(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3576432号
(P3576432)
(45)発行日　平成16年10月13日(2004.10.13)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C23C 16/32　C23C 16/32
C30B 29/36　C30B 29/36　A

請求項の数 15　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平11-288844
(22)出願日　平成11年10月8日(1999.10.8)
(65)公開番号　特開2000-178740(P2000-178740A)
(43)公開日　平成12年6月27日(2000.6.27)
審査請求日　平成13年4月9日(2001.4.9)
(31)優先権主張番号　特願平10-303349
(32)優先日　平成10年10月10日(1998.10.10)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000113263
ＨＯＹＡ株式会社
東京都新宿区中落合２丁目７番５号
(74)代理人　100103676
弁理士　藤村　康夫
(72)発明者　中野　順太
東京都新宿区中落合２丁目７番５号　ホーヤ株式会社内
(72)発明者　長澤　弘幸
東京都新宿区中落合２丁目７番５号　ホーヤ株式会社内
(72)発明者　八木　邦明
東京都新宿区中落合２丁目７番５号　ホーヤ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭化珪素膜及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
単結晶基板表面上にその結晶方位を引き継いで炭化珪素をエピタキシャル成長させる炭化珪素膜の製造方法であって、
前記基板として、
前記基板表面の全部又は一部に１方向に平行に伸びる複数の起伏を具備した基板であって前記各起伏の両側面が斜面状である基板を用い、
この基板表面上に炭化珪素を成長させることを特徴とする炭化珪素膜の製造方法。
【請求項２】
請求項１において、炭化珪素膜の成長時に、膜中に発生した面欠陥の伝搬方位を特定の結晶面内に限定し得るエピタキシャル成長機構を用いることを特徴とする炭化珪素膜の製造方法。
【請求項３】
前記面欠陥が、反位相領域境界面であることを特徴とする請求項２に記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項４】
前記起伏は、前記基板に直接起伏形状を加工して形成されたことを特徴とする請求項１乃至３のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項５】
前記起伏は、前記基板表面に研磨処理を施すことにより形成されたことを特徴とする請求

項１乃至４のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項６】
前記基板表面の起伏頂部の間隔の平均値をＷとした場合、炭化珪素膜の膜厚をＷ／√２（＝$２^{1/2}$）以上の膜厚とすることを特徴とする請求項１乃至５のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項７】
前記基板表面の起伏頂部の間隔が０．０１μｍ以上１０μｍ以下であり、起伏の高低差が０．０１μｍ以上２０μｍ以下であり、かつ、起伏における斜面の斜度が１°以上５５°以下であることを特徴とする請求項１乃至６のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項８】
前記基板がＳｉであり、該基板表面が(００１)面であることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項９】
前記基板は、前記基板表面である(００１)表面に、[１１０]方位に平行に延びる起伏を具備していることを特徴とする請求項８に記載の炭化珪素の製造方法。
【請求項１０】
前記基板が単結晶ＳｉＣであり、該基板表面が（００１）面であり、その表面に［１１０］方位に平行に伸びる起伏を具備していることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項１１】
前記基板が単結晶３Ｃ－ＳｉＣであり、該基板表面が（００１）面であり、その表面に［１１０］方位に平行に伸びる起伏を具備していることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項１２】
前記基板が六方晶の単結晶ＳｉＣであり、該基板表面が（１，１，－２，０）面であり、その表面に［１，－１，０，０］方位又は［０，０，０，１］方位に平行に伸びる起伏を具備していることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項１３】
前記基板断面が波状の構造又は断面が鋸歯状の起伏となっていることを特徴とする請求項１乃至１２のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項１４】
炭素および珪素の原料ガスを交互供給することにより、基板表面上に炭化珪素を成長させることを特徴とする請求項１乃至１３のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【請求項１５】
基板表面上に炭化珪素を成長させる前に、前記基板表面を炭化する工程を有することを特徴とする請求項１乃至１４のいずれかに記載の炭化珪素膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、電子材料としての単結晶炭化珪素膜等に関し、特に半導体装置を作製する上で好ましい低欠陥密度の炭化珪素及びその製造方法等に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、炭化珪素（ＳｉＣ）の成長は、昇華法によるバルク成長と、基板上へのエピタキシャル成長による薄膜形成とに分類されてきた。
【０００３】
昇華法によるバルク成長では高温相の結晶多形である６Ｈ－ＳｉＣ、４Ｈ－ＳｉＣの成長が可能であり、かつ、ＳｉＣ自体の基板作製が実現されてきた。しかしながら、結晶内に導入される欠陥（マイクロパイプ）が多く、かつ基板面積の拡大が困難であった。

