

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5304792号
(P5304792)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 0 B 29/36 (2006.01)

C 3 0 B 29/36

A

C 3 0 B 19/06 (2006.01)

C 3 0 B 19/06

Z

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-526789 (P2010-526789)
 (86) (22) 出願日 平成21年8月28日(2009.8.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/065080
 (87) 国際公開番号 W02010/024390
 (87) 国際公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)
 審査請求日 平成23年2月18日(2011.2.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-221851 (P2008-221851)
 (32) 優先日 平成20年8月29日(2008.8.29)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(出願人による申告)平成19年度 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「エネルギー使用合理化技術戦略的開発、エネルギー使用合理化技術実用化開発、溶液成長による省エネパワーデバイス用高品質SiC単結晶開発」共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000006655
 新日鐵住金株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
 (73) 特許権者 000006013
 三菱電機株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
 (74) 代理人 100081352
 弁理士 広瀬 章一
 (72) 発明者 楠 一彦
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 住友金属工業株式会社内
 (72) 発明者 亀井 一人
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 住友金属工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 SiC単結晶膜の製造方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Si金属およびSi-M合金(MはSi以外の1種類以上の金属)から選ばれた材料の融液を溶媒とするSiC溶液を収容するための坩堝、SiC単結晶基板を保持した昇降可能な結晶保持具、前記坩堝と前記結晶保持具とを収容可能な、内部の真空排気および雰囲気調整が可能なメインチャンバー、ならびに前記メインチャンバー内の少なくとも前記坩堝が配置される領域を加熱するための加熱手段を備えた結晶成長炉内で前記基板上にSiC単結晶をエピタキシャル成長させるSiC単結晶膜の製造方法であって、下記工程を含み：

・前記融液の材料が存在しない状態で、前記メインチャンバー内を排気しながら、前記メインチャンバー内の少なくとも前記坩堝が配置される領域をSiC結晶成長温度以上の温度に加熱して、SiC結晶成長温度における前記メインチャンバー内の真空度を 5×10^{-3} Pa以下とする排気工程；

・前記融液の材料が内部に収容された前記坩堝を前記メインチャンバー内の所定の位置に配置し、該坩堝を前記融液の材料の融点以上に加熱して、前記融液の材料を融解させるとともにその融液中に炭素を溶解させて、前記坩堝内にSiC溶液を形成するSiC溶液形成工程；および

・前記結晶保持具を用いて前記SiC単結晶基板を前記SiC溶液に浸漬させ、前記SiC溶液における少なくとも前記基板の近傍を過冷却による過飽和状態にして、前記基板上にSiC単結晶をエピタキシャル成長させる結晶成長工程；

10

20

かつ前記排気工程から前記結晶成長工程までの間にメインチャンバーの内部が大気に曝されないこと、および

前記結晶成長工程において、S i C単結晶のエピタキシャル成長を開始する前に、少なくとも1種の希ガスからなる、不純物N₂濃度が100 p p b以下のガスを導入することにより、前記メインチャンバー内の雰囲気圧力を6 k P a ~ 1 M P aに調整された不活性ガス雰囲気とすること、
を特徴とする方法。

【請求項2】

前記S i C溶液形成工程を、前記メインチャンバー内に配置されたゲッター材によって、N₂を含む不純物ガス成分を捕獲しながら行う、請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

前記結晶成長炉が、メインチャンバー内の所定の位置に配置された坩堝を包囲するように設けられた断熱材を前記メインチャンバー内に備える請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記S i C単結晶基板が4 H - S i C結晶構造を有するS i C単結晶からなる、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

前記S i C単結晶基板が{0001}面の表面を有し、不可避免的に存在する微傾斜角度が1°以下である、請求項4記載の方法。

【請求項6】

20

S i C単結晶基板上にS i C単結晶をエピタキシャル成長させてS i C単結晶膜を製造することができる結晶成長炉を備えたS i C単結晶膜製造装置であって、前記結晶成長炉が下記を備えることを特徴とするS i C単結晶膜製造装置：

- ・S i金属およびS i - M合金（MはS i以外の1種類以上の金属）のいずれかからなる材料の融液を溶媒とするS i C溶液を収容することができる坩堝、

- ・S i C単結晶基板を保持することができ、かつ前記坩堝内への昇降が可能な結晶保持具、

- ・前記坩堝と前記結晶保持具とを収容可能なメインチャンバー、

- ・前記メインチャンバー内の少なくとも前記坩堝が配置される領域を加熱することができる加熱手段、

30

- ・S i C単結晶をエピタキシャル成長を可能にするためにS i C溶液の少なくとも一部を冷却することができる冷却手段、

- ・前記メインチャンバー内の圧力を 5×10^{-3} P a以下に維持することができる排気手段、

- ・前記メインチャンバー内を、圧力が6 k P a ~ 1 M P aであって、不純物N₂濃度が100 p p b以下に調整された少なくとも1種の希ガスからなる不活性ガス雰囲気に調整することを可能にする気体供給手段、

- ・前記メインチャンバーに隣接して配置された、前記坩堝を収容可能な予備室、

- ・前記予備室と前記メインチャンバーとの間に配置され、前記メインチャンバー内圧力が 10^{-3} P a以下であっても前記予備室内部を大気圧とすることを可能にするゲートバルブ、ならびに

40

- ・前記メインチャンバーと前記予備室との間で前記坩堝を大気に曝すことなく移送することができる移送手段。

【請求項7】

前記メインチャンバーは、該メインチャンバー内に残留するN₂を含む不純物を除去するためのゲッター材が設置可能である、請求項6記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、エピタキシャル成長による炭化珪素単結晶の薄膜（SiC単結晶膜）の製造方法および装置に関する。より詳しくは、本発明は、特に窒素ドナーのドーピング濃度が低減した高純度のSiC単結晶エピタキシャル膜を2インチ以上の径の単結晶基板（例、SiCウエハー）上に安定して成長させることができるSiC単結晶膜の製造方法および製造装置に関する。

【0002】

本発明の方法を活用することにより、結晶欠陥の少ない炭化珪素単結晶エピタキシャルウエハー、および高信頼性・高生産性の炭化珪素（SiC）半導体デバイスといったSiC半導体製品を実現することができる。本発明は、このような製品にも関する。

【背景技術】

【0003】

炭化珪素（SiC）は熱的及び化学的に安定な化合物半導体の1種である。SiCは、シリコン（Si）に比べて、バンドギャップが約3倍、絶縁破壊電圧が約10倍、電子飽和速度が約2倍、熱伝導率が約3倍大きいという、有利な物性上の特徴を有する。このような優れた特性から、SiCは次世代の低損失パワーデバイス材料として注目されている。そのようなデバイスの製造には、SiC単結晶基板の上にデバイス活性層となるSiC膜をエピタキシャル成長により形成した、SiCエピタキシャル膜付きSiC単結晶ウエハーが必要である。実用化のためにはウエハー径が2インチ以上であることが求められる。

【0004】

SiCは結晶多形（ポリタイプ）を呈する物質としても有名である。結晶多形とは、化学量論的には同じ組成でありながら原子の積層様式がc軸方向にのみ異なる多くの結晶構造を取りうる現象である。SiCの代表的な結晶多形としては、6H型（6分子を1周期とする六方晶系）、4H型（4分子を1周期とする六方晶系）、3C型（3分子を1周期とする立方晶系）などがある。パワーデバイス向けには、特に4H-SiCが好ましいと言われている。

【0005】

基板とエピタキシャル膜のいずれにおいても、2種以上の結晶形の混在はデバイスの性能に悪影響を及ぼすので、結晶形が単一で（結晶多形の混在がなく）、かつ結晶欠陥の少ない良質なSiC単結晶が必要となる。

【0006】

従来から知られているSiC単結晶基板を製造するためのSiCバルク単結晶の製造方法には昇華再結晶化法と溶液成長法とがある。また、SiCエピタキシャル膜の成膜方法としては化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition：CVD）法と液相エピタキシャル（Liquid Phase Epitaxy：LPE）法とが知られている。

