

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 1日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360371

研究課題名（和文）

準安定平衡を利用した SiC 結晶成長機構

研究課題名（英文）

Crystal growth mechanism of SiC under metastable equilibrium

研究代表者

西谷 滋人 (NISHITANI SHIGETO)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：50192688

研究成果の概要（和文）：

パワーデバイスの次世代材料として有望視されている 4H-SiC の新奇な結晶成長法として提案された準安定溶媒エピタキシー法(Metastable Solvent Epitaxy, MSE)の機構を解明するために第一原理計算をおこなった。phonon 計算によって、4H-SiC の安定性が理論的に導かれた。Si-rich な環境において、(0001)面がもっとも安定となり、マイクロパイプを閉塞させる。c-face(0001)面上の炭素の表面拡散の活性化エネルギーが極端に低く、この面がフラットに成長する要因である。

研究成果の概要（英文）：

Metastable Solvent Epitaxy, MSE, is the cheap and stable process of 4H-SiC, which has been expected to be a next generation power device materials. For clarify this novel process, first principles calculations has been performed. Phonon calculations suggest the stability of 4H-SiC. Surface energy calculations shows that the (0001) surface is the most stable in Si-rich environment. Low activation energy of surface diffusion on (0001) C-face drives the flat growth of this surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2010年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

SiC は、インバータ等のパワーデバイスで使われている Si に置き換わることができれば、変換損失を半減されることが可能で、2015年までに CO₂ の削減効果は日本だけで原発4基分に相当すると試算されている。SiC は原料が安価であるにもかかわらず、デバイスで必要となる単結晶ウェハは非常に高価

である。これを打破する画期的な手法が関西学院大・金子らによって数年前に提案された。研究代表者である西谷は、この原理の解明を求められ、それが材料学ではなじみの深い Fe-C 系と同じ、安定-準安定平衡状態図(ダブルダイアグラム)から解釈できることを示した。この新規な結晶成長の特徴は、

(1) 準安定な相間の微小なエネルギー差を利

用して結晶成長が進行する。

(2)結晶成長中の導入欠陥が非常に少ないである。

2. 研究の目的

このような全く新しい原理に基づく結晶成長法について、申請者が提案した原理の妥当性を解明することが第一の目的である。また、この平衡状態に非常に近い環境において、どのような機構で結晶が成長していくかを、ミクロな原子レベルでのエネルギー計算によって解明することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、第一原理計算によって課題の解明を目指す。研究項目及びその目的は次の通りである。

(1)フォノン計算：同じ組成を持つSiC多形の有限温度での安定性を解明することが必要となる。これには、第一原理フォノン計算によって熱振動効果を加えた自由エネルギーの比較をおこなった。

(2)表面エネルギー：結晶成長によって生成される形状は、表面エネルギーに支配される。そこで、スラブモデルを用いて、種々の方位での表面エネルギーを求めた。

(3)表面拡散の活性化エネルギー：第一原理計算にはWien大学の材料学科で開発された平面波基底擬ポテンシャル法のVASP(Vienna abinitio simulation program)を用いた。交換相関相互作用にはPerdew-Wang91を、擬ポテンシャルにはPAWを、平面波のカットオフエネルギーは400eVを用いている。フォノンの計算にはParlinskiらによって開発された直接法をパッケージしたMaterials Design, Inc.製の市販ソフトMedea-phononを用いた。

4. 研究成果

(1)フォノン計算

まず、SiCの相安定性は、図1の平衡状態図に報告されているとおり、3C-SiCが全温度域で安定とされている。しかし、MSEでは3CのSiCを種結晶にして、4H-SiCが成長しており、4H-SiCが3C-SiCよりも安定と考えられる。これを解明するために文献の精査をおこなった。その結果、SiCの状態図にはいくつかの種類があり、cubicからhexagonalへ変態するとの報告もあった。また、固溶度には2系統の値があり、安定、準安定平衡が共存している可能性が示唆された。そこで、SiCの多形を組み合わせた電池を構成し、測定を試みたが起電力を測定できなかった。これが、測定の限界値以下であるためなのか、界面の活性化に失敗しているかは不明のまま、当初の実験担当藤原弘康准教授が逝去したため、この実験を中止せざるを得なかった。

