

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7484516号  
(P7484516)

(45)発行日 令和6年5月16日(2024.5.16)

(24)登録日 令和6年5月8日(2024.5.8)

(51)国際特許分類

F I

C 2 3 C	16/44	(2006.01)	C 2 3 C	16/44	E
C 0 1 B	32/963	(2017.01)	C 0 1 B	32/963	
C 0 1 B	33/113	(2006.01)	C 0 1 B	33/113	Z
C 2 3 C	16/42	(2006.01)	C 2 3 C	16/42	
H 0 1 L	21/205	(2006.01)	H 0 1 L	21/205	

請求項の数 2 (全28頁)

(21)出願番号 特願2020-120084(P2020-120084)  
 (22)出願日 令和2年7月13日(2020.7.13)  
 (65)公開番号 特開2022-17029(P2022-17029A)  
 (43)公開日 令和4年1月25日(2022.1.25)  
 審査請求日 令和5年1月20日(2023.1.20)

(73)特許権者 000183303  
住友金属鉱山株式会社  
東京都港区新橋5丁目1番3号  
 (74)代理人 100134832  
弁理士 瀧野 文雄  
 (74)代理人 100165308  
弁理士 津田 俊明  
 (74)代理人 100115048  
弁理士 福田 康弘  
 (74)代理人 100161001  
弁理士 渡辺 篤司  
 (72)発明者 高塚 裕二  
東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住  
友金属鉱山株式会社 青梅事業所内  
 審査官 神 崎 賢一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス処理方法および炭化珪素多結晶ウエハの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩化珪素ガスおよび炭素系ガスを原料ガスとして用いて、炭素基板の表面に化学蒸着により炭化珪素多結晶を成膜する成膜室から排出される  $SiCl_2$  を含有する排ガスと、塩化水素ガスとを混合して混合ガスを得る混合工程と、

前記混合ガスを 1秒以上3600秒以下で熱処理する熱処理工程と、

を含み、

前記混合ガスの熱処理温度が1100K以上1300K以下であり、

前記混合工程における前記排ガス中の  $SiCl_2$  と前記塩化水素ガスとの混合比は、モル比で  $SiCl_2 : HCl = 1 : 3 \sim 8$  であり、

熱処理時間が1秒以上の場合は熱処理温度が1300Kにおいて  $SiCl_2 : HCl = 1 : 8$  であり、

熱処理時間が10秒以上の場合は熱処理温度が1300Kにおいて  $SiCl_2 : HCl = 1 : 5 \sim 8$  であり、

熱処理時間が100秒以上の場合は熱処理温度が1200Kにおいて  $SiCl_2 : HCl = 1 : 3 \sim 8$  であり、

熱処理時間が1000秒以上の場合は熱処理温度が1100Kにおいて  $SiCl_2 : HCl = 1 : 4 \sim 8$  である、

排ガス処理方法。

【請求項2】

請求項 1 に記載の排ガス処理方法を含む、炭化珪素多結晶ウエハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス処理方法および炭化珪素多結晶ウエハの製造方法に関する。例えば、複数の炭化珪素単結晶基板を互いに隙間を空けて積層する方向に配列する縦型配列構造の基板処理装置を用いて、炭化珪素ウエハを製造する方法に関する排ガス処理方法および炭化珪素多結晶ウエハの製造方法である。

【背景技術】

【0002】

炭化珪素 (SiC) は、2.2 ~ 3.3 eV の広い禁制帯幅を有するワイドバンドギャップ半導体であり、その優れた物理的、化学的特性から、例えば、高周波電子デバイス、高耐圧かつ高出力電子デバイス、青色から紫外にかけての短波長光デバイス等をはじめとして、炭化珪素によるデバイス (半導体素子) 作製の研究開発が盛んに行われている。SiC デバイスの実用化を進めるにあたっては、高品質の SiC エピタキシャル成長のために大口径の炭化珪素基板を製造することが求められている。現在、その多くは、種結晶を用いた昇華再結晶法 (改良レーリー法、改良型レーリー法等と呼ばれる) や CVD 法等で製造されている。

【0003】

CVD 法 (化学的気相蒸着法) を利用する炭化珪素基板の製造方法は、原料ガスを気相反応させ基材面上に炭化珪素生成物を析出させて被膜を生成した後、基材を除去するものであり、緻密で高純度の炭化珪素基板を得ることができる。また、基材は切削や研磨等により除去されるが、基材に炭素材を用いると空气中で熱処理することにより除去できる。

【0004】

特許文献 1 には、CVD 法による炭化珪素基板の製造方法として、基材の表面に化学蒸着法により炭化珪素膜を形成し、その後前記基材を除去して得られた炭化珪素基板の両面に、更に炭化珪素膜を形成することを特徴とする、化学蒸着法による炭化珪素基板の製造方法が提案されている。

【0005】

また非特許文献 1 や 2 には、Si 粒子の発生を抑制し高速に SiC を成膜するために、珪素の原料ガスとしてクロロシラン系ガス (SiCl<sub>4</sub>、SiHCl<sub>3</sub> など) を用いることが提案されている。原料ガスのクロロシランガスのなかで、基板中に析出する量は一部であり、大部分は排気され、ガス温度の低下とともに高次のクロロシランポリマーとなつては排気配管等に析出する。これにより配管が閉塞するおそれがある。

【0006】

高次のクロロシランポリマーは、配管を閉塞するだけでなく、大気中の水分により加水分解し、非特許文献 3 に示すように不完全な加水分解物が爆発性化合物を形成することが知られている。そのためクロロシランポリマー (オイリーシラン) が付着した配管や部品の取り扱い方法や洗浄は注意が必要である。

【0007】

非特許文献に示すようにオイリーシランはクロロシラン系ガスを用いた Si エピタキシャル成長でも問題になっており、Si エピタキシャルでは SiCl<sub>2</sub> が 1000 以上の高温で生成するため、エピタキシャル成長温度を 1000 未満にすることで SiCl<sub>2</sub> の生成を抑制し、オイリーシランの発生量を抑制できる。しかしながら SiC を実用的な成長速度で成膜するには 1400K 以上の高温が必要となり、低温成長で SiCl<sub>2</sub> の生成を抑制する方法は採用できない。

【0008】

一方、特許文献 2 では、メチルトリクロロシランガスを原料として使用して SiC を生成させる成膜装置において、成膜装置から排気ガスをその温度を低下させずに 750 ~ 850

に保持した排気ガス処理装置内 (改質炉) に導入し、クロロシランを含む排気ガスにクロロメタンガスを添加して反応させることで、排気ガス中の SiCl<sub>2</sub> 系ガスを SiCl<sub>4</sub>、SiHCl<sub>3</sub>

10

20

30

40

50

、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ や $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$ 等に改質して、排気ガス温度を低下させても高次のクロロシランポリマーを生成させない方法を提案している。

【0009】

特許文献2（例えば段落0090並びに図35等）では、排気ガスが排気ガス処理装置内で固体SiCとして析出すること、そして、固体SiCを形成することが高次クロロシランポリマー低減に有効であることを記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】特開平8-188408号公報

10

【文献】WO2018/008642

【非特許文献】

【0011】

【文献】ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015 volume 4, issue 2, P16-P19

【文献】平井敏雄・後藤孝・梶利彦 窯業協会誌Vol.91、No11、(1983) 503

【文献】石田夕起 J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 54, No. 6, (2011) 346

【文献】三菱マテリアル株式会社四日市工場 高純度多結晶シリコン製造施設 爆発火災事故調査報告書 <http://www.mmc.co.jp/corporate/ja/01/01/14-0612a.pdf>

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0012】

しかしながら、塩化珪素ガスを原料ガスとして炭素基板の表面に炭化珪素薄膜を成長させる炭化珪素ウエハの製造方法では、排気ガス中のクロロシランを固体SiCにすると原料の使用効率が悪くなるという問題がある。またクロロメタンガスを使用し、その全量が固体SiCの析出に消費されない場合、有害で可燃性のあるクロロメタンガスが排気ガス中に存在するので、その処理が必要という問題がある。

【0013】

そこで、本発明は、上記の問題点に鑑み、高次のクロロシランポリマーが排気配管等に析出することを防止し、排気配管等が閉塞することを抑制することのできる、排ガス処理方法および炭化珪素多結晶ウエハの製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは上記のような課題を解決するために、化学反応の条件と生成物の関係について化学速度論的に検討を行ったところ、CVD装置ではSiCの成膜室に隣接して排ガス処理室を設け、 $\text{SiCl}_2$ を含む成膜後の排ガスに塩化水素ガスを添加して混合ガスとし、混合ガスの熱処理温度を例えば1000K以上1500K以下として、10秒以上3600秒以下で熱処理することで、 $\text{SiCl}_2$ を効率よく原料である $\text{SiCl}_4$ に転換できることによって上記高次のクロロシランポリマーが排気配管等に析出する問題が解決できることを見出した。

【0015】

上記課題を解決するため、本発明の排ガス処理方法は、塩化珪素ガスおよび炭素系ガスを原料ガスとして用いて、炭素基板の表面に化学蒸着により炭化珪素多結晶を成膜する成膜室から排出される $\text{SiCl}_2$ を含有する排ガスと、塩化水素ガスとを混合して混合ガスを得る混合工程と、前記混合ガスを10秒以上3600秒以下で熱処理する熱処理工程と、を含む。

40

【0016】

前記混合ガスの熱処理温度が1100K以上1300K以下であってもよい。

【0017】

前記混合工程における前記排ガス中の $\text{SiCl}_2$ と前記塩化水素ガスとの混合比は、モル比で $\text{SiCl}_2 : \text{HCl} = 1 : 3 \sim 8$ であってもよい。

【0018】

また、上記課題を解決するため、本発明の炭化珪素多結晶ウエハの製造方法は、上記本

50

発明の排ガス処理方法を含む。

【発明の効果】

【0019】

本発明であれば、高次のクロロシランポリマーが排気配管等に析出することを防止し、排気配管等が閉塞することを抑制することのできる、排ガス処理方法および炭化珪素多結晶ウエハの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】反応座標とエネルギーの関係を示す図である。

【図2】気相ガスのモル濃度の温度による変化を化学速度論的に計算した結果である。 10

【図3】図2とは異なる条件において、気相ガスのモル濃度の温度による変化を化学速度論的に計算した結果である。

【図4】図2、3とは異なる条件において、気相ガスのモル濃度の温度による変化を化学速度論的に計算した結果である。

【図5】図5は、SiCl<sub>2</sub>の濃度変化を示すグラフである。

【図6】図6は、SiCl<sub>4</sub>の濃度変化を示すグラフである。

【図7】熱処理時間1secの場合のSiCl<sub>2</sub>変換率を示す等高線である。

【図8】熱処理時間10secの場合のSiCl<sub>2</sub>変換率を示す等高線である。

【図9】熱処理時間100secの場合のSiCl<sub>2</sub>変換率を示す等高線である。

【図10】熱処理時間1000secの場合のSiCl<sub>2</sub>変換率を示す等高線である。 20

【図11】均一反応炉(C1\_PSR)の概念図である。

【図12】炭化珪素多結晶ウエハの製造装置3000の上面からみた断面を示す概略図である。

【図13】本発明の排ガス処理方法および炭化珪素多結晶ウエハの製造方法に用いることのできる、炭化珪素多結晶ウエハの製造装置の一実施形態として、製造装置1000の上面からみた断面を示す概略図である。

