

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利说明书

(10) 申请公布号 CN 102197168 A

(43) 申请公布日 2011.09.21

(21) 申请号 CN200980143257.X

(22) 申请日 2009.08.28

(71) 申请人 住友金属工业株式会社;三菱电机株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 楠一彦 龟井一人 矢代将齐 服部亮

(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)

代理人 刘新宇

(51) Int. CI

权利要求说明书 说明书 幅图

(54) 发明名称

SiC 单晶膜的制造方法及装置

(57) 摘要

一种 SiC 单晶膜的制造方法，该方法通过使用以熔体为溶剂的 SiC 溶液的 LPE 法来使低掺杂浓度的 SiC 外延膜在直径 2 英寸以上的基板上稳定生长，该方法包括在将熔体材料引入到晶体生长炉之前一边加热炉内一边真空排气，直至晶体生长温度下的真空度达到 5×10

法律状态

法律状态公告日

法律状态信息

法律状态

权利要求说明书

1.一种 SiC 单晶膜的制造方法，其特征在于，该方法在晶体生长炉内使 SiC 单晶在下述基板上外延生长，所述晶体生长炉包括：坩埚，其用于容纳以选自 Si 金属和 Si-M 合金中的材料的熔体为溶剂的 SiC 溶液，其中 M 为除 Si 以外的一种以上金属；晶体保持件，其保持 SiC 单晶基板且可升降；主室，其能容纳所述坩埚和所述晶体保持件，能进行内部的真空排气和气氛调节；以及加热装置，其用于加热所述主室内的至少配置所述坩埚的区域，

该方法包括下述工序：

排气工序，在不存在所述熔体的材料的状态下，一边对所述主室内进行排气，一边将所述主室内的至少配置所述坩埚的区域加热至 SiC 晶体生长温度以上的温度，使 SiC 晶体生长温度下的所述主室内的真空度为 5×10^{-3} Pa 以下；

SiC 溶液形成工序，将内部容纳有所述熔体的材料的所述坩埚配置在所述主室内的规定位置，将该坩埚加热至所述熔体的材料的熔点以上来使所述熔体的材料熔解，并且使碳溶解在该熔体中，从而在所述坩埚内形成 SiC 溶液；以及

晶体生长工序，使用所述晶体保持件来将所述 SiC 单晶基板浸渍在所述 SiC 溶液中，使所述 SiC 溶液中的至少所述基板的附近通过过冷而处于过饱和状态，使 SiC 单晶在所述基板上外延生长；

并且在从所述排气工序到所述晶体生长工序为止的期间不使主室的内部暴露于大气。

2.根据权利要求 1 所述的方法，其中，在所述晶体生长工序中，通过在 SiC 单晶的外延生长开始之前引入由至少一种稀有气体构成的、杂质 N_2 浓度为

100ppb 以下的气体来使所述主室内的气氛形成压力被调整为 6kPa~1MPa 的惰性气体气氛。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，一边通过配置在所述主室内的吸气材料来捕获含有 N_2 的杂质气体成分，一边进行所述 SiC 溶液形成工序。

4.根据权利要求 1~3 的任一项所述的方法，其中，所述晶体生长炉在所述主室内设有绝热材料，该绝热材料是以包围配置在主室内的规定位置的坩埚的方式设置的。

5.根据权利要求 1~4 的任一项所述的方法，其中，所述 SiC 单晶基板由具有 4H-SiC 晶体结构的 SiC 单晶构成。

6.根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述 SiC 单晶基板具有 {0001} 面的表面，不可避免存在的微倾斜角度为 1° 以下。

7.一种 SiC 半导体器件，其特征在于，其是使用在 SiC 单晶基板上设有用权利要求 1~6 的任一项所述的制造方法得到的 SiC 单晶膜的、带有外延膜的 SiC 单晶晶片来制作的。

8.一种 SiC 单晶膜制造装置，其特征在于，该装置包括能使 SiC 单晶在 SiC 单晶基板上外延生长来制造 SiC 单晶膜的晶体生长炉，所述晶体生长炉包括下述部分：

