

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686083

研究課題名(和文) 成長界面リアルタイム観察によるシリコンカーバイドの溶液成長ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Determination of dynamics of SiC solution growth by real-time observation of growth interface

研究代表者

吉川 健 (Takeshi, Yoshikawa)

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) 20,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、SiC単結晶の溶液成長時のSiC結晶/溶液間界面における界面現象を明らかにするため、高温の成長界面の観察・計測手法を確立し、結晶成長挙動を調査した。まず、種結晶を通して白色光と単色レーザー光を照射し界面での反射光を捉えて、10-100nmのステップ群からなる界面構造の二次元視野観察と、2nmのステップ計測を実現した。次いで、成長界面の観察を系統的に行い、成長温度と溶媒系が界面構造に与える影響の調査を進めた。Si、Si-Cr、Fe-Si溶媒間での、ステップの安定性の差異を示した。また4H-SiC上に3C-SiCが核発生する現象を直接観察し、異種多形発生機構を提唱した。

研究成果の概要(英文)：To determine the interfacial phenomena at the SiC-solution interface during solution growth of single crystalline SiC, observation and measurement techniques of high temperature interface has been established, and then growth behavior was investigated. At first, white color and single color laser lights were irradiated through seed crystal, and the reflected lights at the interface were captured. 2-dimensional observation of the interface structure composed of 10-100nm height and measurement of step height with 2 nm have been achieved. Then, interfacial observation was conducted for various conditions, and effect of temperature condition and solvent system on the interfacial structure was examined. The difference of the step stability when using Si, Si-Cr, Fe-Si solvents was demonstrated. Furthermore, the nucleation of 3C-SiC on 4H-SiC substrate was directly observed and the mechanism of different poly-type formation was suggested.

研究分野：高温物理化学

キーワード：シリコンカーバイド 溶液成長 成長界面 リアルタイム観察 バンチング

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素 (SiC) はシリコンより遥かに大きなバンドギャップを有する半導体であり、民生 - 産業 - 運輸部門での省エネ革新を担うパワーデバイス用の基盤材料である。現在は、2200 以上の超高温下で SiC 粉末を昇華させた後に制御冷却部で結晶の成長を得る、昇華再結晶法により単結晶が育成されている。しかし、高温下でのプロセスに起因して、結晶中の欠陥が多いことに加えて、高価格であることが大きな課題であり、SiC デバイスの広範な普及に向けて、結晶の高品質化と低価格化が必須な状況にある。

昇華法に替わる技術として、Fe-Si, Si-Cr, Si-Ti 系等の合金液体を媒体に用いた溶液成長法の研究・開発が進められている。これまでに、SiC の溶解度の大きい溶媒合金系の探索と、それをを用いた 1400 ~ 2000 の温度域での結晶成長の検討が進められてきた。昇華法に匹敵する高速成長が示されるとともに、一部の条件では、転位密度の小さい、高品質結晶が得られることが報告されている。

今後、パワーデバイス用の SiC 単結晶の溶液成長法による廉価安定供給を実現するに当たり、高品質の大型単結晶の高速成長を、安定的に達成する技術の開発が不可欠である。特に高品質結晶の育成に対して、結晶成長過程における SiC 結晶 / 溶液間の界面の制御手法の確立が急務とされている。

2. 研究の目的

単結晶の成長過程では、結晶のテラス上にて、らせん転位を核としたスパイラル成長、もしくは、二次元核生成によるアイランド成長、のいずれかが進行した後これを起点として周囲にステップが供給されて結晶成長が進行する。結晶に貫通するらせん転位はそのものが結晶欠陥であり、また二次元核生成時には、SiC に数多ある異種多形が発生する可能性があることから、その制御は不可欠である。また、成長ステップの高さが、成長ドメイン同士が干渉する際の現象や、転位挙動に影響を与える可能性が指摘され、ステップ高さや成長温度や流動、合金溶液系の相関性についても関心が高い。しかし、ここで述べた何れについても、これまでは成長後の結晶の評価による定性的な予測に留まっており、成長界面の制御に明確な指針を与えるものはなかった。

