

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5657109号
(P5657109)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(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 19 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-516994 (P2013-516994)	(73) 特許権者	508365425
(86) (22) 出願日	平成23年12月6日 (2011.12.6)		中國科學院物理研究所
(65) 公表番号	特表2013-529590 (P2013-529590A)		INSTITUTE OF PHYSICS
(43) 公表日	平成25年7月22日 (2013.7.22)		S CHINESE ACADEMY OF
(86) 国際出願番号	PCT/CN2011/083503		SCIENCES
(87) 国際公開番号	W02012/088996		中華人民共和國 100080 北京市海
(87) 国際公開日	平成24年7月5日 (2012.7.5)		澱區中關村南三街8號
審査請求日	平成24年12月26日 (2012.12.26)		No. 8 South Street 3
(31) 優先権主張番号	201010617348.7	(74) 代理人	100123788
(32) 優先日	平成22年12月31日 (2010.12.31)		弁理士 宮崎 昭夫
(33) 優先権主張国	中国 (CN)	(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半絶縁炭化珪素単結晶及びその成長方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半絶縁炭化珪素単結晶であって、

基底不純物と、深いエネルギー準位のドーパント及び固有の点欠陥を含み、

上記基底不純物は、生産及び製造過程において引き込まれた、非故意にドーブされた不純物であり、

上記深いエネルギー準位のドーパント及び固有の点欠陥は、上記基底不純物を補償するために故意にドーブまたは加入されたものであり、

上記基底不純物は、浅い準位ドナー不純物及び浅い準位アクセプター不純物を含み、

上記深いエネルギー準位のドーパントと固有の点欠陥の濃度との和は、浅い準位ドナー不純物と浅い準位アクセプター不純物の濃度との差より大きいと共に、上記固有の点欠陥の濃度は、上記深いエネルギー準位のドーパントの濃度より小さく、

該半絶縁炭化珪素単結晶は、

高温の1800 のアニールを経た後、室温の条件下で、その抵抗率の変化幅が、10%を超えないことを特徴とする半絶縁炭化珪素単結晶。

【請求項 2】

上記深いエネルギー準位のドーパントは、

元素の周期表 I I I A、I V A、V A、V I A、V I I A、V I I I、I B、I I B 族の少なくとも一種の元素を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の半絶縁炭化珪素単結晶

。

10

20

【請求項 3】

上記深いエネルギー準位のドーパントは、スカンジウムとバナジウムとチタンのうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項 2 に記載の半絶縁炭化珪素単結晶。

【請求項 4】

上記固有の点欠陥は、炭素ホール、珪素ホール、炭素ホール置換組合せ、珪素ホール置換組合せ、ダブルホール及び複雑な点欠陥からなる群のうちの一つまたは多種であり、上記ダブルホールは、炭素ダブルホール、珪素ダブルホールまたは炭素ホール及び珪素ホールを含み、
上記複雑な点欠陥は、三ホール集合のクラスターを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の半絶縁炭化珪素単結晶。

【請求項 5】

上記固有の点欠陥の濃度は、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ より大きく、
上記浅い準位ドナー不純物は、窒素を含み、
上記浅い準位アクセプター不純物は、ホウ素、アルミニウムを含み、
上記浅い準位ドナー不純物と浅い準位アクセプター不純物の濃度との差は、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より小さく、
上記半絶縁炭化珪素単結晶の抵抗率は、室温の条件下で、 $1 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ より大きいことを特徴とする請求項 1 に記載の半絶縁炭化珪素単結晶。

【請求項 6】

上記浅い準位ドナー不純物と浅い準位アクセプター不純物の濃度との差は、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ より小さく、
上記半絶縁炭化珪素単結晶の抵抗率は、室温の条件下で、 $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ より大きいことを特徴とする請求項 5 に記載の半絶縁炭化珪素単結晶。

【請求項 7】

上記半絶縁炭化珪素単結晶の表面における腐食ピットの密度が、 $1000 / \text{cm}^2$ より小さく、
その表面は、溶融 KOH 腐食を経てベース平面の位置ズレが生じた表面であることを特徴とする請求項 1 に記載の半絶縁炭化珪素単結晶。

【請求項 8】

請求項 1 又は 7 に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法であって、
深いエネルギー準位のドーパントをドーブした SiC 粉末を原料として坩堝に入れ、種結晶が貼り付けられた坩堝蓋をかけ、そして、坩堝を結晶成長炉内に置き、上記 SiC 粉末は、結晶成長炉の高温区域に位置させ、上記種結晶は、結晶成長炉の低温区域に位置させる過程と、
結晶成長炉を加熱することで高温区域の原料を昇華して分解させた気相ソースを、低温区域の種結晶上に堆積し、SiC 単結晶が成長する過程と、
SiC 単結晶を室温までに下げる過程とを、備えることを特徴とする半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項 9】

上記深いエネルギー準位のドーパントをドーブした SiC 粉末において、上記深いエネルギー準位のドーパントが第二相の形式で SiC 原料と均一に混ぜさせられ、深いエネルギー準位のドーパントをドーブした SiC 粉末が形成され、または上記深いエネルギー準位のドーパントをドーブした SiC 粉末において、上記深いエネルギー準位のドーパントが SiC 原料の結晶格子に拡散され、深いエネルギー準位のドーパントをドーブした SiC 粉末が形成され、原料には、第二相が存在していないことを特徴とする請求項 8 に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

上記結晶成長炉を加熱することで高温区域の原料を昇華して分解させた気相ソースを、低温区域の種結晶上に堆積し、SiC単結晶が成長する過程において、

結晶成長の界面における温度、気相珪素炭素比及び結晶成長速度の安定を維持すると共に、基底不純物の成長結晶への進入を低下させることを特徴とする請求項8に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項 11】

上記結晶成長の界面における温度、気相珪素炭素比、結晶成長速度の安定を維持することは、

成長過程の全体において、高温区域の原料温度を次第に低下させると共に、成長雰囲気10の圧力を次第に低下させることを特徴とする請求項10に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項 12】

成長過程の全体において、

高温区域の原料温度の低下の幅は30～300にあると共に、圧力の低下の幅は初期圧力との比率が5%～90%にあることを特徴とする請求項11に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項 13】

