



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118043505 A

(43) 申请公布日 2024.05.14

(21) 申请号 202280066172.1

(22) 申请日 2022.09.26

(30) 优先权数据

2021-160608 2021.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/035724 2022.09.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054264 JA 2023.04.06

(71) 申请人 中央硝子株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 梅崎智典 熊谷和人

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C30B 29/36 (2006.01)

C30B 19/12 (2006.01)

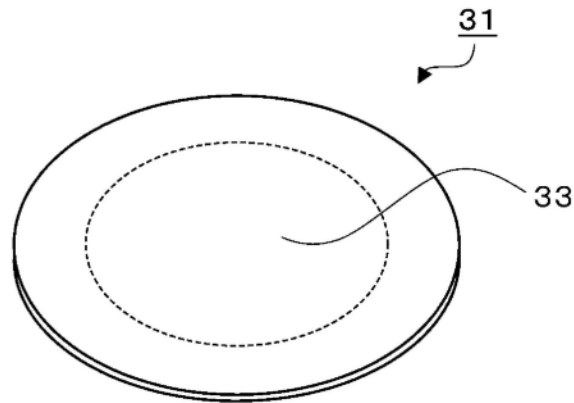
权利要求书1页 说明书14页 附图6页

(54) 发明名称

碳化硅单晶晶圆和碳化硅单晶锭

(57) 摘要

本发明的碳化硅单晶晶圆以 1.0×10^{16} atoms/cm³ 以下的浓度包含硼, 在表面存在有碳化硅单晶晶圆 (31) 的晶面内的取向差为 50arcsec 以下的区域。前述区域的面积为碳化硅单晶晶圆的表面的面积的四分之一以上。



1. 一种碳化硅单晶晶圆,其中,
在所述碳化硅单晶晶圆内以 1.0×10^{16} atoms/cm³以下的浓度包含硼,
在所述碳化硅单晶晶圆的表面存在有所述碳化硅单晶晶圆的晶面内的取向差为50arcsec以下的区域,
所述区域包含所述表面的中心,
所述区域的面积为所述表面的面积的四分之一以上。
2. 根据权利要求1所述的碳化硅单晶晶圆,其中,所述区域的基底面位错密度为100个/cm²以下。
3. 根据权利要求2所述的碳化硅单晶晶圆,其中,所述区域为圆形,所述区域的中心与所述表面的中心重叠。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的碳化硅单晶晶圆,其中,所述碳化硅单晶晶圆的电阻率为60mΩ cm以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的碳化硅单晶晶圆,其中,所述碳化硅单晶晶圆的直径为100mm以上。
6. 一种碳化硅单晶锭,其为大致圆柱状或大致多棱柱状的碳化硅单晶锭,
在相对于晶体生长方向垂直切出的晶圆内以 1.0×10^{16} atoms/cm³以下的浓度包含硼,
在所述晶圆的表面存在有所述晶圆的晶面内的取向差为50arcsec以下的区域,
所述区域包含所述表面的中心,
所述区域的面积为所述表面的面积的四分之一以上。
7. 根据权利要求6所述的碳化硅单晶锭,其中,所述碳化硅单晶锭的晶体生长方向的长度为10mm以上。

碳化硅单晶晶圆和碳化硅单晶锭

技术领域

[0001] 本发明涉及碳化硅单晶晶圆和碳化硅单晶锭。

背景技术

[0002] 专利文献1至7中公开了相关的技术。

[0003] 专利文献1公开了以溶液生长法得到的碳化硅单晶。而且,专利文献1公开了碳化硅单晶的基底面位错密度等。

[0004] 专利文献2公开了以升华重结晶法得到的碳化硅单晶。而且,专利文献2公开了碳化硅单晶的基底面位错密度、载体浓度等。

[0005] 专利文献3公开了以溶液生长法得到的碳化硅单晶。而且,专利文献3公开了碳化硅单晶的硼浓度、氮浓度等。

[0006] 专利文献4公开了以升华重结晶法得到的碳化硅单晶。而且,专利文献4公开了碳化硅单晶的硼浓度、氮浓度、铝浓度、电阻率等。

[0007] 专利文献5公开了以升华重结晶法得到的碳化硅单晶。而且,专利文献5公开了碳化硅单晶的硼浓度、氮浓度、铝浓度、电阻率等。

[0008] 专利文献6公开了以升华重结晶法得到的碳化硅单晶。而且,专利文献6公开了碳化硅单晶的氮浓度、铝浓度、电阻率、层叠缺陷密度等。

[0009] 专利文献7公开了以溶液生长法得到的碳化硅单晶。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:国际公开第2017/047536

[0013] 专利文献2:日本特开2016-164120号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2016-88794号公报

[0015] 专利文献4:日本特表2011-506253号公报

[0016] 专利文献5:日本特开2009-167047号公报

[0017] 专利文献6:日本特开2015-30640号公报

[0018] 专利文献7:日本特开2018-111639号公报

发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 本发明的课题在于,实现专利文献1至7中未公开的高品质的碳化硅单晶。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 根据本发明,提供一种碳化硅单晶晶圆,其中,

[0023] 在前述碳化硅单晶晶圆内以 1.0×10^{16} atoms/cm³以下的浓度包含硼,

[0024] 在前述碳化硅单晶晶圆的表面存在有前述碳化硅单晶晶圆的晶面内的取向差为50arcsec以下的区域,

- [0025] 前述区域包含前述表面的中心，
- [0026] 前述区域的面积为前述表面的面积的四分之一以上。
- [0027] 另外，根据本发明，提供一种碳化硅单晶锭，
- [0028] 其为大致圆柱状或大致多棱柱状的碳化硅单晶锭，
- [0029] 在相对于晶体生长方向垂直切出的晶圆内以 1.0×10^{16} atoms/cm³以下的浓度包含硼，
- [0030] 在前述晶圆的表面存在有前述晶圆的晶面内的取向差为50arcsec以下的区域，
- [0031] 前述区域包含前述表面的中心，
- [0032] 前述区域的面积为前述表面的面积的四分之一以上。
- [0033] 发明的效果
- [0034] 根据本发明，实现新的高品质的碳化硅单晶。

附图说明

- [0035] 图1为本实施方式的碳化硅单晶晶圆31的图。
- [0036] 图2的(a)为本实施方式的碳化硅单晶锭21的图，图2的(b)为A-A'截面图。
- [0037] 图3的(a)为本实施方式的碳化硅单晶锭22的图，图3的(b)为D-D'截面图。
- [0038] 图4为示出本实施方式的晶体生长装置1的概要的图。
- [0039] 图5为示出利用了晶体生长装置1的晶体生长的样子的图。
- [0040] 图6为具有偏离角的晶种9的截面的示意图。
- [0041] 图7为用于说明弯液面的角度 θ 的图。

具体实施方式

[0042] 以下，利用附图对本发明的实施方式进行说明。需要说明的是，全部附图中，对同样的构成要素标注同样的符号，适宜省略说明。

[0043] 另外，本说明书中，“~”只要没有特别明确表示，就表示包含上限值和下限值。

[0044] 另外，本说明书中，(000-1)面等的表述中的“-1”将原本在数字上标注横线来表述的情况表述为“-1”。4H-SiC或6H-SiC是指，具有4H或6H的晶体多型的碳化硅晶体。H表示六方晶，数字表示层叠方向的一个周期中所含的、正四面体结构层的数量。

[0045] <碳化硅单晶晶圆>

[0046] 接着，对本实施方式的碳化硅单晶晶圆进行说明。图1中示出本实施方式的碳化硅单晶晶圆31的一例。图中示出了面形状为圆形的碳化硅单晶晶圆31。需要说明的是，也可以形成多边形形状(六边形形状等)的碳化硅单晶晶圆31代替圆形。优选碳化硅单晶晶圆31的直径为100mm以上、厚度为50 μ m以上且500 μ m以下。

