



先端研究施共用促進事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2012I009

研究責任者： 八木康洋，日立化成株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-14C, BL-3C

利用期間： 2013年2月～2013年12月

X線トポグラフィー測定による溶液法 SiC 単結晶の欠陥構造評価 X-Ray Topography Measurements for Study on Defect Structures of SiC Single Crystal Grown by Solution Method

八木康洋¹，長井一郎¹，青寫真裕¹，藤井邦治¹，蔵重和央¹，宇治原徹²，原田俊太²
Yasuhiro Yagi¹，Ichiro Nagai¹，Masahiro Aoshima¹，Kuniharu Fujii¹，Kazuhisa Kurashige¹，
Toru Ujihara²，Shunta Harada²

¹日立化成株式会社，²名古屋大学

¹Hitachi Chemical Co., Ltd., ²Nagoya University

アブストラクト： パワーデバイス用ワイドギャップ半導体材料として注目されている SiC 単結晶の X 線トポグラフィー測定を行った。溶液法で作製した 4H-SiC 単結晶の反射法および透過法 X 線トポグラフィー測定により結晶成長過程における貫通刃状転位と貫通らせん転位の挙動を評価し、それらの変化の機構を議論した。高品質の SiC 単結晶製造方法確立のために不可欠な転位の評価、解析に本手法が有効であることを確かめた。

X-ray topography measurements were performed for SiC single crystal that is focused as a wide-band gap semiconductor material for the power electronic device. We tried both reflection and transmission X-ray topography measurements of the 4H-SiC single crystal samples grown by the solution method, and investigated propagations of the threading edge dislocations and the threading screw dislocations in the grown crystals, in order to discuss the mechanism of the change in the dislocations during the crystal growth. The measurements in this work were confirmed as effective methods to analyze the dislocations of the 4H-SiC samples, and to establish the process of the single crystal in high quality.

キーワード： X線トポグラフィー，SiC 単結晶，溶液法，転位挙動

1. はじめに： パワーデバイス用ワイドギャップ半導体材料として耐電圧，オン抵抗，許容動作温度，スイッチング速度等の物性に優れた SiC が注目されており、当社においても実用化に向けた研究開発を進めている。現在、市販されている SiC 単結晶基板は昇華法により作製されたものであるが[1]、この方法では製造過程において欠陥を低減させ難い課題がある。一方で、溶液法による SiC 単結晶のバルク成長が注目されつつある。一般的に溶液法による結晶成長では、平衡状態に近い製造法であることから高品質の単結晶が得られやすく、既に SiC 単結晶の溶液成長においても貫通転位の低減効果が報告されている[2]。SiC をパワーデバイスとして実用化するためには、表面の転位密度を抑制した単結晶を安定して供給する製造技術確立する必要があり、当社では溶液法に注目して SiC 単結晶の育成方法を研究している。溶液法には利点があるものの、結晶成長面の荒れを誘発しや

すい課題もある。近年、当社を含む研究グループは溶液の組成を工夫することで結晶成長面の荒れを抑制できることを確かめている。

転位等の欠陥と溶液法による SiC 単結晶の育成方法との関連性を評価する手法として X 線トポグラフィー測定に注目した。反射法により結晶表面近傍の転位の数を求められるばかりでなく、X 線の高い透過性を利用して結晶内部の転位の挙動についても評価できると期待されるからである。そこで我々は本トライアルユースを活用し、試行錯誤の中で溶液法による SiC 単結晶育成中の転位の挙動を評価することにした。本研究の目的は SiC 単結晶の転位挙動を評価することにより、現状の製造方法の長所や問題点を見出し、その改善に役立てることである。

