

富岳成果創出加速プログラム

省エネルギー次世代半導体デバイス開発のための量子論マルチシミュレーション

第一回ミーティング

SiC-CVDのミクロ機構

白石賢二, 長川 健太

SiC成長法

SiCウェハ作成の課題:

生産コスト(成長速度+連続成長+大口径)と欠陥 (V_C , キラー転位)の低減

目的に応じて様々な成長法が研究されている

恩田 博士論文(2012)

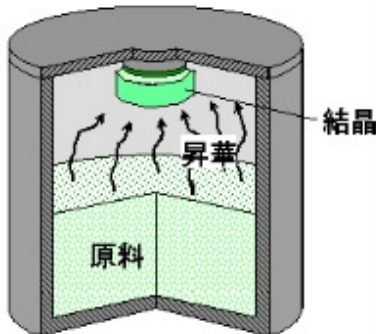
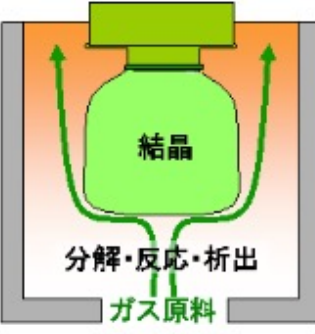

	昇華法	ガス法	溶液法
成長原理	 <p>SiC原料を昇華させ再結晶化</p>	 <p>ガス原料を反応させて結晶化</p>	 <p>炭素含有Si融液中で結晶化</p>
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・世の中で最も広く実施されている 	<ul style="list-style-type: none"> ・原料を連続的に供給 ・高純度原料 ・成分組成制御に優れる 	<ul style="list-style-type: none"> ・Si、GaAs引上法に類似 ・大口径、長尺、高品質化の可能性有
課題	<ul style="list-style-type: none"> ・口径拡大 ・長尺化 ・品質を維持した高速化 	<ul style="list-style-type: none"> ・ガス流れ/温度分布制御 ・ガス導入、排出部詰まり 	<ul style="list-style-type: none"> Si融液中での、 炭素溶解度の向上 金属混入

図 1-5. 代表的な SiC 単結晶成長法

SiCガス成長法

- エピタキシャル成長(CVD法)
絶縁性基板上で1100~1900°Cで(0001)面上に再成長を行い,body層(drift層)を形成する。
- 原料ガス:SiH₄+C₃H₈+キャリアガス(H₂)
- 添加ガスにHClを導入することで高品質+高速成長を目指す
試みも行われている(HCVD)。
: SiH₃Cl,SiH₂Cl₂, SiHCl₃などを原料としてHCVDを行う場合もある
: HClを導入することでCVD成長より成長温度が低くなる(~1600°C)

非常に高温であるためガス反応や表面構造を実験では直接観察するのは困難

→数値計算を用いて,HClの有無や温度の変化によりどのように変化するかを検討する

研究目的

・ 現在行われているHCVD成長条件: **温度**・**流入ガス分圧比**・**全圧**ではどのようなガスが主成分として生成されているのか？

・ HCVD成長とCVD成長の違いは何か？
:HClの添加は結晶成長にどのような影響を及ぼすのか？

→実際のHCVD実験を再現した条件で含有ガスの平衡分圧を求めることで議論する

想定するガス種を全て含む化学反応を組み立て、その平衡定数の連立方程式を解くことで決定できる

HCVD環境下で想定するガス種

流入ガス: $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2 + \text{HCl}$ がどのようなガスに変化するか？

・ 考慮する分子種: 28個

Si-H系(7個): Si , Si_2 , Si_3 , Si_4 , SiH_4 , SiH_2 , Si_2H_6

C-H系 (5個): C_3H_8 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4

Si-C系 (2個): Si_2C , SiC_2

Si-H-Cl系(5個): SiCl_2 , SiCl_4 , SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3

C-Cl系 (5個): C_3Cl_8 , C_2Cl_6 , C_2Cl_4 , C_2Cl_2 , CCl_4

other: (4個): N_2 (Inert gas), H_2 , Cl_2 , HCl

Point1: 原子状水素(H)を化学反応に考慮しない

Point2: 高温プロセスなので分解反応が主に発生すると想定

これらの分子種を含む23個の化学反応式を組み立て、拘束条件;

1. 全圧一定, 2. Siの質量保存, 3. Cの質量保存,

4. Clの質量保存, 5. Hの質量保存,

のもとで、連立方程式を解き平衡分圧を決定する。

拘束条件:流入ガスの設定

- ・ 温度を1200°C~2000°Cから変化させ、各温度での平衡分圧を求め主生成物が何かを明らかにする

実験のHCVD条件を再現したに流入ガスの分圧を設定

Y. Daigo, et al., JJAP **58**, SBBK06 (2019)

HCVD条件:HClあり

温度依存性:1200°C~2000°C

流入ガス条件:

全圧:0.264 atm

$P_{\text{SiH}_4} = 0.00062 \text{ atm}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = P_{\text{SiH}_4} \times 0.45$, $P_{\text{H}_2} = P_{\text{SiH}_4} / (2.36 \times 10^3)$, $P_{\text{N}_2} = 1.68 \times 10^{-4} \text{ atm}$

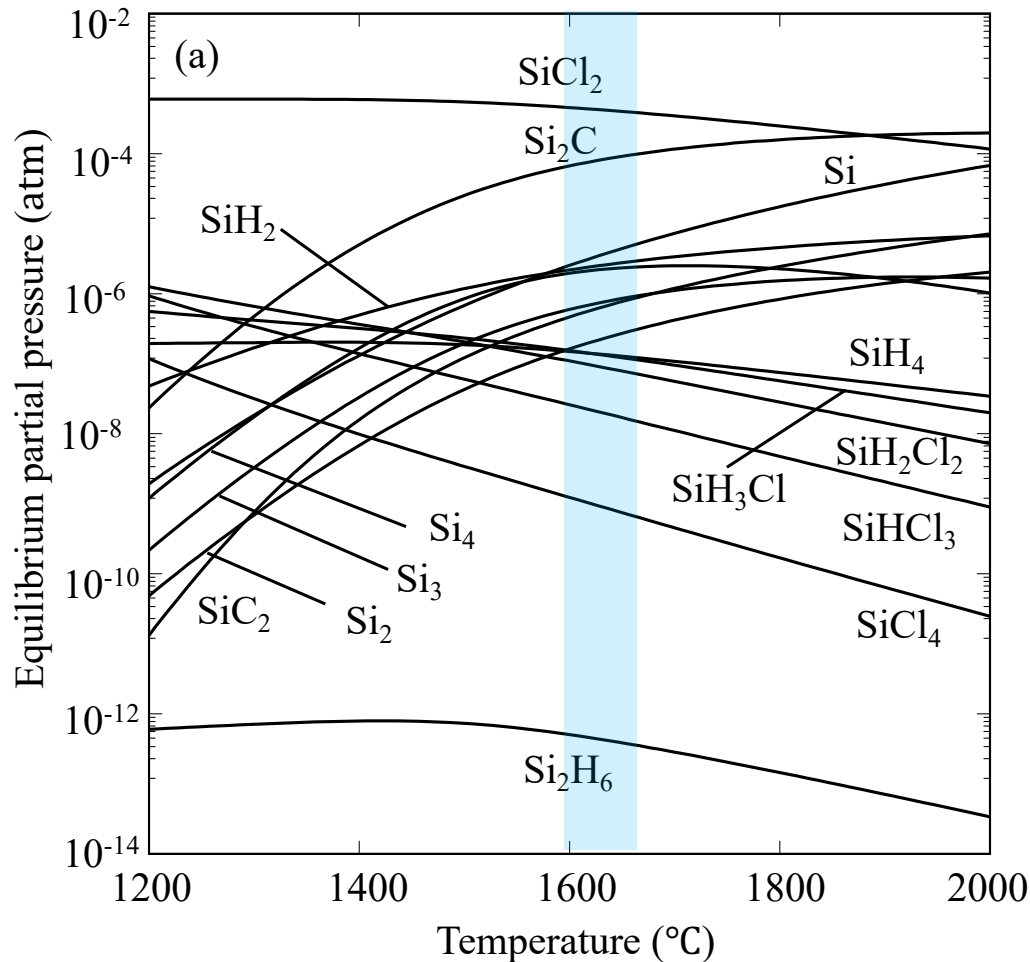
$P_{\text{HCl}} = P_{\text{SiH}_4} \times 10$