[0047] 碳化硅单晶晶圆31优选以表面位于自4H-SiC或6H-SiC的(0001)面成为 ± 5 度以下的方式由锭切出而得到者，碳化硅单晶晶圆31的表面可以具有自碳化硅单晶的(0001)面倾斜0.5度以上且5度以下的偏离角。需要说明的是，碳化硅单晶晶圆31可以具有被称为定向平板的平面部分、被称为切口的槽。

[0048] 碳化硅单晶晶圆31具备以下的特征1和2。另外，碳化硅单晶晶圆31优选具备以下的特征3和4。

[0049] (特征1) 在碳化硅单晶晶圆31内以 1.0×10^{16} atoms/cm³以下的浓度包含硼。硼作为不可避免的杂质而被包含。

[0050] 特征1在于,充分减少作为不可避免的杂质的硼的浓度至 1.0×10^{16} atoms/cm³以下。另外,特征1在于,充分缩小作为不可避免的杂质的硼的浓度范围(能混入至碳化硅单晶晶圆31内的浓度的范围)至大于0且为 1.0×10^{16} atoms/cm³以下。优选设为大于0且为 1.0×10^{15} atoms/cm³以下。

[0051] 作为不特意加入的不可避免的杂质的硼的浓度越高,碳化硅单晶晶圆31的特性(例如结晶性、电特性)有自特意者大幅偏离的可能性。另外,不可避免的杂质混入的情况下,有时必须考虑其混入来设计制品的各种特性。而且,无法预测该杂质的浓度的情况下,而且即使可以预测但能取的浓度范围也宽的情况下,制品的设计变困难。对于具备特征1的碳化硅单晶晶圆31,作为不特意加入的不可避免的杂质的硼的浓度范围窄至 1.0×10^{16} atoms/cm³以下。因此,考虑了硼的浓度的商品设计变得较容易。

[0052] 另外,如后述,测定面内的多个点的硼浓度时,任意测定点中,硼浓度均为 1.0×10^{16} atoms/cm³以下、且面内的硼浓度的波动也小,因此认为,得到的碳化硅单晶晶圆31的面内的结晶性、电特性的均匀性良好。

[0053] 硼的浓度是用二次离子质谱法(SIMS)测定碳化硅单晶晶圆31的中心1点而得到的值。本实施方式中的硼浓度使用的是,用二次离子质谱装置(IMS 6f、CAMECA公司)、以动态SIMS模式测得的值。

[0054] 另外,关于硼浓度的波动,基于碳化硅单晶晶圆31的中心1点(以下,“中心点”)和距离中心50mm的周边的4点(以下,“周边点”)的测定结果进行评价。这些5点的硼浓度以与上述中心1点的测定方法同样的方法进行测定。而且,本说明书中,中心点与4个周边点各自的4对中,用“(周边点的硼浓度-中心点的硼浓度)/中心点的硼浓度”的式子算出评价值,将4对的评价值的平均值为-0.3以上且3.0以下时,更优选4对的评价值全部为-0.3以上且3.0以下时,记作波动小。

[0055] (特征2) 在碳化硅单晶晶圆31的表面存在有碳化硅单晶晶圆31的晶面内的取向差为50arcsec以下的区域。以下,将该区域称为“中央区域33”。如图1所示,中央区域33是指包含碳化硅单晶晶圆31的表面的中心在内的未被分割的区域。优选中央区域33的中心与碳化硅单晶晶圆31的表面的中心重叠,进一步优选中央区域33的形状与碳化硅单晶晶圆31的表面的形状相同或相似。而且,中央区域33的面积为碳化硅单晶晶圆31的表面的面积的四分之一以上。另外,中央区域33优选可以设为表面的面积的三分之一以上。

[0056] 特征2在于,具备充分减少晶面内的取向差至50arcsec以下的中央区域33,该中央区域33宽至表面的面积的四分之一以上,且包含表面的中心。该中央区域33的晶体内的应变被抑制,结晶性优异。优选可以设为40arcsec以下。

[0057] 取向差是碳化硅单晶晶圆31的中心1点与晶圆外周部4点(0度、90度、180度、270度。分别为自中心距离晶圆半径的80%的地点。)总计5点的各自处的使用了X线衍射法的取向差的测定结果的平均值。本实施方式中,使用X线衍射装置(RIGAKU制、smartlab)进行测定。

[0058] (特征3) 碳化硅单晶晶圆31的电阻率为60mΩ cm以下。特征3在于,电阻率为60mΩ cm以下,则导电性优异。优选可以设为50mΩ cm以下,进一步优选可以设为30mΩ cm以下。

[0059] 电阻率是碳化硅单晶晶圆31的中心1点与晶圆外周部4点(0度、90度、180度、270度。分别为自中心距离晶圆半径的80%的地点)总计5点的各自处的测定结果的平均值。测定法是基于涡电流法的非接触测定。本实施方式中,使用NAPSON公司的EC-80P进行测定。

[0060] (特征4) 前述区域(中央区域33)的基底面位错密度为100个/cm²以下。特征4在于,充分减少基底面位错密度至100个/cm²以下,结晶性得以改善。优选基底面位错密度可以设为80个/cm²以下、更优选基底面位错密度可以设为50个/cm²以下。

[0061] 本说明书中的基底面位错是指,以使用了KOH的蚀坑法能观测到的位错,该基底面位错密度使用的是,以使用了KOH的蚀坑法测得的值。具体而言,在大气气氛下,使对Si面侧经CMP研磨的碳化硅单晶晶圆31浸渍在加热至520℃的KOH熔体内30分钟。取出后,将碳化硅单晶晶圆31用超纯水清洗,供于测定。

[0062] 具备特征1和2的碳化硅单晶晶圆31是作为不可避免的杂质的硼的浓度低、其浓度范围窄、通过减少面内的取向差而结晶性优异的晶圆。另外,如以下的比较例所示,硼浓度如果超过 1.0×10^{16} atoms/cm³,则可见随着硼浓度变高而晶面内的取向差变高的倾向。详细的机制不清楚,但推测:通过使硼浓度为 1.0×10^{16} atoms/cm³以下,从而变得容易减少晶面内的取向差。

[0063] 另外,除具备特征1和2之外还具备特征3和/或4的碳化硅单晶晶圆31是兼顾了导电性与结晶性的晶圆。上述导电性由碳化硅单晶晶圆31内所含的导电性杂质所带来。上述导电性杂质中有施主型导电性杂质(以下,也有时记作“施主型”)和受体型导电性杂质(以下,也有时记作“受体型”),由施主型与受体型之差可算出的载体浓度越高,越能够降低电阻率。然而,特别是已知有施主型的导电性杂质的浓度越高,结晶性越有降低的倾向。

[0064] 本发明的适合的实施方式更优选可以为如下n型的碳化硅单晶晶圆31:其具有施主型导电性杂质和受体型导电性杂质,且施主型多于受体型。该实施方式中,即使n型载体浓度为 1×10^{19} atoms/cm³以上且 10×10^{19} atoms/cm³以下的范围,也可以减少基底面位错。另外,优选施主型导电性杂质的浓度可以设为 1×10^{18} atoms/cm³以上且 1×10^{21} atoms/cm³以下,更优选可以设为 5×10^{18} atoms/cm³以上且 2×10^{20} atoms/cm³以下。

[0065] 作为上述施主型的导电性杂质,例如熟知有氮、磷,更优选可以设为氮。另外,作为受体型的导电性杂质,熟知有属于元素周期表的13族的元素,本发明发现通过减少硼浓度,从而得到前述那样的适合的特性,因此,作为该实施方式的受体型的导电性杂质,优选设为除硼之外的属于元素周期表的13族的元素。更优选可以设为铝、镓、铟。需要说明的是,导电性杂质的浓度可以用与硼浓度同样的方法进行测定。

