

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4987707号  
(P4987707)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl. F I  
C 3 O B 29/36 (2006.01) C 3 O B 29/36 A

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-520433 (P2007-520433)	(73) 特許権者	502334032
(86) (22) 出願日	平成17年7月6日(2005.7.6)		トゥー-シックス・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2008-505833 (P2008-505833A)		アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア 16
(43) 公表日	平成20年2月28日(2008.2.28)		056 サクソンバーグ サクソンバーグ
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/023796		・ブルヴァード 375
(87) 国際公開番号	W02006/017074	(74) 代理人	100107308
(87) 国際公開日	平成18年2月16日(2006.2.16)		弁理士 北村 修一郎
審査請求日	平成20年6月27日(2008.6.27)	(74) 代理人	100114959
(31) 優先権主張番号	60/586,042		弁理士 山▲崎▼ 徹也
(32) 優先日	平成16年7月7日(2004.7.7)	(72) 発明者	チェン, ジホン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア 16
			056 サクソンバーグ ホーン・アベニ ュー 130 シー2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低ドーピング半絶縁性 SiC 結晶と方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1つの単結晶炭化ケイ素ポリタイプを含む、半導体デバイスに使用される組成物であって、

室温で少なくとも  $1 \times 10^6$   $\cdot \text{cm}$  の比抵抗を有し、

それぞれが SiC バンドギャップのエッジから少なくとも  $0.3 \text{ eV}$  のエネルギー準位を有する深準位ドーパントを少なくとも1つ有し、それぞれの深準位ドーパントは、周期表族 IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VII B、VIIIB に含まれる元素であり、それぞれの深準位ドーパントの濃度が SiC 中での溶解限度以下であり、

ホウ素と窒素との浅準位ドーパントの濃度が  $5 \times 10^{16} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下であり、

アルミニウム及びチタンの濃度が  $1 \times 10^{15} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下であり、前記深準位ドーパントの濃度が、前記ホウ素の濃度と前記窒素の濃度との間の差以上であり、前記窒素の濃度が前記ホウ素の濃度よりも低い、半導体デバイス用の組成物。

【請求項 2】

請求項 1 の組成物であって、少なくとも1つの前記深準位ドーパントは、周期表族 IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VII B、VIIIB に含まれる2つ以上の元素の組み合わせを含む、組成物。

【請求項 3】

10

20

請求項 1 の組成物であって、前記深準位ドーパントはバナジウムである、組成物。

【請求項 4】

請求項 1 の組成物であって、前記深準位ドーパントはチタンである、組成物。

【請求項 5】

請求項 1 の組成物であって、前記深準位ドーパントは、気相から、炭化ケイ素の蒸着中に導入される、組成物。

【請求項 6】

請求項 1 の組成物であって、前記炭化ケイ素ポリタイプは、2 H、4 H、6 H、3 C 及び 1 2 R のいずれか 1 つである、組成物。

【請求項 7】

請求項 1 の組成物であって、製造された基材の基材領域に渡る比抵抗均一性は、 $\pm 15\%$  以内である、組成物。

【請求項 8】

請求項 1 の組成物であって、製造された基材の容量は  $1 \text{ pF} / \text{mm}^2$  以下である、組成物。

【請求項 9】

請求項 1 の組成物であって、製造された基材の前記熱伝導性は、 $320 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$  以上である、組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半絶縁性 SiC 材料の製造と、RF、マイクロ波、その他の用途のために有用な基材を製造するためのこの材料の高品質な結晶の成長に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化ケイ素 (SiC) は、そのユニークな電気及び熱物理特性の組み合わせによって新世代の電子デバイスにとって極めて魅力的で有用な広バンドギャップ半導体材料である。これらの特性としては、高い破壊電界強度、高い実用作動温度、高い電子飽和速度、高い熱伝導率と耐放射線性があげられる。これらの特性によって Si や GaAs 等のより従来式の半導体から作られる類似のデバイスよりも遥かに高いパワー、高い温度で、かつ、より高い耐放射線性で、デバイスが作動することが可能となる (D.J. Barrett ほか, J. Crystal Growth, v. 109, 1991, pp. 17-23)。高比抵抗 “半絶縁性” SiC から作られたトランジスタは、 $10 \text{ GHz}$  以下の周波数において、同程度の GaAs マイクロ波コンポーネントの 5 倍のパワー密度を作り出すことができるものと推定されている (米国特許 5, 611, 55 ; 又, S. Sriram ほか, IEEE Elect, Dev. Letters, v. 15, 1994, pp. 458-459 ; S.T. Allen ほか, Proc. Int'l Conf. on SiC, 1995, Inst. of Physics を参照)。半絶縁性 SiC は、それから SiC ベースのデバイスよりも更に高い周波数及びパワー負荷で作動するマイクロ波トランジスタ及び回路を製造することが可能な、GaN ベースのエピタキシャル構造を成長させるための好適な基材でもある (例えば, J.L. Pancove, Mater. Sci and Engr. v. B61-62, 1999, pp.305-309 を参照)。

【0003】

最適なマイクロ波デバイス性能を提供するためには、それからデバイスが製造される SiC 基材は「半絶縁性」でなければならない。即ち、それらは、低容量に併せて、適度に高く空間的に均一な比抵抗を示すものでなければならない。加えて、基材は、低い構造欠陥密度と高い熱伝導率とを備えたものでなければならない。

