

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-13330
(P2010-13330A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.

C30B 29/36

(2006.01)

F 1

C 3 O B 29/36

テーマコード(参考)

A

4 G O 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2008-176255 (P2008-176255)

(22) 出願日

平成20年7月4日 (2008.7.4)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74) 代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74) 代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

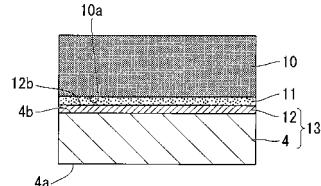
(54) 【発明の名称】炭化珪素単結晶成長用種結晶およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる炭化珪素単結晶成長用種結晶を提供する。

【解決手段】炭化珪素原料粉末が充填された黒鉛製るつぼの蓋に取り付けられる炭化珪素単結晶成長用種結晶13であって、一面が昇華法により炭化珪素単結晶を成長させる成長面4aとされた炭化珪素からなる種結晶4と、前記種結晶4の前記成長面の反対側の面4bに形成されたカーボン膜12とからなり、前記カーボン膜12の膜密度が $1.2 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ である炭化珪素単結晶成長用種結晶13を用いる。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化珪素原料粉末が充填された黒鉛製るつぼの蓋に取り付けられる炭化珪素単結晶成長用種結晶であって、

一面が昇華法により炭化珪素単結晶を成長させる成長面とされた炭化珪素からなる種結晶と、前記種結晶の前記成長面の反対側の面に形成されたカーボン膜とからなり、前記カーボン膜の膜密度が $1.2 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする炭化珪素単結晶成長用種結晶。

【請求項 2】

前記カーボン膜が非晶質膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶。 10

【請求項 3】

前記カーボン膜の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶。

【請求項 4】

前記カーボン膜の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法であって、炭化珪素からなる種結晶の一面に、物理蒸着法または化学蒸着法により膜密度が $1.2 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ のカーボン膜を形成するカーボン膜形成工程を有することを特徴とする炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。 20

【請求項 6】

前記カーボン膜を、スパッタ法、イオンビーム法又はプラズマ CVD 法のいずれかにより形成することを特徴とする請求項 5 に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。

【請求項 7】

前記スパッタ法の前に逆スパッタを行うことを特徴とする請求項 6 に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。

【請求項 8】

前記逆スパッタを、水素ガスまたは酸素ガスを添加した不活性ガスを用いて行うことを行ふことを特徴とする請求項 7 に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。 30

【請求項 9】

前記水素ガスまたは前記酸素ガスが、前記不活性ガスに対して 10 % 以上の濃度であることを特徴とする請求項 8 に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。

【請求項 10】

炭化珪素原料粉末が充填される黒鉛製るつぼの蓋に、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶を取り付け、前記黒鉛製るつぼを加熱して前記炭化珪素原料粉末を昇華させて、前記炭化珪素単結晶成長用種結晶上に炭化珪素単結晶の結晶成長を行うことを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の炭化珪素単結晶の製造方法を用いて形成され、マイクロパイプ密度が 10 個/cm^2 以下であることを特徴とする炭化珪素単結晶。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化珪素単結晶成長用種結晶およびその製造方法並びに炭化珪素単結晶およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

炭化珪素は、熱伝導度が高い材料である。また、一般に、物理的、化学的に安定であり、耐熱性および機械的強度に優れ、耐放射線性も高い。そのため、炭化珪素は、高耐圧低損失な整流素子やスイッチング素子の材料として利用されている。また、炭化珪素はエネルギー・バンドギャップ（禁制帯幅）が広く、特に4H型の炭化珪素単結晶では室温で約3eVの禁制帯幅を有する。以上の特性により、炭化珪素は、高温下でも使用可能な耐環境素子や耐放射線素子の材料などとして利用可能性がある。

【0003】

炭化珪素単結晶を製造する方法としては、通常、原料である炭化珪素粉末を高温下で昇華させる昇華法が用いられている（例えば、特許文献1参照）。

昇華法による炭化珪素単結晶の製造方法においては、不活性ガス雰囲気中で炭化珪素原料粉末を充填し、炭化珪素からなる種結晶の基板を設置したるつぼを減圧し、装置全体を1800～2400に昇温する。加熱により炭化珪素粉末が分解、昇華することにより発生したガス（昇華化学種）は成長温度域に保持された種結晶の基板表面に到達し、単結晶としてエピタキシャルに成長する。

この方法により、現在では直径3インチ程度のウェーハも市販されている。

【0004】

昇華法では、原料炭化珪素を2000超の高温に保持してSi、Si₂C、SiC₂、SiCなどのガス（昇華化学種）を発生させる一方、るつぼ内で原料炭化珪素の温度よりも50から200程度低温となる位置に種結晶を配置する。これにより、これらのガス（昇華化学種）が、炭化珪素からなる種結晶の上に堆積して、炭化珪素単結晶を成長させる。

【0005】

この時、炭化珪素からなる種結晶は一部が局所的に2000程度以上の高温に保持される場合があり、その部分が昇華して昇華ガスを発生させ、これがマイクロパイプなどの結晶内空洞欠陥を発生させる場合がある。

さらに、この炭化珪素からなる種結晶は、通常、黒鉛等からなる部材に接着剤などで取り付けられるが、2000近い高温では、黒鉛と種結晶の間の接着剤が気化して不純物ガスなどを発生させる。この不純物ガスに関連して種結晶で昇華ガスが発生し、これがマイクロパイプなどの結晶内空洞欠陥を発生させる場合がある。

