

特集 昇華エッチングを考慮したSiCの高温CVDシミュレーション*

SiC HTCVD Simulation Modified by Sublimation Etching

木藤泰男
Yasuo KITOU

牧野英美
Emi MAKINO

池田 圭
Kei IKEDA

永久保雅夫
Masao NAGAKUBO

恩田正一
Shoichi ONDA

High temperature chemical vapor deposition (HTCVD) simulations of silicon carbide (SiC) were demonstrated with experimental results. A vertical cylindrical reactor was used in an RF inductive heating furnace and the temperature was more than 2200°C. SiH₄ and C₃H₈ were used as source gases and H₂ as a carrier gas. A gas phase reaction model from the literature was used on the condition that the gas phase reaction is a quasi-equilibrium state. It was found that the major species were Si, Si₂C, SiC₂ and C₂H₂ in the gas phase reaction model as well as in the thermodynamic equilibrium calculation. Sublimation etching was considered in the surface reaction rates by modifying partial pressures of species with equilibrium vapor pressures. CFD-ACE+ and MALT2 software packages were used in the present calculation. The sticking coefficients were determined by fitting the calculated growth rates to the experimental ones. The simulated growth rate in a different reactor is in good agreement with the experimental value, using the same sticking coefficients. The present simulation could be useful to design a new reactor and to determine optimum conditions.

Key words: HTCVD, Bulk growth, Simulation, Sublimation, Growth rate, Gas phase reaction, Surface reaction, Equilibrium vapor pressure

1. 序論

炭化珪素 (SiC) は、高効率インバータ用低損失パワー素子への適用が期待されている材料である。実用化に当たっては、高品質で大口径、かつ低コストのSiC基板が必要となる。最近10年間に改良レリー法 (昇華法) によるSiCバルク単結晶成長技術が改善され、マイクロパイプ密度の低い3インチウエハが市販されるようになった。しかし、量産に適用するには、品質・コスト共に、まだ十分とは言えない。

成長法としては改良レリー法以外にも、高温CVD法 (HTCVD)¹⁾や改良型の物理的气相輸送法 (M-PVT)²⁾が、SiCバルク単結晶成長用に開発された。HTCVD法は、高純度のガスが原料として使え、成分組成の安定性や柔軟な制御性に優れ、原料を連続供給できるので、上記問題を解決する手法として期待されている。その反面、多くの成長パラメータがあるので、実験によって最適条件を見出すことは困難である。数値的なシミュレーション³⁻⁵⁾は、反応炉を設計して、成長条件を決定するための強力なツールとなる。しかし、文献にある反応速度が、高温で大量の原料ガス条件下で使えるか否かが不明のため、通常のCVDと比べると、HTCVD法のシミュレーション技術はまだ確立されていない。本論文では、様々な成長条件下での成長速度を予測す

るため、実験結果と対比しながら、2200 °C以上におけるHTCVDシミュレーションについて報告する。

2. 実験

RF誘導加熱炉式、縦型の円筒反応容器を成長実験に用いた。原料ガスとしてシラン (SiH₄) とプロパン (C₃H₈)、キャリアガスとして、水素 (H₂) を用いた。C/Si比はおよそ1.0、成長圧力は53 kPaとした。基板表面の温度は2200-2400 °C、反応容器の温度は2300-2500 °Cである。グラファイト製反応容器の壁面は、壁面がH₂とSiH₄で反応するのを防ぐため、炭化タンタル (TaC) により被覆した。このTaC被覆は反応炉の寿命を延ばすだけでなく、グラファイトが原料ガスに寄与するのを無視でき、シミュレーションにおける反応モデルを単純化するのに有効である。

熱損失低減のために、カーボン製の断熱材を反応容器の周囲に設置した。雰囲気ガスは断熱材を通り抜けることができるので、実効的な断熱材の熱伝導率 (ETCI) はガス流量とガスの種類に依存する。ETCIは、結晶成長中における断熱材の内部や表面への多結晶SiCの堆積によっても変化する。シミュレーション温度を実験値と整合させるために、いろいろなETCIの下で反応容器の温度を測定した。結晶表面の分子種

* Translated and reprinted "Materials Science Forum Vols. 527-529 (2006) pp. 107-110" with permission from Trans Tech Publications Ltd.

