

解説

TSSG 法による SiC 結晶成長における溶液中の炭素濃度の経時変化と
種子づけタイミングが結晶品質に与える影響

太子敏則*, 土本直道, 高橋 大, 玄 光龍, 鈴木皓己

信州大学工学部, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

The Effect of Transient Variation of Carbon Content in the Seeding Process
on the Crystal Quality in Solution Growth of SiC by TSSG Technique

Toshinori TAISHI*, Naomichi TSUCHIMOTO, Masaru TAKAHASHI, Koangyong HYUN, Koki SUZUKI

Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received April 2, 2019; E-mail: taishi@shinshu-u.ac.jp

With regard to the crystal growth of SiC by top-seeded solution growth (TSSG) technique, unsteady numerical calculation of carbon content based on the dissolution of carbon into the solution and measurement of carbon content in the solution under the crystal growth conditions were conducted. Then, a period from reaching a growth temperature to reaching saturated carbon content in the solution was estimated, and finally the effect of the timing for the seeding on the quality of SiC crystals grown by TSSG technique was investigated. Experimental and simulated results revealed that the period until reaching the carbon solubility was several hundred seconds. The seeding in the carbon-unsaturated solution before such period, that is, to realize melt-back of the seed is necessary to grow high-quality SiC crystals with step-flow surface morphology.

Key Words: SiC, Solution Growth, Seeding, Carbon Content, Transient Variation, Carbon Solubility

1. SiC の特徴, 用途, 現状

炭化ケイ素(以下: SiC)は, 次世代パワーデバイス用材料として最も期待される化合物半導体の一つである。現在, シリコン(Si)をベースとするパワーデバイスが広く用いられているが, さらなる高性能かつ低損失なパワーデバイスを開発するうえで, 物性的に限界を迎えている。SiC の数ある多形の中で 4H-SiC はバンドギャップが 3.26 eV, 絶縁破壊電界が $2.8 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ [1]であり, Si に比べてそれぞれ約 3 倍, 10 倍の値を有している。これらが示す通り, SiC を用いることにより Si に比べてより高耐圧で低損失なパワーデバイスの実用化が進んでおり, エアコン[2]や電車[3]への応用が進んでいる。

SiC のバルク成長は, 一般的に気相法である昇華法(改良レイリー法)[4]により行われている。カーボン製の容器に SiC 原料を入れ, 容器上部に種結晶基板を配置し, 温度 2200~2500 °C で加熱することによって原料を昇華させて種結晶上に 4H-SiC 結晶を成長する。この方法で直径 6 インチの 4H-SiC ウェハが市販されている[5]。しかし, 転位に代表される結晶欠陥密度が高く, ウェハの価格も高いことから, より高品質かつ低価格な SiC 結晶の研究開発が必要不可欠となっている。

一方で, SiC の溶液成長に関する研究が主に日本国内で活発に行われている。Top-Seeded Solution Growth (TSSG) 法による結晶成長により, 種結晶基板から引き継がれる貫通転位などの欠陥密度を低減でき[6], 昇華法よりも高品質な結晶成長が可能とされている。TSSG 法による SiC 溶液成長の詳細は次節で示す。一般的に, 炭素溶解度を増加させ, 成長速度を上げる目的で, Si 溶媒に Cr[7]や Ti[8]などの溶剤金属を加え

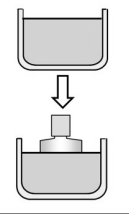
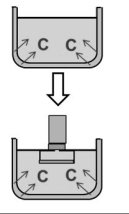
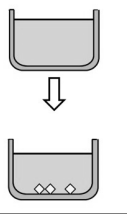
た結晶成長が行われており, 直径最大 4 インチ[9], 最大成長速度 $2 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ [10]の結晶成長が実現されている。また, 表面を平坦に成長するために, 過飽和度制御[11,12]に加えて Si に 40 %の Cr を添加した溶媒(以下, $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ と示す)に第三の元素を添加した結晶成長が行われており, Al を添加することで平坦化できる[12-15]ことが報告されている。当研究室においても, 炭素溶解度増加のための第三元素[16]が結晶成長に与える影響について検討を進めている。

