

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102597339 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201180004389. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 02. 25

C30B 29/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C30B 23/06 (2006. 01)

2010-100891 2010. 04. 26 JP

H01L 21/203 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/054339 2011. 02. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02011/135913 JA 2011. 11. 03

(71) 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 佐佐木信

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 陈海涛 穆德骏

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 3 页

(54) 发明名称

碳化硅晶体和制造碳化硅晶体的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 SiC 晶体 (10), 其特征在于, 其 Fe 浓度为 0. 1ppm 以下, 且其 Al 浓度为 100ppm 以下。本发明还公开了一种制造 SiC 晶体的方法, 包括以下步骤。准备研磨用 SiC 粉末作为第一原料 (17)。利用加热使所述第一原料 (17) 升华, 并析出 SiC 晶体, 从而生长第一 SiC 晶体 (11)。粉碎所述第一 SiC 晶体 (11) 而形成第二原料 (12)。通过利用加热使所述第二原料 (12) 升华, 并析出 SiC 晶体, 从而生长第二 SiC 晶体 (14)。由此可获得能够抑制品质下降的 SiC 晶体和制造 SiC 晶体的方法。



1. 一种碳化硅晶体 (10), 其铁浓度不高于 0.1ppm, 且其铝浓度不高于 100ppm。
2. 根据权利要求 1 所述的碳化硅晶体 (10), 其微管密度不高于 $10/\text{cm}^2$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的碳化硅晶体 (10), 其蚀坑密度不高于 $10000/\text{cm}^2$ 。
4. 一种制造碳化硅晶体的方法, 包括:
准备研磨用碳化硅粉末作为第一原料 (17) 的步骤;
通过利用加热使所述第一原料 (17) 升华, 并析出碳化硅晶体, 从而生长第一碳化硅晶体 (11) 的步骤;
通过粉碎所述第一碳化硅晶体 (11) 而形成第二原料 (12) 的步骤; 以及
通过利用加热使所述第二原料 (12) 升华, 并析出碳化硅晶体, 从而生长第二碳化硅晶体 (14) 的步骤。
5. 根据权利要求 4 所述的制造碳化硅晶体的方法, 其中在所述形成第二原料 (12) 的步骤中, 将所述第二原料 (12) 形成为在不小于 $1\ \mu\text{m}$ 且不大于 3mm 的范围内存在粒度分布的多个峰, 且在所述粒度分布的每一个峰的中心开始至其 $\pm 50\%$ 的范围内存在 95% 以上的颗粒。
6. 根据权利要求 4 所述的制造碳化硅晶体的方法, 其中在所述形成第二原料 (12) 的步骤中, 形成的所述第二原料 (12) 的铁浓度不高于 0.1ppm, 且其铝浓度不高于 100ppm。
7. 根据权利要求 4 所述的制造碳化硅晶体的方法, 其中所述形成第二原料 (12) 的步骤包括: 用酸性溶液清洗经粉碎的所述第一碳化硅晶体 (11) 的步骤。
8. 根据权利要求 4 所述的制造碳化硅晶体的方法, 进一步包括:
通过粉碎所述第二碳化硅晶体 (14) 而形成第三原料的步骤; 以及
通过利用加热使所述第三原料升华, 并析出碳化硅晶体, 从而生长第三碳化硅晶体的步骤。

碳化硅晶体和制造碳化硅晶体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳化硅晶体 (SiC) 和制造 SiC 晶体的方法。

背景技术

[0002] SiC 晶体具有大的能带隙,并具有最大击穿电场和大于硅 (Si) 的热导率,且 SiC 晶体具有与 Si 一样高的载流子迁移率,并且电子饱和漂移速度和击穿电压也高。因此,期望将其用于要求获得更高效率、更高击穿电压和更大容量的半导体器件中。

[0003] 在这种半导体器件中使用的 SiC 晶体利用表示气相生长法的升华法进行制造,如日本特开 2005-008473 号公报 (专利文献 1)、日本特开 2005-314217 号公报 (专利文献 2) 等中公开的。

[0004] 专利文献 1 公开了通过将杂质氮浓度不高于 50ppm 的石墨坩埚用于生长 SiC 晶体而使生长的 SiC 晶体中的氮浓度降低。专利文献 2 公开了一种通过使用硼浓度不高于 0.11ppm 的碳原料和硼浓度不高于 0.001ppm 的硅原料来生长 SiC 晶体的方法。

[0005] 引文列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特开 2005-008473 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开 2005-314217 号公报

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明人注意到,将研磨用 SiC 粉末 (下文中也称为 GC (绿色碳化硅)) 用作用于生长 SiC 晶体的原料。该 GC 含有大量杂质如铝 (Al) 和铁 (Fe),且难以将杂质如 Al 和 Fe 从 GC 中除去。因此,在上述专利文献 1 的制造方法中,使用 GC 作为原料在生长的 SiC 晶体中导致高杂质浓度。同时,在上述专利文献 2 的制造方法中,尽管硼杂质浓度低,但是使用 GC 原料作为原料在生长的 SiC 晶体中导致高浓度的杂质如 Al 和 Fe。

