

信州大学審査学位論文

Si を含まない金属溶媒からの SiC 溶液成長

信州大学大学院 博士課程

総合工学系研究科 システム開発工学専攻 ナノカーボン先端材料工学部門

太子研究室所属

学籍番号:17ST206J

鈴木 皓己

2020年3月

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景.....	1
1.2 本研究の目的.....	3
1.3 本論文の構成.....	4
第2章 炭化ケイ素 (Silicon Carbide : SiC) の特徴と応用	6
2.1 はじめに.....	6
2.2 SiC の特徴.....	6
2.2.1 SiC の結晶構造 (ポリタイプ)	6
2.2.2 SiC の物理的性質.....	10
2.3 SiC パワーデバイス応用	11
2.4 まとめ	15
第3章 SiC バルク結晶成長法および育成結晶評価方法.....	17
3.1 はじめに.....	17
3.2 従来の SiC 結晶育成方法.....	17
3.2.1 昇華法(改良 Lely 法)の原理・特徴.....	17
3.2.2 溶液 (Top-Seeded Solution Growth : TSSG)法の原理・特徴	20
3.3 本研究提案の独自の SiC 溶液成長法 (Metal Solvent Solution Growth : MSSG 法)	25
3.3.1 MSSG 法の原理・特徴.....	25
3.3.2 溶剤金属の選定条件.....	27
3.3.3 育成中の溶液内および成長結晶表面の様子	28
3.4 育成結晶評価方法.....	30
3.4.1 ポリタイプの評価.....	30

3.4.2 表面形態の評価.....	33
3.4.3 元素分析	34
3.4.4 表面段差測定.....	35
3.5 まとめ	37
第4章 MSSG 法における溶剤金属の検討および結晶育成	38
4.1 はじめに.....	38
4.2 実験方法	38
4.3 溶剤金属:Cr	41
4.3.1 SiC 結晶化の確認実験.....	42
4.3.2 温度勾配依存性.....	47
4.3.3 液面高さ依存性.....	50
4.3.4 Si-Cr 溶媒を用いた従来法 (TSSG 法)との比較.....	53
4.4 溶剤金属:Al	56
4.5 溶剤金属:Ni	61
4.6 溶剤金属:Fe	66
4.7 各溶剤金属の比較.....	69
4.8 まとめ	71
第5章 MSSG 法における異なる溶質供給源形状での結晶育成.....	73
5.1 はじめに.....	73
5.2 溶質供給源変更形状.....	73
5.3 実験方法	74
5.4 凹型形状セラミックを用いた結晶育成結果.....	75
5.5 円筒型形状セラミック使用時との差異.....	77
5.6 まとめ	80

第 6 章 MSSG 法における第 2 溶剤金属の検討	81
6.1 はじめに	81
6.2 Al 添加による表面平坦性への効果	81
6.3 実験方法	83
6.4 実験結果および考察	83
6.5 育成した SiC 結晶中の溶媒成分の混入量の評価	87
6.6 まとめ	88
第 7 章 総論	90
参考文献	94
業績	101
謝辞	103

第1章 序論

1.1 本研究の背景

二酸化炭素排出量の少ないエネルギーの選択や省エネルギー対策の促進が急務とされている。2015 年に行われた気候変動枠組条約第 24 回締約国会議(COP24)において、日本は 2013 年比で 2030 年までに温室効果ガス削減量を目標 26%、中国は GDP 当たりの排出量を 2005 年比で目標削減量 60-65%、他アメリカや EU など目標数値を掲げている [1]。

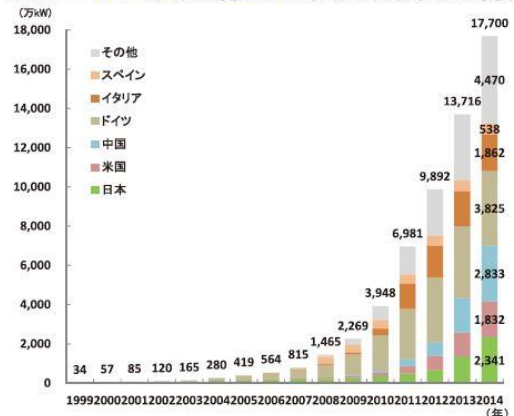
エネルギーは電気や熱など様々な形で消費される。その中でも、スマートフォンや電気自動車などの普及により、電力関連は非常に多くの割合を占めるだろう。そこで注目されているのが、太陽光や水力、風力などといった自然エネルギーによる発電である。これらは二酸化炭素排出の抑制および枯渇の心配が少なく、持続可能な社会を実現するために必要である。2011 年 3 月に発生した東日本大震災では、地震や津波の影響により複数の発電所が停止し、電力不足の問題が浮上した。同時に、原子力発電の安全性についての問題も浮上し、現在では否定的な意見もある。以上のようなことから、これまで以上に省エネルギーや自然エネルギーの活用が重要視されている。実際に、図 1.1 に示すように太陽光発電や風力発電などの設備導入状況は増加傾向にある [2]。

したがって、電力エネルギーをいかに効率的に使用するのか、すなわち、パワーエレクトロニクス技術が非常に重要となってくる。現在、主にシリコン(Silicon : Si)をベース材料としたパワーデバイスが実用化・普及している。しかし、材料物性的な観点から、これ以上のデバイス性能向上は困難であるとされており、RoHS2 指令 [3]に支障のない、物性値が優れた半導体材料の使用に注目が集まっている。中でも「ワイドギャップ」半導体材料が注目されており、その 1 つとして炭化ケイ素(Silicon Carbide : SiC)がある。第 2 章に詳細を記すが、SiC はバンドギャップの他に電界破壊強度や熱伝導率などの物性値も Si と比べ非常に優れている。そのため、省エネ効果はもちろん、機器の小型化や高速スイッチングが可能となる。昨今、車や電車、太陽光発電用パワコンやエアコンなどに使用された例もあり、高効率化による省エネ効果を実証されている(図 1.2) [4, 5, 6, 7, 8]。

デバイスの基板として使用するための SiC バルク結晶育成技術において、現在主流となっているのが昇華法である。昇華法によって育成されたバルク結晶を図 1.3 に示す。しかしながら、貫通転位などの結晶欠陥が多いことが問題となっており、デバイスの歩留まりの低下につながる [9, 10]。それに比して、日本を中心として研究が進んでいる溶液成長法に代表される Top-Seeded Solution Growth (TSSG)法は、熱平衡に近い状態で結晶が成長するため、結晶欠陥が少ない結晶が得られる [11]。しかし、Si 溶媒への低炭素溶解度に起因する低成長速度が問題でもある。これに関しては、Cr や Ti などの金属を添加した溶媒を用いることで改善できることが報告されている [12, 13]。

しかし、気相法と比較すると成長速度まだ遅い。また、溶液中の組成変動による長尺結晶育成の阻害や、成長ポリタイプの制御などの問題も存在する。近年の昇華法と溶液法の口径、結晶長さ、相対的な結晶品質を表 1.1 にまとめた [11, 14, 15, 16]。以上のような要因により、SiC ウェハのコストは Si ウェハと比較して非常に高価となっている。成長速度や長尺成長によるコスト面の問題が解決できれば、SiC マーケットの拡大につながるだろう [11, 17, 18]。

【第222-2-11】世界の太陽光発電の導入状況(累積導入量の推移)



【第222-2-12】世界の風力発電の導入状況

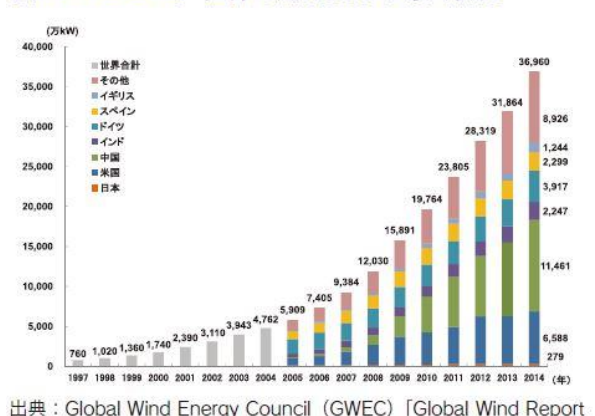


図 1.1 世界の太陽光発電および風力発電の導入状況 [2]



図 1.2 SiC パワーデバイスの実用化 [4, 5, 7]

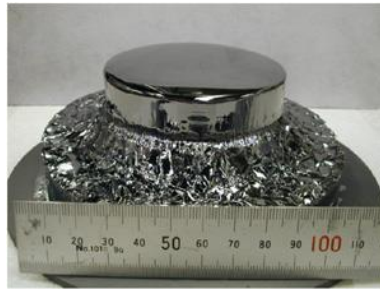


図 1.3 昇華法によって育成した SiC バルク結晶 [19]

表 1.1 昇華法および溶液法で育成した SiC 結晶の近年の状況 [11, 14, 15, 16]

育成方法	昇華法	溶液法
概略図		
口径	8 インチ	4 インチ
結晶長さ	>50mm	<20mm
結晶品質	△	○

1.2 本研究の目的

そこで本研究では、従来の溶液成長法である TSSG 法の課題をクリアするために、本研究独自の新たな溶液成長法を提案する。溶媒として Si を含まない高炭素溶解度を実現する金属を用い、溶質である Si と C の供給源として SiC セラミックを使用することにより、成長速度の増加および組成変動の抑制を試みた。本論文では、提案方法である Metal Solvent Solution Growth (MSSG)法における

- 1) SiC を結晶化する溶剤金属の選定
- 2) 育成温度等の育成条件の育成結晶に対する影響

の2つを検討する。

MSSG法の概略図と、その最終目標を図1.4に示す。本研究における検討事項は、その初期検討にあたる。

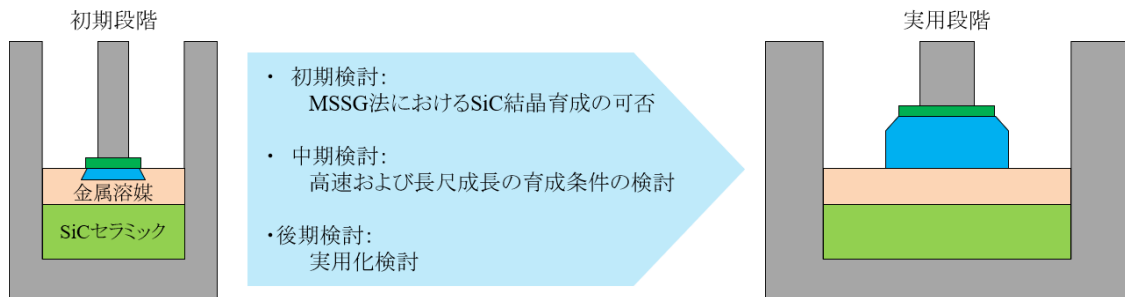


図 1.4 MSSG 法の実用化までの簡便なロードマップ

1.3 本論文の構成

本論文は全7章で構成され、各章の構成を以下に示し、図1.5に各章の相関関係を示す。

第1章では、本研究の背景および目的を示すとともに、本論文の構成について述べる。

第2章では、SiCの特徴をまとめた。特に、SiC結晶で注目される結晶多形(ポリタイプ)現象と物理的性質を記す。

第3章では、SiCバルク結晶成長法である昇華法と従来の溶液成長法であるTSSG法、提案方法であるMSSG法の原理、特徴を示すとともに、育成中の溶液中および表面での現象、育成結晶の評価方法について述べる。

第4章では、提案方法であるMSSG法における溶剤金属の検討を行う。

第5章では、MSSG法における溶質供給源であるSiCセラミックの形状を変化させ、その影響を検討する。

第6章では、MSSG法における第2溶剤金属の選定を行い、その影響を検討する。

第7章では、結論を示し、本研究の内容を総括する。

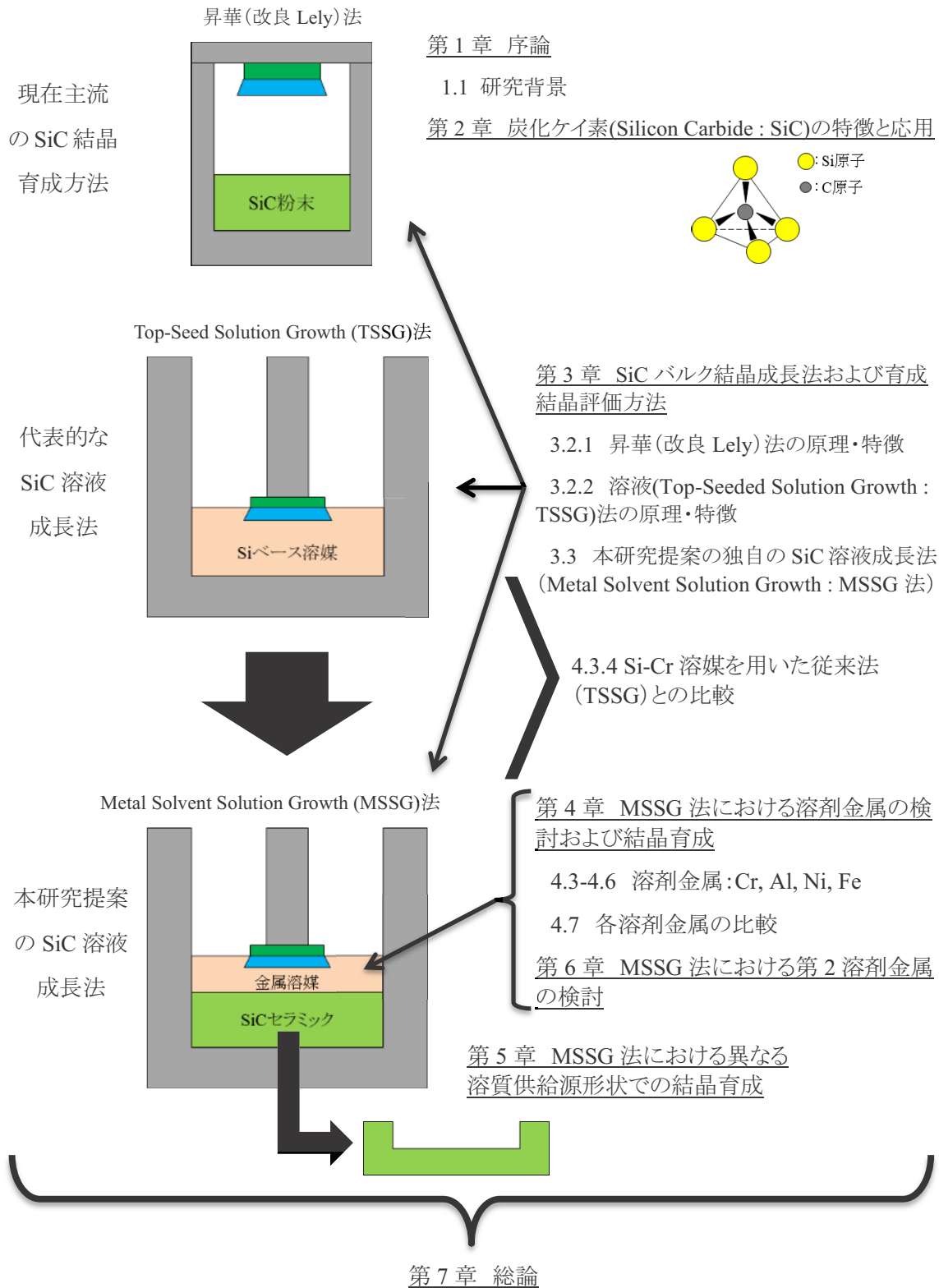


図 1.5 本論文における各章の相関関係

第2章 炭化ケイ素 (Silicon Carbide : SiC) の特徴と応用

2.1 はじめに

SiC は $\text{Si:C}=1:1$ の化学量論組成であり、約 10% のイオン性を有する共有結合の結晶である。1890 年に Edward G. Acheson によって発見されて以来、研削・研磨剤として使用されている。1955 年に J. A. Lely によって高純度な SiC 結晶が得られ、1960 年代から半導体としての研究の第一波に突入した。しかしながら、SiC 最大の特徴である結晶多形 (ポリタイプ) 現象により、高品質単結晶を得ることが非常に困難である。また、1954 年から太陽電池用材料として開発が進んでいた Si の進展もあり、1973 年の国際会議を区切りには一度は終止符が打たれた。1987 年に松波弘之らにより、化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法で、「ステップ制御エピタキシー法」による高品質 6H-SiC を成長させることに成功し [20, 21, 22]、1989 年に B. J. Baliga によって、SiC ベースパワーデバイスの優れたポテンシャルが提案されたことにより、パワーデバイス分野で注目を集めるきっかけになった。

省エネ指向が高まる中、SiC はワイドバンドギャップ半導体材料の一つとして注目を集めている。現在のパワーデバイス材料として主流である Si と比較して、バンドギャップが約 3 倍、絶縁破壊電界が約 10 倍などの優れた物性値を有する。

本章では、SiC 最大の特徴であるポリタイプ現象を中心とした結晶構造、物理的性質、近年使用例が増えてきたパワーデバイスへの応用について示す。

2.2 SiC の特徴

2.2.1 SiC の結晶構造 (ポリタイプ)

2.1 節で述べたとおり、SiC には 200 種を超えるポリタイプが存在する。ポリタイプとは、化学組成の変化はないが、1 次元で変化する異なった結晶構造 (原子配列、積層順序) を示すもののことである。図 2.1 に基本 (最も安定な状態) の結晶構造である Zinc Blende (ZB) 構造 (立方晶) と Wurtzite (WZ) 構造 (六方最密充填) を示す。SiC のポリタイプの場合は、[111] もしくは [0001] 方向に対して多様な積層構造を取る [23]。図 2.2 に代表的な 3 つのポリタイプ (3C, 4H, 6H) の結晶構造を示す。ポリタイプの表記において、最初の数字は [111] もしくは [0001] 方向の繰り返し周期を表し、後の C, H は結晶系の頭文字 (C: 立方晶 (Cubic)、H: 六方晶 (Hexagonal)) を表しており、図 2.2

における“A”、“B”、“C”は、3種類の原子の占有位置を表す [22]。前述した ZB 構造は 3C にあたり、WZ 構造は 2H のポリタイプにあたる。上記3種のポリタイプは他と比べて発生確率が高い。また、3C-SiC を β -SiC、その他のポリタイプを α -SiC と呼ぶことがある。

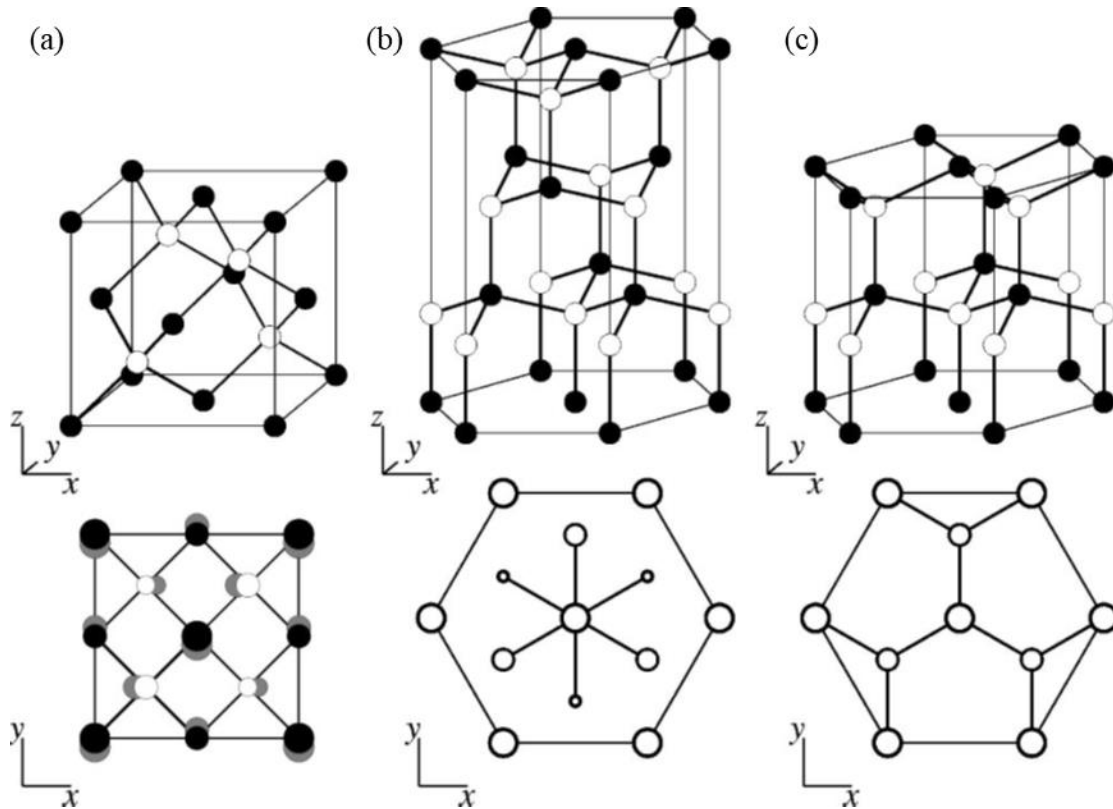


図 2.1 Zinc Blende(ZB)と Wurtzite(WZ)の構造

(a)立方セルにおける ZB 構造、(b)六方セルにおける ZB 構造、(c)WZ 構造 [23]

ポリタイプの表記方法において、前述した周期と結晶系を合わせたものを Ramsdell 表記という。その他に、ABC 表記、Zhdanov 表記と Jagodzinski 表記がある。表 2.1 に 2H, 3C, 4H, 6H, 15R のポリタイプを、4つの表記を用いて示す。ABC 表記は、[111]もしくは[0001]方向に沿って占有位置を並べて書いたものである。Zhdanov 表記は、ABC 表記の文字の順序をリングの順と考え、順方向層および逆方向層のセットとして単位層の数を表す [20]。A→B→C→A の順序を順方向、A→C→B→A の順序を逆方向とする。例えば 6H の場合、ABCACB より、順方向の ABC と逆方向の ACB のセットが存在する。それぞれ単位層が 3 つずつ存在することから、6H を Zhdanov 表記で表すと“33”となる。Si-C 層は様々な積層順序をとるため、隣接する構造が異なる様々な格子点が存在する。六方晶構造を有する格子点を“hexagonal sites (六方晶サイト)”、立方晶構造を有する

格子点を”cubic sites (立方晶サイト)”と表し、それぞれ”h”および”k”で示す。両サイトの違いは第 2 近傍の位置が異なる [21]。表 2.1 において注意しなければならないのが、6H や 15R の Ramsdell 表記を除いた表記についてである。2H,3C,4H を除いたポリタイプには、様々な積層順序が考えられるため、研究者によって表記方法が異なる [24]。この他にも、Hägg表記や h-c 表記があるが、近年では Ramsdell 表記が主流となっている。

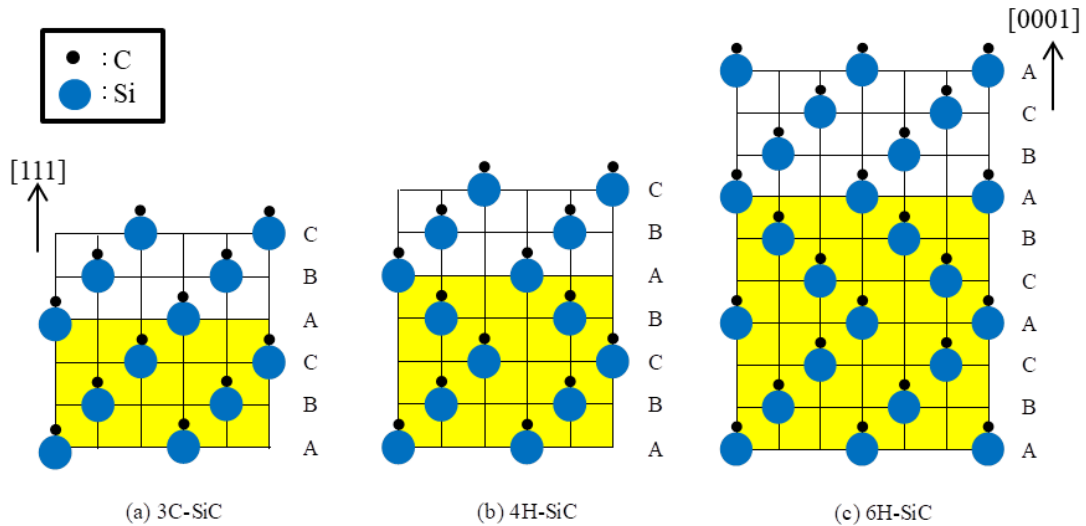


図 2.2 代表的な SiC ポリタイプの結晶構造

表 2.1 主なポリタイプの Ramsdell, ABC, Zhdanov, Jagodzinski 表記 [21]

Ramsdell 表記	ABC 表記	Zhdanov 表記	Jagodzinski 表記
2H	AB	11	h
3C	ABC	∞	k
4H	ABCB	22	hk
6H	ABCACB	33	hkk
15R	ABCACBCABACBCB	$(32)_3$	hkkhk

SiC のポリタイプは、温度に強く依存して形成確率が異なる。図 2.3 に成長温度と代表的なポリタイプの関係を示す。同図は Si を溶媒として核形成した結晶 (~2200°C) と、昇華法により育成した結晶 (2300°C~) を X 線振動写真法によってポリタイプを評価した結果であり、15R と 6H の境界が

異なるのはそのためである。L.P.と表記されている領域は、9Tなどの長周期構造のポリタイプである [25]。図を見ると、3Cは1500-1700°Cで最も析出しやすく、4Hは1800°Cで、6Hや15Rはさらに高温領域で形成確率が高い。

温度以外にも過飽和度(図 2.4)や育成空間、種結晶を使用する場合はそのポリタイプなど、様々な要因によっても発生ポリタイプが異なることがわかっている [26, 27, 28]。

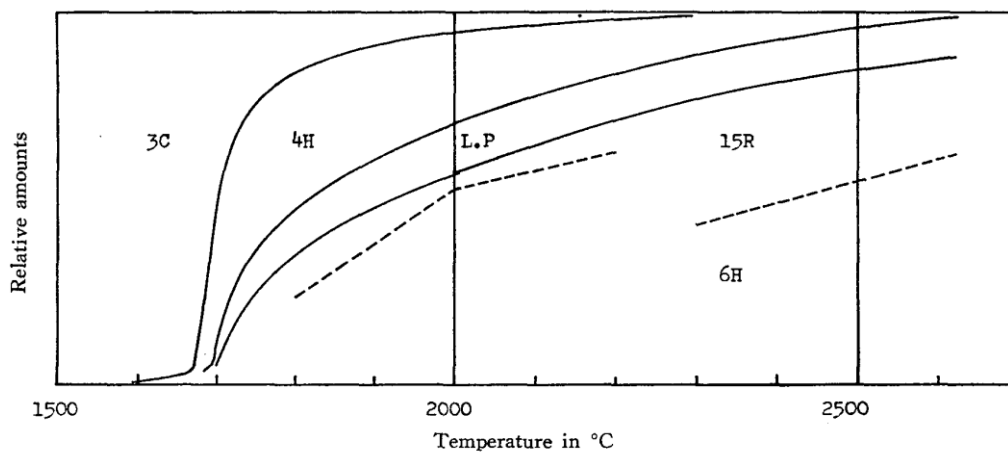


図 2.3 成長温度と構造の関係 [25]

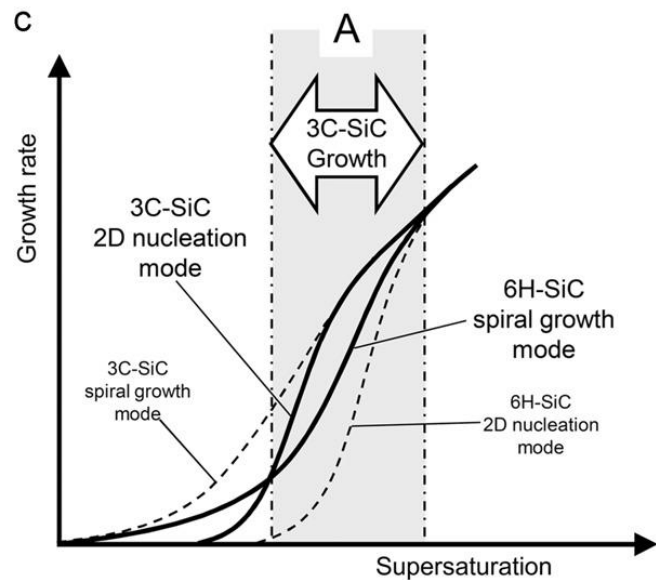


図 2.4 TSSG 法における過飽和度と成長モードの関係 [27]

2.2.2 SiC の物理的性質

SiC は常圧では融解せず、2000~2200°C以上で昇華する熱的安定性をもつ。また、化学的、機械的に安定で、Si-C の原子間距離が 0.189nm と短く、結合エネルギーが高いため、新モース硬度でダイヤモンド、炭化ホウ素に次ぐ硬度を有する [22, 29]。表 2.2 に SiC の代表的なポリタイプの物性値を示す。熱伝導率を除いて、ポリタイプで物性値が異なることがわかる。これは、ポリタイプによって格子定数などの結晶構造が異なることに起因する。数多くのポリタイプの中でパワーデバイス応用に適しているのが 4H-SiC であるといわれている。これは、他のポリタイプと比較してバンドギャップや絶縁破壊電界が大きいこと、良質な単結晶ウェハが入手しやすいことなどが挙げられる [30]。使用目的によっては、4H よりも他のポリタイプの方が適している場合もある。

表 2.2 SiC の代表的なポリタイプの物性値 [30]

ポリタイプ	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
格子定数 (Å)	4.36	a=3.09 c=10.08	a=3.09 c=15.12
バンドギャップ (eV)	2.23	3.26	3.02
絶縁破壊電界 (MV/cm)	1.5	2.8	3.0
熱伝導率 (W/cm・K)	4.9		
電子飽和速度 (cm/s)	2.7×10^7	2.2×10^7	1.9×10^7

表 2.3 Si, 4H-SiC, GaN, ダイヤモンドの主な物性値と Baliga 指標 [30]

半導体材料	Si	4H-SiC	GaN	ダイヤモンド
バンドギャップ (eV)	1.12	3.26	3.42	5.47
絶縁破壊電界 (MV/cm)	0.3	2.8	3.0	8.0
熱伝導率 (W/cm・K)	1.5	4.9	1.3	20.0
電子飽和速度 (cm/s)	1.0×10^7	2.2×10^7	2.4×10^7	2.5×10^7
Baliga 指標	1	470	850	13000

表 2.3 に Si、4H-SiC、GaN、ダイヤモンドの主な物性値と Baliga 指標 [30]を示す。現在半導体材料として主流である Si と比較して、4H-SiC はバンドギャップが約 3 倍、絶縁破壊電界が約 10 倍など、非常に優れた物性値を有する。GaN やダイヤモンドは SiC よりも優れた物性値を有している。しかしながら、GaN は現在、結晶育成技術が確立されておらず、高コストが課題となっている。ダイヤモンドにおいても同じことが言え、加えて高硬度であることから、加工が困難であることもコスト増加の一因となっている。

2.3 SiC パワーデバイス応用

現在、世界の消費電力量は増加の一途を辿っており、発電した電力を如何に効率よく使用することが重要になる。そこで重要な役割を担うのがパワーデバイスを用いた電力変換装置である。輸送・変換・利用時の損失をどのようにして減少させるかが課題となっている。現状、Si がパワーデバイス材料として主流であるが、これ以上の低損失化は困難とされているため、他の半導体材料の使用を検討する必要がある。

前節でも記載したとおり、SiC は Si に比べ、非常に優れた物性値を有し、低損失パワーデバイスが実現できる半導体材料として注目され、現在盛んに研究・開発が行われている。パワーデバイスの消費電力は電流導通時の抵抗(オン抵抗)とスイッチング時の損失(スイッチング損失)の 2 つが主であり、消費電力低減には低オン抵抗の実現が重要となる。P⁺/N⁻片側階段接合のオン抵抗 R_d は次の式で表される [10, 21, 31]。

$$R_d A = \frac{W}{\mu q N_d} = \frac{4V_{bd}^2}{\mu \epsilon_s E_C^3} \quad (2.1)$$

ここで、 W は空乏層幅、 V_{bd} は絶縁破壊電圧(デバイスの耐圧)、 μ は電子移動度、 ϵ_s は誘電率、 A はデバイス面積、 E_C は絶縁破壊電界、 q は素電荷量である。式(2.1)よりオン抵抗は絶縁破壊電界の 3 乗に反比例することがわかる。したがって、SiC は Si よりも E_C の値が約 10 倍となるため、オン抵抗が 1/1000 のデバイスが実現できる。飽和ドリフト速度が速いことから、スイッチング速度が速くでき、スイッチング時の損失が低下する。一般的に導通時、オン抵抗があるためにジュール熱が生じてしまう。このため、熱伝導率が低いと、デバイスに熱が蓄積してしまい、誤作動や損失の要因になってしまう。SiC は熱伝導率が高く、このような現象を抑制できる優位性もある。

また、SiC はワイドギャップ半導体の中で唯一シリコンテクノロジーを流用可能な材料であり、pn 導電性制御が容易である、Si と同様に熱酸化により良質な酸化膜 (SiO₂) が形成できることがわかっている [10]。

現在、SiC を用いた pn 接合ダイオードや金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ (MOSFET: Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor) やショットキーバリアダイオード (SBD: Schottky Barrier Diode) などが実用化されており、非常に高い性能が実現されている [9, 10]。

SiC デバイスは絶縁破壊電界が大きいいため、損失の低下だけでなく、高耐圧デバイスとしても注目を浴びている。図 2.5 に逆電圧が印加された際に n 型のドリフト層側に空乏層が広がるとみなせる高濃度 p 型層 (P⁺) と低濃度 n 型層 (N⁻) より構成された片側階段接合型の pn ダイオードの電界分布を示す。pn 接合に逆電圧 V_a が印加されたとき、n 型ドリフト層のドナー濃度 N_d と電界分布 $E(x)$ には次式のようなポアソンの関係が成り立つ [32, 33]。

$$\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{Q(x)}{\epsilon_s} = -\frac{qN_d}{\epsilon_s} \quad (2.2)$$

ここで、 $Q(x)$ はイオン化したドナーによる空間電荷である。これを $E(W) = 0, V(0) = 0$ の境界条件を用いて積分すると、

$$E(x) = -\frac{qN_d}{\epsilon_s}(W - x), \quad V(x) = -\frac{qN_d}{\epsilon_s}\left(Wx - \frac{1}{2}x^2\right) \quad (2.3)$$

となる。逆電圧 V_a との関係は、拡散電位を V_{bi} とすると、

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(V_{bi} + V_a)}{qN_d}} \quad (2.4)$$

となり、絶縁破壊電界 E_C は

$$E_C = E(0) = \frac{qN_d}{\epsilon_s}W = \sqrt{\frac{2qN_d}{\epsilon_s}(V_{bi} + V_a)} \quad (2.5)$$

と表せる。耐圧 V_a は式で $V_a = V_{bd}$ とすると、 $V_{bi} \ll V_a$ より、

$$V_{bd} = \frac{\epsilon_s}{2qN_d}E_C^2 \quad (2.6)$$

である。空乏層幅 W と絶縁破壊電界 E_C 、耐圧 V_a の関係は、ポアソンの式から次の関係がある [30]。

$$V_{bd} = \frac{1}{2}WE_C \quad (2.7)$$

この関係から、絶縁破壊電界が高いほど耐圧が高いことがわかる。また、式(2.7)を Si および 4H-SiC について図示すると、図 2.6 のようになり、三角形の面積が耐圧である。4H-SiC は Si と比

べて絶縁破壊電界が約 10 倍であるため、同じ耐圧でもデバイス厚さを約 1/10 にできるというメリットも有する。

SiC-SBD は Si-SBD と比べて、高速・高耐圧という特徴を有する。図 2.7 に各 SBD の基本的な構造を示す。Si-SBD の耐圧を上げるには、n 層を厚くするか、n-層のキャリア濃度を低くすればよいが、オン抵抗の増加に伴い損失が増加してしまうため、実用には不向きになってしまう。よって、

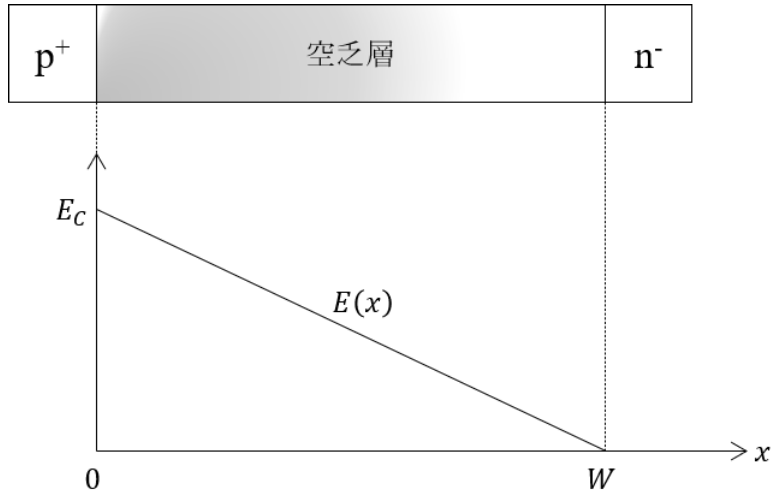


図 2.5 階段接合 pn ダイオードの電界分布

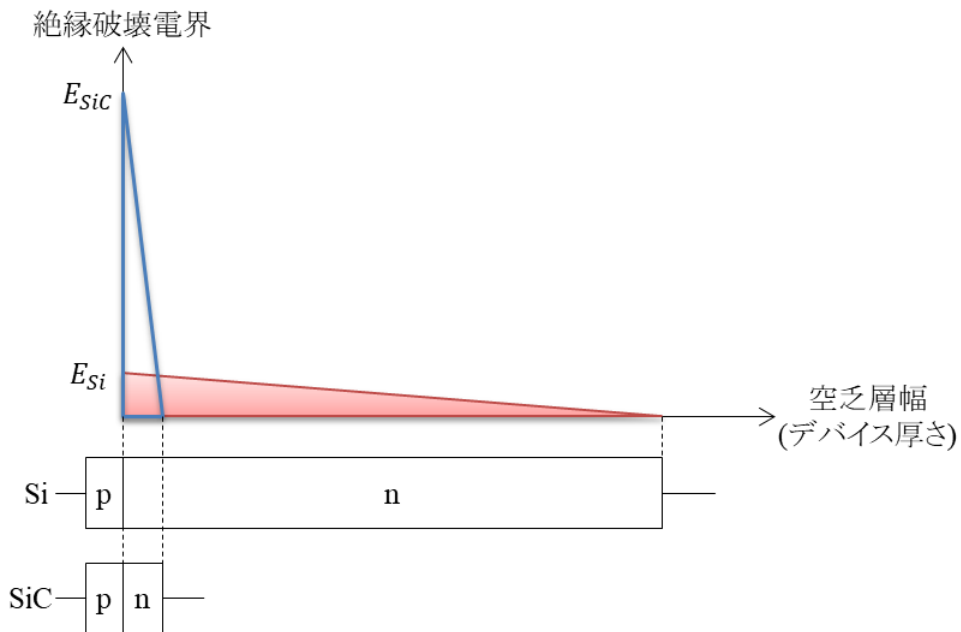


図 2.6 絶縁破壊電界と空乏層幅 (デバイス厚さ) の関係 [34]

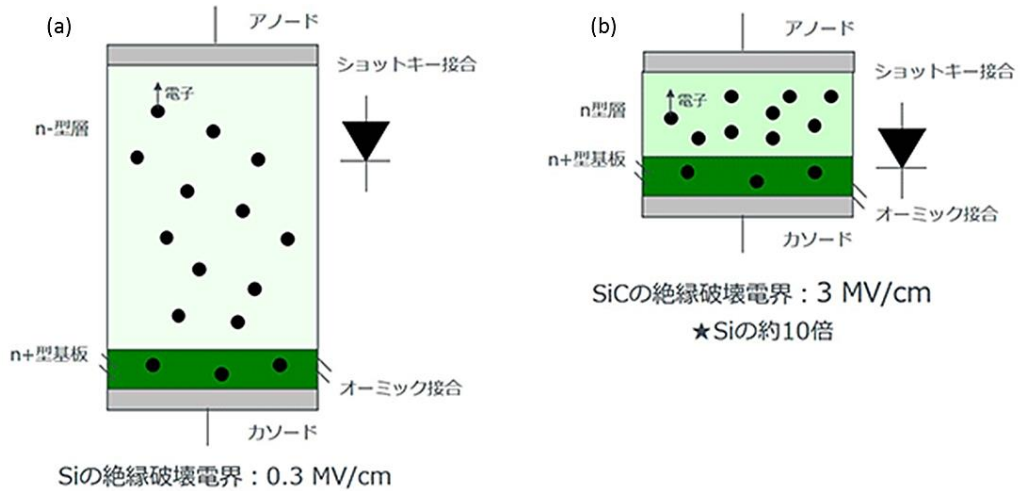


図 2.7 SBD の基本的な構造 (a)Si-SBD、(b)SiC-SBD [35]

Si-SBD の耐圧は上限 200V に制限されてしまう。それに対して SiC-SBD は絶縁破壊電界が大きいことから、数 kV まで上限耐圧を上昇させることができる。Si の pn 接合ダイオードであれば同耐圧が実現可能であるが、電子と正孔がキャリアとなるバイポーラデバイスとなるために、低速となってしまふデメリットがある。しかし、SiC-SBD の場合は、電子のみがキャリアとなるユニポーラデバイスであるため、高速動作を維持したまま高耐圧が実現できる。

さらに SiC-SBD には高速・高耐圧に加えて、高温動作・リカバリ電流が非常に小さいといったメリットを有する。動作温度は、バンドギャップおよび熱伝導率に関係するため、物性値から SiC は Si と比して高いポテンシャルを有することがわかる。pn 接合ダイオードの場合、順バイアスから逆バイアスへと変化させた場合、バイアス変化前にドリフト層内に蓄積された少数キャリアの影響により逆方向に電流が流れてしまう。この過程をリカバリ過程といい、この電流はスイッチング損失につながる。対して少数キャリアが電気伝導に寄与しないユニポーラデバイスである SiC-SBD は、原理的に少数キャリアが蓄積されないため、寄生容量に依存する非常に小さい電流しか流れない。したがって、大幅なスイッチング損失の低減につながる。これらのメリットを生かし、現状最も SiC-SBD が使用されているのが、電源の力率改善回路である。

SiC-MOSFET は、低損失・高耐圧・高速・高温動作という数多くのメリットを有するパワーデバイスである。実際に機器に使用した際に高効率化はもちろんであるが、小型化にもつながる。低損失であることから発熱量が抑えられること、絶縁破壊電界が大きいことによるデバイスサイズの縮小、高温動作による冷却機構の小型化・簡素化、という理由からである。実際、Si デバイスと比較すると、

図 2.8 のようになり、非常に高いポテンシャルを有していることがわかる。デバイス構造としては、DMOS やトレンチ、IEMOS など様々なものがある。

以上のように、SiC パワーデバイスは Si パワーデバイスと比して非常に高いポテンシャルを有していることがわかる。近年、鉄道や車載、エアコンや太陽光発電システム用のパワーコンディショナなど、様々な頃で実用化が進んでおり、その有用性が実証されてきている。

しかしながら、SiC は様々なポリタイプが存在し、表 2.3 に示すようにポリタイプごとに物性値が異なることに注意しなければならない。また、ウェハのコストは Si が数千円であることに対して、SiC は

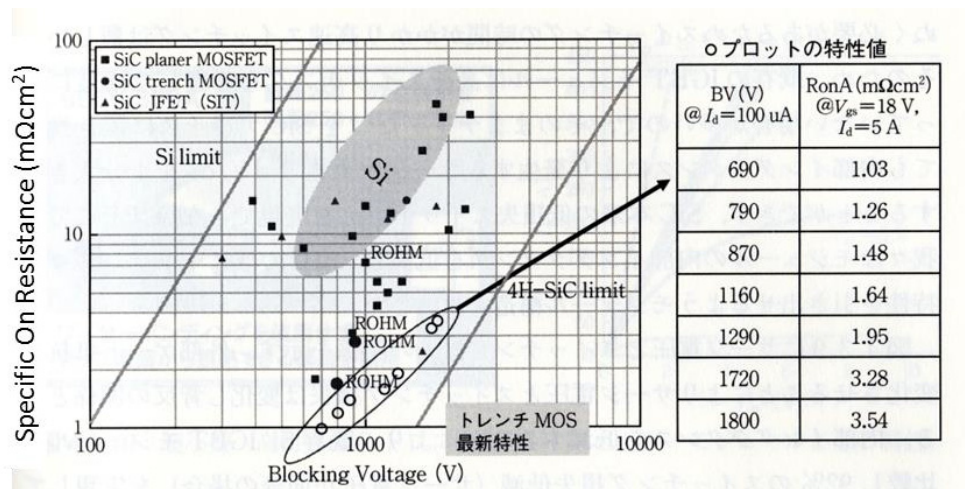


図 2.8 SiC トレンチ MOS の特性オン抵抗と耐圧 [22]

口径にもよるが、1~10 万円と非常に高い [36]。さらに、デバイスに悪影響を及ぼす結晶欠陥も問題の一つである。結晶欠陥（貫通らせん転位や基底面転位など）があると、量子トンネル効果によってリーク電流が生じる、局所的な電界集中が生じて絶縁破壊が生じるなど、デバイスにした際に不都合が生じる [37, 38]。以上のような様々な問題を抱えており、これらに対する対応が課題である。

2.4 まとめ

本章では、SiC の特徴として結晶構造および物理的性質、パワーデバイスへの応用を述べた。

SiC には Zinc Blend 構造と Wurtzite 構造の 2 つを基本として 200 種以上もの結晶多形 (ポリタイプ) が存在する。温度や過飽和度などといった結晶育成や薄膜形成時のパラメータによって形成さ

れるポリタイプが異なる。形成頻度が高く、代表的なポリタイプとして 3C-, 4H-, 6H-SiC がある。ポリタイプは、“A”、“B”、“C”の原子の占有位置が[111]もしくは[0001]方向に沿って積層順序が異なる。そのため、物理的性質がポリタイプごとに異なる。

SiC は、現在パワーデバイス材料として主流となっている Si と比較して非常に優れた物性値を有している。そのため、低損失・高温動作・高い電力変換効率を有するパワーデバイスが作製可能である。近年、車載やエアコン、パワーコンディショナなどでその有用性が実証され始め、身近な生活の一部になり始めている。しかしながら、ウェハコストや結晶欠陥密度の低減などの課題もある。このような課題を解決していけば、SiC マーケットのさらなる拡大が見込めるだろう。

第3章 SiC バルク結晶成長法および育成結晶評価方法

3.1 はじめに

SiC ウェハのコストは Si ウェハに比して非常に高い。その理由の一つとして高品質・大口徑・高速成長のバルク結晶育成が困難である点が挙げられる。第2章で述べたような、SiC 最大の特徴であるポリタイプ、そして電流リーク源となる結晶欠陥の問題がある。

現在 SiC ウェハとして市販されているもののほとんどは、昇華法(改良 Lely 法と呼ばれることもある)により得られたバルク結晶を切り出したものである。しかしながら、2000°C以上という高温で育成するため、結晶欠陥が形成されやすいという問題点もある。そこで注目されているのが、溶液成長法である。この方法では Si の融点である 1400°C以上で、熱平衡に近い状態で育成が可能であるため結晶欠陥密度が低いというメリットを有するが、成長速度が昇華法と比して遅いというデメリットがある。したがって、単一ポリタイプでの結晶成長をはじめとして、昇華法では結晶欠陥密度、溶液法では成長速度の改善を課題として研究が進められている。

そこで本研究では溶液成長を基にして、成長速度の改善を目的とした新しい方法を提案する。本章では、一般的な SiC バルク成長法である昇華法と溶液法の原理・特徴、本研究で提案する新しい溶液成長法の原理・特徴を述べる。また、本研究における育成した結晶の評価方法も同時に記す。

3.2 従来の SiC 結晶育成方法

3.2.1 昇華法(改良 Lely 法)の原理・特徴

図 3.1 に Si-C 二元系状態図 [39]を示す。状態図からわかるとおり、Si:C=1:1 の化学量論組成の液相は存在しない。約 100 気圧の圧力下において 2830°Cで黒鉛と炭素を約 19%含有した Si 融液に分解するとされている [30]が、高圧力条件にするためには莫大なコストがかかるため、現実的ではない。したがって、Si のような融液成長が不可能である。SiC は約 2000°C以上で昇華する。この性質を利用したものが昇華法である。

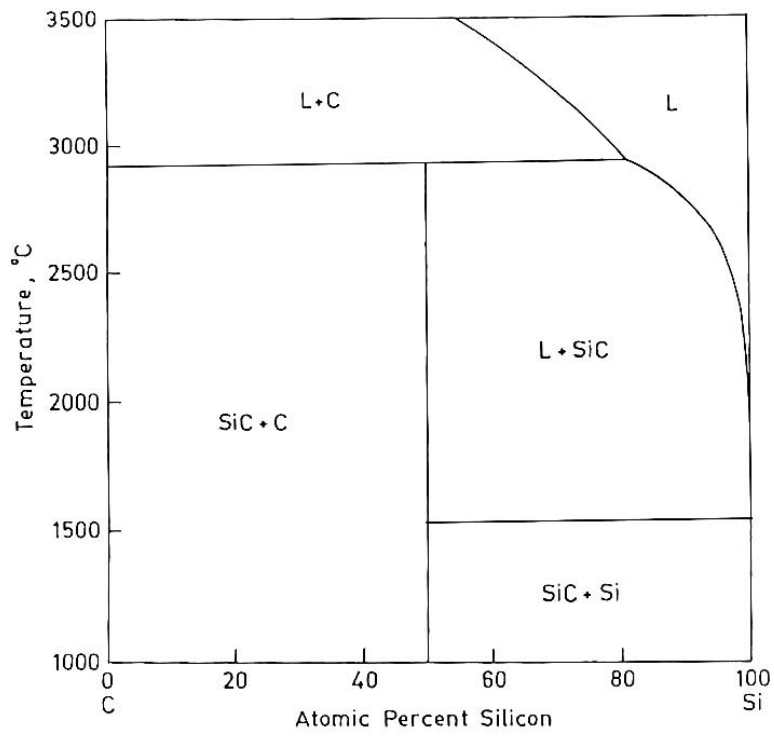


図 3.1 Si-C 二元系状態図 [39]

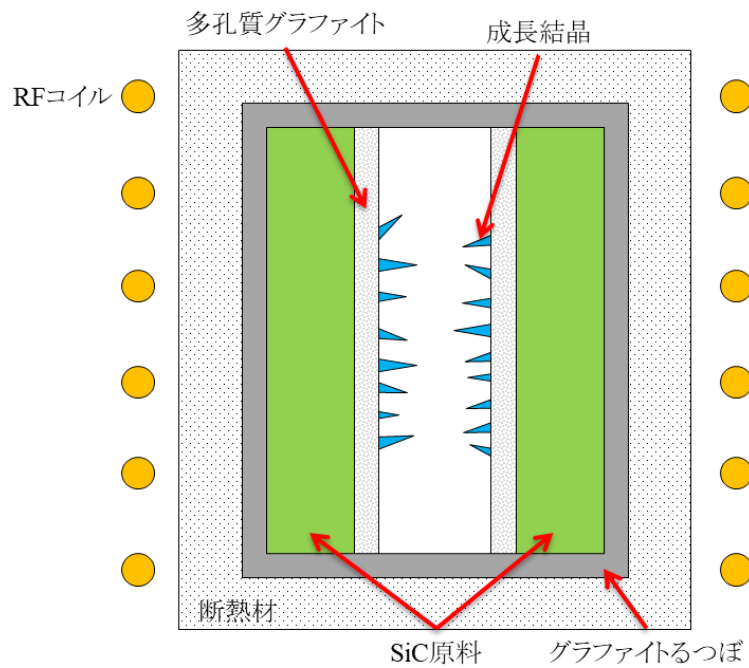


図 3.2 Lely 法の概略図 [21]

1955年にJ. A. Lelyが昇華によってSiC単結晶成長を成功させたのが、昇華法の始まりであり、この方法はLely法と呼ばれている。Lely法の概略図を図3.2に示した。この方法は、るつぼを高温に加熱し、SiC原料を昇華させ、SiC結晶を核形成させる。成長結晶は高品質であり、主だったポリタイプは6H-SiCであり、4H-, 15R-SiCが時折混在する。しかしながら、形状はバラバラであり、厚さ0.3-0.5mmで1-2cm²の小さい結晶しか得られなかった[21]。

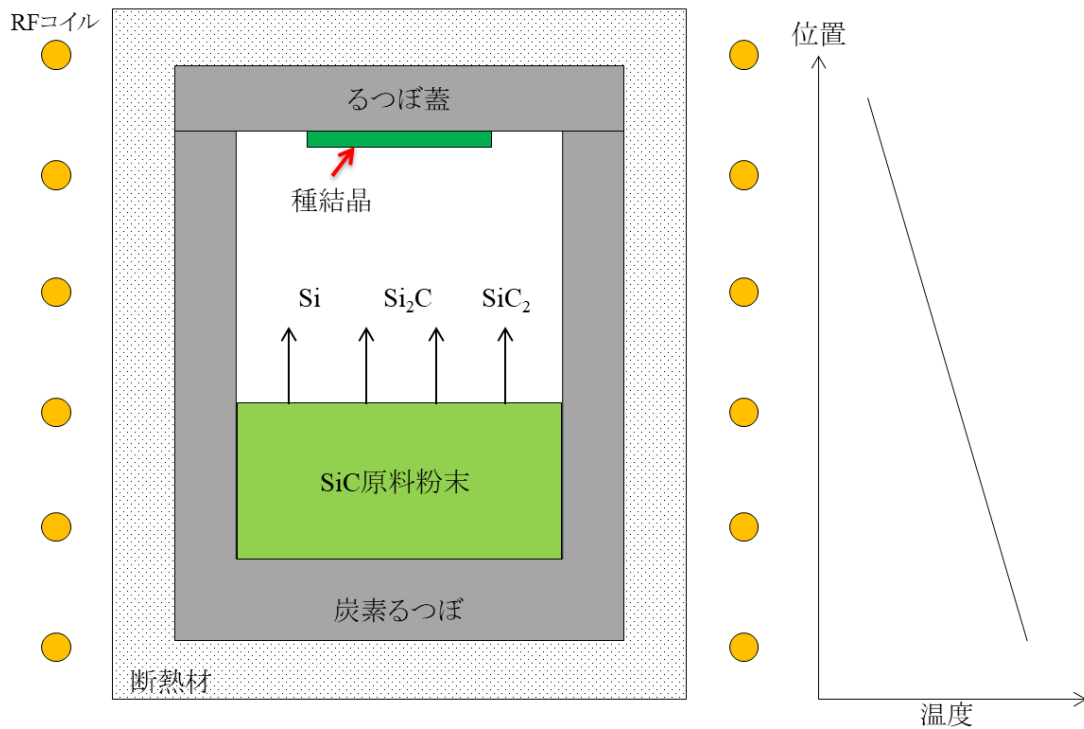
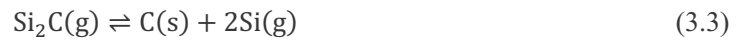


図 3.3 昇華法の概略図と温度分布

1970年代に旧ソ連のY. M. TairovとV. F. Tsvetkovが種結晶を使用した昇華法(改良Lely法)を提案した。図3.3に昇華法の概略図を示す。SiC原料粉末(焼結体の場合もある)をるつぼ底に設置し、種結晶をるつぼ蓋に設置し、種結晶部が低温、原料粉末部が高温になるように、2300-2400°C程度に加熱し、原料を昇華させる。この時、炭素るつぼから炭素が同時に昇華する。昇華したSiC種は不活性雰囲気中を拡散によって上部に輸送され、種結晶上で過飽和となって凝結する。昇華するSiC種は主にSi, Si₂C, SiC₂であり、気相はSi-richで原料部はC-richとなり黒鉛化が生じる。そのため、原料粉末はSiをあらかじめ多くしたものとなる。昇華法における主な反応は次のように要約される。





(3.1)はガス成分からの結晶性 SiC の形成、(3.2)は気相中の $\text{SiC}_2(\text{g})$ から $\text{Si}_2\text{C}(\text{g})$ への遷移、(3.3)はガス成分から固体カーボンの形成、(3.4)は表面の気相から液体 Si の凝縮、を示している。関連種の熱力学的性質を用いて、Si、 SiC_2 、 Si_2C の平衡分圧は温度の関数として計算できる [21]。成長速度は過飽和度におおむね比例する。

この方法において、育成温度が高温であることに起因した高い結晶欠陥密度や大口径化が困難といった課題がある。高温での SiC ポリタイプの Gibbs 自由エネルギーの差はほとんどなく、ほんのわずかな条件の違いで異種ポリタイプが混在し多結晶化してしまう。多数ポリタイプが混在することにより、格子不整合が生じ、その結果結晶欠陥の発生となる。また、育成する結晶が大口径や長尺になるにつれて顕著になる熱応力の問題もある。貫通らせん転位や基底面転位といった転位欠陥も低減されてきているが、数十～数百個/cm² 存在している [28, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46]。

3.2.2 溶液 (Top-Seeded Solution Growth : TSSG)法の原理・特徴

SiC は、Si や Ge、他の化合物半導体と違い、化学量論組成の液相が存在しないため、融液成長が不可能である。そのため、同じ液相からの結晶育成技術の一つである溶液成長が用いられる。溶液成長法は熱平衡状態に基づく育成方法であるため、前項で述べた昇華法と比して、高品質な結晶が期待できる。実際、名古屋大学の宇治原らのグループや、住友金属工業(現:日本製鉄)のグループにより、低欠陥密度で高品質な SiC 結晶が得られている [47, 48]。低欠陥密度であることから、欠陥に起因する電流リークや絶縁破壊などが生じにくくなり、デバイスの信頼性が向上する。また、融液成長の技術を応用できる方法であるため、他の半導体結晶での融液成長技術の利点を取り込み発展させることもできる、非常に将来有望な方法である。

SiC 溶液成長法の一つである TSSG 法は、Si 結晶育成で用いられる CZ (Czochralski) 法とよく似た方法である。図 3.4 に概略図を示す。炭素るつぼ内に Si を主とした原料を充填し、不活性雰囲気であるるつぼ下部が高温、上部が低温となるように、Si の融点 1410°C 以上に加熱し、原料を融解させる。そのメルトに炭素るつぼから C が溶解し、Si を主とした C を含む溶液が形成される。溶液に種結晶を接触または浸透させ、液内部に形成した温度勾配により過飽和を駆動力として種結晶表面に結晶を成長させる。過飽和度 σ は、次に示すように定義される [42]。図 3.4 中の種結晶直下

および炭素るつぼ底の温度を、それぞれ T_S および T_C とする。図 3.5 に示す固液平衡図は、二元系状態図の一部である。 T_S および T_C の時の溶液中の溶質濃度を、それぞれ C_S および C_C とすると、過飽和度 σ は、

$$\sigma = \frac{C_C - C_S}{C_S} \quad (3.5)$$

と定義される。TSSG 法によって育成された SiC 結晶を図 3.6 に示す。加熱方法としては、下図に示したような高周波加熱式とは別に抵抗加熱式の 2 つがある。本実験系は後者である。高周波加熱の場合は、ローレンツ力による溶液の流動が見込め、溶質(ここでは主に炭素るつぼから溶解した C)の種結晶への輸送が促進される。

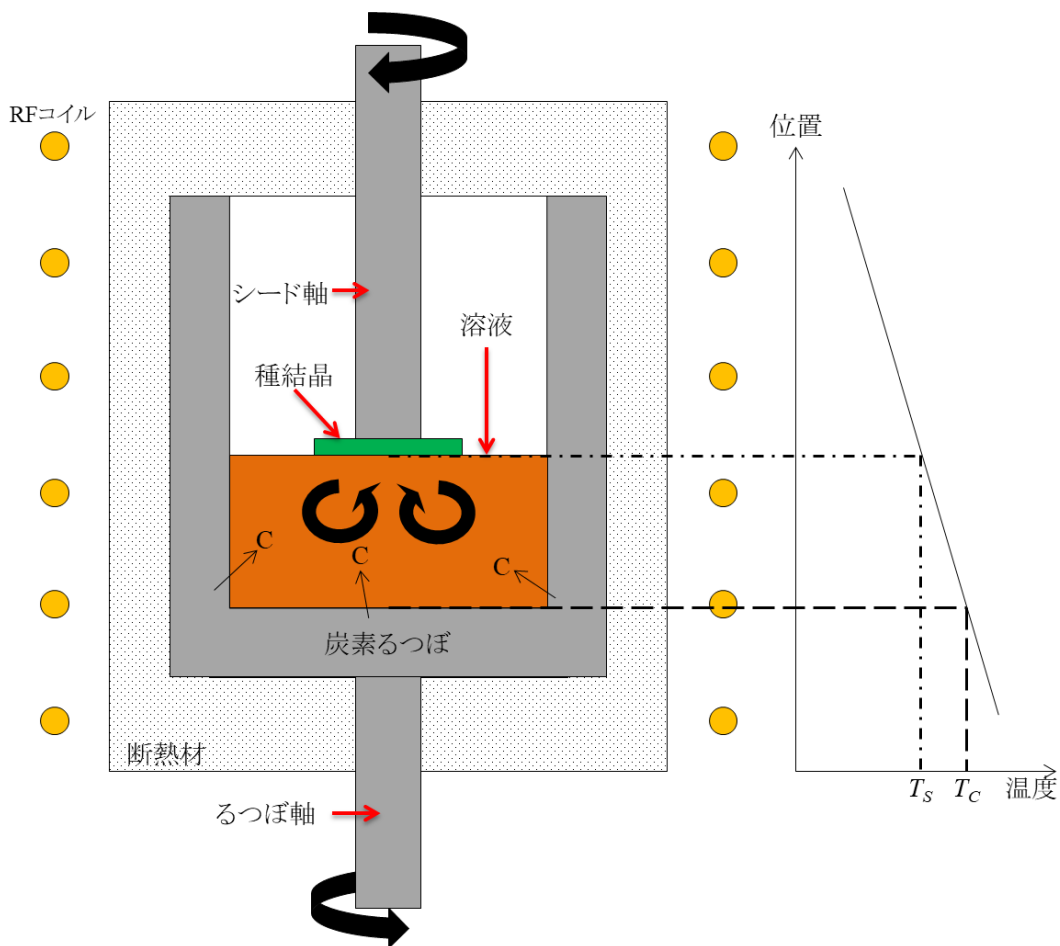


図 3.4 TSSG 法の概略図と温度分布

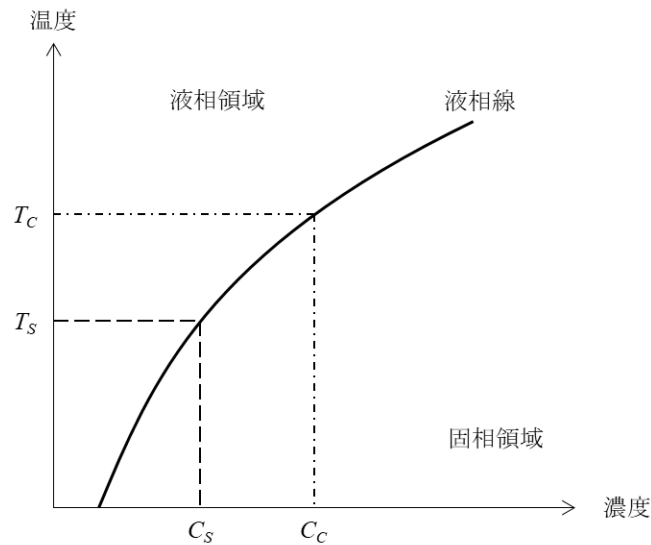


図 3.5 固液平衡図

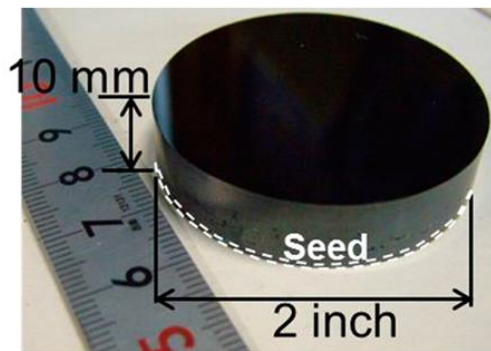


図 3.6 TSSG 法により育成した SiC 結晶 [11]

この方法は、高品質な結晶が得られるが、いくつかの課題がある。その一つとして成長速度がある。SiC 溶液成長法は溶液内の炭素拡散律速であるため、高速成長には溶液の流動により、成長表面へ効率的に溶質を供給することが重要となる [30]。しかしながら、Si 融液への炭素溶解度は非常に低い(1900°Cで 0.7mol% [49])。高温であれば、溶解度は増加するが Si の蒸発が著しく、長時間成長が困難となってしまふ。そこで近年、Si に遷移金属やレアアースである Sc、Ti、Cr、Fe などを添加した溶媒を用いることで、炭素溶解度を増加させ、成長速度を増加させる試みを行っている。図 3.7 に、楠ら [50] および Mitani ら [51] によって報告されている、溶剤金属添加に対する炭素溶解度の報告例を示す。3 種ともに添加量を増加させると、炭素溶解度が増加することがわかっている。実際、Cr を 40mol% 添加した場合、1900°C で 5.6mol% となり、Si 単一の 8 倍である [51]。

実際、Si 単一で成長速度 0.1mm/h であったのが、Si-Cr ベース溶媒で数百 $\mu\text{m/h}$ –2mm/h という高い成長速度を達成している [12, 21, 51]。また、成長の駆動力である過飽和度は、溶解度の増加に伴い低下する。過飽和度は、表面荒れに関係しており、その値の増加により、成長表面が荒れることが報告されている [52]。そのため、炭素溶解度の増加に伴い、表面荒れが抑制される。したがって、溶剤金属の添加は、高品質、高速成長に有効であると考えられる。しかしながら、昇華法と比較するとこれでも遅い。また、成長結晶への金属の混入が新たな課題として挙げられるが、Cr や Ti などの原子番号の小さい遷移金属においては、結晶育成中は取り込まれやすいが、エピ膜の形成などのデバイスプロセスにおいては拡散し、素子に悪影響を及ぼす可能性は低いとの報告がある [53]。

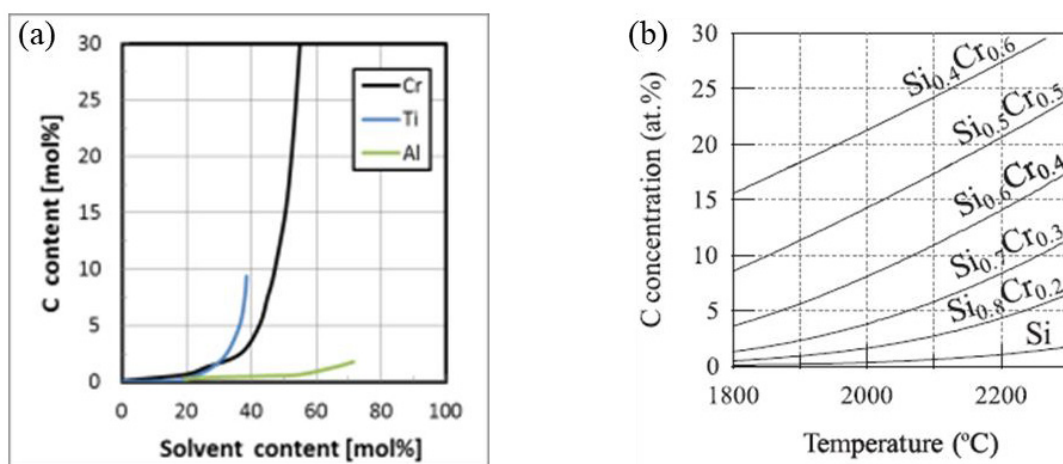


図 3.7 (a)Si-C-X(X=Cr, Ti, Al)三元系溶液(T=1827°C)および(b)Cr 添加量の変化に対する炭素溶解度 [50, 51]

もう一つの問題が、成長中の溶液組成変動である。この現象の模式図を図 3.8 に示す。(a)種子付け直後は、充填した原料が融解した液相であるため、Si-rich である。育成が進むにつれて、原料 Si や炭素をつばから溶解した C は、成長や蒸発により減少していく。しかし、Si は充填した分しかないが、装置の安全上つばに穴が開かないように設計しているため、C は連続的に供給される。したがって、長時間育成を行うと溶液は(c)のように C-rich となる。この現象により長尺結晶育成が困難となっている。解決の手立てとしては、原料 Si の連続供給が必須である。しかし、炉内温度が上昇しない、液上部の開放によって熱が逃げやすくなり、溶液内対流や過飽和度が変化する、などの影響が生じてしまう。このような影響に対して、どのように対処していくかが課題である。

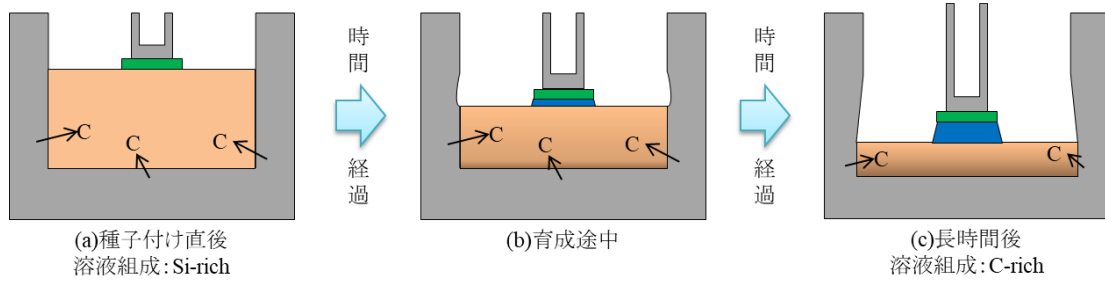


図 3.8 溶液の組成変動の模式図

また、成長中の結晶表面形態も高品質な結晶を得るための重要なファクターである。表面荒れには、ステップバンチングによりステップ高さの高い大きいマクロステップの形成や、二次元核形成などに起因する。これにより、結晶中への溶媒混入や、多数ポリタイプ成長につながり、結晶品質の低下につながる。表面平坦化に対しては、過飽和度の低下や、数値シミュレーションを活用した溶液内対流の制御、Si または Si-Cr 溶媒への Al、Ge、Sn、B などの添加などの、多く方法が提案されている [51, 52, 54, 55, 56, 57]。その中で、Si-Cr 溶媒への Al および Sn 添加による影響が、熱力学的特性の観点から検討されている。図 3.9 に示すように、Al および Sn 添加は、溶液の表面エネルギー（または、表面張力） σ_{liquid} を低下させる。

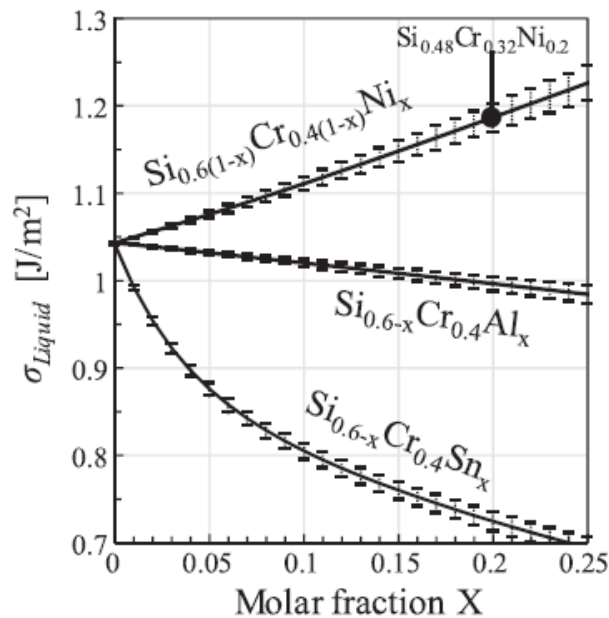


図 3.9 Butler および Toop の式を用いて計算した 2000°C における $\text{Si}_{0.6-x}\text{Cr}_{0.4}\text{Sn}_x$ 、 $\text{Si}_{0.6-x}\text{Cr}_{0.4}\text{Al}_x$ 、 $\text{Si}_{0.6(1-x)}\text{Cr}_{0.4(1-x)}\text{Ni}_x$ 溶媒の表面エネルギー [56]

表面エネルギーの低下は、次に示す Young の式 [58]で表される固液界面エネルギー $\sigma_{solid/liquid}$ の増加を招く。

$$\sigma_{solid/liquid} = \sigma_{solid} - \sigma_{liquid} \cos \theta \quad (3.6)$$

ここで、 σ_{solid} は固体の表面エネルギー、 θ は成長表面－溶媒の接触角である。ここで、 σ_{solid} の値は、種結晶である 4H-SiC C-face の表面エネルギーであり、定数として扱う。界面エネルギーが増加した結果、下記に示す二次元核形成エネルギー ($\Delta G_{two-dimensional}$) [59, 60] を増加させる。

$$\Delta G_{two-dimensional} = -\pi \frac{r^3}{V} \Delta\mu + 2\pi r^2 \sigma_{solid/liquid} \quad (3.7)$$

ここで、 r 、 V は二次元核の半径および体積、 $\Delta\mu$ は化学ポテンシャル変化である。固液界面エネルギーの増加は、二次元核形成頻度を低下させ、成長表面荒れやポリタイプの安定性の改善につながる。Ni 添加は、図 3.9 に示すように、表面エネルギーが増加するため、Al や Sn とは逆の影響を及ぼすことも報告されている [56]。

これらの問題に加えて、大口径化に伴う面内方向での成長厚さの均一性や表面荒れなどの課題もある。以上のような課題をクリアすることで、SiC 溶液成長法の未来は明るいものとなる。

3.3 本研究提案の独自の SiC 溶液成長法 (Metal Solvent Solution Growth : MSSG 法)

3.3.1 MSSG 法の原理・特徴

TSSG 法の課題として

- 1) Si 融液に対する低炭素溶解度に起因する低成長速度
- 2) 育成時間の経過に伴う溶液内の組成変動に起因する長尺結晶育成の阻害

の 2 つがあることを 3.2.2 項で述べた。1) は Cr や Ti などの Si 以外の金属を 1 種以上添加した溶媒を使用することにより、高炭素溶解度を実現し、低成長速度を改善している。しかしながら、2) については、原料 Si の連続供給以外に具体的な案は示されていない。

そこで本研究では、1) と 2) の両方の課題を克服するために、本研究独自の新たな SiC 溶液成長法である MSSG 法を提案する。この方法は、

「Si を含まない溶剤金属を溶媒とし、Si 原料として SiC セラミックを使用した SiC 溶液成長法」

である。図 3.10 に新規提案方法である MSSG 法の概略図を示す。この方法は従来 TSSG 法を基にしているため、過飽和を駆動力としていることに違いはない。表 3.1 に従来法との差異をまとめた。発展型の最たる特徴は、

- イ) 溶媒として Si を用いない
- ロ) Si 供給源として SiC セラミックを使用する

という 2 点である。そして、この方法はこれまでに研究例が無く、世界初の試みである。これらの違いが、従来法の課題を解決するために重要な役割を担う。解決方法については次項で述べる。

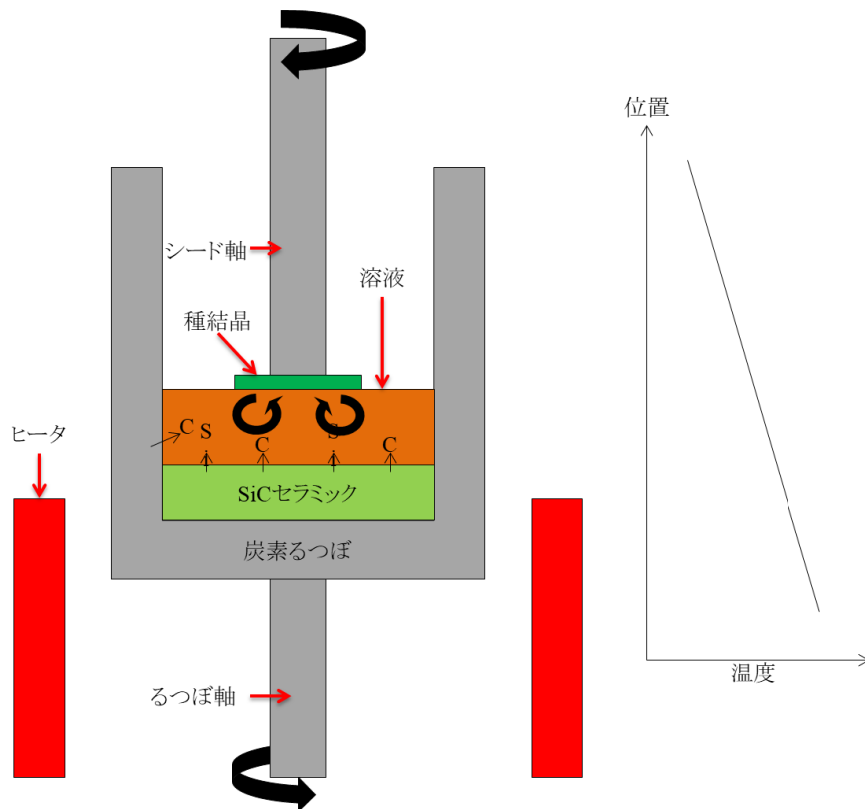


図 3.10 新規提案方法の模式図

表 3.1 従来法 (TSSG) と提案法 (MSSG) との差異

方法	従来法 (TSSG)	提案法 (MSSG)
溶媒	Si, Si+Metal (Cr, Ti etc...)	Metal のみ
Si 供給源	溶媒	SiC セラミック
C 供給源	炭素るつぼ	炭素るつぼ, SiC セラミック

3.3.2 溶剤金属の選定条件

溶媒として使用する溶剤金属は、Si 以外なら何でもいいというわけではない。新規提案方法である MSSG 法において溶剤金属の選定は、従来法の課題を克服できるかを決定づける、非常に重要なポイントである。選定条件としては

- i) C が TSSG 法より高く、且つ Si と同程度の飽和濃度である
- ii) 溶剤金属が SiC 結晶中に混入しにくい
- iii) Si および C と溶剤金属の化合物を形成しにくい

である。i)の条件における前半部分の「C の高い飽和濃度」は、従来 TSSG 法における溶剤金属を添加する理由と同様で、炭素溶解度を増加させ、高成長速度を実現する目的がある。i)の「同程度の飽和濃度」というのは、従来 TSSG 法における溶液内の組成変動を抑制するためである。図 3.11 に示すように、Si の原料として SiC セラミックを使用していること、且つ Si と C の飽和濃度が同程度であれば、セラミックがなくならない限り、育成時間が経過しても、溶液組成は Cr を除けば Si:C=1:1 のまま保持される可能性があるためである。

ii)について、混入があった場合、デバイスにした際に悪影響を及ぼし、iii)のように化合物が形成されると、結晶育成後の冷却時に、SiC と化合物の熱膨張係数の差により結晶が割れてしまうなどといった問題が生じてしまうからである。

また、結晶育成中、溶液内に溶剤金属との化合物が形成されると、SiC セラミックから溶解した Si および C の種結晶への輸送が阻害されてしまう。また、その化合物が育成結晶中に取り込まれてしまえば、品質の低下につながる。したがって、溶剤金属は iii)のような条件を満たした方が良いことがわかる。

以上を満たすことで、MSSG 法において最適な溶剤金属を使用することにより、従来法の課題である 1)低成長速度と 2)溶液組成変動を克服することができる。

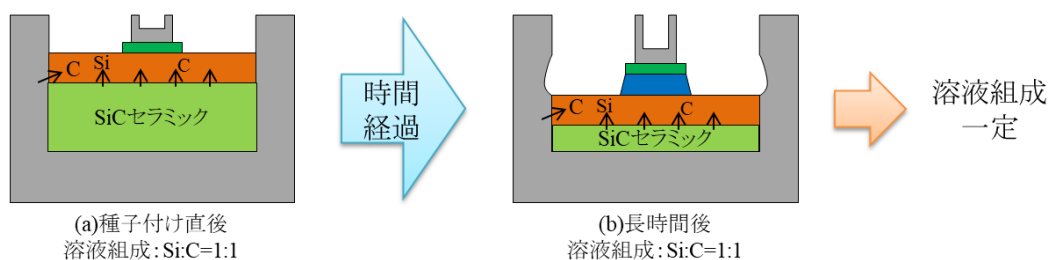


図 3.11 MSSG 法による溶液の組成変動抑制

3.3.3 育成中の溶液内および成長結晶表面の様子

結晶育成時の模式図を図 3.12 に示す。(I)–(III)は結晶育成の順序を表す。(I)溶剤金属のメルトへの Si および C の溶解、(II)溶液内対流による成長表面への溶質輸送、(III)結晶化、という3つの過程で結晶育成が進む。この3つのバランスを最適な状態に保つことにより、TSSG 法を上回る高速・長尺な高品質 SiC 単結晶育成が可能であると期待できる。ここで、本実験系における加熱方法が抵抗加熱式であることを前提として説明することを注記しておく。

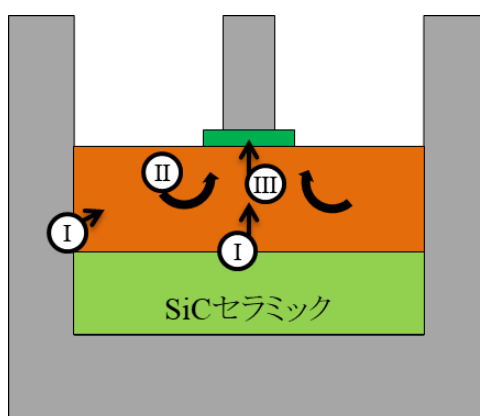


図 3.12 MSSG 法における結晶育成時の模式図

(I) SiC セラミックおよび炭素るつぼからの Si および C の溶解

(II) 溶液内対流による物質輸送

(III) 成長表面の挙動

(I)は3.3.2 項での溶剤金属の選定そのものであるといってもよい。Si および C をどの程度溶解させるか、また、どのような形態で溶解するかも重要なポイントである。

(II)は溶液内に形成した温度勾配やるつぼ軸やシード軸の回転、溶剤金属の選定条件 ii)による化合物形成の割合が関係する。

(III)は Kossel によって初めて提唱された理論および、Bennema や Gilmer によって溶液成長への適用性が支持されている BCF 理論を参考に、図 3.13 に模式図を示す。ステップを有する結晶表面が過飽和溶液と接触している場合、成長過程は以下のプロセスで生じると考えられる：

(1) 結晶表面への溶質輸送

- (2) 結晶—溶液界面での溶質の減少によって溶質濃度の勾配が存在する、結晶表面近傍の境界層を介する拡散
- (3) 結晶表面への吸着
- (4) 表面拡散
- (5) ステップへの吸着
- (6) ステップに沿った拡散
- (7) キンクでの結晶への組み込み

しかしながら、必ずしも(1)-(7)の順で成長が進むわけではなく、各段階が同時かつ連続的に生じていることに注意しなければならない。結晶表面近傍に輸送された溶質がそのままキンクへ取り込まれることもあれば((5)と(6)の過程がない)、表面へと吸着された後、ステップへ吸着せずに2次元核を形成あるいは取り込まれる可能性もある((1)-(4)→(5)')。また、吸着(段階(3))または拡散(段階(4))したものが成長に寄与せず、溶液へと脱離していく可能性もある(段階(4)') [59]。このようにして、ステップの前進により成長が進んでいく。MSSG法の場合、溶質にはSiおよびC、もしくは溶液内で結晶化したSiCが含まれる。溶質ではないが、溶液内で形成された溶剤金属との化合物も同様のプロセスで結晶内に取り込まれる可能性がある。

ステップの前進速度 v_{st} は過飽和度 σ に依存するため、細かい定数を省くと、

$$v_{st} = v_{st}(\sigma) \quad (3.8)$$

と σ の関数として表せ、 σ が大きくなれば、ステップ前進速度は大きくなる。また、成長速度 R はステップ前進速度 v_{st} に依存することから、

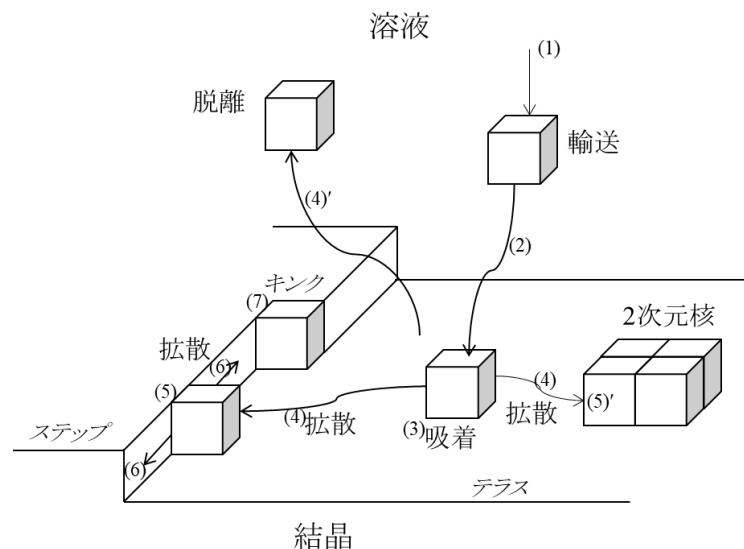


図 3.13 結晶表面における溶質の挙動

$$R = \beta v_{st}(\sigma) \quad (3.9)$$

と表せ、 β は温度やステップ高さやテラス幅、成長の律速過程に起因するカイネティック係数である [61, 62, 63, 64]。

以上に示したようなモデルや先行研究の結果を基に、育成結晶の評価・結果の考察を行う。

3.4 育成結晶評価方法

本研究では、育成した SiC 結晶に対して、ポリタイプの同定、表面形態の観察、元素分析、表面段差測定を行った。測定方法・機器として、ラマン分光法、光学顕微鏡、EPMA、レーザー顕微鏡を用いた。本節では、これらの測定方法・機器について述べる。

3.4.1 ポリタイプの評価 [65, 66]

育成した SiC 結晶のポリタイプの同定は、ラマン分光法にて行う。ラマン分光法は測定対象(個体、液体、気体と状態を問わない)の物質の特性を知る手法である。物質に単色光を照射すると、反射、屈折などの他に散乱という現象が生じる。散乱光の中には、入射光と同じ波長の光(レイリー散乱光)と入射光とは異なる波長の光(ラマン散乱光)が観測される。入射光とは異なる光の振動

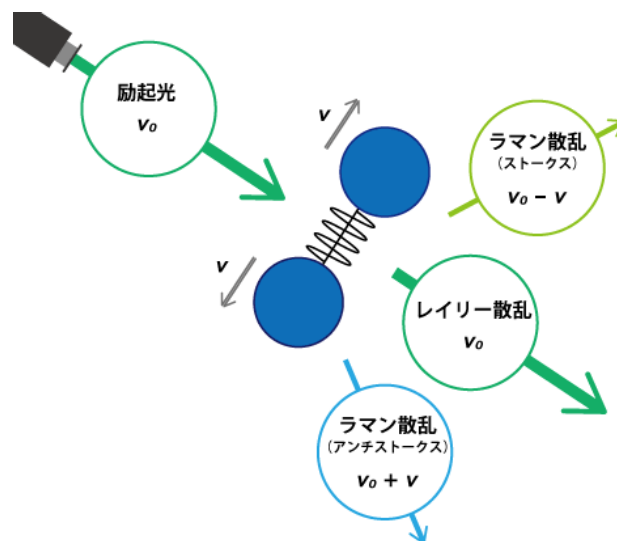


図 3.14 ラマン散乱とレイリー散乱 [65]

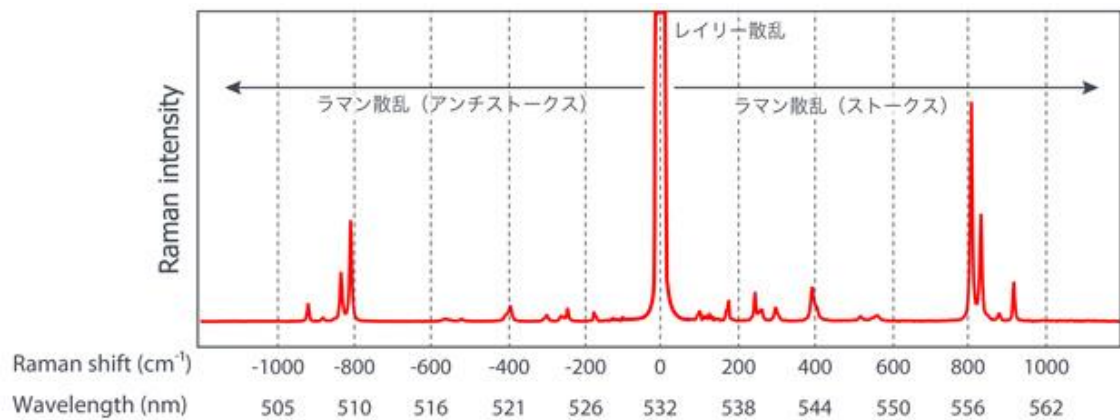


図 3.15 ラマンスペクトル [66]

数が、分子固有の振動数であり、これをラマン効果という。レイリー散乱とラマン散乱の関係を簡単に図示すると図 3.14 のようになる。ただし、このラマン散乱光は、レイリー散乱よりも強度が 10^{-6} 程度とかなり微弱である。その微弱な散乱光を分光器に通し、得られたスペクトルから、分子レベルでの構造等を解析する手法である。ラマン分光法で得られるラマンスペクトルを図 3.15 に示す。スペクトルは、短時間で得られる。図 3.14 にも示したように、ラマン散乱光の中でも、レイリー散乱光と比較して低い振動数(長波長)領域に観測されるラマン散乱光をストークス散乱、高い振動数(短波長)領域に観測されるラマン散乱光をアンチストークス散乱といい、一般的にはより強度の大きい、ストークス散乱光を用いて解析する。

SiC の場合、得られたラマンスペクトルの横軸からポリタイプの同定を行う。表 3.2 に代表的なポリタイプのラマンスペクトルにおけるピーク位置を示す。FTA や FTO は、横波音響分岐 (TA: Transverse Acoustic) および横波光学分岐 (TO: Transverse Optic) の折り返しモード (Folded mode) であり、FLA や FLO は、縦波音響分岐 (LA: Longitudinal Acoustic) および縦波光学分岐 (LO: Longitudinal Optic) の折り返しモードである。 $x = q/q_B$ は還元波数ベクトルである(詳細は参考文献 [30, 67, 68] を参考)。実際の 3C-, 4H-, 6H-SiC のラマンスペクトルを図 3.16 に示す。表 3.2 や図 3.16 に示した文献値やスペクトル、種結晶などの実測値と比較することにより、ポリタイプを同定する。

本研究で使用したラマン分光装置は、COMET-3504、レーザー波長 $\lambda = 532\text{nm}$ である。

表 3.2 代表的な SiC ポリタイプの折り返しモード振動数 [30]

ポリタイプ	$x = q/q_B$	振動数 (cm^{-1})			
		横波音響	横波光学	縦波音響	縦波光学
		FTA	FTO	FLA	FLO
3C	0	-	796	-	972
2H	0	-	799	-	968
	1	264	764	-	-
4H	0	-	796	-	968
	2/4	196, 204	776	-	-
	4/4	266	-	610	838
6H	0	-	797	-	965
	2/6	145, 150	789	-	-
	4/6	236, 241	-	504, 514	889
	6/6	266	767	-	-
15R	0	-	797	-	965
	2/5	167, 173	785	331, 337	932, 938
	4/5	255, 256	767	569, 577	860

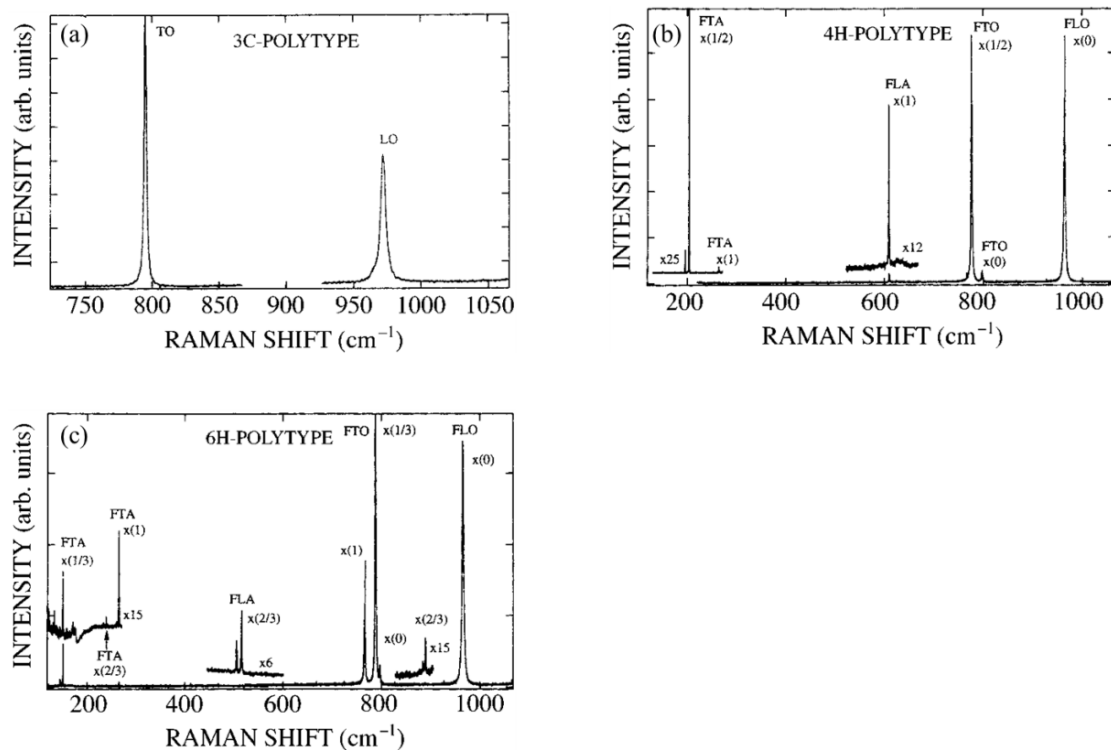


図 3.16 (a)3C-, (b)4H-, (c)6H-SiC のラマンスペクトル [67]

3.4.2 表面形態の評価 [69, 70]

表面形態は、微分干渉顕微鏡 (Differential Interference Contrast microscope: DIC 顕微鏡) を用いて観察を行った。通常の光学顕微鏡は、対物レンズによって標本物体の拡大像をつくり、その拡大像を接眼レンズによってさらなる拡大像を作ることにより肉眼で観察するものである。微分干渉顕微鏡は光学系顕微鏡に DIC プリズムを加えたものである。図 3.17 に微分干渉観察の原理を示す。光源からの光がポラライザを通過し、一方向に振動する光 (直線偏光) となる。この直線偏光が DIC プリズムでわずかに光路がずれた 2 本の直線偏光になり、コンデンサを通じてサンプルに平行あたる。サンプルの厚さが異なる部分が光が通過すると、図 3.17 (b) のように光路差が生じ、干渉という現象が起こり明暗のコントラストが生じる。ノマルスキー式の場合は、アナライザ側の DIC プリズムが共用の 1 つだけで、その横方向の移動により背景色のコントラストを変えることができる。

本研究で使用したレーザー顕微鏡は、Keyence、VK-9510 である。

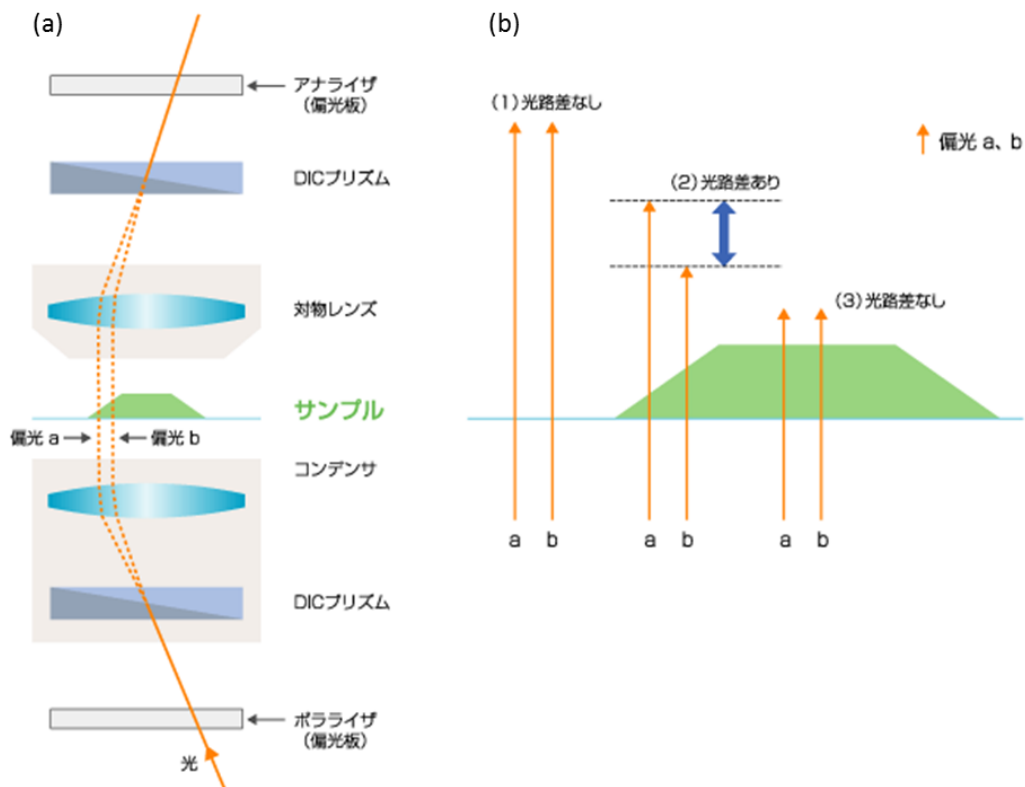


図 3.17 微分干渉顕微鏡の原理

(a)微分干渉顕微鏡の構造、(b)光路差 [69]

3.4.3 元素分析 [71, 72, 73]

元素分析は電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer: EPMA) によって行った。図 3.18 のように、一定の加速電圧で試料表面に電子線を当てると、試料表面から二次電子や反射電子、特性 X 線などが発生する。この中でも EPMA では特性 X 線の波長を波長分散型分光器 (WDS: Wavelength Dispersive x-ray Spectroscopy) で検出・測定することにより元素分析を行う。特性 X 線の発生原理を図 3.19 に示す。特性 X 線とは、入射電子が試料を構成する原子の軌道電子を原子外に弾き出し、空になった軌道にその外殻から電子が落ち込んでくるとき、その軌道間のエネルギー差で放出される X 線である。分析方法としては、定性分析と面分析 (マッピング) がある。定性分析は、電子線を試料の一点に当て、その点の元素分析を行う。面分析は、試料

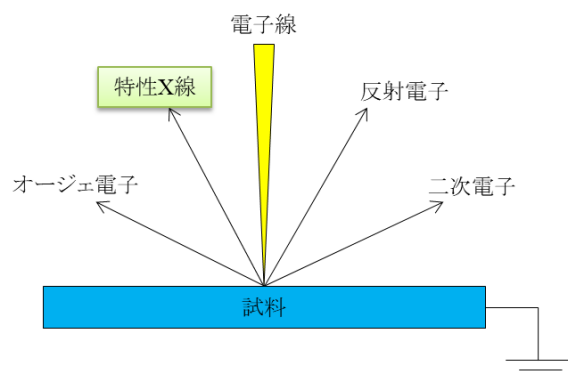


図 3.18 EPMA 原理図

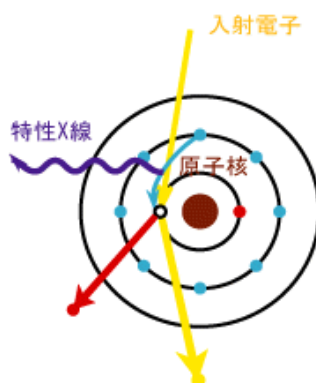


図 3.19 特性 X 線の発生メカニズム [71]

表面の任意の範囲を基盤目状に区切り(1つの目をピクセルという)、各ピクセルの元素分析を連続的に行う。これらの分析により、その物質がどのような元素から構成されているのか、それらの元素の濃度分布がわかる。

本研究で使用した EPMA は、島津製作所、EPMA-1610 である。

3.4.4 表面段差測定 [74, 75]

本研究では、レーザー顕微鏡を用いて育成結晶表面のステップ高さの測定を行った。レーザー顕微鏡の原理の中で、最も基本的な特徴がコンフォーカル(共焦点)光学系である。一般的な光学顕微鏡像の結像光学系とコンフォーカル光学系を図 3.20 に示す。コンフォーカル光学系では、対物レンズの焦点一と共役な位置(像位置)に円形の開口を持つピンホールを配置することで、焦点

のあった位置のみの光を検出することが可能である。点光源として、短波長の直進性に優れたレーザー光を使用することで、強い光を1点に集光させるので、光を均一に照射する通常の光学顕微鏡に比べ、周辺からの不要な散乱光が少ない反射光が得られる。次に、サンプル表面に手反射された光は同じ光路を戻り、ビームスプリッターにより分離され、ピンホール上に集光される。この光学系では、焦点以外からの反射光がピンホールで排除されるため、焦点位置のみの情報が得られる。したがって、通常の光学顕微鏡での焦点位置以外からのぼやけた画像が重畳しているのと比較して、コントラストの高いクリアな観察画像が得られる。表面の高低情報は、受光位置に設置されたセ

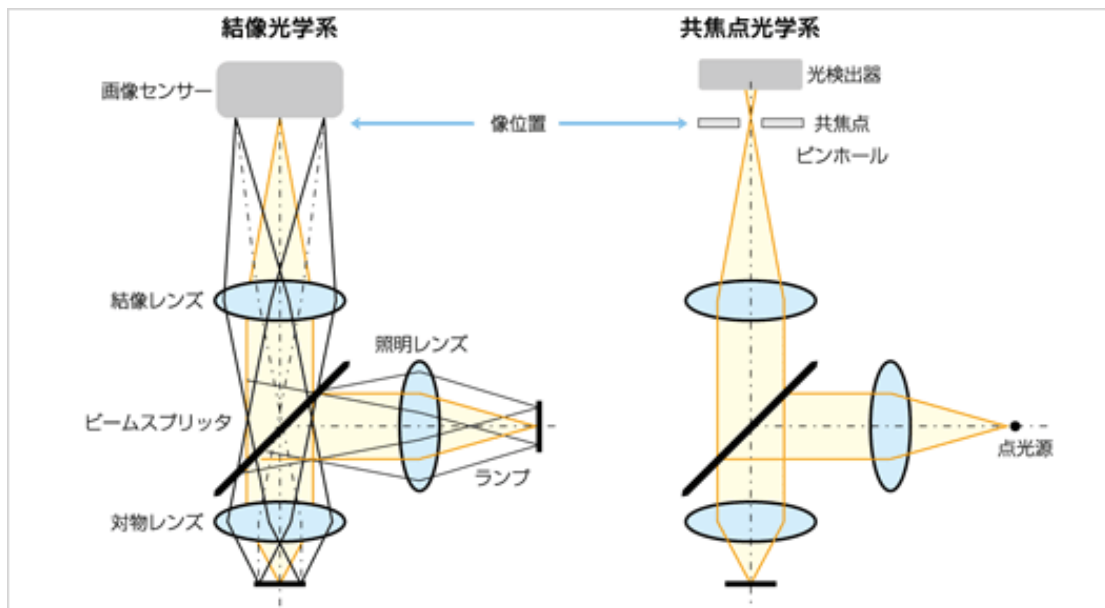


図 3.20 光学顕微鏡像の結像光学系とコンフォーカル(共焦点)光学系 [74]

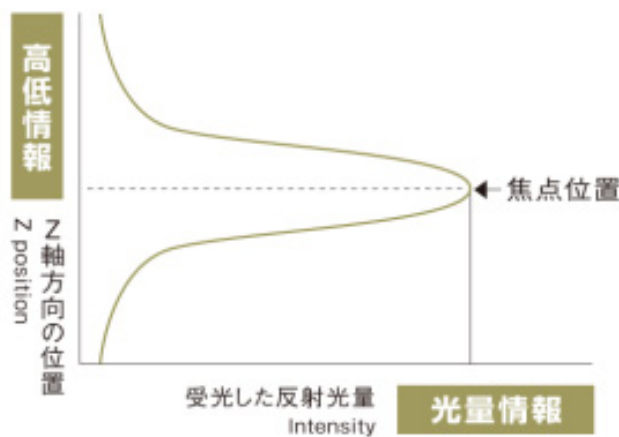


図 3.21 I-Z カーブ [75]

ンサにより判別する。サンプルと対物レンズを相対的に Z 方向に移動させながら取得した、ピンホール通過後のセンサの出力を横軸に示した、I-Z カーブを図 3.21 に示す。結像位置における光量の変化を感知し、輝度が最大になった Z 方向位置をサンプル表面の高さ情報として記録する。

本研究で使用したレーザー顕微鏡は、Keyence、VHX-900F である。

3.5 まとめ

本章では、SiC 結晶育成方法と TSSG 法を基にした発展型の SiC 溶液成長法(本研究における新規提案方法である MSSG 法)の紹介、本研究における育成結晶の評価方法を述べた。

現在、市販されている SiC ウェハのほとんどが、昇華法によって育成したものである。昇華法は、SiC 原料を 2000°C以上の高温に加熱することによって昇華させ、過飽和を駆動力として種結晶上に再結晶化させる方法である。しかしながら、育成温度が高温であることに起因して、高い結晶欠陥密度が課題となっている。SiC 溶液成長法の一つとして代表される TSSG 法は、Si を主とする融液に炭素をつぼから C を溶解させ、過飽和を駆動力として種結晶上に SiC を成長させる方法である。この方法は、熱平衡状態に基づく育成方法であるため、高品質な結晶が得られるが、低炭素溶解度に起因する低成長速度や、育成時間の経過による溶液内の組成変動が課題であった。成長速度は、Si に Cr や Ti を添加した溶媒の使用により改善されてはいるが、昇華法と比べると低い。また、表面荒れの改善方法として、Si-Cr 溶媒への Al などの金属添加が報告されている。

従来 TSSG 法の課題を克服するために、本研究では TSSG 法の発展型として「Si を含まない溶剤金属を溶媒とし、Si 原料として SiC セラミックを使用した SiC 溶液成長法である MSSG 法」を提案した。溶媒として炭素溶解度の大きく且つ Si と C の飽和濃度が同程度である溶剤金属、Si および C の供給源として SiC セラミックを使用することによって、高成長速度・長尺結晶育成ができる可能性がある。

本研究においては、提案する発展型の SiC 溶液成長法により結晶育成を行い、ラマン分光法、微分干渉顕微鏡、EPMA、レーザー顕微鏡により評価を行っていく。また、TSSG 法と MSSG 法の比較を行う。

第4章 MSSG 法における溶剤金属の検討および結晶育成

4.1 はじめに

本研究では、TSSG 法を基にした発展型の SiC 溶液成長 (MSSG) 法を提案し、検討することで、最終的に昇華法と同程度の成長速度かつ、長さ 20mm 以上の SiC 結晶育成を目指した。本章では、MSSG 法における初期検討として、SiC 結晶育成の可否の検討および、実際に結晶育成を行った結果を述べる。本論文では、溶剤金属として Cr、Al、Ni、Fe の 4 つを検討した。

4.2 実験方法

図 4.1 および図 4.2 に育成装置の外観および本実験系の模式図を示す。種結晶は 4H-SiC(000-1)の 10mm \square 基板を使用し、ロッドの先端にカーボン接着剤にて接着を行った。次の①-⑩示す順序で MSSG 法により SiC 結晶育成を行った:①結晶育成炉内に設置した SiC セラミックをカーボン接着剤にて底に張り付けた炭素るつぼ内に、原料となる溶剤金属を充填し、②結晶育成炉内を真空引きする。そして、③真空引きをしたまま、所定温度でベーキングし、その後④育成炉内を Ar 雰囲気 1 気圧下で育成温度まで昇温させる。⑤昇温後、育成温度にて設定時間保持



図 4.1 本研究所の結晶育成炉の外観

し、⑥溶液表面に種結晶を接触させ(種子付け過程)、⑦そのまま所定時間保持する(成長過程)。⑧育成終了してから軸を上昇させて溶液から引き離し、⑨加熱電源をOFFにし、急冷する。⑩約3時間後に結晶育成炉内から試料を取り出す。③-⑨の加熱プロセスを図4.3に示す。種子付け前の保持時間は、種結晶が全溶解するのを防ぐために確保した時間である。SiCセラミックを張り付けた理由は、溶剤金属のメルトとの密度差により、溶液表面にセラミックが浮上することを防ぐためである。

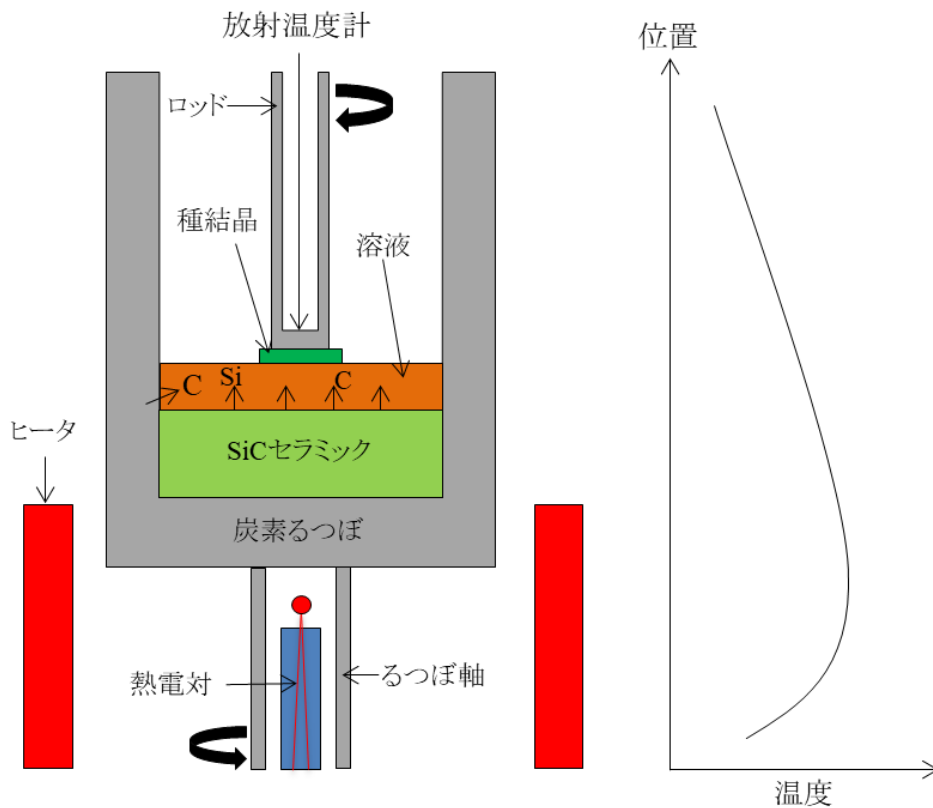


図 4.2 本実験系の模式図と温度分布

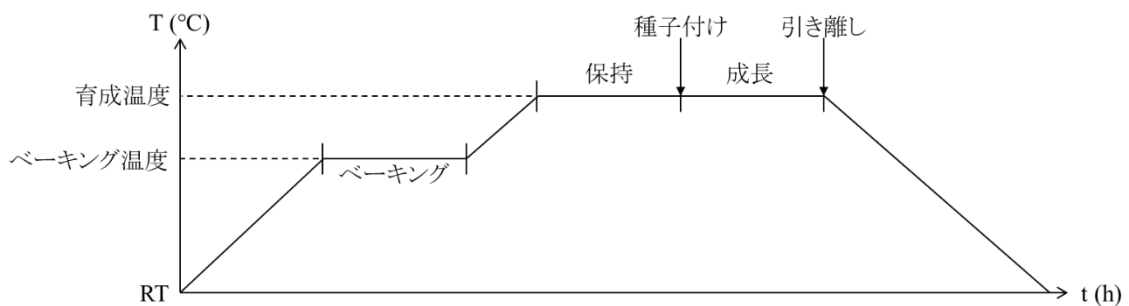


図 4.3 結晶育成の加熱プロセス

図4.4(a)に示す種結晶との接触の有無は、電気回路のオープン・ショートの利用したセンサを作製し、使用した。図4.4(b, c)のように、電圧変動または放射温度計の信号から判断した。

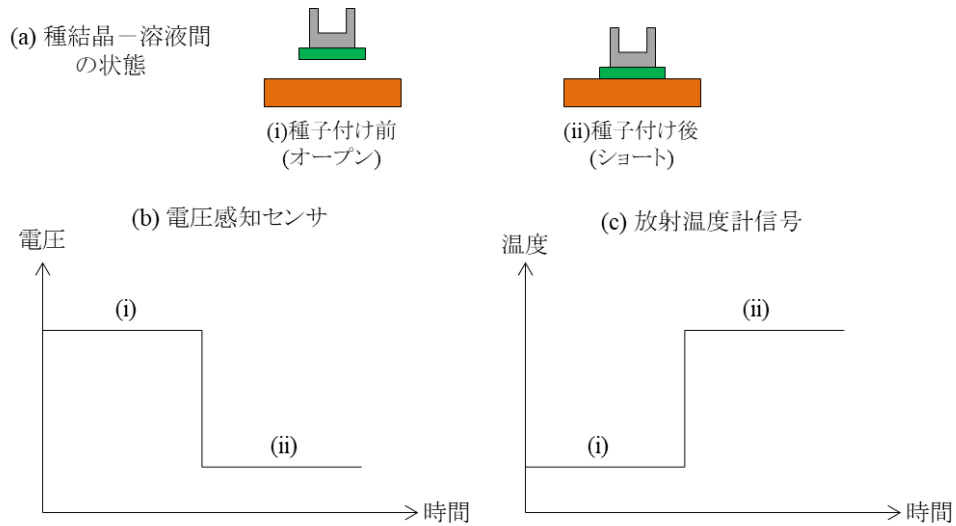


図4.4 種子付け時の接触判断方法

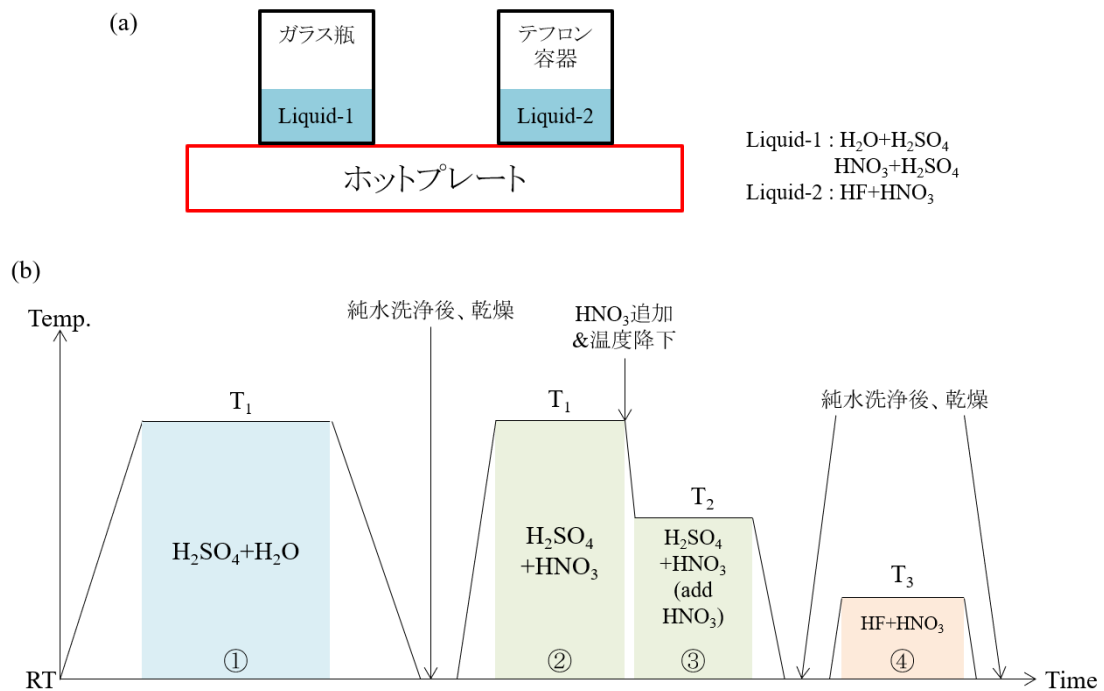


図4.5 Cr溶媒使用時の育成結晶表面の除去方法

(a)除去方法の模式図、(b)除去プロセス

育成終了後、溶剤金属として Cr を使用した場合は、図 4.5 に示す模式図の方法および除去プロセスによって、成長結晶表面に付着した固化溶液の除去を試みた。各プロセスは、

- ① $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1(\text{or } 2:1)$ の体積比で、金属 Cr の溶解
- ② $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=1:1(\text{or } 2:1)$ の体積比で、炭化物および硫化物の除去
- ③ $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=1:2(\text{or } 1:1)$ となるように、②に HNO_3 を追加し、炭化物および硫化物の分解
- ④ ケイ素化合物および炭化物の除去

である。全工程でトータル 1 日以上かかり、除去レートは非常に遅い。また、HF のみでの除去も可能である。

本論文で選択した Cr、Al、Ni、Fe 各溶剤金属の融点 [76]とそれに伴う炉内観察の可否、TSSG 法での研究結果を参考にした選択理由を表 4.1 にまとめた。

表 4.1 溶剤金属 Cr、Al、Ni、Fe の融点 [76]、炉内観察の可否、選択理由

溶剤金属	融点 (°C)	炉内観察の可否	選択理由
Cr	1905	否	TSSG 法において最も広く Si へ添加される金属
Al	660	可	表面平坦化効果 [54]
Ni	1455	可	ポリタイプ制御に効果有あり [77]
Fe	1535	否	高速成長 [78]

4.3 溶剤金属:Cr

本節では、溶剤金属として Cr を使用し、MSSG 法により SiC 結晶育成を試みた結果を示す。図 4.6 に Si-Cr および Cr-C の各二元系状態図および、1600、1800、2000°Cにおける C-Si-Cr の三元系状態図 [79, 80, 81]を示す。C-Si 二元系状態図 [39]は、図 3.1 に示してある。三元系状態図から、1600°Cでは、SiC 以外にも、Cr のカーバイド、シリサイド、および三元化合物が形成される可能性がある。1800°C以上では、C 単一(グラファイト)および SiC 以外は形成されないことがわかる。また、Cr-C および Cr-Si 二元系状態図の赤丸で囲った共晶点での Si および C の組成を見ると、共

に共晶温度で 15at%と、Si 単独および Si-40 mol% Cr 溶媒よりも炭素溶解度が大きく、同程度溶解することが期待される。

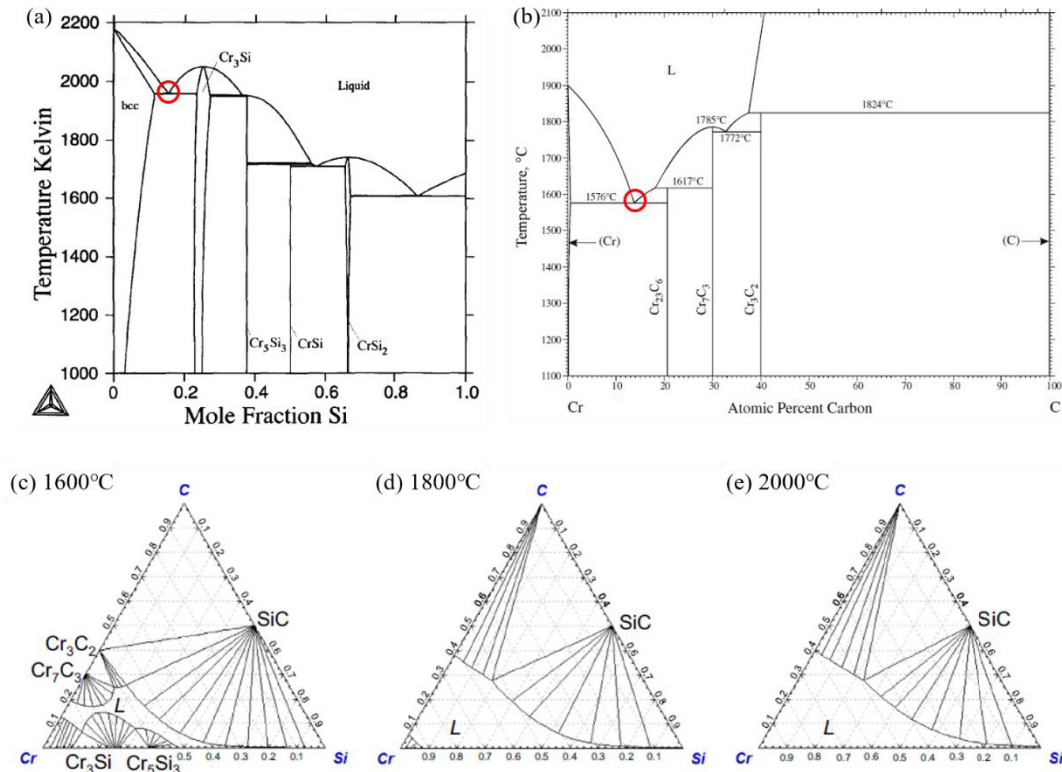


図 4.6 (a)Si-Cr 二元系状態図 [79]、(b)Cr-C 二元系状態図 [80]および、(c-e)1600、1800、2000°Cにおける C-Si-Cr の三元系状態図 [81]

4.3.1 SiC 結晶化の確認実験

第 1 段階として、SiC セラミックから金属溶媒に Si および C が溶解し、SiC が晶出するかを確認した。次の①-⑥の順序で実験を行った:①結晶育成炉内に設置した炭素るつぼ内に、図 4.7 に示すように底から SiC セラミック、原料 Cr の順に充填し、②結晶育成炉内を真空引きする。そして③真空引きをしたまま、1000°Cでベーキングし、その後④育成炉内を Ar 雰囲気 1 気圧下で 1800°Cまで昇温する。⑤1800°Cまで昇温し、Cr が融解していることを確認後急冷し、⑥約 3 時間後、結晶育成炉内から試料を取り出す。③-⑤のプロセスを図 4.8 に示す。原料 Cr を充填する際は、融解したメルトが炭素るつぼに触れないように注意した。

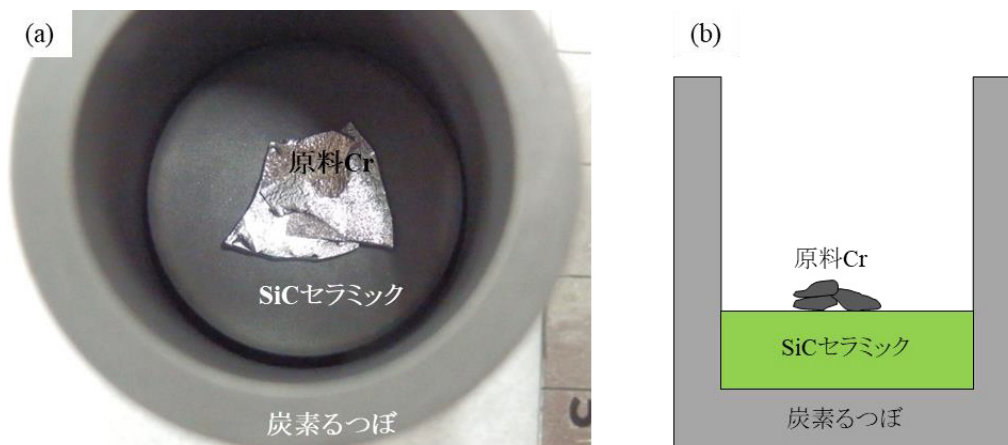


図 4.7 原料充填時の(a)写真および(b)概略図

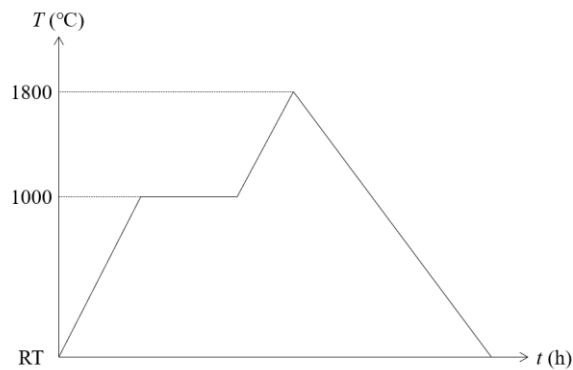


図 4.8 SiC 結晶化実験の加熱プロセス

図 4.9 に冷却後、結晶育成炉内から取り出した試料写真を示す。固化した Cr の高さは、最も高いところで 1mm であった。試料からは SiC が晶出しているかの判断はつかなかった。そこで、表面を EPMA (加速電圧 15kV、ビーム径 2 μ m、ステップサイズ 2 μ m) により Cr、Si、C の三元素についてマッピングを行った。測定結果を図 4.10 に示す。(a)は後方散乱電子像 (BEI (反射電子像): Back-scattered Electron Image) である。(b)-(d)は各元素の濃度分布を表す。Si および C 分布が確認できたことから、SiC セラミックから融解した Cr 中に、Si および C が溶解したことがわかる。C の分布と Si の分布を比較すると、Si が多く存在する部分に C の分布が対応している。また、Cr が多い領域には Si は存在するのに対し、C がほとんど存在しないことがわかった。このことから、SiC セラミックから Cr 融液には Si の方が C と比較して溶解しやすいことがわかる。次に、Si と C の分布が重なっていた付近のラマンスペクトルを図 4.11 に示す。試料スペクトルのピーク位置は 777 cm^{-1} と

795 cm^{-1} であり、表 3.2 から 4H-SiC および 3C-SiC のピーク位置に近く、4H-および 3C-SiC が形成されたと考えられ、Cr 溶媒は SiC セラミックを溶解し、かつ SiC を結晶化させることが確認できた。

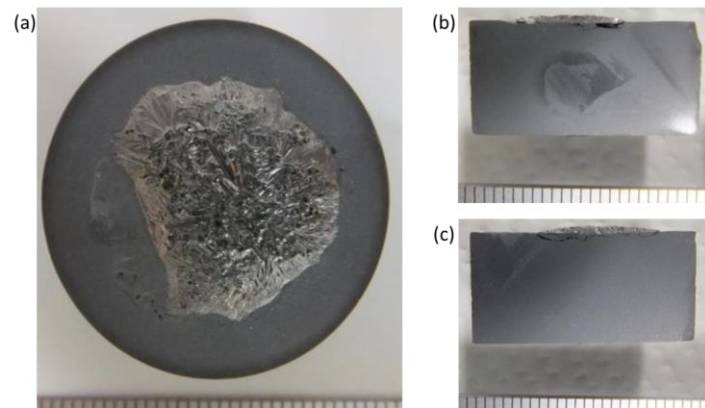


図 4.9 SiC セラミック上での Cr 融解後の試料の(a)上部からおよび(b, c)断面の写真

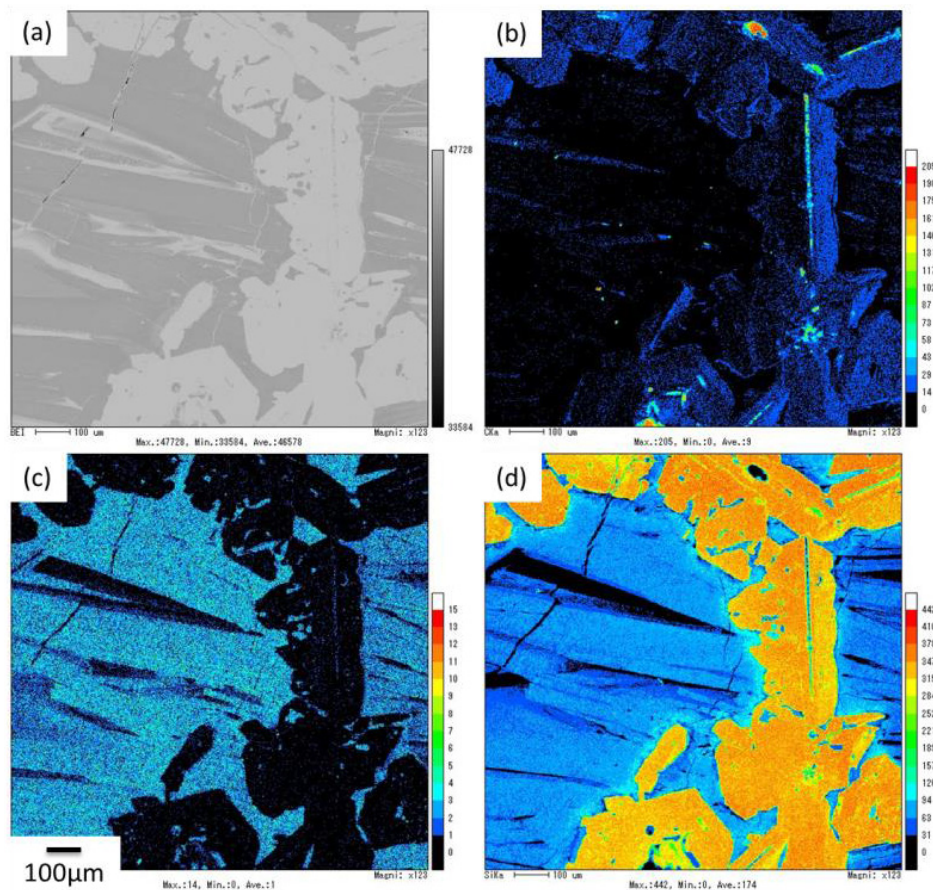


図 4.10 SiC セラミック上で Cr 融解後に固化した融液の表面 EPMA マッピング像

(a)BEI、(b)C-K α 、(c)Cr-L α 、(d)Si-K α

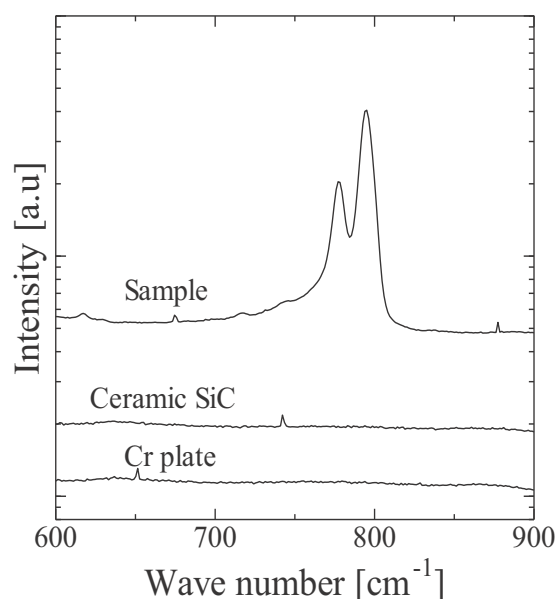


図 4.11 原料 Cr、SiC セラミック、SiC セラミック上固化 Cr 融液のラマンスペクトル

以上のことから、Cr 融液に SiC セラミックから Si および C が溶解し、SiC が晶出することがわかり、Cr を金属溶媒とした結晶育成が可能であることが示唆された。

次に、図 4.9(b)の SiC セラミック-固化 Cr 融液界面領域の一部を EPMA によりマッピング(加速電圧 15kV、ビーム径 1 μm 、ステップサイズ 0.8 μm)を行った。その結果を図 4.12 に示す。同図(a)中の SiC セラミック上部にある、セラミックと同色の幅 50 μm ほどの三角形状の物質がある。BEI 像では、組成により色のコントラストが生じるため、この三角形状の物質は、SiC の粒であることがわかる。よって、SiC セラミックからの Cr 溶媒への溶解および SiC 形成(結晶化)プロセスは、図 4.13 に示すような次の 3 つが考えられる。第 1(図中①)に、SiC セラミックから Cr 溶媒中に、数十 μm サイズ以下の塊もしくは Si および C として溶解し、塊として溶解したものが、その後 Si と C に分離する。第 2(図中②)に、この SiC 粒は、Cr 溶媒中の Si および C が再結晶化する(雑晶と呼称されるもの)。第 3(図中③)に、冷却中に溶液中の Si と C が過飽和により SiC として析出する。したがって、Cr 溶媒中では、少なくとも Si、C、および SiC の 3 つの状態として存在すると予想される。

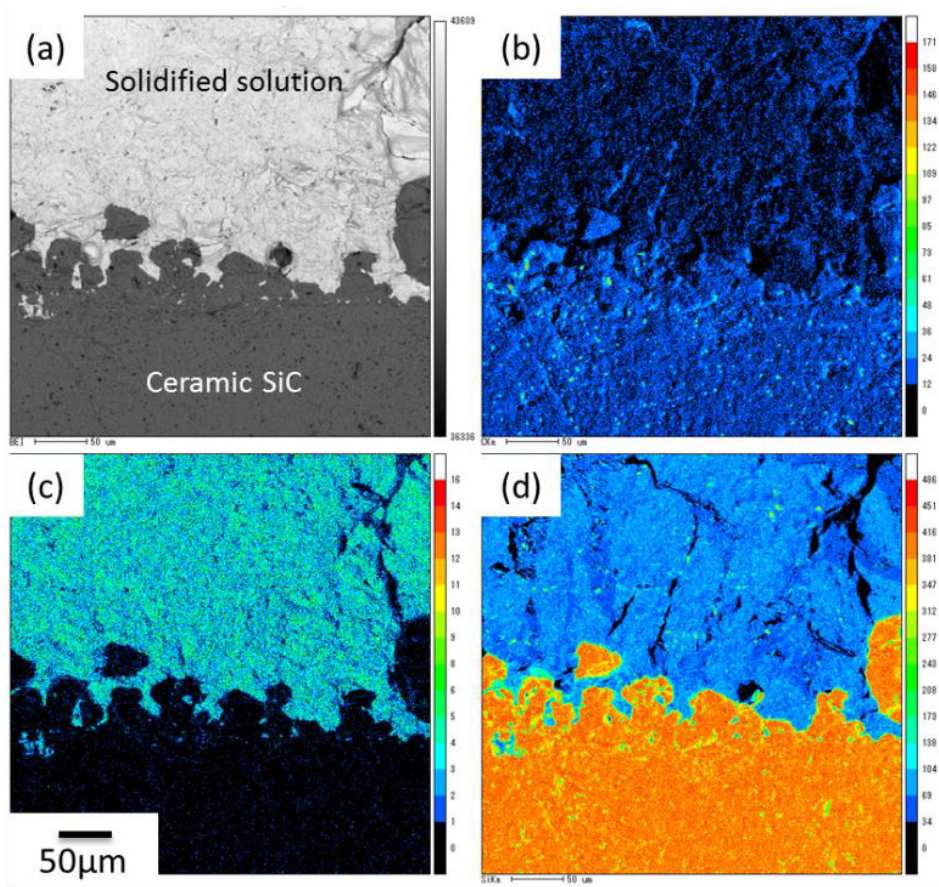


図 4.12 固化 Cr 融液-SiC セラミック界面の EPMA マッピング像

(a)BEI、(b)C-K α 、(c)Cr-L α 、(d)Si-K α

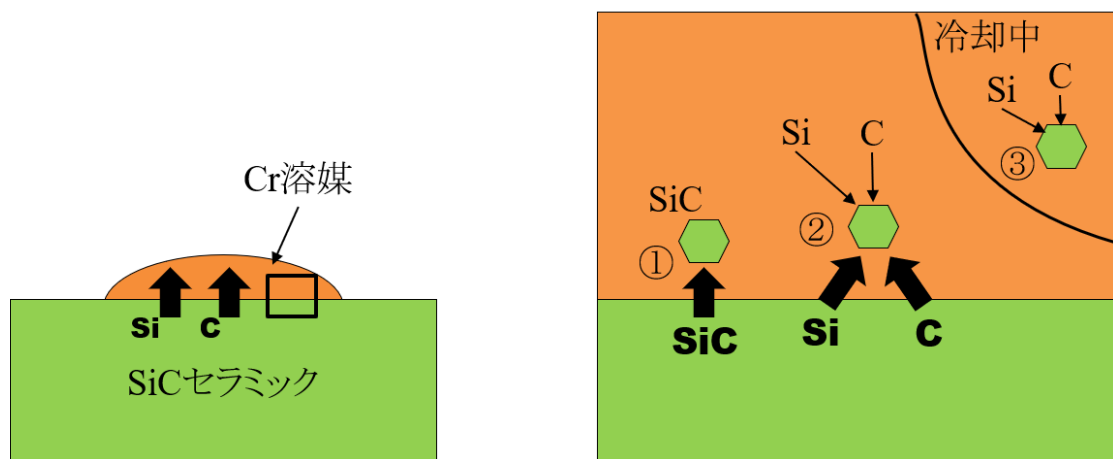


図 4.13 Cr 溶媒への SiC セラミック溶解および溶液中での SiC 形成(結晶化)プロセスの概略図

4.3.2 温度勾配依存性

前項(4.3.1)の結晶化確認実験の結果から、SiC が晶出することがわかった。次に、実際に結晶育成を試みた。本項では、温度勾配依存性について検討した。育成条件を表 4.2に示す。温度勾配は、ヒータとるつぼの相対的な位置を変更することによって 1°C/cm と 22°C/cm に調整した。

表 4.2 Cr 溶媒における温度勾配依存性での育成条件

パラメータ	値
育成温度 (°C)	1800
成長時間 (min)	120
保持時間 (min)	120
液面高さ (mm)	10
温度勾配 (°C/cm)	1, 22
るつぼ回転速度 (rpm)	2

表 4.3 に 1°C/cm と 22°C/cm の温度勾配下での表面形態(as-grown)と成長ポリタイプ、成長速度を示す。どちらの温度勾配でも 3C-SiC が成長した。温度勾配 1°C/cm では細かいステップが二次元核を起点として形成されている。22°C/cm ではステップフロー成長したような表面形態であるが、円形状の付着物によりステップが蛇行しているのがわかった。成長速度はどちらも同程度の値となった。

円形の付着物が何か調べるために、EPMA (加速電圧 15kV、ビーム径 1 μ m、ステップサイズ 2 μ m)によりマッピングおよび定性分析を行った。測定結果を表 4.4 および図 4.14 に示す。定性分析は比較的大きい付着物(直径 10 μ m 以上)を選択した。測定の結果、円形の物質は Cr を主とした化合物であることがわかった。したがって、温度勾配 22°C/cm での育成結晶が多結晶化してしまったのは、Cr 系化合物が成長表面に付着し、ピニング効果 [82]によるステップの蛇行が生じ、表面が粗面化してしまったことが要因であると考えられる。

低温度勾配では、SiC セラミックから溶解した Si および C の成長表面への輸送が遅い。特に、本研究で採用している抵抗加熱式の場合は、温度差による対流によって溶質が輸送されるため、温度勾配の影響は大きい。また、温度勾配の大小は、式(3.5)中の分子が変化するため、過飽和度

の大小に直結するため、低温度勾配では過飽和度が小さい。よって、式(3.8)よりステップ前進速度が遅いことになる。しかしながら、高温度勾配のようにステップの蛇行は見られない。成長表面に溶質が輸送され、表面に付着後拡散し、ステップやキンク、二次元核に吸着するが、拡散したものが各所に吸着する前に脱離することもある。したがって、ステップ速度が遅いため、表面に輸送され吸着したCr系化合物が、ステップに組み込まれずに脱離しやすくなったと考えられる。反対に高温度勾配では、高過飽和度となり、成長速度が増加することが予想されるが、表面に吸着したCr系化合物によりピニング効果が生じ、ステップの前進が妨げられたために、低温度勾配と同程度の成長速度となったと推測される。

以上のことから、溶媒としてCrを使用する場合、4H-SiCではなかったが、単一ポリタイプ成長においては、低温度勾配の方が適していると考えられる。

表 4.3 育成温度 1800°Cで 1°C/cmと 22°C/cm 温度勾配下での as-grown 育成結晶表面顕微鏡像、成長ポリタイプ、成長速度

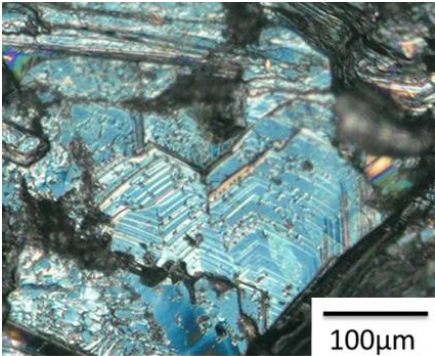
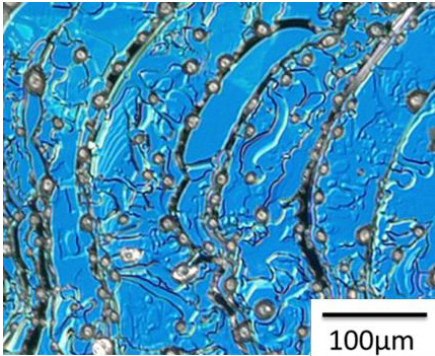
温度勾配	表面顕微鏡像	成長ポリタイプ 成長速度
1°C/cm		3C 61.6µm/h
22°C/cm		3C, 4H 63.8µm/h

表 4.4 温度勾配 22°C/cm 条件下での育成結晶表面に付着した円形物質の EPMA 定性分析結果

元素	組成比 (mol%)
Cr	50.9
C	28.1
Si	21.0

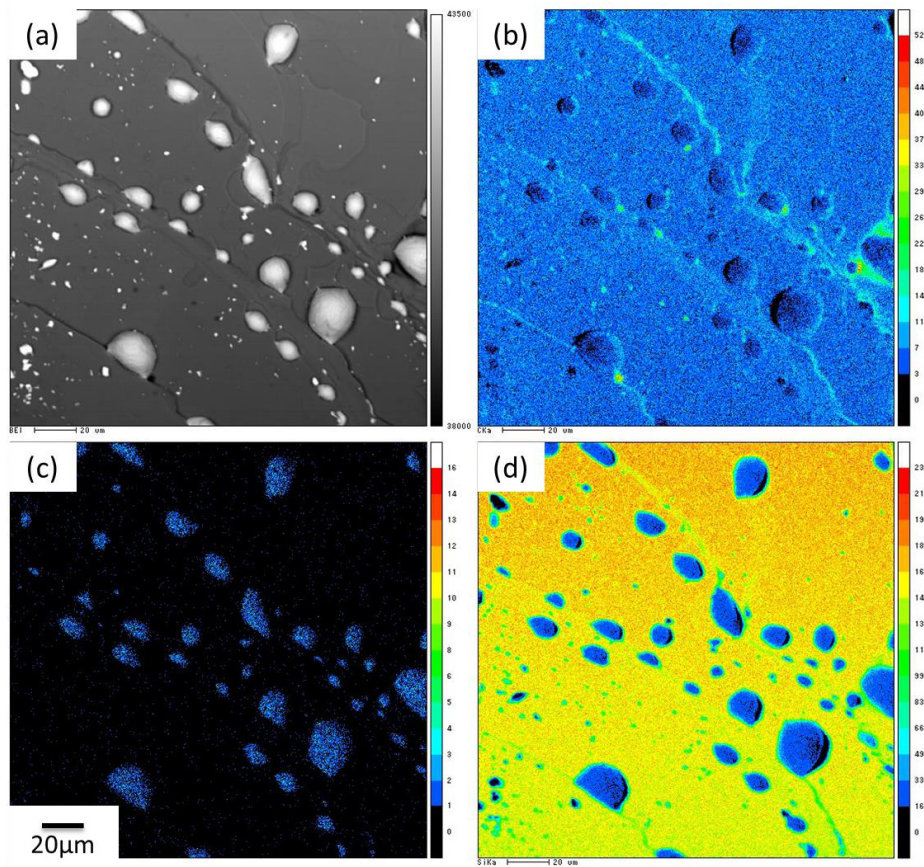


図 4.14 温度勾配 22°C/cm 条件下での as-grown 育成結晶表面の EPMA マッピング像

(a)BEI、(b)C-Kα、(c)Cr-Lα、(d)Si-Kα

4.3.3 液面高さ依存性

本項では、液面高さを変更することによる育成結晶への影響を検討した。液面高さ H_L は、図 4.15 に示すように SiC セラミックから溶液表面までの距離と定義する。育成条件を表 4.5 に示す。液面高さは、充填する原料 Cr の量を変更し、調整した。

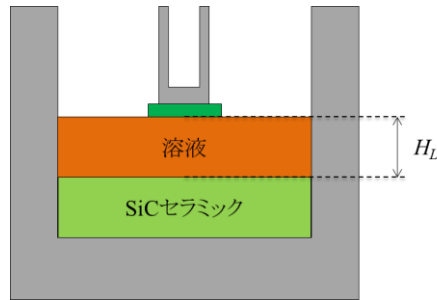


図 4.15 液面高さの定義

表 4.5 Cr 溶媒での液面高さ依存性における育成条件

パラメータ	値
育成温度 (°C)	1800, 1900
成長時間 (min)	120
保持時間 (min)	120, 240
液面高さ H_L (mm)	5-15
るつぼ回転速度 (rpm)	2

図 4.16 に、1900°C、 $H_L=5\text{mm}$ における as-grown 育成結晶の写真および表面光学顕微鏡像を示す。ステップフロー成長したような表面形態が観察された。成長ポリタイプは、成長表面のラマンスペクトルのピーク位置から、種結晶と同じ 4H-SiC の位置にのみ検出されたことから、4H-SiC であるとした。表 4.6 および図 4.17 に液面高さ 5、10、15mm および育成温度 1800、1900°C の場合における育成結晶の成長ポリタイプおよび成長速度を示す。成長ポリタイプは、1900°C で 4H-SiC 単一で成長しやすい傾向が見られた。1800°C では、液面高さが上昇するにつれ、4H-SiC 以外のポリタイプが成長する傾向が見られた。表面形態を観察すると、二次元核が観察され、3C-SiC は、二次元核形成で成長するため、それが成長層に反映されたと考えられる。また、 $H_L=5\text{mm}$ において、

1800、1900°Cともに、4H-SiC 単一で成長した。この結果、成長ポリタイプの観点からすれば、育成温度は 1900°C、液面高さは 5mm 程度が望ましいといえる。

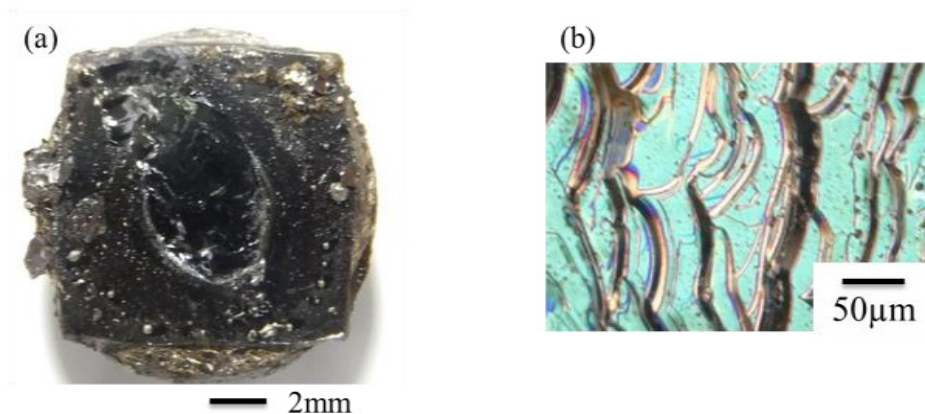


図 4.16 1900°C、 $H_L=5\text{mm}$ における as-grown 育成結晶表面の光学顕微鏡像

表 4.6 液面高さ 5、10、15mm および育成温度 1800、1900°Cにおける育成結晶の成長ポリタイプ

液面高さ H_L (mm)	育成温度 (°C)	
	1800	1900
5	4H	4H
10	3C	4H
15	3C, 4H, 6H	—

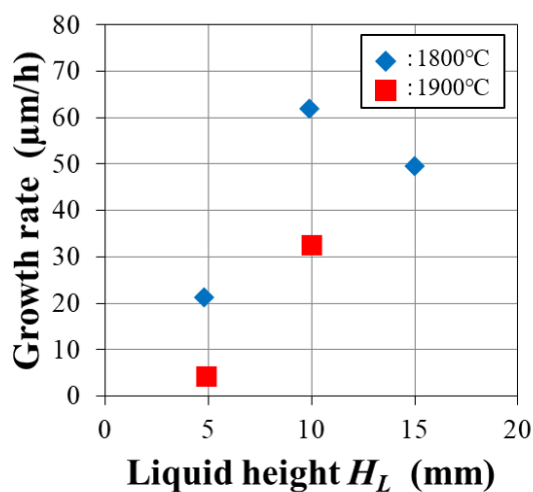


図 4.17 液面高さ 5、10、15mm および育成温度 1800、1900°Cにおける育成結晶の成長速度

成長速度は、図 4.17 からわかるように、両育成温度共に、10mm までは増加傾向にあるが、15mm まで増加させると減少する傾向にあった。特に、1900°C、 $H_L=15\text{mm}$ での育成では、育成温度に達した後の種子付けするまでの時間を、他の条件よりも長く確保したにも関わらず、結晶厚さが種結晶よりも薄くなる、または種結晶が全溶解してしまい、育成ができなかった。

育成実験後の固化した溶液を EPMA により定性分析(加速電圧 15kV、ビーム径 1 μm)を行った。実験後のるつぼを外周刃にて切断し、その断面を#800 および#3000 の研磨剤(マルトー株式会社 [83])により、切断痕が見えなくなるまで手研磨を行った。1900°C、 $H_L=5\text{mm}$ での実験後の固化溶液を測定した結果、平均組成はおおよそ Cr:C:Si=50:30:20mol%となり、Si に比べて C が非常に多く検出された。また、るつぼおよび残留 SiC セラミックの断面から、おおよその溶解量を見積もった。見積もり手順を次に示す:1)溶解前と溶解後の炭素るつぼおよび SiC セラミックの(半分に切断した場合の)断面積を計算する。溶解後の断面積は、二次元汎用 CAD ソフトの Jw_cad [84]を用いた、2)その断面積の差分を ΔS とし、直径 d ×高さ h の長方形として定義した、3)その断面積 ΔS を有する円筒を予想し、体積を ΔV とする、4)その体積 ΔV に炭素および SiC セラミックの密度を乗算して、溶解量を見積もる。見積もった結果、どの条件においても、炭素るつぼより SiC セラミックの方が溶解量が増加していることがわかった。また、液面高さの増加に伴い、溶解限度が高くなると予想されるため、その溶解量も増加したと考えられる。残留 SiC セラミックや炭素るつぼの溶解後の形状は、実験毎に異なっていたが、炭素るつぼは、高温部または溶液下部、つまり SiC セラミックとの界面に近い方が変形の仕方が顕著であることは共通していた。

以上の実験結果を基に、溶質の溶解と輸送について議論する。図 4.18 に、成長中の溶質の溶解速度、輸送速度、結晶成長速度のバランス関係を推定したモデル図を示す。矢印の大きさが、各速度の大きさに対応する。溶解速度は、前述した溶質の溶解量を、成長温度に到達後から成長終了までの時間で割った値とした。溶質の溶解速度は、液面高さの増加に伴い増加する傾向にあった。また、液面高さは、溶質の輸送距離に直接関係する。特に、Si は SiC セラミックのみが溶質の供給源であることため、溶質輸送距離の増加は C よりも Si の方が影響が大きいと考えられる。 $H_L=5\text{-}10\text{mm}$ では、溶解量が増加し、その増加分が成長表面に供給されたため、成長速度の増加につながったと考えられる。 $H_L>10\text{mm}$ では、輸送距離が大きく、成長表面に溶質が供給されづらくなっていたと考えられる。また、溶液中に SiC 微結晶(雑晶)や、図 4.6 の状態図からもわかるように、溶液中にグラファイト(C 単一)が形成されている可能性がある。 $H_L>10\text{mm}$ では、これらの影響がより顕著であると予想される。したがって、成長速度が低下したと考えられる。また、 $H_L=15\text{mm}$ での育成時、種子付け前保持時間が 120min の場合、結晶厚さが種結晶よりも薄く、もしくは全溶解する結果となっていた。1800°Cでの育成時は、保持時間を 240min にすることで回避できたが、1900°C

では全溶解という結果のままであった。これは、液面高さが高い場合、溶液内対流が上下で分離、種結晶直下での流速低下などが生じ、その結果成長表面への溶質供給量が不足し、種結晶近傍の溶質濃度が低下したことで、SiC の溶解が成長を上回った結果、種結晶が薄くなるまたは全溶解するといった現象につながったと考えられる。

このため、本研究においては、育成温度 1900°C、液面高さ $H_L < 10\text{mm}$ の条件が好ましいと判断した。

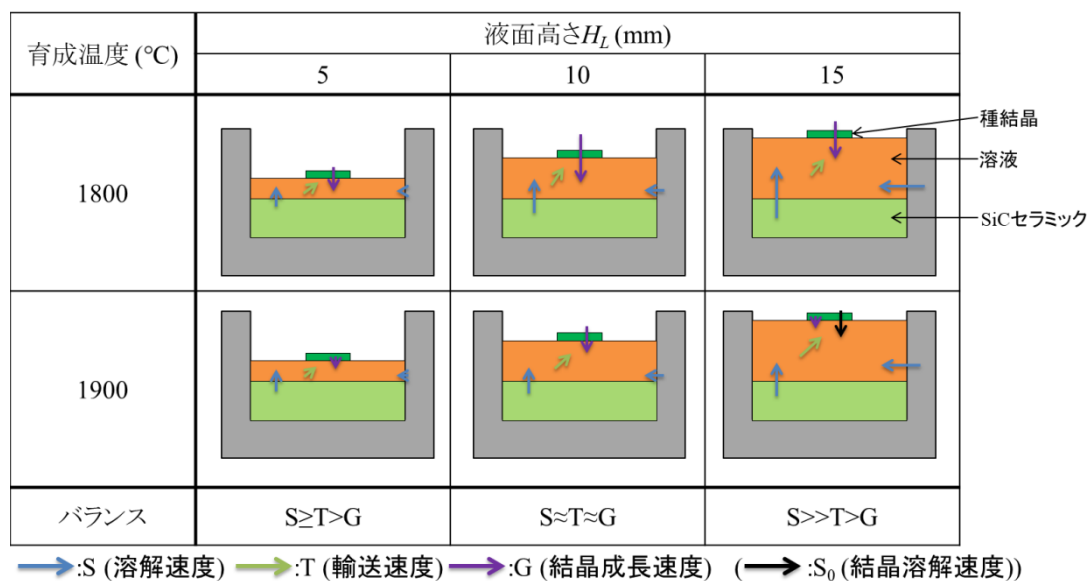


図 4.18 溶質の溶解、輸送速度および結晶成長速度のバランス関係の概略図

4.3.4 Si-Cr 溶媒を用いた従来法 (TSSG 法) との比較

従来法である TSSG 法では溶媒として Si-40mol% Cr、MSSG 法は溶剤金属として Cr を使用し、双方で育成した SiC 結晶を比較した。表 4.7 に育成条件を示す。TSSG 法での条件を基に MSSG 法で実験を行った。MSSG 法での育成結果は、4.3.2 項で示した温度勾配 $22^\circ\text{C}/\text{cm}$ の結晶である。

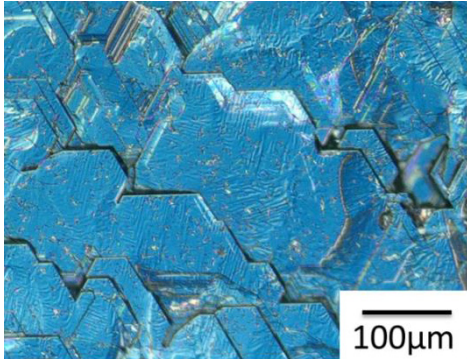
表 4.8 に TSSG 法と MSSG 法によって育成した SiC 結晶の表面顕微鏡像、成長ポリタイプ、成長速度をまとめた。従来法では 2 次元核形成を中心とした表面形態で、4H-SiC 単一ポリタイプであるのに対し、MSSG 法ではステップフロー成長したような表面形態で、3C, 4H-SiC の複数ポリタイプを含む結晶となった。成長速度は、TSSG 法で $24.1\mu\text{m}/\text{h}$ 、MSSG 法で $63.8\mu\text{m}/\text{h}$ と、MSSG 法の方

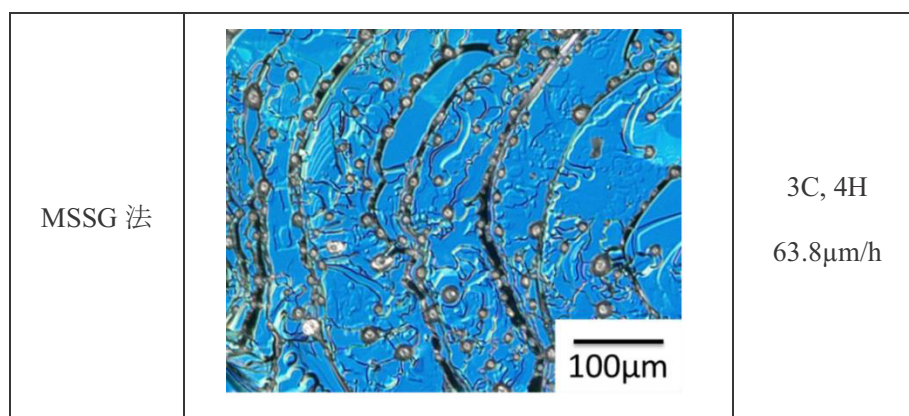
が速い結果となった。これは、MSSG 法の Cr 単一溶媒の方が、TSSG 法の Si-Cr 溶媒よりも非常に高い炭素溶解度を有していることに起因すると考えられる。

表 4.7 従来 TSSG 法と MSSG 法の比較実験における育成条件

パラメータ	値
育成温度 (°C)	1800
成長時間 (min)	120
保持時間 (min)	120
るつぼ回転速度 (rpm)	2
溶媒種	Si-40mol% Cr, Cr
液面高さ (mm)	10
温度勾配 (°C/cm)	22

表 4.8 従来 TSSG 法と MSSG 法の比較における結晶表面顕微鏡像、成長ポリタイプ、成長速度

育成方法	表面顕微鏡像	ポリタイプ 成長速度
TSSG 法		4H 24.1 μm/h



まず成長中の溶液内の様子の差異を考える。図 4.19 にモデル図を示す。4.3 節で成長中の溶液内に、Cr 系化合物が形成されていることが示唆された。さらにこの Cr 系化合物や SiC 雑晶は、炭素つぼや SiC セラミックから Si および C が溶解し続ける、もしくは原料が枯渇しない限り、連続的に形成されるものと予想される。また、Cr が主である化合物は、育成後の結晶表面に付着した固化溶液除去の困難さから、Cr 量の多い方が形成されやすいと考えられる。これにより、Cr 量の少ない溶媒を用いた TSSG 法の場合、Cr 系化合物による成長表面でのステップのピニング効果による表面の粗面化が見られなかったと考えられる。

次に表面での挙動を考える。表 4.9 に両育成方法での一部のパラメータの相対的な差異を示す。炭素溶解度が高いほど、同じ温度において過飽和度は式(3.5)からわかるように小さくなる。よって、式(3.8)に従ってステップ前進速度は遅くなる。MSSG 法は、炭素溶解度が大きいことから、過飽和度が低くなり、ステップ前進速度が遅く、Cr 量の違いから TSSG 法よりも Cr 系化合物が多く形成され、それが表面に吸着することによりピニング効果が生じ、表面が粗面化して多結晶化した。それに比べて、TSSG 法は過飽和度が大きいため、2 次元核形成を主とした成長となったが、炭素溶解度が低く、溶液内に形成された雑晶により輸送が阻害され、効率よく C が成長表面に輸送されない。よって、非常に穏やかな成長となったことで、単一ポリタイプ成長となったと考えられる。

以上のことから、溶媒に含まれる Cr 量の違いにより形成される Cr 化合物の存在が、溶液内や表面の挙動に影響を与え、MSSG 法にとって重要な課題であることがわかった。

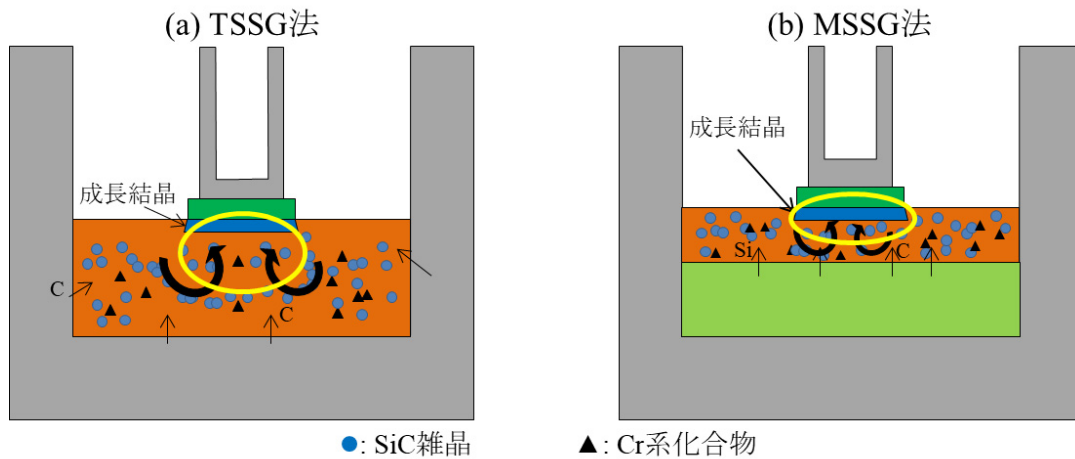


図 4.19 TSSG 法と MSSG 法における結晶育成中の溶液内のモデル

表 4.9 両育成方法における炭素溶解度、炭素過飽和度、ステップ前進速度の相対的な差

育成方法	TSSG 法	MSSG 法
炭素溶解度	低い	高い
過飽和度	大きい	小さい
ステップ前進速度	速い	遅い

4.4 溶剤金属: Al

本節では、溶媒として Al を使用して、SiC が結晶化するかを確認した。3.2.2 項でも述べたように、Al は TSSG 法における Si ベース溶媒への添加元素として用いられることがあり、育成結晶表

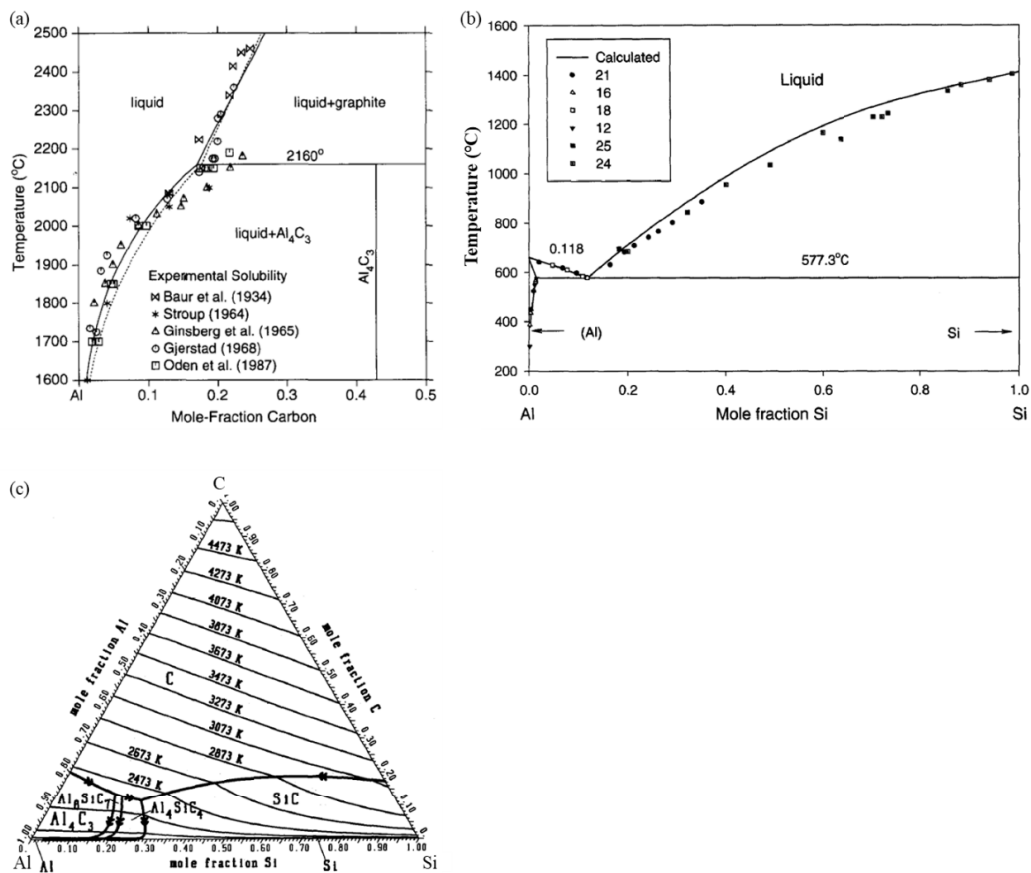


図 4.20 (a)Al-C、(b)Al-Si 二元系状態図および(c)Al-Si-C 三元系状態図 [85, 86, 87]

面の平坦化に有効な効果をもたらす [54, 55, 56]。Al-C および Al-Si 二元系状態図および Al-Si-C 三元系状態図を図 4.20 に示す [85, 86, 87]。Al-C 二元系状態図を見ると、C 溶解度は Si 単一の時と同様に非常に低いと予想される。

実験条件を表 4.10 に示す。炭素るつぼ内の SiC セラミック上に Al を充填し、1640-1690°C の温度で 60 分間保持した。保持中、育成炉上部のガラス窓から溶液を観察した。Al の融点が 700°C 近傍であり、Al-Si 系の共晶温度が 577°C であることから、500°C 近傍でベーキングを行った。

実験中のるつぼ内の様子を図 4.21 に示す。融解し始めから約 25 分で全融解し、約 80 分後に

表 4.10 Al 溶媒での SiC 結晶化確認実験条件

パラメータ	値
保持温度 (°C)	1640-1690
保持時間 (min)	60

るつぼ回転速度 (rpm)	2
Al 重量 (g)	8.5

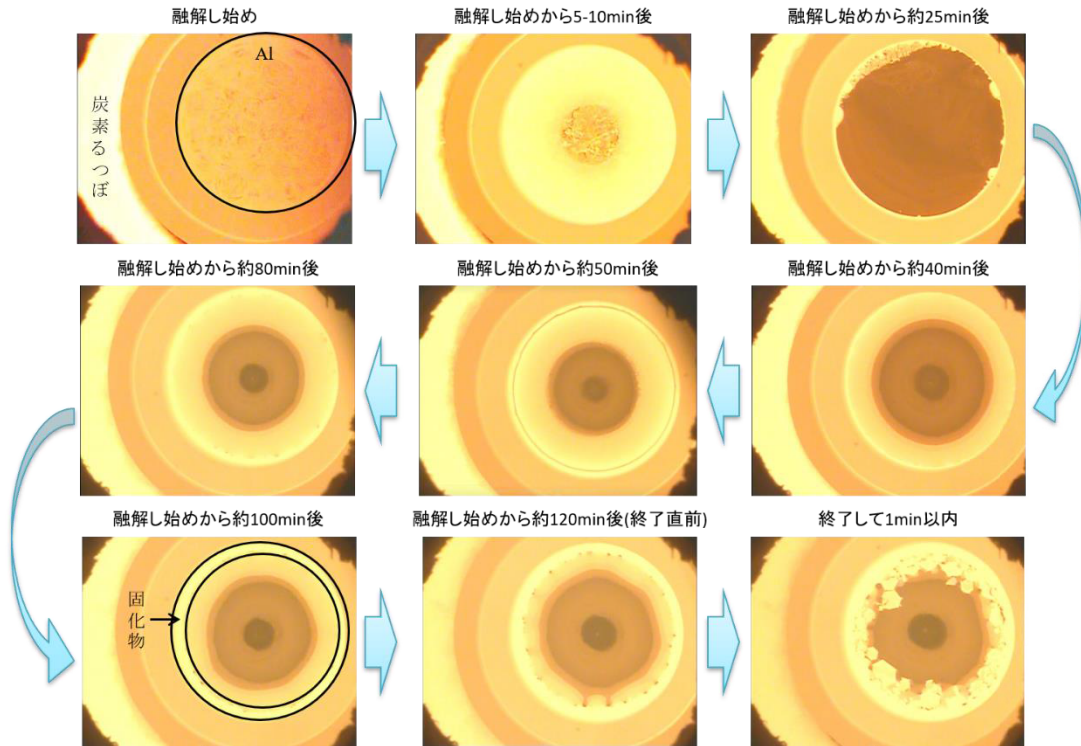


図 4.21 Al 融解時のるつぼ内の様子

るつぼ壁付近に物体が固化し始め、時間経過に伴い大きくなった。加熱終了後 1 分以内に、六角形状の物体が形成され、その後はかなりの早さで次々と形成され続けた。

実験後のるつぼ内の写真を図 4.22 に示す。炭素るつぼは、固化溶液を観察しやすくするために、上部を切断した。図 4.21 の終了後 1 分以内の写真にみられる六角形状の物体は、非常にきれいな黄金色の結晶のような物体となり、固化溶液表面で観察された。その下部は、灰色の固化溶液が見られた。この六角形状の結晶の光学顕微鏡像を図 4.23 に示す。図 4.23 (b, d)はそれぞれ、同図(a, c)の一部を 300 倍に拡大した顕微鏡像である。同図(a, c-d)を見ると、様々な大きさの六角形状の結晶が見られ、同図(b)を見ると、黒い線状のようなものが六角形状の結晶内に存在することが観察された。同図(d)では、渦を巻いたような六角形結晶があった。

六角形結晶および図 4.23(b)に見られる黒線状のものを同定するために、ラマン分光法を用いた。測定結果を図 4.24 に示す。point-1~3 は、六角形結晶を、point-4 は、結晶以外の灰色の固化溶液部を測定した結果である。同図には、Si ウェハを測定した際のピーク位置も示した。種結晶である 4H-SiC 基板のスペクトルと比較すると、 200cm^{-1} および 770cm^{-1} 近傍にピークが存在しなかつ

た。point-4の灰色の固化溶液部では、Siのピークのみが検出された。保持温度では、Siが結晶化しないことから、固化時にSiが形成されたと考えられる。point-1~3のスペクトルにおける、 $200\text{-}300\text{cm}^{-1}$ の波数内の2つ、 500cm^{-1} 近傍、 700cm^{-1} 近傍、 850cm^{-1} 近傍の各ピークは、 Al_4C_3 のピークであることが報告されている [88, 89]。このことから、黄金色の結晶は Al_4C_3 と同定した。また、point-2は、図4.23(b)の黒線が密集している部分のラマンスペクトルであり、Siピークの強度が強く、このことから、黒い線状のものはSiである可能性が高い。図4.23(b)の光学顕微鏡像およびラマン分析の結果から、Si- Al_4C_3 で包晶反応が生じていると示唆された。以上の結果と図4.20の状態図より、 Al_4C_3 が形成されたことから、Al融液中のSiおよびCの濃度はわずかであると予想される。

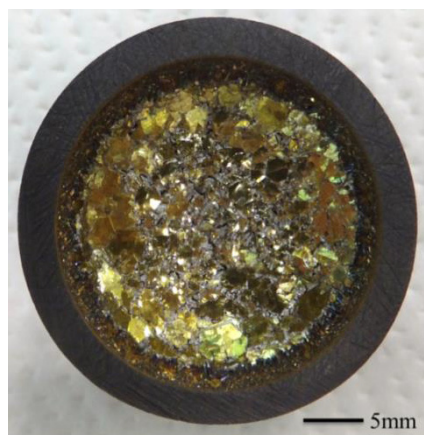


図 4.22 Al 溶媒使用時の結晶化確認実験後の写真

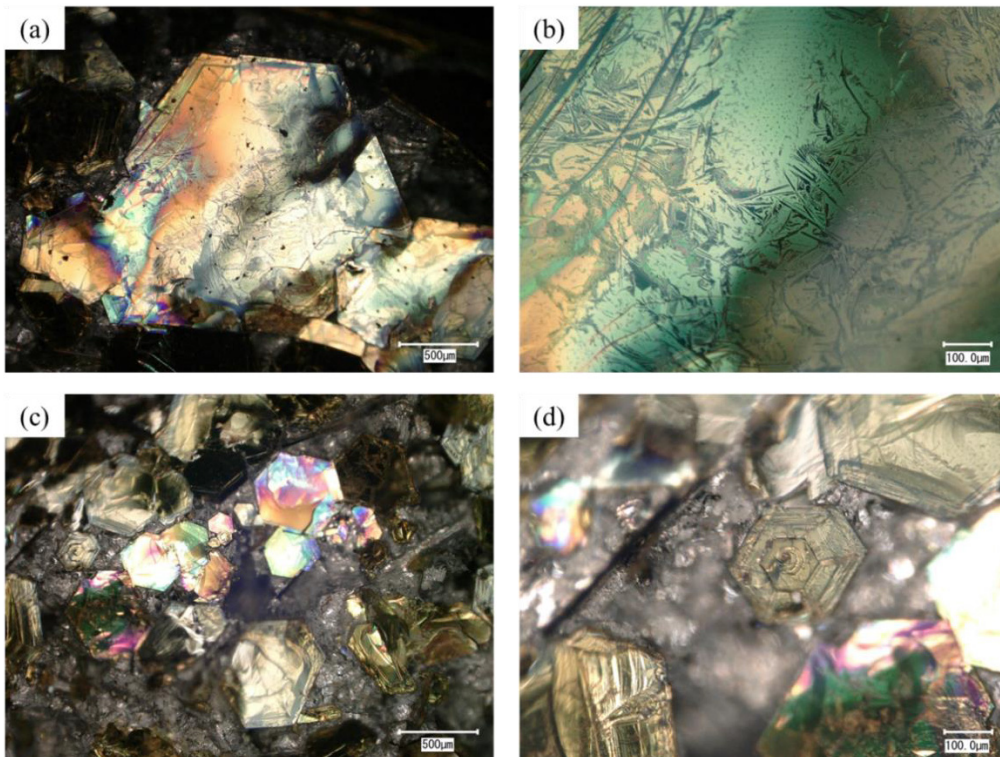


図 4.23 Al 溶媒使用時の結晶化確認実験後の固化溶液表面の光学顕微鏡像
(a, c)倍率 x100 およびそれらの(b, d)倍率 x300

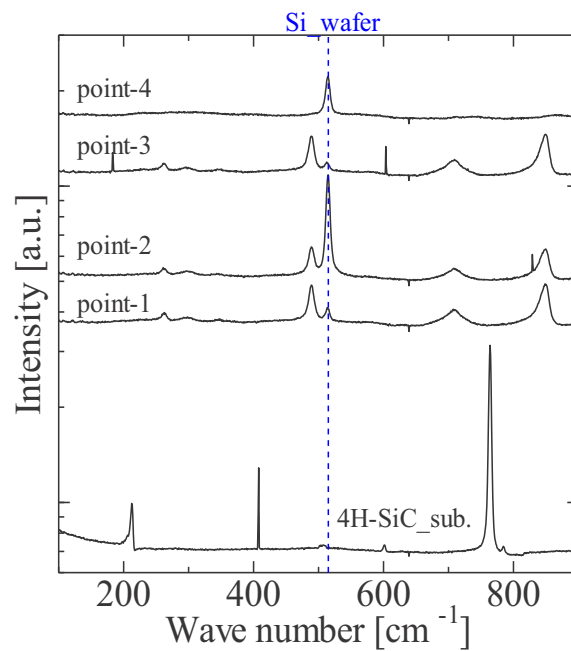


図 4.24 Al 溶媒使用時の結晶化確認実験後の固化溶液表面のラマン分光測定結果
point-1~3: 六角形結晶、point-4: 結晶以外(灰色の固化溶液部)

また、六角形状の物体が Al_4C_3 であるかを判断する別の方法として、 H_2O と反応させる方法がある。 Al_4C_3 は水分と反応すると、 $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$ の反応式 [90] に従い、水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ およびメタンガス CH_4 が生成される。このことから、まず H_2O と反応するかを確認するために、図 4.22 のるつぼをドラフトチャンバー内で 50°C 前後の水に浸漬させた。浸漬後約 10 時間後の写真および表面顕微鏡像を図 4.25 に示す。図 4.22 で見られた黄金色の結晶はほぼ無くなり、全体的に白色の粉末状の物体となったが、一方で Si の灰色の固化した溶液部は、そのまま残留したように見えた。この白色の粉末は、硫酸(H_2SO_4)と反応させると、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ となり溶解したことから、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ であるとわかった。したがって、黄金色の結晶は、 Al_4C_3 であると判断した。

以上の結果から、Al 溶媒では、SiC が形成されず、 Al_4C_3 を形成してしまうため、MSSG 法における金属溶剤としては不向きであると判断した。

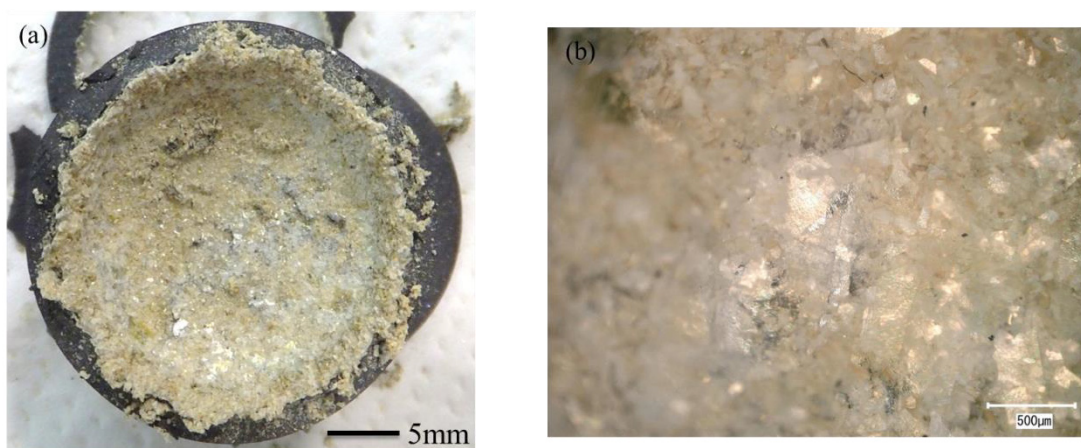


図 4.25 水に約 10 時間浸漬後の(a)写真および(b)表面顕微鏡像

4.5 溶剤金属: Ni

本節では、溶剤金属として Ni を使用して、MSSG 法により SiC 結晶育成を試みた結果を示す。図 4.26 に C-Ni、Ni-Si の各二元系状態図および 1525°C における Si-C-Ni の三元系状態図 [39, 91, 92, 93] を示す。各二元系状態図より、Ni に Si は共晶温度で約 20at%溶解し、C は共晶温度で約 9at%と溶解する。同じ 1500°C 近傍において Si 単独より多くの C を溶解すると予想される。三元系状態図を見ると、Ni の液相(L)でかつ Si-rich 組成において、SiC が形成されることがわかる。また、SiC 溶液成長の溶媒として、Si-Ti-Ni 溶媒が使用可能であることも示唆されている [77]。

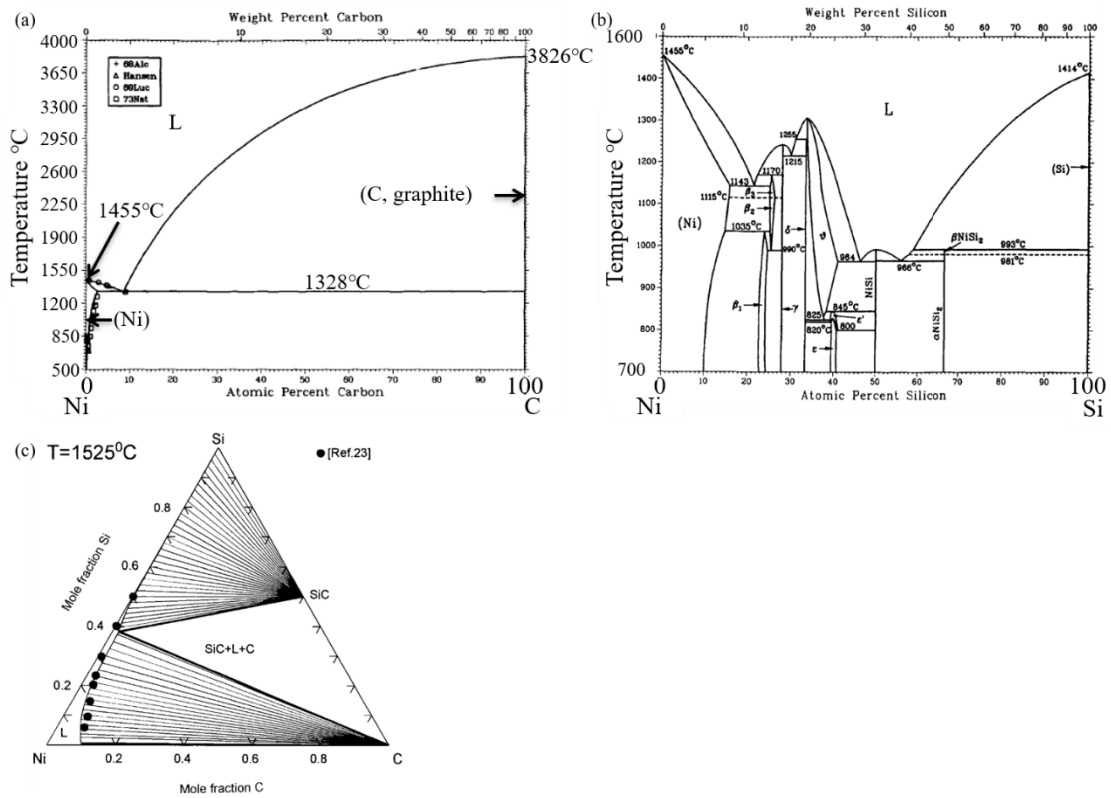


図 4.26 C-Ni [91]、Ni-Si [92]の各二元系状態図および 1525°Cにおける Si-C-Niの三元系状態図 [93]

表 4.11 Ni 溶媒での結晶育成条件

パラメータ	値
育成温度 (°C)	1420
成長時間 (min)	120
保持時間 (min)	45
るつぼ回転速度 (rpm)	2
Ni 重量 (g)	11

表 4.11 に示す育成条件にて実験を行った。ベーキング温度は 900°C である。また、Ni は Si と同程度の融点であり、Cr よりも低いため、育成炉上部から観察しながら育成実験を行った。

図 4.27 に育成後の結晶表面の写真と顕微鏡像を示す。顕微鏡像からは何が形成されているのか判断できない。次に、図 4.28 に育成後の結晶表面およびカーボン板のラマンスペクトルを示す。カーボン板(図中 Carbon plate)は、グラファイトのピーク位置の同定に用いたものである。SiC のピークは確認できず、カーボン板と同じ波数にピークが存在することを確認した。このピーク位置は、グラファイトのピーク位置である [94, 95]。したがって、グラファイトが形成されていることが示唆された。また、育成中の溶液表面の様子を図 4.29 に示す。(a)種子付け前、溶液表面はクリーンであったが、種子付け後時間が経過するにつれ、(b)のように溶液表面に異物が形成され、(d)育成中-2のように、だまのようになった。(c)育成終了後も溶液表面に浮いていたものは無くならず、漂ったままであった。

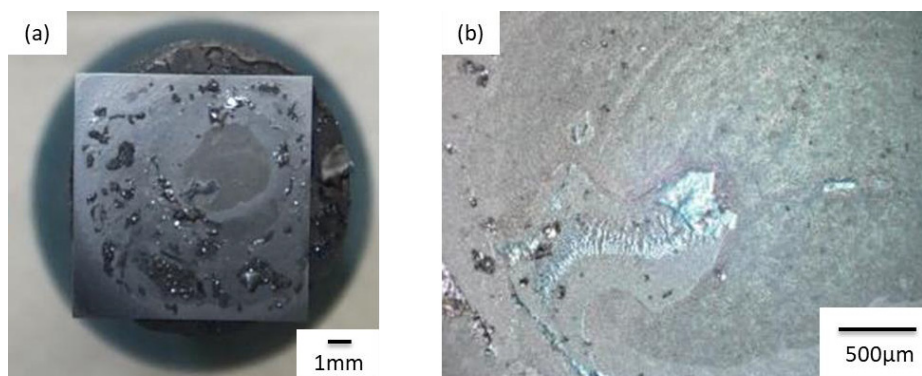


図 4.27 Ni 溶媒での結晶育成後の as-grown 結晶(a)写真および(b)表面顕微鏡像

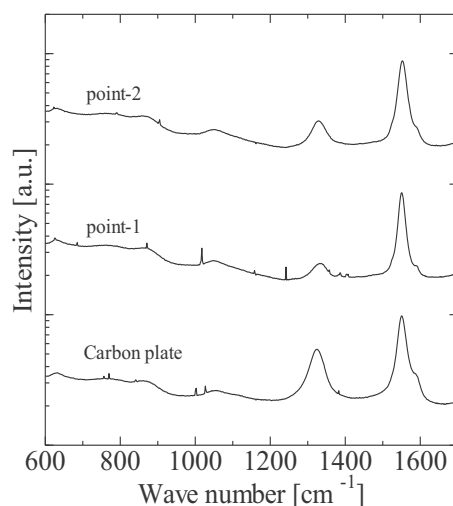


図 4.28 as-grown 結晶表面およびカーボン板のラマンスペクトル

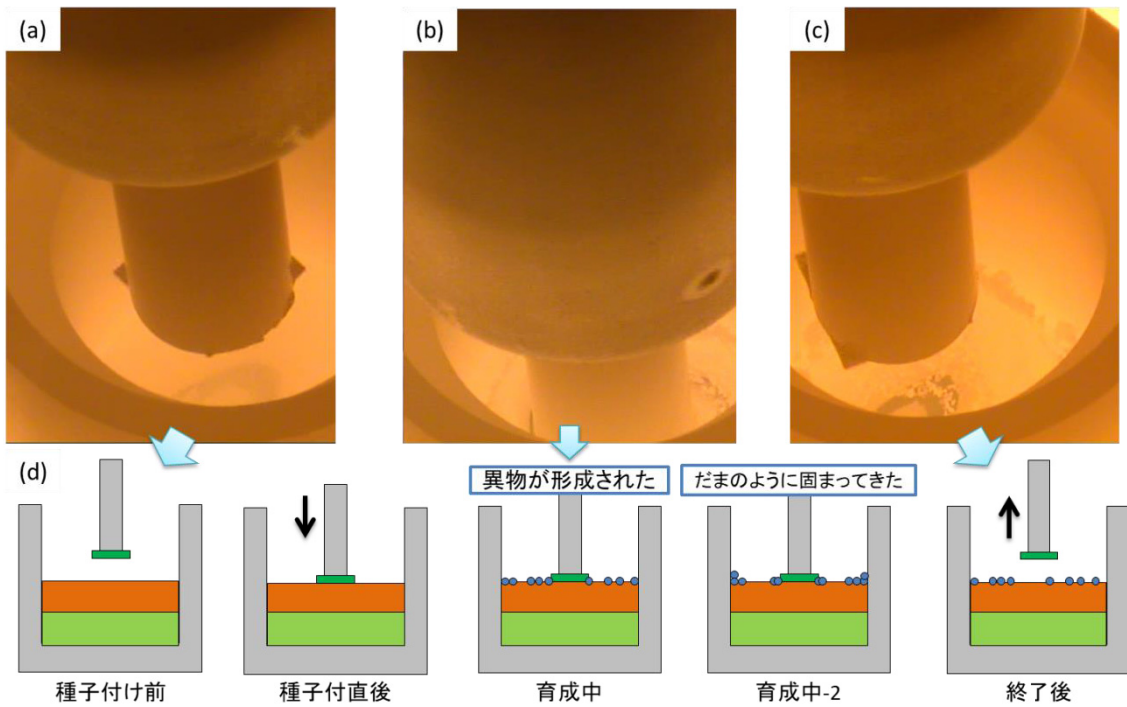


図 4.29 Ni 溶媒での育成実験中の(a)種子付け前、(b)育成中、(c)育成後の溶液表面の様子および、(d)(a-c)までの模式図

今回、SiC ではなくカーボンが形成されたことについて、図 4.26 から、温度は異なるものの、液相からはグラファイトが形成されやすいことがわかる。また、Liu ら [96]は Ni 原子は SiC と反応して Si-rich 相と炭素を形成し、カーボンの沈殿が生じると報告している。Ni は比重が大きく、カーボンは比重が小さい [97, 98]ため、図 4.29(b, c)の溶液表面に浮いている物質は、カーボンである可能性が高く、種結晶や炭素るつぼという核の存在付近にだまのように固まってきた(同図(d))と考えられる。

以上のことと図 4.29 を参考に、育成実験中の溶液内のモデルを考えると、図 4.30 のように考えられる。ここで、育成実験後のるつぼを縦割りにし、領域(i):溶液直下の SiC セラミックと領域(ii):残留固化溶液の部分について EPMA (加速電圧 15kV、ビーム径 1 μ m)による定性分析を行った。その結果を図 4.31 に示す。図 4.30 のモデルからすると、実験後るつぼ内に残った溶液は Si-rich であると予想される。また、Ni メルトには Si だけでなく C も溶解するが、状態図から Si の方が溶解量は多いと予想されるため、領域(i)は C-rich である可能性がある。加えて、領域(ii)の固化溶液領域を EPMA によりマッピング分析を行ったところ、Ni と Si の分布が重なっている領域と C 単一で存在する領域があった。このことから、溶解した Si および C は、C と、Si もしくは Ni-Si 化合物に遊離していると考えられる。これらの予想と図 4.31(b)の分析結果を比較すると、整合性がとれていること

がわかる。したがって、図 4.30 のモデルの信ぴょう性が高いと考えられ、今回の実験条件において、Ni は溶剤金属として不向きである可能性が示唆された。

また、1940°Cでも同様の実験を行ったところ、高温であるため炉内を観察できなかったが、実験後の種結晶上にグラファイトが形成されていることを確認した。

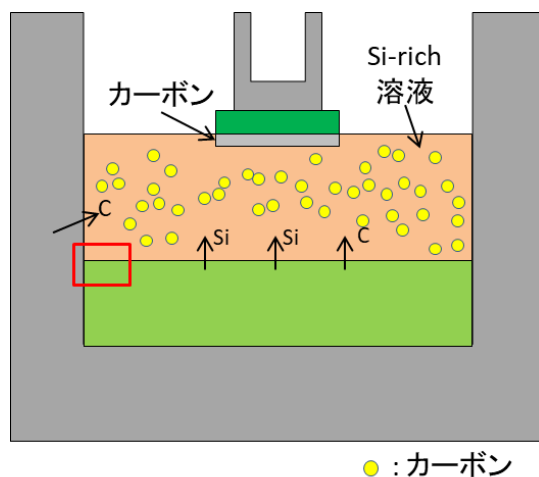


図 4.30 Ni 溶媒での結晶育成実験中の溶液内の様子の推測概略図

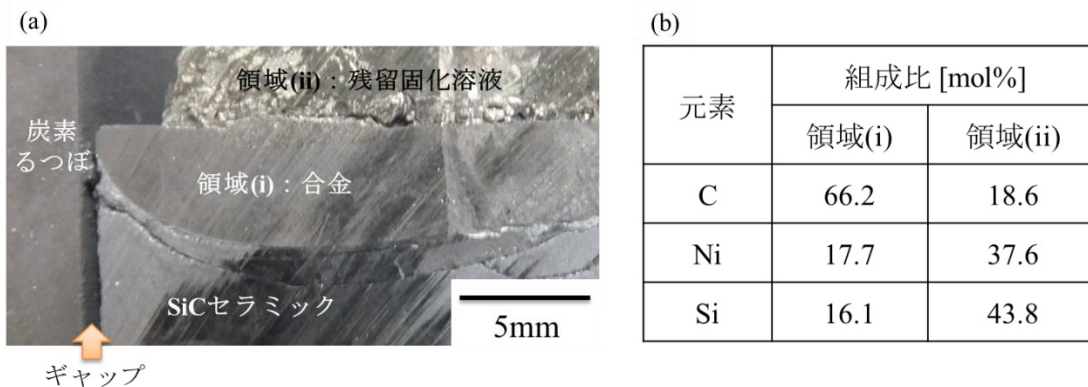


図 4.31 図 4.30 中の赤枠内の結晶育成実験後の(a)残留固化溶液/SiC セラミック界面近傍の断面写真および(b)領域(i, ii)の EPMA 定性分析結果

4.6 溶剤金属:Fe

本節では、溶剤金属として Fe を使用して、MSSG 法により SiC 結晶育成を試みた結果を示す。

図 4.32 に Fe-C および Fe-Si 二元系状態図、および 1600、1800、2000°Cにおける Fe-Si-C 三元系

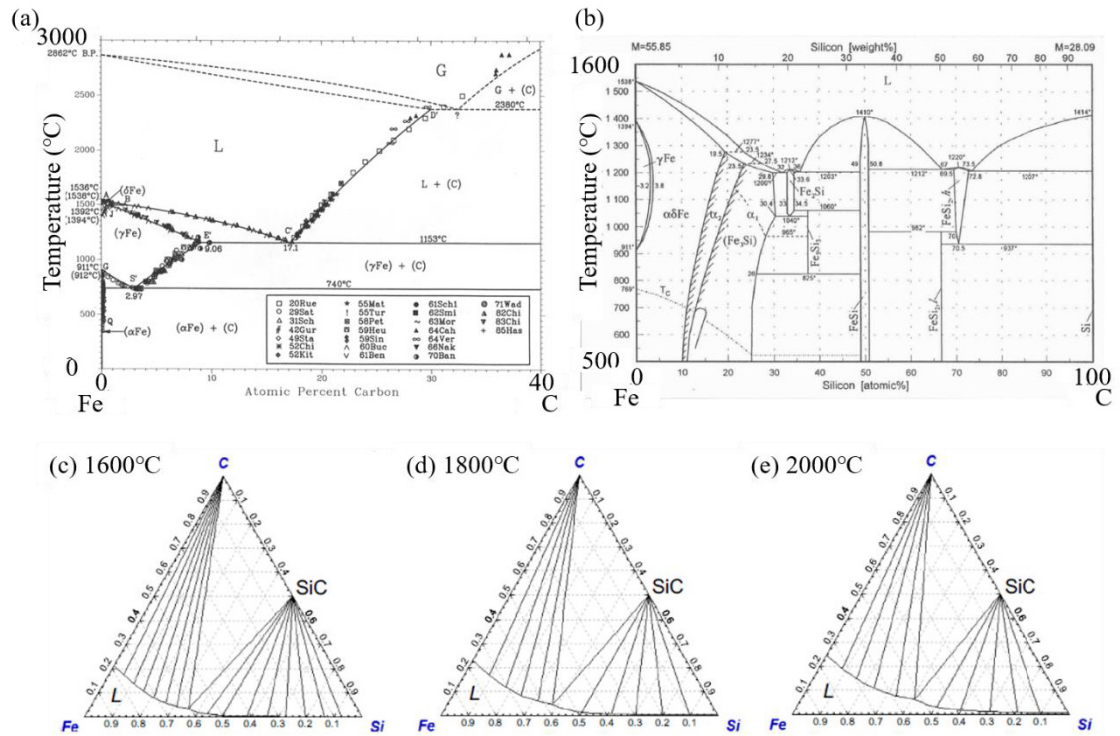


図 4.32 (a)Fe-C、(b)Fe-Si 二元系状態図および(c-e)1600、1800、2000°Cにおける Fe-Si-C 三元系状態図 [81, 99, 100]

表 4.12 Fe 溶媒での結晶育成条件

パラメータ	値
育成温度 (°C)	1940
成長時間 (min)	60
保持時間 (min)	120
るつぼ回転速度 (rpm)	2
Fe 重量 (g)	22

状態図を示す [81, 99, 100]。Fe-C 二元系状態図を見ると、共晶温度の 1153°C で C が 17.1at% 程度溶解することがわかる。また、Fe-Si-C 三元系状態図を見ると、SiC 形成には、液相中に 40mol% 程度の Si が必要であり、温度の上昇と共にその必要量も増加する。

表 4.12 に、Fe 溶媒での結晶育成実験の条件を示す。原料 Fe は液面高さが 10mm になるように、重量を調整した。

図 4.33 に実験後のるつぼの外観と結晶の写真を示す。炭素るつぼには、ひびが入っているのが写真からわかる。このひび割れは、Fe と C の熱膨張係数の差(室温近傍で Fe: $11.6 \times 10^{-6}/K$ 、C: $4.8 \times 10^{-6}/K$ と 2 倍以上異なる)に起因していると考えられる [101, 102]。また、結晶表面全体に、固化した溶液が付着しており、結晶表面を観察することができなかった。表面を観察するために、 $H_2O:HNO_3:HF=2:2:1$ の溶液を使用して、室温にてエッチングを行った。エッチング後の結晶写真および表面光学顕微鏡像を図 4.34 に示す。エッチングにより、一部結晶が割れてしまった。図 4.34(b)の顕微鏡像からは、SiC が成長したようには見えなかった。側面から顕微鏡により観察したところ、種結晶よりも厚さが $10\mu m$ ほど厚くなっていた。種結晶よりも厚くなっていたことから、SiC などの物質が形成されている可能性があるため、表面をラマン分光法にて測定し、物質の同定を行った。表面のラマンスペクトルを図 4.35 に示す。同図に参考として、種結晶 4H-SiC 基板、カーボン板、原料 Fe のラマンスペクトルを載せた。カーボン板(Carbon plate)は、グラファイトのピーク位置の同定に用いた。試料表面のラマンスペクトルと、カーボン板のスペクトルのピーク位置が同じであることを確認した。このことから、種結晶表面には、グラファイトが形成されたことがわかった。

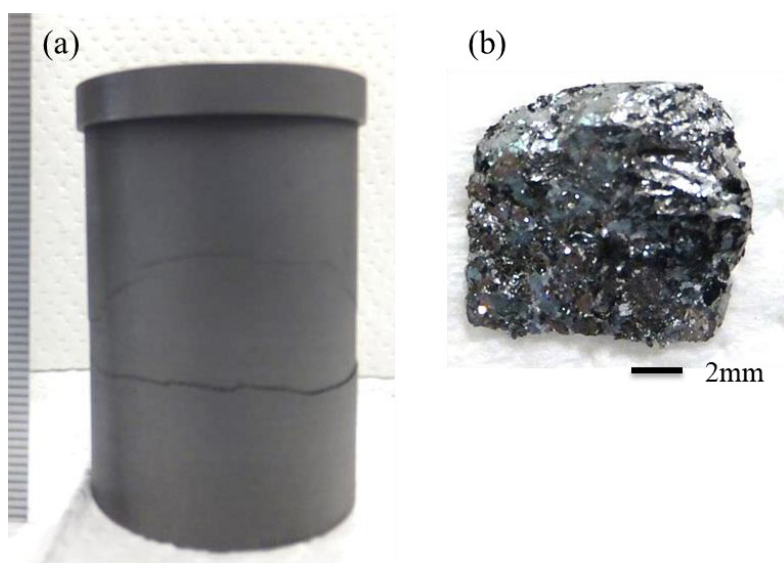


図 4.33 実験終了後の(a)炭素るつぼ外観および(b)結晶の写真

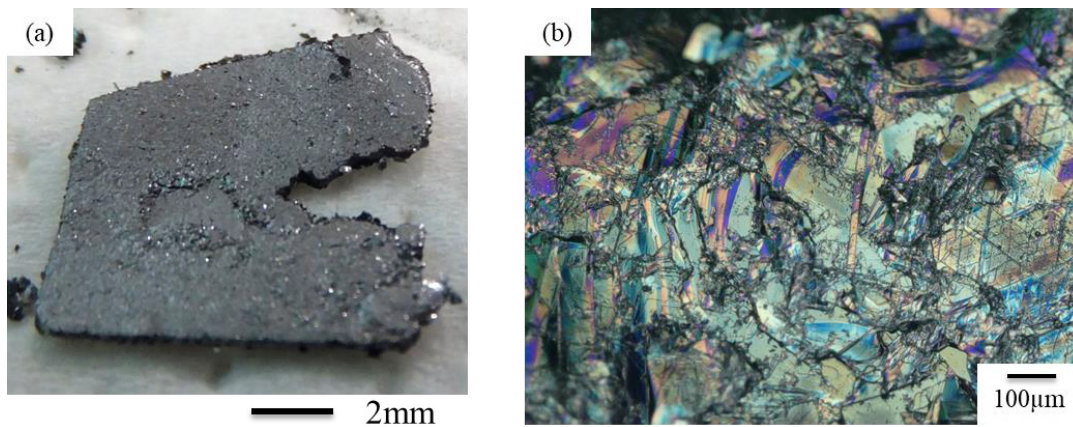


図 4.34 表面エッチング後の(a)結晶写真および(b)表面光学顕微鏡像

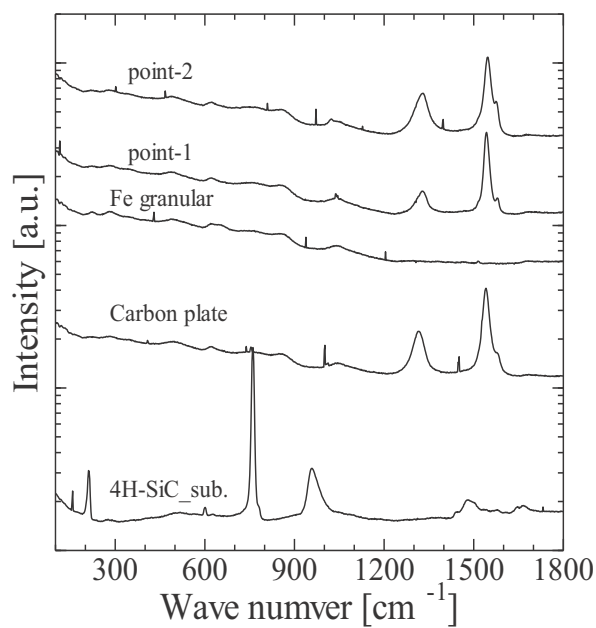


図 4.35 Fe 溶媒で結晶育成を行った結晶表面のラマンスペクトル

SiC セラミックおよび炭素のつぼがどの程度溶解しているかを観察するために、実験後の炭素のつぼを縦半分に切断した。その写真を図 4.36 に示す。断面写真から、SiC セラミックおよび炭素のつぼは変形しており、Fe 融液に溶解したことがわかった。SiC セラミックの溶解量を 1900°C で Cr を

用いた場合と比較すると、半分以下となり、減少する傾向があることがわかった。炭素るつぼは、セラミックとは反対に、増加傾向にあった。このことから、溶液中の C 濃度が高く、Si 濃度は低いと予想される。図 4.32 の三元系状態図から、高 C 濃度、低 Si 濃度では、液相から SiC ではなくグラファイトが形成されやすいことがわかる。したがって、SiC 種結晶基板の上に SiC ではなくグラファイトが形成されたと考えられる。

また、SiC セラミック/溶液界面近傍の SiC セラミックと、炭素るつぼ底上部の SiC セラミックの色が異なっていることが図 4.36 からわかる。溶液との界面近傍の SiC セラミックに磁石を近づけると、しっかりとくっついた。しかし、炭素るつぼ底上部の SiC セラミックには磁石がくっつかなかった。このことから、色が変わっている領域は、溶解した SiC セラミック中に Fe が浸透し、Fe 系化合物もしくは Fe の状態で存在していると考えられる。状態図より、Fe-Si 化合物の種類は非常に多く、Fe と C は反応しやすい。そのため、この領域は、Fe 合金となっていると考えられる。

したがって、今回の実験条件において、Fe は溶剤金属として不向きであるとわかった。

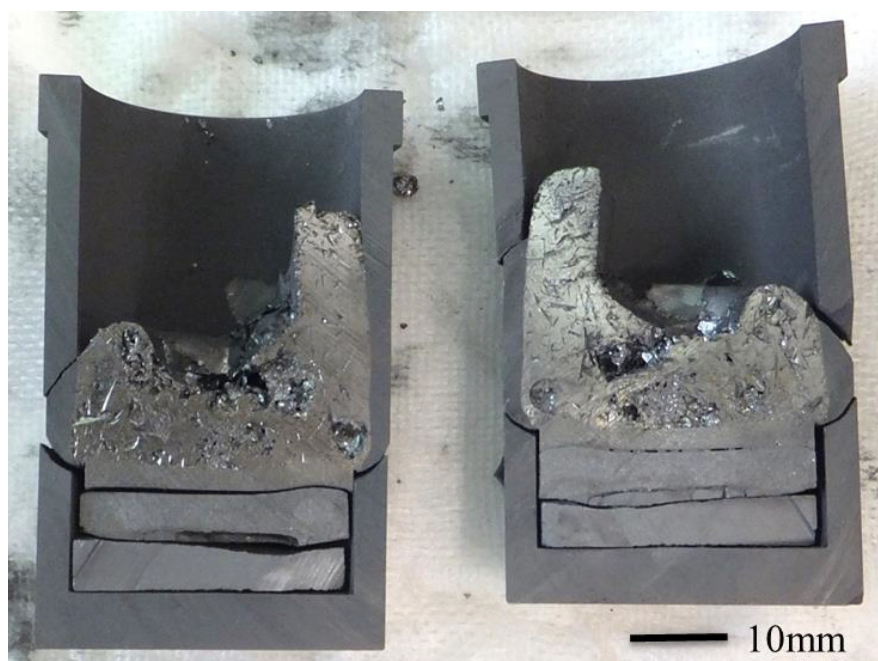


図 4.36 Fe 溶媒での結晶育成実験後の炭素るつぼ、SiC セラミック、固化溶液の断面写真

4.7 各溶剤金属の比較

5.3-6 節までで、Cr、Al、Ni、Fe の 4 つを、MSSG 法における溶剤金属として使用可能であるか検討した。その結果、

SiC が結晶化:Cr

SiC 以外が結晶化:Al, Ni, Fe

となり、まとめを表 4.13 に示す。

表 4.13 各溶剤金属における実験結果のまとめ

溶剤金属	実験温度 (°C)	SiC 形成	SiC 以外の 形成物	特徴	判定
Cr	1800-1900	○	—	低温度勾配および液面高さ、 比較的高温での育成で、単一 ポリタイプ成長しやすい	○
Al	1640-1690	×	Al ₄ C ₃	溶液表面に Al ₄ C ₃ を形成する	×
Ni	1420, 1940	×	グラファイト	実験中、表面にだまのようなも のが形成される	×
Fe	1940	×	グラファイト	高い炭素溶解度によるグラファ イト形成	×

Al を用いた際には、黄金色の六角形結晶 Al₄C₃を形成し、Ni および Fe では、グラファイトを形成した。ここで、SiCを形成しなかった3つの金属において、その要因を考える。Alは、融点以上において、Al₄C₃といった溶剤金属と Si または C との化合物が存在する点、三元化合物が存在する点、などが考えられる。

Ni および Fe ではいくつか類似点が存在する。前述したグラファイトを形成する点、SiC セラミックに溶液が浸透し合金化していた点、その融点以上において三元化合物が存在しない、言い換えれば、SiC およびグラファイト以外の形成物が存在しない点、二元系状態図より推測できる高い C 溶解度を有する点、SiC 形成において溶液中の高い Si 濃度が必要である点、などである。一方で、SiC を形成した Cr は、その融点以上において SiC およびグラファイト以外の形成物が三元化合物を含め存在しない点、SiC 形成に必要な溶液中 Si 濃度が約 20mol%以下と比較的低い点、などが考えられる。したがって、今回の実験結果を踏まえて考えると、MSSG 法において使用可能である溶剤金属は、Crと同様の条件を満たし、Al, Ni, Fe のような条件を満たさないことが必要であるとわかった。

しかしながら、Alは、 Al_4C_3 を形成しない温度に上昇させる、もしくは溶液中のSiの組成を増加させるなどの方法で、SiCを形成する可能性がある。NiやFeにおいても、溶液中のSi組成の増加でSiCを形成する可能性がある。一方で、溶液中のC濃度を減少させることでも同様の可能性が生まれる。このような方法の一つとして、後述する第5章では、溶液中のC濃度を減少させるあるいはSi濃度を増加させるような方法を試みた。

以上の結果より、今回検討した中では、CrがMSSG法における溶剤金属として望ましいことがわかった。

4.8 まとめ

本章では、従来の溶液法であるTSSG法とは異なる、溶媒にSi以外の溶剤金属を用い、SiCセラミックを溶質源とした、我々独自のSiC溶液成長法であるMSSG法において、SiC結晶育成が可能であるか、可能である場合は育成条件による影響を検討した。溶剤金属として、Cr、Al、Ni、Feの4つを検討した。CrのみSiCを結晶化し、Al、Ni、Feの3つはSiC以外の物質を形成した。Alは、 Al_4C_3 といった溶剤金属とのカーバイドを形成し、NiおよびFeは、グラファイトを形成した。SiCを結晶化した場合としない場合の違いを、状態図を基に評価すると、溶剤金属の融点以上において、SiCおよびグラファイト以外の形成物を形成しないこと、SiC形成における溶液中のSi濃度が比較的低い(今回の検討では約20mol%以下である)こと、の2点が大きく関わっていることがわかった。今後、溶剤金属を選定する際は、これらに焦点を当てる必要があることが示唆された。加えて、本実験により、熔融金属とSiCセラミックの様々な反応が観察および予想された。このことから、本章で検討した内容は、SiC結晶育成はもちろん、金属とSiCセラミックの反応について興味深い知見が得られたことから、今後、反応経路などを検討する上で重要であると考えられる。

Crにおいては、SiCが結晶化することを確認できたため、溶液中の温度勾配依存性と、溶液高さ依存性を検討し、TSSG法との比較も行った。温度勾配の増加により、成長速度の増加を予想したが、成長表面に付着したCr-Si-C系の化合物がピンング現象を引き起こし、ほとんど変化がなかった。加えて、付着した化合物により表面が荒れ、複数ポリタイプ成長の要因につながった。液面高さは、10mmまでの条件では、成長速度が増加したが、それ以上の高さでは減少傾向にあった。液面高さは、溶質源であるSiCセラミックから成長表面までの溶質輸送距離と同義である。そのため、10mmまでは液量増加による溶解量の増加に伴い成長表面への溶質輸送量も増加したが、10mm以上では、溶液中形成物の影響も含め、溶質が輸送されづらい状況となり、成長速度が低下した要因であると考えられた。また、ポリタイプの安定性については、低い液面高さであり、比較的高温

であることが望ましいことがわかった。TSSG 法との比較では、C 溶解量の差が顕著であり、成長速度は増加傾向にあることがわかった。しかし、溶液中形成物による成長表面への溶質輸送阻害や、成長表面の Cr 化合物の付着による表面荒れの影響により多結晶化した。

したがって、Cr を溶媒として用いる際の良好な条件は、比較的高育成温度 (1900°C)、低い液面温度 (10mm 以下)、低温度勾配 (数°C/cm) であるとわかった。加えて、多結晶化の抑制においては、成長表面荒れの改善を行うことが必要である。

第5章 MSSG 法における異なる溶質供給源形状での結晶育成

5.1 はじめに

第4章では、MSSG法で使用する溶剤金属の選定を行った。選定した金属は、Cr、Al、Ni、Feの4つである。この中でCrのみがSiCを結晶化させ、Alはアルミニウムカーバイドを形成し、NiおよびFeはグラファイトを形成した。この結果より、溶剤金属としての選定条件を得ることができた。また、Crを溶剤金属として使用し、MSSG法により結晶育成を行ったところ、比較的低い液面高さ、高育成温度、低温度勾配が、良好な育成条件であることがわかった。

一方で、溶液内のSiおよびC濃度については、SiよりもCが約10mol%も高いことがわかった。SiCはSiとCが1:1の物質であり、長時間育成においても溶液中組成は1:1が望ましく、高いC組成は、図4.6の三元系状態図からもグラファイトが形成されやすいことがわかる。

本章では、この溶液中のSiおよびC濃度を1:1に近づけるための一つの方法として、SiCセラミックの形状を変更した結果を示す。

5.2 溶質供給源変更形状

前章の結果から、Crを溶媒として用いた場合、溶液中のC濃度が高いことが判明した。前章では、成長中、溶液と炭素るつぼが接触した系で実験を行った。そこで、溶液と炭素るつぼを非接触にすることで、溶液中のC濃度を調整することができるかを検討した。その方法として、溶質供給源であるSiCセラミックの形状を変更し、非接触の実現を試みた。

SiCセラミックの最も簡便な形状として、図5.1のように提案した。図のようにSiCセラミックの一部にくぼみをつくり、その凹部に溶液を保持することで、溶液と炭素るつぼとの非接触を実現する。

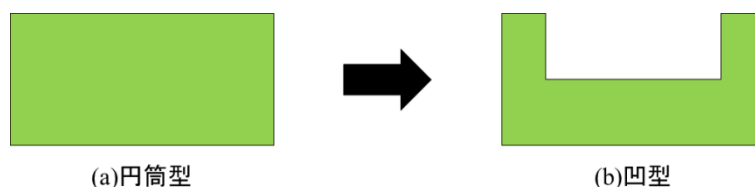


図 5.1 (a)MSSG法における基本的なSiCセラミック形状である円筒型、(b)変更後の形状である凹型

5.3 実験方法

図 5.1(b)に示す凹型 SiC セラミックを用いて、Cr を溶剤金属とした結晶育成を行った。図 5.2 に実験時のるつぼ内模式図を示す。凹型 SiC セラミックの外形は、円筒型と同様である。凹部はセラミックの高さの半分の深さを有する。治具-1 および-2 は、セラミックの動きを抑制するために設置した。カーボン板は、引上げ軸とるつぼがぶつからないように、溶液部の位置を上昇させるために設置した。治具およびカーボン板は、炭素るつぼと同様の材料である。育成条件を表 5.1 に示す。液

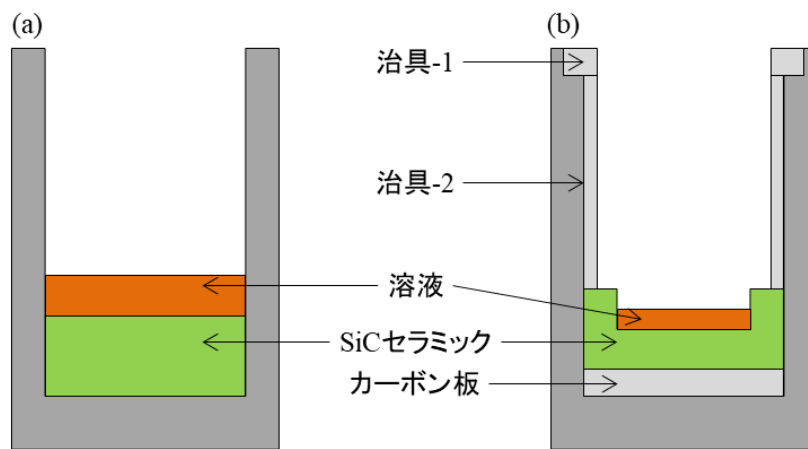


図 5.2 実験時の(a)円筒型および(b)凹型 SiC セラミック使用のるつぼ内模式図

表 5.1 凹型 SiC セラミック使用時の結晶育成条件

パラメータ	値
溶媒	Cr
育成温度 (°C)	1940
成長時間 (min)	60
保持時間 (min)	90
液面高さ H_L (mm)	3
るつぼ回転速度 (rpm)	2

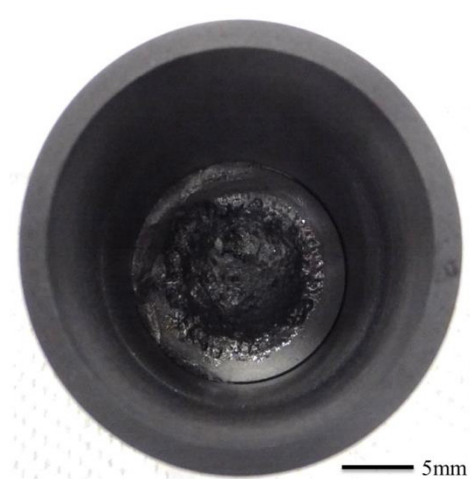


図 5.3 液面高さを凹部深さの半分以上にした場合の実験後のるつぼ内

面高さは、凹部の深さの半分である。深さの半分以上の液面高さにすると、図 5.3 に示すように、実験中に凹部から溶液があふれ出してしまうことが予備実験でわかった。実験手順は、4.2 節のものと同様である。

5.4 凹型形状セラミックを用いた結晶育成結果

図 5.4 に実験後の as-grown 結晶と凹型 SiC セラミックを示す。同図(b)から明らかなように、溶液高さを凹部深さの半分以下にしたため、溶液があふれ出ず、炭素るつぼから容易に取り出すことができた。結晶上部に付着している固化溶液は、ピンセットで触ると容易に取れた。育成結晶を側面から観察した結果、成長速度は $160\mu\text{m/h}$ であった。図 5.5 に、育成結晶表面のラマン分光測定結果を示す。種結晶基板と同様の位置にピークが検出されたことから、4H-SiC が成長したことがわかる。それ以外のピークは、表 3.2 を参考にすると、15R-SiC のピーク位置と一致した。よって、成長ポリタイプは、4H-および 15R-SiC であると判断した。

実験後の SiC セラミックおよび固化溶液を半分に切断し、断面を研磨後、固化溶液の組成を EPMA により定量分析を行った。その結果、Cr:Si:C=53.8:20.2:26.0mol%であった。依然として C 組成は高く、育成条件が異なるが 4.3 節で述べた値よりは低くなる傾向がみられた。また、TSSG 法での Si や Si-Cr ベースの溶液中 C 組成とは全く異なることが、楠ら [50]や Mitani ら [51]により報告されている C 溶解度から容易に推測できる。それ故、溶質供給源の形状変更は、C 組成が高

くなり、溶質組成比が 1 に近く、成長中の溶液組成変動の改善策の候補として期待できる可能性が示唆された。

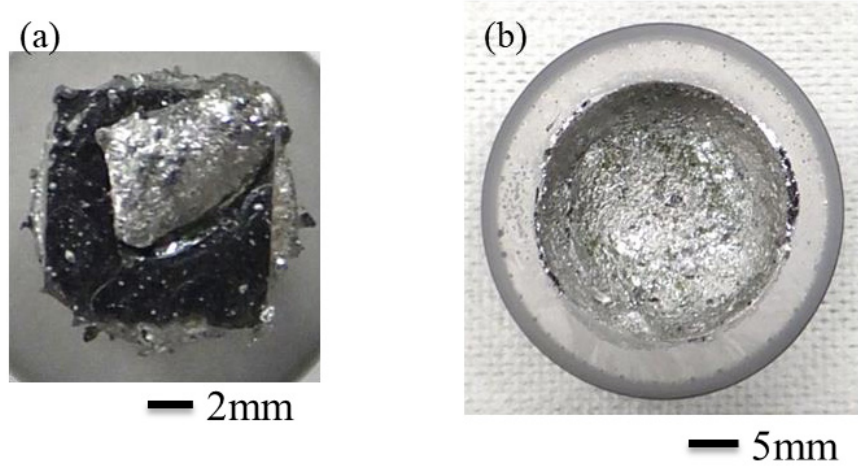


図 5.4 実験後の(a)as-grown 結晶および(b)凹型 SiC セラミック

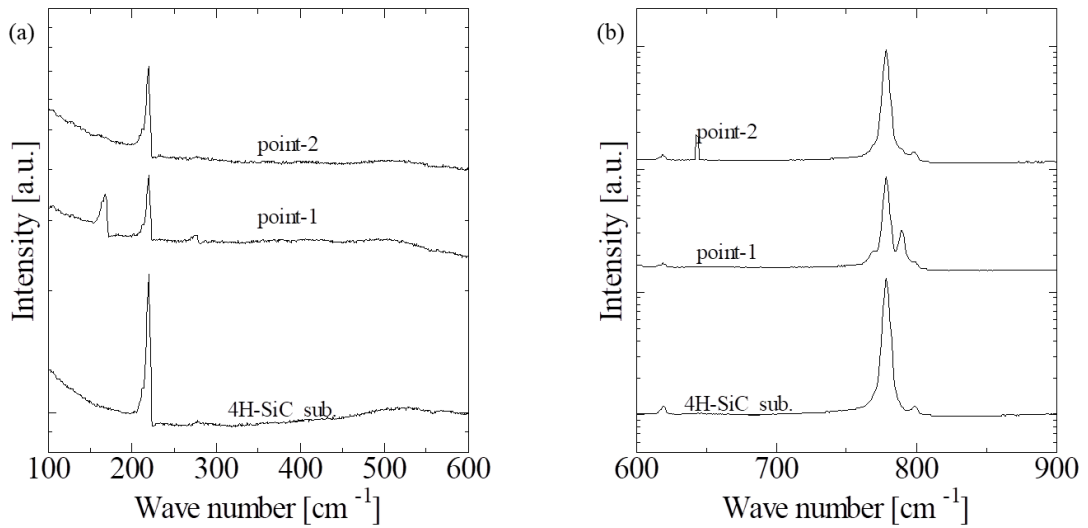


図 5.5 凹型 SiC セラミックを使用して育成した結晶表面のラマンスペクトル

(a)100-600 cm^{-1} 、(b)600-900 cm^{-1}

5.5 円筒型形状セラミック使用時との差異

円筒型 SiC セラミックの場合は、液面高さは 4.3.3 項で示した 5mm とした。円筒型で、液面高さを凹型セラミックと同様に 3mm とした場合、引上げ軸先端がセラミックにぶつかり、炉内部材が壊れるといったことがあったためである。

図 5.6 に円筒型および凹型の SiC セラミックを使用して育成した結晶の表面顕微鏡像を示す。共に、結晶表面全体にらせん丘が多数観察された。また、表面に観察できる円形状の物体は、EPMA により分析を行ったところ、Cr 含有物であることがわかった。尾ひれのような跡がついている要因は、表面拡散ではないかと推測されるが、詳細は明らかにしていない。ラマン分光法により、成長ポリタイプを同定した結果、円筒型では 4H-SiC に加え、6H-や 15R-SiC が検出された。これは、凹型の場合でもそうであるが、表面に付着した円形状の Cr 含有物等の影響もあり、表面形態が荒れてしまったことが要因ではないかと考えらえる。

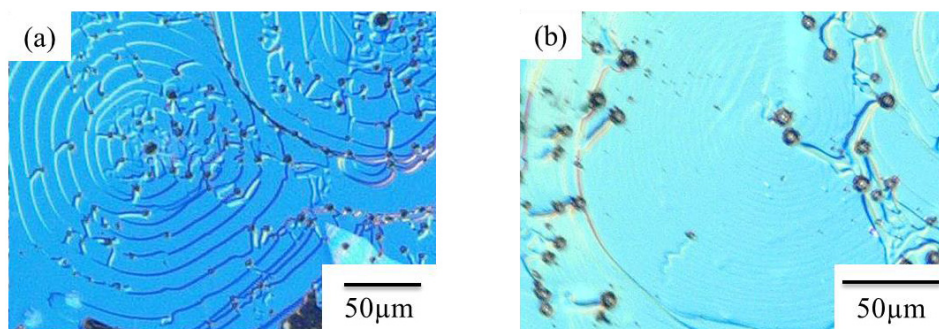


図 5.6 (a)円筒型および(b)凹型 SiC セラミックを使用して育成した結晶の表面の光学顕微鏡像

次に、固化溶液の組成分析を、EPMA の定量分析(加速電圧:15kV、ビーム径:50 μ m)により行った。分析結果の平均値を表 5.2 に示す。円筒型では、C 組成が Si 組成と比べおよそ 2 倍であり、非常に C 過剰な組成となった。形状で比較すると、凹型 SiC セラミックを使用することで、C 組成が減少し、Si と C の溶質組成比が 1 に近づく傾向にあることがわかった。また、育成後の固化溶液/残留 SiC セラミック界面の BEI 像を図 5.7 に示す。同図を見ると、白、灰、黒色の 3 つの領域が観察できる。EPMA 分析により、白色領域(i)は Cr, Si, C を、灰色領域(ii)は Si および C を、黒色領域(iii)は C のみを、それぞれ含有していた。それ故、領域(i)は固化溶液、領域(ii)は、残留 SiC セラミックとほぼ同じコントラストであることから SiC、領域(iii)は C 単一であることからグラファイト、であるとわかる。両セラミック形状において、固化溶液内には、SiC 粒(雑晶)が存在することがわかる。

表 5.2 各形状の SiC セラミックでの実験後の EPMA 定量分析による固化溶液の平均組成

SiC セラミック形状	円筒型	凹型
Cr (mol%)	54.1	53.8
C (mol%)	30.4	26.0
Si (mol%)	15.5	20.2
C/Si 比	1.96	1.29

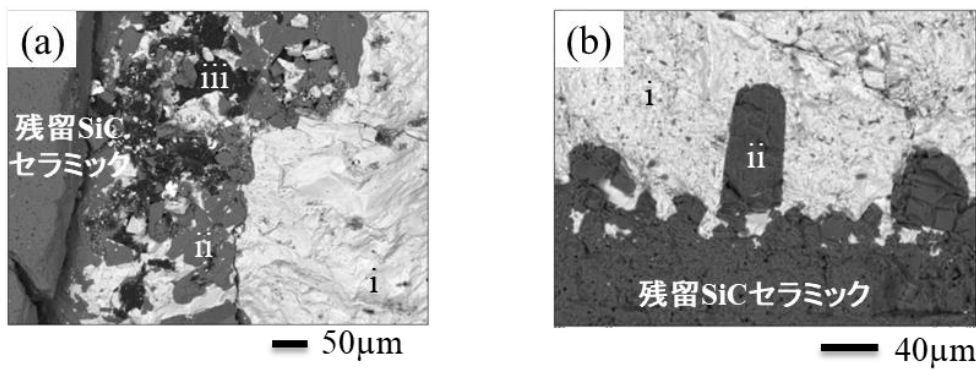


図 5.7 育成後の(a)円筒型および(b)凹型使用時における固化溶液／残留 SiC セラミック界面の BEI 像

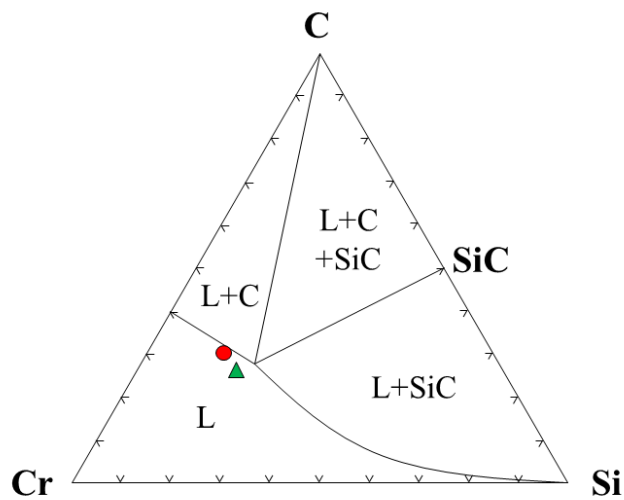


図 5.8 2000°Cにおける Cr-Si-C 三元系状態図 [81]
赤点:円筒型、緑点:凹型の各 SiC セラミック使用時の溶液組成

一方で、グラファイトは、円筒型を使用した時のみ存在していた。これらの溶液中形成物は、溶液中での核形成源となり、成長表面への溶質供給量を減少させる要因となると予想される。

EPMA 分析を行った固化溶液の組成を、成長中の溶液組成と仮定し、図 4.6(d)の 2000°Cでの Cr-Si-C 三元系状態図 [81]上にプロットすると、図 5.8 のようになる。丸形赤点は円筒型使用時、三角形緑点は凹型使用時の溶液組成を表したものである。両プロット点は、“L (液相)”領域に存在するが、円筒型での赤点は、測定誤差を含めると“L+C”領域にも入りうる。凹型の緑点は、測定誤差を含めると、“L+SiC”三元領域に近づく。このことから、溶液と炭素つぼが成長中接触する、円筒型 SiC セラミックを使用した場合、溶液中の C 組成が高くなり、溶液中にグラファイトが形成される。一方で、溶液と炭素つぼが成長中接触しない、凹型 SiC セラミックを使用した場合、溶液中の組成が SiC 形成に優位な値となったため、溶液中にグラファイトが形成されなかったと考えられる。

また、表 5.2 に示した C 組成が、溶液に対して未飽和、飽和、過飽和状態のいずれであるかを見積もった。Durand と Duby [49]、Mitani ら [51]、Okamoto [80]によって報告されている炭素溶解度を基に、1940°Cにおける C 溶解度の Si 組成依存性を図 5.9 に示す。近似曲線(Approximation)は、最小二乗法を用いて描いた。EPMA の分析値を基に溶解度を推定すると、円筒型では 29.6mol%、凹型では 26.8mol%であった。この値と表 5.2 の値を比較すると、ほぼ同程度ではあるが、円筒型では 0.8mol%高く、反対に凹型では 0.8mol%低かった。この C 組成の高低も、溶液中のグラファイト形成の有無の要因の一つであると考えらえる。

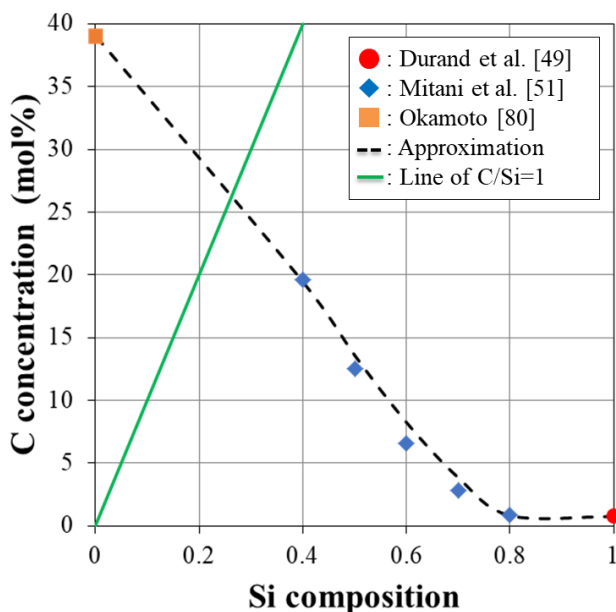


図 5.9 1940°Cにおける Cr 溶媒の炭素溶解度 Si 組成依存性 [49, 51, 80]

以上の結果を基にすると、凹型 SiC セラミックを使用することで、溶液中の溶質濃度比が 1 に近き、グラファイトの形成もなく、成長速度の増加傾向も得られるという、有効な効果が得られたといえる。したがって、今回の溶質供給源の形状変更は、TSSG 法の課題の一つであった溶液組成変動の改善策として、有効である可能性が示された。しかし、成長面荒れに起因すると考えられる成長ポリタイプの安定性が課題となった。

5.6 まとめ

本章では、Cr 溶媒を使用した際の、溶液中の溶質組成比の改善策の一つとして、溶質供給源である SiC セラミックの形状を変更し、結晶育成を行った。円筒型から凹型へ形状を変更したことで、成長速度の増加傾向が見られた。結晶育成中、溶液と炭素るつぼが非接触となり、溶液中の C 組成が減少した。その結果、溶液中の溶質組成比が 1 に近づく傾向が見られた。また、円筒型 SiC セラミック使用時は、溶液中にグラファイトが形成されていたが、凹型では観察できなかった。これは、Cr-Si-C 三元系状態図中に溶液組成をプロットした場合、円筒型では“L+C”領域に近く、凹型では“L+SiC”領域に近いことから、前者ではグラファイトが形成されやすい組成になっていたことが要因の一つであると考えられる。加えて、円筒型での溶液中 C 組成は、溶解度よりも高かったことも、要因の一つであると考えられる。

以上のことから、円筒型から凹型への SiC セラミック形状変更は有効であると示唆された。しかしながら、成長ポリタイプの安定性には課題が残るため、次章ではこれを改善するアプローチについて議論する。

第6章 MSSG 法における第 2 溶剤金属の検討

6.1 はじめに

第 4 章 では、Cr、Al、Ni、Fe の純金属を溶剤金属として検討し、Cr のみ MSSG 法で適用可能であることがわかった。本章では、TSSG 法でも検討されているような、溶媒の添加金属の影響 [12, 13, 51, 54, 55, 56, 57]について検討した。この添加元素には、高速成長につながる Cr や Ti などの炭素溶解度を増加させる金属や、表面平坦化を目的とした Al や Sn などがある。本研究では、添加金属を 1 つ選択し、溶媒を二元系化した際の影響を検討した。

Cr では SiC が結晶化したが、他 3 つでは SiC が結晶化しなかった。Cr に関しては、MSSG 法により SiC 結晶育成が可能であった。しかし、育成結晶の成長ポリタイプの安定性には課題が残った。そこで本章では、3.2.2 項でも述べたように、TSSG 法で報告されている、成長表面平坦化に効果があり、ポリタイプの安定性を改善することができる Al を第 2 溶剤金属として選択した。

6.2 Al 添加による表面平坦性への効果

TSSG 法において報告されているように、Si-Cr 溶媒に Al を添加することで、溶媒の表面エネルギーが低減する。それにより、溶液-SiC 結晶の固液界面エネルギーが増加し、成長表面での二次元核形成エネルギーを増加させる。その結果、二次元核形成頻度が低下し、表面荒れが改善され、ステップバンチングやポリタイプ混在などを抑制できることが報告されている [55, 56]。MSSG 法でも、上記の効果を期待し、Cr 溶媒へ Al 添加を行った。

表面エネルギーは、液体金属および合金の粘度に関連して変化し、粘度の低下は表面エネルギーを減少させる傾向にあることが報告されている [76, 103, 104]。Al-Cu-Si-Mg 四元系において [104, 105, 106]、Si 含有量の増加に伴い粘度が減少する傾向があることがわかっている。Al-1wt% Cr-Xwt% Si (X=1, 6, 12)合金 (X=12wt%の時のみ Mg が 1wt%含有)において、Xの増加に伴い粘度が低下し、表面エネルギーを低下させる。液体 Cu の粘度は、同温度で液体 Si と比べて高い。例えば、2173K において、Cu は 1.7mPa·s であるのに対し、Si は 0.4mPa·s と、およそ 4 倍の差がある。それ故、この差に起因して表面エネルギーも Cu の方が高く、Si の方が低くなるという結果になる。また、Nb-Ti 二元系においても [107]、粘度の低い Ti の組成増加に伴い、Nb-Ti 合金の粘度が低下することが報告されている。このように、液体合金の粘度は、高粘度金属に低粘度金属を添加することで、低下させることができることがわかる。

したがって、本研究においては、表面エネルギーの変化を、溶媒粘度の観点から議論する。液体純金属や合金の粘度を予想するモデルは、これまでに多く報告されている [106, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116]。本研究では、液体純 Cr 金属および Cr-Al 合金の粘度を評価する必要があるため、これらのモデルを採用した。Zhang ら [106]によって報告されている、液体純金属の粘度(η)と温度(T)の関係は、次に示す式で表される:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6.1)$$

ここで、 η_0 は前指数項、 E は活性化エネルギー、 $R(= 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$ は気体定数である。 η_0 および E は、金属特有の値である。この式より、粘度は温度増加に伴い低下することがわかる。合金の粘度(η_a)は、Kawanishi ら [114]によって報告されている、次に示す式を用いる:

$$\ln(\eta_a) = \sum_{i=1}^n x_i \ln(\eta_i) \quad (6.2)$$

ここで、 x_i および η_i は、純金属成分 i のモル分率および粘度、 n は合金成分数である。本研究では、上記の式((6.1)および(6.2))を用いて、純液体金属および合金の粘度を見積もった。

次に示す表面エネルギー(σ)と粘度の関係を定義する式が Pelofsky [115]により提案されており、様々な液体に有効である:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{B}{\eta_l}\right) \quad (6.3)$$

ここで、 A および B は、物質特有の定数であり、 η_l は液体の粘度である。 A の値は、物質の固相での表面エネルギーを示す。Pelofsky [115]は、上記の経験式が、単成分および混合成分の有機および無機溶液に適用できることを報告している [117]。後に、Schonhorn [116]は、式(6.3)が特定の温度範囲でのみ妥当であり、物質の臨界温度(T_c)で妥当でなくなることを報告している。これは、表面エネルギーが 0 である時に、この温度で粘度が有限であることに由来する。それ故、Schonhorn は、液体と平衡である気体の粘度項(η_v)を導入することで、式(6.3)を改良した:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{B}{\eta_l - \eta_v}\right) \quad (6.4)$$

臨界温度において、式(6.4)は表面エネルギーが 0 である境界条件を満足する。 $T \ll T_c$ が真である $\eta_l \gg \eta_v$ の場合、式(6.3)と同じ形になる。本研究において、成長中の炉内は Ar 雰囲気 1atm であり、その粘度 [118]は 2000K で 0.08mPa·sと、非常に低い値である。本研究では、上記の式を用いて、Cr および Cr-Al 溶媒の粘度および表面エネルギーを推測する。

6.3 実験方法

実験手順は、第4章と同様である。育成条件を表6.1に示す。SiC セラミックは、円筒型のものを用いた。Al 組成は、TSSG 法で報告例のある4mol%添加および、極端に多く添加した場合の影響を検討するために、20mol%添加を行った。液面高さは、全ての溶媒で5mmになるように、Cr および Al の密度から計算し、充填した。また、炭素るつぼ-ヒータ相対位置は、温度勾配が低くなる位置にした。成長表面のステップ高さを、レーザー顕微鏡で測定し、その平均値を表面粗さの指標の一つとした。

表 6.1 Al 添加溶媒での結晶育成条件

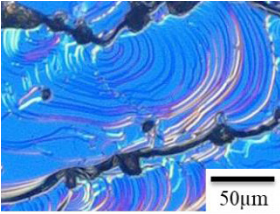
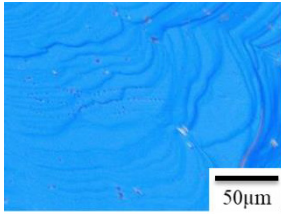
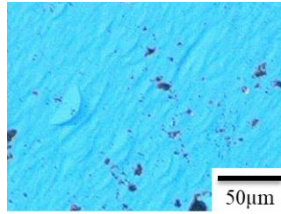
パラメータ	値
溶媒	Cr, Cr-Al
Al 組成 (mol%)	0, 4, 20
育成温度 (°C)	1940
成長時間 (min)	60-120
保持時間 (min)	90
液面高さ H_L (mm)	5
るつぼ回転速度 (rpm)	2
SiC セラミック形状	円筒型

6.4 実験結果および考察

Cr および Cr-Al 溶媒から育成した SiC 結晶の、表面光学顕微鏡像、平均成長速度、成長ポリタイプをまとめたものを表6.2に示す。純 Cr 溶媒の結晶は、5.5 節で円筒型 SiC セラミックを用いて育成した結晶と同じである。Al 添加無しの場合、成長表面全体でらせん丘が観察され、顕微鏡像からわかるように、バンチングしたステップが観察された。加えて、4H-SiC 以外の 6H-や 15R-SiC もラマン分光測定で検出された。一方で、Al 添加の場合でも結晶全体でらせん丘が観察されたが、表面形態は明らかに滑らかになっていた。成長ポリタイプは 4H-SiC のみ検出された。しかし、成長

速度は、Cr、 $\text{Cr}_{0.93}\text{Al}_{0.04}$ 、 $\text{Cr}_{0.80}\text{Al}_{0.20}$ 溶媒で 76、28、 $19\mu\text{m}/\text{h}$ となり、Al 添加量の増加に伴い減少する傾向が見られた。

表 6.2 Cr および Cr-Al 溶媒を用いて育成した結晶の表面光学顕微鏡像、成長ポリタイプ、平均成長速度

溶媒	Cr	Cr-4mol% Al	Cr-20mol% Al
表面顕微鏡像			
成長ポリタイプ	4H, 6H, 15R	4H	4H
成長速度	$76\mu\text{m}/\text{h}$	$28\mu\text{m}/\text{h}$	$19\mu\text{m}/\text{h}$

レーザー顕微鏡で測定した結晶表面のマクロステップ分布を図 6.1 に示す。全てのグラフで縦軸は同じである。この結果から、Al を添加することで、低いマクロステップを多数有し、滑らかな結晶表面形態であることが確認できた。図 6.2 に、溶媒中の Al 組成に対する平均マクロステップ高さをまとめた。平均マクロステップ高さは、Cr、 $\text{Cr}_{0.93}\text{Al}_{0.04}$ 、 $\text{Cr}_{0.80}\text{Al}_{0.20}$ 溶媒で 0.51、0.09、 $0.05\mu\text{m}$ であった。純 Cr 溶媒と Al 添加溶媒を比較すると、4mol% でおおよそ 1/5、20mol% でおおよそ 1/10 となり、Al 組成の増加に伴い、ステップ高さは減少傾向にあることがわかった。以上の結果か

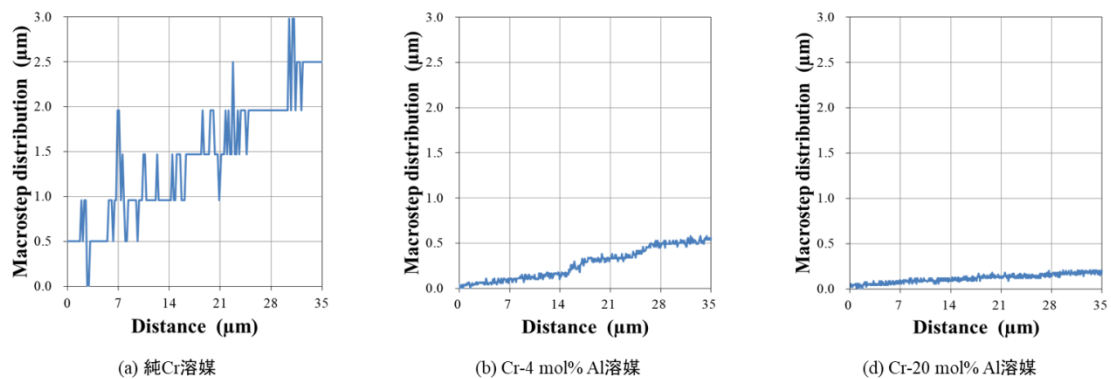


図 6.1 レーザー顕微鏡で測定した(a)純 Cr、(b) $\text{Cr}_{0.93}\text{Al}_{0.04}$ 、(c) $\text{Cr}_{0.80}\text{Al}_{0.20}$ 溶媒で育成した結晶のマクロステップ分布

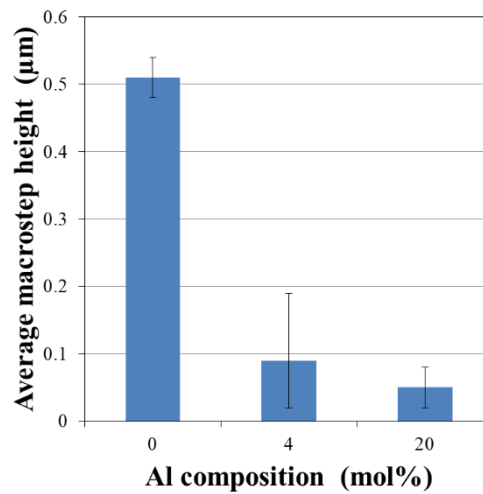


図 6.2 溶媒中の Al 組成に対する成長表面の平均マクロステップ高さ

ら、Cr 溶媒への Al 添加は、TSSG 法 [55, 56]同様に、成長表面荒れおよび成長ポリタイプ安定性の改善に有効であることが示唆された。

Cr 溶媒への Al 添加が育成結晶に与える影響を、溶媒の粘度を基に議論する。MSSG 法においても、Al 添加により表面荒れが抑制されることがわかった。この現象を、溶媒の表面エネルギーを考慮することで評価する。前節で述べたように、表面エネルギーと粘度の関係を利用して、Cr および Cr-Al 溶媒の粘度から、各溶媒の表面エネルギーを推測する。粘度および表面エネルギーを推測する際に用いた値および式を表 6.3 にまとめた。合金の粘度は、高粘度の金属に低粘度の金属を添加することで低下する [104, 107]。同温度で Al の粘度は Cr の粘度と比較して非常に低く、それ故に、Cr-Al 合金の粘度は、Cr の粘度と比較して低くなると予想される。さらに、Al-Cu-Si-Mg 四元系 [104, 105, 106]の場合と同様に、低粘度である Al 組成の増加に伴い、合金の粘度は低下するとも予想される。図 6.3 に、1940°Cにおける Al 組成に対する推定した Cr-Al 溶媒の粘度を示す。液体 Al の粘度は、式(6.1)および表 6.3 中の値を用いて計算した。液体 Cr の粘度は、Kaptay [76]により報告されている値を用いて導出した近似式から推測した。1940°Cにおける液体 Al および Cr の粘度は、それぞれ 0.40mPa·sおよび 4.70 mPa·sであった。式(6.2)を用いて推測した Cr-Al 溶媒の粘度は、Cr 溶媒の粘度よりも低く、Al の添加によりさらに減少することがわかる。Cr_{0.93}Al_{0.04} および Cr_{0.80}Al_{0.20} 溶媒の粘度は、それぞれ 4.26mPa·sおよび 2.86 mPa·sであり、液体 Cr の値と比較して、およそ 10%および 40%も低下した。したがって、Cr-Al 溶媒の粘度は、わずかな Al 添加でも顕著に減少し、Al 組成の増加に伴いさらに低下することがわかった。

表 6.3 粘度および表面エネルギーの推測に用いたパラメータ

パラメータ		値	参考文献
温度	T	2213 (K)または 1940 (°C)	
液体 Al の前指数	η_0	0.163 (mPa·s)	[112]
液体 Al の活性化エネルギー	E	16.5 (kJ/mol)	[104]
純金属の表面エネルギー	σ	Al=0.871-0.000155(T -933.3) (N/m) Cr=1.642-0.0002(T -2133) (N/m)	[119]

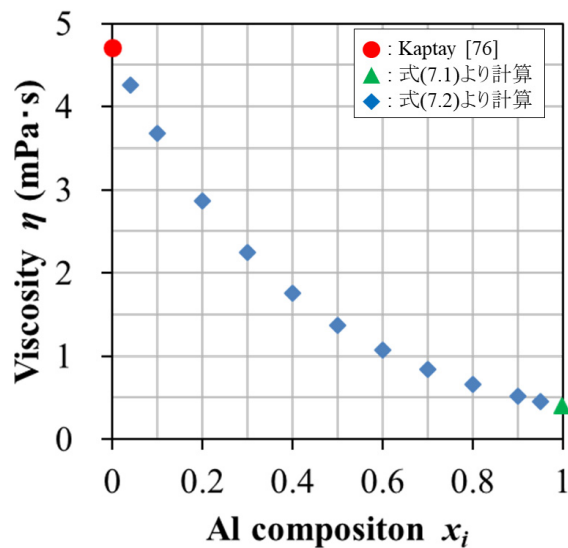


図 6.3 1940°Cにおける Cr-Al 溶媒の粘度 [76, 107, 113, 114]

上記で推測した粘度を基に、式(6.4)を用いて表面エネルギーを推測する。前節で述べたとおり、本実験系において、式(6.4)中の η_v は Ar ガスの粘度 [118]とし、Cr-Al 溶媒の粘度と比較すると、その粘度は非常に低い。それ故式(6.4)は、 η_v が無視できるため、式(6.3)と同じ形となる。液体 Al および Cr の表面エネルギーは、表 6.3 中に示した Keene [119]により報告されている導出式より計算し、その値は 1940°Cでそれぞれ 0.67N/m および 1.63N/m となった。また、式(6.3)および式(6.4)中の A および B の値を、2213K における粘度および表面エネルギーを代入することで導出した。A および B の値は、それぞれ 1.77N/m および 0.39mPa·sとなった。これらの値から、図 6.4 に、式(6.4)から推測

した Cr-Al 溶媒の表面エネルギーを示す。Cr_{0.93}Al_{0.04} および Cr_{0.80}Al_{0.20} 溶媒の表面エネルギーは、それぞれ 1.61N/m および 1.54N/m となった。粘度と同様に、純 Cr の値よりは低く、Al 組成の増加に伴い減少することがわかった。これらの結果と式(3.6)および式(3.7)から、表面エネルギー σ_{liquid} の減少は、SiC 結晶/溶媒界面エネルギー $\sigma_{solid/liquid}$ を増加させ、二次元核形成エネルギー $\Delta G_{two-dimensional}$ を増加する。これにより、成長表面での二次元核形成頻度が低下し、表面荒れの改善や成長ポリタイプ安定性の向上につながると示唆された。以上のことから、Cr 溶媒への Al 添加は、MSSG 法においても有効であることがわかった。

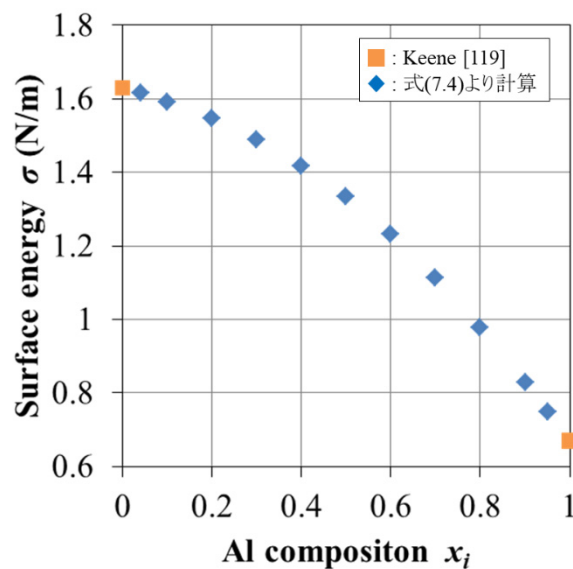


図 6.4 1940°Cにおける Cr-Al 溶媒の表面エネルギー [119]

また、一般的に溶液成長において、低粘度の溶媒は、溶液の均一性の向上、物質輸送の増加、高速および安定成長の促進といった、様々な利点が報告されている [59, 120]。しかし、本実験結果では、Al 添加により溶媒の粘度が低下したにも関わらず、成長速度は減少傾向にあった。この予想外の結果についての要因は現状明らかではなく、今後の検討課題である。

6.5 育成した SiC 結晶中の溶媒成分の混入量の評価

Cr および Cr-4mol% Al 溶媒で育成した SiC 結晶中の溶媒成分 (Cr, Al) の混入量を、Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS (CAMECA 社、IMS 6f) により、評価した。1 次イオン O²⁺、加速電圧

8kV である。評価は、結晶表面から深さ方向に 3 μm の範囲で行った。その結果と、TSSG 法の Si-40mol% Cr 溶媒で育成された SiC 結晶中の Cr 混入量 [121]とともに、表 6.4 示す。Cr 含有量は、MSSG 法で育成した結晶では、約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。一方、TSSG 法では、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と報告されている。TSSG 法と MSSG 法では、溶媒中の Cr 量が非常に多く含有されているにもかかわらず、10 倍程度しか変わらない結果となり、SiC 結晶中の Cr の固溶限が 10^{17} cm^{-3} 程度ではないかと予想される。この結果から、デバイス作製においても、MSSG 法で得られた結晶が利用できる可能性があると考えられる。

表 6.4 SIMS 分析による MSSG 法の Cr および Cr-4mol% Al 溶媒で育成した SiC 結晶中の溶媒成分 (Cr, Al) の混入量および TSSG 法の Si-40mol% Cr 溶媒の報告例 [121]

溶媒	Cr 含有量 (cm^{-3})	Al 含有量 (cm^{-3})
Cr	2×10^{17}	7×10^{17}
Cr-4mol% Al	2×10^{17}	3×10^{20}
Si- 40mol% Cr (TSSG 法) [121]	2×10^{16}	-

また、MSSG 法での Al 含有量は、Cr 単一溶媒で、 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、Cr-4mol% Al 溶媒で $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となり、Cr 含有量よりも多い結果となった。このため、SiC 結晶中への Al の混入は、炉内雰囲気や SiC セラミック中からも影響を受けると考えられる。また、4mol% の溶媒添加量で含有量が 1000 倍に増加した。そのため、ドーパントとなる Al 濃度制御には、課題が残る結果となった。

6.6 まとめ

本章では、MSSG 法における第2 溶剤金属として Al を選択し、その影響を検討した。Al は TSSG 法において、表面荒れの改善や、それに起因する成長ポリタイプの安定性の向上効果が報告されている。これは、Al 添加により溶媒の表面エネルギーが減少し、SiC 結晶/溶媒界面エネルギーおよび二次元核形成エネルギーを増加させ、二次元核形成頻度が低下するためである。本研究においては、液体の表面エネルギーと粘度の関係から議論した。Cr 溶媒へ添加する Al 組成は、0、4、20mol% とした。Cr 溶媒へ Al 添加したことで、成長表面の平均マクロステップ高さが減少し、

4H-SiC 単一で成長しやすい傾向が見られた。これは、溶媒の粘度および表面エネルギーが減少し、SiC 結晶／溶媒界面エネルギーおよび二次元核形成エネルギーを増加させ、核形成頻度の低下につながった結果、表面荒れが改善されたためであると示唆された。Cr-Al 溶媒の粘度に関しては、Cr 溶媒と比較して、4mol%および20mol%添加で、それぞれおよそ10%および40%も低下した。以上の結果から、MSSG 法においても TSSG 法同様に、Al 添加により成長表面荒れの改善およびポリタイプ安定性の向上が見られ、有効であることがわかった。

