

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6438951号
(P6438951)

(45) 発行日 平成30年12月19日 (2018. 12. 19)

(24) 登録日 平成30年11月22日 (2018. 11. 22)

(51) Int. Cl.	F I
C 3 0 B 29/36 (2006. 01)	C 3 0 B 29/36 A
C 0 1 B 32/956 (2017. 01)	C 0 1 B 32/956
C 2 3 C 14/24 (2006. 01)	C 2 3 C 14/24 E

請求項の数 17 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-529762 (P2016-529762)	(73) 特許権者	502334032
(86) (22) 出願日	平成26年5月28日 (2014. 5. 28)		トゥー-シックス・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2016-530197 (P2016-530197A)		アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア 16
(43) 公表日	平成28年9月29日 (2016. 9. 29)		056 サクソンバーグ サクソンバーグ
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/039679		・ブルヴァード 375
(87) 国際公開番号	W02015/012954	(74) 代理人	100074332
(87) 国際公開日	平成27年1月29日 (2015. 1. 29)		弁理士 藤本 昇
審査請求日	平成29年5月24日 (2017. 5. 24)	(74) 代理人	100114432
(31) 優先権主張番号	13/951, 808		弁理士 中谷 寛昭
(32) 優先日	平成25年7月26日 (2013. 7. 26)	(72) 発明者	ツビーバック, イルヤ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O
			7676 タウンシップ オブ ワシント
			ン, ポンド ドライブ 155
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超高純度炭化ケイ素の合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) バルク炭素をグラファイトるつば内部の第1位置に配置する工程であって、該バルク炭素がガス透過可能かつ蒸気透過可能である工程と、

(b) 元素状ケイ素 (S i) 及び元素状炭素 (C) からなる混合物を、前記グラファイトるつば内部の第2位置に配置する工程と、

(c) 工程 (a) 及び (b) に続いて、前記密閉るつば内部に配置された前記混合物及び前記バルク炭素を、前記元素状 S i の融点より低い第1温度まで加熱することにより、吸着されたガス、又は湿気、又は揮発物質、又は、吸着されたガス及び湿気及び揮発物質のいずれかの組み合わせを、前記グラファイトるつば内部に配置された前記混合物及び前記バルク炭素から除去する工程と、

(d) 工程 (c) に続いて、前記密閉るつば内部に配置された前記混合物を、合成されたままの状態の炭化ケイ素 (S i C) を前記るつば内部に形成する反応である前記混合物の前記元素状 S i と前記元素状 C との反応を開始するのに十分な第2温度にまで加熱することにより、該合成されたままの状態の S i C を前記るつば内部に形成する工程と、

各工程 (c) 及び (d) 中に、真空ポンプが少なくとも前記密閉るつば内部を真空排気し、

(e) 工程 (d) に続いて、前記合成されたままの状態の S i C 及び前記バルク炭素を温度勾配存在下にて加熱することにより、前記ガス透過可能かつ蒸気透過可能なバルク炭素内部に多結晶 S i C 材料を形成する工程であって、前記温度勾配は、前記合成されたまま

10

20

の状態の SiC を昇華させて蒸気を生成させ、該蒸気が前記温度勾配の影響下において前記バルク炭素内へと移動するのに十分な温度勾配であって、該蒸気は、前記バルク炭素内において前記バルク炭素上に凝結して前記バルク炭素と反応し、前記多結晶 SiC 材料を形成することとなり、前記温度勾配の最も低い温度が第 3 温度である工程とを備える、多結晶 SiC 材料を形成する方法。

【請求項 2】

前記混合物が、元素状 Si 及び元素状 C により実質的に構成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 (a) 及び (b) に続いて、前記混合物の一部が、前記グラファイトるつぼ内部において前記ガス透過可能かつ蒸気透過可能なバルク炭素の一部と接触する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記ガス透過可能かつ蒸気透過可能なバルク炭素が、少なくとも 99.9999% 純度の C であり、

前記元素状 Si が、少なくとも 99.9999% 純度の Si であり、

前記元素状 C が、少なくとも 99.9999% 純度の C である、請求項 1 に記載の方法。

。

【請求項 5】

前記ガス透過可能かつ蒸気透過可能なバルク炭素が、少なくとも 99.9999% 純度の C であり、

20

前記元素状 Si が、99.99999% ~ 99.9999999% 純度の Si であり、

前記元素状 C が、少なくとも 99.99999% 純度の C である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記元素状 Si が、ポリシリコンの塊状物又は粒状物であって、各塊状物又は粒状物が 1 ~ 7 mm の最大長さ寸法を有するものであり、

前記元素状 C が炭素粉末である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ガス透過可能かつ蒸気透過可能なバルク炭素がカーボンブラック、カーボンビーズ又はペレット状カーボンブラックであり、

30

前記ガス透過可能かつ蒸気透過可能なバルク炭素が 0.3 ~ 0.5 g/cm³ の密度を有している、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (e) が、真空存在下又は 1 ~ 50 Torr の不活性ガス存在下において実行される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記不活性ガスがアルゴンである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 1 温度が前記第 2 温度よりも低く、前記第 2 温度が前記第 3 温度よりも低い、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

工程 (d) が、前記元素状 Si と前記元素状 C との反応が完了するのに十分な期間にわたって起こる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

工程 (e) が、前記合成されたままの状態の SiC の前記昇華、及び、前記ガス透過可能かつ蒸気透過可能なバルク炭素内部における多結晶 SiC 材料の形成が実質的に完了するのに十分な期間にわたって起こる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 (b) の前記混合物が、1 : 1 ~ 1.2 : 1 の C : Si 原子比率を有する、請求項

50

1に記載の方法。

【請求項14】

前記第1温度が1300℃～1400℃であること、
前記第2温度が1550℃～1800℃であること、及び、
前記第3温度が2200℃～2400℃であること
のうち1つ以上を備えている、請求項1の方法。

【請求項15】

前記多結晶SiC材料が、
α（六方晶）SiC多結晶の混合物と、
0.2～2mmの粒子径と、
8・10¹⁵cm⁻³未満の窒素濃度と、
6・10¹⁵cm⁻³未満のホウ素濃度と、
1・10¹⁵cm⁻³未満のアルミニウム濃度と、
3・10¹⁴cm⁻³未満の鉄濃度と、
3・10¹⁴cm⁻³未満のチタン濃度と
を備えている、請求項1に記載の方法。

【請求項16】

工程（d）が、工程（c）の直後に続くこと、
工程（c）の前記真空が、工程（c）の開始付近では10⁻³～10⁻⁴Torrであり、
工程（d）の直前では10⁻⁵～10⁻⁶Torrに及ぶこと、
工程（e）が、工程（d）の直後に続くこと、
工程（d）の前記真空が、工程（d）の開始付近では10⁻²～10⁻³Torrであり、
工程（e）の直前では10⁻⁴Torr未満に及ぶこと、及び、
工程（e）の前記真空が、10⁻⁴Torr未満であること、
のうち1つ以上を含む、請求項1の方法。

