

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760576

研究課題名（和文） 超高速・高品質 SiC 単結晶の溶液成長プロセスにおけるマランゴニ対流の発生因子

研究課題名（英文） The driving force for Marangoni convection during the ultra-rapid solution growth of the high-quality mono-crystalline SiC.

研究代表者

吉川 健 (YOSHIKAWA TAKESHI)

東京大学・環境安全研究センター・准教授

研究者番号：90435933

研究成果の概要（和文）：本研究では Fe-Si 溶媒を用いたシリコンカーバイドの FZ 溶液成長におけるマランゴニ対流の発生因子を解明することを目的とした。合金用の最大泡圧法実験装置を新規に作製し、Fe-Si-C 系溶融合金の表面張力を 1250～1450℃にて測定した。Fe-Si 二元系合金と Fe-Si-C 三元系合金の表面張力に大きな差は見られず、炭素の影響は見られなかった。よって溶液成長時に Fe-Si 溶媒中では、温度差に起因したマランゴニ対流が生じることが推定された。

研究成果の概要（英文）：In the present work, it was aimed to determine the major driving force for Marangoni convection during the FZ growth of silicon carbide. The experimental apparatus of the maximum bubble pressure method for alloy samples was fabricated, and then measurements of surface tensions of Fe-Si-C alloys were conducted at 1250～1450℃. The surface tensions of binary Fe-Si alloys and ternary Fe-Si-C alloys are similar, and the carbon effect on the surface tension was not observed. Accordingly, it was speculated that the Marangoni flow is driven by the temperature difference in the Fe-Si solvent during the solution growth process.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学, 金属生産工学

キーワード：シリコンカーバイド, 溶液成長, マランゴニ対流, 表面張力

1. 研究開始当初の背景

SiC は、民生—産業—運輸部門で省エネ革新を与えるパワーデバイスへの応用が間近のワイドバンドギャップ半導体である。その単結晶は、2200℃以上の超高温での昇華法により製造されるが、SiC 素子の普及には低価格化が必須である。

著者らは 1500℃以下の低温下での SiC 結晶の超高速溶液成長技術の開発を目指し、主成分を炭素を高濃度で溶解可能な鉄とし、これにシリコンを加えた Fe-Si 合金を溶媒に用いた FZ 成長法の研究を進めている。0.5 cm²の小面積ながらも、1350~1450℃で 4H-、6H-SiC の単結晶成長を実現し、その 200 μm/h 超の成長速度を得ている。しかし、より大型結晶の育成を試みた際に、成長面に起伏が生じるとともに、特に種結晶の外周部で著しい成長が生じ、沿面成長が阻害されるという課題に直面した。その主要因が溶媒内の局所的また非定常の流れにあると推定した。著者らの FZ 成長条件では、溶媒の上下に大きな温度差を付与して濃度勾配を高めるため、溶媒表面には温度差が誘起されて表面張力勾配を引き起こし、マランゴニ対流が発生しているものと考えられた。よって、高品質 SiC 結晶を育成するためにはマランゴニ対流の制御が必須であるとの認識に至った。

2. 研究の目的

上記の通り、溶液成長法により高品質 SiC 結晶を育成するためにはマランゴニ対流の制御が不可欠である。高温プロセス分野では、マランゴニ対流については、シリコンの「融液成長」に関して研究が先駆的に実施され、主に溶湯内の「温度差」から生じるマランゴニ対流の結晶成長への影響が解明されてきた。

一方、「溶液成長」過程では、単一成成分の「融液成長」とは異なり、結晶成長界面の近傍で溶質成分の濃度勾配が生じる。よって溶液成長環境でのマランゴニ対流を解析するには、溶液の表面張力の温度と組成の依存性が不可欠である。ここで対象とする Fe-Si-C 系合金について、Belton(1972)は SiC の活量の増加に伴い表面張力著しく低下する傾向を見出し、溶融合金表面で炭化物(SiC)が会合形成して、表面活性作用を与えることを指摘した。しかし川合ら(1974)は、シリコンと炭素がそれぞれ表面張力の低下を導く結果を示し、Belton の結果と矛盾している。表面会合 SiC が真に表面活性作用を有する場合には、SiC の結晶成長に伴う溶媒中濃度差が生じ、融液成長では見られない「濃度マランゴニ対流」が駆動することとなる。

