

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820334

研究課題名(和文) SiC溶液成長界面のIn-situ観察と理論予測に基づく超高品質結晶の育成

研究課題名(英文) Growth of high quality SiC crystal based on in-situ observation of growth interface and theoretical study

研究代表者

川西 咲子 (Kawanishi, Sakiko)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80726985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高品質4H-SiCの溶液成長の実現に向け、Fe-SiおよびSi-Cr溶媒を用いた溶液成長界面のIn-situ観察を1673～1880Kにて実施した。異種ポリタイプである3C-SiCの発生頻度を調査した結果、温度の上昇に伴い急激に3Cの発生頻度が減少し、4Hの継続成長における温度制御の重要性がわかった。また、スパイラル成長と競合するステップの高さ解析より、スパイラル中心を通過する際のステップの高さ制御が成長モードの決定において重要であることが明らかになった。また、ファンデルワールス力を考慮した第一原理計算により3Cが最安定ポリタイプであることが予測され、実験による低温での安定性の傾向と一致した。

研究成果の概要(英文)：Growth interface during solution growth of 4H-SiC from Fe-Si or Si-Cr solvent was investigated at 1673 - 1880 K by the in-situ observation. Formation of 3C-SiC, the different polytype from 4H-SiC, significantly decreased by increasing growth temperature, suggesting the importance of the control of temperature during continuous growth of 4H-SiC. In addition, the height measurement during competition between the steps and the spiral growth of 4H-SiC revealed that the step height at the coverage of the spiral center is the key factor to decide the growth mode. The polytype stability was also evaluated by the first principles calculation. 3C-SiC was estimated to be the most stable polytype with the consideration of van der Waals interaction, which agreed with the tendency of the stability of the polytypes in experiments at low temperature.

研究分野：工学

キーワード：シリコンカーバイド 溶液成長 In-situ観察 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

シリコンカーバイド(SiC)は、省エネルギー化の技術革新を担う次世代パワー半導体材料である。4H-SiCを用いたデバイスの開発機運の高まる一方、広範普及のためには、デバイス製造コストの半分を占めるバルク4H-SiC製造プロセス(昇華法により通常約2300、300-500 $\mu\text{m}/\text{h}$ の成長速度にて育成)のコスト低減が必須である。さらに、結晶の高品質化、なかでもウエハ中の転位低減も必須である。Siでは転位フリーウエハが出回る中、昇華法バルク結晶から切り出したSiCウエハの転位密度は通常 $10^3/\text{cm}^2$ 以上である。このウエハ上へのCVD法でのエピ膜形成の際、ウエハ中のほぼ全ての転位がエピ膜に継承され、デバイスの高効率・長期安定使用への大きな弊害となるため、バルク結晶中の転位の大幅低減が渴望される。

4H-SiCバルク結晶の代替製造法として、溶液成長法の注目度が近年急激に増している。SiやGaAs, GaP, InP等、多くの半導体用バルク結晶は液相成長を基本とし、熱平衡状態に近いため高品質結晶を得やすい。Si融液は炭素溶解度が低いため4H-SiCの高速溶液成長は困難であったが、Crを添加した溶媒による2000程度での溶液成長技術の開発により、 $\phi 12\text{mm}$ 結晶の最大2mm/hの超高速成長が達成されている[文献]。

今後、溶液成長法に課せられるのは、パワーデバイス用途の「高品質」結晶の育成である。成長時の転位密度の低減を実現するには、溶液成長時のSiC-溶液間界面の制御が不可欠である。これまで種々の成長条件(溶媒系(Si-Cr, Fe-Si, Si-Ti系等)、温度など)にて育成され、成長結晶の評価が行われてきたが、結晶成長時の界面現象や各種成長条件の影響は十分には理解されていない。

2. 研究の目的

従来のSiC溶液成長の研究では、成長前後の結晶の評価から成長中の界面現象の推測がなされていた。この場合、成長時に時々刻々と変化する界面状態を正確に評価することは不可能である。そこで本研究では、独自に開発したSiCの可視光透過性を利用した高温固液界面のIn-situ観察[文献]により、溶液成長最中の界面現象の挙動を調査した。また、各種溶媒系での転位の安定性の評価の理論予測を目指し、SiCの各ポリタイプの安定性について第一原理計算を用いて評価を行った。実施項目は以下のとおりである。

