

溶液法SiC単結晶成長技術高度化支援のための計算材料科学

Computational Materials Science for Developing Sophisticated Top Seeded Solution Growth (TSSG) Processes of Single Crystalline SiC

森口晃治*
Koji MORIGUCHI

岡田信宏
Nobuhiro OKADA

海藤宏志
Hiroshi KAIDO

岸田豊
Yutaka KISHIDA

楠一彦
Kazuhiro KUSUNOKI

関和明
Kazuaki SEKI

亀井一人
Kazuhiro KAMEI

抄 録

溶液成長法は、シリコンを主成分とする溶液に炭素を過飽和溶解させ、平衡状態図上の二相分離領域で、液相状態から SiC 単結晶を引き上げる成長技術である。昇華法と相補的役割をなす高品質 SiC 単結晶成長技術として注目度が高まっている。近年急速に進歩した様々な手法の計算材料科学を、SiC 単結晶成長技術の高度化支援のために応用した新日鉄住金(株)の研究として、(i) ワイドギャップ半導体の積層多形のエネルギー論、(ii) 状態図計算 (CALPHAD 法) を利用した溶液設計、(iii) 成長炉設計のための流体力学と CALPHAD 法の連成、(iv) 結晶成長中の転位ダイナミクスに関する解析例について概説した。

Abstract

A solution growth method is a technique in which carbon is dissolved to be oversaturated in a solution that consists mainly of silicon, which is followed by taking a SiC single crystal from the liquid phase in the dual phase region in the phase equilibrium diagram associated. The potential ability of solution methods has recently attracted attention as sophisticated single crystal growth technology that complements a sublimation method. In this article, using a wide variety of computational materials science along with the remarkable recent progress, we review our theoretical research activities on some issues for developing sophisticated solution growth processes of single crystalline SiC, including the topics of (i) total energetics of nonequivalent hexagonal polytypes for wide-gap semiconductors, (ii) compositional design in solutions based on the CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) method, (iii) fluid dynamics analyses coupled with the CALPHAD for designing the growth furnace, and (iv) dislocation dynamics during SiC single crystal growth.

1. はじめに

材料特性上の限界が見え始めたシリコン (Si) に代わる高性能パワーデバイス用材料として炭化珪素 (SiC) が注目されており、新日鉄住金(株)では1990年代初期より SiC 単結晶の開発を行ってきた。SiC パワーデバイスが実現されれば、Si に比べ動作周波数は10倍、電力損失は1/100倍、動作可能温度は3倍になるものとの期待がある¹⁾。

通常、SiC 単結晶は気相法 (昇華法) を利用して結晶成長が行われる。溶液法は、Si を主成分とする溶液に C (炭素) を過飽和溶解させ、平衡状態図上の二相 (SiC と液相) 分離領域で、液相状態から SiC 単結晶を種結晶上に引き上

げる手法である。低温での成長が可能であること、熱平衡に近い条件下での成長であるため高品質な結晶が得られる可能性があることから、昇華法成長と相補的役割をなす SiC 単結晶成長技術として近年注目度が高まっている^{2,3)}。

SiC 結晶では、積層多形 (polytype) と呼ばれる1次元多形構造 (polymorphous) が、温度換算 $\Delta T=2\text{K}$ 程度でエネルギー的に縮退するため⁴⁾、所望の積層多形を有する単結晶成長中の相安定性制御が難しく、さらに超高温下で単結晶成長されることも重なり、転位や積層欠陥の少ない良質な単結晶製造の実現が極めて困難な材料系となる^{2,3)}。このため、より良質な単結晶成長技術の創出を目的とし、様々な物理側面からの検討がなされてきた^{4,5)}。

* 先端技術研究所 数理科学研究部 上席主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

一方、計算材料科学 (computational materials science) とは、材料やその製造プロセスに関連する現象を対象とする理論シミュレーション技術の総称で、ハードウェア、ソフトウェアのめざましい進歩とともに、今日では様々な工学分野において必要不可欠な研究開発ツールとなっている^{7,9)}。計算材料科学の目的の一つは、基本的な物理法則 (原理原則) を利用して、様々な空間・時間スケールの現実の材料現象を計算機中で再現し、特定条件下での挙動を解析することにより、実験研究との相補的情報から新しい普遍法則やプロセス条件を創出することである。本稿では、溶液法 SiC 単結晶成長技術高度化支援を目的として行ってきた計算材料科学に関する新日鐵住金の研究例を概説する。

2. ワイドギャップ半導体における不等価積層多形の静的エネルギー論

IV 族系 (C, Si, SiC) 及び III-V 族系 (BN, AlN, GaN, InN) のワイドギャップ半導体における積層多形の相安定性は、所望の電子構造を有する多形制御においても、最も重要な情報の一つである。本章では、3つの理論計算ツール (PGA: Polytype Generation Algorithm, FPC-DFT: First-Principles Calculation based on the Density Functional Theory, ANNNI: Axial-Next-Nearest-Neighbor Ising model) の融合解析から、600万種類を超える幅広い不等価積層多形の静的な構造エネルギーを系統的に評価、整理、マッピングした結果を報告する⁹⁾。

2.1 ポリタイプと電子物性

SiC 結晶の3次元立体構造は、Si-C 二重層 (bilayer) の積層によって形成される (図1(a))。このとき、積層上下間の位置関係に幾何学的相違が生ずる場合があり、結晶構造

全体では、単位胞の大きさ、対称性やその中に含まれる積層単位数が異なる構造が形成される。層状物質に見られるこのような現象をポリティピズム (polytypism) と呼び、積層順序だけが異なる個々の多形構造をポリタイプ (polytype) という。このようなポリタイプは、ワイドギャップ半導体となる炭素ダイヤモンド¹⁰⁾、AlN¹¹⁾ や GaN¹²⁾ でもしばしば実験的に観測されるが、SiC では特に観測例が多く、数百種類にも達する¹³⁾。また、同様なポリティピズムを示す金属構造材料として、超ジュラルミンより軽量で、高比強度かつ高耐熱性を示す長周期積層構造 (LPSO: Long Period Stacking Order) 型 Mg 合金も近年注目されている¹⁴⁾。

ポリタイプの代表的な表記法を図1(b)に示した。Ramsdell 表記は、六方晶ユニットセル内における積層周期数 (L) に、結晶系タイプ (H: Hexagonal, C: Cubic, R: Rhombohedral) を付加した表記法である。六方晶ユニットセルにおける c 軸方向の積層周期性が判別できるため 4H-SiC や 6H-SiC の表記でしばしば利用されるが、周期 $L=6$ 以上のポリタイプでは幾何学的に不等価な同一周期積層構造が複数存在するため (図1(a))、これらを分類表記できないという欠点を有する。

六方最密積層構造では、その対称性から A, B 及び C の3種類の積層面が存在することがよく知られている。この積層面の種類を並べたものが ABC 表記であり、例えば 2H は (AB), 3C は (ABC) と表記される。単純最密格子では、2H は hcp (hexagonal close-packed), 3C は fcc (face centered cubic) に対応することになる。ABC 表記では、 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow \dots$ (順回転の繰り返し) と $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow \dots$ (逆回転の繰り返し) の2種類の繰り返しパターンがありうる。前者を “+ (Up-spin)”, 後者を “- (Down-spin)” と対応させる表記法が Hägg 表記である¹⁵⁾。2つの状態をとる格子点