2. 実験： 様々な SiC の多形構造の中からパワーデバイス材料として最も有望視されている 4H-SiC を研究開発の対象とした。現在、バルク

結晶を作製するためのSiC溶液成長のほとんどはTop-Seeded Solution Growth (TSSG) 法で行われており、我々も同方法を採用した。市販の4H-SiC単結晶基板を黒鉛棒に固定し、種結晶とした。種結晶は(000 l)面のC面側を用い、オフ角は設けなかった。黒鉛るつぼにSiを含む溶媒を入れ、He雰囲気抵抗加熱炉で加熱した。このときCはるつぼから溶出することによって溶媒中に供給され、Siとともに成長結晶に取り込まれる。溶媒としてはSi融液へのC溶解を促進する効果があるTiないしはCrと結晶成長面平坦化の効果があるAlを含んだ溶媒系Si-Ti-AlおよびSi-Cr-Alの2種類を選定した。表面形態を観察すると両溶媒系でともに結晶成長面の荒れが抑制されており、形態の上ではよく似た結晶成長面を有している。

結晶成長させた4H-SiCを種結晶ごと黒鉛棒から取り外し、BL-15CおよびBL-3CにてX線トポグラフィー測定を行った。原子核乾板に露光、現像した4H-SiC単結晶試料の種結晶側と成長面側のX線トポグラフィー像から両側の貫通刃状転位 (threading edge dislocation, TED) と貫通らせん転位 (threading screw dislocation, TSD) の密度を評価した。この時、二結晶モノクロメータ

によりX線の波長を1.36 Åに単色化し、1128回折面の反射法X線トポグラフィー測定を行った。また、4H-SiC単結晶試料を(11 $\bar{2}$ 0)面が出るように薄片状に切断し、その透過法X線トポグラフィー測定から結晶成長における転位挙動について評価した。透過法測定においてもX線の波長を1.36 Åとして、1 $\bar{1}$ 00回折面の測定によりTEDの挙動を、0004回折面の測定によりTSDの挙動を評価した。

3. 結果および考察： 原子核乾板に露光、現像した 4H-SiC 単結晶試料の種結晶側と成長面側の反射 X 線トポグラフィー像を図 1 に示す。白く小さな点が TED, 白く大きな点が TSD である。図 1 から TED, TSD 密度を評価した結果を表 1 に示す。各 TED, TSD 密度の値は、対応する X 線トポグラフィー像から 3 箇所を選び、それらの領域内の TED と TSD を数え、密度の値を平均したものである。薄片状に切断した 4H-SiC 単結晶試料の 1 $\bar{1}$ 00 回折面の透過法 X 線トポグラフィー像を図 2 に、0004 回折面のそれらを図 3 に示す。図 2 および図 3 において (a) は溶媒として Si-Ti-Al を用いた試料の X 線トポグラフィー像、(b) は溶媒として Si-Cr-Al を用いた試料の像である。

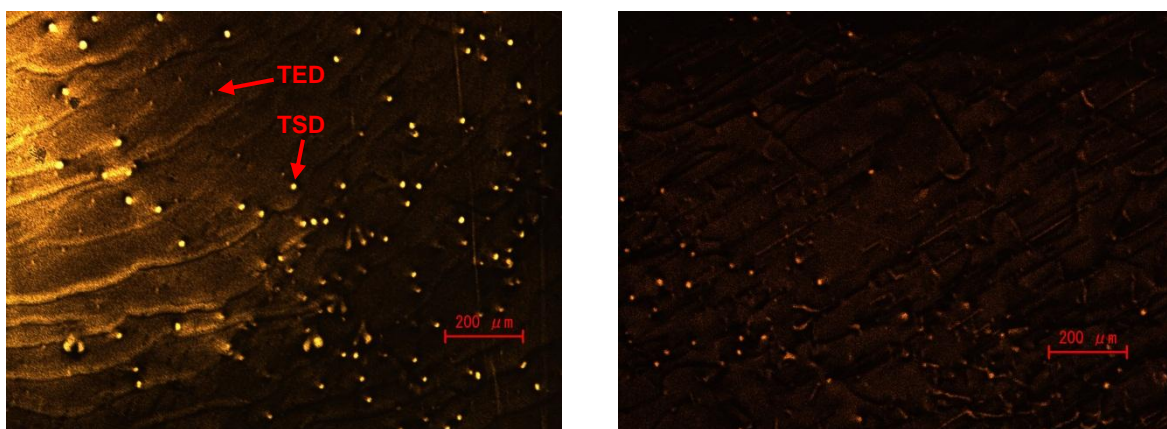
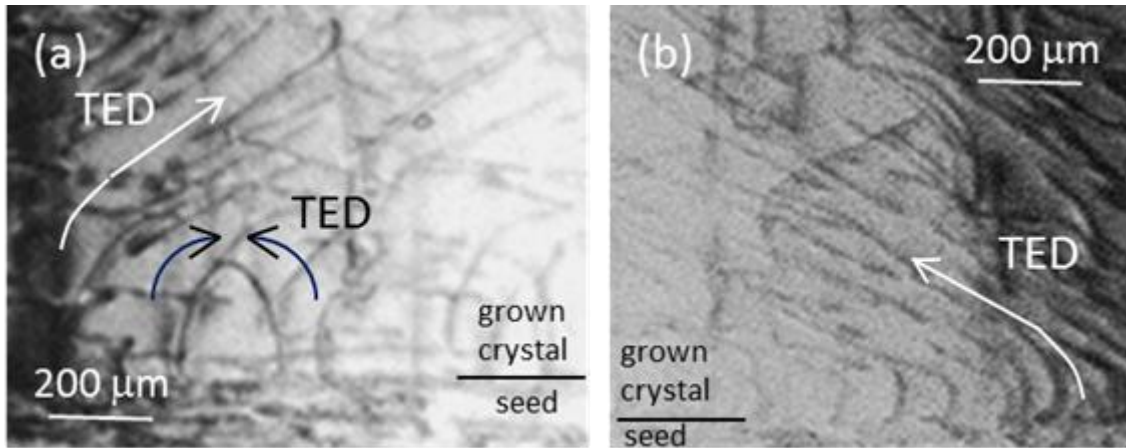


