真空昇華法による SiC 単結晶の育成*

古賀 和幸**・上田 康博**・中田 俊武**

山口 隆夫**・新名 達彦**

(昭和62年 6 月20日 受理)

SiC Single Crystal Growth by a Vacuum Sublimation Method

Kazuyuki KOGA, Yasuhiro UEDA, Toshitake NAKATA,
Takao YAMAGUCHI and Tatsuhiko NIINA

(Research Center, Sanyo Electric Co., Ltd., Hirakata, Osaka)

(Received June 20, 1987)

SiC single crystals were successfully fabricated with an effective growth speed by a *vacuum sublimation method*. The dependence of the crystal growth rate on the pressure in the chamber and the temperature of the seed crystal was investigated. Maximum crystal sizes of 33 mm in diameter and 14 mm length can be achieved using crystal extension in the a-axis direction.

Aluminum-doped SiC powders were used as the source for the sublimation process to grow p-type SiC single crystals. The electrical and optical properties of p-type SiC were measured. The carrier concentration of p-type single crystals can be intentionally varied at the range of 1×10^{15} to $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, using aluminum as a dopant.

1. はじめに

SiC は機械的強度が大きく、耐熱性に優れているため、古くから研磨材・耐火レンガ等に利用されてきた。最近ではセラミックとしての利用以外に半導体材料としても注目を集めている。

SiC には多くの結晶多形 (3C-立方, 6H-六方, 15R-菱面体…) の存在が知られており、その禁制帯幅は Si や GaAs より大きく、約 2.2 eV 以上である。電気的特性としては、3C-SiC の電子移動度が約 $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、一方、6H-SiC の電子飽和ドリフト速度は $2 \times 10^7 \text{ cm/s}$ の値が得られており、高温下で動作する電子素子あるいは高周波素子用材料として期待されている。また、6H-SiC の禁制帯幅は約 3.0 eV であり、p 形 n 形両伝導形の結晶が容易に形成できるため、青色発光ダイオードの実用化研究が進められている。

SiC を材料とする発光・電子素子開発上の重要な問題点は、素子用の基板となる大形高品質単結晶の作製技術が確立されていないことである。

近年、3C-SiC は CVD 法を用いて Si ウエハー上に炭化バッファ層を形成することで、大形 (約 4 インチ) 単結晶薄膜の作製が可能となり、FET 等の電子素子が試作されている^{1~4)}。

一方、青色発光ダイオード材料用の 6H-SiC 単結晶は、これまでアチソン法⁵⁾、レーリー法 (昇華法)⁶⁾等の製法を利用して作製されていたが、これらの方法で作製された結晶はサイズが小さく純度が悪い⁷⁾ため半導体用の結晶には不適當であった。Tairov⁷⁾はレーリー法を改良して種結晶の使用と真空領域での雰囲気圧力制御により、高純度の 6H-SiC 単結晶を作製したことを報告している。また最近では、真空昇華法を用いて直径 24 mm の 6H-SiC 結晶の作製も報告されている⁸⁾。しかしながら、6H-SiC 単結晶の口径の大形化及びアルミニウムをドーピングした P 形単結晶の作製制御に関する詳細な報告例はない。本稿では、真空昇華法を用いて良質・大口径 6H-SiC 単結晶の育成と p 形不純物としてア

* 昭和61年 4 月 2 日 第33回応用物理学関係連合講演会, 昭和61年 9 月27日 第47回応用物理学学会学術講演会で一部講演。Extend Abst. 17th Conf. SSDM. (1985) 249に一部掲載。

** 三洋電機中央研究所 (大阪府枚方市走谷1-18-13)

Fig. 1 Schematic diagram of the crucible system for the growth of SiC crystals by a vacuum sublimation method.

Fig. 2 Schematic diagram of the crystal growth apparatus. (M.F.: Mass Flow Meter)

