

(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  
2012年10月18日(18.10.2012)



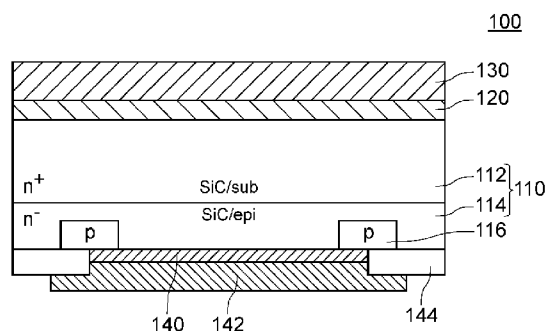
(10) 国際公開番号  
WO 2012/140794 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/28 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070590
  - (22) 国際出願日: 2011年9月9日(09.09.2011)
  - (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 2011-086984 2011年4月11日(11.04.2011) JP
  - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新電元工業株式会社(SHINDENGEN ELECTRIC MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者; および
  - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大野 純一(OHNO, Jun-ichi) [JP/JP]; 〒3578585 埼玉県飯能市南町10番13号 新電元工業株式会社工場内 Saitama (JP).
  - (74) 代理人: 松尾 誠剛(MATSUO, Nobutaka); 〒3990214 長野県諏訪郡富士見町落合9862番地60 めぶき特許事務所 Nagano (JP).
  - (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICON CARBIDE SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 炭化珪素半導体装置の製造方法

[図1]



(57) Abstract: This method for producing a silicon carbide semiconductor device involves the following steps in the following order: a conductive layer formation step for forming a conductive layer on a silicon carbide layer (110); a heat treatment step for forming an alloy layer comprising a reaction layer (120) that comes into contact with the silicon carbide layer (110) and a silicide layer (124) that is on the reaction layer (120) by reacting the conductive layer with the silicon carbide layer (110); a first plasma ashing step for removing the carbon components contained in the silicide layer; an etching step for exposing at least a portion of the surface of the reaction layer (120) by removing at least a portion of the silicide layer (124) by using hydrochloric acid, nitric acid and hydrofluoric acid; and an electrode layer formation step for forming an electrode layer (130) above the exposed reaction layer (120). With this method for producing a silicon carbide semiconductor device, it is possible to produce a silicon carbide semiconductor device at a high productivity and to alleviate the problem in which variations in device characteristics occur due to silicon components remaining in the etching step.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/140794 A1



---

本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法は、炭化珪素層 110 上に導電層を形成する導電層形成工程と、炭化珪素層 110 と導電層とを反応させて、炭化珪素層 110 に接する反応層 120 及び反応層 120 上に存在するシリサイド層 124 からなる合金層を形成する熱処理工程と、シリサイド層が含有する炭素成分を除去するための第 1 プラズマアッシング工程と、塩酸、硝酸及びフッ酸を用いてシリサイド層 124 の少なくとも一部を除去することにより、反応層 120 の表面の少なくとも一部を露出させるエッチング工程と、露出させた反応層 120 の上方に電極層 130 を形成する電極層形成工程とをこの順で含む。本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、高い生産性で炭化珪素半導体装置を製造することが可能で、かつ、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じるという問題を改善することが可能となる。

## 明 細 書

発明の名称：炭化珪素半導体装置の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、炭化珪素半導体装置の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 炭化珪素半導体装置は、炭化珪素層を備える半導体装置であり、高耐圧、低損失、低リーク電流、高温動作可能、高速動作可能などの優れた特徴を有する。このため、スイッチング素子や整流素子などのパワー素子への応用が特に期待されている。パワー素子には、パワーMOSFET、IGBT、ショットキーダイオード、pnダイオード、サイリスターなどがあるが、これらはいずれも炭化珪素層と接触するオーミック電極を有しており、多くの場合、炭化珪素層とオーミック電極との間には数A程度の電流が流れる。

[0003] 従来、炭化珪素半導体装置の製造方法としては特許文献1に記載されたような方法（従来の炭化珪素半導体装置の製造方法）が知られている。図8は、従来の炭化珪素半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。図8(a)～図8(e)は各工程図である。

[0004] 従来の炭化珪素半導体装置の製造方法は、図8に示すように、炭化珪素層910上にニッケルからなる導電層922を形成する導電層形成工程（図8(a)参照。）と、炭化珪素層910と導電層922とを反応させて炭化珪素層910に接する反応層920及び反応層920上に存在するシリサイド層924からなる合金層を形成する熱処理工程（図8(b)及び図8(c)参照。）と、酸を用いてシリサイド層924の少なくとも一部を除去することにより反応層920の表面の少なくとも一部を露出させるエッチング工程（図8(d)参照。）と、露出させた反応層920の表面上に電極層930及び他の電極層932を形成する電極層形成工程（図8(e)参照。）とをこの順序で含む。

[0005] 従来の炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、炭化珪素層910の表面

に反応層 920 及びシリサイド層 924 からなる合金層を形成した後、反応層 920 の表面を露出させ、その露出した反応層 920 の表面上に電極層 930 及び他の電極層 932 を形成する。このため、電極層 930 と炭化珪素層 910 とを反応層 920 を介して良好に接合できるだけでなく、炭化珪素層 910 の炭素成分が電極層 930 まで拡散することがなくなる。その結果、電極層 930 の表面における炭素濃度を低減できるので、電極層 930 と、その上に形成される他の電極層 932 との密着性を改善することができる。従って、炭化珪素層と電極層とに対する良好なコンタクトを確保しつつ、電極剥離の可能性が抑制された信頼性の高い炭化珪素半導体装置 900 を提供することができる。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2006-24880 号公報

特許文献2：特開 2009-10096 号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明の発明者の研究によれば、従来の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、上記したエッチング工程でシリサイド層のうちニッケル成分が選択的にエッチングされることに起因して反応層上にシリコン成分が残存し、その結果、デバイス特性にばらつきが生じるという問題があることがわかった。

[0008] なお、エッチング工程に代えてCMP工程を用いてシリサイド層を除去する工程を含む炭化珪素半導体装置の製造方法が知られている（従来の他の炭化珪素半導体装置の製造方法、例えば、特許文献2参照。）。従来の他の炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、CMP工程によりシリサイド層を除去するため、反応層上にシリコン成分が残存することがなくなり、その結果、デバイス特性のばらつきが生じるという問題を解決することができる。し

かしながら、従来の他の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、CMP工程を用いてシリサイド層を除去するため、生産性が低いという問題がある。

[0009] そこで、本発明は、上記した問題を解決するためになされたものであり、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にはばらつきが生じるという問題を改善することが可能で、かつ、高い生産性で炭化珪素半導体装置を製造することが可能な炭化珪素半導体装置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

[0010] [1] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法は、炭化珪素層上に導電層を形成する導電層形成工程と、前記炭化珪素層と前記導電層とを反応させて、前記炭化珪素層に接する反応層及び前記反応層上に存在するシリサイド層を形成する熱処理工程と、前記シリサイド層が含有する炭素成分を除去するための第1プラズマアッシング工程と、塩酸、硝酸及びフッ酸を用いて前記シリサイド層の少なくとも一部を除去することにより、前記反応層の表面の少なくとも一部を露出させるエッチング工程と、露出させた前記反応層の上方に電極層を形成する電極層形成工程とをこの順で含むことを特徴とする。

