

機能溶媒による SiC 低温溶液成長

研究代表者 名古屋大学大学院 工学研究科 准教授 宇治原徹

1. 緒言

SiC は様々な結晶多形を示すが、現在パワーデバイスの研究は 4H-SiC が中心に進められている。しかし、SiC パワーデバイスの本命である MOSFET の性能で比較すると、実は、3C-SiC のほうが大きな移動度を示す[1, 2]。また、近年、窒化物半導体用の無極性基板としても 3C-SiC は脚光を浴びつつある。にもかかわらず、3C-SiC は良質な基板成長技術がなく、これらの研究はあまり進んでいない。現在、SiC 基板用のバルク結晶は、2000°C以上の高温プロセスである昇華法で成長されている。それに対して、3C-SiC は低温安定相であり、原理的に昇華法ではバルク結晶の成長ができない。現在、唯一入手可能な 3C-SiC 基板として、Si 基板に CVD 法により厚膜成長をしたものがあるが、これは格子不整合による欠陥が多く結晶性が良くない。

それに対して、我々は溶液成長による基板結晶の成長に取り組んでいる。溶液成長とは、溶媒に溶質を溶解し、過飽和状態を実現することで結晶成長する手法であるが、この方法では、一般的に高品質結晶が得られることが知られている。さらに、溶液成長は原理的に低温成長が可能である。これまでの研究において[3]、溶液成長により数ミリサイズの 3C-SiC の成長を実現している(図 1)。さらに、エッチピット観察、X 線トポグラフィ、TEM などで結晶性評価を行い、特に、積層欠陥密度に関して、現在唯一入手可能な CVD 法による 3C-SiC 基板結晶と比較したところ、CVD 法によるものが 5000 cm^{-1} 程度であるのに対して、溶液成長による結晶は 10 cm^{-1} 以下と桁違いに少なく、極めて高品質なものであることを確認している。

我々の最終目的は、さらにこの結晶を大型化し、バルク結晶にすることである。そのためには、低温でバルク成長が実現可能な実効的な成長速度を実現し、さらに成長過程における他の多形の混入を抑制する必要がある。これまでの研究から、これらの個々の問題は、溶媒への第三元素の添加により、ある程度解決できることがわかってきた。[4-7]。本研究では主に 3C-SiC が安定成長可能な条件で $100 \mu\text{m/h}$ 以上の成長速度の実現を目的とした。

2. 実験方法

図 2 に本研究で行った成長法の概要を示す。いずれの場合も内径 23 mm のカーボン坩堝に Si 及び多元溶媒を合計 0.75 mol 投入し、上部高温の温度勾配環境

