

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5244007号
(P5244007)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(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 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-75974 (P2009-75974)	(73) 特許権者	504139662
(22) 出願日	平成21年3月26日(2009.3.26)		国立大学法人名古屋大学
(65) 公開番号	特開2010-228939 (P2010-228939A)		愛知県名古屋市千種区不老町1番
(43) 公開日	平成22年10月14日(2010.10.14)	(74) 代理人	100081776
審査請求日	平成24年3月2日(2012.3.2)		弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	宇治原 徹
			愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大 学法人名古屋大学内
		(72) 発明者	田中 亮
			愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大 学法人名古屋大学内
		(72) 発明者	関 和明
			愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大 学法人名古屋大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3C-SiC単結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液相成長法を用いた3C-SiC単結晶の製造方法であって、

Si-SiC系溶媒に炭素が溶解している原料融液を1350 未満とし、該原料溶液を6H-SiC単結晶基板の少なくとも(0001)炭素面に接触させて該面に3C-SiC単結晶を二次元核成長させることを特徴とする3C-SiC単結晶の製造方法。

【請求項2】

前記6H-SiC単結晶基板は、3C-SiC単結晶を成長させる主表面のオフ角が(0001)炭素面から8°未満である請求項1記載の3C-SiC単結晶の製造方法。

【請求項3】

前記Si-SiC系溶媒は、該溶媒全体を100原子%としたときに、15原子%以上32原子%以下のSiCを含み残部がSiと不可避不純物からなる請求項1または2記載の3C-SiC単結晶の製造方法。

【請求項4】

前記6H-SiC単結晶基板は、昇華法により作製されたものである請求項1~3のいずれかに記載の3C-SiC単結晶の製造方法。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の方法により得られた3C-SiC単結晶を種結晶基板とし、該基板上にさらに3C-SiC単結晶を成長させることを特徴とする3C-SiC単結晶の製造方法。

【請求項6】

1350 未満の前記原料融液を前記種結晶基板に接触させて3C-SiC単結晶を液相成長法により成長させる請求項5記載の3C-SiC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、立方晶炭化珪素(3C-SiC)単結晶の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭化珪素(SiC)は、熱的および化学的に非常に安定な半導体材料である。SiCは、電子デバイスなどの基板材料として現在広く用いられている珪素(Si)と比較して、禁制帯幅が2~3倍程度、絶縁破壊電圧が約10倍である。そのため、SiC単結晶は、珪素を用いたデバイスを超えるパワーデバイスの基板材料などとしての応用が期待されている。 10

【0003】

SiCは200種類以上の多くの結晶多形をもつと言われている。結晶多形とは、化学量論的には同じ組成でありながら、Si-C結合をもつ正四面体構造からなる正四面体構造層の積層順序が異なるものである。代表的な多形として、3C-SiC、6H-SiC、4H-SiC、15R-SiCが挙げられる。ここで、Cは立方晶、Hは六方晶、Rは菱面体構造、数字は積層方向の一周期中に含まれる正四面体構造層の数を表す。なかでも、4H-SiC単結晶は、他の多形よりも禁制帯幅および電子移動度の点で優れるため、各種デバイスの基板材料として有望視されている。 20

【0004】

ところで、集積化に適した回路素子として、MOS素子がある。MOS素子は、金属と半導体との間にSiO₂などの酸化物が挟まれた構造をもつ。MOS素子においては、半導体/酸化物の界面状態を改善する、具体的には、界面準位密度を減少させて電子移動度を向上させることが重要である。MOS素子において、酸化物としてSiO₂、半導体として3C-SiC単結晶を用いると、半導体として4H-SiC単結晶を用いた場合よりも界面準位密度が減少し電子移動度が向上することが知られている。つまり、MOS素子、MOS構造をゲートに用いた電界効果トランジスタ(MOSFET)等には、3C-SiC単結晶の使用が有効である。 30

【0005】

さらに、3C-SiC単結晶は、窒化物系材料の無極性成長用の基板としても注目されている。たとえば、窒化ガリウム(GaN)などは、電子デバイス、LEDなどに使用されるが、ピエゾ効果による特性の低下が問題となる。この特性の低下は、GaNを無極性方向へ成長させることで抑制されることが知られている。3C-SiC単結晶は、窒化物系材料に対する格子不整合が他の化合物半導体に比べて小さいため、窒化物系材料のエピタキシャル成長に好適な無極性面が得られる。

【0006】

現在、3C-SiCなどのSiC単結晶の製造方法としては、気相成長法(化学蒸着(CVD)法または昇華法)と液相成長法とがある。3C-SiC単結晶は、シランガスおよび炭化水素系ガスを原料ガスとして用いたCVD法により、Si基板表面に形成することができる。しかし、CVD法では、3C-SiCとSiとの格子定数の差が大きいため、Si基板表面に成長する3C-SiCに欠陥が生じやすく積層欠陥密度が5000cm⁻¹以上となるため、高品質な3C-SiC単結晶が得られるとは言い難い。 40

