

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年11月3日(03.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/135913 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/36 (2006.01) H01L 21/203 (2006.01)
C30B 23/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054339
- (22) 国際出願日: 2011年2月25日(25.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-100891 2010年4月26日(26.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (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 信 (SASAKI, Makoto) [JP/JP]; 〒6640016 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 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区

中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SILICON CARBIDE CRYSTAL AND METHOD FOR PRODUCING SILICON CARBIDE CRYSTAL

(54) 発明の名称: 炭化珪素結晶および炭化珪素結晶の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a SiC crystal (10) characterized by having an Fe concentration of 0.1 ppm or less and an Al concentration of 100 ppm or less. Also disclosed is a method for producing the SiC crystal comprising the following steps. SiC powder for grinding is prepared as a first starting material (17). The first starting material (17) is sublimated by heating, and a first SiC crystal (11) is grown by precipitating crystals of SiC. The first SiC crystal (11) is crushed, and a second starting material (12) is formed. The second starting material (12) is sublimated by heating, and a second SiC crystal (14) is grown by precipitating crystals of SiC. Thus, reductions in quality can be controlled, and the SiC crystal and method for producing the SiC crystal can be obtained.

(57) 要約: SiC結晶(10)は、Feの濃度が0.1ppm以下であり、かつAlの濃度が100ppm以下であることを特徴とする。SiC結晶の製造方法は、以下の工程を備える。第1の原料(17)として研磨用SiC粉末を準備する。第1の原料(17)を加熱することにより昇華して、SiCの結晶を析出することにより、第1のSiC結晶(11)を成長する。第1のSiC結晶(11)を粉碎して、第2の原料(12)を形成する。第2の原料(12)を加熱することにより昇華して、SiCの結晶を析出することにより、第2のSiC結晶(14)を成長する。これにより、品質の低下を抑制できる、SiC結晶およびSiC結晶の製造方法を得ることができる。



WO 2011/135913 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：炭化珪素結晶および炭化珪素結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は炭化珪素結晶（S i C）およびS i C結晶の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] S i C結晶は、バンドギャップが大きく、また最大絶縁破壊電界および熱伝導率はシリコン（S i）と比較して大きい一方、キャリアの移動度はS iと同程度に大きく、電子の飽和ドリフト速度および耐圧も大きい。そのため、高効率化、高耐圧化、および大容量化を要求される半導体デバイスへの適用が期待される。

[0003] このような半導体デバイス等に用いられるS i C結晶は、たとえば特開2005-008473号公報（特許文献1）、特開2005-314217号公報（特許文献2）などに開示されているように、気相成長法の昇華法により製造される。

[0004] 特許文献1には、不純物窒素濃度が50ppm以下の黒鉛坩堝をS i C結晶の成長に使用することで、成長するS i C結晶の窒素濃度を低減したことが開示されている。特許文献2には、0.11ppm以下のホウ素濃度を有する炭素原料と、0.001ppm以下のホウ素濃度を有するシリコン原料とを用いて、S i C結晶を成長する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-008473号公報

特許文献2：特開2005-314217号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者は、S i C結晶を成長するための原料として研磨用S i C粉末（

以下、GC (Green Silicon Carbide) とも言う) を用いることに着目した。このGCは、アルミニウム (Al) や鉄 (Fe) などの不純物が多く、GCからAlやFeなどの不純物を除去することは難しい。このため、上記特許文献1の製造方法において、原料としてGCを用いると、成長したSiC結晶の不純物濃度は高くなる。また、上記特許文献2の製造方法において、原料としてGC原料を用いると、ホウ素の不純物濃度が低くても、成長したSiC結晶のAlやFeなどの不純物濃度は高くなる。

[0007] 成長するSiC結晶中のAlやFeなどの不純物濃度が高い場合には、この不純物に起因して品質が低下するという問題が生じる。

[0008] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、品質の低下を抑制できる、SiC結晶およびSiC結晶の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のSiC結晶は、SiC結晶において、Feの濃度が0.1ppm以下であり、かつAlの濃度が100ppm以下であることを特徴とする。

[0010] 本発明者は、SiC結晶中のFeおよびAlの不純物濃度をどの範囲まで低減すれば、不純物に起因した品質への影響が低減されるかについて鋭意研究した。その結果、FeおよびAlを上記範囲まで低減することにより、SiC結晶の品質への影響を低減できることを見出した。したがって、本発明のSiC結晶によれば、品質の低下を抑制したSiC結晶を実現することができる。

[0011] 上記SiC結晶において好ましくは、マイクロパイプ密度 (micropipe Density) が10個/cm²以下であることを特徴とする。上記SiC結晶において好ましくは、エッチピット密度 (Etch Pit Density) が10000個/cm²以下であることを特徴とする。

[0012] 本発明者は、SiC結晶の品質を向上するために鋭意研究した結果、マイクロパイプ密度およびエッチピット密度の少なくとも一方が上記範囲内のSiC結晶を実現することを可能にした。そして、マイクロパイプ密度および

はエッチピット密度の少なくとも一方が上記範囲内であれば、S i C結晶を半導体デバイスに好適に用いることができることも本発明者は見出した。したがって、マイクロパイプ密度およびエッチピット密度の少なくとも一方が上記範囲内のS i C結晶を半導体デバイスに用いると、半導体デバイスの品質を向上することができる。

