

## 〔研究〕

# X線トポグラフィーによるSiC単結晶成長その場観察装置の開発

## Development of X-ray Topography System for In-situ Observation of Sublimation SiC Single Crystal Growth

西澤伸一 山口博隆 加藤智久  
S.NISHIZAWA H.YAMAGUCHI T.KATO  
小柳直樹 吉田貞史 荒井和雄  
N.OYANAGI S.YOSHIDA K.ARAI

X-ray topography system for in-situ observation of sublimation SiC single crystal growth has been developed. The feature of SiC single crystal growth inside a closed carbon crucible over 2200°C is captured in real time. The system will clarify the SiC growth mechanism, such as growth rate, defect generation and stress distribution in a growing crystal, depending on temperature, pressure and other parameters. These results will be useful to develop a high quality and large SiC single crystal wafer, and enhance the hard electronics technology.

### §1 はじめに

我が国の電力需要は今後も長期にわたり増大し、特に電気エネルギーの利用割合が拡大していくことが予想される。現在ひろく使われているシリコン半導体を用いた電力素子は、低損失・高速動作において、シリコン物性値からくる理論限界がおとずれることがわかっており、その利用には限界がある。炭化ケイ素(SiC)はシリコンと比較してバンドギャップが大きく、絶縁破壊電圧などにおいてシリコンを越える物性値を有しており、シリコンを越える次世代パワーデバイス材料として期待されている<sup>1)</sup>。しかし、デバイスの根幹をなす単結晶基板には、マイクロパイプ(貫通欠陥)に代表される結晶欠陥が多く存在し、それらの欠陥の発生原因も不明で、現在まで、SiCの物性が持つ特性を十分に発揮したデバイスの実用化には至っておらず、高品質SiC単結晶基板作製技術の開発が急務となっている。SiC単結晶基板の高品質化を困難にしている要因として、バルク単結

晶成長プロセスがブラックボックス化していることがあげられる。昇華法によるSiC単結晶成長は、閉じられた黒鉛るつぼの中で、2000 を越える環境での結晶成長であり、成長空間での現象を可視化することができず、プロセス制御は経験則に基づくものとなっている。本研究では、従来ブラックボックスの中で行われてきたSiC単結晶成長の可視化観察を行い、その結晶成長機構を解明するとともに最適結晶成長条件を明らかにすることを目的とし、結晶成長炉にX線回折計を組み合わせたX線トポグラフィーによるSiC単結晶成長その場観察装置を開発した。今回、2000 を越える高温、かつ黒鉛るつぼで閉ざされたブラックボックスの中でのSiC単結晶成長その場観察に成功したので報告する。

### §2 昇華法によるSiC単結晶成長

炭化ケイ素は3000 かつ3000 MPa以上の超高温高压環境以外では液相状態が存在しない。そのため一

KEYWORDS: 炭化ケイ素, 結晶成長, 昇華法, X線トポグラフィー, その場観察

般に，SiCバルク単結晶は 図1 に示す昇華法により作製される<sup>2,3)</sup>。黒鉛るつぼの中に原料となる SiC 粉末を入れ，高周波誘導加熱，抵抗加熱等により黒鉛るつぼを加熱することで SiC 粉末を昇華させ，るつぼ上部に固定した種結晶上に再結晶化させる。昇華法は，表1 に示す種々の現象が相互に影響を及ぼしあう極めて複雑なプロセスであるにもかかわらず，黒鉛るつぼというブラックボックス的環境の中で結晶を成長させるために，るつぼ内部の状況が把握できず，プロセス制御が極めて困難である<sup>4)</sup>。

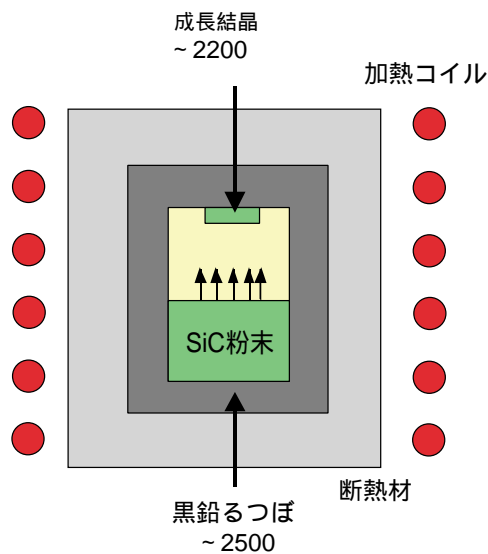


図1 昇華法によるSiC単結晶成長概略 (高周波誘導加熱方式)

