

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246004

研究課題名(和文)無転位SiC結晶の実現

研究課題名(英文)Realization of non-dislocation SiC crystal

研究代表者

宇治原 徹(Ujihara, Toru)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60312641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,400,000円、(間接経費) 11,220,000円

研究成果の概要(和文)：パワーデバイス用材料として現在盛んに研究開発が行われているSiCにおいては、基板結晶の高品質化が極めて重要である。本研究では、溶液成長法によって超高品質結晶の実現を目指した。本研究において我々は結晶成長表面のマクロステップの影響で貫通転位が基底面内の転位やフランク型欠陥へ頻繁に変換することを見いだした。これらの現象は、マクロステップの高さや構造に大きく依存することも明らかにした。この現象を利用することで多くの貫通転位を結晶外部に放出させることができ、実際に、マクロステップを利用することで、高品質結晶を実現した。

研究成果の概要(英文)：The improvement of substrate quality is important to apply SiC materials to high-performance power device. The purpose of this study is to achieve "ultra-high quality" crystal grown by solution growth method. In our research, it has been revealed that threading dislocations are converted to other defects in the basal planes by macrosteps advancing and the converted defects are swept from the crystal during growth process. In addition, the converted ratio depends on the height and microstructure of the macrosteps. Utilizing this conversion phenomenon, we have demonstrated the ultra-high quality growth of SiC.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：結晶成長 シリコンカーバイド 転位

1. 研究開始当初の背景

SiC は、シリコンパワーデバイスの性能を遙かに凌ぐ材料として期待されている。SiC 基板は商業的には昇華法で成長されているが、これらには $10^3 \sim 10^4 \text{cm}^{-2}$ の転位が含まれており、SiC デバイスにおける大幅な性能・信頼性低下の原因となっている。2004 年に昇華法を発展させた RAF 法が提案され、転位密度 100cm^{-2} が達成された [1]。これは大きな成果である。しかしシリコンとの比較でもわかるように、デバイス中に「欠陥が一つでもあると」、性能・信頼性・デバイス寿命は著しく劣化する。実際に現状の SiC デバイスは、本来の物性から予測される性能に及んでいない。必要とされるのは低転位密度ではなく、「無転位」である。[1] Nakamura et al., Nature (2004)

溶液法は平衡に近いプロセスであり、高品質 SiC 結晶成長への応用が検討されている。最新の我々の研究では、溶液法では、重篤な欠陥であるマイクロパイプ・基底面転位は皆無、貫通せん転位も昇華法と比較して減少することを確認している [2]。しかし、これらは「無転位」ではない。究極的に必要とされる「無転位」は、単に溶液法を用いるだけでは実現されない。[2] Kozawa et al., Mater. Sci. Forum (2010)

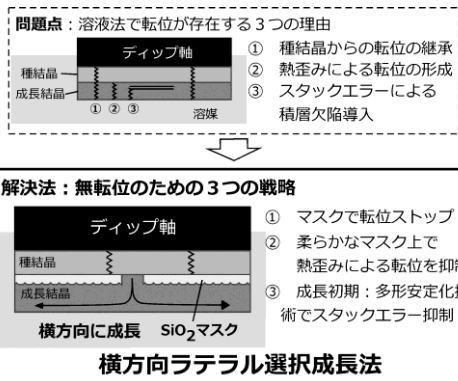


Fig. 1: 転位の原因と「無転位」のための戦略。

我々は、転位が存在する理由と解決方法を次のように考えた。

(1) 横方向(ラテラル)成長で転位継承を抑制: 種結晶中の貫通転位は成長結晶へ継承する。本研究では Fig. 1 に示すように種結晶にマスクを施すことで、横方向ラテラル選択成長し、種結晶中の貫通転位を一旦中断させる。

(2) 熱歪みによる欠陥形成の抑制: 昇華法では結晶中の温度分布による熱歪みが転位導入の要因と示唆され、溶液法でも同様の可能性がある。温度分布はディップ冷却部と成長フロントとの温度差による。成長結晶が種結晶に対して自由であれば、成長結晶中の熱歪みによる欠陥生成は抑制できる。