[0011] [2] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、塩酸、硝酸及びフッ酸を含有するエッチング液を用いて前記エッチング工程を実施することが好ましい。

[0012] [3] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、前記エッチング液が含有する塩酸、硝酸及びフッ酸の含有比率は、硝酸を100molとしたとき、塩酸が300mol～500molの範囲内にあり、フッ酸が0.1mol～5molの範囲内にあることが好ましい。

[0013] [4] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、前記エッチング工程は、塩酸を含有するエッチング液Aを用いるエッチング工程と、硝酸及びフッ酸を含有するエッチング液Bを用いるエッチング工程とを含むことが好ましい。

- [0014] [5] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、前記エッチング液Bが含有する硝酸及びフッ酸の含有比率は、硝酸を100molとしたとき、フッ酸が0.1mol～5molの範囲内にあることが好ましい。
- [0015] [6] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、酸素ガス、水素ガス又はこれらの混合ガスのいずれかを用いて前記第1プラズマアッシング工程を実施することが好ましい。
- [0016] [7] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、前記エッチング工程と前記電極層形成工程との間に、前記反応層上に残存することがある炭素成分を除去するための第2プラズマアッシング工程をさらに含むことが好ましい。
- [0017] [8] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、酸素ガス、水素ガス又はこれらの混合ガスのいずれかを用いて前記第2プラズマアッシング工程を実施することが好ましい。
- [0018] [9] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法においては、前記第2プラズマアッシング工程と前記電極層形成工程との間に、前記第2プラズマアッシング工程で形成された酸化層を除去する第2エッチング工程をさらに含むことが好ましい。

### 発明の効果

- [0019] 本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、塩酸、硝酸及びフッ酸を用いてエッチング工程を実施することとしているため、当該エッチング工程によりニッケル成分及びシリコン成分の両方の成分を除去することが可能となる。その結果、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じるという問題を改善することが可能となる。
- [0020] また、本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、CMP工程ではなくエッチング工程を用いてシリサイド層を除去することとしているため、従来の他の炭化珪素半導体装置の製造方法の場合よりも高い生産性で炭化珪素半導体装置を製造することが可能となる。

[0021] その結果、本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法は、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じるといった問題を改善することが可能で、かつ、高い生産性で炭化珪素半導体装置を製造することが可能な炭化珪素半導体装置の製造方法となる。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法により製造する炭化珪素半導体装置100の断面図である。

[図2]実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

[図3]実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

[図4]実施形態2に係る炭化珪素半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

[図5]実施形態3に係る炭化珪素半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

[図6]実施形態3に係る炭化珪素半導体装置の製造方法により製造された炭化珪素半導体装置102の断面図である。

[図7]実施例に係る炭化珪素半導体装置及び比較例に係る炭化珪素半導体装置の評価結果を示す正規確率分布グラフである。

[図8]従来の炭化珪素半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法について、図に示す実施の形態に基づいて説明する。

[0024] [実施形態1]

図1は、実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法により製造する炭化珪素半導体装置100の断面図である。

炭化珪素半導体装置100は、図1に示すように、炭化珪素層110と、炭化珪素層100の第1主面側に形成された反応層120及びカソード電極

層 130（本発明の電極層）と、炭化珪素層 100 の第 2 主面側に形成されたバリアメタル層 140 及びアノード電極層 142 並びに保護絶縁層 144 とを備えるショットキーダイオードである。

[0025] 炭化珪素層 110 は、 $n^+$ 型炭化珪素基板 112 と、 $n^+$ 型炭化珪素基板 112 よりも低濃度の  $n$  型不純物を含有する  $n^-$  型エピタキシャル層 114 とを有する。 $n^+$ 型炭化珪素基板 112 の厚さは、例えば  $300 \mu\text{m}$  であり、 $n^+$ 型炭化珪素基板 112 の  $n$  型不純物濃度は、例えば  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  である。 $n^-$ 型エピタキシャル層 114 の厚さは、例えば  $10 \mu\text{m}$  であり、 $n$  型不純物濃度は、例えば  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  である。

[0026]  $n^-$ 型エピタキシャル層 114 における第 2 主面側の表面には、 $p$  型のガードリング 116 が形成されている。ガードリング 116 の  $p$  型不純物濃度は、例えば  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  の範囲内にある。

[0027] 反応層 120 は、 $n^+$ 型炭化珪素基板 112 にニッケル成分が拡散した層である。反応層 120 におけるニッケルの濃度は、例えば  $1.0 \times 10^3 \text{cm}^{-3} \sim 1.0 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$  の範囲内であり、反応層 120 とカソード電極層 130 との接合面からの距離に応じて薄くなっている。反応層 120 の厚さは、例えば  $10 \text{nm} \sim 200 \text{nm}$  の範囲内にある。

[0028] カソード電極層 130 は、カソード電極材料である金属（例えば、ニッケル。）を反応層 120 の表面に蒸着して形成されたものである。カソード電極層 130 の厚さは、例えば  $2 \mu\text{m}$  である。

[0029] バリアメタル層 140 は、炭化珪素層 110（ $n^-$ 型エピタキシャル層 114）との間でショットキー接合を形成する金属（例えばニッケル、チタンなど。）からなる。バリアメタル層 140 の厚さは、例えば  $2 \mu\text{m}$  である。アノード電極層 142 は、バリアメタル層 140 の表面に形成されている。アノード電極層 142 の厚さは、例えば  $5 \mu\text{m}$  である。アノード電極層 142 は、例えばアルミニウムからなる。バリアメタル層 140 及びアノード電極層 142 を取り囲むように保護絶縁層 144 が形成されている。

[0030] 以上のような構成を有する係る炭化珪素半導体装置 100 は、以下に示す

方法（実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法）により製造することができる。以下、工程に沿って実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法を説明する。

[0031] 図 2 及び図 3 は、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。図 2 (a) ~ 図 2 (e) 及び図 3 (a) ~ 図 3 (e) は各工程図である。

[0032] 1. 炭化珪素層準備工程

まず、 $n^+$ 型炭化珪素基板 112 と  $n^-$ 型エピタキシャル層 114 とが積層された構造を有する炭化珪素層 110 を準備する（図 2 (a) 参照。）。 $n^-$ 型エピタキシャル層 114 の表面には、 $p$ 型のガードリング 116 が形成されている。

[0033] 2. 導電層形成工程

次に、炭化珪素層 110 ( $n^+$ 型炭化珪素基板 112) の第 1 主面側の表面上に、例えば EB 蒸着により、ニッケルからなる導電層 122 を形成する（図 2 (b) 参照。）。導電層 122 の厚さは、例えば 50 nm ~ 500 nm とする。導電層 122 の材料としては、ニッケル以外の金属材料（例えば、アルミニウム、チタン、コバルトなど。）を用いることもできる。

[0034] 3. 熱処理工程

次に、炭化珪素層 110 ( $n^+$ 型炭化珪素基板 112) と導電層 122 とを反応させて、炭化珪素層 110 ( $n^+$ 型炭化珪素基板 112) に接する反応層 120 及び当該反応層 120 上に存在するシリサイド層 124 からなる合金層を形成する熱処理を行う。熱処理は、水分や酸素を除いた高純度のアルゴン (Ar) 等の不活性雰囲気中で 1000°C、2 分間の条件で行う。