【0006】

このような種結晶の昇華による結晶欠陥の発生の抑制方法としては、たとえば、種結晶の裏面（黒鉛と種結晶の間）に保護膜を設けることにより、種結晶の界面側で昇華により発生された昇華ガスをガスバリヤして、種結晶の昇華を抑制して結晶欠陥の発生を抑制するという方法がある。

特許文献1は、単結晶の製造方法及び種結晶に関するものであり、単結晶が成長する面以外の表面を炭素層（保護膜）などで被覆することにより、局所的な温度勾配を緩和するとともに、再結晶化を抑制して、成長結晶の品質を向上させることについて開示されている。

しかし、特許文献1において主として推奨されているSiCの炭化（炭化工程）により形成した炭素保護膜では、高温においてSi系の揮発物が発生して炭素保護膜が多孔質になりやすく、種結晶の昇華を抑制するために必要十分なガスバリヤ性を得ることができない。そのため、黒鉛と種結晶の間の接触部分の気密性を保つことが難しく、種結晶の界面側で昇華による結晶欠陥が著しく発生する。

また、特許文献1では、上記保護膜をタンタルなどの金属膜で形成することについても開示しているが、このような金属膜は、黒鉛と種結晶の間で高温環境に曝されると結果的に炭化物に変化することにより体積変化して、ひびが発生し、密着性に問題がある。そのため、金属膜のガスバリヤ性が低下して、種結晶の昇華を抑制する効果が低下する。

さらに、特許文献1では、上記保護膜をタンタルなどの金属の炭化物（金属化合物）で形成することについても開示しているが、前記金属化合物は、黒鉛と熱膨張差が大きいので、高温環境下では、これに起因する熱応力が発生し、保護膜にひびが発生し、密着性に

10

20

30

40

50

問題がある。そのため、保護膜のガスバリヤ性が低下して、種結晶の昇華を抑制する効果が低下する。

【0007】

また、特許文献2は、炭化珪素単結晶育成用種結晶と炭化珪素単結晶インゴット及びこれらの製造方法に関するものであり、種結晶の成長面裏面に所定範囲内の厚さの有機薄膜を形成することで、構造結果の極めて少ない高品質な炭化珪素単結晶インゴットを得ることについて開示されている。

しかし、特許文献2に示されるように、有機薄膜を炭化処理して保護膜を得る場合には、有機薄膜を炭化することにより、それ自身が熱分解してメタンやエチレンといった炭化水素系の分解生成ガスを発生する。この分解生成ガスが前記保護膜を多孔質にして、ガスバリヤ性を低下させる。これにより、種結晶の昇華を抑制する効果が低下する。

10

【特許文献1】特開平9-268096号公報

【特許文献2】特開2003-226600号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記事情を鑑みてなされたもので、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる炭化珪素単結晶成長用種結晶を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、種結晶の裏面に成膜するカーボン膜について鋭意検討を重ねた結果、炭化珪素あるいは炭化水素膜を炭化する際（炭化工程）には、炭化により分解生成ガスが発生することにより、カーボン膜が多孔質になり、通気率が高くなり、そのためガスバリヤ性を低下させるという知見を得た。

これに基づき、前記のような炭化工程を用いることなく、種結晶の裏面に緻密で通気率の小さいカーボン膜を高い付着強度で炭化珪素基材表面に直接形成することにより、種結晶の昇華による結晶欠陥の発生を抑制する構成に想到した。

つまり、上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。すなわち、

【0010】

(1) 炭化珪素原料粉末が充填された黒鉛製るつぼの蓋に取り付けられる炭化珪素単結晶成長用種結晶であって、一面が昇華法により炭化珪素単結晶を成長させる成長面とされた炭化珪素からなる種結晶と、前記種結晶の前記成長面の反対側の面に形成されたカーボン膜とからなり、前記カーボン膜の膜密度が $1.2 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする炭化珪素単結晶成長用種結晶。

30

【0011】

(2) 前記カーボン膜が非晶質膜であることを特徴とする(1)に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶。

(3) 前記カーボン膜の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶。

40

(4) 前記カーボン膜の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(3)に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶。

【0012】

(5) 請求項1～4のいずれかに記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法であって、炭化珪素からなる種結晶の一面に、物理蒸着法または化学蒸着法により膜密度が $1.2 \sim 3.3 \text{ g/cm}^3$ のカーボン膜を形成するカーボン膜形成工程を有することを特徴とする炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。

(6) 前記カーボン膜を、スパッタ法、イオンビーム法又はプラズマCVD法のいずれかにより形成することを特徴とする(5)に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。

50

(7) 前記スパッタ法の前に逆スパッタを行うことを特徴とする(6)に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。

【0013】

(8) 前記逆スパッタを、水素ガスまたは酸素ガスを添加した不活性ガスを用いて行うことを特徴とする(7)に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。

(9) 前記水素ガスまたは前記酸素ガスが、前記不活性ガスに対して10%以上の濃度であることを特徴とする(8)に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法。

(10) 炭化珪素原料粉末が充填される黒鉛製るつぼの蓋に、(1)～(4)のいずれかに記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶を取り付け、前記黒鉛製るつぼを加熱して前記炭化珪素原料粉末を昇華させて、炭化珪素単結晶成長用種結晶上に炭化珪素単結晶の結晶成長を行うことを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。 10

(11) (10)に記載の炭化珪素単結晶の製造方法を用いて形成され、マイクロパイプ密度が10個/cm²以下であることを特徴とする炭化珪素単結晶。

【発明の効果】

【0014】

上記の構成によれば、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる炭化珪素単結晶成長用種結晶を提供することができる。