表1 昇華法によるSiC単結晶プロセスの課題<sup>4)</sup>

Fundamental	
1. Thermodynamic	Thermal field uniformity Dislocation formation Solid-state transformation Vapor phase composition Vacancy supersaturation
2. Kinetic	Nucleation processes Inhomogenous supersaturation Constitutional supercooling Growth face morphology Capture of gas phase bubbles
Technological	
	Process instabilities Seed preparation Contamination

### §3 X線トポグラフィー結晶成長その場観察装置

写真1 に開発したX線トポグラフィー結晶成長その場観察装置を，表2 に本開発装置の概略仕様を示す。また，図2 にX線光学系の概略を示す。高周波誘導加熱型結晶成長炉にX線回折計を組み合わせた構造で，結晶成長炉下部からベリリウム窓を通してX線を入射し，成長結晶において回折・透過してきたX線を結晶成長炉上部で実測する。本装置開発にあたって，昇華法による結晶成長条件を再現することに留意した。昇華法のるつぼ配置では，一般にSiC原

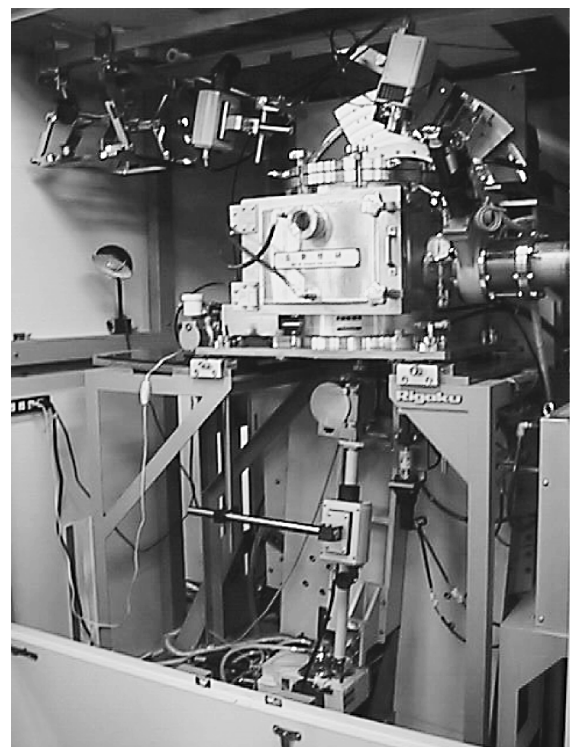


写真1 X線トポグラフィー結晶成長その場観察装置

表2 X線トポグラフィー結晶成長その場観察装置

結晶成長炉	高周波誘導加熱方式 (20kHz・40kW) 成長温度 (~ 2500 ) 成長圧力 (1 ~ 700Torr) 成長雰囲気 (Ar)
X線トポグラフィー	X線源 (Mo, K , $\lambda=0.7093$ ) X線出力 (18kW, 60kV300 mA) 光学系 (コリメーター・2結晶分光器) 観測系 (CCDカメラ・シンチレーションカウンタ・フィルム) 測定モード (X線トポグラフィー・ロッキングカーブ・透過強度)

料粉末がるつぼ下部に配置される。この状態でX線を下部から透過すると、原料にてX線が吸収され、成長結晶からの情報を取り出すことができない。そこで、本装置においては、るつぼ中央にコーン型の円筒を設置し、コーン外側に原料炭化ケイ素粉末を設置し、るつぼ中央部に空間を持つ2重るつぼ構造を採用している。使用している黒鉛るつぼは、X線の吸収が小さく、入射したX線は成長中のSiC単結晶にて回折・吸収され、るつぼ上部へ抜ける。X線ゴニオ系は、黒鉛るつぼのふたに取り付けられた種結晶および成長面を水平に保持し、X線源と検出器をそれぞれ独立に試料を中心に回転させ、X線の入射角( )と散乱角( )を調節できるようにした。一般にSiC単結晶はc軸方向( [0001] 方向)に成長させる。そこで、本装置では、(10 $\bar{1}$ 1)を回折面として利用しようゴニオメーターを設計した。表3に、本装置での各種SiC多形での回折条件を示す。SiC単結晶成長において、多形制御は重要な課題であり、表3から、本装置により、回折強度を最大にする、を実測することで、結晶成長中に多形の同定を行うことが可能である。

