

(43) 国際公開日
2008年2月14日 (14.02.2008)

PCT

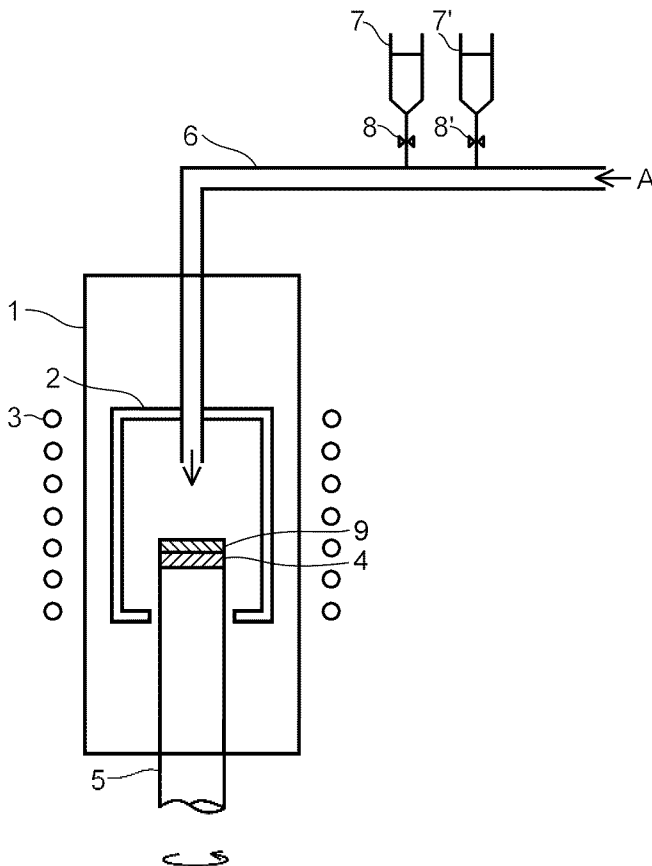
(10) 国際公開番号
WO 2008/018322 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/36 (2006.01) C30B 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064970
- (22) 国際出願日: 2007年7月31日 (31.07.2007)
- (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2006-218101 2006年8月10日 (10.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 碓 真憲 (IKARI, Masanori) [JP/JP]; 〒3790195 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 金庭 徹 (KANENIWA, Toru) [JP/JP]; 〒3790195 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 阿部 孝夫 (ABE, Takao) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 野口 恭弘 (NOGUCHI, Yasuhiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目16番4号 アーバン虎ノ門ビル 野口特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,

/ 続葉有 /

(54) Title: SINGLE-CRYSTAL SILICON CARBIDE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 単結晶炭化珪素及びその製造方法



(57) Abstract: A single-crystal silicon carbide of high quality that through preventing of decomposition and/or etching of seed crystal surface, attains inhibition of defects, such as micropipe, while avoiding the occurrence of dislocation and polycrystal; and a process for producing the same. The process for producing a single-crystal silicon carbide is characterized by including the disposing step of disposing in a crucible a susceptor having a silicon carbide seed crystal fixed thereto and a raw material supply pipe for supplying a raw material for production of single-crystal silicon carbide from outside; the decomposition preventing step of in the stage of raising the temperature of the crucible by outside heating, preventing the decomposition and/or etching of the surface of the silicon carbide seed crystal; and the growing step of further heating the interior of the crucible to a single-crystal growth temperature, maintaining the single-crystal growth temperature, and continuing the feeding of the raw material for production of silicon carbide onto the surface of the silicon carbide seed crystal to thereby attain growth of single-crystal silicon carbide.

(57) 要約: 本発明の解決しようとする課題は、種結晶表面の分解及び／又はエッチングを防止して、転位や多結晶の発生を防止しながら、マイクロパイプ等の欠陥を抑制した高品質な単結晶炭化珪素及びその製造方法を提供することである。本発明の単結晶炭化珪素の製造方法は、炭化珪素種結晶が固定されたサセプタ及び外部から単結晶炭化珪素製造用原料を供給するための原料供給管を坩堝の中に配置する配置工程、該坩堝を外部加熱して昇温する際に該炭化珪素

