

(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
2015年5月21日(21.05.2015)



(10) 国際公開番号

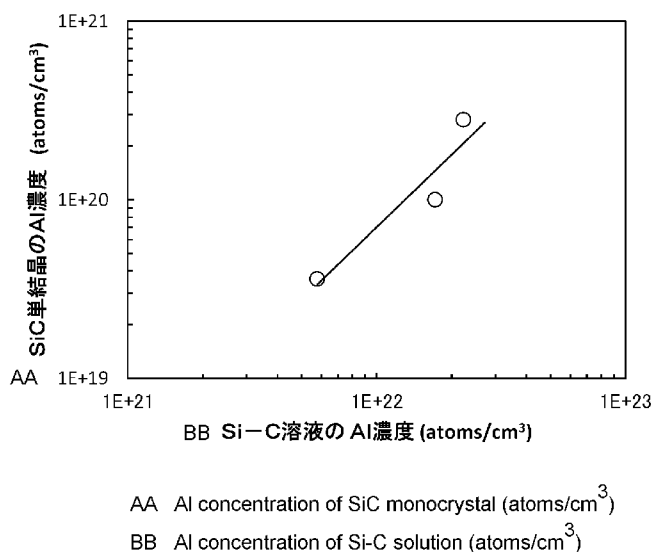
WO 2015/072136 A1

- (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/JP2014/005671
- (22) 国際出願日: 2014年11月12日(12.11.2014)
- (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 2013-234281 2013年11月12日(12.11.2013) 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). 亀井 一人(KAMEI, Kazuhito); 〒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, 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, 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.
- (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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SiC MONOCRYSTAL

(54) 発明の名称: SiC単結晶の製造方法

FIG. 2



(57) Abstract: Provided is a method for producing an SiC monocrystal by means of a solution growth method, wherein it is possible to grow a SiC monocrystal doped with Al even if a graphite crucible is used. The method of production contains: a step for generating an Si-C solution in a graphite crucible; and a step for contacting an SiC seed crystal to the Si-C solution, causing the growth of an SiC monocrystal on the SiC seed crystal. The Si-C solution contains Si, Al, and Cu in ranges satisfying formula (1), and the remainder of the Si-C solution comprises C and impurities. In formula (1), [Si], [Al], and [Cu] respectively represent the mol% content of Si, Al, and Cu. $0.03 < [Cu] / ([Si] + [Al] + [Cu]) \leq 0.5$ (1).

(57) 要約: 溶液成長法によるSiC単結晶の製造方法であって、黒鉛坩堝を用いてもAlがドーピングされたSiC単結晶を成長させることができる製造方法を提供する。本実施形態による製造方法は、Si-C溶液を黒鉛坩堝内で生成する工程と、Si-C溶液にSiC種結晶を接触させて、SiC種結晶上にSiC単結晶を成長させる工程とを含む。Si-C溶液は、Si、AlおよびCuを式(1)を満たす範囲で含有し、Si-C溶液の残部は、Cおよび不純

物からなる。式(1)において、[Si]、[Al]、および[Cu]には、それぞれ、Si、AlおよびCuのモル%含有量を表す。 $0.03 < [Cu] / ([Si] + [Al] + [Cu]) \leq 0.5$ (1)

明 細 書

発明の名称：S i C単結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、S i C単結晶の製造方法に関し、さらに詳しくは、ドーパントとしてA lを含有するS i C単結晶を溶液成長法により製造する方法に関する。

背景技術

[0002] S i C単結晶を製造する方法として、昇華法、及び、溶液成長法等がある。昇華法は、反応容器内で、原料を気相の状態にして、種結晶の上に供給し、単結晶を成長させる。

[0003] 溶液成長法は、S i - C溶液に種結晶を接触させ、種結晶の上にS i C単結晶を成長させる。ここで、S i - C溶液とは、S iまたはS i合金の融液にC（炭素）が溶解した溶液のことをいう。溶液成長法では、通常、S i - C溶液を収容する容器として、黒鉛坩堝が使用される。黒鉛坩堝内でS iを含む原料を融解して融液を形成する場合、黒鉛坩堝からこの融液中にCが溶け出す。その結果、融液は、S i - C溶液となる。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：C. Jacquier 外5名、Journal of Materials Science, 2002, vol. 37, p. 3299-3306

非特許文献2：C. Jacquier 外5名、Journal of Crystal Growth, 254, 2003, p. 123-130

発明の概要

[0005] 導電型がp型のS i C単結晶を製造する場合、ドーパントとして、通常、A l（アルミニウム）がドーピングされる。昇華法によるS i C単結晶の製造は、通常、減圧雰囲気下で行われ、また、反応容器として、黒鉛坩堝が用いられる。減圧雰囲気下では、A lは気化しやすい。黒鉛坩堝は、多孔質である

ので、気化したA lは、黒鉛坩堝を透過する。このため、A lがドーピングされたS i C単結晶を、昇華法により製造しようとする、ドーパントであるA lが反応容器（黒鉛坩堝）から漏れ出る。したがって、A lが高濃度にドーピングされた低抵抗のS i C単結晶を昇華法により製造することは困難である。一方、溶液成長法では、S i - C溶液にA lを含有させれば、A lが高濃度にドーピングされたS i C単結晶が製造できる。

