

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02002/099169

発行日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(43) 国際公開日 平成14年12月12日(2002.12.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I
C 3 0 B 29/36	C 3 0 B 29/36 A
C 3 0 B 19/04	C 3 0 B 19/04
H 0 1 L 21/208	H 0 1 L 21/208 Z

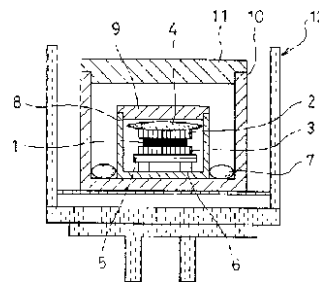
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

出願番号 特願2003-502272 (P2003-502272)	(71) 出願人 800000057
(21) 国際出願番号 PCT/JP2001/004708	財団法人新産業創造研究機構
(22) 国際出願日 平成13年6月4日(2001.6.4)	兵庫県神戸市中央区港島南町1丁目5-2
(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, C O, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, S E, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW	(74) 代理人 100089196 弁理士 梶 良之 (74) 代理人 100104226 弁理士 須原 誠
	(72) 発明者 金子 忠昭 日本国兵庫県三田市学園3-1-A210
	(72) 発明者 浅岡 康 日本国兵庫県三田市上井沢545-1
	(72) 発明者 佐野 直克 日本国兵庫県三田市武庫が丘6-7-5

(54) 【発明の名称】 単結晶炭化ケイ素及びその製造方法

(57) 【要約】

極薄Si融液層を用いた高温液相成長法であり、成長結晶表面と原料供給多結晶との間の厳密な温度差制御の必要がないこと、不純物添加の制御が可能であることを特徴とする。また、育成された単結晶SiCは、内部に微結晶粒界がなく、成長表面のマイクロパイプ欠陥の密度が1/cm²以下であり、10µm以上のテラスと3分子層を最小単位とした多分子層ステップを有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液相エピタキシャル法によって形成された単結晶炭化ケイ素であって、微結晶粒界の存在しない、表面のマイクロパイプ欠陥の密度が $1 / \text{cm}^2$ 以下である単結晶炭化ケイ素。

【請求項 2】

前記表面が、3分子層を最小単位とした原子オーダーステップと、幅広のテラスと、を有し、前記テラスの幅が $10 \mu\text{m}$ 以上である請求の範囲第 1 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 3】

前記表面が、 (0001) Si 面である請求の範囲第 2 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 4】

種結晶となる単結晶炭化ケイ素基板と多結晶炭化ケイ素基板とを重ね、黒鉛製の密閉容器内に設置して、高温熱処理を行なうことによって、前記単結晶炭化ケイ素基板と前記多結晶炭化ケイ素基板との間に、熱処理中に極薄金属シリコン融液を介在させ、該融液自身の蒸発分と、単結晶炭化ケイ素のエピタキシャル成長に消費されるシリコンに対して前記多結晶炭化ケイ素基板側から供給されるシリコン量との差分を別途設置したシリコン源から補給しながら前記単結晶炭化ケイ素基板上に液相エピタキシャル成長した請求の範囲第 1 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

10

【請求項 5】

前記極薄金属シリコン融液が、 $50 \mu\text{m}$ 以下の厚みである請求の範囲第 4 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

20

【請求項 6】

前記高温熱処理における前記単結晶炭化ケイ素基板と前記多結晶炭化ケイ素基板との間で温度差が形成されていない請求の範囲第 4 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 7】

単結晶炭化ケイ素バルク体及び単結晶炭化ケイ素の表面エピタキシャル成長層として使用できる請求の範囲第 1 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 8】

単結晶炭化ケイ素バルク体及び単結晶炭化ケイ素の表面エピタキシャル成長層として使用できる請求の範囲第 2 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 9】

単結晶炭化ケイ素バルク体及び単結晶炭化ケイ素の表面エピタキシャル成長層として使用できる請求の範囲第 3 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

30

【請求項 10】

単結晶炭化ケイ素バルク体及び単結晶炭化ケイ素の表面エピタキシャル成長層として使用できる請求の範囲第 4 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 11】

単結晶炭化ケイ素バルク体及び単結晶炭化ケイ素の表面エピタキシャル成長層として使用できる請求の範囲第 5 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 12】

単結晶炭化ケイ素バルク体及び単結晶炭化ケイ素の表面エピタキシャル成長層として使用できる請求の範囲第 6 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

40

【請求項 13】

III 族金属が添加され、p 型に伝導型が制御された請求の範囲第 1 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 14】

III 族金属が添加され、p 型に伝導型が制御された請求の範囲第 2 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 15】

III 族金属が添加され、p 型に伝導型が制御された請求の範囲第 3 項に記載の単結晶炭化ケイ素。

50

【請求項 16】

III族金属が添加され、p型に伝導型が制御された請求の範囲第4項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 17】

III族金属が添加され、p型に伝導型が制御された請求の範囲第5項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 18】

III族金属が添加され、p型に伝導型が制御された請求の範囲第6項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 19】

III族金属が添加され、p型に伝導型が制御された請求の範囲第7項に記載の単結晶炭化ケイ素。

10

【請求項 20】

V族元素が添加され、n型に伝導型が制御された請求の範囲第1項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 21】

V族元素が添加され、n型に伝導型が制御された請求の範囲第2項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 22】

V族元素が添加され、n型に伝導型が制御された請求の範囲第3項に記載の単結晶炭化ケイ素。

20

【請求項 23】

V族元素が添加され、n型に伝導型が制御された請求の範囲第4項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 24】

V族元素が添加され、n型に伝導型が制御された請求の範囲第5項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 25】

