

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月4日(04.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/004872 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/023381

(22) 国際出願日: 2023年6月23日(23.06.2023)

(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 2022-106471 2022年6月30日(30.06.2022) JP

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (TOKYO
OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP).

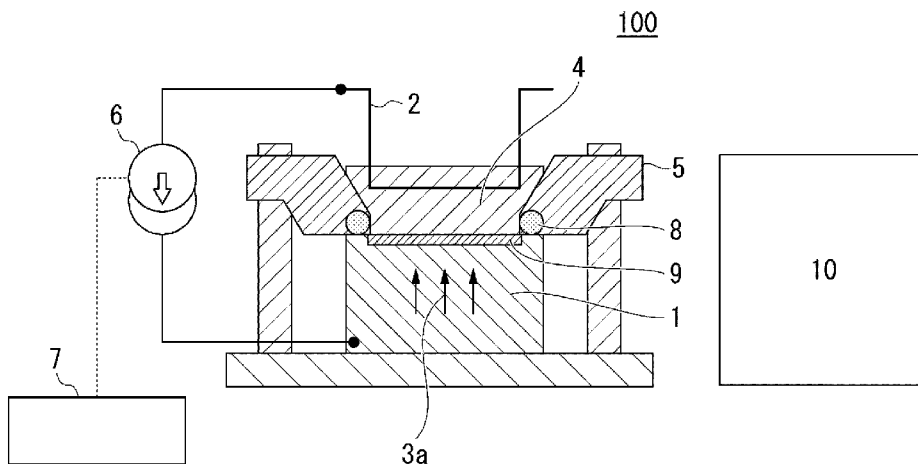
(72) 発明者: 呉 朝逸 (GO Choitsu); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 志村 英一 (SHIMURA Eiichi); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 和田 幸久 (WADA Yukihisa); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(54) Title: PROCESSING METHOD FOR SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE, SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE PROCESSING SYSTEM, AND REPLENISHING LIQUID

(54) 発明の名称: 炭化珪素単結晶基板の処理方法、炭化珪素単結晶基板処理システム、及び補充液

[図1]



(57) Abstract: Provided are a processing method for a silicon carbide single crystal substrate whereby it is possible to perform thick film processing of a desired surface of a SiC single crystal substrate in a short time under mild conditions such as room temperature, and a silicon carbide single crystal substrate processing system that can be applied to the processing method. The processing method for a silicon carbide single crystal substrate includes: a step (A) in which



(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

a silicon carbide single crystal substrate having a silicon carbide semiconductor layer epitaxially grown on a first main surface is provided; a step (B) in which the first main surface is brought into contact with an electrolyte solution containing fluorine anions while applying voltage to the silicon carbide single crystal substrate as an anode, anodization is performed, and a film containing oxygen is thereby formed on the first main surface; and a step (C) in which the film is removed by dry etching, ashing, or CMP.

(57) 要約: 室温等の穏やかな条件下において短時間でS i C単結晶基板の所望の面を厚膜処理可能な炭化珪素単結晶基板の処理方法、及び該処理方法に適用出来る炭化珪素単結晶基板処理システムの提供。第1の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する炭化珪素単結晶基板を提供する工程(A)と、前記第1の主面をフッ素アニオンを含有する電解質液に接触させながら、前記炭化珪素単結晶基板を陽極として電圧を印加して陽極酸化により、前記第1の主面に酸素を含む膜を形成する工程(B)と、前記膜を、ドライエッチング、アッシング及びCMPのいずれかで除去する工程(C)を含む、炭化珪素単結晶基板の処理方法。

明 細 書

発明の名称：

炭化珪素単結晶基板の処理方法、炭化珪素単結晶基板処理システム、及び
補充液

技術分野

[0001] 本発明は、炭化珪素単結晶基板の処理方法、炭化珪素単結晶基板処理システム、及び補充液に関する。

背景技術

[0002] 半導体材料であるS i C（炭化珪素）は、現在広くデバイス用基板として使用されているS i（珪素）に比べてバンドギャップが広いことから、炭化珪素単結晶基板を使用してパワーデバイス、高周波デバイス、高温動作デバイス等を作製する研究が行われている。

[0003] 半導体素子（トランジスタ等）の製作には、所望厚みの平滑な半導体基板が必要となる。このような基板は、研磨、エッチング等の処理により製作される。

こうした用途のための炭化珪素単結晶基板には、基板の平坦性、基板表面の平滑性等において高い加工精度が要求される。しかし、炭化珪素は一般に硬度が高く、かつ、耐腐食性に優れるため、このような基板を作製する場合の加工性は悪く、加工精度の高い炭化珪素単結晶基板を得ることは難しい。そのため、従来は、炭化珪素単結晶基板をバッチで800～1200℃、1～5時間熱酸化で炭化珪素単結晶基板の両面を酸化する方法、100～300℃でO₂プラズマ処理で炭化珪素単結晶基板を酸化する方法等が検討されている。

[0004] 炭化珪素単結晶基板は、その化学的安定性ゆえに通常の酸、アルカリ水溶液等に難溶である。

特許文献1には、フッ化水素酸（HF）を電解質液として電解エッチングにより炭化珪素単結晶基板を処理する方法が提案されている。

特許文献2には、フッ酸と、硝酸と、界面活性剤とを含むエッチング液を用いて電気化学エッチングまたは光電気化学エッチングにより炭化珪素単結晶基板を処理する方法が提案されている。

特許文献3には、フッ酸と硝酸とを含むエッチング液を用いて、特定波長及び特定強度の光を照射しながら光電気化学エッチングにより炭化珪素単結晶基板を処理する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5560774号

特許文献2：特開2021-44271号公報

特許文献3：特許第6821948号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者らが検討した結果、特許文献1～3に記載されているような電解エッチング等の処理方法では、炭化珪素単結晶基板のエッチングが十分では無い場合があった。また、特許文献1～3に記載されているような電解エッチング等の処理方法では、エッチング後にSiC基板の所望の面にラフネスが良い平坦面を形成することが難しい場合があり、改善の余地があった。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、室温等の穏やかな条件下において短時間で炭化珪素単結晶基板の所望の面を厚膜処理可能な炭化珪素単結晶基板の処理方法、及び該処理方法に適用出来る炭化珪素単結晶基板処理システムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

(1) 第1の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する炭化珪素単結晶基板を提供する工程(A)と、前記第1の主面をフッ素アニオン

を含有する電解質液に接触させながら、前記炭化珪素単結晶基板を陽極として電圧を印加して陽極酸化により、前記第1の主面に酸素を含む膜を形成する工程（B）と、前記膜を、ドライエッチング、アッシング及びCMPのいずれかで除去する工程（C）を含む、炭化珪素単結晶基板の処理方法。

（2）前記フッ素アニオンの供給源は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸とフッ化アンモニウムとの混合物、フッ化アンモニウムテトラメチルアンモニウムフルオライド及びヘキサフルオロケイ酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

（3）前記電解質液が、酸並びに過酸化水素から成る群より選ばれる少なくとも1種を含有する、前記（1）又は（2）に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

