



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448984 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 22

(21) 申请号 200780018105. 8

代理人 林柏楠 刘金辉

(22) 申请日 2007. 05. 10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C30B 29/36 (2006. 01)

138684/2006 2006. 05. 18 JP

C30B 23/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2008. 11. 18

US 5736753 A, 1998. 04. 07, 说明书第 6 栏第 52 行至第 8 栏第 67 行, 附图 1-2.

(86) PCT申请的申请数据

WO 2004008506 A1, 2004. 01. 22, 全文.

PCT/JP2007/060169 2007. 05. 10

JP 2004-99340 A, 2004. 04. 02, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

JP 2001-253799 A, 2001. 09. 18, 全文.

W02007/135965 EN 2007. 11. 29

审查员 马骁

(73) 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小柳直树 庄内智博 坂口泰之

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

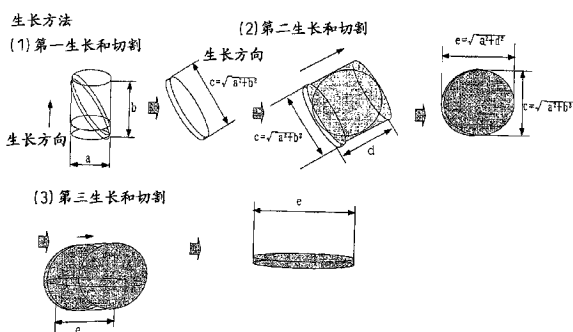
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制造碳化硅单晶的方法

(57) 摘要

制造 SiC 单晶的方法, 包括下列步骤: 使第一 SiC 单晶在由 SiC 单晶形成的第一晶种上在第一生长方向上生长; 在与第一生长方向平行或倾斜的方向上设定在第一晶种上生长的第一 SiC 单晶, 并在与第一生长方向垂直的截面中的长轴方向上切割所述设定的第一 SiC 单晶, 以获得第二晶种; 使用第二晶种以在其上在第二生长方向上生长第二 SiC 单晶, 至厚度大于所述截面中的长轴长度; 在与第二生长方向平行或倾斜的方向上设定在第二晶种上生长的第二 SiC 单晶, 并在与第二生长方向垂直的截面中的长轴方向上切割所述设定的第二 SiC 单晶, 以获得第三晶种; 使用第三晶种以在其上生长第三 SiC 单晶; 并以暴露出 {0001} 晶面的方式切割在第三晶种上生长的第三 SiC 单晶, 由此获得 SiC 单晶。该方法能在不损害结晶度的情况下有效增大晶体。



CN 101448984 B

1. 制造 SiC 单晶的方法,包括下列步骤:
 - 使第一 SiC 单晶在由 SiC 单晶形成的第一晶种上在第一生长方向上生长;
 - 在与第一生长方向平行或倾斜的方向上并在与第一生长方向垂直的截面中包括长轴的方向上切割在第一晶种上生长的第一 SiC 单晶,以获得第二晶种;
 - 使用第二晶种以在其上在第二生长方向上生长第二 SiC 单晶,至厚度大于所述截面中的长轴长度;
 - 在与第二生长方向平行或倾斜的方向上并在与第二生长方向垂直的截面中包括长轴的方向上切割在第二晶种上生长的第二 SiC 单晶,以获得第三晶种;
 - 使用第三晶种以在其上生长第三 SiC 单晶;并
 - 以暴露出 {0001} 晶面的方式切割在第三晶种上生长的第三 SiC 单晶,由此获得 SiC 单晶。
2. 根据权利要求 1 的制造 SiC 单晶的方法,其中在第一晶种上生长的第一 SiC 单晶的厚度大于第一晶种表面的直径。
3. 根据权利要求 1 的制造 SiC 单晶的方法,其中所述与第一或第二生长方向平行或倾斜的方向与该第一或第二生长方向具有 0° 或更大且小于 90° 的角。
4. 根据权利要求 2 的制造 SiC 单晶的方法,其中所述与第一或第二生长方向平行或倾斜的方向与该第一或第二生长方向具有 0° 或更大且小于 90° 的角。
5. 根据权利要求 1 至 4 任一项的制造 SiC 单晶的方法,其中生长的第三 SiC 单晶的厚度大于第三晶种表面的长轴长度。
6. 根据权利要求 1 至 4 任一项的制造 SiC 单晶的方法,其中通过权利要求 1 至 4 任一项中的方法中的任何生长步骤获得晶种。
7. 根据权利要求 5 的制造 SiC 单晶的方法,其中通过权利要求 1 至 4 任一项中的方法中的任何生长步骤获得晶种。
8. 根据权利要求 1 至 4 任一项的制造 SiC 单晶的方法,其中如下使 SiC 单晶生长:将晶种的晶体生长部分的温度设为 1800°C 至 2300°C ,并将 SiC 单晶原材料的温度设为 2000°C 至 2400°C 并高于晶体生长部分的温度。
9. 根据权利要求 5 的制造 SiC 单晶的方法,其中如下使 SiC 单晶生长:将晶种的晶体生长部分的温度设为 1800°C 至 2300°C ,并将 SiC 单晶原材料的温度设为 2000°C 至 2400°C 并高于晶体生长部分的温度。
10. 根据权利要求 6 的制造 SiC 单晶的方法,其中如下使 SiC 单晶生长:将晶种的晶体生长部分的温度设为 1800°C 至 2300°C ,并将 SiC 单晶原材料的温度设为 2000°C 至 2400°C 并高于晶体生长部分的温度。