V族元素が添加され、n型に伝導型が制御された請求の範囲第6項に記載の単結晶炭化ケイ素。

30

【請求項 26】

V族元素が添加され、n型に伝導型が制御された請求の範囲第7項に記載の単結晶炭化ケイ素。

【請求項 27】

種結晶となる単結晶炭化ケイ素基板と多結晶炭化ケイ素基板とを重ね、前記単結晶炭化ケイ素基板と前記多結晶炭化ケイ素基板との間に極薄金属シリコン融液を介在させ、黒鉛製の密閉容器内に設置して、前記極薄金属シリコン融液自身の蒸発分と、単結晶炭化ケイ素のエピタキシャル成長に消費されるシリコンに対して前記多結晶炭化ケイ素基板側から供給されるシリコン量との差分を別途設置したシリコン源から補給しながら高温熱処理を行なうことによって前記単結晶炭化ケイ素基板上に単結晶炭化ケイ素を液相エピタキシャル成長させる単結晶炭化ケイ素の製造方法。

40

【請求項 28】

前記多結晶炭化ケイ素基板及び極薄金属シリコン融液のいずれか一方若しくは両方に、III族金属を添加し、前記単結晶炭化ケイ素基板に液相エピタキシャル成長する単結晶炭化ケイ素をp型の伝導型に制御する請求の範囲第27項に記載の単結晶炭化ケイ素の製造方法。

【請求項 29】

前記多結晶炭化ケイ素基板及び極薄金属シリコン融液のいずれか一方若しくは両方に、V族元素を添加し、前記単結晶炭化ケイ素基板に液相エピタキシャル成長する単結晶炭化ケイ素をn型の伝導型に制御する請求の範囲第27項に記載の単結晶炭化ケイ素の製造方法

50

。

【請求項 30】

前記高温熱処理時に III 族金属を含むガス状化合物を黒鉛製の密閉容器内に供給し、前記単結晶炭化ケイ素基板に液相エピタキシャル成長する単結晶炭化ケイ素を p 型の伝導型に制御する請求の範囲第 27 項に記載の単結晶炭化ケイ素の製造方法。

【請求項 31】

前記高温熱処理時に V 族を含むガス状化合物を黒鉛製の密閉容器内に供給し、前記単結晶炭化ケイ素基板に液相エピタキシャル成長する単結晶炭化ケイ素を n 型の伝導型に制御する請求の範囲第 27 項に記載の単結晶炭化ケイ素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

技術分野

本発明は、単結晶炭化ケイ素に関するもので、詳しくは、発光ダイオードやパワーデバイス、高周波デバイス、耐環境用デバイスなどの半導体デバイスとして幅広い分野で用いられる単結晶炭化ケイ素に関するものである。

背景技術

炭化ケイ素（以下、SiC という。）は、耐熱性及び機械的強度に優れているだけでなく、放射線にも強く、さらに不純物の添加によって電子や正孔の価電子制御が容易である上、広い禁制帯幅を持つ（因みに、6H 型の SiC 単結晶で約 3.0 eV、4H 型の SiC 単結晶で 3.3 eV）ために、シリコン（以下、Si という。）やガリウムヒ素（以下、GaAs という。）などの既存の半導体材料では実現することができない高温、高周波、耐電圧・耐環境性を実現することが可能で、次世代のパワーデバイス、高周波デバイス用半導体材料として注目され、かつ期待されている。また、六方晶 SiC は、窒化ガリウム（以下、GaN という。）と格子定数が近く、GaN の基板として期待されている。

20

この種の単結晶 SiC は、従来、黒鉛ルツボ内の低温側に種結晶を固定配置し、高温側に原料となる SiC 粉末を挿入配置して黒鉛ルツボ内を不活性雰囲気中で 1450 ~ 2400 の高温に加熱することによって、SiC 粉末を昇華させて低温側の種結晶の表面上で再結晶させて単結晶の育成を行なう昇華再結晶法（改良レーリー法）によって形成されている。また、炭素（以下、C という。）原子を含むルツボ内に Si 融液を収納し、この Si 融液をルツボの加熱により結晶成長温度まで加熱するとともに、この Si 融液の低温域にホルダ等で支持させた SiC 単結晶基板を一定時間浸漬させることにより、Si 融液中にルツボの構成元素である C を溶解させて両者の反応により生成される SiC 単結晶を SiC 単結晶基板の表面上にエピタキシャル成長させる液相エピタキシャル成長法（以下、LPE 法という。）によっても形成されている。

30

しかし、上記した従来の育成方法のうち、昇華再結晶法の場合は、成長速度が数 100 $\mu\text{m}/\text{hr}$ と非常に早い反面、昇華の際、SiC 粉末がいったん Si、SiC₂、Si₂C に分解されて気化し、さらに黒鉛ルツボの一部と反応する。このために、温度変化によって種結晶の表面に到達するガスの種類が異なり、これらの分圧を化学量論的に正確に制御することが技術的に非常に困難である。また、不純物も混入しやすく、その混入した不純物や熱に起因する歪みの影響で結晶欠陥やマイクロパイプ欠陥等を発生しやすく、また、多くの核生成に起因する結晶粒界の発生など、性能的、品質的に安定した単結晶 SiC が得られないという問題がある。

40

一方、LPE 法の場合は、昇華再結晶法で見られるようなマイクロパイプ欠陥や結晶欠陥などの発生が少なく、昇華再結晶法で製造されるものに比べて品質的に優れた単結晶 SiC が得られる反面、成長過程が、第 6 図の記号 で示すように、Si 融液中への C の溶解度によって律速されるために、成長速度が 10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 以下と非常に遅くて単結晶 SiC の生産性が低く、製造装置内の液相を精密に温度制御しなくてはならない。また、工程が複雑となり、単結晶 SiC の製造コストが非常に高価なものになる。また、Si 融液中への C の溶解度を上昇させて成長速度を速めるために、Sc 等の遷移金属を Si 融液中に混ぜる方法も採られている。ところが、この場合は、遷移金属が成長結晶中に不純物として取り込まれるために、純度が低下して品質的、性能的に十分満足のゆくものが得られな

50

い。また、成長過程は、第6図の記号で示すように、Siを混ぜることによって、Si融液中へのCの溶解度を上げるが、昇華再結晶法に比べて単結晶SiCの生産性は非常に低いという問題があった。

本発明は前記問題に鑑みてなされたもので、マイクロパイプ欠陥や界面欠陥等の発生が少ないとともに、幅広いテラスを有し表面の平坦度の高い、高品質、高性能な単結晶SiCを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明に係る単結晶SiCは、局所領域(単結晶基板と多結晶基板の界面)に極薄Si融液層を形成させることにより、液相エピタキシャル法によって形成された単結晶SiCであって、微結晶粒界の存在しない、表面のマイクロパイプ欠陥の密度が $1/cm^2$ 以下であることを特徴とする。 10