（4）前記酸が、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、無機酸、過ヨウ素酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である、前記（3）に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

（5）前記電解質液が、硫酸、メタンスルホン酸、アルキルスルホン酸、リン酸、ポリリン酸、アルキルホスホン酸からなる群より少なくとも1種を含有する、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

（6）前記電解質液が、無機アルカリ及び有機アルカリからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリを含有する、前記（1）～（5）のいずれか一つに記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

（7）前記アルカリが、第4級水酸化アンモニウム塩、第3級アミン、第2級アミン、第1級アミン及びアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種である、前記（6）に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

（8）前記電解質が、酸化剤を含有する、前記（1）～（7）のいずれか一つに記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

（9）前記ドライエッチング又は前記アッシングは、ハロゲン原子を含むガスでエッチング処理することを含む、前記（1）～（8）のいずれか一つに

記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

(10) 前記電解質液が、有機溶媒及び界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の消泡剤を含有する、前記(1)～(9)のいずれか一つに記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

(11) 前記消泡剤が、アルコール溶媒を含有する、前記(10)に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

(12) 前記工程(B)は、前記電解質液の液温が300℃以下で行われる、前記(1)～(11)のいずれか一つに記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

(13) 前記電解質液に、フッ素アニオン含有濃度が、前記電解質液における濃度よりも高い補充液を補充する工程(D)を更に含む、前記(1)～(12)のいずれか一つに記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。

(14) 第1の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する炭化珪素単結晶基板である陽極、前記炭化珪素単結晶基板に対向する陰極、前記炭化珪素単結晶基板と前記陰極との間に介在し、前記第1の主面及び前記陰極に接触する、フッ素アニオンを含有する電解質液、前記陽極と前記陰極との間に接続され、電圧の印加により前記第1の主面の界面に陽極酸化反応を生じさせる電源装置、及び前記第1の主面に形成された酸素を含む膜をドライエッチング、アッシング及びCMPで除去する処理装置を含有する、炭化珪素単結晶基板処理システム。

(15) 前記(1)～(13)のいずれか一つに記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法に用いられる電解質液に補充するための補充液であって、フッ素アニオン含有濃度が、前記電解質液における濃度よりも高い補充液。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、室温等の穏やかな条件下において短時間で炭化珪素単結晶基板の所望の面を厚膜処理可能な炭化珪素単結晶基板の処理方法、及び該処理方法に適用出来る炭化珪素単結晶基板処理システムを提供出来る。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図 1 は、本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムの一例を示す模式図である。

[図2A]図 2 A は、実施例で用いた炭化珪素単結晶基板処理装置の模式図である。

[図2B]図 2 B は、実施例で用いた炭化珪素単結晶基板処理装置のセルの上面図である。

発明を実施するための形態

[0011] <炭化珪素単結晶基板の処理方法>

本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板の処理方法は、第 1 の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する炭化珪素単結晶基板を提供する工程（A）と、

前記第 1 の主面をフッ素アニオンを含有する電解質液に接触させながら、前記炭化珪素単結晶基板を陽極として電圧を印加して陽極酸化により、前記第 1 の主面に酸素を含む膜を形成する工程（B）と、前記膜を、ドライエッチング、アッシング及びCMPのいずれかで除去する工程（C）を含む。

本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板の処理方法は、エッチング除去し得る多孔質膜を炭化珪素単結晶基板上に形成することができる。

本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板の処理方法は、前記電解質液に、フッ素アニオン含有濃度が、前記電解質液における濃度よりも高い補充液を補充する工程（D）を更に含んでも含んでいなくてもよい。

本実施形態において、「主面」とは、上記基板の主要な表面をいい、上記基板は第 1 の主面及び第 2 の主面（例えば、裏面）を有することが好ましい。

また、本発明は、本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板の処理方法を含む、多孔質膜の形成方法に関する発明でもある。

以下、各工程について説明する。

[0012] [工程（A）]

第 1 の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する炭化珪素

単結晶基板（以下、単に「S i C単結晶基板」ともいう）を提供する方法は特に限定されず、工業上入手可能なS i C単結晶基板を準備してもよいし、S i C基板の少なくとも第1の主面に炭化珪素半導体層を公知の手法によりエピタキシャル成長させてS i C単結晶基板を提供してもよい。

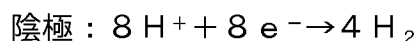
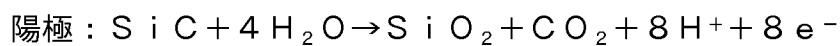
[0013] 本実施形態において、S i C単結晶基板は、第1の主面にのみエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有してもよいし、第1の主面及び第2の主面の両方にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有してもよい。

[0014] [工程（B）]

工程（B）では、S i C単結晶基板の第1の主面をフッ素アニオンを含有する電解質液に接触させながら、前記炭化珪素単結晶基板を陽極として電圧を印加して陽極酸化により、前記第1の主面に酸素を含む膜を形成する。

具体的には、S i C単結晶基板を陽極として、S i C単結晶基板の第1の主面をフッ素アニオンを含有する電解質液に接触させ、S i C単結晶基板の接液していない面（接液面以外の面）と陰極とを、直流電源装置を挟んで電氣的に接続する。そして、直流電源装置を用いて、単結晶S i C基板と陰極との間に電圧を印加し、単結晶S i C基板の第1の主面に対して面内にわたって均一に陽極酸化処理を行い、第1の主面に酸素を含む膜を形成する。S i C単結晶基板の第1の主面及び第2の主面の両方にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する場合、片面ずつ、各面内にわたって均一に陽極酸化処理を行ってもよい。

[0015] 上記陽極酸化処理の際、陽極及び陰極で生じる反応は以下の通りと推定される。



[0016] 上記陽極酸化処理では、炭素よりイオン化傾向が低い珪素が優先的に酸化される。また、珪素の陽極酸化により生成した二酸化珪素はフッ素アニオンを含有する電解質液によりエッチングされる。したがって、陽極酸化での反応の進行に伴い炭化珪素単結晶基板の第1の主面の表面にカーボンリッチな

SiOC膜が形成される。また、フッ素アニオンを含有する電解質液がSiOC膜に浸み込んで空孔を形成する。その結果、第1の主面に酸素を含む膜（以下、単に「多孔質膜」ともいう）が形成される。

[0017] 工程（B）における陰極としては、イオン化傾向が水素よりも小さい金属を用いることができる。具体的には、銅、銀、パラジウム、白金、金などの金属を負極として用いることができる。また、溶液中で安定なカーボンも陰極として使用できる。

[0018] 工程（B）において、陽極酸化を行う際の電解質液の液温は特に限定されないが、300℃以下が好ましく、5～60℃がより好ましく、10～40℃が更に好ましい。

陽極酸化の処理温度が上記の好ましい範囲内であると、水系溶剤などの低沸点溶剤も使用しやすく、使用できる溶剤種を増やしやす。また、装置の部材選択、安全対応等が簡便となりやす。また、製造時の電力（コスト）を節約しやすく、冷却時間も短時間化しやす。

