

令和 4 年 10 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H05338・20K20355

研究課題名(和文)ナノ粒子応用SiC結晶の超高速液相エピタキシー

研究課題名(英文)Ultra-rapid liquid phase epitaxy of SiC using nanoparticles

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) 19,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、CVD法の代替法となりうる高速成膜手法として、Gibbs-Thomson効果により高過飽和を付与する液相成長法を考案し、超高速成長液相エピタキシャル成長の基礎的検討を実施した。SiC微粒子を均一分散した溶媒合金からの4H-SiC(000-1)結晶上の高速成長条件について、成長層の均一性の高い溶媒設置条件を検討して有機溶媒を用いたスラリー作製手法を確立した後、溶媒合金系の系統的調査を行うことで、1600℃1minおよび1800℃1minの保持ならびに昇降温する過程でそれぞれ20μm、50μm超のエピタキシャル成長を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は半導体成膜プロセスとして検討されることがなかった微粒子のGibbs-Thomson効果を積極利用した高速成膜プロセスについて、微粒子と合金の高温物性に着目して化学輸送現象を調査し、微粒子の特異な非成長挙動が、目的の基板成膜に有効に作用する可能性を見出した。また低エネルギー、低原料消費プロセスとして、産業応用の可能性を国際産学連携により検討を開始するなど、新たな瞬時製膜法としての期待を集めている。

研究成果の概要(英文)：In this study, as a high-speed epitaxial growth method that can be an alternative to the CVD method, we proposed a liquid phase growth method using high supersaturation by the Gibbs-Thomson effect, and conducted a basic study of ultrafast growth liquid phase epitaxial growth. For high-speed growth conditions on the 4H-SiC (000-1) crystals growth from solvent alloys dispersed with SiC fine particles, a slurry preparation technique using organic solvents was established for the optimum arrangement of solvent to achieve uniform grown layer. Then after systematic investigation of the solvent alloy system, we succeeded in obtaining epitaxial growth of more than 20 μm and 50 μm, respectively, in the process of holding 1600 °C for 1 min and 1800 °C for 1 min and raising and lowering the temperature, respectively.

研究分野：高温物理化学

キーワード：SiC 液相成長 エピタキシー 合金溶液 ナノ粒子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電子・光半導体デバイスプロセスにおいて CVD 法は単結晶ウェハ上に高品質活性層のエピタキシャル成長を得るためになくはならないプロセスである。しかし成膜速度が小さく、炉内クリーニングを含め長時間操作が必要なことから、それを代替する低コストプロセス開発は、既存の半導体のみならず今後さらに需要の高まる新規パワー半導体や AI 用半導体等幅広い分野で重要となる。

CVD 法に代わる成長法として、成長界面が熱平衡に近く高品質層が得られる、液相エピタキシー(LPE)がある。しかし、成膜速度や成膜量の不均一なことが課題となり、実際の応用は限定的である。

一方、研究代表者の吉川は SiC 単結晶の溶液成長用溶媒と SiC 結晶の界面物性を調査する目的で、Si-40mol%Cr 溶媒中に分散した 4H-SiC ナノ粒子のオストワルド成長挙動を調査したところ、SiC 分散合金を保持する 4H-SiC 単結晶基板に数  $\mu\text{m}$  のエピタキシャル層が生成することを見出した。この高速成長をナノ粒子の Gibbs-Thomson 効果によるものと推測し、本研究提案を行うに至った。

### 2. 研究の目的

ナノ粒子を分散溶媒に分散して過飽和条件を創出し、基板の高速成長を得る新しいエピタキシー技術の創成へ向け、十分な高速成長、点欠陥制御(ドーピング)とマクロ欠陥フリー、成長形状の自在制御、が技術課題として想定された。そこで、Gibbs-Thomson 効果を発現されるための微粒子条件と、溶媒条件、温度条件の定量的評価を行うとともに、溶媒中成分の結晶中への混入挙動の調査、さらには基板の任意の箇所への成膜を可能とするプロセス検討を行うことを本研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

Si (3N, 粒径 3-5  $\mu\text{m}$ ) , Cr (98%, 10  $\mu\text{m}$ ) , CrSi (5  $\mu\text{m}$ ) などの数  $\mu\text{m}$  級の金属微粉末と 6H-SiC (0.04  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ ) 粉末より SiC : Si-40mol%Cr = 1 : 4.5 (mol) で混合粉末を作製する。混合粉末よりタブレット試料を作製する際には、適量のブタノールを加えた後、90 MPa で加圧成型した。スラリー作製は、種々の有機溶媒を試みたのちに、蒸気圧が比較的小さい 1-ブタノールを溶媒として選定し、混合粉末に対して 40% の重量を加えて攪拌して準備した。タブレットもしくはスラリー試料を 4H-SiC 基板(000-1)に設置して試料とした。

高速成長条件の検討の系統的評価の実施には、高周波誘導加熱炉を用いた。試料を黒鉛サセプター上の多結晶 SiC 基板の上に設置し、加熱処理を施した。室温から 1500°C への昇温中は油回転真空ポンプにより炉内を排気し、1500°C 以上では試料の蒸発を抑制するために Ar もしくは Ar-20% $\text{H}_2$  を 100 sccm で流通させた。所定の温度保持後、試料を急冷して炉から取り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて断面観察し、成長層を評価した。

成長その場観察には、赤外線加熱炉を用いた。上記の通り準備したタブレット中の試料粉末表面の酸化膜を除去するために、予め真空排気下で室温から 1723 K まで昇温し、急冷したものをを用いた。タブレットの上側を観察対象の種結晶である半絶縁性 0.2°off-4H-SiC(0001)基板、下側を SiC 粗研磨単結晶で挟み、アルミナ坩堝中に配置した。アルゴンガス流通下で室温から 1600 °C まで昇温したのち保持した。加熱中の種結晶の成長挙動を、炉上部の石英窓を通して波長 632.8 nm の He-Ne レーザーもしくは自発光を用いて観察した。

### 4. 研究成果

#### (1) SiC の高速成長条件の検討

溶媒として Si-40mol%Cr 合金を用いた場合に得られた試料断面の SEM 画像の一例を図 1 に示す。各試料で 5-20 $\mu\text{m}$  の成長層が確認され、SiC 微粒子の初期粒径が 0.5 $\mu\text{m}$  の場合には、25  $\mu\text{m}$  超の成長層が見られている。成長層には溶媒合金が取り込まれたインクルージョンが認められる。成長再初期には数  $\mu\text{m}$  大の粒状のインクルージョンが、また数  $\mu\text{m}$  の成長後にはところどころでトレンチ状のインクルージョンが見られた。前者は、比較的成長速度が大きい場合に生じやすく、後者は合金中の残留 SiC 微粒子の分散状況と関連する傾向がある。成長層の増加にしたがい合金中 SiC 微粒子量は減少し、一部の試料では SiC 微粒子の欠乏層が形成されている。また初期粒径が 0.04 $\mu\text{m}$  の場合、保持後に合金中に分散する SiC 粒子は数  $\mu\text{m}$  大であり、速やかに粒子の成長が進行したのに対し、0.5 $\mu\text{m}$ 、2 $\mu\text{m}$  の場合には初期の粒径を維持する傾向にあった。後者の場合には当初の Gibbs-Thomson 効果が、粒子が溶解して基板成長に用いられるまで維持できていると考え、本プロセスで用いるのに対してより好適であると考えている。

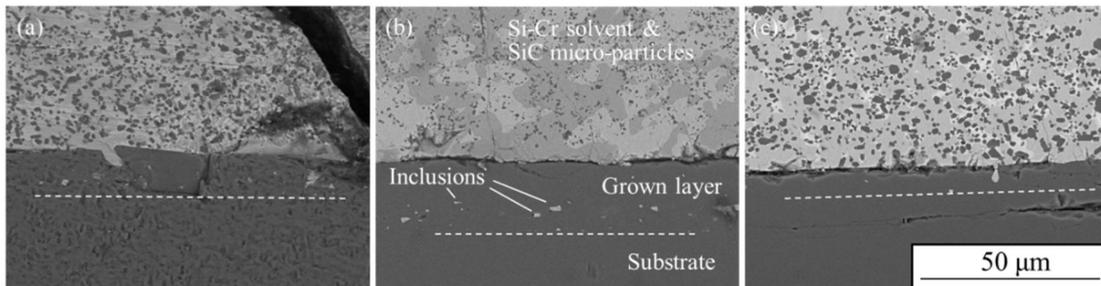


図 1 SiC 微粒子を分散した Si-40mol%Cr 合金から 4°オフ 4H-SiC(000-1)基板上に成長した SiC 成長層断面 (a) SiC 初期粒径 0.04 $\mu\text{m}$ , 10 分の成長, (b) SiC 初期粒径 0.5 $\mu\text{m}$ , 5 分の成長, (c) SiC 初期粒径 2  $\mu\text{m}$ , 10 分の成長.

1600 $^{\circ}\text{C}$ における成長厚みの経時変化を図 2 に示す。SiC 初期粒径 0.5 $\mu\text{m}$  の場合には、1 min 保持で 18~25  $\mu\text{m}$  成長し、その後ほぼ等速で成長し、30 min 保持で 50  $\mu\text{m}$  超の成長層を形成した。SiC 初期粒径 0.04、2  $\mu\text{m}$  の場合には、30 min 保持で 10  $\mu\text{m}$  超の成長層を形成した。粒径が 2  $\mu\text{m}$  の場合に 0.5 $\mu\text{m}$  の場合より成長厚みが小さいのは、粒径が大きく SiC 微粒子の Gibbs-Thomson 効果が小さかったためと考えられ、0.04 $\mu\text{m}$  の場合には溶解段階より粒成長が生じる結果、同様に Gibbs-Thomson 効果が小さくなるためと考えられる。また、タブレット試料とスラリー試料とではほぼ同等の成長速度が得られており、タブレット試料の場合に生じやすい成長層ポイドがスラリー試料では生じにくく、この点でより優位であることを確認している。

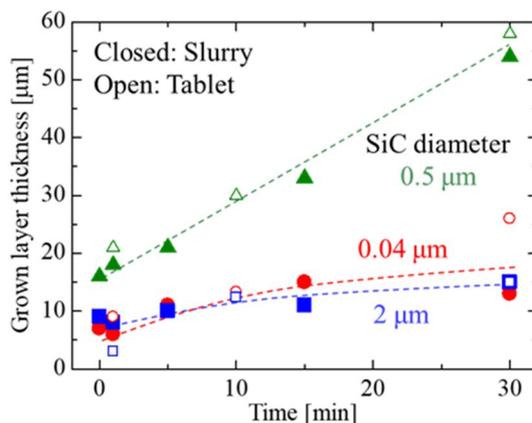


図 2 1600  $^{\circ}\text{C}$ での保持における 4H-SiC(000-1)上の成長厚みの変化.

また、本結晶成長法における高速成長要因を探るために、SiC 微粒子の合金母相への溶解・成長過程と、合金溶媒中での成分の拡散過程の交互解析モデルの数値計算を行うことで、本成長法における成長機構について検討した。

微粒子を分散した溶媒内に結晶成長面に平行な数 10 層の微粒子を分散した計算セルを設定し、微粒子のサイズ分布の時間変化をセルごとに計算したのちに、各セルの溶媒中溶質濃度を質量保存則に基づいて変化させる過程と、溶質拡散に対し後退差分で離散化した拡散方程式をセル列に適用し、各セル中の溶質濃度を計算する過程を、時間ステップで交互に解析した。

その結果、図 2 の結晶成長挙動は概ね再現され、また実験結果を最もよく再現する SiC 微粒子と溶媒間の見かけの界面エネルギー $\gamma=7.0 \text{ J/m}^2$ を得た。

よって、本成長法は微粒子の溶解・成長と溶液内拡散を考慮したモデルで本成長の速度変化を説明でき、特に初期の高速成長に成長界面近傍の極微粒子の溶解が寄与することが分かった。

また成長層の一部に見られる溶液のインクルージョンの課題については、合金組成により増減することが分かっている。加えて、前処理等の試料酸化の抑制条件を検討することで溶媒合金系の系統的調査を行うことで、1600  $^{\circ}\text{C}$  1min の保持および昇降温する過程で 20  $\mu\text{m}$  超の、1800  $^{\circ}\text{C}$  1min の保持および昇降温する過程で 50  $\mu\text{m}$  超のエピタキシャル成長が得られており、瞬時の高速成膜の達成に成功を収めている。

## (2) SiC の成長その場観察

1600 $^{\circ}\text{C}$ までの加熱時には全試料において、成長開始期には種結晶のオフ角方向にステップが移動する成長が起こった。分散させた SiC 微粒子の粒径や溶媒組成によらず、成型体融解直後から一定時間、成長がほとんど起きない段階を経て、成長の進行が見られている。

図 3 に成長層の観察例を示す。Si-40mol%Cr 溶媒において粒径 0.5  $\mu\text{m}$  の SiC 微粒子を用いた

場合、粒径  $2\ \mu\text{m}$  より成長速度が大きく、2.5 倍の成長速度であった。また溶媒に Al、Ni、Mn を添加した何れの試料においても、Si-Cr 溶媒の試料よりも高速に成長し、これは主に Si より SiC 溶解度の大きい添加成分で置換したため、溶媒中の SiC 溶解度が大きくなった効果であると考えられる。また Ni、Mn はバンチングしたステップフロー成長が起こり、特に Mn ではバンチングがより顕著に進行したのに対して、Al を添加した場合にはステップはより湾曲した形状になりまたそのステップ高さは Ni、Mn と比較すると著しく小さく、特に Al がステップバンチングを抑制する添加成分であることを確認した。これは SiC 単結晶の高温溶液成長分野で知られる寄与と一致している。

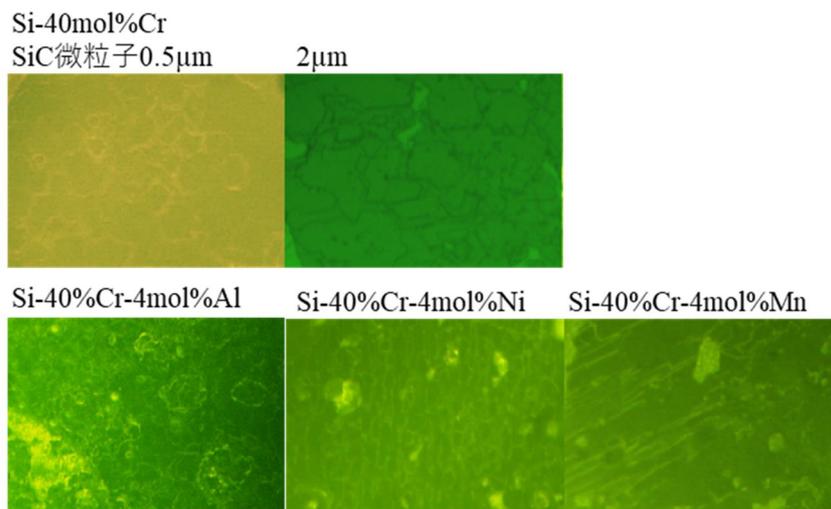


図3 1600 保持中の 4H-SiC(000-1)の成長界面の様子。  
Al、Ni、Mn の添加の場合には初期 SiC 微粒子の粒径は  $0.5\ \mu\text{m}$ 。

観察により得られたエピタキシャル成長速度と分散 SiC 微粒子の粒径から、Gibbs-Thomson 効果により生じた炭素の過飽和濃度と SiC 微粒子の界面エネルギーの定量評価を試みたところ、界面エネルギーとして数  $100\text{mN/m}$  が見積もられ、高温の固液界面における界面エネルギーの一般的な値と同じオーダーであったことが確認された。よって、今後さらなる高速成長を得る指針として、界面物性値を最大化する溶媒系探索と、Gibbs-Thomson 効果により生まれる過飽和領域からの輸送速度の向上の重要性を確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>櫻村知之, 山口彰太, 吉川健                      |
| 2. 発表標題<br>微粒子応用SiCの高速液相エピタキシャル成長におけるSiC微粒子径の影響 |
| 3. 学会等名<br>日本結晶成長学会                             |
| 4. 発表年<br>2020年                                 |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山口 彰太, 鳴海 大翔, 吉川 健      |
| 2. 発表標題<br>微粒子応用SiC の高速液相エピタキシャル成長 |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会                  |
| 4. 発表年<br>2020年                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>山口彰太, 吉川健                        |
| 2. 発表標題<br>微粒子応用SiCの高速液相エピタキシャル成長における粒子径の影響 |
| 3. 学会等名<br>日本鉄鋼協会                           |
| 4. 発表年<br>2020年                             |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                        | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                           | 備考 |
|-------|--|---|----|
| 研究分担者 | 宮川 鈴衣奈<br><br>(Miyagawa Reina)<br><br>(10635197) | 名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教<br><br><br><br>(13903) |    |

6. 研究組織（つづき）

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                      | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                    | 備考 |
|-------|--|--|----|
| 研究分担者 | 堀池 巧<br><br>(Horiike Takumi)<br><br>(10774119) | 東京大学・生産技術研究所・特任助教<br><br><br><br>(12601) |    |

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|-------|-------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 藤岡 洋<br><br>(Fujioka Hiroshi) | 東京大学・生産技術研究所・教授       |    |

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 |
|---------|---------|
|         |         |