

令和 5 年 9 月 15 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02637

研究課題名（和文）Siを溶媒に用いないSiC溶液成長における二次元核形成と長尺成長の関係

研究課題名（英文）Relationship between 2D-nucleation and long crystal growth in solution growth of SiC without molten silicon.

研究代表者

太子 敏則 (Taishi, Toshinori)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：90397307

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,400,000円

研究成果の概要（和文）：MSSG法によるSiC溶液成長において、二次元核形成エネルギーに関係するSiC基板と金属溶媒間の接触角を測定するために、所有する赤外線ゴールドイメージ炉を改造した。側面からSiC基板と金属溶媒間の接触角を測定できるようにしMSSG法のベースとなるCr溶媒と比べて、AlやCo、Snの接触角が大きいことを確認し、Crに4%まで添加することで、接触角が増加することを見出した。これらの溶媒を用いることにより、MSSG法で平坦なSiC単結晶が成長に成功し、また、AlやCoを4%添加したCr溶媒を用いて結晶回転速度を大きくした場合において、1mmを超える厚さのSiC結晶が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SiCの溶液成長は、現在主流の昇華法に比べて、転位などの欠陥が少ない高品質な結晶が育成できると期待されている。溶液成長の主流はTSSG法であり、SiにCrを添加した溶媒を用いることが一般的であるが、成長における溶媒組成の変化により長尺結晶の育成が難しいとされている。これに対して、本研究で実施したMSSG法は、SiCセラミックスを溶質とし、Siを含まない金属溶媒を用いることが特徴で、成長中の溶媒組成の変化が起こりにくい。そのような方法で、接触感が大きくなる溶媒を用いて、長さ1mmのSiC単結晶が得られたことは、今後のSiC結晶の長尺化につながる、有益な結果が得られたと考えている。

研究成果の概要（英文）：In solution growth of SiC by MSSG method with smooth growth interface, contact angles between a SiC substrate and metal solvent, which is related to 2D nucleation growth energy, were directly measured. It was found that contact angles of Al and Co were considerably larger than that of Cr, which is a basic solvent for MSSG growth. Using Al or Co-added Cr solvent, SiC crystal growth with more smooth interface could be grown. According to assist of numerical calculation using CGSim software, we succeeded in SiC crystal growth with 1mm in thickness using Al-added Cr solvent by MSSG method.

研究分野：バルク結晶成長

キーワード：炭化ケイ素（SiC） 溶液成長 金属溶媒 接触角 平坦成長 二次元核形成エネルギー

1. 研究開始当初の背景

近年、炭化ケイ素 (SiC) をベースとしたパワーデバイスの普及が進みつつあり、主流であったシリコン (Si) ベースのパワーデバイスに対して、低消費電力、小型化に寄与している。基板製造に主流である昇華法に対して熱平衡に近い条件下で高品質な結晶成長が期待されている「溶液成長法」があり、一般的な SiC の溶液成長は、Top-Seeded Solution Growth (TSSG) 法により行われる (表 1 中図 1)。カーボンるつぼに Si を含む溶媒を入れ、るつぼの内壁を溶解させながら、溶解した炭素を溶質として、種結晶直下に過飽和を駆動力として結晶を成長させる。このとき、Si 溶媒のみではるつぼからの炭素溶解量が極端に低いため、Si に Cr や Ti といった金属を加え、炭素の溶解を高めて数百 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高速成長を実現している。しかし、結晶成長に伴って溶媒から Si が枯渇し、組成が変化するため、過飽和度等の条件も変化する。安定な長時間結晶成長が懸念され、報告されている SiC 結晶の長さは十数 mm である (K.Kusunoki, Nippon Steel Sumitomo Met. Tech. Rep., 117, 50-57 (2017).)。

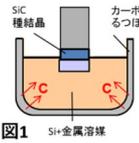
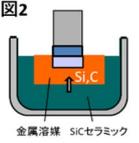
一方、研究代表者の太子は、TSSG 法とは異なる「Si 溶媒を用いない SiC 溶液成長法」を提案し、研究してきた。Metal Solvent Solution Growth (MSSG) 法と命名したその方法は、原料として高密度の SiC セラミックを用い、溶媒として Si を用いず Cr や Ti を用いる。セラミックから Si と C を金属溶媒に溶解させ、その上部に SiC 種結晶を接触させて SiC 結晶を成長させる、従来の TSSG 法とは全く異なる再結晶法である (表 1 中図 2)。

