



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0028270
(43) 공개일자 2025년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) C25D 11/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02258 (2013.01)
C25D 11/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7041857
(22) 출원일자(국제) 2023년06월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023381
(87) 국제공개번호 WO 2024/004872
국제공개일자 2024년01월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-106471 2022년06월30일 일본(JP)

(71) 출원인
도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나까마루코 150반찌
(72) 발명자
고 죠이츠
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나까마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이
시무라 에이이치
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나까마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이
와다 유키히사
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나까마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리어나

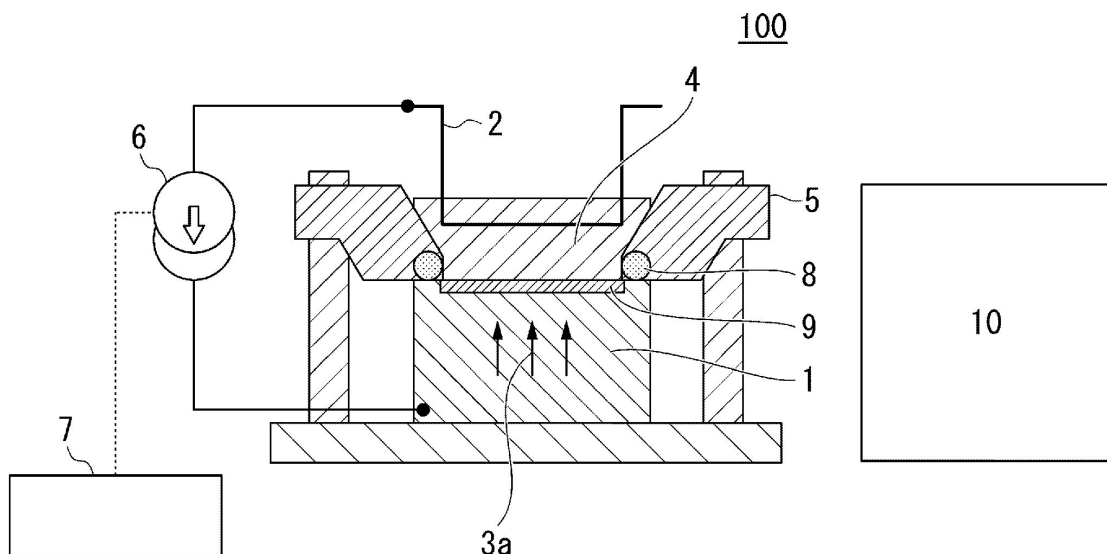
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법, 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템, 및 보충액

(57) 요약

실온 등의 온화한 조건 하에 있어서 단시간에 SiC 단결정 기판의 원하는 면을 후막 처리 가능한 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법, 및 그 처리 방법에 적용할 수 있는 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템의 제공. 제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 탄화규소 단결정 기판을 제공하는 공정 (A) 와, 상기 제 1 주면을 불소 아니온을 함유하는 전해질액에 접촉시키면서, 상기 탄화규소 단결정 기판을 양극으로 하여 전압을 인가하여 양극 산화에 의해, 상기 제 1 주면에 산소를 포함하는 막을 형성하는 공정 (B) 와, 상기 막을, 드라이 에칭, 애싱 및 CMP 중 어느 것으로 제거하는 공정 (C) 를 포함하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 21/02126 (2013.01)

H01L 21/02318 (2013.01)

H01L 21/02378 (2013.01)

H01L 21/02529 (2013.01)

H01L 21/02664 (2013.01)

H01L 21/3065 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 탄화규소 단결정 기판을 제공하는 공정 (A) 와,
상기 제 1 주면을 불소 아니온을 함유하는 전해질액에 접촉시키면서, 상기 탄화규소 단결정 기판을 양극으로 하여 전압을 인가하여 양극 산화에 의해, 상기 제 1 주면에 산소를 포함하는 막을 형성하는 공정 (B) 와,
상기 막을, 드라이 에칭, 애싱 및 CMP 중 어느 것으로 제거하는 공정 (C) 를 포함하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 불소 아니온의 공급원은, 불화수소산, 불화암모늄, 불화수소산과 불화암모늄의 혼합물, 불화암모늄테트라메틸암모늄플루오라이드 및 헥사플루오로규산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 전해질액이, 산 및 과산화수소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 산이, 카르복실산, 술폰산, 포스폰산, 무기산, 과요오드산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 전해질액이, 황산, 메탄술폰산, 알킬술폰산, 인산, 폴리인산, 알킬포스폰산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 전해질액이, 무기 알칼리 및 유기 알칼리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 알칼리를 함유하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 알칼리가, 제 4 급 수산화암모늄염, 제 3 급 아민, 제 2 급 아민, 제 1 급 아민 및 암모니아로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 전해질이, 산화제를 함유하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 드라이 에칭 또는 상기 애싱은, 할로젠 원자를 포함하는 가스로 에칭 처리하는 것을 포함하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전해질액이, 유기 용매 및 계면 활성제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 소포제를 함유하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 소포제가, 알코올 용매를 함유하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 공정 (B) 는, 상기 전해질액의 액온이 300 ℃ 이하에서 실시되는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질액에, 불소 아니온 함유 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 보충액을 보충하는 공정 (D) 를 추가로 포함하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.

청구항 14

제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 탄화규소 단결정 기판인 양극,

상기 탄화규소 단결정 기판에 대향하는 음극,

상기 탄화규소 단결정 기판과 상기 음극의 사이에 개재되고, 상기 제 1 주면 및 상기 음극에 접촉하는, 불소 아니온을 함유하는 전해질액,

상기 양극과 상기 음극의 사이에 접속되고, 전압의 인가에 의해 상기 제 1 주면의 계면에 양극 산화 반응을 발생시키는 전원 장치, 및

상기 제 1 주면에 형성된 산소를 포함하는 막을 드라이 에칭, 애싱 및 CMP 중 어느 것으로 제거하는 처리 장치를 함유하는, 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템.

청구항 15

제 1 항에 기재된 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법에 사용되는 전해질액에 보충하기 위한 보충액으로서,

