



# 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 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： 2014I002

研究責任者： 姚永昭、一般財団法人ファインセラミックスセンター

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-3C

利用期間： 2014年04月～2014年12月

## 高温 KOH・NaOH 蒸気エッチングを用いた SiC 結晶貫通転位検出・分類 技術の X 線トポグラフィー検証及び SiC 表面潜傷の評価

### X-ray topography verification for detection and categorization of threading dislocations in 4H-SiC by high temperature KOH/NaOH etching, and mechanical-processes-induced surface damage evaluation

姚永昭、菅原義弘、石川由加里

Yongzhao YAO, Yoshihiro SUGAWARA, Yukari ISHIKAWA

一般財団法人 ファインセラミックスセンター  
Japan Fine Ceramics Center

#### アブストラクト：

炭化ケイ素（4H-SiC）に内在する刃状転位、らせん転位、及び混合転位（バーガースベクトル  $b=c\langle 0001 \rangle + a\langle 11-20 \rangle / 3$ 、 $c$  と  $a$  は 4H-SiC の格子定数）をそれぞれ検出・分類するために、市販 3 インチ SiC 単結晶ウエハの Si 極性面に対して微小角入射モードで三方向 ( $g_1=11-28$ 、 $g_2=-2118$ 、 $g_3=1-218$ ) X 線トポグラフィー (XRT) 観察を行い、各種の転位の密度、分布、および転位のバーガースベクトル情報を得た。同ウエハを高温 KOH・NaOH 蒸気エッチングを実施し、Si 面にエッチピットを形成させ、XRT 結果と比較した。その結果、KOH・NaOH 蒸気エッチング法では、全ての貫通転位を検出できること、更にはらせん転位と混合転位とを判別できることがわかった。SiC 表面潜傷の評価については、同試料の C 極性面を用い、機械研磨による潜傷を確認した。

To reveal and categorize threading edge, screw and mixed-type (Burgers vector  $b=c\langle 0001 \rangle + a\langle 11-20 \rangle / 3$ ,  $c$  and  $a$  are the lattice constants of 4H-SiC) dislocations in 4H-SiC, grazing-incidence X-ray topography has been performed on the Si-face of a 3 inch commercial wafer under various  $g$  vectors ( $g = g_1=11-28$ ,  $g_2=-2118$ ,  $g_3=1-218$ ). Information on dislocation density, distribution and burgers vectors is acquired. The same wafer was later etched by KOH/NaOH vapor and etch pit were formed on the Si-face. By comparing the etch pits with the XRT results, it has been found that the KOH/NaOH vapor etching is capable of revealing all types of threading dislocations, and more importantly it can distinguish mixed-type dislocations from screw-type ones. In addition, XRT has also been performed for the C-face of the wafer, to investigate the surface damage induced by mechanical polishing.

キーワード： SiC、貫通転位観察、混合転位、蒸気エッチング法、機械研磨ダメージ

#### 1. はじめに：

グリーンイノベーションを実現するための具体的技術である、太陽光発電、電気自動車、二次電池等においては電力変換装置が必要不可欠であり、炭化けい素 (SiC) パワーデバイスはその主要部品と言える。ワイドギャップ半導体である SiC は、Si に比べて、絶縁破壊電界が約 10 倍高いという特徴のため、高耐圧を実現できると共に、デバイス動作時の損失を大幅に低減で

きる。

しがしながら、SiC 結晶に欠陥があると、設計通りの性能が発揮できず、短寿命化、不良率の上昇などが問題となるが、これらの欠陥を簡単に低コストで調べることが困難な状況にある。

SiC の転位は存在する面やバーガースベクトルによって、基底面転位 (BPD)、貫通らせん転位 (TSD)、貫通刃状転位 (TED)、及び貫通混合転位 (TMD) と区別される。それぞれの転位