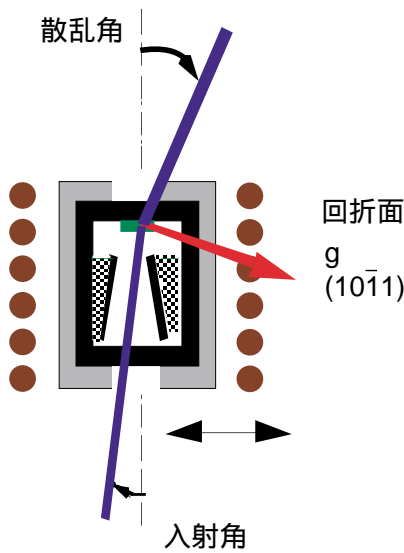


図2 X線光学系概略

表3 SiC多形とエックス線回折条件の関係

	$2\theta$	$\alpha$	$\beta$
3C-SiC	16.20	11.37	22.57
4H-SiC	15.80	6.95	22.75
6H-SiC	15.56	2.23	17.79

\*  $2\theta = \beta - \alpha$

本装置は、表4及び図3に示すように、(a) X線源を結晶に対して水平に移動させながら成長結晶からの回折X線をCCDカメラで撮影するX線トポグラフィー、(b) X線源およびシンチレーションカウンターを結晶を中心とした同心円上に移動させながら成長結晶からの回折X線強度を計測するX線回折計、(c) X線源を結晶直下に固定し、成長中の結晶を透過してきたX線の強度をシンチレーションカウンターで計測するX線透過強度測定モードを有している。本装置を用いて、結晶成長を行いながら各々の観察を行うことで、黒鉛るつぼ内の単結晶の成長・エッチングの様子、成長中の単結晶の品質、欠陥の発生、消滅などを観察する。

表4 X線光学系3モード

Function	Incident Optics/ Detector	g(散乱ベクトル)
a) Topography	Collimator/ CCDcamera	[101]
b) Diffractometer	Monochromator/ Scintillation Counter	[101]
c) Growth rate Monitor	Monochromator/ Scintillation Counter	[001]

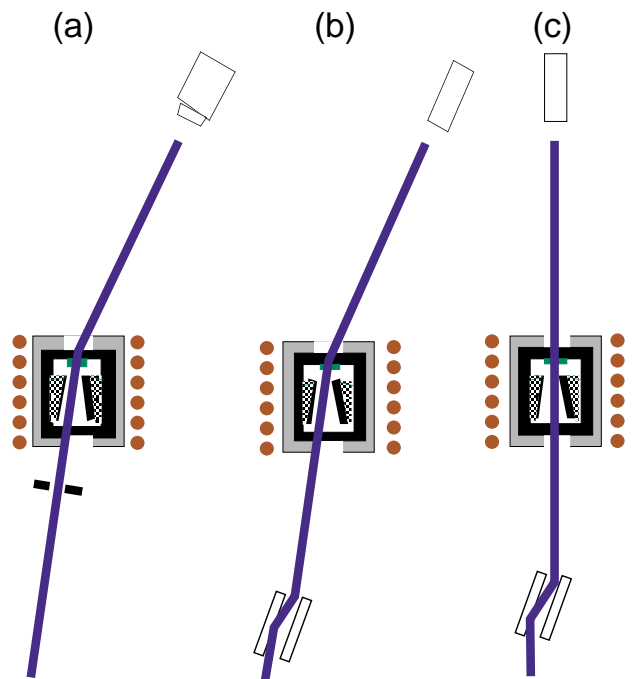


図3 X線光学系の3モード

また、例として 6H-SiC 成長の場合の X 線トポグラフィーでの分解能を図 4 に示す。本装置では、検出器を成長空間の高温環境から保護するため、成長チャンバーの外に設置している。そのため、試料中の X 線回折面から検出器までの距離が 280mm と長く、X 線トポグラフィーモードにおいて分解能が散乱面内及び垂直方向でそれぞれ 15 $\mu$ m, 100 $\mu$ m 程度となっている。

