

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3628079号  
(P3628079)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月17日(2004.12.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C 3 O B 29/36  
H O 1 L 21/205  
H O 1 L 29/861

C 3 O B 29/36 A  
H O 1 L 21/205  
H O 1 L 29/91 H

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-229679  
(22) 出願日 平成7年8月11日(1995.8.11)  
(65) 公開番号 特開平9-52798  
(43) 公開日 平成9年2月25日(1997.2.25)  
審査請求日 平成13年12月26日(2001.12.26)

(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 100104341  
弁理士 関 正治  
(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  
(72) 発明者 三ツ井 英明  
東京都新宿区中落合2丁目7番5号ホーヤ  
株式会社内  
(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭化珪素薄膜製造方法並びに炭化珪素薄膜および積層基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$  以下の酸素濃度を有するシリコン基板を準備し、該シリコン基板上に炭化珪素を積層することを特徴とする炭化珪素薄膜の製造方法。

【請求項2】

前記シリコン基板が、フローティングゾーン法により作製した単結晶シリコン基板であることを特徴とする請求項1記載の炭化珪素薄膜の製造方法。

【請求項3】

前記シリコン基板が、磁界下チヨクラルスキー法により作製した単結晶シリコン基板であることを特徴とする請求項1記載の炭化珪素薄膜の製造方法。

【請求項4】

前記シリコン基板が、エピタキシャル成長法により作製した単結晶シリコン基板であることを特徴とする請求項1記載の炭化珪素薄膜の製造方法。

【請求項5】

前記炭化珪素層は、原料ガスとして、少なくとも一種のシラン系化合物と炭化水素を反応炉内へ供給し気相成長法によって作製することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の炭化珪素薄膜の製造方法。

【請求項6】

前記炭化珪素層は、原料ガスとして、少なくとも一種のシラン系化合物と炭化水素を反応炉内へ交互に供給し、当該シリコン表面上にエピタキシャル成長させた単結晶炭化珪素

であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の炭化珪素薄膜の製造方法。

【請求項 7】

前記炭化珪素層は、原料として有機珪素化合物を反応炉内へ供給し気相成長法によって作製することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の炭化珪素薄膜の製造方法。

【請求項 8】

前記炭化珪素層は、結晶性を有することを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の炭化珪素薄膜の製造方法。

【請求項 9】

前記炭化珪素層は、結晶構造が立方晶であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の炭化珪素薄膜の製造方法。

10

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の炭化珪素薄膜の製造方法により製造された炭化珪素薄膜。

【請求項 11】

請求項 10 記載の炭化珪素薄膜を有する積層基板。

【請求項 12】

酸素濃度が  $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以下であるシリコン基板上に炭化珪素単結晶層が形成されていることを特徴とする炭化珪素薄膜積層基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン基板上に形成された欠陥が少なく結晶性に優れた炭化珪素単結晶層の製造方法に関し、特に半導体基板および結晶成長用基板として利用できる炭化珪素薄膜および炭化珪素薄膜積層基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭化珪素は広い禁制帯幅と優れた化学的安定性と耐環境性を有する半導体材料である。そのため、炭化珪素は、シリコンを中心とした従来の半導体では適用が困難であった高電圧、高温、または放射線照射下での使用に期待が持たれている。炭化珪素を製造するためには、昇華法や気相成長法が用いられている。昇華法では、成長温度の制限から低温型結晶 ( - SiC ) を作製することが困難であり、直径 3 インチ ( 約 76 mm ) 以上の大面積で均質な炭化珪素基板を得ることはできない状況にある。気相成長法では、シリコンの原料ガスと炭素の原料ガスを一緒に基板上に供給することにより、基板表面に炭化珪素を析出させている ( たとえば、J. A. Powell et al. , ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー ( J. Electrochem. Soc. ) 134 , ( 1987 ) 1558 ) 。さらに、これらのガスを交互に反応炉内へ供給することにより、均一性の高い単結晶炭化珪素が作製できる ( たとえば、特開平 2 - 262324 号公報参照 ) 。炭化珪素を気相成長させる下地基板は、昇華法により作製させた炭化珪素、炭化チタン、そしてシリコンが用いられている。特にシリコンに関しては、チヨクラルスキー法 ( CZ 法 ) で作製されたシリコン基板が使用されている。