制造碳化硅单晶的方法

[0001] 对相关申请的交叉引用：

[0002] 本申请是依据 35U. S. C. § 111(a) 提交的申请,其依据 35U. S. C. § 119(e) (1) 要求于 2006 年 5 月 18 日依据 35U. S. C. § 111(b) 提交的日本专利申请 2006-138684 的提交日的权益。

技术领域：

[0003] 本发明涉及制造碳化硅 (SiC) 单晶的方法,特别涉及通过旨在制造具有大尺寸和优异品质的 SiC 单晶的生长方法实现晶体生长的制造 SiC 单晶的方法。

背景技术：

[0004] SiC 是物理和化学稳定并具有宽的能带隙的材料,其物理和化学稳定性可通过高的热导率、通常优异的耐热性和机械强度并耐受辐射线表现出来。因此,其可用作即使在升高的温度也可用的环境防护装置的材料、防辐射线装置的材料、专用于功率控制的功率器件的材料、短波长发光器件的材料等。近年来,其已经作为专用于功率控制的功率器件引起普遍关注,并一直在进行引人注目的发展。

[0005] 为了使 SiC 单晶广泛用作专用于功率控制的功率器件的材料,自然要求该晶体完全无缺陷,如位错。为了降低该器件的成本,也要求它是大直径晶片。

[0006] 为了制造具有大直径且没有任何明显缺陷的这种晶片,具有大直径和低缺陷密度的晶种是必不可缺的。

[0007] 但是,品质优异的普遍可得的 SiC 晶种是通过升华和重结晶方法(不使用晶种)和所谓的 Lely 方法制成的晶体(Lely 晶体)。Lely 方法难以增加直径,并且只能制造最多接近 1 平方厘米的晶体。

[0008] 迄今可得的大 SiC 单晶是如下制造的:使用 Lely 晶体作为晶种,使用被称作改性 Lely 方法的升华和重结晶法,在相同方向上(主要在 c-轴方向上)重复晶体生长,并使晶体在 a-轴方向上一点点扩大。

[0009] 因此,a-轴方向上的尺寸扩大必然需要大量时间。由尺寸为大约 1 英寸的晶体制造尺寸为 2 英寸的晶体例如需要超过 1 年的时间。

[0010] 为了解决上文提到的问题,已经公开了通过如贴砖那样边靠边地连接小晶种来实现晶体生长的方法(参考 JP-A HEI 11-268989 和 W0-A2003-527298);通过连接 SiC 单晶来制备晶种的方法(参考 JP-A2001-253799);和包括在能够制造大直径晶片的 Si 基底上生长立方 SiC,将生长的立方 SiC 与 Si 基底剥离,然后对立方 SiC 施以热处理由此将其转化成六方 SiC(例如 4H-型)的方法(参看 JP-A HEI 11-268995)。

[0011] 当使通过连接小晶种而获得的材料生长为晶种或基底时,长成的产物的品质因发生晶体缺陷(如源自所得接点边界面的位错或微管)而降低。当使用 Si 基底获得大直径晶体时,这种晶体不能获得完全令人满意的品质,因为在热处理后仍然存在由于 Si 和 SiC 的晶格常数之间的不匹配而发生的晶体缺陷。

