

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25249034

研究課題名(和文) 高品質・低抵抗SiC結晶の実現

研究課題名(英文) High-quality and Low-resistant SiC crystal

研究代表者

亀井 一人 (Kamei, Kazuhito)

名古屋大学・未来社会創造機構・招へい教員

研究者番号：10527576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,000,000円

研究成果の概要(和文)：SiCは次世代パワーデバイス用材料として期待されている。パワーデバイスの低損失化においては、半導体材料の低抵抗化は不可欠であり、ドーピング濃度を高くする必要がある。SiCでは窒素やアルミニウムをドーパントとして用いるが、ドーピング濃度を高くすると積層欠陥が導入されてしまう。本研究では、高品質結晶成長として有用な溶液成長法において、ドーパント濃度の制御法を確立しつつ、積層欠陥抑制の条件取得を行った。その結果、ドーピング濃度の閾値を明らかにし、さらには、ドーパント取り込みメカニズムも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：SiC is expected to be a semiconductor material for next-generation power devices. Reducing a electrical loss, it is necessary to decrease the electrical resistivity of semiconductor materials. In SiC, a doping impurities are nitrogen for n-type and aluminum for p-type. However, highly doping in SiC induces stacking faults. In this study, we developed the doping control in SiC solution growth which is a good method for high-quality SiC crystal. We estimated a modulate doping concentration avoiding the induction stacking faults. And, we made clear the mechanism of doping of nitrogen.

研究分野：結晶工学

キーワード：結晶成長 ドーピング

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大いに期待されている。しかし、SiC基板には未だ貫通転位、基底面転位、さらにこれらが原因で形成される積層欠陥が含まれており、SiCデバイスの大幅な性能・信頼性低下の要因となっている。

大電力を扱うパワーデバイスは、基板の抵抗値を低くすることが低損失化において極めて重要である。しかし、例えばドナー不純物である窒素を高濃度に添加すると、積層欠陥が多く導入され、結晶品質が著しく低下する。(Fig. 1)

溶液法は平衡に近いプロセスであり、一般的に高品質結晶成長が可能である。本メンバーは溶液法によるSiC結晶成長の研究開発を続け、最新の結果では、特に重篤な欠陥であるマイクロパイプ・基底面転位については皆無、貫通せん転位も格段に少ない結晶を成長できることを証明してきた。SiC溶液成長の研究開発は日本が圧倒的に先行している。本チームは、その中でもメインプレーヤーである名古屋大学と新日鐵住金の強力タッグであり、本研究を実施できる唯一のチームであると自負している。代表者らは既に溶液成長としては世界最大である4H-SiCバルク結晶を実現している。また、研究分担者のチームでは、欠陥密度の圧倒的削減に成功しており、さらにそのメカニズムをも解明している。まだ、貫通刃状転位の密度が若干高いが、これについても削減メカニズムに基づく方法により、ほぼゼロにすることは可能である。

ところで、SiC溶液成長においても、ドーピングの研究はなされていない。しかし、本研究開始前の状況では、ドーピング量の制御方法や、ドーパントの取り込みメカニズム、さらには高濃度ドーピングにおける積層欠陥導入などについてはほとんど研究がなされていなかった。

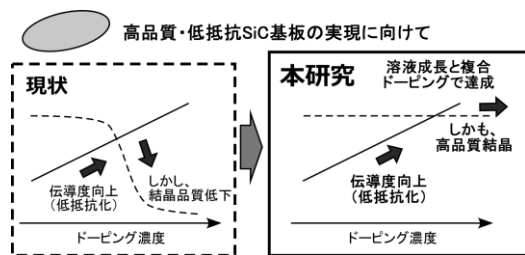


Fig. 1: 高品質化と低抵抗化はトレードオフの関係にある。

2. 研究の目的

本研究では、SiC溶液成長法における窒素およびAlドーピング手法の確立、ドーパントの取り込みメカニズムの解明、積層欠陥の形成メカニズム、さらにはその削減のための手法の提案を目的とする。その結果として、溶液成長による積層欠陥のない高品質な低抵抗SiC結晶の実現のための指導原理を取得

する。本報告書ではドーピング量制御と積層欠陥の関係性、ドーパント取り込みメカニズムを中心に記述する。

3. 研究の方法

(1) ドーピング量制御

SiC溶液成長において、窒素およびAlのドーピング制御法の確立を行った。結晶成長はTop-seeded-solution growth(TSSG)法により実施した。Fig. 2に溶液成長装置の基本構成を示す。高周波加熱炉にカーボンの坩堝を配置して、誘導加熱により坩堝を直接加熱する。坩堝内部には、Si-Ti溶媒(Xはシリコン

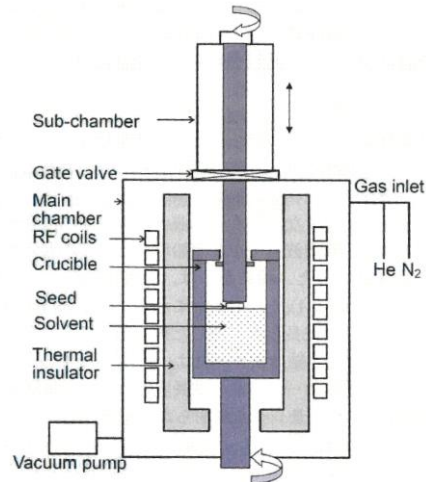


Fig. 2: 実験に用いた結晶成長炉の概要図

以外の元素)を投入し、高温にすることでそれらを完全に溶融する。これにより、溶媒に坩堝のカーボンが溶出し、溶媒中のSiと反応しSiCが晶出する。その際に、上部から種結晶を保持したディップ軸を浸漬させることで、結晶成長を行う。窒素のドーピングに関しては、環境にヘリウムガスと窒素ガス混合ガスを導入することで行った。本研究では、成長温度を1940℃とし、環境ガスの窒素濃度を0.17-0.5vol%の範囲で変化させた。一方、Alのドーピングに関しては、次のように行った。Si-Cu-Al溶媒を用い、溶媒からAlのドーピングを行った。AlとCuの組成をそれぞれ5-30at%、10-30at%で変化をさせた。また成長温度も1600-1900℃で変化させた。

結晶中の窒素濃度については、SIMSにより測定した。それ以外に結晶の評価として、エッチング、TEM観察、XRD測定、ラマン分光などを行った。

(2) ドーピングメカニズムの解明

溶液成長では、成長雰囲気窒素ガスを混合することにより高濃度の窒素(n型)ドーピングが可能であるが、溶液法結晶のドーピング濃度の均一性に関しては、報告されていない。ここでは、溶液法により成長したn型4H-SiC結晶における電子濃度分布を顕微ラマン分光法により評価した。成長はTSSG法により行い、種結晶には(000-1)C-face,

on-axis 4H-SiC を用いた。溶媒には Si を使用し、成長温度を 1730°C、温度勾配を 27 °C/cm、He 雰囲気中で 5 時間の成長を行った。得られた結晶は、膜厚が約 115 μm であり、多形は 4H であった。また、炉内に残存していた窒素ガスにより成長結晶は窒素ドーピングされる。成長結晶の表面モフォロジーは微分干渉顕微鏡で観察し、ラマンスペクトルの縦波光学フォノン-プラズモン結合 (LOPC) モードのピーク位置により電子濃度分布の評価を行った。

4. 研究成果

(1) ドーピング量制御

Fig. 3 は環境ガスの窒素組成を変化させたときの結晶中にドーピングされた窒素組成の変化である。ガス中の窒素組成の増加にしたがって急激に結晶中の窒素濃度も上昇し、その後、変化が小さくなっているのが分かる。また、窒素の分圧でグラフをプロットし直すと、結晶中の窒素濃度が Sievert's 則に従って変化していることがわかる。

$$C = K\sqrt{P}$$

ここで C は結晶中の不純物濃度、K は定数、P は不純物ガスの分圧である。また、本研究では、最高で $1.1 \times 10^{20} \text{ atom cm}^{-3}$ の濃度とな

