

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04166

研究課題名(和文) 界面直接観察と分子動力学法によるSiC溶液成長界面のステップ構造形成機構の解明

研究課題名(英文) Clarification of step structure formation on the solution growth interface of SiC by direct interface observation and molecular dynamics simulation

研究代表者

吉川 健 (Yoshikawa, Takeshi)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：90435933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：成長界面その場観察技術を用い、SiC成長界面における線状インクルージョンの発生がスパイラルヒロック端において前進ステップと干渉して発達したバンチングステップによることを明らかにした。次いで、低過飽和条件を利用することで種結晶中の貫通らせん転位を起点としたスパイラル成長の安定維持が可能であり、その傾斜形状を用いたステップエネルギーの相対評価が可能であることを示した。

また分子動力学法計算を用い、Si-C溶液と3C、4H、6H-SiC結晶の界面における界面成長挙動を調査し、種々の結晶面上の成長挙動を評価した。特に4H-SiC{1-102}上ではラフ界面を維持した安定成長が継続することを示した。

研究成果の概要(英文)：By using the in-situ observation technique of solution growth interface, it was determined that the generation of striated inclusions at SiC growth interface is caused by bunching step forming after the interaction of the edge of spiral hillock with advancing steps. Then, the continuous stable growth of spiral growth at the threading screw dislocation was achieved at the small supersaturation condition, and its usage to derive the relative value of the step energy from its slope structure was demonstrated.

The interface growth behavior at the interface of Si-C solution and 3C, 4H, 6H-SiC crystals were studied by molecular dynamics simulation, and the growth behavior on different crystal planes was evaluated. Especially, the growth on 4H-SiC{1-102} shows the continuous stable growth with the rough interface.

研究分野：高温物理化学

キーワード：シリコンカーバイド 固液界面 直接観察 分子動力学法

## 1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素 (SiC) は、シリコンより遥かに大きなバンドギャップを有する半導体であり、特に 4H-SiC の産業 - 運輸部門での省エネパワーデバイス応用が進められている。現在は、2200 以上の超高温下で SiC 粉末を昇華させ、制御冷却部で成長を得る、昇華再結晶法により育成された単結晶からウェハーが製造されている。しかし、高温プロセスに起因し、結晶中の欠陥が多いことに加えて、高価格であることが大きな課題であり、SiC デバイスの長期的広範普及に向けて、結晶の高品質化と低価格化が依然として必須となっている。

昇華法に替わる技術として、Si と遷移金属の合金液体を溶媒に用いた溶液成長法の研究・開発が進められている。これまでに、高速成長を志向した SiC の溶解度の大きい溶媒合金系の探索と、1400 ~ 2000 の温度域での結晶成長の検討が進められてきた。近年では昇華法に匹敵する高速成長が示されるとともに、一部の条件では、転位密度の小さい、高品質結晶が得られることが報告されている。

今後、パワーデバイス用の SiC 単結晶の溶液成長法による廉価安定供給を実現するに当たり、高品質の大型単結晶の高速成長を安定的に達成する技術の開発が不可欠である。特に高品質結晶の育成に対して、結晶成長過程における SiC 結晶 / 溶液間の界面の制御手法の確立が急務とされている。

## 2. 研究の目的

単結晶の成長過程では、結晶のテラス上にて、らせん転位を核としたスパイラル成長、もしくは、二次元核生成によるアイランド成長、のいずれかが進行した後にこれを起点として周囲にステップが供給されて結晶成長が進行する。結晶を貫通するらせん転位はそのものが結晶欠陥であり、また二次元核生成時には、SiC に数多ある異種多形が発生する可能性があることから、その制御は不可欠である。また、成長ステップの高さが、成長ドメイン同士が干渉する際の現象や、転位挙動に影響を与える可能性が指摘され、ステップ高さと成長温度や流動、合金溶液系の相関性についても関心が高い。しかし、ここで述べた何れについても、これまでは成長後の結晶の評価による定性的な予測に留まっており、成長界面の制御に明確な指針を与えるものはなかった。