30

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来の気相成長法により、例えばチヨクラルスキー法で作製したシリコンを基板として成膜される炭化珪素膜は、下地シリコン基板中の欠陥を受け継いで、炭化珪素結晶内に欠陥が誘発されたり、結晶表面上にヒロック ( hillock ) が生じるという問題がある。これらの欠陥およびヒロック分布は、シリコン基板に存在する酸素により引き起こされる積層欠陥 ( Oxygen induced Stacking Fault ; OSF ) の分布と同じ傾向を有する。つまり、炭化珪素結晶内の欠陥およびヒロックの多くは、OSF により引き起こされている。チヨクラルスキー法で作製したシリコンでは、酸素濃度が  $2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> であるときに面内に通常 500 個/cm<sup>2</sup> 程度の O

50

S F が存在している。したがって、チヨクラルスキー法で作製したシリコンを用いて、欠陥およびヒロックの無い炭化珪素薄膜を作製することは極めて困難になる。

一般に、半導体結晶中の欠陥は、キャリアを散乱するため、その易動度を低下させる。すなわち、このような欠陥およびヒロックの存在する炭化珪素膜を用いて半導体デバイスを作製した場合には、キャリア易動度が低いことから目的の諸特性を達成することができないという問題がある。

単結晶炭化珪素はまた、例えば、窒化ガリウムやダイヤモンドなどの炭化珪素と格子定数の近い単結晶のエピタキシャル成長用基板としても使用される。しかし、表面に欠陥を有する単結晶炭化珪素膜上に異種単結晶をエピタキシャル成長させた場合、炭化珪素膜のもつ欠陥およびヒロックがエピタキシャル成長の際に引き継がれ、異種エピタキシャル成長膜の結晶性を悪化させてしまうという問題がある。

本発明が解決しようとする課題は、これらの欠点を解消し、結晶性が良く表面モホロジーの優れた炭化珪素薄膜を提供することである。

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の炭化珪素薄膜製造方法は、上記の欠点を解消するため、欠陥を誘発させる酸素の濃度が低く  $10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以下であるシリコン基板を準備し、そのシリコン基板上に炭化珪素膜を成膜することを特徴とする。

$10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以下の極低酸素濃度で実質的に O S F が無いシリコン基板は、フローティングゾーン法 ( F Z 法 ) あるいは磁界下チヨクラルスキー法 ( M C Z 法 ) で作製することができる。また、極低酸素濃度は、分子線エピタキシャル ( M B E ) 法または化学気相堆積 ( C V D ) 法によってエピタキシャル成長されたシリコン層によっても達成される。

炭化珪素層は、原料ガスとして、少なくとも一種のシラン系化合物と炭化水素を反応炉内へ供給し気相成長法によって作製することができる。また、原料ガスとして、少なくとも一種のシラン系化合物と炭化水素を反応炉内へ交互に供給し、当該シリコン表面上にエピタキシャル成長させて、単結晶炭化珪素層を形成することもできる。また、原料として有機珪素化合物を反応炉内へ供給し気相成長法によって作製することも可能である。

炭化珪素層は、結晶性を有することが好ましく、さらに結晶構造が立方晶であると炭化珪素薄膜の高度な利用が可能になる。

また、このようにして得られた炭化珪素薄膜を異種単結晶のエピタキシャル成長用基板としても使用した場合には、結晶性の良好な異種エピタキシャル成長膜を得ることができる。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の炭化珪素薄膜製造方法は、炭化珪素結晶内の欠陥およびヒロックの多くがシリコン基板に存在する酸素により引き起こされる積層欠陥 ( O S F ) を原因とすることに着目して、欠陥およびヒロックの分布が実質上無視しうる水準に対応する酸素濃度を有するシリコン基板を作製し、この基板の上に炭化珪素薄膜を積層するようにしたものである。発明者等の研究によると、実用に耐える優れた特性を有する炭化珪素薄膜を形成するためには、シリコン基板の酸素濃度は  $10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以下であることが好ましい。