【0004】

マイクロ波デバイス技術の当業者は、デバイスの利用の成功にとって SiC 基材の比抵抗が必須であることを認識している。例えば、 $1500 \cdot \text{cm}$  の比抵抗が、RF 不動態的挙動を達成するための最低値であると計算されている。デバイス伝送ライン損失を  $0.1 \text{ dB} / \text{cm}$  以下に最小化するためには  $5000 \cdot \text{cm}$  以上の比抵抗が必要である。パ

10

20

30

40

50

ックゲーティングを最小化し、集積回路製造のために必要なデバイス絶縁を達成するには、比抵抗は  $50,000 \cdot \text{cm}$  を超えるものでなければならない（米国特許 5,611,955；米国特許 6,396,080；及び米国特許 6,218,680）。

【0005】

基材容量は、パワー効率の低下から周波数レスポンスの歪にわたる望ましくない一連の作用を引き起こすデバイスの寄生容量を表すものである。デバイスの設計者及び製造業者は、今日、SiC 基材の容量を  $5 \text{ pF} / \text{mm}^2$  以下と規定しており、多くの場合、 $1 \text{ pF} / \text{mm}^2$  もの低い値を要求している。

【0006】

高い熱伝導率は、基材にとってももう一つの必須の要件である。これは、デバイス構造中において放出される熱の散逸を容易にするために必要とされる。高い熱伝導率を備えるためには、基材は、高い結晶学的品質と、最小の構造欠陥密度、そして低い不純物濃度、を示すものでなければならない。

【0007】

要するに、高比抵抗、高結晶品質の半絶縁性 SiC 基材を使用すれば、高性能マイクロ波デバイスを製造することが可能になり、携帯電話などの通信装置から強力な航空及び海上レーダにわたる広範囲の製品用途の機会が作り出されるのである。

【0008】

SiC 結晶において必要な半絶縁性挙動を作る出すためにこれまで使用されてきた主な方法は、

(1) 選択された金属、特に、バナジウム、でのドーピングによって、残留浅準位不純物を相殺するべく SiC バンドギャップ内に深準位を形成する方法（米国特許 5,611,955）、

(2) 残留浅準位不純物を相殺するべく、既存 (native) 格子点欠陥に関連する深準位を使用する方法（米国特許 6,218,680 及び 6,396,080；更に、St. G. Mueller, Mat Sci. Forum, V. 389-393 (2002) pp.23-28）、そして

(3) 深準位不純物ドーピングと既存 (native) 格子点欠陥の利用との組み合わせによって残留浅準位不純物を相殺する方法（特許出願公開 2003/0079676A1）。半絶縁性 SiC 技術を記載しているその他の有用な参考文献として、H.M. Hobgood ほか, Appl. Phys. Lett., 66 (1995), p.1364；A.O. Ewwareye ほか, J. Appl. Phys, 76 (1994) pp. 5769-5762；J. Schneider ほか, Appl. Physics Letters, 56 (1990) pp. 1184-1186 が挙げられる。

【0009】

後述するように、SiC において半絶縁性挙動を作り出すために使用されるこれらの現在の方法は、それぞれ、SiC 基材がマイクロ波デバイス製造にとって望ましい必須特性のすべてを満たす能力を制限する欠点を示している。

【0010】

第1の方法の要点は、バナジウムなどの金属を、相殺用ドーパントとして SiC 結晶格子に導入することにある。バナジウムの導入は、米国特許 5,611,955 に記載されているように、半絶縁性 SiC の製造のための従来方法として認識されている。この参考文献の教示内容は、原材料の純度および/又は成長プロセスに対する要件も、添加されるドーパントの具体的な量のいずれも教示するものではない。結晶中において前記ドーパントによって作り出される深準位の濃度が、ホウ素や窒素などの意図されずに存在するバックグラウンド浅準位不純物のレベルよりも高いことのみが要件とされているにすぎない。

【0011】

当業者に認識されているように、昇華によって従来方法で成長された SiC 結晶中には、多くの場合、B と N とが、その成長プロセスに使用された材料に依存して、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以上、 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以下、で含まれ得る（H.M. Hobgood ほか, Appl. Phys. Lett. 66 (11), p. 1364 (1995)；R.C. Glass, Proc. Int'l Conf. on SiC, 1995, Inst. of Physics）。前記参考文献の教示によれば、信頼性の高い濃度と高い比

10

20

30

40

50

抵抗とを達成するためには、前記ドーパント（バナジウム）の濃度は、それらの数値よりも高いものでなければならず、従って、約  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  である SiC 中のバナジウムの溶解度の限度近くでなければならぬとされる。又、その濃度が前記溶解度限度に近いバナジウムでのヘビードーピングは、結晶特性に悪影響を及ぼす、ということも認識されている（例えば、米国特許 6,218,680 及び米国特許 6,396,080 を参照）。バナジウムでのヘビードーピングによってもたらされる不利な結果としては、

（a）典型的な SiC 結晶を相殺するために必要な多量のドーパントによって、電子挙動が重大な損傷を受ける可能性があること、

（b）高ドーピング濃度で比抵抗と容量とを制御することは技術的に難しく、材料イールドのばらつきや処理コストの高騰をもたらす可能性があること、

（c）高濃度では、ドーパント原子の一部だけが電気的に活性であり、その残りは結晶転位及びマイクロパイプの周りで「クラウド（clouds）」、クラスタを形成し（M. Bickermann ほか、J. Crystal Growth, 254 (2003) pp.390-399 を参照）、そのようなドーパントの不均一な分布によって応力と、更なる欠陥と、その結果としてのデバイスイールドの低下をもたらされ得ること、そして