そこで本研究では、溶液成長環境におけるマランゴニ対流の発生因子の解明と、その定量的評価に向けた基礎知見を得ることを目的

とし、溶液成長温度の 1250~1450℃にて、Fe-Si-C 合金の表面張力の高精度測定を行い、温度・組成依存性を正確に評価した。

3. 研究の方法

本研究では、Fe-Si-C 系溶液の表面張力の温度・組成を測定することを目的とした。申請時には、静滴法を用いることで表面張力を測定する計画であったが、予備実験の際に液滴の形状、特に基板に対する液滴の接触角の再現性が不十分であることが分かった。そこで、より高精度で表面張力を測定可能な最大泡圧法を採用し、図 1 に示すような実験装置を新規に作製した。

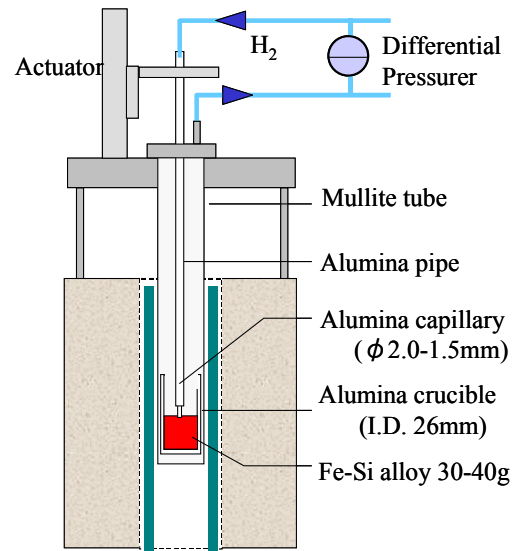


図 1 最大泡圧法実験装置

高純度鉄(99.992%)と高純度シリコン(7N)、高純度炭素(5N)の計約 50g をアルミナ坩堝に入れ、Ar-H₂ 雰囲気下にて縦型電気抵抗炉内中で熔融した。所定温度に加熱保持し、融体中にアルミナ細管(外径 2 mm、内径 1.6 mm)を液面から 2-10 mm 浸漬した。H₂ ガスを吹き込むことで気泡を生成させ、最大泡圧を微差圧計測器により測定した。アルミナ細管の先端は 45° 程度の鋭角形状に加工したものをを用いた。細管の上下動は、付設したステッピングモーターにより 0.01 mm の精度で制御した。最大泡圧の深さ依存性を調査し、(1)式より融体の表面張力ならびに密度を決定した。

$$P_h = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh \quad (1)$$

P_h (Pa): 深さ h (m) における最大泡圧, σ (N/m): 融体の表面張力, r (m): 細管先端径, ρ (kg/m³): 融体の密度

細管先端径は、実験に先立ち細管の先端を撮像して室温における先端径を計測し、これに線膨張係数を用いて補正したものとした。

4. 研究成果

まず Fe-Si 二元系合金の表面張力ならびに密度の測定を行った。組成はグラファイトと SiC 両相飽和組成近傍の Fe-30~40mol%Si とし、それぞれ液相線温度の 20~30 °C 高い温度から 1450°C まで測定を行った。図 2 に、各合金の表面張力を示している。Fe-30%Si 合金については 2 度実験を行っており、20 mN/m 以内で一致した。

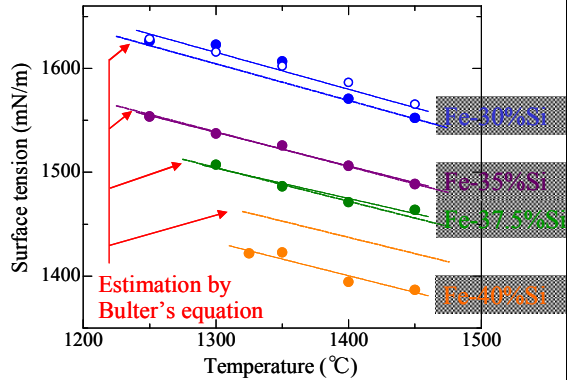


図 2 Fe-Si 合金の表面張力の温度依存性

図 2 中の点線は、Butler の式を用いた推算結果であり、実験結果を良く再現できている。以上より、本実験において表面張力を高精度に測定可能であることを確認した。また本系の表面張力に関しては、1550°C 近傍で複数の報告があるが、そのいずれもが本実験より 100~200mN 低く、混入酸素の影響を受けていたものと考えられる。同合金の密度を図 3 中の●点で示す。組成に対してややばらつきが見られるものの、既報告とよい一致が得られている。

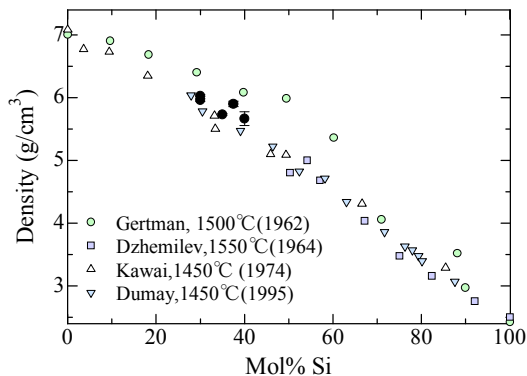


図 3 Fe-Si 合金の密度の組成依存性

次にこの Fe-Si 合金に炭素を加えた Fe-Si-C 三元系合金の表面張力の測定を行った。ただし、SiC を溶液成長させる際の溶液は SiC で飽和した状況にあることを考慮し、合金の底部に SiC 片を沈め、SiC 飽和組成とした。一方 Fe-30%Si は SiC とは平衡しないため、グラファイトを底部に沈めた。Fe-Si-C 系合金の表面

張力を図 4 中に△点で示す。また●○点は炭素を溶解していない Fe-Si 二元系の表面張力である。

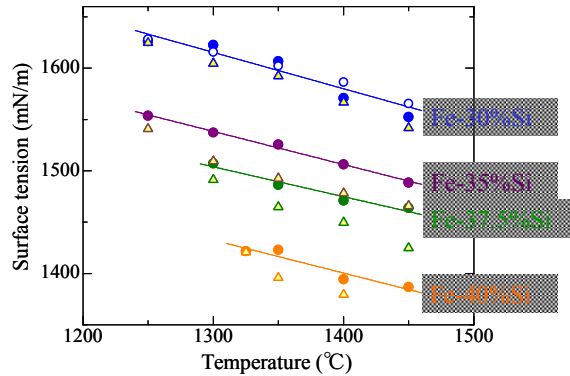


図 4 Fe-Si-C 合金の表面張力の温度依存性

Fe-30%Si 合金の表面張力に対して炭素の影響は殆ど見られていない。それ以外の組成では Fe-Si-C 系の表面張力は二元系に比べてやや低い傾向にあるが、これは SiC が溶解することで溶液中の Si 濃度が増加したことによる。したがって、炭素の溶解による表面張力の減少傾向は見られず、研究の端緒の一つであった Belton により提唱された「SiC による表面活性作用」は認められなかった。以上より、Fe-Si 溶媒を用いたシリコンカーバイドの FZ 溶液成長環境において重要な表面物性値を取得しており、同環境においては温度差マランゴニ対流が主として生じていることが推定された。今後得られた物性値を用いた溶媒内での流動シミュレーションを実施し、溶液成長環境の最適化を目指す。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

吉川 健, 最大泡圧法による Fe-Si-C 融体の表面張力の測定, 日本鉄鋼協会春季講演大会, 平成 24 年 3 月 30 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 健 (Takeshi Yoshikawa)

東京大学・環境安全研究センター・准教授

研究者番号：90435933

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし