4H-SiC {0001} 近傍面へのホモエピタキシャル成長[†]

中 村 俊 一^{*} 木 本 恒 暢^{*} 松 波 弘 之^{**}

Homoepitaxial Growth on 4H-SiC {0001}-Vicinal Faces

by

Shun-ichi NAKAMURA^{*}, Tsunenobu KIMOTO^{*} and Hiroyuki MATSUNAMI^{**}

Homoepitaxial growth on 4H-SiC {0001}-vicinal faces by chemical vapor deposition (CVD) operating at 1500°C is investigated. Homoepitaxy is successful for both 0.2°-off 4H-SiC (0001)_{Si} and 0.7°-off 4H-SiC (000 $\bar{1}$)_C faces, as well as a 3.5°-off (0001)_{Si} face. In the case of (0001)_{Si} faces, reduction of C/Si ratio during CVD growth and wafer re-polishing are effective to suppress formation of major surface defects like carrots and extending triangles, which, however, were not completely eliminated probably due to polishing damages remaining near the wafer surfaces. For (000 $\bar{1}$)_C faces, the density of major surface defects, namely pits and extending triangles, decreases with increasing thickness of pre-growth thermal oxide up to 0.4 ~ 0.5 μm. Thus, for (000 $\bar{1}$)_C faces, proper thermal oxidation is effective to remove surface damages induced during wafer preparation that might cause the major surface defects.

Key words: Silicon carbide (SiC), {0001}-vicinal face, Homoepitaxial growth, Chemical vapor deposition

1 緒 言

半導体 SiC は、広禁制帯幅、高絶縁破壊電界、高熱伝導度といった優れた物性を有するため、次世代パワーデバイス用材料の最有力候補に挙げられている。^{1), 2)} SiC は化学的には同一組成でありながら積層方向 (<0001> 方向) の積み重なり順序が異なるポリタイプ現象を示すため、とりわけ {0001} 面上へのホモエピタキシャル成長においては異種ポリタイプの混入が問題であった。1987 年、筆者らは {0001} 面から数度のオフを導入するステップ制御エピタキシーを提案し、³⁾ この技術を用いた SiC 電子デバイスの実用化が始まりつつある。現在、市販の 4H-SiC {0001} 面は 8 度オフが標準となっている。しかし、実用化に際してウェーハ径の拡大が要求されるようになった現在、インゴット長の制限が強い SiC においては、低オフ角基板、理想的にはほぼオフ無し基板へのホモエピタキシャル成長の実現が緊急の課題となっている。

SiC {0001} 近傍面へのホモエピタキシャル成長の実現可能性は、古くは 1991 年から報告がある。⁴⁾ しかし、再現性が乏しかったことから、長らく省みられなかった。数年前、筆者らは SiC 表面を精密に制御することによって、6H-SiC (0001)_{Si} 面 0.2 度オフ基板上に 1cm × 1cm 以上にもわたって表面欠陥を含まないホモエピタキシャル成長に成功した。⁵⁾ 4H-SiC (0001)_{Si} 面に対しては、一部の 200 μm 角メサ上でのホモエピタキシャル成長の報告例⁶⁾ があるものの、通常の平面基板上へのホモエピタキシャル成長についてはこれまで報告されていない。

{0001} 近傍面へのホモエピタキシャル成長において、異種ポリタイプ、特に 3C-SiC が混入する原因として、かつては気相化学成長 (CVD) における反応種の拡散距離⁷⁾

や外来の不純物⁸⁾ などが提案されていたが、筆者らは基板作製時に導入される表面ダメージが表面欠陥、ひいては 3C-SiC 混入の原因となると考えている。^{4), 5)} オフ角が小さいほど、表面ダメージの影響を受けやすいと考えている。しかし、SiC は極めて硬いため表面ダメージの制御が難しく、半導体級単結晶 SiC の表面加工と表面ダメージに関する研究は少ない。一方で、本研究で問題にしている表面欠陥の中にはオフ角の正弦に反比例して拡大するものもあるので、低オフ角化に伴い表面欠陥の全表面に対して占める割合が急激に増加する。実用上は表面欠陥密度を可能な限り低減減する必要がある。