多形変化のトリガーの多形核発生と、転位等欠陥の導入と除去の何れについても成長界面のステップ構造が鍵となるが、従来は溶液への成分添加や成長条件の試行錯誤により育成結晶の高品質化が図られてきた。本研究では独自開発の成長界面その場観察技術と、分子動力学法による固液界面原子配列予

測の 2 手法を融合して固液界面のステップ構造の形成メカニズムを解明し、高品質 SiC 結晶の高速成長の一般原理を築くことを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) SiC 溶液成長界面のその場観察

SiC の可視光透過特性を利用し SiC の種結晶および成長層を通した、SiC 結晶 / 溶液間の界面の観察を行った。図 1 に高温界面観察用の加熱システムの模式図を示す。上部に石英観察窓を有し、タンタル製の巻き線ヒーターにより試料を加熱する。鮮明な観察像を得るために、観察用の 4H-SiC(0001)基板を適切な厚みに調整して用いた。溶融後の厚みが 1-3mm となるように重量を調整した合金を、SiC 基板の上に設置し、ヘリウム雰囲気下で昇温した。溶融した合金を任意の温度で SiC 基板に接触させ、SiC 結晶の溶解や成長挙動を観察した。

界面の構造を明視野にて観察する際には、白色 LED 光源を照射した。また、界面におけるステップ構造を 3 次元的に計測する際には、単色光 (波長 632.8nm の He-Ne レーザー) を照射して種結晶表面での反射光と、SiC 結晶 / 溶液界面での反射光による干渉像を取得した。

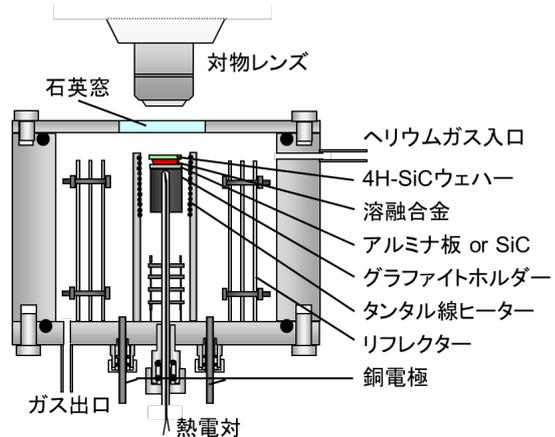


図 1 高温界面観察用加熱装置の模式図

### (2) 古典分子動力学法を用いた SiC の溶液界面成長ダイナミクス

原子の座標・計算条件の設定とポスト解析に SCIGRESS ME と LAMMPS を使用して、界面成長挙動の推算を行った。Si-C 系の原子間に働くポテンシャル関数として、Si、C の相変態のエンタルピー変化と液相中 Si-C 原子間の相互作用をより良く再現する Tersoff ポテンシャル(1994)を選択して用いた。計算時間刻みを 0.1fs とし、運動方程式の数値積分、温度制御、圧力制御にはそれぞれ velocity-Verlet 法、Nose-Hoover 法、Andersen 法を用いた。計算セルには 3 次元周期境界を適用し、所定の結晶面の SiC 結晶と Si-C 液相を接触させたセルを 1atm、3300-4000K にて

6000ps まで計算した。固液界面位置の変化量から成長速度を求めた。

#### 4. 研究の成果

##### (1) SiC 溶液成長界面のその場観察

###### 溶媒インクルージョン発生機構の調査

Si-40mol%Cr 溶媒を用い、溶液厚みを 3 mm として比較的過飽和度の大きい条件で 4H-SiC(0001)上に成長を行った際に得られた界面モフォロジーを図 2 に示す。視野の左上と右下の部分にてスパイラルヒロックが見られ、種結晶のより外周に近い左上のヒロックにて、より高速で成長した。同ヒロックの下端はその下方のドメインと競合してステップがバンチングしており、それに沿って輝度の高い線状のコントラストが見られている。加えて、干渉像では高密度の干渉縞が見られており、同箇所が成長結晶に取り込まれた溶液であることが示唆された。また左上のヒロックから右下のヒロックに向けステップが供給され続け、ステップがヒロックの中心に漸近した際にヒロックの下端に突如バンチングステップが生成した。供給ステップがヒロックの中心を乗り越えてからは、ステップのバンチングは加速し、高密度のバンチングステップが生じるようになった。

