

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-201592

(P2012-201592A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012. 10. 22)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 3 0 B 29/36 (2006.01)	C 3 0 B 29/36 A	4 G 0 7 7
C 3 0 B 19/04 (2006.01)	C 3 0 B 19/04	

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2011-86759 (P2011-86759)	(71) 出願人	592208448
(22) 出願日	平成23年3月24日 (2011. 3. 24)		村川 紀博
			千葉県習志野市谷津六丁目19番27号—103
		(71) 出願人	511090028
			巽 宏平
			東京都町田市南つくし野3-10-13
		(72) 発明者	村川 紀博
			千葉県習志野市谷津六丁目19番27号—103
		(72) 発明者	巽 宏平
			東京都町田市南つくし野3-10-13
		Fターム(参考)	4G077 AA02 AA03 BE08 CG01 CG07 EC02 QA01 QA12 QA26 QA34

(54) 【発明の名称】 炭化ケイ素単結晶の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】炭化ケイ素結晶の成長温度を大幅に低下させ、しかも成長速度を大幅に高めることができる炭化ケイ素単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】ケイ素酸化物と炭素の混合物を加熱して、平板状炭化ケイ素種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる方法であって、前記混合物が、ケイ素酸化物と炭素が内部で接触した粒子を含んでなる。好ましくは、前記混合物の窒素吸着比表面積が、前記混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の70%以下であり、かつ前記ケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が50m²/g以上である。1つの態様として、金属ケイ素を前記混合物と混合し、熔融状態の前記金属ケイ素を前記炭化ケイ素種結晶に接触させる。もう1つの態様として、金属ケイ素を前記平板状炭化ケイ素種結晶に接触させて層状に配置し、熔融状態の層状の金属ケイ素を介して、炭化ケイ素単結晶を前記炭化ケイ素種結晶上に成長させる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ素酸化物と炭素の混合物を加熱して、平板状炭化ケイ素種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる方法であって、前記混合物が、ケイ素酸化物と炭素が内部で接触した粒子を含んでなることを特徴とする炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 2】

前記混合物の窒素吸着比表面積が、前記混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の 70% 以下であり、かつ前記ケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である請求項 1 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 3】

前記混合物の窒素吸着比表面積が、前記混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の 50% 以下であり、かつ前記ケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である請求項 1 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 4】

前記混合物の窒素吸着比表面積が、前記混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の 30% 以下であり、かつ前記ケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である請求項 1 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 5】

金属ケイ素を前記混合物と混合し、溶融状態の前記金属ケイ素を前記炭化ケイ素種結晶に接触させる請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

金属ケイ素を前記平板状炭化ケイ素種結晶に接触させて層状に配置し、前記混合物を前記金属ケイ素及び前記平板状炭化ケイ素種結晶と離間して配置し、前記混合物を加熱してケイ素源と炭素源を気相に発生させ、溶融状態の前記層状の金属ケイ素を介して、前記ケイ素源と前記炭素源から炭化ケイ素単結晶を前記炭化ケイ素種結晶上に成長させる請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケイ素酸化物と炭素の混合物から炭化ケイ素単結晶を炭化ケイ素種結晶上にエピタキシャルに成長させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化ケイ素は、優れた耐熱性と機械的強度に加え、高い熱伝導率と電気伝導率を有することから、従来の半導体材料における許容条件を越える高温下や高負荷下での用途が期待される半導体材料である。このため、工業的に成立し得る炭化ケイ素単結晶の製造方法が鋭意研究されている。

【0003】

こうした炭化ケイ素単結晶は、例えば、昇華再結晶法（改良レーリー法）によって製造することができる（非特許文献 1）。この方法においては、炭化ケイ素粉末を炭化ケイ素の昇華温度まで加熱し、比較的低い温度に配置された炭化ケイ素種結晶上に炭化ケイ素結晶を成長させる。しかしながら、炭化ケイ素の昇華温度は約 2400°C もの高温であるため、エネルギーコストが高いこと、さらに製造装置の損耗による製造コストが高いことが工業的に大きな問題である。

【0004】

一方、液相の溶融ケイ素を利用して炭化ケイ素結晶を成長させる方法も提案されている（特許文献 1）。この方法においては、種結晶となる炭化ケイ素単結晶基板に炭化ケイ素多結晶板を重ね合わせ、その重ね合わせ複合板をケイ素融液中に浸漬した状態で加熱することにより、炭化ケイ素単結晶基板上に炭化ケイ素単結晶をエピタキシャル成長させる。この方法の加熱温度は、約 $1500^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ と、昇華再結晶法に比較して大幅に低