[0006] しかしながら、溶液成長法において、S i - C溶液に含有されるA lは、黒鉛と激しく反応する（上記非特許文献1参照）。そのため、黒鉛坩堝内でA lを含有するS i - C溶液を生成し、保持すれば、A lとの反応により、黒鉛坩堝が短時間で破壊される場合がある（上記非特許文献2参照）。このため、溶液成長法では、A lがドーピングされたS i C単結晶であって、厚みが大きいものを製造するのが困難であった。

[0007] 本発明の目的は、溶液成長法によるS i C単結晶の製造方法であって、黒鉛坩堝を用いても、A lがドーピングされたS i C単結晶を成長させることができる製造方法を提供することである。

[0008] 本実施の形態によるS i C単結晶の製造方法は、溶液成長法によるS i C単結晶の製造方法である。この製造方法は、S i、A lおよびC uを下記式（1）を満たす範囲で含有し、残部がCおよび不純物からなるS i - C溶液を、黒鉛坩堝内で生成する工程と、S i - C溶液にS i C種結晶を接触させて、S i C種結晶上にS i C単結晶を成長させる工程とを含む。

$$0.03 < [C u] / ([S i] + [A l] + [C u]) \leq 0.5 \quad (1)$$

ただし、[S i]、[A l]および[C u]は、それぞれ、S i、A lおよびC uのモル%で表した含有量を表わす。

[0009] 本実施の他の形態によるS i C単結晶の製造方法は、溶液成長法によるS i C単結晶の製造方法である。この製造方法は、S i、A l、C uおよびM（Mは、T i、M n、C r、C o、N i、V、F e、D y、N d、T b、C e、P rおよびS cからなる群から選択される1種以上の元素）を、下記式

(2) を満たす範囲で含有し、残部がCおよび不純物からなるSi-C溶液を、黒鉛坩堝内で生成する工程と、Si-C溶液にSiC種結晶を接触させて、SiC種結晶上にSiC単結晶を成長させる工程とを含む。

$$0.03 < [\text{Cu}] / ([\text{Si}] + [\text{Al}] + [\text{Cu}] + [\text{M}]) < 0.5 \quad (2)$$

ただし、[M] は、Ti、Mn、Cr、Co、Ni、V、Fe、Dy、Nd、Tb、Ce、PrおよびScからなる群から選択される1種以上の元素のモル%で表した含有量の合計を表わす。

[0010] 本実施の形態のSiC単結晶の製造方法は、黒鉛坩堝を用いても、AlがドーパされたSiC単結晶を成長させることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本実施の形態のSiC単結晶の製造方法を実施するために使用可能な製造装置の概略構成図である。

[図2]図2は、Si-C溶液のAl濃度と、当該Si-C溶液から得られたSiC単結晶のAl濃度との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本実施形態のSiC単結晶の製造方法は、溶液成長法により、SiC単結晶を成長させる。上記製造方法は、Si（シリコン）、Al（アルミニウム）およびCu（銅）を下記式（1）を満たす範囲で含有し、残部がC（炭素）および不純物からなるSi-C溶液を黒鉛坩堝内で生成する工程と、Si-C溶液にSiC種結晶を接触させて、SiC種結晶上にSiC単結晶を成長させる工程とを含む。

$$0.03 < [\text{Cu}] / ([\text{Si}] + [\text{Al}] + [\text{Cu}]) \leq 0.5 \quad (1)$$

ここで、[Si]、[Al]、および[Cu]には、それぞれ、Si、AlおよびCuのモル%で表した含有量が代入される。

[0013] 本実施形態による製造方法では、Si-C溶液は、式（1）を満たすCuを含有する。このSi-C溶液は、Alを含有しCuを実質的に含有しない

S i - C 溶液と比較して、A l と黒鉛との反応を抑制する。このため、この S i - C 溶液を黒鉛坩堝内に収容した場合、S i - C 溶液中の A l と黒鉛坩堝との過剰な反応が抑制される。そのため、A l との反応による黒鉛坩堝の破壊は生じ難い。したがって、本実施形態の製造方法では、結晶成長中の黒鉛坩堝の損傷が抑制されるため、A l がドーピングされた S i C 単結晶を成長させることができる。

[0014] S i - C 溶液の C u 含有量（モル％）が低すぎれば、S i - C 溶液中の A l と黒鉛との反応を抑制する効果が十分に得られない。 $F1 = [Cu] / ([Si] + [Al] + [Cu])$ と定義する。ここで、[Cu]、[Si] および [Al] はそれぞれ、S i - C 溶液中の各元素の含有量（モル％）である。F1 が 0.03 以下である場合、S i - C 溶液中の C u 含有量が低すぎる。そのため、結晶成長中に、黒鉛坩堝が A l と激しく反応して、黒鉛坩堝が破壊される場合がある。F1 が 0.03 よりも高ければ、S i - C 溶液中の C u 濃度が十分に高い。そのため、S i C 単結晶の育成中に黒鉛坩堝が破壊され難く、A l がドーピングされた S i C 単結晶を成長させることができる。F1 の好ましい下限は、0.05 であり、さらに好ましくは 0.1 である。

