

# SiC 結晶の低温液相エピタキシャル成長における成長モード

田中 昭, 安宅竜也, 大倉英次, 勝野廣宣

(2003 年 11 月 11 日 受理)

## Growth Modes in Low Temperature Liquid Phase Epitaxy of SiC Crystals

Akira TANAKA, Tatsuya ATAKA, Eiji OHKURA and Hironobu KATSUNO

(Received Nov. 11, 2003)

### Abstract

The effects of liquidus composition and the substrates used on structural polytypes of SiC grown layers were investigated. The layers were grown on a hexagonal SiC substrate at the temperature just below 1000°C using the reaction between propane gas and silicon solute dissolved to aluminum-tin mixed melt. Polytypes changed according to Si content in the melt: cubic growth was resulted in the low Si case, while hexagonal growth was observed in the high Si case. The growth on off-axis substrates had a tendency to keep the same polytype as the substrate had. These results are discussed in terms of solution dominance or substrate dominance to the polytype of growing crystals.

### 1. はじめに

SiC (炭化珪素) 結晶は電力高効率利用のためのパワーデバイスの有力な材料として、精力的な開発が進められているワイドギャップ半導体である<sup>1)</sup>。結晶成長が困難で、かつてはアチソン法<sup>2)</sup>やレーリー法<sup>3)</sup>による低純度の単結晶しか入手できなかった。近年、昇華法の発達<sup>4)</sup>によって、減圧下 2200°C という極限的成長環境とはいえ、2 インチ径の単結晶基板の供給が可能となり、それを成長用基板とする気相エピタキシャル成長が容易になった。多くはシランガスを SiC 結晶の Si (珪素) 原料に、プロパンなどの炭化水素ガスを C (炭素) 原料として成長させる。成長温度は通常 1500°C 程度とかなり高いが、SiC における永年の夢であった結晶多形の制御という課題のうち、基板結晶と同一の結晶形の成長を再現性良く得ることができるまでになっている<sup>5)</sup>。

SiC 結晶成長のもう一つの潮流である液相成長技術もまた高温という問題を抱え続けてきた。基本的には Si を C のルツボ中で溶融し、その溶融 Si とルツボの C との反応によって溶質 SiC を合成する。実効的な成長を得るためには、少なくとも 1500°C 以上の高温を要する。筆者らはこの高温である液相成長の温度を 1000°C 以下の低温に下げること考えた。まず、Si を溶融 Al (アルミニウム) に溶解して、Si 原料を含有する低温の溶液を準備した。しかし、目標としている低温度領域では、こうした溶解 Si とルツボの C とは実効的な反応をしない。そこで C の原料として固体 C よりも活性

な  $C_3H_8$  (プロパン) ガスをルツボ中に導入した。この方法によって 1000°C 以下の温度でも SiC 結晶が生成できることを確認し、低温液相成長法として報告した<sup>6, 7)</sup>。今回は主として溶液中の Si 濃度と六方晶形基板上に成長した結晶の結晶形との関係、傾斜基板の成長への効果などについて調べ、液相を利用すれば 1000°C 以下の温度であっても気相成長と同様な結晶多形の制御ができる可能性のあることを見出したので報告する。

### 2. 実験方法

Fig.1 は成長系の模式図である。成長装置は本質的に前回の報告<sup>7)</sup>と同じであるが、加熱方式をランプ加熱から高周波加熱に換えたことが異なる。また、本成長法の特徴の一つである Al 溶液の使用は、その後の研究で Al の触媒的な役割が明らかになり、したがって SiC

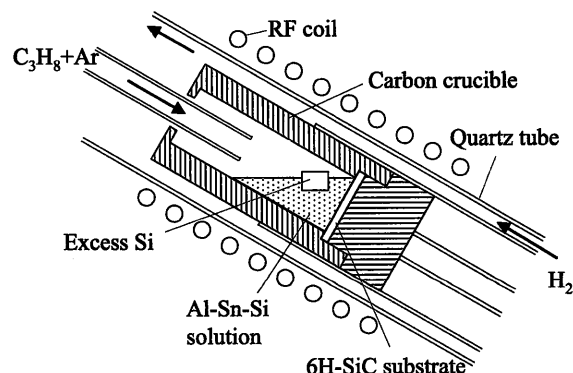


Fig.1 Schematic drawing of the growth system for low temperature liquid phase epitaxy of SiC.

Table 1 Atomic ratio of Al, Sn and Si components in the Si saturated growth solution at 1000°C.

