

2-1

# SiC 単結晶の昇華成長 成長パラメーターと欠陥の発生

E.Pernot<sup>1</sup>、P.P.Rejmánková<sup>1,2</sup>、M.Anikin<sup>1</sup>、M.Pons<sup>1</sup>、C.Faure<sup>3</sup>、  
P.Grosse<sup>4</sup>、B.Pelissier<sup>1</sup>、C.Moulin<sup>3</sup>、C.Bernard<sup>1</sup>、R.Madar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>. Institut National Polytechnique de Grenoble, <sup>2</sup>. European Synchrotron Radiation Facility

<sup>3</sup>. Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble, <sup>4</sup>. LETI-CEA, de Grenoble

翻訳：西野茂弘 京都工芸繊維大学

## SiC Single Crystal Sublimation Growth: Growth Parameters and Occurrence of Defects

Ingots of monocrystalline SiC which are presently grown by the seeded sublimation growth technique, the so-called "Modified Lely Method", have opened the path to the production of large area SiC wafers. However, the material quality still remains an obstacle to a commercial breakthrough of the SiC technology.

To improve the quality of the wafers it is of prime importance to identify the mechanisms of formation of the different defects and to understand the relation between their occurrence and the experimental parameters of the growth process.

This paper is mainly devoted to the determination of the influence of the seed characteristics on the occurrence of defects in the as grown ingot. Polytype identification, morphology, structural perfection and defects analyses have been studied using mainly optical microscopy and X-Ray white beam synchrotron topography.

### 序

種基板を用いた昇華成長技術、いわゆる改良型レーリー法によって成長させた単結晶SiCのインゴットは大面積SiCウエハーの生産への道を開いた。しかしながら、SiC技術を商業化するには、SiCの品質に関してまだ超えなければならない問題が残されている。

ウエハーの品質を改良するためには各種の欠陥の形成メカニズムを確立することおよびこれらの欠陥の発生と成長プロセスの実験的パラメーターとの関係を理解することがまず第一に重要である。

この論文では主に、成長したインゴット中の欠陥の発生に種基板の特性がどのように影響しているかを決定することに注目した。結晶多形の同定、モフォロジー観察、結晶構造の完全性および欠陥の分析を主に光

学顕微鏡と白色X線ビームシンクロトロントポグラフを用いて調べた。

### 1. まえがき

その優れた熱的、機械的、電子的性質の観点からSiCは高温、高周波およびハイパワーデバイスの代表的な半導体材料である。その本質的な特性ゆえに4H-SiCはこのようなデバイスの作製に対して最も魅力的な結晶多形である。

結晶成長のたゆまない進展にもかかわらず市販されている基板のサイズおよび品質が不十分であるために、工業的な応用開発が今持ってかなり制限されている。このことは主に材料とその成長プロセスが非常に複雑であると言う事実に基づいている。その結果、特

定の結晶多形を成長したり、不純物準位を制御したりすることが大変難しい。不純物準位の制御をすると微小角度の方位ずれをしたドメイン、インクルージョン、マクロデフェクト、マイクロパイプと言った種々の欠陥を減少させることができる。

単結晶インゴットの成長速度に対して、結晶の品質および欠陥の発生は種基板の特性、熱分布、成長空間の圧力など結晶成長プロセスのこれら3つのパラメータに強い相関がある。

この論文では、成長したインゴットとそこから切り出したウエハーを光学顕微鏡観察とシンクロトンX線トポグラフィ観察により評価し、欠陥の発生と種基板の特性の関係を解析した結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 結晶成長

直径35mmの6H-SiCと4H-SiCの成長を“その場”エッチング可能な改良型レーリー法で行った<sup>[1-4]</sup>。RF加熱とグラファイト坩堝を備えた実験系を用いた。坩堝は熱シールドのためにグラファイトフェルトで包んでいる。これらは水冷付石英反応管の中に配置されている。成長温度（坩堝の上部キャップを測定）は約2200、アルゴン圧力2 Torrであった。これらの条件で高さ約10mmの単結晶4H-SiCと6H-SiCのインゴットを得た。成長速度は1.1～1.3mm/hであった。

原料SiC粉末は高密度のグラファイト坩堝とその内側の薄いグラファイト円筒（レーリー法のような2重円筒形構造）との間および円筒の底に充填した。このように原料を配置することにより、Siのリークの影響を減少させることができると共に、成長初期に種基板の表面をSi過剰に維持するため、中央においた原料SiCからのSiが壁のグラファイトと反応するのを減少させることが可能になった。

6H-SiCの場合にはオンアキシスのレーリー基板使用し、4H-SiCの場合には前もって成長させたインゴットから切り出した4H-SiCのオフアキシス基板（8°オフ）を用いた。種基板は坩堝の上部のキャップに固定した。原料と種基板の距離は15～20mmである。成長セルの中の温度勾配は成長中に連続的に変化させた。成長初期には温度勾配を逆転させて種基板のエッチングを行った。成長した直後の円筒形の単結晶インゴットはグラファイトの露出している部分の影響により多結晶によって覆われていた。インゴットの表面はほぼ平坦で少し上に凸であった。そして6H-SiCのインゴットの方はオンアキシスであり、4H-SiCの方は8°オフであった。

### 2.2 構造欠陥の評価

#### 2.2.1 光学顕微鏡

成長したインゴットから切り出したウエハーを光学顕微鏡で評価した。偏光板を直交させて写真を撮った。記録されたイメージのコントラストは光弾性効果による歪みを表している。この技術を用いるとマイクロパイプや結晶粒界の存在を感度良く調べることができる。

#### 2.2.2 X線トポグラフィ

インゴット中の欠陥を白色ビームX線断面トポグラフィで評価した<sup>[5]</sup>。これにはヨーロッパシンクロトン放射光施設(ID19ビームライン)を使用した。この手法では高フラックス、高エネルギーの光子を用いるので試料の特別な加工なしに大きな直径35mmの成長したままのインゴットを透過させることができる。断面トポグラフィではX線ビームを結晶の前で絞るために50μ幅の狭いコリメータースリットを挿入して行った。フィルム上に記録された像は結晶中を横切ったビームの見掛け上の切断面の第一近似として考えることができる。幾つかの幾何学的配置を用いた。平行断面

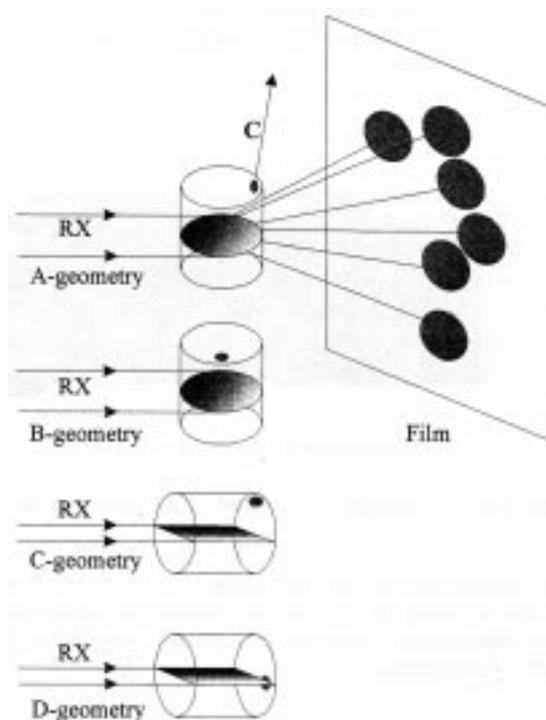


図1 白色ビーム断面トポグラフィの概念図：A 水平断面 A,B 配置、垂直断面 C,D 配置、インゴットのファセットはc軸方向を示す。

ビームサイズ 35mmx50 μm

Fig.1 Scheme of the white beam X-ray section topography. Horizontal sections: A and B geometry. Vertical sections: C and D geometry. A facet at the top of the ingot indicate the c-axis direction. Beam size: 35 mm x 50 μm.

は結晶成長中のある時点に対応した見かけ上のウエハ一像として考える。これらのトポグラフは入射ビームの方向に水平もしくは垂直からのずれの方位として記録される。垂直断面はインゴットの軸が入射ビームと同じ方位である時に得られる。図1に各種の観測方法について示す。

### 3. 結果

#### 3.1 極性面と結晶多形

4H-SiC、6H-SiCのインゴットを改良型レーリー法によって成長する場合に、4H-SiCは4H-SiCの種基板のC面に、6H-SiCは6H-SiCの種基板のSi面とC面の両方に成長することがすでに報告されている。極性面に注意しないと結晶多形の混合が生じる。Si面に4H-SiCを成長するとしばしば6H-SiCに多形変化することがある。また6H-SiCのC面の種基板上には6H-SiCまたは15R-SiCが成長する<sup>[6,7]</sup>。

S. Milita らはレーリー基板のSi面上に成長した6H-SiCインゴットについて白色ビーム垂直断面トポグラフを撮って解析している<sup>[8]</sup>。その中で種基板と成長結晶の境界を観測している。図2にレーリー結晶のC面に成長したインゴットに関する同様の実験結果を示す。種基板はトポグラフ写真の上部で回折され、成長したインゴットの表面は下部で回折されている。この場合、以前のS. Milita らによって観測された結果とは違って、本実験では種基板/成長結晶の界面は非常に乱されている。さらに他の反射面を観察するためにすべてのフィルムを調べた結果、界面には小さな含有物を取り込まれていることが分かった。実際、図2のトポグラフ写真の下のところ、この含有物のところで回折されたビームに対応する小さな線が見える。6H-SiCのC面の種結晶上の成長では、6H-SiCから15R-SiCへの多形変化がしばしば生ずることが報告されている。この場合もそうである。小さな15R-SiCの含有物が種基板の上に成長し、1 mmも成長しない内にもと

の基板と同じ6H-SiCに戻っている。ここで、この6H-SiCのインゴットが低品質であったことに注目しておかなければならない。

この観察から6H-SiCをC面の種基板の上に成長させるのは困難であることが証明された。しかし成長したインゴットのほとんどの部分が6H-SiCであったと言う事実は我々の実験条件(圧力と温度)では6H-SiCという結晶多形が熱力学的に安定な構造であることを意味している。

#### 3.2 欠陥の伝播

図3は低品質結晶のインゴットの幾つかの幾何学的配置で撮ったX線トポグラフ写真である。結晶は8°オフの4H-SiCの種基板の上に成長させたものである。インゴットは円筒形なのでA,B配置ではトポグラフは写真上では楕円形となっている。インゴットの周辺に存在する多結晶や他の欠陥のようなインクルージョンがあるとこの楕円をさらに歪ませる。図3bの黒い線と3aの白い線は同じ欠陥に起因した回折コントラストである。どの場合もインゴット中で同じ方位を持っている。このようなコントラストは他の良質のインゴットにおいても見られた。

図3cや3dに示す垂直方向断面トポグラフ写真では、種基板は上部で回折している。種基板の近くでは結晶全体に渡ってコントラストがついている。このコントラストは異なった結晶多形の2つの領域の間の境界として現れている。種基板の近くに小さな4H-SiCの領域が見られる。他の部分は6H-SiCである。結晶多形が変わると、多形変化した結晶では欠陥数が増加する。例えば、1個の4H-SiCの混入がインゴットの中央に観測されている。図3dにおいて、2つの結晶多形の間の境界が傾いていることに注目しよう。この境界線と水平に取り付けた種基板の間の角度はほぼ8°オフである。この種の現象は他のオフ軸のインゴット中でも観測された。多形変化はしばしば結晶の一部のみで生じたり、また一部分が元の結晶多形に可逆的



図2 6H-SiCのレーリー結晶のC面に成長させた6H-SiCの垂直断面トポグラフ写真  
Fig. 2 Vertical section topography of a 6H-SiC ingot grown on the C-face of a Lely 6H-SiC crystal.

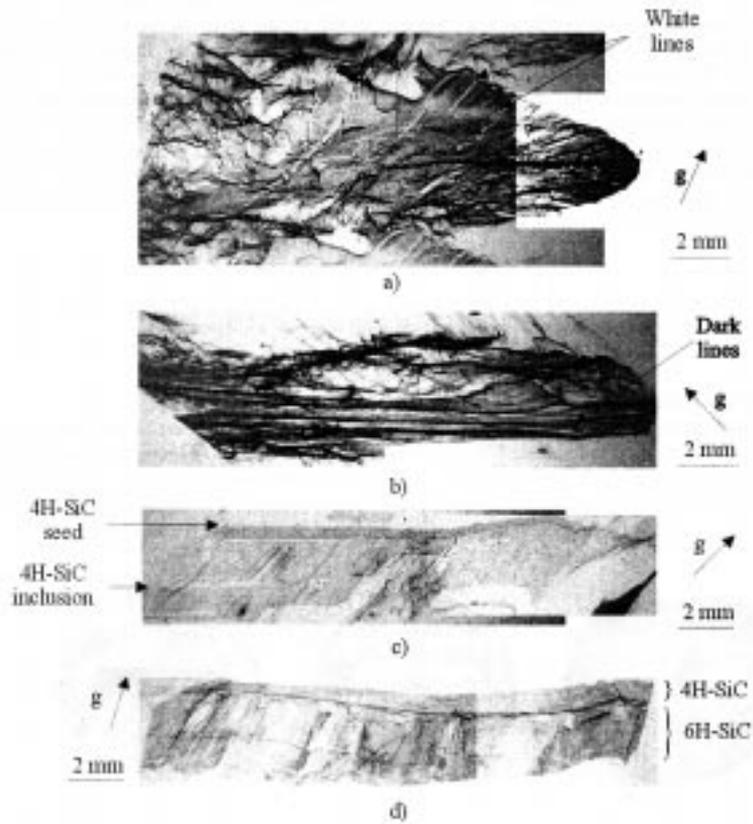


図3 低品質のインゴット中の4H- SiC から6H- SiC への多形変化の水平断面トポグラフ写真と垂直断面トポグラフ写真  
 Fig. 3 Horizontal and vertical section topographies of a 4H/6H-SiC conversion in a low crystalline quality ingot. The sections have been recorded in the middle of the ingot.

に多形変化したりするのかもしれない。この結晶多形の多形変化は結晶方位の変化および結晶成長プロセスの初期の不安定性によるのであろう。6Hのインクルージョンは図4に見られるように4Hの種基板と同じ結晶方位を持った種基板の右端に成長している。結晶方位のずれのために、それは水平方向と8°の角度で伝播し、成長中の4Hの部分を除々に被覆して行っている。この場合、新しい低品質の6H-SiC結晶の上に成長は続いていく。結晶多形の新しい多形変化が生じていないと言う事実は、たとえば圧力、温度と言った他のパラ

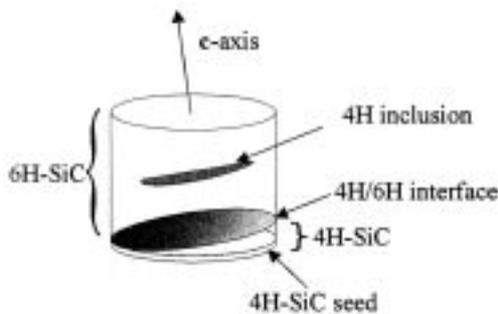


図4 8°オフアキシスのインゴットの4H-SiCから6H-SiCへの多形変化の概念図  
 Fig.4 Scheme of a 4H/6H-SiC conversion in a 8° off axis ingot.

メーターが6H-SiCの成長に都合がよかったことによるのであろう。6H-SiCの部分に含有物としてたった1つの小さな4H-SiCの含まれているだけである。

8°オフの方向に伝播していく他の欠陥も多分あるかもしれない。これらの欠陥は成長軸方向に伝播するある種の結晶粒界を誘起する。図3 a, 3 bに見られる線はこれらの結晶粒界と関連があるかもしれない。

### 3.3 多結晶と亀裂の成長

欠陥の伝播および単結晶インゴット周辺の多結晶の形成を偏光顕微鏡を用いて調べた。図5は同じインゴットから切断したウエハーで、種基板に近い部分、インゴットの間部分、インゴットの最表面部分の3枚の4H-SiCの偏光顕微鏡写真である。成長容器はインゴットの成長とともに拡大しないように設計してある。インゴットの寸法は直径20mm、高さ7mmであった。

多結晶が中央の結晶の周りに成長している。種基板近傍では結晶粒は非常に小さい。多分特定の結晶方位のためと思われる、ある結晶粒は種基板の高さからインゴットの頂上部分まで成長している。参考文献<sup>[8-10]</sup>に示されているように、多結晶の中のある小さな結晶は中央の単結晶の一部と同じ方位およびそれに近い方

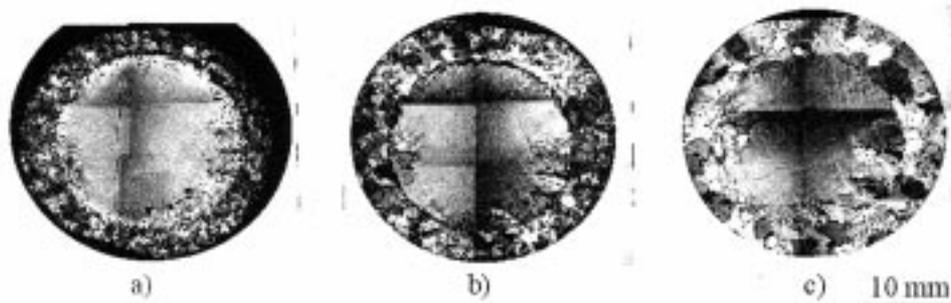


図5 同じインゴットから切り出した3枚のウエハーの偏光顕微鏡写真：a)種基板近傍、b)インゴットの中間、c)成長表面近傍  
Fig. 5 Polarized light microscopy of three wafers of the same ingots: a) near the seed, b) in the middle of the ingot and c) near the as grown surface.