[0066] <碳化硅单晶锭>

[0067] 接着,对本实施方式的碳化硅单晶锭进行说明。本实施方式的碳化硅单晶锭可以形成大致圆柱状或大致多棱柱状。另外,可以将2个平面设为上表面、下表面,将与上表面和下表面相接的面设为侧面。需要说明的是,上表面与下表面设为与后述的A-A'切断面、D-D'切断面平行的面。

[0068] 图2中示出大致圆柱状的碳化硅单晶锭21。图2的(a)为立体图、图2的(b)为图2的(a)中的A-A'切断面处的截面图。另外,可以将图2的(b)的B-B'的长度设为碳化硅单晶锭21的直径、和可以将以图2的(b)的C-C'为直径的区域作为碳化硅单晶锭21的中央区域23。图3中示出大致多棱柱状的碳化硅单晶锭22。图3的(a)为立体图、图3的(b)为图3的(a)中的D-

D'切断面处的截面图。另外,图3为大致多棱柱状,但可以将通过图3的(a)中的D-D'切断面的中心的最大长度设为直径,例如可以将图3的(b)的E-E'的长度设为碳化硅单晶锭22的直径。另外,可以将以图3的(b)的F-F'为直径的区域作为碳化硅单晶锭22的中央区域23。

[0069] 本实施方式的碳化硅单晶锭的晶体生长方向的长度优选10mm以上、更优选15mm以上。另外,碳化硅单晶锭的上表面的直径与下表面的直径的差值优选小,差值可以设为0mm以上且0.5mm以下。

[0070] 可以将从本实施方式的碳化硅单晶锭21、22相对于晶体生长方向(c轴方向)垂直切出的晶圆作为上述碳化硅单晶晶圆31。即,从本实施方式的碳化硅单晶锭21、22切出的晶圆具备上述优异的各特征。

[0071] 另外,对于作为碳化硅单晶锭21、22内的区域的中央区域23,通过作为晶圆被切出,从而可以成为前述碳化硅单晶晶圆31的中央区域33。进而,优选碳化硅单晶锭21、22在与c轴方向垂直切出的面中,可以具备前述特征1和2、进一步可以具备特征3和/或4。需要说明的是,关于特征1~4,由于与前述记载重复,因此,此处省略其说明。

[0072] <制造方法>

[0073] 接着,对上述碳化硅单晶晶圆31和碳化硅单晶锭21、22的制造方法的一例(以下,有时称为“本实施方式的制造方法”)进行说明。需要说明的是,本实施方式的碳化硅单晶晶圆31和碳化硅单晶锭21、22不限于由此处所示的制造方法制造而成者。

[0074] 图4为示出本实施方式的制造方法中利用的晶体生长装置1的概要的图。晶体生长装置1具有:坩埚3、提拉轴7、以及加热器4a、4b(以后,也有时一并记作加热器4)。晶体生长装置1具有能配置坩埚3、提拉轴7等的内部空间(以下,也有时记作“炉”),该内部空间可以形成密闭状态。另外,加热器4可以配置于该内部空间,也可以从该内部空间的外部进行加热。进而,晶体生长装置1也可以具有:能向该内部空间供给各种气体的供给口(未作图示);能从该内部空间内排出的排气口(未作图示);能测量该内部空间内的压力的压力计等。

[0075] 本实施方式的制造方法中,边使碳化硅的晶种9从上方与包含硅和碳的原料溶液5接触边使晶体生长,从而制造碳化硅单晶。

[0076] 本实施方式的制造方法中,在使晶体生长的工序(以下,称为“晶体生长工序”)之前,执行将晶体生长工序中使用的构件进行加热的加热工序。通过该加热工序,可以减少构件中的硼。结果,可以减少由该构件不特意混入硼的不良情况。另外,也可以在卤素气体气氛中将构件加热。如此,可以将构件中的硼作为卤化硼挥发。加热的构件是含有硼的构件,例如可以举出坩埚3、提拉轴7、固定晶种用的夹具(未作图示)等,此外只要有使用的夹具也可以进行加热,不限于于这些。本说明书中,卤素气体包含:由 Cl_2 、 F_2 等单一的卤素形成的气体、 ClF_3 、 IF_5 、 IF_3 等卤素间气体、和 HCl 等含有卤素的气体。

[0077] 对于加热条件,在卤素气体气氛中进行加热的情况下,优选的是在 1600°C 以上且 2000°C 以下、1~20小时、使卤素气体的压力设为5~100kPa。温度更优选可以设为 1700°C 以上且 2000°C 以下,进一步优选可以设为 1800°C 以上且 2000°C 以下。另外,气氛中不存在卤素气体的情况下,优选在 2300°C 以上且 2350°C 以下、10~50小时、使装置内的压力设为1~100kPa。需要说明的是,以下的温度是指被加热物的温度,例如温度为 1600°C 的情况下,以被加热物的温度成为 1600°C 的方式进行加热。另外,被加热物的温度能用辐射温度计进行测定。

[0078] 加热工序只要在晶体生长工序之前进行即可,对其时机没有特别限定。例如获得成为加热处理的对象的构件后,在首次使用该构件执行晶体生长工序之前,执行将该构件进行加热的加热工序至少1次。此外,每次执行晶体生长工序时,可以在即将进行其之前每次进行加热工序。此外,也可以在1天的开始、1周的开始、或1个月的开始等规定的时机下,进行加热工序。

[0079] 前述加热工序时的“装置内的压力”通过以炉内的压力成为前述的范围内的方式供给气体、排出气体从而可以进行调整。另外,“卤素气体的压力”是指仅供给卤素气体时炉内的压力,向装置内供给卤素气体与任意的稀释气体的情况下,是指炉内的卤素气体的分压。出于调整前述压力的目的,供给气体后可以形成密闭状态,也可以在进行气体的供给与排出的同时边保持规定的压力边进行流通。供给的气体可以举出He气体、Ar气体等非活性气体、卤素气体等。另外,只要为压力低等反应性低的条件即可,也可以使用H₂气体。使用卤素气体的情况下,容易抑制对与气体的接触构件的损坏、反应性,因此,优选使用Cl₂、HCl。

[0080] 在卤素气体气氛中进行加热的情况下,为了抑制由卤素气体带来的对晶种的影响,也可以另行进行操作。例如可以在未设置晶种9的状态下进行加热工序,然后暂时降温至能作业的温度,在提拉轴7上设置晶种9后,进入下一个工序。或者,也可以设置能将晶种9与炉内的气氛隔离的隔离构件、保护材料,进行加热工序后,将前述隔离构件、保护材料去除,进入下一个工序。后者的操作的情况下,只要能进行作业即可,也可以不特意地降温。

[0081] 在加热工序与晶体生长工序之间也可以具备将炉内脱气的脱气工序。脱气方法可以为公知的方法,没有特别限定,从效率良好地去除炉内的气氛的方面出发,优选真空脱气。

[0082] 接着,对晶体生长装置1的详细情况和晶体生长工序的一例进行说明。对于图4所示的晶体生长装置1,在坩埚3的内部具有包含硅和碳的原料溶液5,提拉轴7以长轴为旋转轴,能使安装于前端的晶种9旋转。另外,形成如原料溶液5朝向晶种9从下方向上方流动那样的上升流6。坩埚3与提拉轴7的中心可以未必一致,但优选一致,更优选坩埚3的中心、坩埚3的旋转轴、提拉轴7的中心、和提拉轴7的旋转轴完全一致。