【図14】第1面110を成膜室110の内部から見た正面概略図である。

【図15】第2面120を成膜室100の内部から見た正面概略図である。

【図16】基板ホルダー500の模式図である。

【図17】混合ガスの噴出について説明する模式図である。 30

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の排ガス処理方法および炭化珪素多結晶ウエハの製造方法の一実施形態について、図面を参照しつつ説明する。ただし、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

【0022】

[塩化珪素ガスおよび炭素系ガスの反応による炭化珪素の生成]

塩化珪素ガスとしてSiCl<sub>4</sub>、炭素系原料ガスとしてCH<sub>4</sub>を原料ガスとして用いてSiCを生成する化学反応は、量論的には以下の式(1)のように記述される。しかしながら、実際には分子がこの式に従って反応しているわけではなく、複数の反応が平行又は逐次的に進行すると考えられる。 40

【0023】

[数1]

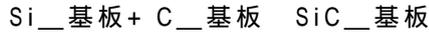
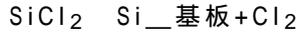
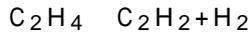
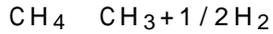
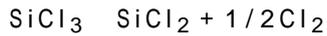


【0024】

反応速度論で使用される素反応式は式(1)と異なって、これ以上分解できない反応を意味しており、分子同士の衝突現象とそれによる分子状態の変化を示している。例えば、式(1)を速度論的に考えると、SiCl<sub>4</sub>やCH<sub>4</sub>が分解してSiCl<sub>2</sub>やC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>などが生成し、それらが支持基板の表面に吸着し、反応してSiCを形成する。例えば、以下のような反応が挙げられる。

【0025】 50

[ 数 2 ]



10

【 0 0 2 6 】

ここで「 $\rightarrow$ 」は一方方向反応、「 $\rightleftharpoons$ 」は可逆反応、化学種は気相分子、「 $\_$ 基板」は基板上に吸着していることを示す。これらの一連の反応について、原子数の保存を考慮してまとめた式が式(1)に相当する量論的な反応式である。

【 0 0 2 7 】

素反応*i*の素反応速度定数  $k_i(T)$  は以下の式(2)のように書ける。

【 0 0 2 8 】

[ 数 3 ]

$$k_i(T) = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

20

【 0 0 2 9 】

$k_i(T)$  の単位は  $\text{cm}^3/\text{molecule}/\text{s}$ 、 $T$  は温度 (単位K)、 $E_a$  (単位は  $\text{kcal}/\text{mol}$ ) は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数  $1.987$  (単位は  $\text{cal}/\text{K}/\text{mol}$ )、 $n$  は反応次数である。

【 0 0 3 0 】

また、 $A$  は頻度定数であり、例えば分子  $X$  が  $Y$  と  $Z$  に分解する場合 ( $X \rightarrow Y+Z$ )、その変化は  $-d[X]/dt = A_1[X]$  となり、 $A_1$  が頻度因子で次元は「 $1/\text{s}$ 」である。また、分子  $Y$  と  $Z$  から  $X$  が合成される場合 ( $Y+Z \rightarrow X$ )、 $-d[Y]/dt = -d[Z]/dt = A_2[Y][Z]$  となり、頻度因子  $A_2$  の次元は  $\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$  となる。このように反応の次数により定数の次元が変化する。

【 0 0 3 1 】

素反応速度  $r_i(T)$  は、以下の式(3)に示すように素反応速度定数  $k_i(T)$  に分子  $i$  の濃度  $C_i$  ( $\text{molecule}/\text{cm}^3$ ) を乗じた値となる。

30

【 0 0 3 2 】

[ 数 4 ]

$$r_i(T) = k_i(T) \cdot C_j \quad (3)$$

【 0 0 3 3 】

化学式  $A+B \rightleftharpoons C+D$  の順方向 ( $A+B \rightarrow C+D$ ) の反応速度  $r(T)$  は、以下の式(4)によって求められる。

【 0 0 3 4 】

[ 数 5 ]

$$r(T) = k(T) \cdot [A] \cdot [B] \quad (4)$$

40

【 0 0 3 5 】

また、化学式  $A+B \rightleftharpoons C+D$  の逆方向 ( $A+B \leftarrow C+D$ ) の反応速度は  $r^*(T)$  は、以下の式(5)によって求められる。

【 0 0 3 6 】

[ 数 6 ]

$$r^*(T) = k^*(T) \cdot [C] \cdot [D] \quad (5)$$

【 0 0 3 7 】

図1は、反応座標とエネルギーの関係を示す図である。図1において、 $A+B \rightleftharpoons C+D$  の可逆反応では、 $A+B$  の状態と  $C+D$  の状態との間に自由エネルギー変化  $G$  がある場合、活性化エネルギー  $E_{CD}$  は以下の式(6)のように計算できる。

50

【 0 0 3 8 】

[数 7]

$$E_{CD} = E_{AB} - G \quad (6)$$

【 0 0 3 9 】

気相で発生すると考えられる素反応式と反応パラメータを表 1、2 に示す。表 1 は珪素系ガスのものであり、表 2 は炭素系ガスのものである。また、 $G$ 等の熱力学的なパラメータは熱力学データベース（例えばHSC：オートテック）を用いた。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

	A	n	Ea
1 $\text{SiCl}_4 = \text{SiCl}_3 + \text{Cl}$	6.90E+16	0	7.50E+04
2 $\text{SiCl}_3 = \text{SiCl}_2 + \text{Cl}$	4.60E+15	0	6.52E+04
3 $\text{SiCl}_2 = \text{SiCl} + \text{Cl}$	5.40E+15	0	7.81E+04
4 $\text{Cl} + \text{SiCl}_4 = \text{SiCl}_3 + \text{Cl}_2$	1.00E+10	0	0.00E+00
5 $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$	2.32E+13	0	4.69E+04
6 $\text{H} + \text{HCl} = \text{Cl} + \text{H}_2$	1.44E+13	0	3.44E+03
7 $\text{HCl} = \text{H} + \text{Cl}$	9.00E+13	0	8.74E+03
8 $\text{Cl} + \text{HCl} = \text{H} + \text{Cl}_2$	7.40E+13	0	4.73E+04
9 $\text{H} + \text{SiCl}_2 = \text{HCl} + \text{SiCl}$	2.45E+14	0	1.88E+04
10 $\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{SiH}_2\text{Cl}_2$	4.91E+12	0	4.04E+04
14 $\text{SiCl} + \text{H}_2 = \text{SiHCl} + \text{H}$	4.02E+14	0	3.26E+04
15 $\text{SiCl} + \text{H}_2 = \text{SiH} + \text{HCl}$	1.90E+13	0	3.12E+04
16 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = \text{SiHCl} + \text{HCl}$	6.60E+14	0	7.36E+04
18 $\text{SiHCl} + \text{H} = \text{SiH} + \text{HCl}$	8.45E+13	0	1.60E+04
19 $\text{SiH}_3\text{Cl} = \text{SiHCl} + \text{H}_2$	3.87E+14	0	6.50E+04
20 $\text{SiH}_3\text{Cl} = \text{SiH}_2 + \text{HCl}$	4.89E+14	0	7.54E+04
21 $\text{SiH}_3 = \text{SiH} + \text{H}_2$	2.41E+14	0	4.90E+04

10

20

30

【 0 0 4 1 】

40

50

【表 2】

		A	n	Ea	
1	CH <sub>4</sub> =CH <sub>3</sub> +H	8.30E+13	0	1.04E+05	
2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H+H	1.80E+15	0	1.24E+05	
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1.40E+12	0.44	8.87E+04	
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	1.40E+08	1.19	3.72E+04	
5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> =2CH <sub>3</sub>	1.20E+22	-1.79	9.10E+04	10
9	CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> +H	1.99E+13	0.5	0.00E+00	
11	2CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.02E+12	0	0.00E+00	
12	2CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +2H	1.08E+14	0	7.94E+02	
13	2CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1.02E+13	0	7.94E+02	
14	CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> =CH <sub>4</sub> +H	2.89E+02	3.12	8.71E+03	
16	CH <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	1.81E+13	0	0.00E+00	
17	2CH <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H	7.83E+14	0	2.64E+04	
20	CH <sub>4</sub> +CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.02E+13	0	0.00E+00	20
21	CH <sub>4</sub> +CH <sub>2</sub> =2CH <sub>3</sub>	1.29E+13	0.5	0.00E+00	
22	CH <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H <sub>2</sub>	1.02E+13	0	2.28E+04	
23	C <sub>2</sub> H+H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	1.14E+13	0	2.88E+03	
25	C <sub>2</sub> H+CH <sub>4</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>	1.81E+12	0	4.97E+02	
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	5.54E+12	0	2.41E+03	
27	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H	2.41E+12	0	6.49E+04	
28	2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H	9.64E+12	0	8.44E+04	30
29	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +M=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H+M	3.01E+15	0	3.18E+04	
30	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	3.01E+04	2.63	8.54E+03	
31	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>	1.81E+13	0	0.00E+00	
32	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	3.91E+11	0	0.00E+00	
33	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>4</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub>	1.45E+00	4.02	5.47E+03	
34	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +M=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> +M	1.50E+15	0	5.58E+04	
35	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +M(=)C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H+M	1.40E+16	0	82359	40

## 【 0 0 4 2 】

素反応を用いてSiCl<sub>4</sub>を含むCVDの原料ガスについて、気相ガスのモル濃度の温度による変化を化学速度論的に計算した。計算にはChemkin-proを使用し、計算モデルは反応炉内で均一反応が起きるとして図 1 1 に示すような均一反応炉 (C1\_PSR) を用いた。計算モデルにおいて、流入するガスの組成比 (モル比) はSiCl<sub>4</sub> : CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub> : Ar = 1 : 1 : 10 : 5とし、HClガスは使用しなかった。また、炉内の滞留時間 (熱処理時間) は10secとした。計算は反応温度を900Kから1700Kまで100K毎に行った。

## 【 0 0 4 3 】

その結果を図 2 に示す。図 2 は、気相ガスのモル濃度の温度による変化を化学速度論的

10

20

30

40

50

に計算した結果である。ガスの主成分はArガスとH<sub>2</sub>ガスであるが、Arガスは反応に依存せずモル濃度は約0.3であり、H<sub>2</sub>ガスのモル濃度は0.5～0.6で変化温度依存性は小さい。図2の濃度スケールは、SiCl<sub>4</sub>ガス濃度の温度変化に着目して選び、ArガスとH<sub>2</sub>ガスは図2からは削除した。

【0044】

図2から、成膜温度1100KでSiCl<sub>4</sub>はSiCl<sub>2</sub>やSiCl<sub>3</sub>に分解を開始し、温度が高くなると共に分解が進み、1600Kではほぼ全量がSiCl<sub>2</sub>に変換される。SiCl<sub>3</sub>は1100～1200KでSiCl<sub>2</sub>と同じ量であるが高温では分解する。また副生成物であるHCl濃度も温度とともに増加することが分かる。また、CH<sub>4</sub>はSiCl<sub>4</sub>より高い1400Kから分解が始まりC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>が生成するが、1700Kでも一部が残留している。なおC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>はカーボン原子を2個含むためCH<sub>4</sub>が全量分解しても濃度は半分になる。

