

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601
研究種目：基盤研究(A) (一般)
研究期間：2019～2022
課題番号：19H00820
研究課題名(和文) 結晶成長界面の制御のキーファクター=ステップ物性：その計測と熱力学モデル構築

研究課題名(英文) Properties of steps as key factors to control the interface during crystal growth ; its measurement and thermodynamic model

研究代表者
吉川 健 (Yoshikawa, Takeshi)
東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：90435933
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,440,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単結晶の高温溶液成長時の結晶成長界面のステップ構造の科学的な理解と制御を可能とすべく、高温界面形状の定量的な観測手法を確立し、SiC結晶の溶液中のステップ物性を明らかにすることを目的とした。観察系の最適化と画像解析手法を検討することで、結晶厚みのサブミクロンの変化を定量的に評価するプログラムを確立し、観察結晶の溶媒中の溶解度が100ppm以下の微小の場合でも、その溶解度を従来の計測手法に比べてより正確に計測することを可能とした。加えて、ステップ物性を評価するうえでより好適な拡散支配型の結晶成長環境を構築した。そのうえでSi-Cr系を中心として複数の溶媒系でのステップ物性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高温溶液成長法は、SiCや窒化物材料の従来法と異なる結晶育成技術として注目を集める。気相成長法や融液成長法とは異なる界面成長機構が存在し、溶液組成と関連した成長が進行する。本研究で、界面をより高精度に観察解析する技術を構築したこと、また拡散支配型の結晶成長環境を構築することで、界面物性を評価する技術を確立したことは高温界面科学の未知の部分の評価につながるるとともに、結晶成長の制御手法の確立につながる。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to enable scientific understanding and control of the step structure of the crystal growth interface during the growth of single crystals in high temperature solution, we aimed to establish a quantitative observation method for the shape of the high temperature interface, and targeted to clarify the physical properties of the step. By optimizing the observation system and examining image analysis techniques, we established a program to quantitatively evaluate submicron changes in crystal thickness. It made it possible to measure the solubility more accurately than the conventional measurement method. In addition, we constructed a diffusion-controlled crystal growth environment that is more suitable for evaluating step properties. Then, we evaluated the step physical properties in multiple solvent systems, mainly Si-Cr systems.

研究分野：高温物理化学

キーワード：高温溶液成長 界面その場観察 シリコンカーバイド ステップエネルギー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素 (SiC) は、シリコンより遥かに大きなバンドギャップを有する半導体であり、特に 4H-SiC を用いた省エネパワーデバイス応用が加速化している。そのウェハーは、2200°C以上の超高温下で SiC 粉末を昇華させ、冷却部で種結晶上に単結晶を成長させる、昇華再結晶法により製造されており、米国と欧州の数社による寡占状態となっている。また、結晶中の欠陥が多く、歩留まりも不十分であるため価格が高く、SiC デバイスの長期的な広範普及に向けて、結晶の高品質化と低価格化が依然として必須となっている。

昇華法に替わる技術として、Si と遷移金属の合金液体を溶媒に用いた溶液成長法の研究・開発が進められている。これまでに、高速成長を志向した SiC の溶解度の大きい溶媒合金系の探索と、1400 ~ 2000°C の温度域での結晶成長の検討が進められてきた。近年では昇華法に匹敵する高速成長が示されるとともに、より転位密度の小さい、高品質結晶が得られることが報告された。今後、パワーデバイス用の SiC 単結晶の溶液成長による量産化技術の確立を目指すにあたり、高品質の大型単結晶の高速成長を安定的に達成する技術の開発が不可欠である。高速成長を目指すための高炭素溶解度性と、成長界面におけるステップの束化を抑制する溶媒の開発が必須であり、前者については熱力学的な検討により好適な溶媒系を明らかにしてきた。しかし、界面でのステップ構造の形成挙動とそれに対する溶媒の寄与については全く理解されていない状況にある。

2. 研究の目的

SiC 単結晶の成長は、らせん転位を軸としたスパイラル成長か二次元核生成による二次元島が生じ、それらからステップが結晶面を前進することで結晶成長が進行する。本研究では、スパイラル成長を制御して促し、その過程におけるスパイラル成長形状と成長速度を計測することで、界面物性を導出することを目的とした。