坩埚，其能容纳以由 Si 金属和 Si-M 合金中的任一种构成的材料的熔体为溶剂的 SiC 溶液，其中 M 为除 Si 以外的一种以上的金属；

晶体保持件，其能保持 SiC 单晶基板且能在所述坩埚内升降；

主室，其能容纳所述坩埚和所述晶体保持件；

加热装置，其能加热所述主室内的至少配置所述坩埚的区域；

冷却装置，其能为了能够使 SiC 单晶外延生长而将 SiC 溶液的至少一部分冷却；

排气装置，其能将所述主室内的压力维持为 5×10^{-3} Pa 以下；以及

气体供给装置，其能将所述主室内调整成压力为 6kPa~1MPa、由杂质 N_2 浓度被调整为 100ppb 以下的至少一种稀有气体构成的惰性气体气氛。

9.根据权利要求 8 所述的装置，其进一步包括下述部分：

预备室，其与所述主室邻接配置，能容纳所述坩埚；

闸阀，其配置在所述预备室与所述主室之间，即使所述主室内压力为 10^{-3} Pa 以下也能使所述预备室内部为大气压；以及

转移装置，其能在所述主室与所述预备室之间转移所述坩埚而不使其暴露于大气。

10.根据权利要求8或9所述的装置，其中，所述主室能设置用于除去残留在该主室内的含有 N_2 的杂质的吸气材料。

说明书

技术领域

本发明涉及利用外延生长的碳化硅单晶的薄膜(SiC单晶膜)的制造方法和装置。更具体而言,本发明尤其涉及能够使氮供体掺杂浓度降低了的高纯度SiC单晶外延膜在直径2英寸以上的单晶基板(例如SiC晶片)上稳定生长的、SiC单晶膜的制造方法和制造装置。

通过活用本发明的方法,可以实现晶体缺陷少的碳化硅单晶外延生长晶片、以及高可靠性、高生产率的碳化硅(SiC)半导体器件这样的SiC半导体制品。本发明也涉及这种制品。

背景技术

碳化硅(SiC)是热稳定和化学稳定的化合物半导体中的一种。与硅(Si)相比,SiC具有带隙高达约3倍、绝缘破坏电压高达约10倍、电子饱和速度高达约2倍、热传导率高达约3倍这样的有利的物性上的特征。由于这种优异的特性,SiC作为下一代的低损耗功率器件材料而受到注目。在这种器件的制造中,需要通过外延生长而在SiC单晶基板上形成作为器件活性层的SiC膜而得到的、带SiC外延膜的SiC单晶晶片。为了实用化,要求晶片直径为2英寸以上。

SiC作为呈现多晶型(polytype)的物质而知名。多晶型是指如下现象:在化学计量上为相同组成,但能采取原子的层叠方式仅在c轴方向上不同的多种晶体结构。作为SiC的代表性多晶型,有6H型(以6个分子为1个周期的六方晶系)、4H型(以4个分子为1个周期的六方晶系)、3C型(以3个分子为个1周期的立方晶系)等。对于适合于功率器件而言,4H-SiC被认为是特别优选的。

在基板和外延膜的任意一者中,2种以上的晶形的混合存在会对器件的性能产生不

良影响，因此需要晶形单一(无多晶型混合存在)且晶体缺陷少的优质的 SiC 单晶。

迄今已知的用于制造 SiC 单晶基板的 SiC 块状单晶的制造方法有升华再结晶法和溶液生长法。另外，作为 SiC 外延膜的成膜方法，已知有化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition(CVD)) 法和液相外延(Liquid Phase Epitaxy(LPE)) 法。

目前市售的带有外延膜的 SiC 单晶晶片基本全部都是基板部通过升华再结晶法制作、外延膜部通过 CVD 法(更具体而言有后述的台阶控制外延法(step-controlled epitaxy))制作的单晶晶片。即，对任一部分均采用气相中的结晶生长方法。

在作为块状单晶的制造方法的升华再结晶法中，使原料的 SiC 粉末在 2200~2500℃ 的高温下升华，在配置于低温部的由 SiC 单晶构成的晶种上再结晶 SiC 的单晶。该方法的生长速度快。然而，所生长的单晶中含有许多由晶种继承下来的位错、微管缺陷(micropipe defect)并且存在许多被认为是在晶体生长中产生的位错。在升华再结晶法中，极难得到品质大幅高于晶种的 SiC 单晶。

在利用溶液生长法的 SiC 块状单晶生长中，使碳溶解在作为溶剂的 Si 或 Si 合金的熔体中来制备 SiC 溶解在该熔体中的溶液。将 SiC 晶种浸渍在该 SiC 溶液中，至少使晶种附近的溶液处于过冷状态，由此形成 SiC 的过饱和状态，使 SiC 单晶在晶种上生长。为了形成过饱和状态，一般采用所谓的温差法，即设置温度梯度以使晶种附近的熔体温度低于其他部分的熔体温度。与升华再结晶法相比，属于液相生长的溶液生长法可以将生长温度降低 500℃~1000℃ 左右。