これに関して、H28 ~ H30 年度に科研費基盤研究(C) (課題番号: 16K04947) として研究を実施した。成果として、Cr 溶媒を用いることにより炭素や金属成分を含む化合物を形成することなく SiC 結晶を成長できる、Cr 溶媒を SiC セラミックとのみ接触させると 1900°C で Si と C が約 25mol% ずつ等量で溶解する、金属溶媒層の厚みを変え溶質の輸送状態を変えることにより、成長厚さが変化する、150mm/h 程度の成長速度で 4H-SiC 結晶を成長できるなどを得た。TSSG 法と比べて Si と C の等量かつ高組成で溶解するという大きな利点 (図 3) に対する課題は、Cr 溶媒へのセラミックの溶解速度に比べて結晶成長速度が大幅に遅く、二次元核成長が多く表面の荒れが生じており、長尺結晶が得られないことである。高組成での溶解は同じ成長条件下では過飽和度が低下し、成長表面は平滑になるべきところであるが、逆の結果が生じている理由が明確になっていない状況であった。

2. 研究の目的

MSSG 法による SiC 溶液成長において、二次元核形成エネルギー (ΔG_{2D}) に関与する、SiC/溶媒間の界面エネルギー ($\gamma_{\text{SiC}/\text{solvent}}$) に着目し、溶媒種と温度を変えて当該界面での接触角 (θ) や表面張力 (γ_{solvent}) を実測することにより、界面エネルギーを算出し、二次元核形成エネルギーが大きくなる条件下での結晶成長により、二次元各形成を抑制し、長さ 10mm の長尺化を実現できるかを検証する。

表 1 MSSG 法と TSSG 法の比較

成長法	TSSG法	MSSG法
模式図		
溶質・供給源	C: カーボンるつぼ Si: 溶媒	C: SiCセラミック Si: SiCセラミック
溶媒 (代表例)	Si: 60%, Cr: 40%	Cr: 100%
溶質溶解度 (1900°C)	△ C: 2~6%	○ C: 25% Si: 25%
成長中の溶液内の組成ずれ有無	△ Si: 徐々に減少 △ C: 徐々に増加	○ Si: 一定 ○ C: 一定
成長長さ	~10mm	△ ~1mm
成長表面	ステップフロー成長により平滑	× 二次元核形成による表面荒れ多

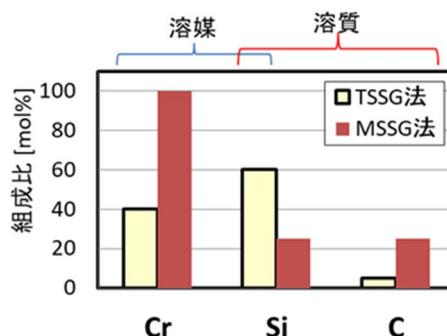


図 3 TSSG 法と MSSG 法の溶液中の溶質組成の違い

3. 研究の方法

(1) 様々な溶媒での SiC / 溶媒間の接触角、表面張力測定用装置改造と実測

Cr に対して、Si や C の溶解度を変えずに、二次元核発生を抑制し、成長表面の平坦化にも寄与する金属溶媒を探索するため、SiC / 溶媒間の接触角、表面張力の実測できるよう、研究代表者の太子が所有する赤外線ランプ加熱装置（最高 2000°C に対応）を改造する。炉内観察用高解像度カメラを設置し、高温となる炉内を側面から 20 倍程度に拡大して観察できるようにする。炉内熱電対付きの台座の上に SiC 基板と溶媒金属を設置し、Ar 雰囲気加熱し、溶媒金属の SiC 上での融解の様子を観察する。目的の温度（1600 ~ 2000°C）に到達した後、炉の上部から SiC 上で融解し液滴状となった溶媒金属を観察して、接触角 θ を測定し表面張力 γ_{solvent} を導出する。

(2) MSSG 法による SiC 溶液成長における温度分布および溶液内対流の数値解析

安定な結晶成長には、炉内および溶液表面、内部、セラミック表面の温度分布と溶液内の対流の解析が必須である。これをより忠実に実現するために、STR 社の結晶成長シミュレーションソフト CGSim を活用する温度分布や対流分布に対して、溶質の輸送状態を把握するとともに、セラミックスからの溶質の溶解速度に匹敵する輸送条件をシミュレーションにより明らかにし、(3)の結晶成長に活用する。

(3) MSSG 法による SiC との間の界面エネルギーが小さくなる溶媒での SiC 溶液成長

(1)で明らかにした二次元核形成しにくい溶媒を用いて、MSSG法によるSiC溶液成長実験を行い、種結晶直下に平坦なSiC結晶を成長し、長尺化できる元素・添加量を探索する。結晶成長実験は、信州大学工学部保有の抵抗加熱式結晶引き上げ装置で行う。カーボン製ヒータ、保温材で構成された炉内で、Cr溶媒が原料となるSiCセラミックのみと接触するように形状を工夫したつぼで、4H-SiCのC面を種結晶として結晶成長を試みる。原料として用いるセラミックは、高純度（3N）かつ高密度（3.14g/cm³）であるアスザック(株)製のASiCセラミックを採用する。成長温度は1800 ~ 2000°Cの範囲で実施し、セラミック上面と種結晶下面の間の距離は3 ~ 5mmとする。成長時間は2 ~ 48時間とし、結晶やるつぼの回転の条件は(2)の数値解析の結果を基にして行う。

成長した結晶は微分干渉顕微鏡を用いて、成長表面のステップ状態や成長厚さを評価する。結晶のポリタイプは大学内共有のラマン分光装置にて評価する。必要に応じて、成長結晶内の異相や固化した溶媒中の組成やその分布を、大学内共有のEPMAにより評価する。

目標とする結晶サイズは直径10mm、長さ10mmとし、二次元核形成が少なく、平坦となる成長表面での4H-SiC結晶の成長を目指す。この目標に対して、(a)二次元核形成が改善できない場合は、(1)に戻って溶媒を再検討する。(b)二次元核頻度が減って長尺化できない場合は、成長条件を改善し(2)(3)を繰り返し行う。最終的には、二次元核成長頻度が高いことが、高品質で長尺な結晶成長を阻害しているのかどうかを明確にし、今後のMSSG法の指針を得る。

4. 研究成果

(1) 様々な溶媒での SiC / 溶媒間の接触角、表面張力測定用装置改造と実測

装置に観察窓を増設し、装置を 90°回転させて加熱できるようにした。炉外からビデオカメラで撮影し、SiC 基板と金属溶媒の界面の接触状況を側面から直接でき、その動画や画像を PC に保存できるようにした。

この赤外線ゴールドイメージ炉を用いて、炉内に Si、Al、Cr、Co、Ni をセットし、1800 に加熱して融液化し、SiC 基板との間の接触角を測定した。その結果、Cr や Ni の接触角が 15 ~ 20°であったことに対して、Al、Co の接触角は 45 ~ 50°であり、接触角が大きいことがわかった。(図 4) さらに、1500 ~ 1800 の範囲における金属溶媒と

SiC 基板間の接触角の測定を行った。金属の Cr、Al、Si、Co において測定を行い、どの金属も温度上昇に対して接触角が低下する傾向が見られた。

また、Cr をベースに Al や Co を 4%まで添加した溶媒と SiC 基板との間の接触角は、添加量の増加に伴って増加する傾向が得られた。(図 5)

金属の Sn、Fe について 1800°Cにおける SiC 基板との間の接触角の測定も行った。その結果、Sn の接触角は約 130°となり、実施した中で最も大きな値となった。

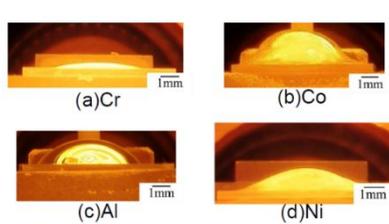


図 4 SiC 基板上各金属溶媒の 1800°Cにおける接触角の状況を示す結果

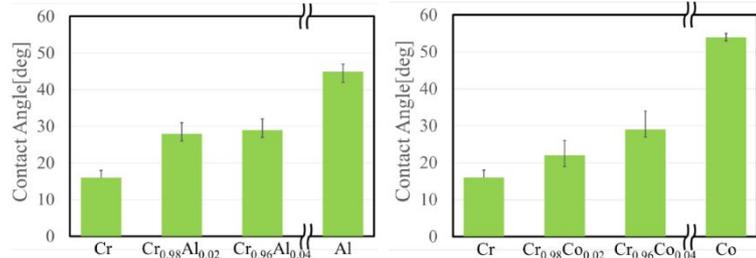


図 5 Cr をベースとし、Al および Co を 4at%まで添加したときの接触角の変化

(2) MSSG 法による SiC との間の界面エネルギーが小さくなる溶媒での SiC 溶液成長

結晶成長では、Cr 溶媒に対して、Cr に Si や Al を 4%まで添加した溶媒を用いて SiC セラミックスを溶質とした MSSG 法で SiC 溶液成長を実施した。Cr 溶媒では成長速度 150μm/h で成長した一方で表面が荒れ、4%Al を添加することで 70μm/h の成長速度に対し表面が平坦化することがわかった。この結果は、接触角の測定結果と矛盾せず、SiC と金属溶媒の接触角が成長表面の平坦性に影響を与えることが確認された。(図 6) また、Cr 溶媒に 4%までの Co を添加して SiC セラミックスを溶解させて結晶成長を行った結果、ステップが小さい、表面の荒れの少ない SiC 結晶の成長を実現した。さらに、Cr 溶媒に 4%の Sn を添加して SiC セラミックスを溶解させて結晶成長を行った結果、マクロステップが小さく表面の荒れの少ない SiC 単結晶の成長を実現した。しかし、接触角が他の金属に比べて大きくなる Sn の効果は期待したほどではなかった。

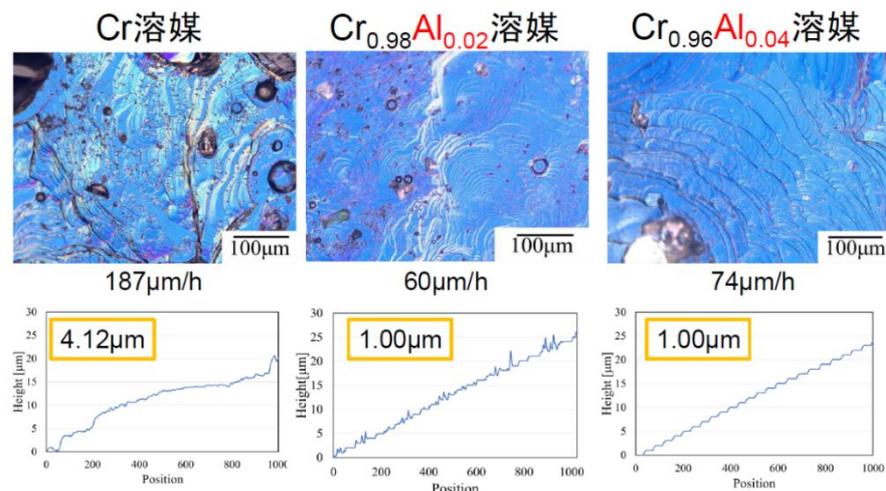


図 6 Al 添加 Cr 各溶媒を用いて MSSG 法で育成した SiC 結晶表面の顕微鏡写真とマクロステップ高さ

一方、長尺結晶成長のために、炉内の温度分布および対流分布を数値解析ソフトウェア「CGSim」により予測し、結晶回転が対流および結晶成長に影響を与えることを見出した。(図 16) その結果を受けて Cr 単独溶媒を用いて結晶育成を行った結果、この方法で初めて厚さ 1mm を超える 4H-SiC 結晶を得ることに成功した。(図 7)

条件	①Cr、2rpm	②Cr、20rpm	③Cr、20rpm 凹型(8mm)	④Cr _{0.96} Al _{0.04} 、 20rpm
断面 顕微鏡 画像				
最大 成長 厚さ [μm]	719	798	723	1023

図7 MSSG法で回転条件を変えて育成し多SiC結晶の断面の顕微鏡写真

(3) 考察とMSSG法の問題点

SiC基板と溶媒間の接触角の大きいAlやCo、Snを含むCr溶媒を用いてMSSG法によりSiCの溶液成長を試みた結果、成長表面の平坦化を実現することができた。ただし、接触角はSiC/溶媒間の界面エネルギー $\gamma_{\text{SiC/solvent}}$ に $\cos\theta$ に影響するが、これに対し、 $\cos\theta$ の項にある溶媒の表面エネルギー γ_{solvent} の方が $\gamma_{\text{SiC/solvent}}$ の増大への寄与が高いことが予想された。表面張力は溶媒の粘度と関係があり、各金属溶媒の粘度の温度依存性を調べた結果から、2073K(1800)における金属溶媒の粘度は、Crで大きく、Al、Coが小さいことが示された。このことは、粘度 η に影響し、 γ_{solvent} の増加に関係すると考えられ、 $\cos\theta$ よりも支配的に影響していることが示唆された。すなわち、金属溶媒の粘度 η が大きいことが、二次元核形成エネルギー G_{2D} を大きくし、表面荒れを抑制でき、平坦な成長界面を実現していることも考えられた。

しかし、本研究では、接触角が大きくなる溶媒を用いても、結晶内への溶媒巻き込みが抑制できなかった。長時間成長に伴い溶媒がSiC結晶内に巻き込まれており、今後、解決が必須となる現象となった。

(4) まとめと今後の方針

- 所有する赤外線ゴールドイメージ炉を改造し、側面からSiC基板と金属溶媒間の接触角を測定できるようにした。その装置を用いて、MSSG法のベールとなるCr溶媒と比べて、AlやCo、Snの接触角が大きいことを確認し、Crに4%まで添加することで、接触角が増加することを見出した。
- 接触角が大きくなる、AlやCoを4%添加したCr溶媒を用いることにより、MSSG法で平坦なSiC単結晶が成長することを見出した。この結果は、接触角の増加に伴いSiC/溶媒間の界面エネルギーが増加し、二次元核形成エネルギーが大きくなると解釈された。また、AlやCo金属は高温において粘度がCrよりも小さく、表面張力の低下に関係し、二次元核形成エネルギーの増加に寄与することも予想された。
- MSSG法による結晶回転速度の増加が、溶媒内の対流の促進に寄与することを、結晶成長シミュレーションソフト「CGSim」により確認した。AlやCoを4%添加したCr溶媒を用いて結晶回転速度を大きくした場合において、1mmを超える厚さのSiC結晶が得られた。目標の10mmには届いていないが、MSSG法における結晶成長初期の成長表面の平坦化および長尺成長の条件を見出すことができ、これを長期間継続することで長尺結晶を育成できると考えられる。そのためには、主成分となるCrに代わる低粘度、高Si、C溶解度を有する溶媒の探索と、引き上げ軸による抜熱、溶媒の積極的な攪拌などを取り入れる必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 KAGAMI Yuuki, YAMAMOTO Syuuichi, YOKOBAYASHI Yuta, UCHIDA Ryunosuke, SUZUKI Koki, TARUTA Seiichi, TAISHI Toshinori	4. 巻 129
2. 論文標題 Polycrystalline SiC coating on large-sized SiC ceramics using Si vapor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 707 ~ 713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21121	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 Koki Suzuki, Toshinori Taishi	4. 巻 59
2. 論文標題 The effect of Al addition to a Cr solvent without molten Si on the surface morphology in a solution growth of SiC	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 25504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab6a27	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 Koangyong Hyun, Seong-Jong Kim, Toshinori Taishi	4. 巻 513
2. 論文標題 Effect of cobalt addition to Si-Cr solvent in top-seeded solution growth	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 145798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2020.145798	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 該当する
1. 著者名 Tomoya Iwai, Katsuya Ozeki, Gouki Nakashima, Toshinori Taishi	4. 巻 1
2. 論文標題 Effect of contact angle between SiC and metal solvents on growth surface morphology in solution growth of SiC	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of The 8th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials	6. 最初と最後の頁 P5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 尾関 克哉, 岩井 智哉, 太子 敏則
2. 発表標題 Cr溶媒からのSiC溶液成長における金属溶媒添加効果と表面形態
3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 内田 龍之介, 各務 祐気, 山本 周一, 太子 敏則
2. 発表標題 液相シリコンとメタンによる多結晶SiC コーティング
3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 各務 祐気, 山本 周一, 内田 龍之介, 太子 敏則
2. 発表標題 液相Siを用いたSiCセラミックス全面への多結晶SiCコーティング
3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 尾関 克哉, 岩井 智哉, 太子 敏則
2. 発表標題 Cr溶媒からのSiC溶液成長における長尺化の可能性の検証
3. 学会等名 第15回日本フラックス成長研究発表会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 内田 龍之介, 各務 祐気, 山本 周一, 太子 敏則
2. 発表標題 液相SiとCH ₄ ガスによるSiCコーティングの数値解析
3. 学会等名 第15回日本フラックス成長研究発表会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 太子敏則
2. 発表標題 バルク単結晶およびその育成技術からの新たな研究アプローチ
3. 学会等名 応用物理学会北陸・信越支部第5回有機無機シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 岩井 智哉, 尾関 克哉, 太子 敏則
2. 発表標題 金属溶媒を用いたSiC溶液成長におけるSiCと金属溶媒間の接触角の測定と成長表面に与える影響
3. 学会等名 第83回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Tomoya Iwai, Katsuya Ozeki, Gouki Nakashima, Toshinori Taishi
2. 発表標題 Effect of contact angle between SiC and metal solvents on growth surface morphology in solution growth of SiC
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials(国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

〔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	鈴木 孝臣 (Suzuki Takaomi) (20196835)	信州大学・学術研究院工学系・准教授 (13601)	

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
---------	---------