成長結晶内部に微結晶粒界が存在せず、表面のマイクロパイプ欠陥の密度が $1/cm^2$ 以下であるため、形成された単結晶SiCを効率良く使用することが可能となり、各種半導体デバイスとしての適用が可能となる。ここで、マイクロパイプ欠陥とは、ピンホールとも呼ばれ、結晶の成長方向に沿って存在する数 μm 以下の直径の管状の空隙のことである。

また、本発明に係る単結晶SiCは、前記表面が、3分子層を最小単位とした原子オーダーステップと、幅広いテラスと、を有し、前記テラスの幅が $10\mu m$ 以上であるものである。

テラス幅が $10\mu m$ 以上であるため、成長表面は、単結晶SiC形成後に、機械加工等による表面処理をする必要がない。このため、加工工程を経ずとも製品とすることが可能となる。 20

また、本発明に係る単結晶SiCは、前記表面が、(0001)Si面であるものである。

表面の面方位が(0001)Si面であるため、(0001)C面と比較して、表面エネルギーが低く、従って成長中の核形成エネルギーが高くなり、核形成しにくい。以上の理由から、液相成長後テラス幅の広い単結晶SiCとできる。

また、本発明に係る単結晶SiCは、種結晶となる単結晶SiC基板と多結晶SiC基板とを重ね、黒鉛製の密閉容器内に設置して、高温熱処理を行なうことによって、前記単結晶SiC基板と前記多結晶SiC基板との間に、金属Si融液を介在させ、その融液自身の蒸発分と、単結晶SiCのエピタキシャル成長に消費されるSiに対して多結晶Si基板側から供給されるSi量との差分を別途設置したSi源から補給しながら前記単結晶SiC基板上に液相エピタキシャル成長したものである。 30

熱処理時に単結晶SiC基板と多結晶SiC基板との間にSiが毛細管現象により界面のすみずみに濡れが浸透して極薄の金属Si融液層を形成する。多結晶SiC基板から流れ出したC原子はSi融液層を通して単結晶SiC基板に供給されて、その単結晶SiC基板上に単結晶SiCとして液相エピタキシャル成長する。このため、成長初期から終了まで欠陥の誘発を抑制できる。また、従来のように、熔融Si中に浸漬して処理する必要がないため、熱処理後に、種結晶となる単結晶SiC基板及び多結晶SiC基板に溶着するSiを除去する量が極めて少なくなる。 40

また、単結晶SiC基板と多結晶SiC基板との間に、熱処理中に極薄金属Si融液を介在させるため、単結晶SiCのエピタキシャル成長に必要な金属Siのみを単結晶SiCの液相エピタキシャル成長に使用できる。このため、熱処理時に薄いSi層では外部との接触面積が最小となり、したがって不純物の進入確率が減り、高純度な単結晶SiCを形成することができる。

また、Si源を補給しながら極薄金属シリコン融液を介在させるため、形成する単結晶SiCの厚みを所定の厚みに制御することができる。

また、本発明に係る単結晶SiCは、前記極薄金属シリコン融液が、 $50\mu m$ 以下の厚みであるものである。

熱処理中に単結晶SiC基板と多結晶SiC基板との間に介在される極薄金属Si融液が 50

50 μm 以下、好ましくは30 μm 以下であるため、多結晶SiC基板から溶解したCが単結晶SiC基板表面へ拡散により輸送され、単結晶SiCの成長が促進される。前記極薄金属シリコン融液が50 μm 以上の厚みになると、金属シリコン融液が不安定になり、またCの輸送が阻害され、本発明に係る単結晶SiCの育成に適さない。

また、本発明に係る単結晶SiCは、前記高温熱処理における前記単結晶SiC基板と、多結晶SiC基板との間で温度差が形成されていないものである。

単結晶SiC基板と多結晶SiC基板との間に温度差が形成されないため、熱平衡状態で熱処理することが可能となり、また金属Si融液が薄いため熱対流が抑制される。このため、成長初期から終了まで欠陥の誘発を抑制できる。さらに、熱処理時に核生成が抑制されるため、形成される単結晶SiCの微小結晶粒界の生成が抑制できる。また、簡易な熱処理装置を用いることができるとともに、加熱時の厳密な温度制御が必要ないことから製造コストの大幅な低減化が可能となる。

10

また、本発明に係る単結晶SiCは、単結晶SiCバルク体及び単結晶SiCの表面エピタキシャル成長層として使用できるものである。

任意の厚みの単結晶SiCを形成することができるため、単結晶SiCバルク体及び表面エピタキシャル成長層への適用が可能となる。

また、本発明に係る単結晶SiCは、III族金属が添加され、p型に伝導型が制御されたものである。

III族金属であるアルミニウム（以下、Alという。）、ボロン（以下、Bという。）または、それらを含むガス状化合物、例えば、トリメチルアルミ（以下、TMAIという。）

20

また、本発明に係る単結晶SiCは、V族元素が添加され、n型に伝導型が制御されたものである。

V族元素として、窒素（以下、Nという。）を添加することで単結晶SiCの伝導型をn型とすることができる。添加する方法としては、熱処理時にN₂ガスを黒鉛製の密閉容器内に導入する。または、窒化ケイ素（以下、Si₃N₄という。）を黒鉛製の密閉容器内にSiと一緒に設置する等任意の方法で行なうことができる。

また、本発明に係る単結晶SiCの製造方法は、種結晶となる単結晶炭化ケイ素基板と多結晶炭化ケイ素基板とを重ね、前記単結晶炭化ケイ素基板と前記多結晶炭化ケイ素基板との間に極薄金属Si融液を介在させ、黒鉛製の密閉容器内に設置して、その融液自身の蒸発分と、単結晶SiCのエピタキシャル成長に消費されるSiに対して多結晶SiC基板側から供給されるSi量との差分を別途設置したSi源から補給しながら高温熱処理を行なうことによって前記単結晶炭化ケイ素基板上に単結晶炭化ケイ素を液相エピタキシャル成長させるものである。