[0012] 本发明旨在提供能够在不留下晶体缺陷的情况下有效实现晶体扩大的 SiC 单晶制造方法。

发明内容：

[0013] 已经为实现上述目的而完成了本发明，并包括下列方面。

[0014] 具体而言，本发明的第一方面提供了制造 SiC 单晶的方法，包括下列步骤：使第一 SiC 单晶在由 SiC 单晶形成的第一晶种上在第一生长方向上生长；在与第一生长方向平行或倾斜的方向上设定在第一晶种上生长的第一 SiC 单晶，并在与第一生长方向垂直的截面中的长轴方向上切割所述设定的第一 SiC 单晶，以获得第二晶种；使用第二晶种以在其上在第二生长方向上生长第二 SiC 单晶，至厚度大于所述截面中的长轴长度；在与第二生长方向平行或倾斜的方向上设定在第二晶种上生长的第二 SiC 单晶，并在与第二生长方向垂直的截面中的长轴方向上切割所述设定的第二 SiC 单晶，以获得第三晶种；使用第三晶种以在其上生长第三 SiC 单晶；并以暴露出 {0001} 晶面的方式切割在第三晶种上生长的第三 SiC 单晶，由此获得 SiC 单晶。

[0015] 本发明的第二方面包括第一方面的构造，其中在第一晶种上以大于第一晶种表面的直径的厚度生长第一 SiC 单晶。

[0016] 本发明的第三方面包括第一或第二方面的构造，其中所述与第一或第二生长方向平行或倾斜的方向与该第一或第二生长方向具有 0° 或更大且小于 90° 的角。

[0017] 本发明的第四方面包括第一至第三方面任一方面的构造，其中生长的第三 SiC 单晶的厚度大于第三晶种表面的长轴长度。

[0018] 本发明的第五方面包括第一至第四方面的构造，其中由第一至第四方面的任一方面的任何生长步骤获得晶种。

[0019] 本发明的第六方面包括第一至第五方面任一方面的构造，其中如下使 SiC 单晶生长：将晶种的晶体生长部分的温度设为 1800°C 至 2300°C ，并将 SiC 单晶原材料的温度设为 2000°C 至 2400°C 并高于晶体生长部分的温度。

[0020] 本发明的第七方面提供了通过第一至第六方面任一方面的方法获得的 SiC 单晶。

[0021] 本发明的第八方面提供了通过第七方面的方法获得的 SiC 单晶，其中它具有由 {0001} 构成的、或相对于 {0001} 形成了 $\pm 30^\circ$ 偏差的取向。

[0022] 本发明的第九方面提供了使用第七或第八方面的 SiC 单晶的半导体器件。

[0023] 本发明的第十方面提供了由第九方面的半导体器件形成的倒相器。

[0024] 单晶制造方法包括在高温下向由 SiC 单晶形成的晶种供应来自作为原材料的 SiC 的蒸气，以引发 SiC 单晶生长。在该方法中，通过与生长方向平行或倾斜地切割生长的晶体而获得大的晶种。用晶种使单晶生长，然后以与上述相同的方式切割该单晶，由此制造更大的晶种，并重复单晶的生长，从而可以在不损害结晶度的情况下有效获得大的单晶。

[0025] 根据下文中参照附图给出的描述，本领域技术人员可以明显看出本发明的上述和其它目的、特征和优点。

[0026] 附图简述：

[0027] 图 1 显示了本发明中用于晶体生长的装置的截面的一个实例。

[0028] 图 2 是显示晶体切割方向的示例图。

[0029] 本发明的最佳实施方式：

[0030] 本发明涉及的 SiC 单晶制造方法基本上包括下述步骤的方法：在超过 2000°C 的高温向由 SiC 单晶形成的晶种供应来自作为原材料的 SiC 的升华气体，由此在晶种上实现 SiC 单晶生长。

[0031] 这种生长方法可用于旨在生长单晶的所有方法，例如使用硅烷或丙烷作为原材料代替升华气体的化学气相沉积法（CVD 法），或使用 Si 熔体作为溶剂实现生长的液相生长法。

[0032] 本发明涉及包括下列步骤的方法：用第一晶种生长第一单晶，由其制造第二晶种，生长第二单晶，由其制造第三晶种，和制造最终单晶产物，并重复这些步骤以制造单晶。该方法的特征在于通过特别选择切割相关生成的单晶的方向，能够成功地使制成的晶种获得逐渐扩大的尺寸。