[0011] 当在生长的 SiC 晶体中的杂质如 Al 和 Fe 的浓度高时,品质因这些杂质而下降。

[0012] 考虑到上述问题制造了本发明,本发明的目的是提供一种能够抑制品质下降的 SiC 晶体和制造 SiC 晶体的方法。

[0013] 解决问题的手段

[0014] 根据本发明的 SiC 晶体的 Fe 浓度不高于 0.1ppm,且其 Al 浓度不高于 100ppm。

[0015] 本发明人对如下进行了专注研究:应降低 SiC 晶体中的 Fe 和 Al 杂质的浓度范围以减小由杂质导致的对品质的影响。结果,本发明人发现,通过将 Fe 和 Al 降低至上述范围,可减小对于 SiC 晶体的品质的影响。因此,根据本发明的 SiC 晶体,可以实现抑制了品质下降的 SiC 晶体。

[0016] 在上述 SiC 晶体中,优选地,微管密度不高于 $10/\text{cm}^2$ 。在上述 SiC 晶体中,优选地,蚀坑密度不高于 $10000/\text{cm}^2$ 。

[0017] 为了改善 SiC 晶体的品质,本发明人进行了专心研究,结果成功实现了微管密度和蚀坑密度的至少一种处于上述范围的 SiC 晶体。随后,本发明人还发现,如果微管密度和蚀坑密度的至少一种处于上述范围,则可以将 SiC 晶体适当地用于半导体器件。因此,通过使用其中微管密度和蚀坑密度的至少一种处于上述范围的 SiC 晶体,可以提高半导体器件的品质。

[0018] 根据本发明的制造 SiC 晶体的方法包括以下步骤。准备研磨用 SiC 粉末 (GC) 作为第一原料。通过利用加热使该第一原料升华,并析出 SiC 晶体,从而生长第一 SiC 晶体。通过粉碎所述第一 SiC 晶体而形成第二原料。通过利用加热使所述第二原料升华,并析出 SiC 晶体,从而生长第二 SiC 晶体。

[0019] 本发明人注意到了作为用于制造 SiC 晶体的起始原料的 GC,并进行了专心研究以提高通过利用 GC 制造的 SiC 晶体的品质。结果,本发明人想到,通过将利用第一原料生长的第一 SiC 晶体粉碎以制造第二原料,并通过利用所述第二原料以生长第二 SiC 晶体,与第一 SiC 晶体相比,所述第二 SiC 晶体可含有较少的杂质如 Fe 和 Al。基于这种观点,本发明使用通过将利用 GC 作为第一原料而生长的第一 SiC 晶体粉碎而获得的材料作为第二原料,即使使用 GC 作为起始原料,也可以由此降低第二 SiC 晶体中的杂质浓度。由此,可抑制在制造的 SiC 晶体中由杂质导致的品质下降。

[0020] 在上述制造 SiC 晶体的方法中,优选地,在形成第二原料的步骤中,将所述第二原料形成在在不小于 $1\mu\text{m}$ 且不大于 3mm 的范围内存在粒度分布的多个峰,且在所述粒度分布的每一个峰的中心开始至其 $\pm 50\%$ 的范围内存在 95% 以上的颗粒。

[0021] 为了进一步提高生长的晶体的品质,本发明人进行了专心研究。结果,本发明人注意到了第二原料的粒度分布并完成了上述发明。通过实现如上的第二原料的粒度分布,可以提高坩埚中第二原料的填充率。由此,可以低成本制造第二 SiC 晶体。此外,可降低对第二原料的升华气体的浓度的影响,并可有效降低通过利用第二原料而生长的第二 SiC 晶体的微管密度、蚀坑密度等。由此,可进一步减少生长的 SiC 晶体的品质下降。

[0022] 在上述制造 SiC 晶体的方法中,优选地,在形成第二原料的步骤中,形成的所述第二原料的 Fe 浓度不高于 0.1ppm ,且其 Al 浓度不高于 100ppm 。

[0023] 由此,可制造 Fe 浓度不高于 0.1ppm 且 Al 浓度不高于 100ppm 的 SiC 晶体。

[0024] 在上述制造 SiC 晶体的方法中,所述形成第二原料的步骤优选包括用酸性溶液清洗经粉碎的第一 SiC 晶体的步骤。

[0025] 因此,可有效地除去第一 SiC 晶体中的重金属如 Fe。由此可进一步降低制造的 SiC 晶体中的杂质浓度。

[0026] 上述制造 SiC 晶体的方法优选进一步包括:通过粉碎所述第二 SiC 晶体而形成第三原料的步骤;以及通过利用加热使所述第三原料升华,并析出 SiC 晶体,从而生长第三 SiC 晶体的步骤。

[0027] 本发明人想到,通过使用将生长的晶体粉碎而获得的材料作为原料并生长 SiC 晶体,可降低在生长的 SiC 晶体中的杂质浓度。因此,通过重复通过使用将生长的 SiC 晶体粉碎而获得的材料作为原料来生长 SiC 晶体的步骤,可逐渐降低在生长的 SiC 晶体中的杂质浓度。因此,通过将通过使用将生长的晶体粉碎而获得的材料作为原料来生长 SiC 晶体的步骤重复三次以上,可进一步抑制制造的 SiC 晶体的品质下降。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明的 SiC 晶体和制造 SiC 晶体的方法,可抑制由杂质导致的品质下降。