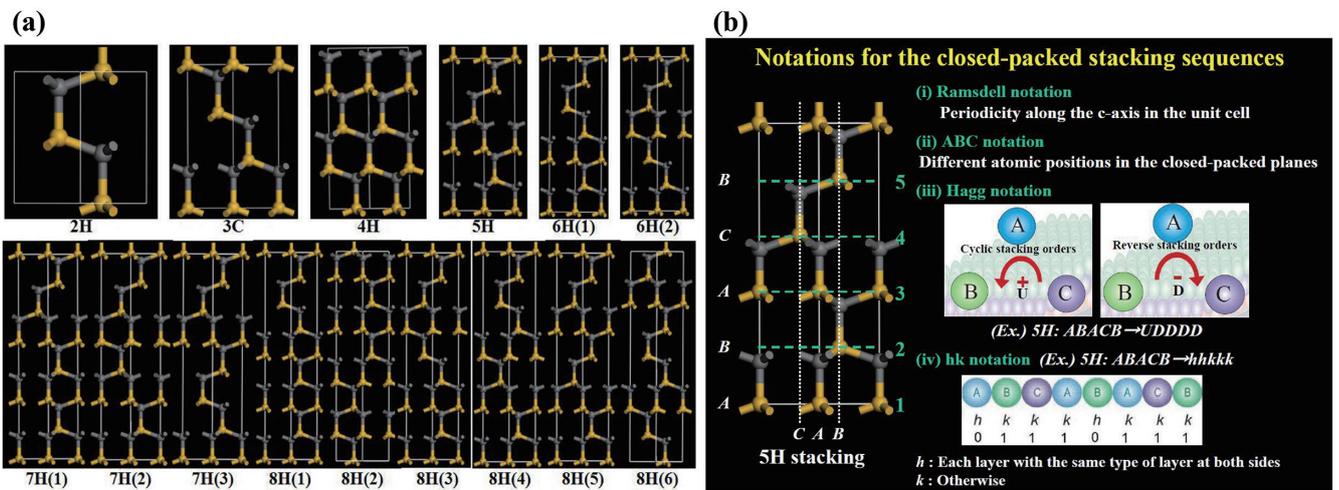


図1 SiCに見られるバイレヤー最密面積層とその表記法

(a) Schematic illustration of constructing nonequivalent stacking polytypes with up to the periodic stacking length of $L=8$. (b) Polytype notations commonly used. Polytypes are characterized by a stacking sequence with a given repeat unit along the hexagonal c -axis direction. Three different layers are often denoted by A, B, and C, corresponding to different atomistic positions in the planes perpendicular to the stacking direction. These descriptions for nearest neighbor stacking result in the so called hk notation¹⁶⁾. Another notation commonly used in the representation of stacking sequences is the Hägg notation¹⁵⁾.

から構成されるイジング格子模型 (Ising model) との相性が良いため、ポリタイプのエネギー論的な考察にもしばしば利用される表記法となる⁹⁾。

hcp 構造は (AB)(AB)(AB)⋯, 立方晶の fcc 構造は (ABC)(ABC)⋯ の積層から構成されるが, 1 つの積層面 X に着目すると, 前者は両隣が同じ種類の積層面 (例えば AXA, BXB, CXC), 後者は両隣が異なる種類の積層面 (例えば AXC, BXA, CXB 等) から構成されることが分かる。前者の積層面 X を六方晶性の環境から成る積層面として “h (hexagonal)”, 後者を立方晶性の環境から成る積層面として “k (kubik : cubic の独訳)” に対応させるのが hk 表記となる¹⁶⁾。例えば, 図 1 (b) に示すように 5H は (ABACB) 積層をとるので, hk 表記では (hhkkk) と書かれる。一周期での六方晶性環境の “h” 積層面数 (n_h) と立方晶性環境の “k” 積層面数 (n_k) に対して, $\sigma_H \equiv n_h / (n_h + n_k)$ で定義される幾何学量を “Hexagonality” と呼ぶ。Hexagonality は, ポリタイプの物理的性質を考える上で, しばしば非常に重要なパラメータとなる。

4H-SiC を種結晶とした TSSG (Top-Seeded Solution Growth) 法で^{4,17)}, 結晶成長中にポリタイプが混入した例を図 2 に示す。本図中には, 代表的な SiC ポリタイプに対する光学バンドギャップの実測値を文献 (18) の TABLE II に掲げられたデータを利用して再プロットしたグラフも示している。LED に利用される GaN のような III-V 族窒化物では, デバイス活性層に高い密度を有する転位欠陥や積層欠陥があっても, デバイス特性に影響を与える電子構造の変化が比較的鈍いことが良く知られている^{19,20)}。

一方, 図 2 のグラフに示すように, SiC ではバンドギャッ

プに対して強い Hexagonality 依存性が観測され¹⁸⁾, デバイス活性層の転位欠陥や積層欠陥が電子構造の大きな変化をもたらす可能性があることを示唆する。さらにデバイス作成時やオペレーション中の熱や電場の影響で電子構造を変化させるこれらの欠陥が出現し, 当該欠陥形成の駆動力がありそうだが, いくつかの実験及び理論研究によって報告されている²¹⁻²³⁾。このように, SiC 単結晶材料では転位欠陥や積層欠陥の制御のみならず, 所望のポリタイプを得る安定成長技術の開発やデバイスオペレーション中の基板材料の構造安定性の制御も実用化への重要課題となっている。

2.2 ANNNI モデルを利用したポリタイプの全エネルギー解析方法

ANNNI モデルとは, ポリタイプの一軸方向の層間相互作用のみを考慮したイジング格子模型の一種で, ポリタイプの全エネルギーを次式によって近似させる^{6,24)}。

$$E_{total} = E_0 - \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \sum_{n=1}^{\infty} J_n \sigma_i \sigma_{i+n} \quad (1)$$

ここで, L はポリタイプの c 軸周期, E_0 は層の自己エネルギー, J_n は層間相互作用を表す。イジングスピン σ_i については, 前節で述べた Hägg 表記を対応させる。ANNNI モデルは, 金属系で見られる Friedel 振動 (Friedel oscillation) が顕著な系^{25,26)} では, 考察物理量の収束性が悪い場合があることが知られているが, ここで解析する IV 族系や III-V 族系ワイドギャップ半導体のポリタイプの全エネルギーの場合は, 遠距離の層間相互作用が小さいため, 第三近接までを考慮した ANNNI モデルがしばしば利用される^{24,27-30)}。

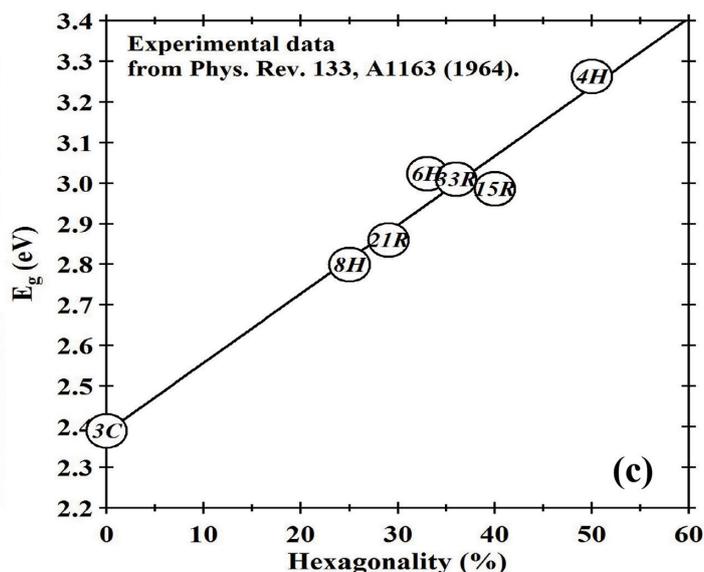
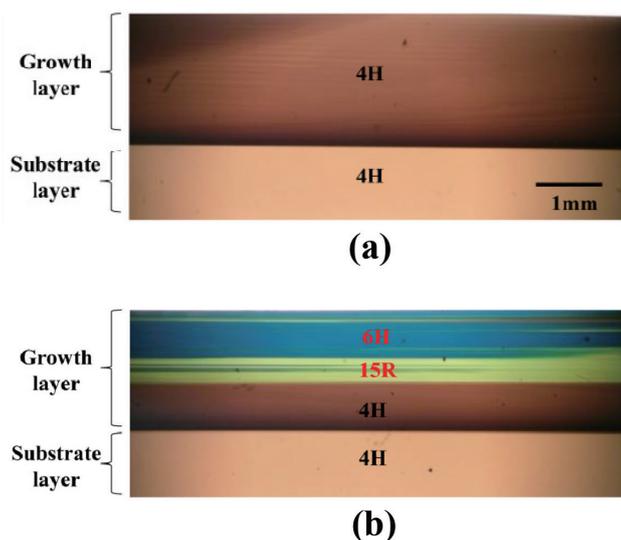


図 2 4H-SiC を種結晶とした TSSG 単結晶成長法で観測されるポリタイプ混入例とバンドギャップの Hexagonality 依存性
Typical optical microscope images for polytype inclusions during top seeded solution growth (TSSG) of 4H-SiC
(a) Stable epitaxial growth with polytype stability. (b) Unstable growth with polytype inclusions of 6H and 15R. (c) A plot of band-gaps as a function of “Hexagonality” for seven SiC polytypes. The experimental values listed in Table II in Ref. 18) are used.

