

(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
2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/013773 A1

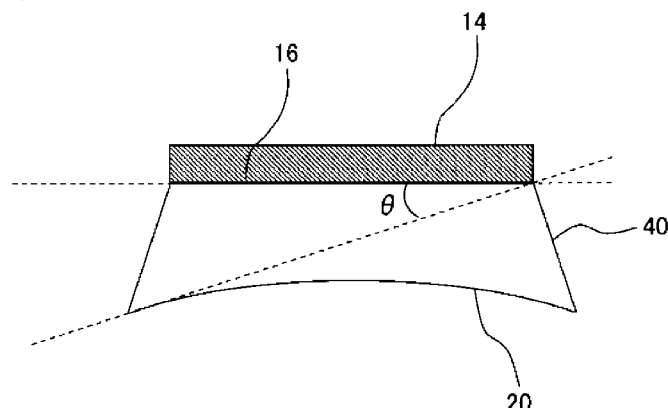
- (51) 国際特許分類:
C30B 29/36 (2006.01) *C30B 19/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062955
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 8 日(08.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-160816 2012 年 7 月 19 日(19.07.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (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; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 加渡 幹尚 (KADO, Motohisa) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 大黒 寛典 (DAIKOKU, Hironori) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 坂元 秀光 (SAKAMOTO, Hidemitsu) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (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). 岡田 信宏 (OKADA, Nobuhiro); 〒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: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: SiC 単結晶のインゴット及びその製造方法

図1



(57) Abstract: Provided are: a high-quality SiC single crystal ingot that suppresses the generation of inclusions; and a production method for said SiC single crystal ingot. The present invention pertains to a SiC single crystal ingot including a seed crystal substrate and a SiC growth crystal grown using the solution method and using the seed crystal substrate as the origin thereof, said growth crystal having a recessed crystal growth surface and not including inclusions.

(57) 要約: インクルージョンの発生を抑制した高品質な SiC 単結晶のインゴット、及びそのような SiC 単結晶のインゴットの製造方法を提供する。本発明は、種結晶基板及び前記種結晶基板を基点として溶液法により成長させた SiC 成長結晶を含む SiC 単結晶のインゴットであって、前記成長結晶が凹形状の結晶成長面を有し且つインクルージョンを含まない、SiC 単結晶のインゴットに関する。

WO 2014/013773 A1



(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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： S i C単結晶のインゴット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子として好適なS i C単結晶及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、インクルージョンが少ない高品質のS i C単結晶のインゴット及び溶液法によるインクルージョンが少ない高品質のS i C単結晶のインゴットの製造方法に関する。

背景技術

[0002] S i C単結晶は、熱的、化学的に非常に安定であり、機械的強度に優れ、放射線に強く、しかもS i単結晶に比べて高い絶縁破壊電圧、高い熱伝導率などの優れた物性を有する。そのため、S i単結晶やG a A s単結晶などの既存の半導体材料では実現できない高出力、高周波、耐電圧、耐環境性等を実現することが可能であり、大電力制御や省エネルギーを可能とするパワーデバイス材料、高速大容量情報通信用デバイス材料、車載用高温デバイス材料、耐放射線デバイス材料等、といった広い範囲における、次世代の半導体材料として期待が高まっている。

[0003] 従来、S i C単結晶の成長法としては、代表的には気相法、アチソン（Acheson）法、及び溶液法が知られている。気相法のうち、例えば昇華法では、成長させた単結晶にマイクロパイプ欠陥と呼ばれる中空貫通状の欠陥や積層欠陥等の格子欠陥及び結晶多形が生じやすいという欠点を有するが、結晶の成長速度が大きいため、従来、S i Cバルク単結晶の多くは昇華法により製造されており、成長結晶の欠陥を低減する試みも行われている。アチソン法では原料として珪石とコークスを使用し電気炉中で加熱するため、原料中の不純物等により結晶性の高い単結晶を得ることは不可能である。

[0004] そして、溶液法は、黒鉛坩堝中でS i融液または合金を融解したS i融液を形成し、その融液中に黒鉛坩堝からCを溶解させ、低温部に設置した種結晶基板上にS i C結晶層を析出させて成長させる方法である。溶液法は気相

法に比べ熱平衡に近い状態での結晶成長が行われるため、低欠陥化が最も期待できる。このため、最近では、溶液法によるS i C単結晶の製造方法がいくつか提案されている。

[0005] しかし、溶液法で大面積のS i C結晶を高品位で、かつ高い成長速度で得るには、いまだに種々の技術課題が残っている。特に、S i C高品位化に関する技術課題として、S i C単結晶の成長の際に、S i C結晶内にインクルージョン(inclusion)が発生することが記載されている。

[0006] インクルージョンとは、S i C単結晶成長に使用するS i -C溶液の、成長結晶中の巻き込みである。インクルージョンの発生は、単結晶にとってはマクロな欠陥であり、デバイス材料としては許容できない欠陥である。

[0007] 結晶内にインクルージョンが存在しない良質のS i C単結晶の高速での製造が可能なS i C単結晶の製造方法を提供することを目的として、溶液法によるS i C単結晶の製造において、坩堝の回転数または回転数および回転方向を周期的に変化させることによって坩堝中の融液を攪拌することを特徴とする、S i C単結晶の製造方法が開示されている。（特許文献1）

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-117441号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1の方法では、坩堝及びシード軸の両方を回転させ、且つシード軸の回転を坩堝の回転と同期させる必要があり、方法が煩雑であり、全体にわたってインクルージョンを全く含まないS i C単結晶を安定して成長させるには未だ不十分であった。

[0010] 本発明は、上記課題を解決するものであり、インクルージョンの発生を抑制した高品質なS i C単結晶のインゴット、及びそのようなS i C単結晶のインゴット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

[0011] 本発明は、内部から表面に向けて温度低下する温度勾配を有するS i - C溶液に、種結晶保持軸に保持させた種結晶基板を接触させてS i C単結晶を結晶成長させる、溶液法によるS i C単結晶の製造方法であって、

結晶成長面の界面直下の中央部におけるS i - C溶液の温度より、結晶成長面の界面直下の外周部におけるS i - C溶液の温度を低くし、且つ結晶成長面の界面直下の中央部から外周部にS i - C溶液を流動させることを含む、

S i C単結晶の製造方法である。

[0012] 本発明はまた、S i - C溶液を収容する坩堝と、

前記坩堝の周囲に配置された加熱装置と、

上下方向に移動可能に配置された種結晶保持軸とを備え、

前記種結晶保持軸に保持された種結晶基板を、内部から表面に向けて温度低下する温度勾配を有するように加熱された前記S i - C溶液に接触させて、前記種結晶基板を基点としてS i C単結晶を成長させる、溶液法によるS i C単結晶の製造装置であって、

結晶成長面の界面直下の中央部における前記S i - C溶液の温度より、前記結晶成長面の界面直下の外周部における前記S i - C溶液の温度を低くする温度制御手段と、

前記結晶成長面の界面直下の前記中央部から前記外周部に前記S i - C溶液を流動させる流動手段と

を備えた、S i C単結晶の製造装置である。

[0013] 本発明はまた、種結晶基板及び種結晶基板を基点として溶液法により成長させたS i C成長結晶を含むS i C単結晶のインゴットであって、成長結晶が凹形状の結晶成長面を有し且つインクルージョンを含まない、S i C単結晶のインゴットである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、インクルージョンの発生を抑制した高品質なS i C単結

晶を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明に係る凹形状の結晶成長面を有するS i C単結晶のインゴットの断面模式図である。

[図2]図2は、成長結晶中のインクルージョンの有無を検査するときの、成長結晶の切り出し箇所を示した模式図である。

[図3]図3は、種結晶基板とS i -C溶液との間に形成されるメニスカスの断面模式図である。

[図4]図4は、中心部の熱伝導率が側面部の熱伝導率よりも小さい構成を有する種結晶保持軸の断面模式図である。

[図5]図5は、中心部の空洞内に断熱材を配置した種結晶保持軸の断面模式図である。

[図6]図6は、中心部の空洞内に2つの断熱材を重ねて配置した種結晶保持軸の断面模式図である。

[図7]図7は、中心部の空洞内に2つの断熱材を離して配置した種結晶保持軸の断面模式図である。

[図8]図8は、中心部の空洞内に断熱材及び高熱伝導率材料を配置した種結晶保持軸の断面模式図である。

[図9]図9は、本発明において使用し得る溶液法による単結晶製造装置の一例を表す断面模式図である。

[図10]図10は、実施例1で得られたS i C単結晶のインゴットの断面写真である。

[図11]図11は、実施例2で得られたS i C単結晶のインゴットの断面写真である。

[図12]図12は、実施例5で得られたS i C単結晶の断面写真である。

[図13]図13は、比較例1で得られたS i C成長結晶のインゴットの断面写真である。

[図14]図14は、比較例1で得られたS i C成長結晶の断面の反射電子像で

ある。

[図15]図15は、比較例2で得られたSiC成長結晶のインゴットの断面写真である。

[図16]図16は、比較例3で得られたSiC成長結晶のインゴットの断面写真である。

[図17]図17は、比較例4で得られたSiC成長結晶の断面写真である。

[図18]図18は、比較例7で得られたSiC成長結晶の断面写真である。

[図19]図19は、実施例1の条件でSi-C溶液の流動が安定したときの成長界面直下のSi-C溶液の流動状態について、シミュレーションを行った結果である。

[図20]図20は、比較例4の条件でSi-C溶液の流動が安定したときの成長界面直下のSi-C溶液の流動状態について、シミュレーションを行った結果である。

[図21]図21は、実施例及び比較例で得られた成長結晶のインクルージョン有無と、種結晶基板の外周速度及び同一方向回転保持時間との関係を表したグラフである。

[図22]図22は、図21の同一方向回転保持時間の短い領域を拡大したグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 本明細書において、(000-1)面等の表記における「-1」は、本来、数字の上に横線を付して表記するところを「-1」と表記したものである。

[0017] 本願発明者は、SiC単結晶成長におけるインクルージョン発生抑制について鋭意研究を行い、インクルージョンを含まないSiC単結晶及びその製造方法を見出した。

[0018] 本発明は、種結晶基板及び種結晶基板を基点として溶液法により成長させたSiC成長結晶を含むSiC単結晶のインゴットであって、成長結晶が凹形状の結晶成長面を有し且つインクルージョンを含まない、SiC単結晶の

インゴットを対象とする。

[0019] 本発明によれば、凹形状の結晶成長面を有し、インクルージョンを含まないSiC単結晶を得ることができる。本明細書において、インクルージョンとは、SiC単結晶成長に使用するSi-C溶液の、成長結晶中の巻き込みである。成長結晶にインクルージョンが発生する場合、インクルージョンとして、例えば、Si-C溶液として用いる溶媒中に含まれ得るCrやNi等の溶媒成分を検出することができる。

[0020] 溶液法とは、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、SiC単結晶の製造方法である。Si-C溶液の内部から溶液の表面に向けて温度低下する温度勾配を形成することによってSi-C溶液の表面領域を過飽和にして、Si-C溶液に接触させた種結晶を基点として、SiC単結晶を成長させることができる。

[0021] 従来の溶液法によるジャスト面成長、例えば(0001)ジャスト面成長では、最初はきれいにSiC単結晶を成長させることができるが、成長とともにすぐに成長面（フラット）に凹凸が発生して欠陥が生じるため、所望の厚みまで良好な単結晶成長を行うことが困難であった。また、一部はきれいな結晶が得られても、全体でみるとインクルージョンが混入してしまうため、所望の厚み方向または直径方向の全体にわたってインクルージョンを含まない結晶を得ることは難しかった。成長面にオフ角を設けた種結晶基板を用いた場合でも、すぐにジャスト面がでるような成長になりやすく、ジャスト面がでた後は、成長促進部がないため、ジャイアントステップバンチングが発生しやすいという問題があった。

[0022] 本発明においては、凹形状の結晶成長面を有するように結晶成長させることによって、上記のような問題がなく、インクルージョンを含まない高品質なSiC単結晶を得ることができる。

[0023] 本発明に係るSiC成長単結晶は、結晶成長ジャスト面に対して、中央部の一部がほぼ並行であり、成長面の外周部ほど傾きが大きくなる凹形状の結

晶成長面を有する。結晶成長ジャスト面に対する凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ は、好ましくは $0 < \theta \leq 8^\circ$ の範囲内にあり、より好ましくは $1 \leq \theta \leq 8^\circ$ の範囲内にあり、さらに好ましくは $2 \leq \theta \leq 8^\circ$ の範囲内にあり、さらにより好ましくは $4 \leq \theta \leq 8^\circ$ の範囲内にある。凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ が上記範囲内にあることによって、インクルージョンの発生を抑制しやすくなる。

[0024] 傾き最大角 θ は、任意の方法で測定され得る。例えば、図1に示すように、ジャスト面16を有する種結晶基板14を用いて、凹形状の結晶成長面20を有するSiC単結晶を成長させた場合、種結晶基板14のジャスト面16に対する凹形状の結晶成長面20の最外周部の接線の傾きを最大角 θ として測定することができる。

[0025] 本発明において、SiC単結晶の成長面は、(0001)面(Si面ともいう)または(000-1)面(C面ともいう)であることができる。

[0026] 本発明に係るSiC成長単結晶の成長厚みは、好ましくは1mm以上、より好ましくは2mm以上、さらに好ましくは3mm以上、さらにより好ましくは4mm以上、さらにより好ましくは5mm以上である。本発明によれば、上記厚みの範囲の全体にわたってインクルージョンを含まないSiC単結晶を得ることができる。

