



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106062258 B

(45)授权公告日 2018.05.29

(21)申请号 201480076252.0

(22)申请日 2014.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106062258 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(30)优先权数据

2014-036375 2014.02.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/077016 2014.10.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/129091 JA 2015.09.03

(73)专利权人 株式会社日立制作所

地址 日本东京都

(72)发明人 神田乔之 小南信也 上野雄一郎

石津崇章 清野知之 高桥勋

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 丁文蕴 严星铁

(51)Int.Cl.

C30B 11/00(2006.01)

C30B 29/12(2006.01)

审查员 杨永康

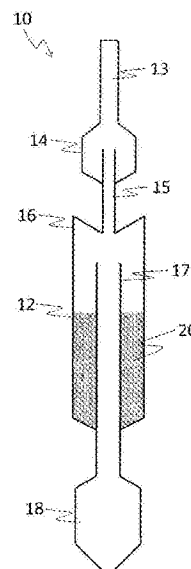
权利要求书2页 说明书13页 附图14页

(54)发明名称

晶体培养用坩埚、具备该晶体培养用坩埚的
晶体培养装置以及晶体培养方法

(57)摘要

作为用于晶体培养的晶体培养用坩埚(10)，使用一种坩埚，其具备：保持原料(20)的保持部(12)；回收使保持于保持部(12)的原料(20)气化了时的初级馏出物(24)的初级馏出物回收部(14)；对使保持于保持部(12)的原料(20)气化了时的主馏出物进行凝缩的主馏出物凝缩部(16)；以及对由主馏出物凝缩部(16)凝缩后的原料熔液(28)所构成的主馏出物(30)进行保持且在使晶体从所保持的主馏出物(30)培养时用于生成晶体的晶体培养部(18)。由此，能够实现半导体晶体的原料的高纯度化，并且能够提高晶体的制造效率。



1. 一种晶体培养用坩埚, 其特征在于, 具备:
保持部, 其对原料进行保持;
初级馏出物回收部, 其回收使保持于该保持部的原料气化了时的初级馏出物; 以及
晶体培养部, 其回收使保持于上述保持部的原料气化了时的主馏出物, 且用于培养晶体。
2. 根据权利要求1所述的晶体培养用坩埚, 其特征在于,
还具备对使保持于上述保持部的原料气化了时的主馏出物进行凝缩的主馏出物凝缩部,
上述晶体培养部对由该主馏出物凝缩部凝缩后的原料熔液进行回收、保持。
3. 根据权利要求1所述的晶体培养用坩埚, 其特征在于,
在上述保持部与上述晶体培养部之间还具备蒸馏用填充物。
4. 根据权利要求1所述的晶体培养用坩埚, 其特征在于,
在上述初级馏出物回收部的上部具备同轴冷阱。
5. 根据权利要求1所述的晶体培养用坩埚, 其特征在于,
在上述初级馏出物回收部的旁侧具备并列冷阱。
6. 根据权利要求1所述的晶体培养用坩埚, 其特征在于,
上述晶体培养部还具备区域精制部。
7. 根据权利要求1所述的晶体培养用坩埚, 其特征在于,
在上述晶体培养部的下部还具备晶种产生部。
8. 根据权利要求1所述的晶体培养用坩埚, 其特征在于,
在上述晶体培养部的下部还具备晶种选择部, 且在该晶种选择部的下部还具备晶种产生部。
9. 根据权利要求1所述的晶体培养用坩埚, 其特征在于,
在上述晶体培养部的下部还具备冷却棒。
10. 一种晶体培养装置, 其特征在于, 具备:
权利要求1所述的晶体培养用坩埚;
加热炉, 其用于对该晶体培养用坩埚进行加热; 以及
温度控制部, 其用于对上述晶体培养用坩埚的温度进行控制。
11. 根据权利要求10所述的晶体培养装置, 其特征在于,
上述温度控制部对上述晶体培养用坩埚的上述保持部、上述初级馏出物回收部以及上述晶体培养部分别独立地进行加热控制。
12. 一种晶体培养方法, 其特征在于,
向晶体培养用坩埚的保持部填充原料, 该晶体培养用坩埚具备对原料进行保持的保持部、回收使保持于该保持部的原料气化了时的初级馏出物的初级馏出物回收部以及回收使保持于上述保持部的原料气化了时的主馏出物且用于培养晶体的晶体培养部,
对上述晶体培养用坩埚进行减压密封,
对上述晶体培养用坩埚进行加热而使上述原料气化, 并将初级馏出物回收至上述初级馏出物回收部, 且将主馏出物回收至上述晶体培养部,
从该晶体培养部所回收的主馏出物培养晶体。

13. 根据权利要求12所述的晶体培养方法, 其特征在于,
作为上述晶体培养用坩埚, 还具备对使保持于上述保持部的原料气化了时的主馏出物进行凝缩的主馏出物凝缩部,
在将上述主馏出物回收至上述晶体培养部的工序中, 在上述晶体培养部中对由上述主馏出物凝缩部凝缩后的原料熔液进行回收、保持。
14. 根据权利要求12所述的晶体培养方法, 其特征在于,
作为要培养的晶体, 培养溴化铯的晶体。
15. 根据权利要求13所述的晶体培养方法, 其特征在于,
在将上述初级馏出物回收至上述初级馏出物回收部的工序中,
使上述晶体培养用坩埚的上述初级馏出物回收部的温度为比上述保持部、上述主馏出物凝缩部、上述晶体培养部低的温度。
16. 根据权利要求13所述的晶体培养方法, 其特征在于,
在将上述主馏出物回收至上述晶体培养部的工序中,
使上述晶体培养用坩埚的上述主馏出物凝缩部的温度为产生上述原料的凝缩的温度,
并使上述初级馏出物回收部的温度为比上述主馏出物凝缩部以及上述晶体培养部低的温度。

晶体培养用坩埚、具备该晶体培养用坩埚的晶体培养装置以及晶体培养方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适合于高纯度的晶体的培养的晶体培养用坩埚、具备该晶体培养用坩埚的晶体培养装置以及晶体培养方法。

背景技术

[0002] 作为制造放射线检测器的检测器部分的晶体的方法,例如有专利文献1所记载的方法。

[0003] 该专利文献1中记载有一种单晶培养用容器,其为石英制,由口径粗的熔液存积部、和贯通熔液存积部的中心且向下方延伸的结构的较细的晶体培养部构成,是熔液不直接流入晶体培养部的构造,即熔液存积部的下部周围与晶体培养部结合。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开昭61-201690号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 近年来,在使用了单光子放射断层成像装置(SPECT:Single Photon Emission Computed Tomography)、使用了X射线的计算机断层成像(CT:Computed Tomography)中,半导体检测器的利用受到注目。

[0009] 以往,这些装置的检测器中使用了若接受X射线或伽马射线则发光的闪烁器与对该光进行放大的光电子倍增管的组合。与此相对,近年来,通过将闪烁器置换为半导体检测器来得到入射的光子能量的信息,从而能够利用于医学检查的效率化、取得画质的改善。

[0010] 半导体检测器的原理是,以在施加高电压而产生电场的场中放置有半导体晶体的状态使放射线入射,以电信号的方式取出因放射线与半导体晶体的相互作用而产生的电荷载体(电子和正孔)通过电场而移动的过程。

[0011] 此处,由于电荷载体因存在于半导体晶体中的杂质而被捕获或者促进再结合,所以杂质浓度越高则电荷载体的移动度(μ)越低,平均寿命(τ)也越短。

[0012] 并且,一般公知,电荷载体朝向电极移动的距离越大则检测到的电信号越大,但电场周围的电荷载体的捕获长度、即移动度与平均寿命的积亦即 $\mu\tau$ 积越大则作为检测器用的半导体越优异。

[0013] 并且,在杂质浓度非常高的情况下,因出自杂质的电荷载体而半导体晶体的电阻变小,且通过电场而稳定地流动电流,从而无法检测因放射线而产生的微小的电信号。

[0014] 根据上述情况,提高半导体晶体的纯度在为了作为检测器而得到优异的特性方面非常重要。并且,由于晶格内的构造的缺陷也进行与杂质相同的动作,所以减少构造的缺陷、即作为单晶体也是必要的。

[0015] 另一方面,由于电荷载体的生成不仅因放射线,也因热而引起,所以在半导体晶体的带隙能量较小的情况下,热的影响较大,必需冷却,从而不会作为放射线检测器起作用。相对于此,在带隙能量比1.5eV大的半导体晶体中,热的影响较小,从而有在室温左右也能够使用的可能性。

[0016] 作为在室温左右动作的放射线检测器而研究了使用的半导体晶体,存在碲化镉、镉-锌-碲化物、砷化镓、溴化铊等。半导体晶体的构成原子的原子编号越大,晶体的密度越高,则停止放射线所需要的厚度能够越少,从而在制成检测器时有利。尤其,溴化铊由原子编号81的铊和原子编号35的溴构成,密度也为7g/cm³以上而较高,另外带隙能量也约为2.7eV而较大,从而被认为有前途。但是,市面售卖的溴化铊原料的纯度即使高也是99.999%左右,从而为了用于放射线检测器的制造,而高纯度化处理是不可欠缺的。

[0017] 然而,在半导体晶体的制造时,需要高效且充分地使其原料高纯度化,但难以兼得。

[0018] 例如,专利文献1所记载的方法本来并非以原料的高纯度化为目标,但具有如下优点:也能够用于简单的真空蒸馏,能够将精制后的原料保持原样地用于晶体培养。

[0019] 但是,在专利文献1所记载的容器中,由于难以将杂质中比目的成分(晶体培养用的原料)易蒸发的杂质除去,所以有无法与进一步的高纯度化对应的问题。

[0020] 本发明的目的在于提供能够实现半导体晶体的原料的高纯度化、并且能够提高晶体的制造效率的晶体培养用坩埚、具备该晶体培养用坩埚的晶体培养装置以及晶体培养方法。

[0021] 用于解决课题的方案

[0022] 为了解决上述课题,例如采用权利要求书所记载的结构。

[0023] 本发明包括多个解决上述课题的方案,但举出其一个例子,其特征在于,具备:保持部,其对原料进行保持;初级馏出物回收部,其回收使保持于该保持部的原料气化了时的初级馏出物;以及晶体培养部,其回收使保持于上述保持部的原料气化了时的主馏出物,且用于培养晶体。

[0024] 发明的效果如下。

[0025] 根据本发明,能够实现半导体晶体的原料的高纯度化,并且能够提高晶体的制造效率。

附图说明

[0026] 图1是本发明的第1实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0027] 图2是表示本发明的第1实施例中的半导体的晶体培养装置的简要结构的一个例子的图。

