(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109715867 B
(45)授权公告日 2021.06.22

(21)申请号 201780057496.8
(22)申请日 2017.09.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109715867 A
(43)申请公布日 2019.05.03
(30)优先权数据
2016-186907 2016.09.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.03.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/034499 2017.09.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/056438 JA 2018.03.29
(73)专利权人 昭和电工株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 江藤数马 周防裕政 加藤智久
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 张轶楠 段承恩
(51)Int.Cl.
C30B 29/36(2006.01)
C30B 23/06(2006.01)
H01L 21/203(2006.01)

(56)对比文件
JP 2015030640 A,2015.02.16
JP 2015030640 A,2015.02.16
CN 104120489 A,2014.10.29
JP 2011093771 A,2011.05.12
US 2002189536 A1,2002.12.19
CN 105940149 A,2016.09.14
CN 102400224 A,2012.04.04
JP 2006111478 A,2006.04.27
JP 2011219297 A,2011.11.04
JP 2010064918 A,2010.03.25
CN 101896647 A,2010.11.24

审查员 周琼

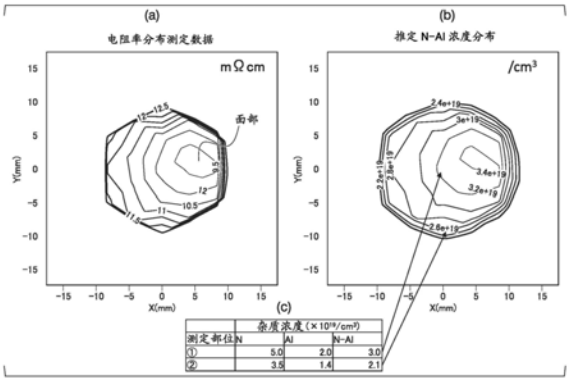
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

n型SiC单晶基板及其制造方法以及SiC外延晶片

(57)摘要

本公开提供一种n型SiC单晶基板，该n型SiC单晶基板是将施主和受主共同掺杂进去的基板，基板的外周部的施主浓度与受主浓度之差小于中央部的施主浓度与受主浓度之差，并且外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$3.0\times10^{19}/cm^3$。



CN 109715867 B

1.一种n型SiC单晶基板，

是施主和受主一起被掺杂进去了的基板，

基板的外周部的施主浓度与受主浓度之差小于中央部的施主浓度与受主浓度之差，并且

所述外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$3.0\times10^{19}/cm^3$，

中央部的施主浓度与受主浓度之差，与外周部的施主浓度与受主浓度之差相比，两者的差比$1.0\times10^{19}/cm^3$大。

2.根据权利要求1所述的n型SiC单晶基板，

外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$2.0\times10^{19}/cm^3$。

3.一种SiC外延晶片，

在权利要求1或2所述的n型SiC单晶基板上形成有SiC外延膜。

4.根据权利要求3所述的外延晶片，

所述n型SiC单晶基板的堆垛层错密度为$5cm^{-1}$以下。

5.一种n型SiC单晶基板的制造方法，

是制造权利要求1或2所述的n型SiC单晶基板的方法，

包括晶体生长工序，在该工序中，通过升华再结晶法，在对籽晶的一个面将施主和受主共掺杂进去的同时层叠SiC单晶，

在所述晶体生长工序的至少一部分中将晶体生长面维持为凸形状。

6.根据权利要求5所述的n型SiC单晶基板的制造方法，

在所述晶体生长工序后，对所层叠的所述SiC单晶进行1000℃以上且2000℃以下的热负荷工序。

7.根据权利要求5所述的n型SiC单晶基板的制造方法，

所述晶体生长工序为制作SiC单晶锭的工序，

所述制造方法包括：

从所述SiC单晶锭上切片形成基板的工序；

对切下的基板的外周部进行斜切加工的工序；以及

在进行了斜切加工后进行1000℃以上且2000℃以下的热处理的工序。

8.根据权利要求5所述的n型SiC单晶基板的制造方法，

在所述晶体生长工序中，在籽晶中心部的温度比籽晶外周部低的环境下进行晶体生长，将晶体生长面维持为凸形状。

9.根据权利要求5所述的n型SiC单晶基板的制造方法，

在所述晶体生长工序中，在籽晶中心部的温度比籽晶外周部低的环境下进行晶体生长。

n型SiC单晶基板及其制造方法以及SiC外延晶片

技术领域

[0001] 本发明涉及一种n型SiC单晶基板及其制造方法以及SiC外延晶片。

[0002] 本申请基于2016年9月26日在日本提出申请的专利申请2016－186907号要求优先权，将其内容援引至此。

背景技术

[0003] 碳化硅(SiC)与硅(Si)相比，绝缘击穿电场大一个数量级，带隙约大3倍。并且，碳化硅(SiC)与硅(Si)相比，具有热导率高3倍左右等特性。根据这样的特性，期待着碳化硅(SiC)向功率器件、高频器件、高温工作器件等的应用。

[0004] SiC单晶具有3C－SiC、4H－SiC、6H－SiC等多型，即具有各种晶体结构。多型是源于作为从c轴方向(＜000－1＞方向)观察SiC的晶体结构时的最表面结构没有差异而产生的。

[0005] 这些多型中，特别是4H－SiC单晶的迁移率高。因此，期待着利用于功率器件。

[0006] 制作SiC功率器件等时，根据器件结构，不仅需要n型单晶基板，还需要p型单晶基板。然而，出于容易制造等理由，与p型单晶基板相比，关于n型SiC单晶的低电阻化等，进行了大量的研究。因此，在使用SiC单晶基板制作功率器件等电子器件的情况下，通常使用低电阻的n型SiC单晶基板作为衬底基板。

[0007] 一般地，在n型SiC单晶基板中，使用氮作为施主元素。掺杂于SiC单晶中的氮原子通过取代碳原子而作为施主发挥作用。

[0008] 在SiC功率器件中，重要的是减小单晶基板的电阻率而降低器件的电阻值。通过增大所掺杂的氮的浓度能够降低n型SiC单晶基板的电阻率。

[0009] 然而，氮的浓度越高，则堆垛层错越增多。已报道了尤其在使氮的浓度大于$2\times10^{19}/cm^3$时，在晶体生长中会使堆垛层错更加增多，会显著降低结晶性(专利文献1)。

[0010] 另一方面，在专利文献1和非专利文献1中公开了通过将施主元素与受主元素共同掺杂进去能够减少在n型SiC单晶基板(生成态(as-grown)基板)的晶体生长中发生的堆垛层错。特别是专利文献1中公开了通过使从基板的施主元素的浓度减去受主元素的浓度而得的值(以下，有时称为“施主浓度－受主浓度”)为$1\times10^{21}/cm^3$以下，能够在n型SiC单晶基板中大幅抑制堆垛层错(专利文献1和非专利文献1)。

