

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04729

研究課題名(和文)合金の熔融反応に基づく高温温度履歴モニターの開発

研究課題名(英文) Metal-carbon eutectic temperature indicator for measuring temperature distribution at high temperature

研究代表者

笹嶋 尚彦 (Sasajima, Naohiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：70357127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：金属-炭素共晶点技術を基にしたこれまでにない超高温温度履歴モニターを実現することを目的とし、白金を蒸着したグラファイト試料を作製して様々な温度で熱処理を行い、試料の表面及び断面の状態を精密評価することで、共晶点温度のみならず、共晶点以外の温度においても金属とグラファイトが熔融し、反応する現象を利用して到達温度の違いを定性的に判別できる技術を世界で初めて実証した。さらに、白金箔とグラファイト板を用いることで、共晶点温度を挟む ± 5 Kの到達温度の違いを簡便に判別する技術を実証した。試料表面の反射率変化を用いた到達温度判別の定量化にも取り組み、実用化の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：To measure a temperature distribution above 1500 oC in the plane of the SiC wafers, temperature indicator based on Pt-C eutectic system was investigated. Graphite plates with deposition of platinum on the surface or with platinum foil placed on it were annealed in a furnace at several pre-set temperatures, and surface condition and cross section of the samples were observed by SEM. From the detailed observations of the surface morphology and distribution of platinum alloy inside the graphite plate, annealing temperatures other than eutectic temperature were determined qualitatively for the first time. Combination of platinum foil and graphite plate enables temperature indicator to discriminate the difference in annealing temperature of ± 5 K with respect to the eutectic temperature. Evaluation of the change in reflectance of the sample surface showed possibility to quantify the annealing temperatures.

研究分野：温度標準、温度測定、放射温度計、熱物性、高温測定

キーワード：温度測定 温度標準 放射温度計 共晶点 高温 SiCウエハ

1. 研究開始当初の背景

世界的に市場拡大が続いているパワー半導体は、従来のシリコン(Si)からシリコンカーバイド(SiC)や窒化ガリウム(GaN)などを使ったワイドギャップパワー半導体に注目が集まるようになってきている。これら SiC パワー半導体のドーパントの拡散及び残留欠陥解消のためには SiC ウェハの高温熱処理が必要とされているが、1500 を超える超高温領域において、ウェハ面内の温度分布を正確に測定することは困難とされている。さらに高温熱処理炉内部には一定のガスの流れがあるため、ウェハ面内のみならず、それぞれのウェハ位置(高さ方向)における温度を正確に把握するのは困難である。

高温における温度測定技術としては、放射温度計を用いた非接触による温度測定や熱電対を用いた接触式の温度測定手法がある。放射温度計を用いた温度測定は、物体からの熱放射を捉えて温度を測定するため、熱処理炉に測定用の窓が必要になる。さらに、実際のアニール条件では、ウェハを数十枚重ねた状態でそれぞれの位置にあるウェハの面内温度分布を測定する必要があるが、その場合、多くの測定窓等が必要となり、正確な温度測定は極めて困難である。一方、ウェハ面内の温度分布を測定する接触式温度計としては、熱電対付きウェハを用いる方法があるが、今のところ 1500 程度までしか温度測定ができない。1500 以上の高温を測定できる熱電対としては W-Re 熱電対があるが、高温における温度ドリフトが大きく安定性に欠けること、熱電対の絶縁管として使われる材料に制限があること、さらにウェハ面内に複数の熱電対接点を設ける場合、配線や接点に起因するウェハ面内温度分布に乱れが生じるため、正確な温度測定は難しい。そのため、高温域において、放射温度計や熱電対に替わる新たな温度測定手法が求められている。

2. 研究の目的

1500 以上の高温域における SiC ウェハの温度分布測定を行うため、本研究では、金属-炭素共晶点技術を基にしたこれまでにない超高温温度履歴モニターを実現することを目的とする。

産業技術総合研究所(産総研)では、1100 以上の高温域で温度計を校正するための温度標準器(温度定点)として、世界で初めて金属-炭素共晶合金を用いた高温定点の開発・実用化を行い、世界に先駆けて標準供給を実施している。共晶合金を用いた温度定点では、共晶点温度において融解・凝固プラトーが再現性良く実現できるため、その温度を利用して温度計が校正できる。その中で、SiC ウェハの温度測定で必要とされる温度域には、Rh-C 共晶点(1657)、Pt-C 共晶点(1738)、Ru-C 共晶点(1953)がある。この中から、Pt-C 共晶合金を選び、共晶点温度及びそれ以外の温度

域において金属とグラファイトが溶融し、反応する現象を利用して到達温度を判断するこれまでにない温度履歴モニターを開発する。

3. 研究の方法

(1) グラファイト表面に白金を蒸着した試料を作製し、この試料を焼鈍用のグラファイトるつば内に設置し、超高温炉内で様々な温度で焼鈍する。室温に戻して各試料の表面や断面の状態を精密評価することにより、試料の到達温度と試料の表面状態や内部における合金の拡散等との関係を明らかにする。

基板となるグラファイトには東洋炭素(株)の HPG-590 材とイビデン(株)の HTU-10 材の表面に約 40 μm のパイログラファイトをコーティングしたグラファイト材を使用した。サイズは 10 mm \times 10 mm \times 1 mm と 15 mm \times 15 mm \times 1 mm の 2 種類のグラファイト基板を使用した。これらのグラファイト基板の表面に白金を約 500 nm の厚みで蒸着した試料を作製し、この試料をグラファイト容器に入れた後、焼鈍用グラファイトるつば内に設置し、温度分布の良い高温炉内に設置した。高温炉はヒーターや炉芯管に C/C コンポジット材を使用した 3 ゾーン炉(炉芯管の内径 50 mm)を使用した。試料の熱履歴を正確に測定するために、中心波長が 0.65 μm で、測定距離 750 mm における視野サイズが 0.9 mm の標準放射温度計(KE 社製、LP5 80-50)を使用した。

炉の温度は、共晶点温度(T_E)-50 K までは昇温速度 1000 /h で昇温した。 T_E -50 K の温度で一度炉温を安定させ、標準放射温度計で温度値を確認して炉温を調節した。その後、焼鈍温度まで 10 /min の速度で昇温し、焼鈍温度で 10 分間保持した後、1000 /h の速度で降温した。焼鈍温度を変えた実験を繰り返し、様々な温度で焼鈍した試料の表面や断面の状態を、極低加速電圧走査電子顕微鏡(Ultra-low accelerating voltage scanning electron microscope (ULV-SEM)、加速電圧: 1 kV)を用いて観察した。一方、断面観察用の試料は、収束イオンビーム加工装置(FIB)を用いて、試料表面に対して 45° の角度で斜め断面加工を行い作製した。

(2) 白金を蒸着したグラファイト基板を試料として用いた焼鈍実験においては、SEM 等を利用しなければ到達温度を判断するのが難しい可能性がある。そのため、 $T_E \pm 5$ K の違いを簡単に識別するための技術として、白金箔とグラファイト板を用いた簡便な到達温度モニターの開発を行った。厚さ 0.05 mm の白金箔を 10 mm \times 10 mm \times 1 mm のグラファイト板の上に載せ、これを上述の焼鈍用グラファイトるつば内に設置し、同じ高温炉と標準放射温度計を用いて焼鈍実験を行った。