ルミニウムのドーピング法を検討したので報告する。

2. 実験原理及び装置

実験に用いた結晶育成用ルツボ系の原理図を Fig. 1 に示す。この方法は従来の昇華プロセスを用いた SiC 単結晶作製法⁶⁾と異なり、反応雰囲気圧力を真空中で変化制御することに特徴がある。Fig. 1 に示すように、この方法は単結晶の種結晶 SiC と原料多結晶 SiC (C, Si を添加することもある。)を一定の距離を置いて準密閉系内に設置する。反応系雰囲気は不活性ガスであり、雰囲気圧力を制御することで結晶成長速度を変化させる。また系内の温度分布は、原料結晶温度を種結晶より高くし、温度勾配 ΔT を設けている。そして原料結晶温度を SiC の昇華温度に設定することで、原料から種々の Si と C の化合物をガス状で供給する。この化合物ガスは不活性ガス中を拡散によって輸送される。種結晶上に輸送された化合物のガスは過飽和状態となり、種結晶上に SiC として再結晶化する。SiC の化合物ガスは、主に Si, SiC₂, Si₂C, Si₂ の形で輸送される⁹⁾。この中で Si はルツボの構成元素の C と反応し、種結晶上に C を輸送する役割を担うとされている⁷⁾。結晶成長の制御は、主に温度 (種結晶温度、原料温度)・温度勾配・雰囲気圧力によって行なわれる。

実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。反応管は水冷式石英二重管である。導入ガス系は反応系雰囲気圧力調節用 Ar ガスと不純物添加用ガスラインからなる。(今回の実験では、ドーピングガスは使用しなかった) 導入量の調節はマスフローメーターで行なっている。排気系は油拡散ポンプ・ロータリーポンプから構成されている。圧力制御は Ar ガス流量とロータリーポンプの排気コンダクタンス調節で行なう。種結晶と原料多結晶は対向して配置され、これらを保持しているルツボ系は高純度グ

ラファイト製である。ルツボ系の保温のために、周囲に石英とカーボン製フェルトのヒートシールドが配置されている。高周波誘導法を用いてルツボ系を加熱し、ルツボ温度を常時パイロメーターで測定した。種結晶温度は、予備実験で得られた温度勾配の実測値 (種結晶とルツボ底間) とルツボ底温度実測値より推定した。

3. 結晶育成

3.1 結晶育成条件

Table 1 に主要な結晶育成条件を示す。温度範囲は 6H-SiC が相対的に安定成長すると報告されている範囲を選んだ⁵⁾。種結晶は 6H-SiC の平板結晶を用い、成長面を {0001} 面とした。原料は SiC 粉末を用いた。

3.2 育成結果及び考察

Fig. 3 に反応系雰囲気圧力をパラメータにした、結晶成長速度と種結晶温度の関係を示す。図から明らかなように $\log(1/T)$ と成長速度は直線関係となり、この直線の傾きより活性化エネルギーの値を求めると、それぞれ 124 kcal/mol (7 mbar) , 131 kcal/mol (10 mbar) , 170 kcal/mol (15 mbar) となった。従来より報告されている SiC の昇華の活性化エネルギー値は 148 kcal/mol である¹⁰⁾。実験条件の誤差・測定誤差を考慮にいれると、成長の活性化エネルギー値は、昇華の活性化エネルギー値と同程度と考えられ、原料 SiC の昇華過程が成長を律

Table 1 Growth conditions of SiC crystals

Crystal Growth Temperature (°C)	Seed	2000~2300
	Source SiC	2100~2400
Temperature Gradient (°C/cm)		~20
Pressure (mbar)		1~15
Ar Flow Rate (l/min)		0.26

Fig. 3 Dependence of the crystal growth rate on the temperature of the seed crystal.

Fig. 4 Dependence of the crystal growth rate on the total pressure in the growth chamber.

速していると考えられる。

Fig. 4 に種結晶温度をパラメータとした結晶成長速度と反応系雰囲気圧力の関係を示す。Lilov は、SiC の昇華・輸送・成長プロセスに関して、雰囲気圧力の高い場合 (13 mbar 以上) には拡散による SiC 化合物ガスの輸送が成長を律速し、成長速度 R と反応管内圧力 (Ar ガス圧) P_{Ar} の関係が $R \propto 1/P_{Ar}$ で表わされることを報告している¹¹⁾。本研究では、成長速度が約 7 mbar 以上で直線性を示すので、Lilov の報告と同様に拡散による輸送現象が圧力の高い領域で成長を律速していると考えられる。しかしながら、Fig. 4 において R と P の関係式は $R \propto 1/P^r$ ($r \approx 2.4 \sim 2.6$) と表わされ、Lilov の結果と一致しない。一方、7 mbar 以下では Lilov の報告と同様に飽和する傾向が見られる。7 mbar 以上でのこの不一致については現在検討中である。

3.3 結晶口径の大形化

6H-SiC は、高純度原料の使用や真空昇華法の採用によって、制御されて育成されるようになった。しかしながら、口径の大形化に関しては殆んど報告されていない。現在まで報告されたいくつかの例では、平板種結晶上の垂直方向の成長のみが利用され、結晶口径が拡大せず、口径は種結晶サイズに直接依存していた。すなわち、Tairov⁷⁾・Ziegler⁸⁾の方法はいずれも単結晶成長空間が原料多結晶収納部の内部にあるため、結晶口径の拡大

