

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6272398号
(P6272398)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51) Int. Cl. F I
C 3 O B 29/36 (2006.01) C 3 O B 29/36 A
C 3 O B 19/04 (2006.01) C 3 O B 19/04

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-124063 (P2016-124063)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成28年6月23日 (2016.6.23)		京セラ株式会社
(62) 分割の表示	特願2013-143807 (P2013-143807) の分割		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
原出願日	平成24年10月29日 (2012.10.29)	(72) 発明者	堂本 千秋
(65) 公開番号	特開2016-216353 (P2016-216353A)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成28年12月22日 (2016.12.22)	(72) 発明者	京セラ株式会社内
審査請求日	平成28年7月19日 (2016.7.19)	(72) 発明者	正木 克明
(31) 優先権主張番号	特願2011-237585 (P2011-237585)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(32) 優先日	平成23年10月28日 (2011.10.28)	(72) 発明者	京セラ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	久芳 豊
(31) 優先権主張番号	特願2011-287468 (P2011-287468)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(32) 優先日	平成23年12月28日 (2011.12.28)	(72) 発明者	京セラ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	上山 大輔
			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】

種結晶を溶液に接触させることによって前記溶液の前記種結晶周辺の温度を下げて、前記種結晶に炭化珪素の結晶を製造する製造方法であって、

前記種結晶を引き上げて、前記炭化珪素の結晶を成長させる工程と、

前記結晶の成長の途中段階において、前記溶液の温度を上げる、結晶の製造方法。

【請求項2】

前記溶液の温度を、昇温後に時間経過とともに下げる、請求項1に記載の結晶の製造方法。

【請求項3】

前記溶液の温度を上げる時間は、前記溶液の温度を下げる時間よりも長い、請求項2に記載の結晶の製造方法。

【請求項4】

前記溶液の温度を上げる時間は、前記溶液の温度を下げる時間よりも短い、請求項2に記載の結晶の製造方法。

【請求項5】

前記結晶は、前記結晶の製造中に、上部が前記溶液から露出している、請求項1～4のいずれか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、炭化珪素の結晶を製造する結晶の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在注目されている結晶として、炭素と、珪素の化合物である炭化珪素 (Silicon Carbide; SiC) がある。炭化珪素は、バンドギャップがシリコンと比べて広く、絶縁破壊に至る電界強度が大きい (耐電圧特性がよい) こと、熱伝導性が高いこと、耐熱性が高いこと、耐薬品性に優れること、および耐放射線性に優れることなどの種々の利点から注目を集めている。この炭化珪素の結晶は、例えば、原子力を含む重電、自動車および航空を含む運輸、家電、ならびに宇宙などの分野に応用されようとしている。例えば、特開2000-264790号公報には、炭化珪素の単結晶を溶液成長法で製造することが記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2000 264790号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

炭化珪素からなる結晶の製造を溶液成長法で行なう研究・開発において、高品質の炭化珪素を成長させるために坩堝内に配置された溶液の内部で種結晶に向かうような上昇流を生じさせることが難しかった。本発明は、このような事情に鑑みて案出されたものであり、高品質の炭化珪素を成長させることが可能な結晶の製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の実施形態に係る結晶の製造方法は、種結晶を溶液に接触させ、前記種結晶を引き上げることによって、炭化珪素の結晶を製造する製造方法であって、前記溶液の温度を、時間の経過とともに変化させる。

【発明の効果】

【0006】

本発明の結晶の製造方法によれば、高品質の炭化珪素の結晶を成長させることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の結晶の製造方法に用いる結晶製造装置の一例を示す断面図である。

【図2】図1に示す結晶製造装置において、結晶、接着材および保持部材を含む部分を拡大した断面図である。

【図3】本発明の実施形態に係る結晶の製造方法における、坩堝および種結晶の回転プロフィールを示す図である。

【図4】本発明の実施形態に係る結晶の製造方法における、溶液内の流れを示す模式図であり、図1に示す結晶製造装置の坩堝および種結晶の付近を拡大した断面図である。

40

【図5】本発明の実施形態に係る結晶の製造方法における、溶液内の流れを示す模式図であり、(a)は図1に示す結晶製造装置の坩堝および種結晶の付近を拡大した断面図であり、(b)は坩堝および溶液を上方から平面視したときの平面図である。

【図6】本発明の実施形態に係る結晶の製造方法における、溶液の流れを示す模式図であり、図1に示す結晶製造装置の坩堝および種結晶の付近を拡大した断面図である。

【図7】本発明の結晶の製造方法の変形例における、坩堝および種結晶の回転プロフィールを示す図である。

【図8】本発明の結晶の製造方法の変形例における、溶液内の流れを示す模式図である。

【図9】図8の結晶の製造方法によって成長させる結晶の変化について示す模式図である

50

。

【図10】本発明の結晶の製造方法の変形例における、坩堝および種結晶の回転プロフィールを示す図である。

【図11】本発明の結晶の製造方法の変形例における、坩堝および種結晶の回転プロフィールを示す図である。

【図12】本発明の結晶の製造方法の変形例における、溶液の流れを示す模式図であり、図1に示す結晶製造装置の坩堝、種結晶および整流部材の付近を拡大した断面図である。

【図13】図12に示す結晶製造装置を上方(D3方向)から平面視した平面図である。

【図14】図12に示す結晶製造装置の一部をさらに拡大した図であり、溶液の一部および整流部材を示す拡大断面図である。

10

【図15】本発明の結晶の製造方法の変形例に係る図であり、(a)は溶液および整流部材の付近を拡大した断面図であり、(b)は上方(D3方向)から平面視した平面図である。

【図16】図12に示す結晶の製造方法の変形例を示す図であり、それぞれ整流部材を厚み方向に切断した断面図を示している。

【図17】本発明の結晶の製造方法の変形例における、経過時間および溶液温度のプロファイルを示す図である。

【図18】本発明の結晶の製造方法の変形例における、経過時間および溶液温度のプロファイルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0008】

<結晶製造装置>

本発明の結晶の製造方法に用いる結晶製造装置の例について、図面を参照しつつ説明する。結晶製造装置1は、主に保持部材2、接着材3、種結晶4および溶液5によって構成されている。以下に、図1を参照しつつ、結晶製造装置1の概略を説明する。

【0009】

坩堝6は、坩堝容器7の内部に配置されている。坩堝容器7は、坩堝6を保持する機能を担っている。この坩堝容器7と坩堝6との間には、保温材8が配置されている。この保温材8は、坩堝6の周囲を囲んでいる。保温材8は、坩堝6からの放熱を抑制し、坩堝6の温度を安定して保つことに寄与している。

30

【0010】

坩堝6は、育成する炭化珪素の単結晶の原料を内部で融解させる器としての機能を担っている。本例では、坩堝6の中で、単結晶の原料(炭素および珪素)を融解させて、溶液5として貯留する。本例では、溶液成長法を採用しており、この坩堝6の内部で熱的平衡状態を作り出すことによって結晶の育成を行なう。

【0011】

坩堝6は、回転の開始、回転の加速、回転の減速および回転の停止が可能となっている。坩堝6の回転は、坩堝6のみを回転させてもよいし、坩堝6と保温材8を回転させてもよいし、坩堝6、保温材8および坩堝容器7を回転させてもよい。坩堝6は、D3方向から見たときに、D1方向(時計回り)またはD2方向(反時計回り)に回転するようになっている。坩堝6は、例えば、坩堝6の重心が回転中心となるように回転するようになっている。坩堝6は、例えば500rpm以下の回転数となるように回転させればよい。

