぼ内の温度分布をより正確に求めることができるようになる。前記の固液界面に固定するものの他に、これより上に一つ以上、下に一つ以上の温度センサを設ける。この方法では、縦型るつぼの下から固化してゆくので、下の温度センサは結晶の温度を監視し、上の温度センサは融液温度を監視することができる。

先述のように縦型ブリッジマンは固液界面が分からないという欠点があるが、本発明に於いて、３つ以上の温度センサを設けることにより、縦方向の原料融液、結晶の温度分布が求められる。るつぼの下降の速度や、ヒータのパワーの制御のためのデータとして温度分布を用いることができる。

【００１７】

３つの熱電対を設けた装置の例について述べる。熱電対挿入管に、上中下の３つの熱電対が挿入されている。中間熱電対は、原料の融液と結晶の境界である固液界面の高さにある。上熱電対は、より上方の点にあって、融液の温度をモニタしている。下熱電対はより下方の点にあって、結晶の温度をモニタしている。

上熱電対、中間熱電対、下熱電対の温度をそれぞれT_1、T_2、T_3とする。T_2は原料の融点に固定してある。$T_1 > T_2 > T_3$である。中間の熱電対と上熱電対の高さの差をL_1、中間熱電対と下熱電対の高さの差をL_2とする。

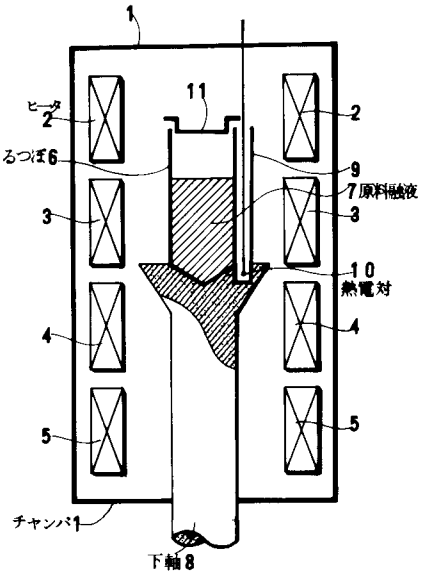
【００１８】

さらに、優れた結晶性のものを作ろうとすると、図２に示すように、原料の固液界面は固体側が凸に、融液側が凹になっている方が良い。つまり、固液界面が中央で高く、周辺で低くなるような曲面になっているのが結晶性の点で望ましい。このためには、固液界面へ上方から流入する熱量Q_1と固液界面から下方へ流れ去る熱量Q_2とを比較し、Q_1がQ_2より大きくすると良い。図３に熱流の関係を示す。Q_1がQ_2より大きいと、その差$Q_3 = Q_1 - Q_2$は、るつぼの中心へ向かう熱流となる。