30

この方法によると、溶融Si中に浸漬して処理する必要がないため、過剰なSiが単結晶SiC基板と多結晶SiC基板間に侵入することがなくなる。

また、この方法によると、熱処理時に不純物が侵入することを抑制することが可能となり、高純度な単結晶SiCを形成することができる。また、単結晶SiCの液相エピタキシャル成長のSi源を、別途供給することによって、極薄金属Siの蒸発を抑えて、任意の厚みの単結晶SiCを形成することができる。

40

ここで、本発明に係る単結晶SiCの作製において、使用する種結晶となる単結晶SiC基板は、6H-SiCの(0001)Si面を使用することが好ましい。また、多結晶SiC基板には、平均粒子径が5 μm ~10 μm の粒子径で、粒子径が略均一なものが好ましい。このため、多結晶SiCの結晶構造には特に限定はなく、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiCのいずれをも使用することができる。

また、本発明に係る単結晶SiCの製造方法は、前記多結晶SiC基板及び極薄金属Si融液のいずれか一方若しくは両方に、III族金属を添加し、前記単結晶SiC基板に液相エピタキシャル成長する単結晶SiCをp型の伝導型に制御するものである。

熱処理時にIII族金属であるAl、B、等を含むガス状化合物、例えば、TMAI、T

50

EA1、B₂H₆等を黒鉛製の密閉容器内に供給する。または、多結晶SiC基板又は極薄金属Si融液のいずれか一方若しくは両方に予めIII族金属であるAl、B、等を添加しておくことで、液相エピタキシャル成長時にこれら添加物が形成される単結晶SiC中に供給され、単結晶SiCの伝導型を制御することができる。

また、本発明に係る単結晶SiCの製造方法は、前記多結晶SiC基板及び極薄金属Si融液のいずれか一方若しくは両方に、V族元素を添加し、前記単結晶SiC基板に液相エピタキシャル成長する単結晶SiCをn型の伝導型に制御するものである。

熱処理時に、V族元素またはV族元素を含むガス状化合物として、例えば、Si₃N₄や、N₂ガスをSi源とともに供給することによって単結晶SiCの伝導型をn型とすることもできる。

10

このように、高温熱処理時に添加する添加物としてIII族金属若しくはIII族金属を含むガス状化合物や、V族元素若しくはV族元素を含むガス状化合物を適宜選択することによって単結晶SiCの伝導型をp型、n型に制御することが可能である。

発明を実施するための最良の形態

以下、第1図及び第2図によって、単結晶SiC基板と多結晶SiC基板との間に介在させる極薄金属Si融液の異なる介在方法の場合を例にとり、本発明に係る単結晶SiCについて説明する。

第1図は本発明に係る単結晶SiCの育成に用いられる熱処理炉の断面概略図である。第1図において、1は種結晶となる6H型の単結晶SiC基板である。2, 3はこの単結晶SiC基板1を挟み込む多結晶SiC基板である。4は金属Siである。7は熱処理時のSiCの昇華を制御するためのSi片であり、10は黒鉛製のルツボ、11は上蓋、12は均熱ケースである。

20

第1図に示すように、これら単結晶SiC基板1、多結晶SiC基板2, 3及び金属Si4は、黒鉛シート5を介してSiCリング6に載置されて、黒鉛製の上蓋9とルツボ8とで構成される密閉容器内に収納されている。ここで、単結晶SiC基板1は、昇華法で作製された単結晶6H-SiCのウェハーより所望の大きさ(10×10~20×20mm)に切り出されたものである。また、多結晶SiC基板2, 3は、CVD法で作製されたSi半導体製造工程でダミーウェハーとして使用されるSiCから所望の大きさに切り出されたものを使用することができる。これら各基板1, 2, 3は表面が鏡面に研磨加工され、表面に付着した油類、酸化膜、金属等が洗浄等によって除去されている。ここで、下部側に位置する多結晶SiC基板3は単結晶SiC基板1の黒鉛ルツボ8からの侵食を防止するもので、単結晶SiC基板1上に液相エピタキシャル成長する単結晶SiCの品質向上に寄与するものである。

30

黒鉛製ルツボ8は、さらに、黒鉛製ルツボ10内に熱処理時におけるSiCの昇華、Siの蒸発を制御するためのSi片7と共に設置される。このSi片7は、熱処理時に昇華して黒鉛ルツボ10内のSiC分圧及びSi分圧を高め、黒鉛ルツボ8内に位置する単結晶SiC基板1及び多結晶SiC基板2, 3、極薄金属Siの昇華の防止に寄与するものである。そして、黒鉛ルツボ10は、黒鉛製の上蓋11で密閉された後、均熱ケース12に設置され、熱処理炉内に収納されて熱処理が施される。本実施形態例における熱処理炉は、単結晶SiC基板1と多結晶SiC基板2, 3との間に、温度差を形成する必要がないことから、炉内の精密な温度制御も必要なく、高周波炉、抵抗過熱炉等のいずれであってもよく、処理炉の形態は特に限定されない。

40

熱処理は、炉内を還元ガスでガス置換を行なった後、還元ガス雰囲気下で行なわれる。熱処理温度は、金属Si4が溶融する温度であれば良く、1450以上、好ましくは2000~2300である。処理温度を高温で行なうほど、溶融SiとSiCとの濡れ性が上昇し、溶融Siが毛細管現象によって、単結晶SiC基板1と多結晶SiC基板2との間に浸透しやすくなる。これによって、単結晶SiC基板1と多結晶SiC基板2との間に厚み50μm以下の極薄の金属Si融液を介在させることができる。また、処理時間は、生成される単結晶SiCが所望の厚みとなるように適宜選択することが可能である。ここで、多結晶SiC基板2上の金属Si4は、量が多くなると、熱処理時に溶融する量が