10

20

30

40

50

下させることができる。しかしながら、かかる方法においては、炭化ケイ素単結晶のエピタキシャル成長速度が非常に遅いことが工業的に大きな問題である。

【0005】

また、炭素で被覆された二酸化ケイ素微粒子を加熱して炭化ケイ素単結晶を炭化ケイ素種結晶上に成長させる方法も提案されている（特許文献2）。この方法は、炭素と二酸化ケイ素を加熱して生成する一酸化ケイ素を介して炭化ケイ素が生成する反応を利用するものであり、この反応は約1500℃付近からでも進行するとされている。しかしながら、この方法では、炭化ケイ素の成長速度を高めようとする、生成する炭化ケイ素が単結晶になり難いということが工業的に大きな問題である。

【先行技術文献】

【0006】

【特許文献】

【特許文献1】 特開2010-265126号公報

【特許文献2】 特開2004-99414号公報

【非特許文献】

【非特許文献1】 Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, Journal of Crystal Growth, 52 (1981) pp. 146

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、炭化ケイ素結晶を成長させるときの温度を大幅に低下させ、しかも成長速度を大幅に高めることができる炭化ケイ素単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するため、ケイ素酸化物と炭素の混合物を加熱して平板状炭化ケイ素種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる方法であって、前記混合物が、ケイ素酸化物と炭素が内部で接触した粒子を含んでなることを特徴とする炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供される。

【0009】

即ち、本発明における炭化ケイ素結晶の製造方法の原料は、ケイ素酸化物と炭素の混合物であり、ケイ素酸化物と炭素が粒子内部で接触するといった極めて微細な混合状態を呈する粒子を含んでなる混合物である。かかる微細な混合物を使用する方法であることから、上記の目的が達成される。この混合物は、常温では固体であり、粉末、顆粒、及びタブレット等の形態である。ケイ素酸化物は、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素等であり、結晶状又はアモルファス状のいずれでもよい。また、炭素は、結晶状又はアモルファス状のいずれでもよい。

【0010】

図1は、ケイ素酸化物と炭素の混合状態をモデル的に示す模式図であり、混合物の1つの粒子の中で、ケイ素酸化物と炭素とが内部で接触して存在する状態を示す。 S_T は粒子全体の表面積を示し、このうち、 S_A はケイ素酸化物の表面が粒子全体の表面積に寄与する表面積、即ち、ケイ素酸化物の露出面積を示し、 S_B は炭素の表面が粒子全体の表面積に寄与する表面積、即ち、炭素の露出面積を示し、粒子全体の表面積 S_T は $S_A + S_B$ である。そして、 S_{A+B} は1つの粒子の内部でケイ素酸化物と炭素が接触する面積を示す。

【0011】

好ましくは、 S_{A+B} が S_T を上回り、即ち、ケイ素酸化物と炭素の内部接触面積の方が、露出面積よりも高く、即ち、ケイ素酸化物と炭素が、混合物粒子の内部での接触が優先して生じた混合状態を呈する。好ましくは、 S_{A+B} が S_T の2倍以上、より好ましくは、 S_{A+B} が S_T の5倍以上、さらに好ましくは、 S_{A+B} が S_T の10倍以上である。

。

10

20

30

40

50

【0012】

好ましくは、こうした混合物の粒子の中に存在するケイ素酸化物と炭素の個々の粒子は、粒子径が100nm（ナノメートル）以下の微細粒子であり、より好ましくは、50nm以下、さらに好ましくは、30nm以下である。

【0013】

また、好ましくは、このケイ素酸化物と炭素の混合物は、粒子径が0.1μm～数mmで、比表面積 S_T が0.1～200m²/gの粒子からなり、より好ましくは、粒子径が0.2μm～数mmで、比表面積 S_T が0.1～50m²/gの粒子からなる。

【0014】

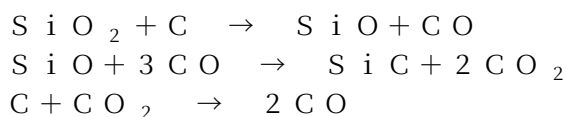
好都合には、こうしたケイ素酸化物と炭素の微細な混合状態は、例えば、混合物の窒素吸着比表面積が、混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積を下回り、かつケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が一定以上の高い値を示すことによって把握することができる。即ち、ケイ素酸化物が混合物の内部で炭素と接触しているために、混合物の方がケイ素酸化物よりも窒素吸着比表面積が低くなるためである。