位を持っている。結晶の口径拡大プロセスにおいてはこれらの小さな結晶が中央の単結晶部分と徐々に合体してサブグレインを形成している。

この成長に用いた種基板にはその周辺部分に小さな結晶や亀裂がある。成長中にこれらの欠陥は最初の1 mm程度の成長量で部分的に消失してしまう。しかしながら他の大きな亀裂がインゴットの上部に現れる。これらの亀裂の殆どは傾いたc軸に垂直に生じるファセット面と反対側の領域に現れる。このことは結晶成長が非対称的に行われたことを示している。

種基板近くから切断したウエハーでは、小さな6H-SiCの混入を光学顕微鏡で観察することが可能である。この含有物は上部から切り出したウエハーでは見られない、しかし、結晶全体ではこの含有物が小結晶粒界を形成すると思われる。

#### 4. まとめ

我々はSiCインゴットの成長中に生じる欠陥の伝播を調べるためにX線断面トポグラフを使用し、また切り出したウエハーを調べるために偏光顕微鏡を用いた。6H-SiCに関しては、種基板にC面をもちいると種基板と成長結晶の界面はひどく乱されることが分かった。4H-SiCの8°オフ基板を用いた場合には結晶多形の多形変化が種基板の周辺から生じることがわかった。この多形変化は可逆性があり、小結晶粒界を誘起しインゴットの結晶性を悪くすることが判明した。中央の単結晶部分のまわりの多結晶の結晶粒径はSiCインゴットの成長とともに大きくなった。成長開始のときのインクルージョンの発生を除いては、中央の単結晶部分の品質は成長開始後すぐに改良されたが、インゴットの最表面には亀裂が生じた。

#### 5. 謝辞

著者らはフランスの文部省およびフランス通産省、そして欧州ブライトユウラムプログラム（契約番号BRPR-CT98-0812-JESICA）等の支援に対して感謝をします。

#### 参考文献

- [1] Yu.M.Tairov, V.F.Tsvetkov, J.Cryst.Growth, 43(1978)208
- [2] M.M.Anikin et al.Inst.Phys.Conf.Sci.,142(1996)33
- [3] M.Anikin, R.Madar, Mat.Sci. and eng.B46(1997)278
- [4] M.Anikin, R.Madar, A.Rouault,I.Carcon, L.Di Cioccio, J.L.robert, J.Camassel and J.M.Bluet, Inst.Phys.conf.Ser.N 142, Chap 1, presented ICSCRM-95, Kyoto, Japan, IOP Publishing Ltd(1996), 33
- [5] C.Medrano, P.Rejmankov, M.Ohler, I.Matsouli, II Nuoco Cimento 19D, 2-4(1997)195
- [6] N.Schulze, D.L.Barrett, G.Pensl, S.Rohmfeld, M.Hundhausen, Mat.Sci.Eng., B61-62(1999)44
- [7] K.Chourouo, M.Anikin, J.M.Bluet, V.Lauer, G.Guillot, J.Camassel, S.Juillaguet, O.Chaix, M.pons, R.Madar, Mat.Sci.Forum 264-268(1998)17
- [8] S.Milita, R.Madar, J.Baruchel, A.Mazuelas, Mat.Sci.Forum 264-268(1998)29
- [9] S.Milita, R.Madar, J.Baruchel, M.Anikin, T.Argunova, Mat.Sci.and Eng.B61-62(1999)58
- [10] R.Madar, M.Anikin, K.Chourou, M.Labeu, M.Pons, E.Balanquet, J.M.Dedulle, C.Bernard, S.Milita, J.Baruchel, Diam.Rel.Mat.6(1997)1249

## 2-2 <0001> c軸に平行並びに垂直な方向への SiCバルク単結晶成長

大谷 昇、勝野正和、藤本辰雄、柘植弘志、藍郷 崇、矢代弘克  
新日本製鐵株式会社

### Comparative Study of SiC Bulk Crystal Growth Parallel and Perpendicular to the <0001> c-axis

N. OHTANI, M. KATSUNO, T. FUJIMOTO, H. TSUGE, T. AIGO, H. YASHIRO  
*Nippon Steel Corporation*

A comparative study of SiC bulk crystal growth parallel and perpendicular to the <0001> c-axis is presented. Many aspects are different between the growth parallel and perpendicular to the c-axis. A major problem with the growth parallel to the c-axis is the so-called "micropipes" which are small pinhole defects that penetrate the entire crystal and cause critical flaws in SiC devices. In contrast, the growth perpendicular to the c-axis causes basal plane stacking faults in SiC crystals, and it was found that the density of the stacking faults largely depends on the crystal growth direction and polytype. Based on these results, we discuss the defect formation processes during the growth parallel and perpendicular to the c-axis and demonstrate successful improvements in crystalline quality of SiC crystals.

#### 1. はじめに

近年、炭化珪素 (SiC) 半導体単結晶への関心が高まっている。これは、SiC単結晶が有する非常に優れた電氣的、物理的性質が、従来にない高性能なパワーデバイスの実現を可能にすると考えられているからである。従来用いられてきたSiパワーデバイスと比較して、SiCパワーデバイスは5～10倍大きい耐電圧と数100以上高い動作温度を実現し、さらに素子の電力損失を1/10程度に低減することができる。ここ数年SiCバルク単結晶成長技術が急速に進歩し、大口径で高品質なSiC単結晶が入手可能となった。このことにより、SiC薄膜エピタキシャル成長技術並びにデバイス作製技術開発が大きく加速され、SiCパワーデバイスの実用化が現実のものとなりつつある。

本稿では、<0001> c軸に平行並びに垂直な方向へのSiCバルク単結晶成長について報告し、これらの結果を基に、改良Lely法 (昇華再結晶法) によるSiCバルク単結晶成長中の構造欠陥発生について議論する。

#### 2. 改良Lely法 (昇華再結晶法) による SiCバルク単結晶の成長

SiCは包晶反応型の状態図を示し、2830 Kで黒鉛と炭素を19%含有したSi融液に分解する<sup>1)</sup>。従って融液と固体の化学量論比が一致した液相成長 (congruent melt growth) は原理的に適用できない。また、Si融液中の炭素溶解度が低いために<sup>2)</sup>、Si溶液からの単結晶成長も困難である。従ってSiCのバルク単結晶成長には常に気相成長が用いられてきた。

SiCは、古くから工業的にはAcheson法と呼ばれる方法で人工合成されてきた。この方法は、無水ケイ酸と炭素源を2000 K以上の高温で加熱して研磨材を生産する方法である。またLely法は、純度の良い結晶成長法として初めて試みられた昇華再結晶法であって、黒鉛坩堝内で原料のSiC粉末を昇華させ、低温部に再結晶させる方法である。しかしながらこれらの方法では、最大でも10～15mmぐらいの結晶しか得られず、半導体デバイス用途の生産に適するものではなかった。

現在、大型のSiC単結晶成長に用いられている方法は、先に述べた改良Lely法と呼ばれる昇華再結晶法で

ある。Lely法では、成長速度が小さいのに加え、成長初期の核生成過程が制御されていないことが大きな問題であった。そこで、この問題を解決するためにTairovら<sup>3)</sup>は、(1) 温度勾配を設けた成長系内を不活性ガスで満たすことにより原料の輸送過程を、さらに(2) 種結晶を使うことにより、結晶成長の核生成過程を制御することを試みた。この方法の基本的プロセスは、準閉鎖空間内で、原料から昇華したSiとCとからなる蒸気が<sup>4)</sup>、不活性ガス中を拡散で輸送されて、原料より温度の低く設定された種結晶上に過飽和となって凝結するというものである。したがって、結晶成長速度は、原料の温度と系内の温度勾配、圧力によって決まる。図1に誘導加熱方式の改良Lely法の模式図を示す。黒鉛製坩堝は不活性ガス(アルゴン)で雰囲気制御された空間内で高周波により誘導加熱される。温度勾配は、高周波コイルに対して黒鉛坩堝を非対称配置することにより付加することができる。系の温度制御は、通常断熱材に開けた穴から、放射温度計により坩堝表面の温度を測定することによりなされる場合が多いが(2200~2400℃)シミュレーション等により見積もられた実際の系内の温度は2500℃以上にも達している。このように、2500℃以上という非常に高いプロセス温度がこの成長法の特徴であり、また結晶成長のプロセス制御、欠陥制御を難しくしている。

1978年にTairovらによる改良Lely法が考案されて以来、SiC単結晶成長技術は確実な進歩を遂げてきた。最初にTairovらが、成長した結晶は口径18mmと小さなものであったが、最近では4インチまでの大型化が達成された<sup>5)</sup>。市販の結晶も現在は、2インチ口径が主流で、3インチのものも仕様が限定されるが販売が開始された。パワーデバイスの分野では、長年4インチ口径のウエハが一つのマイルストーンとされて

ただけに、改良Lely法という気相成長法で4インチ口径までの単結晶が実現されたことは特筆されるべきものである。しかしながら、一般に結晶口径の大型化に伴って結晶品質が劣化する傾向が見られ、品質を伴った大型化が達成されているわけではない。

現在までSiC単結晶の大型化に時間を要していたのは、確立された方法論がなかったからと考えられる。口径の拡大に伴って、高品質単結晶成長の難易度は急激に増加し、多くの技術的な問題が顕在化していた。Si、GaAsといった液相からの単結晶成長とは、成長温度も過飽和度も大きく異なり、このことがこれら長年蓄積された半導体結晶成長技術の適用を阻んできたが、ここ数年、シミュレーション<sup>6)</sup>を始めとするプロセス最適化技術がSiCにも適用され始め、大口径化・高品質化が加速されている。特にin-situ評価が極めて難しいこの系の結晶成長においては、今後益々シミュレーション技術の重要性が増すものと思われる。

### 3. マイクロパイプ欠陥の低減

SiC単結晶が基板として入手可能になり、デバイスの研究開発が加速される一方で、改良Lely法で作製したSiC単結晶の問題点も明らかになってきた。例えば、SiC単結晶中には、マイクロパイプと呼ばれる中空貫通欠陥<sup>7,8)</sup>や、ポイド<sup>9)</sup>、モザイク構造<sup>10)</sup>、転位網<sup>11)</sup>といった構造欠陥が存在する。中でも、結晶を成長方向に貫通する直径数μmの中空状欠陥であるマイクロパイプ欠陥は、エピタキシャル薄膜成長の際に引き継がれ、デバイス、特に大電力デバイスにとっては致命的な欠陥となる<sup>12)</sup>。図2にマイクロパイプ欠陥の走査電子顕微鏡(SEM)写真を示す。大きな六角形状の穴は溶融KOHエッチングにより形成されたエッチピットであり、その中心に口径2~3μm程度のマイクロパイプ欠陥が観察される。この欠陥は、最近の研究によりFrankが1951年に理論的に予言したホローコア転位(hollow core dislocation)であることが明らかになってきた<sup>11)</sup>。ホローコア転位は、転位のバーガスベクトル(Burgers vector)が非常に大きくなったために転位芯が中空状になったものである<sup>13)</sup>。

マイクロパイプ欠陥の転位としての性質については、まだ不明な点が多い。Siら<sup>11)</sup>は、シンクロトロンX線トポグラフィーの像解析より、マイクロパイプ欠陥が純粋な螺旋転位であることを主張している。その一方で、Heindlら<sup>14)</sup>は原子間力顕微鏡(AFM)、SEM観察等により数多くのマイクロパイプ欠陥を調べ、その解析から、マイクロパイプ欠陥が混合(螺旋+刃状)転位であることを結論している。

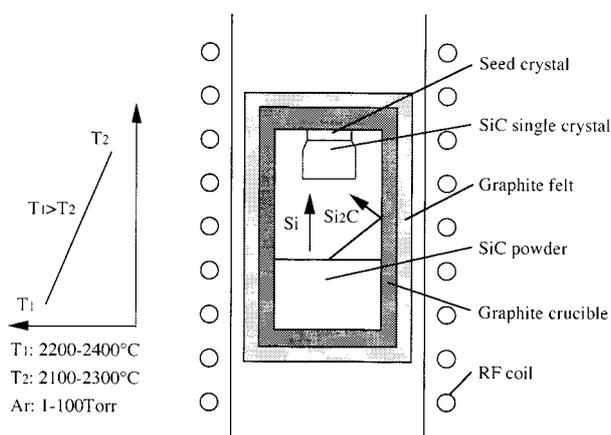


図1 改良Lely法によるSiCバルク単結晶成長の模式図。  
Fig. 1 Schematic diagram of the modified-Lely growth system.

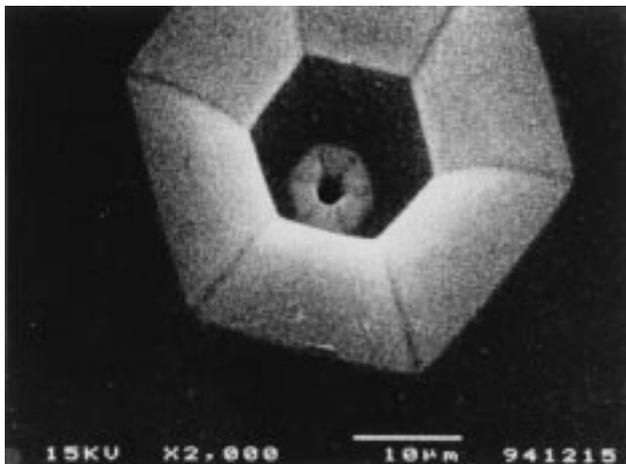


図2 マイクロパイプ欠陥のSEM写真。中央の口径2～3µm程度の穴がマイクロパイプ欠陥。

Fig. 2 SEM image of micropipe defect. A micropipe (small hole of 2-3 µm diameter) is observed at the center of hexagonal etch pit revealed by molten KOH defect selective etching.

マイクロパイプ欠陥の発生原因については、実験的には幾つかのことが分かってきている。マイクロパイプは、概ね成長開始時に発生し、結晶成長の条件や結晶の長さによって、その数が変化すること<sup>15)</sup>、高純度の原料を用いると減少すること<sup>7)</sup>などが報告されている。また、Tsvetkovらは、マイクロパイプの発生原因を熱力学的なもの、運動論的なもの、技術的なものの3つに分けて議論している<sup>16)</sup>。熱力学的、運動論的なものとしては、熱歪、三次元核形成等が考察され、さらに技術的なものとしてはプロセスの不安定性、汚染等が考察されている。一方、Ohtaniらは、マイクロパイプ欠陥発生の主原因として、結晶成長中のポリタイプ混在を挙げている<sup>17)</sup>。異種ポリタイプの非基底面界面には原子結合の不整合が生じ、この不整合が結晶成長中にマイクロパイプ欠陥の発生を伴って緩和される。図3は、SiC単結晶を成長方向に切断したものを透過光学顕微鏡で観察したものである。成長中に起こった異種ポリタイプ(6Hと15R)の混在により、マイクロパイプ欠陥が発生しているのがわかる。

マイクロパイプ欠陥の形成メカニズムについては幾つかのモデルが提案されている。これらは2つのグループに大別される。まず一つは、表面に窪みあるいはボイドが発生し、そこに複数の転位がトラップされることによりマイクロパイプが形成されるとするモデルである<sup>18), 19)</sup>。また他方は、大きなバーガースベクトルを持つ転位がまず形成され、その後転位芯が中空となりマイクロパイプ欠陥が安定化するというものである<sup>20), 21)</sup>。前者の表面モデルでは、結晶成長表面でのマクロステッ

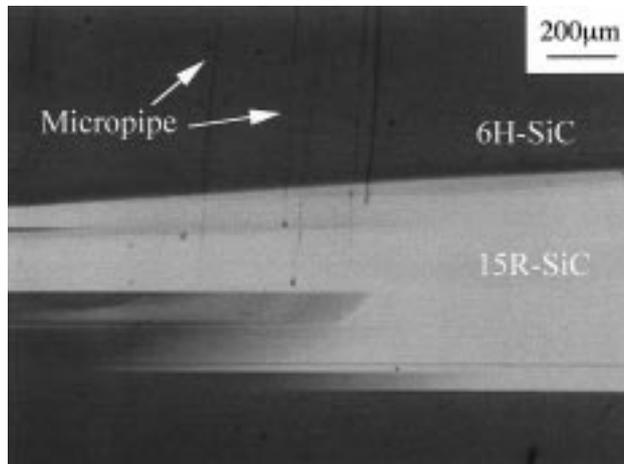


図3 6H-SiC結晶の光学顕微鏡写真。結晶を成長方向に平行に切断して、透過型の光学顕微鏡で観察したものである。成長中の異種ポリタイプ(15R-SiC)混入によりマイクロパイプ欠陥が発生しているのがわかる。

Fig. 3 6H-SiC crystal longitudinally sliced along the growth direction, showing a multitude of micropipes emerging at the polytypic boundaries between 6H and 15R.

プ形成(step bunching)が重要な働きをすることが指摘されている<sup>18)</sup>。単結晶成長表面上でのステップの振る舞いの理解は、SiC単結晶の成長メカニズムを理解する上でも重要である<sup>22)</sup>。後者のモデルにおいては、大きなバーガースベクトルを持つ転位がどのように形成されるかがポイントであるが、twistタイプの小傾角粒界が関与するとするモデルや<sup>20)</sup>、積層欠陥クラスターがマイクロパイプ欠陥発生初期核となっているとするモデルが報告されている<sup>21)</sup>。これらの内、どのモデルが妥当なのか、あるいは複数の形成メカニズムが関与しているのか等、今後の研究によって明らかにする必要がある。

欠陥物理学並びに工業的な観点から興味深いマイクロパイプ欠陥の特性の一つに、マイクロパイプ欠陥の分解がある。マイクロパイプ欠陥が結晶成長中に、発生、伝播、分解、消滅等のプロセスを繰り返していることが、最近の研究によって明らかになってきた<sup>17), 23)</sup>。転位を弾性論的に考えた場合、 $nc$ ( $c$ は最小の並進対称ベクトル)という大きなバーガースベクトルを持つ転位が一つ存在するよりも、バーガースベクトル $c$ の転位が $n$ 個分散して存在する方がエネルギー的に有利である。このことは、中空芯ではあるが転位の一種であるマイクロパイプ欠陥についても成立すると考えられる。しかしながら、マイクロパイプはSiC単結晶中に安定に存在し、成長結晶中を安定的に伝播して行くように見える。このことは、マイクロパイプの分解(例えば図4に示したように、バーガースベクトル $nc$ のマイクロパイプがバーガースベクトル $(n-1)c$ のマイク

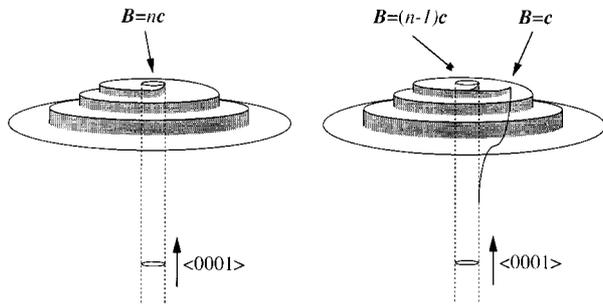


図4 マイクロパイプ欠陥の分解過程の模式図。ここでは1つのマイクロパイプが、よりバーガースベクトルの小さいマイクロパイプと螺旋転位に分解している。

Fig. 4 Schematic drawing of micropipe dissociation process, where a micropipe is dissociated into a micropipe with a slightly smaller Burgers vector plus one unit  $c$  screw dislocation.

