

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6267303号
(P6267303)

(45) 発行日 平成30年1月24日(2018.1.24)

(24) 登録日 平成30年1月5日(2018.1.5)

(51) Int.Cl.	F I
C 3 O B 29/36 (2006.01)	C 3 O B 29/36 A
C 3 O B 19/10 (2006.01)	C 3 O B 19/10
C 3 O B 15/20 (2006.01)	C 3 O B 15/20

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-185984 (P2016-185984)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成28年9月23日(2016.9.23)		京セラ株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-525338 (P2015-525338) の分割	(72) 発明者	堂本 千秋
原出願日	平成27年1月29日(2015.1.29)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(65) 公開番号	特開2017-24985 (P2017-24985A)		京セラ株式会社内
(43) 公開日	平成29年2月2日(2017.2.2)	(72) 発明者	久芳 豊
審査請求日	平成28年9月30日(2016.9.30)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(31) 優先権主張番号	特願2014-14102 (P2014-14102)		京セラ株式会社内
(32) 優先日	平成26年1月29日(2014.1.29)	(72) 発明者	正木 克明
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
		(72) 発明者	林 雄一郎
			京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
			京セラ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化珪素の結晶の製造方法であって、
珪素溶媒に炭素を溶解した溶液および炭化珪素の種結晶を準備する工程と、
前記種結晶を前記溶液に接触させる工程と、
前記溶液の温度を第1温度域まで上げる工程と、
前記溶液の温度を前記第1温度域から第2温度域まで下げながら、前記種結晶を引き上げることによって炭化珪素の結晶を成長させる第1結晶成長工程と、
前記溶液の温度を前記第2温度域から前記第1温度域まで上げる溶液昇温工程と、
前記溶液の温度を前記第1温度域から前記第2温度域まで下げながら、前記種結晶を引き上げる
ことによって炭化珪素の結晶を再び成長させる第2結晶成長工程と、を備え、
前記溶液昇温工程の後に、前記溶液に珪素原料を追加する、結晶の製造方法。

10

【請求項2】

炭化珪素の結晶の製造方法であって、
珪素溶媒に炭素を溶解した溶液および炭化珪素の種結晶を準備する工程と、
前記種結晶を前記溶液に接触させる工程と、
前記溶液の温度を第1温度域まで上げる工程と、
前記溶液の温度を前記第1温度域から第2温度域まで下げながら、前記種結晶を引き上げる
ことによって炭化珪素の結晶を成長させる第1結晶成長工程と、
前記溶液の温度を前記第2温度域から前記第1温度域まで上げる溶液昇温工程と、

20

前記溶液の温度を前記第 1 温度域から前記第 2 温度域まで下げながら、前記種結晶を引き上げることによって炭化珪素の結晶を再び成長させる第 2 結晶成長工程と、を備え、
前記第 1 結晶成長工程の後、前記溶液昇温工程の前に、成長した前記結晶を前記溶液から引き離して前記溶液の温度をさらに低下させる、結晶の製造方法。

【請求項 3】

炭化珪素の結晶の製造方法であって、
珪素溶媒に炭素を溶解した溶液および炭化珪素の種結晶を準備する工程と、
前記種結晶を前記溶液に接触させる工程と、
前記溶液の温度を第 1 温度域まで上げる工程と、
前記溶液の温度を前記第 1 温度域から第 2 温度域まで下げながら、前記種結晶を引き上げる
ことによって炭化珪素の結晶を成長させる第 1 結晶成長工程と、
前記溶液の温度を前記第 2 温度域から前記第 1 温度域まで上げる溶液昇温工程と、
前記溶液の温度を前記第 1 温度域から前記第 2 温度域まで下げながら、前記種結晶を引き
上げることによって炭化珪素の結晶を再び成長させる第 2 結晶成長工程と、を備え、
前記溶液昇温工程は、前記第 1 結晶成長工程および前記第 2 結晶成長工程の後に行うと
ともに、
前記第 2 結晶成長工程の後、前記溶液昇温工程の前に、成長した前記結晶を前記溶液か
ら引き離して前記溶液の温度をさらに低下させる、結晶の製造方法。

【請求項 4】

前記準備する工程において、前記溶液を収容する坩堝をさらに準備し、
前記溶液昇温工程において、前記坩堝は回転している、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載
の結晶の製造方法。

【請求項 5】

前記溶液に追加する前記珪素原料は、粉末状である、請求項 1 に記載の結晶の製造方法
。

【請求項 6】

前記溶液に追加する前記珪素原料は、塊状である、請求項 1 に記載の結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化珪素の結晶の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、炭素 (C) および珪素 (Si) を含む溶液を使用した溶液法によって、炭化
珪素の種結晶の下面に炭化珪素 (SiC) の結晶を成長させることが知られている。例え
ば特開 2010 - 184849 号公報には、溶液法に使用される融液を、結晶を成長させ
る間に一定温度に維持することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2010 - 184849 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このような製造方法では、炭化珪素の結晶の成長時において融液が一定温度に維持され
ていることから、炭化珪素の結晶の成長速度を向上させにくいという問題点があった。

【0005】

本発明は、このような問題点を克服しようとして案出されたものであり、溶液法による
炭化珪素の結晶の成長速度を向上させ、炭化珪素の結晶の生産効率を向上させることを目
的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一実施形態に係る結晶の製造方法は、炭化珪素の結晶の製造方法であって、珪素溶媒に炭素を溶解した溶液および炭化珪素の種結晶を準備する工程と、前記種結晶を前記溶液に接触させる工程と、前記溶液の温度を第1温度域まで上げる工程と、前記溶液の温度を前記第1温度域から第2温度域まで下げながら、前記種結晶を引き上げることによって炭化珪素の結晶を成長させる第1結晶成長工程と、前記溶液の温度を前記第2温度域から前記第1温度域まで上げる溶液昇温工程と、前記溶液の温度を前記第1温度域から前記第2温度域まで下げながら、前記種結晶を引き上げることによって炭化珪素の結晶を再び成長させる第2結晶成長工程と、を備え、前記溶液昇温工程の前に、前記溶液に珪素原料を追加する。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明の一実施形態に係る結晶の製造方法によれば、第1結晶成長工程および第2結晶成長工程において、溶液の温度を下げながら結晶を成長させるため、溶液の過飽和度を大きくして結晶の成長速度を向上させることができる。したがって、結晶の生産効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の一実施形態に係る結晶の製造方法に使用する結晶製造装置の一例の概略を模式的に示す断面図である。