Solution	Al	Sn	Si
A	0.24	0.55	0.21
B	0.35	0.35	0.30
C	0.55	0.00	0.45

の合成が溶液中での反応で進行することが判ったので、以下の実験には以前のような基板回転は用いていない。この Al の効果は、Al が C と反応してカーバイドを生成し易いことに起因し、したがって SiC に作用させて SiC の分解促進に利用された経緯もあるが<sup>8)</sup>、ここでは逆に気相であるプロパンから C 成分を液中に取り込む働きをする。

溶液は Al と Sn (スズ) と Si とから成るが、Si 濃度を変えるために適宜 Al と Sn の比率を変えた。Si は飽和以上の過剰量を液中に浮かべ、常に Al-Sn 溶液が Si で飽和しているようにした。この時、Si の液中濃度は近似的にその温度での Al と Sn への飽和量の和とした。Table 1 に、実験結果で述べる試料 A, B, C の成長用に準備した溶液の組成を示す。Al と Sn の比で言えば、試料 A, B, C の順に 3 : 7, 5 : 5 および 10 : 0 (すなわち Al のみ) に対応する。Al への溶解度が Sn への溶解度よりも約 1 桁大きいので、Si 濃度はほぼ Al によって決まり、Al が多いほど Si の液中濃度は高いものとなる。

基板には結晶形が 6H で(0001)Si 面のもの、および 4H で(0001)Si 面ではあるが $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に 8 度傾いたものを用いた。ルツボ上部から C 原料として、Ar (アルゴン) ガスで 5% に希釈した  $C_3H_8$  ガスを 14 sccm、および  $C_3H_8$  の解離を抑えるための  $H_2$  (水素) ガス 24 sccm を混合して導入した。温度を放射温度計で計測しながら、ルツボの下部側壁で 1000°C、底部で 950°C となるように昇温した。8 時間の保持の後、塩酸で溶液を除去し、基板を取り出して観察に供した。

### 3. 実験結果および検討

#### 3.1 Si 濃度依存性

Figs.2(a), (b) および (c) は、table 1 に示した組成の溶液から 6H 基板上に成長させた試料 A, B および C の成長表面の顕微鏡写真である。成長層厚はいずれも 1~2  $\mu m$  である。試料 A には三角形のパターンが顕著であり、基板の $\langle 0001 \rangle$ 方向に $\langle 111 \rangle$ 配向した多くの 3C 結晶から成ることを示している。三角形の向きが 180 度異なるものが見られるのは、六回対称上の三回対称であることによっており、双晶構造になっていることを

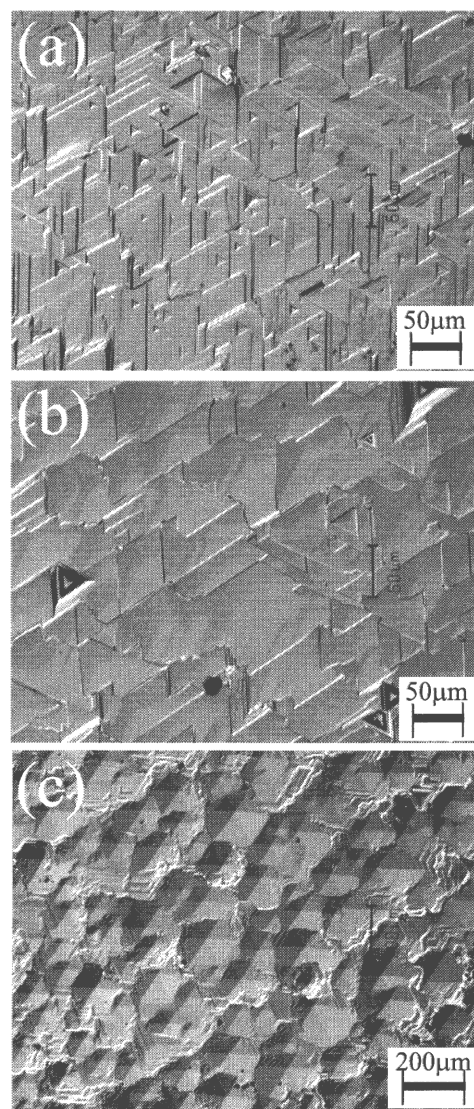
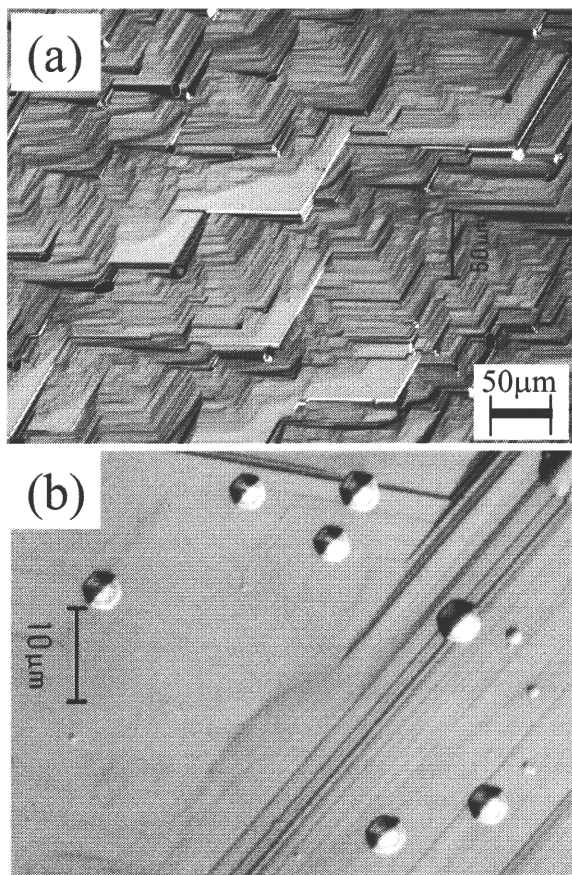


Fig.2 Changes in surface morphology of SiC layers grown on a 6H substrate from the solutions, A, B and C listed in Table 1, corresponding to the microphotographs, (a), (b) and (c), respectively.

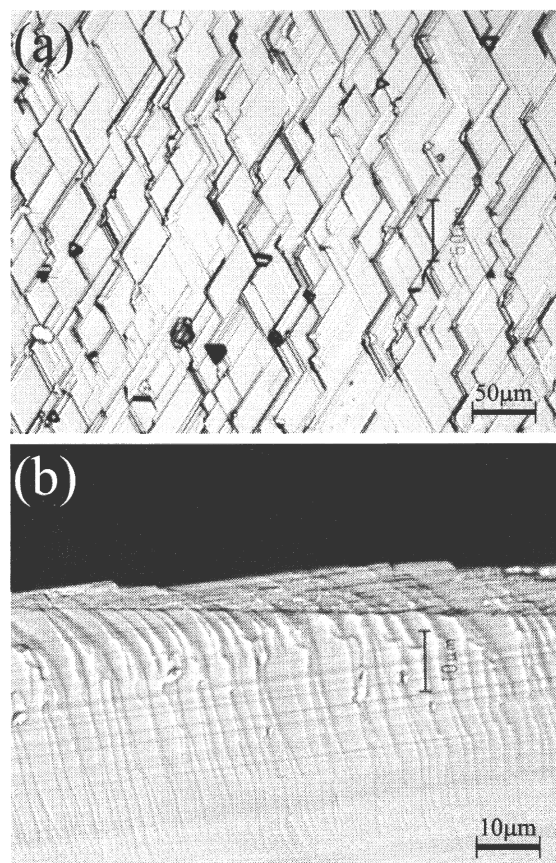
現している。一般的に試料 A のように Si の液中濃度の比較的低い場合には、多くの 3C 結晶が基板上の多くの箇所で独立に核生成し、成長する。因みに溶液中で均一核生成した微結晶は全ての場合 3C であるから、成長結晶はその配向としては基板の配向を受け継ぐものの、結晶形と核生成は溶液中での合成が支配していると言える。

Si 濃度が中間程度の試料 B の場合、三角形パターンは広がって滑らかになった。3C の結晶形は維持されているが、Fig.2(a)で見られたような基板面上での個々独立した多数の核形成が抑制され、表面拡散が増強したことを思わせる。

Fig.2(c)は溶液 C を用いて成長させたものである。溶



**Fig.3** Surface morphology of the sample grown on a substrate with a slightly inclined basal plane (a), and etch pits appeared by molten KOH (b).



**Fig.4** Surface morphology (a) and cross sectional view (b) of the layer grown on a 4H substrate with the (0001)Si face inclined toward  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  by 8 arc-degree.