種はSiCデバイスに異なる悪影響を与えるため、転位検出技術のみならず、転位分類技術の開発も重要である。我々の研究グループでは、SiC結晶転位を簡単に検出・分類できる化学エッチング技術の開発に取り組み、現在、KOHやNaOHの高温蒸気を利用し、化学エッチングのみで転位のバーガスベクトルを判別する可能性について探索している[1]。

化学エッチング法で転位を検出・分類する際に、腐食液や腐食性のある蒸気を用い、転位のある場所を選択的に腐食させ、試料表面に形成されたエッチピットのサイズや形状から転位の場所と種類を判断する。このような転位分類技術の正確性を検証するために、透過電子顕微鏡観察やX線トポグラフィーのような転位のバーガスベクトルに関する情報を正確に得られる手法が必須である。特に、X線トポグラフィーは非破壊、広い面積に適用可能、転位分布の統計処理が簡単などの特長を持つため、エッチング法の検証に最も相応しいと考える。高精度XRT像とエッチピット像とを照らし合わせることで、化学エッチング法の転位分類技術としての正確性を検証できる。

また、SiC表面潜傷について、加工由来の基板表面ダメージ層には、転位ハーフープが大量に存在しており、表面凹凸がないにも関わらず、エピ成膜の際に、転位発生の起点となる。従来、基板上的エピ膜を評価することによって、成長前の基板表面ダメージの状況を推定できるが、ダメージを直接に観察する報告が少ない。