【０００４】
これに対し、単結晶基板上へのエピタキシャル成長法を用いると、不純物添加の制御性向上や基板面積の拡大、そして昇華法で問題となっていたマイクロパイプの低減が実現される。しかしながら、エピタキシャル成長法では、しばしば、基板材料と炭化珪素膜の格子定数の違いによる積層欠陥密度の増大が問題となっている。特に、被成長基板として一般に用いられているＳｉは、ＳｉＣとの格子不整合が大きいことから、ＳｉＣ成長層内における双晶（Ｔｗｉｎ）や反位相領域境界面（ＡＰＢ：Ａｎｔｉ　Ｐｈａｓｅ　Ｂｏｕｎｄａｒｙ）の発生が著しく、これらがＳｉＣの電子素子としての特性を損なわせている。
【０００５】
ＳｉＣ膜内の面欠陥を低減する方法として、例えば、被成長基板上に成長領域を設ける工程と、この成長領域に炭化珪素単結晶をその厚さが、基板の成長面方位に固有な厚さと同一又はそれ以上になるように成長させる工程とを有し、固有な厚さ以降の面欠陥を低減する技術が提案されている（特公平６－４１４００号公報）。しかしながら、ＳｉＣ中に含まれる２種類の反位相領域どうしは、ＳｉＣの膜厚増加に対して、互いに直交した方向へと拡大する特性を有しているため、反位相領域境界面を効果的に低減することができない。さらに、成長したＳｉＣ表面に形成される超構造の向きを任意に制御することができないため、例えば、離散した成長領域どうしが成長に伴って結合した場合には、この結合部に新たに反位相領域境界面が形成されてしまい、電気的特性が損なわれる。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
効果的に反位相領域境界面を低減する方法として、Ｋ．Ｓｈｉｂａｈａｒａらにより、表面法線軸を［００１］から［１１０］方向にわずかに傾けた（オフ角を導入した）Ｓｉ（１００）表面基板上への成長法が提案された（アプライド　フィジクス　レター、５０巻、１９８７年、１８８８頁）。この方法は、基板に微傾斜を付けることで、原子レベルのステップが一方向に等間隔で導入されるため、導入されたステップに平行な方向の面欠陥が伝搬し、一方、導入されたステップに垂直な方向（ステップを横切る方向）への面欠陥の伝搬を抑制する効果がある。このため、炭化珪素の膜厚増加に対して、膜中に含まれる２種類の反位相領域の内、導入されたステップに平行な方向へ拡大する反位相領域が、直交する方向へ拡大する反位相領域に比べて優先的に拡大するため、反位相領域境界面を効果的に低減することができる。しかしながら、図１に示すように、この方法は、ＳｉＣ／Ｓｉ界面のステップ密度の増大により、不本意な反位相領域境界面１の生成を引き起こしてしまい、反位相領域境界面の完全解消には至らないという問題がある。なお、図１において、１はＳｉ基板の単原子ステップにて発生した反位相領域境界面、２は反位相領域境界面会合点、３はＳｉ基板表面テラスにて発生した反位相領域境界面、θはオフ角度、φはＳｉ（００１）面と反位相領域境界面のなす角（５４．７°）、を示しており、Ｓｉ基板表面テラスにて発生した反位相領域境界面３は反位相領域境界面会合点２で消滅するが、Ｓｉ基板の単原子ステップにて発生した反位相領域境界面１は会合相手がなく、消滅しない。
【０００７】
本発明は上述した背景の下になされたものであり、反位相領域境界面を効果的に低減又は消滅させた炭化珪素膜等の提供を目的とする。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
上記目的を達成するために本発明は、以下の構成としてある。
【０００９】
（構成１）単結晶基板表面上にその結晶方位を引き継いで炭化珪素をエピタキシャル成長させる炭化珪素膜の製造方法であって、基板表面のステップにより不本意に導入された（ステップにて発生した）炭化珪素層内の反位相領域境界面同士を会合させるように、前記基板表面の全部又は一部に１方向に平行に伸びる複数の起伏を具備させ、この基板表面上に炭化珪素を成長させることを特徴とする炭化珪素膜の製造方法。

【００１０】
（構成２）構成１において、炭化珪素膜の成長時に、膜中に発生した面欠陥の伝搬方位を特定の結晶面内に限定し得るエピタキシャル成長機構を用いることを特徴とする炭化珪素膜の製造方法。
【００１１】
（構成３）前記基板表面の起伏頂部の間隔の平均値をＷとした場合、炭化珪素膜の膜厚をＷ／√２（＝２$^{1/2}$）以上の膜厚とすることを特徴とする構成１又は２記載の炭化珪素膜の製造方法。
【００１２】
（構成４）前記基板表面の起伏頂部の間隔が０．０１μｍ以上１０μｍ以下であり、起伏の高低差が０．０１μｍ以上２０μｍ以下であり、かつ、起伏における斜面の斜度が１°以上５５°以下であることを特徴とする構成１乃至３記載の炭化珪素膜の製造方法。
【００１３】
（構成５）前記基板が単結晶ＳｉＣであり、該基板表面が（００１）面であり、その表面に［１１０］方位に平行に伸びる起伏を具備していることを特徴とする構成１乃至４記載の炭化珪素膜の製造方法。
【００１４】
（構成６）前記基板が単結晶３Ｃ－ＳｉＣであり、該基板表面が（００１）面であり、その表面に［１１０］方位に平行に伸びる起伏を具備していることを特徴とする構成１乃至４記載の炭化珪素膜の製造方法。
【００１５】
（構成７）前記基板が六方晶の単結晶ＳｉＣであり、該基板表面が（１，１，－２，０）面であり、その表面に［１，－１，０，０］方位又は［０，０，０，１］方位に平行に伸びる起伏を具備していることを特徴とする構成１乃至４記載の炭化珪素膜の製造方法。
【００１６】
（構成８）　前記基板断面が波状の構造又は断面が鋸歯状の起伏となっていることを特徴とする構成１乃至７記載の炭化珪素膜の製造方法。
（構成９）　前記基板表面は、鏡面対称な方位に配向したステップが統計的に釣り合った密度で導入されていることを特徴とする構成１乃至８記載の炭化珪素膜の製造方法。
（構成１０）構成１乃至９記載の方法を用いて製造したことを特徴とする炭化珪素膜。
【００１７】
（構成１１）単結晶基板表面の全部又は一部に形成した１方向に平行に伸びる複数の起伏をステップとし、膜内面欠陥の伝搬方位を特定の結晶面内に限定し得る方法でエピタキシャル成長した構造を有することを特徴とする炭化珪素膜。
【００１８】
【作用】
【００１９】
上記構成１によれば、炭化珪素の被成長基板表面に１方向に平行に伸びる複数の起伏を具備させることにより、各起伏の斜面においてＫ．Ｓｈｉｂａｈａｒａらにより示されたオフ角の導入効果を得ることが可能となる。さらに、本発明では、炭化珪素の被成長基板表面は鏡面対称な方位に配向したステップが統計的に釣り合った密度で導入されるため、被成長基板表面のステップにより不本意に導入された炭化珪素層内の反位相領域境界面どうしは効果的に会合し、反位相領域境界面を完全に解消した炭化珪素膜が得られる。さらに、本発明は、オフ角の導入効果により、個々の成長領域はすべて同一方向に拡大する同位相領域となるため、離散した成長領域どうしが成長に伴って結合した場合でも結合部に反位相領域境界面が生じない利点がある。
なお、本発明でいう起伏は、数学的に厳密な意味での平行性や鏡面対称関係を要求されるわけではなく、反位相領域境界面を効果的に低減又は解消しうるのに十分な程度の形態を有していればよい。
【００２０】