50

多くなり、金属シリコン融液が50 μ m以上の厚みになると、金属シリコン融液が不安定になり、またCの輸送が阻害され、本発明に係る単結晶SiCの育成に適さず、また単結晶SiCの形成に必要なSiが、溶融し黒鉛ルツボ8の底部に溜まり、単結晶SiC形成後に再度固化した金属Siを除去する必要があるが生じる。このため、金属Si4の大きさ及び厚さについては、形成する単結晶SiCの大きさに合わせ適宜選択する。なお、後述するが、形成される単結晶SiCの肉厚を厚くする場合には、黒鉛ルツボ8内にSiの供給源として別途金属Siを黒鉛ルツボ等に収納し、黒鉛ルツボ8内に収納して熱処理することができる。

ところで、単結晶SiCの成長メカニズムについて簡単に説明すると、熱処理に伴い単結晶SiC基板1と上部の多結晶SiC基板2との間に溶融したSiが侵入して、両基板1, 2の界面に厚さ約30 μ m~50 μ mのSi融液層を形成する。このSi融液層は、熱処理温度が高温になるにしたがって、薄くなり、30 μ m程度となる。そして、多結晶SiC基板2から流れ出したC原子はSi融液層を通して単結晶SiC基板1に供給され、この単結晶SiC基板1上に6H-SiC単結晶として液相エピタキシャル成長(以下、LPEという。)する。このように、種結晶となる単結晶SiC基板1と多結晶SiC基板3との間が小さいため、熱処理時に熱対流が生成しない。このため、形成される単結晶SiCと、種結晶となる単結晶SiC基板1と界面が非常に滑らかとなり、該界面に歪み等が形成されない。したがって、非常に平滑な単結晶SiCが形成される。また、熱処理時にSiCの核生成が抑制されるため、形成される単結晶SiCの微小結晶粒界の生成を抑制することができる。本実施形態に係る単結晶SiCの育成方法においては、溶融したSiが単結晶SiC基板1と多結晶SiC基板2との間にのみ侵入することから、他の不純物が成長する単結晶SiC中に侵入することがないため、高純度の単結晶SiCを生成することが可能となる。

また、単結晶SiC基板1と多結晶SiC基板2との間に極薄の金属Si融液を介在させる方法として、第2図に示す方法によるものも可能である。なお、第2図において、第1図と同一部材については同一の符号を付して詳細な説明は省略する。

第2図に示すように、種結晶となる単結晶SiC基板1の表面に予め金属Si15を厚み30 μ mから50 μ mとなるように介在させる。介在させる方法としては、単結晶SiC基板1の表面にCVD等によって膜を形成するか、Si粉末を置く等その方法は特に限定されない。また、黒鉛ルツボ8内に、黒鉛ルツボ13内に金属Si14を装填して収納する。この金属Si14の量は、形成される単結晶SiCが所望の厚みとなるように適宜調整して装填する。

第2図に示す如く、種結晶となる単結晶SiC基板1の表面に予め金属Si15を30 μ mから50 μ mとなるように介在させることによって、1450以上、好ましくは2000~2300で熱処理することで、これら予め介在された金属Siと単結晶SiC基板1との濡れ性が向上し、単結晶SiC基板1上に単結晶SiCが形成される。そして、本実施形態例においては、黒鉛ルツボ8内に、Si供給源となる金属Si14を別途収納しているために、熱処理時にこの金属Si14が蒸発し、多結晶SiC基板2と形成される単結晶SiC間に侵入し、Si融液の蒸発分を補い、単結晶SiCの成長の新たなSi源となる。このように、熱処理温度を調整するとともに、単結晶SiC成長用のSi源を別途供給することで、極薄金属Si融液を長時間保つことで、単結晶SiCの肉厚を調整することが可能となり、単結晶SiCのエピタキシャル成長層から、単結晶SiCバルク体まで、自在に製造することができる。なお、Si供給源としては、本実施形態例に示すように別途金属Siを同一の黒鉛ルツボ内に収納する以外に、外部からSi系のガスを供給するようにすることも可能である。また、Si供給源として、前述した第1図に示すように、多結晶SiC基板2上に、金属Siを載置することもできる。

第3図は、前述の方法によって成長した単結晶SiCの表面状態を示す顕微鏡写真を示す図である。第3図において、(a)は表面モフォロジー、(b)はその断面を示すものである。第3図に示すように、LPE法による結晶の成長表面は、非常に平坦なテラスとステップ構造が観察できる。

10

20

30

40

50

第4図は、この表面を原子間力顕微鏡（以下、AFMという。）によって観察した結果を示す図である。第4図から観察できるように、ステップの高さはそれぞれ4.0nm、8.4nmであることがわかる。これは、SiC分子（SiC1分子層の高さは0.25nm）の3分子層を基本とした整数倍の高さである。このように、非常に平坦な表面となっていることがわかる。

また、第3図の表面形態の顕微鏡写真からもわかるように、表面にマイクロパイプ欠陥が観察されない。これらのことから、本発明に係る単結晶SiCは、表面に形成されるマイクロパイプ欠陥の密度が $1/cm^2$ 以下と非常に少なくなり、表面に形成されるテラスの幅も10 μm 以上と広く、平坦で欠陥の少ないものであることがわかる。

一般に、結晶のエピタキシャル成長は、1分子層ごとに行なわれる。ところが、本実施形態に係る単結晶SiCでは、表面に10 μm 以上の幅広のテラスと3分子層を最小単位とした高さのステップで構成されている。このことから、結晶成長の過程で、ステップバンチングが起きたと考えられる。このステップバンチング機構は、結晶成長中の表面自由エネルギーの効果によって説明することができる。本実施形態例に係る単結晶6H-SiCは、単位積層周期の中にABCと、ACBという2種類の積層周期の方向がある。そこで、積層方向の折れ曲がる層から番号を1、2、3と付けることにより、第5図に示すように3種類の表面が規定できる。そして、各面のエネルギーは以下のように求められている（T. Kimoto, et al., J. Appl. Phys. 81 (1997) 3494-3500）。

$$6H1 = 1.33 \text{ meV}$$

$$6H2 = 6.56 \text{ meV}$$

$$6H3 = 2.34 \text{ meV}$$

この様に面によってエネルギーが異なるため、テラスの広がる速度が異なる。すなわち、テラスは、各面の表面自由エネルギーの高いものほど成長速度が速く、第4図(a)(b)(c)に示すように、3周期おきにステップハンチングが起きる。また、本実施形態例では、積層周期の違い（ABC又はACB）により、ステップ面からでてくる未結合手の数が1段おきに異なり、このステップ端から出ている未結合手の数の違いにより、3分子単位でさらにステップバンチングが起きると考えられる。1ステップの前進速度は、ステップから出ている未結合手が1本の所では遅く、2本の所では速いと考えられる。この様にして、6H-SiCでは格子定数の半整数倍の高さ単位でステップバンチングが進み、成長後、単結晶SiCの表面は3分子層を最小単位とした高さのステップと、平坦なテラスとで覆われると考えられる。

