

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年4月6日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/057581 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/36 (2006.01) C30B 23/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/078834
- (22) 国際出願日: 2016年9月29日(29.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-192724 2015年9月30日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 江藤 数馬(ETO Kazuma); 〒3058569 茨城県つくば市小野川16-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 加藤 智久(KATO Tomohisa); 〒3058569 茨城県つくば市小野川16-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 周防 裕政(SUO Hiromasa); 〒3058569 茨城県つくば市小野川16-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

徳田 雄一郎(TOKUDA Yuichiro); 〒3058569 茨城県つくば市小野川16-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

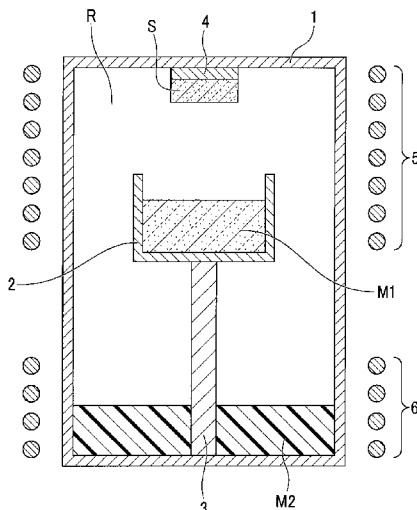
[続葉有]

(54) Title: P-TYPE 4H-SiC SINGLE CRYSTAL AND METHOD FOR PRODUCING P-TYPE 4H-SiC SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: p型4H-SiC単結晶及びp型4H-SiC単結晶の製造方法

(57) Abstract: This p-type 4H-SiC single crystal is doped by both aluminum and nitrogen, and the nitrogen concentration is $2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ or higher.

(57) 要約: このp型4H-SiC単結晶は、アルミニウムと窒素が共にドーピングされ、窒素濃度が、 $2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上である。





MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

p 型 4 H－S i C 単結晶及び p 型 4 H－S i C 単結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、p 型 4 H－S i C 単結晶及び p 型 4 H－S i C 単結晶の製造方法に関する。本願は、2015 年 9 月 30 日に、日本に出願された特願 2015－192724 号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 炭化珪素（S i C）は、シリコン（S i）に比べて絶縁破壊電界が 1 桁大きく、バンドギャップが 3 倍大きい。炭化珪素（S i C）は、シリコン（S i）に比べて熱伝導率が 3 倍程度高い等の特性を有する。炭化珪素（S i C）は、パワーデバイス、高周波デバイス、高温動作デバイス等への応用が期待されている。

[0003] 特に 4 H－S i C 単結晶は移動度が高くパワーデバイスへの利用が期待されている。例えば、特許文献 1 にはドナー元素とアクセプタ元素を共ドーピングさせた n 型 4 H－S i C 単結晶の比抵抗が小さいことが記載されている。

[0004] これに対し、p 型 4 H－S i C 単結晶の低抵抗化は十分に進んでいない。これは、p 型のキャリアであるホールは n 型のキャリアである電子に比べて移動度が小さいこと、p 型 S i C のアクセプタであるアルミニウムやボロンは n 型 S i C のドナーである窒素に比べてイオン化エネルギーが大きく活性化率が低いこと、アルミニウム等のドーピング量を増加させると多形が増え結晶性が低下すること等の問題を有しているためである。

[0005] 一方で、電力インフラ等の利用を想定した 10 k V を超える高耐圧の S i C バイポーラ素子等を開発するためには、低抵抗な p 型 4 H－S i C 単結晶の開発が重要な要素を占める。例えば n チャネルの S i C 絶縁ゲート型バイポーラトランジスタ（I G B T）等を作製するための基板として、低抵抗な

p型4H-SiC単結晶が用いられる。

[0006] このような背景のもと、近年p型4H-SiC単結晶の開発が進められている。例えば、非特許文献1にはアルミニウムと窒素とを共ドーピングすることで、p型4H-SiCにおける多形の発生を抑制することができることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2015-30640号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Kazuma Eto et al., Materials Science Forum, Vols 821-823 (2015) pp 47-50.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、非特許文献1に記載のp型4H-SiC単結晶でも比抵抗が充分低いとは言えなかった。

[0010] 本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、低抵抗なp型4H-SiC単結晶を提供することを目的とする。また低抵抗なp型4H-SiC単結晶の簡便な製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意検討の結果、昇華法によりSiC単結晶を結晶成長させる際に、窒化したアルミニウム原料を用いることで、p型4H-SiC単結晶内に高濃度で窒素を導入できることを見出した。その結果、多形の発生を抑制し、極めて低抵抗なp型4H-SiC単結晶を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

[0012] (1) 本発明の一態様に係るp型4H-SiC単結晶は、アルミニウムと窒

素が共にドーピングされ、窒素濃度が、 $2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上であり、アルミニウム濃度が $1.0 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上である。