附图说明

[0030] 图 1 是示意性示出本发明实施方式的 SiC 晶体的透视图。

[0031] 图 2 是示意性示出本发明实施方式的制造 SiC 晶体的方法的横截面图。

[0032] 图 3 是示意性示出本发明实施方式的制造 SiC 晶体的方法的横截面图。

[0033] 图 4 是用于说明本发明实施方式中第二原料的粒度分布的图。

[0034] 图 5 是示意性示出本发明实施方式的制造 SiC 晶体的方法的横截面图。

[0035] 图 6 是示意性示出本发明实施方式的制造 SiC 晶体的方法的横截面图。

具体实施方式

[0036] 下面将参考附图描述本发明的实施方式。在以下附图中,对相同或相应的部分分配相同的标号,并不再对其进行重复描述。

[0037] 图 1 是示意性示出本发明实施方式的 SiC 晶体 10 的透视图。首先,参考图 1 描述本发明的一个实施方式中的 SiC 晶体 10。

[0038] 如图 1 所示,SiC 晶体 10 是例如具有圆形平面形状的衬底。SiC 晶体 10 含有的 Fe 浓度不高于 0.1ppm,且 Al 浓度不高于 100ppm。然而,从易于实现的观点来看,更低浓度的 Fe 和 Al 是优选的,Fe 浓度例如为不低于 0.002ppm,Al 浓度例如为 0.02ppm。当由此降低 Fe 和 Al 浓度时,可以有效地抑制微管密度或蚀坑密度的增加,也可以有效地抑制电阻率的变化。Fe 和 Al 的浓度是例如利用 ICP-AES 测定的值。

[0039] SiC 晶体 10 的微管密度优选不高于 $10/\text{cm}^2$,且更优选不高于 $2/\text{cm}^2$ 。微管密度是例如通过利用诺马斯基相差干涉显微镜,由在 500°C 下在氢氧化钾 (KOH) 熔体中浸渍 1 至 10 分钟而蚀刻的表面中计数的贯通中空缺陷数确定的值。

[0040] SiC 晶体 10 的蚀坑密度优选不高于 $10000/\text{cm}^2$,且更优选不高于 $9300/\text{cm}^2$ 。蚀坑密度是例如通过利用诺马斯基相差干涉显微镜,由在 500°C 下在 KOH 熔体中浸渍 1 至 10 分钟而蚀刻的表面中计数的蚀坑数确定的值。

[0041] SiC 晶体 10 优选为单晶。尽管 SiC 晶体 10 的多型不受特别的限制,但是例如优选为 4H-SiC。

[0042] 接下来,参考图 1 至 6 来描述本实施方式中的制造 SiC 晶体 10 的方法。在实施方式中,利用升华法制造 SiC 晶体 10。应注意,图 2、3、5 和 6 各自为示意性示出本实施方式的制造 SiC 晶体的方法的横截面图。图 4 是用于说明本实施方式中第二原料的粒度分布的图。

[0043] 首先,参考图 2 等描述 SiC 晶体制造装置的主要构造。所述制造装置包含坩埚 101 和用于加热坩埚 101 的加热部(未示出)。将加热部设置在例如坩埚 101 的外周。

[0044] 在本实施方式中,坩埚 101 具有用于保持原料的下部和用作用于保持原料的下部的盖的上部。坩埚 101 例如由石墨制成。

[0045] 尽管制造装置可包含除上述之外的各种要素,但是为了便于描述,不再提供这些要素的描述和说明。

[0046] 如图 2 中所示,准备了研磨用 SiC 粉末 (GC) 以作为第一原料 17。例如,可使用市售的 GC。将准备的第一原料 17 置于坩埚 101 中的下部中。

[0047] 随后,如图 3 所示,通过利用加热使第一原料 17 升华,并从第一原料 17 的气体中析出而生长第一 SiC 晶体 11。在通过使用 GC 作为原料来生长第一 SiC 晶体 11 时,优选不设置晶种衬底。

[0048] 具体地,在第一原料 17 发生升华的温度下,利用加热部对第一原料 17 进行加热。作为这种加热的结果,第一原料 17 升华并生成升华气体。该升华气体在设定在低于第一原料 17 的温度的坩埚 101 中,即在坩埚 101 中的上部中,在与第一原料相对的位置处再次固化。

[0049] 作为生长温度的实例,例如,将第一原料 17 保持在 2000℃至 3000℃的温度下,将与第一原料 17 相对的位置保持在 1900℃至 2200℃的温度,即低于第一原料 17 的温度下。此外,优选将坩埚 101 中的环境压力保持为 400 托以下。因此,在与第一原料 17 相对的位置处生长第一 SiC 晶体 11。由此生长的第一 SiC 晶体 11 例如为多晶。