【0007】

昇華法は、SiC粉末を原料とし、2000以上の高温で原料を昇華させ、SiとCとからなる蒸気を低温にした種結晶基板上で過飽和にし、SiC単結晶を析出させる方法である。この方法によれば、種結晶基板としても使用可能な比較的大型のSiC基板を製造することが可能となる。しかし、SiCが安定に存在する温度域は、6H-SiC 4 50

H - SiC 3C - SiCの順で低くなり、2000 以上の高温では3C - SiCの存在確率は、格段に低くなる。つまり、昇華法により6H - SiCおよび4H - SiCの単結晶を製造することは容易であるが、3C - SiC単結晶を製造することは困難である。

【0008】

液相成長法では、SiまたはSi合金の融液中に炭素を溶解させて、原料融液を調製する。このSiC溶液に種結晶基板を浸漬し、少なくとも基板近傍の溶液を過冷却状態にすることで過飽和状態を作り出し、SiC単結晶を種結晶基板上にエピタキシャル成長させる。液相成長法では、熱平衡状態に近い環境で結晶成長が行われるため、積層欠陥などの欠陥密度の低い良質なSiC単結晶が得られる。また、比較的低温での結晶成長が可能であることから、3C - SiC単結晶であっても製造可能である。

10

【0009】

以上より、3C - SiC単結晶の製造方法として好適なのは、低欠陥密度の結晶が得られる液相成長法である。3C - SiC単結晶を製造可能な液相成長法の具体例として、以下の特許文献1～3がある。

【0010】

特許文献1では、1670～1900 の温度範囲で、SiとCと第三の元素を含む原料融液を用い、SiC単結晶基板の表面に第三の元素の種類に応じた種々のSiC単結晶を成長させることが記載されている。たとえば、スカンジウム(Sc)を2重量%含む1680 のSiC溶液を用い、6H - または15R - SiC単結晶基板の表面にSiC単結晶を成長させると、3C - SiC単結晶が成長すると記載されている。その一方で、Scを含むSiC溶液を1860 とすると、基板と同様の構造をもつSiCが得られることが記載されている。

20

【0011】

特許文献2では、SiとCとを含む原料融液に、15R - SiC単結晶基板を接触させ、基板の周囲に所定の温度勾配を生じさせて、基板の(000 - 1)炭素面に3C - SiC単結晶を成長させている。このとき、種結晶基板の温度を1700～1900 とし、原料融液内部から種結晶基板と接触する表面に向かう温度勾配を5～50 /mmの範囲内としている。

【0012】

特許文献3では、Si - Al合金を溶媒とするSiC溶液を原料融液とし、サファイアと原料融液とを反応させて、サファイア結晶の(0001)面に3C - SiC単結晶を成長させている。このとき、サファイア結晶が溶解しないように、原料融液の温度を1500 以下としている。また、サファイアと原料融液との反応生成物がアルミナ(Al₂O₃)となるように、原料融液としてアルミニウム(Al)を含む溶媒を用いている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2006 - 321681号公報

【特許文献2】特開2007 - 197274号公報

【特許文献3】特開2008 - 100890号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

液相成長法により作製される3C - SiC単結晶は、CVD法に比べ、欠陥密度が低減される。しかしながら、液相成長法により基板の表面に3C - SiC単結晶を成長させても、さらに成長させる過程において結晶構造が変化しやすく、3C - SiCの構造を保ったままで大きく成長させることは困難である。これは、SiCの結晶構造が多形現象を示し、結晶成長過程で正四面体構造層の積層順序が僅かに変わるだけで、その構造が容易に変化するためである。つまり、引用文献1～3に記載のような方法を用いても、大型の3C - SiC単結晶は得られていないのが実状である。

50

【0015】

また、種結晶基板として3C-SiC単結晶を用いれば、3C-SiC単結晶を容易に製造できる可能性はある。しかし、種結晶基板として3C-SiC単結晶を使用できない。これは、種結晶基板として好適な大型の3C-SiC単結晶が存在しないためである。大型のSiC単結晶は昇華法により作製が可能であるが、既に述べたように、昇華法では、3C-SiC単結晶は得られない。また、CVD法により得られる3C-SiC単結晶は欠陥密度が高い。欠陥密度の高い基板を液相成長法に用いても、基板の表面に成長する結晶に欠陥が伝搬するため、良質な3C-SiC単結晶は得られない。

【0016】

なお、引用文献3のように、サファイアのような異種材料を種結晶基板として用いると、サファイア結晶と3C-SiC単結晶との界面には欠陥が生じやすい。この欠陥は、3C-SiC単結晶の厚みの増加に伴い減少するが、欠陥の少ない高品質な3C-SiC単結晶は、表面から数ミクロン厚程度である。さらに、3C-SiC単結晶を厚く成長させる程、多形変化を起こして3C構造以外の構造に変化する可能性は高まる。