以上の観点から、本論文ではまず、6H-SiC よりも優れた物性を有し、実用上重要な 4H-SiC (0001)_{Si} 面に対して、オフ角を 3.5 度、0.2 度と小さくした場合の表面欠陥の挙動について述べる。そこで明らかになるように、基板の表面加工 (研磨) が表面欠陥密度に大きな影響を与える。しかし、機械的あるいは機械化学的な研磨が SiC 表面に与えるダメージが明らかでない現在、表面欠陥を発生させるようなダメージのない (0001)_{Si} 面を作製するのは容易ではない。

そこで本論文の後半では、(000 $\bar{1}$)_C 面に注目した。(000 $\bar{1}$)_C 面は、(0001)_{Si} 面に比べて表面平坦性に優れており、⁹⁾ また近年、MOS 界面特性に優れるという報告¹⁰⁾ もある。しかし、CVD 成長において残留窒素ドナーの取り込み量が多いなど実用に際して問題があったため、半導体材料の分野ではこれまであまり深く追求されてこなかった。オフ角を小さくした場合の挙動についても、詳しくは報告されていない。この (000 $\bar{1}$)_C 面は熱酸化速度が大きい^{11), 12)} ため、長時間の熱酸化により比較的容易に最表面を除去することができるという特徴がある。

[†] 原稿受理 平成 16 年 3 月 1 日 Received Mar. 1, 2004

^{*} 京都大学工学研究科電子工学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. of Electronic Sci. and Eng., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510

^{**} 正 会 員 京都大学工学研究科電子工学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. of Electronic Sci. and Eng., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510

2 (0001)_{Si} 近傍面へのホモエピタキシャル成長

2・1 実験

本章の実験には, Cree 社製 8 度オフおよび 3.5 度オフ 4H-SiC (0001)_{Si} 面, ならびに Sterling 社製 0.2 度オフ 4H-SiC (0001)_{Si} 面を基板として用いた. 一部の基板は, NOVASiC 社による再研磨を行った. 原子間力顕微鏡 (AFM) により基板表面を観察すると, Cree 社製基板には深さ数 nm の研磨傷 (溝) が無数に見られるのに対し, NOVASiC 社により再研磨を行ったものには, 研磨傷は見られず, 原子レベルで平坦であって, 1 分子層高さのステップが見られるほどである. Sterling 社製基板は, AFM で見る限りは NOVASiC 社により再研磨を行ったのと同様の表面である.

エピタキシャル成長には, 常圧横型コールドウォール CVD 成長装置¹³⁾を用いた. キャリアガスは H₂ (流量 3slm) であり, 原料ガスは SiH₄ (流量 0.50sccm) と C₃H₈ (流量 0.26 ~ 1.00sccm, C/Si 比 1.6 ~ 6) である. 従来, C/Si 比は 2 以上の条件を用いていたが, 本研究では新たに C/Si 比 1.6 の条件を試みた. 成長温度は 1500 °C であり, 成長時間は 1 ~ 2 時間である. これらの条件において, 成長速度は C₃H₈ 流量¹⁴⁾および基板のオフ角によらず, 3.5 μm/h 程度である. (0001)_{Si} 近傍面へホモエピタキシャル成長を行う場合, 成長プロセスに特に注意が必要であるが, これについては既に筆者らが報告した通りである.⁵⁾すなわち, 成長直前に 1300 °C での HCl (0.3% in H₂) ガスエッチング¹⁵⁾を行って基板表面の研磨ダメージ (歪) をある程度除去する^{4), 5)}ことと, 成長開始時に SiH₄ 流量を減らす¹⁶⁾ことである.

2・2 結果と討論

Fig. 1 に, 3.5 度および 0.2 度オフ 4H-SiC (0001)_{Si} 面成長層の典型的な表面モフォロジーを示す. CVD 成長時の C/Si 比は 1.6 であり, 成長膜厚は約 5 μm である. いずれのオフ角においても全体としてはホモエピタキシャル成長が実現しており, 1mm × 1mm 以上にわたって平坦な領域が得られている. ここに, ホモエピタキシャル成長であることは, CVD 成長により 4H-SiC の結晶構造を反映した 4 分子層高さのステップが Fig. 2 に示すように表面に形成される¹⁷⁾のを, AFM を用いて確認することで決定した. Fig. 1 には CVD 成長条件等を最適化した場合の表面モフォロジーを示しているが, いずれの成長層にも 150 ~ 200 cm⁻² の表面欠陥が見られる. 3.5 度オフの場合はオフの下流に向かって直線状に伸びるいわゆる carrot 欠陥が中心である (8 度オフの場合も同様) が, 0.2 度オフの場合にはそれに垂直方向にも広がる三角形欠陥 (extending triangles) のみが見られる. これらの表面欠陥は成長膜厚増大とともに拡大する^{*1}ことが知られているが, オフ角が極端に小さい 0.2 度オフの場合には, 成長膜厚が約 5 μm であっても表面欠陥が 700 μm にも渡って広がっている. したがって, 0.2 度オフの

Fig. 1. Typical surface morphology of 4H-SiC (0001)_{Si} epilayers with (a) 3.5° and (b) 0.2° of off angles. The C/Si ratio for the growth is 1.6 and the epilayer thickness is 5 μm.

Fig. 2. Surface steps formed on a 4H-SiC homoepitaxial layer. The substrate is 0.2°-off 4H-SiC (0001)_{Si}. Each straight line corresponds to a step with four-bilayer height (1.08 nm). The grayscale is 10 nm. Roundy objects are due to dust particles.

場合, 実用上, このような表面欠陥の数を今後さらに低減する必要がある.

Table I に, オフ角, C/Si 比および表面再研磨の有無と主要表面欠陥密度の関係を示す. ここで, 主要表面欠

* 1 Carrot 欠陥の場合, その長さは成長膜厚にほぼ比例し, オフ角の正弦にほぼ反比例することが知られているが, 三角形欠陥の場合には必ずしもそうならないことがある.

陥密度として, carrot 欠陥と三角形欠陥の和をとった. この理由については後述する. オフ角によらず, C/Si 比を 2 から 1.6 に下げることによって, 主要表面欠陥密度を低減できた. 特に, 3.5 度オフおよび 0.2 度オフの場合には, 主要表面欠陥密度を約 1 桁低減できた. これは, C/Si 比を下げることでステップフロー成長が促進される¹⁷⁾ことによると考えられる. これとは別に, オフ角によらず, 基板の再研磨によっても主要表面欠陥密度を約半分に低減できた. このことは, 主要表面欠陥密度が基板表面の状態に依存することを示している. Table I の結果だけからは, 再研磨によって研磨傷が除去され, 表面平坦性が向上したことによって, 主要表面欠陥密度が低減されたようにも見える. しかし, 研磨傷の密度に比べて主要表面欠陥密度が極端に小さいこと, および, 次章に見るように, 研磨傷を含む表面層を除去した後も, 研磨ダメージは残っており, 主要表面欠陥が発生していることから, 研磨傷自体は主要表面欠陥の発生には影響が小さいと考えられる. したがって, 適切な基板再研磨によって表面ダメージが緩和され, 主要表面欠陥密度を低減できたと考えられる.

次に, 1 回の成長の途中で C/Si 比を変化させた場合の表面モフォロジーを Fig. 3 に示す. 基板は 3.5 度オフである. C/Si 比 1.6 で成長を開始し, 1.5 時間後に C/Si 比