10

【0045】

次に、表3に示すように、投入ガスのSiCl<sub>4</sub>をSiCl<sub>2</sub>とし、HClをSiCl<sub>2</sub>の2倍モル加えた組成 (Ar : H<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> : SiCl<sub>2</sub> : HCl = 0.407 : 0.390 : 0.065 : 0.046 : 0.092) で計算を行った。この場合のモル比は、SiCl<sub>2</sub>:HCl = 1 : 2となる。HClをSiCl<sub>2</sub>の2倍加えたのは実際のCVD炉の排ガスではSiCl<sub>4</sub>からSiCl<sub>2</sub>に変化する反応の量論式では、少なくともHClがSiCl<sub>2</sub>の2倍となることが想定されるからである (SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> → SiCl<sub>2</sub>+2HCl) 。さらに、SiCl<sub>2</sub>がSiCとなって濃度が減少するため、2倍以上となる。また、炉内の滞留時間は10secとした。

【0046】

20

【表3】

		Ar	H2	CH4	HCl	SiCl2
2	モル数	0.44	0.42	0.07	0.10	0.05
	濃度比	0.407	0.390	0.065	0.092	0.046

【0047】

モル比がSiCl<sub>2</sub>:HCl = 1 : 2、熱処理時間10secの条件で計算した結果を図3に示す。図3は、図2とは異なる条件において、気相ガスのモル濃度の温度による変化を化学速度論的に計算した結果である。SiCl<sub>2</sub>は、1300Kで最小値となり、排ガス中の値のSiCl<sub>2</sub>の78%がSiCl<sub>4</sub>とSiCl<sub>3</sub>に変換されている。(SiCl<sub>2</sub>+2HCl → SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>)

30

【0048】

図3の結果では、反応の量論式から予想されるとおりSiCl<sub>2</sub>の反応に伴ってH<sub>2</sub>濃度が増加し、HClが減少する。本出願人が有する炭化ケイ素成膜装置では、SiCl<sub>2</sub>からSiCに転換される率は50%以下であるため、排ガス中のHCl濃度はSiCl<sub>2</sub>の約4倍と推定される。そこで次に、SiCl<sub>2</sub>:HCl = 1 : 4の場合の計算を行った。

【0049】

モル比がSiCl<sub>2</sub>:HCl = 1 : 4の条件とし、他は図3の場合と同じ条件で計算した結果を図4に示す。また、熱処理時間は10secとした。図4は、図2、3とは異なる条件において、気相ガスのモル濃度の温度による変化を化学速度論的に計算した結果である。モル比をSiCl<sub>2</sub>:HCl = 1 : 4にすると、SiCl<sub>2</sub>:HCl = 1 : 2の場合より1200～1400Kの場合におけるSiCl<sub>2</sub>濃度が低くなり、1300Kの場合では殆ど全量がSiCl<sub>4</sub>に変換されることが分かる。

40

【0050】

熱平衡状態では、1100K以下でSiCl<sub>2</sub>よりSiCl<sub>4</sub>が安定であるにも関わらず、図4の結果からすると、熱処理時間10secでは1300K以下の温度ではSiCl<sub>2</sub>が残留する。これは熱処理温度が低くなると反応速度が遅くなるためである。そこで、1300K以下の熱処理温度の場合でも熱処理時間を長くすればSiCl<sub>2</sub>をSiCl<sub>4</sub>に効率よく転換できるかに

50

ついて検討するべく、熱処理時間を1 secから1000secまで変化させた計算を行った。

【0051】

なお、熱処理時間が1000sec以上の場合における計算も可能であるが、 $\text{SiCl}_2$ は低温(900K未満)で重合してオイリーシランを形成し、900K以上の高温で長時間保持すると成膜装置の内部側面で反応の最終形態であるSiCが生成すると想定される。オイリーシランの反応メカニズムは、明確でない為計算は行っていない。なお、SiCは1000K~1800Kで成膜が可能であり、低温では反応速度が遅くなると言われている。

【0052】

原料ガスやキャリアガス等のガスの比率は図4と同じ条件とし、熱処理温度を1000~1400Kの条件とした場合における熱処理時間による $\text{SiCl}_2$ と $\text{SiCl}_4$ の濃度変化を図5、6に示す。図5は、 $\text{SiCl}_2$ の濃度変化を示すグラフである。図6は、 $\text{SiCl}_4$ の濃度変化を示すグラフである。

【0053】

図5の結果から、熱処理温度が1000Kでは10secで $\text{SiCl}_2$ の減少が始まり、1000sec後で熱処理前の濃度の約2割の濃度になり、熱処理時間が延びれば $\text{SiCl}_2$ の濃度が更に減少する傾向のあることが分かる。熱処理温度が1100Kでは1000sec、熱処理温度が1200Kでは100secの熱処理時間において、 $\text{SiCl}_2$ が0.005以下(流入量の1/100)のモル濃度まで低下する。熱処理温度が1300Kでは、熱処理時間10secで0.01までモル濃度が低下するが、熱処理時間が伸びてもモル濃度は変化せず、平衡状態になっている。熱処理温度が1400Kでは、熱処理時間が1secで0.02(流入量の5割)までモル濃度が低下し、熱処理時間が伸びてもモル濃度は変化せず、平衡状態になった。

【0054】

これらの結果から、ガス比が $\text{SiCl}_2 : \text{HCl} = 1 : 4$ の条件では、熱処理温度が1200以下の低温で熱処理時間を100sec以上に延ばすと、 $\text{SiCl}_2$ がほぼ0にできることが分かる。

【0055】

一方、図6の結果から、 $\text{SiCl}_4$ のモル濃度の変化は、熱処理温度が1000Kの場合は熱処理時間が10sec以降から増加し、熱処理温度が1100Kでは熱処理時間が1000sec、熱処理温度が1200Kでは熱処理時間が100secで $\text{SiCl}_2$ がほとんど $\text{SiCl}_4$ に変換される。熱処理温度が1300Kでは熱処理時間が10sec、熱処理温度が1400Kでは熱処理時間1secで $\text{SiCl}_4$ のモル濃度は平衡になっている。

【0056】

図5と図6の結果をみると、熱処理時間が長くなると $\text{SiCl}_2$ のモル濃度は低下し、 $\text{SiCl}_4$ のモル濃度は上昇することから、これらのガスのモル濃度量の挙動が逆である。両者のガス濃度の和を取ると、熱処理温度が1200Kと1100Kの場合はいずれの熱処理時間の条件においてもほぼ一定になった。また、熱処理温度が1000Kの場合は $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ が生成し、熱処理温度が1300Kと1400Kの場合は $\text{SiCl}_3$ が生成することが分かった。

【0057】

次に、 $\text{HCl}$ と $\text{SiCl}_2$ のガス比( $\text{HCl}/\text{SiCl}_2$ )を1から8まで0.5毎に変化させ、その他の原料ガスやキャリアガス等のガスの比率は図4の場合と同じ条件とし、熱処理時間を1、10、100、1000secと変化させた場合の化学反応の計算を行った。計算結果から、式(7)により、化学反応計算後の $\text{SiCl}_2$ 濃度( $\text{SiCl}_2c$ )を反応前の投入量( $\text{SiCl}_2i$ )で割って、 $\text{SiCl}_2$ の残留率を計算した。

【0058】

[数8]

$$\text{SiCl}_2 \text{ 残留率} = \text{SiCl}_2c / \text{SiCl}_2i \quad (7)$$

【0059】

表4と、図7~図10に、熱処理時間1、10、100、1000secでの計算結果を示す。図7~図10では、温度をx軸、投入時の $\text{HCl}/\text{SiCl}_2$ 比をy軸として、 $\text{SiCl}_2$ 残留率を等高線で示した。表4は、図7~図10の等高線の基となるデータである。

【0060】

10

20

30

40

50

表 4 と、図 7 ~ 図 1 0 の結果から、SiCl<sub>2</sub> 残留率が 0.1 以下である範囲は、熱処理時間が 1sec の場合は熱処理温度が 1300K で HCl / SiCl<sub>2</sub> 比が 8 の条件であり、更に熱処理時間が 10sec では熱処理温度が 1300K で HCl / SiCl<sub>2</sub> 比が 5 以上、熱処理時間が 100sec では熱処理温度が 1200K で HCl / SiCl<sub>2</sub> 比が 3 以上、熱処理時間が 1000sec では熱処理温度が 1100K で HCl / SiCl<sub>2</sub> 比が 4 以上である条件が加わる。熱処理時間が 10 倍になると SiCl<sub>2</sub> 残留率が 0.1 以下である範囲が低温側に広がる。この現象は、平衡状態に達する時間が温度により変化していることに対応している。

【 0 0 6 1 】

【 表 4 】

滞留時間 sec	温度K	初期のHCl/SiCl <sub>2</sub> 比							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1.00E+00	900	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998
	1000	0.982	0.980	0.979	0.978	0.977	0.977	0.976	0.976
	1100	0.926	0.920	0.916	0.913	0.910	0.908	0.906	0.905
	1200	0.867	0.843	0.824	0.808	0.793	0.780	0.767	0.755
	1300	0.822	0.659	0.513	0.383	0.268	0.174	0.106	0.065
	1400	0.860	0.662	0.480	0.344	0.249	0.186	0.143	0.113
	1500	0.901	0.787	0.675	0.575	0.491	0.421	0.364	0.317
	1600	0.916	0.856	0.796	0.739	0.685	0.636	0.592	0.551
1.00E+01	900	0.984	0.983	0.983	0.984	0.983	0.983	0.983	0.984
	1000	0.890	0.886	0.884	0.882	0.881	0.881	0.880	0.880
	1100	0.751	0.737	0.726	0.718	0.712	0.706	0.701	0.696
	1200	0.741	0.629	0.539	0.458	0.383	0.311	0.242	0.175
	1300	0.782	0.497	0.253	0.124	0.069	0.043	0.029	0.022
	1400	0.857	0.653	0.468	0.332	0.240	0.178	0.137	0.109
	1500	0.898	0.786	0.674	0.575	0.491	0.422	0.365	0.318
	1600	0.913	0.854	0.795	0.738	0.685	0.636	0.592	0.552
1.00E+02	900	0.882	0.881	0.882	0.883	0.884	0.885	0.887	0.888
	1000	0.564	0.561	0.561	0.562	0.563	0.564	0.566	0.567
	1100	0.593	0.541	0.502	0.469	0.441	0.415	0.392	0.370
	1200	0.656	0.358	0.100	0.024	0.010	0.006	0.004	0.002
	1300	0.777	0.474	0.227	0.110	0.062	0.039	0.027	0.020
	1400	0.857	0.653	0.467	0.331	0.239	0.178	0.137	0.108
	1500	0.898	0.786	0.674	0.575	0.491	0.422	0.365	0.318
	1600	0.912	0.854	0.795	0.738	0.685	0.636	0.592	0.552
1.00E+03	900	0.469	0.473	0.478	0.483	0.489	0.494	0.500	0.505
	1000	0.321	0.312	0.306	0.302	0.299	0.296	0.293	0.291
	1100	0.465	0.296	0.166	0.052	0.004	0.002	0.000	0.000
	1200	0.642	0.295	0.054	0.016	0.008	0.004	0.003	0.002
	1300	0.777	0.471	0.225	0.109	0.061	0.039	0.027	0.020
	1400	0.857	0.653	0.467	0.331	0.239	0.178	0.137	0.108
	1500	0.898	0.786	0.674	0.575	0.491	0.422	0.365	0.318
	1600	0.912	0.854	0.795	0.738	0.685	0.636	0.592	0.552
1700	0.917	0.886	0.854	0.823	0.793	0.764	0.737	0.711	

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

以上から、 $\text{HCl}/\text{SiCl}_2$ のモル比を3以上、より好ましくはモル比が4以上で熱処理温度を1100Kから1400K、より好ましくは1100K以上1300K以下にすることで、排気ガス中の $\text{SiCl}_2$ を効率よく原料である $\text{SiCl}_4$ に変換できることが分かる。

