

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360012

研究課題名(和文) 省エネ用半導体の実現に向けたマクロ・ナノ統合結晶成長法の構築

研究課題名(英文) Development of macro-nano combined growth method for energy saving

研究代表者

柿本 浩一 (Kakimoto, Koichi)

九州大学・応用力学研究所・教授

研究者番号：90291509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電磁場加熱法によるSiCバルク単結晶の昇華法対象として、SiCバルク単結晶の結晶多形の安定性について2次元核生成の観点から不純物添加依存性について検討を行った。本研究で新たに開発したグローバル伝熱解析計算コードは、結晶表面と原料表面における窒素やアルミニウムの不純物添加による表面エネルギーの変化を原子レベルで解析し、これをマクロな総合伝熱解析に用いることにより、結晶多形の結晶成長依存性について世界で初めて解析することに成功した。さらに、今までこんなとされてきた転位密度分布の3次元解析に関しても、時間依存の解析を行うことにより、定量的な予測が可能となった。

研究成果の概要(英文)：The effect of nitrogen and aluminum as doped impurities on the stability of SiC polytypes (C- or Si-face 4H and 6H substrates) formed by physical vapor transport (PVT) was investigated. The stability of the polytypes was analyzed using classical thermodynamic nucleation theory with numerical results obtained from a global model including heat, mass and species transfer in a PVT furnace. The results reveal that the formation of 4H-SiC was more stable than that of 6H-SiC when a grown crystal was doped with nitrogen using C-face 4H- and 6H-SiC as seed crystals. In contrast, formation of 6H-SiC was favored over 4H-SiC when Si-face 4H- and 6H-SiC seed crystals were used. Meanwhile, the formation of 4H-SiC was more stable than that of 6H-SiC when aluminum was the dopant and C- and Si-faces of 6H-SiC were used as seed crystals. Formation of 6H-SiC occurred over that of 4H-SiC in the cases of C- and Si-faces of 4H-SiC as seed crystals.

研究分野：結晶成長

キーワード：昇華法 ワイドバンドギャップ SiC

1. 研究開始当初の背景

継続的な安心・安全な社会を維持する上で、エネルギー問題は喫緊の重要課題の一つである。炭化珪素(SiC)のような高機能半導体結晶は、高効率電力変換素子を構築することにより、電力送配電、電気自動車の電力変換効率向上に資する役割を担っており、エネルギー問題の解決に重要な役割を担っている。しかし、社会が要求しているさらなる高効率・省エネ化に向けた電子デバイスの実現に鑑み、我々は高電力変換効率を持つ電気自動車やハイブリッドカー等を早急に実現しなければならない。このような観点から、SiC 単結晶にも飛躍的な特性の進展が強く望まれるいくつかの科学技術的挑戦課題が提起されている。この問題を解決するためには、単に結晶の物理的な形状、すなわち結晶直径等を議論するのみではなく、今まで経験のみにより行われてきた結晶多形や化学量論的な結晶特性、さらには原子レベルの点欠陥を科学的根拠に基づき制御することが非常に重要となってきている。従来、このような研究は、Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, *Progr. Cryst. Growth Charact.*, 7 (1983) 111のみであり、過去 40 年間にわたってこのような基礎的な解析は行われてこなかったのが現状である。

2. 研究の目的

エネルギー問題の解決策の一つである炭化珪素(SiC)の省エネルギー用半導体結晶は、化学量論的組成や結晶多形の問題解決が喫緊の課題である。本提案は、過去 40 年にわたって解決できなかった化学量論的組成および結晶多形が制御可能な新規結晶成長法の提案と実証を、マクロと原子レベルの解析をもとに行う。具体的には、原子レベルの表面エネルギー解析および制御による過飽和度の新規制御法の開発や、従来全く議論されていなかった電気的特性を決定する化学量論的組成や点欠陥の生成過程の予測を可能にすることが目的である。これにより、SiC の結晶多形の精密制御と結晶中の化学量論的組成や点欠陥分布の精密制御が可能になり、従来使用されてきたシリコンに代わるパワーデバイス用半導体用結晶となりえる SiC 結晶育成を実現する。

3. 研究の方法

本提案では、SiC 単結晶育成炉内の化学種の濃度分布を定量的に解析することが可能となり、さらにはこのデータから結晶成長の過飽和度を算出することができる方法を提案した。さらに、原子レベル解析から得られた成長表面エネルギーを用いて、いかなる結晶多形が安定に核生成するかを、2次元核生成理論を用いて定量的に求めることが可能

となった。すなわち、SiC 単結晶の多形である 4H, 15R, 6H, 3C のいずれの結晶が優先的に成長するかが定量的に予測でき、これを実験により実証することが可能とした。

実験に関しては、現在九州大学に設置してある簡易昇華法結晶育成装置を用いて結晶多形の安定性の実験を行い、上記の解析結果と定量的に比較検討することが可ったとなる。これにより、最適結晶育成条件である「化学量論的組成・点欠陥分布および結晶多形の制御可能な新規結晶成長法」を提案し、全結晶領域において結晶多形が制御され、かつ化学量論的組成が 1 : 1 に近い結晶を全領域に作成することが可能である新規結晶育成法を提案した。