[0028] 图3是表示本发明的第1实施例中的使用了本发明的晶体培养用坩埚的半导体晶体的培养方法的一个例子的流程图。

[0029] 图4是表示本发明的第1实施例中的初级馏出物回收时的晶体培养用坩埚的状态以及原料的移动的一个例子的简图。

[0030] 图5是表示本发明的第1实施例中的主馏出物回收时的晶体培养用坩埚的状态以及原料的移动的一个例子的简图。

[0031] 图6是表示本发明的第1实施例中的主馏出物回收结束时的晶体培养用坩埚的状态的一个例子的简图。

[0032] 图7是本发明的第2实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0033] 图8是本发明的第3实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0034] 图9是本发明的第4实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0035] 图10是本发明的第5实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0036] 图11是本发明的第6实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0037] 图12是本发明的第7实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0038] 图13是本发明的第8实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0039] 图14是本发明的第9实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

具体实施方式

[0040] 以下,使用附图对本发明的晶体培养用坩埚、具备该晶体培养用坩埚的晶体培养装置以及晶体培养方法的实施例进行说明。

[0041] <第1实施例>

[0042] 使用图1至图6对本发明的晶体培养用坩埚、具备该晶体培养用坩埚的晶体培养装置以及晶体培养方法的第1实施例进行说明。此外,图1至图6中,以将培养的晶体作为溴化铊的情况为例进行说明。

[0043] 图1是本发明的第1实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图,图2是表示本发明的第1实施例中的半导体的晶体培养装置的简要结构的一个例子的图,图3是表示本发明的第1实施例中的使用了本发明的晶体培养用坩埚的半导体晶体的培养方法的一个例子的流程图,图4是表示本发明的第1实施例中的初级馏出物回收时的晶体培养用坩埚的状态以及原料的移动的一个例子的简图,图5是表示本发明的第1实施例中的主馏出物回收时的晶体培养用坩埚的状态以及原料的移动的一个例子的简图,图6是表示本发明的第1实施例中的主馏出物回收结束时的晶体培养用坩埚的状态的一个例子的简图。

[0044] 图1中,晶体培养用坩埚10大致由保持部12、直管部13、初级馏出物回收部14、主馏出物凝缩部16、晶体培养部18构成。

[0045] 保持部12成为与晶体培养部18连接的管部17的上端从其下方突出的形状,且因该管部17从下方突出,而保持部12以与其它部位隔离的方式对原料20进行保持。

[0046] 初级馏出物回收部14是回收使保持于保持部12的原料20气化了时的初级馏出物的部分,成为与保持部12连接的管部15的上端比初级馏出物回收部14的底部更突出的形状。管部15的直径比管部17的直径小,因该管部15从初级馏出物回收部14的底部突出,而初级馏出物回收部14以与其它部位隔离的方式对初级馏出物24进行保持。

[0047] 主馏出物凝缩部16是让使保持于保持部12的原料20气化了时的主馏出物凝缩的部分,配置于初级馏出物回收部14与后述的晶体培养部18之间。主馏出物凝缩部16中,管部15的末端下凸地突出,在该主馏出物凝缩部的下凸部分处凝缩而液化了的原料26因重力而自然落下,并经由管部17而由晶体培养部18回收。

[0048] 晶体培养部18是对由主馏出物凝缩部16凝缩后的原料熔液28所构成的主馏出物30进行保持、且在使晶体从该保持的主馏出物30培养时生成晶体的部位。

[0049] 直管部13是与用于使晶体培养用坩埚10内减压的真空排气装置110(参照图2)的真空排气管112(参照图2)连通的管状的部分,配置于初级馏出物回收部14的上方。

[0050] 接下来,使用图2对晶体培养装置的整体结构进行说明。

[0051] 如图2所示,晶体培养装置100大致具备图1所示那样的晶体培养用坩埚10、用于对该晶体培养用坩埚10进行加热的加热炉104、升降装置108、以及真空排气装置110。

[0052] 加热炉104具备能够独立地控制晶体培养用坩埚10的各部分(保持部12、初级馏出物回收部14、主馏出物凝缩部16以及晶体培养部18)的温度的多级式加热器102、以及分别独立地控制该多级式加热器102的温度的加热器控制部106。

[0053] 升降装置108是用于使晶体培养用坩埚10升降的装置,由支柱109支撑。晶体培养用坩埚10通过该升降装置108而悬垂,能够根据需要而使晶体培养用坩埚10上下移动。

[0054] 真空排气装置110是用于对晶体培养用坩埚10内进行真空排气的装置,经由真空排气管112而与晶体培养用坩埚10的直管部13连接。

[0055] 本实施例中,用于控制晶体培养用坩埚10的温度的温度控制部大致由加热器102、加热器控制部106以及升降装置108构成。

[0056] 接下来,对如下方法进行说明:使用图2所示那样的晶体培养装置100,向图1所示那样的晶体培养用坩埚10的保持部12投入原料20,使内部为真空或者减压状态,通过适当地控制坩埚10的各部位的温度来进行各蒸馏馏分的分离,之后使用高纯度化了的主馏出物来进行晶体的培养。

[0057] 以下,参照图3的流程图以及图4至图6对一系列工序进行说明。

[0058] 首先,准备作为直管部13的上端侧未被封闭的状态下的图1所示那样的晶体培养用坩埚10。为了极力抑制杂质从该准备好的晶体培养用坩埚10混入,而坩埚10的材质为高纯度的石英玻璃。

[0059] 接下来,为了将附着于晶体培养用坩埚10的内部杂质除去,用浓度5%的氟酸进行清洗,并用纯水冲洗5次,之后使之干燥(步骤S10)。

[0060] 接下来,当确认到内部完全干燥后,从晶体培养用坩埚10的直管部13的上端侧向保持部12填充3kg溴化铯原料(步骤S12)。

[0061] 此时,若保持原样地投入原料20,则会向晶体培养部18落下,从而将柔软的软管从晶体培养用坩埚10的直管部13的上端侧插入,将软管的前端引导至保持部12,在软管中通过地投入原料20。在原料20使用粉末状的材料的情况下,容易在中途产生堵塞,从而边赋予振动边每次少量地投入是有效果的。

[0062] 并且,由于溴化铯是毒性较强的物质,所以优选在作业时穿戴保护眼镜、保护面罩、非浸透性的手套、覆盖全身的工作服,并且为了不使之向周围飞散,而根据需要边用排气管来对作业部位附近进行抽吸边进行作业。

[0063] 在原料20的填充结束后,将晶体培养用坩埚10配置于图2所示那样的晶体培养装置100的加热炉104内,用不锈钢制的线缆吊起而在升降装置108连接晶体培养用坩埚10。并且,若载重仅施加于晶体培养用坩埚10的上部,则过重而无法承受,从而有晶体培养用坩埚10破损的担忧,从而在晶体培养部18以及保持部12的下部也卷绕线缆,从而成为在晶体培养用坩埚10的下侧承接载重的构造。

[0064] 接下来,在晶体培养用坩埚10的直管部13的前端连接真空排气管112。在真空排气

装置110搭载由液体氮气冷却了的阱,以便在原料20的蒸气被抽吸了的情况下也能够除去。在该状态下启动真空排气装置110,并对晶体培养用坩埚10的内部进行抽真空,而保持原样地保持1小时,从而在常温下除去挥发成分(步骤S14)。

[0065] 通常,由于在水熔液中合成溴化铯,所以在其表面附着有大量的水分的可能性较高。因此,为了除去水分,边继续抽真空,边使晶体培养用坩埚10整体逐渐地升温(步骤S16)。具体而言,在利用真空排气装置110进行了抽真空的状态下,以1小时从室温升温至100℃,并在100℃保持1小时。接下来,以1小时升温至300℃,并在300℃保持1小时。

[0066] 此外,温度越高则越容易进行水分的除去,但在过高的温度的情况下,即使是熔点以下,溴化铯的蒸气压也变高,而产生了大量的蒸发,从而优选保持适温。

[0067] 接下来,使用喷烧器对晶体培养用坩埚10的前端附近进行密封(步骤S18)。

[0068] 密封部位比直管部13的与真空排气管112连接的部分靠下部,边对内部进行抽真空边进行密封作业。由此,晶体培养用坩埚10内部保持为真空或者减压状态,能够进行有效果地利用原料20的蒸气压的真空蒸馏。晶体培养用坩埚10的内部的压力在溴化铯为300℃的状态下优选为500Pa以下,另外更加优选为100Pa以下。密封后,停止真空排气装置110。

[0069] 接下来,为了将包含较多易蒸发的杂质的初级馏出物24除去,而移至初级馏出物24的回收工序。

[0070] 首先,将晶体培养部18、保持部12、主馏出物凝缩部16的各温度设定为初级馏出物回收部14的温度以上。具体而言,以使晶体培养用坩埚10的晶体培养部18、保持部12以及主馏出物凝缩部16成为600℃、且初级馏出物回收部14成为480℃的方式设定加热器控制部106,并保持该温度状态30分钟(步骤S20)。

[0071] 根据该工序,原料20所包含的易蒸发的成分与溴化铯的一部分因通过使初级馏出物回收部14为比晶体培养部18、保持部12、主馏出物凝缩部16低的温度而产生的温度梯度,而朝向初级馏出物回收部14(图4中的空心箭头),在初级馏出物回收部14凝缩而作为初级馏出物24成为液体或者固体(图4所示的状态,步骤S22)。

[0072] 此外,在初级馏出物回收部14成为液体的初级馏出物在因表面张力而附着于晶体培养用坩埚10的内侧的状态下受到重力的作用,而被引导至初级馏出物回收部14的底部。由于在初级馏出物回收部14的中央突出有与保持部12连接的管部15,所以其前端处于比初级馏出物回收部14的底部高的位置,从而向该两者间收集液体状的初级馏出物24。初级馏出物24中成为固体的初级馏出物附着于晶体培养用坩埚10壁面而留在该位置,从而不会进入晶体培养部18。并且,由于晶体培养部18的温度较高,所以初级馏出物24的蒸气也不会在晶体培养部18中凝缩。

[0073] 该初级馏出物回收工序中,若增多初级馏出物24的回收量,则能够增加杂质除去量,但原料20的损失也变多。因此,大致将原料20的投入量的10%左右作为初级馏出物24而回收是适当的。并且,由于之后的工序需要长时间,所以暂时将初级馏出物回收部14的温度降低至300℃,并将其它部分的温度降低至480℃,从而也能够第二天之后移至下个工序。

[0074] 在初级馏出物24的回收工序后,移至将杂质较少的主馏出物30引导至晶体培养部18的主馏出物30的回收工序。

[0075] 首先,将晶体培养用坩埚10的晶体培养部18和主馏出物凝缩部16的温度降低至原料20的熔点附近。具体而言,以使晶体培养部18和主馏出物凝缩部16成为480℃、保持部12

成为600℃、且初级馏出物回收部14成为300℃的方式设定加热器控制部106。而且,保持该状态5小时(步骤S24)。

[0076] 该步骤S24的状态下,从原料20产生的蒸气(图5中的空心箭头)在到达初级馏出物回收部14前,在主馏出物凝缩部16、最慢在管部15中凝缩而成为液体(凝缩原料26),而附着于晶体培养用坩埚10的主馏出物凝结部16内部侧的管壁。附着的凝缩原料26沿主馏出物凝缩部16的下凸的壁面而向中央移动,最终成为液滴28而落下,在管部17通过而被引导至晶体培养部18(图5所示的状态)。