[0015] 一方、S i - C 溶液の C u 含有量が高すぎる場合、具体的には、F1 が 0.5 を超える場合、S i - C 溶液中の炭素溶解量が不十分となる。その結果、S i C 単結晶の成長速度が著しく低下する。また、C u は蒸気圧の高い元素である。F1 が 0.5 を超える場合、S i - C 溶液からの C u の蒸発が顕著となり、S i - C 溶液の液面が顕著に低下する。液面が低下すると結晶成長界面の温度が低下するため、S i - C 溶液の過飽和度が大きくなる。そのため、安定した結晶成長の維持が困難になる。F1 が 0.5 以下であれば、S i C 単結晶の成長速度の低下は抑制され、さらに、安定した結晶成長が維持できる。F1 の好ましい上限は、0.4 であり、さらに好ましくは 0.3 である。

[0016] S i - C 溶液に含有される A l は、S i C 種結晶上に成長する S i C 単結

晶に取り込まれる。これにより、AlがドーピングされたSiC単結晶（導電型がp型のSiC単結晶）が得られる。一方、SIMS分析を行った結果、Si-C溶液に含有されるCuは、SiC単結晶には、ほとんど取り込まれないことが見出された。したがって、Cu含有量によりSiC単結晶の特性が変動することは、実質的にない。

[0017] 本実施形態のSi-C溶液はさらに、任意元素として、Ti、Mn、Cr、Co、Ni、V、Fe、Dy、Nd、Tb、Ce、PrおよびScからなる群から選択される1種以上の元素を含有してもよい。Ti、Mn、Cr、Co、Ni、V、Fe、Dy、Nd、Tb、Ce、PrおよびScは、いずれも、Si-C溶液の炭素溶解量を増大させる。炭素溶解量が多いSi-C溶液を用いることにより、SiC単結晶の成長速度を大きくすることができる。

[0018] Si-C溶液が上述の任意元素を含有する場合、Si-C溶液は、式（1）に代えて、次の式（2）を満たす。

$$0.03 < [\text{Cu}] / ([\text{Si}] + [\text{Al}] + [\text{Cu}] + [\text{M}]) < 0.5 \quad (2)$$

式（2）中の[M]には、Ti、Mn、Cr、Co、Ni、V、Fe、Dy、Nd、Tb、Ce、PrおよびScからなる群から選択される1種以上の元素の含有量（モル%）が代入される。Si-C溶液に複数の上記任意元素が含有される場合、含有された任意元素の合計含有量（モル%）が[M]に代入される。

[0019] $F2 = [\text{Cu}] / ([\text{Si}] + [\text{Al}] + [\text{Cu}] + [\text{M}])$ と定義する。F2が0.03よりも高ければ、Si-C溶液中のCu濃度が十分に高い。そのため、SiC単結晶の育成中に黒鉛坩堝が破壊され難い。F2の好ましい下限は、0.05であり、さらに好ましくは0.1である。

[0020] 一方、F2が0.5未満であれば、SiC単結晶の成長速度の低下は抑制され、Cuの蒸発も抑制される。F2の好ましい上限は、0.4であり、さらに好ましくは0.3である。

- [0021] Cuを実質的に含有しないSi-C溶液を用いた場合、Si-C溶液中のAlと黒鉛坩堝との反応を抑制してSiC単結晶を成長させるためには、たとえば、結晶成長温度を1200℃未満にする必要がある（上記非特許文献2参照）。この場合、SiC単結晶の成長速度は遅い。
- [0022] 一方、本実施形態の製造方法では、Si-C溶液が式（1）、または式（2）を満たすことにより、Si-C溶液の温度を低くする必要はない。具体的には、本実施形態の製造方法において、好ましい結晶成長温度は、1500℃より高い。ここで、「結晶成長温度」は、「結晶成長時のSi-C溶液と種結晶（結晶成長面）との界面の温度」と定義される。本実施形態の製造方法では、結晶成長温度を、次の方法で測定する。SiC単結晶の製造において、底部を有する筒状のシードシャフトを使用する。シードシャフトの底部の下端面にSiC種結晶を貼り付けて、結晶成長を行う。このとき、シードシャフトの内部に光学温度計を配置し、シードシャフトの底部の温度を測定する。光学温度計で測定された値を、結晶成長温度（℃）とする。
- [0023] Si-C溶液において、黒鉛坩堝に接触する部分の最高温度は、通常、結晶成長温度より、5～50℃程度高い。本実施形態の製造方法では、結晶成長温度が1500℃より高くても、黒鉛坩堝は破壊され難い。さらに、結晶成長温度を1500℃より高くすることにより、SiC単結晶の成長速度を大きくすることができる。結晶成長温度のさらに好ましい下限は、1600℃であり、さらに好ましくは1700℃であり、さらに好ましくは、1770℃である。
- [0024] 結晶成長温度が2100℃を超えると、Si-C溶液が顕著に蒸発する。したがって、結晶成長温度の好ましい上限は2100℃である。結晶成長温度のさらに好ましい上限は、2050℃であり、さらに好ましくは2000℃であり、さらに好ましくは1950℃である。
- [0025] 本実施形態のSiC単結晶の製造方法において、Si-C溶液はさらに、式（3）を満たすことが好ましい。

$$0.14 \leq [Al] / [Si] \leq 2 \quad (3)$$

ここで、 $[Al]$ 及び $[Si]$ は、 $Si-C$ 溶液中の Al 含有量（モル％）、 Si 含有量（モル％）である。

[0026] $F3 = [Al] / [Si]$ と定義する。 $F3$ が 0.14 以上であれば、 $Si-C$ 単結晶の Al ドープ量を、 $3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上とすることができる。この場合、 $Si-C$ 単結晶の比抵抗が十分に低くなる。 $F3$ のさらに好ましい下限は、0.2 であり、さらに好ましくは 0.3 である。