40

【0012】

坩堝6には、加熱機構10によって熱が加えられる。本例の加熱機構10は、電磁波によって坩堝6を加熱する電磁加熱方式を採用している。加熱機構10は、コイル11および交流電源12から構成されている。坩堝6は、例えば炭素(黒鉛)によって構成されている。

【0013】

坩堝6の内部には、溶液5が配置されている。溶液5は、溶媒が珪素であり、溶質が炭素である。溶質となる元素の溶解度は、溶媒となる元素の温度が高くなるほど大きくなる。一方で、高温下の溶媒に溶質を溶解させた溶液5を冷却すると、溶解度を超えて溶けて

50

いた溶質が析出する。このような熱的平衡による析出を利用して、本例が採用している溶液成長法では、種結晶4の下面4Bに結晶の育成を行なっている。溶液5の温度は、例えば1300以上2500以下となるように設定することができる。

【0014】

溶液5は、坩堝6内に珪素の原料（例えば、粒子状のもの）および炭素の原料（例えば、粒子状のもの）を入れた後、珪素の原料を加熱することによって当該珪素の原料を溶解して準備される。坩堝6を加熱する温度は、珪素の原料が溶解する温度を用いればよく、例えば1450以上1800以下にすることができる。また、珪素の原料を坩堝6内で溶解した後、炭素の原料を入れて溶液5を準備してもよい。さらに、坩堝6が炭素で構成されている場合には、内部に珪素の原料を入れて溶解し、坩堝6の内壁面を溶解させることによ

10

【0015】

本例では、坩堝6を、次のようにして加熱している。まず、交流電源12を用いてコイル11に電流を流して、保温材8を含む空間に電磁場を発生させる。次に、この電磁場によって、坩堝6に誘導電流が流れる。坩堝6に流れた誘導電流は、電気抵抗によるジュール発熱、およびヒステリシス損失による発熱などの種々の損失によって、熱エネルギーに変換される。つまり、坩堝6は、誘導電流の熱損失によって加熱される。なお、この電磁場によって溶液5自体に誘導電流を流して発熱させてもよい。このように溶液5自体を発熱させる場合は、坩堝6自体を発熱させなくてもよい。

20

【0016】

本例では、加熱機構10として電磁加熱方式を採用しているが、他の方式を用いて加熱してもよい。加熱機構10は、例えば、カーボンなどの発熱抵抗体で生じた熱を伝熱する方式などの他の方式を採用することができる。この伝熱方式を採用する場合は、（坩堝6と保温材8との間に）発熱抵抗体が配置される。

【0017】

種結晶4は、搬送機構13によって溶液5に接触させる。搬送機構13は、種結晶4の下面4Bに成長した結晶を搬出する機能も担っている。搬送機構13は、保持部材2および動力源14などから構成されている。この保持部材2によって、種結晶4および種結晶4の下面4Bに成長した結晶の搬入出が行なわれる。種結晶4は、保持部材2の下端面2Aに取り付けられており、この保持部材2は、動力源14によって上下（D3，D4）方向の移動が

30

制御される。本例では、D4方向が物理空間上の下方向を意味し、D3方向が物理空間上の上方向を意味する。

【0018】

保持部材2は、図2に示すように、下端面2Aに種結晶4が接着材3を介して固定されている。保持部材2は、下端面2Aを有していればよく、下端面2Aは、平面視形状が四角形状などの多角形状、または円形状などの形状をなしている。保持部材2は、立体形状が、例えば棒状、直方体状などをなしている。

【0019】

下端面2Aは、種結晶4の上面4Aよりも大きい面積でもよいし、上面4Aよりも小さい面積でもよい。本例では、下端面2Aが、種結晶4の上面4Aの面積よりも小さくなっている。保持部材2の下端面2Aの面積が、種結晶4の上面4Aの面積以上となっている場合には、種結晶4の上面4A全体を、接着材3を介して固定することができる。そのため、種結晶4が保持部材2から剥離されることをさらに抑制することができる。

40

【0020】

また、保持部材2は、炭素から構成されている。保持部材2は、炭素を主成分とする材料によって構成されていればよい。保持部材2は、例えば炭素の多結晶体または炭素を焼成した焼成体などによって構成されている。

【0021】

保持部材2は、回転の開始、回転の加速、回転の減速および回転の停止が可能となっている。保持部材2が回転および停止されることによって、保持部材2の下端面2Aに固定

50

された種結晶4が回転および停止されることとなる。種結晶4は、D1, D2方向に回転されるようになっている。種結晶4は、例えば、平面視したときの重心が、回転中心付近となるように回転するようになっている。種結晶4は、D3方向から平面視したときに、時計回りまたは反時計回りすることができるようになっている。種結晶4は、時計回りまたは反時計回りに、例えば500rpm以下の回転数となるように回転させればよい。

【0022】

コイル11は、導体によって構成され、坩堝6の周囲を囲むように巻き回されている。交流電源12は、コイル11に交流電流を流すためのものであり、交流電流の周波数が高いものを用いることによって、坩堝6内の設定温度までの加熱時間を短縮することができる。

【0023】

結晶製造装置1では、加熱機構10の交流電源12と、搬送機構13の動力源14とが制御部15に接続されて制御されている。つまり、結晶製造装置1は、制御部15によって、溶液5の加熱および温度制御と、種結晶4の搬入出とが連動して制御されている。制御部15は、中央演算処理装置およびメモリなどの記憶装置を含んで構成されており、例えば公知のコンピュータからなる。

【0024】

<結晶の製造方法>

本発明の実施形態に係る結晶の製造方法について説明する。本実施形態の結晶の製造方法は、種結晶4の下面4Bを溶液5に接触させる工程（接触工程）と、種結晶4を回転させる工程（種結晶回転工程）と、坩堝6を回転させる工程（坩堝回転工程）と、種結晶4の下面4Bが溶液5に接触した状態で、坩堝6の回転を減速した後に種結晶4の回転を減速する工程（坩堝停止工程）とを有する。

【0025】

炭化珪素からなる結晶は、結晶製造装置1によって製造することができる。結晶製造装置1は、主に、坩堝6、坩堝容器7、加熱機構10、搬送機構13および制御部15を有して構成されている。結晶製造装置1では、溶液成長法を用いて結晶の育成を行なうものである。なお、図3は坩堝6および種結晶4の回転の概略を示すものであり、縦軸は回転数（rpm）を、横軸は時間経過を示し、破線は坩堝6の回転数の時間変化を、実線は種結晶4の回転数の時間変化を示している。また、T0～T5は経過時間を示している。

【0026】

（種結晶の下面を溶液に接触させる工程）

保持部材2を下方に下げていくことによって、保持部材2の下端面2Aに固定された種結晶4の下面4Bを溶液5に接触させる。種結晶4は、下面4Bが少なくとも溶液5に接触していればよい。具体的には、種結晶4全体が溶液5に浸されていてもよいし、種結晶4の一部を溶液5に浸されていてもよいし、種結晶4の下面4Bのみが溶液5に接触していてもよい。

