

# Metastable Solvent Epitaxy による SiC の結晶成長シミュレーション

Simulations on Metastable Solvent Epitaxy of SiC.

西谷滋人<sup>1)</sup>, 金子忠昭<sup>2)</sup>

Shigeto R. NISHITANI and Tadaaki KANEKO

<sup>1)</sup>工博 関西学院大学 教授 (〒 669-1337 三田市学園 2-1, nishitani@ksc.kwansei.ac.jp)

<sup>2)</sup>工博 関西学院大学 教授 (〒 669-1337 三田市学園 2-1, kaneko@ksc.kwansei.ac.jp)

We report a method, named metastable solvent epitaxy, which enables the epitaxial growth of SiC from liquid, and whose configuration is very similar with the well-known 'traveling solvent method' but without temperature gradient. The driving force of solvent traveling is the chemical potential difference between 3C and 4H SiC, and is interpreted by the stable and metastable double phase diagram.

**Key Words :** multi-scale modeling, phase diagram, crystal growth

## 1. はじめに

シリコンカーバイド (SiC) は次世代の高出力デバイスの有力な素材である [1]。そのウェーハーは昇華再結晶法 (Seeded sublimation 法, 修正 Lely 法), すなわち物理気相輸送法によって作られているが, これらは非常に高コストの製法である [2]。SiC 以外の半導体材料ウェーハーは液相からの成長によって低コストで製造されているが, SiC ではいまだ確立していない。これは, SiC が非コングレント反応であり SiC 相を液相と同じ組成から直接に凝固で得られないからである。また, そのような系でよく適用される溶媒法においては, 溶媒として Si やそれらに金属を加えた合金を用いても, 安定に成長させるに足る炭素溶解度がないからである [3][4]。本発表で我々は, SiC を液相からエピタキシャル成長させる方法を紹介する。その構成はよく知られた”溶媒移動 (Traveling Solvent) 法”と似ているが, 温度勾配が存在しない。溶媒移動の駆動力は 3C と 4H SiC の化学ポテンシャルの差である。この原理を安定-準安定平衡ダブル状態図 (stable and metastable equilibrium double phase diagram) を用いて説明する。

## 2. 準安定溶媒エピタキシー法の装置と試料

図 1 に新しいプロセスの試料周辺の構成を模式的に示した。TaC りつばに SiC と Si のサンドイッチ構造を保持している。これを高真空雰囲気下でタングステンヒーターによって均質に加熱する。サンドイッチ構造は, SiC と Si の板で構成されており, その順序は図 1 の通りである。SiC の局所的な原子配置は閃亜鉛鉱 (zinc blende) 構造と同じで, Si のまわりに C が 4 配位し, 逆に C は Si に囲まれている。しかし, その積層順序は多様で, エネルギーの近い結晶多形が存在する。中でも, 3 周期で立方晶 (cubic) をなす 3C, および 4

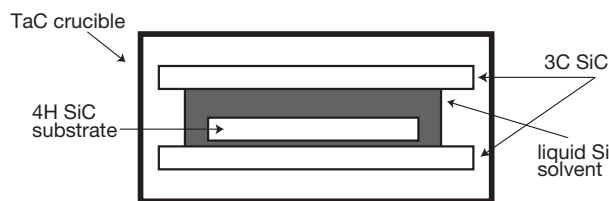


図-1 準安定溶媒エピタキシー法の試料周辺の構成図。

周期で六方晶 (hexagonal) をなす 4H 構造が安定な相としてよく現われる。図 1 に示した準安定溶媒エピタキシー法の構成では, 多結晶 3C SiC の板は原料を供給するフィードとなり, 単結晶の 4H SiC がエピタキシャル成長の基板つまりシードとなる。るつぼを SiC エピタキシャル成長温度である 1800 まで加熱すると, Si は融けて炭素を運ぶ溶媒として働く。溶媒の厚みは極めて薄く, 数十から数百  $\mu\text{m}$  である。成長プロセスにおいては高温で数分間保持した後, 冷やされる。

図 2 に成長温度で 10 分間保持した試料の断面の走査電子顕微鏡像を示した。4H SiC の基板の上に新たに 4H SiC が約 25  $\mu\text{m}$  エピタキシャル成長しているのが観測される。基板の 4H SiC は窒素ドーピングされているため, 元々の基板と新たに成長した層は明確に区別される。多結晶の 3C SiC は昇温前はより緻密であるが, 溶媒 Si と接すると界面から優先的に溶解し, 加熱処理後にはまばらになっている。エピタキシャル成長中は, 液体 Si の領域がフィードからシードへ炭素を供給する溶媒として働く。波長分散 X 線 (WDX) による炭素濃度プロファイルがおなじ写真に示されている。Si 溶媒中の炭素濃度はほぼ零であるが, 溶媒が極めて薄いため結晶成長に十分な量の炭素が供給される。多結晶 3C SiC