【0015】

本発明の炭化珪素単結晶成長用種結晶は、一面が昇華法により炭化珪素単結晶を成長させる成長面とされた炭化珪素からなる種結晶と、前記種結晶の前記成長面の反対側の面に形成されたカーボン膜とからなり、前記カーボン膜の膜密度が1.2～3.3g/cm³である構成なので、カーボン膜の強度を高めて、十分に硬質な膜とするとともに、緻密で、ガスバリヤ性に優れた膜とすることができる。カーボン膜は、ガスバリア性に優れ、かつ炭化珪素と密着性がたかい、非晶質カーボン膜であることが望ましい。非晶質カーボン膜は、炭素の結合状態により、DLC(ダイヤモンドライクカーボン)と呼ばれるものや、グラッシャーカーボンと呼ばれるものがあるが、いずれもその非晶質性により、優れたガスバリア性と炭化珪素との高い密着性を有する。その密度は、代表的には、DLCが1.2～3.3g/cm³程度、グラッシャーカーボンが1.2～3.3g/cm³程度である。この緻密でガスバリア性が高く、かつ炭化珪素との密着性の高い保護膜を種結晶の裏面に設けることにより、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。 20

【0016】

本発明の炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法は、カーボン膜を、スパッタ法、イオンビーム法又はプラズマCVD法のいずれかにより形成する構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れたカーボン膜を形成して、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。

【0017】

本発明の炭化珪素単結晶の製造方法は、炭化珪素原料粉末が充填される黒鉛製るつぼの蓋に、請求項1～4のいずれかに記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶を取り付け、前記黒鉛製るつぼを加熱して前記炭化珪素原料粉末を昇華させて、炭化珪素単結晶成長用種結晶上に炭化珪素単結晶の結晶成長を行う構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ炭化珪素と密着性の高いカーボン膜を形成して、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。 40

【0018】

本発明の炭化珪素単結晶の製造方法は、先に記載の炭化珪素単結晶の製造方法を用いて形成され、マイクロパイプ密度が10個/cm²以下である構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ炭化珪素と密着性の高いカーボン膜を形成して、種結晶と黒

鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

(実施形態1)

図1は、本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶の一例を説明するための図であって、本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶を配置した結晶成長装置の一例を示した断面模式図である。

図1に示すように、結晶成長装置100は、真空容器1の内部に、断熱材2に覆われた黒鉛製るつぼ6が配置されて概略構成されており、蓋22と本体部21とからなる黒鉛製るつぼ6の蓋22の突出部10の一面10aに本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13が接合されている。 10

【0020】

真空容器1の材料としては、高真空を保つことができる材料を用いることが好ましく、たとえば、石英、ステンレスなどを挙げることができる。

また、黒鉛製るつぼ6および断熱材2の材料としては、高温で安定で不純物ガスの発生の少ない材料を用いることが好ましく、たとえば、ハロゲンガスによる精製処理を行った炭素材料などを挙げることができる。 20

【0021】

黒鉛製るつぼ6は、蓋22と本体部21とから構成されており、本体部21内部に空洞部20を備えている。空洞部20の内部上部には、炭化珪素単結晶成長用種結晶13が固定されている。また、空洞部20の内部下部には、炭化珪素単結晶成長用種結晶13上に炭化珪素単結晶を結晶成長させるのに十分な量の炭化珪素原料粉末5が充填されている。 20

空洞部20は、内部下部に十分な量の炭化珪素原料5を備えるとともに、炭化珪素単結晶を結晶成長させるのに必要な空間を内部上部に確保している。そのため、昇華法によつて、炭化珪素単結晶成長用種結晶13の成長面4aの上に、内底面20b側に向けて炭化珪素単結晶を結晶成長させることができる。

【0022】

真空容器1の周囲には加熱用コイル3が巻かれている。これにより、真空容器1を加熱することができ、さらには、黒鉛製るつぼ6を加熱することができる構成とされている。 30

真空容器1は排出管8に接続された真空ポンプ(図示略)を介して空気が排気され、真空容器1の内部を減圧することができる構成とされている。また、導入管7より任意のガスを真空容器1の内部に供給することができる構成とされている。

たとえば、排出管8から内部の空気を排気して減圧状態とした後、高純度のアルゴン(Ar)ガスを導入管7から真空容器1の内部に供給し、再び減圧状態とすることにより、真空容器1の内部をアルゴン(Ar)雰囲気の減圧状態とすることができます。

【0023】

黒鉛製るつぼ6の外側には、黒鉛製るつぼ6を取り囲むように加熱コイル3が設置されている。この加熱コイル3は、高周波加熱コイルであり、電流を流すことにより高周波を発生させて、真空容器1を、たとえば、1900以上 の温度に加熱することができる。これにより、真空容器1の内部中央に設置された黒鉛製るつぼ6を加熱して、黒鉛製るつぼ6内の炭化珪素原料粉末5を加熱して、炭化珪素原料粉末5から昇華ガスを発生させる。 40

なお、加熱コイル3としては、抵抗加熱方式のコイルを用いても良い。

【0024】

図1に示すように、蓋22の一面には、突出部10が設けられている。本体部21が蓋22により蓋をされたとき、突出部10は、蓋22から内底面20b側へ向けて突出された円柱状の突出部分とされている。また、突出部10は、内底面20b側に炭化珪素単結晶成長用種結晶13を配置するための一面10aを有している。 50

【0025】

図2は、本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶の配置の一例を説明する断面模式図である。

図2に示すように、炭化珪素単結晶成長用種結晶13は、炭化珪素からなる種結晶4とカーボン膜12とからなり、炭化珪素からなる種結晶4の一面が炭化珪素単結晶を結晶成長させる成長面4aとされており、成長面の反対側の面4bにはカーボン膜12が形成されている。