불소 아니온 함유 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 보충액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법, 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템, 및 보충액에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 반도체 재료인 SiC (탄화규소) 는, 현재 널리 디바이스용 기판으로 사용되고 있는 Si (규소) 에 비해서 밴드 갭이 넓다는 점에서, 탄화규소 단결정 기판을 사용하여 파워 디바이스, 고주파 디바이스, 고온 동작 디바이스 등을 제작하는 연구가 이루어지고 있다.
- [0003] 반도체 소자 (트랜지스터 등) 의 제작에는, 원하는 두께의 평활한 반도체 기판이 필요해진다. 이와 같은 기판은, 연마, 에칭 등의 처리에 의해 제작된다.
- [0004] 이러한 용도를 위한 탄화규소 단결정 기판에는, 기판의 평탄성, 기판 표면의 평활성 등에 있어서 높은 가공 정밀도가 요구된다. 그러나, 탄화규소는 일반적으로 경도가 높으며, 또한, 내부식성이 우수하기 때문에, 이와 같은 기판을 제작하는 경우의 가공성은 나쁘고, 가공 정밀도가 높은 탄화규소 단결정 기판을 얻는 것은 어렵다. 그래서, 종래에는, 탄화규소 단결정 기판을 일괄적으로 800 ~ 1200 °C, 1 ~ 5 시간 열 산화로 탄화규소 단결정 기판의 양면을 산화시키는 방법, 100 ~ 300 °C 에서 O₂ 플라즈마 처리로 탄화규소 단결정 기판을 산화시키는 방법 등이 검토되고 있다.
- [0005] 탄화규소 단결정 기판은, 그 화학적 안정성으로 인해 통상의 산, 알칼리 수용액 등에 녹기 어렵다.
- [0006] 특허문헌 1 에는, 불화수소산 (HF) 을 전해질액으로 하여 전해 에칭에 의해 탄화규소 단결정 기판을 처리하는 방법이 제안되어 있다.
- [0007] 특허문헌 2 에는, 불산과 질산과 계면 활성제를 포함하는 에칭액을 사용하여 전기 화학 에칭 또는 광 전기 화학 에칭에 의해 탄화규소 단결정 기판을 처리하는 방법이 제안되어 있다.
- [0008] 특허문헌 3 에는, 불산과 질산을 포함하는 에칭액을 사용하여, 특정 파장 및 특정 강도의 광을 조사하면서 광 전기 화학 에칭에 의해 탄화규소 단결정 기판을 처리하는 방법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제5560774호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2021-44271호
(특허문헌 0003) 일본 특허공보 제6821948호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, 특허문헌 1 ~ 3 에 기재되어 있는 바와 같은 전해 에칭 등의 처리 방법에서는, 탄화규소 단결정 기판의 에칭이 충분하지 않은 경우가 있었다. 또한, 특허문헌 1 ~ 3 에 기재되어 있는 바와 같은 전해 에칭 등의 처리 방법에서는, 에칭 후에 SiC 기판의 원하는 면에 러프니스가 양호한 평탄면을 형성하는 것이 어려운 경우가 있어, 개선의 여지가 있었다.
- [0011] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 실온 등의 온화한 조건 하에 있어서 단시간에 탄화규소 단결정 기판의 원하는 면을 후막 처리 가능한 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법, 및 그 처리 방법에 적용할 수 있는 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 이하의 구성을 채용하였다.
- [0013] (1) 제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 탄화규소 단결정 기판을 제공하는 공정 (A) 와, 상기 제 1 주면을 불소 아니온을 함유하는 전해질액에 접촉시키면서, 상기 탄화규소 단결정 기판을 양극으로 하여 전압을 인가하여 양극 산화에 의해, 상기 제 1 주면에 산소를 포함하는 막을 형성하는 공정 (B) 와, 상기 막을, 드라이 에칭, 애싱 및 CMP 중 어느 것으로 제거하는 공정 (C) 를 포함하는, 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법.
- [0014] (2) 상기 불소 아니온의 공급원은, 불화수소산, 불화암모늄, 불화수소산과 불화암모늄의 혼합물, 불화암모늄테

트라메틸암모늄플루오라이드 및 헥사플루오로규산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 상기 (1) 에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.

- [0015] (3) 상기 전해질액이, 산 및 과산화수소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0016] (4) 상기 산이, 카르복실산, 술폰산, 포스포산, 무기산, 과요오드산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 상기 (3) 에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0017] (5) 상기 전해질액이, 황산, 메탄술폰산, 알킬술폰산, 인산, 폴리인산, 알킬포스포산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 상기 (1) 에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0018] (6) 상기 전해질액이, 무기 알칼리 및 유기 알칼리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 알칼리를 함유하는, 상기 (1) ~ (5) 중 어느 하나에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0019] (7) 상기 알칼리가, 제 4 급 수산화암모늄염, 제 3 급 아민, 제 2 급 아민, 제 1 급 아민 및 암모니아로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 상기 (6) 에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0020] (8) 상기 전해질이, 산화제를 함유하는, 상기 (1) ~ (7) 중 어느 하나에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0021] (9) 상기 드라이 에칭 또는 상기 애싱은, 할로겐 원자를 포함하는 가스로 에칭 처리하는 것을 포함하는, 상기 (1) ~ (8) 중 어느 하나에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0022] (10) 상기 전해질액이, 유기 용매 및 계면 활성제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 소포제를 함유하는, 상기 (1) ~ (9) 중 어느 하나에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0023] (11) 상기 소포제가, 알코올 용매를 함유하는, 상기 (10) 에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0024] (12) 상기 공정 (B) 는, 상기 전해질액의 액온이 300 °C 이하에서 실시되는, 상기 (1) ~ (11) 중 어느 하나에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0025] (13) 상기 전해질액에, 불소 아니온 함유 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 보충액을 보충하는 공정 (D) 를 추가로 포함하는, 상기 (1) ~ (12) 중 어느 하나에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법.
- [0026] (14) 제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 탄화규소 단결정 기관인 양극, 상기 탄화규소 단결정 기관에 대향하는 음극, 상기 탄화규소 단결정 기관과 상기 음극의 사이에 개재되고, 상기 제 1 주면 및 상기 음극에 접촉하는, 불소 아니온을 함유하는 전해질액, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 접속되고, 전압의 인가에 의해 상기 제 1 주면의 계면에 양극 산화 반응을 발생시키는 전원 장치, 및 상기 제 1 주면에 형성된 산소를 포함하는 막을 드라이 에칭, 애싱 및 CMP 로 제거하는 처리 장치를 함유하는, 탄화규소 단결정 기관 처리 시스템.
- [0027] (15) 상기 (1) ~ (13) 중 어느 하나에 기재된 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법에 사용되는 전해질액에 보충하기 위한 보충액으로서, 불소 아니온 함유 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 보충액.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면, 실온 등의 온화한 조건 하에 있어서 단시간에 탄화규소 단결정 기관의 원하는 면을 후막 처리 가능한 탄화규소 단결정 기관의 처리 방법, 및 그 처리 방법에 적용할 수 있는 탄화규소 단결정 기관 처리 시스템을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1 은, 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기관 처리 시스템의 일례를 나타내는 모식도이다.
- 도 2a 는, 실시예에서 사용한 탄화규소 단결정 기관 처리 장치의 모식도이다.
- 도 2b 는, 실시예에서 사용한 탄화규소 단결정 기관 처리 장치의 셀의 상면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] <탄화규소 단결정 기관의 처리 방법>