[0083] 作为坩埚3,优选能向原料溶液5供给碳的石墨制的石墨坩埚,但除坩埚以外之外,只要能向原料溶液5中添加碳源(例如烃气体、含有碳的粉体、液体等)即可,可以使用石墨坩埚以外的坩埚。为了使原料溶液5的组成均匀,优选使坩埚3旋转,更优选使坩埚3的中心为旋转轴。坩埚3的转速优选5~30rpm、更优选5~20rpm。通过设为上述的范围内从而可以有效地进行晶体生长而不对装置造成过度的负担。另外,边沿正向与逆向周期性地使旋转方向反转,边使坩埚3旋转。

[0084] 原料溶液5由设置于坩埚3的周围的加热器4a、4b等加热,以保持熔融状态。加热器4a、4b可以为感应加热式也可以为电阻加热式。坩埚3内的温度优选为1700~2100℃。需要说明的是,坩埚内的温度可以通过用非接触式温度计(CHINO制、IR-CZH7型)测定原料溶液5表面或者其附近来得到。

[0085] 作为原料溶液5的硅源,可以使用金属硅、硅合金、硅化合物等。另外,作为原料溶液的碳源,可以使用石墨、玻璃碳、碳化硅等固体的碳源、甲烷、乙烷、丙烷、乙炔等烃气体等。

[0086] 原料溶液5只要为碳化硅的晶体生长中使用的包含硅和碳的溶液就没有特别限

定,优选使用在加入了添加元素的Si溶剂中溶解有碳的溶液。作为用作原料溶液的硅源的硅合金或硅化合物,可以使用硅与选自Ti、Cr、Sc、Ni、Al、Co、Mn、Mg、Ge、As、P、N、O、Dy、Y、Nb、Nd、Fe中的至少一种添加元素的合金或化合物。特别是在碳溶解度大、蒸气压小、化学上稳定的方面,优选使用包含20~60摩尔%的Cr的Si-Cr合金系作为溶剂。另外,在碳化硅单晶内添加前述导电性杂质的情况下,优选向原料溶液5内供给包含期望的元素的材料。

[0087] 优选使稀有气体等非活性气体在晶体生长工序时的晶体生长装置1内流通,形成非活性气氛。压力没有特别限定,可以设为大气压(约100kPa)左右。另外,供给成为碳源的气体的情况下,可以加入 CH_4 等烃系的气体形成混合气体气氛。另外,向生长的碳化硅单晶内供给导电性杂质的情况下,可以加入成为导电性杂质的供给源的气体形成混合气体气氛。

[0088] 图4的原料溶液5在坩埚3的中央部、坩埚3内形成从下方向上方的上升流6,与晶种9的中心部接触。如果形成上升流6,则可以使生长界面中的原料溶液5的浓度稳定化,故优选。另外,上升流的速度优选在自生长界面向下方向距离1cm的位置为0.5cm/s以上且5cm/s以下。上升流6的形成方法没有特别限定,考虑了如下方法:调整侧面的加热器4a与底面的加热器4b的功率的方法;在坩埚3内设置能控制流动的突起部、板部的方法;或通过由来自于外部的磁场线圈带来的电磁场产生的洛伦兹力而形成上升流的方法。例如,如果提高底面的加热器4b的功率,则产生从加热器4b朝向上方那样的对流,形成上升流6。

[0089] 对于提拉轴7,原料溶液5与晶种9接触后,使晶种9对于原料溶液5相对地缓慢地向上方提拉,使碳化硅单晶11生长。此时,可以使提拉轴7向上方移动,也可以使坩埚3向下方移动,但为了使对温度分布的影响较小,优选使提拉轴7向上方移动。

[0090] 通过使晶种9对于原料溶液5的液面相对地缓慢地向上方提拉,从而在晶种9与原料溶液5的液面之间,从原料溶液5的液面向晶种9方向可以形成凸形状的弯液面。推测:通过形成弯液面,从而晶种9周围的原料溶液5的温度降低,碳过饱和度增大,生长速度提高。另外,通过调整弯液面的形状,从而可以增加晶种9的向侧面方向的生长速度,因此,可以将作为生长晶体的碳化硅单晶11的直径扩大成大于晶种9的直径。

[0091] 碳化硅单晶11的直径可以与晶种9的直径为同等程度,但如图5所示,碳化硅单晶11可以以直径变得大于晶种9的方式进行晶体生长。作为将生长晶体的直径扩大成比晶种9的直径还大的方法,可以举出如前述形成弯液面的方法。

[0092] 扩大生长晶体的直径时的弯液面的角度 θ 优选设为35度以上。更优选可以设为60度以上、进一步优选可以设为65度以上。另外,未形成弯液面时的 θ 为90度,因此,上限没有特别限定,可以设为低于90度,更优选可以设为85度以下。

[0093] 另外,可以扩大直至期望的直径后,维持规定的直径不变地进行晶体生长。此时可以形成弯液面也可以不形成弯液面,但形成的情况下,前述角度 θ 可以设为10度以上。另外,对于上限,只要生长晶体的直径不扩大即可,例如可以设为低于35度、更优选可以设为30度以下。

[0094] 本说明书中,如图7(A)所示,将前述弯液面的角度 θ 设为从侧面观察晶种时的、通过点 α 的液面 l_0 的垂直线与液面1所夹的角。

[0095] α :晶种的端部与原料溶液的液面(以下,也有时记作“液面”)的接触点

[0096] l_0 :未形成弯液面时的液面

[0097] 1:形成弯液面时的液面

[0098] 需要说明的是,未形成弯液面时,如图7(B)所示,将前述垂直线与液面 l_0 所夹的角度设为 θ (=90度)。另外,生长晶体在晶种表面形成后,将点 α 作为生长晶体的端部与液面的接触点。

[0099] 晶种9可以使用以4H-SiC和6H-SiC为代表的晶体多型体。图6为晶种9的表面的示意图。晶种9具有相对于(000-1)面倾斜超过0度且5度以下并切断的表面,将晶种9的表面与(000-1)面之间的角度称为偏离角。优选可以设为0.1度以上且5度以下,进一步优选可以设为0.5度以上且5度以下。另外,为了形成期望的碳化硅单晶,可以形成具有在(000-1)面切断的表面而不设置上述偏离角的晶种9。另外,阶流(Step Flow)方向是指,阶梯进展的方向。例如,如果朝向[11-20]方向形成偏离角,则阶流方向为[11-20]方向。关于偏离角,可以将作为专利文献的国际公开第2014/034080号的图20作为参考。

[0100] 晶种9的厚度没有特别限定,通常可以设为0.1mm以上。本实施方式中,晶种9的厚度较厚时,有得到的碳化硅单晶11的缺陷密度减少的倾向,因此,晶种9的厚度优选0.3mm以上、更优选1mm以上、进一步优选3mm以上。需要说明的是,晶种9过度厚的情况下,晶种9变得过度昂贵,因此,通常晶种9的厚度优选设为10mm以下。

[0101] 至少与晶种9的晶体生长面接触的原料溶液5需要成为过饱和状态。作为得到作为溶质的碳的过饱和状态的方法,可以进行如下方法:使晶种9浸渍于碳成为饱和浓度的原料溶液5后,进行过冷却,从而使碳浓度形成过饱和状态的冷却法;使晶种9浸渍于具有温度梯度的原料溶液5中,在低温部进行晶体生长的温度差法等。

[0102] 利用温度差法的情况下,控制加热器4的加热,或者通过晶种9进行冷却等,由此,仅使晶种9的附近形成过饱和状态,在可以维持晶种9与原料溶液5的液面接触的状态那样的位置边旋转边提拉,从而可以使碳化硅的晶体在晶种9的晶体生长面析出。另外,如前述,此时形成弯液面,从而可以扩大生长晶体的直径。