[0050] 通过将第一原料 17 的温度设定为 2000℃以上,可提高第一 SiC 晶体 11 的生长速度。通过将第一原料 17 的温度设定为 3000℃以下,可抑制坩埚 101 的损伤。尽管在生长期间,可以将生长温度保持在恒定温度下,然而在生长期间在特定速度下其也可发生变化。

[0051] 此外,通过将坩埚 101 中的环境压力设定为 400 托以下,可提高生长速度。

[0052] 随后,通过粉碎第一 SiC 晶体 11 而形成第二原料 12(见图 5)。在该步骤中,例如,实施以下操作。具体地,将坩埚 101 的内部冷却至室温。随后,从坩埚 101 中取出生长的第一 SiC 晶体 11。例如使用粉碎机将该第一 SiC 晶体 11 粉碎。应注意,粉碎方法不受特别限制。

[0053] 在该步骤中,如图 4 中所示,优选将第二原料 12 形成为在不小于 1 μm 且不大于 3mm 的范围内存在粒度分布的多个峰(图 4 中, A、B 和 C 三个峰),且在粒度分布峰 A、B 和 C 的各个中心 A1、B1 和 C1 开始至其 ±50%的范围内存在 95%以上的颗粒。由于粒度分布峰 A、B 和 C 的中心 A1、B1 和 C1 不小于 1 μm 且不大于 3mm,且在粒度分布峰 A、B 和 C 的各个中心 A1、B1 和 C1 开始至其 ±50%的范围内存在 95%以上的颗粒,因此,当利用第二原料 12 填充坩埚 101 时,可提高填充率。因此,缩短了通过利用该第二原料 12 来生长第二 SiC 晶体 14 的生长时间,且可以抑制对于在生长期间升华的第二原料 12 的气体浓度的影响。因此,可以提高通过利用该第二原料 12 生长的第二 SiC 晶体 14 的品质。

[0054] 从这种观点来看,优选将第二原料 12 形成为最小粒度峰 A 的中心 A1 存在于不小于 1 μm 且不大于 100 μm 的范围内,最大粒度峰 C 的中心 C1 存在于不小于 200 μm 且不大于 3mm 的范围内。类似地,优选进一步将第二原料 12 形成为其峰 A 包含不小于 10 重量%且不大于 50 重量%的颗粒,峰 C 包含不小于 30 重量%且不大于 80 重量%的颗粒,且剩余的表示其他峰(图 4 中,峰 B)。

[0055] 这里,“粒度分布峰 A、B 和 C 的各个中心 A1、B1 和 C1 开始至其 ±50%的范围内存在 95%以上的颗粒”是指在相对于中心 A1、B1 和 C1 的粒度分别为 150%粒度的 A2、B2 和 C2 与相对于中心 A1、B1 和 C1 的粒度分别为 50%粒度的 A3、B3 和 C3 之间存在第二原料 12 的全部颗粒的 95%以上。应注意,粒度分布峰的数目可以是 2、或 4 以上。

[0056] 此外,上述“粒度分布”是例如根据 JIS R6001 1998 测定的值。

[0057] 尽管形成具有如上粒度分布的第二原料 12 的方法不受特别限制,但是第二原料 12 可通过例如粉碎第一 SiC 晶体 11,并随后进行选择以获得上述范围内的粒度分布而形成。应注意,第二原料 12 可通过粉碎第一 SiC 晶体 11 以具有如上粒度分布而形成。

[0058] 此外,在粉碎第一 SiC 晶体 11 之后,优选使用酸性溶液清洗经粉碎的第一 SiC 晶体。尽管酸性溶液不受特别限制,但是优选使用王水。通过使用酸性溶液,尤其是王水,可除去在粉碎期间附着至第一 SiC 晶体 11 的重金属如 Fe。此外,进一步优选利用例如盐酸进行清洗。

[0059] 如上形成的第二原料 12 优选包含的 Fe 浓度不高于 0.1ppm,且其 Al 浓度不高于 100ppm。此外,将如上形成的第二原料 12 置于坩埚 101 中的下部中。

[0060] 随后,如图 5 中所示,将晶种衬底 13 设置在坩埚 101 的上部中,从而与坩埚 101 中的第二原料 12 相对。晶种衬底 13 的主表面可以为圆形或四边形。尽管用于晶种衬底 13 的材料不受特别限制,但是从提高生长的第二 SiC 晶体 14 的品质的观点来看,优选 SiC 衬底,更优选与生长的多型体(结晶多型)相同的材料,这意味着,例如,在期望生长的 SiC 晶体是 4H-SiC 的情况下,晶种衬底 13 也是 4H-SiC。应注意,该步骤可省略。

[0061] 随后,如图 6 中所示,通过利用加热使第二原料 12 升华,并从第二原料 12 的气体中析出而生长第二 SiC 晶体 14。在本实施方式中,在晶种衬底 13 上生长第二 SiC 晶体 14。第二 SiC 晶体 14 优选为单晶。由于生长第二 SiC 晶体 14 的方法与生长第一 SiC 晶体 11 的方法基本上相同,因此不再对其进行重复描述。