我々も、図 1 (a) に示すポリタイプの全エネルギーを利用し、次式による射影演算から E_0 及び J_n を再導出している⁶⁾。

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ J_1 \\ J_2 \\ J_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 & 0 \\ 2 & -1 & 2 & -3 \\ -1 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{2H} \\ E_{3C} \\ E_{4H} \\ E_{6H(2)} \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで、 E_{2H} 、 E_{3C} 等は、それぞれ、第一原理計算による 2H や 3C ポリタイプの全エネルギーである。この射影から得られる ANNNI モデルのポリタイプの全エネルギーの最大誤差分布は、C、Si、SiC、BN、AlN、GaN 及び InN に対して、それぞれ、0.7、1.3、2.7、0.3、2.9、1.1 及び 1.2% 程度であることが我々の解析からは推定されている⁶⁾。

一方、不等価なポリタイプの種類は、与えられた周期に対して指数関数的に増加するため、効率的な多形作成の方法論 (PGA) については、主に結晶学や数学者によって検討がなされてきている³¹⁾。通常、第一原理計算 (FPC) や ANNNI モデルを利用した理論検討では、実験的観測にかかっている積層構造をピックアップしたモデル系で計算が行われ、Hexagonality や全エネルギーあるいは電子構造との物性相関が議論されることが多かった^{24, 27-30)}。PGA を利用すれば、数学的に不等価な最密積層多形を効率的に検討できるため、より広範なポリタイプの構造と全エネルギーの相関を詳細に把握できる可能性がある。次節では、これに着目し PGA、FPC-DFT、ANNNI の 3 つの理論計算ツールを利用して、不等価積層多形の静的な構造エネルギーを系統的に評価、整理、マッピングした結果を述べる。

2.3 ポリタイプの静的エネルギー論

第一原理計算 (GGA, 平面波展開, ウルトラスソフト擬ポテンシャル) によって、2H から 8H までの全ての不等価積層構造 (15 種) の構造最適化を行った。この計算結果の一部を、前節のように第三近接までを考慮した ANNNI モデルに射影し、周期 $L=30$ までの全ての不等価積層構造 (6209704 種 \times 7 化合物) の全エネルギーを導出した。ここでは主に、系の Hexagonality と結晶構造定数及び全エネルギーの相関について議論する。

図 3 (a) にそれぞれの化合物系における Hexagonality (σ_H) と無次元層間距離 ($c/(na)$):3C では理想値 $\sqrt{2/3}=0.8165$ をとる) の関係を示す。共有結合性 (Covalency) の強い系では σ_H の増加に対して強い線形正相関、イオン性 (Ionicity) の強い系では線形負相関が見られる。このような σ_H と結晶構造定数の線形相関は、面内格子定数 (a)、層間格子定数 (c) や平衡原子体積 (V_0) にも見ることができる (ただし、Si 及び SiC 系における σ_H と V_0 の相関は薄い)⁶⁾。図 3 (b) は、図 3 (a) の傾きと 2H-3C 間の全エネルギー差をプロットしたものである。イオン性から共有結合性の広い化合物系に対して非常に強い線形性が見られ、積層多形の全エネルギー分布が σ_H の変化に対する結晶構造定数の敏感性と強

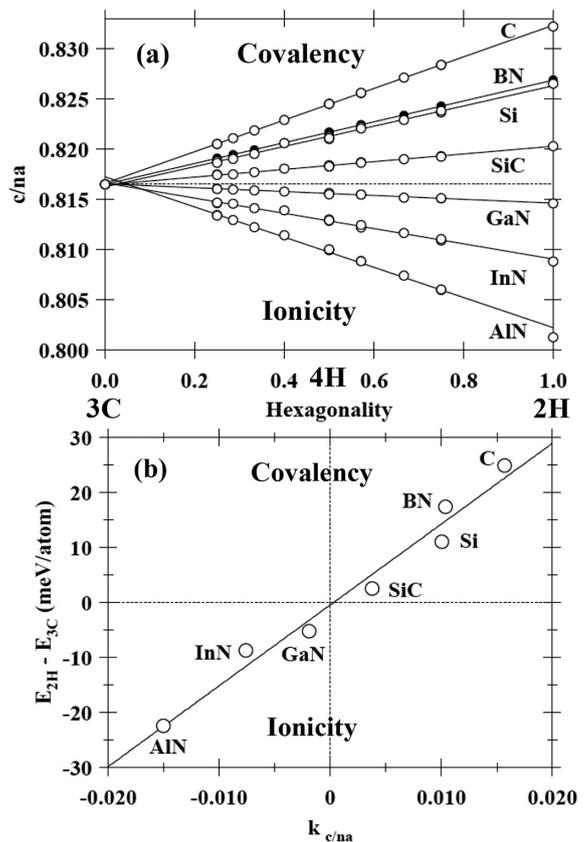


図 3 第一原理計算で得られる (a) ワイドギャップ半導体における Hexagonality と無次元層間距離 ($c/(na)$) の関係, (b) 図 (a) の直線の傾き ($k(c/(na))$) と 2H-3C 間の全エネルギー差の相関

(a) Optimized ratio $c/(na)$ as a function of hexagonality for C, Si, SiC, and III-V nitrides within the present first-principles (FP) calculations. (b) Correlation between the FP-calculated 2H-3C energy difference and the slope constants of $k(c/(na))$.

い相関があることを示している。

第一原理計算の結果を、ANNNI モデルに射影することにより、図 4 に示すような σ_H に対する積層多形のエネルギーマップが簡便な計算から得られる。図 4 (a) には SiC 系での例を、(b) には全ての化合物系でのマッピングの様子を示した。どの化合物系も 3C-4H-2H を結ぶ三角形に多形のエネルギー範囲がほぼ収まる。共有結合性の強い系は 3C 積層 ($\sigma_H=0$) が基底状態であり、イオン結合性の強い系では 2H 積層 ($\sigma_H=1$) が基底状態となる。また、共有結合性の強い系からイオン結合性の強い系まで、原点を中心に回転するように多形のエネルギー分布領域が変化することが分かる (図 4 (b))。

興味深いのは、共有結合性の強い系では、 $\sigma_H=0.5$ (4H 積層) に明らかなエネルギー屈曲点が現れることである。このため、両者の性質が混ざり合う SiC 系では、 $0 \leq \sigma_H \leq 0.5$ の多くの積層多形がエネルギー的にほぼ縮退した様相を呈することになる。ただし、与えられたポリタイプの周期 L に対しては、本計算でも得られる基底状態の不等価ポリタイプが観測にかかっており、エネルギー差の小さな SiC 系