20

【図2】本発明の一実施形態に係る結晶の製造方法における経過時間と溶液の温度との関係の概略を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

< 結晶製造装置 >

以下に、本発明の一実施形態に係る結晶の製造方法に使用する結晶製造装置の一例について図1を参照しつつ、本実施形態を説明する。図1は、結晶製造装置の一例の概略を示している。なお、本発明は本実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更、改良等が可能である。

30

【0010】

結晶製造装置1は、半導体部品等に使用される炭化珪素の結晶2を製造する装置である。結晶製造装置1は、種結晶3の下面に結晶2を成長させることによって結晶2を製造する。結晶製造装置1は、図1に示すように、主に保持部材4および坩堝5を含んでおり、保持部材4には種結晶3が固定され、坩堝5内には溶液6が収容される。結晶製造装置1は、種結晶3の下面を溶液6に接触させて、種結晶3の下面に結晶2を成長させる。

【0011】

結晶2は、製造された後に加工されて例えばウェハになり、このウェハは半導体部品製造プロセスを経て半導体部品の一部となる。結晶2は、種結晶3の下面に成長した炭化珪素の結晶の塊である。結晶2は、断面で見たときに例えば円形状または多角形状の平面形状を有する、板状または柱状に形成される。結晶2は、好ましくは炭化珪素の単結晶からなる。成長させる結晶2の直径または幅は、例えば25mm以上200mm以下に設定され、高さは、例えば30mm以上300mm以下に設定される。

40

【0012】

種結晶3は、結晶製造装置1で成長させる結晶2の種となる。種結晶3は、例えば円形状または多角形状の平面形状を有する平板状に形成されている。種結晶3は、結晶2と同じ材料からなる結晶である。すなわち、本実施形態では、炭化珪素の結晶2を製造するため、炭化珪素の結晶からなる種結晶3を用いる。種結晶3は、単結晶または多結晶からなる。本実施形態では、種結晶3は単結晶からなる。

50

【0013】

種結晶3は、保持部材4の下面に固定されている。種結晶3は、例えば炭素を含んだ接着材（図示せず）によって、保持部材4に固定されている。また、種結晶3は、保持部材4によって、上下方向に移動可能となっている。

【0014】

保持部材4は、種結晶3を保持して、溶液6に対して種結晶3の搬入出を行なう。搬入出とは、具体的には、保持部材4が、種結晶3を溶液6に接触させたり、溶液6から結晶2を遠ざけたりする機能を有することをいう。保持部材4は、図1に示すように、移動装置7の移動機構（図示せず）に固定されている。移動装置7は、移動装置7に固定されている保持部材4を、例えばモータを利用して上下方向に移動させる移動機構を有している。その結果、移動装置7によって保持部材4は上下方向に移動し、種結晶3は保持部材4の移動に伴って上下方向に移動する。

10

【0015】

保持部材4は、例えば柱状に形成されている。保持部材4は、例えば炭素の多結晶体または炭素を焼成した焼成体からなる。保持部材4は、保持部材4の平面形状の中心部を貫通して上下方向に伸びた軸の周囲に回転可能な状態で、移動装置7に固定されていてもよい。すなわち、保持部材4は、自転可能であってもよい。

【0016】

溶液6は、坩堝5の内部に溜められて（収容されて）おり、結晶2を成長させるために結晶2の原料を種結晶3に供給する機能を有する。溶液6は、結晶2と同じ材料を含む。すなわち、結晶2は炭化珪素の結晶であるから、溶液6は炭素と珪素とを含む。本実施形態において、溶液6は、珪素溶媒に炭素を溶質として溶解させたものである。なお、溶液6は、炭素の溶解度を向上させる等の理由から、例えばネオジウム（Nd）、アルミニウム（Al）、タンタル（Ta）、スカンジウム（Sc）、クロム（Cr）、ジルコニウム（Zr）、ニッケル（Ni）またはイットリウム（Y）等の金属材料を添加材として1種類または2種類以上含んでいてもよい。

20

【0017】

坩堝5は、溶液6を収容するものである。また、坩堝5は、結晶2の原料を内部で融解させる容器としての機能を担っている。坩堝5は、炭素を含有した材料で形成されている。具体的には、坩堝5は、例えば黒鉛で形成されている。本実施形態では、坩堝5の中で珪素を融解させて、融解した珪素に坩堝5の一部（炭素）を溶解させることによって、溶液6としている。坩堝5は、溶液6を貯留するために、例えば上面に開口を有する凹状に形成されている。

30

【0018】

本実施形態では、炭化珪素の結晶2を成長させる方法として溶液法を用いている。溶液法では、溶液6を、種結晶3の下面において準安定状態（熱力学的に結晶の析出と溶出とが平衡している安定状態に極めて近い状態）に保ちつつ、種結晶3の温度を下げることで、種結晶3の析出が溶出よりも僅かに進行する条件に制御し、種結晶3の下面に結晶2を成長させている。すなわち、溶液6では、珪素（溶媒）に炭素（溶質）を溶解させており、炭素の溶解度は、溶媒の温度が高くなるほど大きくなる。ここで、加熱して高温になった溶液6が種結晶3への接触で冷えると、溶解した炭素が過飽和状態となって、溶液6が種結晶3の近傍において局所的に準安定状態となる。そして、その溶液6が安定状態（熱力学的に平衡状態）に移行しようとして、種結晶3の下面に炭化珪素の結晶2として析出する。その結果、種結晶3の下面に結晶2が成長していく。

40

【0019】

坩堝5は、坩堝容器8の内部に配されている。坩堝容器8は、坩堝5を保持する機能を担っている。この坩堝容器8と坩堝5との間には、保温材9が配されている。この保温材9は、坩堝5の周囲を囲んでいる。保温材9は、坩堝5からの放熱を抑制し、坩堝5内の温度分布を均一に近付ける。坩堝5は、坩堝5の底面の中心部を貫通して上下方向に伸びた軸の周囲に回転可能な状態で坩堝容器8の内部に配されていてもよい。すなわち、坩堝

50

5 は、自転可能であってもよい。

【0020】

坩堝容器 8 は、チャンバー 10 の内部に配されている。チャンバー 10 は、結晶 2 の成長を行なう空間と外部の雰囲気とを分離するものである。チャンバー 10 を有することによって、結晶 2 に余分な不純物が混じることを低減することができる。チャンバー 10 の内部の雰囲気中は、不活性ガスで満たされている。これによって、チャンバー 10 の内部を外部から遮断することができる。なお、坩堝容器 8 は、チャンバー 10 の底面に支持されていてもよいが、坩堝容器 8 の底面が、この底面からチャンバー 10 の底部を貫通して下方に伸びる支持軸（図示せず）によって支持されていてもよい。

【0021】

チャンバー 10 は、保持部材 4 の通過する通過孔 101 と、チャンバー 10 内にガスを供給するための給気孔 102 と、チャンバー 10 内からガスを排出する排気孔 103 とを有している。そして、結晶製造装置 1 は、チャンバー 10 の内部にガスを供給するガス供給手段（不図示）を有しており、ガス供給手段を介して給気孔 102 からチャンバー 10 内にガスが供給され、排気孔 103 から排出される。

【0022】

チャンバー 10 は、例えば円筒状に形成される。チャンバー 10 は、例えば 150 mm 以上 1000 mm 以下の直径を有する円を底面とし、例えば 500 mm 以上 2000 mm 以下の高さに設定される。チャンバー 10 は、例えばステンレスまたは絶縁性の石英等の材料で形成される。チャンバー 10 内に供給される不活性ガスとしては、例えばアルゴン（Ar）またはヘリウム（He）等が挙げられる。

【0023】

坩堝 5 には、加熱装置 11 によって、熱が加えられる。本実施形態の加熱装置 11 は、コイル 12 および交流電源 13 を含んでおり、例えば電磁波を利用した誘導加熱方式によって坩堝 5 の加熱を行なう。なお、加熱装置 11 は、例えば、カーボン等の発熱抵抗体で生じた熱を伝熱する方式等の他の方式を採用することができる。この伝熱方式の加熱装置を採用する場合は、（坩堝 5 と保温材 9 との間に）発熱抵抗体が配されることになる。

【0024】

コイル 12 は、導体によって形成され、坩堝 5 の周囲を囲んでいる。具体的には、コイル 12 は、坩堝 5 を円筒状に囲むように、チャンバー 10 の周囲に配されている。コイル 12 を有する加熱装置 11 は、コイル 12 による円筒状の加熱領域を有している。なお、本実施形態では、チャンバー 10 の周囲にコイル 12 を配置しているが、コイル 12 はチャンバー 10 の内側に位置していてもよい。

【0025】

交流電源 13 は、コイル 12 に交流電流を流すためのものである。コイル 12 に電流が流れて電場が発生することによって、電場内に位置した坩堝容器 8 に誘導電流が発生する。この誘導電流のジュール熱によって坩堝容器 8 が加熱される。そして、坩堝容器 8 の熱が保温材 9 を介して坩堝 5 へ伝達されることで、坩堝 5 が加熱される。交流電流の周波数を坩堝容器 8 に誘導電流が流れやすいように調整することで、坩堝 5 内の設定温度までの加熱時間を短縮したり、電力効率を向上させたりすることができる。

【0026】

本実施形態では、交流電源 13 および移動装置 7 が制御装置 14 に接続されて制御されている。つまり、結晶製造装置 1 は、制御装置 14 によって、溶液 6 の加熱および温度制御と、種結晶 3 の搬入出とが連動して制御されている。制御装置 14 は、中央演算処理装置およびメモリ等の記憶装置を含んでおり、例えば公知のコンピュータからなる。

【0027】

< 結晶の製造方法 >

以下、本発明の実施形態に係る結晶の製造方法について、図 2 を参照しつつ説明する。なお、図 2 は、本実施形態に係る結晶の製造方法を説明する図であり、具体的には経過時間を横軸にし、温度を縦軸にした場合の結晶製造時の溶液 6 の温度変化の概略を示すグラ

10

20

30

40

50

フである。

【0028】

結晶の製造方法は、主に、準備工程、接触工程、結晶成長開始工程、第1結晶成長工程、溶液昇温工程、第2結晶成長工程および引き離し工程を有する。なお、本発明は本実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更、改良等が可能である。

【0029】

(準備工程)

種結晶3を準備する。種結晶3としては、例えば昇華法または溶液法等によって製造された炭化珪素の結晶の塊を平板状に形成したものをを用いる。本実施形態では、同一の製造工程を経て成長させた結晶2を種結晶3として使用している。その結果、種結晶3と種結晶3の表面に成長する結晶2との組成を近付けることができ、結晶2における組成の違いに起因した転移の発生等を低減することができる。なお、平板状への加工は、例えば機械加工によって炭化珪素の塊を切断することによって行なえばよい。

10

【0030】

種結晶3とともに保持部材4を準備し、保持部材4の下面に種結晶3を固定する。具体的には、保持部材4を準備した後、保持部材4の下面に炭素を含有する接着材を塗布する。次いで、接着材を挟んで保持部材4の下面上に種結晶3を配して、保持部材4の下面に種結晶3を固定する。なお、本実施形態では、種結晶3を保持部材4に固定した後、保持部材4の上端を移動装置7に固定する。移動装置7へは、上述した通り、保持部材4の中心部分を貫通して上下方向に伸びた軸の周囲を保持部材4が回転可能となるように固定する。

20

【0031】

坩堝5と、坩堝5内に收容された、珪素溶媒に炭素を溶解した溶液6とを準備する。具体的には、まず、坩堝5を準備する。次いで、坩堝5内に、珪素の原料となる珪素粒子を入れて、坩堝5を珪素の融点(1420)以上に加熱する。このとき、融解して液化した珪素(溶媒)内に、坩堝5を形成している炭素(溶質)が溶解する。その結果、珪素溶媒に炭素を溶解した溶液6を坩堝5内に準備することができる。なお、溶液6に炭素を含ませるには、予め原料として炭素粒子を加えることによって、珪素粒子を融解させると同時に炭素を溶解させてもよい。

30

【0032】

次に、坩堝5をチャンバー10内に收容する。本実施形態では、坩堝5は、加熱装置11のコイル12に囲まれたチャンバー10内に、坩堝容器8内に保温材9を介して配されて收容される。なお、溶液6の準備は、坩堝5をチャンバー10に收容して、加熱装置11によって坩堝5を加熱することで行なってもよい。また、予め坩堝5を結晶製造装置1の外で加熱して溶液6を形成した後に、坩堝5をチャンバー10内に收容してもよい。また、溶液6を坩堝5以外の他の容器等で形成した後、チャンバー10内に設置された坩堝5に溶液6を注ぎ込んでよい。

【0033】

(接触工程)

種結晶3の下面を溶液6に接触させる。種結晶3は、保持部材4を下方に移動させることで、溶液6に下面を接触させる。なお、本実施形態では、種結晶3を下方へ移動させることで種結晶3を溶液6に接触させているが、坩堝5を上方向へ移動させることで種結晶3の下面を溶液6に接触させてもよい。

40

【0034】

種結晶3は、種結晶3の少なくとも下面が溶液6の液面に接触していればよい。それゆえ、種結晶3を溶液6内に配して、下面とともに種結晶3の側面または上面を溶液6に接触させてもよい。

【0035】

(結晶成長開始工程)

50

溶液 6 の温度を所定の第 1 温度域 T 1 まで上げて、種結晶 3 の下面に炭化珪素の結晶 2 の成長を開始する。第 1 温度域 T 1 は、珪素溶媒が液状である温度範囲に設定される。第 1 温度域 T 1 の温度範囲は、例えば 1700 以上 2100 以下に設定される。

【0036】

溶液 6 の温度を測定する方法としては、例えば熱電対で直接的に測定する方法または放射温度計を用いて間接的に測定する方法を用いることができる。溶液 6 の温度が変動する場合には、溶液 6 の温度として、例えば一定時間において複数回測定した温度を平均して求めた温度を用いることができる。

【0037】

種結晶 3 の溶液 6 への接触は、溶液 6 の温度を第 1 温度域 T 1 まで上げた後に接触させてもよい。溶液 6 の温度を上昇させてから種結晶 3 を接触させることによって、第 1 結晶成長工程の前に種結晶 3 の溶解を低減することができ、結晶 2 の生産効率を向上させることができる。

【0038】

一方で、溶液 6 の温度を第 1 温度域 T 1 まで上げる前に、溶液 6 に種結晶 3 を接触させてもよい。これによれば、例えば種結晶 3 の表面を溶液 6 によって溶解させることができ、種結晶 3 の表面に付着するゴミ等を除去することができる。その結果、種結晶 3 の表面に成長する結晶 2 の品質を向上させることができる。

【0039】

(第 1 結晶成長工程)

溶液 6 に接触した種結晶 3 の下面に、溶液 6 から結晶 2 を成長させる。結晶 2 の成長は、まず、種結晶 3 の下面と種結晶 3 の下面近傍の溶液 6 との間に温度差ができる。そして、種結晶 3 と溶液 6 との温度差によって、溶液 6 中に溶解している炭素が過飽和状態になれば、溶液 6 中の炭素および珪素が炭化珪素の結晶 2 として種結晶 3 の下面に析出し、結晶 2 は成長する。なお、結晶 2 は、少なくとも種結晶 3 の下面に成長していればよいが、種結晶 3 の下面および側面から成長させてもよい。

【0040】

種結晶 3 を引き上げることによって、結晶 2 を板状または柱状に成長させることができる。このとき、結晶 2 の平面方向および下方への成長速度を調整しながら種結晶 3 を上方に少しずつ引き上げることによって、一定の幅または径を保った状態で結晶 2 を成長させることができる。種結晶 3 の引上げの速度は、例えば 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上 2000 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以下に設定することができる。なお、第 1 結晶成長工程において、結晶 2 の成長時間は、例えば 10 時間以上 150 時間以下に設定される。

【0041】

種結晶 3 の引上げは、図 2 に示すように、溶液 6 の温度を第 1 温度域 T 1 から所定の第 2 温度域 T 2 まで下げながら行なう。ここで、例えば結晶 2 の成長時において溶液 6 が一定温度に維持されている場合は、溶液 6 中の炭素の過飽和度が大きくなりやすく、結晶 2 の成長速度を向上させにくいという問題点があった。これに対して、本発明では、溶液 6 の温度を下げることによって、溶液 6 中の炭素の過飽和度を大きくすることができる。その結果、溶液 6 から結晶 2 を析出しやすくすることができるため、結晶 2 の成長速度を向上させることができる。したがって、結晶 2 の生産効率を向上させることができる。なお、図 2 においては、第 1 結晶成長工程を「A」とし、第 2 結晶成長工程を「B」とし、溶液昇温工程を「C」として示している。

【0042】

第 2 温度域 T 2 は、第 1 温度域 T 1 よりも低い。また、第 2 温度域 T 2 は、珪素溶媒が液状である温度範囲に設定される。第 2 温度域 T 2 の温度範囲は、例えば 1500 以上 2070 以下に設定される。また、第 1 温度域 T 1 から第 2 温度域 T 2 への溶液 6 の降温幅は、例えば 30 以上 200 以下に設定される。溶液 6 の降温幅を 30 以上にするによって、結晶 2 の成長速度を効果的に向上させることができる。一方で、溶液 6 の降温幅を 200 以下にするによって、結晶 2 の成長条件が大きく変わって結晶 2

10

20

30

40

50

の品質が低下することを低減することができる。

【0043】

溶液6の降温時間は、例えば10時間以上150時間以下に設定される。溶液6の降温時間を10時間以上にすることによって、溶液6の温度を制御しやすくすることができる。一方で、溶液6の降温時間を150時間以下にすることによって、溶液6の炭素の過飽和度が小さくなり過ぎることを低減することができ、結晶2の成長速度の低下を低減することができる。なお、溶液6の温度を低下させるには、例えば坩堝5を加熱している加熱装置11の出力を低下させればよい。

【0044】

溶液6の温度変化の傾きは、経過時間に対して一定であってもよい。言い換えれば、溶液6の温度を単調に低下させてもよい。溶液6の温度を単調に低下させることによって、溶液6の温度を制御しやすくなり、作業効率を向上させることができる。この場合、溶液6の温度変化の速度は、例えば1 / h以上15 / h以下に設定される。溶液6の温度変化の速度を1 / h以上にすることによって、結晶2を成長しやすくなる。また、溶液6の温度変化の速度を15 / h以下にすることによって、結晶2の表面での2次元核の発生を低減することができ、結晶2の品質を維持しやすくなる。

10

【0045】

一方で、溶液6の温度は、経過時間に対して段階的に低下させてもよい。すなわち、第1結晶成長工程中に、温度を一定に保つ工程を少なくとも1回は行なうとよい。これによって、例えば結晶2に取り込まれる不純物の量を温度の変化に合わせて変化させることができる。その結果、例えば、結晶2内に導電層を形成して後の半導体部品の製造効率を向上させたり、または結晶2のウェハへの加工時に切断箇所を目印を形成したりすることができる。

20

【0046】

溶液6の温度は、溶液6の炭素の過飽和度が一定になるように低下させてもよい。その結果、結晶2の品質を保ちやすく、結晶2の品質低下を低減することができる。このとき、温度が高いほど溶液6の炭素の飽和濃度は大きくなり、炭素の過飽和度は小さくなりやすい。また、温度が低いほど溶液6の炭素の飽和濃度は小さくなり、炭素の過飽和度は大きくなりやすい。したがって、溶液6の炭素の過飽和度が一定になるようにするためには、溶液6の降温幅は、第1温度域T1の近くで大きくなり、第2温度域T2に向かうにつれて小さくなる。

30

【0047】

なお、具体的には、無添加の珪素溶媒に炭素を飽和させた溶液6について、例えば2000の溶液6から1低下した際の珪素溶媒に対する炭素の過飽和度は、熱力学的計算から0.00623となる。また、例えば1940の溶液6について、過飽和度を0.00623とするには0.97の温度低下が必要になる。すなわち、過飽和度を一定にするには、第1温度域T1の近くでの溶液6の降温幅は、第2温度域T2の近くでの溶液6の降温幅よりも大きくすることが必要になる。

【0048】

溶液6の温度は、溶液6の炭素の過飽和量が一定になるように低下させてもよい。その結果、結晶2の成長速度を一定に保ちやすく、生産性を維持しやすくなる。このとき、温度が高いほど溶液6の炭素の飽和濃度は大きくなり、溶液6に溶解している炭素の量が大きくなるため、炭素の過飽和量は大きくなりやすい。また、温度が低いほど溶液6の炭素の飽和濃度は小さくなり、溶液6に溶解している炭素の量が小さくなるため、炭素の過飽和量は小さくなりやすい。したがって、溶液6の炭素の過飽和量が一定になるようにするには、溶液6の降温幅は、第1温度域T1の近くで小さくし、第2温度域T2に向かうにつれて大きくすることが必要になる。なお、具体的には、無添加の珪素溶媒に炭素を飽和させた溶液6について、例えば2000の溶液6から1低下した際の珪素溶媒に対する炭素の過飽和量は、熱力学的計算から0.001951となる。また、例えば1940の溶液6について、過飽和度を0.001951とするには1.42の温度低下が必

40

50

要になる。すなわち、過飽和量を一定にするには、第1温度域T1の近くでの溶液6の降温幅は、第2温度域T2の近くでの溶液6の降温幅よりも小さくすることが必要になる。

【0049】

第1結晶成長工程において、種結晶3または成長する結晶2の半分以上は、溶液6の外に位置していてもよい。これにより、種結晶3等の溶液6の外に位置している部分から種結晶3等を放熱させることができ、種結晶3等と溶液6との温度差を大きく確保することができる。その結果、結晶2の成長速度を向上させることができる。

【0050】

第1結晶成長工程において、種結晶3の下面または成長する結晶2の下面と溶液6の液面とが接している状態を維持しつつ結晶2を成長させてもよい。これにより、種結晶3または結晶2と溶液6との温度差を大きく確保しやすくすることができる。

10

【0051】

一方で、第1結晶成長工程において、種結晶3の下面または結晶2の下面を溶液6中に沈めた状態を維持しつつ結晶2を溶液6中で成長させてもよい。前述の通り結晶2を溶液6中で成長させる場合には、結晶2と溶液6との温度差が大きくなり過ぎることを低減し、結晶2が急成長することによる結晶2の品質低下を低減することができる。

【0052】

溶液6の降温は、溶液6の下部の温度が溶液6の上部の温度よりも小さくなるように行なってもよい。すなわち、例えば、溶液6の降温を、坩堝5の底部の温度を坩堝5の壁部の温度よりも下げるようにして行なってもよい。これによって、種結晶3と溶液6との接触部における温度差を大きくすることができ、結晶2の成長速度を向上させることができる。

20

【0053】

なお、坩堝5を加熱装置11のコイル12に対して下方に位置させることによって、坩堝5の底部の温度を坩堝5の壁部の温度よりも小さくすることができる。また、坩堝5と坩堝容器8との間に配された保温部材9の位置を移動させることによって、坩堝5の底部の温度を坩堝5の壁部の温度よりも小さくすることができる。また、保持部材4を冷却して種結晶3から保持部材4へ移動する熱を増加させることによって、溶液6の上部の温度を低減してもよい。また、溶液6よりも温度の低い冷却部材を溶液6に入れることによって溶液6を降温させてもよい。

30

【0054】

一方で、溶液6の降温は、溶液6の上部の温度が溶液6の下部の温度よりも小さくなるように行なってもよい。このようにして溶液6の温度を下げることで、結晶2の成長によって消費される炭素を坩堝5の底部から溶液6に供給しやすくなる。その結果、坩堝5の側部から炭素が供給されることによって坩堝5の開口幅が拡大して溶液6内の対流等の条件が変化することを低減することができる。

【0055】

溶液6の降温は、溶液6内の温度が均一になるように行なってもよい。その結果、溶液6内の熱勾配を小さくすることができるため、溶液6の過飽和度を均一にしやすく、結晶2が平坦に成長しやすくなる。なお、溶液6内の温度が均一とは、本実施形態においては、例えば溶液6内の最大温度と最小温度との差が10未満の状態をいう。また、坩堝5における上方への熱の移動量と下方への熱の移動量を調整することによって、溶液6内の温度分布を均一にしやすくすることができる。なお、例えば保持部材4および支持軸(図示せず)の温度を調整することによって、坩堝5における上方および下方への熱の移動量を調整することができる。