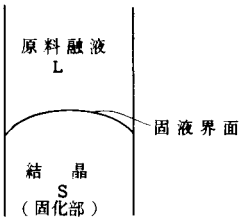
【００１９】
このような中心に向かう熱流が存在するということは、原料結晶、融液の外周の方が、中央部よりも温度が高いということである。温度は下方で低く、上方で高いのであるから、上向きに凸の等温線が形成される。このため固液界面が、上向きに凸となる。これにより良好な結晶性を持つ結晶ができる。$Q_1 > Q_2$という条件を温度分布によって書き表わしてみよう。
【００２０】
縦方向上向きにＺ軸を定義する。上向きの熱流の大きさは、$-\lambda(\partial T/\partial z)$によって表現することができる。ここでλは熱伝導率である。Ｔは温度、ｚはＺ軸上の座標である。温度センサを上（融液）、中（固液界面）、下（結晶）の３つの異なる高さに設けている場合は、これらの点での温度を実測できる。
上の温度センサと、中（固液界面）の温度センサの距離をL_1、中の温度センサと下（固体）の温度センサの距離をL_2とする。上記の熱流Q_1、Q_2は、これら３点の温度T_1（融液）、T_2（固液界面）、T_3（結晶）と距離によって次のように表すことができる。
【００２１】
融液側から固液界面に向かう下向きの熱流Q_1は、$Q_1 = \lambda_1 (T_1 - T_2)/L_1$となる。ここで$\lambda_1$は融液中の熱伝導率である。固液界面から結晶側に流れる下向きの熱流Q_2は、$Q_2 = \lambda_s (T_2 - T_3)/L_2$である。$\lambda_s$は固体中の熱伝導率である。固液界面を上向きに凸型にするためには、$Q_1 > Q_2$であれば良いので、結局$\lambda_1 (T_1 - T_2)/L_1 > \lambda_s (T_2 - T_3)/L_2$であれば良い。
【００２２】
【実施例】
［実施例　１］
図１の縦型温度勾配炉を用いて、ＩｎＧａＡｓの混晶を成長させた。目標の混晶比は、Ｉｎ９７％、Ｇａ３％である。予め合成された、$In_{1-x}Ga_xAs$（ｘ＝０．０３）３３．２５ｇを、内径１２ｍｍの石英るつぼ６に真空封入した。これを下軸８の上に固定した。チャンバ１を閉じて真空に引いてからヒータに電流を流し、るつぼ６、原料を加熱した。るつぼを上方に上げておき、高温に加熱し全体を原料融液にした。熱電対挿入管９には熱電対１０が挿入される。るつぼ６、下軸８を４ｍｍ／ｈの速度で下降させる。原料融液は下方から固化し結晶になってゆく。この間、熱電対１０の高さが一定でしかも原料の融点に等しいようにする。
【００２３】
この場合は、ヒータのパワーを適当に調整して、熱電対の温度が融点になるようにする。下軸を下げてゆき、原料の全体を固化させる。全体が結晶になる。
混晶比の軸方向の変動が問題である。縦型ブリッジマンを使うのは一様な組成の混晶を作れる可能性があるからである。その期待に添うものであるかどうかを確かめなければならない。そこで、結晶を薄い薄片に切り出し、その試料中のＧａの濃度を調べた。多くの薄片（ウエハ）のＧａ濃度を測定することにより軸方向のＧａ濃度の変化を知ることができる。この結果を図４に示す。横軸は固化率ｇである。縦軸はＧａ濃度である。
【００２４】
固化率というのは原料全体の重量で、結晶の重量を割った値のことである。しかし固化率はここでは、結晶の下の端からの距離を表現していると言って良い。固化率ｇの点というのは、結晶の下からその点までの結晶の重さを、はじめの原料の重さで割った値がｇである点ということである。もしも結晶が完全に円柱で、原料がすべて結晶になったとすれば、測定点までの下からの距離をｓ、結晶半径をｒ、密度をρ、結晶長さをＬとして、$g = \pi\rho r^2 s/\pi\rho r^2 L = s/L$である。固化率が低い時（固化の最初の部分）には、Ｇａ濃度はかなり大きい値になる。固化率が０．１～０．２の範囲でＧａ濃度が急速に下降する。また固化率ｇが０．３５．～０．５の間でＧａ濃度が大きくばらつく。それ以後大体Ｇａ濃度が一定値になる。