種結晶表面の分解及び／又はエッチングを防止する分解防止工程、並びに、該坩堝内を単結晶成長温度にまで更に昇温しこの単結晶成

/ 続葉有 /

WO 2008/018322 A1



BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

単結晶炭化珪素及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス用材料やLED用材料として利用される単結晶炭化珪素及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 単結晶炭化珪素は結晶の結合エネルギーが大きく、絶縁破壊電界が大きく、また熱伝導率も大きいため、耐苛酷環境用デバイスやパワーデバイス用の材料として有用である。またその格子定数がGaNの格子定数と近いこと、GaN-LED用の基板材料としても有用である。

[0003] 従来、この単結晶炭化珪素の製造には、黒鉛坩堝内で炭化珪素粉末を昇華させ、黒鉛坩堝内壁に単結晶炭化珪素を再結晶化させるレーリー法や、このレーリー法をベースに原料配置や温度分布を最適化し、再結晶化させる部分に炭化珪素種単結晶を配置してエピタキシャルに再結晶成長させる改良レーリー法、炭化珪素製造原料であるガスソースをキャリアガスによって、加熱された炭化珪素種単結晶上に輸送し結晶表面で化学反応させながらエピタキシャル成長させるCVD法、黒鉛坩堝内で炭化珪素粉末と炭化珪素種単結晶を近接させた状態で炭化珪素粉末を炭化珪素種単結晶上にエピタキシャルに再結晶成長させる昇華近接法などがある。

[0004] ところで現状では、これらの各単結晶炭化珪素製造方法にはいずれも問題があるとされている。レーリー法では、結晶性の良好な単結晶炭化珪素が製造できるものの、自然発生的な核形成をもとに結晶成長するため、形状制御や結晶面制御が困難であり、且つ大口径ウエハが得られないという問題がある。改良レーリー法では、数100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度の高速で大口径の単結晶炭化珪素インゴットを得ることができるものの、螺旋状にエピタキシャル成長するため、結晶内に多数のマイクロパイプが発生するという問題がある。CVD法では、高純度で低欠陥密度の良質な単結晶炭化珪素が製造できるものの、希薄なガスソースでのエピタキシャル成長のため、成長速度が $\sim 10 \mu\text{m}/\text{h}$ 程度と遅く、長尺の単結晶炭化珪素インゴットを得られないという問題が

ある。昇華近接法では、比較的簡単な構成で高純度の炭化珪素エピタキシャル成長が実現できるが、構成上の制約から長尺の単結晶炭化珪素インゴットを得ることは不可能という問題がある。

[0005] 最近、加熱状態で保持されている炭化珪素種単結晶表面に向けて、二酸化ケイ素超微粒子及び炭素超微粒子とを不活性キャリアガスで供給して付着させ、炭化珪素種単結晶上において二酸化ケイ素を炭素により還元することで単結晶炭化珪素を炭化珪素種単結晶上に成長させる方法が開示された(特許文献1参照)。この製造方法では、マイクロパイプ等の欠陥を抑制した高品質な単結晶炭化珪素を高速で得ることができるとされている。

[0006] 特許文献1に開示された単結晶炭化珪素の製造方法は、不活性ガス雰囲気中に加熱状態で保持されている炭化珪素種単結晶があつて、該炭化珪素種単結晶表面に外部から単結晶炭化珪素の製造原料である二酸化ケイ素超微粒子と炭素超微粒子とを供給する構成となっている。この構成の場合、密閉黒鉛坩堝内に単結晶炭化珪素の製造原料である炭化珪素粉末が予め充填してある改良レーリー法などとは異なり、外部から単結晶炭化珪素の製造原料の供給を開始するまでは、炭化珪素種単結晶表面近傍の雰囲気中における炭化珪素の蒸気圧が低い。このため前記炭化珪素種単結晶が加熱状態で保持されると、自己分解及び／又は雰囲気ガスによるエッチングが引き起こされる懸念がある。

もし前記炭化珪素種単結晶の表面が分解及び／又はエッチングによって粗面になると、前記炭化珪素種単結晶表面の微細な形状の違いにより、前記炭化珪素種単結晶表面での過飽和度のバラツキが大きくなり、該表面へのエピタキシャル成長をおこなうと、転位の増大や多結晶化などが生じ、エピタキシャル成長炭化珪素の結晶品質が著しく低下する。そのため、特許文献1に開示された単結晶炭化珪素の製造方法で高品位の単結晶炭化珪素を得るためには、加熱状態で保持されている炭化珪素種単結晶の表面の分解及び／又はエッチングの発生を、何らかの手段で防止または回避する必要がある。

[0007] 特許文献1:特許第3505597号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、種結晶表面の分解及び／又はエッチングを防止して、転位や多結晶の発生を防止しながら、マイクロパイプ等の欠陥を抑制した高品質な単結晶炭化珪素及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題は、以下に記載の手段(1)及び(8)によって解決された。好ましい実施態様である(2)～(7)と共に列記する。

(1)炭化珪素種結晶が固定されたサセプタ及び外部から単結晶炭化珪素製造用原料を供給するための原料供給管を坩堝の中に配置する配置工程、該坩堝を外部加熱して昇温する際に該炭化珪素種結晶表面の分解及び／又はエッチングを防止する分解防止工程、並びに、該坩堝内を単結晶成長温度にまで更に昇温しこの単結晶成長温度を維持して該炭化珪素種結晶表面に炭化珪素製造用原料の供給を継続して単結晶炭化珪素を成長させる成長工程、を含むことを特徴とする単結晶炭化珪素の製造方法、

(2)分解防止工程において、該炭化珪素種結晶表面に炭化珪素製造用原料を供給する(1)に記載の単結晶炭化珪素の製造方法、

(3)該分解防止工程が、該坩堝の表面温度が該炭化珪素種結晶表面の分解及び／又はエッチングが開始する温度に到達する以前から、該炭化珪素種結晶上に該単結晶炭化珪素製造用原料の連続供給を開始する原料予備供給工程である、(1)に記載の単結晶炭化珪素の製造方法、

(4)該坩堝の表面温度が1, 900℃から2, 100℃である時点から原料予備供給工程を開始する、(2)又は(3)に記載の単結晶炭化珪素の製造方法、

(5)該坩堝の表面温度が1, 970℃から2, 100℃である時点から原料予備供給工程を開始する、(2)～(4)いずれか1つに記載の単結晶炭化珪素の製造方法、

(6)分解防止工程において供給する炭化珪素製造用原料が、成長工程において供給する炭化珪素製造用原料と同種である(2)～(5)いずれか1つに記載の単結晶炭化珪素の製造方法、

(7) 分解防止工程及び成長工程において供給する炭化珪素製造用原料が、シリカ粒子及びカーボン粒子であり、シリカ／カーボンの重量比が1.5～5である(2)～(6)いずれか1つに記載の単結晶炭化珪素の製造方法、

(8) (1)～(7)いずれか1つに記載の方法により製造された単結晶炭化珪素。

発明の効果

[0010] 本発明の単結晶炭化珪素製造方法により、転位や多結晶、マイクロパイプ等の欠陥の少ない、結晶性の良好な高品質の単結晶炭化珪素を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]単結晶炭化珪素を製造するために用いる製造装置の一例を示す概念図である。

符号の説明

- [0012] 1 チャンバ
2 円筒坩堝
3 高周波誘導加熱コイル
4 種結晶
5 サセプタ
6 原料供給管
7、7' 原料貯蔵槽
8、8' 調節弁
9 成長層
A 不活性キャリアガス

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明の炭化珪素単結晶の製造方法は、炭化珪素種結晶が固定されたサセプタ及び外部から単結晶炭化珪素製造用原料を供給するための原料供給管を坩堝の中に配置する配置工程、該坩堝を外部加熱して昇温する際に該炭化珪素種結晶表面の分解及び／又はエッチングを防止する分解防止工程、並びに、該坩堝内を単結晶成長温度にまで更に昇温しこの単結晶成長温度を維持して該炭化珪素種結晶

表面に炭化珪素製造用原料の供給を継続して単結晶炭化珪素を成長させる成長工程、を含むことを特徴とする。

以下に本発明を詳細に説明する。

[0014] 本発明による炭化珪素単結晶の製造方法では、まず、坩堝内に炭化珪素種結晶が固定されたサセプタ及び原料供給管を配置する。

本発明で使用する坩堝の形状は特に限定されず、目的とする単結晶炭化珪素のサイズや形状に合わせ適宜選択できる。但し、該坩堝を加熱源として用いるのが好ましく、そのため該坩堝材質は高温加熱源として好適なグラファイト製であることが好ましい。

[0015] 炭化珪素種結晶としては、炭化珪素単結晶が好ましく、又炭化珪素単結晶をウエハの形状で使用することがより好ましい。炭化珪素種結晶、炭化珪素種単結晶、又は炭化珪素種単結晶ウエハを保持するサセプタの形状は特に限定されず、円筒状が例示でき、目的とする炭化珪素種結晶のサイズや形状に合わせ適宜ウエハ以外の形状をも選択できる。但し、当該サセプタの材質は使用温度範囲を考慮してグラファイト製であることが好ましい。