【0007】

現在市販されているエピタキシャル膜付きSiC単結晶ウエハーは、ほぼ全て、基板部は昇華再結晶化法、エピタキシャル膜部はCVD法（より詳しくは、後述するステップ制御エピタキシー法）によって作製されたものである。即ち、いずれの部分についても気相からの結晶成長方法が採用されている。

【0008】

バルク単結晶の製造方法である昇華再結晶化法では、原料のSiC粉末を2200～2500の高温で昇華させ、低温部に配置したSiC単結晶からなる種結晶上にSiCの単結晶を再結晶化させる。この方法は成長速度が大きい。しかし、成長したSiC単結晶には、種結晶から引き継がれる転位やマイクロバンプ欠陥が多数含まれ、かつ結晶成長中に発生したと考えられる多数の転位が存在する。昇華再結晶化法では種結晶を大幅に上回る品質のSiC単結晶を得ることは極めて困難である。

【0009】

溶液成長法によるSiCバルク単結晶の成長では、溶媒となるSiまたはSi合金の融液中にカーボンを溶解させて、該融液中にSiCが溶解している溶液を調製する。このS

10

20

30

40

50

i C 溶液に S i C 種結晶を浸漬し、少なくとも種結晶近傍の溶液を過冷却状態にすることによって S i C の過飽和状態を作り出し、S i C 単結晶を種結晶上に成長させる。過飽和状態を作り出すためには種結晶近傍の融液温度が他の部分の融液温度より低温になるように温度勾配を設ける、いわゆる温度差法が一般に採用される。液相成長である溶液成長法では、昇華再結晶化法に比べて、成長温度を 500 ~ 1000 程度低くすることができる。

【0010】

エピタキシャル膜の気相成膜方法である C V D 法では、原料ガスであるシラン系ガスと炭化水素系ガスとの混合ガスを熱分解させ、基板上に S i C の薄膜を堆積させる。この方法には、S i C 単結晶膜を成膜する過程で 2 種以上の結晶多形が混在してしまうという欠点があった。この問題を解決するため、表面が c 軸から (1 1 2 - 0) 方向に数度だけ傾斜した基板 (オフ基板) を使用して、ステップフローモード (横方向成長) で基板と同一の結晶多形のエピタキシャル膜を得るステップ制御エピタキシー法が提案された。

【0011】

しかし、オフ基板を用いるステップ制御エピタキシー法では、成膜された S i C エピタキシャル膜に基板の転位が伝播するため、低転位のエピタキシャル膜を得ることは困難である。また、一般に C V D 法で成膜された S i C エピタキシャル膜は、空孔や格子間原子などの格子欠陥を含むことがある。このような膜を用いて半導体デバイスを製作すると、耐圧やリーク電流などの特性が良いデバイスを作製することはできない。

【0012】

液相でエピタキシャル膜を成膜する液相エピタキシャル (L P E) 法は、液相でバルク単結晶を成長させる溶液成長法とほぼ同じ原理で S i C 単結晶膜を基板上に成膜する。即ち、S i または S i 合金の融液を溶媒とする S i C 溶液を用い、S i C を過飽和状態として基板上にエピタキシャル膜を成長させる。C V D 法と異なり、L P E 法は熱力学的平衡に近い状態での結晶成長であるため、結晶欠陥密度の小さい S i C エピタキシャル膜を得ることができる。

【0013】

下記非特許文献 1 には、昇華再結晶化法で作製したオン・アクシス (0 0 0 1) S i C 単結晶基板上に、L P E 法で S i C 単結晶を成長させると、マイクロパイプ欠陥および転位が低減しながら結晶成長が進行することが報告されている。この手法により結晶品質が向上した S i C エピタキシャル膜が成膜可能であることが推測される。

【0014】

しかし、これまで提案されている L P E 法では、S i C エピタキシャル膜の結晶欠陥の低減は可能であるが、パワーデバイスに適した低ドーピング濃度 (具体的には窒素ドナーのドーピング濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下) の S i C エピタキシャル膜を得ることは困難であった。

【0015】

下記非特許文献 2 に記載された L P E 法による S i C エピタキシャル成長では、成長雰囲気ヘリウム、アルゴン、または真空 ($5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) である場合、得られた S i C エピタキシャル膜中の背景不純物としての窒素ドナーのドーピング濃度は、それぞれ約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、または $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。この窒素濃度は、雰囲気中に残留する不純物ガス成分のうちの窒素ガスが S i C 溶液に溶解し、窒素原子が結晶中に n 型のドナー不純物として取り込まれたためと考えられる。上記の背景不純物濃度はパワーデバイス用途のエピタキシャル膜としては高い。また、最も低い窒素ドナーのドーピング濃度が達成された真空下での結晶成長では、融液の蒸発が激しく、安定した結晶成長ができないことも、上記文献に述べられている。

【0016】

下記非特許文献 3 には、 $5 \times 10^{-5} \text{ torr}$ 、すなわち約 $6.67 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 程度の真空下での S i 溶媒を用いた L P E 法による S i C 結晶成長により、ドーピング濃度が $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の S i C 結晶が得られることが記載されている。ここで用いた L P E

10

20

30

40

50

法では、Si 融液を坩堝に収容せず、水冷誘導コイルにより生じた電磁力で隆起させる。この融液にCを溶解させたのち、 $0.5 \sim 1.5 \text{ cm}^2$ の極めて小さいSiC基板片上にSiC結晶を成長させる。真空下での結晶成長になるため、前述した非特許文献2について述べたように、融液の蒸発が懸念される。また、この方法には、大面積SiC基板への結晶成長への実用化が難しいという問題がある。大面積化のためには隆起させる融液量を増やす必要があるが、そのために電源出力の極めて大きな高周波発振器が必要となるからである。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0017】

10

【非特許文献1】Journal of Electronic Materials 27 (1998) p. 292

【非特許文献2】Materials Science Forum 338 (2000) p. 229

【非特許文献3】Journal of Crystal Growth 128 (1993) p. 343

【発明の概要】

【0018】

本発明は、液相エピタキシャル (LPE) 法により、パワーデバイスに適した窒素ドナーのドーピング濃度が低いSiCエピタキシャル膜を、工業的に実用的な2インチ径以上のSiC基板上に安定して形成することができるSiC単結晶膜の製造方法および製造装置を提供する。

【0019】

20

1側面において、本発明は、Si金属およびSi-M合金 (MはSi以外の1種類以上の金属) から選ばれた材料の融液を溶媒とするSiC溶液を収容するための坩堝、SiC単結晶基板を保持した昇降可能な結晶保持具、前記坩堝と前記結晶保持具とを収容可能な、内部の真空排気および雰囲気調整が可能なメインチャンバー、ならびに前記メインチャンバー内の少なくとも前記坩堝が配置される領域を加熱するための加熱手段を有する結晶成長炉内で前記基板上にSiC単結晶をエピタキシャル成長させるSiC単結晶膜の製造方法に関する。

【0020】

本発明の方法は下記工程を含み：

・前記融液の材料が存在しない状態で、前記メインチャンバー内を排気しながら、前記メインチャンバー内の少なくとも前記坩堝が配置される領域をSiC結晶成長温度以上の温度に加熱して、SiC結晶成長温度における前記メインチャンバー内の真空度を $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下とする排気工程；

30

・前記融液の材料が内部に収容された前記坩堝を前記メインチャンバー内の所定の位置に配置し、該坩堝を前記融液の材料の融点以上に加熱して、前記融液の材料を融解させるとともにその融液中に炭素を溶解させて、前記坩堝内にSiC溶液を形成するSiC溶液形成工程；および

・前記結晶保持具を用いて前記SiC単結晶基板を前記SiC溶液に浸漬させ、前記SiC溶液における少なくとも前記基板の近傍を過冷却による過飽和状態にして、前記基板上にSiC単結晶をエピタキシャル成長させる結晶成長工程、