液中の Si 濃度は最も高い場合に相当する。多くの六角形パターンが見られる。一辺の長さは  $100\mu\text{m}$  程度と大きい。微分干渉法で観察しているため、高さが強調されているが、いずれの高さも  $1\mu\text{m}$  以下である。**Fig.2(a)**と比較すれば明らかに、基板の六方晶の影響を受けていることを窺わせる。

**Fig.3(a)**は同じ条件で成長した別の試料である。六角形の一つの角に相当する  $120^\circ$  の角度の晶癖が多く見られた。**Fig.2(c)**と合わせ考えると、この試料の基板面には若干の傾きがあったと思われる。**Fig.3(b)**はこの試料を熔融 KOH でエッチングした表面の顕微鏡写真である。六角形のエッチピットが現れ、明らかに成長層が基板と同じ六方晶であることを示している。

以上の結果は溶液中の Si 濃度が高くなるほど、合成された SiC 溶質の基板表面での拡散が顕著になり、下地の結晶形の影響を受ける、いわゆるエピタキシーの成長モードとなることを示している。

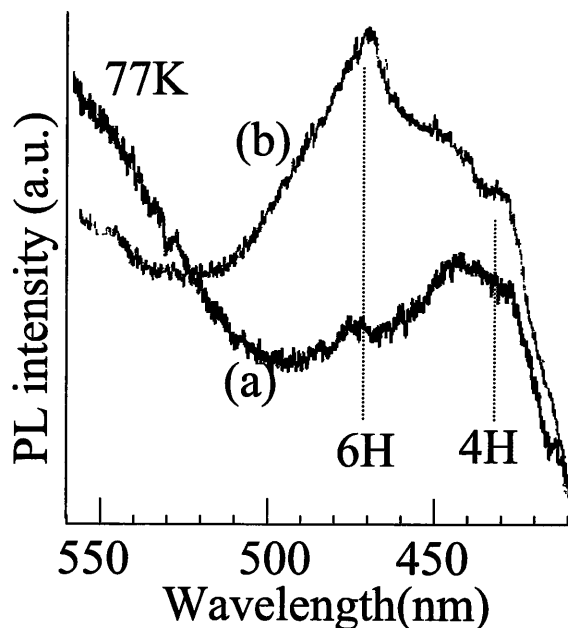
### 3.2 傾斜基板の効果

この横方向拡散の効果は、故意に傾けた基板面上で成長させた場合、より顕著である。**Fig.4(a)**は基板面が

(0001)から $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に  $8^\circ$  傾いている 4H 基板と溶液 C とを用いて成長した試料の成長表面である。

**Fig.3(a)**の場合よりも平らな大きなテラスと大きなステップが綺麗に発達している。**Fig.4(b)**はその断面である。成長層と基板面との境界を明瞭にするために、へき開面をさらに熔融 KOH でエッチングした。写真から明らかなように、成長層の平坦面が基板面と  $8^\circ$  の角度を成すことは分度器で測って確認できる。このように成長結晶は基板表面に現れている安定面に沿って成長する、いわゆる気相成長で言うところのステップ制御エピタキシー<sup>5)</sup>のモードを呈する。このモードが成長を支配すれば、成長結晶の結晶形自体も基板結晶と同じになるはずである。

結晶形の情報を得るために、77K における PL (フォトルミネセンス) スペクトルを測定した。成長層からの PL を効率よく得るために、ヘリウム・カドミウムレーザの波長  $325\text{nm}$  輝線を励起光として試料表面すれすれに (**Fig.4(b)**の左上方から数度以内の角度で) 入射して測定した。溶液 C から成長させた **Fig.4** の試料の PL スペクトルを **Fig.5** 中の (a) に示す。4H に対応するスペクトルが支配的であり、小さな 6H 対応のピーク



**Fig.5** Photoluminescence spectra of the samples grown on an inclined 4H substrate from Si saturated solution (a) and from Si un-saturated solution (b).

が見られる。基板が 4H であることから控えめに考えても、成長層は 4H あるいは 6H が少し混在する 4H と考えられ、少なくとも六方晶形であることは間違いが無い。

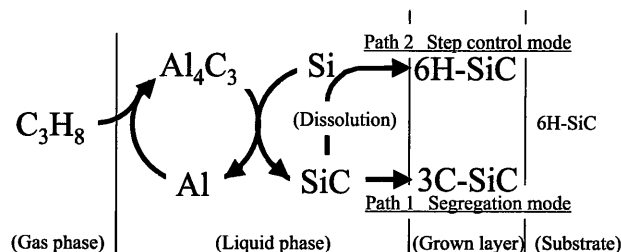
**Fig.5** 中の(b)は、成長溶液を Si 未飽和の Al 溶液とした以外は、上と同様の条件で成長させた試料のスペクトルである。表面の成長パターンは前述したものと類似しているが、スペクトルでは(a)に比べて 6H のピークが顕著である。4H との混在とすれば、6H の割合が増加したことになる。