(3) 試料の表面状態から到達温度を定量的

に判別するための技術の開発として、様々な温度で焼鈍した試料表面の状態の変化を反射率の変化で判別する技術の開発を行った。測定は、可視・近赤外域における反射率・透過率測定が可能な分散型分光器を用いて行った。これは、PerkinElmer社製のLambda 900に直径150mmの積分球を装着した装置であり、積分球内部は可視域・近赤外域において反射率が高いスペクトラロン（テフロン材）でコーティングされている。積分球に設置した試料に対して入射角 8° で光を照射し、その半球反射を検出する方式であり、検出器は、可視域では光電子倍增管を、近赤外域ではインジウムガリウムヒ素（InGaAs）を用いている。今回、測定波長範囲を400nm～1800nmとし、回折格子および検出器は、どちらも波長860nmで切替を行った。参照試料として、反射率が既知のスペクトラロン標準反射板を用い、各試料の反射率をそれぞれ測定した。

4. 研究成果

(1) 白金を蒸着したグラファイト試料を様々な温度で焼鈍し、焼鈍後の試料の表面状態や断面の状態をSEMで確認した。図1に試料の断面SEM像(反射電子像)を示す。図1(a)はグラファイト表面に白金を蒸着しただけの未焼鈍試料の断面を示す。グラファイト基板に元々存在する表面の荒れが確認されるものの、白金が表面に沿って綺麗に蒸着されている様子が確認できる。これに対して、図1(b)に示すように、 $T_E + 5\text{ K}$ で焼鈍した試料は、白金がグラファイトと反応し、さらに白金が試料内部に拡散している様子が確認できる。一方、図には示していないが、 $T_E - 5\text{ K}$ で焼鈍した試料は、共晶点温度より低い温度で焼鈍したにもかかわらず、既に白金がグラファイトと反応して試料内部に拡散している様子が確認できた。しかしながら、 $T_E - 5\text{ K}$ で焼鈍した試料と比べて、 $T_E + 5\text{ K}$ で焼鈍した試料の方が白金がグラファイト基板の内部にまで拡散している様子を確認することができた。

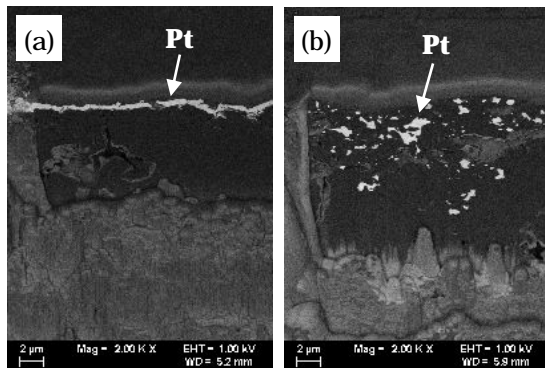


図1 白金蒸着試料の断面SEM像(反射電子像)。 (a) 未焼鈍の試料、(b) $T_E + 5\text{ K}$ で10分間焼鈍した試料。

次に、様々な温度で焼鈍した試料表面の状態をSEMで観察した。 $T_E + 5\text{ K}$ で10分間焼鈍

した試料表面を確認すると、白金は試料表面にはほとんど残っておらず、また、白金とグラファイトが若干反応し、グラファイトの表面形状が変化した様子が確認された。一方、 $T_E + 100\text{ K}$ で焼鈍した試料は、試料表面のグラファイトが白金と激しく反応し、グラファイトの表面形状が大きく変化している様子が確認された。なお、断面SEMによる観察で確認されたように、 $T_E - 5\text{ K}$ で焼鈍した試料も $T_E + 5\text{ K}$ で焼鈍した試料と同様に、白金と反応したグラファイト表面が変化している様子が確認された。

試料の断面SEMの観察結果から、熱処理する温度が高温になるにつれ、表面に蒸着した白金とグラファイト基板の反応、及び溶融合金のグラファイト内部への拡散が大きくなり、溶融合金が試料の奥深くまで拡散する様子が確認できた。一方、表面SEMの観察結果から、 $T_E + 5\text{ K}$ と $T_E + 100\text{ K}$ という焼鈍温度の違いが、一定量の白金と反応するグラファイト量の違いを生じ、結果として表面形状が変化することを確認した。これらの結果から、白金とグラファイトが単に共晶点温度において反応することを示すのみならず、表面や断面の状態を確認することにより、共晶点以外の温度においても到達温度を判別できる温度モニター技術が確立できる可能性を世界で初めて実証した。

しかしながら、これらの実験においては、 $T_E - 5\text{ K}$ で焼鈍した試料においても既に白金とグラファイトの反応が見られた。すなわち、この技術だけでは共晶点温度を挟む $T_E \pm 5\text{ K}$ の表面状態の違いを簡単に識別することは難しい。そのため、SEM等を使わずにより簡単に共晶点温度前後の到達温度を判別する技術の開発を行った。

(2) 上述のように、白金を蒸着したグラファイト基板の焼鈍実験においては、共晶点より低い温度においても白金とグラファイトが反応する様子が見られた。考えられる要因としては、炉の温度制御の問題、すなわち、炉温のオーバーシュートの問題や、蒸着した白金層が非常に薄いため、バルク材とは異なり、実際の融点より低い温度でグラファイトと反応した可能性などが考えられる。さらに、白金を蒸着した試料では、 $T_E \pm 5\text{ K}$ の違いを簡単に識別することが難しいことが判明した。これらの問題を解決するために、白金箔とグラファイト板を用いた簡便な到達温度モニターの開発を行った。厚さ0.05mmの白金箔をグラファイト板の上に載せ、これらを焼鈍用グラファイトのつぼ内に設置し、これらと同様に3ゾーン炉を用いて焼鈍実験を行った。その結果を図2に示す。図2(a)に示すように、 $T_E - 5\text{ K}$ で焼鈍した試料は白金箔が若干グラファイトと反応している様子が確認できるが、完全に溶けるまでには至っていない。これに対して、図2(b)に見られるように、 $T_E + 5\text{ K}$ で焼鈍した試料は白金箔とグラフ

アイトが反応し、完全に溶けている様子が確認できた。

以上の結果から、白金箔を用いることにより、共晶点温度を挟む $T_E \pm 5\text{ K}$ の到達温度の違いを簡便に識別できる技術が確立できることを実証した。また、この結果から、白金蒸着試料で見られた $T_E - 5\text{ K}$ における白金とグラファイトの反応、及び白金のグラファイト内部への拡散は、炉温のオーバーシュートの問題というよりもむしろ、蒸着した白金層が非常に薄く、バルクの融点より低い温度でグラファイトと反応したことが原因と考えられる。

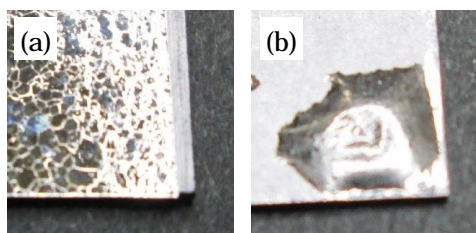


図 2 グラファイト基板の上に厚さ 0.05 mm の白金箔を載せて焼鈍した結果。(a) $T_E - 5\text{ K}$ で焼鈍した試料。(b) $T_E + 5\text{ K}$ で焼鈍した試料。

(3) これまでに実施した実験結果から、試料の表面状態の変化や白金の拡散の状態を SEM 等により確認することで、共晶点温度を挟む温度領域のみならず、共晶点温度より高温においても、ある程度定性的に到達温度が判別できる技術を実証した。しかしながら、これまでの方法では、到達温度を定量的に判別することは難しい。一方、白金を蒸着した試料においては、白金とグラファイトの反応によって表面状態が変わるため、試料の表面状態の変化から到達温度が定量的に判別できる可能性がある。そのため、表面状態の変化を反射率の変化で判別できるかどうかの試験を、様々な温度で焼鈍した試料を用いて行った。