酸素濃度がこの水準に収まるシリコン基板を生成するためには、フローティングゾーン法 ( F Z 法 ) もしくは磁界下チヨクラルスキー法 ( M C Z 法 ) が適当である。また、分子線エピタキシャル ( M B E ) 法および化学気相堆積 ( C V D ) 法によってエピタキシャル成長されたシリコン層によっても得ることができる。

また、上記のような低い酸素濃度を有するシリコン基板上に炭化珪素層を積層させる方法として、基板を反応炉内に据えて原料ガスを供給して基板上に炭化珪素をエピタキシャル成長させる気相成長法を採用した。炭化珪素の原料としてシラン系化合物と炭化水素を用いてもよいし、有機珪素化合物を用いてもよい。特に、シラン系化合物と炭化水素を減圧

10

20

30

40

50

下の反応炉内へ交互に供給し、シリコン基板表面上にエピタキシャル成長させて得られる単結晶炭化珪素薄膜は、特に結晶性が良く表面モホロジーがよい。

なお、炭化珪素層が結晶性を有し、結晶構造が立方晶であると炭化珪素薄膜の高度な利用が可能になる。

本発明の方法で作製された炭化珪素薄膜は、炭化珪素結晶内の欠陥およびヒロックが極く少なく、電気特性や機械特性に優れ、色々な用途に適しているが、また、窒化ガリウムやダイヤモンドなど異種単結晶のエピタキシャル成長用基板としても使用することができる。

以下、実施例に基づいて本発明の炭化珪素薄膜および炭化珪素薄膜積層基板の製造方法について詳細に説明する。

#### 【0006】

##### 【実施例1】

本発明による炭化珪素膜の成膜方法を示す。図1(a)ないし(c)は、本発明による成膜方法を工程順に示す縦断面図である。3インチの直径を有する単結晶シリコンウエハーを反応炉内に設置し、アセチレンと水素雰囲気中で1020℃まで加熱した。シリコンウエハーはFZ法で作製されたものであり、基板の酸素濃度は $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>である。ここで、シリコンを基板として炭化珪素の成膜を行う場合、炭化珪素とシリコン基板の界面に生じる結晶格子の不整合により、成膜した炭化珪素の結晶性や、結晶表面のモホロジーが悪化するという問題がある。そのため、シリコン基板上に炭化珪素を成膜する場合には、シリコン基板の表面を炭化水素ガスなど炭素含有雰囲気中で炭化し、100Å程度の極薄の炭化珪素層を形成させる必要がある(小野他、電子通信学会信学技報、SSD80, (1980)125)。本発明では、第1図(b)に示すように、あらかじめアセチレンと水素供給のもとでシリコン基板を1020℃で60分間保つことでシリコン基板表面を炭化した。このときの表面炭化の条件を表1に示した。

#### 【0007】

##### 【表1】

アセチレン流量	15 cc/min
水素流量	100 cc/min
反応炉内圧力	66 mTorr
表面炭化温度	1020 °C
表面炭化時間	60 min

#### 【0008】

エリプソメトリを用いてシリコン基板表面の炭化膜厚を測定したところ80Åであることが確認された。炭化層を形成した後、引き続き第1図(c)に示すように、基板温度1020℃の状態シリコンの原料ガスと炭素の原料ガスを交互に反応炉内へと供給することで炭化珪素の成膜を実施した。シリコンの原料ガスとしては、ジクロルシラン(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)を使用したが、SiH<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiHCl<sub>3</sub>などを用いても差し支えない。炭素の原料ガスとしてアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を使用したが、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などを用いることもできる。また、シリコンと炭素、別々の原料ガスを使用せず、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Siなどシリコンと炭素を共に含有する成分を気化させたガスのみで成膜することも可能である。