ロパイプとバーガースベクトル $c$ の螺旋転位に分解する)過程において、大きな速度論的エネルギー障壁が存在していることを示している<sup>24)</sup>。また、この分解プロセスは、結晶成長表面での素過程が大きく関わっていることが指摘されている<sup>25)</sup>。SiCの単結晶成長プロセスにおいて、成長条件を最適化することによりこのエネルギー障壁を低減し、マイクロパイプの分解を促進できる。これらの手法により、SiC単結晶中のマイクロパイプ欠陥は年々低減され、現在では数個/cm<sup>2</sup>のSiC単結晶が幾つかの結晶メーカーで得られるようになってきている<sup>23, 26)</sup>。

#### 4. SiC単結晶のモザイク性の改善

改良Lely法で作製したSiC単結晶中のモザイク構造は、X線ロックンクカーブ測定あるいは逆格子空間マッピング等の手法により調べられている<sup>10, 27)</sup>。X線ロックンクカーブ測定においては、一般に、結晶の部位によって複数のピークを有したり(数100arcsec程度の拡がりを持つ)、また非対称であったりすることが報告されている。また、これらモザイク構造がウエハのそり等にも関係していることが報告されており<sup>28)</sup>、その低減がデバイス応用上重要である。Glassらは<sup>10)</sup>、市販のSiC単結晶ウエハをX線ロックンクカーブ測定により調べ、マイクロパイプ密度とロックンクカーブのマルチピーク数(モザイク性)との間に良い相関を見出ししており、これらの結果から、SiC単結晶のモザイク性をマイクロパイプ欠陥起因としている。また、他のグループからは、渦巻成長ステップの相互作用に起因したtwistタイプのサブグレイン境界(小傾角粒界)がSiC単結晶の(0001)面モザイク性の原因となってい

るモデルが提案されている<sup>20, 23)</sup>。

Katsunoらは、(0001)Si面上にエッチピットとして現れる各種構造欠陥がX線ロックンクカーブにどのような影響を及ぼすかについて、制限領域X線回折により調べている<sup>29)</sup>。彼等は、まず、X線ロックンクカーブの多重ピーク化が、マイクロパイプあるいは螺旋転位によるものではなく、(0001)Si面上に小型エッチピット列として現われる小傾角粒界によるものであることを示した。図5に、彼等の観測したX線ロックンクカーブを示す。ここでは、平行に並んだ2つの小型エッチピット列からのX線ロックンクカーブを示した。X線の入射方向がエッチピット列に対して、(a)平行な場合と(b)垂直な場合について測定している。図から明らかなように、X線の入射方向がエッチピット列に対して平行な場合は、X線ロックンクカーブは幅の狭い(～15arcsec)単一ピークを示すが、X線の入射方向がエッチピット列に対して垂直な場合は、X線ロックンクカーブは多重ピーク化し、100arcsec程度の拡がりを示す。彼等はこれらの結果から、SiC単結晶で観測され

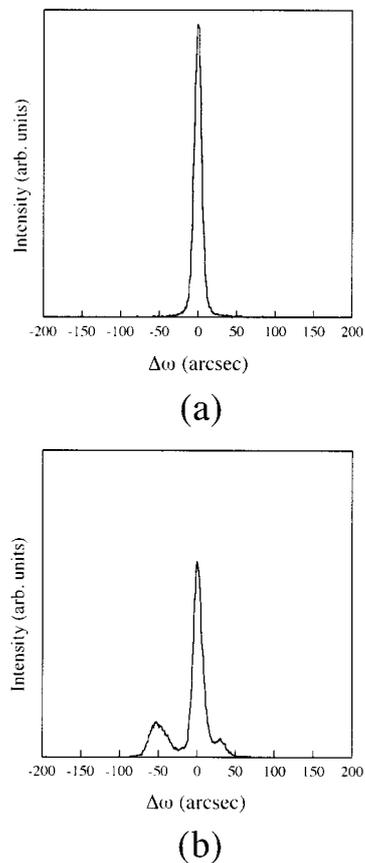


図5 平行に並んだ2つの小型エッチピット列からのX線ロックンクカーブ。X線入射方向がエッチピット列に対して、(a)平行な場合と(b)垂直な場合。

Fig. 5 0006 x-ray rocking curves obtained from two parallel etch pit rows with the incident plane (a) parallel and (b) perpendicular to the etch pit rows.

る強い(0001)面モザイク性は、結晶中の小傾角粒界に起因しており、その(0001)面の傾きは粒界面及び基底面に平行な回転軸を有しているとした。彼等は、このような小傾角粒界の成因としてポリタイプ混在を挙げ、またその構造としては、渦巻成長ステップの相互作用によるとされるtwistタイプのもの<sup>20, 23)</sup>ではなく、c軸から傾きを持った刃状転位列によりもたらされるtiltタイプの構造を提案している<sup>30)</sup>。最近、Hongら<sup>31)</sup>は、SiC単結晶中の小傾角粒界を電子顕微鏡(TEM)により観察し、Katsunoらが提案した構造と類似の転位網構造を観測している。

モザイク構造の改善には、良質な種結晶と成長空間の温度分布の最適化が必要とされている<sup>32, 33)</sup>。また、小傾角粒界は、結晶の周辺部により多く存在し、結晶の中心部で密度が低いことが報告されている<sup>29, 34)</sup>。最近我々は、結晶成長ホットゾーンの改良と共に、このような結晶性の良好な結晶の中心部分を繰り返し拡大していくことにより、図6に示すような、1インチウエハ全面においてX線ロックアップカーブが単一ピークを呈し、その半値幅も30arcsec以下(測定領域: 2 mm × 2 mm)と良好な値を示す単結晶を得ることに成功している<sup>35)</sup>。

### 5．結晶c軸に垂直な方向へのSiCバルク単結晶成長

最近、京都大学工学部の松波教授のグループから、SiC(1120)面上の高性能MOSFETが報告された<sup>36)</sup>。従来の(0001)面を使用したMOSFETでは、キャリア(電子)の界面散乱が大きく、チャンネル移動度が非常に小さい値に留まっていた。また、このことはバルクの電子移動度の大きい4H-SiCで顕著であった。(1120)面上の4H-SiC MOSFETでは、チャンネル移動度が(0001)面上のものに比べ約20倍高い値を示し<sup>36)</sup>、良好なエピタキシャル薄膜の表面モフォロジー<sup>37)</sup>と相まってこの技術を魅力的なものにしている。この成果は、当然、結晶成長技術者に[1120]方向への単結晶成長を促すことになる。この方位へSiCバルク単結晶を成長することにより、大面積且つ均一なドーピング密度を有したSiC(1120)面ウエハを得ることができる。

改良Lely法によるSiCバルク単結晶成長においては、通常、{0001}面を有するSiC単結晶板あるいはウエハが種結晶として用いられ、<0001>c軸と平行方向に結晶が成長されてきた。しかしながら、このようにSiC単結晶をc軸と平行方向に成長した場合には、成長中に

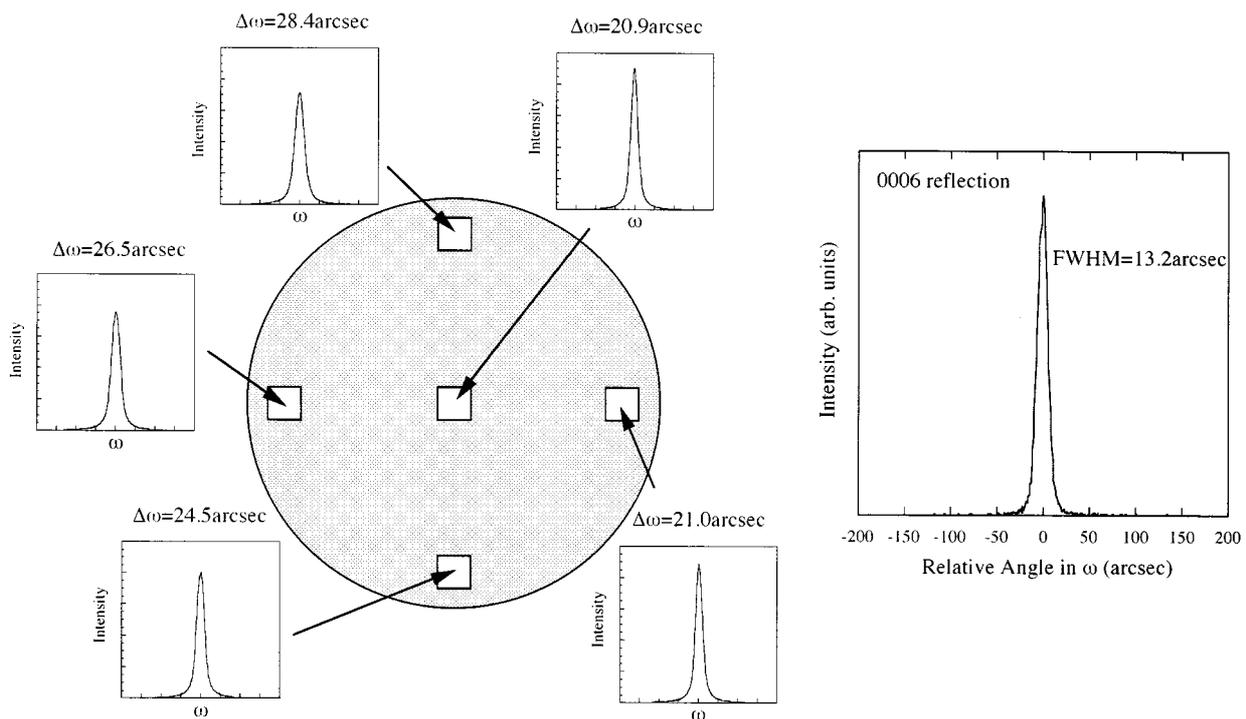


図6 モザイク性の小さな1インチ6H-SiCウエハ。ウエハ全域に渡って幅の狭い単一ピークのX線ロックアップカーブが得られている。結晶性の極めて良好な部分では、その半値幅は測定装置の分解能とほぼ等しい(右図)。

Fig. 6 One-inch 6H-SiC wafer with an extremely low mosaicity. The rocking curves obtained across the entire wafer show a single diffraction peak as narrow as a few tens of arcseconds (spot size: 2mm × 2mm).

異種ポリタイプが混入することがしばしば起きる。また、既に述べたように、成長した結晶にはデバイスにとって致命的な欠陥となるマイクロパイプ欠陥が存在している。この2つの問題を解決する方法として、提案されたのが、SiCバルク単結晶をc軸と垂直方向に成長する方法である<sup>8, 38)</sup>。

c軸と垂直な方向、すなわち[1100]あるいは[1120]方向に結晶を成長した場合、歪の緩和過程、さらに成長様式の違いにより、マイクロパイプ欠陥が全く発生しないことが報告されている<sup>38)</sup>。また、c軸に垂直な方向への結晶成長では、Si-C分子層のc軸方向への積層情報が表面に存在しているため、成長結晶にポリタイプが完全に引き継がれるという点においても有利であるが、その一方で、基底面積層欠陥が発生し易いという問題がある<sup>38)</sup>。

積層欠陥発生のみず第一の特徴は、積層欠陥は他の構造欠陥(例えば、マイクロパイプ、転位等)と異なり、成長初期にその大部分が発生するのではなく、結晶成長中常にある頻度で発生し、徐々にその密度が増加する。

また、高分解能電子顕微鏡(HRTEM)観察の結果からは、積層欠陥が、通常の積層構造(6H-SiCの場合、ABC:ACB)に対し、Si-C分子層が1層余計に挿入された構造(ABCA:BAC)あるいは1層不足した構造(AB:CBA)のどちらかを取ることが分かった。

さらに、積層欠陥の発生密度は結晶の成長方向に大きく依存する。[1100]方向に成長した6H-SiC結晶は多量の積層欠陥を含み、その密度は少なくとも、[1120]方向に成長した6H-SiC結晶の10倍、[0001]方向に成長した6H-SiC結晶の $10^3$ 倍にも達する。また、結晶の成長ポリタイプも積層欠陥密度に影響を及ぼす。[1100]方向に

成長した4H-SiC結晶は、同じ方向に成長した6H-SiC結晶に比べ、積層欠陥密度が2桁から3桁小さい。

我々は、以上の結果より、積層欠陥の発生は種結晶表面の欠陥や結晶成長中あるいは成長後の熱歪等によるものではなく、(1100)及び(1120)表面の運動論的成長機構が関与したものであると考察した<sup>39)</sup>。

図7は、6H-SiC(1100)表面の数原子層を[1120]方向から描いたものである。Si原子を白丸、C原子を黒丸とした。図に示したように6H-SiC(1100)表面は、c軸方向の3分子層から成る(1102)面と(1102)面が交互に並んだ表面構造によって構成されていると考えられる。また、これらの面は、図から明らかなように、それぞれ(0001)C面、(0001)Si面と同様な原子配列を有している。この面上での結晶成長を考えた場合、Si-C四面体構造の結合配置には2種類ある。Si-C結合手の面内方位が下地と同一な場合(Eclipsed: E配置)と、60°回転した場合(Staggered: S配置)の2種類である。結晶全体を考えた場合には、S配置の方がエネルギー的に有利であるが、2つの配置間のエネルギー差が非常に小さいために<sup>40)</sup>、結晶成長中、運動論的にはE配置も起こりえる。仮に、E配置に原子が結合し、それを起点としてE配置分子層が形成されると、(1102)面と隣の(1102)面の間には原子結合の不整合が生じる。積層欠陥はこの不整合が緩和される際に発生すると考えられる。

6H-SiC結晶と4H-SiC結晶の違いは上記した(1102)面の幅にある(4Hの場合は、(3304)(3304)となる)。つまり、6H-SiC(1102)面はc軸方向に3分子層から構成されているのに対し、4H-SiC(3304)面では2分子層から構成されている。従って4H-SiC結晶では、(3304)面

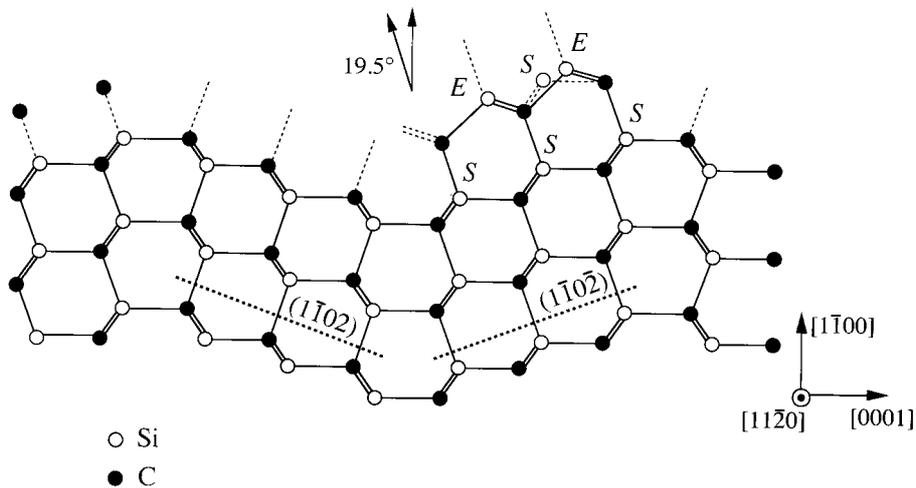


図7 6H-SiC(1100)面の原子配列モデル  
Fig. 7 Atomistic surface model of 6H-SiC(1100).

あるいは(3304)面上以外の部分、例えば(3304)面と(3304)面の境界から成長原子の結合が起こり易く、母体結晶と同じ格子位置、すなわちS配置に結晶が成長していくことになる。このことにより、6H-SiC結晶に比べ4H-SiC結晶では積層欠陥密度が低下する。一方、6H-SiC及び4H-SiC(1120)表面では、このような結合位置の二重性は全く存在しない。このことが、[1120]方向への成長において積層欠陥密度の低減をもたらしている。

## 6 . おわりに

結晶c軸に平行並びに垂直方向へのSiCバルク単結晶成長について述べた。c軸に平行な方向への成長においては、マイクロパイプが特徴的な欠陥であり、その生成原因、結晶成長中の振る舞いについて議論した。一方、c軸に垂直な方向への成長においては、結晶成長中に基底面積層欠陥が導入されることが明らかになり、その密度は結晶成長方向、成長ポリタイプに大きく依存する。今後、これらの欠陥のより詳細な生成過程の解明が、SiC単結晶の高品質化に不可欠であると考える。

## 参考文献

- 1) R.I. Scace, G.A. Slack: "Silicon Carbide - A High Temperature Semiconductor" (eds. J.R. O'Connor, J. Smiltens, Pergamon Press, 1960) p. 24.
- 2) R.I. Scace, G.A. Slack: J. Chem. Phys. 30, 1551 (1959).
- 3) Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov: J. Cryst. Growth 43, 209 (1978).
- 4) J. Drowart, G. De Maria, M.G. Inghram: J. Chem. Phys. 29, 1015 (1958).
- 5) D. Hobgood, M. Brady, W. Brixius, G. Fechko, R. Glass, D. Henshall, J. Jenny, R. Leonard, D. Malta, St.G. Müller, V. Tsvetkov, C. Carter, Jr.: Mater. Sci. Forum 338-342, 3 (2000).
- 6) M. Pons, M. Anikin, K. Chourou, J.M. Dedulle, R. Madar, E. Blanquet, A. Pisch, C. Bernard, P. Grosse, C. Faure, G. Basset, Y. Grange: Mater. Sci. Eng. B 61-62, 18 (1999).
- 7) K. Koga, Y. Fujikawa, Y. Ueda, T. Yamaguchi: Springer Proceedings in Physics 71, 96 (1992).
- 8) J. Takahashi, M. Kanaya, Y. Fujiwara: J. Cryst. Growth 135, 61 (1994).
- 9) R.A. Stein: Physica B 185, 211 (1993).
- 10) R.C. Glass, L.O. Kjellberg, V.F. Tsvetkov, J.E. Sundgren, E. Janzén: J. Cryst. Growth 132, 504 (1993).
- 11) W. Si, M. Dudley, R. Glass, V. Tsvetkov, C.H. Carter, Jr.: Mater. Sci. Forum 264-268, 429 (1998).
- 12) P.G. Neudeck, J.A. Powell: IEEE Electron Device Lett. 15, 63 (1994).
- 13) F.C. Frank: Acta. Cryst. 4, 497 (1951).
- 14) J. Heindl, W. Dorsch, H.P. Strunk, St.G. Müller, R. Eckstein, D. Hofmann, A. Winnacker: Phys. Rev. Lett. 80, 740 (1998).
- 15) D.L. Barrett, J.P. McHugh, H.M. Hobgood, R.H. Hopkins, P.G. McMullin, R.C. Clarke, W.J. Choyke: J. Cryst. Growth 128, 358 (1993).
- 16) V.F. Tsvetkov, S.T. Allen, H.S. Kong, C.H. Carter, Jr.: Inst. Phys. Conf. Ser. 142, 17 (1996).
- 17) N. Ohtani, J. Takahashi, M. Katsuno, H. Yashiro, M. Kanaya: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 510, 37 (1998).
- 18) J. Giocondi, G.S. Rohrer, M. Skowronski, V. Balakrishna, G. Augustine, H.M. Hobgood, R.H. Hopkins: J. Cryst. Growth 181, 351 (1997).
- 19) Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, W. Swider, J. Washburn: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 449, 417 (1997).
- 20) P. Pirouz: Phil. Mag. A 78, 727 (1998).
- 21) J. Heindl, H.P. Strunk, V.D. Heydemann, G. Pensl: phys. stat. sol. (a) 162, 251 (1997).
- 22) N. Ohtani, M. Katsuno, J. Takahashi, H. Yashiro, M. Kanaya: Surf. Sci. 398, L303 (1998).
- 23) R.C. Glass, D. Henshall, V.F. Tsvetkov, C.H. Carter, Jr.: phys. stat. sol. (b) 202, 149 (1997).
- 24) J. Takahashi, N. Ohtani, M. Kanaya: J. Cryst. Growth 167, 596 (1996).
- 25) N. Ohtani, M. Katsuno, T. Aigo, T. Fujimoto, H. Tsuge, H. Yashiro, M. Kanaya: J. Cryst. Growth 210, 613 (2000).
- 26) N. Ohtani, J. Takahashi, M. Katsuno, H. Yashiro, M. Kanaya: Electron. and Commun. in Japan Part 2 81, 8 (1998).
- 27) M. Tuominen, R. Yakimova, R.C. Glass, T. Tuomi, E. Janzén: J. Cryst. Growth 144, 267 (1994).
- 28) A. Ellison, H. Radamson, M. Tuominen, S. Milita, C. Hallin, A. Henry, O. Kordina, T. Tuomi, R. Yakimova, R. Madar, E. Janzén: Diamond Relat. Mater. 6, 1369 (1997).
- 29) M. Katsuno, N. Ohtani, T. Aigo, H. Yashiro, M. Kanaya: Mater. Sci. Forum 338-342, 493 (2000).