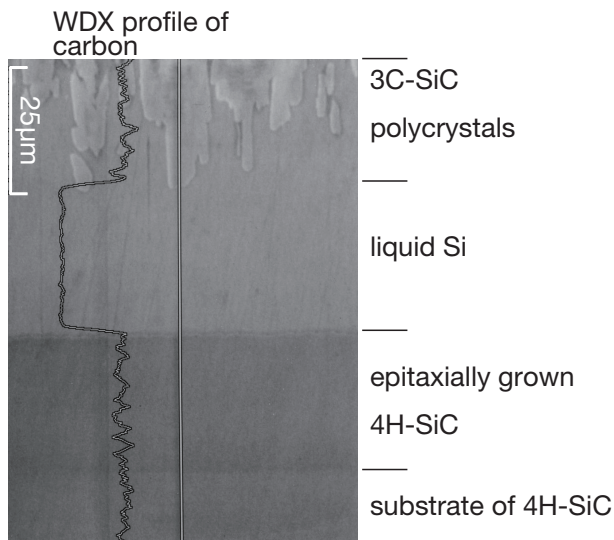


図-2 準安定溶媒エピタキシー法で得られた試料周辺の走査電子顕微鏡像と波長分散 X 線 (WDX) による炭素濃度のプロファイル。

シートと単結晶 4H SiC 基板とを位置関係が逆になるようにしても、同じ 4H SiC のエピタキシャル成長が起こるため、意図しない温度勾配が坩堝内にあるとは考えられない。

### 3. 準安定溶媒エピタキシー法の原理

準安定溶媒エピタキシー法において 4H SiC が成長する駆動力を説明する。その駆動力は、小学校の理科の実験でやったミョウバンの結晶成長と同じく、濃度勾配である。ここでは、まず初めに温度上げた水にミョウバンを溶解する。この水溶液の温度を下げるとミョウバンは過飽和となり、うまく種を置けば単結晶として析出する。

準安定溶媒エピタキシー法の系は少し込み入っている。よく似た装置構成を持った図 3(a) の”溶媒移動 (traveling solvent) 法”から見ていく。SiC のフィードとシードで薄い Si 層を挟んだサンドイッチ構造が、Si 層に垂直に温度勾配を持つように上側から加熱される。フィードの界面温度は  $T + \Delta T$  であるので、図 3(b) の状態図から分かる通り、Si に対する SiC の溶解度は  $X + \Delta X\%$  である。シードの界面での温度  $T$  での溶解度限は  $X\%$  である。溶解度はより高い濃度へ誇張して書いている。この濃度勾配によって、過剰な SiC はフィードの界面から溶解し、液体 Si 溶媒を拡散し、シードの界面に析出する。このように、液体 Si 層がフィード側の下から上へと自発的に移動することから、溶媒移動法と呼ばれている。このとき、溶媒を移動させる駆動力は、温度勾配から得られる濃度勾配である。新しいプロセスでは、しかし、結晶成長の間中、温度は空間的にも時間的にも一定に保持される。同じ組成を持った材料が向かい合っているため、濃度勾配を得ることは困難に思われる。そうすると溶媒層が上へ行くのか

