

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4817099号  
(P4817099)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int. Cl. F I  
**C 3 O B 29/36 (2006.01)** C 3 O B 29/36 Z  
**C O 1 B 31/30 (2006.01)** C O 1 B 31/30

請求項の数 4 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-83622(P2006-83622)                  (22) 出願日 平成18年3月24日(2006.3.24)                  (65) 公開番号 特開2007-254232(P2007-254232A)                  (43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)                  審査請求日 平成21年3月12日(2009.3.12)</p>	<p>(73) 特許権者 301023238                  独立行政法人物質・材料研究機構                  茨城県つくば市千現一丁目2番地1                  (72) 発明者 大谷 茂樹                  茨城県つくば市千現一丁目2番1号独立行政法人物質・材料研究機構内                  (72) 発明者 相澤 俊                  茨城県つくば市千現一丁目2番1号独立行政法人物質・材料研究機構内                  (72) 発明者 小嶺 信二                  茨城県つくば市千現一丁目2番1号独立行政法人物質・材料研究機構内                  審査官 鮎沢 輝万</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭化物単結晶とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)C(ただし、0.05 < x < 0.35)で示される、炭化チタン(TiC)に、5モル%から35モル%の炭化ジルコニウム(ZrC)を固溶させた炭化物単結晶。

【請求項2】

請求項1に記載の炭化物単結晶の炭素組成(原子比)が、C/(Ti+Zr)=0.92~94であることを特徴とする炭化物単結晶。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の炭化物単結晶よりなることを特徴とする窒化物成長用基板。

【請求項4】

浮遊帯域溶融法により単結晶を成長させることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の炭化物単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、TiCにZrCを固溶させた炭化物単結晶及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、窒化ガリウム系半導体は、青色から紫外の光を発する発光ダイオードの材料として利用され、また、ワイドギャップ半導体としてシリコンや砒化ガリウムを越える性能を

持つ電子制御素子としても注目されている。

【 0 0 0 3 】

現在、窒化ガリウム系半導体は主にサファイヤ基板上に形成されているが、表 1 に示すように、窒化ガリウムとサファイヤ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は格子定数や熱膨張係数が大きく異なり、形成される窒化ガリウム系半導体層は多くの欠陥 (貫通転位  $10^9 / \text{cm}^2$ ) を含有する。この問題を解決する基板として、窒化ガリウム基板が用いられるが、窒化ガリウム基板は非常に高価である。

【表 1】

表 1 基板材料の特性比較

	六方晶 C 面における 格子定数(nm)	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )
GaN	0.3186	5.6
AlN	0.3111	4.2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2747	7.1
$\text{ZrB}_2$	0.3170	5.9
TiC	0.3060*	6.4
ZrC	0.3322*	4.0

(\*-立方晶 (1 1 1) 面における格子定数、 $a/\sqrt{2}$ )

【 0 0 0 4 】

この他、良質な窒化ガリウム系半導体を形成する基板として、二ホウ化ジルコニウム ( $\text{ZrB}_2$ ) 単結晶がある (特許文献 1)。この基板は、表 1 に示すように、窒化ガリウムと格子定数、熱膨張係数が近い値を持つことから、基板結晶とほぼ同じ転位密度 ( $< 10^7 / \text{cm}^2$ ) を有する良質な窒化物膜が成長する。この  $\text{ZrB}_2$  は、一致溶解するため、効率的な結晶育成法である融液からの結晶育成が可能である。 $\text{ZrB}_2$  は、融点が 3 2 2 0 の高温であるため、単結晶を成長するには、ルツボを用いない浮遊帯域溶解法 (フローティング・ゾーン法、FZ法) を用いている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、 $\text{ZrB}_2$  は、3000 を越える高い育成温度が必要なため、インチサイズの大きさを持つ大型単結晶の育成には至っていない。従って、二ホウ化ジルコニウム同様に、窒化物に格子定数、熱膨張率の近い値を持ち、かつ結晶の育成温度が二ホウ化ジルコニウムより低い、炭化チタンが注目される。

【 0 0 0 6 】

この物質は、表 1 に示すように、窒化ガリウムとの格子定数や熱膨張係数の違いがそれほど小さくなく、また、図 1 の相図に示すように、炭素との間に共融点 (図 1 A点、2 7 7 6) を持つので、 $\text{ZrB}_2$  より 4 5 0 低い温度からの結晶育成が可能である (特許文献 2、3)。