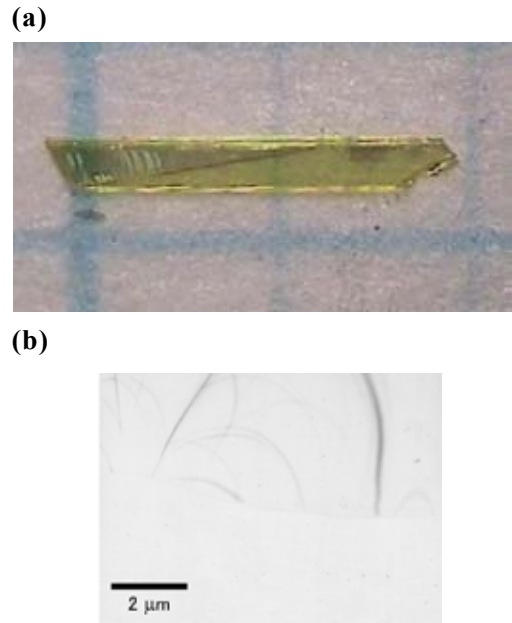


図 1: (a) 溶液成長による 3C-SiC 結晶 (2 mm 長)、(b) その TEM 写真

(a) 自然核生成による温度差法 (b) ディップ法

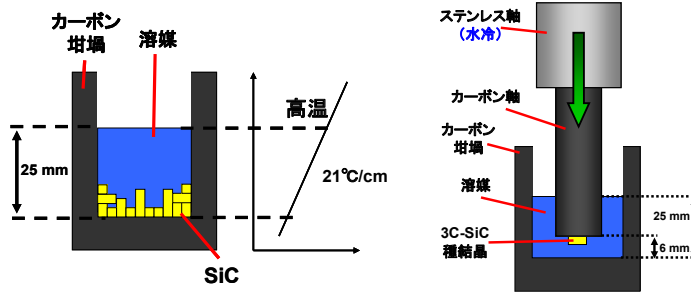


図 2： 本研究で実施した成長法の概要。(a) 自然核生成による温度差法 (b) ディップ法。

下に保持した。自然核生成による温度差法の成長 (a) の場合は、成長温度に所定時間保持した後に、電源を切り冷却した。また、種結晶上への成長を行うためのディッピング法による成長 (b) では、昇温し、しばらく保持した後に、先端に種結晶をつけたディップ軸を溶媒中に浸漬し、所定時間保持し、成長終了時にディップ軸を切り離れた。成長後の結晶は、目的に応じて、断面の光学顕微鏡観察、SEM 観察、マイクロラマン散乱測定、エッチピット観察を行った。

3. 結果と考察

3.1. Si-Ti 溶媒における成長速度向上のメカニズム

溶液成長は、Si 溶媒中のカーボン溶解度が低いことから、一般的に成長速度が遅いと考えられている。成長の律速過程が界面カインेटクスであるとすれば、成長速度は次式のように表される。

$$R \propto \Delta C \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \quad (1)$$

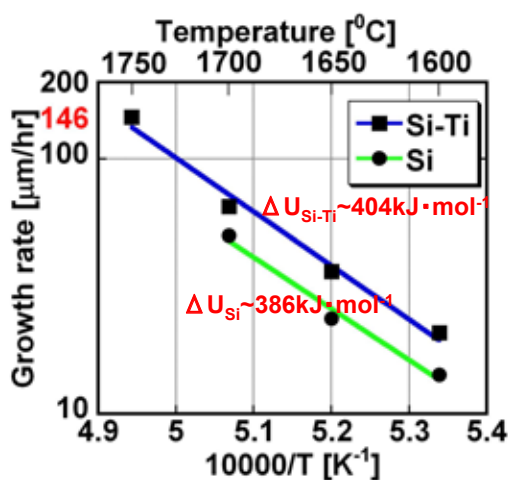


図 3： Si 溶媒及び Si-23at%Ti 溶媒を用いたときの成長速度温度依存性。

ここで ΔC は溶液中カーボン濃度と結晶界面での平衡濃度の差、すなわち過飽和度であり、 ΔU は結晶化の活性化エネルギーである。この式からわかるように、 ΔC が大きくなれば成長速度は向上する。そこで、比較的カーボンの溶解度が大きい Ti を添加した Si-Ti 溶媒を用いて、成長速度の向上を試み、さらにそのメカニズムを考察することで、成長速度向上のための機能溶媒探索の指針を得ることを目指した。

実験は、ディッピング法により 1600°C から 1750°C の範囲で成長を行い、それらから成長速度を求めた。溶媒には、Si 及び Si-23at%Ti を用いた。また坩堝は、正転と反転を周期的に切り替えて回転させた。種結晶には 3C-SiC ではなく、6H-SiC を用いた。後に示すが、

3C-SiC の場合、比較的高温の成長では多形変化する可能性が高いため、ここでは高温でも比較的安定に成長する 6H-SiC を用いることとした。さらに、成長速度とは別に、石英坩堝に溶媒を導入し、そこにカーボン軸を浸漬させ溶解量を測定することで、溶媒へのカーボン溶解度を評価した。

