

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18934

研究課題名（和文）新しい欠陥エンジニアリング；双晶欠陥ゼロの3C-SiCへの挑戦

研究課題名（英文）New defect engineering; challenge for zero twin defect 3C-SiC

研究代表者

川西 咲子（Kawanishi, Sakiko）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80726985

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：高品質な3C-SiCの実現に向け、溶液成長法を利用した新しい界面制御法の開発を行った。新規手法は、(1)種結晶の6H-SiCに内在する結晶欠陥を活用してSi-C対6層からなる周期ステップ構造の造形、(2)その上に3C-SiCを核生成・制御の二段階のプロセスからなる。3C-SiCの核生成が6H-SiC(0001)面上のステップ構造に倣って生じることを明らかにし、核生成段階から結晶方位の制御された高品質な3C-SiCを育成可能な手法であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

省エネパワー半導体材料である3C-SiCは高いチャネル移動度を実現できるため、低損失の中耐圧MOSFETとしての応用が期待されるが、高品質化が有望視される溶液成長では、デバイスキラー欠陥が容易に形成される。本研究では、種結晶に用いる6H-SiC中の結晶欠陥を利用し、高品質な3C-SiCを育成する新たな界面制御法を提案した。結晶欠陥を積極的に活用して結晶の高品質化を達成する手法として、今後の大面積化や他の結晶材料への応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：To realize high-quality 3C-SiC, we developed a new interface control method using the solution growth. The new method consists of the following two processes; (1) fabrication of a periodic step structure consisting of 6 bi-layers of Si-C pair by utilizing the crystal defects inherent in 6H-SiC seed crystal, and (2) nucleation and growth of 3C-SiC on the step structure. We clarified that the obtained 3C-SiC on the seed 6H-SiC (0001) plane exhibits the same stacking structure, which enables to grow the high-quality 3C-SiC from the start of the growth.

研究分野：高温物理化学

キーワード：シリコンカーバイド 溶液成長 核生成 欠陥 半導体

### 1. 研究開始当初の背景

省エネパワー半導体材料の代表格であるシリコンカーバイド(SiC)の数多ある多形のうち、立方晶構造の 3C-SiC は高いチャネル移動度を有するため、低損失の中耐圧 MOSFET への応用が期待される。しかし、高品質化が有望視される溶液成長による結晶育成時には、双晶欠陥の一種である Double positioning boundary (図 1(a), DPB と呼ばれ、デバイス動作時のキラーク欠陥である)が容易に形成する。DPB を含まない 3C-SiC 結晶の育成が、デバイス応用に向けた大きな課題である。

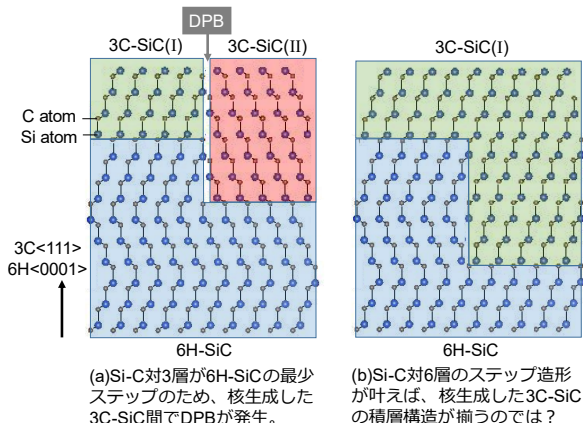


図 1 (a) DPB を含む 6H-SiC 上の 3C-SiC と(b)本研究で目指した DPB フリー構造。

### 2. 研究の目的

6H-SiC(Si-C 対 6 層毎の周期構造で、3C-SiC 成長の種結晶に使用可能)の表面を構成する Si-C 対 3 層分のステップには、積層順序が逆向きの二種が混在し、それぞれの構造を引き継いで成長した 3C-SiC 同士が衝突した箇所に DPB を形成する(図 1(a))。そこで本研究では、Si-C 対 6 層周期のステップを種結晶表層に構成させ、その上に 3C-SiC を溶液成長法により育成することで、DPB を含まない結晶を核生成段階から得る(図 1(b))ことを目指した。6 層周期のステップ構造の作製には、6H-SiC に内在する貫通らせん転位を積極的に活用することとし、3C-SiC の核生成過程に及ぼす諸因子を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 光学顕微鏡を用いた高温固液界面のその場観察法[1]により、種結晶上での 3C-SiC 結晶の核生成・成長挙動を明らかにすることを試みた。SiC が各多形に固有のバンドギャップを有すること、すなわち、異なる光の吸収特性をもつことを利用し、その場観察に用いる波長帯域を制限することで、多形の識別を目指した。各多形における光の吸収特性は温度依存性を示すため、バンドギャップの温度依存性を評価した。石英窓付の集光加熱炉(SV18SP, 米倉製作所製)内で加熱した 3C-, 4H-, 6H-SiC にキセノン光源を用いて光照射し、分光測光器(PMA-11, 浜松ホトニクス製)を用いて測定した SiC の透過率の波長依存性より、バンドギャップを得た。次いで、核生成挙動のその場観察を実施した。上述の集光加熱炉内に温度勾配を設け、Fe-Si 溶媒を用いた溶液成長を 1703K にて実施した。溶液成長温度において 3C-SiC を識別可能な光学フィルターを用いることで、3C-SiC の成長挙動の調査を試みた。

(2) DPB を含まない 3C-SiC の実現のため、①種結晶に用いる 6H-SiC 結晶へのステップ造形および②その上への 3C-SiC の結晶育成を実施した。高周波誘導加熱炉(YGA-10ES, 吉田機械工業製)を用いて熔融した 1573K の Fe-Si 合金中に 6H-SiC を浸漬し、貫通らせん転位を起点とした SiC のスパイラル溶解を促すことで、①のステップ構造の作製を実施した。Fe-Si 合金中の炭素含有量を調整することで、SiC の溶解時の未飽和度を制御し、未飽和度および結晶の面極性と、ステップ構造の関係を調査した。次いで、1573K の SiC 飽和の熔融 Fe-Si 合金を用いて、①にてステップ造形した 6H-SiC を種結晶とした溶液成長を実施し、②の 3C-SiC の育成を図った。熔融 KOH エッチング、AFM、SEM-EBSD、TEM 等を用いた構造評価を通じて、6H-SiC へのステップ構造の形成メカニズムと、そこへの核生成挙動を調査した。

### 4. 研究成果

(1) その場観察による 3C-SiC の挙動の調査  
① 3C-, 4H-, 6H-SiC の光吸収特性より得られたバンドギャップの温度依存性を図 2 に示す。温度の上昇に伴うフォノンの散乱の増大により、バンドギャップは直線的に減少することがわかった。各多形で得られたバンドギャップは 4H-SiC > 6H-SiC > 3C-SiC の順であり、1260K においては 1.841eV(3C-SiC), 2.379eV(6H-SiC), 2.572eV(4H-SiC)であった。各多形に固有の光吸収特性を最高 1700K までの広い温度範囲で明らかにし、光学的な手法により高温状態で多形の違いを識別するために必要な物性値を得た。

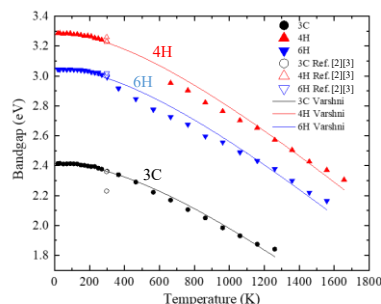


図 2 3C-, 6H-, 4H-SiC のバンドギャップの温度依存性。低温での測定値もプロットしてあり、各曲線は Varshni の式[4]を用いたフィッティングにより得た。