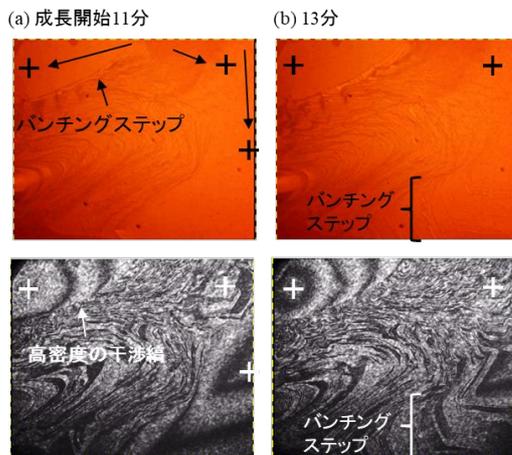


図 2 高過飽和度条件で見られたスパイラルヒロックの成長とステップとの相互作用の挙動 (1650 °C、4H-SiC(0001)、Si-40mol%Cr 溶媒)

冷却後に成長結晶に付着した溶媒合金を酸溶解して研磨を行った後に、KOH エッチングを施した際の結晶中の欠陥分布を図 3 に示す。図 2 にてスパイラルヒロックの端部の著しくバンチングした箇所に線状の溶媒インクルージョンが見られた。以上より、スパイラルヒロックと前進ステップの相互作用により、ステップバンチングが生じることと、バンチングの進行箇所にてインクルージョンが発生することを明らかとした。低密度の、より好ましくは単一のスパイラル成長条件の実現により、線状インクルージョンの大幅

低減が可能であると考えられる。

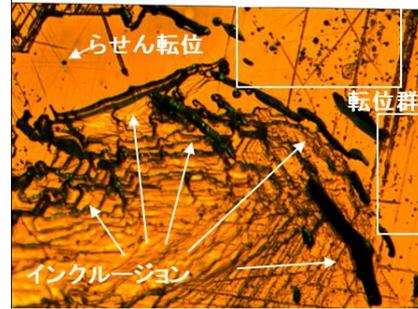


図 3 図 2 の箇所の研磨・KOH エッチングによる欠陥分布

###### 溶液中 4H-SiC 結晶のステップエネルギーの評価

溶液成長法において、育成結晶の界面の荒れが溶液組成によって大きく異なることが報告されている。界面の荒れはステップのバンチングによるため各単位ステップの安定性がステップのバンチングの制御に重要である。そこでその場観察法を利用して、種々の溶液からスパイラル成長部を観察することにより、各溶液内での 4H-SiC(0001)のステップエネルギーの評価の可否を検討した。

一例として 1685 °C Si-40 mol%Cr 溶液から 4H-SiC(000-1)上にスパイラル成長により成長する界面の様子を図 4 に示す。成長開始期に、貫通らせん転位密度相当のスパイラルヒロックが発生した後約 10 分の 1 の個数のヒロックが継続成長した。この傾向は異なる溶液系においても同様である。現時点では、原料の溶解温度と成長温度の精密計測が困難であるためにステップエネルギーの導出に必要な界面過飽和度を得られておらず定性的な評価に留まるが、Si-Cr 合金に Al を添加することでステップエネルギーが増加し、遷移金属元素を添加することで減少する傾向が得られた。今後、熱流体計算を用いて界面過飽和度を精確に評価してステップエネルギーの定量値を得ることにより、溶液系の絶対的な設計指針を導く。