本発明では、成膜した炭化珪素膜の膜厚は2μmである。この成長条件の詳細は表2に示した。

#### 【0009】

##### 【表2】

ジクロロシラン流量	10 cc/min
1回当りのジクロロシラン供給時間	20 sec
アセチレン流量	10 cc/min
1回当りのアセチレン供給時間	10 sec
ジクロロシラン供給を終えてから アセチレン供給を開始するまでの時間	5 sec
アセチレン供給を終えてから ジクロロシラン供給を開始するまでの時間	3 sec
成膜温度	1020 °C

10

## 【0010】

図2は本発明に基づく成膜方法を用いて成膜した炭化珪素膜表面のSEM像である。このSEM像から、炭化珪素膜表面が平滑であることが分かった。図3は本発明に基づく成膜方法を用いて成膜した炭化珪素膜表面のSTM像である。炭化珪素膜表面のJISB0601に基づく中心線平均あらさ(Ra)は3.7nmであった。以上のことから、本発明の製造方法による炭化珪素膜には、成長を行ったシリコン基板にOSFがないためOSFにより引き起こされる欠陥が存在しないことがわかった。炭化珪素膜の結晶性を調べるために、X線回折測定を実施した。観測されたピークは、立方晶炭化珪素(200)面によるもののみである。この立方晶炭化珪素(200)面ピークの半値幅は0.225度であった。得られた炭化珪素薄膜の易動度をホール測定法を用いて測定すると、 $180 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{sec})$ であった。

20

## 【0011】

## 【実施例2】

MCZ法で作製した単結晶シリコン基板上への炭化珪素の成膜を実施した。その結果、実施例1で作製した単結晶炭化珪素とほぼ同程度の特性が得られた。

## 【0012】

## 【比較例1】

従来法として、CZ法で作製した単結晶シリコン基板上への炭化珪素の成膜を実施した。成膜条件の詳細は表2と同じである。CZ法で作製したシリコン基板の酸素濃度は $2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ である。

30

図4はCZ基板上へ成膜した炭化珪素膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像である。SEM像から、この方法で成膜した炭化珪素膜表面には明らかに島状のヒロックが存在していることが確認される。

図5はCZ基板上へ成膜した炭化珪素膜表面の走査型トンネル顕微鏡(STM)の像である。STM像から炭化珪素膜表面には島状のヒロックが存在していることが分かり、表面の中心線平均あらさは21.2nmであった。X線回折測定から得られた立方晶炭化珪素(200)面ピークの半値幅は0.327度であった。炭化珪素薄膜の易動度は $5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{sec})$ であった。

40

実施例1と比較例の結果を表3に示す。表3から、本発明により作製した炭化珪素薄膜は従来法で作製した炭化珪素薄膜に対して極めて結晶性、表面モホロジーそして電気的特性に優れていることが分かる。

## 【0013】

## 【表3】

	中心線平均あらさ Ra (nm)	立方晶炭化珪素(200)面 ピークの半値幅(度)	易動度 ( $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{sec})$ )
実施例	3.7	0.225	180
比較例	21.2	0.327	5

## 【0014】

## 【実施例3】

酸素濃度の異なるシリコン基板上への炭化珪素の成膜を実施した。シリコン基板の酸素濃度は、 $4 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$  である。成長させた炭化珪素の膜厚は  $2 \mu\text{m}$  である。図6に、下地シリコン基板の酸素濃度と炭化珪素表面の中心線平均あらさを表わし、図7には基板の酸素濃度と炭化珪素の結晶性の関係を示した。この結果より、酸素濃度が  $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$  以下のシリコンを下地基板として使用することで、結晶性、表面モホロジーの優れた単結晶炭化珪素を成長させることができることが分かった。