[0027] 一方、 $F3$ が 2 よりも高ければ、当該 $Si-C$ 溶液から、 $Si-C$ が晶出しない場合がある。 $F3$ が 2 以下であれば、 $Si-C$ が安定して晶出しやすい。したがって、 $F3$ の好ましい上限は、2 である。 $F3$ のさらに好ましい上限は、1.5 であり、さらに好ましくは 1 である。

[0028] 次に、図面を参照して、本実施形態に係る $Si-C$ 単結晶の製造方法について具体的に説明する。図 1 は、本実施形態の $Si-C$ 単結晶の製造方法に使用される $Si-C$ 単結晶の製造装置の概略構成図である。

[0029] 図 1 を参照して、製造装置 10 は、チャンバ 12 と、黒鉛坩堝 14 と、断熱部材 16 と、加熱装置 18 と、回転装置 20 と、昇降装置 22 とを備える。

[0030] 黒鉛坩堝 14 は、チャンバ 12 内に收容される。黒鉛坩堝 14 は、内部に $Si-C$ 溶液の原料を収納する。黒鉛坩堝 14 は、黒鉛を含有する。好ましくは、黒鉛坩堝 14 は、黒鉛からなる。断熱部材 16 は、断熱材からなる。断熱部材 16 は、黒鉛坩堝 14 を取り囲んでいる。

[0031] 加熱装置 18 は、断熱部材 16 の側壁を取り囲んでいる。加熱装置 18 は、たとえば、高周波コイルであり、黒鉛坩堝 14 を誘導加熱する。黒鉛坩堝 14 内で、原料が融解されて、 $Si-C$ 溶液 15 が生成される。 $Si-C$ 溶液 15 は、 $Si-C$ 単結晶の原料となる。

[0032] $Si-C$ 溶液 15 は、上述のとおり、 C 、 Al 、および Cu を含有し、残部は、 Si 、および不純物からなり、上記式 (1) を満たす。

[0033] $Si-C$ 溶液 15 は、任意元素として、 Ti 、 Mn 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 V 、 Fe 、 Dy 、 Nd 、 Tb 、 Ce 、 Pr および Sc からなる群から選択さ

れる１種以上の元素をさらに含有してもよい。当該任意元素を含有する場合、Ｓｉ－Ｃ溶液１５は、上記式（２）を満たす。

[0034] Ｓｉ－Ｃ溶液１５の原料は、たとえば、Ｓｉと他の金属元素（Ａｌ、およびＣｕ（ならびに、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｖ、Ｆｅ、Ｄｙ、Ｎｄ、Ｔｂ、Ｃｅ、ＰｒおよびＳｃからなる群から選択される１種以上の元素））との混合物である。原料を加熱して融液にし、この融液に炭素（Ｃ）が溶解することにより、Ｓｉ－Ｃ溶液１５が生成される。黒鉛坩堝１４は、Ｓｉ－Ｃ溶液１５への炭素供給源になる。黒鉛坩堝１４を加熱することにより、Ｓｉ－Ｃ溶液１５を、結晶成長温度に維持することができる。

[0035] 回転装置２０は、回転軸２４と、駆動源２６とを備える。回転軸２４の上端は、断熱部材１６内に位置している。回転軸２４の上端には、黒鉛坩堝１４が配置される。回転軸２４の下端は、チャンバ１２の外側に位置している。駆動源２６は、チャンバ１２の下方に配置されている。駆動源２６は、回転軸２４に連結されている。駆動源２６は、回転軸２４を、その中心軸線周りに回転させる。これにより、黒鉛坩堝１４（Ｓｉ－Ｃ溶液１５）が回転する。

[0036] 昇降装置２２は、棒状のシードシャフト２８と、駆動源３０とを備える。シードシャフト２８は、たとえば、主として黒鉛からなる。シードシャフト２８の上端は、チャンバ１２の外側に位置している。シードシャフト２８の下端面２８Ｓには、ＳｉＣ種結晶３２が取り付けられている。

[0037] ＳｉＣ種結晶３２は、ＳｉＣ単結晶からなる。好ましくは、ＳｉＣ種結晶３２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３２を用いることが好ましい。ＳｉＣ種結晶３２は板状であり、下端面２８Ｓに取り付けられる。

[0038] 駆動源３０は、チャンバ１２の上方に配置されている。駆動源３０は、シードシャフト２８に連結されている。駆動源３０は、シードシャフト２８を昇降する。これにより、シードシャフト２８の下端面２８Ｓに取り付けられ

たSiC種結晶32を、黒鉛坩堝14に收容されたSi-C溶液15の液面に接触させることができる。駆動源30は、シードシャフト28を、その中心軸線周りに回転させる。駆動源30はさらに、シードシャフト28を、その中心軸線周りに回転させる。この場合、下端面28Sに取り付けられたSiC種結晶32が回転する。シードシャフト28の回転方向は、黒鉛坩堝14の回転方向と同じ方向であってもよいし、反対の方向であってもよい。