の分圧は温度に敏感なため、結晶表面の温度を正確に知ることは、成長速度を予測する上で非常に重要である。

シミュレーションにおけるパラメータを決定するため、様々な条件下で結晶成長を行い、成長温度と原料ガスの分圧が成長速度に与える影響を詳細に調べた。

3. シミュレーション方法

数値シミュレーションは、次の三つのステップに分けて行った。最初に電磁場、熱輸送、ガスの流れを解析することによって反応炉の温度分布を計算した。第二に分子種の分圧を気相反応により計算した。最後に表面反応における付着係数を実験結果に合わせ込むことにより決定し、成長速度を推定した。市販のソフトウェアであるCFD-ACE+ (http://www.esi-group.com/SimulationSoftware/CFD_ACE/) を2次元モデルの下で解析に用いた。

3.1 温度の計算

シミュレーションで計算された温度が実験値と一致するように合わせ込むことにより、ETCIと同様にグラファイトの熱伝導率を求めた。これにより後述する気相及び表面反応計算の基礎となる正確な温度分布が得られた。

3.2 気相反応モデル

原料ガスの反応により形成した分子種は、2300 °C以上の高温に加熱された反応容器を通過して成長空間に到達するため、成長空間は準平衡状態に有ると仮定した。クラスタ形成の効果ではクラスタは蒸気になるものとして除外した。基本的には、気相反応モデル(有限速度モデル)よりも平衡反応モデルを使うべきである。しかし、CFD-ACE+による平衡反応モデルでは表面反応を解くことができないため、気相反応モデルを使うことにした。気相反応モデルで計算された主要な分子種の分圧が、平衡反応モデルによって得られた結果にほぼ等しいならば³⁾、それらの気相反応が今回のシミュレーションに適用可能とみなした。Danielssonらの気相反応モデル⁴⁾を分圧計算に用いた。

Fig. 1に各モデルにより計算されたSi, Si₂C, SiC₂, C₂H₂の分子種の分圧を示す。これらが主要な分子種であり、他の分子種は0.2%未満であった。文献4)において逆反応速度定数に平衡定数を用いた場合、気相反応モデルと平衡反応モデルで分子種の分圧がほとんど同じであることが分かった (This study and Equilibrium)。これに対して、文献4)から直接、分圧

を計算した場合は他と異なる結果となった (Ref.4)。Si₂CとSiC₂はSiCの昇華における主要な分子種なので、文献4)においてSi₂CとSiC₂及びそれらの反応を考慮していることは重要な点である。平衡定数は、NIST-JANAF熱化学表を使って計算された。

3.3 表面反応モデル

SiC表面での昇華によるエッチングは、式(1)に示す表面反応速度の中で考慮された。

$$J = \gamma(2\pi RT)^{-1/2}(DP_x - P_e) \quad (1)$$

Jは分子量がMである分子種の表面反応速度、 γ は付着係数、Rは気体定数、Tは絶対温度、Dは導入されたガスの損失分を補正するパラメータ、 P_x は分子種の分圧、そして、 P_e は固体SiCと気相の間の平衡蒸気圧である。本研究において用いた表面反応をTable 1に示す。これらの反応は、気相反応と平衡蒸気圧における主要な分子種から成る。式(1)はユーザーサブルーチンプログラムとしてCFD-ACE+に設定された。 P_e は市販ソフトウェアMALT2 (<http://www.kagaku.com/malt/>) を用いて計算された。

Table 1の反応(a) (b) (c)において、 $P_x > P_e$ ならば、分子種は基板の表面に堆積し、 $P_x < P_e$ ならば、基板の表面から昇華する。Si₂CとSiC₂はSi₂C(B)とSiC₂(B)に示される同じ組成式のバルク種として反応し、成長層に取り込まれると仮定した。C₂H₂による堆積と水素によるエッチングは反応式 (d) (e) で考慮した。これらのケースでは、 P_e は式(1)から除外した。

