

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14089

研究課題名(和文) 共晶融液からの単結晶コンポジットの結晶成長によるSiCエピタキシャル基板の創製

研究課題名(英文) Preparation of composite comprising single crystals from eutectic melt for SiC epitaxial substrates

研究代表者

且井 宏和 (Katsui, Hirokazu)

東北大学・金属材料研究所・特任准教授

研究者番号：70610202

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：SiCと高い整合性を持ち、高融点かつ導電性のSiCエピタキシャル基板として有望なSiC-ホウ化物系共晶体の探索を目的とした。本研究ではSiC-CrB₂やSiC-VB₂に焦点を当て、アーク溶解法により溶融凝固し、仕込み組成が微細組織や結晶方位に及ぼす影響を調べた。SiC-CrB₂ではSiC組成が22.5 mol%で微細なSiCがCrB₂母相に分散した共晶組織を形成した。一方、SiC-VB₂の共晶組成は45 mol% (SiC) であり、SiC(111)//VB₂(1-210)およびSiC[0-11]//VB₂[0001]の結晶方位関係をもつSiCとVB₂の双方が単結晶性の一方向凝固組織を形成した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to explore substrates, having high-temperature stability and electrical conductivity, for SiC epitaxial growth by developing melt solidification of eutectics comprising SiC and transition metal diborides. We melted and solidified composites of SiC-CrB₂ and SiC-VB₂ by an arc-melting method and investigated effects of nominal compositions on the resultant microstructure and crystal orientation relationships in the eutectic composites. In SiC-CrB₂, the eutectic composition was 22.5 mol% of SiC, in which the minute eutectic structure consisting of fine SiC grains several hundreds of nanometers dispersed in CrB₂ matrix formed. The SiC-VB₂ eutectic composite at the eutectic composition of 45 mol% SiC exhibited single-crystalline-like unidirectionally solidified microstructure with the crystal orientation relationship of SiC(111)//VB₂(1-210) and SiC[0-11]//VB₂[0001].

研究分野：複合材料

キーワード：共晶 炭化ケイ素 ホウ化物 高温 溶融凝固 一方向凝固

1. 研究開始当初の背景

次世代パワー半導体における高品質な SiC のエピタキシャル膜の作製プロセスは昇華法や化学気相析出法などの気相法が主流であり、このための基板材料には、SiC との格子整合性が高く、1400 K 以上の高温で化学的安定性を持つことが必要とされる。これまで、基板には単結晶 Si 上にバッファ層を形成したもの（ヘテロエピタキシャル成長）、もしくは、単結晶 SiC（ホモエピタキシャル成長）が用いられてきた。前者は、SiC との格子整合が完全に一致していなく、欠陥濃度を制御することが難しい。一方、後者では、高品質な SiC が得られるが、基板となる SiC 単結晶基板を大型化することが難しい。従来の Si 半導体や太陽電池の分野では、熔融凝固による Si インゴット育成技術が確立されてきたが、同様に、SiC エピタキシャル成長に有効で SiC 単結晶ライクな基板を熔融凝固により育成できれば、工程の短縮や大型化、低コスト化を期待できる。

我々は高融点の遷移金属基炭窒化物-ホウ化物間の共晶コンポジットをアーク溶解により熔融凝固し、母相と分散相がいずれも単結晶で構成される複合体を作製してきた。この中で、立方晶 NaCl 型の TiCN と六方晶 AlB₂ 型の TiB₂ の構造類似性により、結晶方位が単一方向に揃った特異な組織が形成されることを明らかにしてきた[1-3]。このような Ti 基非酸化物同士の共晶体では、特定の結晶面において単結晶と同一の Ti 原子配列が現れる。これらの遷移金属基非酸化物は、高融点（2500 K 以上）であり、さらには導電性を持つため、SiC と格子整合する共晶体による基板を熔融凝固により容易に製作できれば、既存の半導体や絶縁体の基板とは異なる新しいデバイス設計を可能にする。

SiC は高温で固体から直接気体に昇華するため、SiC 単体では熔融しない。SiC は ZrB₂ や TiB₂、B₄C など、いくつかのホウ化物と共晶関係にあり、複合化することで熔融でき、凝固時に単結晶ライクな組織を形成することが報告されている。これらの共晶温度は 2500 K 以上の高温であるため、熔融状態の維持・制御が極めて難しい。本研究では、SiC との共晶温度が比較的低い、または、共晶点に関する既往報告のないホウ化物-SiC 系共晶体に着目し、熔融凝固により SiC との格子整合性に優れ、高温安定性と導電性を持つ基板材料の探索を行った。

2. 研究の目的

SiC と六方晶 AlB₂ 型の結晶構造を持つ遷移金属基ホウ化物の熔融凝固による擬二元系相安定性、共晶組織、およびそれらの結晶方位関係を明らかにすることを目的とする。本研究では、SiC との共晶温度が 2303 K と報告されている SiC-CrB₂ と、これまでに共晶組成や温度の報告のない SiC-VB₂ をアーク溶解し、組成が熔融凝固後の構成相や微細組織および結晶方位を調べた。

3. 研究の方法

SiC 粉末 (2-5 μm、高純度化学研究所)、CrB₂ 粉末 (2-30 μm、日本新金属) および VB₂ 粉末 (2-5 μm、日本新金属) を出発原料とした。SiC-CrB₂ では SiC 組成を 10-90mol% (CrB₂ 組成: 90-10mol%)、SiC-VB₂ では SiC 組成を 10-70mol% (VB₂ 組成: 90-30mol%) で秤量し、少量のエタノールとともに簡式遊星ボールで 10.8 ks 間混合した。混合粉末を乾燥処理した後、直径 10 mm のペレット状に圧粉成型した。これらの圧粉成形体をアーク溶解炉 (MRHS-500 (S-1)、ダイヘン) によりアルゴン雰囲気中 (50 kPa) で熔融凝固した。このとき、10-20 V、100-200 A とし、試料の表面および裏面を 1 回ずつ熔融し、それぞれ熔融時間は約 360 s とした。

得られたボタン状試料の両面を機械研磨した後、X 線回折 (XRD; CuKα, Ultima IV, Rigaku) により構成相を同定した。微細組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; S3100H および S-4800、日立ハイテクフィールドイニング) および透過型電子顕微鏡 (TEM; 200 kV, EM-002B, TOPCON) を用いた。また、電解放出型走査型電子顕微鏡 (FESEM, JSM-7100F、日本電子) を用いた電子線後方散乱法 (EBSD) により共晶組織の結晶方位解析を行った。

4. 研究成果

(1) SiC-CrB₂ の熔融凝固

SiC 組成 10-80mol% の SiC-CrB₂ 圧粉成形体はアーク溶解法により熔融でき、緻密なバルク試料が得られた。いずれの組成でも SiC-CrB₂ コンポジットの構成相は SiC および CrB₂ であったが、SiC 組成が 10-60mol% での SiC は立方晶 (β 型) であり、一方、SiC 組成が 70mol% 以上での SiC は六方晶 (α 型) であった。一般に、β-SiC は低温相であり、2273-2373 K 以上の高温で α-SiC に相変態することが知られている。共晶組成近傍では融液が比較的低温で凝固し、β-SiC が初晶 (または、共晶) として析出する。一方、70 mol% 以上では融液の温度が高く、SiC 初晶の析出も高温で起こるため、α-SiC が生成したと考えられる。

SiC-CrB₂ 複合体の微細組織を図 1 に示す。視野中の黒色の相が SiC であり、灰色の相が CrB₂ である。SiC 組成が 10 mol% では、数十 μm サイズの CrB₂ の初晶の間に微細な SiC-CrB₂ 共晶組織が形成された (図 1(a))。SiC 組成が増加すると共晶組織の面積分率が増加し、SiC 組成 20 mol% では微細な共晶組織が試料全面に形成された (図 1(b) および (c))。この共晶組織は微細な迷路状であり、幅 100-200 nm、長さ 2-10 μm の SiC が CrB₂ マトリックス中に均一に分散した形態であった。SiC 組成が 22.5 mol% 以上になると SiC の増加にともない、三角形状の SiC 初晶が析出し、SiC-CrB₂ 共晶組織の面積分率は減少した (図 1(d); SiC 組成 60 mol%)。共晶組織における SiC および CrB₂ 各相の面積分率から

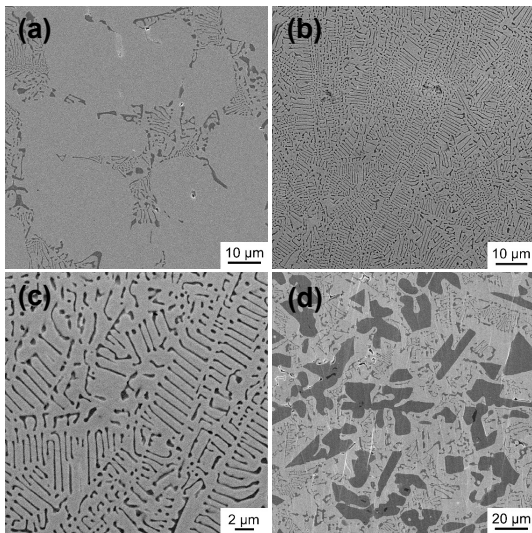


図 1 アーク溶解により作製した SiC-CrB₂ の SEM 像。(a) 10SiC-90CrB₂、(b, c) 20SiC-80CrB₂、(d) 60SiC-40CrB₂。

SiC-CrB₂ コンポジットの共晶組成は 22.2SiC-77.8CrB₂ (mol%) であり、これは Ordanyan らが報告した状態図 [4] のものとほぼ一致した。SiC-CrB₂ 共晶組織中の SiC は微細であり、EBSD の分析サイズの制限から結晶方位を同定することはできなかった。ただし、図 1(c) は、凝固方向に対して水平な面であり、このような共晶組織において CrB₂ はおおよそ(0001)に配向することが分かった。

(2) SiC-VB₂ の溶融凝固

SiC 組成が 10-60mol% の SiC-VB₂ ではアーク溶解により溶融凝固し、緻密な複合体試料が作製できたが、70 mol% 以上ではアーク溶解中に試料の蒸発が著しく、緻密な試料は得られなかった。XRD 図形から、これらの緻密な SiC-VB₂ バルク試料 (SiC 組成: 10-60 mol%) は VSi₂ や V₂B₃、Si などの微量の不純物相は含むものの、α-SiC と VB₂ が主相であ

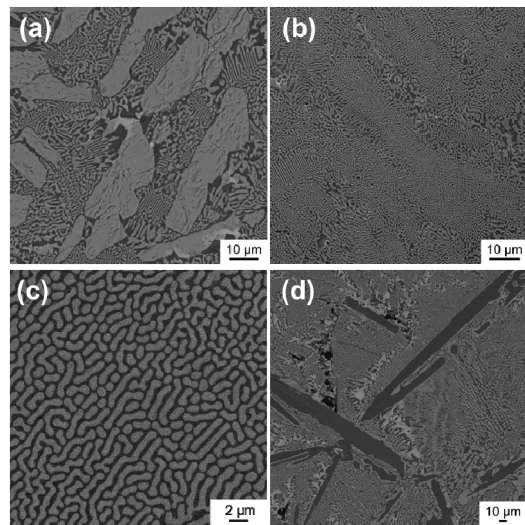


図 2 アーク溶解により作製した SiC-VB₂ の SEM 像。(a) 20SiC-80VB₂、(b, c) 45SiC-55VB₂、および(d) 60SiC-40VB₂。

り、溶融凝固過程を経た後も SiC-VB₂ 複合体であることを確認した。VB₂ の融点は 3200 K であり、CrB₂ (2303 K) と比べて高い。このため、液相線も高温となり、いずれの組成においても SiC は高温相の α 型であった。なお、SiC 組成が 47.5 mol% で作製した α-SiC-VB₂ 複合体の XRD 図形からは不純物相のピークは認められなかった。

SiC-VB₂ 複合体の微細組織を図 2 に示す。視野中の黒色の相が SiC であり、灰色の相は VB₂ である。SiC 組成が 20 mol% では、丸みのある数十 μm サイズの VB₂ 初晶と微細な SiC-VB₂ 共晶組織が形成した図 2(a)。この SiC-VB₂ 共晶組織の領域 (面積分率) は、SiC 組成が増加するとともに広がり、SiC 組成が 45mol% で試料の全域に微細な共晶組織が形成された (図 2(b))。図 2(c) は SiC-VB₂ の微細組織の拡大像であり、黒色の SiC と灰色の VB₂ は 1 μm 以下の微細で異方性をもった迷路状組織を形成した。一方、SiC 組成が比較

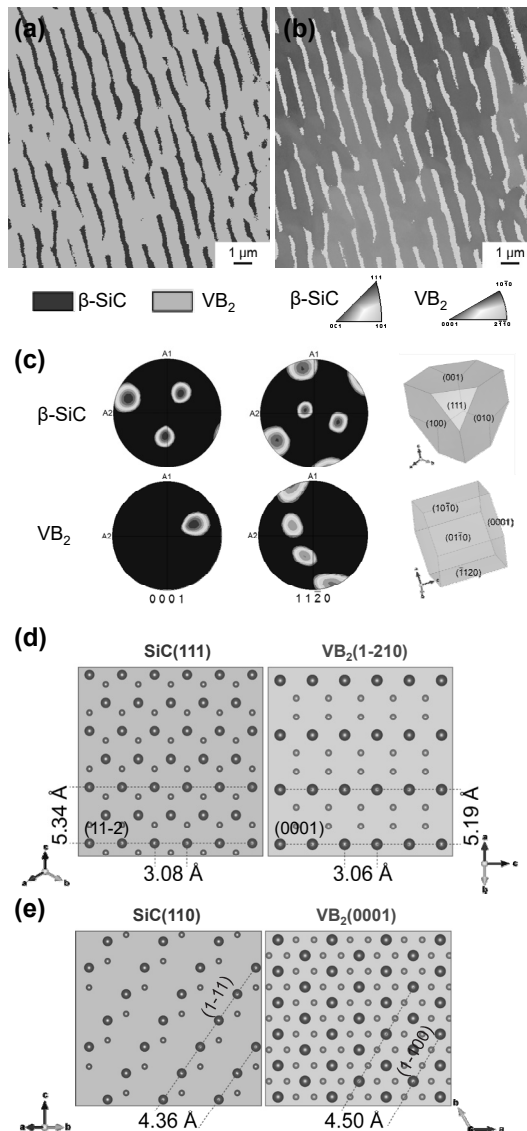


図 3 45SiC-55VB₂ の EBSD による相分布像(a)、逆極点図(b)および極点図(c)。(d)および(c)は SiC (111)および(110)と VB₂ (1-210)および(0001)における面内の原子配列モデル。

的高い 40SiC–60VB₂ では粗大な棒状の SiC 初晶と共晶組織が形成した (図 2(d))。これまでに SiC–VB₂ 擬二元系相図の報告はないが、アーク溶解した SiC–VB₂ 試料の構成相と微細組織から、SiC–VB₂ は擬二元共晶系と考えられる。また、共晶組織中の SiC と VB₂ の面積分率から、共晶組成は SiC : VB₂ = 45 : 55 (mol%) であり、SiC–CrB₂ 共晶よりも SiC リッチ組成の共晶体であった。

SiC–VB₂ 組織における相分布図 (a)、逆極点図 (b) および β-SiC と VB₂ の極点図 (c) を図 3 に示す。β-SiC と VB₂ の各相のグレインは、同一方位に配列された単結晶で構成され、それぞれ SiC (111) と VB₂ (1-210) 面内の一方に延伸した組織であった。また、二相の結晶方位関係は SiC(111)//VB₂(1-210) および SiC[0-11]//VB₂[0001] であった。この結晶方位関係における SiC (111) および VB₂ (1-210) の原子配列を図 3(d) に示す。SiC(11-2) の 3 倍の面間隔 (5.34Å) と VB₂(1-100) の 2 倍の面間隔 (5.19 Å)、SiC(0-11) および VB₂(0001) の整合性が高いことがわかる。図 3 (e) には、SiC (110) および VB₂ (0001) 面内の原子配列を示す。これらは、図 3 (a) および (b) において、SiC の延伸方向と平行な断面に対応する。SiC(0-11) と VB₂(0001) においても面内の原子配列や、SiC(1-11) と VB₂(1-100) の面間隔に整合性がみられる。このように、SiC (111)//VB₂ (1-210) の結晶方位関係での高い格子整合性は、融液からの凝固 (相分離) 過程で形成する特異な微細組織と相関があるものと考えられる。

<引用文献>

- [1] E.J.Cheng, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, J. Euro. Ceram. Soc. 34 (2014) 2089–2094.
- [2] E.J.Cheng, H. Katsui, R. Tu, T. Goto, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 2423–2426.
- [3] E.J.Cheng, H. Katsui, T. Goto, Key. Eng. Mater. 616 (2014) 43–46.
- [4] S.S. Ordan'yan, A.I. Dmitriev, I.M. Kapitonova, Neorganicheskie Mater. 21 (1991) 157–159.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① E.J. Cheng, H. Katsui, T. Goto, Microstructure of ZrB₂–ZrN directionally solidified eutectic composite by arc-melting, Journal of Asian Ceramic Societies, 査読有、Vol. 6, No.1, 2018, pp. 102–107, <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1446467>
- ② E.J. Cheng, H. Katsui, T. Goto, ZrB₂–ZrC_xN_{1-x} Eutectic Composites Produced by Melt Solidification, Journal of the American Ceramic Society, 査読有、Vol. 99, No.2, 2016, pp. 667–673, <https://doi.org/10.1111/jace.13984>

[学会発表] (計 8 件)

- ① 後藤孝、且井宏和、森田貴信、「溶融凝固による共晶セラミックスの作製」日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム、神戸市、2017 年 9 月 19–21 日
- ② 森田貴信、且井宏和、後藤孝、「レーザー溶融による SiC 系共晶体の微細組織」日本セラミックス協会 2017 年年会、東京、2017 年 3 月 17–19 日
- ③ 森田貴信、且井宏和、後藤孝、「レーザー溶融による炭化ケイ素と遷移金属ホウ化共晶体の一方凝固」第 55 回セラミックス基礎科学討論会、岡山市、2017 年 1 月 12–13 日
- ④ 且井宏和、森田貴信、後藤孝、「レーザー溶融による炭化ケイ素と遷移金属ホウ化共晶体の一方凝固」第 11 回日本フラックス成長研究発表会、仙台市、2016 年 12 月 9 日
- ⑤ 森田貴信、且井宏和、後藤孝、「溶融凝固による SiC–ホウ化物系共晶コンポジットの微細組織」平成 28 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、札幌市、2016 年 10 月 27–28 日
- ⑥ Kishin MORITA, Hirokazu KATSUI, Takashi GOTO, "Eutectic Composite of SiC and Boride Ceramics by Arc and Laser Melting", The 1st International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-1)、大阪市、2016 年 10 月 17 日
- ⑦ 且井宏和、森田貴信、後藤孝、「レーザー溶融凝固による SiC–CrB₂ コンポジットの微細組織」日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、東広島市、2016 年 9 月 7 日
- ⑧ 且井宏和、後藤孝、「自己組織化により特異な微細組織をもつ高温機能性セラミックスの合成」学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト平成 28 年度キックオフ公開討論会、名古屋市、2016 年 7 月 8 日

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
且井 宏和 (KATSUI, Hirokazu)
東北大学・金属材料研究所・特任准教授
研究者番号 : 70610202
- (2) 研究協力者
後藤 孝 (GOTO, Takashi)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号 : 60125549