(3) 多形安定化技術によるスタッキングエラーの抑制: SiC 結晶の特徴として、結晶

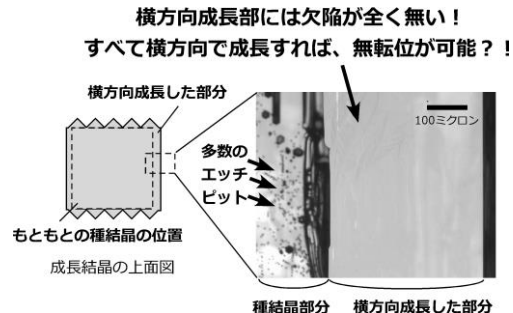


Fig. 2: 種結晶上に成長した部分にはエッチピットがあるが、横方向成長した部分にはエッチピットが全く無い。

面の積層順序の違いによる「多形」を持つことが知られている。SiC は成長過程でしばしば多形変化に伴いスタッキングエラーを起こし積層欠陥の原因となる。成長過程の多形変化の抑制により積層欠陥導入を防ぐ。

研究開始前の我々の研究において得られている重要な結果を Fig. 2 に示す [3]。種結晶の「端」から、横方向に成長した部分であるが、興味深いのは種結晶「上」に成長した部分には、転位によるエッチピットが多数存在するが、横方向に成長したところは皆無である。[3] Ujihara et al., Thin solid film(2005) など

2. 研究の目的

本研究では、溶液成長によって SiC 結晶のラテラル(横方向)成長を実現し、超低転位密度の結晶の実現を目的とした。

3. 研究の方法

現在、我々も含めてバルク成長を目指した SiC 溶液成長は、ほとんどが TSSG 法で行われている [3]。本手法では、カーボン坩堝中で Si 系溶媒を溶解し、上部からディップ軸につけた種結晶を浸漬させる。SiC 成長のための Si は溶媒から、C は坩堝から供給される。坩堝を高温に、種結晶を低温にすることで温度差法で成長する。この手法では溶媒が溶解する成長温度であれば原理的に成長可能である。本研究では、 $1600 \sim 2000^\circ\text{C}$ で成長した。また、坩堝やディップ軸は溶媒の対流等を考慮して適宜回転させた。[4] 宇治原ら, 応用物理, 82, 326 (2013) .

本手法では溶媒組成の選択も非常に重要である。Si 溶媒へのカーボン溶解度は非常に低い。そのため成長速度が遅く、溶液成長によるバルク成長は困難であると考えられた時期もあった。現在では、カーボン溶解度向上を狙い Ti, Cr, Sc, Fe や様々な希土類元素など、多くの添加元素が検討されている。また、形成される多形や成長表面形状なども添加元素の影響をうけるため、そのための最適組成の探索もなされている。本研究では溶媒の影響を排除するために、Si 単体を溶媒として用いた。種結晶は 4H-SiC(0001)の Si 面

およびC面を用いた。また、一部は(0001)面から数度オフ角を設けた種結晶も用いた。実際、高品質化に関しては、種結晶の面方位やオフ角が極めて重要なファクターとなる。

本研究の当初の予定では、SiC 種結晶にマスクを施すことで、SiC をラテラル成長させることを考えた。具体的には、高温安定性の観点から Si_3N_4 を中心に実験を行った。窒化膜は ECR (Electron Cyclotron Resonance) スパッタ (AFTEX-3420 : エム・イー・エス・アプティ株式会社製) によって形成した。