（d）高濃度の相殺用元素とヘビードーピングによって引き起こされる欠陥によって、基材の熱伝導率が低下し、従って、デバイス出力パワーが制限されてしまうこと、

等が挙げられる。基材中に高濃度で含まれる場合、バナジウムは、エピタキシャルデバイス構造において、不要な捕獲、p-n 結合ピンチング（pinching）、バックゲーティングをもたらす可能性がある。

#### 【0012】

上述した第 2 の方法も第 3 の方法も共に、SiC の相殺のためにバンドギャップにおいて深準位を有する既存（native）格子点欠陥の利用を提案するものである。第 3 方法のもう一つの特徴は、深準位ドーピング（例えばチタンでの）と既存（native）格子点欠陥の利用とを組み合わせることにある。この第 3 の方法は、米国特許 5,611,955、米国特許 6,218,680 及び米国特許 6,396,080 の教示を、SiC 結晶を、より従来の物理的気相輸送プロセス（PVT）によってではなく、高温化学蒸着プロセス（HTCVD）によって成長させるという方法特徴とを組み合わせたものであることは明らかである。

#### 【0013】

SiC の基礎特性を周知している人々や SiC 結晶成長技術の当業者にとって明らかのように、SiC 中の既存の格子点欠陥の化学作用についてはよくわかっていない。ここ十年間に行われたホトルミネセンス、ホール効果、DLTS 及び EPR の研究によって、SiC 中の多数の可能な格子点欠陥が確立されている。これらには、珪素空格子点、炭素空格子点、シリコン・オン・カーボン（silicon-on-carbon）逆サイト欠陥、及び従来 UD1、UD2 及び UD3 と呼ばれている未知の性質の欠陥が含まれる。これらの欠陥のいくつかは、SiC バンドギャップにおいて深いエネルギーレベルを有することができるものであり、従って、それらは、潜在的に、電子相殺に利用可能なものである（A. Ellison et al., Mat. Sci. Forum, 433-436 (2003) pp. 33-38）。

#### 【0014】

高速電子、ニュートロン、及び線による結晶の核照射によって、より多量の格子点欠陥を導入することが可能であることが広く知られている。しかしながら、照射損傷欠陥は不安定であり、昇温状態において、既存の欠陥と不純物との二次反応、自己破壊及びクラスタリングによって急速に焼鈍されてしまう。

【特許文献 1】米国特許 5,611,955

【特許文献 2】米国特許 6,396,080

【特許文献 3】米国特許 6,218,680

【特許文献 4】米国特許出願公開 2003/0079676A1

【非特許文献 1】D.J. Barrett ほか、J. Crystal Growth, v. 109, 1991, pp. 17-23

【非特許文献 2】S. Sriram ほか、IEEE Elect, Dev. Letters, v. 15, 1994, pp. 458-45

10

20

30

40

50

9

【非特許文献3】S.T. Allenほか, Proc. Int'l Conf. on SiC, 1995, Inst. of Physics

【非特許文献4】J.L. Pancove, Mater. Sci and Engr. v. B61-62, 1999, pp.305-309

【非特許文献5】St. G. Mueller, Mat Sci. Forum, V. 389-393 (2002) pp.23-28

【非特許文献6】H.M. Hobgoodほか, Appl. Phys. Lett., 66 (1995), p.1364

【非特許文献7】A.O. Ewwareyeほか, J. Appl. Phys, 76 (1994) pp. 5769-5762

【非特許文献8】J. Schneider ほか, Appl. Physics Letters, 56 (1990) pp. 1184-1186

【非特許文献9】R.C. Glass, Proc. Int'l Conf. on SiC, 1995, Inst. of Physics

10

【非特許文献10】M. Bickermannほか, J. Crystal Growth, 254 (2003) pp.390-399

【非特許文献11】A. Ellison et al., Mat. Sci, Forum, 433-436 (2003) pp. 33-38

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

要するに、前記第2及び第3方法では、望ましい程度の相殺を達成するには、極めて低いレベルのバックグラウンド浅準位不純物と十分な数の深内在欠陥との組み合わせが確保されるようにSiC結晶の成長を行うことが必要とされる。SiC結晶成長の当業者は、既存(native)格子点欠陥に依存することから生じる欠点について即座に理解するであろう。これらの欠点としては、

20

(1) SiC結晶中に既存(native)格子点欠陥の性質、半絶縁性の形成におけるそれらの作用、が不明確であること、

(2) SiCの高温熱化学性によって実際に内在格子点欠陥を順向制御することが困難であり、製造の困難と高い製造コストをもたらすこと、

(3) 成長によって誘導されたもの及び照射によって導入されたものを含む内在欠陥は、多くの場合不安定であり、時間経過に伴って焼鈍されてしまうこと、更に、照射によって誘導された欠陥のいくつかは基材特性に対して有害でありうること、

(4) 深準位の既存格子点欠陥が優性になって、高レベルの相殺を引き起こすためには、ホウ素及び窒素が $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下のレベルで、意図されないバックグラウンド不純物の極めて低い濃度が必要とされ、この要件を実際に満たすことは非常に困難であること、

30

(5) 大きなソース対シード温度差(300 - 350)や通常の成長温度よりも高い温度などの、極めて高度な結晶純度の達成を目的とする前記第2方法(米国特許6,218,680及び6,396,080)に教示の具体的手段は、結晶の組成均一性を損なわせ、結晶欠陥の形成(炭素含有物、マイクロパイプ、二次粒子)を促進する可能性があること、があげられる。

