

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(A)  
 研究期間： 2008 ～ 2009  
 課題番号： 20686003  
 研究課題名(和文) プラズマVLS法によるハイスピードSiC溶液成長  
 研究課題名(英文) High-speed solution growth based on plasma-VLS method

研究代表者  
 宇治原 徹 (Toru Ujihara)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：60312641

## 研究成果の概要(和文)：

本研究は、溶液成長の成長速度を向上させ、高品質SiC結晶の高速成長を実現することを目的としたプラズマVLSバルク結晶成長法の開発をめざした。最初に、高温環境下で利用可能な大気圧プラズマトーチの設計を行った。次に、プロパン供給方法の最適化により、カーボン原料の溶媒への高効率供給を実現した。また、高品質結晶を実現することも目的の一つとしているが、X線トポグラフィ、エッチピット観察から従来のSiCよりも高品質結晶が実現されることを証明した。ただし技術的な問題により、高温環境下でプラズマ発生を実現することができなかった。

## 研究成果の概要(英文)：

The purpose of this study is to propose a novel “plasma enhanced VLS growth method” for high-speed SiC bulk crystal growth. Firstly, for this method, we newly designed an atmospheric-pressure plasma generator for high temperature growth. Secondly, carbon supply to solvent was highly improved by optimization of propane gas blow method. Thirdly, the quality of crystal grown by solution method was confirmed to be higher by etching and X-ray topography technique. However, we could not realize plasma-enhanced propane gas supply due to a technical problem.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	15,000,000	4,500,000	19,500,000
2009年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,200,000	6,060,000	26,260,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学

キーワード：半導体、結晶成長、プラズマ

## 1. 研究開始当初の背景

パワーデバイスの高性能化は、電力利用の

高効率化を促進し、その省エネルギー効果、低炭素化効果は計り知れない。パワーデバイ

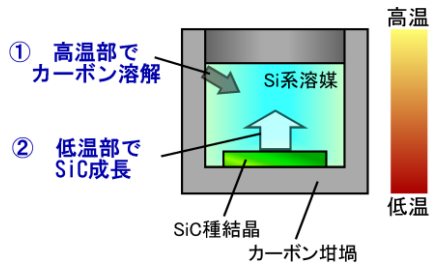


図 1：一般的な溶液成長の概要。

ス半導体においては、絶縁破壊電界、バンドギャップ、熱伝導度などの物性が重要であり、これら全てに優れる SiC は次世代パワーデバイス材料の急先鋒である。現在、SiC 基板は昇華法で成長されているが、基板に含まれる欠陥に起因した多くの問題（耐圧低下、リーク電流、デバイス寿命の短縮）が、本格実用化のネックになっている。まさに、SiC パワーデバイス実現は、高品質基板結晶の実現にかかっている。現在の SiC 基板は昇華法で成長されているが、最近、それに代わる方法として、一般的に高品質結晶に有効と考えられている溶液成長の適用が検討され、SiC についても低欠陥結晶が実証されつつある。しかし、昇華法の成長速度が 500~1000  $\mu\text{m/hr}$  であるのに対して、溶液法では通常 10~50  $\mu\text{m/hr}$  と遅く、基板結晶のような大型結晶実現のためには、成長速度を昇華法並みにする必要がある。

図 1 に一般的な SiC 溶液成長の概要を示す。カーボン坩堝に Si 系溶媒を導入し温度勾配環境下に保持すると、高温部でカーボンが溶媒に溶解し、低温部で SiC が成長する。このとき、成長速度は高温部と低温部における Si 溶媒へのカーボン平衡溶解度の差  $\Delta C$  に比例する。Si 溶媒に対するカーボンの溶解度は非常に小さく、相対的に  $\Delta C$  も小さくなり、成長速度も遅い。