2. TSSG 法による SiC 結晶成長の特殊性と種子づけ

TSSG 法による SiC 結晶成長は, 引き上げ(CZ)法に代表される融液成長法やフラックス法に代表される溶液成長法と比較して, 極めて特殊な方法であるといえる。Table 1 に, CZ 法, TSSG 法による SiC 結晶成長, フラックス法の特徴をまとめて示す。最も特殊な点としては, カーボンるつぼを用いており, るつぼそのものが SiC 結晶成長の溶質となる点である。CZ 法や一般的なフラックス法では, 融液や溶液とは反応しない, もしくは極めて反応性の低いるつぼを用いることが必須である。これに対して, TSSG 法による SiC 溶液成長では, カーボンるつぼをむしろ積極的に溶解させ, 溶質である炭素を供給させている。これは, もう一種類の溶質であり溶媒でもある Si を保持できるるつぼがなく(Si 結晶成長で用いられる石英ガラスは, SiC 溶液成長の温度帯では軟化するため適さない), また, 反応しないるつぼを用いたとしても, 最初から炭素を溶質として仕込んで大形の結晶を得ることができず, 生産効率が上がらないからである。

よって, TSSG 法による SiC 溶液成長では, るつぼからの炭素の溶解を断続的に行い, 溶液内の炭素の輸送, そして種

Table 1 Comparison of growth situation among Czochralski (CZ) method, solution growth of SiC by TSSG technique and flux growth.

	CZ法 (Siなど)	TSSG法SiC結晶成長	フラックス法
結晶成長方法			
液相	融液	溶液	溶液
結晶成長の駆動力	温度勾配による過冷却	温度勾配による過飽和	蒸発・冷却による過飽和
種結晶	あり	あり	なし
るつぼとの反応	なし (一部あり)	あり	なし
結晶の成分	融液と同じ	C: るつぼから供給 Si: 溶質兼溶媒で充填	溶質として充填

結晶直下での過飽和を駆動力とした SiC 結晶成長を連続的に行う必要がある。一方で、結晶成長初期においては溶液内の炭素濃度がるつぼの溶解により徐々に高まってくることが考えられ、経時変化が起こることが予想される。

一方で、種子づけは、種結晶直下に結晶成長を行うプロセスとして必須である。Si 結晶成長の場合、種子づけの条件が成長結晶の品質を決めている[17]ことがわかっており、極めて重要なプロセスである。高品質な結晶を得るためには、種子づけ時に種結晶が受ける温度差を極力小さくした上で、種結晶のメルトバックを伴うやや高温での種子づけをし、その後種結晶が切り離されないように種結晶と融液表面の間に形成されるメナスカスの状態を観察しながら行う必要がある。TSSG 法による SiC 溶液成長においても種子づけが必須となるが、1800~2200 °C の範囲で行われる結晶成長において炉内を観察しながらの種子づけは熱輻射による溶液表面の温度低下を招き、種結晶の方位に依存しない SiC 微結晶の晶出を誘発する。よって炉内を観察せずに、ブラックボックスの状態での種子づけが必要となる。炭素濃度の経時変化もある中で溶液表面への種子づけにより結晶成長が開始されるが、そのタイミングが極めて重要となる。Fig.1 に炉内温度制御に対して予想される溶液内の炭素濃度の変化と、その状況下で種子づけした場合の成長初期の状況を示す。炉内の加熱に対して、Si や溶媒金属が融解した段階で炭素の溶解が始まり、温度の上昇に伴って徐々に増加すると考えられる。そして、結晶成長温度に達してからある時間が経過した後に炭素溶解度に相当する飽和濃度に達すると予想される。それに対して、炭素未飽和の状態での種子づけはメルトバックによる種結晶の全溶解が懸念され、飽和に達してからの種子づけは急速な成長につながる。融液成長の経験に基づいて考えると、炭素濃度が飽和に達する直前に種子づけを行い、種結晶表面をわずかにメルトバックさせた後に結晶成長を行うことが理想的である。このような理想的な種子づけを実現するために、TSSG 法による SiC 溶液成長では結晶成長温度において炭素濃度が飽和に達する時間 t_{sat} を見積もる必要があると考えた。