[0013] (2) 上記(1)に記載のp型4H-SiC単結晶において、アルミニウム濃度が $1.8 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上であってもよい。

[0014] (3) 上記(1)または(2)のいずれかに記載のp型4H-SiC単結晶は、積層欠陥密度が $50 / \text{cm}$ 以下であってもよい。

[0015] (4) 上記(1)～(3)のいずれか一つに記載のp型4H-SiC単結晶は、リン、ヒ素、チタン、バナジウム、クロム、銅、鉄及びニッケルからなる群のいずれの元素の濃度も $2 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以下のものであってもよい。

[0016] (5) 上記(1)～(4)のいずれか一つに記載のp型4H-SiC単結晶は、厚みが1mm以上であってもよい。

[0017] (6) 本発明の一態様に係るp型4H-SiC単結晶の製造方法は、窒化されたアルミニウム原料とSiC原料とを昇華させる昇華工程と、種結晶の一面にアルミニウムと窒素が共ドーピングされたSiC単結晶を積層する結晶成長工程と、を有する。

[0018] (7) 上記(6)に記載のp型4H-SiC単結晶の製造方法における前記昇華工程において、前記窒化されたアルミニウム原料と前記SiC原料とを分離して配置し、それぞれを異なる温度で昇華させてもよい。

[0019] (8) 上記(6)または(7)のいずれかに記載のp型4H-SiC単結晶の製造方法において、前記昇華工程及び前記結晶成長工程を、窒素ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0020] (9) 上記(6)～(8)のいずれか一つに記載のp型4H-SiC単結晶の製造方法において、前記昇華工程の前に、アルミニウム原料を窒化し、窒化されたアルミニウム原料を作製する工程を有してもよい。

発明の効果

[0021] 本発明の一態様に係るSiC単結晶は、高濃度に窒素がドーピングされている。その結果、比抵抗の小さいp型4H-SiC単結晶を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一態様に係る p 型 4 H－S i C 単結晶の製造方法に用いることができる S i C 単結晶製造装置の一例を示した断面模式図である。

[図2]窒化処理後のアルミニウム原料の X 線回折結果を示す。

[図3]実施例 1 で作製した S i C 単結晶の断面観察時の光学顕微鏡画像を示す。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。

以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材質、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0024] (p 型 4 H－S i C 単結晶)

本発明の一態様に係る p 型 4 H－S i C 単結晶は、アルミニウムと窒素が共ドーピングされた p 型の半導体である。p 型の半導体であるため、キャリアはアクセプタであるアルミニウムがドーピングされ活性化することにより生じるホールである。

[0025] 本発明の一態様に係る p 型 4 H－S i C 単結晶は、窒素濃度が $2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上である。窒素濃度は、 $1.0 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $1.5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上であることがより好ましい。

[0026] アルミニウムと窒素を高濃度にドーピングすることで、 $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 以下という低抵抗な p 型 4 H－S i C 単結晶を得ることができる。昇華法により得られた S i C 単結晶において、 $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 以下という低抵抗な p 型 4 H－S i C 単結晶は、今まで報告されたことが無く、本発明の一態様に係る p 型 4 H－S i C 単結晶が初めて到達した抵抗値である。

[0027] アルミニウムと窒素を共ドーピングすることで、S i C の結晶成長過程で多形が生じることを抑制できることが知られている。これは、一方の原子（アル

ミニウムまたは窒素)のサイズに起因して結晶構造に生じた歪みを、他方の原子により矯正するためといわれている。アルミニウムは結晶格子を大きくし、窒素は結晶格子を小さくする。このため、窒素のドーピング量を高めることが、p型4H-SiC単結晶の結晶性を高め、アルミニウム濃度を高めた場合でも4Hの結晶が得られると考えられる。

[0028] p型4H-SiC単結晶は、p型であるためアルミニウム濃度は窒素濃度より高い。換言すると、窒素濃度はアルミニウム濃度以下である。p型4H-SiC単結晶のアルミニウム濃度は $1.0 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $1.8 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $2.0 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上であることがさらに好ましい。

[0029] アルミニウム濃度が高いと、キャリアであるホールがSiC単結晶内に多くなり、SiC単結晶の比抵抗を小さくできる。これに対し、窒素濃度との関係にもよるが、アルミニウム濃度が高すぎると結晶構造に多形を生み出すおそれがある。そのため、アルミニウム濃度は $3 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0030] p型4H-SiC単結晶の結晶構造は4H-SiCであり、その他の多形を有さない。

SiC単結晶は、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC等の多形を持つ。多形は、SiCの結晶構造がc軸方向($\langle 000-1 \rangle$ 方向)から見た際の最表面構造として違いがないことに起因して生じる。そのため、c軸方向に結晶成長する際には、4H-SiC構造から異なる多形(異種多形)に構造変化が生じることが起こりやすい。