[0033] 具体而言，首先，本发明使由 SiC 单晶形成的晶种（第一晶种）生长 SiC 单晶，优选达到大于晶种长轴的长度（生长厚度）。晶种是圆形、椭圆形或矩形的。在是圆形的情况下，长轴是直径，在是椭圆形的情况下，长轴是长轴长度，或在是矩形的情况下，长轴是长边的长度。要选择的晶种优选尽可能充分地不含晶体缺陷。从第二次制造开始，通过本发明获得的单晶可用作晶种。

[0034] 由因此获得的单晶制造晶种（第二晶种）。该晶种是通过在与生长方向平行或倾斜的方向上切割单晶来制造的。平行或倾斜方向是指与生长轴向呈 0° 或更大且小于 90°、优选 0° 或更大且 45° 或更小的角度。指定这一具体范围的原因在于能够尽可能大地提高所述切割倾斜表面上的生长轴向的长度。

[0035] 现在，下文描述第一晶种是圆形并在倾斜方向上进行切割的情况（参看图 2）。

[0036] 当第一晶种是圆形的并在倾斜方向上切割长成的单晶时，在第二晶种中与生长方向垂直形成的截面是椭圆形的。使 a 代表第一晶种的圆的直径，b 代表单晶的截取部分的高度，且第二晶种截面的短轴方向上的长度是 a，且长轴方向上的长度是 $[a^2+b^2]$ 的平方根（图 2(1)）。

[0037] 使该第二晶种生长第二 SiC 单晶。生长的单晶是具有椭圆截面的圆柱体形状。其长度（生长厚度）大于长轴的长度。

[0038] 然后将该圆柱体制成第三晶种。这种制造方法在于，与长度方向平行或与长度方向倾斜地切割该圆柱体单晶。该倾斜角与上述相同。在截面中进行切割的方向是该椭圆形的长轴方向，以尽可能充分地扩大晶种面积。使 d 代表切割点处的单晶高度，并且如果 $b < d$ ，则第三晶种表面的短轴长度 c 为 $[a^2+b^2]$ 的平方根，且其长轴的长度是 $[a^2+d^2]$ 的平方根（图 2(2)）。通过重复该程序，可以使得成功制成的晶种具有逐渐提高的面积。使该第三晶种生长单晶（图 2(3)）。当由生长产生的单晶不被制成晶种时，对这种生长的长度没有特别限制。但是，生长的单晶的长度优选大于所用晶种长轴的长度。最后，通过切割生长的单晶以暴露出 {0001} 晶面，可以获得 SiC 单晶作为制成品。

[0039] 需要说明，上述说明已经涵盖了直到在第三晶种上生长第三单晶时的程序。在此，通过由生长的单晶获得晶种并进一步使所得晶种生长单晶，从这时起重复该程序直至切割最终获得的单晶以暴露出 {0001} 晶面，并产生 SiC 单晶作为制成品，可以获得更大的单晶。

[0040] 对于在上述晶种制造过程中进行的切割，尽管可以用外周刀刃切割，用内轴刀刃

切割,用线锯切割等,但用线锯切割经证实特别优选。

[0041] 现在,下面参照附图具体描述本发明的生长单晶的方法。

[0042] 本发明用于生长单晶的装置的一个实例显示在图 1 中。参照图 1 描述本发明的一个实施方案。参照图 1,参考数字 1 是指真空室,由例如石英或不锈钢的材料制成,并且能够保持高真空度;数字 2 是指绝热材料;且数字 6 是指石墨坩锅。在用于充当晶体生长部分的坩锅上部中,安装晶种 4,即 SiC 晶种。石墨坩锅和绝热材料优选使用经过卤素气体精制处理的碳质材料。石墨坩锅 6 下部的尺寸大到足以储存对晶体生长而言足量的 SiC 原材料 5。为了加热坩锅 6,将高频加热线圈 3 盘绕在坩锅外围。真空室 1 通过真空泵经由出口 8 排出空气。经由入口 7 向其供应高纯氩气,并因此能够在其中保持减压态的氩气氛。