HCVD条件:HClあり

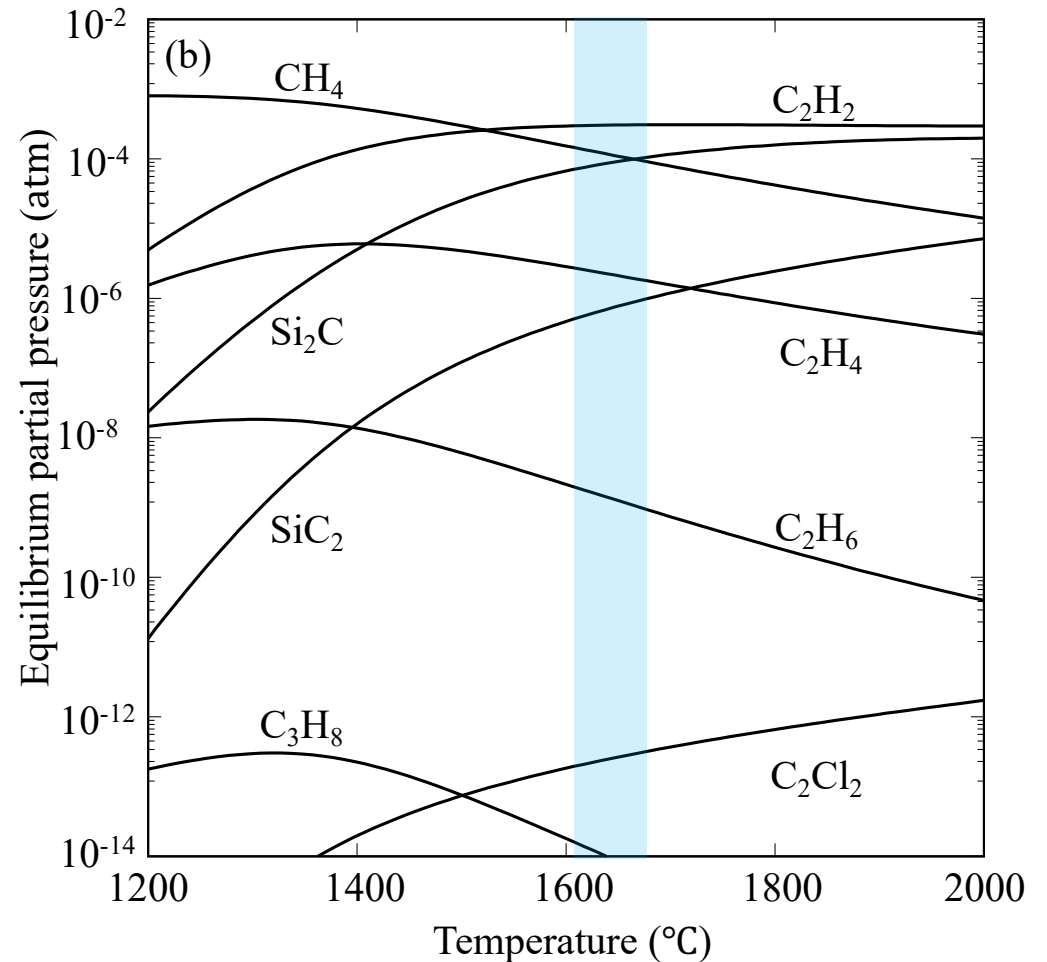
$$P_{\text{SiH}_4} = 0.00062 \text{ atm}, P_{\text{C}_3\text{H}_8} = P_{\text{SiH}_4} \times 0.45, P_{\text{H}_2} = P_{\text{SiH}_4} / (2.36 \times 10^3),$$

$$P_{\text{HCl}} = P_{\text{SiH}_4} \times 10, P_{\text{tot}} = 0.264 \text{ atm}$$