[0013] 本発明のS i C結晶の製造方法は、以下の工程を備える。第1の原料として研磨用S i C粉末(GC)を準備する。第1の原料を加熱することにより昇華して、S i Cの結晶を析出することにより、第1のS i C結晶を成長する。第1のS i C結晶を粉砕して、第2の原料を形成する。第2の原料を加熱することにより昇華して、S i Cの結晶を析出することにより、第2のS i C結晶を成長する。

[0014] 本発明者は、S i C結晶を製造するための出発原料としてGCに着目し、GCを用いて製造するS i C結晶の品質を向上するために鋭意研究した。その結果、本発明者は、第1の原料を用いて成長した第1のS i C結晶を粉砕して第2の原料を作製し、第2の原料を用いて第2のS i C結晶を成長すると、第2のS i C結晶は第1のS i C結晶よりもFeやAlなどの不純物を低減できるという知見を得た。この知見に基づくと、本発明は、第1の原料としてGCを用いて成長した第1のS i C結晶を粉砕したものを第2の原料として用いるので、出発原料としてGCを用いても、第2のS i C結晶の不純物濃度を低減することができる。したがって、製造するS i C結晶について、不純物に起因して品質が低下することを抑制できる。

[0015] 上記S i C結晶の製造方法において好ましくは、第2の原料を形成する工程では、1 μ m以上3 mm以下の範囲に粒度分布のピークが複数あり、各々の粒度分布のピークの中心から $\pm 50\%$ の範囲に95%以上の粒子が存在するように第2の原料を形成する。

[0016] 本発明者は、さらに成長する結晶の品質を高めるために鋭意研究をした結果、第2の原料の粒度に着目し、上記の発明を完成させた。第2の原料の粒度分布を上記のようにすることによって、第2の原料の坩堝への充填率を向

上することができる。このため、第2のS i C結晶をコストを低減して製造することができる。また、第2の原料の昇華ガス濃度への影響を低減できるので、第2の原料を用いて成長した第2のS i C結晶のマイクロパイプ密度やエッチピット密度などを効果的に低減することができる。したがって、成長するS i C結晶の品質の低下をさらに低減することができる。

[0017] 上記S i C結晶の製造方法において好ましくは、第2の原料を形成する工程では、F eの濃度が0. 1 p p m以下であり、かつA lの濃度が1 0 0 p p m以下である第2の原料を形成する。

[0018] これにより、F eの濃度が0. 1 p p m以下であり、かつA lの濃度が1 0 0 p p m以下であるS i C結晶を製造することができる。

[0019] 上記S i C結晶の製造方法において好ましくは、第2の原料を形成する工程は、粉碎した第1のS i C結晶を酸性溶液で洗浄する工程を含む。

[0020] これにより、第1のS i C結晶中のF eなどの重金属を効果的に取り除くことができる。このため、製造するS i C結晶の不純物濃度をさらに低減することができる。

[0021] 上記S i C結晶の製造方法において好ましくは、第2のS i C結晶を粉碎して、第3の原料を形成する工程と、第3の原料を加熱することにより昇華して、S i Cの結晶を析出することにより、第3のS i C結晶を成長する工程とをさらに備える。

[0022] 本発明者は、成長した結晶を粉碎したものを原料として用いてS i C結晶を成長することにより、成長するS i C結晶の不純物濃度を低減できるという知見を得た。このため、成長したS i C結晶を粉碎したものを原料として用いてS i C結晶を成長する工程を繰り返すことにより、成長するS i C結晶の不純物濃度を徐々に低減することができる。このため、成長した結晶を粉碎したものを原料として用いてS i C結晶を成長する工程を3回以上繰り返すことにより、製造するS i C結晶の品質の低下をさらに抑制することができる。

発明の効果

[0023] 本発明のSiC結晶およびSiC結晶の製造方法によれば、不純物に起因して品質が低下することを抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の実施の形態におけるSiC結晶を概略的に示す斜視図である。

[図2]本発明の実施の形態におけるSiC結晶を製造する工程を概略的に示す断面図である。

[図3]本発明の実施の形態におけるSiC結晶を製造する工程を概略的に示す断面図である。

[図4]本発明の実施の形態における第2の原料の粒度分布を説明するための図である。

[図5]本発明の実施の形態におけるSiC結晶を製造する工程を概略的に示す断面図である。

[図6]本発明の実施の形態におけるSiC結晶を製造する工程を概略的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を説明する。なお、以下の図面において同一または相当する部分には、同一の参照符号を付し、その説明は繰り返さない。

[0026] 図1は、本発明の実施の形態におけるSiC結晶10を概略的に示す斜視図である。はじめに図1を参照して、本発明の一実施の形態のSiC結晶10について説明する。

[0027] 図1に示すように、SiC結晶10は、たとえば平面形状が円形の基板である。SiC結晶10は、0.1ppm以下の濃度のFeを有し、かつ100ppm以下の濃度のAlを有する。FeおよびAlの濃度は低い程好ましいが、容易に実現可能な観点から、Feの濃度はたとえば0.002ppm以上であり、Alの濃度はたとえば0.02ppmである。このようにFeおよびAlの濃度を低減すると、マイクロパイプ密度やエッチピット密度の増加を効果的に抑制でき、さらに抵抗率のばらつきも効果的に抑制できる。