この装置の開発、実験とマクロ解析は、九大の柿本、中野が担当し、原子レベルの表面エネルギー解析は、産総研の西澤が担当した。

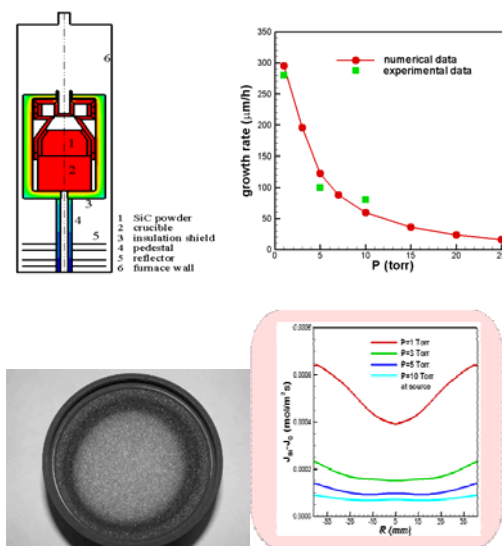


図1 SiC 結晶育成炉の概念図と解析例

4. 研究成果

昇華法による SiC バルク単結晶の結晶欠陥、特に転位に焦点を当て SiC バルク単結晶の結晶成長特性について検討を行った。今年度新たに開発した計算コードは、結晶中に発生する応力と転位密度を3次元で解析することが可能なコード開発を行い、これを用いることにより、以下のように結晶欠陥の結晶成長依存性について世界で初めて解析することに成功した。

本研究では、本研究室ですべて開発した多相流解析コードを用いて、温度、流速、化学種の輸送、そして残留応力と転位密度に関する解析を行っている。転位密度を解析するのに必要な応力-変形曲線の実験結果から A-H モデルを用いるためのパラメータの抽出を行い、これをもとに結晶成長中と冷却中にお

ける残留応力と転位密度の定量解析が世界で最初に可能となった。この解析結果をもとに、結晶成長中の温度制御や冷却過程における温度制御について、最適化を行った結果、結晶成長中に関しては、低温度における結晶成長が低転位化には有利であることがわかった。さらに、冷却過程においては成長温度から 1000 度までは徐冷がよく、1000 度近傍では積層欠陥の導入を抑制するために急速な冷却が必要であることがわかった。

電磁場を用いた加熱方法による SiC バルク単結晶の昇華法に焦点を当て、とくに、SiC バルク単結晶の結晶多形の安定性について 2 次元核生成の観点から不純物添加依存性について検討を行った。新たに開発した計算コードは、結晶表面と原料表面における窒素やアルミニウムの不純物添加による表面エネルギーの変化を原子レベル解析し、これをマクロな総合伝熱解析に用いることにより、以下のように結晶多形の結晶成長依存性について世界で初めて解析することに成功した。

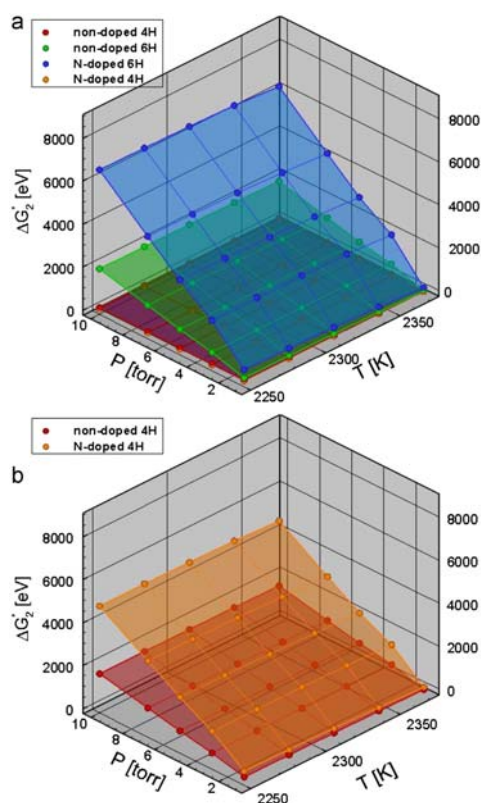


図2 窒素添加の無添加時の 2 次元核生成エネルギー、(a)C-面 (b)Si-面

本研究では、本研究室ですべて開発した多相流解析コードを用いて、温度、流速、化学種の輸送に関する解析を行っている。さらには、結晶の電気伝導度を制御するためにドーパした不純物が、結晶多形の安定性にいかなる影響を与えるかについて検討を行った。6H SiC 種結晶の C 面上に、各種結晶多形をもつ

た 2 次元核の発生確率を決定する核形成自由エネルギーを炉内温度と圧力の関数として計算した。これより、高温でしかも低圧力になると各結晶多形のエネルギー差が小さくなり、結果として結晶多形の混合が生じやすい状況となる。また、図 2 に示すように、窒素添加したほうが無添加よりも 4H SiC 結晶が育成しやすいとの結果が得られており、実験により得られた傾向と一致していることがわかる。すなわち、結晶育成中に窒素を添加すると、C 面における 4H SiC 結晶が安定して育成することが可能であることが明らかとなった。