被成長基板に起伏形状を形成する方法は、光リソグラフィ技術、プレス加工技術、レーザー加工や超音波加工技術、研磨加工技術など複数のものが挙げられる。何れの方法を用いても、被成長基枚表面の最終形態が、反位相領域境面を効果的に低減または解消し得るのに十分な程度の形態を有していれば良い。
光リソグラフィ技術を用いれば、基板に転写するマスクパターンを任意に形成することで、任意の起伏形状を被成長基板に転写することが可能である。パターンの、例えば線幅を変えることで起伏形状の幅を制御することが可能であり、また、レジストと基板のエッチング選択比を制御することで起伏形状の深さや斜面の角度を制御することが可能である。矩形のパターン形状を嫌う場合でも、レジストにパターン転写した後、熱処理によりレジストを軟化させて波状形状の起伏パターンを形成することが可能である。
プレス加工技術を用いれば、プレス用の型を任意に形成することで、被成長基板上に任意の起伏形状を形成することが可能である。様々な形状の型を形成することで、様々な形状の起伏形状を被成長基板上に形成できる。
レーザー加工や超音波加工技術を用いれば、基板に直接起伏形状を加工形成するのでより微細な加工が可能である。
研磨加工を用いれば、研磨の砥粒径の大きさや加工圧力を変化することで、起伏形状の幅や深さを制御することが可能である。一方向起伏形状を設けた基板を作製しようとした場合には、研磨は一方向のみに行われる。

【００２１】

上記構成２によれば、膜内面欠陥の伝搬方位を特定の結晶面内に限定し得る成長条件下にてエピタキシャル成長を行うことにより、構成１の効果を確実かつ十分なものとすることができる。この成長条件を満たす一つとして、例えば、ステップフロー成長が挙げられる。

【００２２】

上記構成３によれば、炭化珪素の被成長基板表面の起伏頂部の間隔の平均値をＷとした場合、炭化珪素膜の膜厚がＷ／√２（＝$2^{1/2}$）となった時点で、すべての反位相領域境界面が消滅する。したがって、炭化珪素膜の膜厚はＷ／√２（＝$2^{1/2}$）以上の膜厚とすることが好ましい。
なお、少ない膜厚で本発明の効果を得るには、起伏頂部の間隔がより狭いことが望ましい。

【００２３】

上記構成４では、起伏頂部の間隔、起伏の高低差、起伏の斜度について規定している。
起伏頂部の間隔は、被成長基板への起伏作製における微細加工技術の限度の観点からは０．０１μｍ以上が好ましい。また、起伏頂部の間隔が１０μｍを超えると反位相領域境界面どうしの会合の頻度が極端に低下するため、起伏頂部の間隔は１０μｍ以下であることが望ましい。さらに望ましくは、０．１μｍ以上３μｍ以下の起伏頂部の間隔により、本発明の効果が十分に発揮される。
起伏の高低差及び間隔は起伏の傾斜度、つまりステップ密度を左右する。好ましいステップ密度は結晶成長条件によって変化するため一概には言えないが、通常必要な起伏高低差は起伏頂部間隔と同程度、つまり０．０１μｍ以上２０μｍ以下である。
本発明では、被成長基板表面における原子レベルのステップ近傍での炭化珪素の成長を促進することにより、その効果が発揮されることから、起伏の斜度は、斜面全面が単一ステップに覆われる（１１１）面の斜度５４．７°以下の傾斜において本発明が実現される。また、１°未満の斜度においては起伏斜面のステップ密度が著しく減少するため、起伏の斜面の傾斜は１°以上であることが望ましい。さらに望ましくは、起伏の斜面の傾斜角が２°以上１０°以下であると、本発明の効果が十分に発揮される。
なお、本発明でいう「起伏の斜面」は、平面、曲面などのあらゆる形態を含む。また、本発明でいう「起伏における斜面の斜度」は、本発明の効果に寄与する実質的な斜面の斜度を意味し、斜面の形態に応じ、最大斜度、平均斜度などを「起伏の斜度」として採用できる。

【００２４】
上記構成５乃至７は、炭化珪素の被成長基板表面の面方位、及び、起伏の方位について規定したものである。
立方晶又は六方晶の炭化珪素を成長させる被成長基板表面の面方位として、単結晶Ｓｉ（００１）面又は単結晶の立方晶炭化珪素（００１）面を用いる場合、反位相領域の拡大方向は［１１０］であることから、図２に示すごとく、表面の起伏はこの内のどれかの方向（図２の場合［１，－１，０］方向）に平行とすることで、図３に示したように起伏と直交する軸上で反位相領域境界面の効果的な解消が実現された炭化珪素膜が得られる（構成５、６）。なお、図３において、Ｗは起伏頂部の間隔を示す。
立方晶又は六方晶の炭化珪素を成長させる被成長基板表面の面方位として、単結晶の六方晶ＳｉＣ（１，１，－２，０）面を用いる場合、反位相領域の拡大方向は［１，－１，０，０］、［－１，１，０，０］、［０，０，０，１］［０，０，０，－１］であることから、表面の起伏はこの内のどれかの方向に平行とすることで、上記と同様に反位相領域境界面の効果的な解消が実現された炭化珪素膜が得られる（構成７）。
【００２５】
上記構成８によれば、上記構成１乃至７に記載の方法を用いることで、反位相領域境界面を効果的に低減又は消滅させた炭化珪素膜が得られる。
本発明の炭化珪素膜は、結晶境界密度が小さいため非常に優れた電気的特性を有し、半導体基板や結晶成長用基板（種結晶を含む）、その他の電子素子として好適に使用できる。
【００２６】
上記構成９によれば、このような基板構造及び結晶成長法とすることで、反位相領域境界面を効果的に低減又は消滅させた炭化珪素膜が得られる。
【００２７】
【実施例】
以下、実施例に基づき本発明をさらに具体的に説明する。
【００２８】
比較例
まず、オフ角導入による効果を確認するため、オフ角のないＳｉ（００１）面、及びオフ角がそれぞれ４°、１０°付いたＳｉ（００１）面を被成長基板として、ＳｉＣ（３Ｃ－ＳｉＣ）の成長を行った。ＳｉＣの成長は、基板表面の炭化工程と、原料ガスの交互供給によるＳｉＣ成長工程に分けられる。炭化工程では、アセチレン雰囲気中で上記加工済みの基板を室温から１０５０℃まで１２０分間かけて加熱した。炭化工程の後に、１０５０℃にてジクロルシランとアセチレンとを交互に基板表面に暴露して、ＳｉＣの成長を実施した。炭化工程の詳細条件を表１に、ＳｉＣ成長工程の詳細条件を表２にそれぞれ示す。
【００２９】
【表１】