4.1 X 線トポグラフィー

図 5 に、黒鉛るつぼにレーリー結晶を種結晶に用いて、結晶成長を行わずに、室温から結晶成長温度まで加熱した時の X 線トポグラフィー像を示す。図 5 は、結晶成長直前の種結晶の状態を示している。結晶端部が明るく見えるのは、エッジ効果によるものである。2100 に加熱すると、X 線トポグラフィー像に濃淡が発生し、結晶内部に歪みが生じていることがわかる。これは SiC 種結晶内部の温度分布により生じる熱歪み、SiC 種結晶と黒鉛るつぼとの熱膨張係数の違いなどから生じる歪みなどに起因し、種結晶の反りを伴う。種結晶の黒鉛るつぼへの取り付け方法、種結晶厚さ等を工夫することで、この反りがなく、良好

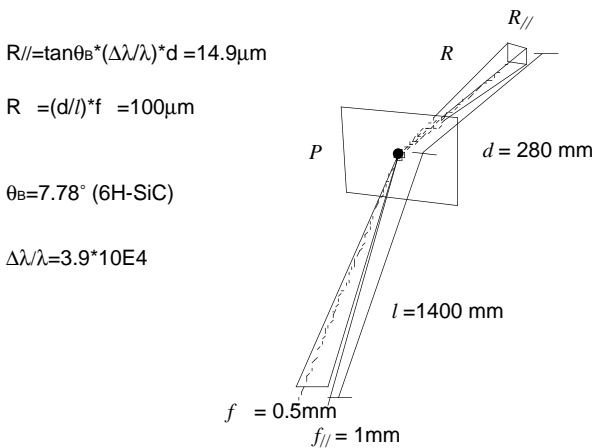


図 4 X 線トポグラフィー解像度

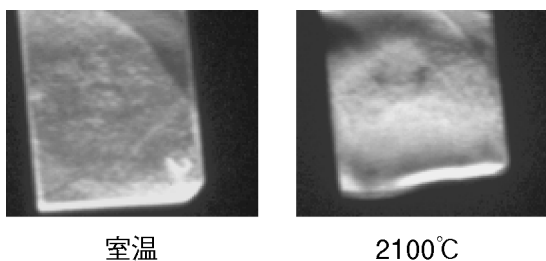


図 5 種結晶 (レーリー結晶) の X 線トポグラフィー

な初期状態から結晶成長が行えることを確認した。

図 6 にアチソン結晶を種結晶として行った結晶成長の X 線トポグラフィー像の一例を示す。成長前の種結晶表面に、研磨傷によるダメージが観察された。また白い斑点状に内包欠陥が観察された。成長とともに、研磨傷が消失し、写真上部分で優先的に SiC 単結晶が成長していく様子が観察された。また、成長が進むに従い、結晶中央部に白斑点状の模様が現れてくる様子が観察された。これは、この部分にマイクロパイプ等の欠陥が発生していく様子を示している。これらは X 線トポグラフィーにより昇華法で成長していく炭化ケイ素単結晶の様子を世界で初めて撮影した像であり、るつぼのどの部分でどの様に結晶が成長し、欠陥が発生しているかを、その場観察で調べられることを示している。

続いて図 7 にレーリー結晶を種結晶として、圧力を変化させながら結晶成長を行った際の X 線トポグラフィー像を示す。この写真で、成長後半に単結晶周囲の像が乱れているのは、単結晶周囲に隣接する多結晶からの乱回折のためである。結晶成長に伴い、結晶欠陥・歪みが発生していくのがわかる。X 線トポグラフィー像を、結晶成長後の XRD による解析、光学顕微鏡の観察などと比較することで、図 7 に示した結晶成長中に観察された結果は、結晶粒界 (ドメインバウンダリー : DB), マイクロパイプ (MP) 等であることが確認された。また、結晶成長とともに、特にマイクロパイプが発生点から単結晶外周の方向に移動していく様子が観察された。(図 7 中、写真右下の白点) これらの観察結果を X 線回折の動力学効果を取り入れたシミュレーションと比較検討することにより、詳細な解析を行うべく、現在、準備を進めている。炭化ケイ素単結晶は種々の欠陥を内