【0017】

本発明は、上記問題点に鑑み、低欠陥密度で種結晶基板としても使用可能な程度に大型である3C-SiC単結晶を容易に成長させることができる3C-SiC単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

3C-SiC単結晶の製造においては、成長過程の多形変化を抑制することが重要である。たとえば、昇華法による単結晶の成長においては、種結晶基板がもつ“らせん転位”により形成されるステップからの結晶成長(ステップフロー成長)により種結晶の積層順序を継承させることで、多形変化を抑制している。また、CVD法による単結晶の成長においては、種結晶基板のオフ角を利用した、いわゆる「ステップ制御エピタキシー法」による基板のステップからの結晶成長により種結晶の積層順序を継承させることで、多形変化を抑制している。液相成長法においても、成長速度が十分に遅い場合は同様にして種結晶の結晶構造を継承させることができるが、テラス上に形成された結晶核が「二次元核成長」して多形変化が生じることがある。そこで、本発明者等は発想を転換し、種結晶基板の積層順序の継承という方法ではなく、二次元核成長する結晶構造を常に熱力学的に安定化させることで、多形変化を抑制する方法を見出した。そして、結晶成長における種結晶基板と原料融液との固液界面エネルギーを制御することによって3C-SiC単結晶を安定に二次元核成長させることに成功した。そして本発明者は、この成果を発展させることで、以降に述べる発明を完成させるに至った。

【0019】

すなわち、本発明の3C-SiC単結晶の製造方法は、液相成長法を用いた3C-SiC単結晶の製造方法であって、

Si-Si系溶媒に炭素が溶解している原料融液を1350未満とし、該原料溶液を6H-SiC単結晶基板の少なくとも(0001)炭素面に接触させて該面に3C-SiC単結晶を二次元核成長させることを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

結晶成長における固液界面エネルギーを考慮すると、二次元核成長における多形変化を抑制することが可能である。図4は本発明者等が作成した、安定なSiC多形の成長条件を示すダイアグラムである。6H-SiC結晶基板に3C-SiC単結晶を成長させる場合、3C-SiCの固液界面エネルギー E_B が6H-SiCの固液界面エネルギー E_A よりも小さく、かつ、その差($E_A - E_B$)が大きくなるほど3C-SiCの安定な領域が広くなり、3C-SiCが成長しやすい。また、3C-SiCの固液界面エネルギー E_B が小さいほど3C-SiCが成長しやすいとも言える。しかし、3C-SiCの固液界面エネルギー E_B が小さくても、高温域に6H-SiCが安定な領域が存在する。つまり、

低温かつ低 σ_B のもとで、6H-SiC結晶基板に3C-SiCの単結晶を安定に二次元核成長させることができる。なお、図4のダイアグラムは下記の式に基づき作成された。

【0021】

【数1】

$$\Delta G^* = \frac{\pi \chi_B^2 S_C}{\Delta \mu^B + S_C (\sigma_A - \sigma_B - \sigma_i)}$$

【0022】

ここで、 G^* は結晶構造Aの結晶に結晶構造Bの結晶が二次元核成長するときの自由エネルギー変化、 μ^B は結晶構造Bの結晶化の駆動力、 σ_B は二次元核のエッジエネルギー、 S_C は分子の占める面積、 σ_A は結晶構造Aの固液界面エネルギー、 σ_B は結晶構造Bの固液界面エネルギー、 σ_i は結晶構造Aの結晶と結晶構造Bの結晶との界面エネルギー、である。 G^* の値が小さい程、二次元核形成が生じやすい。

10

【0023】

原料融液の溶媒については、これまでも多くの試みがなされているが、そのほとんどは試行錯誤であり、溶媒組成と多形変化との関連は全く解明されていなかった。本発明の3C-SiC単結晶の製造方法では、従来のSi系溶媒にScを添加したSi-Sc系溶媒を用いることで、6H-SiCと3C-SiCとの固液界面エネルギー差を大きくでき、SiC単結晶の3C構造を安定化させる。また、Si-Sc系合金は、Si-Sc二元合金の状態図(省略)から明らかのように、Scの添加量に応じて融点が1155まで低下する。そのため、3C-SiC単結晶の二次元核成長に望ましい1350未満の原料融液温度を実現することができる。