[0031] 多形の存在は、SiC単結晶の結晶性を低下させ、比抵抗を高める原因となりうる。また6H-SiC等の多形が混在するとそもそも目的とするデバイスを作製することができない。p型4H-SiC単結晶の結晶構造が4H-SiCのみからなれば、結晶性が高く比抵抗を小さくすることができ、安定的にデバイスを作製することができる。多形の発生の抑制は、上述のようにアルミニウムと窒素の共ドーピングにより行うことができる。

[0032] 本発明の一態様に係る p 型 4 H-SiC 単結晶において、積層欠陥密度は $50 / \text{cm}$ 以下であることが好ましく、積層欠陥を含まないことがより好ましい。

[0033] 積層欠陥は、SiC 単結晶の基底面方向に形成される欠陥であり、結晶性を悪化させデバイスの動作に影響を及ぼすことがある欠陥である。

積層欠陥が生じる原因は種々あるが、結晶構造の乱れが発生の一因である。結晶構造が乱れた層上に、整った結晶構造を成長させようとする、その乱れを何らかの形で吸収しなければならず、局所的な構造のひずみが積層欠陥として現れる。すなわち、積層欠陥を局所的に発生した多形とみなすこともできる。例えば、成長方向に平行な $\langle 000-1 \rangle$ 方向の乱れはフランク型の積層欠陥等に、成長方向に垂直な $\langle 11-20 \rangle$ 方向や $\langle 1-100 \rangle$ 方向の乱れはショックレー型の積層欠陥等に、変換されることが考えられる。

[0034] p 型 4 H-SiC 単結晶における積層欠陥は、アルミニウムと窒素の共ドーピングによって低減することができる。アルミニウムと窒素を共ドーピングすることで、結晶構造の歪みを緩和することができるためである。p 型 4 H-SiC 単結晶中における積層欠陥密度が少なければ、SiC 単結晶中におけるデバイスに影響を与える欠陥を有する領域を少なくすることができ、デバイスの歩留り及び信頼性を高めることができる。

[0035] 本発明の一態様に係る p 型 4 H-SiC 単結晶は、リン、ヒ素、チタン、バナジウム、クロム、銅、鉄及びニッケルからなる群のいずれの元素の濃度も $2 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。またこれらの元素が、二次イオン質量分析法 (SIMS) の検出限界以下であることがさらに好ましい。

[0036] 溶液法等による SiC 単結晶の製造方法を用いる場合、正常な表面状態の SiC 単結晶を得るためには、溶媒にクロム、チタン、銅等の添加元素を加えることが多い。そのため、溶液法等の方法で作製された SiC 単結晶には、僅かではあるがこれらの元素が不純物として含まれることがある。これらの不純物は、SiC 単結晶の結晶性の低下やデバイス加工後の不良等を生み

出す。

[0037] 本発明の一態様に係る p 型 4 H-S i C 単結晶は、後述するように昇華法によって作製することができる。そのため、これらの不純物等が S i C 単結晶内に取り込まれることを避けることができる。

[0038] p 型 4 H-S i C 単結晶は、バルクの単結晶からなる単結晶インゴットでも、S i C 単結晶インゴットをウェハ状に加工した S i C ウェハでもよい。一般に S i C ウェハは数百 μ m 程度の厚みを有するものをいう。また S i C インゴットは、複数枚の S i C ウェハを切り出すことができるバルクの単結晶であるため、1 mm 以上の厚みを有するものをいう。

[0039] 後述する昇華法を用いた p 型 4 H-S i C 単結晶基板の製造方法を用いれば、単結晶インゴット及び S i C ウェハのいずれにおいても低抵抗な p 型 4 H-S i C 単結晶を得ることができる。p 型 4 H-S i C 単結晶はエピタキシャル成長を用いて得ることもできるが、成長厚 1 mm を超えるような p 型 4 H-S i C 単結晶はエピタキシャル成長を用いた方法では作製することが非常に難しく、生産性が悪い。

[0040] 上述のように、本発明の一態様に係る p 型 4 H-S i C 単結晶は、比抵抗が 100 m Ω cm 以下という低抵抗を実現することができる。そのため、n チャンネルの S i C 絶縁ゲート型バイポーラトランジスタ (I G B T) 等の種々の用途への応用が期待できる。

[0041] また本発明の一態様に係る p 型 4 H-S i C 単結晶は、結晶性が高く多形を有さない。そのため、低抵抗を実現できると共に、デバイスの信頼性を高めることができる。