[0039] 上述の製造装置10を用いたSiC単結晶の製造方法について説明する。初めに、上述のSi-C溶液15を、黒鉛坩堝14内で生成する。まず、黒鉛坩堝14内に、Si-C溶液15の原料を収納する。原料が収納された黒鉛坩堝14を、チャンバ12内に収納する。具体的には、黒鉛坩堝14を回転軸24上に配置する。

[0040] 黒鉛坩堝14をチャンバ12内に収納した後、チャンバ12内の雰囲気を不活性ガス、たとえばAr（アルゴン）ガスで置換する。その後、加熱装置18により黒鉛坩堝14を加熱する。加熱により、黒鉛坩堝14内の原料が融解し、融液が生成される。加熱によりさらに、黒鉛坩堝14から炭素が融液に溶け込む。その結果、黒鉛坩堝14内でSi-C溶液15が生成される。黒鉛坩堝14の炭素は、Si-C溶液15中に溶出し続け、Si-C溶液15の炭素濃度は飽和濃度に近づく。

[0041] 生成されたSi-C溶液15は、C、Al、およびCuを含有し、残部はSiおよび不純物からなる。Si-C溶液はさらに、式(1)を満たす。Si-C溶液15が任意元素として、Ti、Mn、Cr、Co、Ni、V、Fe、Dy、Nd、Tb、Ce、PrおよびScからなる群から選択される1種以上の元素をさらに含有する場合、Si-C溶液15は、式(1)に代えて、式(2)を満たす。

[0042] Si-C溶液15において、[Si]、[Al]、および[Cu]の比、および[Si]、[Al]、[Cu]、および[M]の比は、融解する前の原料におけるものと同じとみなすことができる。Si-C溶液15の組成がいずれの場合であっても、Si-C溶液15は、式(3)を満たすことが好

ましい。

[0043] 続いて、S i - C 溶液 1 5 に S i C 種結晶 3 2 を接触させて、S i C 種結晶 3 2 上に S i C 単結晶を成長させる。具体的には、S i - C 溶液 1 5 を生成した後、駆動源 3 0 によりシードシャフト 2 8 を下降させる。そして、シードシャフト 2 8 の下端面 2 8 S に取り付けられた S i C 種結晶 3 2 を黒鉛坩堝 1 4 内の S i - C 溶液 1 5 に接触させる。

[0044] S i C 種結晶 3 2 を S i - C 溶液 1 5 と接触させた後、S i C 種結晶 3 2 上に S i C 単結晶を成長させる。具体的には、S i - C 溶液 1 5 における S i C 種結晶 3 2 の近傍領域を過冷却して、当該近傍領域の S i C を過飽和状態にする。これにより、S i C 種結晶 3 2 の上に S i C 単結晶を成長させる。S i - C 溶液 1 5 における種結晶 3 2 の近傍領域を過冷却する方法は特に限定されない。たとえば、加熱装置 1 8 を制御して、S i - C 溶液 1 5 における種結晶 3 2 の近傍領域の温度を他の領域の温度より低くしてもよい。

[0045] 結晶成長温度は、たとえば、1 5 0 0 °C より高い。黒鉛坩堝 1 4 に収容される S i - C 溶液 1 5 において、黒鉛坩堝 1 4 に接触する部分の最高温度は、通常、結晶成長温度より、5 ~ 5 0 °C 程度高い。黒鉛坩堝 1 4 に、このような高い温度の S i - C 溶液 1 5 が接触していても、S i - C 溶液 1 5 が、式 (1) 、または式 (2) を満たすことにより、S i - C 溶液 1 5 と黒鉛坩堝 1 4 との反応は抑制される。したがって、黒鉛坩堝 1 4 は、破壊され難い。

[0046] S i - C 溶液 1 5 における種結晶 3 2 の近傍領域を、S i C について過飽和状態にしたまま、S i C 種結晶 3 2 と S i - C 溶液 1 5 (黒鉛坩堝 1 4) とを回転する。シードシャフト 2 8 を回転することにより、種結晶 3 2 が回転する。回転軸 2 4 を回転することにより、黒鉛坩堝 1 4 が回転する。種結晶 3 2 の回転方向は、黒鉛坩堝 1 4 の回転方向と逆方向であってもよく、同じ方向であってもよい。また、回転速度は一定であってもよく、変動させてもよい。シードシャフト 2 8 を、駆動源 3 0 により、回転させながら、徐々に上昇させてもよい。シードシャフト 2 8 を、上昇させずに回転させてもよ

く、また、上昇、および回転のいずれもさせなくてもよい。

[0047] 結晶成長終了後、S i - C 溶液 1 5 から S i C 単結晶を切り離し、黒鉛坩堝 1 4 の温度を室温まで下げる。

[0048] S i - C 溶液 1 5 は式 (1) 、または式 (2) を満たすため、黒鉛との反応が抑制されている。そのため、以上の製造方法において、シードシャフト 2 8 が黒鉛からなる場合、S i - C 溶液 1 5 がシードシャフト 2 8 に接触したとしても、シードシャフト 2 8 は破損し難い。