20

【0024】

また、本発明の3C-SiC単結晶の製造方法では、3C-SiC単結晶を、6H-SiC単結晶基板の(0001)炭素面に二次元核成長させる。(0001)面は、正四面体構造層の積層方向である[0001]方向に垂直な面である。つまり、この(0001)面は、積層される正四面体構造層の積層順序によって結晶構造が変化する面である。そのため、種結晶基板として6H-SiC単結晶を用いても、(0001)面にSiC単結晶を成長させれば、6H-SiC単結晶とは積層順序の異なる3C-SiC単結晶であっても安定に成長する。さらに、6H-SiC単結晶基板の(0001)炭素面であれば、6H-SiC単結晶基板の(000-1)珪素面よりも、二次元核成長における6H-SiCと3C-SiCとの固液界面エネルギー差を大きくできる。

30

【0025】

すなわち、本発明の3C-SiC単結晶の製造方法によれば、十分に低温な原料融液を用いるとともに、6H-SiC単結晶基板の表面に固液界面エネルギー差が大きい状態で3C-SiC単結晶を二次元核成長させるため、結晶の成長過程での多形変化が抑制され、大型の3C-SiC単結晶であっても容易に作製できる。なお、本明細書において「大型の3C-SiC単結晶」とは、種結晶基板の表面からの単結晶の成長量(厚さ)、および、単結晶の成長面積(口径)が大型なものを意味する。本発明の3C-SiC単結晶の製造方法では、6H-SiC単結晶基板は大口徑のものが入手しやすく、かつ3C-SiC単結晶を大きく成長させることが可能である。

40

【0026】

また、本発明の3C-SiC単結晶の製造方法により得られる3C-SiC単結晶を種結晶基板とし、該基板上にさらに3C-SiC単結晶を成長させてもよい。また、本発明の3C-SiC単結晶の製造方法により得られる3C-SiC単結晶は、3C-SiC単結晶のみならず窒化物系半導体材料を成長させる種結晶基板としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の3C-SiC単結晶の製造方法に用いられる単結晶成長装置の一例を模

50

式的に示す断面図である。

【図2】本発明の3C-SiC単結晶の製造方法により得られる単結晶の断面を示す図面代用写真である。

【図3】図2に示す成長層または種結晶基板から得られるラマン分光分析の結果を示す。

【図4】横軸を6H-SiCと3C-SiCとの固液界面エネルギー差、縦軸を結晶成長温度としたとき、安定なSiC結晶多形の成長条件を示すダイアグラムである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下に、本発明の3C-SiC単結晶の製造方法を実施するための最良の形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「x~y」は、下限xおよび上限yをその範囲に含む。

【0029】

本発明の3C-SiC単結晶の製造方法は、液相成長法を用いる。SiC単結晶の液相成長法とは、SiおよびCを含む原料融液を用い、少なくとも種結晶基板周辺で原料融液を過飽和状態とすることにより、種結晶基板の表面にSiC単結晶をエピタキシャル成長させる方法である。原料融液を過飽和状態とする手段は、一般的な液相成長法で採られている手段であれば特に限定はない。たとえば、少なくとも種結晶基板と接触する原料融液を低温にして過飽和状態とすることで、連続的に結晶成長させることができる。この方法によれば、大型の3C-SiC単結晶が得られやすいため、本発明の3C-SiC単結晶の製造方法に好適である。具体的には、原料融液と種結晶基板とを接触させ、種結晶基板を冷却する。たとえば、種結晶基板を原料融液中に保持する保持具を冷却することで、保持具から種結晶基板を介して周辺の原料融液が冷却され、過飽和状態が形成される。あるいは、原料融液を収容する坩堝の周囲に配した加熱手段を制御する、原料融液と接する雰囲気ガスからの冷却によって溶液の上下方向に温度差を作る、などの方法によっても、過飽和状態を形成することができる。なお、本発明の3C-SiC単結晶の製造方法に用いられる単結晶成長装置の一例を図1に模式的に示すが、使用可能な装置はこれに限られるものではない。以下に、本発明の3C-SiC単結晶の製造方法に用いられる原料融液、種結晶基板、等について詳説する。

【0030】

<原料融液>

原料融液は、Si-SiC系溶媒に炭素を溶解してなる。固液界面エネルギーの観点からSiにSiCを添加した溶媒を用いることは、前述の通りである。なお、Si-SiC系溶媒とは、Siを主成分とし少なくともSiCを含む溶媒であればよい。そのため、溶媒の調製は、それぞれの純金属、Si系合金またはSiC系合金を所定の割合で混合してから高温にして溶解させて行ってもよいし、Si-SiC系合金を高温にして溶解させて行ってもよい。このとき、溶媒の調製と同時に炭素含有材料も混合し、その後加熱して炭素をも溶解させて原料融液を得てもよい。本発明の3C-SiC単結晶の製造方法では1350未満で結晶を成長させることから、Si-SiC系溶媒は、Si-SiC系溶媒全体を100原子%としたときに、15原子%以上32原子%以下のSiCを含み残部がSiと不可避不純物からなるのが好ましい。さらに好ましいSiCの含有量は、20原子%以上25原子%以下である。なお、原料融液の融点を1350以上に上昇させない限り、他の合金元素を含んでもよい。他の合金元素として、たとえば、Si-SiC系溶媒への炭素の溶解度を大きくする効果がある希土類元素および遷移金属元素が挙げられ、これらの元素から選ばれる1種あるいは2種以上であるのが好ましい。