を 6 に増加させて 50 分間成長を行い, その後 C/Si 比を 1.6 に戻して 2 時間成長し, 最後に C/Si 比を 4 として 10 分間成長を行った. 成長開始時には carrot 欠陥であったものが, C/Si 比を 6 に増加した時点から横方向に広がりはじめ, 三角形欠陥のような形状となった. しかし, C/Si 比を 1.6 に戻すと, 横方向への広がりはなくなった. これは, carrot 欠陥 (オフの下流方向へ線状に伸びる) の挙動と似ている. 最後に C/Si 比を 4 とすると, この欠陥は再び横方向に広がりはじめた (成長時間が短いので, Fig. 3 では横 1 本の線に見える). このことは, carrot 欠陥と三角形欠陥は同じ起源から発生し, オフ角および成長条件によっていずれの挙動を示すかが決まることを示している. 8 度オフの場合には C/Si 比が高い場合にも carrot 欠陥が大多数で三角形欠陥はほとんど見られず, 逆に 0.2 度オフの場合には C/Si 比にかかわらず三角形欠陥のみで carrot 欠陥が見られないことから, オフ角が大きい場合および C/Si 比が低い場合には carrot 的で線状に広がるのに対し, オフ角が小さい場合または C/Si 比が高い場合には三角形に広がるといえる.

Carrot 欠陥の起源については, 基板の螺旋転位に起因するとする説¹⁹⁾もあったが, 近年, 透過電子顕微鏡観察により基板表面にのみ存在する何らかの欠陥に起因するとの報告もあり,²⁰⁾本研究での結果と合わせると, 研磨ダメージによりこの carrot/三角形欠陥を発生させる何らかの欠陥が基板表面に発生していると考えられる.

3 (0001)_c 近傍面へのホモエピタキシャル成長

3・1 実験

本章の実験には, シクスオン社製 0.7 度オフ 4H-SiC (0001)_c 面を基板として用いた. この基板は鏡面研磨してあるが, エピタキシャル成長用に特に研磨されたもの (epi-ready 品) ではない. 本章の実験では, エピタキシャル成長の前に基板を 1100 ~ 1150℃ のドライ雰囲気中で熱酸化した. 熱酸化時間を変えることにより, 最大で約 0.6 μm の熱酸化膜を形成した. 酸化膜厚はエリプソメトリにより測定した. 熱酸化による SiC の除去量について詳細な研究はなされていないが, Si の熱酸化の類推から, 熱酸化膜の厚さの約半分と一般に考えられている.

エピタキシャル成長には, 前章と同じ常圧横型コールドウォール CVD 成長装置¹³⁾を用いた. 本章における実験では, 成長条件および成長プロセスは次のように固定した. 原料ガスは SiH₄ (流量 0.50 sccm) と C₃H₈ (流量 0.33 sccm) であり, キャリアガスは H₂ (流量 3 slm) である. 成長温度は 1500℃ であり, 成長時間は 1 ~ 2 時間である. この条件において, 成長速度は 3 μm/h 程度である. 成長プロセスは前章と同様である. この成長前プロセスにおけるエッチングによる SiC の除去量は 0.1 μm 以下であるので, SiC 基板表面の除去は主に熱酸化によるものと考えられる.

3・2 結果と討論

Fig. 4 に, 0.7 度オフ 4H-SiC (0001)_c 面成長層の代表的な表面モフォロジーを示す. 成長層の膜厚は約 6 μm である. 近年の基板研磨技術の向上および成長プロセスの

Table I. Typical number of major surface defects (carrots plus extending triangles) on homoepitaxial layers on 4H-SiC (0001)_{Si}.

Supplier	Off angle	Number of surface defects / cm ⁻²	
		C/Si	
		1.6	2
A	8°	2	5
A+R		< 1	1
A	3.5°	—	5000
A+R		200	2000
B	0.2°	150	> 1000

+R: re-polished samples

Fig. 3. Conversion of a carrot defect to an extending triangle defect during CVD growth. The substrate is 3.5°-off 4H-SiC (0001)_{Si}. The defect behaves like a carrot under a low C/Si ratio of 1.6 while it extends like an extending triangle defect under higher C/Si ratios of 4 and 6.

Fig. 4. Typical surface morphology of 4H-SiC (0001)_c epilayers (a) without and (b) with pre-growth sacrificial oxidation.

改良⁵⁾により, 全体的には 4H-SiC のホモエピタキシャル成長が実現している. 主要な表面欠陥は, Fig. 4 (b) に示すような三角形状欠陥 (extending triangles) とピット (pits) である. ピットは成長膜厚が増加しても大きさはほとんど変わらないが, 三角形状欠陥は成長膜厚にほぼ比例して拡大する. 成長前熱酸化により, これらの表面欠陥密度は明らかに減少している.