[0011] 另一方面，还报道了在使用将氮浓度设为$2.0\times10^{19}/cm^3$以上的4H－SiC单晶基板的外延膜的生长过程中等，在实施了1000℃以上的热处理的情况下，单晶基板中形成了许多双重堆垛层错(双层肖克利型堆垛层错(double Shockley type stacking faults))(非专利文献2、3)。

[0012] 另外，非专利文献3中公开了当氮浓度变高时，容易生成由热处理引起的双层肖克利型堆垛层错(DSSF)。

[0013] 这样，虽然为了低电阻化而希望提高氮浓度，但若氮浓度变高则由热处理引起的双层肖克利型堆垛层错会大量生成，存在这样的矛盾。

[0014] 对此,专利文献2和专利文献3中记载了通过对这样的低电阻的SiC单晶基板进行热处理而产生的双层肖克利型堆垛层错,是与因机械应力等而产生的通常的堆垛层错不同的堆垛层错。此外,报道了通过对低电阻率的基板的表面、背面以及外周侧面进行研磨以使其具有预定的表面粗糙度,能够抑制双层肖克利型堆垛层错的产生(专利文献2、专利文献3)。

[0015] 在从SiC单晶锭切片形成了晶片(基板)时,在其处理过的外周部存在锐利边缘。为了对该边缘进行倒角,会实施斜切(beveling)加工。然而,使实施了该斜切加工的基板的外周部的表面的粗糙度减小,并不容易。

[0016] 因此,预料到即便对于SiC单晶基板的外周部应用专利文献2、专利文献3所记载的方法,也无法充分地抑制因热处理而产生的双层肖克利型堆垛层错。即,可预料到会残留双层肖克利型堆垛层错。在为了减少这样的堆垛层错而在通常之外增加用于减小基板的外周部的表面的粗糙度的工序的情况下,SiC单晶基板的制造成本会增大。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:日本特开2015－30640号公报

[0020] 专利文献2:日本特开2008－290898号公报

[0021] 专利文献3:日本特开2011－219297号公报

[0022] 非专利文献

[0023] 非专利文献1:T.Kato et al.,Mater.Sci.Forum 778-780,(2014)pp47-50

[0024] 非专利文献2:K.Irmascher et al.,Physica B 376-377(2006)pp338-341

[0025] 非专利文献3:T.A.Kuhr et al.,J.Appl.Phys.,Vol.92(2002)pp5865-5871

[0026] 非专利文献4:R.Wei et al.,Int.J.Electrochem.Sci.8,(2013)pp7099-7106

[0027] 非专利文献5:S.Nishizawa et al.,J.Crystal Growth 303(2007),342-344

发明内容

[0028] 发明要解决的课题

[0029] 本发明是鉴于上述问题而提出的,目的在于提供一种抑制了在热处理时双层肖克利型堆垛层错从SiC单晶基板的外周部向器件使用区域混入进去的SiC单晶基板及其制造方法以及SiC外延晶片。

[0030] 用于解决课题的技术方案

[0031] 即,本发明为了解决上述课题而提供以下的第一技术方案的n型SiC单晶基板。

[0032] (1)本发明的一个技术方案所涉及的n型SiC单晶基板,是施主和受主一起被掺杂进去了的基板,基板的外周部的施主浓度与受主浓度之差小于中央部的施主浓度与受主浓度之差,并且外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$3.0\times10^{19}/cm^3$。

[0033] 本发明的第一技术方案的n型SiC单晶基板优选包括以下的(2)～(5)的特征。并且,也优选根据需要将这些特征相互组合。

[0034] (2)上述外周部的施主浓度与受主浓度之差可以小于$2.0\times10^{19}/cm^3$。

[0035] (3)中央部的施主浓度与受主浓度之差,与外周部的施主浓度与受主浓度之差相比,两者的差可以比$1.0\times10^{19}/cm^3$大。

[0036] 本发明的第二技术方案是以下的SiC外延晶片。

[0037] (4)一种SiC外延晶片，在(1)～(3)中任一项所述的n型SiC单晶基板上形成有SiC外延膜。

[0038] 本发明的第二技术方案的SiC外延晶片优选含有以下的(5)～(6)的特征。并且，也优选根据需要将这些特征相互组合。

[0039] (5)在上述外延晶片中，上述n型SiC单晶基板的堆垛层错密度可以为5cm^{-1}以下。

[0040] 本发明的第三技术方案是以下的n型SiC单晶基板的制造方法。

[0041] (6)一种n型SiC单晶基板的制造方法，包括晶体生长工序，在该工序中，通过升华再结晶法，在对籽晶的一个面将施主和受主共掺杂进入的同时层叠SiC单晶，在上述晶体生长工序的至少一部分中将晶体生长面维持为凸形状。

[0042] 本发明第三技术方案的n型SiC单晶基板的制造方法，优选包括以下的(7)～(10)的特征。并且，也优选根据需要将这些特征相互组合。

[0043] (7)在上述n型SiC单晶基板的制造方法中，在上述晶体生长工序后，对上述SiC单晶进行1000℃以上且2000℃以下的热负荷工序。

[0044] (8)上述晶体生长工序为制造SiC单晶锭的工序，上述制造方法包括：从上述SiC单晶锭上切片形成基板的工序；对切下的基板的外周部进行斜切加工的工序；以及在进行了斜切加工后进行1000℃以上且2000℃以下的热处理的工序。

[0045] (9)在上述晶体生长工序中，在籽晶中心部的温度比籽晶外周部低的环境下进行晶体生长，将晶体生长面维持为凸形状。

[0046] (10)在上述晶体生长工序中，在籽晶中心部的温度比籽晶外周部低的环境下进行晶体生长。

[0047] 发明效果

[0048] 根据本发明的n型SiC单晶基板，能够提供一种抑制了在热处理时双层肖克利型堆垛层错从SiC单晶基板的外周部向器件使用区域混入进去的SiC单晶基板。由于双层肖克利型堆垛层错少，因此器件区域的电阻率低，并且结晶性优异。

[0049] 根据本发明的SiC外延晶片，能够提供一种在抑制了热处理时双层肖克利型堆垛层错从SiC单晶基板的外周部向器件使用区域混入进去的SiC单晶基板上形成有SiC外延膜的SiC外延晶片。由于兼具低电阻率和优异的结晶性，因此性能优异。

[0050] 根据本发明的n型SiC单晶基板的制造方法，能够提供一种抑制了在热处理时双层肖克利型堆垛层错从SiC单晶基板的外周部向器件使用区域混入进去的SiC单晶基板的制造方法。

附图说明

[0051] 图1是热处理前后的通常的SiC单晶基板的概要剖面示意图。

[0052] 图2是横轴表示“施主浓度－受主浓度”，纵轴表示堆垛层错的扩大速度的基板评价坐标图。

[0053] 图3是表示SiC单晶制造装置的一个例子的概要剖面示意图。

[0054] 图4是使用本发明的n型SiC单晶基板的制造方法制造的SiC单晶锭的概要侧视图(图4的(a))以及从该锭制造的实施例1所使用的直径32㎜的n型SiC单晶基板的概要俯视图