【0027】

溶液5に種結晶4の下面4Bを接触させることによって、種結晶4の下面4B付近で溶液5の温度が下がり、熱的な平衡を境に種結晶4の下面4Bに炭化珪素の結晶が析出する。すなわち、熱的平衡による結晶の析出を利用して、種結晶4の下面4Bに結晶の育成を行なっている。

【0028】

種結晶4の下面4Bに結晶が成長し始めた後、保持部材2を徐々に上方へ引き上げていく。保持部材2を上方へ引き上げることによって、種結晶4の下面4Bに成長した炭化珪素の結晶を厚み方向に連続して成長させることができる。その場合でも、種結晶4は、下面4Bが少なくとも溶液5に接触している必要がある。なお、種結晶4の下面4Bに結晶が成長している場合には、その結晶の最下端が溶液5に接触していればよく、ここでいう「種結晶4の下面4B」には、種結晶4の下面4Bに成長した結晶の最下端を含むものである。

【0029】

10

20

30

40

50

(種結晶を回転させる工程)

種結晶4の回転を開始する。種結晶4の回転は、例えば、一定時間で回転数を高くしていき、ある一定の回転数を維持する定常回転状態とする。種結晶4の回転方向は、時計回りまたは反時計回りとなるように設定することができる。本実施形態では、種結晶4を時計回りに回転させており、図3に示すように、T1で回転が定常回転状態となるようになっている。なお、図3において、回転数の正方向を時計回り、回転数の負方向を反時計回りとしている。

【0030】

(坩堝を回転させる工程)

坩堝6の回転を開始する。坩堝6の回転は、例えば、一定時間で回転数を高くしていき、ある一定の回転数を維持する定常回転状態にする。本実施形態では、坩堝6を時計回りに回転させており、図3に示すようにT1で回転が定常回転状態になるようになっている。なお、本実施形態では、種結晶4と坩堝6がT1で同時に定常回転状態となるように設定したが、同時に定常回転状態にならなくてもよい。

【0031】

坩堝6の定常回転状態における回転数は、例えば種結晶4の定常回転状態における回転数よりも低く設定することができる。定常回転状態において、坩堝6の回転数を種結晶4の回転数よりも低くすることによって、例えば坩堝6から溶液5が遠心力によって外へ飛散することを抑制することができる。

【0032】

坩堝6の回転方向は、時計回りまたは反時計回りとなるように設定することができる。坩堝6の回転方向は、例えば種結晶4の回転方向と同じ回転方向になるように設定することができる。坩堝6および種結晶4を同じ回転方向に回転させた場合には、溶液5の液面付近において、種結晶4の回転によって発生する遠心力を強くすることができ、溶液5内で発生する上昇対流を強くすることができる。

【0033】

一方、坩堝6の回転方向を、種結晶4の回転方向とは反対方向になるように設定してもよい。この場合は、溶液5全体が混ざりやすくなるため、溶液5内において炭素または珪素の濃度分布のばらつきを抑制することができる。その結果、下面4Bに成長させる結晶の転位またはマイクロパイプの発生を抑制することができ、結晶の品質を向上させることができる。

【0034】

上述した接触工程、種結晶回転工程および坩堝回転工程は、それぞれいずれの順番で行なってもよい。すなわち、接触工程を種結晶回転工程および坩堝回転工程よりも先に行なった場合には、種結晶4および坩堝6が停止した状態で種結晶4および坩堝6の高さ位置を調整することができる。そのため、溶液5に対する種結晶4の下面4Bの高さ位置を制御しやすくなることことができる。

【0035】

(坩堝の回転を減速する工程)

種結晶4の下面4Bが溶液5に接触した状態で、坩堝6の回転を減速した後に種結晶4の回転を減速する。すなわち、坩堝6の減速は、図3に示すように、種結晶4の回転を減速する前に開始する。坩堝6の減速は、回転数が少しずつ低くなるようにすればよい。坩堝6は、一定時間で特定の回転数だけ低くなるように、一定の割合で減速される。

【0036】

坩堝6を減速する際に、種結晶4は回転していればよい。例えば、坩堝6を減速し、坩堝6の回転が停止した後、種結晶4の回転を停止する。種結晶4の回転の減速は、坩堝6の減速と同様に、一定時間で回転数が少しずつ低くなるようにすればよい。

【0037】

本実施形態では、種結晶4が回転している間に、坩堝6の回転を減速する。坩堝6の回転数を低くしていくことによって、坩堝6内の溶液5内には、図4に示すように、坩堝6

10

20

30

40

50

の底面 6 A から離れて種結晶 4 の下面 4 B に向かうような上昇対流 C 1 を生じやすくすることができる。上昇対流 C 1 が生じやすくなる理由を次に説明する。

【 0 0 3 8 】

坩堝 6 の回転数が低くなると、坩堝 6 の底面 6 A との摩擦によって、底面 6 A 付近に位置する溶液 5 が減速されることとなる。この坩堝 6 の底面 6 A 付近に位置する溶液 5 の減速によって、底面 6 A 付近の対流 C 1 " の流速が坩堝 6 の上方の対流 C 1 ' に対して緩やかになる。このような対流 C 1 ' および対流 C 1 " によって、坩堝 6 の底面中心付近から上方へ流れる上昇対流 C 1 を発生させやすくすることができる。

【 0 0 3 9 】

一方で、種結晶 4 は、溶液 5 に接触した状態で回転している。種結晶 4 が溶液 5 に接触した状態で回転していることから溶液 5 の表面付近に遠心力がかかり、図 5 に示すように、種結晶 4 の回転方向 R 1 と同じ方向に沿って対流 C 2 ' が生じやすくなる。その結果、種結晶 4 の回転によって、坩堝 6 の底面付近から上方へ向う対流 C 2 が発生することとなる。

10

【 0 0 4 0 】

このように種結晶 4 の回転で生じた対流 C 2 が、坩堝 6 の減速で生じた対流 C 1 を増幅させることとなる。その結果、図 6 に示すような、種結晶 4 の下面 4 B に向かう上昇対流 C 3 を生じさせることができる。

【 0 0 4 1 】

種結晶 4 の下面 4 B に向かう上昇対流 C 3 が生じることによって、種結晶 4 の下面 4 B 付近に炭素が供給されやすくなる。そのため、種結晶 4 の下面 4 B に高品質な炭化珪素の結晶を成長させることができる。また、種結晶 4 の下面 4 B 付近に炭素が供給されやすくなることから、下面 4 B 付近には炭素および珪素が豊富な状態となり、結晶の成長速度を向上させることができる。

20

【 0 0 4 2 】

加えて、図 6 に示すように、種結晶 4 の下面 4 B 付近に向かう上昇対流 C 3 が、種結晶 4 の下面 4 B によって方向が変えられて坩堝 6 の内壁面 6 B 方向に流れる対流となる。そのため、種結晶 4 付近の溶液 5 は、底面 6 A 付近の溶液 5 よりも温度が低くなっているが、この対流によって、坩堝 6 の底面 6 A 付近に位置する高い温度の溶液 5 を表面付近に運ぶことができる。その結果、溶液 5 の表面温度が低下することを抑制することができる。