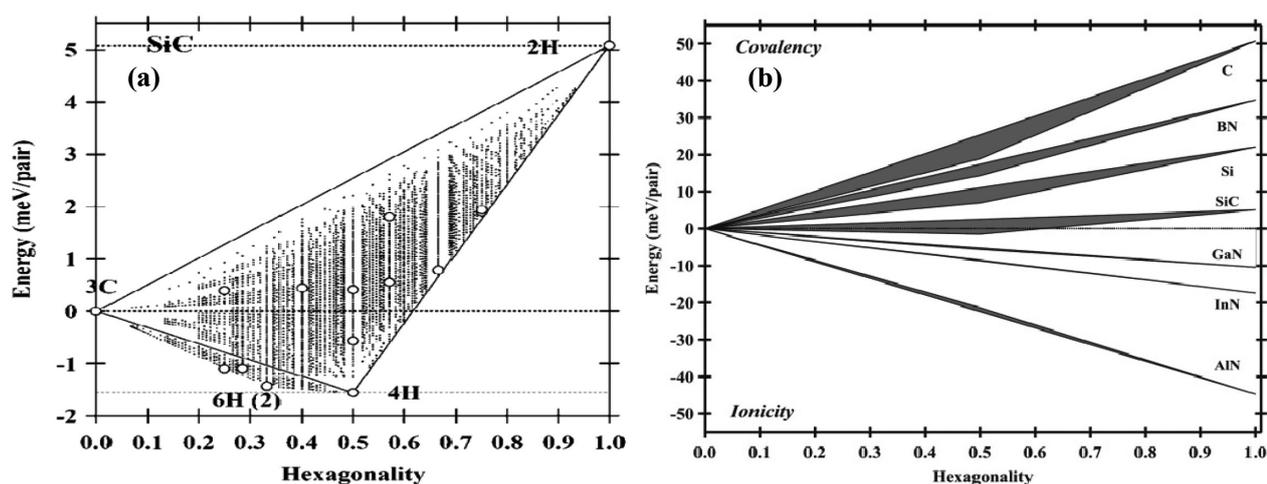


図4 ANNNI モデルから得られる不等価ポリタイプのエネギーマップ
(a) SiC の場合, (b) 様々なワイドギャップ半導体の場合

ANNNI total energies of the non-equivalent polytypes for (a) SiC and (b) all materials considered are plotted as a function of hexagonality. Energy is measured from that in the 3C stacking configuration.

においても、熱力学的安定性はポリタイプ選択の重要な要素にはなっているようである⁶⁾。

SiC 系では、4H、6H (本稿では 6H(2)) 及び 15R のポリタイプが結晶成長実験でしばしば確認され (図 2)、どのポリタイプが基底状態であるかという議論が第一原理計算でもしばしば行われてきた^{29,32)}。これらのポリタイプの全エネルギー差は、第一原理計算による精度限界にまで達し (図 4(a))^{6,29,32)}、SiC 系の単結晶成長技術は、我々人類がこれまであまり経験したことがないシビアな相安定性制御が要請されそうなワイドギャップ半導体成長技術であることが示唆される。

3. 溶媒の熱力学物性と坩堝内反応：CALPHAD 法を利用した解析

SiC 溶液成長法においては、溶媒の熱力学物性、坩堝内の反応経路や反応駆動力の把握が、安定した SiC 結晶成長のための成長炉、成長プロセスの設計に重要となる。本章では、CALPHAD 法⁹⁾を利用した解析から、溶液成長に利用される Cr-Si 及び Ti-Si 溶媒⁴⁾の基礎的な熱力学平衡物性及びその相違について触れる³³⁾。また、非定常 3 次元熱流動解析と CALPHAD 法をカップリングさせた、坩堝内の SiC 析出駆動力の可視化を通じて、本法が成長炉設計のようなプロセス設計にも、ある程度有用な知見を与えそうなことを例示する³³⁾。

3.1 Cr-Si 及び Ti-Si 溶媒の計算状態図と反応経路

図 5 に、SSOL4 熱力学データベース³⁴⁾を利用した Cr-Si-C 及び Ti-Si-C 溶液の計算状態図を示す。この平衡計算では、TQ-interface ライブラリ³⁵⁾を利用した。ただし、本状態図系への SSOL4 データベースの定量性は精度があまり良いものではなく、最近の研究によれば炭素溶解度につい

ては大きく過大評価していることが判明している³⁶⁾。

溶媒への Cr 及び Ti 添加の一義的な効果は、成長温度域での炭素溶解度の増大を狙ったものであり、どちらの元素も添加量が多くなるにつれて、液相領域が状態図中で拡大する。しかしながら、Cr 系では、Cr 濃度をより増加させると、(液相+グラファイト)の二相領域が低温側に降下し、成長温度域で初晶反応がグラファイト析出に変化する可能性を示唆する。一方、Ti 系では、Ti 濃度の増加に伴い(液相+SiC+TiC)の三相領域が炭素高濃度側から広がり、溶解度曲線とぶつかる Ti 濃度で、初晶反応が TiC 析出に変化する。実際に、ある程度の長時間厚膜成長に成功している Cr 系では、溶液組成の大きな変化が観測され、さらに上述の初晶変化反応も実験的に確認されている^{4,33)}。これは、溶液組成の大きな変化が起こる可能性のある成長炉では、原料供給等の何らかの改善措置が必要なことを示唆している。

3.2 各種溶液の SiC 析出反応駆動力

成長速度が反応駆動力に線形比例するとする Wilson-Frenkel 近似の枠組みの考察では³⁷⁾、実際の反応駆動力を把握することが重要となる。Gibbs 自由エネルギーを基礎データベースとする CALPHAD 法は、様々な過飽和溶液での SiC 析出駆動力の算出も簡便に行える。図 6 に、我々がしばしば利用する溶液系での、SiC 析出駆動力の等高線マップを示す³³⁾。Si:100%の溶液系 (図 6(a)) に比べ、Ti 系 (図 6(b)) 及び Cr 系 (図 6(c)) では、同一炭素過飽和度での反応駆動力の増大が見られる。特に、Cr 系では高過飽和領域での駆動力の増大が顕著であり、Cr 系溶液での高速成長の優位性を示す。また、これらの溶液系では、温度に対する駆動力等高線が全て右肩下がりであり、同一過飽和度では、成長温度が高温になるにつれて、駆動力的に