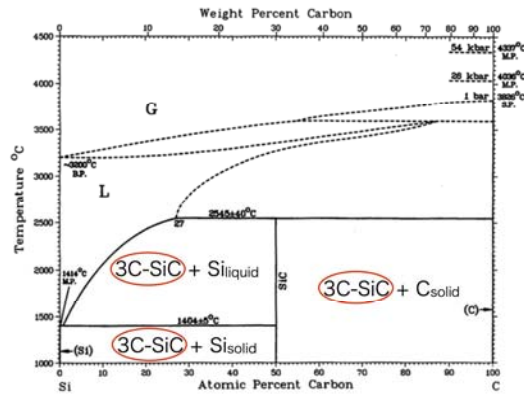


図1：SiCの普及している平衡状態図。相変態はなく、3Cが全温度域で安定とされている。

そこで、理論的に相安定性の第一原理計算をおこなった。Medea-Phononを用いて求めた各多形のphonon-DOSは図2の通りであり、局所的な結合構造の類似性を反映して、よく似たDOS形状を示している。熱膨張した体積でDOSを求め、各温度で安定な振動自由エネルギーを求めたところ、図3のようになった。4Hを基準にして各多形との差をとると、低温では4Hが、高温では6Hが安定となり、3Cは高温を除いた全温度域で安定ではなかった。

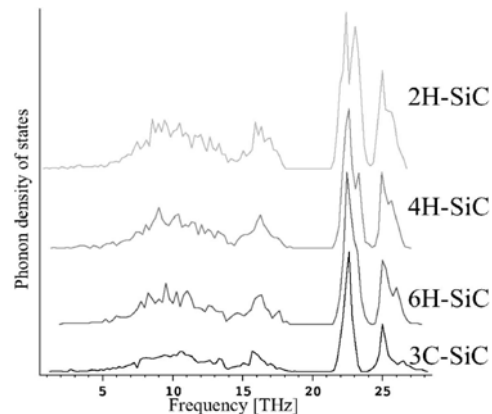


図2：第一原理計算で求めた各多形のphonon-DOS。

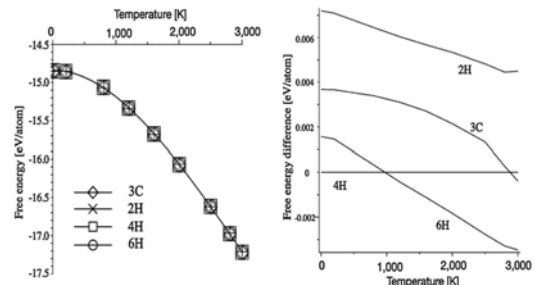


図3：各多形の振動自由エネルギー。右図は4Hを基準にとった。

しかし、これらの計算に使用している第一原理計算ソフトVASPが提供する擬ポテンシャルPAWの特質から、平面波カットオフエネルギー

が400eV程度でないと信頼できる結果が得られないことが指摘された。また、体積に対するフィッティングがこれまでの計算では不十分であることが判明し、再計算を実行している。

(2) 表面エネルギー

表面エネルギーはスラブモデルによって求めた。ただし、SiCではその結晶構造に由来して、(0001)面が極性面となる。そのため、表面原子の被覆率や、C-richかSi-richかの違いに依存した環境効果を取り入れる必要がある。