[0042] また本発明の一態様に係る p 型 4 H-S i C 単結晶は、積層欠陥をほとんど有さない。そのため、デバイスのキラ欠陥等の発生を低減し、デバイス作製の歩留り及びデバイスの信頼性等を向上することができる。

[0043] (p 型 4 H-S i C 単結晶の製造方法)

本発明の一態様に係る p 型 4 H-S i C 単結晶の製造方法は、窒化されたアルミニウム原料と S i C 原料とを昇華させる昇華工程と、種結晶の一面に

アルミニウムと窒素が共ドーピングされたSiC単結晶を積層する結晶成長工程と、を有する。

[0044] 図1は、本発明の一態様に係るp型4H-SiC単結晶の製造方法に用いることができるSiC単結晶製造装置の一例を示した断面模式図である。SiC単結晶製造装置10は、反応空間Rを形成する坩堝1と、SiC原料M1を保持できる保持部2と、保持部2を支持する支持部3と、種結晶Sを設置可能な設置部4と、第1領域を加熱する第1ヒータ5と、第2領域を加熱する第2ヒータ6とを備える。坩堝1の底部には、アルミニウム原料M2を設置することができる。以下、このSiC単結晶製造装置10を例に、本発明の一態様に係るp型4H-SiC単結晶の製造方法について説明する。

[0045] まずSiC原料M1とアルミニウム原料M2を準備する。

SiC原料M1は、一般に広く用いられるSiC粉末等を用いることができる。アルミニウム原料M2は、窒化されたアルミニウム化合物、窒化されていないアルミニウム化合物のいずれでもよい。窒化されていないアルミニウム化合物を用いる場合は、後述する製造過程でアルミニウム原料M2を窒化する。窒化されたアルミニウム化合物としては、 AlN 、 Al_5C_3N 等を用いることができる。窒化されていないアルミニウム化合物としては、 Al_4C_3 等を用いることができる。

[0046] SiC原料M1とアルミニウム原料M2はそれぞれ分離して設置することが好ましい。例えば、SiC原料M1は保持部2に、アルミニウム原料M2は坩堝1の底部に設置することができる。

[0047] 次いで、SiC原料M1とアルミニウム原料M2とを昇華させる。SiC原料M1とアルミニウム原料M2はそれぞれ異なる温度で昇華させることが好ましい。

[0048] $1500^{\circ}C$ から $2500^{\circ}C$ の範囲では、SiC原料M1の蒸気圧は、アルミニウム原料M2の蒸気圧より低い。そのため、通常のSiC原料M1が昇華する条件でアルミニウム原料M2を加熱すると、アルミニウム原料M2の昇華速度が大きくなり、アルミニウムのドーピング量の調整やSiC結晶成

長に問題を生じる。SiC原料M1とアルミニウム原料M2を別々に設置し、それぞれを異なるコイルで温度制御することでこれらの問題を解決することができる。

[0049] SiC原料M1とアルミニウム原料M2の温度の制御は、第1ヒータ5と第2ヒータ6によって実現することができる。例えば、第1ヒータ5が坩堝1内のSiC原料M1が存在する第1領域を加熱し、第2ヒータ6が坩堝1内のアルミニウム原料M2が存在する第2領域を加熱するように設計する。このように設計することで、SiC原料M1とアルミニウム原料M2の温度を別々に制御することができる。より具体的には、第1ヒータ5の温度をSiC原料M1が昇華可能な2200～2500℃程度とし、第2ヒータ6の温度をアルミニウム原料M2が昇華可能な1700～2000℃程度とすることができる。

[0050] アルミニウム原料M2が窒化されていない場合は、昇華前にアルミニウム原料M2を窒化し、窒化されたアルミニウム原料を作製することが好ましい。アルミニウム原料M2の窒化は、窒素雰囲気中で加熱することで行うことができる。例えば、別装置内でアルミニウム原料M2を窒化してもよい、SiC原料M1を設置する前に坩堝1内で窒化させてもよい。

[0051] またアルミニウム原料M2を窒化せずに坩堝1内に設置し、坩堝1内の雰囲気をアルミニウム原料M2が窒化しやすい環境にすることで、昇華工程中にアルミニウム原料M2を意図的に窒化させてもよい。具体的には、昇華処理前の反応空間R内を窒素のみからなる雰囲気にすることや、アルミニウム原料M2が設置されている底部側から坩堝1内に窒素を供給すること等の手段を講じることができる。

[0052] 昇華した原料ガスは、設置部4に設置された種結晶Sに至り、SiC単結晶が結晶成長する。結晶成長工程は、SiC原料M1及びアルミニウム原料M2を昇華させることで自然に進む。アルミニウム原料M2から昇華したガスは、アルミニウム及び窒素のいずれも含むため、結晶成長時にこれらの元素が取り込まれる。その結果、アルミニウムと窒素が共にドーパされたp型