【請求項17】

工程（a）及び（b）に続いて、かつ工程（c）の前に、前記方法が、前記グラファイトるつぼ内部に位置する前記混合物及び前記ガス透過可能かつ蒸気透過可能なバルク炭素を、少なくとも前記密閉るつぼ内部を周囲温度にて排気する前記真空ポンプを用いて脱気する工程をさらに備えている、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2005年12月7日出願の米国仮出願第60/748,347号の利益を主張する2006年12月7日出願の国際出願第PCT/US2006/046673号の国内段階である2008年10月15日出願の米国特許出願第12/096,306号の一部継続出願である2013年7月26日出願の米国実用特許出願第13/951,808号についての優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

技術分野

本発明は、昇華法による工業規模の高純度SiC単結晶成長における蒸気源として使用するための、超高純度（UHP）多結晶炭化ケイ素（SiC）の合成に関する。

【背景技術】

【0003】

炭化ケイ素の六方晶4H及び6Hポリタイプは、独特な電子物性及び熱物性の組み合わせを有しており、従来のケイ素から作製された同様のデバイスに比べて、電力、周波数及び温度が非常に高い状態において半導体デバイスを動作させることができる。半絶縁性（SI）4H SiC及び6H SiCウエハは、マイクロ波周波数及び高電力レベルで動作可能なGaN系高電子移動度トランジスタ（HEMT）における格子整合基材として機能

10

20

30

40

50

する。最適なデバイス性能を提供するためには、SiC基板が正確な抵抗率を有している必要がある。マイクロ波デバイスの場合、SiC基材は、およそ $10^{10} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を備えた半絶縁性である必要がある。この抵抗率を達成するためには、結晶中に存在する不要な残留不純物を最小限にしなければならない。

【0004】

市販サイズのSiC単結晶は、物理的气相輸送(PVT)と呼ばれる昇華技術により成長させられる。PVT成長では、典型的には円筒状であるグラファイトるつぼに対して、その底部に多結晶SiC源材料(典型的には、SiC粒状物)を装填し、るつぼ頂部にSiC単結晶種ウエハ(又はそのセグメント)を、例えば、るつぼの蓋に取り付けられた状態で配置する。この装填されたるつぼを、気密炉チャンバ内に設置し、不活性雰囲気存在 10
下で、典型的には $2000^{\circ}\text{C} \sim 2400^{\circ}\text{C}$ であるSiC昇華成長温度まで加熱する。このとき、多結晶SiC源材料の温度が、SiC単結晶種の温度よりも $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 高くなるように、該るつぼを加熱する。このような条件の下、SiC源材料が昇華し、該昇華蒸気が、SiC源粒状物とSiC単結晶種との温度の違いの影響を受けて、SiC単結晶種まで移動する。そこで、該蒸気は、SiC単結晶種上に凝結して、該SiC単結晶種上にSiC単結晶を成長させる。この成長速度を制御して結晶品質を高くするため、PVT成長は、通常は $1 \sim 100 \text{ Torr}$ である小圧力の不活性ガスの下で行う。

【0005】

高純度SiC源材料の入手性は、SiC単結晶成長全般にとって重要であり、半絶縁性SiC結晶には必要不可欠である。このようなSiC源材料は、高純度であることに加えて、正確なポリタイプ及び粒子サイズのものである必要がある。6H及び4HSiC単結晶成長のために求められるSiC源材料は、“ α ”ポリタイプのものであり、これは、4H及び/又は6HのようなSiC六方晶ポリタイプに属する結晶子を備えたものである。 20

【0006】

従来技術のSiC合成法は、以下の4つの基本手順を含む。

【0007】

アチソン法

テクニカルグレードのSiCを製造するために最も広く用いられている商業的方法は、米国特許番号第492,767号及び615,648号に開示されている。この方法では、様々な添加物を含んだ珪砂(SiO_2)とコークス(C)との混合物を 3000°C に加熱することにより、以下の反応に従ってSiC結晶の塊を形成する： $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ 。このようなアチソン法は、長年にわたり多くの改良法が開発されているが、製造されるSiC材料は、高濃度のホウ素、窒素、アルミニウム及び他の金属を常 30
に含んでおり、半導体品質のSiC結晶成長用の源材料としては不適である。

【0008】

化学蒸着法(CVD)

理論上のSiC密度(3.2 g/cm^3)に近い密度を備えたバルクSiC形状は、商業的にはCVD(例えば、米国特許第5,704,985号を参照)により製造される。この方法では、ケイ素と炭素含有ガス前駆体とが、典型的には $1200^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ の高温で反応して、固体SiCを形成する。一般的に、SiCはグラファイトなどの適切な 40
基材上に堆積する。トリメチルシランのようなSi原子及びC原子の両方を含む単一の前駆体も、同様に使用され得る。高純度の前駆体が入手可能であるにもかかわらず、CVDにより製造された市販グレードのバルクSiCは、SiC結晶成長における源として使用するには、特に半絶縁性SiC結晶用としては純度が不十分である。このことは、そのような市販グレードのバルクSiCが、通常、ホウ素($0.7 \sim 2 \text{ ppm}$)、金属不純物及び窒素(最大 100 ppm)を含んでいることに起因する。加えて、CVDプロセスにより得られるのは立方晶の“ β ”ポリタイプSiCであり、これは、4H及び6HSiCポリタイプの結晶成長には望ましくない。

【0009】

液体又は固体のケイ素と炭素化合物との反応

10

20

30

40

50

米国特許第5,863,325号は、SiC合成における上記アプローチの一例であり、該特許では、有機アルコキシシラン及び無機SiO₂がSi源として使用され、フェノール樹脂がC源として使用されている。このタイプの反応は、触媒及び他の添加物を必要とし、これらは純度の観点から望ましくない。製造されるSiC材料は、高濃度の汚染物を含んでおり、半導体品質SiC結晶の成長には適していない。

【0010】

元素状ケイ素及び炭素からのSiCの直接合成

SiCは、その元素成分間の直接反応により形成され得る： $C + Si \rightarrow SiC$ 。元素状ケイ素及び元素状炭素は、高純度の形態で市販されている。高純度多結晶SiCを元素状Si及びCから直接合成する一つの方法が、米国特許出願公開第2009/022078号に開示されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0011】

米国特許出願公開第2012/0114545号（以下「'545公報」）は、2段階SiC合成プロセスを開示している。該プロセスでは、合成の準備の際に、元素状ケイ素及び元素状炭素の混合物（すなわち、Si+C装填物）がグラファイトるつぼの底部に配され、該底部のSi+C装填物と、該るつぼ頂部の位置するるつぼ蓋との間に、自由空間が設けられる。装填されたるつぼを気密炉チャンバの内部に配置し、該気密炉チャンバを排気した後、300～600 Torrの圧力となるまで該気密炉チャンバに純粋な不活性ガスを再度満たす。該プロセスの第一段階では、Si+C混合物が1600℃以上の温度に加熱されることにより、該Si+C混合物が反応し、初期SiC充填物を合成する。