40

かつ前記排気工程から前記結晶成長工程までの間にメインチャンバーの内部が大気に曝されないことを特徴とする。

【0021】

本発明において「不活性ガス」とは、1種または2種以上の希ガス (例、アルゴン、ヘリウム) からなるガスを意味する。また、「SiC結晶成長温度」とは、結晶成長工程におけるSiC結晶基板近傍の融液温度を意味する。

【0022】

SiC溶液形成工程 (以下、単に「溶液形成工程」ともいう) において、坩堝内の融液が未溶解Cを含まないようにするため、炭素 (C) は黒鉛坩堝といった炭素質坩堝からの溶解により融液中に供給することが好ましい。しかし、未溶解Cを含まない融液を形成で

50

きれば、炭素の一部または全部を、他の原料（SiまたはSiとM）と一緒に坩堝内に投入してもよい。あるいは、炭化水素ガスをメインチャンバー内に供給して、融液表面でガスの熱分解により生じた炭素を融液に溶解させてもよい。炭素の融液への供給方法は、複数の方法を併用することも可能である。

【0023】

使用する単結晶基板は、所望の結晶構造および結晶面を持つSiC単結晶からなる基板（ウェハー）である。即ち、本発明ではホモエピタキシャル成長によりSiC単結晶膜を成長させる。

【0024】

パワーデバイス用途の場合、好ましい単結晶基板は4H-SiC結晶構造を有するSiC単結晶からなる基板である。この場合、SiC単結晶基板表面が{0001}面であり、不可避免的に存在する微傾斜角度が1°以下の基板、即ち、オン・アクシス（0001）基板であることが好ましい。それによりステップ制御エピタキシー法に関して述べたオフ基板を使用する場合にみられる、「基板からエピタキシャル膜への基底面転位が伝播しやすい」という欠点が回避される。このオン・アクシス（0001）基板は市販品を使用してもよい。

【0025】

排気工程において、メインチャンバー内は少なくともSiC結晶成長温度まで昇温されながら排気される。その結果、メインチャンバー内に存在する部材からの窒素（N₂）放出はこの工程でほぼ枯渇してしまう。具体的には、排気工程においてメインチャンバー内のSiC結晶成長温度における真空度が 5×10^{-3} Pa以下となるまで排気することにより、メインチャンバー内のN₂濃度は実質的に100 ppb以下に抑えられる。こうすると、その後のSiC溶液形成工程および結晶成長工程においても、メインチャンバー内のN₂濃度は100 ppb以下となる。その結果、結晶成長工程において、窒素ドーピング濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を超えるほどの量で窒素がSiC単結晶膜に取り込まれることが防止される。

【0026】

排気工程における加熱温度は、少なくともSiC結晶成長温度（以下、単に「成長温度」ともいう）とする。この加熱温度が成長温度より低いと、結晶成長時の昇温時に新たに窒素を含む不純物ガスがメインチャンバー内で放出され、このガスが融液に溶解する可能性がある。融液中に溶解した窒素は、SiC結晶に取り込まれてドナーとなるので、低いドーピング濃度の結晶を得ることが困難となる。

【0027】

メインチャンバー内に放出される不純物ガスは、窒素（N₂）の他、酸素（O₂）、CO、CO₂、CH₄、H₂O等から構成される。このような窒素以外の他の不純物成分についても、排気工程において成長温度におけるメインチャンバー内の真空度を 5×10^{-3} Pa以下とすれば、窒素（N₂）同様に、SiC結晶の半導体特性を大きく変えない濃度とすることが可能である。

【0028】

排気工程における加熱温度は、好ましくは成長温度より50℃以上高い温度とし、より好ましくは100℃以上高い温度とする。成長温度より高い温度で加熱しておけば、結晶成長温度への加熱時には放出ガスが枯渇しており、装置内に放出される不純物ガスが実質的に存在しなくなる。

【0029】

遅くとも結晶成長工程においてSiC単結晶のエピタキシャル成長を開始するまでに、少なくとも1種の希ガスからなる、不純物N₂濃度が100 ppb以下の不活性ガスを導入することにより、メインチャンバー内を圧力6 kPa～1 MPaに調整された不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。こうすると、真空中で結晶成長を行う場合に比べて、結晶成長中の融液の蒸発が抑制されて結晶成長が安定化する。また、不活性ガス雰囲気を形成するために導入されたガスに含まれる窒素（N₂）がドーパントとなって、成長したS

10

20

30

40

50

i C単結晶膜中の窒素ドーピング濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を超える濃度になることも防止される。

【0030】

メインチャンバー内の圧力は大気圧より高くすることも可能である。それにより溶媒の蒸発がさらに抑制され、不純物ガスについても著しい問題は生じない。しかし、1 MPa以上の加圧を実現するには装置が大がかりになるため、実用性の観点から、メインチャンバー内の圧力は1 MPaを上限とすることが好ましい。

【0031】

メインチャンバー内の雰囲気は、溶液形成工程の最初または途中から上記の不活性ガス雰囲気としてもよい。いずれにしても、排気工程の後、メインチャンバー内の雰囲気を上述した低窒素濃度の真空または不活性ガス雰囲気とし、雰囲気中の窒素濃度が100 ppbを超えないように保持することが好ましい。従って、排気工程から結晶成長工程が終了するまでの間、メインチャンバー内に大気が入り込まず、かつ坩堝やその内容物が大気と接触しないようにする。

【0032】

メインチャンバー内に導入される不活性ガス中の不純物窒素 (N_2) 濃度が100 ppbを超えると、融液を形成する前に排気工程において昇温時の放出ガスを炉内から排除しておいても、導入ガス中の不純物窒素によって融液が汚染される。その結果、窒素が結晶に取り込まれ、窒素ドーピング濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下の低ドーピング濃度の結晶を得ることが困難となる。使用する不活性ガスが、窒素濃度100 ppb以下となるまで精製作業を受けていれば、他の不純物成分の濃度についてもSiC結晶の半導体特性を大きく変えない程度まで低減されている。

【0033】

溶液形成工程は、メインチャンバー内に配置されたゲッター材によって N_2 を含む不純物ガス成分を捕獲しながら行うことが好ましい。ゲッター材をメインチャンバー内に配置することによって、メインチャンバー内に配置された部材から放出される昇温放出ガスの装置内での残留を特に低いレベルにすることが可能となる。このゲッター材は、後述するように排気工程においても利用できる。

【0034】

メインチャンバーは、その内部の所定の位置に配置された坩堝を囲むように設けられた断熱材を備えることが好ましい。それにより、坩堝の加熱効率が高まる。

本発明は、上記方法により製造されたSiC単結晶膜をSiC単結晶基板上に備えるエピタキシャル膜付きSiC単結晶ウェハーを用いて作製されたSiC半導体デバイスも提供する。

【0035】

別の側面からは、本発明は、SiC単結晶基板上にSiC単結晶をエピタキシャル成長させてSiC単結晶膜を製造することができる結晶成長炉を備えたSiC単結晶膜製造装置に関し、この装置は前記結晶成長炉が下記を備えることを特徴とする：

- ・ Si金属およびSi-M合金 (MはSi以外の1種類以上の金属) のいずれかからなる材料の融液を溶媒とするSiC溶液を収容することができる坩堝、

- ・ SiC単結晶基板を保持することができ、かつ前記坩堝内への昇降が可能な結晶保持具、

- ・ 前記坩堝と前記結晶保持具とを収容可能なメインチャンバー、

- ・ 前記メインチャンバー内の少なくとも前記坩堝が配置される領域を加熱することができる加熱手段、

- ・ SiC単結晶のエピタキシャル成長を可能にするためにSiC溶液の少なくとも一部を冷却することができる冷却手段、

- ・ 前記メインチャンバー内の圧力を $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下に維持することができる排気手段、ならびに