- [0031] 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법은, 제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 탄화규소 단결정 기판을 제공하는 공정 (A) 와,
- [0032] 상기 제 1 주면을 불소 아니온을 함유하는 전해질액에 접촉시키면서, 상기 탄화규소 단결정 기판을 양극으로 하여 전압을 인가하여 양극 산화에 의해, 상기 제 1 주면에 산소를 포함하는 막을 형성하는 공정 (B) 와, 상기 막을, 드라이 에칭, 애싱 및 CMP 중 어느 것으로 제거하는 공정 (C) 를 포함한다.
- [0033] 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법은, 에칭 제거할 수 있는 다공질막을 탄화규소 단결정 기판 상에 형성할 수 있다.
- [0034] 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법은, 상기 전해질액에, 불소 아니온 함유 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 보충액을 보충하는 공정 (D) 를 추가로 포함해도 되고 포함하지 않아도 된다.
- [0035] 본 실시형태에 있어서, 「주면」이란, 상기 기판의 주요한 표면을 말하며, 상기 기판은 제 1 주면 및 제 2 주면 (예를 들어, 이면) 을 갖는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 본 발명은, 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법을 포함하는, 다공질막의 형성 방법에 관한 발명이기도 하다.
- [0037] 이하, 각 공정에 대해서 설명한다.
- [0038] [공정 (A)]
- [0039] 제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 탄화규소 단결정 기판 (이하, 간단히 「SiC 단결정 기판」이라고도 한다) 을 제공하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공업상 입수 가능한 SiC 단결정 기판을 준비해도 되고, SiC 기판의 적어도 제 1 주면에 탄화규소 반도체층을 공지된 수법에 의해 에피택셜 성장시켜 SiC 단결정 기판을 제공해도 된다.
- [0040] 본 실시형태에 있어서, SiC 단결정 기판은, 제 1 주면에만 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 가져도 되고, 제 1 주면 및 제 2 주면의 양방에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 가져도 된다.
- [0041] [공정 (B)]
- [0042] 공정 (B) 에서는, SiC 단결정 기판의 제 1 주면을 불소 아니온을 함유하는 전해질액에 접촉시키면서, 상기 탄화규소 단결정 기판을 양극으로 하여 전압을 인가하여 양극 산화에 의해, 상기 제 1 주면에 산소를 포함하는 막을 형성한다.
- [0043] 구체적으로는, SiC 단결정 기판을 양극으로 하여, SiC 단결정 기판의 제 1 의 주면을 불소 아니온을 함유하는 전해질액에 접촉시키고, SiC 단결정 기판의 접액되어 있지 않은 면 (접액면 이외의 면) 과 음극을, 직류 전원 장치를 사이에 두고 전기적으로 접속한다. 그리고, 직류 전원 장치를 사용하여, 단결정 SiC 기판과 음극의 사이에 전압을 인가하고, 단결정 SiC 기판의 제 1 의 주면에 대해 면내에 걸쳐서 균일하게 양극 산화 처리를 실시하여, 제 1 의 주면에 산소를 포함하는 막을 형성한다. SiC 단결정 기판의 제 1 주면 및 제 2 주면의 양방에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 경우, 한 면씩, 각 면 내에 걸쳐서 균일하게 양극 산화 처리를 실시해도 된다.
- [0044] 상기 양극 산화 처리 시, 양극 및 음극에서 발생하는 반응은 이하와 같이 추정된다.
- [0045] 양극 : $\text{SiC} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
- [0046] 음극 : $8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2$
- [0047] 상기 양극 산화 처리에서는, 탄소보다 이온화 경향이 낮은 규소가 우선적으로 산화된다. 또한, 규소의 양극 산화에 의해 생성된 이산화규소는 불소 아니온을 함유하는 전해질액에 의해 에칭된다. 따라서, 양극 산화에서의 반응의 진행에 따라 탄화규소 단결정 기판의 제 1 주면의 표면에 카본이 풍부한 SiOC 막이 형성된다. 또한, 불소 아니온을 함유하는 전해질액이 SiOC 막에 스며들어 공공 (空孔) 을 형성한다. 그 결과, 제 1 주면에 산소를 포함하는 막 (이하, 간단히 「다공질막」이라고도 한다) 이 형성된다.
- [0048] 공정 (B) 에 있어서의 음극으로서는, 이온화 경향이 수소보다 작은 금속을 사용할 수 있다. 구체적으로는,

구리, 은, 팔라듐, 백금, 금 등의 금속을 음극으로서 사용할 수 있다. 또한, 용액 중에서 안정적인 카본도 음극으로서 사용할 수 있다.

- [0049] 공정 (B) 에 있어서, 양극 산화를 실시할 때의 전해질액의 액온은 특별히 한정되지 않지만, 300 ℃ 이하가 바람직하고, 5 ~ 60 ℃ 가 보다 바람직하고, 10 ~ 40 ℃ 가 더욱 바람직하다.
- [0050] 양극 산화의 처리 온도가 상기 바람직한 범위 내이면, 수계 용제 등의 저비점 용제도 사용하기 쉽고, 사용할 수 있는 용제종을 늘리기 쉽다. 또한, 장치의 부재 선택, 안전 대응 등이 간편해지기 쉽다. 또한, 제조 시의 전력 (비용) 을 절약하기 쉽고, 냉각 시간도 단시간화하기 쉽다.
- [0051] 공정 (B) 에 있어서, 양극 산화의 처리 시간은 특별히 한정되지 않지만, 2 초 ~ 30 분이 바람직하고, 5 초 ~ 20 분이 보다 바람직하고, 10 초 ~ 10 분이 더욱 바람직하다.
- [0052] 양극 산화의 처리 시간이 상기 바람직한 범위 내이면, 제 1 주면에 원하는 막두께를 갖는 다공질막을 높은 수율로 형성하기 쉽다.
- [0053] 공정 (B) 에 있어서, 양극 산화를 위해 인가하는 전압은 특별히 한정되지 않지만, 1 ~ 60 V 가 바람직하고, 3 ~ 30 V 가 보다 바람직하고, 5 ~ 20 V 가 더욱 바람직하다.
- [0054] 인가하는 전압이 상기 바람직한 범위 내이면, 제 1 주면에 원하는 막두께를 갖는 다공질막을 형성하기 쉽다.
- [0055] 공정 (B) 에서 사용하는 전해질액은, 불소 아니온을 함유하면 특별히 한정되지 않지만, 러프니스의 관점에서, 사용하는 전해질액의 원액의 점도가 20 ℃ 에서 1.0 mPa · s 이상 10 mPa · s 이하인 것이 바람직하고, 또한 수용액의 도전율이 0.1 mS/cm 이상 900 mS/cm 이하인 것이 바람직하다.
- [0056] 공정 (B) 에서 사용하는 전해질액은, 불소 아니온의 공급원으로서 불화수소산, 불화암모늄, 불화수소산과 불화암모늄의 혼합물, 불화암모늄테트라메틸암모늄플루오라이드 및 헥사플루오로규산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하고, 불화수소산, 불화수소산과 불화암모늄의 혼합물을 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0057] 전해질액이 상기 불소 아니온 공급원을 함유하면, SiC 기판의 표면에 다공질막을 형성하기 쉽고, 공정 (C) 에 있어서 당해 다공질막을 제거하기 쉬워진다.
- [0058] 전해질액으로서는, 하기 (E1) ~ (E3) 성분 중 어느 것을 포함하는 수용액을 들 수 있다.
- [0059] (E1) 성분 : 불화수소산, 불화암모늄, 불화수소산과 불화암모늄의 혼합물, 불화암모늄테트라메틸암모늄플루오라이드 및 헥사플루오로규산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종
- [0060] (E2) : 산 및 과산화수소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종
- [0061] (E3) : 무기 알칼리 및 유기 알칼리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 알칼리
- [0062] 또, 전해질액이 (E2) 성분 및/또는 (E3) 성분을 함유하는 경우, 전해질액이 불소 아니온의 공급원을 함유하면 되고, (E1) 성분도 함유하는 것이 바람직하다.
- [0063] (E1) 성분으로서는, 불화수소산, 불화수소산과 불화암모늄의 혼합물이 바람직하다.
- [0064] (E2) 성분의 산으로서는, 카르복실산, 술폰산, 포스폰산, 무기산, 과요오드산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.
- [0065] 카르복실산으로서는, 포름산, 시트르산, 말론산, 아세트산, 벤조산, 락트산, 말산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산이 바람직하고, 시트르산, 아세트산이 보다 바람직하다.
- [0066] 술폰산으로서는, 황산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산이 바람직하고, 황산, 메탄술폰산 수용액이 보다 바람직하다.
- [0067] 포스폰산으로서는, 인산, 폴리인산, 알킬포스폰산 (부틸포스폰산 등), 프로필포스폰산, 헥실포스폰산, 페닐포스폰산이 바람직하고, 인산, 폴리인산이 보다 바람직하다.
- [0068] 무기산으로서는, 황산, 인산, 폴리인산, 질산, 아질산, 아황산, 아인산, 염산, 염소산, 과염소산이 바람직하고, 황산, 인산, 질산이 보다 바람직하다.
- [0069] 그 중에서도, (E2) 성분으로서는, 아세트산, 황산, 인산, 폴리인산 및 질산이 바람직하고, 황산, 인산이 보다