(图4的(b))。

[0055] 图5是示出实施例1中在图4的位置测定的、外周部与中央部的氮浓度、铝浓度和(氮浓度-铝浓度)的表。

[0056] 图6是表示通过涡电流法测定的电阻率分布(左侧的坐标图)和根据该电阻率分布基于式(1)算出的推定(氮浓度-铝浓度)分布(右侧的坐标图)的图以及表示通过SIMS测定的外周部与中央部的(氮浓度-铝浓度)的表(下侧的表)。

[0057] 标号说明

[0058] 1…坩埚;2…保持部;3…支撑部;4…设置部;5…第一线圈;6…第二线圈;10…SiC单晶制造装置;M1…SiC原料;M2…铝原料;S…籽晶;R…反应空间。

具体实施方式

[0059] 以下,适当参照附图详细说明本发明。

[0060] 此外,在以下的说明中使用的附图,为了使本发明的特征易于理解,有时方便起见将作为特征的部分放大地进行表示,各构成要素的尺寸比率等有时与实际不同。另外,在以下的说明中例示的材质、尺寸等均属于一例,本发明不受这些限定,在发挥其效果的范围内可以适当进行变更来实施。

[0061] 图1表示热处理前后的SiC单晶基板的剖面示意图。图1的(a)是热处理前的SiC单晶基板的剖面示意图。图1的(b)是热处理后的SiC单晶基板的剖面示意图。

[0062] 在图1的(a)中,示意性地示出了在表面侧或背面侧的表面以及外周侧面上存在因斜切加工而导致的损坏(损伤)的情况。图1的(b)中示意性地示出了在热处理后因该加工损坏而发生双层肖克利型堆垛层错且该堆垛层错扩大而混入到器件使用区域的情况。

[0063] 在本说明书中,器件使用区域(中央部)是指作为芯片使用的区域,即将预定的外周附近部分除外的部分,是实际制造芯片的部分。换言之,器件使用区域(中央部)是指与不作为芯片使用的边缘排除(edge exclusion)区域(外周部)相对的区域,即包括基板的上述中央部部分的区域。边缘排除区域被设定为从SiC单晶基板(晶片)的最外周(周缘)向中心进入预定的距离的区域,例如,设定成大致环状区域。例如,将从最外周向晶片的中心方向的2mm为止的区域设定为边缘排除区域,但并不限于此。比该边缘排除区域靠内侧的区域为器件使用区域。

[0064] 换言之,“外周部”是指SiC单晶基板中的可进行斜切加工的部分(区域)。“中央部”是指比“外周部”靠SiC单晶基板的中心侧的部分(区域)。例如,“外周部”可以设为从最外周向晶片的中心方向2mm的部分(区域)。

[0065] 通过对器件使用区域进行加工来制作功率器件等的芯片。因此,优选器件使用区域的结晶性良好,除此之外,还希望电阻率低。

[0066] 如上所述,图1中示出了通常的SiC单晶基板中发生双层肖克利型堆垛层错的样子。如图1中示意性地表示,起因于因SiC单晶基板的外周侧面的斜切加工而产生的损坏,发生双层肖克利型堆垛层错。并且,该缺陷扩大而混入(侵入)到器件使用区域。希望双层肖克利型堆垛层错没有侵入到器件使用区域。

[0067] 本发明人着眼于双层肖克利型堆垛层错,进行深入研究,结果发现了以下内容。

[0068] 首先,通过升华再结晶法,在籽晶的(000－1)C面或相对于该面具有偏离角(off

angle)的面上,将施主和受主共掺杂进去的同时使SiC单晶进行晶体生长,来制造SiC单晶锭。此时,将晶体生长面维持为凸状来进行晶体生长。结果,将得到的SiC单晶锭以C面或相对于该面具有偏离角的面进行切片而得到SiC单晶基板(晶片)。于是,晶片的外周部的"施主浓度－受主浓度"会比中央部小。

[0069] 即,在进行了上述制造方法时,作为施主的氮(N)的取入量(浓度)在(000－1)C面(精确(just)面)多,从C面(精确面)偏离时会变少。与此相对,作为受主的铝(Al)或硼(B)的取入量(浓度)并无这样的面取向依赖性,成为面内几乎均匀的浓度。本发明人发现了这些事实。并且进一步优化了该发现。

[0070] 进一步说明,氮(施主)的浓度具有在(000－1)C面(精确面)多,从C面(精确面)偏离时会变少这样的面取向依赖性。与此相对,铝(Al)或硼(B)的浓度在C面附近基本上没有面取向依赖性。因此,能够使SiC单晶基板的外周部的"施主浓度－受主浓度"小于中央部的"施主浓度－受主浓度"。

[0071] "施主浓度－受主浓度"低,则难以发生双层肖克利型堆垛层错。并且,如后所述,即使发生双层肖克利型堆垛层错,若"施主浓度－受主浓度"度低则双层肖克利型堆垛层错的扩大速度会变慢。因此,能够抑制热处理时从SiC单晶基板的外周部向器件使用区域混入缺陷。此外,在中央部中"施主浓度－受主浓度"高,则能够得到器件使用区域中电阻率下降这样的效果。

[0072] (n型SiC单晶基板)

[0073] 本发明的一个方式所涉及的n型SiC单晶基板是具有第一主面、第二主面(背面)以及外周侧面且将施主和受主共同掺杂进去的基板。并且,外周部的施主浓度与受主浓度之差小于中央部的施主浓度与受主浓度之差,并且外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$3.0\times10^{19}/cm^3$。

[0074] 优选外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$2.0\times10^{19}/cm^3$。能够显著抑制双层肖克利型堆垛层错向中央部混入进去。

[0075] 并且,为了得到在器件使用区域中进一步降低电阻率的效果,关于施主浓度与受主浓度之差,优选中央部与外周部相比,比$1.0\times10^{19}/cm^3$大。为了具有进一步降低中央部的电阻率的效果,更优选中央部与外周部相比,比$1.4\times10^{19}/cm^3$大。图6所示的例子中,最大具有$1.5\times10^{19}/cm^3$左右的大小的差异。

[0076] 另外,外周部的施主浓度与受主浓度、以及中央部的施主浓度与受主浓度能够任意地选择。

[0077] 例如,外周部的施主浓度优选为2.0×10^{19}～$1.0\times10^{20}/cm^3$,更优选为3.0×10^{19}～$8.0\times10^{19}/cm^3$。外周部的受主浓度优选为0.5×10^{19}～$8.0\times10^{19}/cm^3$,更优选为1.0×10^{19}～$6.0\times10^{19}/cm^3$。