- ・ 前記メインチャンバー内を、圧力が6 kPa ~ 1 MPaであって、不純物 N_2 濃度が

100ppb以下に調整された少なくとも1種の希ガスからなる不活性ガス雰囲気調整することを可能にする気体供給手段。

【0036】

この製造装置は、さらに下記を備えることが好ましい：

- ・前記メインチャンバーに隣接して配置された、前記坩堝を収容可能な予備室、
- ・前記予備室と前記メインチャンバーとの間に配置され、前記メインチャンバー内圧力が 10^{-3} Pa以下であっても前記予備室内部を大気圧とすることを可能にするゲートバルブ、および
- ・前記メインチャンバーと前記予備室との間で前記坩堝を大気に曝すことなく移送することができる移送手段。

10

【0037】

本製造装置のメインチャンバーは、このメインチャンバー内に残留する N_2 を含む不純物を除去するためのゲッター材を設置できるようにすることが好ましい。

本発明によれば、LPE法を用いて、パワーデバイスに適した低ドーピング濃度のSiCエピタキシャル膜を2インチ径以上の大面積SiC基板上に安定して成膜することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明に係る製造装置の構成を示す略式断面図である。

【図2】本発明に従って成膜されたSiCエピタキシャル膜とその基板であるSiC単結晶の転位密度を比較した結果を示す光学顕微鏡写真を、撮影したエピタキシャル膜と基板の模式図と共に示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0039】

本発明者らは、欠陥の少ないSiC単結晶のエピタキシャル成長が可能なLPE法によりパワーデバイスに適した低ドーピング濃度の高純度エピタキシャル膜を2インチ径以上のSiC基板上に安定して成膜する方法について検討を重ねた。

【0040】

その結果、メインチャンバー内で坩堝に入れた原料を加熱して融液を形成する前に、メインチャンバー内を真空排気下で(SiC結晶)成長温度と同等か、それより高い温度に加熱すると、窒素ドナーのドーピング濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下と低いSiCエピタキシャル膜を得ることが可能であることを見出した。

30

【0041】

LPE法によるSiC単結晶の製造において、不純物窒素の混入源としては、(1)融液材料(SiまたはSi合金)内の不純物窒素、(2)カーボン内の不純物窒素、および(3)製造装置内、具体的にはメインチャンバー内の雰囲気に残留する窒素が考えられる。このうち、(1)の融液材料および(2)のカーボンについては、超高純度な半導体用Si原料や超高純度カーボンを使用することにより、実質的に窒素混入を抑制することが可能である。その場合、主な窒素混入源は、(3)の製造装置内の雰囲気に残留する窒素となる。

【0042】

雰囲気に残留する窒素は、SiC溶液形成中に溶媒である融液中に溶解し、結晶成長工程でSiCが固相として晶出する際にSiC結晶に取り込まれる。雰囲気に残留する窒素源としては、メインチャンバー内に導入されたアルゴンやヘリウムのような不活性ガス中に不純物として含まれる窒素と、メインチャンバー内の部材(断熱材を含む)から昇温時に放出されるガス中の窒素とが挙げられる。

40

【0043】

調査の結果、特にメインチャンバー内の断熱材等の部材から昇温時に放出されるガス中の窒素がエピタキシャル膜のドーピング濃度に大きく影響することが明らかとなった。従って、窒素ドナーのドーピング濃度が低いSiC結晶を成長させるには、この放出ガスによる影響を排除する必要がある。メインチャンバーを加熱して排気しても、部材からのガ

50

ス放出はかなりの時間続くが、やがて低減し、枯渇する。従来は、このガス放出が続いている状態で原料を融解していたので、融液に不純物窒素ガスが溶解し、これがさらにSiC結晶へ混入するため、低ドーピング濃度の結晶を得ることができなかった。

【0044】

本発明では、部材からの放出ガスが実質的に枯渇するまでメインチャンバーを排気しながら加熱する。この枯渇は、メインチャンバー内の成長温度における真空度によって判断することができる。こうして放出ガスが枯渇した後に、メインチャンバー内を大気雰囲気曝すことなく、原料を充填した坩堝をメインチャンバー内の所定の位置に設置し、坩堝内の原料を融解する。それにより、部材からの放出ガスの影響を実質的に取り除くことができ、低ドーピング濃度のSiC結晶を基板上に成長させることができる。

10

【0045】

具体的には、融液材料が存在しない状態でメインチャンバー内を排気しながら、メインチャンバー内の少なくとも坩堝が配置される領域を、成長温度（SiC結晶成長温度）以上の温度になるまで昇温し、加熱する。この加熱は、成長温度におけるメインチャンバー内の真空度が 5×10^{-3} Pa以下になるまで続ける（排気工程）。

【0046】

次に、Si金属およびSi-M合金（MはSi以外の1種類以上の金属）から選ばれた材料（融液材料）を収容した坩堝を、メインチャンバー内の所定の位置に配置する。この坩堝を、前記材料の融点以上に加熱して、融液を形成するとともに、その融液に炭素を溶解させて坩堝内にSiC溶液を形成する（SiC溶液形成工程）。

20

【0047】

その後、結晶保持具を用いてSiC単結晶基板をSiC溶液に浸漬させ、SiC溶液における少なくともSiC単結晶基板の近傍を過冷却により過飽和状態として、SiC単結晶基板上にSiC単結晶をエピタキシャル成長させる（結晶成長工程）。

【0048】

排気工程から結晶成長工程までの間、メインチャンバー内部は大気に曝されないようにする。

このような製造方法を採用することで、SiC溶液形成工程および結晶成長工程を行うときのメインチャンバー内の N_2 濃度が100 ppb以下となり、SiC単結晶基板上に窒素ドーピング濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下のSiC単結晶をエピタキシャル成長させることができる。この方法は2インチ径以上のウェハーに容易に適用できる。また、結晶成長を6 kPa以上の不活性ガス雰囲気を実施することにより、融液の著しい蒸発が避けられ、安定した結晶成長が達成される。

30

【0049】

本発明に係る製造方法について以下にさらに詳細に説明する。

まず、融液材料が存在しない状態で、メインチャンバー内を真空排気しながら、メインチャンバー内の少なくとも坩堝が配置される領域を成長温度に等しいか、それより高温に加熱して、成長温度でのメインチャンバー内の真空度が 5×10^{-3} Pa以下となるまで排気する。

【0050】

40

ここで、「坩堝が配置される領域」とは、SiC溶液を形成するために坩堝が所定の位置に配置されたときにその坩堝が占める空間を意味する。坩堝の保温のために坩堝を囲むように断熱材が設置される場合には、断熱材で囲まれた領域が「坩堝が配置される領域」に相当する。

【0051】

この排気工程は、排気中に融液材料が融解するのを防止するため、融液材料が存在しない状態で行う。具体的には、坩堝をメインチャンバーに配置する前に、または融液材料を収容していない空の坩堝をメインチャンバー内の所定の位置に配置した状態で、排気工程を行うことができる。後者の場合、坩堝から放出される不純物ガス量も十分に低下させることができる点で有利である。この場合は、排気工程の後に、坩堝を必要に応じて移動さ

50

せて、融液材料の融解温度より低温まで冷却する。冷却した坩堝に融液材料を充填し、メインチャンバー内の所定位置に配置して、SiC溶液形成工程を行えばよい。

【0052】

排気工程におけるメインチャンバー内の放出ガスの枯渇は、このチャンバーの真空排気系に取り付けた真空計によりチャンバー内の真空度の経時変化を監視することによって判断できる。即ち、成長温度でのメインチャンバー内の真空度が 5×10^{-3} Pa以下となれば、メインチャンバー内の部材（内壁、加熱手段、さらには断熱材や坩堝を含んでいてもよい）からの放出ガスは実質的に枯渇していると考えられる。

