(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
2017 年 5 月 26 日(26.05.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/086449 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/36 (2006.01) *C30B 19/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/084298

(22) 国際出願日: 2016 年 11 月 18 日(18.11.2016)

(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 2015-226622 2015 年 11 月 19 日(19.11.2015) JP

(71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 楠 一彦(KUSUNOKI, Kazuhiko); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 関 和明(SEKI, Kazuaki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 谷 小桃(TANI, Komomo); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 藤本 辰雄(FUJIMOTO, Tatsuo); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: アセンド特許業務法人(ASCEND IP LAW FIRM); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島一丁目５番１７号 Osaka (JP).

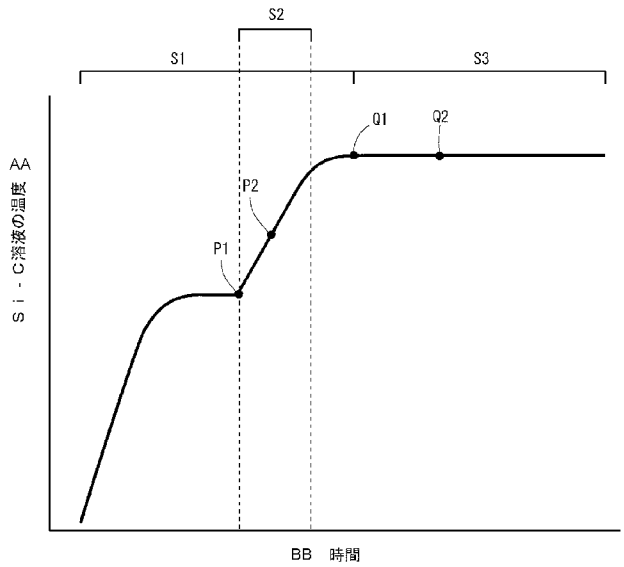
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

[続葉有]

(54) **Title**: SiC SINGLE CRYSTAL PRODUCTION METHOD AND SiC SINGLE CRYSTAL INGOT

(54) 発明の名称 : ＳｉＣ単結晶の製造方法及びＳｉＣ単結晶インゴット

FIG. 2



AA Si-C solution temperature
BB Time

(57) **Abstract**: Provided is an SiC single crystal production method capable of suppressing different crystal polymorphs from being mixed in. The SiC single crystal production method according to the embodiment is an SiC single crystal production method via a solution-growth technique using a production apparatus (1) which can accommodate a crucible (5). The SiC single crystal production method according to the embodiment is provided with a temperature elevation step (S1), a melt-back step (S2), a nitrogen gas introduction step (Q), and a growth step (S3). In the temperature elevation step (S1), in an inert gas atmosphere, the temperature of an Si-C solution (7) in the crucible (5) is elevated to a crystal growth temperature. In the melt-back step (S2), at the beginning of the temperature elevation or during the temperature elevation of the Si-C solution (7), an SiC seed crystal (8) is brought into contact with the Si-C solution (7) to melt back the SiC seed crystal (8) by 60 μm thick or more. In the nitrogen gas introduction step (Q), after melting back, nitrogen gas is introduced into the crucible (5). In the growth step (S3), introducing nitrogen gas, an SiC single crystal is grown at the crystal growth temperature to form an SiC single crystal ingot (30).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/086449 A1

(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

異種の結晶多形の混入を抑制可能な、ＳｉＣ単結晶の製造方法を提供する。 本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造方法は、坩堝（５）を収容可能な製造装置（１）を用いた溶液成長法によるＳｉＣ単結晶の製造方法である。本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造方法は、昇温工程（Ｓ１）と、メルトバック工程（Ｓ２）と、窒素ガス導入工程（Ｑ）と、成長工程（Ｓ３）とを備える。昇温工程（Ｓ１）では、不活性ガス雰囲気下において、坩堝（５）内のＳｉ－Ｃ溶液（７）を昇温して結晶成長温度にする。メルトバック工程（Ｓ２）では、Ｓｉ－Ｃ溶液（７）の昇温開始時又は昇温中にＳｉＣ種結晶（８）をＳｉ－Ｃ溶液（７）に接触させ、ＳｉＣ種結晶（８）を厚み６０μｍ以上メルトバックする。窒素ガス導入工程（Ｑ）では、メルトバック後、坩堝（５）内に窒素ガスを導入する。成長工程（Ｓ３）では、窒素ガス導入後、結晶成長温度でＳｉＣ単結晶を成長させてＳｉＣ単結晶インゴット（３０）を形成する。

明　細　書

発明の名称 ：

ＳｉＣ単結晶の製造方法及びＳｉＣ単結晶インゴット

技術分野

[0001] 本発明は、ＳｉＣ単結晶の製造方法に関し、さらに詳しくは、溶液成長法によるＳｉＣ単結晶の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ＳｉＣ単結晶は、熱的及び化学的に安定な化合物半導体である。ＳｉＣ単結晶は、Ｓｉ単結晶と比較して、優れた物性を有する。例えば、ＳｉＣ単結晶は、Ｓｉ単結晶と比較して、大きいバンドギャップ、高い絶縁破壊電圧及び高い熱伝導率を有し、電子の飽和速度が早い。そのためＳｉＣ単結晶は、次世代の半導体材料として注目されている。

[0003] 半導体は、プラスの電気を帯びた半導体（ｐ型半導体）と、マイナスの電気を帯びた半導体（ｎ型半導体）とに分類される。ＳｉＣ単結晶はＩＶ族元素で構成される半導体である。これらの半導体は、窒素（Ｎ）及びリン（Ｐ）等を添加することでｎ型半導体になる。ｎ型のＳｉＣ単結晶は、ショットキーバリアダイオードやＭＯＳＦＥＴ（Ｍｅｔａｌ　Ｏｘｉｄｅ　Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ　Ｆｉｅｌｄ　Ｅｆｆｅｃｔ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）等に用いられる。

[0004] ＳｉＣは、化学量論的には同じ組成で、ｃ軸方向に対して異なる積層構造を取ることができる。これを結晶多形現象という。ＳｉＣの代表的な結晶多形（以下、単に「多形」ともいう）は、六方晶系の６Ｈ、４Ｈ及び立方晶系の３Ｃである。４Ｈ－ＳｉＣ単結晶は、他の多形のＳｉＣ単結晶と比べて、バンドギャップが大きい。そのため、４Ｈ－ＳｉＣ単結晶は、次世代のパワーデバイス材料として注目されている。

[0005] ＳｉＣ単結晶を製造する方法として、昇華再結晶法（以下、昇華法ともいう）及び溶液成長法等が知られている。昇華再結晶法は、原料を気相の状態

にしてＳｉＣ種結晶の上に供給することでＳｉＣ単結晶を成長させる方法である。

[0006] 溶液成長法は、Ｓｉ－Ｃ溶液にＳｉＣ種結晶を接触させ、ＳｉＣ種結晶近傍のＳｉ－Ｃ溶液を過冷却することで、ＳｉＣ種結晶上にＳｉＣ単結晶を成長させる方法である。ここで、Ｓｉ－Ｃ溶液とは、Ｓｉ又はＳｉ合金の融液に炭素（Ｃ）が溶解した溶液のことをいう。

[0007] 溶液成長法でｎ型のＳｉＣ単結晶を製造する場合、Ｓｉ－Ｃ溶液に窒素を含有させる。Ｓｉ－Ｃ溶液に窒素を含有させるために、たとえば窒素ガス若しくは窒化物（金属窒化物）が用いられる。窒素ガスを用いる場合、Ｓｉ－Ｃ溶液を収容する坩堝内に窒素ガスを導入し、Ｓｉ－Ｃ溶液中に窒素を溶解させる。窒化物（金属窒化物）を用いる場合、Ｓｉ－Ｃ溶液中に窒化物（金属窒化物）を添加し、Ｓｉ－Ｃ溶液中に窒素を溶解させる。窒素は、Ｓｉ－Ｃ溶液からＳｉＣ単結晶に取り込まれる。これにより、ｎ型のＳｉＣ単結晶を製造できる。

[0008] ＳｉＣ単結晶を製造する際、その製造方法に関わらず、多結晶の発生、異種の結晶多形の混入、結晶欠陥及び転位の導入等が生じ、ＳｉＣ単結晶の品質が低下する場合がある。このため、ＳｉＣ単結晶には、さらなる品質の向上が求められている。

[0009] ｎ型のＳｉＣ単結晶の品質を向上させる技術が、特開平１０－０６７６００号公報（特許文献１）、特表２００８－５２２９４３号公報（特許文献２）、特開２００６－２９０６３５号公報（特許文献３）、特開２０１５－０７１５２７号公報（特許文献４）及び特開２０１３－２５２９７９号公報（特許文献５）に記載されている。これらの特許文献では、窒素濃度を調整することにより、ＳｉＣ単結晶の品質を向上させる。

[0010] 特許文献１に記載されているＳｉＣ単結晶の製造方法は、昇華法による種結晶を用いた炭化珪素単結晶の製造方法において、窒素原子添加量を１×１０^{17}～８×１０^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}とし結晶多形が６Ｈ型のバッファー層、または該添加量を３×１０^{18}～６×１０^{20}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}とし結晶多形が