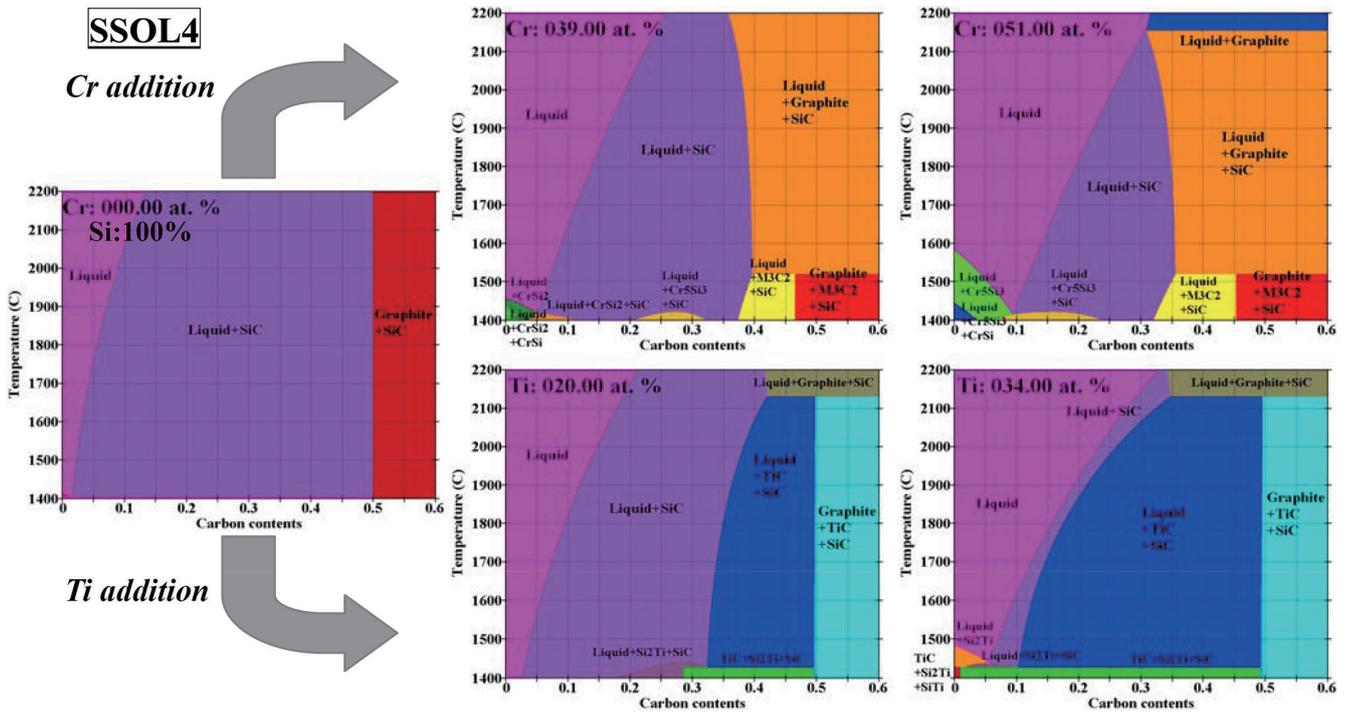


図5 SSOL4 データベースを利用した Cr 系及び Ti 系溶媒の計算状態図

Calculated phase diagrams as a function of Cr (upper panels) or Ti addition (lower panels) based on the SSOL4 thermodynamic database

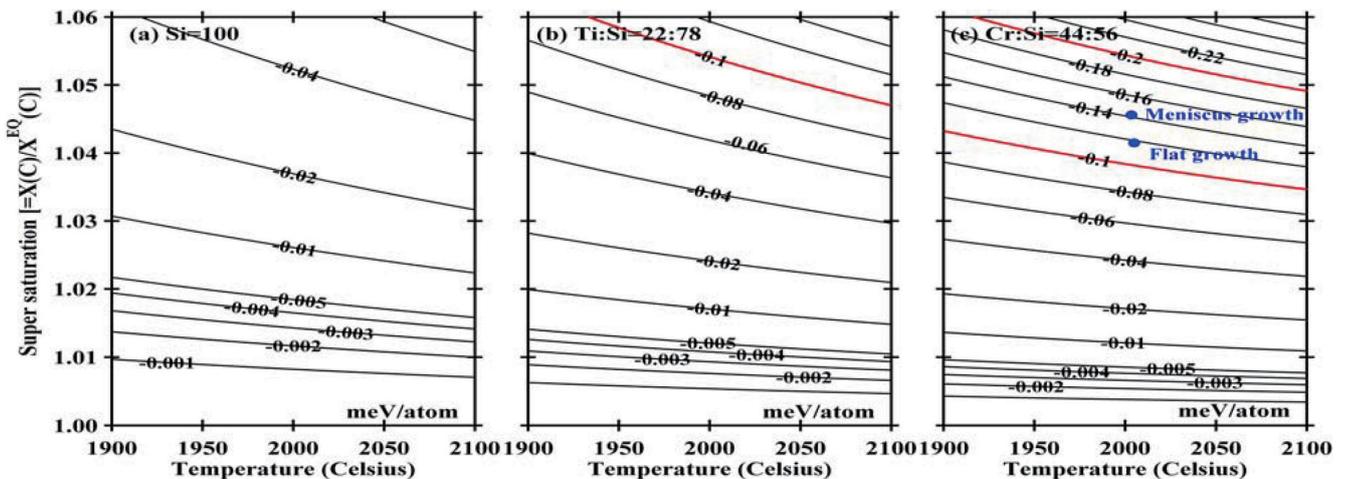


図6 3種類の溶液系 ((a) Si=100, (b) Ti:Si=22:78, (c) Cr:Si=44:56) での SiC 析出駆動力の等値線マップ (c) には、図7(c)の解析によって得られる Cy 系溶媒でのメニスカス及びフラット成長における成長界面近傍での駆動力ポジションも示した。

Contour maps of driving forces (in meV/atom) for SiC precipitate as a function of temperature and carbon super-saturation in (a) Si=100, (b) Ti:Si=22:78, and (c) Cr:Si=44:56 solutions. We have also plotted the positions of driving force at the solid/liquid interface during the flat and meniscus growth modes based on the computational analyses depicted in Fig.7(c). All calculations are performed based on the SSOL4 thermodynamic database.

成長速度の高速化が見込まれる。このような反応駆動力の把握は、溶液種の違いによる雑晶発生、核形成現象の相違を考察するのに利用できる⁴⁾。

3.3 熱流動解析と CALPHAD 法のカップリング

反応駆動力の把握は、様々な坩堝内反応の理解に有効だが、その算出に必要な温度や炭素過飽和度分布の直接観測は困難である。この場面で有効な方法が、熱流動解析と

CALPHAD 法のカップリングとなる³³⁾。溶液成長法による SiC 単結晶育成炉で高周波誘導加熱により加熱を行った場合、溶液中にローレンツ力が発生し、溶液流動に大きな影響を与える。溶液成長法で、結晶成長速度やその均一性を確保するためには、溶液の温度分布や流動分布を適切に制御する必要がある。高温溶液の流速や温度を直接測定することは困難な場合が多いため、数値モデルによる解析が有用となる。我々は、溶液と炉内のガス流動も含めた非定常

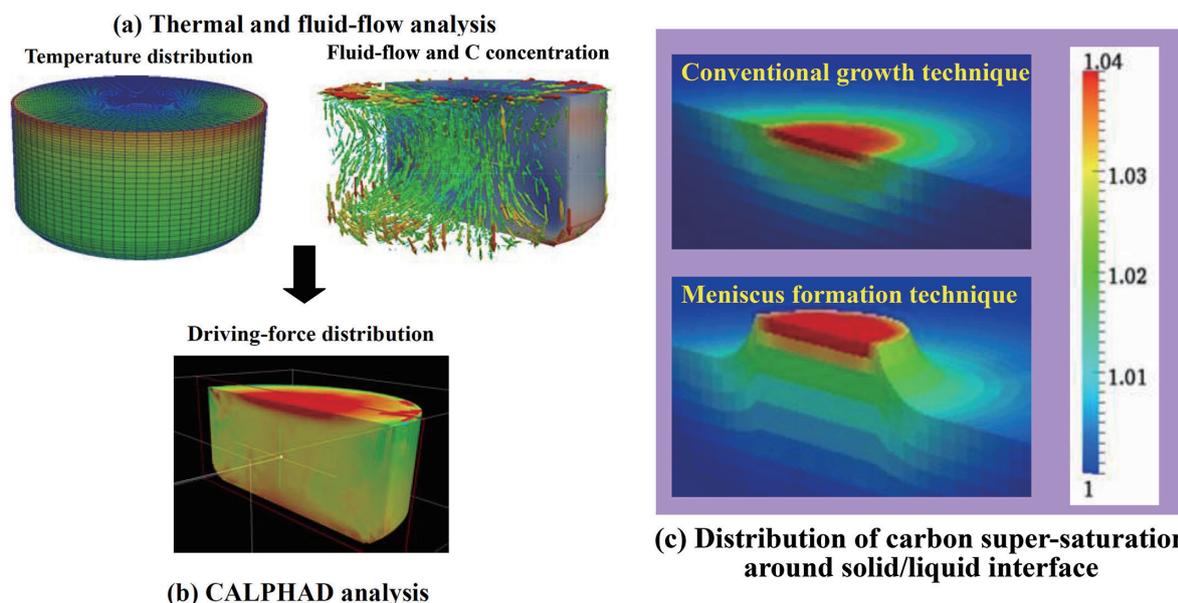


図7 坩堝内の反応駆動力を可視化するための (a) 熱流動解析, (b) CALPHAD 法の連成解析, (c) フラット成長 (上段) とメニスカス成長 (下段) の固液界面近傍の炭素過飽和度分布の相違

(a), (b) CALPHAD analyses for driving-force distribution in growth crucibles assisted by three dimensional non-steady-state thermal and fluid-flow simulations. (c) Distribution of carbon super-saturation around solid/liquid interface simulated for the conventional growth mode (upper panel) and meniscus one (lower panel).