30

【 0 0 4 3 】

また、溶液 5 の表面に雑晶または雑晶の核が発生して浮遊していた場合でも、これらの雑晶を種結晶 4 から遠ざけることができ、種結晶 4 の下面 4 B、側面または上面 4 A に雑晶がくっついたり成長したりすることを抑制することができる。すなわち、図 6 に示すように、溶液 5 内に対流 C 3 を発生させることによって、溶液 5 の温度を均一に近い温度（均熱）にすることができる。

【 0 0 4 4 】

従来の結晶の育成方法では、溶液の輻射および蒸発によって表面付近の温度が下がって過飽和度が高くなるため、溶液の表面付近に雑晶または雑晶の核が発生しやすく、種結晶の周辺に雑晶がくっついたり成長したりしていた。その結果、種結晶の下面に成長させる結晶の品質を向上させることが難しかった。

40

【 0 0 4 5 】

（結晶の製造方法の変形例 1）

坩堝 6 の回転を減速する減速工程において、坩堝 6 の回転を停止してもよい。すなわち、種結晶 4 が回転している状態で、坩堝 6 の回転を減速させて停止する。坩堝 6 の回転は、一定時間で回転数を低くして減速していき、坩堝 6 の回転を完全に停止する。

【 0 0 4 6 】

具体的には、図 3 に示すように、T 2 から T 3 にかけて坩堝 6 の回転数を低くしていき、T 3 で坩堝 6 の回転を停止させる。種結晶 4 は、坩堝 6 が停止した（図 3 の T 3）際に回転していればよい。そのため、種結晶 4 は、坩堝 6 が停止した際に定常回転状態で回転

50

していてもよいし、回転数を低くしていく途中であってもよい。本実施形態では、坩堝6の回転を停止させる際に、種結晶4の回転が定常回転状態となっている。

【0047】

坩堝6の回転の停止は、種結晶4の下面4Bが溶液5に接触した状態で行なわれる。種結晶4Aは、下面4Bが溶液5に接触していればよく、例えば種結晶4全体が溶液5に浸されていてもよい。

【0048】

坩堝6の回転が停止した後、種結晶4の回転も停止される。具体的には、図3に示すように、一定時間(T4からT5)をかけて回転数を徐々に低くしていき、T5で種結晶4が完全に停止する。種結晶4の停止時T5は、坩堝6の停止時T3よりも後に設定される。

10

【0049】

(結晶の製造方法の変形例2)

坩堝回転停止工程の後に、坩堝6を再度回転させる工程(坩堝第2回転工程)を行なってもよい。坩堝第2回転工程を再度行なう場合には、坩堝回転停止工程の後、すぐに行なってもよいし、一定時間経過後行なってもよい。図7に示す例では、坩堝回転停止工程の後、一定時間経過後、再度坩堝6の回転を開始する。「一定時間」とは、坩堝6の回転停止後の溶液5内の対流の状態によって定めればよく、例えば、坩堝6の回転を停止してから対流が止まるまで待って行なえばよい。なお、図7は図3と同じく坩堝6および種結晶4の回転の概略を示すものであり、破線は坩堝6の回転数の時間変化を、実線は種結晶4の回転数の時間変化を示している。

20

【0050】

坩堝第2回転工程において、坩堝6の回転を開始し、坩堝6の回転が加速される際に、底面6A付近の溶液5が、遠心力によって坩堝6の内壁面6B側に流れることとなる。これによって、図8に示すような、坩堝6の内壁面6Bを沿うような対流C4が発生しやすくなる。

【0051】

このように、坩堝回転停止工程の後に坩堝第2回転工程を行なうことによって、種結晶4の下面4Bの端部(D5、D6方向の端部)付近に結晶を成長させやすくすることができる。

30

【0052】

具体的には、減速工程によって、例えば、図9(a)に示すように、種結晶4の下面4Bに、端部(D5、D6方向の端部)付近に対して、中心(D5、D6方向の中心)付近の膜厚が厚くなった結晶4aが成長しやすい。そのため、坩堝回転停止工程の後、坩堝第2回転工程を行なうと、図8に示すような対流C4が発生しやすくなることから、結晶4aの傾斜面4aAに炭素が豊富な対流C4が当たりやすくなる。その結果、結晶4aの傾斜面4aAから結晶が成長しやすくなり、図9(b)に示すように、結晶4aの端部付近の膜厚が厚くなった結晶4bを成長させやすくすることができる。

【0053】

このように、下面4Bの中心付近に結晶が成長しやすい工程と、結晶4aの端部付近に結晶が成長しやすい工程とを組み合わせることによって、種結晶4の下面4Bに成長する結晶の下端面を平坦化することができる。そのため、下面4Bに成長する結晶に、段差などのパンチングの発生を抑制することができ、多形変化または転位の発生を抑えて結晶成長を行なうことができる。その結果、高品質および長尺化が可能な結晶成長を行なうことができる。

40

【0054】

上述では、坩堝回転停止行程の後、坩堝第2回転工程を行なう場合について説明したが、減速工程で坩堝6の回転を停止しないときは、坩堝第2回転工程として、坩堝6が回転している方向に加速すればよい。

【0055】

50

坩堝第2回転工程は、元の回転方向と同じ方向に回転させてもよいし、元の回転方向（坩堝回転工程における坩堝6の回転方向）とは反対の方向に回転させてもよい。この坩堝第2回転工程は、減速工程または坩堝停止工程の後、溶液5内で対流C3が発生している状態で行なってもよいし、対流C3が止まった後で行なってもよい。

【0056】

元の回転方向とは反対の方向に坩堝6を回転させた場合には、溶液5内で対流C3が発生している状態で溶液5内において坩堝6の底面6A付近の対流C1''をさらに遅くさせることができるため、上昇する対流C1を速くすることができる。その結果、結晶の成長速度等をさらに向上させることができる。

【0057】

また、元の回転方向と反対の方向に坩堝6を回転させた場合には、坩堝6内の溶液5に含まれる炭素または珪素を混ざりやすくすることができるため、溶液5内の炭素または珪素の濃度分布を一定に近くすることができ、転位などの少ない結晶を成長させやすくすることができる。なお、種結晶4は、坩堝第2回転工程の間およびその後において、回転させたままでもよいし、一度停止してもよい。

【0058】

坩堝第2回転工程において、例えば、坩堝6の回転を再度開始する際に、坩堝6の回転方向とは反対方向に種結晶4を回転させていてもよい。この場合には、坩堝6の回転を再度開始した際に、溶液5の中心付近の対流C1'に対して、坩堝6の底面6A付近の対流C1''の回転方向が反対になる。これにより、対流C1''が対流C1'よりも速くなるため対流C1が生み出される。一方で、種結晶4が回転していることによって、溶液5の上方では、種結晶4の回転による遠心力で溶液5の上方で外側（坩堝6の内壁面6B方向）へ向かう対流C2が生み出されることになる。

【0059】

以上のことから、坩堝6の回転を再度開始させる際に、種結晶4を回転させていることによって、溶液5内において対流C1および対流C2が組み合わさることとなり、種結晶4の下面4Bに対向する方向に上昇対流C3を発生させることができる。

【0060】

また、坩堝6と種結晶4とが反対方向に回転していることによって、溶液5が混ざりやすくなり、炭素および珪素の濃度分布を向上させることができる。その結果、種結晶4の下面4Bに成長する結晶に転位またはマイクロパイプが発生することを抑制することができる。