これにより、導電層 122 に含まれるニッケル成分が  $n^+$ 型炭化珪素基板 112 中に拡散して反応層 120 を形成するとともに、 $n^+$ 型炭化珪素基板 112 に含まれるシリコン成分及び炭素成分が導電層 122 中に拡散してシリサイド層 124 を形成する（図 2 (c) 及び図 2 (d) 参照。）。

[0035] 4. 第 1 プラズマアッシング工程

次に、シリサイド層 124 に含まれる炭素成分を第 1 プラズマアッシングにより除去する（図 2（e）参照。）。第 1 プラズマアッシングは、酸素ガスを用いて実施する。当該第 1 プラズマアッシング工程を行うことにより、シリサイド層 124 の表面付近の炭素成分が除去されるため、後述するエッチング工程を効率よく行うことができる。なお、このとき、第 1 プラズマアッシング工程により、シリサイド層 124 の表面に酸化ニッケル層 126 が形成される。

#### [0036] 5. エッチング工程

次に、塩酸、硝酸及びフッ酸を含有するエッチング液（エッチング液）によりシリサイド層 124 を除去することにより、反応層 120 の表面を露出させる（図 3（a）参照。）。

当該エッチング工程中、塩酸によりシリサイド層 124 のうちニッケル成分が除去され、また、硝酸及びフッ酸によりシリコン成分が除去される。また、当該エッチング工程においては、第 1 プラズマアッシング工程により形成された酸化ニッケル層 126 も除去される。エッチング液が含有する塩酸、硝酸及びフッ酸の含有比率は、硝酸を 100 mol としたとき、塩酸が 300 mol ~ 500 mol の範囲内にあり、フッ酸が 0.1 mol ~ 5 mol の範囲内にある。

#### [0037] 6. 第 2 プラズマアッシング工程

次に、反応層 120 の表面の炭素成分を第 2 プラズマアッシングにより除去する。第 2 プラズマアッシングは、酸素ガスを用いて実施する。これにより、反応層 120 の表面から炭素成分を除去することが可能となる。第 2 プラズマアッシング工程中に、反応層 120 の表面に酸化層 128 が形成される（図 3（b）参照。）。なお、第 2 プラズマアッシング工程は、酸素ガスを用いる代わりに水素ガス又は酸素ガス及び水素ガスの混合ガスを用いて実施することもできる。

#### [0038] 7. 第 2 エッチング工程

次に、フッ酸を含有するエッチング液を用いて、第 2 プラズマアッシング

工程で形成された酸化層 128 を除去する。当該第 2 エッチング工程においては、第 2 プラズマアッシング工程で形成された酸化層 128 が完全に除去される条件（エッチング時間：3分）で第 2 エッチング工程を実施する（図 3（c）参照。）。当該第 2 エッチング工程によって、後に形成するカソード電極層 130 と炭化珪素層 110 とを反応層 120 を介して良好に接合できるようにする。

[0039] 8. カソード電極層形成工程

次に、反応層 120 の表面を洗浄（酸洗浄）した後、反応層 120 の表面上に、例えばスパッタリングなどの物理気相成長法（PVD）により、ニッケルからなるカソード電極層 130 を形成する（図 3（d）参照。）。

[0040] 次に、n-型エピタキシャル層 114 の表面上に、保護絶縁層 144、バリアメタル層 140 及びアノード電極層 142 を形成する（図 3（e）参照。）。

[0041] 以上の工程を順次実施することにより、炭化珪素半導体装置 100 を製造することができる。

[0042] 実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、塩酸、硝酸及びフッ酸を用いてエッチング工程を実施することとしているため、当該エッチング工程によりニッケル成分及びシリコン成分の両方の成分を除去することが可能となる。その結果、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じるという問題を改善することが可能となる。

[0043] また、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、CMP 工程ではなくエッチング工程を用いてシリサイド層を除去することとしているため、従来の他の炭化珪素半導体装置の製造方法の場合よりも高い生産性で炭化珪素半導体装置を製造することが可能となる。

[0044] その結果、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じるという問題を改善することが可能で、かつ、高い生産性で炭化珪素半

導体装置を製造することが可能な炭化珪素半導体装置の製造方法となる。

[0045] また、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、エッチング工程と電極層形成工程との間に、反応層上に残存することがある炭素成分を除去するための第 2 プラズマアッシング工程をさらに含むため、反応層と電極層との密着性をさらに高くすることが可能となる。

[0046] また、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、第 2 プラズマアッシング工程と電極層形成工程との間に、第 2 プラズマアッシング工程で形成された酸化層を除去する第 2 エッチング工程をさらに含み、当該第 2 エッチング工程を、第 2 プラズマアッシング工程で形成された酸化層が完全に除去される条件で実施するため、反応層と電極層との間の抵抗をより一層低減することが可能となる。

[0047] [実施形態 2]

図 4 は、実施形態 2 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。図 4 (a) ~ 図 4 (d) は各工程図である。実施形態 2 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合における図 2 (e)、図 3 (a) 及び図 3 (b) に対応する工程以外の工程は、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法と同様の工程を含むため、図 2 (a) ~ 図 2 (d) に対応する工程及び図 3 (c) ~ 図 3 (e) に対応する工程は図示を省略する。

[0048] 実施形態 2 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、基本的には実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置 100 の製造方法と同様の工程を有するが、エッチング工程の内容が実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合と異なる。すなわち、実施形態 2 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法においては、塩酸を含有するエッチング液 A を用いるエッチング工程と、硝酸及びフッ酸を含有するエッチング液 B を用いるエッチング工程とをこの順序で実施する。

[0049] 最初のエッチング工程においては、塩酸を含有するエッチング液 A により、第 1 プラズマアッシング工程によって形成された酸化ニッケル層 126 と

、シリサイド層124におけるニッケル成分とを除去する（図4（a）及び図4（b）参照。）。

[0050] 次のエッチング工程においては、硝酸及びフッ酸を含有するエッチング液Bにより、シリサイド層124におけるシリコン成分を除去する（図4（b）及び図4（c）参照。）。エッチング液Bとしては、硝酸及びフッ酸の含有比率が、硝酸を100molとしたとき、フッ酸が0.1mol～5molの範囲内にあるものを用いる。

[0051] 上記した最初のエッチング工程及び次のエッチング工程を実施することにより反応層120の表面の少なくとも一部が露出する。

[0052] その後、第2プラズマアッシング工程（図4（d）参照。）及び電極層形成工程（図3（c）～図3（d）参照。）を順次実施することにより、炭化珪素半導体装置100を製造することができる。

[0053] このように、実施形態2に係る炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、エッチング工程の内容が実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合と異なるが、実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合と同様に、塩酸、硝酸及びフッ酸を用いてエッチング工程を実施することとしているため、当該エッチング工程によりニッケル成分及びシリコン成分の両方の成分を除去することが可能となる。その結果、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じることがなくなる。

[0054] また、実施形態2に係る炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、CMP工程ではなくエッチング工程を用いてシリサイド層を除去することとしているため、従来の他の炭化珪素半導体装置の製造方法の場合よりも高い生産性で炭化珪素半導体装置を製造することが可能となる。