カーボン膜12の炭化珪素からなる種結晶4と反対側の面12bは、接着剤11により黒鉛部材からなる突出部10の一面10aに貼り付けられる接合面12bとされている。

【0026】

<種結晶>

炭化珪素からなる種結晶4としては、炭化珪素からなる単結晶（炭化珪素単結晶）を用いる。この炭化珪素単結晶としては、アチソン法、レーリー法、昇華法などで作られた円柱状の炭化珪素単結晶を短手方向に、厚さ0.3～2mm程度で円板状に切断した後、切断面の研磨を行って成型したものを用いる。なお、炭化珪素単結晶成長用種結晶4の最終仕上げとして、この研磨の後に研磨ダメージを取り除くために、犠牲酸化、リアクティブイオンエッティング、化学機械研磨などを行う事が望ましい。さらに、その後、有機溶剤、酸性溶液またはアルカリ溶液などを用いて、炭化珪素からなる種結晶4の表面を清浄化する。

【0027】

<カーボン膜>

炭化珪素からなる種結晶4の接合面4bには、カーボン膜12が形成されている。

カーボン膜12は、非晶質な膜であることが好ましい。これにより、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ炭化珪素と密着性の高い膜とすることができます。なお、カーボン膜12のX線回折を測定することによりカーボン膜12が非晶質であるか否かを判断することができる。

非晶質なカーボン膜12としては、たとえば、グラッシーカーボンまたはダイアモンドライクカーボンの膜を挙げることができる。どちらの膜でも、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ炭化珪素と密着性の高いカーボン膜となる。

【0028】

カーボン膜の膜密度としては、1.2～3.3g/cm³が好ましく、1.8～2.5g/cm³がより好ましい。これにより、カーボン膜の強度を高めて、十分に硬質な膜とすることができますとともに、緻密で、ガスバリヤ性に優れた膜とすることができます。カーボン膜の膜密度が1.2g/cm³未満の場合には、緻密性が不足して、ガスバリヤ性も劣る。逆に、カーボン膜の膜密度が3.3g/cm³を超える場合には、カーボン膜の強度が足りなくなり、たとえば、加熱した場合炭化珪素結晶とカーボン膜の剥離が起きやすくなる問題が発生し、好ましくない。

なお、カーボン膜12の膜密度は、成膜時のガス雰囲気圧力を調節することによって調整することができる。さらにまた、カーボン膜12の膜密度は、X線反射率測定法を用いて測定することができる。

【0029】

カーボン膜12の膜厚は、炭化珪素からなる種結晶4の昇華を抑制できる膜厚であれば得に限定されないが、0.1μm以上100μm以下が好ましく、0.1μm以上20μm以下であることがより好ましい。

カーボン膜12の膜厚が薄すぎる場合には、炭化珪素からなる種結晶4の昇華を抑制することができない場合が発生するので好ましくない。たとえば、カーボン膜12の膜厚が0.1μm未満の場合には、炭化珪素からなる種結晶4の他面4b全面で一様な膜を得ることが困難となり、膜厚の薄い部分から炭化珪素からなる種結晶4が昇華する場合が発生する。逆に、カーボン膜12の膜厚が100μmを超える場合には、成膜速度が遅いので生産性が極端に悪化して好ましくない。カーボン膜12の膜厚を0.1μm以上20μm

10

20

30

40

50

以下に制限することにより、炭化珪素からなる種結晶4の昇華を抑制するとともに、カーボン膜12の強度及び付着強度をより安定的に高く保つことができる。

【0030】

次に、本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法について説明する。

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶の製造方法は、炭化珪素からなる種結晶4の他面4bに、物理蒸着法または化学蒸着法により膜密度が1.2～3.3g/cm³のカーボン膜を形成するカーボン膜形成工程を有する。

【0031】

<カーボン膜形成工程>

非晶質のカーボン膜12は硬質の膜であるため、2000程度以上の高温環境下で炭化珪素からなる種結晶4とカーボン膜12との間で剥離が生じないよう密着性を高く保つために、炭化珪素からなる種結晶4に対するカーボン膜12の付着強度を高めてカーボン膜12を形成する必要がある。

【0032】

このようなカーボン膜12の形成方法としては、スパッタ法、イオンビーム法、レーザー・アブレーション法、イオンプレーティング法、電子線蒸着法などの物理蒸着法(Physical Vapor Deposition:PVD)や、マイクロ波CVD法、RFプラズマCVD法、DCプラズマCVD法、熱フィラメントCVD法などの化学蒸着法(Chemical Vapor Deposition:CVD)を用いることができる。

膜の品質、コストの面及び付着強度を向上させるための逆スパッタによる作製前の表面処理を行い易いという点から、スパッタ法がより好ましい。

特に、グラッシーカーボンからなるカーボン膜12を形成する場合はスパッタ法が適している。また、ダイアモンドライクカーボンからなるカーボン膜12を形成する場合はイオンビーム法やプラズマCVD法が適している。

【0033】

<逆スパッタ>

スパッタ法によりカーボン膜12を形成する場合には、スパッタ法によりカーボン膜を形成する前に、逆スパッタを行うことが好ましい。

逆スパッタとは、通常のスパッタリング法におけるターゲット側の電極と基板側の電極とに印加する電圧の大きさを逆にしてスパッタすることをいう。これにより、高電圧印加でイオン化された不活性ガスを基板に衝突させて、基板表面を洗浄したり、スパッタエッチングしたりすることができる。そのため、逆スパッタを行うことにより、種結晶4の表面の特性を変化させ、カーボン膜12との密着性を高め、カーボン膜12による炭化珪素からなる種結晶4の保護効果を安定的に保つことができる。