[0049] S i - C 溶液 1 5 と黒鉛坩堝 1 4 との反応が抑制されることにより、結晶成長のための時間のみならず、融液に C を溶解させて S i - C 溶液 1 5 を生成するための時間、および黒鉛坩堝 1 4 の温度を下げ始めてから S i - C 溶液 1 5 が固化するための時間を長くすることができる。これにより、たとえば、ブロック、棒、顆粒、粉体等の形態の炭素源を融液に溶解して S i - C 溶液 1 5 を生成する場合、溶解時間を長くにとって、これらの炭素源を完全に溶解させることができる。また、結晶成長終了後、製造した単結晶を徐冷することができる。そのため、当該単結晶が熱衝撃により破損することを回避することができる。

実施例

[0050] 黒鉛坩堝を用いた溶液成長法により、種々の組成を有する S i - C 溶液を生成し、S i C 単結晶を育成した。

[試験方法]

表 1 に示す試験番号 1 ～ 1 8 の S i - C 溶液を、黒鉛坩堝内で製造した。
各試験番号では、同じ形状の黒鉛坩堝を使用した。

[0051]

[表1]

TABLE 1

試験番号	Si-C溶液の組成 (モル%)				F1	F2	F3	溶液温度	黒鉛坩堝
	Si	Al	Cu	Ti					
1	70	10	20	0	0.2	—	0.14	1770	E
2	70	10	20	0	0.2	—	0.14	1950	E
3	50	30	20	0	0.2	—	0.60	1770	E
4	50	40	10	0	0.1	—	0.80	1770	E
5	50	40	10	0	0.1	—	0.80	1950	E
6	62	18	10	10	—	0.1	0.29	1770	E
7	65	20	10	5	—	0.1	0.31	1940	E
8	40	30	20	10	—	0.2	0.75	1940	E
9	50	40	10	0	0.1	—	0.80	1770	E
10	50	30	20	0	0.2	—	0.60	1770	E
11	50	30	20	0	0.2	—	0.60	1600	E
12	40	10	50	0	0.5	—	0.25	1770	E
13	40	20	40	0	0.4	—	0.50	1770	E
14	70	25	5	0	0.05	—	0.36	1770	E
15	70	27	3	0	0.03	—	0.39	1770	NA
16	75	4	0	21	—	0	0.05	1500	NA
17	72	8	0	20	—	0	0.11	1700	NA
18	70	30	0	0	0	—	0.43	1400	NA

「黒鉛坩堝破壊抑制」の欄の記号の意味は、以下の通り。

E: 黒鉛坩堝がSi-C溶液収容時に破壊されなかった。

NA: 黒鉛坩堝がSi-C溶液収容時に破壊された。

[0052] 各試験番号のSi-C溶液にSiC種結晶を接触させて、SiC種結晶上にSiC単結晶を成長させた。結晶成長温度は表1に示すとおりであった。結晶成長の時間を含め、Si-C溶液と黒鉛坩堝とが接触していた時間は、約7～9時間であった。

[0053] 黒鉛坩堝の加熱は、高周波コイルにより行った。黒鉛坩堝を加熱している間、高周波コイルに流れる電流の大きさをモニタした。この電流の大きさが大幅に変化したとき、黒鉛坩堝の破壊（たとえば、割れ）が生じたと判断した。黒鉛坩堝が破壊され、Si-C溶液が黒鉛坩堝から漏れ出ると、高周波誘導加熱の対象物の容積が減少する。そのため、高周波コイルに流れる電流の大きさが大幅に変化する。したがって、高周波コイルの電流変化をモニタすれば、黒鉛坩堝の破壊の有無を確認できる。

[0054] 結晶成長を終了した後、SiC単結晶をSi-C溶液から切り離し、黒鉛坩堝の加熱を終了した。ただし、黒鉛坩堝の破壊が生じたと判断した場合は

、その後すぐに、黒鉛坩堝の加熱を終了した。

[0055] [試験結果]

試験番号1～14で用いたSi-C溶液は、いずれも、Cuを含有し、上記式(1)、または式(2)を満たした。具体的には、試験番号2～5、9～14のSi-C溶液は式(1)を満たした。試験番号6～8のSi-C溶液は任意元素であるTiを含有し、式(2)を満たした。そのため、試験番号1～14では、結晶成長温度が1500℃より高くても、黒鉛坩堝の破壊は確認されなかった。特に、試験番号5では、Si-C溶液のAl含有率が40%で、Si-C溶液の結晶成長温度が1950℃という極めて厳しい条件で、Si-C溶液が黒鉛坩堝に接触していたが、黒鉛坩堝の破壊は抑制された。

[0056] 一方、試験番号15では、F1が0.03であり、式(1)が満たされなかった。そのため、黒鉛坩堝の破壊が確認された。試験番号16～18のSi-C溶液はCuを含有しなかった。そのため、黒鉛坩堝の破壊が確認された。

[0057] [Si-C溶液のAl濃度とSiC単結晶のAl濃度との関係]

試験番号1、5、10について、Si-C溶液のAl濃度と、当該Si-C溶液を用いて製造したSiC単結晶のAl濃度との関係を調査した。試験番号1、5、10のSi-C溶液のAl濃度は、それぞれ、 $5.77 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $2.23 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $1.72 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ であった。得られたSiC単結晶について、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) により、Al濃度を測定した。