#### 【0063】

##### 炭化珪素多結晶ウエハの製造装置1000

図13は、本発明の排ガス処理方法および炭化珪素多結晶ウエハの製造方法に用いることのできる、炭化珪素多結晶ウエハの製造装置の一実施形態として、製造装置1000の上面からみた断面を示す概略図である。製造装置1000は、成膜室100と、混合ガス噴出口200と、混合ガス排出口300と、ヒータ400と、基板ホルダー500と、排ガス処理装置900と、四重極型質量分析計1600と、コールドトラップ1700とを備える。

10

#### 【0064】

##### 成膜室100

成膜室100は、第1面110と、第1面110と対向する第2面120と、第1面110と第2面120とをつなぐ4つの側面130からなる直方体状の内形を有する。直方体状の内形とすることで、複数の基板600を成膜室100に設置した場合において、基板と基板との間の隙間と基板と側面130との間の隙間の形状が同一または近似とすることができる。そのため、基板と基板との間を流れる混合ガスと同様に、側面130と基板との間を流れる混合ガスも、混合ガス噴出口200から混合ガス排出口300へ向かって均一に流すことができる。その結果として、基板に対して均一でばらつきの少ない膜を成膜することができる。

20

#### 【0065】

例えば、成膜室100の内形が直方体状ではなく、筒状の場合には、基板と基板との間の隙間と基板と側面130との間の隙間の形状が大きく異なるため、基板と基板との間を流れる混合ガスと、側面130と基板との間を流れる混合ガスとが均一に流れなくなる。その結果として、基板と基板との間で成膜した膜と、基板と側面130との間で成膜した膜が不均一となり、基板間でばらつきの大きい膜が成膜されるおそれがある。

#### 【0066】

なお、成膜室100の内形は、基板ホルダー500と基板ホルダー500に保持された基板600が入る大きさがあればよく、成膜に関与しない混合ガスが混合ガス噴出口200から混合ガス排出口300へ向かって流れて、成膜室100から排出されてしまうような余分な空間をできるだけ設けないことが好ましい。

30

#### 【0067】

また、成膜室100は黒鉛製であることが好ましい。黒鉛であれば直方体状への加工が容易であり、また、成膜時に不活性雰囲気下とすることで、高温となる成膜条件に十分な耐久性を持つことができる。

#### 【0068】

##### 混合ガス噴出口200

混合ガス噴出口200は、成膜室100の第1面110またはその近傍にあり、原料ガスおよびキャリアガスを含む混合ガスを前記成膜室100に噴出する。混合ガス噴出口200は複数あることが好ましいが、1つであってもよい。混合ガス噴出口200が複数あることにより、1つのみの場合と比べて成膜室100へ混合ガスをより均一に噴出することができる。混合ガス噴出口200の一例としては、混合ガスが流通する混合ガス導入管210において、混合ガスが噴出される開口端部に相当する。そして、混合ガス噴出口200は、第1面110にあってもよく、図13に示すように第1面110の近傍であってもよい。成膜室100の内部側や、混合ガスのガス漏れが無いことを前提として成膜室100の外部にあってもよい。近傍は、例えば第1面110から20mm程度が目安となる。なお、混合ガス噴出口200の温度を制御できるよう、混合ガス導入管210を適宜加熱できるヒータや冷却できるクーラー等の温度制御手段を備えてもよい。

40

#### 【0069】

50

図14は、第1面110を成膜室110の内部から見た正面概略図である。図14では、第1面110に4個の混合ガス噴出口200が、一列に配置されている。4個の混合ガス噴出口200が並ぶ方向は、基板ホルダー500において基板600が並んで積層される方向と一致させることができる。各混合ガス噴出口200のそれぞれから、混合ガスを均等に排出することが可能である。混合ガス噴出口200の内径は、混合ガス噴出口200の数や噴出条件によって最適のものを用いればよく、混合ガスの噴出に問題が無ければ特に限定されないが、例えば10mm～25mmの範囲に設定することができる。また、隣接する混合ガス噴出口200同士の距離は、混合ガス噴出口200の数や噴出条件によって最適のものを用いればよく、混合ガスの噴出に問題が無ければ特に限定されないが、例えば2mm～16mmの範囲に設定することができる。また、第1面110には、混合ガス噴出口200が複数の行と複数の列とによって配置されていてもよい。

10

#### 【0070】

##### 混合ガス排出口300

混合ガス排出口300は、成膜室100の第2面120またはその近傍にあり、混合ガスを成膜室100から排出する。混合ガス排出口300の一例としては、混合ガスが成膜室100の外部へ排出されるために流通する混合ガス排出管310において、混合ガスが排出される開口端部に相当する。そして、混合ガス排出口300は、第2面120にあってもよく、図13に示すように第2面120の近傍であって、成膜室100の内部側や、混合ガスのガス漏れが無いことを前提として成膜室100の外部にあってもよい。近傍は、例えば第2面120から20mm程度が目安となる。なお、炭化珪素等が混合ガス排出口300や混合ガス排出管310において析出しないよう、混合ガス排出口300や混合ガス排出管310を温度制御するべく、適宜加熱できるヒータや冷却できるクーラー等の温度制御手段を備えてもよい。

20

#### 【0071】

図15は、第2面120を成膜室100の内部から見た正面概略図である。図15では、第2面120の中央に1個の混合ガス排出口300が配置されている。混合ガス排出口300は、炭化珪素等が多少成膜しても混合ガスを問題なく排出できれば、1個であってもよく、複数あってもよいが、炭化珪素等が多少成膜しても混合ガスを問題なく排出できるよう、第2面の一边の1/5～1/2程度の開口直径を持つものが好ましい。

#### 【0072】

##### ヒータ400

ヒータ400は、成膜室100の4つの側面130を囲み、成膜室100を加熱する。ヒータ400を制御することによって、成膜室100の温度を基板に膜を成膜させるのに適した温度に制御することができる。ヒータ400としては、熱CVD法に有用なヒータを用いることができ、例えば筒状のカーボンヒータやカンタルヒータを用いることができる。

30

#### 【0073】

##### 基板ホルダー500

図16は、基板ホルダー500の模式図である。図16(a)が基板600を保持した基板ホルダー500の側面図であり、図16(b)が成膜室100の内部において第1面110側から見た基板ホルダー500の正面図である。基板ホルダー500は、複数の基板600を、基板600同士を非接触で等間隔に積層して保持可能であり、成膜室100の第1面110と第2面120との間において、基板600の成膜対象面610を成膜室100の側面130と平行に設置可能である。

40

#### 【0074】

図16において、基板ホルダー500は、上保持棒510と下保持棒520によって基板600を上下の2か所より挟んで保持することができ、上保持棒510と下保持棒520のいずれも基板600を保持するための溝511、521を有するものである。ただし、基板ホルダーとしてはこれに限定されず、上下に加えて前後にも保持棒を有し、3か所または4か所で基板を保持することができる。

50

## 【0075】

基板ホルダー500は、例えば上保持棒510と下保持棒520のいずれもが、成膜室100の側面130のうち、上側面130aと下側面130bとそれぞれ密接していることで、成膜に関与しない混合ガスが大量に混合ガス噴出口200から混合ガス排出口300へ向かって流れて、成膜室100から大量に排出されてしまうことを防止することができる。

## 【0076】

なお、図16(b)では、基板600の成膜対象面610は成膜室100の側面130のうち、左側面130cと右側面130dと平行に設置されており、上側面130aおよび下側面130bと垂直に設置されている。ただし、基板ホルダー500の形状を変えることにより、基板600の成膜対象面610が左側面130cと右側面130dと垂直に設置され、上側面130aおよび下側面130bと平行に設置されることもできる。すなわち、基板600は、垂直方向に積層してもよく、水平方向に積層してもよい。ただし、成膜対象面610が混合ガス噴出口200に面するように、成膜対象面610を第1面110および第2面120と平行となるように基板600を設置すると、基板の間に混合ガスが均一に流れなくなるため、好ましくない。

10

## 【0077】

また、基板600の成膜対象面610と左側面130cとの隙間の幅700、および右側面130dとの隙間の幅710が、等間隔に積層した基板600間のそれぞれの隙間の幅720と同一であると、これらの隙間を混合ガスが均一に流れるため、基板間や同一成膜対象面において、厚みのバラツキの少ない膜を成膜することができる。

20

## 【0078】

## 混合ガスの噴出速度

図17は、混合ガスの噴出について説明する模式図である。混合ガスにおける分子同士の衝突を無視した場合の混合ガスの広がりを模式的に示したものであり、混合ガスに加圧等せず第1面の混合ガス噴出口200から自然に拡散する場合の拡散速度を $V_d$ 、混合ガスを加圧等して混合ガス噴出口200から噴出する場合の噴出速度を $V_g$ とする。

## 【0079】

拡散速度 $V_d$ が噴出速度 $V_g$ よりも速い場合、混合ガス800の拡散がゆっくりと進むため(図17(a))、原料ガスの成膜室100への供給量が少なくなり、成膜速度が遅くなるおそれがある。混合ガス噴出口200が混合ガスによって成膜しないように、成膜室100において基板600と混合ガス噴出口200との距離をある程度設けることで混合ガス噴出口の温度を低温(例えば1200K以下)に制御しようとする、混合ガス800が基板600へ到達するまでに距離があるため、より成膜に時間がかかることとなる。

30

## 【0080】

この点を考慮して、製造装置1000では、混合ガス噴出口200から噴出される混合ガスの噴出速度を、前記混合ガスの拡散速度よりも早くすることができるものである。すなわち、噴出速度 $V_g$ を拡散速度 $V_d$ よりも早くすることで(図17(b))、混合ガス810が混合ガス噴出口200より強制的に排出される。これにより、成膜室100において基板600と混合ガス噴出口200との距離をある程度設けた場合であっても、成膜速度の低下を抑えることができる。すなわち、従来法と同等の成膜速度を維持しつつ、混合ガス噴出口200が混合ガスによって成膜して口径が小さくなっていくことや、混合ガス噴出口200が塞がってしまうことを防止することができる。

40

## 【0081】

噴出速度 $V_g$ を拡散速度 $V_d$ よりも早くするべく、混合ガス810を混合ガス噴出口200より強制的に排出することは、例えば、ガス量をレギュレータやコンプレッサ、吸引装置等の噴出速度制御手段により調整することで可能である。例えば、噴出速度 $V_g$ を0.4m/秒以上とすることで、従来法と同等の成膜速度を維持しつつ、混合ガス噴出口200が混合ガスの成膜によって口径が小さくなっていくことや、混合ガス噴出口200が塞がってしまうことを容易に防止することができる。さらに、噴出速度 $V_g$ が1m/秒以

50

上であれば、従来法よりも成膜速度を明確に早めることが可能であり、成膜処理時間をより効果的に短縮することができる。また、本発明の製造装置1000において、複数の混合ガス噴出口200が設けられる場合、基板ホルダー500が保持可能な基板600の枚数と、混合ガス噴出口200の口数との比は、1:0.4~1.5であることが好ましい。基板ホルダー500が保持可能な基板600の枚数と、混合ガス噴出口200の口数との比は、1:0.4~1.5であれば、上記のガス速度やガス流量の均一性を満足しつつ、成膜速度の低下を防止することができる。

#### 【0082】

製造装置1000において、混合ガス噴出口200と基板ホルダー500との最短距離は、150mm以上であることが好ましい。混合ガス810の噴出速度やガス流量、混合ガス噴出口200の口数によっても、最適な最短距離は異なるものの、上記の最短距離が150mm以上であれば、成膜室100における基板600周辺の成膜温度よりも、混合ガス噴出口200周辺の温度を十分に下げることができる。これにより、混合ガス噴出口200が混合ガスの成膜によって口径が小さくなっていくことや、混合ガス噴出口200が塞がってしまうことを容易に防止することができる。