- 
- 
- 30) M. Katsuno, N. Ohtani, T. Aigo, T. Fujimoto, H. Tsuge, H. Yashiro, M. Kanaya: J. Cryst. Growth 216, 256 (2000).
- 31) M.H. Hong, P. Pirouz: to be published in J. Electron. Mater.
- 32) A. Powell, S. Wang, G. Fechko, G.R. Brandes: Mater. Sci. Forum 264-268, 13 (1998).
- 33) D. Hofmann, R. Eckstein, M. Kölbl, Y. Makarov, St.G. Müller, E. Schmitt, A. Winnacker, R. Rupp, R. Stein, J. Vökl: J. Cryst. Growth 174, 669 (1997).
- 34) H. Yamaguchi, S. Nishizawa, W. Bang, K. Fukuda, S. Yoshida, K. Arai, Y. Takano: Mater. Sci. Eng B 61-62, 221 (1999).
- 35) N. Ohtani, M. Katsuno, T. Fujimoto, H. Tsuge, T. Aigo, H. Yashiro: Extended Abstracts of the 1st International Workshop on Ultra-Low-Loss Power Device Technology (Nara, Japan, 2000) p. 14.
- 36) H. Yano, T. Hirao, T. Kimoto, H. Matsunami, K. Asano, Y. Sugawara: Mater. Sci. Forum 338-342, 1105 (2000).
- 37) Z.Y. Chen, T. Kimoto, H. Matsunami: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 38, L1375 (1999).
- 38) J. Takahashi, N. Ohtani: phys. stat. sol. (b) 202, 163 (1997).
- 39) J. Takahashi, N. Ohtani, M. Katsuno, S. Shinoyama: J. Cryst. Growth 181, 229 (1997).
- 40) V. Heine, C. Cheng, R.J. Needs: J. Amer. Ceram. Soc. 74, 2630 (1991).

2-3

## 昇華法SiC結晶成長のモデル化とシミュレーション

M. Pons<sup>1</sup>, A.Pisch<sup>1</sup>, E.Blanquet<sup>1</sup>, C.Moulin<sup>2</sup>, M. Anikin<sup>1</sup>, J.-M. Dedulle<sup>1</sup>, B.Pelissier<sup>1</sup>, R.Madar<sup>1</sup>, P.Grosse<sup>2</sup>, C. Faure<sup>2</sup>, and C. Bernard<sup>1</sup>

<sup>1</sup>: Institut National Polytechnique de Grenoble <sup>2</sup>: Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble

翻訳：伊藤盛康 (財)新機能素子研究開発協会

---

### Modeling and Simulation of SiC Boule Growth by Sublimation

---

Different computational tools have helped to provide additional information on the sublimation growth of SiC single crystals by the modified-Lely method. The modelling work was motivated by the need of a better control of the local temperature field inside the crucible. It is an environment of strong thermal radiation in which the SiC boule growth process occurs. Heat transfer must therefore be coupled with gaseous species transport and reactivity. This highly coupled model must take into account all geometric modifications in crucibles which strongly influence the crystal growth process. This modelling field is still too young to propose a software package including all modelling aspects and a reliable material database. However, some parts of the modelling work have reached maturity like electromagnetic heating and thermal modelling coupled with simplified chemical models. In this paper selected examples are shown to demonstrate the types of information which can be routinely available by simulation and how to manage some relations between simulation results and growth characteristics.

## 概要

各種のコンピュータツールを使って、改良型レーリー法によるSiC単結晶昇華成長についての情報が得られる。モデル化を進めるにつれてルツボの中の局所温度分布制御を向上できた。SiC単結晶は熱輻射の強い環境で成長するから、熱伝達はガス種の輸送と化学反応性に関係する。本報告のモデルでは、複雑な要素の関係を考慮に入れており、結晶成長過程に強く影響を及ぼすルツボ内部の幾何学的な形状の変化もすべて考慮している。本モデルによる分布計算法はまだ未完成であり、すべての重要な要素と信頼できる物性値を組み込んだソフトウェアパッケージとして提案することは出来ないが、高周波誘導加熱や単純化された化学反応モデルに基づく熱モデルなどについては完成に近いと考えている。本論文では、手軽に使えるシミュレーションによってどのような情報が得られるか、およびシミュレーション結果と結晶成長特性をどのように関係付けるかについていくつかの例を示す。

## 1．序論

炭化珪素 SiC 半導体材料は、科学・工業面における精力的な研究開発によって、高周波・高温・ハイパワーで使われる電子デバイス分野で、シリコンを凌ぎ取って代わる可能性を示し始めている。

SiCの可能性は、1950年代から知られていたのに実用化が遅れたのは、電子デバイスとして使えるほど欠陥が少なく、かつ大きな単結晶を成長させることが困難だったことが主な理由である。1978年に発明された種基板を用いた昇華成長法<sup>1)</sup>、いわゆる「改良型レーリー法」によって大面積SiCウエーハ生産の道が開かれた。

しかしながら今日でも、結晶の質が問題となってSiC技術の商業的なひろい応用が妨げられており、より大きなSiCウエーハを作るとともに構造欠陥をより少なくする研究開発が重要である。

今日まで、たゆむことなく続けられてきた改善は、おもに精力的な実験研究によっている。しかし、これとは違ってコンピュータツールを使い計算をするという手法<sup>2-23)</sup>によって、膨大な実験データからだけでは得られなかった重要な情報が得られてきている。コンピュータ計算法は、おもにルツボ内部の局所的な温度分布をよりよく制御する必要性から開発されてきた。ちなみに、SiC単結晶を成長させるルツボ内部は熱輻射が非常に強い環境となっている。コンピュータで計算された温度分布を使うことによって、結晶成長プロセ

スの各種条件および幾何学的形状と成長プロセスの関係を定性的に掴む事ができる。全体的な熱伝達現象は、熱伝導、対流、熱輻射、誘導加熱、結晶・気体界面での結晶化熱、原料・気体界面での昇華熱、を含めて検討しなければならない<sup>24)</sup>。Tsvetkov等によって指摘されたように<sup>25)</sup>、ルツボのデザインを少し変えただけで熱と物質の移動が影響を受け結晶形状が変わる。種基板表面の温度および温度勾配の局所的なゆらぎが欠陥形成の複合原因のひとつとなることが分かった<sup>12,26)</sup>。

つぎの二つを正確に知ることが残されている難題であるが、シミュレーションを実用化するためには欠かせないものである。(1) SiC原料粉、SiC単結晶・多結晶についての高温度での熱物理学的データ、特に大事なのは熱放射率と熱伝導率である<sup>24,27)</sup>。(2) 昇華係数と凝結係数<sup>28)</sup>。さらに加えて、昇華によって結晶がかなりの大きさに成長していく最中にルツボ内部の温度分布が変化する。これは、結晶寸法が増大し、ルツボ壁に堆積が起り、SiC粉の体積、間隙率、特性が変化するためである。

熱伝達の単純なシミュレーションからすぐに結晶の成長速度や形状を算出することはできないが、この第一段階のシミュレーションで局所温度分布の最適化を効率よく行うことができ、ルツボ壁への堆積を抑えることにより種基板への物質輸送を大幅に増やせることが分かった<sup>29)</sup>。結晶成長の推進力となる物質伝達は、温度分布に依存するのは勿論だが、ガス種の拡散、対流、化学反応性にも依存する。

われわれは、種基板を用いた昇華成長法、いわゆる改良型レーリー法<sup>1)</sup>に限定して検討している。グラフアイト製のルツボの中にSiC原料粉を入れ種基板を設置し、成長時のガス相の温度は2500-2900Kにした。各部の温度は熱伝達計算から算出するとともに、光高温計測定により制御した。

関係が深い成長法には、タンタル容器を使ったり、原料粉と種基板の間隔を狭くしたサンドイッチ法がある。タンタル容器が成長過程におよぼす影響については、完全には理解できていない。公表されているデータによると、昇華成長中に準安定な二珪化タンタルがタンタル容器壁に形成されていると説明されている<sup>5)</sup>。本論文では、欠陥密度の低いエピタキシャルSiC膜作製に適した昇華サンドイッチ法については述べない。Segalら<sup>13)</sup>やVodakovら<sup>14)</sup>は、このテーマについてグラフアイト容器、タンタル容器も含めて解説している。

本論文では、第1番目にいろいろなモデルやデータベースについて述べる。作製されるSiC結晶の標準的な寸法とコンピュータ計算結果の実験的な検証を示す。

第2番目に、熱伝達について形状と寸法の変化によ

る影響を論じる。光高温計のための複数の穴の直径が内部の温度分布におよぼす影響を予測できるかどうかは、シミュレーション・ツールの性能を示す一例である。結晶成長の初期段階については多くのシミュレーションが提案されているが、成長が進んだあとの温度分布のシミュレーションも重要である。実際には、結晶成長が進むと結晶と原料粉の間隔が変わる。反応室の形状変化、およびSiC粉の焼結による電気・熱伝導率の変化も考慮しなければならない。結晶成長が進むにつれて反応室内の温度分布が変化していく一般的な例も示す。

第3番目に、結晶形状、欠陥発生、などの成長過程で変化するパラメータ相関関係について、試作シミュレーションを提案する。解決しなければならない疑問点、矛盾がたくさんある。SiとCの割合の影響は？ガスと固体界面の温度勾配、圧力の影響は？熱勾配に起因する歪、結晶方向の不整合による歪、結晶の成長による歪の大小関係は？

最後に、SiC結晶成長について最近われわれが進めた実験結果を示す。提案モデルの全体について有効性を検証する。

## 2. 成長プロセスのモデル化： 結晶成長全体を見たときの要点

**多元流体輸送：**流体輸送モデルは、希薄気体の運動理論から作られている。粘性、伝導率、比熱、拡散率、熱拡散係数などの輸送係数は、温度、圧力、組成の局所関数として計算している。拡散輸送についてのステファン・マクスウエル方程式は、システム内のすべての要素について質量保存の法則を満たしている。

**ガスと結晶表面の化学：**ガスと表面に関する多段化学反応をシミュレートするためには、多くのことを包括していなければならない。膨大な数の多段反応や熱力学平衡を数式化する必要がある。ガス種の表面濃度を算出する表面化学では、表面における反応拡散平衡を満足しなければならない。ガスとの界面反応による熱放出もモデルに組み入れる。

**熱輻射、誘導加熱：**電磁力学を、熱伝達とくに育成室内での輻射熱伝達と組み合わせなければならない。われわれのシミュレーションでの輻射モデルは、エネルギー保存則を満足するように、流体輸送、複合熱伝達、化学的モデルと密接な相関関係を保っている。

**物質データベース：**必要なデータを列挙すると、ルツボと断熱材の電気・熱伝導率、原料と結晶材料の特性、ガス種とその反応性データ、誘導周波数と電流密度である。

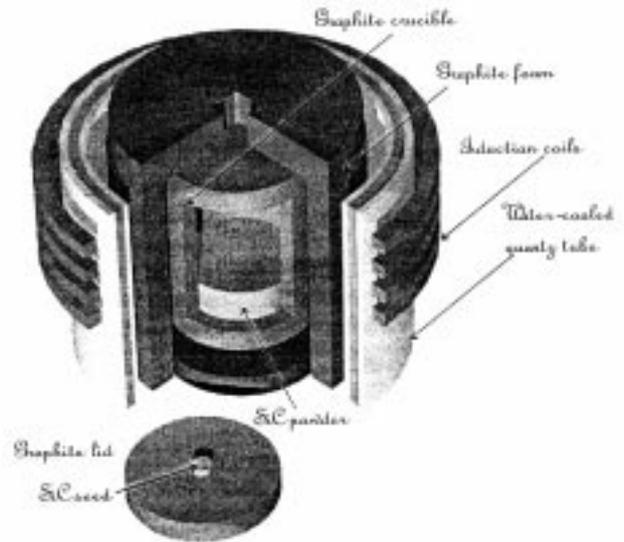


図1 結晶育成に使われた実験装置の模式図  
Fig. 1 Schematic representation of the experimental set-up used for the crystal growth.

昇華結晶育成は、半密閉システム中で行われる。使用した装置の構造を図1に示す。グラファイトルツボを使った改良型レーリー法では、測定した実験データを見る限り、拡散伝達と熱伝導にくらべて自然対流による熱と化学種の伝達は無視できるほど小さい<sup>3)</sup>。

Hofmannらによる最近の研究<sup>2)</sup>でも同じ結論となっている。原料中での物質の激しい昇華は、原料から種基板に向けて巨視的な流れ(ステファン流)を引き起こす。これは質量保存の法則とモーメント保存の法則を使ってモデル化される<sup>10,16)</sup>。解くべき方程式の数学的な詳細記述は文献参照<sup>3)</sup>。

ルツボ中および成長中の結晶表面の温度と濃度分布は、成長速度分布を決定し結晶成長面の形状も決める重要因子にあたる。成長過程のその場観察と測定は非常に難しいが、そのなかでも特に3次元的に温度と組成が変化している場合の反応機構と過程を把握するのは困難である。成長過程に関する重要な知見が、堆積膜を取り出して解析することで得られている。この解析は、成長条件と結晶の形態および欠陥の相関を調べている。

全体にわたるコンピュータ計算は複雑である。疑問点は、コンピュータ計算にいくつかの仮定が含まれているのを考えると、熱と物質の伝達解析から得られる定性的・定量的な情報から何をえられるのかである。以下に示す4つの例が参考になるだろう。

### 熱伝達：全体概要

反応室内部の温度分布を計算する(図2)。われわれの実験では、軸方向の温度勾配は $100\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下が普

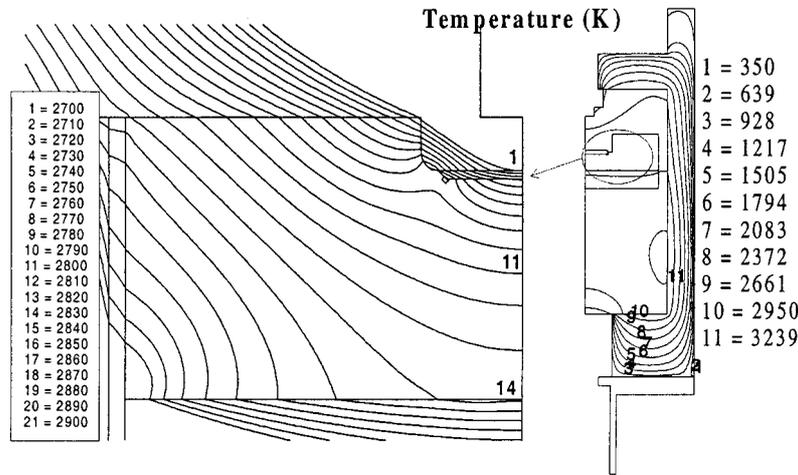


図2 温度分布(K)の代表例 (電流密度:  $1.6 \times 10^7 \text{ Wm}^{-2}$ ; 誘導加熱周波数: 125 kHz)  
 (ポテンシャルベクトルとジュール損失の半径依存性は、文献3参照)

Fig. 2 General representation of the temperature (K) fields (current density :  $1.6 \times 10^7 \text{ W.m}^{-2}$  ; frequency : 125 kHz)  
 (potential vector (x radius) in  $\text{Wb}$  and Joule losses ( $\text{W.m}^{-3}$ ) can be found in Ref. [3])

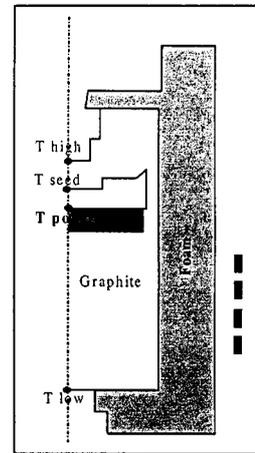
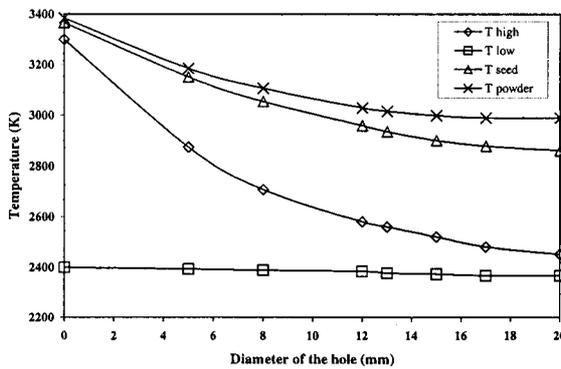