【0016】

第3の方法(米国特許出願公開2003/0079676A1)には、さらに別の欠点がある。この方法は、浅準位不純物、既存格子点欠陥、及び深所金属不純物の量を同時に制御することを必要とする。これは実際に達成することは極めて困難であり、処理の複雑性、低基材イールド及び高コストをもたらす。更に、それは、前記HTCVD結晶成長プロセスの使用を必要とするが、これは従来のPVTよりも工業的に更に複雑であり高コストである。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

ここに開示される本発明は、上述した三種類の従来方法の主な欠点を克服する、半絶縁性SiCを形成するための直接的方法である。本発明は、以下を提供することによって米国特許5,611,955の教示及び欠点に対する大幅な改善を示す。

(1) SiC基材の電気挙動を支配するために十分な量であるが、沈殿物及びその他構造欠陥の形成を回避するために充分少量である制御された濃度の金属ドーピング含むSiC

50

単結晶。

(2) 浅準位不純物濃度よりも高く、好ましくは少なくともその2倍である濃度の金属ドーピングを含むSiC単結晶。

(3) 二つの主要浅準位不純物、ホウ素及び窒素、のバックグラウンド濃度が $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下で、残留ホウ素の濃度が好ましくは窒素のそれを上回るSiC単結晶。及び、

(4) アルミニウム及び遷移金属を含む、他のバックグラウンド不純物元素がそれぞれ $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下の低濃度であるSiC単結晶。

#### 【0018】

この特性のユニークな組み合わせによって、半絶縁性SiC製造方法の従来技術において一般的な、低い基材イールドをもたらす、比抵抗、高容量、及び低熱伝導率の有害な不均一性、が解決される。本発明において、内在格子点欠陥およびそれらの慎重な導入に対する制御や、複雑なHTCVD技術の使用、等といった複雑性は不要である。本発明の好適実施例においては、従来のPVT成長技術を、少量の欠陥を回避する量の相殺用金属(バナジウム)と、十分に低いバックグラウンド不純物濃度で使用して、高く均一な基材比抵抗を備えた半絶縁性挙動が達成される。

#### 【0019】

本発明の1つの課題は、従来技術の問題点と困難性を回避しながら、高パワー、高周波数デバイスの製造に適した、高比抵抗、低容量、均一電気特性、及び構造品質を備える半絶縁性炭化ケイ素基材を提供することにある。本発明は、この課題を、以下を備える半絶縁性SiC基材によって達成する。

(a) 室温で少なくとも $10^6 \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^8 \cdot \text{cm}$ 以上、最も好ましくは $10^9 \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗、そして $5 \text{ pF/mm}^2$ 以下、好ましくは $1 \text{ pF/mm}^2$ 以下の容量であること。

(b) 浅準位不純物(ホウ素と窒素)の濃度が $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下で、好ましくは、ホウ素の濃度が窒素の濃度を上回ること。

(c) アルミニウムや遷移金属などの他の意図されないバックグラウンド不純物の濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下であること。及び、

(d) 純浅準位不純物濃度を超え、好ましくはこの純浅準位不純物濃度の少なくとも2倍である深準位捕獲ドーパントの濃度、これにより、前記深準位捕獲ドーパントが基材の電気特性を支配すること。バナジウムが、好適な深準位金属ドーパントであること。

#### 【0020】

本発明の別の態様において、半絶縁性SiC結晶を製造するのに使用される気相輸送成長技術は以下の特徴を備える。

(a) 意図されないバックグラウンド汚染物質の濃度が低く、好ましくは、グロー放電質量分光法(GDMS)等の通常の分析手段の検出限界以下であり、特に、ソース中にホウ素が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、以下である炭化ケイ素ソース材料の準備。

(b) 前記ソース材料内に、最終結晶中の残留浅準位不純物を相殺するための十分な量の深準位相殺ドーパントの導入。

(c) ホウ素を低少量、好ましくは、 $0.05$ 重量ppm以下、で含むように、昇華成長炉のグラファイト部を、周知の方法で純化すること。

(d) 昇華成長を行って、高純度で、少なくとも $1 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 、最も好ましくは $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を示す低濃度の外来深準位の単ポリタイプ型結晶を作ること。

(e) 比抵抗を示す結晶から作られる基材は、基材領域に亘って少なくとも $\pm 15\%$ 以上に均一である比抵抗を示すこと。及び、

(f) 結晶から作られた基材は、 $5 \text{ pF/mm}^2$ 以下、好ましくは $1 \text{ pF/mm}^2$ 以下の容量を示すこと。

#### 【0021】

図1は、PVT成長アセンブリの略図である。

10

20

30

40

50

## 【0022】

図2は、平均比抵抗が  $1.79 \times 10^{-11} \text{ cm}$  で、基材領域の標準偏差が  $\sim 3.5\%$  の、6H SiC結晶A4-261の軸方向比抵抗プロファイルを示すグラフである。

## 【0023】

図3は、平均比抵抗が  $3 \times 10^{-11} \text{ cm}$  の6H SiC結晶A4-270の軸方向比抵抗プロファイルを示すグラフである。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0024】

第1実施例において、本発明は、意図的に添加された深準位ドーパントが1つだけである半絶縁性SiC単結晶に関する。その改良構成は、深準位元素の濃度が従来技術で必要とされるよりも低く、SiC中の選択された元素の溶解限度よりも遥かに低い、半絶縁性SiC単結晶であることにある。改良構成は、純浅準位不純物濃度よりも高く、好ましくはその純浅準位不純物濃度の少なくとも2倍である濃度の深準位元素を含む半絶縁性SiC単結晶である。改良構成は、浅準位不純物の濃度が  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは、  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下で、好ましくは浅準位ドナーの濃度が浅準位アクセプタの濃度よりも低い半絶縁性SiC単結晶である。改良構成は、他のバックグラウンド不純物の濃度が  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  以下の低濃度である半絶縁性SiC単結晶である。バナジウムが本発明の好適な深準位元素である。