[0027] 本発明に係るSiC成長単結晶の直径は、好ましくは3mm以上、より好ましくは6mm以上、さらに好ましくは10mm以上、さらにより好ましくは15mm以上である。本発明によれば、上記直径の範囲の全体にわたってインクルージョンを含まないSiC単結晶を得ることができる。

[0028] なお、上記厚み及び／または直径を超える厚み及び／または直径を有するSiC単結晶を成長させてもよく、上記厚み及び／または直径を超える結晶領域においてもインクルージョンを含まないことがさらに好ましい。ただし、本発明は、上記厚み及び／または直径を有する領域の全体にてインクルージョンを含まないSiC単結晶が得られれば、上記厚み及び／または直径を超える結晶領域にインクルージョンを含むSiC単結晶を排除するものでは

ない。したがって、凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ は、例えば結晶成長面20内の所望の直径が得られる位置におけるジャスト面16に対する角度として測定してもよい。

[0029] 結晶成長面を凹形状に成長させるには、結晶成長面の界面直下の外周部におけるS i - C溶液の過飽和度を、結晶成長面の界面直下の中央部におけるS i - C溶液の過飽和度よりも大きくすることが有効である。これにより、水平方向にて結晶成長の量を傾斜させて結晶成長面を凹形状に成長させることができ、結晶成長面全体がジャスト面とならないようにすることができる。

[0030] また、結晶成長面の界面直下の中央部から外周部にS i - C溶液を流動させることによって、S i - C溶液の滞留を抑制することができ、凹形状成長面の成長の遅い中央部に溶質を供給しつつ、外周部を含む成長界面全体への溶質の安定的な供給が可能になり、インクルージョンを含まない凹形状の成長面を有するS i C単結晶を得ることができる。

[0031] 結晶成長面の界面直下の中央部から外周部へのS i - C溶液の流動は、S i - C溶液の機械的攪拌や高周波加熱による電磁攪拌等によって、S i - C溶液の深部から結晶成長面に向けてS i - C溶液を流動させ、さらに中央部から外周部にS i - C溶液を流動させ、外周部から深部へとS i - C溶液が循環するような流動を形成することによって行うことができる。

[0032] インクルージョンの検査方法としては、特に限定されないが、図2 (a) に示すように成長結晶40を成長方向に対して水平にスライスして、図2 (b) に示すような成長結晶42を切り出し、成長結晶42の全面が連続した結晶であるかどうかを透過画像から観察してインクルージョンの有無を検査することができる。成長結晶40を実質的に同心円状に成長させた場合、切り出した成長結晶42の中央部にて、さらに半分に切断して、半分に切断した成長結晶42について、同様の方法でインクルージョンの有無を検査してもよい。また、成長結晶を成長方向に対して垂直にスライスして、切り出した成長結晶について、同様の方法でインクルージョンの有無を検査してもよ

い。あるいは、上記のように成長結晶を切り出して、エネルギー分散型X線分光法（EDX）や波長分散型X線分析法（WDX）等により、切り出した成長結晶内のSi-C溶液成分について定性分析または定量分析を行って、インクルージョンを検出することもできる。

[0033] 透過画像観察によれば、インクルージョンが存在する部分は可視光が透過しないため、可視光が透過しない部分をインクルージョンとして検出することができる。EDXやWDX等による元素分析法によれば、例えばSi-C溶液としてSi/Cr系溶媒、Si/Cr/Ni系溶媒等を用いる場合、成長結晶内にCrやNi等のSi及びC以外の溶媒成分が存在するか分析し、CrやNi等のSi及びC以外の溶媒成分を、インクルージョンとして検出することができる。

[0034] 本発明はまた、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、種結晶保持軸に保持させた種結晶基板を接触させてSiC単結晶を結晶成長させる、溶液法によるSiC単結晶の製造方法であって、

結晶成長面の界面直下の中央部におけるSi-C溶液の温度より、結晶成長面の界面直下の外周部におけるSi-C溶液の温度を低くし、且つ結晶成長面の界面直下の中央部から外周部にSi-C溶液を流動させることを含む、SiC単結晶の製造方法を対象とする。

[0035] 本方法により、凹形状の結晶成長面を有するSiC単結晶を成長させつつ、結晶の成長界面の全面において十分且つ安定的に溶質が供給され続けるようにSi-C溶液の滞留を防止して流動を続けることが可能となり、成長結晶の全体にわたってインクルージョンを含まないSiC単結晶を得ることができる。

[0036] 本方法は、結晶成長面の界面直下の中央部におけるSi-C溶液の温度より、結晶成長面の界面直下の外周部におけるSi-C溶液の温度を低くするようにSi-C溶液の温度を制御し、且つ結晶成長面の界面直下の中央部から外周部にSi-C溶液を流動させることを含むが、Si-C溶液の温度制御及び流動の開始及び終了のタイミングは、限定されず、同じでもよく、あ

るいは異なってもよい。例えば、種結晶基板をS i - C溶液に接触させると同時にまたは接触させた直後に、S i - C溶液の温度制御及び流動を開始し、種結晶基板をS i - C溶液から切り離して成長を終了すると同時に、S i - C溶液の温度制御及び流動を終了することができる。あるいは、種結晶基板をS i - C溶液に接触させ、S i - C溶液の温度制御を行い、次いでS i - C溶液の流動を行ってもよい。

[0037] 本発明に係るS i C単結晶の製造方法は、結晶成長面の界面直下の中央部におけるS i - C溶液の温度より、結晶成長面の界面直下の外周部におけるS i - C溶液の温度を低くすることを含む。結晶成長界面直下の中央部のS i - C溶液の温度より、外周部のS i - C溶液の温度を低くすることによって、外周部におけるS i - C溶液の過飽和度を、中央部におけるS i - C溶液の過飽和度よりも大きくすることができる。このように結晶成長界面直下のS i - C溶液内にて水平方向の過飽和度の傾斜を形成することによって、凹形状の結晶成長面を有するようにS i C結晶を成長させることができる。これにより、S i C単結晶の結晶成長面がジャスト面とならないように結晶成長させることができ、インクルージョンの発生を抑制することができる。なお、結晶成長の界面においては、S i - C溶液の温度と成長結晶の温度とは実質的に同じであり、本方法においては、界面直下のS i - C溶液の温度を制御することは、成長結晶表面の温度を制御することと実質的に同じである。

[0038] 結晶成長面の界面直下の中央部よりも外周部のS i - C溶液の温度が低くなる温度勾配を形成するための方法として、種結晶基板とS i - C溶液との間にメニスカスを形成しながら結晶成長させるメニスカス成長法、中心部よりも側面部の熱伝導率が高い種結晶保持軸による抜熱制御方法、成長結晶の外周側からのガス吹き込み等の方法が挙げられる。

[0039] 本願において、メニスカスとは、図3に示すように、表面張力によって種結晶基板に濡れ上がったS i - C溶液の表面に形成される凹状の曲面をいう。そして、メニスカス成長法とは、種結晶基板とS i - C溶液との間にメニ

スカスを形成しながら、S i C単結晶を成長させる方法である。例えば、種結晶基板をS i - C溶液に接触させた後、種結晶基板の下面がS i - C溶液の液面よりも高くなる位置に種結晶基板を引き上げて保持することによって、メニスカスを形成することができる。

[0040] 成長界面の外周部に形成されるメニスカス部分は輻射抜熱により温度が低下しやすいので、メニスカスを形成することによって、結晶成長面の界面直下の中央部よりも外周部のS i - C溶液の温度が低くなる温度勾配を形成することができる。これにより、成長界面の外周部のS i - C溶液の過飽和度を、成長界面の中心部のS i - C溶液の過飽和度よりも大きくすることができる。

[0041] 単結晶製造装置への種結晶基板の設置は、接着剤等を用いて種結晶基板の上面を種結晶保持軸に保持させることによって行うことができる。

[0042] 一般的に、種結晶保持軸はその端面に種結晶基板を保持する黒鉛の軸であることができ、本発明においても、通常用いられる黒鉛軸を種結晶保持軸として用いることができる。種結晶保持軸は、円柱状、角柱状等の任意の形状であることができ、種結晶の上面の形状と同じ端面形状を有する黒鉛軸を用いてもよい。

[0043] 本発明においては、上記の通常用いられる黒鉛軸に代えて、側面部が中心部よりも高い熱伝導率を示す構成を有する種結晶保持軸を用いることができる。熱伝導率が側面部と中心部とで異なる種結晶保持軸を用いることで、種結晶保持軸を介した抜熱の程度を種結晶保持軸の直径方向にて制御することができる。

[0044] 側面部が中心部よりも高い熱伝導率を示す構成を有する種結晶保持軸は、図4に示すように、側面部50の熱伝導率が中心部52の熱伝導率よりも高い構成を有することができる。このような構成を有する種結晶保持軸を用いることによって、種結晶保持軸を介した抜熱の程度を種結晶保持軸の直径方向で変えることができ、成長結晶界面直下におけるS i - C溶液の中央部よりも外周部の抜熱を促進することができる。そして、結晶成長界面直下の外

周部のS i - C溶液の温度を、結晶成長界面直下の中央部のS i - C溶液の温度よりも低くすることができ、結晶成長界面直下の外周部のS i - C溶液の過飽和度を、結晶成長界面直下の中央部のS i - C溶液の過飽和度よりも大きくすることができる。

[0045] 図4に示す熱伝導率が側面部50と中心部52とで異なる種結晶保持軸は、中心部52が空洞であってもよい。中心部52を空洞で構成することにより、側面部50の熱伝導率に対して中心部52の熱伝導率を低くすることができる。

[0046] 中心部52を空洞で構成する場合、空洞の少なくとも一部に断熱材を配置してもよい。例えば、図5に示すように、中心部52の底部に断熱材54を配置して、種結晶保持軸12の側面部50と中心部52との熱伝導率の差をより大きくすることができる。断熱材54は中心部52の全体を占めてもよい。

[0047] また、中心部52を空洞で構成する場合、空洞に2以上の断熱材を配置してもよく、2以上の断熱材は、同一材料及び／若しくは同一形状であってもよく、または異なる材料及び／若しくは異なる形状であってもよい。2以上の断熱材を用いる場合、2以上の断熱材は任意の位置に配置にすることができ、図6に示すように中心部52の底部に断熱材54を重ねて配置してもよい。図6に示すように断熱材54を配置する場合、中心部50と側面部52との間で熱伝導率に所望の傾斜をつけやすく、凹形状の結晶成長面の傾きを調整しやすくなる。また、2以上の断熱材を用いる場合、断熱材54を離して配置してもよい。例えば、図7に示すように中心部52の底部と上部に断熱材54を離して配置して、上部の断熱材の位置を上下させて中心部52の熱伝導率を変更することができる。

[0048] 断熱材としては、黒鉛系断熱材料、炭素繊維成形断熱材料、パイロリティックグラファイト（PG）等の異方性断熱材料を用いることができる。異方性断熱材料を用いる場合、熱伝導率に異方性を有するため、種結晶保持軸の軸方向に熱伝導しにくく種結晶保持軸の直径方向に熱伝導がしやすくなる向

きに、異方性断熱材料を配置することができる。

[0049] 種結晶保持軸 1 2 の中心部 5 2 を空洞で構成する場合、空洞に断熱材とともに高熱伝導率材料を配置してもよい。例えば、図 8 に示すように中心部 5 2 の底部に断熱材 5 4 を配置し、中心部 5 2 の上部に高熱伝導率材料 5 6 を配置して、高熱伝導率材料の位置を上下させて中心部 5 2 の熱伝導率を変更することができる。高熱伝導率材料として高融点材料を有する金属を用いることができ、例えば、モリブデン、タンタル等を用いることができる。

[0050] 側面部が中心部よりも高い熱伝導率を示す構成を有する種結晶保持軸は、中心部の熱伝導率が、側面部の熱伝導率に対して、好ましくは $1/2 \sim 1/20$ 、より好ましく $1/5 \sim 1/10$ である構成を有することができる。

[0051] なお、種結晶保持軸 1 2 は、中心部 5 2 を構成する材料の全体が、側面部 5 0 を構成する材料の全体よりも熱伝導率が低い材料で構成してもよく、あるいは、成長結晶界面直下における Si-C 溶液の中央部よりも外周部の抜熱を促進することができる範囲で、種結晶保持軸の側面部 5 0 及び中心部 5 2 のそれぞれ少なくとも一部が、熱伝導率が異なる構成を有してもよい。

[0052] 本発明に係る SiC 単結晶の製造方法は、結晶成長面の界面直下の中央部から外周部に Si-C 溶液を流動させることを含む。結晶成長界面直下の中央部から外周部に Si-C 溶液を流動させることによって、Si-C 溶液の滞留を抑制することができ、凹形状の結晶成長面の成長の遅い中央部に溶質を供給しつつ、外周部を含む成長界面全体への溶質の安定的な供給が可能になり、インクルージョンを含まない凹形状の結晶成長面を有する SiC 単結晶を得ることができる。

[0053] 結晶成長面の界面直下の中央部から外周部への Si-C 溶液の流動は、Si-C 溶液の深部から結晶成長面に向けて Si-C 溶液を流動させ、さらに中央部から外周部に Si-C 溶液を流動させ、外周部から深部へと Si-C 溶液が循環するように流動させることによって行うことができる。

