

# SiC パワーデバイス開発のためのシミュレーション

## プロジェクト責任者

大沼 敏治 財団法人 電力中央研究所

## 著者

大沼 敏治<sup>\*1</sup>、宮下 敦巳<sup>\*2</sup>、吉川 正人<sup>\*2</sup>、土田 秀一<sup>\*1</sup>、岩沢 美佐子<sup>\*3</sup>

\*1 財団法人 電力中央研究所

\*2 独立行政法人 日本原子力研究開発機構

\*3 独立行政法人海洋研究開発機構

利用施設： 独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間： 平成 21 年 4 月 1 日～平成 22 年 3 月 31 日

## アブストラクト

ワイドギャップ半導体である炭化珪素 (SiC) は従来のシリコン (Si) 系パワー半導体素子に比べて飛躍的な性能向上を実現する半導体材料として期待されており、低損失であることから省エネデバイスとして開発が進められている。また、SiC 半導体は Si 半導体と同様に熱酸化により酸化絶縁膜を製作出来るため、次世代の MOS 型パワーデバイス (Metal Oxide Semiconductor) として有望である。しかしこれまで試作された SiC MOS 型パワーデバイスは、界面トラップの存在等によりチャネル移動度が理論的な予想値よりはるかに小さく、その優れた特性を発揮できていないのが現状である。これらの特性を改善するためには、原子レベルで界面の構造と熱酸化の機構を明らかにすることが重要となる。SiC の熱酸化過程のシミュレーションにおいては、化学反応を伴うことと、界面においてさまざまな結合があることから経験的なパラメータを一切用いない第一原理計算が強力なツールとなるが、計算量が膨大となるためにこれまで行われてこなかった。地球シミュレータによる大規模な第一原理分子動力学計算により SiC の熱酸化過程およびアニーリングのシミュレーションと SiC 熱酸化膜の界面の界面準位のシミュレーションを行ったので報告する。

キーワード： 第一原理分子動力学計算、SiC パワーデバイス、界面、熱酸化、アニーリング

## 1. はじめに

家電、産業、自動車、電鉄、或いは電力分野において、半導体電力変換機器の導入量が急速に増大しており、低損失 SiC 半導体を導入した場合の省エネ効果は年間 500 億 kWh にも達すると試算される。SiC 半導体の適用は、パワーエレクトロニクス機器を用いる家電製品から大電力制御装置に到るほぼ全ての機器設備の性能に大きな変革をもたらすと期待されている。

SiC 半導体は、現在広く用いられている Si 半導体に比べバンドギャップが約 3 倍あることから、低損失で高周波特性に優れ、耐圧、耐熱性、そして耐放射線性が高いという特徴があり、低損失で小型

軽量なパワーデバイス、或いは Si 半導体デバイスでは実現できない過酷な環境で動作する耐熱・耐放射線性デバイスの作製材料として期待されている。さらに SiC は、Si 同様熱酸化により絶縁膜を作製できるため、次世代の MOS(Metal Oxide Semiconductor) 型パワーデバイスの作製材料として有望視されている。しかしながら熱酸化により形成された SiO<sub>2</sub>/SiC 界面には、成分変化が急峻で電氣的に活性化ダンダリングボンド等の欠陥発生がない SiO<sub>2</sub>/Si 界面とは異なり、成分変化の緩慢な遷移層が発生し、その内部に界面欠陥が多量に形成されるため、Si/SiO<sub>2</sub> 界面に比べ界面準位密度が高くなって MOS 界面反転層のチャンネル移動度が低下してしまう事が知られていた。この問題を解決するには、SiC 半導体を熱酸化したときに形成される遷移層の発生メカニズムを解明するとともに、その内部に形成される界面欠陥の構造とそのエネルギー準位を明らかにし、界面準位密度の低減を図る必要がある。

経験的なパラメータを一切使わず、原子の種類と初期配置を与えるだけで様々な物性を計算出来る第一原理計算法は、SiO<sub>2</sub>/SiC 界面に形成される遷移層のように Si のダンダリングボンド、炭素のダンダリングボンド、炭素クラスター、Si-Si 結合など種々の構造が存在し得る系の電子状態の計算や、結合状態が刻々と変化していく酸化過程の動的シミュレーションなどに威力を発揮する計算手法である。

