

# 昇華法によって育成した窒素含有6H-SiC単結晶の評価

岡本篤人, 杉山尚宏, 谷俊彦, 神谷信雄

## Characterization of Nitrogen-Doped 6H-SiC Single Crystals Grown by Sublimation Method

Atsuto Okamoto, Naohiro Sugiyama, Toshihiko Tani, Nobuo Kamiya

### 要 旨

改良Lely法(昇華法)を用いたSiCバルク単結晶成長において、結晶の低電気抵抗化に必要な窒素ドーピングが、6H-SiC成長結晶の結晶性および電気的特性に及ぼす影響について検討した。6H-SiC単結晶の特性評価は、光吸収測定法、ホール測定法(van der Pauw法)およびエッチピット測定法(熔融アルカリエッチング法)を用いて行った。結晶成長中に窒素ガスを、窒素分圧: 0.05 - 0.8 Torrにて反応装置内に導入した。結晶中の窒素濃度は、窒素分圧を上げるにつれて増加した。エッチピッ

ト密度(EPD)は窒素濃度の増加にともない増加した。このエッチピット数の増加は、刃状転位の列(小傾角境界)の増加に対応していた。小傾角境界は、結晶中に取り込まれた窒素が原因で誘起されたと考えられる。一方、ドーピングされる窒素量が、マイクロパイプ欠陥密度(MPD: 約 $1\text{cm}^{-2}$ )に影響を及ぼさなかった事は注目すべきである。今回、 $0.03\Omega\text{cm}$ 程度の電気抵抗率を有する6H-SiC基板(直径: 12mm)が、低欠陥密度(MPD:  $1\text{cm}^{-2}$ , EPD:  $4.5 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ )を維持した状態で得られた。

### Abstract

Nitrogen-doped 6H-SiC single crystals were grown by the modified Lely method (the sublimation method). The crystallinity and electrical properties of the grown crystals were investigated through optical absorption measurements, Hall measurements (van der Pauw method) and etch pit measurements (the molten alkaline etching method). Nitrogen gas was introduced into the furnace with a partial pressure of 0.05-0.8 Torr during the crystal growth. The nitrogen concentration in the crystals increased with the nitrogen partial pressure. The etch pit density (EPD) increased as the nitrogen

concentration increased. The increase in the number of etch pits was ascribed to the increase in rows of edge dislocations (subgrain boundaries). It is suggested that the nitrogen incorporated in the crystal might trigger the generation of subgrain boundaries. It should be noted, however, that the amount of doped nitrogen did not affect the micropipe densities (MPD:  $\sim 1\text{cm}^{-2}$ ). A 6H-SiC wafer (12 mm in diameter) with resistivity as low as  $0.03\Omega\text{cm}$  was obtained with relatively low defect densities (MPD:  $1\text{cm}^{-2}$ , EPD:  $4.5 \times 10^4\text{cm}^{-2}$ ).

キーワード

シリコンカーバイド, 単結晶, 窒素, ドーピング, 電気抵抗, マイクロパイプ, 小傾角境界

## 1. はじめに

ワイドバンドギャップ半導体であるシリコンカーバイド (SiC) は, その優れた物理的および化学的な特性から, SiやGaAs等既存の半導体では実現出来ない次世代の高効率パワーデバイス材料や耐環境デバイス材料として期待されている。さらに近年, 青色発光ダイオード, 短波長レーザー素子として脚光を浴びているGaN等の基板材料としても, 格子不整合が他の基板と比べて小さい等の理由から注目されている<sup>1)</sup>。しかし, 高品質, 大面積, 低コストなSiC基板の入手が困難であるため, SiC電子デバイスの実用化が妨げられている。最近, SiCバルク単結晶成長技術および化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 法を用いたエピタキシャル成膜技術に進展が見られ, デバイス分野の技術開発も非常に活発化している。デバイス製造技術開発により, Siの物性値から導出される理論限界値を超える, 高耐圧SiC MOSFETs (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors) の試作が可能になった<sup>2)</sup>。