図 1 Si-Cr-Al 溶媒を用いて成長させた 4H-SiC 単結晶における種結晶裏面 (右図) および成長面 (左図) の反射法 X 線トポグラフィー像

表 1 反射法 X 線トポグラフィー像から評価した転位密度

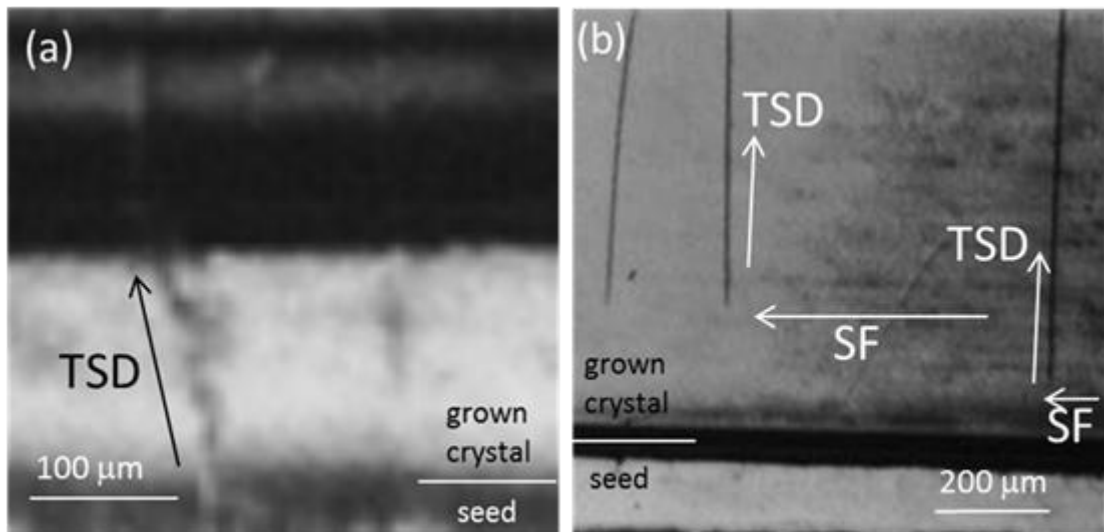
溶媒	TED 密度		TSD 密度	
	種結晶側	成長面側	種結晶側	成長面側
Si-Ti-Al	$6.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$	$4.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$	$1.7 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$	$1.3 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$
Si-Cr-Al	$1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$4.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$	$1.3 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$	$5.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$