【0034】

逆スパッタは、水素ガスまたは酸素ガスを添加したAr(アルゴン)ガスなどの不活性ガスを用いて行なうことが好ましい。不活性ガスに水素または酸素ガスを添加して逆スパッタを行うと、カーボン膜12と炭化珪素からなる種結晶4の密着性をより向上させることができ、結晶欠陥の発生の抑制効果を向上させることができる。

逆スパッタの条件は、例えば、温度；90～120、Arガス圧(Arガス雰囲気圧力)；20sccm、Power；40～60kwとする。

【0035】

前記水素ガスまたは前記酸素ガスは、不活性ガスに対して10%以上の濃度であることが好ましい。本実施形態においては、Ar(アルゴン)ガスに対して、10%以上の濃度とする。10%未満の場合には、カーボン膜12と炭化珪素からなる種結晶4の密着性を向上させる効果が小さく、結晶欠陥の発生の抑制効果を発現させることができない。

【0036】

以上の条件で、炭化珪素からなる種結晶4の他面4bに膜密度が1.2～3.3g/cm³

10

20

30

40

50

m^3 のカーボン膜 1 2 を形成することにより、カーボン膜 1 2 を均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れたものとすることができます。

【 0 0 3 7 】

次に、本発明の実施形態である炭化珪素単結晶の製造方法について説明する。

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶の製造方法は、種結晶取付工程と、結晶成長工程と、を有する。

< 種結晶取付工程 >

種結晶取付工程は、本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶を、開口部と連通された空洞部を備えた本体容器と、前記開口部の蓋と、からなる黒鉛製るつぼの前記蓋に取り付ける工程である。

10

【 0 0 3 8 】

炭化珪素からなる種結晶 4 の成長面と反対側の面 4 b に形成されたカーボン膜 1 2 の接合面 1 2 b に接着剤 1 1 を塗布して黒鉛部材からなる突出部 1 0 に貼り付けて、炭化珪素単結晶成長用種結晶 1 3 を蓋 2 2 に取り付ける。このとき、本体部 2 1 に蓋 2 2 をしたとき、炭化珪素単結晶成長用種結晶 1 3 の成長面 4 a が、炭化珪素原料粉末 5 の開口部側の面 5 b に対して対向するように蓋 2 2 に取り付ける。なお、昇華法により炭化珪素単結晶を結晶成長させる成長面 4 a としては (0 0 0 1) Si 面あるいは (0 0 0 - 1) C 面を用いるが、成長面(結晶面) 4 a を {0 0 0 1} から 30° 程度まで傾いている面としても差し支えない。

【 0 0 3 9 】

接着剤 1 1 としては、公知の一般に用いられているものを用いることができ、たとえば、フェノール系樹脂などを挙げることができる。

カーボン膜 1 2 が設けられていない場合には、結晶成長時の加熱により接着剤 1 1 が熱分解して炭素化されて多孔質カーボン層を形成する。この時、種結晶 4 である炭化珪素の裏面で発生した昇華ガスが多孔質カーボン層から抜けていき、種結晶裏面側から大小の様々な空洞が形成される。

しかし、カーボン膜 1 2 を設けた場合は、接着剤 1 1 が多孔質カーボン層に変化してもガスバリヤ性に優れたカーボン膜 1 2 によって種結晶からの昇華ガスが遮られ、炭化珪素からなる種結晶 4 に空洞を形成することはない。そのため、炭化珪素単結晶にマイクロパイプ等の結晶内空洞欠陥を発生させることもない。

30

【 0 0 4 0 】

< 結晶成長工程 >

結晶成長工程は、前記空洞部に炭化珪素原料粉末を充填し、前記蓋で前記開口部の蓋をした後、前記黒鉛製るつぼを加熱して前記炭化珪素原料粉末から発生させた昇華ガスを用いて、炭化珪素単結晶成長用種結晶上に炭化珪素単結晶の結晶成長を行う工程である。

【 0 0 4 1 】

まず、炭化珪素原料粉末 5 を空洞部 2 0 の内底面 2 0 b 側に充填する。このとき、炭化珪素原料粉末 5 の開口部側の面 5 b が、本体部 2 1 に蓋 2 2 をしたとき蓋 2 2 に取り付けられた炭化珪素単結晶成長用種結晶 1 3 の成長面 4 a に対して対向するようにする。

次に、炭化珪素からなる種結晶 4 を取り付けた蓋 2 2 を、炭化珪素単結晶成長用種結晶 1 3 が空洞部 2 0 に挿入されるように、本体部 2 1 に取り付けて、蓋 2 2 で開口部 2 0 a の蓋をする。

【 0 0 4 2 】

次に、炭化珪素単結晶成長用種結晶 1 3 を取り付けた蓋 2 2 と、蓋 2 2 が取り付けられた本体部 2 1 とからなる黒鉛製るつぼ 6 全体を覆うように断熱材 2 を巻きつける。このとき、黒鉛製るつぼ 6 の下部表面および上部表面の一部が露出するように孔部 2 c 、 2 d を形成する。

断熱材 2 は、黒鉛製るつぼ 6 を安定的に高温状態に維持するためのものであり、例えば、炭素繊維製の材料を用いることができる。黒鉛製るつぼ 6 を必要とする程度で安定的に高温状態に維持することができる場合には、断熱材 2 は取り付けなくてもよい。