FeおよびAlの濃度は、たとえばICP-AESにより測定される値である。

- [0028] SiC結晶10のマイクロパイプ密度は、10個/cm²以下であることが好ましく、2個/cm²以下であることがより好ましい。マイクロパイプ密度は、たとえば500°Cの水酸化カリウム（KOH）融液中に1～10分浸し、エッチングされた表面についてノマルスキー微分干渉顕微鏡を用いてカウントされた貫通中空欠陥数から求められる値である。
- [0029] SiC結晶10のエッチピット密度は、10000個/cm²以下であることが好ましく、9300個/cm²以下であることがより好ましい。エッチピット密度は、たとえば500°CのKOH融液中に1～10分浸し、エッチングされた表面についてノマルスキー微分干渉顕微鏡を用いてカウントされたエッチピット数から求められる値である。
- [0030] SiC結晶10は、単結晶であることが好ましい。またSiC結晶10のポリタイプは特に限定されないが、たとえば4H-SiCであることが好ましい。
- [0031] 続いて、図1～図6を参照して、本実施の形態におけるSiC結晶10の製造方法について説明する。本実施の形態では、昇華法によりSiC結晶10を製造する。なお、図2、3、5、6は、本実施の形態におけるSiC結晶を製造する工程を概略的に示す断面図である。図4は、本実施の形態における第2の原料の粒度分布を説明するための図である。
- [0032] まず、図2などを参照して、SiC結晶の製造装置の主要な構成について説明する。製造装置は、坩堝101と、坩堝101を加熱するための加熱部（図示せず）とを備えている。加熱部は、たとえば坩堝101の外周に配置される。
- [0033] 本実施の形態では、坩堝101は原料を保持する下部と、原料を保持する下部の蓋として機能する上部とを有する。坩堝101は、たとえばグラファイトからなる。
- [0034] なお、製造装置は、上記以外の様々な要素を含んでいてもよいが、説明の

便宜上、これらの要素の図示および説明は省略する。

- [0035] 図2に示すように、第1の原料17として研磨用SiC粉末(GC)を準備する。GCは、たとえば入手可能な市販のものを用いる。準備した第1の原料17を坩堝101の下部に設置する。
- [0036] 次に、図3に示すように、第1の原料17を加熱することにより昇華して、第1の原料17のガスから析出させることにより第1のSiC結晶11を成長する。原料としてGCを用いて第1のSiC結晶11を成長する場合には、種基板を配置しないことが好ましい。
- [0037] 具体的には、第1の原料17が昇華する温度で、第1の原料17を加熱部により加熱する。この加熱により、第1の原料17が昇華して昇華ガスを生成する。この昇華ガスを、第1の原料17よりも低温に設置されている、坩堝101の内部において第1の原料と対向する位置、つまり坩堝101の上部に再度固化させる。
- [0038] 成長温度の一例を挙げると、たとえば、第1の原料17の温度を2000℃~3000℃に保持し、第1の原料17と対向する位置の温度を1900℃~2200℃で、かつ第1の原料17の温度よりも低くなるように保持する。また、坩堝101内部の雰囲気圧力は400 Torr以下に保持することが好ましい。これにより、第1の原料17と対向する位置に第1のSiC結晶11が成長する。このように成長した第1のSiC結晶11は、たとえば多結晶である。
- [0039] なお、第1の原料17の温度を2000℃以上にすると、第1のSiC結晶11の成長速度を高めることができる。第1の原料17の温度を3000℃以下にすると、坩堝101の損傷を抑制することができる。成長温度は、成長中に一定温度に保持する場合もあるが、成長中にある割合で変化させる場合もある。
- [0040] また、坩堝101の内部の雰囲気圧力を400 Torr以下にすると、成長速度を高めることができる。
- [0041] 次に、第1のSiC結晶11を粉砕して、第2の原料12(図5参照)を

形成する。この工程では、たとえば以下のように行なう。具体的には、坩堝 101 の内部を室温まで冷却する。そして、坩堝 101 から成長した第 1 の SiC 結晶 11 を取り出す。この第 1 の SiC 結晶 11 をたとえば粉砕機などを用いて粉砕する。なお、粉砕する方法は、特に限定されない。

[0042] この工程では、図 4 に示すように、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \text{mm}$ 以下の範囲に粒度分布のピークが複数（図 4 ではピーク A、B、C の 3 つ）あり、各々の粒度分布のピーク A、B、C の中心 A1、B1、C1 から $\pm 50\%$ の範囲に 95% 以上の粒子が存在するように、第 2 の原料 12 を形成することが好ましい。粒度分布のピーク A、B、C の中心 A1、B1、C1 が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ各々の粒度分布のピーク A、B、C の中心 A1、B1、C1 から $\pm 50\%$ の範囲に 95% 以上の粒子が存在することによって、坩堝 101 に第 2 の原料 12 を充填したときの充填率を高めることができる。これにより、この第 2 の原料 12 を用いて第 2 の SiC 結晶 14 を成長するときの成長時間が短くなり、成長時に昇華した第 2 の原料 12 のガス濃度に影響が生じることを抑制できる。このため、この第 2 の原料 12 を用いて成長する第 2 の SiC 結晶 14 の品質を高めることができる。