[0062] 随后,将坩埚 101 的内部冷却至室温。然后,从坩埚 101 中取出包含晶种衬底 13 和第二 SiC 晶体 14 的锭。可以将该锭用作图 1 所示的 SiC 晶体 10。即,图 1 中的 SiC 晶体 10 可通过如下制造:通过使用第一原料 17 以生长第一 SiC 晶体 11;通过粉碎第一 SiC 晶体 11 以形成第二原料 12;并通过使用第二原料 12 以生长第二 SiC 晶体 14。

[0063] 为了进一步减少 SiC 晶体 10 中的杂质,优选重复上述步骤。即,优选进一步实施通过粉碎第二 SiC 晶体 14 而形成第三原料的步骤、通过加热使第三原料升华并从第三原料的气体中析出以生长第三 SiC 晶体的步骤。循环一次该步骤可将杂质减少例如约 10%。

[0064] 当重复上述步骤时,降低了在生长的 SiC 晶体 10 中的杂质浓度,然而从制造优选用于半导体器件的 SiC 晶体的观点来看,优选重复上述步骤,直至生长的 SiC 晶体中的 Fe 浓度不高于 0.1ppm 且其中的 Al 浓度不高于 100ppm。此外,为了可靠地制造这种 SiC 晶体,进一步优选通过如下来制造 SiC 晶体:重复上述步骤直至可以制造其中 Fe 浓度不高于 0.1ppm 且 Al 浓度不高于 100ppm 的原料,并通过使用该原料来生长 SiC 晶体。

[0065] 通过实施上述步骤,可以制造包含晶种衬底和在所述晶种衬底上形成的 SiC 晶体的锭。可将该锭用作图 1 中所示的 SiC 晶体 10。或者,可通过从所述锭中除去晶种衬底 13 而制造图 1 中所示的 SiC 晶体 10。在除去的情况下,可以仅除去晶种衬底 13,或者可以除去晶种衬底 13 以及生长的 SiC 晶体的一部分。

[0066] 除去方法不受特别限制,且可以使用例如机械除去法如切割、研削和劈开。切割是指例如通过使用线状锯至少将晶种衬底 13 从锭中机械除去。研削是指通过使磨石在旋转的同时接触表面,从而在厚度方向上进行研削。劈开是指沿晶体晶格面将晶体分离。应注意,可以使用化学除去法如蚀刻。

[0067] 在所制造的 SiC 晶体 10 具有大厚度的情况下,图 1 中所示的 SiC 晶体 10 可通过

从生长的 SiC 晶体中切割多个 SiC 晶体片而制造。在这种情况下,可以降低用于制造一片 SiC 晶体 10 的成本。

[0068] 之后,根据需要,可通过研削、研磨等将 SiC 晶体的一个表面或相反表面平坦化。

[0069] 如上所述,本实施方式中的制造 SiC 晶体 10 的方法包括:准备研磨用 SiC 粉末作为第一原料 17 的步骤;通过利用加热使所述第一原料 17 升华,并析出 SiC 晶体,从而生长第一 SiC 晶体 11 的步骤;通过粉碎所述第一 SiC 晶体 11 而形成第二原料 12 的步骤;以及通过利用加热使所述第二原料 12 升华,并析出 SiC 晶体,从而生长第二 SiC 晶体 14 的步骤。

[0070] 本发明人想到,通过粉碎利用第一原料 17 生长的第一 SiC 晶体 11 以制造第二原料 12、并通过利用第二原料 12 来生长第二 SiC 晶体 14,第二 SiC 晶体 14 可含有比第一 SiC 晶体 11 更少的杂质如 Fe 和 Al。根据本实施方式中的制造 SiC 晶体 10 的方法,通过使用 GC 原料作为第一原料 17 以生长第一 SiC 晶体 11,通过粉碎该第一 SiC 晶体 11 以形成第二原料 12,并且通过使用第二原料 12 来生长第二 SiC 晶体 14。因此,即使利用具有高浓度的 Fe 和 Al 的 GC 作为起始原料,与第一 SiC 晶体 11 相比,也可以降低第二 SiC 晶体 14 中的杂质浓度。由此,可减少在制造的 SiC 晶体 10 中由杂质导致的品质下降。

[0071] 此外,可用于工业制造 SiC 晶体 10 的 GC 是易于获得的。因此,可以较低的成本制造 SiC 晶体 10。

[0072] 根据本实施方式中的制造 SiC 晶体 10 的这种方法,可制造其 Fe 浓度不高于 0.1ppm 且 Al 浓度不高于 100ppm 的 SiC 晶体 10。本发明人对如下进行了专心研究:应降低 SiC 晶体 10 中的 Fe 和 Al 杂质的浓度范围以减小由这些杂质导致的对品质的影响。结果,本发明人发现,通过将 Fe 和 Al 降低至上述范围,可减小对 SiC 晶体 10 的品质(例如,晶体缺陷如微管或蚀坑)的影响。因此,根据本实施方式中的 SiC 晶体 10,可以抑制品质的下降。

