

明 細 書

発明の名称：

G a A s 単結晶の製造方法およびG a A s 単結晶ウェハ

技術分野

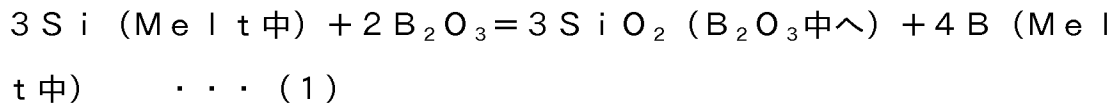
[0001] 本発明は、縦型ボート法によるG a A s 単結晶の製造方法およびG a A s 単結晶ウェハに関し、特に、高いキャリア濃度を有し、かつ、高い結晶性を有するG a A s 単結晶の製造方法およびG a A s 単結晶ウェハに関する。

背景技術

[0002] G a A s（ガリウム砒素）デバイスの素材であるG a A s 単結晶ウェハは、G a A s 単結晶インゴットを厚さ数百 μ mのウェハ上に切断（スライシング）し、研磨工程などを経て製造される。シリコン（S i）を不純物として添加したS i ドープn型G a A s 単結晶ウェハは、D V Dなどのレーザー用の基板や発光ダイオード（L E D）などの発光素子用の基板として用いられている。

[0003] ここで、G a A s 単結晶インゴットの製造方法として、縦型温度傾斜法（V G F法）や縦型ブリッジマン法（V B法）といった縦型ボート法が知られている。縦型ボート法は、るつぼの底部に種結晶を配置し、その種結晶の上層に単結晶の原料融液と封止剤の液体を配置して、当該るつぼを所定の温度分布から冷却することにより、原料融液の下部から上方に向けて結晶を成長させる方法である。縦型温度傾斜法（V G F法）の場合、温度そのものを降温し、縦型ブリッジマン法（V B法）の場合、当該るつぼを所定の温度分布内で相対的に移動させる。S i ドープG a A s 単結晶インゴットを製造する場合には、G a A s 融液中にS iを添加する。

[0004] この方法では、揮発成分であるA sがインゴットから解離するのを防ぐ目的などのため、封止剤としてB₂O₃（酸化ホウ素）を用いる。結晶成長中、G a A s 融液と液体B₂O₃との界面では、以下の反応式による酸化還元反応が起きることが知られている。



上記反応式（１）は単結晶成長開始時にはほぼ平衡状態に達し、単結晶成長中はノーマルフリージングによる偏析現象によるＳｉのＧａＡｓ融液への濃縮が起こっているものと考えられる。

[0005] ここで、上記反応式（１）が右辺側に進行すると、ＧａＡｓ融液にはＳｉが減少する一方、液体封止剤からＧａＡｓ融液へホウ素（Ｂ）が混入することとなる。ホウ素の発生は、スカムと称される砒化ホウ素を主体とした異物の発生につながり、このスカムが原因となり、ＧａＡｓの単結晶化が妨げられたり、スリップ転位および伝播転位が発生したりして、ＧａＡｓ単結晶の品質を下げる。

[0006] 特許文献１には、封止剤としてＢ₂Ｏ₃中に予めシリコン酸化物を添加したものをを用いることで、上記反応式（１）の平衡を左辺側にした状態で結晶成長を進める技術が記載されている。また、特許文献２には、均一なキャリア濃度分布を有するＳｉドーピングＧａＡｓ単結晶を製造するため、結晶成長中に液体封止剤を攪拌する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開平３－５７０７９号公報

特許文献２：特開２０００－１０９４００号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 縦型ボート法は原料融液の下部から上方に向けて結晶を成長させるため、結晶に取り込まれなかった不純物は融液中に濃縮される。ここで、キャリア濃度を高めるべくＧａＡｓ融液中に添加するドーパントのＳｉ（つまり、ＧａＡｓ原料とともに投入するＳｉ結晶）を多量にすると、上記反応式（１）の平衡が右辺側に進行し、ＧａＡｓ融液中にホウ素（Ｂ）が多量に移動する

ため、結晶成長が進み不純物の濃縮が進むにつれて砒化ホウ素の発生も進行し、高い結晶性を得ることができなくなる。つまり、GaAs単結晶ではキャリア濃度と結晶性が二律背反の関係にある。現在多く使用されるn型導電性のGaAsウェハは、 $1 \times 10^{18} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度を有するものが主流であるが、近年、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高いキャリア濃度を有する高キャリア濃度のGaAsウェハに対するニーズも高まっている。

[0009] 本発明者らは、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高いキャリア濃度を得るのに必要な量のSiを融液中に添加し、特許文献1および特許文献2の方法でSiドーピングGaAs単結晶を製造した。しかしながら、結晶成長の後半において $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高いキャリア濃度の領域が得られたとしても、Siの添加に伴い、インゴット中のB濃度が高くなりすぎ、上記のとおり結晶性が悪化してしまう、具体的には当該インゴットから得た $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高いキャリア濃度のウェハのエッチピット密度（EPD）が高いという問題があった。つまり、特許文献1および特許文献2の技術では、現在要求されているレベルでSi濃度とボロン濃度との関係（キャリア濃度と結晶性との関係）を両立できないことがわかった。

[0010] そこで本発明は、上記課題に鑑み、高いキャリア濃度を有し、かつ、高い結晶性を有するGaAs単結晶の製造方法およびGaAs単結晶ウェハを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] この目的を達成すべく本発明者らがさらに検討を行ったところ、GaAs単結晶の低転位化を目指す過程で、不純物としてのホウ素（B）の不純物硬化効果に着目した。不純物硬化とは固溶硬化ともよばれ、不純物原子が置換型あるいは格子間型として材料中に固溶すると、強度が増加する現象のことである。不純物効果は、固溶原子と転位との相互作用により転位を下げる効果がある。一般的にGaAsでは、Siによる不純物硬化効果が大きいことが知られている。しかし、本発明者らがさらに検討したところ、GaAsに適量のホウ素が含まれている場合も、Si程顕著ではないものの、不純物硬

化効果が認められることが判明した。そして、GaAs融液における砒化ホウ素の発生を抑制しつつ、ホウ素（B）の不純物硬化効果をも得て十分に低いEPDを実現するためには、GaAs単結晶中のB濃度を $1.9 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内となるように不純物量を制御すればよいことを見出した。そのために、上記反応式（1）の平衡に抗うように、高いSi濃度においてもB濃度を上記範囲内に収められるように結晶成長系の工夫を検討した。そして、本発明者らは、原料収容時にGaAs原料と封止剤となる酸化ホウ素原料との間に固体の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）を配置させることにより、上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] すなわち、上記課題に鑑み、本発明の要旨構成は以下の通りである。

（1）種結晶、不純物となるSi原料、GaAs原料、固体の二酸化ケイ素、および酸化ホウ素原料をるつぼ内に収容した状態で縦型ボート法を行い、GaAs単結晶を成長させることを特徴とするGaAs単結晶の製造方法。

[0013] （2）前記酸化ホウ素原料中には予め SiO_2 が添加されており、
前記酸化ホウ素原料中の SiO_2 のSi量および前記固体の二酸化ケイ素中のSi量の合計が、前記酸化ホウ素原料の質量に対して5質量%を超える上記（1）に記載のGaAs単結晶の製造方法。

[0014] （3）前記GaAs単結晶の成長過程における所定期間に、前記酸化ホウ素原料が溶融した液体酸化ホウ素の攪拌を行う上記（1）または（2）に記載のGaAs単結晶の製造方法。

[0015] （4）キャリア濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高く、エッチピット密度の最大値が 500 cm^{-2} 以下であることを特徴とするSiドープGaAs単結晶ウェハ。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、原料収容時にGaAs原料と封止剤となる酸化ホウ素原料との間に固体の二酸化ケイ素を配置させておき、縦型ボート法によりGa

A s 単結晶を成長させることにより、高いキャリア濃度においてもホウ素（B）濃度を低く抑えることができ、その結果、インゴット全体に亘って高いキャリア濃度を有し、かつ、高い結晶性を有するGaAs単結晶を製造することが可能となった。そして、このGaAs単結晶から、高いキャリア濃度を有しかつ高い結晶性を有するGaAs単結晶ウェハを得ることが可能となった。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明に従うGaAs単結晶の製造方法に用いる単結晶製造装置の模式断面図（攪拌前）である。

[図2]本発明に従うGaAs単結晶の製造方法に用いる単結晶製造装置の模式断面図（攪拌中）である。

[図3]本発明に従うGaAs単結晶の製造方法に用いる単結晶製造装置のるつぼの模式断面図であり、結晶成長前の原料充填状態を示す図である。

[図4]実施例、比較例および従来の一般的なウェハのそれぞれについて、GaAs中のSi濃度とGaAs中のB濃度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照しつつ本発明の実施形態を説明する。

[0019] （単結晶製造装置）

まず、本発明の実施形態によるGaAs単結晶の製造方法に用いる単結晶製造装置を、図1を用いて説明する。本実施形態の製造方法は、縦型ボート法（縦型温度傾斜法および縦型ブリッジマン法）によるものである。図1は、縦型ボート法を実施する単結晶製造装置の概略構成を示す断面図である。るつぼ4内に各種原料が収納されて結晶育成が行われる。るつぼ4は略円筒形状で、上側は開口され、下側は次第に径が小さくなるように断面テーパ状に形成されて閉じられたもので、最下端の小径部に種結晶10が収納される。

[0020] るつぼ4は、底を有する円筒状のるつぼ収納容器3内に収納される。るつぼ収納容器3は下部ロッド1に支持されている。この下部ロッド1は、図示

しない駆動機構によって上下および回転の動作ができるようになっており、るつぼ収納容器 3 と該るつぼ収納容器 3 に収納されたるつぼ 4 を上下および回転駆動できるようになっている。

[0021] るつぼ収納容器 3 は、円筒状のヒーター 9 内に設置されている。このヒーター 9 は、それぞれ独立に温度の設定ができる複数のヒーターによって構成されており、るつぼ収納容器 3 に所望の温度勾配・温度分布を形成できるようになっている。ヒーター 9 の外側には、円筒状の断熱材 8 が配置され、これらは気密容器 5 に収納されている。

[0022] 気密容器 5 の下部には下部ロッド 1 を貫通させる貫通孔が形成され、この貫通孔にシールリング 6 A が嵌め込まれており、下部ロッド 1 が気密容器 5 の気密を維持しつつ上下および回転運動ができるようになっている。また、気密容器 5 の上部には上部ロッド 2 を貫通させる貫通孔が形成され、この貫通孔にシールリング 6 B が嵌め込まれており、上部ロッド 2 が気密容器 5 の気密を維持しつつ上下および回転運動ができるようになっている。

[0023] 上部ロッド 2 は、図示しない駆動機構によって上下および回転の動作ができるようになっており、その先端部には、攪拌板 7 が取り付けられている。攪拌板 7 は、略四角形状の 1 枚の板体が上部ロッド 2 の先端部の取り付け部に略垂直に取り付けられているものである。攪拌板 7 の板体は、るつぼ 4 の内径の $1/2$ 以上の横幅と後述する液体封止剤層の厚さの $1/2$ 以上の縦幅を有することが好ましい。また、この板体を 2 枚以上設けてもよい。さらには、攪拌板 7 は液体封止剤の酸化ホウ素 (B_2O_3) の融液を攪拌できるものであれば原則としてどのような形状のものであってよい。

[0024] 図 1 は GaAs 単結晶の成長中のるつぼ状態を示しており、融液部 15 である GaAs 融液の下部が、固化部 20 として成長した Si ドープ GaAs 単結晶である。なお、るつぼ 4 や攪拌板 7 は、必要な耐熱性を有し、原料融液と反応しにくい材料であればよく、例えば、石英、熱分解窒化ホウ素 (PBN: Pyrolytic Boron Nitride) を被覆したグラファイトなどが使用できる。本装置は、固液界面を上昇させるうえでの適切な温度勾配を得るために、

るつぼ4の上下位置を固定してヒーター9の温度勾配を調整する方法（縦型温度傾斜法）にも、ヒーター9の温度勾配を固定してるつぼ4の上下位置を変える方法（縦型ブリッジマン法）にも適用することができる。

[0025] （GaAs単結晶の製造方法）

次に、本発明の実施形態によるGaAs単結晶の製造方法を、図1～図3を用いて説明する。この製造方法では、図3に示すように、種結晶10、不純物となるSi原料12およびGaAs原料14、例えば円板形状の石英板などの固体の二酸化ケイ素16、ならびに酸化ホウ素原料18をるつぼ4内にこの順に収容した状態で縦型ボート法を行い、GaAs単結晶20を成長させることを特徴とし、かかる構成を採用することによって、高いキャリア濃度においてもB濃度を低く抑えることができ、その結果、高いキャリア濃度を有し、かつ、高い結晶性を有するGaAs単結晶を製造することが可能となった。

[0026] 以下、具体的に説明する。本実施形態では、上述の単結晶製造装置によって、以下のようにしてSiドーパントGaAs単結晶を製造する。まず、図3に示すように、るつぼ4内に、種結晶10、不純物（ドーパント）となるSi原料12およびGaAs原料14、石英板16、ならびに液体封止剤原料としての B_2O_3 原料18をこの順に収容する。

[0027] 次に、これら原料を収容したるつぼ4を装置内にセットし、以下のようにして縦型ボート法を行う。まず、気密容器5内を真空引きし、アルゴン（Ar）、窒素などの不活性ガスで置換して、容器内を3～9気圧に加圧した状態にする。そして、ヒーター9でるつぼ4を加熱し、種結晶10を除く各原料を溶融させていく。このとき、るつぼ4内は1200℃～1450℃程度まで加熱される。ここで、ドーパントSi原料12の融点は1420℃、GaAs原料14の融点は1240℃、酸化ホウ素原料18は550℃付近を軟化点とし、一方、二酸化ケイ素の融点（軟化点）は1700℃である。そのため、加熱開始後、まず酸化ホウ素原料18が軟化し、液体酸化ホウ素19となる。次にGaAs原料14が融解し、GaAs融液15となる。この

過程でS i 原料12の一部はGaAs融液15に溶解し、またS i 原料12の他の一部は液体酸化ホウ素19中にS i O₂として取り込まれる。一方、同時に、石英板16は液体酸化ホウ素19中へ徐々に溶解していく。石英板16の溶解が進む間は、比重の関係から、GaAs融液15と液体B₂O₃19との界面に石英板16が位置する。石英板が完全に溶解するか、飽和して一部溶け残るかについては後述する。なお、予めS i が溶解している液体酸化ホウ素19中へ、さらに石英板16が溶けるのは、るつぼ4内の高温により酸化ホウ素中のS i の固溶限界が上がり、その固溶限界までS i を溶解させることができる状態を、本発明により作ることができたからと考えられる。

[0028] 次に、GaAs種結晶105の上限側を溶融し、GaAs融液15となじませ、その後、GaAs融液15をるつぼ4の下部の種結晶10に接する部分から冷却・固化させる。具体的には、縦型温度傾斜法の場合は、ヒーター9を徐々に降温させていく。縦型ブリッジマン法の場合は、下部ロッド1によりるつぼ4をヒーター9に対して下に相対移動させる。固化が次第に上方に進行していく過程で、種結晶10からGaAs単結晶20が上方に成長していく。GaAs融液15の全量が固化したら、ヒーター9を降温し、るつぼ4の冷却を行う。るつぼ4が室温付近となった段階で、単結晶製造装置1の炉を開放して、液体封止剤を除去し、GaAs単結晶を取り出す。

[0029] このように、GaAs原料14と酸化ホウ素原料18との間に固体の二酸化ケイ素16を配置した状態で縦型ボート法の加熱を開始することにより得たS i ドープGaAs単結晶インゴットは、高いキャリア濃度においてもB濃度を低く抑えることができ、キャリア濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くても、GaAs単結晶中のB濃度を $1.9 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内とすることができるようになった。この理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推定している。すなわち、本実施形態では、結晶成長終了後に封止剤をアルコール溶解したときに見つかる固体の石英の割合が初期の石英板16の量に対し非常に少ない。結晶成長中の封止剤（液体酸化ホウ素19）とGaAs融液15の界面の状態を観察することができな

いため、一連のGaAs単結晶の結晶成長工程に含まれる加熱～固化～冷却のどの過程での石英板16がどのような状態かを把握することは困難であるが、原料熔融時点では既にGaAs融液15と液体B₂O₃19との界面近傍に、極めてSiO₂濃度の高い層（SiO₂高濃度層17）が形成されていると考えられる。これにより、原料融解時から結晶成長時にわたって、反応式（1）の平衡を著しく左辺にシフトすることが可能になり、得られたGaAs単結晶20中のキャリア濃度およびB濃度を従来では不可能だった範囲に制御することができるものと思われる。

[0030] 石英板16の寸法（すなわちSiO₂添加量）、形状は特に限定されず、製造装置、目的とするインゴットの寸法、目的とする単結晶中のSi濃度およびB濃度に合わせて設定することができるが、以下のように設定することが好ましい。固体の二酸化ケイ素16の形状は球状、多角形の板状、ドーナツ状などでも良いが、熔融後の液体B₂O₃19下層に高濃度のSiO₂層17を形成するため、円形の板状であることが好ましい。また、固体の二酸化ケイ素16としてのSiO₂添加量は、液体B₂O₃19に対して、3～6質量ppmの範囲内とすることが好ましい。3質量ppm未満の場合、B₂O₃中に予めシリコン酸化物を添加する従来の方法との効果の差が十分に得られないおそれがあり、6質量ppmを超える場合、本発明の効果が飽和することが想定されるからである。また、固体の二酸化ケイ素16を石英板とした場合、結晶成長開始時におけるGaAs融液15の上面の面積に占める石英板16の面積の割合は、5～99%が好ましく、90～99%がより好ましい。同重量の石英板16をチャージする場合、石英板の形状をより広く薄くした方が熔融後のB₂O₃下層に高濃度SiO₂層17を形成しやすいためである。

[0031] また、酸化ホウ素原料18中にはSi成分として予めSiO₂が添加されており、酸化ホウ素原料18中のSiO₂のSi量および固体の二酸化ケイ素16中のSi量の合計が、酸化ホウ素原料18の質量に対して5質量%を超えることが好ましい。また、上記割合は5質量%超え7質量%以下の範囲がより好ましく、5質量%超え～5.5質量%以下の範囲がさらに好ましい。特