図 3 に、Si 溶媒と Si-Ti 溶媒を用いたときの成長速度の温度依存性を示す。

Si-Ti 溶媒は Si 溶媒と比べて、1.5~2 倍程度成長速度が向上し、Ti が成長速度向上に有効であることがわかる。また、このグラフと(1)式を比較することで、Si 溶媒と Si-Ti 溶媒における ΔC と ΔU の比を求めた。その結果を表 1 に示す。このフィッティングから ΔC が Ti を添加することにより 4.6 倍増加している。別途行った溶解度測定の結果では、Si-Ti 溶媒のカーボン溶解度は、Si と比較して約 6 倍大きかったことから、 ΔC の増加は主にカーボン溶解度の増加によるものと考えられる。しかし、ここで注目すべきは、 ΔC が 5 倍近く増加したにもかかわらず、成長速度が 2 倍程度しか増加しなかった点である。これは、 ΔU が Ti 添加により大きくなったことによる。 ΔU は結晶成長界面における成長の活性化エネルギーであり、大きくなれば成長速度が低下する。Ti 添加は確かに成長速度向上に有効ではあるが、さらに、 ΔU を低下させる機能溶媒の探索により、さらなる成長速度の向上が可能であることを示唆している。

表 1: 成長速度より求めた Si 溶媒と Si-23at%Ti 溶媒の ΔC と ΔU の比、及び溶解度測定から求めた ΔC の比。

測定手法	評価値	比
成長速度依存性	$\Delta U_{\text{Si-Ti}}/\Delta U_{\text{Si}}$	1.05
成長速度依存性	$\Delta C_{\text{Si-Ti}}/\Delta C_{\text{Si}}$	4.6
溶解度測定	$\Delta C_{\text{Si-Ti}}/\Delta C_{\text{Si}}$	6

3.2. 溶液成長により作製した 3C-SiC(111)種結晶上への成長

我々は、これまでに自然核生成による温度差法により、数 mm サイズの高品質 3C-SiC 結晶を得る事には成功している[3]。結晶の大型化を目指し、この結晶を種結晶に用いて(111)面上へのディップ法による成長を試みた。実験は、カーボン坩堝内に Si-20 at% Ti 溶媒を投入し、温度勾配をつけた炉内に導入した後、3C-SiC 種結晶を 2 時間および 10 時間ディップした。

図 4(a)に成長時間が 2 時間の結晶の断面 SEM 像とラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルから、3C-SiC 種結晶上に 6H-SiC が成長していることがわかった。さらに、拡大した SEM 像においては、(111)面に沿って結晶多形ごとの仕事関数の違いによると思われる明暗が観察できる [8]。このことから、3C-SiC 種結晶の(111)面上に沿って 6H-SiC が成長したと考えられる。これは、3C-SiC の(111)面と 6H-SiC の(0001)面が等価であるために、スタッキングエラーが容易に生じ、その結果として、6H-SiC が成長しやすいことを示唆している。

図 4(b)に、成長時間がより長時間である 10 時間の結晶の種結晶と成長層の界面付近の断面 SEM 像と、断面の各点で測定したラマンスペクトルを示す。先と同様に、6H-SiC が成長しており、さらに 3C-SiC であった種結晶のラマンスペクトルも 6H-SiC によく似たスペクトルを示している。図 5 に、この結晶を KOH エッチングした後の断面光学顕微鏡像を示す。種結晶部には、積層欠陥の存在を示すエッチピットラインが観察される。Mitani らは、3C-SiC 中に高密度積層欠陥が存在すると 6H-SiC によく似たラマンスペクトルが得られるというシミュレーション結果を報告しており [9]、今回の結果との比較から、種結晶部におよそ $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ の密度の積層欠陥が存在していると考えられる。さらに、成長時間

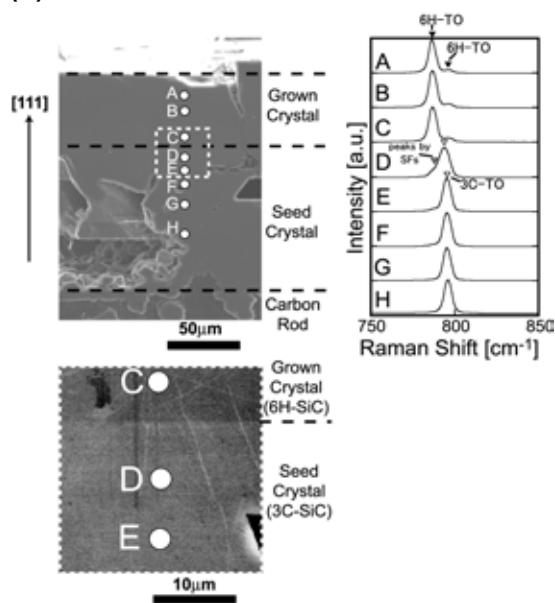
が2時間の結晶を、改めてTEM観察を行ったところ、種結晶と成長層の界面近傍で積層欠陥が高密度に存在しており、さらに、界面から遠ざかるほど積層欠陥密度が減少していることがわかった。このことから、高密度積層欠陥は界面近傍で生成していると考えられる。また、種結晶を成長させず、アニールのみを行ったが、その場合は高密度積層欠陥の生成は見られなかった。このことは、成長過程そのものが積層欠陥形成に寄与していることを示唆している。

3.3. Si基板にCVD厚膜成長により作製した3C-SiC(001)エピ層を種結晶とした成長

3C-SiC(111)面上へのディッピングによる成長では、6H-SiCが成長したことを報告したが[10, 11]、これは、3C-SiCの(111)面と6H-SiCの(0001)面が等価であり、多形変化しやすいためと予想される。そこで本研究では、3C-SiC(001)面上への成長を試みた。種結晶には、HOYA株式会社製の3C-SiC(001)自立基板を用いた[12, 13]。これは、アンデュラントSi基板上にCVD法で成長した後、Si基板を取り除いて作製されたものである。

図6(a)に、Si溶媒で1700°C、4時間の成長を行った結晶の断面写真を示す。成長膜厚は80~180 μmであり、成長速度は22~49 μm/hであった。SiCは結晶構造により異なる色を呈するため、結晶の透過観察により多形の判別が可能であり、3C-SiCの場合は黄色に呈することが知られている。透過像を観察したところ、種結晶と、その上に成長した結晶のいずれも黄色であった。つまり、3C-SiC(001)への成長により、3C-SiCを安定に成長させることに成功した。断面写真を詳細に観察すると、(111)面に平行な色の濃淡がはっきりと観

(a) 成長時間： 2時間



(b) 成長時間： 10時間

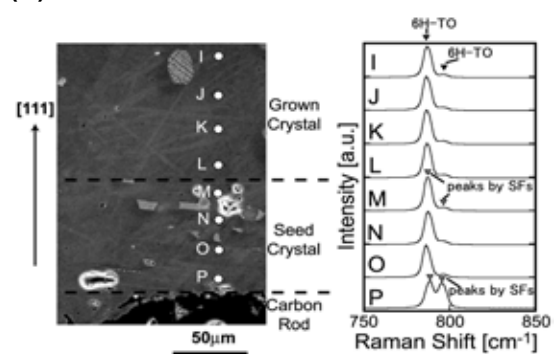


図4：3C-SiC(111)種結晶に成長したSiC結晶の断面SEM写真とラマンスペクトル。成長時間(a)2時間と、(b)10時間。

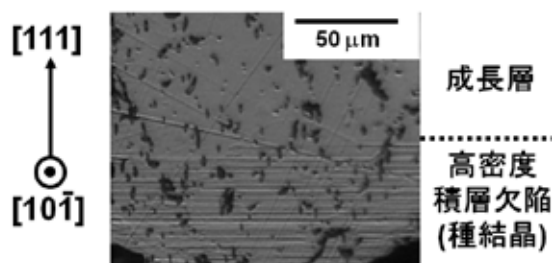
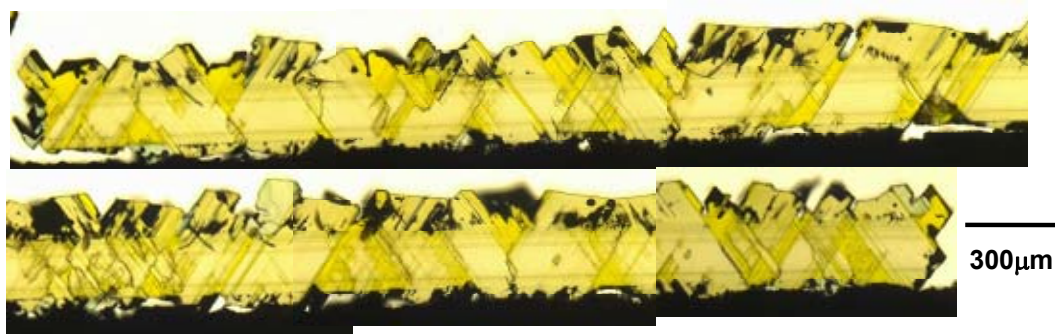


図5：KOHエッチング後の結晶断面の光学顕微鏡像。界面において積層欠陥によるエッチラインが観察できる。

察された。図 7 に、ラマン測定の結果を示す。色の濃い領域からは 3C-SiC の TO ピークのみが得られたが、薄い領域からは 3C-SiC の TO ピークの他に低シフト側からもピークが得られた。このようなスペクトルは、先にも示したように高密度の積層欠陥が存在するときに見られ、今回得られたスペクトルは、 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ の積層欠陥が存在するときのスペクトルに近い[9]。ところで、今回用いた種結晶には、もともと $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 程度の積層欠陥が含まれている[13]。しかし、この値は今回測定された積層欠陥密度と比較して桁違いに小さい。したがって、高密度積層欠陥領域は成長中に形成されたと考えられる。

この高密度積層欠陥の原因を調べるため、成長をさせずに、種結晶のアニールのみを行った。その結果を図 6(b)に示す。その結果、同様に色の濃淡が現れ、ラマンスペクトルにも同様の変化が見られた。つまり、この積層欠陥の増加は高温に保持することで生じていることが分かった。さらに、もともと積層欠陥をほとんど含まない溶液法により作製した 3C-SiC についても、同様にアニール実験を行った。その結果、このような高密度積層欠陥の形成は見られなかった[11]。このことから、図 8 に示すように、もともと種結晶に用いた 3C-SiC に含まれていた積層欠陥が、高温に保持することで拡大し、成長層においても高密度積層欠陥が形成したものと考えられる。

