

(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 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/103539 A1

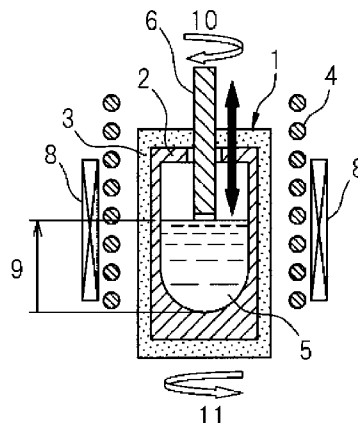
- (51) 国際特許分類:
C30B 29/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080427
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 11 日(11.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-286245 2012 年 12 月 27 日(27.12.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 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). 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).
- (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).
- (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, IR, IS, KE, KG, 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, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SiC SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: S i C 単結晶の製造方法

図1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to produce a high-quality SiC single crystal with good reproducibility while avoiding the fluctuations in the solution-contacting position of a seed crystal among production operations. A method for producing a SiC single crystal by bringing a SiC seed crystal supported by a supporting bar into contact with a solution that has been heated by high-frequency induction to thereby grow the SiC single crystal, wherein the supporting bar is born down while applying a magnetic field to the solution to thereby bring the SiC seed crystal into contact with the solution, and subsequently the application of the magnetic field is halted to grow the SiC single crystal.

(57) 要約: 製造回数毎の種結晶の着液位置についてばらつきを抑制し、再現性よく高品質の S i C 単結晶を得る。支持棒によって支持された S i C 種結晶を高周波加熱した溶液に接触させて S i C 単結晶を成長させる S i C 単結晶の製造方法であって、前記溶液に印加された磁場の存在下、前記支持棒を降下させて、前記溶液に S i C 種結晶を接触させた後、前記磁場の印加を止めて S i C 単結晶を成長させる S i C 単結晶の製造方法。



WO 2014/103539 A1

WO 2014/103539 A1



(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))

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、溶液法によるS i C単結晶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（シリコン）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し、不純物の添加によってp、n伝導型の電子制御も容易にできるとともに、広い禁制帯幅（4 H型の単結晶S i Cで約3.3 e V、6 H型の単結晶S i Cで約3.0 e V）を有するという特長を備えている。このため、S i単結晶やG a A s（ガリウム砒素）単結晶などの既存の半導体材料では実現できない高温、高周波、耐電圧・耐環境性を実現することが可能であり、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単結晶の代表的な成長方法として気相法と溶液法が知られている。気相法としては、通常、昇華法が用いられる。昇華法では、黒鉛製坩堝内にS i C原料粉末とS i C単結晶である種結晶とを対向させて配置し、坩堝を不活性ガス雰囲気中で加熱して、単結晶をエピタキシャルに成長させる。しかし、この気相法では、坩堝内壁から成長してくる多結晶がS i C単結晶の品質に悪影響を及ぼすことが知られている。

また、溶液法では、例えば原料溶液を入れる坩堝、原料溶液、高周波コイルなどの外部加熱装置、断熱材、昇降可能な種結晶支持部材（例えば、黒鉛棒）および種結晶支持部材の先端に取り付けた種結晶からなる基本的構造を有するS i C単結晶製造装置を用いて、坩堝中、S i融液又はさらに金属を溶解したS i合金融液などのS i含有融液にC（炭素）供給源、例えば黒鉛坩堝からCを溶解させて原料溶液とし、S i C種結晶基板上にS i C単結晶層を溶液析出によって成長させている。