## 2. 実験：

本研究は、図1のようにXRT観察をBL-3Cにて実施し、エッチング評価をJFCCにて実施する。現在、XRT像とエッチピット像との対応を確認できた段階である。

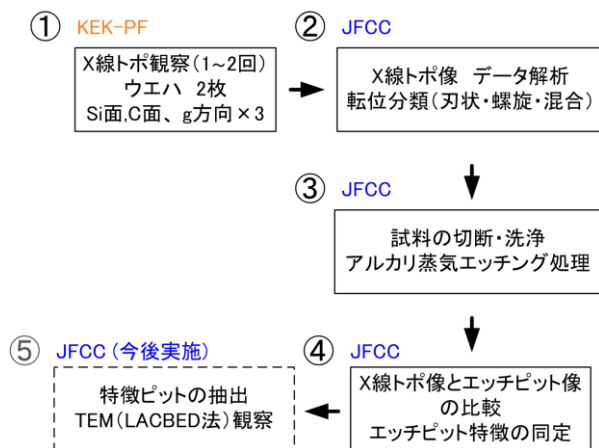


図1 実験のフローチャート

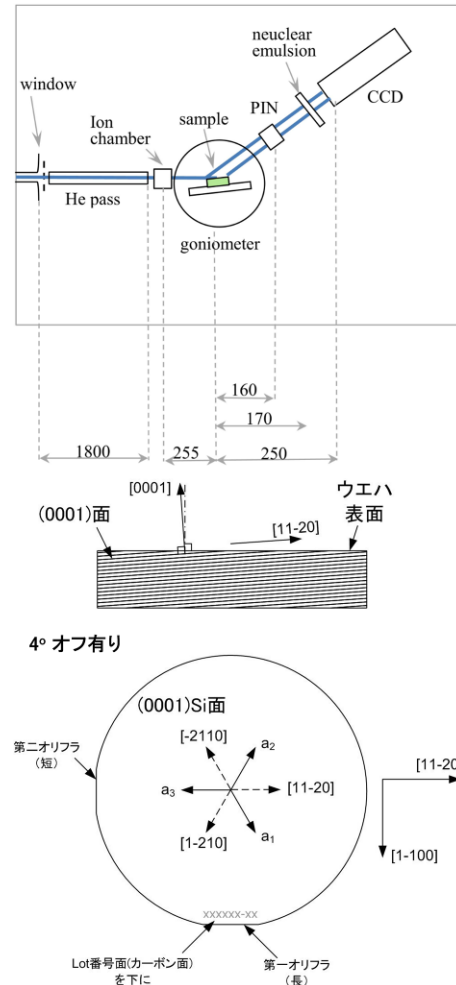


図2 BL-3CにおけるXRT測定的光学系(上)、およびSiCウエハの面方位(下)。

XRT観察について、市販3インチウエハ( $n$ 型  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ , [11-20]方向  $4^\circ$  オフ、表面CMP処理済)のSi面を用い、図2に示す光学系にて単色化したX線(波長  $1.26\sim 1.40\text{ \AA}$ )で撮影した。混合転位(バーガスベクトル  $b=c\langle 0001 \rangle + a\langle 11-20 \rangle / 3$ ,  $c$ と $a$ は4H-SiCの格子定数)の $a$ 成分を明瞭に判定するために、微小角( $5^\circ$ )入射モードで三方向( $g_1=11-28$ ,  $g_2=-2118$ ,  $g_3=1-218$ )の撮影を実施した。

その後、ウエハを  $7 \times 9\text{ mm}^2$  の長方形試料に切断し、基板温度  $950^\circ\text{C}$  でNaOH蒸気エッチングを行った。形成されたエッチピットの形状や分布はレーザー顕微鏡で観察し、原子核乾板上に結像したXRT像と比較した。

## 3. 結果および考察：

SiC単結晶に内在する貫通転位は、ほぼ $c$ 軸(成長方向)に平行に伸展している。そのため、X線が表面( $c$ 面{0001})以下数 $\mu\text{m}$ まで侵入する微小角入射モードで撮影すれば、より明瞭に

転位の周りの歪場が結像され、転位種の判別がしやすくなる。

本実験においては、まず、入射角の影響を調べた。オフ角  $4^\circ$  を有するウエハを用いたため、一定の入射角で、それぞれの  $g$  ベクトルに対して、波長およびブラッグ角が異なる (表 1)。入射角を  $0.23, 2.0, 3.0, 5.0$  或いは  $10.0^\circ$  に設定し、同場所の XRT 像を比較した結果、 $5.0^\circ$  で撮影した TSD・TMD と思われるスポット状コントラストが最も鮮明であった (図 3)。

表 1 測定に用いた波長とブラッグ角

Angle of incidence	11-28		-2118, 1-218	
	Wave length	Bragg angle	Wave length	Bragg angle
deg	Å	deg	Å	deg
0.23	1.13	35.2	1.29	41.5
2.0	1.18	37.4	1.33	43.2
3.0	1.21	38.4	1.36	44.2
5.0	1.26	40.4	1.40	46.2
10	1.38	45.4	1.52	51.2

図 4 に入射角・出射角および X 線侵入深さの関係を示す。入射角  $5^\circ$  の場合、動力学回折理論で見積もった侵入深さがおよそ  $2 \mu\text{m}$  である。