(a) 1700°C, 220 分間成長



(b) 1700°C, 240 分間アニール



図 6： (a) 3C-SiC(001)種結晶(Si 基板上厚膜成長した結晶)上に成長した試料と、(b)種結晶のみをアニールした試料の、断面顕微鏡写真。

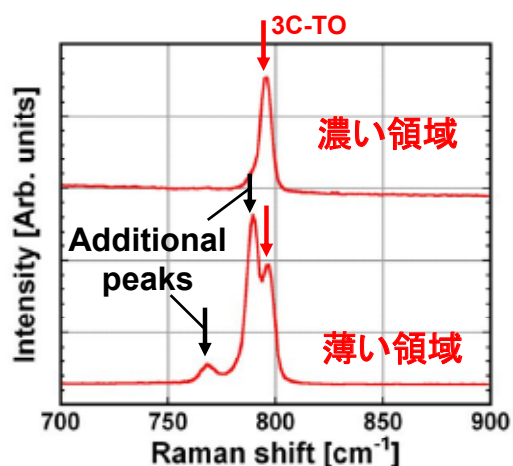


図 7： 図 6 において色の濃い部分と薄い部分のラマンスペクトル。薄い部分のピークは高密度積層欠陥によるもの。

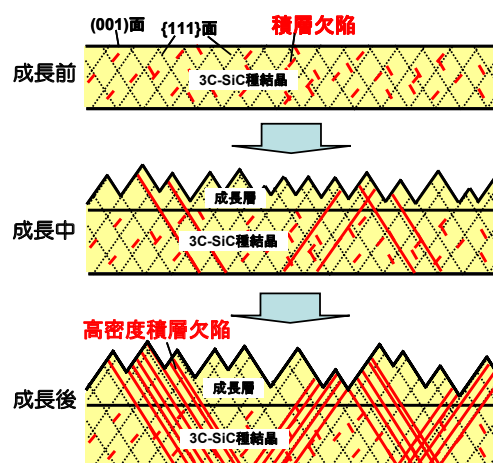


図 8： 成長過程における積層欠陥生成メカニズム。

4. まとめ

3C-SiC が安定に成長する温度領域で実効的な成長速度を得ることが、目標であったが、3C-SiC の安定成長に関しては、溶媒の探索よりも、むしろ結晶面方位の影響が大きく、(001)種結晶を用いることで解決に至った。また、成長速度に関しても、Si 溶媒を用いることで最大で 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ の値が得られた。当初目標は 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ であるが、これに関しても溶媒への Ti 添加によって 6H-SiC の成長速度が約 2 倍になることを実証しており、この技術を 3C-SiC 成長に適用することで達成できるものと考えている。

本研究は JFE21 世紀財団研究助成のご支援を頂いて行った。ここに感謝の意を表します。

引用文献

- [1] T. Endo, E. Okuno, T. Sakakibara, and S. Onda, Proceedings of 10th ICSCRM, Otsu (2007) We-P-50.
- [2] T. Ohshima, K.K. Lee, Y. Ishida, K. Kojima, Y. Tanaka, T. Takahashi, M. Yoshikawa, H. Okumura, K. Arai, and T. Kamiya, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L625.
- [3] T. Ujihara, R. Maekawa, R. Tanaka, K. Sasaki, K. Kuroda and Y. Takeda, J. Crystal Growth **310** (2008) 1438.
- [4] K. Kusunoki, S. Munetoh, K. Kamei, M. Hasebe, T. Ujihara and K. Nakajima, Mater. Sci. Forum **457-460** (2004) 123
- [5] K. Kusunoki, K. Kamei, Y. Ueda, S. Naga, Y. Ito, M. Hasebe, T. Ujihara and K. Nakajima, Mater. Sci. Forum **483-485** (2005) 13
- [6] N. Yashiro, K. Kusunoki, K. Kamei, M. Hasebe, T. Ujihara and K. Nakajima, Mater. Sci. Forum **527-529** (2006) 115
- [7] R. Tanaka, K. Seki, S. Komiyama, T. Ujihara and Y. Takeda, Mater. Sci. Forum **600-603** (2009) 59

- [8] A.A. Suvorova and S. Samarin, Surf. Sci. **601** (2007) 4428
- [9] T. Mitani, S. Nakashima, H. Okumura and H. Nagasawa, Mater. Sci. Forum **527-529** (2006) 343
- [10] T. Ujihara, R. Maekawa, R. Tanaka, K. Sasaki, K. Kuroda and Y. Takeda, Mater. Sci. Forum **600-603** (2009) 63
- [11] K. Seki, R. Tanaka, T. Ujihara and Y. Takeda, Mater. Sci. Forum (in press) (2008)
- [12] H. Nagasawa, K. Yagi and T. Kawahara, J. Crystal Growth **237** (2002) 1244.
- [13] H. Nagasawa, K. Yagi, T. Kawahara, N. Hatta and M. Abe, Microelectron. Eng. **83** (2006), 185