(1) 高品質4H-SiC結晶の育成のためには、成長途中での異種ポリタイプの発生抑制が不可欠である。そこで、4H-SiCの成長時の3C-SiCの発生挙動を調査し、その発生抑制に重要な因子を調査した。

(2) 成長結晶のらせん転位密度を低減するためには、転位箇所をマクロステップで通過させることが重要であると推測されている[文献]。そこで、らせん転位を起点とする

4H-SiCのスパイラル成長丘と競合するステップの挙動を解析し、競合時の界面現象を調査した。また、界面挙動に及ぼす温度と溶媒系の影響を調査した。

(3) 従来の第一原理予測では、低温にて発生しやすいことが実験により知られている3C-SiCが、4H-や6H-SiCと比較し不安定であることが予測されていた。そこで、これまでSiCを対象とした第一原理計算では考慮されなかったファンデルワールス(vdW)力の影響を加味して第一原理計算を行い、各ポリタイプの安定性を評価した。

3. 研究の方法

(1)、(2) 研究代表者らが独自に確立した高温界面のIn-situ観察システムを図1に示す。上部に観察窓を有するタンタル線抵抗加熱炉を用いて、溶液成長時のSiC-溶融合金間界面のIn-situ観察を行った。ヘリウム流通雰囲気にて多結晶SiC上でFe-36mol%SiもしくはSi-40mol%Cr合金を溶融させた後、上部に配した4H-SiC(0001)基板(on-axis, Si面)に接触させた。所定の温度まで昇温し、温度勾配下で保持して溶液成長を促した。4H-SiC-溶融合金間界面での3C-SiCの二次元島の発生挙動や、4H-SiCのスパイラル成長と競合するステップの挙動を、長焦点距離の対物レンズを付設した光学顕微鏡を用いてIn-situ観察した。明視野像および干渉像を同時に観察し、種々のステップの面内の挙動と高さ情報を取得した。

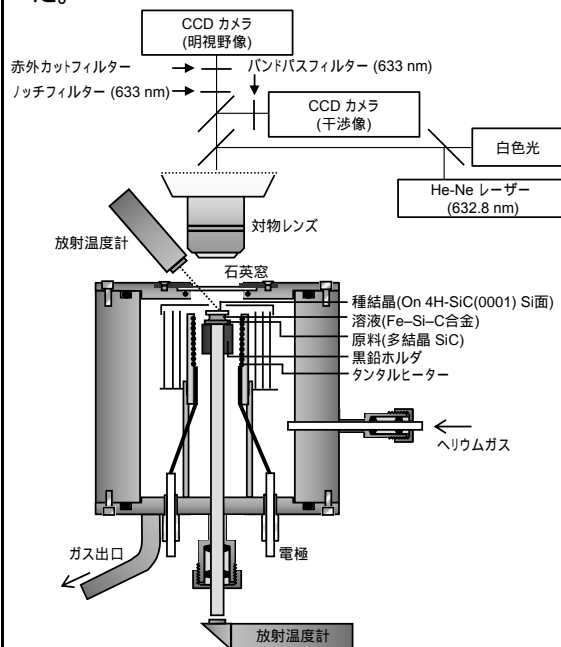


図1 高温界面 In-situ 観察システムの模式図

(3) 2H-, 4H-, 6H-, 15R-, 3C-SiCのポリタイプ安定性の評価を、第一原理計算プログラムVASPを用いて実施した。Grimmeにより提案されたDFD-D2法[文献]を用いてvdW力を考慮した計算を実施し、vdW力がポリタイプ安定性に及ぼす影響を調査した。

4. 研究成果

(1) 1680K および 1880K における Fe-36mol%Si 溶媒からの SiC の成長開始時の界面観察像を図 2 に示す。1680K では多数の 3C-SiC の二次元島が発生した後、3C-SiC で界面全域が覆われる様子が捉えられた。一方、1880K では数個/cm² 以下の二次元島が生じるのみであり、4H-SiC 種結晶中のらせん転位を起点とするらせん成長が観察された。図 3 に二次元島の数密度の温度依存性を示す。低温ほど二次元核生成頻度が大きい傾向にあり、4H-SiC の育成時の 3C-SiC の発生抑制の上での成長温度の重要性が明らかになった。