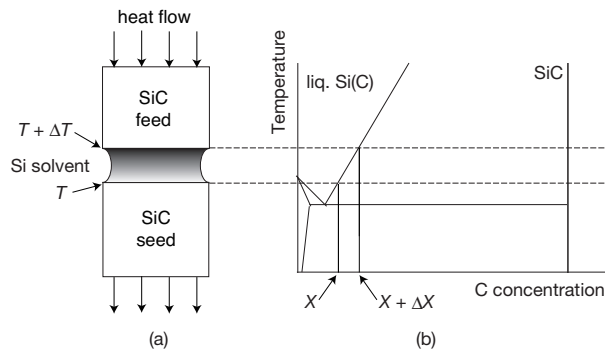


図-3 溶媒移動 (traveling solvent) 法の原理を示す模式図。(a) が装置構成を、(b) が対応する状態図を示している。

下へ行くのか、あるいはむしろその場にとどまるのか確証がないように思えるかも知れない。しかし、方向は以下に示すとおり決まっている。

これは図 4(a) に模式的に示した SiC のダブル状態図から明確に導かれる。ダブル状態図は冶金学においては Fe-C 系のごとくなじみ深く [5]、準安定相を含んだ系においては一般的に現われる。Si(l) と Si(s) をそれぞれ Si の液体、固体とすると、 $Si(l) \rightarrow Si(s) + SiC(3C)$  の準安定共晶温度は、 $Si(l) \rightarrow Si(s) + SiC(4H)$  の安定共晶温度よりも低い温度にある。対応する自由エネルギー組成図を図 4(b) に模式的に示した。それぞれの相の溶解度限は、共存相の自由エネルギーの共通接線で見られる。温度  $T$  において、準安定 3C SiC の溶解度は  $C(3C)$  で、対応する液相線が図 4(b) の破線で示されている。もう一つの安定 4H SiC の固溶限は  $C(4H)$  で実線で示した液相線に対応している。濃度勾配が、3C と 4H SiC と間に挟んだ Si 薄膜のサンドイッチ構造から得られる。その模式的な濃度プロファイルを図 4(c) に示した。3C SiC の準安定溶解度からの濃度勾配によって、フィードから炭素が取り出される。おなじ温度勾配によって、炭素は液体 Si 中を拡散し、シードの界面へ持ち来られる。そこで、炭素は 4H SiC に対して過飽和なため、析出する。次にもうすこし詳しくこれらの機構を異なったスケールで見たい。

### 4. 準安定溶媒エピタキシー法のマルチスケールシミュレーション

#### (1) 第一原理計算による相の安定性

まず、3C および 4H SiC の相安定性を第一原理計算から求めた。有限温度の影響は、局所的な原子配置が似ていることから原子の配置の違いや点欠陥による影響は少なく、振動による影響が相対的に大きいと考えられる。原子を調和振動子とみなして、フォノン分散による熱振動自由エネルギーを求めた。このような計算を効率的におこなう MedeA を用いた。MedeA は第一原理計算ルーチンとして VASP を用いている。計算ではこの温度域でより安定と考えられる 6H 構造を基準にしてそ

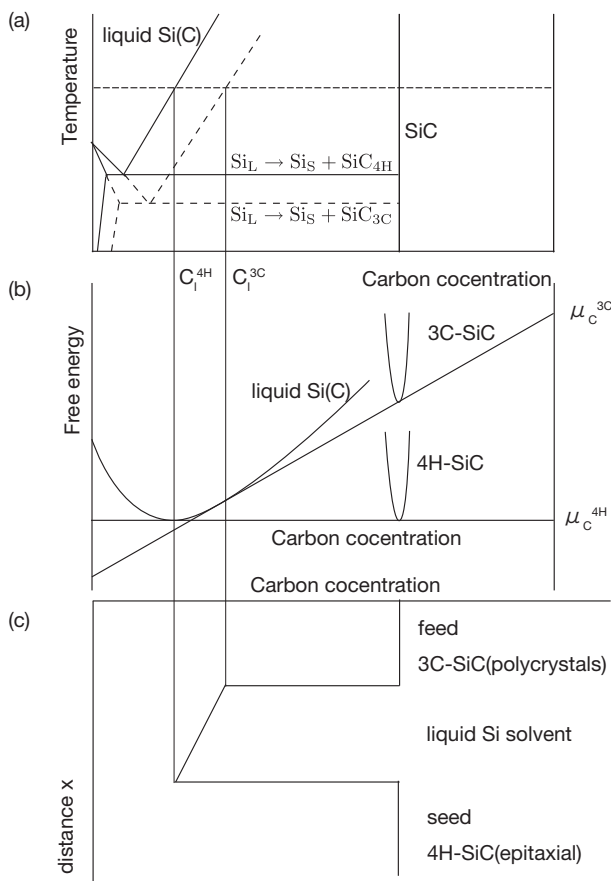


図-4 準安定溶媒エピタキシー法の原理を説明する模式的な (a) ダブル状態図, (b) 組成-自由エネルギー図, および (c) 炭素濃度プロファイル.

の差を取った. 結果は図5のようになり, 1500Kあたりの温度域においてエネルギーの安定性が 6H→4H→3C となっており, 実験的に予測される安定域が存在することを示唆している.