②1703KにおけるSiCの溶液成長界面のその場観察により得られた界面モフォロジーを図3に示す。種結晶のメルトバック時には、転位が起点と推定される六角ピット状のSiCの溶解が認められた。溶解に伴い合金がSiC飽和組成に近づくにつれ、各ピットにてステップバンチングが発生し、拡大する様子が確認された。その後、後退ステップが前進に転じてステップフロー成長が進行すると、テラス上ではスポット状の暗点(図3)が複数発生し、そこを起点にバンチングステップが広がる様子が捉えられた。3C-SiCが低温で安定な多形であること[5]を考慮すると、スポット状の暗点は、3C-SiCが核生成・成長したものと推定される。しかしながら、この暗点領域は、使用したいずれのフィルター波長においても同様に観察されたため、当初予定した光吸収特性の違いを利用した多形の識別には至らなかった。明視野観察により反射光を検出する光学系のため、微小な暗点部における平滑でない界面形状が影響したと推測される。一方、より広範囲で異種多形が成長した領域では、吸収特性の違いを利用した多形の識別が可能であることがわかった。

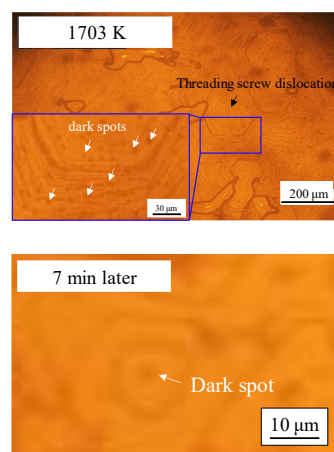


図3 1703KでSiC溶液成長する様子。(上)複数個所で暗点が発生し、(下)そこを起点にSiCの成長が進行する。

## (2)ステップ造形6H-SiCを利用した3C-SiCの核生成制御

①貫通らせん転位を起点としたスパイラル溶解により、六角錐状のピットが形成され、各稜では綾織構造であることをSEMおよびAFM観察により確認した。また、各ステップはSi-C対6層分に相当する1.5nmの高さであり、図1(b)に示したようなステップ構造であることがわかった。ピット領域でのステップ幅は、溶解に用いたFe-Si合金中の炭素濃度により決定される炭素の未飽和度の逆数と線形関係が認められ、未飽和度が小さくなるほどステップ幅は増大した。これより、BCF理論に従って本スパイラル溶解が進行したことが推定された。また、C面でのステップ幅はSi面と比べ7倍程度大きかったことから、BCF理論に従うならば、C面/合金間におけるステップエネルギーがSi面/合金間と比べ7倍大きいことが示唆された。以上より、スパイラル溶解により6層から成るステップ造形が可能であり、そのステップ幅は合金の未飽和度および面極性により制御可能であることがわかった。

②ステップ造形を施した6H-SiC<sub>Si</sub>面上に1573Kで30秒間3C-SiCを核生成・成長させた試料のEBSD像を図4に示す。積層方向の違いを色分けして表示しており、前項にて確認された6層ステップで構成された領域にて同じ積層方向を有していることが明らかとなった。断面TEM観察により、この3C-SiCは種結晶直上から同じ積層方向であったことから、限られた領域ではあるものの、核生成段階から位相の制御された3C-SiCを得ることに成功した。また、高い炭素の過飽和条件では、3C-SiCの積層方向の不一致が生じやすい傾向が認められたことから、3C-SiCの核生成を制御する上では、低過飽和条件で育成が重要であることがわかった。一方、6H-SiC<sub>C</sub>面上での育成では3C-SiCの生成は認められず、6H-SiCのステップフロー成長が進行した。以上より、ステップ造形した6H-SiC上での3C-SiCの核生成はSi面上で生じ、その際の過飽和度を低く保つことで、下地のステップ構造を反映させた3C-SiCの育成が核生成段階から可能であることを明らかにした。

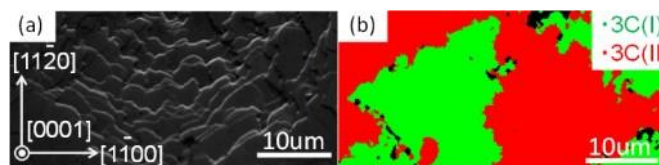


図4 6H-SiC<sub>Si</sub>面へのステップ造形後に1573Kで3C-SiCを溶液成長した試料の(a)SEM像および(b)EBSD測定により積層方向の違いを示したカラーマップ。