바람직하다.

- [0070] (E2) 성분으로서는, 패턴 형상의 개선의 관점에서, 황산, 인산, 오르토과요오드산이 바람직하다.
- [0071] (E3) 성분으로서는, 제 4 급 수산화암모늄염, 제 3 급 아민, 제 2 급 아민, 제 1 급 아민 및 암모니아로 이루어 지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.
- [0072] 제 4 급 수산화암모늄염으로서는, 테트라에틸암모늄하이드록시드 (TEAH), 테트라메틸암모늄하이드록시드 (TMAH), 테트라프로필암모늄하이드록시드 (TPAH), 디메틸비스(2-하이드록시에틸)암모늄하이드록시드 (DMEMAH), 테트라부틸암모늄하이드록시드 (TBAH), 테트라프로필암모늄하이드록시드 (TPAH), 트리스(2-하이드록시에틸)메틸 암모늄하이드록시드 (THEMAH), 콜린, 디메틸디에틸암모늄하이드록시드, 테트라에탄올암모늄하이드록시드, 벤질 트리메틸암모늄하이드록시드, 벤질트리에틸암모늄하이드록시드, 벤질트리부틸암모늄하이드록시드가 바람직하고, 테트라메틸암모늄하이드록시드 (TMAH) 가 보다 바람직하다.
- [0073] 제 3 급 아민으로서는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리아소부틸아민, 디메틸 에틸아민, 디메틸프로필아민, 알릴디에틸아민, 디메틸-n-부틸아민, 디에틸이소프로필아민 등의 알킬아민 ; 트리 시클로펜틸아민, 트리시클로헥실아민 등의 시클로알킬아민 등, 4-디메틸아미노피리딘, N,N,N',N'-테트라메틸에 틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라에틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-디아미노프로판, N,N,N',N'-테트라 메틸-1,3-디아미노부탄, N',N'-테트라메틸-1,4-디아미노부탄, N,N,N',N'-테트라메틸페닐렌디아민, 1,2-디피페리 디노에탄, N-메틸피페리딘, N-메틸피롤리딘, N-메틸모르폴린이 바람직하고, 트리부틸아민이 보다 바람직하다.
- [0074] 제 2 급 아민으로서는, 디메틸아민, 디에틸아민, 메틸에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디이소부틸아민, 부틸메틸아민 등의 알킬아민 ; N,N-디시클로헥실아민, N-시클로펜틸시클로헥산아민 등의 시클 로알킬아민 ; 메톡시(메틸아민), N-(2-메톡시에틸)에틸아민 등의 알콕시아민, 피페리딘, 2-피페롤린, 3-피페롤 린, 4-피페롤린, 2,6-디메틸피페리딘, 3,5-디메틸피페리딘, 피롤리딘, 2-메틸피롤리딘, 3-메틸피롤리딘, 모르폴 린, 2-메틸모르폴린, 3-메틸모르폴린, 2-메틸피페라진, 2,3-디메틸피페라진, 2,5-디메틸피페라진, N,N'-디메틸 에탄디아민, N,N'-디메틸프로판디아민, N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸프로판디아민, N,N'-디이소프로필 에틸렌디아민이 바람직하고, 디부틸아민이 보다 바람직하다.
- [0075] 제 1 급 아민으로서는, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, n-부틸아민, 이소프로필아민, tert-부틸아민 등의 알 킬아민 ; 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민, 시클로헥산메틸아민 등의 시클로알킬아민 ; 메톡시에틸아민, 메톡시 프로필아민, 메톡시부틸아민, 에톡시프로필아민, 프로폭시프로필아민 등의 알콕시아민 등, 기타 하이드록실아민 등, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 에틸렌디아민, 부탄1,4-디아민, 1,3-프로판디아민, 1,6-헥산디아민, 펜탄- 1,5-디아민, 모노에탄올아민이 바람직하고, n-부틸아민, 모노에탄올아민이 보다 바람직하다.
- [0076] 또한, (E3) 성분으로서는, 염화칼륨 등의 알칼리 금속염도 들 수 있다.
- [0077] 그 중에서도, (E3) 성분으로서는, 모노에탄올아민, TMAH 가 바람직하다.
- [0078] 전해질액은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0079] 그 중에서도, 전해질액으로서는, 저전압, 단시간에 원하는 막두께를 갖는 다공질막을 형성하는 관점에서, (E1) 성분 또는 (E1) 성분과 (E2) 성분 및 (E3) 성분 중 적어도 1 종의 조합이 바람직하고, (E1) 성분과 (E2) 성분 및 (E3) 성분 중 적어도 1 종의 조합이 보다 바람직하고, (E1) 성분과 (E2) 성분의 조합이 더욱 바람직하다.
- [0080] 전해질액으로서는, (E1) ~ (E3) 성분 중 어느 것을 포함하는 수용액이면, 농도는 특별히 한정되지 않지만, 0.0001 ~ 99.99 질량% 가 바람직하고, 0.001 ~ 90 질량% 가 보다 바람직하고, 0.002 ~ 50 질량% 가 더욱 바람직하다.
- [0081] 전해질액 (수용액) 의 농도가 상기 바람직한 범위 내이면, 단결정 SiC 기판의 주면에 원하는 막두께를 갖는 다 공질막을 형성하기 쉽다.
- [0082] 본 실시형태에 있어서, 전해질액은, 산화제를 포함해도 된다.
- [0083] 산화제로서는, H₂O₂, 질산, 염산, 과요오드산, 과아세트산, 퍼옥소이황산, 차아염소산 등을 들 수 있다.
- [0084] 산화제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 전해질액의 전체량에 대하여 0.0001 질량% ~ 99.00 질량% 가 바 람직하고, 0.001 질량% ~ 90 질량% 가 보다 바람직하고, 0.002 질량% ~ 50 질량% 가 더욱 바람직하다.
- [0085] 산화제의 함유량이 상기 바람직한 범위이면, SiC 기판의 표면에 다공질막을 형성하기 쉽고, 공정 (C) 에 있어서

당해 다공질막을 제거하기 쉬워진다.