[0043] このような観点から、最小粒度のピーク A の中心 A1 が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、最大粒度のピーク C の中心 C1 が $200\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \text{mm}$ 以下に存在するように、第 2 の原料 12 を形成することが好ましい。同様に、ピーク A は $10\ \text{重量}\%$ 以上 $50\ \text{重量}\%$ 以下の粒子を含み、ピーク C は $30\ \text{重量}\%$ 以上 $80\ \text{重量}\%$ 以下の粒子を含み、残部が他のピーク（図 4 ではピーク B）である第 2 の原料 12 を形成することがより一層好ましい。

[0044] ここで、上記「各々の粒度分布のピーク A、B、C の中心 A1、B1、C1 から $\pm 50\%$ の範囲に 95% 以上の粒子が存在する」とは、中心 A1、B1、C1 の粒径に対する 150% の粒径 A2、B2、C2 と、中心 A1、B1、C1 の粒径に対する 50% の粒径 A3、B3、C3 とのそれぞれの間、第 2 の原料 12 の粒子全体の 95% 以上が存在することを意味する。なお、粒径分布のピークの数、2 つであっても、4 以上であってもよい。

- [0045] また、上記「粒度分布」は、たとえばJIS R6001 1998に準拠して測定される値である。
- [0046] 上記のような粒度分布を有する第2の原料12を形成する方法は特に限定されないが、たとえば第1のSiC結晶11を粉砕した後に、粒度分布が上記範囲になるように選択することにより、第2の原料12を形成することができる。なお、上記のような粒度分布を有するように第1のSiC結晶11を粉砕することにより、第2の原料12を形成してもよい。
- [0047] また、第1のSiC結晶11を粉砕した後に、粉砕した第1のSiC結晶11を酸性溶液で洗浄することが好ましい。酸性溶液は、特に限定されないが、王水を用いることが好ましい。酸性溶液、特に王水を用いることにより、粉砕する際に第1のSiC結晶11に付着したFeなどの重金属を取り除くことができる。それに加えて、たとえば、塩酸で洗浄するとさらに好ましい。
- [0048] 上記のように形成する第2の原料12は、0.1ppm以下の濃度のFeと、100ppm以下の濃度のAlとを含むことが好ましい。また上記のように形成した第2の原料12を坩堝101の下部に設置する。
- [0049] 次に、図5に示すように、坩堝101内において、第2の原料12と対向するように、坩堝101の上部に種基板13を配置する。種基板13の主面の形状は、円形であっても、四角形であってもよい。また、種基板13の材料は特に限定されないが、成長する第2のSiC結晶14の品質を高める観点から、SiC基板であることが好ましく、成長するポリタイプ（結晶多形）と同一であることがより好ましい。たとえば、成長することを意図したSiC結晶が4H-SiCである場合には、種基板13も4H-SiCであることを意味する。なお、この工程は省略されてもよい。
- [0050] 次に、図6に示すように、第2の原料12を加熱することにより昇華して、第2の原料12のガスから析出させることにより第2のSiC結晶14を成長する。本実施の形態では、第2のSiC結晶14は、種基板13上に成長する。第2のSiC結晶14は、単結晶であることが好ましい。第2のS

i C結晶 14の成長方法は、第1のSiC結晶 11の成長方法とほぼ同じであるため、その説明は繰り返さない。

[0051] 次に、坩堝 101の内部を室温まで冷却する。そして、坩堝 101から、種基板 13と、第2のSiC結晶 14とを備えたインゴットを取り出す。このインゴットを図1に示すSiC結晶 10としてもよい。つまり、第1の原料 17を用いて第1のSiC結晶 11を成長し、第1のSiC結晶 11を粉碎して第2の原料 12を形成し、第2の原料 12を用いて第2のSiC結晶 14を成長することにより、図1のSiC結晶 10を製造してもよい。

[0052] SiC結晶 10の不純物をさらに低減するために、上記工程を繰り返すことが好ましい。つまり、第2のSiC結晶 14を粉碎して、第3の原料を形成する工程と、第3の原料を加熱することにより昇華して、第3の原料のガスから析出させることにより第3のSiC結晶を成長する工程とをさらに実施することが好ましい。この1サイクルの工程により、たとえば約10%程度の不純物を低減することができる。

[0053] 上記の工程を繰り返す程、成長するSiC結晶 10の不純物濃度は低減されるが、半導体デバイスに用いるときに好ましいSiC結晶を製造する観点からは、成長したSiC結晶のFeの濃度が0.1ppm以下であり、かつAlの濃度が100ppm以下になるまで上記工程を繰り返すことが好ましい。またこのようなSiC結晶を確実に作製するために、Feの濃度が0.1ppm以下であり、かつAlの濃度が100ppm以下の原料を作製できるまで上記工程を繰り返し、この原料を用いてSiC結晶を成長することで、SiC結晶を製造することがより好ましい。

[0054] 以上の工程を実施することにより、種基板と、種基板上に形成されたSiC結晶とを備えたインゴットを製造することができる。このインゴットを図1に示すSiC結晶 10としてもよい。あるいは、インゴットから種基板 13を除去することで、図1に示すSiC結晶 10を製造してもよい。除去する場合には、種基板 13のみを除去してもよく、種基板 13および成長したSiC結晶の一部を除去してもよい。

- [0055] 除去する方法は特に限定されず、たとえば切断、研削、へき開など機械的な除去方法を用いることができる。切断とは、たとえばワイヤーソーなどで機械的にインゴットから少なくとも種基板13を除去することをいう。研削とは、砥石を回転させながら表面に接触させて、厚さ方向に削り取ることをいう。へき開とは、結晶格子面に沿って結晶を分割することをいう。なお、エッチングなど化学的な除去方法を用いてもよい。
- [0056] また、製造したSiC結晶10の厚さが大きい場合には、成長したSiC結晶から複数枚のSiC結晶を切り出すことで、図1に示すSiC結晶10を製造してもよい。この場合には、1枚当たりのSiC結晶10の製造コストを低減できる。
- [0057] その後、必要に応じて、SiC結晶の一方面または両面を研削、研磨などにより平坦化してもよい。
- [0058] 以上説明したように、本発明の実施の形態におけるSiC結晶10の製造方法は、第1の原料17として研磨用SiC粉末を準備する工程と、第1の原料17を加熱することにより昇華させて、SiCの結晶を析出することにより、第1のSiC結晶11を成長する工程と、第1のSiC結晶11を粉砕して、第2の原料12を形成する工程と、第2の原料12を加熱することにより昇華させて、SiCの結晶を析出することにより、第2のSiC結晶14を成長する工程とを備えている。
- [0059] 本発明者は、第1の原料17を用いて成長した第1のSiC結晶11を粉砕して第2の原料12を作製し、第2の原料12を用いて第2のSiC結晶14を成長すると、第2のSiC結晶14は第1のSiC結晶11よりもFeやAlなどの不純物を低減できるという知見を得ている。本実施の形態におけるSiC結晶10の製造方法によれば、第1の原料17としてGC原料を用いて第1のSiC結晶11を成長し、この第1のSiC結晶11を粉砕して第2の原料12を形成し、第2の原料12を用いて第2のSiC結晶14を成長している。このため、出発原料としてFeやAlの濃度が高いGCを用いても、第2のSiC結晶14は第1のSiC結晶11よりも不純物濃

度を低減することができる。したがって、製造するS i C結晶10について、不純物に起因して品質が低下することを低減することができる。

[0060] また、GCは容易に入手できるので、S i C結晶10の製造の工業化に有用である。このため、コストを低減してS i C結晶10を製造することができる。

[0061] このような本実施の形態におけるS i C結晶10の製造方法によれば、Feの濃度が0.1ppm以下であり、かつAlの濃度が100ppm以下であるS i C結晶10を製造することができる。本発明者は、S i C結晶10中のFeおよびAlの不純物濃度をどの範囲まで低減すれば、この不純物に起因した品質への影響が低減されるかについて鋭意研究した。その結果、FeおよびAlを上記範囲まで低減することにより、S i C結晶10の品質（たとえばマイクロパイプやエッチピットなどの結晶欠陥）への影響を低減できることを見出した。したがって、本実施の形態のS i C結晶10によれば、品質の低下を抑制することができる。

実施例

[0062] 本実施例では、第1の原料17としてGCを用いて第1のS i C結晶11を成長し、第1のS i C結晶11を粉砕して第2の原料12を形成し、第2の原料12を用いて第2のS i C結晶14を成長することの効果について調べた。

[0063] （本発明例1）

本発明例1では、基本的には上述した実施の形態におけるS i C結晶の製造方法にしたがってS i C結晶を製造した。

[0064] 具体的には、まず、第1の原料17として、一般に市販されている研磨材用のGCを準備した。この第1の原料を図2に示すように坩堝101の下部に配置するとともに、第1の原料17の最表面と対向する坩堝101の蓋には何も配置しなかった。

[0065] 次に、第1の原料17を加熱することにより昇華させて、第1の原料17のガスを析出させることにより第1のS i C結晶11を成長した。このとき

、坩堝101の下部、つまり第1の原料17の温度は2300℃で、坩堝101の上部は2000℃とし、坩堝101の内部の圧力を1 Torrとした。また、成長した第1のSiC結晶11は、多結晶であった。

[0066] 次に、第1のSiC結晶11を粉砕した。粉砕は、粉砕機を用いて行なった。その後、粉砕した第1のSiC結晶11を王水で洗浄し、さらに塩酸で洗浄した。そして、粉砕した第1のSiC結晶11を用いて、図4に示すように、粒度分布のピークA、B、Cが3つあり、最小粒度のピークAの中心は1 μm未満で、最大粒度のピークCの中心は3mmを超えるように、第2の原料12を形成した。また、各々の粒度分布のピークの中心から±50%の範囲に95%以上の粒子が存在するように第2の原料12を形成した。第2の原料12の粒度分布は、JIS R6001 1998に準拠して測定した。この第2の原料12を坩堝101内部の下部に配置した。

[0067] 次に、図5に示すように、種基板13として、マイクロパイプ密度が10個/cm²の4H-SiCを準備した。この種基板13を、坩堝101内部の上部において第2の原料12と対向するように、配置した。

[0068] 次に、第2の原料12を加熱することにより昇華させて、第2の原料12のガスを析出させることにより第2のSiC結晶14を成長した。第2のSiC結晶14の成長方法は、第1のSiC結晶11の成長方法と同様とした。

[0069] 以上の工程を実施することによって、本発明例1のSiC結晶を製造した。つまり、第2のSiC結晶14を本発明例1のSiC結晶とした。

[0070] (本発明例2)

本発明例2のSiC結晶の製造方法は、基本的には本発明例1と同様に製造したが、第2の原料12を形成する工程において、最大粒度のピークCの中心が200 μm以上3mm以下の第2の原料12を形成した点において異なっていた。

[0071] (本発明例3)

本発明例3のSiC結晶の製造方法は、基本的には本発明例1と同様に製

造したが、第2の原料12を形成する工程において、最小粒度のピークAの中心が $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の第2の原料12を形成した点において異なっていた。

[0072] (本発明例4)

本発明例4のSiC結晶の製造方法は、基本的には本発明例1と同様に製造したが、第2の原料12を形成する工程において、最小粒度のピークAの中心が $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下で、かつ最大粒度のピークCの中心が $200\mu\text{m}$ 以上 3mm 以下の第2の原料12を形成した点において異なっていた。

[0073] (比較例1)

比較例1のSiC結晶の製造方法は、基本的には本発明例1と同様に製造したが、第1のSiC結晶11を粉砕して第2の原料を形成する工程を実施しなかった点において異なっていた。つまり、第1のSiC結晶11を比較例1のSiC結晶とした。

[0074] (評価方法)

本発明例1～4および比較例1のSiC結晶について、Alの濃度、Feの濃度、マイクロパイプ密度およびエッチピット密度を以下のように測定した。

[0075] AlおよびFeの濃度は、ICP (Inductive Coupled Plasma) - AES (Atomic Emission Spectrometry) (誘導結合プラズマ原子発光分析) により測定した。なお、Alの検出限界は 0.02ppm であり、Feの検出限界は 0.002ppm であった。

[0076] マイクロパイプ密度 (MPD) は、本発明例1～4および比較例1のSiC結晶を、種基板13と接していた面から 10mm 離れた面を有するようにスライスした後、 500°C のKOH融液中に1～10分浸し、エッチングされた表面についてノマルスキー微分干渉顕微鏡を用いてカウントされた貫通中空欠陥数から求めた。また、種基板13のマイクロパイプ密度に対して、種基板13上に成長したSiC結晶のマイクロパイプ密度 (表1における結

晶のMPD／種基板のMPD)も算出した。

[0077] エッチピット密度 (EPD) は、本発明例 1～4 および比較例 1 の SiC 結晶を、種基板 13 と接していた面から 10mm 離れた面を有するようにスライスした後、500℃の KOH 融液中に 1～10 分浸し、エッチングされた表面についてノマルスキー微分干渉顕微鏡を用いてカウントされたエッチピット数から求めた。

[0078] これらの結果を下記の表 1 に示す。

[0079] [表1]

	本発明例 1	本発明例 2	本発明例 3	本発明例 4	比較例 1
粒度の中心	A<1 μm 3mm<C	A<1 μm 200 μm ≤ C ≤ 3mm	1 μm ≤ A ≤ 100 μm 3mm<C	1 μm ≤ A ≤ 100 μm 200 μm ≤ C ≤ 3mm	- (粉碎せず)
Al 濃度	0.02～100ppm	0.02～100ppm	0.02～100ppm	0.02～100ppm	105ppm
Fe 濃度	0.002～ 0.1ppm	0.002～ 0.1ppm	0.002～ 0.1ppm	0.002～ 0.1ppm	0.15ppm
結晶の MPD/ 種基板の MPD	85～95%	55～80%	40～60%	40%未満	100%以上
結晶の MPD (個/cm ²)	6～10 個/cm ²	5～8 個/cm ²	3～6 個/cm ²	2 個/cm ² 以下	12～20 個/cm ²
結晶の EPD (個/cm ²)	8000～9300 個/cm ²	6500～7800 個/cm ²	4800～6000 個/cm ²	4100～5200 個/cm ²	12000～15000 個/cm ²

[0080] (評価結果)

表 1 に示すように、第 1 の原料 17 を用いて第 1 の SiC 結晶 11 を成長し、第 1 の SiC 結晶 11 を粉碎して第 2 の原料 12 を形成し、第 2 の原料 12 を用いて第 2 の SiC 結晶 14 を成長した本発明例 1～4 は、比較例 1 よりも Al および Fe の濃度を低減することができた。また、このように製造することで、0.1ppm 以下の濃度の Fe と、100ppm 以下の濃度の Al とを含む SiC 結晶を実現できることがわかった。

[0081] また、本発明例 1～4 の SiC 結晶は、比較例 1 の SiC 結晶に比べて、マイクロパイプ密度およびエッチピット密度を低減できることがわかった。さらに、本発明例 1～4 の SiC 結晶は、比較例 1 の SiC 結晶に比べて、種基板 13 のマイクロパイプを引き継ぐことが低減されることもわかった。

[0082] また、第 2 の原料を形成する工程において、1 μm 以上 3 mm 以下の範囲

に粒度分布のピークが複数あり、各々の粒度分布のピークの中心から±50%の範囲に95%以上の粒子が存在するように第2の原料を形成した本発明例4は、本発明例1～3よりもマイクロパイプ密度およびエッチピット密度をより低減できることがわかった。また、種基板13のマイクロパイプを引き継ぐことがより低減されることもわかった。

[0083] 以上より、本実施例によれば、第1の原料17を用いて第1のSiC結晶11を成長し、第1のSiC結晶11を粉砕して第2の原料12を形成し、第2の原料12を用いて第2のSiC結晶14を成長することにより、不純物を低減して品質の低下を抑制できることが確認できた。