４Ｈ型のバッファー層を形成し、しかるのちに、結晶多形がバッファー層と同一で、窒素添加量を所望のキャリア濃度となるよう添加、成長させたことを特徴とする。これにより、６Ｈ型あるいは４Ｈ型の単一結晶多形の炭化珪素単結晶インゴット及びウエハを歩留まり良く作製できる、と特許文献１には記載されている。

[0011] 特許文献２に記載されているＳｉＣ単結晶の製造方法は、種付け昇華システム（種結晶を用いた昇華法による単結晶の製造方法）において炭化ケイ素の高品質のバルク単結晶を製造する方法である。本製造方法は、（１）成長の概ね最初の１ミリメートルについて結晶内に約10^{18}／ｃｍ^{3}から約10^{19}／ｃｍ^{3}の間の濃度を生成させるのに十分な窒素の分圧の存在下で昇華成長を開始すること、（２）次いで、昇華成長の残りの部分について結晶内の窒素の濃度を約10^{18}／ｃｍ^{3}未満に減少させる窒素の分圧の存在下で成長を継続させることを含む。これにより、成長しつつある結晶におけるマクロステップの数を減少できる、と特許文献２には記載されている。

[0012] 特許文献３に記載されているＳｉＣ単結晶の製造方法は、種結晶上に炭化珪素単結晶インゴットを成長させる工程を包含する炭化珪素単結晶の製造方法である。この製造方法は、成長結晶中の添加元素濃度が、成長結晶中で種結晶中と同じ濃度から所定の濃度変化率の範囲内にて漸増あるいは漸減して所望の濃度まで変化させることを特徴とする。これにより、欠陥の少ない結晶性に優れた高品質炭化珪素単結晶を製造できる、と特許文献３には記載されている。

[0013] 特許文献４に記載されているＳｉＣ単結晶の製造方法は、炭化珪素からなる種結晶を準備する工程と、種結晶の表面上に炭化珪素層を成長させて炭化珪素単結晶を得る工程とを備える。種結晶および炭化珪素層の窒素濃度は、２×10^{19}／ｃｍ^{3}未満であり、炭化珪素層における種結晶との境界部を含む領域である種結晶近傍領域の窒素濃度が種結晶の窒素濃度よりも高い。これにより、結晶の割れ及び積層欠陥の発生の両方を抑制することが可能である、と特許文献４には記載されている。

[0014] 特許文献５に記載されている、溶液成長法によるＳｉＣ単結晶の製造方法は、坩堝内にて、内部から表面に向けて温度低下する温度勾配を有するＳｉ－Ｃ溶液にＳｉＣ種結晶を接触させてＳｉＣ単結晶を成長させる。この製造方法は、種結晶をＳｉ－Ｃ溶液に接触させた後に、種結晶をＳｉ－Ｃ溶液に接触させる前の坩堝内の窒素分圧よりも、坩堝内の窒素分圧を高める工程を含む。これにより、貫通転位密度が小さく且つ低抵抗率を有するＳｉＣ単結晶を製造できる、と特許文献５には記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開平１０－０６７６００号公報

特許文献2：特表２００８－５２２９４３号公報

特許文献3：特開２００６－２９０６３５号公報

特許文献4：特開２０１５－０７１５２７号公報

特許文献5：特開２０１３－２５２９７９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] しかしながら、上述の特許文献に開示された製造方法であっても、ｎ型のＳｉＣ単結晶を製造する場合に異種の結晶多形（ポリタイプ）が混入する場合がある。

[0017] 本発明の目的は、異種の結晶多形の混入を抑制可能な、ＳｉＣ単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

[0018] 本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造方法は、坩堝を収容可能な製造装置を用いた溶液成長法によるＳｉＣ単結晶の製造方法である。本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造方法は、昇温工程と、メルトバック工程と、窒素ガス導入工程と、成長工程とを備える。昇温工程では、不活性ガス雰囲気下において、坩堝内のＳｉ－Ｃ溶液を昇温して結晶成長温度にする。メルトバック

工程では、Ｓｉ－Ｃ溶液の昇温開始時又は昇温中にＳｉＣ種結晶をＳｉ－Ｃ溶液に接触させ、ＳｉＣ種結晶を厚み６０μｍ以上メルトバックする。窒素ガス導入工程では、メルトバック後、坩堝内に窒素ガスを導入する。成長工程では、窒素ガス導入後、結晶成長温度でＳｉＣ単結晶を成長させてＳｉＣ単結晶インゴットを形成する。

[0019] 本実施形態によるＳｉＣ単結晶インゴットは、ＳｉＣ種結晶と、アンドープ層と、窒素ドープ層とを備える。アンドープ層は、１×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}未満の窒素を含有する。窒素ドープ層は、１×１０^{19}～３×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素を含有する。

発明の効果

[0020] 本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造方法は、異種の結晶多形の混入を抑制可能である。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図１は、本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造装置の模式図である。

[図2]図２は、本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造工程における、時間経過に伴うＳｉ－Ｃ溶液の温度と、各製造工程とを示す図である。

[図3]図３は、図２とは異なる他の実施形態による、時間経過に伴うＳｉ－Ｃ溶液の温度と、各製造工程とを示す図である。

[図4]図４は、本実施形態のＳｉＣ単結晶インゴットの断面図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明者らは、異種の結晶多形の混入を抑制できるＳｉＣ単結晶の製造方法について種々検討を行った。その結果、以下の知見を得た。

[0023] 溶液成長法では、メルトバックが実施される場合がある。メルトバックは、ＳｉＣ種結晶をＳｉ－Ｃ溶液に接触させた後、ＳｉＣ種結晶表面を溶解させることをいう。メルトバックは通常、ＳｉＣ種結晶表面の加工変質層や自然酸化膜を除去するために行われる。

[0024] 通常のメルトバックでは、ＳｉＣ種結晶の表面を除去できればよいため、メルトバック量が少ない。通常のメルトバックは次の方法で行われることが

多い。Ｓｉ－Ｃ溶液内部から液面に向けて温度が増加する温度勾配を設ける。そして、ＳｉＣ単結晶の成長前に、ＳｉＣ種結晶をＳｉ－Ｃ溶液の液面（高温側）へ一定時間接触させる。上記の温度勾配により、Ｓｉ－Ｃ溶液の液面側の炭素（Ｃ）の過飽和度が低くなる。これによりＳｉＣ種結晶の表面が溶解する。

[0025] 本実施形態では、溶液成長法において、通常よりもメルトバック量を多くする。具体的には、厚み６０μｍ以上のメルトバックを実施する。これにより、ＳｉＣ種結晶に螺旋転位を中心とするヒロックが形成され、ＳｉＣ種結晶表面に突出して露出する。露出した螺旋転位の中心には、螺旋ステップ（原子レベルの小さな階段）が存在する。Ｓｉ－Ｃ溶液の液面よりもＳｉ－Ｃ溶液の内部の方が、溶質濃度（炭素濃度）が高い。そのため、溶液中に突出した螺旋ステップ周辺では、突出していない領域に比べ、優先的に螺旋成長が進行する。その結果、異種の結晶多形の混入が抑制される。つまり、４Ｈ多形のＳｉＣ単結晶を安定して製造できる。

[0026] 種結晶とＳｉ－Ｃ溶液面の間にメニスカスを形成して単結晶成長させる場合は、上述の温度勾配を形成するメルトバックよりも、Ｓｉ－Ｃ溶液を昇温させるメルトバックの方が有効である。この方法においてメルトバックを実施するには、ＳｉＣ種結晶をＳｉ－Ｃ溶液に接触させる前後に、Ｓｉ－Ｃ溶液の温度を一定の速度以上で昇温させる。これにより、Ｓｉ－Ｃ溶液中の炭素（Ｃ）の過飽和度が低くなる。その結果、ＳｉＣ種結晶の表面が溶解する。

[0027] Ｓｉ－Ｃ溶液を昇温させてメルトバックする場合、メルトバック量を多くするためには、ＳｉＣ種結晶をＳｉ－Ｃ溶液に接触させる温度（以下、着液温度とも称する）を、結晶成長温度と比較して低くする必要がある。この温度差を大きくするほど、メルトバック量を多くできる。

[0028] しかしながら、メルトバック量を６０μｍ以上としつつ、窒素ドープを行う場合、異種の結晶多形が混入しやすいことが明らかとなった。異種の結晶多形が混入する原因は、結晶成長の初期過程で、所望の窒素ドープ量よりも

窒素含有量が多い成長層が形成されるためであることを、本発明者らは明らかにした。

[0029] 窒素（Ｎ）は、ＳｉＣ単結晶中の炭素（Ｃ）と置換することでＳｉＣ単結晶中にドープされる。窒素の原子半径は、炭素の原子半径よりも小さい。そのため、ＳｉＣ単結晶への窒素ドープ量が多過ぎる場合、ＳｉＣ結晶に歪が生じ、より小さな結晶格子を有する異種の結晶多形が混在し易くなる。

[0030] ＳｉＣ単結晶を成長させる際の窒素の取り込みは、ＳｉＣ単結晶の成長温度に依存する。雰囲気中の窒素分圧が同じであっても、成長温度が低くなるほど、ＳｉＣ単結晶に取り込まれる窒素量は増加する。

