

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04960

研究課題名（和文）4次元in-situ界面観察と熱物性計測によるインクルージョンフリーSiCの実現

研究課題名（英文）Growth of inclusion-free SiC by in-situ interface observation and thermophysical property measurements

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） 22,500,000円

研究成果の概要（和文）：高品質SiC結晶の溶液成長法の実現には、溶媒であるSi系合金の熱物性値を用いた高精度な熱流動予測とともに、育成結晶の品質への影響因子を明らかにする必要がある。そこで、一般的な溶媒であるSi-CrおよびSi-Fe合金の熱伝導率をはじめとする種々の物性値を整備し、熔融Siと比べ合金の熱伝導率は大幅に小さいことなどを明らかにした。SiおよびSi-Cr合金を用いてSiCを育成すると、合金の場合にのみ沿面成長が維持された。熱流動予測の結果を考慮すると、合金化により成長界面前方での温度勾配が増大して組成的過冷の発生領域が縮小し、沿面成長を維持できたと推測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、溶融合金の熱伝導率のレーザーフラッシュ法による実測値として世界最高温となる1600℃での計測に成功している。他にも、溶融合金の拡散係数や、SiC/溶融合金間の界面エネルギーなど、種々の高温物性値の計測法の提案および実測値の整備を行っており、今後の高温物性値の計測への応用も可能である。さらに、成長結晶の品質への影響因子として、溶媒合金の熱伝導率が特に需要であることを明らかにした。今後の高速成長と高品質化の両立という悲願の達成のためには、溶媒組成の抜本的見直しが必要であり、その際に考慮すべき一つの指針を与えた。

研究成果の概要（英文）：To obtain high-quality SiC crystals by solution growth, precise CFD simulations using reliable thermophysical properties as well as clarification of important factors for crystal growth are needed. Therefore, thermal conductivity of the solvents and the other various properties were evaluated. For example, the obtained thermal conductivities of molten Si-Cr and Si-Fe alloys were much smaller than those of molten Si. From the solution growth experiments using Si and Si-Cr solvents, the lateral SiC growth was conserved in the case of alloy solvents. By considering the CFD results, the increase of temperature gradient in front of growth interface leads to the decrease of constitutional supercooling area, resulting in maintaining the lateral growth.

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 高温物性値 その場観察

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

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利用が拡大しつつある。多様なポリタイプのうち、優れた物性値をもつ 4H-SiC の素子への応用が進められている。基板に使用される 4H-SiC のバルク単結晶は、一般的には昇華再結晶法により製造される。しかし、2000°Cを超える高温の製造工程を必要とすることや、高純度 SiC 原料の利用を要すること等の理由により、昇華再結晶法の製造コストは、半導体シリコンと比べ格段に高い。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の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 10^3cm^{-2} 以上にのぼる。デバイスの高効率利用や長期安定使用を目指す上で、低欠陥密度の高品質結晶を育成することは、SiC デバイスの普及に向けた大きな課題である。

昇華再結晶法のプロセス改善が進む一方、溶液成長法では成長界面が熱平衡に近い場合、原理的に高品質な結晶を育成することが可能であり、その注目度が高まっている。シリコン融液は炭素溶解度が低いため、クロム、チタン、鉄等の炭素溶解度の高い遷移金属をシリコンに添加することで、比較的高速度での成長が得られている。特に、Si-40mol%Cr 系の溶媒を用いた SiC の溶液成長では、2000°Cで最高 2000 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高速成長も報告されている[文献]。しかし、高速成長と高品質結晶の育成は通常はトレードオフの関係にあり、両者の同時での達成は実現していない。近年、結晶品質の向上のために、熱流体シミュレーションが積極的に活用され、溶液内の温度および対流の制御が図られている。直接の計測が困難な溶液内の状態を把握し、品質の低下を招く因子を顕在化する手段として、今後も益々の利用がなされるであろう。高精度なシミュレーションが目指される一方、溶媒系に応じた合金の熱物性値が不明であるため、シリコンの物性値を用いた計算例が殆どである。今後、高品質結晶の育成と高速成長との両立のために溶媒を探索する際にも、各種熱物性値の寄与を把握する必要がある。特に、成長界面の荒れを誘発する溶液内の組成的過冷を最小化するためには、界面前方に急峻な温度勾配を付与することが望まれるが、Si 系溶融合金の多くの熱物性値は殆ど実測されていない。

2. 研究の目的

上述の状況を踏まえ、溶液成長法による高品質な SiC 結晶の育成プロセスの構築に欠かせない Si 系溶融合金の熱物性値を整備するとともに、溶媒組成が SiC の育成結晶の品質に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。熱物性値の測定の対象は、溶媒として利用例の多い Si-Cr 合金および Si-Fe 合金とし、溶液成長には Si および Si-Cr 合金を溶媒として用いることとした。

3. 研究の方法

(1) 高温物性値の整備

以下に示す高温物性値の計測を行うとともに、報告値および著者らのグループによる最近の実測値をもとに、SiC の溶液成長に影響を及ぼす高温物性値を整理した。

熱伝導率

レーザーフラッシュ法により溶融 Si-14, 42, 48mol%Cr および Si-30, 50, 65mol%Fe 合金の熱拡散率を計測した。レーザーを用いて上部から試料を均一にパルス加熱した際の、試料下面の温度変化を検出し、温度応答曲線を得た。これをもとに、熱ふく射による熱損失の影響を考慮した上で、熱拡散率を算出した。各合金の液相線温度近傍より最高 1600°Cまでの熱拡散率を得た。各合金における密度および比熱には、静電浮遊法等を用いた実測値を用い、これらを熱拡散率に乗ずることで熱伝導率を得た。

(2) 相互拡散係数

溶液内での拡散係数を把握することは境膜内での溶質の界面への取込過程を理解するために重要である。そこで、溶媒移動法の一つである TGZM (Temperature gradient zone melting) 法を用いて Cr-Si-C および Fe-Si-C 溶液の移動現象を調査した。二枚の単結晶 SiC 基板間で Cr もしくは Fe-50mol%Si の薄片を加熱・溶融して液膜を形成させ、液膜に垂直な方向への温度勾配を付与して 1600-2000°Cにて保持し、液膜の高温側への移動を促した。液膜の移動速度が液相内の定常拡散に支配されていたことから、Fick の第一法則より液相の相互拡散係数を得た。

(3) Si 系合金中の炭素溶解度

溶液成長時の制御因子である過飽和度の評価のために必要な Si 系溶媒合金中の炭素の溶解度の予測モデルを検討した。報告済の Si-Cr 合金に加え、Si-(24~70)mol%Fe, Si-(30~85)mol%Ni, Si-xmol%Cr-(50-x)mol%Fe(x=10~40)合金中の炭素溶解度を、固液平衡法により 1800°Cで測定した。準正則溶体モデルおよび擬化学モデルを用いた Si 系溶融合金の混合の自由エネルギーより炭素溶解度を予測し、実測値と比較することで、各モデルの妥当性を検討した。

SiC 中不純物成分の固溶量

溶液成長では溶媒合金に含まれる成分が不純物として SiC の育成結晶に固溶する。特に、溶媒の主添加成分である Cr、Fe の固溶量を予測するため、②の TGZM 法にて溶媒成分が固液間での分配を生じながら SiC が成長することを利用し、SiC 結晶中の Cr、Fe 濃度を TOF-SIMS により測定し、これらの成分の熱力学量を整理した。

⑤ SiC/合金間の界面エネルギー

～ の溶融合金や SiC の物性に加え、SiC/合金間の界面物性も重要である。そこで、溶融 Si-64mol%Fe 合金から SiC が結晶成長する挙動を、著者らが確立した高温固液界面その場観察法により最高 1600°C で調査した。核生成頻度に及ぼす温度の影響を評価するとともに、SiC/合金間の界面エネルギーを予測した。

(2) SiC の溶液成長

Si および Si-40, 55, 72.5mol%Cr 合金を溶媒に用いた SiC の溶液成長を TSSG (Top seeded solution growth) 法により実施した。高周波誘導加熱炉 (20kHz) を用いて内径 30mm の黒鉛坩堝内で合金を溶融・保持し、SiC 飽和の溶液を作製した後、上部より種結晶である直径 10mm の 4H-SiC 単結晶 (on-axis, C 面) を接触させ、1680 ~ 1850°C での溶液成長を実施した。得られた結晶の断面より成長挙動を評価するとともに、ラマン分光測定により結晶のポリタイプを評価した。さらに、(1) で整備した熱物性値を用いた熱流体シミュレーションを COMSOL5.3a を用いて実施し、成長挙動との関係を調査した。

4. 研究成果

(1) 高温物性値の整備

熱伝導率

図 1 に 1500 K における溶融 Si-Cr および Si-Fe 合金の熱伝導率の組成依存性を示す。測定した最高 1600 K までの温度は範囲で $15 \sim 50 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の値を得た。各系において、熱伝導率は中間組成近傍で最小値を示し、純 Si と比べ $1/2 \sim 1/3$ 程度の低い熱伝導率が実現されることがわかった。また、熱伝導率は温度の上昇に伴い僅かに増加した。得られた熱伝導率に Wiedemann-Franz 則を適用したところ、Si-Fe 合金の電気抵抗率の報告値と概ね一致した。純金属や純 Si の融体と同様に、置換型溶体を形成する溶融 Si 系合金では、金属結合による結合が支配的であり、合金化による伝導電子の散乱効果により熱伝導率の低下を生じたと考えられる。本研究では最高 1600°C での計測を実施しており、レーザーフラッシュ法による溶融合金の熱拡散率の計測成功例として世界最高温度を達成した。今後、本法による溶融合金の熱拡散率の評価が進み、高温の熱物性値の更なる蓄積およびモデル構築が進むと期待される。

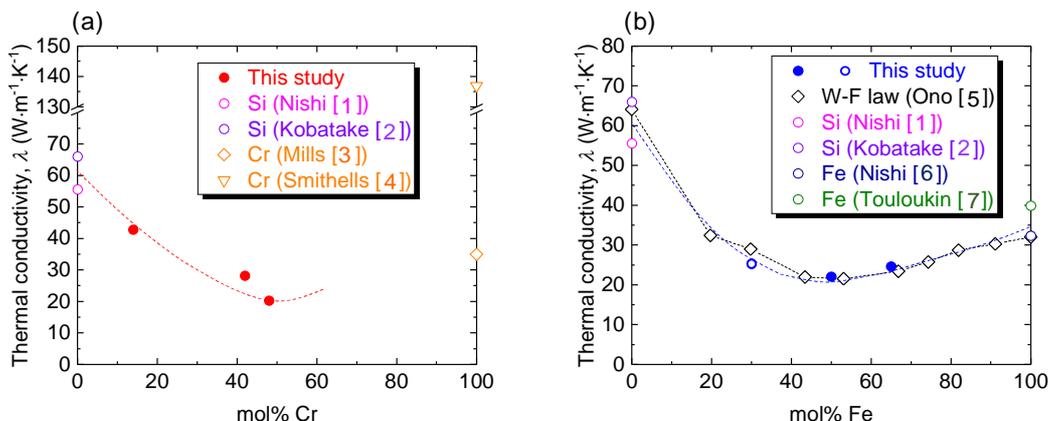


図 1 1500 K における溶融 Si-Cr および Si-Fe 合金の熱伝導率の組成依存性

(© Elsevier. Reprinted with permission from Elsevier [8].)

② 相互拡散係数

溶融 Si-Cr-C および Si-Fe-C 合金の相互拡散係数は温度の上昇に伴い増大し、 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度の値が得られた。既報の炭素を含む拡散係数の外挿値とそのオーダーは一致することが確かめられた。また、Fe 系と比較し Cr 系合金にてやや大きな拡散係数であることがわかった。一般的な SiC の溶液成長温度である最高 2000°C での拡散係数の評価にも成功したことから、溶液成長過程における境界膜内での溶質の取込過程の考察に有用な知見が得られた。

③ Si 系合金中の炭素溶解度

1800°C での各系の炭素溶解度として、0.061 ~ 3.9mol% を得るとともに、黒鉛および SiC 飽和の組成範囲を明らかにした。得られた溶解度より求めた溶液中の炭素の活量係数を、準正則および擬化学モデルを用いて予測した活量係数と比較したところ、炭素を溶媒成分として扱う準正則溶体モデルでは炭素の溶解度を過剰に見積もるのに対し、炭素を溶質成分として扱う擬化学モデルには実測値を再現できることがわかった。

SiC 中不純物成分の固溶量

SiC 結晶中での Cr および Fe の固溶量は温度の上昇と共に増加し、Cr は 0.27-2.3ppma、Fe は 0.014-0.056ppma であった。さらに、熱力学的な検討により SiC 中の Cr および Fe の活量係数を

評価した。得られた活量係数を用いることで、種々の温度および溶媒組成で育成した SiC 中に固溶する Cr および Fe 濃度の予測体制を構築した。このような熱力学的な検討による微量成分の固溶量の評価は、不純物はもちろんドーパント濃度の予測にも応用できるため、デバイス応用時の要求を満たす SiC 結晶を得る際に必要な溶液成長の条件を明示するのに活用できる。

⑤ SiC/合金間の界面エネルギー

高温固液界面のその場観察により、SiC の核生成頻度は温度の上昇とともに大幅に減少した。これは、温度とともに炭素溶解度が増大するため、炭素の過飽和度が低下し、核生成時の活性化エネルギーが増大したためと考えられる。核生成時のエネルギー増加が最小となるような核形状を検討し、その場観察より実測した核生成頻度をもとに SiC/Si-64mol%Fe 合金間の界面エネルギーを得た。界面エネルギーの新規測定手法として提案するとともに、SiC の溶液成長時の予期せぬ核発生を防ぐ上での温度の重要性を明確にした。

(2) SiC の溶液成長

Si 溶媒を用いた場合には、成長の初期段階で雑晶の 3C-SiC の生成・発達により沿面成長の継続が阻害された。一方、Si-Cr 合金を用いた場合には、 1mmh^{-1} を超える高速成長も得られ、溶媒のインクルージョンは認められるものの、沿面成長は成長終了時まで維持されていた。また、高 Cr 濃度の溶媒を用い、成長温度が高い場合に、成長結晶のポリタイプが 4H-SiC に維持された。

(1)で整備した物性値を用いた熱流体シミュレーションでは、成長界面直下の溶液内の温度分布に Si および Si-Cr 合金を用いた場合で大きな差を生じ、Si-Cr 合金では温度勾配が 1.5 倍大きいことがわかった。また、種々の物性値の寄与を検討した結果、この温度勾配の増大に主として作用したのは合金化により低下した熱伝導率であることがわかった。よって、Si 溶媒にて沿面成長の継続が阻害されたのは、温度勾配が小さいために組成的過冷が広範囲にわたって生じ、成長の不安定化を誘発したためであり、一方の Si-Cr 溶媒では、組成的過冷の生じる領域が狭いため、核生成を生じにくく沿面成長が継続されたと考えられた。

以上、各種の物性値を整備することにより、Si-Cr 合金を始めとする実際の溶液成長に用いられる溶媒の物性を考慮した熱流体シミュレーションを実施可能な体制を構築し、成長挙動を議論する上で物性値を考慮することの重要性を明らかにした。今後の高速成長と高品質化の両立という悲願の達成のためには、溶媒組成の抜本的見直しが必要であり、その検討時の一つの重要な指針を与えた。

参考文献)

- [1] T. Nishi, H. Shibata, H. Ohta, Thermal Diffusivities and Conductivities of Molten Germanium and Silicon, Mater. Trans. 44 (2003) 2369–2374.
- [2] H. Kobatake, H. Fukuyama, I. Minato, T. Tsukada, S. Awaji, Noncontact modulated laser calorimetry of liquid silicon in a static magnetic field, J. Appl. Phys. 104 (2008).
- [3] K.C. Mills, B.J. Monaghan, B.J. Keene, Thermal conductivities of molten metals: Part 1 Pure metals, Int. Mater. Rev. 41 (1996) 209–242.
- [4] C.J. Smithells, Metals Reference Book, 5th editio, 1976.
- [5] Y. Ono, K. Hirayama, K. Furukawa, Electric Resistivity of Molten Fe-C, Fe-Si, and Fe-Si-C Alloys, Tetsu-to-Hagane. 60 (1974) 2110–2118.
- [6] T. Nishi, H. Shibata, Y. Waseda, H. Ohta, Thermal conductivities of molten iron, cobalt, and nickel by laser flash method, Metall. Mater. Trans. A. 34 (2003) 2801–2807.
- [7] Y.S. Touloukin, R.W. Powell, C.Y. Ho, M.C. Nicolaou, Thermophysical Properties of Matter, IFI/PLENUM, New York, 1973.
- [8] S. Kawanishi, M. Abe, C. Koyama, T. Ishikawa, H. Shibata, Measurement of thermophysical properties of molten Si-Cr and Si-Fe alloys for design of solution growth of SiC, J. Cryst. Growth 541 (2020), 125658.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kawanishi Sakiko, Abe Mai, Koyama Chihiro, Ishikawa Takehiko, Shibata Hiroyuki	4. 巻 541
2. 論文標題 Measurement of thermophysical properties of molten Si-Cr and Si-Fe alloys for design of solution growth of SiC	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125658 ~ 125658
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2020.125658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawanishi Sakiko, Yoshikawa Takeshi, Shibata Hiroyuki	4. 巻 518
2. 論文標題 Thermomigration of molten Cr-Si-C alloy in 4H-SiC at 1873-2273 K	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 73 ~ 80
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2019.04.022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakiko Kawanishi and Takeshi Yoshikawa	4. 巻 70
2. 論文標題 In-situ Interface Observation of 3C-SiC Nucleation on Basal Planes of 4H-SiC during Solution Growth of SiC from Molten Fe-Si Alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 JOM	6. 最初と最後の頁 1239-1247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11837-018-2912-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 4件／うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa and Daikoku Hironori
2. 発表標題 Effect of Al Addition to Si-Cr Based Solvent for Solution Growth of Single Crystalline SiC
3. 学会等名 TMS2019 148th Annual Meeting and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita
2. 発表標題 Real-time Observation of Solution Growth Interface of SiC Using Alloy Solvent
3. 学会等名 TMS2018 147th Annual Meeting and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東北大学多元物質科学研究所柴材料分離プロセス研究分野ホームページ http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/shibata/ Research mapページ https://researchmap.jp/sakiko_kawanishi</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	柴田 浩幸 (Shibata Hiroyuki)		
研究協力者	吉川 健 (Yoshikawa Takeshi)		