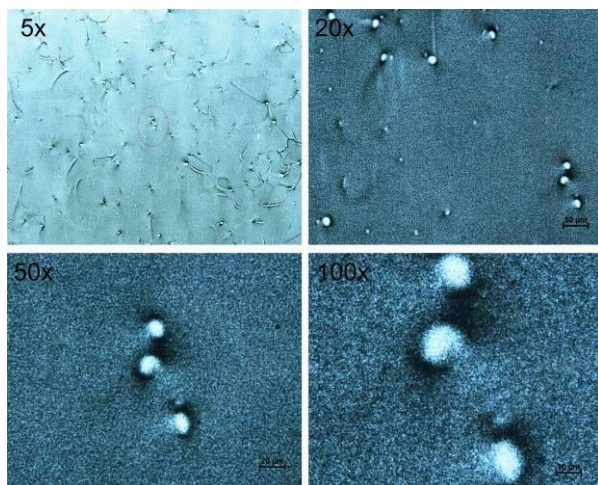


図 3  $5^\circ$  で撮影した原子核乾板の光学顕微鏡像

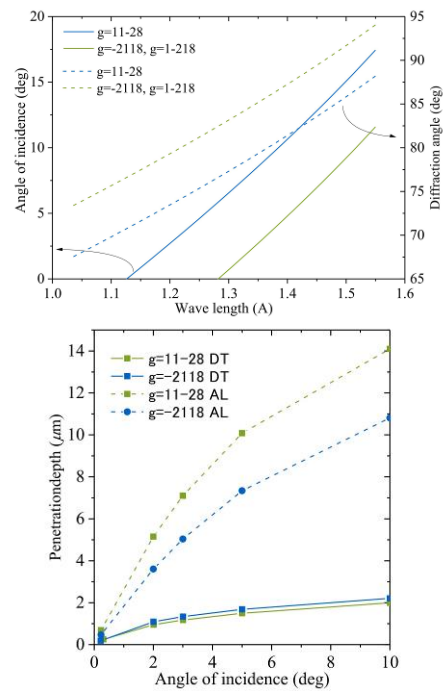


図 4 入射角・出射角と X 線波長の関係 (上)、および入射角と X 線侵入深さの関係 (下)。DT: 動力学回折理論に基づく侵入深さ; AL:  $\mu\text{t}=1$  となる吸収長

4H-SiC の格子定数は  $a=3.073 \text{ \AA}$ ,  $c=10.05 \text{ \AA}$  で、TSD と TMD との  $|b|$  はあまり差がない。そのため、従来の熔融 KOH エッチングでは、 $|b|^2$  に依存するエッチピットの大きさで TSD と TMD を判別できない。XRT においても、TSD と TMD は似通った楕円状スポットコントラストとして検出される。TMD の場合は、転位の  $a$  成分の方向、 $c$  成分の方向及び  $g$  ベクトルの方向は一定の条件を満たせば、1c TSD とは異なって三日月形のコントラストが現れる [2]。TMD と TSD を明らかに判別するために、三方向の XRT 測定が必要である。本実験においては、X 線のビーム幅は  $13 \text{ mm}$  (横)  $\times 5 \text{ mm}$  (縦) となり、ウエハ全面の撮影ができないため、位置同定用マークを四隅に置いて (図 5)、各  $g$  ベクトルで撮影した。

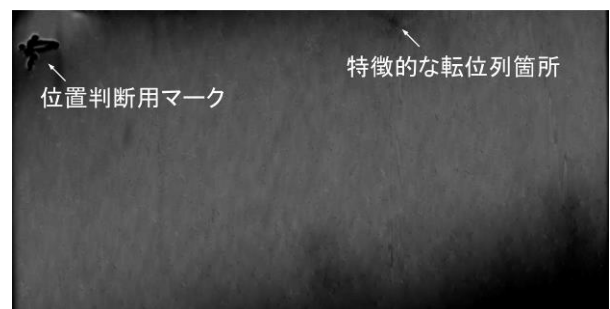
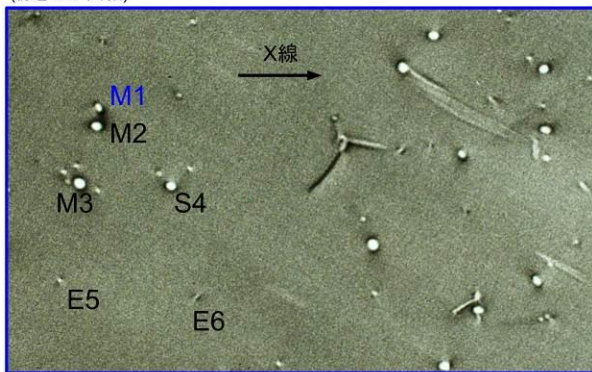