[0077] 由此,能够向晶体培养部18回收杂质最少的主馏出物30。并且,由于不需要对连接主馏出物凝缩部16与初级馏出物回收部14的管进行密封,所以能够安全且有效率地从初级馏出物24的回收工序移至主馏出物30的回收工序。

[0078] 此外,通过升高保持部12的温度能够提高蒸馏的速度,但同时难蒸发的杂质变得易蒸发,从而有主馏出物30的纯度降低的担忧。优选在不降低主馏出物30的纯度而提高蒸馏速度的情况下,尽量降低晶体培养用坩埚10内的除原料20以外的气体成分的分压,从而晶体培养用坩埚10内的气体的大部分由原料20的蒸气构成。

[0079] 并且,若继续主馏出物30的回收,则在保持部12的原料20积蓄难蒸发的杂质,从而主馏出物30的回收量越多则主馏出物30的纯度越低。因此,在原料20某程度地残留于保持部12的状态下,以使保持部12的温度为基本不产生蒸发的温度、具体而言保持部12的温度降低至480℃的方式设定加热器控制部106,并结束主馏出物30的回收(步骤S26,图6所示的状态)。

[0080] 此处,原料20某程度地残留于保持部12,但其量大致为原料20的投入量的10%左右是适当的。当然,也能够继续进行主馏出物30的回收直至没有保持部12的原料20,但该情况下,在保持部12残留黑色的杂质残渣,难以完全地防止其蒸发,从而某程度优选为在保持部12预先残留有原料20。

[0081] 接下来,使用升降装置108使晶体培养用坩埚10上升直至晶体培养部18到达保持部12的位置(步骤S28)。

[0082] 根据该工序,初级馏出物回收部14向加热炉104外伸出而温度下降至室温左右,且主馏出物凝缩部16和保持部12成为300℃。因此,残留于这些部位的原料20成为熔点以下而凝固,从而没有向其它部位移动的担忧。

[0083] 接下来,以使因使晶体培养用坩埚10上升而产生的晶体培养部18的下部的空间成为370℃、且晶体培养部18成为480℃的方式设定加热器控制部106(步骤S30)。利用该温度差在晶体培养部18中开始晶体的培养。

[0084] 由于移至晶体培养工序,所以使用升降装置108使晶体培养用坩埚10下降,从晶体培养用坩埚10的下部对液体状的主馏出物30进行冷却,从而使之凝固(步骤S32)。此时的晶体培养用坩埚10的下降速度例如为每小时0.1~2mm。下降速度越小则越容易得到良好品质的晶体,但下降时间延长,从而在制造时为每小时0.5~1mm左右是适当的。

[0085] 通过像这样控制晶体培养用坩埚10的各部位的温度,能够仅将杂质较少的主馏出物30回收至晶体培养部18。并且,通过带有温度梯度地对回收了的主馏出物30进行冷却而使之凝固,能够不使主馏出物30暴露于大气地移至晶体培养工序。

[0086] 在晶体培养部18的主馏出物30全部晶体化后,割开晶体培养用坩埚10而取出其中

的晶锭(步骤S34)。此时,注意尽量不对晶体施加力,并且在具有足够的风量的净化工作台内穿戴保护手套进行作业以免吸入溴化铊的粉尘。晶锭是浅黄色透明的,初级馏出物是浅黄色不透明的。相对于此,保持部12的残留物是褐色不透明的,呈现反映了各个杂质的量的色调。

[0087] 通过辉光放电质谱法(GDMS:Glow Discharge Mass Spectrometry)而得到的测定了晶锭的杂质质量的结果,作为易蒸发的杂质元素的Mg、Na、Zn、As以及作为难蒸发的杂质元素的Ti、Mn、O均为1ppm以下。因晶体培养用坩埚10的材料与溴化铊的反应而混入Si,但也仅为10ppm以下。

[0088] 并且,晶锭的内部基本是单晶体,偶尔可见多个晶体核同时培养所产生的晶体界面,但该情况下,在从晶锭的上端观察的情况下可见的晶体的个数也是5个以下。此外,在用于检测器的情况下,成为几平方毫米的小片,从而避开晶体界面来使用即可,但从合格率的观点看,优选晶锭是尽量没有晶体界面的单晶体。

[0089] 如上所述,在本发明的晶体培养用坩埚、具备该晶体培养用坩埚的晶体培养装置以及晶体培养方法的第1实施例中,作为晶体培养所使用的晶体培养用坩埚10,使用如下坩埚,其具备:对原料20进行保持的保持部12;回收使保持于保持部12的原料20气化了的时的初级馏出物24的初级馏出物回收部14;对使保持于保持部12的原料20气化后的主馏出物凝缩的主馏出物凝缩部16;以及对由主馏出物凝缩部16凝缩后的原料熔液28所构成的主馏出物30进行保持、且在从保持的主馏出物30培养晶体时用于生成晶体的晶体培养部18。

[0090] 由此,在进行真空蒸馏时,能够容易进行杂质浓度较高的初级馏出物24的除去,从而能够得到较高纯度的晶体原料。并且,在初级馏出物24的除去后不进行管部15的密封工序等地进行晶体培养用坩埚10的各部位的温度控制,从而能够迅速地移至主馏出物30的回收作业。因此,安全性较高,在使之后的主馏出物30晶体化时也杜绝与外界的接触,在该状态下能够迅速地移至晶体培养工序,从而能够更加可靠地防止从外部受到污染。

[0091] 根据这些效果,能够效率良好且充分地使原料20高纯度化,并且能够高效率地制造良好品质的半导体晶体。

[0092] <第2实施例>

[0093] 使用图7对本发明的晶体培养用坩埚的第2实施例进行说明。

[0094] 图7是本发明的第2实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0095] 如图7所示,本发明的第2实施例的晶体培养用坩埚10A除第1实施例的晶体培养用坩埚10的结构之外,还在保持部12的作为主馏出物凝缩部16侧的上部侧具备蒸馏用填充物42。

[0096] 该蒸馏用填充物42的表面积较大,由惰性材质构成,例如作为该材质可以举出石英玻璃等。蒸馏用填充物42的截面形状在图7中是大致圆形,但并不限定于该形状。蒸馏用填充物42也能够使用其它的惰性材料,但在使用密度比填充于保持部12的原料的密度高的材料的情况下,需要用于将蒸馏用填充物42预先保持于原料的上部的机构,例如可以举出插入台等方法。

[0097] 具备蒸馏用填充物42以外的结构与第1实施例的晶体培养用坩埚10大致相同,从而省略详细说明。

[0098] 在使用该晶体培养用坩埚10A进行初级馏出物24的回收工序以及主馏出物回收工

序时,蒸馏用填充物42的接近保持部12的部分的温度变高,以使随着靠近蒸馏用填充物42的上端、即主馏出物凝缩部16而温度变低的方式进行加热器控制部106的设定。

[0099] 以下,以与实施例1的不同点为中心对晶体培养的一系列工序进行说明。

[0100] 首先,准备图7所示那样的晶体培养用坩埚10A。作为该晶体培养用坩埚10A的蒸馏用填充物42,准备多个石英玻璃制的短管。

[0101] 在向准备好的晶体培养用坩埚10A投入原料后,投入蒸馏用填充物42。

[0102] 接下来,在初级馏出物回收时,以使晶体培养用坩埚10A的晶体培养部18和保持部12成为600℃、蒸馏用填充物42上端成为480℃、主馏出物凝缩部16成为520℃、且初级馏出物回收部14成为480℃的方式设定加热器控制部106,并保持1小时。此外,在使用蒸馏用填充物42的本实施例中,由于蒸气朝初级馏出物回收部14的移动变慢,所以与实施例1中的初级馏出物回收工序相比,需要延长保持时间。

[0103] 接下来,在主馏出物回收时,以使晶体培养用坩埚10A的晶体培养部18、蒸馏用填充物42上端以及主馏出物凝缩部16成为480℃、保持部12成为600℃、且初级馏出物回收部14成为300℃的方式设定加热器控制部106,并保持10小时。之后的工序进行与实施例1相同的工序。

[0104] 通过辉光放电质谱法而得到的测定了晶锭的杂质质量的结果,作为易蒸发的杂质元素的Mg、Na、Zn、As以及作为难蒸发的杂质元素的Ti、Mn、O均为0.5ppm以下。若Si为5ppm以下,则与实施例1的晶体相比,得到更好的结果。

[0105] 本发明的晶体培养用坩埚的第2实施例中,也得到与上述的晶体培养用坩埚的第1实施例大致相同的效果。即,能够效率良好且充分地使原料20高纯度化,并且能够高效率地制造良好品质的半导体晶体。

[0106] 除此之外,在保持部12产生而上升了的蒸气因蒸馏用填充物42再次凝缩而成为液体,并因重力的作用而下降。而且,在下降的中途,因保持部12的高温而再次蒸发。这样,能够反复地产生原料20的蒸发与液化。由于蒸馏中的杂质的分离作用在气体与液体的相变化时产生,所以蒸发与液化的次数越多则分离效率越高,从而能够得到更加高纯度的晶体培养用的主馏出物。

[0107] <第3实施例>

[0108] 使用图8对本发明的晶体培养用坩埚的第3实施例进行说明。

[0109] 图8是本发明的第3实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0110] 如图8所示,本发明的第3实施例中的晶体培养用坩埚10B除第1实施例的晶体培养用坩埚10的结构之外,还在初级馏出物回收部14的上部的直管部13A具备同轴冷阱52。

[0111] 该同轴冷阱52具备:用于有效果地除去沸点较低的杂质、例如水、臭化硅等的阱部53;以及用于对该阱部53进行冷却的冷却部54。通过将该同轴冷阱52的阱部53冷却至0℃以下,能够有效果地除去沸点较低的杂质、例如水、臭化硅等。

[0112] 同轴冷阱52以外的结构与第1实施例的晶体培养用坩埚10大致相同,从而省略详细说明。

[0113] 以下,以与实施例1的不同点为中心对晶体培养的一系列工序进行说明。

[0114] 首先,准备图8所示那样的晶体培养用坩埚10B。

[0115] 在向准备好的晶体培养用坩埚10B的保持部12投入原料后,在初级馏出物回收工

序中,以使晶体培养用坩埚10B的晶体培养部18、保持部12以及主馏出物凝缩部16成为600℃、且初级馏出物回收部14成为480℃的方式设定加热器控制部106,并且以使同轴冷阱52的阱部53成为负20℃的方式控制冷却部54的温度,并保持30分钟。

[0116] 随着进行工序而在同轴冷阱52的阱部53积蓄了白色的固体,但其量是覆盖壁面的程度。

[0117] 接下来,进入主馏出物回收工序,以使晶体培养用坩埚10B的晶体培养部18与主馏出物凝缩部16成为480℃、保持部12成为600℃、且初级馏出物回收部14成为300℃的方式设定加热器控制部106,并且以使同轴冷阱52的阱部53成为负20℃的方式控制冷却部54的温度,并保持5小时。该期间也继续在同轴冷阱52的阱部53积蓄白色固体。之后进行与实施例1相同的工序。