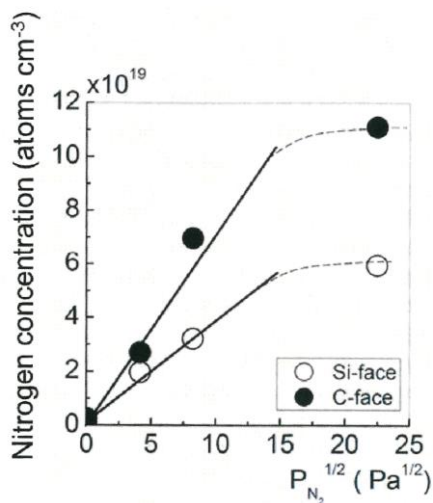
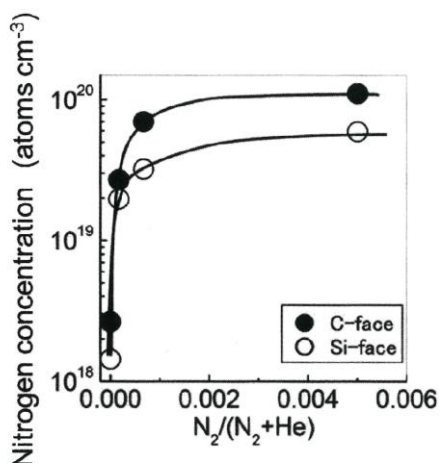


Fig. 3: 雰囲気中の窒素含有量(体積比)と 4H-SiC 結晶中に取り込まれた窒素量との関係

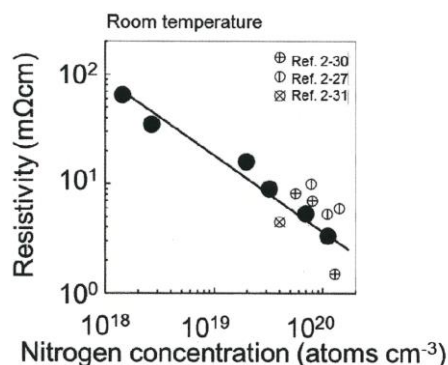


Fig. 4: 雰囲気中の窒素含有量(体積比)と 4H-SiC 結晶中に取り込まれた窒素量との関係

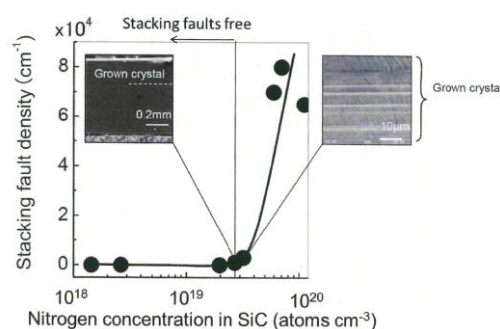


Fig. 5: SiC 中の窒素ドーピング量と積層欠陥密度との関係。

ったが、これは報告されている 4H-SiC への窒素の固溶限にほぼ近い値である。図 4 に結晶中の窒素量と電気抵抗との関係を示す。窒素量の増加に伴い電気抵抗は低下し、昇華法とほぼ同じ傾向を示していることが分かった。今回は窒素濃度 $1.1 \times 10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ で、 $3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ を実現した。

結晶成長した SiC の積層欠陥密度を計測するために、熔融 KOH エッチングを行った。Fig. 5 に窒素量と積層欠陥密度の関係を示す。

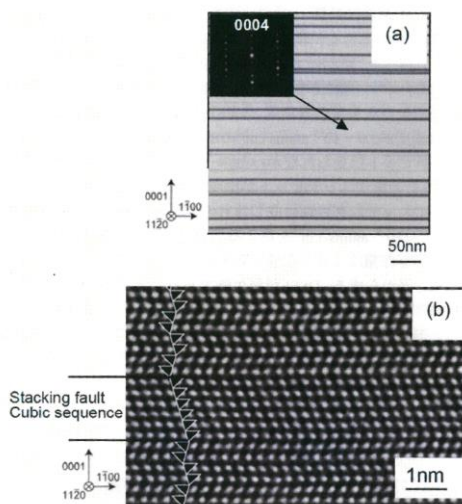


Fig. 6: (a)高窒素ドーピング 4H-SiC 結晶の断面 TEM 像と(b)高分解能 TEM 像。窒素量 $5.9 \times 10^{19} \text{ atoms cm}^{-3}$ 。