[0055] その結果、実施形態2に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合と同様に、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じるという問題を改善することが可能で、かつ、高い生産性で炭化珪素半導体装置

を製造することが可能な炭化珪素半導体装置の製造方法となる。

[0056] なお、実施形態 2 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、エッチング工程以外は実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法と同様の工程を含むため、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法が有する効果のうち該当する効果をそのまま有する。

[0057] [実施形態 3]

図 5 は、実施形態 3 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法を説明するために示す図である。図 5 (a) ~ 図 5 (d) は各工程図である。図 6 は、実施形態 3 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法により製造された炭化珪素半導体装置 102 の断面図である。

実施形態 3 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合における図 2 (a) ~ 図 2 (e) 及び図 3 (a) に対応する工程は、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法と同様の工程を含むため、図 2 (a) ~ 図 2 (e) 及び図 3 (a) に対応する工程は図示を省略する。

[0058] 実施形態 3 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、基本的には実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置 100 の製造方法と同様の工程を有するが、第 2 エッチング工程の内容が実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合と異なる。すなわち、実施形態 3 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法においては、第 2 プラズマアッシング工程で形成された酸化層 128 が一部残存する条件で第 2 エッチング工程を実施することとしている。具体的には、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法におけるよりも短い時間（エッチング時間：3分→2分）第 2 エッチング工程を実施することとしている。

[0059] すなわち、実施形態 3 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法においては、図 5 (a) 及び図 5 (b) に示すように、第 2 プラズマアッシング工程で形成された酸化層が一部残存する条件で第 2 エッチング工程を実施する。このため、第 2 エッチング工程終了後には、反応層 120 の表面上には酸化層 1

28にうち極く薄い導電性酸化層129（例えば、層厚0.3nm~2.25nm程度。）が残存する。従って、爾後の工程においては、図5（c）及び図5（d）に示すように、反応層120と電極層130との間には極薄い導電性酸化層129が存在することとなる。その結果、実施形態3に係る炭化珪素半導体装置の製造方法によって製造される炭化珪素半導体装置102においては、電極層130は、反応層120の表面上に直接形成されているのではなく、反応層120の上方に、極く薄い導電性酸化層129を介して形成されている。

[0060] このように、実施形態3に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、第2エッチング工程の内容が実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合とは異なるが、実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合と同様に、塩酸、硝酸及びフッ酸を用いてエッチング工程を実施することとしているため、当該エッチング工程によりニッケル成分及びシリコン成分の両方の成分を除去することが可能となる。その結果、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じることがなくなる。

[0061] また、実施形態3に係る炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、CMP工程ではなくエッチング工程を用いてシリサイド層を除去することとしているため、従来の他の炭化珪素半導体装置の製造方法の場合よりも高い生産性で炭化珪素半導体装置を製造することが可能となる。

[0062] その結果、実施形態3に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、実施形態1に係る炭化珪素半導体装置の製造方法の場合と同様に、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じるという問題を改善することが可能で、かつ、高い生産性で炭化珪素半導体装置を製造することが可能な炭化珪素半導体装置の製造方法となる。

[0063] また、実施形態3に係る炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、電極層130が、反応層120の上方に、極く薄い導電性酸化層129を介して形成された構造を有する炭化珪素半導体装置102を製造することができるた

め、電極層 130 が反応層 120 の表面上に直接形成された構造を有する炭化珪素半導体装置（炭化珪素半導体装置 100）の場合と比較して、反応層と電極層との間の抵抗をより一層低減することが可能となる。

[0064] なお、実施形態 3 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法は、第 2 エッチング工程以外は実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法と同様の工程を含むため、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法が有する効果のうち該当する効果をそのまま有する。

[0065] [実施例]

本実施例は、「本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じるという問題を改善することが可能である。」ことを説明するための実施例である。デバイス特性としては順方向降下電圧  $V_F$  を用いた。

[0066] 1. 試料

実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法により製造した炭化珪素半導体装置を実施例とした。一方、塩酸及び過酸化水素水を含むエッチング液（塩酸：過酸化水素水 = 5 : 1）を用いてエッチング工程を実施したこと以外は、実施形態 1 に係る炭化珪素半導体装置の製造方法と同様の方法により製造した炭化珪素半導体装置を比較例とした。

[0067] 2. 評価方法

実施例に係る炭化珪素半導体装置及び比較例に係る炭化珪素半導体装置の評価は、実施例に係る炭化珪素半導体装置及び比較例に係る炭化珪素半導体装置をそれぞれ 60 個準備し、これらの順方向降下電圧  $V_F$  を測定し、得られた順方向降下電圧  $V_F$  を正規確率分布グラフにプロットすることにより行った。この場合、正規確率分布グラフにおいて右上がりの傾きが大きいほどばらつきが小さいことを示す。

[0068] 3. 評価結果

図 7 は、実施例に係る炭化珪素半導体装置及び比較例に係る炭化珪素半導体装置の評価結果を示す正規確率分布グラフである。

図7からも明らかのように、実施例に係る炭化珪素半導体装置は、比較例に係る炭化珪素半導体装置よりも、デバイス特性（順方向降下電圧 $V_F$ ）のばらつきが小さいことが分かった。すなわち、本実施例により、「本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法によれば、エッチング工程でシリコン成分が残存することに起因してデバイス特性にばらつきが生じるという問題を改善することが可能である。」ことが明らかとなった。

[0069] 以上、本発明を上記の実施形態に基づいて説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではない。その趣旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能であり、例えば、次のような変形も可能である。

[0070] (1) 上記実施形態2においては、塩酸を含有するエッチング液Aを用いるエッチング工程と硝酸及びフッ酸を含有するエッチング液Bを用いるエッチング工程とをこの順序で実施しているが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、硝酸及びフッ酸を含有するエッチング液Bを用いるエッチング工程と塩酸を含有するエッチング液Aを用いるエッチング工程とをこの順序で実施してもよい。

[0071] (2) 上記各実施形態においては、酸素ガスを用いて第1プラズマアッシング工程及び第2プラズマアッシング工程を実施しているが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、酸素ガスの代わりに、「水素ガス」又は「酸素ガスと水素ガスとの混合ガス」を用いて第1プラズマアッシング工程及び第2プラズマアッシング工程を実施することもできる。

[0072] (3) 上記各実施形態においては、反応層120上からシリサイド層124をすべて除去することにより反応層120の表面をすべて露出させた後、反応層120の表面上に電極層130を形成しているが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、反応層上からシリサイド層の一部を除去することにより反応層の表面の一部を露出させた後、反応層の表面上に電極層を形成することとしてもよい。

[0073] (4) 上記実施形態3においては、第2エッチング工程の時間を短くするこ

とにより、第2プラズマアッシング工程で形成された酸化層を一部残存させることとしているが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、第2エッチング工程に用いるエッチング液に含まれるフッ酸の濃度を低くすることにより、第2プラズマアッシング工程で形成された酸化層を一部残存させることとしてもよい。

[0074] (5) 上記実施形態3においては、第2エッチング工程の時間を短くすることにより、第2プラズマアッシング工程で形成された酸化層（導電性酸化層）を一部残存させることとしているが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、第2エッチング工程を省略することともに、カソード電極層形成工程を実施する前に反応層120の表面を単に洗浄（酸洗浄及び希釈フッ酸洗浄）することにより、第2プラズマアッシング工程で形成された酸化層（導電性酸化層）を一部残存させつつ除去することとしてもよい。