- [0004] この溶液法による SiC 単結晶の成長法では、原料溶液に種結晶基板近傍の溶液温度が他の部分の溶液温度より低温になるように温度勾配を設けて成長させる方法、又は原料溶液全体を徐冷して成長させる方法のいずれかの SiC 単結晶成長法が用いられる。
- [0005] 例えば、特開 2007-186374 号公報には、黒鉛るつぼ内の Si 融液内に内部から融液面に向けて温度低下する温度勾配を維持しつつ SiC 単結晶を成長させる方法において、るつぼ内の融液に、るつぼ底部から融液面に向う上向きの縦磁場を印加する SiC 単結晶の製造方法が記載されており、具体例として融液面に向う上向きの縦磁場を印加することにより Si 融液内の自然対流を抑制してるつぼ下部から種結晶への C（炭素）の輸送効率を高め、 $160\mu\text{m}/\text{時間}$ 程度の SiC 単結晶成長速度に向上させ得ることが示されている。
- [0006] また、特開 2007-223814 号公報には、るつぼ内の融液に、不純物が添加された種結晶を着液させ、前記種結晶を引き上げることにより単結晶半導体を製造する単結晶半導体の製造方法において、融液に磁場を印加する工程と、種結晶に融液を着液させる工程と、種結晶が融液に着液した後に、ネッキング処理を行うことなく単結晶半導体を引き上げる工程とを含む単結晶半導体の製造方法が記載されており、具体例として種結晶に融液を着液させる 40 分以上前から融液に磁場を印加しておき、シリコン単結晶の成長が終了するまで磁場を印加し続けて単結晶シリコン半導体を得た例が示されている。
- [0007] 特開 2009-091233 号公報には、シリコンを装入した石英るつぼを加熱し、石英るつぼの内部に 500 ガウス以上の磁場を印加してシリコンを融解させるステップと、石英るつぼの内部に 500 ガウス未満の磁場を印加し、融解されたシリコンから単結晶シリコンインゴットを成長させるステップとを含むシリコンインゴット成長方法が記載されている。
- [0008] 特開 2009-274887 号公報には、Si-Cr 融液に C を溶解させた Si-Cr-C 溶液から SiC 種結晶上に SiC 単結晶を成長させる方法

において、 $\text{Si}-\text{Cr}-\text{C}$ 溶液に直流磁場を印加する単結晶の製造方法が記載されており、具体例として磁場コイルを高周波加熱コイルの外側に配置した SiC 単結晶の成長装置を用いて10～20時間程度の成長時間、磁場の印加条件下に SiC 単結晶を成長させて $270\mu\text{m}/\text{時間}$ 程度の SiC 単結晶成長速度が達成された例、および磁場の方向は限定されないことが示されている。

[0009] 特開2012-193055号公報には、溶液法 SiC 単結晶製造装置を用いる SiC 単結晶の製造方法であって、支持部の少なくとも一部として、坩堝を支える方向の熱伝導率(TC_V)と前記方向に垂直な方向の熱伝導率(TC_H)との間に $\text{TC}_H > \text{TC}_V$ の関係を有する部材から構成された伝熱異方性支持部を用いる、高周波加熱により溶液を加熱して多結晶の発生を抑制し得る SiC 単結晶製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2007-186374号公報
特許文献2：特開2007-223814号公報
特許文献3：特開2009-091233号公報
特許文献4：特開2009-274887号公報
特許文献5：特開2012-193055号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかし、これらの従来技術によれば、溶液の加熱に一般的に用いられる高周波加熱による液面微振動のため、製造回数毎に種結晶の着液位置にばらつきが生じ、再現性よく高品質の SiC 単結晶を得ることが困難であった。

従って、本発明は、製造回数毎の種結晶の着液位置についてばらつきを抑制し、再現性よく高品質の SiC 単結晶を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、支持棒によって支持されたS i C種結晶上を高周波加熱した溶液に接触させてS i C単結晶を成長させるS i C単結晶の製造方法であって、前記溶液に印加された磁場の存在下、前記支持棒を降下させて、前記溶液にS i C種結晶を接触させた後、前記磁場の印加を止めてS i C単結晶を成長させるS i C単結晶の製造方法に関する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、製造回数毎の種結晶の着液位置についてばらつきを抑制し、再現性よく高品質のS i C単結晶を得ることが可能である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本発明のS i C単結晶の製造方法に用いる溶液法によるS i C単結晶の成長装置の一例の概略模式図である。