[0118] 通过辉光放电质谱法而得到的测定了晶锭的杂质量的结果,作为易蒸发的杂质元素的Mg、Na、Zn、As以及作为难蒸发的杂质元素的Ti、Mn均为1ppm以下。并且,0为0.5ppm以下, Si为5ppm以下。

[0119] 本发明的晶体培养用坩埚的第3实施例中,也得到与上述的晶体培养用坩埚的第1实施例大致相同的效果。即,能够效率良好且充分地使原料20高纯度化,并且能够高效率地制造良好品质的半导体晶体。

[0120] 除此之外,利用同轴冷阱52能够有效果地除去沸点较低的杂质、例如水、氯化硅等,从而能够实现培养的晶体的杂质浓度的进一步的减少。

[0121] <第4实施例>

[0122] 使用图9对本发明的晶体培养用坩埚的第4实施例进行说明。

[0123] 图9是本发明的第4实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0124] 如图9所示,本发明的第4实施例的晶体培养用坩埚10C除第1实施例的晶体培养用坩埚10的结构之外,还在初级馏出物回收部14的旁侧具备并列冷阱56。

[0125] 该并列冷阱56配置于初级馏出物回收部14的旁侧,具有:其一端与直管部13B连接的并列管57;与并列管57的另一端连接的阱部58;以及用于对该阱部58进行冷却的冷却部59。

[0126] 并列冷阱56以外的结构与第1实施例的晶体培养用坩埚10大致相同,从而省略详细说明。

[0127] 以下,以与实施例1的不同点为中心对晶体培养的一系列工序进行说明。

[0128] 首先,准备图9所示那样的晶体培养用坩埚10C。

[0129] 在向准备好的晶体培养用坩埚10C的保持部12投入原料后,在初级馏出物回收工序中,以使晶体培养用坩埚10C的晶体培养部18、保持部12以及主馏出物凝缩部16成为600℃、且初级馏出物回收部14成为480℃的方式设定加热器控制部106,并且以使并列冷阱56的阱部58成为负40℃的方式控制冷却部59的温度,并保持30分钟。

[0130] 随着进行工序而在并列冷阱56的阱部58积蓄了白色的固体,但其量是覆盖壁面的程度。

[0131] 接下来,进入主馏出物回收工序,以使晶体培养用坩埚10C的晶体培养部18与主馏出物凝缩部16成为480℃、保持部12成为600℃、且初级馏出物回收部14成为300℃的方式设定加热器控制部106,并且以使并列冷阱56的阱部58成为负40℃的方式控制冷却部59的温

度,并保持5小时。该期间也继续在并列冷阱56的阱部58积蓄白色固体。之后进行与实施例1相同的工序。

[0132] 通过辉光放电质谱法而得到的测定了晶锭的杂质量的结果,作为易蒸发的杂质元素的Mg、Na、Zn、As以及作为难蒸发的杂质元素的Ti、Mn均为1ppm以下。并且,O为0.3ppm以下,Si为3ppm以下。

[0133] 本发明的晶体培养用坩埚的第4实施例中,也得到与上述的晶体培养用坩埚的第1实施例大致相同的效果。即,能够效率良好且充分地使原料20高纯度化,并且能够高效率地制造良好品质的半导体晶体。

[0134] 除此之外,通过将并列冷阱56冷却至0℃以下,能够与实施例3相同,有效果地除去沸点较低的杂质、例如水、氯化硅等。

[0135] 并且,通过在初级馏出物回收部14的旁侧设置并列冷阱56,能够抑制从加热炉104受到上升了的高温空气的影响,从而更加容易降低并列冷阱56的温度。因而,能够提高沸点较低的杂质的回收率,即使在冷却部59的性能较低的情况下也能够使之动作,从而能够实现培养的晶体的杂质浓度的进一步的减少。

[0136] <第5实施例>

[0137] 使用图10对本发明的晶体培养用坩埚的第5实施例进行说明。

[0138] 图10是本发明的第5实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0139] 如图10所示,本发明的第5实施例的晶体培养用坩埚10D具备还具有区域精制部62和可动加热器64的晶体培养部61,来代替第1实施例的晶体培养用坩埚10的晶体培养部18。

[0140] 如图10所示,本实施例的晶体培养用坩埚10D在晶体培养部61具有用于进行区域精制的粗区域精制部62,在纵向设置而进行了主馏出物回收后,横置而利用可动加热器64进行加热,由此能够进行区域精制。

[0141] 晶体培养部61以外的结构与第1实施例的晶体培养用坩埚10大致相同,从而省略详细说明。

[0142] 以下,以与实施例1的不同点为中心对晶体培养的一系列工序进行说明。

[0143] 在使用图10所示那样的晶体培养用坩埚10D进行直至主馏出物回收工序后,将晶体培养用坩埚10D整体的温度渐冷至40℃以下,并从加热炉104将其取出。

[0144] 之后,横向放置晶体培养用坩埚10D,以使可动加热器64的温度成为600℃的方式进行设定。在可动加热器64的温度成为600℃后,对晶体培养部61的区域精制部62的前端(图10右侧)进行加热而使内部的固体熔融,并使可动加热器64逐渐地向图10的左方移动而使内容物均匀地展开。而且,使可动加热器64以每小时2mm的速度从端移动至另一端,多次反复而进行区域精制。最后,使可动加热器64以每小时0.5mm的速度移动而培养晶体。

[0145] 通过辉光放电质谱法而得到的测定了晶锭的杂质量的结果,作为易蒸发的杂质元素的Mg、Na、Zn以及作为难蒸发的杂质的Ti、Mn、O均为0.5ppm以下。Si为3ppm以下。但是,As为1ppm以下。

[0146] 本发明的晶体培养用坩埚的第5实施例中,也得到与上述的晶体培养用坩埚的第1实施例大致相同的效果。即,能够效率良好且充分地使原料20高纯度化,并且能够高效率地制造良好品质的半导体晶体。

[0147] 除此之外,能够使蒸馏了的原料不与外界接触地用于区域精制,从而非常适于使

更高纯度的晶体培养的情况。

[0148] 此外,在固体与液体之间的相变化时,As容易被溴化砷的固体侧获取,从而在区域精制中难以将其除去,从而优选在蒸馏工序中预先充分将其除去。

[0149] <第6实施例>

[0150] 使用图11对本发明的晶体培养用坩埚的第6实施例进行说明。

[0151] 图11是本发明的第6实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0152] 如图11所示,本发明的第6实施例的晶体培养用坩埚10E除第1实施例的晶体培养用坩埚10的结构之外,还在晶体培养部71的下部具备晶种产生部72。

[0153] 如图11所示,该晶种产生部72是配置于晶体培养部71的下部的较细的管状的部分。

[0154] 晶种产生部72以外的结构与第1实施例的晶体培养用坩埚10大致相同,从而省略详细说明。

[0155] 以下,以与实施例1的不同点为中心对晶体培养的一系列工序进行说明。

[0156] 在使用图11所示那样的晶体培养用坩埚10E进行直至主馏出物回收工序后,在晶种产生部72到达保持部12的位置之前,使用晶体培养装置100的升降装置108使晶体培养用坩埚10E上升。

[0157] 接下来,使用升降装置108使晶体培养用坩埚10E下降,并从晶体培养用坩埚10E的下部对液体状的主馏出物进行冷却而使之凝固。晶体培养用坩埚10E的下降速度为每小时0.1~2mm。

[0158] 所得到的晶锭大多是单晶体,即使在存在晶体界面的情况下,在从晶锭的上端观察的情况下可见的晶体的个数也是3个以下。

[0159] 本发明的晶体培养用坩埚的第6实施例中,也得到与上述的晶体培养用坩埚的第1实施例大致相同的效果。即,能够效率良好且充分地使原料20高纯度化,并且能够高效率地制造良好品质的半导体晶体。

[0160] 除此之外,由于具备晶种产生部72,所以若在晶体培养时在该晶种产生部72产生晶种,则最大培养了的晶体进入晶体培养部71,并以此为基点而进一步进行晶体培养,由此能够更加可靠地得到单晶体。

[0161] <第7实施例>

[0162] 使用图12对本发明的晶体培养用坩埚的第7实施例进行说明。

[0163] 图12是本发明的第7实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0164] 如图12所示,本发明的第7实施例中的晶体培养用坩埚10F除第1实施例的晶体培养用坩埚10的结构之外,还在晶体培养部73的下部具备晶种选择部76,并在该晶种选择部76的下部具备晶种产生部74。

[0165] 晶种选择部76是设于晶体培养部73的下部的较细的管状的部分,晶种产生部74是设于晶种选择部76的下部的直径比晶种选择部76的直径粗的管状的部分。

[0166] 晶种选择部76及晶种产生部74以外的结构与第1实施例的晶体培养用坩埚10大致相同,从而省略详细说明。

[0167] 以下,以与实施例1的不同点为中心对晶体培养的一系列工序进行说明。

[0168] 在使用图12所示那样的晶体培养用坩埚10F进行直至主馏出物回收工序后,在晶

种产生部74到达保持部12的位置之前,使用晶体培养装置100的升降装置108使晶体培养用坩埚10F上升。

[0169] 接下来,使用升降装置108使晶体培养用坩埚10F下降,并从晶体培养用坩埚10F的下部对液体状的主馏出物进行冷却而使之凝固。晶体培养用坩埚10F的下降速度为每小时0.1~2mm。

[0170] 所得到的晶锭在大多情况下是单晶体,即使在存在晶体界面的情况下,在从晶锭的上端观察的情况下可见的晶体的个数也是2个以下。

[0171] 本发明的晶体培养用坩埚的第7实施例中,也得到与上述的晶体培养用坩埚的第1实施例大致相同的效果。即,能够效率良好且充分地使原料20高纯度化,并且能够高效率地制造良好品质的半导体晶体。

[0172] 除此之外,在晶体培养时在晶种产生部74产生的晶种并不限定于1种,但通过设置较细的晶种选择部76,能够仅将到达晶种选择部76的下端的晶种引导至晶体培养部73,由此能够更加提高所得到的晶锭成为单晶体的可能性。

[0173] <第8实施例>

[0174] 使用图13对本发明的晶体培养用坩埚的第8实施例进行说明。

[0175] 图13是本发明的第8实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0176] 如图13所示,本发明的第8实施例的晶体培养用坩埚10G除第1实施例的晶体培养用坩埚10的结构之外,还在晶体培养部81的下部具备冷却棒82。

[0177] 如图13所示,该冷却棒82是与晶体培养部81的下端连接的部分,其设为在晶体培养时用于更加可靠地进行晶体培养部81的下端的冷却。

[0178] 冷却棒82以外的结构与第1实施例的晶体培养用坩埚10大致相同,从而省略详细说明。

[0179] 以下,以与实施例1的不同点为中心对晶体培养的一系列工序进行说明。

[0180] 在使用图13所示那样的晶体培养用坩埚10G进行直至主馏出物回收工序后,在冷却棒82到达保持部12的位置之前,使用晶体培养装置100的升降装置108使晶体培养用坩埚10G上升。