図3 光高温計測定用穴の直径と反応室中心軸に沿った四か所の計算温度の関係

Fig. 3 Influence of the diameter of the hole used for pyrometric measurements on the calculated temperature of the different part of the reactor along the symmetry axis

通である (図2の書き込み参照)。成長速度を決めるのは、成長温度、システムの全圧、原材料と種基板表面間の温度差と距離である。ここで注意すべき点は、全体の温度差が3000Kなのに比べ、ガス室内の温度差は100K以下と小さく制御が非常に難しいことである。

**熱伝達：光高温計用の穴の影響**

つぎの例では、ルツボの形状が変わったときの反応室内での温度分布への影響を、どこまでシミュレートできるかを示す。ひとつの例として、グラファイトの蓋に開けた穴の大きさを変えた時の影響を論じる (図3)。種基板の後ろ側に開けた穴の直径を変えた時の軸方向の温度勾配の変化をシミュレートしたのが図3である。穴の直径を大きくするに従って、温度勾配が大きく増加している。

**熱伝達：結晶成長の影響**

成長の初期過程については多くのシミュレーションが行われてきた。だが、成長が進んだ時の温度分布の変化をシミュレートすることも重要である。成長過程では、結晶と原料粉の距離が変わる。反応室の形も変わるし、SiC粉が焼結して電気・熱伝導率が変化することも考慮に入れなければならない。ひとつの例として、結晶成長とともに反応室内の温度分布が変わる様子を図4に示す。結晶の長さが増加すると、ルツボ内部の輻射伝達によって、軸方向、半径方向の温度差が少なくなる。この成長過程についての正確な知識が、結晶形状、歪模様、欠陥、転位やマイクロパイブの密度を論じていくうえで重要である。

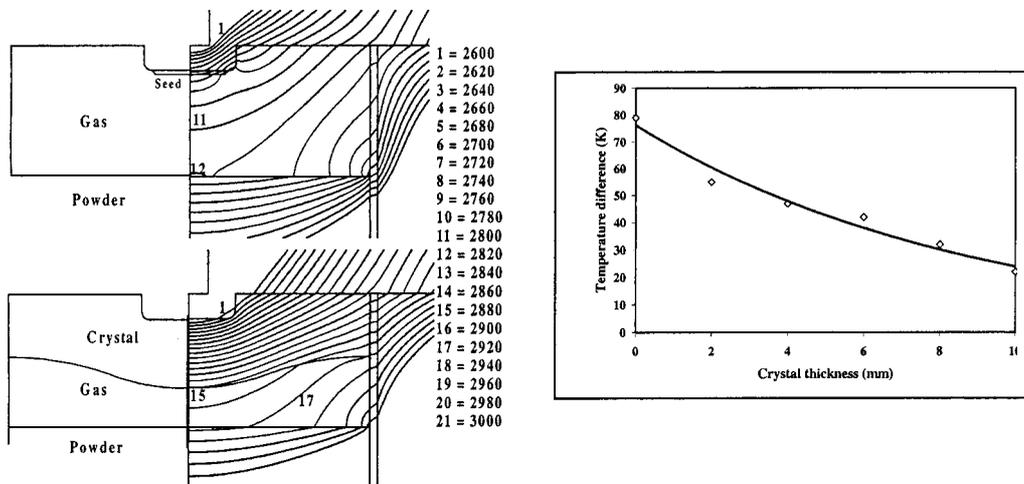


図4 結晶堆積厚さと育成室内の温度分布および軸上温度差の関係  
 Fig. 4 Influence of the crystal thickness on the thermal field on the axial temperature difference in the cavity.

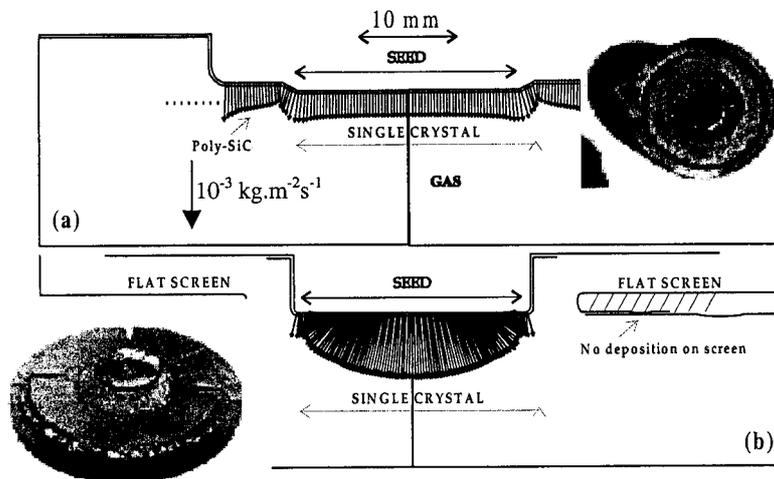


図5 炭素堆積の2つの例。結晶成長初期の形状が見やすいように、種基板の近辺だけを示している。写真は、グラファイト蓋の全体像で、中心部に結晶が見える。  
 Fig. 5 Deposited carbon flux for two different configurations. For better clarity, they are only presented in the vicinity of the original seed to depict the initial crystal shape.

### 熱と物質輸送：結晶形状の趨勢

局所的な熱化学平衡計算を考慮した物質輸送方程式を使って、結晶育成室内の炭素、Siを含むガス種の流れを計算した<sup>3)</sup>。結晶育成室の下側に在るSiC粉表面での固定境界条件は、温度とAr圧の関数となり、SiCとCよりなる固体混合物表面の活性ガス種にまつわる複雑なものとなっている。活性ガス種として、Si<sub>1</sub>(g), Si<sub>2</sub>(g), Si<sub>3</sub>(g), C<sub>3</sub>(g), Si<sub>2</sub>C(g), SiC<sub>2</sub>(g)の6種類を選んだ。この方法で、炭素とSiを含むガス種の流れと、このガス種による結晶の成長速度と形状が計算できる。このガス種による堆積形状は結晶成長とともに変化するから、十分に注意する必要がある。成長中の温度分布を計算すると、成長とともに温度勾配が減少し、それによっ

て成長速度も減少することが分かった。およそ1 mm成長した初期の結晶形状をコンピュータ計算したものを示す。種基板近辺の形状・配置と温度分布が違うので、堆積したものも違っている。総合拡散と温度分布の重要性が分かる(図5)。図(a)の配置では計算結果の形状はほぼ平坦であり、図(b)の配置では凸面状になっている。どちらの配置の場合も、堆積物形状は実験結果と合っている。平らなスクリーンを配置した場合、物質輸送モデルによると種基板に近い部分のスクリーン上には堆積が起こらない。結晶は始めのうちは、自由に成長する。得られる堆積形状は、温度と圧力を変えたと変化可能なことを付け加えておく。この点については、いずれ発表する予定である。

### 3．プロセスモデル：検討

マイクロパイプの原因は、種基板の欠陥に起因しているだろうということは、よく知られている。しかし一般的に、種基板と支持部の界面に他の種類の欠陥は観察されていない<sup>21)</sup>。出来上がった結晶中には、結晶構造が違う1-10 μmの大きさの第2相が観察される。炭素のインクルージョンや、Si液滴があるとマイクロパイプが生じる。Hofmannら<sup>21)</sup>によると両立しないものがある。たとえば、(i)炭素とSiのインクルージョンが無いようにすることと、(ii)成長速度を大きくしたり無欠陥結晶を作ることとは両立しない。結晶成長界面のSi濃度を高くするとグラファイト化を防げる<sup>5)</sup>。これは、タンタル容器を使って炭素残留ガス除去環境にするか、ルツボ中に液体Si源を入れると達成できる。

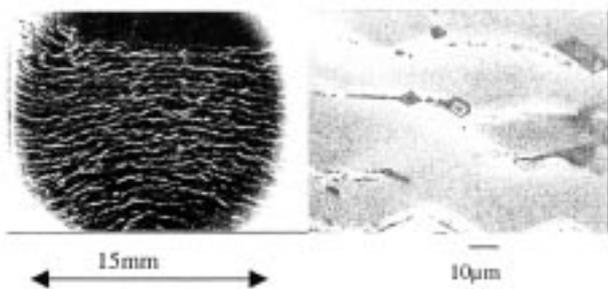


図6 軸上の温度勾配を増加するとSi液滴が生じる。左側は、ウエーハの一部の平面写真、右側は拡大したもの。  
Fig. 6 Effect of an increase of the axial temperature gradient on the appearance of silicon droplets. A plane view of a part of a wafer(left) and a magnification(right).

しかしSi濃度を高くするとSi液滴を生じたり、場合によっては結晶多形変化を引き起こす<sup>21)</sup>。Si/C比を保持するための特別の装置が設計された。ルツボの周辺部にSiC粉源を加えている。隙間だらけの壁を通してSiC蒸気が反応領域に拡散するようになっている<sup>30)</sup>。

以前のモデル結果によると、ルツボ中で50-100K.cm<sup>-1</sup>のような高温勾配にすることが、0.5mm.h<sup>-1</sup>より高い実用成長速度を達成するために必要であると考えられていた。だが一方では、低温勾配にすることが、熱応力を低くし低転位密度にするために必要である。

問題は、いかにしてこの相反する条件をともに満足する実験上のできるだけ大きな窓を見つけるかである。成長条件設計上の小さな変化がおよぼす影響を見つけ定量化するには、シミュレーションは有力な道具である。プロセスが平衡状態にあるときに実験条件を変えることによる影響を4つの例で見てみる。材料科学から導いた結果とプロセスモデル化から導いた結果の関係を、定量化し一般化するのはまだ難しい。これから示す関係は、おもにわれわれの精力的な実験研究の結果である。

#### 結晶育成室内の温度差の増加

平衡成長過程についてのシミュレーションによると、光高温計用の穴を大きくすると軸方向、半径方向の温度差が20%増加する。物質輸送シミュレーションでは、成長界面近くのガス相のSi/C割合は増加する。この結果は、軸方向温度差が増加することにより(図6参照) Siを含む第2相が発生するためと、半径方向

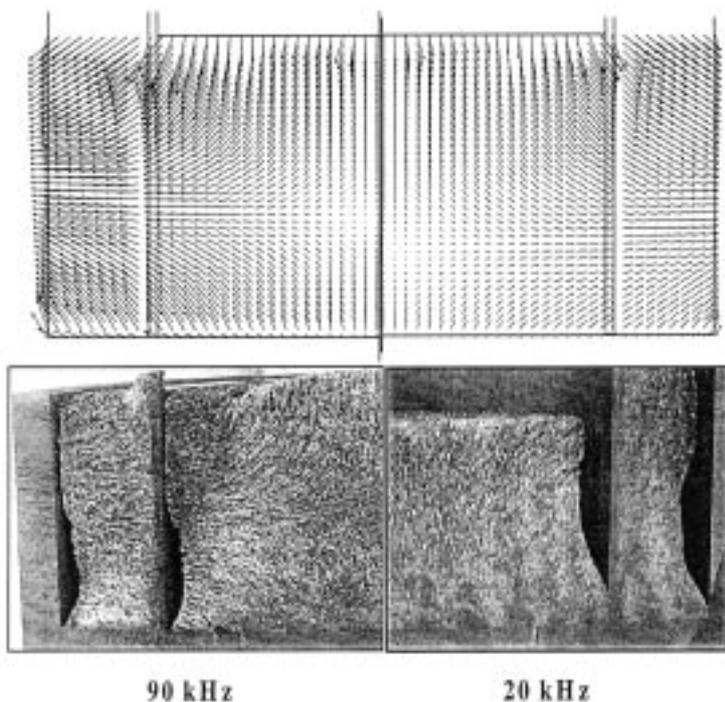


図7 高周波加熱による温度分布と原料粉の最終形状。SiC粉は同心円状に2つに分けられ、間にグラファイトリングが置かれている。  
Fig. 7 Influence of the frequency heating on the final shape of the powder and associated thermal gradient. There are two locations for the SiC powder. The two parts are separated by a graphite ring.

温度差の増加により残りの原料粉のグラファイト化領域の形状が大きく変化するためである。

### 加熱周波数の影響

加熱周波数90kHzの平衡成長過程で周波数を20kHzまで下げ、育成室内の平均温度と温度分布は同じになるように電流密度を上げてみる。シミュレーション結果は図7のように、原料粉の中の温度勾配は周波数が低いときの方が低かった。

これらの結果より、従来の反応室を大きくするための設計提案が可能である。種基板を支持する台座を30mmから50mmにするとともに、反応室のすべての部品を大きくした。周波数を変えることで、図8に示すように、右側の部品を大きくした反応室内の温度分布を、左側に示す標準の反応室と同じ温度分布に出来る。

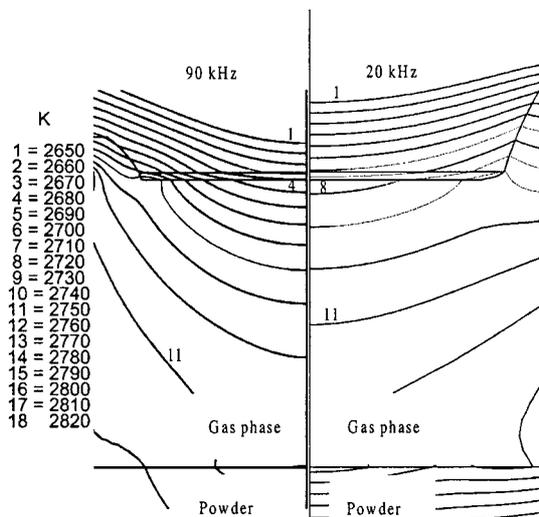


図8 反応室を大きくするときの加熱周波数の影響  
Fig. 8 Influence of frequency heating on the scale up of the reactor.

### 結晶長の増加の影響

結晶が成長すると、図4に示すように成長空間の温度差は軸方向、半径方向ともに減少する。シンクロトロン放射とX線トポグラフを使って結晶全体を調べてみると、結晶不整、マイクロパイブなどで測る結晶性は、結晶長が増加すると明らかに改善されている。軸方向の温度差が減少すると結晶性が改善されると言える。さらに、われわれが得た知見によると、成長の第一段階で、温度はそのままにしてゆっくりと圧力を下げることが、もっと大事である<sup>注)</sup>。温度、圧力などの成長過程の変数と結晶の質を関係付ける研究は、現在進めている。

注) 実験の始めに、堆積の起こらない圧力から、堆積の起こる 1-10 torr まで減圧する。減圧速度が速すぎると炭素のインクルージョンのような第2相を生じてしまう。

### 圧力の影響<sup>15)</sup>

圧力の影響は、物質輸送のコンピュータ計算を使って進めている。Ar圧は、2から33Torr（中間温度2700Kに対応）に変化させている。Si<sub>i</sub>(g)の質量比は、2500Kよりも高温で特異な挙動をするのを図9で示す。低Ar圧のときにSi<sub>i</sub>(g)は、コンピュータで温度分布を計算した温度範囲では、温度増加につれて減少する。この傾向はAr圧を増加させていくと、減少が少なくなり、さらには増加に逆転する。しかし、低圧のときにSi<sub>i</sub>(g)の質量比が温度増加につれて減少するからといってもSi<sub>i</sub>(g)のガス分圧は減少するのではなく、圧力依存の勾配が変わるだけである。

初期の結晶形状、成長速度、Si/C割合について、3Torrと10TorrのふたつのAr圧で計算した。局所熱化学平衡状態での総合物質輸送モデル計算結果を図10に示す。それぞれのAr圧でのSi<sub>i</sub>(g)のルツボ略図の中の濃度分布を左側に、炭素の流れを右図に示す。炭素の

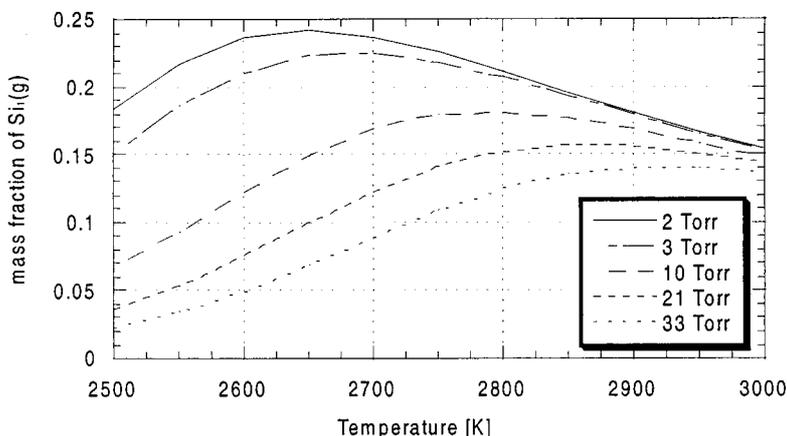


図9 固体Si<sub>i</sub>C+C上のSi<sub>i</sub>(g)の質量割合と温度、Ar圧の関係  
Fig. 9 Mass fraction of Si<sub>i</sub>(g) over Si<sub>i</sub>C+C as a function of temperature and Ar pressure

流れがSiC成長の律速となっているので、Siの流れは示していない。しかし、Siの流れ分布は炭素の場合とほぼ同じなので、以下の説明は有効である。流線の矢印の向きを逆に示してあるのは、結晶が種基板から初期成長するときの形状を分かりやすくするために、スクリーン上や狭い隙間の中でも同じように示している。垂直方向成分だけが成長に寄与することを注意する必要がある。

ルツボ内の反応ガス種の分布は境界条件に依存する。低Ar圧のときは、SiC粉とガス界面での境界条件の変化は小さい。特に $Si_1(g)$ の場合は変化が小さいが、他の二つの主要な反応種の $Si_2C(g)$ と $SiC_2(g)$ について注意が必要である。というのは、この三つのガス種は独立ではなく、ガス相の中で互いに熱力学的な平衡状態を保っているからである。計算結果は図5の上側の図のように、平らで種基板にほぼ水平な等濃度線をなしている。この場合は、不活性Arガスを下側からスクリーンの上側の小さな隙間に入れている。Ar圧を上げていくと、境界条件は変わり始める。10Torrでは、 $Si_1(g)$ は中心部からより高温のルツボ壁に向かって増加している。拡散挙動は図10の下図に示すように、上の端での水平方向から種のある中心部に向かって斜め方向に変化している。Arガスは、主に小さな隙間に留まっている。