上記結晶成長界面における気相珪素炭素比の安定を維持することは、

成長過程の全体において有機気相の炭ソースを導入してリアルタイムで有機気相の炭ソ10ースの流量を制御することによって実現され、

上記基底不純物の成長結晶への進入を低下させることは、

成長過程の全体において有機気相の炭ソースを導入することによって実現されることを特徴とする請求項10に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項 14】

上記有機気相の炭ソースは、

メタン、エタン、プロパンまたはアセチレンを含むことを特徴とする請求項13に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項 15】

SiC単結晶が、成長過程の全体において、非熱力学平衡状態で結晶成長し、且つSiC単結晶の結晶速度が臨界速度に達することによって、熱力学平衡条件下で結晶成長したSiC単結晶より原形の点欠陥濃度が高いSiC単結晶が形成されることを特徴とする請求項10に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項 16】

上記臨界速度の範囲は、

1.5mm/h～4mm/hであることを特徴とする請求項15に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項 17】

上記SiC単結晶を室温までに下げることは、

不安定の点欠陥の濃度を減少して結晶の抵抗率が使用過程における安定性を保証するよ40うに、温度下げ過程において、結晶が1800から室温まで、十分に遅い冷却速度で冷却され、冷却速度は50/hより小さいことを特徴とする請求項8に記載の半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法。

【請求項 18】

請求項1～7のいずれか一項に記載の上記半絶縁SiC単結晶が形成された基板を備えることを特徴とするトランジスタ。

【請求項 19】

上記トランジスタは、

金属-半導体電界効果トランジスタ、金属-絶縁体電界効果トランジスタまたは高電子遷移率トランジスタであることを特徴とする請求項18に記載のトランジスタ。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化珪素単結晶の製造及び応用技術の分野に関するものであり、特に、半絶縁炭化珪素単結晶及びその成長方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化珪素(SiC)の材料は、広いバンドギャップ、高臨界破壊電場、高熱伝導率、高キャリア飽和シフト速度等の特徴を備えているため、高温、高周波、大電力、光電子及び耐放射等上には、巨大な応用前景が有している。特に、半絶縁SiC単結晶基板は、マイクロ波デバイスの分野には広い用途を有し、半絶縁SiC単結晶基板を用いて製造されたSiCマイクロ波デバイス、例えば、トランジスタは、10GHz周波数で、GaAsマイクロ波デバイスより五倍の電力密度を有する電力が発生することができる。しがしなから、高性能のSiCマイクロ波デバイスを製造するために、前提条件として、高結晶品質の半絶縁SiC単結晶基板が製造されることである。ここで、上記「半絶縁」とは、室温下で、抵抗率が $10^5 \cdot \text{cm}$ より大きいことである。これは「高抵抗」に関する概念上の描写とは一致する。

【0003】

理論上、固有のSiC結晶は、禁止帯が広いため、半絶縁特性を示す。しかし、SiC結晶の成長過程において、SiC原料内には含まれるN、B等の不純物、グラファイト坩堝及び保温材料には含まれるB、Al等の不純物、環境において残留されたNの不純物による影響で、非故意に不純物をドーピングして成長したSiC結晶の抵抗率は、約 $0.1 \sim 100 \cdot \text{cm}$ になり、当然ながら、この抵抗率の範囲にあるウェハは、マイクロ波デバイスを製作する要求を満たすことができない。

【0004】

このため、現在、SiCの禁止帯に深いエネルギー準位が形成される方法を主に採用し、抵抗率が $10^5 \cdot \text{cm}$ より大きい半絶縁SiC結晶を得ることにしている。この方法の主要原理は、炭化珪素の禁止帯に深いエネルギー準位を補償中心として引き込むことで、材料の抵抗率を向上させることである。ここでの「深いエネルギー準位」とは、価電子帯または伝導帯のエネルギーとの距離が300meV以上であるエネルギー準位である。しかしながら、ある元素、例えばホウ素は浅いエネルギー準位が生じる。具体的に言えば、浅いエネルギー準位は、結晶の抵抗率を向上することではなく、材料の導電性能を向上することになる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

具体的に、上述の方法は、主に二種に分けられる。その一種目は、引き込まれた点欠陥を深いエネルギー準位とし、浅いエネルギー準位不純物を補償して半絶縁SiC結晶を得ることである。例えば、米国の特許6218680のように、固有の点欠陥によって浅い準位ドナー、浅い準位アクセプター不純物を補償すると共に、ヘビー金属または遷移金属の含有量をなるべく小さく要求することで、デバイスの電気性能に影響を与えない。特に、バナジウムが 10^{14}cm^{-3} または二次イオン質量スペクトルの検出限界より小さいことが要求されている。しかし、結晶に点欠陥濃度を有効的に増加または減少させる方法は、今までも明白になっていない。実際の結晶の成長過程には、SiC結晶における点欠陥濃度は、浅いエネルギー準位不純物を十分に補償できず、マイクロ波デバイスに要求された半絶縁性能に達することができない。また、幾つかの点欠陥は、熱力学上には不安定であり、SiC結晶が特定の環境下で使用される場合、その半絶縁性能は、有効に保証することが困難である。例えば、研究によれば、SiC結晶におけるSiのホールが高温長時間のアニール後には癒着されてしまうことが示されている。これは、SiC結晶抵抗率の低下を招き、安定の半絶縁性能を有するSiC結晶が取得できない。

【0006】

その二種目は、引き込まれたドーパントを深いエネルギー準位とすることである。例えば、米国特許5611955に記載されたように、ドーパされた遷移族元素、特にバナジウムを深いエネルギー準位とし、SiC結晶内に非故意にドーパされたN、Bを補償することで、半絶縁SiC結晶が得られる。しかしながら、遷移族元素を深いエネルギー準位としてSiC結晶に引き込むことによって得られた半絶縁SiC結晶はいくつかの欠点を有する。例えば、SiC結晶にバナジウムを深いエネルギー準位のドーパントとして引き込む場合、バナジウムの大量の存在は、対応する結晶欠陥も引き込まれる。バナジウムの濃度は、SiC結晶の固溶度限界値($5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)を超える時、バナジウムの析出物及び細管が発生してしまい、結晶の結晶品質に影響を与えてしまう。一方、バナジウムのドーパ量が大きすぎると、結晶の電子遷移率を低下させ、製造されたマイクロ波デバイスの性能に影響を与えてしまう。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、半絶縁SiC単結晶及びその成長方法を提供することを目的とする。この半絶縁SiC単結晶は、深いエネルギー準位のドーパントと固有の点欠陥とを同時に利用して浅いエネルギー準位の基底不純物を補償することで、比較的の良い半絶縁性能及び良好な結晶品質を実現でき、高性能のマイクロ波デバイスに要求された半絶縁SiC単結晶基板の高品質を満たすことができる。