40

【0056】

溶液6の降温は、溶液6内の温度が均一になるように一定時間行なった後、溶液6の下部の温度が溶液6の上部の温度よりも小さくなるように行なってもよい。この場合には、坩堝5の底部が冷えていることから、例えば坩堝5の底部に溶液6中に発生する雑晶を固着させやすくなる。その結果、結晶2に雑晶が取り込まれることを低減することができ、

50

結晶 2 の品質を向上させることができる。

【 0 0 5 7 】

また、第 1 結晶成長工程において結晶 2 を回転させてもよい。結晶 2 を回転させることによって、溶液 6 中に発生する雑晶の結晶 2 への付着を防止することができる。その結果、結晶 2 の品質を向上させることができる。結晶 2 の回転は、例えば 5 0 r p m 以上 1 0 0 0 r p m 以下に設定するとよい。なお、結晶 2 は保持部材 4 を回転させることによって回転させることができる。

【 0 0 5 8 】

また、第 1 結晶成長工程において坩堝 5 を回転させてもよい。坩堝 5 を回転させることによって、坩堝 5 内に溶液 6 に流れを発生させることができ、溶液 6 内の温度分布を小さくすることができる。

10

【 0 0 5 9 】

(溶液昇温工程)

溶液 6 の温度を、図 2 に示すように、第 2 温度域 T 2 から第 1 温度域 T 1 まで上げる。これによって、後述する第 2 結晶成長工程を行なうことが可能になり、結晶 2 を長尺化することができる。

【 0 0 6 0 】

本実施形態では、溶液 6 の温度の昇温は、例えば加熱装置 1 1 の出力を第 1 結晶成長工程の終了時と比較して増加させることによって行なう。また、溶液 6 の昇温時間は、例えば 0 . 5 時間以上 3 時間以下に設定される。溶液昇温工程において溶液 6 の温度変化の速度は、例えば 1 0 / h 以上 6 0 0 / h 以下に設定される。

20

【 0 0 6 1 】

溶液昇温工程は、第 1 結晶成長工程および後述する第 2 結晶成長工程よりも短時間で行なってもよい。すなわち、溶液昇温工程において溶液 6 の温度を第 2 温度域 T 2 から第 1 温度域 T 1 まで上げる時間を、第 1 結晶成長工程および第 2 結晶成長工程において溶液 6 の温度を第 1 温度域 T 1 から第 2 温度域 T 2 まで下げる時間よりも短くしてもよい。その結果、結晶 2 の全体の製造時間を短縮することができ、生産効率を向上させることができる。

【 0 0 6 2 】

第 1 結晶成長工程と溶液昇温工程との間において結晶 2 を溶液 6 から引き離し、後述する第 2 結晶成長工程の前に結晶 2 を溶液 6 に接触させてもよい。このように結晶 2 を溶液 6 から一旦引き離して溶液 6 の温度を上げることによって、成長した結晶 2 の溶液 6 への溶解を低減することができ、結晶 2 の生産効率を向上させることができる。

30

【 0 0 6 3 】

結晶 2 を溶液 6 から引き離すのは、溶液昇温工程の開始後、第 2 結晶成長工程の開始前であってもよい。ここで、第 1 結晶成長工程において、溶液 6 の温度を下げながら結晶 2 を成長させることによって、結晶 2 の成長速度が向上する。このとき、結晶 2 の表面のうち成長しやすい部分が大きく成長して、結晶 2 の表面が粗くなりやすい傾向がある。このような状態で結晶 2 の成長を継続すると、成長した結晶 2 に溝が形成される等の不具合が生じやすくなる。これに対して、結晶 2 を溶液昇温工程の後に溶液 6 から引き離すことによって、結晶 2 の表面を溶液 6 に溶解させることができ、結晶 2 の表面を平坦に近付けることができる。その結果、後の結晶成長において、第 1 結晶成長工程で成長した結晶の表面状態の影響を小さくすることができ、成長した結晶 2 に溝が形成される等の不具合の発生を低減することができる。したがって、結晶 2 の品質を向上させることができる。

40

【 0 0 6 4 】

結晶 2 の溶液 6 への溶解は、成長した結晶 2 の下面を溶液 6 内に沈めた状態で行なってもよい。結晶 2 の下面が溶液 6 内に沈んでいる場合には、結晶 2 の平面方向における放熱を均一にやすく、結晶 2 の下面を平坦に近付けることができる。

【 0 0 6 5 】

一方で、結晶 2 の溶液 6 への溶解は、成長した結晶 2 の下面と溶液 6 の液面とが接して

50

いる状態で行なってもよい。この場合は、結晶2の下面に比較して結晶2の側面が冷えやすくなるため、結晶2の下面の中央部が僅かに凹むように結晶2を溶解させることができる。したがって、例えば結晶2の下面の中央部に溶液6の流れを当てながら結晶2を成長させることによって、中央部の凹みを埋めるように結晶2を平面方向に成長させることができ、結晶2の品質を向上させることができる。

【0066】

結晶2を引き離す場合に、結晶2を種結晶3とともに保持部材4で回転させながら、結晶2を溶液6から離してもよい。これによって、結晶2の表面に溶液6が付着することを低減することができる。その結果、例えば、溶液6が固化することによって結晶2にひびが発生することを低減することができる。

10

【0067】

結晶2を溶液6から引き離した場合に、溶液昇温工程の間に結晶2を溶液6に接触させてもよい。この場合は、結晶2の表面を溶液6に溶解させることができ、結晶2の表面を平坦に近付けることができる。また、溶液昇温工程の間に結晶2を溶液6に接触させることで、例えば結晶2の表面の溶解量を調整することができる。

【0068】

結晶2を溶液6から引き離した場合に、結晶2の下面が溶液6の液面近傍に位置するように結晶2を保持してもよい。その結果、結晶2の下面を溶液6からの輻射熱で温めることが可能になり、結晶2を溶液6から引き離す際に下面に付着する溶液6が固化することを低減することができる。