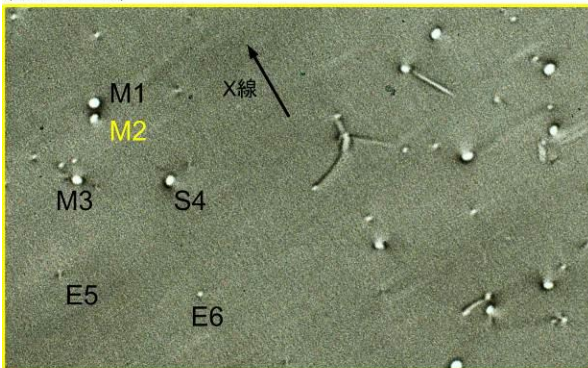
図 5 原子核乾板撮影前の位置および露光強度を確認するための CCD 画像

図6は三方向の XRT 像の比較である。M1、M2、およびM3はそれぞれ  $g_1=11-28$ 、 $g_2=-2118$ 、 $g_3=1-218$  で撮影した XRT 像のみで三日月形のスポットとして現れ、他の二方向では楕円状スポットとなる。この結果から、M1、M2とM3は  $a$  成分の方向の異なる TMD であることがわかった。それに対して、S4は全ての像で楕円状になり、1c TSD であることがわかった。また、E5、E6のような比較的小さいスポット状コントラストは TED と対応し、スポットの形状や明暗関係から、TED の  $b$  の方向が判断できる。

11-28 乾板8R  
(像を120°回転)



-2118 乾板4L  
(像を240°回転)



1-218 乾板5R  
(像:無回転)

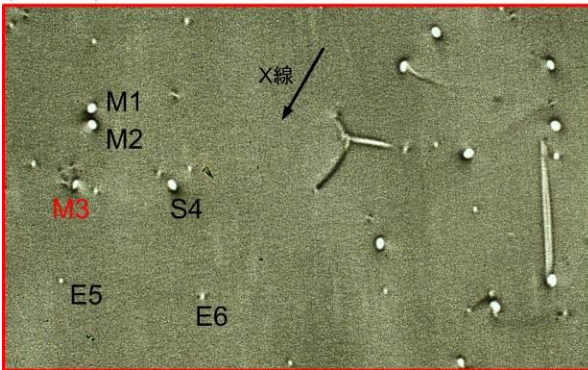


図6  $g_1=11-28$ 、 $g_2=-2118$ 、 $g_3=1-218$  の XRT 像の比較および  $g$  ベクトルによる TMD コントラスト形状の変化

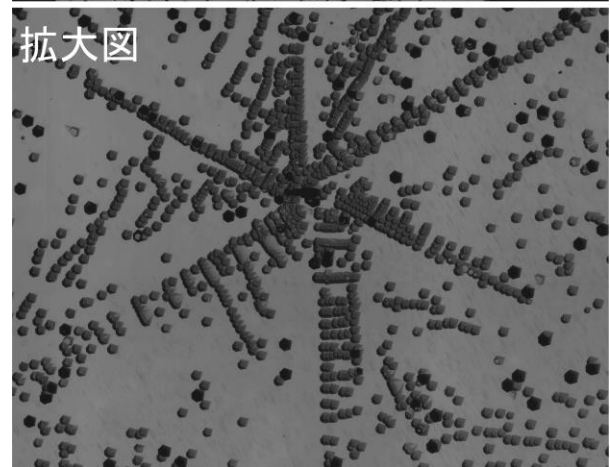
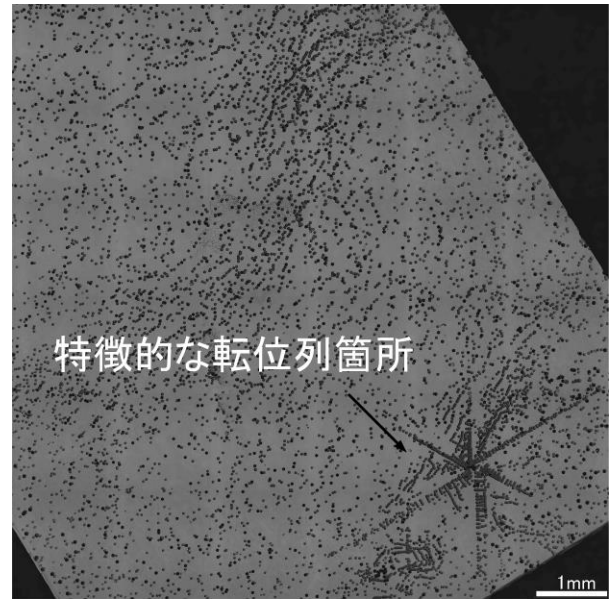