[0058] 図2に、Si-C溶液のAl濃度と、当該Si-C溶液から得られたSiC単結晶のAl濃度との関係を示す。図2に示すように、Si-C溶液のAl濃度が高いほど、SiC単結晶のAl濃度が高くなっていた。このため、Si-C溶液のAl濃度によって、SiC単結晶のAl濃度を制御でき、SiC単結晶の比抵抗を制御できた。

[0059] 試験番号1のSi-C溶液のF3は、0.14 (10/70) であった。

したがって、F 3 が 0. 1 4 以上であれば、S i C 単結晶の A l ドープ量を、 $3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上とすることができた。

符号の説明

[0060] 1 4 : 黒鉛坩堝、1 5 : S i - C 溶液、3 2 : S i C 種結晶

請求の範囲

[請求項1]

溶液成長法によるS i C単結晶の製造方法であって、

S i、A lおよびC uを下記式(1)を満たす範囲で含有し、残部がCおよび不純物からなるS i-C溶液を、黒鉛坩堝内で生成する工程と、

前記S i-C溶液にS i C種結晶を接触させて、前記S i C種結晶上にS i C単結晶を成長させる工程とを含む、S i C単結晶の製造方法。

$$0.03 < [C u] / ([S i] + [A l] + [C u]) \leq 0.5 \quad (1)$$

ただし、[S i]、[A l]および[C u]は、それぞれ、S i、A lおよびC uのモル%で表した含有量を表わす。

[請求項2]

溶液成長法によるS i C単結晶の製造方法であって、

S i、A l、C uおよびM(Mは、T i、M n、C r、C o、N i、V、F e、D y、N d、T b、C e、P rおよびS cからなる群から選択される1種以上の元素)を、下記式(2)を満たす範囲で含有し、残部がCおよび不純物からなるS i-C溶液を、黒鉛坩堝内で生成する工程と、

前記S i-C溶液にS i C種結晶を接触させて、前記S i C種結晶上にS i C単結晶を成長させる工程とを含む、S i C単結晶の製造方法。

$$0.03 < [C u] / ([S i] + [A l] + [C u] + [M]) < 0.5 \quad (2)$$

ただし、[M]は、T i、M n、C r、C o、N i、V、F e、D y、N d、T b、C e、P rおよびS cからなる群から選択される1種以上の元素のモル%で表した含有量の合計を表わす。

[請求項3]

請求項1または請求項2に記載のS i C単結晶の製造方法であって、

前記S i - C溶液において、結晶成長温度が、1 5 0 0℃より高い、S i C単結晶の製造方法。

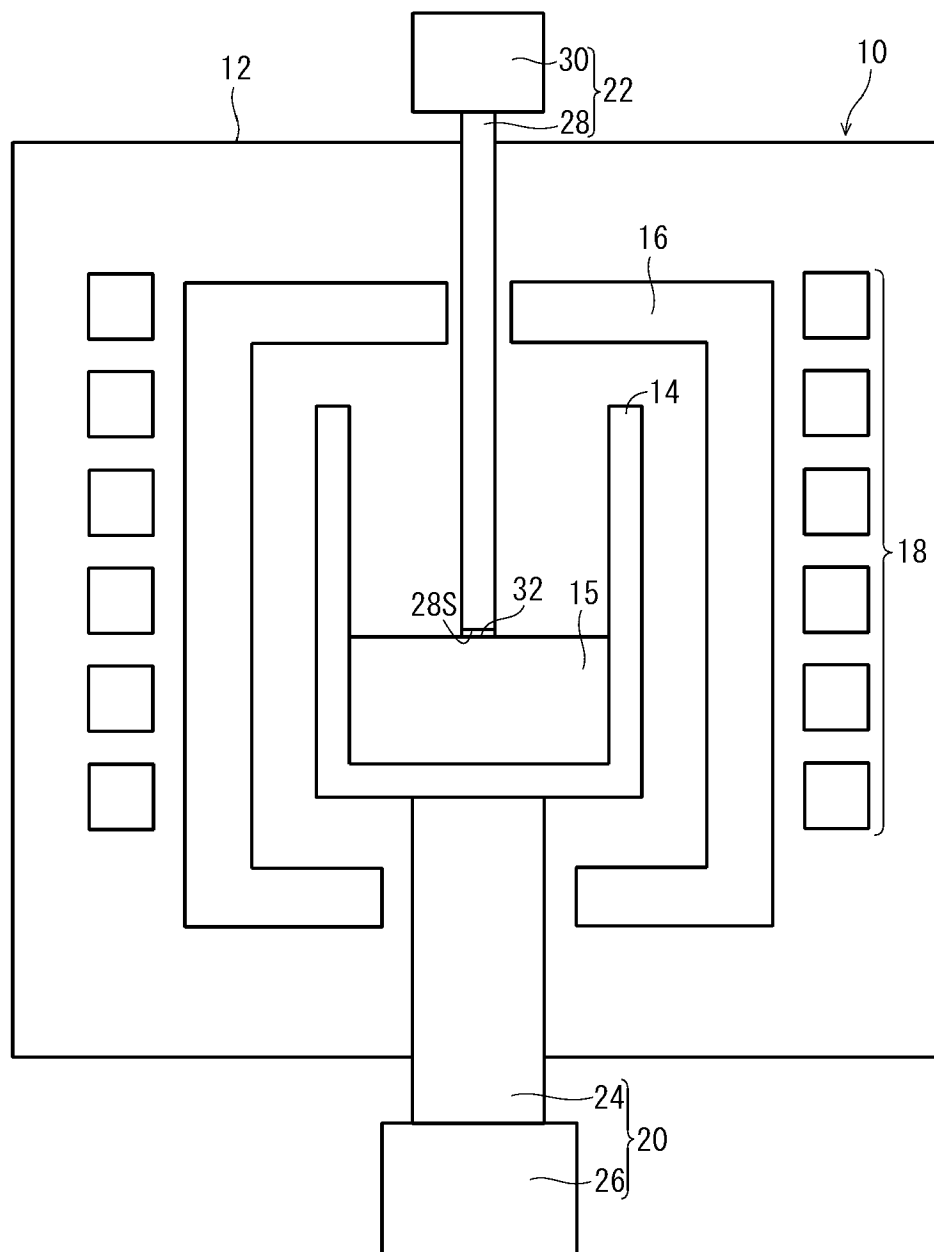
[請求項4] 請求項1～請求項3のいずれかに記載のS i C単結晶の製造方法であって、