10

#### 【0083】

##### 排ガス処理装置900

排ガス処理装置900は、成膜室100から排出される排ガスを処理する装置であり、具体的には、成膜室100の下流に配置され、排ガス処理装置900内で排ガス中のSiCl<sub>2</sub>と、排ガスと混合した塩化水素ガスを反応させて、SiCl<sub>2</sub>をSiCl<sub>4</sub>に転換する装置である。排ガス処理装置900内で排ガス中のSiCl<sub>2</sub>をSiCl<sub>4</sub>に転換することにより、排ガス中のSiCl<sub>2</sub>を希釈することができる。そのため、排気配管350等の、排ガス処理装置900の下流にあり、排ガス処理装置900から排出される排ガスを製造装置1000の外部へ排出する設備に高次のクロロシランポリマーが析出することを防止し、設備の内部が閉塞することを抑制することができる。

20

#### 【0084】

排ガス処理装置900は、その内部をSiCl<sub>2</sub>からSiCl<sub>4</sub>への転換に適した温度に調製できるよう、ヒータ410に囲まれて配置されることが好ましい。ヒータ410としては、熱CVD法に有用なヒータを用いることができ、例えば筒状のカーボンヒータやカンタルヒータを用いることができる。排ガス処理装置900の内部は、ヒータ410により加温されて1000Kから1500Kまでの温度設定が可能である。

30

#### 【0085】

排ガス処理装置900は、グラファイト製の円筒形状の排ガス導入管910を介して成膜室100と接続している。成膜室100から排出される排ガスと、塩化水素ガスを混合して混合ガスを得られるよう、排ガス導入管910には排ガスに塩化水素ガスを導入する塩化水素ガス導入管320が備えられている。そして、混合ガス中のSiCl<sub>2</sub>を反応させてSiCl<sub>4</sub>に変換する反応室920に、混合ガスは送られる。

#### 【0086】

排ガス処理装置900は、箱状の筐体930を有し、内部は混合ガスが排ガス処理装置900内を長く滞留できるよう、例えば内径200mm、長さ500mmのグラファイト製の円筒形状の管940を複数接続して、排ガスの流路を蛇行形状やらせん形状とすることができる。これらの形状とすることで、SiCl<sub>2</sub>からSiCl<sub>4</sub>への転換に好適な環境に混合ガスを長く留めておくことができる。

40

#### 【0087】

なお、排ガス処理装置900内の混合ガスの滞留時間 $t$ は、原料ガスの流量(物質量 $n$ モル/sec)と成膜室の温度( $T$ )、処理室の内容積( $V_a$ )と管内圧力( $P$ )から算出することができる。例えば気体の状態方程式 $PV=nRT$ から温度 $T$ 、1secの流入体積 $V_L$ を計算し、 $t=V_a/V_L$ で計算することができる。

#### 【0088】

排ガス処理装置900を構成する各部材は、使用環境に耐えられるようグラファイト製

50

であることが好ましい。グラファイトであれば排ガス処理装置 900 を任意の形状へ加工することが容易であり、また、排ガス処理時に不活性雰囲気下とすることで、高温となる成膜条件に十分な耐久性を持つことができる。

#### 【0089】

##### 四重極型質量分析計 1600

四重極型質量分析計 1600 は、4本の電極ロッド（四重極）に直流電圧と交流電圧を与えることで、ある特定の質量（ $m/z$  値）のイオンだけがはじき飛ばされずに通過できる電場を形成させることのできる、質量分析計である。排気配管 350 に排気ガスをサンプリングするためのサンプリング配管 1610 を接続し、差動排気を行って排気ガスをサンプリングして、四重極型質量分析計 1600 で排気ガスの成分を検知することができる。

10

#### 【0090】

##### コールドトラップ 1700

コールドトラップ 1700 は、減圧操作において気体を液体に濃縮する装置である。製造装置 1000 では、サンプリング配管 1610 の後流に配置されており、排気配管 350 から排気ガスがコールドトラップ 1700 に導入され、主にガス状の  $SiCl_4$  を液体化して濃縮することができる。

#### 【0091】

##### （その他の構成）

本発明の一実施形態の製造装置 1000 は、上記の構成の他、更なる構成を備えていてもよい。例えば、図 13 に示すように、成膜室 100 が内部に挿入された、例えばカーボン製の円筒状の外筒 1100、外筒 1100 の内部において成膜室 100 を第 1 面 110 の外部から固定する保持治具 1200、外筒 1100 が内部に挿入され、外筒 1100 との間に Ar ガス等の不活性ガスを流通させるセラミック炉芯管 1300、外筒 1100 およびセラミック炉芯管 1300 をそれらの両端において固定する固定フランジ 1400、成膜室 100 を外筒 1100 およびセラミック炉芯管 1300 と共に内部に収める筐体 1500 を備えてもよい。また、未図示ではあるが、成膜室 100 の室内の温度や第 1 面 100 の温度、混合ガス噴出口 200 の温度を測定することのできる温度計等の温度測定手段、ヒータ 400 等の発熱を制御するスイッチ等の制御手段や発熱させるための電源等を備えることができる。

20

#### 【0092】

##### 〔排ガス処理方法〕

次に、本発明の排ガス処理方法の一例として、製造装置 1000 を用いる排ガス処理方法について説明する。本発明の排ガス処理方法は、以下に説明する混合工程と、熱処理工程と、を含む。

30

#### 【0093】

##### 混合工程

本工程は、塩化珪素ガスおよび炭素系ガスを原料ガスとして用いて、炭素基板の表面に化学蒸着により炭化珪素多結晶を成膜する成膜室 100 から排出される  $SiCl_2$  を含有する排ガスと、塩化水素ガスとを混合して混合ガスを得る工程である。

#### 【0094】

排ガス中には、以下に説明する炭化珪素の原料ガスとなる塩素珪素ガスおよび炭素系ガスと、さらにこれらの原料ガスを運搬する役目を持つアルゴンガスやヘリウムガス等の希ガスや水素ガス等のキャリアガスが含まれ、更に適宜窒素ガス等のドーパントガスやアルゴンガスを含んでもよい。

40

#### 【0095】

##### （塩化珪素ガス）

塩化珪素ガスとしては、熱 CVD 法による炭化珪素の CVD 成長に用いられるものであれば、特に制限はない。例えば、クロロシランガスとして、 $SiH_3Cl$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_3$ 、 $SiCl_4$  等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を混合したものを好適に用いることができる。また、これらのクロロシランの単量体のみならず

50

、2量体のガスを用いることもできる。例えば、塩化珪素ガスが $\text{SiCl}_4$ または $\text{SiCl}_3$ であってもよい。

【0096】

(炭素系ガス)

炭素系ガスとしては、塩化珪素ガスと同様に公知のものを用いることができ、一般的には炭化水素ガスを使用することができる。例えば、常温付近でガス状態であってハンドリングする上で好都合であることから、炭素数が5以下の飽和炭化水素、又は、炭素数が5以下の不飽和炭化水素からなる炭素系ガスであるのがよく、これらの1種又は2種以上を混合したものを好適に用いることができる。特に、炭素数が5以下の炭化水素から選ばれた1種または2種以上であり、メタン、エタン、プロパン、ブタンやこれらに類似する炭化水素ガスを、適宜炭素系ガスとして用いることができる。また、芳香族炭化水素等のガスも使用可能ではあるが、一般に分解速度が遅く、カーボンの凝集体を作りやすいので注意が必要である。また、炭素系ガスのキャリアガスとしては、ガス同士の反応を抑えることができることから、水素を用いるのが好ましい。

10

【0097】

熱処理工程

本工程は、混合ガスを10秒以上3600秒以下で熱処理する工程であり、例えば排ガス処理装置900により混合ガスを熱処理することができる。本工程により、 $\text{SiCl}_2$ を $\text{SiCl}_4$ に転換することができる。

【0098】

(熱処理時間)

熱処理時間が10秒未満の場合には、 $\text{SiCl}_2$ から $\text{SiCl}_4$ への転換が不十分となり、排ガス中の $\text{SiCl}_2$ の残留量が多くなるおそれがある。また、熱処理時間が3600秒あれば $\text{SiCl}_2$ から $\text{SiCl}_4$ への転換は十分に行われる。

20

【0099】

(熱処理温度)

熱処理工程において、混合ガスの熱処理温度が1100K以上1300K以下であることで、 $\text{SiCl}_2$ 等の高次のクロロシランポリマーを効率的に $\text{SiCl}_4$ に転換することができる。混合ガスの熱処理温度が1100K以上1300K以下の条件から外れる場合には、 $\text{SiCl}_2$ の $\text{SiCl}_4$ への転換が効率的ではなくなるおそれがある。なお、排ガス処理装置900の室内温度は、ヒータ410を用いて制御することができる。

30

【0100】

( $\text{SiCl}_2$ と $\text{HCl}$ の混合比)

混合工程における排ガス中の $\text{SiCl}_2$ と塩化水素ガスとの混合比は、モル比で $\text{SiCl}_2 : \text{HCl} = 1 : 3 \sim 8$ であることで、 $\text{SiCl}_2$ 等の高次のクロロシランポリマーを効率的に $\text{SiCl}_4$ に転換することができる。排ガス中の $\text{SiCl}_2$ と塩化水素ガスとの混合比が上記の条件から外れる場合には、 $\text{SiCl}_2$ の $\text{SiCl}_4$ への転換が効率的ではなくなるおそれがある。なお、排ガスと塩化水素ガスとの混合は、塩化水素ガス導入管320により外部より塩化水素ガスを排ガスに導入することにより行うことができる。

【0101】

なお、排ガス中の $\text{SiCl}_2$ と塩化水素ガスとの混合比は、 $\text{SiCl}_2$ と塩化水素ガスの含有量を検出することのできる検出手段を用いて測定および制御することができる。

40

【0102】

(その他の工程)

本発明の排ガス処理方法は上記の工程以外にも、他の工程を含むことができる。例えば、排ガスを排ガス処理装置900から排気配管350へ排出する工程や、上記した排ガス処理装置900へ導入する前の塩化水素ガスを温める工程等が挙げられる。

【0103】

また、四重極型質量分析計1600を用いて排気ガスの成分を検知する工程や、排気配管350から排気ガスをコールドトラップ1700に導入し、ガス状の $\text{SiCl}_4$ を液体

50

化して濃縮し、 $\text{SiCl}_4$ を回収する回収工程を含めることができる。

【0104】

[炭化珪素多結晶ウエハの製造方法]

次に、本発明の炭化珪素多結晶ウエハの製造方法について説明する。本発明の炭化珪素多結晶ウエハの製造方法は、本発明の排ガス処理方法を含む。排ガス処理方法については上記したとおりであり、説明は省略する。

【0105】

本発明の炭化珪素多結晶ウエハの製造方法は、本発明の排ガス処理方法の他、成膜工程等、炭化珪素多結晶ウエハを製造するための工程を含むことができる。以下、本発明の炭化珪素多結晶ウエハの製造方法の一例として、製造装置1000を用いる炭化珪素多結晶ウエハの製造方法について説明する。

10

【0106】

(成膜工程)