図7 KOH・NaOH 蒸気エッチング後の Si 表面エッチピット像

化学エッチング法は低コストで広い面積の転位検出が可能である。図7は KOH・NaOH 蒸気でエッチングした Si 表面の数  $10\text{mm}^2$  のエッチピット像を示す。位置同定用マークや特徴的な転位列の場所を利用し、同場所のエッチピット像と XRT 像 (図8) を比較し、下記の情報を得た。

(1) 空間的に分散した 1c TSD (他の転位との距離は  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上) は六角形ピットとして検出された。これらのピットは六つのファセット面と  $\{0001\}$  面のなす角が約  $20\sim 25^\circ$  である。XRT では、1c TSD がいずれの  $g$  ベクトルでも円い楕円状明コントラストになり、楕円の片側に暗線の輪郭が現れた。(図9 S1~S4、赤)

(2) TED は 1c TSD と同様に六角形ピットとして検出された。両者の  $[11-20]$  方向の対角線長がほぼ同じだが、TED ピットは TSD より浅く、六つのファセット面と  $\{0001\}$  面のなす角が約

10~15°であることがわかった。TED のバーガースペクトルの方向 (a 成分の方向) は XRT 点状コントラストの特徴や輪郭の明暗関係で判断できる[4]。本実験では、a 成分の方向と TED エッチピット特徴との関連は確認できなかった。(図 9 E1~E3 など、黄色)

(3) 空間的に TED に接近した TSD(距離<30 μm)では、両者の歪み場が重なることによって、XRT 像では混合転位 TMD のような三日月形のコントラストが観察された。一方、NaOH 蒸気エッチングでは、TSD と TED とをそれぞれファセット面の勾配の異なるピットとして検出できた。(図 9 S(E)1~ S(E)3、青)

(4) 混合転位 TMD は、a 成分、c 成分、及び g ベクトルの一定の組合せで検出でき、三方向の XRT 像の中で、いずれかの像に三日月形のスポットとして現れる。図 9 に示すように、 $g=-2118$  の XRT 像で TMD を確認できた。楕円の g ベクトルに対する傾斜方向で c 成分の方向が[000-1]