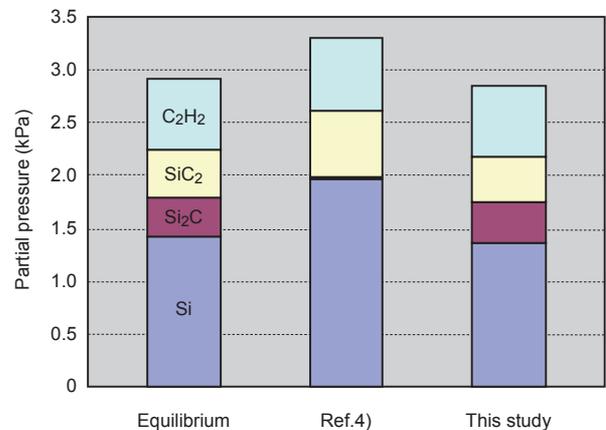


Fig. 1 Partial pressure of main species calculated by the equilibrium reaction model and the gas-phase reactions model at 2500 °C. The equilibrium constants were used for all the reverse reaction rate constants in this study.

Table 1 List of surface reactions

	Surface reactions	Species	Sticking coefficients	Reaction mode
(a)	$\text{Si} \rightarrow \text{Si(B)}$	Si	A (constant)	Deposition + Sublimation
(b)	$\text{Si}_2\text{C} \rightarrow \text{Si}_2\text{C(B)}$	Si_2C		
(c)	$\text{SiC}_2 \rightarrow \text{SiC}_2\text{(B)}$	SiC_2		
(d)	$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C(B)}+\text{H}_2$	C_2H_2		Deposition
(e)	$2\text{SiC(B)}+\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Si}+\text{C}_2\text{H}_2$	Si, C_2H_2	$A \cdot \exp(-E_a/RT)$	Etching

付着係数 (γ) は水素エッチングにおいてはアレニウス型として表現した, 他の付着係数は一定と仮定した. 成長速度はSiCの化学量論比に対し過剰なCまたはSi原子を除外することにより計算された. 最後に付着係数は成長速度の計算値を実験値に合わせ込むことによって決定した. TaC領域の表面反応は成長の初期段階は表面がSiCとして計算した. しかし, エッチング領域における表面反応は次に成長過程を評価する計算においては除外した.

4. 結果と考察

Fig. 2に実験及びシミュレーションで得られた成長速度を成長表面の温度の関数として示す. 反応容器の温度は成長表面よりも150 °C高い. 表面温度が上がるにつれて, 成長速度は減少した. 今回の実験範囲では, 成長速度が反応容器の温度に依存しなかったため, これは気相での反応よりも昇華の影響によるものと推定される.

Fig. 3に実験及びシミュレーションで得られた成長速度を原料ガス ($\text{SiH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$) の入口における分圧の関数として示す. 原料ガスの分圧が増加するにつれ, 成長速度が増加した. これは, 成長速度が原料ガスの供給によって律速されていることを示す. 一組の付着係数 (γ) を用いることで, これらのシミュレーションにより求められた成長速度は, 実験結果とよく一致した. 各分子種の最適化された γ は, 2×10^{-4} – 5×10^{-3} の範囲であった. 更に構造と寸法が異なる他の反応容器において, 同じ γ を用いても, シミュレーションにより得られた成長速度は実験値と概ね一致した. γ は実験に合わせ込むためのフィッティングパラメータであるが, γ の値は表面反応における包括的な付着確率を意味すると言える. より正確な成長速度の算出には, 表面分子種による複数のステップに渡る表面での反応⁹⁾のような詳細な解析が必要である.