4. 研究成果

(1) Si_3N_4 マスクの安定性評価

窒化膜の高温安定性を評価するために、成長の各段階で試料表面および断面を光学顕微鏡と SEM-EDS 観察を行った。Fig. 3 に Si_3N_4 マスクを全面に形成した後に、TSSG 法により結晶成長を行ったサンプルの表面モフォロジーを示す。全面に三角形様のモフォロジーが見られる。このような構造は、6H-SiC 上の 3C-SiC エピタキシャル成長の際に見られるモフォロジーであることから、 Si_3N_4 マスク上に 3C-SiC が成長していることがわかる。研究開始前の予測では、窒化膜上には SiC が形成されないと考えていた。しかし、実際には Si_3N_4 が分解し、6H-SiC 上へ 3C-SiC が形成したことを意味する。つまり、この方法ではラテラル成長させることは非常に困難であることがわかった。

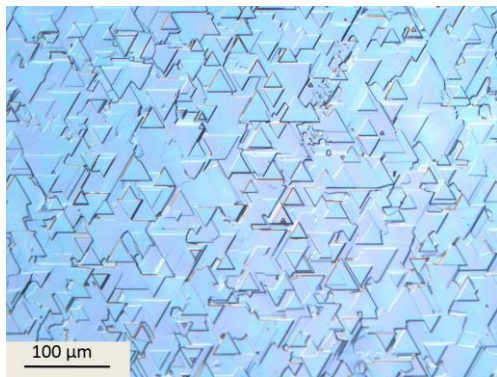


Fig. 3: Si_3N_4 膜でマスクした種結晶上へ成長した結晶の表面モフォロジー。明らかに 3C-SiC が成長しており、マスクが分解している。

(2) オフ角をもつ種結晶上への成長への方針転換

オフ角を持つ種結晶上へ成長する場合、ステップフロー成長により成長が進行する。また、ステップバンチングが生じてステップ高さが高くなると、局所的にはラテラル成長と見なせる (Fig. 4)。そこで、マスクを活用したラテラル成長からステップバンチングによって形成されたマクロステップを活用してラテラル成長させる方法に方針転換をした。

我々は方針転換を決断する前に、以下の知

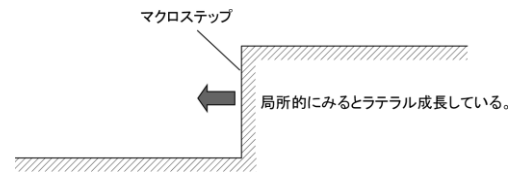


Fig. 4: マクロステップの進展はラテラル成長とみなせる。

見を得ていた。Fig. 5 は種結晶と、その上に溶液成長した後の X 線トポグラフィー像である。種結晶で見られる線状の像は基底面転位 (BPD) であり、米粒状の像は貫通らせん転位 (TSD) である。成長前後で同じ場所を示している。これらと比較すると、成長後には BPD は見られない。しかし、TSD については成長層にほぼすべて引き継がれている。ただ、よく観察すると記号 A で示す TSD が成長後に消滅しており、代わりに湾曲した像 A' が出現していることに気付いた。さらに同じ場所の表面像を確認したところ、この場所ではステップフロー成長をしており湾曲した像の伸びる方向とステップフロー成長の方向とが一致していることに気付いた。このことは TSD が基底面内のほかの欠陥に変換していることを意味している。この事実から、我々は方針転換を決断した。

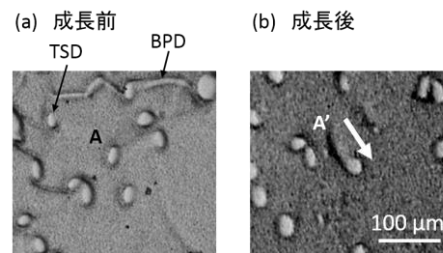


Fig. 5: 6H-SiC(0001)Si 面 (オフ角なし) 上へ成長した結晶の X 線トポグラフィー像。(a) 成長前の種結晶 (b) 成長後の結晶。米粒状の TSD が成長前後で一つだけ消滅し、湾曲した欠陥像が新たに確認できる。また、表面モフォロジーから、この湾曲像の方向にステップフロー成長していることがわかった。