[0078] 中央部的施主浓度优选为3.0×10^{19}～$1.2\times10^{20}/cm^3$,更优选为5.0×10^{19}～$1.2\times10^{20}/cm^3$。中央部的受主浓度优选为0.5×10^{19}～$8.0\times10^{19}/cm^3$,更优选为1.0×10^{19}～$6.0\times10^{19}/cm^3$。中央部的施主浓度与受主浓度之差优选为2.0×10^{19}～$9.0\times10^{19}/cm^3$,更优选为3.0×10^{19}～$9.0\times10^{19}/cm^3$。

[0079] 本发明的n型SiC单晶基板优选为n型4H－SiC单晶基板。基板的尺寸、厚度可以任意选择。基板的电阻率也可以任意选择。例如,平均的电阻率优选为1～15mΩ·cm,更优选

为3～10mΩ·cm。

[0080] 作为施主，能够优选使用作为V族元素的氮、磷、砷中的任一种。并且，作为受主，能够优选使用作为III族元素的铝、硼、镓中的任一种。

[0081] 图2是作为施主使用氮，作为受主使用Al或B，制造相同形状的多个基板，使用这些晶体剖面的试样进行评价而得到的坐标图。是以这些试样的评价结果为基础，在横轴表示外周部的“施主(N)浓度－受主(Al或者B)浓度”，在纵轴表示堆垛层错的扩大速度的坐标图。

[0082] 为了进行比较，准备同样形状的单独掺杂氮的试样，进行了同样的评价并示于坐标图。在该比较试样的情况下，横轴表示氮浓度。并且，对于该比较试样而言，除了仅使用了氮以外，通过与将氮和硼进行了共掺杂的化合物的制造方法相同的方法进行了制造。

[0083] 本发明中，基板的“施主(N)浓度－受主(Al、B)浓度”能够通过SIMS(二次离子质谱分析)等定量分析来进行测定。或者，也能够基于电阻率的测定数据，从以下的式(1)导出“施主(N)浓度－受主(Al、B)浓度”。图2的“施主(N)浓度－受主(Al、B)浓度”的值，使用了用式(1)得到的值。

[0084] $I=n/a=1/a\rho\mu e$.....(1)

[0085] I:推定“施主(N)浓度－受主(Al、B)浓度”

[0086] a:活化率假定0.65来使用。

[0087] n:载流子浓度

[0088] ρ:电阻率使用测定数据

[0089] μ:迁移率假定30(cm^2/Vs)来使用。

[0090] e:基本电荷1.602×10^{-19}库仑

[0091] 电阻率是通过涡电流法测定的。

[0092] 另外，活化率、迁移率使用了通过具有相同程度的载流子浓度的晶体的霍尔测量来推测出的值。

[0093] 发明人发现了在外周部的“施主浓度－受主浓度”低时，具有抑制对SiC单晶基板(晶片)施加热处理时发生的堆垛层错的扩大的效果。

[0094] 即，如图2所示，在对单独掺杂氮的情况和使用两种元素的掺杂的情况进行了对比的实验中，发现了作为热处理后的基板的外周部的值得到的“施主浓度－受主浓度”越大，则堆垛层错的扩大速度的差会越大。以往，已知共掺杂会抑制SiC单晶(锭)的生长时的堆垛层错的发生。然而，至今为止尚不清楚共掺杂与在SiC单晶基板(晶片)的状态下对其施加热处理时所发生的堆垛层错的关系。

[0095] 这次，为了研究该关系，通过以下的方法得到了图2示出的堆垛层错的扩大速度。

[0096] 首先，通过显微硬度计(Micro Hardness Tester)，形成压痕(Indentation)。将该压痕作为堆垛层错的起点。其后，将具有压痕的SiC单晶基板(晶片)在氩气氛中以1000℃加热2小时。然后，在500℃进行3～5分钟的熔融KOH蚀刻。由此，形成了堆垛层错的蚀坑。使用光学显微镜测定了自起点到蚀坑的端部为至的距离。通过将该距离除以加热时间2小时，得到了堆垛层错的扩大速度。此外，关于图2中使用的基板的制造方法在后面进行叙述。

[0097] 由图2可知，在外周部的浓度差“氮浓度－铝浓度”或“氮浓度－硼浓度”与氮浓度为相同的值时，与氮单独掺杂的情况相比，在氮与铝或硼的共掺杂的情况下，堆垛层错的扩

大速度慢。

[0098] 并且,可知即使在共掺杂的情况下,与氮与铝的共掺杂的情况相比,在氮与硼的共掺杂的情况下堆垛层错的扩大速度慢。

[0099] 上述的专利文献1中报道了堆垛层错增大而显著降低结晶性的氮浓度为大于$2\times10^{19}/cm^3$的值。图2中,将该$2\times10^{19}/cm^3$作为堆垛层错增大而显著降低结晶性的临界浓度时,该氮浓度下的堆垛层错的扩大速度相当于30μm/h左右。即,可以认为当成为堆垛层错的扩大速度超过30μm/h左右的氮浓度时,堆垛层错增大而显著降低结晶性。

[0100] 于是,即使在共掺杂的情况下,也优选该堆垛层错的扩大速度不超过30μm/h。在共掺杂中,将堆垛层错的扩大速度30μm/h时的"施主浓度－受主浓度"作为表示是否堆垛层错增大而显著降低结晶性的临界值(临界浓度)。并且,通过设为比该"施主浓度－受主浓度"还小的"施主浓度－受主浓度",能够很好地抑制堆垛层错的增大。关于该浓度,取氮与硼共掺杂的情况和氮与铝共掺杂的情况的大致中间值时,为$3.0\times10^{19}/cm^3$。

[0101] 因此,本发明的n型SiC单晶基板中,外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$3.0\times10^{19}/cm^3$。优选外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$2.0\times10^{19}/cm^3$。

[0102] 对得到图2所示的数据的试样即SiC单晶基板的制作方法进行说明。本发明中,在基板的制造中可以优选使用以下的方法。

[0103] (进行氮与铝的共掺杂的基板的制造方法)

[0104] 首先,对将氮(N)与铝(Al)共掺杂进去的n型4H－SiC单晶基板的制造方法进行说明。

[0105] 图3是表示了制造SiC单晶基板的SiC单晶制造装置的一个例子的剖面示意图。SiC单晶制造装置10具备:形成反应空间R的坩埚1、能够保持SiC原料M1的保持部2、支撑保持部2的支撑部3、能够设置籽晶S的设置部4、加热第一区域的第一线圈(加热器)5以及加热第二区域的第二线圈(加热器)6。在坩埚1的底部能够设置铝原料M2。以下,以该SiC单晶制造装置10为例,对n型4H－SiC单晶的制造方法进行说明。

[0106] 优选籽晶使用4H－SiC晶体,以(000－1)C面成为生长面的方式被设置于设置部4。

[0107] 首先,准备SiC原料M1、铝原料M2。

[0108] SiC原料M1能够使用通常广泛被使用的SiC粉末等。铝原料M2可以为被氮化的铝化合物和未被氮化的铝化合物中的任一种。作为被氮化的铝化合物的例子,可以举出氮化铝、氮化铝与碳化铝的化合物等,作为未被氮化的铝化合物的例子,可以举出碳化铝等。