なお、以上説明したように、本発明に係る単結晶SiCは、ステップバンチングによってそのテラスが形成されている。そのため、ステップは、単結晶SiCの端部付近に集中して形成されるようになる。前述した第3図及び第4図は、ステップ部分を観察するために単結晶SiCの端部部分を観察したものである。

また、本実施形態例における単結晶SiCは、その成長温度が2000以上と、従来の単結晶SiCの成長温度に比べて非常に高い。成長温度が上がると、種結晶となる単結晶SiCと多結晶SiCとの間に形成されるSi融液中へのCの溶解濃度が増加する。また温度の上昇とともにSi融液中でのCの拡散が大きくなると考えられる。このように、Cの供給源と種結晶とが非常に近接しているため、第6図に記号で示すように500 $\mu m/hr$ という速い成長速度を実現できるようになる。

第6図より、全温度領域において成長速度が直線近似できる傾向があることがわかる。しかしながら、その傾向は、高温側では低温側に比べ傾きが緩くなっているのがわかる。また、種基板の設置方向によって成長速度の活性化エネルギーが異なるとの報告もある。このため、SiCの溶液成長では複雑な要因（CのSi融液中での拡散過程、Cの基板表面での拡散過程、Cの脱溶媒和過程、SiCとしての結晶への取り込まれ過程）が多数絡み合っている。

溶液成長での成長の駆動力は、成長温度での結晶の平衡濃度 C_c と、結晶表面での融液の濃度 C_s との違いにより過飽和が発生し、結晶成長が進む。SiCでの融液成長では、通

10

20

30

40

50

常種基板を低温にし、Cの供給源である原料に比べて C_e を低くすることにより過飽和を生み出している。しかし、本発明では、種結晶である単結晶SiC基板とCの供給源である多結晶SiC基板との間に温度差を形成していないことから、その成長方向は温度差に依存しないものであるといえる。よって結晶成長の駆動力となる過飽和度は、原料と成長結晶との温度差によって与えられるものではないことがわかる。そこで考えられるのが、結晶多形、結晶粒径の違いに依存した結晶表面での平衡濃度である。SiCの蒸気圧は結晶多形によって異なり、3C-SiCの方が6H-SiCに比べて高い。また、多結晶の結晶粒の大きな所では分解が抑制されており、結晶粒の大きさに起因した表面エネルギー差によりSi融液中へのSiCの溶け込み量が異なると考えられる。よって、6H-SiCの平衡濃度 C_e^{6H} と、多結晶板の平衡濃度 C_e^{poly} とが異なり、

10

$$C_e^{6H} < C_{Liquid} < C_e^{poly}$$

の関係が成り立つと考えられる。ここで、 C_{Liquid} はSi融液中のCの濃度である。この C_e^{6H} と C_e^{poly} の違いにより過飽和が発生し、成長が進むと考えられる。よって、この多結晶と種基板での平衡濃度の違いによる過飽和が本実施形態例に係る単結晶SiCの成長駆動力と考えることができる。このように成長温度では多結晶SiC基板のCがSi融液中に分解して溶け込み、種結晶となる単結晶SiC基板表面に拡散し、単結晶SiC基板上で表面拡散を通じて脱溶媒和を行い、結晶中に取り込まれたものと考えられる。

このように、本実施形態例に係る単結晶SiCは、表面のマイクロパイプ欠陥の密度が $1/cm^2$ 以下であり、 $10\mu m$ 以上の幅広のテラスが形成されることから、単結晶SiC形成後に、機械加工等の表面処理が不要となる。また、結晶欠陥等が少ないために、発光ダイオードや、各種半導体ダイオードとして使用することが可能となる。加えて、結晶の成長が温度に依存せず、種結晶及びCの供給源の結晶の表面エネルギーに依存することから、処理炉内の厳密な温度制御の必要性がなくなることから、製造コストの大幅な低減化が可能となる。さらに、種結晶となる単結晶SiC及びCの供給源である多結晶SiCとの間隔が非常に小さくことから、熱処理時の熱対流を抑制することができる。また種結晶となる単結晶SiC及びCの供給源である多結晶SiCとの間に温度差が形成されにくいことから、熱平衡状態で熱処理することができる。

20

なお、本実施形態例では、種結晶として、6H-SiCを用いたが、4H-SiCを使用することも可能である。

30

また、本発明に係る単結晶SiCは、種結晶となる単結晶SiC及びCの供給源となる多結晶SiC基板の大きさを適宜選択することによって形成される単結晶SiCの大きさを制御することができる。また、形成される単結晶SiCと種結晶との間に歪みが形成されることもないため、非常に平滑な表面の単結晶SiCとできることから、表面の改質膜として適用することも可能である。

さらに、種結晶となる単結晶SiCとCの供給源である多結晶SiCを交互に積層、または横に並べて前述の方法によって、熱処理することによって、同時に多量の単結晶SiCを製造することも可能である。

また本発明に係る単結晶SiCの製造方法では、多結晶SiC基板及び金属Si中にあらかじめAlまたはB等のIII族金属の不純物を添加しておくか、さらには成長中の雰囲気中に窒素、AlまたはB等のSiCの伝導型を制御する元素を含むガスを送り込むことにより、成長結晶のp型、n型の伝導型を任意に制御することが可能である。