が内壁 (成長空間と原料収納部の分離壁) によって、止められてしまう。また、分離している内壁上に成長する多結晶 SiC が、単結晶周辺に張り出して付着するという難点があると考えられる。

本研究では、平板種結晶の水平方向の成長を利用し結晶口径の拡大化を試みた。

水平方向の成長拡大をはかるため Fig. 1 に示したグラファイトホルダーの原料に対向する平面に 6H-SiC の平板種結晶を密着して張り付け、種結晶表面上の水平方向に、結晶成長の障害となる内壁等を置かなかった。ここで種結晶表面は {0001} 面であり、その垂直方向は c 軸、水平方向は a 軸である。育成条件は種結晶温度 2330°C、温度勾配 20°C/cm、反応系雰囲気圧力 9 mbar とした。

Fig. 5 に育成した結晶の c 軸方向断面概略図および a 軸方向の拡大長と結晶の成長高さの関係を示す。 c 軸方向への成長の進行とともに、 a 軸方向にも成長がすすみ、結晶口径が拡大すること示している。口径の拡大は種結晶表面から $\theta \approx 70^\circ$ の仰角で進行した。 c 軸方向と a 軸方向の成長速度比は約 3:1 (c 軸方向成長速度 2.3 mm/h, a 軸方向成長速度 0.8 mm/h) であった。成長高さは 14 mm、単結晶最大口径は 33 mm であり、口径拡大率 (最大口径/種結晶径) は約 1.4 倍であった。

Fig. 6 に育成単結晶と結晶から切り出したウェハーの

Fig. 5 Degree of extension in the a-axis direction of the growth crystal.

- (a) Schematic cross section of the grown ingot crystal in the c-axis direction. ($d_1 + d_2$: the extension length in the crystal.)
- (b) Relation between the height of the grown crystal and the enlarged length ($d_1 + d_2$) of the diameter.

Fig. 6 Photograph of an undoped SiC crystal (13 mm-height) and a wafer cut from an ingot (33 mm in diameter).

Fig. 7 Raman spectrum of a 6H-SiC crystal grown by a vacuum sublimation method (90° scattering).

一例を示す。種結晶平面の水平方向（a軸方向）の成長を利用することで結晶口径は拡大した。さらにルツボ構造の改良や成長速度の最適化、育成の長時間化等を検討することで、インチサイズの大口径化は可能であると考えられる。

3.4 アンドープ育成結晶の評価

育成した結晶はラマン分光法・反射ラウエ写真・X線振動写真法により評価し、6H形の単結晶であることを同定した。結晶形の同定法の一例として、Fig. 7に育成結晶（育成条件：種結晶温度 2180°C 、温度勾配 $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ 、反応系雰囲気圧力2 mbar）のas-grown{0001}面のラマン分光スペクトルを示す。各ピークの波数の位置から6H形であることがわかる^{12,13)}。

次に van der Pauw 法を用いて、アンドープ育成結晶

の電気的特性を測定した（室温）。測定した結晶の育成条件は、種結晶温度 2300°C 、温度勾配 $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ 反応系雰囲気圧力10 mbar であった。また、原料多結晶は不純物を除去するために高温中（ 2300°C ）で熱処理したものを使用した。測定試料サイズは $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ で、電極にはNiを用いた。測定結果をTable 2に示す。伝導形はn形であり、これはドナー不純物である窒素が結晶中へ取り込まれたためと考えられる。窒素源は原料中の不純物窒素及び反応管内の残留窒素であると推定される。移動度が従来報告されている値（ $264 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{(14)}$ ）に較べ低いのは、不純物の補償効果と結晶欠陥に起因すると思われる。また、光透過率の測定結果からは、不

純物補償程度は少量と考えられる。結晶色は無色透明であった。結晶性の評価のためにエッチングによるエッチピット密度 (EPD) を測定した。エッチングは520°CのKOH 融液中で行ないエッチピットを観察した。(0001) Si 面上にピットが表われ、EPDは $2 \sim 8 \times 10^4$ コ/cm²であった。一方、C 面にはエッチピットが現われなかった。

4. 不純物のドーピング-p 形単結晶の育成

高発光効率の SiC 青色発光ダイオードを作製するためには、p 形の結晶基板上への pn 接合発光層を形成する構造がすぐれていると考えられる⁹⁾。そこで、アルミニウムをドーパントに用い p 形 6H-SiC 単結晶の育成を検討した。