成膜工程は、成膜室100において、基板ホルダー500に基板600同士を非接触で等間隔に積層され、かつ、成膜対象面610を側面130と平行に設置された複数の基板600に対し、複数の混合ガス噴出口200から混合ガス810を成膜室100に噴出すると共に、混合ガス排出口300から混合ガス810を成膜室100から排出して、混合ガス810を成膜対象面610と平行な方向に流通させて、基板600に膜を成膜する工程である。このように成膜すれば、基板間や同一成膜対象面において、厚みのバラツキの少ない膜を成膜することができる。

20

【0107】

また、基板600の成膜対象面610と左側面130cとの隙間の幅700、および右側面130dとの隙間の幅710が、等間隔に積層した基板600間のそれぞれの隙間の幅720と同一であると、これらの隙間を混合ガスが均一に流れるため、基板間や同一成膜対象面において、より厚みのバラツキの少ない膜を成膜することができる。

【0108】

例えば、図17を用いて説明したように、混合ガス噴出口200から噴出される混合ガス810の噴出速度 $V_g$ を、混合ガス810の拡散速度 $V_d$ よりも早くすることが好ましい。

【0109】

炭化珪素多結晶ウエハの製造方法においては、炭化珪素の原料となる塩化珪素ガスと炭素系ガスが原料ガスとなり、原料ガスとさらにこれらの原料ガスを運搬する役目を持つアルゴンガスやヘリウムガス等の希ガスや水素ガス等のキャリアガスを混合したものが、混合ガス810となる。混合ガス810は更に適宜窒素ガス等のドーパントガスやアルゴンガスを含んでもよい。塩化珪素ガスや炭素系ガス、キャリアガス等については、排ガス処理方法においてした説明と同様であるため、ここでは説明を省略する。

30

【0110】

さらに、炭化珪素多結晶膜を成膜する場合には、塩化珪素ガスにおける珪素原子数に対する炭素系ガスにおける炭素原子数の比( $C/Si$ )が重要であり、 $C/Si$ を0.7~1.3に制御することにより、基板600に炭化珪素多結晶の薄膜をエピタキシャル成長させることが容易となり、成長速度を大きくすることができて生産性の向上に繋がる。 $C/Si$ が0.7~1.3から外れた場合には、珪素原子と炭素原子の存在割合のバランスが悪くなることで、炭化珪素多結晶の成膜が困難となるおそれや、成膜速度が遅くなるおそれ、成膜に関与しない原料ガスが増えて無駄になるおそれがある。例えば、 $C/Si$ が0.7未満であると、未反応の $Si$ が金属状態で膜に付着(ドロップレット)してしまうおそれがあり、欠陥発生の原因となる。また、 $C/Si$ が1.3を超えると、バンチングと呼ばれる表面段差が発生するおそれがあり、デバイスを作製する上で悪影響を与えることがある。より好ましくは、 $C/Si$ を0.8~1.2とする。

40

【0111】

炭化珪素多結晶薄膜の成長速度は $10\ \mu\text{m}/\text{時間} \sim 70\ \mu\text{m}/\text{時間}$ とするのが好適であ

50

り、その際の塩化珪素ガスについては、上記で好適な例として挙げた塩化珪素ガスの濃度が1体積%~10体積%になるようにするのがよく、好ましくは2体積%~4体積%であるのがよい。一方の炭素系ガスについては、好適な例として挙げた炭素系ガスの濃度が0.01体積%~1体積%以下になるようにするのがよく、好ましくは0.02体積%~0.06体積%であるのがよい。なお、この濃度範囲は、一例として $C_3H_8$ の場合について例示したものであり、この濃度範囲を目安として、他の炭素系ガスを用いる場合には、カーボン(C)の量で等量となるように変更すればよい。例えば、炭素系ガスとしてメタン( $CH_4$ )を用いる場合には、この濃度範囲の上限値及び下限値をそれぞれ3倍にすればよい。

#### 【0112】

また、炭化珪素多結晶薄膜の成長圧力については、成長温度と同様、炭化珪素薄膜をCVD成長させる際の一般的な条件をそのまま採用することができる。例えば、成長圧力を10,000Pa~110,000Paの範囲とするのがよい。

#### 【0113】

また、本発明の炭化珪素多結晶ウエハの製造方法では、複数のSi基板又はC基板を基板600とし、その成膜対象面610のそれぞれに炭化珪素多結晶薄膜を成長させることができる。一度の成膜処理における基板600の枚数については、特に制限はないが、5~10枚の基板から20枚~30枚、またはそれ以上の数の基板600まで、同時に成膜させることができる。

#### 【0114】

そして、基板600のそれぞれの表面に成長させる炭化珪素多結晶薄膜の膜厚については、適宜設定することができ、特に制限はないが、一般的には0.2mm以上5mm以下の範囲の膜厚に設定することができる。

#### 【0115】

また、本発明の炭化珪素多結晶ウエハの製造方法においては、炭化珪素多結晶薄膜をCVD成膜させる際の成長温度は1400K以上1800K以下の範囲にするのがよい。本発明では、結晶系が3Cの炭化珪素多結晶ウエハの製造を主目的としており、一般に、成長温度が1800Kより高い温度では、炭化珪素の成膜においてエピタキシャル成長が起こる場合があり、結晶系が4Hの六方晶が3Cと共に成膜されるおそれがある。また、成長温度が1400Kより低いと、炭化珪素の成長速度が遅くなり、厚い膜を作成するのに適していない条件となるおそれがある。炭化珪素の成膜において、温度が高くなると成長速度が速くなることから、結晶系が3Cの炭化珪素多結晶を高速成膜(10 $\mu$ m/Hr以上)できるよう、成長温度は上記のように1400K以上1800K以下の範囲にするのがよい。

#### 【0116】

(その他の工程)

本発明の炭化珪素多結晶ウエハの製造方法は、上記した成膜工程や排ガス処理方法以外にも、他の工程を含むことができる。例えば、基板ホルダー500に基板600同士を非接触で等間隔に積層して、基板600を基板ホルダー500に設置する工程や、基板600を設置した基板ホルダー500を成膜室100に設置する工程、製造装置1000を成膜できる状態に立ち上げる工程、成膜工程後に成膜室100を冷却する工程、成膜後の基板を成膜室100から取り出す工程等が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0117】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の内容に制限されるものではない。

#### 【0118】

(実施例1)

基板600として、直径4インチ(100mm)、厚み1mmの炭素基板を9枚用意した。図13に示す炭化珪素多結晶ウエハの製造装置1000を用いて、熱CVD法により

10

20

30

40

50

、基板 600 の成膜対象面 610 となる両面に炭化珪素多結晶膜を成膜し、炭化珪素多結晶ウエハを製造した。炭化珪素多結晶ウエハを製造後、排ガス処理装置 900 の下流に配置された排気配管 350 の内部を観察し、高次のクロロシランポリマー等の排ガス中の塩素含有珪素源ガスに起因する付着物の有無を確認した。

#### 【0119】

炭化珪素多結晶ウエハの製造装置 1000

外筒 1100 は黒鉛製の両端増埧から形成された筒状の形状であり、セラミック炉芯管 1300 に挿入されたものである。セラミック炉芯管 1300 および外筒 1100 の両端は金属製の固定フランジ 1400 で密閉され、黒鉛材料の酸化防止のために、内部に Ar ガスが導入されている。そして、外筒 1100 の内部に成膜室 100 が保持治具 1200 で固定されている。黒鉛製の混合ガス導入管 210 は、成膜室 100 の内部に混合ガス噴出口 200 が位置するように、保持治具 1200 および第 1 面 100 に挿入されて設置される。そして、黒鉛製の混合ガス排出管 310 は、成膜室 100 の内部に混合ガス排出口 300 が位置するように、第 2 面 120 に挿入されて設置される。成膜室 100 から排出される排ガスは、混合ガス排出管 310 を介して排ガス導入管 910 より排ガス処理装置 900 の筐体 930 の内部へ導入され、筐体 930 の内部から排気配管 350 へ排出される。また、セラミック炉芯管 1300 を囲む円筒状の黒鉛製ヒータ 400 と排ガス処理装置 900 を囲む黒鉛性ヒータ 410 が設置されており、さらに、成膜室 100 を外筒 1100 およびセラミック炉芯管 1300 と共に内部に収める筐体 1500 を備える。そして、成膜室 100 に供給された混合ガス 810 は、排気配管 350 に接続された未図示の真空ポンプを用いて製造装置 1000 から外部へ排出可能である。

#### 【0120】

製造装置 1000 において、セラミック炉芯管 1300 の寸法は外径 210 mm、内径 190 mm で厚みは均一であり、長さが 700 mm である。外筒 1100 は外径 180 mm、内径 170 mm で厚みは均一であり、長さが 700 mm である。また、成膜室 100 は、外形が 118 mm 角で長さが 320 mm の直方体状であり、内形が 110 mm 角で長さが 312 mm の直方体状であり、厚みは均一である。

#### 【0121】

(ガス噴出口 200)

図 14 に示すように、第 1 面 110 に内径が 12 mm の混合ガス噴出口 200 が 1 列に 4 個配置されている。4 つの混合ガス噴出口 200 は、管中心で 22 mm の等間隔に配置されている。また、混合ガス噴出口 200 の列は、第 1 面 110 における幅方向(列と直交する方向)の中央部に配置されている。

#### 【0122】

また、成膜室から排出される  $\text{SiCl}_2$  を含有する排ガスと、塩化水素ガスとを混合して混合ガスを得られるよう、排ガス導入管 910 には内径 10 mm の塩化水素ガス導入管 320 を接続した。

#### 【0123】

(排ガス処理装置 900)

図 13 に示すように、排ガス処理装置 900 の内部は、内径 100 mm のグラファイト製で厚みが均一な円筒形状の管 940 を排ガスの流路が蛇行形状となるように組み合わせて形成した。このような排ガス処理装置 900 として、塩化水素ガス導入管 320 から排気配管 350 までの流路が 500 mm、1000 mm、3500 mm、7000 mm と、流路の長さが異なる 4 種類を用意した。また、排ガス処理装置 900 の温度はヒータ 410 により制御し、排ガス処理装置 900 の内部の温度を 1100 K から 1600 K まで変化させた。

#### 【0124】

(基板 600 の設置)

図 16 に示す態様のように、9 枚の基板 600 を基板ホルダー 500 に設置した。基板 600 は、溝 511 および溝 521 によって基板ホルダー 500 に固定された状態で、成膜室 100 に設置した。図 16 (b) に示す態様のように、基板ホルダー 500 の上保持

棒510は、上側面130aとの間に混合ガス810が侵入しないように上側面130aと密接させ、下保持棒520は、下側面130bとの間に混合ガス810が侵入しないように下側面130bと密接させた。基板600の成膜対象面610と左側面130cとの隙間の幅700、右側面130dとの隙間の幅710および、等間隔に積層した基板600間のそれぞれの隙間の幅720と同一とし、それぞれ10mmとした。なお、混合ガス噴出口200と基板ホルダー500との最短距離は、150mmとした。

#### 【0125】

(炭化珪素多結晶膜の成膜)

黒鉛材料の酸化防止のために、外筒1100およびセラミック炉芯管1300との間、および筐体1500内にArガスを流した。そして、未図示の真空ポンプによって成膜室100内を真空排気した後、混合ガス導入管210を使って水素ガスを毎分200cm<sup>3</sup>の流量で成膜室100へ導入しながら、成膜室100内の圧力を大気圧(101,325Pa)に調整した。その後、圧力を一定に保ちながら、第1面110の温度を1100K以下、および混合ガス噴出口200の温度を1200K以下に維持しつつ、成膜室100内の温度を1500Kまで上げた。そして、成膜室100へ導入する水素ガスの流量を毎分3.0リットルまで増加させた。その状態を3分間保持した後、この水素ガスへSiCl<sub>4</sub>ガスを毎分0.3リットル、CH<sub>4</sub>ガスを毎分0.3リットル、Arガスを毎分1.0リットル、水素ガスを毎分1.0リットル混合して混合ガス810とし、Vg>Vdの状態