【００２５】
この結果から本発明の方法では、軸方向にほぼ混晶比の一様な混晶を成長させることができることが分かる。しかし未だ軸方向の一様性は不十分である。
【００２６】
［比較例　１］
図１の縦型温度勾配炉を用い、固液界面の高さを制御しないで、ＩｎＧａＡｓの混晶を成長させた。固液界面を制御しないという他は、実施例１と同じ条件である。この方法で成長させたＩｎＧａＡｓ混晶のＧａ濃度の軸方向の変動を図５に示した。Ｇａ濃度の変化が著しく、一様濃度である部分が殆どない。たとえ、始端と終端を切り除いてもＧａ濃度の一様な結晶を得ることができない。
【００２７】
図４と図５の結果を比べてみれば、本発明のように、固液界面の高さを一定に保ちながら結晶を低温側へ移動して成長させることが、一様混晶比を得るのに極めて有効であることが分かる。
【００２８】
【発明の効果】
本発明は、縦型温度勾配炉において、一定高さに保持される熱電対を融点に保つように、るつぼの全体を下降また上昇させる。これにより固化の条件を常に一定に保つことができ、混晶半導体の混晶比や、不純物ドープ半導体の不純物濃度を軸方向にほぼ一様にすることができる。混晶半導体は、混晶比を変えることにより、格子定数を変えることができる。本発明は所望の混晶比のものを作ることができるから、電子デバイスを混晶を使って製造する際に極めて有効である。更に、アンドープ半導体の場合でも、双晶の発生を防ぐことができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】熱電対を一つ用いる本発明の実施例に係る半導体成長装置の概略断面図。
【図２】望ましい固液界面の形状を示す断面図。
【図３】結晶の固液界面近くでの熱流の関係を説明する概略図。
【図４】図１の装置を用いて固液界面の位置を一定高さに保持しながらＩｎＧａＡｓの混晶を成長させた場合の、軸方向のＧａ濃度分布の測定値を示すグラフ。
【図５】図１の装置から断熱材を除去したものを用いて固液界面の位置を制御せずに、ＩｎＧａＡｓの混晶を成長させた場合の、軸方向のＧａ濃度分布の測定値を示すグラフ。
【符号の説明】
１　チャンバ
２　ヒータ
３　ヒータ
４　ヒータ
５　ヒータ
６　るつぼ
７　原料融液
８　下軸
９　熱電対挿入管
１０　熱電対
１１　蓋

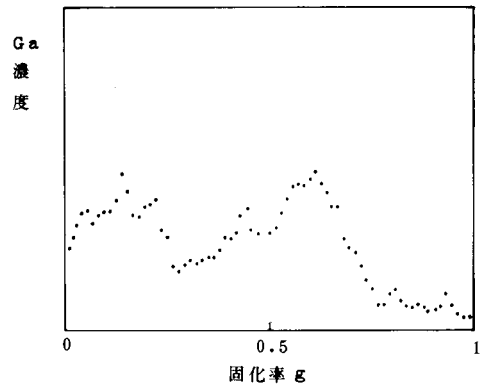
【図１】


1
11
ヒータ
2
2
るつぼ6
9
7原料融液
3
3
10
熱電対
4
4
5
5
チャンバ1
下軸8

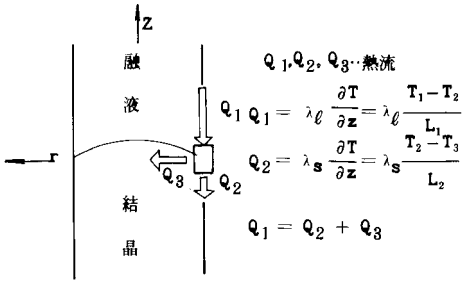
【図２】


原料融液
L
固液界面
結晶
S
（固化部）

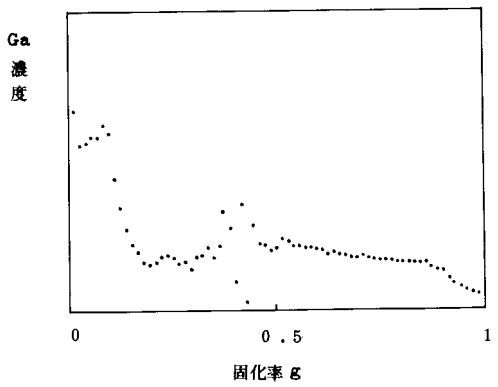
【図５】


Ga
濃
度
0
0.5
1
固化率 g

【図３】


Z
融
液
r
結
晶
Q1,Q2,Q3‥熱流
Q1 Q1 = λℓ ∂T/∂z = λℓ (T1−T2)/L1
Q2 = λs ∂T/∂z = λs (T2−T3)/L2
Q3
Q2
Q1 = Q2 + Q3

【図４】


Ga
濃
度
0
0.5
1
固化率 g

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０１－２１２２９１（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１９６０８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２９５０８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１３２３９１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１０３８９５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０３２４７７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C30B1/00-35/00
H01L21/208