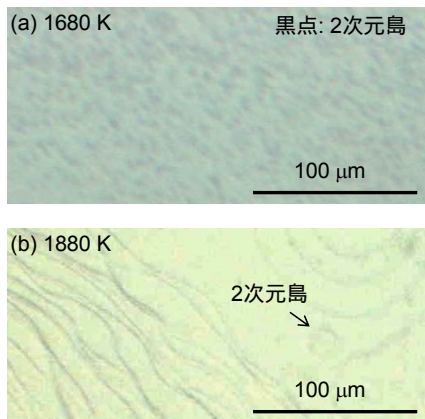


図 2 3C-SiC の二次元島発生の様子 ((a)1680K と(b)1880K)

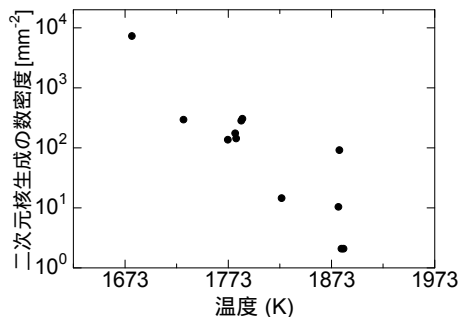


図 3 二次元島の数密度の温度依存性

また、二次元島の数密度の計測結果から、溶融合金 3C-SiC 間の界面エネルギーを推定する手法を提案した。核生成時の 3C-SiC のエネルギー増加量が最少となる核形状を仮定し、二次元島の発生頻度と、過飽和度ならびに温度との相関を調査することで、界面エネルギーが推定できる可能性を示した。

(2) 図 4 に 1673K における Fe-36mol%Si 溶媒からの 4H-SiC の溶液成長界面の一例を示す。種結晶中のらせん転位(図中 SP1 ~ 5)を起点にスパイラル成長することが確認された。成長の進行に伴い、スパイラル成長と、他のドメインから前進したバンチングステップが競合する過程が捉えられた。スパイラル中心に向けて前進するバンチングステップの高さ

を計測し、スパイラル中心からの距離との関係を調査した結果を図 5 に示す。ステップ上段のテラス面かららせん転位が存在しない場合、スパイラル中心に近づくのに伴いステップ高さは減少した。これは、図 6 に模式図を示すように、ステップ上段のテラス面の高さは変動しないのに対し、ステップ下段ではスパイラルヒロックよりステップが定常的に供給され、成長界面の高さが上昇し続けるためである。また、高さ変動に伴い、ステップは加速しながら前進した。種々の競合ステップを解析した結果、多くのバンチングステップはスパイラル中心に到達する前に消失した。一方、スパイラル中心近傍に比較的高いステップが存在した場合にはスパイラル中心を通過し、そのときのステップ高さが大きい場合にはスパイラルの活動が停止し、スパイラル中心のらせん転位が成長界面に伝播しなかったことが示唆された。よって、スパイラル中心を通過する際のステップの高さが成長モードの決定に大きく寄与することが明らかになり、その場観察により定量化できる可能性が示された。

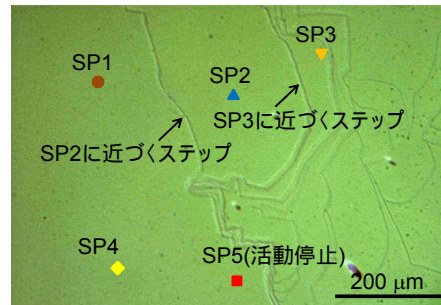


図 4 4H-SiC のスパイラル成長(起点:SP1 ~ 5)と競合するステップの観察像の一例 (1673K, Fe-36mol%Si 溶媒)

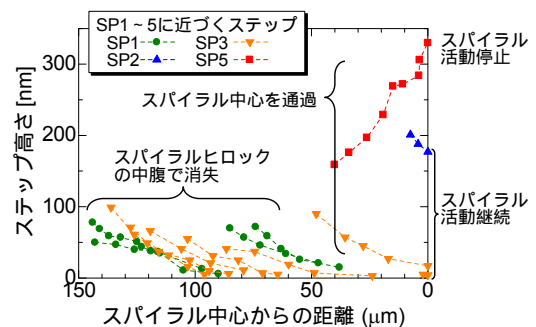


図 5 スパイラル成長と競合するステップの高さの推移(1673K, Fe-36mol%Si)