【0031】

原料融液は、上記のSi-SiC系溶媒に炭素を溶解させることにより得られる。黒鉛、ダイヤモンド、アモルファスカーボン、フラレン、カーボンナノチューブ、などの純炭素材料およびSiCなどの炭素と珪素とを含む化合物のような炭素含有材料のうちの1種以上をSi-SiC系溶媒に溶解させると、原料融液への不純物の混入を回避できるため好ましい。ただし、炭素含有材料が珪素を含む場合には、Si-SiC系溶媒に過剰に溶解す

10

20

30

40

50

ると、原料融液全体としてSi含有量が多くなり原料融液の融点が1350以上となることがあるため、溶解量が限られる。炭素含有材料は、Si-SiC系溶媒に直接投入してもよいが、原料融液を収容する坩堝の少なくとも一部を炭素含有材料から構成してもよい。炭素含有材料が坩堝から原料融液に溶出することで、Si-SiC系溶媒あるいは原料融液に炭素が供給されるため、3C-SiC単結晶を成長させている間にも炭素の供給が可能となる。

【0032】

原料融液の温度は、1350未満とする。1350以上では、主として6H構造が安定となり3C-SiCが安定に成長しにくいからである。融液温度は、1325以下が好ましく、さらに好ましくは1300以下である。原料融液の温度の下限が原料融液の融点以上であることは言うまでもない。しかし、原料融液の温度が低すぎると3C-SiC単結晶の成長速度が遅くなるため、原料融液は1000以上1350未満が好適である。

10

【0033】

<種結晶基板>

本発明の3C-SiC単結晶の製造方法では、種結晶基板として6H-SiC単結晶基板を用いる。特に、昇華法により作製された6H-SiC単結晶であれば、大口径の基板の入手が容易であり、欠陥密度が小さいため、種結晶基板として好適である。

【0034】

本発明の3C-SiC単結晶の製造方法では、6H-SiC単結晶基板の少なくとも(0001)炭素面に前述の原料融液を接触させて、その面に3C-SiC単結晶を二次元核成長させる。このとき、6H-SiC単結晶基板は、3C-SiC単結晶を成長させる主表面のオフ角が(0001)炭素面から8°未満であるのが好ましい。オフ角が8°以上になると、ステップフロー成長しやすくなるので3C-SiC単結晶が得られない。最も好ましいのは、オフ角0°(±0.2°を許容する)のジャスト面であるが、(0001)炭素面から4°以下、2°以下さらには1.25°以下のオフ角で使用するのが好ましい。オフ角が0°に近い程、種結晶基板に存在する積層欠陥が、3C-SiC単結晶中に伝搬しにくくなる。

20

【0035】

<3C-SiC単結晶の種結晶基板としての使用>

本発明の3C-SiC単結晶の製造方法により得られた3C-SiC単結晶は、種結晶基板として使用可能である。この種結晶基板(以下「3C-SiC単結晶基板」と記載)に、3C-SiC単結晶のみならず、窒化物系半導体材料をも良好に成長させることが可能である。窒化物系半導体材料としては、GaN、AlN、InN、InGaN、InAlN、InGaAlNなどのIII族元素窒化物が挙げられる。3C-SiC単結晶および窒化物系半導体材料の製造方法に特に限定はなく、一般的な方法を用いればよい。ただし3C-SiC単結晶を成長させるのであれば、液相成長法を用いるとよい。液相成長法であれば、少なくともSiおよびCを含む1800以下の原料融液を3C-SiC単結晶基板に接触させて3C-SiC単結晶を成長させるとよい。さらに好ましくは、上記の原料融液を1350未満とし、その原料融液を3C-SiC単結晶基板に接触させて3C-SiC単結晶を成長させるとよい。3C-SiC単結晶基板は、その表面に3C-SiC単結晶が成長して、さらに大きな3C-SiC単結晶となる。このとき、3C-SiC単結晶を、3C-SiC単結晶基板の(111)炭素面および/または(111)珪素面に成長させるのが望ましい。また、3C-SiC単結晶基板を使用する場合には、これらの(111)面からある程度のオフ角を有する表面に3C-SiC単結晶を成長させると、十分な厚さにまで成長させ易く、大型化が可能となる。オフ角としては、(111)面から0.2~8°が望ましい。

30

40

【0036】

<3C-SiC単結晶>

本発明の3C-SiC単結晶の製造方法により得られた3C-SiC単結晶は、積層欠

50

陥密度が 30 cm^{-1} 以下かつ厚さが $30 \mu\text{m}$ 以上である。積層欠陥密度が小さいほど高品質な単結晶であるため、さらに好ましい積層欠陥密度は 20 cm^{-1} 以下さらには 10 cm^{-1} 以下であり、 $5 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ 程度の積層欠陥密度をもつ 3C-SiC 単結晶であれば容易に製造可能である。なお、本明細書において 3C-SiC 単結晶の厚さは、種結晶基板の表面から、その表面に成長してなる 3C-SiC 単結晶の成長層の表面までの最短距離を測定した値とする。本製造方法によれば、 $50 \mu\text{m}$ 以上、 $100 \mu\text{m}$ 以上さらには 1 mm 以上であっても成長させることができるが、厚さの上限を敢えて規定するのであれば 300 mm 以下である。

【0037】

< その他の形態 >

本発明の 3C-SiC 単結晶の製造方法によれば、低欠陥密度の 3C-SiC 単結晶を実用的な速度で成長させることができる。結晶成長中の原料融液に含まれる SiC 濃度にもよるが、 $0.5 \mu\text{m/hr}$ 以上さらには $1.0 \mu\text{m/hr}$ 以上の速度で結晶を成長させられる。

【0038】

以上、本発明の 3C-SiC 単結晶の製造方法の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【実施例】

【0039】

以下に、本発明の 3C-SiC 単結晶の製造方法の実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0040】

[実施例 1]

< 3C-SiC 単結晶の製造 >

図1に示す単結晶成長装置を用いて、 3C-SiC 単結晶を製造した。単結晶成長装置1は、原料融液Mを収容する坩堝11と、種結晶基板Sを保持する結晶保持具16と、を備える。坩堝11は、高純度の黒鉛からなる。坩堝11は略有底円筒形状で、その収容空間の直径は 23 mm 、高さは 50 mm である。なお、原料融液Mの液面は、底面から 25 mm 程度とする。結晶保持具16は、 10 mm の円柱形状の本体部17と、本体部17よりも大径の円柱形状の冷却部18と、からなる。本体部17は、坩堝16と同じく黒鉛からなる。また、冷却部18は、ステンレス鋼からなり、その一端面と本体部17の一端面とが互いに同軸的に接続されている。結晶保持具16は、坩堝11の開口部上方に、坩堝11と同軸的に配設される。坩堝11および結晶保持具16は、軸方向へ結晶保持具16を昇降可能、軸を中心として坩堝11を回転可能な移動機構(図示せず)をもつ。

【0041】

単結晶を成長させる際には、結晶保持具16の本体部17の他端面に種結晶基板Sを固定し、図示しない冷却手段により冷却部18ひいては結晶保持具16を冷却することにより、基板Sを介して基板Sの周辺の原料融液Mを冷却する。

【0042】

本実施例では、まず、 Si-23 原子% Sc 合金および黒鉛を坩堝11に投入した。また、結晶保持具16の端面に、種結晶基板Sを固定した。なお、この種結晶基板Sには、昇華法で製造された市販のバルク 6H-SiC 単結晶 ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times$ 厚さ $250 \mu\text{m}$) を用いた。結晶を成長させる主表面として、(0001)炭素面のジャスト面を使用した。種結晶基板Sを結晶保持具16に固定する際には、主表面となる(0001)炭素面が坩堝11の底面と対向するようにした。図示しない移動機構により結晶保持具16を下降させて、種結晶基板Sを坩堝11の内部に配置させた。

【0043】

次に、図示しない加熱手段により坩堝11を加熱して、 Si-Sc 合金を溶融させて炭素を溶解させるとともに坩堝11から炭素を溶出させて、原料融液Mの SiC 濃度を飽和

10

20

30

40

50

濃度付近とした。そして、原料融液Mの温度を1300で一定となるように加熱手段を制御した。このとき、種結晶基板Sは、移動機構により原料融液Mと接触させた。冷却手段により結晶保持具16の冷却を開始すると、種結晶基板Sと接触している原料融液Mは、冷却されている結晶保持具16からの抜熱により冷却され、基板Sの周辺を低温域とする温度勾配が原料融液Mに形成されて、基板周辺の融液は過冷却状態となり、SiC濃度が過飽和となって、結晶成長が開始された。なお、結晶成長中は、坩堝11を回転させた。

【0044】

成長開始から50時間後、結晶保持具16を結晶の成長速度以上の速度で引き上げて、種結晶基板Sに形成された成長層を原料融液Mから分離した。得られた成長層の軸方向断面を光学顕微鏡により観察した結果を図2に示す。種結晶基板Sの主表面には、3C-SiC単結晶と思われる黄色い成長層が形成された。この黄色い成長層全体から成長層の厚さを画像処理により算出した結果、最大厚さが91 μm 、最小厚さが40 μm であった。また、[0001]方向に垂直な方向には緑色の成長層が形成された。そして、厚さから算出した最大成長速度は、1.8 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であった。なお、引き続き結晶を成長させることで、黄色い成長層は1mm程度の厚さまで成長した。