在作为外延膜的气相成膜方法的 CVD 法中，使作为原料气体的硅烷系气体与烃系气体的混合气体热分解，使 SiC 的薄膜沉积在基板上。该方法存在如下缺点：在 SiC 单晶膜的成膜过程中两种以上的多晶型会混合存在。为了解决该问题，提出了一种台阶控制外延法，其使用表面从 c 轴(112-0)方向倾斜了几度的基板(偏角度基板, off-angle substrate)台阶流模式(横向生长)得到与基板为相同多晶型的外延

膜。

然而，在使用偏角度基板的台阶控制外延法中，基板的位错会传播至成膜的 SiC 外延膜，因此难以得到低位错的外延膜。另外，一般用 CVD 法形成的 SiC 外延膜有时会含有空位、间隙原子(interstitial 缺陷)等晶格缺陷。在使用这种膜制作半导体器件时，无法制作耐压、泄漏电流等特性良好的器件。

在液相中形成外延膜的液相外延生长(LPE)法根据与使块状单晶在液相中生长的溶液生长法基本相同的原理在基板上形成 SiC 单晶膜。即，使用以 Si 或 Si 合金的熔体为溶剂的 SiC 溶液，使 SiC 为过饱和状态来使外延膜在基板上生长。与 CVD 法不同，LPE 法是在接近热力学平衡的状态下的晶体生长，因此可以得到晶体缺陷密度小的 SiC 外延膜。

下述非专利文献 1 中报告了如果在用升华再结晶法制作的同轴(0001)SiC单晶基板上用 LPE 法使 SiC 单晶生长，则可以边减小微管缺陷和位错边进行晶体生长。可推测，通过该方法，可以形成晶体品质提高了的 SiC 外延膜。

然而，迄今为止所提出的 LPE 法虽然可以减少 SiC 外延膜的晶体缺陷，但难以得到适合于功率器件的低掺杂浓度(具体而言，氮供体掺杂浓度为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以下)的 SiC 外延膜。

在下述非专利文献 2 中记载的利用 LPE 法的 SiC 外延生长中，在生长气氛是氮气、氩气或真空 ($5 \times 10^{-4} \text{Pa}$) 时，作为所得 SiC 外延膜中背景杂质的氮供体掺杂浓度分别为约 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、约 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 或 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。该氮浓度被认为是由于残留在气氛中的杂质气体成分中的氮气溶解在 SiC 溶液中、氮原子作为 n 型供体杂质被引入到晶体中而导致的。上述背景杂质浓度对于功率器件用途的外延膜而言是高的。另外，上述文献中也记载了在实现了最低氮供体掺杂浓度

的真空下的晶体生长中，熔体的蒸发剧烈而无法进行稳定的晶体生长。

下述非专利文献 3 中记载了通过基于在 5×10^{-5} torr 即约 6.67×10^{-4} Pa 左右的真空下的使用 Si 溶剂的 LPE 法的 SiC 晶体生长，可以得到掺杂浓度为 $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 的 SiC 晶体。这里所使用的 LPE 法不将 Si 熔体容纳在坩埚中而是用由水冷感应线圈产生的电磁力来使其隆起。在将 C 溶解在该熔体中之后，使 SiC 晶体在 $0.5 \sim 1.5 \text{cm}^2$ 的极小的 SiC 基板片上生长。由于是真空下的晶体生长，因此如以上关于非专利文献 2 所述的，有可能发生熔体蒸发。另外，该方法具有难以实现在大面积 SiC 基板上进行晶体生长的实用化的问题。为了实现大面积化，需要增加隆起的熔体量，为此需要电源输出极大的高频振荡器。

<u>现有技术文献</u>

<u>非专利文献</u>

非专利文献 1: Journal of Electronic Materials 27(1998), 第 292 页

非专利文献 2: Materials Science Forum 38(2000), 第 229 页

非专利文献 3: Journal of Crystal Growth 128(1993), 第 343 页

发明内容

本发明提供能够通过液相外延(LPE)法在工业上实用的直径 2 英寸以上的 SiC 基板上稳定地形成适合于功率器件的氮供体掺杂浓度低的 SiC 外延膜的、SiC 单晶膜的制造方法和制造装置。

在一个方面，本发明涉及一种 SiC 单晶膜的制造方法，该方法在晶体生长炉内使

SiC 单晶在下述基板上外延生长，所述晶体生长炉包括：坩埚，其用于容纳以选自 Si 金属和 Si-M 合金 (M 为除 Si 以外的一种以上的金属) 中的材料的熔体为溶剂的 SiC 溶液；晶体保持件，其保持 SiC 单晶基板且可升降；主室，其能容纳前述坩埚和前述晶体保持件，能进行内部的真空排气和气氛调节；以及加热装置，其用于加热在前述主室内的至少配置前述坩埚的区域。