(a) 溶媒 Si-Ti-Al

(b) 溶媒 Si-Cr-Al

図2 薄片状 4H-SiC 単結晶試料の $1\bar{1}00$ 回折面の透過法 X 線トポグラフィー像



(a) 溶媒 Si-Ti-Al

(b) 溶媒 Si-Cr-Al

図3 薄片状 4H-SiC 単結晶試料の 0004 回折面の透過法 X 線トポグラフィー像

図2および図3の種結晶と成長結晶の界面に着目すると、種結晶に含まれる TED, TSD は成長結晶においても引き継がれていることが分かる。したがって表1に示した種結晶側の転位密度と成長面側の貫通転位密度の差は結晶成長の過程でそれらが増加/減少したことを表していると言える。溶媒として Si-Ti-Al を用いた場合でも Si-Cr-Al を用いた場合でも、結晶成長の過程で TED 密度は減少している。TSD については様子が異なり、溶媒として Si-Ti-Al を用いた場合には結晶成長の過程でわずかにそれが減少し、Si-Cr-Al を用いた場合はそれが増加している。図2から結晶成長の過程における TED の挙動を評価すると、(a)で黒色の矢印で示すように成長初

期の段階で対消滅するものがあり、また、(a)と(b)の両方で白色の矢印で示すように TED が曲げられる様子が観察される。結晶成長における TED 密度の減少は対消滅と曲げの効果によるものと考えられる。図3から結晶成長の過程における TSD の挙動を評価すると、(a)と(b)いずれの場合も TSD が大きく曲げられることはなく、(b)においては結晶成長の途中から TSD を発生する様子が観察されている。図3(b)では積層欠陥などが起点となって TSD が発生しているものと考えられる。溶媒として Si-Cr-Al を用いた場合に結晶成長の過程で TSD 密度が増加したのは、このように TSD が成長途中で積層欠陥等から発生したのが原因であると考えられる。

本実験の結果、互いに形態が似ている単結晶試料でも溶媒が異なると転位、特に TSD の挙動が異なることが分かった。高品質の 4H-SiC 単結晶の製造方法を確立するためには、本課題実験で行ったような X 線トポグラフィー測定により転位挙動を評価し、転位密度の増加／減少の要因を解析しながら材料開発を行う必要がある。今後は、本課題研究の知見を生かし、TED, TSD とともに減少させる機構を探索する予定である。

4. まとめ： 溶液法により結晶成長させた 4H-SiC 単結晶試料の X 線トポグラフィー測定により転位挙動を評価した。溶媒として Si-Ti-Al と Si-Cr-Al を用いた時の試料を評価した結果、TED はともに結晶成長の過程で減少し、TSD は Si-Ti-Al の場合にわずかに減少、Si-Cr-Al の場合に増加した。TED の減少は対消滅と曲げの効果によるものと考えられる。TSD はこれらの溶媒系で大きく曲げられることがなく、また、Si-Cr-Al を用いた場合に結晶成長中に積層欠陥などから新たに発生することが分かった。

本課題研究では X 線トポグラフィー測定により転位の挙動を評価し、結晶成長における転位密度の増加／減少の機構を解明するのにこの手法が有効であることを実証した。今後も継続して本測定を活用し、高品質の 4H-SiC 単結晶の製造方法確立に向けて研究開発を行う計画である。

謝辞

本研究の一部は、経済産業省、及び、(独) 新エネルギー・産業技術合開発機構より委託された「低炭素社会を実現する新材料パワー半導体プロジェクト」により助成されたものである。本研究の遂行にあたり有用な助言を頂いた産業技術総合研究所 松畑洋文博士に謝意を表したい。

参考文献

- [1] 半導体 SiC 技術と応用 第2版, 日刊工業新聞社 (2011)
- [2] Y. Yamamoto et al., *Appl. Phys. Express* **5**, 115501 (2012).

成果発表状況：

長井一郎ほか, 溶液成長させた 4H-SiC 単結晶における放射光 X 線トポグラフィーによる欠陥分析, SiC 及び関連半導体研究第 22 回講演会 (2013)