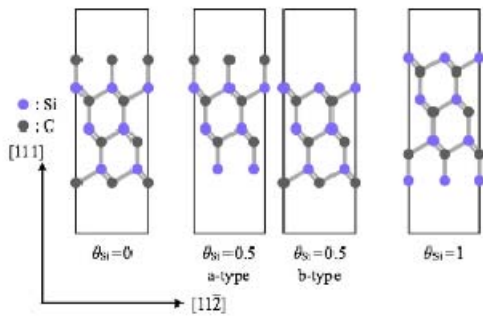


図4: 表面を覆う Si 原子の割合を θ_{Si} とし、Si-rich, C-rich の環境を考慮したスラブモデルの模式図。

環境効果は次のようにして求める。SiCの模式的な組成-自由エネルギー図5にを示す。これによると、Si, Cの化学ポテンシャルは、Siと接する環境では純Siと平衡する共通接線、一方、Cと接する環境では純Cと平衡する共通接線の値をとる。この値を基準として、SiCスラブモデルの原子数に対応して、表面エネルギーの計算をおこなった。

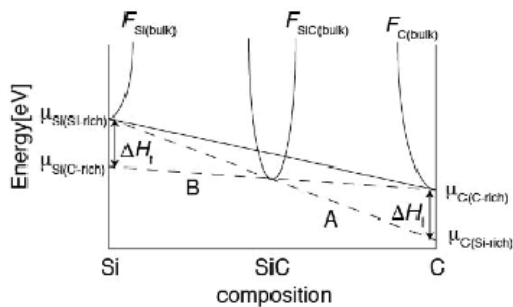


図5: Si-C の系の組成・自由エネルギー図。純Si, CおよびSiCの模式的な自由エネルギー曲線を示している。破線AがSiと共存する場合の共通接線、破線BがCと共存する場合の共通接線。

その結果、極性面である(0001)面は、Si-richな環境とC-richな環境で大きく、そのエネルギー値を変える(図6)。Si-richでは(0001)面が最安定であるが、C-richでは逆に最も不安定となる。気相法では、どうしてもC-richな環境であるため、マイクロパイプが生成しやすく、一方、MSEではSi溶媒と接するSi-richな環境であるため、マイクロパイプの生成が極端に抑えられる。あるいは閉塞して成長が進行することが示唆される。

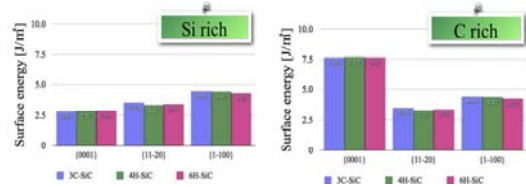


図6: SiCの多形別、表面方位別の表面エネルギー。

(3) 表面拡散の活性化エネルギー

表面をよりミクロに観察すると図7に示したとおり、Si-faceがC-faceよりもステップ数が多くなっていることが分かる。そこで、この原因を解明するため、表面拡散の活性化エネルギーを求めた。

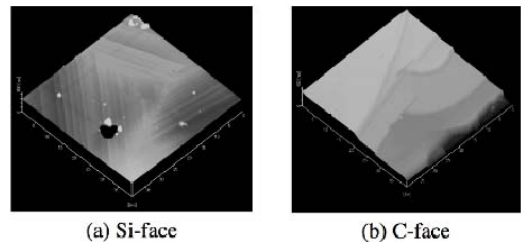


図7: 4H-SiC の (a) Si-face および (b) C-face の走査トンネル顕微鏡像。

図8のようにC原子をそれぞれのサイト上に配置し、縦軸方向への吸着原子の緩和をおこなった。その結果得られたエネルギーの様子を図9に模式的に示した。これから、Si-faceでは約1eVの活性化エネルギーであるのに対して、C-faceでは数meVと非常に小さいことが判明した。C-face上をC原子は滑るように拡散していくことが予測できる。その結果、吸着したC原子は速やかにはき出されて、成長面の中心あるいは、端部に運ばれ、そこで結晶に取り込まれることが期待される。これは、トンネル顕微鏡による観察結果と整合している。