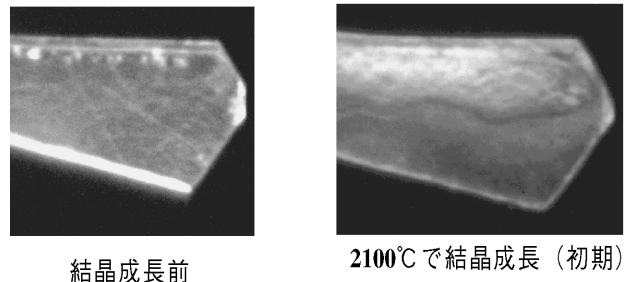


図 6 結晶成長その場観察 X 線トポグラフィー (アチソン種結晶)

包しており、今後、X線トポグラフィー像と欠陥種類の対応を明確にし、さらに温度・圧力などの条件を変化させて観察を行うことで、結晶成長中の欠陥の発生・消滅・分散・集合などの物理現象を理解し、制御することが可能となる。

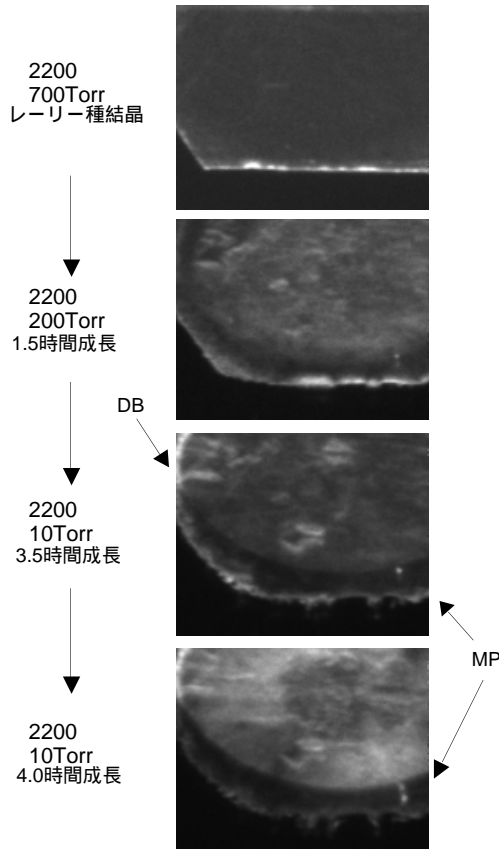


図7 結晶成長中の欠陥の動的挙動

4.2 透過X線強度測定

図8にX線透過強度測定結果の一例を示す。X線透過強度は、式(1)で与えられる。

$$I = I_0 * \exp(-\mu d) \quad (1)$$

ここで、I は透過X線強度、I<sub>0</sub> は入射X線強度、μはSiCのX線吸収係数、dは透過した結晶厚さである。式(1)から、透過X線強度を測定することにより、各時間における結晶厚さが計測でき、その時間微分から結晶成長速度がリアルタイムで求められる。本実験においては、8時間におよぶ結晶成長プロセスで、初期から最後まで約600μm/hrの一定速度で炭化ケイ

素単結晶が成長していることがわかった。またあわせて図9に、同様の条件にて成長したSiC単結晶の断面写真を示す。結晶断面において水平方向に入っているラインは、成長中に一定時間間隔で雰囲気ガスにN<sub>2</sub>を導入して作成したN<sub>2</sub>高濃度層(N<sub>2</sub>マーカー)であり、このラインが、各時間における結晶成長表面形状に対応する。このライン間隔から求めた結晶成長速度は、X線透過強度から求められる成長速度と良好に一致しており、本開発装置により、黒鉛るつぼの中でのSiC結晶成長速度のその場観察測定が可能であることが示された。結晶成長速度は、結晶成長の基本パラメータであり、成長結晶の品質を決めるとともに、ブラックボックスの中で行われているプロセスの操作時間を決定する。この技術を使うと、リアルタイムで成長中の単結晶の厚さ・長さ、結晶成長速度をモニターでき、温度・圧力・成長時間などの操作条件へフィードバックできるようになる。