【0053】

排気工程における真空排気下での加熱温度は、結晶成長工程における成長温度に等しいか、それより高温とする。好ましくは成長温度より50℃以上、より好ましくは100℃以上高い温度とする。成長温度より高い温度で排気工程を行うことにより、結晶成長温度への加熱時の放出ガスの枯渇が確実となり、装置内に放出される不純物ガス量が少なくなる。

【0054】

この排気工程において、少なくとも窒素ガスを捕獲する能力を有するゲッター材をメインチャンバー内に配置すると、極微量の残留ガスを結晶成長前にさらに除去することが可能となる。ゲッター材としては、窒素と親和力の高い、例えば、Ti、Cr、V、Zrといった金属元素およびそれらの合金等が使用でき、それらは窒素の他に酸素ガス等も捕獲できる。ゲッター材は次のSiC溶液形成工程にも使用できる。即ち、ゲッター材は排気工程とSiC溶液形成工程の一方または両方に使用できる。

【0055】

ゲッター材を排気工程においてメインチャンバー内に配置する場合、適当な配置場所は、ゲッター材がガス捕獲能力を発揮する温度（約500℃）より高温となり、かつゲッター材自体が融解しない温度となるような場所である。そのような場所の例は、例えば加熱手段が高周波コイルであるなら、そのコイルによって直接誘導加熱されない、コイルから離れた場所が挙げられる。坩堝が配置される場所の周囲に断熱材が設置されている場合には、その断熱材の外周領域にゲッター材を配置すればよい。

【0056】

ゲッター材は、排気工程の終了後（放出ガスの枯渇後）、SiC溶液形成工程の前にメインチャンバー内に配置することもできる。この場合には、高周波コイルのような加熱手段により加熱される領域にゲッター材を配置し、溶液形成時の材料融解と同時に、ゲッター材自体をメインチャンバー内で融解させることも可能である。こうするとゲッター材は融解するため、融解しない場合に比べてゲッター材の不純物ガスゲッター能力が格段に向上する。加熱される領域へのゲッター材の配置は、例えば、単結晶基板を昇降させる機構や坩堝を加熱される領域に配置するための機構を利用して、ゲッター材を収容した容器を例えば予備室からメインチャンバー内に移送することにより実施できる。こうすれば、不純物窒素濃度が低下しているメインチャンバー内を大気雰囲気曝すことなく、ゲッター材を配置できる。

【0057】

結晶成長工程におけるSiC単結晶のエピタキシャル成長の開始までに、少なくとも1種の希ガスからなる、不純物N₂濃度が100 ppb以下の不活性ガスを導入することにより、メインチャンバー内を圧力6 kPa～1 MPaに調整された不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。操業のし易さから、圧力は6 kPaから0.15 MPaの範囲がさらに好ましい。メインチャンバー内を不活性ガス雰囲気とする作業は、溶液形成工程において融液材料が融解するより前に行うことがより好ましい。それにより、融液の蒸発を最小限に抑えることができる。ここでは、一例として、排気工程に引き続いてこの不活性ガス導入作業が行われる場合について説明する。

【0058】

使用する不活性ガスは、不純物窒素（N₂）濃度が100 ppb以下、好ましくは10

10

20

30

40

50

ppb以下のものである。窒素濃度が10ppb以下の不活性ガスを導入すると、真空中で結晶成長を行う場合と同程度の、ドーピング濃度が非常に低いSiC単結晶を成長させることができる。

【0059】

このような高純度の不活性ガスは、市販されているガスをガス精製器により精製することにより得られる。ガス中の不純物窒素の定量は、超高精度ガス分析器をガス導入ラインに設置することで実施可能である。

【0060】

排気工程の終了後のメインチャンバー内の不純物窒素(N_2)濃度を質量分析器により直接計測し、100ppb以下になっていることを確認してもよい。その後、不活性ガスを導入したときには、導入側と排出側のガスに含まれる不純物窒素(N_2)濃度に変化がないことを、前記の超高精度ガス分析器で確認すればよい。

10

【0061】

こうして、メインチャンバー内が所定の圧力かつ所定の不純物濃度の不活性ガス雰囲気になったら、メインチャンバーの断熱材に囲まれた領域内の所定位置に、融液材料を収容した坩堝を配置する。

【0062】

続いて、坩堝を融液材料の融点以上に加熱して、該材料を融解させて融液を形成するとともに、その融液に炭素を溶解させて前記坩堝内にSiC溶液を形成する溶液形成工程を行う。

20

【0063】

SiC溶液の溶媒はSi金属またはSi-M合金の融液である。金属Mの種類は、SiC(固相)と熱力学的に平衡状態となる液相(溶液)を形成できれば特に制限されない。適当な金属Mの例としては、Ti、Mn、Cr、Co、V、Feなどが挙げられる。好ましいのはTiおよびMnであり、特にTiが好ましい。好ましい合金元素Mの原子比は、Si-M合金の組成を $Si_{1-x}M_x$ で表して、MがTiの場合 $0.1 \leq x \leq 0.25$ 、MがMnの場合は $0.1 \leq x \leq 0.7$ である。

【0064】

融液への炭素(C)の供給は、(1)坩堝の溶解、(2)外部から供給された固体の溶解、および/または(3)炭化水素ガスの導入により行うことができる。(1)の手法では、超高純度な黒鉛坩堝または少なくとも内表層が超高純度なSiCで被覆された坩堝を使用する。この手法は未溶解のCが融液中に存在せず、未溶解Cへの結晶析出による歩留り低下が避けられる。(2)の手法では、超高純度の炭素または黒鉛を坩堝内の融液材料に添加すればよい。この場合は、供給された炭素が完全に溶解するように融液を十分に加熱することが好ましい。(3)の手法では、メタン、プロパンなどの炭化水素ガスを炉内または融液内に通じて、ガスの熱分解により生じた炭素を融液に溶解させる。いずれか1つまたは2以上の方法を採用できる。

30

【0065】

Cの溶解は、飽和濃度に近いSiC溶液が得られるように行う。その後、結晶保持具に保持されたSiC単結晶基板をSiC溶液に浸漬させる。浸漬速度や浸漬深さは、坩堝の形状やSiC単結晶基板の形状を考慮して適宜設定すればよい。パワーデバイス用のSiCエピタキシャル膜を成膜する場合、{0001}面の表面を有する4H-SiC単結晶からなり、不可避免的に存在する微傾斜角度が 1° 以下のSiC単結晶基板(即ち、オン・アクシス(0001)基板)を使用することが好ましい。

40

【0066】

SiC溶液の所定位置(通常は液面にごく近い位置)にSiC単結晶基板が浸漬されたら、SiC溶液中の少なくともSiC単結晶基板の近傍を、過冷却により過飽和状態として、SiC単結晶基板上にSiC単結晶をエピタキシャル成長させる結晶成長工程を行う。前述のように、この結晶成長工程を開始する前までに、メインチャンバー内の雰囲気を不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。

50

【 0 0 6 7 】

過冷却のための冷却は常法により実施できる。加熱手段の加熱を制御して、坩堝の特定領域の温度を他の領域よりも低下させるようにして冷却を達成してもよい。或いは、単結晶基板近傍を冷媒によって冷却することも可能である。前者の場合には加熱手段に設けた温度調整機構が冷却手段となり、後者の場合には冷媒による冷却機構が冷却手段となる。後者の冷却法の例として、結晶保持具の内部に冷媒を流通させることにより単結晶基板を背面から冷却し、この冷却された基板を通して基板近傍の融液を冷却することができる。

【 0 0 6 8 】

結晶成長の駆動力となる過飽和状態を、上記のような融液中に温度差を設けることによって実現する方法の他、種結晶を浸漬した S i C 溶液全体を徐冷することによって実現する方法も採用できる。

10

【 0 0 6 9 】

本発明に従って、製造装置内を放出ガスが枯渇するまで十分に真空排気した後で、S i C 溶液の形成と S i C 単結晶の成長を行うことにより、S i C 単結晶ウエハー上に低ドーピング濃度の S i C 単結晶膜を安定して製造することができ、S i C のパワーデバイスへの実用化が可能となる。