Siを含む生成ガスの平衡分圧



Cを含む生成ガスの平衡分圧



- ・ 計算した全温度域においてSiH₄原料ガスはSiCl₂になる。
- Si₂Cと比較してもSiCl₂は非常に安定なガスである
- ・ Si系とC系のガスの反応が進行せず、C₂H₂とCH₄がC系の主生成物となる

HCl 存在下での表面構造はどうか？

エピタキシャル成長を考えてSiC(0001)面の表面構造を考察する

考慮するガス: SiCl_2 , H_2 , HCl , C_2H_2

これらのガスが表面に吸着して再構成構造を形成すると仮定する。
温度とガス分圧を変更した際に、どの構造が最も形成自由エネルギーが大きくなるかを計算する

単位面積当たりの再構成構造の形成エネルギーにより比較

$$E_{\text{form}}(T, P) = \frac{E_{\text{reconst}}^{(n \times m)} + \sum_i n_i^{\text{desorp}} \mu_i^{\text{desorp}}(T, P_i) - E_{\text{ideal}}^{(n \times m)} - \sum_j n_j^{\text{adsorp}} \mu_j^{\text{adsorp}}(T, P_j)}{A^{(n \times m)}}$$

温度設定: $1500^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$

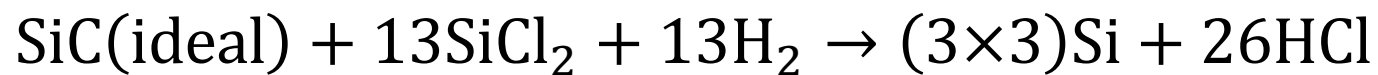
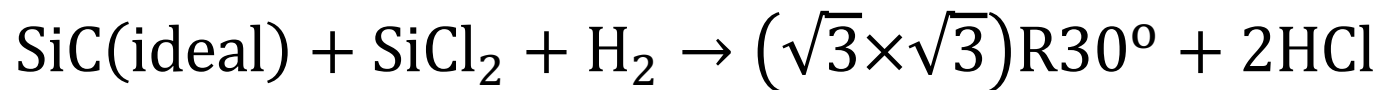
ガス分圧設定: $P_{\text{H}_2}/P_{\text{SiCl}_2} = 10 - 1000$,

$P_{\text{H}_2}=0.25 \text{ atm}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_2}/P_{\text{SiCl}_2} = 1.35$: 実験よりも C-rich な条件, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{SiCl}_2}=40$,

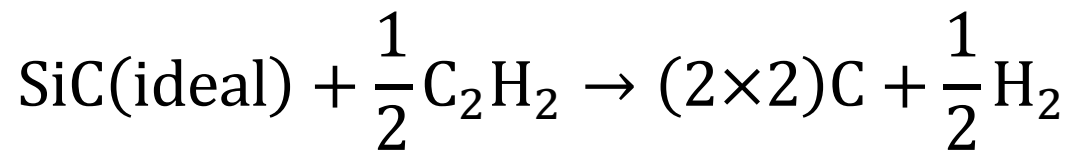
考慮する再構成表面構造

(2×2) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造は hollow site に Si または C が 1 つ 吸着した構造.