炭化温度	１０５０℃
アセチレン導入温度	２４℃
アセチレン流量	１０ｓｃｃｍ
圧　力	２０ｍＴｏｒｒ
昇温時間	１２０分

【００３０】
【表２】

成長温度	１０５０℃
ガスの供給方法	アセチレンとジクロルシランの交互供給
アセチレン流量	１０ ｓｃｃｍ
ジクロルシラン流量	１０ ｓｃｃｍ
各ガス供給のインターバル	５ ｓｅｃ
各ガスの供給時間	１０ ｓｅｃ
最大圧力	１００ ｍＴｏｒｒ
最低圧力	１０ ｍＴｏｒｒ
ガス供給サイクル数	５００００ 回
ＳｉＣ膜厚	４．５μｍから５．９μｍ

【００３１】
各基板上に成長させたＳｉＣについて、反位相領域境界面の密度を測定したところ、表３に示す結果を得た。
なお、反位相領域境界面の密度は、炭化珪素表面をＡＦＭ観察して求めた。この際、炭化珪素の表面を熱酸化処理しさらに熱酸化膜を除去することにより反位相境界を顕在化させたあとに観察を行った。
【００３２】
【表３】

オフ角（度）	反位相領域境界面密度（cm^{-2}）
０°	8×10^{9}
４°	2×10^{8}
１０°	1×10^{9}

【００３３】
表３に示すオフ角度と反位相領域境界面密度との関係から、オフ角導入による反位相領域境界面密度の減少が確認されるものの、完全な解消には至っていないことがわかる。
【００３４】
オフ角４°の基板上に成長させたＳｉＣ膜表面の走査型電子顕微鏡写真を図４に示し、オフ角無しの基板上に成長させたＳｉＣ膜表面の走査型電子顕微鏡写真を図５に示す。
図４及び図５から、オフ角導入によりテラス面積の拡大が確認されてステップフローモードでのＳｉＣ成長が支配的となっており、面欠陥の伝搬方位が特定の結晶面内に限定されていることがわかる。
【００３５】
実施例１
Ｓｉ（００１）面を被成長基板とし、基板表面を熱酸化後、フォトリソグラフィー技術を用いて基板表面上に１．５μｍ幅、長さ６０ｍｍ、厚さ１μｍのライン＆スペースパターンをレジストにて形成した。ただし、ライン＆スペースパターンの方向は［１１０］方位に平行にした。この基板を表４に示す条件でホットプレートを用いて加熱することにより、ライン＆スペースレジストパターンがラインと直交する方向に広がって変形し、起伏の頂点と底が滑らかな曲線で繋がった波面状の断面のレジストパターン形状を得た。このレ

ジストパターンの断面形状（起伏）及び平面形状（ライン＆スペース）をドライエッチングにてＳｉ基板に転写した。
レジストを過酸化水素と硫酸の混合液中で除去した後（図６）、３Ｃ－ＳｉＣの成長を実施した。ＳｉＣの成長は、基板表面の炭化工程と、原料ガスの交互供給によるＳｉＣ成長工程に分けられる。ＳｉＣ成長工程の詳細条件を表５に示す。なお、炭化工程の詳細条件は表１と同様とした。

【００３６】
【表４】

加熱温度	１７０ ℃
加熱時間	１０ 分

【００３７】
【表５】

成 長 温 度	１０５０ ℃
ガスの供給方法	アセチレンとジクロルシランの交互供給
アセチレン流量	１０ ｓｃｃｍ
ジクロルシラン流量	１０ ｓｃｃｍ
各ガス供給のインターバル	５ ｓｅｃ
各ガスの供給時間	１０ ｓｅｃ
最 大 圧 力	１００ ｍＴｏｒｒ
最 低 圧 力	１０ ｍＴｏｒｒ
ガス供給サイクル数	１００回から５００００回

【００３８】
ＳｉＣ成長工程において、原料ガスの供給サイクル数を変化させることにより、ＳｉＣの膜厚を変化させて、最表面に現れる反位相領域境界面の密度を上記と同様にして測定したところ、表６に示す結果を得た。

【００３９】
【表６】

膜厚 （μm）	反位相領域境界面密度 （cm^{-2}）
０．１	5×10^{9}
０．４	6×10^{7}
１．０	1×10^{5}
１．８	7×10^{3}
２．５	８５
３．５	１１
５．５	０