【 0 0 7 0 】

本発明に係る L P E 法による S i C 単結晶膜の製造に使用できる製造装置の一例を図 1 に模式的に示す。図示の製造装置は、躯体がメインチャンバー 8 から構成される結晶成長炉 1 5 と予備室 1 2 とを有する。メインチャンバー 8 と予備室 1 2 との間にゲートバルブ 1 1 が介在するので、メインチャンバー 8 と予備室 1 2 は互いに独立して内部の雰囲気調整することができる。

20

【 0 0 7 1 】

メインチャンバー 8 の内部には、融液 1 を収容可能な坩堝 2、昇降可能な結晶保持具 3、坩堝 2 を包囲する断熱材 6、および坩堝 2 の加熱手段である高周波コイル 7 が配置されている。

【 0 0 7 2 】

結晶成長時には、結晶保持具 3 を下降させて、その先端に保持された S i C 単結晶基板 4 を坩堝 2 内の融液 1 に浸漬する。融液 1 は、溶媒となる溶融した S i または S i 合金中に C を溶解させて調製された S i C 溶液である。図示のように、坩堝 2 と結晶保持具 3 は、互いに独立して回転させることができる。その場合の坩堝と結晶保持具の回転方向は互いに同方向でも逆方向でもよい。また、回転は、周期的な回転速度の変化および / または回転中断を含んでいてもよい。

30

【 0 0 7 3 】

坩堝 2 は、結晶保持具 3 が貫通する坩堝蓋 5 により閉鎖されている。保温のために坩堝 2 の外周は断熱材 6 で囲われている。断熱材 6 の外周には、坩堝 2 および融液 1 を誘導加熱するために高周波コイル 7 が配置されている。

【 0 0 7 4 】

結晶成長を行うときは、高周波コイル 7 の巻き数や間隔、坩堝 2 との相対的な位置関係を調整することによって、融液に上下方向の温度差を設け、基板を浸漬させる箇所の温度を他に比べて低温にすることができる。こうして、S i C 基板 4 の近傍の S i C 溶液を過冷却により過飽和状態とすることができる。この場合、高周波コイルそのものが、融液 2 の特定部分の冷却手段となる。

40

【 0 0 7 5 】

坩堝 2、断熱材 6、高周波コイル 7 は高温になるので、メインチャンバー 8 の内壁は水冷機構により冷却可能とし、高周波コイル 7 の内部も水冷により冷却する。結晶保持具 3 も、水または気体による冷却機構を組み込んで、S i C 基板 4 を背面（成長界面とは反対側の面）から冷却するようにしてもよい。それにより、基板近傍の融液 1 を冷却することができる。その場合には、この結晶保持具の冷却機構が融液の局所的な冷却手段となる。

【 0 0 7 6 】

50

メインチャンバー 8 は、内部の真空排気および雰囲気調整が可能となるように、気体供給手段に接続されたガス導入口 9 および排気手段に接続されたガス排気口 10 を備える。排気手段は、メインチャンバー 8 内の圧力を $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下、 N_2 濃度を 100 ppb 以下に維持することができる能力を有する。気体供給手段は、メインチャンバー 8 内を、圧力が $6 \text{ kPa} \sim 1 \text{ MPa}$ であって、不純物 N_2 濃度が 100 ppb 以下に調整された少なくとも 1 種の希ガス、例えばアルゴンからなる不活性ガス雰囲気にするように不活性ガスを供給する能力を有する。この気体供給手段は、前述したように、不活性ガス供給源とガス精製器とを備えることができる。また、気体供給ライン内のガス精製器の下流に超高精度ガス分析器を配置して、供給不活性ガス中の不純物濃度、特に窒素 (N_2) 濃度を定量することが好ましい。

10

【0077】

図示していないが、高周波コイル 7 の隙間を通り、断熱材 6 を貫通して、複数のパイロメーター（高温計）を設置し、坩堝 2 の複数の高さ地点での側面温度を測定するようにしてもよい。

【0078】

メインチャンバー 8 とその上部の予備室 12 との間に介在するゲートバルブ 11 により、メインチャンバー 8 の内部の圧力が 10^{-3} Pa 以下であっても予備室 12 の内部を大気圧とすることが可能となる。予備室 12 も、メインチャンバー 8 と同様に内壁が水冷され、メインチャンバー 8 とは独立したガス導入口 13 とガス排気口 14 とを備え、それぞれ気体供給手段および排気手段に接続されている。この予備室 12 とゲートバルブ 11 を利用して、メインチャンバー 8 内を大気雰囲気に曝すことなく、固体の融液材料を収容した坩堝 2 を予備室 12 からゲートバルブ 11 を経てメインチャンバー 8 に移送することができる。その場合、融液材料を収容した坩堝 2 を予備室 12 に配置した後、例えば、まず真空に十分に排気した後、上記と同様の高純度の不活性ガスを予備室 12 に導入して、室内雰囲気を高純度不活性ガス雰囲気にしておくことが好ましい。

20

【0079】

メインチャンバー 8 には、その内部に残留する N_2 を含む不純物を除去するためのゲッター材を設置可能としてもよい。ゲッター材は、排気工程でメインチャンバー 8 内の事前加熱が開始されるときから、メインチャンバー 8 内における断熱材 6 の外周部に配置することができる。それに代えて、または加えて、ゲッター材を予備室 12 に配置し、メインチャンバー内がある程度まで加熱下に真空排気されてから、ゲッター材を予備室 12 からメインチャンバー 8 内の所定の位置に設置することもできる。

30

【0080】

本発明に係る製造装置は、予備室 12 やゲートバルブ 11 が設けられていない構成とすることもできる。この場合は、坩堝 2 および / またはゲッター材は、例えば、メインチャンバー 8 内において、断熱材 6 の外部であり、かつ加熱手段である高周波コイル 7 による熱の影響を受けにくい第 1 の場所と、断熱材 6 内部の所定の第 2 の場所との間で移送可能であればよい。この場合には、メインチャンバー 8 の容量が大きくなる、処理のたびにメインチャンバー 8 を大気開放しなければならない、という不利益がある。従って、上記のように予備室 12 およびゲートバルブ 11 が設けられていることが好ましい。

40

【0081】

断熱材 6 としては、例えば、石炭ピッチ系汎用炭素繊維を基材とする繊維系の黒鉛質成形断熱材を使用することができる。この成形断熱材は、石炭ピッチの紡糸・焼成で得られるピッチ系炭素繊維に炭化率の高い樹脂を含浸させ、成形、硬化、炭化、黒鉛化を経て製造される。この断熱材からのパーティクル等の飛散で融液が汚染されることを防止するため、断熱材は、例えば、黒鉛製の容器あるいは表層が SiC や TaC などの耐熱セラミックスでコーティングされた黒鉛製の容器に収容したものを使用することが好ましい。2 インチ径以上の大きさの結晶成長を行う場合には、高い加熱効率を維持する観点から、断熱材を使用することが好ましい。

【0082】

50

本発明のSiC単結晶膜の液相成長法では、予め真空排気下で、断熱材6を含むメインチャンバー内部の部材を加熱して、放出ガスを装置外に実質的に完全に排出する。放出ガスの挙動は、排気手段に取り付けられた真空計によって真空度の経時変化から判断できる。必要に応じ、質量分析器を用いて不純物濃度を個別に計測することによって判断してもよい。

【0083】

本発明に係るSiC単結晶製造装置の上記以外の部材の素材については、従来からLPE法または溶液成長法によるSiC単結晶の成長用の装置に利用されてきたものと同様でよい。