[0109] 优选将SiC原料M1和铝原料M2分别分离地设置,但不限于此。

[0110] 例如,可以将SiC原料M1设置于保持部2,将铝原料M2设置于坩埚1的底部。

[0111] 接着,将SiC原料M1和铝原料M2进行升华。优选将SiC原料M1与铝原料M2分别以不同的温度进行升华。

[0112] 在1500℃到2500℃的范围内,SiC原料M1的蒸气压低于铝原料M2的蒸气压。因此,以通常的SiC原料M1升华的条件加热铝原料M2,则铝原料M2成为大的升华速度,在铝的掺杂量的调整、SiC晶体生长方面产生问题。通过将SiC原料M1与铝原料M2分别独立设置并各自以不同线圈进行温度控制,能够解决这些问题。

[0113] SiC原料M1与铝原料M2的温度不同的控制,可以通过使用第一线圈(加热器)5和第二线圈(加热器)6来实现。例如,设计成用第一线圈5对坩埚1内的SiC原料M1所存在的第一

区域进行加热，用第二线圈6对坩埚1内的铝原料M2所存在的第二区域进行加热。由此，能够分别控制SiC原料M1和铝原料M2的温度。更具体而言，优选通过第一线圈5将温度设为能够使SiC原料M1升华的2200～2500℃左右，通过第二线圈6将温度设为能够使铝原料M2升华的1700～2000℃左右。

[0114] 另外，如图2所示，通过改变铝原料部分M2的温度而制造了N－Al浓度不同的3个试样。

[0115] 向反应空间R内进行氮气的供给。氮气的供给能够经由坩埚1进行。坩埚1可以具有氮气透过性。这种情况下，即使在坩埚1不设置气体供给部，也能够通过将包围坩埚1的气氛设为混合了氮气的气氛而向反应空间R内供给氮气。

[0116] 通过这样的方法能够得到适合得到所希望的n型4H－SiC单晶基板的锭。

[0117] 另外，可以通过改变设置部4的结构、构件而改变籽晶的温度分布。如图2所示的N－Al浓度不同的3个试样中的任一个，都通过使籽晶中心部的温度比籽晶外周部低而使生长面成为凸面，来进行了制造。

[0118] (进行氮与硼的共掺杂的基板的制造方法)

[0119] 接着，对共掺杂进去了氮(N)与硼(B)的n型4H－SiC单晶基板的制造方法进行说明。

[0120] 能够作为硼原料使用的碳化硼(B_4C)的蒸气压与碳化铝(Al_4C_3)的蒸气压相比低3个数量级左右。因此，能够用与SiC原料粉末相同的加热器加热碳化硼粉末。因此，共掺杂进去了氮(N)与硼(B)的n型4H－SiC单晶基板，能够使用与单独掺杂氮的n型4H－SiC单晶基板的制造装置相同的、通常的SiC单晶制造装置(例如，参照非专利文献4)。碳化硼粉末、SiC原料粉末也可以混合使用。通过混合碳化硼粉末和SiC原料粉末并使用与单独使用氮的通常的制造方法相同的SiC单晶制造工序，能够制造共掺杂进去了氮与硼的SiC单晶。

[0121] 优选籽晶为4H－SiC晶体，以(000－1)C面成为生长面的方式被设置。

[0122] 能够以使籽晶为任意选择的温度、例如成为2100℃～2150℃的方式设定温度。

[0123] 原料粉末中的B_4C粉末的比例例如能够设为0.001～0.1wt％左右。能够将SiC粉末以及B_4C粉末的原料粉末设定为例如成为2250℃～2300℃的温度。

[0124] 包围坩埚的气氛例如可以为氩和氮的气氛，氮的分压例如能够设定为5～100％。

[0125] 通过这样的方法，能够得到适合于得到所希望的n型4H－SiC单晶基板的锭。

[0126] 另外，也可以通过改变设置部4的结构、构件而改变籽晶的温度分布。

[0127] 此外，在制造了图2的实验中使用的N－B化合物时，将B_4C粉末的比例设为0.05wt％，将包围坩埚的气氛设为氩和氮的气氛。并且，通过使籽晶中心部的温度低于籽晶外周部，使生长面成为凸面，进行了制造。而且，如图2所示，通过改变氮与氩的流量比制造了N－B浓度不同的3个试样。

[0128] 另外，上述3个试样的外周部的施主浓度与受主浓度之差小于中央部的施主浓度与受主浓度之差。

[0129] (n型SiC单晶基板的制造方法)

[0130] 本发明的一个实施方式所涉及的n型SiC单晶基板的制造方法包括通过升华再结晶法，在对籽晶的一个面将施主和受主共掺杂进去的同时层叠SiC单晶的晶体生长工序。在上述晶体生长工序的至少一部分中，将晶体生长面维持为凸形状。

[0131] 在晶体生长工序中，将晶体生长面维持为凸形状的理由是，施主浓度在(000－1)C面(精确面)大而从上述C面(精确面)偏离时会变少这样的面取向依赖性的存在。与此相对，受主浓度在C面附近基本没有面取向依赖性。因此，能够使SiC单晶基板的外周部的“施主浓度－受主浓度”小于中央部的“施主浓度－受主浓度”。“施主浓度－受主浓度”低则难以发生双层肖克利型堆垛层错。另外，例如，即使发生双层肖克利型堆垛层错，若“施主浓度－受主浓度”低，则双层肖克利型堆垛层错的扩大速度变慢。因此，能够抑制热处理时缺陷从SiC单晶基板的外周部向器件使用区域混入进去，所以优选上述特征。

[0132] 此外，通过晶体生长工序得到的可以是SiC单晶锭。可以从该锭上切片形成基板，对切片形成的基板的外周部进行斜切加工等，得到本发明的n型SiC单晶基板。

[0133] 通过使用这样的制造方法，能够很好地制造本发明的n型SiC单晶基板。

[0134] 此外，为了将晶体生长面维持为适当的凸形状，可以选择任意选择的方法。例如，优选在与籽晶外周部相比籽晶中心部的温度低的环境下进行晶体生长。能够以使籽晶为任意选择的温度、例如成为2100～2150℃的方式设定加热温度。籽晶外周部可以指例如从最外周向中心方向5mm的区域。将其以外的区域作为籽晶中心部。

[0135] 籽晶中心部与籽晶外周部的温度差能够任意地设定，例如优选为1～50℃，优选为2～10℃。

[0136] 在温度低的中心部，晶体生长速度快，在温度高的外周部，晶体生长速度慢。因此，通过设为这样的温度分布，能够将晶体生长面设为适当的凸形状。此外，晶体内的温度分布大时，能够形成更为陡峭的凸形状，但温度分布过大，则热应力增大而可能引起晶体的裂缝、破裂的发生或衬底面位错的增加。