許文献1のように液体封止剤である B_2O_3 中にシリコン酸化物を予め添加する場合、液体 B_2O_3 の質量に対して最大でも5質量%、通常のコストでは3質量%以下しか溶解させることができない。これは、シリコン酸化物を溶解した B_2O_3 を製造する過程で、高温時の濃度均一化および冷却時の均一なガラス化が困難であるためである。しかし、縦型ボート法の原料チャージ時に石英板16を用い原料融解時に B_2O_3 下層に高濃度の SiO_2 層17を形成することによって、GaAs融液15の上面近傍に存在する SiO_2 量を飛躍的に、すなわち Si 量で5質量%を超える値に高めることができる。その結果、反応式(1)の平衡を大きく左側にシフトさせることができる。

[0032] なお、全く Si が溶解していない液体酸化ホウ素19を用いた場合、単独で5質量%を超える量の石英板16を配置したとしても、縦型ボート法の加熱を開始後、GaAs融液15の上面近傍に存在する酸化ホウ素中の Si 量のみが飽和して石英板16が大きく溶け残る可能性がある。そのため、酸化ホウ素19全体へ Si が拡散する状態になりにくく、本発明の効果の再現性が十分に得られない可能性がある。そのため、予め均一に Si が添加された酸化ホウ素原料18を用いて、酸化ホウ素原料の質量に対して5質量%を超える Si 量となるように石英板16を配置することが好ましい。

[0033] また、GaAs単結晶の成長過程における所定期間に、液体封止剤19である B_2O_3 の攪拌を行うことが好ましい。攪拌を行うことにより、所望する高いキャリア濃度範囲で、かつ B 濃度を低く抑えるという効果をより十分に発揮することができる。通常、GaAs中の Si はGaAs固化過程で偏析するため、固化の最終段階でできた結晶中の Si 濃度は、固化の初期段階でできた結晶中の Si 濃度の4~5倍になる。 Si はGaAs中でキャリアとして働くため、キャリア濃度も4~5倍になる。ここで、 B_2O_3 部分を攪拌し、その結果として B_2O_3 下層の高濃度の SiO_2 層も攪拌されることで、GaAs融液15と接する B_2O_3 下層の Si 濃度が下がり、GaAs融液中の Si を B_2O_3 中に取り込み、より狭いキャリア濃度範囲の結晶を効率良く得ることが可能となる。さらに、GaAs中の Si は、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 程度

の高濃度になると、ドナーとしてだけではなくアクセプターとしても振る舞い、互いに相殺してしまう。この観点からも高キャリア濃度の場合はS iが偏析する結晶成長後半で攪拌を行う事が望ましい。

[0034] 具体的には、結晶成長中の所定の固化率の時点で、図2に示すように、上部ロッド2を下方に移動し、攪拌板7を液体封止剤19に浸漬させ、上部ロッド2を回転駆動して攪拌板7を回転させ、液体封止剤19を攪拌する。攪拌の回転数は2～4 r p mとする。また、攪拌を開始する固化率は0.05～0.4とする。攪拌を終了する固化率は0.8～1.0とする。ここで、本明細書において「固化率」とは、G a A s原料全体の重量に対して固化している部分の重量の比率を意味する。固化率は、固化が進行して結晶が成長していくにしたがって0から1まで増大していく。したがって、固化率がある特定の値であるということは、固化している部分と融液の部分とが接する界面が、固化率の値に1対1に対応した特定の位置にあることを意味する。これによって特定される位置は、全部が固化されて結晶が完成された後にも当然同じである。したがって、完成された単結晶の結晶成長方向における位置を固化率で特定することができる。

[0035] (S i ドープG a A s 単結晶ウェハ)

次に、本発明の実施形態によるS i ドープG a A s 単結晶ウェハを説明する。このウェハは、上記の製造方法によって製造されたインゴットを切断、研磨などして得ることができる。このインゴットは、キャリア濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くても、G a A s 単結晶中のB濃度を $1.9 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内とすることができる。このため、本実施形態のウェハは、キャリア濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くても、エッチピット密度E P Dの最大値が 500 cm^{-2} 以下という高い結晶性を有することを特徴とする。さらにキャリア濃度が $2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高く、または $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くても、エッチピット密度E P Dの最大値が 500 cm^{-2} 以下という高い結晶性を有することができる。さらに、エッチピット密度E P Dの平均値は 25 cm^{-2} 以下である。なお、本実施形態でキャリア濃度は概ね

2. $2 \sim 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲となる。また、EPD の下限は特に限定されず、ウェハによってはゼロとなる場合もあるが、概ね $0 \sim 20 \text{ cm}^{-2}$ の範囲となる。