20

【0012】

該プロセスの第2段階では、該チャンバの圧力を0.05～50 Torrまで低下させ、システムを24～100時間の間この状態に保つ。この状態において、初期SiC充填物は昇華し、蒸気がるつぼ蓋上に凝集することにより高密度の多結晶SiC体が形成される。該SiC体のポリタイプは、所望のポリタイプのSiC種ウエハ（又はそのセグメント）を該るつぼ蓋に取り付けることにより制御することができる。

【0013】

該'545公報は、P、B、Al、Ti、V及びFeに関しては高純度の最終多結晶SiC生成物を開示している。しかしながら、該'545公報は、窒素含有量についてのデータを何ら提供していない。該'545公報に開示されたプロセスを再現してみたところ、 $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を超え、 $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の水準の窒素を含む多結晶SiCが得られた。この高い窒素含有量のため、このような材料を半絶縁性SiC結晶の成長における源として使用することができなくなっている。

30

【発明の概要】

【0014】

本明細書には、 8×10^{15} 原子/ cm^{-3} 未満の水準の窒素を含む、低水準の残留不純物を有する超高純度（UHP）多結晶炭化ケイ素の製造方法が開示される。該方法により、0.2～2 mmの範囲の直径を備えたSiC粒子を有するバルク多結晶粒状物が得られ、該粒子は六方晶SiCポリタイプに属する。

【0015】

SiCの合成は、望ましくはグラファイトるつぼ内で実施され、該グラファイトるつぼには、元素状C及び元素状Siの反応性混合物と、ガス透過可能かつ蒸気透過可能（以下「炭素バリア」）である高純度の軽量バルク炭素とが装填される。開始元素状Si及び元素状Cは高純度のもので、99.99999%～99.9999999% Siのケイ素純度グレードと、99.9999% Cと同等以上の炭素純度グレードを備えている。該炭素バリアは、99.9999% Cと同等以上の純度を有している。合成の前に、炉の全てのグラファイト部品はハロゲン精製され、望ましくは灰分が20重量ppmになるまで、より望ましくは5重量ppmになるまで精製される。グラファイトるつぼは精製され、望ましくは灰分が5重量ppmになるまで、より望ましくは1重量ppmになるまで精製される。合成の前に、残留窒素が成長環境から除去される。

40

50

【0016】

次に、元素状C及び元素状Siの反応性混合物と、炭素バリアとが装填されたグラファイトるつぼ内において、2段階SiC合成プロセスが実施される。該プロセスの第1段階では、該るつぼ内において該反応性混合物の元素状Cと元素状Siとの直接反応が起こり、それによって、SiCの立方晶3Cポリタイプを含んだ合成されたまま(as-synthesized)のSiC装填物が形成される。ここで、該SiC装填物は、窒素を含む残留不純物を痕跡量含んでいる。該プロセスの第2段階では、該第1段階において製造された該合成されたままの状態のSiC装填物を精製して、六方晶ポリタイプかつ所望の粒子径の高純度バルクSiC粒状物に変換する。

【0017】

上記第2段階は、2200～2400℃の温度で実行される。該温度では、SiCの立方晶3Cポリタイプは熱的に不安定であり、六方晶SiCは安定である。該第2段階は、上記合成されたままの状態のSiC装填物の昇華と、上記炭素バリアを通過する蒸気輸送とを備える。このような蒸気輸送の間に、該炭素バリアのバルク内において、凝結、反応及び昇華の数多くの繰り返しサイクルが生じる。このようなサイクルの各々は、(i)昇華したSiC蒸気が該炭素バリア上に凝結し、それによって前記炭素バリア上にSiC堆積物を形成させるステップと、(ii)上記るつぼ内の蒸気にケイ素を豊富にさせるステップと、(iii)Si豊富な該蒸気と該炭素バリアの炭素とを反応させて、それにより該炭素バリア上にさらなる固体SiCを形成させるステップと、(iv)該炭素バリア上に形成されたSiC堆積物を再び昇華させるステップとを含む。該ステップ(i)～(iv)の最終結果として、該炭素バリアのバルク内に、窒素のような不純物の除去を含むSiCの深い精製を伴って、六方晶SiC結晶子の核生成及び成長が生じる。

【0018】

上記プロセスの最終生成物は、六方晶ポリタイプに属し、線形粒子径(直径)が0.2～2mmの範囲のSiC粒子を含んだバルク多結晶SiC粒状物材料である。

【0019】

上記方法により製造されたバルク多結晶SiC粒状物材料の純度は、グロー放電質量分析法(GDMS)及び二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて明らかにされた。SIMSは、バルク多結晶SiC粒状物から回収された比較的大きなSiC結晶子(およそ2mmサイズ)に対して行われた。これらの比較的大きなSiC結晶子は、B、Al、Fe及び他の金属汚染物を、GDMSの検出限界より低い濃度、すなわち、0.01～0.005重量ppmより低い濃度で含んでいた。これらの比較的大きなSiC結晶子に対するSIMSの結果、Bの水準が一貫して $3 \cdot 10^{15}$ 原子/cm³未満、Alの水準が $1 \cdot 10^{15}$ 原子/cm³未満、Fe及びTiの水準が $1 \cdot 10^{14}$ 原子/cm³未満であることが示された。これらの比較的大きなSiC結晶子中のバックグラウンド窒素の水準は $8 \cdot 10^{15}$ 原子/cm³未満であったが、これはNにおけるSIMS検出限界に近い。

【0020】

次に、上記方法により合成された高純度多結晶SiC粒状物を、バナジウムドーブされた6H及び4Hポリタイプの半絶縁性SiC結晶の成長におけるSiC源材料として使用した。成長した該6H及び4Hポリタイプ結晶は、およそ $1 \cdot 10^{11} \sim 5 \cdot 10^{11}$ Ohm-cmの高い抵抗率を示した。

【0021】

また、本明細書には、(a)バルク炭素バリアをグラファイトるつぼ内部の第1位置に配置する工程であって、該バルク炭素バリアがガス透過可能かつ蒸気透過可能である工程と、(b)元素状ケイ素(Si)及び元素状炭素(C)からなる混合物を、該グラファイトるつぼ内部の第2位置に配置する工程と、(c)工程(a)及び(b)に続いて、該密閉るつぼ内部に配置された該混合物及び該バルク炭素バリアを、該元素状Siの融点より低い第1温度まで加熱することにより、吸着されたガス、又は湿気、又は揮発物質、又は、吸着されたガス、湿気及び揮発物質のいずれかの組み合わせを、該密閉るつぼ内部に配置された該混合物及び該バルク炭素バリアから除去する工程と、(d)工程(c)に続き

て、該密閉るつば内部に配置された該混合物を、合成されたままの状態の炭化ケイ素（S i C）を該るつば内部に形成する反応である該混合物の該元素状 S i と該元素状 C との反応を開始するのに十分な第 2 温度にまで加熱することにより、該合成されたままの状態の S i C を該るつば内部に形成する工程と、各工程（c）及び（d）中に、真空ポンプが少なくとも該密閉るつば内部を真空排気し、（e）工程（d）に続いて、該合成されたままの状態の S i C 及び該バルク炭素バリアを、該合成されたままの状態の S i C が昇華して蒸気を生成するのに十分な温度勾配存在下にて加熱することにより、該バルク炭素バリア内部に多結晶 S i C 材料を形成する工程であって、該蒸気は、該温度勾配の影響下において該バルク炭素バリア内へと移動し、そこで、該蒸気は、該バルク炭素バリア上に凝結して該バルク炭素バリアと反応し、該多結晶 S i C 材料を形成することとなり、該温度勾配の最も低い温度が第 3 温度である工程とを備える多結晶 S i C 材料を形成する方法も開示される。