さらに、昇華法による SiC バルク単結晶の結晶欠陥、特に転位に焦点を当て SiC バルク単結晶の結晶成長特性について検討を行った。今年度新たに開発した計算コードは、結晶中に発生する応力と転位密度を 3 次元で解析することが可能なコード開発を行い、これを用いることにより、以下のように結晶欠陥の結晶成長依存性について図 3 に示すように、世界で初めて解析することに成功した。

本研究では、本研究室ですべて開発した多相流解析コードを用いて、温度、流速、化学種の輸送、そして残留応力と転位密度に関する解析を行っている。転位密度を解析するのに必要な応力-変形曲線の実験結果から A-H モデルを用いるためのパラメータの抽出を行い、これをもとに結晶成長中と冷却中における残留応力と転位密度の定量解析が世界で最初に可能となった。この解析結果をもとに、結晶成長中の温度制御や冷却過程における温度制御について、最適化を行った結果、結晶成長中に関しては、低温度における結晶成長が低転位化には有利であることがわかった。さらに、冷却過程においては成長温度から 1000 度までは徐冷がよく、1000 度近傍では積層欠陥の導入を抑制するために急速な冷却が必要であることがわかった。

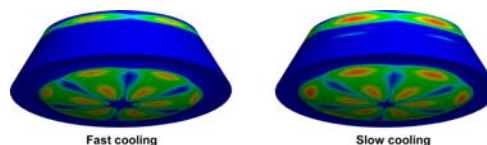


図3 高速冷却と低速冷却時の SiC 結晶中の転位分布

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Koichi Kakimoto, Bing Gao, Takuya Shiramomo, Satoshi Nakano, and Shin-ichi Nishizawa, Analysis of growth velocity of SiC growth and by the Physical vapor transport method, Materials Science Forum, 査読有, Vols.717-720, (2012), pp.25-28, DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.717-720.25

- ② T. Shiramomo, B. Gao, F. Mercier, S. Nishizawa, S. Nakano, Y. Kangawa, K. Kakimoto, Thermodynamical analysis of polytype stability during PVT growth of SiC using 2D nucleation theory, Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol.352, (2012), pp.177-180,
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.01.023
- ③ BING GAO, Satoshi Nakano, Koichi Kakimoto, Three-Dimensional Modeling of Basal Plane Dislocations in 4H-SiC Single Crystals Grown by the Physical Vapor Transport Method, Cryst. Growth Des., 査読有, 14 (3), (2014) pp.1272-1278,
DOI: 10.1021/cg401789g
- ④ BING GAO, Koichi Kakimoto, Dislocation-density-based modeling of the plastic behavior of 4H-SiC single crystals using the Alexander-Haasen model, Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol.386, (2014), pp.215-219,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.10.023>
- ⑤ BING GAO, Noriyuki Miyazaki, Koichi Kakimoto, Alexander – Haasen Model of Basal Plane Dislocations in Single Crystal Sapphire Cryst. Growth Des., 査読有, 14 (8), (2014), pp.4080–4086,
dx.doi.org/10.1021/cg500705t
- ⑥ BING GAO, Koichi Kakimoto, Modeling grown-in dislocation multiplication on prismatic slip planes for GaN single Crystals, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.117 (3), (2015)
DOI: 10.1063/1.4905946

〔学会発表〕 (計 6 件)

- ① 柿本 浩一, GAO BING, 白桃 拓哉, Frederic Mercier, 西澤 伸一, 中野 智, 寒川 義裕, 昇華法におけるワイドギャップバルク半導体の結晶成長 SiC 結晶成長講演会 ～SiC 半導体の現在の課題と将来展望～, 2013 年 6 月 21 日, 「大阪大学 銀杏会館 3 階 阪急電鉄・三和銀行ホール及び大会議室 (大阪府・吹田市)」, 2013 年 6 月 21 日
- ② Koichi Kakimoto, Takuya Shiramomo, BING GAO, Frederic Mercier, Shin-ichi Nishizawa, Satoshi Nakano, Study of the effect of doped nitrogen and aluminum on polytype stability during PVT growth of SiC using 2D nucleation theory, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), 2013 年 8 月 15 日, 「ワルシャワ (ポーランド)」
- ③ BING GAO, Takafumi Sekiguchi, Koichi Kakimoto, Dislocation density-based modeling of plastic deformation of 4H-SiC single crystals by the Alexander-Haasen model during PVT growth, 第 74 回応用物

理学会学術講演会, 2013 年 9 月 18 日, 「同志社大学 (京都府・京田辺市)」

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.riam.kyushu-u.ac.jp/nano/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柿本 浩一 (KAKIMOTO, Koichi)

九州大学・応用力学研究所・教授

研究者番号：90291509

(2) 研究分担者

西澤 伸一 (NISHIZAWA, Shin-ichi)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術部門・研究グループ長

研究者番号：40267414

中野 智 (NAKANO, Satoshi)

九州大学・応用力学研究所・技術専門職員

研究者番号：80423557