[0103] 利用冷却法的情况下,原料溶液5的整体成为过饱和,因此,在使晶种9浸渍于原料溶液5的内部的状态下,使提拉轴7旋转,从而也可以进行晶体生长。

[0104] 晶种9可以保持固定不变,但优选在与原料溶液5的表面平行的面内进行旋转。使晶种9旋转的情况下,转速优选20~300rpm、更优选20~150rpm。通过使转速为上述范围内,从而可以效率良好地进行晶体生长而不对装置造成过度的负担。

[0105] 另外,晶种9的旋转优选为周期性地重复正旋转和逆旋转的旋转,其周期为30秒~5分钟左右。周期性地切换旋转方向,从而可以控制进行晶体生长时的晶种的生长表面的原料溶液5的流动。

[0106] 对于图6所示的作为偏离基板的晶种9,如前述以相对于(000-1)面具有规定的偏离角的方式切出。前述晶种9优选将以具有偏离角的面作为晶体生长面与原料溶液5接触的方式安装于提拉轴7。

[0107] 另外,晶体生长工序中,晶体生长界面P1的温度 T_1 与自晶体生长界面P1的距离为5mm的地点P2的溶液的温度 T_2 满足 $T_2 > T_1$ 、且P1与P2之间的温度梯度大于0K/cm且为40K/cm以下。通过在这样的条件下缓慢地进行晶体生长,从而可以减少由热带来的晶体应变。需要说明的是,该温度梯度是根据热流体仿真而算出的值。温度梯度的下限值优选可以设为2K/cm以上,更优选可以设为4K/cm以上。另外,温度梯度的上限值优选可以设为30K/cm以下,更

优选可以设为20K/cm以下。

[0108] 碳化硅单晶11通过从提拉轴7切离,根据需要对其周围用研磨等进行加工,从而成为图2(a)、图3(a)所示的碳化硅单晶锭21、22。碳化硅单晶锭21、22的晶体生长方向与碳化硅单晶锭21、22的长轴方向一致。另外,碳化硅单晶锭21、22可以与晶种9切离。

[0109] 然后,将如此制造的碳化硅单晶锭21、22切断,从而制造碳化硅单晶晶圆31。该碳化硅单晶晶圆31可以作为裸晶圆使用,或者可以作为外延生长用的晶种用晶圆而供给。

[0110] 实施例

[0111] <样品的制造方法>

[0112] [实施例1]

[0113] 首先,作为上述加热工序,对于如图4所示的晶体生长装置1的坩埚3和提拉轴7,炉内的卤素气体(此处使用HCl)的压力设为10kPa,在1800℃以上且2000℃以下进行卤素气体气氛中的加热处理20小时。

[0114] 之后,暂时降温至室温左右后,将晶体生长装置1内的卤素气体去除,将直径150mm、厚度500μm的圆板状的4H-SiC晶种固定在碳制的提拉轴7的下端。晶种9的与溶液接触的生长面为C面,从[0001]方向向[11-20]方向偏移1度。

[0115] 接着,将晶体生长装置1内用气氛气体(He+0.1vol%N₂)置换,使装置内的压力为100kPa。然后,将加热器4加热,使坩埚3内的Si-Cr粉末(含有受体型的元素0.4mol%)形成硅熔体,进一步保持硅熔体,从而准备溶解有碳的Si-C溶液。

[0116] 接着,使晶种9与Si-C溶液表面接触,使碳化硅晶体从晶种9下端生长。此时,将溶液表面的温度设为1950℃,生长中设为溶液的流动相对于生长界面形成上升流那样的条件。对于溶液流动,通过对磁场线圈的通电而形成的磁场使洛伦兹力向溶液侧作用,根据其条件控制形成期望的上升流。

[0117] 之后,使提拉轴7旋转,边使晶种9以最大30rpm旋转,边根据晶体生长速度适宜调整提拉轴7的提拉速度,持续培育直至晶体长度超过20mm为止。该晶体培育持续时,将提拉轴7的转速控制为最大100rpm、生长界面附近的温度控制为1950℃±20℃。另外,以晶体生长界面P1的温度T1与自晶体生长界面P1的距离为5mm的地点P2的溶液的温度T2满足T2>T1、且P1与P2之间的温度梯度成为18K/cm的方式进行控制。前述生长界面的温度、温度梯度通过控制加热坩埚的加热器的功率平衡来实现。之后,将得到的碳化硅单晶从提拉轴切离。

[0118] 对于切离后的碳化硅单晶的中央部,用钢丝锯,以相对于(0001)面为4度的偏离角切割成厚度500μm,之后对其Si面侧进行镜面研磨,从而得到碳化硅单晶晶圆。

[0119] 变更实施例1的样品的制造方法的一部分,制成实施例2至4、和比较例1至6的样品。以下,仅示出由实施例1变更的方面。

[0120] [实施例2]

[0121] -加热工序-

[0122] 时间:10小时

[0123] -使晶体生长的工序-

[0124] 温度梯度:12K/cm

[0125] 受体元素:0.5mol%、N₂:0.1vol%

[0126] [实施例3]

- [0127] -加热工序-
- [0128] 时间:3小时
- [0129] -使晶体生长的工序-
- [0130] 温度梯度:7K/cm
- [0131] 受体元素:0.5mol%、N₂:0.15vol%
- [0132] [实施例4]
- [0133] -加热工序-
- [0134] 温度:2300℃以上且2350℃以下
- [0135] 时间:10小时
- [0136] 卤素气体的压力:0kPa(Ar气体的分压10kPa) -使晶体生长的工序-
- [0137] 温度梯度:10K/cm
- [0138] 受体元素:0.4mol%、N₂:0.15vol%
- [0139] [比较例1]
- [0140] -加热工序-
- [0141] 无
- [0142] -使晶体生长的工序-
- [0143] 温度梯度:10K/cm
- [0144] 受体元素:0.5mol%、N₂:0.15vol%
- [0145] [比较例2]
- [0146] -加热工序-
- [0147] 无
- [0148] -使晶体生长的工序-
- [0149] 温度梯度:15K/cm
- [0150] 受体元素:0.8mol%、N₂:0.15vol%
- [0151] [比较例3]
- [0152] -加热工序-
- [0153] 无
- [0154] -使晶体生长的工序-
- [0155] 温度梯度:13K/cm
- [0156] 受体元素:0.7mol%、N₂:0.15vol%
- [0157] [比较例4]
- [0158] -加热工序-
- [0159] 无
- [0160] -使晶体生长的工序-
- [0161] 温度梯度:7K/cm
- [0162] 受体元素:0.7mol%、N₂:0.15vol%
- [0163] [比较例5]
- [0164] -加热工序-
- [0165] 时间:10小时

[0166] -使晶体生长的工序-

[0167] 温度梯度:50K/cm

[0168] 受体元素:0.7mol%、N₂:0.15vol%

[0169] [比较例6]

[0170] -加热工序-

[0171] 温度:1900℃以上且2100℃以下

[0172] 时间:10小时

[0173] -使晶体生长的工序-

[0174] 温度梯度:70K/cm

[0175] 受体元素:0.7mol%、N₂:0.15vol%

[0176] <样品的评价>

[0177] 对得到的样品的各种特性进行评价。

[0178] [硼浓度、导电性杂质浓度]

[0179] 用二次离子质谱法(SIMS)测定碳化硅单晶晶圆的中心1点。另外,由得到的施主型导电性杂质的浓度(以下,也有时记作“施主浓度”)与受体型的导电性杂质的浓度(以下,也有时记作“受体浓度”)之差,算出n型载体浓度。