10

【0022】

上記混合物は、元素状 S i 及び元素状 C により実質的に構成され得る。

【0023】

工程（a）及び（b）に続いて、上記混合物の一部が、上記グラファイトるつば内部において上記バルク炭素バリアの一部と接触し得る。

【0024】

上記バルク炭素バリアは、少なくとも 99.9999% 純度の C であり得る。上記元素状 S i は、少なくとも 99.9999% 純度の S i であり得る。上記元素状 C は、少なくとも 99.9999% 純度の C であり得る。より望ましくは、該元素状 S i は、99.9999%～99.9999999% 純度の S i であり得る、及び／又は、該元素状 C は、少なくとも 99.99999% 純度の C であり得る。

20

【0025】

上記元素状 S i は、ポリシリコンの塊状物又は粒状物であり得ると共に、各塊状物又は粒状物が 1～7 mm の最大長さ寸法（例えば、直径）を有するものであり得る。上記元素状 C は、炭素粉末であり得る。

【0026】

上記バルク炭素バリアは、カーボンブラック、カーボンビーズ又はペレット状カーボンブラックであり得る。該バルク炭素バリアは、0.3～0.5 g/cm³ の密度を有し得る。

30

【0027】

工程（e）は、真空存在下（例えば、10⁻⁴ Torr 未満）又は 1～50 Torr の不活性ガス存在下において実行され得る。該不活性ガスは、アルゴンであり得る。

【0028】

上記第 1 温度は、望ましくは上記第 2 温度よりも低く、該第 2 温度は、望ましくは上記第 3 温度よりも低い。

【0029】

工程（d）は、望ましくは、上記元素状 S i と上記元素状 C との反応が完了するのに十分な期間にわたって起こる。

40

【0030】

工程（e）は、望ましくは、上記合成されたままの状態の S i C の上記昇華、及び、上記バルク炭素バリア内部における多結晶 S i C 材料の形成が実質的に完了するのに十分な期間にわたって起こる。

【0031】

工程（b）の上記混合物は、望ましくは、1：1～1.2：1 の C：S i 原子比率を有している。

【0032】

上記第 1 温度は、1300℃～1400℃であり得る、及び／又は、上記第 2 温度は、1550℃～1800℃であり得る、及び／又は、上記第 3 温度は、2200℃～240

50

0℃であり得る。

【0033】

最終多結晶SiC生成物は、α（六方晶）SiC多結晶の混合物と、0.2～2mmの粒子径と、 $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満の窒素濃度と、 $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満のホウ素濃度と、 $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満のアルミニウム濃度と、 $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 未満の鉄濃度と、 $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 未満のチタン濃度とを備え得る。

【0034】

上記方法は、以下の1つ以上、すなわち、工程（d）が、工程（c）の直後に続くこと、工程（c）の上記真空が、工程（c）の開始付近では $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ Torr}$ であり、工程（d）の直前では $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ に及ぶこと、工程（e）が、工程（d）の直後に続くこと、工程（d）の上記真空が、工程（d）の開始付近では $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Torr}$ であり、工程（e）の直前では 10^{-4} Torr 未満に及ぶこと、及び、工程（e）の上記真空が、 10^{-4} Torr 未満であることのうち1つ以上を含み得る。

【0035】

上記方法は、工程（a）及び（b）に続いて、かつ工程（c）の前に、上記グラファイトるつぼ内部に位置する上記混合物及び上記バルク炭素バリアを、少なくとも上記密閉るつぼ内部を周囲温度にて排気する上記真空ポンプを用いて脱気する工程をさらに備え得る。

【0036】

本明細書では、α（六方晶）SiC多結晶の混合物と、0.2～2mmの粒子径と、 $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満の窒素濃度と、 $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満のホウ素濃度と、 $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満のアルミニウム濃度と、 $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 未満の鉄濃度と、 $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 未満のチタン濃度とを備えている多結晶SiC材料もまた開示される。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】図1は、高純度SiC多結晶粒状物材料の2段階合成用のセルの模式的断面図である。

【図2A】図2Aは、上記2段階SiC合成中の異なる段階における図1のグラファイトるつぼの分離図である。

【図2B】図2Bは、上記2段階SiC合成中の異なる段階における図1のグラファイトるつぼの分離図である。

【図2C】図2Cは、上記2段階SiC合成中の異なる段階における図1のグラファイトるつぼの分離図である。

【図3】図3は、SiC多結晶粒状物材料を形成すると共にそこから不純物を除去することに繋がる、蒸気凝結、反応及び昇華の基本ステップを示す。

【図4A】図4Aは、バナジウムにより補償されたSiC単結晶の成長に使用される時限放出カプセルの断面である。

【図4B】図4Bは、図3のステップに従い作製されたSiC多結晶粒状物材料内に埋め込まれた図4Aの時限放出カプセルと、該SiC多結晶粒状物材料に対向しているSiC種単結晶とを備えた成長るつぼの模式的断面図であり、該SiC単結晶種上におけるSiC単結晶のPVT成長を示す。

【図5A】図5Aは、高純度SiC多結晶粒状物材料の2段階合成用のるつぼのさらなる実施形態を示す。

【図5B】図5Bは、高純度SiC多結晶粒状物材料の2段階合成用のるつぼのさらなる実施形態を示す。

【図5C】図5Cは、高純度SiC多結晶粒状物材料の2段階合成用のるつぼのさらなる実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0038】

図1は、本発明に従う高純度SiC多結晶粒状物材料の2段階合成用のセル2の模式的

10

20

30

40

50

断面図である。セル 2 は、断熱材 1 2 に囲まれたグラファイトるつぼ 1 1 を収容している気密炉チャンバ 1 0 を含む。加熱器 1 3 は、R F コイルとして模式的に示されるが、抵抗加熱器もまた同時に又は代替として用いられ得る。断熱材内の窓 1 4 a 及び 1 4 b は、該るつぼ頂部及び底部の温度を光高温計を用いて監視するのに有用である。るつぼ 1 1 の加熱器 1 3 に対する位置は、1 9 0 0 °C 以上の高温において、該るつぼ底部の温度が該るつぼ頂部の温度よりも高くなるような、望ましくは 5 0 ~ 1 0 0 °C 高くなるような温度勾配が存在するようにされる。