4 H-S i C単結晶を得ることができる。

[0053] 昇華工程は、窒素ガス雰囲気下で行うことが好ましい。ここで、窒素ガス雰囲気下とは、坩堝内に供給するガスが窒素のみであることを意味する。換言すると、S i C原料M 1 及びアルミニウム原料M 2 から昇華する昇華ガスを除き、雰囲気中に存在するガス種を窒素のみとすることを意味する。

[0054] 反応空間R内を窒素ガス雰囲気とすることで、アルミニウム原料M 2 の窒化を進めると共に、結晶成長したS i C単結晶内への窒素ドーピングを行うことができる。すなわち、反応空間R内を窒素ガス雰囲気とすることで、結晶成長するp型4 H-S i C単結晶内に、より高濃度に窒素をドーピングすることができる。p型4 H-S i C単結晶内に、より高濃度に窒素をドーピングすることは、非特許文献1でも実現できていない。

[0055] 反応空間R内への窒素ガスの供給は坩堝1を介して行うことができる。坩堝1は、窒素ガス透過性を有する。そのため、坩堝1にガスの供給部を設けなくても、坩堝1を囲む雰囲気を窒素ガス雰囲気とすることで、反応空間R内のガス雰囲気も窒素ガス雰囲気とすることができる。

[0056] 上述のように、本発明の一態様に係るp型4 H-S i C単結晶の製造方法において、アルミニウム原料を窒化するまたは窒化されたアルミニウム原料を用いることで、得られるp型4 H-S i C単結晶の窒素濃度を高めることができる。その結果、比抵抗の低いp型4 H-S i C単結晶を簡便に作製することができる。

[0057] また本発明の一態様に係るp型4 H-S i C単結晶の製造方法は昇華法を用いているため、数mm以上の厚みのS i Cインゴットでも比較的容易に作製することができる。エピタキシャル成長を用いた方法では、数mm以上の厚みのS i Cインゴットを作製することは現実的ではなく、生産性も極めて悪い。また本発明の一態様に係るp型4 H-S i C単結晶の製造方法は昇華法を用いているため、溶液法と異なり不要な不純物等が取り込まれることを避けることができる。

[0058] 以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明は特定の

実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

実施例

[0059] 以下、本発明の実施例について説明する。本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

[0060] (実施例 1)

実施例 1 では、図 1 に示す SiC 単結晶成長装置と同様の構成の装置を用いて p 型 4H-SiC 単結晶を作製した。以下、具体的な手順について説明する。

[0061] まずアルミニウム原料として Al_4C_3 粉末を準備した。準備した Al_4C_3 粉末は、装置内で事前に窒化した。窒化の条件は、窒素濃度 100% のガス雰囲気下で、1800℃ 110 時間加熱した。

[0062] 図 2 は、窒化処理後のアルミニウム原料の X 線回折結果を示す。横軸は入射 X 線と回折 X 線のなす角度 2θ であり、縦軸は強度を示す。得られた回折線は、C 由来のピークと AlN 由来のピークからなり、実施例 1 のアルミニウム原料の多くが AlN に変化していることが分かる。また同様の検討を別試料で行った際には、 Al_5C_3N 由来のピークが確認される場合もあった。すなわち、窒化処理後のアルミニウム原料の多くは窒化され、AlN / Al_5C_3N になっていることがわかる。

[0063] 得られた窒化されたアルミニウム原料と、SiC 粉末からなる SiC 原料を坩堝内にそれぞれ分離して設置した。そして、坩堝内の窒素ガス濃度を 5% とした。

[0064] そして、アルミニウム原料を 1900℃ に加熱すると共に、SiC 原料を 2300℃ に加熱した。加熱によりそれぞれの原料が昇華し、SiC 単結晶をえた。このとき処理時間は、30 時間とし、得られた SiC 単結晶厚みは 2.7 mm であった。

[0065] 得られた SiC 単結晶を厚み 0.2 mm のウェハに切り出し、比抵抗を測定した。比抵抗の測定にはファンデアポウ法によるホール測定を用いた。ま

た同時に窒素濃度及びアルミニウム濃度も測定した。窒素濃度、アルミニウム濃度は二次イオン質量分析法（SIMS）を用いて測定し、結晶構造は、ラマン測定によって測定した。その結果、比抵抗は $86\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 、窒素濃度は $1.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、アルミニウム濃度は $1.8 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、結晶構造は4H-SiCであった。

[0066] 実施例1で得たSiC単結晶の不純物濃度も二次イオン質量分析法（SIMS）を用いて測定した。その結果を表1に示す。

[0067] [表1]