[0036] ここで本発明において、各ウェハのキャリア濃度は、Van der Pauw 法を用いたホール測定により求めるものとする。

[0037] また、EPD とその測定方法について簡単に説明する。例えば、GaAs 単結晶のウェハが結晶欠陥を含んでいる場合、このウェハを特定の腐食性試薬中に浸漬すると結晶欠陥部よりエッチングが始まり、そこにピット（へこみ）が形成される。そこでエッチピット密度すなわち、単位面積あたりのエッチングにより形成されたピット数を計測すれば、当該ウェハの結晶性を評価することができる。そして、Si ドープインゴットの所定箇所から作製したウェハのEPD 評価を行えば、当該Si ドープインゴットの結晶性を評価することができる。

[0038] 本発明におけるEPD の測定方法は、あるウェハを液温 320°C の溶融KOH（水酸化カリウム）に30分浸漬させてエッチングすることで生じたピットを光学顕微鏡により観察し、 1 mm^2 以上の測定視野でピットの数計測することにより得る（規格SEMI M36-0699に準拠した方法）。なお、測定点数はウェハ面積によって異なるが、3インチウェハの場合37点である。

[0039] また、EPD の最大値とは、複数の測定点のうちの最大のEPD 値を意味する。現在GaAs 単結晶ウェハが使用されるデバイスメーカーにおいては、EPD は平均値だけでなく、その最大値も仕様化されている。最大値が低いことは、すなわちそのウェハのどの部分でも品質が高いということであり、歩留まりの面からも重要であるため、ウェハの結晶性の評価の好適な指標となる。

[0040] 上述したところは本発明の代表的な実施形態の例を示したものであって、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。また、以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限

定されるものではない。

実施例

[0041] (実施例 1)

図 1 に示した構成を有する、ステンレスチャンバーを用いた 3 インチ用 GaAs 単結晶の製造装置を用いて、以下の手順で GaAs 単結晶インゴットを作製した。円筒形の PBN 製のるつぼに、以下の順で原料を充填し、チャンバー内の所定の位置に配置した。

1. GaAs 種結晶
2. GaAs 原料である GaAs 多結晶 6.0 kg および Si 結晶 1200 mg (GaAs に対して 200 質量 ppm)
3. 石英板 (円板形状を 2 枚重ねたもの) 9.1 g
4. 予め SiO₂ を添加し、Si を 4.0 質量% 含有する B₂O₃ 原料 360 g
るつぼの上部から観察すると、ルツボの内径 80 mm 対し石英板の直径は 75 mm である。また、B₂O₃ 原料中の Si 量および石英板中の Si 量の合計は、18.7 g であり、B₂O₃ 原料の質量 360 g の 5.2 質量% に相当する。

- [0042] その後、装置内を真空引きし、Ar ガスで置換し、6 気圧まで加圧した。ヒーターによりるつぼを加熱しながら 8 気圧まで加圧し、GaAs 原料、Si 原料、および種結晶の上部を溶融させた。以降は結晶成長終了まで 8 気圧を維持した。GaAs 原料、Si 原料、および種結晶の上部が溶融した時点で、B₂O₃ 原料は GaAs 融液の上で融解して、GaAs 原料融液から As が飛散するのを防止している。この後、種結晶側からヒーター温度を降下させ、原料融液全体を固化させて 3 インチの結晶を成長させた。なお、結晶成長中、偏析による融液中の Si 濃度の過度の上昇を抑えるため、固化率 0.33 から成長完了まで攪拌板を 2 rpm で回転して、液体 B₂O₃ の攪拌を行った。GaAs 融液の全量が固化したら、ヒーターを降温し、るつぼの冷却を行った。るつぼが室温付近となった段階で、単結晶製造装置の炉を開放して、GaAs 単結晶を取り出した。ここで、結晶を取り出すために封止剤を

アルコールにより溶解除去した際に、石英板が封止剤に溶解しなかった、または、溶解後再析出したと思われる石英の塊（合計 1.5 g）が発見された。

[0043] このようにして得られた単結晶インゴットについて、固化率がそれぞれ 0.1（Seed 側），0.45（Middle 位置），0.8（Tail 側）の 3 箇所の位置からウェハを切り出し、Si 濃度、B 濃度、キャリア濃度および EPD（平均値および最大値）の測定を行った。Si 濃度および B 濃度の測定は ICP により行った。キャリア濃度および EPD の測定は既述の方法で行った。

[0044] （実施例 2）

GaAs 多結晶中に添加するドーパントとしての Si 結晶の量を 2100 mg（GaAs に対して 350 質量 ppm）とし、石英板が 9.5 g である以外は、実施例 1 と同様の方法でインゴットを作製し、ウェハの評価を行った。B₂O₃原料中の Si 量および石英板中の Si 量の合計は、18.8 g であり、B₂O₃原料の質量 360 g の 5.2 質量%に相当する。なお、結晶を取り出すために封止剤をアルコールにより溶解除去した際に、石英板が封止剤に溶解しなかった、または、溶解後再析出したと思われる石英の塊（合計 0.2 g）が発見された。