[0073] 实施例

[0074] 在本实施例中,对通过使用 GC 作为第一原料 17 以生长第一 SiC 晶体 11、通过粉碎第一 SiC 晶体 11 以形成第二原料 12、并通过使用第二原料 12 以生长第二 SiC 晶体 14 的效果进行检验。

[0075] (本发明例 1)

[0076] 在本发明例 1 中,基本上根据上述实施方式中制造 SiC 晶体的方法来制造 SiC 晶体。

[0077] 具体地,首先,准备一般市售的磨料用 GC 作为第一原料 17。如图 2 中所示,将该第一原料设置在坩埚 101 的下部中,同时在与第一原料 17 的最外表面相对的坩埚 101 的盖中不设置任何物质。

[0078] 随后,通过利用加热使第一原料 17 升华,并从第一原料 17 的气体中析出,从而生长第一 SiC 晶体 11。这里,将坩埚 101 的下部、即第一原料 17 的温度设定为 2300℃,将坩埚 101 的上部的温度设定为 2000℃,并将坩埚 101 中的压力设定为 1 托。生长的第一 SiC 晶体 11 为多晶。

[0079] 随后,粉碎第一 SiC 晶体 11。通过使用粉碎机实施粉碎。之后,利用王水清洗,并进一步利用盐酸清洗经粉碎的第一 SiC 晶体 11。之后,如图 4 所示,通过使用经粉碎的第一 SiC 晶体 11,使得存在三个粒度分布峰 A、B 和 C,最小粒度峰 A 的中心小于 1 μm,最大粒度

峰 C 的中心超过 3mm 而形成第二原料 12。此外,将第二原料 12 形成为在粒度分布的每一个峰的中心开始至其 $\pm 50\%$ 的范围内存在 95% 以上的颗粒。根据 JIS R60011998 测定第二原料 12 的粒度分布。将该第二原料 12 设置在坩埚 101 中的下部中。

[0080] 随后,如图 5 中所示,准备微管密度为 $10/\text{cm}^2$ 的 4H-SiC 以作为晶种衬底 13。以与第二原料 12 相对的方式将该晶种衬底 13 设置在坩埚 101 中的上部中。

[0081] 随后,通过利用加热使该第二原料 12 升华,并从第二原料 12 的气体中析出,从而生长第二 SiC 晶体 14。生长第二 SiC 晶体 14 的方法与生长第一 SiC 晶体 11 的方法相同。

[0082] 通过实施上述步骤,制造了本发明例 1 中的 SiC 晶体。即,采用第二 SiC 晶体 14 作为本发明例 1 中的 SiC 晶体。

[0083] (本发明例 2)

[0084] 本发明例 2 中的制造 SiC 晶体的方法与本发明例 1 中的方法基本相同,然而,不同之处在于,在形成第二原料 12 的步骤中,形成了其最大粒度峰 C 的中心不小于 $200\ \mu\text{m}$ 且不大于 3mm 的第二原料 12。

[0085] (本发明例 3)

[0086] 本发明例 3 中的制造 SiC 晶体的方法与本发明例 1 中的方法基本相同,然而,不同之处在于,在形成第二原料 12 的步骤中,形成了其最小粒度峰 A 的中心不小于 $1\ \mu\text{m}$ 且不大于 $100\ \mu\text{m}$ 的第二原料 12。

[0087] (本发明例 4)

[0088] 本发明例 4 中的制造 SiC 晶体的方法与本发明例 1 中的方法基本相同,然而,不同之处在于,在形成第二原料 12 的步骤中,形成了其最小粒度峰 A 的中心不小于 $1\ \mu\text{m}$ 且不大于 $100\ \mu\text{m}$,且其最大粒度峰 C 的中心不小于 $200\ \mu\text{m}$ 且不大于 3mm 的第二原料 12。

[0089] (比较例 1)

[0090] 比较例 1 中制造 SiC 晶体的方法与本发明例 1 中的方法基本相同,然而,不同之处在于,未实施通过粉碎第一 SiC 晶体 11 以形成第二原料的步骤。即,采用第一 SiC 晶体 11 作为比较例 1 中的 SiC 晶体。

[0091] (评价方法)

[0092] 如下测定本发明例 1 至 4 和比较例 1 中的 SiC 晶体的 Al 浓度、Fe 浓度、微管密度和蚀坑密度。

[0093] 利用 ICP(感应耦合等离子体)-AES(原子发射光谱法)测定 Al 和 Fe 浓度。应注意,Al 检测极限为 0.02ppm,且 Fe 检测极限为 0.002ppm。

[0094] 微管密度 (MPD) 基于如下确定:在将本发明例 1 至 4 和比较例 1 中的 SiC 晶体切片以具有与和晶种衬底 13 接触的面相距 10mm 的面,并在 500°C 下在 KOH 熔体中浸渍 1 至 10 分钟之后,通过利用诺马斯基相差干涉显微镜计数的在 SiC 晶体的蚀刻表面中的贯通中空缺陷数。此外,还计算了相对于晶种衬底 13 的微管密度的在晶种衬底 13 上生长的 SiC 晶体的微管密度(表 1 中的晶体的 MPD/晶种衬底的 MPD)。