Fig. 5 に, 成長前熱酸化膜厚と表面欠陥密度の関係を示す. いずれの表面欠陥密度も, 成長前熱酸化膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 弱から $0.2\mu\text{m}$ にかけて急激に減少し, その後は飽和傾向となる. 成長前熱酸化膜厚が $0.4 \sim 0.5\mu\text{m}$ を超え

Fig. 5. Relationship between pre-growth sacrificial oxide thickness and densities of major surface defects, pits (x) and extending triangles (O), after CVD growth.

ると, 表面欠陥密度が次第に増加する傾向が見られる.

成長前熱酸化膜厚が $0.2\mu\text{m}$ 以下の領域で表面欠陥密度が減少するのは, 基板作製時の研磨ダメージ^{4), 5)}がこのような深さ方向分布をとっているためと考えられる. 受領直後の基板を AFM により観察すると, Fig. 6 に示すように深さ数 nm の研磨傷が無数に観測されるが, 実際の研磨ダメージはさらに深く, 約 $0.1\mu\text{m}$ 程度まで分布していると考えられる.

Fig. 5 において, 成長前熱酸化膜厚が $0.4\mu\text{m}$ より大きい領域で表面欠陥密度が次第に増加するのは, 熱酸化後の冷却時に, 熱膨張係数の違いに起因して SiC 表面が熱酸化膜から受ける応力が, 熱酸化膜厚の増大とともに増大することによって起因すると考えられる. 筆者らは既に, (0001)_{Si} 面においてはわずかの熱酸化によっても表面欠陥密度が増加すること⁵⁾を報告しているが, (0001)_c 面では応力の緩和がおそらく容易であるために, 酸化膜厚が $0.4 \sim 0.5\mu\text{m}$ 程度までは応力の影響をあまり受けないと推測される.

なお, 近年, 4H-SiC (0001)_c 近傍面において, 2 インチウエーハの 80% で鏡面が得られたという報告²¹⁾もなされているほか, 4H-SiC では, (0001)_{Si} 近傍面よりも (0001)_c 近傍面のほうが 3C-SiC の混入が少ないという報告もある.²²⁾ オフ面では (0001)_c 面の方が表面平坦性に優れていた⁹⁾ことを考えると, 4H-SiC {0001} 近傍面へのホモエピタキシャル成長には, (0001)_c 面の方が有望であろう.

4 結 言

4H-SiC (0001)_{Si} 低オフ角面へのホモエピタキシャル成長において, 基板再研磨および CVD 成長時の C/Si 比が成長層の表面欠陥密度に及ぼす影響を調べた. 低オフ角面において, 基板再研磨は表面欠陥密度を約半分に低減する効果があったことから, 表面欠陥の多くは基板最表面の研磨ダメージから発生するものと考えられる. さらに, C/Si 比を従来の 2 から 1.6 まで下げることで, 表面

Fig. 6. Typical AFM image of an as-received SiC substrate used in this study. Arrows indicate some of scratches. The grayscale is 10nm. Roundy objects are due to dust particles.

欠陥密度は約1桁低減でき、3.5度オフおよび0.2度オフ基板において、 $150 \sim 200 \text{ cm}^{-2}$ となった。しかし、0.2度オフの場合は、オフ角が極端に小さいことに起因して個々の表面欠陥が数 $100 \mu\text{m}$ 以上にわたって広がるため、この表面欠陥密度では実用上まだ不十分であり、研磨ダメージを完全に除去する技術の早急な確立が望まれる。

4H-SiC (000 $\bar{1}$)_c 0.7度オフ面へのホモエピタキシャル成長において、成長前熱酸化がCVD成長後の表面欠陥密度に及ぼす影響を調べた。表面欠陥密度は、熱酸化膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 弱から $0.2 \mu\text{m}$ にかけて急激に減少し、その後、熱酸化膜厚が $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ までは飽和傾向を示した。熱酸化膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ 以上になると、表面欠陥密度は次第に増加する傾向が見られた。熱酸化膜が薄い領域で熱酸化膜厚とともに表面欠陥密度が減少するのは、研磨ダメージの深さ方向分布によるものと考えられる。オフ角の小さいSiC (000 $\bar{1}$)_c 面上へのホモエピタキシャル成長においては、適切な熱酸化により研磨ダメージを除去することが有効である。