[0031] 上述のとおり着液温度を低くすれば、メルトバックの途中で、低温状態の結晶成長が進行する。低温状態で結晶成長を実施すれば、ＳｉＣ単結晶への窒素のドープ量が多くなり過ぎる。低温状態で結晶成長を実施すればさらに、Ｓｉ－Ｃ溶液中の炭素（Ｃ）の過飽和度が低い状態で結晶成長させることになる。この場合も同様に、ＳｉＣ単結晶への窒素のドープ量が多くなり過ぎる。

[0032] そこで、メルトバック終了後、つまり、温度が十分に上昇した後に窒素を導入する。これにより、メルトバック量を多くした場合でも、ＳｉＣ単結晶への窒素ドープ量を適切な範囲に調整できる。その結果、異種の結晶多形の混入を抑制できる。

[0033] 以上の知見に基づいて完成した本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造方法は、坩堝を収容可能な製造装置を用いた溶液成長法によるＳｉＣ単結晶の製造方法である。本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造方法は、昇温工程と、メルトバック工程と、窒素ガス導入工程と、成長工程とを備える。昇温工程では、不活性ガス雰囲気下において、坩堝内のＳｉ－Ｃ溶液を昇温して結晶成長温度にする。メルトバック工程では、Ｓｉ－Ｃ溶液の昇温開始時又は昇温中にＳｉＣ種結晶をＳｉ－Ｃ溶液に接触させ、ＳｉＣ種結晶を厚み６０μｍ以上メルトバックする。窒素ガス導入工程では、メルトバック後、坩堝内に窒素ガスを導入する。成長工程では、窒素ガス導入後、結晶成長温度でＳ

ｉＣ単結晶を成長させてＳｉＣ単結晶インゴットを形成する。

[0034] 上述の窒素ガス導入工程は、Ｓｉ－Ｃ溶液の昇温速度が１０℃／ｈｒ以下のときに実施されることが好ましい。

[0035] これにより、成長工程において結晶成長温度を昇温させる場合であっても、成長した単結晶の溶解を抑制できる。

[0036] 本実施形態によるＳｉＣ単結晶インゴットは、ＳｉＣ種結晶と、アンドープ層と、窒素ドープ層とを備える。アンドープ層は、１×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}未満の窒素を含有する。窒素ドープ層は、１×１０^{19}～３×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素を含有する。

[0037] 上述の製造方法はさらに、切断工程を備えてもよい。切断工程では、窒素ドープ層を切り出す。

[0038] 以下、図面を参照して、本実施形態を詳しく説明する。図中同一又は相当部分には同一符号を付してその説明は繰り返さない。

[0039] ［製造装置］

図１は、本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造方法に用いられる製造装置１の一例の模式図である。

[0040] 製造装置１は、チャンバ２と、坩堝５と、断熱部材４と、誘導加熱装置３と、回転装置２０と、シードシャフト６とを備える。

[0041] チャンバ２は筐体である。チャンバ２は断熱部材４及び誘導加熱装置３を収容する。チャンバ２はさらに、坩堝５を収納可能である。ＳｉＣ単結晶が製造されるとき、チャンバ２は冷却媒体で冷却される。

[0042] 坩堝５は、筐体状の断熱部材４内に収納される。坩堝５は、上端が開口した筐体である。坩堝５には、天板が設けられていてもよい。この場合、Ｓｉ－Ｃ溶液７の蒸発を抑制することができる。坩堝５は、Ｓｉ－Ｃ溶液７を収容する。

[0043] 坩堝５の溶解によってＳｉ－Ｃ溶液７へ炭素を供給する場合、坩堝５は、好ましくは、炭素を含有する。より好ましくは、坩堝５の素材は黒鉛である。添加した炭素源からＳｉ－Ｃ溶液７へ炭素を供給する場合、坩堝５は、結

晶成長温度で安定な材料であればよい。この場合、坩堝５の素材は、セラミックスや高融点の金属であってもよい。坩堝５が黒鉛以外の素材である場合、坩堝５の内表面に黒鉛を含有する被膜を形成してもよい。

[0044] 断熱部材４は、坩堝５を取り囲む。断熱部材４は、周知の断熱材からなる。断熱材はたとえば、繊維系又は非繊維系の成形断熱材である。

[0045] 誘導加熱装置３は、断熱部材４を取り囲む。誘導加熱装置３は、高周波コイルを含む。高周波コイルは、シードシャフト６と同軸に配置される。誘導加熱装置３は、電磁誘導により、坩堝５を誘導加熱して、坩堝５内に収納された原料を溶融してＳｉ－Ｃ溶液７を生成する。誘導加熱装置３はさらに、Ｓｉ－Ｃ溶液７を結晶成長温度に維持する。

[0046] 回転装置２０は、チャンバ２の高さ方向に延びるシャフトである。回転装置２０の上端は、チャンバ２の内部に配置される。坩堝５は、回転装置２０の上面に配置される。回転装置２０は、図示しない駆動源と連結されており、その駆動源により回転装置２０の中心軸周りに回転する。回転装置２０が回転することによって、坩堝５が回転する。坩堝５及び回転装置２０は回転してもよいし、回転しなくてもよい。

[0047] シードシャフト６は、チャンバ２の高さ方向に延びるシャフトである。シードシャフト６の上端は、チャンバ２の外部に配置される。シードシャフト６は、チャンバ２の外部で駆動源９に取り付けられている。シードシャフト６の下端は、坩堝５の内部に配置される。シードシャフト６の下端には、ＳｉＣ種結晶８が取り付けられている。シードシャフト６は、駆動源９によって昇降及び回転できる。シードシャフト６が、駆動源９によって降下して、ＳｉＣ種結晶８がＳｉ－Ｃ溶液７と接触する。シードシャフト６が、駆動源９によって回転して、ＳｉＣ種結晶８が回転する。シードシャフト６は回転してもよいし、回転しなくてもよい。好ましくは、シードシャフト６は、黒鉛である。

[0048] Ｓｉ－Ｃ溶液７は、原料を加熱により溶融して生成される。原料は、Ｓｉのみであってもよいし、Ｓｉと他の金属元素とを含有してもよい。Ｓｉ－Ｃ

溶液７の原料に含有される金属元素はたとえば、チタン（Ｔｉ）、マンガン（Ｍｎ）、クロム（Ｃｒ）、コバルト（Ｃｏ）、バナジウム（Ｖ）及び鉄（Ｆｅ）からなる群から選択される１種又は２種以上である。上述のとおり、添加した炭素源からＳｉ－Ｃ溶液７へ炭素を供給する場合、Ｓｉ－Ｃ溶液７の原料は炭素（Ｃ）を含有する。

[0049] ＳｉＣ種結晶８は板状であり、ＳｉＣ単結晶からなる。溶液成長法では、ＳｉＣ種結晶８の表面（結晶成長面）にＳｉＣ単結晶が成長する。好ましくは、ＳｉＣ種結晶８の結晶構造は、製造しようとするＳｉＣ単結晶の結晶構造と同じである。たとえば、４Ｈ多形のＳｉＣ単結晶を製造する場合、４Ｈ多形のＳｉＣ種結晶８を用いることが好ましい。ＳｉＣ種結晶８の窒素含有量は特に限定されない。ＳｉＣ種結晶８は、たとえば、5×10^{16}～3×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素を含有する。

[0050] ＳｉＣ種結晶８がＳｉ－Ｃ溶液７と接する面（結晶成長面とも称する）は、好ましくは（０００－１）面（カーボン面）である。結晶成長面は、（０００－１）面から８°以下の角度で傾斜した面であってもよい。

[0051] ［製造方法］

図２は、本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造工程における、時間経過に伴うＳｉ－Ｃ溶液７の温度と、各製造工程とを示す図である。

[0052] 本実施形態によるＳｉＣ単結晶の製造方法はｎ型のＳｉＣ単結晶の製造方法である。本製造方法は、昇温工程Ｓ１と、メルトバック工程Ｓ２と、窒素ガス導入工程Ｑと、成長工程Ｓ３とを備える。

[0053] ［昇温工程Ｓ１］

昇温工程Ｓ１では、不活性ガス雰囲気下において、坩堝５内のＳｉ－Ｃ溶液７を昇温して結晶成長温度にする。

[0054] 初めに、上述の組成を有するＳｉ－Ｃ溶液７を生成する。坩堝５内に、Ｓｉ－Ｃ溶液７の原料を収納する。原料が収納された坩堝５を、チャンバ２内の回転装置２０の上面に配置する。坩堝５をチャンバ２内に収納した後、チャンバ２内に不活性ガス、たとえば、ヘリウムガスを充填する。不活性ガス

は、坩堝５内に拡散する。これにより、坩堝５内は不活性ガス雰囲気になる。さらに、誘導加熱装置３によって、坩堝５及びＳｉ－Ｃ溶液７の原料を、Ｓｉ－Ｃ溶液７の原料の融点以上に加熱する。炭素を含有する坩堝５を加熱すれば、坩堝５から炭素が融液に溶け込む。その結果、Ｓｉ－Ｃ溶液７が生成される。添加した炭素源からＳｉ－Ｃ溶液７へ炭素を供給する場合は、炭素（Ｃ）を含むＳｉ－Ｃ溶液７の原料を加熱することでＳｉ－Ｃ溶液７が生成する。

[0055] 加熱は、Ｓｉ－Ｃ溶液７が結晶成長温度に到達するまで行う。加熱は、結晶成長温度まで継続してもよいし、図２に示す通り、一定温度で保持する期間を設けてもよい。一定温度で保持する場合、その保持温度は、原料の液相温度以上であればよい。この場合、加熱は、Ｓｉ－Ｃ溶液７中のＳｉＣ濃度が飽和状態に近づくまで行う。固体の炭素源を使用する場合は、炭素供給源が完全に溶解するまで加熱することが好ましい。昇温工程Ｓ１における加熱時間はたとえば、１～５時間である。

[0056] ［メルトバック工程Ｓ２］

メルトバック工程Ｓ２では、Ｓｉ－Ｃ溶液７の昇温開始時又は昇温中にＳｉＣ種結晶８をＳｉ－Ｃ溶液７に接触させ、ＳｉＣ種結晶８を厚み６０μｍ以上メルトバックする。本実施形態において、メルトバックとは、ＳｉＣ種結晶８をＳｉ－Ｃ溶液７に接触させた後、Ｓｉ－Ｃ溶液７の温度を上昇させ、ＳｉＣ種結晶８表面を溶解させることをいう。

[0057] Ｓｉ－Ｃ溶液７を生成した後、昇温工程Ｓ１中にシードシャフト６を降下させて、ＳｉＣ種結晶８をＳｉ－Ｃ溶液７に接触させる（以下、着液とも称する）。昇温工程Ｓ１において、結晶成長温度まで継続してＳｉ－Ｃ溶液７を昇温させる場合、Ｓｉ－Ｃ溶液７の昇温中に着液させる。昇温工程Ｓ１において、一定温度で保持する期間を設ける場合、Ｓｉ－Ｃ溶液７の昇温を再開後、着液させればよい。温度上昇に伴いＳｉ－Ｃ溶液７の炭素（Ｃ）濃度が未飽和になるため、ＳｉＣ種結晶８のうち、Ｓｉ－Ｃ溶液７と接触している部分が溶解してメルトバックが発生する。図２では、時点Ｐ１で着液を行

ったと仮定して、メルトバック工程Ｓ２を図示している。図２の時点Ｐ２で着液を行った場合は、メルトバック工程Ｓ２は時点Ｐ２から始まる。

[0058] 着液は、図２に示す時点Ｐ１で実施してもよく、時点Ｐ２のように、昇温中に実施してもよい。時点Ｐ１で着液を実施する場合、ＳｉＣ種結晶８をＳｉ－Ｃ溶液７に接触させた直後（もしくは同時）に誘導加熱装置３の出力を上げて、Ｓｉ－Ｃ溶液７を加熱する。時点Ｐ２で着液を実施する場合、Ｓｉ－Ｃ溶液７を昇温している最中に、ＳｉＣ種結晶８をＳｉ－Ｃ溶液７に接触させる。着液は、十分なメルトバック量が得られる範囲で、昇温中において任意の時点に設定できる。

[0059] メルトバックは、ＳｉＣ種結晶８が６０μｍ以上の厚み溶解するまで実施する。これにより、ＳｉＣ種結晶８中の螺旋転位の周辺がヒロックを形成し、螺旋成長が優先的に進行する状態となる。つまり、螺旋転位が活性化し、螺旋成長が進行する。螺旋転位が有するステップ（原子レベルの小さな階段）は、結晶構造に依存した構造である。そのため、ＳｉＣ種結晶８と同様の結晶構造が安定して成長する。メルトバック量が６０μｍ以上であれば、ＳｉＣ種結晶８表面の加工変質層及び自然酸化膜が十分に除去され、さらに、螺旋転位が活性化する。メルトバック量が６０μｍ未満では、螺旋転位周辺のヒロックの形成が不十分となる。ヒロックの形成が不十分であれば、螺旋成長と２次元核生成とが競合する。２次元核生成で生成するＳｉＣの結晶多形は４Ｈ多形ではない。したがって、メルトバック量が６０μｍ未満では、異種の結晶多形が混入しやすくなる。メルトバック量の下限は、好ましくは、８０μｍ以上であり、より好ましくは１００μｍ以上である。メルトバック量の上限は特に限定されないが、メルトバック量が多過ぎれば、ＳｉＣ種結晶８を厚くする必要があり、生産効率が低下する。メルトバック量の上限はたとえば、２００μｍである。

[0060] Ｓｉ－Ｃ溶液７の組成に応じて、メルトバック工程Ｓ２における着液温度（ＳｉＣ種結晶８をＳｉ－Ｃ溶液７に接触させた時のＳｉ－Ｃ溶液７の温度）と、メルトバック工程Ｓ２の終了温度（メルトバック工程Ｓ２終了時点で

のＳｉ－Ｃ溶液７の温度）との差を調整することが好ましい。これにより、Ｓｉ－Ｃ溶液７の組成によらず、安定してメルトバックできる。たとえば、ＳｉＣ種結晶８を厚み６０μｍメルトバックするためには、次の温度差が好ましい。Ｓｉ－Ｃ溶液７がシリコン（Ｓｉ）及び炭素（Ｃ）を含有する場合、１５０℃以上、Ｓｉ－Ｃ溶液７がシリコン（Ｓｉ）、炭素（Ｃ）及びチタン（Ｔｉ）を含有する場合、８０℃以上、Ｓｉ－Ｃ溶液７がシリコン（Ｓｉ）、炭素（Ｃ）及びクロム（Ｃｒ）を含有する場合、８０℃以上の温度差とすることが好ましい。

[0061] メルトバック量は次の方法で測定できる。図１に示す製造装置１を用いて、ＳｉＣ単結晶インゴットを製造する。ＳｉＣ単結晶インゴットを、結晶成長方向を含む断面で切断する。切断後のＳｉＣ単結晶インゴットを、光学顕微鏡により観察し、ＳｉＣ種結晶と、成長結晶（アンドープ層及び窒素ドープ層）の界面位置を特定する。特定後、ＳｉＣ単結晶製造後（結晶成長後）のＳｉＣ種結晶の厚さを測定する。結晶成長前（ＳｉＣ種結晶製造前）のＳｉＣ種結晶の厚さから、結晶成長後のＳｉＣ種結晶の厚さの差を、メルトバック量（μｍ）と定義する。

[0062] なお、ＳｉＣ種結晶の厚さは次の方法で測定する。結晶成長前後のＳｉＣ種結晶の任意の直径を等間隔で４等分し、４つの区域の各々において厚さを測定する。測定された厚さの平均を、ＳｉＣ種結晶の厚さと定義する。

[0063] メルトバック工程Ｓ２終了時のＳｉ－Ｃ溶液７の温度は、結晶成長温度よりも低い。メルトバック工程Ｓ２が終了した後も、Ｓｉ－Ｃ溶液７が結晶成長温度に達するまで引き続き昇温工程Ｓ１を実施する。メルトバック工程Ｓ２終了後の昇温工程Ｓ１におけるＳｉ－Ｃ溶液７の昇温速度は、メルトバック工程Ｓ２中の昇温速度よりも小さい。そのため、メルトバック工程Ｓ２終了後の昇温工程Ｓ１では、不可避的に結晶成長が開始され、アンドープ層が形成される。アンドープ層は、窒素ガス導入工程Ｑの前に形成される層である。したがって、アンドープ層の窒素含有量は低い。アンドープ層の窒素含有量はたとえば、1×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}未満である。

[0064] ＳｉＣ種結晶８のＳｉ－Ｃ溶液７への着液後に、メニスカスを形成してもよい。メニスカスを形成する場合、Ｓｉ－Ｃ溶液７に接触したＳｉＣ種結晶８を、Ｓｉ－Ｃ溶液７の液面より上方に引き上げる。メニスカスを形成することによって、Ｓｉ－Ｃ溶液７の濡れ上がりを抑制することができる。その結果、多結晶が抑制できる。メニスカス高さはたとえば、０．１～４．０ｍｍである。

[0065] ［窒素ガス導入工程Ｑ］

メルトバック工程Ｓ２の後に、窒素ガス導入工程Ｑを実施する。窒素ガスは、坩堝５内に窒素ガスを導入することによって行う。より具体的には、チャンバ２内に窒素ガスを導入することによって行う。チャンバ２内に導入された窒素ガスは、坩堝５内に拡散する。これにより、坩堝５内に窒素ガスが導入される。窒素のＳｉ－Ｃ溶液７への溶解、及び、ＳｉＣ単結晶成長界面への拡散は顕著に速い。そのため、窒素ガスが坩堝５内に導入されれば、窒素は瞬時にＳｉ－Ｃ溶液７に溶解して均一な濃度になる。加えて、窒素ガスの導入直後に、ＳｉＣ単結晶への窒素の取り込みが始まる。坩堝５内に窒素ガスを充填し、その後窒素分圧を下げても、Ｓｉ－Ｃ溶液７中の窒素濃度は低下しない。そのため、窒素ガス導入工程Ｑ後は、安定した窒素含有量のＳｉＣ単結晶が成長する。

[0066] 窒素ガス導入工程Ｑは、メルトバック工程Ｓ２の後に実施する。窒素ガス導入工程Ｑはたとえば、図２に示すとおりＳｉ－Ｃ溶液７が結晶成長温度に達した時（時点Ｑ１）で実施してもよい。この場合、アンドープ層が薄くなるため、生産効率が高くなる。