[0137] 此外，能够使用公知的方法、条件(例如，参照非专利文献5)，以制造本发明的n型SiC单晶基板，即，制造成外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$3.0\times10^{19}/cm^3$。例如，使晶体生长面成为适当的凸形状的、籽晶中心部和籽晶外周部的温度环境的控制方法、条件，能够使用公知的方法、条件。另外，例如，使成为适当的施主浓度和受主浓度的方法、条件，能够使用公知的方法、条件。

[0138] 另外，在至少一部分中使晶体生长面维持为凸形状可以是指例如晶体生长面具有朝向下侧(反应空间侧)作为曲面突出的部分。另外，凸形状部的曲率半径和底面的尺寸能够任意选择。

[0139] 本发明的一个实施方式所涉及的n型SiC单晶基板的制造方法中，上述晶体生长工序后可以进行1000℃以上且2000℃以下的热负荷工序。即使进行该热负荷工序，n型SiC单晶基板的堆垛层错密度也在$5cm^{-1}$以下。此外，作为热负荷工序的例子，可以举出用于结晶性的调整的退火处理等，但并不局限于此。

[0140] (SiC外延晶片)

[0141] 本发明的一个实施方式所涉及的SiC外延晶片是在本发明的n型SiC单晶基板上形成了SiC外延膜而制成的。

[0142] SiC外延膜的形成可以使用公知的方法。

[0143] 对于本发明的SiC外延晶片而言，优选其所使用的n型SiC单晶基板的堆垛层错密度为$5cm^{-1}$以下。更优选为该n型SiC单晶基板的堆垛层错密度为$2cm^{-1}$以下，进一步优选为$1cm^{-1}$以下。

[0144] 实施例

[0145] 以下,对本发明的实施例进行说明。但本发明并不仅限于以下的实施例。

[0146] (实施例1)

[0147] 使用本发明的n型SiC单晶基板的制造方法,制造了图4所示的直径32mm的n型SiC单晶基板。关于上述基板,通过SIMS(二次离子质谱分析)分析测定了其外周部与中央部的氮浓度、铝浓度以及氮浓度-铝浓度。对于外周部和中央部,在图4的(b)所示的1和2的部位进行了基于SIMS的测定。其结果示于图5。施主使用氮,受主使用铝。

[0148] 为了得到图4所示的n型SiC单晶基板,实施了如下的方法。首先,为了将晶体生长面维持为适当的凸形状,在籽晶中心部的温度低于籽晶外周部的环境下,进行了晶体生长。在温度低的中心部中,晶体生长速度快,在温度高的外周部中,晶体生长速度慢。因此,通过设为这样的温度分布,能够使晶体生长面成为适当的凸形状。所得到的本发明的n型SiC单晶基板的外周部的施主浓度与受主浓度之差,小于中央部的施主浓度与受主浓度之差,并且外周部的施主浓度与受主浓度之差小于$3.0\times10^{19}/cm^3$。使晶体生长面为适当的凸形状的、籽晶中心部与籽晶外周部的温度环境的控制方法,也可以通过公知的方法(例如,参照非专利文献5)等来进行。

[0149] 图6示出对于所得到的基板通过涡电流法测定出的电阻率分布(左侧的坐标图,图6的(a))以及根据该电阻率分布并基于上述的式(1)进行计算而推定出的(氮浓度-铝浓度)分布(右侧坐标图,图6的(b))。

[0150] 上述的式(1)仅用于从测定的电阻率分布推定“施主浓度－受主浓度”分布。在使用式(1)时,对于活化率、迁移率而言,使用了通过具有相同程度的“施主浓度与受主浓度”的晶体的霍尔测量推测的值。

[0151] 作为图6的右图(图6的(b))示出的推定(氮浓度-铝浓度)分布与作为图6的下图(图6的(c))示出的基于SIMS测定的外周部与中央部的(氮浓度-铝浓度)相当一致。这保证了根据电阻率的测定数据并基于上述的式(1)计算“施主浓度－受主浓度”的有效性。

[0152] (实施例2)

[0153] 在实施例1的n型SiC单晶基板上以外延生长温度1600℃形成了SiC外延膜,而制作了SiC外延晶片。SiC外延膜的膜厚为10μm,氮浓度为$1\times10^{16}/cm^3$。进行光致发光(PL)映射的结果,未发现具有双层肖克利型堆垛层错的光谱的峰波长(约500nm)的发光,可确认未发生堆垛层错(双层肖克利型堆垛层错密度为$0cm^{-1}$)。