[0180] 另外,对于实施例1~4,对于碳化硅单晶晶圆31的中心1点(中心点)和距离中心50mm的周边的4点(周边点),以与上述中心1点的测定方法同样的方法测定硼浓度。其结果,得到的5点的硼浓度均为 1.0×10^{16} atoms/cm³以下。另外,中心点与4个周边点各自的4对中,用“(周边点的硼浓度-中心点的硼浓度)/中心点的硼浓度”的式子算出评价值。结果,4对的评价值全部成为-0.3以上且3.0以下的范围内。

[0181] [基底面位错密度]

[0182] 以上述的使用了KOH的蚀坑法进行测定。具体而言,在大气气氛下,使对Si面侧经CMP研磨的碳化硅单晶晶圆浸渍在加热至520℃的KOH熔体内30分钟。取出后,将碳化硅单晶晶圆用超纯水清洗,供于测定。将距离碳化硅单晶晶圆的中心10cm以内的区域作为观察对象。观察如下进行:使用光学显微镜(奥林巴斯制、BX53),将观察时的视野设为1cm见方的区域,使相机扫描对观察区域全部进行评价。

[0183] [晶面内的取向差]

[0184] 以上述方法,测定碳化硅单晶晶圆的中心1点与晶圆外周部4点(0度、90度、180度、270度。分别为自中心距离晶圆半径的80%的地点。)的总计5点的各自处的取向差。然后,算出5点的取向差的平均值。

[0185] [电阻率]

[0186] 以上述方法,测定碳化硅单晶晶圆的中心1点与晶圆外周部4点(0度、90度、180度、270度。分别为自中心距离晶圆半径的80%的地点。)的总计5点的各自处的电阻率。然后,算出5点的电阻率的平均值。

[0187] 表1中示出评价结果。表中,除上述特性之外还示出自(0001)面的偏离角、施主浓度、受体浓度、n型载体浓度、温度梯度。

[0188] [表1]

[0189]

	硼浓度 $\times 10^{16}$ atoms/cm ³	基底面位错密度 个/cm ⁻²	晶面内的取向差 arcsec	电阻率 m Ω cm	n型载体浓度 $\times 10^{19}$ atoms/cm ³	施主浓度 $\times 10^{19}$ atoms/cm ³	受体浓度 $\times 10^{19}$ atoms/cm ³	温度梯度 [K/cm]
实施例1	0.03	16	28	19	4.8	5.8	1	18
实施例2	0.1	15	25	21	5	6.2	1.2	12
实施例3	0.3	19	20	20	6.2	7.5	1.3	7
实施例4	0.9	25	23	24	6.2	7.3	1.1	10
比较例1	2	110	69	75	4.8	7.7	2.9	10
比较例2	5	350	75	150	2.9	7.9	5	15
比较例3	20	780	108	750	3.7	7.7	4	13
比较例4	50	1500	120	1500	4.1	7.6	3.5	7
比较例5	0.1	2500	135	200	3.9	7.7	3.5	50
比较例6	0.05	1900	130	190	3.5	8.1	4.2	70

[0190] 以上,可知,实施例1至4是具备上述特征1至4、作为不可避免的杂质的硼的浓度低、由于基底面位错的减少和取向差的减少而结晶性优异、且导电性优异的碳化硅单晶晶圆。另一方面,以不同于实施例1至4的方法制造的比较例1至6不具备上述特征1或2中的至

少1者、且不具备特征1至4中的至少1者。需要说明的是,如上述,此处示出的实施例中,使用HCl作为炉内的卤素气体,但发明人确认了,使用其他卤素气体的情况下也得到同样的结果。