10

#### 【0126】

排ガス処理装置900内で熱処理した後の排ガスは、コールドトラップ1700(ヤマト科学製CA301、ガラストラップを使用)に導入し、-20℃でSiCl<sub>4</sub>を液体化して回収した。

20

#### 【0127】

また、コールドトラップ1700の前の排気配管350にガスサンプリング用のサンプリング配管1610を接続し、差動排気を行って排気ガスをサンプリングして四重極質量分析計1600(PrismaPlus製QMG220 マス比1-200)で排気ガスの成分を検知した。

#### 【0128】

成膜処理を4時間行った後、混合ガス810の供給やヒータ400による加熱を止めて基板600を室温まで冷却後、基板ホルダー500より炭化珪素多結晶膜が成膜した基板600を取り出した。炭化珪素は正常に成膜され、成膜に問題はなかった。また、成膜後の排気配管350の内部を観察し、高次のクロロシランポリマー等の排ガス中の塩素含有珪素源ガスに起因する付着物の有無を確認したところ、塩素含有珪素源ガスに起因する付着物はなかった。

30

#### 【0129】

また、基板600や製造装置1000の内部に析出したSiC量は、使用した原料が全量SiCとなった場合のSiC量の36質量%であった。ここで、原料ガスを0.3L/minで4時間供給した場合のSiCl<sub>4</sub>のモル数は約3.2モルになり、SiC析出量(36質量%)を除くと、排気されるSi系ガスはSiCl<sub>4</sub>換算で約2モル(分子量169.9)、約348gであった。

#### 【0130】

塩化水素ガス導入管320から排気配管350までの流路の長さが500mm、1000mm、3500mm、7000mmとした場合、各長さにおける混合ガスの滞留時間は500mmで72秒、1000mmで144秒、3500mmで504秒、7000mmで1008秒となった。基板600の温度を1500Kとして、排ガス処理装置900内部の温度を900K~1400Kまで100K毎に変化させた。

40

#### 【0131】

四重極質量分析計1600による排ガスの測定ではAr、H<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、HClの元素が検出された。SiCl<sub>2</sub>やSiCl<sub>3</sub>等のSiCl<sub>4</sub>が分解した塩化珪素類は検出されなかった。四重極質量分析計1600の測定でSiCl<sub>4</sub>が検出されたときのAr(質量数40)のピークとの比を表5に示す。表5において、NDは未検出を示す。表5において、HClが0、0.2、0.5

50

、1.0の単位はL/minであり、塩化水素ガス導入管320より排ガスに導入する塩化水素の量である。また、HCl/SiCl<sub>2</sub>が3.1、4.2、5.7、8.3は、塩化水素ガス導入管320より塩化水素を導入した後の、排ガス中のHCl/SiCl<sub>2</sub>のモル比である。

【0132】

【表5】

四重極マス SiCl <sub>4</sub> /Arの比									
	L	時間 sec	900K	1000K	1100K	1200K	1300K	1400K	1500K
HCl 0 HCl/SiCl <sub>2</sub> 3.1	500	72	ND	0.10	0.13	0.23	0.23	0.16	0.10
	1000	144	ND	0.14	0.15	0.27	0.23	0.16	0.10
	3500	504	0.09	0.17	0.19	0.28	0.23	0.16	0.10
	7000	1008	0.16	0.21	0.25	0.28	0.23	0.16	0.10
HCl 0.2 HCl/SiCl <sub>2</sub> 4.2	500	72	ND	0.10	0.14	0.25	0.27	0.20	0.13
	1000	144	ND	0.14	0.17	0.29	0.27	0.20	0.13
	3500	504	0.09	0.17	0.22	0.29	0.27	0.20	0.13
	7000	1008	0.15	0.21	0.28	0.30	0.27	0.20	0.13
HCl 0.5 HCl/SiCl <sub>2</sub> 5.7	500	72	ND	0.10	0.15	0.27	0.29	0.25	0.10
	1000	144	ND	0.13	0.18	0.30	0.29	0.25	0.10
	3500	504	0.09	0.17	0.23	0.30	0.29	0.25	0.10
	7000	1008	0.15	0.21	0.30	0.30	0.29	0.25	0.17
HCl 1.0 HCl/SiCl <sub>2</sub> 8.3	500	72	ND	0.10	0.16	0.28	0.29	0.27	0.20
	1000	144	ND	0.13	0.19	0.30	0.29	0.27	0.20
	3500	504	0.09	0.17	0.24	0.30	0.29	0.27	0.20
	7000	1008	0.15	0.21	0.30	0.30	0.29	0.27	0.20

【0133】

なお、HClは原料ガスであるSiCl<sub>4</sub>の分解で発生するため、HCl添加量が0の場合でもHCl/SiCl<sub>2</sub>は0にはならない(SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>→SiCl<sub>2</sub>+2HCl)。また、HCl/SiCl<sub>2</sub>比の値は、四重極質量分析計1600の測定結果に基づき、HCl/ArからHCl量を計算して求め、SiCl<sub>2</sub>量はSiCl<sub>4</sub>からSiC膜になった量を差し引いた量(全量SiCl<sub>2</sub>になったと仮定)を用いて計算して求めた。

【0134】

コールドトラップ1700で回収したSiCl<sub>4</sub>量(g)を表6に示す。基板上にSiCl<sub>4</sub>の36質量%が析出し、排ガス処理装置900内部で約10質量%がSiCとして析出した。また、排ガス処理装置900の配管内に生じたSiCの析出は、熱処理温度が1300K以上で認められ、特に熱処理温度が1500Kで顕著であった。

【0135】

それらの析出を考慮すると、SiCl<sub>4</sub>の実際の回収量は、原料ガスのSiCl<sub>4</sub>が全量SiCl<sub>2</sub>に転換されると仮定して計算した回収量の結果に一致し、HCl/SiCl<sub>2</sub>比が2以上、温度1000Kから1400KでSiCl<sub>4</sub>が特に多く回収できることが分かった。

【0136】

10

20

30

40

50

【表 6】

	長さmm	時間 sec	900K	1000K	1100K	1200K	1300K	1400K	1500K
HCl 0 HCl/SiCl <sub>2</sub> 3.1	500	72	0	85	110	230	230	150	80
	1000	144	10	122	110	279	234	150	80
	3500	504	70	158	191	286	234	150	80
	7000	1008	140	207	255	294	235	150	80
HCl 0.2 HCl/SiCl <sub>2</sub> 4.2	500	72	0	85	125	258	273	180	95
	1000	144	10	120	160	305	275	180	95
	3500	504	70	160	215	306	275	180	95
	7000	1008	145	210	295	308	275	180	95
HCl 0.5 HCl/SiCl <sub>2</sub> 5.7	500	72	0	85	135	280	300	230	145
	1000	144	10	120	176	310	300	230	145
	3500	504	65	159	233	310	300	230	145
	7000	1008	140	210	315	315	300	230	145
HCl 1.0 HCl/SiCl <sub>2</sub> 8.3	500	72	0	80	145	295	310	260	185
	1000	144	10	120	190	310	305	260	185
	3500	504	65	160	240	310	310	260	185
	7000	1008	140	201	315	315	310	260	185

10

20

## 【0137】

(従来例)

排ガス処理装置900、塩化水素ガス導入管320、四重極型質量分析計1600およびコールドトラップ1700を備えておらず、排ガスが混合ガス排出管310より製造装置の外部へ排出される他は、製造装置1000と同構成である炭化珪素多結晶ウエハの製造装置3000(図12)を使用し、実施例と同様の条件で成膜処理を行って、成膜後の混合ガス排出管310の内部を観察した。炭化珪素は正常に成膜され、成膜に問題はなかったものの、原料のSiCl<sub>2</sub>ガスに起因する付着物が混合ガス排出管310の内部に約300g付着していた。

30

## 【0138】

(まとめ)

実施例の結果から、本発明により、排気ガスに塩化水素ガスを添加し、熱処理温度を1100K以上1300K以下にし、熱処理時間を10秒以上3600秒以下にすることにより、炭化珪素多結晶ウエハの製造装置内部の排気配管等へクロロシラン系ポリマーを付着させることなく、SiC<sub>4</sub>に転換してSiCl<sub>2</sub>を効率的に回収することが可能であることが確認できた。

## 【符号の説明】

## 【0139】

- 100 成膜室
- 110 第1面
- 120 第2面
- 130 側面
- 130 a 上側面
- 130 b 下側面
- 130 c 左側面
- 130 d 右側面
- 200 混合ガス噴出口
- 210 混合ガス導入管
- 300 混合ガス排出口

40

50

- 3 1 0 混合ガス排出管
- 3 2 0 塩化水素ガス導入管
- 3 5 0 排気配管
- 4 0 0 ヒータ
- 4 1 0 ヒータ
- 5 0 0 基板ホルダー
- 5 1 0 上保持棒
- 5 1 1 溝
- 5 2 0 下保持棒
- 5 2 1 溝
- 6 0 0 基板
- 6 1 0 成膜対象面
- 7 0 0 幅
- 7 1 0 幅
- 7 2 0 幅
- 8 0 0 混合ガス
- 8 1 0 混合ガス
- 900K 低温
- 9 0 0 排ガス処理装置
- 9 1 0 排ガス導入管
- 9 2 0 反応室
- 9 3 0 筐体
- 9 4 0 管
- 1 0 0 0 製造装置
- 1 1 0 0 外筒
- 1 2 0 0 保持治具
- 1 2 0 0 保持治具
- 1 3 0 0 セラミック炉芯管
- 1 4 0 0 固定フランジ
- 1 5 0 0 筐体
- 1 6 0 0 四重極型質量分析計
- 1 6 0 0 質量分析計
- 1 6 1 0 サンプルング配管
- 1 7 0 0 コールドトラップ
- 3 0 0 0 製造装置