4.1 アルミニウムのドーピング方式の検討

アルミニウムをドーピングする結晶育成の方法として次の2つの方式を検討した。

- ① アンドープ SiC 粉末とアルミニウムを混合したものを原料にする。
- ② あらかじめアルミニウムをドーピングした SiC 粉末を原料にする。

結晶育成条件を Table 3 の条件に固定し、それぞれ

①, ②の原料を用いて育成を行った。

Fig. 8 に①の場合の育成結晶表面写真を示す。アルミニウム添加量が5.0 at. % から0.5 at. %に減少するとともに結晶粒サイズは拡大するが、この範囲ではいずれも多結晶であった。また、伝導形は5.0 at. %の場合がP形、0.5 at. %までなるとn形になった。(熱起電力法により測定。) このことから、アルミニウム添加量を減少させると結晶粒サイズは拡大するが、その伝導形がn形に反転するため、①の方式ではP形の単結晶の作製は困難であると考えられる。結晶粒界の発生は、SiC 化合物の全蒸気圧 (2316 K で0.25 mbar¹⁵⁾) がアルミニウムの蒸気圧 (約2300 K で約70 mbar¹⁶⁾) に較べて2ケタ小さいため、種結晶付近がアルミニウム過剰になり結晶表面を汚染するためと考えられる。

Fig. 9 に②の場合 (アルミニウム量0.05 at. %) の育成結晶表面写真を示す。モフォロジーには六角放射状の縞が存在するが、粒界のない均一な単結晶が得られ、また熱起電力法の測定によると結晶はP形伝導を示した。これは、原料中へドーパされたアルミニウムは拡散係数が小さいので¹⁷⁾、アルミニウムドーパ原料表面から、独

Table 2 Electrical properties of an undoped SiC crystal

Carrier concentration (cm ⁻³)	Resistivity (Ω·cm)	Hall Mobility (cm ² /V·sec)
9×10^{15}	6.4	112

Table 3 Growth conditions of aluminum-doped SiC crystals

Temperature (bottom of the crucible) (°C)	~2250
Pressure (mbar)	~6
Time (hour)	4~6
Ar Flow Rate (l/min)	0.26

Al content 5.0 at.%
p-type
(a)

Al content 0.5 at.%
n-type
(b)

Fig. 8 Micrographs of aluminum-doped 6H-SiC crystals in a [0001] direction (source: mixture of undoped SiC powder and aluminum).

自に拡散して種結晶付近に到達する量は少なく、原料の分解・昇華過程と同時に輸送される量が支配的と考えられる。なお原料の表面層へのアルミニウムの偏在がないことは、ICP 発光分光分析¹⁸⁾によって確認している。したがって種結晶付近にアルミニウムが過剰に供給されることなく、方式①で考えられた種結晶の表面汚染が避けられ、その結果良好な p 形単結晶が育成されることが考えられる。

4.2 p 形単結晶の評価

育成した p 形単結晶の電氣的、光学的特性及びアルミニウム分布を、それぞれ van der Pauw 法、光透過率測定、SIMS を用いて評価した。

Fig. 10 に室温におけるホール移動度、導電率とキャリア濃度の関係を示す。測定の結果、移動度はキャリア濃度が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ から $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ までの間ではほぼ一定であり、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上になると減少していくことがわかった。この減少の原因は不純物散乱が増加することによって考えられる。移動度の最大値は $32 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。育成条件を変化させることによって、キャリア濃度は $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ から $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ まで変化できた。

Fig. 11 に電氣的特性の温度変化 ($170 \text{ K} \sim 542 \text{ K}$) を示す。移動度の高温域の直線の傾きから ($\mu_H \propto T^r$), $r = -2.45$ が算出された。ドナー不純物による補償効果の影響があるという仮定のもとで、低温域におけるキャリア濃度の傾きからアルミニウムのイオン化エネルギーを見積ると 0.22 eV になった。この値は、フォトルミネセンスから得られた値 (0.239 eV , 0.249 eV)¹⁹⁾ に較べやや小さい値となっている。抵抗比 (Resistivity Ratio) が温度に依存せず一定であることから、試料が比較的均一であることがわかる²⁰⁾。

Fig. 9 Micrograph of aluminum-doped 6H-SiC single crystal in a [0001] direction (source: aluminum-doped SiC powder).