以上の実験結果を溶液中の Si 濃度の観点からまとめると、以下ようになる。

- 1) Si 濃度の低い溶液からは、基板が六方晶であっても立方晶が成長する。
- 2) Si 濃度が高い溶液ではエピタキシー性が増し、六方晶上に六方晶が成長する。
- 3) 特に傾斜基板の場合には、Si 濃度の高いほど、エピタキシー性がさらに増し、基板と同じ結晶形が成長する傾向にある。

### 3.3 考察

溶液中の成分で SiC の溶媒と成り得るのは Si のみである。Si 濃度の増加は Al 濃度の増加の結果としてもたらされるが、前報で議論したように、Al 成分は  $C_3H_8$  と反応して  $Al_4C_3$  (アムミニウムカーバイド) を生成し、これと溶解している Si 成分とが反応して SiC を生成する、すなわち C 成分取り込みのエージェントとし



**Fig.6** A scheme for showing two growth modes of SiC promoted in the Al-Si solution reacting with propane gas.

て働き、SiC の溶媒としては働かない。いまの場合、溶媒として働く Si 成分の濃度が、前述した成長モードの変化をもたらしたと考えた。

溶液中で合成された SiC 成分が基板上に成長する過程には、**Fig.6** に示すように、競合する二つの過程があると考えた。一つは  $Al_4C_3$  と Si との反応で生成した SiC 成分が、気相成長でもおこるように、そのまま基板上に積もる場合であり、エピタキシー性が低い。すなわち、溶液中での均一核生成と同じ立方晶形の成長が、基板の結晶形と無関係に成長する。この過程は Si 濃度の低い場合に支配的である。

Si 濃度が高くなると溶媒としての効果が現れる。すなわち、生成した SiC 成分は Si 溶媒に溶解し、そこから基板上に成長する。これはいわゆる液相エピタキシャル成長のモードである。傾斜基板の場合には基板表面に原子ステップが現れているので、エピタキシー性はさらに強められる。要は基板上へ析出する結晶の結晶形に対して、溶液の影響が強いか、あるいは基板の影響が強いかである。溶媒効果をもつ Si 成分が多ければ、基板の影響が強くなり、エピタキシャル成長するが、Si 成分が少なければ、溶媒効果が効かないだけに基板の影響が少なく、したがって溶液の支配する立方晶形となる。

以上のように、SiC の低温液相エピタキシャル成長においては、Si 濃度によって二つの成長モードのあることが明らかになった。

### 4. おわりに

溶解 Si と  $C_3H_8$  ガスとの反応を利用する SiC の低温液相エピタキシャル成長において、成長結晶の結晶多形への効果を溶液組成および基板面の傾斜の観点から調べた。その結果、Si 溶質の濃度が低い場合は、溶液中での反応が基板上での核生成と結晶形を支配して、成長結晶は基板の結晶形と関係なく 3C となること、Si 濃度が高い場合には、Si 自体が SiC の溶媒である効果が発現して、通常液相エピタキシャル成長のモードが増強され、六方晶基板上への六方晶の成長が可能

になること、傾斜基板を用いるとエピタキシー性はより増強され、基板と同じ結晶形の得られる可能性があることなどが判った。これらの知見の科学的理解を深め、技術的向上を図っていけば、現在の SiC デバイス作製に用いられる高温プロセスの中に低温の液相プロセスを導入できるようになり、SiC の特長を活かした種々のデバイス開発に繋がることが期待できる。

最後に本研究に関し、日頃有益なご助言とご支援を賜っている当研究所 天明二郎教授に感謝します。

### 参考文献

- 1) 例えば、松波弘之：電子情報通信学会論文誌 J81-C-II [1], 105 (1998) .
- 2) A. G. Acheson: Engl. Pat., 17911(1892).
- 3) J. A. Lely: Ber. Deut. Keram. Ges., [8] 229 (1955).
- 4) Y. M. Tairov and V. F. Tsverkov: J. Crystal Growth **43**, 209 (1978).
- 5) N. Kuroda, K. Shibahara, W. S. Yoo, S. Nishino and H. Matsunami: Ext. Abstr. 19th Conf. On Solid State Devices and Materials (Tokyo, 1987), pp.227 .
- 6) A. Tanaka, N. Shiozaki, H. Katsuno: J. Crystal Growth **237-239**, 1202 (2002).
- 7) 田中 昭, 塩崎伸敬, 安宅竜也, 勝野廣宣：静岡大学電子工学研究所研究報告 **36**, 107 (2001).
- 8) S. Yamada and M. Kumagawa: J. Crystal Growth **9**, 309 (1971).