[0191] 上述实施方式的一部分或全部也可以如下述附记那样记载,但不限于以下。

[0192] 1.一种碳化硅单晶晶圆,其中,

[0193] 在前述碳化硅单晶晶圆内以 1.0×10^{16} atoms/cm³以下的浓度包含硼,

[0194] 在前述碳化硅单晶晶圆的表面存在有前述碳化硅单晶晶圆的晶面内的取向差为50arcsec以下的区域,

[0195] 前述区域包含前述表面的中心,

[0196] 前述区域的面积为前述表面的面积的四分之一以上。

[0197] 2.根据1所述的碳化硅单晶晶圆,其中,前述区域的基底面位错密度为100个/cm²以下。

[0198] 3.根据2所述的碳化硅单晶晶圆,其中,前述区域为圆形,前述区域的中心与前述表面的中心重叠。

[0199] 4.根据1~3中任一项所述的碳化硅单晶晶圆,其中,前述碳化硅单晶晶圆的电阻率为60mΩ cm以下。

[0200] 5.根据1~4中任一项所述的碳化硅单晶晶圆,其中,前述碳化硅单晶晶圆的直径为100mm以上。

[0201] 6.一种碳化硅单晶锭,其为大致圆柱状或大致多棱柱状的碳化硅单晶锭,

[0202] 在相对于晶体生长方向垂直切出的晶圆内以 1.0×10^{16} atoms/cm³以下的浓度包含硼,

[0203] 在前述晶圆的表面存在有前述晶圆的晶面内的取向差为50arcsec以下的区域,

[0204] 前述区域包含前述表面的中心,

[0205] 前述区域的面积为前述表面的面积的四分之一以上。