【００４０】
表６に示すＳｉＣ膜厚と反位相領域境界面密度との関係から、起伏形状を有するＳｉ基板上にエピタキシャル成長するＳｉＣの膜厚が、起伏頂部の間隔３．０μｍの１／√２倍である２．１μｍを超えたところでの反位相領域境界面の減少が大きく、従来法である表３の数値と比較して本発明の有効性が顕著であることがわかる。
【００４１】
実施例２
Ｓｉ（００１）面を被成長基板とし、フォトリソグラフィー技術を用いて基板表面上に１．５μｍ幅、長さ６０ｍｍ、厚さ１μｍのライン＆スペースパターンをレジストにて形成した。ただし、ライン＆スペースパターンの方向は［１１０］方位に平行にした。この基板を表７に示す条件でホットプレートを用いて加熱しレジストを軟化させてレジストパターンの断面形状を変化させた。このレジストパターンの断面形状（起伏）及び平面形状（ライン＆スペース）をドライエッチングにてＳｉ基板に転写した。
レジストを過酸化水素と硫酸の混合液中で除去した後、３Ｃ－ＳｉＣの成長を実施した。ＳｉＣの成長は、基板表面の炭化工程と、原料ガスの交互供給によるＳｉＣ成長工程に分けられる。なお、炭化工程の詳細条件は表１と同様とし、ＳｉＣ成長工程の詳細条件は表５と同様とした。
【００４２】
【表７】

加熱温度	１５０℃から２００℃
加熱時間	１０分

【００４３】
レジストパターンの加熱温度を１５０℃～２００℃の間で変化させて、起伏の傾斜角θを変化させた各基板上にそれぞれ成長させた３Ｃ－ＳｉＣについて、最表面に現れる反位相領域境界面の密度を上記と同様にして測定したところ、表８に示す結果を得た。
【００４４】
【表８】

起伏の傾斜角（度）	反位相領域境界面密度（cm^{-2}）
0°	8×10^{9}
0．2°	3×10^{9}
0．5°	1×10^{9}
1°	30
2°	0
4°	0
10°	45
40°	230
50°	320
60°	1×10^{4}
70°	7×10^{5}
90°	5×10^{9}

【００４５】
表８に示す起伏の斜度と反位相領域境界面密度との関係から、起伏の傾斜角θが、特に（１１１）面のなす角である５４．７°未満であって１°以上である場合に反位相領域境界面の密度の減少が確認できる。さらに、従来法である表３の数値と比較して、同じオフ角であっても本発明の如く起伏加工基板上へ成長させた３Ｃ－ＳｉＣは反位相領域境界面密度が大幅に減少又は解消しており、本発明の有効性が顕著であることがわかる。
【００４６】
実施例３
Ｓｉ（００１）面を被成長基板とし、フォトリソグラフィー技術を用いて基板表面上に１．５μｍ幅、長さ６０ｍｍ、厚さ１μｍのライン＆スペースパターンをレジストにて形成した。ただし、ライン＆スペースパターンの方向に関して、［１１０］方位とライン＆スペースパターンの方向との交差角度ω（図７参照）を表９に示すように変化させた。その後、表４に示す加熱条件でホットプレートを用いて基板を加熱しレジストを軟化させてレジストパターンの断面形状を変形させた。このレジストパターン形状をドライエッチングにてＳｉ基板に転写した。
レジストを過酸化水素と硫酸の混合液中で除去した後、３Ｃ－ＳｉＣの成長を実施した。ＳｉＣの成長は、基板表面の炭化工程と、原料ガスの交互供給によるＳｉＣ成長工程に分けられる。なお、炭化工程の詳細条件は表１と同様とし、ＳｉＣ成長工程の詳細条件は表２と同様とした。
【００４７】
交差角度ωを変化させた各基板上にそれぞれ成長させた３Ｃ－ＳｉＣについて、最表面に現れる反位相領域境界面の密度を上記と同様にして測定したところ、表９に示す結果を得た。
【００４８】
【表９】

交差角度（度）	反位相領域境界面密度（cm^{-2}）
0°	0
15°	12
30°	200
45°	850

【００４９】
表９に示す交差角度ωと反位相領域境界面密度との関係から、ライン＆スペースパターンの方向が、［１１０］方位に配向するにしたがい、反位相領域境界面の密度の減少が確認できる。さらに、従来法である表３の数値と比較して、反位相領域境界面密度が大幅に減少又は解消しており、本発明の有効性が顕著であることがわかる。
【００５０】
実施例４
実施例１～３ではライン幅とスペース幅の等しいライン＆スペースパターンを有するマスクを使用して、凹部、凸部の割合が等しい起伏断面パターン持つ基板を作製し、その上に３Ｃ－ＳｉＣの成長を行った。そこで実施例４では、凸部の密度を減少させたパターンとして、ライン幅１．５μｍ、スペース幅がライン幅のそれぞれ２倍、４倍、８倍、１６倍であるライン＆スペースパターンをそれぞれ用いて基板加工を行い、その上に３Ｃ－ＳｉＣの成長を行った。基板加工条件、ＳｉＣ成長条件は、ともに実施例３と同一である。ただし、起伏の傾斜角は４°とした。
起伏凹部の密度を変化させたそれぞれのパターンに対する反位相領域境界面の密度を上記と同様にして測定したところ、表１０に示す結果を得た。なお、比較として、ライン幅、スペース幅がともに１．５μｍのパターンを用いた場合の反位相領域境界面密度、及びライン幅が無限大（∞）に広がった極限とみなせる起伏無しのＳｉ（００１）基板（オフ角度０°）を用いた場合の反位相領域境界面密度についても同様にして測定し表１０に示した。
【００５１】
【表１０】

スペース幅／ライン幅の比	反位相領域境界面密度（cm^{-2}）
1	0
2	12
4	165
8	890
16	2×10^{4}
∞	8×10^{9}

【００５２】
表１０から、起伏凸部の間隔が広くなり、起伏密度が減少するほど反位相領域境界面密度の増大が確認できる。さらに、従来法である表３の数値と比較して、反位相領域境界面密

度が大幅に減少又は解消しており、本発明の有効性が顕著であることがわかる。

【００５３】

実施例５

実施例１～４では基板断面が波状の構造に関してのみ説明を行ってきた。本発明の有効性が波状型以外の構造に関しても保持されることは図３の説明からも明らかである。実際に以下の方法により、断面が鋸歯状の起伏加工をＳｉ（００１）面上に施し、その基板上への３Ｃ－ＳｉＣの成長を行った。

詳しくは、Ｓｉ（００１）面を被成長基板とし、フォトリソグラフィー技術を用いて基板表面上に１．５μｍ幅、長さ６０ｍｍ、厚さ１μｍのライン＆スペースパターンをレジストにて形成した。ただし、ライン＆スペースパターンの方向は［１１０］方位と平行とした。このレジストパターン形状をドライエッチングにてＳｉ基板に転写した。レジストを過酸化水素と硫酸の混合液中で除去した後、基板をＫＯＨ水溶液に浸漬してウエットエッチングを行った。ウエットエッチングの条件を表１１に示す。ウエットエッチングの結果、傾斜角１°、１０°、５５°の鋸歯状の起伏を有する単結晶Ｓｉ（００１）面が得られた（図８参照）。なお、図８において、４はウエットエッチング前の基板断面構造を示し、５はウエットエッチング後の鋸歯状の基板断面構造を示す。

【００５４】

【表１１】

エッチング液	ＫＯＨ水溶液
液密度	１５ ｍｏｌ／ｃｃ
温度	６０ ℃
時間	５分、１０分、２０分

【００５５】

上記基板上に３Ｃ－ＳｉＣの成長を実施した。ＳｉＣの成長は、基板表面の炭化工程と、原料ガスの交互供給によるＳｉＣ成長工程に分けられる。なお、炭化工程の詳細条件は表１と同様とし、ＳｉＣ成長工程の詳細条件は表２と同様とした。

各基板上にそれぞれ成長させたＳｉＣについて、最表面に現れる反位相領域境界面の密度を上記と同様にして測定したところ、表１２に示す結果を得た。

【００５６】

【表１２】

起伏の傾斜角（度）	反位相領域境界面密度（cm^{-2}）
１°	１４０
１０°	３０
５５°	４２０

【００５７】

表１２から、基板断面が鋸歯状の起伏構造であっても本発明が有効性であることがわかる。また、この基板作製方法が本発明の有効性を発揮するのに適することがわかる。

【００５８】

実施例６

実施例１～５はいずれもＳｉ（００１）面基板上に立方晶炭化珪素膜を成長させたもので

ある。実施例６では被成長基板として、単結晶の立方晶炭化珪素（単結晶３Ｃ－ＳｉＣ）の（００１）面上に［１１０］方位に平行に伸びる起伏を具備した基板、及び、単結晶の六方晶炭化珪素の（１，１，－２，０）面上に［０，０，０，１］方位に平行に伸びる起伏を具備した基板、をそれぞれ用いて、それぞれの基板表面上に立方晶炭化珪素膜もしくは六方晶炭化珪素膜の成長を行った。
その結果、実施例１～５と同様に本発明の有効性が確認された。
【００５９】
実施例７
実施例１～６はいずれも起伏の作製方法としてＳｉ基板（００１）表面をリソグラフィー技術を用いてエッチングする方法を採用しているが、本発明の有効性をもたらす被成長基板表面の起伏作製方法はエッチング以外の他の手法にて行うことができる。実施例７ではその一例を挙げる。
Ｓｉ（００１）面を基板とし、この表面を熱酸化して３０００オングストロームのＳｉ酸化膜（SiO_2膜）を形成した。そしてこの熱酸化膜上にフォトリソグラフィー技術を用いて１．５μｍ幅、長さ６０ｍｍ、厚さ１μｍのライン＆スペースパターンをレジストにて形成した。ただし、ライン＆スペースパターンの方向は［１１０］方位と平行とした。このレジストパターン形状をドライエッチングにて熱酸化膜に転写し、ストライプ状のSiO_2パターン及びＳｉ露出部を設けた。レジストを過酸化水素と硫酸の混合液中で除去した後、この基板上に図９に示すようにＳｉの選択的ホモエピタキシャル成長を実施した。ＳｉＣ成長工程の詳細条件を表１３に示す。なお、図９において、６はストライプ状のSiO_2パターン、７は選択的ホモエピタキシャル成長したＳｉ層を示す。
【００６０】
【表１３】

成長温度	１０００℃
水素流量	５０ｓｃｃｍ
ジクロルシラン流量	１０ｓ･ｃｃｍ
最大圧力	１００ｍＴｏｒｒ

【００６１】
Ｓｉ成長の結果、傾斜角５５°の起伏を具備する単結晶Ｓｉ（００１）面が得られた。この基板表面へ３Ｃ－ＳｉＣの成長を行い、反位相領域境界面密度が大幅に減少することを確認した。
【００６２】
実施例８
実施例８では、Ｓｉ（１００）基板表面に、［１１０］方向に平行に研磨処理を施す方法で、［１１０］方向に平行な起伏形成基板を作製することを試みた。研磨には、市販されている約１５ｍｍφ径のダイヤモンドスラリー（エンギス社製：ハイプレス）と市販の研磨パッド（エンギス社製：Ｍ４１４）を用いた。
パッド上にダイヤモンドスラリーを一様に浸透させ、パッド上にＳｉ（１００）基板を置き、０．１～０．２ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力をＳｉ（１００）基板全体に加えながら、［１１０］方向に平行にパッド上約２０ｃｍの距離を３００回往復させて一方向研磨処理を施した。Ｓｉ（１００）基板表面には［１１０］方向に平行な研磨傷（スクラッチ）が無数に形成された。
一方向研磨処理を施したＳｉ（１００）基板表面に研磨砥粒などが付着しているので、$NH_4OH+H_2O_2+H_2O$混合溶液（$NH_4OH:H_2O_2:H_2O=4:4:1$の割合で液温６０℃）にて洗浄し、$H_2SO_4+H_2O_2$溶液（$H_2SO_4:H_2O_2=1:$

１の割合で液温８０℃）とＨＦ（１０％）溶液に交互に３回ずつ浸して洗浄し、最後に純水でリンスした。
洗浄した後、一方向研磨処理基板上に熱酸化膜を約５０００オングストローム厚形成した。熱酸化膜をＨＦ１０％溶液により除去した。研磨を施しただけであると、基板表面はスクラッチ以外にも細かい凹凸や欠陥が多く被成長基板としては用い難い。しかし、熱酸化膜を一度形成して、改めて酸化膜を除去することで、基板表面の細かい凹凸が除去されて非常にスムーズなアンジュレーション（起伏）面を得ることができた。波状断面を見ると波状凹凸の大きさは不安定で不規則であるが、密度は高い。少なくとも水平な面はない。常に起伏の状態にある。平均すると、溝の深さは３０～５０ｎｍ、幅は０．５～１．５μｍ程度であった。斜度は３～５度であった。
この基板を用いてＳｉＣ膜を基板上に作製した。結果は、［１１０］に平行な起伏形成基板の効果が得らた。すなわち、反位相境界面の欠陥は大幅に減少する。
例えば、未研磨のＳｉ基板上に成長したＳｉＣ膜の反位相境界面密度は8×10^{9}個／cm^{2}であるのに対し、今回の一方向研磨を施したＳｉ基板上に成長したＳｉＣ膜の反位相境界面欠陥密度は０～１個／cm^{2}となる．砥粒サイズに対しての起伏形状と反位相境界面欠陥密度は表１４に示す通りになる。また、研磨回数に対しての起伏の密度と反位相境界面欠陥密度は表１５に示す通りになる。

【００６３】

【表１４】

砥粒サイズ（μmφ）	深さ／幅（凸－凸間）（ｎｍ）	斜 度（度）	反位相領域境界面密度（cm^{-2}）
３	７／５００	１	３０
９	１０／５００	２	０
１５	３５／１０００	４	０

（実施例８記載の条件で砥粒サイズのみを変化させたもの）

【表１５】

研磨・往復回数（回）	起伏密度（％）	反位相領域境界面密度（cm^{-2}）
５０	５０	１００
１００	８０	２０
３００	１００	０

（実施例８記載の条件で往復回数のみを変化させたもの）

【００６４】
なお実施例８では、研磨剤としてダイヤモンドスラリー１５μｍφサイズのものを用いたが、砥粒のサイズや砥粒の種類はこの限りではない。パッドも上記の限りではない。研磨時の基板とパッド間の負荷圧力、研磨速度や回数なども上記に限らない。また、実施例８ではＳｉ（１００）を用いたが、立方晶ＳｉＣ、六方晶ＳｉＣを用いても、上記と同様の結果が得られることは言うまでもない。

【００６５】
以上実施例をあげて本発明を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。

【００６６】

例えば、炭化珪素膜の成膜条件や膜厚等は実施例のものに限定されない。

【００６７】

また、被成長基板としては、例えば、炭化珪素、サファイヤなどの単結晶基板等を使用できる。

【００６８】

珪素の原料ガスとしては、ジクロルシラン（SiH_2Cl_2）を使用したが、SiH_4、$SiCl_4$、$SiHCl_3$などのシラン系化合物ガスを使用することもできる。また、炭素の原料ガスとしては、アセチレン（C_2H_2）を使用したが、CH_4、C_2H_6、C_3H_8などの炭化水素ガスを使用することもできる。

【００６９】

なお、炭化珪素のエピタキシャル成長法は、膜内面欠陥の伝搬方位を特定の結晶面内に限定し得る方法であれば良く、気相化学堆積（ＣＶＤ）法の他に、液相エピタキシャル成長法、スパッタリング法、分子線エピタキシー（ＭＢＥ）法などを使用することもできる。また、ＣＶＤ法の場合、原料ガスの交互供給法でなく、原料ガスの同時供給法を使用することもできる。

【００７０】

上記本発明方法によって被成長基板上に形成された炭化珪素膜は、この炭化珪素膜表面を絶縁体と接合し、被成長基板を除去した後、炭化珪素膜の欠陥層（被成長基板側の反位相領域境界面密度を有する部分）を除去することで、絶縁体上に半導体薄膜を形成した構造のＳＯＩ（ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ－ｏｎ－ｉｎｓｕｌａｔｏｒ）構造とすることができる。

【００７１】

ここで、炭化珪素膜と絶縁体との接合は、例えば、陽極接合、低融点ガラスによる接着、直接接合、又は、接着剤による接合などの方法によって行うことができる。陽極接合は、電荷移動可能なイオンを含むガラス（例えば、ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、フッリン酸塩ガラスなど）と炭化珪素膜とを接触させた後、電界を印加することで接合する方法である。この場合、接合温度は２００～３００℃、印加電圧は５００～１０００Ｖ、荷重は５００～１０００ｇ／ｃｍ^{2}程度である。低融点ガラスによる接着は、炭化珪素膜表面上にスパッタリング法などにより低融点ガラスを堆積させ、荷重及び熱を加えて、ガラス同士を接着する方法である。直接接合は、炭化珪素膜を直接ガラスに静電気力により接触、結合させ、その後、荷重及び熱を加えて界面における結合を強化する方法である。

【００７２】

被成長基板の除去は、例えば、ウエットエッチングなどにより行うことができる。例えば、珪素基板の除去は、ＨＦとＨＮＯ$_3$の混酸（ＨＦ：ＨＮＯ$_3$＝７：１）に浸漬することで行うことができる。

【００７３】

欠陥層の除去は、炭化珪素膜の基板界面近傍に反位相境界が高密度で存在している欠陥層を除去する目的で行う。欠陥層の除去は、例えば、ドライエッチングなどにより行うことができる。例えば、CF_4（４０ｓｃｃｍ）、O_2（１０ｓｃｃｍ）をエッチングガスとし、ＲＦパワー３００Ｗで反応性イオンエッチングを行うことで欠陥層を除去できる。

【００７４】

ＳＯＩ構造体（基板）の用途としては、例えば、半導体用基板、ＴＦＴ液晶用基板などにおける透明導電膜、光磁気記録媒体におけるカー効果用の誘電層、マイクロマシン、各種センサー（応力センサーなど）、Ｘ線透過膜などが挙げられる。

【００７５】

【発明の効果】

以上説明したように本発明の炭化珪素の製造方法によれば、反位相領域境界面を効果的に低減又は消滅させた炭化珪素膜が得られる。

また、本発明の炭化珪素膜は、結晶境界密度が小さいため非常に優れた電気的特性を有し

、各種電子素子などとして広く有用である。

【図面の簡単な説明】

【図１】オフ角を付与したＳｉ基板上への３Ｃ－ＳｉＣ成長に伴う反位相領域境界面の発生、消滅を説明するための模式的断面図である。

【図２】［１，－１，０］方位に平行な起伏を付与した単結晶Ｓｉ（００１）面基板を示す斜視図である。

【図３】起伏を付与したＳｉ（００１）面基板上への３Ｃ－ＳｉＣ成長に伴う反位相領域境界面の消滅を説明するための模式的断面図である。

【図４】オフ角４°の基板上に成長させたＳｉＣ膜表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図５】オフ角無しの基板上に成長させたＳｉＣ膜表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図６】起伏を付与したＳｉ基板の走査型電子顕微鏡写真である。

【図７】起伏パターンの方向を［１１０］方位からずらして加工したＳｉ基板を模式的に示す斜視図である。

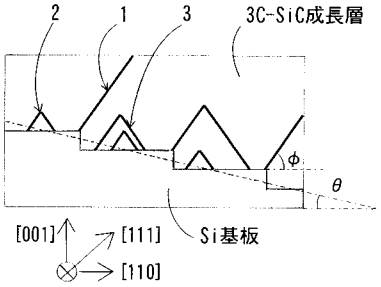
【図８】鋸歯状の起伏を付与したＳｉ基板表面を模式的に示す断面図である。

【図９】エッチング以外の方法で起伏を作製する方法を説明するための模式的断面図である。

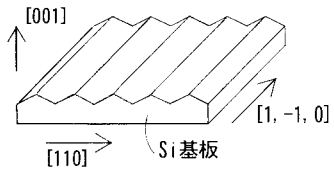
【符号の説明】

１	Ｓｉ基板の単原子ステップにて発生した反位相領域境界面
２	反位相領域境界面会合点
３	Ｓｉ基板表面テラスにて発生した反位相領域境界面
θ	オフ角度
φ	Ｓｉ（００１）面と反位相領域境界面のなす角（５５°）
Ｗ	起伏頂部の間隔
ω	交差角度
４	ウエットエッチング前の基板断面構造
５	ウエットエッチング後の鋸歯状の基板断面構造
６	ストライプ状のSiO_2パターン
７	選択的ホモエピタキシャル成長したＳｉ層

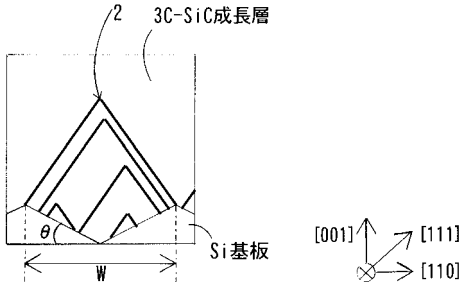
【図１】



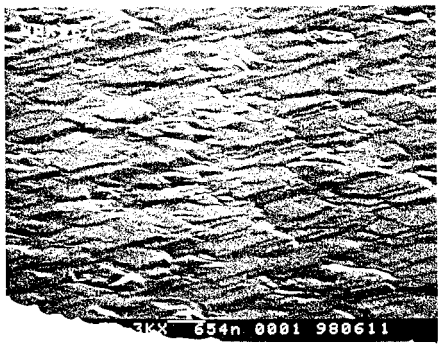
【図２】



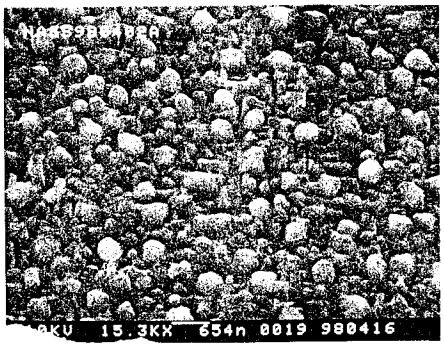
【図３】



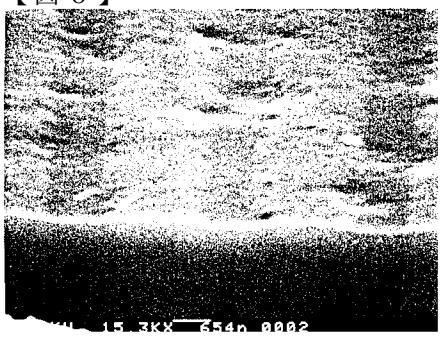
【図４】



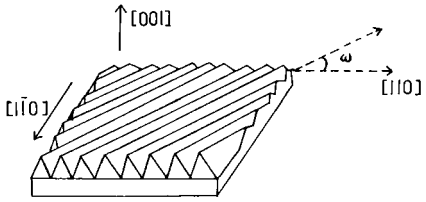
【図５】



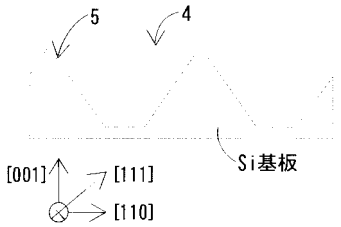
【図６】



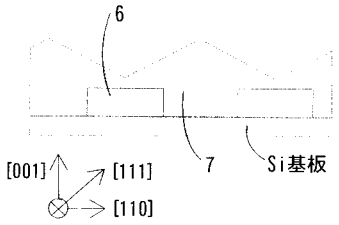
【図７】



【図８】



【図９】



フロントページの続き

(72)発明者　河原　孝光
東京都新宿区中落合２丁目７番５号　ホーヤ株式会社内

審査官　宮澤　尚之

(56)参考文献　特開平０４－２１４０９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０８２６４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C23C 16/00-16/56
C30B 1/00-35/00
JICSTファイル(JOIS)