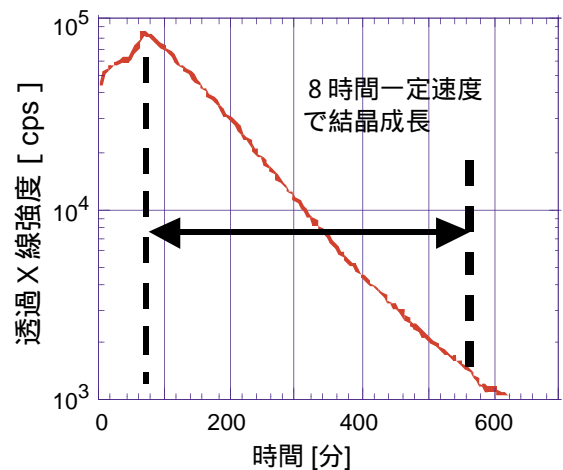


図8 透過X線強度測定結果

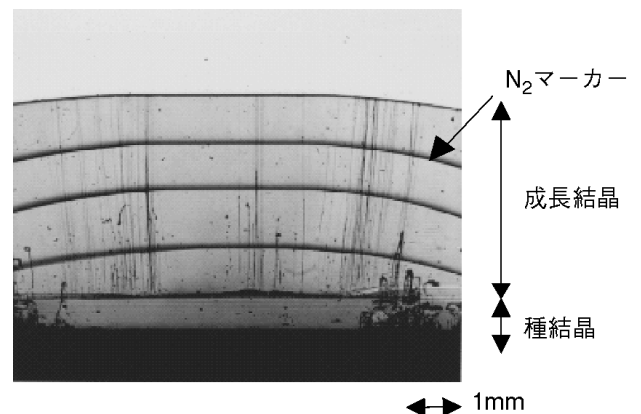


図9 SiC成長結晶の断面写真

## §5 おわりに

本開発によって、これまでブラックボックスのプロセスのために、試行錯誤的経験によって行われてきた昇華法による炭化ケイ素単結晶成長に対して、初めて黒鉛るつぼ内部の現象を詳細に観察することが可能となった。今後、本装置を活用して、結晶成長中の欠陥の動的挙動、結晶成長条件と成長結晶の品質などの相関関係をより詳細に検討し、炭化ケイ素単結晶成長にフィードバックしていくことで、素子技術の基礎である高品質単結晶基板の作製が可能となり、炭化ケイ素を用いた超低損失電力素子技術開発が促進され、その実用化が加速されることが期待される。

## 謝 辞

本開発は平成9年度NEDO新規産業創造型提案公募事業に基づき、理学電機株式会社との共同研究で行った。

## 参考文献

- 1) 荒井：電子技術総合研究所彙報，Vol.61，No.1&2(1999) 61.
- 2) W.F.Knippenberg：Philips Research Reports, Vol.18, No.3 (1963)161.
- 3) Y.M.Tairov and V.F.Tsvetkov：J.Crystal Growth, Vol.43 (1978)209.
- 4) V.F.Tsvetkov, S.T.Allen, H.S.Kong and C.H.Carter, Jr：Inst.Phys.Conf.Ser., No.142(1996)17.

(1999.10.6受付)

## 著者紹介



西澤 伸一  
Shin-ichi NISHIZAWA  
極限技術部 ハードエレクトロニクスラボ  
E-mail:nishizawa@etl.go.jp  
SiC パルク単結晶成長の研究に従事。



山口 博隆  
Hiroataka YAMAGUCHI  
電子基礎部 ハードエレクトロニクスラボ  
E-mail:hirotaka@etl.go.jp  
X線回折，X線吸収分光による物質の構造及び物性研究に従事。



加藤 智久  
Tomohisa KATO  
材料科学部 ハードエレクトロニクスラボ  
E-mail:ktomo@etl.go.jp  
ワイドバンドギャップ半導体の結晶成長，評価技術の研究に従事。



小柳 直樹  
Naoki OYANAGI  
(財)新機能素子研究開発協会 先進パワーデバイス研究室  
E-mail:noyanagi@etl.go.jp  
炭化珪素バルク単結晶成長，評価に関する研究に従事。



吉田 貞史  
Sadafumi YOSHIDA  
埼玉大学工学部教授(電総研併任:ハードエレクトロニクスラボ)  
E-mail:syoshida@etl.go.jp  
ワイドギャップ半導体SiC及び窒化物半導体の結晶成長，評価及びプロセス基礎技術の研究に従事。



荒井 和雄  
Kazuo ARAI  
材料科学部長  
E-mail:karai@etl.go.jp  
材料科学の研究に従事。