40

第7図は、種結晶となる単結晶SiC基板1及び多結晶SiC基板2,3を保持するSiCリング6(第1図参照)にBが添加されているものを使用し、液相エピタキシャル成長した単結晶SiCのカソードルミネッセンスの測定結果を示す図である。第7図(a)は、測定温度100Kの下で、加速電圧25kVの電子線を単結晶SiCの表面に照射し、電子線で励起された成長結晶からの発光スペクトルを測定した結果である。第7図(b)は、第7図(a)の発光スペクトルを説明するために、単結晶SiCのバンド結合を模式的に表した図である。

第7図に示すように、本実施形態例に係る単結晶SiCは、光のエネルギーが $3.07e$

50

V、2.99 eV、2.93 eV、2.73 eV、2.65 eV、2.59 eV、2.48 eV、2.40 eV、2.34 eVの位置にピークが現われている。換言すると、夫々のエネルギーを有する発光が生じたことがわかる。各エネルギーでの発光は、第7図(b)に示すように以下のように説明できる。3.07 eVにおける発光は伝導帯と価電子帯との間からの発光、2.99 eVにおける発光はドナー準位 $E_D 1$ と価電子帯との間からの発光、2.93 eVにおける発光はドナー準位 $E_D 2$ と価電子帯との間からの発光、2.73 eVにおける発光は伝導帯とアクセプター準位 $E_A 1$ との間からの発光、2.65 eVにおける発光はドナー準位 $E_D 1$ とアクセプター準位 $E_A 1$ との間からの発光、2.59 eVにおける発光はドナー準位 $E_D 2$ とアクセプター準位 $E_A 1$ との間からの発光、2.48 eVにおける発光は伝導帯とアクセプター準位 $E_A 2$ との間からの発光、2.40 eVにおける発光はドナー準位 $E_D 1$ とアクセプター準位 $E_A 2$ との間からの発光、2.34 eVにおける発光はドナー準位 $E_D 2$ とアクセプター準位 $E_A 2$ との間からの発光を示すものである。このように、エネルギーの異なる発光が生じ、各不純物準位を明確に定義することができることから、本実施形態例に係る単結晶SiCの製造方法によると、添加する不純物の侵入位置を制御することに優れていることを示している。すなわち、単結晶SiCの伝導型をp型、n型いずれにも容易に制御することを示している。

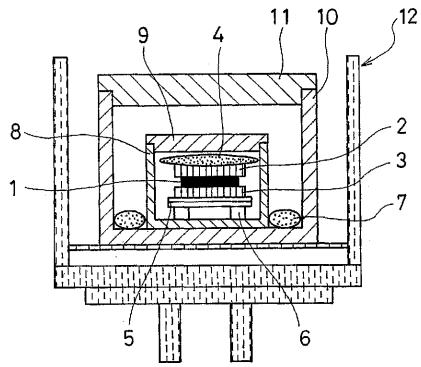
産業上の利用可能性

本発明によれば、従来の昇華法等の高温熱処理環境と同一環境で局所的な液相エピタキシャル成長を高温で行なうことができるため、種結晶に含まれるマイクロパイプ欠陥を引き継がず、マイクロパイプ欠陥の閉塞を行なうことができる。また、成長表面が常にSi融液と接するため、Si過剰の状態が形成され、Siの不足に起因する欠陥の発生が抑制されるとともに、使用しているSi融液の外部との接触面積が微小なため、成長表面への不純物の混入が抑制でき、高純度で結晶性に優れた高品質高性能の単結晶SiCを育成することができる。しかも従来のLPE法に比べて、本成長法は非常に高温での成長が可能であるために、従来のLPE法に比べて成長速度を著しく速くすることができ、高品質単結晶SiCの育成効率を非常に高くすることができる。さらに、単結晶育成時に厳密な温度勾配制御をする必要性がなく、簡易な装置によることが可能となる。これらのことから、SiやGaAsなどの既存の半導体材料に比べて高温、高周波、耐電圧、耐環境性に優れたパワーデバイス、高周波デバイス用半導体材料として期待されている単結晶SiCの実用化を促進することができる。

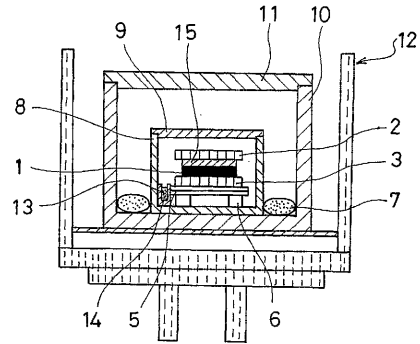
【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明に係る単結晶SiCの製造方法に用いられる熱処理炉の一例を示す断面図である。第2図は、本発明に係る単結晶SiCの他の製造方法の一例を説明するための熱処理炉を示す断面図である。第3図は、本実施形態例に係る単結晶SiCの成長層の表面の顕微鏡写真を示す図である。(a)は表面モフォロジー、(b)はその断面を示す顕微鏡写真を示す図である。第4図は、第2図に示す単結晶SiCの表面のAFM像を示す図である。第4図において、(a)は、表面モフォロジー、(b)はその断面を示すAFM像を示す図である。第5図は、本実施形態例に係る単結晶SiCの成長過程におけるステップバンチング機構を説明するための図である。第6図は、本発明に係る単結晶SiCと従来のLPE法による単結晶SiCの成長速度の比較を示す図である。第7図は、本実施形態例に係る不純物ドーピングを行った単結晶SiCの、成長層のカソードルミネッセンス測定結果を示す図である。第7図において、(a)測定結果、(b)はそのエネルギー準位の模式図である。