## 【0025】

ここでの使用において、「浅準位不純物元素」という用語は、SiC結晶に組み込まれた時に、それらのエネルギーレベルが、バンドエッジから  $0.3 \text{ eV}$  以下取り除かれた、SiCの価電子帯と伝導帯エッジの間である状態を形成する、周期表中の元素を指す。

## 【0026】

ホウ素と窒素は、比抵抗を劇的に減少させることができるがSiCから除去することが最も困難な浅準位バックグラウンド不純物である。ホウ素は、価電帯エッジよりも  $0.3 \text{ eV}$  高いエネルギーを有する浅準位アクセプタである。窒素は、伝導帯エッジよりも約  $0.1 \text{ eV}$  低いエネルギーを有する浅準位ドナーである。従って、ここに開示される改良構成は、ホウ素及び窒素の両方の濃度が  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは、  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下に低減された半絶縁性SiC単結晶である。

## 【0027】

窒素がSiC中にホウ素の濃度よりも低い濃度で存在する場合、窒素がホウ素を上回る場合においてよりも、深準位相殺及び高比抵抗を達成するために必要な深準位ドーパントの濃度は低くなる。したがって、ここで開示される改良構成は、好ましくはホウ素の濃度よりも低い窒素濃度を有する半絶縁性SiC単結晶である。

## 【0028】

ここでの使用において、「純浅準位不純物濃度」という用語は、浅準位アクセプタ（ホウ素、アルミニウム）の濃度と浅準位ドナー（窒素、リン）の濃度との差を指す。この純浅準位不純物濃度が高ければ高いほど、相殺に必要な深準位ドーパント濃度は高くなる。従って、ここで開示される改良構成は、低い純浅準位不純物濃度を有する半絶縁性SiC単結晶である。

## 【0029】

ここでの使用において、「バックグラウンド不純物」という用語は、SiC結晶格子中に意図されずに存在する周期表中の元素をいう。SiC中のバックグラウンド不純物の具体例としては、ホウ素と窒素との他に、アルミニウム、遷移金属が含まれる。従って、ここに開示される改良構成は、ホウ素及び窒素以外のバックグラウンド不純物の濃度が非常に低いレベル、好ましくは、  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  以下にまで低下された半絶縁性SiC単結晶である。

## 【0030】

ここでの使用において、「深準位元素」という用語は、SiC結晶に組み込まれた時に、それらのエネルギーレベルが、バンドエッジから  $0.3 \text{ eV}$  以上取り除かれた、SiCの

10

20

30

40

50

価電子帯と伝導帯エッジの間である状態を形成する、周期表中の元素を指す。半導体において相殺と高比抵抗を達成するためには深準位元素でのドーピングが一般的に使用される。

#### 【0031】

具体的には、前記深準位不純物は、選択された金属の1つであって、この選択された金属は、周期表のIB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VII B及びVIIIB族に含まれる金属である。SiC中における一般に認識される深準位元素はバナジウムとチタンである。以下、半絶縁性挙動のための深準位ドーピングの基本概念を好適具体例としてバナジウムを使用して説明するが、本発明は、深準位元素としてバナジウムの選択に限定されるものではない、と理解される。

10

#### 【0032】

当業者には認識されているように、深準位元素バナジウムは、SiC結晶格子に組み込まれた時に、バンドギャップにおいて二つの深準位を形成する。即ち、1つは伝導帯よりも約0.66 eV - 0.8 eV低いアクセプタ、そして1つは価電子帯よりも~1.5 eV高いドナーである。

#### 【0033】

SiC結晶中の深準位元素の濃度が純浅準位不純物の濃度よりも低い場合、その結果、相殺は不十分となり比抵抗は低くなる。従って、ここで開示される改良構成は、純浅準位不純物濃度を超え、好ましくはこの純浅準位不純物濃度の少なくとも2倍の濃度の深準位元素(バナジウム)を有する半絶縁性SiC単結晶である。

20

#### 【0034】

ここでの使用において、「沈殿物」という用語は、不純物がSiC中におけるその溶解度を超える濃度で存在する場合に、SiC結晶内に形成される有害な二次相をいう。従って、ここに開示される改良構成は、結晶中におけるその局所的溶解度限度よりもはるかに低に濃度で、沈殿物やその他の構造欠陥を生成することのない量の深準位ドーパント(バナジウム)を含む半絶縁性SiC単結晶である。

#### 【0035】

前記半絶縁性SiC単結晶は、可能な限り高い比抵抗、室温で少なくとも $10^5 \cdot \text{cm}$ 、を有するものでなければならない。従来技術によって成長された半絶縁性SiC基材は、それらの比抵抗が $10^5 \sim 10^6 \cdot \text{cm}$ であることを示している。従って、改良構成は、少なくとも $10^6 \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^8 \cdot \text{cm}$ 以上、最も好ましくは $10^9 \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する半絶縁性SiC単結晶である。更に、改良構成は、基材領域に亘って少なくとも $\pm 15\%$ 以上の均一性の比抵抗を有する半絶縁性SiC単結晶である。

30

#### 【0036】

前記半絶縁性SiC単結晶は、可能な限り低い容量を有するものでなければならない。従来技術によって成長された半絶縁性SiC基材は、それらの容量が、 $5 \text{ pF} / \text{mm}^2 \sim 20 \text{ pF} / \text{mm}^2$ であることを示している。従って、改良構成は、 $5 \text{ pF} / \text{mm}^2$ 以下、好ましくは $1 \text{ pF} / \text{mm}^2$ 以下の容量を有する半絶縁性SiC単結晶である。

#### 【0037】

前記半絶縁性SiC単結晶は、高い熱伝導率を有するものでなければならない。従来技術によって成長され、高濃度のバックグラウンド不純物と深準位ドーパント(バナジウム)を有する半絶縁性SiC基材は、その熱伝導率が $300 \sim 350 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であることを示している。従って、改良構成は、熱伝導率が少なくとも $320 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 、好ましくは $350 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上、そして最も好ましくは $400 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である半絶縁性SiC単結晶である。

40

#### 【0038】

その他のSiCポリタイプも可能ではあるが、本発明の炭化ケイ素単結晶は、好ましくは、6H, 4H, 3C又は15Rのポリタイプを有する。

#### 【0039】

50

別実施例において、本発明は、半絶縁性炭化ケイ素バルク単結晶を製造する方法に関する。この実施例において、前記方法はSiCソース材を昇華し、それを単結晶シード上に、このシードとソースとの間の予め設定された温度勾配で再凝縮させる工程を含む。前記方法は、以下の特徴構成によって特長付けることができる。

1) ソースから生じる最終結晶のバックグラウンド汚染が最小化される、特に、合成された超高純度SiCソース材料中の不純物量がそれらのGDMS検出限界以下、具体的には、 $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ 以下、である、

2) 最終結晶のホウ素によるバックグラウンド汚染が最小化される、特に、低ホウ素含有率、好ましくは0.05重量ppmのホウ素含有率、の高純度グラファイトパーツが、高温領域部材及びバルブとして使用される、

3) 最終結晶の窒素によるバックグラウンド汚染が最小化される、特に、SiC結晶の成長が、窒素の導入を最小化し、好ましくはそれをホウ素のそれ以下にするために十分に高い温度と、低減された圧力下で行われる、

4) クレームされる方法は、最終結晶の深準位電気相殺を作り出す、特に、所定量の深準位ドーパント、好ましくは、バナジウム元素又は炭化バナジウムなどのバナジウム化合物、が前記超高純度SiCソース材料に添加され、前記ドーパントは、結晶中の、浅準位不純物濃度よりも高く、好ましくは、この浅準位不純物濃度の少なくとも2倍の深準位元素(バナジウム)濃度を達成するのに十分な慎重に制御された量、添加される、

5) 結晶中の沈殿物及びその他の構造欠陥を形成を回避するために特別な手段が講じられる、特に、前記ソースに添加される深準位金属(即ち、バナジウム)の量は、結晶中のドーパント濃度がその溶解限度よりも遥かに低くなるように構成される。

#### 【0040】

更に、昇華成長中のシードとソースとの間の温度差が慎重に制御される。その温度は、ソースからシードへの効率的な気相輸送のために充分高く、かつ、応力、クラック、マイクロパイプ、その他の構造欠陥を防止するために充分低いように設定される。

#### 【0041】

##### 〔実施例〕

本発明により、高比抵抗、低容量及び高熱伝導性を備える、6H SiCのバナジウムドーピングされた半絶縁性単結晶が、物理気相輸送(PVT)成長法を使用して製造される。PVT成長アセンブリの略図が図1に示されている。成長容器及び高温領域のその他のコンポーネントは、高密度グラファイトから形成され、ホウ素含有率を、好ましくは、0.05重量ppm以下に、低下させるべく周知の工業的処理によって精製される。低ホウ素含有グラファイトの典型的な不純物含有率を表1に示す。

表1. SiC結晶成長に使用されたグラファイトの純度、GDMS, wppm

#### 【表1】

B	Na	Al	Si	S	Cl	Ti	V	Fe	Ni
0.03	<0.01	<0.05	0.16	0.66	<0.05	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01

#### 【0042】

高純度多結晶SiCを別の処理で合成し、PVT成長プロセスのソースとして使用する。表2に示すように、GDMSによる測定でのSiCソース粉体中の金属不純物は、 $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ であるホウ素を含めて、GDMS検出限界以下である。

表2. 合成された多結晶SiCソースの純度、GDMS,  $\text{cm}^{-3}$

#### 【表2】

B	Al	Ti	V	Cr	Fe	Ni
$<1.81 \cdot 10^{15}$	$<7.25 \cdot 10^{14}$	$<4.08 \cdot 10^{14}$	$<3.84 \cdot 10^{14}$	$<3.76 \cdot 10^{15}$	$<1.75 \cdot 10^{15}$	$<3.33 \cdot 10^{14}$

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

バナジウムによる所望度の相殺を達成するために、適量のバナジウム元素、炭化バナジウム、又はその他のV担持種を前記SiCソースおよび/又は成長雰囲気添加到する。

## 【 0 0 4 4 】

シードホルダ上に取付けられたシードと、高純度多結晶SiCソースを、容器に投入し、これを図1に図示されているように成長チャンバ内に配置する。窒素による汚染を最小化するために、成長チャンバ内の容器の充填と位置決めを、純粋な不活性ガス中で行う。

## 【 0 0 4 5 】

前記処理の第1工程として、前記成長チャンバを容器とともに真空抜きし、グラファイト中に捕捉された空気を除去するために真空下に保持する。この後、チャンバを、一気圧以下の好適な圧力下で、不活性ガス(アルゴン又はヘリウム)で満たし、温度を好適な値にまで上げる。