[0054] 結晶成長面の界面直下の中央部から外周部に Si-C 溶液を流動させる方法として、Si-C 溶液の機械的攪拌や高周波加熱による電磁攪拌等が挙げ

られるが、本願発明者は、結晶成長面の界面直下の中央部から外周部に Si-C 溶液を流動させるための好適な方法として、種結晶基板を所定の速度で所定の時間以上、連続して一定方向に回転させる方法を見出した。

[0055] 本願発明者は、種結晶基板を所定の速度で所定の時間以上、連続して一定方向に回転させることによって、結晶成長界面直下の Si-C 溶液の流動を促進することができ、特に、外周部における Si-C 溶液の流動停滞部を解消することができ、外周部における溶液巻き込み（インクルージョン）を抑制し得ることを見出した。

[0056] 本明細書において、種結晶基板の回転速度とは種結晶基板の成長面（下面）の最外周部（本明細書において、種結晶基板の外周部または最外周部ともいう）の速度である。種結晶基板の外周部の速度は、25 mm/秒よりも速い速度が好ましく、45 mm/秒以上がより好ましく、63 mm/秒以上がさらに好ましい。種結晶基板の外周部の速度を、前記範囲にすることでインクルージョンを抑制しやすくなる。

[0057] 種結晶基板の外周部の速度を制御して、SiC 単結晶の成長が進んだ場合、種結晶基板の成長面に対して成長結晶は概して口径が同じか口径拡大するように成長するため、成長結晶の外周部の回転速度は種結晶基板の外周部の速度と同じかそれよりも大きくなる。したがって、種結晶基板の外周部の速度を上記範囲に制御することによって、結晶成長が進んだ場合でも、成長結晶直下の Si-C 溶液の流動を続けることができる。

[0058] また、本発明においては、種結晶基板の外周部の速度に代えて、成長結晶の外周部の速度を上記の速度範囲に制御してもよい。SiC 単結晶の成長が進むにつれ、種結晶基板の成長面に対して成長結晶は概して口径が同じか口径拡大するように成長し、成長結晶の外周部の速度は速くなるが、この場合、1 分間当たりの回転数（rpm）を維持してもよく、あるいは成長結晶の外周部の速度が一定となるように 1 分間当たりの回転数（rpm）を下げてよい。

[0059] 本発明に係る方法には、上記のように Si-C 溶液の流動を促進するよう

に種結晶基板を回転させることが含まれるが、坩堝を回転させる必要はない。ただし、坩堝を回転させる態様を排除するものではなく、坩堝の回転により流動するS i - C溶液に対して、相対的に、上記の種結晶基板の外周部の回転速度が得られる範囲で、種結晶基板とともに、坩堝を回転させてもよい。

[0060] 本願発明者はまた、種結晶基板の回転方向を周期的に切り替える場合に、種結晶基板を同方向に回転させている時間（回転保持時間）を所定時間よりも長く設定することによって、溶液流動を安定化させることができ、外周部の溶液巻き込みを抑制し得ることを見出した。

[0061] 種結晶基板の回転方向を周期的に変化させることによって、同心円状にS i C単結晶を成長させることが可能となり、成長結晶中に発生し得る欠陥の発生を抑制することができるが、その際、同一方向の回転を所定の時間以上、維持することによって、結晶成長界面直下のS i - C溶液の流動を安定化することができる。回転保持時間が短すぎると、回転方向の切り替えを頻繁に行うことになり、S i - C溶液の流動が不十分または不安定になると考えられる。

[0062] 種結晶基板の回転方向を周期的に変化させる場合、同方向の回転保持時間は、30秒よりも長いことが好ましく、200秒以上がより好ましく、360秒以上がさらに好ましい。種結晶基板の同方向の回転保持時間を、前記範囲にすることでインクルージョンをより抑制しやすくなる。

[0063] 種結晶基板の回転方向を周期的に変化させる場合、回転方向を逆方向に切りかえる際の種結晶基板の停止時間は短いほどよく、好ましくは10秒以下、より好ましくは5秒以下、さらに好ましくは1秒以下、さらにより好ましくは実質的に0秒である。

[0064] 本方法に用いられ得る種結晶基板として、例えば昇華法で一般的に作成したS i C単結晶を用いることができるが、成長面がフラットであり（0001）ジャスト面または（000-1）ジャスト面を有するS i C単結晶か、または成長面が凹形状を有し凹形状の成長面の中央部付近の一部に（000

1) 面または(000-1)面を有するSiC単結晶が好ましく用いられる。種結晶基板の全体形状は、例えば板状、円盤状、円柱状、角柱状、円錐台状、または角錐台状等の任意の形状であることができる。

[0065] 本発明はまた、Si-C溶液を収容する坩堝と、
前記坩堝の周囲に配置された加熱装置と、
上下方向に移動可能に配置された種結晶保持軸とを備え、
前記種結晶保持軸に保持された種結晶基板を、内部から表面に向けて温度低下する温度勾配を有するように加熱された前記Si-C溶液に接触させて、前記種結晶基板を基点としてSiC単結晶を成長させる、溶液法によるSiC単結晶の製造装置であって、
結晶成長面の界面直下の中央部における前記Si-C溶液の温度より、前記結晶成長面の界面直下の外周部における前記Si-C溶液の温度を低くする温度制御手段と、
前記結晶成長面の界面直下の前記中央部から前記外周部に前記Si-C溶液を流動させる流動手段と
を備えた、SiC単結晶の製造装置を対象とする。

[0066] 本発明に係るSiC単結晶の製造装置は、結晶成長面の界面直下の中央部におけるSi-C溶液の温度より、結晶成長面の界面直下の外周部におけるSi-C溶液の温度を低くする温度制御手段を含む。温度制御手段としては、上記のメニスカスを形成する方法、熱伝導率の異なる構成を有する種結晶保持軸を用いる方法、結晶外周側からのガス吹き込み等の方法が挙げられる。

[0067] 本発明に係るSiC単結晶の製造装置はまた、結晶成長面の界面直下の中央部から外周部にSi-C溶液を流動させる流動手段を含む。流動手段として、上記の機械的攪拌や高周波加熱による電磁攪拌等が挙げられ、種結晶基板を所定の速度で所定の時間以上、連続して一定方向に回転させる方法が好ましく用いられる。

[0068] 上記の本発明に係る方法において記載した内容は、本装置の構成に適用さ

れる。

[0069] 本願において、 S_i-C 溶液とは、 S_i または S_i/X （ X は S_i 以外の1種以上の金属）の融液を溶媒とする C が溶解した溶液をいう。 X は一種類以上の金属であり、 S_iC （固相）と熱力学的に平衡状態となる液相（溶液）を形成できれば特に制限されない。適当な金属 X の例としては、 Ti 、 Mn 、 Cr 、 Ni 、 Ce 、 Co 、 V 、 Fe 等が挙げられる。

[0070] S_i-C 溶液は $S_i/Cr/X$ （ X は S_i 及び Cr 以外の1種以上の金属）の融液を溶媒とする S_i-C 溶液が好ましい。さらに、原子組成百分率で $S_i/Cr/X=30\sim80/20\sim60/0\sim10$ の融液を溶媒とする S_i-C 溶液が、 C の溶解量の変動が少なく好ましい。例えば、坩堝内に S_i に加えて、 Cr 、 Ni 等を投入し、 S_i-Cr 溶液、 $S_i-Cr-Ni$ 溶液等を形成することができる。

[0071] S_i-C 溶液は、その表面温度が、 S_i-C 溶液への C の溶解量の変動が少ない $1800\sim2200^{\circ}C$ が好ましい。

[0072] S_i-C 溶液の温度測定は、熱電対、放射温度計等を用いて行うことができる。熱電対に関しては、高温測定及び不純物混入防止の観点から、ジルコニアやマグネシア硝子を被覆したタングステン-レニウム素線を黒鉛保護管の中に入れた熱電対が好ましい。

[0073] 図9に、本発明を実施し得る S_iC 単結晶製造装置の一例を示す。図示した S_iC 単結晶製造装置100は、 S_i または S_i/X の融液中に C が溶解してなる S_i-C 溶液24を収容した坩堝10を備え、 S_i-C 溶液の内部から溶液の表面に向けて温度低下する温度勾配を形成し、昇降可能な種結晶保持軸12の先端に保持された種結晶基板14を S_i-C 溶液24に接触させて、種結晶基板14を基点として S_iC 単結晶を成長させることができる。

[0074] S_i-C 溶液24は、原料を坩堝に投入し、加熱融解させて調製した S_i または S_i/X の融液に C を溶解させることによって調製される。坩堝10を、黒鉛坩堝などの炭素質坩堝または S_iC 坩堝とすることによって、坩堝

10の溶解によりCが融液中に溶解し、Si-C溶液を形成することができる。こうすると、Si-C溶液24中に未溶解のCが存在せず、未溶解のCへのSiC単結晶の析出によるSiCの浪費が防止できる。Cの供給は、例えば、炭化水素ガスの吹込み、または固体のC供給源を融液原料と一緒に投入するといった方法を利用してもよく、またはこれらの方法と坩堝の溶解とを組み合わせてもよい。

[0075] 保温のために、坩堝10の外周は、断熱材18で覆われている。これらが一括して、石英管26内に收容されている。石英管26の外周には、加熱用の高周波コイル22が配置されている。高周波コイル22は、上段コイル22A及び下段コイル22Bから構成されてもよく、上段コイル22A及び下段コイル22Bはそれぞれ独立して制御可能である。

[0076] 坩堝10、断熱材18、石英管26、及び高周波コイル22は、高温になるので、水冷チャンバーの内部に配置される。水冷チャンバーは、装置内の雰囲気調整を可能にするために、ガス導入口とガス排気口とを備える。

[0077] 坩堝10は、上部に種結晶保持軸12を通す開口部28を備えており、開口部28における坩堝10と種結晶保持軸12との間の隙間（間隔）を調節することによって、Si-C溶液24の表面からの輻射抜熱の程度を変更することができる。概して坩堝10の内部は高温に保つ必要があるが、開口部28における坩堝10と種結晶保持軸12との間の隙間を大きく設定すると、Si-C溶液24の表面からの輻射抜熱を大きくすることができ、開口部28における坩堝10と種結晶保持軸12との間の隙間を狭めると、Si-C溶液24の表面からの輻射抜熱を小さくすることができる。メニスカスを形成したときは、メニスカス部分からも輻射抜熱をさせることができる。

[0078] Si-C溶液の温度は、通常、輻射等のためSi-C溶液の内部よりも表面の温度が低い温度分布となるが、さらに、高周波コイル22の巻数及び間隔、高周波コイル22と坩堝10との高さ方向の位置関係、並びに高周波コイルの出力を調整することによって、Si-C溶液24に種結晶基板14が接触する溶液上部が低温、溶液下部（内部）が高温となるようにSi-C溶

液 2 4 の表面に垂直方向の温度勾配を形成することができる。例えば、下段コイル 2 2 B の出力よりも上段コイル 2 2 A の出力を小さくして、S i - C 溶液 2 4 に溶液上部が低温、溶液下部が高温となる温度勾配を形成することができる。温度勾配は、例えば溶液表面からの深さがおよそ 3 0 m m までの範囲で、 $1 \sim 100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ が好ましく、 $10 \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ がより好ましい。

[0079] S i - C 溶液 2 4 中に溶解した C は、拡散及び対流により分散される。種結晶基板 1 4 の下面近傍は、加熱装置の出力制御、S i - C 溶液 2 4 の表面からの放熱、及び種結晶保持軸 1 2 を介した抜熱等によって、S i - C 溶液 2 4 の内部よりも低温となる温度勾配が形成され得る。高温で溶解度の大きい溶液内部に溶け込んだ C が、低温で溶解度の低い種結晶基板付近に到達すると過飽和状態となり、この過飽和度を駆動力として種結晶基板 1 4 上に S i C 結晶を成長させることができる。

[0080] いくつかの態様において、S i C 単結晶の成長前に、種結晶基板の表面層を S i - C 溶液中に溶解させて除去するメルトバックを行ってもよい。S i C 単結晶を成長させる種結晶基板の表層には、転位等の加工変質層や自然酸化膜などが存在していることがあり、S i C 単結晶を成長させる前にこれらを溶解して除去することが、高品質な S i C 単結晶を成長させるために効果的である。溶解する厚みは、種結晶基板の表面の加工状態によって変わるが、加工変質層や自然酸化膜を十分に除去するために、およそ $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0081] メルトバックは、S i - C 溶液の内部から溶液の表面に向けて温度が増加する温度勾配、すなわち、S i C 単結晶成長とは逆方向の温度勾配を S i - C 溶液に形成することにより行うことができる。高周波コイルの出力を制御することによって上記逆方向の温度勾配を形成することができる。

[0082] メルトバックは、S i - C 溶液に温度勾配を形成せず、単に液相線温度より高温に加熱された S i - C 溶液に種結晶基板を浸漬することによっても行うことができる。この場合、S i - C 溶液温度が高くなるほど溶解速度は高

まるが溶解量の制御が難しくなり、温度が低いと溶解速度が遅くなることがある。

- [0083] いくつかの態様において、あらかじめ種結晶基板を加熱しておいてから種結晶基板を Si-C 溶液に接触させてもよい。低温の種結晶基板を高温の Si-C 溶液に接触させると、種結晶に熱ショック転位が発生することがある。種結晶基板を Si-C 溶液に接触させる前に、種結晶基板を加熱しておくことが、熱ショック転位を防止し、高品質な SiC 単結晶を成長させるために効果的である。種結晶基板の加熱は種結晶保持軸ごと加熱して行うことができる。この場合、種結晶基板を Si-C 溶液に接触させた後、SiC 単結晶を成長させる前に種結晶保持軸の加熱を止める。または、この方法に代えて、比較的低温の Si-C 溶液に種結晶を接触させてから、結晶を成長させる温度に Si-C 溶液を加熱してもよい。この場合も、熱ショック転位を防止し、高品質な SiC 単結晶を成長させるために効果的である。

実施例

- [0084] (共通条件)

実施例及び比較例に共通する条件を示す。各例において、図 9 に示す単結晶製造装置 100 を用いた。Si-C 溶液 24 を収容する内径 70 mm、高さ 125 mm の黒鉛坩堝 10 に Si/Cr/Ni を原子組成百分率で 56 : 40 : 4 の割合で融液原料として仕込んだ。単結晶製造装置の内部の空気をアルゴンで置換した。黒鉛坩堝 10 の周囲に配置された高周波コイル 22 に通電して加熱により黒鉛坩堝 10 内の原料を融解し、Si/Cr/Ni 合金の融液を形成した。そして Si/Cr/Ni 合金の融液に黒鉛坩堝 10 から十分な量の C を溶解させて、Si-C 溶液 24 を形成した。

- [0085] 上段コイル 22A 及び下段コイル 22B の出力を調節して黒鉛坩堝 10 を加熱し、Si-C 溶液 24 の内部から溶液の表面に向けて温度低下する温度勾配を形成した。所定の温度勾配が形成されていることの確認は、昇降可能な、ジルコニア被覆タングステン-レニウム素線を黒鉛保護管の中に入れた熱電対を用いて、Si-C 溶液 24 の温度を測定することによって行った。

高周波コイル 22A 及び 22B の出力制御により、Si-C 溶液 24 の表面における温度を 2000℃にした。Si-C 溶液の表面を低温側として、Si-C 溶液の表面における温度と、Si-C 溶液 24 の表面から溶液内部に向けて垂直方向の深さ 10mm の位置における温度との温度差を 25℃とした。

[0086] (実施例 1)

直径が 12mm 及び長さが 200mm の円柱形状の黒鉛の種結晶保持軸 12 を用意した。昇華法により作成された厚み 1mm、直径 16mm の (000-1) ジャスト面を有する円盤状 4H-SiC 単結晶を用意して種結晶基板 14 として用いた。

[0087] 種結晶基板 14 の下面が (000-1) 面となるようにして種結晶基板 14 の上面を、種結晶保持軸 12 の端面の略中央部に、黒鉛の接着剤を用いて接着した。坩堝 10 の上部に開けた直径 20mm の開口部 28 に種結晶保持軸 12 を通すようにして種結晶保持軸 12 及び種結晶基板 14 を配置した。開口部 28 における坩堝 10 と種結晶保持軸 12 との間の隙間は 4.0mm であった。

[0088] 次に、種結晶基板 14 を保持した種結晶保持軸 12 を降下させ、Si-C 溶液 24 の表面位置に種結晶基板 14 の下面が一致するようにして種結晶基板 14 を Si-C 溶液 24 に接触させ、種結晶基板 14 の下面を Si-C 溶液 24 に濡らした。次に、Si-C 溶液 24 の液面から種結晶基板 14 の下面が 1.0mm 上方に位置するように種結晶基板 14 を引き上げ、Si-C 溶液のメニスカスを形成させ、10時間、SiC 結晶を成長させた。

[0089] 結晶成長をさせている間、種結晶基板 14 の下面の外周部が 126mm/秒の速度で回転するように種結晶保持軸 12 を 150rpm の速度で回転させ、且つ種結晶基板 14 を同一方向に連続して回転させる回転保持時間を 36000秒間とし、回転方向切り替え時の種結晶基板 14 の停止時間を 5秒として、周期的に回転方向を切り替えた。

[0090] 図 2 に示すように、得られた SiC 単結晶を種結晶基板 14 とともに、成

長方向に水平方向に成長面の中心部分が含まれるように1mm厚に切り出し、さらに中央部にて半分に切断し、鏡面研磨を行い、切り出した成長結晶の断面について、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。図10に、得られた成長結晶の断面の光学顕微鏡写真を示す。

[0091] 得られたSiC単結晶は、成長結晶の外周部の方が中央部よりも成長膜厚が厚い凹形状の結晶成長面20を有していた。成長結晶には、黒色部がみられず、インクルージョンは含まれていなかった。

[0092] 得られた成長結晶の(000-1)ジャスト面に対する凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ は5.5°であり、凹部の中央部の結晶成長厚みは3.3mmであり、成長結晶の成長面における直径は20.0mmであった。各実施例及び比較例における成長結晶の成長面における直径は、(000-1)ジャスト面への投影直径であり、以下に記載した直径は全て同様である。

[0093] (実施例2)

直径が45mmの種結晶基板14を用い、開口部28における坩堝10と種結晶保持軸12との間の隙間を3.0mmとし、Si-C溶液24の液面からの種結晶基板14の引き上げ位置を3.0mmとしてメニスカスを形成し、種結晶保持軸12を100rpmの速度で回転させて種結晶基板14の下面の外周部の回転速度を236mm/秒とし、種結晶基板14の同一方向回転保持時間を360秒間とし、結晶成長時間を14時間としたこと以外は、実施例1と同様の条件にて結晶成長を行った。

[0094] 実施例1と同様にして、種結晶基板とともに成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行い、成長結晶の断面について透過モードで光学顕微鏡観察を行った。図11に、得られた成長結晶の断面の光学顕微鏡写真を示す。

[0095] 得られたSiC単結晶は、成長結晶の外周部の方が中央部よりも成長膜厚が厚く、凹形状の結晶成長面を得ていた。図11に示した領域Aにおいて、黒色部がみられずインクルージョンを含まないSiC単結晶が得られた。領域Bにおいては成長結晶にインクルージョンが含まれていた。

[0096] 得られた成長結晶の(000-1)ジャスト面に対する凹形状の結晶成長

面の傾き角 θ は、領域Aの最外周部において 8.0° であり、それよりも外周側において傾き角 θ は 8.0° より大きかった。凹形状の成長結晶面の中央部の結晶成長厚みは 2.7 mm であり、領域Aの成長面における直径は 33.6 mm であった。

[0097] (実施例3)

S i - C 溶液 24 の液面からの種結晶基板 14 の引き上げ位置を 1.7 m としてメニスカスを形成し、種結晶基板の同一方向回転保持時間を 7200 秒とし、結晶成長時間を 2 時間としたこと以外は実施例 1 と同様の条件で結晶成長を行った。

[0098] 実施例 1 と同様にして成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。

[0099] 得られた S i C 単結晶は、成長結晶の外周部の方が中央部よりも成長膜厚が厚い凹形状の結晶成長面 20 を有していた。成長結晶には、黒色部がみられず、インクルージョンは含まれていなかった。

[0100] 得られた成長結晶の $(000-1)$ ジャスト面に対する凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ は 2.0° であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは 1.2 mm であり、成長結晶の成長面の直径は 15.6 mm であった。

[0101] (実施例4)

S i - C 溶液 24 の液面からの種結晶基板 14 の引き上げ位置を 1.3 m としてメニスカスを形成し、種結晶保持軸の回転速度を 120 rpm として種結晶基板の外周速度を 101 mm/s とし、同一方向回転保持時間を 360 秒とし、結晶成長時間を 20 時間としたこと以外は実施例 1 と同様の条件で結晶成長を行った。

[0102] 実施例 1 と同様にして成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。

[0103] 得られた S i C 単結晶は、成長結晶の外周部の方が中央部よりも成長膜厚が厚い凹形状の結晶成長面 20 を有していた。成長結晶には、黒色部がみら

れず、インクルージョンは含まれていなかった。

[0104] 得られた成長結晶の(000-1)ジャスト面に対する凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ は5.7°であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは12.5mmであり、成長結晶の成長面の直径は30.0mmであった。

[0105] (実施例5)

直径が12mmの種結晶基板を用い、Si-C溶液24の液面からの種結晶基板14の引き上げ位置を1.3mmとしてメニスカスを形成し、種結晶保持軸の回転速度を100rpmとして種結晶基板の外周速度を63mm/sとし、同一方向回転保持時間を18000秒とし、結晶成長時間を5時間としたこと以外は実施例1と同様の条件で結晶成長を行った。

[0106] 実施例1と同様にして成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。図12に、得られた成長結晶の断面の光学顕微鏡写真を示す。

[0107] 得られたSiC単結晶は、成長結晶の外周部の方が中央部よりも成長膜厚が厚い凹形状の結晶成長面20を有していた。成長結晶には、黒色部がみられず、インクルージョンは含まれていなかった。

[0108] 得られた成長結晶の(000-1)ジャスト面に対する凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ は2.0°であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは2.3mmであり、成長結晶の成長面の直径は16.0mmであった。

[0109] (実施例6)

種結晶基板の同一方向回転保持時間を3600秒とし、結晶成長時間を10時間としたこと以外は実施例5と同様の条件で結晶成長を行った。

[0110] 実施例1と同様にして成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。

[0111] 得られたSiC単結晶は、成長結晶の外周部の方が中央部よりも成長膜厚が厚い凹形状の結晶成長面20を有していた。成長結晶には、黒色部がみら

れず、インクルージョンは含まれていなかった。

[0112] 得られた成長結晶の（000-1）ジャスト面に対する凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ は4.0°であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは4.5mmであり、成長結晶の成長面の直径は26.0mmであった。

[0113] （実施例7）

S i - C 溶液 24 の液面からの種結晶基板 14 の引き上げ位置を 1.5 mm としてメニスカスを形成し、種結晶基板の同一方向回転保持時間を 360 秒とし、結晶成長時間を 30 時間としたこと以外は、実施例 5 と同様の条件で結晶成長を行った。

[0114] 実施例 1 と同様にして成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。

[0115] 得られた S i C 単結晶は、成長結晶の外周部の方が中央部よりも成長膜厚が厚い凹形状の結晶成長面 20 を有していた。成長結晶には、黒色部がみられず、インクルージョンは含まれていなかった。

[0116] 得られた成長結晶の（000-1）ジャスト面に対する凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ は6.0°であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは2.5mmであり、成長結晶の成長面の直径は19.0mmであった。

[0117] （比較例1）

[0118] 直径が 25 mm の種結晶基板 14 を用い、開口部 28 における坩堝 10 と種結晶保持軸 12 との間の隙間を 1.5 mm とし、種結晶基板 14 の下面を S i - C 溶液 24 に接触させた後の引き上げ位置を 1.3 mm とし、結晶成長中に、種結晶保持軸 12 を 40 r p m の速度で回転させて種結晶基板 14 の下面の最外周部を 52 mm / 秒の速度で回転させ、同時に坩堝 10 を同方向に 5 r p m で回転させ、且つ種結晶基板を同一方向に連続して回転させる回転保持時間を 15 秒間とし、回転方向切り替え時の種結晶保持軸 12 の停止時間を 5 秒として周期的に回転方向を切り替え、結晶成長時間を 18 時間

としたこと以外は、実施例 1 と同様の条件にて結晶成長を行った。

[0119] 図 2 に示すように、得られた S i C 結晶を、成長方向に水平方向に成長面の中心部分が含まれるように 1 mm 厚に切り出し鏡面研磨をして、切り出した成長結晶の断面について、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。図 1 3 に、得られた成長結晶の光学顕微鏡写真を示す。

[0120] 得られた S i C 結晶は、小さな凹凸が複数存在するやや凸形状の成長面を有していた。成長結晶の全体に不連続なステップがみられ、ステップ部にインクルージョンの発生がみられた。

[0121] 得られた成長結晶の (000-1) ジャスト面に対する結晶成長面の傾き最大角 θ は -0.6° であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは 8.0 mm であり、成長結晶の成長面の直径は 35.0 mm であった。

[0122] 図 1 4 に、得られた成長結晶の断面について EDX (堀場製作所製、EMAX) により観察した反射電子像を示す。反射電子像から、得られた S i C 単結晶中にインクルージョンとみられる領域 46 が含まれていることが分かる。領域 46 及び S i C 単結晶とみられる領域 48 について EDX により S i 及び C r の定量分析を行ったところ、領域 48 においては $C r / S i = 0$ であり、領域 46 において、C r が原子組成百分率で $C r / S i = 1.3$ の比率で検出され、成長結晶中にインクルージョンが含まれていることが確認された。仕込みの S i - C 溶液の $C r / S i$ 比率は 0.7 であり、本例で得られた成長結晶中のインクルージョンからは、この比率よりも多くの C r が検出された。

[0123] (比較例 2)

坩堝 10 の上部に開けた開口部 28 に種結晶保持軸 12 を通すようにして配置し、開口部 28 に 20 mm 厚の断熱材を配置して、開口部 28 における坩堝 10 と種結晶保持軸 12 との間の隙間を 0.5 mm として、種結晶保持軸 12 を介した抜熱を実質的に維持しつつ、S i - C 溶液表面からの輻射抜熱が低減するようにした。そして、種結晶基板 14 の下面を S i - C 溶液 24 に接触させ S i - C 溶液 24 の液面と同じ高さに保持し、結晶成長時間を

5時間としたこと以外は、実施例7と同様の条件にて結晶成長を行った。

[0124] 比較例1と同様に、得られたSiC成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行い、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。図15に、得られた成長結晶の光学顕微鏡写真を示す。

[0125] 得られたSiC結晶は、凸形状の結晶成長面を有していた。また、成長結晶中の成長差が存在する個所にインクルージョンが混入していることが確認された。

[0126] 得られた成長結晶の(000-1)ジャスト面に対する結晶成長面の傾き最大角 θ は -14.4° であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは 1.7 mm であり、成長結晶の成長面の直径は 12.0 mm であった。

[0127] (比較例3)

直径が 16 mm の種結晶基板を用い、開口部28における坩堝10と種結晶保持軸12との間の隙間を 2.0 mm とし、結晶成長時間を10時間としたこと以外は実施例7と同様の条件で結晶成長を行った。

[0128] 比較例1と同様に、得られたSiC成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行い、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。図16に、得られた成長結晶の光学顕微鏡写真を示す。

[0129] 得られたSiC結晶は、ほぼフラットな結晶成長面を有していた。また、成長結晶にはインクルージョンが混入していることが確認された。

[0130] (000-1)ジャスト面に対する得られた成長結晶の結晶成長面の傾き最大角 θ は 0.0° であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは 3.8 mm であり、成長結晶の成長面の直径は 17.1 mm であった。

[0131] (比較例4)

Si-C溶液24の液面からの種結晶基板14の引き上げ位置を 1.7 mm としてメニスカスを形成し、種結晶保持軸の回転速度を 40 rpm として種結晶基板の外周速度を 25 mm/s とし、同時に坩堝10を同方向に 5 rpm で回転させたこと以外は実施例5と同様の条件で結晶成長を行った。

[0132] 実施例1と同様に成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透

過モードで光学顕微鏡観察を行った。図 17 に、得られた成長結晶の光学顕微鏡写真を示す。得られた SiC 成長結晶はほぼフラットな結晶成長面を有しており、黒色部がみられ、インクルージョンが含まれていた。

[0133] 得られた成長結晶の (000-1) ジャスト面に対する結晶成長面の傾き最大角 θ は -0.5° であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは 2.8 mm であり、成長結晶の最大直径は 16.6 mm であった。

[0134] (比較例 5)

Si-C 溶液 24 の液面からの種結晶基板 14 の引き上げ位置を 1.0 mm としてメニスカスを形成し、種結晶保持軸の回転速度を 40 rpm として、種結晶基板の外周速度を 25 mm/s とし、同時に坩堝 10 を同方向に 5 rpm で回転させ、同一方向回転保持時間を 15 秒とし、結晶成長時間を 10 時間としたこと以外は実施例 5 と同様の条件で結晶成長を行った。

[0135] 実施例 1 と同様にして成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。得られた SiC 成長結晶はほぼフラットな結晶成長面を有しており、黒色部がみられ、インクルージョンが含まれていた。

[0136] 得られた成長結晶の (000-1) ジャスト面に対する結晶成長面の傾き最大角 θ は -0.7° であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは 4.7 mm であり、成長結晶の最大直径は 27.5 mm であった。

(比較例 6)

Si-C 溶液 24 の液面からの種結晶基板 14 の引き上げ位置を 1.0 mm としてメニスカスを形成し、種結晶保持軸の回転速度を 0.4 rpm として種結晶基板の外周速度を 0.3 mm/s とし、同一方向回転保持時間を 36000 秒とし、結晶成長時間を 10 時間としたこと以外は実施例 5 と同様の条件で結晶成長を行った。

[0137] 実施例 1 と同様にして成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。得られた SiC 成長結晶は凸形状の結晶成長面を有しており、黒色部がみられ、インクルージョンが含まれていた

。

[0138] 得られた成長結晶の（０００－１）ジャスト面に対する結晶成長面の傾き最大角 θ は -2.3° であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは 3.1 mm であり、成長結晶の最大直径は 15.0 mm であった。

[0139] （比較例 7）

種結晶基板の同一方向回転保持時間を 15 秒 とし、同時に坩堝 10 を同方向に 5 rpm で回転させたこと以外は実施例 5 と同様の条件で結晶成長を行った。

[0140] 実施例 1 と同様にして成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。図 18 に、得られた成長結晶の光学顕微鏡写真を示す。得られた SiC 成長結晶はほぼフラットな結晶成長面を有しており、黒色部がみられ、インクルージョンが含まれていた。

[0141] 得られた成長結晶の（０００－１）ジャスト面に対する結晶成長面の傾き最大角 θ は -2.0° であった。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは 2.6 mm であり、成長結晶の最大直径は 17.1 mm であった。

[0142] （比較例 8）

Si-C 溶液 24 の液面からの種結晶基板 14 の引き上げ位置を 1.5 mm としてメニスカスを形成し、同一方向回転保持時間を 30 秒 とし、結晶成長時間を 10 時間 としたこと以外は実施例 4 と同様の条件で結晶成長を行った。

[0143] 実施例 1 と同様にして成長結晶の断面を切り出して鏡面研磨を行って、透過モードで光学顕微鏡観察を行った。得られた SiC 成長結晶は凹形状の結晶成長面を有しており、黒色部がみられ、インクルージョンが含まれていた。

[0144] 得られた成長結晶の（０００－１）ジャスト面に対する結晶成長面の傾き最大角 θ は -10.0° であり、結晶成長面の大部分において傾き最大角 θ は 8° を超えていた。また、結晶成長面の中央部の結晶成長厚みは 4.9 mm であり、成長結晶の最大直径は 12.2 mm であった。

[0145] (S i - C 溶液の流動方向シミュレーション)

S i - C 溶液の流動方向について、C G S I M を用いてシミュレーションを行った。図 19 及び 20 にそれぞれ、実施例 1 及び比較例 4 の条件で S i - C 溶液の流動が安定したときの成長界面直下の S i - C 溶液の流動状態について、シミュレーションを行った結果を示す。

[0146] 結晶回転速度が 126 mm/秒と大きい実施例 1 の条件では、図 19 に表されるように、S i - C 溶液 24 の深部から種結晶基板 14 の直下中央部に向かって S i - C 溶液が流動し、中央部から外周部へ向かう流動がみられ、さらに外周部から深部へ流動する S i - C 溶液の循環がみられ、成長界面直下において停滞部はみられなかった。これに対して、結晶回転速度が 25 mm/秒と小さい比較例 4 の条件の場合、図 20 に表されるように、S i - C 溶液の流動が小さく、特に成長界面直下の外周部及びメニスカス部分にて流動が停滞しており、また、実施例 1 の場合と対照的に、外周部から中央部に向かう弱い流動がみられた。

[0147] 表 1 に各実施例及び比較例における結晶成長条件を示し、表 2 に得られた S i C 成長結晶の成長面形状、インクルージョンの有無、成長結晶の厚み及び直径、並びに結晶成長面の傾き最大角 θ を示す。

[0148]

[表1]

表 1

	種結晶 直径 (mm)	種結晶 厚み (mm)	坩堝上部 の隙間 (mm)	種結晶 引き上げ 位置 (mm)	種結晶 保持軸 回転速度 (rpm)	種結晶 外周速度 (mm/s)	回転 保持 時間 (秒)	坩堝 回転 速度 (rpm)	成長 時間 (hr)
実施例 1	16	1	4.0	1.0	150	126	36000	0	10
実施例 2	45	1	3.0	3.0	100	236	360	0	14
実施例 3	16	1	4.0	1.7	150	126	7200	0	2
実施例 4	16	1	4.0	1.3	120	101	360	0	20
実施例 5	12	1	4.0	1.3	100	63	18000	0	5
実施例 6	12	1	4.0	1.3	100	63	3600	0	10
実施例 7	12	1	4.0	1.5	100	63	360	0	30
比較例 1	25	1	1.5	1.3	40	52	15	5	18
比較例 2	12	1	0.5	0	100	63	360	0	5
比較例 3	16	1	2.0	1.5	100	63	360	0	10
比較例 4	12	1	4.0	1.7	40	25	18000	5	5
比較例 5	12	1	4.0	1.0	40	25	15	5	10
比較例 6	12	1	4.0	1.0	0.4	0.3	36000	0	10
比較例 7	12	1	4.0	1.3	100	63	15	5	5
比較例 8	16	1	4.0	1.5	120	101	30	0	10

[0149] [表2]

表 2

	成長面 形状	インクルージョン 有無	中央部の 成長結晶 厚み (mm)	成長結晶の 直径 (mm)	傾き 最大角 θ (°)
実施例 1	凹形状	無し	3.3	20.0	5.5
実施例 2	凹形状	8° 以内で無し 8° 超で有り	2.7	33.6 (8° 以内) 44.6 (全体)	33.6mm径で8.0°
実施例 3	凹形状	無し	1.2	15.6	2.0
実施例 4	凹形状	無し	12.5	30.0	5.7
実施例 5	凹形状	無し	2.3	16.0	2.0
実施例 6	凹形状	無し	4.5	26.0	4.0
実施例 7	凹形状	無し	2.5	19.0	6.0
比較例 1	やや凸形状	有り	8.0	35.0	-0.6
比較例 2	凸形状	有り	1.7	12.0	-14.4
比較例 3	ほぼフラット	有り	3.8	17.1	0.0
比較例 4	ほぼフラット	有り	2.8	16.6	-0.5
比較例 5	ほぼフラット	有り	4.7	27.5	-0.7
比較例 6	凸形状	有り	3.1	15.0	-2.3
比較例 7	ほぼフラット	有り	2.6	17.1	-2.0
比較例 8	凹形状	有り	4.9	12.2	10.0

[0150] 図 2 1 に、実施例 1 及び 3 ～ 7、並びに比較例 4 ～ 8 で得られた成長結晶のインクルージョン有無と、種結晶基板の外周速度及び同一方向回転保持時間との関係を表したグラフを示す。また、図 2 2 に、図 2 1 の同一方向回転保持時間の短い領域を拡大したグラフを示す。

[0151] 図 2 1 及び 2 2 から分かるように、種結晶基板の外周速度が速いほど、また、同一方向回転保持時間が長いほど、インクルージョンを含まない S i C 単結晶を得ることができる。

符号の説明

- [0152] 1 0 0 単結晶製造装置
- 1 0 坩堝
- 1 2 種結晶保持軸
- 1 4 種結晶基板
- 1 6 種結晶基板のジャスト面
- 1 8 断熱材
- 2 0 凹形状の結晶成長面
- 2 2 高周波コイル
- 2 2 A 上段高周波コイル
- 2 2 B 下段高周波コイル
- 2 4 S i - C 溶液
- 2 6 石英管
- 2 8 坩堝上部の開口部
- 3 4 メニスカス
- 4 0 S i C 成長結晶
- 4 2 切り出した成長結晶
- 4 6 成長結晶中のインクルージョン部分
- 4 8 成長結晶中の S i C 単結晶部分
- 5 0 種結晶保持軸の側面部
- 5 2 種結晶保持軸の中心部

- 5 4 種結晶保持軸の中心部に配置された断熱材
- 5 6 高熱伝導率材料

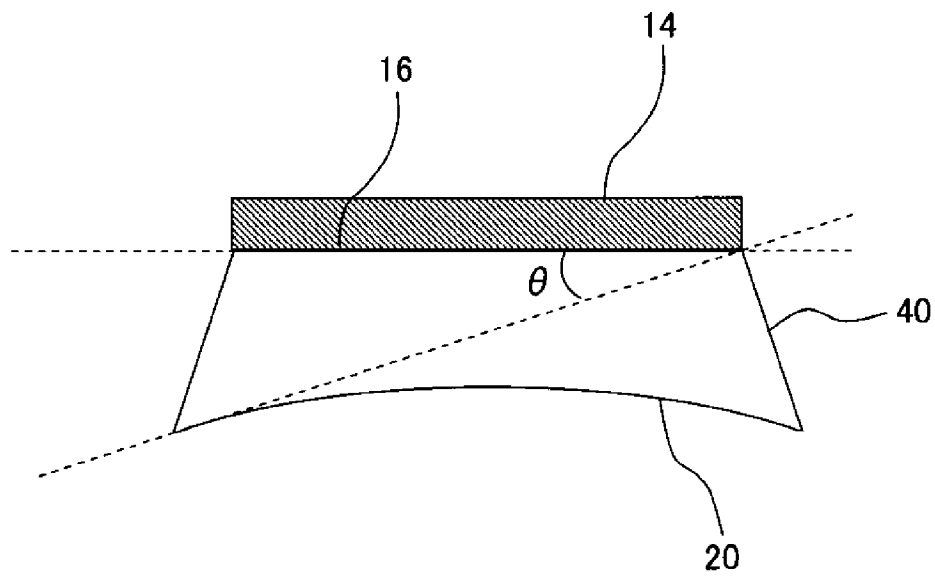
請求の範囲

- [請求項1] 内部から表面に向けて温度低下する温度勾配を有するS i - C溶液に、種結晶保持軸に保持させた種結晶基板を接触させてS i C単結晶を結晶成長させる、溶液法によるS i C単結晶の製造方法であって、
結晶成長面の界面直下の中央部における前記S i - C溶液の温度より、前記結晶成長面の界面直下の外周部における前記S i - C溶液の温度を低くし、且つ前記結晶成長面の界面直下の前記中央部から前記外周部に前記S i - C溶液を流動させることを含む、
S i C単結晶の製造方法。
- [請求項2] 前記S i - C溶液を流動させることが、前記種結晶基板の外周に沿う方向に回転方向を切り替えながら前記種結晶基板を回転させることを含み、前記種結晶基板を回転させることが、前記種結晶基板の外周部を25mm/秒よりも速い速度で、且つ同一方向に連続して30秒よりも長い時間、回転させることを含む、請求項1に記載のS i C単結晶の製造方法。
- [請求項3] 前記種結晶基板の外周部を63mm/秒以上の速度で回転させることを含む、請求項2に記載のS i C単結晶の製造方法。
- [請求項4] 前記種結晶基板を同一方向に連続して360秒以上の時間、回転させることを含む、請求項2または3に記載のS i C単結晶の製造方法。
- [請求項5] 前記S i - C溶液の温度を低くすることが、前記種結晶基板と前記S i - C溶液との間にメニスカスを形成することを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のS i C単結晶の製造方法。
- [請求項6] 前記種結晶保持軸の側面部が中心部よりも高い熱伝導率を示す構成を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のS i C単結晶の製造方法。
- [請求項7] 前記種結晶保持軸の前記中心部が空洞を有する、請求項6に記載のS i C単結晶の製造方法。

- [請求項8] 前記種結晶保持軸の前記空洞の少なくとも一部に断熱材が配置されている、請求項7に記載のS i C単結晶の製造方法。
- [請求項9] S i - C溶液を収容する坩堝と、
前記坩堝の周囲に配置された加熱装置と、
上下方向に移動可能に配置された種結晶保持軸とを備え、
前記種結晶保持軸に保持された種結晶基板を、内部から表面に向けて温度低下する温度勾配を有するように加熱された前記S i - C溶液に接触させて、前記種結晶基板を基点としてS i C単結晶を成長させる、溶液法によるS i C単結晶の製造装置であって、
結晶成長面の界面直下の中央部における前記S i - C溶液の温度より、前記結晶成長面の界面直下の外周部における前記S i - C溶液の温度を低くする温度制御手段と、
前記結晶成長面の界面直下の前記中央部から前記外周部に前記S i - C溶液を流動させる流動手段と
を備えた、S i C単結晶の製造装置。
- [請求項10] 種結晶基板及び前記種結晶基板を基点として溶液法により成長させたS i C成長結晶を含むS i C単結晶のインゴットであって、前記成長結晶が凹形状の結晶成長面を有し且つインクルージョンを含まない、S i C単結晶のインゴット。
- [請求項11] 前記成長結晶の成長ジャスト面に対する前記凹形状の結晶成長面の傾き最大角 θ が、 $0 < \theta \leq 8^\circ$ の範囲内である、請求項10に記載のS i C単結晶のインゴット。
- [請求項12] 前記成長結晶の成長厚みが3 mm以上である、請求項10または11に記載のS i C単結晶のインゴット。
- [請求項13] 前記成長結晶の直径が6 mm以上である、請求項10～12のいずれか一項に記載のS i C単結晶のインゴット。

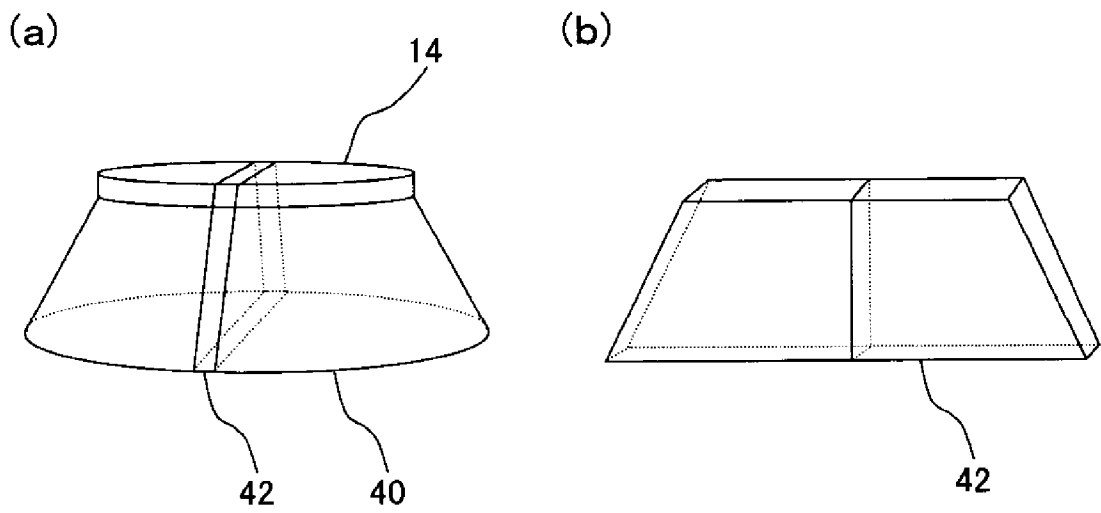
[図1]

図1



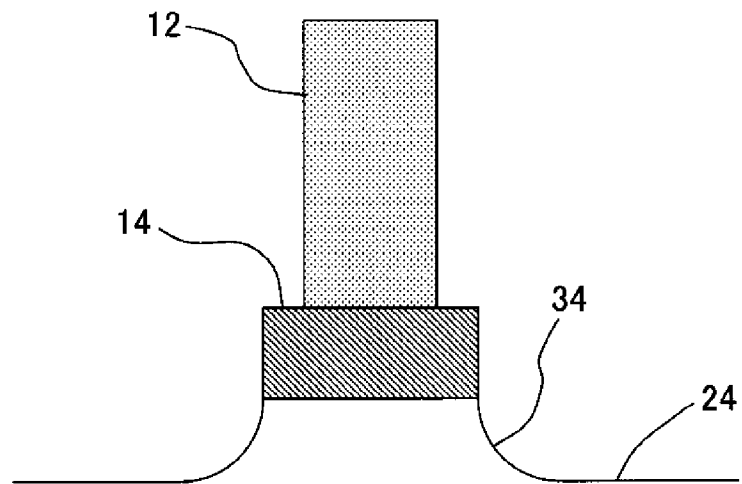
[図2]

図2



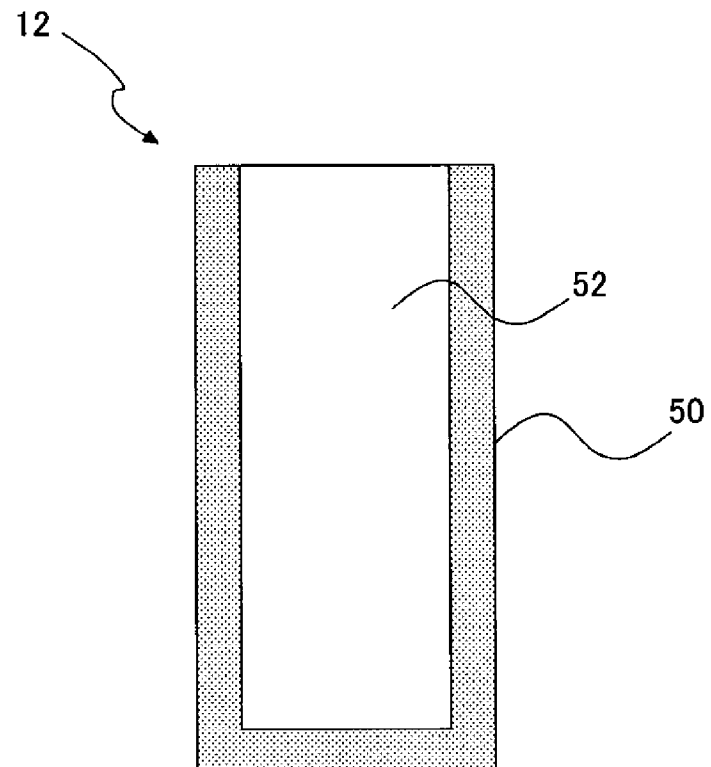
[図3]

図3



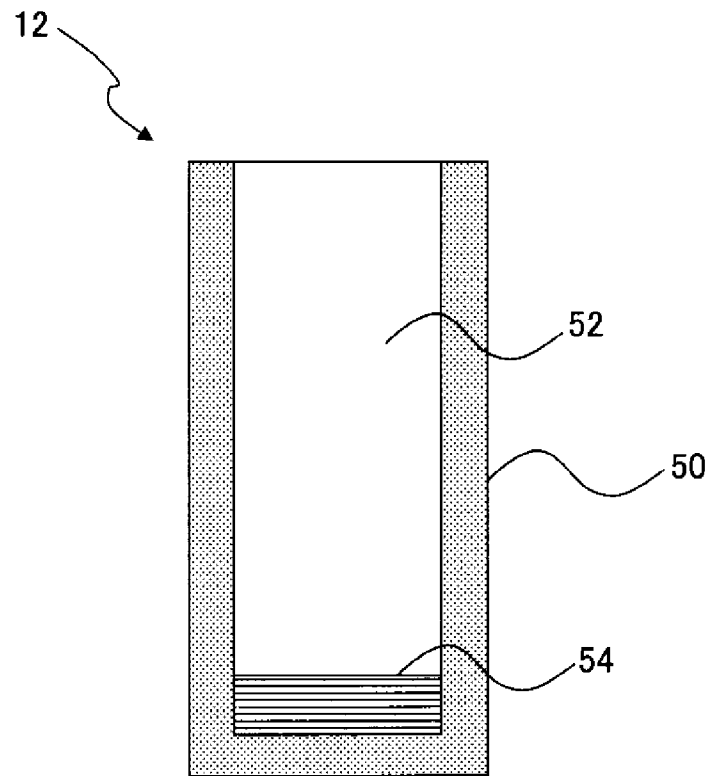
[図4]

図4



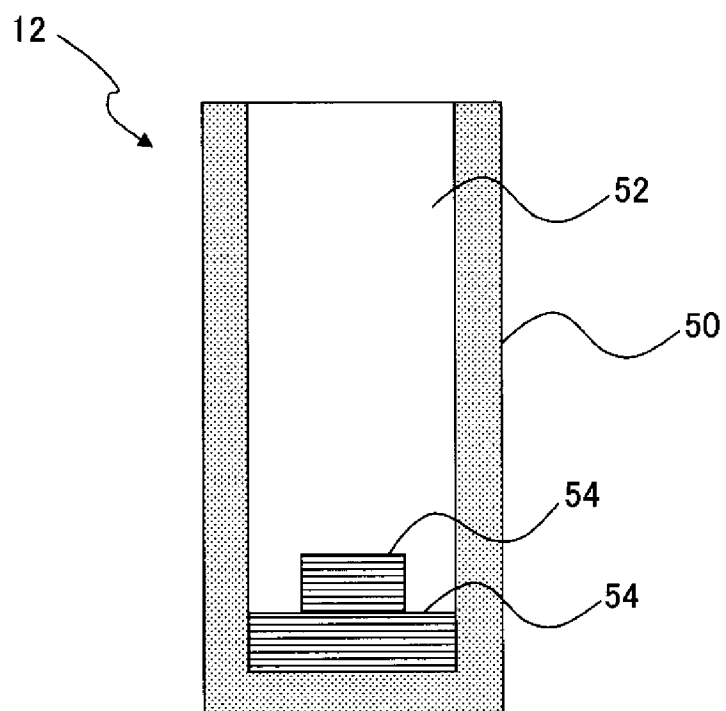
[図5]

図5

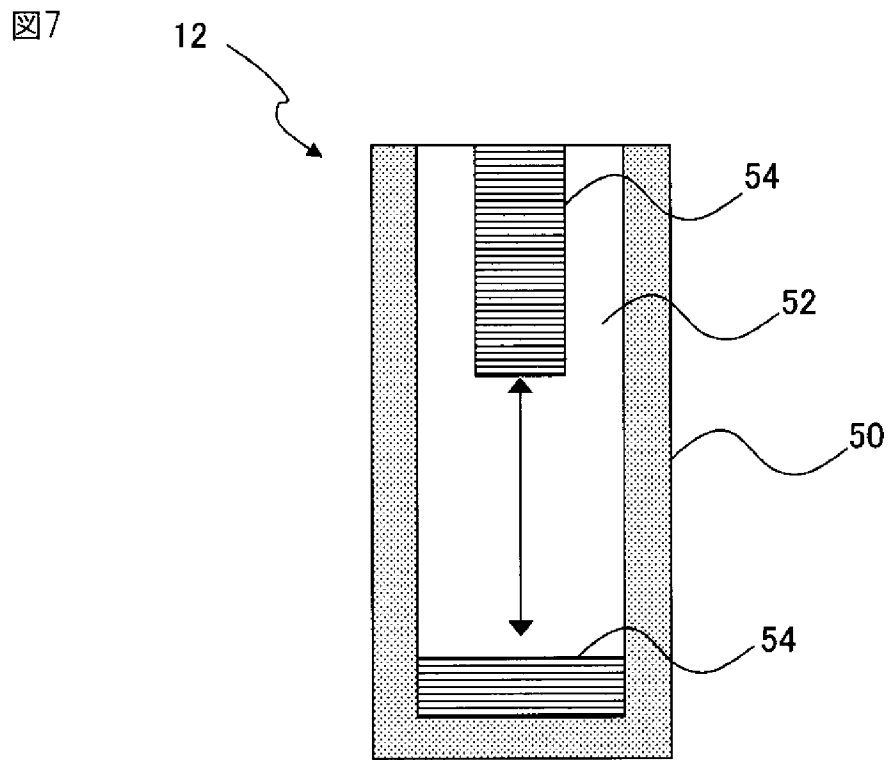


[図6]