(3) 転位変換制御

我々はステップフロー成長を助長するためにオフ角を設けた基板上への成長を行った。その結果、70%近くの TSD が湾曲した像へと変換した。Fig. 6 は、湾曲した像が表わす欠陥構造を明らかにするためエッチングを行い、それをトポグラフィー像を重ねたものである。湾曲した像とエッチピットの位置が一致している。さらに TEM 観察なども行い、欠陥を詳細に調べたところ、これらのトポグラフィー像は貫通らせん転位がフランク型欠陥に変換する様子を表わしていることがわかった。実は、このような TSD から積層

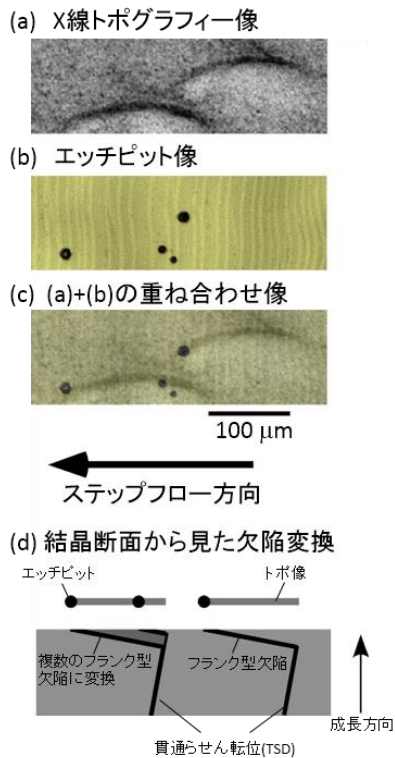


Fig. 6: オフ角を設けた種結晶上に成長した 6H-SiC の(a)X 線トポグラフィー像、(b) エッチピット像、(c)これらを重ね合わせた像。および(d)変換した欠陥構造の模式図。

欠陥への変換現象は CVD 成長においても報告されているが、変換される割合は非常に小さい。それに対して、溶液法は非常に高確率で変換現象が生じている。これは、ステップフロー成長の時に形成されるマクロステップの高さが影響していることがわかっている。このような転位変換現象が見られる表面では、高さ 100 nm 程度のマクロステップが形成されている。実際に、マクロステップの高さと変換率の関係を調べたところ、ステップ高さが増すにつれて変換率も増加することを確認している。(Fig. 7)