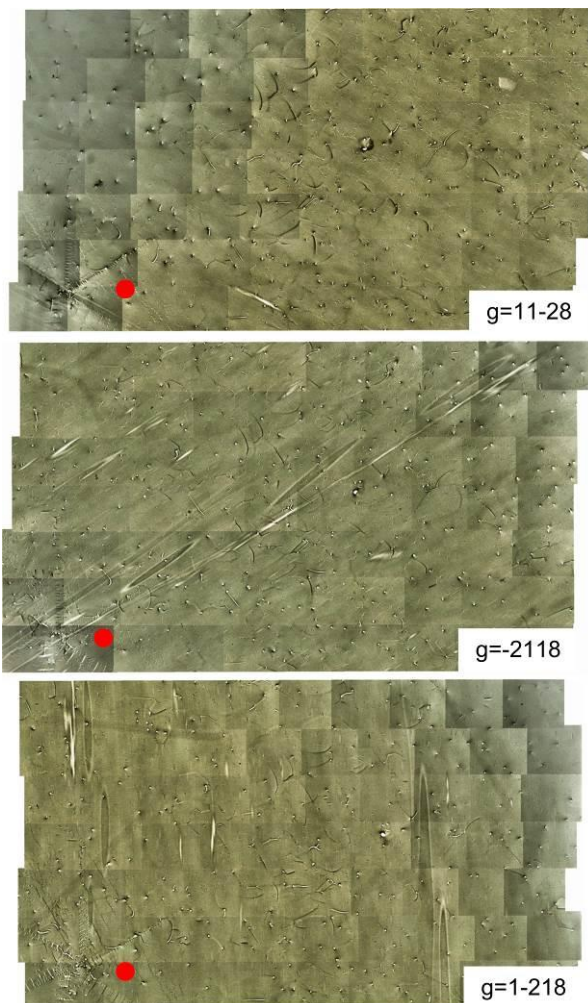


図 8 広い範囲の三方向の XRT 像 (赤い丸マークは図 7 の特徴的な転位列箇所)