[図2]図2は、溶液法によるS i C単結晶の成長後の一例の状態を示す断面模式図である。

[図3]図3は、溶液法によるS i C単結晶の成長後の一例の成長結晶の拡大角を説明するための断面模式図である。

[図4]図4は、本発明の実施例および比較例における同一条件での複数回のS i C単結晶成長後の、着液位置の平均値とばらつきとを比較して示す表である。

[図5]図5は、本発明の実施例および比較例のS i C単結晶の成長後の、製造回数毎の着液位置の実測値を比較して示す表である。

[図6]図6は、本発明の実施例および比較例のS i C単結晶の成長後の、成長結晶の拡大角の σ (°) を比較して示す表である。

[図7A]図7 Aは、実施例のS i C成長単結晶表面の光学顕微鏡写真の写しである。

[図7B]図7 Bは、比較例のS i C成長単結晶表面の光学顕微鏡写真の写しである。

発明を実施するための形態

[0015] 特に、本発明において、以下の実施態様を挙げることができる。

- 1) 前記磁場が、前記溶液にS i C種結晶を接触させるまでの0.5分間以上で10分間以内印加される前記の製造方法。
- 2) 前記磁場が、前記接触後1分間以内に印加を止められる前記の製造方法。
- 3) 前記磁場の印加を止める制御が前記溶液とS i C種結晶との接触によって生じる電氣的信号に基いて行われる前記の製造方法。
- 4) 前記磁場の方向が、溶液面から坩堝底部に向う下向きである前記の製造方法。
- 5) 前記磁場の強度が0.1T (テスラ、 $1\text{ T} = 10^4\text{ G}$ (ガウス)) 以上である前記の製造方法。
- 6) 前記S i C単結晶の成長が、前記溶液にS i C種結晶を接触させた後、支持棒の降下を止めて、支持棒を引き上げながら行われる前記の製造方法。
- 7) 前記原料溶液の温度が $1800 \sim 2100^\circ\text{C}$ の範囲内である前記の製造方法。

[0016] 以下、図面を参照して本発明を詳述する。

本発明の実施態様の溶液法によるS i C単結晶の製造方法は、図1に示すように、S i C単結晶成長装置1において、黒鉛製支持棒6によって支持されたS i C種結晶7を高周波加熱した溶液に接触させてS i C単結晶を成長させるに際し、前記溶液5に磁場コイル8によって印加された磁場(図示せず)の存在下、前記支持棒6を降下させて、前記溶液5にS i C種結晶7を接触させた後、前記磁場の印加を止めてS i C単結晶9を成長させる方法によって行われる。

前記の高周波加熱は、黒鉛坩堝2の周囲を断熱材3を介して取り巻く高周波加熱コイル4によって行われる。

また、前記の実施態様の製造方法において、前記坩堝2は、底部に備えられた動力(図示せず)によって、前記支持棒6の回転方向とは逆方向に回転されてもよい。

[0017] 前記の磁場の印加を止める制御方法は、前記溶液5と降下する前記支持棒

6 の下端に支持された S i C 種結晶 7 との接触によって生じる電氣的信号、例えば検知した電流に基いて行うことができる。つまり、磁場を印加するための磁場コイル 8 に加える電流を前記の電氣的信号に基いて停止乃至は低減することによって磁場の印加を止め得る。

また、本発明の実施態様の溶液法による S i C 単結晶の製造方法において、前記磁場の印加は、好適には前記溶液に予め予測される S i C 種結晶を接触させるまでの特定時間、通常は 0.5 分以上で、好適には 10 分以内、さらに好ましくは 5 分間以内、さらに好ましくは 2 分間以内行われる。

また、前記の方法において、前記接触がされた後、好ましくは 1 分間以内、さらに好ましくは 30 秒間以内に前記磁場の印加が止められる。前記接触後に磁場を印加する時間が長すぎても効果は増大せず、却って溶液の均一混合が妨げられるので好ましくない。