[0019] 工程（B）において、陽極酸化の処理時間は特に限定されないが、2秒～30分が好ましく、5秒～20分がより好ましく、10秒～10分が更に好ましい。

陽極酸化の処理時間が上記の好ましい範囲内であると、第1の主面に所望の膜厚を有する多孔質膜を歩留まり高く形成しやす。

[0020] 工程（B）において、陽極酸化のために印加する電圧は特に限定されないが、1～60Vが好ましく、3～30Vがより好ましく、5～20Vが更に好ましい。

印加する電圧が上記の好ましい範囲内であると、第1の主面に所望の膜厚を有する多孔質膜を形成しやす。

[0021] 工程（B）で用いる電解質液は、フッ素アニオンを含有すれば特に限定されないが、ラフネスの観点から、使用する電解質液の原液の粘度が20℃で1.0mPa・s以上10mPa・s以下のものが好ましく、かつ水溶液の導電率が0.1mS/cm以上900mS/cm以下のものが好ましい。

[0022] 工程（Ｂ）で用いる電解質液は、フッ素アニオンの供給源として、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸とフッ化アンモニウムとの混合物、フッ化アンモニウムテトラメチルアンモニウムフルオライド及びヘキサフルオロケイ酸からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有することが好ましく、フッ化水素酸、フッ化水素酸とフッ化アンモニウムとの混合物を含有することがより好ましい。

電解質液が上記のフッ素アニオン供給源を含有すると、ＳｉＣ基板の表面に多孔質膜を形成しやすく、工程（Ｃ）において当該多孔質膜を除去しやすくなる。

[0023] 電解質液としては、下記の（Ｅ１）～（Ｅ３）成分いずれかを含む水溶液が挙げられる。

（Ｅ１）成分：フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸とフッ化アンモニウムとの混合物、フッ化アンモニウムテトラメチルアンモニウムフルオライド及びヘキサフルオロケイ酸からなる群より選ばれる少なくとも１種

（Ｅ２）：酸及び過酸化水素からなる群より選ばれる少なくとも１種

（Ｅ３）：無機アルカリ及び有機アルカリからなる群より選ばれる少なくとも１種のアルカリ

なお、電解質液が（Ｅ２）成分及び／又は（Ｅ３）成分を含有する場合、電解質液がフッ素アニオンの供給源を含有すればよく、（Ｅ１）成分も含有することが好ましい。

[0024] （Ｅ１）成分としては、フッ化水素酸、フッ化水素酸とフッ化アンモニウムとの混合物が好ましい。

[0025] （Ｅ２）成分の酸としては、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、無機酸、過ヨウ素酸からなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましい。

カルボン酸としては、ギ酸、クエン酸、マロン酸、酢酸、安息香酸、乳酸、りんご酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸が好ましく、クエン酸、酢酸がより好ましい。

スルホン酸としては、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸が好ましく、硫酸、メタンスルホン酸水溶液がより好ましい。

ホスホン酸としては、リン酸、ポリリン酸、アルキルホスホン酸（ブチルホスホン酸等）、プロピルホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、フェニルホスホン酸が好ましく、リン酸、ポリリン酸がより好ましい。

無機酸としては、硫酸、リン酸、ポリリン酸、硝酸、亜硝酸、亜硫酸、亜リン酸、塩酸、塩素酸、過塩素酸が好ましく、硫酸、リン酸、硝酸がより好ましい。

なかでも、(E2)成分としては、酢酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸及び硝酸が好ましく、硫酸、リン酸がより好ましい。

(E2)成分としては、パターン形状の改善の観点から、硫酸、リン酸、オルト過ヨウ素酸が好ましい。

[0026] (E3)成分としては、第4級水酸化アンモニウム塩、第3級アミン、第2級アミン、第1級アミン及びアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0027] 第4級水酸化アンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH)、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH)、ジメチルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド (DMEMAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH)、トリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒドロキシド (THEMAH)、コリン、ジメチルジエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリブチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) がより好ましい。

[0028] 第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロ

ピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、アリルジエチルアミン、ジメチルー *n*-ブチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン等のアルキルアミン；トリシクロペンチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のシクロアルキルアミン等、4-ジメチルアミノピリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルー 1, 3-ジアミノプロパン、N, N, N', N'-テトラメチルー 1, 3-ジアミノブタン、N', N'-テトラメチルー 1, 4-ジアミノブタン、N, N, N', N'-テトラメチルフェニレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリンが好ましく、トリブチルアミンがより好ましい。

[0029] 第2級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ブチルメチルアミン等のアルキルアミン；N, N-ジシクロヘキシルアミン、N-シクロペンチルシクロヘキサンアミン等のシクロアルキルアミン；メトキシ（メチルアミン）、N-（2-メトキシエチル）エチルアミン等のアルコキシアミン、ピペリジン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、2, 6-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、3-メチルピロリジン、モルホリン、2-メチルモルホリン、3-メチルモルホリン、2-メチルピペラジン、2, 3-ジメチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、N, N'-ジメチルエタンジアミン、N, N'-ジメチルプロパンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルプロパンジアミン、N, N'-ジイソプロピルエチレンジアミンが好ましく、ジブチルアミンがより好ましい。

[0030] 第1級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソプロピルアミン、*tert*-ブチルアミン等のアル

キルアミン；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサンメチルアミン等のシクロアルキルアミン；メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシプロピルアミン、プロポキシプロピルアミン等のアルコキシアミン等、その他ヒドロキシルアミン等、2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール、エチレンジアミン、ブタン1,4-ジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ペンタン-1,5-ジアミン、モノエタノールアミンが好ましく、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミンがより好ましい。

[0031] また、(E3)成分としては、塩化カリウム等のアルカリ金属塩も挙げられる。

なかでも、(E3)成分としては、モノエタノールアミン、TMAHが好ましい。

[0032] 電解質液は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なかでも、電解質液としては、低電圧、短時間で所望の膜厚を有する多孔質膜を形成する観点から、(E1)成分又は(E1)成分と(E2)成分及び(E3)成分の少なくとも1種との組み合わせが好ましく、(E1)成分と(E2)成分及び(E3)成分の少なくとも1種との組み合わせがより好ましく、(E1)成分と(E2)成分の組み合わせが更に好ましい。

[0033] 電解質液としては、(E1)～(E3)成分いずれかを含む水溶液であれば、濃度は特に限定されないが、0.0001～99.99質量%が好ましく、0.001～90質量%がより好ましく、0.002～50質量%が更に好ましい。

