

平成 30 年 5 月 22 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：16K14445

研究課題名(和文)100%Cr溶媒を用いた超高速SiC溶液成長

研究課題名(英文)Rapid solution growth of SiC using 100% Cr solvent

研究代表者

川西 咲子(Kawanishi, Sakiko)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80726985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：省エネパワーデバイス用の材料である4H-SiCの低温高速成長法の確立に向け、Cr-Si合金を用いたSiCの溶液成長挙動に及ぼす炭素過飽和度の影響を評価した。まず、過飽和度の評価のため、結晶育成に供する溶融Cr-Si合金中の炭素溶解度を実測し、2000℃までの温度依存性を得た。次いで、組成の異なるCr-Si溶媒を用いたSiCの溶液成長を1700℃で実施した。高Si濃度の溶媒では3C-SiCの二次元核発生により4H-SiCの沿面成長が阻害された。一方、低過飽和度の高Cr濃度の溶媒では、1mm/h以上の高速成長下でも4H-SiCの沿面成長が維持され、同溶媒が低温高速成長に有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：A study has been carried out to evaluate the effect of degree of supersaturation of carbon on solution growth behavior of 4H-SiC by using Cr-Si alloy solvent. At first, carbon solubilities of Cr-Si alloys at 1550 - 2000 °C were measured to assess degree of supersaturation during the growth experiments. Solution growths of SiC were then performed at 1700 °C by using Cr-Si alloy solvents with three different compositions. When Si-rich solvents were used, lateral growth of 4H-SiC was disturbed by the two-dimensional nucleation of 3C-SiC. On the contrary, Cr-rich solvents, which possess low degree of supersaturation, enabled the lateral growth to be maintained even under the rapid growth over 1 mm/h. It was thus clarified that the Cr-rich solvent is effective to achieve low temperature and rapid growth because of its low degree of supersaturation, which results in suppression of two-dimensional nucleation.

研究分野：高温物理化学

キーワード：シリコンカーバイド 溶液成長

1. 研究開始当初の背景

シリコンカーバイド(SiC)は省エネルギー化を実現するパワーデバイスの基盤材料として有望である。数あるポリタイプの中で、優れた物性値を有する 4H-SiC の素子への応用が進められている。素子の基板に使用される 4H-SiC のバルク単結晶は、昇華再結晶法により製造されるのが一般的である。通常 2300°Cにて 300-500 μ m/h の速度で成長が進行し、現在では 6 インチ径の大型結晶の流通も開始している。一方、超高温下でのプロセスである等の理由により、高い製造コストを要することが課題である。さらに、現在のパワーデバイスの主流であるシリコンでは転位フリーウエハが流通するのに対し、昇華再結晶法により作製した SiC ウエハ中の転位密度は 10³/cm²以上にのぼる。デバイスの高効率・長期安定使用の大きな障害となる欠陥の低減もまた、SiC デバイスの広範普及に向けた大きな課題である。

製造プロセスの抜本的な見直しが求められる中、溶液成長法が注目されている。成長界面が熱平衡に近い場合原理的に高品質結晶の育成が可能である。シリコン融液は炭素溶解度が低いため、高い炭素溶解度のクロム、チタン、鉄等をシリコンに添加した溶媒により比較的高速での成長が得られている[文献①-③]。特に、Si-40mol%Cr 溶媒による成長では 2000°Cで最高 2000 μ m/h が報告されている[文献①]。しかし、高速成長を得るためには依然として高温環境を必要とし、低温高速成長の基盤技術は確立されていない。通常、成長の高速化と安定界面の維持はトレードオフの関係にあり、現在主流の溶媒系ではそれらの両立は困難である。以上を鑑みると、コスト削減に欠かせない低温高速成長を達成するためには、溶媒組成の見直し等によるプロセスの最適化が必須である。

2. 研究の目的

前述のように、溶液成長法は高品質結晶の育成手法として有望であるものの、プロセスの最適化はなされていない。低コスト化の上で欠かせない低温高速での安定成長の実現に向けて、本課題では溶媒組成の見直しを行う。低温高速成長を目指す上での重要事項は、溶液が大きな溶質の過飽和量(ΔC : 溶液中の炭素濃度と平衡炭素濃度の差)をもつことである。一方、成長中に界面安定性を維持するには、小さな過飽和度 ($\Delta C/C_{平衡}$: 過飽和量を平衡炭素濃度で除した量)をもつことが必須である。両者を満たすには、炭素溶解度が大きく、その温度係数が大きな溶媒が必要である。そこで本課題では、図 1 に示す Cr-Si-C 系状態図にて同系液相の SiC 飽和領域が高クロム濃度の領域まで広域に存在することに着目した。すなわち、これまで炭素溶解度の増加のために少量添加されるに留まっていたクロムを溶媒の主成分とすることで、炭素を従来比で 10 倍以上高濃度に付与した Cr-Si

合金溶媒に焦点を当てることとした。その有効性を実証するため、組成の異なる Cr-Si 合金溶媒を用いた溶液成長を実施し、過飽和度が SiC の成長挙動に及ぼす影響を評価することを目的とした。実施項目は以下のとおりである。

(1) Cr および Cr-37.5mol%Si 合金中の炭素溶解度測定

過飽和量及び過飽和度を定量的に評価する上では溶媒中炭素溶解度の温度依存性の高精度評価が欠かせない。そこで、成長に供する溶媒組成のうち、炭素溶解度の報告値[文献④]の存在しない Cr および Cr-37.5mol%Si を対象とし、SiC 飽和状態での炭素溶解度を測定した。

(2) SiC 成長挙動への過飽和度の影響解明

組成の異なる三種の Cr-Si 溶媒を用いて SiC の溶液成長を実施し、過飽和度が SiC の成長挙動に及ぼす影響を評価した。得られた結果より、溶液成長プロセスにおける過飽和量および過飽和度の重要性を検討した。

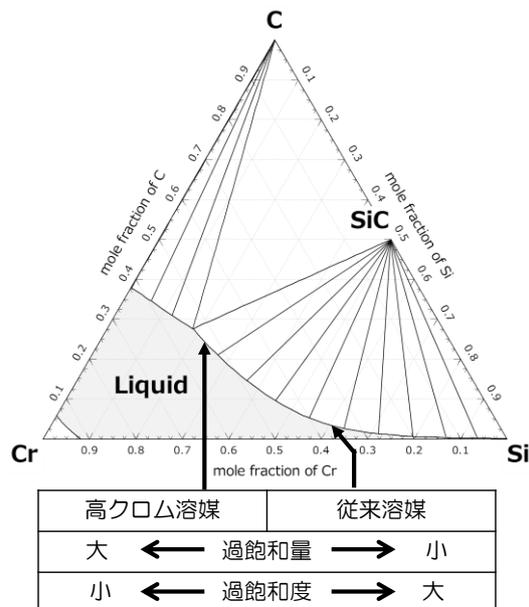


図 1 Cr-Si-C 系等温断面図(1800°C)

3. 研究の方法

(1) Cr-Si 合金の炭素溶解度測定

高周波誘導加熱炉を用いて 1550~2000°Cでの溶解度測定を固液平衡実験により行った。Cr もしくは予備溶製した Cr-37.5mol%Si 合金(0.1g)を単結晶 SiC 基板上に静置し、蓋つき黒鉛坩堝内に設置した。Ar-20%H₂ 雰囲気にて所定の温度まで加熱し、SiC 基板を部分的に溶解させ、10 分間保持することで SiC 飽和の熔融 Cr-Si 合金液滴を作製した。得られた熔融合金中に巻物状に成形したタンタル箔を接触させ熔融合金を吸引することで、合金のサンプリングを行った。得られた合金およびタンタルの複合体を赤外線燃焼-吸収法に供して炭素含有量を計測し、サンプリングし

た合金重量を基に合金中の炭素濃度を評価した。

(2) SiC の溶液成長

高周波誘導加熱炉を用いて TSSG (Top Seeded Solution Growth) 法 (図 2) による結晶育成を実施した。黒鉛坩堝内に予備溶製した Cr-Si 合金を挿入し、Ar 雰囲気にて加熱溶解した。溶液表面に、上部より種結晶の 4H-SiC 基板 (on-axis, (000-1) 面, $\phi 10\text{mm}$) を接触させ、 1700°C にて 10 分もしくは 60 分の結晶成長を行った。冷却後のサンプルの断面より成長量を計測するとともに、ラマン分光測定により成長層のポリタイプ評価を実施した。また、表面の AFM 観察によりスパイラル丘におけるステップ幅を評価した。炭素溶解度の実測値の存在する三種の組成を溶媒とし、過飽和度が成長挙動に及ぼす影響を調査した。

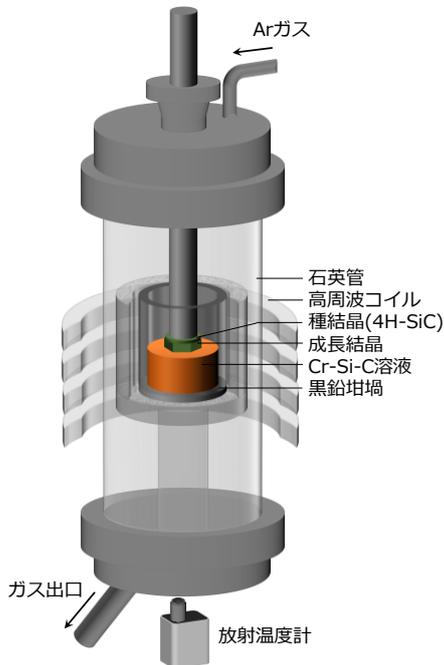


図 2 TSSG 法による SiC 溶液成長の模式図

4. 研究成果

(1) Cr-Si 合金の炭素溶解度

図 3 に SiC 飽和の Cr および Cr-37.5mol%Si 合金における炭素濃度の温度依存性を、Cr-60mol%Si での報告値 [文献④] と共に示す。得られた炭素溶解度は温度の上昇に伴い増加した。また、溶解度はクロム濃度の増加に伴い増加することが確認された。溶液に正則溶体モデルを適用した熱力学予測では、Cr-60mol%Si における報告 [文献④] と同様に、Cr-37.5mol%Si 合金の炭素溶解度を過剰に見積もる傾向があり、正確な溶解度評価のためには実測が不可欠であることがわかった。三種の組成について、 10°C の温度差を付与した場合の過飽和量の推算結果を図 4 に示す。100%Cr および Cr-37.5mol%Si にて、Cr-60mol%Si と比較し大きな過飽和量が得られることがわかった。一方、同値を溶解度で除することで得られる過飽和度は、100%Cr

にて最も低く、シリコンの濃度の増大に伴い上昇することが確かめられた。すなわち、高い過飽和量と低い過飽和度を両立する上で、高クロム濃度の溶媒の利用が有効であることが実証された。

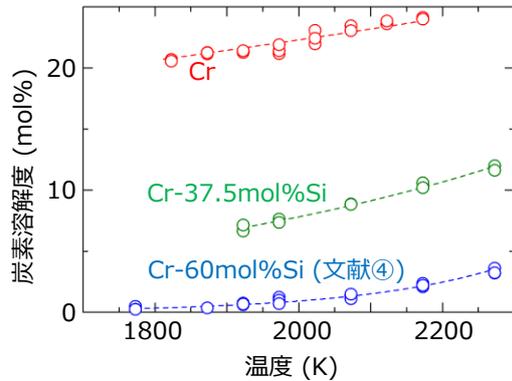


図 3 SiC 飽和 Cr-Si-C 合金中の C 濃度の温度依存性

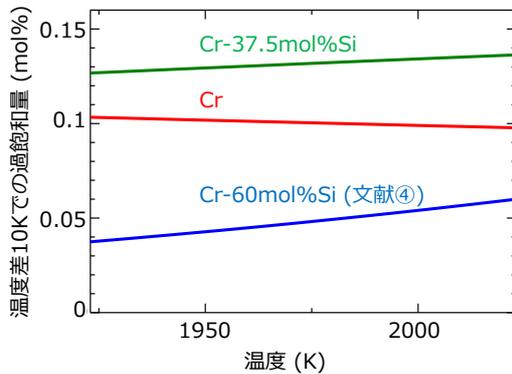


図 4 10°C の温度差を付与した場合の過飽和量の温度依存性

(2) SiC の溶液成長挙動への過飽和度の影響

図 5 に各組成にて得られた成長層断面の光学顕微鏡像およびポリタイプのマッピング像を示す。Cr-60mol%Si 溶媒では成長途中で 3C-SiC が発生し、4H-SiC の沿面成長を阻害していることがわかった。一方、Cr-27.5mol%Si および Cr-45mol%Si 溶媒では沿面成長が継続され、 $1000\mu\text{m/h}$ を超える高速成長が得られた。両者の成長速度は同程度であるものの、ポリタイプの混在の程度には差異があり、過飽和度の小さな高クロム濃度の溶媒にて、より 3C-SiC の混在が抑制され 4H-SiC が維持される傾向が認められた。結晶方位解析より、成長層に混在した 3C-SiC は 4H-SiC と配向関係にあることがわかった。よって、3C-SiC は成長界面における二次元核生成により発生したと推測される。古典的核生成理論によれば、二次元核生成時のエネルギー障壁は、温度が一定の場合、過飽和度および界面張力で決定される。(1)での実測値および報告値 [文献④] より得た過飽和度に加え、成長表面のスパイラルヒロックにおけるス

トップ幅より BCF 理論[文献⑤]を適用して得た界面張力を考慮し予測した二次元核生成時のエネルギー障壁を図 6 に示す。クロム濃度の増大に伴うエネルギー障壁の増大が予測されたことから、核生成頻度は大きく低下することが推測される。さらに、各因子を検討した結果、界面張力と比較して、過飽和度が核生成頻度に及ぼす影響がより大きいことがわかった。以上より、高速成長時の成長界面での 3C-SiC の二次元核生成を抑制し、4H-SiC の沿面成長を維持する上で、低過飽和度の溶媒を選択することが必須であり、高クロム濃度の溶媒の使用が有効であることが確かめられた。

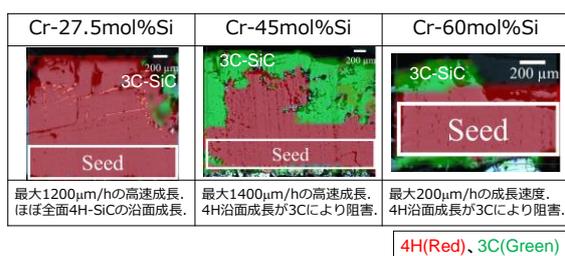


図 5 三種の組成の溶媒を用いて育成した SiC 成長層のポリタイプマップと成長挙動。

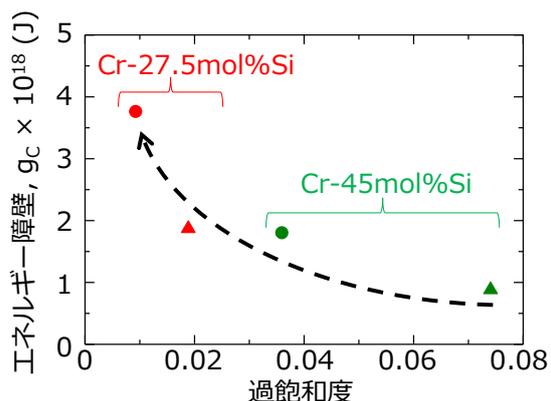


図 6 過飽和度とエネルギー障壁の関係。

<引用文献>

① M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi, K. Kamei, Mater. Sci. Forum, 740-742 (2013), 73-76.
 ② K. Suzuki, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Kamei, A. Yauchi, Key Eng. Mater., 352 (2007), 89-94.
 ③ T. Yoshikawa, S. Kawanishi and T. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 49 (2010), 051302 - 1-6.
 ④ H. Daikoku, S. Kawanishi and T. Yoshikawa, Mater. Trans., 58 (2017), 1434-1438.
 ⑤ W. K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank: Phill. Trans. Roy. Soc., A243 (1950~1951) 299-358.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① Sakiko Kawanishi and Takeshi Yoshikawa: “In-situ Interface Observation of 3C-SiC Nucleation on Basal Planes of 4H-SiC during Solution Growth of SiC from Molten Fe-Si Alloy”, JOM, 査読有(in press).
DOI: 10.1007/s11837-018-2912-2

② Ryo Miyasaka, Sakiko Kawanishi, Taka Narumi, Hideaki Sasaki, Takeshi Yoshikawa, Masafumi Maeda: “Solution growth of silicon carbide using unary chromium solvent”, Journal of Crystal Growth, 査読有, 460 (2017) pp. 23-26.
DOI:10.1016/j.jcrysgro.2016.12.049

[学会発表] (計 13 件)

① ○ 川西咲子, 柴田浩幸, 吉川健: “1873-2273K での溶融 Cr-Si-C および Fe-Si-C 合金の相互拡散係数”, 第 65 回日本応用物理学会春季学術講演会, (2018 年). (口頭発表)

② ○ 永松洋一郎, 川西咲子, 柴田浩幸, 吉川健: “Cr-Si 溶媒を用いた SiC の溶液成長挙動に及ぼす炭素過飽和度の影響”, 第 65 回日本応用物理学会春季学術講演会, (2018 年). (口頭発表)

③ ○ 渡邊遼, 川西咲子, 柴田浩幸: “6H-SiC 中のらせん転位より生じるスパイラル構造上への 3C-SiC 核生成制御”, 日本金属学会, 第 162 回 2018 年春季講演大会, (2018 年). (口頭発表)

④ ○ Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita: “Real-time Observation of Solution Growth Interface of SiC Using Alloy Solvent”, TMS2018 147th Annual Meeting and Exhibition, (2018). (Invited talk)

⑤ Ryo Watanabe, ○ Sakiko Kawanishi and Hiroyuki Shibata: “Control of Nucleation of 3C-SiC utilizing Screw Dislocations in 6H-SiC”, TMS2018 147th Annual Meeting and Exhibition, (2018). (oral presentation)

⑥ ○ Sakiko Kawanishi, Hiroyuki Shibata and Takeshi Yoshikawa: “Thermodynamics of Cr in 4H-SiC at 1873 - 2273 K”, The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2017, (2017). (oral presentation)

⑦ ○ Yoichiro Nagamatsu, Sakiko Kawanishi, Hiroyuki Shibata and Takeshi Yoshikawa: “Effect of degree of supersaturation on solution growth of 4H-SiC using Cr-Si solvent”, The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2017, (2017). (poster presentation)

⑧ ○ Ryo Watanabe, Sakiko Kawanishi and Hiroyuki Shibata: “Control of Nucleation of 3C-SiC utilizing Screw Dislocations in 6H-SiC”, The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2017, (2017). (poster presentation)

⑨ ○ 川西咲子: “単結晶 SiC の溶液成長の物理

化学”, 日本金属学会, 第 161 回 2017 年秋季講演大会, (2017 年).(招待講演)

⑩ ○永松洋一郎, 川西咲子, 吉川健, 柴田浩幸: “Cr-Si 系溶媒の過飽和度が 4H-SiC の溶液成長挙動に及ぼす影響”, 日本金属学会, 第 161 回 2017 年秋季講演大会, (2017 年). (口頭発表)

⑪ ○渡邊遼, 川西咲子, 柴田浩幸: “6H-SiC のらせん転位を利用した 3C-SiC 核生成制御”, 日本金属学会, 第 161 回 2017 年秋季講演大会, (2017 年). (ポスター発表)

⑫ ○Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa: “In-situ observation of competition between spiral growth and step-flow growth during solution growth of 4H-SiC”, The 11th European Conference on Silicon Carbide & Related Materials, (2016). (poster presentation)

⑬ ○川西咲子, 吉川健: “熔融 Si-M (M = Fe, Ni, Fe-Cr)合金中 C 溶解度の測定”, 日本鉄鋼協会第 173 回春季講演大会, (2017 年). (口頭発表)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

川西 咲子 (KAWANISHI, Sakiko)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 80726985

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者 なし