SiCバルク単結晶の成長には種結晶を用いた昇華法 (改良Lely法<sup>3,4)</sup>; Fig. 1) が用いられる。種結晶の成長面として{0001}面を用いて成長させた単結晶中には, 成長方向に沿って伸びる直径サブ $\mu\text{m}$  ~ 数 $\mu\text{m}$ の貫通孔欠陥 (マイクロパイプ欠陥; MP) が多く観察される<sup>5)</sup>。なお, この欠陥は, 大きなバーガスベクトルを有するらせん転位芯が, 大きな弾性歪みエネルギーを緩和するために中空になったものと考えられている<sup>6)</sup>。現在, この欠陥

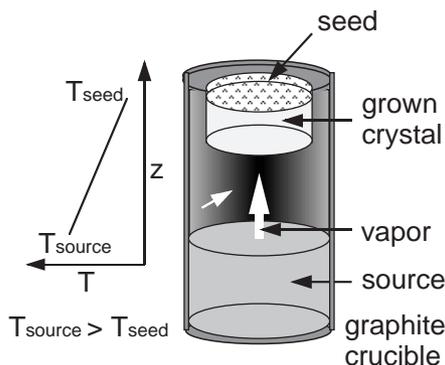


Fig. 1 Schematic drawing of the Modified Lely method (the sublimation method).

密度 (MPD) の低減が大きな技術課題となっており, 現状のMPDは, 実験室レベルでは $0.8\text{cm}^{-2}$  (8個 / 直径35mm基板)<sup>7)</sup>, 市販レベルでは $10 - 10^3\text{cm}^{-2}$ という値が報告されている<sup>8)</sup>。MPは, 例えばSiC pn接合発光ダイオードのデバイス動作において, リーク電流の原因となる事が報告されており<sup>9)</sup>, 今後MPDのさらなる低減が望まれている。

これまでに筆者等は, MP発生源の詳細な観察と解析から単結晶成長中の過飽和度, Si/C比を精密に制御する事で, MPD:  $1\text{cm}^{-2}$ の基板 (直径12mm) を再現性良く得る事に成功した<sup>10)</sup>。

SiC電子デバイス, 特に大電流パワーデバイスの工業的実用化を考えた場合, 直径100mm以上の口径の基板が要求されている。現在, 改良Lely法を用いた活発な研究開発により, 徐々に大口径のSiCバルク単結晶の成長が可能になりつつある。直径35mmのSiC単結晶基板が市販されており<sup>11)</sup>, 実験室レベルでは直径75mmの成長に成功したという報告例がある<sup>7)</sup>。こうしたSiC単結晶基板の大面積化技術は, SiCデバイスの工業的実用化のために不可欠な技術と考えられる。

さらに縦型の高耐圧パワーデバイス用基板にSiC単結晶を利用しようとした場合, 上記技術の他に基板の低電気抵抗化と不純物濃度分布の面内均一化を目指した窒素(N)ドーピング制御技術の確立が必要である。通常, n型基板の作製は, 反応系内に窒素( $\text{N}_2$ )ガスを導入して系内の $\text{N}_2$ 分圧を制御する事で行われている。低電気抵抗化については, Glass等が,  $0.0016\Omega\text{cm}$ の低電気抵抗n型基板 (6H-SiC) の作製を報告している<sup>7,8)</sup>。しかしながら, 単結晶成長中のNドーピングが成長結晶の結晶性, 特にMPDに及ぼす影響について報告した例は無い。今回, ドーピング制御技術確立の一環として, 反応系内の $\text{N}_2$ 分圧を変化させて単結晶成長実験を行った。その結果, 得られた単結晶のN濃度と結晶欠陥密度, 特にMPDとの関係が明らかになったので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 結晶成長

SiCバルク単結晶成長は, 抵抗加熱方式の単結晶成長装置を用いて行った。原料としては, 化学表

面洗浄を行った研磨材用SiC粉末（粒径  $500\mu\text{m}$ ，全不純物量：数百ppm；昭和電工製）を用い，種結晶にはAcheson法によって得られた板状のSiC単結晶（直径10mm円板に加工，鏡面研磨）を用いた。SiCの $\{0001\}$ 面は，Si原子とC原子の位置関係から $(0001)$ Si面と $(000\bar{1})$ C面の2種類が存在する（Fig. 2）。また，成長させる結晶面： $(0001)$ Si面， $(000\bar{1})$ C面， $(10\bar{1}0)$ 面によってNの取り込み特性が異なる事が報告されている<sup>12, 13</sup>。Nの取り込み量は， $(0001)$ Si面， $(10\bar{1}0)$ 面， $(000\bar{1})$ C面の順に増加する傾向にある<sup>12, 13</sup>。したがって，低電気抵抗化を目指したNの高濃度ドーピングには $(000\bar{1})$ C面が有利であるが，C面では4H多形が生成しやすく，6H多形を安定的に生成させるためには成長条件の適正化が必要である。そのため，アンドープの条件において安定的に6H多形が得られるSi面を成長面として使用した。圧力調整雰囲気ガス(Ar)に $\text{N}_2$ ガスを混合し，全圧1Torr下で結晶成長を行う事により，Nドーピングを行った。 $\text{N}_2$ ガス（純度：6N）の導入は，マスフローコントローラーを介して単結晶成長装置チャンパー内に，全ガス流量（100sccm一定）に対する $\text{N}_2$ ガス流量比（ $= \text{N}_2 / (\text{Ar} + \text{N}_2)$ ）：(1)0 (2)0.05 (3)0.3 (4)0.8）を変化させてを行った。したがって，検討した $\text{N}_2$ 分圧は，(1)0Torr (2)0.05Torr (3)0.3Torr (4)0.8Torrの4水準である。なお，装置チャンパー内に導入された $\text{N}_2$ は，準密閉系の反応るつぼ内に拡散によって侵入する。

成長条件は，種結晶温度：2230，原料粉末温度：2300，全ガス（Ar +  $\text{N}_2$ ）圧：1Torr，成長時間：26時間である。

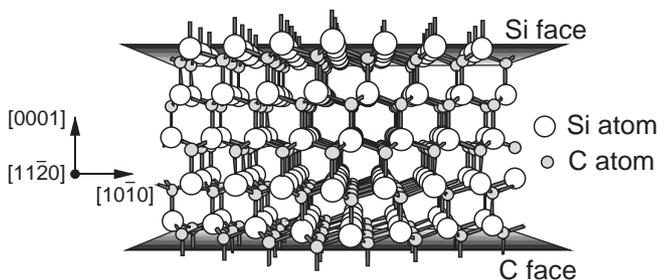


Fig. 2 3D - atomic configuration of the 6H-SiC crystal structure.

## 2.2 SiC単結晶基板の特性評価

得られた単結晶インゴットは， $\{0001\}$ 面に水平に切断し，鏡面研磨して評価用基板とした。得られた成長結晶の多形はラマン散乱分光法を用いて判定した。成長結晶中N濃度は可視光域での透過率測定法（基板中央直径1mm領域），および二次イオン質量分析法（SIMS）を用いて定性，および定量的に測定した。キャリア濃度，電気抵抗率は室温においてvan der Pauw法を用いて測定した。本法による測定に先立ち，オーミック接触用Ti電極をSi面側にスパッタ蒸着法（60）にて作製した。結晶欠陥は偏光顕微鏡観察法と溶融アルカリエッチング法（溶融KOH， $500 \times 10$ 分）を用いて評価した。前者の方法において，MPは，その周りに観察される特異な内部応力に対応した複屈折干渉パターンにより検出出来る<sup>14</sup>。この方法により評価基板全面におけるMPDを非破壊検査にて評価した。後者の方法においては，Si面に主に大きさの異なる三種類（大，中，小）のエッチピットが観察される。これらのエッチピットはそれぞれMP，らせん転位，刃状転位に対応すると報告されている<sup>5</sup>。エッチピットの計測にはNomarski型微分干渉顕微鏡を用いた。基板のEPD（Etch Pit Density）は，特定9視野（ $7 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / 1$ 視野）についてそれぞれ大，中，小ピットの合計数を計測し，平均数密度を計算した。また，MPDは，基板全面に対する大ピットの数密度として見積もった。