この拡散挙動で流れ分布を説明できる。低圧では、濃度分布が平面的であることが、流れ分布の平面性を説明できる。それゆえ、初期の成長面はわずかに凸面状の平面である。Ar圧を上げていくと、主な活性種が著しく非対称な濃度分布になるので、初期成長面は完全な凸面状に変化する。初期の成長速度は表面に垂直方向の炭素の流れの絶対値から計算すると、2から10 Torrの範囲で一定である。Si/C流れ割合も圧力によって変わる。低圧では、表面でのSiの流れは、高圧の場合よりも大きい。

スクリーン上や小さな空隙の上面での堆積挙動は、逆になっている。スクリーン上のSiCの量は、Ar全圧が下がるに従ってますます重要になる。小さな空隙の中については、高圧では多結晶SiCの厚さがより重要となり、その結果、空隙は加速度的に埋まってしまふ。これが温度分布を変えて、その後成長する結晶の形を変えることになるだろう。それゆえ、ここで述べた初期形状から最終的な結晶の形状を予測することは不可能となる。スクリーンを付けない配置形状の場合は、初期成長形状は圧力に依存せず、中心部は平らで周辺部は凸状である。Ar圧を変えたときの結晶形状の変化をみると、温度分布を注意深く制御するだけでなく、活性種の拡散についても注意しておく必要があることが分かる。

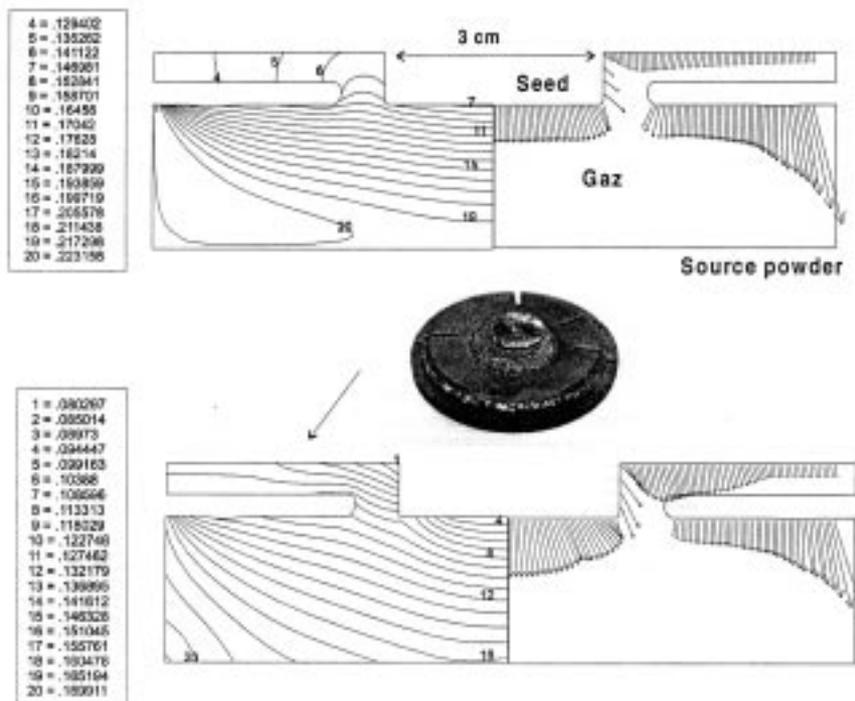


図10 二種類のAr 圧（上図は3Torr、下図は10Torr）におけるスクリーン付き育成室内のシミュレーション結果。左側は $Si_1(g)$ の等濃度曲線。右側は、種基板と周辺のスクリーン上への炭素の流れ分布。比較のために結晶の外観形状を示す。

Fig. 10 Simulation results for the geometry with a screen for two different Ar pressures: 3Torr(top), 10Torr(bottom); left side:  $Si_1(g)$  iso-concentration lines; right side: Carbon flux distribution on the seed and in the vicinity of the screen compared to the macroscopic shape of the crystal.

## 検討

現在開発済みのシミュレーションツールでは、まだ最適な反応室の正確な設計ができるとは言えない。このツールが有効なのは、小さな技術上の変化が結晶の品質におよぼす影響を定量化できることである。最適な実験上の窓を開いて、実験の方針を導き出すことができる。実験上の変動要因の一式が求められた後、さらにこのモデルを使って、より大きな結晶育成用の反応室設計のための最適な熱境界条件を見つけることができる。

他の興味ある分野は、結晶中の熱応力の計算である。これは図4に示す熱分布に依存している。転位の発生は、成長ルツボ内の不均一温度分布によって引き起こされる熱弾性歪みに強く依存していることは知られている<sup>23)</sup>。成長している結晶中の熱歪みの影響を解析するには、成長プロセスの各段階で結晶の変化・成長の条件を測定する必要がある。われわれは、既に述べた熱弾性歪の力学解析に用いた熱と物質輸送の結合二次元モデルを適用した。まず始めに、グラファイト蓋と結晶の間で膨張係数が違うことが熱応力の重要な原因であることがはっきりと分かった。結晶中の温度勾配による影響と他の応力の原因を区別する研究は、現在進めている

## 4 . 結論

改良レーリー法によるSiC結晶成長について、熱と物質輸送の計算を組み合わせることで詳細なモデルを作り上げた。このツールを使ってプロセスのパラメータを一つ変えたときの結晶形状の変化を容易に理解できるし、反応室の最適設計の指針も得られる。プロセスモデルによる結果と材料科学による結果を直接的に関係付けることは、一般化も含めてまだ出来ていない。モデル化のツールは、プロセス上の問題と材料科学上の問題を区別するのに役立つ。結晶成長の初期段階には、膨大な材料科学上の問題が関係しており、これを制御するには精力的な実験研究が必要である。

## 参考文献

[1] Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov, J. Cryst. Growth, 43 (1978) 208.  
[2] D. Hofmann, M. Heinze, A. Winnacker, F. Durst, L. Kadinski, P. Kaufmann, Y. Makarov, M. Schäfer, J. Crystal Growth, 146 (1995) 214.  
[3] M. Pons, E. Blanquet, J.M. Dedulle, I. Garcon, R. Madar, C. Bernard, J. Electrochem. Soc., 143 (1996)

3727.  
[4] R.C. Glass, D. Henshall, V.F. Tsvetkov, C.H. Carter, MRS Bull., 3 (1997) 30.  
[5] S. Yu Karpov, Yu N. Makarov, M.S. Ram, Phys. Stat. Sol. (b), 202 (1997) 201.  
[6] P. Raback, R. Nieminen, R. Yakimova, M. Tuominen, E. Janzen, Mat. Sci. Forum, 264-268 (1998) 65.  
[7] P. Raback, R. Yakimova, M. Syvajarvi, R. Nieminen, E. Janzen, Mat. Sci. Engng., B61/62 (1999) 89.  
[8] R. Eckstein, D. Hofmann, Y. Makarov, St.G. Muller, G. Pensl, Mat. Res. Symp. Proc, 423 (1996) 215.  
[9] Yu E. Egorov, A.O. Galyukov, S.G. Gurevich, Yu N. Makarov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, M.S. Ramm, A.D. Roenkov, A.S. Segal, Yu A. Vodakov, A.N. Vorob'ev, A.1. Zhmakin, Mat. Sci. Forum, 264-268 (1998) 61 .  
[10] D. Hofmann, R. Eckstein, M. Kolbl, Yu N. Makarov, St.G. Muller, E. Schmitt, A. Winnacker, R. Rupp, R. Stein, J. Volkl, J. Crystal Growth, 174 (1997) 669.  
[11] SiC-Sim, Cape Simulations, Inc., Newton, Ma 02181 , USA, 1997.  
[12] M. Pons, M. Anikin, J.M. Dedulle, R. Madar, K. Chourou, E. Blanquet, C. Bernard, Surf. Coat. Technol., 94-95 (1997) 279.  
[13] A.S. Segal, A.N. Vorob'ev, S.Yu; Karpov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, M.S. Ramm, A.D. Roenkov, YU.A. Vodakov, Yu.N. Makarov, J. Cryst.Growth, 208 (2000) 431.  
[14] Yu A. Vodakov, A.D. Roenkov, M.G. Ramm, E.N. Mokhov, Yu. N. Makarov, Phy. Stat. Sol. (b) 202 (1997) 177.  
[15] A. Pisch, E. Blanquet, M. Pons, C. Bernard, M. Anikin, J.M. Dedulle, R. Madar, J. Phys. IV Fr., 9 (1999) 213.  
[16] M. Selder, L. Kadinski, F. Durst, T. Straubinger, D. Hofmann, O. Wellmann, "Global numerical simulation of heat and mass transfer during SiC bulk crystal PVT growth", Mat.Sci. Forum, (2000) in print.  
[17] M. Selder, L. Kadinski, F. Durst, T. Straubinger, D. Hofmann, Mat.Sci.Engng., B61/62 (1999) 93.  
[18] D.D. Avrov, A.S. Bakin, S.1. Dorozhkin, V.P. Rastegaev, Yu.M. Tairov, J. Cryst. Growth,

- 198/199 (1999) 1011.
- [19] S. Nishizawa, Y. Kitou, W. Bahng, N. Oyanagi, M. Khan, K. Arai, "Shape of SiC Single crystal grown by sublimation", *Mat.Sci.Forum* (2000), in print.
- [20] N. Oyanagi, S. Nishizawa, T. Kato, H. Yamaguchi, K. Arai, "SiC single crystal growth rate measurement by in situ observation using transmission X-Ray technique", *Mat.Sci.Forum* (2000), in print.
- [21] D. Hofmann, E. Schmitt, M. Bickermann, M. Kolbl, P.J. Welmann, A. Winnaker, *Mater. Sci.Engng.*, B61/62, (1999) 48.
- [22] A.S. Bakin, S.I. Dorozhkin, A.O. Lebedev, B.A. Kirillov, A.A. Ivanov, Yu.M. Tairov, *J. Cryst. Growth*, 198/199 (1999) 1015.
- [23] I.A. Zhmakin, A.V. Kulik, S.Yu. Karpov, S.E. Demina, M.S. Ramm, Yu.N. Makarov, "Evolution of thermoelastic strain and dislocation density during sublimation growth of silicon carbide", (2000), in print.
- [24] St.G. Muller, R. Eckstein, J. Fricke, D. Hofmann, R. Hofmann, R. Horn, H. Mehling, O. Nilsson, *Mat. Sci. Forum*, 264-268 (1998) 623.
- [25] V. Tsvetkov, R. Glass, D. Henshall, D. Asbury, C.H. Carter Jr, *Mat. Sci. Forum*, 264/268 (1998) 3.
- [26] K. Chourou, M. Anikin, J.M. Bluet, J.M. Dedulle, R. Madar, M. Pons, E. Blanquet, C. Bernard, P. Grosse, C. Faure, G. Basset, Y. Grange, *Mat. Sci. Engng.*, B61/62 (1999) 82.
- [27] O. Nilsson, H. Mehling, R. Horn, J. Fricke, R. Hofmann, St.G. Muller, R. Eckstein,, D. Hofmann,, *High press. High Temp.*, 29 (1997) 73.
- [28] A. Pisch, A.M. Feraria, C. Chatillon, E. Blanquet, M. Pons, C. Bernard, M. Anikin, R. Madar, << Evaporation behaviour of SiC powder for single crystal growth - an experimental study on thermodynamics and kinetics" ICSCRM'99, International conference on silicon carbide and related materials 1999, Research Triangle Park, North Carolina, USA, 10-15 octobre 1999.
- [29] M. Pons, M. Anikin, K. Chourou, J.M. Dedulle, R. Madar, E. Blanquet, A. Pisch, C. Bernard, P. Grosse, C. Faure, G. basset, Y. Grange, *Mat. Sci. Engn.*, B61/62, (1999) 18.
- [30] M. Anikin, O. Chaix, E. pernot, B. Pelissier, M. Pons, A. Pisch, C. Bernard, P. Grosse, C. Faure, Y. Grange, G. Basset, C. Moulin, R. Madar, "Progress in SiC bulk growth" ICSCRM'99, International conference on silicon carbide and related materials 1999, Research Triangle Park, North Carolina, USA, 10-15 octobre 1999.

## 2-4 SiC結晶成長法の新規開発: HTCVD技術

A.Ellison<sup>1</sup>, C.Hemmingsson<sup>1</sup>, B.Magnusson<sup>2</sup>, A.Henry<sup>2</sup>,  
N.T.Son<sup>2</sup>, Q.Wahab<sup>2</sup> and E.Janzén<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Okmetic AB, <sup>2</sup> Linköping University

翻訳：伊藤盛康 (財)新機能素子研究開発協会

---

### Development of a Novel SiC Crystal Growth Method: The HTCVD Technique

---

The development of a novel SiC crystal growth technique, generically described as High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD) is presented. Carried out at temperatures above 2100 °C, the technique uses, as in CVD, gas precursors

(silane and a hydrocarbon) as source material. The growth process can, however be described as " Gas Fed Sublimation " and is shown to proceed by the gas phase nucleation of  $Si_x-C_y$  clusters, followed by their sublimation into active species that are condensed on a seed crystal. 4H and 6H-SiC crystals with diameters up to 40 mm and typical length of about 1/2cm have been obtained with growth rates of 0.5 to 0.7 mm/h. The structural and electrical properties of wafer demonstrators are discussed with the aim of developing device quality semi-insulating SiC substrates. Mechanisms leading to micropipe formation have been investigated and specific process steps such as in-situ etching have enabled growth of crystals with micropipe densities down to  $35\text{ cm}^{-2}$ . Owing to the purity of the source material used in HTCVD, 4H wafers prepared from *undoped* crystals exhibit semi-insulating behaviour with a bulk resistivity higher than  $5 \times 10^9\text{ }\Omega\text{ cm}$  at room temperature.

## 概要

SiC(炭化ケイ素)結晶成長技術、称して「高温化学気相成長技術(HTCVD)」を新規開発した。2100 以上の高温下で実行されるこの技術では、CVDと同様に、原料物質としてガス前駆物質(シランと炭化水素)を使用する。しかしながら、成長プロセスは「ガス供給昇華」とも呼べるもので、まず $Si_x-C_y$ クラスターの気相核形成が行われ、これらが昇華して活性ガス種となり種結晶上に堆積する。最大直径40mm、長さ約0.5cmの4Hおよび6H-SiC結晶が、0.5~0.7mm/hの成長速度で得られた。デバイス作製が可能な品質の半絶縁SiC基板の開発を目的として、実験用ウェーハの構造的、電気的特性について論じる。マイクロパイプ形成のメカニズムを調べ、その場合エッチング等の特殊なプロセスステップにより、 $35\text{ cm}^{-2}$ までマイクロパイプの密度を下げた結晶成長が可能となった。HTCVDでは純度の高い原料物質を使用するため、ドーピングされていない結晶から作製された4Hウェーハは、室温でのバルク抵抗が $5 \times 10^9\text{ }\Omega\text{ cm}$ より高い半絶縁性を示した。

## 1. 序論

種結晶を用いた気相成長技術、称して高温CVD(HTCVD)の開発について報告する<sup>1), 2)</sup>。2100~2300の温度範囲で行われ、ガス前駆物質(シランとエチレンをヘリウムキャリアガスで希釈したもの)を用いる点で、HTCVD技術は本質的にはCVD技術の一つであるが、本技術で使う温度環境と実現可能な成長速度は、SiCウェーハの商業生産に用いられる従来の物理的気相輸送(PVT)技術に非常に近い。以下に、この結晶成長プロセスおよび関連する材料特性について述べる。

## 2. HTCVD 結晶成長プロセス

成長システムは図1に示すような倒立垂直オープン反応炉型になっている。プロセスガスは軸対称の加熱ゾーンを通して上方に送られ種結晶ホルダへと供給される<sup>1)</sup>。結晶成長に応用できる成長速度を実現するために、前駆物質ガスの供給速度をエピタキシープロセスより十分に早めることにより、均質な気相核形成が

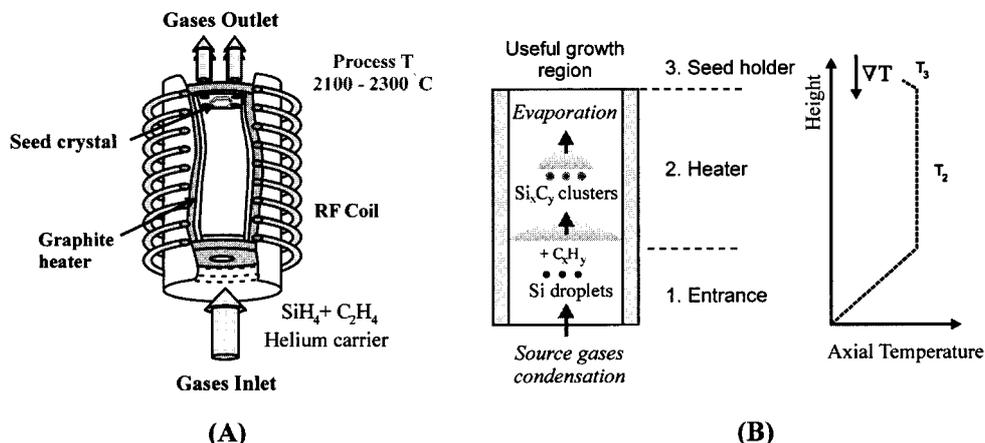


図1 (A)反応炉の形状と(B)成長種の供給メカニズムおよびこれに関するHTCVDつまり「ガス供給昇華」プロセスにおける軸温度分布  
Fig. 1 (A) Reactor geometry and (B) growth species supply mechanism and the associated axial temperature distribution in the HTCVD or "Gas Fed Sublimation" process

実現する駆動力を高めている<sup>3), 4)</sup>。実験的に、プロセスの第1段階は、シラン前駆物質が高温ゾーン入り口でSi<sub>x</sub>クラスタに凝縮することと特徴づけられる(図1-b)。不活性ヘリウムガスキャリア環境では、このSi<sub>x</sub>クラスタはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>前駆物質またはその副産物とさらに化学反応を起こし、より安定なSi<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>クラスタ混合物となる<sup>3)</sup>。さらにクラスタが成長チャンバ内を上昇して第2段階