これまでも成長速度の増大をめざし、次のような試みがなされてきた。

(a) 溶媒に第三元素を添加することで、平衡溶解度の温度依存性を大きくする。溶媒へのカーボン溶解度の温度依存性を大きくすると、高・低温部の温度差が小さくても  $\Delta C$  が大きくなる。例えば、我々のこれまでの研究においても、Si-Ti 二元系溶媒により、30~200  $\mu\text{m/hr}$  (max. 400  $\mu\text{m/hr}$ ) まで成長速度を増大させることに成功している。

(b) 高温部と低温部の温度差をより大きくすることでも  $\Delta C$  は原理的に大きくなる。しかし、金属溶液の熱伝導は一般的に大きく、実質上、大きな温度差を実現するのは困難である。

本研究では、これらに加えて新たに「プラズマ VLS バルク結晶成長法」を提案する (図 2)。本手法ではプラズマ化したガス原料を供



図 2：プラズマ VLS 法の概念図。

給することで、溶媒中への原料溶解を促進する。プラズマの効果として次の二つが期待される。一つは、プラズマのもつ熱エネルギーによる溶媒表面近傍の温度上昇効果、もう一つは、プラズマの反応性の高さによる溶媒への溶解促進効果である。これにより、 $\Delta C$  の増大が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、プラズマ VLS バルク結晶成長法を開発し、溶液成長の成長速度の向上と高品質結晶の両立を目的とする。

## 3. 研究の方法

研究は、以下にしたがって行なった。

(1) 大気圧プラズマ生成装置を用いたプラズマガス供給 VLS 装置の開発：我々のグループでは、溶液成長による SiC 結晶成長を行ってきた。本研究では、本手法を発展させて通常ガス供給による VLS 成長装置を開発し、さらにガス供給部分にプラズマ発生装置を備え付けた装置を開発する。

(2) 通常ガス供給による条件最適化：本研究ではカーボン原料をガス供給する。ここでは、第 1 段階と並行し、まず通常ガスによる原料供給の最適条件の探索を行う。原料ガスからのカーボン供給の効率、ガス種、流量、温度、また用いる多元溶媒に依存するため、これらの選定が高効率供給の鍵となる。

(3) プラズマガス供給による  $\Delta C$  増加の確認と供給量制御：実際にプラズマガス供給を実施し、カーボン溶解量 ( $\Delta C$ ) の変化を評価する。

(4) プラズマガス供給による種結晶上への結晶成長：坩堝に 4H-、6H-SiC 基板を種結晶として設置し結晶成長を行う。

(5) 溶媒・成長温度最適化による 10 mm 角 SiC 基板上への成長

## 4. 研究成果

(1) 大気圧プラズマ生成装置を用いたプラズマガス供給 VLS 装置の開発

大気圧プラズマ装置は、すでに市販されるレベルにあるが、本研究ではこれを高温環境下で保持する必要がある。通常は、銅などが材料として用いられるが、本研究ではそれが

困難である。そのため、グラファイトとマシナブルセラミックスを組み合わせたトーチを専用設計した。さらに、その制御に適した大気圧プラズマ発生用電源を導入した。(図3)

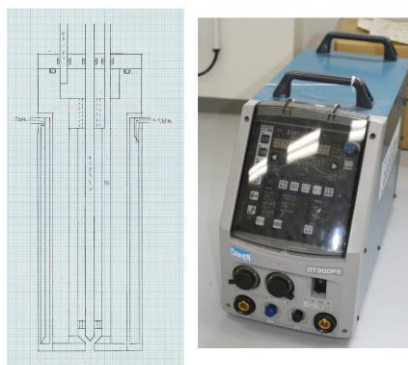
### (2) 通常ガス供給による条件最適化

本研究ではカーボン原料をガス供給するが、プラズマ発生に先駆けて、通常ガスによる原料供給の最適条件の探索を行った。最初に、炭化水素ガス種の最適化も検討した。ここでは、当初分解時の発熱を考慮しアセチレンによる供給と、高純度ガスの入手が容易であるという観点から、プロパンによる供給を検討した。その結果、アセチレンは反応性が非常に高く、制御が非常に困難な上、ガストーチの耐久性にも問題があることがわかった。そこで高純度プロパンによる供給を行うこととした。

次に、ガスの導入方法について検討を行った。具体的には液面とガスノズルの位置関係を変化させることで、より効率的に炭素が供給される条件を探索した。その結果、最適位置でプロパン供給を行うことで、炭素供給効率が飛躍的に増大することを見出した。

研究開始当初の実験においては、カーボン坩堝を用いて実験を行っていたために、ガスからの原料供給の効果が明確ではなかった。

(a) トーチ設計図 (b) プラズマ制御盤



(c) 気相供給成長装置



図3: (a) プラズマトーチ設計図、(b) プラズマ電源、(c) 気相供給成長装置。

そこで、カーボン以外の坩堝材の探索も行った。材質として、高融点金属、各種セラミックスを検討した。その結果、アルミナ、BN坩堝を選定した。また、それらを用いて成長実験を行ったところ、SiCの析出を確認し、ガス供給の効果をより明確にすることができた。

### (3) ガス供給における問題点

当初、プラズマによる炭素の高効率供給効果を確認する予定であった。しかし、それを実施する前に、通常ガス供給法において、成長途中でガスの供給が中断されてしまうという問題に直面し、その解決に集中した。これは、予期せぬところでプロパンガスが分解し、それにより発生する炭素がガス供給ノズル内で析出、閉塞することによることがわかった。この問題は、ガスノズル径の設計を見直すことで解決した。しかしながら、プラズマ利用にあたっては、このことは二つの大きな問題として残ってしまった。一つは、プラズマ発生が、さらに炭素分解を助長してしまい、問題を悪化させる方向に働くこと、もう一つは、ここで予定していたプラズマ発生においては、電極間の間隔を広く取ることはできない点である。以上の問題は、本研究の範囲では時間的・資金的にも解決することが非常に困難であり、一旦、プラズマ供給は中断することとした。

しかしながら、先に示したようにガス供給方法の最適化により、ガスからの原料の高効率供給に成功しており、当初予定していた成長速度の増大について、引き続き実験を行った。その結果、ガス供給による成長速度増大を確認することができた。

### (4) 高品質結晶の証明

本研究は溶液を介した結晶成長で高品質結晶を実現することも目的の一つとしているが、トポグラフィー、エッチピット観察から従来のSiCよりも高品質結晶が実現されることを証明した。図4は昇華法と溶液法による結晶のX線トポグラフィー像である。ここで、矢印で示す湾曲した影はSiC結晶で最も