尚、サセプタ上端又は下端の炭化珪素種単結晶を保持する表面の法線方向は、該サセプタの鉛直方向と略平行から最大45° 傾斜まで自由に設定することができる。

[0016] 本発明で使用する炭化珪素種結晶は、炭化珪素単結晶をウエハの形状で使用することが好ましく、種単結晶ウエハの種類、サイズ、形状は特に限定されず、目的とする単結晶炭化珪素の種類、サイズ、形状によって適宜選択できる。例えば改良レーリ一法によって得られた炭化珪素単結晶を必要に応じて前処理した炭化珪素種単結晶ウエハが好適に利用できる。種結晶は、ジャスト基板でもよく、またオフ角基板でもよい。炭化珪素種結晶として、ジャスト面のSi面基板や数度のオフ角を有する(0001)Si面基板が例示できる。

[0017] 単結晶炭化珪素製造用原料を連続供給する原料供給管の形状は特に限定されず、中空の円筒が例示でき、目的とする単結晶炭化珪素のサイズや形状に合わせ適宜その具体的形状を選択できる。但し、当該供給管の材質は使用温度範囲を考慮して

グラファイト製であることが好ましい。

原料供給管は、炭化珪素種単結晶を固定したサセプタに坩堝中で対向させてもよく、直角又は斜めに配置してもよい。

[0018] 上記の配置工程に引き続いて、炭化珪素種結晶表面の分解及び／又はエッチングを防止する分解防止工程、及び、該坩堝内を単結晶成長温度にまで更に昇温しこの単結晶成長温度を維持して該炭化珪素種結晶表面に炭化珪素製造用原料の供給を継続して単結晶炭化珪素を成長させる成長工程を実施する。

分解防止工程において、好ましくは、種結晶の分解及び／又はエッチングが開始する温度以下から炭化珪素種結晶表面に炭化珪素製造用原料を供給する。これを「予備供給」ともいう。

[0019] 以下に単結晶炭化珪素製造用原料について説明する。

本発明に使用する単結晶炭化珪素製造用原料としては、シリカ粒子及びカーボン粒子の混合物又はシリカ粒子及びカーボン粒子からなる2次粒子が好適に利用できる。尚、これらシリカ粒子及びカーボン粒子の種類、粒径、粒子形状等は特に限定されず、例えば火炎加水分解法で得られる高純度シリカ（いぶしシリカ、fumed silica）や、高純度カーボンブラックなどが好適に利用できる。シリカ粒子もカーボン粒子も共に1次粒子径が100nm以下の微粒子が好ましく、40nm以下の微粒子がより好ましく、20nm以下の超微粒子が更に好ましく、5～20nmの超微粒子が特に好ましい。

[0020] 上記シリカ粒子及びカーボン粒子の供給量の比率は特に限定されず、所望の組成比が適宜選択できるが、1.5～5（重量比）の範囲内のシリカ／カーボン比が代表的である。上記シリカ粒子及びカーボン粒子のいずれも2種以上のものを混合して使用してもよい。また上記シリカ粒子及びカーボン粒子は、必要に応じ、前処理を施したり、他の成分を微量添加してもよい。

[0021] 上記シリカ粒子及びカーボン粒子の炭化珪素種単結晶ウエハ上への供給は、予備供給の段階も単結晶成長の段階も、好ましくは途切れることなく連続して供給できる方法であれば特に限定されず、例えば市販のパウダフィーダのように連続して粉体輸送できる装置の使用が挙げられる。但し、当該単結晶炭化珪素製造用原料の供給ライン及び単結晶炭化珪素製造装置内部は酸素混入を防止するため、アルゴン

やヘリウムなどの不活性ガスに置換されたハーメチック構造にしておくことが好ましい。
。

- [0022] 上記のシリカ粒子及びカーボン粒子から実質的になる炭化珪素製造用原料の炭化珪素種単結晶ウエハ表面への供給条件については、これら単結晶炭化珪素製造用原料が炭化珪素種単結晶ウエハ上に混合された状態で供給されればよく、当該単結晶炭化珪素製造用原料を予め混合しておいても、別個に供給して炭化珪素種単結晶ウエハ表面で混合しても良い。成長工程では、炭化珪素製造用原料は成長する炭化珪素単結晶の表面に供給され単結晶炭化珪素が次第に成長して長くなる。
。

