

博士論文 (要約)

**Fe-Si系溶液を用いたSiC単結晶の溶液成長の
界面現象と速度論**

川 西 咲 子

シリコンカーバイド(SiC)は省エネパワー半導体デバイス用の材料として注目され、デバイスへの応用が進められている。広範な普及にあたっては高品質バルク単結晶の育成が必須であり、溶液成長法による低転位密度の結晶育成プロセスの確立が期待されている。本研究では、高品質SiCのバルク単結晶の高速成長プロセスの開発へ向け、Fe-Si系溶液を用いた温度差法によるSiCの溶液成長時の界面現象の調査および速度論的評価を行った。

第1章では、省エネパワー半導体デバイス用の材料として注目されるSiCの広範普及に向け、SiCのバルク単結晶の一般的な製造法である昇華法のプロセス温度と結晶品質が課題であることを述べた。また、昇華法および近年その代替法として注目される溶液成長法によるSiCのバルク単結晶育成法について、それぞれの特徴と研究開発状況を説明した。さらに、これまでのFe-Si系溶液を用いたSiCの溶液成長の研究成果について述べ、低温高速溶液成長の可能性を示すとともに、溶液成長全般における課題を述べた。それらを踏まえ、Fe-Si系溶液を用いたSiCの溶液成長時の界面現象の調査および速度論的検討が本研究の目的であることを述べた。

第2章では、Fe-Si系溶液を用いた温度差法によるSiCの溶液成長における成長メカニズムを明らかにするため、種結晶温度1623-1723Kにて種々の条件において密度差対流抑制下ならびに強制対流下のSiCの溶液成長を実施した。また、熱流体シミュレーションにより、溶液内の温度分布ならびに流動を予測した。実験で得られた結果とシミュレーション結果より、成長メカニズムを検討した。

密度差対流抑制下でのSiCの溶液成長では、成長層外周部でのみ顕著な成長が認められた。熱流体解析により、マランゴニ効果に起因したメニスカス近傍での下降流が推測されたことから、成長形状はマランゴニ対流の影響を強く受けることが明らかになった。一方、低速の成長であった溶液中央近傍での流動は微弱であることが予測され、炭素の拡散律速条件でのSiCの高速溶液成長が困難であることがわかった。

種結晶と原料基板に回転を加えて強制対流を付与した条件でのSiCの溶液成長では、界面全域にて60-160 $\mu\text{m}/\text{h}$ の沿面成長が得られた。一方、熱流体解析では回転の有無による明確な差意が認められず、計算に考慮されない界面形状等が流動に影響を及ぼすことが示唆された。溶液成長速度は炭素の過飽和量の増加に伴い増大したことから、本溶液成長は溶液内の炭素の物質移動が律速段階であることが明らかになった。

第3章ではSiC結晶の可視光透過性を利用した明視野観察ならびに干渉観察により、高さ計測を含めたSiC-溶液間の高温界面における微細構造の観察手法の確立を行った。

可視光透過性を利用した明視野観察により、熔融Fe-36mol%Si合金への4H-SiCの溶解挙動の観察を行い、少なくとも1773Kまでの温度域にて4H-SiC-溶液間の高温界面の観察が可能であることを明らかにした。

単色レーザー光の4H-SiCウエハの上下面での反射により生じる干渉縞観察を利用した干渉観察により、室温から1773Kにおける波長632.8nmの光に対する4H-SiCの屈折率を測定し、屈折率の温度依存性を以下の式で得た。

$$n(T) = 2.626 + 5.789 \times 10^{-5} T + 1.681 \times 10^{-8} T^2$$

さらに、得られた屈折率の温度依存性を基に、干渉縞を利用した観察によりで1573Kにおける4H-SiCの溶液成長時のSiC-溶液間界面を実施し、固液界面に存在する10nm以下の高さのステップバンチングを計測可能であることを明らかにした。明視野観察と併せて、高さ計測を含めたSiC-溶液間の高温界面のその場観察の手法を確立した。

第4章では、3章で確立した可視光透過観察を用いて、溶融合金へのSiC結晶の溶解時のSiC-溶液間界面のその場観察を行うとともに、得られた溶解挙動を速度論的に評価した。

溶融Fe-36mol%Si合金への4H-SiCの溶解時の明視野観察より、六角錐状のピットの形成を確認した。干渉観察では、界面形状およびSiCの溶解厚みを定量的に評価できることを明らかにした。また、1573Kにおける初期SiC濃度の異なる溶融Fe-36mol%Si合金への4H-SiCの溶解挙動より得られたSiC溶解度が報告値と一致したことから、本観察手法が液相中の固体の溶解度の測定法として適用できる可能性があることを示した。

また、SiC結晶の溶解挙動を速度論的に検討し、本溶解が溶融合金中炭素の物質移動ならびに界面でのSiCの溶解反応の混合律速であることを示した。溶解界面形状より溶液中界面近傍での炭素濃度を推算し、溶液中物質移動が溶解反応の主たる律速段階であることを示した。

第5章では、3章で確立した可視光透過観察を用いて、Fe-Si系溶液を用いたSiC溶液成長時のSiC-溶液間の高温界面のその場観察を実施し、成長挙動を調査した。

1773Kまでの温度域にて溶液成長界面の明視野観察および干渉観察に成功した。明視野観察により、色調の違いを基に種結晶の4H-SiCと異種ポリタイプを識別可能であることを明らかにした。また、渦巻き成長、島状成長、ステップフロー成長の各成長挙動の観察に成功するとともに、渦巻き成長が、島状成長もしくはステップフロー成長に覆われ、活動を停止する様子を捉えられた。

また、干渉観察により溶液成長界面の成長速度の定量評価に成功した。1573Kおよび1673Kでの溶液成長時の成長界面外周近傍での界面形状に基づき、界面過飽和度を推算した。系全体の過飽和度と比較することで、対流が最も大きく作用する外周部においても炭素の物質移動が溶解反応の主たる律速段階であることを示した。

さらに、結晶品質の低下に寄与すると考えられる、大きな高さのバンチングの形成要因を推定し、その形成の抑制に向けて界面過飽和度の制御が重要であることを示した。

第6章ではSiCの溶液成長プロセスの確立に向けた検討を行った。2章で得られた強制対流下における溶液成長速度を基に、 J_D 因子と回転レイノルズ数の相関性を得た。得られた無次元相関の導入により、種々の温度および基板回転条件に対する溶液成長速度の予測が可能となった。1773Kにて500 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上の成長速度が得られる可能性を示し、Fe-Si系溶液を用いた溶液成長法が他の溶液系による成長や昇華法と比較して、低温高速成長に好適であることを改めて示した。

また、界面現象の観察結果に基づきプロセス設計を行うことにより、高品質SiC単結晶の育成が可能であることを提言した。

以上、本論文ではFe-Si系溶液を用いた温度差法によるSiCの溶液成長における成長メカニズムを明らかにし、低温高速成長プロセスの確立に向けた基礎知見を得た。また、可視光透過観察法を新規に確立し、同法を用いたSiC-溶液間界面のその場観察により、種々の界面現象を捉えることに成功した。同観察法での界面過飽和度の評価により、高品質結晶の育成のために重要な、高いバンチングの形成抑制に向けた指針を確立できる可能性を示した。