本研究では、TSSG 法による SiC 結晶成長の種子づけのタイミングを定量化することを目的として、Si_{0.6}Cr_{0.4} を溶媒とするるつぼからの炭素の溶解速度を活用したコンピュータシミュレーションによる炭素濃度の非定常解析と実際の結晶成長条件下での炭素溶解度の実測を行い、炭素濃度が飽和に達

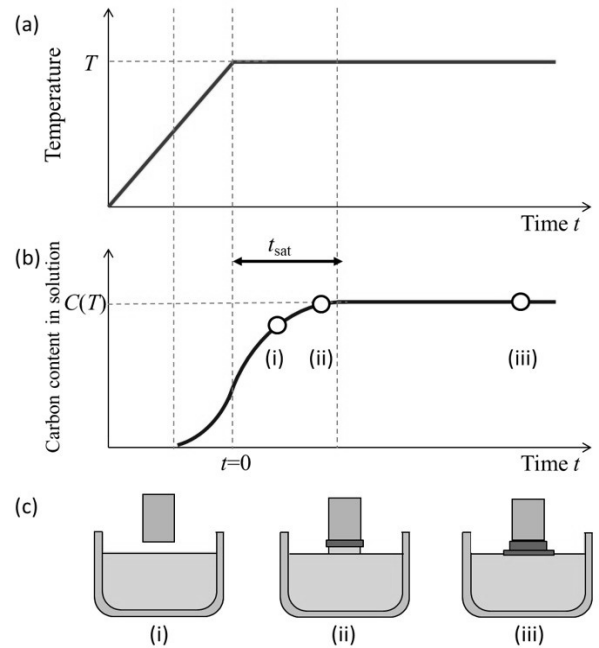


Fig.1 (a) Temperature control in the crystal growth furnace, (b) an expectation of carbon content variation in solution along the temperature change, and (c) schematic images of situation after the seeding process at three different timing, (i) before saturation, (ii) just before saturation and (iii) after saturation of carbon, for solution growth of SiC by TSSG technique.

する時間 t_{sat} を検討した。また、その時間前後での種子づけによる SiC 成長結晶表面の品質について比較、検討を行った。

3. 炭素濃度の経時変化の解析と炭素溶解度の実測

3.1 溶液内の炭素濃度の非定常解析

炭素濃度の非定常解析はこれまでに十分に検討された研究事例がない。今回、STR 社の結晶成長用シミュレーションソフトである CGSim[18]を用いて検討した。CGSim は融液および溶液からのバルク結晶成長用に特化して開発されたソフトウェアであり、通常では測定かつ観察困難な結晶成長炉内の温度分布、融液や雰囲気中の対流分布、固液界面形状、不純物濃度分布などの予測が可能である。

まず、実験に用いる抵抗加熱式の結晶成長炉およびその内部の構造をモデル化し、各部材ごとに熱伝導率、比熱等の物性値を与えた。SiC、溶媒、カーボン材の物性値は CGSim のデータベース[19]や文献[20]で用いた値を参考にした。種子づけをすることになる溶液表面の温度が 1900 °C となるように加熱した際に形成される温度分布、対流分布の結果を炭素濃度の非定常解析の出発条件とした。Fig.2(a)にその計算結果を示す。

炭素濃度の非定常解析を行う上で、SiCr 溶媒を用いたときの各温度での単位面積および単位時間当たりの炭素溶解量(炭素溶解速度)[21,22]を境界条件として用いた。炭素溶解速度は $10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}$ のオーダーであり、温度によって指数関数的に変化する[21]。Fig.2(a)の出発条件において、温度が異なるカーボンるつぼの各所から炭素が炭素溶解速度に基づいて溶解し、るつぼ内に形成されている対流に沿って炭素濃度分布を形成する過程を、時間 0~900 秒の間で解析した。

Fig.2(b)~(e)は、結晶成長温度 1900 °C で得られた 0, 300, 600, 900 秒後の解析結果である。各図の左側は温度分布およ

び対流ベクトルを示しており、右側は各時間に対応する炭素濃度分布を示している。炭素濃度はるつぼ壁において高く、時間経過に伴って溶液中心部の濃度が高くなっていくことがわかった。これは、るつぼから溶解した炭素が対流ベクトルに沿って中心部に輸送されていることを示している。得られた炭素濃度分布から、種結晶を接触させ、結晶成長を行うようになる溶液表面かつるつぼ中心となる位置の炭素濃度を抽出したところ、時間経過に対してほぼ比例して炭素濃度が増加することが明らかになった。この結果の詳細については次節にて示す。なお、今回の数値解析では、炭素溶解度を考慮していないため、炭素濃度は時間経過に対して飽和濃度を超えてもなお上昇するモデルとなっている。

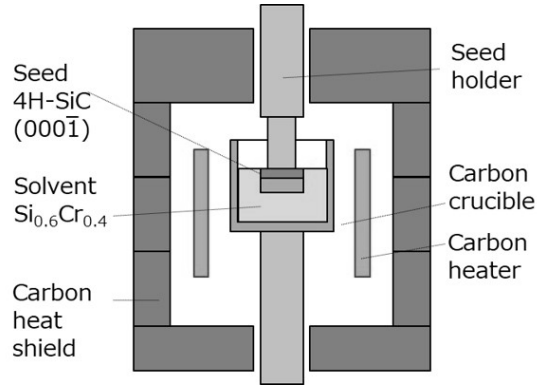


Fig.3 A schematic illustration in crystal growth furnace for the present solution growth of SiC by TSSG technique.

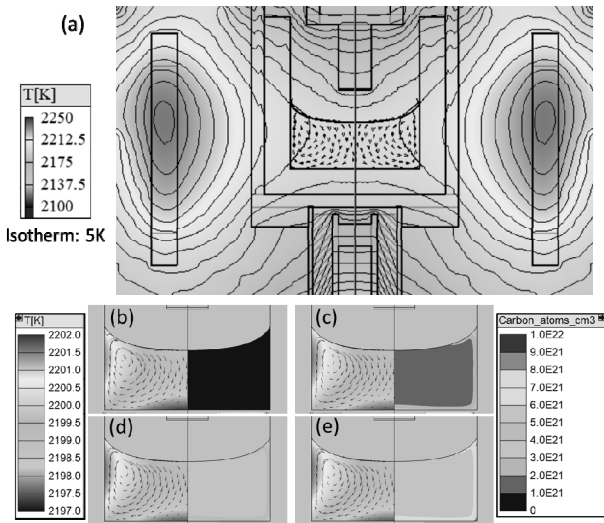


Fig.2 (a) A calculated results of temperature distribution around the carbon crucible and convection in solution using as the starting condition. (b)-(e) transient temperature distribution and convection (left) and carbon distribution (right) after time t from reaching at 1900 °C as $t = 0, t = 300 \text{ sec}, t = 600 \text{ sec}$ and $t = 900 \text{ sec}$, respectively.

3. 2 炭素濃度の実測と炭素濃度飽和時間の見積もり

1900 °C おける Si-Cr 溶媒の炭素溶解度の報告値はさまざまであり、Mitani[23], Daikoku[24], Hyun[16]らによって 2~6 at%の値が報告されている。これらの結果にはばらつきがあり、採用する値によって炭素濃度が飽和に達する時間に差が生じる。そこで本研究では、実際の SiC 結晶成長環境下での炭素濃度の経時変化を調べるべく、溶媒を抽出して炭素濃度の実測を試みた。