## (2) 連続体モデルによる濃度プロファイル

次に, よりマクロな連続体モデルによる濃度プロファイルのシミュレーションをおこなった. ここでは, 境界条件として 3C と 4H SiC の溶解度限を適当に仮定し, 拡散方程式を解き, 炭素濃度のプロファイルの変化を求めた. なお, 固液界面は物質収支を満たすように移動するとしている. その結果は図6の通りである. 加熱開始前の濃度プロファイルは井戸のような形状をしている. プロセス開始直後の早期段階ではシード側の 4H SiC 基板においても, 接する Si 溶媒の炭素濃度が安定固溶限よりも低いため溶出が起こる. この時の濃度プロファイルは図6の一点鎖線で書かれたとおりであり, 溶出に対応して基板の固液界面も左側に移動している. これは準安定溶媒エピタキシー法においては, 基板の洗浄, つまり活性化が自動的に行われることを示唆している. さらに時間が経過した定常段階では溶出が進み, Si 溶媒中の炭素濃度が上昇する. しか

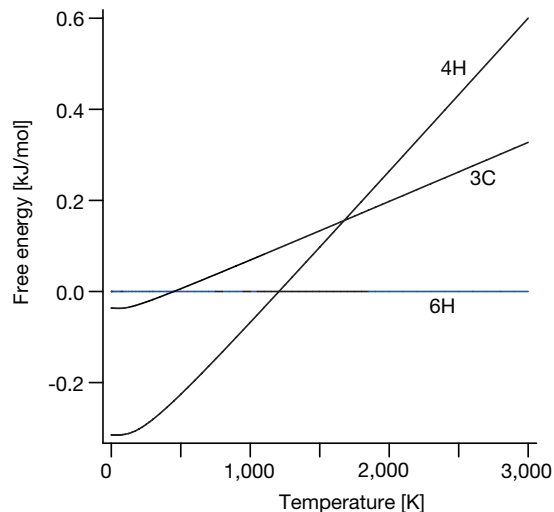


図-5 振動の自由エネルギーから求めた相安定の温度依存性.

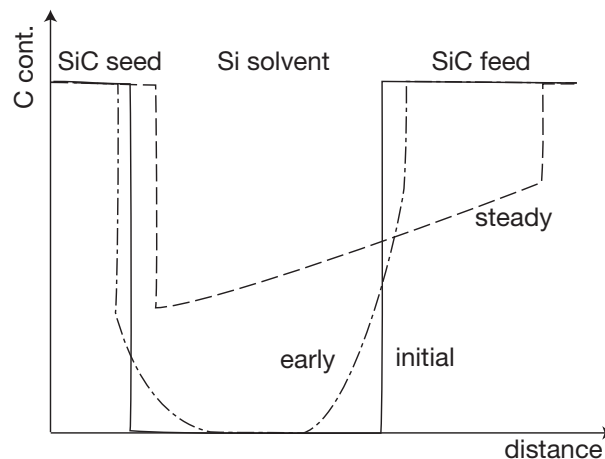


図-6 連続体モデルによる濃度プロファイルのシミュレーション結果. それぞれ開始前の初期状態 (initial), プロセス開始直後の早期段階 (early), 定常段階 (steady) を示している.

し, フィード側, シード側の炭素濃度は変化せず, それぞれ準安定固溶限, 安定固溶限に保たれる. あいだにある Si 溶媒中にはこれにつれて濃度勾配が存在し, これがフィード側の溶出, 溶媒中の拡散, およびシード側の析出を駆動し, 結晶成長が進行する.

## (3) 原子レベルの機構

最後に準安定溶媒エピタキシー法での, 原子レベル挙動を模式的に図7に示した. 下部是对應する位置での炭素濃度の模式的なプロファイルを示している. 原子レベルから見ると, フィード側での分解 (detachment), Si 溶媒中の拡散, およびシード側での吸着 (attachment) のそれぞれの素過程がある. 連続体レベルのモデルが



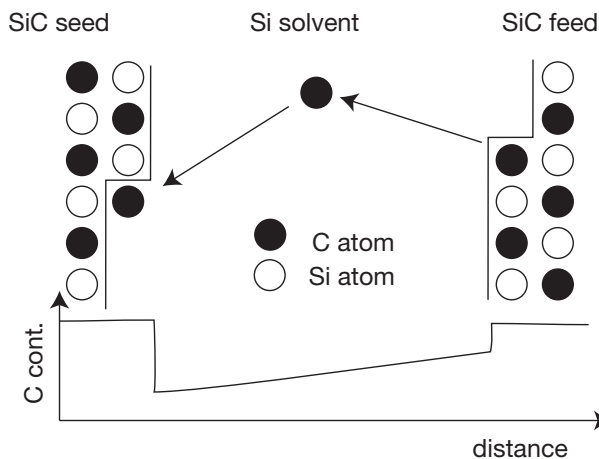


図-7 準安定溶媒エピタキシー法の原子レベル挙動を示す模式図。下部は対応する位置での炭素濃度の模式的なプロファイルを示している。

ら予想されるとおりの濃度プロファイルを取ると考えられる。フィード側の 3C SiC に接する溶媒 Si の炭素濃度が、準安定液相線つまり準安定固溶限よりも低い場合には、フィード側の 3C SiC 基板から炭素が分解する。この炭素は溶媒中に存在する濃度勾配によって拡散し、シード側の 4H SiC 基板上に供給される。シード側の 4H SiC に接する溶媒 Si の濃度が安定液相線つまり安定固溶限よりも高い場合にはそこで吸着がおこる。