20

【0069】

溶液昇温工程は、結晶2が溶液6に接触した状態のままで行なってもよい。この場合は、例えば表面状態が著しく悪いときでも溶液6によって結晶2を十分に溶解することができる。また、例えば結晶2を回転させることによって、溶液6を昇温中も攪拌できるため、溶液6内の温度分布を小さくすることができる。結晶2の下面を平坦に近付けることができる。

【0070】

溶液昇温工程において第1温度域T1における溶液6の温度を、結晶成長開始工程時または第1結晶成長工程の第1温度域T1における溶液6の温度以上に上げてよい。ここで、例えば結晶2の成長を長時間行なうと、溶液6中の珪素溶媒の量が少なくなると溶解している炭素量が少なくなり、溶液昇温工程の後の結晶2の成長速度が遅くなりやすい。これに対して、本発明によれば、溶液6の温度を第1結晶成長工程の第1温度域T1における溶液6の温度以上に上げることによって炭素の濃度を上げて、溶液昇温工程の後の結晶2の成長速度を向上させることができる。

30

【0071】

溶液昇温工程において溶液6に珪素原料を追加してもよい。これにより、結晶成長または蒸発等によって消費された珪素を補給ことができ、溶液6の組成を所望の組成に維持しやすくなる。その結果、結晶2の品質を向上させることができる。

【0072】

溶液6に追加する珪素原料は、粉末状であってもよい。粉末状の珪素原料を溶液6に追加することによって、珪素原料が溶けやすくなるため、溶液6の昇温の効率を向上させることができる。

40

【0073】

溶液6に追加する珪素原料は、塊状であってもよい。この場合は、例えば粉末状の珪素に比較して質量が大きいことから、チャンパー10内のガス対流等で舞い上がることを低減することができる。その結果、原料追加の作業を効率的に行なうことができる。

【0074】

溶液6に珪素原料を追加する場合には、珪素原料を追加した後に溶液6の昇温を開始してもよい。これによって、成長開始までに十分な時間を確保することができ、溶液6中の組成を安定させることができる。したがって、後に成長させる結晶2の品質を維持しやす

50

くすることができる。

【0075】

一方で、溶液6に珪素原料を追加する場合に、溶液6を昇温した後に珪素原料を追加してもよい。この場合には、溶液6の温度を下げやすくなり、第2結晶成長工程を開始しやすくなり、結晶2の生産効率を向上させることができる。

【0076】

溶液昇温工程において結晶2または坩堝5、あるいは結晶2および坩堝5を回転させてもよい。これにより、溶液6が坩堝5内で循環するようになることから、結晶2と溶液6との接触部近傍の溶液6も循環することになり、常に温度の高い溶液6を結晶2に供給することができる。したがって、結晶2が温まりやすくなり、結晶2を容易に溶液6に溶解させることができる。

10

【0077】

一方で、溶液昇温工程において、坩堝5を回転させなくてもよい。この場合は、例えば結晶2を回転させる場合とは異なる溶液6の流れを坩堝5内で発生させることができる。その結果、例えば第1結晶成長工程とは異なる溶液6の流れを発生させて、坩堝5内で溶液6を攪拌することができる。

【0078】

溶液6の温度変化の傾きは、経過時間に対して一定であってもよい。言い換えれば、溶液6の温度を単調に上昇させてもよい。溶液6の温度を単調に上昇させることによって、溶液6の温度を制御しやすくなり、作業効率を向上させることができる。この場合の溶液6の温度変化の速度は、例えば50 / h以上500 / h以下に設定される。

20

【0079】

溶液昇温工程において、経過時間に対して溶液6の温度を段階的に上昇させてもよい。すなわち、溶液昇温工程中に温度を一定に保つ工程を少なくとも1回は行なうとよい。また、溶液昇温工程中に結晶2を溶液6から一度引き離す場合には、溶液6の温度を段階的に上昇させた後、溶液6の温度を一定に保ちながら結晶2を溶液6に再度接触させてもよい。これによって、溶液6内の組成を安定させることができるため、結晶2を溶液6に接触させたときの結晶2の溶解量を調整しやすくなる。ことができる。

【0080】

溶液6の昇温は、溶液6の上部の温度が溶液6の下部の温度よりも高くなるように行なってもよい。すなわち、溶液6の昇温を、例えば坩堝5の壁部が坩堝5の底部よりも温度が高くなるようにして行なってもよい。これによって、例えば坩堝5の底部に雑晶を固着させた場合に、坩堝5が溶液6内に溶け出すことによって坩堝5の底部から雑晶が離れて結晶2に取り込まれることを低減することができる。

30

【0081】

(第2結晶成長工程)

溶液昇温工程の後、図2に示すように、溶液6の温度を第1温度域T1から第2温度域T2まで下げながら、種結晶3を引き上げることによって、結晶2を引き続き成長させる。これによって、結晶2を長尺化することができる。

【0082】

第2結晶成長工程において、種結晶3の引上げの速度は、例えば50 μm / h以上2000 μm / h以下に設定することができる。結晶2の成長は、例えば10時間以上150時間以下行なう。溶液6の温度は、例えば1500 以上2100 以下となるように設定される。

40

【0083】

(引き離し工程)

第2結晶成長工程の後、成長させた結晶2を溶液6から引き離し、結晶成長を終了する。

【0084】

本発明は上述の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲におい

50

て種々の変更、改良等が可能である。

【0085】

本発明においては、溶液昇温工程および第2結晶成長工程をそれぞれ複数回繰り返してもよい。ここで、例えば結晶2を長時間させると溶液6の炭素濃度が小さくなるために、成長速度が遅くなりやすい。これに対して、溶液昇温工程および第2結晶成長工程を繰り返すことによって、溶液昇温工程によって溶液6の炭素の過飽和度を上げることで第2結晶成長工程における結晶2の成長速度を維持しやすくすることができる。なお、溶液昇温工程と第2結晶成長工程とは、例えば40回以上100回以下の回数で繰り返される。