[0206] 7.根据6所述的碳化硅单晶锭,其中,前述碳化硅单晶锭的晶体生长方向的长度为10mm以上。

[0207] 本申请要求基于2021年9月30日申请的日本申请特愿2021-160608号的优先权,将其公开的全部引入至此。

[0208] 附图标记说明

[0209] 1晶体生长装置

[0210] 3坩埚

[0211] 4加热器

[0212] 5原料溶液

[0213] 6上升流

[0214] 7提拉轴

[0215] 9晶种

[0216] 11碳化硅单晶

[0217] 13阶流方向

[0218] 21碳化硅单晶锭

- [0219] 22碳化硅单晶锭
- [0220] 23中央区域
- [0221] 31碳化硅单晶晶圆
- [0222] 33中央区域。

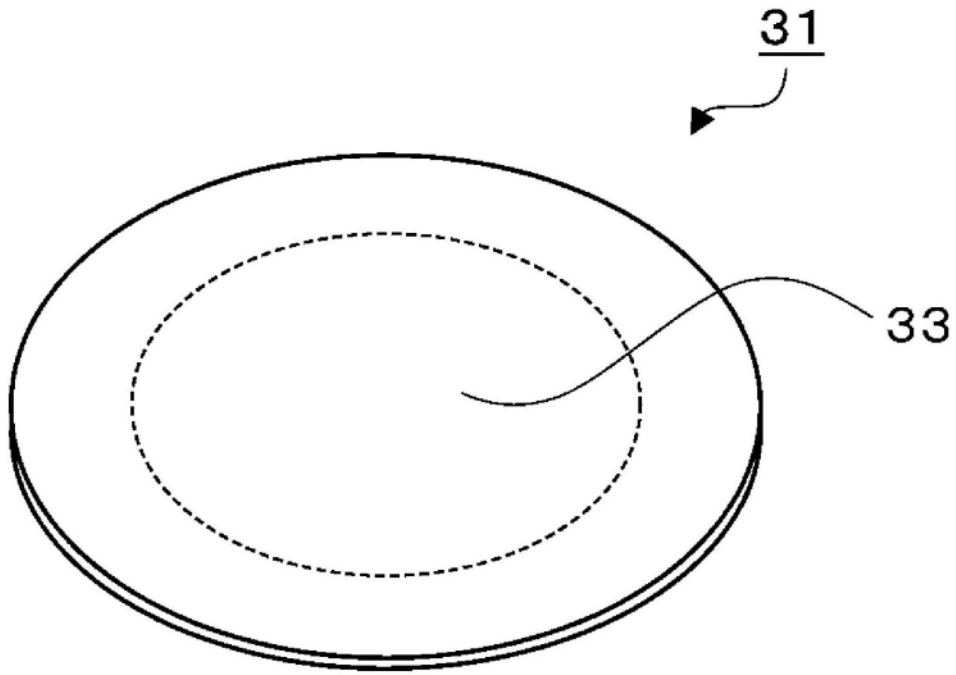


图1

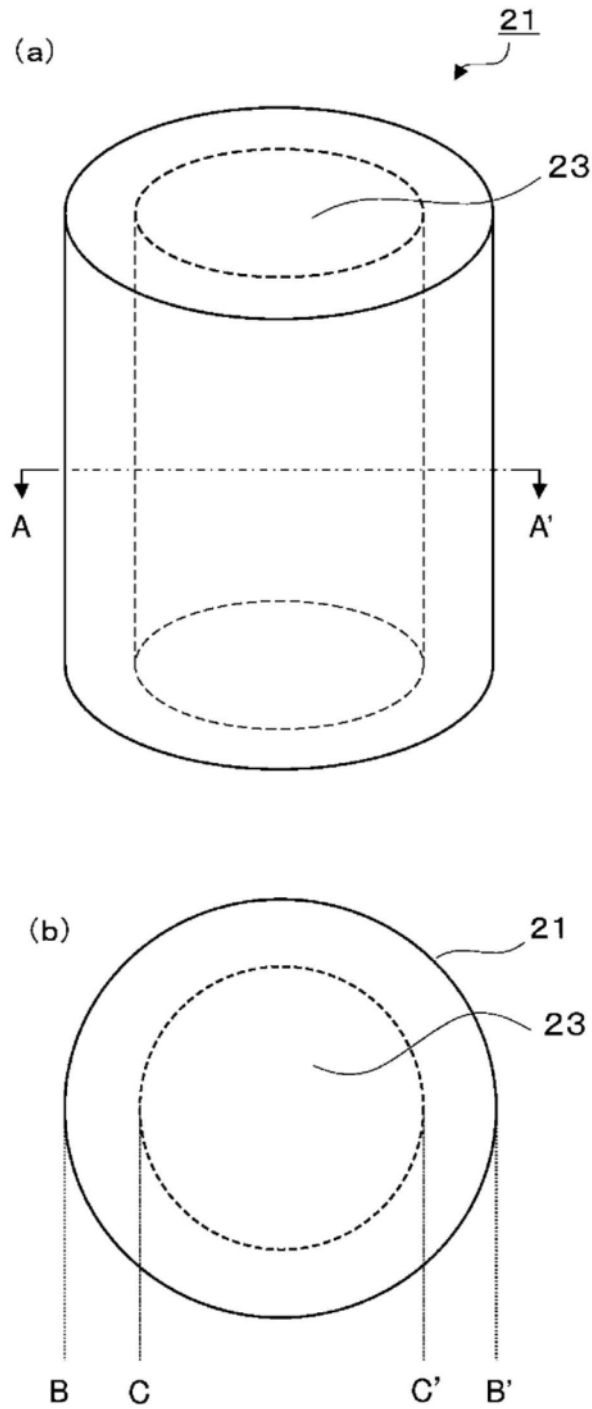


图2

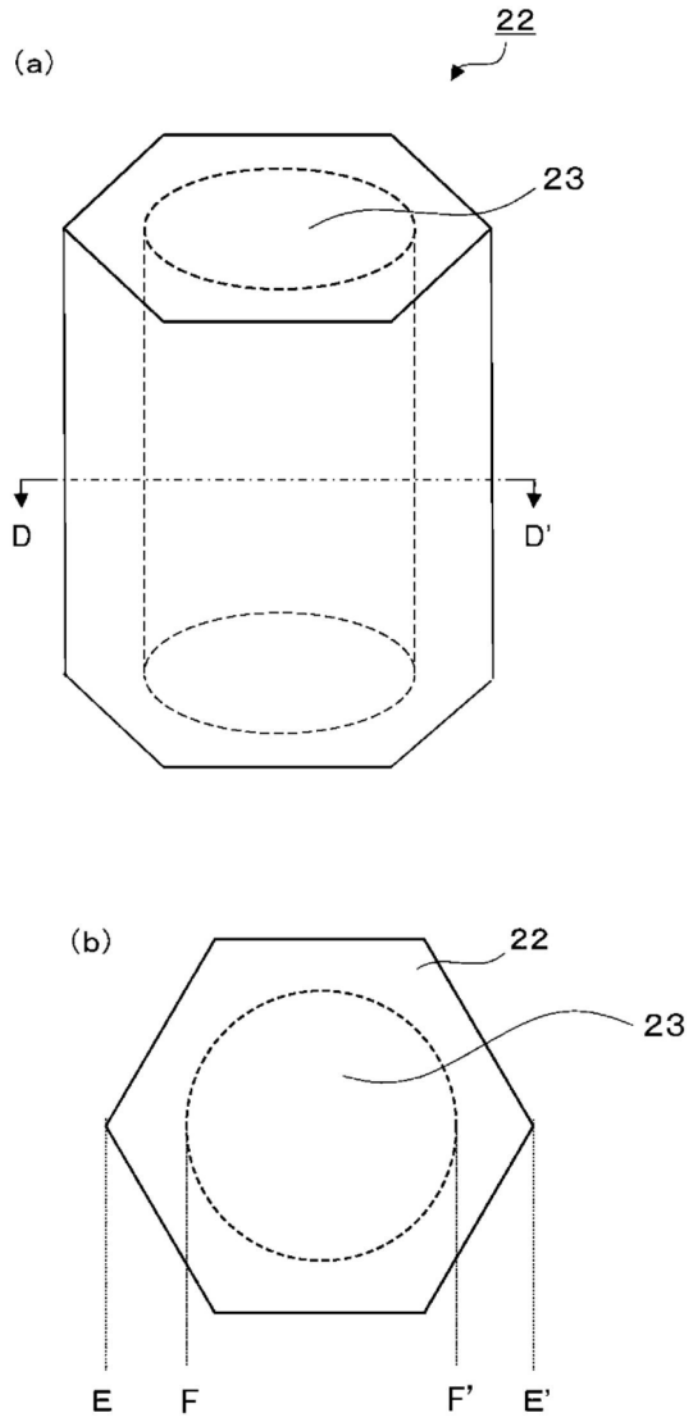


图3

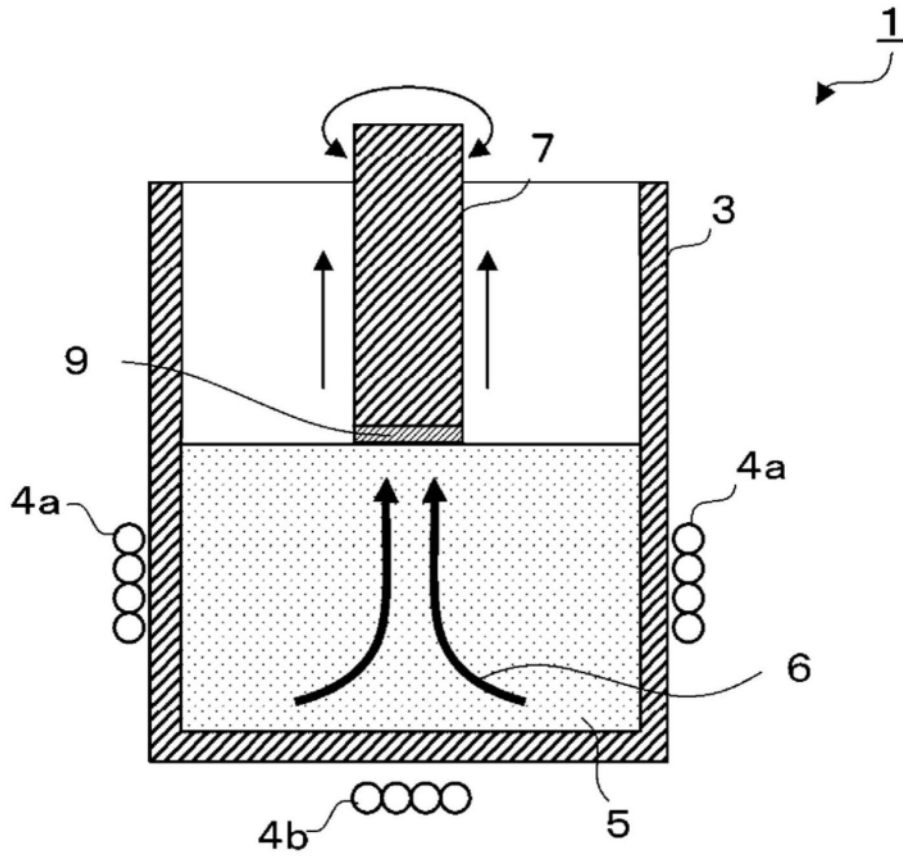


图4

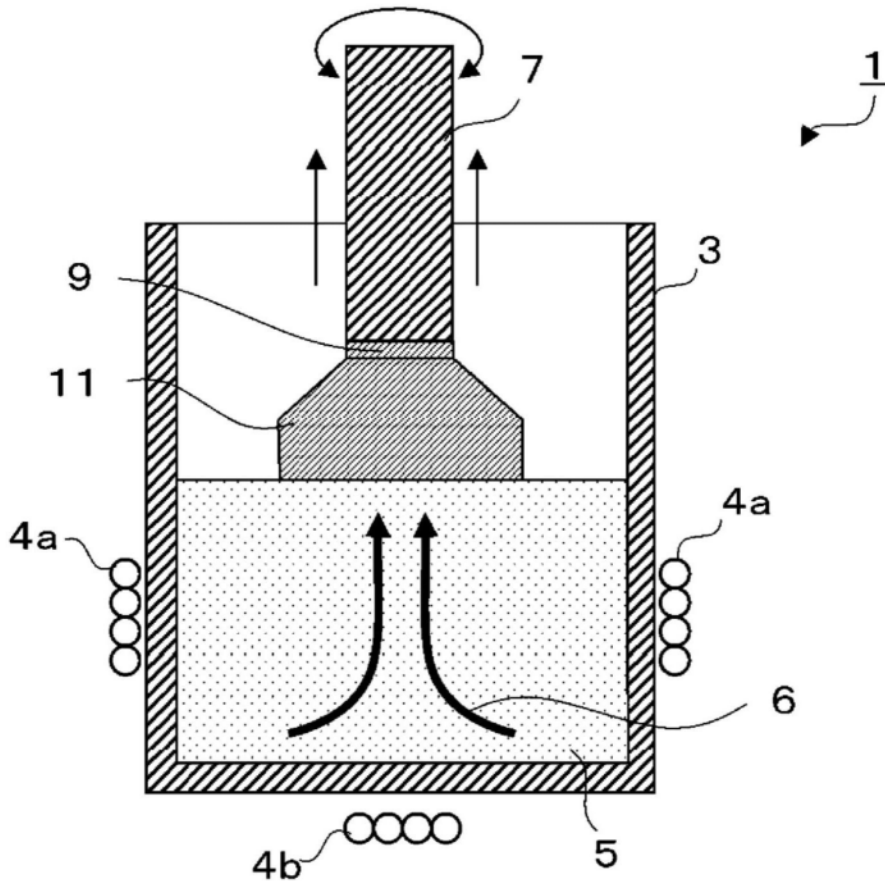


图5

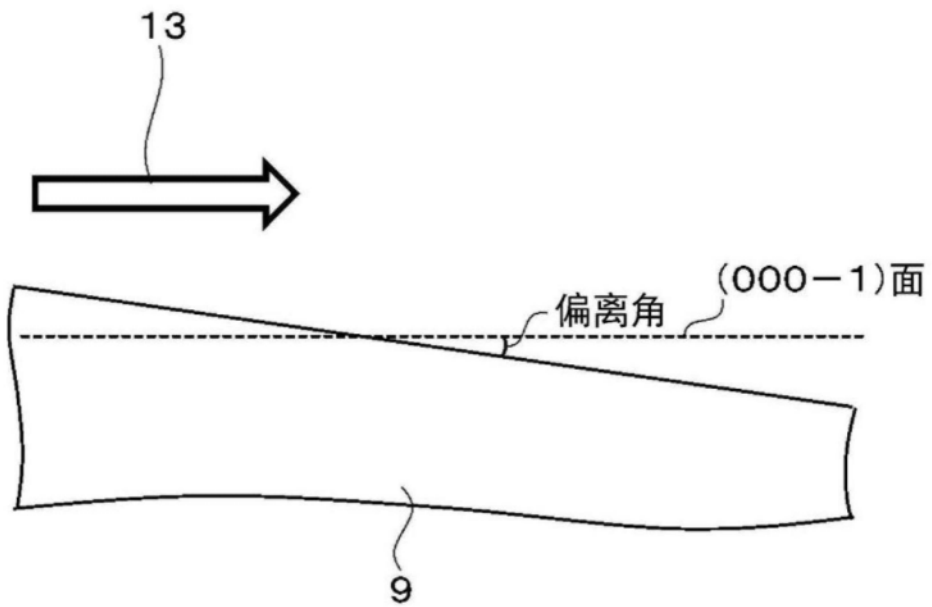


图6

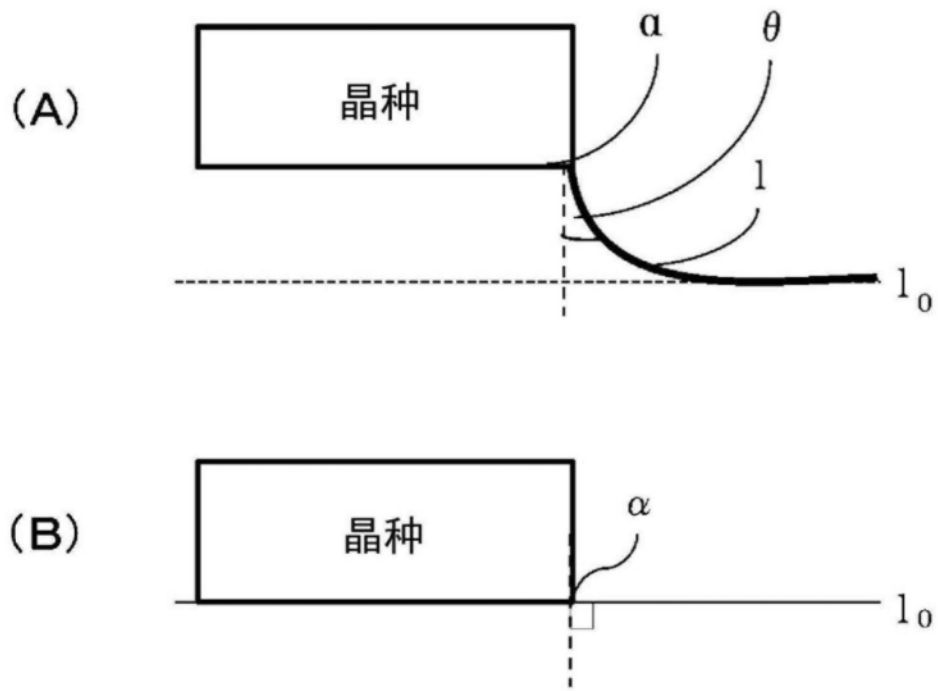


图7