電解質液（水溶液）の濃度が上記の好ましい範囲内であると、単結晶SiC基板の主面に所望の膜厚を有する多孔質膜を形成しやすい。

[0034] 本実施形態において、電解質液は、酸化剤を含んでもよい。

酸化剤としては、 H_2O_2 、硝酸、塩酸、過ヨウ素酸、過酢酸、ペルオキシ二硫酸、次亜塩素酸等が挙げられる。

酸化剤の含有量は特に限定されないが、電解質液の全量に対して0.00

0.1質量%～99.00質量%が好ましく、0.001質量%～90質量%がより好ましく、0.002質量%～50質量%がさらに好ましい。

酸化剤の含有量が前記好ましい範囲であると、SiC基板の表面に多孔質膜を形成しやすく、工程（C）において当該多孔質膜を除去しやすくなる。

[0035] 本実施形態において、電解質液は、有機溶媒及び界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の消泡剤を含有してもよい。

[0036] 上記有機溶媒としては、アルコール溶媒が好ましい。

上記アルコール溶媒としては、例えば、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-デカノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、4-メチル-2-ヘキサノール、4,5-ジメチル-2-ヘキサノール、6-メチル-2-ヘプタノール、7-メチル-2-オクタノール、8-メチル-2-ノナール、9-メチル-2-デカノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等のアルコール（1価のアルコール）；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤；グリセリン等の多価アルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；別名1-メトキシ-2-プロパノール）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール

、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等の水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0037] アルコール溶媒以外の有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PEGEMA）、酢酸、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、DMAC、DMSO、NMP、2-ピロリドン、スルホラン、炭酸プロピレン、アセトン、シクロヘキサノン、N-メチルモルフォリン-N-オキシド等が挙げられる。

[0038] 上記界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。

[0039] ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリアルキレンオキサイドアルキルフェニルエーテル系界面活性剤、ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル系界面活性剤、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドからなるブロックポリマー系界面活性剤、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェニルエーテル系界面活性剤、ポリアルキレントリベンジルフェニルエーテル系界面活性剤、アセチレンポリアルキレンオキサイド系界面活性剤等が挙げられる。

[0040] アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸、脂肪酸アミドスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルプロピオン酸、アルキルホスホン酸、脂肪酸の塩等が挙げられる。「塩」としてはアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、テトラメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0041] カチオン界面活性剤としては、例えば、アルキルピリジウム系界面活性剤

、第4級アンモニウム塩系界面活性剤等が挙げられる。

[0042] 両性界面活性剤としては、例えば、ベタイン型界面活性剤、アミノ酸型界面活性剤、イミダゾリン型界面活性剤、アミノオキサイド型界面活性剤等が挙げられる。

[0043] 消泡剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

消泡剤の含有量は特に限定されないが、電解質液の全量に対して0.0001質量%～50質量%が好ましく、0.0002質量%～10質量%がより好ましく、0.002質量%～1質量%がさらに好ましく、0.002質量%～0.2質量%が特に好ましい。

消泡剤の含有量が前記好ましい範囲であると、陽極酸化以後にSiC単結晶基板の表面に気泡が発生することを防止しやすい。それにより、所望の膜厚を有する多孔質膜を面内均一に第一の主面に形成しやすい。

[0044] 本実施形態において、前記電解質液は、前記工程(B)で電圧を印加した後、60秒間継続して変動幅 $\pm 3 \text{ mA/cm}^2$ の範囲である最終電流密度が 0.01 mA/cm^2 以上であることが好ましく、 0.1 mA/cm^2 以上がより好ましく、 0.5 mA/cm^2 以上が更に好ましく、 1.0 mA/cm^2 以上が特に好ましい。

上記最終電流密度の上限値としては特に制限はないが、 150 mA/cm^2 以下、 100 mA/cm^2 以下、 80 mA/cm^2 以下等が挙げられる。

上記最終電流密度が上記の好ましい範囲内であると、電解質液の酸化反応よりも多孔質膜の形成が優先的に起こりやすい。

[0045] 工程(B)において形成される多孔質膜の膜厚は特に限定されず、目的に応じて適宜調整できる。本実施形態においては、例えば、膜厚1～20000nmの多孔質膜を形成できる。

多孔質膜の膜厚は、10～15000nmが好ましく、20～10000nmがより好ましい。

[0046] [工程(C)]

工程(C)では、工程(B)で形成した多孔質膜を、ドライエッチング、

アッシング及びCMP（化学的機械研磨）のいずれかで除去する。上記工程（C）により、上記SiC単結晶基板の所望の面に平坦面を形成することもできる。

除去の処理条件は特に限定されず、公知の処理条件を採用できる。

[0047] 工程（C）において、ドライエッチング又はアッシングの場合、より効率的にエッチング処理する観点から、ハロゲン原子を含むガスでエッチング処理することが好ましい。フッ素原子を含むガスとしては、 CF_4 、 CHF_3 、 SF_6 ガス等が挙げられる。塩素原子を含むガスとしては、 Cl_2 、 BCl_3 ガス等が挙げられる。

[0048] [工程（D）]

工程（D）では、前記電解質液に、フッ素アニオン含有濃度が、前記電解質液における濃度よりも高い補充液を補充する。

工程（D）を行うタイミングは特に限定されず、電解質液の濃度が陽極酸化の開始前よりも低くなった場合に、電解質液に補充液を継ぎ足せばよい、

例えば、電解質が酸の場合は、補充液の水素イオン濃度が、前記電解質液における濃度よりも高いものとする。

さらに、電解質がアルカリの場合は、補充液の水酸化物イオン濃度が、前記電解質液における濃度よりも高いものとする。

本実施形態においては、電解質液のフッ素アニオン濃度が、陽極酸化の開始前よりも3%以上低くなった時点で電解質液に補充液を継ぎ足すことが好ましい。

[0049] 本実施形態に係るSiC単結晶基板の処理方法によれば、室温等の穏やかな条件下において短時間でSiC単結晶基板の所望の面を厚膜処理できる。

また、本実施形態に係るSiC単結晶基板の処理方法では、半導体で利用できるメタルフリーで安定性の高い高純度溶液を用いることができる。また、所望の膜厚を有する多孔質膜を面内均一にSiC表面に形成でき、多孔質膜をエッチングすることで平滑面を維持しつつSiC基板のエッチングが可能になる。

また、本実施形態に係るS i C単結晶基板の処理方法によれば、陽極酸化の際に光照射等の処理を行わなくてもよいので、製造設備の簡素化が可能となる。

そのため、本実施形態に係るS i C単結晶基板の処理方法によれば、製造プロセス全体のコストを低減し、歩留まりを高めることができる。

[0050] <炭化珪素単結晶基板処理システム>

本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムは、第1の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する炭化珪素単結晶基板である陽極、前記炭化珪素単結晶基板に対向する陰極、前記炭化珪素単結晶基板と前記陰極との間に介在し、前記第1の主面及び前記陰極に接触する、フッ素アニオンを含有する電解質液、及び前記陽極と前記陰極との間に接続され、電圧の印加により前記第1の主面の界面に陽極酸化反応を生じさせる電源装置、前記第1の主面に形成された多孔質膜をドライエッチング、アッシング及びCMPのいずれかで除去する処理装置を含有する。