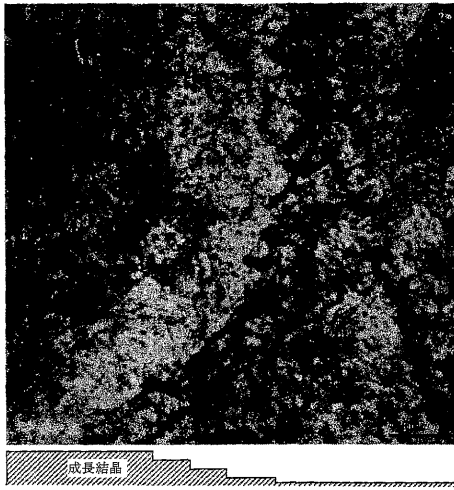
【 図 1 】
第 1 図



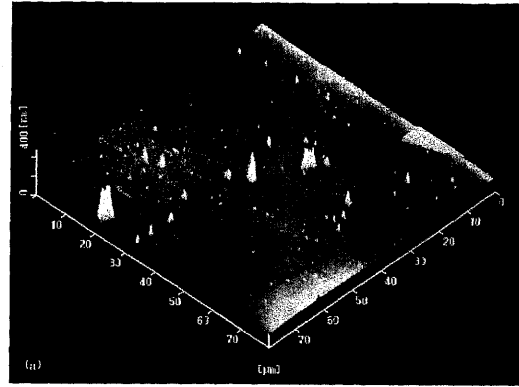
【 図 2 】
第 2 図



【 図 3 (a) 】
第 3 図 (a)



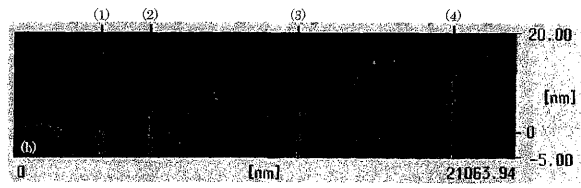
【 図 4 (a) 】
第 4 図 (a)



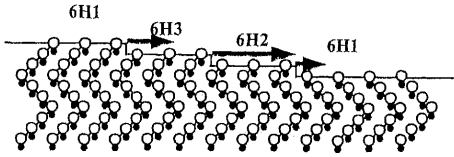
【 図 3 (b) 】
第 3 図 (b)



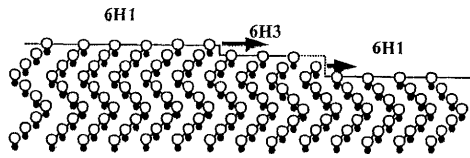
【 図 4 (b) 】
第 4 図 (b)



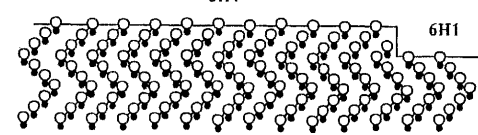
【図 5 (a)】
第 5 図 (a)



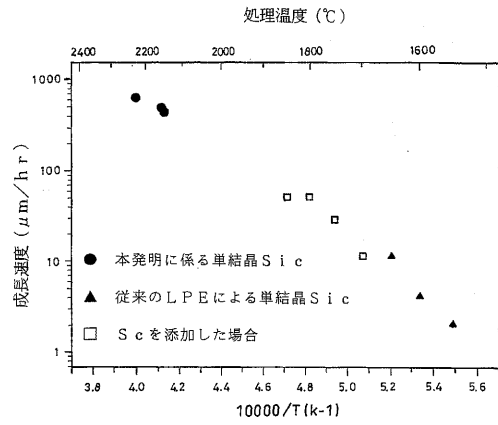
【図 5 (b)】
第 5 図 (b)



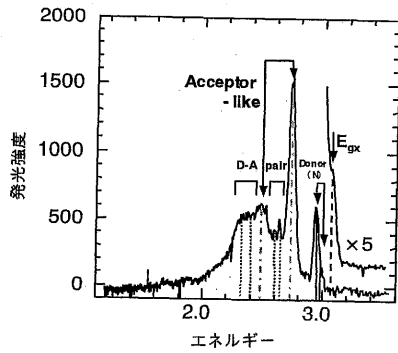
【図 5 (c)】
第 5 図 (c)



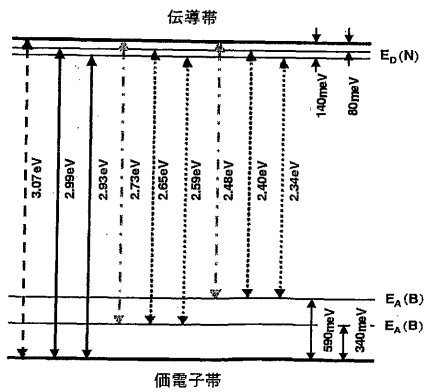
【図 6】
第 6 図



【図 7 (a)】
第 7 図 (a)



【図 7 (b)】
第 7 図 (b)



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP01/04708
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. ⁷ C30B29/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. ⁷ C30B1/00-35/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE, "sic or silicon(w)carbide, micropipe? or micro(w)pipe?" JICST FILE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-315000 A (Nippon Pillar Packing Co., Ltd.), 16 November, 1999 (16.11.99), A Claims 1 to 11; Par. Nos. [0038] to [0041] (Family: none)	1-26 27-31
X	JP 2001-158635 A (Denso Corporation, et al.), 12 June, 2001 (12.06.01), A Par. Nos. [0004], [0049] to [0063] (Family: none)	1-26 27-31
A	US 6153166 A (NIPPON PILLAR PACKING CO., LTD), 28 November, 2000 (28.11.00), & JP 11-12100 A & EP 922792 A1 & WO 99/00538 A1	1-31
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application; but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 July, 2001 (10.07.01)	Date of mailing of the international search report 24 July, 2001 (24.07.01)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO1/04708
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B29/36		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B1/00-35/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE, 'sic or silicon(w)carbide, micropipe? or micro(w)pipe?' JICST科学技術文献ファイル		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 11-315000 A (日本ビラー工業株式会社) 16.11月.1999 (16.11.99), 請求項1-11, 【0038】 - 【0041】 (ファミリーなし)	1-26 27-31
X A	JP 2001-158895 A (株式会社デンソー 外1名) 12.6月.2001 (12.06.01), 【0004】 , 【0049】 - 【0063】 (ファミリーなし)	1-26 27-31
A	US 6153166 A (NIPPON PILLAR PACKING CO., LTD) 28.11月.2000 (28.11.00) & JP 11-12100 A & EP 922792 A1 & WO 99/00538 A1	1-31
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日目の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に賛成を推却する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日目で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
国際調査を完了した日 10.07.01		
国際調査報告の発送日 24.07.01		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区蔵が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 三崎 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。