- [0086] 본 실시형태에 있어서, 전해질액은, 유기 용매 및 계면 활성제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 소포제를 함유해도 된다.
- [0087] 상기 유기 용매로서는, 알코올 용매가 바람직하다.
- [0088] 상기 알코올 용매로서는, 예를 들어, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, 3-메틸-1-부탄올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 1-데칸올, 2-헥산올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 3-헥산올, 3-헵탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클로펜탄올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올, 5-메틸-2-헥산올, 4-메틸-2-헥산올, 4,5-디메틸-2-헥산올, 6-메틸-2-헵탄올, 7-메틸-2-옥탄올, 8-메틸-2-노날, 9-메틸-2-데칸올, 3-메톡시-1-부탄올, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올 등의 알코올 (1 개의 알코올) ; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 글리콜계 용제 ; 글리세린 등의 다가 알코올계 용제 ; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME ; 별명 1-메톡시-2-프로판올), 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 메톡시메틸부탄올, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노페닐에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 수산기를 함유하는 글리콜에테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0089] 알코올 용매 이외의 유기 용매로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PEGEMA), 아세트산, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 시클로헥사논, DMAC, DMSO, NMP, 2-피롤리돈, 술포란, 탄산프로필렌, 아세톤, 시클로헥사논, N-메틸모르폴린-N-옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 계면 활성제로서는, 논이온 계면 활성제, 아니온 계면 활성제, 카티온 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제를 들 수 있다.
- [0091] 논이온 계면 활성제로서는, 예를 들어, 폴리알킬렌옥사이드알킬페닐에테르계 계면 활성제, 폴리알킬렌옥사이드알킬에테르계 계면 활성제, 폴리에틸렌옥사이드와 폴리프로필렌옥사이드로 이루어지는 블록 폴리머계 계면 활성제, 폴리옥시알킬렌디스티렌화 페닐에테르계 계면 활성제, 폴리알킬렌트리벤질페닐에테르계 계면 활성제, 아세틸렌폴리알킬렌옥사이드계 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0092] 아니온 계면 활성제로서는, 예를 들어, 알킬술포산, 알킬벤젠술포산, 알킬나프탈렌술포산, 알킬디페닐에테르술포산, 지방산 아마이드 술포산, 폴리옥시에틸렌알킬에테르카르복실산, 폴리옥시에틸렌알킬에테르아세트산, 폴리옥시에틸렌알킬에테르프로피온산, 알킬포스폰산, 지방산의 염 등을 들 수 있다. 「염」으로서는 암모늄염, 나트륨염, 칼륨염, 테트라메틸암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0093] 카티온 계면 활성제로서는, 예를 들어, 알킬피리듐계 계면 활성제, 제 4 급 암모늄염계 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0094] 양쪽성 계면 활성제로서는, 예를 들어, 베타인형 계면 활성제, 아미노산형 계면 활성제, 이미다졸린형 계면 활성제, 아민옥사이드형 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0095] 소포제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0096] 소포제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 전해질액의 전체량에 대하여 0.0001 질량% ~ 50 질량% 가 바람직하고, 0.0002 질량% ~ 10 질량% 가 보다 바람직하고, 0.002 질량% ~ 1 질량% 가 더욱 바람직하고, 0.002 질량% ~ 0.2 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0097] 소포제의 함유량이 상기 바람직한 범위이면, 양극 산화 이후에 SiC 단결정 기관의 표면에 기포가 발생하는 것을 방지하기 쉽다. 그에 따라, 원하는 막두께를 갖는 다공질막을 면내 균일하게 제 1 주면에 형성하기 쉽다.
- [0098] 본 실시형태에 있어서, 상기 전해질액은, 상기 공정 (B) 에서 전압을 인가한 후, 60 초간 계속해서 변동폭 $\pm 3 \text{ mA/cm}^2$ 의 범위인 최종 전류 밀도가 0.01 mA/cm^2 이상인 것이 바람직하고, 0.1 mA/cm^2 이상이 보다 바람직하고, 0.5 mA/cm^2 이상이 더욱 바람직하고, 1.0 mA/cm^2 이상이 특히 바람직하다.
- [0099] 상기 최종 전류 밀도의 상한값으로는 특별히 제한은 없으나, 150 mA/cm^2 이하, 100 mA/cm^2 이하, 80 mA/cm^2 이하 등을 들 수 있다.

- [0100] 상기 최종 전류 밀도가 상기 바람직한 범위 내이면, 전해질액의 산화 반응보다 다공질막의 형성이 우선적으로 일어나기 쉽다.
- [0101] 공정 (B) 에 있어서 형성되는 다공질막의 막두께는 특별히 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절히 조정할 수 있다. 본 실시형태에 있어서는, 예를 들어, 막두께 1 ~ 20000 nm 의 다공질막을 형성할 수 있다.
- [0102] 다공질막의 막두께는, 10 ~ 15000 nm 가 바람직하고, 20 ~ 10000 nm 가 보다 바람직하다.
- [0103] [공정 (C)]
- [0104] 공정 (C) 에서는, 공정 (B) 에서 형성한 다공질막을, 드라이 에칭, 애싱 및 CMP (화학적 기계 연마) 중 어느 것으로 제거한다. 상기 공정 (C) 에 의해, 상기 SiC 단결정 기판의 원하는 면에 평탄면을 형성할 수도 있다.
- [0105] 제거의 처리 조건은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 처리 조건을 채용할 수 있다.
- [0106] 공정 (C) 에 있어서, 드라이 에칭 또는 애싱의 경우, 보다 효율적으로 에칭 처리하는 관점에서, 할로겐 원자를 포함하는 가스로 에칭 처리하는 것이 바람직하다. 불소 원자를 포함하는 가스로서는, CF₄, CHF₃, SF₆ 가스 등을 들 수 있다. 염소 원자를 포함하는 가스로서는, Cl₂, BCl₃ 가스 등을 들 수 있다.
- [0107] [공정 (D)]
- [0108] 공정 (D) 에서는, 상기 전해질액에, 불소 아니온 함유 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 보충액을 보충한다.
- [0109] 공정 (D) 를 실행하는 타이밍은 특별히 한정되지 않으며, 전해질액의 농도가 양극 산화의 개시 전보다 낮아진 경우에, 전해질액에 보충액을 더 늘리면 된다.
- [0110] 예를 들어, 전해질이 산인 경우에는, 보충액의 수소 이온 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 것으로 한다.
- [0111] 또한, 전해질이 알칼리인 경우에는, 보충액의 수산화물 이온 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 것으로 한다.
- [0112] 본 실시형태에 있어서는, 전해질액의 불소 아니온 농도가, 양극 산화의 개시 전보다 3 % 이상 낮아진 시점에서 전해질액에 보충액을 더 늘리는 것이 바람직하다.
- [0113] 본 실시형태에 관련된 SiC 단결정 기판의 처리 방법에 따르면, 실온 등의 온화한 조건 하에 있어서 단시간에 SiC 단결정 기판의 원하는 면을 후막 처리할 수 있다.
- [0114] 또한, 본 실시형태에 관련된 SiC 단결정 기판의 처리 방법에서는, 반도체에서 사용할 수 있는 메탈 프리이며 안정성이 높은 고순도 용액을 사용할 수 있다. 또한, 원하는 막두께를 갖는 다공질막을 면내 균일하게 SiC 표면에 형성할 수 있고, 다공질막을 에칭함으로써 평활면을 유지하면서 SiC 기판의 에칭이 가능해진다.
- [0115] 또한, 본 실시형태에 관련된 SiC 단결정 기판의 처리 방법에 따르면, 양극 산화 시에 광 조사 등의 처리를 실시하지 않아도 되므로, 제조 설비의 간소화가 가능해진다.
- [0116] 그래서, 본 실시형태에 관련된 SiC 단결정 기판의 처리 방법에 따르면, 제조 프로세스 전체의 비용을 저감시키고, 수율을 높일 수 있다.
- [0117] <탄화규소 단결정 기판 처리 시스템>
- [0118] 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템은, 제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 탄화규소 단결정 기판인 양극, 상기 탄화규소 단결정 기판에 대향하는 음극, 상기 탄화규소 단결정 기판과 상기 음극의 사이에 개재되고, 상기 제 1 주면 및 상기 음극에 접촉하는, 불소 아니온을 함유하는 전해질액, 및 상기 양극과 상기 음극의 사이에 접속되고, 전압의 인가에 의해 상기 제 1 주면의 계면에 양극 산화 반응을 발생시키는 전원 장치, 상기 제 1 주면에 형성된 다공질막을 드라이 에칭, 애싱 및 CMP 중 어느 것으로 제거하는 처리 장치를 함유한다.
- [0119] 이하, 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템을 도면에 참조하여 설명한다.
- [0120] 도 1 은, 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템의 일례를 나타내는 모식도이다.