3次元解析の熱流動解析モデルを開発し, 成長炉設計に利用している^{4, 38, 39}。

高周波誘導加熱におけるジュール熱とローレンツ力の分布は, 辺要素を用いた3次元有限要素法を用いて算出し⁴⁰, これらの分布を用いて熱流動解析を行う。下記に熱流動解析の支配方程式を示す。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mu \mathbf{u}) - \frac{\nabla p}{\rho} - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{u}) - \beta(T - T_0) \mathbf{g} + \mathbf{F} \quad (4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{u}T) + \frac{1}{\rho C_p} \nabla \cdot \lambda \nabla T + Q \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{u}C) + \nabla \cdot D \nabla C + C_{react} \quad (6)$$

$$C_{react} = -A_0(C - C_e) \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \quad (7)$$

$$C_e = 4.433 \times 10^{-3}(T - 1687)^2 \quad (8)$$

\mathbf{u} は流速, μ は粘性係数, ρ は比重, p は圧力, β は体積膨張率, T_0 は溶液の平均温度, \mathbf{g} は重力加速度, \mathbf{F} はローレンツ力密度ベクトル, C_p は比熱, T は温度, λ は熱伝導率, Q はジュール熱密度, C は溶解炭素濃度, D は炭素の拡散係数, C_{react} は結晶成長速度, C_e は炭素溶解度, E_0 は活性化エネルギー, A_0 は成長速度定数及び R はガス定数である。

ここで, 乱流モデルは LES (Large Eddy Simulation) モデル⁴¹を適用し, 運動量の移流項は中心差分, その他の輸送方程式は3次元風上と TVD (Total variation diminishing) 法⁴²を適用して数値計算を行っている。また, 式(7)は前述の Wilson-Frenkel モデルで, しばしばプロセス条件下での結晶

成長速度の考察に利用される。坩堝壁での局所平衡を担う炭素溶解度は, ここでは式(8)を近似的に利用している⁴³。その他の詳細な数値計算法や採用物性値等は文献(39)に譲る。

上記の非定常3次元熱流動解析の数値計算結果を CALPHAD 法の入力情報とすれば, 坩堝内の駆動力の時空間的な揺らぎの把握も可能となるため, 様々な溶液組成での析出反応場や反応速度を定性的に推定することが可能となる(図7(a)及び(b))。結晶保持軸周辺の雑晶生成を抑制するために, 我々はメニスカス形成法を提案している⁴。この方法は, 図7(c)の下段に示すように種結晶を溶液表面に接触させた後, 0.2mm~1.0mm程度上方に引き上げてメニスカスを形成させながら結晶成長を行う方法である。図7(c)に, 従来のフラット成長及びメニスカス成長における成長界面近傍での炭素飽和度分布の相違を示す。さらに, 図6(c)には本解析から推定される Cr 系溶媒での両成長法の駆動力ポジションを示した。メニスカス形成によって, SiC 析出駆動力の増大が誘起される可能性が本解析方法によって示唆されている^{4, 33}。炭素過飽和度の変動は表面形態の不安定化の原因と考えられるため, 成長過程中的メニスカス高さを適正な範囲に維持し続けることが, 表面平坦性に優れたバルク結晶を得るため重要な制御指針の一つとなっている⁴。

4. 弾性論に基づく SiC 中の転位変換挙動に関する考察

本章では, SiC 中の欠陥密度低減に繋がる“転位変換挙動”に着目し, 弾性論からその変換特性を考察した取組みを紹介する⁴⁴。SiC 結晶中に含まれる欠陥には, <0001> 方

向 (c 軸方向) に伸びた貫通刃状転位 (threading edge dislocation: TED) や貫通らせん転位 (threading screw dislocation: TSD), $\{0001\}$ 面上に存在する基底面転位 (basal plane dislocation: BPD) や積層欠陥などがある。2 章で述べたように, SiC 系ではこれらマイクロ欠陥の電子構造への影響が敏感であり, デバイス性能を劣化させる主要因にもなるため, 欠陥密度を低減させることが技術課題となっている⁴⁾。特に, TED や TSD に代表される貫通転位群はデバイスの耐圧や酸化特性に悪影響を及ぼすことが知られている⁴⁵⁾。近年, SiC 溶液成長中に TSD から積層欠陥への変換と, TED から BPD への変換が生じることが報告されており^{46,47)}, この変換された基底面上の欠陥を結晶外に排出させることで高品質結晶を得られる可能性が指摘されている。以降では, この貫通転位の変換挙動の中でも, 特に TED から BPD への変換挙動に焦点を絞って述べる。

TED から BPD への変換挙動では, バーガースベクトルとステップフロー方向により変換率が変化することが報告されている⁴⁷⁾。この知見は, ステップフロー方向を制御することで, TED から BPD への変換率が大幅に向上する可能性を示唆するもので興味深い。以下では, 転位論及び弾性論の観点から, TED の変換率の推定を試みた例を述べる。転位が存在すると結晶の自由エネルギーが増加するが, そのエネルギーの主要部分は, 転位の周囲の結晶がひずむこ

とによる弾性エネルギーからの寄与となる。

刃状転位及びらせん転位周りの弾性エネルギー分布を図 8 (a) (b) に示す。ここでの転位は, 無限体中に紙面垂直方向に沿った無限長の直線転位を考えている。らせん転位周りは等方的な弾性エネルギー分布であるのに対し (図 8 (b)), 刃状転位の場合は異方性を有していることが分かる (図 8 (a))。実際に刃状転位の弾性エネルギーは線形弾性論に基づき次式で与えられる。

$$G^e(r, \theta) = \frac{\mu b^2}{2\pi^2 r^2} \frac{(\lambda + \mu)(\lambda \cos^2 \theta + \mu)}{(\lambda + 2\mu)^2} \quad (9)$$

ここで, r は転位芯からの距離, θ はバーガースベクトル \mathbf{b} となす角である。また, λ 及び μ は等方弾性体のラーメの定数である。

さらに, 式 (9) からエネルギー勾配 (弾性ポテンシャル) を求めると次式のようにになる。

$$\frac{\partial G^e(r, \theta)}{\partial r} = -\frac{\mu b^2}{\pi^2 r^3} \frac{(\lambda + \mu)(\lambda \cos^2 \theta + \mu)}{(\lambda + 2\mu)^2} \quad (10)$$

図 8 (a) 中の等エネルギー線上での比較をするため, $G^e(r_1, 0^\circ) = G^e(r_2, \theta)$ の条件を設けると, 式 (10) で表される弾性ポテンシャルの異方性は規格化されたパラメータ α として次式で表される。

$$\alpha(\theta) \equiv \frac{\partial G^e / \partial r|_{r=r_2}}{\partial G^e / \partial r|_{r=r_1, \theta=0^\circ}} = \sqrt{\frac{\lambda + \mu}{\lambda \cos^2 \theta + \mu}} \quad (11)$$