本研究では第一原理分子動力学法を用いて地球シミュレータを使わないと困難な数百原子で 100ps オーダーの酸化反応およびアニーリングのシミュレーションにより、SiC 結晶表面の酸化膜成長メカニズムと欠陥構造の形成過程を明確にし、酸化条件、アニーリング条件について検討する。さらに、地球シミュレータを用いないと困難な数百原子でハイブリッド汎関数によりバンドギャップ補正した界面準位のシミュレーションを行う。これにより MOS 型パワーデバイスの電気特性を最大限に引き出せる物理的界面形成法の開発指針を得る。

## 2. 計算手法

計算はウィーン大学で開発された密度汎関数理論に基づく第一原理計算コード、VASP(Vienna ab initio Simulation Package) により行った<sup>[1,2]</sup>。三次元周期境界条件による固体向きの計算手法である。価電子は平面波基底で扱い、内殻電子は PAW(Projector Augmented Wave) 法により全電子計算でありながら効率的な計算を行っている。電子相関は酸化およびアニーリングの動的シミュレーションには Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) らによる一般化勾配近似 (GGA) を用いた<sup>[3]</sup>。

半導体、絶縁体のバンドギャップは GGA を用いると過小評価されるが、Hartree-Fock 法の電子の交換項を取り入れるハイブリッド汎関数を用いると電子交換相関エネルギーが改善されることが知られている。Perdew, Ernzerhof, Burke らは PBE の電子交換相関エネルギーに 25%の Hartree-Fock の電子交換エネルギーを混ぜることにより分子の原子化エネルギーが実験値によく合うことを示した<sup>[4]</sup>。これは PBE0 と呼ばれており次式のようにあらわされる。

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (1)$$

これは、電子の交換項のみ 25%の Hartree-Fock の項を用いて、75%の電子交換の項と 100%の電子相関項については PBE の関数を用いるものである。Hartree-Fock の電子交換項は 1/ r に比例するクーロン力が入っているため、固体の計算においては特に k 空間の収束性が悪くなり、膨大な計算時間が

必要となる。Heyd, Scuseria, Ernzerhofらは遮蔽されたクーロン相互作用を用いて長距離項と短距離項を分離する汎関数を提案した<sup>[5,6]</sup>。提案した年により HSE03 および HSE06 と呼ばれている。

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4} E_{xc}^{SR}(\mu) + \frac{3}{4} E_{xc}^{PBE,SR}(\mu) + E_{xc}^{PBE,LR}(\mu) + E_c^{PBE} \quad (2)$$

$$\frac{1}{r} = S_{\mu}(r) + L_{\mu}(r) = \frac{\text{erfc}(\mu r)}{r} + \frac{\text{erf}(\mu r)}{r} \quad (3)$$

ここで  $\text{erf}(\mu r)$  は誤差関数、 $\text{erfc}(\mu r) = 1 - \text{erf}(\mu r)$  は補誤差関数である。 $\mu$  はパラメータで HSE06 では 0.2 を用いている。 $\mu = 0$  で PBE0 と等価になり、 $\mu \rightarrow \infty$  で PBE に漸近的に近づく性質を持つ。

これらの汎関数を用いて 4H-SiC のバンドギャップを計算すると、PBE では 2.34eV と過小評価、PBE0 では 3.99eV と過大評価となるが HSE06 では 3.26eV と実験値と良い一致を示した。そのため、界面準位の計算には HSE06 を用いる。なお計算時間は  $\Gamma$  点のみの場合で PBE の数十倍である。

地球シミュレータの計算ノードが NEC の SX-9 ベースに更新されたため、VASP コードのチューニングを以前と同様に対角化や三次元 FFT のルーチンを地球シミュレータにチューニングされたものと置き換えることにより行った。1017 原子のスーパーセルにおける 10 ノード (80 プロセッサ) が旧システムで実行速度は 382GFlops であったが、新システムでは 20 ノード (160 プロセッサ) で 1.256 TFlops と 3.28 倍であった。

### 3. SiC 熱酸化過程および NO アニールングのシミュレーション

SiC の熱酸化は真空側から供給された酸素分子が  $\text{SiO}_2$  の中を  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面付近まで拡散し、酸素分子が界面で SiC を酸化することにより起きると考えられている。この SiC の熱酸化過程を模擬するため、まず  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  の界面モデルを作製し、酸化反応については酸素分子を界面付近に供給することにより行った。実験においては、熱酸化して出来た  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面に対して一酸化窒素 (NO) などを用いたアニールングを行うことにより伝導帯付近の界面状態密度の減少やチャネル移動度の向上が報告されているが NO アニールングによる窒化が原子レベルでどのように進んでいるかについてはわかっていない。窒化のメカニズムについて明らかにすることを目的に NO アニールングのシミュレーションを行った。NO アニールングのシミュレーションについても熱酸化と同様に NO が分子のまま界面付近まで拡散するものとして、NO 分子を界面付近に供給することにより行った。