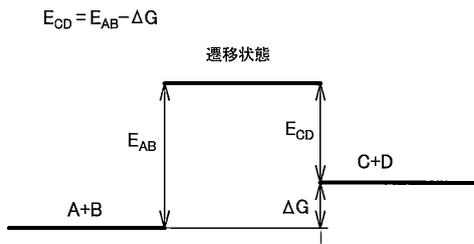
10

20

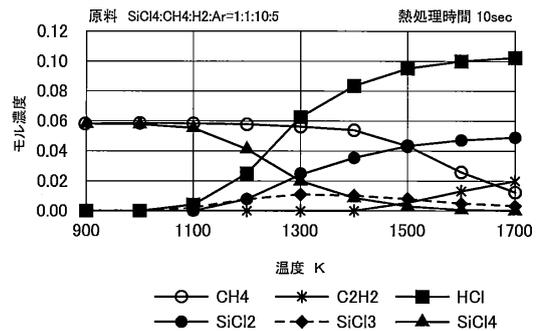
30

【図面】

【図 1】



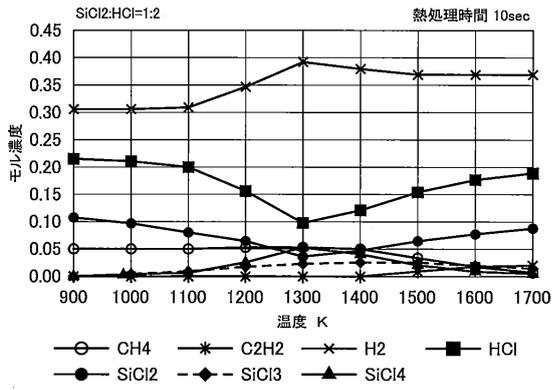
【図 2】



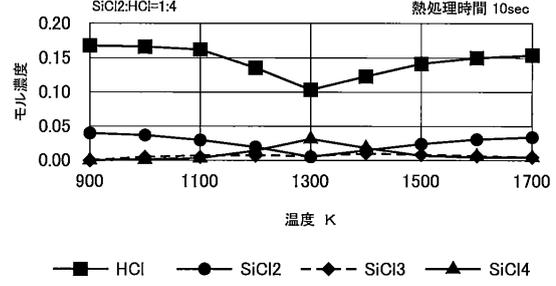
40

50

【 図 3 】

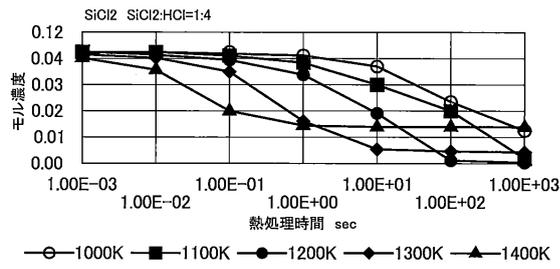


【 図 4 】

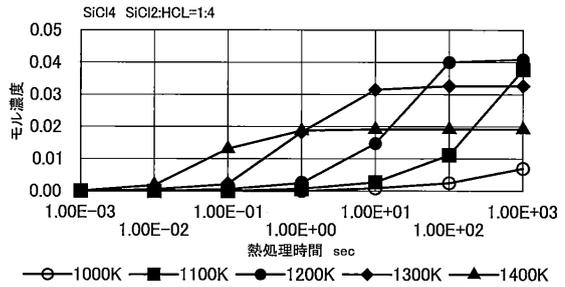


10

【 図 5 】



【 図 6 】



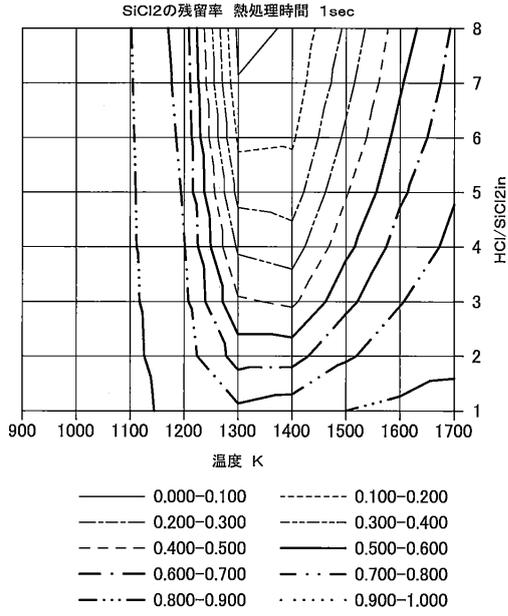
20

30

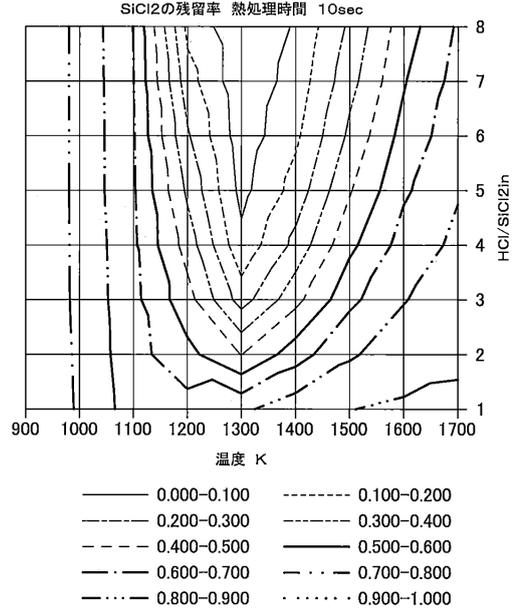
40

50

【 図 7 】

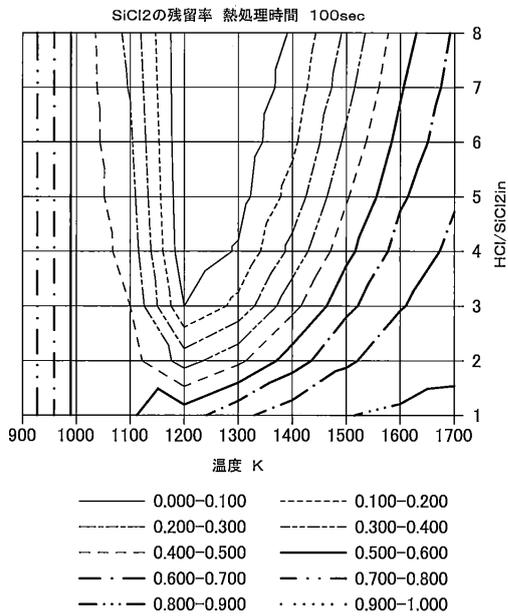


【 図 8 】

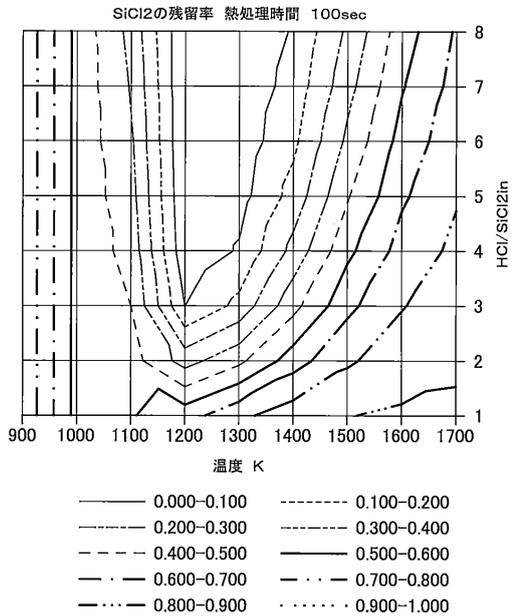


10

【 図 9 】



【 図 10 】



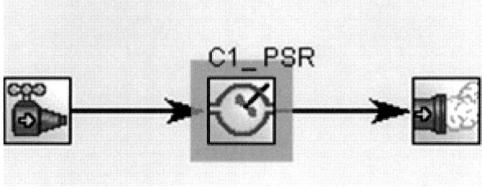
20

30

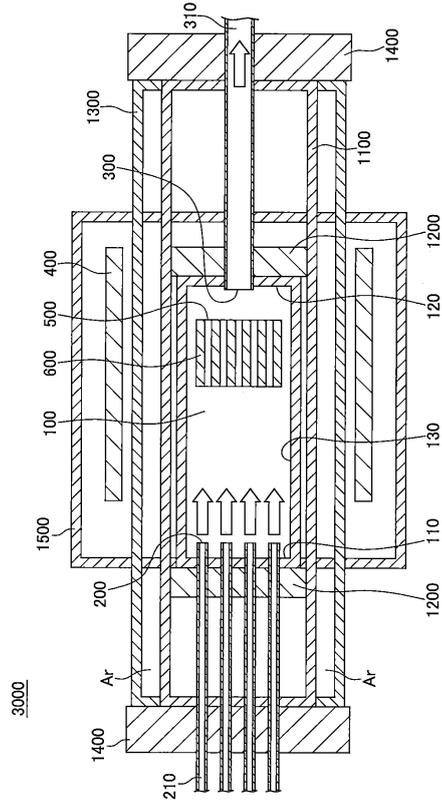
40

50

【 1 1 】



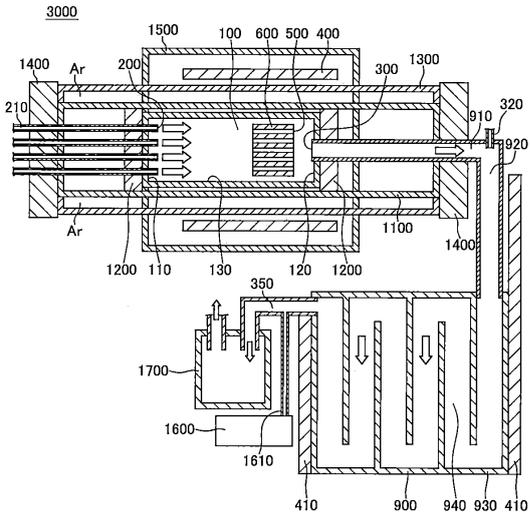
【 1 2 】



10

20

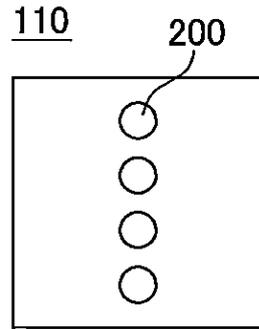
【 1 3 】



30

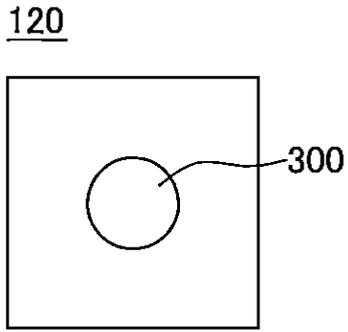
40

【 1 4 】

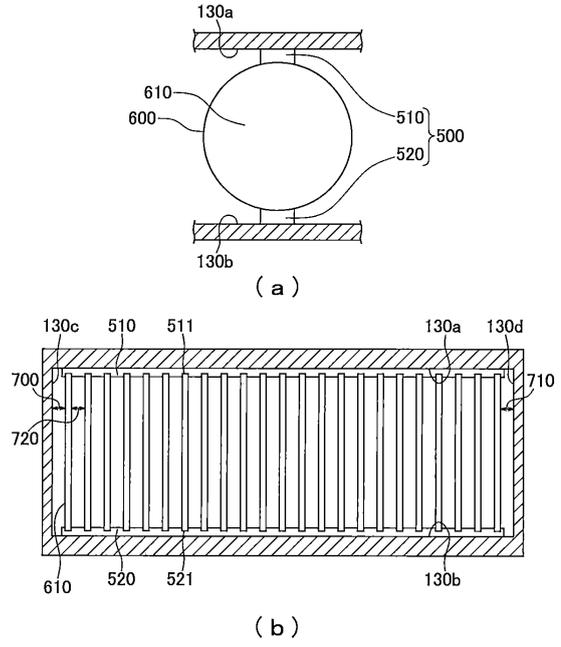


50

【 図 1 5 】



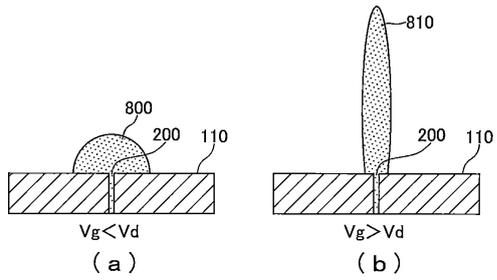
【 図 1 6 】



10

20

【 図 1 7 】



30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2018/008642(WO, A1)  
特開2020-083666(JP, A)  
特開平07-206421(JP, A)  
中国特許出願公開第111232986(CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- |      |        |
|------|--------|
| C23C | 16/44  |
| C01B | 32/963 |
| C01B | 33/113 |
| C23C | 16/42  |
| H01L | 21/205 |