またその形状計測にあたっては、高温界面形状の定量的な観測が不可欠であることから、従来技術より正確に、よりまた経時変化を含めた計測手法を確立する必要がある。

そこで、高温界面の観察の光学系の最適化と観察像の画像解析手法の再検討を行うことにより、高温下での結晶厚みのサブミクロンの変化を定量的に評価するプログラムを確立し、高温界面の観察と解析精度を向上したのちに、スパイラル成長を制御して好適に促す実験系を確立し、成長中の界面形状からステップ物性を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

SiC の可視光透過特性を利用し、種結晶である SiC 半絶縁性基板と結晶成長層を通した、SiC 結晶 / 溶液間の界面の観察を行う。装置としてはまず図 1 に示す、タンタル製の巻き線ヒーターにより試料を加熱するシステムを用いて、界面形状計測の最適化を行った。溶媒合金を、SiC 基板に接触させ、ヘリウム雰囲気下で昇温した。合金が溶融した後の SiC 基板の溶解や成長挙動を観察した。界面の構造の観察には、白色 LED 光源もしくは単色光 (波長 632.8nm の He-Ne レーザー) を照射し、SiC 結晶 / 溶液界面での反射光と、厚み計測の場合は結晶表面の反射光との干渉像を取得した。

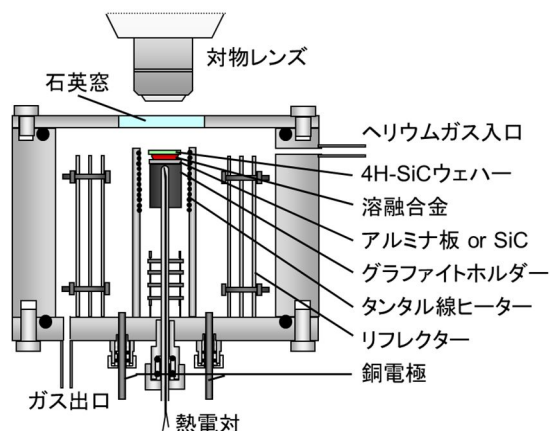


図1 高温界面観察用加熱装置の模式図
スパイラル成長を観察するには、対流がなく成長結晶内の温度分布をより小さくすると

ともに一軸方向への拡散成長を促すために、波長 1065nm、出射径 3.5mm のファイバーレーザーを原料結晶裏面に照射して一方向加熱すること、また合金厚みを 0.1-0.5 mm に制御して側面の液面積を小さくするようにした。

4. 研究成果

(1) その場観察法の高精度化と微量溶解度計測手法確立

Si の小片(10mg)を SiC 単結晶基板上に静置し、He 雰囲気中で 1873 K まで 20 K/min で加熱した。溶融 Si の温度上昇に伴う SiC の溶解挙動を試料の下方より観察した。得られた SiC 基板の内部干渉像を基に、Si との接触界面と非接触界面での光路差を非界面でのそれと比較することで、20K 毎の高温固液界面の 3 次元形状を評価した。MATLAB R2020a を用いて光路長変化に伴う干渉解析を実施し、得られた SiC の溶解量より Si 中炭素溶解度を評価した。画像解析により得た 1873K での SiC/Si 界面の 3 次元形状を図 2 に示す。SiC の溶解に伴う「nm オーダーの深さ」の凹形状の解析に成功し、ここでの制御加熱条件において SiC 結晶は Si との付着面内では比較的均一に溶解していることがわかった。

図 3 に Si 中炭素溶解度の温度依存性を報告値と共に示す。温度の上昇に伴い炭素溶解度は増大し、1687 ~ 1873K にて 20 ~ 77ppmw が得られた。報告値の中の最低値と概ね一致したことから、実験中に Si 液体内部の介在物の生成を抑制できるとともに、各温度での溶解度を正確に評価できたと考えられる。

以上より、高温固液界面のその場観察手法の高精度化と画像の数値解析手法により、ナノメートル級の界面の 3 次元形状評価法を確立するとともに、液体中 100ppmw 以下の微量溶解度の測定に応用できることを明らかにし、観察・計測手法の改善に成功した。

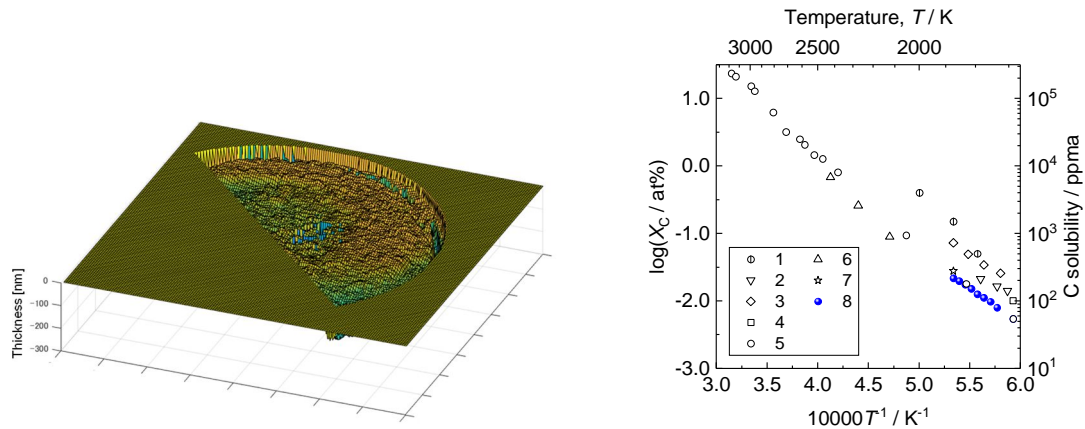


図 2 干渉像の動画解析に基づく SiC の Si への溶解界面の 3 次元形状の様子(1873K). 図 3 溶融 Si 中炭素溶解度(青点)と既報告値への溶解界面の 3 次元形状の様子(1873K).

またこの観察技術を、合金溶媒への SiC 結晶の溶解過程における界面の 3 次元形状の計測に応用した。1500K における Fe-Si 合金への n 型 SiC(000-1)基板への溶解過程における明視野像および内部干渉像の代表例を図 4 に示す。潜傷に由来する線状の局所溶解が溶解開始直後に認められたが即座に消滅したことから、メルトバックの過程のごく初期の段階で潜傷を除去可能であることが示唆された。これと並行して六角錐状ピットの形成を伴う溶解を生じ、徐々に拡大する様子が観察され、これらの溶解ピットの起点は貫通らせん転位の位置と一致することが確認された。溶解初期には、各ピットの溶解速度は 100nm/s 以上と大きく、比較的急峻な傾斜のピットを形成しながら溶解が進行した。溶解に伴い溶液中の C 濃度が増加すると、溶解速度は徐々

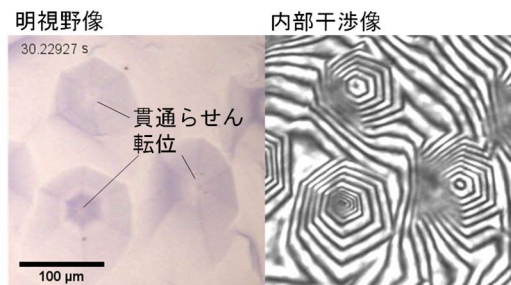


図 4 1500K における n 型 SiC (000-1)面基板の溶融合金への溶解挙動のその場観察像。

に低下するとともに、緩やかな傾斜へと推移して平坦な界面形状に近づいた。干渉計測に基づく SiC の溶解速度は未飽和度の二乗に比例して増大したことから、本溶解は貫通らせん転位を起点とするスパイラル溶解³⁾であることが確かめられた。

以上、本研究で向上した高温固液界面のその場観察手法は、界面の動的変化を速度論的に解析するうえで有益であることを確認した。

(2) 拡散成長支配のスパイラス成長制御とステップ物性評価

結晶中のらせん転位を起点としてスパイラル成長が進行する際には、その成長速度は一般には過飽和度の二乗に比例するといわれる。よって結晶の成長面内で温度分布がある場合、成長速度差からスパイラル成長丘が競合してその成長丘数が減少すること、また流れがある場合に界面の過飽和度を見積もることが困難であるためにレーザー加熱系を新たに導入した。温度分布を適切に制御するための試料系の最適化のために、有限要素法ソフトウェア COMSOL を利用して、その温度、流動評価を行った。その一例を図 5 に示す。シミュレーションを基に、下側の原料基板の径と厚み、ならびに試料ホルダーを調整することで、原料の溶解界面と結晶成長界面の温度差を 5K 与えても、面内温度分布が 1K 以内であり、特に側面の自由表面から 1mm 内方では流動が温度分布に影響をしない育成環境を形成することが分かり、これを基にスパイラル成長観察を行った。