[0181] 接下来,使用升降装置108使晶体培养用坩埚10G下降,并从晶体培养用坩埚10G的下部对液体状的主馏出物进行冷却而使之凝固。晶体培养用坩埚10G的下降速度为每小时0.1~2mm。

[0182] 所得到的晶锭大多是单晶体,即使在存在晶体界面的情况下,在从晶锭的上端观察的情况下可见的晶体的个数也是3个以下。

[0183] 本发明的晶体培养用坩埚的第8实施例中,也得到与上述的晶体培养用坩埚的第1实施例大致相同的效果。即,能够效率良好且充分地使原料20高纯度化,并且能够高效率地制造良好品质的半导体晶体。

[0184] 除此之外,通过具备冷却棒82,能够容易维持晶体培养部81的下部与上部处的温度梯度,从而能够更加可靠地得到晶体界面较少的晶锭。

[0185] <第9实施例>

[0186] 使用图14对本发明的晶体培养用坩埚的第9实施例进行说明。

[0187] 图14是本发明的第9实施例中的晶体培养用坩埚的构造的简图。

[0188] 如图14所示,本发明的第9实施例的晶体培养用坩埚10H与第1实施例的晶体培养用坩埚10相比,主馏出物凝缩部96成为不具有下凸的构造的构造。

[0189] 如图14所示,本实施例的晶体培养用坩埚10H不具有主馏出物凝缩部96用于将主馏出物引导至晶体培养部91的下凸的构造,代替地以如下方式配置保持部92和主馏出物凝缩部96:通过在蒸馏时斜向地配置晶体培养用坩埚10H,而由主馏出物凝缩部96凝缩了的主馏出物因重力在管路97通过而被引导至晶体培养部91。

[0190] 以下,以与实施例1的不同点为中心对晶体培养的一系列工序进行说明。

[0191] 准备具备图14所示那样的晶体培养用坩埚10H和构成为能够变更设置角度的加热炉的晶体培养装置。将该准备好的晶体培养用坩埚10H斜向地插入、固定于加热炉,进行初级馏出物回收工序以及主馏出物回收工序。此时的温度设定条件是与实施例1相同的条件。

[0192] 之后,使晶体培养用坩埚10H的配置为纵向,进行晶体培养。

[0193] 通过辉光放电质谱法而得到的测定了晶锭的杂质质量的结果,作为易蒸发的杂质元素的Mg、Na、Zn、As以及作为难蒸发的杂质元素的Ti、Mn、O均为1ppm以下。Si为10ppm以下。

[0194] 并且,晶锭的内部基本是单晶体,偶尔可见多个晶体核同时培养所产生的晶体界面,但该情况下,在从晶锭的上端观察的情况下可见的晶体的个数也是5个以下。

[0195] 本发明的晶体培养用坩埚的第9实施例中,也得到与上述的晶体培养用坩埚的第1实施例大致相同的效果。即,能够效率良好且充分地使原料20高纯度化,并且能够高效率地制造良好品质的半导体晶体。

[0196] <其它方式>

[0197] 此外,本发明并不限于上述的实施例,能够有各种变形、应用。上述的实施例是为了容易理解本发明而详细地进行说明的实施例,并不限于具备所说明的所有结构。并且,也能够将某实施例的结构的一部分置换为其它实施例的结构,并且,也能够某实施例的结构的基础上增加其它实施例的结构。并且,也能够对于各实施例的结构的一部分进行其它结构的追加、删除、置换。

[0198] 例如,上述实施例中对具备主馏出物凝缩部的情况进行了说明,但也能够使用没有主馏出物凝缩部的晶体培养用坩埚。但是,该情况下,主馏出物的一部分向初级馏出物回收部转移,从而向晶体培养部的主馏出物的回收效率与具备主馏出物凝缩部的晶体培养用坩埚相比难以较高。因此,优选使用具备主馏出物凝缩部的晶体培养用坩埚。

[0199] 另外,上述实施例中作为要培养的晶体举例表示了溴化铊,但要培养的晶体并不限于此,例如本发明也能够应用于碲化镉、镉-锌-碲化物、碲化镓等的各种晶体的培养。

[0200] 符号的说明

[0201] 10、10A、10B、10C、10D、10E、10F、10G、10H—晶体培养用坩埚,12、92—保持部,13、13A、13B—直管部,14—初级馏出物回收部,15、17、97—原料蒸气的流动,16、96—主馏出物凝缩部,18、61、71、73、81、91—晶体培养部,20—原料,24—初级馏出物,26—凝缩原料,28—原料熔液,30—主馏出物,42—蒸馏用填充物,52—同轴冷阱,53—阱部,54—冷却部,56—并列冷阱,57—并列管,58—阱部,59—冷却部,62—区域精制部,64—可动加热器,72、74—晶种产生部,76—晶种选择部,82—冷却棒,100—晶体培养装置,102—加热器,104—加热炉,106—加热器控制部,108—升降装置,109—支柱,110—真空排气装置,112—真空排气管。