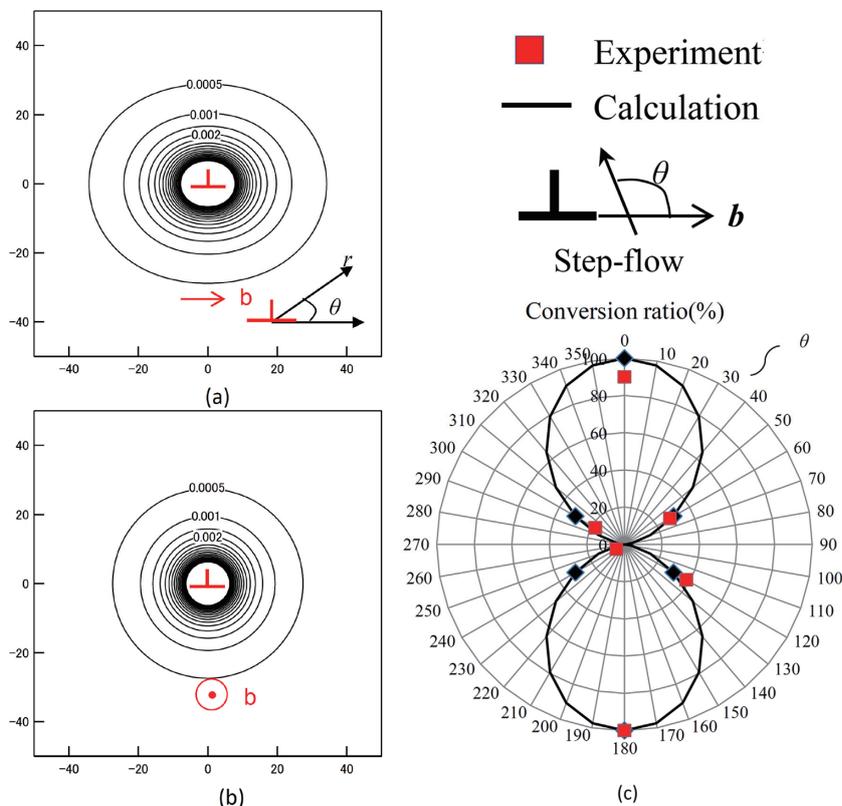


図 8 (a) 刃状転位, (b) らせん転位の弾性エネルギーマップ (軸の単位: b , エネルギーの単位: 刃状転位: $\mu b^2 / (4\pi^2(1-\nu))$, らせん転位: $\mu b^2 / 8\pi^2$), (c) TED 変換率の計算と実験⁴⁷⁾の比較

Elastic energy distribution calculated for (a) edge dislocation and (b) screw one. Unit of axis is set to be Burgers vector b . Energy unit is chosen to be $\mu b^2 / (4\pi^2(1-\nu))$ and $\mu b^2 / 8\pi^2$ for edge dislocation and screw one, respectively. (c) Comparative plots between simulated and experimental⁴⁷⁾ conversion ratio of TED.

六方晶系の TED の b は $1/3\langle 11-20 \rangle$ の 6 つの方位があるが、ステップフロー方向と平行する b を持つ 2 種類の TED はほぼすべて変換し、その他 TED の変換率は著しく減少するという実験結果⁴⁷⁾をもとに、 θ が 0° と 180° の時は 100% 変換し、直行する場合には変換しないと仮定する。この仮定に基づくと、転位変換率 $E[\%]$ は次式で表される。

$$E(\theta) = \frac{\alpha(90^\circ) - \alpha(\theta)}{\alpha(90^\circ) - \alpha(0^\circ)} \times 100[\%] = \frac{\sqrt{\frac{\lambda + \mu}{\mu}} - \sqrt{\frac{\lambda + \mu}{\lambda \cos^2 \theta + \mu}}}{\sqrt{\frac{\lambda + \mu}{\mu}} - 1} \times 100[\%] \quad (12)$$

図 8(c) に、式(12)で求めた変換率と実験結果⁴⁷⁾を比較した図を示す。上記の TED 変換率推定式が、実験結果の傾向を良く再現することが分かる。式(12)は実験で検討されていない任意の θ に対して変換率を推定することも可能である。

次に、実際のステップフローの状況を考慮した考察を行う。図 9 に、本考察の前提となるステップフロー方向と TED の配置の模式図を示す。本解析では 6 つの異なるバーガスベクトルを持つ TED が均一に分散していることを仮定している。実際の転位変換率を議論する場合には、平均の変換率が重要となるため、平均変換率を各 TED 変換率の加算平均として次式で定義する。

$$E_{average}(\theta) = \frac{E(\theta) + E(60^\circ - \theta) + E(120^\circ - \theta)}{3} \quad (13)$$

ここで、3 つのバーガスベクトルを持つ TED の平均で定義している理由は、6 つのバーガスベクトルのうち 3 つは符号が異なるだけで、式(12)を用いると等価な変換率となるためである。

表 1 に各 θ に対する 3 つの異なるバーガスベクトルをもつ TED の変換率及び平均変換率を示す。 θ を $0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲で変化させても、変換率はたかだか 0.5% 程度しか変化せず、単一方向のステップフロー方向の制御だけでは大幅な変換率の向上は期待できないことが示唆される。実

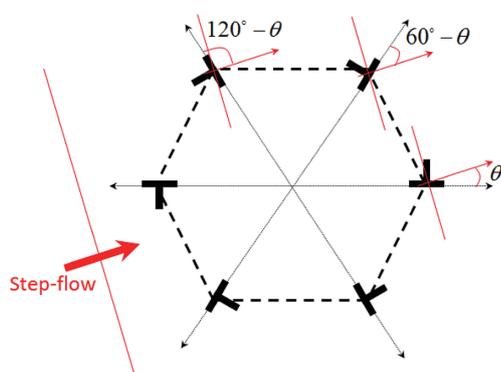


図 9 単一方向のステップフローと TED 配置の模式図
Schematic illustration of TED distribution with the six types of burgers vectors along a hypothetically unique directional step flow

表 1 3 つの異なるバーガスベクトルをもつ TED の変換率及び平均変換率
Simulated dislocation conversion ratio of TED with three types of burgers vectors. Average conversion ratio defined by Eq. (13) is also listed.

θ	$E(\theta)$	$E(60^\circ - \theta)$	$E(120^\circ - \theta)$	$E^{ave}(\%)$
90°	0.0	79.6	79.6	53.1
80°	3.9	90.7	64.9	53.2
70°	14.8	97.7	47.8	53.4
60°	30.3	100.0	30.3	53.5
50°	47.8	97.7	14.8	53.4
40°	64.9	90.7	3.9	53.2
30°	79.6	79.6	0.0	53.1
20°	90.7	64.9	3.9	53.2
10°	97.7	47.8	14.8	53.4
0°	100.0	30.3	30.3	53.5

際のステップフローは必ずしも一方向とは限らないため、この解析を活用することで変換率向上に有効なステップフロー制御指針の創出が期待できる。

5. まとめ

本稿では、溶液法を利用した SiC 単結晶成長技術の高度化支援を目的とする計算材料科学に関する新日鐵住金の研究として、(i) ワイドギャップ半導体の積層多形のエネルギー論、(ii) 状態図計算 (CALPHAD 法) を利用した溶液設計、(iii) 成長炉設計のための流体力学と CALPHAD 法の連成、(iv) 結晶成長中の転位ダイナミクスに関する解析例について概説した。SiC 単結晶材料では転位欠陥や積層欠陥の制御のみならず、所望のポリタイプを得る安定成長技術の開発やデバイスオペレーション中の基板材料の構造安定性の制御が実用化への重要課題となっている。現在の計算材料科学のアプローチ法は多岐に渡るが、なるべく適材適所を選択することで、新日鐵住金における溶液法 SiC 単結晶成長技術の高度化に貢献できる情報を今後も創出していきたい。先端的な実験科学と計算科学の融合によって、今後も SiC 単結晶成長技術の高度化がますます進展することを期待しつつ本稿を終わる。

謝 辞

本技術論文は、トヨタ自動車(株)東富士研究所との共同研究の成果を含んでおり、関係者各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 大橋渡, 坂本広明, 田中将元, 藤本辰雄, 堂野前等, 森田充: 新日鉄技報. (391), 175 (2011)
- 2) 旦野克典: 応用物理. 83 (12), 993 (2014)
- 3) 楠一彦: 溶液法 4H-SiC バルク結晶成長と伝導型制御に関する研究. 博士論文 (甲 10725), 名古屋大学, 2014
- 4) 楠一彦, 関和明, 岸田豊, 森口晃治, 海藤宏志, 岡田信宏,