Fig.3 に本研究における TSSG 法による SiC 溶液成長の模式図を示す。カーボンのつぼに $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ となるように溶媒を充填し、カーボンヒータおよびカーボン断熱材で構成される炉内で加熱した。種結晶としては $10 \times 10 \text{ mm}$ 角の 4H-SiC 基板の(000T)面を用い、種子づけ前に溶液の直上 5 mm に配置し溶液表面の温度に近づけるようにした。溶液が結晶成長温度に達してから種子づけを行い、結晶成長を開始した。炭素濃度測定では種子の代わりに内径 4 mm, 外径 6 mm のモリブデン製のパイプを用い、これを成長温度到達後 0~900 秒のタイミングで接触させ、毛管現象によるつぼ中心の表面付近の溶液を採取し、直ちに溶液表面から切り離して冷却した。冷却後に採取した溶液中の炭素濃度を燃焼赤外吸収法により評価した。

Fig.4 に数値解析で得たるつぼ中心の炭素濃度の経時変化と、1900 °C に到達後の時間を変えて採取した $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ 溶液中の炭素濃度の実測値を合わせて示す。さらにこの温度で報告されている炭素溶解度の値も示す。数値解析により、るつぼ内の炭素濃度は時間に比例して増加する傾向が確認された。一方、炭素濃度の実測値は各時間ともに約 2 at%であった。この値が Daikoku らの報告値[24]と近い結果となったことから、1900 °C での $\text{Si}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ の炭素溶解度を約 2 at%と決定した。そのように考えた時の炭素飽和時間 t_{sat} は、1900 °C 到達後の 200 秒に満たない短い時間であることが示唆された。これは、るつぼからの炭素の溶解速度が速く、溶液中の対流や拡散による輸送により、溶液中心部までかなり早期に炭素が飽和濃度となって均一に分布していることの裏づけとなった。なお、Fig.4 にて時間 0 においても炭素濃度が 1 at%程度検出されている。これは、1900 °C に到達する前の、溶媒が融解し始め

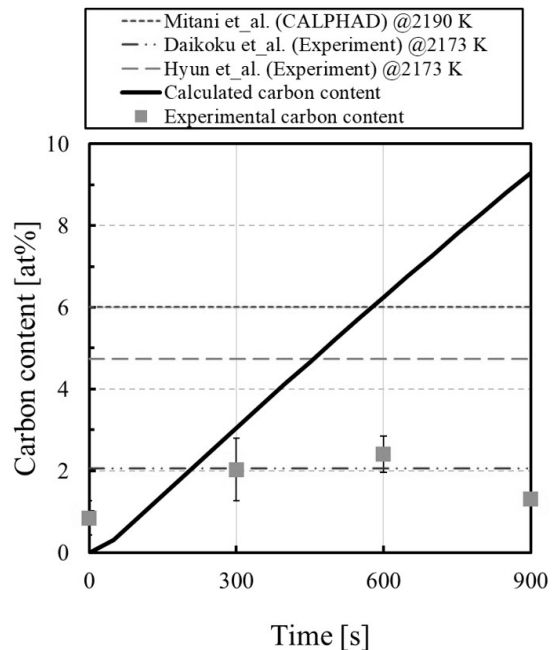


Fig.4 Dependence of carbon contents calculated (solid line) and measured (square plots) at the center of the solution surface on time t after reaching at 1900 °C. Three flat dotted lines represent carbon solubilities reported by Mitani (at 2190 K)[23], Daikoku[24] and Hyun[16].

た段階よりるつぼから炭素の溶解が起こっていることを示唆している。これを考慮すると、結晶成長時の実際の炭素濃度が飽和に達する時間は、今回得られた数値解析と実測から見積もられた今回の時間約 200 秒よりもさらに短くなるはずである。

4. 炭素濃度飽和時間前後での種子づけによる SiC 結晶成長表面のモフォロジー

Fig.3 の模式図に示した配置にて、TSSG 法で SiC 溶液成長を行った。その際の成長温度を 1900 °C とし、到達 300 秒前 [Fig.1 (c) の (ii) よりも前] と到達直後 [同 (ii) のタイミング] に種子づけを行った。20 分の成長の後に結晶を溶液から切り離し、冷却した。炉から取り出した後に、成長した結晶表面を光学顕微鏡により観察した。