【0061】

一方、種結晶4の回転は、坩堝第2回転工程開始の後に停止してもよい。例えば、坩堝6の回転を再度開始した際に、元の回転方向とは反対方向に回転させた場合には、種結晶4の回転方向も坩堝6の回転方向に合わせて変えてもよく、その場合は、種結晶4は一時的に停止することとなる。

【0062】

種結晶4の回転を一時的に停止することによって、種結晶4が定常的に回転している際には混ざりにくかった領域において回転の停止によって流れが変化し、溶液5全体が混ざりやすくなる。そのため、溶液5内において炭素または珪素の濃度分布を一定にすることができる。その結果、種結晶4の下面4Bに成長する結晶の炭素および珪素の濃度分布を向上させることができ、転位またはマイクロパイプの発生を抑制することができる。

【0063】

（結晶の製造方法の変形例3）

坩堝第2回転工程は、坩堝停止工程において坩堝6が定常回転状態から停止状態になるまでにかかった時間よりも短い時間で、坩堝6を停止状態から定常回転状態にしてもよい。すなわち、上昇対流C3が発生している時間よりも短い時間で、図8に示す対流C4を発生させればよい。坩堝6および種結晶4の回転のタイミングを、図10に一例として示す。なお、本変形例は、種結晶4が一定で回転している場合である。なお、図10は図3と同

10

20

30

40

50

じく坩堝 6 および種結晶 4 の回転の概略を示すものであり、破線は坩堝 6 の回転数の時間変化を、実線は種結晶 4 の回転数の時間変化を示している。また、T 0 ~ T 7 は、経過時間を示している。

【 0 0 6 4 】

ここで、「減速工程または坩堝停止工程において坩堝 6 が定常回転状態から停止状態になるまでにかかった時間」としては、図10において、例えば T 2 から T 3 の時間を用いればよい。また、「坩堝 6 を停止状態から定常回転状態にする時間」としては、図10において、例えば T 6 から T 7 の時間を用いればよい。

【 0 0 6 5 】

また、坩堝停止工程において坩堝 6 が停止した後であっても、溶液 5 内の対流 C 3 は継続して発生している。すなわち、坩堝 6 の回転を停止させると同時に、溶液 5 内の対流 C 3 が止まるとは限らない。そのため、「坩堝停止工程において坩堝 6 が定常回転状態から停止状態になるまでにかかった時間」として、溶液 5 の対流の状態に合わせて、例えば T 2 から T 3 ' の時間を用いてもよい。また、「坩堝 6 を停止状態から定常回転状態にする時間」として、溶液 5 の対流の状態に合わせて、例えば T 6 ' から T 7 の時間を用いてもよい。

【 0 0 6 6 】

坩堝第 2 回転工程を行なった場合には、図 8 に示すような対流 C 4 が発生しやすくなる。そのため、通常、厚み方向に対して横（垂直）方向に成長しやすい炭化珪素の結晶が、対流 C 4 によってさらに成長されやすくなる。そのことから、坩堝停止行程において坩堝 6 が定常回転状態から停止状態になるまでにかかった時間よりも短い時間で坩堝第 2 回転工程を行なうことによって、図 9（b）に示すような結晶の平坦化を行なうことができる。

【 0 0 6 7 】

（結晶の製造方法の変形例 4）

坩堝停止工程は、図11に示すように、坩堝回転工程において坩堝 6 の回転が停止した停止状態（T 0）から一定の回転を行なう定常回転状態になるまでにかかった時間（T 0 から T 1）よりも短い時間で、坩堝 6 の回転を一定の回転を行なっている定常回転状態（T 2）から回転が停止した停止状態（T 6）にする。坩堝 6 の回転を短い時間で停止することから、底面 6 A 付近の溶液 5 の流れが対流 C 1 ' に対して急激に減速されることとなり、その結果、溶液 5 内の対流 C 1 の流速を速くすることができる。なお、図11も図 3 と同じく坩堝 6 および種結晶 4 の回転の概略を示すものであり、破線は坩堝 6 の回転数の時間変化を、実線は種結晶 4 の回転数の時間変化を示している。また、T 0 ~ T 9 は、経過時間を示している。

【 0 0 6 8 】

また、坩堝 6 の停止時間（T 2 から T 6）の長さを調節することによって、溶液 5 における、対流 C 1 " の流速の差を調節することができる。その結果、種結晶 4 の下面 4 B に向かう上昇対流 C 3 の流速を調節することができる。

【 0 0 6 9 】

加えて、種結晶 4 の回転数を調節することによって、種結晶 4 の回転による遠心力に起因して発生する溶液 5 の上方の対流 C 2 の流速を調節することができる。これによっても、種結晶 4 の下面 4 B に向かう対流 C 3 の流速を調節することができる。

【 0 0 7 0 】

また、図11に示すように、坩堝 6 の停止時間（T 2 から T 6）において、種結晶 4 の回転を徐々に加速させてもよい。具体的には、坩堝 6 の停止時間（T 2 から T 6）に種結晶 4 の回転数を徐々に高く（T 8 から T 9）していけばよい。このように坩堝 6 の停止時間（T 2 から T 6）に、種結晶 4 の回転を加速させることによって、溶液 5 の上方で発生する対流 C 2 の流速を大きくすることができ、種結晶 4 の下面 4 B に向かう上昇対流 C 3 の流速を大きくすることができる。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

(結晶の製造方法の変形例5)

種結晶4を溶液5に接触させる工程の前に、図12に示すように、坩堝6内部の底面6Aに整流部材16を固定して配置してもよい。

【0072】

整流部材16には、溶液5よりも融点の高い材料を用いることができる。具体的に整流部材16は、例えば坩堝6と同じ材料によって構成することができる。整流部材16を坩堝6と同じ材料で構成した場合には、坩堝6を加工する際に整流部材16を一体的に形成することができ、生産性に優れたものとすることができる。一方、整流部材16としては、溶液5の融点よりも高い材料であればよく、例えば、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムまたは酸化カルシウムなどを用いることができる。

10

【0073】

整流部材16は、坩堝6と一体的に形成してもよいし、坩堝6の底面6Aに後から固定して配置してもよい。坩堝6の底面6Aに後から配置する場合は、整流部材16の位置を容易に変更しやすいため、設計の自由度を高めることができる。

【0074】

整流部材16を底面6Aに固定する方法は、例えば溶液6内でも接着力を維持することが可能な接着材によって固定する方法を用いることができる。接着材としては、溶液5の融点よりも高い材料を含む接着材を用いることができ、例えばカーボン接着材、アルミナまたはジルコニウムなどのセラミック材料を含むセラミック接着材などを用いることができる。このように整流部材16が坩堝6の底面6Aに固定されて配置されることによって、整流部材16は、坩堝6の底面6Aに対して突起状となっている。

20

【0075】

整流部材16は、例えば四角形状などの多角形状、多角錐形状、多角錘台形状、円柱形状、円錐形状または円錐台形状などの立体形状を用いることができる。このような形状の整流部材16の底面が、坩堝6の底面6Aに固定されることとなる。整流部材16の高さは、整流部材16の上端部が種結晶4の下面4Bと離れた位置となるように設定される。整流部材16の底面から上端部までの高さは、坩堝6の底面6Aから溶液5の液表面までの高さに対して、例えば1/2以下の高さとなるように設定することができる。