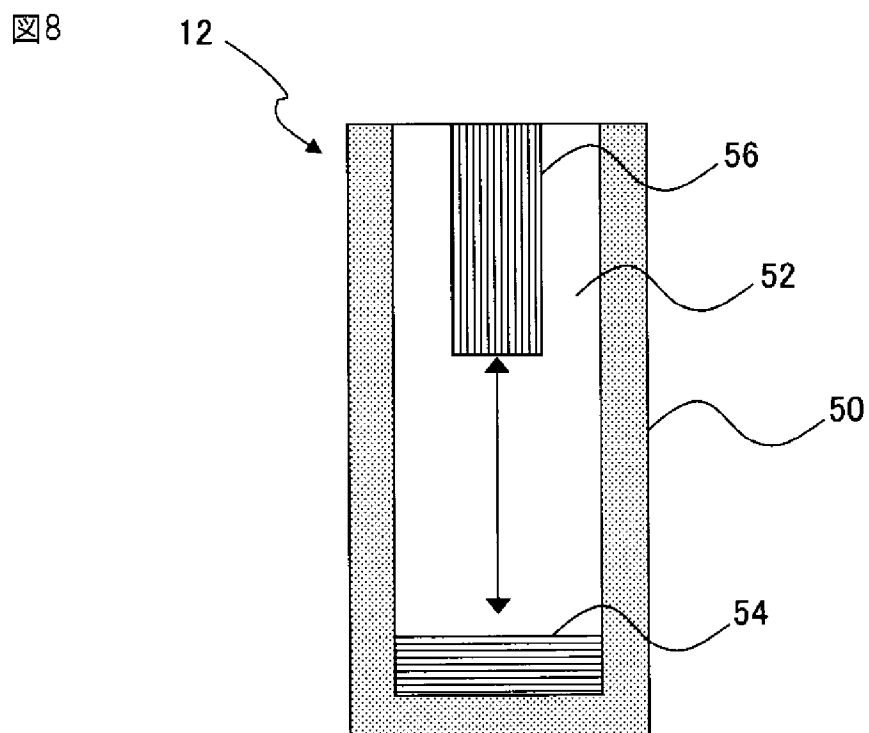
図6



[図7]

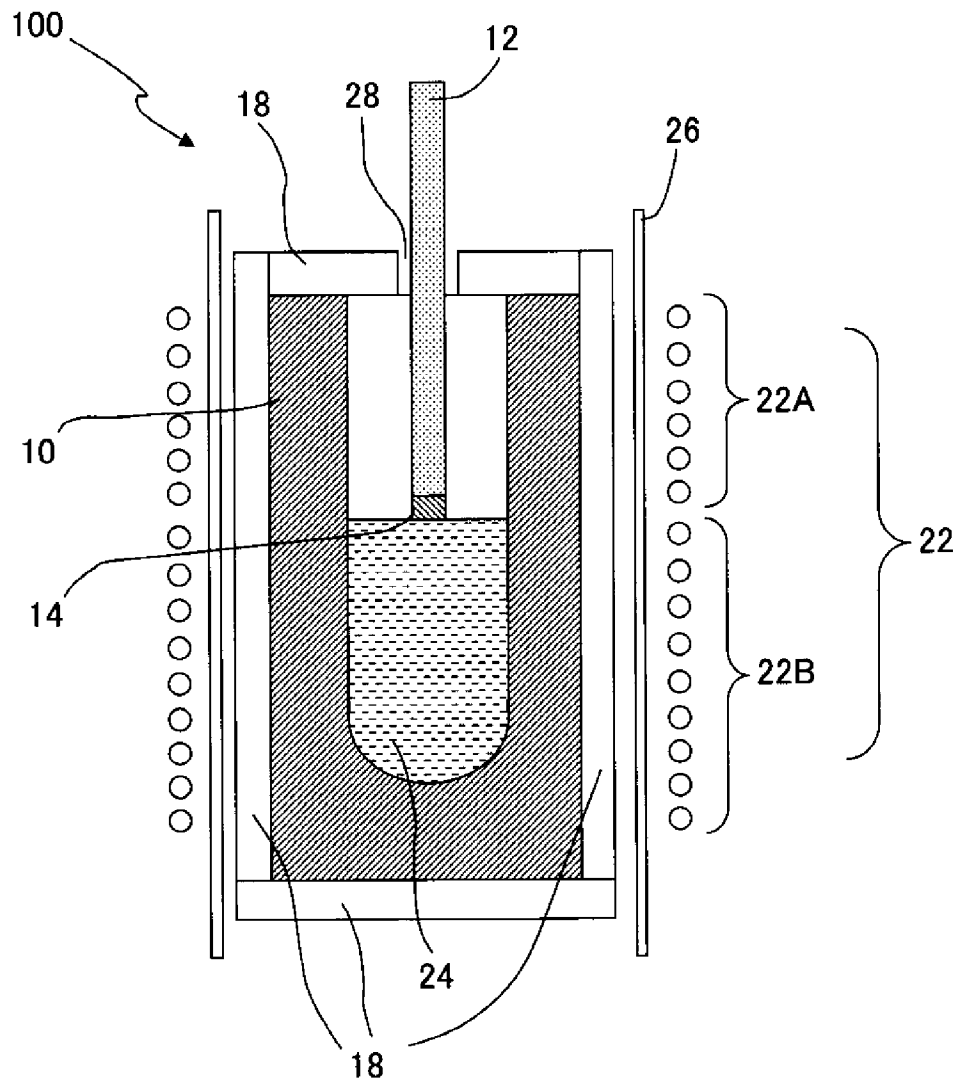


[図8]



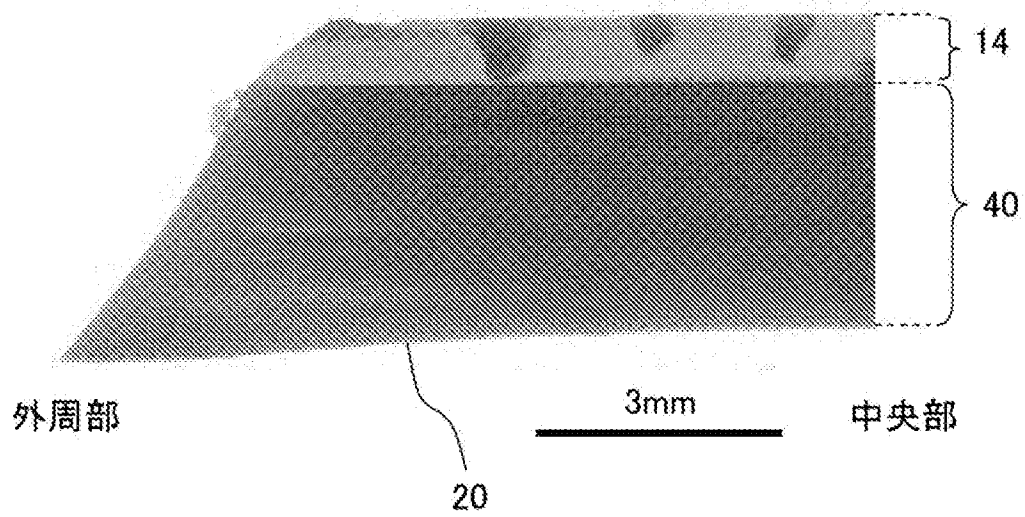
[図9]

図9



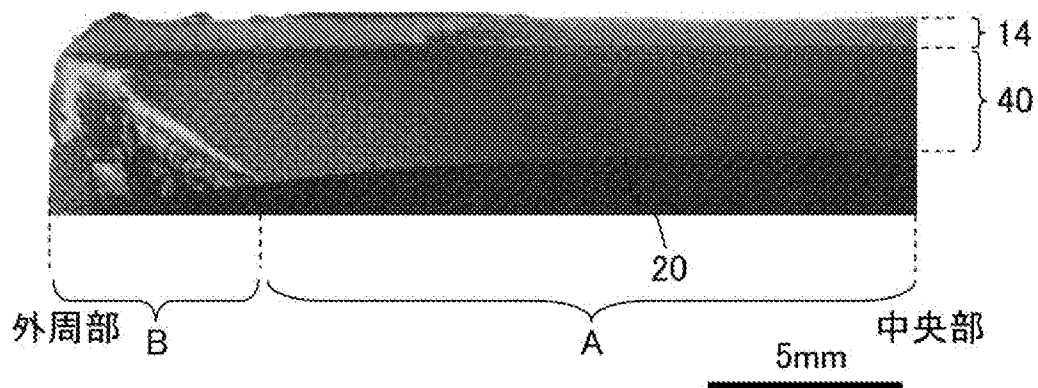
[図10]

図10



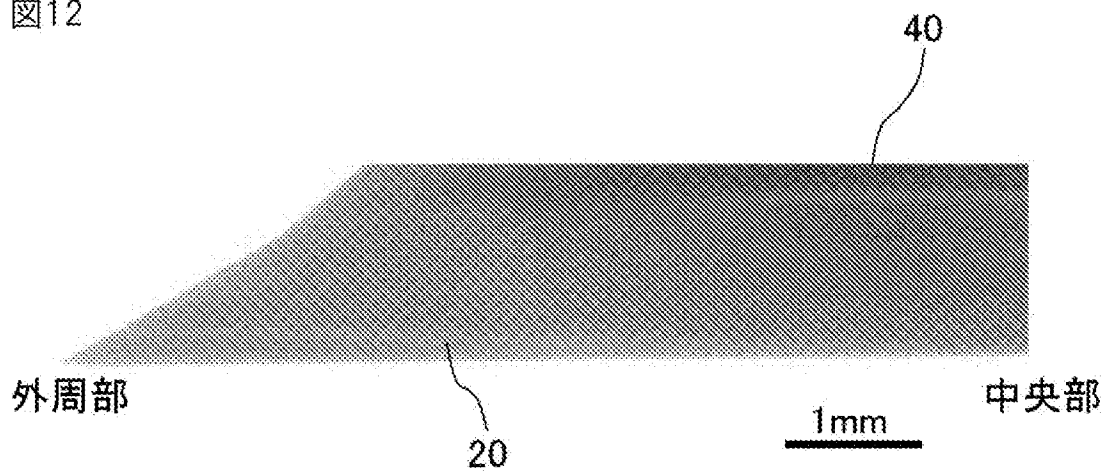
[図11]

図11



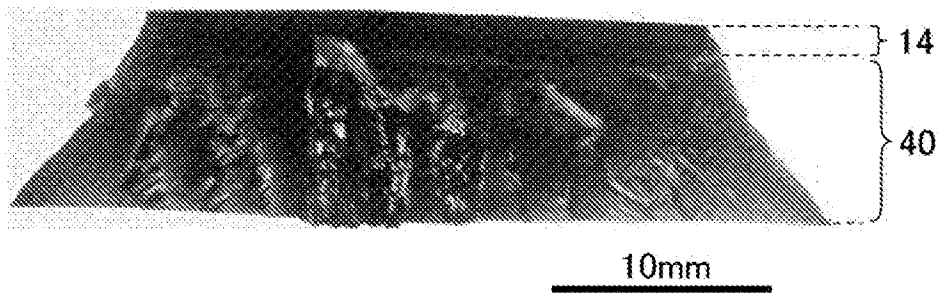
[図12]

図12



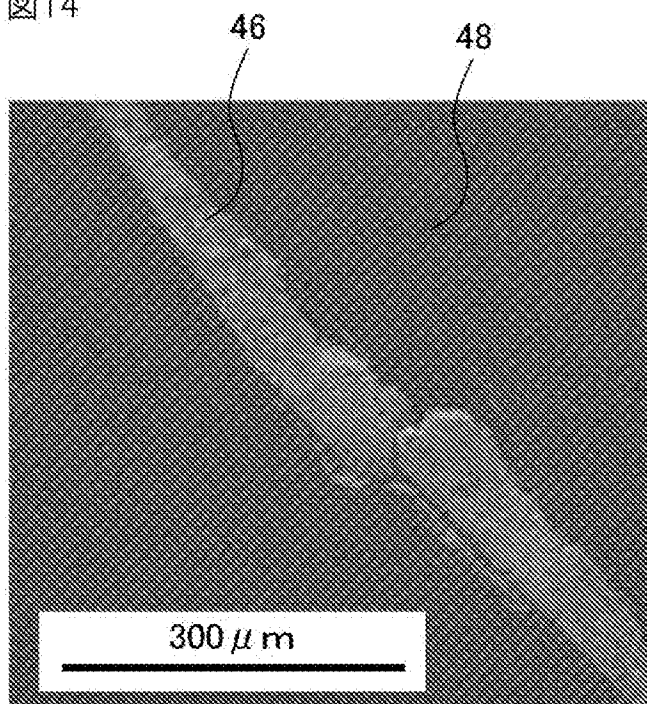
[図13]

図13



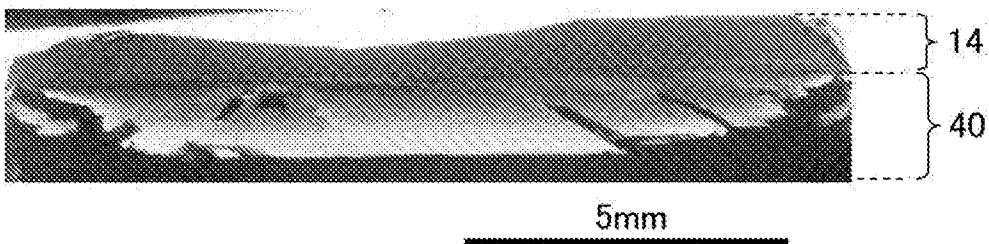
[図14]