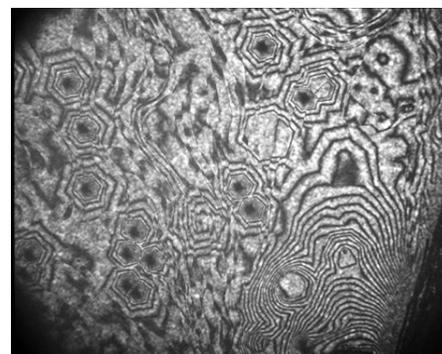


図 4 低過飽和度条件で見られたスパイラルヒロック成長の様子 (1685 °C、4H-SiC(000-1)、Si-40mol%Cr 溶媒)

## (2) 古典分子動力学法を用いた SiC の溶液界面成長ダイナミクス

成長ダイナミクスの一例として 3C-SiC の {100} 固液界面を 3500K と 3900K で 6000ps 保持した際の原子の分布を図 5 に示す。初期にはセルの中心に配置した固液界面が、3500K では右方に移動し、結晶が成長したのに対し、3900K では左方に移動し結晶が溶解した。750-6000ps 間の界面の移動量から求めた界面成長速度を図 6 に示す。成長速度は 3800K と 3900K の間で正から負に変化した。したがって、本計算において SiC は 3850K 付近で融解することが分かった。Terstoff ポテンシャル(1994)を利用した一連の計算において、3C-, 4H-, 6H-SiC の何れの結晶面においても融点は 3850K 付近にあった。

各結晶面における相対的な成長速度は、3C-SiC では {100} が最も成長速度が大きく、最も成長速度が小さい結晶面は {111} であった。4H-SiC の場合は {10-12} が最も成長速度が大きく、{10-10}、{11-20}、{0001} の順に小さくなった。また、6H-SiC の場合には最高速成長面は {10-13} であり、4H-SiC と同様に {11-20}、{10-10}、{0001} の順に小さくなった。Si 原子と C 原子の層が交互に積層する 4H-, 6H-SiC の {0001} と 3C-SiC の {111} の極性面は界面におけるダングリングボンドが少なく、半極性面である 4H-SiC {10-12} と 4H-SiC {10-13} はダングリングボンドが多いことから、成長速度と界面エネルギーの相対的關係が示された。また極性面上での成長の場合には、固液界面上の原子が結晶面に平行に配列してステップ上に成長する傾向が見られたのに対して、無極性面および半極性面では界面上の原子配列が凹凸を示した。また各多形で同様の結晶構造をもつ結晶面上での成長速度は異なり、同じ六方晶の半極性面の 4H-SiC の {10-12} と 6H-SiC と {10-13} では、4H-SiC の {10-12} において成長速度が大きかった。別途実施している、合金溶液中での SiC 微粒子のオストワルド成長実験においても、6H-SiC 微粒子は 4H-SiC 微粒子よりも粒成長速度が小さく、半極性面の面積比率が大きく、本計算と同様の傾向が得られた。

特に溶液成長法でのバルク結晶の成長技術の開発が進む 4H-SiC 結晶については、成長結晶の外周部に形成する (10-1-2) ファセットを安定に維持することが高速成長と多形制御の鍵であることを提案している。本研究では (10-1-2) 面の成長速度が相対的に大きいことと、荒れた面での成長が進行することが明らかになり、同ファセットの安定制御のための重要知見を得ることができた。

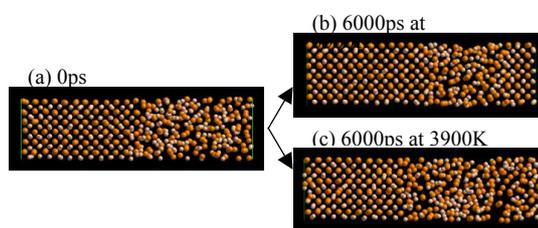


図 5 3C-SiC {100} 面上での SiC の界面成長の様子 (a) 液相の接触直後、(b) 3500K にて 6000ps 後、(c) 3900K にて 6000ps 後。