[0067] 好ましくは、窒素ガス導入工程Ｑは、Ｓｉ－Ｃ溶液７の温度が結晶成長温度に到達した時点以降に実施する。さらに好ましくは、窒素ガス導入工程Ｑは、Ｓｉ－Ｃ溶液７の温度が結晶成長温度で安定した後に実施する。たとえば、図２に示す、時点Ｑ２で窒素ガス導入工程Ｑを実施する。これにより、異種の結晶多形の混入がさらに抑制される。窒素ガス導入工程Ｑは、Ｓｉ－Ｃ溶液７が結晶成長温度に到達してから、より好ましくは１５分後、さらに

好ましくは、２０分後に実施する。

[0068] 図３は、図２とは異なる他の実施形態による、時間経過に伴うＳｉ－Ｃ溶液７の温度と、各製造工程とを示す図である。図３に示すとおり、成長工程Ｓ３において、Ｓｉ－Ｃ溶液７を昇温させる場合、窒素ガス導入工程Ｑは、Ｓｉ－Ｃ溶液の昇温速度が１０℃／ｈｒ以下のときに実施されることが好ましい。これにより、成長した単結晶の溶解を防ぐことができる。窒素ガス導入工程Ｑは、Ｓｉ－Ｃ溶液の昇温速度が１℃／ｈｒ以上のときに実施されることが好ましい。これにより、異種の結晶多形の混入が抑制できる。

[0069] 窒素ガス導入工程Ｑは、メルトバック工程Ｓ２の後であれば、原理的には、時点Ｑ１より前で実施してもよい。メルトバックは、Ｓｉ－Ｃ溶液７中の炭素濃度の未飽和度を駆動源として発生する。昇温工程Ｓ１の最終段階における昇温速度は低い。そのため、昇温工程Ｓ１の最終段階におけるＳｉ－Ｃ溶液７中の炭素濃度の未飽和度は低い。そのため、昇温工程Ｓ１の最終段階では、メルトバックが終了する。本実施形態では、メルトバック工程Ｓ２が終了していれば、窒素ガスを導入できる。

[0070] 窒素ガス導入工程Ｑを実施することで、窒素ドープ層の形成が開始する。窒素ドープ層はアンドープ層上に形成される。窒素ドープ層は、窒素ガス導入工程Ｑの後に形成される層である。したがって、窒素ドープ層の窒素含有量は、アンドープ層の窒素含有量より高い。窒素ドープ層の窒素含有量はたとえば、1×10^{19}～3×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}である。上述のとおり、窒素ガスが坩堝５内に導入されれば、窒素は瞬時にＳｉ－Ｃ溶液７に溶解して均一な濃度になる。加えて、窒素ガスの導入直後に、ＳｉＣ単結晶への窒素の取り込みが始まる。そのため、窒素ドープ層内の窒素濃度は均一である。

[0071] 窒素ドープ層の窒素含有量は、導入する窒素ガスの分圧、結晶成長温度等の調整により適宜設定できる。1×10^{19}～3×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素含有量の窒素ドープ層を形成する場合、窒素ガスの分圧はたとえば０．０１～０．２５ｖｏｌ％である。

[0072] ［成長工程Ｓ３］

窒素ガス導入工程Ｑの後、成長工程Ｓ３を実施する。図２では、時点Ｑ１で窒素ガス導入工程Ｑを行ったと仮定して、成長工程Ｓ３を図示している。図２の時点Ｑ２で窒素ガス導入工程Ｑを行った場合は、成長工程Ｓ３は時点Ｑ２から始まる。成長工程Ｓ３では、結晶成長温度でＳｉＣ単結晶を成長させてＳｉＣ単結晶インゴットを形成する。誘導加熱装置３の出力を調整して、Ｓｉ－Ｃ溶液７の温度を結晶成長温度に維持する。上述の窒素含有量の窒素ドープ層を形成する場合、結晶成長温度はたとえば１８５０～２０５０℃である。

[0073] Ｓｉ－Ｃ溶液７に温度勾配を付与することによって、効率的にＳｉＣ単結晶インゴットを形成できる。具体的には、Ｓｉ－Ｃ溶液７中ＳｉＣ種結晶８の近傍が、他の部分より低温になるような温度勾配を付与する。これにより、ＳｉＣ種結晶８の近傍のＳｉＣの過飽和度を高めることができる。その結果、ＳｉＣ単結晶の成長速度が速くなる。たとえば、誘導加熱装置３の出力を調整して、Ｓｉ－Ｃ溶液７の上部が低温になるように温度勾配を付与する。他には、坩堝５からの伝熱によりＳｉ－Ｃ溶液７の温度を維持するように誘導加熱装置３の出力を調整する。これにより、Ｓｉ－Ｃ溶液７の中心部が低温となるような温度勾配を付与する。温度勾配は、上下方向及び水平方向のいずれの場合であっても、５～５０℃／ｃｍの範囲であることが好ましい。温度勾配が５℃／ｃｍ以上であれば、ＳｉＣ単結晶の成長速度が速くなる。温度勾配が５０℃／ｃｍ以下であれば、Ｓｉ－Ｃ溶液７中のＳｉＣの核の自然発生を抑制できる。

[0074] 成長工程Ｓ３は、Ｓｉ－Ｃ溶液７の温度を一定に維持しながら行ってもよいし、昇温しながら行ってもよい。図３は、成長工程Ｓ３において、Ｓｉ－Ｃ溶液７を昇温させながら実施した場合の図である。Ｓｉ－Ｃ溶液７を昇温させながら結晶成長を行うことにより、Ｓｉ－Ｃ溶液７における炭素（Ｃ）濃度の過飽和度を、適度な範囲に調整することができる。そのため、螺旋成長が支配的に進行する。その結果、２次元核成長による異種の結晶多形の混

入をさらに抑制できる。Ｓｉ－Ｃ溶液７を昇温しながら成長工程Ｓ３を実施する場合、昇温速度が一定の範囲内であれば、ＳｉＣ単結晶が溶解されることなく、安定して２次元核成長を抑制できる。

[0075] 以上の工程により、本実施形態のＳｉＣ単結晶インゴットを製造できる。

[0076] ［ＳｉＣ単結晶インゴット］

本実施形態において、ＳｉＣ単結晶インゴットは、結晶成長が終了し、シードシャフト６から切り離されたインゴット全体を意味する。図４は、本実施形態のＳｉＣ単結晶インゴット３０の断面図である。ＳｉＣ単結晶インゴット３０は、ＳｉＣ種結晶８と、アンドープ層３１と、窒素ドープ層３２とを備える。

[0077] ［ＳｉＣ種結晶８］

ＳｉＣ種結晶８は、上述の製造工程に用いたＳｉＣ種結晶８である。ＳｉＣ種結晶８は、たとえば、５×１０^{16}～３×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素を含有する。

[0078] ［アンドープ層３１］

アンドープ層３１は、ＳｉＣ種結晶８上に形成される層である。アンドープ層３１は、メルトバック工程Ｓ１の最終段階から窒素ガス導入工程Ｑの前までに形成される層である。したがって、アンドープ層３１の窒素含有量は低い。アンドープ層３１の窒素含有量はたとえば１×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}未満である。さらに、アンドープ層３１内の窒素濃度は均一である。アンドープ層３１は、ＳｉＣ種結晶８と同じ結晶構造を有する。つまり、ＳｉＣ種結晶８が４Ｈ多形である場合、アンドープ層３１も４Ｈ多形である。

[0079] アンドープ層３１の厚さはたとえば、０．００１０～１．０ｍｍである。アンドープ層３１が０．００１０ｍｍ以上であれば、異種の結晶多形の混入がさらに抑制される。より好ましくは、アンドープ層３１の厚さは０．０１０ｍｍ以上である。一方、アンドープ層３１が１．０ｍｍ以下であれば、ＳｉＣ単結晶の生産効率を高めることができる。アンドープ層３１の厚さは、０．００１０ｍｍ未満であっても、異種の結晶多形の混入を抑制できる。

[0080] ［窒素ドープ層３２］

窒素ドープ層３２は、アンドープ層３１上に形成される層である。窒素ドープ層３２は、窒素ガス導入工程Ｑの後に形成される層である。したがって、窒素ドープ層３２の窒素含有量は、アンドープ層３１より高い。上述のとおり、窒素ガスの分圧等を調整することによって、窒素ドープ層３２の窒素含有量を、１×１０^{19}～３×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の範囲にできる。窒素ドープ層３２の厚さは、必要に応じて適宜設定される。

[0081] 上述のとおり、窒素ガスが坩堝５内に導入されれば、窒素は瞬時にＳｉ－Ｃ溶液７に溶解して均一な濃度になる。加えて、窒素ガスの導入直後に、ＳｉＣ単結晶への窒素の取り込みが始まる。したがって、窒素ドープ層３２内の窒素濃度は均一である。

[0082] ［他の工程］

本実施形態のＳｉＣ単結晶の製造方法はさらに、次の工程を含んでもよい。

[0083] ［切断工程］

切断工程は、上述の成長工程Ｓ３の後に実施される。切断工程では、ＳｉＣ単結晶インゴット３０から、窒素ドープ層３２を切り出す。切断方法は、周知の方法を採用できる。切断方法はたとえば、ブレードソー方式及びワイヤーソー方式である。ブレードソー方式では、ダイヤモンド粉を張り付けた内周刃を用いて切断する。ワイヤーソー方式では、ピアノ線及び切削砥粒液を用いて切断する。