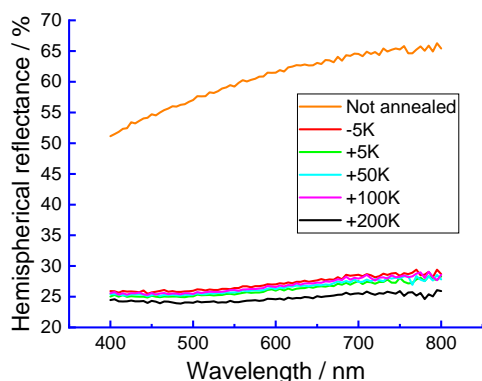


図 3 様々な温度で焼鈍した白金蒸着試料の反射率測定結果

測定結果を図 3 に示す。図から明らかなように、焼鈍した試料と焼鈍していない試料の間には反射率に明確な違いが見られたが、焼

鈍温度の違いによる反射率の差は小さく、反射率測定では定量的な到達温度の識別は難しいことが判明した。これは、試料であるグラファイト基板に元々存在する表面粗さの影響が大きいことと、白金とグラファイトの反応が温度変化に対して極めて小さいことが理由として考えられる。一方、 $T_E + 200\text{ K}$ で焼鈍した試料は、他の温度で焼鈍した試料と比較して、明らかに反射率が低い傾向が確認できた。この試料の断面を SEM で観察すると、 $T_E + 5\text{ K}$ で焼鈍した試料と比較して、白金が表面にはほとんど存在せず、グラファイト基板の内部深くにまで拡散している様子が確認された。この結果として、 $T_E + 200\text{ K}$ で焼鈍した試料の反射率が低く測定されたと考えられる。今後、Pt-C 共晶合金以外の試料を用いて同様の焼鈍実験を行うことで、到達温度の判別をより狭い温度間隔で、より定量的に行うことが可能かどうかの検証を行う。

(4) 以上の結果をまとめると、本研究では、金属 - 炭素共晶点技術を基にしたこれまでにない超高温温度履歴モニターを実現することを目的とし、Pt-C 共晶合金を使用した試料を作製し、共晶点温度及びそれ以外の温度域において金属とグラファイトが熔融し、反応する現象を利用して到達温度を判断する温度履歴モニターを開発した。白金を蒸着したグラファイト試料を様々な温度で焼鈍し、焼鈍後の試料の表面及び断面の状態を SEM 等で観察することにより、共晶点温度のみならず、共晶点以外の温度においても到達温度の違いを定性的に判別できる技術の世界で初めて実証した。さらに、白金箔とグラファイト板を用いることにより、共晶点温度を挟む $\pm 5\text{ K}$ の到達温度の違いを簡便に判別する技術を実証した。一方、試料表面の反射率測定を用いた到達温度の定量化に関しては、ある程度実用化の可能性を示すことができた。今後、Pt-C 共晶合金以外の試料を用いて同様の焼鈍実験を行うことで、到達温度の判別をより狭い温度間隔で、より定量的に行うことが可能かどうか検証を行う。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

笹嶋 尚彦、金属 - 炭素共晶合金を用いた高温温度分布モニターの開発、第 34 回センシングフォーラム資料、査読無、1 巻、2017、pp. 196-199

〔学会発表〕(計 4 件)

笹嶋 尚彦、山田 善郎、合金の熔融反応に基づく高温温度履歴モニターの開発、2015 年度計量標準総合センター成果発表会、2016 年

笹嶋 尚彦、山田 善郎、METAL-CARBON EUTECTIC TEMPERATURE INDICATOR FOR MEASURING TEMPERATURE DISTRIBUTION OF SIC

WAFER、XIII International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (TEMPMEKO 2016)、2016年

笹嶋 尚彦、金属 - 炭素共晶合金を用いた高温温度分布モニターの開発、第 34 回センシングフォーラム、2017 年

笹嶋 尚彦、白金 - 炭素共晶合金を用いた高温温度分布モニターの開発、2017 年度計量標準総合センター成果発表会、2018 年

6 . 研究組織

(1)研究代表者

笹嶋 尚彦 (SASAJIMA, Naohiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：70357127

(2)研究分担者

山田 善郎 (YAMADA, Yoshiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・首席研究員

研究者番号：60358265