【0039】

るつぼ 1 1 は、望ましくは高密度で細粒状のアイソスタティック成形されたグラファイトから作製され、例えば、Toyo Tanso USA 社 (2575 NW Graham Circle, Troutdale, OR 97060, USA) より入手可能なグレード S i C - 6 又はそれに類するものから作製される。るつぼ 1 1 の寸法は、限定されないが、外径 1 0 0 ~ 2 5 0 mm、高さ 1 5 0 ~ 3 0 0 mm、壁の厚さ 8 mm ~ 2 0 mm であり得る。断熱材 1 2 は、望ましくは、軽量で繊維状のグラファイトから作製され、例えば、Mersen USA 社 (900 Harrison St., Bay City, MI 48708) より入手可能な Merson グレード Calcarb-CBCF から作製される。

【0040】

使用前に、るつぼ 1 1 及び断熱材 1 2 は、バックグラウンド汚染物の存在を最小化するためにハロゲン精製される。該バックグラウンド汚染物は、限定されないが、例えば、ホウ素、リン及び金属不純物であり、該金属不純物にはアルミニウムが含まれる。断熱材 1 2 の精製グレードは、限定されないが、望ましくは灰分が 2 0 重量 p p m であり、より望ましくは灰分が 5 p p m である。グラファイトるつぼ 1 1 の精製グレードは、限定されないが、望ましくは灰分が 5 重量 p p m であり、より望ましくは灰分が 1 p p m である。

【0041】

るつぼ 1 1 は、その底部に反応性混合物 1 5 を充填又は装填させられる。反応性混合物 1 5 は、99. 99999 % ~ 99. 9999999 % 純度の元素状ケイ素と、少なくとも 99. 9999 % の元素状炭素とにより実質的に構成される。混合物 1 5 の C : S i 原子比率は、望ましくは、1 : 1 ~ 1. 2 : 1 の間である。すなわち、化学量論的な 1 : 1 組成と比較して、該混合物は、最大 2 0 原子 % の余分な炭素を含み得る。本明細書で 사용되는場合、「実質的に構成される」との表現は、元素状ケイ素及び元素状炭素に関して使用される際には、元素状ケイ素及び元素状炭素の各々が、本明細書に記載の純度水準を有しており、元素状ケイ素及び元素状炭素以外の 1 種以上の元素を痕跡量含んでいてもよいことを意味する。

【0042】

混合物 1 5 の元素状ケイ素成分は、望ましくは、1 ~ 7 mm の最大長さ寸法又は直径を有する塊状物、ショット、粒状物又は粒子の形態のポリシリコンである。混合物 1 5 の元素状炭素成分は、カーボンブラック、カーボンビーズ又はペレット状カーボンブラックの形態であり得る。ある限定されない例では、該炭素成分は、Cancarb 社 (1702 Brier Park Crescent N.W. Medicine Hat, Alberta, Canada, TIC 1T9) より入手可能な Thermax Ultra-Pure RTM カーボンブラックである。本明細書に記載の純度を有する限り、直径 5 ~ 1 0 0 ミクロンの高純度グラファイト粉末のような他の形態の炭素もまた許容可能である。

【0043】

図 1 では、るつぼ 1 1 内において反応混合物 1 5 の頂部に、バルク炭素バリア 1 6 が装填されている。望ましくは、炭素バリア 1 6 は、高純度カーボンブラック、カーボンビーズ又はペレット状カーボンブラックで、全て 0. 3 ~ 0. 5 g / c m³ の密度を有するものである。炭素バリア 1 6 がるつぼ 1 1 内に占める空間は、望ましくは、るつぼ 1 1 の総容積の 2 5 % ~ 5 0 % である。図 1 に示されるように、混合物 1 5 の上面又は一部は、界面 1 8 において、バルク炭素バリア 1 6 の底面又は一部に接触していてもよい。

【0044】

初期脱ガス

S i C 多結晶粒状物材料の合成の準備の際に、図 1 に示されるように、チャンバ 1 0 に

10

20

30

40

50

るつぼ11を装填する。次に、チャンバ10を封止し、室温又は環境温度にて、例えば、20～27℃にて、1つ以上の従来の真空ポンプ4（複数可）を用いて、例えば、粗引きポンプ及び／又はターボ分子ポンプを用いて、脱気する。通常、この初期脱ガスには4～8時間かかり、この時間はチャンバ10、グラファイトで形成した断熱材12及びるつぼ11、混合物15の体積、並びに真空ポンプ4（複数可）の容量に依存する。この脱ガスの終了時に、チャンバ10の残留圧力は、好ましくは、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr以下に到達する。グラファイトで形成したるつぼ11及び断熱材12は、大気ガスの透過性が高いため、真空ポンプ4（複数可）によりチャンバ10内に生成された真空は、ほぼ即座にるつぼ11内部に生じる。

【0045】

加熱脱ガス

室温での初期脱ガスのすぐ後にチャンバ10の真空を壊すことなく、加熱器13にエネルギーを加えて、るつぼ11内の温度を、望ましくは1300～1400℃の水準にする。この温度は、ケイ素の融点（1420℃）よりも低くなければならない、そうでない場合には、混合物15を形成する元素状ケイ素と元素状炭素との間の早すぎる望まれない反応が始まる可能性がある。この加熱脱ガスにより、るつぼ11及び断熱材12のようなグラファイト部品並びにるつぼ11内に包含された混合物15及びバルク炭素バリア16の元素状炭素成分から、残留揮発物質及びガス（空気、湿気、有機物）をより深く除去することが達成される。加熱脱ガスの開始時には、チャンバ圧力は、チャンバ10内の成分を脱ガスするために、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torrまで増加してもよい。該圧力は、チャンバ10の大きさ、チャンバ10のグラファイト（るつぼ11及び断熱材12のグラファイト部分並びにるつぼ11内に包含された混合物15及びバルク炭素バリア16の元素状炭素成分を含む）の量、反応混合物15及びバルク炭素バリア16の重量、ポンプ4（複数可）の容量、及び温度上昇速度に依存する。しかしながら、加熱脱ガスにおける数時間以内に、チャンバ10のポンプ4（複数可）による連続ポンピングにより、チャンバ10内の圧力は約 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr以下に戻されるべきである。上述の温度（1300～1400℃）においてポンプ4（複数可）による連続したポンピングの下で、セル2はこの状態に保たれ、望ましくは6～24時間の間この状態に保たれる。図2Aは、該加熱脱ガスステップの終了時かつ次に説明するSiC合成の段階（a）の前におけるるつぼ11の状況を示す。

【0046】

SiC合成の段階（a）

加熱脱ガスのすぐ後にチャンバ10の真空を壊すことなく、炉チャンバ10はポンプ4（複数可）による連続ポンピングを受け続け、チャンバ10内の圧力は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr以下となり、そのため、るつぼ11内の圧力も同様となる。加熱器13の電力は、数時間、望ましくは4～8時間にわたって、るつぼ11の温度を2200～2400℃まで上昇させるように制御される。るつぼ11の温度が2200～2400℃になる途中である1550～1800℃を経由する際に、反応混合物15の上記元素状ケイ素と上記元素状炭素との反応が開始する。反応混合物15の該元素状ケイ素と該元素状炭素との反応は発熱反応であり、該反応の開始はるつぼ10の温度上昇を伴い得ると共に、チャンバ10内の成分が脱ガスするため、チャンバ10内の圧力上昇を伴い得る。チャンバ10内の圧力は、限定されないが、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torrまで上昇し得る。

【0047】

反応混合物15の上記元素状Siと上記元素状Cとの反応の終了は、チャンバ10内の圧力減少を伴い、該圧力は、限定されないが、通常は 10^{-4} Torr以下にまで戻る。観測によると、反応混合物15の該元素状Siと該元素状Cとの反応が完結するには2～4時間かかり、この時間はるつぼ11内の混合物15の装填サイズに依存する。反応混合物15の該元素状Siと該元素状Cとの反応により、“β”（立方晶）SiC結晶子から実質的に構成された合成されたままの多結晶SiC（以下、「合成されたままの状態のSiC装填物」）の高密度の塊が得られる。該プロセスの段階（a）の終了時の状況は図2B

10

20

30

40

50

に示されており、図2Bでは、合成されたままの状態のSiC装填物が項目20として示されている。

【0048】

上記合成されたままの状態のSiC装填物20の純度は、グロー放電質量分析法(GDMS)及び二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて明らかにされた。合成されたままの状態のSiC装填物20は、B、S、Fe及びVのような目立った痕跡量の残留汚染物を、約0.01~0.1重量ppmの水準で含んでいたことが観測された。SIMS分析は、合成されたままの状態のSiC装填物から回収された比較的大きなSiC結晶子(およそ2mmサイズ)に対して行われ、窒素の水準が $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度であることを示した。

10

【0049】

SiC合成の段階(b)

SiC合成の段階(a)のすぐ後にチャンバ10の真空を壊すことなく、加熱器13によるるつぼ11の加熱は、るつぼ11が2200~2400℃の温度に到達するまで続く。該温度では、るつぼ11の底部の温度は、るつぼ11の頂部の温度よりも高く、望ましくは50~100℃高くなっており、すなわち、るつぼ11内に軸方向温度勾配が存在している。該プロセスにおけるこの段階は、ポンプ4(複数可)により確立される真空下(例えば、限定されないが、 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下)又は低圧の純不活性ガス下(例えば、限定されないが、1~50Torr)において実施され得る。SiC合成を真空下にて実施する場合には、ポンプ4(複数可)によるチャンバ10のポンピングが続けられる。SiC合成を低圧の不活性ガス下にて実施する場合には、アルゴンのような不活性ガス8を、取り付けられた不活性ガス源(図1の項目6)から炉チャンバ10内へと導入して、チャンバ10及びるつぼ11内に圧力(望ましくは、1~50Torr)を生成する。窒素に対する不活性ガス8の純度は、望ましくは、10ppb以上である。

20

【0050】

るつぼ11の温度が1900℃に到達して超えた際に、上記合成されたままの状態のSiC装填物20の実質的な昇華が開始する。昇華蒸気は、軸方向温度勾配、すなわち、るつぼ11の底部と頂部との間の温度勾配により動かされ、図2Cの矢印21に表されるように、るつぼ11の頂部へと上方移動し、図2A~2Bに最もよく示されるように、低密度のガス透過可能かつ蒸気透過可能な炭素バリア16を透過する。このような蒸気移動の最終結果として、炭素バリア16のバルク内に高純度多結晶六方晶SiC粒状物が形成される。炭素バリア16のバルク内に形成された該六方晶SiC粒状物は、図2Cにおいて、参照番号23により表されている。

30

【0051】

いかなる特定の理論にも束縛されることを望むものではないが、以下の段落では、観測された現象及び精製メカニズムについて説明する。

【0052】

SiC昇華成長の技術分野では、SiCは、蒸気相にいけるSi:C原子比率が一致せず、実質的に1:1より高い(例えば、1.5:1程度)状態で昇華することが知られている。したがって、上記合成されたままの状態のSiC装填物の昇華の際に、凝集したグラフェンシート形態の炭素残留物が後に残される(該炭素残留物は、図2Cにおいて、項目22として示されている)。

40

【0053】

図3は、合成されたままの状態のSiC装填物20の昇華により発生した蒸気が炭素バリア16を透過する際に、炭素バリア16のバルク内に起こる元素プロセスを示す。これらの元素プロセスは、蒸気凝結、蒸気と炭素との反応、及びSiC堆積物の再昇華に係る多数の繰り返し可能なステップを含む。図3では、合成されたままの状態のSiC装填物20の昇華により導入される蒸気31が、炭素バリア16の炭素粒子32と接触し、粒子32上に凝結し、SiC堆積物33を形成する。SiCが粒子32上に堆積した結果、蒸気31はケイ素が豊富になり、それによって、蒸気31はさらに炭素粒子32の露出部分

50

と反応して追加の固体 SiC を形成する（換言すれば、炭素粒子 32 を SiC に変換する）ことができる。続いて、SiC 堆積物 33 は、昇華して SiC 蒸気 31a を生成し、該 SiC 蒸気 31a は他の炭素粒子 32a 上に SiC 堆積物 33a の形態で凝結する。これらの元素ステップは、炭素バリア 16 のバルクを形成する炭素粒子 32, 32a 等上において何度も繰り返される。

【0054】

SiC 昇華－反応－濃縮の元素サイクルのそれぞれにおいて、物質収支はそれぞれの不純物に対して適用される。昇華の際には、固体 SiC に含まれる不純物（すなわち、固体 SiC に変換された炭素粒子 32, 32a）は、矢印 34 で表されるように、揮発性分子種の形態で周囲の空間に放出される。放出された不純物の一部は、るつぼ 11 のグラファイト壁 37 を通過して、るつぼ 11 の外部へと拡散する。この拡散は、矢印 34a で表される。蒸気 31a が炭素粒子 32a 上に凝結する際には、放出された不純物の残りの部分が、周囲の空間から成長中の SiC 堆積物に吸着される。この放出された不純物は、矢印 34b で表される。

10

【0055】

よって、全体の不純物除去の度合は、（i）炭化ケイ素の不純物に対する化学親和力、（ii）グラファイトの不純物含有揮発性分子に対する「透過性」、及び（iii）外部空間における不純物の濃度（分圧）に依存する。

【0056】

グラファイトが窒素のようなガスを実質的に透過することは、SiC 昇華成長の技術分野において既知である。したがって、上述の SiC 昇華プロセス中に放出された窒素は、ポンプ（複数可）4 の操作によって、窒素がるつぼ 11 の壁 37 を通過して拡散することにより、グラファイトるつぼ 11 内部から効率的に除去され、それによって炉チャンバ 10 内の窒素の分圧が低くなる。

20

【0057】

グラファイトるつぼ 11 を形成するグラファイトにおける、上述の SiC 昇華プロセス中に形成された SiC 含有蒸気の透過性は、実質的に乏しい。したがって、SiC 合成の段階（b）中に被るるつぼ 11 からの Si の損失が少しだけで済む。

【0058】

要約すると、前記炭素バリア 16 を通過して混合物 15 からるつぼ頂部 11 へと向かう SiC 蒸気輸送の間に、炭素バリア 16 のバルク中において、濃縮－反応－昇華の繰り返しサイクルが、最終多結晶 SiC 粒状物材料 23 が調製されるまで起こる。これらのサイクルは、るつぼ 11 内部からの窒素を含む不純物の除去、及び、炭素バリア 16 のバルク中における、0.2～2mm の長さ粒子寸法又は粒子径を備えた六方晶多結晶 SiC 粒状物材料 23 の核生成及び成長を伴う。SiC 合成の段階（b）の継続時間は、望ましくは、24～72 時間である。

30

【0059】

最終多結晶 SiC 粒状物材料 23 の純度は、GDMS 及び SIMS を用いて明らかにされ、B、Al 及び他の金属汚染物を GDMS の検出限界 0.01～0.005 重量 ppm より低い濃度で含んでいたことが分かった。SIMS 分析は、合成された多結晶 SiC 粒状物材料 23 のバッチから回収された比較的大きな SiC 結晶子（およそ 2mm サイズ）に対して行われ、B の水準が $6 \cdot 10^{15}$ 原子 / cm^{-3} 未満、Al の水準が $1 \cdot 10^{15}$ 原子 / cm^{-3} 未満、Fe 及び Ti の水準が $3 \cdot 10^{14}$ 原子 / cm^{-3} 未満であることが示された。バックグラウンド窒素の水準は、一貫して（SIMS のより低い窒素検出限界に近い） $8 \cdot 10^{15}$ 原子 / cm^{-3} 未満であった。

40

【0060】

図 4A 及び 4B を参照して、上述の方法で合成された多結晶 SiC 粒状物材料 23 を、バナジウムドーパされた半絶縁性 SiC 結晶の昇華成長における源として用いた。このような成長の準備の際に、多結晶 SiC 粒状物材料 23 を、グラファイト成長るつぼ 100 の底部に装填すると同時に、SiC 種結晶 102 を、成長るつぼ 100 の蓋 104 に取り

50

付けた。

【0061】

グラファイトカプセル110を用意して、元素金属バナジウム又は適切な固体バナジウム化合物の形態のバナジウムドーパント112を装填した。カプセル110は、ドーパント112の装填物が存在するカプセル110の内部116とカプセル110の外部との間に延びている直径1mmかつ長さ3mmの目盛り付き毛細管114を含む。バナジウムドーパント112を内部116に備えたカプセル110を、成長るつぼ100内に配し、るつぼ100の底部における多結晶SiC粒状物材料23の下に埋め込んだ(図4参照)。

【0062】

多結晶SiC粒状物材料23内に埋め込まれたバナジウム装填カプセル110を備えた成長るつぼ100を、(図1のチャンバ10と同様の)炉チャンバ内に配した。次に、該チャンバを脱気して、(図1の不活性ガス源6と同様の)不活性ガス源からの高純度アルゴンにより、10 Torrの圧力まで満たした。続いて、るつぼ100を(図1の加熱器13と同様の)加熱器120により、多結晶SiC粒状物材料23の温度がSiC種結晶102の温度よりも10~50℃高くなる垂直方向温度勾配が生成されるように、成長温度まで、例えば、1900℃~2400℃まで加熱した。

【0063】

当該技術分野において既知であるように、高い温度、例えば、1900℃~2400℃では、多結晶SiC粒状物材料23の炭化ケイ素は、Si, Si₂C及びSiC₂の揮発性分子種を蒸気相に放出しつつ昇華する。これらの種は、温度勾配により動かされて、図4Bの矢印122に表される蒸気流を介して、SiC種結晶102まで移動して、該SiC種結晶102上で凝結し、それによってSiC種結晶102上においてSiC単結晶124の成長が起こる。同時に、バナジウム含有分子種が、カプセル110内のバナジウムドーパント112から毛細管114を経由して放出され、蒸気流122と共に輸送されることによってSiC単結晶124を成長させ、成長界面に吸着されることによって成長中のSiC単結晶124をバナジウムでドーピングする。バナジウムドーピングのさらなる詳細は、米国特許第5,611,955号、第7,608,524号、第8,216,369号及び米国特許出願公開第2011/0303884号に見られ得る。

【0064】

$8 \cdot 10^{16}$ 原子/cm⁻³~ $1 \cdot 2 \cdot 10^{17}$ 原子/cm⁻³のバナジウムを含む6HポリタイプのSiC単結晶124の成長体及び別の4HポリタイプのSiC結晶124の成長体は、それぞれ半絶縁性であること、及び、6HポリタイプのSiC単結晶124では $1 \cdot 10^{11}$ Ohm-cm~ $2 \cdot 10^{11}$ Ohm-cm、4HポリタイプのSiC単結晶124では $4 \cdot 10^{11}$ Ohm-cm~ $5 \cdot 10^{11}$ Ohm-cmの非常に高い抵抗率を備えていることが測定された。成長したSiC単結晶124のSIMSで測定されたB, Al, Fe及びTiに関する典型的な純度は、ポリタイプに関係なく、それぞれ、 $1 \cdot 10^{16}$ 原子/cm⁻³、 $5 \cdot 10^{15}$ 原子/cm⁻³、 $1 \cdot 10^{15}$ 原子/cm⁻³、 $5 \cdot 10^{14}$ 原子/cm⁻³であった。成長したSiC単結晶中の窒素含有量は、ポリタイプに関係なく、 $1 \cdot 10^{16}$ 原子/cm⁻³であった。

【0065】

るつぼ11の代替実施形態(11', 11''及び11''')を、それぞれ図5A~5Cに示す。代替実施形態の各るつぼ11', 11''及び11'''は、使用の際、図1のるつぼ11と同様に、チャンバ10(図1)内に収容され、断熱材12に囲まれることを理解されたい。図示の簡略化のために、チャンバ10及び断熱材12は、図5A~5Cからは省略されており、加熱器13は各るつぼ11'及び11''のすぐ傍に示されている。そのため、図5A~5Cのそれぞれにおいて、チャンバ10及び断熱材12が無いこと及び加熱器13が各るつぼ11'及び11''のすぐ傍に位置していることは、本発明を限定するものとは解釈されない。

【0066】

図5Aは、大きい高さ：直径アスペクト比を有するるつぼ11'の実施形態の断面図で

10

20

30

40

50

あり、図5Aでは、(上述の)初期反応混合物15は、るつぼ11'の中央又は中間部に位置しており、2つの高純度軽量バルク炭素バリア30に挟まれている。加熱の配置は、加熱器13がるつぼ11'の中央又は中間部に結合するようにされる。矢印40に示される軸方向の熱損失のため、るつぼ11'の頂部及び底部は、るつぼ11'の中央部分よりも低温であり、蒸気輸送(図5Aの矢印42に示される)は、るつぼ11'の頂部及び底部の方へと向けられる。そのため、高純度多結晶SiC粒状物材料23の形成がるつぼ11'の頂部及び底部に起こると共に、炭素残留物22はるつぼ11'の中央又は中間部に残る。

【0067】

図5Bは、大きい直径：高さアスペクト比を有するるつぼ11''の断面図であり、図5Bでは、管41が、るつぼ11''の中央軸に沿って実質的に同軸に配されている。管41は、外側に解放されている内部キャビティ42を画定する。SiC合成の温度(2200~2400℃)では、放射熱の輸送が優位である。そのため、キャビティ42はるつぼ11''の中央の軸方向部からの熱損失を促進する(キャビティ42からの熱損失は、矢印40に示される)。るつぼ11''の内部では、1つ以上の低密度バルク炭素バリア30が、管41の周囲に軸対称に配され、反応混合物15が、バルク炭素バリア(複数可)30の外側(すなわち、バルク炭素バリア(複数可)30とるつぼ11''の外壁46との間)に配される。この配置の結果、るつぼ11''内部に半径方向の温度勾配が生じる。したがって、蒸気輸送(矢印21に示される)及び高純度多結晶SiC粒状物材料23の形成が中央の管41の周囲(すなわち、バルク炭素バリア(複数可)30内)に起こると共に、炭素残留物22がバルク炭素バリア(複数可)30と外壁46との間に形成される。

【0068】

図5Cもまた、大きい直径：高さアスペクト比を有するるつぼ11'''の断面図であり、図5Cでは、加熱器13'は、るつぼ11'''の中央軸に沿って配される中央加熱器である。初期反応混合物15は、該加熱器に近接して配され、それと共に、1つ以上の低密度バルク炭素バリア(複数可)30は、るつぼ11'''の外側領域において、反応混合物15の周囲に配される。この配置の結果、蒸気輸送はるつぼ11'''の壁46へと外方向に向けられ(矢印21に示される)、高純度多結晶SiC粒状物材料23がるつぼ11'''の該外側領域に(すなわち、バルク炭素バリア(複数可)30内)に形成されると共に、炭素残留物22が図5Cにおけるバルク炭素バリア(複数可)30と加熱器13'との間に形成される。

【0069】

本発明については、好ましい実施形態を参照して説明した。前述の詳細な説明を読んで理解することにより、明らかな修正及び変更は他の人も思い浮かぶであろう。本発明は、それらが添付の特許請求の範囲またはその均等物の範囲内にある限りにおいて、そのような修正及び変更の全てを含むものとして解釈されることが意図される。

【図 1】

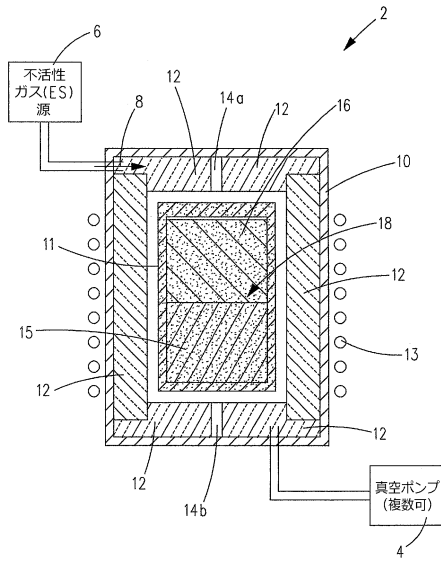


FIG. 1

【図 2 A】

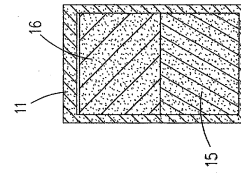


FIG. 2 A

【図 2 B】

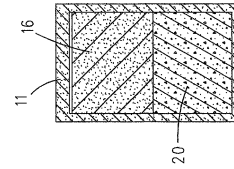


FIG. 2 B

【図 2 C】

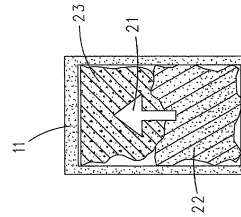


FIG. 2 C

【図 3】

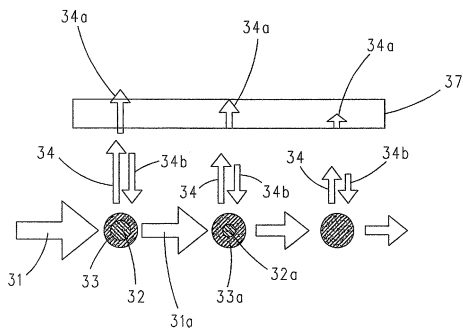


FIG. 3

【図 4 A】

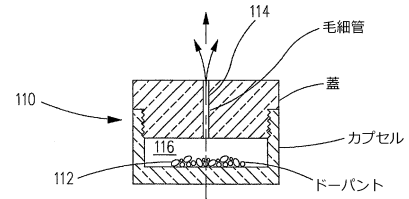


FIG. 4 A

【図 4 B】

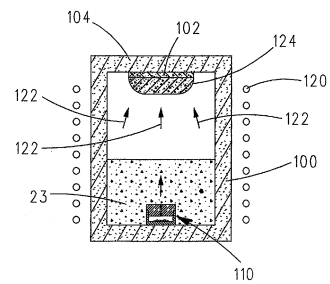


FIG. 4 B

【図 5 A】

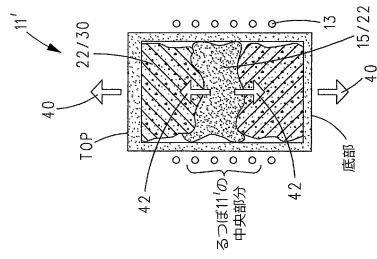


FIG. 5A

【図 5 B】

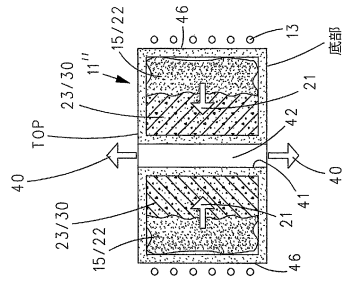


FIG. 5B

【図 5 C】

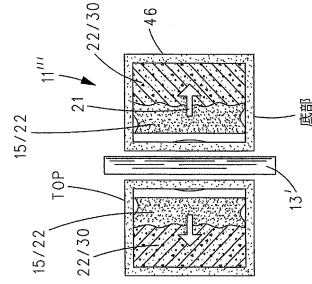


FIG. 5C

フロントページの続き

- (72)発明者 グプタ, アヴィネッシュ, ケー.
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07920 バスキン リッジ, リパティール リッジ ロード 40
- (72)発明者 ウー, ピン
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07059 ウォレン, ハードウッド コート 7
- (72)発明者 バレット, ドノバン, エル.
アメリカ合衆国 フロリダ州 32128 ポート オレンジ, スワン レイク ドライブ 5683
- (72)発明者 ルーランド, ゲイリー, イー.
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モリス プレインズ, イースト ハノーバー アベニュー 40, アpartment 118
- (72)発明者 アンダーソン, トーマス, イー.
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07960 モリスタウン, クレセント ドライブ 5

審査官 今井 淳一

- (56)参考文献 特表2011-506253 (JP, A)
国際公開第2008/054415 (WO, A1)
特開2002-274994 (JP, A)
特表2012-521948 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 29/36
C01B 32/956
C23C 14/24