【0076】

整流部材16は、図13に示すように、底面6Aのうち種結晶4と重なる位置に、底面6Aに対して突起状となるように配置される。整流部材16は、少なくとも一部が種結晶4と重なるように配置されていればよい。このように整流部材16が配置されていることから、図12に示すように、溶液5内において、種結晶4の下面4Bに向かう上昇対流E1を発生しやすくすることができる。これについて、図14を用いつつ、詳細に以下説明する。

30

【0077】

図14に示すように、坩堝6の内壁面6Bを沿う側面對流E2が底面6Aに沿う底面對流E3となり、この底面對流E3が底面6Aの回転中心付近で重なり合う際に、整流部材16が配置されていることによって、底面對流E3が整流部材16の外周を沿って進むようになり、上方向(D3方向)に進みやすくなる。そのため、整流部材16の上方の底面對流E3は、横方向(D5、D6方向)よりも上方向(D3方向)へ進むベクトルが大きくなり、重なり合う際に横方向へ打ち消し合いにくくすることができる。その結果、種結晶4の下面4Bに向かう上昇対流E1を多くすることができ、種結晶4の下面4Bに成長する結晶の成長速度を向上させることができる。

40

【0078】

また、整流部材16が坩堝6と同じ炭素で構成されている場合には、底面對流E3が整流部材16に沿うように流れることから、底面對流E3に炭素が整流部材16から供給されることとなり、種結晶4の下面4Bに向かって流れる上昇対流E1を炭素が豊富な状態とすることができる。その結果、種結晶4の下面4Bに成長する結晶の結晶性を向上することができる。

【0079】

50

一方、整流部材16を、図15に示すように、坩堝6を回転させた時に回転の中心となる回転中心17と重ならないように配置してもよい。回転中心17は、坩堝6を回転させた時の回転軸と同じ意味である。このように整流部材16を配置した場合には、図15に示すように、回転中心17付近からも種結晶4の下面4Bに向かう上昇対流E1'をさらに発生することができるとともに、溶液5を混ぜることができる。なお、図15に示す点線矢印は、坩堝6を回転させた際に発生する上昇対流E1'を模式的に示している。

【0080】

このように溶液5を混ぜることができることから、例えば溶液5内で発生した対流(E1、E2またはE3)によって混ぜられずに滞留している箇所が混ざりやすくなるため、溶液5全体の濃度分布のばらつきを抑制することができる。これによって、種結晶4の下面4Bに成長させる結晶の組成のばらつきを抑制することができる。

10

【0081】

さらに、整流部材16を、図16に示すように、先端に向かうにつれて厚み方向に対して垂直な方向の断面積が小さくなるようにしてもよい。具体的に整流部材16は、図16に示すように、(a)の円錐台形状、(b)の半円形状または(c)の円錐形状を用いることができる。なお、図16は、厚み方向に対して平行な方向に切断したときの断面図を示している。

【0082】

整流部材16を円錐台形状(図16(a))とした場合には、側面が底面に対して鋭角で傾斜していることから底面对流E3を上方へ向かいやすくすることができる。また、整流部材16を半円形状(図16(b))とした場合には、底面对流E3が滑らかに上方へ向かって上方で重なり合いやすくすることができる。さらに、整流部材16を円錐形状(図16(c))とした場合には、底面对流E3が側面を沿って上方に向かった後、先端が細くなっていることから、横方向への移動が少ない状態で重なりあうこととなり、底面对流E3が横方向に打ち消し合うことを抑制することができる。

20

【0083】

このように整流部材16の形状を変化させることによって、底面对流E3同士が横方向にさらに打ち消し合いにくくなるため、上方向に向かう上昇対流E1をさらに大きくすることができる。その結果、種結晶4の下面4Bに成長する結晶の成長速度を高くすることができる。

30

【0084】

(結晶の製造方法の変形例6)

溶液5の温度を、図17に示すように、結晶の育成中に時間の経過とともに変化させてもよい。具体的には、図17に示すように、種結晶4の下面4Bを溶液5に接触させて結晶の成長をさせている際に、一定時間の経過後、溶液5の溶解度を高めるために、溶液5の温度を昇温する。なお、図17は、横軸に経過時間、縦軸に溶液5の温度を示している。

【0085】

昇温した温度Teは、珪素の沸点よりも低い温度に設定すればよい。そのため、昇温温度Teを、例えば、2100以上2300以下に設定することができる。昇温温度Teにするタイミングとしては、昇温温度Teの間隔が、例えば4時間以上10時間以下となるように設定することができる。

40

【0086】

種結晶4の下面4Bに結晶を育成していると、溶液5内に雑晶が大きくなり粒子状となることがあるが、このように成長途中で溶液5の温度を昇温温度Teまで昇温することにより溶液5の溶解度を高めることができ、粒子状となった雑晶を溶かすことができる。これによって粒子状の雑晶が種結晶4の付近に付着されにくくことができ、結果的に長時間に渡って結晶成長をさせることができる。

【0087】

また図17に示した例は、昇温後、時間経過とともに少しずつ温度を下げている場合である。結晶成長させていると、時間経過とともに溶液5内の炭素濃度が低下する。そのため

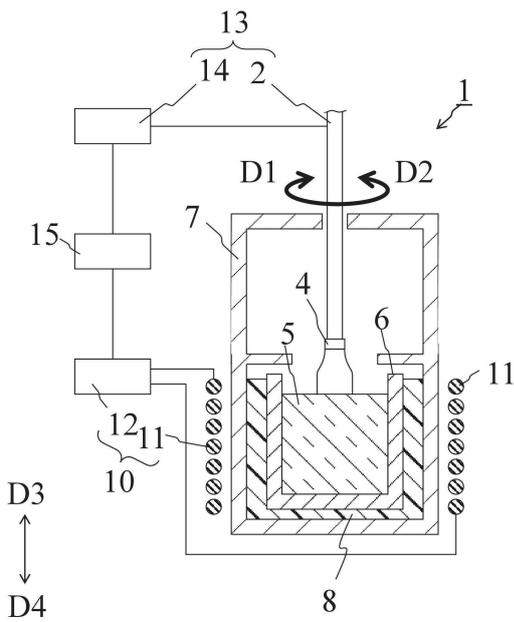
50

、温度を時間経過とともに下げていくことによって、溶液5の溶解度を低くすることができ、結晶の成長速度が下がることを抑制することができる。

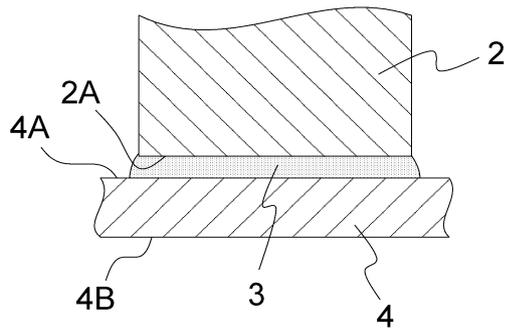
【0088】

一方、図18に示すように、溶液5の溶解度が高くなる昇温温度 T_e まで、時間経過とともに少しずつ昇温していてもよい。このように溶解度が時間経過とともに高くなるようにすることによって、粒子状の雑晶を形成させにくくすることができる。そのため、長時間にわたって結晶成長をさせることができる。なお、図18は、横軸に経過時間、縦軸に溶液5の温度を示している。

