

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18807

研究課題名（和文）エレクトロマイグレーションの新活用術～高温界面制御への挑戦～

研究課題名（英文）Electromigration for high-temperature interface control

研究代表者

川西 咲子（Kawanishi, Sakiko）

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：80726985

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：SiCの溶液成長は高品質なSiCバルク単結晶の育成法として期待されるものの、成長過程で容易に生じるステップバンチングにより、成長界面の荒れを生じやすい。そこで本研究では、SiC/溶液間界面のその場観察により、高温界面でのステップ挙動を解明するとともに、電流印加によりステップバンチングの発達が抑制可能かを明らかにすることを目的とした。SiCが溶融合金中に溶解し平衡状態に近づく過程のその場観察を1500Kで行い、溶解挙動に影響する因子を示すとともに、SiCの溶解機構をBCF理論により説明した。一方、技術的課題により高温その場観察による電流印加の効果の解明には至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SiCの溶液成長では、成長開始の前に種結晶SiC表面の歪層を除去するために、メルトバックと呼ばれるSiC表面の溶解が行われる。これまでメルトバック中に生じる現象は殆ど議論されていないが、本研究でその場観察により確認された局所溶解は、メルトバックの最中にも生じる可能性がある。局所溶解による激しい凹凸が成長前に存在した場合、その後の成長時にバンチングの生成起点となる恐れがある。よって、メルトバックの際には未飽和度を制御し、平滑な界面を維持してSiCを溶解させる必要がある。本研究で目指したエレクトロマイグレーションの効果の解明には至らなかったが、SiC溶液成長プロセスでの重要な知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：Solution growth of SiC is a promising method for growing high-quality SiC bulk single crystals. However, step bunching easily occurs during the growth process, leading to the roughening of the growth interface. In this study, we aimed to clarify the behavior of steps at the interface between SiC and solution by in-situ observation of the SiC/solution interface. In addition, we tried to clarify whether the formation of step bunching can be suppressed by applying electric current. Therefore, in-situ observation of the SiC dissolution into molten alloy was performed, and the interface morphology during approaching the equilibrium state was observed at 1500 K. The factors affecting the dissolution behavior of SiC were clarified, and the SiC dissolution mechanism was explained by the BCF theory. On the other hand, the effect of applying electric current by high temperature in-situ observation was not clarified due to technical issues.

研究分野：高温物理化学

キーワード：シリコンカーバイド その場観察 溶液成長 ステップバンチング エレクトロマイグレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

4H-SiC(以降は SiC と略す。)は省エネパワーデバイスへの利用が期待されるが、高品質な SiC のバルク単結晶の育成には多くの課題が残っている。高品質な結晶の育成が期待される溶液成長法では、超高温での緻密かつ高度な育成技術なしでは成長界面でいとも簡単にステップバンチング(上段と比べ下段のステップへの原子の取り込み速度が小さい場合にステップが束化する現象)を生じ、成長界面の荒れが進行する。これまでに、種結晶に用いる SiC 基板の面極性やオフ角度に加え、成長温度や溶媒組成がステップバンチングの形成に及ぼす影響が検討されてきたが、成長中の対流や温度分布の影響も強く受けるため、統一的な見解には至っていない。また、通常は成長後の結晶の評価からステップバンチングの形成過程を議論するため、成長過程で生じる現象の理解は十分ではない。一方我々は、SiC/溶液間界面のその場観察法を開発し、高温反応界面での現象解明に取り組んできた[1,2]。本手法をさらに発展させることで、ステップバンチングの発達過程やそれに及ぼす諸因子の影響を明らかにできる可能性がある。また、界面への影響を及ぼす現象としてエレクトロマイグレーションが知られている。エレクトロマイグレーションとは、通電により電子が金属原子と運動量を交換して金属を動かす現象であり、InGaAs や SiC の溶液成長速度の向上が確認されている[3,4]。一方、エレクトロマイグレーションがステップバンチングの形成、すなわち、ステップの前進および後退過程に及ぼす影響は検討されることがない。

2. 研究の目的

上述したように、SiC の溶液成長は高品質な SiC のバルク単結晶の育成法として期待されるものの、成長過程で容易に生じるステップバンチングにより成長界面では荒れを生じやすい。そこで本研究では、SiC/溶液間界面のその場観察により、高温界面におけるステップの挙動を明らかにするとともに、ステップバンチングの発達挙動に及ぼすエレクトロマイグレーションの効果を明らかにすることを旨とする。以下に本研究の目的を示す。

(1) SiC/溶液間界面のその場観察により、SiC 基板の面極性や基板に内在する転位が固液界面の形状に及ぼす影響を明らかにする。界面の三次元形状およびその継時変化を明らかにし、動的な挙動を律する界面現象を解明することを第一の目的とした。

(2) SiC/溶液間界面のその場観察により、エレクトロマイグレーションがステップバンチングの形成過程に及ぼす影響を明らかにする。(1)で得られる知見に基づき通電を行う条件を決定し、その場観察に用いる装置を改良した上で界面観察を実施し、エレクトロマイグレーションの効果を解明することを第二の目的とした。

3. 研究の方法

(1) SiC 基板の面極性および転位が固液界面の形状に及ぼす影響

界面におけるステップの挙動は、溶液中における対流に加え、溶質の過飽和度あるいは未飽和度に大きく依存する。本研究では、溶液への SiC の溶解挙動を観察対象とすることとし、未飽和度が大きく変動する過程における界面観察を実施することとした。図 1 に試料近傍の模式図を示す。薄い溶液を SiC オン基板の下部に等温場で保持し、溶液内での対流の抑制を図った。比較的観察が容易な 1500 K での観察を行うこととし、同温度においても比較的大きな SiC 溶解度を有する Fe-Si 合金を溶媒に選択した。n 型ドーパントである窒素の濃度が異なる 3 種の SiC 基板を用いることとし、各基板の Si 面および C 面と溶融合金を接触させた際の界面の挙動をその場観察した。面内モフォロジーを観察可能な明視野観察に加え、高さ情報を取得可能な干渉観察を同時に行うことで、界面における三次元形状の継時変化を捉えることとした。実験後に高温での界面状態を維持するために、溶融合金を除去した後に SiC 基板を冷却した。この除去においては、溶融合金とタンタルとの良好な濡れ性を利用しており、実験後に試料ステージ上に配置したタンタル線を溶融合金に接触させることで、SiC 基板からの溶融合金の除去を行った。冷却後の SiC 基板への KOH エッチングにより、内在する貫通転位の種類と分布を明らかにした。

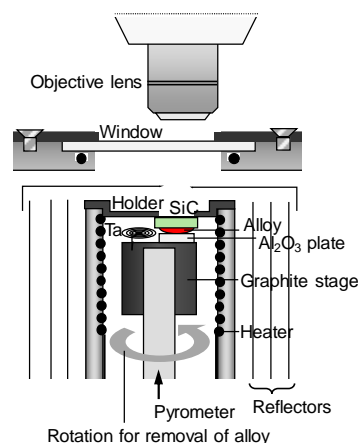


図 1 試料近傍の模式図。

(2) SiC/溶液間界面に及ぼすエレクトロマイグレーションの効果

その場観察装置の改良

(1)で使用する通電加熱方式のその場観察装置では、エレクトロマイグレーションの導入のための電極の配置が困難なため、集光加熱方式のその場観察装置を用いることとした。観察上限温度の向上を図るとともに、光学系においては輻射光の除去を図るための光学フィルターや輻射シールドの導入を検討した。

エレクトロマイグレーションの効果検討

改良を行ったその場観察装置を用いて、SiC/溶液間界面におけるステップの挙動に及ぼす通電の効果の検討を試みた。ここでも、SiC 基板の溶解に伴うステップの後退過程を観察対象とした。文献に倣い、当初はカーボン電極を用いることを計画したが、オーミック特性が確認できなかったため、SiC に Ni を蒸着し、1173K で加熱して合金とすることでオーミック特性を得た。電極の使用可能な温度でのその場観察を実施するため、Si-Al 合金を溶媒として用いることとした。

4. 研究成果

(1) SiC 基板の面極性および転位が固液界面のステップ形状に及ぼす影響

SiC の C 面における溶解挙動

SiC の溶液成長で用いられることの多い C 面における溶解挙動を述べる。窒素濃度の比較的低い SiC 基板(抵抗率 $0.207 \Omega \text{ cm}$)と熔融 Fe-Si 合金を接触した際のその場観察像(明視野像、干渉像)および、同一視野の冷却後(KOH エッチング前後)の観察像を図 2 に示す。SiC 基板の溶解時には六角錐状の溶解ピットを形成しながら局所溶解が進行することが明らかとなった。この溶解ピットの傾斜角は溶解開始直後に最も大きく、凹凸の激しい界面を形成し、その後、溶解が進行するのに伴い、徐々に平滑な界面へと移行することが確認された。また、KOH エッチングにより、この局所溶解の起点は貫通らせん転位(TSD)であり、貫通刃状転位(TED)は局所溶解に寄与しないことがわかった。干渉像からは、SiC 基板の溶解速度を評価できるほか、貫通らせん転位を起点とする溶解ピットの三次元形状も取得できるため、その傾斜角から界面未飽和度を評価することができる。溶解の進行とともに溶液中炭素濃度が増加し、炭素の界面未飽和度が減少することから、その継時変化をもとに、同一のピットにおける界面未飽和度と溶解速度の関係を評価した結果を図 3 に示す。界面未飽和度の増加に伴い溶解速度は増大し、それらは未飽和度の小さい範囲では未飽和度の 2 乗に概ね比例した。貫通らせん転位を起点とするスパイラル成長/溶解の理論である BCF 理論は、主に結晶/気相界面での物理現象を対象に、分子の表面拡散およびキンクでの脱着を議論するのに有用である。BCF 理論では、スパイラル成長/溶解速度は、過飽和度/未飽和度が臨界値以下ではその二乗に比例し、それ以上では一乗に比例する。本研究において、溶解速度が未飽和度の小さい領域で概ねその二乗に比例する関係が得られたことから、本溶解現象が BCF 理論を用いて説明できることが明らかになった。

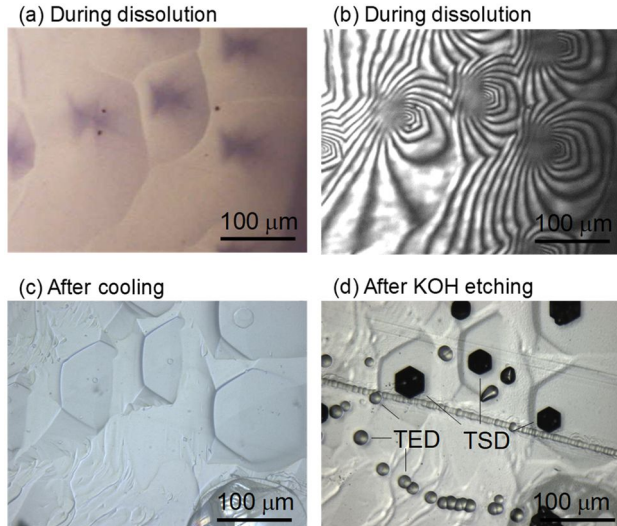


図 2 SiC/溶融合金間のその場観察像((a) 明視野像、(b) 干渉像)と、同一視野の冷却後の観察像((c) KOH エッチング前、(d) KOH エッチング後)。

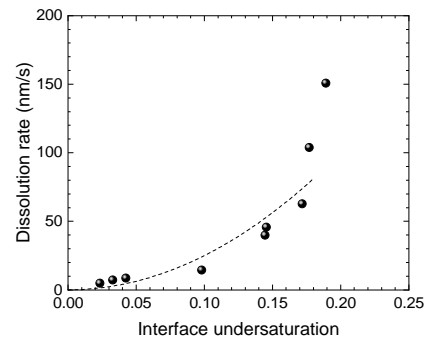


図 3 界面未飽和度と溶解速度の関係。

SiC 基板の面極性およびドーパント濃度の違いが溶解挙動に及ぼす影響

面極性および n 型ドーパントである窒素濃度が異なる SiC 基板を用いた際の溶解挙動をまとめて図 4 に示す。C 面では、窒素濃度が高い場合には溶解ピットの形成は確認されなかったが、窒素濃度が低い n 型基板および半絶縁基板を用いた場合には、貫通らせん転位を起点とする六角錐状の溶解ピットの形成を生じることが確認された。一方、Si 面においては、いずれの基板を用いた場合にも貫通らせん転位および貫通刃状転位を起点とする溶解ピットの形成が確認され、窒素濃度が低い n 型基板および半絶縁基板を用いた場合には、ステップバンチングを生じやすく凹凸の激しい溶解ピットが形成されやすいことがわかった。

SiC の溶液成長では、成長開始の前に種結晶表面の歪層を除去するために、メルトバックと呼ばれる SiC 表面の溶解が行われる。これまでメルトバック中に生じる現象は殆ど議論されていないが、本研究にて観察された貫通転位を起点とする局所溶解は、メルトバックの最中にも生じる可能性が十分にある。成長開始前に本研究で観察されたような凹凸の激しい溶解ピットが残存した場合、その後の成長過程でバンチングの生成要因となる可能性がある。そのため、メルトバックの際には未飽和度の小さな状況を維持した SiC 基板の溶解を進行させ、平滑な界面を維持することが重要と考えられる。

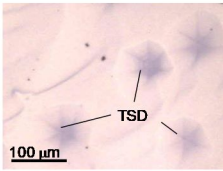
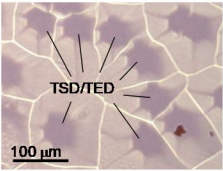
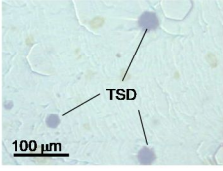
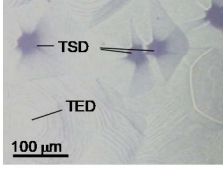
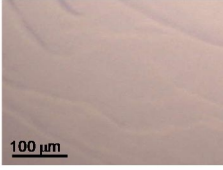
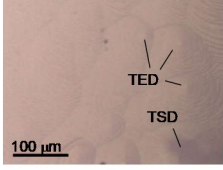
	Resistivity	C face	Si face
N-type 4H-SiC (light nitrogen doping)	0.207 Ωcm	TSD: deep hexagonal pit TED: no pit formation  100 μm	TSD: deep hexagonal pit TED: deep hexagonal pit  100 μm
Semi-insulating 4H-SiC	>10 ⁵ Ωcm	TSD: deep hexagonal pit TED: no pit formation  100 μm	TSD: deep hexagonal pit TED: shallow pit  100 μm
N type 4H-SiC (heavy nitrogen doping)	<0.1 Ωcm	TSD: no pit formation TED: no pit formation  100 μm	TSD: deep hexagonal pit TED: shallow pit  100 μm

図 4 種々の SiC 基板を用いた際の SiC 溶解過程のその場観察像(~1500 K).

(2) SiC/溶液間界面に及ぼすエレクトロマイグレーションの効果

その場観察装置の改良

最高 2273 K までの加熱を目指すため、ZrO₂ 製サンプルホルダを用いて試料を保持し、W-Re 熱電対を用いて測温を行うこととした。また、その場観察用の入射光源には 150 W のキセノン光源を用いることとし、種々の光学フィルターを用いて試料および加熱源からの熱放射の影響の軽減を図った。同装置を用いて SiC/Cr 間界面のその場観察を実施した結果、本研究で想定する最高温度である 2273 K までの加熱は可能であったものの、熱放射の影響により同装置では 1973K までの温度域での観察が可能であることがわかった。同装置を用いてより高温での観察を達成するためには、より高い光強度の入射光源を用いることが必要である。

エレクトロマイグレーションの効果検討

(1)での検討を踏まえ、本検討に用いる SiC 基板には、ステップバンチングを容易に生じる Si 面極性を用いることとした。また、通電に用いる電極の選定により、1173 K 以下の比較的低温でのその場観察が必要となったため、Si-Al 合金を用いることとした。しかし、このような低温において熔融 Si-Al 合金表面に形成された酸化膜を除去することができず、電流印加時の SiC/溶液間界面のその場観察に至らなかった。本研究の実施期間においては、技術的課題によりエレクトロマイグレーションの効果の解明に至らなかったが、計画を大幅に変更して代替の手法による評価の実施を検討している。

< 引用文献 >

- [1] Kawanishi et al., Journal of Applied Physics, 114 (2013), 214313.
- [2] Kawanishi et al., Crystal Growth and Design, 16 (2016), 4822–4830.
- [3] Nakajima et al., Journal of Crystal Growth, 74 (1986), 39–47.
- [4] Mitani et al., Japanese Journal of Applied Physics, 52 (2013) 085503.

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 1件）

1. 著者名 Kawanishi Sakiko, Mitani Takeshi, Takakura Masaru, Yoshikawa Takeshi, Shibata Hiroyuki	4. 巻 619
2. 論文標題 Quantification of nitrogen in heavily doped silicon carbide by soft X-ray emission spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 127345 ~ 127345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2023.127345	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 Kawanishi Sakiko, Shibata Hiroyuki, Yoshikawa Takeshi	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 ~ 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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Sakiko Kawanishi, Hiroyuki Shibata, Takeshi Yoshikawa
2. 発表標題 In-situ observation of 4H-SiC{0001} dissolution into molten alloy at 1500 K
3. 学会等名 23rd American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-23) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川西咲子, 柴田浩幸, 吉川健
2. 発表標題 SiC{0001}単結晶の溶融合金への溶解に及ぼす結晶転位の影響
3. 学会等名 日本結晶成長学会, 第51回結晶成長国内会議(JCCG-51)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川西咲子
2. 発表標題 結晶成長を視る -SiCの高温溶液成長ダイナミクス-
3. 学会等名 GiSM 第2回ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川西咲子
2. 発表標題 化合物半導体材料の高温溶液成長の研究
3. 学会等名 国際女性デー記念 第6回紫千代萩賞受賞講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川西咲子
2. 発表標題 高温反応場の制御に向けたその場観察による挑戦
3. 学会等名 第166回 製鋼部会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川西咲子, 八野田将吾, 助永壮平, 柴田浩幸
2. 発表標題 溶融Si-Cr合金中窒素の熱力学量の評価
3. 学会等名 日本金属学会, 2022年春季 第170回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川西咲子
2. 発表標題 軟X線発光分光によるSiC結晶中窒素濃度の評価
3. 学会等名 応用物理学会, 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>〔論文〕 高温その場観察法によるSiCの溶解メカニズムの解明 http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/shibata/news/561/</p>
--

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

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