## 3. 結果と考察

各 $\text{N}_2$ 分圧下で得られた成長結晶インゴットは，いずれも成長高さが約4mm，口径が約12mmであり， $(0001)$ ， $(10\bar{1}0)$ 等の成長ファセットを有する六方晶特有の晶癖を呈した。種結晶の成長面として $(0001)$ Si面を用いた場合， $\text{N}_2$ 分圧： $\sim 0 - 0.8$ Torrの範囲において，6H多形のSiCバルク単結晶が安定に成長する事をラマン散乱分光法により確認した。Fig. 3に $\text{N}_2$ 分圧： $\sim 0$ Torrの場合のラマンスペクトルを，一例として示す。

### 3.1 窒素分圧と結晶中窒素濃度の関係

Fig. 4に各 $\text{N}_2$ 分圧下で得られたSi面成長SiC単結晶基板の可視光域における吸収スペクトルを示す。2.0eVおよび2.9eV近傍の吸収帯は，Nに関係したド

ナー不純物レベルによるものと考えられる。吸収係数が大きいほど結晶中N濃度が高い事を示している<sup>15)</sup>。本測定から反応系内のN<sub>2</sub>分圧が増加するにしたがい、結晶中N濃度が増加する傾向にある事が定性的に判明した。この傾向を定量化するために行ったSIMS分析の結果をTable 1に、また、結晶中N濃度と反応系内N<sub>2</sub>分圧との関係をFig. 5に示す。結晶中N濃度は反応系内のN<sub>2</sub>分圧の増加に伴い増加するが、次第に飽和する傾向を示した。この傾向は成長表面での化学反応(N取り込みプロセス)が律速過程である事を示唆している。反応系内のN<sub>2</sub>分圧を上げる事はNの高濃度ドーブに有効な手段であるが、さらなる高濃度ドーブを行うには(000 $\bar{1}$ )C面を使用する必要があると考えられる。

### 3.2 窒素ドーブされたSiCの電気的特性

Nはn型SiC基板作製に用いられる主要なドナー

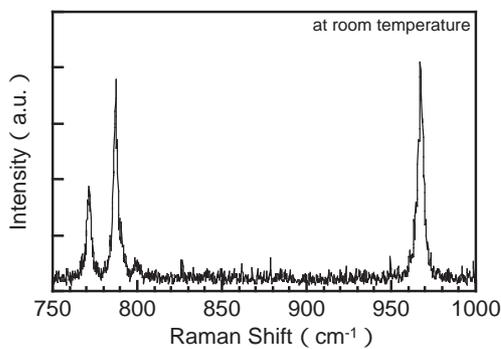


Fig. 3 Raman spectrum of an undoped 6H-SiC single crystal grown on Si face.

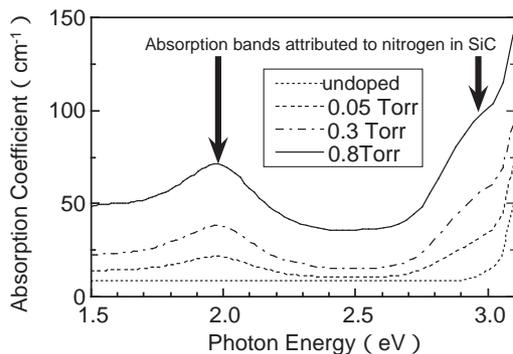


Fig. 4 Absorption Coefficients in 6H-SiC wafers grown on Si face.

不純物であり、SiCの禁制帯幅中に比較的浅いドナー不純物レベルを形成する。Fig. 4の2.9eV近傍の吸収帯はドナー不純物レベルに対応するものと考えられる。

Fig. 6にvan der Pauw法(室温)により明らかになった、結晶中N濃度とキャリア濃度の関係、およびドナーとして活性化したキャリア濃度の結晶中N濃度に対する割合(活性化率)を示す。キャリア濃度は、N濃度の増加に伴って増加した。逆に活性化率はN濃度の増加に伴って減少した。この原因については3.3節で考察する。なお意図的なNドーブを行わなかった試料(N<sub>2</sub>分圧: ~0Torr)では、オーミック接触が取れなかったため測定出来なかった。キャリア濃度で10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>台の試料は、これまでにオーミック接触が形成される事を確認しており、アンドープの試料のキャリア濃度は10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>以下である事が予想される。この試料にお

Table 1 Nitrogen (N) concentration of undoped and N-doped 6H-SiC crystals grown on Si face determined by SIMS analysis.

Partial pressure ( Torr ) in growth ambience	Nitrogen concentration ( cm <sup>-3</sup> )
~ 0 ( undoped )	4.3 × 10 <sup>17</sup>
0.05	2.3 × 10 <sup>18</sup>
0.3	5.2 × 10 <sup>18</sup>
0.8	1.0 × 10 <sup>19</sup>

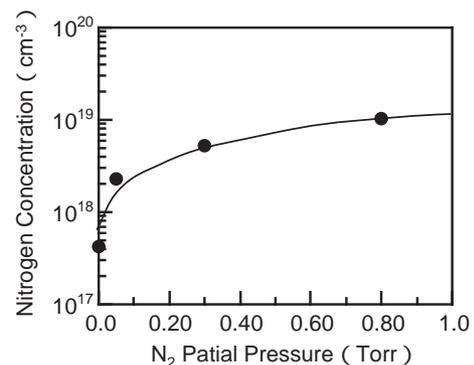


Fig. 5 Dependence of the nitrogen concentration of 6H-SiC wafers on nitrogen partial pressure in the growth ambience.

いて、オーミック接触が取れなかった理由としては、種結晶の成長面として(0001)Si面を用いると、結晶中にアルミニウム(Al)、ボロン(B)を取り込みやすく<sup>12)</sup>、そのためドナー原子(N)とアクセプタ原子(Al, B)との補償が大きくなって、キャリア濃度が低くなったためと推定される。

Fig. 7に、結晶中N濃度に対する電気抵抗率の変化を示す。N濃度の増加にしたがって、電気抵抗率は減少した。前述したようにSiC単結晶の低電気抵抗化は、縦型のパワーデバイス(SiC基板中を電流が流れるタイプ)への応用を考えた場合、重要な技術課題である。本実験で到達した最も低い電気抵抗率は、N<sub>2</sub>分圧0.8Torrの場合の約0.03Ωcmである。パワーデバイス用SiC基板の電気抵抗率の目標としては、パワーデバイス用Si基板並の電気抵抗率(0.01Ωcm以下)が望まれている。

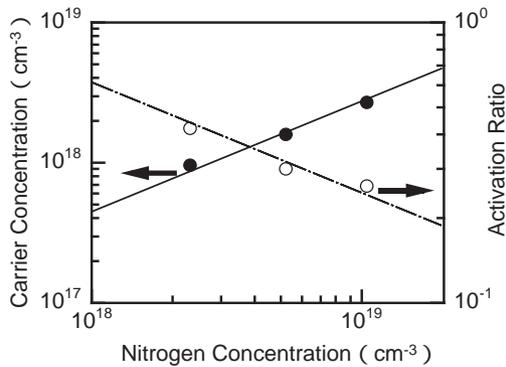


Fig. 6 Dependence of the carrier concentration and the activation ratio on the nitrogen concentration in 6H-SiC wafers.

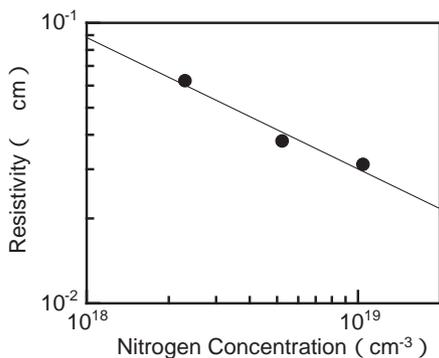


Fig. 7 Dependence of the resistivity on the nitrogen concentration in 6H-SiC wafers.