[0043] 本发明使用图 1 中所示的用于制造 SiC 单晶的装置如下实施 SiC 晶体的生长。作为此生长所用的晶种,使用 Acheson 晶体、Lely 晶体、通过升华和重结晶法获得的单晶等。晶体取向可以为 {0001}、{10-10} 和 {11-20} 中的任一种,并可以容许存在偏差,只要不损害基本等同性即可。作为最终精加工,晶种优选进行牺牲氧化、反应性离子蚀刻、化学机械抛光或旨在去除抛光损害的类似加工。作为 SiC 单晶,使用通过 Acheson 法、Lely 法或升华法制成的单晶。

[0044] 将经过预处理的晶种安装到坩锅盖上,并将用于充当原材料的 SiC 粉末装在坩锅中与晶种相对的位置。将围绕其周边安装了绝热材料后的坩锅安装在加热炉中的预定位置。作为加热方法,尽管高频加热通常盛行,但电阻加热也足以胜任。调节加热温度,使坩锅上部在 1800°C 至 2200°C 的范围内,且坩锅下部在 2000°C 至 2400°C 的范围内。生长过程中所用的压力为 660Pa 至 13kPa。

[0045] 将如上所述经过表面处理的晶种 4 机械安装或使用粘合连接法安装到晶体生长部分中的石墨坩锅盖上。将石墨坩锅 6(其中已经将 SiC 原材料粉末 5 放在晶种 4 对面)装在真空室 1 中,该真空室用涡轮分子泵排空直至空气压力为 3×10^{-5} Torr。此后,将真空室内部用高纯 Ar 气充分置换。在石墨坩锅 6 的出口侧,安装高频线圈作为用于加热坩锅的加热器件 3。这种加热装置 3 是将石墨坩锅 6 中的 SiC 原材料 5 加热至超过 1900°C 的温度(这能使该原材料通过升华产生气体)的装置。

[0046] 顺便说明,加热装置 3 可以是采用电阻加热的类型。为了使坩锅保持在高温状态下,该坩锅优选用例如碳纤维制成的绝热材料 2 覆盖。在加热过程中,例如,在具有 700Torr 氩气氛的环境中调节线圈位置,以便可以将含有晶种的晶体生长部分加热至 1800°C 至 2300°C 的温度,并可以将含有 SiC 原材料的高温部分加热至 2000°C 至 2400°C 的、比晶体生长部分高的温度。

[0047] 将晶体生长环境中的压力逐渐降至 10 至 150Torr,并且晶体以大约 0.5 至 1 毫升/小时的速度生长。在该生长过程中,有时可能需要在该环境中加入杂质,如氮或铝。在生长完成后,将晶体生长环境中的压力恢复至 700Torr 的初始水平,并将坩锅冷却。

[0048] 用外周刀刃或线锯在与生长方向平行或倾斜的方向上切割在生长完成后从坩锅中取出的晶体。调节该切割去除的厚度以落在 0.5 至 5 毫米的大致范围内。对由此切下的晶体施以如第一次中采用的相同抛光方法和预处理方法,并因此使其可制备用于下一次生长的晶种。在通过重复该程序使晶体扩大到预定尺寸后,通过 X-射线衍射装置测试扩大的晶体以证实晶体取向,并施以切割作业和抛光作业,从而暴露出的必要晶面,结果获得了大

直径晶种或大直径晶片。

[0049] 下面列举本发明的实施例。但是,本发明不限于这些实施例。

[0050] 实施例 1:

[0051] 在 110°C,将使用暴露出 (000-1) 面的 4H-SiC 单晶的晶种基底 (直径 50 毫米,厚度 0.4 毫米) 用硫酸-过氧化氢混合溶液洗涤 10 分钟,用流动超纯水洗涤 5 分钟,用氨-过氧化氢混合溶液洗涤 10 分钟,用流动超纯水洗涤 5 分钟,用盐酸-过氧化氢混合溶液洗涤 10 分钟,用流动超纯水洗涤 5 分钟,并进一步用 HF 溶液洗涤。此后,在 1200°C 对其施以表面氧化,并再施以 HF 洗涤以获得晶种。

[0052] 在由石墨制成的内径 50 毫米深 95 毫米的坩锅中,装入 SiC 原材料粉末 (Showa Denko K. K. 制造,并以产品编号“#240”出售) 至 60 毫米高度。然后,将晶种迅速粘在石墨制坩锅盖的下侧上。