【0015】

好ましくは、混合物の窒素吸着比表面積が、混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の70%以下であり、かつケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が50m²/g以上であり、より好ましくは、混合物の窒素吸着比表面積が、混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の50%以下であり、かつケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が60m²/g以上であり、さらに好ましくは、混合物の窒素吸着比表面積が、混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の30%以下であり、かつ前記ケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が70m²/g以上である。

【0016】

かかる微細な混合状態のケイ素酸化物と炭素を加熱したとき、以下のような反応が進行するものと考えられる。



こうした反応は、約1500℃付近の比較的低い温度で進行することができることから、炭化ケイ素結晶の成長温度が大幅に低下するものと考えられる。また、従来よりも格段に微細な混合状態のケイ素酸化物と炭素を加熱することで、SiOが大量に発生することから、炭化ケイ素結晶の成長速度が大幅に高められると考えられる。

【0017】

好ましくは、金属ケイ素をさらに提供し、金属ケイ素を前記混合物と混合し、溶融状態の前記金属ケイ素を前記炭化ケイ素種結晶に接触させる。この態様においては、ケイ素酸化物と炭素の混合物を金属ケイ素と接触させることから、炭化ケイ素の炭化ケイ素種結晶への移動が促進され、結果として、低い温度と高い炭化ケイ素結晶成長速度が得られるものと考えられる。

【0018】

別な態様として、好ましくは、金属ケイ素をさらに提供し、金属ケイ素を前記平板状炭化ケイ素種結晶に接触させて層状に配置し、前記混合物を前記金属ケイ素及び前記平板状炭化ケイ素種結晶と離間して配置し、前記混合物を加熱してケイ素源と炭素源を気相に発生させ、溶融状態の前記金属ケイ素を介して、前記ケイ素源と前記炭素源から炭化ケイ素単結晶を前記炭化ケイ素種結晶上に成長させる。この態様においては、炭化ケイ素単結晶上のSiCの配列が促進され、結果として、低い温度と高い炭化ケイ素結晶成長速度が得られるものと考えられる。

【発明の効果】

【0019】

本発明は、炭化ケイ素結晶を炭化ケイ素種結晶上に成長させるときの温度を大幅に低下させ、しかも成長速度を大幅に高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】 ケイ素酸化物と炭素の混合物の混合状態をモデル的に示す模式図である。

【図2】 ケイ素酸化物と炭素の混合物を製造するための装置を例示する概略図である。

【図3】 炭化ケイ素単結晶を製造するための装置を例示する概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法において用いるケイ素酸化物と炭素の混合物は、例えば、図2に概略を示す装置によって製造することができる。かかる装置において、 SiCl_4 などのケイ素化合物と重油などの炭化水素を火焰中に注入し、 SiO_2 の微細粉末と煤状の炭素微細粉末を同時に生成させることで、ケイ素酸化物と炭素の高度に微細な混合状態を実現することができる。

10

【0022】

あるいは、相溶性のあるポリシロキサンやケイ素アルコキシドなどのケイ素化合物とエポキシ樹脂やエステル樹脂などの炭素化合物を均一混合した後に、例えば、不活性雰囲気中で約 800°C に加熱することによっても、ケイ素酸化物と炭素の高度に微細な混合物を得ることができる。

【0023】

ケイ素酸化物と炭素の混合物中の混合割合は、限定されるものではないが、 Si と C のモル比 Si/C として、好ましくは、 $1/15 \sim 1/1$ 、より好ましくは、 $1/3 \sim 1/10$ である。

20

このケイ素酸化物と炭素の混合物は、粉末、顆粒、又はタブレットなど、取り扱いの容易性を考慮した任意の状態でよい。

【0024】

本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法において用いる炭化ケイ素種結晶は、特に限定されるものではないが、単結晶 4H-SiC 基板などが好適に使用可能である。

【0025】

好ましくは、混合物の窒素吸着比表面積が、混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の70%以下であり、かつケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは、混合物の窒素吸着比表面積が、混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の50%以下であり、かつケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは、混合物の窒素吸着比表面積が、混合物から炭素除去して得られるケイ素酸化物の窒素吸着比表面積の30%以下であり、かつ前記ケイ素酸化物の窒素吸着比表面積が $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

30

【0026】

ケイ素酸化物と炭素の混合物が、こうした高度に微細な混合状態を呈することによって、ケイ素酸化物と炭素との固相での反応が促進され、より低い炭化ケイ素結晶成長温度とより高い炭化ケイ素結晶成長速度がもたらされるものと考えられる。

【0027】

また、かかる混合物の別な表現として、好ましくは、このケイ素酸化物と炭素の混合物は、粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim \text{数mm}$ で、比表面積が $0.1 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ の粒子からなり、より好ましくは、粒子径が $0.2\mu\text{m} \sim \text{数mm}$ で、比表面積が $0.1 \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ の粒子からなる。