図14



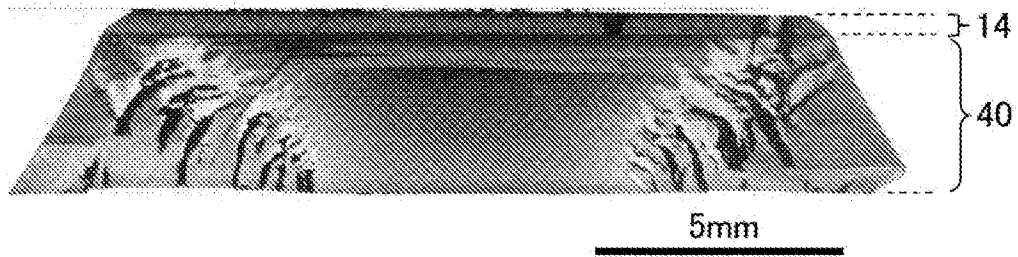
[図15]

図15



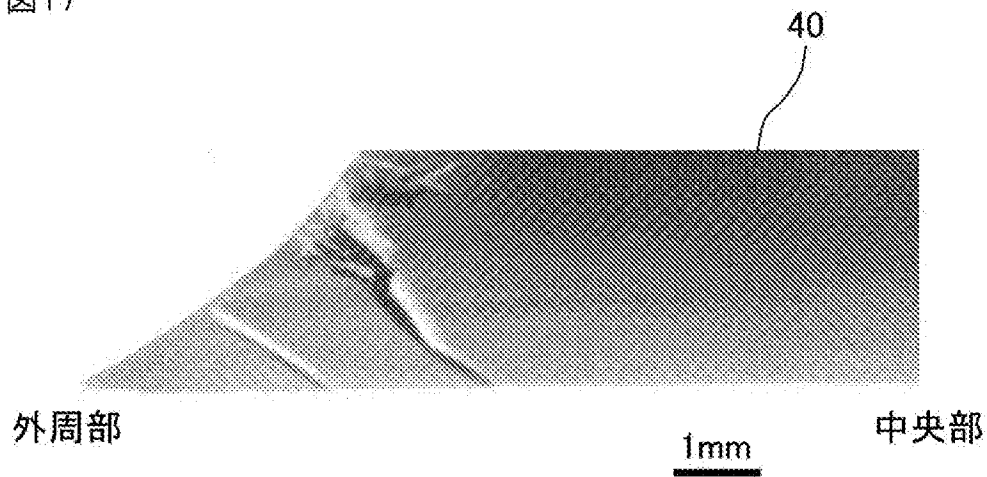
[図16]

図16



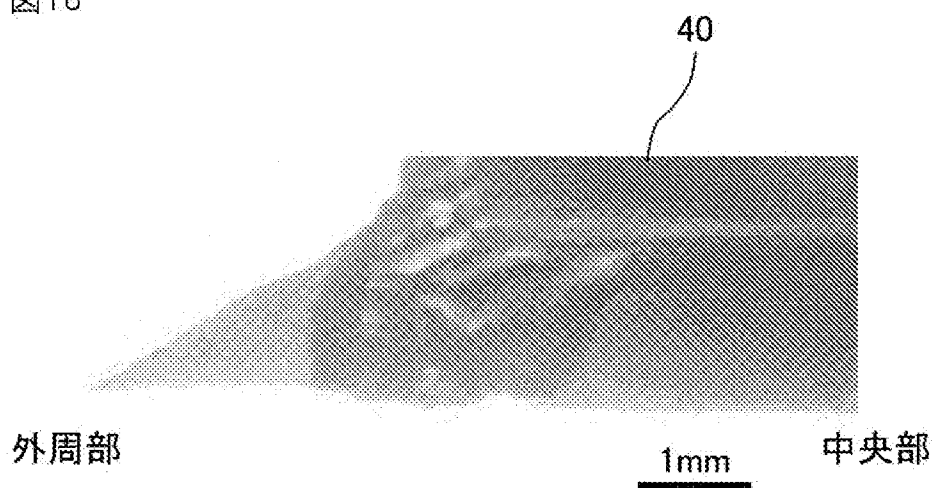
[図17]

図17



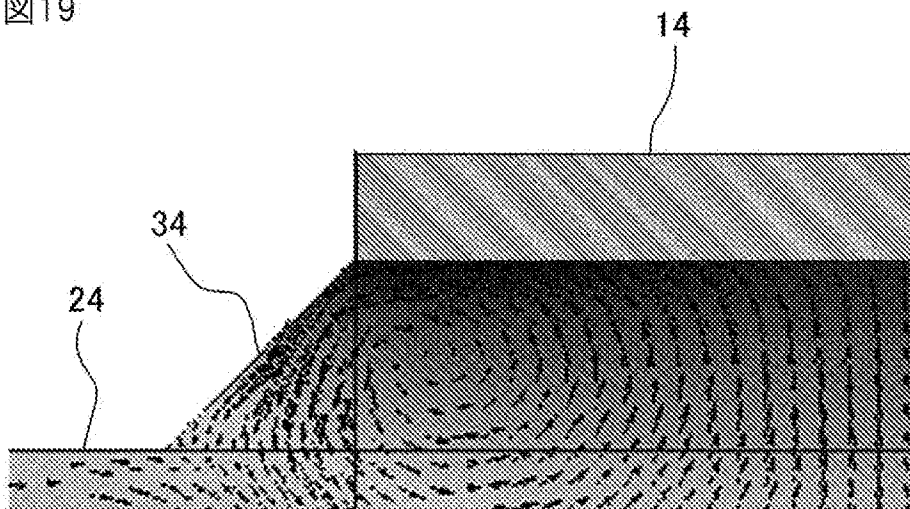
[図18]

図18



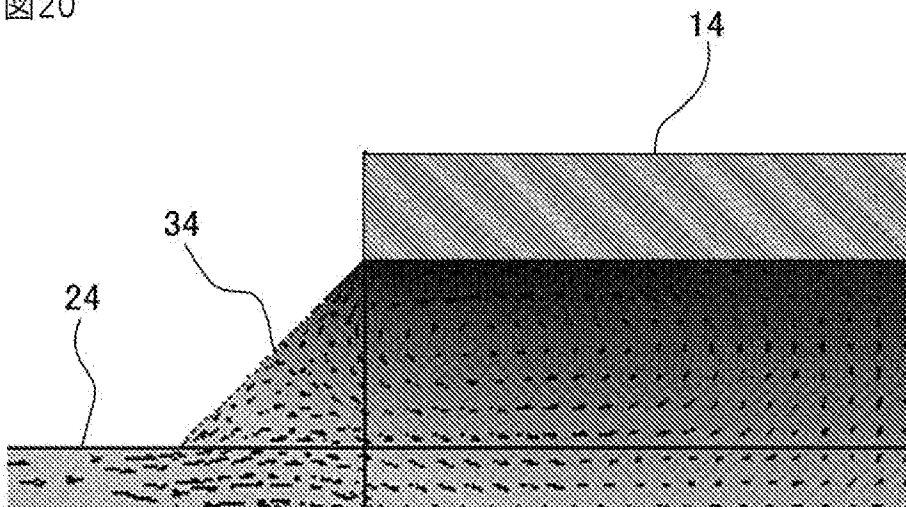
[図19]

図19



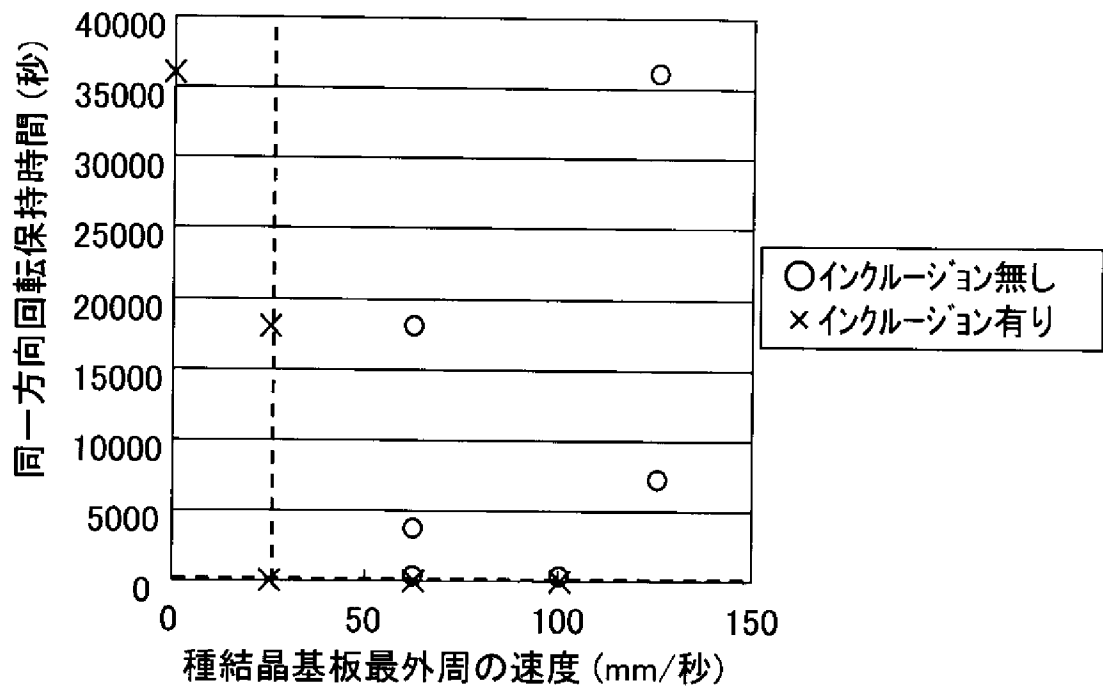
[図20]

図20



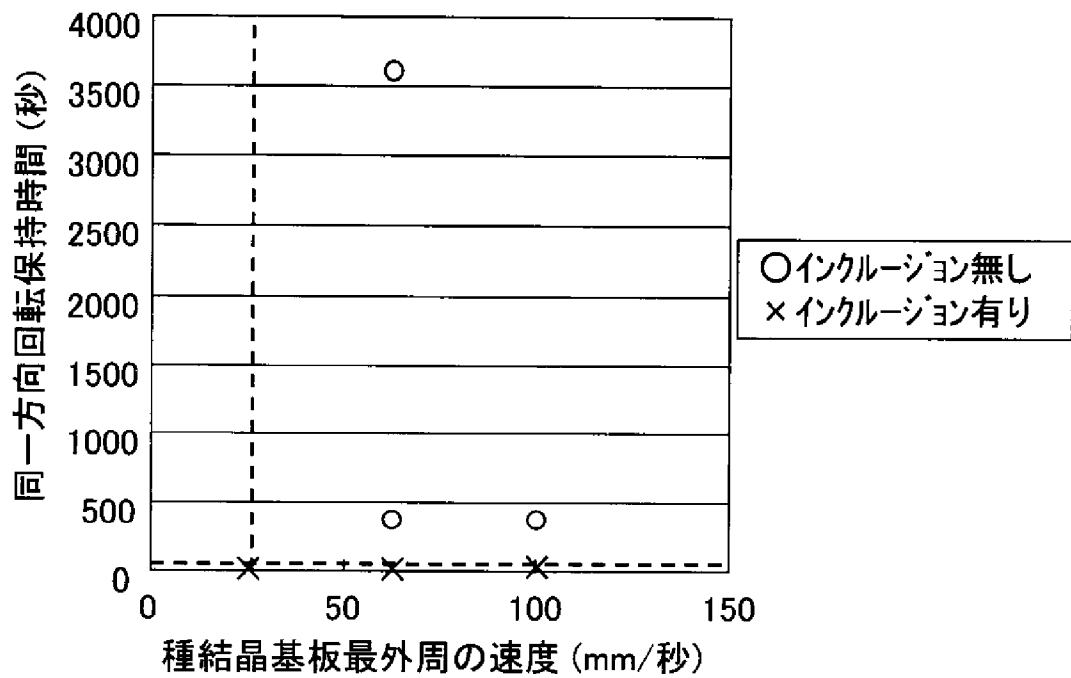
[図21]

図21



[図22]

図22



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/36(2006.01) i, C30B19/10(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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 2010-208926 A (Toyota Motor Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), entire text & US 2011/0315073 A1 & WO 2010/103387 A1 & DE 112010001116 T & CN 102264955 A	9 1-8, 10-13
X	JP 2007-186374 A (Toyota Motor Corp.), 26 July 2007 (26.07.2007), entire text (Family: none)	9
X	JP 2010-248003 A (Toyota Motor Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), entire text (Family: none)	9

☒ 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
23 July, 2013 (23.07.13)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2013 (06.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062955

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-184838 A (Toyota Motor Corp.), 26 August 2010 (26.08.2010), entire text (Family: none)	9
X	JP 2006-117441 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), entire text & US 2007/0209573 A1 & EP 1806437 A1 & WO 2006/025420 A1	9

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, C30B19/10(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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 A	JP 2010-208926 A（トヨタ自動車株式会社）2010.09.24, 全文 & US 2011/0315073 A1 & WO 2010/103387 A1 & DE 112010001116 T & CN 102264955 A	9 1-8, 10-13
X	JP 2007-186374 A（トヨタ自動車株式会社）2007.07.26, 全文 （ファミリーなし）	9
X	JP 2010-248003 A（トヨタ自動車株式会社）2010.11.04, 全文 （ファミリーなし）	9

☒ 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

2 3 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

若土 雅之

4 G

3 7 7 4

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
X	JP 2010-184838 A (トヨタ自動車株式会社) 2010.08.26, 全文 (ファミリーなし)	9
X	JP 2006-117441 A (住友金属工業株式会社) 2006.05.11, 全文 & US 2007/0209573 A1 & EP 1806437 A1 & WO 2006/025420 A1	9