10

【0045】

<成長層のラマン分光分析>

ラマン分光分析により得られるラマンシフトのピーク値から、成長層の結晶構造を確認した。測定結果を図3に示す。[0001]方向に成長した黄色い成長層からは、図3に示されるSiC単結晶の3C構造を示すピークが得られた。この黄色い成長層のいずれの位置で測定しても、同様の結果が得られたため、この成長層は、3C-SiC単結晶のみからなることがわかった。また、[0001]方向と垂直な方向に成長した緑色の成長層からは、図3に示されるSiC単結晶の6H構造を示すピークが得られた。この緑色の成長層のいずれの位置で測定しても、同様の結果が得られた。なお、6H-SiC単結晶からなる種結晶基板からは、言うまでもなく図3に示されるSiC単結晶の6H構造を示すピークが得られた。

20

【0046】

<3C-SiC単結晶の積層欠陥密度>

[0001]方向に成長した黄色い成長層、すなわち成長した3C-SiC単結晶の積層欠陥密度を、X線トポグラフィーを用いて測定した。その結果、3C-SiC単結晶からなる成長層の積層欠陥密度は、10 cm^{-1} であった。CVD法によりSi基板表面に成長させた3C-SiC単結晶の積層欠陥密度は、少ないものでも5000 cm^{-1} 程度であることから、本実施例で得られた3C-SiC単結晶は従来にない低欠陥密度をもつ大型単結晶であることがわかった。

30

【0047】

<比較例>

原料融液の温度、種結晶基板およびオフ角のうちのいずれかを変更して、実施例1と同様の手順でSiC単結晶を成長させた。その後、主表面に形成された成長層に対してラマン分光分析を行い、結晶構造を確認した。

40

【0048】

[比較例1]

原料融液の温度を1350とした他は、実施例1と同様にして種結晶基板にSiC単結晶を成長させた。主表面に成長した成長層の最大厚さが120 μm 、最小厚さが70 μm であった。また、主表面に成長した成長層に対してラマン分光分析を行った結果、厚さ方向のいずれの位置においてもSiC単結晶の6H構造を示すピークが得られた。すなわち、得られた成長層は、6H-SiC単結晶であった。

【0049】

[比較例2]

原料融液の温度を1600とし、結晶の成長開始から終了までを5時間とした他は、

50

実施例 1 と同様にして種結晶基板に SiC 単結晶を成長させた。主表面に成長した成長層の最大厚さが 227 μm 、最小厚さが 110 μm であった。また、主表面に成長した成長層に対してラマン分光分析を行った。測定は、成長層の厚さ方向において主表面からの距離が異なる複数の位置において行った。その結果、SiC 単結晶の 4H 構造と 6H 構造を示すピークが厚さ方向に交互に得られた。すなわち、得られた成長層は、結晶成長の過程で多形変化し、4H-SiC 単結晶と 6H-SiC 単結晶とが交互に積層してなることがわかった。

【0050】

[比較例 3]

種結晶基板の主表面を (0001) 珪素面のジャスト面とした他は、実施例 1 と同様にして種結晶基板に SiC 単結晶を成長させた。主表面に成長した成長層には、黄色い部分と緑色の部分とが観察された。主表面に成長した成長層の最大厚さが 91 μm 、最小厚さが 40 μm であった。また、それぞれの部分に対してラマン分光分析を行った。その結果、緑色の部分からは SiC 単結晶の 6H 構造を示すピークが、黄色の部分からは 3C 構造を示すピークが得られた。すなわち、得られた成長層は、結晶成長の過程で多形変化し、3C-SiC 単結晶と 6H-SiC 単結晶とからなることがわかった。

10

【0051】

[比較例 4]

主表面のオフ角を (0001) 炭素面から 8° とした他は、実施例 1 と同様にして種結晶基板に SiC 単結晶を成長させた。主表面に成長した成長層の最大厚さが 57 μm 、最小厚さが 0 μm であった。また、主表面に成長した成長層に対してラマン分光分析を行った結果、厚さ方向のいずれの位置においても SiC 単結晶の 6H 構造を示すピークが得られた。すなわち、得られた成長層は、6H-SiC 単結晶であった。

20

【0052】

[比較例 5]

6H-SiC 結晶基板の (0001) 珪素面を主表面とし、主表面のオフ角を (0001) 珪素面から 8° とした他は、実施例 1 と同様にして種結晶基板に SiC 単結晶を成長させた。主表面に成長した成長層の最大厚さが 52 μm 、最小厚さが 15 μm であった。また、主表面に成長した成長層に対してラマン分光分析を行った結果、厚さ方向のいずれの位置においても SiC 単結晶の 6H 構造を示すピークが得られた。すなわち、得られた成長層は、6H-SiC 単結晶であった。