Fig.5 (a) は温度 1900 °C 到達の 300 秒前に種子づけした結晶表面の写真を示す。六角形状に成長していることがわかる。この結晶の表面の光学顕微鏡写真を Fig.5 (b) に示す。湾曲のあるほぼ等間隔の理想的なステップ成長が観察された。おそらく、種結晶が未飽和の状態では着液したことで、メルトバックが起こっており、その種結晶から SiC 結晶が成長したことにより、理想的な成長ができていたことが示唆された。一方、Fig.5 (c) は 1900 °C 到達直後に種子づけして成長した結晶表面の写真である。未飽和で種子づけした Fig.5 (a) と比較して不規則な凹凸が目立つ。この結晶の表面の光学顕微鏡写真を Fig.5 (d) に示す。Fig.5 (b) に観察されるような等間隔なステップは観察されず、表面は荒れていることがわかった。Fig.5 (a) の条件と比べると溶液内の炭素濃度が増加し、飽和に達しているところで種子づけが行われており、種結晶のメルトバックが不十分な状態から結晶が成長したことにより、表面荒れが生じていると考えられる。さらに長時間保持した例では、結晶側面に種結晶の方位とは異なる微結晶が多く付着する結果となった。これは、溶液内の炭素濃度が溶解度に達して飽和状態となり、過度に長時間保持したことにより雑晶が溶液表面に多く形成された状態で種子づけされた結果であると考えられる。

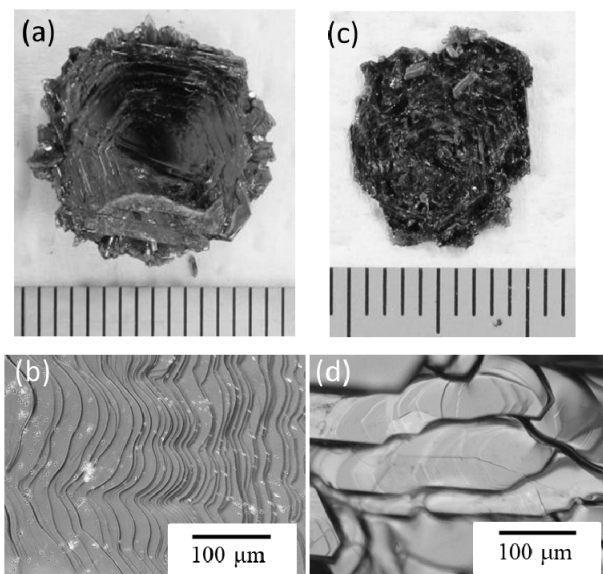


Fig.5 Photographs of crystal surface grown with seeding (a) before reaching and (c) just after reaching at 1900 °C of growth temperature. (b) and (d) optical microscopic images of crystal surface shown in (a) and (c), respectively.

以上の結果から、TSSG 法による SiC 結晶成長での種子づけは、結晶成長温度到達後間もなく炭素濃度が飽和に達することに基づいて、その前のかかなり早期に行うことが、高品質の結晶を得るために必須であることがわかった。

5. まとめ

本研究では、種子づけのタイミングを定量化することを目的として、TSSG 法による SiC 結晶成長におけるるつぼからの炭素の溶解速度を活用した炭素濃度の非定常解析と実際の結晶成長条件下での炭素溶解度の実測から、炭素濃度が飽和に達する時間を検討し、その時間前後での種子づけによる SiC 成長結晶表面の品質について比較した。炭素濃度の非定常解析では、るつぼ内の温度分布に沿ってるつぼからの炭素の溶解が起こり、対流ベクトルに沿って溶液中心部に輸送されることを確認した。るつぼ中心かつ溶液表面においては、保持時間に対してほぼ比例的に炭素濃度が増加することが分かった。一方、実際の結晶成長におけるるつぼ中心かつ溶液表面の炭素濃度は 1900 °C で約 2 at% となった。この濃度がこの温度に対する炭素溶解度であることが示唆され、この部分の炭素濃度が飽和に達するまでの時間は 200 秒以下であることがわかった。その時間前、すなわち未飽和での種子づけでは種結晶のメルトバックを伴ったステップフロー成長となり、飽和時間後の種子づけでは凹凸のある荒れた表面となった。よって、結晶成長温度に達する前の炭素濃度未飽和状態での種子づけが高品質な SiC 結晶を得るために必須であることがわかった。