【0008】

20

本発明は、上述の目的を達成するために、以下の技術方案を採用していた。

【0009】

本発明の一面によれば、基底不純物と、深いエネルギー準位のドーパント及び固有の点欠陥を含み、上記基底不純物は、生産及び製造過程において引き込まれた、非故意にドーパされた不純物であり、深いエネルギー準位のドーパント及び固有の点欠陥は、この基底不純物を補償するために故意にドーパまたは加入されたものであり、上記基底不純物は、浅い準位ドナー不純物及び浅い準位アクセプター不純物を含み、上記深いエネルギー準位のドーパントと固有の点欠陥の濃度との和は、浅い準位ドナー不純物と浅い準位アクセプター不純物の濃度との差より大きいと共に、上記固有の点欠陥の濃度は、単結晶の抵抗率に影響を十分に与えられるが、上記深いエネルギー準位のドーパントの濃度より小さい半絶縁炭化珪素単結晶を提供する。

30

【0010】

本発明のその他の局面によれば、深いエネルギー準位のドーパントをドーパしたSiC粉末を原料として坩堝に入れ、種結晶が貼り付けられた坩堝蓋をかけ、そして、坩堝を結晶成長炉内に置き、上記SiC粉末は、結晶成長炉の高温区域に位置させ、上記種結晶は、結晶成長炉の低温区域に位置させる過程と、結晶成長炉を加熱することによって高温区域の原料を昇華して分解させた気相ソースを、低温区域の種結晶上に堆積し、SiC単結晶が成長する過程と、SiC単結晶を室温までに温度下げさせる過程とを、備える半絶縁炭化珪素単結晶の成長方法を提供する。

【0011】

40

本発明の更に別の局面によれば、上記半絶縁SiC単結晶によって形成された基板を用いたトランジスタを提供する。上記トランジスタは、金属-半導体電界効果トランジスタ、金属-絶縁体電界効果トランジスタまたは高電子遷移率トランジスタである。

【発明の効果】

【0012】

上述の技術方案によれば、本発明は、以下の技術効果を奏する。

【0013】

その1：本発明が提供した半絶縁炭化珪素単結晶及びその成長方法によれば、上記半絶縁炭化珪素単結晶において、深いエネルギー準位のドーパントと固有の点欠陥の濃度との和は、浅い準位ドナー不純物と浅い準位アクセプター不純物濃度との差値より大きいため

50

、補償作用を果たすことができた。

【0014】

その2：本発明が提供した半絶縁炭化珪素単結晶及びその成長方法によれば、上記半絶縁炭化珪素単結晶が、深いエネルギー準位のドーパントと固有の点欠陥とを同時に利用して浅いエネルギー準位の基底不純物を補償することで比較に良い半絶縁性能及び良好な結晶品質を実現でき、高性能マイクロ波デバイスに要求された半絶縁SiC単結晶基板の高品質を満たすことができた。具体的に言えば、兩種の深いエネルギー準位は、補償作用を同時に果たし、半絶縁性能の取得の困難度を低下させたことができた。また、単一の深いエネルギー準位のドーパントの使用時、ドーパント濃度の過大による結晶品質の低下を招くことを回避できた。

10

【0015】

その3：本発明が提供した半絶縁炭化珪素単結晶及びその成長方法によれば、固有の点欠陥の濃度が、単結晶の抵抗率に影響を十分に与えられるが、深いエネルギー準位のドーパントの濃度より小さいことで、深いエネルギー準位のドーパントが補償時に主導的作用を果たすことができ、固有の点欠陥の濃度の過大による主導的補償作用を果たす時の、SiCウェハ抵抗率の不安定性を招くことを回避できた。

結晶に点欠陥濃度を有効的に増加または減少させる方法は、今までも明白になっていない。従来のプロセス条件下で成長された炭化珪素単結晶の点欠陥は、その濃度の変化が非常に大きい。同一の結晶の早期及び後期、異なる結晶間の点欠陥の濃度を、安定して一致させることが困難である。固有の点欠陥が、主導的補償作用を果たすことで比較的の高い抵抗率を実現した時、SiC単結晶の抵抗率の安定性が保証することが困難である。これは、大規模な産業化にとって不利である。

20

【0016】

また、当業者の分かるように、半絶縁炭化珪素単結晶が、更に後続の高温気相エピタキシャル成長、デバイス製造等プロセスを経てから、最終的にマイクロ波デバイスが得られる。この後続過程には、環境の温度は、1400 ~ 1700 に達する。しかし、幾つかの点欠陥は、この温度範囲において不安定となり、一部の点欠陥が癒着され、抵抗率の低下を招くことで、半絶縁性能に達せず、最終的にマイクロ波デバイスの性能に影響を与えてしまう。

【0017】

本発明が提供した半絶縁SiC単結晶成長方法は、温度下げ過程において、結晶が1800 から室温までに十分に遅い冷却速度で冷却され、冷却速度が50 /hより小さいため、これらの不安定の点欠陥の濃度を極端に低下させ、最終的に取得した点欠陥が、非常に良い熱安定性を有し、結晶抵抗率の使用過程における安定性を保証することができた。

30

【0018】

その4：本発明が提供した半絶縁炭化珪素単結晶及びその成長方法によれば、その表面の腐食ピット密度は、1000 / cm²より小さく、比較的の高い結晶品質を有し、高性能マイクロ波デバイスに要求された炭化珪素単結晶の高品質を満たすことができた。

【0019】

結晶欠陥は、点欠陥、線欠陥、面欠陥、体欠陥を含む。炭化珪素単結晶の線欠陥は、らせん転位、エージ転位を含む。面欠陥は、ベース平面の位置ズレを含む。体欠陥は、ポリタイプ、微管等を含む。点欠陥の存在は、結晶の半絶縁性能の実現には有利であるが、その濃度が低い場合、結晶の結晶品質に影響を与えない。一方、点欠陥の以外のその他の欠陥は、基本的に遺伝性を有し、後続の気相エピタキシャル成長において、エピタキシャル層へ容易に倍増してしまう。後続に製造されたマイクロ波デバイスの性能を極端に低下させてしまう。本発明は、これらの欠陥が溶融KOH腐食後に、腐食ピットの形状が異なるだけであるが何れも腐食ピットを呈するので、表面腐食ピット密度を採用して結晶内のこれらの欠陥密度を示した。本発明が提供した半絶縁単結晶は、その表面の腐食ピット密度が1000 / cm²より小さく、比較的の高い結晶品質を有し、後続のデバイス製造の要

40

50

求を満たすことができた。

【0020】

以下、図面を参照しながら、本発明の実施例について説明する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施例による、物理気相伝送法を採用してSiC単結晶を成長させる成長室の構造の模式図である。

【図2】本発明の実施例1におけるウェハー1、ウェハー2のラーマンスペクトル図である。

【図3】炭化珪素ウェハーに対してKOH腐食を経た後の表面腐食ピットの模様である。

【図4】本発明の実施例2におけるウェハー3、ウェハー4のラーマンスペクトル図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の一実施例によれば、本発明は、基底不純物と、深いエネルギー準位のドーパント及び固有の点欠陥を含み、この基底不純物は、生産及び製造過程において引き込まれた、非故意にドーブされた不純物であり、浅い準位ドナー不純物及び浅い準位アクセプター不純物を含み、深いエネルギー準位のドーパント及び固有の点欠陥は、上記基底不純物を補償するために故意にドーブまたは加入されたものである半絶縁炭化珪素単結晶を提供する。

【0023】

また、上記深いエネルギー準位のドーパントと固有の点欠陥の濃度との和は、補償の効果を実現するように、浅い準位ドナー不純物と浅い準位アクセプター不純物の濃度との差より大きくすると共に、固有の点欠陥の濃度は、炭化珪素結晶の抵抗率に影響を顕著に与えるように、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ より大きくすべきである。また、固有の点欠陥の濃度は、深いエネルギー準位のドーパントの濃度より小さくすることで、深いエネルギー準位のドーパントが、補償の際に主導的作用を果たさせ、固有の点欠陥の濃度が高すぎることで主導な補償作用を果たす際、SiCウェハーの抵抗率の不安定性を招くことを回避できる。

【0024】

浅い準位ドナー不純物及び浅い準位アクセプター不純物は、非故意にドーブされた基底不純物であるため、結晶の成長過程においてその濃度が十分に低く制御すべきであり、これらの濃度の差が、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より小さくすべきである。更には、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ より小さくすることが好ましい。また、実施例において、この炭化珪素単結晶における浅い準位ドナー不純物は、窒素を含み、浅い準位アクセプター不純物は、ホウ素、アルミニウムを含んでいるが、生産プロセスにおいて生じたその他の基底不純物も本発明範囲内に含まれている。

【0025】

本発明のその他の実施例において、周期表IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIIA、IB、IIBにおけるその他の元素または元素の組合せを、深いエネルギー準位のドーパントとして選択して実験が行われた。例えば、一実施例にIVB及びVB族の元素が選択されたこととする。バナジウムまたはチタンを選択したことが好ましい。これによって、検出された炭化珪素単結晶は、その室温抵抗率が何れも $1 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ より大きい。更に、 $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ より大きいことが好ましい。また、SiC結晶は、高温約1800で長時間のアニールを経た後、室温抵抗率変化幅は、10%を超えないことが好ましい。

【0026】

本発明において、実施例における炭素ホール(Vc)、珪素炭素ダブルホール以外には、例えば、珪素ホール(VSi)、炭素ホール置換の組合せ、珪素ホール置換の組合せまたはダブルホールを、固有の点欠陥として選択することができる。上記ダブルホールは、

10

20

30

40

50

炭素ダブルホール、珪素ダブルホールを含んで良く、または、その他の複雑点欠陥、例えば、三ホール集合のクラスター等を含んで良い。

【0027】

更に、本発明は、半絶縁SiC単結晶を製造する方法を提供する。この方法は、

(1) 深いエネルギー準位のドーパントをドーブしたSiC粉末を原料として坩堝に入れ、種結晶が貼り付けられた坩堝蓋をかけ、そして、坩堝を結晶成長炉内に置き、上記SiC粉末は、結晶成長炉の高温区域に位置させ、種結晶は、結晶成長炉の低温区域に位置させることと、

(2) 結晶成長炉を加熱して高温区域の原料を昇華して分解させた気相ソースを、低温区域の種結晶上に堆積しSiC単結晶が成長し、成長過程の全体において、結晶成長の界面における温度、気相珪素炭素比及び結晶成長速度の安定を維持すると共に、基底不純物の成長結晶への進入を低下させ、高品質の半絶縁SiC結晶が得られることと、

(3) SiC単結晶を室温までに下げることを含む。

【0028】

本発明が提供した成長方法によれば、深いエネルギー準位のドーパントが第二相の形式でSiC原料と均一に混ぜさせられ、深いエネルギー準位のドーパントをドーブしたSiC粉末が形成され、または、深いエネルギー準位のドーパントがSiC原料の結晶格子に拡散されて、深いエネルギー準位のドーパントをドーブしたSiC粉末が形成されている。また、深いエネルギー準位のドーパントがSiC原料の結晶格子に拡散されていることが好ましい。これによって、深いエネルギー準位のドーパントが全体の結晶の成長過程において安定のドーブ濃度を保証することができ、深いエネルギー準位のドーパント濃度が成長の結晶内に不均一性が大きく生じることを回避できる。

【0029】

また、当業者の分かるように、結晶の成長過程において、安定且つ変動の非常に小さい条件下で行うことが望まれる。しかしながら、炭化珪素結晶の成長過程において、高温区域の炭化珪素原料の昇華によって発生した気相は、非ストイキ比のものであり、通常、雰囲気中の珪素炭素比は、1より大きいが、グラファイト坩堝は、多孔の材料からなり、高温において密閉性が低下する。成長の進行につれ、豊富な珪素の気相成分が、坩堝から徐々に漏れていきながら、原料も次第にグラファイト化を開始する。単一の粉末顆粒から見れば、その表面層には、残留された一層のグラファイトが覆われている。これによって、雰囲気中の珪素炭素比は、成長過程において次第に変化し、低下していく傾向を示している。雰囲気中の珪素炭素比の低下によって、通常結晶には包装物、ポリタイプなどの欠陥が生じてしまう。そのため、結晶の結晶品質も顕著に低下してしまう。また、SiC結晶における点欠陥の発生は、この単結晶の成長過程と密接関連している。結晶成長時に界面における結晶温度、気相炭素珪素比、成長の速度がいずれも点欠陥の濃度値に影響する。雰囲気中の炭素珪素比の変化が結晶点欠陥の種類および濃度の変化を招くことで、SiC単結晶の半絶縁抵抗率の安定を実現することには不利になる。この問題に対して、本発明が提供した成長方法は、成長過程において結晶成長の界面における温度、気相珪素炭素比、結晶成長速度の安定を保証できる。更に、上記結晶成長の界面における温度、気相珪素炭素比、結晶成長速度の安定を維持することは、成長過程の全体において、高温区域の原料温度を次第に低下させると共に、成長の雰囲気中の圧力を次第に低下させることを含む。昇華温度の低下によって、炭化珪素の原料が昇華した気相珪素炭素比が高くなり、通常の成長条件下での珪素炭素比の低下を補償した。昇華温度の低下は、供給された気相ソースが少なくなることと、結晶結晶速度が低下することを招くと共に、圧力を次第に低下させることで結晶速度の低下を補償した。これによって、本発明は、原料温度を下げることで、成長の圧力を低下することとを合わせて最終的に成長の界面における気相珪素炭素比、結晶成長速度の安定を実現することができ、高い結晶品質及び安定の半絶縁抵抗率を保証することができる。

【0030】

更に、結晶の成長過程が安定且つ波動の非常に小さい条件下で行うために、本発明の成長

過程の全体において、結晶成長界面における気相珪素炭素比、結晶成長速度の安定を維持することは、高温区域の原料温度を次第に低下させると共に、成長雰囲気中の圧力を次第に低下させることを含む。さらに、高温区域の原料温度の低下の幅は、30～300 にあると共に、圧力の低下の幅は、初期圧力との比率が5%～90%にある。

【0031】

成長過程の全体において、結晶成長界面における気相珪素炭素比の安定を維持することは、有機気相の炭ソースを導入してリアルタイムで有機気相の炭ソースの流量を制御することを含む。基底不純物の成長結晶への進入を低下させることは、有機気相の炭ソースを導入することを含む。上記の有機の気相の炭ソースはメタン、エタン、プロパンまたはアセチレンであることが好ましい。

10

【0032】

炭化珪素結晶の成長過程において、成長雰囲気における窒素は、結晶時に炭の位置を置換し、気相の炭と窒素は、界面において互いに競争を行う。雰囲気において有機気相の炭ソースが引き込まれた後、窒素の結晶への進入の困難度を有効的に増加し、基底不純物の濃度を低下させることができ、半絶縁結晶の抵抗率を向上させることができるようになる。

【0033】

成長過程の全体において、非熱力学平衡状態でSiC単結晶を結晶成長させ、SiC単結晶の結晶速度が臨界速度に達させることによって、熱力学平衡条件下で結晶成長したSiC単結晶の原形の点欠陥濃度より高いSiC単結晶が形成される。上記臨界速度の範囲は、 $1\text{ mm/h} \sim 4\text{ mm/h}$ である。好ましいのは $1.5 \sim 4\text{ mm/h}$ である。ここで、非熱力学平衡状態でSiC単結晶を結晶成長させる方法は、炭化珪素結晶の成長界面における比較的低い結晶温度、炭化珪素の原料における比較的高い温度、及び/または比較的低い成長の室内圧力を維持することを含む。

20

【0034】

上述成長方法において、温度下げ過程において、1800 から室温まで十分に遅い速度で結晶を冷却させることにより、不安定の点欠陥の濃度を減少させることができ、使用過程における結晶の抵抗率の安定性を保証することができる。ここで、上記の冷却速度は、 50 /h より小さい。温度下げ過程において、高温段での温度下げ速度は、低温段での温度下げ速度より低いことが好ましい。

【0035】

以下、具体的な実施例によって本発明について詳しく説明する。即ち、具体的な実施例によって、なぜか、高品質の半絶縁SiC単結晶の半絶縁性質は、主導を占める深いエネルギー準位のドーパント及び固有の点欠陥が、浅い準位ドナー不純物のエネルギー準位及び浅い準位アクセプター不純物のエネルギー準位に対する共同補償作用の結果であることを詳しく説明する。或いは、具体的な実施例によって本発明の提供した半絶縁炭化珪素単結晶は、なぜ深いエネルギー準位のドーパント及び固有の点欠陥を同時に用いて浅いエネルギー準位の基底不純物を補償することで、より良い半絶縁性能及び良好な結晶品質を実現することができ、高性能マイクロ波デバイスに要求される半絶縁SiC単結晶基板の高品質を満足することができることについて詳しく説明する。

30

【0036】

以下の本発明の実施例において、全てのSiC結晶は、常用のSiC結晶製造方法である物理気相伝送法(Physical Vapor Transport Method)を用いて、図1に示した成長室で取得されることになる。該物理気相伝送法の具体的な原理は、グラファイト坩堝2内の温度を2000～2400 に上昇させ、SiC原料3を昇華させ、昇華によって気相Si₂C、SiC₂及びSiが発生し、種結晶5をSiC原料3の温度より低い坩堝の上部(4は、接着剤)に設置し、昇華によって発生した気相が、温度勾配の作用下で、原料の表面から温度の低い種結晶5のところに伝送され、種結晶上にブロック状のSiC結晶6が形成されることである。

40

【0037】

SiC結晶成長装置及び物理気相伝送法の具体的な情報については、2006年3月2

50

9日に特許公告された出願人が出願した発明名称「炭化珪素結晶成長装置」の中国発明特許ZL200310113521.X及び2006年6月28日に特許公告された発明名称「物理気相伝送成長炭化珪素単結晶の方法及びその装置」の中国発明特許ZL200310113523.9に公開されていた。当業者は、例えば、高温化学気相堆積法(HTCVD)、液相法またはその他の方法によっても、本発明のSiC単結晶が得られることを理解すべきである。以下の本発明の方法は、ただ好ましい方法であることに過ぎない。また、本実施例において、グラファイト坩堝、保温材料に対して浄化処理が行われた。具体的に、Arの雰囲気中で、グラファイト坩堝、保温材料を2000の高温に加熱して高温処理を行い、グラファイト坩堝、保温材料内の不純物(例えば、アルミニウム、ホウ素)を十分に揮発させる。これによって、基底不純物によるSiC結晶の抵抗率への影響をなるべく減少することができる。

10

【0038】

実施例1

結晶1は、故意にドーブされた深いエネルギー準位のドーパント(バナジウムを例とする)を採用している。その具体的な製造方法は、80mg炭化バナジウム粉末(純度99.999%)を700gの珪素粉末(純度99.999%)及び300g炭素粉末(純度99.999%)に添加し、ボールミルで十分均一に混ぜ、その後、2200の高温固相反応を経てドーブされたSiC粉末が得られ、図1を参照しながら、上記のSiC粉末を原料3としてグラファイト坩堝2内に装入し、4H-SiCの種結晶5が貼り付けられた坩堝蓋1をかけ、そして、その坩堝を結晶成長炉に置く。アルゴン及びメタンの混合ガスは、メタンの比率が40%、圧力が2000Paの程度になるように、成長炉内に充填される。種結晶の温度は、2000~2150の範囲内に維持し、原料の温度は、2250~2400の範囲に維持する。成長過程においては、メタンガスの比率を次第に低下させることで、界面における安定の珪素炭素比を実現すると共に、坩堝及びグラファイト蓋の相対位置を制御し、結晶成長界面における温度、成長速度の安定を実現することができる。これによって、高品質SiC結晶の成長が実現される。結晶成長速度は、約1.2mm/hであり、成長終了後に、室温までに冷却される。点欠陥の引き込み、制御は、対応する結晶成長、アニールプロセスによって取得される。1.2mm/hの成長速度で、非熱力学平衡状態下での結晶成長によって点欠陥が引き込まれる。80時間をかけて温度を1900から室温までに下げる。ここで、温度の下げに従い、冷却速度が指数的に増加されることによって、結晶における不安定の点欠陥濃度を下げることができ、結晶の抵抗率の安定性が実現することができる。

20

30

【0039】

結晶2には、深いエネルギー準位のドーパントが故意にドーブされなかった。その他の結晶成長、アニールに関するプロセスは、結晶1で採用されたプロセスと同じであるので、その説明を省略する。

【0040】

上述の方法によって取得されたSiC結晶1及びSiC結晶2を、成長方向に対して垂直の方向でスライスを行う。これによってそれぞれ、厚さが0.4mmであり、結晶成長の中期でありながら種結晶からの距離が約5mmである位置のウェハー1及びウェハー2を取得した。そして、上記両種のウェハーに対して性能の測定を行った。

40

【0041】

図2は、ウェハー1、ウェハー2のラマンスペクトル図を示した。ウェハー1及びウェハー2の結晶型が4H-SiCであることが分かる。非接触式の抵抗測定器を用いてウェハーの抵抗率を測定した。ウェハー1の抵抗率は $6.9 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 、ウェハー2の抵抗率は $8.4 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ である。更に、50kPa圧力のAr保護雰囲気において、本実施例のSiCウェハー1に対してアニールの時間が10時間であり、1800の高温アニールを行った。アニール後のウェハー1の抵抗率は、 $6.8 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ となった。その抵抗率変化幅は、1.5%であることから、アニール後、その抵抗率が顕著に低下しなく、ウェハーの半絶縁特性が良好な安定性を有することが分かる。

50

【 0 0 4 2 】

二次イオン質量スペクトルを用いてウェハー 1、ウェハー 2 の不純物含有量を表現した結果は、表 1 に示した。結晶 1 及び結晶 2 において、浅い準位ドナー不純物窒素 N と、浅い準位アクセプター不純物ホウ素 B 及びアルミニウム A l と、深いエネルギー準位のドーパントバナジウム V とが含まれている。その他の不純物元素含有量が非常に小さいため、無視することができる。その結果は、両者の基底不純物濃度が近いことを示した。また、ウェハー 1 における深いエネルギー準位のドーパント濃度 ($2.5 E + 16$) が、浅い準位ドナー不純物と浅い準位アクセプター不純物との濃度の差値 ($3.4 E + 16$) より僅かに小さいことは、結晶 1 において、単独の深いエネルギー準位のドーパントで浅いエネルギー準位を補償して半絶縁に達することができなかつたことを示した。

10

【 0 0 4 3 】

【表 1】

SiC ウェハーにおける不純物の含有量 (単位 : cm^{-3})

サンプル	N	B	A l	V
ウェハー 1	$9.1 E + 16$	$5.6 E + 16$	$1.3 E + 15$	$2.5 E + 16$
ウェハー 2	$9.3 E + 16$	$5.8 E + 16$	$2.5 E + 15$	$3.2 E + 14$

20

【 0 0 4 4 】

更に、ウェハーに対して正電子消滅寿命スペクトルを示した。ウェハー 1 は、 $\tau_1 = 138 ps$ 、 $\tau_2 = 166 ps$ である結果を示し、ウェハー 2 は、 $\tau_1 = 133 ps$ 、 $\tau_2 = 158 ps$ である結果を示し、両者の結果は、大きく異なる。文献に記載の実験結果と理論上の計算結果とを比較分析することで、 $138 ps$ 、 $133 ps$ が SiC 結晶の体寿命に対応し、 $166 ps$ 、 $158 ps$ が SiC 結晶における炭素ホール VC またはダブル炭素ホールの点欠陥に対応することが分かる。これは、両種類の結晶においてほぼ同様な点欠陥が存在することが分かった。

【 0 0 4 5 】

更に、選択された腐食表面が (0 0 0 1) から $\langle 11 - 20 \rangle$ に 4 度ずれた表面で、腐食温度は $480^\circ C$ 、腐食時間が 10 分でウェハー 1 に対して熔融 KOH 腐食を行った。光学顕微鏡で 100 倍のモードで腐食の表面を観察した。図 3 に示すように、算出した腐食ピット密度は、 $850 / cm^2$ である。これは、ウェハーが良好な結晶品質を備えることを示した。

30

【 0 0 4 6 】

以上の結果によれば、ウェハー 2 の抵抗率は、明らかに点欠陥の影響を受けていることが分かる。しかし、点欠陥のみの存在は、浅いエネルギー準位不純物を補償することが十分でないため、ウェハー 2 の抵抗率が、半絶縁に達することができなかつた。ウェハー 1 とウェハー 2 とを比較することによって、ウェハー 1 の抵抗率は、ウェハー 2 に五つのオーダーを向上し、抵抗率の向上幅が、ウェハー 2 の抵抗率より遥かに大きいことがわかつた。これは、深いエネルギー準位のドーパントが主導的補償作用を果たし、ウェハー 1 における点欠陥の濃度は、深いエネルギー準位のドーパントの濃度より小さいことを示した。これによって、結晶 1 の半絶縁性質は、主導的作用に占めた深いエネルギー準位のドーパントと固有の点欠陥とが浅いアクセプター、ドナーのエネルギー準位への共同補償作用によるものである。

40

【 0 0 4 7 】

実施例 2

本実施例は、実施例 1 と同様な SiC 結晶製造方法を採用した。本実施例において、グラファイト坩堝、保温材料に浄化処理が同様に行われた。具体的に、Ar の雰囲気下で、

50

グラファイト坩堝、保温材料を2000 に加熱して高温処理を行い、グラファイト坩堝、保温材料内の不純物（例えば、アルミニウム、ホウ素）を十分に揮発させる。これによって、基底不純物によるSiC結晶の抵抗率への影響をなるべく減少することができる。

【0048】

本実施例においては、結晶3は、バナジウムとチタンとの組合せを、深いエネルギー準位のドーパントとして選択する。具体の製造過程は、以下に示したようになっている。即ち、200mgの炭化バナジウム粉末（純度99.999%）と90mg炭化チタン粉末（純度99.999%）を800gの炭化珪素粉末（純度99.999%）及び300g炭素粉末（純度99.999%）に添加し、ボールミルで十分均一に混ぜた後、原料3として、図1に示したグラファイト坩堝2に装入し、6H-SiCの種結晶5が貼り付けられた坩堝蓋1をかけ、そして、その坩堝を結晶成長炉に置く。アルゴンガスは成長炉内に充填され、圧力が1500~500Paの程度になるように制御し、原料の温度は、2250~2400 の範囲内にあるように制御し、種結晶の温度は、2050~2200 の範囲内にあるように保持する。成長過程において、坩堝とグラファイト蓋との相対的な位置を制御することによって、安定の成長界面温度を実現し、圧力の低下及び原料温度の低下を制御することによって、成長界面における気相珪素炭素比、成長速度の安定を実現できた。これによって、高品質SiC結晶の成長が実現できた。結晶成長速度は、1.8mm/hである。結晶における点欠陥の制御は、対応するアニールで実現され、成長終了後2時間をかけて成長温度を1800 に低下し、更に40時間をかけて室温までに下げた。

【0049】

結晶4には、深いエネルギー準位のドーパントが故意にドーブされなかった。その他の結晶成長、アニールに関するプロセスは、結晶3で採用されたプロセスと同じであるので、その説明を省略する。

【0050】

上述の方法によって取得された炭化珪素結晶3及び炭化珪素結晶4を、成長方向に対して垂直の方向でスライスを行う。これによってそれぞれ、厚さが0.4mmであり、結晶成長の中期でありながら種結晶からの距離が約5mmである位置のウェハー1及びウェハー2を取得した。そして、上記両種のウェハーに対して性能の測定を行った。

【0051】

図4は、ウェハー3、ウェハー4のラーマンスペクトル図を示した。ウェハー3及びウェハー4の結晶型が6H-SiCであることが分かる。非接触式の抵抗測定器を用いてウェハーの抵抗率の測定が行われた。ウェハー3の抵抗率は $3.9 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 、ウェハー4の抵抗率は $4.6 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ である。

【0052】

二次イオン質量スペクトルを用いてウェハーの不純物含有量を表現した結果は、表2に示した。その他の不純物の含有量が非常に小さいため、無視することができる。また、ウェハー3における深いエネルギー準位のドーパント濃度（ $1.1 \text{E} + 17$ ）が浅い準位ドナー不純物と浅い準位アクセプター不純物との濃度の差（ $1.4 \text{E} + 17$ ）より僅かに小さいことは、結晶3において単独の深いエネルギー準位のドーパントで浅いエネルギー準位を補償して半絶縁に達することができなかつたことが示された。

【0053】

【表 2】

SiC ウェハ－における不純物含量 (単位: cm^{-3})

サンプル	N	B	Al	V	Ti
ウェハ－3	1.9E+17	4.7E+16	2.2E+15	7.8E+16	3.3E+16
ウェハ－4	1.9E+17	4.6E+16	2.8E+15	8.3E+13	2.1E+13

10

【0054】

更に、ウェハ－に対して正電子消滅寿命スペクトルを示した。ウェハ－3は、 $\tau_1 = 131 \text{ ps}$ 、 $\tau_2 = 220 \text{ ps}$ である結果を示し、ウェハ－4は、 $\tau_1 = 133 \text{ ps}$ 、 $\tau_2 = 222 \text{ ps}$ である結果を示し、両者の結果は、大きく異ならない。文献に記載の実験結果と理論上の計算結果とを比較分析することで、 131 ps 、 133 ps がSiC結晶の体寿命と対応し、 220 ps 、 222 ps がSiC結晶における珪素炭素ダブルホールVSiVCに関連する点欠陥と対応することが分かる。

【0055】

ウェハ－4の結果によれば、点欠陥の存在は、明らかに結晶の抵抗率に影響を与えていることが分かる。しかし、点欠陥のみの存在は、浅いエネルギー準位不純物を補償することが十分でなく、ウェハ－4の抵抗率が、半絶縁に達することができない。ウェハ－3とウェハ－4とを比較することによって、ウェハ－3の抵抗率は、ウェハ－4に六つのオーダーを向上し、抵抗率の向上幅が、ウェハ－4の抵抗率より遥かに大きく、ウェハ－3における点欠陥の濃度が深いエネルギー準位のドーパントの濃度より小さいことが示されたことにより、深いエネルギー準位のドーパントが主導的補償作用を果たし、ウェハ－を半絶縁性能に達させた。このため、深いエネルギー準位のドーパントは主導的補償作用を占め、点欠陥及び主導的に占めた深いエネルギー準位のドーパントが、浅いアクセプター、ドナーのエネルギー準位への共同補償作用を果たし、ウェハ－を半絶縁性能に達させた。

20

【0056】

さらに、結晶5の成長方法は、成長終了後に5時間をかけて 1800°C から室温までに低下させること以外に、結晶4の成長方法と同じである。上述の方法によって取得された炭化珪素結晶5を、成長方向に対して垂直の方向でスライスを行う。これによって、厚さが 0.4 mm 、結晶成長の中期でありながら種結晶からの距離が約 8 mm である位置のウェハ－5を取得した。そして、このウェハ－に対して非接触式の抵抗率測定を行った。ウェハ－5の抵抗率は、 $2.8 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ である。

30

【0057】

本実例のSiCウェハ－3、ウェハ－4、ウェハ－5に対して、 50 kPa 圧力のAr保護雰囲気にて 1800°C の高温アニールを行った。アニールの時間は、30時間とした。アニール後のウェハ－3、ウェハ－4、ウェハ－5それぞれの抵抗率は、 $3.8 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 、 $4.6 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 、 $8.6 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ であった。ウェハ－4とウェハ－5との比較によれば、単種類の点欠陥で実現した半絶縁性能が不安定であり、アニール後、抵抗率が顕著に低下し、半絶縁性能に達しないことが示された。ウェハ－3の結果によれば、本発明が提供した成長方法で製造された結晶の抵抗率が、アニール後に、顕著的な低下せず、良好な半絶縁熱安定性を有する。

40

【0058】

以上の二つの実施例によれば、高品質の半絶縁SiC単結晶を得ようとする場合、主導的に占めた深いエネルギー準位のドーパントと固有の点欠陥との共同作用こそ、浅いエネルギー準位の基底不純物を補償することが実現できることが分かった。即ち、高品質の半絶縁SiC単結晶の半絶縁性質は、主導的に占めた深いエネルギー準位のドーパントと固有の点欠陥が浅い準位ドナー不純物エネルギー準位及び浅い準位アクセプター不純物エネ

50

ルギー準位への共同補償作用によるものであることが分かった。

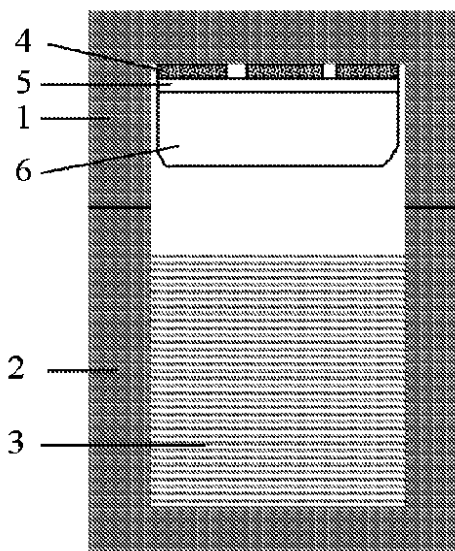
【0059】

本発明は、更に、上述半絶縁炭化珪素単結晶を基板とするトランジスタを提供した。上記トランジスタは、金属 - 半導体電界効果トランジスタ、金属 - 絶縁体電界効果トランジスタまたは高電子遷移率トランジスタであっても良い。

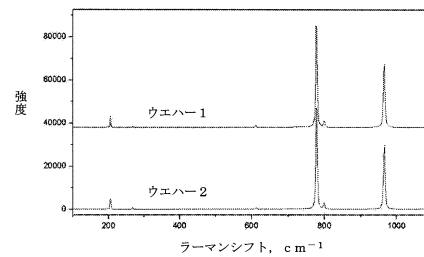
【0060】

上記のように、本発明の考え及び原理について解釈や説明を行った。特定の技術用語を使用したか、これらの技術用語が本発明への制限にはならないことを理解すべきである。また、以上の実施例が、模式的に示したものに過ぎないことも理解すべきである。当業者が、請求の範囲によって限定された本発明の主旨及び範囲さえ離脱しない限り、本発明に対して様々な修正及び変形を行うことが可能である。

【図1】



【図2】



【図3】

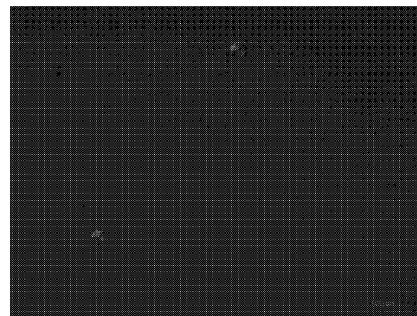
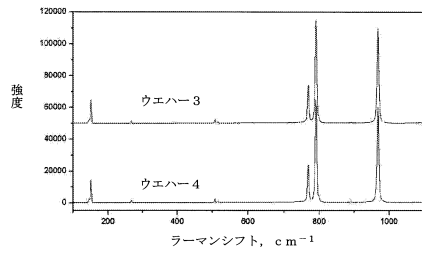


图 1

图 3

【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 陳 小龍
中華人民共和国 100190 北京市海澱區中關村南三街8號
- (72)発明者 劉 春俊
中華人民共和国 100190 北京市海澱區中關村南三街8號
- (72)発明者 彭 同華
中華人民共和国 100190 北京市海澱區中關村南三街8號
- (72)発明者 李 龍遠
中華人民共和国 100190 北京市海澱區中關村南三街8號
- (72)発明者 王 波
中華人民共和国 100190 北京市海澱區中關村南三街8號
- (72)発明者 王 剛
中華人民共和国 100190 北京市海澱區中關村南三街8號
- (72)発明者 王 文軍
中華人民共和国 100190 北京市海澱區中關村南三街8號
- (72)発明者 劉 宇
中華人民共和国 100190 北京市海澱區中關村南三街8號

審査官 田中 則充

- (56)参考文献 特開2010-077023(JP,A)
特開2002-284599(JP,A)
特開2005-008472(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B1/00-35/00