また単結晶炭化珪素中にドーピングをおこなう場合は、上記単結晶炭化珪素製造用原料に固体ソースとして混合しても良いし、単結晶炭化珪素製造装置内の雰囲気中にガスソースとして、該ドーピング成分を混合しても良い。成長時に、 N_2 、 $Al(CH_3)_3$ 、 B_2H_6 等をドーピングして、荷電子制御をすることができる。

- [0023] 本発明の単結晶炭化珪素を得るために使用する単結晶炭化珪素製造装置の構成は特に限定されない。すなわちサイズや加熱方法、材質、原料供給方法、雰囲気調整方法、温度制御方法などは、目的とする単結晶炭化珪素のサイズや形状、種類、単結晶炭化珪素製造用原料の種類や量等に応じて適宜選択できる。例えば、温度測定と温度制御にはPID温度制御技術を使用することができる。

- [0024] 単結晶炭化珪素製造温度は特に限定されず、目的とする単結晶炭化珪素のサイズや形状、種類等に応じて適宜設定でき、好ましい製造温度は1,600～2,400℃の範囲であり、この温度は例えば坩堝外側の温度として測定できる。

- [0025] 本発明で目的とする単結晶炭化珪素の種類が、もし1,970℃を超える温度で製造するものである場合は、単結晶炭化珪素製造用原料の炭化珪素種単結晶ウエハ表面への供給を1,970℃から2,100℃の範囲内で開始することが好ましい。この温度範囲での原料予備供給により炭化珪素種結晶表面の分解又はエッチングを効率よく防止することができる。この原料予備供給として、単結晶炭化珪素製造用原料の供給を継続しながら、更に好ましい製造(成長)温度まで坩堝を加熱して、目的とする単結晶炭化珪素を製造することが好ましい。尚、この場合の製造温度とは例えば坩堝

外側の温度を指す。

- [0026] 1, 970℃から2, 100℃の範囲内で炭化珪素種単結晶ウエハ表面の分解又はエッチングを防止するために供給する単結晶炭化珪素製造用原料の供給量と、その後更に好ましい製造温度まで坩堝を加熱させて、目的とする単結晶炭化珪素を製造する際の炭化珪素製造用原料の供給量とは特に限定されず、本発明で使用する炭化珪素種単結晶ウエハの種類、サイズ、形状や、目的とする単結晶炭化珪素のサイズや形状、種類等に応じて適宜設定できる。例えば1, 970℃から2, 100℃の範囲内で炭化珪素種単結晶ウエハ表面の分解及び／又はエッチングを防止するために供給する単結晶炭化珪素製造用原料の供給量と、その後更に好ましい製造温度まで坩堝を加熱させたのちに、目的とする単結晶炭化珪素を製造する際の単結晶炭化珪素製造用原料の供給量とを同じに設定してもよいし、異なる供給量に設定してもよい。

実施例

- [0027] 以下本発明の実施例について説明する。

図1は本発明の単結晶炭化珪素を製造するための装置の一例を示す概念図である。

ここでは、高周波誘導加熱炉を一実施態様として用いている。水冷されたチャンバ1内にカーボン製の円筒坩堝2(直径100mm、高さ150mm)が配置され、前記水冷されたチャンバ1の外側には高周波誘導加熱コイル3を配置してある。前記円筒坩堝2内の下部には、炭化珪素種単結晶ウエハを保持するためのサセプタ5が貫通挿入されている。前記サセプタ5は円筒坩堝2の外側まで伸びており、図示しない回転機構により該サセプタ5の中心軸を回転軸として回転可能である。

- [0028] また前記単結晶炭化珪素製造用原料粒子を供給するための原料供給管6は、サセプタと反対側の円筒坩堝の上部を貫通して外側に伸びており、そのまま前記チャンバの外側にのびている。原料供給管6は、前期高周波誘導加熱炉の外部に配置されており、供給量が独立に調節可能な流量調節弁8、8'をそれぞれ備えた複数の原料貯蔵槽7、7'、及び、流量調節可能な不活性キャリアガスAの供給源(図示せず)に連結している。原料貯蔵槽7及び7'からそれぞれシリカ粒子及びカーボン粒子を

供給し両粒子と一緒にアルゴンガスと共に炭化珪素種結晶表面に供給することができる。

[0029] 予め混合された単結晶炭化珪素製造用原料を使用する場合は一つの原料貯蔵槽7を用い、供給管内部にて混合させる場合には、シリカとカーボン粉をそれぞれ独立に原料貯蔵槽7、7'に充填し、それぞれの貯蔵層からの供給量を調節した上で、不活性キャリアガスAと共に流量調整しながら流すことで、前記円筒坩堝内部に単結晶炭化珪素製造用原料を設定量ずつ連続供給することができる。高周波誘導加熱炉は、図示しない真空排気系及び圧力調節系により圧力制御が可能であり、また図示しない不活性ガス置換機構を備えている。なお、供給された不活性キャリアガスAは、チャンバ1に設けられたダクト(図示せず)から排出される。

[0030] 尚、図1の実施例では原料供給管6の原料供給方向とサセプタ5の種結晶載置面との位置関係が垂直方向に(上下に)対向しているが、本発明の作用が変わらない範囲内で、それぞれ水平方向に対向する関係に配置することも可能である。また、原料供給管6の原料供給方向とサセプタ5の種結晶載置面とを互いに斜めや水平関係に配置することも可能である。

[0031] 図1に示す高周波誘導加熱炉を用いて、以下の条件にて単結晶炭化珪素の製造をおこなった。円筒坩堝内に貫通挿入されている前記サセプタの端面に炭化珪素種単結晶ウエハを固定した。ここで使用した炭化珪素種単結晶ウエハは、レーリー法で製造された単結晶炭化珪素と改良レーリー法で製造された単結晶炭化珪素のいずれかを使用した。またジャスト面、傾斜面、C面、Si面それぞれについて面粗度、面清浄度を所望条件に仕上げたウエハを準備して使用した。

[0032] 単結晶炭化珪素製造用原料であるカーボン(三菱化学(株)製カーボンブラックMA600)とシリカ(日本アエロジル(株)製アエロジル380)とをそれぞれ独立に原料貯蔵槽に充填した。また各々の供給量比はシリカ／カーボン＝1.5～5.0(重量比)に調整した。

高周波誘導加熱炉内部を真空引きした後、不活性ガスで該高周波誘導加熱炉内部を置換した。不活性ガスとしては、高純度アルゴンが好ましく、高純度ヘリウムを使用しても良く、又、Nをドーピングするときには高純度窒素も使用できる。

[0033] 次いで前記高周波誘導加熱コイルにより、前記カーボン製の円筒坩堝の外側の温度が1,900～1,970℃(実施例A)、1,970～2,100℃(実施例B)、又は2,100～2,140℃(比較例C)の範囲となるまで加熱昇温した。この時、目的とする単結晶炭化珪素が3Cタイプの場合は、前記円筒坩堝の外側の温度を1,970℃未満とすることが好ましいが、今回の実施例では6Hタイプのみを製造したため、1,970℃未満での単結晶炭化珪素製造については省略した。次いでそれぞれの実施例の炭化珪素種単結晶ウエハが固定された前記サセプタを0～20rpmの回転速度で回転させた。

[0034] この状態で前記不活性キャリアガス(高純度アルゴン又は高純度ヘリウム)を流速0.5～10l/minの範囲に調整して流し、このキャリアガスと共に前記単結晶炭化珪素製造用原料を、前記供給管内部を通じて、前記円筒坩堝内の対向部に配置された、それぞれの前記炭化珪素種単結晶ウエハ表面上への供給を開始した。この状態で、前記実施例A、B又は比較例Cの円筒坩堝の外側の温度が2,140～2,400℃の範囲となるまで更に加熱昇温した。所望の温度に達した時点で前記それぞれの実施例の円筒坩堝の外側の温度を一定に保ちながら、前記実施例A、B、又は比較例Cの単結晶炭化珪素を所望のサイズ、厚みとなるまで前記単結晶炭化珪素製造用原料の連続供給を継続して、前記それぞれの実施例の単結晶炭化珪素を製造した。

尚、所望の温度は雰囲気圧力や単結晶炭化珪素製造用原料混合比、炭化珪素種単結晶ウエハの種類等により変化するので適宜調節した。

[0035] また、比較例Dとして前記円筒坩堝の外側の温度が2,140～2,400℃の範囲となるまで加熱昇温してからこの温度を一定に保ち、その後炭化珪素種単結晶ウエハが固定された前記サセプタを0～20rpmの回転速度で回転させた状態で前記不活性キャリアガス(高純度アルゴン又は高純度ヘリウム)を流速0.5～10l/minの範囲に調整して流し、前記単結晶炭化珪素製造用原料を、前記原料供給管内部を通じて前記円筒坩堝内の対向部に配置された前記炭化珪素種単結晶ウエハ表面上に連続供給して前記単結晶炭化珪素の製造もおこなった。