【実施例】

【0084】

本発明を、実施例を参照しながらより具体的に説明する。実施例は本発明を例示する目的で示すものであり、本発明を制限する意図はない。

以下に述べる実施例1～8では、図1に概要を示したSiC単結晶膜の製造装置を用いて、SiC単結晶基板上へのSiCエピタキシャル成長実験を行った。

【0085】

この製造装置は黒鉛坩堝（内径100mm）2と同材質の坩堝蓋5を備え、黒鉛坩堝2の外周は断熱材6（前述した石炭ピッチ系炭素繊維と炭化率の高い樹脂とから製造された黒鉛質繊維系成形断熱材）により囲まれている。坩堝蓋5と同様に、断熱材6も結晶保持具3が貫通する取り外し可能な蓋を備える。断熱材6の外周には誘導加熱用の高周波コイル7が設けられている。以上の部材を収容しているメインチャンバー8は、壁面内に水冷機構が内蔵されたステンレス鋼製の円筒体である。メインチャンバー8内の雰囲気はガス導入口9と排気口10とを利用して調整可能である。坩堝2はメインチャンバー8と断熱材6を貫通する回転軸により回転可能に支持される。予備室12は、坩堝2を収容できる大きさのステンレス鋼製の円筒体であり、壁面が水冷機構を内蔵している。

【0086】

本実施例で示す成長実験では、黒鉛坩堝2にSi（純度11Nの超高純度Si）を仕込み、高周波誘導加熱により融解した。炭素は黒鉛坩堝の溶解を利用して融液中に溶解させた。溶媒であるSi融液中に十分に炭素が溶解するように、所定の温度で融液の加熱約2時間を続けた。

【0087】

こうして、SiCが飽和濃度付近まで溶解したSiC溶液が融液1内に形成された後、結晶保持具3の先端に保持されたSiC単結晶基板4を融液1の表層付近に浸漬して、所定時間浸漬状態を保持し、温度差法によるSiC単結晶の成長を行った。基板としては、{0001}面の表面を有し、不可避免的に存在する微傾斜角度が1°以下の（即ち、オン・アクシス（0001）の）市販4H-SiC結晶構造の2インチ径SiC単結晶ウェハーを使用した。結晶成長中、坩堝2と結晶保持具3は互いに逆方向に回転させた（回転速度は共に5rpm）。

【0088】

不活性ガスとしては、気体供給ラインに設けた市販のガス精製器を通して精製した、不純物N₂濃度の異なるHeガスを使用した。この不活性ガス中の不純物窒素濃度は、気体供給ライン内でガス精製器の下流に設置した超高精度ガス分析器（KONTROL ANALYTIK社のK4000ガス分析器）により定量した。メインチャンバー内の真空度は、気体排気ラインに設けた市販の電離真空計で測定した。

【0089】

実施例では、坩堝2をメインチャンバー8に配置する前に、断熱材6や高周波コイル7が配置されたメインチャンバー8を真空排気下で加熱する排気工程を異なる条件下で実施した。この排気工程の間、融液材料であるSiを充填した坩堝2は、予備室12内で大気圧の不活性ガス雰囲気（結晶成長時に利用するのと同じ不活性ガス）に保持された。

【0090】

成長実験の終了後、結晶保持具3を上昇させて、SiC単結晶基板を融液1から回収した。坩堝内の融液は室温まで冷却して凝固させた。回収された単結晶基板を、フッ硝酸($\text{HF} + \text{HNO}_3$)で洗浄して、付着している融液の凝固物を除去した。単結晶基板上に新たに成長したSiCエピタキシャル膜は、C-V(キャパシタンスおよび電圧)測定(Four Dimensions, Inc社製装置を使用)によってドナーのドーピング濃度を測定した。測定結果を表1にまとめて示す。表1における判定は、ドーピング濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下を○とし、それより高い場合を×とした。

【0091】

(実施例1)

成長実験前に、メインチャンバー内の断熱材を含む部材を真空排気下で加熱する排気工程を実施した。昇温開始とともに真空度が悪くなったため、メインチャンバー内の真空度が $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 以上になると昇温を停止し、その温度で加熱を保持し、真空度が $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下に回復するのを待った。これを繰り返して、最終的な加熱到達温度を成長温度1700よりも50高い1750とした。温度測定は、結晶保持具の単結晶基板貼付部(黒鉛製)の背面をパイロメーターで測定することにより行った。その後、成長温度1700に加熱温度を下げたところ、1700での真空度は $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であった。加熱を停止し、装置内を冷却したところ、室温での真空度は $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ となった。

【0092】

その後、ゲートバルブを開放し、結晶保持具を利用して、予備室内の超高純度Si材料を充填した坩堝をメインチャンバー内へ入れた。その後、メインチャンバー内を真空排気しながら、再び室内の加熱を開始して、坩堝内の材料を昇温させた。Si融液が形成される直前(約1380)に、メインチャンバー内に窒素不純物量が100ppbのヘリウムを導入し、その圧力を大気圧($1 \times 10^5 \text{ Pa}$)とした。形成されたSi融液を1700に2時間保持して、坩堝からCを溶解させ、SiC溶液を形成した。融液には、高周波コイルと黒鉛坩堝との相対的な位置を調整することによって、融液表面から下方約2cmの深さまで、15/cmの上下方向の温度勾配(上面が低温)を設けた。基板近傍の融液表面付近の温度は1700であるが、表面から約2cmより下側から融液底部までの温度は1730であった。

【0093】

続いて、結晶保持具先端に固定したSiC単結晶基板を、予備室を通して装置内に降下させ、この基板をSi融液(SiC溶液)の表層付近に3時間浸漬して、基板上にSiC単結晶膜をエピタキシャル成長させた。その後、結晶保持具を上昇させて単結晶基板を融液から取り出し、結晶成長を完了させた。

【0094】

(実施例2)

真空排気工程における加熱到達温度を成長温度と同じ1700にした。メインチャンバー内の1700での真空度は $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ であった。それ以外は、実施例1と同様にして単結晶基板上にSiCエピタキシャル膜を成膜した。

【0095】

(実施例3)

真空排気工程における加熱到達温度を、成長温度1700より100高い1800とした。その後、成長温度1700に加熱温度を下げたところ、メインチャンバー内の真空度は $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であった。加熱を停止し装置内を冷却したところ、室温での真空度は、 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ となった。それ以外は実施例1と同様にして単結晶基板上にSiCエピタキシャル膜を成膜した。

【0096】

(実施例4)

ゲートバルブを開放し、予備室内の超高純度Si材料を充填した坩堝をメインチャンバーに入れる前に、不純物ガス成分を捕獲するゲッター材(Ti金属とCr金属とからなる

10

20

30

40

50

）をメインチャンバーの断熱材外周の位置に配置した以外は、実施例 1 と同様にして単結晶基板上に SiC エピタキシャル膜を成膜した。

【0097】

（実施例 5）

Si 融液が形成される直前（約 1380 ）に、アルゴン 0.1 MPa（窒素不純物量 100 ppb）の減圧下とした以外は、実施例 1 と同様にして単結晶基板上に SiC エピタキシャル膜を成膜した。

【0098】

（実施例 6）

Si 融液が形成される直前（約 1380 ）に、ヘリウム 6 kPa（窒素不純物量 100 ppb）の減圧雰囲気とした以外は、実施例 1 と同様にして単結晶基板上に SiC エピタキシャル膜を成膜した。

10

【0099】

（実施例 7）

Si 融液が形成される直前（約 1380 ）に、ヘリウム 1 MPa（窒素不純物量 100 ppb）の減圧雰囲気とした以外は、実施例 1 と同様にして単結晶基板上に SiC エピタキシャル膜を成膜した。

【0100】

（実施例 8）

Si 融液が形成される直前（約 1380 ）に、ヘリウム大気圧（窒素不純物量 10 ppb）とした以外は、実施例 1 と同様にして単結晶基板上に SiC エピタキシャル膜を成膜した。