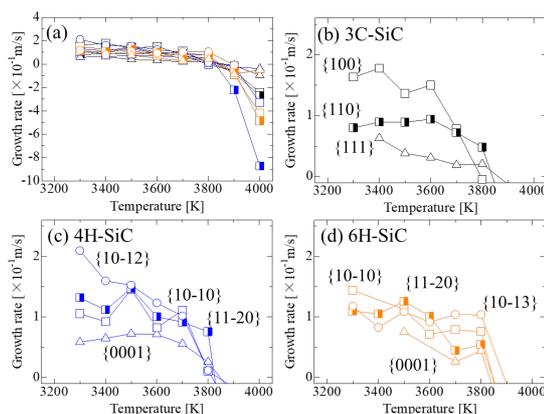


図 6 各結晶面における界面成長速度 (a) 全て、(b) 3C-SiC、(c) 4H-SiC、(d) 6H-SiC。

## 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 3件)

1. Sakiko Kawanishi, Masao Kamiko, Takeshi Yoshikawa, Yoshitaka Mitsuda and Kazuki Morita, "Analysis of the Spiral Step Structure and the Initial Solution Growth Behavior of SiC by Real-Time Observation of the Growth Interface", *Crystal Growth and Design*, 16(2016), 4822-4830.
2. Taka Narumi, Yasushi Shibuta, Takeshi Yoshikawa, "Molecular dynamics simulation of interfacial growth of SiC from Si-C solution on different growth planes, *Journal of Crystal Growth*, 494 (2018), 36-43. [査読有].
3. Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, "In-Situ Interface Observation of 3C-SiC Nucleation on Basal Planes of 4H-SiC During Solution Growth of SiC from Molten Fe-Si Alloy", *JOM*, DOI 10.1007/s11837-018-2912-2. [査読有]

〔学会発表〕(計 9 件)

#### 国際会議発表

1. Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, “2D nucleation of 3C-SiC on 4H-SiC (0001) at 1680 - 1880 K investigated by in-situ observation of solution growth interface”, The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2015, Giardini Naxos, Italy, 2015 年 10 月 5 日.
2. Sakiko Kawanishi, 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 (招待講演), Daytona beach, Florida, USA, 2016 年 1 月 26 日.
3. Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, “In-situ observation of competition between spiral growth and step-flow growth during solution growth of 4H-SiC”, The 11th European Conference on Silicon Carbide & Related Materials, Halkidiki, Greece, 2016 年 10 月 2 日.
4. Kosuke Fukui, Miki Shiraishi, Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, Hironori Daikoku, Hiroaki Saito, Kazuhiko Kusunoki, “In Situ Observation on Step-Bunching and Inclusion Formation During Solution Growth of SiC Combined with Ex Situ Analysis, The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2017, Washington D.C., USA, 2017 年 9 月 19 日.
5. Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, Kazuki Morita, “Real-time Observation of Solution Growth Interface of SiC Using Alloy Solvent”, TMS2018 147th Annual Meeting and Exhibition(招待講演), Phoenix, Arizona, USA, 2018 年 3 月 14 日.

#### 国内会議発表

1. 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(福岡市西区), 2015 年 9 月 17 日.
2. 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, 東京工業大学(東京都目黒区), 2016 年 3 月 21 日.
3. 吉川健, 川西咲子, 高温界面現象の理解へ 向けた界面リアルタイム観察の取り組み, 日本鉄鋼協会 第 172 回秋季講演大会, 458, 大阪大学(大阪府豊中市), 2016 年 9 月 22 日.
4. 吉川健, “溶融合合金化法を用いたシリコン・SiC 単結晶の新規製造プロセスの研究”, 日本鉄鋼協会 第 173 回春季講演大会(受賞講演), 千葉工業大学(千葉県習志野市), 2018 年 3 月 21 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

吉川 健 (Takeshi Yoshikawa)  
東京大学・生産技術研究所・准教授  
研究者番号: 90435933

##### (2) 研究分担者

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

澁田 靖 (Yasushi Shibuta)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号: 90401124

##### (3) 連携研究者 なし