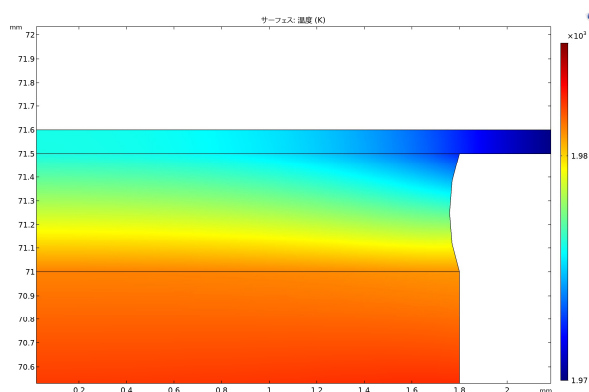


図 5 COMSOL を用いた試料系における温度分布シミュレーション。

図 6 に一例として Si-40 mol%Cr 溶液から 4H-SiC(000-1)上にスパイラル成長により成長する界面の様子を示す。昇温過程で結晶に溶液が接触直後にはらせん転位箇所でも局所溶解が生じ、原料の溶解が十分となったのちには鉛直方向の温度差に起因して、種結晶上でのらせん転位が進行する。多くの場合には、らせん転位密度で説明される程度のスパイラル成長球が観察される。

本実験では COMSOL を用いた温度分布を基に成長条件での過飽和度を推算して、成長丘におけるステップエネルギーを求めた。Si、Si-Cr、Si-Cr-Al 溶媒中のステップエネルギーは、1nJ/m オーダーであり、この順に大きなステップエネルギーであることが分かっている。

以上、スパイラル成長丘の形状と成長速度からステップエネルギーを導出することができたが、界面過飽和度の厳密な取扱いについて、今後検証する必要がある。

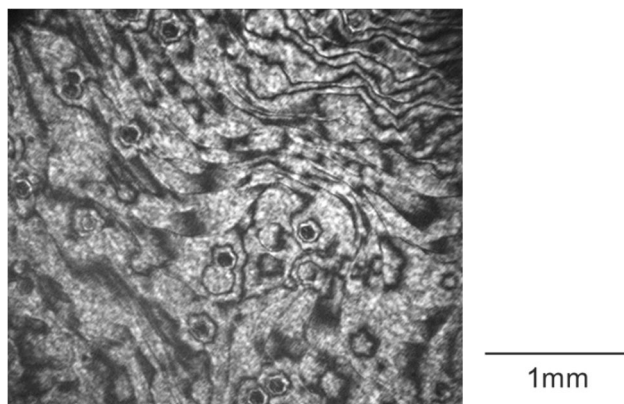


図 6 1700 における Si-40mol%Cr 溶媒からのスパイラル成長の様子

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, Didier Chaussende and Hiroyuki Shibata	4. 巻 52
2. 論文標題 In Situ Interferometry for ppm-Order Solubility Analysis at High Temperatures: A Case Study of Carbon Solubility in Molten Silicon	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metallurgical and Materials Transactions B	6. 最初と最後の頁 2619-2625
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11663-021-02216-4	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, Takeshi Yoshikawa, Didier Chaussende and Hiroyuki Shibata	4. 巻 15
2. 論文標題 Contribution of Dislocations in SiC Seed Crystals on the Melt-Back Process in SiC Solution Growth	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 . Materials	6. 最初と最後の頁 1796
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma15051796	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0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	柴田 千尋 (Shibata Chihiro) (00633299)	法政大学・理工学部・准教授 (32675)	
研究分担者	竹島 由里子 (Takeshima Yukako) (20313398)	東京工科大学・メディア学部・教授 (32692)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	三浦 均 (Miura Hitoshi) (50507910)	名古屋市立大学・大学院理学研究科・准教授 (23903)	
研究分担者	川西 咲子 (Kawanishi Sakiko) (80726985)	東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301)	
研究分担者	三谷 武志 (Mitani Takeshi) (90586306)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関