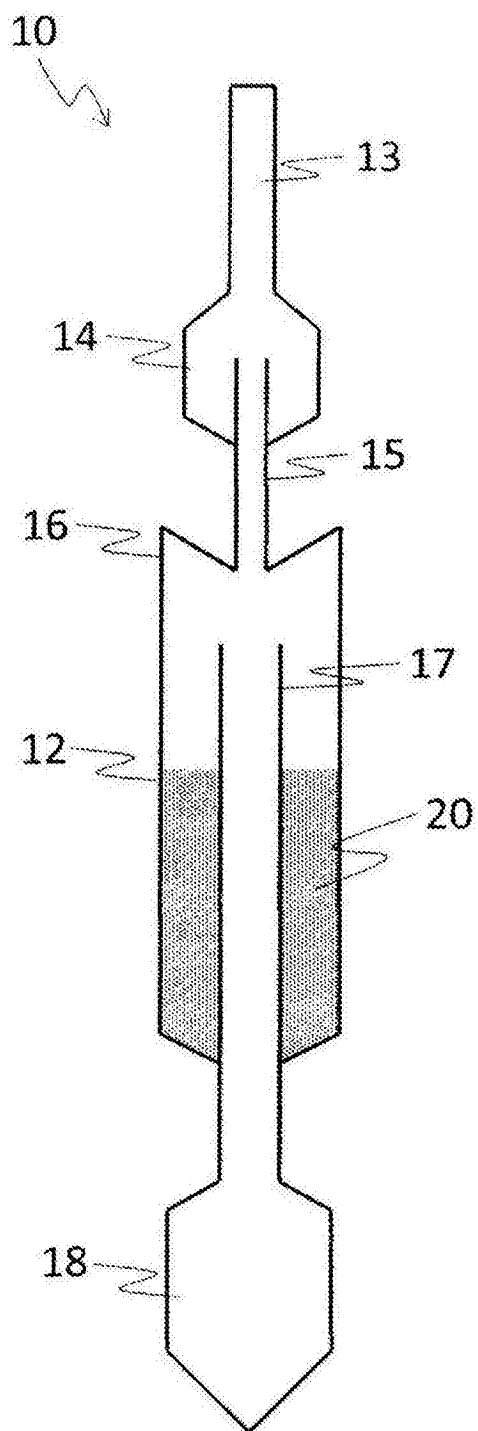


图1

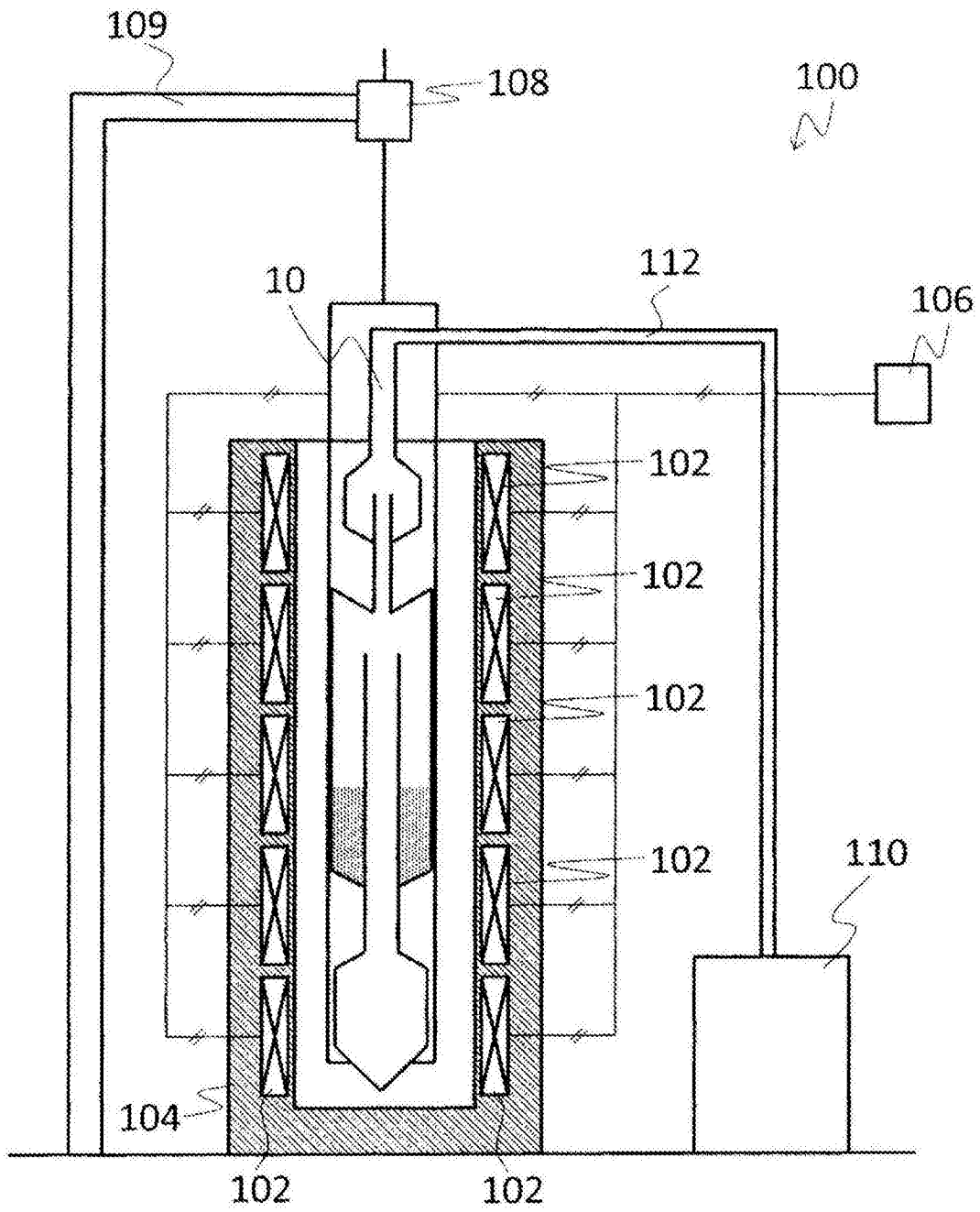


图2

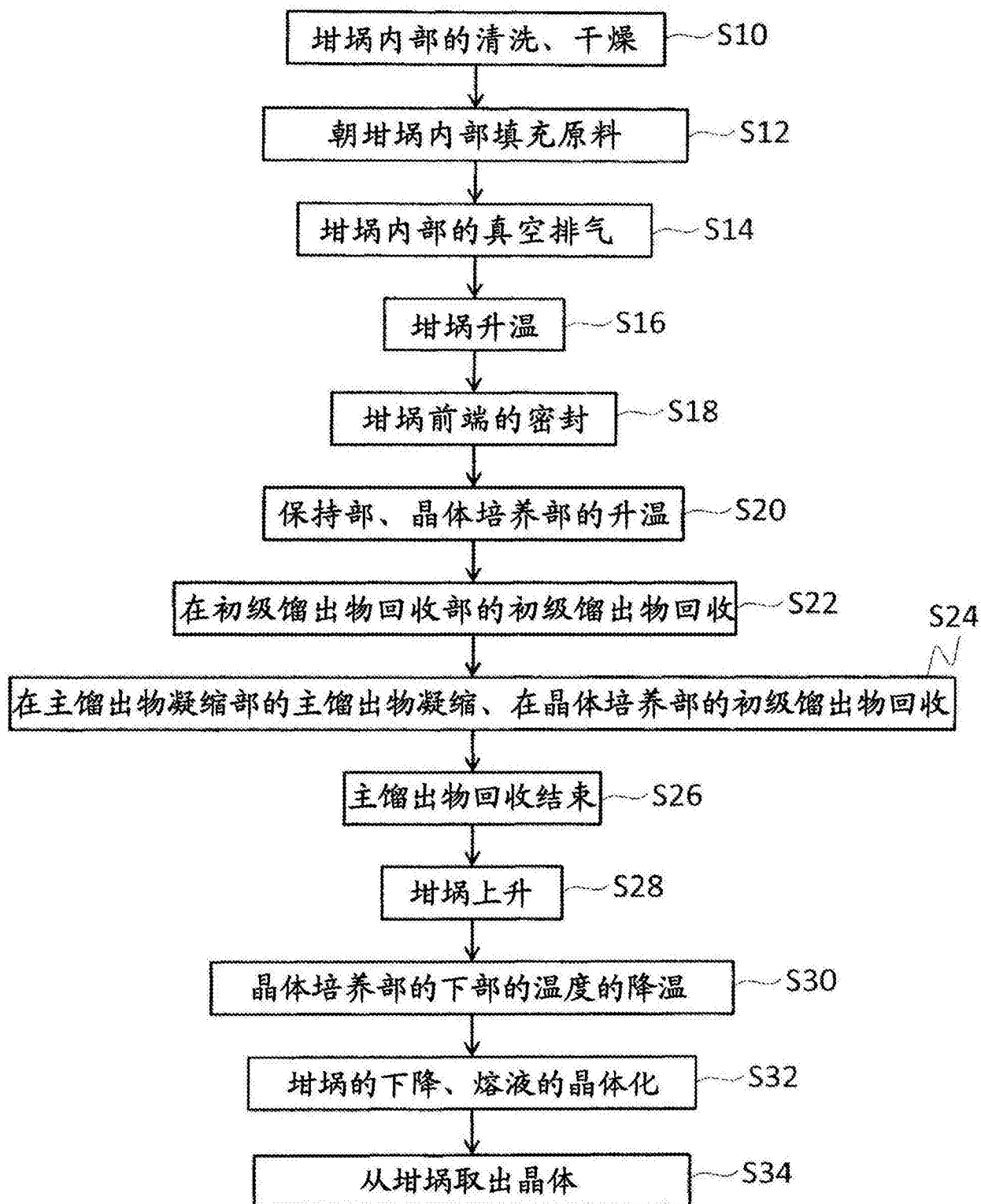


图3

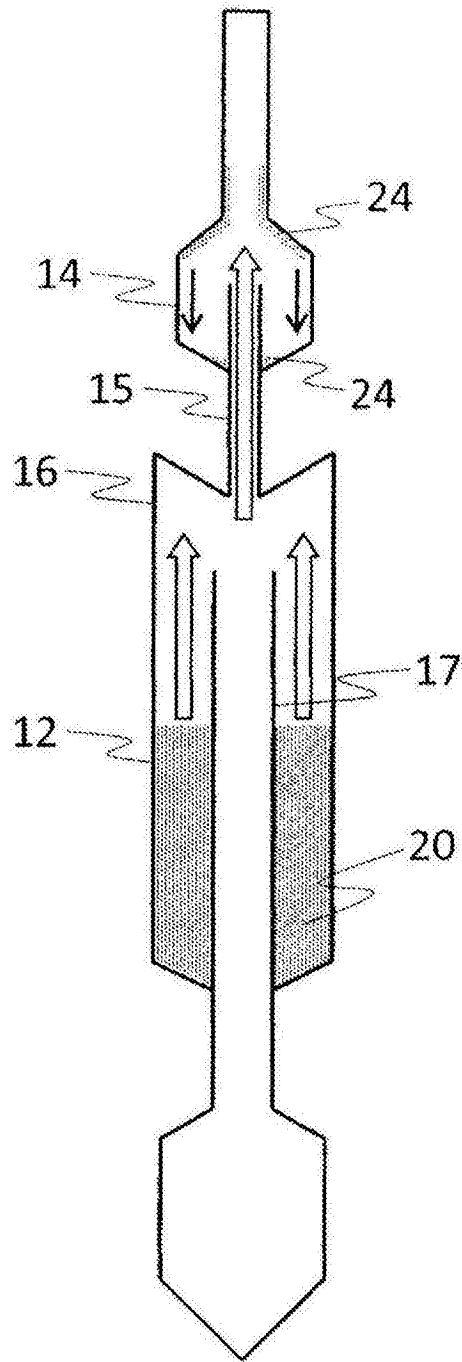


图4

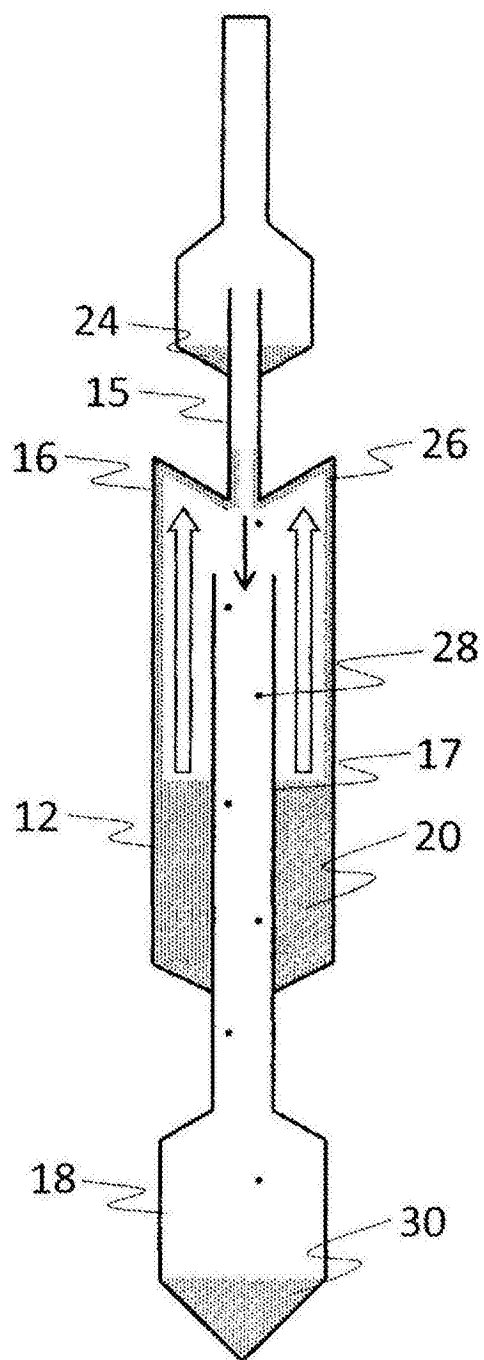


图5

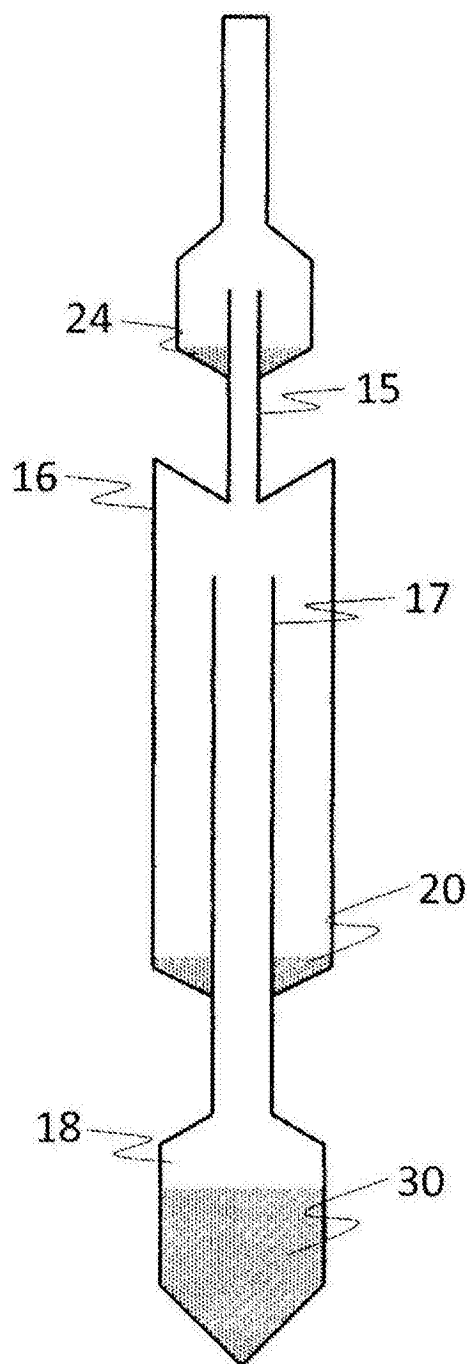


图6

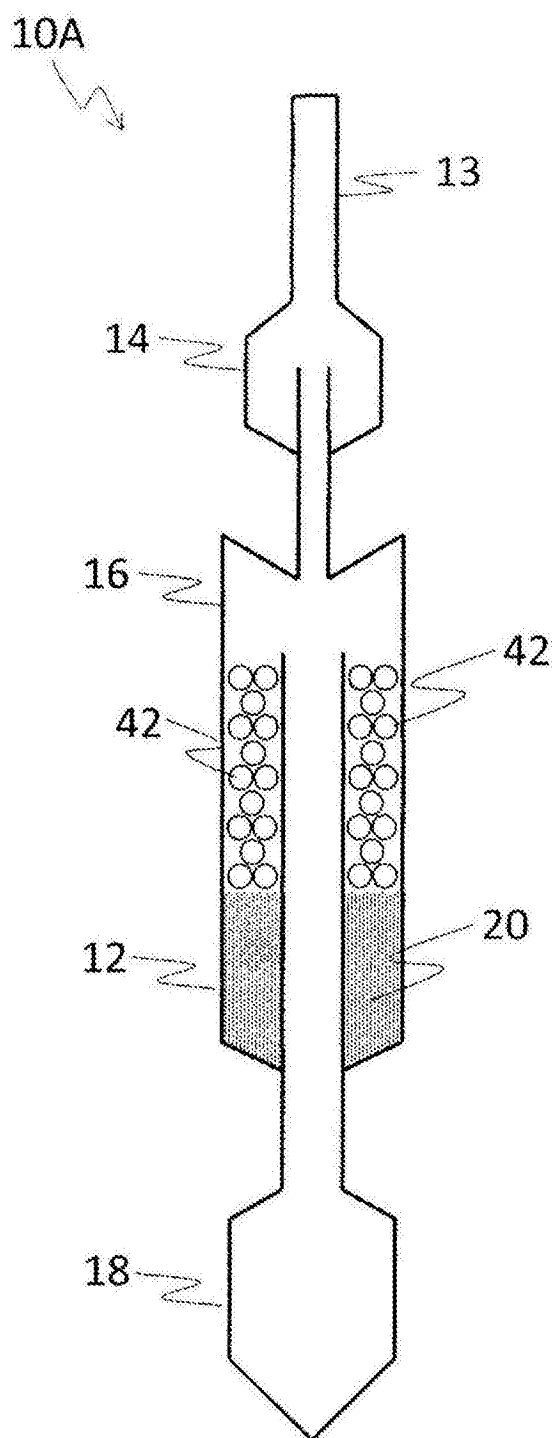


图7

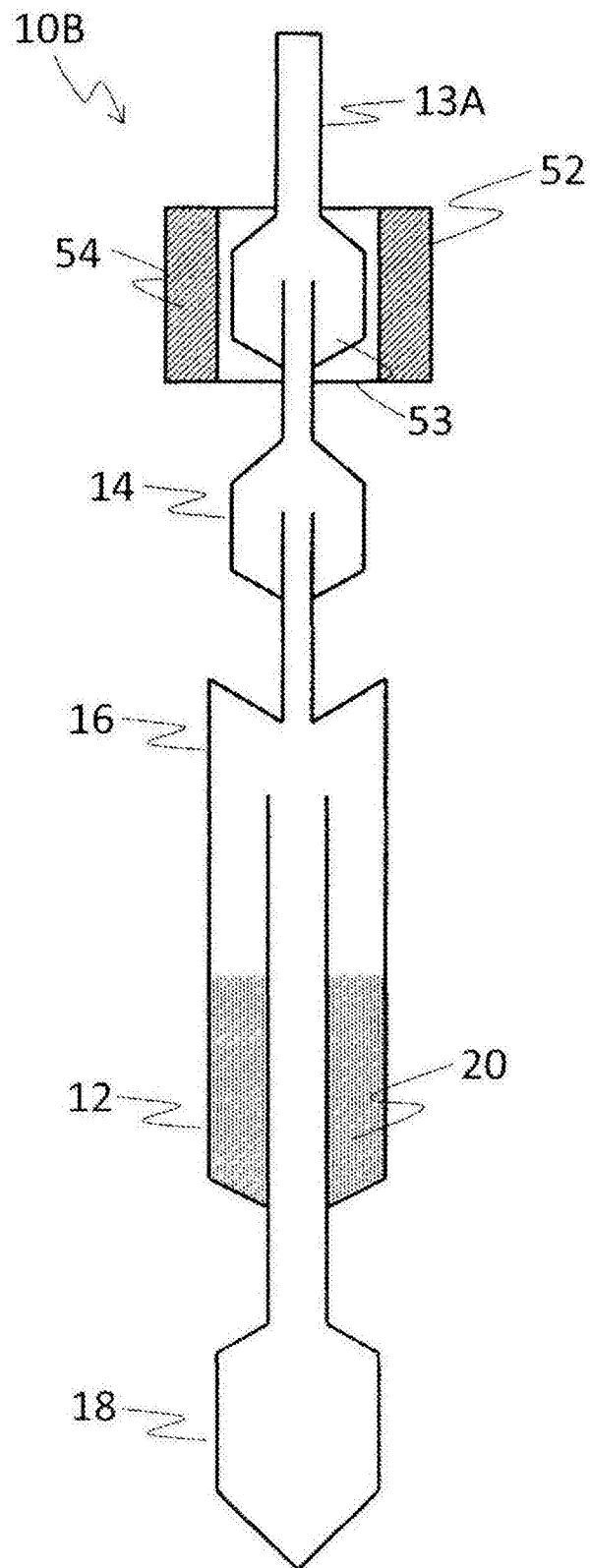


图8

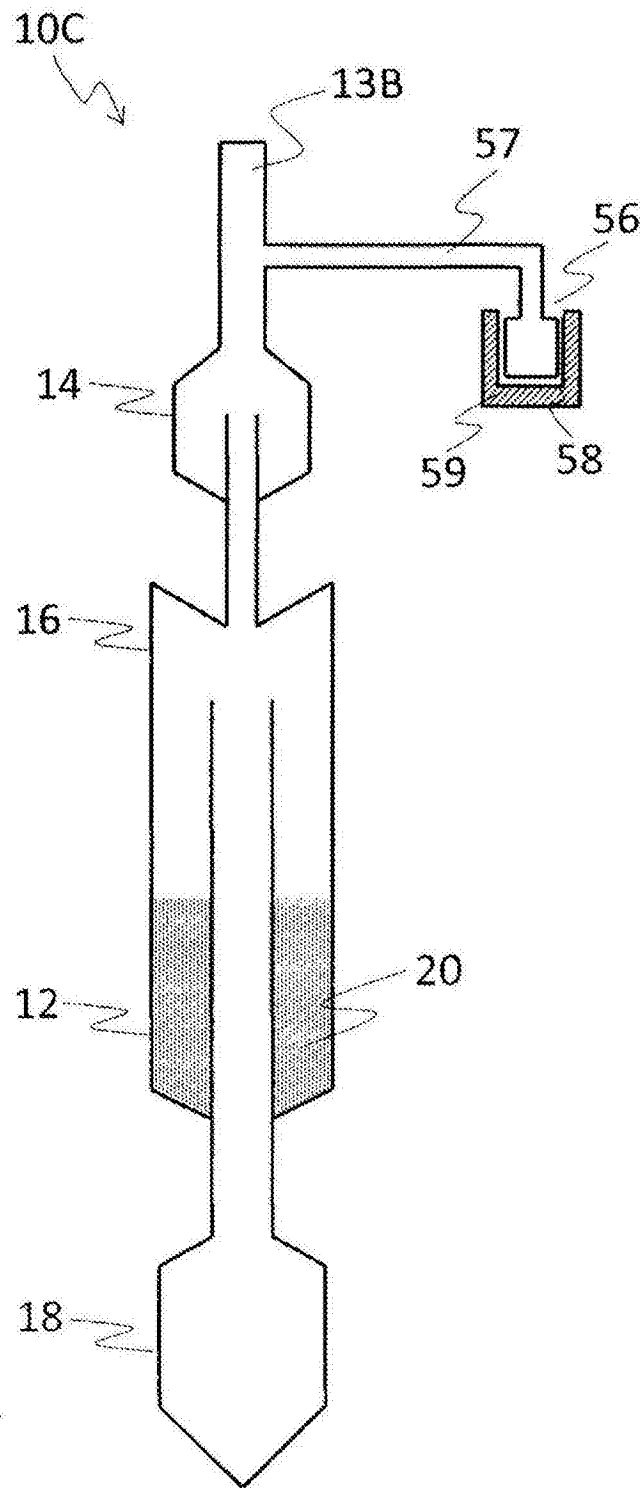


图9

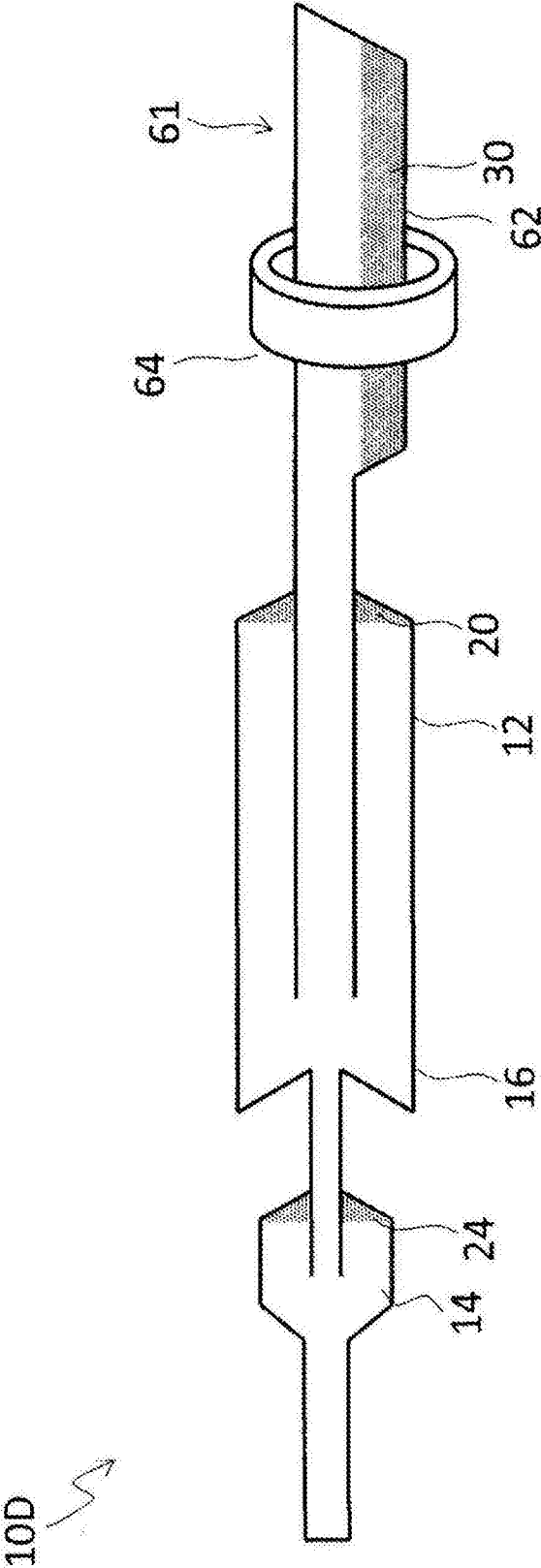


图10

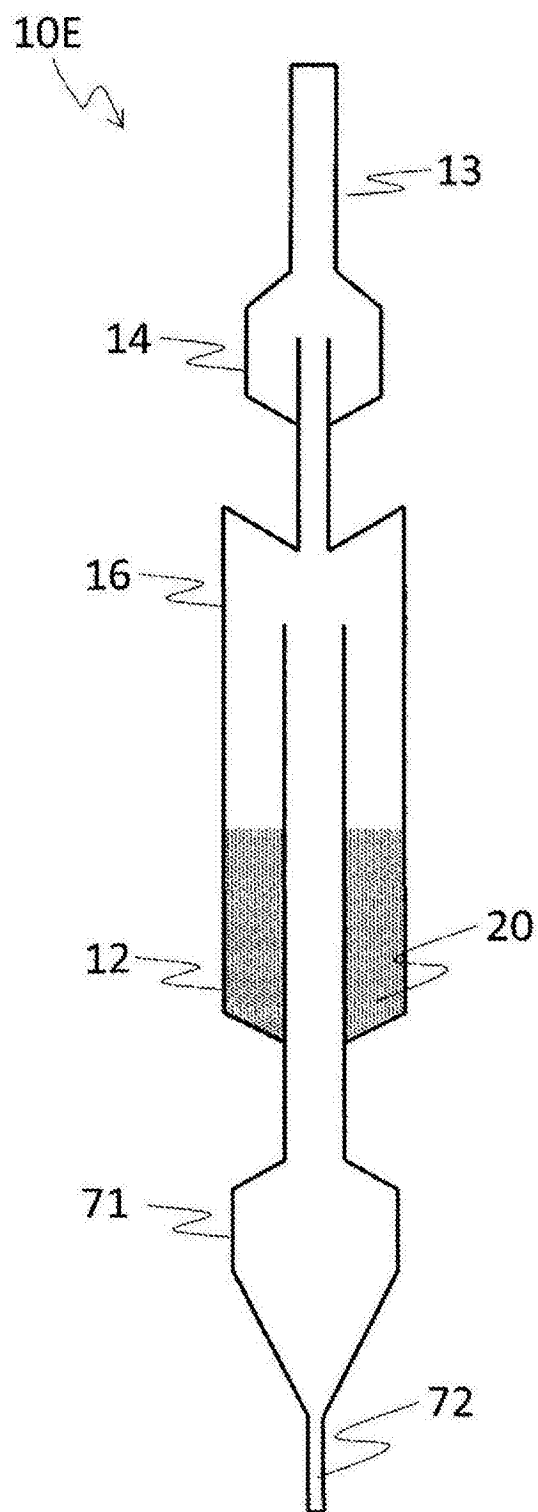


图11

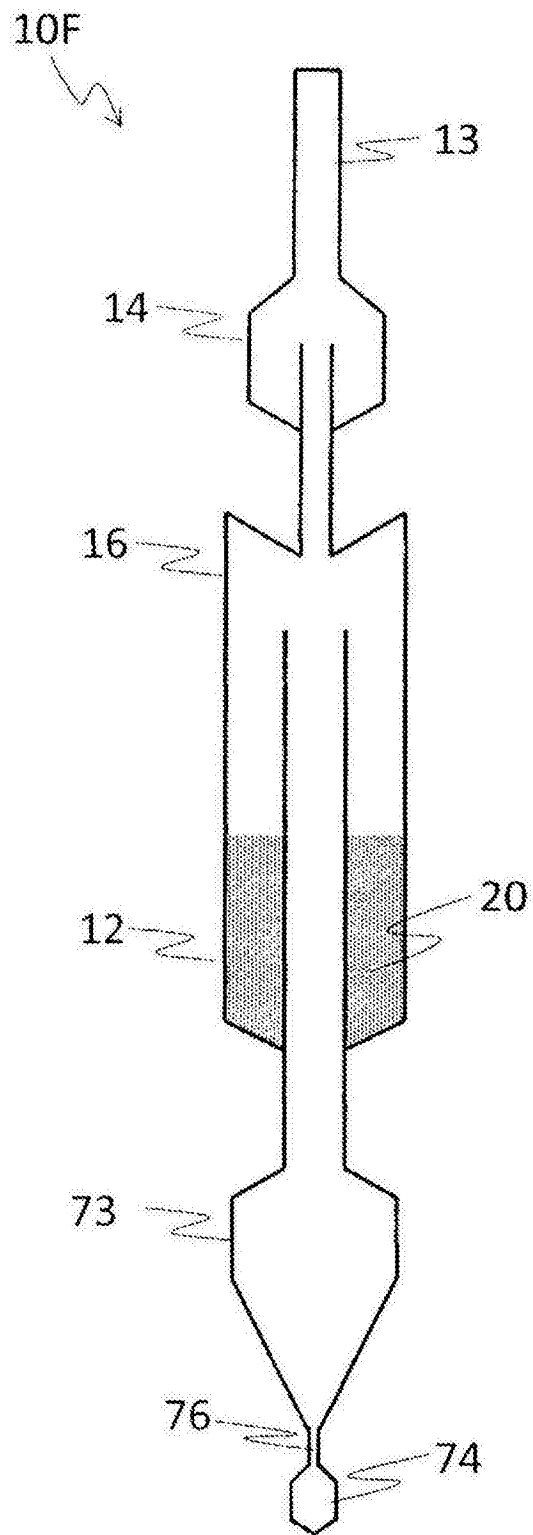


图12

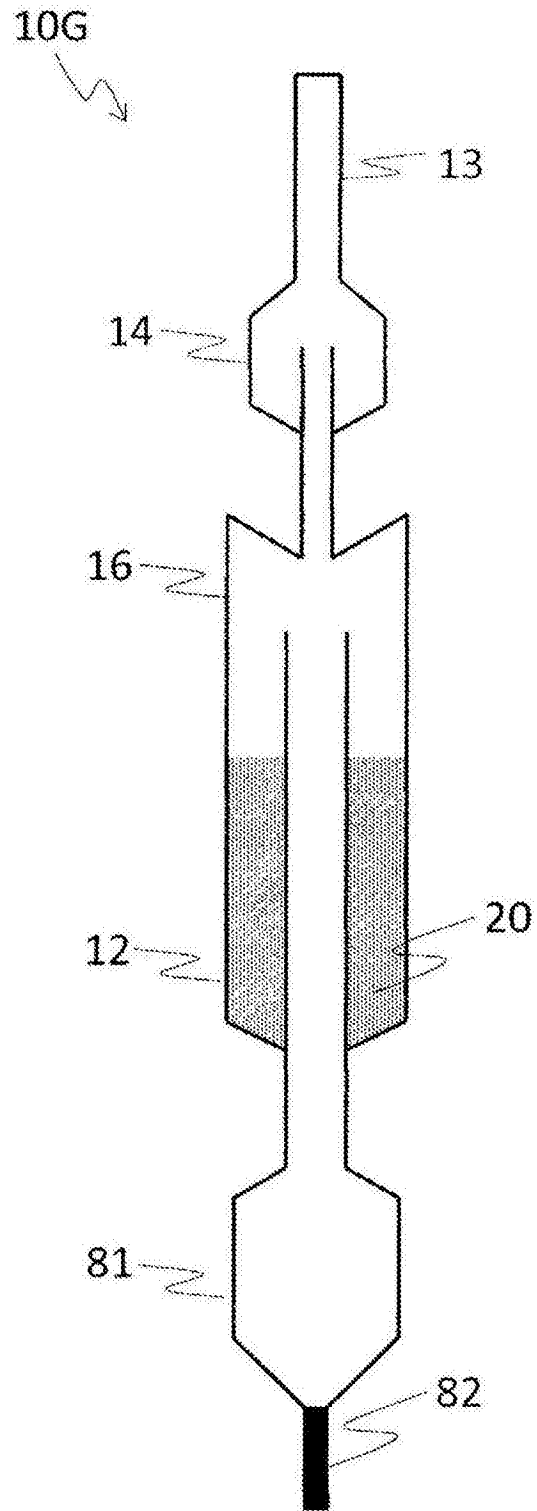


图13

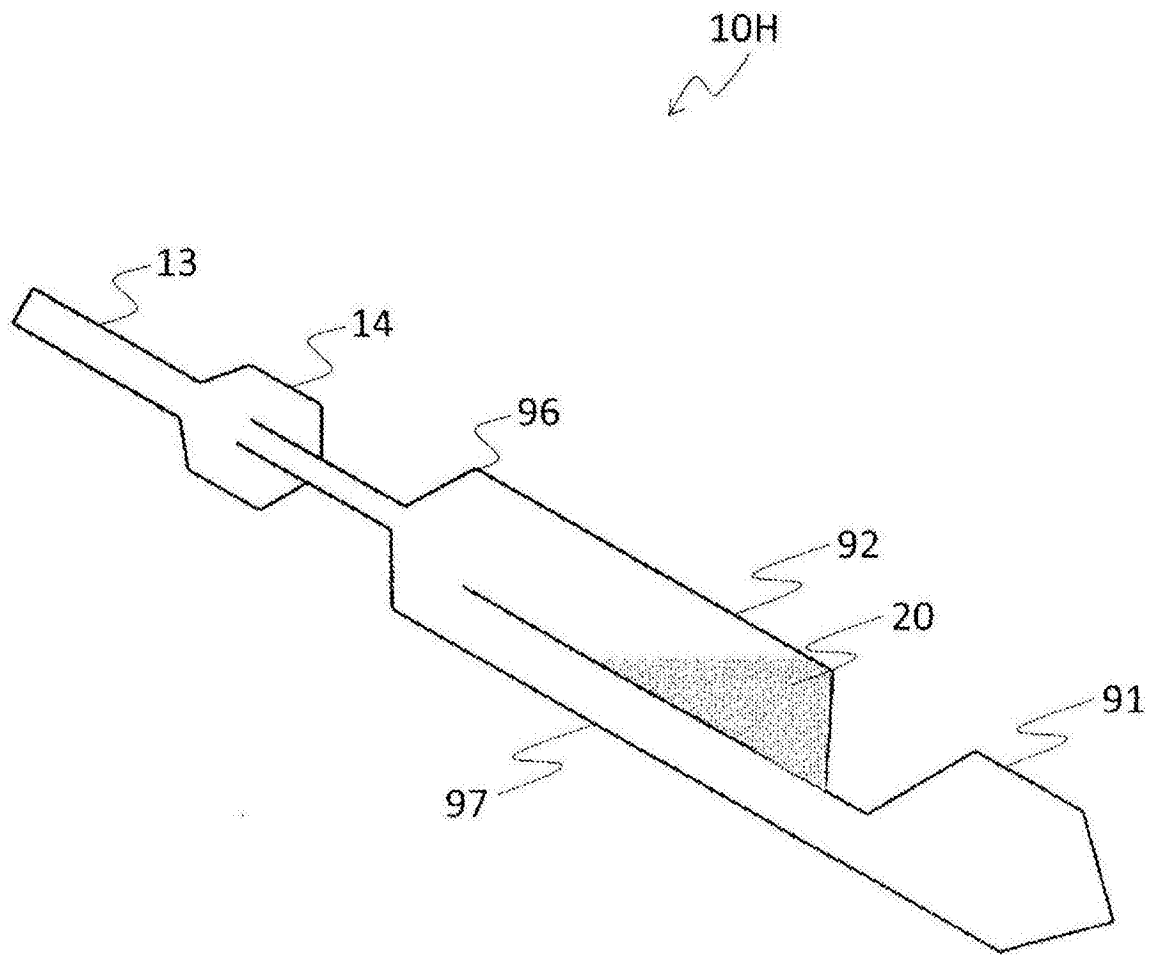


图14