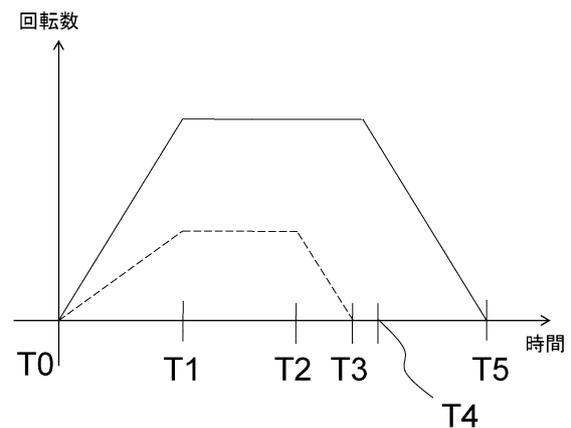
【図1】



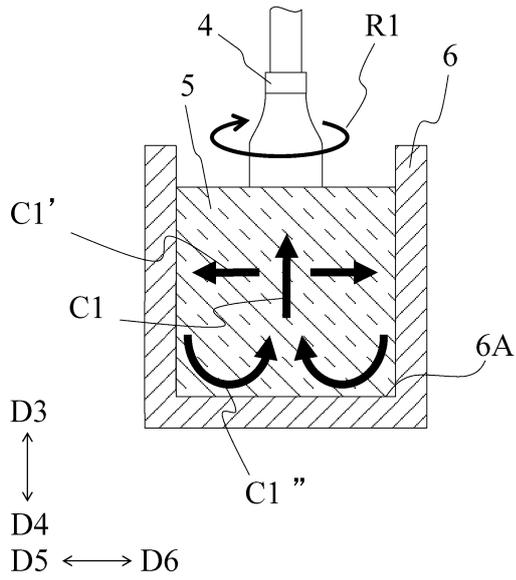
【図2】



【図3】

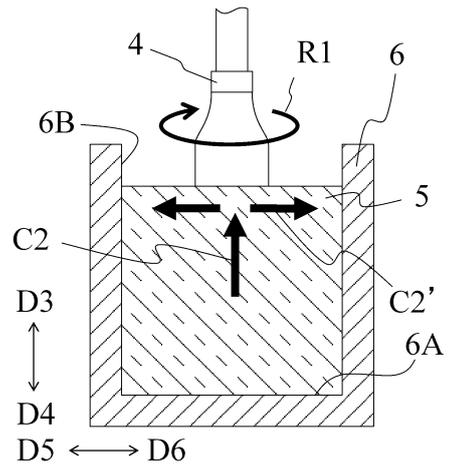


【図4】

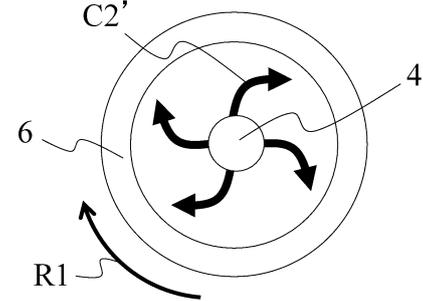


【図5】

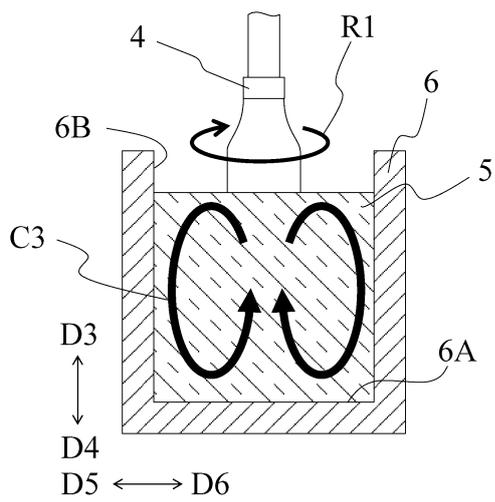
(a)



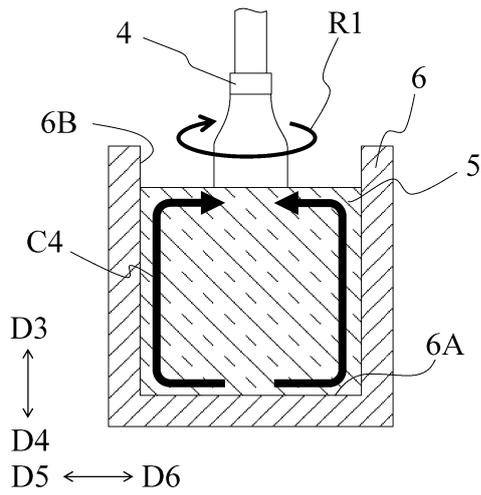
(b)



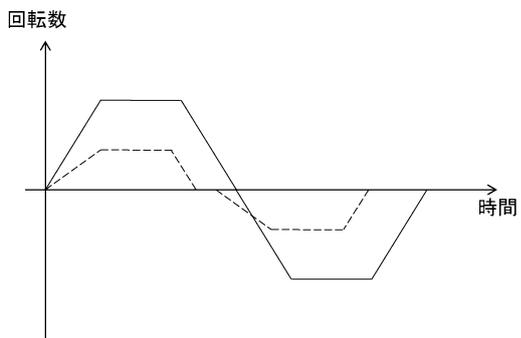
【図6】



【図8】

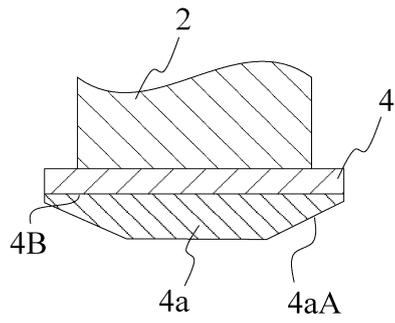


【図7】



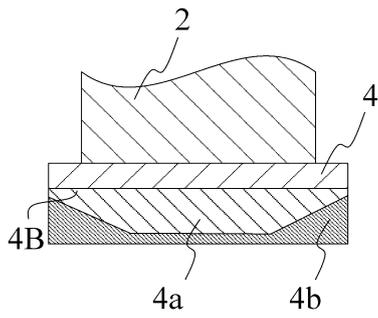
【図9】

(a)

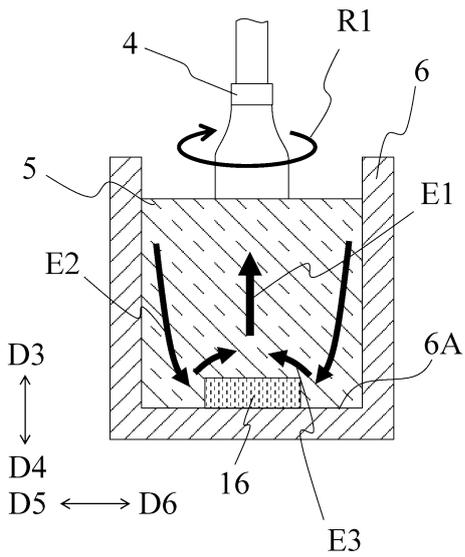


D5 ↔ D6

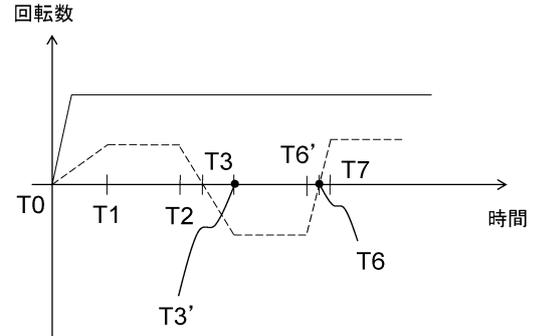
(b)