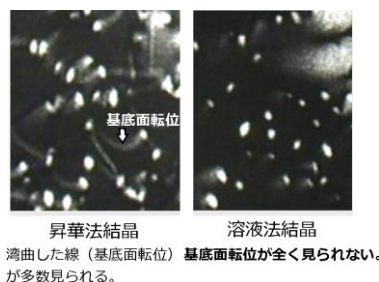


図4: トポグラフィー像。昇華法に存在する基底面転位が、溶液法には皆無。

問題となっている基底面転位である。昇華法による結晶にはこれが多く見られるが、溶液法ではこれが全くないことがわかる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① K. Seki, K. Morimoto, T. Ujihara, T. Tokunaga, K. Sasaki, K. Kuroda, and Y. Takeda, "Stacking Faults around the hetero-interface Induced by 6H-SiC Polytype Transformation on 3C-SiC with Solution Growth", Mater. Sci. Forum, 645-648, pp. 363-366, (2010) 査読有
- ② R. Tanaka, T. Ujihara, Y. Takeda, "Low temperature solution growth of 3C-SiC crystals in Si-Ge-Ti solvent" Mater. Sci. Forum 600-603, 59-62, (2009) 査読有
- ③ K. Seki, R. Tanaka, T. Ujihara, Y. Takeda, "Polytype and Crystal Quality of SiC Crystals Grown on 3C-SiC by Seeded Solution Method" Mater. Sci. Forum 615-617, 27-30 (2009) 査読有
- ④ T. Ujihara, R. Maekawa, R. Tanaka, K. Sasaki, K. Kuroda, Y. Takeda, "Stability Growth Condition for 3C-SiC Crystals by Solution Technique" Mater. Sci. Forum 600-603, 63-66 (2009) 査読有
- ⑤ R. Tanaka, K. Seki, T. Ujihara, Y. Takeda, "High Temperature Solution Growth on Free-standing (001)3C-SiC Epilayers" Mater. Sci. Forum 615-617, 37-40, (2009) 査読有

[学会発表] (計10件)

- ① 田中亮, 関和明, 宇治原徹, 竹田美和, 3C-SiC 種結晶(001)面上への高品質 3C-SiC 低温溶液成長, 第17回(2008年) SiC 及び関連ワイドギャップ半導体講演会, 2008年12月8日-9日, 大田区産業プラザ, 東京都
- ② 関和明, 田中亮, 宇治原徹, 森本海, 徳永智春, 佐々木勝寛, 黒田光太郎, 竹田美和, 3C-SiC(111)面への溶液成長における多形変化と高密度積層欠陥の生成, 第17回(2008年) SiC 及び関連ワイドギャップ半導体講演会, 2008年12月8日-9日, 大田区産業プラザ, 東京都
- ③ 小宮山聡, 吉川和男, 田中亮, 関和明, 宇治原徹, VLS法によるSiC単結晶の成長, 第17回(2008年) SiC 及び関連ワイドギャップ半導体講演会, 2008年12月

- 8日-9日, 大田区産業プラザ, 東京都
- ④ 関和明, 田中亮, 宇治原徹, 竹田美和, 3C-SiC上の溶液成長における結晶方位と結晶内欠陥の成長多形への影響, 第38回結晶成長国内会議, 2008年11月4日-6日, 仙台市戦災復興記念館, 宮城県
- ⑤ K. Seki, R. Tanaka, T. Ujihara, and Y. Takeda, Polytype transformation during solution growth on 3C-SiC seed crystals, 7th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, September 7-11, 2008, Barcelona, Spain
- ⑥ R. Tanaka, K. Seki, T. Ujihara, and Y. Takeda, Solution growth on free-standing (001) 3C-SiC epilayers, 7th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials September 7-11, 2008, Barcelona, Spain
- ⑦ 関和明, 田中亮, 宇治原徹, 徳永智春, 佐々木勝寛, 黒田光太郎, 竹田美和, 3C-SiC種結晶上への溶液成長における多形変化, 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月2日-5日, 中部大学, 愛知県
- ⑧ 田中亮, 関和明, 宇治原徹, 佐々木寛, 黒田光太郎, 竹田美和, (001)3C-SiC自立基板上への溶液成長における多形変化, 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月2日-5日, 中部大学, 愛知県

[産業財産権]

○出願状況(計2件)

- ①名称: 炭化珪素単結晶の製造方法および該製造方法により得られる炭化珪素単結晶  
発明者: 宇治原徹, 吉川和男, 小宮山聡  
権利者: 名古屋大学・東海カーボン  
種類: 特許  
番号: 特願2008-26078  
出願年月日: 2008年10月8日  
国内外の別: 国内
- ②名称: 炭化珪素単結晶の製造方法および該製造方法により得られる炭化珪素単結晶  
発明者: 宇治原徹, 吉川和男, 小宮山聡  
権利者: 名古屋大学・東海カーボン  
種類: 特許  
番号: 特願2009-234325  
出願年月日: 2009年10月8日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://mercury.numse.nagoya-u.ac.jp/f6/Ujihara/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇治原 徹 (UJIHARA TORU)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：6031264