界面モデルは以下のように作成した。計算は三次元周期境界条件で行うため二次元構造である界面は SiC 層、 $\text{SiO}_2$  層および真空層からなるスラブモデルを用いて作成する。界面モデル作成の初期構造として  $\text{SiO}_2$  層は  $\text{SiO}_2$  の結晶構造の一つであるトリデマイト構造を SiC の炭素面と結合した。界面における原子間の結合の歪みを取り除くために第一原理分子動力学計算により 3500K で 3ps 加熱し、その後常温まで急冷することにより界面モデルを作成した。これにより界面におけるダングリングボンドや Si-Si 結合などの欠陥の無い界面モデルを作成することに成功した。なお、第一原理分子動力学計算における時間刻みステップは 1fs である。このようにして作成した界面構造を図 1 に示す。

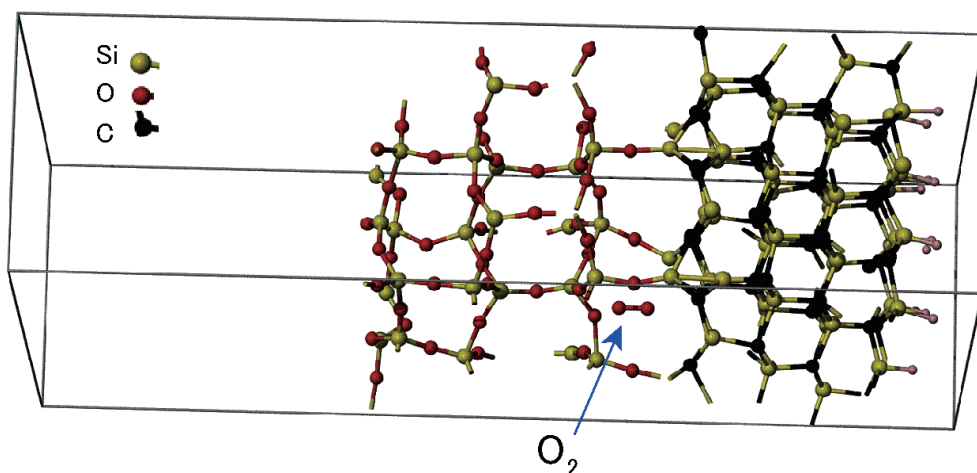


図1 酸化過程およびNOアニーリングのシミュレーションで用いたSiO<sub>2</sub>/SiC界面モデル。SiO<sub>2</sub>中の界面近くの空隙に酸素分子を供給することによりシミュレーションを行う。

実験においては酸素分子が真空層側から供給されて酸化が進むが、計算時間を短縮するために酸素分子がSiO<sub>2</sub>/SiC界面付近まで拡散してきたものとして、酸素分子をSiO<sub>2</sub>層中の界面近くの空隙に追加してシミュレーションを行った。SiO<sub>2</sub>/SiC層の空隙の大きさは2Å以上あり、第一原理分子動力学計算において酸素分子のままSiO<sub>2</sub>/SiC層中を拡散していくことを確認している。熱酸化およびNOアニーリングの実験における温度は1500K程度であるため、1500Kでシミュレーションを行った。

1500Kにおける酸化過程およびNOアニーリングのシミュレーションにおいては、15ps毎に酸素分子をSiO<sub>2</sub>層中の空隙に追加した。酸素分子は、SiO<sub>2</sub>層中の界面のSi原子やSiC層の界面C原子と結合解離するが、酸化したC原子の熱運動によるCO<sub>2</sub>分子やCO分子の脱離はあまり起こらずに、SiCの二層目のSi原子の酸化が起こった。酸素分子が10個解離した150psにおけるスナップショットを図2に示す。SiCの二層目のSiが酸化されるとSiO<sub>2</sub>としてSiO<sub>2</sub>層へと放出される。それにより生じたSi原子の位置に界面のC原子が移動し、SiC層側に小さな炭素クラスタが生成した。1500KではSiC層は界面のC層だけでなく二層目のSi層も同時酸化される二層酸化が起こっていることが明らかになった。