前記S i - C溶液中のA lおよびS iの含有量が、下記式(3)を満たす、S i C単結晶の製造方法。

$$0.14 \leq [A l] / [S i] \leq 2 \quad (3)$$

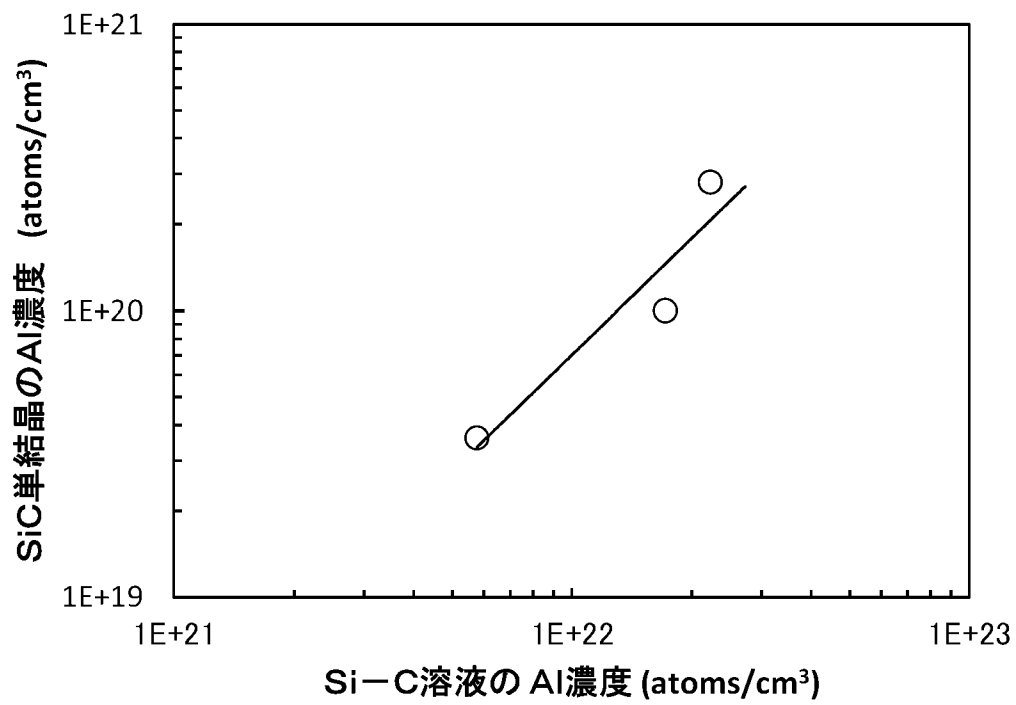
[図1]

FIG. 1



[図2]

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005671

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)

C30B1/00-35/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-100890 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0050] to [0053], [0062] (Family: none)	1-4
A	JP 2012-111669 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0016] to [0022] & US 2012/0132130 A1 & EP 2458039 A1 & CN 102534797 A & TW 201250071 A	1-4

☒ 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
04 February 2015 (04.02.15)

Date of mailing of the international search report
17 February 2015 (17.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005671

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-280436 A (Toyota Motor Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims; paragraphs [0022] to [0026] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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（I P C））

Int.Cl. C30B1/00-35/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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(JDreamIII)

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
A	JP 2008-100890 A（住友金属工業株式会社）2008.05.01, 請求項1～3、段落【0050】～【0053】、【0062】（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2012-111669 A（信越化学工業株式会社）2012.06.14, 特許請求の範囲、段落【0016】～【0022】 & US 2012/0132130 A1 & EP 2458039 A1 & CN 102534797 A & TW 201250071 A	1-4

☒ 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

0 4 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

伊藤 光貴

4 G

4 4 8 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
A	JP 2009-280436 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.12.03, 特許請求 の範囲、段落【0022】～【0026】 (ファミリーなし)	1-4