[0053] 将该盖子放在坩锅开口部分上。将整个石墨坩锅用由碳纤维制成的绝热材料包裹,并装在高频率加热炉内的反应室中。经由排气口 8 将反应管内部减压至 5×10^{-5} Torr,然后用经由惰性气体入口 7 引入的氩气填充至常压,然后经由排气口再减压至 5×10^{-5} Torr,从而从反应管内排出空气。然后,经由惰性气体入口引入氩气直至 700 Torr。加热石墨坩锅,直至其上部达到 2200°C 且下部达到 2250 至 2300°C。此后,经由气体排出口排出气体,并将氩气氛减压至 5.3 kPa,并进行晶体生长 20 小时。此时,暂时停止生长,并将原材料粉末更换成新供应品。通过将该程序重复 5 次,能使生长达到 100 毫米长度。

[0054] 与生长方向垂直地切割由此获得的晶体,并镜面抛光以获得用于下次生长的晶种。该晶种尺寸为 50 毫米 × 100 毫米 (矩形)。其厚度为 1 毫米。

[0055] 使该晶种以如上所述的相同方式生长至 111 毫米的长度。与 100mm 侧上的表面平行地垂直切割长成的晶体以获得晶种。该晶种的表面尺寸为 100 毫米 × 111 毫米。其厚度为 1 毫米。

[0056] 使该晶种进一步生长至 100 毫米长度。用 X-射线衍射装置测试长成的单晶,以确定能够暴露出 {0001} 表面的晶体取向,沿该晶体取向切割并调节形状,结果获得直径 100 毫米的单晶。

[0057] 实施例 2:

[0058] 使用相对于 4H-SiC 晶体的 (000-1) 面倾斜 10° 的晶体作为晶种 (直径 50 毫米的圆形),并在与实施例 1 中相同的条件下发生晶体生长。

[0059] 在该晶种上,实施初次生长至 90 毫米长度。与生长方向呈 30° 角倾斜地切割生长的晶体以获得椭圆形晶种,其切割面具有大约 100 毫米的长轴和 50 毫米的短轴。其厚度为 1 毫米。使该椭圆形晶种进一步生长至 100 毫米长度。与生长方向呈 45° 度角倾斜地并且与长轴平行地切割已生长的晶体,获得长轴和短轴几乎都等于 100 毫米长的晶种 (几乎为圆形)。其厚度为 1 毫米。

[0060] 使该圆形晶种进一步生长至 100 毫米长度。用 X-射线衍射装置测试由此获得的长成的晶体,以确定能够暴露出 {0001} 表面的晶体取向,沿该晶体取向切割并调节形状,结果获得直径 100 毫米的单晶。

[0061] 工业应用性:

[0062] 由于 SiC 具有优异的热导率、耐热性和机械强度,其单晶在多种领域中用作半导

体器件,还用作由其制成的倒相器。特别地,该单晶作为用于控制电功率的功率元件的用途已经引起关注。

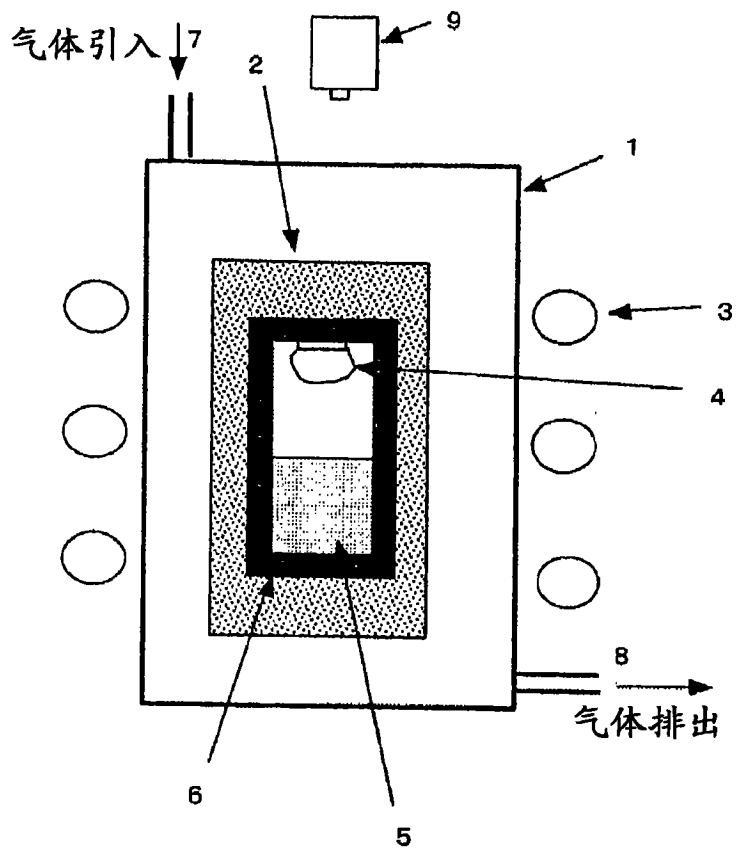


图 1

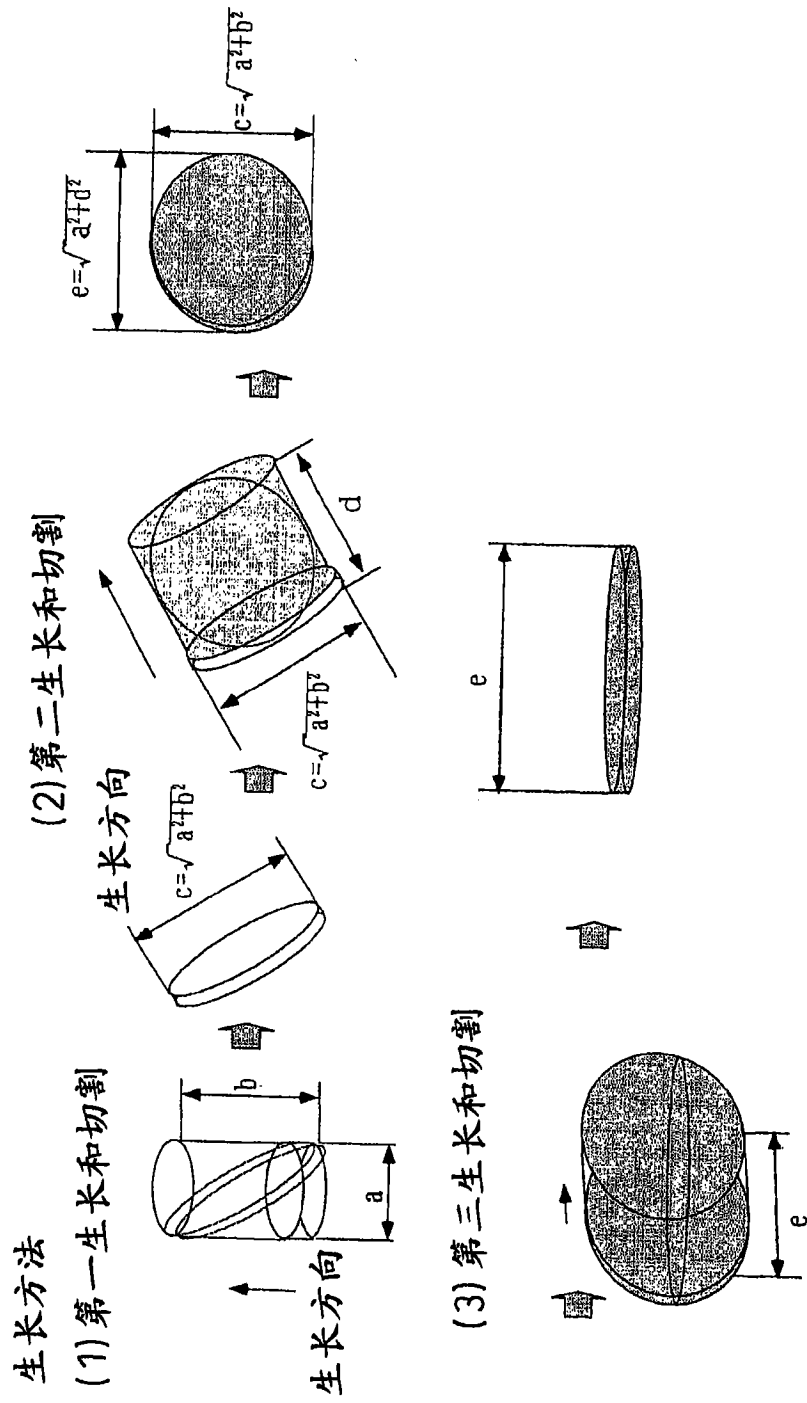


图 2