(4) 転位変換現象を利用した高品質化

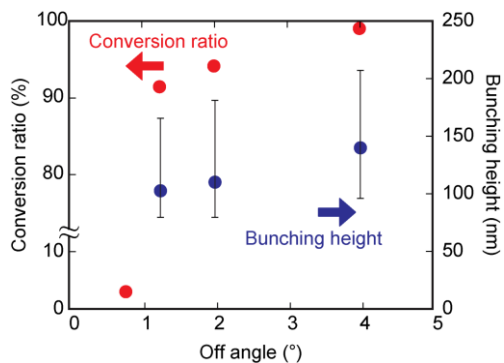


Fig. 7: オフ角の変化と、マクロステップの高さおよび転位変換率との関係。

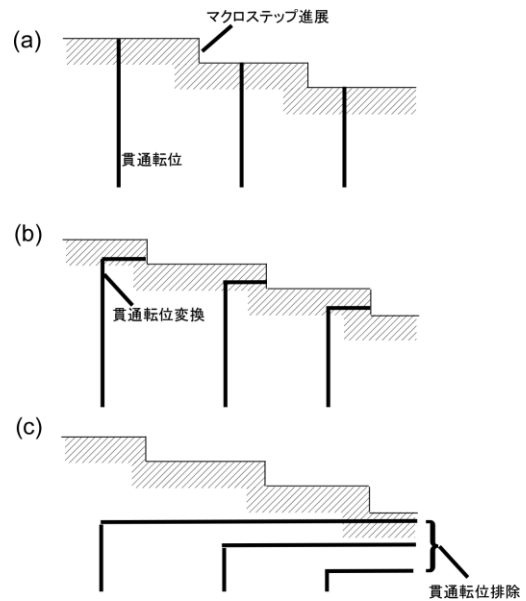


Fig. 8: マクロステップによって変換された貫通転位は、最終的に結晶の外の排除され高品質が実現され

極めて重要な役割を果たす。Fig. 8 は結晶成長過程における貫通転位の挙動を模式的に示したものである。貫通転位はそのままでは成長方向に引き継がれることになるが、基底面の欠陥に変換すると、成長が進むに従って結晶の外部に掃き出されることになる。もし成長直後にすべての変換が生じるとすると、オフ角度 1° で 2 インチ基板の成長を行う場合、1 mm の成長を行えば、すべての欠陥が結晶外部に排出されることになる。Fig. 9 は、実際にオフ角を設けた種結晶に 4H-SiC 上を成長した後にエッチピット像である。TSD に相当するエッチピットはほとんど見られず、一部 TED が見られるのみである。16mm² の面積について評価を行ったところ、TSD 密度が約 30cm⁻²、TED 密度が約 2000cm⁻² で有ることがわ

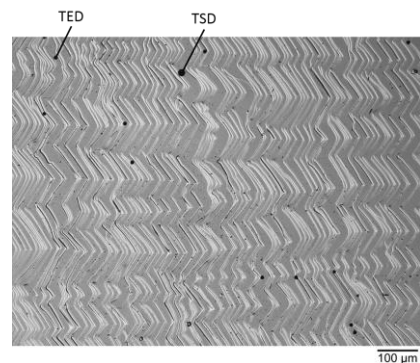


Fig. 9: 高品質化を行った後の結晶表面のエッチピット像。ジグザグの形状はマクロステップである。約 0.8mm² の範囲において TSD のエッチピットが 1 個、TED のエッチピットが 10 個ほど確認できる。