パワーデバイス用SiC基板の結晶形としては、6H多形よりも移動度等の電気特性に優れた4H多形の方が有望視されている。4H多形の結晶を安定に成長させるためには、成長面として、C面を用いる必要がある。前述したように、C面はNを取り込みやすく、高濃度ドーピングに適している。こうした観点から、4H-SiCにおいて、上記目標値は達成可能であると考えられる。

### 3.3 窒素ドーピングが欠陥密度に及ぼす影響

偏光顕微鏡観察法と溶融アルカリエッチング法により得られたMPDは、アンドープ試料の結果を除いて一致した。アンドープ試料では、2個のMPが、約15μmと近接していたため、溶融アルカリエッチング法でそれらを区別する事は出来なかった(大ピットの大きさ:約35μm)。Fig. 8に、結晶中N濃度と、溶融アルカリエッチング法で測定したMPD, EPDの関係を示す。今回Nドーピングを行った試料のMPDはいずれも約1cm<sup>-2</sup>であり、意図的にNドーピングを行わなかったアンドープ試料のMPDと同程度であった。即ち、今回用いたNドーピング手法は、10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>以下の結晶中N濃度範囲において、MPの発生に影響を及ぼさなかった。しかしながらEPDは、アンドープ試料では、10<sup>3</sup>cm<sup>-2</sup>台であるが、Nドーピングを行う事により10<sup>4</sup>cm<sup>-2</sup>台に増加した。

Nドーピングを行った試料の溶融アルカリエッチング後の代表的なエッチピットパターンをFig. 9に示す。この写真に示したように、Nドーピングを行った試料には、小傾角境界(subgrain boundary:

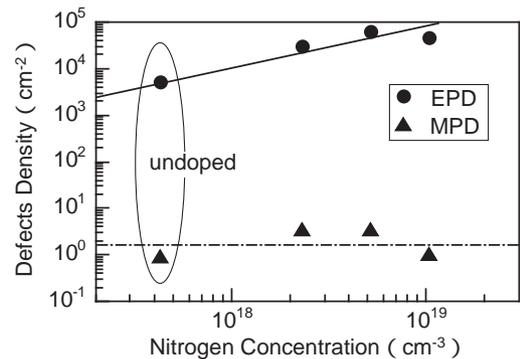


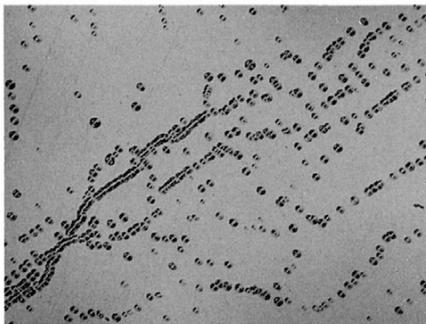
Fig. 8 Dependence of the micropipe and dislocation densities in 6H-SiC crystals on the nitrogen concentration.

SB) に対応する小ピット列が多く観察された。したがって、結晶中N濃度が増加すると、SBが結晶中に導入されやすい傾向にある事が明らかとなった。この結果は、Nが取り込まれやすいC面成長実験 (N濃度: 約  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) において、SBが結晶中に導入されやすいという、我々の実験結果とも一致する。改良Lely法により得られるSiC単結晶基板には、結晶成長面方位に依存した不均一N濃度分布が存在する事が報告されている<sup>12, 13)</sup>。したがって、高N濃度分布に対応した成長分域 (growth sector) 内の内部歪みか、または、各成長分域境界における内部歪みがSBの生成に関与している事が推測される。SB発生メカニズムの解明にはさらなる研究が必要である。

3.2節で活性化率が結晶中N濃度の増加に伴い減少した事を述べた。改良Lely法を用いた単結晶成長においては、成長温度が2000 以上と高温のため、結晶中に取り込まれたほとんどのN原子は、SiC格子位置を占めている事が予想される。したがって、活性化率低下の原因の一つとして、結晶中N濃度増加に起因した転位等の結晶欠陥がキャリアのトラップとして働き、結果としてキャリア濃度を低下させた可能性が考えられる。

#### 4. まとめ

(0001)Si面を成長面とした改良Lely法を用いて、6H-SiC単結晶中へのNドーピングが結晶欠陥密度、および電気的特性に及ぼす影響を検討した。その



100 μm

Fig. 9 Optical micrograph of the etched surface of a nitrogen doped crystal.