40

【0028】

また、好ましくは、ケイ素酸化物と炭素の混合物から、ケイ素酸化物又は炭素を除去したケイ素酸化物と炭素のそれぞれの比表面積は、いずれも、好ましくは、 $1 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは、 $10 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは、 $50 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ である。

そして、好ましくは、こうした混合物の粒子の中に存在するケイ素酸化物と炭素の個々の粒子は、粒子径が 100nm （ナノメートル）以下の微細粒子であり、より好ましくは

50

、50 nm以下、さらに好ましくは、30 nm以下である。

また、好ましくは、上記のように、 S_{A+B} が S_T の2倍以上、より好ましくは、 S_{A+B} が S_T の5倍以上、さらに好ましくは、 S_{A+B} が S_T の10倍以上である。

【0029】

ここで、本発明において、窒素吸着比表面積とはASTMD 3037-88にしたがって測定した値であり、ケイ素酸化物と炭素の混合物から「炭素除去」してケイ素酸化物を得る条件とは、ケイ素酸化物と炭素の混合物を空气中で750℃以下に約1時間加熱して、炭素を燃焼除去する条件である。また、ケイ素酸化物と炭素の混合物からケイ素酸化物を除去するには、混合物をフッ化水素酸水溶液に浸してケイ素酸化物を溶解させることにより行うことができる。

10

【0030】

好ましい態様として、金属ケイ素をさらに提供し、ケイ素酸化物と炭素の混合物と金属ケイ素とを混合し、溶融状態の金属ケイ素を炭化ケイ素種結晶に接触させ、加熱して炭化ケイ素単結晶を成長させる。

【0031】

かかる態様において、混合物／金属ケイ素の重量比は、好ましくは、0.1／100～50／100、より好ましくは、1／100～20／100であり、例えば、混合物の粉末と金属ケイ素の粉末を機械的に混合することによい。加熱温度は、好ましくは、1400℃～1800℃、より好ましくは、1450℃～1750℃である。加熱雰囲気は、アルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気又は真空が適切である。

20

【0032】

別な好ましい態様において、金属ケイ素をさらに提供し、金属ケイ素を前記平板状炭化ケイ素種結晶に接触させて層状に配置し、前記混合物を前記金属ケイ素及び前記平板状炭化ケイ素種結晶と離間して配置し、前記混合物を加熱してケイ素源と炭素源を気相に発生させ、溶融状態の前記層状の金属ケイ素を介して、前記ケイ素源と前記炭素源から炭化ケイ素単結晶を前記炭化ケイ素種結晶上に成長させる。

【0033】

ケイ素酸化物と炭素の混合物は、好ましくは、1350℃～1700℃、より好ましくは、1380℃～1550℃に加熱し、ケイ素酸化物と炭素の混合物から、 SiO 、 CO 等のケイ素源と炭素源を気相に発生させる。一方、金属ケイ素と炭化ケイ素種結晶は、好ましくは、1400℃～1900℃、より好ましくは、1450℃～1800℃に加熱する。この状態に維持することで、 SiO 、 CO 等のケイ素源と炭素源から SiC が生成し、それが溶融ケイ素の中を通過して炭化ケイ素種結晶上に単結晶として成長することができる。加熱雰囲気は、アルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気が適切であり、場合により、 CO ガスを供給して雰囲気中の CO 濃度を適切に制御することが好ましい。

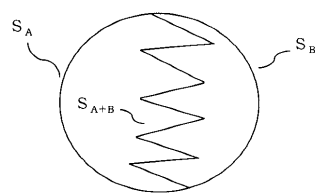
30

【0034】

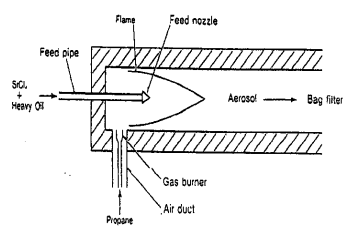
図3は、炭化ケイ素単結晶を製造するための装置を例示する模式的な概略図であり、 SiO_2 と炭素の混合物より SiC 種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる状態を示す。炭化ケイ素単結晶は、 SiO と CO の気相から直接 SiC 種結晶上に成長させることができ、又は溶融温度以上の液相の Si 金属を介して成長させることもできる。図3において、 SiC 種結晶は、 SiO_2 と炭素の混合物の上方に配置されているが、このような配置に限らず、混合物を Si 金属と混合して SiC 種結晶の上部に配置してもよく、混合物を Si 金属と離間して、 SiC 種結晶と Si 金属の上部に配置してもよい。

40

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