[0084] 以上の工程により、本実施形態のＳｉＣ単結晶を製造できる。

実施例

[0085] 図１に示す製造装置１を用いた。実施例において、坩堝５は黒鉛坩堝であり、誘導加熱装置３は高周波コイルであり、シードシャフト６は黒鉛であり、チャンバ２は水冷ステンレスチャンバであった。

[0086] 黒鉛坩堝内に、表１に示す物質量比でＳｉ－Ｃ溶液の原料を投入した。製造装置の内部を、アルゴンガスで置換した。製造装置内の雰囲気の置換は、

ガス挿入口とガス排気口を利用して行った。高周波コイルにより黒鉛坩堝及びＳｉ－Ｃ溶液の原料を加熱して、Ｓｉ－Ｃ溶液を作製した。試験番号４では、１１５０℃にて原料を含む炉材を真空下で１時間ベーキングした後、Ｓｉ－Ｃ溶液を作製した。

[0087] Ｓｉ－Ｃ溶液の上部が低温となるように温度勾配を形成した。温度勾配の形成は、黒鉛坩堝と高周波コイルとの位置関係を制御して形成した。具体的には、Ｓｉ－Ｃ溶液の中央部が高周波コイルの高さの中央（発熱中心）よりも上側になるように配置することにより、温度勾配を形成した。温度勾配は、本実施例とは別に、あらかじめＳｉ－Ｃ溶液内に熱電対を挿入して温度を測定することで確認した。温度勾配は、１５℃／ｃｍであった。着液時及び結晶成長中のＳｉＣ種結晶近傍のＳｉ－Ｃ溶液の温度を測定した。測定は、測温孔を備えたシードシャフトを用いて、ＳｉＣ種結晶背面の黒鉛の温度を光温度計で測温することで実施した。

[0088] シードシャフトを降下させて、ＳｉＣ種結晶をＳｉ－Ｃ溶液に着液させた。着液時のＳｉ－Ｃ溶液の温度は、表１に示すとおりであった。ＳｉＣ種結晶は、昇華再結晶法により製造され、サイズは３インチ径（直径７．６２ｃｍ）であり、窒素含有量は8×10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}であり、結晶構造及び結晶成長面は４Ｈ－ＳｉＣ（０００－１）ｏｎ　ａｘｉｓであった。

[0089] 着液後、瞬時に高周波コイルの出力を上げた。高周波コイルの出力は、Ｓｉ－Ｃ溶液の温度が安定した状態で１９４０℃に相当する出力であった。実際のＳｉ－Ｃ溶液の温度は、徐々に上昇した。表１に、着液温度と結晶成長温度との差ΔＴを示す。

[0090] 着液後、シードシャフトを引き上げて、ＳｉＣ種結晶を一旦Ｓｉ－Ｃ溶液から離した。その後、再びシードシャフトを降下させてＳｉＣ種結晶を再着液させた。１回目の着液高さの上方０．５ｍｍとなるようにＳｉＣ種結晶を移動させて、メニスカスを形成した。

[0091] 本実施例では、Ｓｉ－Ｃ溶液の温度が１９４０℃に到達した時点を基準に、窒素ガス導入工程を実施した。表１の工程Ｑ（分）は、Ｓｉ－Ｃ溶液の温

度が１９４０℃に到達した時点と、窒素ガス導入工程を実施した時点との時間差を示す。たとえば、工程Ｑ（分）が１５の場合、Ｓｉ－Ｃ溶液の温度が１９４０℃に到達してから１５分後に窒素ガス導入工程を実施した。工程Ｑ（分）が－２０の場合、Ｓｉ－Ｃ溶液の温度が１９４０℃に到達する２０分前に窒素ガス導入工程を実施した。なお、試験番号８は、着液と同時に窒素ガス導入工程を実施した。窒素ガスは、試験番号１、試験番号３～試験番号９、試験番号１１及び試験番号１２では、チャンバ容積に対して０．２５ｖｏｌ％導入した。試験番号２及び試験番号１０では、チャンバ容積に対して０．２２ｖｏｌ％の窒素ガスを導入した。

[0092] Ｓｉ－Ｃ溶液の温度を一定に維持して結晶成長を行った。着液から、結晶成長終了までの時間は、５０時間であった。結晶成長終了後、シードシャフトを上昇させてＳｉＣ単結晶インゴットをＳｉ－Ｃ溶液から離した。黒鉛坩堝を室温まで徐冷した後、ＳｉＣ単結晶インゴットをシードシャフトから離して回収した。ＳｉＣ単結晶インゴットを、結晶成長方向に切断し、断面を研磨した後、光学顕微鏡を用いて観察した。

[0093] ［メルトバック量の測定試験］

切断したＳｉＣ単結晶インゴットを、光学顕微鏡により観察した。ＳｉＣ種結晶と、成長結晶（アンドープ層及び窒素ドープ層）の界面位置から、結晶成長後のＳｉＣ種結晶の厚さを測定した。結晶成長前のＳｉＣ種結晶の厚さとの差を、メルトバック量とした。結果を表１に示す。なお、ＳｉＣ種結晶の厚さは次の方法で測定した。ＳｉＣ種結晶の任意の直径を等間隔で４等分し、４つの区域の各々において厚さを測定した。測定された厚さの平均を、ＳｉＣ種結晶の厚さと定義した。

[0094] ［アンドープ層の厚さ測定試験］

切断したＳｉＣ単結晶インゴットを、光学顕微鏡により観察し、アンドープ層の厚さを測定した。結果を表１に示す。

[0095] ［窒素含有量の測定試験］

アンドープ層及び窒素ドープ層の窒素含有量を、二次イオン質量分析（Ｓ

ｅｃｏｎｄａｒｙ　Ｉｏｎ　Ｍａｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）を用いて測定した。結果を表１に示す。試験番号６～試験番号１０のＳｉＣ単結晶インゴットには、アンドープ層が形成されなかった。したがって、これらの試験番号では、窒素ドープ層の窒素含有量のみを測定した。表１中、「種／結晶界面」の記載は、窒素ドープ層における、ＳｉＣ種結晶と窒素ドープ層との界面の窒素含有量である。

[0096] ［結晶構造の同定］

ＳｉＣ単結晶インゴットの、窒素ドープ層の結晶構造を同定した。具体的には、ラマン分光分析を実施した。結果を表１に示す。表１の評価の欄の「○」は、４Ｈ多形の窒素ドープ層であったことを示す。表１の評価の欄の「×」は、４Ｈ多形以外の結晶多形が混在する窒素ドープ層であったことを示す。

[0097] [表1]

TABLE1

試験番号	実験条件							実験結果				
	原料			温度条件(℃)			工程Q(分)	メルトバック量(μm)	アンドープ層		窒素ドープ層	評価
	物質量比			着液温度	成長温度	ΔT			厚さ(μm)	窒素含有量(atoms/cm^3)	窒素含有量(atoms/cm^3)	
	Si	Cr	Ti									
1	0.4	0.6	-	1860	1940	80	15	80	35	7×10^{18}	2.8×10^{19}	○
2	0.8	-	0.2	1840	1940	100	20	60	30	5×10^{18}	1.5×10^{19}	○
3	0.4	0.6	-	1860	1940	80	30	79	80	7×10^{18}	2.9×10^{19}	○
4	0.4	0.6	-	1860	1940	80	15	80	35	3×10^{18}	1.3×10^{19}	○
5	0.4	0.6	-	1760	1940	180	20	165	55	7×10^{18}	2.7×10^{19}	○
6	0.4	0.6	-	1940	1940	0	-20	0	0	-	2.8×10^{19} (種/結晶界面 5.5×10^{19})	×
7	0.4	0.6	-	1920	1940	20	-10	20	0	-	2.8×10^{19} (種/結晶界面 4.5×10^{19})	×
8	0.4	0.6	-	1860	1940	80	-30	82	0	-	2.8×10^{19} (種/結晶界面 3.8×10^{19})	×
9	0.4	0.6	-	1860	1940	80	-20	40	0	-	2.8×10^{19} (種/結晶界面 4.7×10^{19})	×
10	0.8	-	0.2	1910	1940	30	-10	20	0	-	1.6×10^{19} (種/結晶界面 3.3×10^{19})	×
11	0.4	0.6	-	1920	1940	20	20	9	32	6×10^{18}	1.5×10^{19}	×
12	0.4	0.6	-	1880	1940	60	30	50	75	7×10^{18}	2.0×10^{19}	×

[0098] ［評価結果］

試験番号１～試験番号５のＳｉＣ単結晶インゴットの製造方法は適切であった。具体的には、メルトバック量が６０μｍ以上であり、さらに、メルトバック終了後に窒素ガスが導入された。そのため、試験番号１～試験番号５のＳｉＣ単結晶インゴットは、１×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}未満の窒素を含有するアンドープ層と、１×１０^{19}～３×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素を含有する窒素ドープ層を有した。さらに、窒素ドープ層は４Ｈ多形であり、異種の結晶多形の混入はみられなかった。

[0099] 試験番号４では、Ｓｉ－Ｃ溶液を作製する前に原料を含む炉材をベーキングした。そのため、炉内の窒素濃度が低減した。その結果、試験番号４のアンドープ層の窒素含有量は、試験番号１のアンドープ層の窒素含有量と比較して低かった。