[0154] 产业上的可利用性

[0155] 提供一种抑制了在热处理时双层肖克利型堆垛层错从SiC单晶基板的外周部向器件使用区域混入进去的SiC单晶基板。

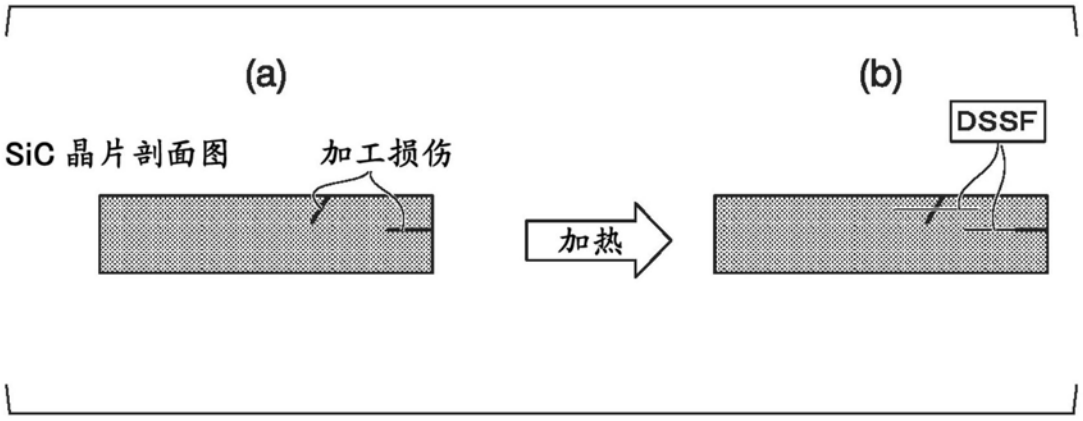

(a)
(b)
SiC 晶片剖面图
加工损伤
加热
DSSF

图1

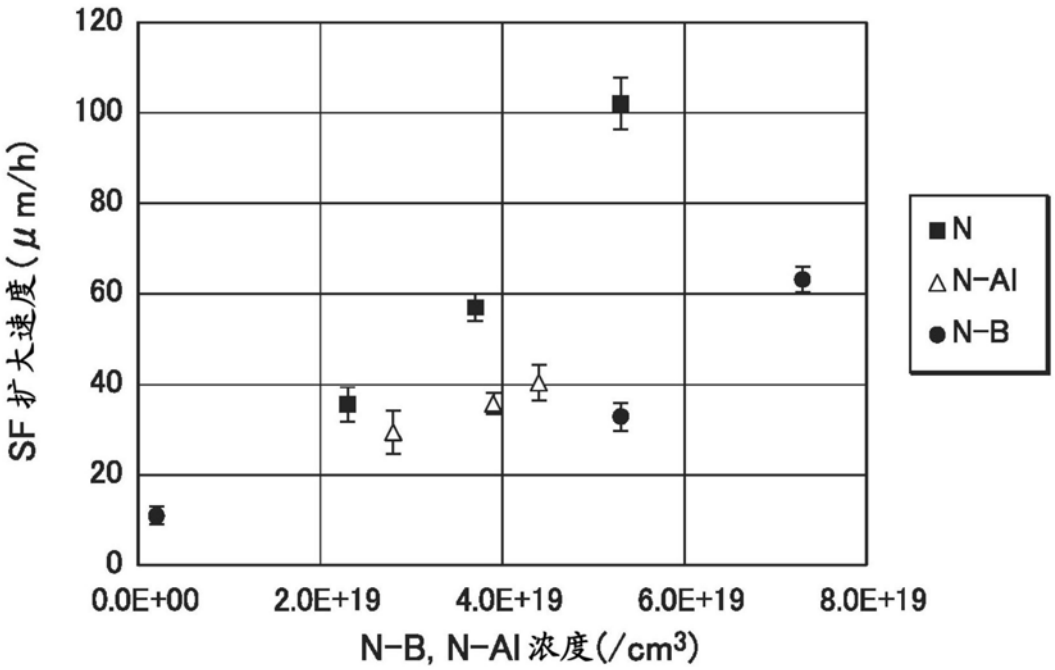

120
100
80
60
40
20
0
SF 扩大速度(μm/h)
0.0E+00
2.0E+19
4.0E+19
6.0E+19
8.0E+19
N-B, N-Al 浓度(/cm3)
N
N-Al
N-B

图2

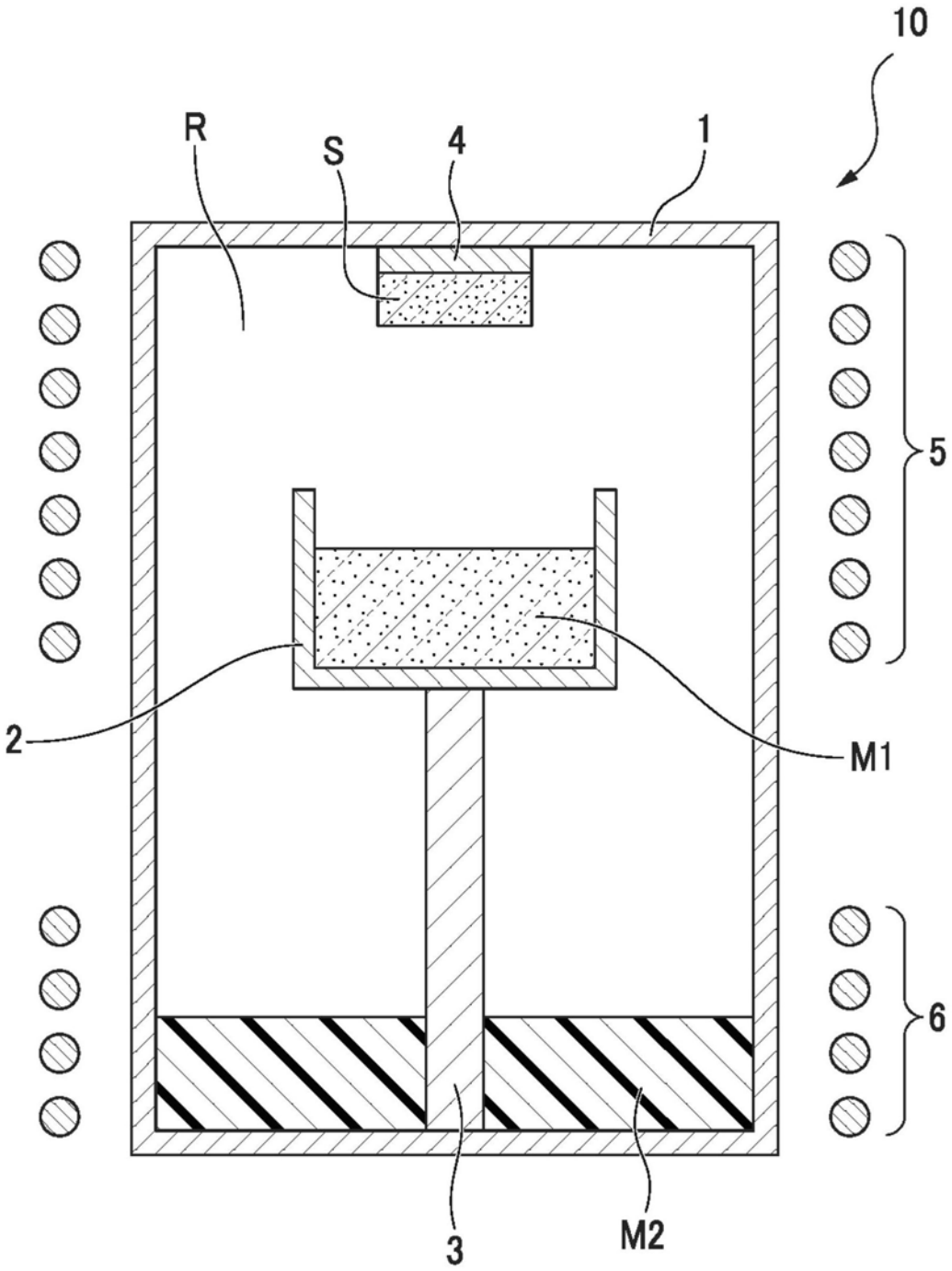


图3

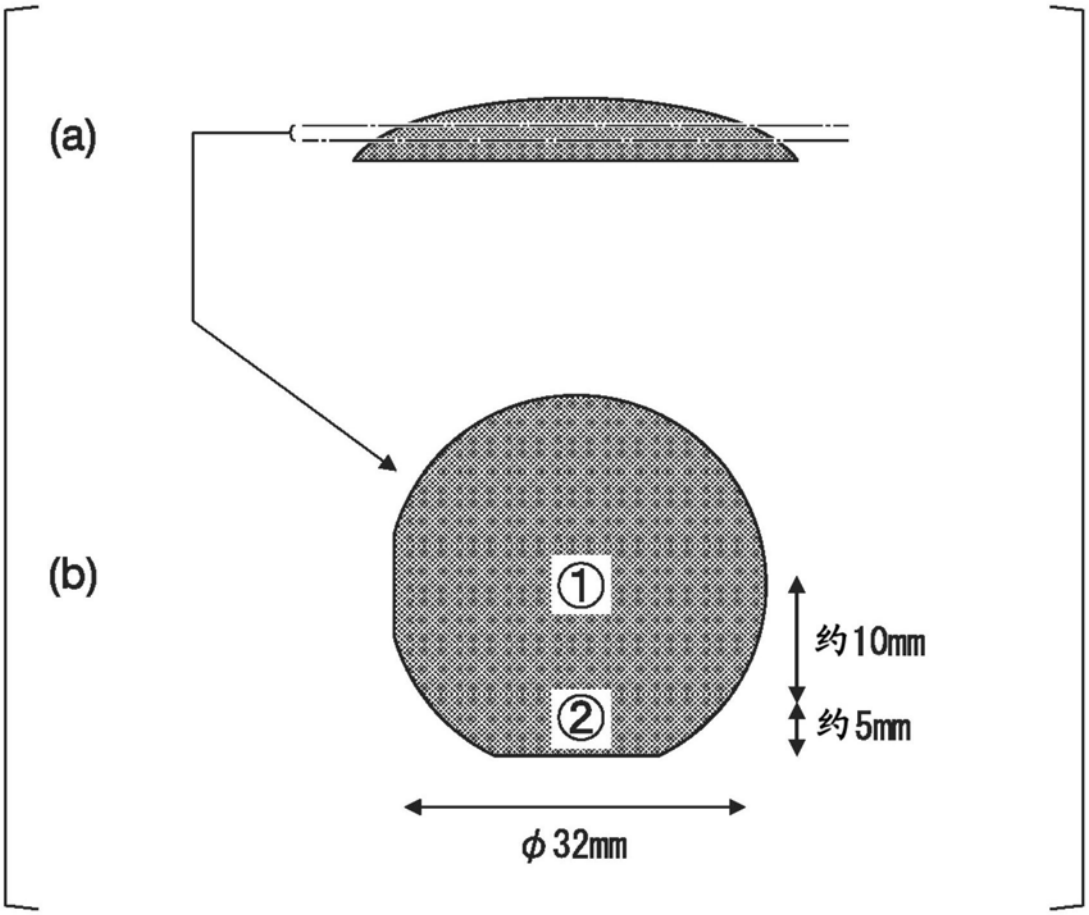


图4

杂质分析数据

	杂质浓度($\times 10^{19}/cm^3$)		
测定部位	N	Al	N-Al
①	5.0	2.0	3.0
②	3.5	1.4	2.1

图5

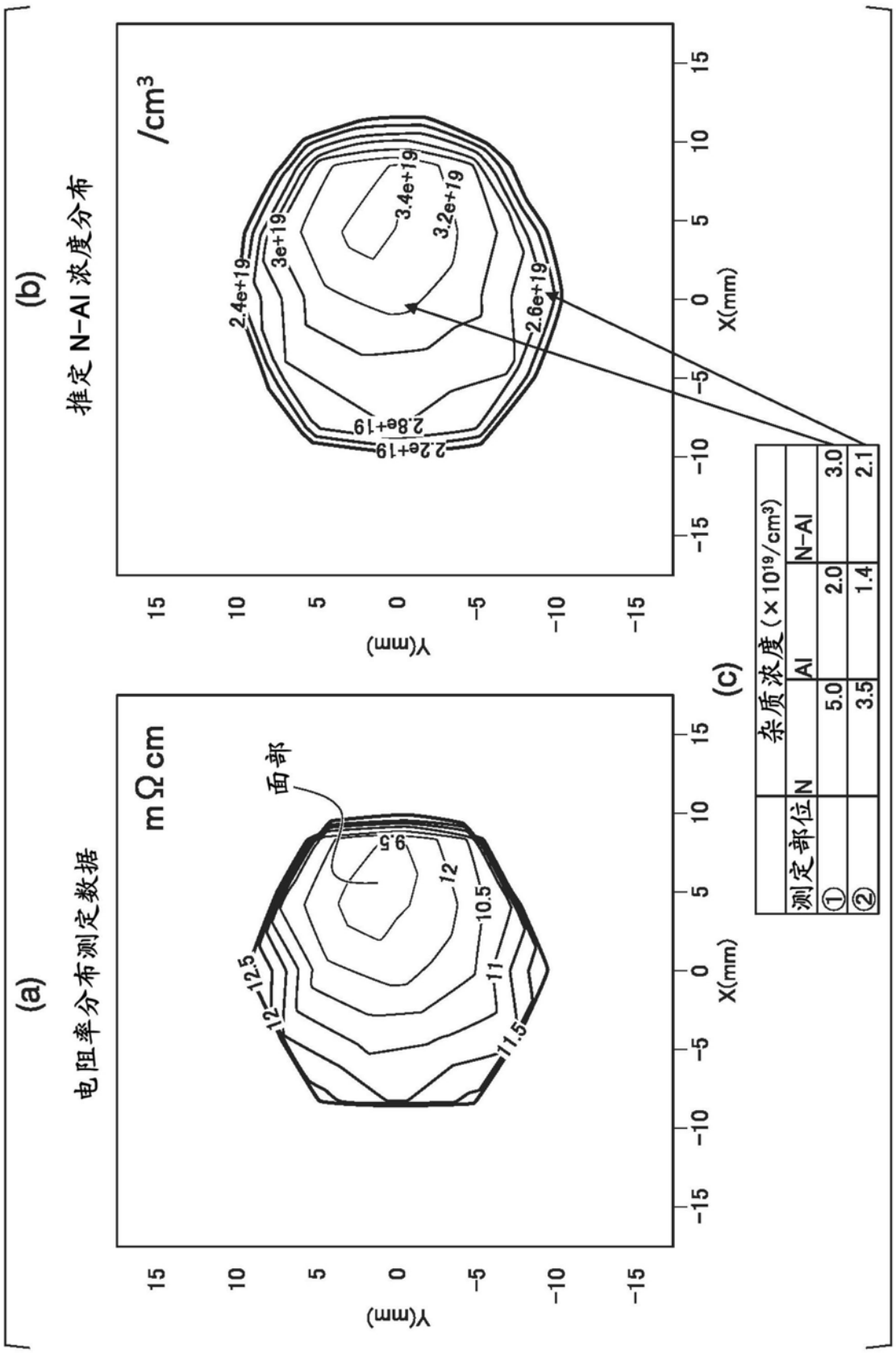

(a)
电阻率分布测定数据
mΩcm
面部
9.5
12
10.5
11
11.5
12.5
12
Y(mm)
X(mm)
(b)
推定 N-Al 浓度分布
/cm3
2.4e+19
3e+19
3.4e+19
3.2e+19
2.6e+19
2.8e+19
2.2e+19
Y(mm)
X(mm)
(c)
杂质浓度(×10^19/cm^3)
测定部位
N
Al
N-Al
①
5.0
2.0
3.0
②
3.5
1.4
2.1

图6