前記の磁場の印加を止める工程は、磁場の印加を完全に止めるだけでなく印加される磁場の強度を印加時の 5 分の 1 以下、例えば 10 分の 1 以下に低減することによって、好適には磁場の印加を完全に止めることによって行われ得る。

[0018] 前記の予め予測される S i C 種結晶を接触させるまでの特定時間とは、S i C 単結晶成長装置内の坩堝の溶液上の空間に停止している支持棒が降下して種結晶が液面に達するまでの距離と降下速度とから逆算して求められる時間を意味する。例えば、支持棒の停止位置から液面までの距離と支持棒の降下速度とから種結晶が溶液に接触（着液）するまで仮に 20 分間を要する場合、着液時点から逆算して着液までの一定時間、好適には 0.5 分以上で、10 分以内、特に 5 分以内、その中でも 2 分以内、磁場を印加することがより好ましい。

[0019] 前記の方法において、前記磁場の方向は、縦磁場（上向き又は下向きの磁場）であれば特に制限はないが、好適には溶液面から坩堝底部に向う下向きであり得て、また前記磁場は好適には 0.1 T 以上、特に 0.15 T 以上の強度であり得る。前記の磁場の強度は小さすぎると磁場印加の効果が低減し

好ましくなく、上限はないが過度に大きくてもコスト的にまた不必要な電力消費を要し不利となる。

なお、前記の溶液に磁場を印加することによる効果は、電気伝導性を持つ液体金属内の対流が均一磁場によって抑制されて液面振動が抑制されることであり、一般的に知られている（H. A. Chedzey等 Nature 210（1966）933）。

[0020] 従来のSiC単結晶成長法においては、原料溶液の高温加熱に伴い溶液表面に生じる振動および／又は温度分布の不均一さに起因する単結晶表面の均一性の低下、例えば成長した結晶表面に溶媒の巻き込みの発生などが生じていた。このため、単結晶成長中の単結晶表面に生じる溶媒の巻き込みの発生などによる均一性の低下を抑制し得る単結晶の成長法が求められていたのである。

また、SiC単結晶を成長させる場合、図2に示すように、SiC種結晶成長後にSiC単結晶成長装置内の坩堝の表面と溶液との相互作用によって形成される液面の屈曲であるメニスカスが生じる。このメニスカスは、支持棒を引き上げることによりSiC種結晶を引き上げた高さによって、図3に示すように、成長結晶の拡大角が規定される。従来技術によれば、高周波加熱による液面微振動のために製造回数毎の着液位置のばらつきが大きく、成長結晶の拡大角が定まらなかったのである。

[0021] すなわち、本発明の範囲外の溶液法である前記溶液に磁場を印加しないでSiC単結晶を成長させる方法によると、図4～6に示すように、種結晶と溶液とが接触する着液位置のばらつきおよび成長結晶の拡大角のばらつきが大きく、例えば着液位置の標準偏差 σ （mm）が1mm以上、成長結晶拡大角の標準偏差 σ （°）が20°以上である。

[0022] また、前記溶液に磁場を印加しても、本発明の範囲外の溶液法である前記溶液にSiC種結晶を接触させた後に前記磁場の印加を止めないで引き続き磁場を印加しつつSiC単結晶を成長させる方法によると、図7Bに示すように、単結晶表面に生じる溶媒の巻き込みの発生面積率が大きく、例えば6

0%以上で、単結晶表面に生じる溶媒の巻き込みの発生を抑制し得ない。

[0023] これに対して、本発明の実施態様の方法によれば、図4～6および図7Aに示すように、種結晶と溶液とが接触する着液位置のばらつきが小さく成長結晶拡大角が定まってい且つ成長結晶表面の溶媒の巻き込み発生面積率が小さく、例えば着液位置の σ が0.25mm以下、成長結晶拡大角の σ が3°以下、特に2.5°以下であって、成長結晶表面の溶媒の巻き込み発生面積率が10%以下、特に7%以下である。