[0095] 蚀坑密度 (EPD) 基于如下确定:在将本发明例 1 至 4 和比较例 1 中的 SiC 晶体切片以具有与和晶种衬底 13 接触的面相距 10mm 的面,并在 500°C 下在 KOH 熔体中浸渍 1 至 10 分钟之后,通过利用诺马斯基相差干涉显微镜计数的 SiC 晶体的蚀刻表面中的蚀坑数。

[0096] 下表 1 示出了这些结果。

[0097]

表 1

	本发明例 1	本发明例 2	本发明例 3	本发明例 4	比较例 1
粒度中心	A<1 μ m 3mm<C	A<1 μ m 200 μ m≤C≤3mm	1 μ m≤A≤100 μ m 3mm<C	1 μ m≤A≤100 μ m 200 μ m≤C≤3mm	- (未粉碎)
Al 浓度	0.02 至 100ppm	0.02 至 100ppm	0.02 至 100 ppm	0.02 至 100 ppm	105 ppm
Fe 浓度	0.002 至 0.1ppm	0.002 至 0.1ppm	0.002 至 0.1ppm	0.002 至 0.1ppm	0.15 ppm
晶体的 MPD/ 品种衬底的 MPD	85 至 95%	55 至 80%	40 至 60%	小于 40%	100%以上
晶体的 MPD (个/cm ²)	6 至 10/cm ²	5 至 8/cm ²	3 至 6/cm ²	2/cm ² 以下	12 至 20/cm ²
晶体的 EPD (个/cm ²)	8000 至 9300/cm ²	6500 至 7800/cm ²	4800 至 6000/cm ²	4100 至 5200/cm ²	12000 至 15000/cm ²

[0098] (评价结果)

[0099] 如表 1 中所示,与比较例 1 相比,通过使用第一原料 17 以生长第一 SiC 晶体 11、

通过粉碎第一 SiC 晶体 11 以形成第二原料 12、并通过使用第二原料 12 以生长第二 SiC 晶体 14 的本发明例 1 至 4 具有较低的 Al 和 Fe 浓度。此外发现,作为这种制造的结果,可实现其含有的 Fe 浓度不高于 0.1ppm 且 Al 浓度不高于 100ppm 的 SiC 晶体。

[0100] 此外发现,与比较例 1 的 SiC 晶体相比,本发明例 1 至 4 的 SiC 晶体具有较低的微管密度和蚀坑密度。此外还发现,与比较例 1 的 SiC 晶体相比,在本发明例 1 至 4 的 SiC 晶体中晶种衬底 13 中的微管的连续 (takeover) 较少。

[0101] 此外发现,与本发明例 1 至 3 相比,在将第二原料形成为在不小于 $1\mu\text{m}$ 且不大于 3mm 的范围内存在粒度分布的多个峰,且在粒度分布的每一个峰的中心开始至其 $\pm 50\%$ 的范围内存在 95% 以上的颗粒的步骤中形成第二原料的本发明例 4,可进一步降低微管密度和蚀坑密度。此外还发现,晶种衬底 13 中的微管的连续进一步减少。

[0102] 根据上文可确认,在本发明的实施例中,通过使用第一原料 17 以生长第一 SiC 晶体 11、通过粉碎第一 SiC 晶体 11 以形成第二原料 12、并通过使用第二原料 12 以生长第二 SiC 晶体 14,可减少杂质并可以抑制品质的下降。

[0103] 尽管如上描述了本发明的实施方式,但是也从起初就预期了实施方式中的特征的适当组合。应理解,本文公开的实施方式在各个方面均是例示性的而不是限制性的。本发明的范围由权利要求书的项限定而不是由上述实施方式限定,并且本发明的范围旨在包括与权利要求书的项等价的含义和范围内的任何修改。

[0104] 附图标记

[0105] 10SiC 晶体;

[0106] 11 第一 SiC 晶体;

[0107] 12 第二原料;

[0108] 13 晶种衬底;

[0109] 14 第二 SiC 晶体;

[0110] 17 第一原料;

[0111] 101 坍塌;

[0112] A、B、C 峰;

[0113] A1、B1、C1 中心;