結果、結晶中のN濃度の増加は必ずしもMPを誘発しないが、SBの発生を誘起する事が判明した。また反応系内のN分圧を上げる事が高濃度Nドーピングに有効である事が確認された。基板の低電気抵抗化を目指した今回のNドーピング成長実験によって、MPDが  $1 \text{cm}^{-2}$ 、EPDが  $4.5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 、電気抵抗率が  $0.03 \Omega \text{cm}$  の6H-SiC基板 (直径12mm) が得られた。

今後、NドーピングとMP以外の結晶欠陥の相関を調査し、SiC基板の低電気抵抗化と高品位化を両立し得る単結晶成長技術の開発を行っていく。

謝辞

当所分析・計測部の磯村典武氏にはSIMS分析において協力して頂いた。

#### 参考文献

- 1) Sasaki, T., Matsuoka, T. and Katsui, A. : Appl. Surf. Sci. 41(1989), 504
- 2) Onda, S. and Hara, K. : Extended Abstracts No.0 (The 44th Spring Meeting, 1997) ; The Japan Society of Applied Physics and Related Societies (1997), 1411 (in Japanese)
- 3) Tairov, Y. M. and Tsvetkov, V. F. : J. Cryst. Growth 43(1978), 209
- 4) Tairov, Y. M. and Tsvetkov, V. F. : J. Cryst. Growth, 52(1981), 52
- 5) 金谷正敏ら : 応用物理, 64-7(1995), 642
- 6) Frank, F. C. : Acta. Crystal., 4(1951), 497
- 7) Tsvetkov, V., Glass, R., Henshall, D., Asbury, D. and Carter, Jr. C. H. : Materials Science Forum, Vols.264-268(1998), 3
- 8) Glass, R. C., Henshall, D., Tsvetkov, V. F. and Carter, Jr. C. H. : MRS BULLETIN, 22-3(1997), 30
- 9) Koga, K., Fujikawa, Y., Ueda, Y. and Yamaguchi, T. : Springer Proceedings in Physics, Vol.71 Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV(Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992)
- 10) Okamoto, A., Sugiyama, N., Tani, T. and Kamiya, N. : Materials Science Forum, Vols.264-268(1998), 21
- 11) Available from  
Internet:<URL:http://www.cree.com/enhanced/produce.htm>
- 12) Sugiyama, N., Okamoto, A. and Tani, T. : Inst. Phys. Conf. Ser. No. 142, Ch. 3 (1996), 489
- 13) Sugiyama, N., Okamoto, A., Tani, T. and Kamiya, N. : Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 423: III-Nitride, SiC and Diamond Materials for Electronic Devices, edited by D. K. Gaskill, C. D. Brandt, and R. J. Nemanich, (1996), 583
- 14) Kato, T., Ohsato, H., Razeghi, M. and Okuda, T. : Inst. Phys. Conf. Ser. No. 142, Ch. 2 (1996), 417
- 15) Biedermann, E. : Solid State Communications, 3(1965), 343

## 著者紹介



岡本篤人 Atsuto Okamoto  
 生年：1966年。  
 所属：電磁気材料研究室。  
 分野：無機材料の結晶成長。  
 学会等：日本物理学会，応用物理学会，  
 日本結晶成長学会，パルク成長分  
 科会会員。



杉山尚宏 Naohiro Sugiyama  
 生年：1963年。  
 所属：電磁気材料研究室。  
 分野：無機材料の単結晶成長及び結晶評  
 価。  
 学会等：応用物理学会，MRS会員。



谷俊彦 Toshihiko Tani  
 生年：1956年。  
 所属：電磁気材料研究室。  
 分野：機能性無機材料の合成。  
 学会等：American Ceramic Society，日本  
 セラミックス協会，応用物理学会  
 会員。  
 Ph. D.



神谷信雄 Nobuo Kamiya  
 生年：1948年。  
 所属：電磁気材料研究室。  
 分野：無機材料。  
 学会等：応用物理学会，日本セラミック  
 ス協会，粉体粉末冶金協会会員。  
 工学博士。