10

## 【0015】

## 【実施例4】

本発明により作製した単結晶炭化珪素上への窒化ガリウムの成膜を実施した。成膜は、有機金属気相成長(MOVPE)法によって行った。原料は、窒素源としてジメチルヒドラジンを使用し、ガリウム源としてトリメチルガリウムを使用した。成長温度は、 $650$  とした。成長させた窒化ガリウムの結晶性を調べるために、X線回折測定を実施したところ、立方晶窒化ガリウム(200)面によるピークが観測された。これより、窒化ガリウムを本発明により作製した単結晶炭化珪素上にエピタキシャル成長させることができることがわかった。

20

## 【0016】

## 【実施例5】

本発明で作製した炭化珪素薄膜積層基板を反応性イオンエッチングすることにより、図8に示すようなメサ型構造のヘテロ接合ダイオードを作製した。SiC層5とSi単結晶1の接合部は、 $1 \text{ mm}$  平方とした。オーミック電極として、SiC側にはNi電極6を用い、Si側にはAl電極7を使用した。両者とも金属を蒸着することにより作製した。このようにして作製したヘテロ接合ダイオードのI-V特性を室温で測定した。その結果、I-V特性に整流性が現われ、そのときの降伏電圧は約  $200 \text{ V}$  であった。

30

## 【0017】

## 【比較例2】

従来法で作製した炭化珪素薄膜積層基板を反応性イオンエッチングすることにより、メサ型構造のヘテロ接合ダイオードを作製した。ダイオードの作製条件は、実施例5と同様とした。このようにして作製したヘテロ接合ダイオードのI-V特性を測定したところ降伏電圧は約  $50 \text{ V}$  であった。

実施例5と比較例2の結果より、本発明で作製した炭化珪素薄膜積層基板を使用した半導体素子は、従来法による炭化珪素薄膜を用いた半導体素子に対して電気的特性に優れていることが分かった。

40

## 【0018】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、酸素濃度が  $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$  以下のシリコン基板上へ炭化珪素膜の成膜を行うため、シリコン基板中に存在する酸素不純物に誘発される欠陥を低減させ、結晶性、表面モホロジーそして電気的特性が非常に優れた炭化珪素膜を作製することが可能である。また、この単結晶炭化珪素薄膜を使用した半導体素子は、優れた電気的特性を有する。

さらに、この方法で作製した単結晶炭化珪素は非常に優れた表面モホロジーを有するので

50

、この単結晶炭化珪素を基板とし、異種材料を良好にヘテロエピタキシャル成長させることも可能である。従って、本発明で作製した炭化珪素薄膜および該薄膜積層基板は半導体基板および結晶成長用基板として極めて好適に用いることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による炭化珪素薄膜作製の工程順を示す縦断面図である。

