

論文の内容の要旨

論文題目 Si-Cr溶媒を用いたSiC単結晶の溶液成長の物理化学

氏 名 大黒 寛典

溶液成長法による SiC バルク単結晶の長尺化、高速成長のためには溶媒の設計指針が必要である。本論文では、溶媒の設計指針の確立に向けて Si-Cr 系溶媒を用いた SiC 単結晶の溶液成長および溶媒への Al 添加の物理化学的検討を行った。

第 1 章では、将来的な省エネ化に向けたパワー半導体デバイス用材料として期待されている SiC について、基板の低コスト化が重要な課題の一つであることを述べた。これは市販の製造方法である昇華再結晶法で作製された SiC バルク単結晶の結晶品質に起因している。昇華再結晶法、及び代替方法として高温 CVD 法や溶液成長法による結晶成長法の特徴と開発状況を述べた。また、溶液成長法における結晶成長原理及び課題について説明し、3 つの成長過程 (1) 坩堝からの黒鉛の溶け込み過程、(2) 坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程、(3) 成長界面での反応過程、に沿って、Si-Cr 系溶媒を用いた SiC 単結晶の溶液成長と溶媒への Al 添加の効果を物理化学的に検討することが本研究の目的であることを述べた。

第 2 章では、坩堝からの黒鉛の溶け込み過程における、Si-Cr 溶媒中の C 溶解度と Al の影響を明らかにするため、SiC 飽和 Si-Cr 及び Si-Cr-Al 溶媒中の C 溶解度の測定と熱力学的推算を行った。Si-40mol%Cr 合金中 C 溶解度は、1773 K の 0.22% から 2273K の 3.59% まで増加し、2073 K において Si-Cr 合金中 C 溶解度は、Si-20mol%Cr の 0.18mol% から Si-80mol%Cr の 16.4mol% まで増加した。

次に Si-Cr-C 溶液中 C の挙動を説明する適切な熱力学モデルを導出するために熱力学的

な検討を行った結果、準正則溶体モデルは、特に等モル組成に近い濃度域にて Si-Cr 合金中の C 溶解度を過大に予測した。Si-Cr 間結合を格子間位置の C が阻害することを考慮した擬化学モデルは、Si-Cr 合金中の C の活量係数を比較的良く再現し、特に C 濃度が 1.5 mol% 以下でよく再現した。

さらに Si-Cr 溶媒中に 0~10mol%まで Al を添加した際の C 溶解度の測定を実施し、Al の添加は C 溶解度にはほとんど影響を与えないことが分かった。この結果から、TSSG 法で Al の添加により SiC 結晶成長速度が増加する要因は、過飽和濃度の増加ではなく、溶質の輸送あるいは界面成長機構への作用であることが示唆された。

第 3 章では、坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程において、溶液の高温物性が SiC 単結晶の育成時の溶液内の温度や流動分布に与える影響を明らかにするため、Si-Cr 系合金の密度、粘性、表面張力を静電浮遊法により測定した。また、種々の溶液の高温物性を用いた熱流体シミュレーションにより溶液内の熱・流動を予測した。

Si-40mol%Cr 合金の表面張力は Butler の式を用いた予測と非常に近い値を示した。密度と粘性係数は、それぞれ理想溶液において成立する加成性による予測に比べて大きな値をとっており、両物性に Si-Cr 間の引力的相互作用が寄与することを確かめた。さらに静電浮遊法により、4H-SiC 単結晶の溶液成長で実績のある (Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の密度、粘性、表面張力を計測した。

熔融 Si、Si-40mol%Cr 合金、(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の高温物性を考慮した溶液成長環境の熱流体シミュレーションを実施し、溶液内の温度、流動分布を推算した結果、結晶界面の面内の温度差は、Si-40mol%Cr 溶媒では Si 溶媒を用いた場合よりも 12%減少し、(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C では 16%減少していた。溶液深さ方向の温度差はそれぞれ 10%と 16%減少した。また、成長界面中央部の直下の溶液の上昇流速はともに 35%減少した。