- 亀井一人：溶液法による高品質 4H-SiC 単結晶ウエハの開発。
 新日鉄住金技報. (407), 50 (2017)
- 5) 森口晃治, 松崎洋市：新日鉄住金技報. (404), 81 (2016)
 - 6) Moriguchi, K., Kamei, K., Kusunoki, K., Yashiro, N., Okada, N.: *J. Mater. Res.* 28 (1), 7 (2013)
 - 7) Raabe, D.: *Computational Materials Science: The Simulation of Materials, Microstructures and Properties*, New York, Wiley-VCH, 1998
 - 8) Deák, P., Frauenheim, T., Pederson, M. R.: *Computer Simulation of Materials at Atomic Level*. Berlin, Wiley-VCH, 2000
 - 9) Saunders, N., Miodownik, A. P.: *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams). A Comprehensive Guide*. New York, Pergamon, 1998
 - 10) Lifshitz, Y., Duan, X. F., Shang, N. G., Li, Q., Wan, L., Bello, I., Lee, S. T.: *Nature*. 412, 404 (2001)
 - 11) Onojima, N., Suda, J., Kimoto, T., Matsunami, H.: *Appl. Phys. Lett.* 83, 5208 (2003)
 - 12) Selke, H., Kirchner, V., Heinke, H., Einfeldt, S., Ryder, P. L., Hommel, D.: *Journal of Crystal Growth*. 208, 57 (2000)
 - 13) Jepps, N. W., Page, T. F.: *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 7, 259 (1983)
 - 14) Kawamura, Y., Yamasaki, M.: *Materials Transactions*. 48, 2986 (2007)
 - 15) Sebastian, M. T., Krishna, P.: *Random, Non-Random and Periodic Faulting in Crystals*. Amsterdam, Gordon and Breach, 1994
 - 16) Jagodzinski, H.: *Acta Crystallogr.* 7, 300 (1954)
 - 17) Kamei, K., Kusunoki, K., Yashiro, N., Okada, N., Tanaka, T., Yauchi, A.: *Journal of Crystal Growth*. 311 (3), 855 (2009)
 - 18) Choyke, W. J., Hamilton, D. R., Patrick, L.: *Phys. Rev.* 133, A1163 (1964)
 - 19) Lester, S. D., Ponce, F. A., Craford, M. G., Steigerwald, D. A.: *Appl. Phys. Lett.* 66, 1249 (1995)
 - 20) Stampfl, C., Van de Walle, C. G.: *Phys. Rev. B* 57, R15052 (1998)
 - 21) Galeckas, A., Linnros, J., Pirouz, P.: *Appl. Phys. Lett.* 81, 883 (2002)
 - 22) Galeckas, A., Linnros, J., Pirouz, P.: *Phys. Rev. Lett.* 96, 025502 (2006)
 - 23) Thomas, T., Pandey, D., Waghmare, U. V.: *Phys. Rev. B* 77, 121203 (2008)
 - 24) Cheng, C., Needs, R. J., Heine, V.: *J. Phys. C* 21, 1049 (1988)
 - 25) Bruinsma, R., Zangwill, A.: *Phys. Rev. Lett.* 55, 214 (1985)
 - 26) Abbasi, A., Dick, A., Hickel, T.: *J. Neugebauer, Acta Mater.* 59, 3041 (2011)
 - 27) Raffy, C., Furthmüller, J., Bechstedt, F.: *Phys. Rev. B* 66, 075201 (2002)
 - 28) Kobayashi, K., Komatsu, S.: *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 084703 (2008); *ibid.* 78, 044706 (2009)
 - 29) Limpijumnong, S., Lambrecht, W. R. L.: *Phys. Rev. B* 57, 12017 (1998)
 - 30) Wright, A. F.: *J. Appl. Phys.* 82, 5259 (1997)
 - 31) Estevez-Rams, E., Martinez-Mojicar, J.: *Acta Cryst. A* 64, 529 (2008) and References Therein.
 - 32) Bernstein, N., Gotsis, H. J., Papaconstantopoulos, D. A., Mehl, M. J.: *Phys. Rev. B* 71, 075203 (2005)
 - 33) 森口晃治, 岡田信宏, 亀井一人, 楠一彦, 矢代将齐, 大黒寛典, 加渡幹尚, 鈴木寛, 坂元秀光, 別所毅：SiC 溶液成長における溶媒の熱力学物性と坩堝内反応：CALPHAD 法を利用した解析。SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会第 20 回講演会予稿集. P-2, 2011
 - 34) *Thermo-Calc Database Guide*. Thermo-Calc Software AB, Stockholm, 2006
 - 35) *Thermodynamic Calculation Interface: TQ-Interface (Version 8.0) Programmer's Guide*. Thermo-Calc Software AB, Stockholm, 2013
 - 36) Narumi, T., Kawanishi, S., Yoshikawa, T., Kusunoki, K., Kamei, K., Daikoku, H., Sakamoto, H.: *Journal of Crystal Growth*. 408, 25 (2014)
 - 37) Saito, Y.: *Statistical Physics of Crystal Growth*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1996
 - 38) 岡田信宏, 亀井一人, 楠一彦, 矢代将齐, 森口晃治, 大黒寛典, 加渡幹尚, 鈴木寛, 坂元秀光, 別所毅：SiC 溶液成長法の 3 次元数値解析モデル。SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会第 20 回講演会予稿集. P-1, 2011
 - 39) Okada, N., Kusunoki, K., Kamei, K., Yashiro, N., Yauchi, A.: *Numerical Fluid Flow Analysis during Solution Growth of SiC Crystal using ACRT*. The 5th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 2006, Sendai, Japan, ISIJ, p. 170
 - 40) 高橋則雄：磁界系有限要素法を用いた最適化。森北出版, 東京, 2001
 - 41) 梶島越夫：乱流の数値シミュレーション。養賢堂, 東京, 1999
 - 42) 大宮司久明：数値流体力学。東京大学出版会, 東京, 1992
 - 43) Kusunoki, K., Munetoh, S., Kamei, K., Hasebe, M., Ujihara, T., Nakajima, K.: *Materials Science Forum*. 457-460, 123 (2004)
 - 44) 関和明, 楠一彦, 海藤宏志, 森口晃治, 亀井一人：第 63 回応用物理学会春季学術講演会. 20a-H101-5, 2016
 - 45) 大谷昇：SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会第 17 回講演会予稿集. 2008, p. 8
 - 46) Yamamoto, Y., Harada, S., Seki, K., Horio, A., Mitsushashi, T., Ujihara, T.: *Appl. Phys. Express*. 5, 115501 (2012)
 - 47) Harada, S., Yamamoto, Y., Seki, K., Horio, A., Tagawa, M., Ujihara, T.: *Acta Materialia*. 81, 284-290 (2014)



森口晃治 Koji MORIGUCHI
先端技術研究所 数理科学研究部
上席主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



楠 一彦 Kazuhiko KUSUNOKI
先端技術研究所 新材料・界面研究部
主幹研究員 博士(工学)



岡田信宏 Nobuhiro OKADA
先端技術研究所 数理科学研究部
主幹研究員 博士(工学)



関 和明 Kazuaki SEKI
先端技術研究所 新材料・界面研究部
主任研究員 博士(工学)



海藤宏志 Hiroshi KAIDO
先端技術研究所 数理科学研究部
主任研究員



亀井一人 Kazuhito KAMEI
日鉄住金テクノロジー(株)
尼崎事業所 上席主幹 博士(工学)
(前 早稲田大学 理工学術院
情報生産システム研究センター
上級研究員・研究院教授)



岸田 豊 Yutaka KISHIDA
先端技術研究所 数理科学研究部
主幹研究員 博士(工学)