[0051] 以下、本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムを図面に参照して説明する。

図1は、本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムの一例を示す模式図である。

炭化珪素単結晶基板処理システム100は、電解質液4を収容する電解槽5、電源6および電源制御器7、電源に接続された陰極（銀、パラジウム、白金、金、カーボンなど）2および陽極である陽極酸化被加工物1（この場合はS i C単結晶基板が陽極1）、陽極1と陰極2との間に介在する電解質液4及びエッチング処理装置10を含む。この例の場合、電解質液4が漏出しないよう電解槽5との間にシール8を設けているが、これは電解質液4が陽極1の被処理面以外の面に触れないようにするためであって、装置構成によっては必ずしも必要がない。電源制御装置7を介してS i C単結晶基板（陽極1）および陰極2に電流を流すことにより、S i C単結晶基板がp形の場合でも、n型の場合でも、電流3aが基板表面に向かって流れることによ

り陽極酸化反応が起こる。陽極酸化反応により、S i C単結晶基板上に多孔質膜9が形成される。

[0052] 本実施形態において、S i C単結晶基板（陽極1）は、第1の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する。S i C単結晶基板としては、前述の炭化珪素単結晶基板の処理方法におけるS i C単結晶基板と同様である。

[0053] 本実施形態において、電解質液4はフッ素アニオンを含有する電解質液であり、前述の炭化珪素単結晶基板の処理方法における電解質液と同様である。

電解質液4は、S i C単結晶基板（陽極1）に接触させる直前に濃度を調整してもよいし、濃度の濃い薬液を継ぎ足して使用してもよい。

また、電解質液4にS i C単結晶基板が接触した際の、S i C単結晶基板からの溶出物などの不純物を電解質液4に含んだまま使用してもよいし、循環過程で不純物を取り除くことも可能である。

濃度の濃い薬液を継ぎ足して使用する場合は、補充液を用いて継ぎ足し、補充液は、電解質濃度が前記電解質液における濃度よりも高いものとする。

例えば、電解質が酸の場合は、補充液の水素イオン濃度が、前記電解質液における濃度よりも高いものとする。

さらに、電解質がアルカリの場合は、補充液の水酸化物イオン濃度が、前記電解質液における濃度よりも高いものとする。

[0054] 本実施形態において、陽極酸化の処理条件は、前述の炭化珪素単結晶基板の処理方法における陽極酸化の処理条件と同様である。

[0055] 陽極酸化処理後のS i C単結晶基板（陽極1）は、多孔質膜除去処理装置10に搬送され、多孔質膜除去処理に付される。

多孔質膜除去処理装置10としては、ドライエッチング、アッシング及びCMP（化学的機械研磨）のいずれかで多孔質膜を除去できれば特に限定されず、公知の装置を用いることができる。多孔質膜の除去の処理条件は、前述の炭化珪素単結晶基板の処理方法における多孔質膜の除去の処理条件と同

様である。

[0056] 本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムによれば、室温等の穏やかな条件下において短時間でS i C単結晶基板の所望の面を厚膜処理できる。

また、本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムでは、半導体で利用できるメタルフリーで安定性の高い高純度溶液を用いることができる。

また、本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムによれば、陽極酸化の際に光照射等の処理を行わなくてもよいので、製造設備の簡素化が可能となる。

そのため、本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムによれば、製造プロセス全体のコストを低減し、歩留まりを高めることができる。

また、本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムにより得られたS i C単結晶基板は、陽極酸化処理後のS i C単結晶基板がエッチング処理されるため、多孔質膜の高精度の加工処理が可能となる。

[0057] なお、図1における実施形態では、S i C単結晶基板（陽極1）を電解槽5の底面に水平に配置して陽極酸化処理する構成を一例として説明したが、本実施形態に係る炭化珪素単結晶基板処理システムはこれに限定されない。例えば、複数枚のS i C単結晶基板を同時に陽極酸化処理する場合は、基板保持機構を設けて、各S i C単結晶基板の被処理面のみが電解質液4に接液するようにS i C単結晶基板を保持した状態で陽極酸化処理を行ってもよい。また、S i C単結晶基板を電解槽5の底面に垂直に配置して陽極酸化処理する構成としてもよい。

実施例

[0058] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0059] （電解質液の調製）

各試験例において、表1に示す組成の電解質水溶液を調製した。

[0060] [S i C基板の処理（1）]

ポテンシオスタットR600+ (GAMRY社) を使用し、陽極 (21) にSiCウエハ (第1の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有するもの; 昭和電工株式会社製)、参照電極 (22) にAg/AgCl電極、陰電極 (23) にPt電極とした (図2A)。各試験例の電解質液 (24) を、図2Bに示すような半径4mmのセル (25) に1ml添加した。次いで、室温 (23℃) で電解質液に表1に示す電圧をクロノクーロメトリー (Chronocoulometry) を使用して表1に示す処理時間で接液・電圧印加部 (A) に印加し、SiCを処理した。電圧印加で形成された酸素を含む膜 (多孔質膜) の膜厚 (nm) を電解質に接液した (B) 部分に沿ってX-SEMで観察した。

また、試験例1~30について、上記電圧印加処理の際の最大電流密度 (mA/cm^2) と、電圧を印加した後、60秒間継続して変動幅 $\pm 3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の範囲である最終電流密度 (mA/cm^2) を測定した。結果を表1に示す。下記表1において、「%」は「質量%」を、「DHF」は「フッ化水素酸」をそれぞれ示す。後記の表2~4においても同様である。

[0061]

[表1]

試験例	電解質液	電圧印加		陽極酸化で形成された多孔質膜 (nm)	最大電流密度 (mA/cm ²)	最終電流密度 (mA/cm ²)
		電圧 (V)	処理時間 (min)			
1	1%DHF	7	3	850	131.4	11.1
2	1%NH ₄ F	7	3	880	39.0	8.1
3	1.0%DHF+1%H ₅ IO ₆	2.5	3	50	16.5	2.0
4	1.0%DHF+1%H ₅ IO ₆	4	3	540	64.6	5.5
5	1.0%DHF+1%H ₅ IO ₆	7	3	810	167.2	13.9
6	0.5%DHF+1%H ₅ IO ₆	7	3	250	14.2	5.6
7	5.0%DHF+5%H ₅ IO ₆	7	3	8200	259.6	71.2
8	1.0%DHF+10ppm H ₅ IO ₆	7	3	750	123.4	7.3
9	1.0%DHF+0.1%H ₅ IO ₆	7	3	700	125.2	8.2
10	1%DHF+1.0%酢酸	7	3	620	73.0	5.8
11	1%DHF+10%酢酸	7	3	800	17.8	5.4
12	1%DHF+80%酢酸	7	3	1100	27.5	8.7
13	1%DHF+0.1%H ₂ SO ₄	7	3	700	117.4	7.5
14	1%DHF+0.1%H ₃ PO ₄	7	3	700	120.6	7.2
15	1%DHF+1%酢酸アンモニウム	7	3	700	116.6	6.3
16	1%DHF+1%クエン酸トリアモニウム	7	3	700	104.1	6.7
17	1%DHF+0.1%NH ₄ OH	7	3	730	91.5	5.8
18	1%NH ₄ F+0.1%NH ₄ OH	7	3	500	23.7	4.3
19	1%DHF+0.1%TMAH	7	3	710	53.5	9.8
20	1%NH ₄ F+0.1%TMAH	7	3	400	27.4	4.8
21	0.2%NH ₄ F+3%H ₅ IO ₆	7	3	150	10.4	4.7
22	1.0%TMAF+1%H ₅ IO ₆	7	3	100	126.1	1.8
23	1.0%H ₂ SiF ₆ +1%H ₅ IO ₆	7	3	350	252.6	1.3
24	1.0%DHF+1%H ₅ IO ₆ +1%酢酸	7	3	540	19.9	8.6
25	1.0%DHF+1%H ₅ IO ₆ +200ppm界面活性剤	7	3	620	32.1	6.1
26	1%DHF+1%酢酸+200ppm界面活性剤	7	3	770	29.2	6.7
27	1%DHF+0.1%NH ₄ OH+200ppm界面活性剤	7	3	820	41.1	6.3
28	1%DHF+0.1%NH ₄ OH+10%グリセリン	7	3	850	47.2	8.6
29	1%DHF+0.1%TMAH+200ppm界面活性剤	7	3	660	56.3	7.2
30	1%DHF+0.1%TMAH+10%グリセリン	7	3	580	28.5	6.2