[0075] (6) 上記各実施形態においては、反応層120上に単一の電極層（カソード電極層130）形成した場合を例にとって本発明を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。反応層上に複数の電極層を形成する場合にも本発明を適用できる。

[0076] (7) 上記各実施形態においては、ショットキーダイオードを例にとって本発明の炭化珪素半導体装置の製造方法を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、パワーMOSFET、IGBT、pnダイオード、サイリスターなど、炭化珪素層に反応層を介して電極層を形成する工程を含む炭化珪素半導体装置の製造方法に本発明を適用することが可能である。

[0077] (8) 上記各実施形態においては、n型の炭化珪素層の場合を例にとって本発明を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、p型の炭化珪素層を用いた場合に本発明を適用することもできる。

## 符号の説明

[0078] 100, 102, 900…炭化珪素半導体装置、110, 910…炭化珪素層、112, 912…n<sup>+</sup>型炭化珪素基板、114…n<sup>-</sup>型エピタキシャル

層、 1 1 6…ガードリング、 1 2 0, 9 2 0…反応層、 1 2 2, 9 2 2…導電層、 1 2 4, 9 2 4…シリサイド層、 1 2 6…酸化ニッケル層、 1 2 8…酸化層、 1 2 9…極く薄い導電性酸化層、 1 3 0…カソード電極層、 1 4 0…バリアメタル層、 1 4 2…アノード電極層、 1 4 4…保護絶縁層、 9 3 0…電極層、 9 3 2…他の電極層

## 請求の範囲

- [請求項1] 炭化珪素層上に導電層を形成する導電層形成工程と、  
前記炭化珪素層と前記導電層とを反応させて、前記炭化珪素層に接する反応層及び前記反応層上に存在するシリサイド層を形成する熱処理工程と、  
前記シリサイド層が含有する炭素成分を除去するための第1プラズマアッシング工程と、  
塩酸、硝酸及びフッ酸を用いて前記シリサイド層の少なくとも一部を除去することにより、前記反応層の表面の少なくとも一部を露出させるエッチング工程と、  
露出させた前記反応層の上方に電極層を形成する電極層形成工程とをこの順で含むことを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法において、  
塩酸、硝酸及びフッ酸を含有するエッチング液を用いて前記エッチング工程を実施することを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 請求項2に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法において、  
前記エッチング液が含有する塩酸、硝酸及びフッ酸の含有比率は、硝酸を100molとしたとき、塩酸が300mol～500molの範囲内にあり、フッ酸が0.1mol～5molの範囲内にあることを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 請求項1に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法において、  
前記エッチング工程は、塩酸を含有するエッチング液Aを用いるエッチング工程と、硝酸及びフッ酸を含有するエッチング液Bを用いるエッチング工程とを含むことを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。
- [請求項5] 請求項4に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法において、  
前記エッチング液Bが含有する硝酸及びフッ酸の含有比率は、硝酸

を100molとしたとき、フッ酸が0.1mol～5molの範囲内にあることを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。

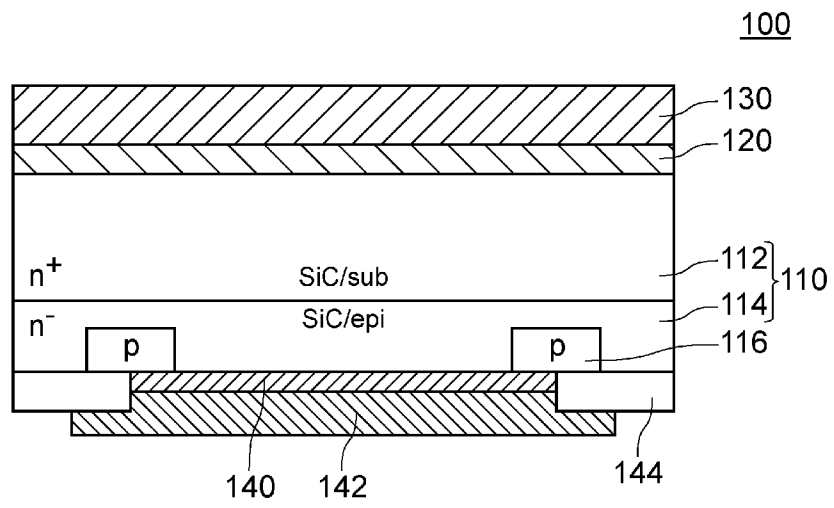
[請求項6] 請求項1～5に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法において、酸素ガス、水素ガス又はこれらの混合ガスのいずれかを用いて前記第1プラズマアッシング工程を実施することを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。

[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の炭化珪素半導体装置の製造方法において、前記エッチング工程と前記電極層形成工程との間に、前記反応層上に残存することがある炭素成分を除去するための第2プラズマアッシング工程をさらに含むことを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。

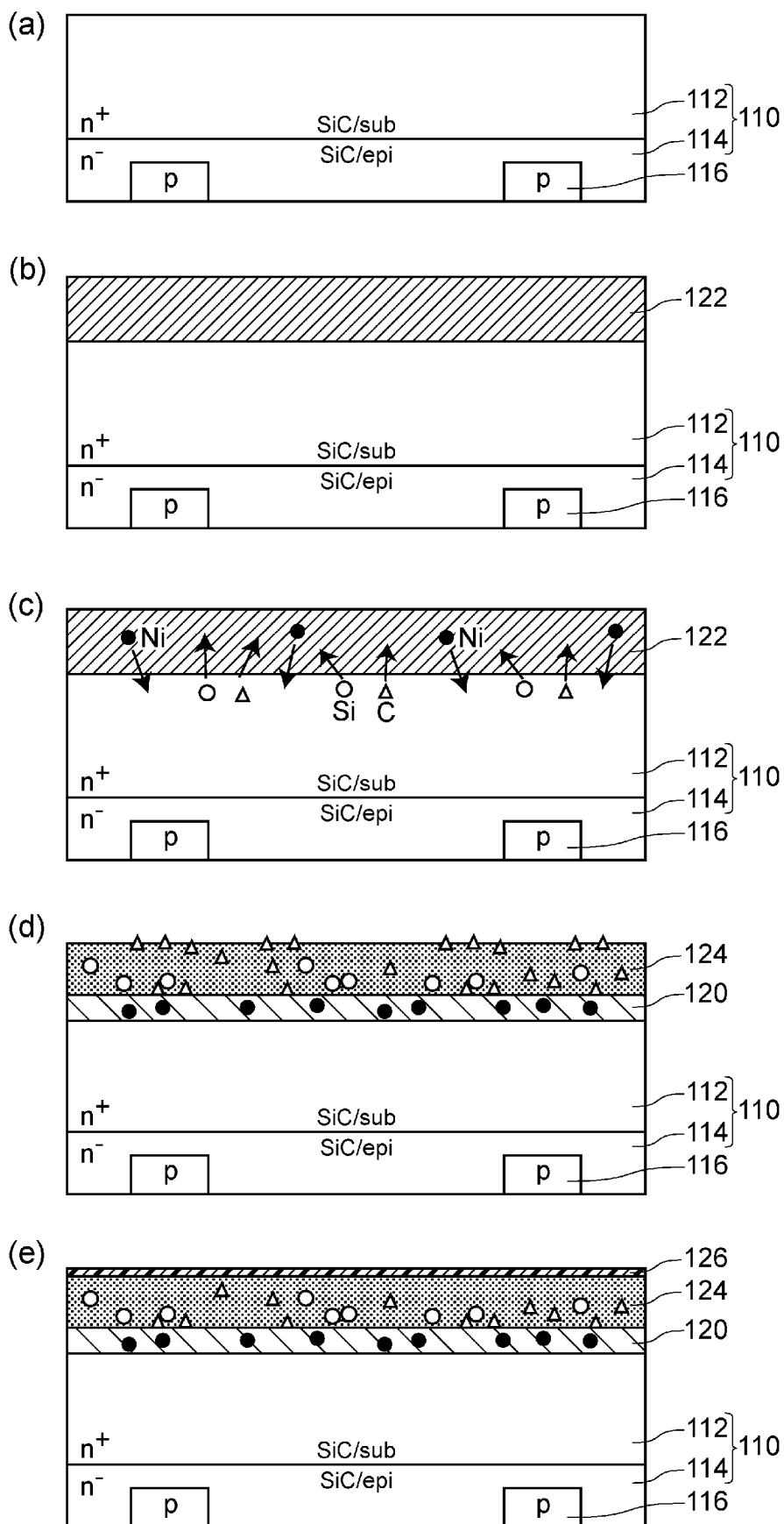
[請求項8] 請求項7に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法において、酸素ガス、水素ガス又はこれらの混合ガスのいずれかを用いて前記第2プラズマアッシング工程を実施することを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。