40

50

【0043】

その後、断熱材2を巻き付けた黒鉛製るつぼ6を真空容器1の内部中央の支持棒30上に設置する。

支持棒30は筒状とされており、この支持棒30の孔部30cを断熱材2に設けた孔部2cと合わせるようにする。これにより、真空容器1の下に配置された放射温度計9により、この支持棒30の孔部30cおよび断熱材2の下側の孔部2cを通して、黒鉛製るつぼ6の下部表面の温度を観測できる構成とされている。同様に、真空容器1の上に配置された別の放射温度計9により、断熱材2の上側の孔部2dを通して、黒鉛製るつぼ6の上部表面の温度を観測できる構成とされている。

【0044】

次に、真空容器1の内部のガス交換を行う。まず、排出管8に接続した真空ポンプ(図示略)を用いて、真空容器1の内部の空気を排気して、たとえば、 4×10^{-3} Pa以下の減圧状態とする。真空ポンプとしては、たとえば、ターボ分子ポンプなどを用いることができる。

その後、導入管7から真空容器1の内部に高純度Arガスを十分間導入して、真空容器1の内部をAr雰囲気で 9.3×10^4 Paという環境とする。

【0045】

次に、真空容器1の内部をAr雰囲気で 9.3×10^4 Paという環境に維持したまま、加熱コイル3により、真空容器1を徐々に加熱して、真空容器1の内部の温度を室温から1800程度まで徐々に上げる。

その後、黒鉛製るつぼ6内の炭化珪素原料粉末5の温度を昇華温度である2000～2400として、炭化珪素単結晶の結晶成長を開始する。この状態で、たとえば、50時間程度保持することにより、Si、Si₂C、SiC₂、SiCなどの昇華ガスを成長面4a上に徐々に堆積させて、炭化珪素単結晶を成長させることができる。

なお、この時、炭化珪素単結晶成長用種結晶13の成長面4aの温度は、炭化珪素原料5の温度より50～200低い温度、すなわち、1800～2300となるように調整する。これにより、炭化珪素からなる種結晶4の昇華を抑制させることができる。

このように黒鉛製るつぼ6の上部より下部の温度を高くするような温度勾配をつけた加熱は、加熱コイル3の位置、巻き方および巻き数などを調節して調整する。

【0046】

その後、真空容器1を室温まで冷却して、炭化珪素単結晶を取り出す。これにより、通常、炭化珪素単結晶の結晶成長過程で、種結晶と黒鉛との界面から発生するマイクロパイプなどの結晶内空洞欠陥や板状空洞欠陥等の発生を抑制して、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。たとえば、マイクロパイプ密度が10個/cm²以下である炭化珪素単結晶を製造することができる。

なお、結晶成長時において、必要に応じて、窒素やアルミニウムといった不純物を加えることにより、電気伝導性を調節した炭化珪素単結晶を形成することもできる。

【0047】

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13は、一面が昇華法により炭化珪素単結晶を成長させる成長面4aとされた炭化珪素からなる種結晶4と、種結晶4の成長面の反対側の面4bに形成されたカーボン膜12とからなり、カーボン膜12の膜密度が1.2～3.3g/cm³である構成なので、カーボン膜12の強度を高めて、十分に硬質な膜とすると共に、緻密で、ガスバリヤ性に優れ密着性の高い膜とすることができます。これにより、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。

【0048】

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13は、カーボン膜12が非晶質膜である構成なので、カーボン膜12を、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ密着性の高い膜とすることができます。これにより、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造すること

10

20

30

40

50

ができる。

【0049】

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13は、カーボン膜12の厚さが0.1μm以上100μm以下である構成なので、炭化珪素からなる種結晶4の昇華を抑制することができる。これにより、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13は、カーボン膜12の厚さが0.1μm以上20μm以下である構成なので、炭化珪素からなる種結晶4の昇華を抑制するとともに、カーボン膜12の強度及び付着強度をより安定的に高く保つことができる。これにより、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。
10

【0050】

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13の製造方法は、炭化珪素からなる種結晶4の一面4bに、物理蒸着法または化学蒸着法により膜密度が1.2~3.3g/cm³のカーボン膜12を形成するカーボン膜形成工程を有する構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ密着性の高いカーボン膜12を形成して、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。

【0051】

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13の製造方法は、カーボン膜12を、スパッタ法、イオンビーム法又はプラズマCVD法のいずれかにより形成する構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ密着性の高いカーボン膜12を形成して、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。
20

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13の製造方法は、スパッタ法の前に逆スパッタを行う構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ密着性の高いカーボン膜12を形成して、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13の製造方法は、逆スパッタを、水素ガスまたは酸素ガスを添加した不活性ガスを用いて行う構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ密着性の高いカーボン膜12を形成して、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。
30

【0052】

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶成長用種結晶13の製造方法は、前記水素ガスまたは前記酸素ガスが、前記不活性ガスに対して10%以上の濃度である構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ密着性の高いカーボン膜12を形成して、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶の製造方法は、炭化珪素原料粉末5が充填される黒鉛製るつぼ6の蓋22に、先に記載の炭化珪素単結晶成長用種結晶13を取り付け、黒鉛製るつぼ6を加熱して炭化珪素原料粉末5を昇華させて、炭化珪素単結晶成長用種結晶13上に炭化珪素単結晶の結晶成長を行う構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ密着性の高いカーボン膜12を形成して、種結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。
40

【0053】

本発明の実施形態である炭化珪素単結晶の製造方法は、先に記載の炭化珪素単結晶の製造方法を用いて形成され、マイクロパイプ密度が10個/cm²以下である構成なので、均一性に優れ、緻密で、ガスバリヤ性に優れ密着性の高いカーボン膜12を形成して、種
50

結晶と黒鉛との界面から発生する結晶欠陥を抑制し、再現性良く、結晶欠陥密度の低い高品質な炭化珪素単結晶を製造することができる。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【実施例】

【0054】

(実施例1)