よって本研究では、SiC 単結晶の溶液成長時の、合金溶液と成長結晶の界面で生じる現象を明らかにし、その制御に対する決定的な指針を与えることを目的とした。第一に、高温の結晶成長界面を二次元視野で観察可能な試料条件と、界面におけるステップを始めとするナノ微細構造の形状計測手法を確立することを目指した。さらに新規に構築した観察手法により、結晶成長過程における諸界

面現象を調査し、その機構解明に取り組んだ。

3. 研究の方法

SiC はワイドギャップ性に起因した可視光透過特性を有する。よって SiC の種結晶の背面より、種結晶と成長層を通して、SiC 結晶 / 溶液間の界面に向けて可視光を照射して、界面での反射光を捉えることで、界面構造を観察する手法を考案した。試料の加熱源や試料周囲が発する輻射光が観察系に侵入することを極力防いだ、試料の加熱システムと、輻射光より短波長の光を用い、焦点距離が適当となる対物レンズを備えた光学系を設計して用いた。

図 1 に高温界面観察用の加熱システムの模式図を示す。上部に石英観察窓を有し、タンタル製の巻き線ヒーターにより試料を加熱する。鮮明な観察像を得るために、観察用の 4H-SiC(0001)基板を適切な厚みに調整して用いた。数 10mg 程度の合金を、アルミナもしくは SiC 基板の上に設置し、ヘリウム雰囲気下で昇温した。溶融した合金を任意の温度で SiC 基板に接触させ、SiC 結晶の溶解や成長挙動を観察した。

界面の構造を明視野観察する際には、白色 LED 光源を照射した。また、界面構造を 3 次元的に計測する際には、単色光 (波長 632.8nm の He-Ne レーザー) を照射して種結晶表面での反射光と、SiC 結晶 / 溶液界面での反射光の干渉を利用した。

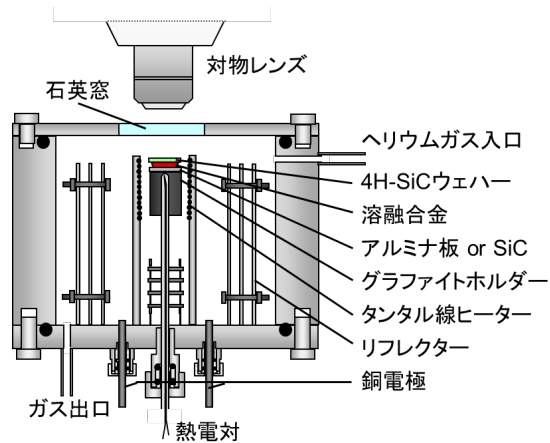


図 1 高温界面観察用加熱装置の模式図

4. 研究成果

4. 1 SiC 結晶のメルトバック時の界面現象

種結晶表層には、加工や研磨時にひずみが導入されており、多核発生を誘発する恐れがあるため、通常は成長に先立ち表層を溶媒に溶解するメルトバックが行われる。このメルトバック時の 4H-SiC 結晶と熔融合金間の界面現象を理解するため、4H-SiC(0001)結晶に Fe-36mol%Si 合金を付着させ、SiC の溶解に伴う界面形状の変化を観察した。

1220 で SiC 結晶を熔融合金と接触させ、

15 /min で昇温する過程の界面の様子を図 2 に示す。合金の接触直後から、多数の溶解起点を生じ、時間経過とともに起点は拡大して六角錐状となり、溶解ドメインが形成される。溶融 KOH エッチングを施した際に、六角錐状の窪みの中心位置にエッチピットが生じたことから、この特異な溶解が、貫通らせん転位と貫通刃状転位を起点として進行することが分かった。これは、転位近傍では周囲の完全結晶部に比べてエネルギーがより大きく、溶解しやすいと考えられる。一方、予め溶液に SiC を溶解させた後に合金を結晶に接触させると、窪みの深さは減少する傾向にあり、溶解速度と窪みの深さとの相関性を明らかにした。

以上、通常メルトバックは種結晶表層の状態改善のために行われるが、溶解速度が過大な場合には、不均質な窪み状の溶解を誘発することが分かった。

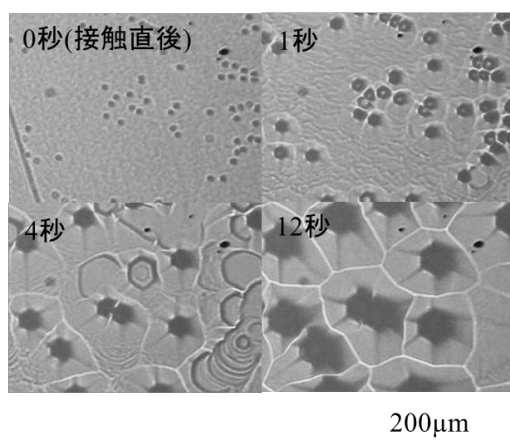


図 2 SiC 結晶が溶融 Fe-Si 合金中に溶解する様子 (1220 で接触、15 /min で昇温する過程)

4.2 SiC 結晶の溶液成長時の界面現象

SiC 結晶の溶液成長の初期段階における界面観察を進めた。1400 にて多結晶の SiC 板上で Fe-Si 合金を溶解して SiC で飽和させた後に、合金の上方にある 4H-SiC 結晶に付着させた後の、結晶と合金の界面で進行した現象を図 3 に示す。

成長開始から 720 秒後の図 3(a)にて、視野の左と右の領域で異なる成長ドメインが観察される。左の部分は貫通らせん転位を起点とするスパイラル成長部であり、右の部分は二次元核生成・成長部である。時間経過とともにスパイラル中心から供給されるステップが、二次元核生成部を覆いその成長を停止させている。このように、成長開始期には、種結晶に内在する転位や歪を起点として核発生が多数生じた後、互いに競合することで成長ドメインが減少して優先成長ドメインによる成長が支配的になると思われる。高品質結晶を得るためには、少数ドメインによる成長へと速やかに移行させる条件を決定す

る必要がある。加えて、成長ドメイン同士の干渉箇所では、新たな転位や積層欠陥の発生などが予想される。

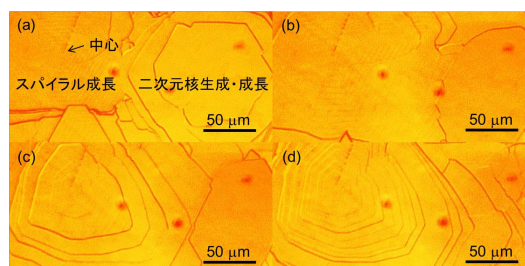


図 3 1400 で SiC が溶液成長する際の明視野像の例 (成長開始後(a) 720 秒後, (b) 920 秒後, (c) 1020 秒後, (d) 1120 秒後)

加えて、界面におけるステップの高さ評価を行った。1300 にて 4H-SiC 結晶上に成長を促し、He-Ne レーザー光を照射した際に得られた干渉パターンを図 4 に示す。図中中央のテラス上に形成したアイランドの部位に、高さの変位に対応した干渉縞のずれが確認された。このずれからこのアイランドの高さは 27nm であり、4H-SiC の単位胞 (c 軸格子定数 1.0nm) 27 ヶ分相当のステップが形成されていることが確認された。またこのような干渉縞のずれの解析で、最小 7nm のステップバンチングが観察可能であることが明らかとなっている。

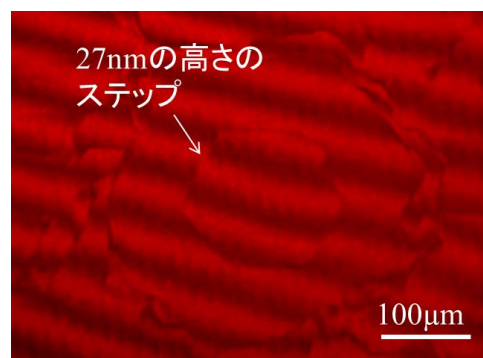


図 3 1300 で SiC が溶液成長する際の二次元核生成・成長部における干渉パターン

さらに、スパイラル成長部の渦巻きステップの高さを、明視野像と干渉像の同時計測を行い、これまでに渦巻きステップの最小高さとして 2nm の計測を実現している。よって、界面における 3 次元形状計測も確立した。

この観察手法を用いて、溶媒系を Si、Si-Cr、Fe-Si 系とした際に、溶媒毎にステップの異方向性が異なり、界面の安定性に差異があることを明らかにしている。また 4H-SiC 結晶上に 3C-SiC 結晶が核発生する現象を直接観察して発生核数を計測し、二次元核生成数と温度の関係を定量的に示した。

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 2件)

1. 吉川 健, 川西咲子, “可視光透過法による SiC 結晶-溶融合金界面の In-situ 観察”, 金属, 84(2014), 36-43.
2. Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, Kazuki Morita, Kazuhiko Kusunoki, Kazuhito Kamei, Hiroshi Suzuki and Hidemitsu Sakamoto, “Real-time observation of the interface between SiC and a liquid alloy and its application to the dissolution behavior of SiC at 1573 K”, Journal of Applied Physics, 114(2013), 214313.

[学会発表](計 0件)

国際会議発表

1. Sakiko Kawanishi and Takeshi Yoshikawa, “Interfacial behavior at the initial stage of solution growth of SiC investigated by real-time observation of the growth interface”, The 10th European Conference on Silicon Carbide & Related Materials, TU1-OR-03.
2. Sakiko Kawanishi and Takeshi Yoshikawa, “In-situ Observation of SiC Growth from Fe-Si-C Solution”, The 15th IUMRS-International Conference in Asia.
3. Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, “Interference observation of the interface between SiC and liquid alloy and its application to dissolution process of SiC”, Abstract for the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2013, Mo-P-8.
4. Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, “Real-time observation of high temperature interface between SiC substrate and solution during dissolution of SiC”, Abstract for the 9th European Conference on Silicon Carbide & Related Materials, (2012), MoP-17.

国内会議発表

1. 川西咲子, 吉川 健, 森田 一樹, “SiC 溶液成長界面の明視野像・干渉像のリアルタイム同時観察”, 第75回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 2014, 18a-B3-6 (講演奨励賞受賞記念講演).
2. 川西咲子, 吉川 健, 森田 一樹, “SiC のメルトバック・溶液成長界面のリアルタイム観察”, SiC 及び関連半導体研究 第22回講演会 予稿集 p.27 (招待講演).
3. Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Marangoni effect on solution growth of SiC by temperature difference method using Fe-Si solvent, 日本鉄鋼協会第166回秋季講演大会 講演予稿集, 2013, 704.
4. 吉川 健, 川西咲子, 森田一樹, 温度差法による SiC の低温溶液成長と成長界面リアルタイム観察, 日本結晶成長学会ナノ構

造・エピタキシャル成長分科会, 2013年6月
(招待講演).

5. 川西咲子, 吉川 健, 森田 一樹, 鈴木 寛, 坂元秀光, 干渉縞を利用した SiC-溶融合金間界面の高温リアルタイム観察, 日本鉄鋼協会 第165回春季講演大会, CAMP-ISIJ, 26(2013), 177.
6. 吉川 健, 川西咲子, 森田 一樹, SiC の溶液成長と成長界面のリアルタイム観察, 資源・素材学会 平成25年度春季大会(依頼).
7. 川西咲子, 吉川 健, 森田一樹, 鈴木 寛, 坂元秀光, 干渉縞を利用した溶融合金への SiC 溶解時の高温界面リアルタイム観察, 2013年春季 第60回 応用物理学関係連合講演会.

[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:
出願年月日:
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・生産技術研究所・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