【 0 0 0 7 】

本発明者等は、この温度付近において、これまで浮遊帯域溶解法 (フローティング・ゾーン法、FZ法) による TiC 単結晶の製造技術を開発してきた (特許文献 2 ~ 6)。即ち、原料高純度化に依る良質化 (特許文献 4)、タングステンなどを添加しての結晶育成による結晶の良質化 (特許文献 5、6) を試みたが、亜粒界は減少するだけで、亜粒界の含有しない良質な TiC 単結晶は育成されていない (非特許文献 1)。

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】特開平2002-43223号公報

【特許文献2】特開昭55-62855号公報

【特許文献3】特開昭58-60699号公報

【特許文献4】特開昭63-256598号公報

【特許文献5】特開平1-286996号公報

【特許文献6】特開平2-44100号公報

【非特許文献1】“Growth conditions of high purity TiC single crystal using the floating zone method” S.Otani, T.Tanaka and Y.Ishizawa J. Crystal growth 92(1988)8-12.

【非特許文献2】“Preparation of (La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)B<sub>6</sub> single crystals by the floating zone method” S.Otani, T.Tanaka and Y.Ishizawa J. Crystal growth 108(1991)425-428

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

TiCの育成温度は2776 と高いことから、ルツボを用いない浮遊帯域溶融法が最適である。二ホウ化ジルコニウム（融点3220）の結晶育成に比較して、育成温度を約450 低下させることができる。この温度域では加熱に要するエネルギーは、温度の4乗に比例する熱放射が決めるため、この育成温度の低下により加熱電力を2/3に低下せられ、育成上大きなメリットとなる。しかしながら、このTiC単体の結晶では亜粒界が発生する問題がある。したがって、TiCを窒化物薄膜成長用基板として利用するには亜粒界のない良質な単結晶を育成する方法を見出す必要がある。

【0010】

FZ法では大きな温度勾配の下で結晶が成長するため、成長中の結晶が受ける大きな熱応力と、結晶自身が持つ機械的な強度の兼ね合いにより、結晶の品質が決まる。即ち、結晶の機械的強度が大きければ、熱応力に打ち勝ち、良質な結晶が得られる。そのため、ホウ化物のように、ホウ素-ホウ素の共有結合よりなる2次元3次元ネットワークの存在する結晶では、亜粒界のない良質な単結晶が育成されて来た（非特許文献2、特許文献1）。

【0011】

それに反し、炭化物の場合、高温では機械的強度が低く、例えば、1100 で室温のアルミ金属程度の強度まで低下する。そのため、亜粒界が発生しやすく、これまで、亜粒界の存在しない良質な結晶は育成されていない。そのため、Wのように添加して固溶体を形成し良質化を試みるにしても、ホウ化物と同程度の高温強度を持つことは期待できず、添加することにより良質化する元素の探索を行なうにしても、試行錯誤に頼らざるをえない状況である。

【課題を解決するための手段】

【0012】

これらの問題を解決するために、本発明者らはTiCに4族金属元素の炭化物又は5族金属元素の炭化物を添加した焼結体を作製し、FZ法により単結晶を育成し、単結晶の得られる組成範囲と結晶の品質を調べた。その結果、ZrCを5モル%固溶させた時、亜粒界が約一桁減少し、7.5～35モル%の添加により亜粒界の存在しない良質な単結晶が育成された。さらに、これら結晶から作製した基板上に、3族窒化物がエピタキシャル成長することを確認した。

【0013】

すなわち、本発明は、下記のとおりである。

(1) 式(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)C（ただし、0.05 ≤ x ≤ 0.35）で示される、炭化チタン(TiC)に、5モル%から35モル%の炭化ジルコニウム(ZrC)を固溶させた炭化物単結晶。

(2) 上記(1)に記載の炭化物単結晶の炭素組成（原子比）が、C/(Ti+Zr)=0.92～94であることを特徴とする炭化物単結晶。

(3) 上記(1)又は(2)に記載の炭化物単結晶よりなることを特徴とする窒化物成長

10

20

30

40

50

用基板。

(4) 浮遊帯域溶融法により単結晶を成長させることを特徴とする上記(1)又は(2)の炭化物単結晶の製造方法。

【0014】

4族金属の炭化物又は5族金属炭化物としてはZrC, HfC, VC, NbC, TaCが挙げられるが、これらの物質は、ともにNaCl型の結晶構造を持ち、格子定数差が約6%の範囲で窒化ガリウムと格子定数が一致する。本発明者は、これらの物質の中で唯一ZrCをTiCに添加したときのみがFZ法で亜粒界の存在しない良質な単結晶を育成できることを見出した。ZrCを5モル%固溶させた時、亜粒界が約一桁減少し、7.5~35モル%の添加により亜粒界の存在しない良質な単結晶が育成される。

10

【発明の効果】

【0015】

以上説明したように、本発明によれば、亜粒界を含まない良質な炭化物固溶体単結晶が得られ、窒化物薄膜成長用基板としての使用が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明において用いられる装置の一例を図2に示す。この装置は、1~10気圧程度の不活性ガス雰囲気において結晶育成が可能ないようにデザインされた高周波誘導加熱FZ炉である。

【0017】

20

原料供給棒5の下端の加熱は、ワークコイル4に高周波電流を流すことにより、原料供給棒5に誘導電流を生じさせ、そのジュール熱により行う。このようにして、形成された融帯6に上方より原料供給棒5を送り込み、下方より単結晶7を育成する。

【0018】

以下に、本発明による単結晶育成の手順を示す。

まず、原料の炭化物粉末(TiC)と4族金属の炭化物又は5族金属の炭化物粉末をよく混合後、結合剤として少量の樟腦を加え、ラバープレス(約2000kg/cm<sup>2</sup>)により圧粉棒を作製する。この圧粉棒を真空中又は不活性ガス中で好ましくは1500~1700程度に加熱し、原料焼結棒を作製する。原料の粉末の大きさは、焼結の容易さや取り扱い上平均粒径7ミクロン程度以下、1ミクロン程度以上が好ましい。

30

【0019】

得られた原料焼結棒5を上軸2にホルダー3を介してセットし、下軸2'には種結晶(または初期融帯形成用の焼結棒)8をホルダー3'を介してセットする。つぎに、数気圧、好ましくは5気圧程度の不活性ガスを充填後、原料焼結棒5の下端を加熱により溶融させ、融帯6を形成させ、上軸2と下軸2'をゆっくりと、好ましくは、0.5~1.5cm/h程度で下方に移動させて単結晶7を育成する。

【0020】

このとき、原料焼結棒5の融帯6への供給速度は、供給原料棒の密度が低いので、それを補償して原料供給棒とほぼ同じ直径をもつ単結晶が育成されるように、設定する。雰囲気としては数気圧、好ましくは3~7気圧程度のヘリウムなどの不活性ガスを用いる。これは高周波ワークコイル4の部分で発生する放電を防止するためである。

40

【0021】

なお、上記では、TiC粉末とZrC粉末を混合して原料焼結棒を作製する方法について説明したが、他の方法、例えば、TiCにZrとCを添加する方法、TiCにZrO<sub>2</sub>とCを添加する方法など、多彩な組み合わせが可能である。

【0022】

得られた結晶棒より、X線背面ラウエ法により(111)面を出し、放電加工機により切断した。切り出し面は、ダイヤモンドペイストで研磨後、鏡面仕上げはコロイダルシリカを用いて行った。エッチングは、フッ硝酸(HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=3:1:1)により行い、光学顕微鏡の下で結晶性を調べた。

50

## 【 0 0 2 3 】

各種組成の原料棒からFZ法により単結晶が育成された組成範囲を、表2に示す。HfC, NbC, TaCを添加した場合、固溶はせいぜい数モル%以下で、亜粒界を抑制する効果は見られなかった。VCは、最も多く固溶し、40モル%まで単結晶が得られた。その際、15モル%以上の添加により、無添加の場合に比較して亜粒界が1/10程度に減少したが、完全に除去することはできなかった。

## 【表2】

表2 単結晶の得られた組成範囲 (x)

x in $Ti_{1-x}M_xC$ (M = Zr, Hf, V, Nb, Ta)		10
ZrC	0 - 0.35	
HfC	0 - 0.05	
VC	0 - 0.40	
NbC	0 - 0.05	
TaC	0 - 0.05	20

## 【 0 0 2 4 】

ZrCを添加した場合は、5モル%の添加により亜粒界が1/10に減少し、7.5モル%以上の添加により消滅した。40%以上の添加により単結晶が得られなくなった。結果は、図3に示す。格子定数は、単結晶の得られる組成範囲において、TiCとZrCを端成分とするベガード則に従った変化をした。ZrCの添加量の増加に伴い結晶にクラックの発生する傾向があり、ZrCの添加量として7.5~20モル%が最も好ましい添加量であった。

## 【 0 0 2 5 】

さらに、発生するクラックの抑制に、原料粉末中に2~8原子%のチタン金属を添加し作製した原料棒から結晶を育成した。育成中、原料棒への金属添加量が増すと、金属の蒸発が激しくなり、ワークコイルに付着し、試料との接触などのトラブルを引き起こし、育成上好ましくない。従って、原料棒への添加量として、2~6原子%が最適な値であった。得られる結晶の炭素組成(原子比)として、 $C/(Ti+Zr)=0.92\sim 0.94$ が好ましい組成であった。炭素成分を減らす方法としては、上記の方法に限らず、例えば、 $TiO_2$ を添加する場合、Zrを添加する場合、 $ZrO_2$ を添加する場合等の方法でもよい。

## 【 0 0 2 6 】

得られた単結晶を窒化物半導体成長用基板として用いるために好ましくは、放電加工によって(111)面に平行に切り出し、ケミカルメカニカルポリッシングにより鏡面研磨する。研磨表面には酸化物の層が存在するので、真空中で1300 程度の加熱処理により酸化物層を取り除き原子的に清浄な表面を得ることが好ましい。その上に、通常の結晶成長法、例えば、プラズマ補助分子線エピタキシー法(PA-MBE)により窒化物半導体膜の成長を行う。すなわち、3族原子ビームをクヌーセンセルより、窒素ラジカルを高周波ラジカル源よりそれぞれ500 から900 の間のある一定の温度に保持した上記基板表面上に供給し反応させることによって、窒化ガリウム、窒化アルミニウムなどの窒化物薄膜を成長させる。

## 【実施例1】

## 【 0 0 2 7 】

次に、本発明の実施例を示す。

TiC粉末(平均粒径1.7ミクロン)に、ZrC粉末(平均粒径4.2ミクロン)を10モル%、Ti金属粉(<粒径4.4ミクロン)を2モル%添加混合した後、結合剤として樟脳を少量加え、直径12mmのゴム袋に詰め円柱形とした。これに2000kg/cm<sup>2</sup>の静水

圧加圧を加えることにより圧粉体を得た。この圧粉体を真空中、1800 で加熱し、直径1 cm、長さ12 cmの焼結棒を得た。密度は約55%であった。

【0028】

この焼結棒を図2に示すFZ育成炉の上軸にホルダーを介し固定し、下軸にはTiC焼結棒を固定した。育成炉に6気圧のヘリウムを充填した後、高周波誘導加熱により焼結棒下端部を溶かし初期融帯を形成し、1 cm/hの速度で6時間に亘り下方に移動させ、全長6 cm、直径1 cmの試料を得た。

【0029】

その際の分析結果を表3に示す。原料棒と結晶の組成比較から、育成時の蒸発によりTiとC成分が1 wt%程度減少したが、ほぼ原料棒と同じ組成の結晶が得られることがわかる。また、融帯組成から、Zr成分が増加していることから、ZrCの添加は、結晶の育成温度を下けていることがわかる。即ち、TiCとZrCは共融の関係になっていることがわかる。

【表3】

表3 ZrCを10モル%固溶させた場合の分析結果

	含量 (wt%)			組成		
	Ti	Zr	C	Ti	Zr	C
原料棒	68.9	13.6	18.1	0.91	0.09	0.95
融帯	54.6	23.5	23.7	0.82	0.18	1.41
結晶	68.6	14.3	17.9	0.90	0.10	0.94

【0030】

得られた結晶から(111)面を放電加工機により切り出し、鏡面に研磨した。その試料を、フッ硝酸(HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=3:1:1)によりエッチングし、亜粒界のないことを確認した。

【実施例2】

【0031】

実施例1と同様に作ったTiCにZrCを20モル%固溶させた固溶体単結晶の(111)面を鏡面研磨した後、真空中で1300以上の加熱を行い清浄化し、窒化物薄膜成長基板とした。この基板を600に保ちGa分子線とNラジカルを供給しGaN結晶を270分間成長させた。成長後のRHEED像は3×3のGa過剰状態のGaN(000-1)に特有の表面超構造を示した。

【0032】

この表面のAESスペクトルにはGaとNの信号しか現れず、確かにGaNの単結晶がエピタキシャルに成長していることが分かった。エピタキシーの方位関係は、(0001)GaN//(111)ZrTiC、 $\langle 10-10 \rangle$ GaN// $\langle 11-2 \rangle$ ZrTiCであった。成長膜のAFM像から、一様に連続した膜として成長していることが分かった。膜厚は280 nmであった。

【実施例3】

【0033】

実施例1と同様に作ったTiCにZrCを20モル%固溶させた固溶体単結晶の(111)面を鏡面研磨した後、真空中で1300以上の加熱を行い清浄化し、窒化物薄膜成長基板とした。この基板を810に保ちAl分子線とNラジカルを供給しAlN結晶を270分間成長させた。成長後のRHEED像はほぼ1×1のパターンを示し、下地と同じ方位にAlN膜が成長していることを示した。

【0034】

この表面のAESスペクトルにはAlとNの信号しか現れず、確かにAlNの単結晶がエピタキシャルに成長していることが分かった。エピタキシーの方位関係は、(0001)AlN//(111)Zr

10

20

30

40

50

TiC, <10-10>AIN//<11-2>ZrTiCであった。成長膜のAFM像を見ると、一様に連続した膜が成長していた。膜厚は230 nmであった。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】Ti-C系相図(A点は、TiC-C共融点)。

【図2】本発明に用いられた単結晶育成装置の模式図。

【図3】(Ti,Zr)C単結晶中の亜粒界密度を示すグラフ。

【符号の説明】

【0036】

1 上軸駆動部

10

1' 下軸駆動部

2 上軸

2' 下軸

3 ホルダー

3' ホルダー

4 ワークコイル

5 原料焼結棒

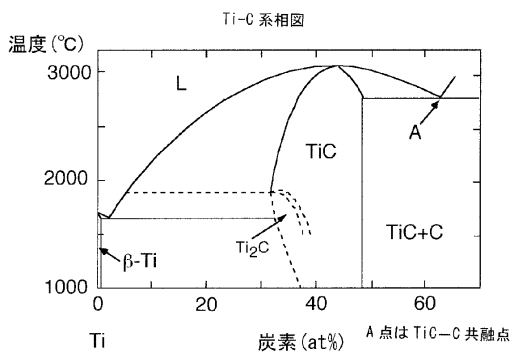
6 融帯

7 単結晶

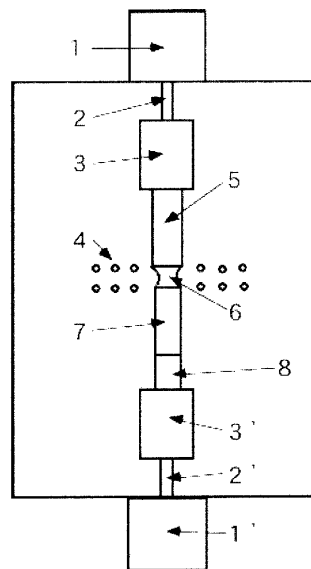
8 種結晶または初期融帯形成用の焼結棒

20

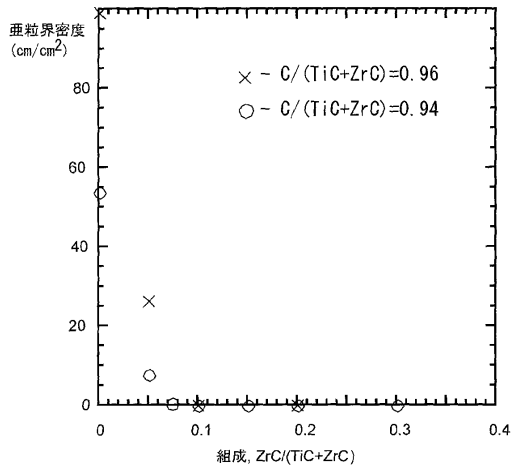
【図1】



【図2】



【 図 3 】





---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平01 - 224291 (JP, A)

S. OTANI et al. , Growth of single crystals of the IVa group transition metal carbides by a floating zone technique , Journal of the Less-Common Metals , 1981年 , Vol. 82 , p. 63-68

H. KAWANOWA et al. , Structure analysis of the TiC(001) surface with transition metal impurities (Zr, Nb, Mo) , Surface Science , 2000年 , Vol. 449 , p. 104-110

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C30B 1/00 - 35/00

C01B 31/30