[0036] 上記4種類の条件での単結晶炭化珪素製造結果をまとめて表1に示す。実施例、比較例ともにトータル3時間の製造をおこない、厚み1.2mmの単結晶炭化珪素を製

造することができた。但し比較例の場合は炭化珪素種単結晶表面荒れが発生し、その結果製造単結晶炭化珪素の内部に多数の転位やMP(マイクロパイプ)が発生していた。一方の実施例Bでは表面劣化が見られず、転位や多結晶、マイクロパイプ等の欠陥の少ない高品質な単結晶炭化珪素を製造できた。尚、実施例Aの場合は表面劣化は見られなかったものの、原料供給開始温度が低すぎたため3C結晶が炭化珪素種単結晶表面に析出してしまい、高品質な単一6H単結晶にはならず、多形混在多結晶となった。

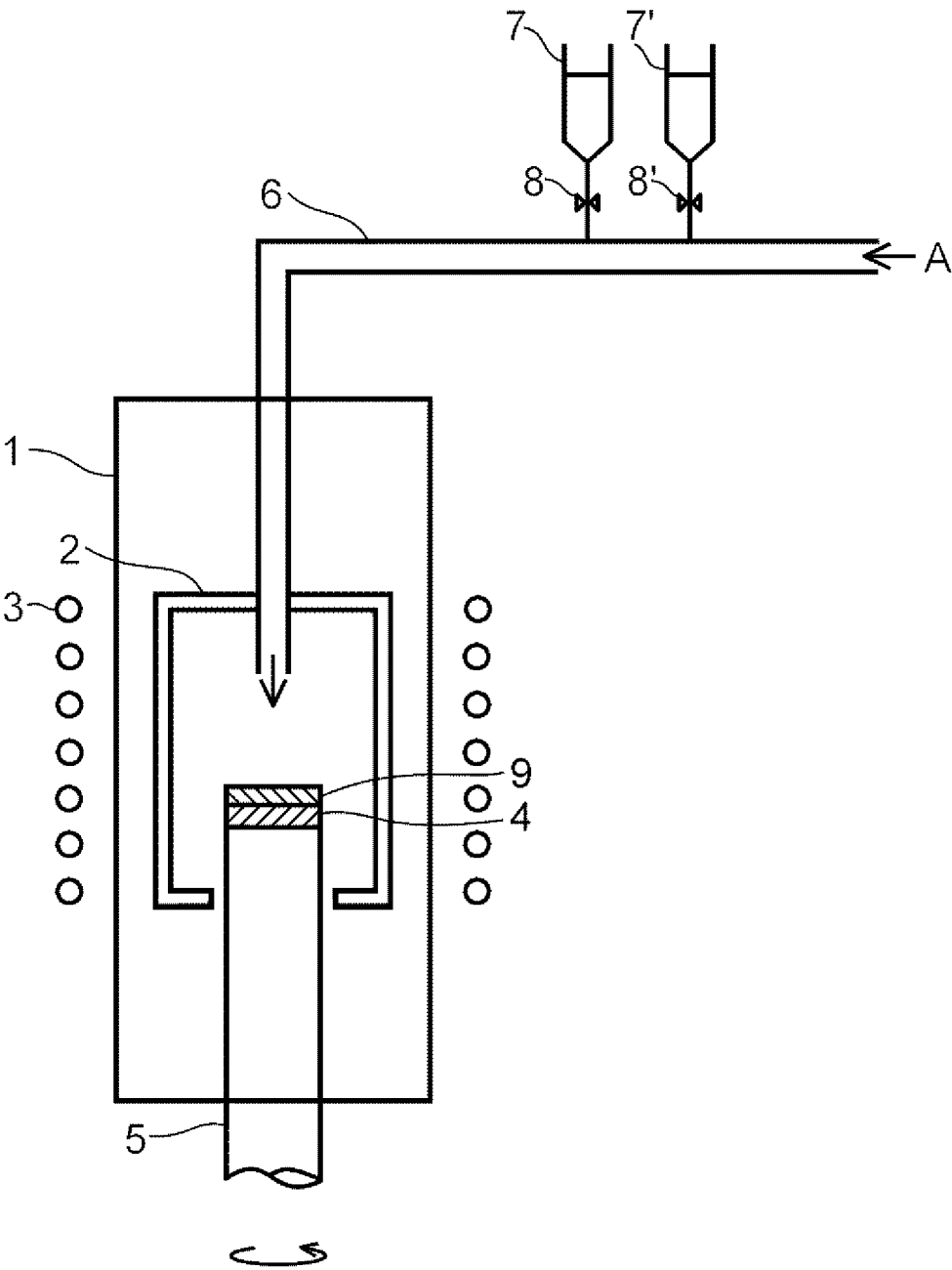
[0037] [表1]

	実施例A	実施例B	比較例C	比較例D
原料供給 開始温度[°C]	1,900～1,970	1,970～2,100	2,100～2,140	2,140～2,400
保持温度[°C]	2,140～2,400	同左	同左	同左
製造時間[h]	3	同左	同左	同左
製造厚み[mm]	1.2	同左	同左	同左
種単結晶 表面形状	表面劣化なし	表面劣化なし	表面荒れ発生	表面荒れ発生
製造単結晶 炭化珪素品質	3C結晶析出 多結晶化	多結晶化せず 転位、MP少	多結晶化 転位、MP多	多結晶化 転位、MP多

請求の範囲

- [1] 炭化珪素種結晶が固定されたサセプタ及び外部から単結晶炭化珪素製造用原料を供給するための原料供給管を坩堝の中に配置する配置工程、
該坩堝を外部加熱して昇温する際に該炭化珪素種結晶表面の分解及び／又はエッチングを防止する分解防止工程、並びに、
該坩堝内を単結晶成長温度にまで更に昇温しこの単結晶成長温度を維持して該炭化珪素種結晶表面に炭化珪素製造用原料の供給を継続して単結晶炭化珪素を成長させる成長工程、を含むことを特徴とする
単結晶炭化珪素の製造方法。
- [2] 分解防止工程において、該炭化珪素種結晶表面に炭化珪素製造用原料を供給する請求項1に記載の単結晶炭化珪素の製造方法。
- [3] 該分解防止工程が、該坩堝の表面温度が該炭化珪素種結晶表面の分解及び／又はエッチングが開始する温度に到達する以前から、該炭化珪素種結晶上に該単結晶炭化珪素製造用原料の連続供給を開始する原料予備供給工程である、請求項1に記載の単結晶炭化珪素の製造方法。
- [4] 該坩堝の表面温度が1, 900℃から2, 100℃である時点から原料予備供給工程を開始する、請求項2又は3に記載の単結晶炭化珪素の製造方法。
- [5] 該坩堝の表面温度が1, 970℃から2, 100℃である時点から原料予備供給工程を開始する、請求項2～4いずれか1つに記載の単結晶炭化珪素の製造方法。
- [6] 分解防止工程において供給する炭化珪素製造用原料が、成長工程において供給する炭化珪素製造用原料と同種である請求項2～5いずれか1つに記載の単結晶炭化珪素の製造方法。
- [7] 分解防止工程及び成長工程において供給する炭化珪素製造用原料が、シリカ粒子及びカーボン粒子であり、シリカ／カーボンの重量比が1. 5～5である請求項2～6いずれか1つに記載の単結晶炭化珪素の製造方法。
- [8] 請求項1～7いずれか1つに記載の方法により製造された単結晶炭化珪素。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/36(2006.01) i, C30B1/10(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)

C30B29/36, C30B1/10

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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	JP 2001-233697 A (Nippon Pillar Packing Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), Claims 1, 2; Par. No. [0021] & US 2002/0020342 A1 Claims 1, 2; Par. No. [0033] & EP 1132505 A2	1-8
A	JP 2004-99414 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims 1 to 4 (Family: none)	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
04 September, 2007 (04.09.07)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2007 (18.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, C30B1/10(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. C30B29/36, C30B1/10

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 0 7年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 7年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 7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 請求の範囲の番号
X	J P 2 0 0 1－2 3 3 6 9 7 A（日本ピラー工業株式会社）2 0 0 1. 0 8. 2 8, 【請求項1】, 【請求項2】, 【0 0 2 1】 & U S 2 0 0 2 / 0 0 2 0 3 4 2 A 1, C l i a m 1, 2, [0 0 3 3] & E P 1 1 3 2 5 0 5 A 2	1－8
A	J P 2 0 0 4－9 9 4 1 4 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2 0 0 4. 0 4. 0 2, 【請求項1】－【請求項4】（ファミリーなし）	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

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 9. 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 8. 0 9. 2 0 0 7

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）

横島 重信

電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 5 5 2