[0062] 上記表 1 に示した結果から明らかなように、試験例 1 ～ 30 はいずれも、室温等の穏やかな条件下において短時間で炭化珪素単結晶基板の所望の面に多孔質膜を形成することができる。

[0063] [(S i C 基板の処理 (2))]

上記 [(S i C 基板の処理 (1))] で多孔質膜が形成された S i C 基板を表 2 に示す処理方法により、多孔質膜を除去した。X-SEM で断面観察を行い、多孔質膜が除去されているものを「○」(良い)、多孔質膜が除去されていないものを「×」(悪い)として評価した。結果を表 2 に示す。また

、各処理方法の条件を以下に示す。

ウェットエッチング：5%HFで室温（23℃）にて10分間処理。

ドライエッチング： $CF_4/O_2=90/10$ sccm又は $CF_4=100$ sccm、RF=1200W、Bias 200W。室温（23℃）にて3分間処理。

アッシング： $CF_4/O_2=50/100$ sccm、RF=1200W。80℃にて3分間処理。

CMP：粒子径85nmのコロイダルシリカをアンモニア水又はKOHに分散した懸濁液（スラリー）（コロイダルシリカの濃度：10%）を用いて、30分研磨。

[0064]

[表2]

試験例	電解質液	多孔質膜除去評価			
		ウェット エッチング	ドライ エッチング	アッシング	CMP
1	1%DHF	×	○	○	○
2	1%NH ₄ F	×	○	○	○
3	1.0%DHF + 1%H ₅ IO ₆	×	○	○	○
4	1.0%DHF + 1%H ₅ IO ₆	×	○	○	○
5	1.0%DHF + 1%H ₅ IO ₆	×	○	○	○
6	0.5%DHF + 1%H ₅ IO ₆	×	○	○	○
7	5.0%DHF + 5%H ₅ IO ₆	×	○	○	○
8	1.0%DHF + 10ppm H ₅ IO ₆	×	○	○	○
9	1.0%DHF + 0.1%H ₅ IO ₆	×	○	○	○
10	1%DHF + 1.0%酢酸	×	○	○	○
11	1%DHF + 10%酢酸	×	○	○	○
12	1%DHF + 80%酢酸	×	○	○	○
13	1%DHF + 0.1%H ₂ SO ₄	×	○	○	○
14	1%DHF + 0.1%H ₃ PO ₄	×	○	○	○
15	1%DHF + 1%酢酸アンモニウム	×	○	○	○
16	1%DHF + 1%クエン酸トリアンモニウム	×	○	○	○
17	1%DHF + 0.1%NH ₄ OH	×	○	○	○
18	1%NH ₄ F + 0.1%NH ₄ OH	×	○	○	○
19	1%DHF + 0.1%TMAH	×	○	○	○
20	1%NH ₄ F + 0.1%TMAH	×	○	○	○
21	0.2%NH ₄ F + 3%H ₅ IO ₆	×	○	○	○
22	1.0%TMAF + 1%H ₅ IO ₆	×	○	○	○
23	1.0%H ₂ SiF ₆ + 1%H ₅ IO ₆	×	○	○	○
24	1.0%DHF + 1%H ₅ IO ₆ + 1%酢酸	×	○	○	○
25	1.0%DHF + 1%H ₅ IO ₆ + 200ppm界面活性剤	×	○	○	○
26	1%DHF + 1%酢酸 + 200ppm界面活性剤	×	○	○	○
27	1%DHF + 0.1%NH ₄ OH + 200ppm界面活性剤	×	○	○	○
28	1%DHF + 0.1%NH ₄ OH + 10%グリセリン	×	○	○	○
29	1%DHF + 0.1%TMAH + 200ppm界面活性剤	×	○	○	○
30	1%DHF + 0.1%TMAH + 10%グリセリン	×	○	○	○

[0065] 上記表2に示した結果から明らかなように、本発明の方法によりS i C基板上に形成された試験例1～30の多孔質膜は、ドライエッチング、アッシング及びCMPのいずれによっても良好に除去することができることが分かる。

一方、本発明の方法によりS i C基板上に形成された多孔質膜は、ウェットエッチングによる除去性は劣ると言える。

[0066] (多孔質膜の定性分析)

S i C ウェハ（第 1 の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有するもの；昭和電工株式会社製）を表 3 に示す条件で陽極酸化し多孔質膜を 8 1 0 n m 形成した。試験例 3 4 及び 3 5 では、更に多孔質を表 3 に示す条件で除去処理した。各試験例について、処理後の S i C ウェハ表面をラザフォード後方散乱分光法（R B S 分析）で定性分析を行った。結果を表 3 に示す。なお、試験例 3 1 の未処理の S i C ウェハは S i : C = 5 0 : 5 0 （％）であった。

[0067] [表3]

試験例	多孔質膜形成				多孔質膜除去処理	RBS分析結果		
	電解質液	電圧印加				Si (%)	O (%)	C (%)
		温度 (℃)	電圧 (V)	処理時間 (min)				
31	-	-	-	-	-	50	-	50
32	1 %DHF	23	7	3	-	34	6	60
33	1 %DHF + 1 %H ₅ IO ₆	23	7	3	-	33	9	58
34	1 %DHF + 1 %H ₅ IO ₆	23	7	3	CF ₄ /O ₂ アッシング、 80℃ 3min	50	-	50
35	1 %DHF + 1 %H ₅ IO ₆	23	7	3	CF ₄ /O ₂ ドライエッチング、 23℃ 3min	50	-	50

[0068] 表 3 に示す結果から、フッ素アニオンを含有する電解質液で陽極酸化処理した S i C 基板（試験例 3 2、3 3）は、カーボンリッチな多孔質膜が形成されることが確認された。