不純物元素	濃度 ($/\text{cm}^3$)
リン(P)	$<2.0 \times 10^{15}$
ヒ素(As)	$<2.0 \times 10^{15}$
チタン(Ti)	1.0×10^{15}
バナジウム(V)	2.0×10^{14}
クロム(Cr)	$<1.0 \times 10^{14}$
銅(Cu)	$<1.0 \times 10^{15}$
鉄(Fe)	$<1.0 \times 10^{15}$
ニッケル(Ni)	$<1.0 \times 10^{15}$

[0068] バナジウム、チタンは検出されたが、これ以外の元素はSIMSの検出限界以下であり検出されなかった。また検出されたバナジウム、チタンの濃度も少なく、市販のSiCウェハと同等である。

[0069] さらに得られたSiC単結晶の断面観察も行った。図3は、実施例1で作製したSiC単結晶の断面観察時の光学顕微鏡画像を示す。図3における上方が $<000-1>$ 方向である。

断面観察は、以下の手順で行った。

[0070] まずSiC単結晶の結晶成長方向（ $1-100$ ）面に沿って切断した。そして切断した断面を鏡面に研磨した後、KOHで処理した。処理は、p型4H-SiC単結晶の切断面をKOH融液に500度で3分間曝した。そして処理後の切断面を光学顕微鏡で観察した。

[0071] 一般に、積層欠陥が存在する場合、KOH処理後には $<000-1>$ と交

差する方向に複数の線上のエッチピットが見られる。

しかしながら図3で観察された断面は、KOH処理後そのような線上のエッチピットが観測されなかった。すなわち、実施例1のp型4H-SiC単結晶には積層欠陥が含まれていないことが確認できる。

[0072] (実施例2及び3)

実施例2は成長時の窒素濃度を30%とした点、実施例3は成長時の窒素濃度を100%とした点のみが実施例1と異なる。実施例2及び実施例3で得られたSiC単結晶の比抵抗、窒素濃度、アルミニウム濃度、結晶構造及び積層欠陥密度をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

[0073] (比較例1)

比較例1は、事前にアルミニウム原料を窒化せず、かつ成長時の窒素濃度を0%とした点が実施例1と異なる。比較例1で得られたSiC単結晶の窒素濃度、アルミニウム濃度及び結晶構造をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

[0074]

[表2]

	比抵抗 ($m\Omega cm$)	N濃度 (cm^{-3})	Al濃度 (cm^{-3})	結晶構造	積層欠陥密度 (cm^{-3})	成長時窒素割合 (%)
実施例1	86	1.5×10^{20}	1.8×10^{20}	4H	0	5
実施例2	88	2.3×10^{20}	3.1×10^{20}	4H	0	30
実施例3	97	1.8×10^{20}	2.6×10^{20}	4H	0	100
比較例1	—	1.8×10^{19}	1.7×10^{20}	6H	—	0

[0075] SiC単結晶内に取り込まれている窒素濃度が高いことにより、結晶構造が4HのSiCが安定的に得られている。また実施例1～3のいずれにおいても比抵抗が100 $m\Omega cm$ 以下と極めて低く、比抵抗が小さなp型4H-SiC単結晶が得られている。