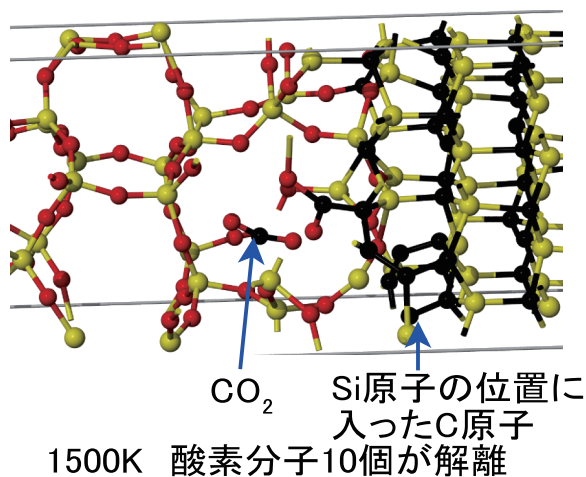


図2 1500KにおけるSiCの酸化シミュレーションの150psのスナップショット

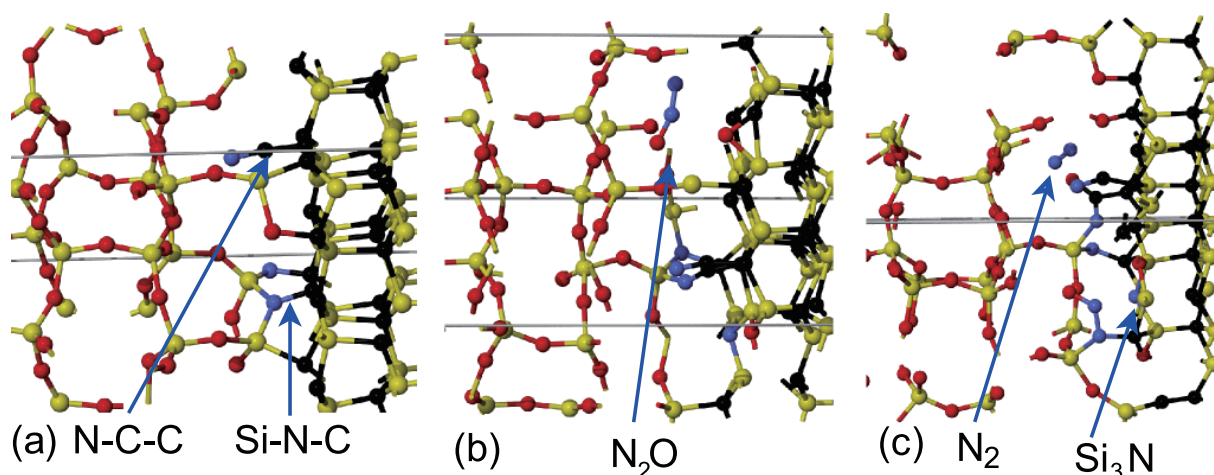


図3 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面における NO アニールングのスナップショット。(a) 45ps. CN 分子が界面の C 原子と結合。(b) 90ps. N<sub>2</sub>O 分子の生成 (c) 150ps. N<sub>2</sub> 分子と Si<sub>3</sub>N 構造の形成。

NO アニールングのシミュレーションにおいては 15ps 毎に酸素分子を SiO<sub>2</sub> 層中の空隙に追加した。NO 分子の窒素原子は界面の C 原子を終端していき、酸素原子は界面の Si 原子を酸化していった。窒素原子による界面 C 原子の引き抜き反応による CN 分子の生成が観察されたが、生成した CN 分子は直ぐに界面の C 原子と結合して C-C-N 複合体を形成した (図3(a))。さらに界面の C 原子の窒化が進むが、界面の窒素原子密度が高くなると NO 分子の窒素原子と界面を窒化している窒素原子とが反応し、N<sub>2</sub>O 分子や N<sub>2</sub> 分子を生成した (図3 (b)、(c))。さらに、Si<sub>3</sub>N 構造も観察された。

#### 4. アモルファス SiO<sub>2</sub>/SiC 界面の生成と界面準位の計算

前節で SiO<sub>2</sub>/SiC 界面における酸化過程およびアニールングのシミュレーションについて述べた。使用した界面モデルでは SiO<sub>2</sub> 層の構造は SiO<sub>2</sub> の結晶構造の一つであるトリデマイト構造をもとに加熱、急冷したものをを用いている。生成された SiO<sub>2</sub> 層の構造ではトリデマイトの構造が多く残っている。熱酸化の実験で形成された SiO<sub>2</sub> 層はアモルファス構造となっていると考えられており、SiO<sub>2</sub>/SiC の界面構造がどのようなになっているか調べるため本節ではアモルファス構造を持つ SiO<sub>2</sub>/SiC 界面の構造を第一原理分子動力学計算により作成する。アモルファス構造を計算機上で作成する方法の一つは、加熱して融解し液化し構造を乱してから急冷し固体化することである。本シミュレーションでは SiO<sub>2</sub> の初期構造として水晶の構造を用いて SiC の Si 面に結合させている。この界面の初期構造においては SiC の界面 Si 原子の 1/3 はダングリンドとなり、欠陥が残っているものである。この界面の初期構造を 4000K