10

## 【 0 0 4 6 】

前記容器はサセプタ(susceptor)として作用、チャンバの周りに同軸状に配置された誘導コイルからのエネルギーを結合させる。成長サイクルの始めに、パイロメータでの測定での容器の上部と底部で好適な温度を達成するために前記コイルの軸心方向位置を調節する。

## 【 0 0 4 7 】

本発明の実施例は以下の通りである。

## 【 実施例 1 】

20

## 【 0 0 4 8 】

直径2インチのバナジウムドーピング半絶縁性SiC結晶(プールA4-261)を、シード温度2050、ソース温度2100で成長させた。成長環境は10torrのヘリウムであった。その結果得られた結晶は、図2に示されているように、基材領域の比抵抗の標準偏差が約3.5%で $10^{11}$ ・cm以上の非常に高く均一な比抵抗を示した。水銀プローブで10kHzで測定した基材容量は0.2pF/mm<sup>2</sup>以下であった。

## 【 0 0 4 9 】

結晶A4-261の不純物含有率を、二次イオン質量分光法(SIMS)を使用して分析した。その結果を表3に示す。

表3. SI SiC結晶A4-261の不純物含有率,  $\text{cm}^{-3}$

30

## 【 表 3 】

B	N	V	Al	Ti
$2.3 \cdot 10^{16}$	$4.9 \cdot 10^{16}$	$6.0 \cdot 10^{16}$	$3.0 \cdot 10^{14}$	$4.0 \cdot 10^{14}$

## 【 0 0 5 0 】

バナジウム含有率は、SiC中におけるその溶解率と比較してほぼワン・オーダー近くも低い、同時に、当該含有率は、純浅準位不純物濃度(窒素マイナスホウ素)の約2倍高い。この場合、窒素濃度はホウ素濃度よりも高かったが、バナジウムによる相殺の度合いは、高比抵抗半絶縁性挙動を得るのに十分なものであった。

40

## 【 0 0 5 1 】

従来技術( $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ほどにも高い)に対して比較的低いバナジウム濃度でも、高倍率光学顕微鏡検査による評価でなら沈殿物は起こらなかった。又、意図的なドーピング無しでの類似条件下で成長された結晶と比較して、マイクロパイブ密度の増加もなかった。最後に、表3から、バックグラウンドAl及びTiの濃度は、 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 以下である。

## 【 実施例 2 】

## 【 0 0 5 2 】

直径2インチのバナジウムドーピング半絶縁性SiC結晶(プールA1-367)を、結晶中の残留窒素の含有率を最小化し、それをホウ素の含有率以下とするために成長中に

50

特殊な手段を講じたことを除いては、実施例 1 ( プール A 4 - 2 6 1 ) のものと類似の条件下で成長させた。

【 0 0 5 3 】

プール A 4 - 3 6 7 の不純物含有率を、S I M S を使用して分析した。その結果を表 4 に示す。

表 4 . S I S i C 結晶 A 1 - 2 6 1 の不純物含有率 ,  $\text{cm}^{-3}$

【表 4】

B	N	V	Al	Ti
$4.3 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^{15}$	$5.3 \cdot 10^{16}$	$3.0 \cdot 10^{14}$	$2.0 \cdot 10^{14}$

10

【 0 0 5 4 】

前記 S I M S データは、窒素含有率がホウ素含有率以下のレベルにまで低減されていることを示している。更に、実施例 1 に類似して、バナジウム含有率はその溶解限度よりも遥かに低く、かつ、それは後述するように、半絶縁性挙動を達成するための純浅準位不純物濃度 ( 窒素マイナスホウ素 ) よりも十分に高いということも判る。

【 0 0 5 5 】

十分なバナジウムドーピングと、比較的低いレベルの窒素との組み合わせによって、極めて高い結晶比抵抗が得られた。事実、その比抵抗は、約  $3 \times 10^{11} \text{ cm}$  である非接触比抵抗計 ( C O R E M A ) の感度上限値よりも高かった。10 kHz での水銀プローブによる測定でのプール A 1 - 3 6 7 からスライスされた基材の容量は、 $0.1 \text{ pF} / \text{mm}^2$  以下であった。この結晶中には、バナジウム沈殿物やバナジウムドーピングに関連するその他の欠陥は見られなかった。

20

【実施例 3】

【 0 0 5 6 】

直径 2 インチのバナジウムドーピング半絶縁性 S i C 結晶 ( プール A 4 - 2 7 0 ) を、上述したものに類似の条件下で成長させた。実施例 2 と同様、成長中に窒素バックグラウンド汚染を最小化するために特殊な手段を講じた。

【 0 0 5 7 】

図 3 に示すプール A 4 - 2 7 0 の比抵抗軸心方向分布は、 $3 - 10^{11} \cdot \text{cm}$  に近い、非常に高く均一な比抵抗を示している。基材容量は、 $0.1 \text{ pF} / \text{mm}^2$  以下であった。

30

【 0 0 5 8 】

結晶 A 4 - 2 7 0 の不純物含有率を表 5 に示す。

表 5 . S I S i C 結晶 A 4 - 2 7 0 の不純物含有率 ,  $\text{cm}^{-3}$

【表 5】

B	N	V	Al	Ti
$1.15 \cdot 10^{16}$	$8.1 \cdot 10^{15}$	$3.53 \cdot 10^{16}$	$3.0 \cdot 10^{14}$	$1.0 \cdot 10^{14}$

40

【 0 0 5 9 】

前記 S I S M データは、ホウ素のレベル以下の窒素レベルと、純浅準位不純物濃度 ( ホウ素マイナス窒素 ) の約 4 倍のバナジウム濃度とを示している。前記プール中には、バナジウム沈殿物やその他バナジウム関連欠陥は存在していなかった。

【実施例 4】

【 0 0 6 0 】

この例において、われわれは、本発明によって成長された 6 H S i C 結晶と、米国特許 5, 6 1 1, 9 5 5 によって成長された結晶のそれぞれの、バックグラウンド不純物濃度、深準位金属ドーパント濃度、比抵抗、電気均一性、容量、及び欠陥密度、の比較を提供する。

50

## 【 0 0 6 1 】

米国特許 5,611,955 の教示によって成長されたバナジウムドーピング 6H SiC 結晶と本発明によって成長された結晶との特性を表 6 に記載する。

表 6. 米国特許 5,611,955 の教示によって成長された結晶と本発明によって成長された結晶との比較

【表 6】

特性	米国特許 5,611,955	本発明
バックグラウンド窒素	$5 \times 10^{16} - 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	$5 \times 10^{15} - 6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
バックグラウンドホウ素	$6 \times 10^{16} - 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	$5 \times 10^{15} - 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
バナジウム濃度	$5 \times 10^{16} - 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	$1 \times 10^{16} - 6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
比抵抗 ( $\rho$ )	$10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	$10^6 - 3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$
ウエハ領域にわたる $\rho$ の均一性	$\pm 60\%$	$\pm 15\%$
容量	$5 - 80 \text{pF/mm}^2$	$0.1 - 5 \text{pF/mm}^2$
バナジウム沈殿物	多い	無し
マイクロパイプ密度	$20 - 100 \text{cm}^{-2}$	$5 - 20 \text{cm}^{-2}$

10

## 【 0 0 6 2 】

この表から、本発明は、半絶縁性 SiC 結晶の電気特性、更に、それらの均一性と構造品質との劇的な改善をもたらすものである。

20

## 【 0 0 6 3 】

以上、本発明の好適実施例について説明したが、本発明の要旨及び範囲を逸脱することなく、本発明の改造及び改変を行うことができる。本発明の範囲、貼付の特許請求の範囲と、それらの均等物とに定義されるものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 6 4 】

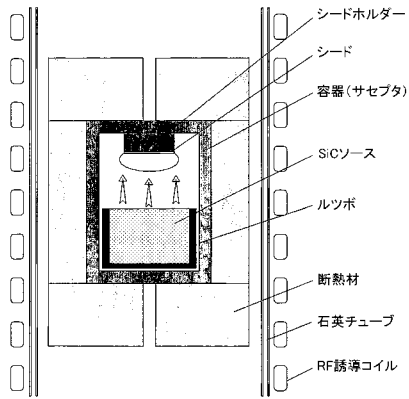
【図 1】PVT 成長アセンブリの略図

【図 2】平均比抵抗が  $1.79 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$  で、基材領域の標準偏差が  $\sim 3.5\%$  の、6H SiC 結晶 A4-261 の軸方向比抵抗プロファイルを示すグラフ

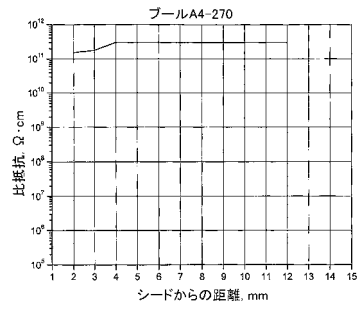
30

【図 3】平均比抵抗が  $3 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$  の 6H SiC 結晶 A4-270 の軸方向比抵抗プロファイルを示すグラフ

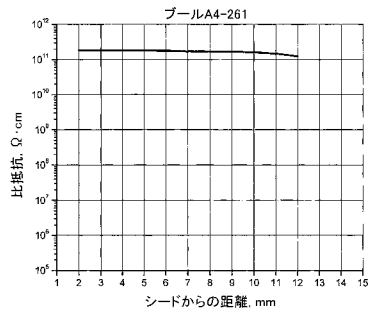
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ズウィーバック, イリヤ  
アメリカ合衆国 ニュー・ジャージー 07676 タウンシップ・オブ・ワシントン ポンド・  
ドライブ 155
- (72)発明者 グプタ, アヴィナッシュ, ケイ  
アメリカ合衆国 ニュー・ジャージー 07920 パスキング・リッジ リバティ・リッジ 4  
0
- (72)発明者 バーレット, ドノヴァン, エル  
アメリカ合衆国 フロリダ 32128 ポート・オレンジ スワン・レイク・ドライブ 568  
3
- (72)発明者 ホブキンズ, リチャード, エイチ  
アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア 15632 マリーズヴィル ウォーカー・コート 279  
2
- (72)発明者 セメナス, エドワード  
アメリカ合衆国 ニュー・ジャージー 08835 リルンヴィル イースト・コンプキン・ロー  
ド 222
- (72)発明者 アンダーソン, トーマス, エイ  
アメリカ合衆国 ニュー・ジャージー 07961 コンヴェント・ステーション クレセント  
・ドライブ 5
- (72)発明者 ソウズイス, アンドリュー, イー  
アメリカ合衆国 ニュー・ジャージー 07506 ホーソン リナック・ロード 7

審査官 松本 要

- (56)参考文献 国際公開第2003/038868(WO, A1)  
特表2001-509768(JP, A)  
特表2005-507360(JP, A)  
特表平09-500861(JP, A)  
特表2007-500667(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00