[請求項9] 請求項7又は8に記載の炭化珪素半導体装置の製造方法において、前記第2プラズマアッシング工程と前記電極層形成工程との間に、前記第2プラズマアッシング工程で形成された酸化層を除去する第2エッチング工程をさらに含むことを特徴とする炭化珪素半導体装置の製造方法。

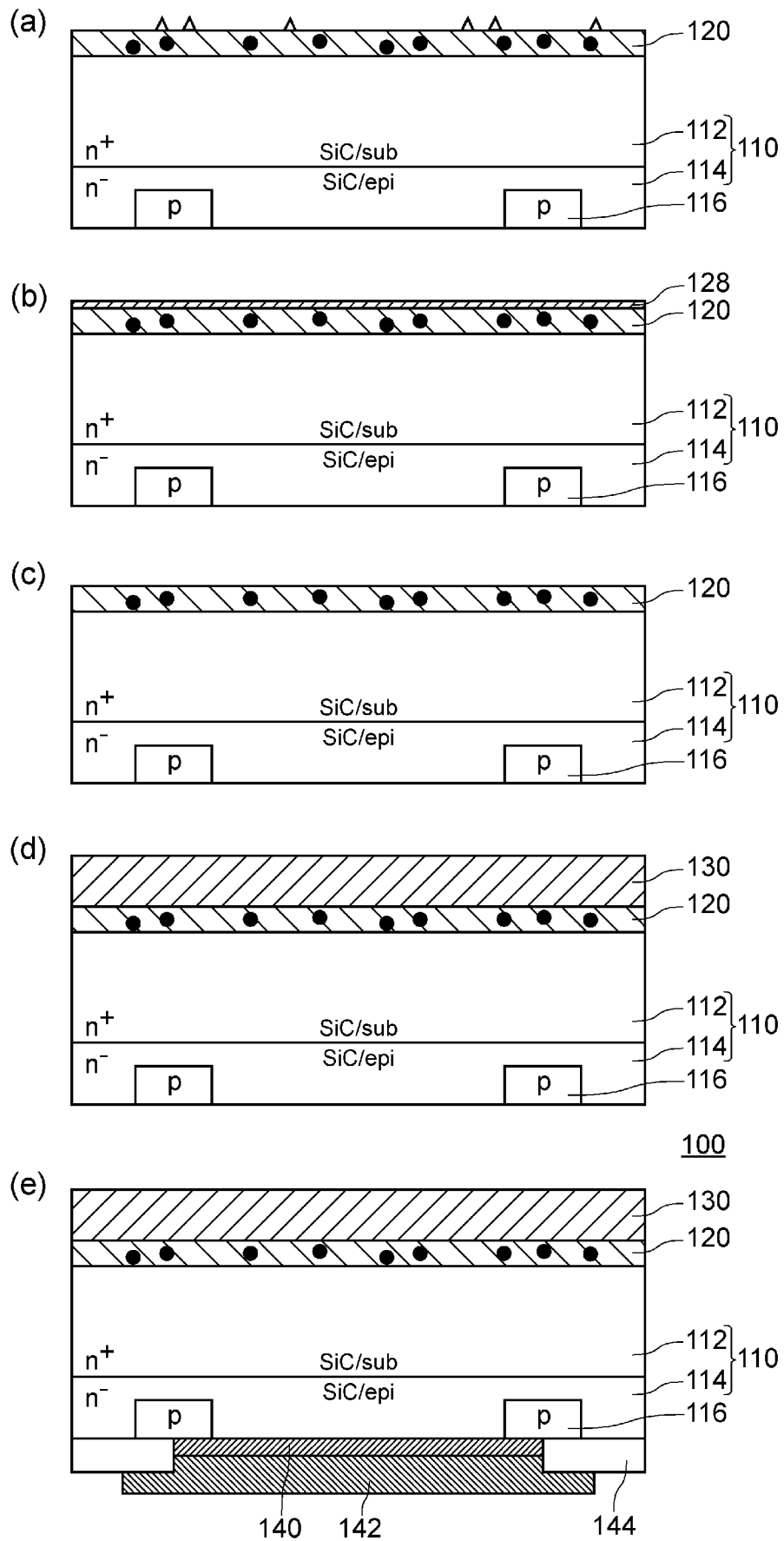
[図1]