【図 2】本発明による炭化珪素薄膜表面のSEM写真である。

【図 3】本発明による炭化珪素薄膜表面のSTM像である。

【図 4】従来法により作製した炭化珪素薄膜表面のSEM写真である。

【図 5】従来法により作製した炭化珪素薄膜表面のSTM像である。

【図 6】シリコン基板の酸素濃度と中心線平均あらさとの関係を表わす図である。

10

【図 7】シリコン基板の酸素濃度と立方晶炭化珪素(200)面ピークの半値幅との関係を表わす図である。

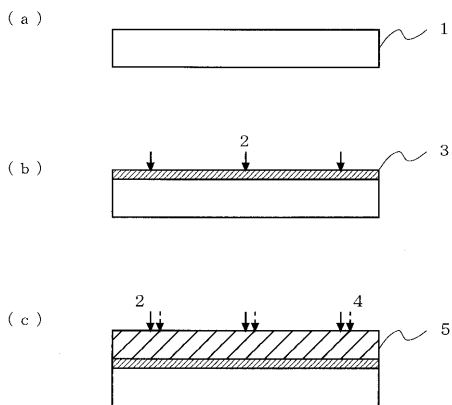
【図 8】メサ型構造のヘテロ接合ダイオードを表わす図である。

【符号の説明】

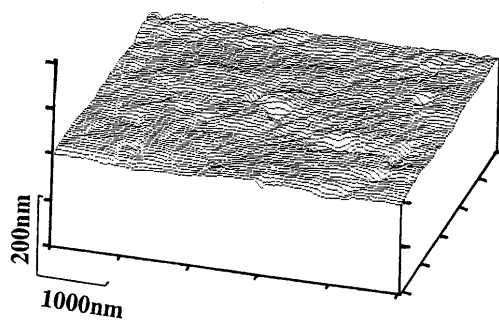
- 1 シリコン基板
- 2 アセチレン
- 3 表面炭化層
- 4 ジクロルシラン
- 5 炭化珪素層
- 6 Ni電極
- 7 Al電極

20

【図 1】



【図 3】



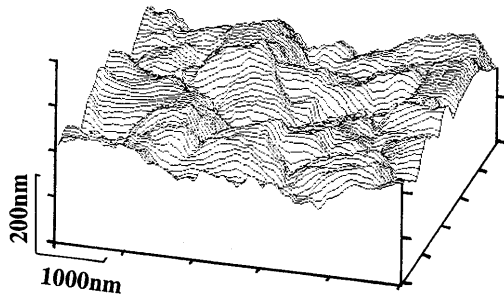
【図 2】



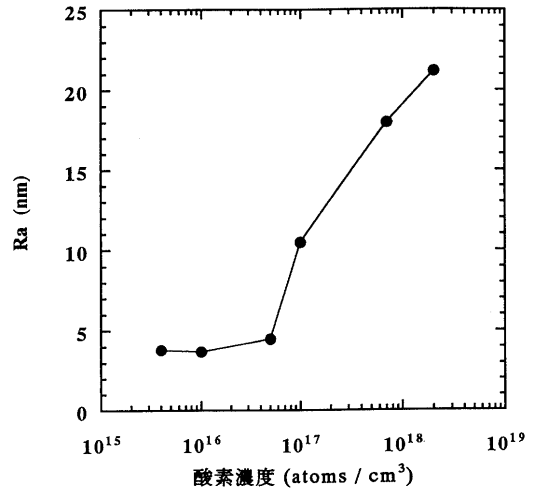
【図 4】



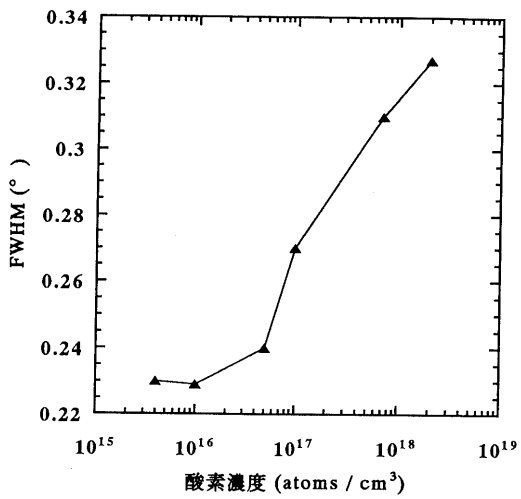
【 図 5 】



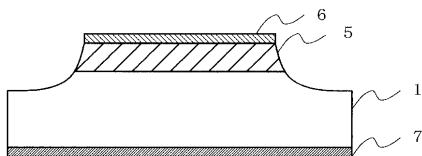
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山口 洋一  
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 横山 敏志

(56)参考文献 特開昭55-130897(JP,A)  
特開平01-286997(JP,A)  
特開平02-262324(JP,A)  
特開平02-267196(JP,A)  
特開平07-291783(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C30B1/00-35/00  
H01L21/205  
H01L29/91  
CAPLUS(STN)