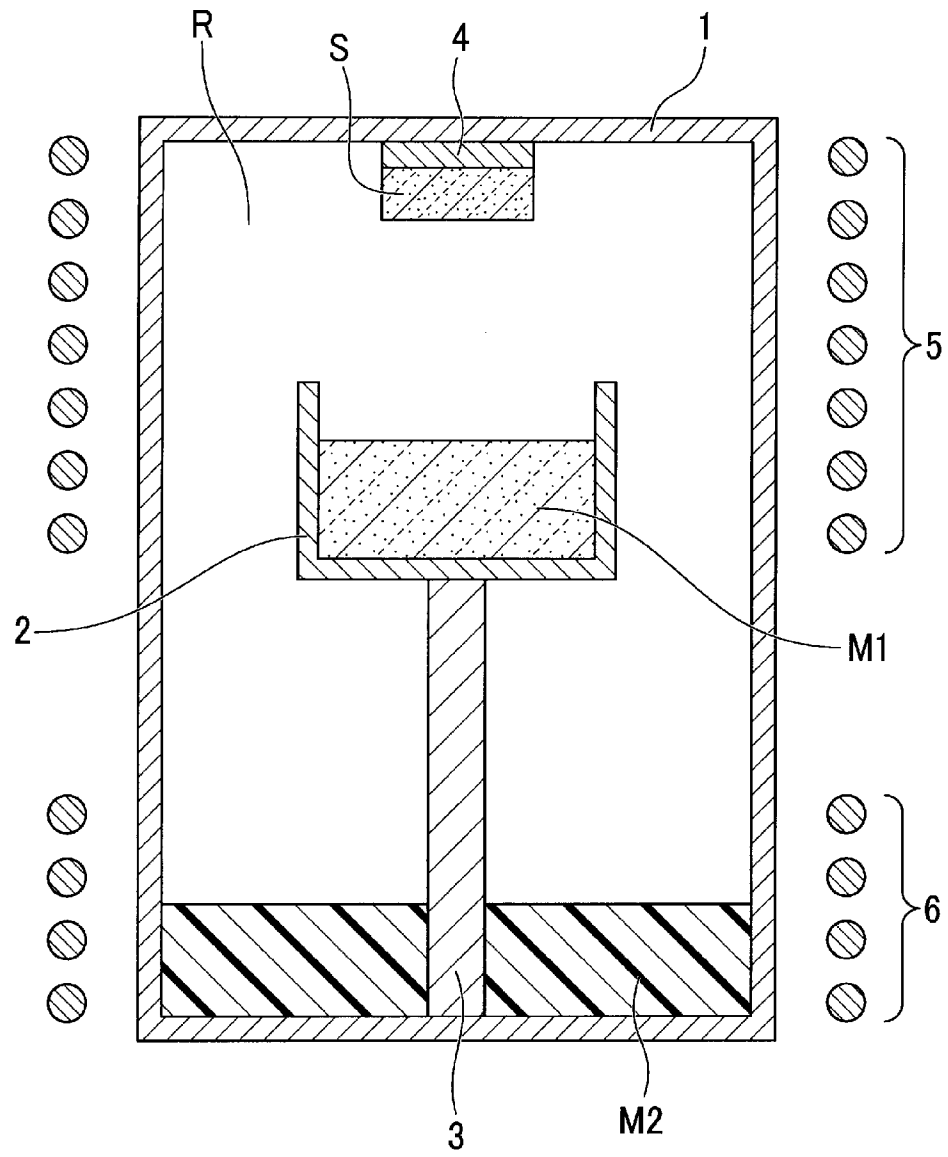
符号の説明

[0076] 1…坩堝、2…保持部、3…支持部、4…設置部、5…第1ヒータ、6…第2ヒータ、M1…SiC原料、M2…アルミニウム原料、S…種結晶、R…反応空間

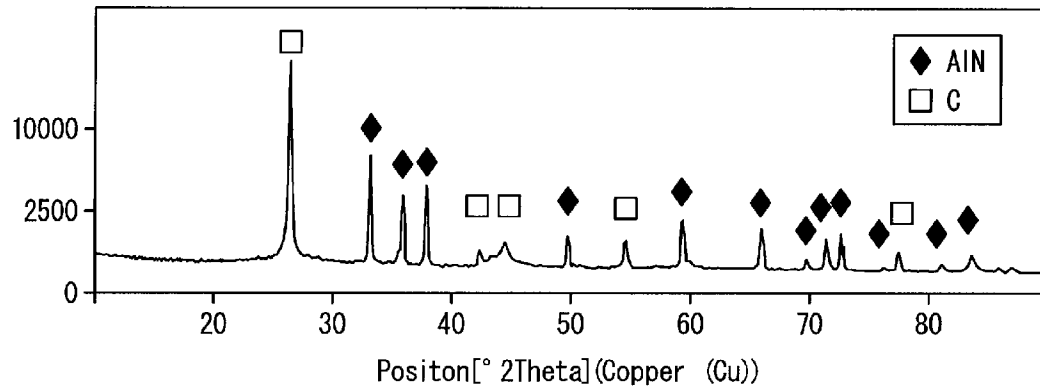
請求の範囲

- [請求項1] アルミニウムと窒素が共にドーピングされ、
 窒素濃度が、 $2.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上であり、
 アルミニウム濃度が $1.0 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上であるp型4H-SiC単結晶。
- [請求項2] アルミニウム濃度が $1.8 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上である請求項1に記載のp型4H-SiC単結晶。
- [請求項3] 積層欠陥密度が $50 / \text{cm}$ 以下である、請求項1に記載のp型4H-SiC単結晶。
- [請求項4] リン、ヒ素、チタン、バナジウム、クロム、銅、鉄及びニッケルからなる群のいずれの元素の濃度も $2 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以下である請求項1に記載のp型4H-SiC単結晶。
- [請求項5] 厚みが1mm以上である請求項1に記載のp型4H-SiC単結晶。
- [請求項6] 窒化されたアルミニウム原料とSiC原料とを昇華させる昇華工程と、
 種結晶の一面にアルミニウムと窒素が共ドーピングされたSiC単結晶を積層する結晶成長工程と、を有するp型4H-SiC単結晶の製造方法。
- [請求項7] 前記昇華工程において、前記窒化されたアルミニウム原料と前記SiC原料とを分離して配置し、それぞれを異なる温度で昇華させる請求項6に記載のp型4H-SiC単結晶の製造方法。
- [請求項8] 前記昇華工程及び前記結晶成長工程を、窒素ガス雰囲気下で行う請求項6に記載のp型4H-SiC単結晶の製造方法。
- [請求項9] 前記昇華工程の前に、アルミニウム原料を窒化し、窒化されたアルミニウム原料を作製する工程を有する請求項6に記載のp型4H-SiC単結晶の製造方法。