[0045] （実施例 3）

液体 B₂O₃の攪拌を行わなかったこと、石英板が 9.6 g であること以外は、実施例 1 と同様の方法でインゴットを作製し、ウェハの評価を行った。B₂O₃原料中の Si 量および石英板中の Si 量の合計は、18.9 g であり、B₂O₃原料の質量 360 g の 5.2 質量%に相当する。なお、結晶を取り出すために封止剤をアルコールにより溶解除去した際に、石英板が封止剤に溶解しなかった、または、溶解後再析出したと思われる石英の塊（合計 1.1 g）が発見された。

[0046] （比較例 1）

GaAs 多結晶中に添加するドーパントとしての Si 結晶の量を 1440 mg

g (GaAs に対して 240 質量 ppm) とし、予め SiO₂ を添加して Si を 1.6 質量% 含有する B₂O₃ 原料 360 g を用い、石英板を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法でインゴットを作製し、ウェハの評価を行った。

[0047] (比較例 2)

GaAs 多結晶中に添加するドーパントとしての Si 結晶の量を 1680 mg (GaAs に対して 280 質量 ppm) とし、石英板を用いず、液体 B₂O₃ の攪拌を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法でインゴットを作製し、ウェハの評価を行った。

[0048] (評価結果)

各実施例・比較例の評価結果を表 1 に示す。また、各実施例・比較例および比較例 1 と同条件で成長した一般的なウェハのそれぞれについて、GaAs 結晶中の Si 濃度と GaAs 結晶中の B 濃度との関係を図 4 に示す。

[0049] [表1]

	位置	不純物		キャリア濃度 cm ⁻³	EPD	
		Si濃度 cm ⁻³	B濃度 cm ⁻³		最大値 cm ⁻²	平均 cm ⁻²
比較例 1	seed側	1.7E+18	3.6E+18	8.8E+17	300	11
	middle	2.5E+18	6.0E+18	1.2E+18	500	14
	tail側	4.3E+18	6.9E+18	2.2E+18	1,500	49
比較例 2	seed側	2.3E+18	3.6E+18	1.2E+18	200	22
	tail側	1.1E+19	8.4E+18	3.8E+18	2,700	173
実施例 1	seed側	2.5E+18	1.9E+18	1.1E+18	100	5
	middle	3.1E+18	2.5E+18	1.6E+18	300	14
	tail側	5.0E+18	3.0E+18	2.5E+18	300	16
実施例 2	seed側	3.1E+18	2.7E+18	1.6E+18	100	5
	middle	4.6E+18	3.4E+18	2.3E+18	100	8
	tail側	6.2E+18	4.1E+18	3.1E+18	400	21
実施例 3	seed側	2.4E+18	1.9E+18	1.1E+18	100	5
	middle	4.3E+18	2.9E+18	2.2E+18	400	14
	tail側	1.1E+19	7.5E+18	4.1E+18	2,300	86

[0050] 実施例 1 では、Seed 側、Middle 位置、Tail 側のいずれのウェハも EPD が低く、特に Tail 側ではキャリア濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高く、EPD の最大値が 500 cm^{-2} 以下であるウェハを得ることがで

きた。また、実施例2ではより広い領域のウェハ（M i d d l e位置およびT a i l側）で同様のウェハを得ることができた。実施例3でもM i d d l e位置で、同様のウェハを得ることができた。

[0051] 一方、比較例1では、T a i l側ウェハのキャリア濃度は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高くなったものの、EPDの最大値 1500 cm^{-2} 以下となり、高いキャリア濃度を有し、かつ、結晶性の良いウェハを得ることはできなかった。また、図4から視覚的に明らかなように、比較例1ではS i濃度が高いT a i l側ではB濃度が $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えている。このため、スカムの発生を十分に抑制することができず、結晶性が悪いものと考えられる。比較例2も同様であった。

[0052] また、実施例3ではT a i l側でEPDの最大値が実施例1よりも大幅に増加した。よって、石英板を用いる場合、結晶成長中に液体封止剤の攪拌を行うことが好ましいことがわかった。