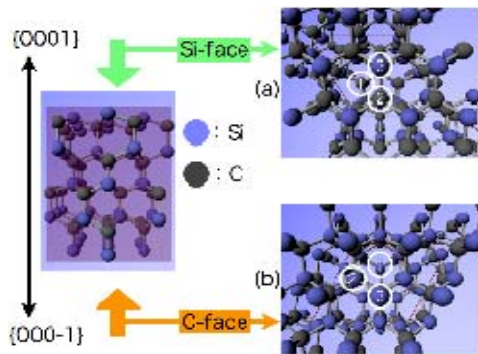


図 8: 4H-SiC の (a) Si-face (b) C-face における C 原子の吸着サイト。

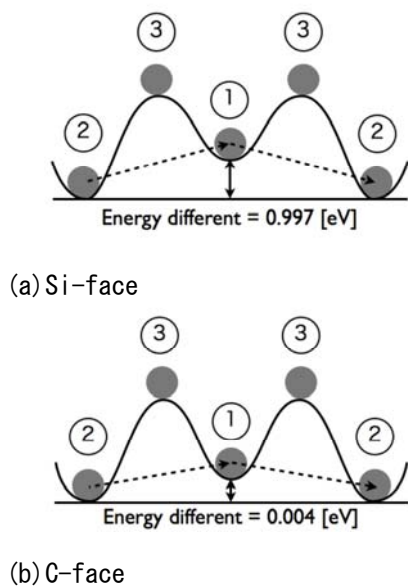


図 9: (a)Si-face (b)C-face での C 原子の活性化エネルギーの模式図。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

①西谷滋人, 竹田諒平, 石井英樹, 山本洋佑, 金子忠昭, "擬調和振動子近似による振動自由エネルギーの第一原理計算", 日本金属学会誌, 第 73 卷 8 号, 特集「計算材料科学・工学の最前線 (1)」, 2009, pp. 566-570

〔学会発表〕(計 37 件)

①Shigeto R. Nishitani, Yosuke Yamamoto, and Tadaaki Kaneko, "New Solution Method for SiC Crystal Growth"(Invited talk), TMS201, 2012/Mar/13, Orland, Florida (USA)
 ②西谷滋人, 山本洋佑, 藤原弘康, 金子忠昭, "準安定溶媒エピタキシー法によるSiCの成

長"(oral), 合金状態図 第 172 委員会 第 21 回委員会・研究会, 2011/4/21, 伊藤忠テクノソリューションズ(株)・日本

③戸賀瀬健介, 西谷滋人, 金子忠昭, "SiCマイクロパイプ生成の環境依存性"(poster), 2010 年日本金属学会秋季大会, 2010/9/25, 札幌・日本

④S. R. Nishitani, T. Kaneko and N. Ohtani, "Metastable Solvent Epitaxy of SiC; another diamond synthetics"(invited), Thermec 09', 2009/Aug/27, Berlin, Germany

〔図書〕(計 8 件)

①Shigeto R. Nishitani, Kensuke Togase, Yosuke Yamamoto, Hiroyasu Fujiwara, and Tadaaki Kaneko, "Silicon Carbide", edited by Moumita Mukherjee, "Metastable Solvent Epitaxy of SiC, the Other Diamond Synthetics", InTech, 2011 ISBN 978-953-307-348-4, pp.53-68.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西谷 滋人(NISHITANI SHIGETO)
 関西学院大学・理工学部・教授
 研究者番号:50192688

(2) 研究分担者

吉矢 真人 (YOSHIYA MASATO)
 大阪大学・工学研究科・准教授
 研究者番号:00399601
 安田 秀幸(YASUDA HIDEYUKI)
 大阪大学・工学研究科・教授
 研究者番号:60239762
 (H22→H23: 連携研究者)
 中島 英治(NAKASHIMA HIDEHARU)
 九州大学・総合理工学部・教授
 研究者番号:80180280
 (H22→H23: 連携研究者)
 波多 聡(HATA SATOSHI)
 九州大学・総合理工学部・准教授
 研究者番号:60264107
 池田 賢一(IKEDA KENICHI)
 九州大学・総合理工学部・助教
 研究者番号:20335996
 藤原 弘康(FUJIWARA HIROYASU)
 京都大学・エネルギー科学研究科・准教授
 研究者番号:10238602
 (H21 のみ)