Fig. 12 に p 形単結晶の光透過率スペクトル ($350 \text{ nm} \sim 2500 \text{ nm}$) を示す。試料の厚みは $440 \mu\text{m} \sim 480 \mu\text{m}$ で、両面ポリッシング仕上げをしたものを使用した。図のようにキャリア濃度の増加とともに光透過率は減少していく。また光吸収端はすべて 400 nm であるので試料

Fig. 10 Dependence of Hall mobility and conductivity on carrier concentration of aluminum-doped p-type SiC crystals.

Fig. 11 Temperature dependence of electrical properties of an aluminum-doped SiC crystal (○: conductivity, ●: resistivity ratio, △: carrier concentration, □: Hall mobility).

Fig. 12 Transmittance spectra of aluminum-doped SiC crystal with various carrier concentrations.

は 6H-SiC であると考えられる。

Fig. 13 に SIMS により測定した育成結晶の c 軸方向のアルミニウムプロファイルの一例を示す。育成結晶を c 軸に平行に切り出し、その断面を鏡面仕上げした試料を作製した。Cs⁺ イオンを 2 mm の範囲で走査して、c 軸方向のアルミニウムのプロファイル測定した。Al/Si プロファイルから、アルミニウムは成長表面から約 1.2 mm の位置に一部偏在しているが、他の部分ではほぼ均一に分布していることがわかる。C/Si プロファイルは、試料全体にわたって均一であり、組成比が一定であることを示している。

5. ま と め

真空昇華法を用いて、SiC 単結晶の大形化及び p 形単結晶の育成制御を検討し、以下の結論を得た。

i) 平板種結晶の結晶 a 軸方向の成長を利用することによって、大口径の 6H-SiC 単結晶を育成することができた。

ii) アルミニウムドーピング SiC 原料を使用することにより、p 形 SiC 単結晶が作製できた。

iii) 真空昇華法を用いて、p 形キャリア濃度が $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の 6H-SiC 単結晶を育成することができた。

〔文 献〕

- 1) S. Nishino, K. Shibahara, S. Dhomaie and H. Matsunami: Late News Abst., 16th Conf. SSDM, LD-1-4 (1984).
- 2) K. Shibahara, T. Saito, S. Nishino and H. Matsunami: IEEE Electron Device Letters, **EDL-7**, 12 (1986) 692.
- 3) S. Yoshida, H. Daimon, M. Yamanaka, E. Sakuma, S. Misawa and K. Endo: J. Appl. Phys., **60**, 8 (1986) 2989.
- 4) K. Furukawa, A. Hatano, A. Uemoto, Y. Fujii, K.

Fig. 13 Normalized SIMS in-depth profiles for aluminum, carbon and silicon in an aluminum-doped SiC crystal (Primary ion: Cs⁺).

- Nakanishi, M. Shigeta, A. Suzuki and S. Nakajima: IEEE Electron Device Letters, **EDL-8**, 2 (1987) 48.
- 5) W. F. Knippenberg: Philips Res. Repts, **18** (1963).
- 6) J. A. Lely: Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32** (1955) 229.
- 7) Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov: J. Cryst. Growth **52** (1981) 146.
- 8) G. Ziegler, P. Lanig, D. Theis and C. Weyrich: IEEE Trans. Electron Devices, **ED-30** (1983) 277.
- 9) J. Drowart, G. De Maria and Mark G. Inghram: J. Chemical Physics, **29**, 5 (1958) 1015.
- 10) L. J. Kroko: J. Electrochem. Soc., **113** (1966) 801.
- 11) S. K. Lilov, Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov: J. Cryst. Growth, **46** (1979) 269.
- 12) S. Nakashima, H. Katahama, Y. Nakakura and A. Mitsuishi: Physical Review B, **33**, 8 (1986) 5721.
- 13) 向田広巳, 奥村元, 作間栄一郎, 三沢俊司, 吉田貞史: 電気学会研究会資料, EFM-86-12 (1986) 29.
- 14) D. L. Barrett and R. B. Campbell: J. Appl. Phys., **38**, 1 (1967) 53.
- 15) J. Drowart and G. De Maria: *Silicon Carbide-1959* (Pergamon Press Ltd, 1960) 16.
- 16) Richard E. Honig: RCA Review, **23**, 4 (1962) 567.
- 17) Yu. A. Vodakov and E. N. Mokhov: *Silicon Carbide-1973* (University of South Carolina, Columbia, 1974) 508.
- 18) 石塚紀夫, 上養義則, 柘植明: 分析科学, **33** (1984) 576.
- 19) M. Ikeda, H. Matsunami and T. Tanaka: J. Lumin., **20** (1979) 111.
- 20) H. J. van Daal: Philips Res. Repts, **3** (1965).