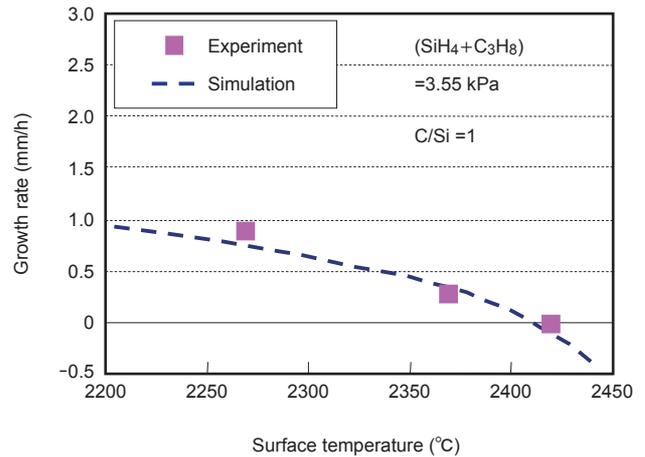


Fig. 2 Comparison between experiments and simulation of growth rate vs. surface temperature

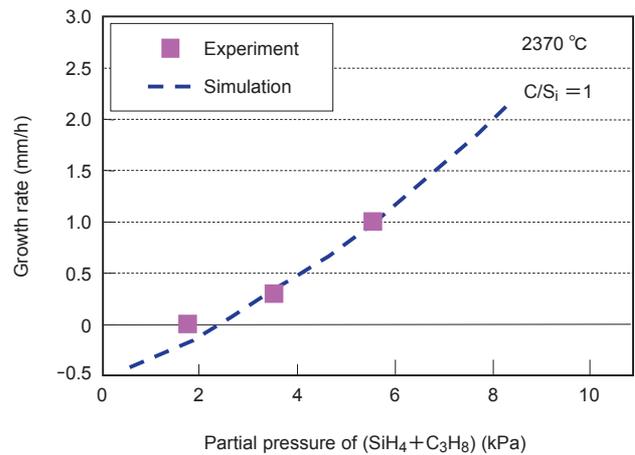


Fig. 3 Comparison between experiments and simulation of growth rate vs. partial pressure of ($\text{SiH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$)

5. 結論

昇華によるエッチング効果を考慮したHTCVDのシミュレーションを実験結果と共に示した。実験により決定した一組の付着係数 (γ) を用いることで、シミュレーションにより求められた成長速度は、実験結果とよく一致した。今回開発したシミュレーションは、2200 °C以上の高温における成長速度を予測可能とし、新しいHTCVD反応炉を設計して最適な成長条件を見出すために実用的で有効な手法である。

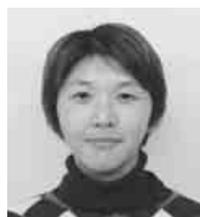
<参考文献>

- 1) A. Ellison, B. Magnusson, B. Sundqvist, G. Pozina, J.P. Bergman, E. Janzen and A. Vehanen: Mater. Sci. Forum Vols. 457-460 (2004), p. 9.
- 2) P. J. Wellmann, T. L. Straubinger, P. Desperrier, R. Muller, U. Kunecke, S. A. Sakwe, H. Schmitt, A. Winnacker, E. Blanquet, J.-M. Dedulle and M. Pons: Mater. Sci. Forum Vols. 483-485 (2005), p. 25.
- 3) C. D. Stinespring and J. C. Wormhoudt: J. Crystal Growth Vol. 87 (1988), p. 481.
- 4) O. Danielsson, A. Henry and E. Janzen: J. Crystal Growth Vol. 243 (2002), p. 170.
- 5) J. Meziere, M. Ucar, E. Blanquet, M. Pons, P. Ferret and L. Di. Cioccio: J. Crystal Growth Vol. 267 (2004), p. 436.

<著 者>



木藤 泰男
(きとう やすお)
基礎研究所
SiC単結晶成長, シミュレーション
研究に従事



牧野 英美
(まきの えみ)
基礎研究所
博士 (工学)
SiC単結晶成長, シミュレーション
研究に従事



永久保 雅夫
(ながくぼ まさお)
基礎研究所
博士 (工学)
研究企画に従事



池田 圭
(いけだ けい)
株式会社ウェーブフロント
化学反応を含んだマルチフィジッ
クス解析に従事



恩田 正一
(おんだ しょういち)
基礎研究所
SiCウエハ・デバイスの開発に
従事