20

【0101】

（比較例 1）

成長実験前の排気工程（メインチャンバー内の真空排気下での加熱）を行うことなく、超高純度 Si 材料を充填した坩堝を、製造装置内の所定の位置に設置した。メインチャンバー内を 1×10^{-4} Pa 以下まで室温で真空排気した後、装置内をヘリウム（窒素不純物 10 ppb）で置換し、その圧力を大気圧とした。

【0102】

その後、成長温度 1700 まで加熱して Si 融液を形成した後、この温度に 2 時間保持した。融液の温度勾配は実施例 1 と同じであった。続いて、結晶保持具先端に固定した SiC 単結晶基板を、予備室を通してメインチャンバー内に下降させ、Si 融液の表層付近に 3 時間浸漬して、基板上に SiC エピタキシャル膜を成長させた。その後、結晶保持具を上昇させて単結晶基板を融液から分離させ、結晶成長を完了させた。

30

【0103】

（比較例 2）

排気工程における加熱到達温度を、成長温度 1700 より 100 低い 1600 、真空度 1×10^{-4} Pa とした以外は、実施例 1 と同様にして単結晶基板上に SiC エピタキシャル膜を成膜した。

【0104】

（比較例 3）

Si 融液が形成される直前（約 1380 ）に、ヘリウム大気圧（窒素不純物量 1 ppm）で置換した以外は実施例 1 と同様にして、単結晶基板上に SiC エピタキシャル膜を成膜した。

40

【0105】

【表 1】

	真空排気下での部材の事前加熱		成長温度 (°C)	成長雰囲気 ・ 圧力	溶媒の 蒸発状況	導入ガス中 の不純物濃度	結晶評価	
	有・無	加熱温度 (°C)					ドーピング 密度 (cm ⁻³)	判定
実施例 1	有	1750	1700	He、0.1Mpa	ほぼなし	100ppb	7×10^{15}	○
実施例 2	有	1700	1700	He、0.1Mpa	ほぼなし	100ppb	1×10^{16}	○
実施例 3	有	1800	1700	He、0.1Mpa	ほぼなし	100ppb	4×10^{15}	○
実施例 4	有	1750	1700	He、0.1Mpa	ほぼなし	100ppb	5×10^{15}	○
実施例 5	有	1750	1700	Ar、0.1Mpa	ほぼなし	100ppb	7×10^{15}	○
実施例 6	有	1750	1700	He、6kPa	若干あり	100ppb	6×10^{15}	○
実施例 7	有	1750	1700	He、1Mpa	なし	100ppb	9×10^{15}	○
実施例 8	有	1750	1700	He、0.1Mpa	ほぼなし	10ppb	5×10^{15}	○
比較例 1	無	—	1700	He、0.1Mpa	ほぼなし	100ppb	1×10^{18}	×
比較例 2	有	1600	1700	He、0.1Mpa	ほぼなし	100ppb	8×10^{16}	×
比較例 3	有	1750	1700	He、0.1Mpa	ほぼなし	1ppm	4×10^{16}	×

【0106】

3時間の成長での厚みは、いずれの例でも約30 μmであった。

実施例1～3および比較例1～2からわかるように、本発明に従って、結晶成長を行う前に排気工程を行ってメインチャンバー内を十分に真空にした後で、大気雰囲気曝すことなくメインチャンバー内に融液材料を收容した坩堝を配置し、SiC溶液の形成と結晶成長を行うことで、残留窒素(N₂)の融液への溶解が抑制され、低ドーピング濃度のS

10

20

30

40

50

i C 結晶が得られる。

【0107】

実施例4からわかるように、融液材料を充填した坩堝をメインチャンバー内に配置する前に、ゲッター材をメインチャンバー内に配置してから、融液材料を加熱して融解させると、成膜されたSiC単結晶膜のドーピング濃度がさらに低下する。

【0108】

実施例5から、不活性ガス雰囲気希ガス種には依存せずに本発明の効果が得られることが分かる。実施例6、7から蒸発等の不具合が生じることなく本発明の効果が得られるガス圧力範囲が分かる。また、実施例1、8、比較例3からわかるように、導入不活性ガスの不純物濃度を低減させると、ドーピング濃度がさらに低いSiC結晶膜が得られる。

10

【0109】

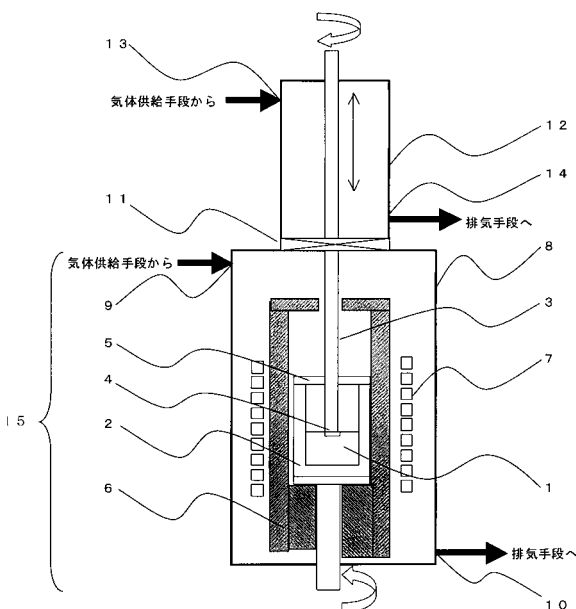
実施例1で作製したエピタキシャル膜中の転位密度を、基板と比較するために溶融KOHエッチングを行った結果を、図2に光学顕微鏡写真で示す。比較のために、結晶は斜めに研磨し、エピタキシャル膜、基板の結晶それぞれを傾斜面に露出させた。溶融KOHエッチングでは、結晶内に存在する転位が選択的にエッチングされ可視化することができる。

【0110】

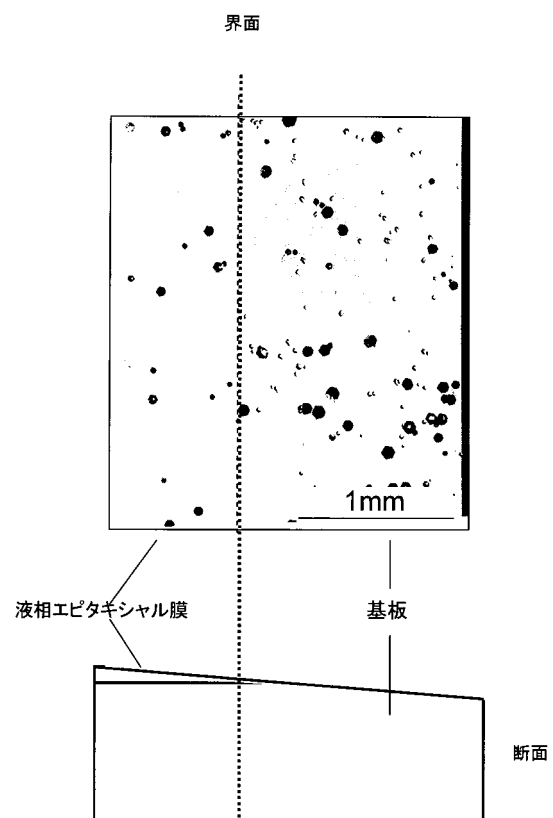
図2から、本発明に基づいて作製したエピタキシャル膜は、基板に比べて転位密度が低減しており、品質が向上していることが確かめられた。このように本発明によると、従来はLPE法で得ることが困難であった、パワーデバイスに適した低窒素ドーピング濃度の高品質なエピタキシャル膜を、2インチ径以上のSiC基板上に安定して成膜することが可能となる。

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 矢代 将斉
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
- (72)発明者 服部 亮
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内

審査官 田中 則充

- (56)参考文献 特開2008-100890(JP,A)
Vladimir Dmitriev et al., Growth of SiC and SiC-AlN solid solution by container-free liquid phase epitaxy, Journal of Crystal Growth, 1993年, Vol.128, pp.343-348

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B1/00-35/00
Science Direct
JSTPlus(JDreamIII)