30

【0053】

[比較例 6]

種結晶基板を 4H-SiC 単結晶基板とし、主表面を (0001) 炭素面のジャスト面とした他は、実施例 1 と同様にして種結晶基板に SiC 単結晶を成長させた。主表面に成長した成長層の最大厚さが 22 μm 、最小厚さが 20 μm であった。また、主表面に成長した成長層に対してラマン分光分析を行った結果、厚さ方向のいずれの位置においても SiC 単結晶の 4H 構造を示すピークが得られた。すなわち、得られた成長層は、4H-SiC 単結晶であった。

40

【0054】

[比較例 7]

種結晶基板を 4H-SiC 単結晶基板とし、主表面を (0001) 珪素面のジャスト面とした他は、実施例 1 と同様にして種結晶基板に SiC 単結晶を成長させた。主表面に成長した成長層の最大厚さが 70 μm 、最小厚さが 15 μm であった。また、主表面に成長した成長層に対してラマン分光分析を行った結果、厚さ方向のいずれの位置においても SiC 単結晶の 6H 構造を示すピークが得られた。すなわち、得られた成長層は、6H-SiC 単結晶であった。

【0055】

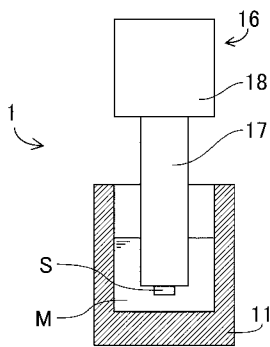
[比較例 8]

種結晶基板を 4H-SiC 単結晶基板とし、主表面を (11-20) のジャスト面とし

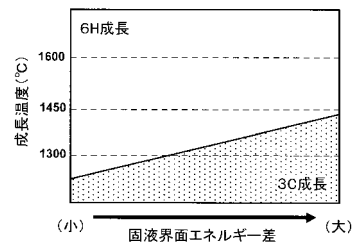
50

た他は、実施例 1 と同様にして種結晶基板に S i C 単結晶を成長させた。主表面に成長した成長層の最大厚さが 9 8 μ m、最小厚さが 4 1 μ m であった。また、主表面に成長した成長層に対してラマン分光分析を行った結果、厚さ方向のいずれの位置においても S i C 単結晶の 4 H 構造を示すピークが得られた。すなわち、得られた成長層は、4 H - S i C 単結晶であった。

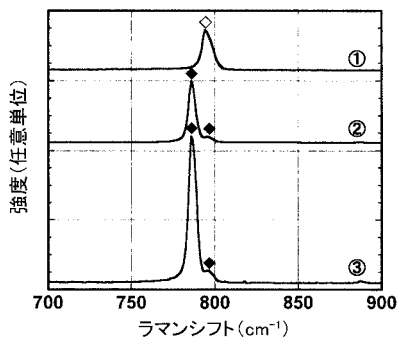
【 図 1 】



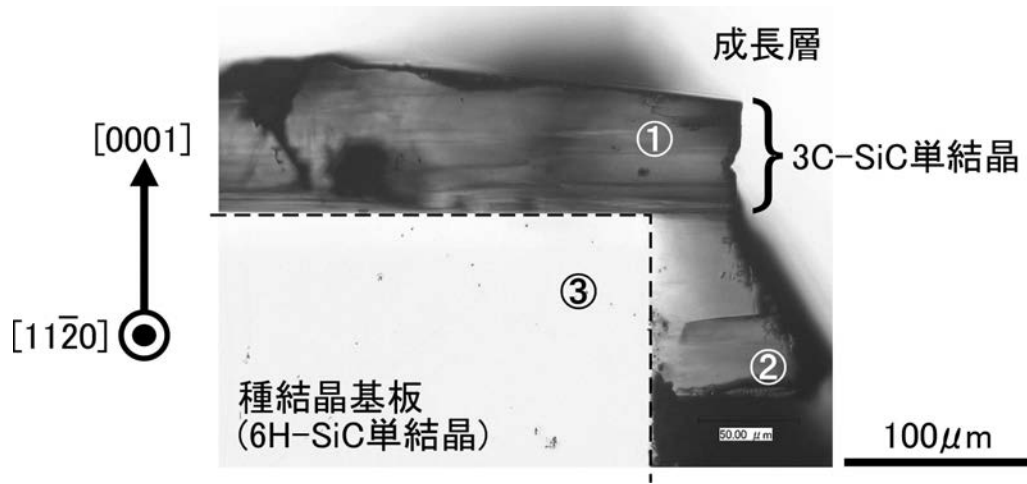
【 図 4 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 竹田 美和
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開昭61-085822(JP,A)
特開2006-321681(JP,A)
特開2007-254233(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B1/00-35/00
JSTPlus(JDreamII)