- [0121] 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템 (100) 은, 전해질액 (4) 을 수용하는 전해조 (5), 전원 (6) 및 전원 제어기 (7), 전원에 접속된 음극 (은, 팔라듐, 백금, 금, 카본 등) (2) 및 양극인 양극 산화 피가공물 (1) (이 경우에는 SiC 단결정 기판이 양극 (1)), 양극 (1) 과 음극 (2) 의 사이에 개재되는 전해질액 (4) 및 에칭 처리 장치 (10) 를 포함한다. 이 예의 경우, 전해질액 (4) 이 누출되지 않도록 전해조 (5) 와의 사이에 시일 (8) 을 형성하고 있지만, 이것은 전해질액 (4) 이 양극 (1) 의 피처리면 이외의 면에 닿지 않도록 하기 위한 것으로, 장치 구성에 따라서는 반드시 필요가 없다. 전원 제어 장치 (7) 를 통해서 SiC 단결정 기판 (양극 (1)) 및 음극 (2) 에 전류를 흘려 보냄으로써, SiC 단결정 기판이 p 형인 경우에도, n 형인 경우에도, 전류 (3a) 가 기판 표면을 향하여 흐름으로써 양극 산화 반응이 일어난다. 양극 산화 반응에 의해, SiC 단결정 기판 상에 다공질막 (9) 이 형성된다.
- [0122] 본 실시형태에 있어서, SiC 단결정 기판 (양극 (1)) 은, 제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는다. SiC 단결정 기판으로서는, 전술한 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법에 있어서의 SiC 단결정 기판과 동일하다.
- [0123] 본 실시형태에 있어서, 전해질액 (4) 은 불소 아니온을 함유하는 전해질액이며, 전술한 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법에 있어서의 전해질액과 동일하다.
- [0124] 전해질액 (4) 은, SiC 단결정 기판 (양극 (1)) 에 접촉시키기 직전에 농도를 조정해도 되고, 농도가 진한 약액을 더 늘려서 사용해도 된다.
- [0125] 또한, 전해질액 (4) 에 SiC 단결정 기판이 접촉했을 때의, SiC 단결정 기판으로부터의 용출물 등의 불순물을 전해질액 (4) 에 포함한 채로 사용해도 되고, 순환 과정에서 불순물을 제거하는 것도 가능하다.
- [0126] 농도가 진한 약액을 더 늘려서 사용하는 경우에는, 보충액을 사용하여 더 늘리고, 보충액은, 전해질 농도가 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 것으로 한다.
- [0127] 예를 들어, 전해질이 산인 경우에는, 보충액의 수소 이온 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 것으로 한다.
- [0128] 또한, 전해질이 알칼리인 경우에는, 보충액의 수산화물 이온 농도가, 상기 전해질액에 있어서의 농도보다 높은 것으로 한다.
- [0129] 본 실시형태에 있어서, 양극 산화의 처리 조건은, 전술한 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법에 있어서의 양극 산화의 처리 조건과 동일하다.
- [0130] 양극 산화 처리 후의 SiC 단결정 기판 (양극 (1)) 은, 다공질막 제거 처리 장치 (10) 에 반송되어, 다공질막 제거 처리에 제공된다.
- [0131] 다공질막 제거 처리 장치 (10) 로서는, 드라이 에칭, 애싱 및 CMP (화학적 기계 연마) 중 어느 것으로 다공질막을 제거할 수 있으면 특별히 한정되지 않으며, 공지된 장치를 사용할 수 있다. 다공질막의 제거의 처리 조건은, 전술한 탄화규소 단결정 기판의 처리 방법에 있어서의 다공질막의 제거의 처리 조건과 동일하다.
- [0132] 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템에 따르면, 실온 등의 온화한 조건 하에 있어서 단시간에 SiC 단결정 기판의 원하는 면을 후막 처리할 수 있다.
- [0133] 또한, 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템에서는, 반도체에서 사용할 수 있는 메탈 프리이며 안정성이 높은 고순도 용액을 사용할 수 있다.
- [0134] 또한, 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템에 따르면, 양극 산화 시에 광 조사 등의 처리를 실시하지 않아도 되므로, 제조 설비의 간소화가 가능해진다.
- [0135] 그래서, 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템에 따르면, 제조 프로세스 전체의 비용을 저감시키고, 수율을 높일 수 있다.
- [0136] 또한, 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템에 의해 얻어진 SiC 단결정 기판은, 양극 산화 처리 후의 SiC 단결정 기판이 에칭 처리되기 때문에, 다공질막의 고정밀도의 가공 처리가 가능해진다.
- [0137] 또, 도 1 에 있어서의 실시형태에서는, SiC 단결정 기판 (양극 (1)) 을 전해조 (5) 의 바닥면에 수평으로 배치하여 양극 산화 처리하는 구성을 일례로 들며 설명했지만, 본 실시형태에 관련된 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템은 이것에 한정되지 않는다. 예를 들어, 복수 장의 SiC 단결정 기판을 동시에 양극 산화 처리하는 경우

에는, 기관 유지 기구를 형성하고, 각 SiC 단결정 기관의 피처리면만이 전해질액 (4) 에 접촉하도록 SiC 단결정 기관을 유지한 상태에서 양극 산화 처리를 실시해도 된다. 또한, SiC 단결정 기관을 전해조 (5) 의 바닥면에 수직으로 배치하여 양극 산화 처리하는 구성으로 해도 된다.