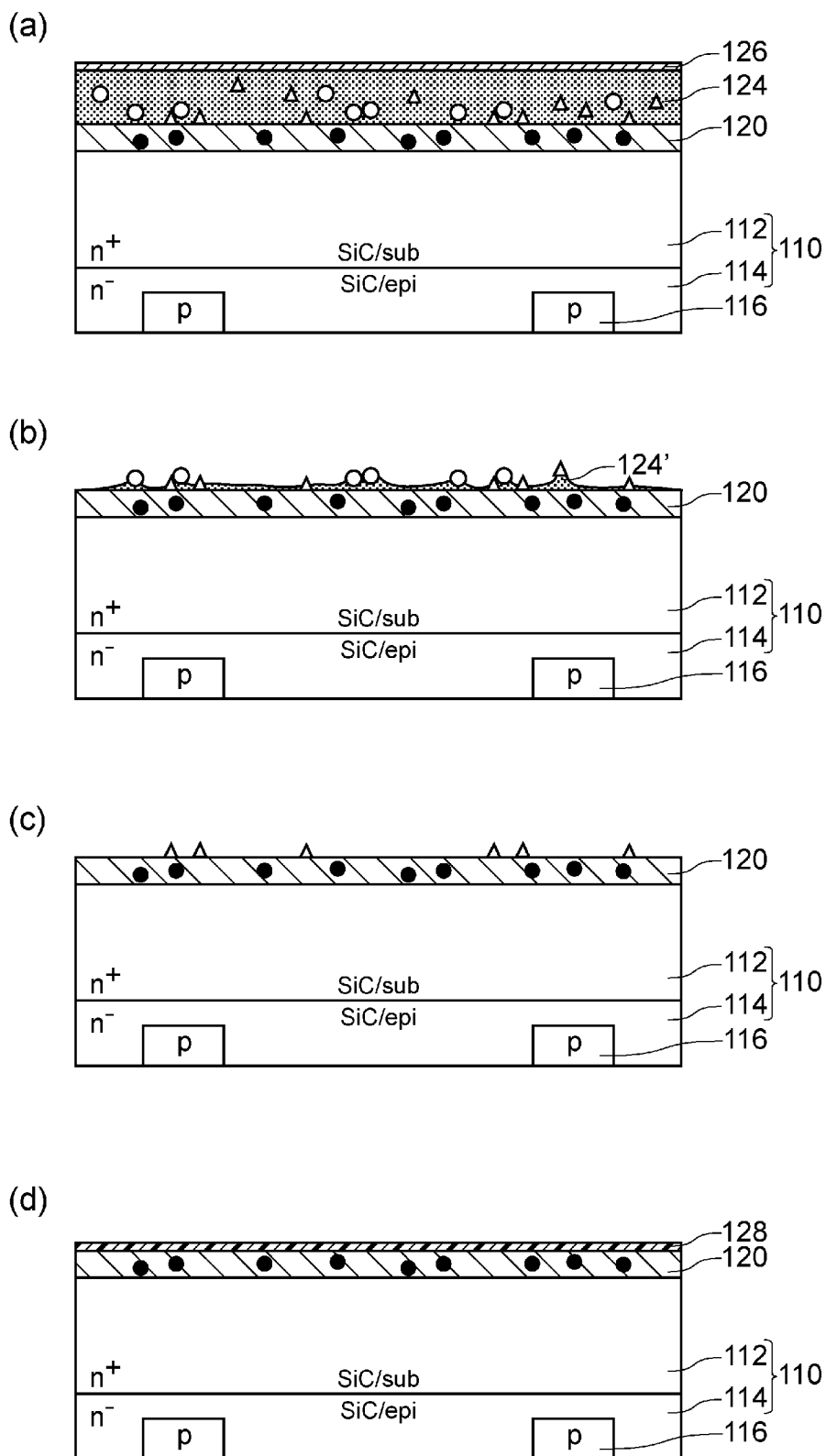
[図2]



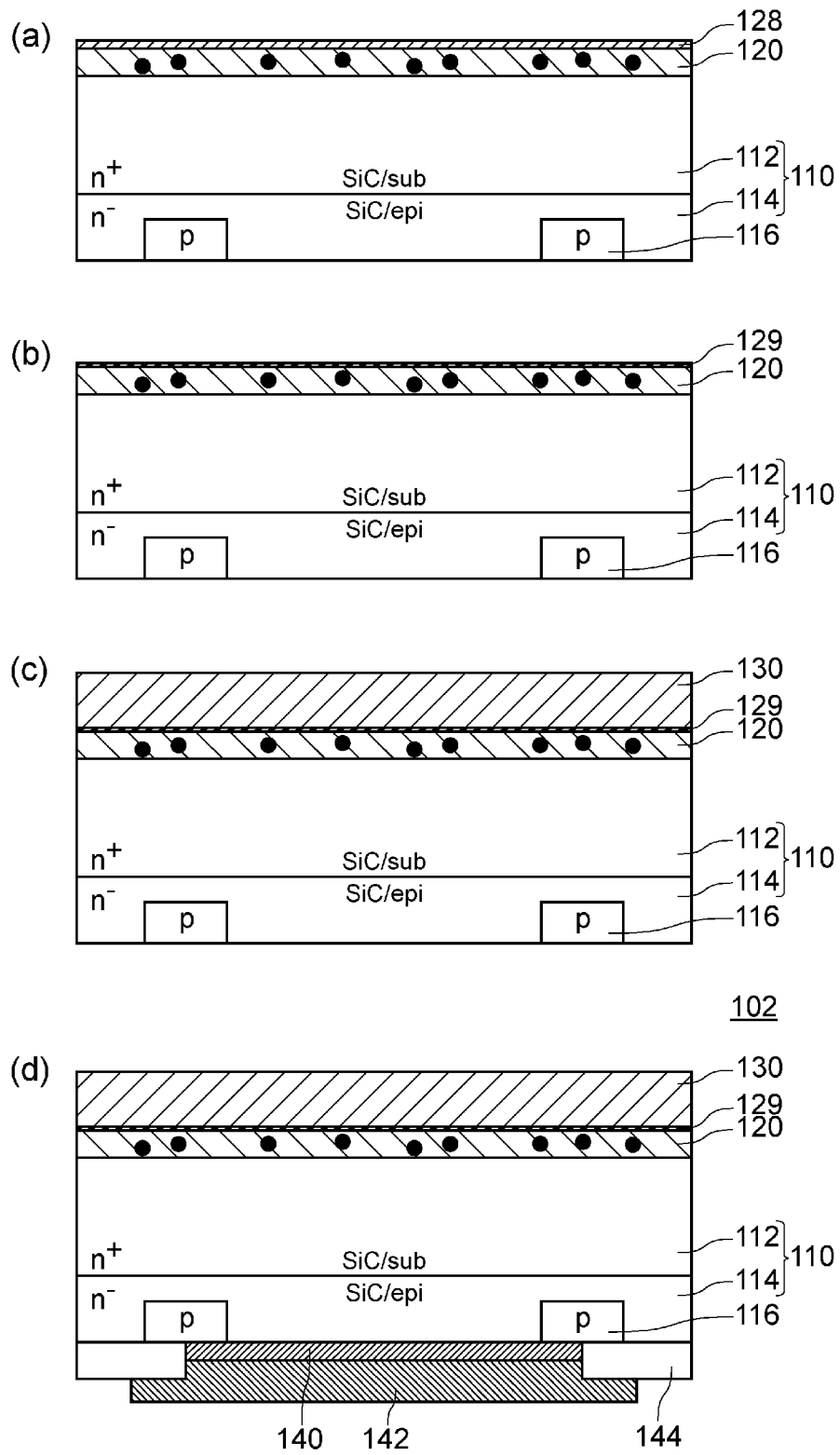
[図3]