[0100] 一方、試験番号６では、メルトバック量が０μｍであった。そのため、試験番号６のＳｉＣ単結晶インゴットの窒素ドープ層には、４Ｈ多形以外の異種の結晶多形の混入がみられた。窒素ドープ層において、ＳｉＣ種結晶との界面において窒素含有量が高い成長層が形成されたためと推察される。

[0101] 試験番号７、９及び１０では、メルトバック量が６０μｍ未満であった。さらに、窒素ガスの導入が早すぎた。そのため、試験番号７、９及び１０のＳｉＣ単結晶インゴットは、アンドープ層を有しなかった。その結果、ＳｉＣ単結晶インゴットの窒素ドープ層には、４Ｈ多形以外の異種の結晶多形の混入がみられた。窒素ドープ層において、ＳｉＣ種結晶との界面において窒素含有量が高い成長層が形成されたためと推察される。

[0102] 試験番号８では、窒素ガスの導入が早すぎた。そのため、試験番号８のＳｉＣ単結晶インゴットは、アンドープ層を有しなかった。その結果、試験番号８のＳｉＣ単結晶インゴットの窒素ドープ層には、４Ｈ多形以外の異種の結晶多形の混入がみられた。窒素ドープ層において、ＳｉＣ種結晶との界面において窒素含有量が高い成長層が形成されたためと推察される。

[0103] 試験番号１１及び１２では、メルトバック量が６０μｍ未満であった。試験番号１１及び１２のＳｉＣ単結晶インゴットは、１×１０^{19}ａｔｏｍｓ／

ｃｍ^{3}未満の窒素を含有するアンドープ層と、１×１０^{19}～３×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素を含有する窒素ドープ層を有した。しかしながら、窒素ドープ層には、４Ｈ多形以外の異種の結晶多形の混入がみられた。メルトバック量が６０μｍ未満であったため、４Ｈ多形が不安定化したためと推察される。

[0104] 以上、本発明の実施の形態を説明した。しかしながら、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。したがって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変更して実施することができる。

符号の説明

[0105]
１ 製造装置
５ 坩堝
７ Ｓｉ－Ｃ溶液
８ ＳｉＣ種結晶
３０ ＳｉＣ単結晶インゴット
３１ アンドープ層
３２ 窒素ドープ層

請求の範囲

[請求項1] 坩堝を収容可能な製造装置を用いた溶液成長法によるＳｉＣ単結晶の製造方法であって、

不活性ガス雰囲気下において、前記坩堝内のＳｉ－Ｃ溶液を昇温して結晶成長温度にする工程と、

前記Ｓｉ－Ｃ溶液の昇温開始時又は昇温中にＳｉＣ種結晶を前記Ｓｉ－Ｃ溶液に接触させ、前記ＳｉＣ種結晶を厚み６０μｍ以上メルトバックする工程と、

前記メルトバック後、前記坩堝内に窒素ガスを導入する工程と、

前記窒素ガス導入後、結晶成長温度でＳｉＣ単結晶を成長させてＳｉＣ単結晶インゴットを形成する工程とを備える、ＳｉＣ単結晶の製造方法。

[請求項2] 請求項１に記載のＳｉＣ単結晶の製造方法であって、

前記窒素ガスを導入する工程では、

前記Ｓｉ－Ｃ溶液の昇温速度が１０℃／ｈｒ以下のときに窒素ガスを導入する、ＳｉＣ単結晶の製造方法。

[請求項3] 請求項１又は請求項２に記載のＳｉＣ単結晶の製造方法であって、

前記ＳｉＣ単結晶インゴットは、

前記ＳｉＣ種結晶と、

前記ＳｉＣ種結晶上に配置され、１×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}未満の窒素を含有するアンドープ層と、

前記アンドープ層上に配置され、１×１０^{19}～３×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素を含有する窒素ドープ層とを含有し、

前記ＳｉＣ単結晶の製造方法はさらに、

前記窒素ドープ層を切り出す工程を備える、ＳｉＣ単結晶の製造方法。

[請求項4] ＳｉＣ種結晶と、

前記ＳｉＣ種結晶上に配置され、１×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}未

満の窒素を含有するアンドープ層と、

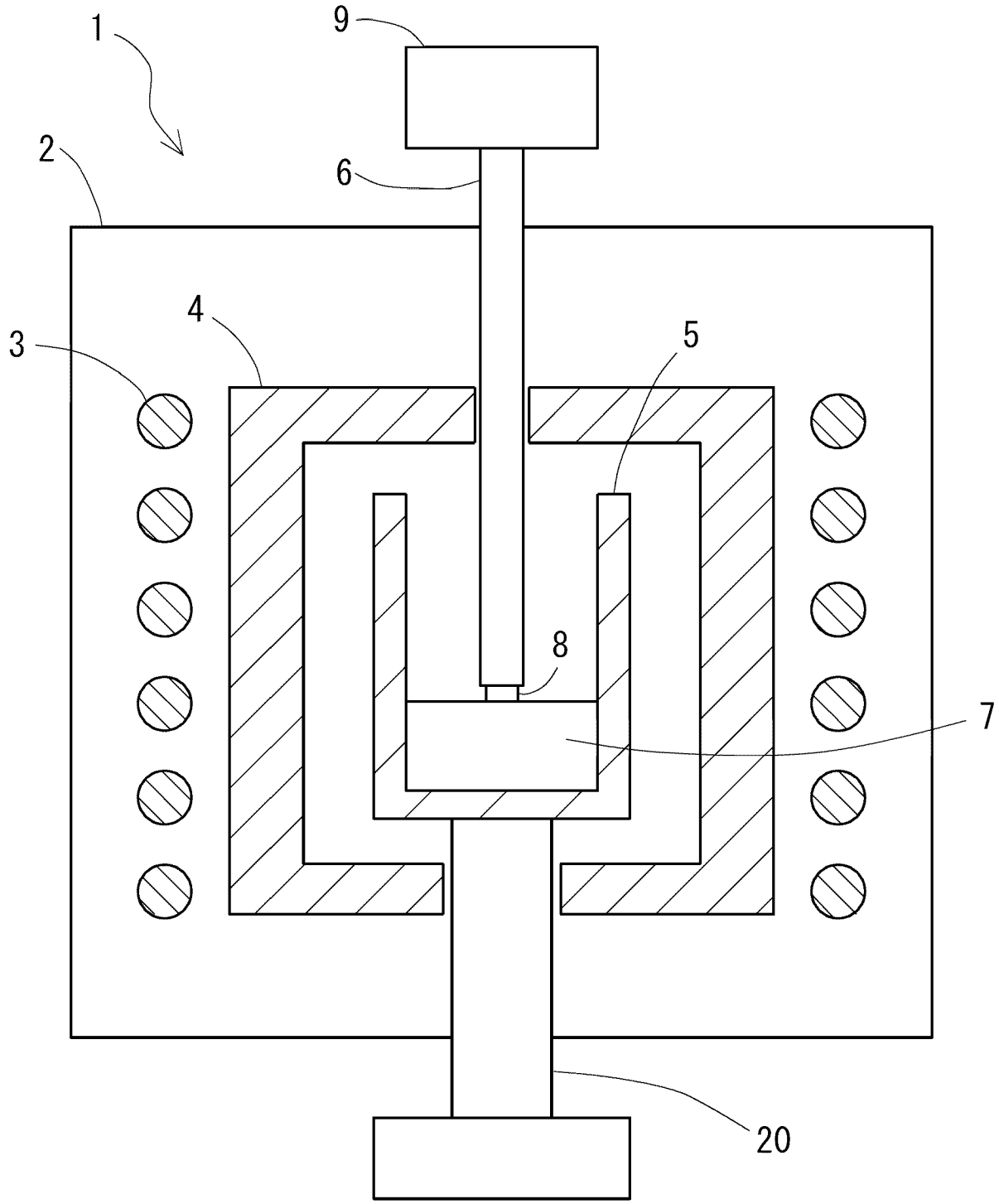
前記アンドープ層上に配置され、１×１０^{19}～３×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の窒素を含有する窒素ドープ層とを含有する、ＳｉＣ単結晶インゴット。