Cr および Cr-4mol% Al 溶媒で育成した結晶中の溶媒成分 (Cr, Al) の含有量の評価を行った。Cr は両溶媒で $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、TSSG 法の Si-40mol% Cr 溶媒で報告されている値と比較して約 10 倍の濃度であった。溶媒中の Cr 量において、TSSG 法に比べ MSSG 法が非常に多いが、10 倍程度の差異なのは、SiC 結晶中への Cr の固溶限が関係していると考えられる。そのため、デバイス作製においても、溶液法の結晶が利用される場合、MSSG 法で育成した結晶でも適用できる可能性が考えられた。Al 含有量に関しては、無添加で 10^{17} cm^{-3} 、4mol% の Al 添加で 10^{20} cm^{-3} 混入することがわかった。この結果から、炉内雰囲気や SiC セラミックからの混入が考えられ、ドーパント濃度制御には、課題が残った。

また、今回は表面荒れの改善に対する対策として Al 添加を行ったが、溶液内対流や過飽和度分布もパラメータとして作用する。式(3.7)中の化学ポテンシャルの変化が過飽和度に対応するためである。これらを考慮するために、今後、第 3 章 でも少し触れたように、数値シミュレーションを活用することで、溶液内の流れや温度分布を予想し、過飽和度を検討していく必要もある。

第7章 総論

本研究では、高品質な SiC 結晶が得られる手法として注目されている SiC 溶液成長法について、代表的な TSSG 法とは異なる新たな育成法である MSSG 法を提案し、検討した。TSSG 法では、ベースとなる Si 溶媒の低炭素溶解度に起因する低成長速度、育成中の溶液組成変動に伴う長尺成長の阻害などといった課題がある。そこで、その課題の解決策の一つとして MSSG 法を提案した。この方法の TSSG 法と異なる大きな点は、溶媒に Si 以外の溶剤金属を用いること、溶質供給源として SiC セラミックを使用することである。SiC セラミックを溶剤金属に溶解させ、種結晶上に再結晶化させる。溶剤金属として高炭素溶解度の溶剤金属を選択することで高成長速度を実現し、SiC セラミックより溶質である Si および C を 1:1 で溶解させることで溶液内の組成変動を抑制するという、TSSG 法の課題を解決することを目的とする。本論文では、まず初めに MSSG 法での SiC 結晶育成の可否および、この方法に適した溶剤金属の探索と平坦成長に向けての条件を検討する。将来的には、高速かつ長尺 SiC 結晶育成の実現を目指す。

第1章 :本研究の背景および目的を示すとともに、本論文の章構成について述べた。

第2章 :SiC の特徴を紹介した。SiC のポリタイプ現象と物理的性質を述べ、パワーデバイス応用の Si に対する優位点を示した。

第3章 :現在の SiC バルク結晶成長法の主流である昇華法、代表的な溶液成長法である TSSG 法、本研究で提案した独自の新たな SiC 溶液成長法である MSSG 法の、3つの育成方法の原理および特徴を示した。また、本論文で使用した評価方法も示した。

第4章 :MSSG 法で溶媒として用いる溶剤金属の選定を行った。本論文では、Cr、Al、Ni、Fe の4つを検討した。この中で Cr のみが SiC を結晶化させ、他3つはカーバイドやグラファイトを形成した。SiC を結晶化した場合としなかった場合の違いを、各金属と Si および C との二元系および三元系状態図を基に評価すると、溶剤金属の融点以上において、SiC およびグラファイト以外の形成物を形成しないこと、SiC 形成における溶液中の Si 濃度が比較的低いこと、の2点が大きく関わっていることがわかった。

Cr においては、結晶化することを確認できたため、溶液中の温度勾配依存性と、溶液高さ依存性を検討し、TSSG 法との比較も行った。温度勾配の増加による成長速度の増加を予想したが、成長表面に付着した Cr-Si-C 系の化合物がピニング現象を引き起こし、ほとんど変化がなかった。加えて、付着した化合物により成長表面が荒れ、多結晶化につながった。液面高さは、10mm までの条件では成長速度が増加したが、それ以上の高さでは減少傾向にあった。以上の結果から、ポリタイプの安定性については、低い液面高さ、比較的高温で 4H-SiC 単一成長しやすいことがわかった。TSSG 法との比較では、Si-Cr 溶媒よりも非常に高い溶解度を有する Cr 溶媒を用いたことで、

成長速度は増加傾向にあることがわかった。しかし、溶液中形成物による成長表面への溶質輸送阻害や、成長表面の Cr 化合物の付着による表面荒れの影響により、複数ポリタイプの成長につながった。

第5章 :MSSG 法における溶質供給源である SiC セラミックの形状を変更し、その影響を検討した。育成後の炭素るつぼ内の固化溶液を EPMA により分析したところ、C が Si よりも 10mol%多く存在していた。これは、Cr-Si-C 三元系状態図からグラファイトが形成されやすい状態であり、C の溶解量を抑制する必要がある。そのため、溶液と炭素るつぼを接触させていた系から、非接触の系に変化させ、炭素るつぼからの C の溶解を無くすことで対応することを試みた。この対応策として、溶質供給源である SiC セラミックの形状を、円筒型から凹型へ変更した。この変更により、成長速度が増加し、溶液中の C 組成が減少した。溶液組成を三元系状態図にプロットすると、円筒型では“L+C”領域に、凹型では“L+SiC”領域に近く、SiC 形成が促進される系に近づいた。以上のことから、凹型への変更形状は有効であることが示唆された。しかし、成長表面の荒れによる複数の成長ポリタイプの発生が確認された。

第6章 :第2 溶剤金属として、TSSG 法で表面平坦化効果がある Al を選択し、MSSG 法でも同様の効果が見られるか検討した。低い液面高さや高温での育成により、4H-SiC 単一で成長しやすい傾向が見られたが、成長表面の荒れによる多結晶化は重要な問題である。それを解決するために、TSSG 法にて有効であると報告されている Al 添加を行った。Cr 溶媒へ Al 添加することで、成長表面のマクロステップ高さが減少し、表面荒れが改善され、4H-SiC 単一成長しやすい傾向が見られた。この結果の一考察として、Al 添加により、Cr 溶媒の粘度が減少していることから、それに伴い表面エネルギーも減少していることが考えられた。その結果、SiC 結晶/溶媒界面エネルギーおよび成長表面での二次元核形成エネルギーが増加し、二次元核形成頻度を低下させ、表面荒れの改善につながり、成長ポリタイプの安定性が向上したと考えられた。以上のことから、MSSG 法における Cr 溶媒への Al 添加は、非常に有効であることが示唆された。

また、Cr および Cr-Al 溶媒で育成した結晶中の溶媒成分 (Cr, Al) の含有量の評価を行った。その結果、Cr は 10^{17} cm^{-3} 混入しており、TSSG 法の Si-40mol% Cr 溶媒で報告されている値と約 10 倍の差異であった。これは、SiC 結晶中への Cr の固溶限が関係していると考えられる。Al 含有量に関しては、無添加で 10^{17} cm^{-3} 、4mol%の Al 添加で 10^{20} cm^{-3} 混入していた。そのため、結晶育成中の炉内雰囲気や SiC セラミックからの混入もあり、ドーパント濃度制御には課題が残った。

本研究の成果として、新規提案した MSSG 法において、溶媒としては Cr をベースにし、比較的高温での低い温度勾配および液面高さ、Al 添加の条件により、成長ポリタイプの安定性が向上し、溶液と炭素るつぼを非接触の系にすることで溶液内組成を SiC 形成に有利な状態にできることがわかった。

TSSG 法では、主に Si-Cr 系の溶媒を用いて、直径最大 4 インチ、長さ 20mm の 4H-SiC 結晶育成の結果が報告されている。また、同溶媒への Al 添加による成長表面の平坦化や、種結晶中にある転位欠陥の変換技術や高品質化の方法が提案され、成長速度は一般的には数百 $\mu\text{m/h}$ 、最大で 2mm/h が得られたケースも報告されている。しかし、上記すべてを満たす 4H-SiC 結晶は得られておらず、実用化には至っていない現状である。

一方、本研究で検討した MSSG 法における最終的な目標に対してのロードマップと、本論文での達成状況を図 7.1 に示す。MSSG 法により大型で長尺の SiC 結晶を育成するという最終目標に対して、本論文では MSSG 法における SiC 結晶育成の可否について検討し、Cr 溶媒を用いることによって SiC をセラミックスから溶解し再結晶化できること、SiC 以外の化合物の形成を抑制できること、SiC セラミックスから Si と C がほぼ等量溶解しており、TSSG 法での Si-Cr 溶媒に対して高い炭素溶解度を実現できることを示した。そのうえで、10mm 角サイズでの 4H での単一ポリタイプでの成長と Al 添加による成長表面の平坦化を実現した。厚さ 1mm 以上の厚膜成長には至らなかったが、高い Si、C 溶解度に由来する最大 160 $\mu\text{m/h}$ の成長速度を実現できた。これらのように、初期検討という位置づけとしてはそれを十分に達することができ、今後の課題を明確にすることができた。

今後は、図 7.1 に示すように中期段階として、今回の初期段階を加味した高速および長尺成長条件の検討、後期段階として、実用化に向けた大口径化や pn 制御を目的に検討を行う。SiC 溶液成長法の代表例である TSSG 法において、第 1 章 や第 3 章 でも述べたが、報告されている中では成長速度が最大 2mm/h であるが、一般的には数百 $\mu\text{m/h}$ であり、結晶長さは 20mm の結晶が報告されている。今回の結果より、MSSG 法では TSSG 法よりも高い溶解度を有する溶剤金属を用いることで、高成長速度が実現できることが分かった。よって、Si 系溶媒よりも高い溶解度を有する溶剤金属を中心に、Al 添加などを行い、平坦な成長表面を維持しつつ、まずは TSSG 法と同程度の成長速度である数百 $\mu\text{m/h}$ を目標に設定する。その後、最終的には 1mm/h 程度の高速成長を目指す。加えて、第 5 章 において、C/Si 比が 1 に近く、溶液内の組成変動を抑制できる可能性が示唆された、SiC セラミック形状を活かし、結晶長さ 10mm を目標とした長尺成長条件を検討していく。今回は、円筒型のくぼみに設定したが、他形状のくぼみや第 4 章 で検討した液面高さを加味したくぼみ深さなどの検討を行う。後期検討の位置づけとなる実用化については、前述のように TSSG 法でもまだ実現されていない。そのため、これまで報告されている大口径化や pn 制御などの TSSG 法で報告されてきた技術を MSSG 法にも取り入れ、検討を行っていく。また、本研究では未検討であった、数値シミュレーションを活用し、溶液内対流の制御や、過飽和度分布の予想を行い、高品質結晶育成条件を模索していく。

TSSG 法に対しての MSSG 法の最大のメリットは、溶質となる SiC セラミックを用いての Si、C の等量による高い溶解度と、それを活用することにより、高速成長、長尺成長を実現できる可能性を秘めていることである。本研究でスポット的に得られた初期検討としての知見をベースに、今後行う中期段階の検討事項や TSSG 法での知見を融合させ、直径 4 インチの実用サイズを目指すとともに、TSSG でも実現できていない長さ 50mm の長尺結晶の実現を目指す。

検討段階	検討事項	検討内容	達成状況 または目標
初期	SiC成長の可否	1. 溶剤金属の選定 a. SiC再結晶化 b. 化合物抑制 c. 等量溶解	a. ○ b. ○ c. ○
		2. 種結晶直下へのSiC成長 a. 単一ポリタイプ成長 b. 成長表面平坦化 c. 厚膜成長	a. ○ b. ○ c. ×(>1mm)
中期	高速および長尺成長条件	1. 高速成長条件 a. 溶質輸送促進 b. 種結晶直下への成長促進	500-1000μm/h
		2. 長尺成長条件 a. SiCセラミックや炭素のつぼ形状 b. 溶液内組成変動の分析	>10mm
後期	実用化	1. 大型化条件 a. 口径増大に対する課題解決 b. SiCセラミックおよび炭素のつぼ大型化	>4inch >50mm
		2. 実用化 a. 再現性の確認 b. pn制御 c. 高品質化(欠陥密度低減)	b. 10^{16} - 10^{19} c. $< \sim 10^2$ /cm ²

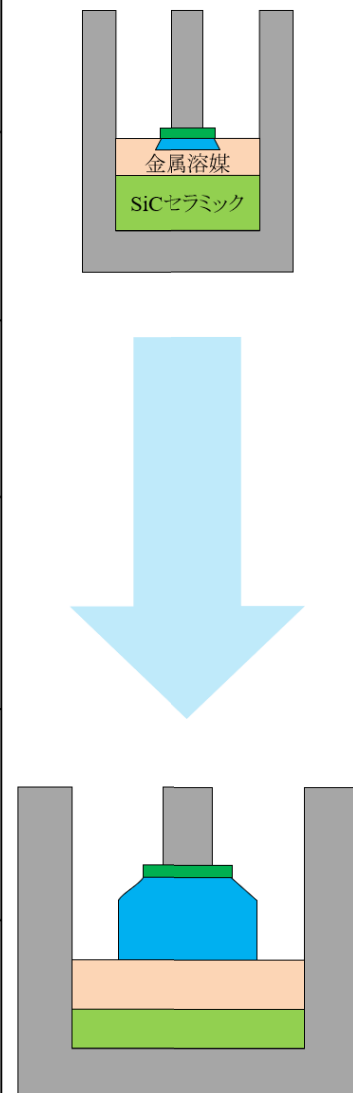


図 7.1 MSSG 法における最終目標までのロードマップと本論文における達成状況

参考文献

- [1] JCCCA, "第 24 回締約国会議 (COP24)"
<http://jccca.org/trend_world/conference_report/cop24/>.
- [2] 経済産業省 資源エネルギー庁, "エネルギー白書 2016," (2016).
- [3] 株式会社 エム・システム技研
<<https://www.m-system.co.jp/mstoday/plan/mame/2018-2019/1901/index.html>>.
- [4] MITSUBISHI ELECRIC Co., "小田急電鉄車両での「フル SiC 適用 VVVF インバーター装置」実証結果のお知らせ" <<http://www.mitsubishielectric.co.jp/news/2015/0622-a.html>>.
- [5] OMRON Co., "「次世代型 ALL-SiC パワーコンディショナ」の開発について"
<<http://www.omron.co.jp/press/2014/02/c0220.html>>.
- [6] 泉谷 渉, "「SiC パワーデバイス」は 2020 年に Si と同等コストに追いつく！！"
<<http://www.sangyo-times.jp/article.aspx?ID=1266>>.
- [7] 富士電機株式会社, "太陽光発電向け SiC 搭載 1MW パワーコンディショナ"
<http://www.fujielectric.co.jp/about/technology/theme/sic_pcs.html>.
- [8] EE Times Japan, "次世代パワーデバイスの普及期到来か: SiC、量産車に初搭載ーホンダの新型 FCV が採用" <<http://eetimes.jp/ee/articles/1603/11/news117.html>>.
- [9] S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 030101.
- [10] T. Kimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 040103.
- [11] H. Daikoku, M. Kado, A. Seki, K. Sato, T. Bessho, K. Kusunok, H. Kaidou, Y. Kishida, K. Moriguchi, and K. Kamei, Cryst. Growth Des. 16 (2016) 1256-1260.
- [12] M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi, and K. Kamei, Mater. Sci. Forum 740-742 (2013) 73-76.
- [13] NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL Co., "省エネルギーパワーデバイス用シリコンカーバイド単結晶の育成技術を開発"
<http://www.nssmc.com/news/old_smi/2008/news2008-10-16-01.html>.
- [14] 平成 28 年度 戦略的基盤技術高度化・連携支援事業、戦略的基盤技術高度化支援事業、「超高温域の高速成長と低コスト化の単結晶 6HSiC インゴット成長技術の開発」 研究開発成果等報告書、平成 29 年.
- [15] K. Horowitz, T. Remo, and S. Reese, CEMAC Technical Report NREL/TP-6A20-67694 (2017).

- [16] K. Kusunoki, Y. Kishada, and K. Seki, *Mater. Sci. Forum* 963 (2019) 85-88.
- [17] N. Hoshino, I. Kamata, Y. Tokuda, E. Makino, N. Sugiyama, J. Kojima, and H. Tsuchida, *Mater. Sci. Forum* 858 (2016) 29-32.
- [18] J. Kojima, Y. Tokuda, E. Makino, N. Sugiyama, N. Hoshino, I. Kamata, and H. Tsuchida, *Mater. Sci. Forum* 858 (2016) 23-28.
- [19] 国立研究開発法人 産業技術総合研究所, "先進パワーエレクトロニクス研究センター - ウェブプロセスチーム" <<https://unit.aist.go.jp/adperc/ci/teams/wpt.html>>.
- [20] S. Somiya and Y. Inomata, "SILICON CARBIDE CERAMICS-1 FUNDAMENTAL AND SOLID REACTION" (ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS LTD, 1992).
- [21] T. Kimoto and James A. Cooper, "Fundamentals of Silicon Carbide Technology" (WILEY, 2014).
- [22] 赤崎勇(著), 松波弘之(著), 吉川明彦(監修), "ワイドギャップ半導体 -あけぼのから最前線へ-" (培風館, 2013).
- [23] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, and R. J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003) 863-912.
- [24] 小林一昭, "「理論・シミュレーションによるより深い材料特性の理解:第一原理計算によるBN ポリタイプと関連物質の研究」(第 13 回 NIMS フォーラム資料)" <http://www.nims.go.jp/cmssc/staff/kobayak/BN/evening_122410.pdf>.
- [25] 猪俣吉三, 三友護, 井上善三郎, 田中広吉, *窯業協会誌* 77 (1969) 130-135.
- [26] 猪俣吉三, 三友護, 井上善三郎, 田中広吉, *窯業協会誌* 76 (1968) 355-362.
- [27] K. Seki, Alexander, S. Kozawa, T. Ujihara, P. Chaudouet, D. Chaussende, and Y. Takeda, *J. Cryst. Growth* 335 (2011) 94-99.
- [28] T. Ujihara, K. Seki, R. Tanaka, S. Kozawa, Alexander, K. Morimoto, K. Sasaki, and Y. Takeda, *J. Cryst. Growth* 318 (2011) 389-393.
- [29] 信濃電気製錬株式会社, "炭化ケイ素(Silicon Carbide)とは" <http://www.shinano-sic.co.jp/w_sic.html>.
- [30] 松波弘之, "半導体 SiC 技術と応用" (日刊工業新聞社, 2011).
- [31] 舟木剛, "応用電力変換工学" <<http://ps.eei.eng.osaka-u.ac.jp/funaki/notes/class/h20/H20-ApplicationOfPowerConversionEngineering-7.pdf>>.
- [32] 國岡昭夫, 上村喜一, "新版 基礎半導体工学" (朝倉書店, 2005)..
- [33] S. M. Sze and M. K. Lee, "Semiconductor Devices: Physics and Technology, International

Student Version, Third Edition" (WILEY, 2013)..

- [34] 筑波大学パワーエレクトロニクス研究室 <<http://power.bk.tsukuba.ac.jp>>.
- [35] ROHM Co., Ltd., "SiC-SBD の特徴と Si ダイオードとの比較"
<<http://micro.rohm.com/jp/techweb/knowledge/sic/s-sic/03-s-sic/4360>>.
- [36] 株式会社イプロス、SiC ウエハ
<<https://www.ipros.jp/product/detail/2000077352?hub=146+1+ウエハ>>.
- [37] 株式会社日立ソリューションズ, "リーク電流"
<<http://it-words.jp/w/E383AAE383BCE382AFE99BBBE6B581.html>>.
- [38] 松畑洋文、山口博隆, "電子線やX線による結晶の欠陥解析とその SiC テクノロジーへの
応用(連載 その 2)" <http://www.sicalliance.jp/science_data/hot_cool/expla-1-2.pdf>.
- [39] D. Bandyopadhyay, J. Phase Equilib, Diff. 25 (2004) 415.
- [40] K. Kusunoki, N. Okada, K. Kamei, K. Moriguchi, H. Daikoku, M. Kado, H. Sakamoto, T.
Bessho, and T. Ujihara, J. Cryst. Growth 395 (2014) 68-73.
- [41] H. Daikoku, M. Kado, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, K. Kusunoki, N. Yashiro, N.
Okada, K. Moriguchi, and K. Kamei, Mater. Sci. Forum 717-720 (2012) 61-64.
- [42] K. Seki, Alexander, S. Kozawa, S. Harada, T. Ujihara, and Y. Takeda, J. Cryst. Growth 360
(2012) 176-180.
- [43] K. Kusunoki, K. Seki, Y. Kishida, K. Morituchi, H. Kaido, N. Okada, and K. Kamei, Nippon
Steel and Sumitomo Metal Technical Report No. 17 (2017).
- [44] S. Nishizawa and F. Mercier, J. Cryst. Growth 518 (2019) 99-102.
- [45] S. Sambasivan, C. Capobianco, and W. T. Petuskey, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 397-400.
- [46] S. Onda, DENSO TECHNICAL REVIEW 22 (2017) 41-50.
- [47] S. Harada, Y. Yamamoto, S. Xiao, D. Koike, T. Mutoh, K. Murayama, K. Aoyagi, T. Sakai,
M. Tagawa, and T. Ujihara, Mater. Sci. Forum 821-823 (2015) 3-8.
- [48] K. Kamei, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, T. Tanaka, and A. Yauchi, J. Cryst. Growth
311 (2009) 855-858.
- [49] F. Durand and J. C. Duby, J. Phase Equilib. 20 (1999) 61.
- [50] 楠一彦, 日本学術振興会第 145 委員会 第 140 回研究会資料.
- [51] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, K. Fuji, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K.
Kurashige, and H. Okumura, J. Cryst. Growth 401 (2014) 681-685.
- [52] N. Komatsu, T. Mitani, T. Takahashi, M. Okamura, T. Kato, and H. Okumura, Mater. Sci.

Forum 740-742 (2013) 23-26.

- [53] 旦野克典, 齋藤信, 関章憲, 佐藤和明, 斎藤広明, 別所毅, 木本恒暢, 先進パワー半導体分科会「第3回講演会 予稿集」(2016) 50-51.
- [54] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, and H. Okumura, *J. Cryst. Growth* 423 (2015) 45-49.
- [55] N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato, and H. Okumura, *Mater. Sci. Forum* 924 (2017) 55-59.
- [56] N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato, S. Harada, U. Ujihara, and H. Okumura, *J. Cryst. Growth* 458 (2017) 37-43.
- [57] 三谷武志, 小松直佳, 林雄一郎, 加藤智久, 奥村元, 第66回応用物理学会春季学術講演会 11p-70A-1 (2019).
- [58] T. Young, *Phil. Trans. R. Soc.* 95 (1805) 68-87.
- [59] D. Elwell and H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions* (Academic Press INC., New York, 2011).
- [60] J. J. D. Yoreo and P. G. Vekilov, *Principle of Crystal Nucleation and Growth*, in: *Mineralogy and Geochemistry* 54 (2003) 57-93.
- [61] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 243 (1951) 299.
- [62] M. Uwaha, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 62 (2016) 58.
- [63] K. N. Olafson, M. A. Ketchum, J. D. Rimer, and P. G. Vekilov, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 5535-5542.
- [64] Jiri Cejka, Avelino Corma, and Stacey Zones, “*Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*”, (WILEY, 2010).
- [65] JASCO Co., "ラマン分光法の基礎"
<<https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/raman/raman1.html>>.
- [66] Nanophoton Co., "ラマン分光法の原理と特徴"
<<http://www.nanophoton.jp/raman/about.html>>.
- [67] S. Nakashima and H. Harima, *Phys. Stat. Sol.* 162 (1997) 39.
- [68] Andrea C. Ferrari, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47.
- [69] OLYMPUS Co., "その機能、使っていますか? ~微分干渉観察編~"
<<http://www.olympus-lifescience.com/ja/support/learn/01/026/>>.
- [70] 日本顕微鏡工業会, "各種観察法の基礎"

- <<http://www.microscope.jp/knowledge/06-5.html>>.
- [71] JEOL Ltd., "電子プローブマイクロアナライザ" <<http://www.jeol.co.jp/science/epma.html>>.
- [72] JAIMA, "電子線マイクロアナライザー(EPMA)の原理と応用"
<<http://www.jaima.or.jp/jp/basic/xray/epma.html>>.
- [73] 一般財団法人 日本建築総合試験所, "EPMA その2 - 元素分析(点分析、面分析) -"
<http://www.gbrc.or.jp/contents/test_research/test_series/document/ma_d05.pdf>.
- [74] OLYMPUS. Co., "技術情報 1. レーザー顕微鏡の原理"
<https://www.olympus-ims.com/ja/knowledge/metrology/lex_t_principles/basic/>.
- [75] KEYENCE Co., "レーザー顕微鏡の原理について"
<<https://www.keyence.co.jp/ss/3dprofiler/keijou/laser/principle/>>.
- [76] G. Kaptay, Z. Metallke. 96 (2005) 1-8.
- [77] Y. Yonezawa, M. Ryo, A. Takigawa, and Y. Matsumoto, Sci. Technol. Adv. Mater. 12 (2011) 054209.
- [78] T. Yoshikawa, S. Kawanishi, and T. Tanaka, Jpn. J. App. Phys. 49 (2009) 051302.
- [79] M. Lindholm, J. Phase Equilib. 18 (1997) 432-440.
- [80] H. Okamoto, J. Phase Equilib. Dif. 34 (2013) 493.
- [81] T. Narumi, S. Kawanishi, T. Yoshikawa, K. Kusunoki, K. Kamei, H. Daikoku, H. Sakamoto, J. Cryst. Growth 408 (2014) 25-31.
- [82] H. Miura and K. Tsukamoto, Cryst. Growth Des. 13 (2013) 3588.
- [83] マルトー株式会社<<http://www.maruto.com/>>.
- [84] Jw_cad <<http://www.jwcad.net/>>.
- [85] C. Qiu and R. Metselaar, J. Alloys Compd. 216 (1994) 55-60.
- [86] S. C. Hansen and C. R. Loper, Jr., CALPHAD 24 (2000) 339-352.
- [87] J. Grobner, H. L. Lukas, and F. Aldinger, CALPHAD 20 (1996) 247-254.
- [88] B. Chen, L. Jia, S. Li, H. Imai, M. Takahashi, and K. Kondoh, Adv. Eng. Mater. 16 (2014) 972-975.
- [89] Y. Sun, H. Cui, L. Gong, J. Chen, and C. X. Wang, CrystEngComm 14 (2012) 7951-7957.
- [90] 于景坤, 山口明良, J. Ceram. Soc. Japan 103 (1995) 475-478.
- [91] M. Singleton and P. Nash, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 10 (1989) 121.
- [92] M. Lindholm and B. Sundman, Metall. Mat. Trans. A 27A (1996) 2897.
- [93] Y. Du and J.C. Schuster, Metall. Mater. Trans. A 30 (1999) 2409.

- [94] A. C. Ferrari, *Solid State Communications* 143 (2007) 47-57.
- [95] 片桐元, *炭素* No.183 (1998) 168-172.
- [96] G. W. Liu, M. L. Muolo, F. Valenza, and A. Passerone, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1177-1188.
- [97] "「砥石」と「研削・研磨」の総合情報サイト-元素周期表"
<<http://www.toishi.info/element/index.html>>.
- [98] F. Tesfaye and P. Taskinen, *Densities of molten and solid alloys of (Fe, Cu, Ni, Co) - S at elevated temperatures - literature review and analysis* (Alto University Publication, 2010) TKK-MT-215.
- [99] H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* 13 (1992) 543-565.
- [100] E. G. Hoel, *INFACON* 7 (1995) 601-610.
- [101] 新日本テクノカーボン株式会社-製品特性表
<<http://www.technocarbon.co.jp./product/kind.html>>.
- [102] F. C. Nix and D. MacNair, *Phys. Rev.* 60 (1941) 597-605.
- [103] I. Egly, *Scripta Metallurgica et Materialia* 28 (1993) 1273-1276.
- [104] I. L. Ferreira, J. A. Castro, and A. Garcia, *Dependence of surface tension and viscosity on temperature in multicomponent alloys*, in: R. Khanna (Ed.), *Wettability and interfacial phenomena: implications for material processing*, (London IntechOpen, London, 2019), Chapter 7.
- [105] H. Kobatake, J. Schmitz, and J. Brillo, *J. Mater. Sci.* 76 (2014) 3541-3549.
- [106] F. Zhang, Y. Du, S. Liu, and W. Jie, *CALPHAD* 49 (2015) 79-86.
- [107] P. A. Turchi, *Viscosity and surface tension of metals*, No. LLNL-TR-750486, (Lawrence Livermore National Lab. (LLNL), Livermore, 2018).
- [108] L. Battezzati and A. L. Greer, *Acta Metall.* 37 (1989) 1791-1802.
- [109] G. Gaptay, In: *Proceedings of microCAD 2003 Conference. Section Metallurgy*, University of Miskolc; 2003, pp.23-28.
- [110] X. M. Zhong, Y. H. Liu, K-C. Chou, Z. G. Lu, D. Zivkovic, and Z. Zivkovic, *J. Phase Equilib.* 24 (2003) 7-11.
- [111] E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry* (Pergamon Press, New York, 1961).
- [112] S. Seetharaman and D. Sichen, *Metall. Mater. Trans.* 25B (1994) 589-595.
- [113] L. Y. Kozlov, L. M. Romanov, and N. N. Petrov, *Izv. Vuzov. Uch. Zav. Chernaya Metallurgiya* 3 (1983).
- [114] S. Kawanishi, T. Yoshikawa, and H. Shibata, *J. Cryst. Growth* 518 (2019) 73-80.

- [115] A. H. Pelofsky, *J. Chem. Eng. Data* 11 (1966) 394-397.
- [116] H. Schonhorn, *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967) 524-525.
- [117] H. Ahmari and M. C. Amiri, *Chem. Eng. Res. Bull.* 18 (2015) 18-22.
- [118] S. J. Blundell and K. M. Blundell, *Concept in Thermal Physics* 2nd Ed. (OUP Oxford, 2009) pp. 89.
- [119] B. J. Keene, *Int. Mater. Rev.* 38 (1993) 157-192.
- [120] B. R. Pamplin, *Crystal Growth: International Series on the Science of the Solid State* (Elsevier, 2013) pp. 464.
- [121] K. Hyun, S. J. Kim, and T. Taishi, *Appl. Surf. Sci.* 513 (2020) 145798.

業績

・発表論文

- 1) Koki Suzuki, Koangyong Hyun, and Toshinori Taishi : Effect of the Growth Conditions on the Crystal Quality in Solution Growth of SiC Using Cr Solvent without Molten Si, Material Science Forum 924 (2018) 35-38.
- 2) Koki Suzuki and Toshinori Taishi : The Effect of Al Addition to a Cr Solvent without Molten Si on the Surface Morphology in Solution Growth of SiC, Japanese Journal of Applied Physics 59 (2020) 025504.

・学会発表

- 1) 鈴木皓己、沓掛穂高、太子敏則:Cr 溶媒からの SiC 溶液成長の検討、第 45 回結晶成長国内会議(JCCG-45)、20PS02、(発表:2015 年 10 月).
- 2) 鈴木皓己、太子敏則:金属溶媒からの SiC 溶液成長、先進パワー半導体分科会第 2 回講演会、P-5、(発表:2015 年 11 月).
- 3) 鈴木皓己、沓掛穂高、日根賢人、太子敏則:SiC 溶液成長における溶剤添加効果、第 10 回日本フラックス成長研究発表会、1P42、(発表:2015 年 12 月).
- 4) K. Suzuki and T. Taishi : Solution Growth of SiC from metal solvent, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), ThP-T10-9, (Present: August, 2016).
- 5) 鈴木皓己、太子敏則:Cr 溶媒を用いた SiC 溶液成長における成長表面とポリタイプ、先進パワー半導体分科会第 3 回講演会、P-5、(発表:2016 年 11 月).
- 6) K. Suzuki and T. Taishi : Investigation on Solution Growth of SiC from Cr solvent, The 7th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials 2016, pp. 297-300, (Present: November, 2016).

- 7) 鈴木皓己、太子敏則:Cr 単一溶媒による SiC 溶液成長における育成温度と結晶品質の関係、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、15a-F204-1、(発表:2017 年 3 月)。
- 8) K.Suzuki, M. Takahashi, N. Tsuchimoto, K. Hyun, T. Taishi, K. Murayama, S. Harada and T. Ujihara : Evaluation of Polyttype of SiC Grown by Top Seeded Solution Growth Technique Using Various Composition of Cr in Si Cr Based Solvents, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (ICMaSS2017), P-Nitride-6 (1306), (Present: September, 2017).
- 9) 鈴木皓己、高橋大、土本直道、玄光龍、太子敏則、村山健太、原田俊太、宇治原徹: SiC 溶液成長法における溶媒中の Cr 組成に対する成長ポリタイプの面内分布および相対存在割合の評価、先進パワー半導体分科会第 4 回講演会、IIA-2、(発表:2017 年 11 月)。
- 10) 鈴木皓己、玄光龍、太子敏則:Cr 単一溶媒からの SiC 溶液成長における溶質の輸送過程が成長形態に与える影響、第 46 回結晶成長国内会議(JCCG-46)、28a-C07、(発表:2017 年 11 月)。
- 11) 鈴木皓己、太子敏則:Cr 単一溶媒 での SiC 溶液成長における溶質供給源の形状が成長結晶に与える影響、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、20p-221C-6、(2018 年 9 月)。
- 12) 鈴木皓己、太子敏則:溶質供給源の形状を変化させた Cr 単一溶媒での SiC 溶液成長、第 47 回結晶成長国内会議(JCCG-47)、31a-B01、(発表:2018 年 10 月)。
- 13) Koki Suzuki, Toshinori Taishi : Solution growth of SiC without molten Si using concave ceramic SiC feed, Proceedings of The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2018, pp. 377-381, (Present: November, 2018).
- 14) 鈴木皓己、太子敏則:Cr-Al 溶媒からの SiC 溶液成長、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、9a-PB3-1、(発表:2019 年 3 月)。
- 15) K. Suzuki, T. Taishi : Effect of Al Addition on Surface Morphology in Solution Growth of SiC Using Cr Solvent without Molten Si, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019 (ICSCRM2019), Th-P-02, (Present: October, 2019).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究室の皆様をはじめ多くの方々に温かいご指導、ご援助をいただきました。

信州大学工学部の太子敏則准教授には、修士課程からの研究室の受け入れから始まり、結晶成長の基礎や結晶育成装置の操作、学会発表や論文執筆など様々な場面でご迷惑をおかけしたにも関わらず、非常に親身になってご指導、ご援助をいただきました。心より感謝申し上げます。

信州大学工学部の干川圭吾名誉教授、斎藤義一様をはじめとする干川・太子研究室の皆様には、結晶成長の基礎から、様々な結晶育成装置の操作などの数々のご指導、ご援助に心から感謝申し上げます。

信州大学工学部の橋本佳男教授、番場教子准教授には、副指導教員として、本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご助言頂きましたことを、心から感謝申し上げます。

信州大学工学部の Myo Than Htay 助教には、ラマン分光装置の装置手配や測定におけるご指導をいただき、心より感謝申し上げます。

元信州大学工学部阿部克也准教授には、学部4年次に半導体工学の基礎から、数々の分析機器の操作や分析結果の評価など様々なご指導、ご援助をいただき、心より感謝申し上げます。

基盤研究支援センター 機器分析支援部門 長野(工学)分室の山上朋彦技術専門職員、南澤比佳理技術職員、堀田将臣技術職員、井上淳期技術職員の皆様には、EPMA や SEM などの分析機器のご指導、ご援助をいただき、心より感謝申し上げます。

名古屋大学 未来材料・システム研究所 宇治原徹教授、原田俊太講師、村山健太特任助教(現:Mipox 株式会社)、宇治原研究室の岡島鎮記氏、堀司紗氏には、研究活動に関する数々のご助言、ご援助やラマン分光装置の装置手配や操作方法などご指導をいただき、心より感謝申し上げます。

WITec 株式会社 代表取締役 中本圭一様には、ラマン分光装置の装置手配や解析結果の評価において数々のご指導、ご援助をいただき、心より感謝申し上げます。

学部4年次からの3年間ともに研究活動を行ってきた中村貴浩氏、修士課程からの2年間研究活動を共にしてきた浅井健介氏、杓掛穂高氏には、研究のことだけでなく友人として助けていただき、心より感謝申し上げます。

そして、本研究の全般において様々なご指導、ご援助いただいた太子研究室、橋本・MYO 研究室の諸氏に、心から感謝申し上げます。

本研究の一部は JST 研究成果展開事業および JSPS 科学研究費補助金(16K04947)により行われました。関係者の皆様に心から感謝申し上げます。

最後に、9年間という長きにわたり、私生活や大学生活を支えていただいた両親に、心から感謝申し上げます。