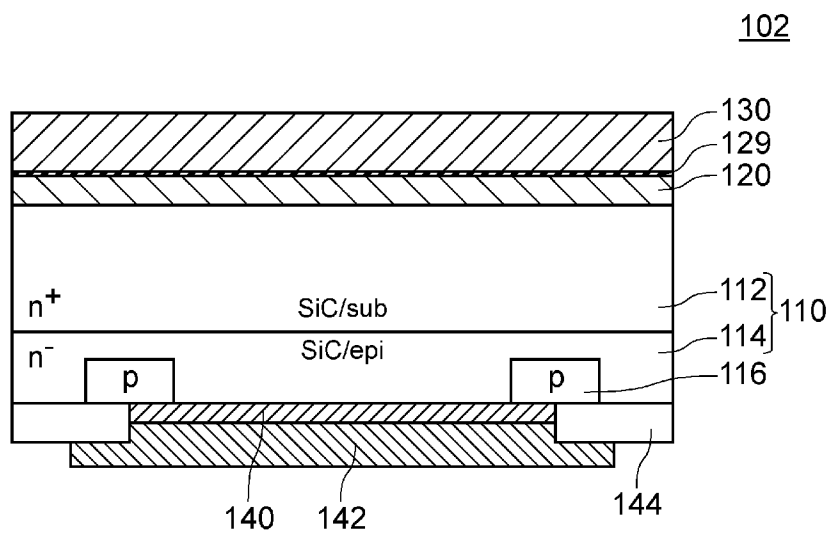
[図4]



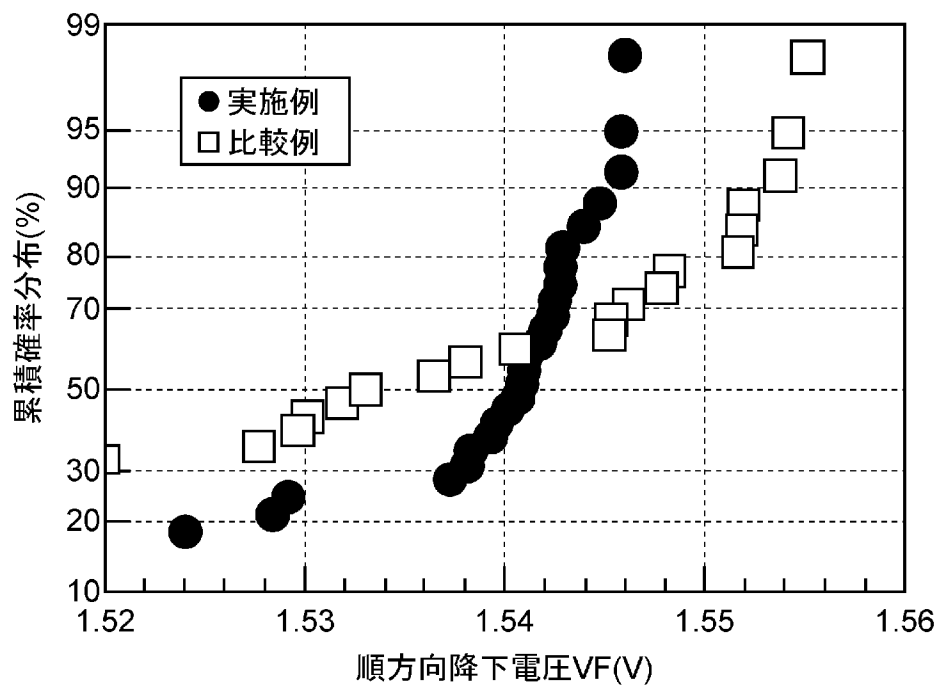
[図5]



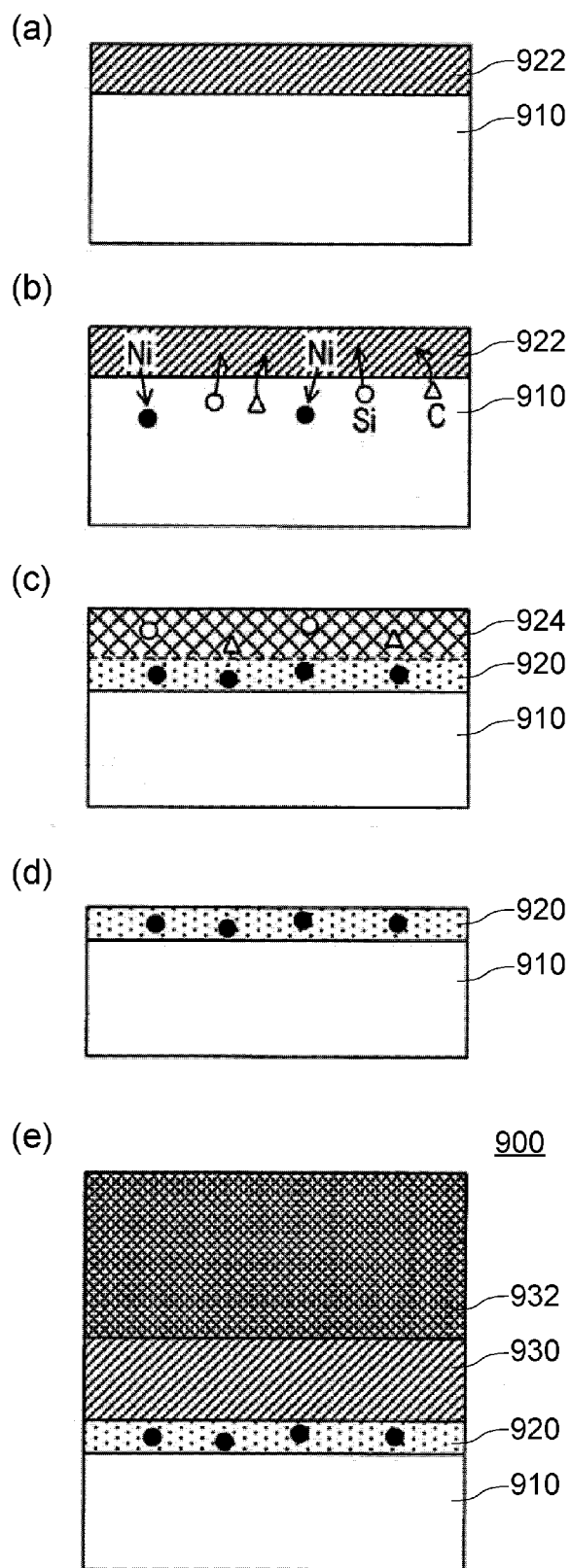
[図6]



[図7]



[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/070590

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01L21/28 (2006.01) i

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)

H01L21/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2006-024880 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 January 2006 (26.01.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2006-261624 A (Denso Corp.), 28 September 2006 (28.09.2006), entire text; all drawings & US 2006/0205195 A1 & GB 2424312 A & GB 505213 D0	1-9
A	JP 2010-205824 A (Denso Corp.), 16 September 2010 (16.09.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

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  
14 November, 2011 (14.11.11)

Date of mailing of the international search report  
22 November, 2011 (22.11.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/070590

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-243323 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 August 2003 (29.08.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2008-053291 A (Rohm Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), entire text; all drawings & WO 2008/023687 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/28(2006.01)i

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))

Int.Cl. H01L21/28

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
A	JP 2006-024880 A (松下電器産業株式会社) 2006.01.26, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-261624 A (株式会社デンソー) 2006.09.28, 全文、全図 & US 2006/0205195 A1 & GB 2424312 A & GB 505213 D0	1-9
A	JP 2010-205824 A (株式会社デンソー) 2010.09.16, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9

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矛盾するものではなく、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

14.11.2011

国際調査報告の発送日

22.11.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

▲辻▼ 弘輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3498

4L

3239

C (続き) . 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 2003-243323 A (松下電器産業株式会社) 2003.08.29, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-053291 A (ローム株式会社) 2008.03.06, 全文、全図 & WO 2008/023687 A1	1-9