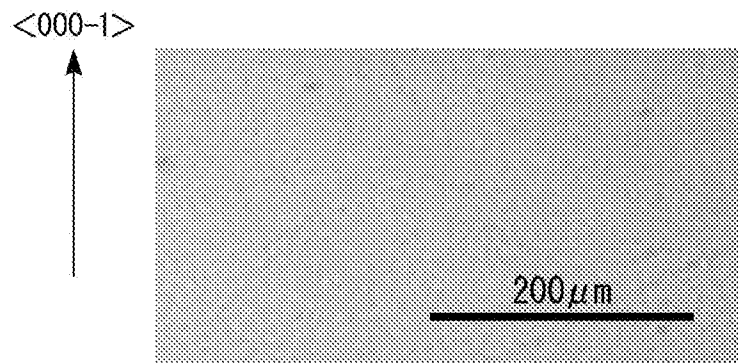
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/36(2006.01) i, C30B23/06(2006.01) i

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)

C30B29/36, C30B23/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580(JDreamIII), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-187113 A (Toshiba Corp.), 02 October 2014 (02.10.2014), paragraphs [0084], [0193], [0197]; fig. 8 & US 2014/0283736 A1 paragraphs [0092], [0201], [0205]; fig. 8 & EP 2781631 A1	1-5 6-9
A	JP 2009-179491 A (Toyota Motor Corp.), 13 August 2009 (13.08.2009), claim 4; table 1 & US 2010/0308344 A1 claim 14; table 1 & WO 2009/095764 A1 & DE 112009000196 B & KR 10-2010-0100977 A & CN 101932757 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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 application or patent 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 November 2016 (10.11.16)

Date of mailing of the international search report
22 November 2016 (22.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078834

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-167047 A (Nippon Steel Corp.), 30 July 2009 (30.07.2009), claims 1 to 4, 6; fig. 1 & US 2010/0289033 A1 claims 1 to 4, 6; fig. 1 & WO 2009/091067 A1 & EP 2230332 A1 & KR 10-2010-0089103 A & CN 101896647 A	1-9
A	A. KAKANAKOVA-GEORGIEVA et al., Site-occupying behavior of boron in compensated p-type 4H-SiC grown by sublimation epitaxy, Journal of Applied Physics, 2002.03.01, Vol. 91, No. 5, pp. 3471-3473	1-9
A	JP 2008-538542 A (II-VI, Inc.), 30 October 2008 (30.10.2008), paragraphs [0005] to [0007], [0022]; fig. 3a to 3c & US 2006/0243984 A1 paragraphs [0005] to [0007], [0029]; fig. 3a to 3c & WO 2006/113657 A1 & EP 1874985 A1 & CN 101163824 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B29/36(2006.01)i, C30B23/06(2006.01)i

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. C30B29/36, C30B23/06

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), Science Direct

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	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 請求項の番号
X A	JP 2014-187113 A (株式会社東芝) 2014.10.02, 段落 0084, 0193, 0197, 図 8 & US 2014/0283736 A1, pars. 0092, 0201, 0205, fig. 8 & EP 2781631 A1	1-5 6-9
A	JP 2009-179491 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.08.13, 請求項 4, 表 1 & US 2010/0308344 A1, cl. 14, tab. 1 & WO 2009/095764 A1 & DE 112009000196 B & KR 10-2010-0100977 A & CN 101932757 A	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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ー

「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」国際出願日前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」優先権主張に疑義を提起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」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.11.2016

国際調査報告の発送日

22.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 頼通

4G

5795

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	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 請求項の番号
A	JP 2009-167047 A (新日本製鐵株式会社) 2009. 07. 30, 請求項 1-4, 6, 図 1 & US 2010/0289033 A1, cls. 1-4, 6, fig. 1 & WO 2009/091067 A1 & EP 2230332 A1 & KR 10-2010-0089103 A & CN 101896647 A	1-9
A	A. KAKANAKOVA-GEORGIEVA et al., Site-occupying behavior of boron in compensated p-type 4H-SiC grown by sublimation epitaxy, Journal of Applied Physics, 2002.03.01, Vol. 91, No. 5, pp. 3471-3473	1-9
A	JP 2008-538542 A (トゥー - シックス・インコーポレイテッド) 2008.10.30, 段落 0005-0007, 0022, 図 3a-3c & US 2006/0243984 A1, pars. 0005-0007, 0029, figs. 3a-3c & WO 2006/113657 A1 & EP 1874985 A1 & CN 101163824 A	1-9