となるが、加熱ゾーンはクラスタが昇華し易いような高い軸温度分布に設定してある(図1-b)。その結果、Siおよび炭素を含んでいるガス種の一部または全部がキャリアガス中に放出されることで、より低い温度に保持されている種結晶ホルダでの結晶化の駆動力が得られる。

したがって、実際のHTCVDプロセスはちょうど「ガス供給昇華(GFS)」プロセスとして解釈できる。原料物質が高純度の気体から直接合成され、その後酸化して活性ガス種となりキャリアガスによってSiC種結晶へと運ばれる。Si<sub>x</sub>クラスタ核形成だけを考慮した簡略モデルを使い、一般的な成長条件下で見られる化学現象をある程度知ることができた<sup>4)</sup>。化学的に不活性な加熱ゾーンの場合、種結晶ホルダ付近に存在するガス種は主にSiとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>であり、これは、有機ケイ素化合物の形成が無視できるかぎり、SiC CVDの場合と同様である<sup>5)</sup>。導入される混合ガスがグラファイト加熱ゾーンと相互作用可能な場合、成長するガス種は主にSi、SiC<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>Cで、この場合、PVT成長と同様にSiが炭素運搬役となっている<sup>6), 7)</sup>。

図2に示すように、低い温度範囲では、Si<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>クラスタの気化が成長速度の部分的な制約条件となっており、活性化エネルギーは95kcal/mol程度である<sup>2)</sup>。

温度分布を最適化し、周辺のグラファイトとの相互作用をできるだけ小さくすることで<sup>3)</sup>、この活性化エネルギーを60kcal/molまで下げることができる(図2のダイヤモンド記号)。高温領域(T > 2220)では、成長速度の温度依存性はゆるやかになるが、これは、種結晶ホルダに加わる温度勾配によって成長速度が影響を受ける質量輸送が制約条件となるためとみられる。

### 6Hおよび4H-SiCの成長

Lely法種基板としてSi結晶面を使い、最高7mm厚さの6H-SiCの結晶を平均速度0.45mm/hで成長させた<sup>2)</sup>。PVT成長と同様に、HTCVD法で4H結晶多形を安定成長させるためには、C面の種基板が必要で、それも4H結晶多形基板が好ましい。大面積の4H種基板を使った

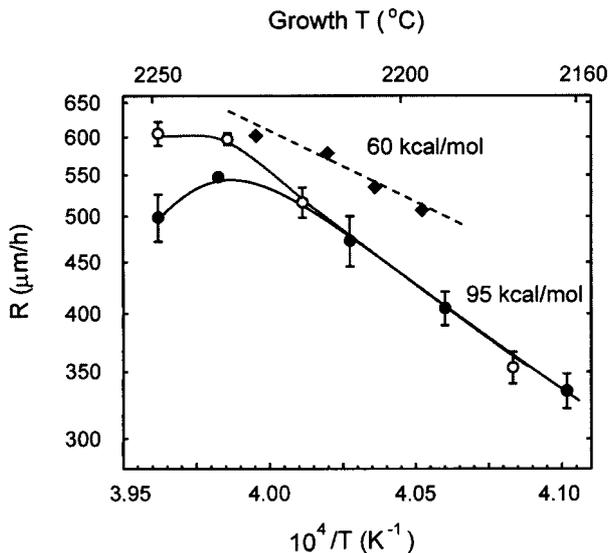


図2 温度勾配 Tを変えた2種類の種結晶ホルダ配置を用いたC/Si比0.3の軸外し4H C面上の成長速度の温度依存性。白丸( )は黒丸( )より勾配が大きい。成長速度は、軸方向、軸外し方向のどちらの種結晶についても同様であり、低温領域での活性化エネルギーは表面成長プロセスではなく、クラスタの昇華に関係があることを示している。ダイヤモンド記号( )は、シラン供給速度を上げたC/Si比0.4に対応する。

Fig. 2 Temperature dependence of the growth rate on off-axis 4H C-face with a C/Si of 0.3 using two seed holder configurations differing by their temperature gradient T. Open circles ( ) correspond to an increased gradient as compared to filled circles ( ). The growth rates were similar for both on- and off-oriented seeds, indicating that the activation energy in the lower temperature range is not related to surface kinetics processes, but to the cluster sublimation. The diamond symbols ( ) correspond to a C/Si of 0.4 at a higher silane feed rate.

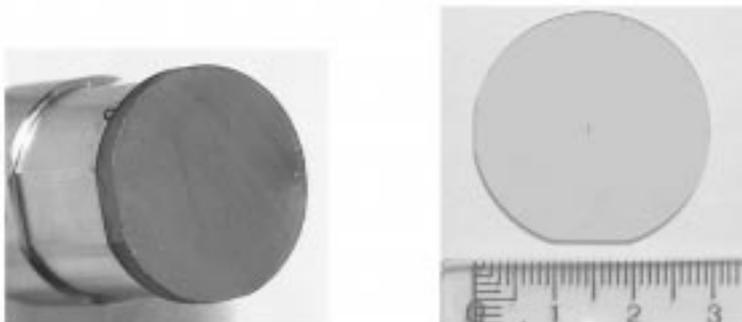


図3 HTCVD技術で成長させた、標準的な長さ0.5cmのSiC結晶。これから3枚~5枚のSiC基板が作製される(右:ドーピング量が少ない直径30mmの4H-SiCウエーハ)。

Fig. 3 SiC crystal grown by the HTCVD method with typical length of 1/2 cm from which 3 to 5 wafers are prepared (right: low doped, 30 mm diameter 4H-SiC wafer).

成長炉のデザインを最適化すると、現在のところ、0.5～0.8mm/hの成長速度が実現している。これまでのところ、長さ約0.5cm、最大直径40mmの結晶が得られており、そこから3～5枚の使用可能なウェーハをスライスできる(図3)。

このプロセスでは早い成長速度と高い温度を使っていることにより、結晶多形の安定性に影響を与える因子は、種基板を用いた昇華成長について報告された因子といくらか似通っている。HTCVDにおいて4H結晶をうまく成長させるには、成長の初期段階でたとえば前駆物質の供給速度および気相の化学量論比率に注意する必要がある。特に、使用する供給ガスのC/Si比が低すぎると、最初に1mm成長する間に、4Hから6Hまたは15Rの結晶多形への好ましくない相変化が発生する。これは、化学量論比率からの逸脱およびSiC結晶多形中のSi含有率が六方晶系の増大につれて減少するという観察内容と関係があると思われる<sup>7)</sup>。

### 3. 実験用4Hウェーハの材料特性

#### 3.1 構造的特徴

ドーピングしていない結晶から作製されるウェーハ中のhollow-core欠陥の種類と分布を調べることで、欠陥が発生するいくつかのメカニズムがわかってきた。これらのメカニズムは、たとえば二次的気化、プロセスのクリーンレベルと安定性(グラファイトまたはSiの取り込み、およびC/Si比の安定性)および成長速度(表面形態)と関連するものである。HTCVD成長ウェーハにおいて見られる径の小さいマイクロパイプ(1μm)を、c軸にほぼ平行なものと斜めのもののいずれかに分類したが<sup>9)</sup>、後者のタイプはしばしば密集して、最悪の場合、局所密度が10mm<sup>2</sup>を超える場合もある。これらのメカニズムはPVT成長に関して報告されたものとよく似通っているものの<sup>7), 10)</sup>、HTCVD技術ではCVDの場合と同様に、欠陥形成の可能性を減少させるよう最適化された手順の導入が可能となる。種結晶の表面品

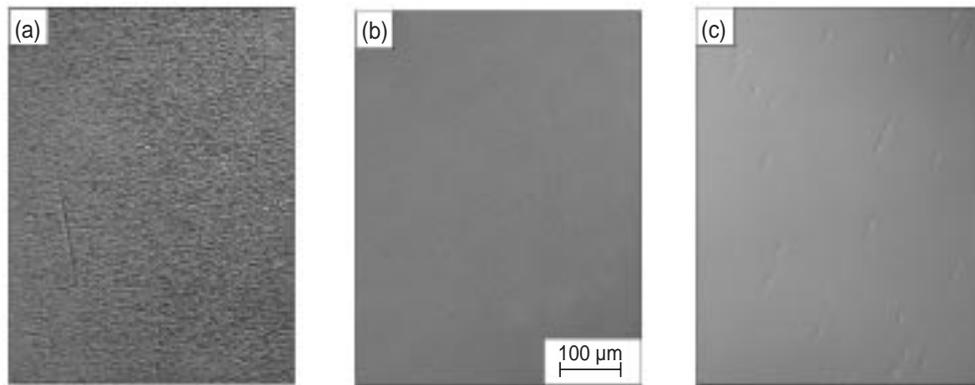


図4 軸外し4H-SiCの初期成長段階での表面形態(写真撮影:ノマルスキー)。 (a)成長前の"その場"H<sub>2</sub>エッチングなし、(b)エッチングあり、(c)3mm成長で止めたもの。成長のままの表面(c)に見られる転位によるピットは(b)と異なり、成長後に転位を見やすくする処理をしている。

Fig. 4 Surface morphology of off-axis 4H-SiC (Nomarski photographs): at the initial growth stage (a) without and (b) with in-situ pre-growth H<sub>2</sub> etching; (c) after a 3 mm growth interruption. The as-grown surface (c) reveals pits due to dislocations, which where, unlike in (b), decorated by the final growth stage.

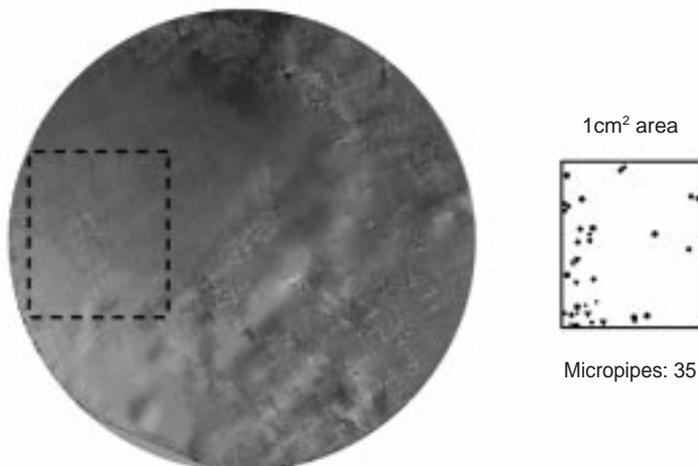


図5 直径30mm、成長速度0.6mm/hの4Hウェーハの直交偏光写真。面積1cm<sup>2</sup>の範囲で、マイクロパイプの密度が35cm<sup>-2</sup>(詳細は右側)。

Fig. 5 Crossed-polarisers image of a 30 mm diameter 4H wafer grown at 0.6 mm/h with areas of 1 cm<sup>2</sup> having micropipe density of 35 cm<sup>-2</sup> (detail right).

質と初期成長速度の両方に影響を与えるこうした手順の例には、"その場"水素エッチングがある。図4-aおよび4-bは、軸外し方位の種基板上で、最初の十数ミクロン成長の間に発生する巨視的なステップバンチング (step-bunching) が、初期成長段階中に水素を不活性キャリアガスに混合すると、光学顕微鏡で検出不可能な程度まで減らせることを示している。また、この処理によって、成長プロセス中のステップバンチングの発生を防止できることもわかった。ただし、種成長技術または種結晶中の構造上の欠陥による局部的な揺らぎによってステップフロー (step-flow) が影響を受けないことが条件となる。図4-cは、数mmの成長で止めた、マクロステップのない表面(軸外し方位の種基板)を示す。安定した表面形態を保持することは、特に、成長面で異物を取り込んでしまう可能性を減らす上で重要である。異物の取り込みは、斜めマイクロパイプを発生させてしまう。さらに、たとえば温度分布等の改善を加えることで、面積1cm<sup>2</sup>以上の範囲で、マイクロパイプの密度を35cm<sup>-2</sup>まで下げた結晶成長が可能となった(図5)。欠陥密度の低い領域では、X線 (0004) ロッキングカーブが20°FWHMまでと、良好な結晶特性が得られ、本質的に種基板の品質を維持している。

### 3.2 ドーピングされていない結晶の純度と電気特性

デバイスとして使える材料特性を持つ半絶縁基板を利用できることは、MESFETなどの高周波パワーデバイスのRF-損失を低くするための必要条件となる。ただし、浅い準位または深い準位の濃度が高すぎると、キャリアトラップ効果によってd.c.ドレイン電流のドリフトが引き起こされる可能性がある<sup>11)</sup>。これにより、結晶成長の観点から見れば、汚れのない成長環境と純度の高い原料物質の使用が推奨される。PVT成長で用いられる最も純度の高い原料は、CVDにより成長した

Element	B	Al	Ti	V
Min (cm <sup>-3</sup> )	1×10 <sup>15</sup>	< 5·10 <sup>14</sup>	< 10 <sup>14</sup>	< 10 <sup>13</sup>
Max (cm <sup>-3</sup> )	1×10 <sup>16</sup>	< 5 10 <sup>14</sup>	2×10 <sup>15</sup>	3×10 <sup>14</sup>

表 1 代表的な条件で成長させた4H-SiCにおいてSIMSで測定された主なアクセプタおよび深い準位の不純物の濃度範囲(cm<sup>-3</sup>)。SIMS誤差レベル以下の濃度には、数値の前に(<)を付けた。

Table 1 Concentration (cm<sup>-3</sup>) ranges of the main acceptors and deep level impurities determined by SIMS measurements in 4H-SiC grown under representative conditions. The concentrations below the SIMS background level are preceded by (<).

SiC粉末の選択であるから<sup>12)</sup>、HTCVD法は技術面での利点(高純度の気相前駆物質から“その場”で合成)、および望ましくない不純物の侵入を減らすことができるプロセスの柔軟性(C/Si比により制御されるサイト競合効果等)の両方を満足している。一般的な成長条件下では、4H-SiCにおける残留ドーピングは10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>台の原子濃度を持つボロンが大半を占める(表1)。実はC面種基板の窒素濃度はSIMS検出限度より低く、フォトルミネセンスによる測定で、10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>台前半と測定されている。

高温での抵抗測定によると、ドーピングされていない4Hウェーハの室温へ外挿した抵抗値は、比較的広い成長速度範囲(0.3~0.6mm/h)で再現性よく5×10<sup>9</sup> cmを上回る。抵抗の温度依存性からわかるように(図6)、成長条件とシステムデザイン(グラファイトのグレードなど)が補償メカニズムに影響を与える可能性がある。低温領域では、付加準位とか不純物が有ると0.5eV程度の活性化エネルギーを持った電気抵抗が早い段階で減少する(図6の白丸)。深い準位のボロンの取り込み量を高めることは(D-センター、E~0.55eV<sup>13)</sup>)、この現象の論拠となるかもしれない。500Kを超えると4H-SiCウェーハの抵抗は、すでに報告したように減少し続ける<sup>9)</sup>(図6の白丸と黒丸)。このときの活性化エネルギーは、1.0-1.1eVである。抵抗値と高温での活性化エネルギー

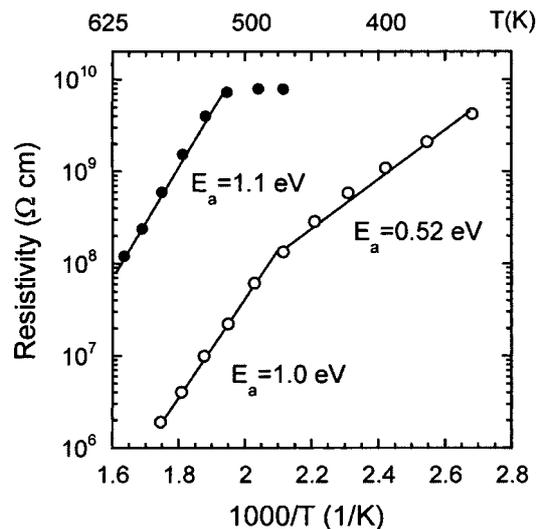


図 6 異なる環境下で成長され、バナジウムの濃度が2×10<sup>14</sup>cm<sup>-3</sup>以下の4Hウェーハ2枚について測定した抵抗。接触抵抗はCox-Strack法で計算し、バルク抵抗は100~700Vの範囲で測定されたI-V特性勾配から求めた。(接点はNi)

Fig. 6 Resistivity measured on two 4H wafers grown under different environments, and with vanadium concentration below 2×10<sup>14</sup>cm<sup>-3</sup>. The contact resistance is estimated by the Cox-Strack method and the bulk resistivity determined from the slope of the I-V characteristics measured in the 100-700 V range (Ni contacts).

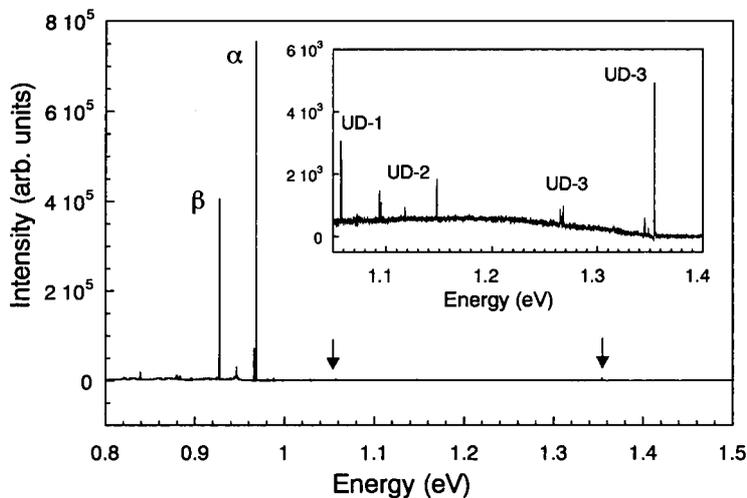


図7 ドーピングされていない4H SiCウェーハの近赤外線フーリエ変換PLスペクルで、事前に3種類(UD-1、2、3)に分類されたバナジウム関係のルミネセンス(、)および不明なルミネセンスラインを示す。

Fig. 7 Near-infrared Fourier-transform PL spectra of an undoped 4H SiC wafer showing vanadium related luminescence ( , ) and the presence of unknown luminescence lines, preliminary grouped into three sets (UD-1, 2 and 3).

はどちらの場合も、バナジウムをドーピングした4H-SiC ( $E=1.18\text{eV}^{10}$ )について、また「バナジウムを使用しない」SiCについて最近報告<sup>14)</sup>されたものと同様である。ドーピング量の少ないSiCにおける補償メカニズムは特定されていない。IR吸収およびSIMS測定では、バナジウムの濃度はドーピングが行われていないHTCVDウェーファにおいて、検出不能あるいはきわめて低い(表1)。ただし、IRフォトルミネセンスでは、バナジウムはこの材料の中で最も多い放射ディープセンターであることがわかる(図7)。さらに、図7 (UD-1、2、3)で見られる特定できないレベルの寄与は現時点では定義できない。ドーピング量の少ない材料においては、不純物または真性タイプの欠陥濃度が低くても補償メカニズムに多大な影響を与える可能性があるためである。

#### 謝辞

著者は、P.O.ナーフグレン、W.マグヌソン、T.ヤキモフ、N.ヘネリウス各氏の貴重な援助に感謝いたします。また、本研究は、SSF-SiCEPプログラム、NUTEKおよび欧州連合(ブライト・ユーラム契約No. BRPR-CT98-0815)による支援を受けています。

#### 参考文献

[1] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A.S. Bakin, I.G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Tuominen, A. Vehanen and E. Janzén, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 69(10) pp. 1456-1458 (1996).  
 [2] A. Ellison, J. Zhang, J. Peterson, A. Henry, Q. Wahab, J. P. Bergman, Y. N. Makarov, A. Vorob'ev, A. Vehanen and E. Janzén, *Mat. Sci. Eng. Vol. B61-62*, pp. 113-120 (1999).

[3] PhD thesis, Diss. No. 510, A. Ellison, Linköping University, Linköping, Sweden (1999).  
 [4] A.N. Vorob'ev, S.Yu. Karpov, A.I. Zhmakin, A.A. Lovtsus, Yu.N. Makarov and A. Krishnan, *J. of Cryst. Growth* 211, pp. 343-346 (2000).  
 [5] M. D. Allendorf and R.J. Klee, *J. Electrochemical Soc.* 138, No. 3, pp. 841-852 (1991).  
 [6] Yu. M. Tairov and V.F. Tsvetkov, *J. of Cryst. Growth* 52, pp. 146-150 (1981).  
 [7] R. C. Glass, D. Henshall, V. F. Tsvetkov and C. H. Carter, Jr., *phys. stat. sol. (b)* 202, pp. 149-162 (1997)  
 [8] A. Fissel, *J. of Cryst. Growth* 212, pp. 438-450 (2000).  
 [9] A. Ellison, J. Zhang, W. Magnusson, A. Henry, Q. Wahab, J. P. Bergman, C. Hemmingsson, N. T. Son and E. Janzén, *Proc. of the ICSCRM'99*, North Carolina, USA, October 1999 (in press).  
 [10] G. Augustine, D. McD. Hobgood, V. Balakrishna, G. Dunne and R. H. Hopkins, *phys. stat. sol. (b)* 202, pp. 137-148 (1997).  
 [11] O. Noblanc, C. Arnodo, C. Dua, E. Chartier and C. Brylinski, *Mat. Sc. Eng B61-62*, pp. 339-344 (1999).  
 [12] V. Balakrishna, G. Augustine and R. H. Hopkins, *Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 572*, pp.245-252 (1999).  
 [13] S. G. Sridhara, L.L. Clemen, R. P. Devaty and W. J. Choyke, D. J. Larkin, H. S. Kong, T. Troffer and G. Pensl, *J. Appl. Phys.* 83(12), pp. 7909-7919 (1998).  
 [14] W. C. Mitchell, A. Saxler, R. Perrin, J. Goldstein, S.R. Smith, A.O. Evwaraye, J.S. Solomon, M. Brady, V. Tsvetkov and C.H. Carter, Jr., *Proc. of the ICSCRM'99*, North Carolina, USA, October 1999 (in press).

# 2-5 縦型輻射加熱式反応炉による厚膜 4H-SiCエピタキシャル膜のモフォロジー

土田秀一, 鎌田功穂, 直本 保, 泉 邦和 (財)電力中央研究所

## Morphology of Thick 4H-SiC Epitaxial Layers Grown in a Vertical Radiant-Heating Reactor

H. TSUCHIDA, I. KAMATA, T. JIKIMOTO, AND K. IZUMI

Central Research Institute of Electric Power Industry

Thick and low-doped 4H-SiC epilayers are grown in a vertical radiant-heating reactor. Growth rates up to 18  $\mu$  m/h have been achieved in the reactor. The influence of pre-growth hydrogen etching on growth pit density of epilayers has been examined. Hydrogen etching under a reduced pressure as low as 30 Torr is effective to reduce morphological defects. We have also examined growth parameter dependence for morphology of epilayers. Source gas ratio (C/Si ratio) is crucial to control morphology of epilayers, and C/Si ratios around 0.8 achieve a smooth surface without macro-step bunching.

### 1. はじめに

電力分野においては、周波数変換装置の高効率化、小型化や高速電力制御のための静止型半導体開閉装置(限流器、遮断器)の開発を背景として、高性能SiCパワー半導体素子に対する期待が高まっている。我々は、電力系統へのSiCパワー半導体素子の適用を可能とするための要素技術開発として、成膜速度の向上、高品位・厚膜化を目指したSiCホモエピタキシャル単結晶成長技術の開発を進めている。ここでは、高速・厚膜4H-SiCエピタキシャル成長におけるモフォロジー制御手法について述べる。

### 2. 縦型輻射加熱式反応炉

エピタキシャル成長には、縦型輻射加熱式反応炉を用いた<sup>1)</sup>。キャリアガスとしてH<sub>2</sub>、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>を用い、これらのガスを炉の下部より導入した。基板ならびにサセプタの加熱は、円筒形のグラフィット・ホットウォールを高周波誘導加熱することによって行った。サセプタは楔形をしており、加熱時にはホットウォールの内部に配置される。基板は、成長面が斜め下方に向くようにサセプタ上に設置した。サセプタには、最大で直径2-inchの基板が2枚まで設置

可能である。この配置においては、ホットウォールのみならず高周波誘導が加わるため、基板ならびにサセプタはホットウォールからの輻射によって加熱される。このため、サセプタの形状に大きな自由度が得られる。このような輻射加熱方式においては、ホットウォール内に配置されるサセプタの温度は、ホットウォールよりも少し低い温度となるため、成長実験中にサセプタはSiCによりin-situコーティングされることになる。さらに、基板の温度は基板背面のサセプタ表面より少し高い温度となるため、エピタキシャル成長中に、サセプタのSiCコート膜が基板の裏面に昇華・附着されなくなるという利点を有する。本反応炉を用いて、これまでに、成長圧力50 Torrの条件下で、18  $\mu$  m/hまでの高速成膜が達成されている。

### 3. モフォロジー

SiCのホモエピタキシャル成長においては、基板の研磨工程に起因するダメージ層や研磨傷を除去することを目的に、成長温度付近における高温水素エッチングが適用されることが多い。SiCの水素エッチングは、そのエッチング作用により、ガス状のハイドロカーボン種とSi元素を生成することから、基板表面においてSiの凝集(ドロップレット)を引き起こすことがある<sup>2)</sup>。

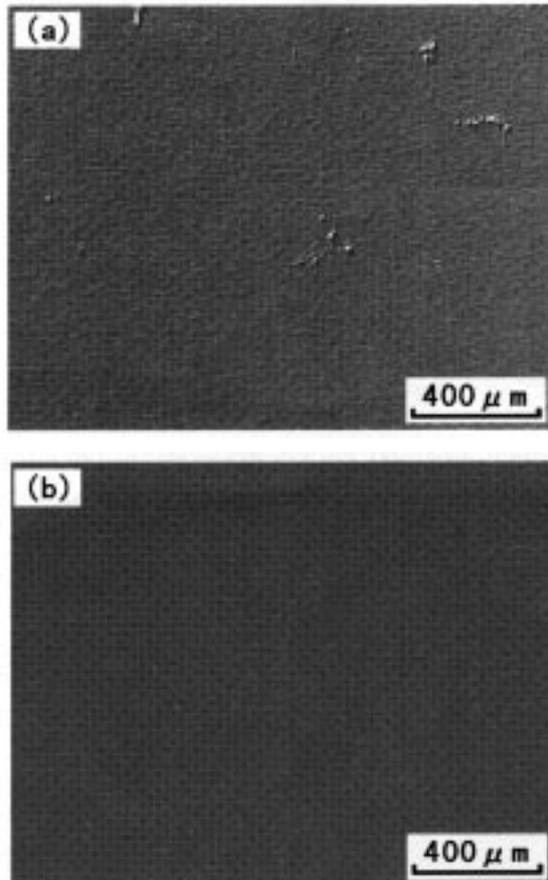


図1 (a) 50 Torr, 1415 °C, (b) 30 Torr, 1400 °C の水素エッチング後に、成長温度1550 °C, C/Si比0.77で形成した4H-SiCエピタキシャル膜のモフォロジー  
 Fig. 1 Morphology of 4H-SiC epitaxial layers. Pre-growth hydrogen etching was performed at (a) 50 Torr, 1415 °C and (b) 30 Torr, 1400 °C. The layers were grown under a C/Si ratio of 0.77 at 1550 °C.

水素雰囲気中にハイドロカーボン種を導入することによるエッチング速度の低減や、エッチング圧力の低下によるSiの蒸発速度の増大は、Siドロップレットの抑制に効果的であることが指摘されている<sup>3)</sup>。図1は2種の水素エッチング条件に対するエピタキシャル膜表面のノマルスキー顕微鏡像を示す。エピタキシャル成長条件は、両者ともに、50 Torr, 1550 °C (サブエタ上面温度), C/Si=0.77とした。成膜速度は約12 μm/hである。50 Torr, 1415 °Cの水素エッチングを適用した場合には、図1(a)のように成長膜表面に多くのピットが見られた。典型的なピット密度は $10^3$ - $10^4$ cm<sup>-2</sup>であったが、ピット密度は試料内で不均一であるとともに、成長毎のばらつきも大きかった。ピットの形状についても、成長毎のばらつきが確認された。水素エッチング圧力の増加(50-760 Torr)や水素エッチング温度の変化(1400-1550 °C)によっても、ほぼ同様な結果となった。一方、水素エッチング圧力を30 Torrとした場合 [図1

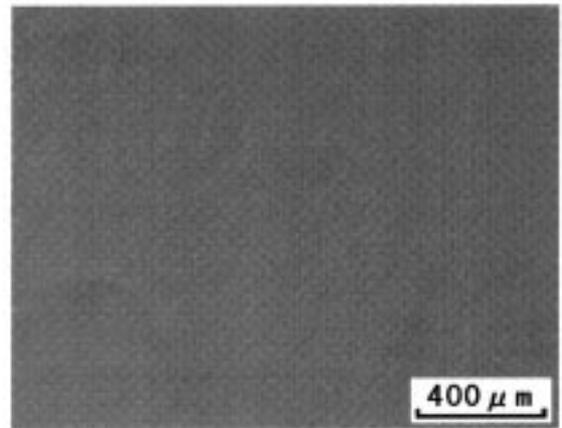


図2 成長速度18 μm/hで形成した膜厚90 μmの4H-SiCエピタキシャル膜のモフォロジー  
 Fig. 2 Morphology of a 90 μm-thick 4H-SiC epitaxial layer grown at 18 μm/h.

(b)] には、図1(a)に見られたような成長膜上のピット密度が再現性良く減少された。同様な水素エッチング条件を適用することによって、成膜速度18 μm/hで膜厚90 μmのエピタキシャル膜を成長した場合においても、図2のように良好なモフォロジーが得られた。以上のように、成長前処理の水素エッチング条件によっても、エピタキシャル膜のモフォロジーが大きく左右される。また、一部の試料を除いて、図1(b)、図2より確認されるように、as-grownのエピタキシャル膜表面において研磨傷の痕跡はほぼ完全に除去されている。

残存する主な表面欠陥としては、線状ピット (line defect) と波状ピット (wavy pit) が挙げられる<sup>4)</sup>。溶融KOHによる選択エッチングの結果より、多くの線状ピットは基板のマイクロパイプに起因することが確認された。典型的な波状ピットの密度は $10^1$ - $10^2$ cm<sup>-2</sup>であるが、試料面内や試料毎のばらつきが認められている。一部の波状ピットは線状ピットの下流端に位置するが、単独で存在する波状ピットも多く、その起源は明らかになっていない。

エピタキシャル膜のモフォロジーは、成膜時の原料ガスのC/Si比によっても強く影響された。SiCのエピタキシャル成長においては、サイト競合に起因して<sup>5)</sup> C/Si比によって膜中のキャリア濃度が大きく変化する。このため、モフォロジー制御のためのC/Si比の調節は、同時にエピタキシャル膜のキャリア濃度にも影響を与える。図3は、2種のC/Si比に対するエピタキシャル膜表面のAFM像を示す。C/Si=1.0の場合には、図3(a)に示すように、高さ10-20 nm程度のステップバンチングが顕著に観察された。これに対し、C/Si=0.77の場合には、図3(b)に示すように、高さが

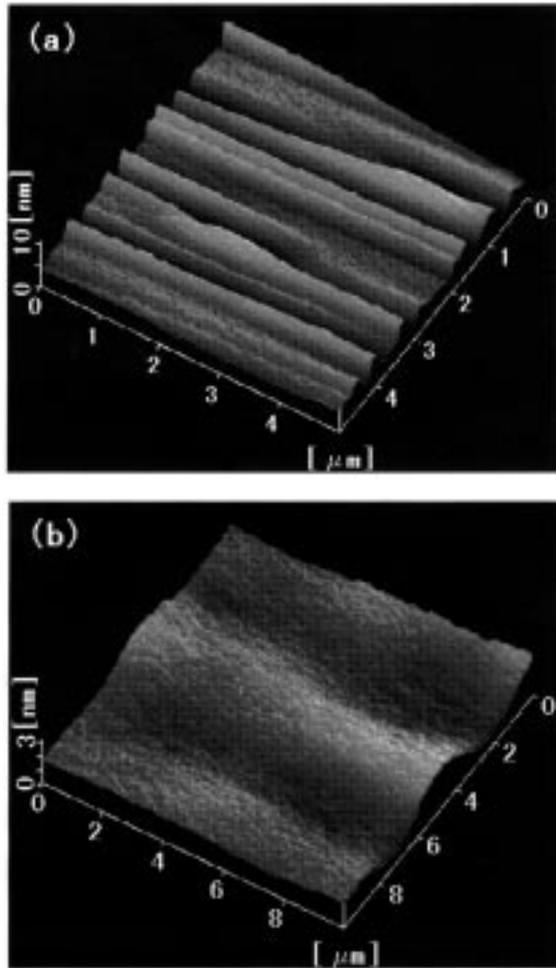


図3 (a) C/Si=1.0, (b) C/Si=0.77で形成した4H-SiCエピタキシャル膜表面のAFM像 (成長圧力 50Torr, 成長温度 1550 )  
 Fig. 3 AFM images of 4H-SiC epitaxial layers grown under C/Si ratios of (a) 1.0 and (b) 0.77. The layers were grown under 50 Torr at 1550 .

数nm 程度のうねりが残存しているものの、ステップバンチングの抑制されたスムーズな表面が得られた。このように、今回の成膜条件においては、ステップバンチングを抑制するためにC/Si比を比較的小さく設定する必要がある。図4は、成長温度 1550 , 成長圧力 50 Torrに対するエピタキシャル膜のノンドープにおける残留キャリア濃度 ( $N_d-N_a$ ) をC-V測定により求めた結果を示す。著しいステップバンチングが観測されたC/Si=1.0前後の条件においては成長膜はp-typeとなったが、C/Si比が0.85以下においてはn-typeとなった。C/Si=0.85の場合には、 $N_d-N_a$ 値が $10^{13}\text{cm}^{-3}$ 前半の非常に低い残留キャリア濃度の膜が得られたものの、表面には深さ10nm以上の溝 (ストライプ) が確認された。C/Si比をさらに低下するにつれて、 $N_d-N_a$ 値は急激に増加した。しかしながら、スムーズな表面が得られたC/Si=0.77の条件においても $N_d-N_a$ 値は $10^{13}\text{cm}^{-3}$ 後半とな

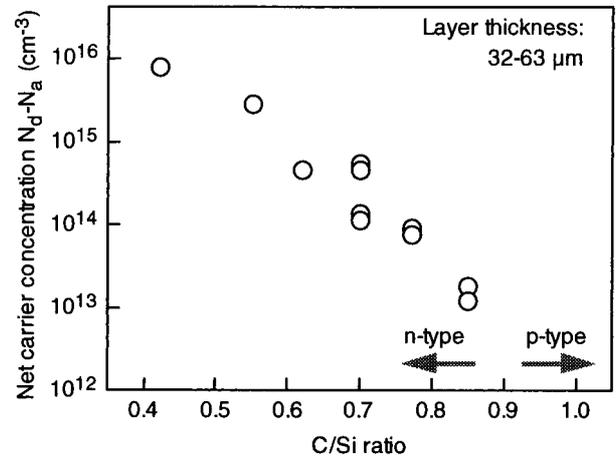


図4 残留キャリア濃度 ( $N_d-N_a$ ) のC/Si比に対する依存性 (成長圧力 50 Torr, 成長温度 1550 )  
 Fig. 4 The C/Si dependence of background doping level ( $N_d-N_a$ ). The layers were grown under 50 Torr at 1550 .

っている。このことは、良好なモフォロジーかつ低キャリア濃度のエピタキシャル膜が同時に得られる条件が存在することを示している。

#### 4. おわりに

縦型放射加熱式反応炉を用いた成膜速度 $10-18\ \mu\text{m/h}$ の高速4H-SiCエピタキシャル成長におけるモフォロジー制御手法を調べ、30 Torr程度の低い圧力での水素エッチングが成長膜のピット密度の低減に有効であること、成膜時のC/Si比の調節によって成長膜表面のステップバンチングが抑制可能なことを明らかにした。真性欠陥 ( $Z_1$ センター) 密度の低減や少数キャリアライフタイムの向上が今後の課題である。

#### 参考文献

- 1) H. Tsuchida, I. Kamata, T. Jikimoto, and K. Izumi: Mater. Sci. Forum 338-342, 145 (2000).
- 2) C. Hallin, F. Owman, P. Mårtensson, A. Ellison, A. Konstantinov, O. Kordina, and E. Janzén: J. Cryst. Growth 181, 241 (1997).
- 3) A.A. Burk Jr and L.B. Rowland: J. Cryst. Growth 167, 586 (1996).
- 4) J. Zhang, A. Ellison, and E. Janzén: Mater. Sci. Forum 338-342, 137 (2000).
- 5) D.J. Larkin: Phys. Stat. Sol. (b) 202, 305 (1997).