### 5. 準安定溶媒エピタキシー法の特徴

このような駆動力の原理から、われわれはこのプロセスを“準安定溶媒エピタキシー (Metastable Solvent Epitaxy)”と命名した。この MSE 法は SiC のエピタキシャル成長に対して魅力的な多くの特徴を有している。溶媒移動法と共通する特徴は、(1) シードとフィードの組成が同じなので安定した成長が得られる、(2) シードとフィードのサンドイッチ構造によつてつぼが不要である、(3) 装置に稼働部位がない。

MSE に独自の特徴の第一は、もちろん上で述べた駆動力である。第二は、結晶成長中に空間的にも時間的にも温度勾配がないという点である。通常の凝固において、界面の不安定性や多結晶が現われる大きな原因のひとつは、いわゆる組成的過冷却である。これは温度勾配と濃度勾配の制御の失敗によつてもたらされる。温度勾配がないため、濃度勾配だけで成長の動力が制御されるので、エピタキシャル成長を自動的に安定化させることが可能となる。

第三の MSE に独自の特徴は液体 Si 溶媒の薄さである。液相 Si 溶媒中を炭素が拡散する間、安定状態図から分かる通り炭素は過飽和であるため、溶媒は不安定である。したがって、溶媒が厚くなると、4H SiC 基板以外で核生成する機会が現われる。溶媒は、核生成を抑えるために薄くなければならない。これが溶媒を薄く

する主な目的であるが、副次的な効果がいくつもある。対流の抑制 液相 Si の厚みは、通常の凝固プロセスの拡散層程度であるので、対流はほとんど起こらない。拡散量 Si-C 系は Si 中の炭素の溶解度限が非常に小さく、結晶成長に必要なだけの量の炭素を供給できないと信じられてきた。しかし、単純な計算から分かる通り、拡散長を短くすれば、十分な炭素を供給でき、結晶成長が可能となる。

低い操作温度 炭素の溶解度限は、拡散長を短くすれば、高い必要がない。したがって、炭素の溶解度を十分に取るために必要な操作温度を上げるという通常の戦略も必要なくなる。

液相 Si の蒸発抑制 真空中に晒す表面積を小さくできるため、低い操作温度とあいまって揮発性溶媒でも長時間操作が可能となる。

### 6. 結論

準安定溶媒エピタキシーはその原理から分かる通り、非常にユニークな結晶成長法である。これは SiC のエピタキシャル成長に適したプロセスであるが、適用系は非常に広い。ここに示した実施例では SiC の多形による化学ポテンシャル差を使っている。しかし、これだけが駆動力の源泉ではない。我々は、あらゆる形の化学ポテンシャル差を使うことができる。その典型的な例は、界面の曲率差であろう。これはまさに、古くから知られたオストワルド成長である。我々は、多結晶と単結晶の曲率差や、方位差・結晶面などによる界面エネルギー差を用いることもできる。この MSE プロセスは、大面積エピタキシャル成長させるのに原理的に困難がなく、装置の単純性とあいまって、SiC の大口径ウェーハの高速・安価な製造を可能とする。

謝辞: この研究は NEDO からのエネルギー使用合理化技術戦略的開発による依託「大面積 SiC 革新的基盤技術の研究開発」によつて行なわれた。

### 参考文献

- 1) Bhatnagar, M. & Baliga, B.J. Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices. *IEEE Trans. Electron Devices* **40**, 645-655 (1993).
- 2) Tairov, Yu. M. & Tsvetkov, V. F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. *J. Cryst. Growth* Vol.43, pp209-212, 1978.
- 3) Madar, R. Silicon carbide in contention. *Nature* Vol.430, pp974-975, 2004.
- 4) Hofmann, D. H., & Müller, M. H. Prospects of the use of liquid phase techniques for the growth of bulk silicon carbide crystals. *Mater. Sci. Eng.* Vol.B61-62, pp29-39, 1999.
- 5) Hansen, M. & Anderko, K. Constitution of binary alloys. 2nd Ed., McGraw-Hill N.Y., pp.353-365, 1958.