

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5565070号  
(P5565070)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int. Cl. F I  
**C 3 O B 29/36 (2006.01)** C 3 O B 29/36 A  
**C 3 O B 23/06 (2006.01)** C 3 O B 23/06  
**H O 1 L 21/203 (2006.01)** H O 1 L 21/203

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-100891 (P2010-100891)	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成22年4月26日 (2010.4.26)		住友電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2011-230941 (P2011-230941A)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43) 公開日	平成23年11月17日 (2011.11.17)	(74) 代理人	100064746
審査請求日	平成24年10月25日 (2012.10.25)		弁理士 深見 久郎
		(74) 代理人	100085132
			弁理士 森田 俊雄
		(74) 代理人	100083703
			弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781
			弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100109162
			弁理士 酒井 将行
		(74) 代理人	100111246
			弁理士 荒川 伸夫

最終頁に続く

(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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化珪素結晶において、  
鉄の濃度が 0.002 ppm 以上 0.1 ppm 以下であり、かつアルミニウムの濃度が 0.02 ppm 以上 100 ppm 以下であり、マイクロパイプ密度が 2 個 / cm<sup>2</sup> 以下であり、

前記炭化珪素結晶は、種基板と、前記種基板上に成長する結晶成長部とを備え、前記種基板および前記結晶成長部の双方が 4 H - S i C であることを特徴とする、炭化珪素結晶。

【請求項2】

エッチピット密度が 4100 個 / cm<sup>2</sup> 以上 5200 個 / cm<sup>2</sup> 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。

【請求項3】

第1の原料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の炭化珪素結晶を成長する工程と、  
前記第1の炭化珪素結晶を粉砕して、第2の原料を形成する工程と、  
前記第2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2の炭化珪素結晶を成長する工程とを備え、  
前記第2の原料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の粒径から±50%の粒径の範囲に95%以上の粒子が存在するように前記第2の原料を形成する、炭化珪素結晶の製造方法。

【請求項4】

前記第2の原料を形成する工程では、鉄の濃度が0.002ppm以上0.1ppm以下であり、かつアルミニウムの濃度が0.02ppm以上100ppm以下である前記第2の原料を形成する、請求項3に記載の炭化珪素結晶の製造方法。

【請求項5】

前記第2の原料を形成する工程は、粉碎した前記第1の炭化珪素結晶を酸性溶液で洗浄する工程を含む、請求項3または4に記載の炭化珪素結晶の製造方法。

【請求項6】

前記第2の炭化珪素結晶を粉碎して、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3～5のいずれか1項に記載の炭化珪素結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

SiC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(Si)と比較して大きい一方、キャリアの移動度はSi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SiC結晶は、たとえば特許第4307913号(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SiC結晶の成長に使用することで、成長するSiC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、SiC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】特許第4307913号

【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、SiC結晶を成長するための原料として研磨用SiC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】

10

20

30

40

50

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、上記の問題点を鑑みてなされたものであり、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0.002ppm以上0.1ppm以下であり、かつAlの濃度が0.02ppm以上100ppm以下であり、マイクロパイプ密度が2個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする。

10

【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、マイクロパイプ密度(micropipe Density)が2個/cm<sup>2</sup>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4100個/cm<sup>2</sup>以上5200個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする。

20

【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、SiC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SiC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】

30

本発明のSiC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SiC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、SiCの結晶を析出することにより、第1のSiC結晶を成長する。第1のSiC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、SiCの結晶を析出することにより、第2のSiC結晶を成長する。第2の原料を形成する工程では、1μm以上3mm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の原料を形成する。

【0014】

本発明者は、SiC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SiC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SiC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SiC結晶を成長すると、第2のSiC結晶は第1のSiC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SiC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SiC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SiC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。

40

【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

50

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SiC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SiC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SiC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SiC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、Feの濃度が0.002ppm以上0.1ppm以下であり、かつAlの濃度が0.02ppm以上100ppm以下である第2の原料を形成する。

【0018】

これにより、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SiC結晶を製造することができる。

【0019】

上記SiC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SiC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SiC結晶中のFe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SiC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SiC結晶の製造方法において好ましくは、第2のSiC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、SiCの結晶を析出することにより、第3のSiC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SiC結晶を成長することにより、成長するSiC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SiC結晶を粉碎したものを原料として用いてSiC結晶を成長する工程を繰り返すことにより、成長するSiC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SiC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SiC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。

10

20

30

40

50

## 【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。

10

## 【0028】

SiC結晶10のマイクロパイプ密度は、10個/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、2個/cm<sup>2</sup>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/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、9300個/cm<sup>2</sup>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。

20

## 【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。

30

## 【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。

40

## 【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。

50

## 【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。

10

## 【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。

20

## 【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 μm以上3 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±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 μm以上3 mm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±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。

30

## 【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 μm以上100 μm以下であり、最大粒度のピークCの中心C1が200 μm以上3 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重量%以上50重量%以下の粒子を含み、ピークCは30重量%以上80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。

40

## 【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±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は、2つであっても、4以上であってもよい。

50

## 【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SiC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、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を粉砕して、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

10

20

30

40

50

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。

10

【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。

20

【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を粉碎して、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。

30

【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を粉碎して第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SiC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。

40

【0060】

また、GCは容易に入手できるので、SiC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SiC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SiC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SiC結晶10を製造することができる。本発明者は、SiC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、SiC結晶10

50

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SiC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SiC結晶の製造方法にしたがってSiC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SiC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1Torr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 $\mu$ m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 $\pm 50\%$ 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/cm<sup>2</sup>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 $\mu$ 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。

【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

10

20

30

40

50

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 $3\text{mm}$ 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 $0.02\text{ppm}$ であり、Feの検出限界は $0.002\text{ppm}$ 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 $10\text{mm}$ 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 $1\sim 10$ 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 $10\text{mm}$ 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 $1\sim 10$ 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	$A < 1\mu\text{m}$ $3\text{mm} < C$	$A < 1\mu\text{m}$ $200\mu\text{m} \leq C \leq 3\text{mm}$	$1\mu\text{m} \leq A \leq 100\mu\text{m}$ $3\text{mm} < C$	$1\mu\text{m} \leq A \leq 100\mu\text{m}$ $200\mu\text{m} \leq C \leq 3\text{mm}$	- (粉砕せず)
Al濃度	$0.02\sim 100\text{ppm}$	$0.02\sim 100\text{ppm}$	$0.02\sim 100\text{ppm}$	$0.02\sim 100\text{ppm}$	$105\text{ppm}$
Fe濃度	$0.002\sim$ $0.1\text{ppm}$	$0.002\sim$ $0.1\text{ppm}$	$0.002\sim$ $0.1\text{ppm}$	$0.002\sim$ $0.1\text{ppm}$	$0.15\text{ppm}$
結晶のMPD/ 種基板のMPD	$85\sim 95\%$	$55\sim 80\%$	$40\sim 60\%$	$40\%$ 未満	$100\%$ 以上
結晶のMPD (個/cm <sup>2</sup> )	$6\sim 10$ 個/cm <sup>2</sup>	$5\sim 8$ 個/cm <sup>2</sup>	$3\sim 6$ 個/cm <sup>2</sup>	$2$ 個/cm <sup>2</sup> 以下	$12\sim 20$ 個/cm <sup>2</sup>
結晶のEPD (個/cm <sup>2</sup> )	$8000\sim 9300$ 個/cm <sup>2</sup>	$6500\sim 7800$ 個/cm <sup>2</sup>	$4800\sim 6000$ 個/cm <sup>2</sup>	$4100\sim 5200$ 個/cm <sup>2</sup>	$12000\sim 15000$ 個/cm <sup>2</sup>

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 0 】

( 評価結果 )

表 1 に示すように、第 1 の原料 1 7 を用いて第 1 の S i C 結晶 1 1 を成長し、第 1 の S i C 結晶 1 1 を粉砕して第 2 の原料 1 2 を形成し、第 2 の原料 1 2 を用いて第 2 の S i C 結晶 1 4 を成長した本発明例 1 ~ 4 は、比較例 1 よりも A l および F e 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 . 1 p p m 以下の濃度の F e と、1 0 0 p p m 以下の濃度の A l とを含む S i C 結晶を実現できることがわかった。

## 【 0 0 8 1 】

また、本発明例 1 ~ 4 の S i C 結晶は、比較例 1 の S i C 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 S i C 結晶は、比較例 1 の S i C 結晶に比べて、種基板 1 3 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。

10

## 【 0 0 8 2 】

また、第 2 の原料を形成する工程において、1  $\mu$  m 以上 3 m m 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  $\pm$  5 0 % の範囲に 9 5 % 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 1 3 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。

## 【 0 0 8 3 】

以上より、本実施例によれば、第 1 の原料 1 7 を用いて第 1 の S i C 結晶 1 1 を成長し、第 1 の S i C 結晶 1 1 を粉砕して第 2 の原料 1 2 を形成し、第 2 の原料 1 2 を用いて第 2 の S i C 結晶 1 4 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。

20

## 【 0 0 8 4 】

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特許請求の範囲によって示され、特許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。

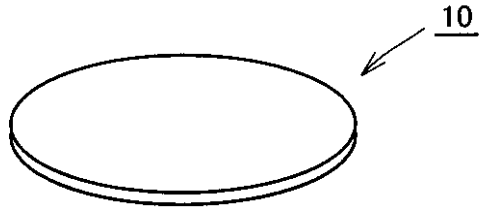
## 【 符号の説明 】

30

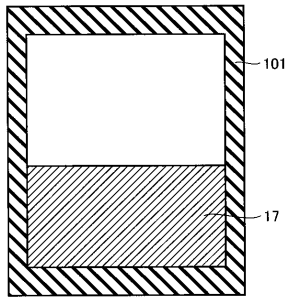
## 【 0 0 8 5 】

1 0 S i C 結晶、1 1 第 1 の S i C 結晶、1 2 第 2 の原料、1 3 種基板、1 4 第 2 の S i C 結晶、1 7 第 1 の原料、1 0 1 坩堝、A、B、C ピーク、A 1、B 1、C 1 中心、A 2、A 3、B 2、B 3、C 2、C 3 ピーク。

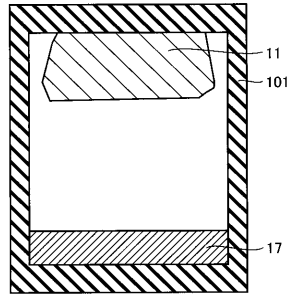
【図1】



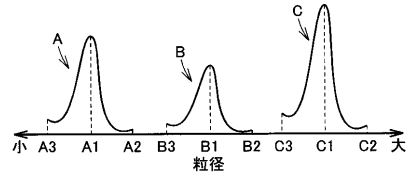
【図2】



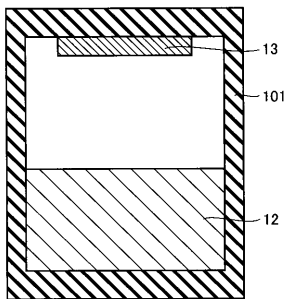
【図3】



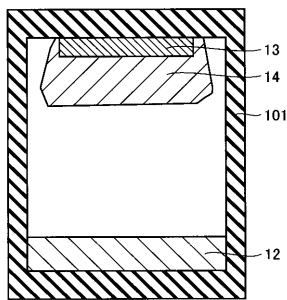
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100124523

弁理士 佐々木 真人

(72)発明者 佐々木 信

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

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開平09-048605(JP,A)

特開昭63-050393(JP,A)

特開2005-239496(JP,A)

特開2010-083681(JP,A)

特開2004-292305(JP,A)

特開2007-284306(JP,A)

米国特許出願公開第2008/0190355(US,A1)

米国特許出願公開第2006/0254507(US,A1)

金谷正敏, 大谷昇, 勝野正和, 高橋淳, 矢代弘克, 電子デバイス用基板材料としてのSiC単結晶  
作製技術の開発, までりあ, 1997年 4月, Vol.36, No.4, Page.370-372

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 29/36

C30B 23/06

H01L 21/203

JSTPlus(JDreamIII)