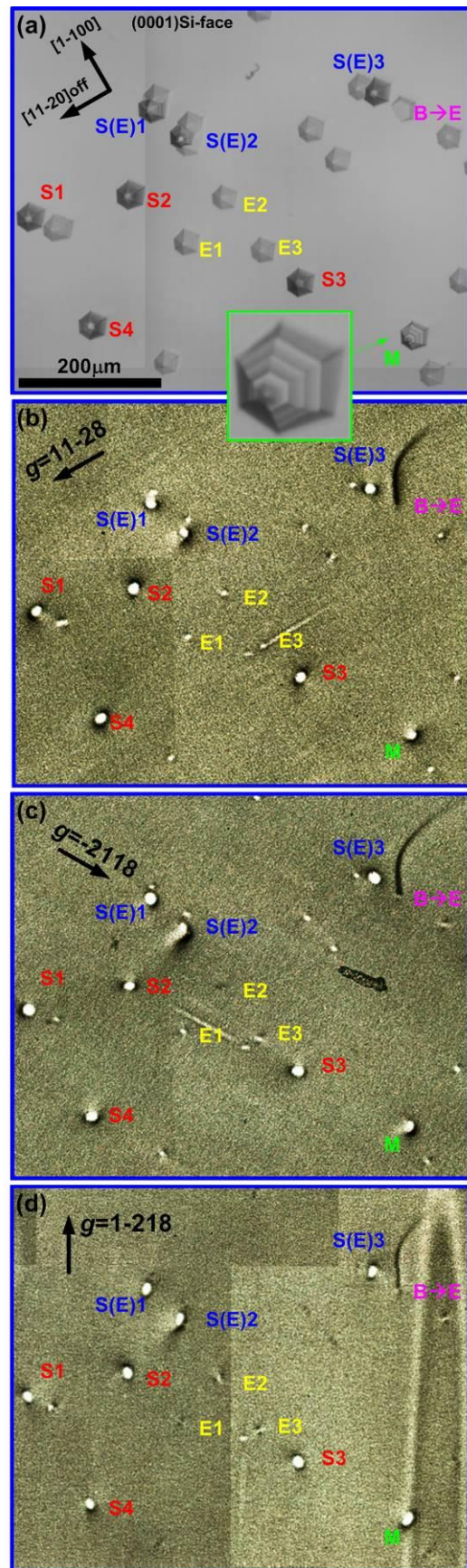


図 9 エッチピット像と三方向 XRT 像の局所的な比較

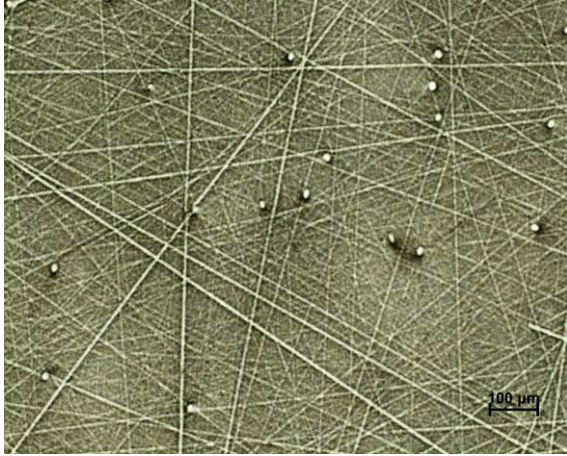


図10 同ウエハのC面のXRT像

であることがわかった[3]。更に、シミュレーションとの対応から、a成分が $[-2110]$ 或いは $[-12-10]$ であることが判断できる。TMDのエッチピットは、TSDと違って、ファセット面は一つの面で構成されておらず、 $\{1-10n\}$ 面と $\{0001\}$ 面が交互に並ぶことで構成された面である。(図9M、緑)

また、NaOH蒸気エッチングで形成されるピットは転位の伝播挙動を反映することがわかった。一例として、深いところにあるBPDが試料表面近傍でTEDへ変換した場所のエッチピットは図9の右上部に示す(図9B→E、ピンク)。これらのピットの底は芯のない平面となり、底の大きさはBPD→TED変換した時点の深さと関連する。

最後に、機械研磨により導入した基板潜傷について調べた。図10に示すように、機械研磨(MP)加工済みのC面には、線状の傷が高密度で存在しており、このような表面にエピ成長をすると、大量の欠陥が発生することが予想できる。また、C面(MP加工)は、Si面(CMP加工)に比べて、研磨傷周囲の歪場の影響で、TEDの検出は難しくなることがわかった。

#### 4. まとめ：

本研究は当センターで開発した広い面積に適用可能なKOH・NaOH蒸気エッチング法の転位分類正確性をXRTで検証することを目的とした。BL-3CのXRT装置を利用し、 $g$ ベクトルの異なる三方向のXRT像が得られ、各転位のバーガスベクトルの方向が正確に決められた。エッチピットとの比較することにより、蒸気エッチング法の正確性を証明できた。更に、本手法ではTSDとTMDの判別ができることがわかり、エッチングのみでバーガスベクトルの方向を判

別する可能性を実証した。

当センターにおいては、SiC単結晶のエッチング依頼試験が事業内容の一つとなり、エッチング法の正確性の検証は非常に重要である。正確に転位を検出・分類する、簡単且つ安価な化学エッチング法の開発に成功すれば、より正しく、より迅速に顧客に欠陥情報のフィードバックができ、結晶成長の最適化や低価格化、及びSiCデバイスの不良解析技術の開発に貢献できる。

今回のトライアルユースの成果を踏まえて、本課題が「共同研究」に発展し、現在BL-3Cにて実施している。

#### 謝辞

本研究の実施にあたり、多大なるご指導・ご協力をいただいた高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所古室先生、平野先生、高橋氏、山下氏に深謝する。

#### 参考文献

- [1] Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, K. Sato, K. Danno, H. Suzuki, H. Sakamoto, T. Bessho, S. Yamaguchi and K. Nishikawa, Mater. Sci. Forum, 778-780 (2014) 346.
- [2] F. Wu, S. Byrappa, H. Wang, Y. Chen, B. Raghathamachar, M. Dudley, E.K. Sanchez, G. Chung, D. Hansen, S.G. Mueller and M.J. Loboda, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1433 (2012) mrss12-1433-h02-04.

#### 成果発表状況：

「国際会議」 姚永昭, 石川由加里, 菅原義弘, 佐藤功二, 且野克典, 白井高幸, 佐藤和明, 別所毅, 高橋由美子, 山下良樹, 平野馨一、ICSCRM2015、NaOH蒸気エッチングを用いたSiC転位の検出及び複数の $g$ 回折ベクトルで撮影したX線トポグラフィーとの比較、2015年10月発表予定、イタリア (プロシーディング論文有)