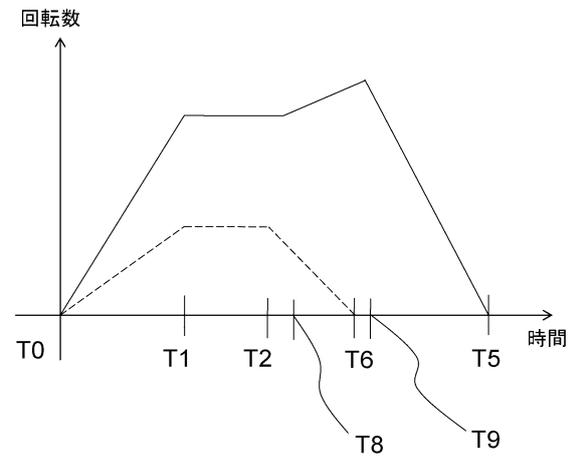
【図12】



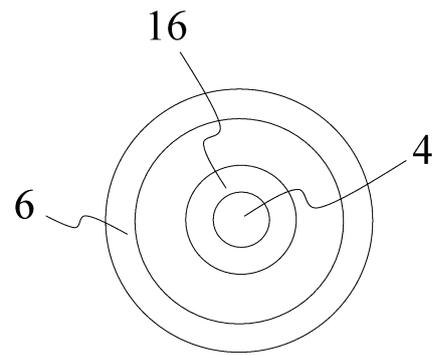
【図10】



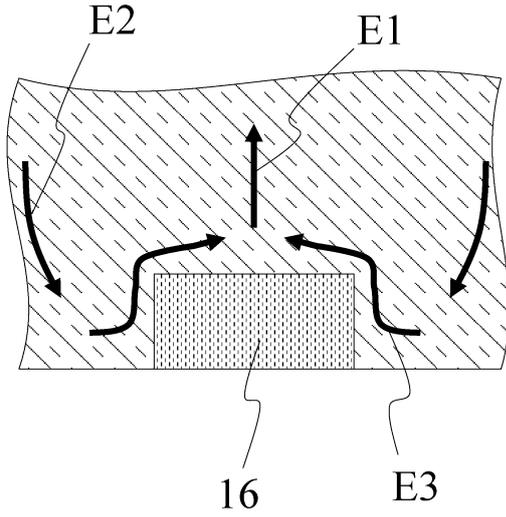
【図11】



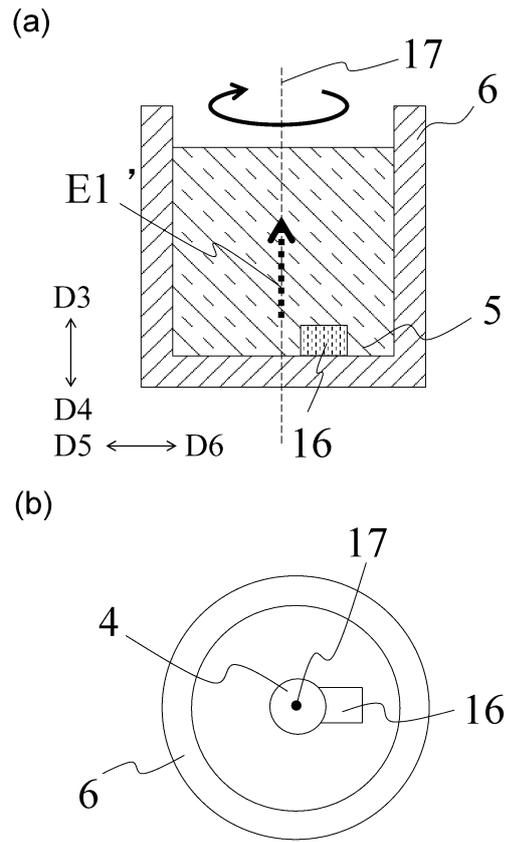
【図13】



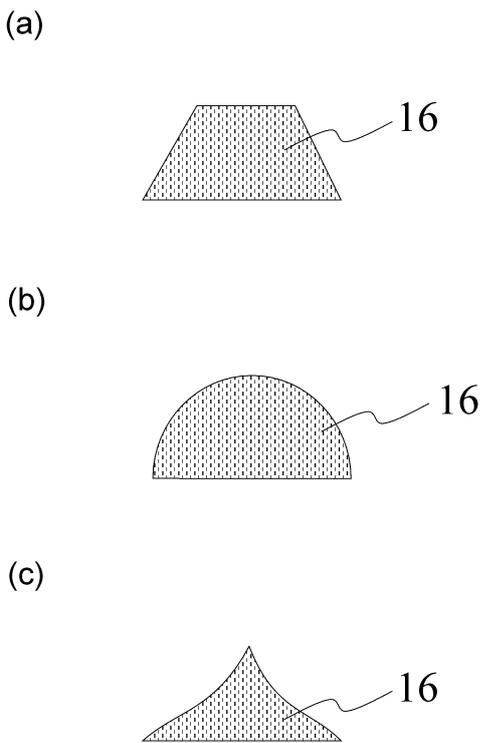
【図14】



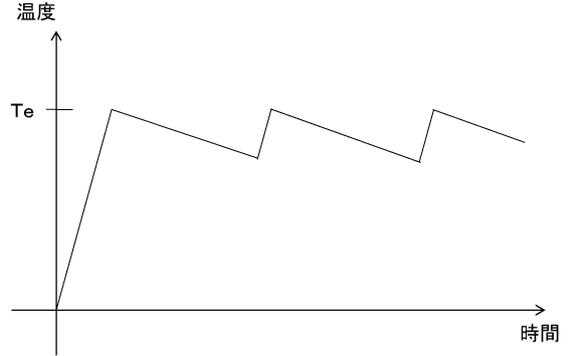
【図15】



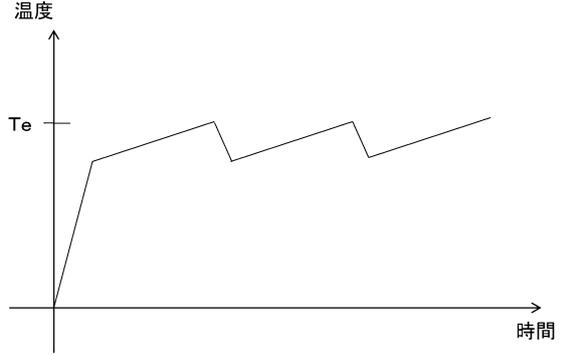
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2012-145479(P2012-145479)

(32)優先日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 宮本 康治

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

(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

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 特開2004-002173(JP,A)

特開2009-091222(JP,A)

特開2009-091225(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00