2.0×10^{19} atoms cm^{-3} までは積層欠陥はほとんど確認されなかったが、それより窒素濃度が増加すると、急激に積層欠陥密度が増加し始めた。Fig. 6 に高分解能 TEM によって積層欠陥を観察した結果を示す。積層欠陥は 6 つの Si-C 層から成る DSSF 積層欠陥であることがわかった。また結晶中の窒素濃度が 6.0×10^{19} atoms cm^{-3} をこえると 3C-SiC が 4H-SiC に部分的に混入し始める。

Fig. 7 に Si-Al-Cu 溶媒を用いて 1800°C Si 面上に成長した時の Al 含有量と溶液中 Al 濃度との関係を示す。Al ドーピング量は溶液中の Al 含有量が多いほど増加することがわかった。Fig. 8 に組成の異なる 2 種類の Si-Al-Cu 溶媒を用いたときの結晶中の Al 濃度の成長温度依存性を示す。一般的に固体マトリクスへの不純物元素の固溶量は温度とともに増加するが、溶液法における Al ドーピングも成長温度とともにドーピング量は増加した。以上の結果から溶液組成及び成長温度の調整によって SiC 結晶中の Al ドーピング量を制御可能であることがわかった。本研究では、最も多い場合で 2.8×10^{20} atoms cm^{-3} に達し、SiC 溶液法で高濃度 Al ドーピングが可能で

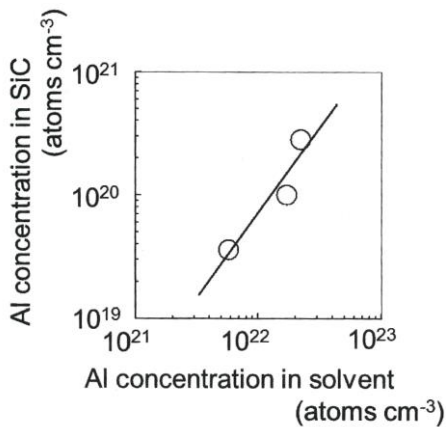


Fig. 7: Si-Al 溶液中の Al 濃度と得られた結晶中の Al 含有量の関係。

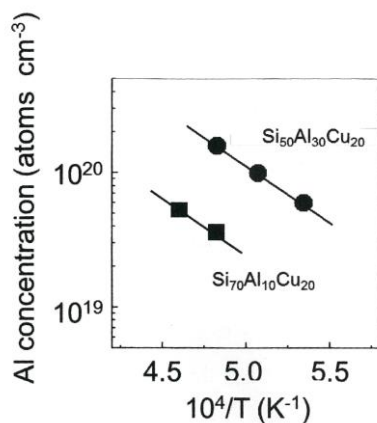


Fig. 8: 成長温度と SiC 結晶への Al 取り込み量との関係

あることが分かった。図 9 をみると結晶中の Al ドーピング量が 1.0×10^{20} atoms cm^{-3} を超えると電気抵抗値が著しく低下する傾向があることが分かる。