[0084] 以上のように本発明の実施の形態について説明を行なったが、実施の形態の特徴を適宜組み合わせることも当初から予定している。また、今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施の形態ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0085] 10 SiC結晶、11 第1のSiC結晶、12 第2の原料、13 種基板、14 第2のSiC結晶、17 第1の原料、100 坩堝、A、B、C ピーク、A1、B1、C1 中心、A2、A3、B2、B3、C2、C3 ピーク。

請求の範囲

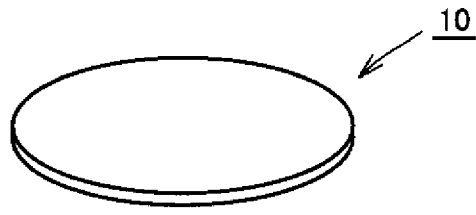
- [請求項1] 炭化珪素結晶（10）において、
鉄の濃度が0.1 ppm以下であり、かつアルミニウムの濃度が100 ppm以下であることを特徴とする、炭化珪素結晶（10）。
- [請求項2] マイクロパイプ密度が10個/cm²以下であることを特徴とする、請求項1に記載の炭化珪素結晶（10）。
- [請求項3] エッチピット密度が10000個/cm²以下であることを特徴とする、請求項1に記載の炭化珪素結晶（10）。
- [請求項4] 第1の原料（17）として研磨用炭化珪素粉末を準備する工程と、
前記第1の原料（17）を加熱することにより昇華して、炭化珪素の結晶を析出することにより、第1の炭化珪素結晶（11）を成長する工程と、
前記第1の炭化珪素結晶（11）を粉砕して、第2の原料（12）を形成する工程と、
前記第2の原料（12）を加熱することにより昇華して、炭化珪素の結晶を析出することにより、第2の炭化珪素結晶（14）を成長する工程とを備えた、炭化珪素結晶の製造方法。
- [請求項5] 前記第2の原料（12）を形成する工程では、1 μm以上3 mm以下の範囲に粒度分布のピークが複数あり、各々の前記粒度分布のピークの中心から±50%の範囲に95%以上の粒子が存在するように前記第2の原料（12）を形成する、請求項4に記載の炭化珪素結晶の製造方法。
- [請求項6] 前記第2の原料（12）を形成する工程では、鉄の濃度が0.1 ppm以下であり、かつアルミニウムの濃度が100 ppm以下である前記第2の原料（12）を形成する、請求項4に記載の炭化珪素結晶の製造方法。
- [請求項7] 前記第2の原料（12）を形成する工程は、粉砕した前記第1の炭化珪素結晶（11）を酸性溶液で洗浄する工程を含む、請求項4に記載

載の炭化珪素結晶の製造方法。

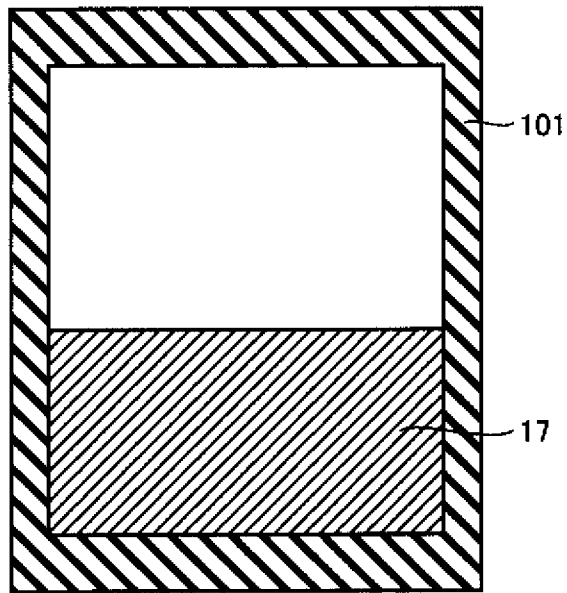
[請求項8] 前記第2の炭化珪素結晶（14）を粉碎して、第3の原料を形成する工程と、

前記第3の原料を加熱することにより昇華して、炭化珪素の結晶を析出することにより、第3の炭化珪素結晶を成長する工程とをさらに備えた、請求項4に記載の炭化珪素結晶の製造方法。

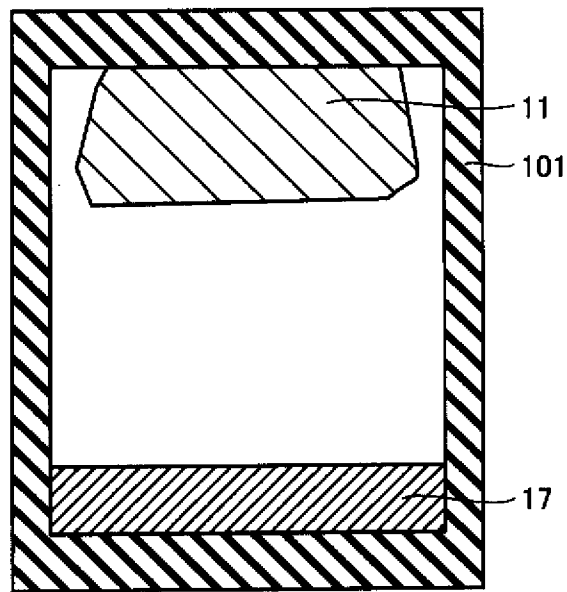
[図1]



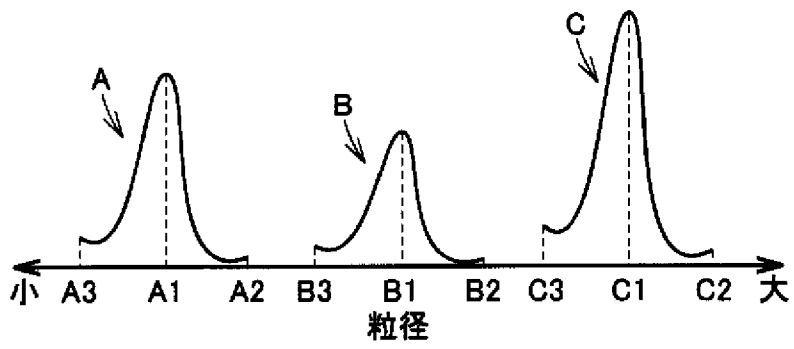
[図2]



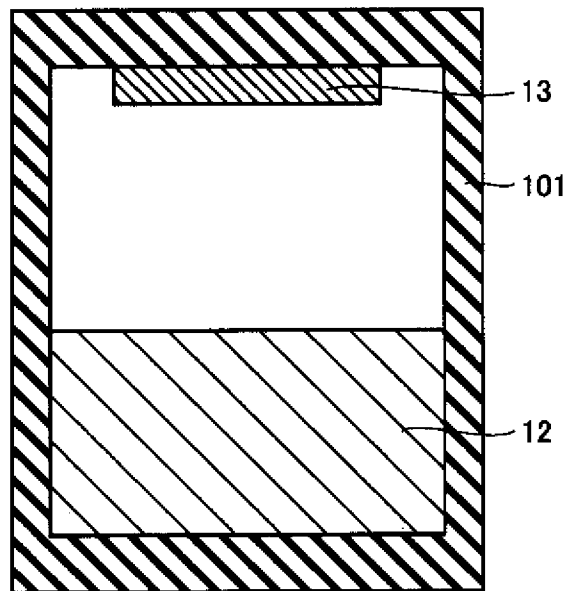
[図3]



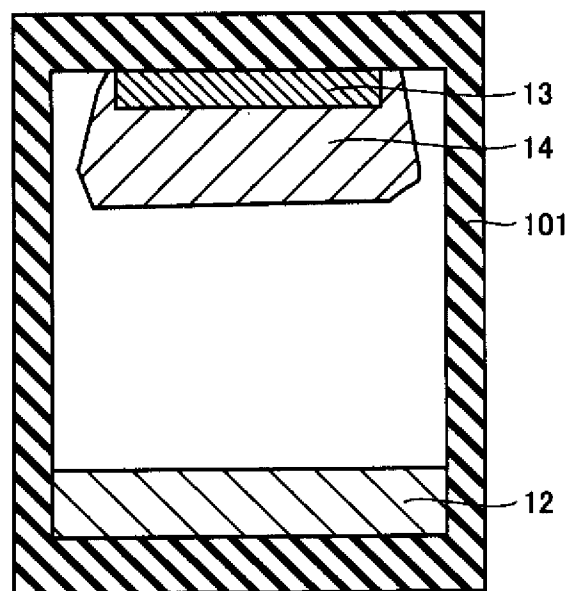
[图4]



[图5]



[图6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C30B29/36(2006.01) i, C30B23/06(2006.01) i, H01L21/203(2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C30B29/36, C30B23/06, H01L21/203 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-239496 A (Nippon Steel Corp.), 08 September 2005 (08.09.2005), paragraphs [0010] to [0019] (Family: none)	1-8
X	JP 63-050393 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 March 1988 (03.03.1988), claims; examples (Family: none)	4, 8
X	JP 09-048605 A (Bridgestone Corp.), 18 February 1997 (18.02.1997), paragraphs [0062] to [0068]; tables 3, 4; example 9 & US 5863325 A & GB 2301349 A & GB 9520185 A0 & DE 19537430 A	1, 3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 March, 2011 (17.03.11)		Date of mailing of the international search report 05 April, 2011 (05.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054339

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-083681 A (Bridgestone Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraph [0033]; example 1; table 1 (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C30B29/36(2006.01)i, C30B23/06(2006.01)i, H01L21/203(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C30B29/36, C30B23/06, H01L21/203										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2011年									
日本国実用新案登録公報	1996-2011年									
日本国登録実用新案公報	1994-2011年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JDreamII)										
C. 関連すると認められる文献										
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	関連する 請求項の番号								
X	JP 2005-239496 A (新日本製鐵株式会社) 2005.09.08, [0010]-[0019] (ファミリーなし)	1-8								
X	JP 63-050393 A (三洋電機株式会社) 1988.03.03, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	4, 8								
X	JP 09-048605 A (株式会社ブリヂストン) 1997.02.18, [0062]-[0068]、[表3]、[表4]、実施例9 & US 5863325 A & GB 2301349 A & GB 9520185 A0 & DE 19537430 A	1, 3								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日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 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 17.03.2011	国際調査報告の発送日 05.04.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉田 直裕 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3028								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-083681 A (株式会社ブリヂストン) 2010.04.15, [0033]、[実施例1]、[表1] (ファミリーなし)	1, 2