[0024] このように本発明の方法によって、前記接触がされた後、好ましくは1分間以内、さらに好ましくは30秒間以内に前記磁場の印加を止めて結晶成長することによって前記のように単結晶表面に生じる溶媒の巻き込みの発生を抑制することができることは予想外の結果であった。

前記の磁場の印加は、単結晶表面に生じる溶媒の巻き込みの発生面積率を可能な限り少なくするために接触後、直ちに止めることが望ましい。しかし、接触する前に磁場の印加を止めることを避け、一方で前記磁場を印加しそして止める制御を、例えば前記溶液とSiC種結晶との接触によって生じる電気的信号に基いて行う場合、接触後一定時間、例えば1分間以内、特に30秒間以内に行うことが实际的である。

[0025] 本発明においてSiC単結晶を成長させるための原料溶液としては、SiとCとを必須成分とする任意の溶液を挙げることができ、例えば、成長結晶の品質の観点から、原料溶液として前記成分にさらにTiおよび／又はCrを含むものが挙げられる。

[0026] 前記の原料溶液の温度は、例えば1800～2100℃の範囲、その中でも1800～2050℃、特に1850～2050℃程度であり得る。

前記の原料溶液の温度の制御は、例えば高周波誘導加熱によって加熱し、例えば放射温度計による原料溶液面の温度観察および／又は炭素棒内側に設置した熱電対、例えばW-Re（タングステン／レニウム）熱電対を用いて温度測定を行って求められた測定温度に基いて温度制御装置によって行うことができる。

[0027] 本発明の溶液法による S i C 単結晶の製造方法において、結晶成長条件、例えば黒鉛坩堝の形状、加熱方法、加熱時間、支持棒の降下および上昇速度、昇温速度および冷却速度については溶液法における従来公知の条件の中から最適条件を適宜選択することによって行い得る。

例えば、高周波誘導加熱による加熱時間（原料の仕込みから S i C 飽和濃度に達するまでの凡その時間）としては坩堝の大きさにもよるが 1 ～ 2 0 時間程度の範囲、例えば 5 ～ 1 5 時間程度で、雰囲気としては希ガス、例えば H e 、 N e 、 A r などの不活性ガスや前記不活性ガスと N₂ やメタンガスとの混合ガスが挙げられる。

[0028] 前記の本発明における溶液法による S i C 単結晶の製造方法によって、高温で長時間、例えば 5 時間以上、種結晶と溶液とが接触する着液位置のばらつきが小さく成長結晶拡大角が定まり、好適には着液位置の σ が 0. 2 5 m m 以下、成長結晶の縦断面での結晶成長拡大角の σ が 3° 以下で、且つ成長結晶表面の溶媒の巻き込み発生面積率が小さく、好適には 1 0 % 以下で、単結晶表面に生じる溶媒の巻き込みの発生を抑制し得て、再現性良く高品質の S i C 単結晶を得ることができる。

実施例

[0029] 以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

以下の各例において、S i C 単結晶の成長は図 1 に概略模式図を示す溶液法による S i C 単結晶の製造装置（ポンベ、配管、ガス出口、ガス入口、圧力計、真空ポンプは図示せず）を用いて行った。

[0030] 以下の各例において、S i C 単結晶成長の評価は以下の項目について以下の測定法により行った。

着液位置：坩堝底からの距離

黒鉛支持棒と坩堝に一定電圧を付加しておいて、種結晶が溶液に着液したとき
きに電流で検知

結晶拡大角：結晶をダイヤモンドカッターで切断し、縦断面を撮影した写

真を目視観察して評価

結晶表面の溶媒の巻き込み：結晶表面の光学顕微鏡写真により評価

[0031] 実施例 1

黒鉛坩堝に Si 次いで Cr および Ni を同時に加えて溶媒：Si - 40 at % Cr - 5 at % Ni (Si に対する割合を at % で表示) を調製し、種結晶の SiC (000-1、C 面) を黒鉛支持棒の先端に固定し、高周波による黒鉛坩堝誘導加熱方式により設定温度：2000℃に維持した後、黒鉛坩堝から C が溶解して SiC 飽和濃度に達したら、黒鉛支持棒を回転させながら降下させ、2 分間、0.15 T の磁場 (下向き) を印加した後、種結晶を着液させ、着液位置の測定を行った。そして、着液後 30 秒後に磁場の印加をストップさせ、成長時間 5 ~ 20 時間で結晶成長させた。

この結晶成長によって、図 2 に示すようにメニスカスが形成された。

前記の一連の工程を合計回数 12 回行って、着液位置の平均値と $n = 12$ での σ (mm) を求めた。また、成長結晶の拡大角を 4 サンプルで測定して、拡大角の $n = 4$ での σ (°) を求めた。

評価結果を他の結果とまとめて図 4 ~ 6 に示す。

[0032] 比較例 1

磁場を印加しなかった他は実施例 1 と同様にして、結晶成長させた。

この結晶成長によって、図 2 に示すようにメニスカスが形成された。

前記の一連の工程を合計回数 14 回行って、着液位置の平均値と $n = 14$ での σ (mm) を求めた。また、成長結晶の拡大角を 7 サンプルで測定して、拡大角の $n = 7$ での σ (°) を求めた。

評価結果を他の結果とまとめて図 4 ~ 6 に示す。

[0033] 実施例 2

実施例 1 と同じ条件で、設定温度：2000℃、黒鉛支持棒を回転させながら降下させ、2 分間、0.15 T の磁場 (下向き) を印加した後、種結晶を着液させ、着液後 30 秒後に磁場の印加をストップさせ、成長時間 12 時間で結晶成長させた。

得られた S i C 単結晶表面の光学顕微鏡写真の写しを図 7 A に示す。

写真から、溶媒の巻き込み発生面積率は 6.9 % である。

[0034] 比較例 2

着液後も磁場の印加を止めないで引き続き磁場を印加して結晶成長を行った他は実施例 2 と同様にして、結晶成長させた。

得られた S i C 単結晶表面の光学顕微鏡写真の写しを図 7 B に示す。

写真から、溶媒の巻き込み発生面積率は 64 % である。

[0035] 図 4 ～ 6 と図 7 A と図 7 B との比較から、実施例では着液位置の σ が 0.23 mm で成長結晶の縦断面での拡大角の σ が 2.05° であるのに対して、比較例 1 では着液位置の σ が 1.05 mm で拡大角の σ が 26.8° であった。また、実施例では、成長結晶表面の溶媒の巻き込み発生面積率が 6.9 % であるのに対して、比較例 2 では溶媒の巻き込み発生面積率が 64 % であった。このように本発明によれば、着液位置のばらつきが小さく拡大角が定まっていて、単結晶表面に生じる溶媒の巻き込みの発生が顕著に抑制され得ることが確認された。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明の方法によれば、製造回数毎の S i C 単結晶成長のばらつきおよび単結晶表面に生じる溶媒の巻き込みの発生を抑制して次世代の半導体材料として期待される S i C 単結晶を製造することが可能となる。

符号の説明

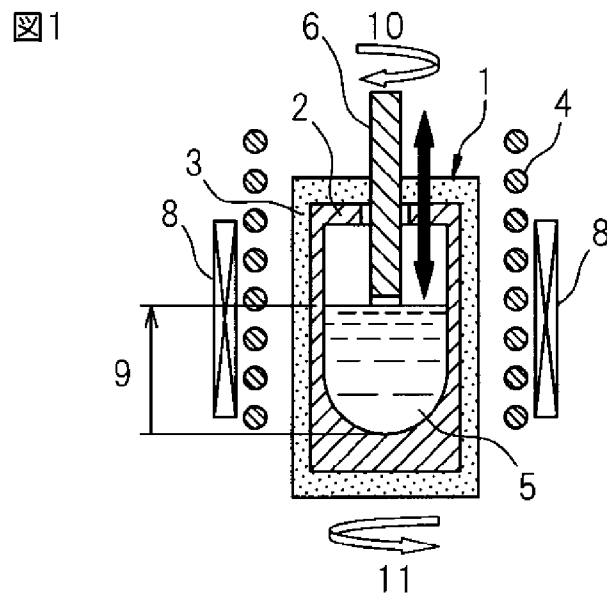
- [0037]
- | | |
|---|------------------------------|
| 1 | 本発明の実施態様に用いられる S i C 単結晶成長装置 |
| 2 | 黒鉛坩堝 |
| 3 | 断熱材 |
| 4 | 高周波加熱コイル |
| 5 | 原料溶液 |
| 6 | 黒鉛製支持棒 |
| 7 | S i C 種結晶 |
| 8 | 磁場コイル |

- 9 着液位置
- 1 0 黒鉛支持棒の回転方向
- 1 1 黒鉛坩堝の回転方向

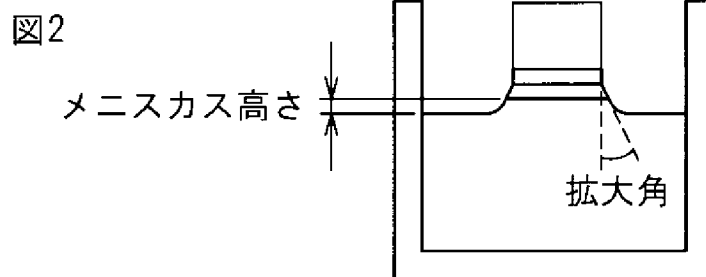
請求の範囲

- [請求項1] 支持棒によって支持されたS i C種結晶を高周波加熱した溶液に接触させてS i C単結晶を成長させるS i C単結晶の製造方法であって、前記溶液に印加された磁場の存在下、前記支持棒を降下させて、前記溶液にS i C種結晶を接触させた後、前記磁場の印加を止めてS i C単結晶を成長させるS i C単結晶の製造方法。
- [請求項2] 前記磁場が、前記溶液にS i C種結晶を接触させるまでの0.5分間以上で10分間以内印加される請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記磁場が、前記接触後1分間以内に印加を止められる請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記磁場の印加を止める制御が前記溶液とS i C種結晶との接触によって生じる電気的信号に基いて行われる請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記磁場の方向が、溶液面から坩堝底部に向う下向きである請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記磁場の強度が0.1T以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記S i C単結晶の成長が、前記溶液にS i C種結晶を接触させた後、支持棒の降下を止めて、支持棒を引き上げながら行われる請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記原料溶液の温度が1800～2100℃の範囲内である請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

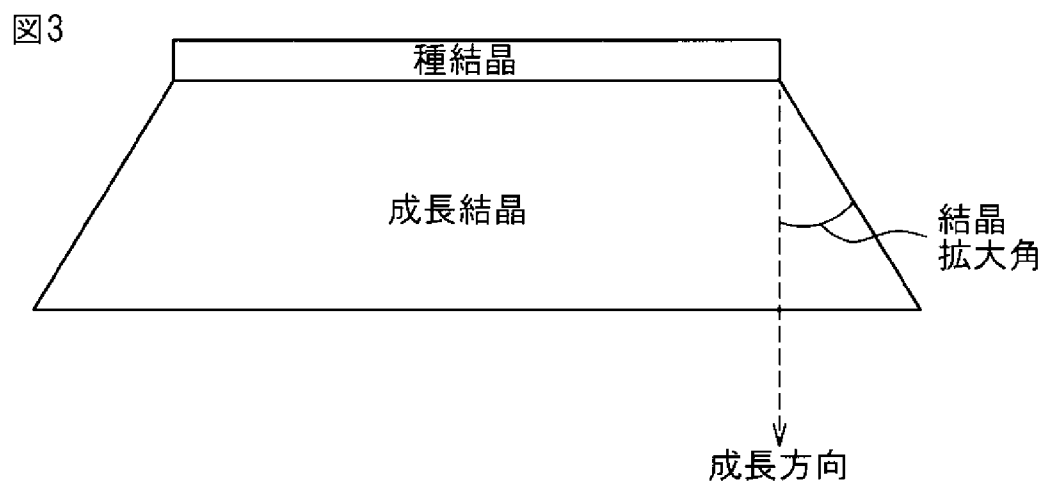
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]