## 引用文献

- [1] S. Kawanishi, M. Kamiko, T. Yoshikawa, Y. Mitsuda and K. Morita, Analysis of the spiral step structure and the initial solution growth behavior of SiC by real-time observation of the growth interface, *Crystal Growth and Design*, 16 (2016), 4822–4830.
- [2] G. L. Harris, *Properties of Silicon Carbide* (London, INSPEC, 1995) 11.
- [3] 松波弘之, 大谷昇, 木本恒暢, 中村孝, 半導体 SiC 技術と応用 第2版, 日刊工業新聞社 (2011), 12.
- [4] Y. P. Varshni, Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, *Physica* 34 (1967) 149.
- [5] Y. Inomata, Z. Inoue, M. Mitomo, S. Sueno, Thermal Stability of the Basic Structures of SiC, *Yogyo Kaishi* 1969, 77, 130–135.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawanishi Sakiko, Abe Mai, Koyama Chihiro, Ishikawa Takehiko, Shibata Hiroyuki	4. 巻 541
2. 論文標題 Measurement of thermophysical properties of molten Si-Cr and Si-Fe alloys for design of solution growth of SiC	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125658
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2020.125658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawanishi Sakiko, Watanabe Ryo, Shibata Hiroyuki	4. 巻 20
2. 論文標題 Nucleation Control of 3C-SiC Induced by the Spiral Structure of 6H-SiC	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4740 ~ 4748
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00498	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawanishi Sakiko, Nagamatsu Yoichiro, Yoshikawa Takeshi, Shibata Hiroyuki	4. 巻 549
2. 論文標題 Availability of Cr-rich Cr-Si solvent for rapid solution growth of 4H-SiC	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125877
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2020.125877	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawanishi Sakiko, Yoshikawa Takeshi, Chaussende Didier, Shibata Hiroyuki	4. 巻 52
2. 論文標題 In Situ Interferometry for ppm-Order Solubility Analysis at High Temperatures: A Case Study of Carbon Solubility in Molten Silicon	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11663-021-02216-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計7件(うち招待講演 1件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Yuchuang Yao, Sakiko Kawanishi, Didier Chaussende, Takumi Horiike and Takeshi Yoshikawa
2. 発表標題 New Methodologies to Evaluate the Step-bunching of 4H-SiC in Different Alloy Solvents
3. 学会等名 International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川西咲子, 渡邊遼, 柴田浩幸
2. 発表標題 6H-SiC の周期ステップ構造を利用した3C-SiC の核生成制御
3. 学会等名 日本金属学会, 2020年春期(第166回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 八野田将吾, 川西咲子, 柴田浩幸
2. 発表標題 Cr-Si合金を用いたSiC溶液成長時の結晶中窒素濃度
3. 学会等名 日本金属学会, 2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sakiko Kawanishi
2. 発表標題 Solution growth of SiC crystals: in-situ observation of competition of domains
3. 学会等名 Workshop on Innovative Metallurgical Processes for Advanced Materials 3 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, Didier Chaussende and Hiroyuki Shibata
2. 発表標題 An approach for solubility measurement of SiC in molten silicon and its alloy by real-time interference observation
3. 学会等名 TMS2019 148th Annual Meeting and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sakiko Kawanishi, Hironori Daikoku, Takehiko Ishikawa, Mai Abe, Hiroyuki Shibata and Takeshi Yoshikawa
2. 発表標題 Melt properties of Si-40 mol% Cr solvent and their influence to temperature and flow control in the SiC solution growth
3. 学会等名 European Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川西咲子, 柴田浩幸, 吉川健
2. 発表標題 溶媒移動法における物質移動現象を利用した1600-2000 での諸物性値の評価
3. 学会等名 日本金属学会, 2018年秋季(第163回)講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	柴田 浩幸  (Shibata Hiroyuki)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	吉川 健  (Yoshikawa Takeshi)		
研究協力者	佐崎 元  (Sazaki Gen)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関