本发明的方法的特征在于包括下述工序：

排气工序，在不存在前述熔体的材料的状态下，一边对前述主室内进行排气，一边将前述主室内的至少配置前述坩埚的区域加热至 SiC 晶体生长温度以上的温度，使 SiC 晶体生长温度下的前述主室内的真空度为 5×10^{-3} Pa 以下；

SiC 溶液形成工序，将内部容纳有前述熔体的材料的前述坩埚配置在前述主室内的规定位置，将该坩埚加热至前述熔体的材料的熔点以上来使前述熔体的材料熔解，并且使碳溶解在该熔体中，从而在前述坩埚内形成 SiC 溶液；以及

晶体生长工序，使用前述晶体保持件来将前述 SiC 单晶基板浸渍在前述 SiC 溶液中，使前述 SiC 溶液中的至少前述基板的附近通过过冷而处于过饱和状态，使 SiC 单晶在前述基板上外延生长；

并且在从前述排气工序到前述晶体生长工序为止的期间不使主室的内部暴露于大气。

在本发明中，“惰性气体”是指由一种或两种以上的稀有气体 (例如氩气、氦气) 构成的气体。另外，“SiC 晶体生长温度”是指晶体生长工序中的 SiC 晶体基板附近的熔体温度。

在 SiC 溶液形成工序 (以下也简称为“溶液形成工序”) 中，为了使坩埚内的熔体不含未溶解 C，碳 (C) 优选通过自石墨坩埚这样的碳质坩埚的溶解来供给至熔体中。然

而，只要能形成不含未溶解 C 的熔体，则也可以将一部分或全部的碳和其他原料 (Si 或 Si 和 M) 一起投入到坩埚内。或者，也可以将烃气供给至主室内，使在熔体表面通过气体热分解而产生的碳溶解到熔体中。对于将碳供于熔体的供给方法，也可以并用多种方法。

所使用的单晶基板是由具有所需的晶体结构和晶面的 SiC 单晶构成的基板 (晶片)。即，本发明通过同质外延生长 (homoepitaxial growth) 使 SiC 单晶膜生长。

在用于功率器件用途的情况下，优选的单晶基板是由具有 4H-SiC 晶体结构的 SiC 单晶构成的基板。在该情况下，优选为 SiC 单晶基板表面为 {0001} 面、不可避免存在的微倾斜角度为 1° 以下的基板，即优选为同轴 (0001) 基板。由此，可以避免在关于台阶控制外延法叙述过的在使用偏角度基板时所见到的“位错容易从基板向外延膜的基底面传播”的缺点。该同轴 (0001) 基板可以使用市售产品。

在排气工序中，主室内一边至少升温至 SiC 晶体生长温度一边进行排气。结果，由存在于主室内的部件释放的氮气 (N_2) 在该工序中基本枯竭。具体而言，在排气工序中，通过排气至主室内在 SiC 晶体生长温度下的真空度达到 5×10^{-3} Pa 以下，可基本将主室内的 N_2 浓度抑制为 100ppb 以下。如此，在此后的 SiC 溶液形成工序和晶体生长工序中，主室内的 N_2 浓度也会为 100ppb 以下。结果，可以防止在晶体生长工序中氮以氮掺杂浓度超过 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的量被引入到 SiC 单晶膜中。

排气工序中的加热温度至少为 SiC 晶体生长温度 (以下也简称为“生长温度”)。如果该加热温度低于生长温度，则有可能在晶体生长时的升温时会有新的含有氮的杂质气体被释放于主室内，该气体会溶解在熔体中。溶解在熔体中的氮会被引入到 SiC 晶体中而成为供体，因此难以得到低掺杂浓度的晶体。

释放于主室内的杂质气体由氮气 (N_2) 和氧气 (O_2)、CO、

CO_2 、 CH_4 、 H_2O 等构成。关于这种除氮气以外的其他杂质成分，如果在排气工序中使生长温度下的主室内的真空度为 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下，则与氮气 (N_2) 同样，可以使其减少为不会大幅改变 SiC 晶体的半导体特性的浓度。

排气工序中的加热温度优选设定为比生长温度高 50°C 以上的温度，更优选为高 100°C 以上的温度。如果在高于生长温度的温度下加热，则在向晶体生长温度加热时释放气体枯竭，基本不存在被释放于装置内的杂质气体。