[0138] 실시예

[0139] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0140] (전해질액의 조제)

[0141] 각 시험예에 있어서, 표 1 에 나타내는 조성의 전해질 수용액을 조제하였다.

[0142] [SiC 기관의 처리 (1)]

[0143] 포텐시오스탯 R600+ (GAMRY 사) 를 사용하며, 양극 (21) 에 SiC 웨이퍼 (제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 것 ; 쇼와 덴코 주식회사 제조), 참조 전극 (22) 에 Ag/AgCl 전극, 음전극 (23) 에 Pt 전극으로 하였다 (도 2a). 각 시험예의 전해질액 (24) 을, 도 2b 에 나타내는 바와 같은 반경 4 mm 인 셀 (25) 에 1 ml 첨가하였다. 이어서, 실온 (23 ℃) 에서 전해질액에 표 1 에 나타내는 전압을 크로노쿨로메트리 (Chronocoulometry) 를 사용하여 표 1 에 나타내는 처리 시간에 접액·전압 인가부 (A) 에 인가하고, SiC 를 처리하였다. 전압 인가로 형성된 산소를 포함하는 막 (다공질막) 의 막두께 (nm) 를 전해질에 접액한 (B) 부분을 따라 X-SEM 으로 관찰하였다.

[0144] 또한, 시험예 1 ~ 30 에 대해서, 상기 전압 인가 처리 시의 최대 전류 밀도 (mA/cm^2) 와, 전압을 인가한 후, 60 초간 계속해서 변동폭 $\pm 3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 범위인 최종 전류 밀도 (mA/cm^2) 를 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 하기 표 1 에 있어서, 「%」는 「질량%」를, 「DHF」는 「불화수소산」을 각각 나타낸다. 후 기하는 표 2 ~ 4 에 있어서도 마찬가지이다.

표 1

시험예	전해질액	전압 인가		양극 산화로 형성된 다공질막 (nm)	최대 전류 밀도 (mA/cm ²)	최종 전류 밀도 (mA/cm ²)
		전압 (V)	처리 시간 (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% 아세트산	7	3	620	73.0	5.8
11	1%DHF+10% 아세트산	7	3	800	17.8	5.4
12	1%DHF+80% 아세트산	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% 아세트산암모늄	7	3	700	116.6	6.3
16	1%DHF + 1% 시트르산트리암모늄	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% 아세트산	7	3	540	19.9	8.6
25	1.0%DHF + 1%H ₅ IO ₆ +200ppm 계면 활성제	7	3	620	32.1	6.1
26	1%DHF+1% 아세트산 +200ppm 계면 활성제	7	3	770	29.2	6.7
27	1%DHF+0.1%NH ₄ OH +200ppm 계면 활성제	7	3	820	41.1	6.3
28	1%DHF+0.1%NH ₄ OH +10% 글리세린	7	3	850	47.2	8.6
29	1%DHF+0.1%TMAH +200ppm 계면 활성제	7	3	660	56.3	7.2
30	1%DHF+0.1%TMAH +10% 글리세린	7	3	580	28.5	6.2

[0145]

[0146] 상기 표 1 에 나타낸 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 시험예 1 ~ 30 은 모두, 실온 등의 온화한 조건 하에 있어서 단시간에 탄화규소 단결정 기관의 원하는 면에 다공질막을 형성할 수 있다.

[0147] [SiC 기관의 처리 (2)]

[0148] 상기 [SiC 기관의 처리 (1)] 에서 다공질막이 형성된 SiC 기관을 표 2 에 나타내는 처리 방법에 의해, 다공질막을 제거하였다. X-SEM 으로 단면 관찰을 실시하여, 다공질막이 제거되어 있는 것을 「○」(좋음), 다공질막이 제거되어 있지 않은 것을 「×」(나쁨) 으로 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다. 또한, 각 처리 방법의 조건을 이하에 나타낸다.

[0149] 웨트 에칭 : 5 % HF 로 실온 (23 ℃) 에서 10 분간 처리.

[0150] 드라이 에칭 : CF₄/O₂=90/10 sccm 또는 CF₄=100 sccm, RF=1200 W, Bias 200 W. 실온 (23 ℃) 에서 3 분간 처리.

[0151] 애싱 : CF₄/O₂=50/100 sccm, RF=1200 W. 80 ℃ 에서 3 분간 처리.

[0152] CMP : 입자경 85 nm 인 콜로이달 실리카를 암모니아수 또는 KOH 에 분산된 현탁액 (슬러리) (콜로이달 실리카의 농도 : 10 %) 를 사용하여 30 분 연마.

표 2

시험예	전해질액	다공질막 제거 평가			
		웨트 에칭	드라이 에칭	애싱	CMP
1	1%DHF	×	○	○	○
2	1%NH4F	×	○	○	○
3	1.0%DHF + 1%H5IO6	×	○	○	○
4	1.0%DHF + 1%H5IO6	×	○	○	○
5	1.0%DHF + 1%H5IO6	×	○	○	○
6	0.5%DHF + 1%H5IO6	×	○	○	○
7	5.0%DHF + 5%H5IO6	×	○	○	○
8	1.0%DHF + 10ppm H5IO6	×	○	○	○
9	1.0%DHF + 0.1%H5IO6	×	○	○	○
10	1%DHF + 1.0% 아세트산	×	○	○	○
11	1%DHF + 10% 아세트산	×	○	○	○
12	1%DHF + 80% 아세트산	×	○	○	○
13	1%DHF + 0.1%H2SO4	×	○	○	○
14	1%DHF + 0.1%H3PO4	×	○	○	○
15	1%DHF + 1% 아세트산암모늄	×	○	○	○
16	1%DHF + 1% 시트르산트리암모늄	×	○	○	○
17	1%DHF + 0.1%NH4OH	×	○	○	○
18	1%NH4F + 0.1%NH4OH	×	○	○	○
19	1%DHF + 0.1%TMAH	×	○	○	○
20	1%NH4F + 0.1%TMAH	×	○	○	○
21	0.2%NH4F + 3%H5IO6	×	○	○	○
22	1.0%TMAF + 1%H5IO6	×	○	○	○
23	1.0%H2SiF6 + 1%H5IO6	×	○	○	○
24	1.0%DHF + 1%H5IO6 + 1% 아세트산	×	○	○	○
25	1.0%DHF + 1%H5IO6 + 200ppm 계면 활성제	×	○	○	○
26	1%DHF + 1%아세트산 + 200ppm 계면 활성제	×	○	○	○
27	1%DHF + 0.1%NH4OH + 200ppm 계면 활성제	×	○	○	○
28	1%DHF + 0.1%NH4OH + 10% 글리세린	×	○	○	○
29	1%DHF + 0.1%TMAH + 200ppm 계면 활성제	×	○	○	○
30	1%DHF + 0.1%TMAH + 10% 글리세린	×	○	○	○

[0153]

[0154]

상기 표 2 에 나타낸 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법에 의해 SiC 기판 상에 형성된 시험예 1 ~ 30 의 다공질막은, 드라이 에칭, 애싱 및 CMP 중 어느 것에 의해서도 양호하게 제거할 수 있음을 알 수 있다.

[0155]

한편, 본 발명의 방법에 의해 SiC 기판 상에 형성된 다공질막은, 웨트 에칭에 의한 제거성은 열등하다고 할 수 있다.

[0156]

(다공질막의 정성 (定性) 분석)

[0157]

SiC 웨이퍼 (제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 것 ; 쇼와 덴코 주식회사 제조) 를 표 3 에 나타내는 조건에서 양극 산화시켜 다공질막을 810 nm 형성하였다. 시험예 34 및 35 에서는, 추가로 다공질을 표 3 에 나타내는 조건에서 제거 처리하였다. 각 시험예에 대해서, 처리 후의 SiC 웨이퍼 표면을 러더포드 후방 산란 분광법 (RBS 분석) 으로 정성 분석을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다. 또, 시험예 31 의 미처리된 SiC 웨이퍼는 Si : C=50 : 50 (%) 였다.

표 3

시험예	다공질막 형성				다공질막 제거 처리	RBS 분석 결과		
	전해질액	전압 인가				Si (%)	O (%)	C (%)
		온도 (°C)	전압 (V)	처리 시간 (min)				
31	-	-	-	-	-	50	-	50
32	1 %DHF	23	7	3	-	34	6	60
33	1 %DHF + 1% H_5IO_6	23	7	3	-	33	9	58
34	1 %DHF + 1% H_5IO_6	23	7	3	CF ₄ /O ₂ 애싱, 80°C 3min	50	-	50
35	1 %DHF + 1% H_5IO_6	23	7	3	CF ₄ /O ₂ 드라이 애싱, 23°C 3min	50	-	50

[0158]

[0159]

표 3 에 나타내는 결과로부터, 불소 아니온을 함유하는 전해질액으로 양극 산화 처리한 SiC 기판 (시험예 32, 33) 은, 카본이 풍부한 다공질막이 형성되는 것이 확인되었다.

[0160]

또한, 다공질막 제거 처리를 실시한 시험예 34 및 35 에서는, SiC 기판의 조성은, 시험예 31 의 미처리된 SiC 기판과 동일한 것이 확인되었다. 시험예 34 및 35 의 SiC 기판을 X-SEM 으로 단면 관찰한 결과, 양극 산화 처리로 형성된 다공질막이 제거되어 있음이 확인되었다.

[0161]

[기포 발생의 평가]

[0162]

표 4 에 나타내는 각 시험예의 전해질액을 사용하여, SiC 웨이퍼 (제 1 주면에 에피택셜 성장한 탄화규소 반도체층을 갖는 것 ; 쇼와 덴코 주식회사 제조) 를, 상기 [SiC 기판의 처리 (1)] 과 동일하게 하여 양극 산화 처리를 실온 (23 °C) 에서, 전압 7 V, 처리 시간 3 분의 조건으로 실시하였다. 각 예에 있어서, 양극 산화 처리에 의해 다공질막의 형성이 확인되었다. 양극 산화 처리 후, 각 SiC 기판 상의 기포 발생 유무를 육안으로 평가하여, 기포 발생이 없는 것을 「○」 (좋음), 기포 발생이 있는 것을 「×」 (나쁨) 으로 평가하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

시험예	전해질액	기포
11	1%DHF+ 10% 아세트산	×
26	1%DHF+ 1% 아세트산 + 200ppm 계면 활성제	○
17	1%DHF+0.1% NH_4OH	×
27	1%DHF+0.1% NH_4OH + 200ppm 계면 활성제	○
28	1%DHF+0.1% NH_4OH + 10% 글리세린	○
19	1%DHF+0.1%TMAH	×
29	1%DHF+0.1%TMAH + 200ppm 계면 활성제	○
30	1%DHF+0.1%TMAH + 10% 글리세린	○

[0163]

[0164]

상기 표 4 에 나타낸 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 전해질액에 소포제를 함유시키지 않은 시험예 11, 17, 19 는 기포가 발생하였다.

[0165]

한편, 전해질액에 소정의 소포제를 함유시킨 시험예 26 ~ 30 은 기포 발생을 억제할 수 있음을 알 수 있다.

부호의 설명

[0166]

1 : 양극

2 : 음극

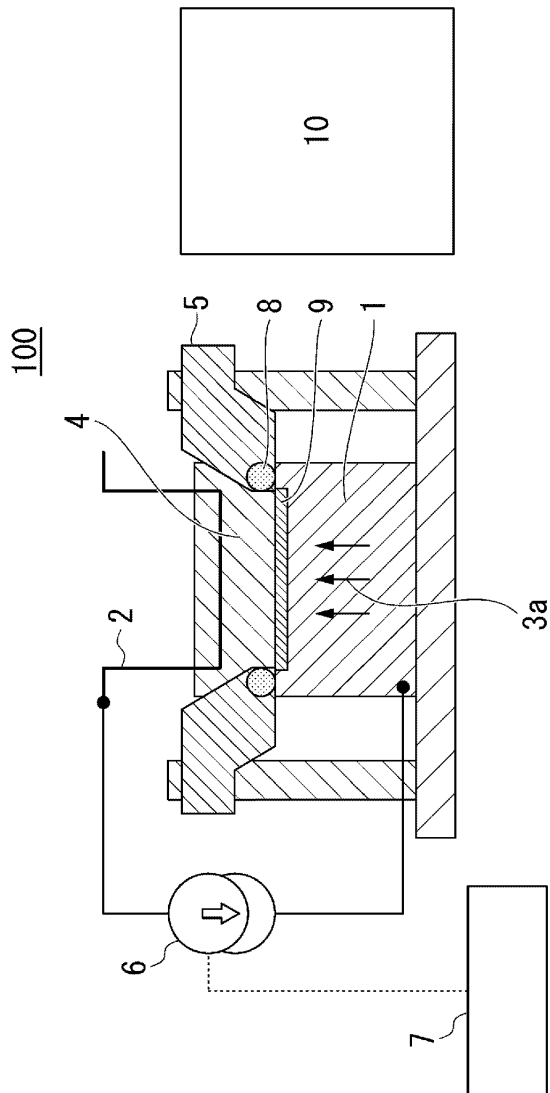
4 : 전해질액

5 : 전해조

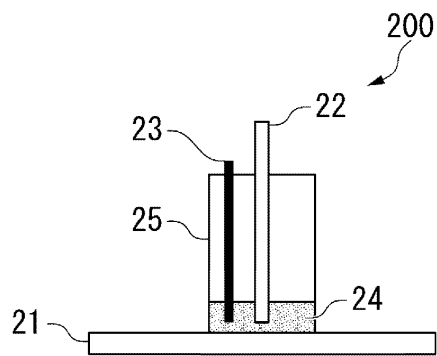
- 6 : 전원
- 7 : 전원 제어기
- 8 : 시일
- 9 : 다공질막
- 10 : 다공질막 제거 처리 장치
- 100 : 탄화규소 단결정 기판 처리 시스템

도면

도면1



도면2a



도면2b