[0053] ここで、実施例1と比較例2の結果より、石英板が B_2O_3 に溶解するタイミングについて考察する。実施例1ではG a A s中にS i 200質量ppm分のS i結晶をチャージした結果、s e e d側でキャリア濃度 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となり、比較例2ではS i 280質量ppm分のS i結晶をチャージした結果、s e e d側でキャリア濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となっている。比較例2の方のチャージ量が多いにも関わらずキャリア濃度の差はほとんどなく、s e e d側（結晶成長開始段階）において、比較例2より実施例1の方が、チャージしたS i結晶がキャリアとして結晶中に取り込まれている割合が高いことがわかる。これは、結晶成長開始段階より前、つまり加熱中に B_2O_3 が軟化し、その後G a A sが融解していく過程で、 B_2O_3 中にS i O_2 として取り込まれたS iの量が少ないことを意味する。加熱中も反応式（1）の平衡を左辺側にシフトさせる減少が起きているということであり、固体の石英板により軟化した B_2O_3 とG a A s原料との接触が抑制され、その後、加熱中の段階で石英板が軟化した B_2O_3 に溶けて B_2O_3 中に高濃度S i O_2 領域が出てきていると推測される。すなわち、加熱中の初期に一時的であれ石

英板が固体として存在することで、軟化した B_2O_3 と未熔融のGaAs原料との不要な接触を抑制し、結晶成長開始段階のGaAs融液に含まれるSiおよびBの量をより好ましい範囲にすることができる。

[0054] さらに、実施例1、比較例1、比較例2の結果より、原料熔融後の B_2O_3 下層の高濃度 SiO_2 層について考察する。比較例1では B_2O_3 中のSi濃度は平均で1.6質量%であり、比較例2では B_2O_3 中のSi濃度は平均で4.0質量%である。図4で同程度のGaAs融液中のSi濃度に対するGaAs融液中のB濃度を見ると、比較例1に比べて比較例2の方がややB濃度が低い傾向にある。つまり、 B_2O_3 中のSi濃度が高いほど、GaAs中のB濃度が低くなる傾向があるが、比較例1と比較例2のように、 B_2O_3 中のSi濃度が1.6質量%から4.0質量%と2.5倍に増えても、GaAs中のB濃度はやや低い程度にとどまる。これに対し、実施例1では B_2O_3 中のSi濃度は、石英板中のSi量を加えた値で5.2質量%と比較例1に対して3.25倍であるが、図4からわかるように、GaAs中のB濃度の低下傾向は比較例1と比較例2の差以上に顕著である。これは、実施例1で投入した石英板が B_2O_3 中に均一に溶解しているのではなく、 B_2O_3 下層に5質量%よりも高い濃度の高濃度 SiO_2 層として存在していることを示唆している。さらに、実施例1ではGaAs結晶成長後に、封止剤をアルコール溶解した後に1.5gの石英を回収しているが、原料熔融時点ではこの1.5gの石英も B_2O_3 中で溶解し、高濃度 SiO_2 層の形成に寄与していた可能性が高い。

[0055] 図4から明らかなように、実施例は比較例および従来の一般的なウェハよりも、Si濃度が高くてもB濃度を低く抑えることができている。そのため、高いキャリア濃度を有し、かつ、高い結晶性を有するGaAs単結晶を製造することが可能となったものと思われる。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明によれば、高いキャリア濃度を有し、かつ、高い結晶性を有するGaAs単結晶を製造することが可能となった。そして、このGaAs単結晶から、高いキャリア濃度を有しかつ高い結晶性を有するGaAs単結晶ウェ

ハを得ることが可能となった。

符号の説明

- [0057]
- 1 下部ロッド
 - 2 上部ロッド
 - 3 るつぽ収納容器
 - 4 るつぽ
 - 5 気密容器
 - 6 A, 6 B シールリング
 - 7 攪拌板
 - 8 断熱材
 - 9 ヒーター
 - 10 種結晶
 - 12 Si 原料
 - 14 GaAs 原料
 - 15 融液部 (GaAs 融液)
 - 16 石英板 (固体の二酸化ケイ素)
 - 17 SiO₂ 高濃度層
 - 18 酸化ホウ素原料
 - 19 液体酸化ホウ素 (液体封止剤)
 - 20 固化部 (Si ドープ GaAs 単結晶)

請求の範囲

- [請求項1] 種結晶、不純物となるS i 原料、G a A s 原料、固体の二酸化ケイ素、および酸化ホウ素原料をるつぼ内に収容した状態で縦型ボート法を行い、G a A s 単結晶を成長させることを特徴とするG a A s 単結晶の製造方法。
- [請求項2] 前記酸化ホウ素原料中には予めS i O₂が添加されており、
前記酸化ホウ素原料中のS i O₂のS i 量および前記固体の二酸化ケイ素中のS i 量の合計が、前記酸化ホウ素原料の質量に対して5質量%を超える請求項1に記載のG a A s 単結晶の製造方法。
- [請求項3] 前記G a A s 単結晶の成長過程における所定期間に、前記酸化ホウ素原料が溶融した液体酸化ホウ素の攪拌を行う請求項1または2に記載のG a A s 単結晶の製造方法。
- [請求項4] キャリア濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より高く、エッチピット密度の最大値が 500 cm^{-2} 以下であることを特徴とするS i ドープG a A s 単結晶ウェハ。