まず、基板面積約 1.5 cm^2 、厚さ 0.3 mm の4H-炭化珪素単結晶からなる炭化珪素種結晶基板を用意し、これを硫酸-過酸化水素混合溶液で 110° 、10分、超純水による流水洗浄5分、アンモニア-過酸化水素混合溶液にて10分、洗浄超純水による流水洗浄5分、塩酸-過酸化水素混合溶液にて10分、洗浄超純水による流水洗浄5分、さらにHF溶液にて洗浄した。その後、 1200° で表面を酸化した後再度HF洗浄を行なった。

【0055】

次に、この種結晶基板の(000-1)面にカーボン膜を成膜して、炭化珪素単結晶成長用種結晶を形成した。カーボン膜の成膜方法としては直流放電スパッタ法を用いた。アルゴン雰囲気で 5 Pa の環境下、投入電力量 1.25 kW 、ターゲット基板距離 110 mm 基板温度 100° の条件で、70分間スパッタすることにより成膜した。

カーボン膜の膜厚を触針式表面粗さ計(アルバック社製)で測定したところ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、X線反射率法を用いて膜密度を測定したところ 1.8 g/cm^3 であった。さらにまた、カーボン膜のX線回折を試みたところ、結晶構造に起因するピークが明確には現れなかった。そのため、このカーボン膜は非晶質であると判断した。

次に、このカーボン膜を形成した種結晶基板(炭化珪素単結晶成長用種結晶)を、接着剤を用いて黒鉛製るつぼの蓋の下面に貼り付けた。

【0056】

次に、内径 50 mm 、深さ 95 mm の黒鉛製るつぼの本体部に、炭化珪素原料粉末(昭和电工製、#240)を深さ 60 mm になるように充填した。

その後、炭化珪素単結晶成長用種結晶を接着剤を用いて取り付けた黒鉛製るつぼの蓋を黒鉛製るつぼの本体部の開口部に塞ぐように配置した。

次に、この黒鉛製るつぼ全体を炭素纖維製断熱材で包んだ。そして、炭素纖維製断熱材で包んだ黒鉛製るつぼを高周波加熱炉内の真空容器の内部にセットした。

高周波加熱炉内の真空容器に取り付けられた排出管から排気して、真空容器の内部を $4 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ に減圧後、導入管からアルゴンガス(不活性ガス)を充填して常圧とした。

その後、再度、排出管から $4 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ まで減圧して反応容器の内部の空気を排気し、導入管からアルゴンガスを充填する操作を再度行って、反応容器の内部をアルゴンガス雰囲気で $9.3 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ とした。

【0057】

次に、高周波コイルに電流を流すことにより、これを加熱して黒鉛製るつぼを昇温した。黒鉛製るつぼの上部の温度を 2200° 、下部の温度を $2250\sim2300^\circ$ とした。

その後、排出管からアルゴンガスを排出して、 $7\sim40 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ の減圧状態として炭化珪素単結晶の結晶成長を行った。この時の結晶成長速度は $0.05\sim0.5\text{ mm/h}$ であった。

【0058】

その後、黒鉛製るつぼの温度を常温まで冷却した後、黒鉛製るつぼから炭化珪素単結晶を取り出した。

得られた炭化珪素単結晶を成長方向に対して平行に切断し、その切断面を顕微鏡観察した。図3(a)はその切断面を示す顕微鏡写真であり、種結晶と炭化珪素単結晶との境界部分を示すものである。図3(a)に示すように、炭化珪素単結晶には空洞状欠陥がほとんど発生しなかった。

【0059】

(比較例1)

種結晶にカーボン膜を形成しないほかは実施例1と同様にして、炭化珪素単結晶を形成した。

実施例1と同様に、得られた炭化珪素単結晶を成長方向に対して平行に切断し、その切断面を顕微鏡観察した。図3(b)はその切断面を示す顕微鏡写真であり、黒鉛蓋と種結晶と炭化珪素単結晶との境界部分を示すものである。図3(b)に示すように、種結晶には空洞状欠陥が数多く発生し、炭化珪素単結晶に複数の長く伸びたマイクロパイプなどの結晶内空洞欠陥を形成した。これらの空洞状欠陥およびマイクロパイプなどの結晶内空洞欠陥は、連続して続いている、種結晶と黒鉛蓋との界面から伸びていた。

10

【0060】

実施例1と比較例1とを比較して、種結晶と黒鉛と界面に本発明のカーボン膜を設けることにより、種結晶中の空洞状欠陥を抑制し、さらに、炭化珪素単結晶中の空洞状欠陥を抑制することができることを確認できた。

【0061】

(実施例2)

厚さ0.8mmの4H-炭化珪素単結晶の(000-1)面を成長面、(0001)面を黒鉛と接する側の面として、(0001)面にカーボン膜を形成した炭化珪素単結晶からなる成長用種結晶を用いたほかは実施例1と同様にして、炭化珪素単結晶を形成した。

20

得られた炭化珪素単結晶を成長方向に対して平行に切断し、その切断面を顕微鏡観察した。実施例1と同様に、炭化珪素単結晶には空洞状欠陥がほとんど発生しなかった。これにより、炭化珪素からなる種結晶の2つの面の極性が異なる場合でも、欠陥を抑制する効果が発揮できていることを確認した。

【0062】

(実施例3)

4H-炭化珪素単結晶を種結晶として用い、スパッタ前処理としてAr雰囲気、高周波電力50kWで逆スパッタを行ったほかは、実施例1と同様にして、炭化珪素単結晶を形成した。

得られた炭化珪素単結晶を成長方向に対して平行に切断し、その切断面を顕微鏡観察した。図4に示すように、炭化珪素単結晶には空洞状欠陥がほとんど発生しなかった。

30

【0063】

(実施例4)