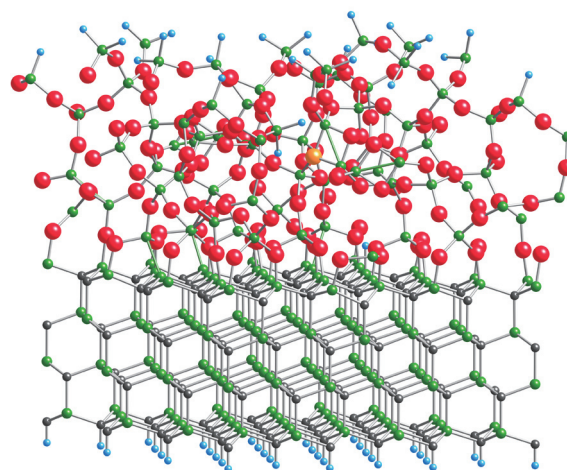


図4 アモルファス SiO<sub>2</sub>/SiC 界面原子構造モデル 緑：シリコン、黒：炭素、赤：酸素、水色：水素。橙は 3 配位の酸素。

に加熱し SiO<sub>2</sub> 層を融解させた後、3500K でアニーリングし、その後一定速度で室温まで急冷する。4000K での融解の際には、SiO<sub>2</sub> 層の真空層側の終端原子を固定しておき、蒸発が起きないようにしている。3500K でのアニーリングの際に終端を開放することにより高温で膨張している SiO<sub>2</sub> の圧力を緩和し、それにより SiO<sub>2</sub> (水晶構造) の密度をアモルファス SiO<sub>2</sub> の密度へと下げる。その後 -2000K/ps, -1000K/ps, -500K/ps で室温まで急冷した。冷却速度が小さくなるにつれて、全エネルギーが低くなっており、冷却速度が小さい方が生成した構造が安定になっている。界面の原子構造については、-2000K/ps の冷却速度では Si ダングリングボンド、Si-Si 結合、5 配位 Si の欠陥構造があったものが -500K/ps の冷却構造ではこれらの界面欠陥が解消されている。これにより良好なアモルファス SiO<sub>2</sub>/SiC 界面が生成することに成功した。図 4 に作製したアモルファス SiO<sub>2</sub>/SiC 界面を示す。

次に、ここで得られたアモルファス SiO<sub>2</sub>/SiC 界面を用いて界面準位の計算を行った。3 節で述べたように、局所密度近似や一般化勾配近似ではバンドギャップを過小評価するため界面準位がバンドギャップ中のどの位置に出るのかを見積もることが困難であったが、ハイブリッド汎関数を用いたバンドギャップ補正を行うことにより界面準位を計算した。図 5 に -2000K/ps の冷却速度で作製したアモルファス SiO<sub>2</sub>/SiC 界面における界面準位の計算結果を示す。-0.6eV が価電子帯のトップであり、そこから 2.7eV まだがバンドギャップとなる。Si のダングリングボンド由来の準位は SiO<sub>2</sub> 中および界面の Si とともに存在しており、どちらも水素終端により消滅する。これは、SiC においても水素アニーリングにより Si ダングリングボンド由来の界面準位は消失できることを示している。また 3 配位の酸素由来の界面準位については酸素を窒素に置換することにより消滅した。これは、酸素 3 配位由来の欠陥については、NO アニーリングにより消失出来ることを示している。