[0114] A2、A3、B2、B3、C2、C3 峰。

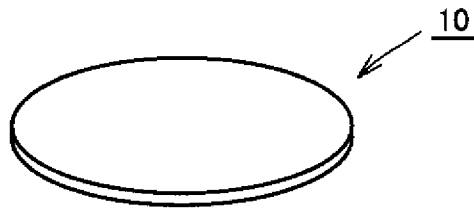


图 1

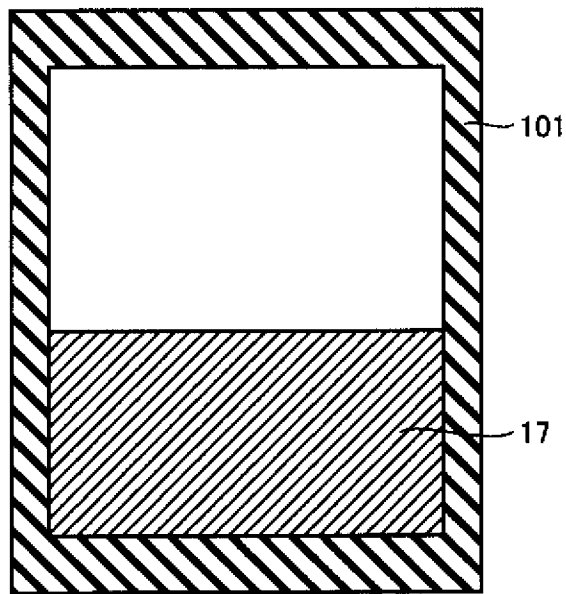


图 2

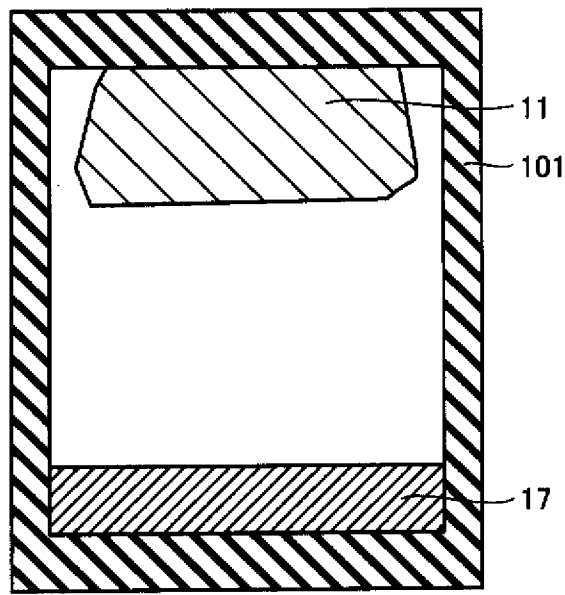


图 3

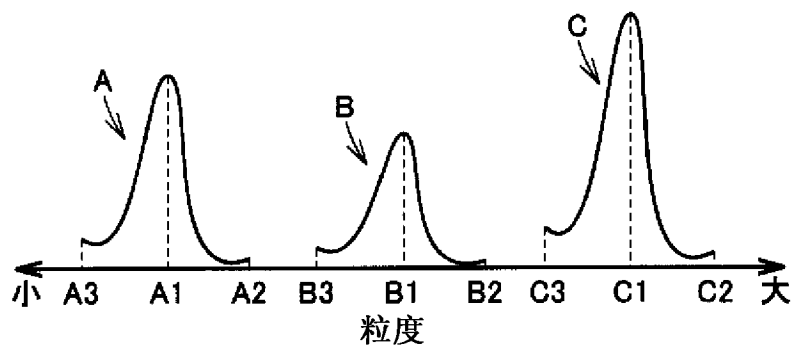


图 4

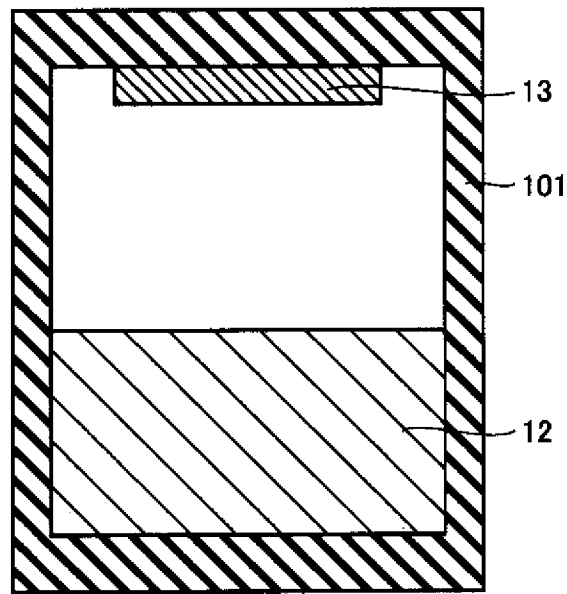


图 5

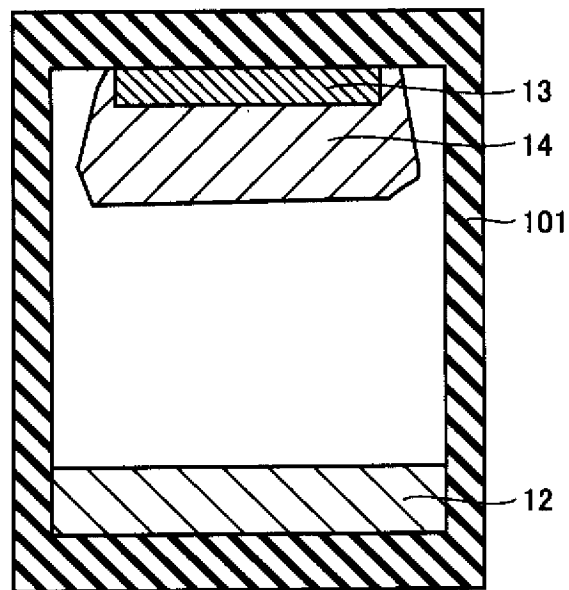


图 6