また、多孔質膜除去処理を行った試験例 3 4 及び 3 5 では、S i C 基板の組成は、試験例 3 1 の未処理の S i C 基板と同じであることが確認された。試験例 3 4 及び 3 5 の S i C 基板を X - S E M で断面観察したところ、陽極酸化処理で形成された多孔質膜が除去されていることが確認された。

[0069] [気泡発生の評価]

表 4 に示す各試験例の電解質液を用いて、S i C ウェハ（第 1 の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有するもの；昭和電工株式会社製）を、前記 [S i C 基板の処理（1）] と同様にして陽極酸化処理を室温（2 3 ℃）にて、電圧 7 V、処理時間 3 分の条件で行った。各例において、陽極酸化処理により多孔質膜の形成が確認された。陽極酸化処理後、各 S i C

基板上の気泡発生の有無を目視にて評価し、気泡発生が無いものを「○」（良い）、気泡発生があるものを「×」（悪い）として評価した。結果を表4に示す。

[0070] [表4]

試験例	電解質液	気泡
11	1%DHF+10%酢酸	×
26	1%DHF+1%酢酸 +200ppm界面活性剤	○
17	1%DHF+0.1%NH ₄ OH	×
27	1%DHF+0.1%NH ₄ OH +200ppm界面活性剤	○
28	1%DHF+0.1%NH ₄ OH +10%グリセリン	○
19	1%DHF+0.1%TMAH	×
29	1%DHF+0.1%TMAH +200ppm界面活性剤	○
30	1%DHF+0.1%TMAH +10%グリセリン	○

[0071] 上記表4に示した結果から明らかなように、電解質液に消泡剤を含有させていない試験例11、17、19は気泡が発生した。

一方、電解質液に所定の消泡剤を含有させた試験例26～30は気泡発生を抑制することができることがわかる。

符号の説明

- [0072] 1 陽極
2 陰極
4 電解質液
5 電解槽
6 電源
7 電源制御器
8 シール
9 多孔質膜
10 多孔質膜除去処理装置
100 炭化珪素単結晶基板処理システム

請求の範囲

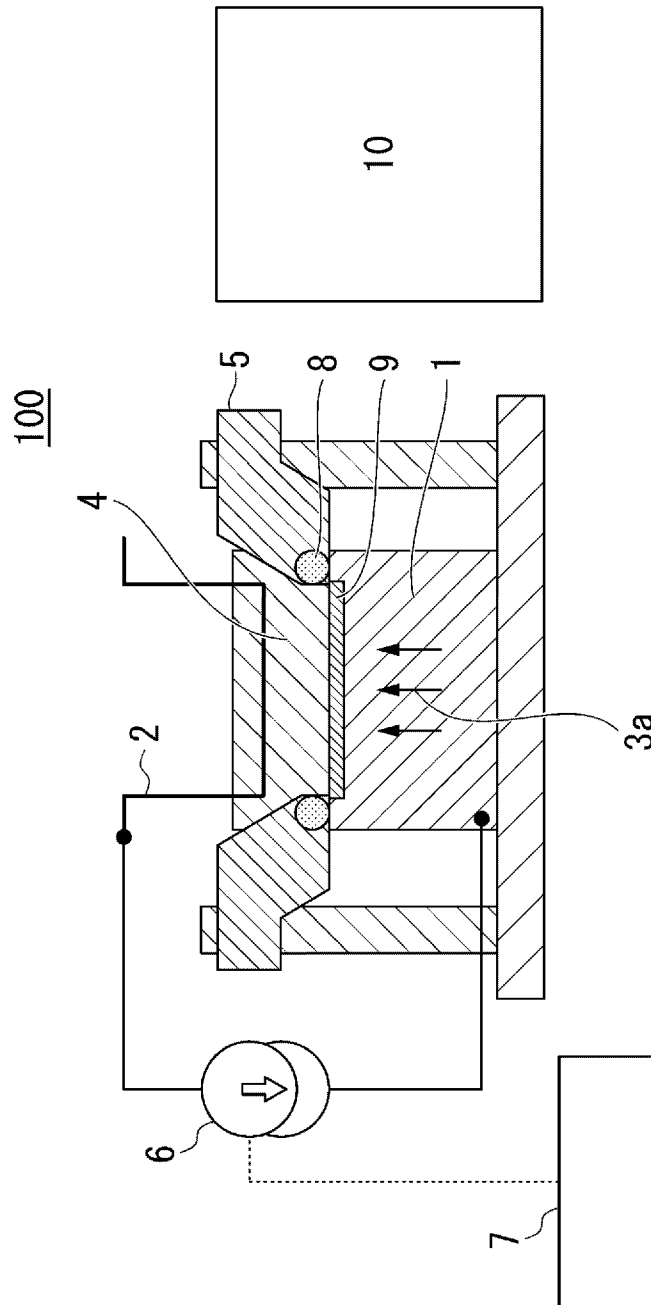
- [請求項1] 第1の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する炭化珪素単結晶基板を提供する工程（A）と、
- 前記第1の主面をフッ素アニオンを含有する電解質液に接触させながら、前記炭化珪素単結晶基板を陽極として電圧を印加して陽極酸化により、前記第1の主面に酸素を含む膜を形成する工程（B）と、
- 前記膜を、ドライエッチング、アッシング及びCMPのいずれかで除去する工程（C）を含む、炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項2] 前記フッ素アニオンの供給源は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸とフッ化アンモニウムとの混合物、フッ化アンモニウムテトラメチルアンモニウムフルオライド及びヘキサフルオロケイ酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項3] 前記電解質液が、酸並びに過酸化水素から成る群より選ばれる少なくとも1種を含有する、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項4] 前記酸が、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、無機酸、過ヨウ素酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項3に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項5] 前記電解質液が、硫酸、メタンスルホン酸、アルキルスルホン酸、リン酸、ポリリン酸、アルキルホスホン酸からなる群より少なくとも1種を含有する、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項6] 前記電解質液が、無機アルカリ及び有機アルカリからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリを含有する、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項7] 前記アルカリが、第4級水酸化アンモニウム塩、第3級アミン、第2級アミン、第1級アミン及びアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項6に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方