优选的是，通过即使再迟也在晶体生长工序中开始进行 SiC 单晶的外延生长之前引入由至少一种稀有气体构成的、杂质 N_2 浓度为 100ppb 以下的惰性气体来使主室内形成压力被调整为 $6\text{kPa} \sim 1\text{MPa}$ 的惰性气体气氛。如此，与在真空下进行晶体生长的情况相比，可抑制晶体生长中的熔体蒸发，使晶体生长稳定。另外，还防止为了形成惰性气体气氛而引入的气体中含有的氮气 (N_2) 作为掺杂剂而使所生长的 SiC 单晶膜中的氮掺杂浓度达到超过 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 的浓度。

也可以使主室内的压力高于大气压。由此，可进一步抑制溶剂的蒸发，杂质气体也不会产生明显问题。然而，如果想要实现 1MPa 以上的加压则要使装置大规模化，因此从实用性的观点考虑，主室内的压力优选以 1MPa 为上限。

主室内的气氛可以从溶液形成工序一开始或从中途起形成上述惰性气体气氛。在任一情况下，均优选在排气工序之后使主室内的气氛为上述低氮浓度的真空或惰性气体气氛，并保持气氛中的氮浓度不超过 100ppb。因此，从排气工序起到晶体生长工序结束期间不使大气流入到主室内，并且不使坩埚或其内容物与大气接触。

如果引入到主室内的惰性气体中的杂质氮气 (N_2) 浓度超过 100ppb，则即使在形成熔体之前在排气工序中将升温时的释放气体从炉内排除，熔体也会被引

入气体中的杂质氮气所污染。结果，氮会被引入到晶体中，难以得到氮掺杂浓度为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以下的低掺杂浓度的晶体。如果所使用的惰性气体已进行了纯化操作直至氮气浓度达到 100ppb 以下，则其他杂质成分的浓度也会被减小至不显著改变 SiC 晶体的半导体特性的程度。

溶液形成工序优选一边通过配置在主室内的吸气材料来捕获包含 N_2 的杂质气体成分一边进行。通过将吸气材料配置在主室内，可以使配置在主室内的部件所释放的升温释放气体在装置内的残留处于特别低的水平。如下所述，该吸气材料也可以在排气工序中使用。

主室优选设有绝热材料，所述绝热材料以包围配置在主室内部规定位置上的坩埚的方式设置。由此，坩埚的加热效率提高。

本发明还提供一种 SiC 半导体器件，其是使用在 SiC 单晶基板上设有通过上述方法制造的 SiC 单晶膜的带有外延膜的 SiC 单晶晶片来制作的。

在另一个方面，本发明涉及一种 SiC 单晶膜制造装置，该装置包括能使 SiC 单晶在 SiC 单晶基板上外延生长来制造 SiC 单晶膜的晶体生长炉，该装置的前述晶体生长炉的特征在于，其包括下述部分：

•坩埚，其能容纳以由 Si 金属和 Si-M 合金 (M 为除 Si 以外的一种以上的金属) 中的任一种构成的材料的熔体为溶剂的 SiC 溶液；

•晶体保持件，其能保持 SiC 单晶基板且能在前述坩埚内升降；

•主室，其能容纳前述坩埚和前述晶体保持件；

•加热装置，其能加热前述主室内的至少配置前述坩埚的区域；

冷却装置，其能为了能够使 SiC 单晶外延生长而将 SiC 溶液的至少一部分冷却；

排气装置，其能将前述主室内的压力维持为 5×10^{-3} Pa 以下；以及

气体供给装置，其能将前述主室内调整成压力为 6kPa~1MPa、由杂质 N_2 浓度被调整为 100ppb 以下的至少一种稀有气体构成的惰性气体气氛。

该制造装置优选进一步包括下述部分：

预备室，其与前述主室邻接配置，能容纳前述坩埚；

闸阀 (gate valve) 其配置在前述预备室与前述主室之间，即使前述主室内压力为 10^{-3} Pa 以下也能使前述预备室内部为大气压；以及

转移装置，其能在前述主室与前述预备室之间转移前述坩埚而不使其暴露于大气。

本制造装置的主室优选能设置用于除去残留在该主室内的含有 N_2 的杂质的吸气材料。

根据本发明，可以使用 LPE 法在直径 2 英寸以上的大面积 SiC 基板上稳定地形成适合于功率器件的低掺杂浓度的 SiC 外延膜。

附图说明

图 1 是示出本发明的制造装置的构成的剖面示意图。

图 2 一并示出光学显微镜照片和所拍摄的外延膜和基板的示意图，该光学显微镜照片显示根据本发明形成的 SiC 外延膜和作为其基板的 SiC 单晶的位错密度的比较结果。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/058002006060007006>