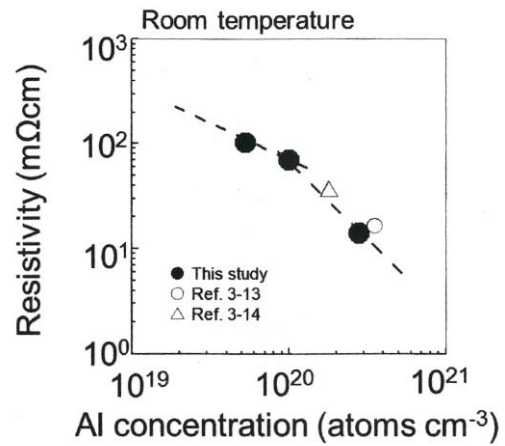


Fig. 9: Si-Al 系溶媒から成長した結晶の Al 含有量と電気抵抗との関係。

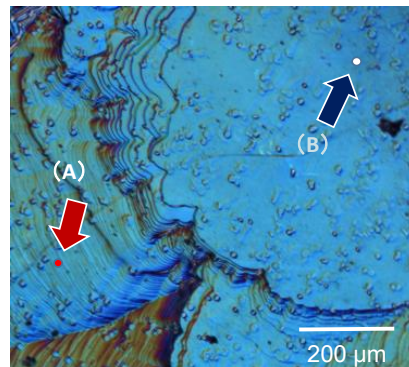


Fig. 10: 成長した結晶表面の光学顕微鏡像

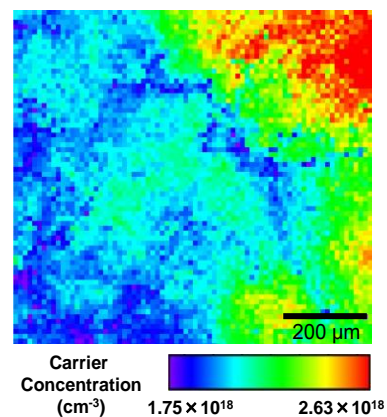


Fig. 11: Fig. 10 と同じ場所のラマン分光マッピング。

(2) ドーピングメカニズムの解明

図 1 に、成長させた結晶の表面モフォロジー像を示す。成長表面にはステップバンチングにより形成したマクロステップと、比較的平坦な部分が存在していることが観察され

た。図2は図1に示された結晶表面に対応し、LOPCモードより計算した電子濃度分布である。平坦に成長した部分の方がマクロステップの進展により成長したと考えられる部分よりも電子濃度が高く、窒素ドーピング濃度が高いことが分かる。このことは、成長表面モフォロジーが結晶への窒素ドーピング濃度に影響することを示唆している。類似の現象は昇華法にも報告されている。昇華法によって成長した結晶の窒素取り込み挙動は溶液法と同じ傾向を示している。表面モフォロジーによる窒素取り込み濃度の違いはステップ密度の観点から解説できると考えられている。テラスへの窒素原子吸着濃度はステップ密度に依存するため、ステップ密度の低い平坦成長部では、ステップ密度の高いマクロステップ部より吸着時間が長く、窒素取り込み濃度が高い。

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3件)

1. "Nitrogen doping of 4H-SiC by the top-seeded solution growth technique using Si-Ti solvent", K. Kusunoki, K. Kamei, K. Seki, S. Harada, T. Ujihara, J. Cryst. Growth, 392, (2014), pp.60-65.
2. "Polytype control by activity ratio of silicon to carbon during SiC solution growth using multicomponent solvents", A. Horio, S. Harada, D. Koike, K. Murayama, K. Aoyagi, T. Sakai, M. Tagawa, T. Ujihara, Jpn. J. Appl. Phys., 55, (2016), 01AC01.
3. "Spatial Distribution of Carrier Concentration in 4H-SiC Crystal Grown by Solution Method", Z. Wang, T. Kawaguchi, K. Murayama, K. Aoyagi, S. Harada, M. Tagawa, T. Sakai, T. Kato, T. Ujihara, Mater. Sci. Forum, 858, (2016), pp.57-60

[学会発表] (計4件)

4. "N-Type Doping of 4H-SiC by the Top-Seeded Solution Growth Technique", K. Kusunoki, K. Kamei, K. Seki, S. Harada, and T. Ujihara, the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2013 (ICSCRM2013), Miyazaki, Japan, September 29 - October 4(2013). Mo-P-3
5. "High quality SiC crystal grown by solution method", T. Ujihara, International Conference on Chemical, Materials and Bio-Sciences for Sustainable Development

(ICCMBS-2015), Solapur, India, January 8-10 (2015)

6. "透過電子顕微鏡による窒素添加 SiC 積層欠陥の高温その場観察", 陳 鵬磊, 原田 俊太, 荒井 重勇, 藤榮 文博, 肖 世玉, 加藤 智久, 田川 美穂, 宇治原 徹, 先進パワー半導体分科会 第3回講演会, つくば国際会議場, 2016年11月8日~11日
7. "窒素添加した 4H-SiC における積層欠陥拡張・収縮挙動の高温その場観察", 藤榮 文博, 原田 俊太, 村山 健太, 花田 賢志, 陳 鵬磊, 田川 美穂, 加藤 智久, 宇治原 徹, 先進パワー半導体分科会 第3回講演会, つくば国際会議場, 2016年11月8日~11日

[その他]

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀井一人 (KAMEI, KAZUHITO)

名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター・招へい教員

研究者番号: 10527576

(2) 研究分担者

宇治原徹 (UJIHARA, TORU)

名古屋大学未来材料・システム研究所・教授

研究者番号: 60312641

原田俊太 (HARADA, SHUNTA)

名古屋大学未来材料・システム研究所・講師

研究者番号: 30612460

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

(3) 連携研究者

該当なし