溶液の高温物性を変化して熱流体シミュレーションを行った結果、密度を増加した場合には溶液内温度差が小さくなる傾向がある一方で、粘性係数や表面張力の温度係数を増減しても溶液内の温度分布に殆ど影響を及ぼさないことがわかった。また、(Si-40mol%Cr)-3mol%Al 合金の高温物性を予測し、熱流体シミュレーションを行った。同合金の物性は Si-40mol%Cr とほぼ等しく、Al の添加は溶液温度・流動分布に影響を及ぼさないことがわかった。

第 4 章では、成長界面での反応過程における結晶成長への溶液添加の影響を明らかにするため、成長界面その場観察手法を用いて、Si-40mol%Cr および(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒中の 4H-SiC の界面成長挙動を調査した。1873 K 及び 1993 K における Si-40mol%Cr 系溶媒中の 4H-SiC の界面成長挙動を観察したところ、ステップフロー成長時に、らせん転位箇所においてステップのピンニングが生じ、テラス幅の拡大とステップのバンチングが

進行した。テラス幅が 500 μm 以上に拡大した後は、テラス端の $\{1\cdot10\text{m}\}$ ファセットからデンドライト成長が進行したことから、Si-40mol%Cr 溶媒における(000-1)面上での成長時には、バンチングステップが界面不安定性を示すことが分かった。

1873 K 及び 1993 K における(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒中の界面成長挙動を観察したところ、等温保持の開始期に多数の成長丘が発生した。ステップフロー成長に移行した後もステップのバンチングが進行せず、テラス幅を維持した成長が継続した。以上より、溶媒に Al を添加することによってステップが安定化した結果、ステップのバンチングが抑制されることが分かった。

第 5 章では、成長界面での反応過程について、Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加による凹界面形状成長における結晶成長形状、及び 4H-SiC の安定化の影響を調査した。凹界面形状成長の最成長部は、最外周に存在する平坦な(000-1)面と $\{1\cdot10\cdot\text{m}\}$ の交線の両端部であることが確認された。よって、4H-SiC の継続成長はスパイラル成長丘ではなく、 $\{1\cdot10\cdot2\}$ 面の外周部の寄与であることが示唆された。

凹界面形状成長において Si-40mol%Cr 溶媒へ Al を添加することによって 4H-SiC が安定化する傾向があり、0.07mol%以上の Al 添加で 4H-SiC が完全に制御維持された。また、Al を添加することによって凹界面形状の中央と外周部の成長速度差が小さくなり、表面のステップフローにおけるテラス幅、ステップ高さが小さくなった。

4H-SiC 結晶の各結晶面上での成長と溶媒への Al の添加の効果を調査し、凹界面形状成長への影響を考察した。(000-1)及び(1-10-2)を成長面とした場合には、Al を添加することで表面粗さ Ra が小さくなっており、凹界面形状成長での Al による 4H-SiC の安定化は外周の $\{1\cdot10\cdot2\}$ 面の形成を安定化している可能性があることを示した。

第 6 章では、大口径、長尺バルク結晶のための好適な溶媒の設計に向けた検討を行った。成長面外周に形成する $\{1\cdot10\cdot2\}$ の安定性が高いことが 4H-SiC の継続成長に重要であり、(000-1)が $\{1\cdot10\cdot2\}$ より安定となる場合に、インクルージョンが抑制されることを推定した。Si-40mol%Cr 溶媒を用いる場合には、溶媒中 Al 濃度 0.07mol%以上 1%未満の濃度範囲に調整することで 4H-SiC の継続成長とインクルージョン抑制の両立が可能であることを推定した。

本論文 5 章までの結果に基づき、溶媒の最適化に向けた設計の方針を立案し、溶液成長法で廉価な SiC バルク単結晶の育成へ向けた方向性を示した

以上、本論文では、Si-Cr 系溶媒を用いた SiC 単結晶の溶液成長における Al 添加の SiC 単結晶成長への影響とメカニズムを明らかにし、溶媒の設計に向けた基礎的な知見を得た。