(3×3) 構造は 13 個の Si 原子が 3 層構造をなす構造



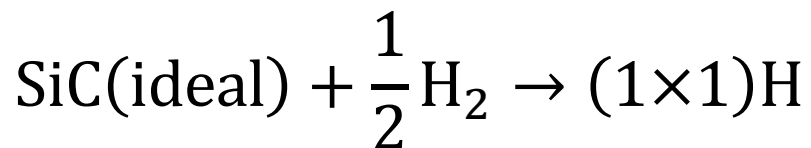
Si 吸着構造



C 吸着構造

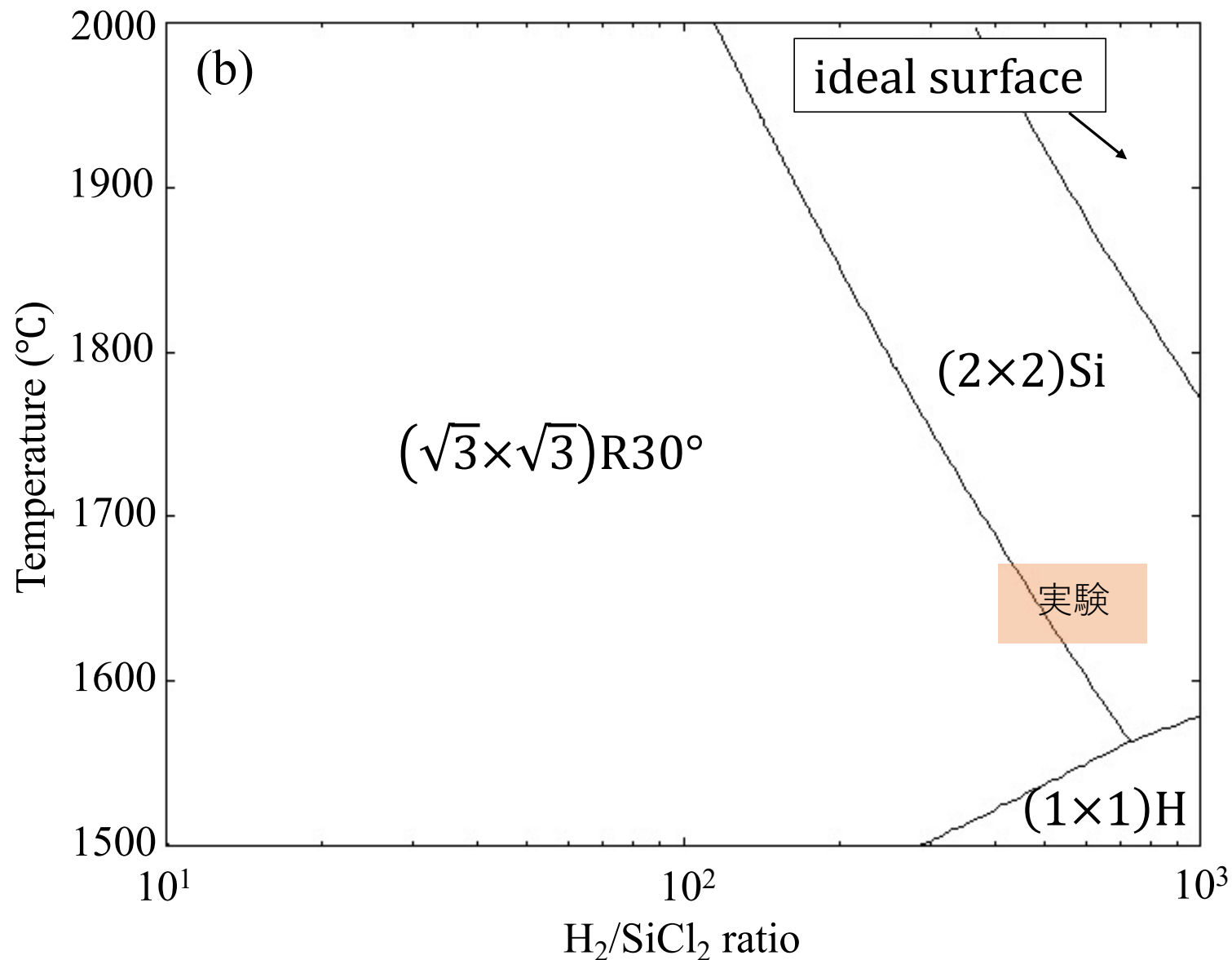


H と Cl 吸着構造



H 吸着構造

SiC(0001)再構成表面構造の分圧-温度依存性



実験条件では $(2 \times 2)Si$ 終端構造が発生している

まとめ

- CVD条件:HClがない場合にはSi原子のクラスタリングが発生し Si_3 , Si_4 , Si_2C のようなSiが多数含まれる分子が安定化する。
- HClの導入により(HCVD条件)ではクラスターが発生せず、
ほぼ全てが SiCl_2 が安定な分子となる。
- HCVD環境下(SiCl_2 と H_2 ガスが存在する場合)ではSiC(0001)表面は
 (2×2) SiのSi終端構造となっている。