[請求項5] 請求項４に記載のＳｉＣ単結晶インゴットを準備する工程と、

前記ＳｉＣ単結晶インゴットから、前記窒素ドープ層を切り出す工程とを備える、ＳｉＣ単結晶の製造方法。

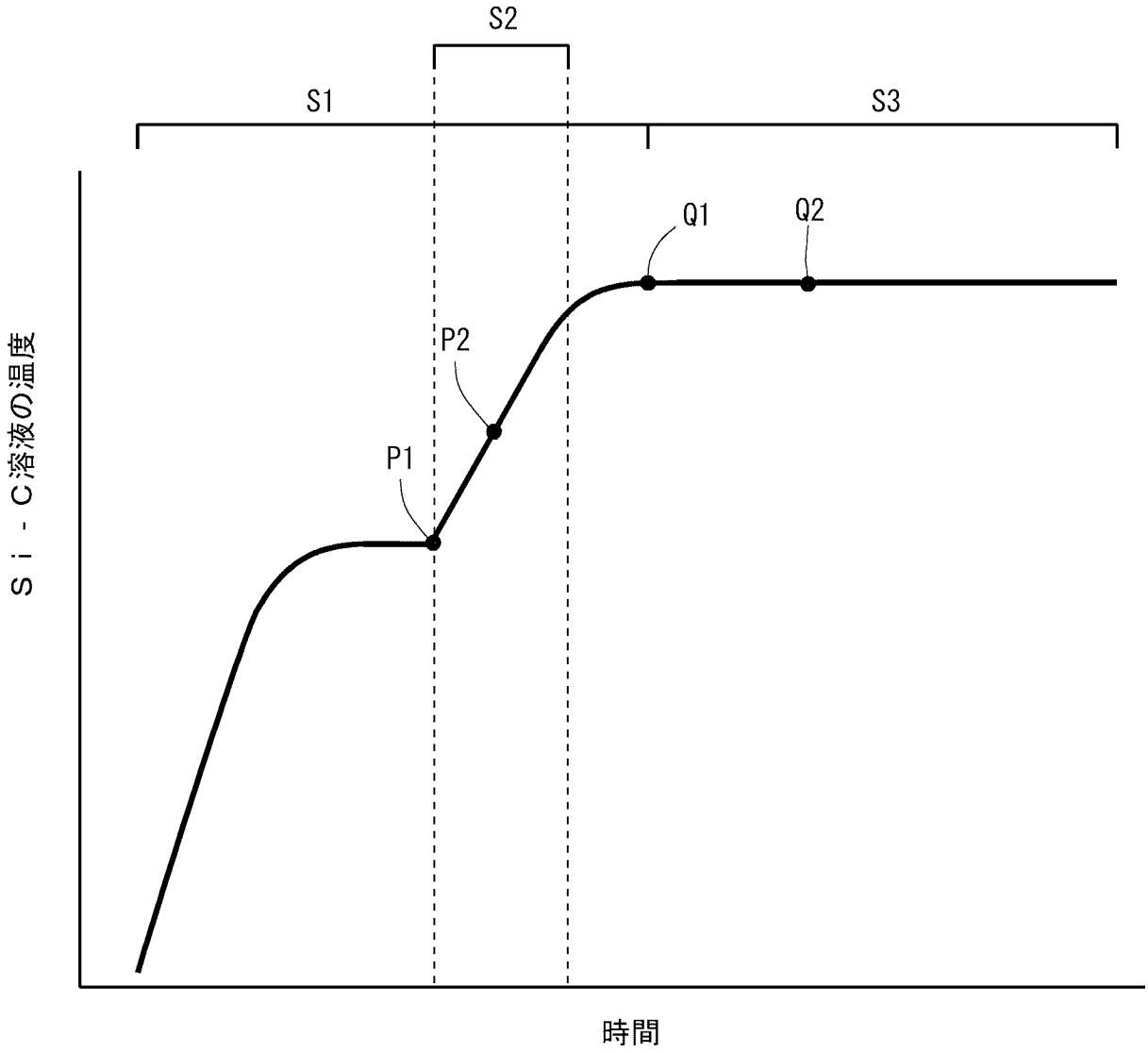
[図1]

FIG. 1



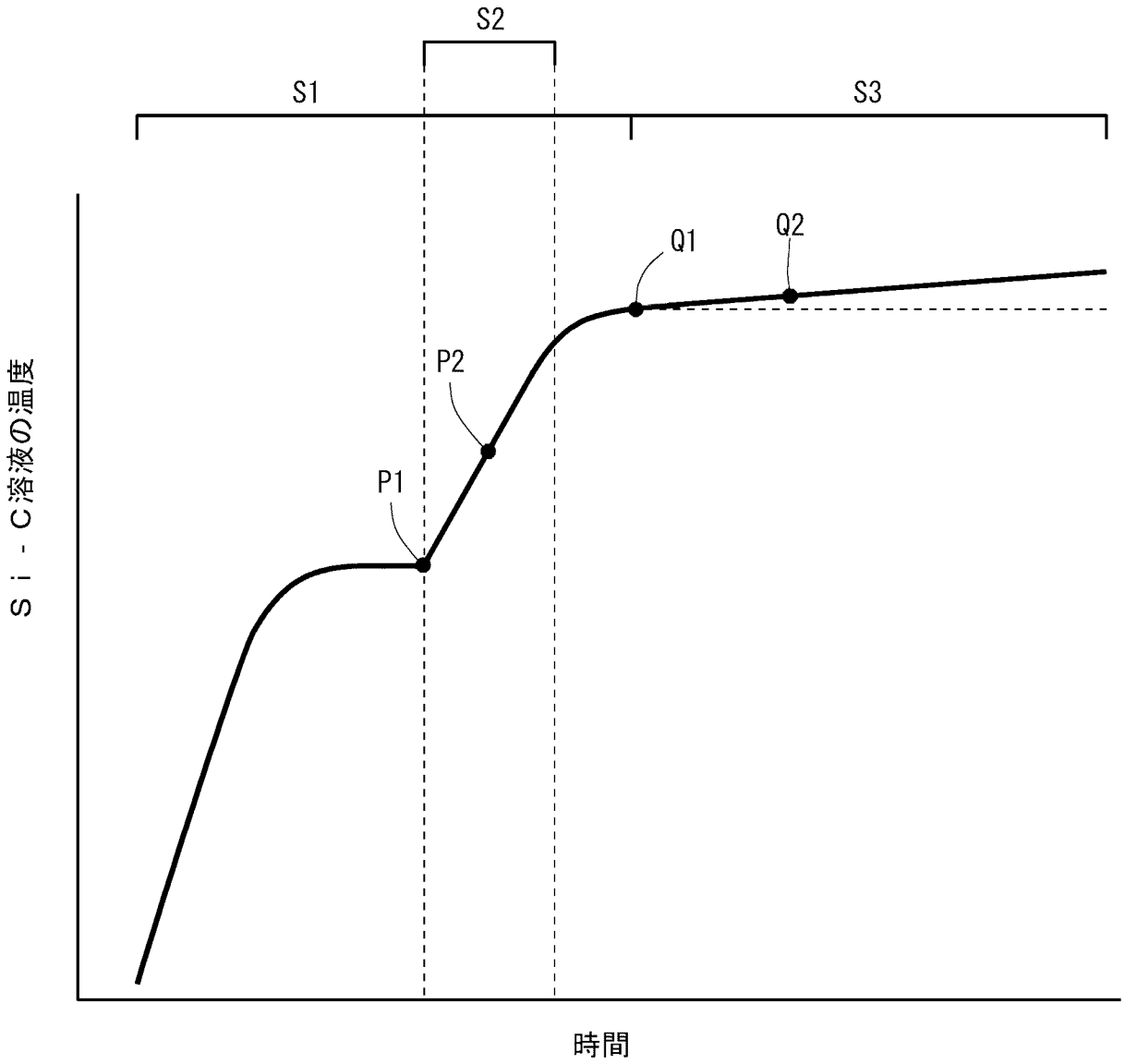
[図2]

FIG. 2



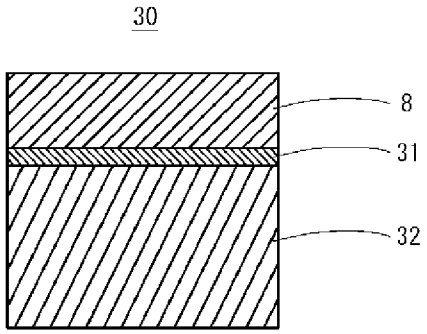
[図3]

FIG. 3



[図4]

FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/084298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/36(2006.01)i, *C30B19/04*(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, C30B19/04

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-101960 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), tests no.1, 3; table 1 & US 2013/0220212 A1 tests no.1, 3; table 1 & WO 2012/063743 A1 & EP 2639344 A1 & TW 201235519 A & CN 103210127 A & KR 10-2013-0109177 A	4 5 1-3
X Y A	JP 2013-252979 A (Toyota Motor Corp.), 19 December 2013 (19.12.2013), example 4; paragraph [0038] & US 2015/0191849 A1 example 4; paragraph [0043] & WO 2013/183368 A1 & EP 2857562 A1 & CN 104350186 A	4,5 5 1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
13 December 2016 (13.12.16)	27 December 2016 (27.12.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/084298

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-67600 A (Nippon Steel Corp.), 10 March 1998 (10.03.1998), claim 1; paragraph [0003] (Family: none)	4 5
A	JP 2008-74663 A (Nippon Steel Corp.), 03 April 2008 (03.04.2008), (Family: none)	4,5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８４２９８

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, C30B19/04(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, C30B19/04

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

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 Y A	JP 2012-101960 A (住友金属工業株式会社) 2012.05.31, 試験番号 1, 3, 表１ & US 2013/0220212 A1, Test No. 1, 3, Table 1 & WO 2012/063743 A1 & EP 2639344 A1 & TW 201235519 A & CN 103210127 A & KR 10-2013-0109177 A	4 5 1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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の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	国際調査報告の発送日
１３．１２．２０１６	２７．１２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３４４８
村岡　一磨
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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 Y A	JP 2013-252979 A（トヨタ自動車株式会社）2013.12.19, 実施例4, 段落0038 & US 2015/0191849 A1, Example 4, par. 0043 & WO 2013/183368 A1 & EP 2857562 A1 & CN 104350186 A	4，5 5 1-3
X Y	JP 10-67600 A（新日本製鐵株式会社）1998.03.10, 請求項1, 段落0003（ファミリーなし）	4 5
A	JP 2008-74663 A（新日本製鐵株式会社）2008.04.03,（ファミリーなし）	4，5