融液からの結晶成長における種子づけは、融液の温度が一定となってから長い時間保持し、その後種子づけを安定に行うことが理想とされている。これは、高温とし過ぎて貴重な種結晶を融解し消費することを防ぐとともに、成長直後に決まる結晶の品質をより高いものにするためにとられる方法である。一方で、本研究で示した TSSG 法による SiC 溶液成長では、時々刻々と変化していく溶液中の炭素濃度の飽和に達する前の過渡状態での種子づけが、未飽和での種子づけかつ高品質な結晶を得るために理想的である。このことから、種結晶を用いた CZ 法に代表される融液成長と TSSG 法による SiC 溶液成長では、種子づけの考え方を 180 ° 真逆に考える必要があると結論することができる。

謝辞

本研究の一部の成果は、JST スーパークラスタープログラム (H25~H29)、科学研究費補助金基盤研究 (C) (16K04947) (H28~H30) により行われました。ここに謝意を表します。

References

- 1) 松波弘之, 大谷昇, 木本恒暢, 中村孝, 半導体 SiC 技術と応用 2nd ed., 日刊工業新聞社, 2011.
- 2) Mitsubishi Electric Corp. (<http://www.mitsubishielectric.co.jp/news/2016/0823.html>).
- 3) Mitsubishi Electric Corp. (<http://www.mitsubishielectric.co.jp/news/2015/pdf/0622-a.pdf>).
- 4) Y. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, *J. Cryst. Growth*, **1978**, *43*, 209.
- 5) <https://www.wolfspeed.com/materials/products/sic-substrates>.
- 6) K. Murayama, T. Hori, S. Harada, S. Xiao, M. Tagawa, T. Ujihara, *J. Cryst. Growth*, **2017**, *468*, 874.
- 7) H. Daikoku, M. Kado, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Moriguchi, K. Kamei, *Mater. Sci. Forum*, **2012**, *717-720*, 61.

- 8) K. Kamei, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, T. Tanaka, A. Yauchi, *J. Cryst. Growth*, **2009**, 311, 855.
- 9) K. Kusunoki, *Nippon Steel Sumitomo Met. Tech. Rep.*, **2017**, 117, 50.
- 10) M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi, K. Kamei, *Mater. Sci. Forum*, **2013**, 740–742, 73.
- 11) N. Komatsu, T. Mitani, T. Takahashi, M. Okamura, T. Kato, H. Okumura, *Mater. Sci. Forum*, **2013**, 740–742, 23.
- 12) T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, K. Fujii, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura, *J. Cryst. Growth*, **2014**, 401, 681.
- 13) T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura, *J. Cryst. Growth*, **2015**, 423, 45.
- 14) N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, H. Okumura, *J. Cryst. Growth*, **2017**, 458, 37.
- 15) N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato, H. Okumura, *Mater. Sci. Forum*, **2018**, 924, 55.
- 16) K. Y. Hyun, T. Taishi, K. Suzuki, K. Teshima, *Mater. Sci. Forum*, **2018**, 924, 43.
- 17) T. Taishi, X. Huang, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, *J. Cryst. Growth*, **2003**, 258, 58.
- 18) CGSimSoftware (<http://www.semitech.us/>).
- 19) STR, “Material Database in CGSim”.
- 20) C. Miyagawa, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa, *J. Cryst. Growth*, **2014**, 402, 83.
- 21) M. Takahashi, K. Hyun, N. Tsuchimoto, K. Suzuki, H. Kutsukake, T. Taishi, *The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Technical Report*, **2017**, 117, 5 [in Japanese].
- 22) K. Y. Hyun, T. Taishi, K. Teshima, *Acta Phys. Pol. A*, in printing.
- 23) T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, K. Fujii, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura, *J. Cryst. Growth*, **2014**, 401, 681.
- 24) H. Daikoku, S. Kawanishi, T. Yoshikawa, *Mater. Trans.*, **2017**, 58, 1434.