図4

		比較例1	実施例1
		着液時磁場なし	着液時磁場あり (出力:0.15 T)
着液位置 (mm)	平均	37.25	38.04
	σ	1.05 (n = 14)	0.23 (n = 12)

[図5]

図5

比較例1	実施例1
磁場なし (着液位置) (mm)	磁場あり (着液位置) (mm)
37.26	37.93
37.4	37.93
37.78	38.04
37.53	38.16
37.6	37.8
36.8	38.1
38.1	38.3
36.2	37.83
35.9	37.89
38.8	38.587
35.9	37.92
38	37.94
39.4	
38.5	
(n=14)	(n=12)

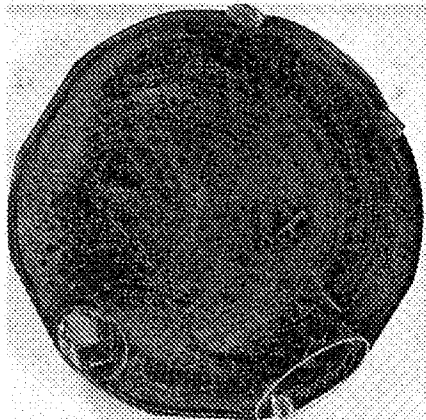
[図6]

図6

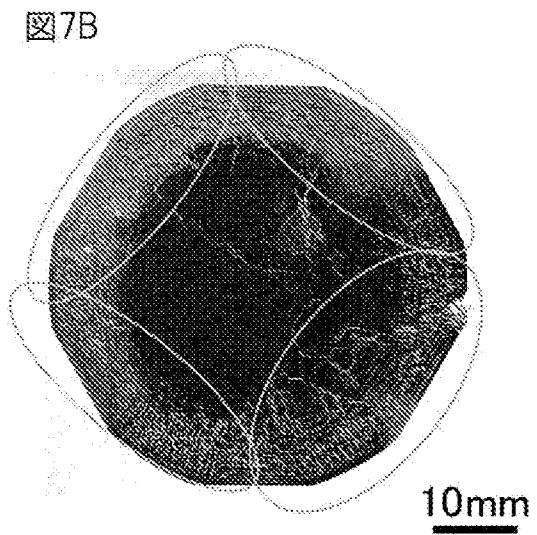
	比較例1	実施例1
	着液時磁場なし	着液時磁場あり (出力:0.15 T)
結晶拡大角 (°) σ	26.8 (n = 7)	2.05 (n = 4)

[図7A]

図7A

10mm

[図7B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C30B29/36(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) C30B29/36		
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.
A	JP 2005-082435 A (Toyota Motor Corp.), 31 March 2005 (31.03.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2012-240854 A (Toyota Motor Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 9-165298 A (Komatsu Electronic Metals Co., Ltd.), 24 June 1997 (24.06.1997), entire text & US 5911823 A	1-8
☒ 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 02 December, 2013 (02.12.13)		Date of mailing of the international search report 17 December, 2013 (17.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080427

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 2007-254200 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text (Family: none)	1-8

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		
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. C30B29/36		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
A	JP 2005-082435 A (トヨタ自動車株式会社) 2005.03.31, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-240854 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.12.10, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-165298 A (コマツ電子金属株式会社) 1997.06.24, 全文 & US 5911823 A	1-8
☒ 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 02.12.2013	国際調査報告の発送日 17.12.2013	
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） 鮎沢 輝万 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2007-254200 A (東芝セラミックス株式会社) 2007.10.04, 全文 (ファミリーなし)	1-8