付言するに、現在主に研究が進められている(0001)_{Si}面では熱酸化が有効ではない。⁵⁾(0001)_{Si}面に対しては研磨技術の向上により表面欠陥を発生させる研磨ダメージを除去することが必要である。

本研究は、文部科学省の地域科学技術振興補助金(知的クラスター事業補助金)および21世紀COEプロジェクトの支援を受けて行われた。

参 考 文 献

- 1) 松波弘之, “半導体 SiC 技術と応用”(2003) 日刊工業新聞社.
- 2) 荒井和雄, 吉田貞史, “SiC 素子の基礎と応用”(2003) オーム社.
- 3) N. Kuroda, K. Shibahara, W. S. Yoo, S. Nishino and H. Matsunami, Ext. Abstr. 19th Conf. on Solid State Devices and Materials, 227 (1987).
- 4) J. A. Powell, J. B. Petit, J. H. Edgar, I. G. Jenkins, L. G. Matus, J. W. Wang, P. Pirouz, W. J. Choyke, L. Clemen and M. Yoganathan, Appl. Phys. Lett., **59**, 333 (1991).
- 5) S. Nakamura, T. Kimoto and H. Matsunami, J. Cryst. Growth, **256**, 341 (2003).
- 6) J. A. Powell, P. G. Neudeck, A. J. Trunek, G. M. Beheim, L. G. Matus, R. W. Hoffmann, Jr. and L. J. Keys, Appl. Phys. Lett., **77**, 1449 (2000).
- 7) T. Kimoto and H. Matsunami, J. Appl. Phys., **78**, 3132 (1995).
- 8) H. S. Kong, J. T. Glass and R. F. Davis, J. Appl. Phys., **64**, 2672 (1988).
- 9) T. Kimoto, A. Itoh and H. Matsunami, Appl. Phys. Lett., **66**, 3645 (1995).
- 10) K. Fukuda, M. Kato, K. Kojima and J. Senzaki, Appl. Phys. Lett., **84**, 2088 (2004).
- 11) N. Tokura, K. Hara, Y. Takeuchi, T. Miyajima and K. Hara, Inst. Conf. Ser., **142**, 637 (1996).
- 12) K. Ueno, phys. stat. sol. (a), **162**, 299 (1997).
- 13) H. Matsunami, K. Shibahara, N. Kuroda, W. S. Yoo and S. Nishino, Springer Proc. in Physics, **34**, 34 (1989).
- 14) T. Kimoto, H. Nishino, W. S. Yoo and H. Matsunami, J. Appl. Phys., **73**, 726 (1993).
- 15) S. Nakamura, T. Kimoto, H. Matsunami, S. Tanaka, N. Teraguchi and A. Suzuki, Appl. Phys. Lett., **76**, 3412 (2000).
- 16) S. Nakamura, T. Kimoto and H. Matsunami, Mater. Sci. Forum, **389-393**, 183 (2002).
- 17) T. Kimoto and H. Matsunami, Appl. Phys. Lett., **66**, 3645 (1995).
- 18) S. Nakamura, T. Kimoto and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., **42**, L846 (2003).
- 19) I. Kamata, H. Tsuchida, T. Jikimoto and K. Izumi, Mater. Sci. Forum, **353-356**, 311 (2001).
- 20) T. Okada, T. Kimoto, K. Yamai, H. Matsunami and F. Inoko, Mater. Sci. & Eng., **A361**, 67 (2003).
- 21) 児島一聡, 黒田悟史, 石田夕起, 高橋徹夫, 奥村 元, 荒井和雄, 第64回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 1a-B-2 (2003).
- 22) C. Hallin, Q. Wahab, I. Ivanov, P. Bergman and E. Janzén, Mater. Sci. Forum, **457-460**, 193 (2004).