4H-炭化珪素結晶を種結晶として用い、(0001)面を黒鉛と接する側の面として、この面にイオンビーム法を用いてカーボン膜を成膜したほかは実施例1と同様にして、炭化珪素単結晶を形成した。なお、カーボン膜の成膜条件は、原料ガスをメタン、雰囲気圧力を 1.3×10^{-2} Pa、アノード電圧100Vで1時間成膜とした。

カーボン膜の膜厚は、0.4μmであった。また、X線反射率測定法を用いてカーボン膜の膜密度を測定したところ、カーボン膜の膜密度は 2.5 g/cm^3 であった。さらにまた、カーボン膜のX線回折を試みたところ、結晶構造に起因するピークが明確には現れなかった。そのため、このカーボン膜は非晶質であると判断した。

40

得られた炭化珪素単結晶を成長方向に対して平行に切断し、その切断面を顕微鏡観察した。炭化珪素単結晶には空洞状欠陥がほとんど発生しなかった。

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明は、炭化珪素単結晶成長用種結晶およびその製造方法並びに炭化珪素単結晶およびその製造方法に関するものであって、特に、光デバイス、高耐圧大電力用半導体素子、大電力パワーデバイス、耐高温素子、耐放射線素子、高周波素子等に使用可能な高品質な炭化珪素単結晶を製造・利用する産業において利用可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【0065】

50

【図1】本発明の炭化珪素単結晶成長用種結晶を備えた結晶成長装置の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の炭化珪素単結晶成長用種結晶を黒鉛製るつぼに取り付けた部分拡大図である。

【図3】種結晶と炭化珪素単結晶との境界部分を示す断面写真であって、(a)はカーボン膜を形成した本発明の炭化珪素単結晶成長用種結晶を用いた場合のものであり、(b)はカーボン膜を形成しない炭化珪素からなる種結晶を用いた場合のものである。

【図4】カーボン膜を形成した本発明の炭化珪素単結晶成長用種結晶を用いた場合の断面写真である。

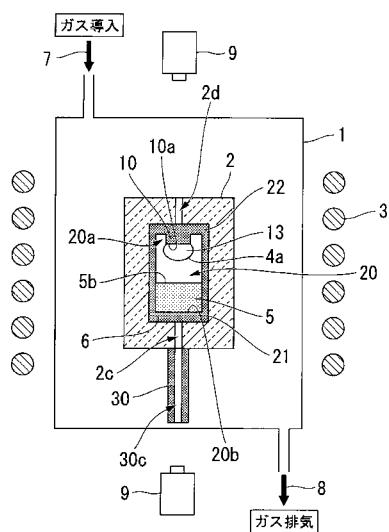
【符号の説明】

【0066】

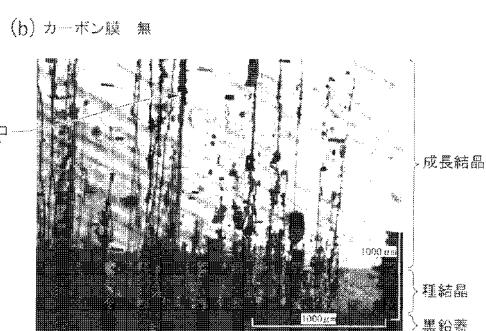
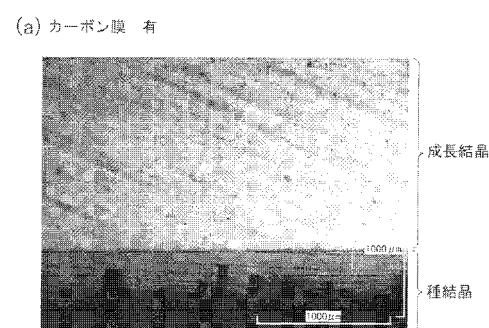
1 … 真空容器、2 … 断熱材、3 … 加熱コイル、4 … 種結晶、4a … 成長面、5 … 炭化珪素原料粉末、6 … 黒鉛製るつぼ、7 … 導入管、8 … 排出管、9 … 放射温度計、10 … 突出部、11 … 接着剤、12 … カーボン膜、12b … 接合面、13 … 炭化珪素単結晶成長用種結晶、20 … 空洞部、20a … 内底面、20b … 開口部、21 … 本体部、22 … 蓋、30 … 支持棒、30c … 孔部。

10

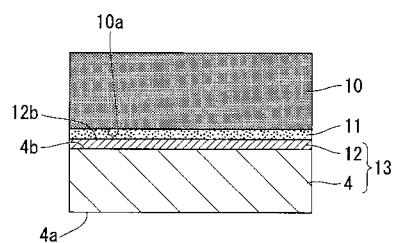
【図1】



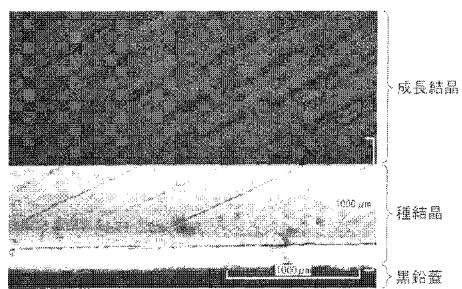
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小柳 直樹

埼玉県秩父市下影森 1505 昭和電工株式会社秩父事業所研究開発センター内

(72)発明者 小古井 久雄

埼玉県秩父市下影森 1505 昭和電工株式会社秩父事業所研究開発センター内

F ターム(参考) 4G077 AA02 AB01 BE08 DA02 DA18 ED01 HA12 SA01 SA04 SA12