法。

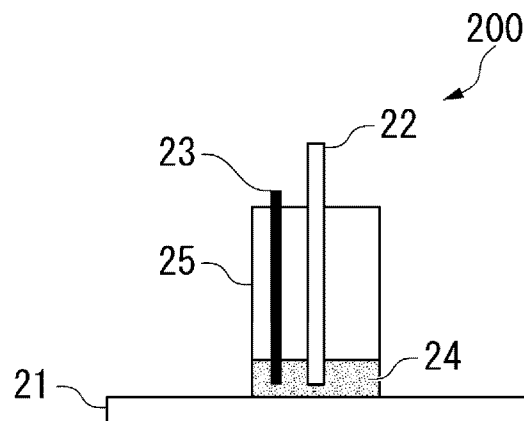
- [請求項8] 前記電解質が、酸化剤を含有する、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項9] 前記ドライエッチング又は前記アッシングは、ハロゲン原子を含むガスでエッチング処理することを含む、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項10] 前記電解質液が、有機溶媒及び界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の消泡剤を含有する、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項11] 前記消泡剤が、アルコール溶媒を含有する、請求項10に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項12] 前記工程(B)は、前記電解質液の液温が300℃以下で行われる、請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項13] 前記電解質液に、フッ素アニオン含有濃度が、前記電解質液における濃度よりも高い補充液を補充する工程(D)を更に含む、請求項1～12のいずれか一項に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法。
- [請求項14] 第1の主面にエピタキシャル成長した炭化珪素半導体層を有する炭化珪素単結晶基板である陽極、
前記炭化珪素単結晶基板に対向する陰極、
前記炭化珪素単結晶基板と前記陰極との間に介在し、前記第1の主面及び前記陰極に接触する、フッ素アニオンを含有する電解質液、
前記陽極と前記陰極との間に接続され、電圧の印加により前記第1の主面の界面に陽極酸化反応を生じさせる電源装置、及び
前記第1の主面に形成された酸素を含む膜をドライエッチング、アッシング及びCMPのいずれかで除去する処理装置
を含有する、炭化珪素単結晶基板処理システム。
- [請求項15] 請求項1に記載の炭化珪素単結晶基板の処理方法に用いられる電解質液に補充するための補充液であって、

フッ素アニオン含有濃度が、前記電解質液における濃度よりも高い補充液。

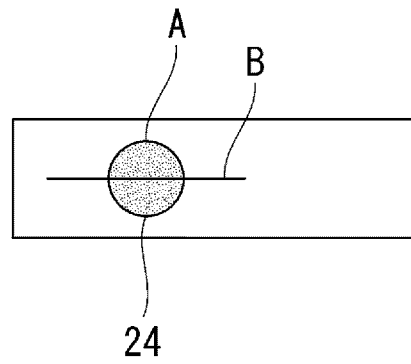
[図1]



[図2A]



[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 21/316**(2006.01)i; **H01L 21/304**(2006.01)i; **H01L 21/3065**(2006.01)i

FI: H01L21/316 T; H01L21/302 105B; H01L21/304 621D

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)

H01L21/316; H01L21/304; H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 51-036190 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 26 March 1976 (1976-03-26) p. 4, upper left column, lines 12-18, p. 6, upper left column, lines 11-20	15
A	p. 4, upper left column, lines 12-18, p. 6, upper left column, lines 11-20	1-14
A	JP 2003-133308 A (NAGOYA INDUSTRIAL SCIENCE RESEARCH INST) 09 May 2003 (2003-05-09) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2021-082689 A (FUJI ELECTRIC CO LTD) 27 May 2021 (2021-05-27) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2014-187131 A (OSAKA UNIV) 02 October 2014 (2014-10-02) entire text, all drawings	1-15
A	JP 6-258671 A (SHARP CORP) 16 September 1994 (1994-09-16) entire text, all drawings	1-15
A	JP 6-104436 A (FUJITSU LTD) 15 April 1994 (1994-04-15) entire text, all drawings	1-15

☒ 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 August 2023

Date of mailing of the international search report

15 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915****Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023381**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-027359 A (OSAKA UNIV) 22 February 2021 (2021-02-22) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2009-013489 A (TOKAI CARBON CO LTD) 22 January 2009 (2009-01-22) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2017-516289 A (RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE) 15 June 2017 (2017-06-15) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2007-227495 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 06 September 2007 (2007-09-06) entire text, all drawings	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/023381

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	51-036190	A	26 March 1976	(Family: none)	
JP	2003-133308	A	09 May 2003	(Family: none)	
JP	2021-082689	A	27 May 2021	(Family: none)	
JP	2014-187131	A	02 October 2014	(Family: none)	
JP	6-258671	A	16 September 1994	(Family: none)	
JP	6-104436	A	15 April 1994	(Family: none)	
JP	2021-027359	A	22 February 2021	(Family: none)	
JP	2009-013489	A	22 January 2009	(Family: none)	
JP	2017-516289	A	15 June 2017	US 2017/0170025 A1 entire text, all drawings WO 2015/120424 A1 EP 3105777 A1 CN 105981131 A KR 10-2016-0119808 A	
JP	2007-227495	A	06 September 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/316(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i; H01L 21/3065(2006.01)i FI: H01L21/316 T; H01L21/302 105B; H01L21/304 621D		
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（IPC）） H01L21/316; H01L21/304; H01L21/3065		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 請求項の番号
X	JP 51-036190 A（三菱瓦斯化学株式会社）26.03.1976（1976-03-26） 第4頁左上欄第12行-第18行, 第6頁左上欄第11行-第20行	15
A	第4頁左上欄第12行-第18行, 第6頁左上欄第11行-第20行	1-14
A	JP 2003-133308 A（財団法人名古屋産業科学研究所）09.05.2003（2003-05-09） 全文, 全図	1-15
A	JP 2021-082689 A（富士電機株式会社）27.05.2021（2021-05-27） 全文, 全図	1-15
A	JP 2014-187131 A（国立大学法人大阪大学）02.10.2014（2014-10-02） 全文, 全図	1-15
A	JP 6-258671 A（シャープ株式会社）16.09.1994（1994-09-16） 全文, 全図	1-15
A	JP 6-104436 A（富士通株式会社）15.04.1994（1994-04-15） 全文, 全図	1-15
A	JP 2021-027359 A（国立大学法人大阪大学）22.02.2021（2021-02-22） 全文, 全図	1-15
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 04.08.2023		国際調査報告の発送日 15.08.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 鈴木 智之 50 1163 電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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 請求項の番号
A	JP 2009-013489 A (東海カーボン株式会社) 22.01.2009 (2009 - 01 - 22) 全文, 全図	1-15
A	JP 2017-516289 A (レンセラール ポリテクニク インスティテュート) 15.06.2017 (2017 - 06 - 15) 全文, 全図	1-15
A	JP 2007-227495 A (三菱電機株式会社) 06.09.2007 (2007 - 09 - 06) 全文, 全図	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/023381

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	51-036190	A	26.03.1976	(ファミリーなし)	
JP	2003-133308	A	09.05.2003	(ファミリーなし)	
JP	2021-082689	A	27.05.2021	(ファミリーなし)	
JP	2014-187131	A	02.10.2014	(ファミリーなし)	
JP	6-258671	A	16.09.1994	(ファミリーなし)	
JP	6-104436	A	15.04.1994	(ファミリーなし)	
JP	2021-027359	A	22.02.2021	(ファミリーなし)	
JP	2009-013489	A	22.01.2009	(ファミリーなし)	
JP	2017-516289	A	15.06.2017	US 2017/0170025	A1
				全文, 全図	
				WO 2015/120424	A1
				EP 3105777	A1
				CN 105981131	A
				KR 10-2016-0119808	A
JP	2007-227495	A	06.09.2007	(ファミリーなし)	