【0086】

第2結晶成長工程の時間は、工程を繰り返すにつれて短くしてもよい。例えば結晶2を長時間成長させると、結晶2の厚膜化または長尺化によって結晶2の下面からの放熱が低下して成長速度が遅くなりやすい。これに対して、第2結晶成長工程の時間を次第に短くすることによって、溶液6中の炭素の過飽和度を上げて、結晶2の成長速度を維持しやすくすることができる。

【0087】

繰り返して行なう第2結晶成長工程において、溶液6の降温を坩堝5を降温させて行なう場合には、前の第2結晶成長工程とは坩堝5の異なる部分を降温させてもよい。この場合は、第2結晶成長工程において雑晶が発生するときには雑晶は坩堝5の温度が小さい部分に固着しやすいが、坩堝5の降温部分を変化させることによって、坩堝5の一部分に雑晶が堆積することを抑制することができる。

【0088】

第1結晶成長工程および第2結晶成長工程の後、溶液昇温工程の前に、結晶2を溶液6から引き離して溶液6の温度をさらに低下させてもよい。この場合は、溶液6の不純物濃度を制御することができる。すなわち、例えば不純物として窒素を考慮した場合には、溶液6の温度が低いほど窒素の飽和濃度は高くなり、例えば雰囲気中のガスから溶液6に窒素が溶けやすくなる。そして、溶液6に溶けた窒素は結晶2に取り込まれることになる。それにより、取り込まれた窒素がドーパントとなり、結晶2をn型の半導体にすることができる。

【0089】

溶液昇温工程における溶液6の温度は、工程を繰り返すにつれて高くしてもよい。例えば結晶2を長時間成長させると、結晶2の厚膜化または長尺化によって結晶2の下面からの放熱が低下して成長速度が遅くなりやすい。これに対して、溶液昇温工程における溶液6の温度を次第に高くすることで、溶液6の炭素の飽和濃度を上げて、結晶2の成長速度を維持しやすくすることができる。

【0090】

結晶成長開始工程の前に、溶液6の温度を第1温度域T1に所定の時間維持する溶液温度維持工程をさらに備えてもよい。その結果、第1結晶成長工程を始める前に、溶液6内の組成を安定させやすくなり、結晶2の品質を向上させることができる。

【0091】

また、溶液昇温工程と第2結晶成長工程との間に、溶液温度維持工程を備えてもよい。その結果、第2結晶成長工程を始める前に、溶液6内の組成を安定させやすくなり、結晶2の品質を向上させることができる。

【0092】

溶液昇温工程において、結晶2の成長雰囲気へのガス供給量を増加させてもよい。これによって、結晶製造装置1内に内在する不純物をガスで除去しやすくなり、結晶2内に不純物が取り込まれることを低減することができる。

【0093】

溶液昇温工程において、ガス供給量を増加させた場合は、第2結晶成長工程の開始前にガス供給量を低下させた方がよい。これにより、結晶2の成長中の雰囲気の状態が一定になるため、結晶2の品質を維持しやすくすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

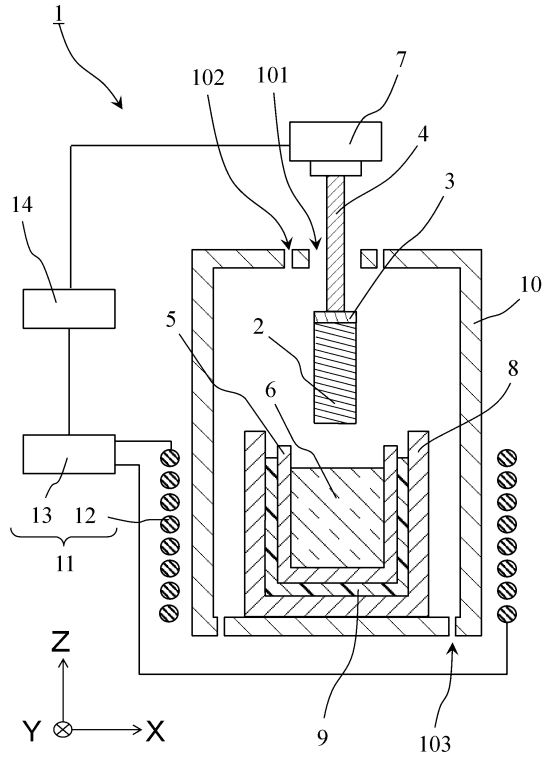
第1結晶成長工程および第2結晶成長工程において、結晶2の成長中の雰囲気中にガスを一定の供給量で供給してもよい。これにより、結晶2の成長中の雰囲気の温度条件等を制御しやすくなる。

【 符号の説明 】

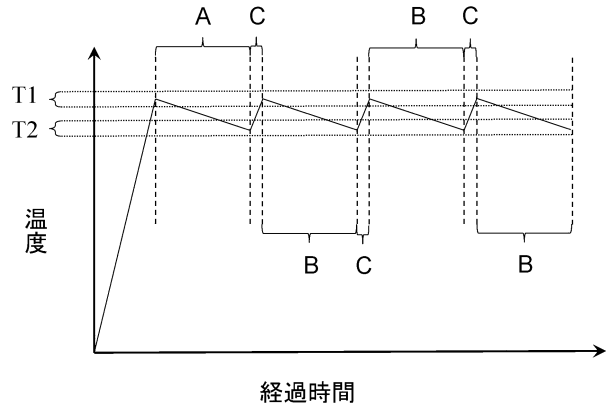
【 0 0 9 5 】

1	結晶製造装置	
2	結晶	
3	種結晶	
4	保持部材	10
5	坩堝	
6	溶液	
7	移動装置	
8	坩堝容器	
9	保温材	
10	チャンバー	
101	通過孔	
102	給気孔	
103	排気孔	
11	加熱装置	20
12	コイル	
13	交流電源	
14	制御装置	
T1	第1温度域	
T2	第2温度域	
A	第1結晶成長工程	
B	第2結晶成長工程	
C	溶液昇温工程	

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 山田 頼通

- (56)参考文献 国際公開第2011/007458(WO, A1)
特開平07-172998(JP, A)
特開2012-162439(JP, A)
国際公開第2013/062130(WO, A1)
特開2009-091222(JP, A)
特開2007-076986(JP, A)
特開2012-111669(JP, A)
特開2004-002173(JP, A)
特表2013-540094(JP, A)
国際公開第2011/040240(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00 - 35/00