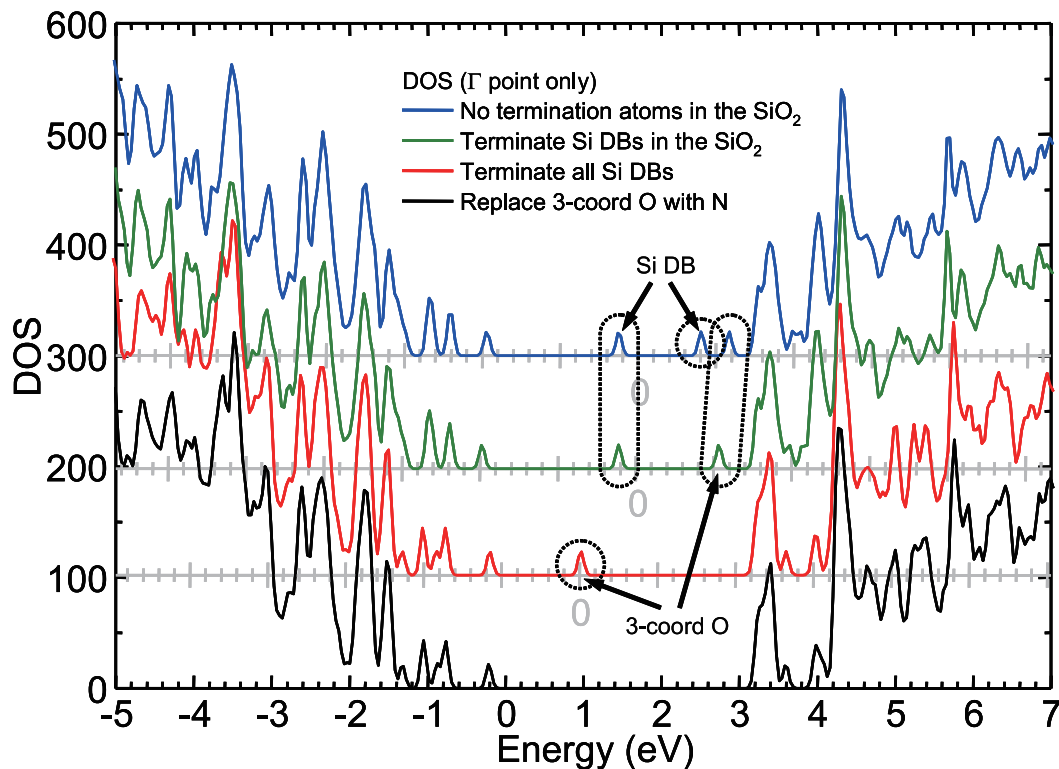


図 5 アモルファス SiO<sub>2</sub>/SiC 界面原子構造モデルの状態密度関数 青: SiO<sub>2</sub> 中の Si ダングリング・ボンド (DB) 有り、緑: 上記 DB を H で終端、赤: 界面 Si の DB も H で終端、黒: 3 配位 O を N で置換。

## 5. まとめ

SiCの熱酸化やアニーリングのシミュレーションは、アモルファス構造のSiO<sub>2</sub>とSiCからなる複雑な界面構造と、酸化過程や窒化反応のような化学反応を含むシミュレーションからなる。そのため、化学反応の計算が可能で、結合の次数が変化する系の取り扱いも可能な第一原理分子動力学計算が非常に強力なツールであるが、原子数が増えるにつれて計算量が膨大になるためこれまで行うことは不可能であった。今回我々は地球シミュレータを利用することにより、第一原理分子動力学計算で100psを越えるような酸化過程やアニーリングのシミュレーション、ハイブリッド汎関数を用いたアモルファス構造を持つ界面の界面準位のシミュレーションを行うことが可能となった。SiCの熱酸化およびNOアニーリングのシミュレーションでは実験温度におけるシミュレーションを行うことにより、酸化過程の途中において炭素クラスタが生成することを見出した。NOアニーリングにおいては、窒化により界面の炭素原子が終端されていくが窒素の密度が高くなると窒素分子などとして抜けていくことがわかった。アモルファスSiO<sub>2</sub>/SiC界面の生成と界面準位のシミュレーションにおいては、ハイブリッド汎関数を用いたバンドギャップ補正により界面準位の起源としてSiダングリングボンド、三配位の酸素を見出し、水素終端および窒素終端により界面準位が消滅することが示された。

## 謝辞

本研究は、平成21年度地球シミュレータ産業戦略利用プログラム「SiCパワーデバイス開発のためのシミュレーション」の一環として行われた。地球シミュレータの利用に際しては、独立行政法人海洋研究開発機構地球シミュレータセンターシミュレーション応用研究グループ新宮哲氏、上原均氏にご指導、ご助言を頂きました。深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B54, 11169 (1996)
- 2) G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B59, 1758 (1999)
- 3) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- 4) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys. 105, 9982 (1996)
- 5) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003)
- 6) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **124**, 219906 (2006)