かった。

文章の一部、および Fig. 5, 6, 9 は応用物理, 82, 326 (2013) から転載し一部改変したものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Y. Yamamoto, K. Seki, S. Kozawa, Alexander, S. Harada, T. Ujihara, “Stable Growth of 4H-SiC Single Polytype by Controlling the Surface Morphology Using a Temperature Gradient in Solution Growth”, Mater. Sci. Forum, 717-720, 査読有, 2012, pp.53-56, 10.4028/www.scientific.net/MSF.717-720.53
- ② T. Ujihara, S. Kozawa, K. Seki, Alexander, Y. Yamamoto, S. Harada, “Conversion Mechanism of Threading Screw Dislocation during SiC Solution Growth”, Mater. Sci. Forum, 717-720, 査読有, 2012, pp.351-354, 10.4028/www.scientific.net/MSF.717-720.351
- ③ S. Harada, Alexander, K. Seki, Y. Yamamoto, C. Zhu, Y. Yamamoto, S. Arai, J. Yamasaki, N.Tanaka, T. Ujihara, “Polytype Transformation by Replication of Stacking Faults Formed by Two-Dimensional Nucleation on Spiral Steps during SiC Solution Growth”, Crystal Growth & Design, 12(6), 査読有, 2012, pp.3209-3214, 10.1021/cg300360h
- ④ K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara, “Effect of Surface Polarity on the Conversion of Threading Dislocations in Solution Growth”, Mater. Sci. Forum, 740-742, 査読有, 2013, pp.15-18, 10.4028/www.scientific.net/MSF.740-742.15
- ⑤ S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, T. Ujihara, “Reduction of Threading Screw Dislocation Utilizing Defect Conversion during Solution Growth of 4HSiC”, Mater. Sci. Forum, 740-742, 査読有, 2013, pp.189-192, 10.4028/www.scientific.net/MSF.740-742.189
- ⑥ Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara, “High-Efficiency Conversion of Threading Screw Dislocations in 4H-SiC by Solution Growth”, Appl. Phys. Express, 5, 査読有, 2012, 115501(3 pages), 10.1143/APEX.5.115501
- ⑦ S. Harada, Y. Yamamoto, S. Y. Xiao, M. Tagawa, T. Ujihara, “Surface Morphology and Threading Dislocation Conversion Behavior during Solution Growth of 4HSiC Using Al-Si Solvent”, Mater. Sci. Forum, 778-780, 査読有, 2014, pp.67-70, 10.4028/www.scientific.net/MSF.778-780.67
- ⑧ S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, M. Tagawa, T. Ujihara, “Evolution of threading screw dislocation conversion during solution growth of 4H-SiC”, APL Mater., 1(2), 査読有, 2013, 022109(7pages), 10.1063/1.4818357
[学会発表] (計 26 件)
- ① S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara, “Efficient Process for Ultrahigh Quality 4H-SiC Crystal Utilizing Solution Growth on Off-axis Seed Crystal”, 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2012年4月10日, California, USA.
- ② 原田俊太, 山本祐治, 関和明, 堀尾篤史, 三橋貴仁, 宇治原徹, “4H-SiC 溶液成長における貫通刃状転位の選択的変換”, 応用物理学会 2012 年秋季 第 73 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 9 月 12 日, 愛媛大学.
- ③ 宇治原徹, 原田俊太, 山本祐治, 関和明, “溶液法による超高品質 SiC 結晶成長”, 日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム(招待講演), 2012 年 9 月 19 日, 名古屋大学.
- ④ S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara, “Direct Observation of Defect Evolution during Solution Growth of SiC by Synchrotron X-ray Topography”, IUMRS-ICEM2012, 2012 年 9 月 25 日, Yokohama, Japan.
- ⑤ S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara, “Evolution of Threading Edge Dislocation During Solution Growth of SiC”, SSDM2012, 2012 年 9 月 25 日, Kyoto, Japan.
- ⑥ S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, T. Ujihara, “Reduction of threading screw dislocation density utilizing defect conversion during solution growth of 4H-SiC”, ECSCRM-2012, 2012 年 9 月 4 日, Saint-Petersburg, Russia.
- ⑦ S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, C. Zhu, M. Tagawa, T. Ujihara, “Possibility for elimination of dislocations in SiC crystal: conversion of threading edge dislocations by solution growth”, ECSCRM-2012, 2012 年 9 月 4 日, Saint-Petersburg, Russia.
- ⑧ Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara, “Effect of surface polarity on the conversion of threading dislocations in solution growth”, ECSCRM-2012, 2012 年 9 月 4 日, Saint-Petersburg, Russia.
- ⑨ 原田俊太, 山本祐治, 関和明, 田川美穂, 宇治原徹, “溶液成長過程における貫通転位変換を利用した高品質 4H-SiC の実現”, SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第 21 回講演会, 2012 年 11 月 19 日, 大阪市中央公会堂.

- ⑩ 堀尾篤史, 原田俊太, 宇治原徹, “Si-C-X 溶媒を用いた SiC 溶液成長における結晶化多形の熱力学的考察”, SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第 21 回講演会, 2012 年 11 月 19 日, 大阪市中央公会堂.
- ⑪ 朱燦, 原田俊太, 関和明, 新家寛正, 田川美穂, 宇治原徹, “一方向の溶液流れ下における SiC のステップバンチングの挙動”, 第 42 回結晶成長国内会議, 2012 年 11 月 10 日, 九州大学.
- ⑫ 原田俊太, 山本祐治, 関和明, 堀尾篤史, 三橋貴仁, 田川美穂, 宇治原徹, “溶液法による高品質 SiC 結晶成長メカニズム”, 第 42 回結晶成長国内会議, 2012 年 11 月 9 日, 九州大学.
- ⑬ 宇治原徹, 原田俊太, “高品質 SiC 溶液成長”, 資源・素材学会 平成 25 年度春季大会 (招待講演), 2013 年 3 月 30 日, 千葉工業大学.
- ⑭ 原田俊太, 國松亮太, 田川美穂, 山本悠太, 荒井重勇, 田中信夫, 宇治原徹, “4H-SiC 溶液成長過程における貫通らせん転位変換により形成する欠陥の微細構造”, 応用物理学会 2012 年春季 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 2013 年 3 月 28 日, 神奈川工科大学.
- ⑮ T. Ujihara, Y. Yamamoto, S. Harada, S. Xiao, K. Seki, “Ultra-high quality SiC crystal grown by solution method utilizing the conversion from threading dislocations to basal plane defects”, ICCGE-17, 2013 年 8 月 12 日, Warsaw, Poland.
- ⑯ S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, M. Tagawa, T. Ujihara, “Evolution of threading screw dislocation conversion during solution growth of 4H-SiC”, ICCGE-17, 2013 年 8 月 15 日, Warsaw, Poland.
- ⑰ 肖世玉, 朱燦, 原田俊太, 宇治原徹, “SiC 溶液成長過程における基底面転位の形成”, 2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 18 日, 同志社大学.
- ⑱ 原田俊太, 山本祐治, 肖世玉, 堀尾篤史, 田川美穂, 宇治原徹, “SiC 溶液成長過程における貫通転位変換と成長表面のステップ構造”, 2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 18 日, 同志社大学.
- ⑲ S. Harada, Y. Yamamoto, S. Xiao, A. Horio, M. Tagawa, T. Ujihara, “Control of Dislocation Conversion during Solution Growth by Changing Surface Step Structure”, ICSCRM2013, 2013 年 9 月 30 日, Miyazaki, Japan.
- ⑳ T. Umezaki, D. Koike, S. Harada, T. Ujihara, “Increase in the Growth Rate by Rotating the Seed Crystal at a High Speed during the Solution Growth of SiC”, ICSCRM2013, 2013 年 9 月 30 日, Miyazaki, Japan.
- 21 武藤拓也, “SiC 溶液法による低密度ステップ構造の形成”, 日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部 第 23 回学生による材料フォーラム, 2013 年 11 月 1 日, 名古屋大学.
- 22 原田俊太, 山本祐治, 肖世玉, 堀尾篤史, 田川美穂, 宇治原徹, “4H-SiC 溶液成長過程における貫通転位変換挙動と成長表面モフォロジーの相関”, 日本結晶成長学会 第 43 回結晶成長国内会議, 2013 年 11 月 7 日, 長野市生涯学習センター.
- 23 肖世玉, 原田俊太, 宇治原徹, “SiC 溶液成長過程における基底面転位の形成”, SiC 及び関連半導体研究 第 22 回講演会, 2013 年 12 月 9 日, 埼玉会館.
- 24 原田俊太, 山本祐治, 肖世玉, 堀尾篤史, 田川美穂, 宇治原徹, “4H-SiC 溶液成長における成長表面のステップ構造と貫通転位変換挙動の相関”, SiC 及び関連半導体研究 第 22 回講演会, 2013 年 12 月 9 日, 埼玉会館.
- 25 S. Harada, R. Kunimatsu, Xiao Shiyu, Y. Yamamoto, M. Tagawa, Y. Yamamoto, S. Arai, N. Tanaka, T. Ujihara, “Structure of basal plane defects formed by threading screw dislocation conversion during high quality SiC solution growth”, ISETS '13, 2013 年 12 月 14 日, Nagoya, Japan.
- 26 T. Ujihara, “Ultra-high quality SiC crystal grown by solution method”, ICSEM 2014 (International Conference on Science and Engineering of Materials, 2014 年 1 月 8 日, Sharda University, Greater Noida, India.
- [図書] (計 1 件)
- ① 宇治原徹 他, S&T 出版, SiC パワーデバイスの開発と最新動向—普及に向けたデバイスプロセスと実装技術—, 2012, 361.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇治原徹 (UJIHARA, Toru)
名古屋大学工学研究科・教授
研究者番号: 60312641

(2) 研究分担者

原田 俊太 (HARADA, Shunta)
名古屋大学工学研究科・助教
研究者番号: 30612460
佐々木 勝寛 (SASAKI, Katsushi)
名古屋大学工学研究科・准教授
研究者番号: 00211938
(平成 23 年度~24 年度 研究分担者)
加藤 正史 (KATO, Masashi)
名古屋工業大学工学研究科・准教授
研究者番号: 80362317