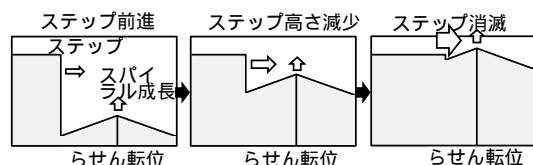


図 6 スパイラル成長と競合するステップの挙動の模式図

また、図5に示したステップの高さ変動の解析結果を基に、ステップへの溶質の取込量を算出した。それに基づき、ステップの高さおよび前進速度の予測が可能であることがわかった。1873KにてFe-36mol%SiもしくはSi-40mol%Crを溶媒とした場合にも、同様の解析およびステップ挙動の予測を行った。いずれの場合もステップへの取込量は過飽和度により決定されるスパイラル成長速度に概ね比例し、溶媒系や温度による相違は認められなかった。以上より、ステップの挙動は過飽和度に大きく依存することが明らかになった。

(3)当初は4H-SiCの継続成長を目指す上での最適な溶媒系の提示を目標に掲げていたが、溶媒成分(FeやCrなど)が固溶した場合のポリタイプ安定性や転位の安定性の理論予測には至らなかった。

それに先立ち実施したバルクのSiCのポリタイプ安定性の評価では、計算により得られた各ポリタイプの格子定数は報告値と良く一致した。図7に各ポリタイプの全エネルギーの計算結果を示す。vdW力を考慮しない場合、4H-もしくは6H-SiCが最安定相であった。一方、vdW力を考慮すると、エネルギー差は僅かではあるものの、3C-SiCが最安定なポリタイプであることが予測され、実験によるポリタイプ安定性の傾向と一致した。vdW力はhexagonal siteと比較し原子間距離の小さいcubic siteにてより大きな影響を及ぼすため、cubic siteの割合が最も多い3C-SiCの安定性が予測されたと考えられる。

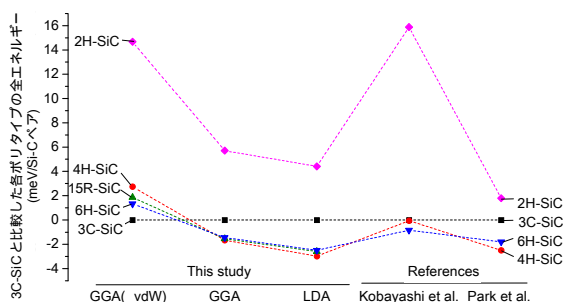


図7 各ポリタイプの全エネルギーの予測値

<引用文献>

M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi, K. Kamei, Mater. Sci. Forum, vol. 740-742, 2013, 73-76

吉川健、川西咲子、可視光透過法によるSiC結晶-溶融合金界面のIn-situ観察、金属、アグネ技術センター、84巻、2014、36-43

Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara, Appl. Phys. Express vol. 5, 2012, 115501

S. Grrime, J. Comput. Chem., vol. 27, 2006, 1787-1799.

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 0 件)

[学会発表](計 5 件)

川西咲子, 吉川健: “SiC 溶液成長時のスパイラル成長とステップの競合過程のその場観察”, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 20a-H101-3, 東京工業大学(東京都目黒区), 2016年3月19日.

Sakiko Kawanishi and Takeshi Yoshikawa: “In-situ observation of solution growth interface of SiC from Fe-Si solvent”, 40th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Daytona beach, Florida, USA, January 26th, 2016.

川西咲子, 吉川健: “In-situ 界面観察によるFe-Si合金/3C-SiC間界面エネルギーの測定の試み”, 日本鉄鋼協会, 第170回秋季講演大会, 九州大学(福岡県福岡市), 2015年9月17日.

Sakiko Kawanishi and Takeshi Yoshikawa: “Interfacial behavior at the initial stage of solution growth of SiC investigated by real-time observation of the growth interface”, The 10th European Conference on Silicon Carbide & Related Materials, Grenoble, France, September 23rd, 2014.

川西咲子, 吉川健: “SiCの溶液成長界面のその場観察”, 第24回格子欠陥フォーラム, かんぼの宿恵那(岐阜県恵那市), 2014年9月11日.

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

川西 咲子 (Sakiko Kawanishi)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号: 80726985

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし