

博士論文

SiC 単結晶の高温溶液中界面成長の物理化学

鳴海 大翔

目次

第 1 章	序論	
1-1	緒言	1
1-2	パワーデバイスの研究開発の動向および社会での応用例	3
1-3	SiC の特徴	5
1-4	単結晶中の結晶欠陥	9
1-5	SiC パワーデバイスの製造プロセス	13
1-6	バルク単結晶の製造法	14
1-6-1	昇華再結晶法	15
1-6-2	CVD 法	17
1-6-3	溶液成長法	19
1-7	溶液成長の駆動力	23
1-8	溶液成長法の成長界面の形態制御	28
1-9	溶液成長法の課題	30
1-10	本研究の目的	31
	参考文献	32
第 2 章	Si-Cr-C、Si-Ti-C、Si-Fe-C 系溶融合金中の SiC 飽和炭素溶解度の熱力学予測	
2-1	緒言	36
2-2	SiC の溶液成長法における炭素過飽和濃度と界面過飽和度	37
2-3	合金溶液の熱力学検討	39
2-4	各種溶液系の状態図および溶液中の炭素溶解度	42
2-4-1	等温断面図の推算	42
2-4-2	溶液中の炭素溶解度の予測	50
2-5	Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 溶媒中の SiC 飽和炭素溶解度の測定	52
2-5-1	実験方法	52
2-5-2	評価方法	52
2-5-3	実験結果および考察	54
2-6	溶液中の炭素過飽和濃度の予測	57
2-7	小括	61
	参考文献	62
第 3 章	Si 系溶融合金中の SiC 微粒子の粒成長	
3-1	緒言	63
3-2	実験原理	64

3-2-1	Gibbs-Thomson 効果	64
3-2-2	Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW)理論	66
3-3	実験方法	68
3-3-1	試料の準備	68
3-3-2	熱処理	70
3-3-3	評価方法	73
3-4	熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動	74
3-4-1	熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の晶癖	74
3-4-2	熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動	94
3-5	Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動	101
3-5-1	Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の晶癖	101
3-5-2	Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動	103
3-5-3	4H-SiC 結晶の晶癖と溶液系の関係	108
3-5-4	異方性オストワルド成長に関する検討	109
3-6	小括	112
	参考文献	114
第 4 章	SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション	
4-1	緒言	116
4-2	解析	117
4-2-1	解析原理	117
4-2-2	解析方法	121
4-3	Si-C 系高温液相の物理化学的検討に好適なポテンシャル関数の決定	134
4-3-1	Si、SiC、Diamond の比熱と密度および Si-C 溶液の混合熱の推算	134
4-4	Si および SiC の表面構造のシミュレーション	139
4-4-1	Si の表面エネルギー	139
4-4-2	SiC の表面エネルギー	143
4-5	SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション	151
4-5-1	SiC の各晶癖面の溶液成長界面	151
4-5-2	4H-SiC の溶液成長界面の大規模分子動力学シミュレーション	158
4-6	小括	163
	参考文献	164

第 5 章	Gibbs-Thomson 効果を用いた SiC の溶液成長	
5-1	緒言	166
5-2	実験原理	167
5-2-1	Gibbs-Thomson 効果を用いた SiC の溶液成長	167
5-2-2	on-axis 基板と 4°off 基板の成長機構	170
5-2-3	粒成長と基板成長の関係	174
5-3	実験方法	178
5-3-1	試料の準備	178
5-2-2	熱処理	178
5-2-3	評価方法	178
5-4	実験結果	180
5-5	Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE 法の成長速度	185
5-5-1	SiC 微粒子のポリタイプと成長速度の関係	185
5-6	SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響	200
5-6-1	成長界面の形態	200
5-6-2	4°off 基板および on-axis 基板の成長層厚みと Al 添加の影響	203
5-6-3	Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE の成長速度式に関する検討	206
5-6-4	Gibbs-Thomson 効果を用いた高速 LPE 法の検討	207
5-7	小括	209
	参考文献	210
第 6 章	SiC 単結晶の溶液成長界面の安定性に関する検討	
6-1	緒言	211
6-2	SiC の溶液成長法への組成的過冷却理論の適用	212
6-3	成長界面のステップの不安定性	219
6-4	SiC の溶液成長界面の制御に向けた提言	224
6-5	小括	225
	参考文献	226
第 7 章	総括	227

第1章 序論

1-1 緒言

地球上の人口は 2011 年には 70 億人を突破したとされ、更なる増加が予想される[1-1]。

人口増加や発展途上国の更なる開発、ライフスタイルの変化などにより、エネルギーの消費量の増加が見込まれている。エネルギーの中でも、電力は他のエネルギーと比較して様々な用途への転用が容易であり、日本の一次エネルギーの 44%を電力が占める。

日本では 19 世紀後半から電力の利用が始まった。その汎用性の高さから、運輸・産業・民生などさまざまな分野で電力への需要が年々高まり、大規模な電力開発が進んだ。

特に 1973 年に起きた石油ショック以降、それまでの石油を中心としたエネルギーからの脱却を目指し、原子力発電所の開発が急速に推し進められた[1-2]。今では、我々の生活は電力に大きく依存している。阪神淡路大震災や東日本大震災などの災害による停電は日本社会に多大なダメージを与えており、電力の必要性を再認識させた。

最近のライフスタイルの大きな変化として、情報通信端末の急速な普及が挙げられる。国内の情報通信端末の世帯保有率の推移[1-3]を Fig. 1-1 に示す。2010 年以降、スマートフォンとタブレット端末の普及率が増加しており、一人がスマートフォン、パーソナルコンピュータ、タブレット端末等を複数台持つようになってきている。今後、ウェアラブル端末の普及率増加も見込まれており、身の回りの様々な道具や機器の IoT 化が進むことで、利便性と引き換えに日本社会の消費電力は増加を続けることが予想される。

よって電力の需要は今後ますます拡大していくことが考えられるが、エネルギー資源が有限であるということから、再生可能エネルギーである太陽光・風力・バイオマス発電等の大規模導入に加えて、電力の効率的な利用が重要視されている。Fig. 1-2 に電力フローの模式図を示す。発電から消費の間では直流-交流間の変換や電圧を昇降圧する電圧変換が行われる。また、電力は熱やモーターの回転などに変換されて消費される。この電力変換を担っているのがトランスやパワー半導体デバイスである。これら電力変換器での電力損失は発電量の 20%以上とされており、国内の電力損失量は原子力発電所 3-5 基に相当するとされる。したがって、電力を効率的に利用するには、電力変換損失を低減するための革新的な電力変換器の普及が急務である。また、2016 年に発効されたパリ協定では、21 世紀後半に温室効果ガスの排出をゼロにすることを目標としており、これまで化石燃料を使っていた自動車に代わり電気自動車(EV)やハイブリッド車(HEV)の普及が不可欠となる。

EV や HEV にはモーターを制御するパワーコントロールユニット(PCU)が搭載される。PCU には高性能のパワーデバイスや高周波デバイスが必要であり、そのためにシリコンカーバイド(SiC)や窒化ガリウム(GaN)等ワイドギャップ半導体の研究開発が進められている。

1-1 緒言

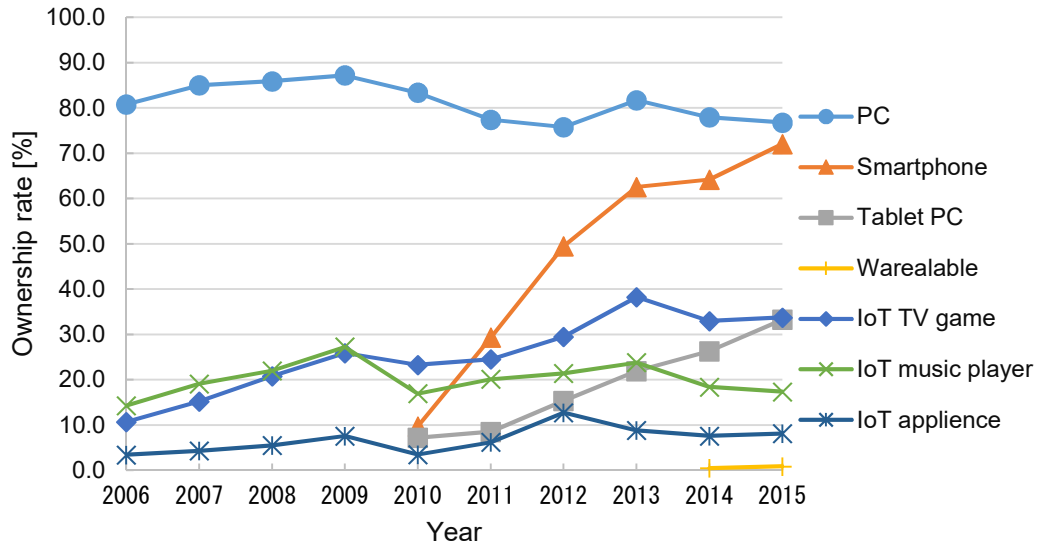


Fig. 1-1 Transition of household ownership rate of information terminal. [1-3].

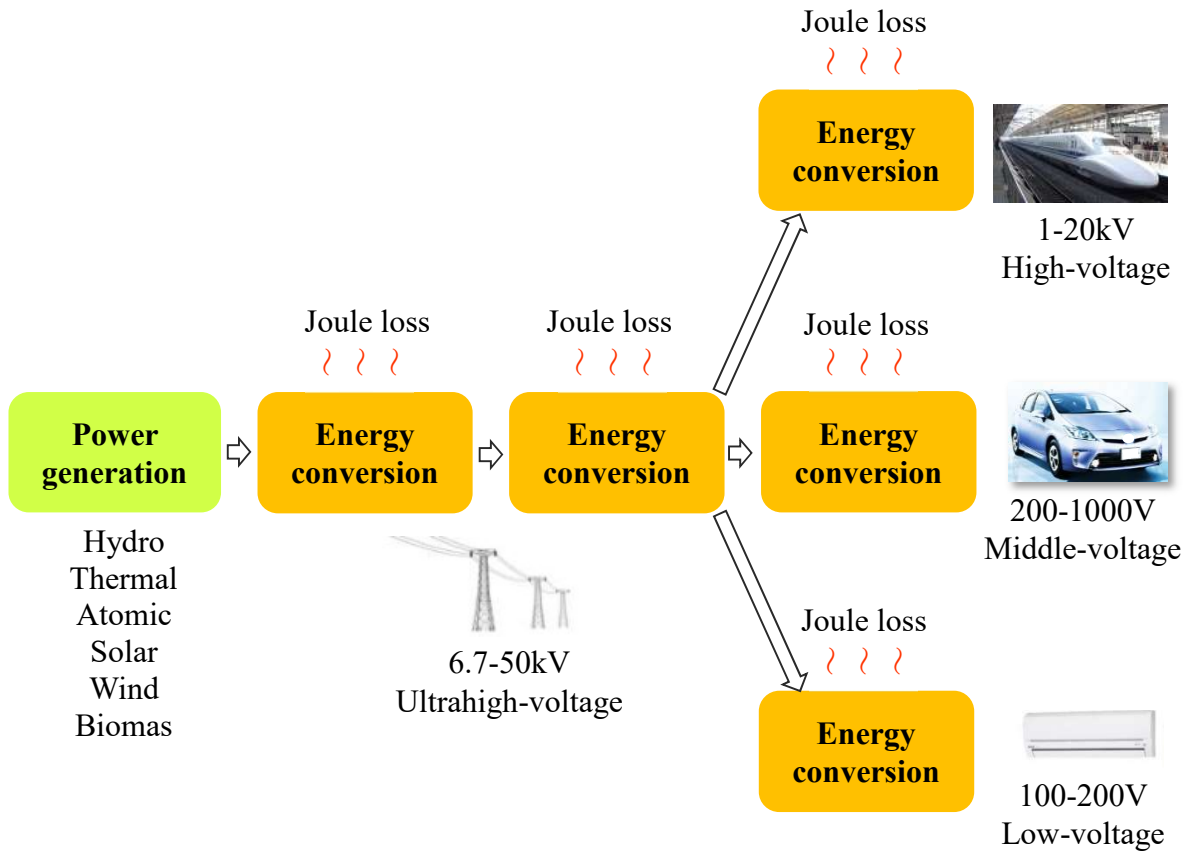


Fig. 1-2 Electric power flow chart from generation to consumption.

1-2 パワーデバイスの研究開発の動向および社会での応用例

1-2 パワーデバイスの研究開発の動向および社会での応用例

パワーデバイスは産業、医療、運輸、電力インフラ等の多様な分野で用いられている。現在のパワーデバイスの中核はシリコン(Si)であり、ダイオードやMOSFET (Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)、IGBT (Insulated gate bipolar transistor)まで様々なデバイスが開発されてきた。半導体用 Si は、シーメンス法により高純度化された多結晶 Si を CZ(Czochralski)法または FZ(Float zone)法によりバルク単結晶とし、そのインゴットをスライスしたウエハから製品化されるのが一般的である。直径 300mm 以上の大口径ウエハの製造が可能であり、11N 以上の高純度化、低転位密度化、 p, n 両伝導型の価電子制御に必要な基盤技術がすでに確立されており、半導体 Si の汎用性は非常に高い。

しかし、Si パワーデバイスの性能は、材料の高品質化とデバイスの微細加工技術が十分に進歩した状態にあり、Si の物性的限界を迎えている。近年、Si デバイスの限界を打破する次世代・次々世代の半導体材料として期待されているのが、シリコンカーバイド(SiC)や窒化ガリウム(GaN)、酸化ガリウム(Ga₂O₃)やダイヤモンドなどのワイドギャップ半導体である。これらの半導体をパワーデバイスの基盤材料とすることで、Si と比較して低損失、高速スイッチング、高耐圧、高温動作が可能となる。特に SiC は鉄道、自動車、産業用の中-高耐圧デバイスとして、多くの鉄道車両や太陽光発電等のパワーコンディショナとして実用化されている。SiC の低損失性能に加えて、トランスレス化により車両が軽量化されるため、大きな省エネルギー効果が期待され、2020 年には新幹線 N700S 系に実機投入される。また、GaN は民生機器の充電器の高周波デバイスとして運用が始まり、充電アダプタの小型化および充電の高効率化が期待されている。Ga₂O₃ は量産間近、ダイヤモンドはノーマリーオフのトランジスタの開発が始まった段階にあり、次々世代のワイドギャップ半導体と位置付けられている。

日本国内では、1970 年代から SiC の研究開発が始まり、SiC の応用の機運が高まった 1990 年頃から国家プロジェクトが推進された。2009 年からは内閣府総合技術・イノベーション会議および文部科学省が国家プロジェクトを主導して SiC の研究開発を牽引してきた。最近では、2014 年から始まった戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)に SiC および関連分野が次世代パワーエレクトロニクスとして採択され、研究開発はさらに推進されている。2016 年には 220 億円であった SiC および GaN パワー半導体の市場規模は、2025 年には 1900 億円(9 倍)まで増加すると予測されている[1-4]。また、Si-IGBT を含めた世界のパワー半導体の市場規模は 2030 年には 20 兆円(2016 年比で 3 倍)に達すると予測されている[1-5]。この著しい市場規模の拡大予想は、車載半導体や新エネルギーのパワーコンディショナ、民生機器への応用が期待されているためである。

Fig. 1-3 に SiC パワーデバイスのロードマップを示す。ロードマップに従って SiC は既に 6 インチ(150mm)サイズの製造ラインが開発されており、現在 8 インチ(200mm)サイズのバルク単結晶の高品質化も進められている。しかし、SiC デバイスの製造コストは Si デバイスと比べて非常に高く、SiC デバイスの一般普及に向けた課題となっている。全コストのうち、後述の昇華再結晶法によるバルク結晶のコストが約半分を占めており、ウエハ価格は Si の 10 倍以上とされる。また、SiC ウエハ中の結晶欠陥密度は Si と比べて数桁大きく、デバイスの動作不良の歩留まりが低い。よって、安価で高品質のバルク結晶の製造が SiC デバイス普及の重要課題とされ、後述の溶液成長法が注目されている。

1-2 パワーデバイスの研究開発の動向および社会での応用例

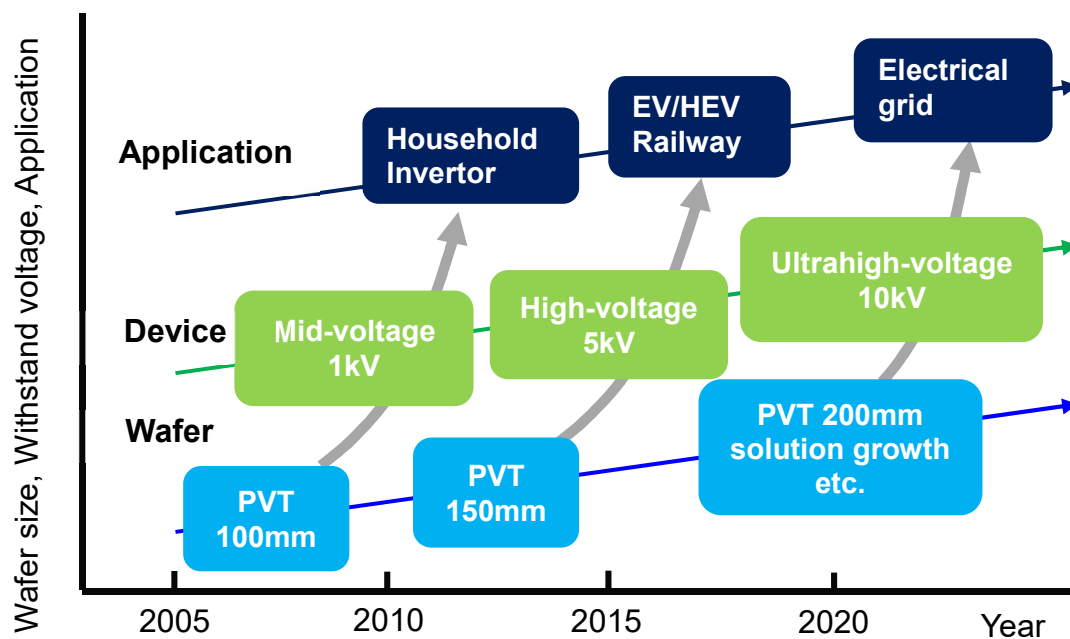


Fig. 1-3 Roadmap of SiC power device.

1-3 SiC の特徴

1-3 SiC の特徴

SiC は Si : C = 1 : 1 の化学量論組成を有する化合物で、隕石中に含まれることはあるが、地球上には殆ど存在しない人工結晶の一つである。Si-C の結合エネルギーは 4.6eV と高いため、高硬度である。また、強い結合エネルギーに由来し高いフォノン伝導を有するため、高い熱伝導性を示す。常圧では化学量論組成の液相が存在せず、2200K 以上まで加熱すると昇華する傾向にあるが、一般的に化学的に安定で耐熱性が高い。以上の性質から、研磨材や鉄鋼業の内張り耐火物等の材料として古くから工業的に広く用いられてきた。また、化学的な安定性を活かして、高い反応性のガスを用いる半導体製造装置内部の高温部材としても利用されている。最近では、SiC 多孔体を用いたディーゼルエンジンの DPF(Diesel Particulate Filter)、SiC/SiC 複合材料を用いた高級車のブレーキディスクや原子力発電の燃料棒容器の代替材料として応用あるいは研究開発が進められている。

半導体材料としての SiC は間接遷移型の IV-IV 族化合物半導体である。強い結合エネルギーを有するため結晶構造に応じて 2.23-3.26 eV の広いバンドギャップを持ち、高い絶縁破壊電界強度を有する。SiC は 1906 年に人類史上初めて発光が確認された半導体[1-6]であり、間接遷移によるフォノン吸収が生じるものの、バンド端で青色の発光が可能であることから、高輝度発光の GaN が登場するまで青色発光素子の基盤材料として研究されていた。また、熱的安定性を有することから、電力用パワーデバイスに適した材料である。

結晶学的には SiC は結晶多形現象(polytypism)を持つ代表的な結晶として知られる。SiC は Si と C が sp^3 混成により電子を共有してできる正四面体を基本単位とする。SiC はこの四面体の c 軸方向に対する積層の構造が異なるポリタイプ(結晶多形)が 200 種以上存在する。Ramsdell の表記を用いれば、このうち発生確率が高く応用上重要なのは 3C-, 4H-, 6H-, 15R-SiC である。これらのポリタイプを $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ から見た積層構造を Fig. 1-4 に示す。この表記法では、最初の数字は積層方向の一周期中に含まれる Si-C 単位層の数を意味し、後の C, H, R は結晶系の頭文字(C: 立方晶(cubic), H: 六方晶(hexagonal), R: 菱面体(rhombohedral))を示す。3C-SiC は閃亜鉛鉱(zinc blende)構造であり、ウルツ鉱(wurtzite)構造は 2H-SiC と表記できる。一般に六方晶系では $\{0001\}$ を c 面、 $\{10\bar{1}0\}$ を m 面、 $\{11\bar{2}0\}$ を a 面と呼称することがあるが、本論文では C 極性面との混同をさけるため $\{0001\}$ は基底面と表記する。また、ポリタイプの指標の一つに hexagonality がある。hexagonality は積層方向の一周期中に含まれる h-site(積層構造が折り返されるサイト)の割合で表され、3C-SiC は 0%、2H-SiC は 100%となる。また、4H-SiC は 50%、6H-SiC は 33%となる。hexagonality はラマン分光法など結晶構造の評価を行う際に用いられる指標である。

Pauling が定義した化合物のイオン結合性[1-7]によると、SiC は 11.5%のイオン結合性を有する共有結合性の強い結晶とされる。11.5%のイオン結合性は Si と C の僅かな分極を生じさせるため、基底面には面極性が存在する。Si 極性面と C 極性面とでは、表面エネルギーや結晶成長時のモフォロジーに差異が生じ、バルク結晶成長の際のポリタイプ安定性やドーピング濃度制御に影響を与える。

SiC のポリタイプの安定性および発生確率は温度に大きく依存することが知られている。Fig. 1-5 に、SiC の昇華再結晶法と、黒鉛坩堝で Si 融液を保持した際の核生成により成長して得た各ポリタイプの発生確率を示す[1-8]。Fig. 1-5 中破線は 15R-SiC と 6H-SiC の発生確率の境界を表し、高温側は昇華再結晶法で得

1-3 SiC の特徴

られた割合、低温側は黒鉛坩堝で Si 融液を保持して得られた割合から算出したものである。温度によりポリタイプの発生確率が異なり、2300K 以上の高温では 4H-、6H-、15R-SiC が発生しやすく、2100K 以下では 3C-SiC が発生しやすいことが報告されている。第一原理計算により各種ポリタイプのバルクエネルギーが比較されている[1-9][1-10]が、エネルギー差が極めて小さく SiC のポリタイプの安定性は現在も議論されている。SiC の結晶を成長する際には、後述する結晶成長技術により単一ポリタイプの制御を行っている。

SiC は各種ポリタイプにより、バンドギャップをはじめとして諸物性が異なる。3C-、4H-、6H-SiC の諸物性を Si、GaAs、GaN、AlN と併せて Table 1-1[1-11]に示す。Si、GaAs と比べて SiC はバンドギャップが大きいいため、熱励起による荷電粒子が少なく高温での半導体の動作が可能である。また、高熱伝導率を有するため、高温動作デバイスの基盤材料としての研究が進められてきた。SiC は Al の添加により p 型の、N の添加により n 型の価電子制御が可能であること、Si と同様に SiO₂ 絶縁膜を形成して MOS 界面が得られることから、多岐に亘る応用が期待されている。現在、各種ポリタイプのうち、高い絶縁破壊電界強度を示すことから 4H-SiC がパワー半導体デバイスの基盤材料として実用化されている。4H-SiC と比べて 3C-SiC のバンドギャップは小さいが、立方晶構造の等方性に由来して、キャリアの移動度に異方性がない、チャネル移動度が 4H-SiC と比べ大きい、Si ウエハ上に成膜できるといった利点を有する。しかし、3C-SiC は DPB(double positioning boundary)や APB(anti-phase boundary)が導入され易く、これらの結晶欠陥はパワーデバイスで致命的な電流リーク源となる。また、低温で安定な 3C-SiC は一般的な昇華再結晶法の温度域で成長しないため、バルク単結晶の育成は達成されていない。6H-SiC は 4H-SiC と比べて半導体物性が劣るため、主に GaN や AlN など窒化物半導体の基板に用いられる。

1-3 SiC の特徴

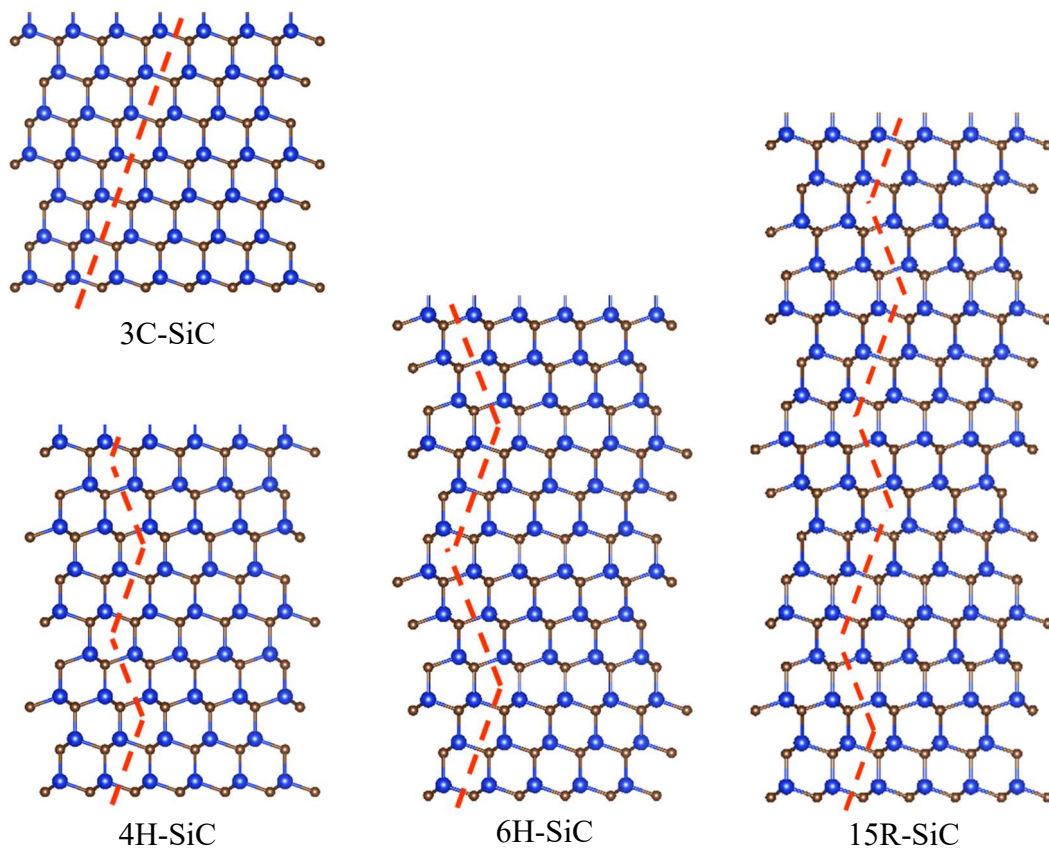


Fig. 1-4 Stacking sequence of typical polytype of SiC.

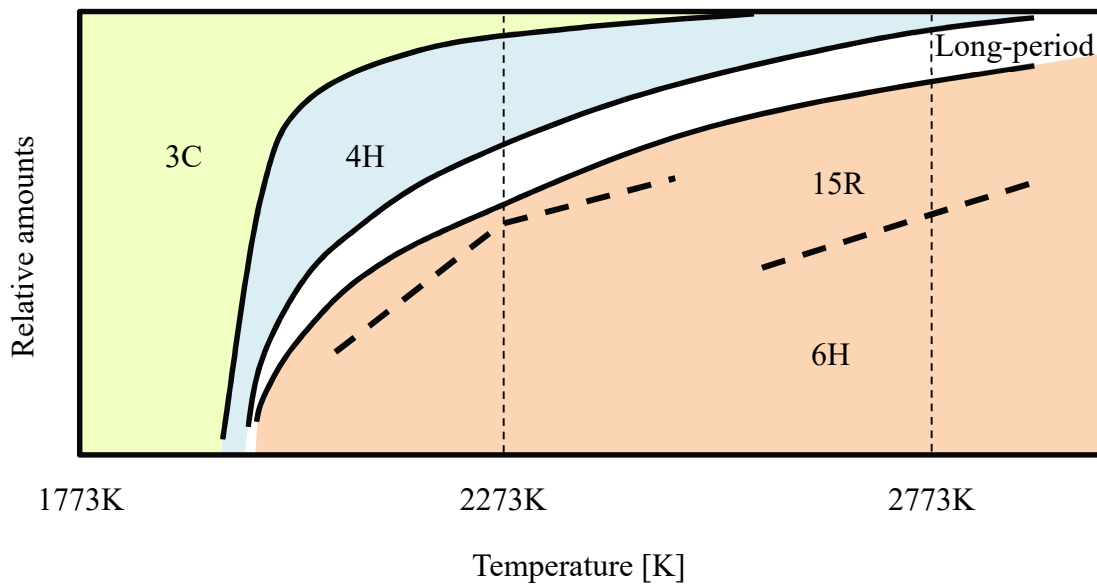


Fig. 1-5 Relationship between polytype and growth temperature[1-8].

Table 1-1 Physical properties of 3C-, 4H-, 6H-SiC, Si, GaAs, GaN [1-11] and AlN.

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si	GaAs	GaN	AlN
Lattice constant (Å)	4.36	a=3.09 c=10.08	a=3.09 c=15.12	5.43	5.65	a=3.18 c=5.17	a=3.11 c=4.98
Bandgap (eV)	2.23	3.26	3.02	1.11	1.43	3.42	6.28
Thermal conductivity (W/cmK)	4.9	4.9	4.9	1.5	0.46	1.3	3.4
Electron mobility (cm ² /Vs)	1000	1000(⊥c) 1200(//c)	450(⊥c) 100(//c)	1350	8500	1200	1100
Saturated electron drift velocity (cm/s)	2.7×10 ⁷	2.2×10 ⁷	1.9×10 ⁷	1.0×10 ⁷	1.0×10 ⁷	2.4×10 ⁷	2.2×10 ⁷
Breakdown field (MV/cm)	1.5	2.8	3	0.3	0.4	3	1.2

1-4 SiC 単結晶中の結晶欠陥

1-4 SiC 単結晶中の結晶欠陥

SiC を電子デバイスの基盤材料として用いる際には、SiC 結晶中の欠陥を制御することが重要である。欠陥はバルク欠陥と結晶欠陥に分けられる。結晶欠陥としては種々の積層欠陥、転位欠陥、点欠陥の存在が報告されており、デバイス特性に与える影響について研究が進められている。以下に SiC 中の各種欠陥に関して述べる。

(a) バルク欠陥

バルク欠陥は主に、昇華再結晶法の成長中に生じる Si や C のインクルージョン、異種ポリタイプ、ボイドである。また CVD 法によるエピタキシャル成長時の壁面の堆積物のダウンフォールや溶液成長法で課題となっている溶液インクルージョンもバルク欠陥に含まれる。これら異相が結晶中に導入されることで電流のリーク源となるほか、結晶に内部応力が生じて、積層欠陥や転位欠陥が発生するため、デバイス応用にあたってはバルク欠陥を含まないことが必須である。バルク欠陥の例として溶液成長法にて得た成長層に発生した異種ポリタイプと溶液インクルージョンを Fig. 1-6 示す。

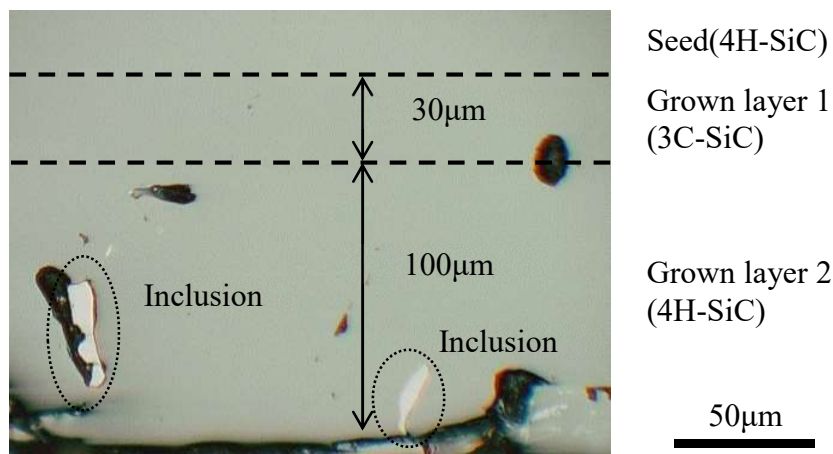


Fig. 1-6 Typical bulk defect in grown SiC crystal; solution inclusion and different polytype.

1-4 SiC 単結晶中の結晶欠陥

(b) 積層欠陥

c 軸方向への積層において、積層面の不足が生じた際の面欠陥を Frank 型の積層欠陥と呼び、後述の貫通らせん転位(TSD)の構造転換が発生の主要因である。また、TSD が別の貫通転位と Frank 部分欠陥に構造転換した際に発生する積層欠陥をキャロット型欠陥と呼ぶ。SiC の周期配列の一部が基底面内方向にグラインドして形成される面欠陥を Shockley 型の積層欠陥と呼ぶ。Shockley 型の積層欠陥は積層構造によって Zhdanov の表記を用いて(44)、(53)、(62)と呼ばれる。一般的にウエハ中の積層欠陥の位置の同定には、非破壊で評価できる PL イメージング[1-12]が利用されるほか、熔融塩エッチング[1-13]も用いられる。積層欠陥はリーク電流の増加を招きデバイス特性を悪化させることから、その低減が求められる。Frank 型欠陥と Shockley 型欠陥の模式図を Fig. 1-7 に示す。

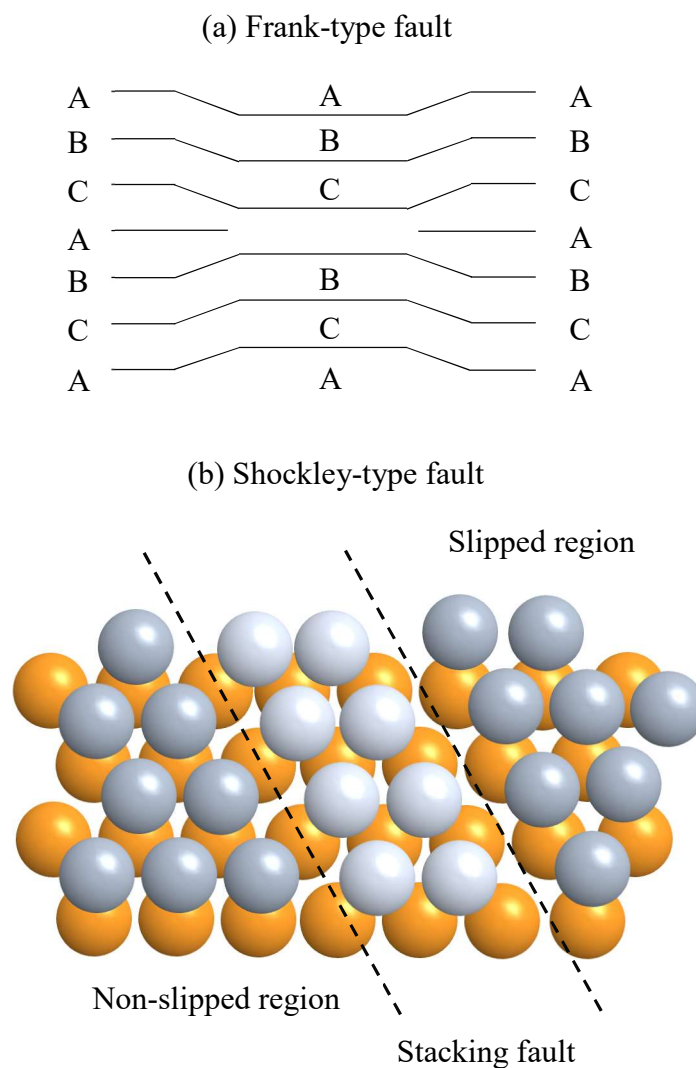


Fig. 1-7 Schematics of Stacking fault, (a) Frank-type and (b) Shockley-type.

(c) 転位欠陥

転位欠陥は c 軸方向に伝搬する貫通らせん転位(Threading screw dislocation, TSD)、マイクロパイプ(Micropipe, MP)、貫通刃状転位(Threading edge dislocation, TED)および基底面内方向に伝搬する基底面内転位(Basal plane dislocation, BPD)に分類される。また、TSD にはバーガースベクトルに $c+a$ を持つ混合転位(Threading mix dislocation, TMD)も存在する[1-14]。これらの個数密度を結晶品質の指標とするのが一般的である。TSD は転位芯ならびにバーガースベクトルが c 軸と平行のらせん転位であり、リーク電流の原因や Frank 部分欠陥に構造転換するため密度の低減が望まれる。MP は中空構造を有する TSD であり、バーガースベクトル($\vec{b}=n\mathbf{c}$)の大きさが 4H-SiC の場合 $n \geq 3$ 、6H-SiC の場合 $n \geq 2$ の場合に転位芯周辺の歪エネルギーを緩和するために中空孔が発生する[1-15]。MP は耐圧特性を著しく劣化させるため致命欠陥と言われる。TED は転位芯が c 軸と平行であり、バーガースベクトルが c 軸に垂直の刃状転位である。また、BPD は転位芯が c 軸と垂直な(0001)面内の転位である。BPD と TED はバーガースベクトルの大きさが同じであり、エピタキシャル成長時に 9 割以上の BPD が TED に構造転換する。BPD は 4H-SiC バイポーラデバイスにおいて順方向のオン抵抗を増加させる問題があるため、積極的に BPD を TED に構造転換する試みがされている。

SiC 結晶中の転位欠陥は積層欠陥の場合と同様の手法で欠陥位置の同定が行われる。また、基底面内方向にバーガースベクトルを持つ転位欠陥は偏光顕微鏡を用いて欠陥位置を得ることができる[1-16]。

Table 1-2 に昇華再結晶法、CVD 法、およびバルク結晶成長法として注目されている溶液成長法の成長結晶中の転位密度を示す[1-17][1-18]。昇華再結晶法では、MP フリーは達成されているが、その他の貫通欠陥は通常 10^2 - 10^4 cm^{-2} 程度存在する。CVD 法により BPD の大部分が TED に変換されるが、結晶中の転位欠陥密度は依然として大きい。溶液成長法は研究段階ではあるが、低転位密度の結晶が得られることから実用化が期待されており、今後の SiC デバイスの広範な普及に向けて、各種転位欠陥の更なる低減プロセスの構築が求められている。

Table 1-2 Typical dislocation densities by various growth methods [1-17][1-18].

Defects type	PVT (Production)	CVD (Production)	Solution growth (Research)
MP densities	0 – 0.1	0 – 0.1	0
TSD densities	300 – 500	300 – 500	$\sim 10^2$
TED densities	2000 – 5000	2500 – 6000	$\sim 10^3$
BPD densities	500 – 1000	0.1 – 1	$< 10^2$

1-4 SiC 単結晶中の結晶欠陥

(d) 点欠陥

SiC の代表的な点欠陥には Si もしくは C 原子位置の空孔、置換型不純物や、侵入型不純物があげられる。PL(Photo luminescence)測定や ESR(Electron Spin Resonance)測定、DLTS(Deep level Transient Spectroscopy)測定等により、各種の点欠陥が形成する準位の同定が行われている[1-19][1-20]。近年では、*n* 型 4H-SiC 中のライフタイムキラーとして知られている、 $Z_{1/2}$ センターと呼ばれる深い準位 ($E_c: -0.65\text{eV}$)の起源が、C 格子の単一空孔であることが明らかにされ[1-21]、エピタキシャル成長時の C/Si 比の増大[1-22][1-23]や成長後のアニーリング[1-24][1-25]による密度低減が試みられている。不純物としては昇華再結晶法の原料 SiC や黒鉛部材に含まれる残留不純物の V、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、S などが混入する[1-17][1-27][1-28]。また、V は深いアクセプタ準位を形成して、SiC 結晶が高抵抗を示す[1-26] ため、単結晶育成時に V を添加して製造された半絶縁性 (Semi-insulating、SI)SiC ウエハは高周波デバイス用 GaN HEMT(high electron mobility transistor)のベース基板として実用化されている。近年では、育成条件の制御や高エネルギー粒子照射によって結晶中の点欠陥密度を低減して高純度半絶縁性 (high-purity semi-insulating、HPSI) 結晶の作製が行われている。不純物準位の一覧を Fig. 1-8 に示す。

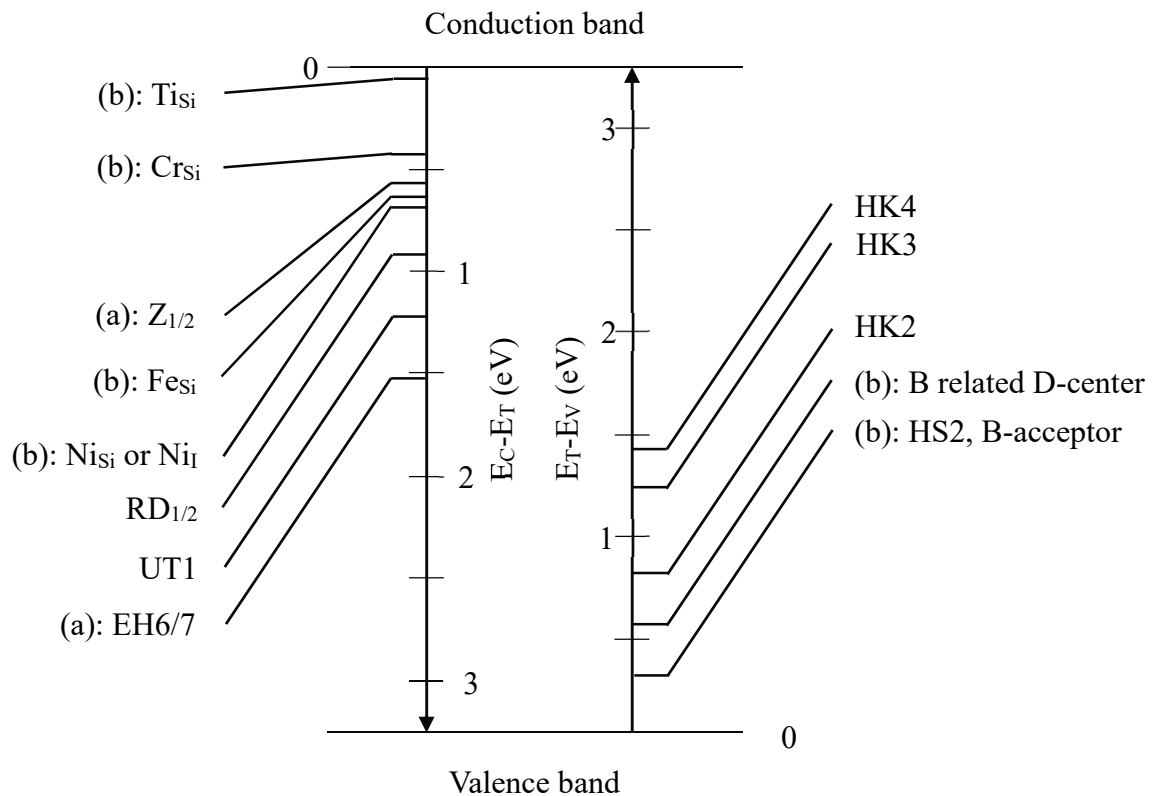


Fig. 1-8 Energy level in band gap of point defects of (a) intrinsic impurity [1-17], (b) contaminated elements [1-17][1-27][1-28] and (none) unclarified [1-17]; right-hand side is in *p*-type and left-hand side is in *n*-type.

1-5 SiC パワーデバイスの製造プロセス

1-5 SiC パワーデバイスの製造プロセス

SiC デバイスの一般的な製造プロセスを Fig. 1-9 に示す。高純度 SiC 粉末を出発材料とし、昇華再結晶法により SiC バルク単結晶を育成する。バルク結晶はスライスおよび研削・研磨工程にてウエハ化され、その上にエピタキシャル層が CVD 法により成膜される。その後、フォトレジストやパターン形成、エッチング、イオン注入、電極作製などのウエハ製造工程を経て、パッケージングされて SiC パワーモジュールが完成する。ウエハの製造に要するコストは全コストの大半を占めている。中でもバルク結晶成長に関わる費用は全コストの約半分と言われ、低コストプロセスの創製が求められる。また、ウエハ中の結晶欠陥に由来してデバイスチップが動作不良を起こすため、SiC 単結晶の結晶欠陥密度の低減が不可欠である。

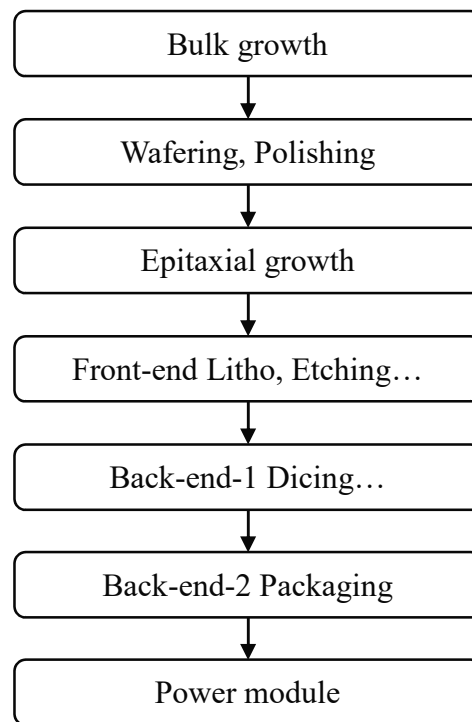


Fig. 1-9 Process flow of SiC power module production.

1-6 SiC バルク単結晶の製造法

1-6 SiC バルク単結晶の製造法

Fig. 1-7 に Si-C 系の推算状態図[1-29]および Si 中 C の溶解度[1-30]を示す。Si-C 系は包晶反応型の状態図を示し、3100K で黒鉛と熔融 Si-C 合金に分解するため液相と固相の化学量論比が一致した融液成長法は適用できない。そのため、SiC のバルク単結晶成長には主に気相成長が用いられてきた。本節では、SiC 単結晶の主要な育成方法を述べる。1-6-1 項にてバルク単結晶育成法の主流である昇華再結晶法について述べる。また、1-6-2 項では、エピタキシャル成長法の主流であり、近年バルク結晶育成法としても研究が進められている CVD(Chemical vapor deposition)法について述べる。1-6-3 項では昇華再結晶法に替わるバルク結晶育成法として近年注目されている溶液成長法について記す。

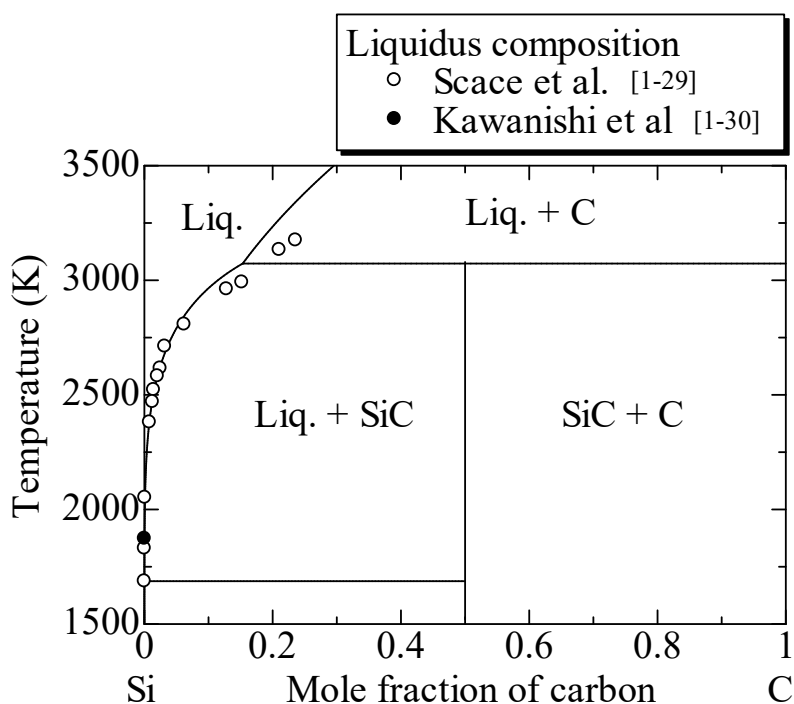


Fig. 1-10 Phase diagram of Si-C system along with experimental liquidus compositions [1-29][1-30].

1-6 SiC バルク単結晶の製造法

1-6-1 昇華再結晶法

Acheson[1-31]は1890年代に、電気抵抗加熱方式でシリカと炭素源を2300K以上で加熱して六方晶SiC(α -SiC)を人工合成させるAcheson法を考案した。Acheson法でのSiCの生成反応は次の(1-1)式で示す珪石の炭素還元で行われる。



Acheson法は石英鉱石を直接還元して製造するため、鉱石由来の金属不純物(Fe、Al、V、Ti、Crなど)がSiC結晶に含まれる。

塩化ナトリウムなどの塩化物を共存させて金属不純物を塩化揮発し純度を上げる工夫がされているが、半導体として用いることはできなかった。また結晶の自然核発生を利用するため、均質かつ大面積の単結晶が得られなかった。

そこで、Lely[1-32]は黒鉛坩堝内でAcheson法で製造されたSiC粉末を昇華させ、低温部に再結晶化させるLely法を考案した。この昇華再結晶法により比較的高純度の1-2cm²程度の小面積の6H-SiC結晶の育成が可能となったが、4Hや15R-SiCの異種ポリタイプの混在や、結晶が再現性良く得られないなどの問題があった。

その後Tairovら[1-33]が1978年に確立した、改良Lely法(Modified Lely method)と呼ばれる種付き昇華再結晶法は、SiCのバルク単結晶の作製法として現在広く適用されている。SiCのバルク結晶分野では改良Lely法のことを昇華再結晶法、または成長機構を指して物理的輸送成長法(Physical vapor transport method, PVT)と呼称する。本論文では昇華再結晶法と表記する。Fig. 1-8に昇華再結晶法の模式図を示す。温度勾配を設けた成長系内を不活性ガスで密閉して減圧することにより原料の輸送過程を、また種結晶を用いることにより結晶の核生成過程を制御した。昇華再結晶法により気相からSiCが結晶成長する際の反応は次の(1-2)式で表される。



温度勾配のある準閉鎖空間内で原料から昇華したSiとCからなる蒸気が不活性ガス中で反応しながら輸送され、原料より低温に制御された種結晶上に過飽和となったSiとCが(1-2)式に従って化合して結晶成長する。ガスが化学量論組成にならないため、単結晶を得るために育成条件を制御することが重要である。

SiCのバルク単結晶育成の大きな課題はポリタイプ制御である。ポリタイプに影響する因子には成長温度[1-34]、過飽和度[1-34]、面極性[1-35][1-36]、不純物[1-37][1-38]等がある。特に面極性は重要な因子である。Si極性面を用いた昇華再結晶法の場合、種結晶のポリタイプに依らず6H-SiCが成長し易い。一方、C極性面を用いると種結晶のポリタイプを引き継ぐ傾向が見られる。また、不純物はCe[1-37]やSc[1-38]などの希土類の他、ドーパントのN、Alもポリタイプに影響し、一般的にNを導入すると4H-SiCが得られやすい。現在、昇華再結晶法では4H-SiCにポリタイプを制御するためにC極性面を用いて、容器内に微量のNを導入した状態で操業されている。

4H-SiCは結晶構造に由来して、基底面に垂直なc軸方向と面内方向との熱膨

1-6 SiC バルク単結晶の製造法

張率が異なるため、育成時の結晶中の温度分布により結晶に熱応力が働き、結晶欠陥が導入される問題があったが、数値シミュレーションの高精度化により、昇華再結晶法による SiC の育成技術は整いつつある。昇華再結晶法では最大 1-2mm/h の成長速度を得ることが可能であるが、拡張欠陥が導入され易く、成長速度と結晶品質がトレードオフの関係にある。現在市販されている、昇華再結晶法による一般的な 4H-SiC 結晶の成長速度は 200-500 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度であり、2800K 程度までの温度域にて育成される。

拡張欠陥の低減方法として、RAF(Repeated a-face Growth)法がある[1-39]。TSD および TED は 4H-SiC の c 軸方向にのみ伝搬することを利用して、a 面の種結晶を用いて転位欠陥の無い結晶を育成した後、その C 極性面を種結晶に用いることで育成結晶中の転位密度を低減する手法である。複数回同じ育成手法を繰り返すことで、75 cm^{-2} の低転位密度の結晶の育成に成功している。

2010 年には 6 インチサイズの口径のウエハの製造技術が開発され、デバイスの致命欠陥と言われるマイクロパイプ欠陥の混入の完全抑制も達成されている。また、現在は 8 インチサイズのウエハの開発が進められている。

昇華再結晶法による SiC バルク単結晶育成プロセスは既に実用化が開始されている。しかし、超高温プロセスであるために、エネルギーコストの大幅な低減は困難であり、ウエハの低価格化には課題が残る。また、デバイスチップをウエハ全面に作製した際、結晶欠陥由来の動作不良を引き起こし歩留まりが低下するため、結晶欠陥の低減は未だ課題となっている。

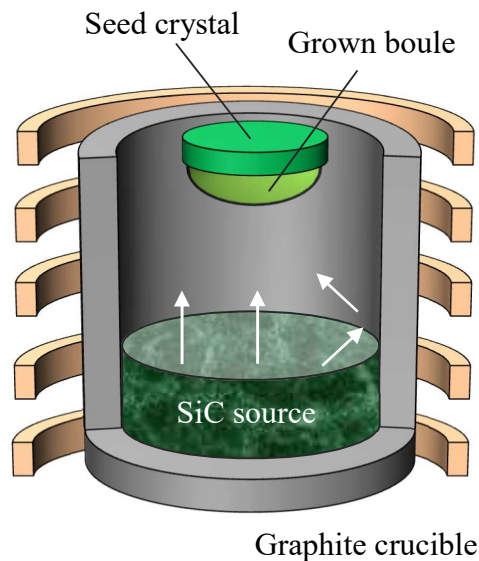


Fig. 1-8 Schematic image of PVT method.

1-6 SiC バルク単結晶の製造法

1-6-2 CVD 法

CVD 法は、均一な厚みのエピタキシャル層の成膜、均一な不純物ドーピング層の形成が比較的容易であることから、最も一般的な SiC のエピタキシャル成長法とされる。一般に 1800K 以上の温度で行われ、原料ガスにはシラン(SiH_4)および炭化水素ガス(C_3H_8 など)が、キャリアガスには H_2 が使用される。

当初、CVD 法は六方晶 SiC {0001} 上で 3C-SiC が生じて、エピタキシャル層が得られない問題があった。松波ら[1-40]は 6H-SiC {0001} 面上に 2-6° オフ角度を導入することで、1723-1823K での SiC のエピタキシャル成長に成功した。この方法はステップ制御エピタキシーと呼ばれ、再現性良く高品質の 4H-、6H-SiC のエピタキシャル層が得られるようになった。SiC 半導体のブレイクスルーとなった。

6H-SiC {0001} 面の on-axis および off-axis 上への成長モードの模式図を Fig. 1-11 に示す。{0001} テラス上に二次元核生成で SiC を成長すると 3C-SiC の混在を生じるが、オフ角を設けることで、積層構造を有するステップから結晶がステップフロー成長が誘起されて、異種ポリタイプの混在のない SiC のホモエピタキシャル成長が可能となる。その後、二次元核生成を抑制し、ホモエピタキシャル成長を得るための成長温度、成長速度およびオフ角に関する臨界条件が系統的に調査[1-40]され、現在の SiC エピタキシャル成長法のブレイクスルーとなった。

SiC では CMP 研磨されたウエハ上に CVD 法によってエピタキシャル成長を得る。プリカーサ導入の前にキャリアの H_2 ガス中で加熱を行い、ウエハ表面の傷や加工歪を除去する。この工程が不十分であると、ステップフローが不均一となってキャロット欠陥や三角欠陥など表面欠陥が導入される問題がある。これら表面欠陥はデバイスの電流リークを引き起こし、著しく絶縁破壊電界強度を低下させる。また、C/Si 比によって表面モフォロジーが変化することが知られており、一般に 1-2 程度で平滑な表面となる。それ以上の Si リッチ条件ではステップの東化(バンチング)や Si 液滴の生成が生じ、反対に C リッチ条件では三角欠陥などの表面欠陥が導入される。

一般的な CVD 法の成長速度は 2-15 $\mu\text{m}/\text{h}$ であるが、スループット向上や超高耐圧デバイス用の厚膜エピのため高速成長が求められている。成長速度を増大するために原料ガスの流量を大きくすると、基板表面近傍で Si 液滴や SiC が均一核生成してエピタキシャル成長が阻害される。最近では、均一核生成を抑制するため、減圧環境での CVD 成長[1-41]や塩素系ガスを導入するハライド法[1-42]が検討されており、100 $\mu\text{m}/\text{h}$ のエピタキシャル成長が達成されている。

一方、バルク結晶の育成を目的とした CVD 法は、2273K 以上の超高温で実施され、高温 CVD 法と呼ばれる。Fig. 1-12 に高温 CVD 法の模式図を示す。薄膜 CVD と同様に外部から SiH_4 と炭化水素系ガス(C_3H_8 など)を原料ガスとする方法である。高温 CVD 法は原料ガスを連続的に供給できるため、結晶育成条件の経時変化が少なく、長尺結晶の育成が原理的に可能である。また、超高純度の原料ガスを用いるため、HPSI 結晶が育成でき、高温 CVD 法で製造された 4 インチウエハが販売されている。最大 2800 K 程度の温度にて 9mm/h 以上の成長速度が報告されている[1-43]が、成長速度が 2mm/h を超えるとマクロステップが発生して結晶にボイドが導入される問題がある。

1-6 SiC バルク単結晶の製造法

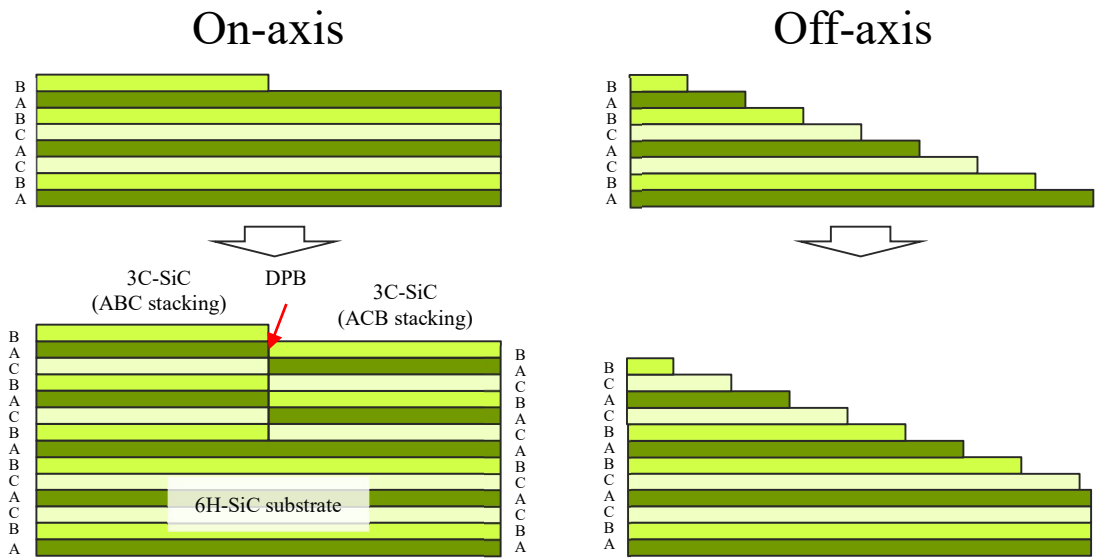


Fig. 1-11 Schematic image of the growth mode of SiC on on-axis and off-axis {0001} faces.

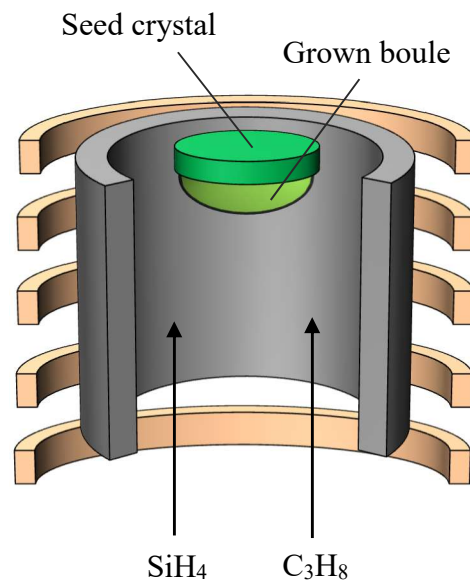


Fig. 1-12 Schematic image of high-temperature CVD method.

1-6-3 溶液成長法

一般的に溶液成長法は、成長界面が熱平衡に近い状態で結晶が成長するため、高品質結晶が得られやすい。SiC の溶液成長法の歴史は昇華再結晶法と同じ程度古く、Lely 法が開発された 1950 年代には研究が始められていた。Si[1-44]、Si-Ni[1-45]、Si-Al-Zn [1-45]、Si-Fe 溶媒[1-46]などが検討されたが、種結晶上に単結晶を得ることができず、昇華再結晶法の発展に伴いバルク結晶成長法としての研究は一度衰退した。

その後、高品質結晶の育成が期待できることから溶液成長法は SiC のエピタキシャル層の形成プロセスの一つとして研究が進められてきた。Table 1-3 に溶液成長法によるエピタキシャル成長の例[1-47]-[1-52]を示す。同法では黒鉛坩堝内に熔融保持した Si 基溶液中に SiC の種結晶を浸漬させることによりエピタキシャル層が得られる。成長層においては種結晶に存在するマイクロパイプが閉塞[1-48]し、高濃度ドーパ層の形成も可能である。しかし、不純物の制御や成長界面の平坦化に向けた課題が残り、先述の CVD 法によるエピタキシャル層形成プロセスが確立したことにより、エピタキシャル成長法としての研究は現在殆ど行われていない。

その後、昇華再結晶法で製造されたウエハに存在する MP がキラ欠陥となる問題があったことから溶液成長法による SiC のバルク単結晶成長が再び注目された。現在では、昇華再結晶法による MP の混入の完全抑制が達成されているが、溶液成長法は先に述べたように低転位密度の結晶育成が期待できることから、数値シミュレーションや様々な化合物単結晶の育成技術の知見を活かして研究開発が盛んに行われている。Table 1-4 に溶液成長法によるバルク結晶成長の例[1-18][1-53]-[1-57]を、Fig. 1-13 にその代表例である TSSG 法(Top-seeded solution growth method)の概略を示す。SiC を飽和相とする組成の溶融合金を炭素坩堝内で保持し、上部より低温に制御した黒鉛シャフトに貼り付けた種結晶を溶液に接触させて SiC の成長を得る。溶液成長では坩堝と成長界面の温度差に起因する炭素溶解度の差を炭素過飽和濃度とし、これを大きくすることで高速成長を目指す。しかし、Fig. 1-10 に示した Si-C 系状態図で見られるように、熔融 Si 中の炭素溶解度は融点付近の温度では非常に小さく、成長界面で得られる炭素過飽和濃度も小さい。そのため、溶媒中の炭素溶解度を高めるため、2500K 付近の高温で、Si フラックスの蒸発を抑制するため高圧下での溶液成長が検討された[1-53]。しかし、現在一般的な 2000K より遥かに高温で育成して成長速度は 300 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以下であった。近年では溶液成長法を用いてより低温で高速成長を達成するため、Si に Cr、Ti、Fe 等の金属を添加した溶媒が使用されている。Fig. 1-14 (a)-(c) に Cr-C、Ti-C、Fe-C の状態図を、Fig. 1-15 (a)-(c) に Cr-Si、Ti-Si、Fe-Si の状態図をそれぞれ示す[1-58]。Fig. 1-13 より、熔融 Cr、Ti、Fe はいずれも熔融 Si と比較して炭素溶解度が非常に高い。よって、SiC を飽和相とし、炭素を高濃度に溶解可能な組成に溶媒を調整し、成長界面の炭素過飽和濃度を高めることで SiC の高速化が図られている。

TSSG 法による溶液成長法の技術開発が進められており、溶液上部に種結晶を保持する際に、溶液に適切なメニスカスを保ち拡大成長させる、メニスカス制御溶液成長法が開発された[1-55]。成長面の多結晶化を抑制し 12mm の長尺結晶の育成が達成されている。また、成長界面近傍の温度勾配の制御により最大 2mm/h の高速成長が得られている[1-56]。さらに、溶液内流動制御により 3.75 インチの

1-6 SiC バルク単結晶の製造法

口径の高品質バルク結晶育成にも成功している[1-54]。

溶液成長法では MP の閉塞[1-48][1-58]や TSD、TED、BPD の減少[1-18]が報告されており高品質結晶の育成への期待が高い。近年、X 線トポグラフにより種結晶と成長後の成長層の転位を比較することで、溶液成長初期過程にて TSD の基底面フランク型欠陥への構造転換[1-60]や TED の BPD への構造転換[1-61]が確認されている。また、成長界面のその場観察技術を用いて、らせん転位を起点とするスパイラル成長が他ドメインのステップフロー成長と干渉してスパイラル成長が停止する様子が確認されている[1-62]。最近では、昇華再結晶法の RAF 法と同様に 4H-SiC の a 面を用いて転位欠陥の無い結晶を溶液成長した後、その C 極性面を種結晶することで、極めて転位密度の小さい結晶の育成も可能となっている[1-63]。

Table 1-3 Examples of liquid phase epitaxy of SiC.

Solvent	Temperature	Growth rate	Method	Reference
Si	1823-1923K	7-20 $\mu\text{m}/\text{h}$	Dipping method	[1-47]
Si	1723-1873K	0.5-10 $\mu\text{m}/\text{h}$	Dipping method	[1-48]
Si-Ge base	1923K	0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$	Dipping method	[1-49]
Si-23mol%Ti	2003-2033K	6 $\mu\text{m}/\text{h}$	Dipping method	[1-50]
Si-Al base	1273K	1-9 $\mu\text{m}/\text{h}$	Dipping method	[1-51]
Si-28mol%Sc	1973-2123K	15-50 $\mu\text{m}/\text{h}$	Travelling solvent method	[1-52]

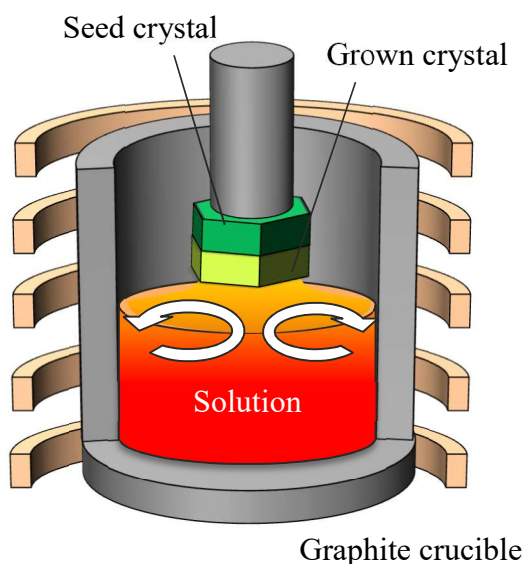


Fig. 1-13 Schematic image of the TSSG method.

Table 1-4 Examples of the bulk growth of SiC by solution growth.

Solution	Temperature	Polytype	Typical results	Method	Reference
Si melt	2473-2573K	4H-SiC	100-300 μ m/h	TSSG method under high pressure	[1-53]
Si-Ti base	1873-2033K	6H-SiC	40-150 μ m/h	TSSG method with ACRT	[1-54]
Si-Ti base	\sim 2273K	4H-SiC	Reduction of BPD, TED and TSD, 3inch	TSSG method	[1-18]
Si-Cr base	\sim 2273K	4H-SiC	12mm-thick bulk	TSSG method with controlled meniscus.	[1-55]
Si-Cr base	1973-2273K	4H-SiC	Max 2mm/h	TSSG method	[1-56]
Fe-Si base	1623-1723K	6H-SiC 4H-SiC	90 – 260 μ m/h	Temperature difference method	[1-57]

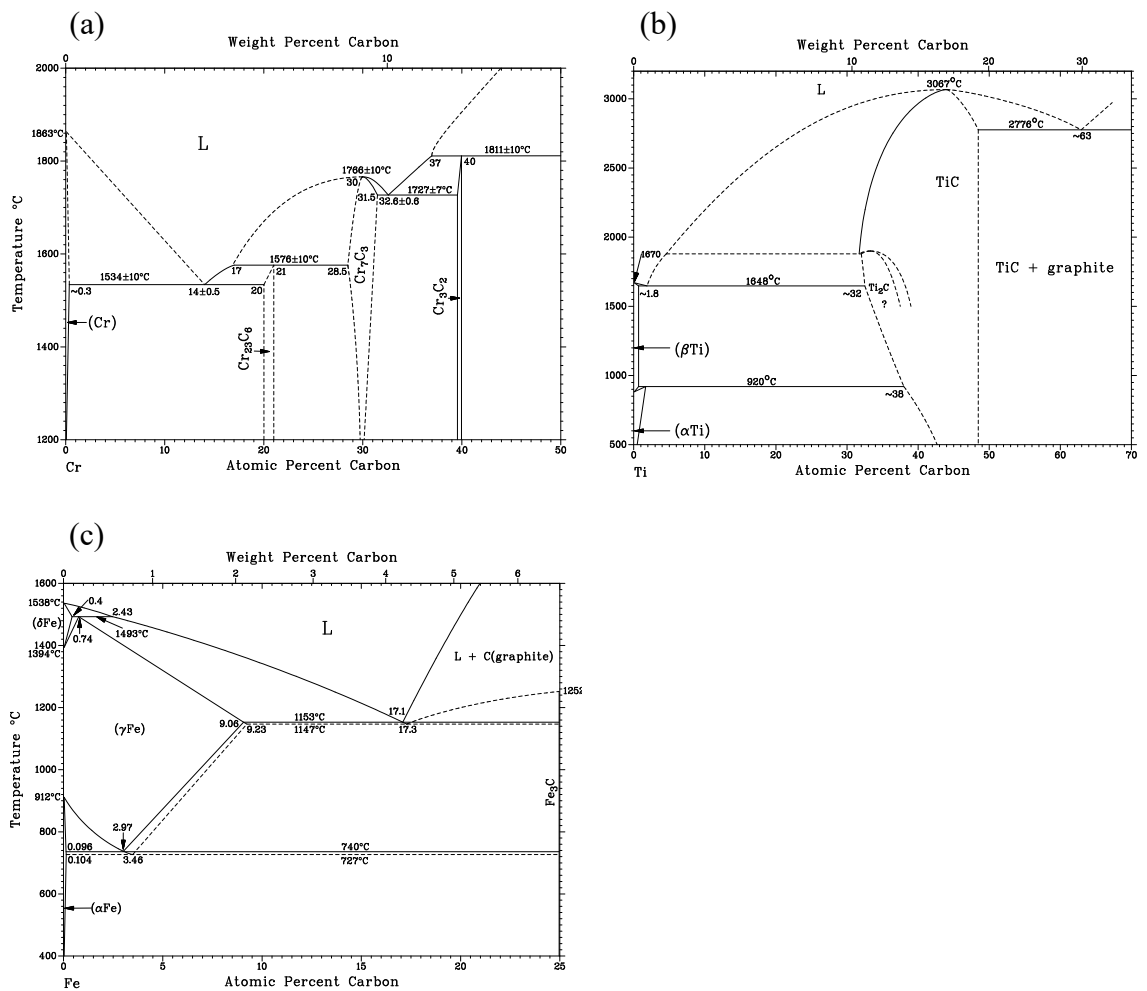


Fig. 1-14 Phase diagrams for (a) Cr-C, (b) Ti-C and (c) Fe-C systems [1-58].

1-6 SiC バルク単結晶の製造法

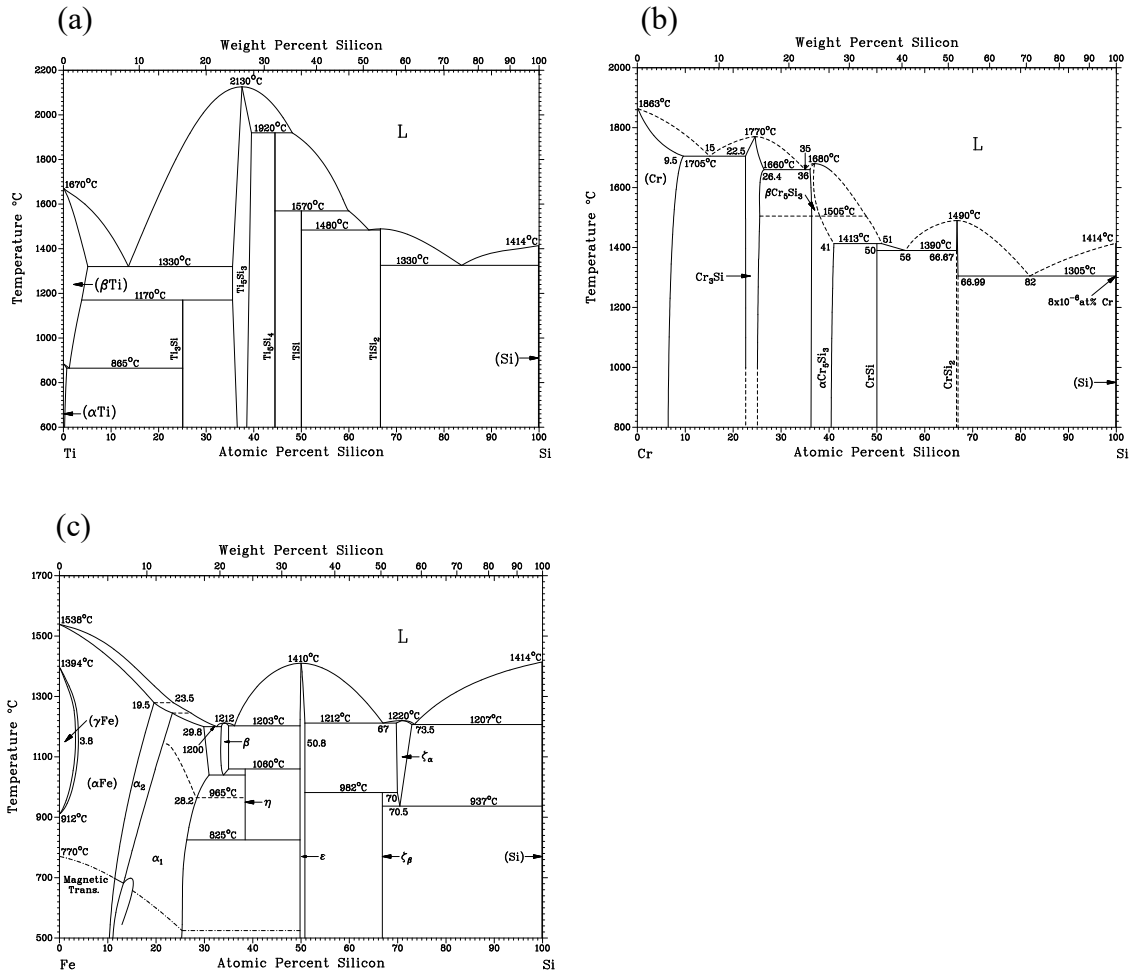


Fig. 1-15 Phase diagrams for (a) Si-Cr, (b) Si-Ti and (c) Si-Fe systems [1-58].

1-7 溶液成長の駆動力

1-7 溶液成長の駆動力

本節では溶液成長法の駆動力と成長の素過程について述べる。溶液中の成分の化学ポテンシャルを $\mu^{liq.}$ と置く。種結晶の SiC のポテンシャルを μ^{SiC} と置くと溶液と結晶の化学ポテンシャル差は(1-3)式で表される。

$$\Delta\mu = \mu^{liq.}(T_{seed}, X) - \mu^{SiC}(T_{seed}) \quad (1-3)$$

ここで、 X は溶液中の成分のモル分率を表す。種結晶の温度における SiC と溶液が平衡する条件は(1-4)式である。

$$\mu^{SiC}(T_{seed}) = \mu^{liq.}(T_{seed}, X_{eq.}) \quad (1-4)$$

ここで、添え字の $eq.$ は平衡値を表す。(1-3)式と(1-4)式から結晶成長の駆動力は(1-5)式となる。

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu^{liq.}(T_{seed}, X) - \mu^{liq.}(T_{seed}, X_{eq.}) \\ &= \mu_0^{liq.} - RT \ln a - (\mu_0^{liq.} - RT \ln a_{eq.}) \\ &= RT \ln \frac{a_{eq.}}{a} \end{aligned} \quad (1-5)$$

結晶成長の駆動力は活量の比で表され、これを過飽和比と呼ぶ。ここから、SiC など 2 元系化合物の結晶成長の駆動力について述べる。(1-5)式に倣って SiC の溶液成長の駆動力を表すと(1-6)式になる。

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{a_{Si}^{liq.} a_C^{liq.}}{a_{Si,eq.}^{liq.} a_{C,eq.}^{liq.}} \quad (1-6)$$

ここで、 $a_i^{liq.}$ は溶液中の i 成分の活量を表す。したがって、SiC など 2 元系化合物半導体の溶液成長では温度差を与えて結晶成長を行うと、自由度が 1 残ることが分かる。また、溶液に Cr、Ti、Feなどを加えるとさらに自由度は 1 増える。そこで、本研究では以下のような仮定を置く。

- (i) Si-M 溶液の M (溶媒成分)濃度は一定に維持される。
- (ii) Si-M 溶液中の SiC 飽和炭素溶解度は一般に数 mol% と Si 濃度に比べて小さいため、 $a_{Si}^{liq.}$ の変化を無視する。

すると(1-6)式は(1-7)式に簡略化される。

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{a_C^{liq.}}{a_{C,eq.}^{liq.}} \quad (1-7)$$

1-7 溶液成長の駆動力

過飽和状態の濃度の変化量は小さく活量係数の変化が無視できるとすると、マクローリン展開によって $\ln(1+x) \sim x$ の関係を用いて過飽和度が定義される。

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{a_C^{liq.}}{a_{C,eq.}^{liq.}} \sim RT \ln \frac{X_C}{X_{C,eq.}} \sim RT \left(\frac{X_C}{X_{C,eq.}} - 1 \right) = RT\sigma \quad (1-8)$$

(1-8)式が反応の方向性を決め、 σ が正の値の場合に結晶成長が進行し、負の値の場合に結晶の溶解が生じる。

次に溶液成長法の素過程を考える。模式図を Fig. 1-16 に示す。素過程は大きく3つに分けられ、(1) 原料の溶解反応過程、(2) 溶液内の溶質の供給過程、(3) 成長界面での界面反応過程である。ここで、高温の溶解反応は速いため、(1)は成長速度に影響しないと考える。すると、溶液内の供給過程と界面反応過程が成長速度を決める。SiC の溶液成長における境界条件の模式図を Fig. 1-17 に示す。SiC の溶液成長法では境界条件として、SiC 飽和組成の合金溶液を保持した黒鉛の坩堝壁に、溶液との平衡相の SiC が生成することを仮定し、それが溶解して溶媒に炭素が供給されると考える。また、高周波誘導加熱を用いて加熱しているため、電磁攪拌により溶液内の炭素濃度は高温の黒鉛坩堝から一定に維持されていると仮定する。また、固液界面での溶液のスリップが起きない状況では、成長界面近傍に境膜が発達し、境膜内の物質移動過程が生じる。その境膜内の物質移動過程と界面反応過程によって大きく成長速度の考え方が変わる。成長界面近傍の炭素濃度プロファイルを図 1-18 に示す。(a)の場合が境膜内物質移動律速であり、 $C_{interface} \sim C_{seed}$ となる。(b)の場合が界面反応過程であり、 $C_{interface} \sim C_{source}$ となる。(c)の場合が界面反応過程と物質移動過程の両方が影響する混合律速過程である。実際のプロセスでは、完全な物質移動律速や界面反応律速は存在せず、(a)や(b)に示したように、わずかに他方の素過程が寄与している。

(a) 境膜内の物質移動律速の場合

物質移動で律速される場合、Fick の第 1 法則により境膜内の溶質のフラックス N は(1-9)式で表される。

$$N = \frac{D}{\delta} (C_{source} - C_{seed}) = \frac{k_m}{V_{mol}^{liq.}} \Delta X_C \quad (1-9)$$

ここで、 D [m²/s]は溶質の拡散係数を表す。 δ [m]は成長界面近傍に発達した境膜の厚みを表す。 k_m [m/s]は物質移動係数を表す。 C_{source} [mol/m³]と C_{seed} [mol/m³]は高温の原料界面における炭素濃度と低温の種結晶における炭素濃度を表す。 $V_{mol}^{liq.}$ [m³/mol]は溶液のモル体積を表す。 ΔX_C はモル分率で表した炭素過飽和濃度を表す。物質移動律速の場合の成長速度は(1-10)式で表される。

$$R = k_m \frac{V_{mol}^{SiC}}{V_{mol}^{liq.}} \Delta X_C \quad (1-10)$$

ここで V_{mol}^{SiC} [m³/mol]は SiC のモル体積を表す。

1-7 溶液成長の駆動力

(b) 界面反応律速の場合

結晶成長における界面反応は 2 次元核生成やスパイラルの活動に当たる。その場合の成長速度の一般式は(1-11)式で表される。

$$R = K\sigma^n \quad (1-11)$$

ここで K [m/s] はカイネティック係数を表す。詳細は 5 章で述べる。

(c) 混合律速の場合

定常状態の場合、境膜内のフラックスと成長界面のフラックスが等しくなるため(1-12)式となる。

$$N = k_m(C_{source} - C_{interface}) = k_r(C_{interface} - C_{seed}) \quad (1-12)$$

ここで、 k_r [m/s] は界面反応速度定数を表す。 $C_{interface}$ [mol/m³] は界面における溶質濃度を表す。(1-9)式を $C_{interface}$ について解くと(1-13)式になる。

$$C_{interface} = \frac{k_m C_{source} + k_r C_{seed}}{k_m + k_r} \quad (1-13)$$

したがって、混合律速におけるフラックスを(1-14)式と書くことが出来る。

$$N = \frac{k_m k_r}{k_m + k_r} (C_{source} - C_{seed}) = K_{total} (C_{source} - C_{seed}) \quad (1-14)$$

ここで、 K_{total} は総括反応速度定数を表し、 $1/K_{total} = 1/k_m + 1/k_r$ の関係にある。そのため、複数の素過程が影響する混合律速はしばしば電気回路の並列抵抗に見立てて議論が行われる。

(a)と(b)で成長速度を決める支配因子はそれぞれ ΔX_c (あるいは ΔC) と σ である。一般にはどちらも過飽和度と呼ぶことが多いが、本論文中では混同を避けるため ΔX_c を炭素の過飽和濃度(supersaturation)と呼び、 σ を界面過飽和度(degree of interfacial supersaturation)と呼ぶ。

1-7 溶液成長の駆動力

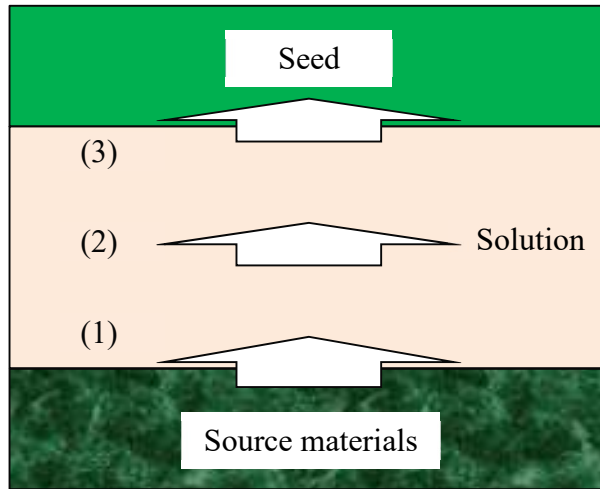


Fig. 1-16 Schematics of reaction element process of solution growth, (1) dissolution of the source materials, (2) transportation of solute species in solution and (3) crystallization at the seed/solution interface.

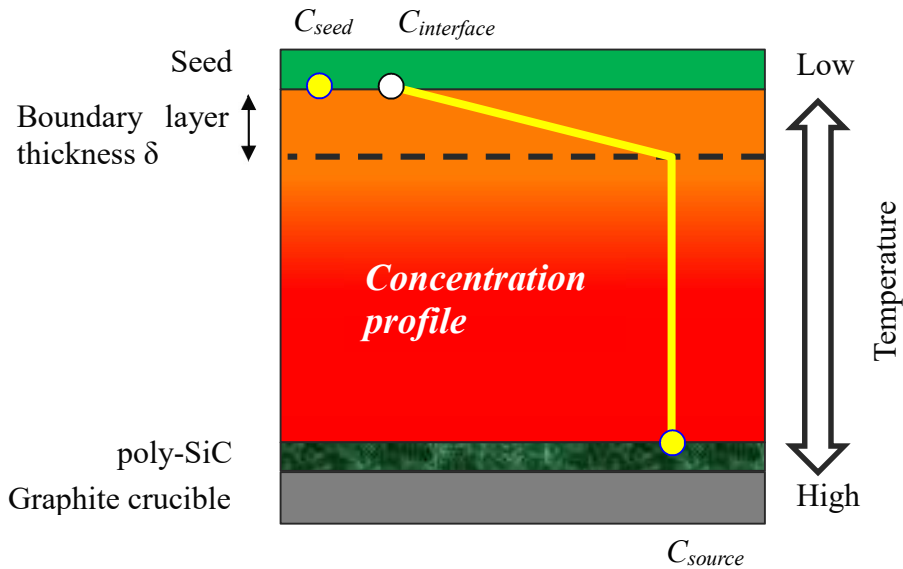


Fig. 1-17 Schematics of boundary condition during solution growth of SiC, assuming completely mixing in the bulk solution due to strong electro-magnetic stirring and mass transport in the boundary layer at the vicinity of growth interface.

1-7 溶液成長の駆動力

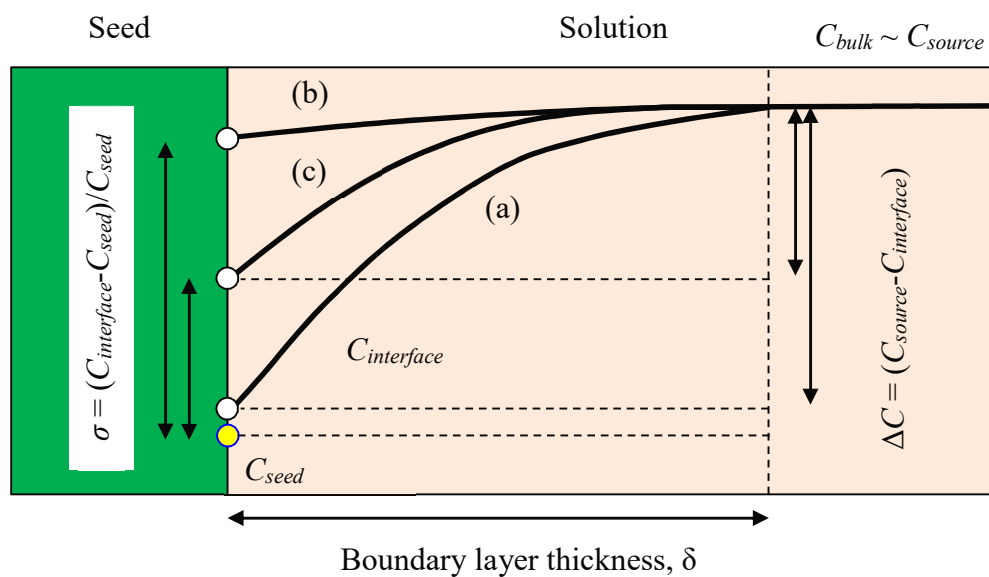


Fig. 1-18 Schematics of concentration profile at the vicinity of growth interface corresponding rate-limiting process, (a) mass transfer in the boundary layer, (b) reaction at the growth interface and (c) mixed-control process.

1-8 溶液成長法の成長界面の形態制御

1-8 溶液成長法の成長界面の形態制御

溶液成長法は、溶液組成や育成条件の調整により昇華再結晶法と同等以上の成長速度が得られるようになっている。

現在、溶液成長法の最重要課題とされているのは高速成長時の成長界面の形態制御(荒れの抑制)である。特に、ステップが束化すること(ステップバンチング)によって発生するマクロステップは、テラス幅を広げて、テラス上での異種ポリタイプを発生させる。また、マクロステップと他のドメインが競合して育成結晶中への溶液の噛み込み(溶液インクルージョン)を引き起こす(Fig. 1-6)ため、マクロステップの制御が必須である。

ここで、溶液成長時の成長界面について述べる。マクロステップが発生した成長界面を Fig. 1-19 に示す。成長界面はテラスとマクロステップで構成されている。マクロステップは後に述べるように或る結晶面であると考えられ、成長界面の形態制御は2種類以上の結晶面の安定性を制御することに繋がる。

マクロステップは成長界面近傍の対流の影響を受けることが分かっており、黒鉛坩堝内に内羽を浸漬して種結晶へ向かう対流を与える[1-64]と、内羽が無い場合と比べて成長界面でのマクロステップを抑制できることが示されている。最近では、成長界面を凹形状に制御することで、結晶の外周部から中心に向けてステップを進行させる凹面成長法[1-66]を用いてマクロステップが制御されている。高周波誘導加熱炉を用いて黒鉛坩堝内で合金を熔融保持すると、電磁攪拌により中心上昇流が発生する。一方で、成長界面を凹形状に制御した際に、対流とは逆方向に結晶の外周部から中心に向けてステップが進行し、溶質 C がステップに供給されてステップバンチングが抑制される機構が提案されている。現在、透過 X 線を用いて溶液成長時の溶液の挙動が調査されている[1-65]。熱流体シミュレーションの貢献もあり、適切な対流を付与するための黒鉛坩堝の形状や反応容器内の構造が最適化されつつある。

また、溶液成長時の 4H-SiC 結晶の晶癖も重要な因子である。凹面成長法では、成長層の外周部に $(1\bar{1}02)$ フェセットが生じることで、連続的に 4H-SiC の積層構造を持つステップを供給でき、異種ポリタイプの発生が抑制される[1-67]と言われている。4H-SiC $(000\bar{1})$ 上への溶液成長時のフェセットに関して、成長層に導入されたトレンチ状の結晶欠陥と $(000\bar{1})$ のなす角度が $(1\bar{1}0m)$ ($m=1-4$) の結晶面に相当することが分かっている[1-68]。また、4H-SiC $(000\bar{1})$ および $(1\bar{1}0m)$ ($m=1-4, 10$) の種結晶を用いて溶液成長を行い、比較的安定なフェセットは $(1\bar{1}02)$ であるとされている[1-69]。

溶液成長時の界面形態は合金溶液に特定の元素を添加することで変化することが知られている。代表的な元素は Al である。4H-SiC $(000\bar{1})$ を種結晶に用いた場合に、溶液成長時のステップの高さが減少してステップバンチングが抑制されることが分かっている[1-70]。Si-Cr 系溶媒を用いた SiC 溶液成長のその場観察により、Si-40mol%Cr 溶媒を用いた場合にはステップがピンニングされてテラスが拡大するのに対して、Al を添加すると緻密なステップが連続的に移動して平滑な界面が得られることが示されている[1-71]。また、Al の添加により 4H-SiC $(1\bar{1}02)$ 上のステップ高さも減少される傾向にある[1-68]。さらに、III-V 族の元素および遷移金属元素や希土類元素を添加した Si 基溶液に 4H-SiC $\{000\bar{1}\}$ 単結晶を浸漬させた際の $(000\bar{1})$ の形態が系統的に調査[1-72]され、Sn[1-73]や Sc[1-74]

1-8 溶液成長法の成長界面の形態制御

が Al と同様に成長界面に影響することが分かっている。

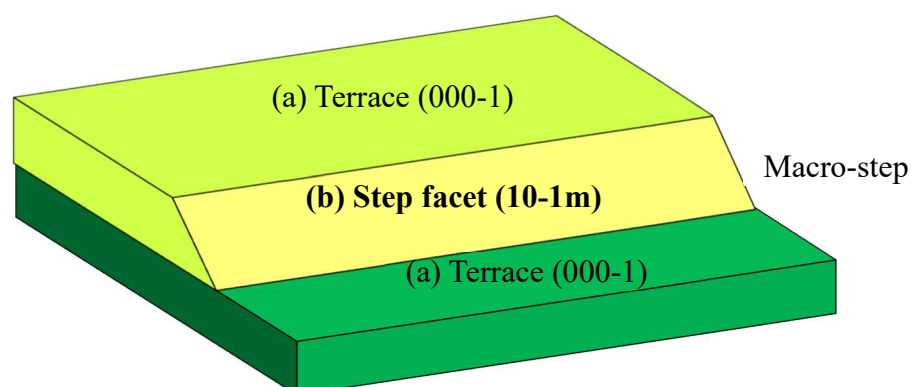


Fig. 1-19 Schematics of growth interface of SiC during solution growth (a) terrace ($000\bar{1}$) and (b) step facet investigated in this research.

1-9 溶液成長法の課題

1-9 溶液成長法の課題

現在、昇華再結晶法で製造した 4H-SiC 単結晶から作製されたウエハを用いて、SiC パワーデバイスが製造されている。最新の昇華再結晶法の研究開発では、TSD 300cm²、BPD 1500 cm² のウエハが製造され、エピタキシャル成長時に基板からデバイス内部に伝搬する転位欠陥密度は以前と比べて大きく減少している [1-75]。しかし、JFET などユニポーラデバイスをウエハ上に作製すると、結晶欠陥に由来して動作不良を生じる割合が大きく歩留まりが低い [1-76]。また、SiC パワーデバイスは民生・運輸分野にて中耐圧デバイス (~1kV) として運用が開始されているが、高耐圧 (~5kV) や超高耐圧 (~10kV) デバイスにはさらに結晶欠陥密度の小さい結晶が必須である。

一方、溶液成長法では昇華再結晶法と同等以上の成長速度 [1-55][1-56] が得られており、高品質の SiC バルク単結晶の育成方法として期待される。日本の企業を中心に研究開発が進められ、3.75 インチサイズ [1-54]、長尺結晶 [1-56]、低転位密度の結晶 [1-18][1-63] がそれぞれ達成されており、バルク結晶プロセスの基礎技術が揃い始めている。

高品質 4H-SiC 単結晶の製造プロセスを実現するにあたって、溶液成長法において解決すべき課題は、高速成長と成長界面の平滑化の両立である。溶液中の炭素溶解度を上げるために Si に Cr、Ti、Fe などの遷移金属元素が添加されているが、各溶液中の炭素溶解度の比較や SiC 飽和組成領域を検討することで、更なる高速成長に適した溶液系を検討することができる。

一方、高速成長が達成される代わりに成長界面が荒れて成長結晶中に異種ポリタイプや溶液インクルージョンが混入する問題がある。現在は成長速度を低下させることで成長界面の荒れを回避している。また、高速成長時の成長界面の形態を制御するために、様々な添加元素の模索や溶液中の熱流動の調整が行われてきた。特に、添加元素の影響は著しく、大きくバンチングを促す元素や、平滑な界面を得られやすい元素等、その影響は多岐に渡っており、適切な溶液系に調整することで界面の形態制御が適うと考えられる。最新の溶液成長法の研究開発では、凹面成長法 [1-55] を用いて溶液インクルージョンフリーの結晶が育成され、市販ウエハと同等の抵抗値のウエハが溶液成長法で得られている [1-77][1-78]。凹面成長法では成長層の外周部に (1 $\bar{1}$ 02) フェセットが現れて、4H-SiC の連続成長が得られる [1-67] とされている。また、溶液インクルージョンの形状から、マクロステップは (1 $\bar{1}$ 0 m) の結晶面である [1-68] と言われている。よって、溶液系が SiC の溶液成長界面の形態に与える影響を明らかにすることが非常に重要である。

以上から、溶液成長法を用いた高品質 SiC 単結晶の製造プロセスを実現するためには、溶液中の炭素溶解度の熱力学的な検討と SiC の晶癖と溶液系の関係の評価を行い、SiC の溶液成長界面への溶液系の影響を理解する必要がある。

1-10 本研究の目的

1-10 本研究の目的

次世代省エネルギーパワーデバイスの基盤材料とされる SiC の一般普及に向けて、結晶欠陥密度の低減が必要とされる。溶液成長法では低転位の結晶を育成できるが、成長界面で発生するマクロステップが異種ポリタイプ発生や溶液インクルージョンを引き起こす。溶液成長法でバルク単結晶製造を達成するには、高速成長時の成長界面の形態を制御して、高速成長と成長界面の平滑性を両立する必要がある。

そこで本研究では、溶液成長法による高品質 SiC 単結晶の製造プロセスの実現に向けた、溶液成長時の SiC 単結晶の成長界面の形態に対する高温の合金溶液の役割を物理化学的に検討する。そのアプローチとして、(1) 高速成長に向けた溶液系の熱力学的検討、(2) SiC の界面形態への溶液系の影響の評価、(3) 微視的な溶液成長界面の挙動の評価、(4) 安定溶液成長のための判定基準(クライテリオン)の構築を目指した。

本論文は本章序論を含め、7章から構成される。第2章では、Si-Cr-C、Si-Ti-C、Si-Fe-C系の熱力学的検討を行った。ここでは、CALPHAD法を用いて各系の相平衡を評価し、SiC飽和炭素溶解度を推算した。次いで、SiCと平衡した熔融合金中の炭素濃度を測定した。既報の高速溶液成長の育成条件と照らし合わせて成長速度の支配因子を検討した。

第3章では、SiC微粒子のオストワルド成長を用いて、熔融Si中の3C-SiC、4H-SiC、6H-SiCの安定晶癖と粒成長を評価した。次いで、Si-Cr系合金へAlを添加した際の4H-SiC微粒子の粒成長挙動への影響を検討した。

第4章では、SiCの溶液成長界面の分子動力学シミュレーションを行い、成長界面のマイクロ現象を調査した。Si-C溶液とSiCの各結晶面の成長ダイナミクスを計算して、結晶面の界面成長過程を検討した。

第5章では、CVD法に代わる新規成膜プロセスとしてGibbs-Thomson効果を用いた高速液相エピタキシー法を検討した。次いで、Alの界面物性への影響を知るため、Si-Cr系合金にAlを添加した際の成長挙動を調査した。

第6章では、5章までで得られた結果を基に、金属の凝固分野で用いられる界面不安定性の議論を適用して、SiCの溶液成長界面の不安定性について検討を行い、安定成長のクライテリオンの構築を試みた。

第7章では、本研究の成果を要約し、総括とした。

参考文献

参考文献

- [1-1] United Nations Population Fund 世界人口白書, (2011) 3.
- [1-2] 資源エネルギー白書 2006: 経済産業省 資源エネルギー庁, (2006).
- [1-3] 情報通信白書 2016: 総務省 通信利用動向調査, (2016).
- [1-4] 2017 年版 次世代パワーデバイス&パワエレ関連機器市場の現状と将来展望 (Press release): 富士経済研究所, (2017).
- [1-5] 第 114 回総合科学技術会議 資料 5: 内閣府, (2013).
- [1-6] H. J. Round: *Electrical World*, 49 (1907) 309.
- [1-7] P. Pauling 著, 小泉正夫訳: 化学結合論(改訂版), 共立出版 (1962) 81.
- [1-8] 猪股吉三, 三友護, 井上善三郎, 田中広吉: 窯業協會誌 77 (1969) 130.
- [1-9] T. Ito, T. Kondo, T. Akiyama and K. Nakamura: *Journal of Crystal Growth*, 318 (2011) 141-144.
- [1-10] F. Mercier and S. Nishizawa: *Journal of Crystal Growth*, 360 (2012) 189-192.
- [1-11] 松波弘之, 大谷昇, 木本恒暢, 中村孝: 半導体 SiC 技術と応用(第 2 版), 日刊工業新聞社, 12, 14.
- [1-12] M. Tajima, E. Higashi, T. Hayashi, H. Kinoshita and H. Shiomi: *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 061914.
- [1-13] S.A. Sakwe, R. Müller and P.J. Wellmann: *Journal of Crystal Growth*, 289 (2006) 520-526.
- [1-14] M. Dudley and F. Wu: *Applied Physics Letter*, 98 (2011) 232110.
- [1-15] F. C. Frank: *Acta Crystallographica* 4 (1951) 497-501.
- [1-16] T. Ouisse, D. Chaussende and L. Auvray: *Journal of Applied Crystallography*, 43 (2010) 122-133.
- [1-17] T. Kimoto: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 62 (2016) 329-351.
- [1-18] K. Kamei, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Moriguchi, H. Daikoku, M. Kado, H. Suzuki, H. Sakamoto and T. Bessho: *Materials Science Forum*, 717-720 (2012) 45-48.
- [1-19] R.P. Devaty and W.J. Choyke: *Physica Status Solidi, A* 162 (1997) 5-38.
- [1-20] K. Irmscher, I. Pintilie, L. Pintilie and D. Schulz: *Physica B*, 308-310 (2001) 730-733.
- [1-21] K. Danno and T. Kimoto: *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 113728.
- [1-22] N. T. Son, X. T. Trinh, L. S. Løvlie, B. G. Svensson, K. Kawahara, J. Suda, T. Kimoto, T. Umeda, J. Isoya, T. Makino, T. Ohshima and E. Janzén: *Physical Review Letter*, 109 (2012) 187603.
- [1-23] K. Kawahara, X. T. Trinh, N. T. Son, E. Janzén, J. Suda and T. Kimoto: *Applied Physics Letter* 102 (2013) 112106.

参考文献

- [1-24] L. Storasta and H. Tsuchida: *Applied Physics Letter* 90 (2007) 062116.
- [1-25] K. Kawahara, J. Suda and T. Kimoto: *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 013705.
- [1-26] H. McD. Hobgood, R. C. Glass, G. Augustine, R. H. Hopkins, J. Jenny, M. Skowronski, W. C. Mitchel and M. Roth: *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 1364.
- [1-27] K. Danno, H. Saitoh, A. Seki, T. Shirai, H. Suzuki, T. Bessho, Y. Kawai and T. Kimoto: *Applied Physics Express*, 5 (2012) 031301.
- [1-28] 齋藤信, 且野克典, 坂元秀光, 川村芳海, 木元恒暢: *SiC および関連半導体研究第 22 回講演会予稿集*, (2013) 84-85.
- [1-29] R.I. Scace and G.A. Slack: *Journal of Chemical Physics*, 30 (1959) 1551-1555.
- [1-30] S. Kawanishi, T. Yoshikawa and T. Tanaka: *Materials Transactions*, 50 (2009) 806-813.
- [1-31] A.G. Acheson: *England Patents* 17911 (1892).
- [1-32] J.A. Lely: *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 32 (1955) 229.
- [1-33] M. Tairov and V.F. Tsvetkov: *Journal of Crystal Growth*, 43 (1978) 209-212.
- [1-34] M. Kanaya, J. Takahashi, Y. Fujiwara and A. Moritani: *Applied Physics Letters*, 58 (1991) 56-58.
- [1-35] R.A. Stein, P. Lanig and S. Leibenzeder: *Materials Science and Engineering*, B11 (1992) 69-71.
- [1-36] J. Takahashi, N. Ohtani and M. Kanaya: *Japanese Journal of Applied Physics*, 34 (1995) 4694-4698.
- [1-37] A. Itoh, H. Akita, T. Kimoto and H. Matsunami: *Applied Physics Letters*, 65 (1994) 1400-1402.
- [1-38] Y. M. Tairov, I. I. Khlebnikov and V. F. Tsvetkov: *Physica Status Solidi (a)*, 25 (1974) 349-357.
- [1-39] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kodo, S. Onda and K. Takatori: *Nature*, 430 (2004) 1009-1012.
- [1-40] T. Kimoto and H. Matsunami: *Journal of Applied Physics*, 75 (1994) 850-859.
- [1-41] H. Tsuchida, M. Ito, I. Kamata and M. Nagano: *Physical Status Solidi B*, 246 (2009) 1553-1568.
- [1-42] F. La. Via, G. Galvagno, G. Foti, M. Mauceri, S. Leone, G. Pistone, G. Abbondanza, A. Veneroni, M. Masi, G. L. Valente and D. Crippa: *Chemical Vapor Deposition*, 12 (2006) 509-515.
- [1-43] N. Hoshino, I. kamata, Y. Tokuda, E. Makino, T. Kanda, N. Sugiyama, H. Kuno, J. Kojima and H. Tsuchida: *Journal of Crystal Growth*, 478 (2017) 9-16.
- [1-44] R. N. Hall: *Journal of Applied Physics*, 29 (1958) 914-917.
- [1-45] H. N. Baumann: *Journal of Electrochemical Society*, 99 (1952) 109-114.
- [1-46] J. Chipman, J. C. Fulton, N. Gokcen and G. R. Caskey, Jr.: *Acta metallurgica*, 2

参考文献

- (1954) 439-450.
- [1-47] A. Suzuki, M. Ikeda, N. Nagano, H. Matsunami and T. Tanaka: *Journal of Applied Physics*, 47 (1976) 4546-4550.
- [1-48] S. V. Rendakova, I. P. Nikitina, A. S. Tregubova and V. A. Dmitreiv: *Journal of Electronic Materials*, 27 (1998) 292-295.
- [1-49] O. Filip, B. Epelbaum, M. Bickermann and A. Winnacker: *Journal of Crystal Growth*, 271 (2004) 142-150.
- [1-50] T. Ujihara, S. Munetoh, K. Kusunoki, K. Kamei, N. Usami, K. Fujiwara, G. Sazaki and K. Nakajima: *Thin Solid Films*, 476 (2005) 206-209.
- [1-51] C. Jacquier, G. Ferro, F. Cauwet, J. C. Viala, G. Younes and Y. Monteil: *Journal of Crystal Growth*, 254 (2003) 123-130.
- [1-52] M. Syväjärvi, R. Yakimova, H. H. Radamson, N. T. Son, W. Wahab, I. G. Ivanov and E. Janzén: *Journal of Crystal Growth*, 197 (1999) 147-154.
- [1-53] D. H. Hofmann and M. H. Müller: *Material Science Engineering B*, 61-62 (1999) 29-39.
- [1-54] K. Kusunoki, K. Kamei, N. Okada, N. Yashiro, A. Yauchi, T. Ujihara and K. Nakajima: *Materials Science Forum* 527 - 529 (2006) 119-122.
- [1-55] H. Daikoku, M. Kado, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Moriguchi and K. Kamei: *Mater. Sci. Forum*, 717-720 (2012) 61-64.
- [1-56] M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi and K. Kamei: *Materials Science Forum*, 740-742 (2013) 73-76.
- [1-57] T. Yoshikawa, S. Kawanishi and T. Tanaka: *Japanese Journal of Applied Physics* 49 (2010) 051302.
- [1-58] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: *Binary Alloy Phase Diagrams*, second ed. Plus Updates on CD-ROM Version 1.0, 1996.
- [1-59] R Yakimova and E Janzén: *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 432-438.
- [1-60] Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi and T. Ujihara: *Applied Physics Express*, 5 (2012) 115501.
- [1-61] Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi and T. Ujihara: *Applied Physics Letter Materials*, 1 (2013) 022109.
- [1-62] S. Kawanishi, M. Kamiko, T. Yoshikawa, Y. Mitsuda and K. Morita: *Crystal Growth & Design*, 16 (2016) 4822-4830.
- [1-63] K. Danno, T. Shirai and A. Seki: *Abstract book of the 15th International Conference on Defects Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors*, Warsaw 2013, 58-59.
- [1-64] K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Moriguchi, K. Kamei, M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki and T. Bessho: *Materials Science Forum*, 740-742 (2013) 65-68.

参考文献

- [1-65] T. Sakai, M. Kado, H. Daikoku, S. Harada and T. Ujihara: Abstract book of European Conference of Silicon Carbide and Related Materials 2016, LN 15.
- [1-66] H. Daikoku, M. Kado, A. Seki, K. Sato, T. Bessho, K. Kusunoki, H. Kaidou, Y. Kishida, K. Moriguchi and K. Kamei: *Crystal Growth & Design*, 16 (2016) 1256-1260.
- [1-67] 大黒寛典, 川西咲子, 吉川健: 日本応用物理学会 第 64 回春季講演大会, (2017) 15a-F204-5.
- [1-68] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige and H. Okumura: *Journal of Crystal Growth*, 423 (2015) 45-49.
- [1-69] T. Mitani, N. Komatsu, Y. Hayashi, T. Kato and H. Okumura: *Journal of Crystal Growth*, 468 (2017) 883-888.
- [1-70] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, K. Fujii, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige and H. Okumura: *Journal of Crystal Growth*, 401 (2014) 681-685.
- [1-71] 大黒寛典, 川西咲子, 吉川健: 日本金属学会 第 160 回春季講演大会, (2017) 94.
- [1-72] N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato, K. Kurashige, T. Matsumoto, T. Ujihara and H. Okumura: *Material Science Forum* 821-823 (2015) 14-17.
- [1-73] N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara and H. Okumura: *Journal of Crystal Growth*, 458 (2017) 37-43.
- [1-74] N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato and H. Okumura: Abstract book of International Conference of Silicon Carbide and Related Materials 2017, TH.A1.5.
- [1-75] Y. Khlebnikov, R. Leonard, S. Bubel, J. Ambati, A. Powell, A.R. Paisley, E. Deyneka, I. Currier, V. Tsvetkov, J. Seaman, M. O'Loughlin, E. R. V. Brunt, A. Burk and E. Balkas: Abstract book of International Conference of Silicon Carbide and Related Materials 2017, MO.KN.A2.5.
- [1-76] V. Veliadis, Abstract book of International Conference of Silicon Carbide and Related Materials 2017, Introduction, Sunday tutorial session.
- [1-77] K. Kusunoki, K. Seki, Y. Kishida, H. Kaido, K. Moriguchi, H. Daikoku, M. Kado, T. Shirai, M. Akita, A. Seki and H. Saito: Abstract book of International Conference of Silicon Carbide and Related Materials 2017, WE.AP.4.
- [1-78] 楠一彦, 関和明, 岸田豊, 森口晃治, 海藤宏志, 岡田信宏, 亀井一人: 新日鐵住金技報, 第 407 号 (2017) 50-57.

第2章 Si-Cr-C、Si-Ti-C、Si-Fe-C 系溶融合金中の SiC 飽和炭素溶解度の熱力学予測

2-1 緒言

SiC 単結晶の高速溶液成長を達成するためには、1 章 1-7 節で示したように成長界面における炭素の過飽和濃度を高める必要がある。これまで SiC 溶液成長の研究開発では、溶媒に遷移金属を添加して炭素溶解度を高める方向で高速化が図られてきたが、合金溶媒の SiC との相平衡は十分に検討されていない。4H-SiC 単結晶の高速成長が報告されている Si-Cr、Si-Ti、Fe-Si 合金溶媒中の炭素溶解度と各合金溶媒の平衡相を熱力学的に推算し、各系での炭素過飽和濃度を予測した。また、各合金溶媒中の炭素溶解度を測定した。

- (1) Si-Cr-C、Si-Ti-C、Si-Fe-C 元系の 1873-2273K における等温断面図を既報の熱力学データを用いて推算し、各合金溶媒の平衡相や炭素溶解度を比較した。また、推算した溶液中の炭素溶解度を用いて溶液中の炭素過飽和濃度を予測した。
- (2) Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 合金と SiC を 1873K および 2073K で平衡させた際の合金中炭素濃度を測定した。
- (3) 既報の SiC の溶液成長速度と、成長時の温度差から推算した溶液中の炭素過飽和濃度との相関関係を評価し、高速成長に適した合金溶媒系を検討した。

2-2 SiC の溶液成長法における炭素過飽和濃度と界面過飽和度

2-2 SiC の溶液成長法における炭素過飽和濃度と界面過飽和度

本節では成長速度の支配因子である炭素過飽和濃度と成長界面の成長カイネティクスを支配する界面過飽和度について述べる。

Fe-Si 合金溶媒を用いた温度差法[2-1]による SiC の成長において、成長速度は成長界面近傍に発達した境膜中での溶質炭素の物質移動が支配因子であることが分かっている。そこで、本章では主に炭素の物質移動律速を仮定した議論を行う。SiC の溶液成長法の模式図を Fig. 2-1 に示す。SiC の溶液成長法では、SiC 飽和組成の合金溶液を保持した黒鉛の坩堝壁に、溶液との平衡相の SiC が生成することを仮定し、それが溶解して溶媒に炭素が供給されると考える。また、高周波誘導加熱を用いて加熱しているため、電磁攪拌により溶液内の炭素濃度は高温の黒鉛坩堝から一定に維持されていると仮定する。その際の合金溶液中の炭素過飽和濃度は、坩堝と成長界面の温度差に起因する、SiC 飽和組成での炭素溶解度の差で表される。溶液中の溶質炭素のフラックス N は次の(2-1)式で表される。

$$N = k(C_{source} - C_{seed}) = kC(X_{source} - X_{seed}) = k\Delta X \quad (2-1)$$

ここで k [m/s] は物質移動係数を表し、溶液中の炭素の拡散係数 D_c [m²/s] と種結晶近傍に発達した境膜の厚み δ [m] を用いて $k = D_c / \delta$ で表される。 C_{source} [mol/m³] および C_{seed} [mol/m³] はそれぞれ高温の原料(黒鉛坩堝)界面における炭素濃度および低温の種結晶界面における炭素濃度を表す。 C は溶液のモル体積の逆数に相当し、液相の単位体積当たりのモル数を表す。 X_{source} および X_{seed} はそれぞれ高温の原料(黒鉛坩堝)界面における炭素のモル分率および低温の種結晶界面における炭素のモル分率を表す。 ΔX はモル分率で表した炭素過飽和濃度を示す。炭素の物質移動律速を仮定した場合、高速溶液成長を達成するには、 k および ΔX を増大させる必要がある。ここで、 N を厳密に表す場合には C_{seed} ではなく、界面における炭素濃度 $C_{interface}$ を用いる必要があるが、先述の通り溶液成長法では物質移動過程が成長の支配因子となっているため、 C_{seed} と $C_{interface}$ の差が C_{source} と C_{seed} の差に比べて非常に小さいと仮定した。

界面成長過程を考えた場合、成長カイネティクスと界面のラフネスは(2-2)式の界面過飽和度に依存する。

$$\sigma = \frac{X_{interface} - X_{seed}}{X_{seed}} \quad (2-2)$$

ここで $X_{interface}$ は SiC/溶液界面で過飽和となった炭素濃度を示す。 σ が大きいほど成長界面における 2 次元核生成の臨界曲率半径が小さくなり核生成頻度が大きくなる。その結果、スパイラル成長のステップ間隔が小さくなりバンチングが生じ易く(荒れ易く)なる。

ΔX を大きくとるほど成長速度が大きくなるが、同時に σ も大きくなり成長界面が荒れ易くなる。本研究ではこの関係が成長速度と結晶品質のトレードオフを生み出していると考えられる。したがって SiC の溶液成長法において高速成長と界面荒れの抑制を両立するには、溶液中の炭素溶解度が大きいことに加えて、炭素溶解度の温度依存性が大きい系を選択する必要がある。

2-2 SiC の溶液成長法における炭素過飽和濃度と界面過飽和度

そこで、次節から各溶液中の SiC 飽和炭素溶解度の測定および熱力学的推算を行った。

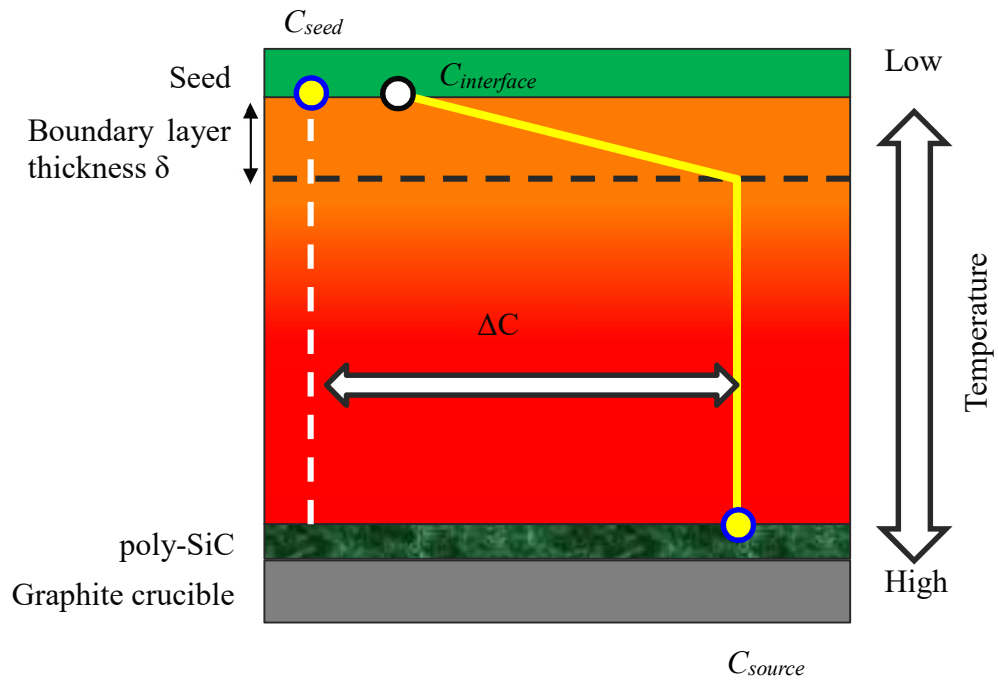


Fig. 2-1 Schematics of growth mechanism of SiC solution growth.

2-3 合金溶液の熱力学的検討

2-3 合金溶液の熱力学的検討

本節では溶液成長で代表的な Si-Cr-C、Si-Ti-C、Si-Fe-C 系の相平衡の熱力学推算を行った。各系において液相との平衡相を明らかにするため、等温断面図の計算を行った。次いで各系での溶液中の炭素溶解度を求め、それを用いて溶液成長時の溶液中の炭素過飽和濃度の比較を行った。

液相の混合ギブズエネルギー $\Delta G_{m,liq}$ は次の(2-3)式で表される。

$$\Delta G_{m,liq} = \Delta G_{liq}^{id} + \Delta G_{liq}^{ex} \quad (2-3)$$

液相の過剰ギブズエネルギー ΔG_{liq}^{ex} には、(2-2)式で表される Redlich-Kister 型正則溶体モデルを用いた。ここでは液相中の過剰ギブズエネルギーを各基本二元系である Si-M (M; Cr, Ti, Fe)、M-C および Si-C 系の寄与の和で表せると仮定した。

$$\begin{aligned} \Delta G_{liq}^{ex} &= X_{Si} X_M L_{Si-M} + X_C X_M L_{C-M} + X_C X_{Si} L_{C-Si} \\ L_{i-j,liq} &= \sum_{m=0}^n \left\{ L_{i-j,liq}^m(T) (X_i - X_j)^m \right\} \end{aligned} \quad (2-4)$$

$L_{i-j,liq}$ は準正則溶体パラメータと呼ばれ、成分 i-j 間の二元系の相互作用パラメータを表し、温度と組成の関数である。本計算において使用した各二元系における準正則溶体パラメータ[2-2]-[2-8]を Table 2-1 に示す。

また液相に加え、純物質[2-9]、中間化合物の熱力学諸量を用いて、熱力学推算を行った。中間化合物の分解温度および生成物を Table 2-2 に示す。本推算には熱力学平衡計算ソフトウェア FactSage 6.4 (GTT-Technologies)を使用した。

2-3 合金溶液の熱力学的検討

Table 2-1 Thermodynamic properties of liquid phases in Si-M and M-C systems used in the thermodynamics calculation.

System	Sub-regular solution parameter, (J/mol)	Reference
Cr-Si	${}^0L_{Cr-Si} = -119,216.57 + 16.11445T$ ${}^1L_{Cr-Si} = 47,614.70 - 12.17363T$	[2-2]
Fe-Si	${}^0L_{Fe-Si} = -151,127.73 + 29.125T$ ${}^1L_{Fe-Si} = -33,882.38 - 2.5015T$ ${}^2L_{Fe-Si} = 33,954.71 - 11.2555T$ ${}^3L_{Fe-Si} = 21,289.56 - 0.865T$	[2-3]
Si-Ti	${}^0L_{Si-Ti} = -255,852.17 + 21.874T$ ${}^1L_{Si-Ti} = 25,025.35 - 2.0023T$ ${}^2L_{Si-Ti} = 83940.65 - 6.71526T$	[2-4]
C-Cr	${}^0L_{C-Cr} = -127,957 - 7.6695T$ ${}^1L_{C-Cr} = 79,574$ ${}^2L_{C-Cr} = 86,315$	[2-5]
C-Fe	${}^0L_{C-Fe} = -124320 + 28.5T$ ${}^1L_{C-Fe} = -19,300$ ${}^2L_{C-Fe} = -49,260 - 19T$	[2-6]
C-Si	${}^0L_{C-Si} = 8700$	[2-7]
C-Ti	${}^0L_{C-Si} = -141051 - 39.5T$	[2-8]

2-3 合金溶液の熱力学的検討

Table 2-2 Decomposition temperature of intermetallic compounds in Si-M and M-C systems used in the thermodynamics calculation.

System	Intermetallic compound	Decomposition temperature [K]	Reaction	Reference
Cr-Si	CrSi ₂	1763	CrSi ₂ →L	[2-2]
	CrSi	1686	CrSi→L+ Cr ₅ Si ₃	
	Cr ₅ Si ₃	1953	Cr ₅ Si ₃ →L	
	Cr ₃ Si	2043	Cr ₃ Si →L	
Fe-Si	FeSi	1683	FeSi→L	[2-3]
	α-FeSi ₂	1493	α-FeSi ₂ →L	
	Fe ₂ Si	1485	Fe ₂ Si →L	
Si-Ti	TiSi ₂	1753	TiSi ₂ →L	[2-4]
	TiSi	1843	TiSi→L+ Ti ₅ Si ₄	
	Ti ₅ Si ₃	2403	Ti ₅ Si ₃ →L	
	Ti ₅ Si ₄	2193	Ti ₅ Si ₄ →L+ Ti ₅ Si ₃	
	Ti ₃ Si	1443	Ti ₃ Si →Ti ₅ Si ₃ +Ti(β)	
C-Cr	Cr ₃ C ₂	2084	Cr ₃ C ₂ →L+graphite	[2-5]
	Cr ₇ C ₃	2039	Cr ₇ C ₃ →L	
	Cr ₂₃ C ₆	1849	Cr ₂₃ C ₆ →L+ Cr ₇ C ₃	
C-Si	SiC	3083	SiC →L+graphite	[2-10]
C-Ti	TiC	3340	TiC →L	[2-8]
C-Si-Ti	Ti ₃ SiC ₂	>2473	Ti ₃ SiC ₂ +SiC→L+TiC	[2-11]

2-4 各種溶液系の状態図および溶液中の炭素溶解度

2-4 各種溶液系の状態図および溶液中の炭素溶解度

2-4-1 等温断面図の推算

初めに Cr、Ti、Fe が液相中の Si および C の活量に与える影響を比較するため、各 2 元系の成分の活量を検討した。2073K における 2 元系の Si および C の活量を Fig. 2-2 に示す。ここで、液相中の Si および C の基準状態にはそれぞれ純粋液体および黒鉛をとった。また、溶媒として用いた場合を想定し、中間化合物が生成しない均一液相を仮定した。液相中 Si の活量は Si-Ti 合金が 3 種類の遷移金属の中で最も小さいことが推算された。SiC と黒鉛の両相飽和組成を考えた場合、次に示す反応式により Si の活量が規定される。



したがって、Ti-Si-C 系は Ti 富化組成まで SiC 飽和領域の存在が示唆される。また C の活量係数は 1 章 Fig. 1-14 の黒鉛の液相線から推察されるように Ti、Cr、Fe の順に小さく、3 種類の遷移金属元素では Ti が溶液中の炭素溶解度を高めるのに最適な溶媒元素と期待される。

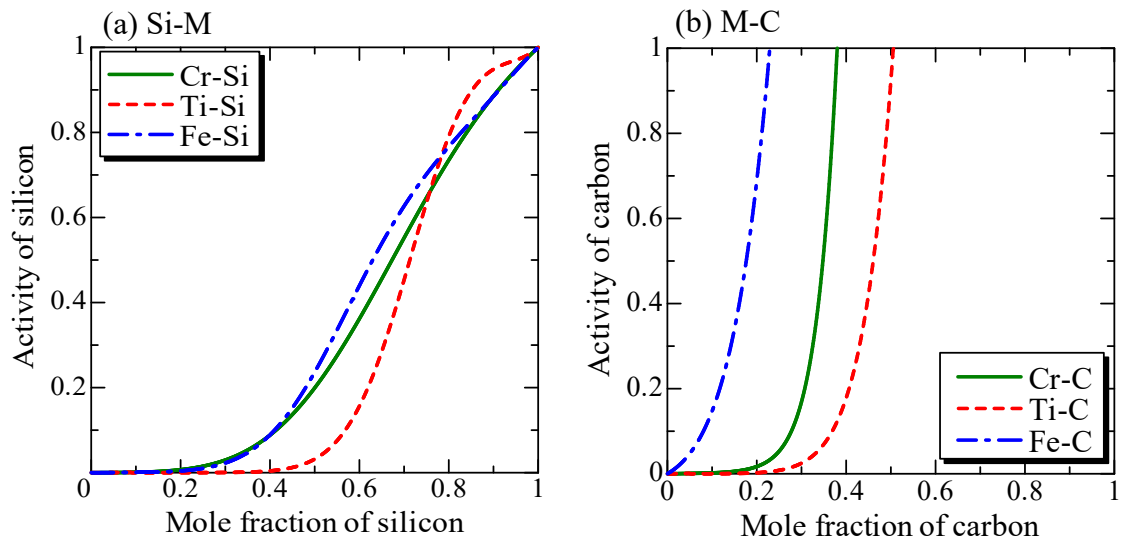


Fig. 2-2 (a) Activity of silicon in Si-M (M; Cr, Ti, Fe) systems, and (b) Activity of carbon in M-C systems at 2073K.

2-4 各種溶液系の状態図および溶液中の炭素溶解度

次に、各 3 元系の液相線組成を評価するために、一般的な溶液成長の温度域である 1873-2273K における各系の等温断面図を Fig. 2-3-Fig. 2-5 に示す。また、各系における両相飽和組成の推算結果を Table 2-3 に示す。

Si-Cr-C 系

Table 2-2 より、Si-Cr-C 系では SiC 以外の化合物として炭化物 Cr_3C_2 、 Cr_7C_4 および珪化物 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si が 1873K 以上で安定なため、Fig. 2-3 の 1873K の等温断面図では各化合物と液相が平衡する領域が予測された。 Cr_3C_2 は 2084K まで安定であるが、2073K の等温断面図では Cr 富化組成側で Cr_3C_2 と液相が平衡する領域が僅かにあるのみで、大部分は SiC 飽和領域と黒鉛飽和領域であった。また、2273K の等温断面図では、液相の SiC 飽和領域と黒鉛飽和領域が予測された。Si-Cr-C 系は比較的 SiC 飽和領域が大きく、高 Cr 濃度側まで SiC 飽和の液相を形成し、SiC と黒鉛の両相飽和組成において炭素が 25mol%以上溶解することが予測された。また、SiC 飽和領域が大きいため、熔融 Cr と SiC が直接平衡することが予測された。

Si-Ti-C 系

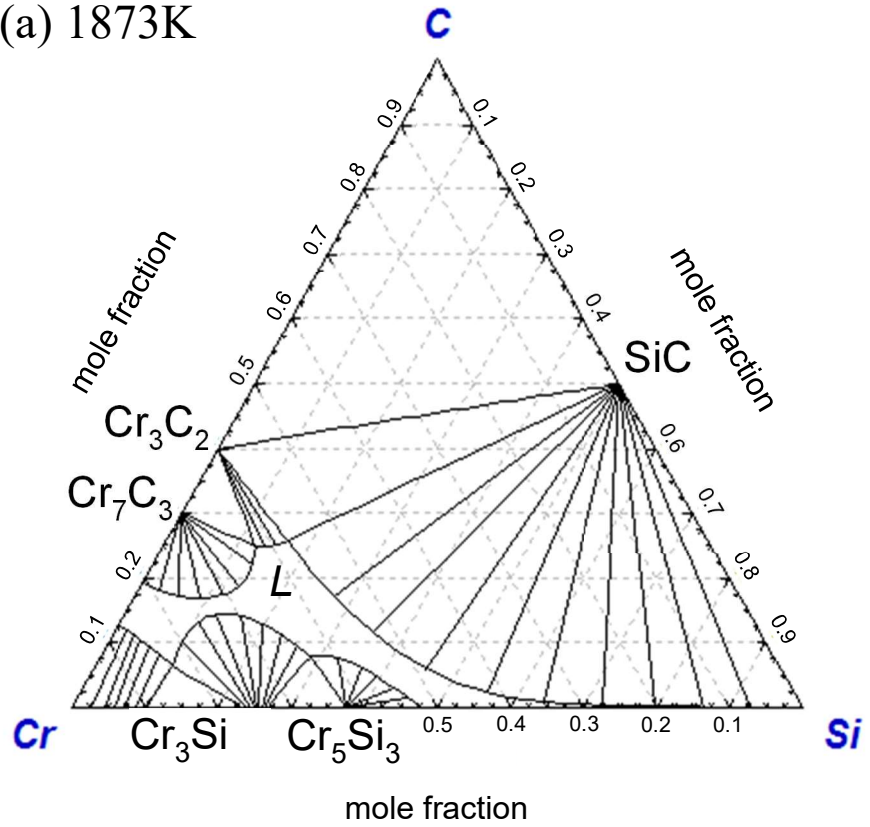
Si-Ti-C 系では Ti 富化組成は再検討が必要であるため、SiC 飽和組成側のみの相平衡を検討した。Si-Ti-C 系は高温でも安定な化合物が多く、SiC、TiC、 Ti_3SiC_2 、 Ti_5Si_4 、 Ti_5Si_3 が安定であるため、Fig. 2-4 に示すように他の系とは異なり、液相は SiC または Ti_3SiC_2 と平衡し、黒鉛とは平衡しない。

Si-Fe-C 系

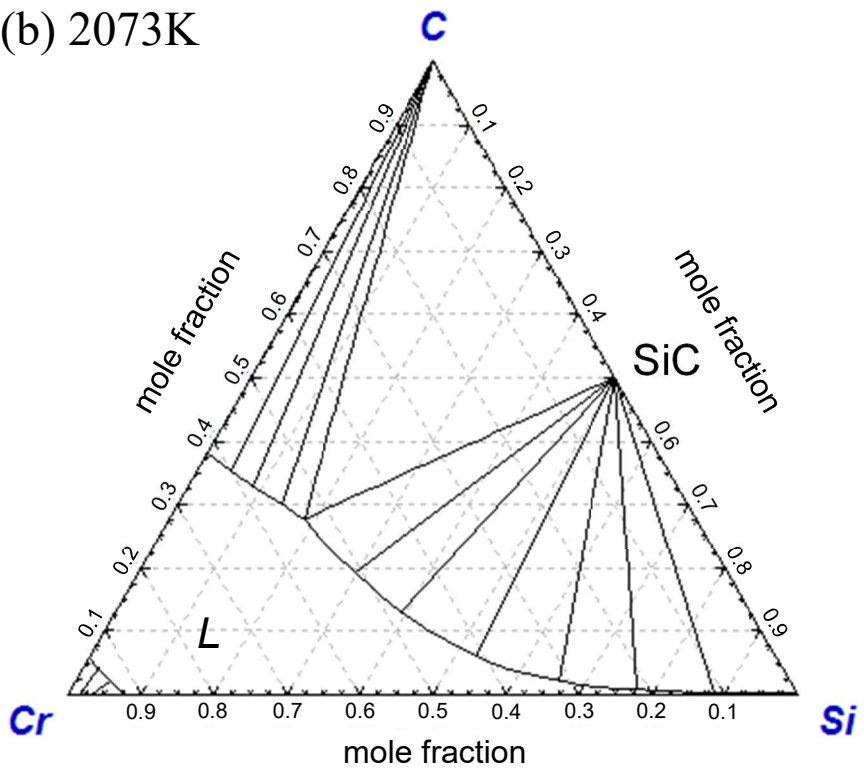
Si-Fe-C 系は SiC 以外の炭化物を形成しない上に珪化物が 1683K 以上で熔融するため、Fig. 2-5 に示すように Si 富化組成側では液相は SiC と平衡し、Fe 富化側では黒鉛と平衡することが予測された。また比較的、Fe 富化組成まで SiC 飽和の液相を形成することが予測された。

2-4 各種溶液系の状態図および溶液中の炭素溶解度

(a) 1873K



(b) 2073K



(c) 2273K

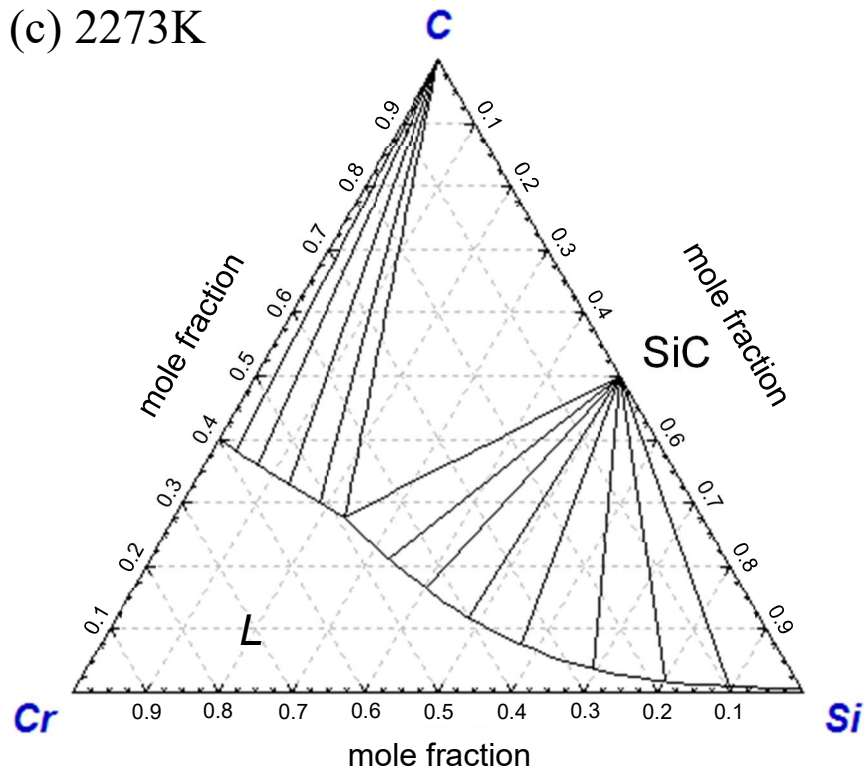
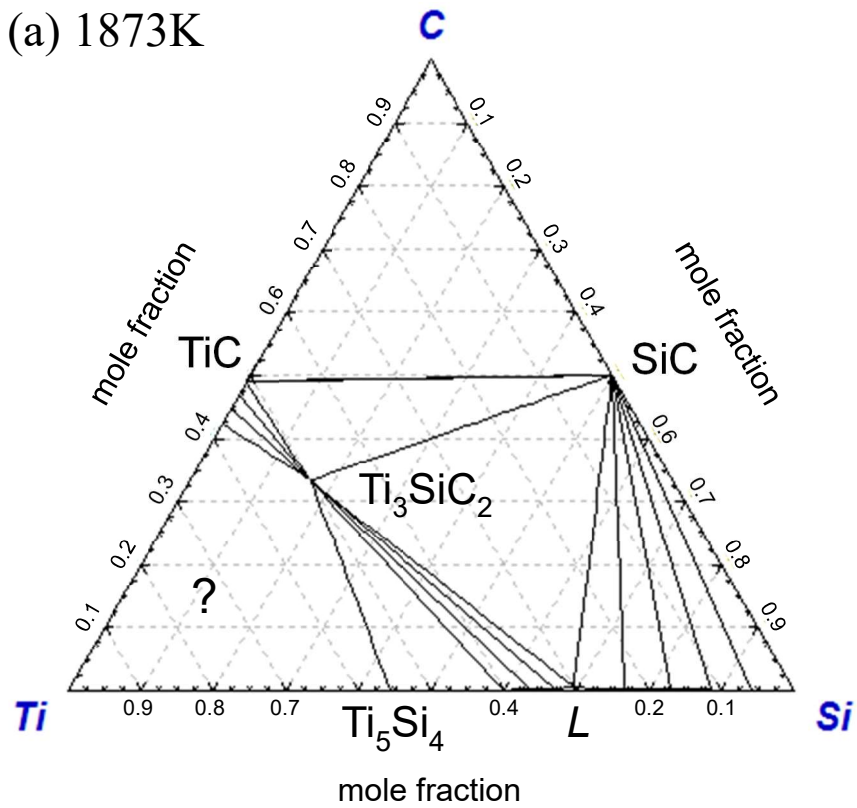


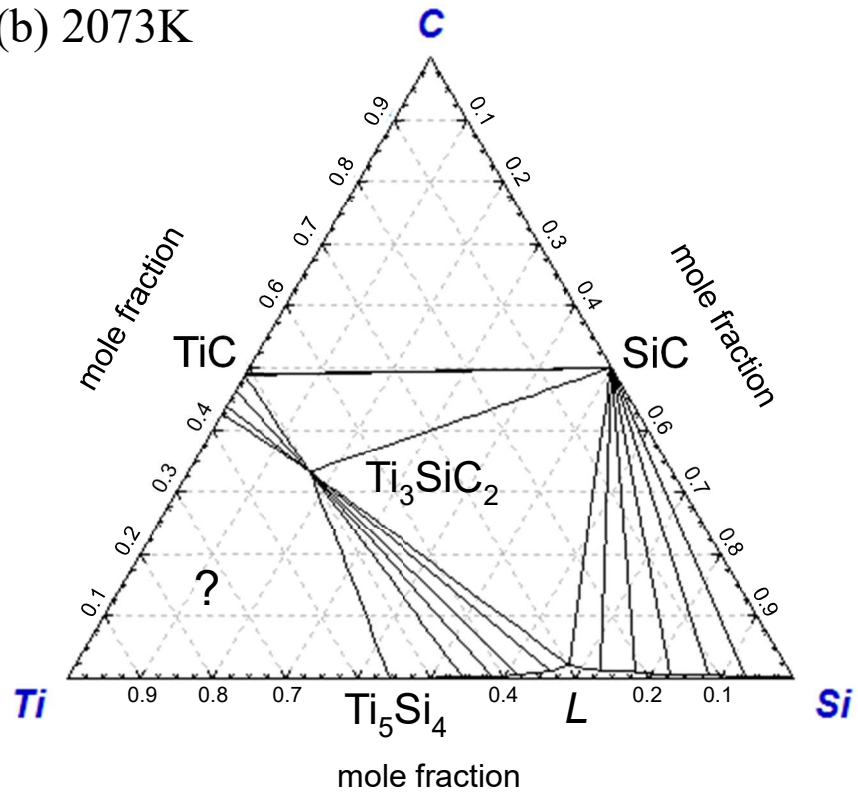
Fig. 2-3 Estimated isotherms for the Si-Cr-C system at (a) 1873K, (b) 2073K and (c) 2273K.

(a) 1873K



2-4 各種溶液系の状態図および溶液中の炭素溶解度

(b) 2073K



(c) 2273K

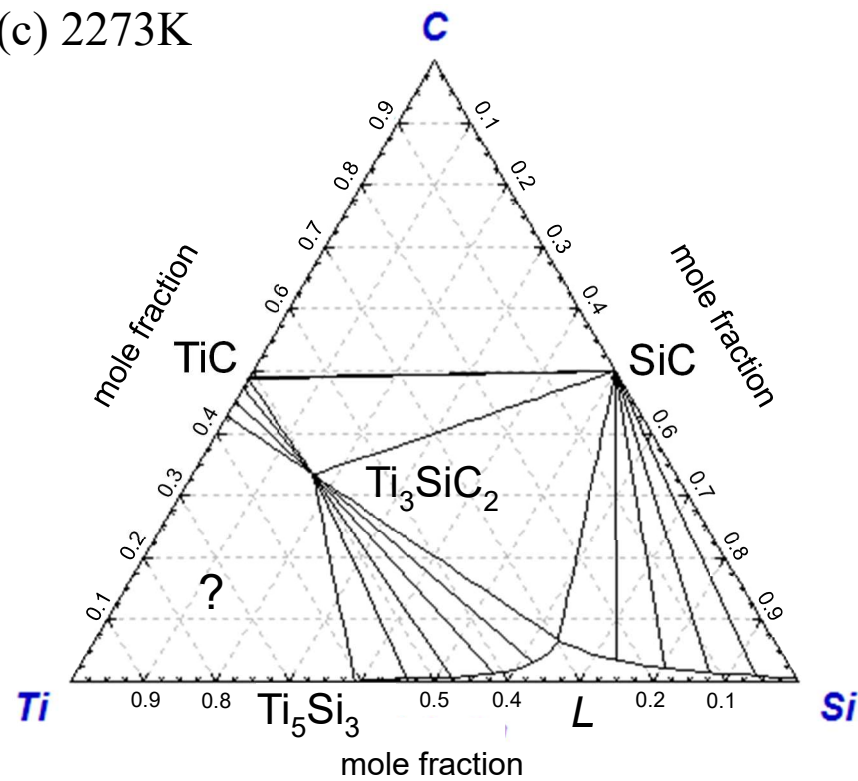
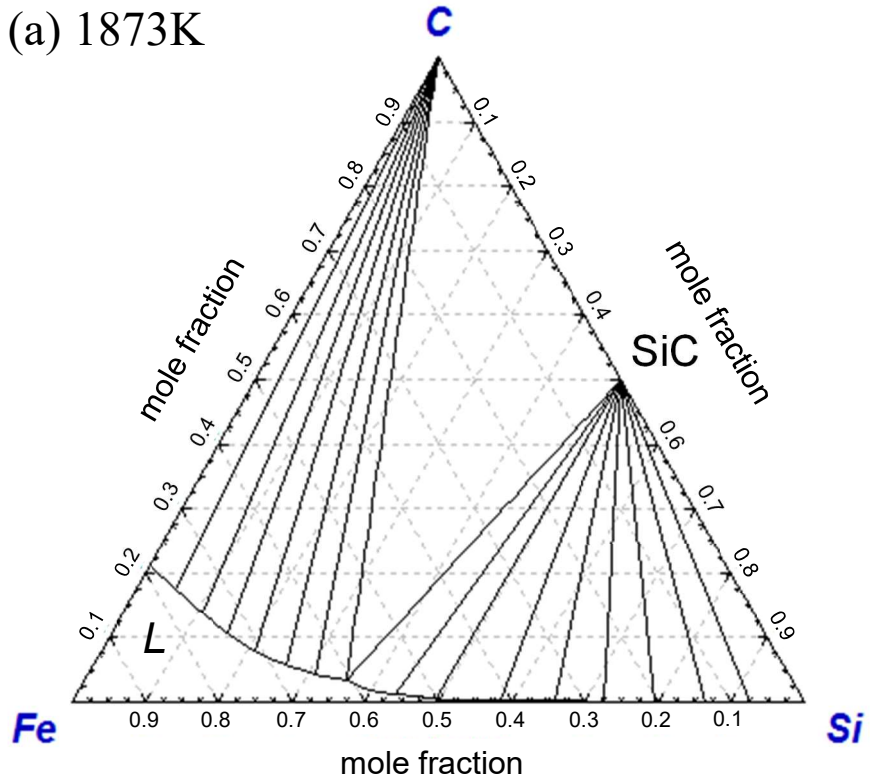


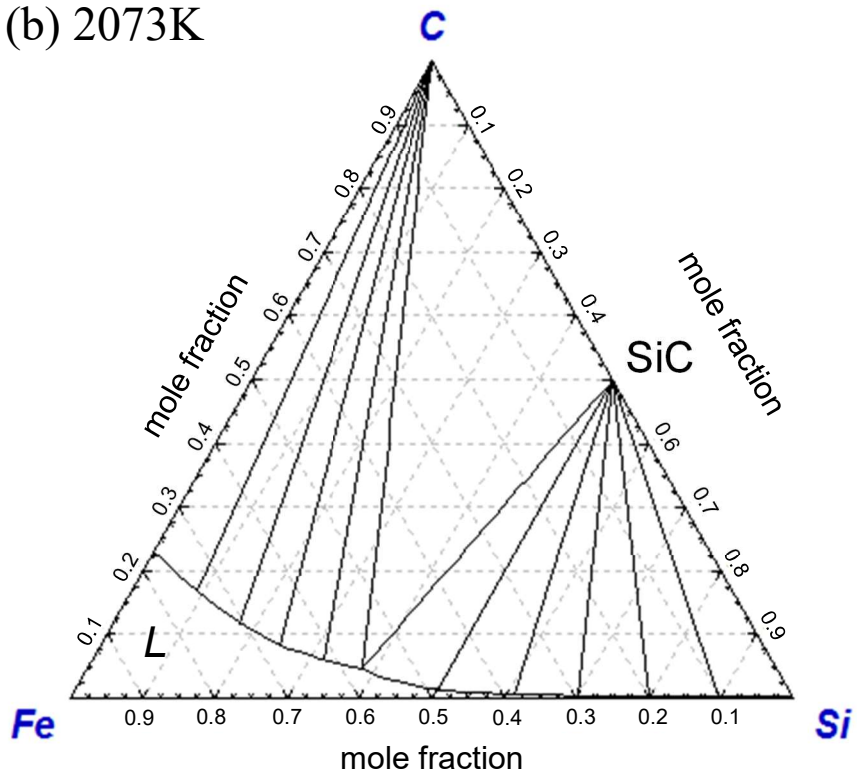
Fig. 2-4 Estimated isotherms for the Si-Ti-C system at (a) 1873K, (b) 2073K and (c) 2273K.

2-4 各種溶液系の状態図および溶液中の炭素溶解度

(a) 1873K



(b) 2073K



(c) 2273K

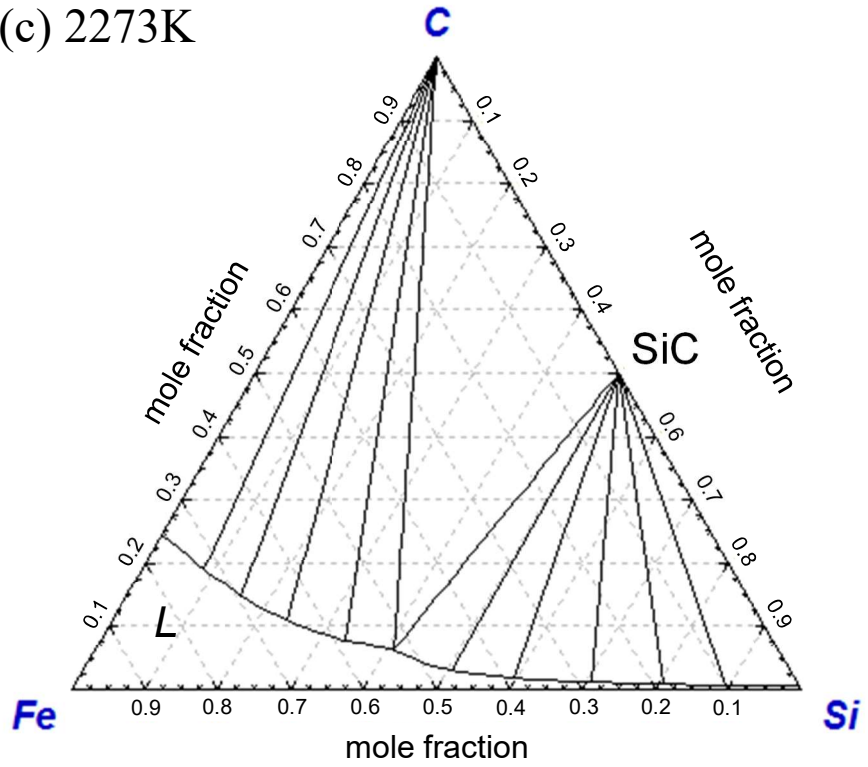


Fig. 2-5 Estimated isotherms for the Si-Fe-C system at (a) 1873K, (b) 2073K and (c) 2273K.

Table 2-3 Estimated double saturation composition for liquid phase.

System	Temperature	Equilibrium phases	X_M (M=Cr, Ti, Fe)	X_{Si}	X_C	$X_M/(X_M+X_{Si})$
Si-Cr-C	1873K	SiC, Cr ₃ C ₂	0.577	0.166	0.257	0.776
	2073K	SiC, Graphite	0.539	0.185	0.276	0.744
	2273K		0.490	0.234	0.276	0.677
Si-Ti-C	1873K	SiC, Ti ₃ SiC ₂	0.301	0.694	0.054	0.303
	2073K		0.299	0.680	0.021	0.305
	2273K		0.297	0.638	0.066	0.318
Si-Fe-C	1873K	SiC, Graphite	0.609	0.358	0.039	0.630
	2073K		0.572	0.382	0.047	0.600
	2273K		0.527	0.411	0.062	0.562

2-4 各種溶液系の状態図および溶液中の炭素溶解度

2-4-2 溶液中の炭素溶解度の予測

溶媒の組成を Si-20mol%M (M; Cr, Ti, Fe)とした際の各溶媒中の炭素溶解度の予測結果を Fig. 2-6 に示す。ここで熱力学的推算は、各溶媒の液相線温度以上で行った。

各溶媒中の炭素溶解度は Si-Ti、Si-Cr、Fe-Si 溶媒の順に大きいことが予測された。これは各遷移金属中の C の活量係数の小さい順に並んでいる。従って、同じ添加濃度の場合には Si-Ti 溶媒が最も炭素溶解度が大きいことが予測された。しかし、2-4-1 項の等温断面図から、溶液系によって SiC 飽和領域が異なるため、組成調整を行うことで炭素溶解度を向上することが重要である。実際の溶液成長では Table 2-4 に示す溶媒組成[2-12]-[2-14]に調整がされている。Table 2-4 の組成の溶媒での炭素溶解度の予測結果を Fig. 2-7 に示す。

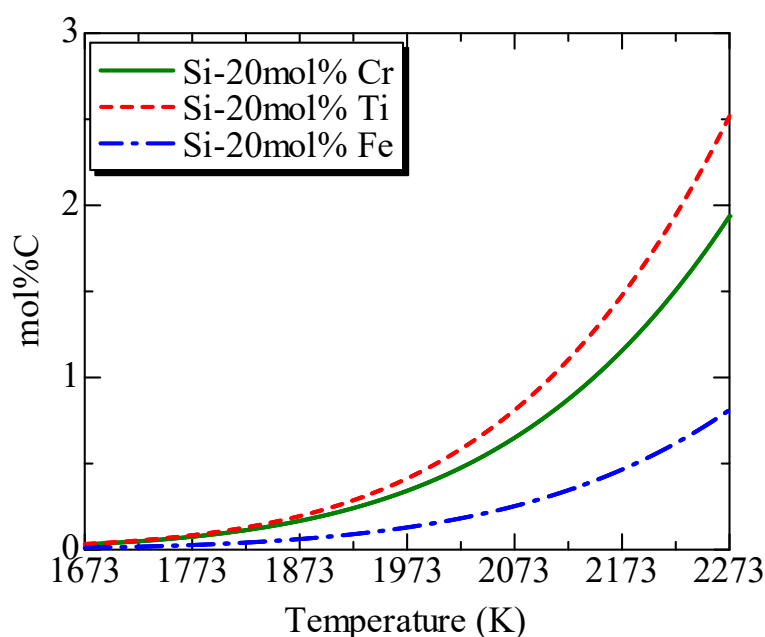


Fig. 2-6 Carbon solubility in Si-20 mol% Cr, Ti, Fe alloys saturated with SiC (along the constant ratio of silicon to transition metal).

Table 2-4 Solvent composition for solution growth.

System	Solvent composition [mol%]	Liquidus temperature [K]
Si-Cr-C	Si-40Cr	1721
Si-Ti-C	Si-23Ti	1668
Si-Fe-C	Fe-40Si	1581

2-4 各種溶液系の状態図および溶液中の炭素溶解度

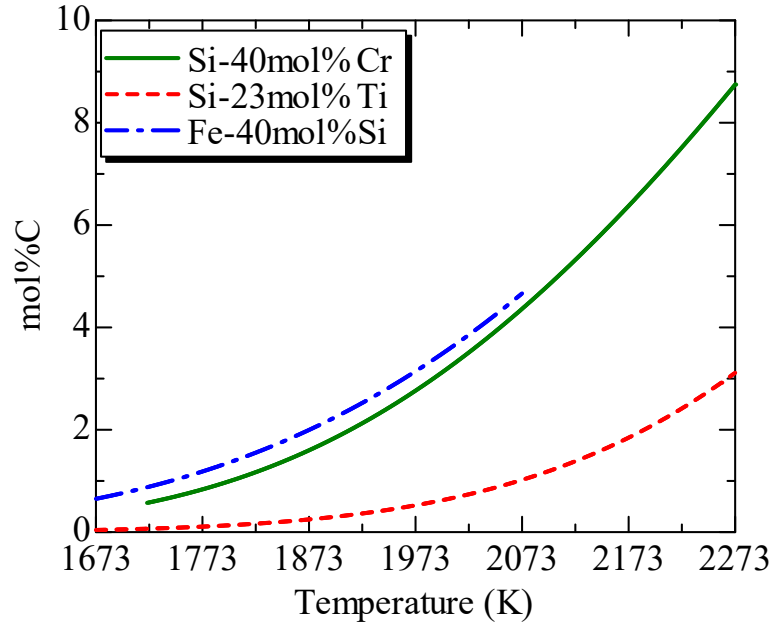


Fig. 2-7 Carbon solubility in Si-40 mol% Cr, Si-23 mol% Ti, and Fe-40 mol% Si alloys saturated with SiC (along the constant ratio of silicon to transition metal).

2073K 以上の高温では、Si-Cr 溶媒は他の 3 種類の系と比べて炭素溶解度が大きいことが予想された。一方、2073K 以下では Si-Cr 溶媒と Fe-Si 溶媒で炭素溶解度の差は小さく温度依存性も同等であることが予想された。また、液相線温度の低い Fe-Si 溶媒では 1773K 以下で他の系と比べて高炭素過飽和濃度が得られることが期待された。Si-Ti 系は 2-4-1 項の等温断面図から SiC 飽和領域が小さく、溶媒組成を大きく変えることができないため、炭素溶解度は Si-Cr 溶媒および Fe-Si 溶媒と比較して小さい。

2-5 Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 溶媒中の SiC 飽和炭素溶解度の測定

2-5 Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 溶媒中の SiC 飽和炭素溶解度の測定

2-5-1 実験方法

Fig. 2-8 に示す高周波誘導加熱炉(発振周波数 24.9-36.5kHz)を用いて Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 溶融合金中の SiC 飽和炭素溶解度を調査した。板状の多結晶 SiC(純度 98%、 $10 \times 10 \times t$ mm)と管状の多結晶 SiC(純度 98%、OD 10mm、ID 6mm、 t 5mm)を黒鉛ペーストを用いて接着し、多結晶 SiC 坩堝を作製した。Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si の組成となるように秤量した Si 片(純度 7N)と Cr 片(純度 4N)、Ti ワイヤ(純度 99.9%)または電解鉄(純度 4N)の計 0.2-0.4g を黒鉛坩堝内(OD 30mm、ID 16mm、H 40mm)に設置した多結晶 SiC 坩堝内に配置した。油回転ポンプと油拡散ポンプを用いて反応管内を 0.1Pa 以下まで真空排気した後に加熱を開始した。

温度は Reytech 社製 2 色放射温度計(MR1SC、測定レンジ 1273-4273K)を用いて黒鉛坩堝内の試料を測温した。放射温度計は SiC 上の Si(融点 1687K)およびアルミナ板上の Fe(融点 1811K)の溶融により校正した。

1273K まで加熱した後に炉内を H_2 ガスで置換し 50sccm 流通下で昇温して 1873K および 2073K にて 10 分間保持した。試料の上部からアルミナ管(OD 6mm、ID 4mm)に取り付けた筒状の Mo 箔を接触させて溶融合金を吸引採取した。吸引採取した Mo 箔を引き上げて、炉の電源を切り加熱を停止した。

2-5-2 評価方法

採取した合金を Mo 箔ごと燃焼-赤外線吸収法(LECO 社製 CS-600)により炭素濃度を測定した。採取した合金の重量は実験前後の Mo 箔の重量変化から算出した。高融点の Mo の溶融を促すため、装置標準の助燃剤 W-30mol%Sn 合金(LECOCEL II HP)の他に Fe 粒を 1.0g 加えた。標準試料を用いて予め作成した検量線により合金中炭素濃度を決定した。

Si-40mol%Cr 合金は溶融保持中に多結晶 SiC 上を濡れ広がり、坩堝内での保持が困難だったため、アルミナ坩堝(OD 13mm、ID 8mm、H 12mm)内で溶融保持し上部から SiC 片を浸漬した。SiC 片の実験前後の重量変化から炭素溶解量を計算した。実験後の Si-Cr 合金中の酸素濃度は最大 120ppma であったため、炭素溶解度に酸素は影響しないとした。

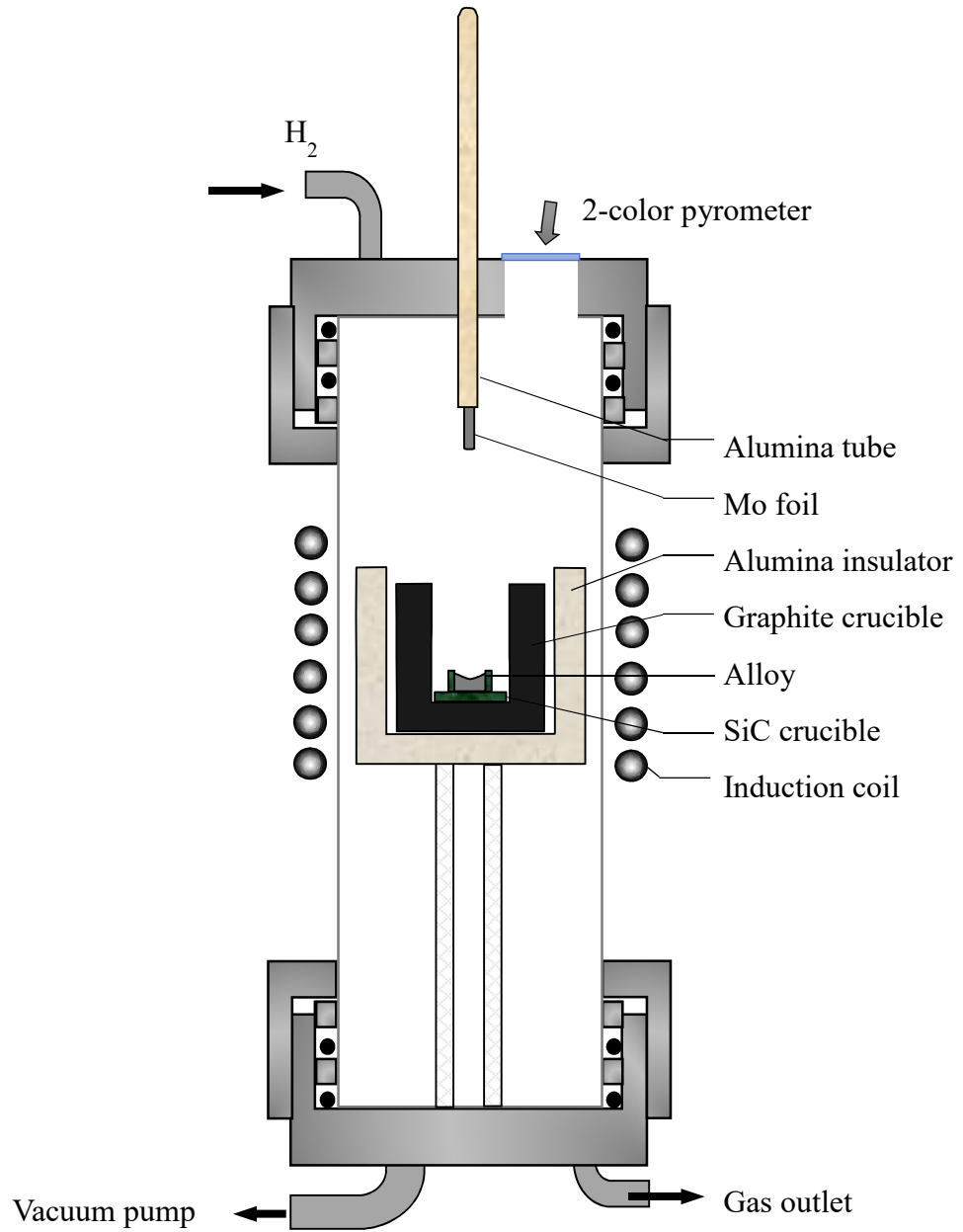


Fig. 2-8 Experimental apparatus for measurement of carbon solubility in Si alloy.

2-5-3 実験結果および考察

No. Y-16 (Fe-40mol%Si、2073K)の実験後の SiC 坩堝を Fig. 2-9 に示す。合金が SiC 壁を濡れあがった形跡が確認できるが、坩堝内部で合金を熔融保持することができた。次に No. C-1 (Si-40mol%Cr、2073K)の合金中炭素溶解度を測定するために浸漬した多結晶 SiC を Fig. 2-10 に示す。2073K にて熔融保持して多結晶 SiC を浸漬した際、100K 以下の温度低下が確認された。また、3 相界面付近では SiC の成長が確認された。これは、浸漬した際に合金内部と比べて 3 相界面が多結晶 SiC を通した熱伝導により冷却されて温度勾配が出来たためであると推察される。

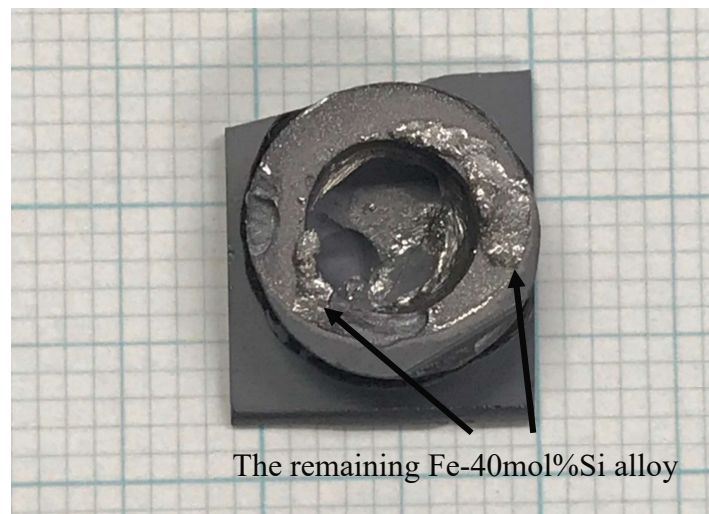


Fig. 2-9 SiC crucible with Fe-40mol%Si after experiment at 2073K (Y-16).

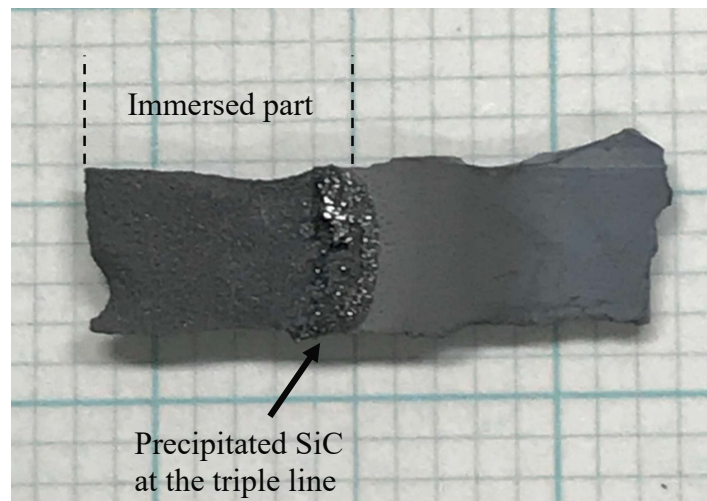


Fig. 2-10 Poly-SiC immersed in Si-40mol%Cr alloy at 2073K (C-1).

2-5 Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 溶媒中の SiC 飽和炭素溶解度の測定

Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 溶融合金中の SiC 飽和炭素溶解度の測定結果を Table 2-5 に示す。

Table 2-5

(a) Experimental condition and C content in Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si alloys saturated with SiC.

No.	Alloy [mol%]	Temperature [K]	W_M M: Fe, Ti or Cr	W_{Si}	W_{Mo}	W_{after}	W_{alloy}	mol%C
Y-6	Fe-40Si	1873	0.315	0.105	0.347	0.613	0.266	1.63
Y-7			0.302	0.101	0.145	0.470	0.325	1.25
Y-13		2073	0.330	0.112	0.307	0.542	0.235	4.40
Y-16			0.297	0.100	0.357	0.660	0.303	2.83
Y-2	Si-23Ti	1873	0.068	0.133	0.173	0.259	0.086	0.164
Y-5			0.068	0.135	0.182	0.265	0.083	0.265
Y-12		2073	0.067	0.133	0.299	0.370	0.071	0.862
Y-14			0.069	0.133	0.322	0.409	0.088	1.07
Y-19	Si-40Cr	1873	0.166	0.133	0.301	0.352	0.051	0.936

(b) Experimental condition and C content in Si-40mol%Cr alloy saturated with SiC.

No.	Alloy [mol%]	Temperature [K]	W_{Cr}	W_{Si}	$W_{poly-SiC}$	W_{after}	$W_{dissolve}$	mol%C
C-1	Si-40Cr	2073	0.274	0.222	0.145	0.136	0.009	1.81
C-2			0.288	0.227	0.178	0.171	0.007	1.32

Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 溶融合金中の SiC 飽和炭素溶解度の温度依存性を Fig. 2-11 に示す。ここで、Si-Cr 合金の 2073K における実験では SiC 片を浸漬させた際に 100K 以内の温度低下が確認されたため、温度に 100K の誤差範囲を示した。Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 溶融合金中の SiC 飽和炭素溶解度の推算値は測定値を比較的良く再現した。一方で、Si-40mol%Cr 合金は測定値よりも推算値が過剰に見積もられた。最近、Si-Cr 溶融合金中の SiC 飽和炭素溶解度が系統的に調査され[2-15]、炭素溶解度が Henry 則に従うことが明らかにされた。その際、原子サイズの小さい溶質 C が Si-Cr 合金溶媒中の侵入型位置に配置すると考えて、Jacob らによって提案された置換型元素(Si および Cr)と侵入型元素(C)の結合の安定性を考慮する擬化学モデルを適用することで、C の置換型溶解を考える準正則溶体モデルよりも実験結果を良く再現できることが確認されている。

Si-Cr 溶媒だけ推算値と測定値の乖離が大きい理由として考えられるのは C の非ランダム分布である。Fig. 2-2 に示した 2 元系の Si および C の活量から、Cr は Si との相互作用は Fe と同程度であるのに対して、Fe よりも C を強く惹きつけることが示されており、Si-Cr 合金溶媒中の C が Cr 原子の周囲に局在化していると考えられる。その場合、C はランダムに分布していないため、準正則溶体モデルで近似できない。一方、Ti は Cr、Fe と比べると C に加えて Si を強く引き寄せるため、巨視的には局在化が起きないと考えられるため準正則溶体モデルでの近似が成り立つと推察する。したがって、各基本 2 元系の寄与を基に Si-Cr-C、Si-Ti-C、Si-Fe-C3 元系の液相線組成の推定の可能性が得られたが、系によっては最適な熱力学モデルが異なることが分かった。熱力学モデルを検討するにあたっては、溶融 Si 中の金属原子と C の相互作用パラメータを検討する必要があると考えられる。

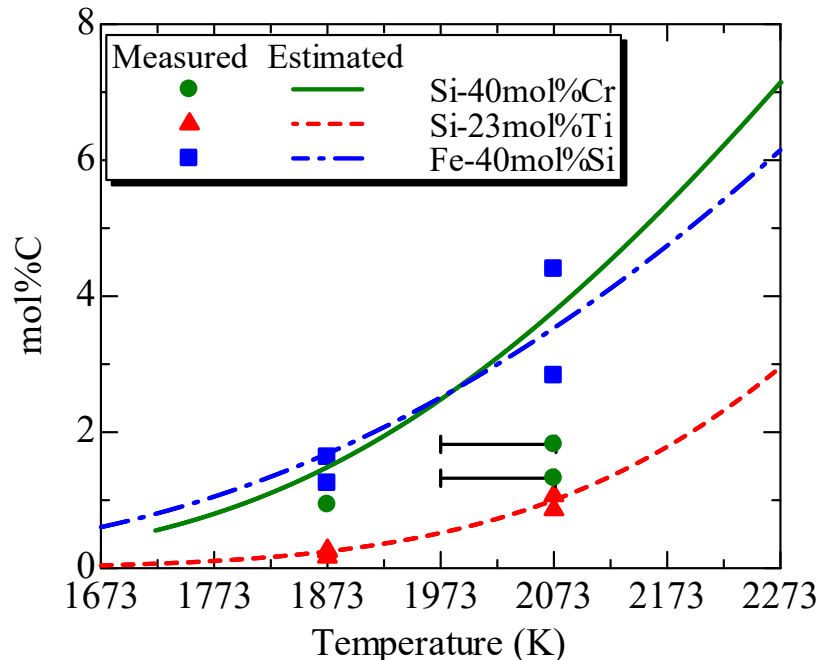


Fig. 2-11 Measured and calculated carbon solubility in Si-40mol%Cr, Si-23mol%Ti and Fe-40mol%Si alloys saturated with SiC (toward SiC composition).

2-6 溶液中の炭素過飽和濃度の予測

2-6 溶液中の炭素過飽和濃度の予測

1章 1-7節および2-2節にて述べたように、溶液成長における溶液中の炭素過飽和濃度は溶液を保持した黒鉛坩堝と成長界面の温度差に起因した溶液中の炭素溶解度の差で表される。そこで、Table 2-4 に示した組成の溶媒を用いて、黒鉛坩堝と成長界面の温度差を 20K と仮定した場合の、SiC 飽和条件での炭素過飽和濃度の予測結果を Fig. 2-12 に示す。

Si-Cr 溶媒は液相線温度以上で最も大きな炭素過飽和濃度を有し、2273K においては Si-Ti 溶媒と比べて 1.5 倍以上の大きな炭素過飽和濃度を有することが予測された。これは Si-Cr 溶媒で高速成長[2-12]が得られる理由であると考えられる。一方、1773K 以下では液相線温度の低い Fe-Si 溶媒が比較的大きな炭素過飽和濃度を有することが予測された。また、Si-Ti 溶媒は炭素溶解度が小さいため温度依存性は Si-Cr 溶媒や Fe-Si 溶媒と同程度であったが、Si-Cr 溶媒や Fe-Si 溶媒よりも炭素過飽和濃度は小さいことが予測された。

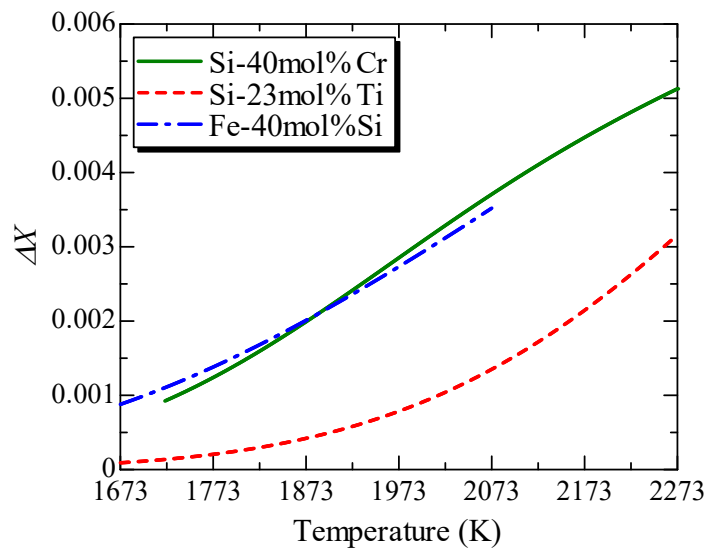


Fig. 2-12 The supersaturation of carbon with a temperature difference of 20 K between seed and graphite substrates.

2-6 溶液中の炭素過飽和濃度の予測

次に、黒鉛坩堝と成長界面に 20K の温度差がある場合の界面過飽和度 σ を Fig. 2-13 に示す。溶液成長時における(2-2)式の $X_{interface}$ は決定されていないが、ここでは溶液が強力な強制対流下に置かれ完全に攪拌された状態を仮定して $X_{interface}$ は X_{source} に相当するとした。また、(2-2)式に示すように合金溶媒中の炭素溶解度が大きいほど、また炭素溶解度の温度依存性が小さいほど σ は小さくなる。Fig. 2-12 から示唆されるように炭素溶解度が大きい Si-Cr 溶媒が 2073K 以上で最も σ が小さくなった。 σ が小さいほど、成長界面におけるステップバンチングが生じにくくなると考えられるので、成長界面の荒れを抑制するためには Si-Cr 溶媒が好適であると予測される。

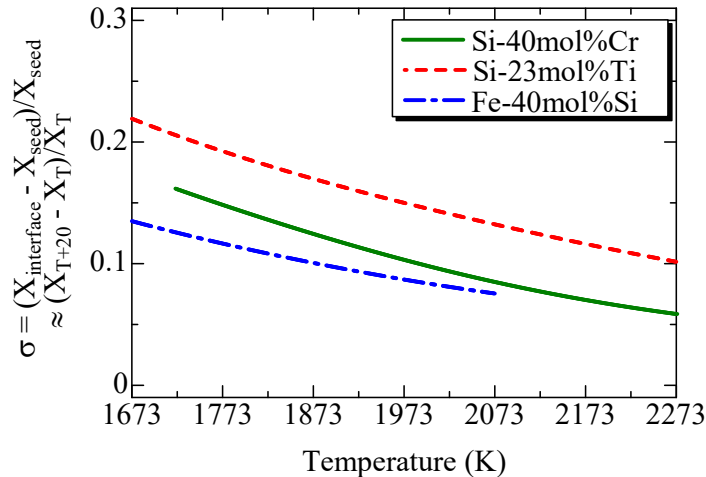


Fig. 2-13 The degree of interfacial supersaturation with a temperature difference of 20 K between seed and graphite substrates.

続いて、既報の種々の溶媒を用いた SiC 溶液成長法における成長時の温度差を用いて、成長速度と炭素過飽和濃度の関係を調査した。Si-Cr、Si-Ti、Fe-Si 合金溶媒を用いて行われた SiC 溶液成長法を Table 2-6 に纏めて示す。Fe-40mol%Si 合金溶媒の報告では、予め熱電対で測定した溶媒中の温度から、結晶成長の際に 50K の温度差があることを仮定している。成長速度と炭素過飽和濃度の関係を Fig. 2-14 に示す。成長速度は炭素過飽和濃度に比例して増加する傾向が確認され、溶液成長法の共通の傾向として溶液中の溶質炭素の物質移動が支配因子であることが示唆された。

Fig. 2-14 の傾きは(2-1)式の k を示す。合金溶媒系や育成に用いた加熱機構によって異なる k が得られてた。Fe-Si 系溶媒では高周波誘導加熱炉を用いた際の成長速度[2-14]は、抵抗加熱炉を用いた場合[2-1]より電磁攪拌によって δ が小さくなることで、 k が大きい値を示したと考えられる。また、高周波誘導加熱炉を用いた溶液成長の中で Si-Ti 系溶媒の k が小さい値を示した。この可能性としては δ の違いが考えられる。Si-Ti 系溶媒を用いた溶液成長はバルク成長の研究開発の比較的早期の段階に行われており、後の報告の方が熱流動の点で十分に高速成長の条件が検討されていると考えられる。

以上により、溶液成長法で高速成長と界面の荒れ抑制を両立するため、大きい炭素過飽和濃度が得られ、また界面過飽和度が小さくなることが予測される Si-Cr 系溶媒が好適であると考えられる。

Table 2-6 Conditions for solution growth of SiC using Si-Cr, Cr, Si-Ti and Fe-Si solvents.

Solvent [mol%]	Growth method	Seed temperature [K]	Growth rate ($\mu\text{m/h}$)	Reference
Si-40Cr	TSSG method under induction heating	2128-2337	140-1920	[2-12]
Si-23Ti	TSSG method under induction heating	1735-1948	2-60	[2-13]
Fe-40Si	Temperature different method under induction heating	Temperature of the seed was assumed to be 50 K below that of the source. 1623-1723	90-260	[2-14]
Fe-36Si	Temperature different method with rotation under resistance heating, solution thickness 3.5mm	1623-1723	60-160	[2-1]
Unary-Cr	Temperature different method under induction heating	1803-1923	100-720	[2-16]

2-6 溶液中の炭素過飽和濃度の予測

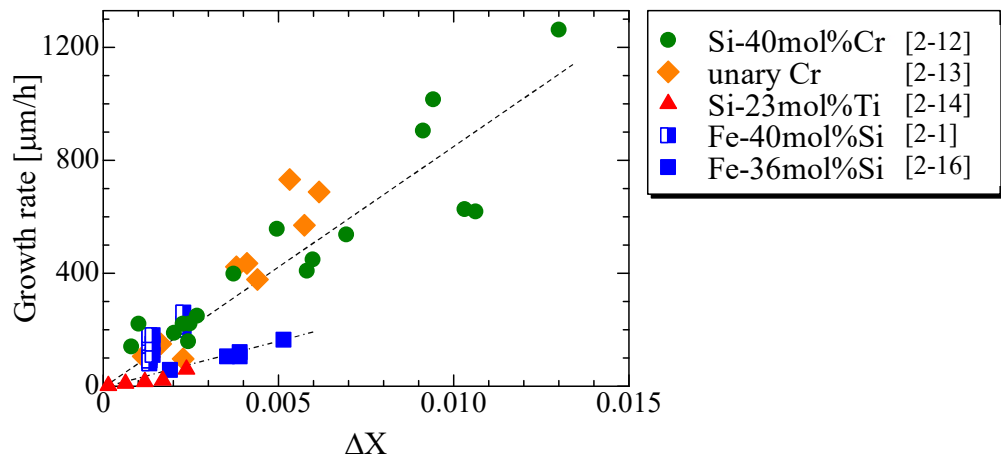


Fig. 2-14 Correlation of reported growth rates using Si-Cr [2-12], Si-Ti [2-13], Fe-Si [2-1][2-14] and unary-Cr [2-16] solvents with estimated supersaturation of carbon in respective solutions.

2-7 小括

2-7 小括

本章では SiC の溶液成長界面において炭素の高過飽和濃度を得るために好適な溶媒、高速成長に適した条件を調査するため、Si-Cr-C 系、Si-Ti-C 系、Si-Fe-C 系の相平衡関係を 1873-2273K にて熱力学的に検討し、以下の知見を得た。

1. Si-Cr-C 系は 1873K において SiC のほかに炭化物 Cr_3C_2 、 Cr_7C_4 および珪化物 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si が安定に存在することが予測された。一方で、2073K 以上では珪化物が存在せず 3 種類の系の中で最も広い SiC 飽和領域を有することが予測された。
2. Si-Ti-C 系は 2273K まで複数の化合物が安定であるため、他の 2 種類の系と異なる液相領域の形状が得られた。また、 Ti_3SiC_2 が安定な化合物であることから SiC 飽和領域は非常に小さく Si 富化組成に限定されることが予測された。
3. Si-Fe-C 系は Fe が炭化物を形成せず、珪化物が 1683K 以下で全て分解するため、平衡相は黒鉛と SiC のみであることが予測された。また、Si-Cr-C 系の次に大きな SiC 飽和領域を持つことが予測された。
4. Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 合金中の炭素溶解度の実験値は推算値を再現し、液相線組成の推定の可能性が考えられた。一方で、Si-40mol%Cr 合金中の炭素溶解度は準正則溶体モデルでは過大に予測する傾向にあった。したがって、各基本 2 元系の寄与を基に、正則溶体モデルを用いて合金溶液系の液相線組成の推定の可能性が得られたが、系によっては最適な熱力学モデルが異なることが分かった。
5. Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti、Fe-40mol%Si 合金中の炭素溶解度および黒鉛増殖と成長界面に 20K の温度差がある場合の炭素過飽和濃度、界面過飽和度を熱力学的に予測した。これまで高速成長が報告されている Si-Cr 溶媒は液相線温度以上では 3 種類の系の中で最も大きな過飽和濃度を有し、3 種類の系の中で最も小さな界面過飽和度を与えることが予測された。低温では Fe-Si 溶媒が比較的高い過飽和濃度と小さい界面過飽和度を得られることが予測された。

参考文献

参考文献

- [2-1] S. Kawanishi, T. Yoshikawa, K. Morita, N. Okada, K. Kusunoki and K. Kamei: *Journal of Crystal Growth*, 381 (2013) 121-126.
- [2-2] C.A. Coughanowr, I. Ansara and H.L. Lukas: *Calphad*, 18 (1994) 125-140. (Dataset shown in Table 3)
- [2-3] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973) 231.
- [2-4] H. Seiffert, H. Lukas and G. Petzow: *Zeitschrift Für Metallkunde*, 87 (1996) 2-13.
- [2-5] L. D. Teng, X. G. Lu, R. E. Aune and S. Seetharaman: *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35A (2004) 3673-3680.
- [2-6] P. Gustafson: *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 14 (1985) 259-267.
- [2-7] S. Kawanishi, T. Yoshikawa and T. Tanaka: *Materials Transaction*, 50 (2009) 806-813.
- [2-8] L. Dumitrescu, M. Hillert and B. Sundman: *Zeitschrift Für Metallkunde*, 90 (1999) 534-541.
- [2-9] A. T. Dinsdale: *CALPHAD*, 15 (1991) 317-425.
- [2-10] O. Kubaschewski, C. B. Alcock and P. J. Spencer: *Materials Thermochemistry* 6th Edition., (Pergamon press, New York, 1993), 317.
- [2-11] Y. Du, J. C. Schuster, H. Seiffert and F. Aldinger: *Journal of American Ceramic Society*, 83 (2000) 197-203.
- [2-12] M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi and K. Kamei: *Materials Science Forum*, 740-742 (2013) 73-76.
- [2-13] K. Kusunoki, K. Kamei, N. Okada, N. Yashiro, A. Yauchi, T. Ujihara and K. Nakajima: *Materials Science Forum* 527-529 (2006) 119-122.
- [2-14] T. Yoshikawa, S. Kawanishi and T. Tanaka: *Japanese Journal of Applied Physics* 49 (2010) 051302.
- [2-15] H. Daikoku, S. Kawanishi and T. Yoshikawa: *Materials Transactions*, 58 (2017) 1434-1438.
- [2-16] R. Miyasaka, S. Kawanishi, T. Narumi, H. Sasaki, T. Yoshikawa and M. Maeda: *Journal of Crystal Growth*, 460 (2017) 23-26.

第3章 Si系溶融合金中のSiC微粒子の粒成長

3-1 緒言

SiCの溶液成長では、高速成長時に成長界面でステップがバンチングしてマクロステップが発生する。マクロステップの発生によってテラス幅が大きくなり、テラス上で異種ポリタイプが発生し、またマクロステップが他のドメインと干渉して溶液インクルージョンが発生する。よって溶液成長法において成長界面の形態制御が極めて重要である。成長界面の形態には溶液系や溶液組成が大きく影響し、特にAlを添加して平滑な成長界面を維持できることが報告されている[3-1]-[3-4]。しかし、溶液成長の研究開発は、主に成長温度や溶液内の熱流動などの育成条件を調整することで、成長界面の形態の制御が行われてきた[3-5]。最近の溶液成長法では、成長の最先端に現れる $\{10\bar{1}2\}$ ファセットの制御が適えば、4H-SiC単一ポリタイプが得られると言われている[3-6]。しかし、SiCと溶液間の界面に与える溶液系の影響は検討されていない。

液相中に微粒子が分散すると、系の界面エネルギーを駆動力として微粒子の溶解-再析出(オストワルド成長)が起きる。微粒子がファセットを持つ場合には、界面エネルギーの異方性に応じた晶癖を示す。そこで本章では、オストワルド成長を利用してSi系溶融合金中でのSiC微粒子の挙動を調査し、溶液系がSiC結晶の界面に与える影響を検討した。

- (1) 1873-2173Kにおいて溶融Si中の3C-SiC、4H-SiC、6H-SiCの晶癖と粒成長を調査した。
- (2) 1873-2173KにおいてSi-40mol%Cr合金およびSi-40mol%Cr-4mol%Al合金中の4H-SiCの晶癖と粒成長を調査した。

3-2 実験原理

3-2 実験原理

3-2-1 Gibbs-Thomson 効果

オストワルド成長の模式図を Fig. 3-1 に示す。オストワルド成長は、母相に微小の第 2 相が分散した場合に、母相と分散粒子(分散系)が組成的に平衡状態に達した後、系の界面エネルギーを低下させるために小さい粒子が溶解し、大きい粒子が成長するプロセスを繰り返す不可逆の結晶成長過程である。A-B 2 元系において母相を液相、第 2 相を定比化合物 AB とした場合、分散系全体の Gibbs エネルギーは次の(3-1)式で表される。

$$G = G^{Solid} n^{Solid} + G^{Liquid} n^{Liquid} + G^{Interface} \quad (3-1)$$

ここで G^i は i 相の Gibbs エネルギーを表す。 n^i は i 相の物質質量を表す。 $G^{Interface}$ は界面の寄与による過剰エネルギー項である。 $G^{Interface}$ は界面自由エネルギー σ と母相-化合物 AB の界面積 A を用いて次のように表される。

$$G^{Interface} = \sigma A \quad (3-2)$$

ここで、 $G^{Interface}$ を G^{Solid} の過剰項として(3-1)式を再定義すると次の(3-3)式になる。

$$\begin{aligned} G &= G^{Solid} n^{Solid} + G^{Liquid} n^{Liquid} \\ G^{*Solid} &= G^{Solid} + \frac{dG^{Interface}}{dn^{Solid}} \\ &= G^{Solid} + \sigma \frac{dA}{dn^{Solid}} = G^{Solid} + \sigma \frac{dA}{dV} \frac{dV}{dn^{Solid}} = G^{Solid} + \sigma \frac{dA}{dV} V_{mol} \end{aligned} \quad (3-3)$$

任意の温度に一定に保ちつつ分散系全体の自由エネルギーを減少するには、(3-3)式に示すように界面積が減少する。

一般に液相と化合物 AB が平衡している場合、両相の成分 A および B の化学ポテンシャルは等しいので

$$\begin{aligned} \mu_A^{AB} &= \mu_A^{Liquid}, \quad \mu_B^{AB} = \mu_B^{Liquid} \\ \mu_{AorB}^i &= \mu_{AorB}^{i,0} + RT \ln a_{AorB}^i \end{aligned} \quad (3-4)$$

一方で、 $G^{Interface}$ を考慮した場合を次の(3-5)式で表す。

$$\begin{aligned} \mu_A'^{AB} &= \mu_A^{Liquid}, \quad \mu_B'^{AB} = \mu_B^{Liquid} \\ \mu_{AorB}^i &= \mu_{AorB}^{i,0} + RT \ln a_{AorB}^i \end{aligned} \quad (3-5)$$

ここで、 $G^{*Solid} - G^{Solid} = \sigma \frac{dA}{dV} V_{mol}$ なので(3-3)式-(3-5)式を用いて

3-2 実験原理

$$\sigma \frac{dA}{dV} V_{mol} = RT \ln \frac{a'_A \cdot a'_B}{a_A \cdot a_B} = RT \ln \frac{(\gamma'_A X'_A) \cdot (\gamma'_B X'_B)}{(\gamma_A X_A) \cdot (\gamma_B X_B)} \quad (3-6)$$

ここで、B を溶質成分と考えて反応には B のみが寄与し、活量係数へのサイズ効果を見做すると、(3-6)式は次のように表される。

$$RT \ln \frac{X'_B}{X_B} = \sigma \cdot \frac{dA}{dV} V_{mol} \quad (3-7)$$

なお、(3-7)式から両辺を入れ替えている。マクローリン展開により $\exp(x) \sim 1+x$ となるため、

$$X'_B = X_B \exp \left[\frac{\sigma}{RT} \cdot \frac{dA}{dV} V_{mol} \right] \sim X_B \left(1 + \frac{\sigma}{RT} \cdot \frac{dA}{dV} V_{mol} \right) \quad (3-8)$$

(3-8)式は一般化した Gibbs-Thomson の式であり、サイズ効果を化合物 AB の微粒子のもつ溶質 B の溶解度の上昇として表している。ここで、化合物 AB が半径 r の球体であると仮定した場合には次のように表される。

$$X'_B \sim X_B \left(1 + \frac{\sigma}{RT} \cdot \frac{8\pi r}{4\pi r^2} V_{mol} \right) = X_B \left(1 + \frac{2\sigma V_{mol}}{RT r} \right) \quad (3-9)$$

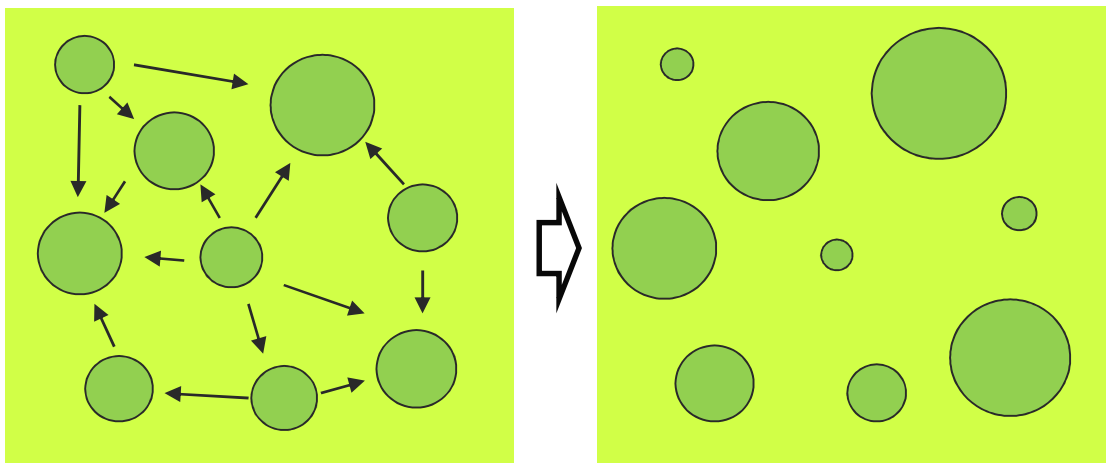


Fig. 3-1 Illustration of dissolution-precipitation process, Ostwald ripening.

3-2 実験原理

3-2-2 Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW)理論

3-2-1 項で示した Gibbs-Thomson 効果を用いて、Lifshitz と Slyozov[3-7]、および Wagner[3-8]は統計学的に粒成長挙動を解析し、オストワルド成長の古典論を築いた。現在では、彼らの名前を冠して LSW 理論と呼ばれている。LSW 理論では球状微粒子の曲率半径の分布関数 $f(r,t)$ を用いて、次に示す連続の式と、分散系の球状微粒子の物質収支を考える。

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r,t) + \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{dr}{dt} f(r,t) \right] = 0 \quad (3-10)$$

$$\begin{aligned} N &= -k_{\text{Reaction}}(C_r - C); && \text{界面化学反応律速} \\ N &= -k_m(C_r - C); && \text{母相中の溶質の物質移動律速} \end{aligned} \quad (3-11)$$

ここで、 $k_{\text{Reaction}}[\text{m/s}]$ は母相と球状微粒子の界面での化学反応の速度定数を表す。 $k_m[\text{m/s}]$ は母相内の溶質成分の物質移動係数を表す。 $C_r[\text{mol/m}^3]$ は Gibbs-Thomson 効果を受けた微粒子の溶解度を表す。 $C[\text{mol/m}^3]$ は真の微粒子の溶解度を表す。LSW 理論では次の2つの仮定を置く。

1. 平均場仮定

母相に分散した球状微粒子はサイズ分布を持つため、各微粒子のもつ Gibbs-Thomson 効果が異なり溶解度差が生じて各微粒子の間で物質の授受が生じる。微粒子全ての組み合わせで反応を考慮して物質収支を考えることは実質的に困難であったことから、過飽和となっている母相中に微粒子が分散している状況を仮定するのが平均場仮定である。近年では、数値シミュレーションの高速化に伴い、全微粒子の物質収支を考えた数値解析が試みられている[3-10]。

2. Zener の解

平均場仮定を用いると実質的に拡散距離が失われてしまう。しかし、実際には物質移動律速で粒成長が進行する場合が多く、拡散距離を定義する必要がある。Zener は時効析出の際の析出した粒子の物質収支を考えて、濃度場が析出粒子の界面から析出粒子の曲率半径分だけ広がることを示した[3-9]。この一般に Zener の解と呼ばれる濃度場を LSW 理論では適用している。したがって、曲率半径 r の粒子の周囲には r の距離まで濃度場が生じ、物質移動係数は拡散係数 D を用いて $k_m = D/r$ で表される。

3-2 実験原理

前述の仮定のもとで導かれた LSW 理論より、化学反応律速の場合に(3-12)式の 2 乗則が、物質移動律速の場合に(3-13)式の 3 乗則が成立する。

$$r_t^2 - r_{t_0}^2 = \frac{64}{81} \frac{\sigma C k_r V_{mol}^2}{RT} (t - t_0) \quad (3-12)$$

$$r_t^3 - r_{t_0}^3 = \frac{8}{9} \frac{\sigma C D V_{mol}^2}{RT} (t - t_0) \quad (3-13)$$

ここで r_t [m] は時間 t [s] における微粒子の曲率半径を表す。また、古くから粒成長には(3-14)式に示す経験則が成立する。

$$r_t^n - r_{t_0}^n = K_n (t - t_0) \quad (3-14)$$

(3-14)式の $n = 2, 3$ の場合が LSW 理論で導かれた結果に対応する。LSW 理論の原著はロシア語とドイツ語で執筆されているが、近年では LSW 理論の詳細は参考文献[3-10]等で解説されている。

LSW 理論は水溶液中に希薄に存在する微粒子の粒成長を取り扱ったものである。液相焼結などの実用的なプロセスでは固相の割合は 10-90% と大きいため、近年では体積分率を考慮して拡散距離を Zener の解を用いずに定義した LSW 理論の修正式が提案されている[3-10]。本研究では固液分散相を得るには固相の割合を 20-30vol% にする必要があり、微粒子の割合は希薄とは言えない。そこで、本研究では経験式の(3-14)式を用いて粒成長の反応速度定数 K_n の比較により速度論的な考察を行う。

3-3 実験方法

3-3 実験方法

3-3-1 試料の準備

オストワルド成長を得るには、液相内で粒子が均一に分散していることが必要である。そこで、Fig. 3-2 に示すフローチャートに従って混合粉末を作製し、熱処理に供した。

- (i) 粉末状の Si(純度 3N, 平均粒径 3-5 μ m)、SiC(3C-SiC: 純度 99.8%, 平均粒径 0.64 μ m, 4H-SiC: 0.13 μ m, 6H-SiC: 99%, 0.5 μ m)を重量比で 1:1 となるように計約 1-3g 秤量してテフロン製ビーカーに入れ、Na₃PO₄ aq. (1g/L) 50-100ml と純水 50-100ml を加えて、超音波浴で 20 分間攪拌した。
- (ii) テフロン製ろうとに 5C のろ紙を置き、(1+10)HF を入れたのち、攪拌した懸濁液を流した。懸濁液を全量ろ過した後、ろ紙上の粉末に(1+10)HF を入れて、粉末表面の酸化膜を除去した後、純水で 3-5 回洗浄した。
- (iii) ろ紙上で粉末を乾燥させた後、多結晶 SiC 製坩堝と先端に多結晶 SiC を接着したステンレス棒を用いて、SiC の体積分率が 20-30%となるように粉末状の Si を加えた計 2-3g をエタノール中で混合した。
- (iv) エタノールを蒸発させた後に混合した粉末から、0.02-0.05g 採取した。SUS 製のピンとダイスを用いて 70MPa で 60-120 秒間圧粉し、 ϕ 5mm のペレットを作製した。

Si-40mol%Cr 合金の粉末調整では CrSi を用いて、以下のような手順で混合粉末を作製した。

- (i) 粉末状の Si(純度 98%, 平均粒径 30-50nm)、SiC(4H-SiC: 平均粒径 0.13 μ m)をモル比で 10:3 となるように計約 1-2g 秤量してテフロン製ビーカーに入れ、Na₃PO₄ aq. (1g/L) 50-100ml と純水 50-100ml を加えて超音波浴で 20 分間攪拌した。
- (ii) テフロン製ろうとに 5C のろ紙を置き、(1+10)HF を入れたのち、攪拌した懸濁液を流した。懸濁液を全量ろ過した後、ろ紙上の粉末に(1+10)HF を入れて、粉末表面の酸化膜を除去した後、純水で 3-5 回洗浄した。
- (iii) ろ紙上で粉末を乾燥させた後、SiC 製坩堝と先端に SiC を接着したステンレス棒を用いて、合金と SiC のモル比が 4:1 となるように予め秤量した CrSi(純度 97%、平均粒径 5.36 μ m)と Si(純度 98%、平均粒径 30-50nm)と Al(3N, 5 μ m)を加えた計約 1g をエタノール中で混合した。
- (iv) エタノールを蒸発させた後に混合した粉末から、0.02-0.05g 採取した。SUS 製のピンとダイスを用いて 70MPa で 60-120 秒間圧粉し ϕ 5mm のペレットを作製した。

3-3 実験方法

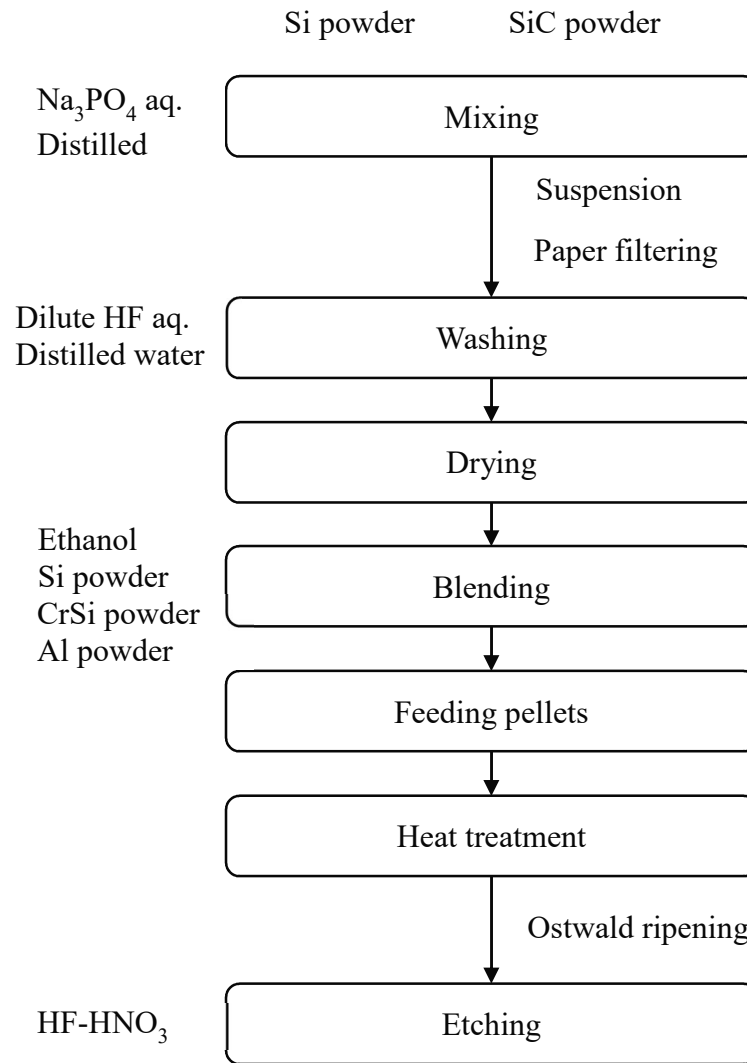


Fig. 3-2 Flowchart of Ostwald ripening experiments.

3-3 実験方法

3-3-2 熱処理

Fig. 3-3 に示す高周波誘導加熱炉(発振周波数 280kHz)を用いて熔融 Si および Si-40mol%Cr、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の SiC 結晶の粒成長を調査した。黒鉛坩堝(OD 30mm、ID 16mm、H 24mm)内の多結晶 SiC 板(純度 98%、12×12×t1mm)上に置いた 4H-SiC ウエハ(12mm 角、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に 4°オフ、C 極性面)上に、作製したペレットを 2-4 個配置した。試料の均熱性を高めるため、黒鉛坩堝の上に円筒状の黒鉛(OD 30mm、ID 8mm、H 16mm)を設置した。油回転ポンプを用いて反応管内を 0.1Pa 以下まで真空排気した後、加熱を開始した。Si-Cr 系合金を用いた場合には、さらにペレット上部に 4H-SiC ウエハ(5×10mm、on-axis、C 極性面)を設置し、上下の基板の成長を比較した。結果は 5 章で考察する。

温度は坩堝下部からジャパセンサ製単色放射温度計(FTK9-A700R-20K11、測定レンジ 973-2273K)を 2373K まで測温領域を拡張して用いた。また、実験中は上部から試料の温度を Reytech 社製 2 色放射温度計(MR1SC、測定レンジ 1273-3273K)を用いて測温した。放射温度計で用いる多結晶 SiC の放射率は多結晶 SiC に設置した単結晶 SiC 上の Si(融点 1687K)および Al₂O₃ 板上の Fe(融点 1811K)、W 板上の Al₂O₃(融点 2345K)の融点により校正した。予めコイルと坩堝の相対位置を調節して、等温保持中 2 つの放射温度計の温度差が±3K 以内となるようにした。

炉内を真空排気したまま約 1273K までマニュアル出力により加熱した後に、温度プログラムを開始した。加熱時の温度プロファイルを Fig. 3-4(a)に示す。1673K からは昇温速度を 25K/min として Si の熔融を確認し、ペレット内のポアの除去を促すため 1773K にて 5 分間保持した。炉内を Ar-20%H₂ ガスで置換し、計 50ml/min の流通下で昇温して 1873-2173K にて保持した。0-480 分間保持した後、炉の電源を切りペレットを急冷した。Si の凝固が確認されるまでの冷却速度は 150K/min 程度であった。

Si-40mol%Cr 合金を用いた場合に Fig. 3-4 (a)にしたがって約 1273K までマニュアル出力により加熱した後に温度プログラムを開始したところ、1633-1653K あたりで炉内の真空度が著しく悪化して、ペレットが 4H-SiC ウエハ上を移動して落下した。これは、溶媒に Si を用いた場合には見られなかった現象であった。これは、粉末状の CrSi の表面が酸化しており、真空下にて昇温中に Si もしくは SiC により表面酸化層が還元して SiO(g)が発生したと推察される。そこで、加熱時の温度プロファイルを Fig. 3-4(b)に変更した。1633K にて 20 分間保持して、炉内の真空度が安定したのを確認してから昇温して 1773K にて 5 分間保持した。炉内を Ar-20%H₂ ガスで置換し計 50ml/min の流通下で昇温して 1873-2173K にて保持した。0-240 分間保持した後、炉の電源を切りペレットを急冷した。合金の凝固が確認されるまでの冷却速度は 150K/min 程度であった。

3-3 実験方法

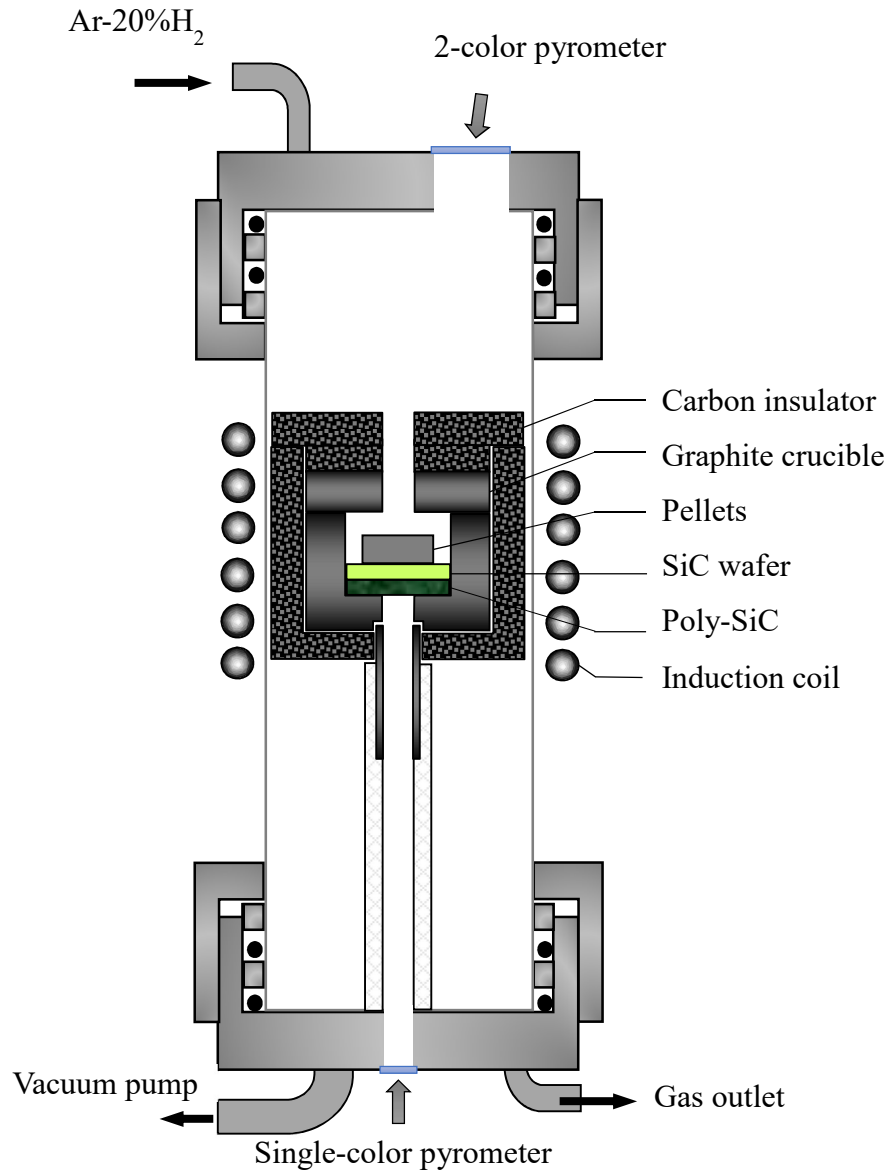


Fig. 3-3 Apparatus of Ostwald ripening experiments.

3-3 実験方法

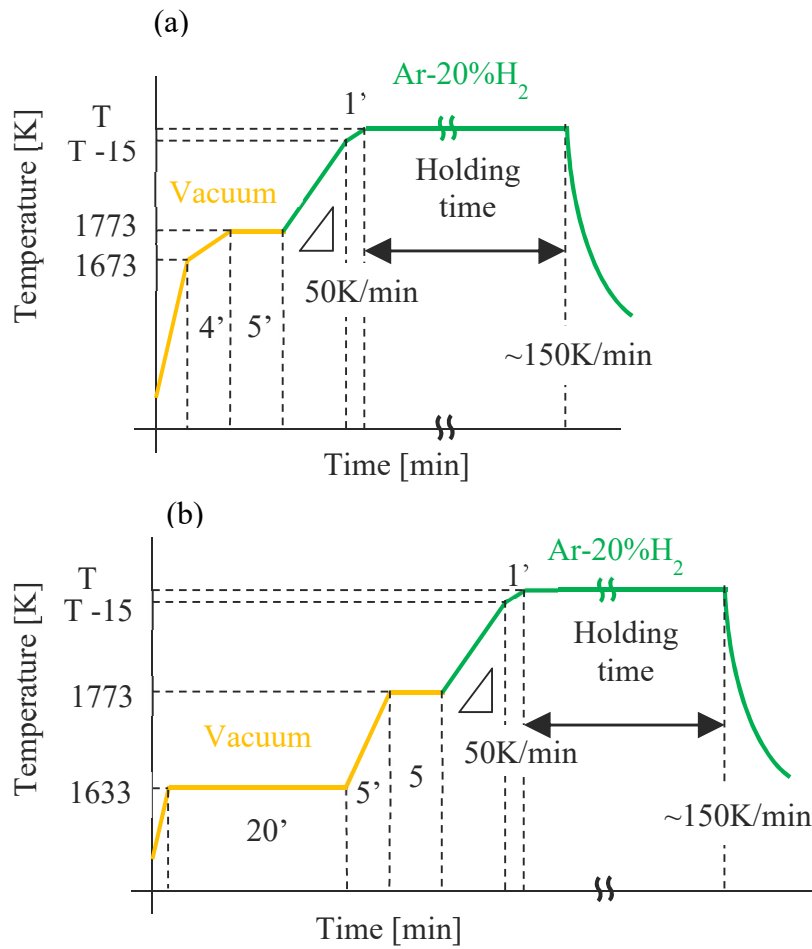


Fig. 3-4 Temperature profiles during Ostwald ripening experiments; (a) Si melt and (b) Si-40mol%Cr-based alloy.

3-3 実験方法

3-3-3 評価方法

熱処理後のペレットを 4H-SiC ウエハと共に半分に切断した。この時、切断面が $\{10\bar{1}0\}$ と平行になるように切断した。片方は 333-343K の温 HF+HNO₃ を用いてエッチングして、SiC 粒子を露出した。他方は断面を研磨して組織を観察し、その結果を 5 章で議論した。エッチングにて露出した SiC 粒子を JEOL 社製走査電子顕微鏡(Scanning electron microscopy、SEM)にて観察した。観察条件は W フィラメントを用いて印加電圧 20kV、対物絞り 1 番、スポットサイズ(SS)45-60 とした。1500-20000 倍にて 1 試料あたり 8-12 視野の画像を取得した。画像解析ソフトウェア image J1.50i を用いて、1 試料あたり 100 個前後の粒子の形状を測定した。また、一部の試料では JEOL 社製ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡(Field emission SEM、FE-SEM)に付設された TSL ソリューションズ社製電子後方散乱回折装置(Electron back-scattering diffraction、EBSD)を用いて粒子の晶癖面の結晶方位を評価した。観察条件は印加電圧 15kV、プローブ電流 12 μ A、EBSD の条件はビニングを 2 \times 2 または 4 \times 4 とし、得られた菊池バンドのうち標準の結晶構造から得られるバンドと 6 本以上一致する場合に方位解析を行った。EBSD 法の原理を以下に示す。

<EBSD 法の原理>

結晶性の材料に X 線や電子線を照射すると結晶面とのなす角度が一定の値の時に回折が生じる。その際、回折現象は次に示す Bragg の式により説明される。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ここで、 d [m]は結晶面の間隔を表す。 θ は結晶面と入射した X 線のなす角度を表す。 λ [m]は X 線の波長を表す。EBSD では電子線の入射角を 70° に固定した状態で回折した電子線を試料の横方向に設置した蛍光板に投影して回折パターンを得る。そして、得られたパターンにより結晶面の方位解析を行う。70° に測定面を傾斜させるのは、Si(100)ウエハを観察中に試料の水平方向に置いた蛍光板で Si(112)の結晶方位に相当する回折パターンが得られたという歴史的経緯があり、二つの結晶面のなす角度が 70° であったためである。また蛍光板に得られた回折パターンを菊池線(あるいは菊池パターン、菊池バンド)と呼ぶ。斜入射した電子線は結晶内で弾性および非弾性散乱により結晶内の全方向に広がり、試料の表面側に散乱した電子線が試料の結晶面で回折され、蛍光板に菊池線を作る。そのため、EBSD 法では観察している試料の結晶面の方位に敏感であり、結晶方位解析に適した測定方法である。回折した電子線は減衰するため、試料から出てくるのは、試料深さ数 10nm 程度の回折パターンである。そのため、試料研磨時の歪みを除去する必要があり、コロイダルシリカを用いた化学機械研磨(chemical mechanical polishing、CMP)や Ar イオンミリングが用いられる。半導体単結晶など結晶性の高い物質は as-grown の状態で菊池線を得ることが可能である。

3-4 熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

3-4 熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

3-4-1 熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の晶癖

熔融 Si 中の典型的な 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の形状の二次電子像 (Secondary electron image, SEI) を Fig. 3-5 に示す。各微粒子の形状について次頁の(a)-(c)にて述べる。ミラー指数を用いて結晶方位および結晶面を表す際、等価な方向および面の一群を代表して $\langle \ \rangle$ および $\{ \ \}$ が用いられる。しかし、SiC のような 2 元系化合物の場合、結晶面に極性があるため次のようにミラー指数で表現する。3C-SiC の Si 極性面は $\{111\}$ と表し、等価な結晶面は (111) 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ である。3C-SiC の C 極性面は $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ と表し、等価な結晶面は $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 (111) 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ である。

粒成長では安定な結晶面の成長速度が小さく、晶癖としては面積が大きくなる。そこで、基底面の極性は結晶面の面積から判じた。第一原理計算によって予測された表面エネルギーは C 極性面の方が小さい[3-11]。本論文では界面エネルギーにも同様の大小関係があるとして、面積の大きい基底面を C 極性面と仮定する。本章の実験条件ならびに代表的な結果を Table 3-1-Table 3-5 に示す。

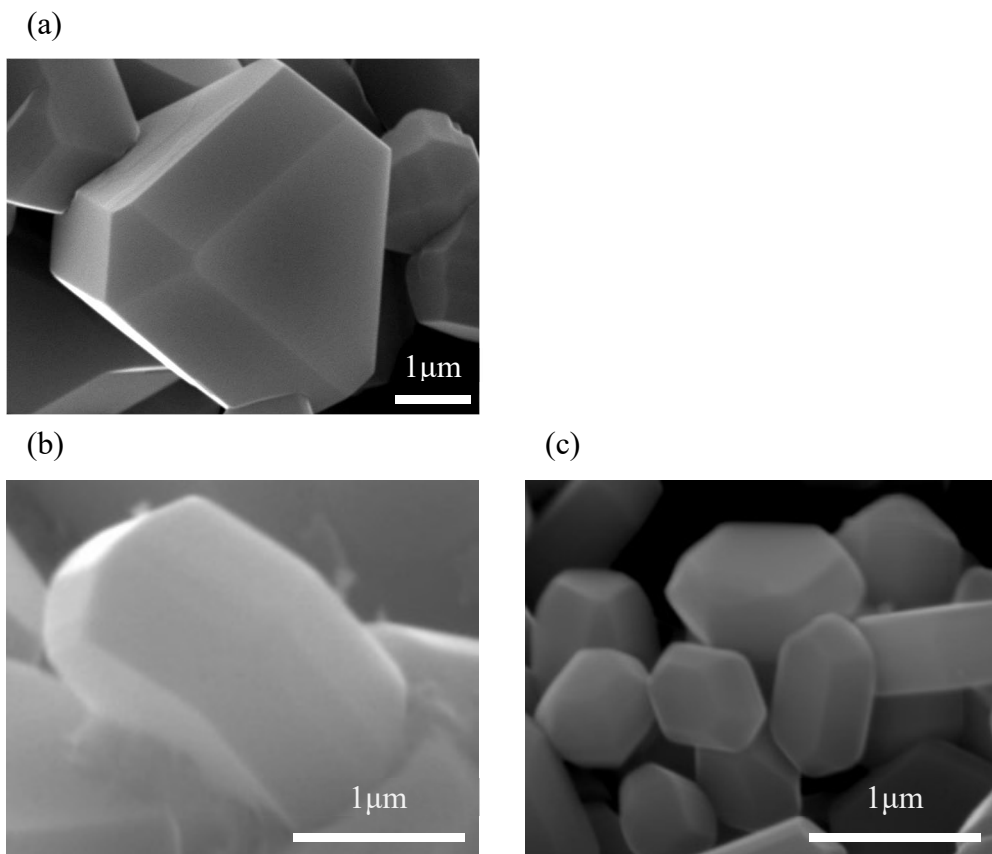


Fig. 3-5 Typical crystal habit of 3C-, 4H- and 6H-SiC fine particles in Si melt.

Table 3-1 Experimental conditions and the results of Ostwald ripening of 3C-SiC in Si melt.

No.	Poyltype	Temperature [K]	vol% of SiC	Holding time [min]	Ave. particle size [μm]	Std. div.	Ave. $h_{(111)}/h_{(-1-1)}$	Std. div.	Ave. $h_{(100)}/h_{(-1-1)}$	Std. div.	Ave. particle volume [μm^3]	K [$\mu\text{m}^3/\text{min}$]	
si-250	3C-SiC	1873	20%	0	0.92	0.42	1.25	0.14	1.22	0.08	0.72	2.06×10^{-2}	
si-091				60	1.78	1.12	1.33	0.21	1.25	0.11	7.36		
si-234				120	2.09	0.93	1.35	0.20	1.28	0.09	7.55		
si-246				240	3.81	1.78	1.33	0.18	1.25	0.10	54.2		
si-238				480	4.22	1.93	1.34	0.18	1.26	0.11	67.1		
si-087			30%	0	0.71	0.33	1.24	0.16	1.22	0.09	0.33	1.91×10^{-2}	
si-090				60	1.86	0.70	1.34	0.21	1.26	0.12	4.85		
si-104				120	2.28	1.03	1.28	0.18	1.25	0.10	11.1		
si-098				240	3.89	2.20	1.32	0.16	1.26	0.10	70.9		
si-094				480	4.00	1.46	1.29	0.20	1.23	0.10	50.4		
si-189			1973	20%	0	1.24	0.53	1.31	0.19	1.25	0.09	1.68	1.06×10^{-1}
si-254					60	3.75	1.89	1.31	0.18	1.24	0.10	57.0	
si-193					120	4.74	2.21	1.27	0.18	1.24	0.10	104	
si-197				240	5.83	2.74	1.34	0.17	1.25	0.08	184	6.43×10^{-2}	
si-119	30%	0		0.93	0.40	1.32	0.15	1.25	0.07	0.78			
si-135		60		3.03	1.22	1.27	0.16	1.22	0.09	23.2			
si-115		120		3.85	1.36	1.27	0.14	1.22	0.08	44.4			
si-143		240	4.96	2.50	1.28	0.14	1.22	0.08	127				

si-127			0	2.04	0.73	1.32	0.17	1.25	0.09	6.50	
si-208			30	4.39	2.28	1.25	0.16	1.22	0.09	95.8	
si-218		20%	60	5.00	1.84	1.22	0.17	1.20	0.09	98.0	2.74×10^{-1}
si-215			120	5.74	2.32	1.30	0.19	1.22	0.10	158	
si-267	2073		240	8.22	3.77	1.23	0.16	1.21	0.10	496	
si-278			0	1.69	0.90	1.30	0.19	1.24	0.10	4.90	
si-139		30%	30	4.40	1.61	1.31	0.17	1.26	0.09	62.7	2.16×10^{-1}
si-131			60	4.91	1.41	1.22	0.12	1.21	0.08	82.6	
si-123	3C-SiC		120	5.77	2.27	1.23	0.16	1.21	0.10	154	
si-279			0	2.71	0.98	1.31	0.16	1.25	0.09	15.2	
si-226		20%	15	3.87	1.38	1.22	0.13	1.21	0.08	44.9	5.83×10^{-1}
si-230			30	5.06	1.93	1.23	0.16	1.22	0.08	104	
si-258			60	6.42	3.75	1.26	0.15	1.24	0.09	313	
si-147	2173		0	3.08	1.14	1.29	0.17	1.25	0.09	22.3	
si-155		30%	15	3.99	1.80	1.31	0.17	1.23	0.10	57.5	4.98×10^{-1}
si-151			30	5.42	2.18	1.18	0.14	1.17	0.09	133	
si-163			60	6.67	2.86	1.23	0.13	1.20	0.09	264	

Table 3-2 Experimental conditions and the results of Ostwald ripening of 4H-SiC in Si melt.

No.	Poyltype	Temperature [K]	vol% of SiC	Holding time [min]	Ave. particle size [μm]	Std. div.	Ave. aspect ratio	Ave. particle volume [μm^3]	K [$\mu\text{m}^3/\text{min}$]
si-249	4H-SiC	1873	20%	0	0.77	0.31	1.44	0.40	1.18×10^{-4}
si-241				60	0.73	0.28	1.53	0.34	
si-233				120	0.79	0.36	1.38	0.54	
si-245				240	0.72	0.25	1.42	0.33	
si-237				480	0.83	0.39	1.50	0.59	
si-248		0	0.53	0.25	1.13	0.18	1.81×10^{-5}		
si-240		60	0.56	0.25	1.20	0.21			
si-232		120	0.63	0.29	1.31	0.26			
si-244		240	0.80	0.45	1.63	0.55			
si-236		480	0.85	0.43	1.61	0.61			
si-188	1973	20%	0	0.83	0.44	1.45	0.76	1.36×10^{-3}	
si-253			60	1.03	0.68	1.41	1.77		
si-192			120	1.05	0.37	1.60	0.89		
si-276		240	1.75	0.89	1.72	4.53			
si-187		0	0.75	0.39	1.31	0.51	1.88×10^{-3}		
si-184		60	0.93	0.31	1.69	0.59			
si-191		120	1.14	0.45	1.62	1.23			
si-195	240	1.40	0.65	1.56	2.65				
si-275	240	1.51	0.97	1.49	4.04				

si-277			0	0.82	0.45	1.51	0.78	
si-207			30	1.33	0.69	1.52	2.49	
si-217		20%	60	2.21	1.37	1.59	11.7	1.77×10^{-2}
si-214			120	2.57	1.43	1.82	14.6	
si-265			240	4.90	2.24	1.93	88.1	
si-172	2073		0	0.95	0.44	1.59	0.81	
si-182			30	1.74	0.92	1.90	4.49	
si-176		30%	60	1.73	0.80	1.95	3.50	4.41×10^{-2}
si-179			120	2.59	1.31	1.95	13.6	
si-211	4H-SiC		180	2.54	1.20	1.66	15.3	
si-264			240	3.64	1.85	1.83	41.0	
si-221			0	1.27	0.68	1.50	2.46	
si-225		20%	15	4.12	1.85	2.09	49.3	3.44×10^{-1}
si-229			30	4.80	2.16	2.05	74.2	
si-257			60	5.74	1.96	2.05	119	
si-220	2173		0	0.97	0.65	1.47	1.45	
si-224		30%	15	3.91	1.62	1.94	40.0	2.58×10^{-1}
si-228			30	4.34	1.50	2.17	42.4	
si-256			60	5.18	2.19	1.97	103	

Table 3-3 Experimental conditions and the results of Ostwald ripening of 6H-SiC in Si melt.

No.	Poyltype	Temperature [K]	vol% of SiC	Holding time [min]	Ave. particle size [μm]	Std. div.	Ave. aspect ratio	Ave. particle volume [μm^3]	K [$\mu\text{m}^3/\text{min}$]
si-251	6H-SiC	1873	20%	0	0.49	0.15	1.26	0.10	1.79×10^{-4}
si-243				60	0.54	0.21	1.22	0.15	
si-235				120	0.57	0.20	1.43	0.15	
si-247				240	0.54	0.22	1.37	0.15	
si-239				480	0.60	0.21	1.36	0.18	
si-107			0	0.55	0.22	1.33	0.16	6.51×10^{-5}	
si-252			30%	60	0.60	0.21	1.29		0.19
si-271				120	0.55	0.19	1.30		0.15
si-270				240	0.59	0.21	1.39		0.17
si-121				0	0.61	0.23	1.37		0.19
si-137		20%		60	0.60	0.22	1.36	0.18	4.12×10^{-4}
si-117			120	0.69	0.29	1.39	0.30		
si-145			240	0.69	0.23	1.42	0.26		
si-190			1973	0	0.63	0.28	1.39	0.24	
si-255				30%	60	0.63	0.25	1.29	
si-202		120			0.67	0.26	1.49	0.23	
si-198		240			0.65	0.22	1.31	0.25	

si-129			0	0.67	0.25	1.65	0.22	
si-141	2073	30%	30	0.79	0.30	1.57	0.38	3.96×10^{-4}
si-133			60	0.76	0.30	1.90	0.28	
si-125			120	0.87	0.33	1.54	0.52	
si-223			0	0.75	0.27	1.35	0.36	
si-227	6H-SiC	20%	15	0.97	0.27	1.32	0.75	2.10×10^{-2}
si-231			30	1.04	0.55	1.39	1.12	
si-280			60	1.24	0.42	1.34	1.54	
si-149	2173		0	0.74	0.30	1.60	0.31	
si-157		30%	15	0.68	0.25	1.34	0.27	5.07×10^{-4}
si-153			30	0.81	0.34	1.30	0.54	
si-165			60	0.80	0.30	1.35	0.43	

Table 3-4 Experimental conditions and the results of Ostwald ripening of 4H-SiC in Si-40mol%Cr alloy.

No.	Poyltype	Temperature [K]	Holding time [min]	Ave. particle size [μm]	Std. div.	Ave. aspect ratio	Ave. particle volume [μm^3]	K [$\mu\text{m}^3/\text{min}$]	
si-40cr_021	4H-SiC	1873	0	0.51	0.15	0.89	0.16	1.32×10^{-4}	
si-40cr_023			240	0.70	0.32	1.13	0.43		
si-40cr_025		1973	0	0.70	0.32	1.13	0.43	6.92×10^{-2}	
si-40cr_027			120	3.68	1.93	1.23	61.8		
si-40cr_003		2073	2073	0	0.82	0.56	1.25	1.00	2.05×10^{-1}
si-40cr_019				30	1.98	0.97	1.45	7.31	
si-40cr_009				60	3.96	1.37	1.20	61.7	
si-40cr_029				120	5.34	2.36	1.44	151	
si-40cr_013				0	2.09	0.88	1.51	7.52	
si-40cr_011		2173	2173	15	2.76	1.36	1.52	19.2	1.65
si-40cr_019				30	6.83	2.82	1.44	305	
si-40cr_015				60	8.57	3.75	1.48	602	

Table 3-5 Experimental conditions and the results of Ostwald ripening of 4H-SiC in Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy.

No.	Poyltype	Temperature [K]	Holding time [min]	Ave. particle size [μm]	Std. div.	Ave. aspect ratio	Ave. particle volume [μm^3]	K [$\mu\text{m}^3/\text{min}$]
si-40cr-4al_021		2073	0	0.92	0.49	1.11	1.21	2.64×10^{-2}
si-40cr-4al_025			30	2.08	1.34	1.78	7.78	
si-40cr-4al_027			120	3.50	1.64	1.90	22.1	
si-40cr4al_029	4H-SiC	2173	0	3.24	1.75	1.62	33.7	4.81×10^{-1}
si-40cr4al_035	15		3.60	2.07	1.70	47.8		
si-40cr4al_033	30		4.34	1.96	1.74	69.3		
si-40cr4al_031	60		6.47	2.05	1.85	177		

3-4 熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

(a) 3C-SiC

Fig. 3-5 (a)で見たように、3C-SiC は正四面体の頂点が切られた多面体形状であった。切頂三角形の晶癖面は $\{111\}$ および $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ である。また、長方形の晶癖面は $\{100\}$ である。次に、2173Kにおける熔融 Si の3C-SiC の表面積に対する各晶癖面の面積の割合(面積率)と粒子サイズの関係を図. 3-6 に、粒子サイズ分布と各晶癖面の面積率の分布を図. 3-7 に示す。ここで、対となる $\{100\}$ 間の距離を粒子サイズと定義した。また、等価な結晶面の面積は同じ大きさであると仮定した。Fig. 3-6 中の同心楕円線は多変量正規分布の等高線を表し、Fig. 3-7 中の実線および一点鎖線は正規分布を表す。Fig. 3-6 から各晶癖面の面積率と粒子サイズには相関関係がないことが分かった。Fig. 3-7 の(i)列から、粒子サイズの分布は保持時間とともに横軸の正方向に変位しており、粒成長が確認された。一方、Fig. 3-7 の(ii)-(iv)列から面積率の分布には変化がなく、一定の分布を持つことが分かった。次に、1873-2173Kにおける各晶癖面の面積率の平均値と保持時間の関係をFig. 3-8 に示す。ここで、誤差範囲は標準偏差を表す。面積率の平均値は実験温度および保持時間に依存しないことから、粒子は相似形状であることが分かった。 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ は表面積の約50%を占めており、 $\{111\}$ と $\{100\}$ は残り約25%であった。

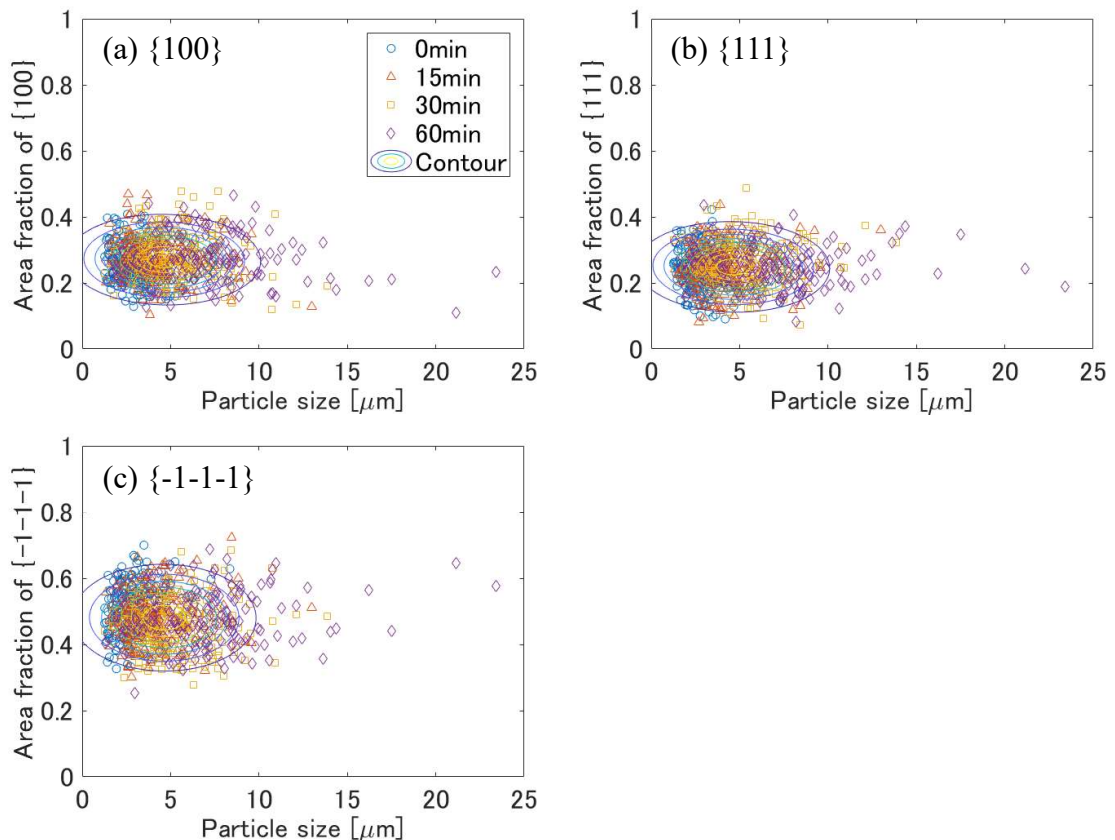


Fig. 3-6 Area fraction of (a) $\{100\}$, (b) $\{111\}$ and (c) $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ of 3C-SiC in Si melt at 2173K; The concentric ellipsoids show contour of the multivariate normal distribution.

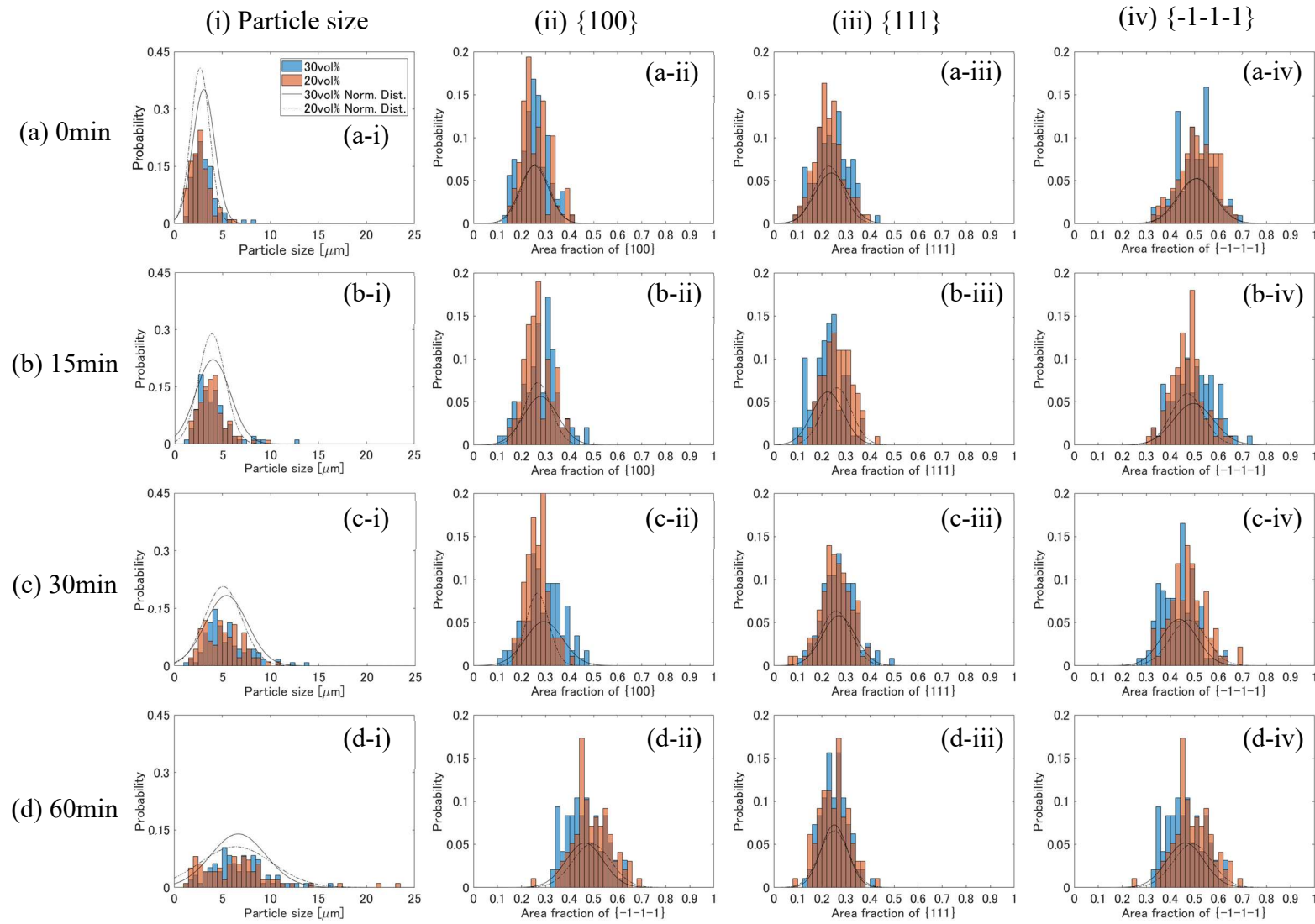


Fig. 3-7 Distribution of particle size and area fraction of 3C-SiC in Si melt at 2173K ; row (a) 0min, (b) 15min, (c) 30min and (d) 60min, and column (i) particle size, (ii) area fraction of $\{100\}$, (iii) $\{111\}$ and (iv) $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ (solid and dashed line show normal distribution).

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

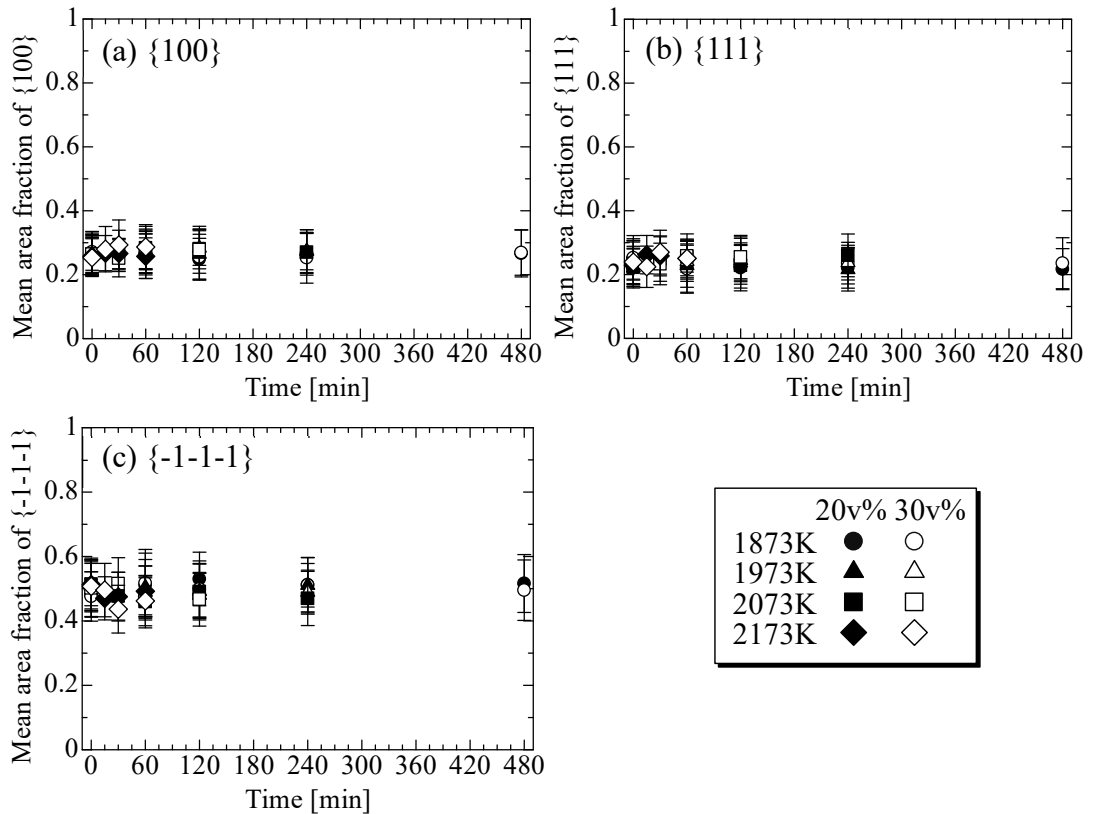


Fig. 3-8 Change in mean area fraction of (a) {100}, (b) {111} and (c) $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ of 3C-SiC in Si melt at 1873-2173K.

六角形状(対辺 2-5 μm 、パターン間の間隙 2-3 μm)のパターンニングを施した Si {111} 基板に CVD 法で成長させた 3C-SiC が本実験結果と同様の晶癖を示すことが報告されている[3-12]。また、3C-SiC に中性子を照射して結晶内部にナノサイズのポアを作製した後にアニーリングを行い、安定なポア形状に変化させることで晶癖の調査が行われている[3-13]。その際の 3C-SiC 中のポアを透過電子顕微鏡(transmission electron microscopy, TEM)で観察し、正四面体状の形状であったことが報告されている。本研究で得られた晶癖は粒子サイズに依らない傾向にあったことから、平衡形のまま成長していたと仮定する。平衡形では次の(3-15)式と Fig. 3-9 に示す Wulff の関係式を用いて、各晶癖面の界面エネルギーの比を表すことができる。

$$\frac{\sigma_{(hkl)}}{h_{(hkl)}} = \text{const.} \quad (3-15)$$

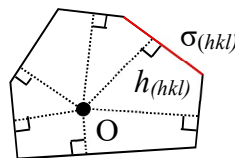


Fig. 3-9 Illustration of Wulff's relationship.

ここで、O は Wulff 点を表す。 $h_{(hkl)}$ は O から (hkl) に降ろした垂線の長さを表す。 $\sigma_{(hkl)}$ は (hkl) のもつ界面エネルギーを表す。 Fig. 3-8 の面積率を用いて幾何

3-4 熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

学的に求めた h_{hkl} を算出し、最も安定な $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ の $h_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ に対する $h_{\{111\}}$ および $h_{\{100\}}$ の平均値を Fig. 3-10 に示す。ここで、誤差範囲は標準偏差を表す。 $h_{\{100\}}/h_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ および $h_{\{111\}}/h_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ は保持時間と保持温度に依らず一定の値を示した。ここで(3-15)式を用いると $h_{\{100\}}/h_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} = \sigma_{\{100\}}/\sigma_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ 、 $h_{\{111\}}/h_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} = \sigma_{\{111\}}/\sigma_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ となる。そこで、最小二乗法により求めた $h_{\{100\}}/h_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ および $h_{\{111\}}/h_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ から得られた界面エネルギーの相対値を Table 3-6 に示す。ここで、基準とした $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ は 1 と置いた。界面エネルギーの比は第一原理計算によって予測された表面エネルギーの比[3-11]より小さいものとなった。

以上から、熔融 Si 中の 3C-SiC は 4 つの $\{111\}$ および 4 つの $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 、6 つの $\{100\}$ の計 14 個の晶癖面で構成された等方的な多面体で、相似形であることが分かった。

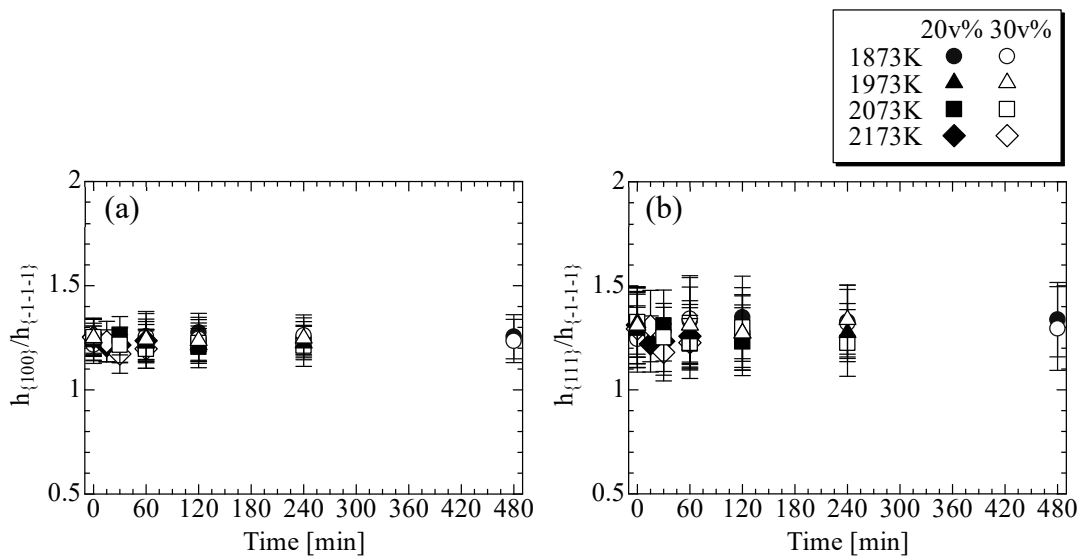


Fig. 3-10 Change in (a) $h_{\{100\}}/h_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ ratio and (b) $h_{\{111\}}/h_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ ratio of 3C-SiC in Si melt at 1873-2173K.

Table 3-6 Relative value of σ estimated from Fig. 3-10 by least squared method.

Relative interfacial energy of habit planes of 3C-SiC in Si melt	$\sigma_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$	$\sigma_{\{111\}}$	$\sigma_{\{100\}}$
Present study	1	1.28 ± 0.17	1.23 ± 0.10
Surface energy by <i>ab-initio</i> calc. [3-11]	0.72 J/m^2 (1)	1.24 J/m^2 (1.72)	1.9 J/m^2 (2.64)

(b) 4H-SiC

Fig. 3-5 (b)より、4H-SiC は六角板状の形状を示した。六角形の面は(0001)および(000 $\bar{1}$)である。FE-SEM を用いて観察した側面の SEI 像を Fig. 3-11 (a)に示す。側面は{0001}と垂直な面と傾斜した面で構成されている。Fig. 3-11 (b)に Fig. 3-11 (a)に示した領域の EBSD マッピングを示す。方位解析により側面は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ の結晶方位を示したことから、 $\{10\bar{1}0\}$ と確認された。次に、傾斜面の同定を行った。傾斜面と{0001}のなす角度を粒子 110 個について測定した結果を Fig. 3-12 に示す。ここで、Fig. 3-12 中の実線は正規分布を表す。Fig. 3-12 より、 62° 付近に最大値を持つ分布が得られた。4H-SiC の $\{10\bar{1}m\}$ ($m=1, 2, 3, 4$)と{0001}のなす角度を Table 3-7 に示す。ここで、測定値は分布の平均値と標準偏差で示した。測定値に相当する角度の結晶面のミラー指数から、傾斜面は $\{10\bar{1}2\}$ であることが明らかになった。以上から 4H-SiC は(0001)および(000 $\bar{1}$)、6つの $\{10\bar{1}0\}$ 、6つの $\{10\bar{1}2\}$ 、6つの $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ の計 20 個の晶癖面で構成されている。4H-SiC に He 原子を注入してアニーリングすることで得られる He のポアの形状が{0001}と $\{10\bar{1}2\}$ で構成されていることが報告されている[3-14]。原子模型で表した 4H-SiC の晶癖を Fig. 3-13 に示す。(0001)および(000 $\bar{1}$)は極性面、 $\{10\bar{1}0\}$ は Si と C 原子が同一面上に存在する無極性面である。極性面と無極性面の中間にあたる $\{10\bar{1}2\}$ および $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ は半極性面と呼ばれる。Fig. 3-13 から $\{10\bar{1}2\}$ および $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ には周期的な構造があることが分かる。その周期構造のため、 $\{10\bar{1}2\}$ は最表面原子が C であり、 $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ は最表面原子が Si である。本論文中では $\{10\bar{1}2\}$ を半 C 極性面、 $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ を半 Si 極性面と呼ぶ。

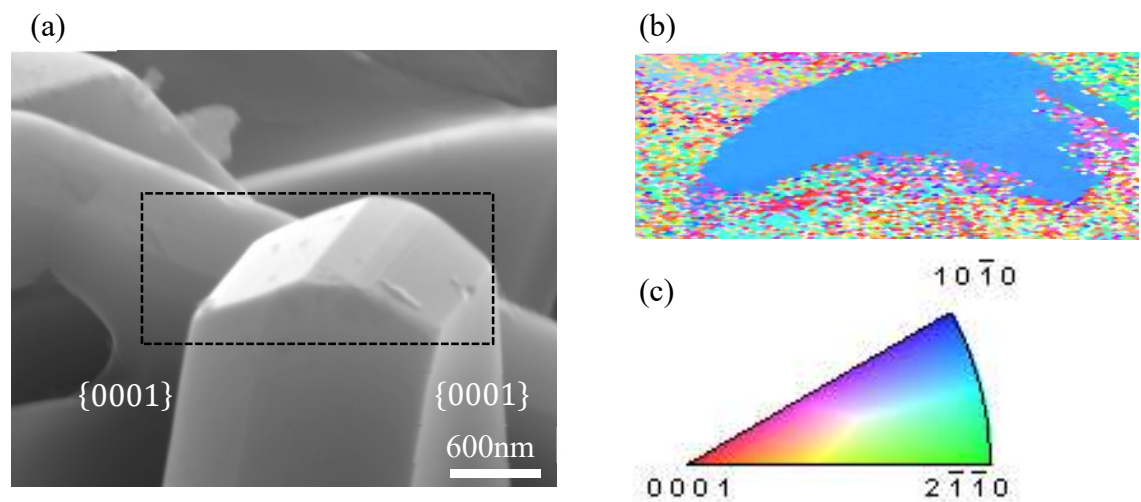


Fig. 3-11 (a) SEM image of side plane of 4H-SiC, (b) EBSD color map (normal direction) of the area shown in (a), and (c) the inverse pole figure of 4H-SiC [0001].

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

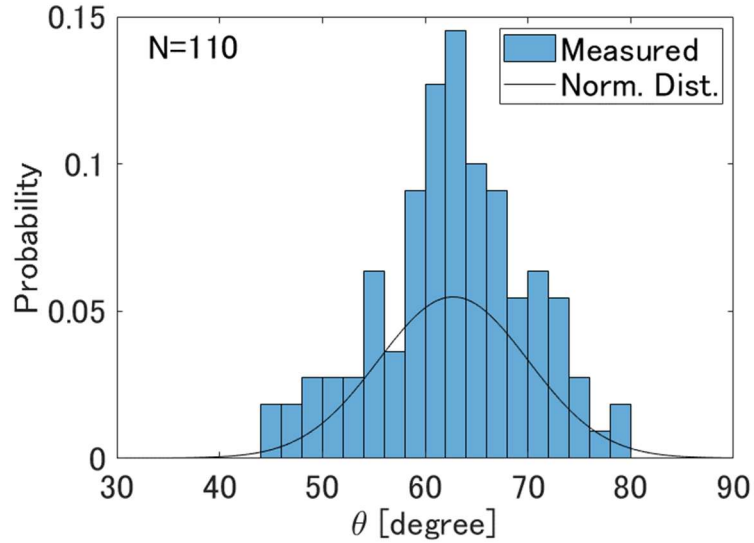


Fig. 3-12 Distribution of angles of inclined planes with respect to the basal planes of 4H-SiC (N=110); solid line shows normal distribution.

Table 3-7 The angles of $\{10\bar{1}m\}$ ($m=1, 2, 3, 4$) with respect to the basal planes of 4H-SiC with experimental data.

Mirror index	$\{10\bar{1}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$	$\{10\bar{1}3\}$	$\{10\bar{1}4\}$	Present study
θ	75.14	62.05	51.48	43.30	63 ± 7

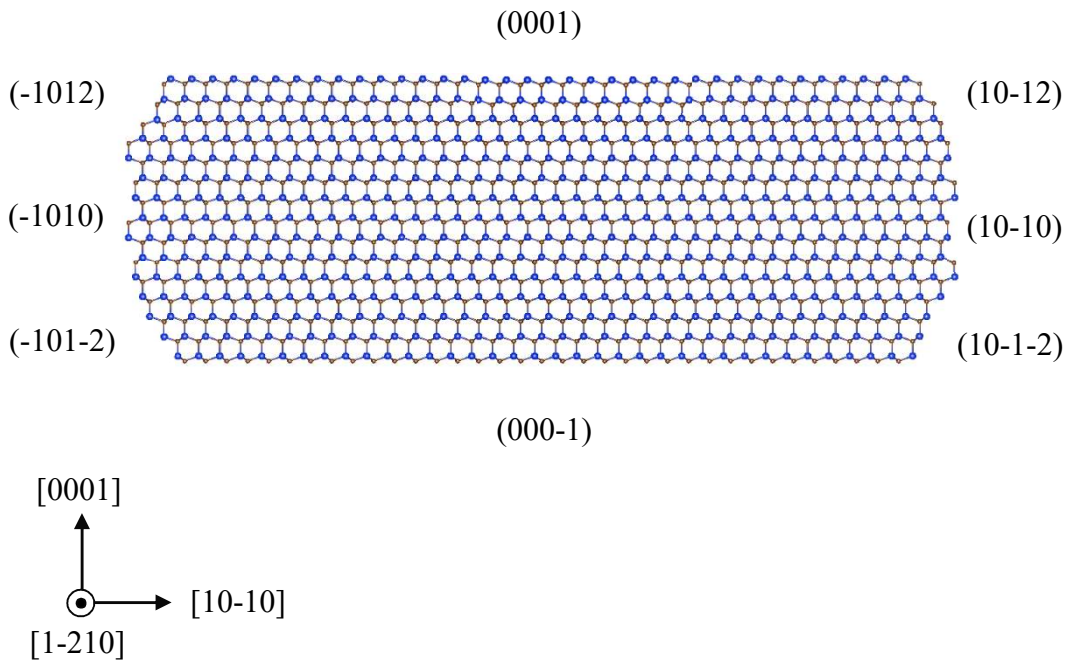


Fig. 3-13 Atomic structure of crystal habit for 4H-SiC.

3-4 熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

2173K における熔融 Si 中の 4H-SiC の表面積に対する各晶癖面の面積率と粒子サイズの関係を図 3-14 に示す。ここで、粒子形状は c 軸に対して 6 回軸対称であることを仮定した。また、対となる $\{10\bar{1}0\}$ 間の距離を粒子サイズと定義した。粒子のサイズが大きくなるにつれて (0001) および $(000\bar{1})$ の面積率が増加するのに対して、 $\{10\bar{1}0\}$ および $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ の面積率は減少する傾向にあった。また、 $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ の面積率は僅かに負の相関を示す傾向にあった。晶癖と極性の関係から、各晶癖面の中で C(半)極性が比較的安定な結晶面であることが分かった。

4H-SiC の溶液成長では、 $(000\bar{1})$ 基板を用いて成長界面を凹面形状に制御して結晶成長を行うと、成長結晶の最先端にあたる結晶外周部で $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ が現れて、4H-SiC を維持して拡大成長すると推測されている[3-6]。また、4H-SiC の $(000\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}0m)$ ($\bar{1}\bar{1}0\bar{m}$) ($m=0, 2, 4, 10, 20$) を種結晶とし、Si 溶媒または Si-4mol%Al 溶媒を用いて溶液成長が調査されており[3-15]、各結晶面からの成長界面は $\{0001\}$ と $\{1\bar{1}02\}$ または $\{1\bar{1}0\bar{2}\}$ で構成されていることが報告されている。一方で、本研究により 4H-SiC 微粒子の晶癖面として $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ が現れることが明らかとなった。加えて、4H-SiC 微粒子の拡大成長とともに $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ の割合が減少することから、 $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ は晶癖面の中で比較的不安定な結晶面であると言える。

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子 の 粒 成 長 挙 動

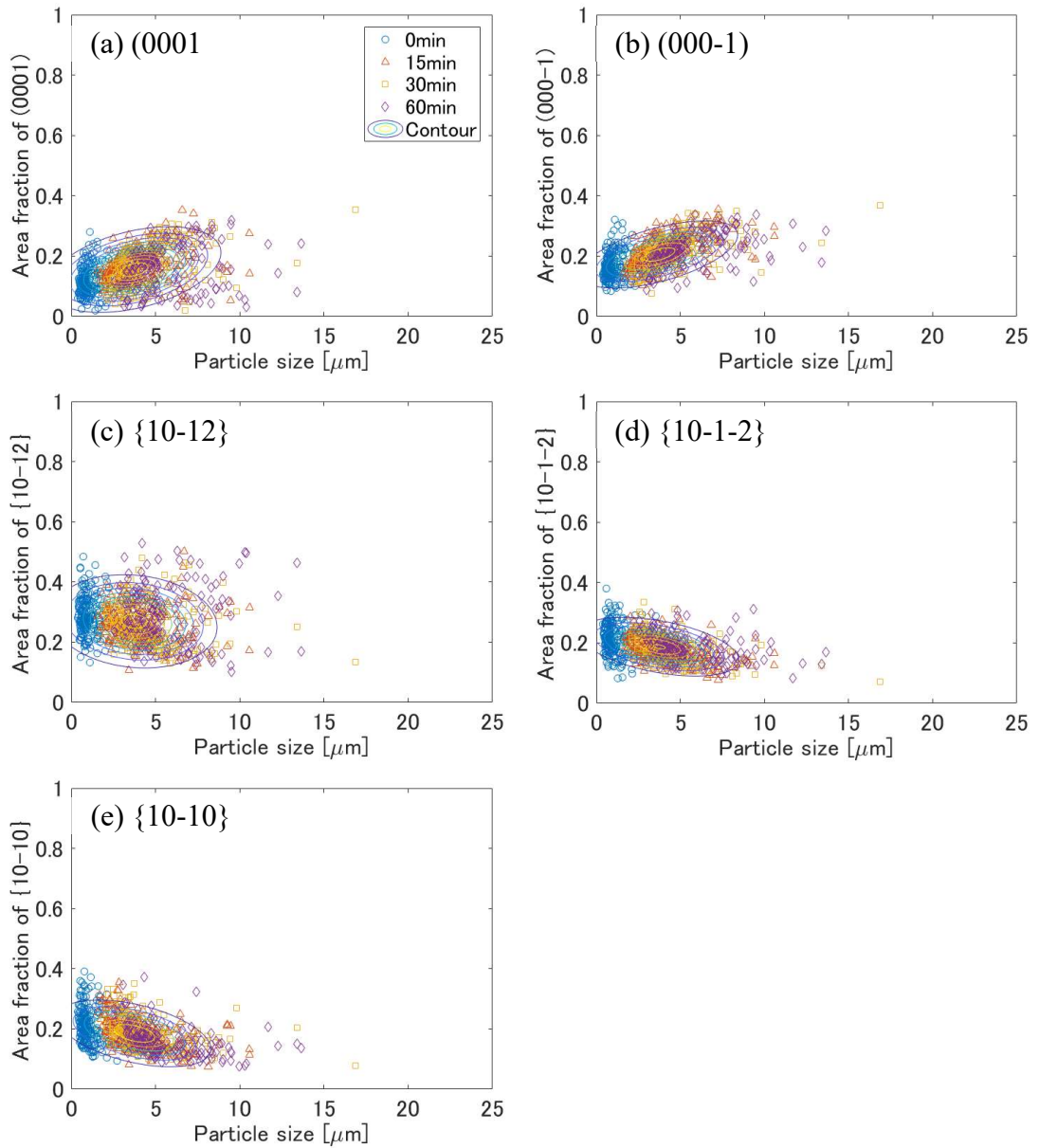


Fig. 3-14 Area fraction of (a) (0001), (b) (000 $\bar{1}$), (c) $\{10\bar{1}2\}$, (d) $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ and (e) $\{10\bar{1}0\}$ of 4H-SiC in Si melt at 2173K; the concentric ellipsoids show contour of the multivariate normal distribution.

(c) 6H-SiC

6H-SiC は六角板状の形状を示した。六角形の面は(0001)または(000 $\bar{1}$)である。6H-SiC の側面は、4H-SiC と同様に{0001}に垂直な面と傾斜面で構成されていた。傾斜面と{0001}のなす角度を粒子 102 個について測定した結果を Fig. 3-15 に示す。ここで、Fig. 3-15 中の実線は正規分布を表す。Fig. 3-15 より 60°付近に最大値を持つ分布が得られた。6H-SiC の{10 $\bar{1}m$ } ($m=1, 2, 3, 4$)と{0001}のなす角度を Table 3-8 に示す。ここで、測定値は分布の平均値と標準偏差で示した。測定値に相当する結晶面のミラー指数は{10 $\bar{1}3$ }であることから、傾斜面は{10 $\bar{1}3$ }であることが明らかになった。以上から 6H-SiC は(0001)および(000 $\bar{1}$)、6つの{10 $\bar{1}0$ }、6つの{10 $\bar{1}3$ }、6つの{10 $\bar{1}\bar{3}$ }の計 20 個の晶癖面で構成されている。6H-SiC に中性子を照射して結晶内部にナノサイズのポアを作製した後にアニーリングを施して晶癖の調査が行われている[3-16]。その際の 6H-SiC 中のポアも(0001)および(000 $\bar{1}$)、6つの{10 $\bar{1}0$ }、6つの{10 $\bar{1}3$ }、6つの{10 $\bar{1}\bar{3}$ }の計 20 個の晶癖面で構成されることが高分解能透過電子顕微鏡(high-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM)により明らかにされている。

原子模型で表した 6H-SiC の晶癖を Fig. 3-16 に示す。前述の 4H-SiC と同様に Fig. 3-16 から{10 $\bar{1}3$ }および{10 $\bar{1}\bar{3}$ }には周期的な構造があり、{10 $\bar{1}3$ }は C が表面に出て、{10 $\bar{1}\bar{3}$ }は Si が表面に出る。本論文では{10 $\bar{1}3$ }を半 C 極性面、{10 $\bar{1}\bar{3}$ }を半 Si 極性面とする。

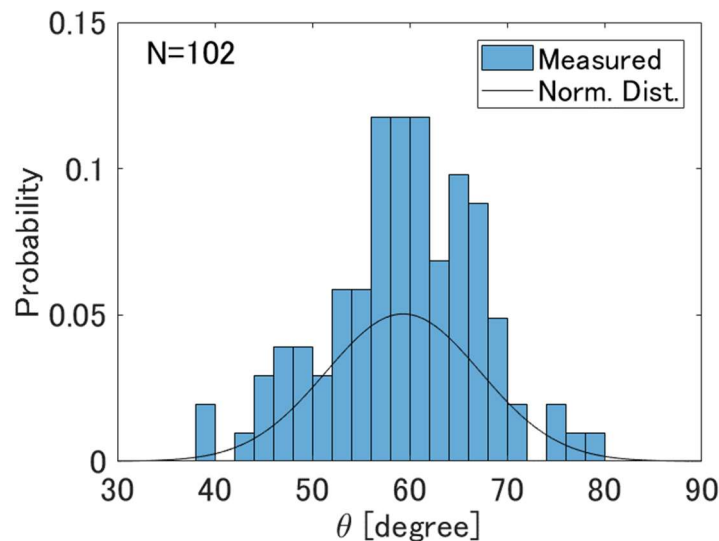


Fig. 3-15 Distribution of angles of inclined planes with respect to the basal planes of 6H-SiC (N=110); solid line shows normal distribution.

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

Table 3-8 The angles of $\{10\bar{1}m\}$ ($m=1, 2, 3, 4$) with respect to the basal planes of 6H-SiC with experimental data.

Mirror index	$\{10\bar{1}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$	$\{10\bar{1}3\}$	$\{10\bar{1}4\}$	Present study
θ	79.92	70.42	61.92	54.57	59 ± 8

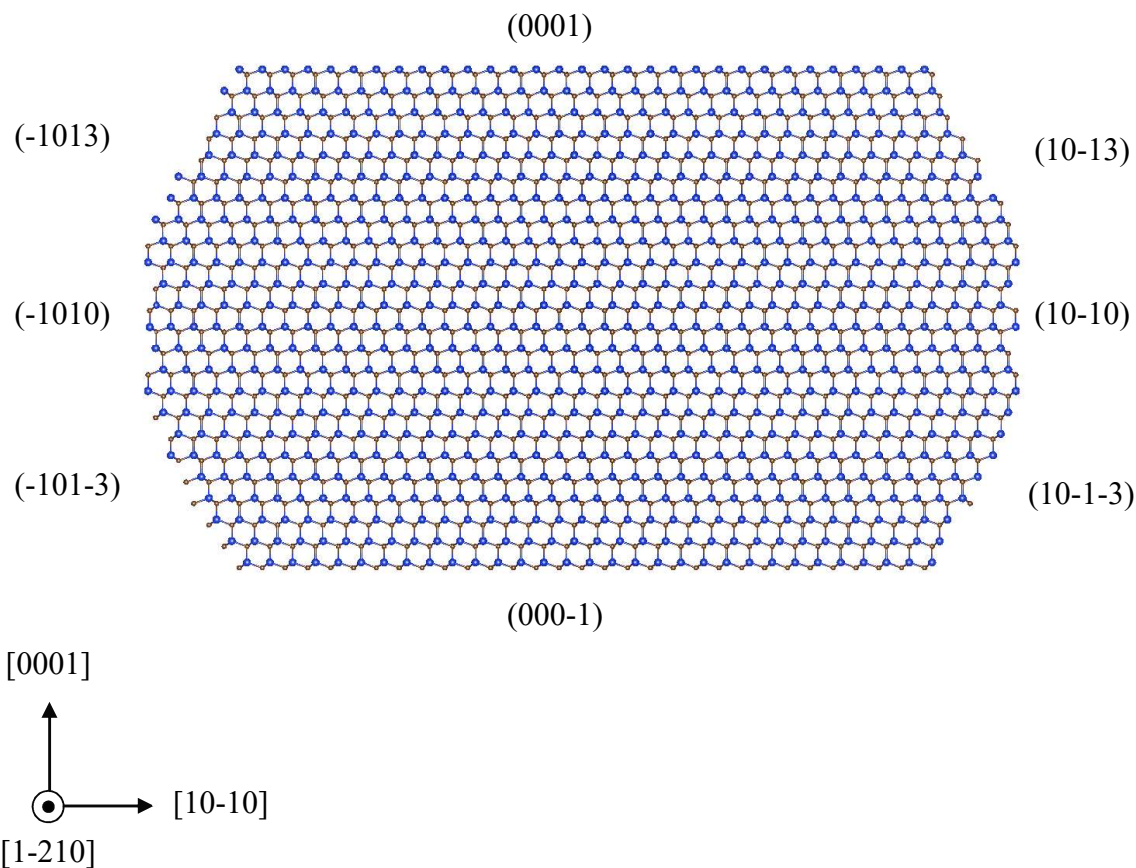


Fig. 3-16 Atomic structure of crystal habit for 6H-SiC.

溶融 Si 中の 6H-SiC の表面積に対する各晶癖面の面積率と粒子サイズの関係を図 3-17 に示す。ここで、粒子形状が c 軸に対して 6 回軸対称であることを仮定した。また、対となる $\{10\bar{1}0\}$ 間の距離を粒子サイズと定義した。Fig. 3-14 の 4H-SiC の結果と比較して粒子サイズの分布が小さく、6H-SiC の粒成長は僅かであった。各晶癖面の面積率の変化は 4H-SiC の場合と同じく、粒子サイズが大きくなるにつれて (0001) および (000 $\bar{1}$) の面積率が増加するのに対して、 $\{10\bar{1}0\}$ および $\{10\bar{1}3\}$ の面積率は減少する傾向にあった。また、 $\{10\bar{1}3\}$ は粒子サイズと僅かに負の相関を示す傾向にあった。晶癖と極性の関係から、C(半)極性が安定な結晶面であることが分かった。4H-SiC と 6H-SiC では粒成長速度は異なったが、表面は似た形状を示していた。一見、結晶面 1 つずつに着目すると基底面が広く見えるが、総合すると側面が全体に占める面積率は大きい傾向にあった。

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子 の 粒 成 長 挙 動

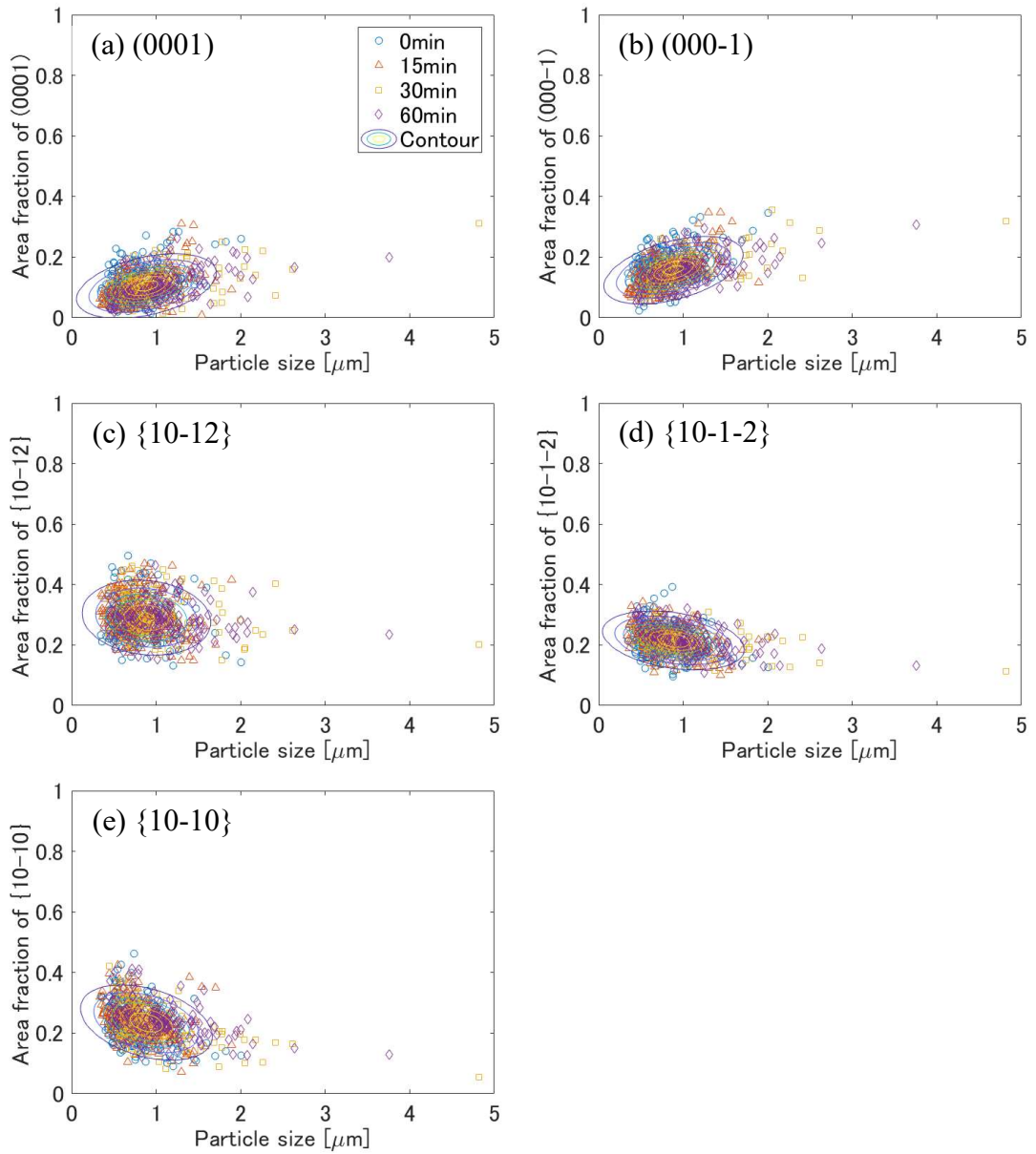


Fig. 3-17 Area fraction of (a) (0001), (b) (000 $\bar{1}$), (c) {10 $\bar{1}$ 3}, (d) {10 $\bar{1}$ 3} and (e) {10 $\bar{1}$ 0} of 6H-SiC in Si melt at 2173K; the concentric ellipsoids show contour of the multivariate normal distribution.

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

3-4-2 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

溶融 Si 中で 2173K にて 0 分間および 60 分間保持した際の 3C, 4H, 6H-SiC 結晶の粒子サイズ分布を Fig. 3-18 に示す。ここで、Fig. 3-18 中の実線および一点鎖線は正規分布を示す。6H-SiC の場合、標準偏差が小さいため、局所的に正規分布は 1 を超えている。3C-SiC および 4H-SiC の粒子サイズの分布は保持時間とともに横軸の正方向に変位しており、粒成長が確認された。一方で、6H-SiC は分布に大きな変化がなく、殆ど成長は見られなかった。

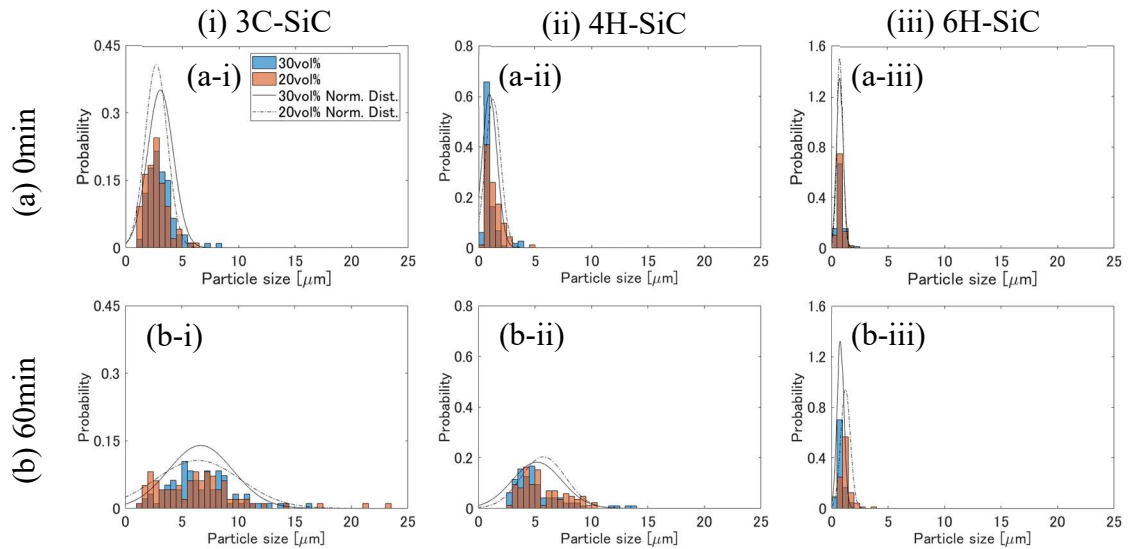


Fig. 3-18 Distribution of SiC particle size in Si melt at 2173K ; row (a) 0min and (b) 60min, and column (i) 3C-SiC, (ii) 4H-SiC and (iii) 6H-SiC (solid-line and dashed-line show normal distribution).

3-4 熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

熔融 Si 中の 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 結晶の 1873-2173K における平均粒子サイズの時間変化を Fig. 3-19 に示す。なお、誤差範囲は標準偏差とした。各ポリタイプで粒成長が確認された。3C-SiC は 3 種類のポリタイプの中で最も大きく成長する傾向にあった。次に大きく成長したのは 4H-SiC であり、6H-SiC の粒成長は殆ど見られなかった。4H-SiC および 6H-SiC のアスペクト比の平均値を Fig. 3-20 に示す。ここで、アスペクト比は粒子サイズ÷粒子厚みで定義した。なお、粒子厚みは{0001}間の距離とした。粒子サイズが変化しない 6H-SiC は温度に依らず一定のアスペクト比を示した。一方、温度上昇に従って粒成長が見られた 4H-SiC は温度が高いほどアスペクト比が上昇する傾向にあった。これは、熔融 Si 中で 4H-SiC は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ へ優先成長することを示している。

SiO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ 系液相を用いて 2223K で α -SiC(主に 6H-SiC、4H-SiC と 15R-SiC が混在)を液相焼結した場合に、 β -SiC(3C-SiC)を用いて液相焼結を行った場合に比べて粒子サイズの変化が小さいことが報告されている[3-17]-[3-19]。本研究の結果も合わせて考えると、6H-SiC は 3C-SiC と比べて殆ど粒成長しないポリタイプである。しかし、5 章に示すように基板上でのエピタキシャル成長は 6H-SiC 微粒子を用いた場合に最も成長速度が大きく、Gibbs-Thomson 効果によって得られる成長の駆動力は十分に大きい。6H-SiC の粒成長が得られない要因として 3C-SiC や 4H-SiC の最も成長速度の大きい結晶面と比べて 6H-SiC の側面の成長カイネティック係数が結晶構造に由来して小さいことが考えられる。

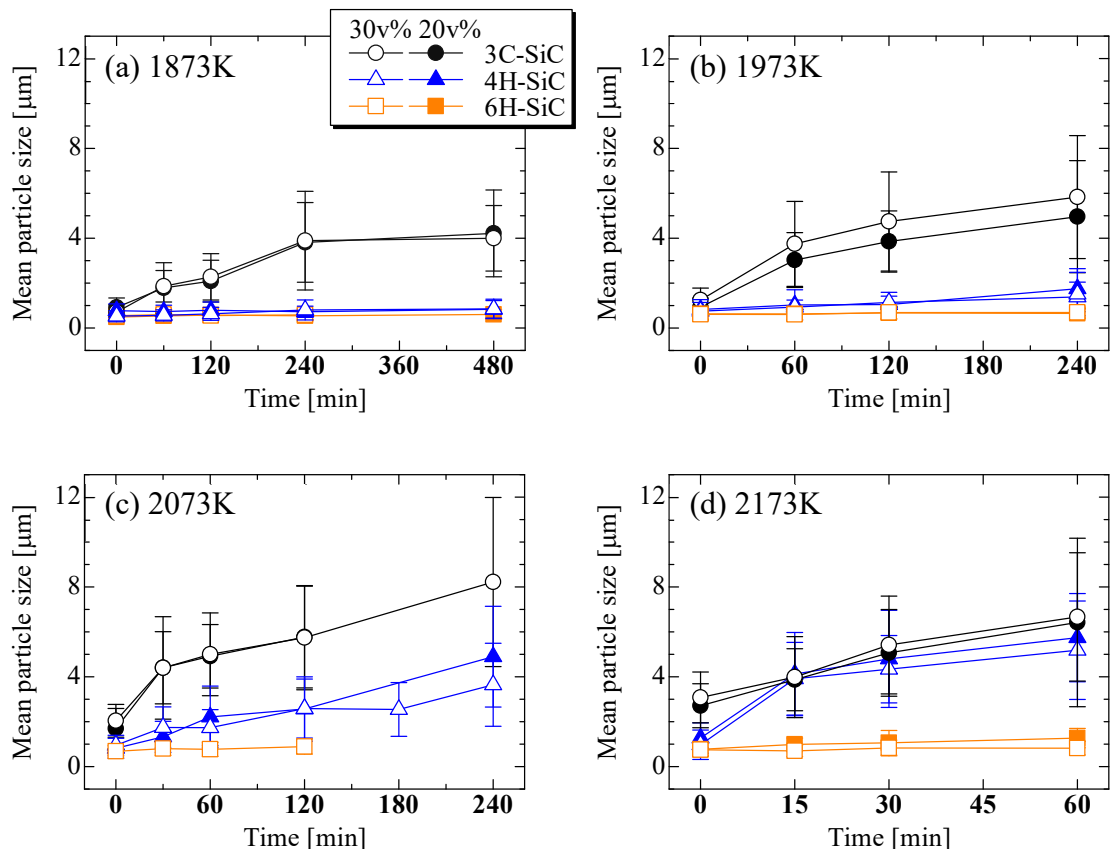


Fig. 3-19 Change in mean particle size of 3C-SiC, 4H-SiC and 6H-SiC in Si melt at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K.

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

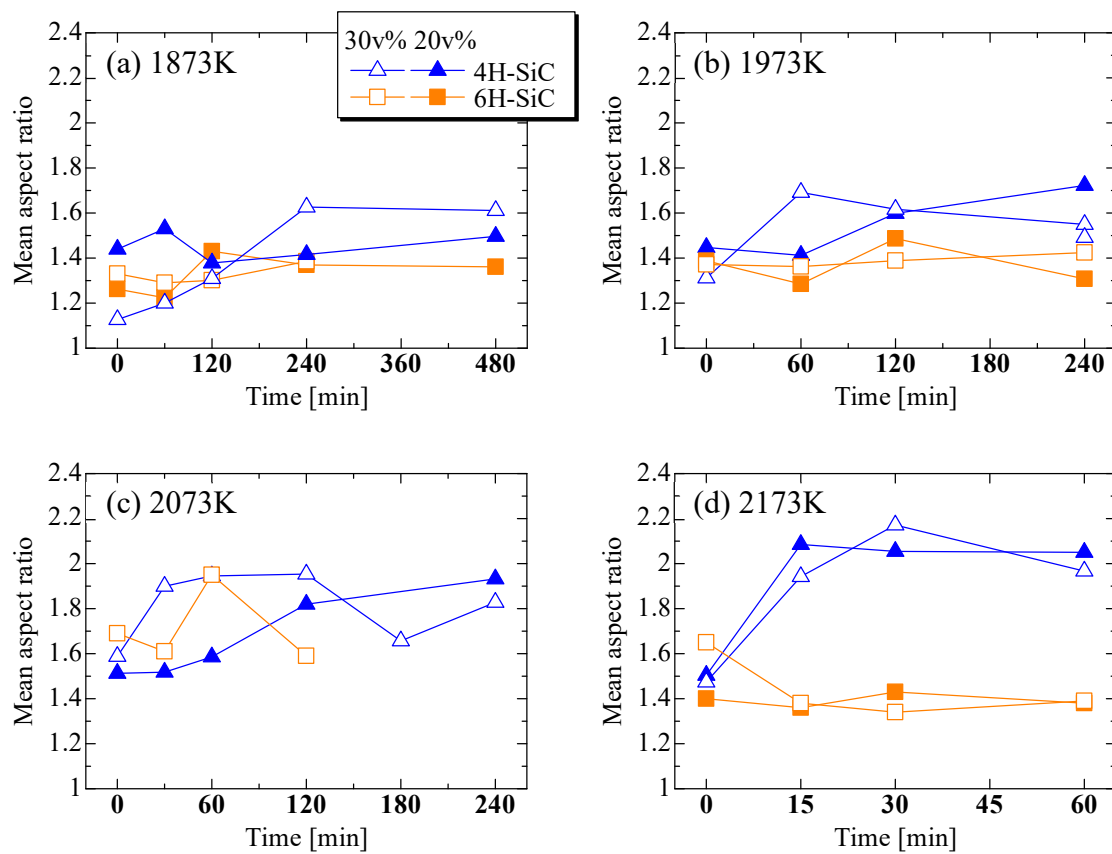


Fig. 3-20 Change in mean aspect ratio of 4H-SiC and 6H-SiC at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K.

3-4 熔融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

次に、粒成長の速度論について LSW 理論からの考察を試みた。粒子が異方性を持つ場合は曲率半径と呼べるものがないため、一般に粒子の体積を用いて議論を行う[3-20]。粒子の平均体積と保持時間の関係を Fig. 3-21 に示す。ここで、六方晶系 SiC の体積は六角板形状を仮定して計算した。平均体積は保持時間に対して直線に近似できることが分かった。体積の次元は(長さ³)であるため、次に示す 3 乗則が成り立つ。

$$r_t^3 - r_0^3 = K_3 t = \frac{8 \sigma C D V_{mol}^2}{9 R T} t \quad (3-16)$$

ここで、 K_3 [m³/s]は 3 乗則における粒成長の反応速度定数である。以降は 3 乗則のみを扱うため、添え字の 3 は省略した。また、Arrhenius の式を(3-17)式に示す。

$$K = A \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (3-17)$$

$$\ln K = \ln A - \frac{Q}{R T}$$

ここで、 A は頻度因子または前指数因子と呼ばれ、結晶成長の場合は原子が成長サイトに到達する確率を意味する。 Q [J/mol]は反応の活性化エネルギーを表す。(3-17)の 2 つ目の式より、 $\ln K$ と $1/T$ の関係(Arrhenius プロット)の傾きから Q を得ることができる。

LSW 理論の 3 乗則を用いて推算した反応速度定数の Arrhenius プロットを Fig. 3-22 に示す。3C-SiC と 6H-SiC は同程度の傾きを有していた。一方、4H-SiC は 1873K では 6H-SiC と同程度、2173K では 3C-SiC と同程度の K を有しており、3C-SiC、6H-SiC と比較して、より大きな温度依存性を示した。LSW 理論の 3 乗則は母相中の溶質の物質移動が律速段階であることを仮定している。(3-16)式より粒成長は、熔融 Si 中の炭素溶解度、熔融 Si 中の炭素の拡散係数、SiC と熔融 Si 間の界面エネルギーで決まる。各ポリタイプの生成自由エネルギーには差がないため[3-21]、炭素溶解度はポリタイプで大きく変わらないと考えられる。また、熔融 Si 中の炭素の拡散係数は物性値のため、ポリタイプによって変化しない。 K が 3 桁変化することはポリタイプの界面エネルギーの差異では説明できない。3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の粒成長の活性化エネルギーを Table 3-9 に示す。粒成長の活性化エネルギーは最も小さい 3C-SiC では 373 kJ/mol、最も大きい 4H-SiC では 990kJ/mol であり一般的な液相焼結より 1 桁大きく、SiC の焼結反応や SiC 中の Si、C 原子の拡散の活性化エネルギーに近い[3-22]。また、粒子が異方性を持つ熔融酸化物中の β -Si₃N₄[3-20]や Co 合金中の炭化物[3-23]の液相焼結では、3 乗則の場合に界面化学反応律速になり、5 乗則の場合に物質移動律速となる場合があることが数値解析や実験結果から経験的に得られている。同様に異方性をもつ SiC の粒成長を扱った本研究は、少なくとも熔融 Si 中の炭素の物質移動過程のみで表すことはできず、ファセット面での界面成長過程の影響があることが示唆される。

前指数因子 A に着目した場合、 $4H \gg 3C > 6H$ となる。Gibbs-Thomson 効果が同程度発現したとすると、4H-SiC には 3C-SiC や 6H-SiC と比べて多くの成長サイト(ステップおよびキンク)があったことが示唆される。4H-SiC は基底面内方

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

向に優先成長することから、微粒子の側面の成長サイトが同じ六方晶系の 6H-SiC より遥かに多いと考えられる。一方、6H-SiC の側面は高温でも面として安定に存在するため粒成長の進行が僅かであったと考えられる。

次に既報の溶融 Si 中の C の拡散係数[3-24]、溶融 Si 中の炭素溶解度[3-25]、SiC の密度[3-26]を用いて(3-16)式により見かけの界面エネルギーを算出した。ここで、溶融 Si 中の炭素溶解度は、液相を正則溶体と仮定して 2 章にて用いた Si-C の正則溶体パラメータ[3-25]を用いて推算した。溶融 Si 中の C の拡散係数、溶融 Si 中の炭素溶解度、SiC の密度を Table 3-10 に示す。見かけの界面エネルギーを Fig. 3-23 に示す。各ポリタイプの界面エネルギーと保持温度には Fig. 3-22 と同様の関係があった。3C-SiC の場合は僅かに正の相関を示し、界面エネルギーの値が 2 J/m^2 あたりに漸近する傾向にあった。一方、4H-SiC と 6H-SiC の界面エネルギーは 3C-SiC より 2-3 桁小さい値が得られ、4H-SiC の場合には強い正の相関を示した。

以上のポリタイプの粒成長挙動と LSW 理論を適用した場合の傾向について述べる。3C-SiC は立方晶系であり 3 種類のポリタイプの中で比較的等方な晶癖を示した。そのため、球状粒子を仮定した Gibbs-Thomson 効果と、それによって立式された LSW 理論の適合性が比較的良いと推察する。一方、4H-SiC と 6H-SiC は明らかに異方性を持つため、異方性を考慮した Gibbs-Thomson 効果を検討する必要がある。また、カイネティック係数の異方性を考慮した粒成長速度式の立式も課題である。4H-SiC が低温で 6H-SiC と同程度の粒成長挙動を示したのに対して、高温では 3C-SiC と同程度であったことは、4H-SiC が 6H-SiC よりも界面成長過程の反応速度定数の温度依存性が大きいことが推察される。また、1 章にて触れたポリタイプ発生確率の温度依存性と本研究のポリタイプの粒成長挙動には相関が見られる。このことから、一般に認識されているポリタイプの温度依存性は結晶の核ができた後の反応速度の差で生じることが考えられる。

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子 の 粒 成 長 挙 動

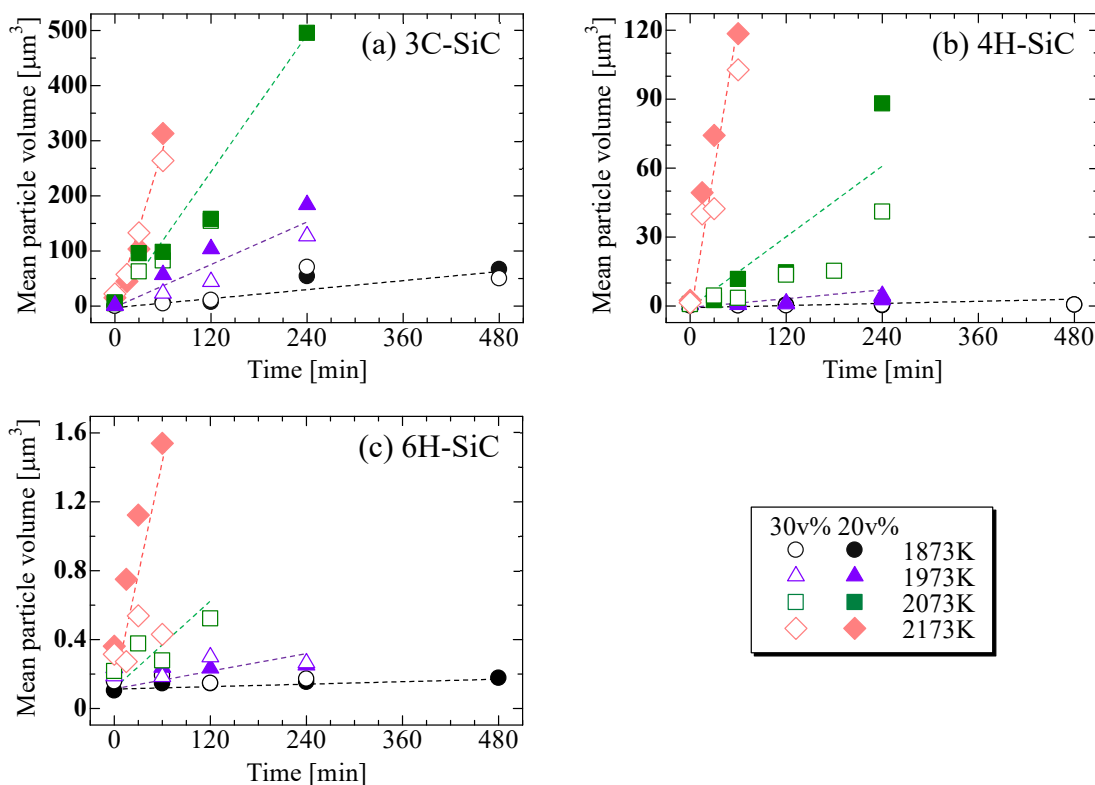


Fig. 3-21 Change in mean particle volume of (a) 3C-, (b) 4H- and (c) 6H-SiC in Si melt at 1873-2173K.

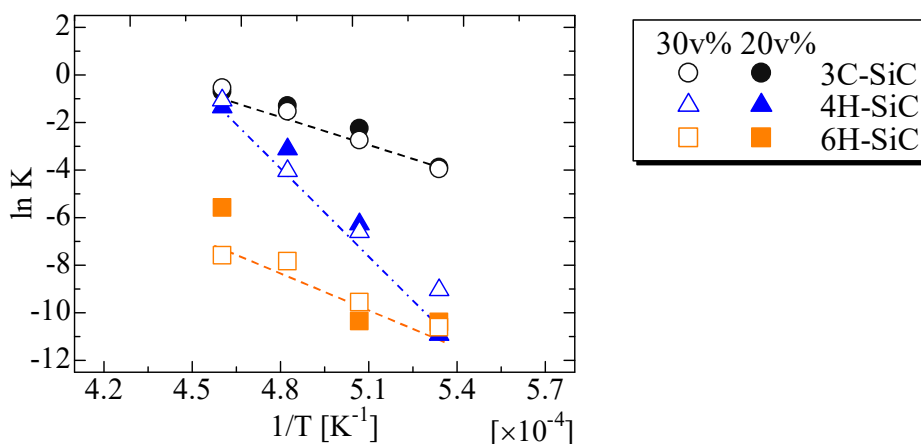


Fig. 3-22 Correlation between $\ln K$ and the reciprocal temperature.

Table 3-9 Apparent activation energy of Ostwald ripening of 3C-, 4H, 6H-SiC in Si melt obtained from the slope of Fig. 3-22.

Polytype	Activation energy [kJ/mol]
3C-SiC	373
4H-SiC	990
6H-SiC	464

3-4 溶融 Si 中 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長挙動

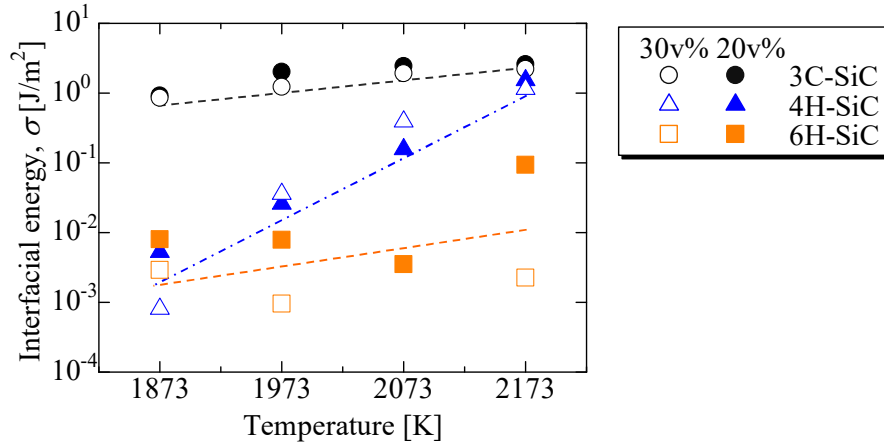


Fig. 3-23 Estimated interfacial energy between SiC and Si melt at 1873-2173K using eq. (3-16).

Table 3-10 Reported properties for estimation of interfacial energy between SiC and Si melt using eq. (3-16).

Properties	Value	Reference
Diffusion coefficient of carbon in Si melt [m²/s]	$7.55 \times 10^{-8} \exp[-9150/RT]$	[3-24]
Carbon solubility in Si melt [mole fraction] / [mol/m³]	$2.78 \times 10^{-4} / 24.4$ (1873K)	[3-25]
	$6.11 \times 10^{-4} / 53.0$ (1973K)	
	$1.25 \times 10^{-3} / 107$ (2073K)	
	$2.39 \times 10^{-3} / 203$ (2173K)	
Density of SiC crystal [g/cm³]	3.22	[3-26]

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

3-5-1 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の晶癖

Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC 結晶の SEI 像を Fig. 3-24 (a)に示す。Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC 結晶は熔融 Si 中の 4H-SiC と比べてアスペクト比が小さく、 $\langle 0001 \rangle$ に伸びた六角板形状を示した。次に、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC 結晶の SEI 像を Fig. 3-24 (b)に示す。Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC よりも $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ に成長していることが確認された。すなわち、Al の添加によって、基底面が安定になったことを示唆している。

Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC 結晶の表面積に対する各晶癖面の面積率を、熔融 Si 中の 4H-SiC 結晶の結果と併せて Fig. 3-25 に示す。Fig. 3-25 (a)および(c)より、Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC は粒子サイズと (0001) の面積率に相関関係がなく、粒子サイズと $\{10\bar{1}2\}$ の面積率の間には正の相関関係があることが分かった。これは極性を考えると、Si-40mol%Cr 合金中では C(半)極性面の安定性が増大し、相対的に Si(半)極性面の安定性が減少する傾向を示している。一方で、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC は熔融 Si 中の場合と同様に粒子サイズと (0001) の面積率に正の相関関係があり、粒子サイズと $\{10\bar{1}2\}$ の面積率とには僅かに負の相関関係があった。これは、Al を添加することで基底面の安定性が相対的に増大したことを示唆している。

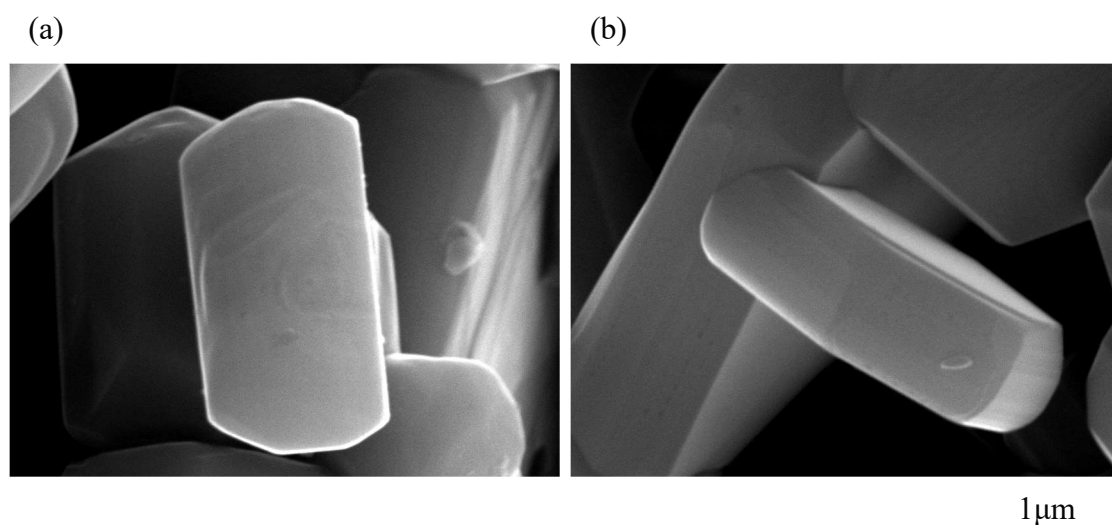


Fig. 3-24 Typical crystal habits of 4H-SiC in (a) Si-40mol%Cr and (b) Si-40mol%Cr-4mol%Al alloys.

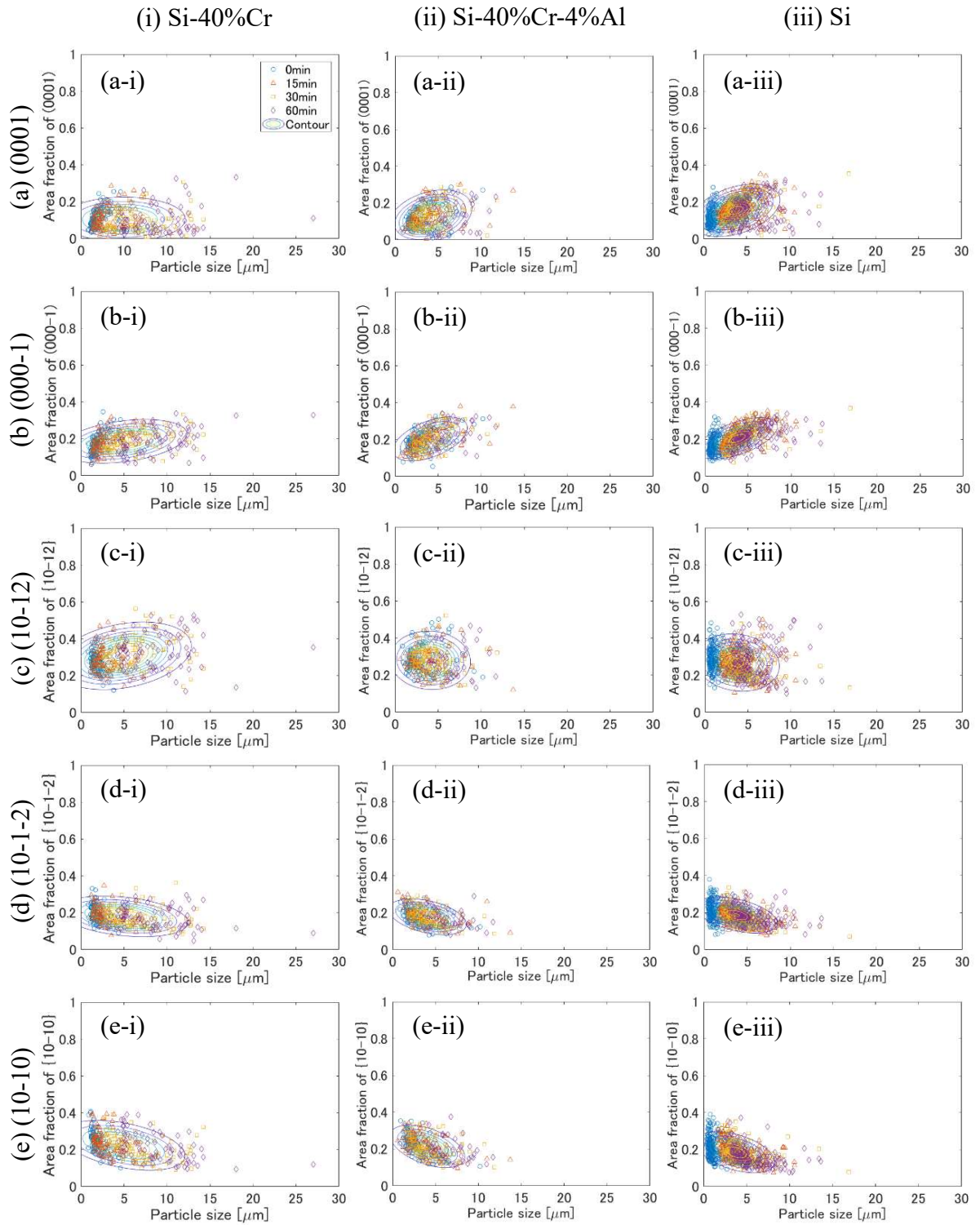


Fig. 3-25 Correlation between particle size and area fraction of 4H-SiC in various solution at 2173K; row (a) (0001), (b) (000 $\bar{1}$), (c) {10 $\bar{1}2$ }, (d) {10 $\bar{1}\bar{2}$ } and (e) {10 $\bar{1}0$ }, and column (i) Si-40mol%Cr alloy, (ii) Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy and (iii) Si; the concentric ellipsoids show contour of the multivariate normal distribution.

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

3-5-2 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

2173K にて Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中に 4H-SiC 結晶を 0 分間および 60 分間保持した際の粒子サイズ分布を Fig. 3-26 に示す。ここで、Fig. 3-26 中の実線は正規分布を表す。粒子サイズの分布は保持時間とともに横軸の正方向に変位しており、粒成長が確認された。Al を添加すると粒子サイズの変化量は小さく、Al を添加しなかった場合と比べて粒成長が抑制される傾向にあった。

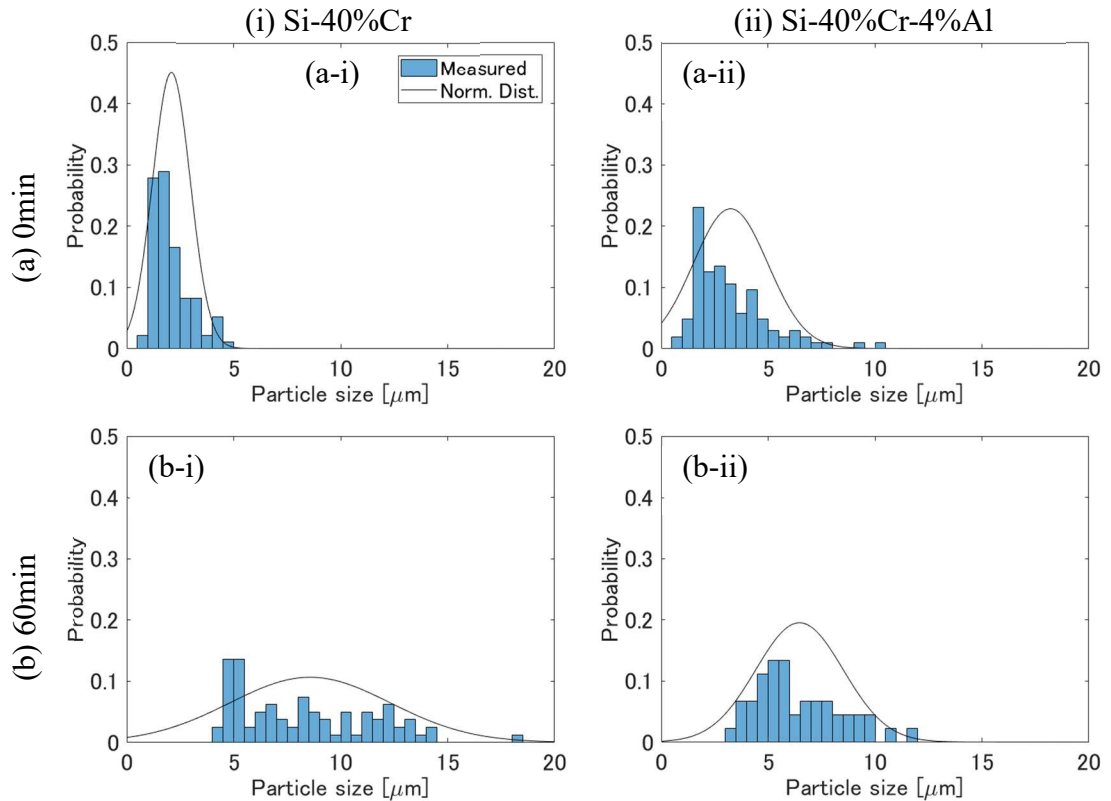


Fig. 3-26 Distribution of particle size of 4H-SiC in Si-40mol%Cr and Si-40mol%Cr-4mol%Al alloys at 2173K ; row (a) 0min and (b) 60min, and column (i)Si-40mol%Cr alloy and (ii) Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy (solid-line show normal distribution).

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

3-4 節では、微粒子が異方性を持つ場合の Gibbs-Thomson 効果の検討の必要性を示したが、本項では Al の添加の影響を比較するために引き続き(3-9)式を用いて球状粒子の Gibbs-Thomson 効果を仮定する。Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 微粒子の 1873-2173K における平均粒子サイズの時間変化を熔融 Si 中の結果と併せて Fig. 3-27 に示す。なお、誤差範囲は標準偏差とした。1973K 以上では熔融 Si 中の 4H-SiC と比べて、Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC は大きく粒成長する傾向にあった。一方で、1873K では粒成長は殆ど見られなかった。(3-9)式に示す Gibbs-Thomson 効果の式より、炭素過飽和濃度は合金中の炭素溶解度と界面エネルギーで変化する。Si-40mol%Cr 合金中の炭素溶解度の測定値[3-27]を Table 3-11 に示す。Si-40mol%Cr 合金中の炭素溶解度は熔融 Si 中よりも 1-2 桁大きいため、粒成長速度が上昇したと考えられる。1873K から 1973K における K の大きな変化は 4H-SiC の界面成長過程の存在を示唆している。また、Al を添加すると粒成長が抑制される傾向にあった。Si-40mol%Cr 合金中に Al を添加しても炭素溶解度が変化しないことが報告されている[3-6]。したがって粒成長速度が低下したのは、Al の添加により界面エネルギーが低下して Gibbs-Thomson 効果が減少した、あるいは成長カイネティック係数が減少したためと考えられる。

Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 微粒子の 1873-2173K における平均アスペクト比の時間変化を熔融 Si 中の結果と併せて Fig. 3-28 に示す。各温度において Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC は Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中や熔融 Si 中の 4H-SiC と比べてアスペクト比が小さく、 c 軸方向に伸長する傾向にあった。これは、Si-40mol%Cr 合金中では 4H-SiC の側面のファセットが比較的安定になることを示しており、溶液成長ではステップバンチングを引き起こすと考えられる。一方で Al を添加することでアスペクト比が増大したことから、Al は 4H-SiC 全体の界面エネルギーを低下させ、特に基底面の安定性を向上すると考えられる。

LSW 理論の 3 乗則を用いて推算した反応速度定数 K の Arrhenius プロットを Fig. 3-29 に示す。Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC は 1973K 以上で 3C-SiC と同等の K を示した。一方、1873K では熔融 Si 中の場合と変わらなかった。また、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC は熔融 Si 中の 4H-SiC と同程度の K であった。ここからも Al は 4H-SiC の粒成長を抑制する傾向があることが分かる。次に、Fig. 3-23 と同様に(3-16)式により算出した Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金と 4H-SiC の間の見かけの界面エネルギーを Fig. 3-30 に示す。ここで、Si-40mol%Cr 合金中の炭素溶解度は Table 3-11 に示した値[3-27]を用いた。また、Si-40mol%Cr 合金の密度は、Cr と Si の融点における密度を用いて加成性を仮定した値である、 3.88 g/cm^3 を用いた。Fig. 3-23 と同様に見かけの界面エネルギーは温度と強い正の相関が得られ、異方性を持つ微粒子のオストワルド成長に(3-16)式は適用できないことが分かる。Fig. 3-27-Fig. 3-29 の結果からは、Al 添加によって界面エネルギーが低下したことが予想されたが、定量的な評価には(3-9)式に代わる異方性を考慮した Gibbs-Thomson 効果を検討する必要がある。

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

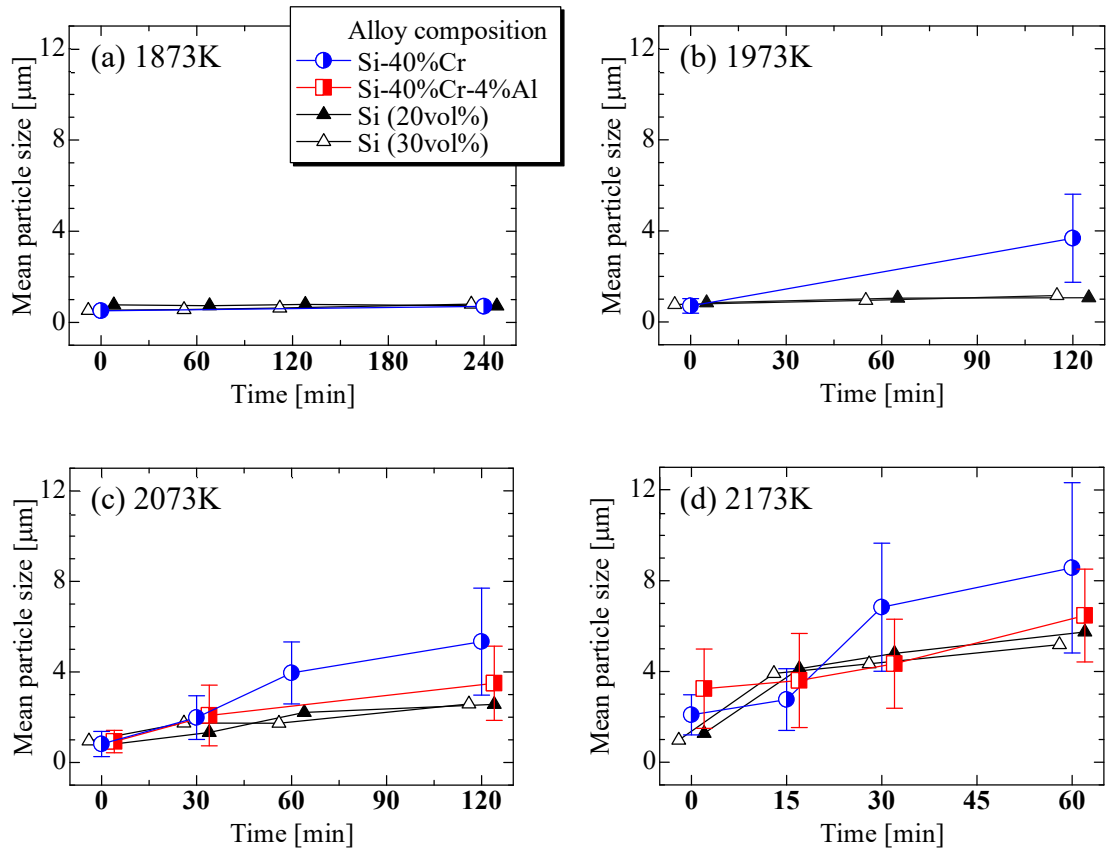


Fig. 3-27 Change in mean particle size of 4H-SiC in Si-40mol%Cr alloy, Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy and Si melt at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K.

Table 3-11 Reported carbon solubility in Si-40mol%Cr alloy [3-27] (the values were estimated with assuming that logarithm of measured carbon solubility is proportional to the reciprocal temperature).

Temperature [K]	Carbon solubility		Reference
	[mole fraction]	[mol/m ³]	
1873K	4.96×10^{-3}	501	[3-27]
1973K	8.52×10^{-3}	861	
2073K	1.39×10^{-2}	1405	
2173K	2.17×10^{-2}	2191	

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

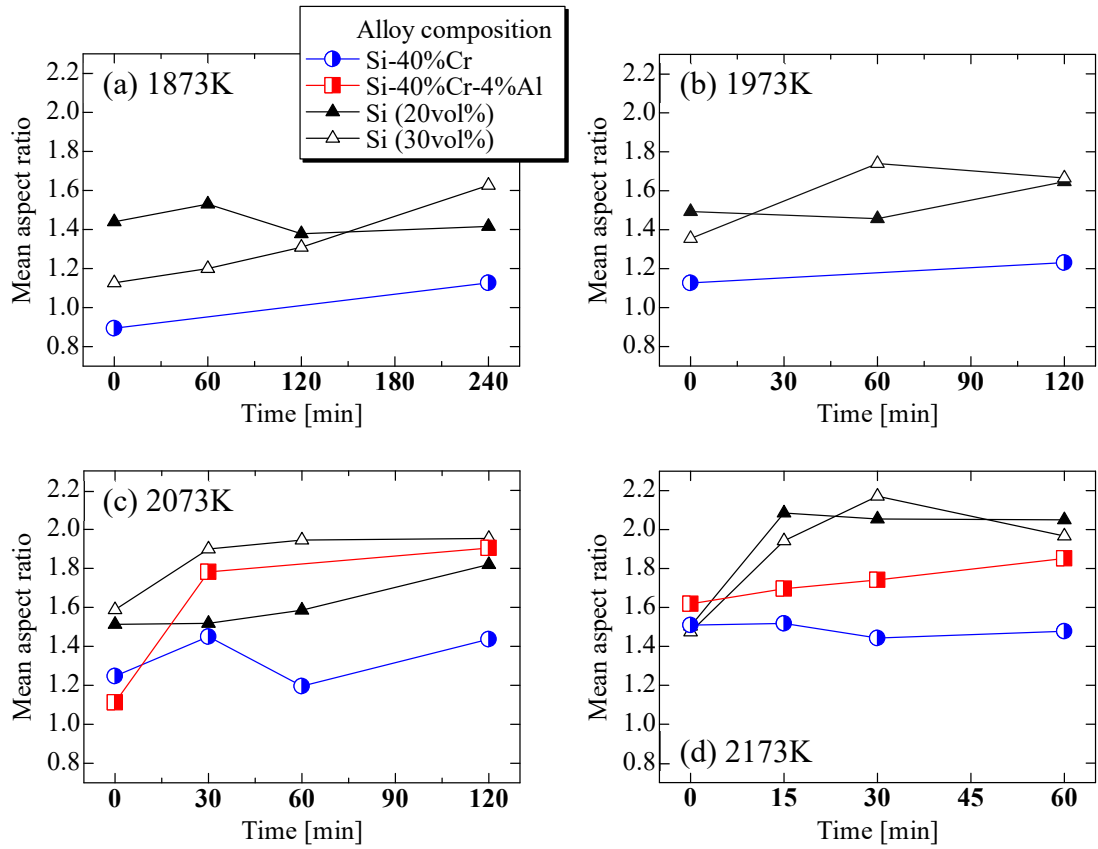


Fig. 3-28 Change in mean aspect ratio of 4H-SiC in Si-40mol%Cr alloy, Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy and Si melt at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K.

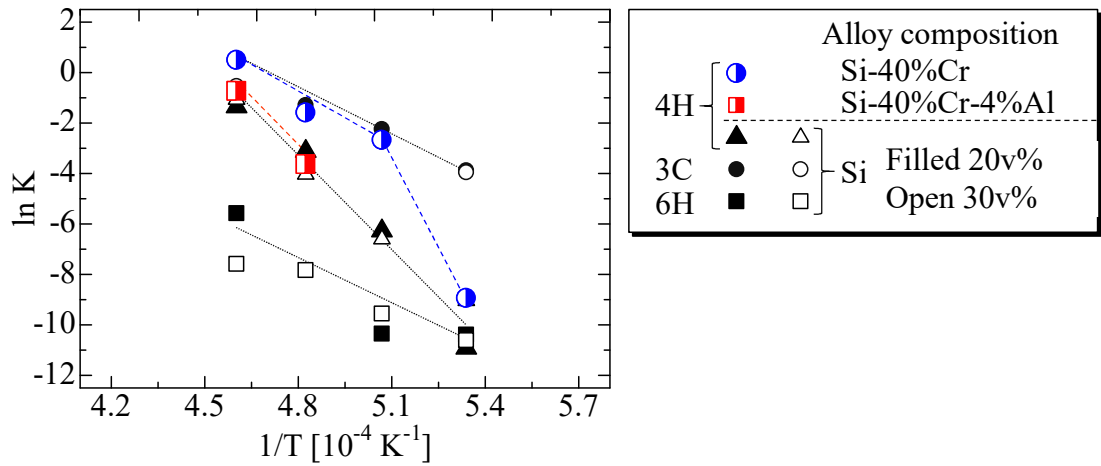


Fig. 3-29 Correlation between $\ln K$ and the reciprocal temperature.

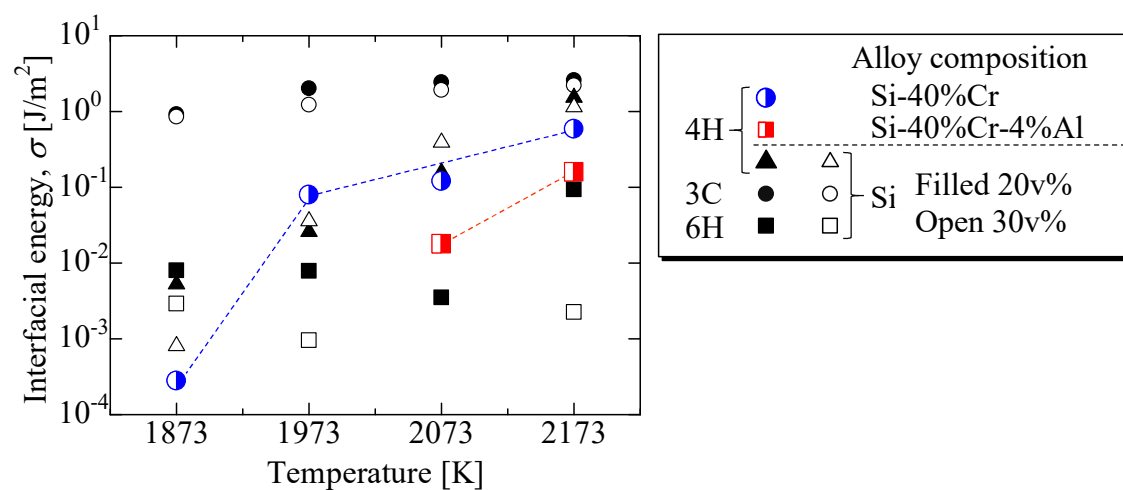


Fig. 3-30 Estimated interfacial energy between 4H-SiC and Si-40mol%Cr (-4mol%Al) alloy at 1873-2173K using eq. (3-16).

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

3-5-3 4H-SiC 結晶の晶癖と溶液系の関係

熔融 Si と Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金を用いた際の 4H-SiC は異なる晶癖を示した。特に Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC は c 軸方向に伸びた六角板形状を示した。一方で、熔融 Si と Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC は比較的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ に成長する傾向があった。溶液成長法の研究開発では、Si-40mol%Cr 溶媒を用いると成長界面にてステップバンチングが生じて荒れ易いことが報告されている[3-1]。本研究の晶癖と照らし合わせると、Si-40mol%Cr 溶媒を用いて生じるステップバンチングは基底面がステップに対して相対的に不安定になることで生じやすいと考えられる。また、Al 添加は界面エネルギーの低下と基底面の安定化によって、界面の平滑化が生じると考えられる。

溶液成長法では、4H-SiC (0001) よりも成長界面が平滑になる 4H-SiC (000 $\bar{1}$) を種結晶に用いることが基本となっている[3-28]。結晶欠陥の導入による極性の反転を除くと、成長界面に現れる結晶面はテラスの (000 $\bar{1}$)、ステップの $\{10\bar{1}0\}$ および $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ である。この 3 種類の結晶面は順に C 極性面、無極性面、Si 半極性面である。本研究で、Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC が c 軸方向に伸長し、Al を添加することで面内に伸長する傾向があったことから、溶液成長法では Al と同様にテラスを安定化させ相対的にステップエネルギーを上昇させられる溶液系が適していると推察される。熔融酸化物中の β -Si₃N₄ の粒成長に対する希土類元素 Lu、Gd、La、Y、Sc の影響を検討した研究[3-29]では、熔融酸化物中でのイオン半径が Si イオンと近い元素であるほど β -Si₃N₄ の異方性が大きくなる傾向にあった。粒成長に用いた試料を高分解能走査透過電子顕微鏡(Scanning TEM, STEM)を用いて観察した結果、最も Si イオンとイオン半径が近い La が β -Si₃N₄ の $\{210\}$ の Si サイトに吸着することが発見され、吸着した La が $\{210\}$ の成長を阻害し、 $\{001\}$ に優先成長すると言われている。本研究では、Al の添加によって面内方向に優先成長したことから、基底面に吸着している可能性を推察する。SiC の結晶中において Al は Si サイトを置換する。また、Si(半)極性面で優先的に結晶に取り込まれる傾向にある[3-6]。一方で、窒素を反応系内に導入して溶液成長を行うと、成長界面が荒れやすいことが分かっている。N は SiC 結晶内の C サイトを置換する。以上の結果を踏まえると、SiC の溶液成長法において成長界面の形態を平滑にするには Si サイトを置換する元素が好適である可能性が高い。

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

3-5-4 異方性オストワルド成長に関する検討

Fig. 3-21 より SiC 微粒子の平均体積は保持時間に対して直線に近似できたことから 3 乗則を基にした議論を行ったが、ポリタイプによって粒成長挙動が異なり、界面成長過程の存在が示唆された。また、LSW 理論を用いて界面エネルギーの評価を試みたが定量的な評価には至らなかった。これは、球状粒子を仮定した Gibbs-Thomson 効果、LSW 理論で用いている平均場近似および Zener の解に原因があると推察する。そこで、本項では異方性粒子の Gibbs-Thomson 効果と粒成長速度式の検討を行った。

(3-2)式では、球状粒子を仮定して界面の寄与による過剰エネルギー項 $G^{Interface}$ を置いたが、実際の微粒子には晶癖面が存在することから、本来の $G^{Interface}$ は次の(3-18)式で表される。

$$G^{Interface} = \sum_{hkl} G_{(hkl)}^{Interface} \quad (3-18)$$

$$G_{(hkl)}^{Interface} = \sigma_{(hkl)} A_{(hkl)}$$

ここで、添え字の (hkl) は結晶面のミラー指数を表す。 $A_{(hkl)} [m^2]$ は結晶面の面積を表す。 $\sigma_{(hkl)} [J/m^2]$ は結晶面の界面エネルギーを表す。(3-18)式を用いて結晶面の溶質の溶解度のサイズ効果を表すと(3-19)式となる。

$$X' = X \left[1 + \frac{V_{mol}}{RT} \cdot \frac{d(\sigma_{(hkl)} A_{(hkl)})}{dV} \right] \quad (3-19)$$

ここで例として、Fig. 3-31 に示す一辺 $2a$ 、厚み $2b$ の四角板状の粒子を考え、結晶面 A での物質収支を考える。結晶面 A における溶質の溶解度のサイズ効果は(3-20)式で表される。

$$X' = X \left[1 + \frac{V_{mol}}{RT} \cdot \frac{d(4a^2 \sigma_A)}{d(8a^2 b)} \right] = X \left[1 + \frac{\sigma_A V_{mol}}{RT} \left(\frac{1}{4ab} \frac{d(a^2)}{da} + \frac{1}{2a^2} \frac{d(a^2)}{db} \right) \right] \quad (3-20)$$

$$= X \left[1 + \frac{\sigma_A V_{mol}}{RT} \cdot \frac{1}{2b} \right]$$

また、結晶面 B については(3-21)式となる。

$$X' = X \left[1 + \frac{V_{mol}}{RT} \cdot \frac{d(4ab \sigma_B)}{d(8a^2 b)} \right] = X \left[1 + \frac{\sigma_B V_{mol}}{RT} \cdot \left(\frac{1}{4ab} \frac{d(ab)}{da} + \frac{1}{2a^2} \frac{d(ab)}{db} \right) \right] \quad (3-21)$$

$$= X \left[1 + \frac{\sigma_B V_{mol}}{RT} \cdot \frac{3}{4a} \right]$$

ここで、 $\sigma_A [J/m^2]$ および $\sigma_B [J/m^2]$ はそれぞれ結晶面 A および結晶面 B の界面エネルギーを表す。(3-20)式と(3-21)式は結晶面によって生じるサイズ効果が異なり、見かけの溶解度に差が生じることを示している。Fig. 3-31(b)に示すように、結晶面 A と周囲の微粒子の各結晶面の間で物質の授受が生じる。混合律速を仮定し

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動

た結晶面 A と周囲の微粒子 i の結晶面 A または結晶面 B 間に生じるフラックスの式を(3-22)式に示す。

$$N_i = \frac{Dk_r}{D + \delta_i k_{r,A}} \frac{V_{mol}}{RT} \left[\frac{\sigma_A}{2b} - \frac{\sigma_A}{2b_i} \right]; \text{ 微粒子 } i \text{ の結晶面 A}$$

または (3-22)

$$N_i = \frac{Dk_r}{D + \delta_i k_{r,A}} \frac{V_{mol}}{RT} \left[\frac{\sigma_A}{2b} - \frac{3\sigma_B}{4a_i} \right]; \text{ 微粒子 } i \text{ の結晶面 B}$$

ここで、添え字の i は微粒子 i を指す。 D [m^2/s] は液相中の溶質の拡散係数を表す。 δ_i [m] は注目している結晶面 A と微粒子 i の結晶面間の距離を表す。 $k_{r,A}$ [m/s] は注目している結晶面 A の反応速度定数を表す。結晶面 A における総括のフラックス N_A は(3-22)式を用いて周囲の微粒子全ての各結晶面との物質の授受を考える必要がある。結晶面 A の成長速度 R_A [m/s] は N_A を用いて(3-23)式で表される。

$$R_A = V_{mol} N_A = V_{mol} \sum_i N_i \quad (3-23)$$

結晶面 B の成長速度 R_B [m/s] に関しても(3-23)式と同様の式が成り立つ。微粒子の体積変化は(3-24)式で表される。

$$\frac{dV}{dt} = 2(4a^2 R_A) + 4(abR_B) = 8a^2 R_A + 4abR_B \quad (3-24)$$

$$V = 8a^2 R_A t + 4abR_B t + V_0$$

Fig. 3-21 より SiC 微粒子の平均体積は保持時間に対して直線に近似できた。その結果を本項に適用すると(3-25)式が成り立つ。

$$\langle V \rangle = Kt \quad (3-25)$$

ここで、 $\langle \rangle$ は算術平均を表す。 K [m^3/s] は粒成長の反応速度定数を表す。(3-25)式を満たすように σ_A 、 σ_B 、 $k_{r,A}$ 、 $k_{r,B}$ を決定することで、厳密に定量的な評価ができる。それには、粒成長を実験結果に合わせて数値解析を行う方法が挙げられる。数値解析に関して、粒子が異方性を持つ溶融酸化物中の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の異方性オストワルド成長の速度論が評価されている[3-20]が、界面エネルギーを等方的と仮定し、反応速度定数の異方性のみで議論されている。界面エネルギーの異方性により得られる(3-19)式を基にした粒成長速度式が必要である。また、等方的な微粒子のオストワルド成長に関しても、数値解析によって全粒子の物質収支を考慮した LSW 理論の修正式が複数提案されている[3-10]が、各提案された修正式と粒成長挙動が一致しない系も存在する。修正式では 3 乗則を前提としており、界面における化学反応過程が考慮されていないことが要因と考えられる。今後、オストワルド成長を用いた界面物性の評価に向けて、粒子の異方性を考慮した Gibbs-Thomson 効果、および液相中の物質移動過程と界面化学反応過程の両方を

3-5 Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中 4H-SiC 結晶の粒成長挙動
考慮した粒成長速度式の検討が必要である。

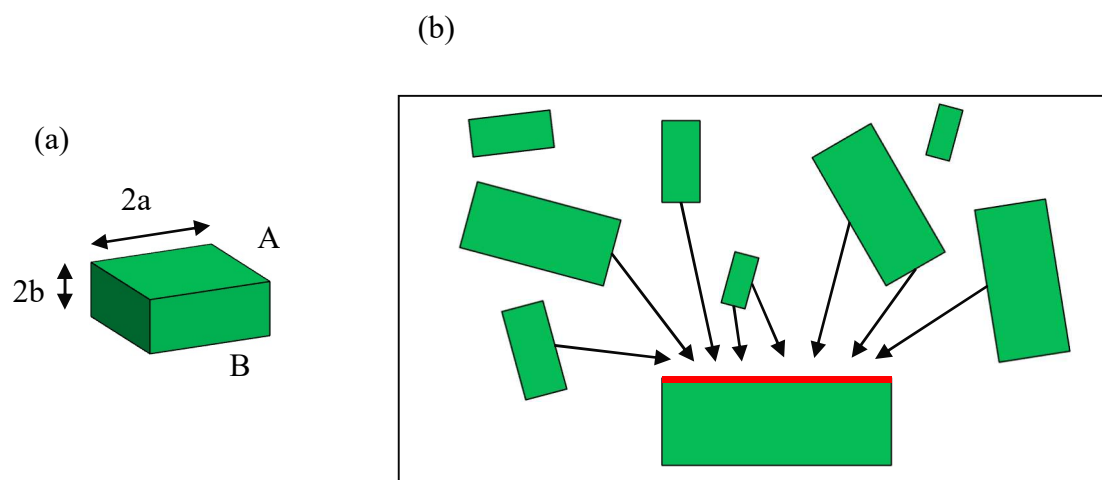


Fig. 3-31 Schematics of (a) the anisotropic particle and (b) mass balance between crystal plane A and surrounding particles.

3-6 小括

3-6 小括

1873-2173K において Si 系溶融合合金中の 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長を調査し、以下の知見を得た。

1. 溶融 Si 中の 3C-、4H-、6H-SiC 微粒子は晶癖面として以下の結晶面を持つことを明らかにした。
3C-SiC: $\{111\}$ 、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 、 $\{100\}$
4H-SiC: $\{0001\}$ 、 $\{000\bar{1}\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{10\bar{1}\bar{2}\}$
6H-SiC: $\{0001\}$ 、 $\{000\bar{1}\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}3\}$ 、 $\{10\bar{1}\bar{3}\}$
2. 3 種類のポリタイプのうち 3C-SiC の粒成長が最も大きく、6H-SiC の粒成長は殆ど得られなかった。4H-SiC は 1873K では 6H-SiC と同程度、2173K では 3C-SiC と同程度の粒成長が得られ、3 種類のポリタイプのうち大きな温度依存性があった。
3. Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC 微粒子は溶融 Si 中の 4H-SiC と同じ晶癖面を有していた。Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC は比較的 $\langle 0001 \rangle$ に伸びた晶癖を示し、炭素溶解度の変化によって得られる晶癖が変化することが示唆された。また Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC は溶融 Si 中の場合と同じように $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ に優先成長する傾向にあった。
4. Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC 微粒子の粒成長挙動を調査し、Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC は溶融 Si の場合より大きな粒成長速度が得られた。これは、溶融 Si よりも合金中の炭素溶解度が大きいためであると考えられた。Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC の粒成長は Si-40mol%Cr 合金の場合よりも抑制される傾向にあり、溶融 Si の場合と同程度であった。
5. 溶融 Si 中の 3C-、4H-、6H-SiC 微粒子の粒成長に LSW 理論の 3 乗則を適用した結果、373-990 kJ/mol の活性化エネルギーが得られた。この値は、一般的な液相中の物質移動律速で粒成長が進行する場合の活性化エネルギーの値よりも 10 倍近く大きい値であった。また、LSW 理論により見かけの界面エネルギーを算出した結果、ポリタイプによって 1-2 桁変化し、温度と正の相関を示すことが分かった。これらの問題から、Gibbs-Thomson 効果への異方性の考慮が必要なこと、本研究で得られた粒成長では液相中の炭素の物質移動に加えて界面成長の素過程の寄与が大きいことが示唆された。
6. Si-40mol%Cr 合金を用いると 4H-SiC は c 軸方向に伸長する傾向にあった。一方で、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金の場合は溶融 Si 中の 4H-SiC と同様に基底面内方向に優先成長する傾向にあった。したがって、Al は 4H-SiC の基底面を安定化する可能性が示唆された。
7. Si-40mol%Cr 合金を用いると溶融 Si の場合と比べて 4H-SiC の粒成長の反応速度定数が上昇した。また、Si-40mol%Cr 合金に Al を 4mol%添加した場合

3-6 小括

には、Al 無添加と比べて粒成長の反応速度定数が低下しており、粒成長が抑制される傾向にあった。球状粒子の Gibbs-Thomson 効果を仮定すると、粒成長の反応速度定数は溶融合金中の SiC 飽和炭素溶解度および SiC と液相間の界面エネルギーに比例して大きくなる。したがって、Si-40mol%Cr 合金中の炭素溶解度は溶融 Si 中よりも大きい[3-27]ため、粒成長の反応速度定数が上昇した。一方、Al の添加は Si-40mol%Cr 合金中の炭素溶解度に影響しないことが報告されている[3-6]ことから、Al 添加によって界面エネルギーが Al 無添加の場合よりも低下していることが示唆された。しかし、界面エネルギーの定量的な評価には至らず、今後異方性を考慮した Gibbs-Thomson 効果と粒成長速度式を検討する必要がある。

参考文献

参考文献

- [3-1] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige and H. Okumura: *Journal of Crystal Growth*, 423 (2015) 45-49.
- [3-2] T. Mitani, N. Komatsu, Y. Hayashi, T. Kato and H. Okumura: *Journal of Crystal Growth*, 468 (2017) 883-888.
- [3-3] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, K. Fujii, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige and H. Okumura: *Journal of Crystal Growth*, 401 (2014) 681-685.
- [3-4] 大黒寛典, 川西咲子, 吉川健: 日本金属学会 第160回春季講演大会, (2017) 94.
- [3-5] K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Moriguchi, K. Kamei, M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki and T. Bessho: *Materials Science Forum*, 740-742 (2013) 65-68.
- [3-6] 大黒寛典, 川西咲子, 吉川健: 日本応用物理学会 第64回春季講演大会, (2017) 15a-F204-5.
- [3-7] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19 (1961) 35-50.
- [3-8] C. Wagner: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 65 (1961) 581-591.
- [3-9] C. Zener: *Journal of Applied Physics*, 20 (1949) 950-953.
- [3-10] L. Ratke, P.W. Voorhees: "Growth and coarsening: Ostwald ripening in material processing", Springer.
- [3-11] T. Takai, T. Halicioğlu and W. A. Tiller: *Surface Science Letter*, 164 (1985) 341-352.
- [3-12] T. Kreiliger, M. Mauceri, M. Puglisi, F. Mancarella, F. L. Via, D. Crippa, W. Kaplan, A. Schöner, A. Marsegalli, L. Miglio and H. V. Känel: *Materials Science Forum*, 858 (2016) 151-154.
- [3-13] S. Kondo, Y. Katoh, and L. L. Snead: *Applied Physics Letter*, 93 (2008) 163110.
- [3-14] J. Chen, P. Jung, and H. Trinkaus: *Physical Review B*, 61 (2000) 12923-12932.
- [3-15] T. Mitani, N. Komatsu, Y. Hayashi, T. Kato and H. Okumura: *Journal of Crystal Growth*, 468 (2017) 883-888.
- [3-16] S. Kondo, C. M. Parish, T. Koyanagi, and Y. Katoh: *Applied Physics Letter*, 110 (2017) 142106.
- [3-17] H. Xu, T. Bhatia, S. A. Deshpande, N. P. Padture, A. L. Ortiz and F. L. Cumbreira: *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 1578-1584.
- [3-18] S. A. Deshpande, T. Bhatia, H. Xu, N. P. Padture, A. L. Ortiz and F. L. Cumbreira: *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 1585-1590.
- [3-19] A. L. Ortiz, T. Bhatia and N. P. Padture: *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2002) 1835-1840.
- [3-20] M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama and S. Kanzaki: *Acta Materialia*, 46 (1998) 6541-6550.
- [3-21] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov: *Progress in Crystal Growth and Characterization*,

参考文献

- 7 (1983) 111-162.
- [3-22] W. S. Seo and K. Koumoto: *Journal of Materials Research*, 8 (1993) 1644-1650.
- [3-23] R. Warren and M. B. Waldron: *Journal of Powder Metallurgy*, 15 (1972) 166-201.
- [3-24] G. G. Gnesin and A. I. Raitchenko: *Soviet powder metallurgy and Metal Ceramics*, 12 (1973) 383-389.
- [3-25] S. Kawanishi, T. Yoshikawa and T. Tanaka: *Materials Transaction*, 50 (2009) 806-813.
- [3-26] 早稲田嘉夫編, 金属データブック(4版), 日本金属学会, 15-16.
- [3-27] H. Daikoku, S. Kawanishi and T. Yoshikawa: *Materials Transactions*, 58 (2017) 1434-1438.
- [3-28] H. Daikoku, M. Kado, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Moriguchi and K. Kamei: *Mater. Sci. Forum*, 717-720 (2012), 61-64.
- [3-29] P. F. Becher, G. S. Painter, N. Shibata, R. L. Satet, M. J. Hoffmann and S. J. Pennycook: *Materials Science and Engineering: A*, 422 (2006) 85-91.

第4章 SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション

4-1 緒言

3 章では SiC の溶液成長界面に与える溶液系の影響を検討するため、Si-C 系溶液合金中の SiC 微粒子の粒成長を調査した。その結果、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC が様々な結晶面を晶癖に持つことが明らかとなった。特に、4H-SiC が示した $\{10\bar{1}2\}$ は溶液成長ではポリタイプの制御に重要と認識されている[4-1]。しかし、 $\{10\bar{1}2\}$ の成長界面ではどのような機構で Si と C が結晶に取り込まれるのかは明らかにはなっていない。そこで本章では原子レベルの挙動を計算できる古典分子動力学法を用いて、SiC と Si-C 溶液間の界面近傍の Si 原子および C 原子の挙動を検討した。

- (1) 固液共存系の計算に適したポテンシャル関数を決定するため、Si、SiC、Diamond の密度と比熱および Si-C 溶液の混合熱を古典分子動力学により推算し、既報の値と比較した。
- (2) Si および 3C-SiC の $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ の表面エネルギーを計算し、表面のマイクロ構造について評価した。また、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC のバルクの内部エネルギーおよび各ポリタイプの $\{111\}$ 、 $\{0001\}$ の表面エネルギーを比較した。
- (3) Si-C 溶液と 3C-、4H-、6H-SiC の各晶癖面の固液界面の結晶成長過程を解析し、成長速度の異方性から晶癖面の安定性を比較した。また、大規模の計算を行い、4H-SiC の晶癖面の溶液成長過程をシミュレーションした。

4-2 解析

4-2 解析

4-2-1 解析原理

(a) 古典分子動力学

分子動力学は、系内の全ての原子の運動方程式を解き、運動の軌跡を追跡する決定論的計算手法である。運動方程式を(4-1)式に示す。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (4-1)$$

ここで m_i [kg] は i 原子の質量を表す。 \mathbf{r}_i は i 原子の位置ベクトルを表す。 \mathbf{F}_i [N] は i 原子に働く力を表す。したがって、初期の原子位置を与え、原子間に働く力を適切に与えれば原子の運動を解析することができる。 \mathbf{F}_i を経験的なポテンシャル関数で近似する場合を古典分子動力学と呼ぶ。本章では古典分子動力学のみを取り扱うため、以降は単に分子動力学と呼ぶ。

分子動力学計算では原子レベルの挙動を扱うため、種々の単位が非常に小さくなる。本章では、一部長さの単位に[Å] (=10⁻¹⁰m)、時間の単位に[ps] (=10⁻¹²s)と[fs] (=10⁻¹⁵s)を用いた。

次の 2 項ではポテンシャル関数と、分子動力学における温度と圧力について述べる。

4-2 解析

(b) ポテンシャル関数

原子間に働く力はポテンシャル関数を用いて次の(4-2)式で表される。

$$F_{ij} = -\frac{dU_{ij}}{dr_{ij}} \quad (4-2)$$

ここで、 F_{ij} は i - j 原子間に働く力を表す。 U_{ij} は i - j 原子間に生じるポテンシャルを表す。 r_{ij} は i - j 原子間の距離を表す。ポテンシャル関数で最も有名なものは(4-3)式に示す Lennard-Jones ポテンシャルである。

$$U_{ij} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4-3)$$

ここで、 σ_{ij} と ε はフィッティングパラメータである。 σ_{ij} は $r_{ij} = \sigma_{ij}$ となった時にポテンシャルエネルギーが 0 になることを意味する。 ε は(4-3)式の井戸の最小値を意味する。また、Morse[4-2]は二原子間のポテンシャル関数として(4-4)式に示す Morse ポテンシャルを考案した。

$$U_{ij} = D[\exp\{-2a(r_{ij} - r_e)\} - 2\exp\{-a(r_{ij} - r_e)\}] \quad (4-4)$$

ここで、 D はポテンシャルの深さ、すなわち原子間の結合エネルギーを表す。 a はポテンシャル関数の鋭さを意味する。 r_e はポテンシャル関数が最小となる原子間距離を表す。(4-3)式と(4-4)式のどちらのポテンシャルもかぎ括弧内の第一項が斥力を表し、第二項が引力を表す。また、これらのポテンシャルを二体ポテンシャル(two-body potential)関数と呼ぶ。Morse ポテンシャルの指数関数は物質の電子状態を良く表現することができるため、後に開発されたポテンシャル関数でも用いられている。

実際の物質中の原子は多数の原子に囲まれており、二体ポテンシャル関数では正しく表現できない。そこで複数の原子の相互作用を考慮した多体ポテンシャル(multi-body potential)関数が考案された。現在では、物質の結合状態に応じて様々な多体ポテンシャルが提案されている。その原型となっているのが次の(4-5)式に示す Abel ポテンシャル関数である。

$$U = \sum_{i < j} [A \exp(-\lambda_A r_{ij}) - b_{ij} B \exp(-\lambda_B r_{ij})] \quad (4-5)$$

ここで、 A 、 B 、 λ_A 、 λ_B は系によって決まる定数である。 b_{ij} が多体ポテンシャルの大きな特徴のボンドオーダーパラメータである。Abel は b_{ij} を原子の配位数 Z の関数として次の(4-6)式のように表した。

$$b_{ij} = Z^{-\delta} \quad (4-6)$$

ここで、 δ は系によって決まる定数であり、面心立方構造や体心立方構造などの

4-2 解析

結晶構造に依存する。(4-6)式は原子の配位数が大きいほど(4-5)式の第二項の原子間の引力が小さくなることを表す。すなわち、結合数が多いほど、1つあたりの結合エネルギーが小さくなることを表しており、原子の価電子数に対応している。Tersoff[4-3]により、このボンドオーダーの概念を用いて、CやGe、Siなど共有結合系について、配位数に加えて結合角の依存性を考慮した Tersoff ポテンシャルが考案されている。

SiCの各ポリタイプは sp^3 混成の正四面体構造を取るため、本研究では Tersoff ポテンシャルを用いて計算を行った。Tersoff ポテンシャル[4-3]を次の(4-7)式に示す。

$$U = f_c(r_{ij}) \sum_{i < j} [A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) - b_{ij} B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})] \quad (4-7)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos[\pi(r_{ij} - R_{ij}) / (S_{ij} - R_{ij})], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & S_{ij} < r_{ij} \end{cases}$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i \zeta_i^{n_i})^{-1/2n_i}, \quad \zeta_i^{n_i} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}), \quad \omega_{ik} = \exp[\lambda_3^3 (r_{ik} - r_{ij})^3]$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{[d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2]}$$

$$\lambda_{ij} = (\lambda_i + \lambda_j) / 2, \quad \mu_{ij} = (\mu_i + \mu_j) / 2, \quad A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}, \quad B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2},$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2}, \quad S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2}$$

ここで、 A 、 B 、 λ 、 μ 、 β 、 n 、 c 、 d 、 h 、 R 、 S 、 χ はポテンシャルパラメータを表す。また、各パラメータの添え字 i 、 j 、 k は原子の種類を表す。 θ_{ijk} は i 原子に j 原子と k 原子が結合した際の結合角を表す。 f_c はポテンシャルの有効範囲を決めるカットオフ関数を表す。Tersoff ポテンシャルは改良が重ねられ、数種類のパラメータ群が報告されている[4-4]-[4-6]。本研究では Si-C2 元系の固液共存状態に適した Tersoff ポテンシャル関数を検討して用いた。

一方、結合の異方性の弱い金属系では原子埋め込み法(embedded-atom method、EAM)ポテンシャル[4-7]や Finnis-Sinclair ポテンシャル[4-8]が考案されている。EAM ポテンシャルを(4-8)式に示す。

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (4-8)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij})$$

ここで、 V_{ij} は2体間に働く斥力項を表す。 ρ_i は i 原子の近傍の j 原子が作る電子密度 ϕ_{ij} の和を表す。埋め込み関数と呼ばれる $F(\rho_i)$ は ρ_i の汎関数であり、多体効果を表現する。

4-2 解析

(c) 分子動力学における系の温度および系の圧力

分子動力学法は全ての原子の運動方程式を解き、その軌跡を追跡する数値計算手法である。運動方程式を原理的に解くには、原子数 N 、系の体積 V 、系のエネルギー E が保存されるミクロカノニカルアンサンブルとなる。しかし、実際には温度や圧力を制御した条件で行うことが多くある。分子動力学の結果からは各原子の位置座標と原子に働く力のみが得られる。そこで本項では、温度および圧力と原子が持つエネルギーの関係について述べる。

<温度>

分子動力学法では、古典的なエネルギー等分配則が成立する。3次元空間の自由度は3であるため、運動エネルギーと以下の(4-9)式の関係にある。

$$\frac{3}{2} Nk_B T = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i^N m_i (\mathbf{v}_i)^2 \right\rangle \quad (4-9)$$

ここで、 N は系の原子数を表す。 k_B はボルツマン定数を表す。 m_i は*i*原子の質量を表す。 \mathbf{v}_i は*i*原子の速度を表す。 $\langle \rangle$ は時間平均を表す。本研究ではある温度における固液界面の挙動の解析を目的としており、エネルギーに代わって温度を制御する必要がある。系の温度を指定するには、(4-9)式を用いて系の運動エネルギーを与えることになる。本研究では、系の運動エネルギーを与えるため、系内の原子の運動エネルギーをボルツマン分布で与える Nosé-Hoover 法[4-9]を用いて温度制御を行った。

<圧力>

圧力はビリアル定理を用いて(4-10)式で求められる。

$$P = \frac{1}{3V} \left(\left\langle \sum_i^N m_i (\mathbf{v}_i)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle \right) \quad (4-10)$$

一定圧力における系のエネルギー変化から溶液成長を解析するため、本研究では等方的に圧力が働く Andersen 法[4-10]により系の圧力を制御した。

4-2 解析

4-2-2 解析方法

(a) 解析ソフトウェア

本研究では、分子動力学計算は LAMMPS(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)[4-11]を用いて行った。原子の初期座標、計算条件の設定、ポスト解析には富士通製 SCIGRESS ME[4-12]を用いた。また、一部のポスト処理には OVITO[4-13]を用いた。

(b) 3次元周期境界条件

物質は 10^{23} 個以上の原子で構成されているが、そのようなオーダーの計算を現在のコンピュータで行うことは不可能である。少ない原子数で物性を再現する手法として周期境界条件が用いられる。模式図を Fig. 4-1 に示す。中央にあるセルが計算で用いる基本セルである。周囲にあるセルは中央のセルのコピーであり、無限遠に連結した状態を仮定する。基本セルのサイズをカットオフ距離の2倍以上に設定すると、基本セルと隣接したセルに含まれる原子間の相互作用の考慮のみで仮想的に物質のバルクの計算ができる。ここで、セルの境界から飛び出す原子は、運動エネルギーを維持したまま反対の境界から入る。

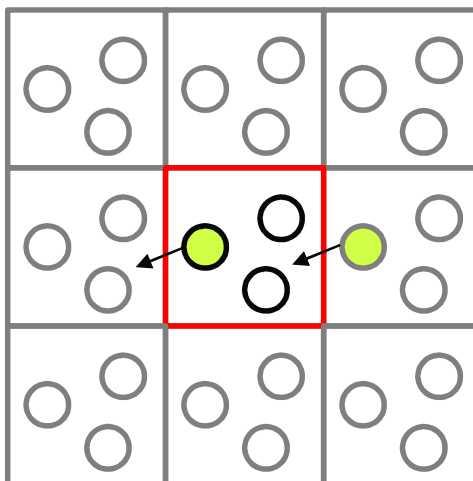


Fig. 4-1 Schematics of periodic boundary condition.

4-2 解析

(c) 運動方程式の解法

分子動力学では運動方程式を差分法によって解く。本研究で用いた LAMMPS では通常、速度ベルレ(velocity Verlet)法が用いられる。velocity Verlet 法の計算フローを以下に示す。

(i) N 回目のステップから座標を更新する。

$$\mathbf{r}_i^{N+1} = \mathbf{r}_i^N + \mathbf{v}_i^N \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i^N}{m_i} \Delta t^2$$

(ii) 更新した座標からポテンシャル関数を用いて新たに原子に働く力 \mathbf{F}_i^{N+1} を計算する。

(iii) N 回目のステップから速度を更新する。

$$\mathbf{v}_i^{N+1} = \mathbf{v}_i^N + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{m_i} \{\mathbf{F}_i^{N+1} + \mathbf{F}_i^N\}$$

(iv) 指定したステップ数だけ(i)-(iii)を繰り返す。

上記のフローにより Δt 毎の原子の位置座標と速度を得ることができる。原理的には Δt は小さいほど精度の良い結果を得ることができるが、計算時間が膨大となるため適度な Δt を与える必要がある。本研究では NVE 一定計算で系のエネルギーが保存される最大の Δt を用いた。 Δt を 0.1-1fs まで変化させた際の Si の内部エネルギーの時間変化を Fig. 4-2 に示し、3C-SiC の内部エネルギーの時間変化を Fig. 4-3 に示す。本研究は高温の固液界面の計算を目的とするため、Si の場合に 2000K、3C-SiC の場合に 3000K の温度を初期条件として与えた。Si の場合、 $\Delta t \leq 0.4$ fs でエネルギー保存則を満たした。また、3C-SiC の場合 $\Delta t = 0.1$ fs でエネルギー保存則を満たした。そこで、Si の計算では 0.4fs、3C-SiC の計算では 0.1fs と決定した。

原子は熱エネルギーを受けて振動する。あまりに大きな Δt が与えられると、振動によって原子のエネルギー状態がポテンシャル関数の井戸から外れてしまい、エネルギーが保存されなくなる。軽い原子ほど振動周期が短いため Δt を小さくする必要がある。そのため、系に Si より軽い C が存在する 3C-SiC の方が、Si よりもエネルギー保存則を満たすために Δt を小さく設定する必要がある。

4-2 解析

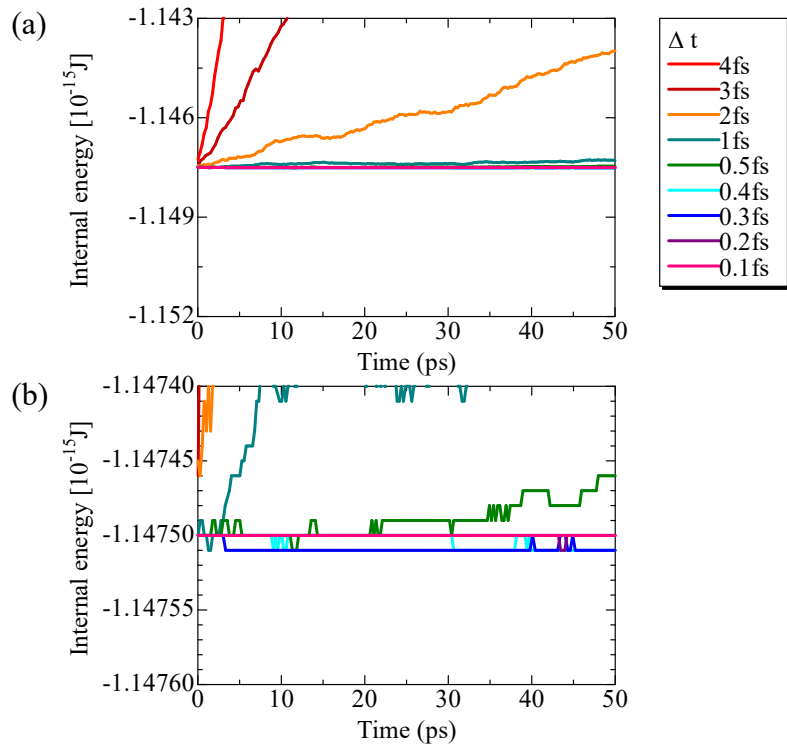


Fig. 4-2 (a) Change in internal energy of Si with varying Δt , and (b) shows the magnification for y-axis of (a).

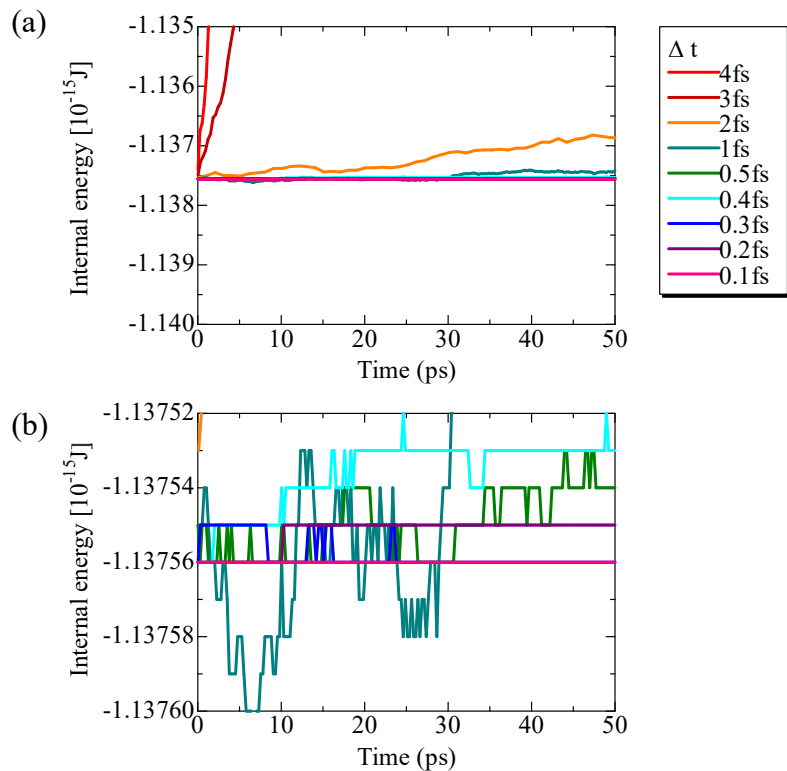


Fig. 4-3 (a) Change in internal energy of 3C-SiC with varying Δt , and (b) shows the magnification for y-axis of (a).

4-2 解析

(d) 分子動力学法における物質の融点

本研究では、固液界面セルをある一定温度に保持して、界面の移動が生じなくなった温度を融点と決定した。そこで、Si{100}の固液界面セル(N=3072)を 1atm、2400K から 2700K まで 25K 刻みで 200ps 間保持した。初期状態の固液界面セルと 2475-2700K における固液界面セルスナップショットを Fig. 4-4 に示す。また、成長速度と保持温度の関係を Fig. 4-5 に示す。固液界面の移動量は 2560K 付近で 0 となったため、本計算上の Si の融点は $2560 \pm 10\text{K}$ と決定した。これは、Si の融点(1687K)より 1000K ほど大きい値である。

分子動力学法によって得られた融点が実際の物質の融点と合わない現象は他のポテンシャルでも報告されている[4-14]。これは、実際の物質が 10^{23} 個以上の原子が集まった状態にあって Gibbs エネルギーで相の安定性が表されるのに対して、分子動力学にて計算される物質は原子間の相互作用のみを用いるポテンシャル関数と運動エネルギーで安定性が表されるためと考えられる。この問題に対して、 Tersoff ポテンシャルを用いて Si の融点と固体物性をフィットさせたパラメータの検討 [4-15]や、分子動力学で得られた融点でもって温度を規格化した議論が行われている。本研究では絶対的な温度ではなく、同じ成長の駆動力を与えた際の結晶面の相対評価を目的としているため、分子動力学で得られる温度をそのまま用いる。

同様の計算方法で SiC の分解温度を計算した。3C-SiC{100}の固液界面セル(N=528)を 1atm、3300K から 4000K まで 100K 刻みで 6000ps 間保持した際のスナップショットを Fig. 4-6 に示す。ここで、4000K では 3300ps あたりで結晶が全て溶融したため、3000ps におけるスナップショットを示している。固液界面は 3800-3900K にて前進から後退に変化していた。そこで、 $3850 \pm 50\text{K}$ を本研究における SiC の分解温度とした。Si-C2 元系状態図では、SiC は 2800K にて C を 18mol%含む Si 液相と黒鉛に分解するが、本研究では黒鉛の核生成は見られず、Si-50mol%C 溶液と SiC が接触した状態が維持されていた。また、分解温度は 1000K ほど大きく、Si と同様の傾向にあることが分かった。

4-2 解析

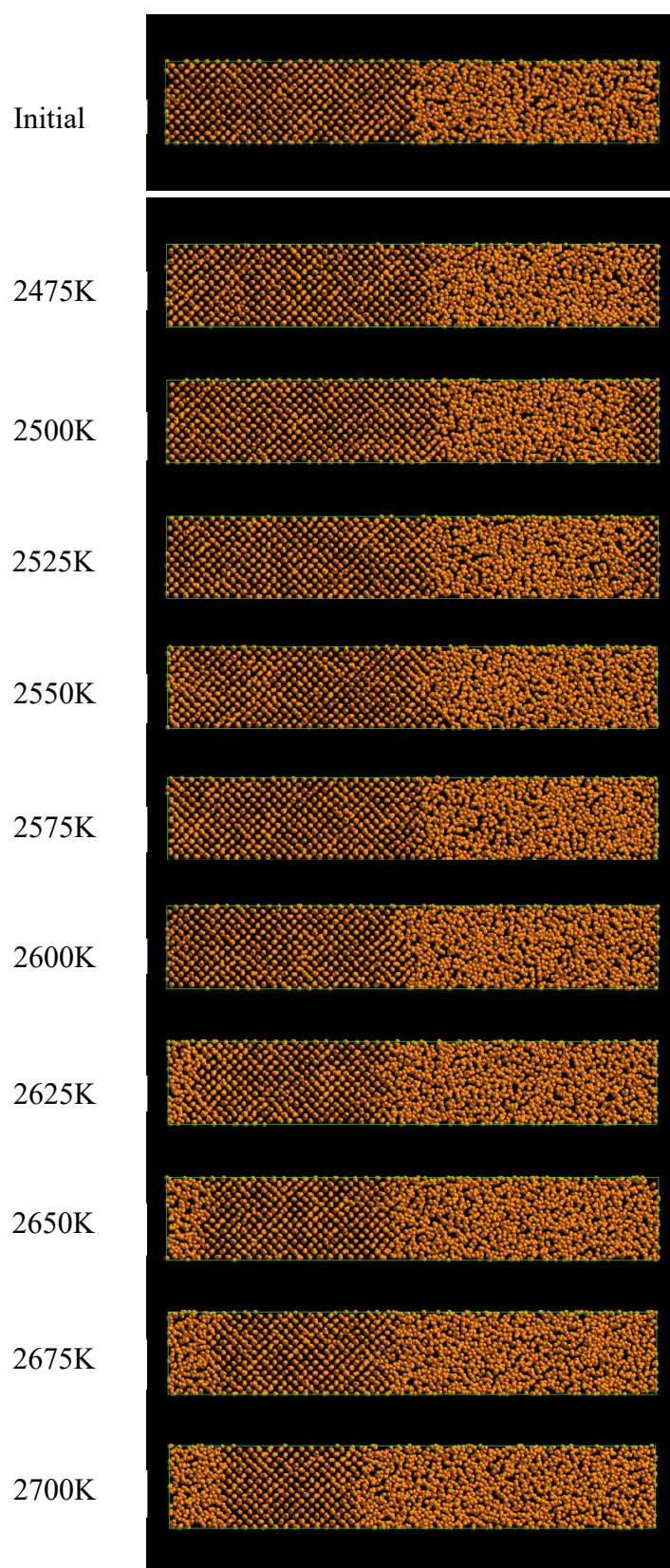


Fig. 4-4 Snapshots of Si {100} solid/liquid interface of initial position and kept for 200ps at 2475-2700K at 25K interval.

4-2 解析

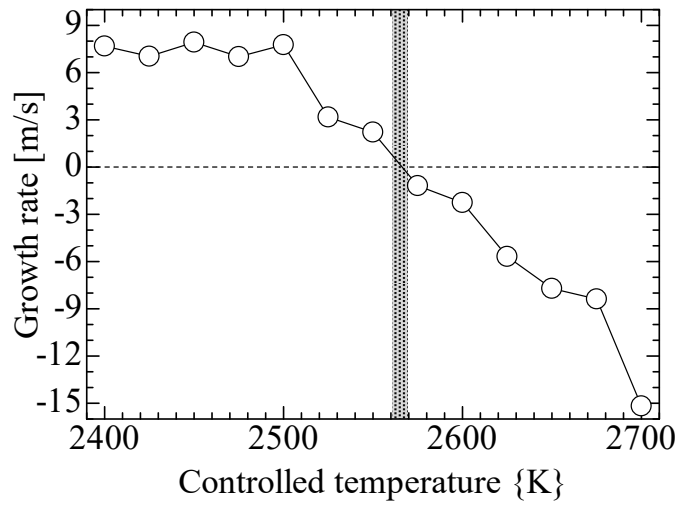


Fig. 4-5 Correlation between growth rate of Si {100} and controlled temperature (shaded band means the temperature zone in which the growth rate becomes zero).

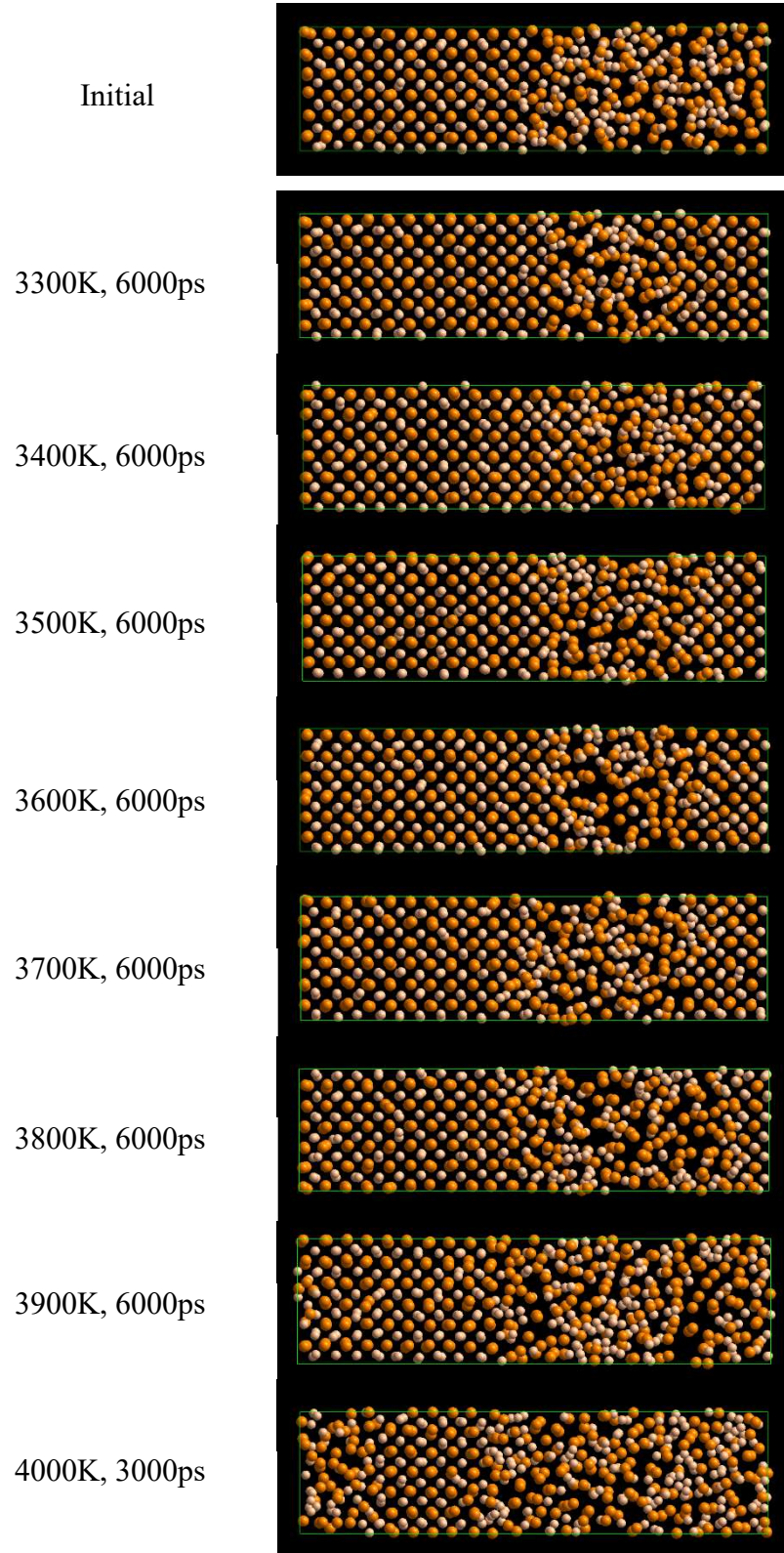


Fig. 4-6 Snapshots of 3C-SiC {100} solid/liquid interface of initial position, and kept for 6000ps at 3300-3900K at 100K interval and kept for 3000ps at 4000K; orange sphere is Si atom and cream-colored sphere is C atom.

4-2 解析

(e) Si、SiC、Diamond の比熱と密度および Si-C 溶液の混合熱の推算

一般に用いられているポテンシャル関数は弾性定数などの力学物性に合わせてポテンシャルパラメータを決定している。本研究では高温の固液界面の成長ダイナミクスを計算するため、高温における物性値の適合性が高いことが必要である。そこで、Si、SiC、Diamond の比熱、および Si-C2 元系の混合熱を計算して、既報のデータと比較した。

系のエンタルピー H は次の(4-11)式で表される。

$$H=E+PV \quad (4-11)$$

系の内部エネルギー E は運動エネルギー KE とポテンシャルエネルギー U の和となる。また、 Δt 毎の P および V の変化が得られることから、(4-11)式により H が得られる。 NTP 一定計算により、 T と H の関係が得られると、次の(4-12)式に示すように定圧比熱 C_p が得られる。

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4-12)$$

ここで添え字の P は定圧変化であることを意味する。一般に物質の温度が Debye 温度より十分大きい場合は、エネルギー等分配則により定積比熱は気体定数の3倍となる Dulong-Petit の法則が成立する。固体の膨張の影響は非常に小さいため、定圧比熱でも近似的に同様の関係が成り立つ。一方、物質の温度が Debye 温度に近づくと物質の定積比熱は Dulong-Petit の法則から外れ、温度の3乗に比例して0Kでの定積比熱は0になる。本研究で取り扱う Si、SiC、Diamond の Debye 温度は 640K[4-16]、1150K[4-17]、2230K[4-16]である。分子動力学ではエネルギー等分配則を仮定して温度制御を行うため、Dulong-Petit の法則から外れる低温域の比熱を表すことはできない。そこで本研究では、仮定として計算した温度域全域でエンタルピーと温度に直線関係が成り立つとし、その傾きから物質の比熱を得た。

次に、混合熱について述べる。Si-C 溶液の混合熱 $\Delta H^{liq., Mix}$ [J/mol]は次の(4-13)式で表される。

$$\Delta H^{liq., Mix} = H^{liq.} - (X_C^{liq.} H_C^{liq.} + X_{Si}^{liq.} H_{Si}^{liq.}) \quad (4-13)$$

ここで、 $H^{liq.}$ と $H_C^{liq.}$ 、 $H_{Si}^{liq.}$ はそれぞれ液相のエンタルピー、純 C 液相のエンタルピー、純 Si 液相のエンタルピーを表す。 $X_C^{liq.}$ と $X_{Si}^{liq.}$ はそれぞれ液相中の C と Si のモル分率を表す。液相に正則溶体を仮定すると混合熱は正則溶体パラメータを用いて次の(4-14)式で表される。

$$\Delta H^{liq., Mix} = X_C^{liq.} X_{Si}^{liq.} \Omega_{C-Si}^{liq.} \quad (4-14)$$

先に述べた通り、ポテンシャル関数は固体の物性を基にして作成される。一方、本研究は固液共存系に着目する。そこで、Si-C2 元系の混合熱を既報の値[4-18]と比較して、液相状態の再現性が高いポテンシャルを選択した。

4-2 解析

本研究では Si-C2 元系のポテンシャル関数として、Tersoff が報告した T_89 ポテンシャル[4-4]と T_94 ポテンシャル[4-5]、および Erhart と Albe が報告した Tersoff ポテンシャル[4-6](以降、本論文では T_EA と表記する)を比較した。なお Tersoff が報告したポテンシャルは Si 単成分では同じポテンシャルパラメータを用いているため、結果が完全に一致する。これは、分子動力学法が決定論的手法であることに起因している。計算の条件を Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Analysis conditions of evaluation of heat capacity and density of Si, SiC and diamond, and evaluation of heat of mixing of Si-C solution.

Materials	Crystal structure	N the number of atoms	Cell size a=b=c [Å]
Si	Diamond	1728	8.9
3C-SiC	Zinc-blende	1728	13.4
Diamond	Diamond	1728	19.1
Si-C solution	(Liquid)	1728	13.4

4-2 解析

(f) Si および SiC の表面構造のシミュレーション

表面では、固体や液体の内部と比較すると構造が不連続になっているため、エネルギーが過剰である。過剰エネルギーを緩和するために、物質表面では内部とは異なる原子配列(表面緩和)を示す。本研究では固液界面に注目して分子動力学計算を行うが、その前段階として、ミクロな表面緩和の再現性および表面エネルギーを評価した。

セルのある結晶面の方向にカットオフ以上の大きさの空白セルを置いて表面(薄膜)を作製して、バルク完全結晶との内部エネルギーの差($E_2 - E_1$)を表面積で割って表面エネルギーを計算した。ここで、表面は2つ存在している。模式図を Fig. 4-7 に示す。100ps または 500ps 間計算して系が安定することを確認した。各エネルギーの算出には 0.5ps 毎に得た計算値の最後の 20ps 間の平均値を用いた。計算に用いたセルのサイズおよび計算条件を Table 4-2 に示す。

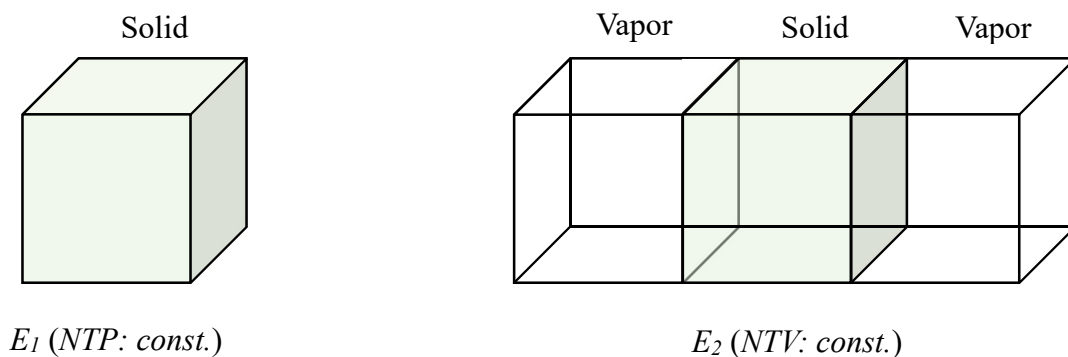


Fig. 4-7 Schematics of simulation of surface energy.

Table 4-2 Analysis conditions of simulation of surface energy of Si and SiC (bulk / bulk+surface).

Materials	Mirror index	N the number of atoms	Cell size					
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	α	β	γ
Si	{100}	1728/1728	32.6	32.6	32.6/97.8	90	90	90
	{110}	1728/1728	46.1	32.6	23.0/69.1	90	90	90
	{111}	3456/3456	46.1	46.1	37.6/112.9	90	90	60
3C-SiC	{100}	1728/1800	26.1	26.1	26.1/77.0	90	90	90
	{110}	2592/2592	37.0	26.1	27.7/81.7	90	90	90
	{111}	3456/3456	37.0	37.0	30.2/89.0	90	90	60
4H-SiC	{0001}	3456/3456	37.0	37.0	30.2/89.0	90	90	60
6H-SiC	{0001}	3456/3456	37.0	37.0	30.2/89.0	90	90	60

4-2 解析

(g) SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション

溶液成長界面の解析では、固液界面セルを作成する必要がある。以下に示すフローチャートに従って計算を行った。

- (i) *NTP* 一定計算により、4000K、1atm にて 10ps 間保持して結晶構造を緩和した。
- (ii) *NTV* 一定計算により、6000K にて 10ps 間保持して均一液相を得た。
- (iii) (i)と(ii)のセルを合体し、*NTV* 一定計算により 10K にて 10ps 間保持して全原子の運動を停止した。
- (iv) (iii)の固液界面セルを *NTP* 一定計算により、4000K、1atm にて 10ps 間保持して結晶構造を緩和した。
- (v) (iv)の固液界面セルを 3300-4000K にて 3-6ns 間保持して、固液界面の移動量を解析した。

本研究で行った SiC の溶液成長界面の解析条件を Table 4-3 に示す。

Table 4-3 Analysis conditions of growth dynamics simulation of solution growth of SiC.

Polytype	Mirror index	N the number of atoms	Cell size					
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	α	β	γ
3C-SiC	{100}	528	8.9	51	13.4	90	90	90
	{110}	576	13.4	51.1	9.6	90	90	90
	{111}	864	19.1	19	31.3	90	90	60
4H-SiC	{0001}	1152	19.1	19.1	41.5	90	90	60
	{10 $\bar{1}$ 0}	1024	25.4	10.4	44	90	90	90
	{11 $\bar{2}$ 0}	1024	50.9	10.4	22	90	90	90
	{10 $\bar{1}$ 2}	1024	24.4	12.7	39.4	90	90	105.2
6H-SiC	{0001}	864	19.1	19	31.2	90	90	60
	{10 $\bar{1}$ 0}	1344	22.2	15.5	44.2	90	90	90
	{11 $\bar{2}$ 0}	1344	44.5	15.5	22.1	90	90	90
	{10 $\bar{1}$ 3}	1728	36.7	19	30.1	90	90	105.2

4-3 Si-C 系高温液相の物理化学的検討に最適なポテンシャル関数の決定

4-3 Si-C 系高温液相の物理化学的検討に最適なポテンシャル関数の決定

4-3-1 Si、SiC、Diamond の比熱と密度および Si-C 溶液の混合熱の推算

(a) Si、SiC、Diamond の比熱と密度

NTP 一定の条件で計算した Si(10-2500K)、3C-SiC(10-3800K) および Diamond(10-6850K) のエンタルピー H の温度依存性を Fig. 4-8 に示す。ここで、誤差範囲は標準偏差とした。Si は T_89 と T_94 では同じポテンシャルパラメータが用いられており、また T_EA は既に Si の固体物性が高精度に再現されている T_89 を基に検討を行っているため、 H にポテンシャル関数による大差は見られなかった。

一方、3C-SiC および Diamond は異なる値を示した。3C-SiC の場合は T_89 が固体 Si 中の不純物 C のエネルギー準位を基に作成されたのに対して、T_94 と T_EA が SiC の固体物性を基に作成されたことに由来すると考えられる。Diamond の場合は T_94 が SiC の結合を表すために sp^3 混成が強く表れるようにして作成されたのに対して、T_89 と T_EA は sp^2 混成も考慮して作成されたことに由来すると考えられる。 H の温度依存性から(4-12)式を用いて得られた比熱を、既報の値[4-19][4-20]および Dulong-Petit の法則で得られる値とともに Fig. 4-9 に示す。また、密度の温度依存性を既報の値[4-21]と共に Fig. 4-10 に示す。各ポテンシャル関数を用いて得た比熱は Dulong-Petit の法則と同程度の値を示した。また密度の温度依存性は既報の値と同程度の値を示した。これらから、固体状態では、3種類のポテンシャル関数のどれを用いても再現性が高いことを示している。

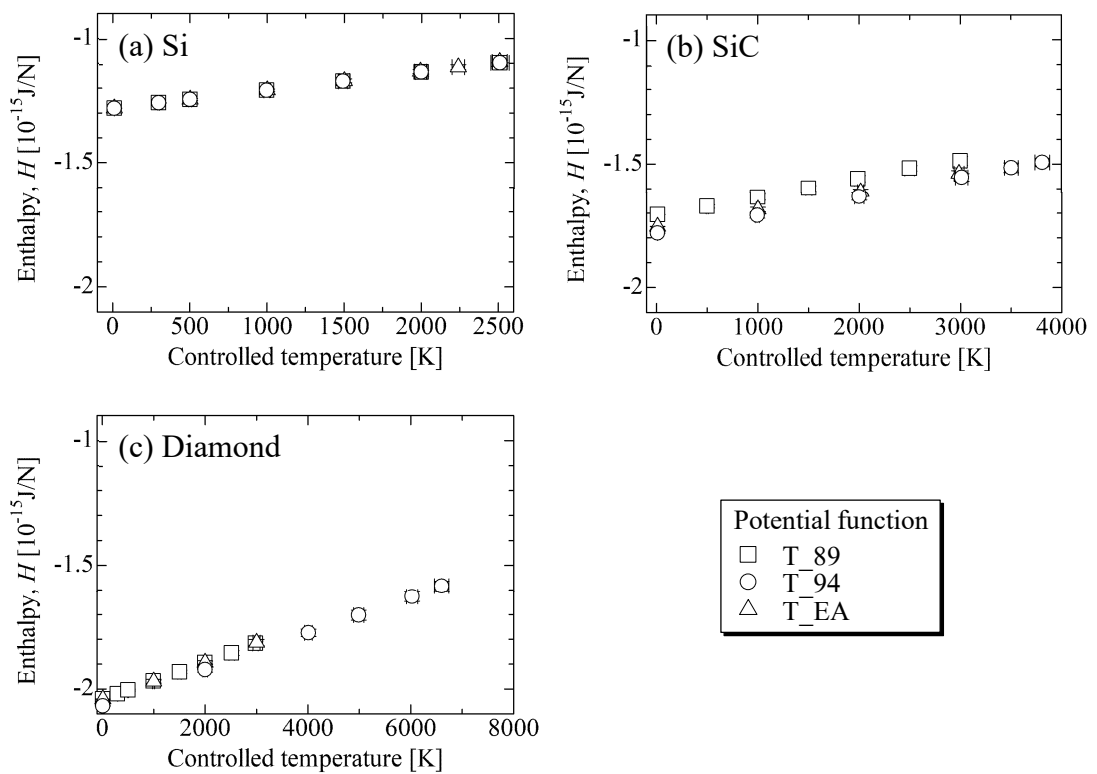


Fig. 4-8 Enthalpy of (a) Si, (b) 3C-SiC and (c) Diamond using T_89, T_94 and T_EA potential function (N=1728).

4-3 Si-C 系高温液相の物理化学的検討に最適なポテンシャル関数の決定

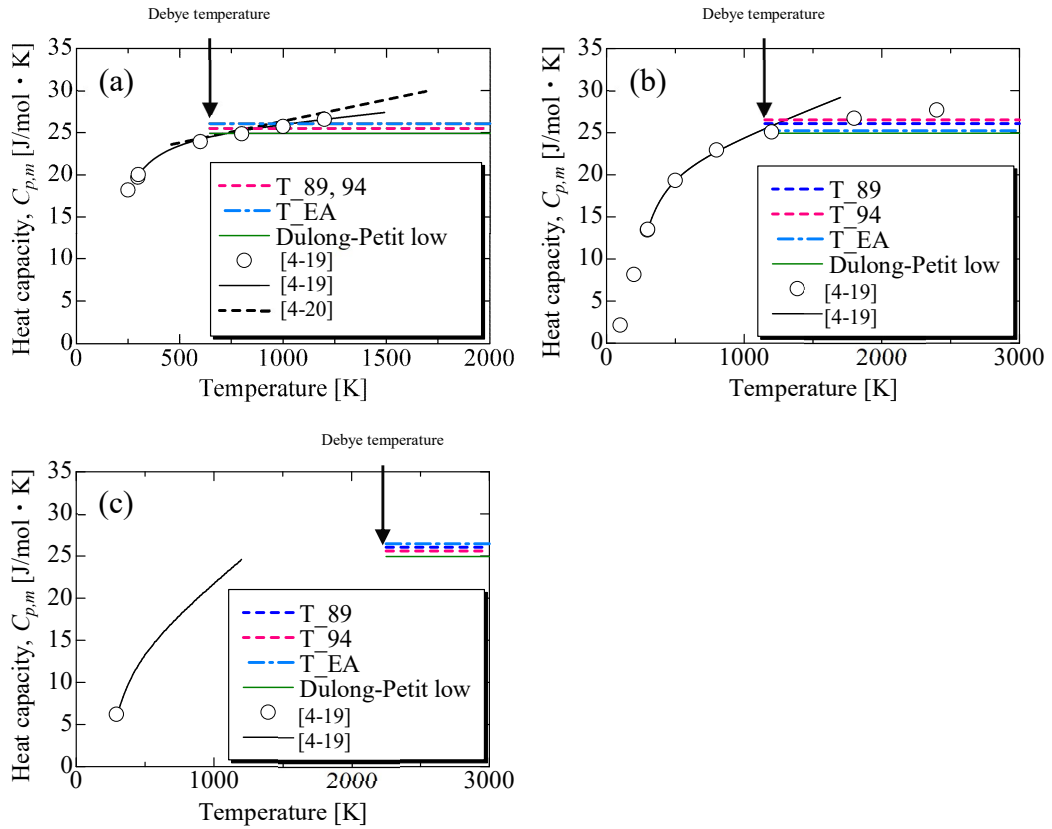


Fig. 4-9 Molar heat capacity at constant pressure of (a) Si, (b) 3C-SiC and (c) Diamond using T_89, T_94 and T_EA potential function in comparison with the reported heat capacity [4-19][4-20] and Dulong-Petit low.

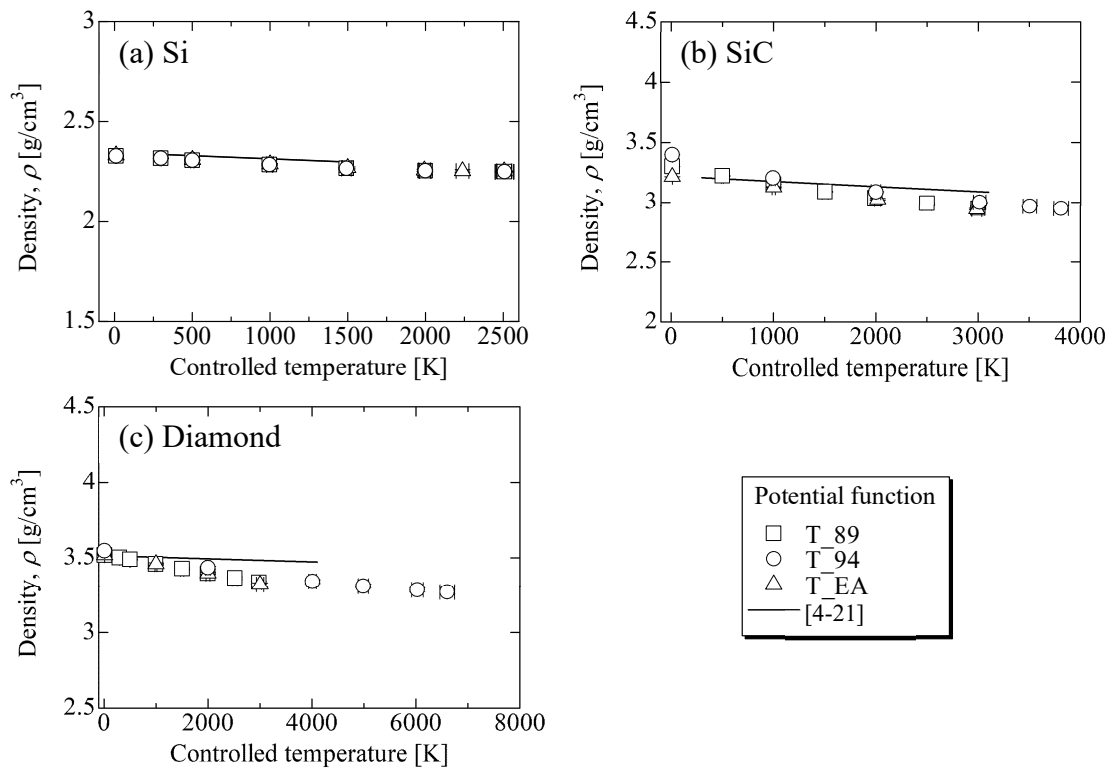


Fig. 4-10 Density of (a) Si, (b) 3C-SiC and (c) Diamond using T_89, T_94 and T_EA potential function in comparison with reported density [4-21].

4-3 Si-C 系高温液相の物理化学的検討に好適なポテンシャル関数の決定

次に Si の相変態について検討する。H の温度依存性を Fig. 4-11 に示す。固体-液体の相変態のエントルピー変化は、T_89 および T_94 の方が小さく、実際の Si の融解熱と同程度の値であった。これは、Si の溶融および凝固の際の自由エネルギー変化を良く再現していることを示す。ただし、融点は一致していないため、自由エネルギーの絶対値は異なると考えられる。一方、T_EA では固体のエントルピーは T_89 および T_94 と同等であったのに対し、液体のエントルピーは異なる値を示した。これは、液体と固体では配位数が異なるために生じたものである。

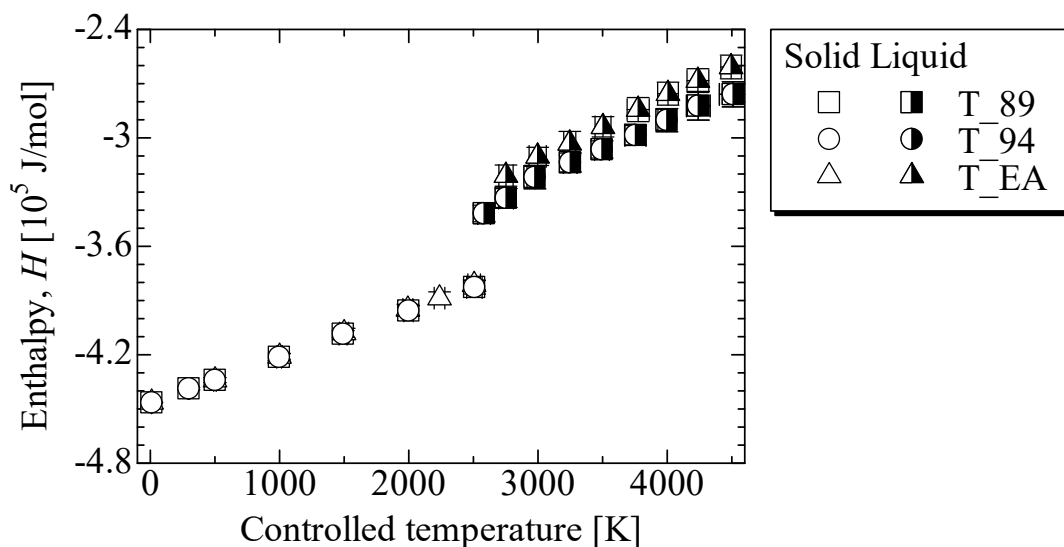


Fig. 4-11 Correlation between enthalpy of Si and controlled temperature using T_89, T_94 and T_EA potential.

Table 4-4 Enthalpy of fusion of Si using T_89, T_94 and T_EA potential function in comparison with experimental value [4-21].

	Potential function	Melting point [K]	Enthalpy of fusion [kJ/mol]
Present study	T_89, T_94	2560±10	42.6±0.8
	T_EA	2560±10	53.8±0.8
Experimental value [4-21]		1687	39.6

4-3 Si-C 系高温液相の物理化学的検討に最適なポテンシャル関数の決定

(b) Si-C 溶液の混合熱の推算

(4-13)式を用いて得られた Si-50mol%C 溶液の混合熱の温度依存性を Fig. 4-12 に示す。C の液相は高温の値に温度と直線関係にあるとして低温まで内挿して得た推算値を用いた。各ポテンシャルで混合熱と温度に正の相関が得られた。(4-14)式から、正則溶体の場合の混合熱は温度によって変化せず組成にのみ依存する。したがって、各ポテンシャルは液相が正則溶体ではないことを意味している。T_94 では正の値が得られ、Si と C が反発する(repulsive)ことを示している。一方、T_EA では負の値が得られたため、Si と C は互いに惹き寄せあう(attractive)ことを示している。T_89 は約 2200K で混合熱が負から正の値に変化した。既報の正則溶体パラメータ(8700 J/mol)[4-18]から本研究と同じ組成を仮定して得られる混合熱を比較した際、同様に全ての温度域で混合熱が正の値を示したため、T_94 が溶液成長界面のシミュレーションに最適なポテンシャル関数であると決定した。

T_94 を用いて計算した 3C-SiC と Si-50mol%C 溶液の動径分布関数を Fig. 4-13 に示す。溶液では近接原子のピーク以外は殆ど確認できないが、固体の状態では遠方の原子の多くのピークが現れた。また、本研究における SiC の分解温度は 3850K 付近であるが、4000K の溶液から 3500K に冷却した状態において、溶液と同じ動径分布関数となったことから、過冷溶液が得られることが分かった。また、Fig. 4-13 (d) より、Si-C 溶液は完全混合に加えて Si-Si と C-C の配位が確認でき、Si と C が repulsive であることを示している。

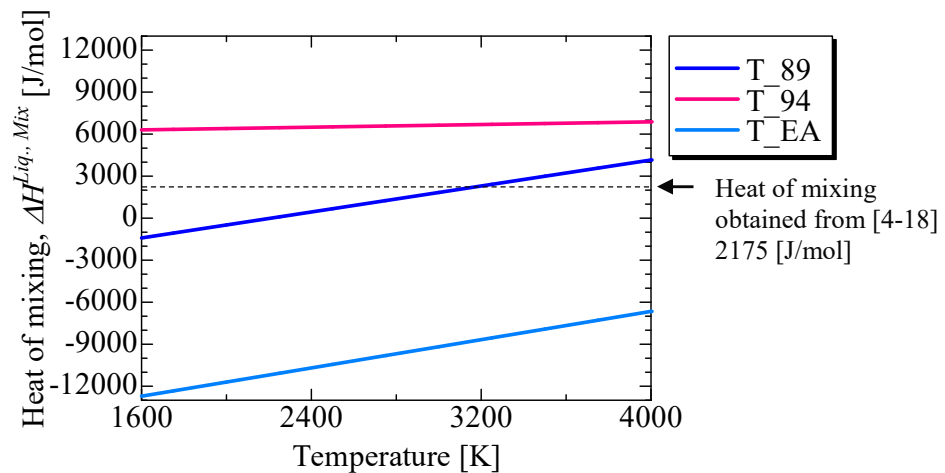


Fig. 4-12 Heat of mixing of Si-50mol%C solution using T_89, T_94 and T_EA potential function.

4-3 Si-C 系高温液相の物理化学的検討に好適なポテンシャル関数の決定

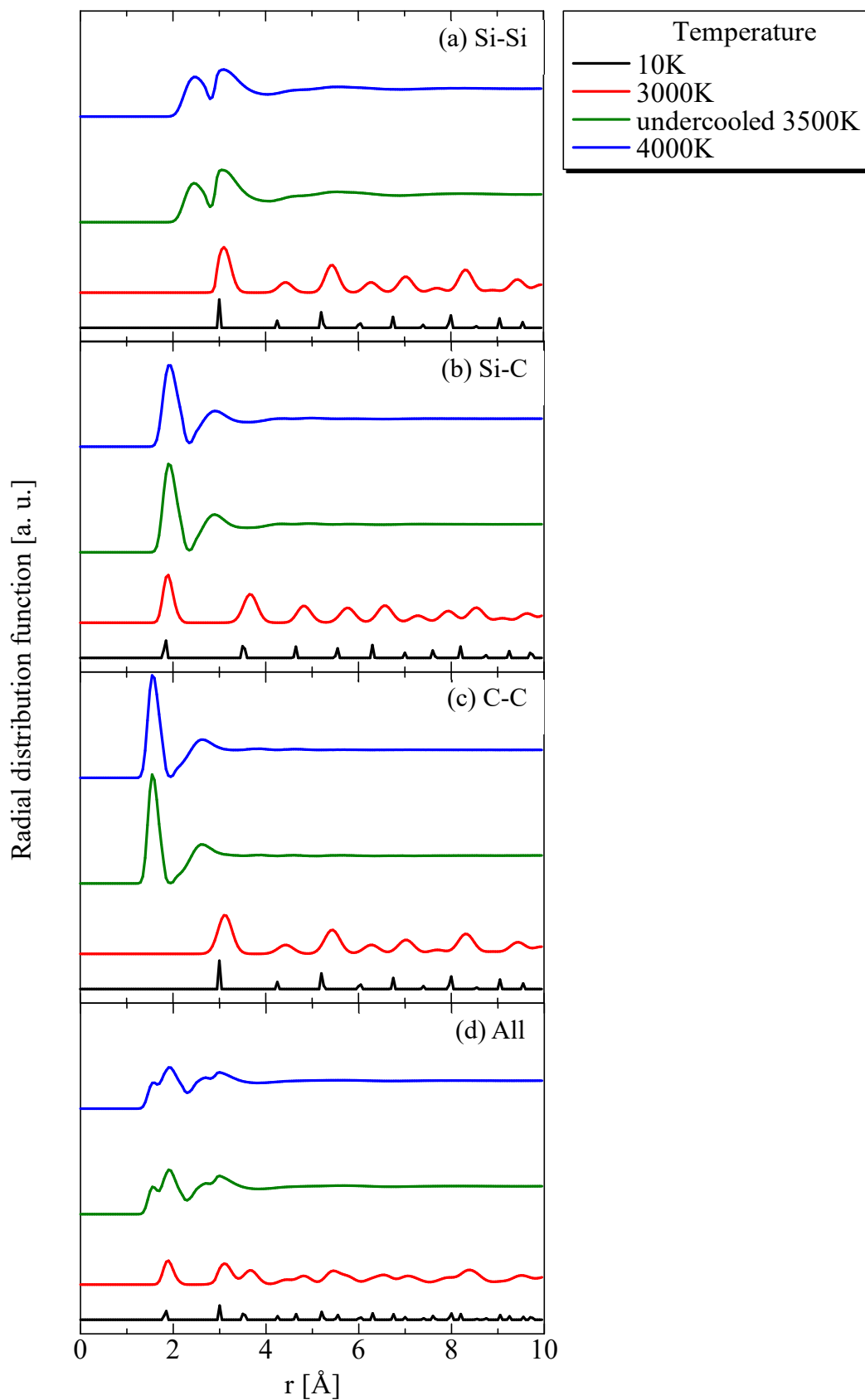


Fig. 4-13 Radial distribution function of 3C-SiC (10K and 3000K) and Si-50mol%C solution (undercooled 3500K and 4000K); (a) Si-Si, (b) Si-C, (c) C-C and (d) all.

4-4 Si および SiC の表面構造のシミュレーション

4-4-1 Si の表面エネルギー

Si の {100}、{110} および {111} を 10-2500K にて 200ps 間保持した際の薄膜セルを Fig. 4-14-Fig. 4-16 に示す。Fig. 4-14 より、Si{100} において 10K では表面の Si 原子は完全結晶と同じ格子位置にある (Fig. 4-14 (b)) のに対して、1000K では移動して緩和構造を取る (Fig. 4-14 (d)) ことがわかった。また、2500K では表面数原子層が溶融した。走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy、STM) を用いた観察によって、Si{100} は dimer 構造を取ることが報告されている [4-22]。本研究で得られた表面緩和構造と一致することから、分子動力学を用いてミクロの構造の評価が可能であることが示された。

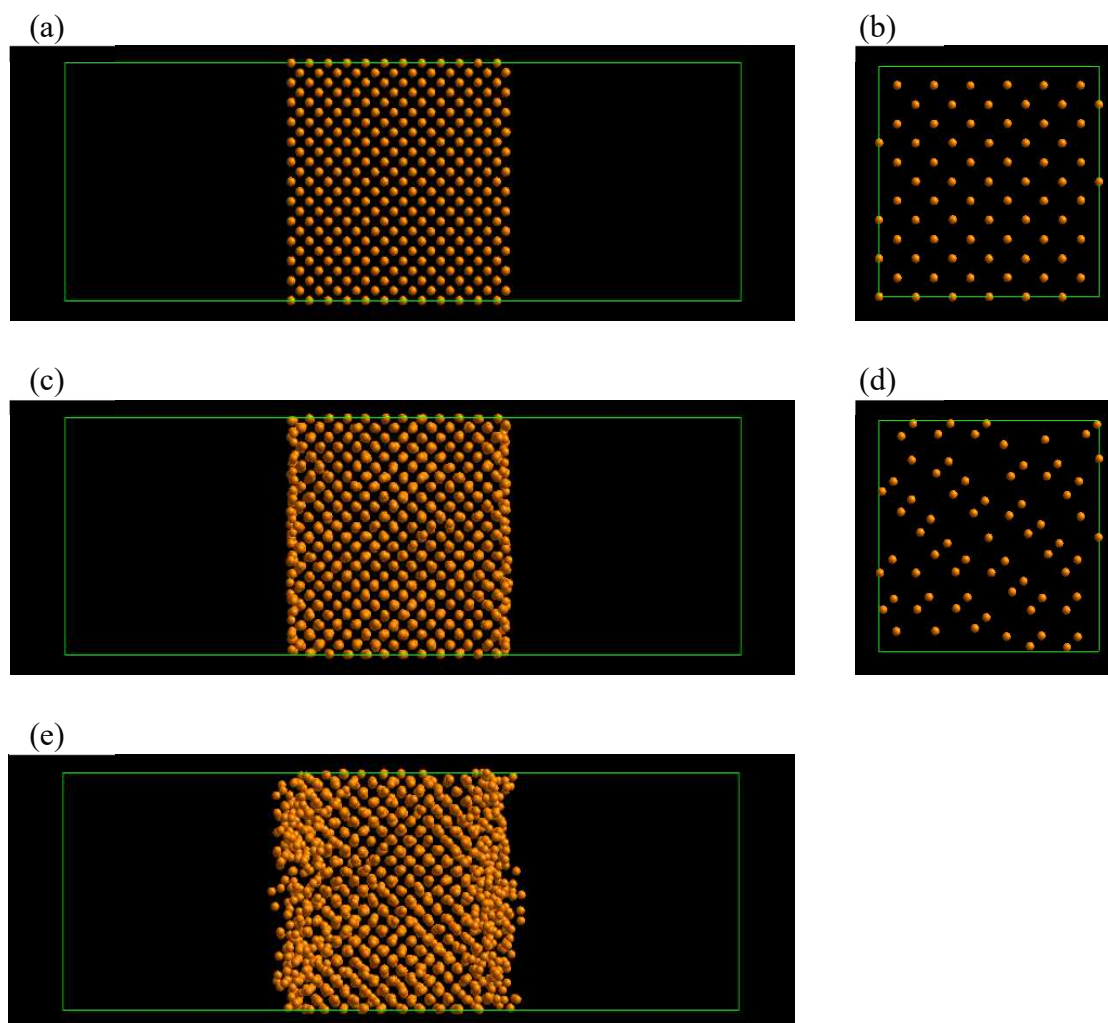


Fig. 4-14 Snapshots of Si {100} surface at (a), (b) 10K, (c), (d) 1000K, and (e) 2500K; (b) and (d) are side view of (a) and (c), respectively.

4-4 Si および SiC の表面構造のシミュレーション

次に、Si{110}の表面構造は Fig. 4-15 (b)より最表面の原子はジグザグ構造をもっており、1000K の場合(Fig. 4-15 (d))でも大きな変化はなかった。これは Si{110}が安定な結晶面であることを示唆している。融点に近い 2500K まで温度を上げると、表面数原子層が溶融した。

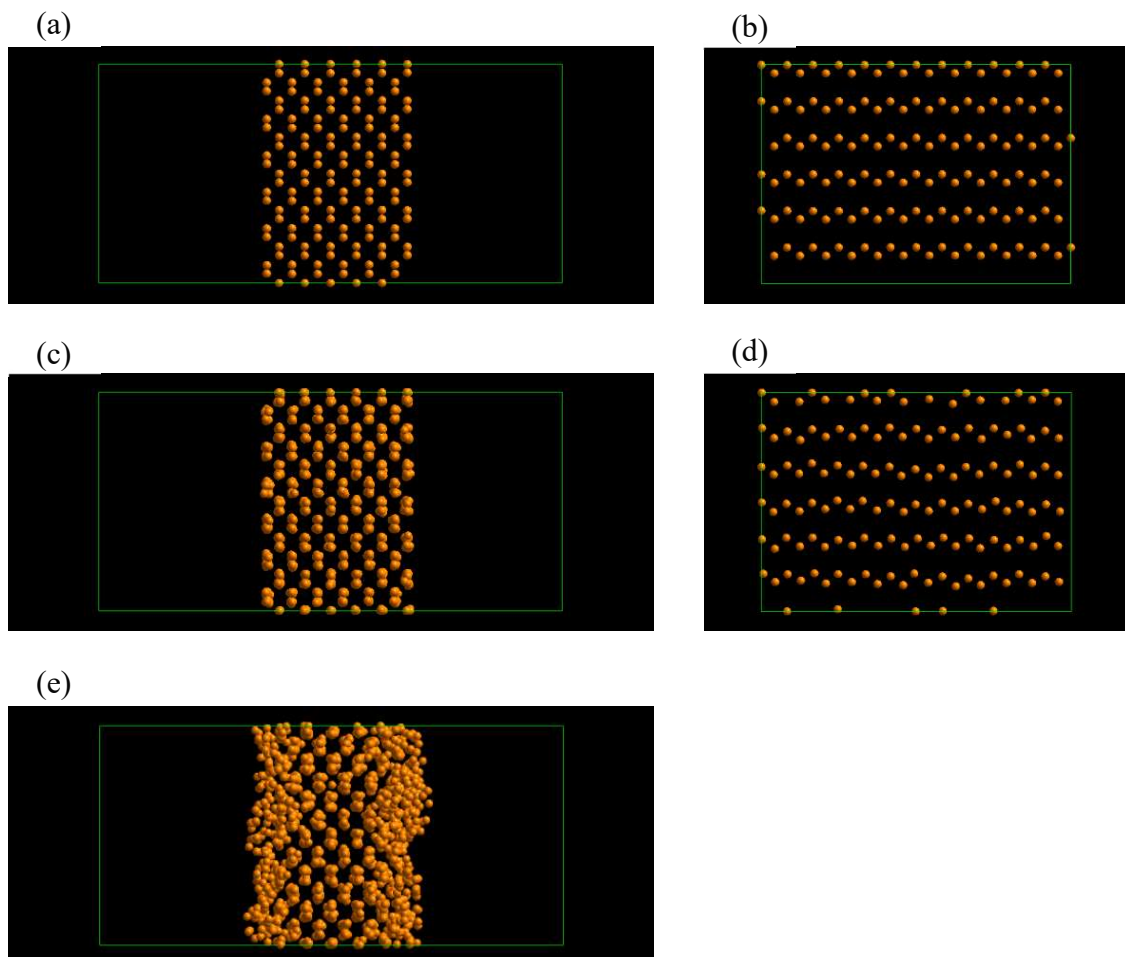


Fig. 4-15 Snapshots of Si {110} surface at (a), (b) 10K, (c), (d) 1000K, and (e) 2500K; (b) and (d) are side view of (a) and (c), respectively.

4-4 Si および SiC の表面構造のシミュレーション

Si{111}は Diamond 構造の稠密面であり、最も安定な結晶面である。Si{111}の表面緩和は長周期の(7×7)構造[4-23]が知られている。この構造は DAS(Dimer adatom stacking fault)モデルと呼ばれており、表面の原子の一部が表面を拡散して複雑な構造を形成する。一方本研究では、2500K で保持した場合に表面上を Si 原子が移動する様子(Fig. 4-16 (e))が見られたが、(7×7)構造は得られなかった。

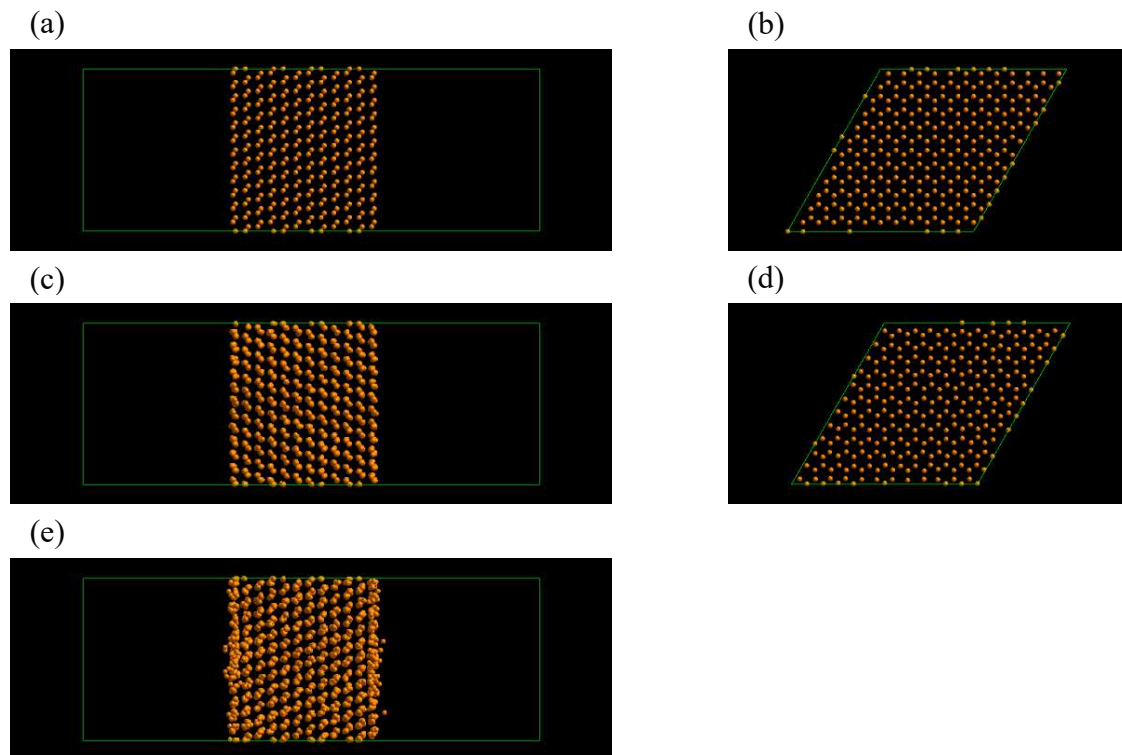


Fig. 4-16 Snapshots of Si (111) surface at (a), (b) 10K, (c), (d) 1000K, and (e) 2500K; (b) and (d) are side view of (a) and (c), respectively.

4-4 Si および SiC の表面構造のシミュレーション

Si の {100}、{110}、{111} の薄膜セルが持つ過剰エネルギーの温度依存性を Fig. 4-17 に示す。温度を上げると Si は 2000K から過剰エネルギーが急激に上昇した。これは、表面の溶融が始まったためである。表面の溶融が見られなかった温度では過剰エネルギーは表面エネルギーを示す。Si {100} では、表面緩和が生じなかった 10K に比べて表面緩和が生じた温度では表面エネルギーが低下する傾向にあった。緩和構造を取らなかった Si {110}、{111} では、表面エネルギーと温度は比較的なだらかな負の相関関係を示した。

先に述べたように稠密面の {111} の表面エネルギーが最も小さく、安定な結晶面であることが分かった。また、表面緩和が生じた温度での {100} の表面エネルギーは {110} と同程度であり、結晶面の安定性も同程度であると考えられる。本研究で得られた表面エネルギーと第一原理計算の予測値[4-27]を Table 4-5 に示す。本研究で得られた表面エネルギーの大小関係は第一原理計算の予測値[4-27]と同じ傾向にあった。

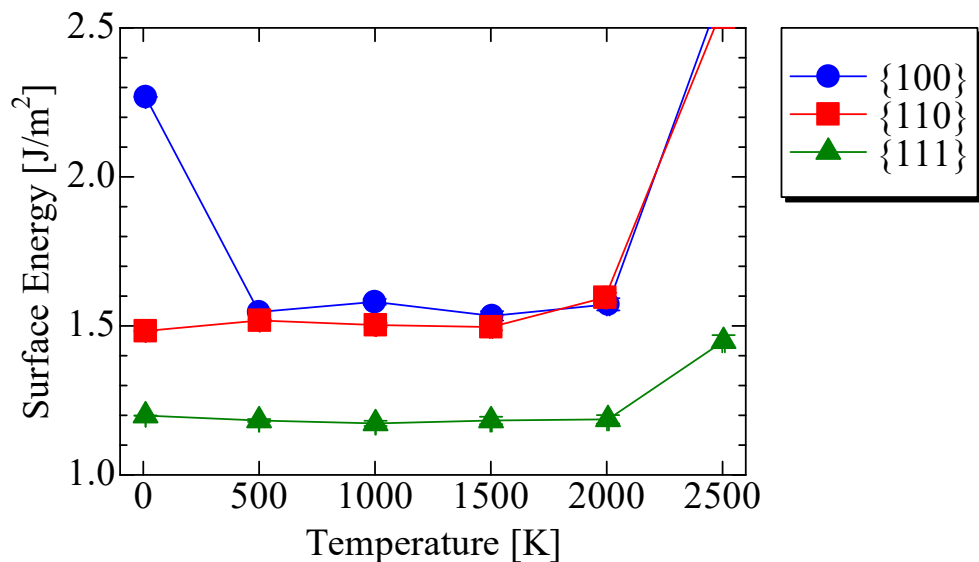


Fig. 4-17 Correlation between temperature and excess energy of thin film model of Si {100}, {110} and {111}.

Table 4-5 Calculated surface energy of Si {100}, {110} and {111} in comparison with reported value by *ab-initio* calculation.

		{100} [J/m ²]	{110} [J/m ²]	{111} [J/m ²]
Present study	10K	2.27	1.48	1.20
	2000K	1.58	1.50	1.17
Ab-initio calc.[4-27]	Unrelaxed	2.51	-	1.15
	Relaxed	1.42	-	1.02

4-4-2 SiC の表面エネルギー

(a) 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の内部エネルギー

次に、10-3500K におけるバルクの 3C-、4H-、6H-SiC の内部エネルギーを Fig. 4-18 に示す。内部エネルギーにポリタイプの差は見られなかった。これは、ポリタイプの積層構造が自由エネルギーに与える影響が非常に小さいことを示している。第一原理計算によるポリタイプのエネルギーの差も非常に小さい[4-25][4-26]と報告されており、ポリタイプの温度依存性を説明する因子については明らかになっていない。

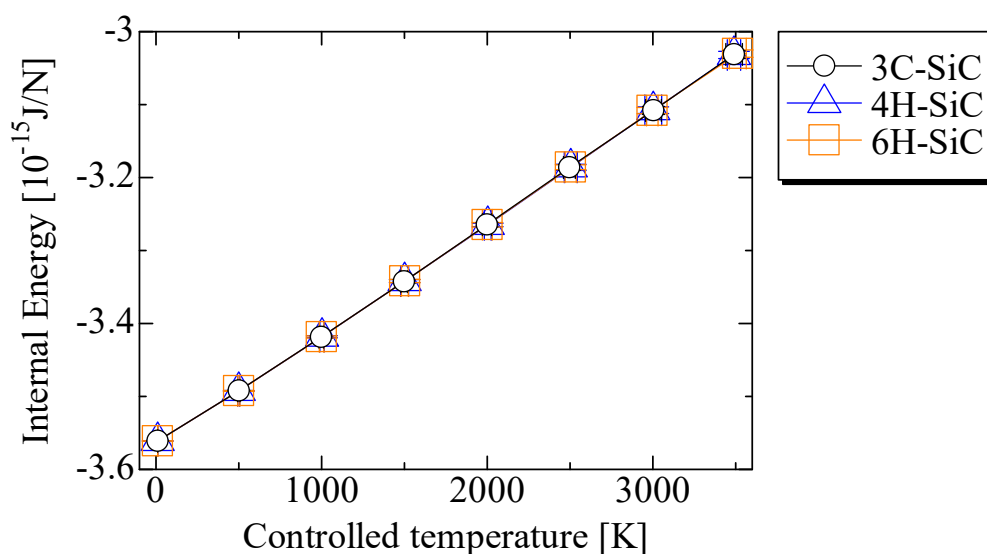


Fig. 4-18 Correlation between temperature and internal energy of 3C-, 4H- and 6H-SiC (N=3456).

(b) 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の表面エネルギー

3C-SiC の $\{100\}$ 、 $\{\bar{1}00\}$ 、 $\{110\}$ および $\{111\}$ を 10-3500K にて 100ps 間保持した際の薄膜セルを Fig. 4-19-Fig. 4-22 に示す。 $\{100\}$ 、 $\{\bar{1}00\}$ は緩和構造を取っていることがわかった。 $\{\bar{1}00\}$ では比較的(2×1)の割合が多かった。STM を用いた観察によって、3C-SiC $\{100\}$ 、 $\{\bar{1}00\}$ は dimer 構造を取ることが報告されている[4-24]。 $\{110\}$ と $\{111\}$ は緩和構造を取らず、分解温度に近い 3500K でも、表面の構造が維持されていたことから、比較的安定な結晶面であることが推察される。4H-SiC、6H-SiC の $\{0001\}$ の表面エネルギーの計算に用いたセルを Fig. 4-23 に示す。積層構造は異なるが $\{0001\}$ 表面の原子構造は同等である。積層構造がバルクエネルギーに影響を及ぼさないことから、同じ構造を取る基底面の表面エネルギーは同等であると予想できる。

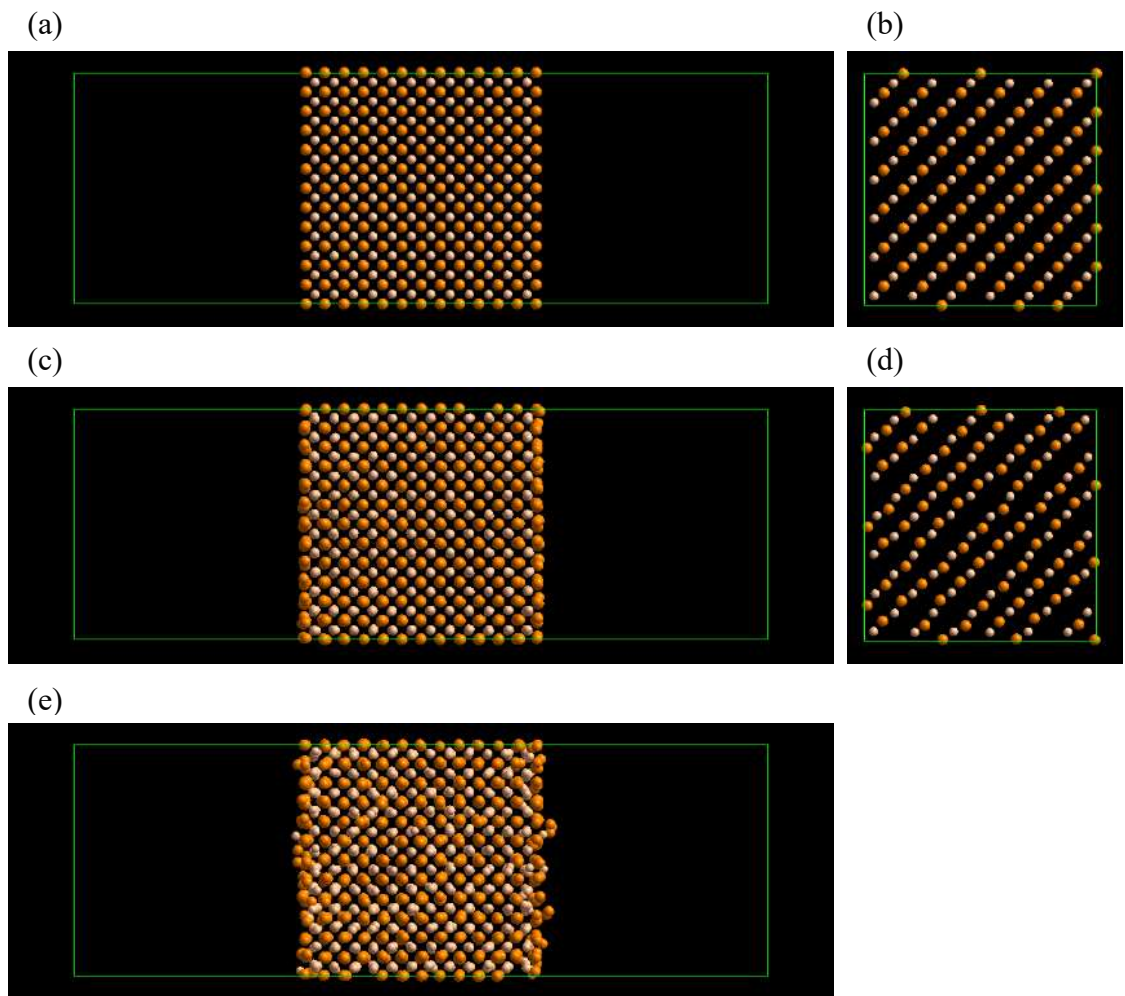


Fig. 4-19 Snapshots of 3C-SiC $\{100\}$ surface at (a), (b) 10K, (c), (d) 1000K, and (e) 3500K; (b) and (d) are side view of (a) and (c), respectively (orange sphere is Si atom and cream-colored sphere is C atom).

4-4 Si および SiC の表面構造のシミュレーション

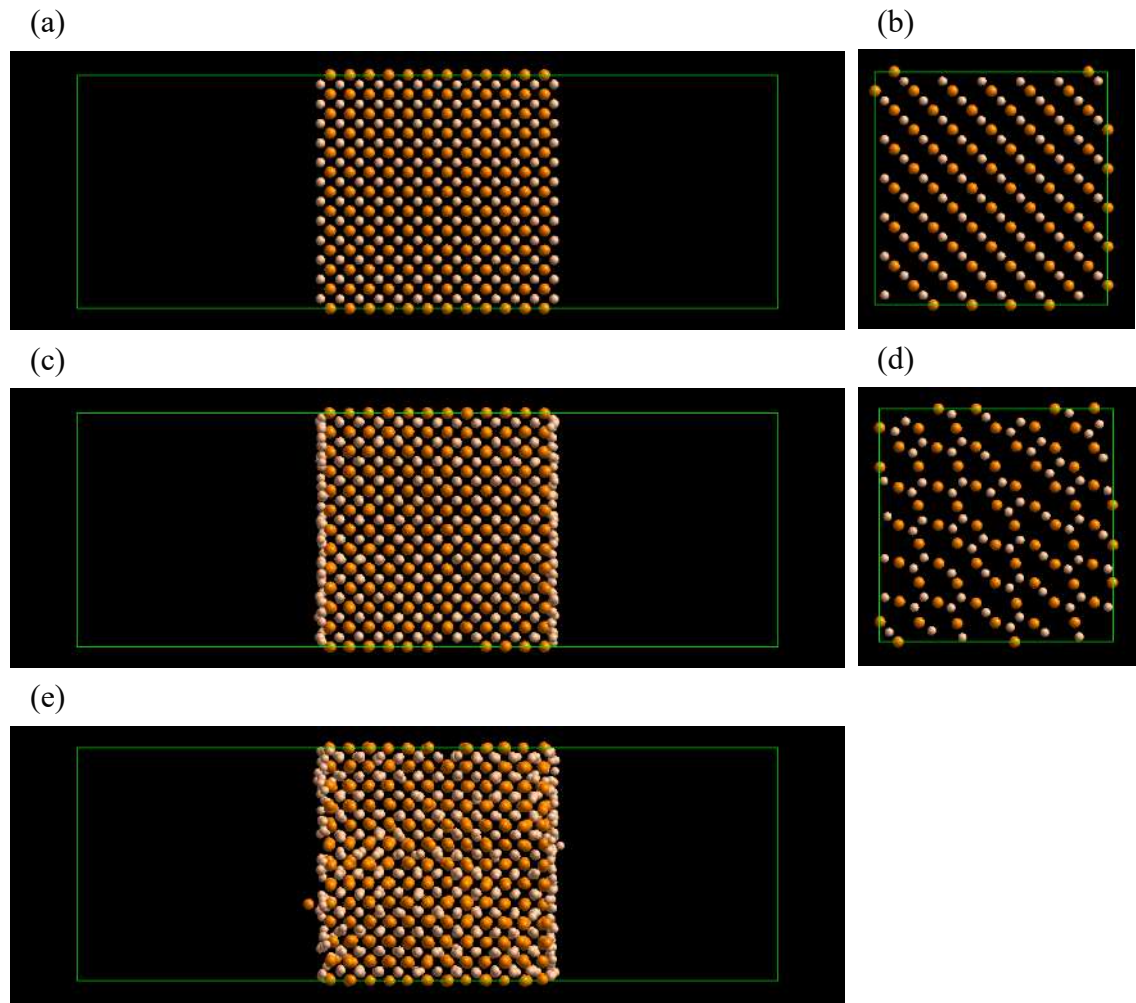


Fig. 4-20 Snapshots of 3C-SiC $\{100\}$ surface at (a), (b) 10K, (c), (d) 1000K, and (e) 3500K; (b) and (d) are side view of (a) and (c), respectively, (orange sphere is Si atom and cream-colored sphere is C atom).

4-4 Si および SiC の表面構造のシミュレーション

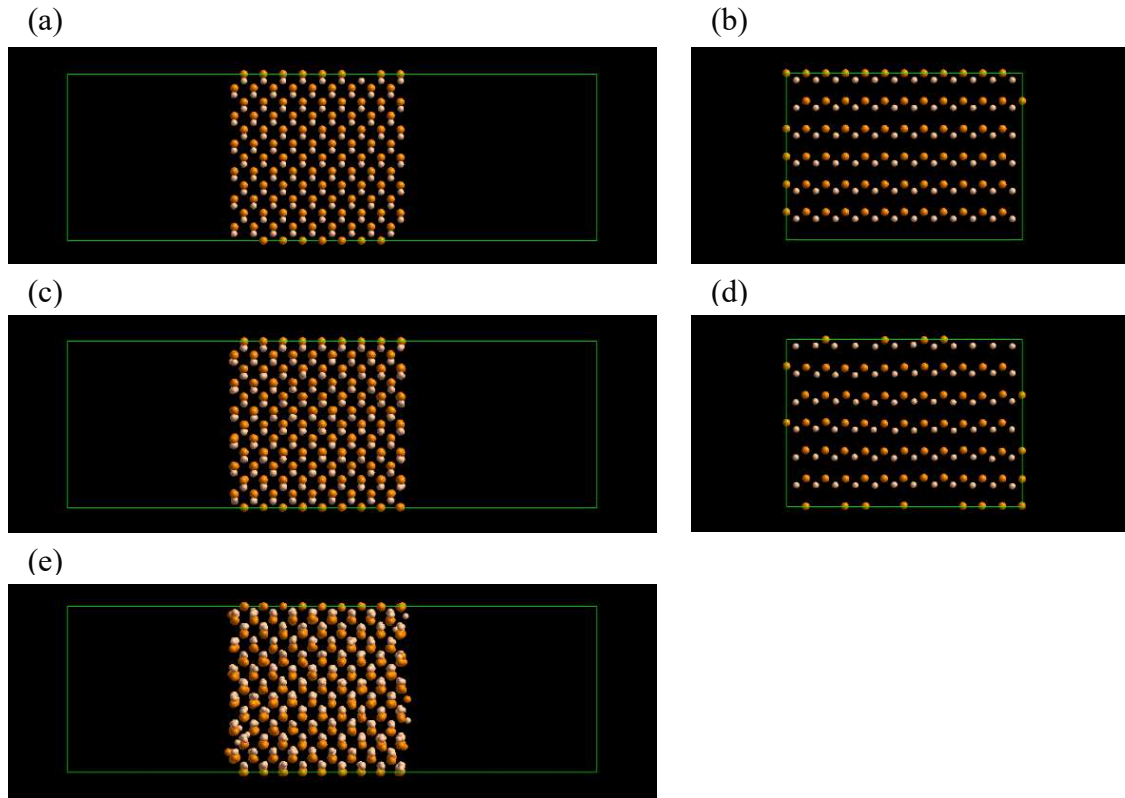


Fig. 4-21 Snapshots of 3C-SiC $\{110\}$ surface at (a), (b) 10K, (c), (d) 1000K, and (e) 3500K; (b) and (d) are side view of (a) and (c), respectively, (orange sphere is Si atom and cream-colored sphere is C atom).

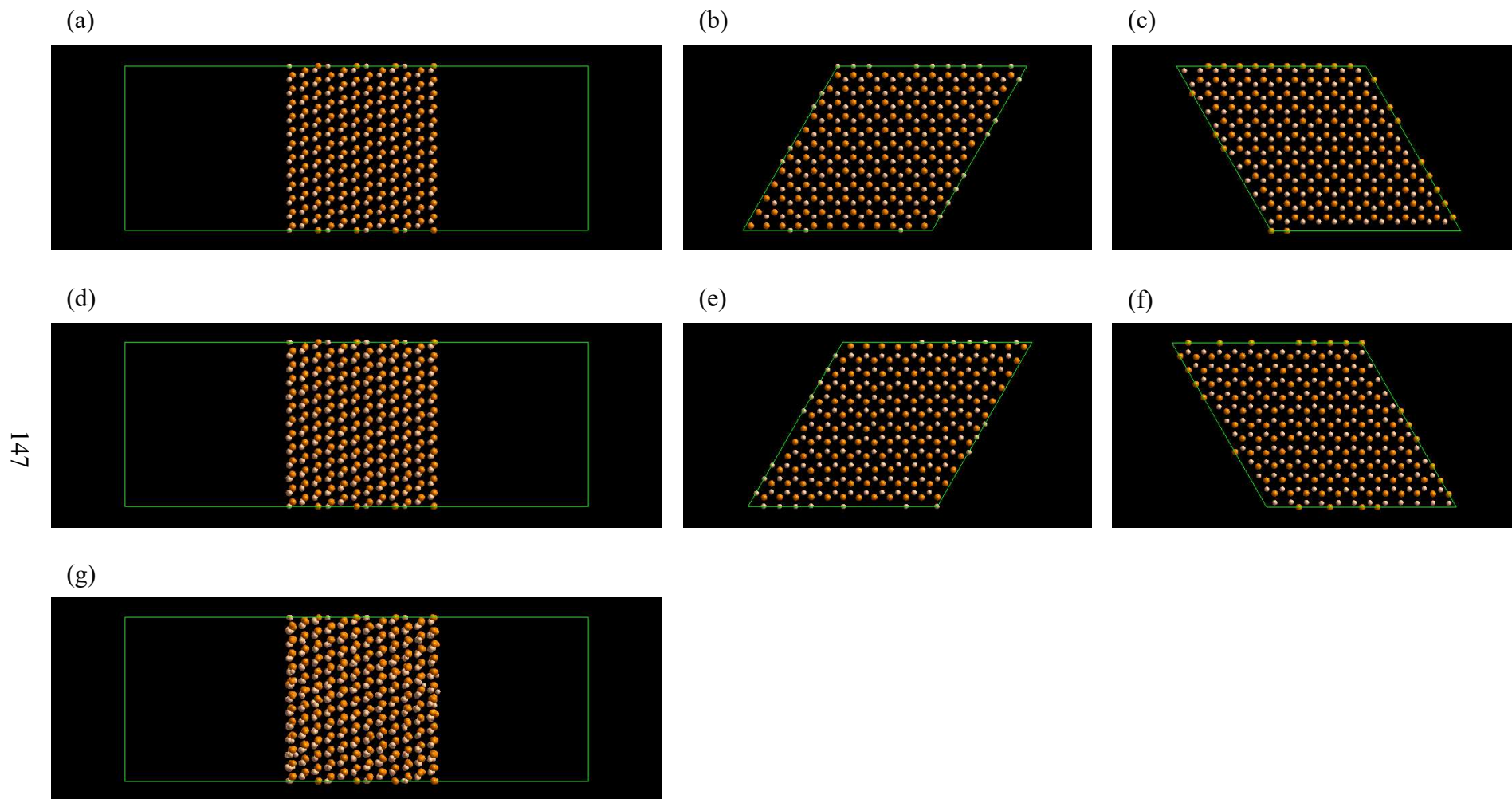


Fig. 4-22 Snapshots of 3C-SiC $\{111\}$ surface at (a)-(c) 10K, (d)-(f) 1000K, and (g) 3500K; (b) and (e) are side view of C-face of (a) and (d), and (c) and (f) are side view of Si-face of (a) and (d), respectively, (orange sphere is Si atom and cream-colored sphere is C atom).

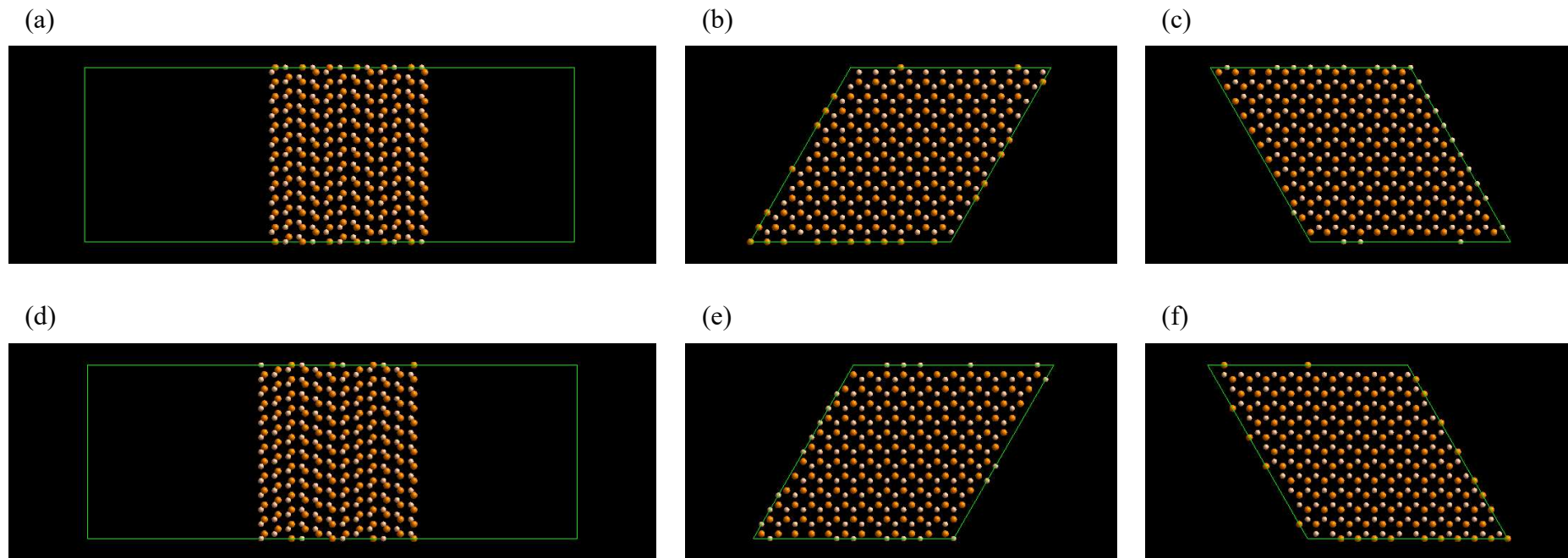


Fig. 4-23 Snapshots of (a)-(c) 4H-SiC $\{0001\}$ surface, and (d)-(f) 6H-SiC $\{0001\}$ at 10K; (b) and (e) are side view of C-face of (a) and (d), and (c) and (f) are side view of Si-face of (a) and (d), respectively, (orange sphere is Si atom and cream-colored sphere is C atom).

4-4 Si および SiC の表面構造のシミュレーション

3C-SiC の各結晶面の薄膜セルが持つ過剰エネルギーの温度依存性を Fig. 4-24 に示す。ここで、SiC の基底面の薄膜セルの過剰エネルギーは Si 極性面と C 極性面を平均したエネルギーを示している。温度を上げると 3000K 程度から過剰エネルギーが急激に上昇した。これは、表面の溶融が始まったためである。表面の溶融が見られなかった温度では過剰エネルギーは表面エネルギーを示す。3C-SiC {100} と $\bar{1}00$ では、表面緩和が生じなかった 10K に比べて表面緩和が生じた温度では表面エネルギーが低下する傾向にあった。特に 3C-SiC $\bar{1}00$ は表面緩和が生じなければ今回計算した結晶面の中で最も表面エネルギーが大きく不安定であるのに対して、表面緩和が生じると 3C-SiC {110} と同程度まで表面エネルギーが低下して安定になる。ダングリングボンド数と結晶構造から晶癖を検討する手法[4-28]があるが、有限温度における表面構造を検討することが重要であることが分かった。3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の基底面の表面エネルギーを Fig. 4-25 に示す。3 種類のポリタイプの表面エネルギーに大きな差はないことが分かった。

Fig. 4-25 から緩和構造を取らなかった 3C-SiC {110}、{111}、4H-SiC {0001}、6H-SiC {0001} では、表面エネルギーと温度は比較的なだらかな負の相関関係を示した。本研究で得られた表面エネルギーと第一原理計算の予測値[4-27]を Table 4-6 に示す。本研究で得られた表面エネルギーの大小関係は、第一原理計算の予測値と同じ傾向にあった[4-27]。ここで、緩和した状態の表面エネルギーは第一原理計算の方が小さくなる傾向にあった。特に C 極性面の差が大きいが、これは第一原理計算の計算で用いられているポテンシャル関数の C-C ペアが安定になるように設定されているためであると考えられる。またその他の結晶面に関して、本研究で緩和構造が見られなかったのに対して、第一原理計算の場合に表面の原子が表面から結晶内部の方向に動いて緩和構造を取ると報告されている。これは、結晶表面では Tersoff ポテンシャル関数で記述されていない安定な原子位置の存在を示唆している。

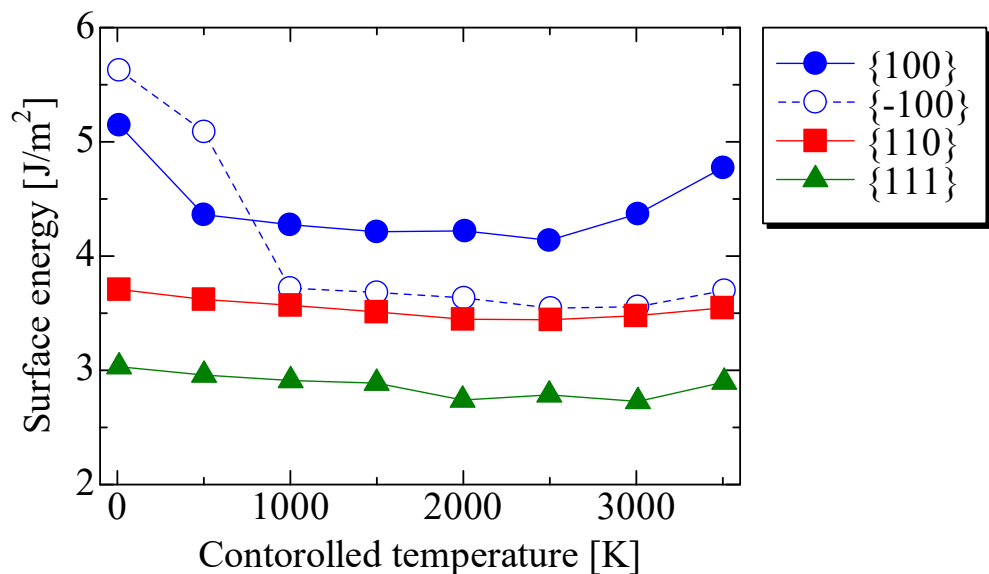


Fig. 4-24 Correlation between temperature and excess energy of thin film model of 3C-SiC {100}, $\bar{1}00$, {110} and {111}.

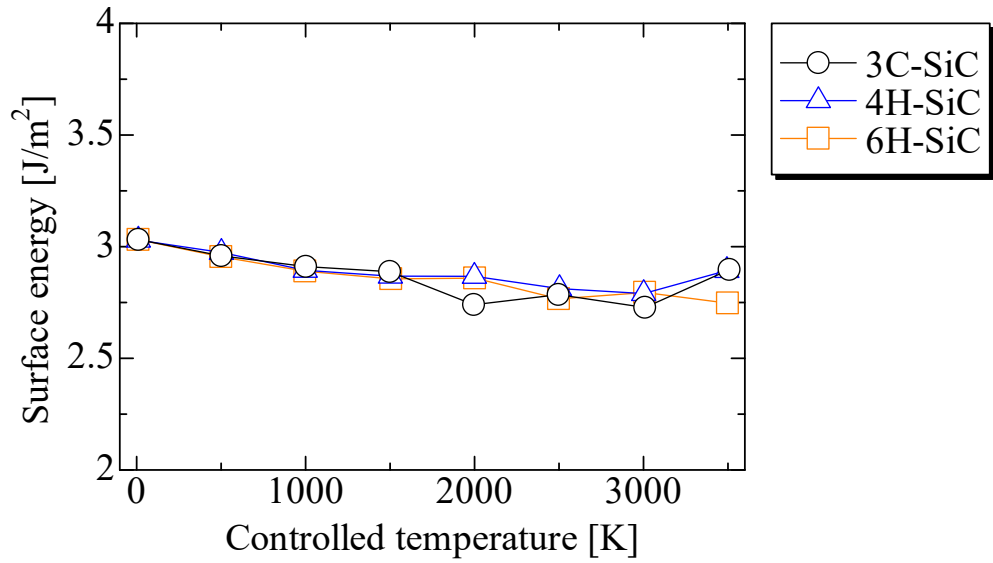


Fig. 4-25 Correlation temperature and excess energy of thin film model of 3C-SiC {111}, 4H-SiC {0001} and 6H-SiC {0001}.

Table 4-6 Calculated surface energy of 3C-SiC {100}, $\{\bar{1}00\}$, {110} and {111} in comparison with reported value by *ab-initio* calculation [4-27] (* the value of Si-face and C-face were assumed to be equal).

		{100}	$\{\bar{1}00\}$	{110}	{111}	$\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$
		[J/m ²]	[J/m ²]	[J/m ²]	[J/m ²]	[J/m ²]
Present study	10K	5.15	5.63	3.71	3.03*	3.03*
	2000K	4.22	3.63	3.45	2.74*	2.74*
<i>Ab-initio</i> calc.[4-27]	Unrelaxed	5.23	4.82	3.24	2.58	2.45
	Relaxed	4.66	1.91	2.33	1.77	0.72

4-5 SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション

4-5-1 SiC の各晶癖面の溶液成長界面

Fig. 4-6 に示したように、3800K 以下では SiC が成長し、3900K 以上では SiC は溶解する。Table 4-3 に示したセルの初期状態および 3500K、3900K で 6000ps 保持した際の、3C-SiC $\{100\}$ および $\{110\}$ 、 $\{111\}$ の固液界面セルのスナップショットを Fig. 4-26 に示し、4H-SiC $\{0001\}$ および $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{11\bar{2}0\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ の固液界面セルのスナップショットを Fig. 4-27 に示し、6H-SiC $\{0001\}$ および $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{11\bar{2}0\}$ 、 $\{10\bar{1}3\}$ の固液界面セルのスナップショットを Fig. 4-28 に示す。ここで、Fig. 4-27 と Fig. 4-28 では、(i)列と(iii)列は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ から見たセルであり、(ii)列と(iv)列は $\langle 0001 \rangle$ から見たセルである。また、Table 4-3 に示した 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の各結晶面のセルの初期状態から 3300K から 4000K まで 100K 毎に 6000ps 間保持した場合の成長速度を Fig. 4-29 に示す。

3C-SiC は $\{111\}$ の成長速度が最も小さく、次に無極性面の $\{110\}$ 、そして最も成長速度が大きい結晶面は $\{100\}$ であった。これは先に述べた表面エネルギーの大小関係と一致している。Fig. 4-26 (b-i) および (b-ii) より、3C-SiC $\{100\}$ と $\{110\}$ では 3C-SiC が維持されたまま成長していた。これは $\{100\}$ と $\{110\}$ が 3C-SiC に特有の周期構造を持つ結晶面のためである。一方で Fig. 4-26 (b-iii) より、3C-SiC $\{111\}$ の成長層では積層構造の折り返しが生じていた。Fig. 4-18 で見たようにポリタイプ間の内部エネルギーに差が見られないことから、完全結晶の基底面上の成長の場合、原子レベルでのシミュレーションからポリタイプが変化する可能性が示唆された。よって、実際の SiC の結晶成長でポリタイプが維持されるのはステップフロー成長によって基板のポリタイプの積層構造を持つステップが供給されるためである。3章の熔融 Si 中の晶癖では、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ の面積率が最も大きいことから安定で、次点で $\{111\}$ と $\{100\}$ が同程度の面積率を有していた。よって、本章の分子動力学計算は実験結果と相関があることが分かった。

4H-SiC は $\{0001\}$ の成長速度が最も小さく、つぎに無極性面の $\{10\bar{1}0\}$ と無極性面 $\{11\bar{2}0\}$ 、半極性面の $\{10\bar{1}2\}$ は最も成長速度が大きい。Fig. 4-27 (b-i) より、成長層で積層構造の折り返しが生じていた。これは先に述べた 3C-SiC $\{111\}$ と同じ理由によると考えられる。Fig. 4-27 (ii)列、(iii)列、(iv)列より、固液界面は成長した場合と溶解した場合のどちらも、(i)列の $\{0001\}$ と比較して平坦ではなかった。一般に、原子は成長結晶の表面のキンクサイト(ダングリングボンド数が多いサイト)に取り込まれる。 $\{0001\}$ の表面ではダングリングボンド数が 1 本であるのに対して、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{11\bar{2}0\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ は結晶構造の異方性からサイトによって 1 本あるいは 2 本のダングリングボンドを持つ。そのため固液界面が平坦とならなかったと考えられる。また、Fig. 4-27 (b-ii)、(b-iii)、(b-iv)において、4H-SiC の積層構造が維持されて成長してした。これは、3C-SiC の $\{100\}$ および $\{110\}$ と同様に、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{11\bar{2}0\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ は 4H-SiC 特有の周期構造を有しているためであると考えられる。3章の熔融 Si 中の晶癖では、4H-SiC は基底面内方向に結晶が優先成長することが分かっており、基底面は比較的安定な結晶面であった。分子動力学計算の結果から特に $\{10\bar{1}2\}$ の成長速度が大きいことが予測された。4H-SiC $\{0001\}$ および $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ についての比較は次項にて考察する。

4-5 SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション

6H-SiC は{0001}の成長速度は最も小さいが、その他の結晶面の成長速度に大きな差はなかった。同じ六方晶系の 4H-SiC と比較すると、半極性面の成長速度が 6H-SiC の方が小さい傾向にあった。3 章の熔融 Si 中の晶癖では、6H-SiC がほとんど成長しない傾向にあったことを踏まえると、6H-SiC は半極性面の {10 $\bar{1}$ 3} の成長速度が小さく安定なために粒成長しない可能性が考えられる。6H-SiC の基底面における積層構造の変化とその他の結晶面の凹凸に関しては 4H-SiC と同じ傾向にあった

界面に来た原子がすべて即座に結晶に取り込まれると仮定する理想的な成長の場合には、成長速度は次の(4-15)式で表される。

$$R_{(hkl)} = \frac{d_{(hkl)} A_{(hkl)} J_{crystallized}}{N_{(hkl)}} = \frac{d_{(hkl)} N_{crystallized}}{N_{(hkl)}} \quad (4-15)$$

ここで、 $J_{crystallized}$ [$1/m^2 \cdot s$]は単位面積、単位時間あたりに結晶に取り込まれる原子数を表す。 $N_{crystallized}$ [$1/s$]は単位時間あたりに結晶に取り込まれる原子数を表す。 $A_{(hkl)}$ は (hkl) の面積を表す。 $N_{(hkl)}$ は $A_{(hkl)}$ に含まれる結晶面間隔内の原子数を表す。 $d_{(hkl)}$ [m]は結晶面間隔を表す。(4-15)式に従う場合には、各結晶面で結晶に取り込まれる原子数は同じであり、成長速度の異方性は $N_{(hkl)}$ と $d_{(hkl)}$ でのみ表される。初期状態から 6000ps 後に結晶に取り込まれた原子数と結晶方位の関係を Table 4-7 に示す。ここで、負の値は結晶が溶解していることを表す。3900K と 4000K では途中で結晶が全て溶解した結晶面があったため、溶解前の原子数を用いた。結晶方位によって結晶に取り込まれる原子数が異なるため、本研究における成長ダイナミクスは理想的な成長ではなく、律速過程があることが分かった。本研究では、非常に小さいセルで SiC と Si-50mol%C 溶液が接触している状況を仮定した結晶成長を評価していること、3次元周期境界条件を置いていること、温度を Nosé-Hoover 法によって制御しているため毎ステップごとに強制的に運動エネルギーを与えていることから、液相中の物質移動過程と潜熱の除去過程は現れない。したがって、本研究では界面で原子が結晶に取り込まれる界面成長過程の寄与があることが分かった。そこで、4H-SiC に着目して、本項よりも原子数の多いセルで計算した{0001}、{10 $\bar{1}$ 0}、{10 $\bar{1}$ 2}の成長界面近傍の原子の挙動について、次項にて述べる。

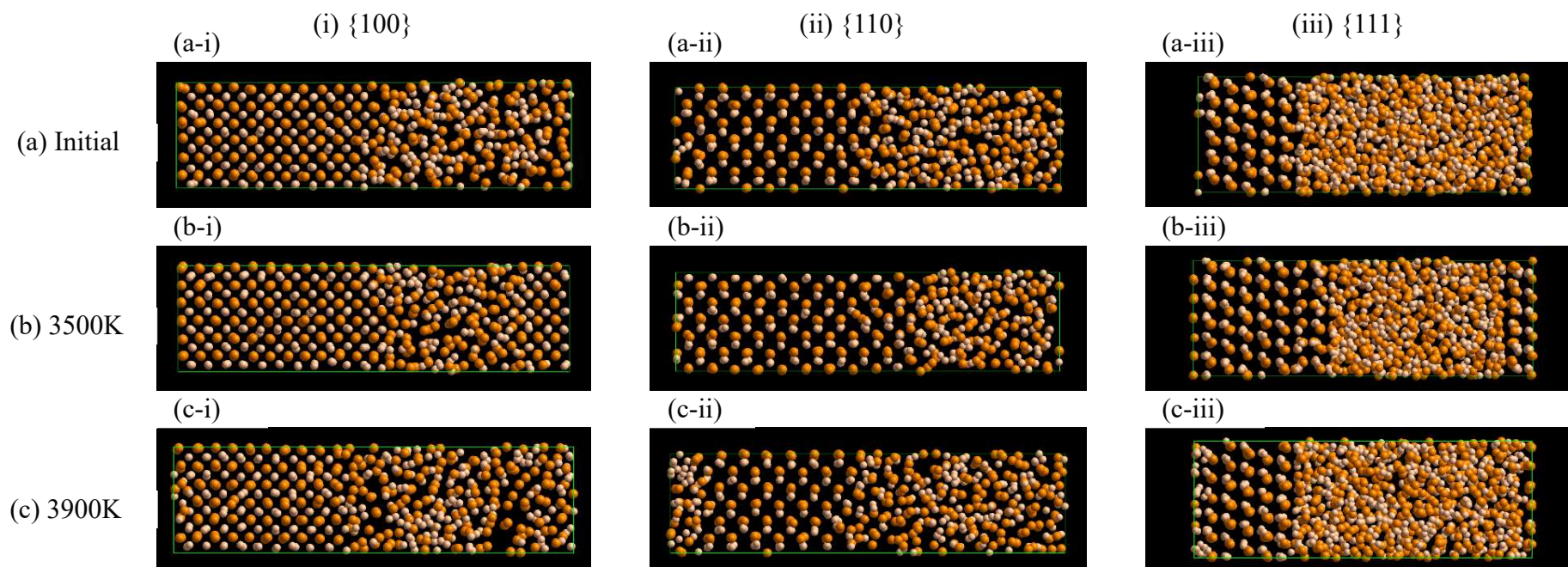


Fig. 4-26 Snapshots of 3C-SiC solid-liquid interface cell; row (a) initial, (b) kept for 6000ps at 3500K and (c) at 3900K, and column (i) $\{100\}$, (ii) $\{110\}$ and (iii) $\{111\}$, (orange sphere is Si atom and cream-colored sphere is C atom).

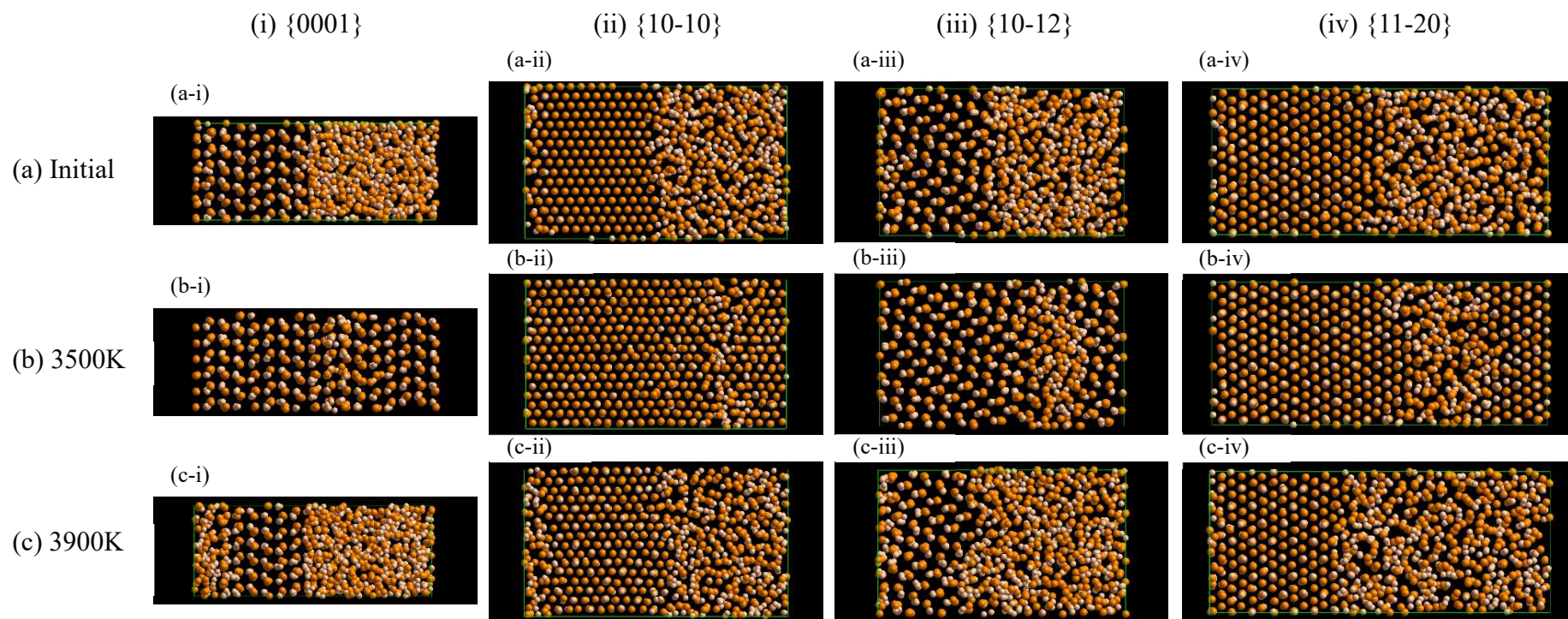


Fig. 4-27 Snapshots of 4H-SiC solid-liquid interface cell; row (a) initial, (b) kept for 6000ps at 3500K and (c) at 3900K, and column (i) $\{0001\}$, (ii) $\{10\bar{1}0\}$, (iii) $\{10\bar{1}2\}$ and (iv) $\{11\bar{2}0\}$, (orange sphere is Si atom and cream-colored sphere is C atom).

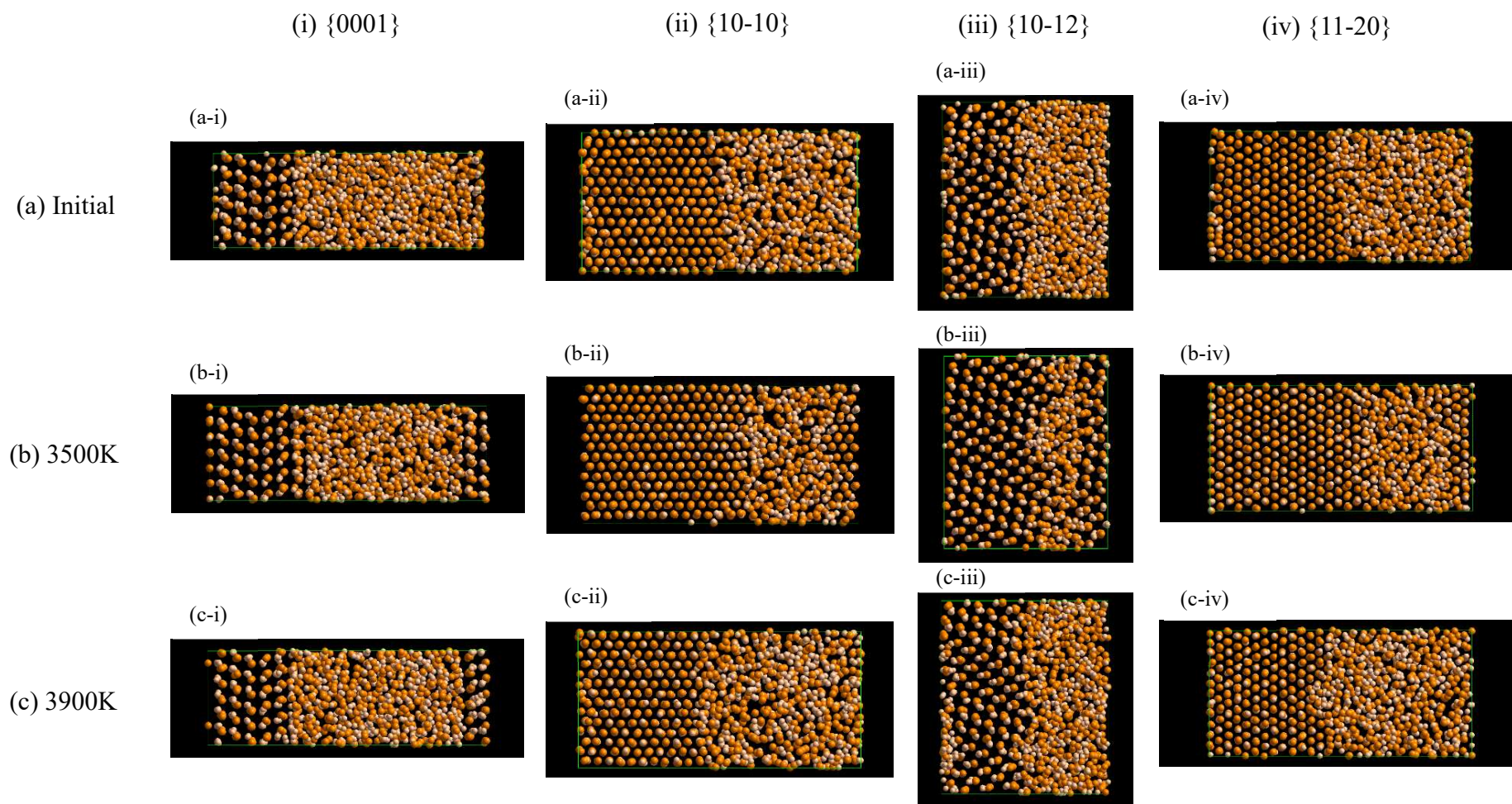


Fig. 4-28 Snapshots of 6H-SiC solid-liquid interface cell; row (a) initial, (b) kept for 6000ps at 3500K and (c) at 3900K, and column (i) $\{0001\}$, (ii) $\{10\bar{1}0\}$, (iii) $\{10\bar{1}3\}$ and (iv) $\{11\bar{2}0\}$, (orange sphere is Si atom and cream-colored sphere is C atom).

4-5 SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション

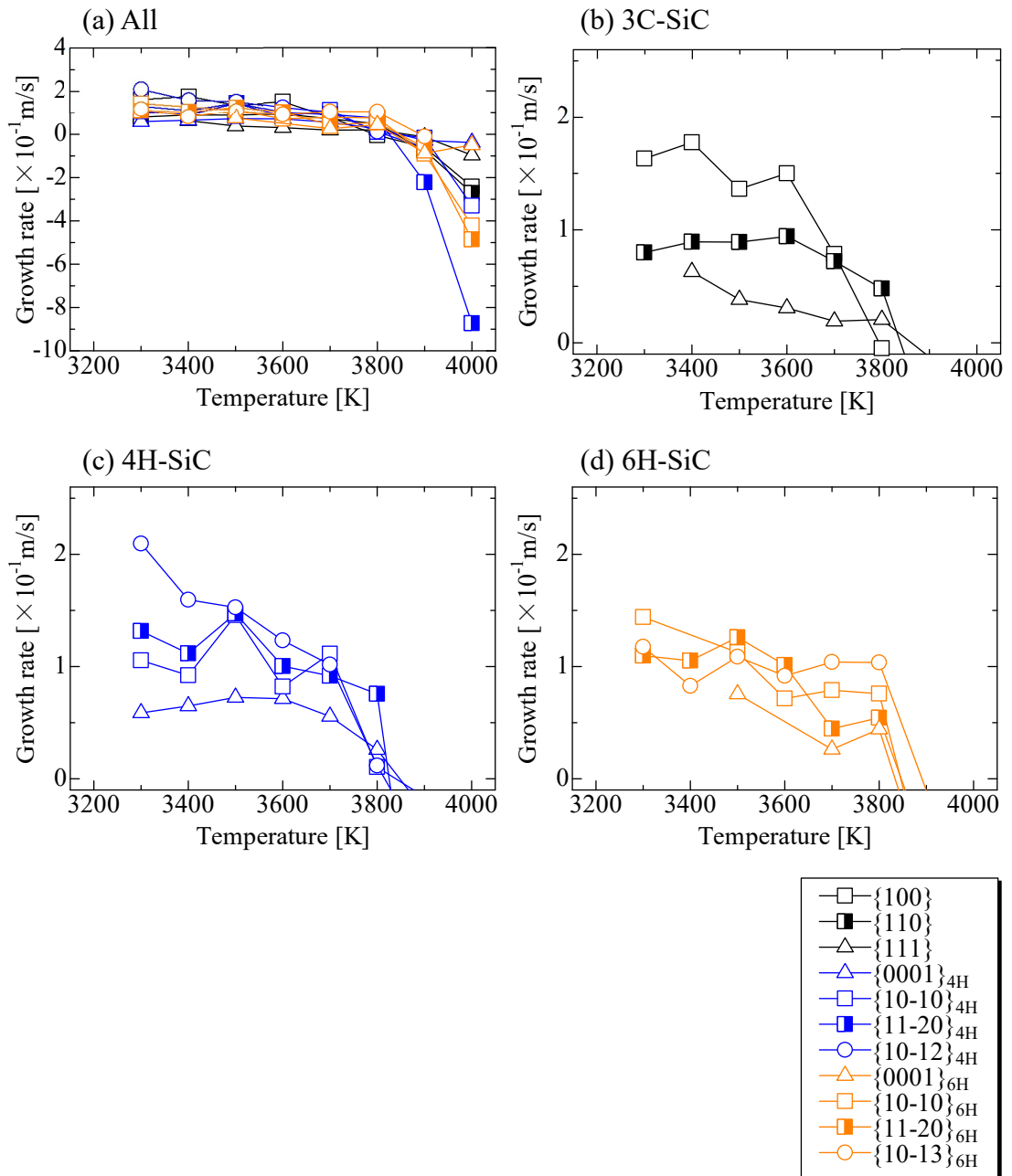


Fig. 4-29 Growth rate of various solid/liquid interfaces (a) all, (b) 3C-SiC, (c) 4H-SiC and (d) 6H-SiC.

Table 4-7 The number of crystallized atoms and atoms per area of 3C-, 4H-, 6H-SiC for various crystal planes.

Temperature [K]	The number of crystallized atoms										
	3C-SiC			4H-SiC				6H-SiC			
	{111}	{110}	{100}	{0001}	{10 $\bar{1}$ 0}	{10 $\bar{1}$ 2}	{11 $\bar{2}$ 0}	{0001}	{10 $\bar{1}$ 0}	{10 $\bar{1}$ 3}	{11 $\bar{2}$ 0}
3300	-	117	147	288	245	341	197	-	372	551	394
3400	409	174	127	149	243	328	125	-	305	545	217
3500	125	81	120	357	448	372	312	208	274	593	312
3600	159	117	110	61	173	257	218	-	269	428	233
3700	242	112	102	284	223	327	113	110	201	428	236
3800	81	80	39	137	176	125	155	158	149	262	256
3900	-6	-40	-41	-108	-13	-149	-88	-26	-38	-10	-33
4000	-103	-161	-134	-178	-230	-110	-247	-53	-251	-114	-426
d [Å]	2.516	3.081	4.358	2.516	2.664	2.353	1.538	2.516	2.673	2.359	1.544
$N_{(hkl)}$	72	36	24	72	64	64	32	72	84	144	48
$A_{(hkl)}$ [Å ²]	295.757	120.810	113.901	295.757	247.632	280.357	214.456	295.757	325.575	631.739	322.236

Temperature [K]	The number of crystallized atoms per area of crystal plane [1/nm ²]										
	3C-SiC			4H-SiC				6H-SiC			
	{111}	{110}	{100}	{0001}	{10 $\bar{1}$ 0}	{10 $\bar{1}$ 2}	{11 $\bar{2}$ 0}	{0001}	{10 $\bar{1}$ 0}	{10 $\bar{1}$ 3}	{11 $\bar{2}$ 0}
3300	-	96.8	129.1	97.4	98.9	121.6	91.9	-	114.3	87.2	122.3
3400	138.3	144.0	111.5	50.4	98.1	117.0	58.3	-	93.7	86.3	67.3
3500	42.3	67.0	105.4	120.7	180.9	132.7	145.5	70.3	84.2	93.9	96.8
3600	53.8	96.8	96.6	20.6	69.9	91.7	101.7	-	82.6	67.7	72.3
3700	81.8	92.7	89.6	96.0	90.1	116.6	52.7	37.2	61.7	67.7	73.2
3800	27.4	66.2	34.2	46.3	71.1	44.6	72.3	53.4	45.8	41.5	79.4
3900	-2.0	-33.1	-36.0	-36.5	-5.2	-53.1	-41.0	-8.8	-11.7	-1.6	-10.2
4000	-34.8	-133.3	-117.6	-60.2	-92.9	-39.2	-115.2	-17.9	-77.1	-18.0	-132.2

4-5 SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション

4-5-2 4H-SiC の溶液成長界面の大規模分子動力学シミュレーション

前項から、界面成長過程が溶液成長を律速している可能性が示唆された。また、実際の 4H-SiC の溶液成長法では成長層の最先端に現れる $\{10\bar{1}2\}$ の制御が必要である[4-1]と認識されており、その基礎的な知見として $\{10\bar{1}2\}$ の成長機構を把握することは重要である。そこで本項では、前項より大きいセルの 4H-SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーションを行った。4H-SiC の $\{0001\}$ (N=18432, $4a \times 4b \times 1c$)、 $\{10\bar{1}0\}$ (N=20504, $2a \times 5b \times 1c$)、 $\{10\bar{1}2\}$ (N=18432, $3a \times 6b \times 1c$) を 3500K にて 3000ps 保持した際の固液界面セルのスナップショットを Fig. 4-30-Fig. 4-32 に示す。ここでは、OVITO[4-13][4-29]を用いて結晶に相当する原子のみを表示した。ここで、結晶に相当する原子とは周囲に原子 4 個が正四面体位置に配位した状態の原子を表す。Fig. 4-30-Fig. 4-32 では正四面体位置に配位した周囲の原子数が 3 個以下の原子が削除されていることになる。また、各結晶面での成長過程を、5ps 毎のスナップショットで示し、保持時間をスナップショット横に示している。

Fig. 4-30 より、 $\{0001\}$ では始め平坦であった界面に結晶が付着して層状に成長する様子が見られた。時折第二層目の原子が付着することがあるが、成長は 1 層毎に積層する様子が見られた。一方 Fig. 4-31 および Fig. 4-32 により、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{11\bar{2}0\}$ では、明確な層状の成長はなかった。本項で得られた界面近傍の原子の挙動から、成長速度の小さい基底面は層状に成長するのに対して、他の結晶面はラフな成長で進行していることが分かった。一般にラフな成長は付着成長様式で進行すると考えられる。

3 章で得られた熔融 Si 中の 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の晶癖と本章の各結晶面の成長速度には相関がある。本項で得られた成長界面の原子の挙動から、成長速度が小さい安定な基底面では層状に成長して、その他の結晶面では付着成長様式で成長していたと推察される。

前項の結果から、 $\{110\}$ と $\{11\bar{2}0\}$ の成長速度は $\{100\}$ と $\{10\bar{1}0\}$ の成長速度と同程度か小さい傾向にあり、比較的安定であることが示唆されたが、3 章の晶癖には見られなかった。この理由として、熔融 Si 中で粒子が 3 次元にファセットを形作る際に $\{110\}$ や $\{11\bar{2}0\}$ が存在するとエネルギー的に不利になることが考えられる。

4H-SiC の溶液成長法では、 $(000\bar{1})$ の種結晶を用いて凹面成長を行う際に結晶の外周部で $\{10\bar{1}2\}$ が維持されると異種ポリタイプの発生が抑制されることが報告されている[4-1]。 $\{10\bar{1}2\}$ をファセットに持つ 4H-SiC の溶液成長の模式図を Fig. 4-33 に示す。本章の結果から、 $\{10\bar{1}2\}$ はラフな成長となっており、付着成長様式で成長することが予測された。同じ過飽和度では、付着成長様式はステップフロー成長よりも成長速度が大きくなる。そのため、4H-SiC 単結晶が溶液成長することで $\{10\bar{1}2\}$ の面積は減少して (Fig. 4-33 (a))、長時間成長すると $\{10\bar{1}2\}$ が晶癖から消滅すると予想される。 $\{10\bar{1}2\}$ の消滅を防ぐためには、成長初期に $\{10\bar{1}2\}$ が成長界面を占める面積を大きくすることが必要と考えられる (Fig. 4-33 (b))。

4-5 SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション

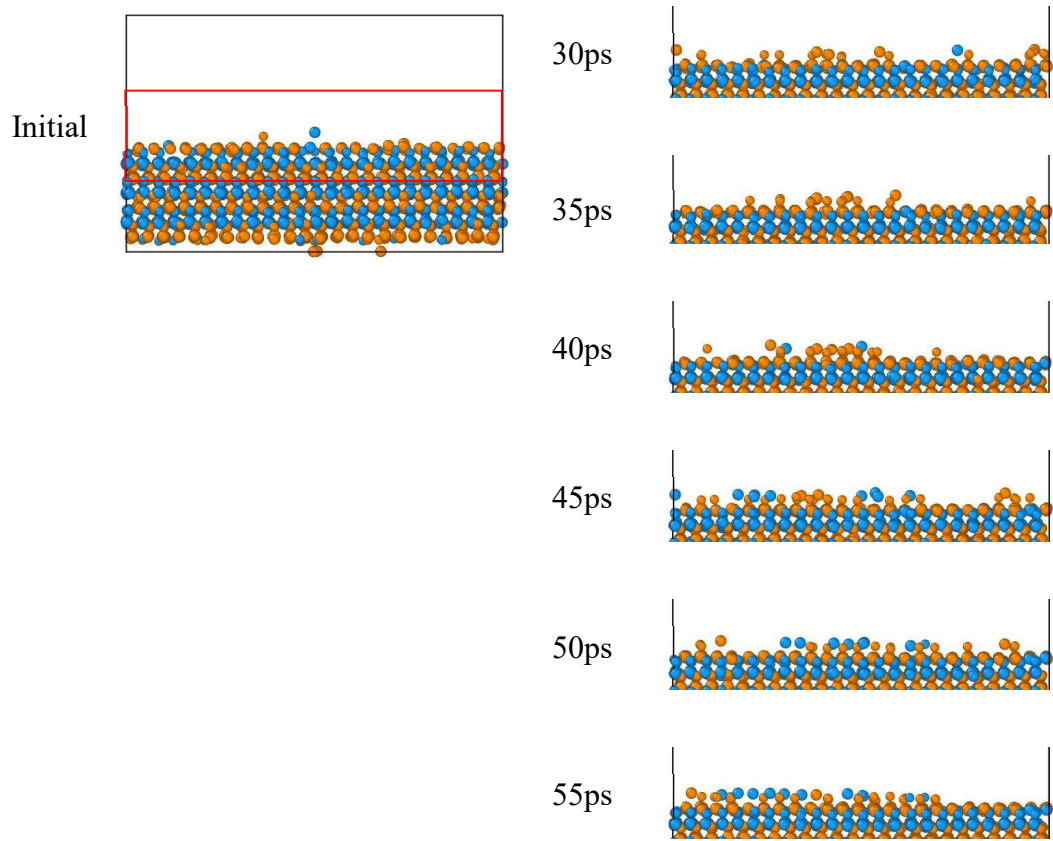


Fig. 4-30 Snapshots of initial position of growth interface of 4H-SiC {0001} and kept at 3500K; only crystallized atoms (orange and blue mean *h*-site and *k*-site, respectively) were shown at initial and from 30ps to 55ps by every 5ps ($N=18432$, $4a \times 4b \times 1c$).

4-5 SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション

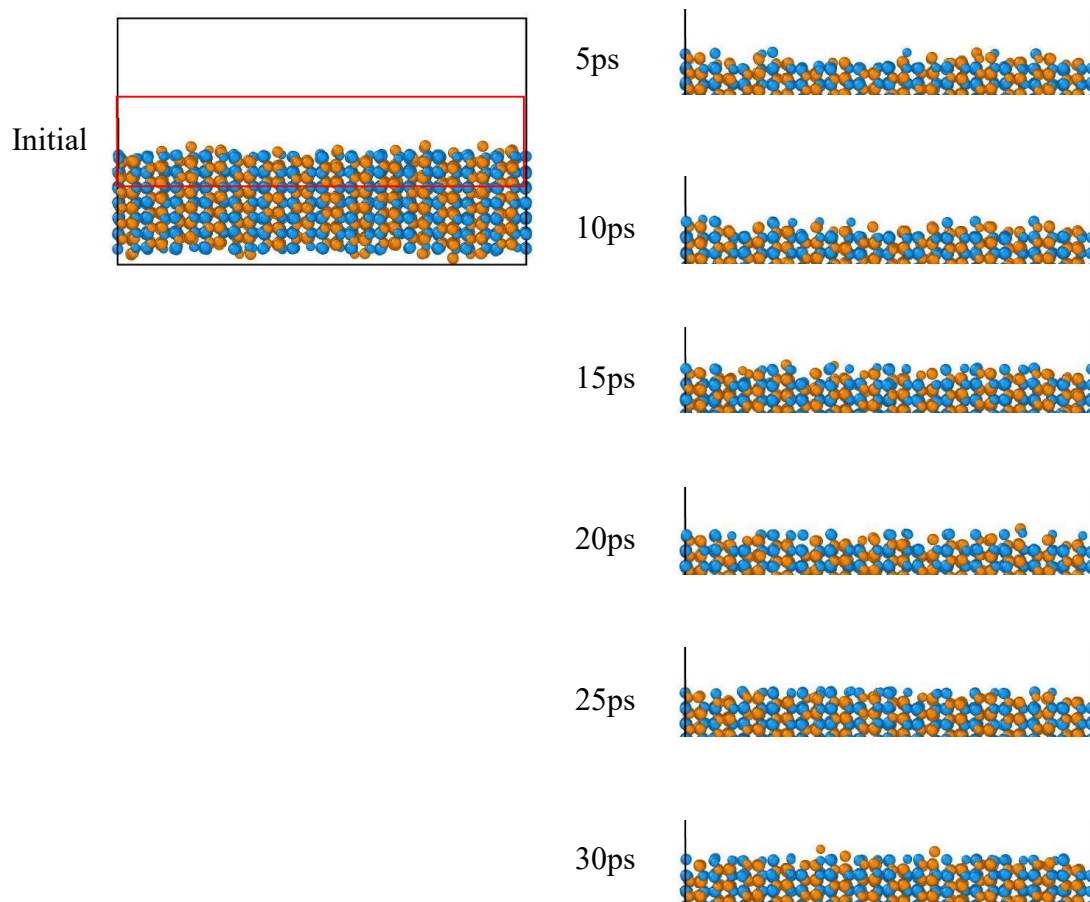


Fig. 4-31 Snapshots of initial position of growth interface of 4H-SiC $\{10\bar{1}0\}$ and kept at 3500K; only crystallized atoms (orange and blue mean *h*-site and *k*-site, respectively) were shown at initial and from 5ps to 30ps by every 5ps ($N=20504$, $2a \times 5b \times 1c$).

4-5 SiC の溶液成長界面の分子動力学シミュレーション

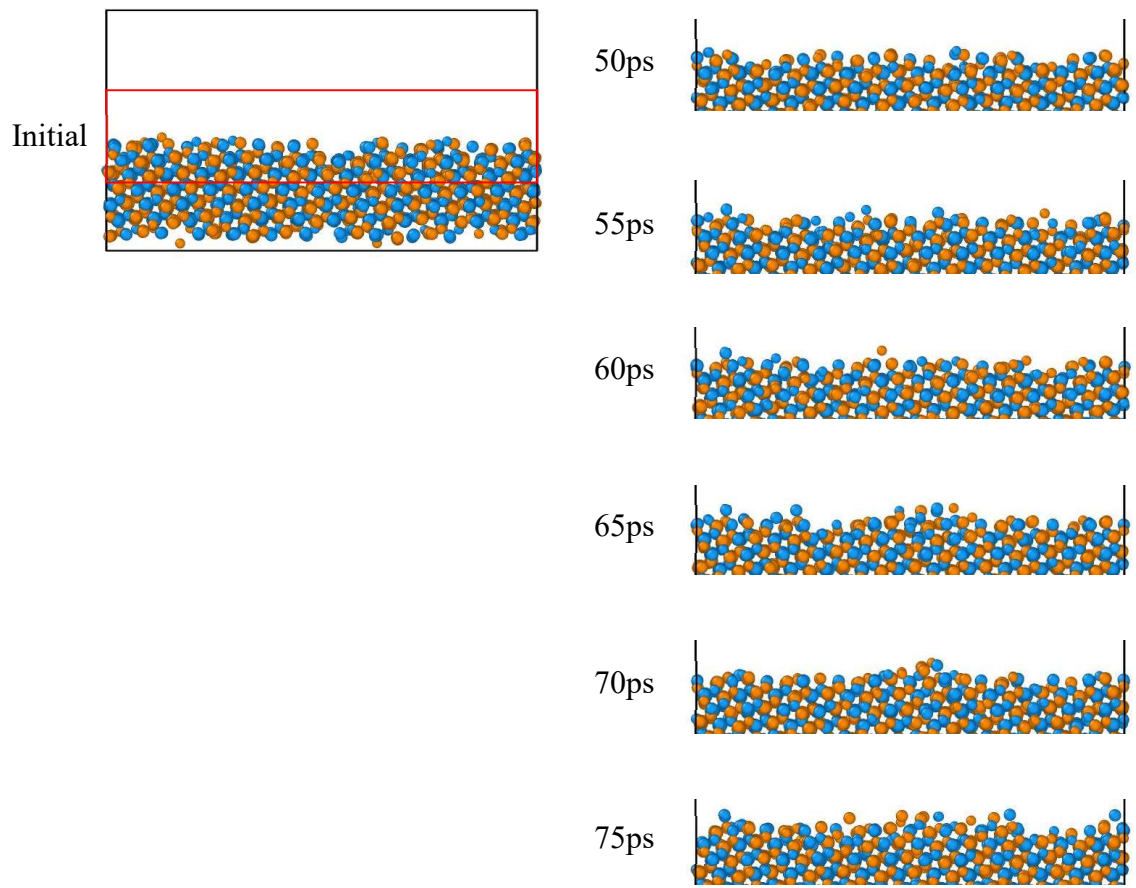


Fig. 4-32 Snapshots of initial position of growth interface of 4H-SiC $\{10\bar{1}2\}$ and kept at 3500K; only crystallized atoms (orange and blue mean h -site and k -site, respectively) were shown at initial and from 50ps to 75ps by every 5ps ($N=18432$, $3a \times 6b \times 1c$).

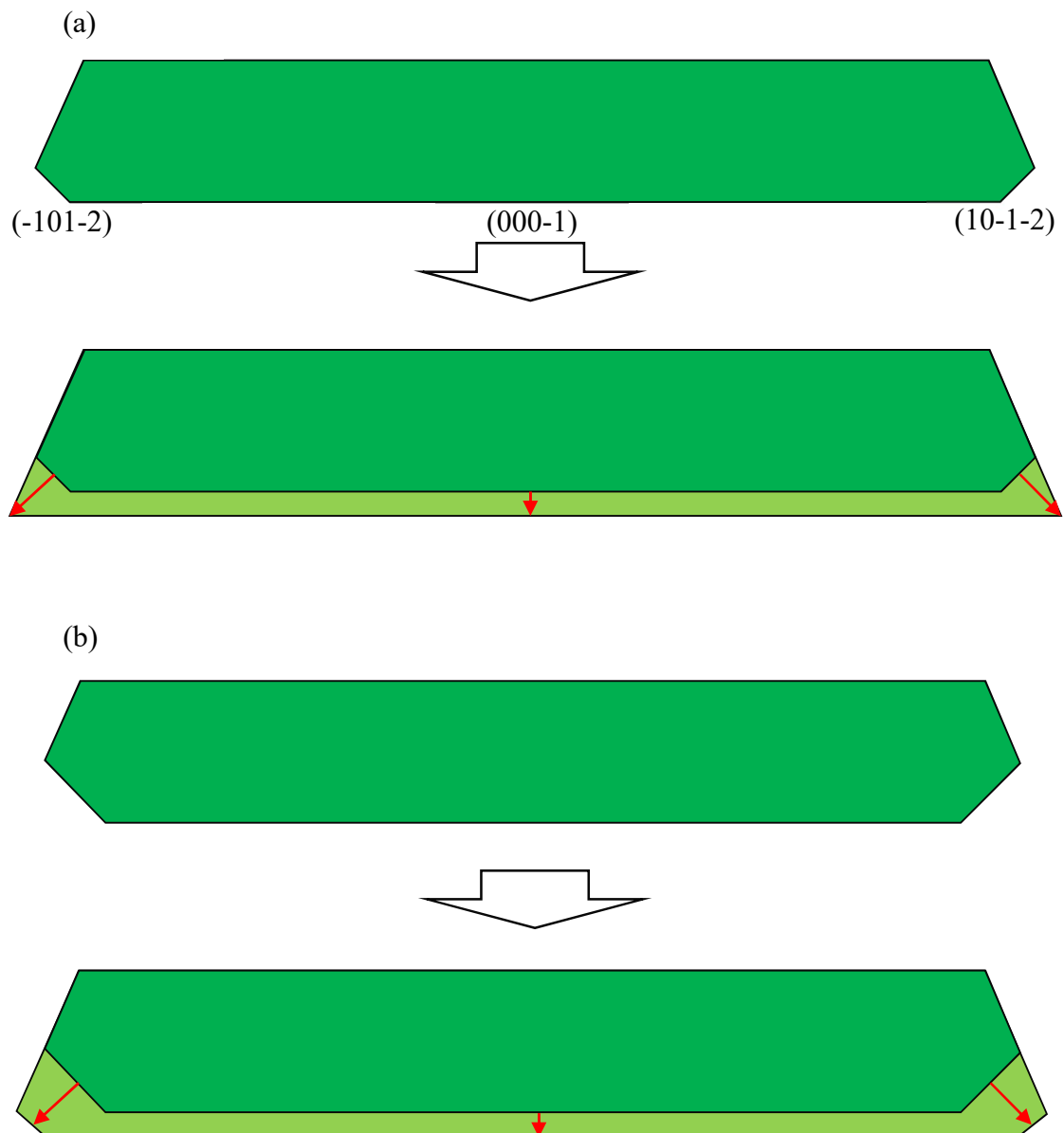


Fig. 4-33 Schematics of (a) disappearance of facets during solution growth, and (b) preservation of facets by controlling facets larger at the initial condition of solution growth.

4-6 小括

古典分子動力学法を用いて Si-50mol%C 溶液からの SiC の溶液成長界面のシミュレーションを行った結果、以下の知見を得た。

1. 3 種類の Tersoff ポテンシャル関数(T_89、T_94、T_EA)を用いて Si、SiC、Diamond の比熱と密度を計算した結果、いずれのポテンシャル関数であっても既報の値と同等の値が得られた。
2. T_89、T_94、T_EA ポテンシャル関数を用いて、Si-C 溶液の混合熱を計算した結果、T_94 が既報の実験値と最も近い値を示した。また、T_89 と T_EA は混合熱の挙動が既報の値と大きく乖離した。よって、本研究では T_94 を使用することを決定した。
3. Si および SiC の表面エネルギーを計算した結果、既報の STM による観察結果と同様の表面緩和構造を取ることが分かり、T_94 ポテンシャル関数を用いた分子動力学計算によって SiC の表面・界面のマイクロ構造を予測できることが分かった。また、SiC のポリタイプのバルクの内部エネルギーおよび基底面の表面エネルギーには大きな差が現れないことが分かった。
4. Si-50mol%C 溶液からの 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の成長ダイナミクスを計算した結果、結晶面によって異なる成長速度が得られた。結晶化した原子数を比較して成長は界面成長過程によって律速されていることが推察された。
5. 4H-SiC の {0001}、{10 $\bar{1}$ 0}、{10 $\bar{1}$ 2} の 10⁴ 個オーダーの計算を行い、{0001} では層状成長するのに対して、{10 $\bar{1}$ 0}、{10 $\bar{1}$ 2} では、ラフな界面を示した。したがって、{0001} 以外の結晶面の成長は層状成長ではないことが分かった。予想される成長様式は付着成長と考えられる。

参考文献

参考文献

- [4-1] 大黒寛典, 川西咲子, 吉川健: 日本応用物理学会 第 64 回春季講演大会, (2017) 15a-F204-5.
- [4-2] P. M. Morse: *Physical Review*, 34 (1927) 57-64.
- [4-3] J. Tersoff: *Physical Review B*, 37 (1988) 6991-7000.
- [4-4] J. Tersoff: *Physical Review B*, 39 (1989) 5566-5568.
- [4-5] J. Tersoff: *Physical Review B*, 49 (1994) 16349-16352.
- [4-6] P. Erhart and K. Albe: *Physical Review B*, 71 (2005) 035211.
- [4-7] S. Daw and M. I. Baskes: *Physical Review B*, 29 (1984) 6443-6453.
- [4-8] M. W. Finnis and J. E. Sinclair: *Philosophical Magazine A*, 50 (1984) 45-55.
- [4-9] W. G. Hoover: *Physical Review A*, 31 (1985) 1695-1697.
- [4-10] H. C. Andersen, *The Journal of Chemical Physics*, 72 (1980) 2384-2393.
- [4-11] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics*, 117, (1995), 1-19.
- [4-12] <http://www.fujitsu.com/jp/solutions/businesstechnology/tc/sol/scigress/>.
- [4-13] A. Stukowski: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18 (2010) 015012.
- [4-14] Y. Shibuta, S. Takamoto and T. Suzuki: *The Iron and Steel Institute of Japan International*, 48 (2008) 1582-1591.
- [4-15] 熊谷知久: 東京大学博士論文, (2007).
- [4-16] 早稲田嘉夫編, 金属データブック(4版), 日本金属学会, 17.
- [4-17] 稲葉秀明, 山本敏博: 熱測定, 10 (1983) 132-145.
- [4-18] S. Kawanishi, T. Yoshikawa and T. Tanaka: *Materials Transaction*, 50 (2009) 806-813.
- [4-19] 長島昭, 荒木信幸, 馬場哲也編: 熱物性ハンドブック, 日本熱物性学会 18-25, 230-231, 263.
- [4-20] 早稲田嘉夫編, 金属データブック(4版), 日本金属学会, 96-105.
- [4-21] 早稲田嘉夫編, 金属データブック(4版), 日本金属学会, 15-16.
- [4-22] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Smith: *Physical Review B*, 34 (1986) 5343-5357.
- [4-23] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 3 (1985) 1502-1506.
- [4-24] P. G. Soukiassian and H. B. Enriquez: *Journal of Physics, Condensed Matter* 16 (2004) S1611-S1658.
- [4-25] T. Ito, T. Kondo, T. Akiyama and K. Nakamura: *Journal of Crystal Growth*, 318 (2011) 141-144.
- [4-26] F. Mercier and S. Nishizawa: *Journal of Crystal Growth*, 360 (2012) 189-192.
- [4-27] T. Takai, T. Halicioğlu and W. A. Tiller: *Surface Science Letter*, 164 (1985) 341-

参考文献

352.

[4-28] P. Hartman and P. Bennema: *Journal of Crystal Growth*, 49 (1980) 145-156.

[4-29] E. Maras, O. Trushin, A. Stukowski, T. Ala-Nissila and H. Jónsson: *Computer Physics Communications* 205 (2016) 13-21.

第5章 Gibbs-Thomson 効果を用いた SiC の溶液成長

5-1 緒言

3 章では Si 系溶融合金中の SiC 結晶の粒成長挙動を調査した。一方、本章ではペレットを設置した 4H-SiC ウエハと分散系間の反応に着目して、SiC のエピタキシャル層を得る手法を検討した。

一般に SiC のパワーデバイスを作製するには、均質なエピタキシャル成長が必要である。また SiC のエピタキシャル層は熱的・化学的に安定であることから、耐熱性、耐酸化性、耐薬品性が高く、過酷な環境に曝露される材料のコーティング層としても用いられる。SiC のエピタキシャル成長には、膜の均一性と量産性の観点から CVD 法が用いられている。一方、溶液成長法は CVD 法より高速のエピタキシャル成長が期待できる。エピタキシャル成長を目的とした溶液成長法を一般的に液相エピタキシー(liquid phase epitaxy, LPE)法と呼ぶ。LPE 法には Sliding boat 法、Dipping 法、Top seed 法がある。いずれの育成方法も 1 度の基板しか扱えず大量生産には不向きであるため、現在 LPE 法は SiC で用いられていない。

そこで本章では、Gibbs-Thomson 効果による溶解-再析出を利用した CVD 法に代替する新規成膜プロセスを検討するために、以下の検討を行った。

- (1) 溶融 Si 中に 3C-, 4H-, 6H-SiC を分散した場合の 1873-2173K における 4H-SiC 基板(4°off (000 $\bar{1}$))上の成長を調査した。
- (2) Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中に 4H-SiC、6H-SiC を分散した場合の 1873-2173K における 4H-SiC 基板(4°off および on-axis、(000 $\bar{1}$))上の成長を調査した。
- (3) Gibbs-Thomson 効果を利用した LPE 法の成長速度の関係式の立式を試み、実験にて得られた成長層厚みと保持時間の関係を評価した。
- (4) 4°off 基板と on-axis 基板の成長速度を比較して、Al 添加の効果を検討した。

5-2 実験原理

5-2 実験原理

5-2-1 Gibbs-Thomson 効果を用いた SiC の溶液成長

オストワルド成長の模式図を Fig. 5-1 に示す。3 章にて示したように、液相中に定比化合物 AB の微粒子が分散する系全体の Gibbs エネルギーは(5-1)式で表される。

$$G = G^{Solid} n^{Solid} + G^{Liquid} n^{Liquid} + G^{Interface} \quad (5-1)$$

さらに 3 章では、化合物 AB が微小結晶で存在する場合と、十分に大きい結晶の場合との化学ポテンシャルの差を次の(5-2)式で表した。

$$G^{*Solid} - G^{Solid} = \sigma \frac{dA}{dV} V_{mol} \quad (5-2)$$

5 章では分散系に接した化合物 AB の単結晶基板上での成長を考える。この A-B2 元系の自由エネルギーの模式図を Fig. 5-3 に示す。分散系から単結晶がエピタキシャル成長する際の駆動力は、Fig. 5-3 の $\Delta\mu$ で表される。この際、長時間保持すると粒成長が進行して Gibbs-Thomson 効果が低下するが、短時間では非常に大きい駆動力を与えることができ、高速 LPE が期待される。

ここで、大凡の成長速度を見積もる。SiC の溶液成長法では溶液中の炭素の物質移動が成長の支配因子であり、成長速度は溶解度差に比例し、境膜厚み(拡散距離)に反比例する。成長速度 R [m/s]は次の(5-3)式で表される。

$$R = K \frac{V_{mol}^{Solid}}{V_{mol}^{Liq.}} \Delta X_c \sim k_m \frac{V_{mol}^{Solid}}{V_{mol}^{Liq.}} \Delta X_c = \frac{D_c}{\delta} \frac{V_{mol}^{Solid}}{V_{mol}^{Liq.}} \Delta X_c \quad (5-3)$$

ここで、 K [m/s]は総括反応速度定数を表し、物質移動係数 k_m [m/s]と界面反応速度定数 k_r [m/s]を用いて、 $1/K = 1/k_m + 1/k_r$ と表される。SiC の溶液成長では炭素の物質移動が成長の支配因子であることから(5-3)式では $K \sim k_m$ とした。また、 k_m は溶液中の炭素の拡散係数 D_c [m²/s]と成長界面近傍に発達した境膜の厚み δ [m]を用いて、 $k_m = D_c / \delta$ で表される。 ΔX_c はモル分率で表した高温の原料界面と低温の種結晶における溶解度差を表す。 $V_{mol}^{Liq.}$ [m³/mol]および V_{mol}^{Solid} [m³/mol]は溶液のモル体積および固体のモル体積を表す。

仮に 0.5 μ m の SiC を Si-40mol%Cr 合金中に 30vol%の割合で分散して 1873K で保持した場合を考える。界面エネルギーを 0.8J/m²として Gibbs-Thomson 効果で得られる溶解度差は $\Delta X_c \sim 4 \times 10^{-6}$ 、粒子間距離(δ に相当する)は 200-300nm である。Si-40mol%Cr 合金中の SiC の粒子サイズと Gibbs-Thomson 効果によって得られる ΔX_c および界面過飽和度の関係を Fig. 5-4 に示す。

2 章で示した溶解度差と成長速度の関係から Si-40mol%Cr 溶媒を用いた場合は $R \sim 10^5 \times \Delta X_c$ μ m/h で表される。6 章より溶液成長における δ は 200-300 μ m 程度であるため、粒子間距離の方が桁数で 10³倍小さく、成長速度は 10³倍大きくなる。したがって、Gibbs-Thomson 効果を利用した場合の成長速度は大凡 $R = 40$ μ m/h と見積もれる。ここでの予測は、系が常に定常状態にあり、粒成長を無視して Gibbs-Thomson 効果が一定に保たれることを仮定しているが、一般的な

5-2 実験原理

CVD($5\text{-}15\mu\text{m/h}$)の数倍高速に成長することが期待される。

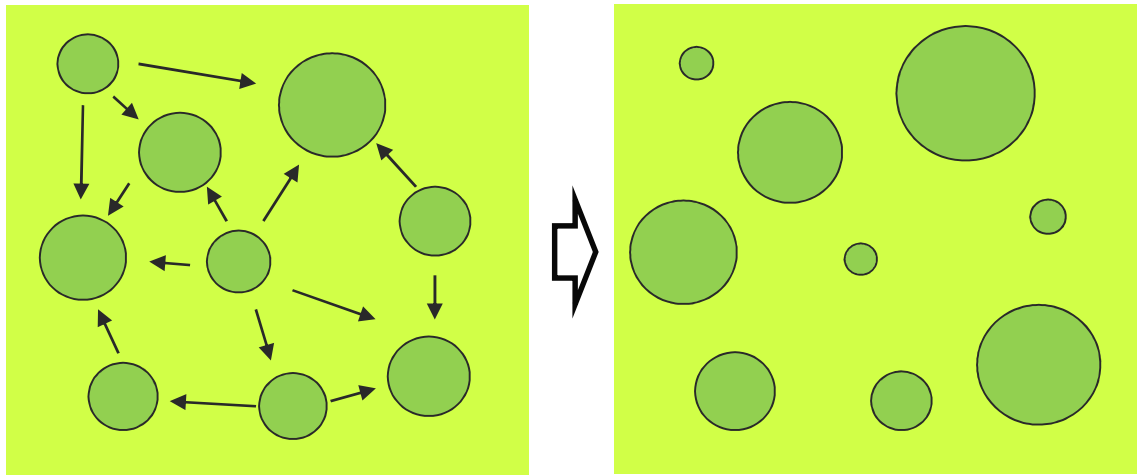


Fig. 5-1 Schematics of dissolution-precipitation process, Ostwald ripening.

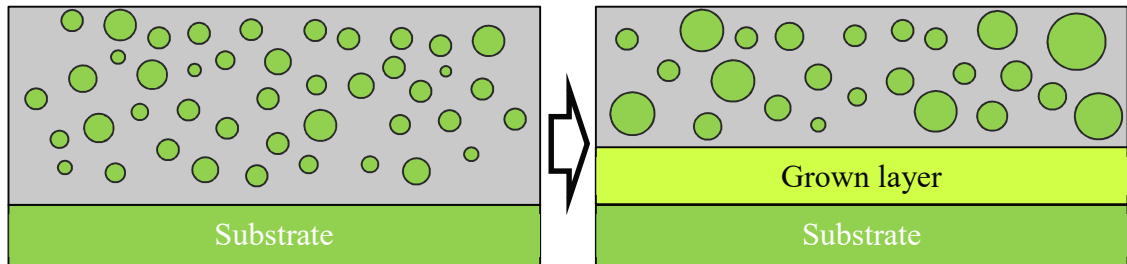


Fig. 5-2 Schematics of solution growth of SiC using Gibbs-Thomson effect as a driving force for crystallization.

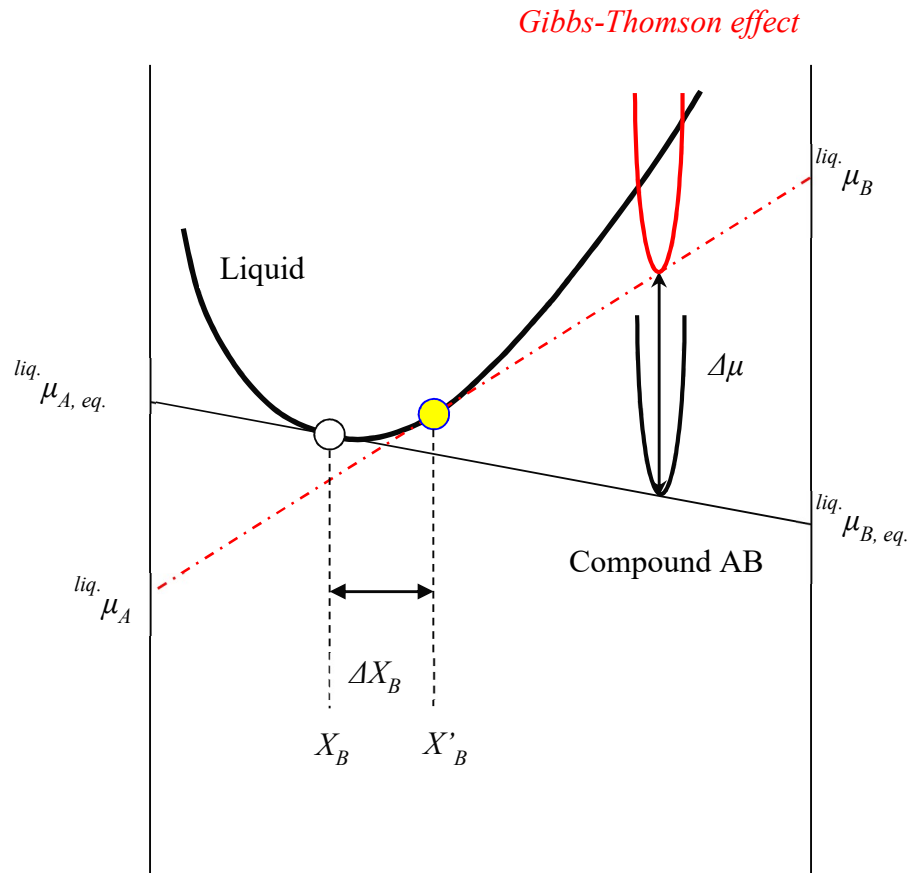


Fig. 5-3 Schematics of free energy of A-B binary system.

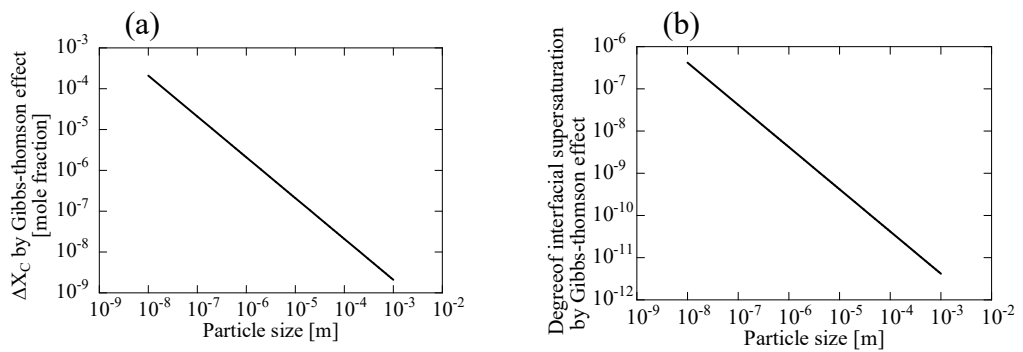


Fig. 5-4 Correlation between particle size of SiC in Si-40mol%Cr alloy and (a) ΔX_C and (b) degree of interfacial supersaturation.

5-2 実験原理

5-2-2 on-axis 基板と 4° off 基板の成長機構[5-1]

2章の Fig. 2-14 に示したように、SiC の溶液成長法では、成長界面近傍に発達した境界膜中の炭素の物質移動がマクロな成長速度の支配因子である。ミクロな結晶成長過程を考える際には界面過飽和度によって決まる成長機構に注目する。本研究では主に 4° off 基板上での成長を評価し、Si-Cr 系合金を用いた場合には加えてオン基板を成長に用いた。2種類の基板を用いた際の界面の成長過程の違いを本項で示す。

ここでは Kossel 機構に従って結晶成長が進行すると考える。ステップフロー成長の模式図 Fig. 5-5 に示す。溶液中の結晶の成分がステップのキンクサイト(成長サイト)で結晶に取り込まれることでステップが前進し、ステップが結晶全面を覆ったとき、ステップの高さ分だけ結晶成長が進む。そして、平坦な結晶面上に新しい成長起点が生成して次のステップが生み出される。4° off 基板を用いる場合、結晶表面にはオフ角度によって一定の密度のステップが存在するため、成長起点の生成の素過程は考えない。一方、on-axis 基板を用いる場合は、平坦な結晶面上に新しい結晶層が生成する過程が必要となる。この成長界面の素過程には2次元核生成機構とスパイラル成長機構がある。

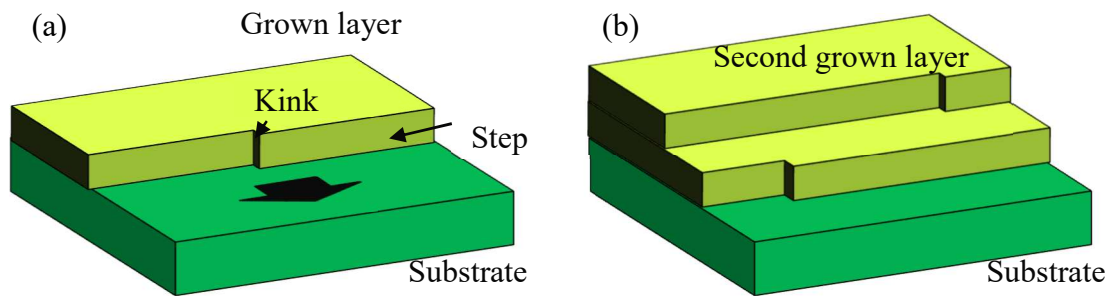


Fig. 5-5 Schematics of step flow growth mechanism.

5-2 実験原理

<2次元核生成>

2次元核生成による結晶成長の模式図を Fig. 5-6 に示す。平坦な基底面の上に新しい結晶層が生成する過程を考える。新しい結晶層は半径 r の円盤状であると仮定する。この新しい結晶層は2次元的事であることから、2次元核(2D核)と呼ばれる。古典的核生成理論により、系に新規に2D核が生成する際の自由エネルギー $g(r)$ の増加は次の(5-3)式で表される。なお、自由エネルギーを小文字で表しているのは、ミクロな結晶成長過程では成分1モルあたりに代わって成分1個あたりで考えるためである。

$$g(r) = -\frac{\Delta\mu\pi r^2}{a^2} + \frac{2\pi r\beta}{a} \quad (5-4)$$

$$r_c = \frac{a\beta}{\Delta\mu}$$

$$g_c = g(r_c) = \frac{\pi\beta^2}{\Delta\mu}$$

ここで、 $\Delta\mu$ は結晶と溶液の間の化学ポテンシャル差を表す。 a は結晶単位長で、結晶に成分1個が取り込まれた際の体積は a^3 で表される。 β はステップエネルギーを表す。(5-3)式を用いて臨界曲率半径 r_c と臨界エネルギー g_c が得られる。ボルツマン分布を用いて2D核生成頻度 I_n は次の(5-4)式で表される。

$$I_n = \nu N_0 \exp\left[-\frac{g_c}{k_B T}\right] \quad (5-5)$$

ここで、 ν は頻度因子を表し、単位時間あたりに2D核に到達する成分の数を示す。 N_0 は単位胞中の基底面の格子点数を表す。 k_B はボルツマン定数を表す。2D核生成による結晶成長機構は結晶面に1つの2D核が生成して結晶面を覆う場合と、多数の2D核が生成して結晶面を覆う2種類の機構がある。単一核成長機構と多数核成長機構の模式図を Fig. 5-7 に示し、成長速度式を(5-5)式および(5-6)式に示す。

$$R = aI_n S \quad (\text{単一核成長}) \quad (5-6)$$

$$R = av^{\frac{2}{3}} I_n^{\frac{1}{3}} \quad (\text{多数核成長}) \quad (5-7)$$

単一核成長機構が成立するのは、量子ドット等の極めて微小な面積上での成長であり、本研究のように基板での成長を考える際は多数核成長機構が一般的である。

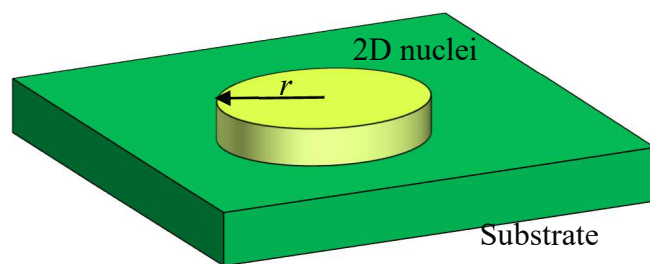


Fig. 5-6 Schematics of 2D nucleation.

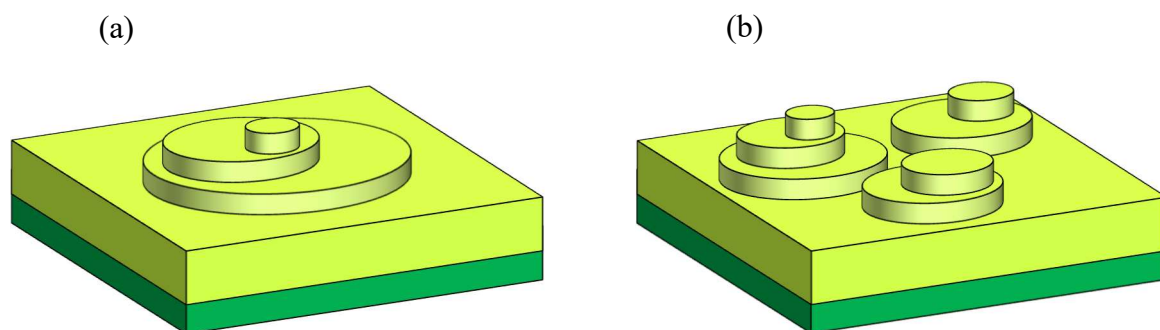


Fig. 5-7 Schematics of (a) mono-nucleation growth and (b) multi-nucleation growth.

5-2 実験原理

<スパイラル成長機構>

スパイラル成長機構の模式図を Fig. 5-8 に示す。Frank は結晶中のらせん転位欠陥に着目して、らせん転位を中心として渦巻き状のステップが供給されるモデルを構築した。その後、Burton と Cabrera、Frank によって体系化されたため、BCF 理論と呼ばれている[5-2]。BCF 理論の大きな特徴は、らせんの周期を 2D 核生成の臨界曲率半径を用いて記述している点である。スパイラル成長機構の成長速度式を次の(5-7)式で表す。

$$R = a v \exp \left[-\frac{W}{k_B T} \right] \cdot \frac{\sigma x_s}{10 r_c} \tanh \frac{10 r_c}{x_s} \quad (5-8)$$

ここで、 W は成分が溶液から結晶に取り込まれた際のエネルギー変化量を表す。 σ は界面過飽和度を表す。 x_s は結晶表面での成分の表面拡散距離を表す。気相から結晶が成長する場合は結晶表面での成分の表面拡散を用いるが、溶液から結晶が成長する場合には表面拡散ではなく液相内での体拡散を用いて考える。そのため、溶液成長の場合には(5-7)式の修正式が提示されている[5-3]。

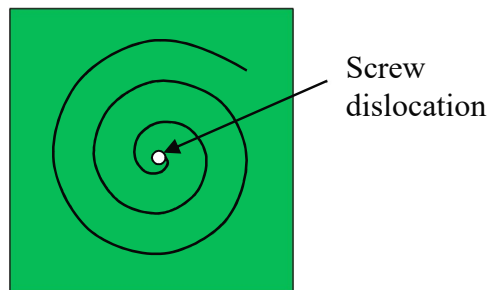


Fig. 5-8 Schematics of spiral growth.

on-axis 基板のエピタキシャル成長は上記の 2D 核生成かスパイラル成長機構によって供給されるステップで得られる。どちらも古典的核生成理論に基づいた理論となっており、核生成頻度が大きい、或いは臨界曲率半径が小さい場合に成長速度が大きくなることを示している。これは、異なる溶液系を用いて同等の $\Delta\mu$ が与えられた場合、ステップエネルギー β が小さい系の成長速度が大きくなることを意味している。

5-2 実験原理

5-2-3 粒成長と基板成長の関係

3章にて考察した粒成長と本章の基板成長について定式化を試みる。ここで基板に対して微粒子のサイズは非常に小さいので、粒子の形状を球状と仮定する。その場合の Gibbs-Thomson 効果によって発現する微粒子と基板間の溶解度差は(5-9)式で表される。

$$\Delta X_c = \frac{2\sigma V_{mol}^{SiC}}{RT r} X_{eq.} \quad (5-9)$$

ここで、 $X_{eq.}$ はモル分率で表した温度 T における溶液中の SiC 飽和炭素溶解度を表す。 r [m]は球形状を仮定した微粒子の曲率半径を表す。3章より粒成長の経験式は(5-10)式で表される。

$$r_i^n - r_0^n = K_n t \quad (5-10)$$

(5-3)式、(5-9)式、(5-10)式から基板の成長速度は次の(5-11)式で表される。ここで、微粒子のサイズは時間変化するため、成長速度は一定ではなく、時間の関数となる。

$$R(t) = K \frac{V_{mol}^{SiC}}{V_{mol}^{Liq.}} \frac{2\sigma V_{mol}^{SiC}}{RT} \frac{1}{(r_0^n - K_n t)^{1/n}} \quad (5-11)$$

ここで、物質移動過程を考えるにあたり、境膜について述べる。SiC 微粒子の溶解-再析出を利用しているため、結晶成長するにしたがって最近接の微粒子と成長結晶の距離が大きくなる。これは、結晶成長に伴い、溶質炭素の拡散距離が大きくなり、溶質炭素の供給過程が遅くなることで成長速度が低下する。そこで、拡散距離の関数化を行う。模式図をに示す。分散相は1辺 l の正方形を1ユニットとして、その中に半径 r の球状粒子があるとする。そして、そのユニットが等間隔に並んだシンプルな状況を仮定する。ここで、分散相中の固相の体積率を α とすると、(5-12)式の関係が得られる。

$$\alpha = \frac{\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{l^3} \quad (5-12)$$

(b)から分かるように、初期の拡散距離 δ_0 は(5-12)式を用いて表せて、(5-13)式となる。

$$\delta_0 = \frac{l}{2} - r_0 = \left[0.5 \left(\frac{4\pi}{3\alpha} \right)^{1/3} - 1 \right] r_0 \quad (5-13)$$

次に、結晶が成長した状態の拡散距離を考えると、オストワルド成長では成長前後での系の体積が保存されるため、(b)と(c)にて同色で示した部分の体積は等し

5-2 実験原理

い。体積分率は α なので、ある保持時間 t の間に z だけ成長界面(界面積 A)が進行した場合の成長界面前方の液相の厚みは(5-14)式で表される。

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{zA - \alpha zA}{A\alpha} = \delta_0 + \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)z(t) = \delta_0 + hz(t) \quad (5-14)$$

ここで、本研究では体積分率を 20-30%として実験を行った。そこで、仮に $\alpha=0.25$ とすると、(5-15)式となる。

$$\delta(t) = \delta_0 + 3z(t) \quad (5-15)$$

この拡散距離を用いて、(5-11)式を $R(t) = dz/dt$ として、 $z(t)$ に関する微分方程式を解くと(5-16)-(5-18)式が得られる。ここで、 z_0 [m]は $t = 0$ における成長層厚みを表す。

液相中の溶質の物質移動律速の場合

$$z(t) = \frac{-\delta_0 + \left[(\delta_0 + hz_0)^2 + \frac{n}{n-1} \frac{2hAD}{K_n} \left\{ (r_0^n + K_n t)^{(n-1)/n} - r_0^{n-1} \right\} \right]^{1/2}}{h} \quad (5-16)$$

$$A = \frac{V_{mol}^{SiC}}{V_{mol}^{Liq.}} \frac{2\sigma V_{mol}^{SiC}}{RT} X_{eq.}$$

界面成長反応律速の場合

$$z(t) = \frac{n}{n-1} \frac{Ak_r}{K_n} \left[(r_0^n - K_n t)^{(n-1)/n} - r_0^{n-1} \right] + z_0 \quad (5-17)$$

$$A = \frac{V_{mol}^{SiC}}{V_{mol}^{Liq.}} \frac{2\sigma V_{mol}^{SiC}}{RT} X_{eq.}$$

混合律速の場合

$$z(t) = \frac{-(D + \delta_0 k_r) + \left[(\delta_0 k_r + h k_r z_0 + D)^2 + \frac{n}{n-1} \frac{2hADk_r^2}{K_n} \left\{ (r_0^n + K_n t)^{(n-1)/n} - r_0^{n-1} \right\} \right]^{1/2}}{h k_r} \quad (5-18)$$

$$A = \frac{V_{mol}^{SiC}}{V_{mol}^{Liq.}} \frac{2\sigma V_{mol}^{SiC}}{RT} X_{eq.}$$

5-2 実験原理

(5-16)-(5-18)式が意味することは、粒成長が n 乗則の場合、基板成長は $n-1$ 乗則で表されるため、粒成長よりも反応が速いということである。また、 K_n が小さい、すなわち粒子の成長速度が小さいほど基板の成長速度が大きいことが予測される。

そこで本章では、成長層厚みの時間変化と 3 章で得られた粒成長挙動から(5-12)式を用いた成長速度の評価を行う。なお、本章では粒成長に 3 乗則が成立するとし、また(5-15)式に従って $h \sim 3$ とした。また、成長速度を評価する際の変数 x は(5-19)式とした。

$$x = (r_0^n - K_n t)^{(n-1)/n} - (r_0^n)^{(n-1)/n} \quad (5-19)$$

3 章では、体積と保持時間に直線関係を仮定した議論を行っていた。その際に算出した K_n と同様に、(5-13)式に示す体積から球状を仮定して得た曲率半径を用いて議論を行う。

$$r_i = \frac{1}{N} \sum_i^N \left[\frac{3}{4\pi} V_{i \text{ particle}} \right]^{1/3} \quad (5-20)$$

ここで、 $V_{i \text{ particle}}$ は i 番目の粒子の体積サイズを表す。3 章では用いなかった体積分率を本章では扱っているため、3 章の 2 種類の体積分率の結果を合算して平均曲率半径を算出した。(5-20)式は特殊な処理に見えるが、実際は粒子サイズの半分、つまり半径に相当する値になる。

5-2 実験原理

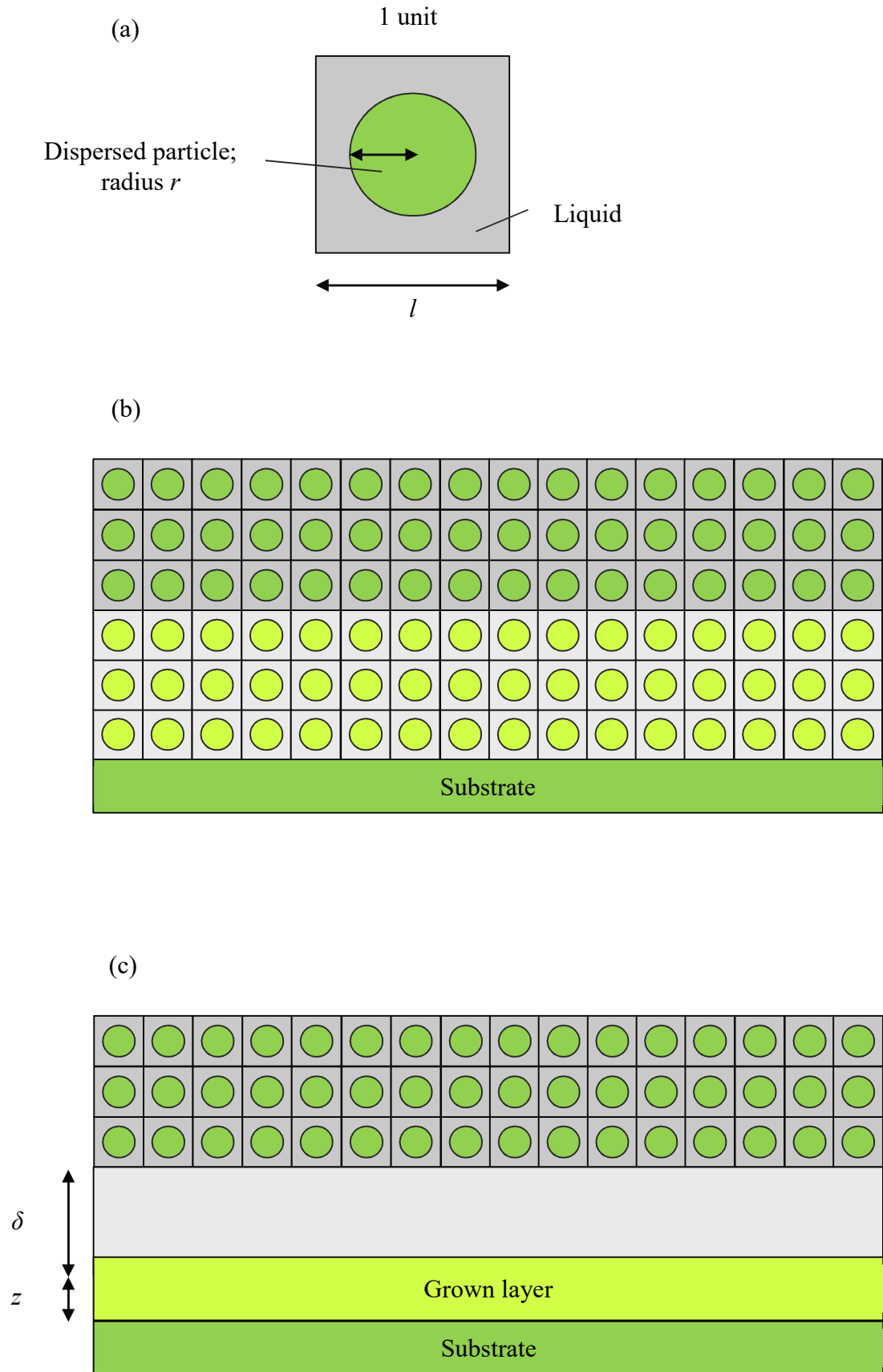


Fig. 5-9 Schematics of idealized dispersed system of (a) the unit, (b) the initial condition and (c) the condition after growth.

5-3 実験方法

5-3 実験方法

5-3-1 試料の準備

3章で示した方法で作製した粉末を用いた。Si の場合には SiC の体積分率が 23%となるように調整した粉末も用いた。

Si-Cr 系合金の場合には 6H-SiC 微粒子を用いた混合粉末も準備した。

5-3-2 熱処理

3章と同様の方法で熱処理を行った。

5-3-3 評価方法

熱処理後のペレットを 4H-SiC ウエハと共に半分に切断した。この時、切断面が $\{10\bar{1}0\}$ と平行になるように切断した。片方は 333-343K の温フッ硝酸を用いてエッチングして、SiC 粒子を露出し 3章で解析に用いた。その他方を、エメリー紙と $0.3\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーを用いて一般的な金属材料の方法で研磨または JEOL 社製クロスセクションポリリッシャ(SM-09010)を用いて Ar イオンにより研削した。Ar ガスは 873K 程度に加熱した Mg 脱酸炉を通して高純度化して導入し、加速電圧 5-6keV、イオン電流 100-130 μA で研削した。SiC ウエハ約 $300\mu\text{m}$ の研削厚みに対する Ar イオン研削速度は約 $30\mu\text{m/h}$ であった。断面組織を光学顕微鏡または JEOL 社製 SEM(JSM-6460LV)にて観察した。SEM の観察条件は W フィラメントを用いて印加電圧 20kV、対物絞り 1 番、スポットサイズ(SS)45-60 とした。1000-10000 倍にて 1 試料あたり 5-8 視野の画像を取得した。画像解析ソフトウェア Image J1.50i を用いて、成長厚みを測定した。

成長層のポリタイプは Jobin Yvon 社製トリプル Raman 分光装置(T-64000)を用いて 514nm の波長の Ar イオンレーザーを照射して 180° 後方散乱位置、レーザー出力 20-200mW、積算時間 30s、積算回数 2 回とした。結晶の表面から同定する場合には、 E_2 ピークの波数からポリタイプを同定した。一方、SiC の断面では E_2 ピークは禁制となるため、次の経験式の(5-3)式を用いて $E_1(\text{TO})$ モードと $A_1(\text{TO})$ モードの振動数差($\Delta\omega$)からポリタイプを推定した[5-4]。ここで、4H-SiC と 6H-SiC の hexagonality (h)は 0.5 および 0.33 である。

$$\omega(E_{1t} - A_{1t}) = 29.4h[\text{cm}^{-1}] \quad (5-21)$$

Raman 分光法の原理と SiC の Raman バンドを以下に示す。

<Raman 分光法>

物質に入射した単一の振動数(ν_{incident})を持つレーザー光は散乱される。散乱光の振動数の模式図を Fig. 5-10 に示す。入射光と同じ振動数の散乱光を Rayleigh 散乱と呼び、入射光と異なる振動数の散乱光を Raman 散乱と呼ぶ。さらに、Raman 散乱のうち、入射光より振動数の小さいものを Stokes 散乱、大きいものを Anti-Stokes 散乱と呼ぶ。入射光と Raman 散乱光の振動数の差を Raman シフト(ν_{shift})という。Raman シフトは物質内の並進・振動・回転・電子の運動状態のエネルギー準位によって決まる物質固有の値である。Raman シフトの単位には一般的に (cm^{-1})が用いられる。

SiC の場合、ポリタイプに応じて特有の Raman スペクトルを示す。Raman スペクトルには横波光学(TO)、横波音響(TA)、縦波光学(LO)、縦波音響(LA)のフォノンモードが存在する。また、SiC では 3C-SiC を基準として、六方晶や菱面体晶のフォノン分散は 3C-SiC の折り返し(folding)で表されるため、各フォノンモードの前に F を付けて FTO 等と表す。SiC の 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の Raman スペクトル[5-4]を Table 5-1 に示す。ここで、 $x=q/q_B$ は各ポリタイプの折り返しモードに対応する 3C-SiC の還元波数ベクトルを表す。

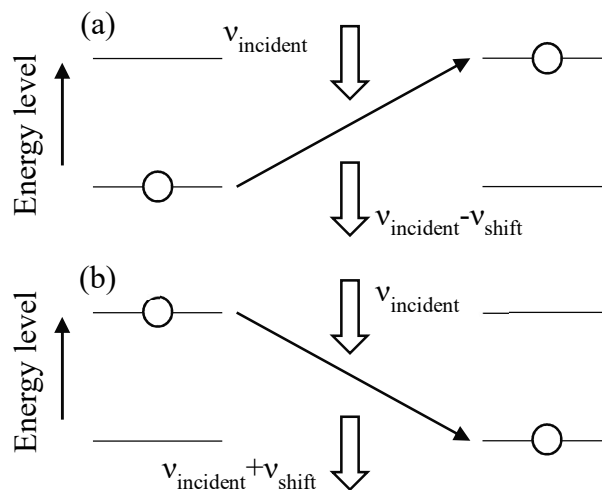


Fig. 5-10 Schematics of (a) Stokes scattering and (b) anti-Stokes scattering.

Table 5-1 Raman shift of 3C-, 4H- and 6H-SiC [5-4].

Polytype	$x=q/q_B$	FTA [cm^{-1}]	FTO [cm^{-1}]	FLA [cm^{-1}]	FLO [cm^{-1}]
3C-SiC	0	-	796 (F ₂)	-	972 (F ₂)
	0	-	796 (E ₁)	-	968 (A ₁)
4H-SiC	2/4	196, 204 (E ₂)	776 (E ₂)	-	-
	4/4	266 (E ₁)	-	610 (A ₁)	838 (A ₁)
6H-SiC	0	-	797 (E ₁)	-	965 (A ₁)
	2/6	145, 150 (E ₂)	789 (E ₂)	-	-
	2/4	236, 241 (E ₁)	-	504, 514 (A ₁)	889 (A ₁)
	6/6	266 (E ₁)	767 (E ₂)	-	-

5-4 実験結果

5-4 実験結果

本章の実験条件および実験試料を Table 5-2-Table 5-6 に示す。

Table 5-2 Experimental conditions and the results of LPE from Si melt by Gibbs-Thomson effect using 3C-SiC particles.

No.	Poyltype	Temperature [K]	vol% of SiC	Holding time [min]	Grown layer thickness [μm]
si-242	3C-SiC	1873	20%	60	2
si-234				120	2
si-238				480	4
si-101			0	11	
si-091			23%	60	12
si-105				120	14
si-099				240	21
si-104			120	30	
si-097			30%	240	13
si-098				240	15
si-189	3C-SiC	1973	20%	0	6
si-193				120	25
si-197				240	47
si-120			0	5	
si-186			23%	60	27
si-116				120	33
si-144				240	36
si-119			30%	0	11
si-115				120	31
si-208			3C-SiC	2073	20%
si-218	60	47			
si-128	0	3			
si-140	23%	30			14
si-132		60			46
si-278		0			3
si-139	30%	30			13
si-131		60			31
si-266	240	49			
si-279	3C-SiC	2173			20%
si-226			15	38	
si-230			30	50	
si-258			60	49	
si-222			23%	0	12
si-226				15	21
si-229				30	39
si-147			0	11	
si-155			30%	15	10
si-163				60	43

5-4 実験結果

Table 5-3 Experimental conditions and the results of LPE from Si melt by Gibbs-Thomson effect using 4H-SiC particles.

No.	Poyltype	Temperature [K]	vol% of SiC	Holding time [min]	Grown layer thickness [μm]
si-249	4H-SiC	1873	20%	0	7
si-241				60	15
si-233				120	16
si-245				240	22
si-237				480	35
si-248				0	3
si-240		30%	60	14	
si-232			120	7	
si-244			240	12	
si-188			0	10	
si-185		1973	20%	60	20
si-192				120	35
si-196				240	57
si-187				0	14
si-191		30%	120	22	
si-199			120	12	
si-173			0	12	
si-207		20%	30	27	
si-217			60	45	
si-214			120	52	
si-171			0	10	
si-172		2073	30%	0	11
si-181				30	27
si-182				30	35
si-210	30			18	
si-176	60			43	
si-177	60			44	
si-221	2173	20%	0	18	
si-225			15	35	
si-220		30%	0	10	
si-224			15	23	
si-256	60	53			

5-4 実験結果

Table 5-4 Experimental conditions and the results of LPE from Si melt by Gibbs-Thomson effect using 6H-SiC particles.

No.	Poyltype	Temperature [K]	vol% of SiC	Holding time [min]	Grown layer thickness [μm]			
si-251	6H-SiC	1873	20%	0	6			
si-243				60	12			
si-235				120	17			
si-247				240	17			
si-239				480	48			
si-102				1973	23%	0	7	
si-092						60	7	
si-106						120	14	
si-100						240	6	
si-103						2073	30%	0
si-190		0	8					
si-194		120	43					
si-122		0	5					
si-138		23%	60					22
si-118			120					60
si-146			240	62				
si-121			0	12				
si-137		2073	30%	60	32			
si-117				120	34			
si-209				30	14			
si-219				60	59			
si-130				0	12			
si-142				23%	30	30		
si-134					60	75		
si-126					120	91		
si-129					0	1		
si-141				30%	30	34		
si-133		60	106					
si-125		120	108					
si-223		0	12					
si-227	2173	20%	15	35				
si-231			30	74				
si-150			0	16				
si-158			23%	15	52			
si-166				60	97			
si-157				15	37			
si-165			30%	60	94			

5-4 実験結果

Table 5-5 Experimental conditions and the results of LPE from Si-40mol%Cr alloy by Gibbs-Thomson effect using 4H-SiC and 6H-SiC particles.

No.	Poyltype	Temperature [K]	Holding time [min]	Grown layer thickness [μm]	
				on-axis	off-axis
si-40cr_021		1873	0	-	9
si-40cr_023			240	19.4	40
si-40cr_025		1973	0	7	11
si-40cr_027			120	43	63
si-40cr_003	4H-SiC	2073	0	-	17
si-40cr_005			15	-	46
si-40cr_019			30	30	46
si-40cr_007			60	28	58
si-40cr_009			60	42	59
si-40cr_029			120	72	89
si-40cr_013			0	13	26
si-40cr_011			15	31.4	33
si-40cr_019			30	24	40
si-40cr_015			60	64	87
si-40cr_022		1873	0	4	10
si-40cr_024			240	38	55
si-40cr_026		1973	0	5	13
si-40cr_028			120	-	92
si-40cr_004	6H-SiC	2073	0	-	17
si-40cr_006			15	33	44
si-40cr_020			30	34	64
si-40cr_008			60	40	62
si-40cr_010			60	63	95
si-40cr_030			120	70	132
si-40cr_014			0	28	42
si-40cr_012			15	41.75	61
si-40cr_020			30	60	72
si-40cr_016			60	77	109

5-4 実験結果

Table 5-6 Experimental conditions and the results of LPE from Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy by Gibbs-Thomson effect using 4H-SiC and 6H-SiC particles.

No.	Poyltype	Temperature [K]	Holding time [min]	Grown layer thickness [μm]	
				on-axis	off-axis
si-40cr-4al_021	4H-SiC	2073	0	7	16
si-40cr-4al_025			30	10	24
si-40cr-4al_023			60	16	54
si-40cr-4al_027			120	40	114
si-40cr4al_029	6H-SiC	2173	0	6	20
si-40cr4al_035			15	11	41
si-40cr4al_033			30	15	51
si-40cr4al_031			60	26	44
si-40cr-4al_022	6H-SiC	2073	0	6	10
si-40cr-4al_026			30	12	32
si-40cr-4al_024			60	28	62
si-40cr-4al_028			120	44	108
si-40cr4al_030	6H-SiC	2173	0	7	26
si-40cr4al_036			15	20	32
si-40cr4al_034			30	20	50
si-40cr4al_032			60	28	64

5-5 Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE 法の成長速度

5-5 Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE 法の成長速度

5-5-1 SiC 微粒子のポリタイプと成長速度の関係

例として 4H-、6H-SiC 微粒子を用いて 1973K にて 240 分間保持して熔融 Si から成長した成長層を Fig. 5-11(a)および(c)に示し、断面組織に示した箇所 Raman 点分析を Fig. 5-11 (b)および(d)に示す。Raman スペクトルから成長層は種結晶と同じ 4H-SiC か異種ポリタイプの 6H-SiC であると同定した。必ずしも微粒子とは同じポリタイプの成長層とはならないことから、本研究で狙いとしていた、SiC 微粒子の溶解-再析出を利用したエピタキシャル成長が得られた。異種ポリタイプの発生要因として、結晶のテラス上での 2D 核生成やマクロステップからの成長時に積層欠陥が入るためと推察される。どちらもステップバンチングが要因であり、ステップバンチングを抑制することがポリタイプの制御に重要である。抑制に向けては、今後好適な条件を検討する必要がある。

次に、4H-SiC 微粒子を用いて 1873K まで昇温して直ちに冷却した場合の Si-40mol%Cr 合金から成長した成長層の断面組織の反射電子像(back-scattered electron image、BSE)と断面組織に示した箇所 Raman スペクトルを Fig. 5-12 に示す。視野内の黒い部分が分散した SiC 微粒子である。SiC 微粒子は合金でより明るい領域に存在していた。明るい領域は CrSi、暗い領域は CrSi₂ 相に相当する組成であることが SEM に付設された EDX により分かっている。1 章の状態図を用いて考えると、合金が凝固する際に CrSi₂ が始めに晶出し、次いで CrSi と CrSi₂ の共晶凝固が起きたと推察される。そのため、CrSi₂ が晶出した際に SiC 微粒子が押し出され、Cr 濃度の高い CrSi と CrSi₂ の共晶凝固組織内に取り込まれたと考えられる。ごく短時間で 10 μ m 以上の厚みの成長層が得られており、CVD 法であれば 1 時間必要とする成長層厚みが得られた。Raman スペクトルに着目すると、ピークの波数から同じ 4H-SiC と同定されたが、各ピークの強度や半値幅に差が生じた。Raman スペクトルのピーク強度や半値幅は結晶中のドーピング濃度や転位欠陥、積層欠陥によって変化することが知られており[5-4]、本研究で得られたエピタキシャル層は基板に用いた昇華再結晶法の 4H-SiC よりも結晶欠陥密度が大きい結晶であることが推察される。

5-5 Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE 法の成長速度

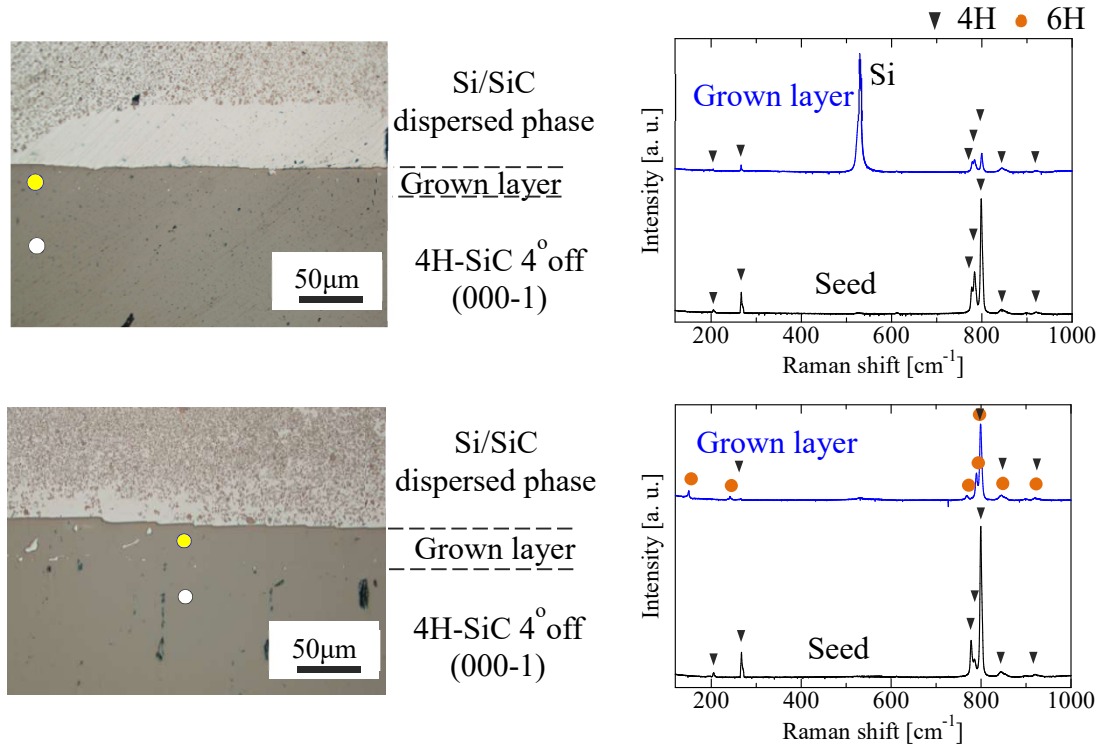


Fig. 5-11 (a) and (c) Cross section and (b) and (d) Raman spectrum of grown layer kept for 240min at 1973K; (a) and (b) using 4H-SiC particles, and (c) and (d) 6H-SiC particles.

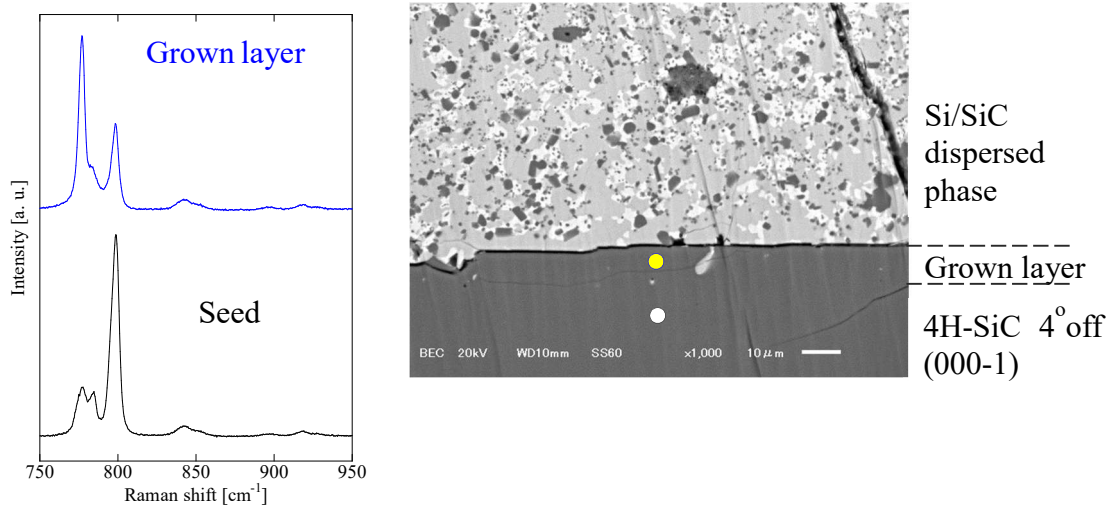


Fig. 5-12 BSE image of cross section and Raman spectrum of grown layer from Si-40mol%Cr alloy kept at 1873K for 0 min using 4H-SiC particles.

(a) 3C-SiC

3C-SiC 微粒子を用いて 1873K で 0-240 分間保持して熔融 Si から成長した成長層の断面組織を Fig. 5-13 に示す。保持時間とともに成長層厚みが増加する傾向にあった。長時間保持して成長層厚みが増加するとともに分散した 3C-SiC が粒成長しているのが確認でき、基板の成長と粒成長が同時に進行していたことが分かった。また、成長界面は断面組織からマクロステップが確認された。このマクロステップの傾斜角度を測定すると約 60° であり、3 章で発見した Si 半極性面がマクロステップのステップ面であると考えられる。3C-SiC 微粒子を用いて 1873-2173K で 60 分間保持して熔融 Si から成長した成長層の断面組織を Fig. 5-14 に示す。温度が高いほど成長層厚みが大きくなっていった。これは、高温であるほど熔融 Si 中の炭素溶解度が大きいためであると考えられる。また、温度が高いほど、成長層のステップの形状が不安定となり、例えば Fig. 5-14(c)の左に見られるように、ステップ先端がオーバーラップして溶液インクルージョンが導入される状態が確認された。

(b) 4H-SiC

4H-SiC 微粒子を用いて 1873K で 0-240 分間保持して熔融 Si から成長した成長層の断面組織を Fig. 5-15 に示す。3C-SiC の場合と同様に保持時間とともに成長層厚みが増加する傾向にあった。また、成長界面は断面組織からマクロステップが発生していたことが確認された。一方、分散した 4H-SiC の粒成長は殆ど見られなかった。4H-SiC 微粒子を用いて 1873-2173K で 60 分間保持して熔融 Si から成長した成長層の断面組織を Fig. 5-16 に示す。温度が高いほど成長層厚みが大きくなっていった。これは、高温であるほど熔融 Si 中の炭素溶解度が大きいためであると考えられる。また、温度が高いほど、成長層のステップの形状が不安定となり、溶液インクルージョンが発生していた。また高温の方が分散した 4H-SiC は大きく成長しており、温度を高めることで 4H-SiC の粒成長が進行する傾向が見られた。

(c) 6H-SiC

6H-SiC 微粒子を用いて 1873K で 0-240 分間保持して熔融 Si から成長した成長層の断面組織を Fig. 5-17 に示す。3C-、4H-SiC と同様に保持時間とともに成長層厚みが増加する傾向にあった。成長層厚みは 3C-、4H-SiC 微粒子を用いた場合よりも大きい傾向にあった。また、成長界面は断面組織からマクロステップが発生していたことが確認された。6H-SiC 微粒子を用いて 1873-2173K で 60 分間保持して熔融 Si から成長した成長層の断面組織を Fig. 5-18 に示す。温度が高いほど成長層厚みが大きくなっていった。これは、高温であるほど熔融 Si 中の炭素溶解度が大きいためであると考えられる。また、3C-SiC と 4H-SiC とは異なり、6H-SiC の粒成長は殆ど見られなかった。また、Fig. 5-18 (d)に見られる引け巣は作製したペレット内に元々存在していたポアであると考えられる。ポアは転位欠陥や積層欠陥を誘発する忌避すべきバルク欠陥であるため、分散系の均質化の必要性が確認された。

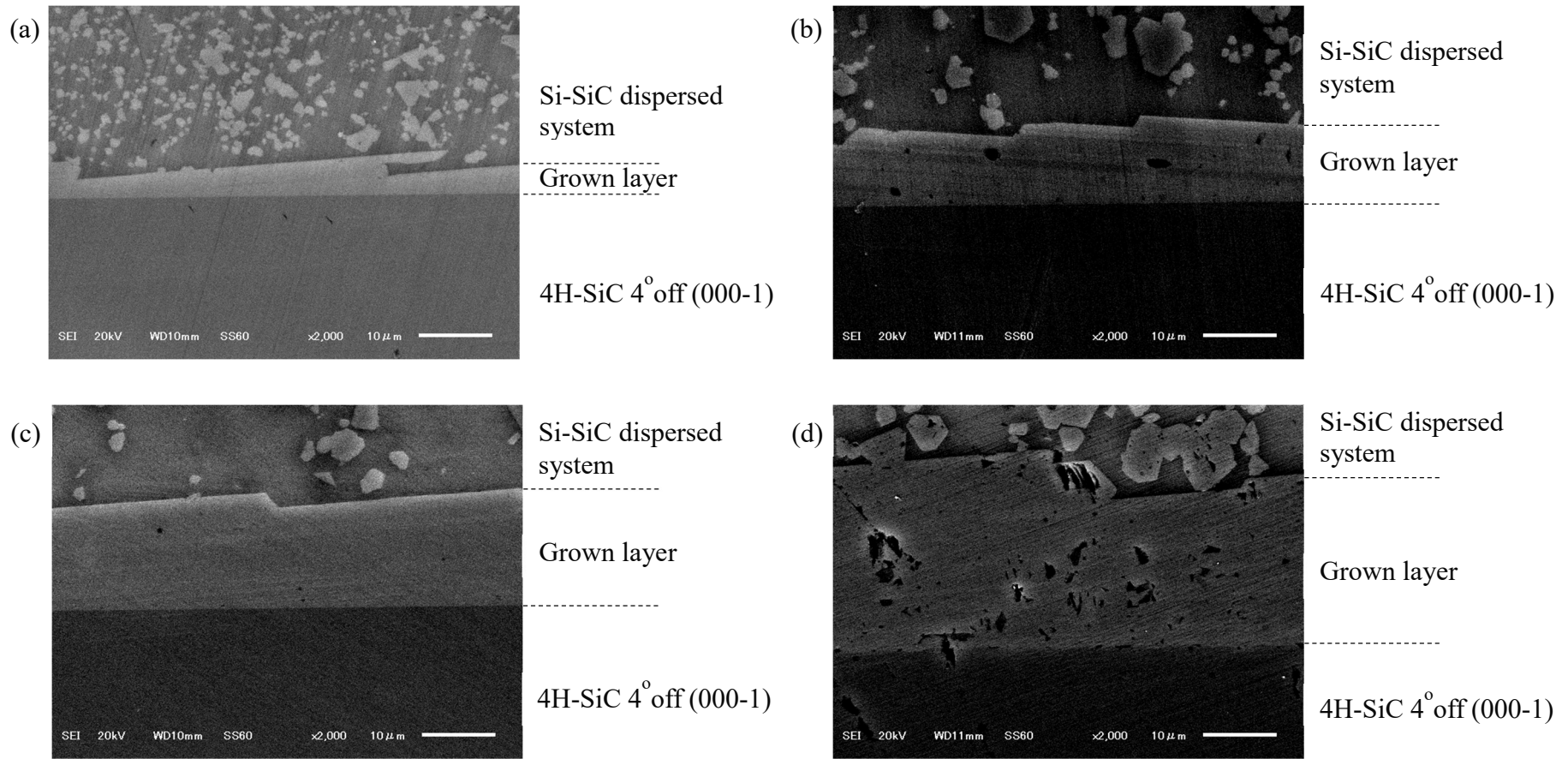


Fig. 5-13 Cross section of grown layer ($\times 2,000$) from Si melt using 3C-SiC particles kept at 1873K for (a) 0min, (b) 60min, (c) 120min and (d) 240min.

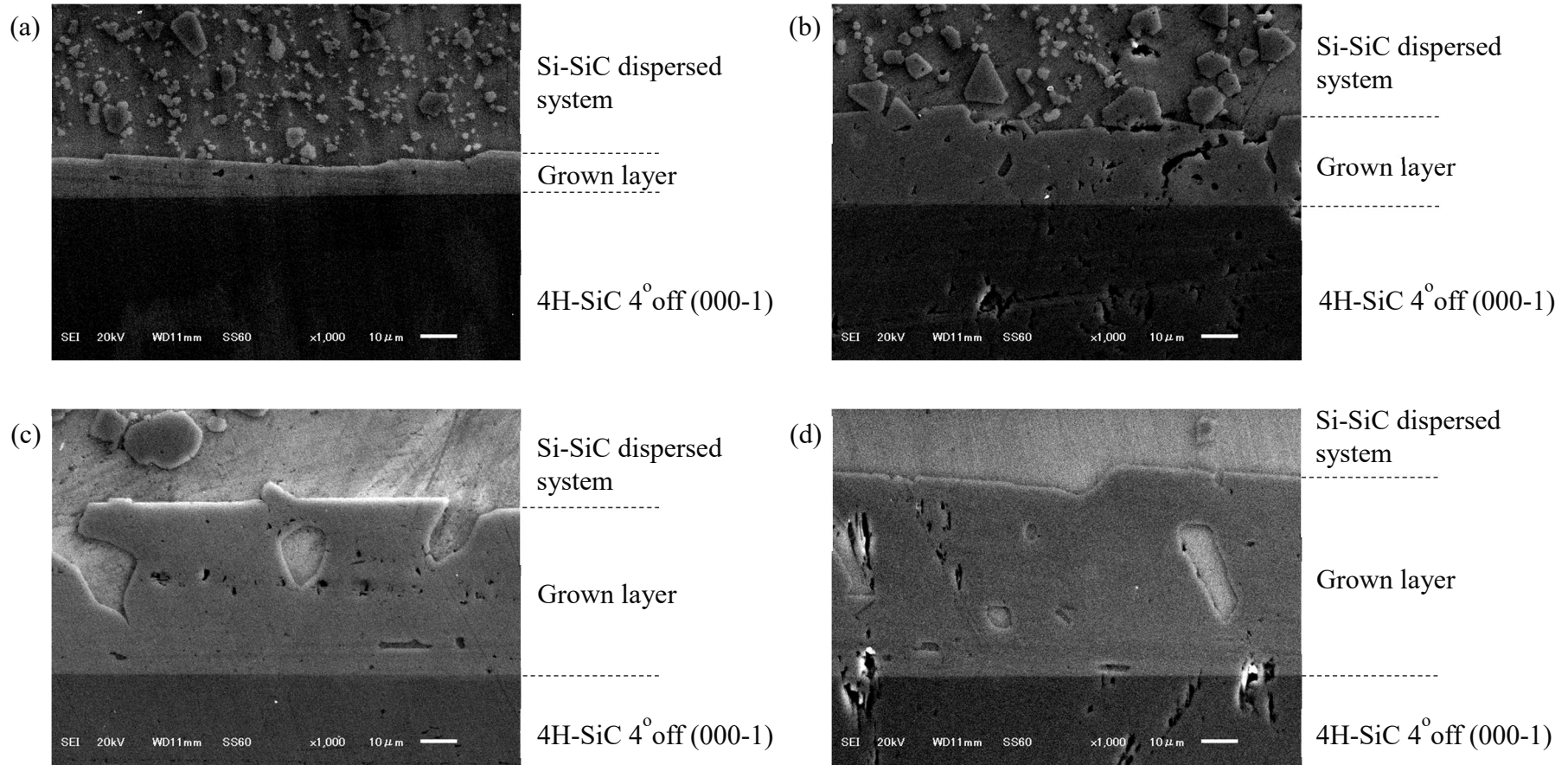


Fig. 5-14 Cross section of grown layer ($\times 1,000$) from Si melt using 3C-SiC particles kept for 60min at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K.

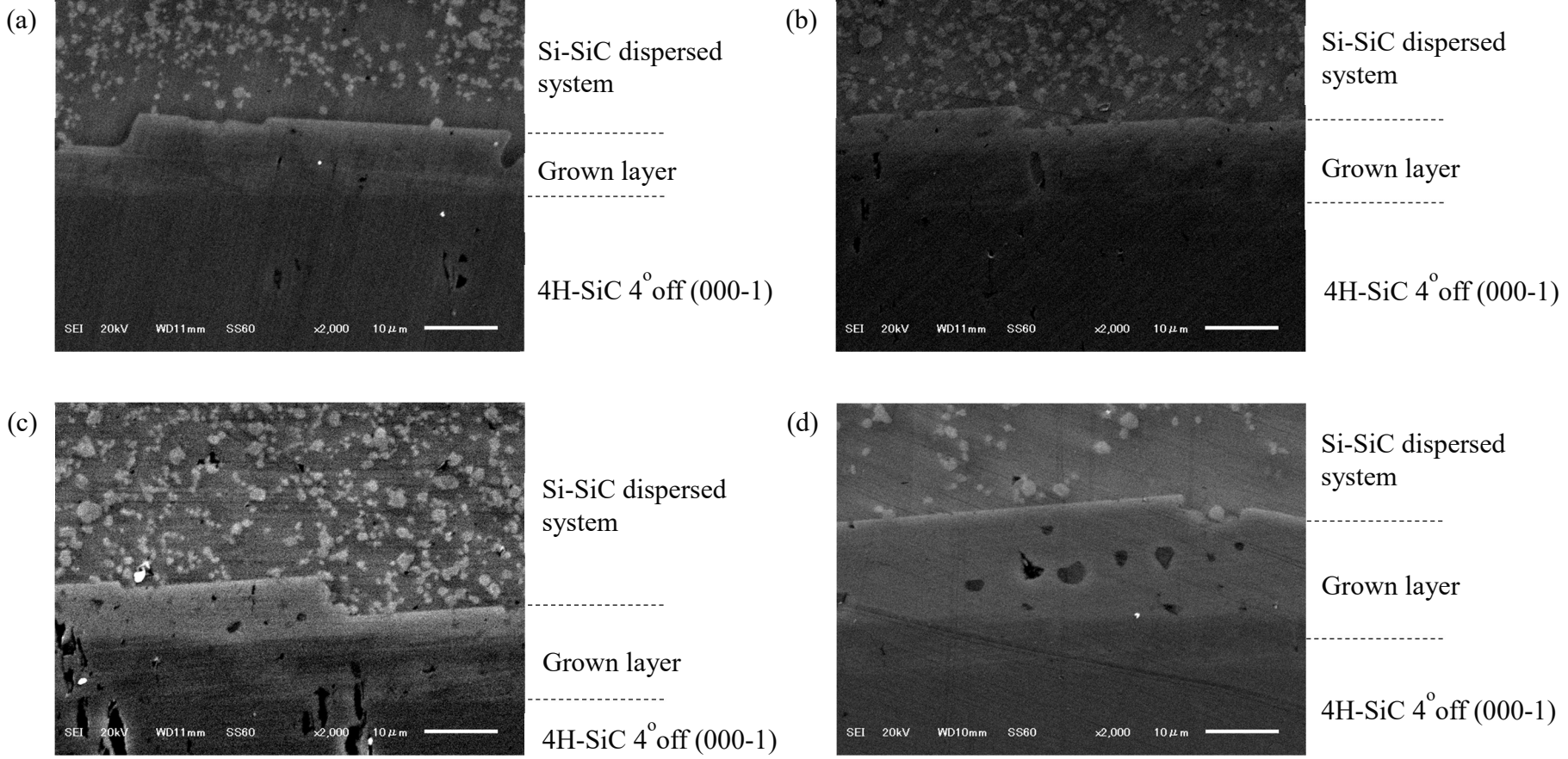


Fig. 5-15 Cross section of grown layer ($\times 2,000$) from Si melt using 4H-SiC particles kept at 1873K for (a) 0min, (b) 60min, (c) 120min and (d) 240min.

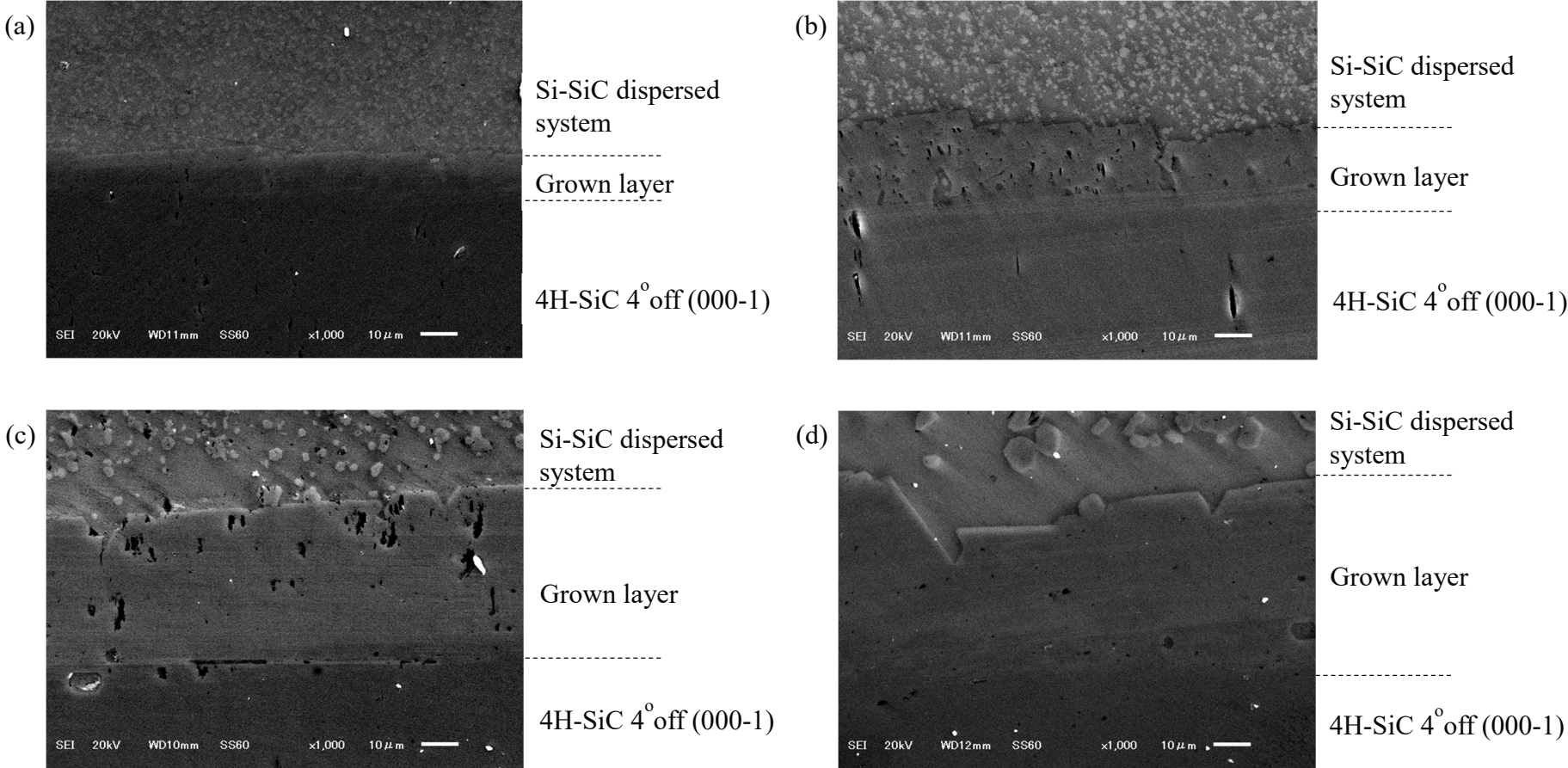


Fig. 5-16 Cross section of grown layer ($\times 1,000$) from Si melt using 4H-SiC particles kept for 60min at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K.

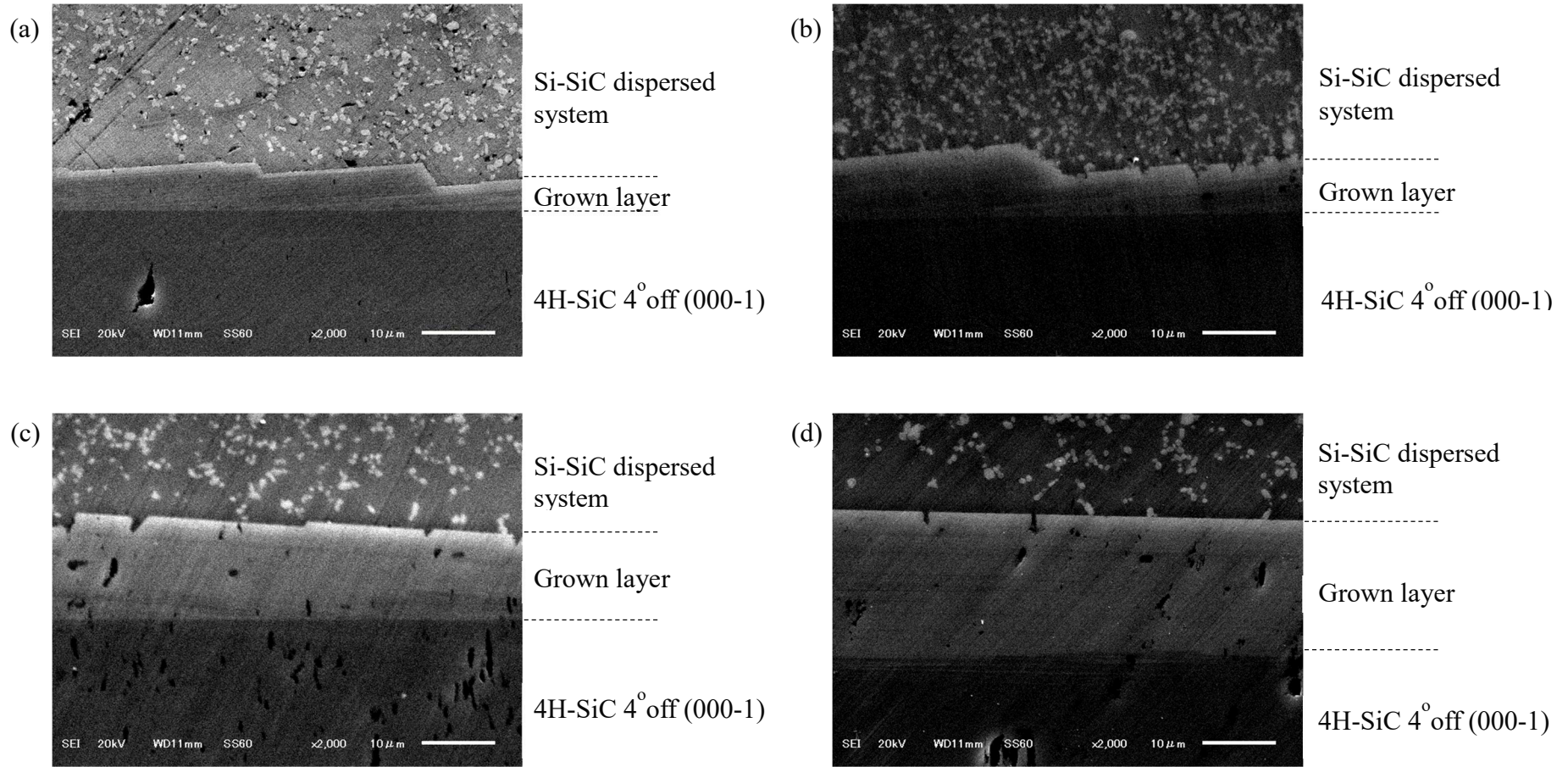


Fig. 5-17 Cross section of grown layer ($\times 2,000$) from Si melt using 6H-SiC particles kept at 1873K for (a) 0min, (b) 60min, (c) 120min and (d) 240min.

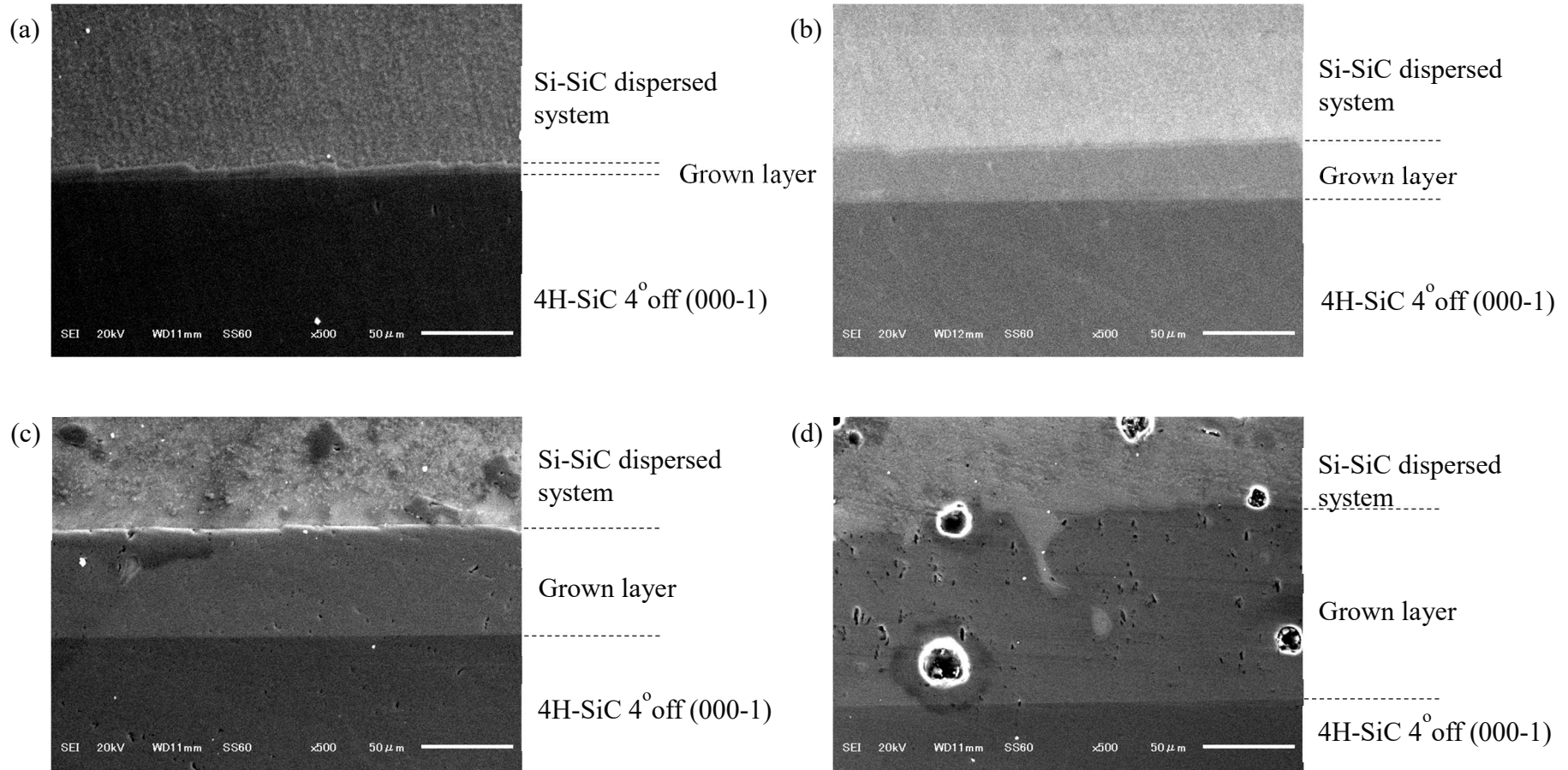


Fig. 5-18 Cross section of grown layer ($\times 500$) from Si melt using 6H-SiC particles kept for 60min at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K.

(d) 成長界面の形態とステップのオーバーラップ

Fig. 5-13-Fig. 5-18 より、本研究の成長界面ではステップがバンチングしてマクロステップが発生していたことが分かった。マクロステップのとテラスがなす角度は約 60° であったことから、3 章で晶癖に現れた Si 半極性面がマクロステップの面であると考えられる。また一部の試料では、マクロステップから結晶がオーバーラップして成長した様子が確認された。ステップのオーバーラップが生じた断面組織を Fig. 5-19 に示す。一般に、均一な濃度場でファセット結晶が成長すると、ファセットの角で Berg 効果[5-5]が発生する。同様にマクロステップが前進した際に凸部で Berg 効果が働き局所的に濃度場が急峻になった。その結果、凸部が局所的にさらに成長して、ステップのオーバーラップが生じた可能性がある。Fig. 5-19 (a)で見たように、2073K にて 60 分間保持した場合にステップのオーバーラップが生じた初期の様子である。保持時間が大きくなると Fig. 5-19 (b)のようなステップのオーバーラップが大きく進行した。本研究でステップのオーバーラップで生じた溶液インクルージョンは比較的長時間保持したものによく見られた。マクロステップは周囲のステップと合体してステップ高さが大きくなる。したがって、ある一定以上の高さのマクロステップに成長した時にステップのオーバーラップが生じると推察される。また、SiC 微粒子の溶解-再析出を利用しているため、結晶成長するにしたがって最近接の微粒子と成長結晶の距離が大きくなる。これは、結晶成長に伴い、溶質炭素の拡散距離が大きくなり、溶質炭素の供給過程が遅くなることで成長速度が低下することを示している。また、成長界面近傍の溶質炭素の濃度分布の変化は成長界面の形態に影響する。以上のことから、Gibbs-Thomson 効果を用いた高速 LPE 法を用いて長時間の成長を行うには、今後、溶液系、微粒子のサイズ、微粒子の体積分率の好適な条件を検討する必要がある。

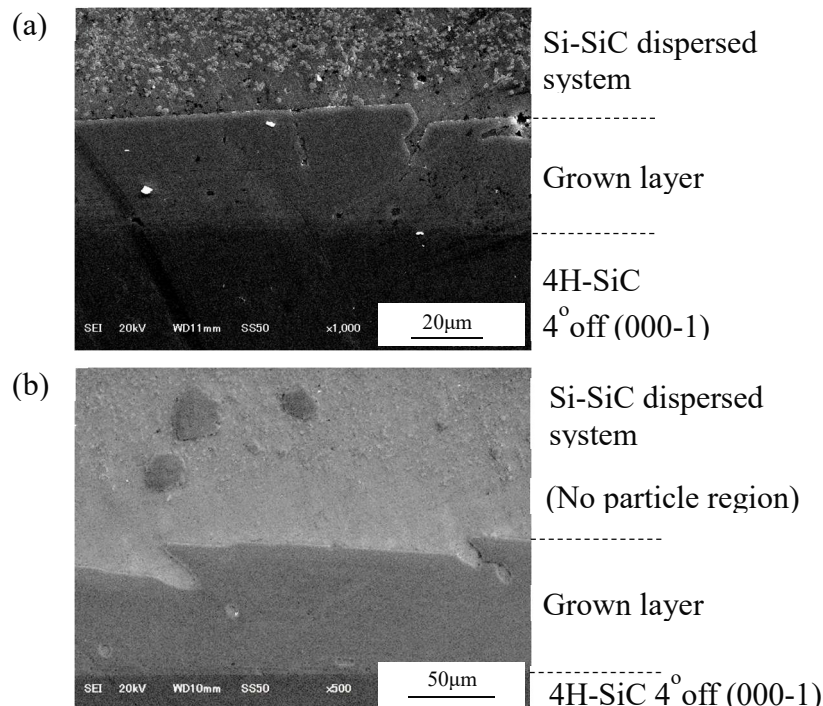


Fig. 5-19 Typical grown layer ($\times 500$) from Si melt with overlapping of steps kept at 2073K using 6H-SiC particle for (a) 30min and (b) 120min.

(e) SiC 微粒子のポリタイプと成長速度の関係

3C-, 4H-, 6H-SiC 微粒子を用いて 1873-2173K で 0-480 分間保持した際に熔融 Si から成長したエピタキシャル層の厚みと保持時間の関係を Fig. 5-20 に示す。保持温度と保持時間が同じ場合であっても、SiC 微粒子のポリタイプによって成長層厚みは異なる傾向にあった。6H-SiC が最も厚く成長し、次いで 4H-SiC、3C-SiC の成長層が最も薄かった。ポリタイプと基板の成長速度の関係は 3 章で得られた粒成長挙動とは逆の関係になった。これは、Gibbs-Thomson 効果により説明できる。Gibbs-Thomson 効果は粒子サイズが小さいほど大きくなる。そのため、殆ど粒成長しない 6H-SiC は、粒子が比較的大きく成長する 3C-SiC よりも Gibbs-Thomson 効果が発現するため、成長速度が大きくなったと考えられる。本研究で得られた成長速度を Si 基溶媒を用いた LPE の Dipping 法と併せて Table 5-7 に示す。ここで、本研究の成長速度は成長層厚み ÷ 保持時間で算出したが、既報の LPE[5-6]-[5-8]よりも高速成長が得られた。さらに、実験温度に到達後に直ちに冷却した時点で成長層厚みは 5-20 μm 得られた。一般的な CVD 法では同程度のエピタキシャル層を得るために 1-2 時間を要するため、本研究から高速エピタキシャル成長法としての可能性が得られた。

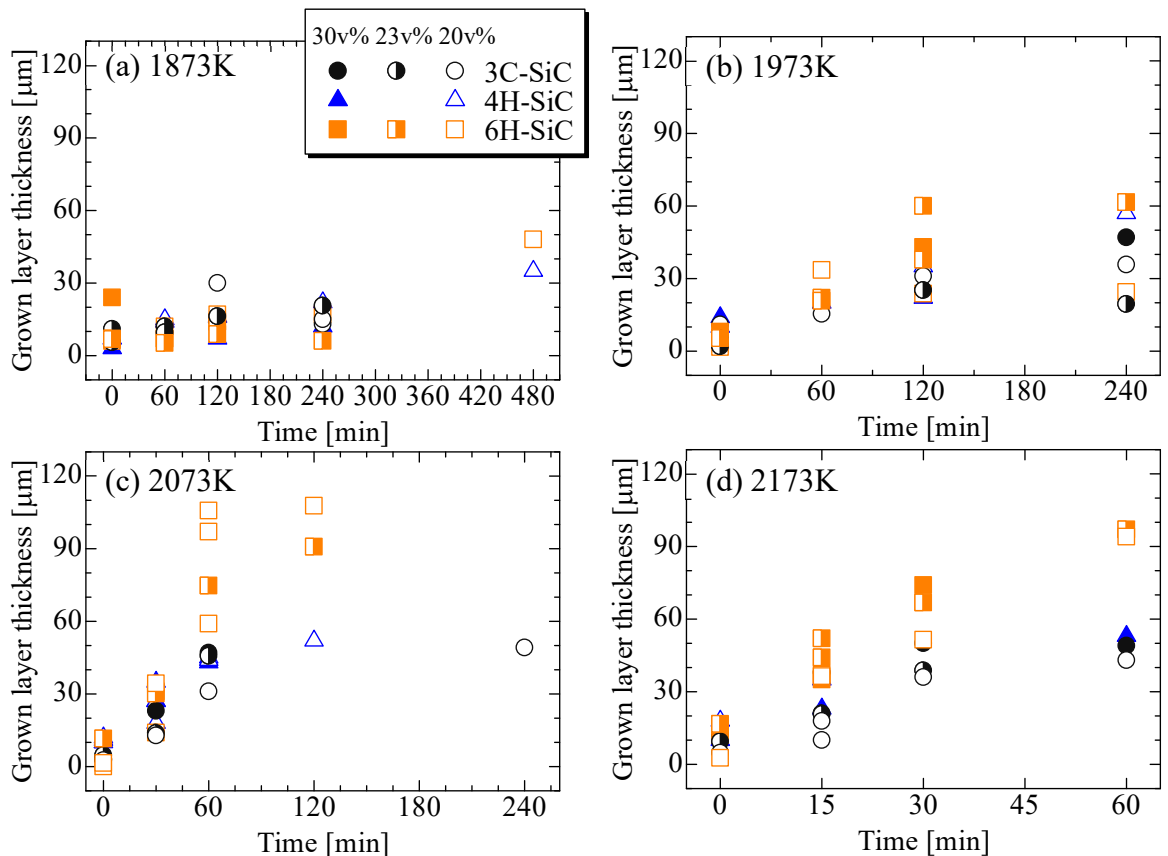


Fig. 5-20 Change in grown layer thickness at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K.

5-5 Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE 法の成長速度

Table 5-7 Growth rate of present study and reported liquid phase epitaxy of SiC using Si-based solvent.

Solvent	Temperature [K]	Growth rate [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Reference
Present study	1873-2173	5-90	-
Si	1723-1873	0.1-10	[5-6]
Si-Ge	1923	0.5	[5-7]
Si-Al	1273	1-9	[5-8]

5-5 Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE 法の成長速度

本項では 4° off 基板の成長であるため、界面反応過程は律速ではないと仮定して、(5-16)式を用いて成長速度を解析した。成長層厚みと(5-19)式にて定義した変数 x の関係を Fig. 5-21-Fig. 5-23 に示す。また、(5-16)式を用いて最小二乗法により得られた A の値から算出した界面エネルギーの値を Table 5-8 に示す。成長層厚みは変数 x に従って単調増加を示した。また成長層厚みと変数 x は放物線状の関係にあり、 $z \propto \sqrt{x}$ の関係にある(5-16)式を用いた近似曲線が良い一致を示した。しかし、 A の値から得られた界面エネルギーは、接触角法などで得られる界面エネルギーよりも 2-3 桁大きい値となり、定量的な評価には至らなかった。これは、前提にした球状粒子の Gibbs-Thomson 効果では異方性を持つ微粒子のサイズ効果を正しく与えられていないためである。異常に大きい界面エネルギーの値が得られたのは、Gibbs-Thomson 効果で予想されるよりも基板の成長速度が遥かに大きいためであり、異方性を持つ微粒子の Gibbs-Thomson 効果は(5-2)式よりも大きいことが推察される。一方、3 章から微粒子は 4° off 基板と比べて成長は非常に小さかった。 4° off 基板の成長では界面反応過程が律速ではないことから、微粒子では界面反応過程が粒成長を抑制していたことが推察される。物質移動過程と界面成長過程の両方を考慮した結晶の粒成長理論の検討が必要である。また、微粒子は本来ランダムに分散しているため、拡散距離は今回設けた近似では不十分な可能性もある。(5-16)-(5-18)式の検討にあたっては LSW 理論で記述可能な材料を用いた基礎的な調査が必要である。

以上より、異方性オストワルド成長から面物性を定量的に評価するには、Gibbs-Thomson 効果に異方性を考慮し、混合律速状態の粒成長速度式を確立することが必須である。

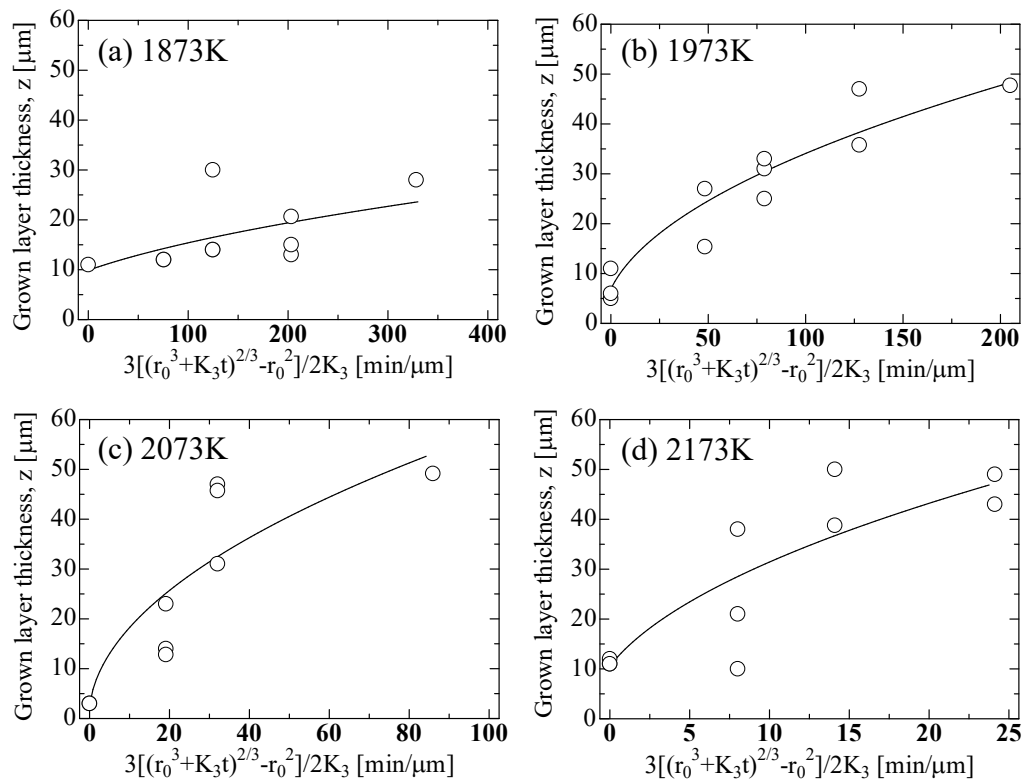


Fig. 5-21 Correlation between growth layer thickness from Si melt using 3C-SiC particles and parameter define by eq. (5-19) at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K; solid line means fitted curve using eq. (5-16).

5-5 Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE 法の成長速度

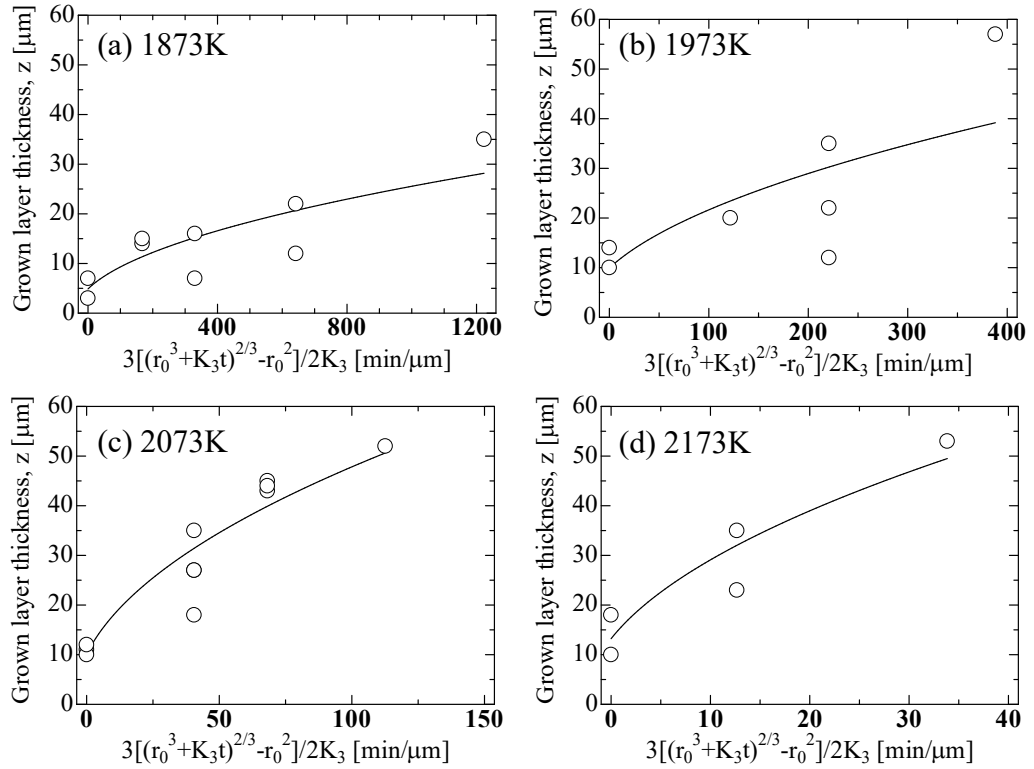


Fig. 5-22 Correlation between growth layer thickness from Si melt using 4H-SiC particles and parameter define by eq. (5-19) at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K; solid line means fitted curve using eq. (5-16).

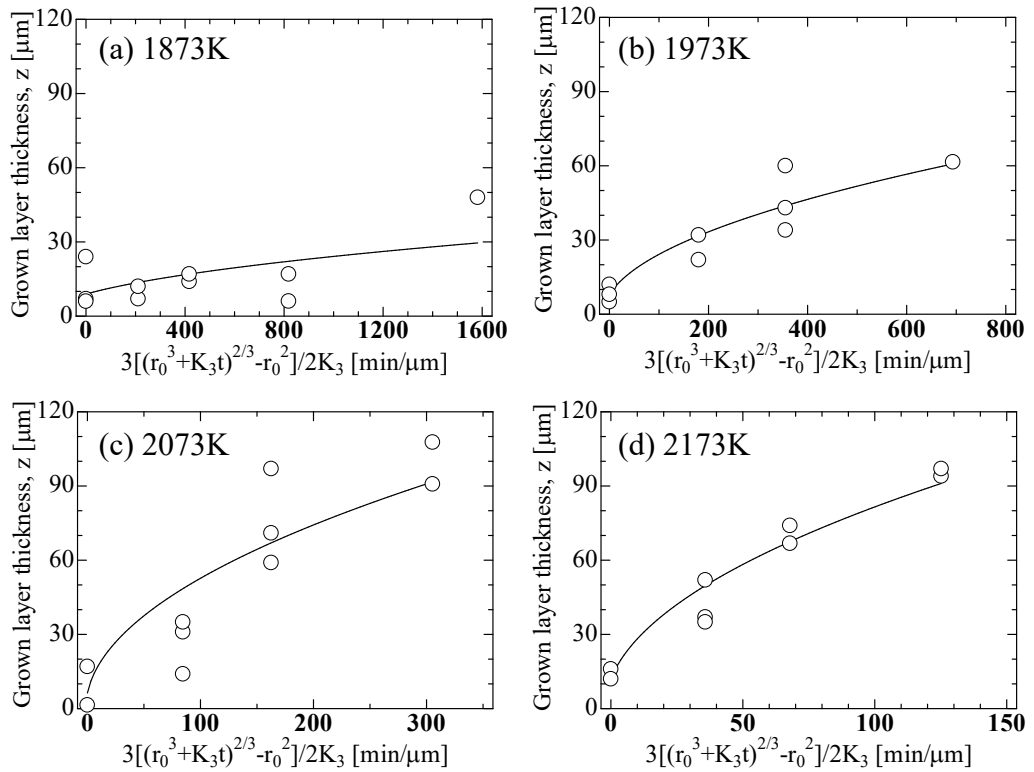


Fig. 5-23 Correlation between growth layer thickness from Si melt using 6H-SiC particles and parameter define by eq. (5-19) at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K; solid line means fitted curve using eq. (5-16).

5-5 Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE 法の成長速度

Table 5-8 Estimated interfacial energy between SiC and Si melt using eq. (5-16).

Temperature [K]	3C-SiC [J/m ²]	4H-SiC [J/m ²]	6H-SiC [J/m ²]
1873	41.7	18.7	15.0
1973	142	47.1	66.5
2073	198	129	162
2173	264	199	193

5-6 SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響

5-6 SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響

5-6-1 成長界面の形態

Si-40mol%Cr 基合金を用いると冷却時の熱収縮により、合金と成長層の界面で剥離した。凝固組織の跡が成長層に見られるが、ステップの形状は保存された。Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中に 4H-SiC 微粒子を分散して 1973K にて 120 分間保持して得られた 4° off 基板の成長層の組織を Fig. 5-24 に示し、on-axis 基板の成長層の組織を Fig. 5-25 に示す。両方の基板においてマクロステップが発生していた。Si-40mol%Cr 合金の場合、成長層にはマクロステップが発生し、 $\{11\bar{2}0\}$ に進行し、 $\{10\bar{1}0\}$ にファセットを持っていた。3 章から安定な結晶方位は $\{10\bar{1}0\}$ であることが分かっており、基板上のステップも同様の形態を示していた。Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金の場合は、ステップのジグザグは小さい傾向にあったが、 $\{10\bar{1}0\}$ にファセットをもつマクロステップが発生していた。同様に on-axis でも Al 添加と無添加の両方の場合の基板においてマクロステップが発生していた。 4° off 基板と比べてステップはランダムに進行していた様子が確認された。以上より、ステップの移動の制御には off-axis 基板が好適であると考えられる。

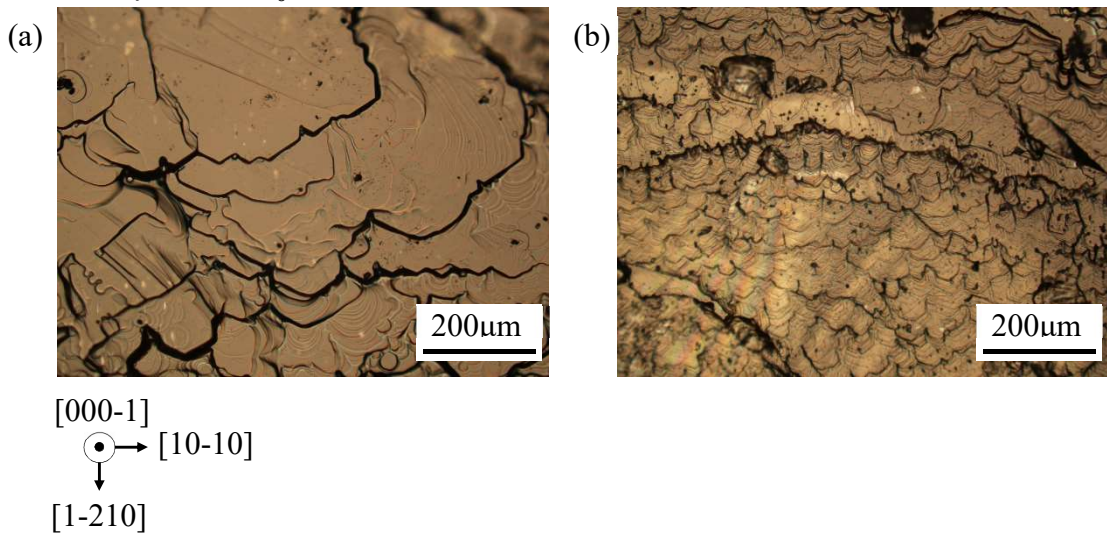


Fig. 5-24 As-grown morphology of 4° off-axis 4H-SiC kept for 120 min at 2073K using (a) Si-40mol%Cr alloy and (b) Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy ($\times 20$).

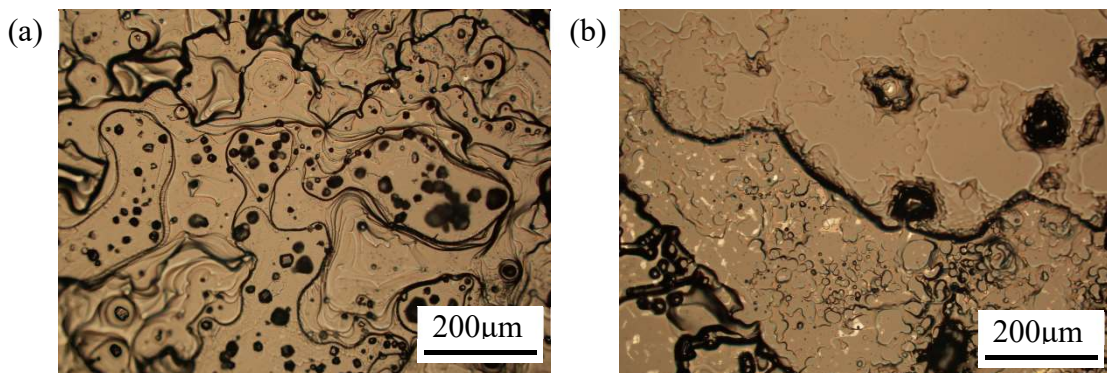


Fig. 5-25 As-grown morphology of on-axis 4H-SiC kept for 120 min at 2073K using (a) Si-40mol%Cr alloy and (b) Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy ($\times 20$).

5-6 SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響

on-axis 基板と 4° off 基板を用いて得られた成長層中の溶液インクルージョン形態を、Fig. 5-26 に Si-40mol%Cr 合金について、Fig. 5-27 に Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金について示す。ここで、Fig. 5-27(c)と(d)はマクロステップの無い箇所を観察を行った。本研究では Si、Si-40mol%Cr、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金を用いたが溶液系に依らず溶液インクルージョンが発生していた。溶液インクルージョンの抑制にはステップバンチングを抑制することが必要である。

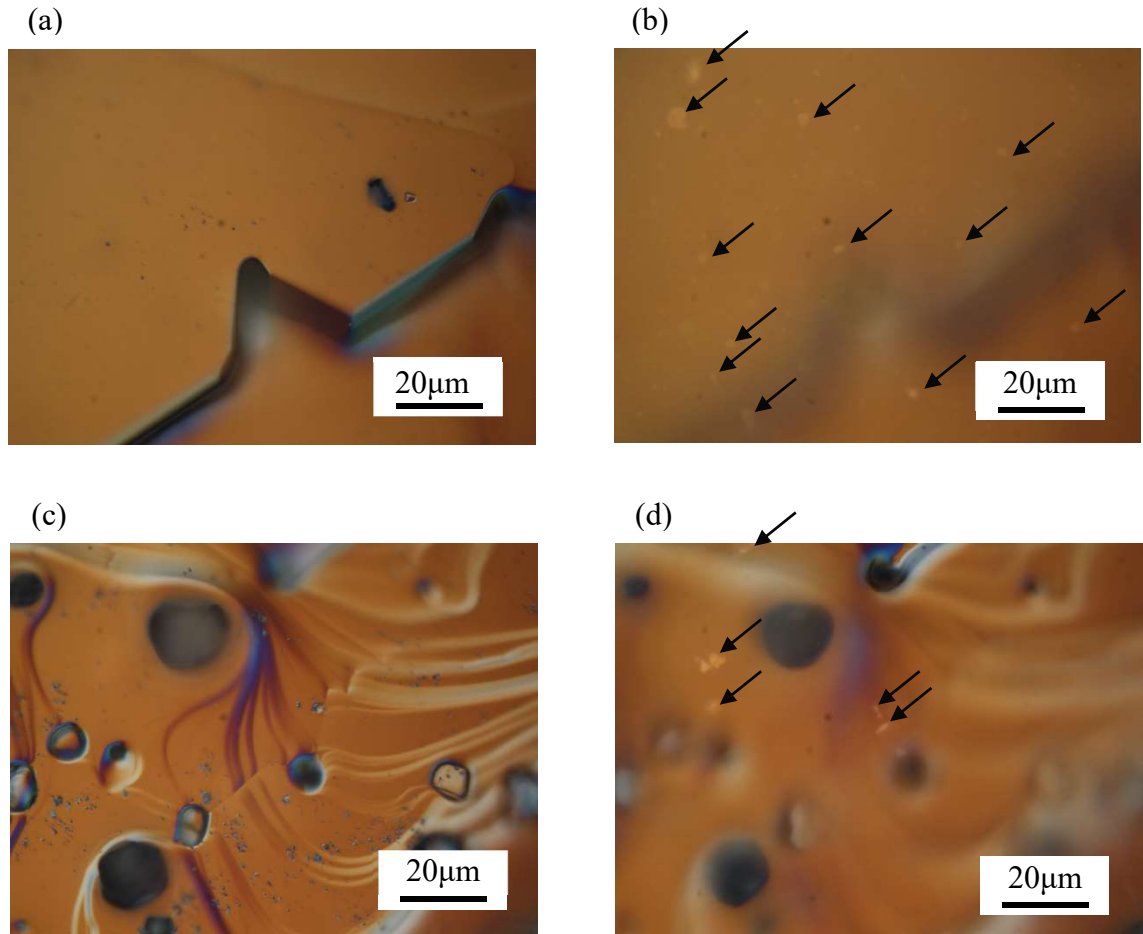


Fig. 5-26 (a) and (c) As-grown surface morphology and (b) and (d) solution inclusion (pointed by arrows) in grown crystal from Si-40mol%Cr alloy kept for 120min at 2073K (Differential interference image, $\times 150$); (a) and (b) off-axis, and (c) and (d) on-axis.

5-6 SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響

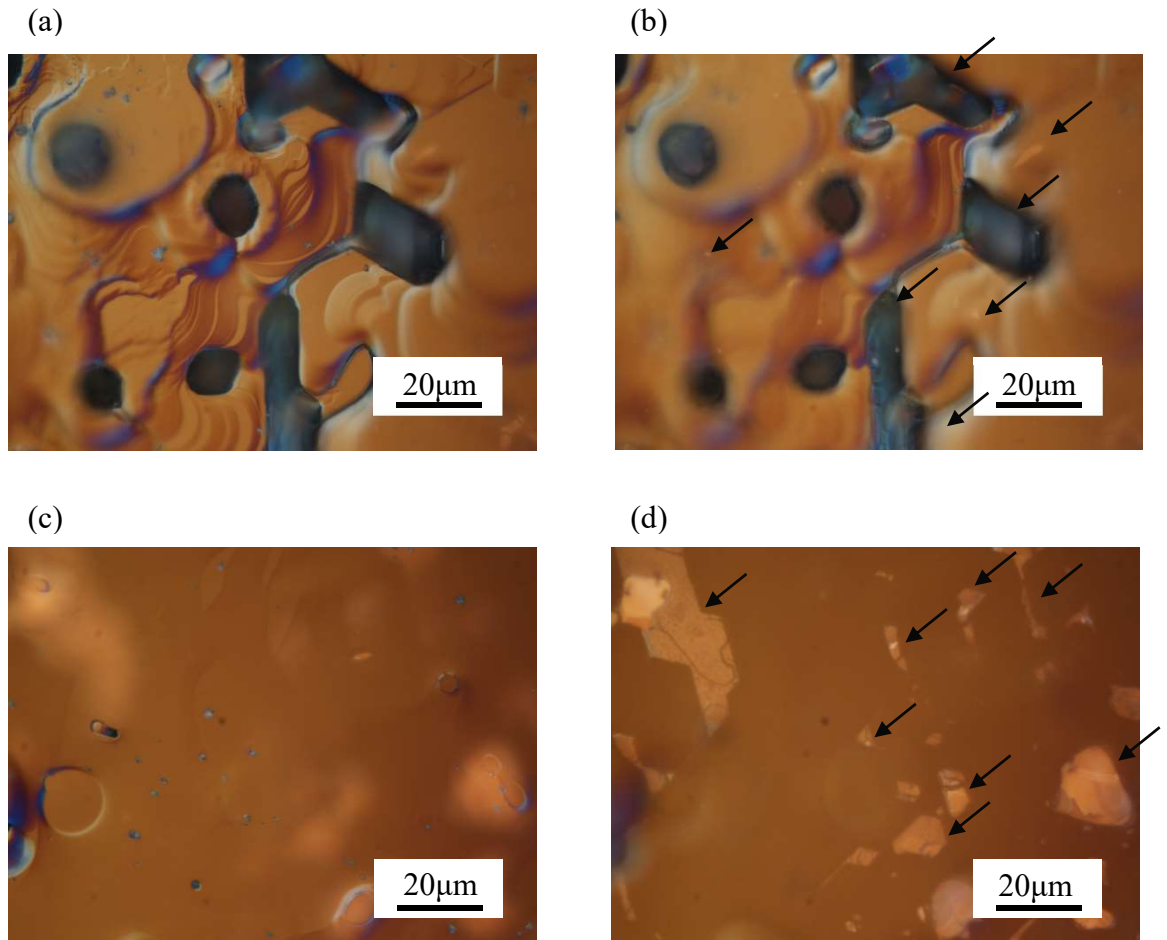


Fig. 5-27 (a) and (c) As-grown surface morphology and (b) and (d) solution inclusion (pointed by arrows) in grown crystal from Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy kept for 120min at 2073K (Differential interference image, $\times 150$); (a) and (b) off-axis, and (c) and (d) on-axis.

5-6 SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響

5-6-2 4° off 基板および on-axis 基板の成長層厚みと Al 添加の影響

Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中で 4H-SiC および 6H-SiC 微粒子を用いた場合の on-axis 基板の成長形態を Fig. 5-28 に示す。複数のドメインからステップが連続的に供給されている様子が見られることから、on-axis 基板ではスパイラル成長様式によって成長していることが分かった。Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中で 4H-SiC および 6H-SiC 微粒子を用いた場合の成長層厚みの時間変化を Fig. 5-29 に示す。on-axis 基板よりも 4° off 基板上の成長層厚みが大きい傾向にあった。これは、5-2-2 項で述べたように on-axis 基板上ではスパイラル成長機構の素過程があるのに対して、4° off 基板上では予め存在しているステップに Si と C が取り込まれるためである。また、6H-SiC を用いた場合のほうが、4° off 基板の成長層厚みは大きい傾向にあった。これは、5-5 項で説明したことと同様に粒子サイズによる違いと考えられる。一方で、on-axis 基板では微粒子のポリタイプの影響は比較的小さかった。これは、成長界面の素過程の影響が十分に大きいことを示唆している。

Si-40mol%Cr 合金と Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金とでは 4° off 基板上の成長層厚みは同程度であった。これは、ステップのカイネティック係数には Al は影響を与えないことを示唆している。一方、on-axis 基板では Al を添加した場合の方が成長層厚みは小さい傾向にあった。次に、4H-SiC 微粒子を用いて得られた 4° off 基板と on-axis 基板の成長層厚みにそれぞれ(5-16)式と(5-18)式を適用した結果を Fig. 5-30 に示す。4° off 基板と比べて on-axis 基板の方が成長層厚みが小さいことが分かる。(5-16)式と(5-18)式の定数 A は系に発現する Gibbs-Thomson 効果を表す係数のため、同じ値でなければならない。そこで、4° off 基板の成長層厚みから(5-16)式を用いて A を見積もり、その A を(5-18)式に使用して反応速度定数 k_r を見積もった。その結果を Table 5-9 に示す。Al を加えると k_r が小さくなる。現時点では、 k_r の物理的意味を界面の成長機構と直接繋ぎ合わせるには至っていないが、値が大きいほど界面成長過程が速く進行することから、Al は界面成長を抑制している。これを 3 章の結果と併せて考えると、Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC は側面のファセットが安定になる傾向があったのに対して、Al を添加すると基底面の方が安定になる傾向にあった。on-axis 基板の成長では 5-2-2 項で示すように、スパイラル成長機構の場合に転位芯で 2D 核生成を用いてらせんの周期を記述するため、2D 核生成頻度がステップの供給量を決める。Si-40mol%Cr 合金の方が on-axis 基板の成長が大きいのは、晶癖の側面のファセットが安定になったのと同様にステップエネルギー β が小さく、核生成頻度が大きいためだと考えられる。Al を添加すると側面よりも基底面の晶癖が安定となることから、相対的に β が大きくなり、核生成頻度が下がったと推察される。これを一般的な溶液成長法の傾向と比較すると、Al は β を大きくすることから、Al を添加しない場合と比べてテラス幅が大きく、ステップがバンチングするのを抑制すると考えられる。

5-6 SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響

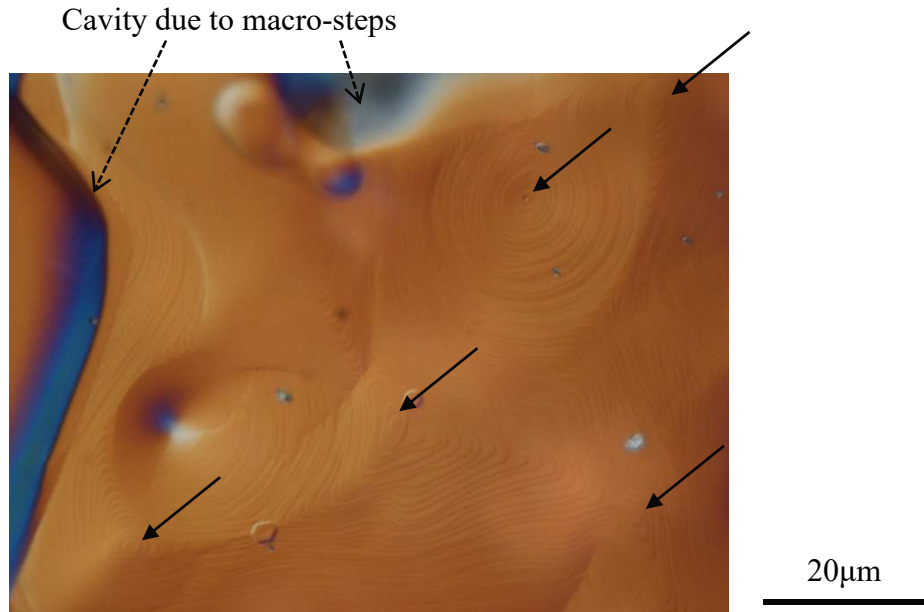


Fig. 5-28 Spiral growth domains (pointed by arrows) of as-grown on-axis 4H-SiC from Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy kept at 2073K for 120min (differential interference image, $\times 150$).

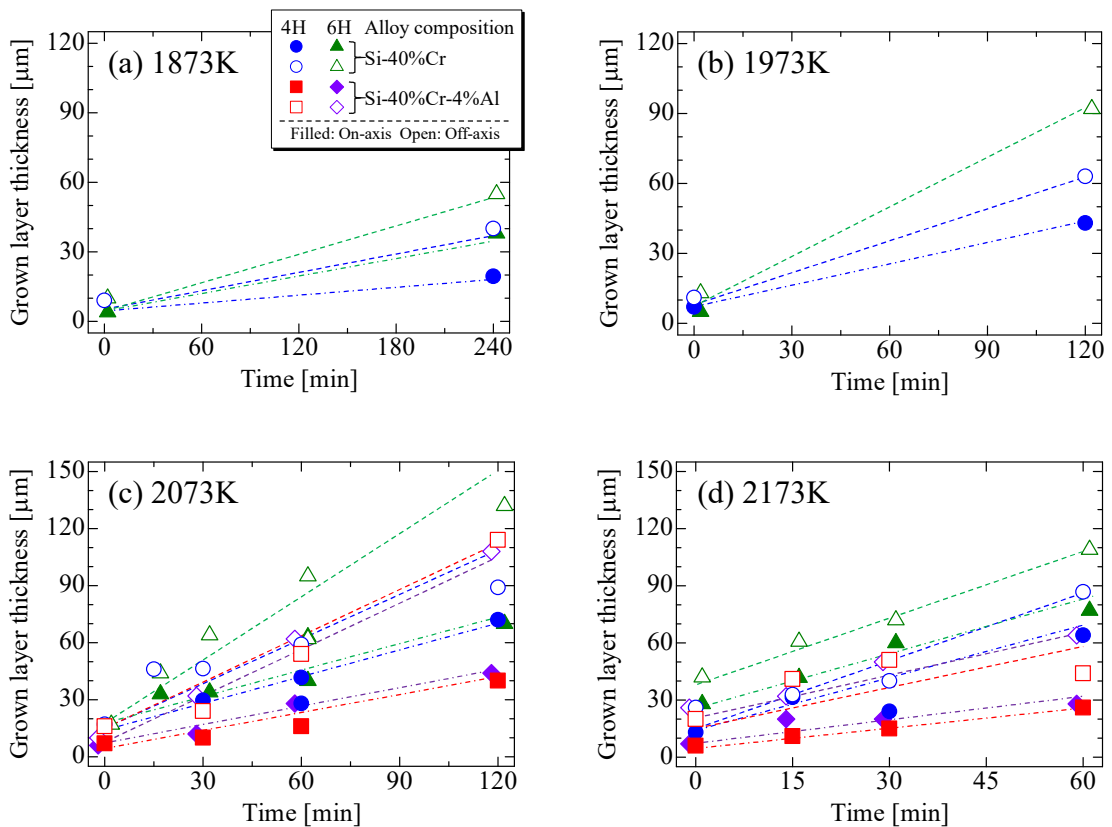


Fig. 5-29 Change in grown layer thickness using Si-40mol%Cr and Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy kept for 0-240min at (a) 1873K, (b) 1973K, (c) 2073K and (d) 2173K.

5-6 SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響

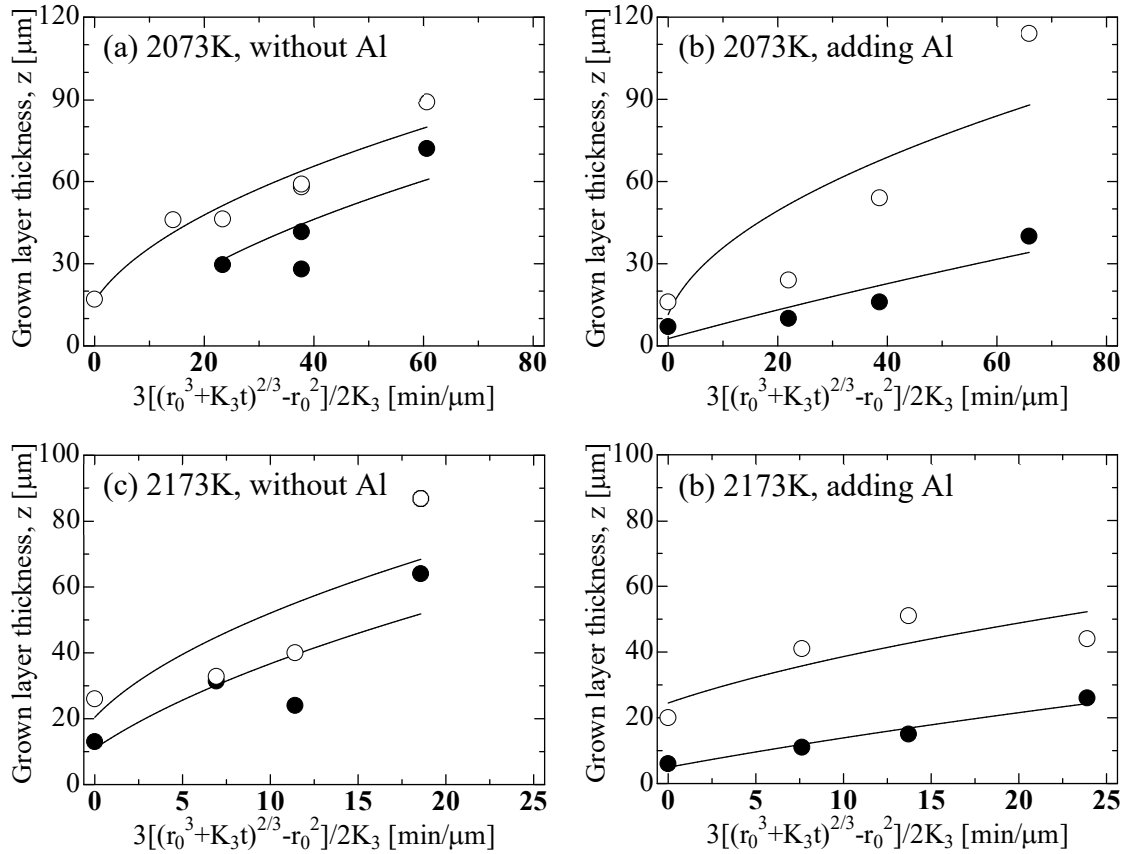


Fig. 5-30 Correlation between growth layer thickness and parameter define by eq. (5-19) (a) and (b) at 2073K, and (c) and (d) at 2173K; filled circle ● and open circle ○ mean 4° off substrate and on-axis substrate, respectively, (a) and (c) was Si-40mol%Cr alloy, and (b) and (d) Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy.

Table 5-9 Comparison of reaction constant of on-axis substrate using eq. (5-16) and eq. (5-18) using Si-40mol%Cr alloy and Si-40mol%Cr-4mol%Al alloy.

temperature [K]	k_r	
	Without Al [m/s]	Adding Al [m/s]
2073	1.53×10^{-4}	1.50×10^{-4}
2173	2.73×10^{-5}	7.67×10^{-5}

5-6 SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響

5-6-3 Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE の成長速度式に関する検討

(5-16)式-(5-18)式を用いて基板の成長速度を解析した結果、得られた界面エネルギーは異常に大きい値となった。これは、球状粒子を仮定した(5-9)式を用いたことが原因であると推察する。3章にて述べたように、微粒子に異方性がある場合の Gibbs-Thomson 効果によって発現する微粒子と基板間の溶解度差は(5-22)式で表される

$$\Delta X = \frac{V_{mol} X}{RT} \cdot \frac{d \sum (\sigma_{(hkl)} A_{(hkl)})}{dV} \quad (5-22)$$

ここで、添え字の (hkl) は結晶面のミラー指数を表す。 $A_{(hkl)}[\text{m}^2]$ は結晶面の面積を表す。 $\sigma_{(hkl)}[\text{J}/\text{m}^2]$ は結晶面の界面エネルギーを表す。基板成長の解析において LSW 理論の 3 乗則を微粒子の粒成長に適用したが、3章にて述べたように異方性オストワルド成長の場合には 3-5 乗則が成立することが報告されており、(5-10)式の n の値の取り方によって、基板成長の解析結果が依存する。したがって、Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE の成長速度式を検討するにあたって、(5-22)式を基にした異方性オストワルド成長の定式化が必要である。

5-6 SiC の溶液成長界面への Al 添加の影響

5-6-4 Gibbs-Thomson 効果を用いた高速 LPE 法の検討

Gibbs-Thomson 効果をもちいることで高速 LPE の可能性が得られた。Gibbs-Thomson 効果を用いた高速 LPE 法が適えば、溶液成長法に次のような新しいエピタキシャル成長の利点が生まれる。

1. 選択的 LPE

これまでの LPE は基板を溶液に浸漬あるいは付着して行われるのが一般的である。一方、Gibbs-Thomson 効果を用いた高速 LPE 法は SiC 微粒子と溶液の分散相が接触した部分でのみエピタキシャル成長が得られる。したがって、混合粉末ペーストを選択的に設置する技術、局所的に加熱する技術と併せれば、凝固した合金と未反応の混合粉末ペーストを酸溶解した後に、基板上に選択的に LPE が得られる。さらに、窒素ガスの導入と溶液への Al の添加を行うことで、p, n 型に制御した SiC の超構造を作製することができる。この技術は例えば超高耐圧(~10kV)の PiN ダイオードのメサ構造[5-9]や低オン抵抗化に向けたスーパージャンクション構造のためのトレンチ形成技術に応用できる可能性がある。模式図を Fig. 5-31 に示す。

2. LPE によるエピタキシャル成長の大量生産

前述の通り、LPE は溶液に基板を浸漬あるいは付着することでエピタキシャル成長が得られるのが一般的である。したがって、ウエハ上に成長する場合には 1 つの育成装置で同時にウエハ 1 枚しかエピタキシャルできない。一方で CVD 法は 3-6 枚のウエハを同時に均質にエピタキシャル成長できるため、LPE は生産性で劣っている。Gibbs-Thomson 効果を用いた高速 LPE 法は、CVD より高速でエピタキシャル成長でき、混合粉末ペーストを設置したウエハの等温保持を要するだけなので、量産が適うプロセスと言える。また、ウエハに限らず様々な構造の SiC 基セラミックス表面にコーティングすることも可能であるため、応用の可能性は高い。模式図を Fig. 5-32 に示す。

以上より、本研究で得られた Gibbs-Thomson 効果を用いた高速 LPE 法の応用性は高いと言える。

応用に向けた課題は、成長層のポリタイプの制御と成長層の溶液インクルージョンの発生、選択性を得るための基板上での溶液の濡れ性の制御である。これらを抑制するには、成長温度や微粒子のサイズ、溶液系、不純物の影響を明らかにすることが重要である。特に、金属粉末を用いているため、酸化の影響は大きいと考えられる。昇華再結晶法で原料に SiO₂ を少量添加すると、成長界面の形態が変化することが報告されている[5-10]が、SiC の結晶成長に与える酸素の影響は検討が少ないのが現状である。これらの問題を解決できれば、バルク単結晶だけではなく、ミクロの形状制御が溶液成長法で可能である。

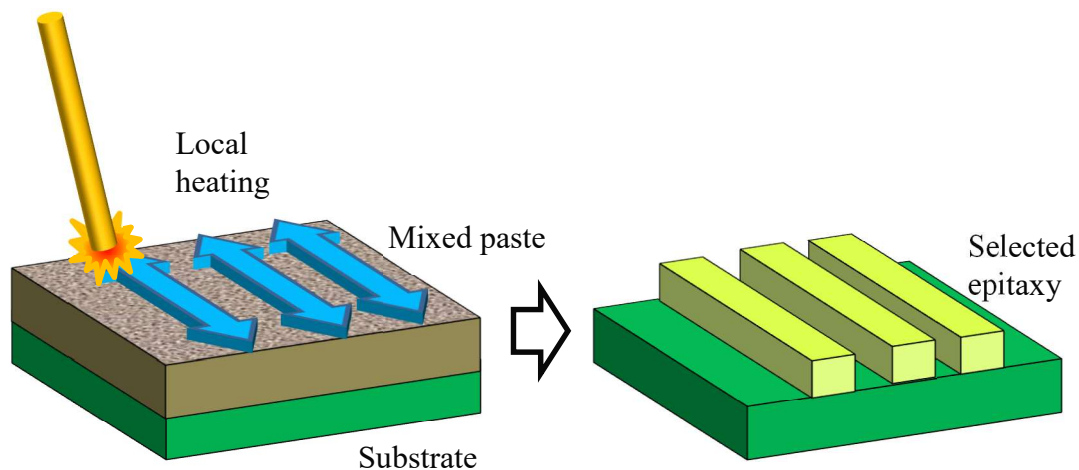


Fig. 5-31 Schematics of selected epitaxy using Gibbs-Thomson effect and local heating system.

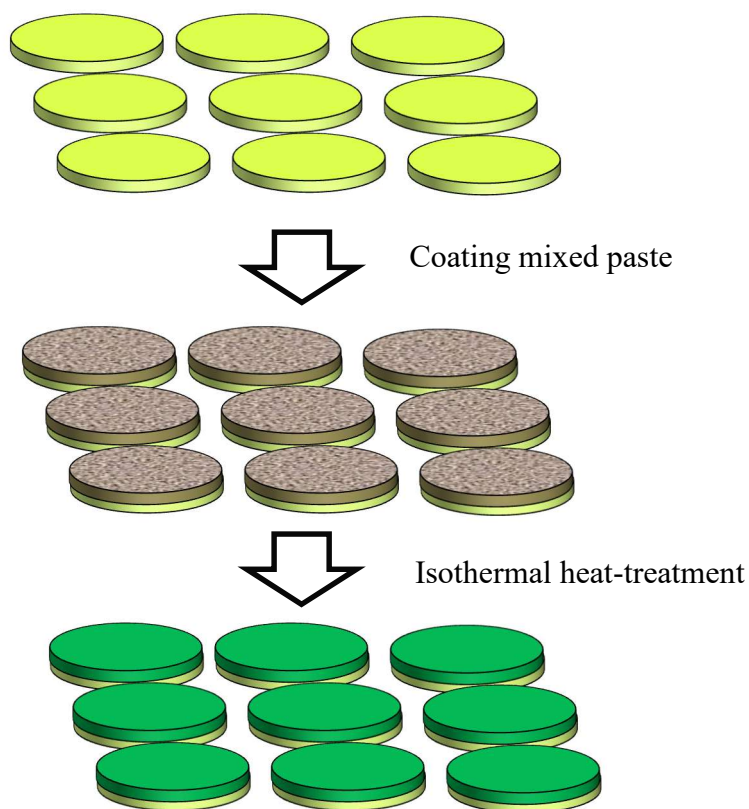


Fig. 5-32 Schematics of realizing mass-production by LPE using Gibbs-Thomson effect.

5-7 小括

SiC を分散した熔融 Si、Si-40mol%Cr 合金、Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金を用いて得られる Gibbs-Thomson 効果による SiC の溶液成長を検討し、以下の知見を得た。

1. 3C-、4H-、6H-SiC 微粒子を分散した熔融 Si を持ちいた SiC の LPE を 1873-2173K にて行い、最大で約 90 μ m/h の成長速度が得られた。この成長速度は一般的な LPE 法で得られた成長速度より大きい。また、ごく短時間保持した場合にも 10 μ m 程度のエピタキシャル成長が得られたことから Gibbs-Thomson 効果により高速 LPE が可能であることが分かった。
2. Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金を用いて LPE を 1873-2173K にて行った結果、on-axis 基板上に得られた成長層の厚みは Al を添加場合よりも Al 無添加の場合の方が大きかった。これは、on-axis 基板上に生じるスパイラル成長が Al 無添加の場合に Al 添加よりも速いことを意味し、Al の添加によってステップエネルギー β が上昇する傾向にあると考えられる。
3. Gibbs-Thomson 効果を用いた高速 LPE の成長速度式を検討して、実験から得られた成長層厚みを評価した結果、SiC と熔融 Si 間の界面エネルギーの定量的な評価には至らなかった。異方性をもつ微粒子の Gibbs-Thomson 効果の検討が界面物性の評価に向けた課題である。
4. Gibbs-Thomson 効果を用いた高速 LPE の可能性は得られた。しかし、成長層には溶液インクルージョンが発生しており、成長界面の形態制御が重要であることが分かった。また、成長層の多形は 4H-SiC と 6H-SiC が混在しており、成長層の結晶品質の制御には課題がある。

参考文献

参考文献

- [5-1] 大川章哉著: 応用物理学選書 2 “結晶成長”, 裳華房.
- [5-2] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 243 (1951) 299-358.
- [5-3] A. A. Chernov: *Soviet Physics Uspekhi*, 4 (1961) 116-148.
- [5-4] S. Nakashima and H. Harima: *Physica Status Solidi (a)*, 162 (1997) 39-64.
- [5-5] W. F. Berg: *Proceedings of the Royal Society of London A; Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 164 (1938) 79-95.
- [5-6] S. V. Rendakova, I. P. Nikitina, A. S. Tregubova and V. A. Dmitreiv: *Journal of Electronic Materials*, 27 (1998) 292-295.
- [5-7] O. Filip, B. Epelbaum, M. Bickermann and A. Winnacker: *Journal of Crystal Growth*, 271 (2004), 142-150.
- [5-8] C. Jacquier, G. Ferro, F. Cauwet, J. C. Viala, G. Younes and Y. Monteil: *Journal of Crystal Growth*, 254 (2003), 123-130.
- [5-9] 松波弘之, 大谷昇, 木本恒暢, 中村孝: 半導体 SiC 技術と応用(第 2 版), 日刊工業新聞社, 342-349.
- [5-10] M. Seiss, T. Ouisse and D. Chaussende: *Materials Science Forum*, 778-780 (2014) 39-42.

第6章 SiC 単結晶の溶液成長界面の安定性に関する検討

6-1 緒言

SiC の溶液成長では、高速成長時に成長界面でのステップバンチングが原因となって、テラス上で異種ポリタイプが発生する。また、溶液インクルージョンの発生の原因にもなる。よって、溶液成長法において成長界面の形態制御が極めて重要である。本研究は 2 章では合金溶媒中の炭素溶解度の予測を行い、成長速度と炭素過飽和度の関係について論じた。また 3 章と 4 章では合金溶媒中の SiC の晶癖に着目して安定晶癖と原子レベルの界面成長過程について論じた。さらに、5 章の結果から Al がステップエネルギーに影響を及ぼすことが示唆された。

一方、金属や Si の凝固では、成長界面の安定性に対して、組成的過冷却理論 [6-1] や Mullins-Sekerka 不安定性 [6-2] を用いた議論が行われている。SiC の溶液成長法では先駆者の Hofmann と Müller [6-3] が議論を行っていたが、近年十分な検討は行われていない。そこで、本章では凝固分野で用いられる界面不安定性の議論を SiC の溶液成長法に適用して、界面不安定性のクライテリオンの評価を試みた。

- (1) SiC の溶液成長法に組成的過冷却理論を適用して、安定に結晶が成長するための成長速度、温度勾配、成長温度の関係を評価した。
- (2) ステップの不安定化に対して摂動論を適用した議論に従って、ステップの不安定性を抑制するための育成条件を検討した。

6-2 SiC の溶液成長法への組成的過冷却理論の適用

6-2 SiC の溶液成長法への組成的過冷却理論の適用

合金の凝固[6-4]においてデンドライト組織やセル状組織が形成される理由について Chalmers ら[6-1]は組成的過冷却の概念を用いて解析した。溶融合金から金属が凝固する際の固液界面の模式図を Fig. 6-1 に示す。金属が凝固すると固液界面近傍では溶質の Pile up が生じて、Fig. 6-1 に示すような溶質濃度分布が得られ、界面から十分遠い所の液相とは異なる組成になる。溶質の Pile up によって得られる溶質濃度 C_l は一方向の定常拡散を仮定して(6-1)式で表される。

$$C_l = C_0 \left[1 - \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right) \exp\left(-\frac{Vz}{D}\right) \right] \quad (6-1)$$

ここで C_0 は初期の溶質濃度を表すとともに $z=\infty$ における溶質濃度の境界条件である。 k_0 は分配係数を表し、(6-1)式では一定であると仮定する。 D は液相中の溶質の拡散係数を表す。 V は界面の移動速度を表す。 z は界面移動方向の距離を表す。界面($z=0$)における溶質濃度での液相線温度 T_l は金属の融点 T_m と液相線の勾配 m を用いて(6-2)式で表される。

$$T_l = T_m - mC_l \quad (6-2)$$

(6-1)式と(6-2)式から z における T_l は(6-3)式で表される。

$$T_l = T_m - mC_0 \left[1 - \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right) \exp\left(-\frac{Vz}{D}\right) \right] \quad (6-3)$$

界面($z=0$)における実際の温度勾配 $G_l = (dT/dz)$ を用いて実際の温度 T は(6-4)式で表される。

$$T = T_m - \frac{mC_0}{k_0} + G_l z \quad (6-4)$$

T_l が T_b を上回ると組成的過冷却が生じる。(6-3)式と(6-4)式を用いて組成的過冷却の条件は(6-5)式で表される。

$$-mC_0 \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right) \frac{V}{D} > G_l$$

または

$$\frac{G_l \left(\frac{k_0}{1-k_0} \right) - D}{-mC_0} > 1 \quad (6-5)$$

6-2 SiC の溶液成長法への組成的過冷却理論の適用

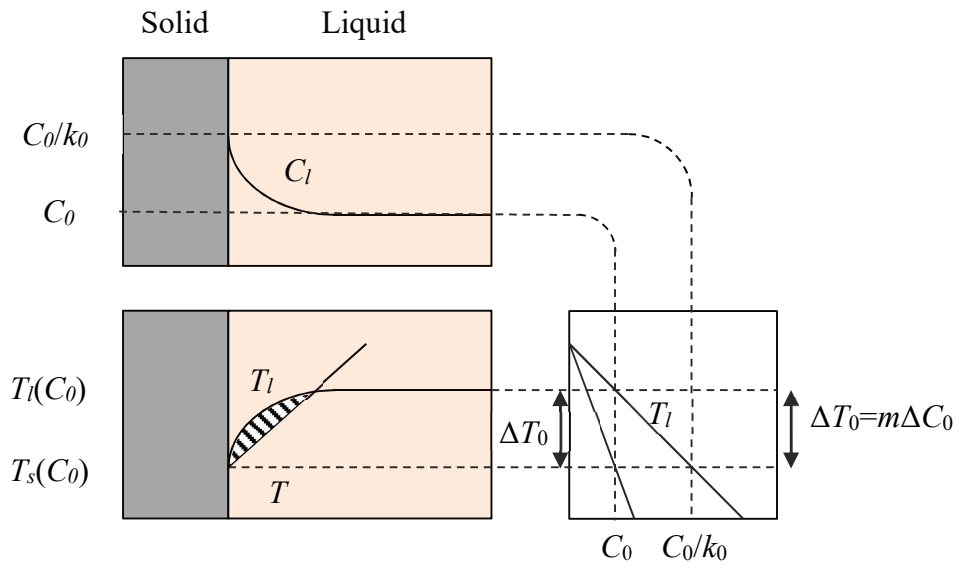


Fig. 6-1 Schematics of constitutional supercooling at the vicinity of solid/liquid interface.

6-2 SiC の溶液成長法への組成的過冷却理論の適用

合金の凝固に関して、(6-5)式を用いた安定-不安定相関図が作成されている。次に、組成的過冷却の概念を溶液成長法に適用する。Tiller[6-5]は化合物半導体の溶液成長について組成的過冷却を適用して、安定成長条件を検討した。先述の合金の組成的過冷却と大きく異なるのは、溶液成長法は溶質を消費して結晶が成長する点である。したがって、ここで想定する組成的過冷却とはある温度勾配で溶液成長する際に、バルクの溶液から供給される溶質の濃度分布によって得られる成長界面での液相線温度 T_l の傾きが温度勾配 T より大きい状態を示す。模式図を Fig. 6-2 に示す。この状況が SiC の溶液成長で達成されるか否かを無次元数によって評価する。Bennema[6-6]は液相成長時の濃度境界膜厚み δ_c が(6-6)式の関係にあるとした。

$$\delta_c = \left[0.463 \left(\frac{\eta}{\rho_l D} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_l u}{\eta l} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (6-6)$$

ここで、 η [Pa·s]は溶液の粘度を表す。 ρ_l [kg/m³]は溶液の密度を表す。 l [m]は系の代表長さで結晶の直径を用いた。 u [m/s]は溶液の速度を表す。Si の融体物性を Table 6-1[6-7][6-8][6-9]に示す。(6-6)式を無次元数を用いて表すと(6-7)式になる。

$$Sh = A Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (6-7)$$

$$Sh = \frac{l}{\delta_c} = \frac{kl}{D}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho_l D}$$

$$Re = \frac{\rho_l u l}{\eta}$$

ここで、 Sh は Sherwood 数で、拡散による物質移動と対流による物質移動の比を表す。 Sc は Schmidt 数で、動粘度と拡散係数の比を表す。 Re は Reynolds 数で流体の慣性力と粘性力の比を表す。(6-6)式の定数は系によって変わるため、(6-7)式では A に変えた。また伝熱に関する無次元相関に次の(6-8)式がある[6-10]。

$$Nu = B Pr^{1/3} Re^{1/2} \quad (6-8)$$

$$Nu = \frac{l}{\delta_T} = \frac{\alpha l}{\lambda_l}$$

$$Pr = \frac{\eta}{\rho_l \alpha}$$

ここで、 δ_T [m]は温度境界膜厚みを表す。 α [m²/s]は流体の熱拡散率を表す。 λ_l [W/m·K]は流体の熱伝導率を表す。 Nu は Nusselt 数で、熱伝導による熱輸送と対流による熱輸送の比を表す。 Pr は Prandtl 数で動粘度と熱拡散率の比を表す。さらに、(6-7)式を(6-8)式で割ると、 δ_c と δ_T の無次元関係式(6-9)が得られる。

6-2 SiC の溶液成長法への組成的過冷却理論の適用

$$\frac{Sh}{Nu} = \frac{\delta_T}{\delta_c} \sim \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{1/3} = Le^{1/3} \quad (6-9)$$

$$Le = \frac{\alpha}{D}$$

ここで、 Le は Lewis 数で、熱拡散率と物質拡散係数の比を表す。組成的過冷却が生じる条件は $\delta_T / \delta_c > 1$ である。熔融 Si を例にとって、 α と D を比較する。熔融 Si の熱伝導率[6-7]、密度[6-8]、熱容量[6-8]を Table 6-1 に示す。 $\alpha = 2.33 \times 10^{-3}$ [m²/s]となり熔融 Si 中の C の拡散係数[6-9]よりも 5 桁大きい。したがって、 Le は 1 よりも大きくなり、 $\delta_T / \delta_c > 1$ を満たすため、組成的過冷却が起きる可能性があることが分かった。組成的過冷却が生じると成長界面において雑晶が発生して成長層の多結晶化が進行する。また、Berg 効果によるステップのオーバーラップと溶液インクルージョンの発生を招く。そのため、組成的過冷却の生じない条件を検討する必要がある。

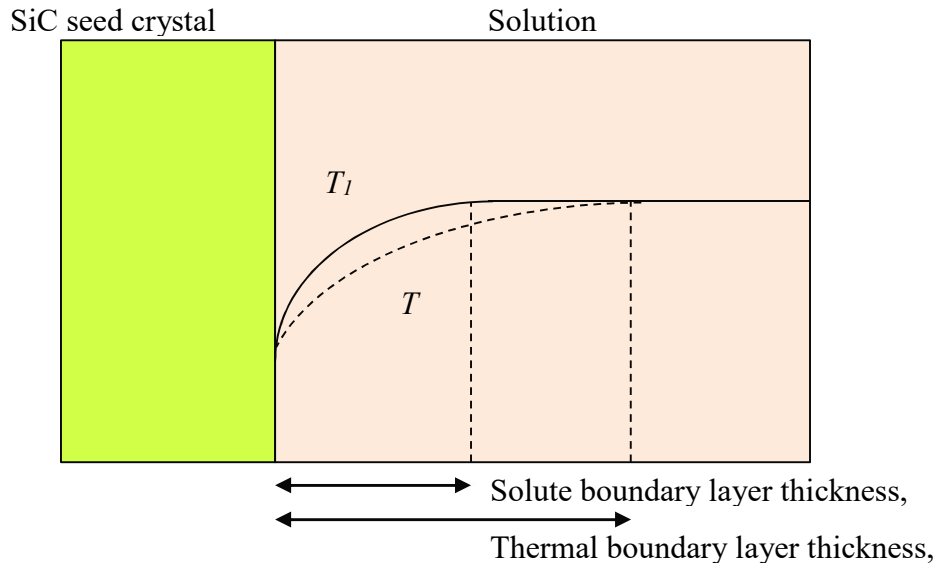


Fig. 6-2 Schematics of constitutional supercooling at the solid/liquid interface of solution growth.

Table 6-1 Properties of Si melt.

Properties	Value	Reference
λ_l [W/m•K]	62±3	[6-7]
ρ_l [Mg/m ³]	$2.561 - 0.263 \times 10^{-3}(T - T_{m.p.})$	[6-8]
C_p [J/g•K]	1.04	[6-8]
α [m ² /s]	2.33×10^{-3} at $T_{m.p.}$	-
D [m ² /s]	4.04×10^{-8} at $T_{m.p.}$	[6-9]

6-2 SiC の溶液成長法への組成的過冷却理論の適用

SiC の溶液成長の組成的過冷却について、一般的な組成的過冷却を基に以下のように検討した。ここで、Fig. 6-1 では溶質の後退拡散を考えているのに対して、Fig. 6-2 では界面へ向かう溶質の拡散を考える。SiC 飽和の液相線の傾きは液相線温度 T_l を用いて(6-10)式で表される。

$$T_l = T_{m.p.of Si} + \int \frac{\partial T_l}{\partial X_C^{liq.}} dX_C^{liq.} \quad (6-10)$$

ここで、Si-C2 元系は包晶反応を示すため Si の融点を基準とした。多成分系の場合は溶媒組成における SiC との擬 2 元系状態図の共晶点温度を適用する。 $X_C^{liq.}$ はモル分率での温度 T_l における炭素溶解度を表す。成長界面の成長方向を z 軸として液相線温度の勾配と分布は(6-11)式で表される。ここで、(6-11)式では濃度境膜内での定常状態を仮定した。

$$\frac{dT_l}{dz} = \frac{\partial T_l}{\partial X_C^{liq.}} \frac{dX_C^{liq.}}{dz} \sim \frac{\partial T_l}{\partial X_C^{liq.}} \frac{\Delta X_C^{liq.}}{\delta_c} \quad (6-11)$$

次に、溶液成長時の成長界面($z=0$)の物質収支を(6-12)式で表す。ここで、SiC と溶液のモル体積が同じであるとした。

$$V(X_C^{SiC} - X_C^{liq.}) = D_c \frac{dX_C^{liq.}}{dz} \sim D_c \frac{\Delta X_C^{liq.}}{\delta_c} \quad (6-12)$$

ここで、 V は界面の移動速度を表す。 X_C^{SiC} はモル分率での SiC 結晶中の C 組成を表し、SiC が完全な化学量論組成と仮定した場合には 0.5 である。実際の温度勾配 G_l が液相線温度の勾配よりも小さくなる場合に組成的過冷却が起きるとしたので、組成的過冷却の条件は(6-11)式と(6-12)式を用いて(6-13)式で表される。

$$G_l < \frac{\partial T_l}{\partial X_C^{liq.}} \frac{V(X_C^{SiC} - X_C^{liq.})}{D_c}$$

または

$$\frac{G_l}{V} \frac{D_c}{(X_C^{SiC} - X_C^{liq.}) \frac{\partial T_l}{\partial X_C^{liq.}}} < 1 \quad (6-13)$$

ここで、(6-5)式と(6-9)式は同様の式の形をしている。次に、2 章にて取り上げた Si-40mol%Cr 溶媒、Si-23mol%Ti 溶媒、Fe-40mol%Si 溶媒を用いた場合の、種結晶温度と V/G_l の関係を Fig. 6-3 に示す。ここで、 $\partial T_l / \partial X_C^{liq.}$ は 2 章にて推算した SiC 飽和炭素溶解度から算出した。ただし、Si-Cr 溶媒に関しては、炭素溶解度の測定値[6-11]を用いた。また D_c には溶融 Si 中の C の拡散係数を代用した。2 章にて示した炭素溶解度の大きい溶液系ほど安定成長できる領域が大きいことがわかる。最も V/G_l が大きい値は Fe-40mol%Si 溶媒で得られ、Si より 2 桁大きかった。特に、低温でも V/G_l が大きい値を示すことから、低温高速成長に Fe-

6-2 SiC の溶液成長法への組成的過冷却理論の適用

40mol%Si 溶媒が適している可能性が示唆された。一方、高温側に着目すると、Si-40mol%Cr 溶媒、Si-23mol%Ti 溶媒に大きな差がないことがわかった。また、Si より 1 桁大きい値を示した。次に、Si-40mol%Cr 溶媒を用いて、 $G_1 = \Delta T / \delta_T$ を境界条件に置いた場合の安定成長可能な最大の成長速度を Fig. 6-4 に示す。ここで、境膜厚みを 1、10、20、100、250、1000 μm と変化させ、温度差を 1、10、20、50、100K とした。近年、Sakai ら[6-12]により、透過 X 線を用いて溶液成長時の溶液の挙動が調査されており、直径 22mm の種結晶を用いた際の近傍の Si 溶液 (1873K) 中の流速はおよそ 0.1 m/s であるとされている。(6-6)式と Table 6-1 の物性を用いて、 δ_c は 273 μm と見積もられる。ここで、熔融 Si の粘度は Sato らの測定結果[6-13]を用いた。(6-9)式から δ_T は δ_c の 1 桁程度大きいので、大凡 3000 μm の δ_T が予測される。Fig. 6-4 (h) より、その場合の最大の成長速度は $10^{-4}[\text{m/h}] = 100[\mu\text{m/h}]$ のオーダーである。Si-40mol%Cr 溶媒中の炭素の拡散係数といった融体物性が得られていないため、Fig. 6-4 には数倍の誤差があるが、高品質の結晶を得るために実際の溶液成長を $\Delta T = 10\text{-}20\text{K}$ 、成長速度を 100-200 $\mu\text{m/h}$ で制御していることから、妥当な値であることが分かる。組成的過冷却の観点から、安定条件を満たしてさらに成長速度を向上するためには、温度境膜厚みを小さくし、大きい温度勾配を与える必要がある。組成的過冷却を考える際、結晶内の温度分布については考慮しなかったが、界面の温度勾配を大きくするためには結晶内の抜熱を促すような育成条件が適していると考えられる。

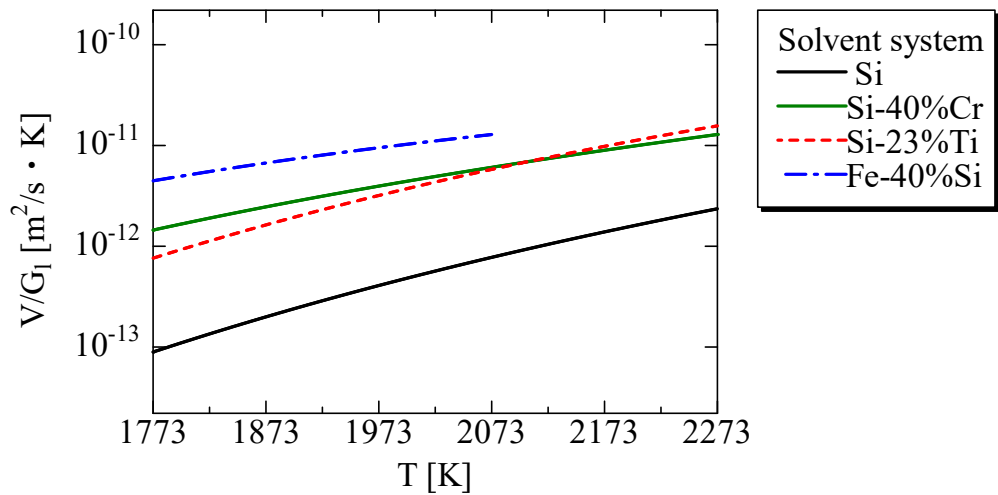


Fig. 6-3 Correlation between temperature of seed crystal and V/G_1 defined by eq. (6-13).

6-2 SiC の溶液成長法への組成的過冷却理論の適用

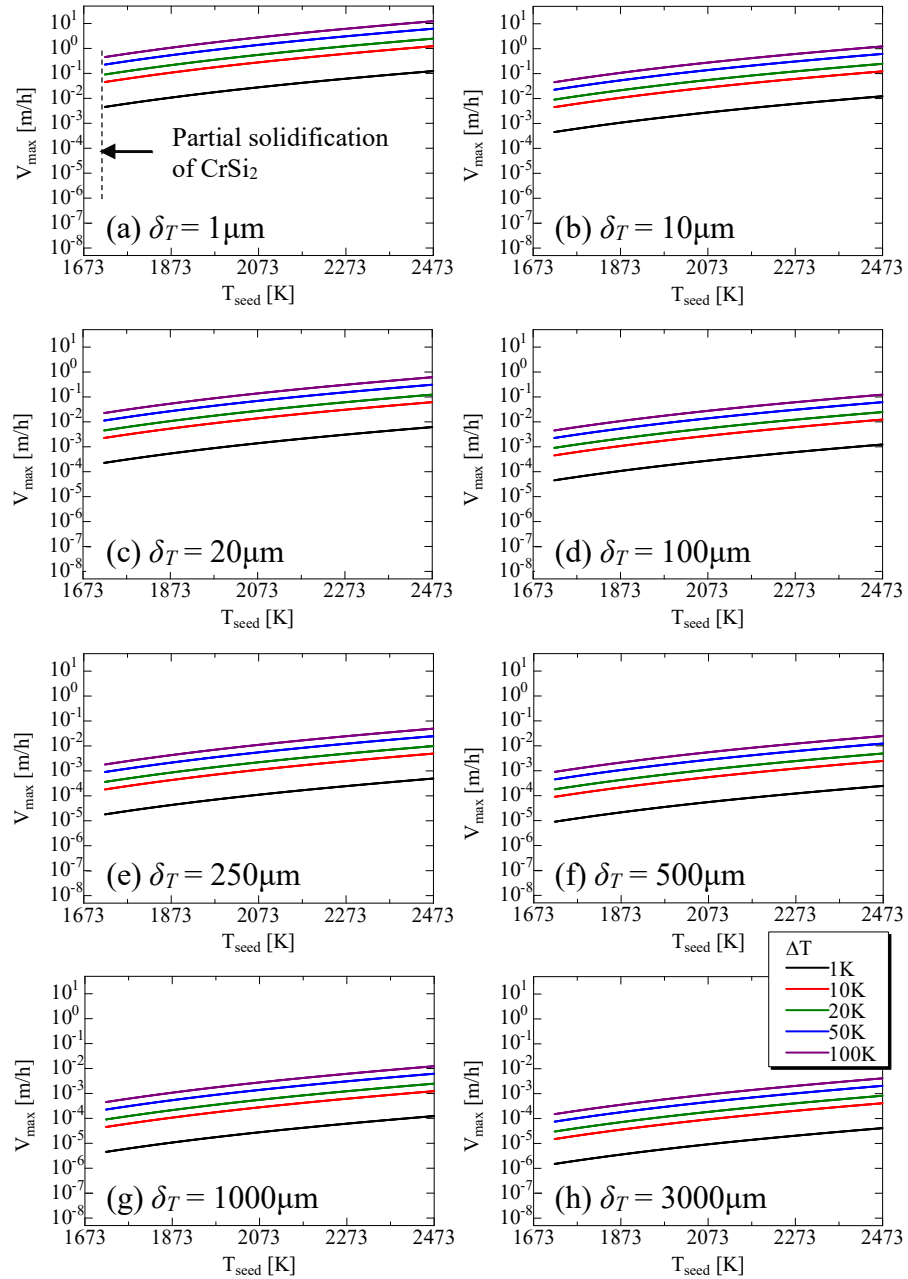


Fig. 6-4 Estimated maximum growth rate of solution growth of SiC from Si-40mol%Cr solvent with preventing constitutional supercooling at the growth interface with varying boundary layer thickness δ and temperature difference; (a) $\delta=1\mu\text{m}$, (b) $\delta=10\mu\text{m}$, (c) $\delta=20\mu\text{m}$, (d) $\delta=100\mu\text{m}$, (e) $\delta=250\mu\text{m}$, (f) $\delta=500\mu\text{m}$, (g) $\delta=1000\mu\text{m}$ and (h) $\delta=3000\mu\text{m}$.

6-3 成長界面のステップの不安定性

6-3 成長界面のステップの不安定性

Mullins と Sekerka[6-2]は組成的過冷理論に成長界面のゆらぎによって生じる小さな凹凸の影響を考慮し、摂動論によって界面の不安定性を解析した。この界面の不安定化の初期を記述する理論は、彼らの名を冠して Mullins-Sekerka(M-S)不安定性と呼ばれる。簡単のため、融液成長を例にとって界面のゆらぎから生じる界面不安定化を Fig. 6-5 に示す模式図により説明する。融液成長では成長界面に発生する潜熱の除去(抜熱)過程が律速となる。ここで、結晶の温度が高く液相側に抜熱する場合を考える。成長界面がゆらぎ、液相側に突出するとその近傍の温度勾配が大きくなる。すると、部分的に熱輸送が大きくなるため、周囲より抜熱が速く進む(不安定化因子)。その結果、突出した部分はさらに成長しようとする。一方、突出した部分にはその曲率に応じた Gibbs-Thomson 効果が発現して融点が低下し過冷却度が小さくなるため、突出した部分は平坦に復元しようとする(安定化因子)。異方性の弱い界面は不安定化因子と安定化因子のせめぎあいによってその安定性が決まる。それを防ぐため、Si の融液成長では結晶が冷却された状況に制御して、結晶内に抜熱が進むよう工夫がされている。一方、SiC のような異方性の強い結晶の不安定化因子は界面過飽和度の不均一性で、安定化因子はステップフロー成長による界面成長カイネティクスである[6-14]。ここまでは結晶と環境相の 3 次元の不安定性について述べた。次に結晶表面での 2 次元の不安定性について述べる。

Bales と Zangwill[6-15]はステップの蛇行に M-S 不安定性の概念を取り入れて、ステップの不安定性の解析を行った。M-S 不安定性に倣って B-Z 不安定性と呼ばれる。B-Z 不安定性が考慮されたのは、ナノレベルの材料の制御や解析技術が発達したためであると考えられる。近年、SiC の溶液成長のその場観察によって、ステップの挙動におよぼす温度勾配や添加元素、流れの影響が検討されている。ステップバンチングが生じると 2 次元のデンドライトが進行する様子が報告されており[6-16]、溶液成長界面の挙動を理解する上ではステップの不安定性の理解が重要であると考えられる。B-Z 不安定性は複雑な数式によって説明されるが、ここではエッセンスを説明し、安定なステップを得るための定性的な議論を行う。

蛇行したステップの模式図を Fig. 6-6 に示す。ここで、ステップ-ステップ間距離(テラス幅)を l とする。Fig. 6-5 での議論と同様にステップのゆらぎによって突出部近傍の濃度勾配が上昇して不安定化を助長する。一方、Gibbs-Thomson 効果によって直線のステップに復元して安定化を促す。ここで、Fig. 6-5 と異なるのは、ステップに対する溶質の供給がステップの上流のテラスと下流のテラスの 2 方向から行われる点である。定常状態におけるテラス上の溶質濃度は次の(6-14)式を満たす。なお、Bales と Zangwill[6-15]に倣って数式を示したため、数学記号 ∇ を用いた。 ∇ は勾配を表し、1 次元であれば $\nabla c = dc/dx$ を意味する。

$$D_{surface} \nabla^2 c + N = \frac{c}{\tau} \quad (6-14)$$

ここで、 $D_{surface}$ [m^2/s] はテラス上の溶質の拡散係数を表し、第 1 項がステップの成長サイトへの溶質の拡散を表している。 c [$1/m^2$] はテラス上の溶質濃度を表し、テラス単位面積あたりの溶質原子数である。 N [m^2/s] は溶液からテラスに供給さ

6-3 成長界面のステップの不安定性

れる溶質のフラックスを表す。 τ はテラス上の溶質の平均滞在時間を表し、(6-14)式の右辺はテラスから離脱する溶質のフラックスを意味する。また、ステップの前進速度 V_{step} [m/s]は(6-15)式で表される。

$$V_{step} = \Omega D_{surface} \{ \nabla c_+ - \nabla c_- \} \cdot \hat{n} = V_+ + V_- \quad (6-15)$$

ここで Ω [m²]は結晶ユニットの表面積を表す。 \hat{n} はステップエッジの垂直成分を表す。 ∇c [1/m²]は炭素過飽和濃度を表す。また添え字のプラスはステップ上流のテラスからの溶質の供給を表し、マイナスはステップ下流のテラスからの供給を表す。ここで、下流からステップに向かう方向はステップの進行方向と反対のため ∇c に負の符号が付く。 V_+ [m/s]および V_- [m/s]はそれぞれステップ上流および下流から供給された溶質によって得られる成長速度である。 V_{\pm} はステップの前進速度なので、どちらも正の符号である。ゆらぎをもつステップの溶質の溶解度 $c_{eq}(s)$ [1/m²]は Gibbs-Thomson 効果を用いて(6-16)式で表される。

$$c_{eq}(s) = c_{eq}^0 \exp \left[\frac{\beta \Omega}{k_B T} \kappa(s) \right] \sim c_{eq}^0 + \Gamma \kappa(s) \quad (6-16)$$

ここで、 s はテラス上の位置ベクトルを表す。 c_{eq}^0 [1/m²]は直線状のステップがもつ溶質の溶解度である。 β [J/m]はステップエネルギーを表す。 $\kappa(s)$ [1/m]はステップの曲率を表す。 Γ は Gibbs-Thomson 係数を表す。ゆらぎをもつステップの前進速度は(6-17)式で表される。

$$V_{\pm}(s) = \Omega K_{\pm} (c(s) - c_{eq}(s))_{\pm} = \Omega K_{\pm} (c(s) - c_{eq}^0 - \Gamma \kappa(s))_{\pm} \quad (6-17)$$

ここで、添え字の \pm は(6-15)式と同じ意味である。 K [m/s]はステップのカイネティック係数を表す。ここからはステップが不安定になる臨界の条件を求める。ここで(6-14)式を $u(x, z) = c(x, z) - \tau N$ と変数変換して(6-18)式に表す。

$$\nabla^2 u - \frac{u}{x_s^2} = 0 \quad (6-18)$$

ここで、 $x_s = (\tau D_{surface})^{1/2}$ [m]は表面拡散長を表す。(6-18)式の一般解は(6-19)式となる。

$$u(x, z) = u_0(z) + \left[A_k \sinh([(1/x_s^2) + k^2]^{1/2} z) + B_k \cosh([(1/x_s^2) + k^2]^{1/2} z) \right] \varepsilon \sin(kx) \quad (6-19)$$

ここで、 A_k 、 B_k 、 ε は定数である。 k はステップのゆらぎを表す波数ベクトルである。次に、 k を用いてゆらぎのあるステップの前進速度を表すと(6-20)式となる。

$$\begin{aligned} V(x) &= V_0 + \omega(k) \varepsilon \sin(kx) \\ \omega(k) &= g(k) - k^2 f(k) \end{aligned} \quad (6-20)$$

6-3 成長界面のステップの不安定性

ここで $\omega(k)$ がステップの安定を決定する関数であり、正の値を取るとステップは安定となり、負の値を取ると不安定となる。一般的な凝固で用いられる代表的な長さとして、温度拡散長(温度境膜厚みに相当する)と毛管長(Gibbs-Thomson効果による突出部の復元力の強さに相当する)がある。同様の概念をテラス平面上に適用すると濃度拡散長 d_{\pm} [m] と毛管長 ξ [1/m] は次の(6-21)式と(6-22)式で表される。ここで、添え字の \pm は(6-15)式と同じ意味である。

$$d_{\pm} = \frac{D_{surface}}{K_{\pm}} \quad (6-21)$$

$$\xi = \frac{\Gamma}{\pi N - c_{eq}^0} = \frac{1}{\pi N - c_{eq}^0} \frac{\beta \Omega}{k_B T} \quad (6-22)$$

$\omega(k)$ を表す $g(k)$ と $f(k)$ は d_{\pm} と ξ を用いた極めて複雑な関数の形を取るため、ここでは割愛する。 $\omega(0)=0$ となる臨界の毛管長 ξ_c は(6-23)式となる。

$$\xi_c = \frac{0.5x_s^2(d_- - d_+)}{x_s(d_+ + d_-) \coth(l/x_s) + d_+d_- + x_s^2} \quad (6-23)$$

$\xi_c < \xi$: 安定
 $\xi_c > \xi$: 不安定

双曲線関数 $\coth(x)$ の形状を Fig. 6-7 に示す。(6-23)式に明らかなように $d_+ = d_-$ のとき、ステップは常に安定となる。逆に、ステップが不安定になる現象が見られる、ということはステップの上流と下流とではステップへ原子が取り込まれる割合が違う、ES(Ehrlich-Schwoebel)効果が働いていることを意味する。ここで、テラス幅 l が表面拡散長 x_s より非常に大きい場合、Fig. 6-7 により $\coth(\infty)=1$ となるため、 ξ_c は物性値のみで決まり(6-24)式となる。

$$\xi_c^{\infty} = \frac{0.5x_s^2(d_- - d_+)}{x_s(d_+ + d_-) + d_+d_- + x_s^2} \quad (6-24)$$

次に、 ξ/ξ_c^{∞} と l/x_s の関係を Fig. 6-8 に示す。(6-24)式は濃度拡散長と表面拡散距離で表されているが、溶液成長法の場合には測定はほぼ不可能である。しかし、少なくとも不安定化を防ぐためには ξ を大きくすることが必要である。そのためには、(6-22)式から分かるように、種結晶温度を低くすること、界面過飽和度を小さくすること、ならびにステップエネルギー β が大きい溶液系を選択することである。

以上より、先に述べた界面観察の研究[6-16]で見られたステップのデンドライト成長はステップのゆらぎに起因した不安定性によって生じたものと考えられる。また Al を添加すると、デンドライトは現れずステップフロー成長が維持される観察結果[6-16]も報告されている。最近の溶液成長法の研究開発における Al の効果と本研究の結果と併せて考えると、溶液成長界面の安定性には β が重要な因子であると考えられる。5章の結果から、Al を添加することで β の上昇の可能性が示唆されており、溶媒設計に向けて β と溶液系の関係を理解する必要

6-3 成長界面のステップの不安定性

がある。

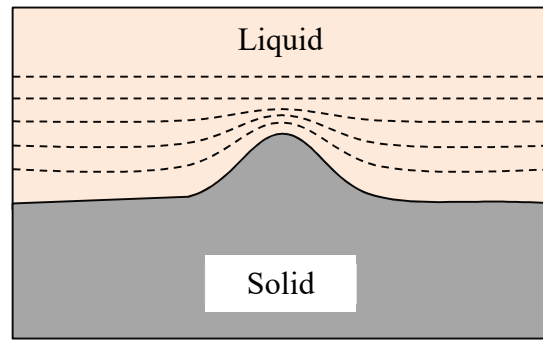


Fig. 6-5 Schematics of perturbed solid/liquid interface; dotted-line shows equi-temperature line.

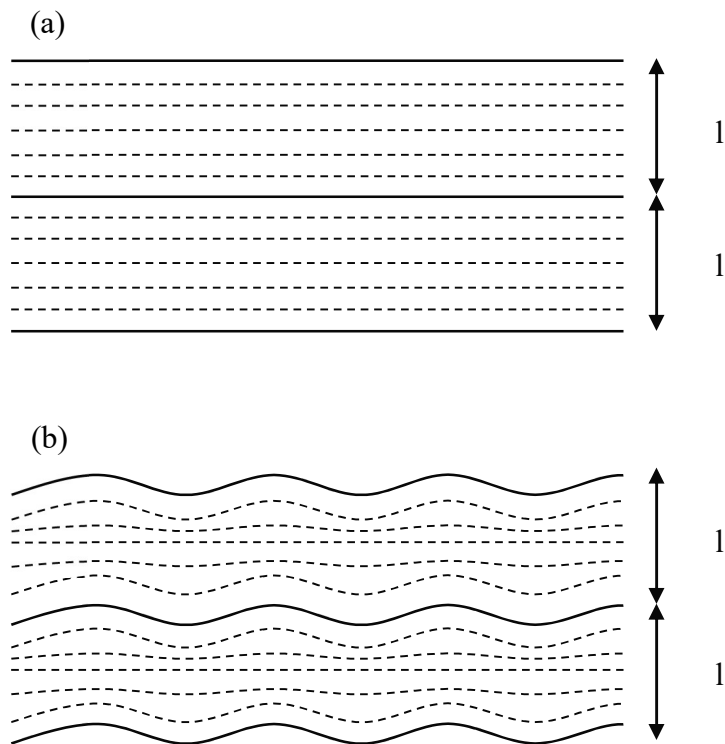


Fig. 6-6 Schematics of steps and concentration gradient on the terrace (a) straight steps and (b) perturbed steps; solid-line and dotted-line show step edge and equi-concentration line.

6-3 成長界面のステップの不安定性

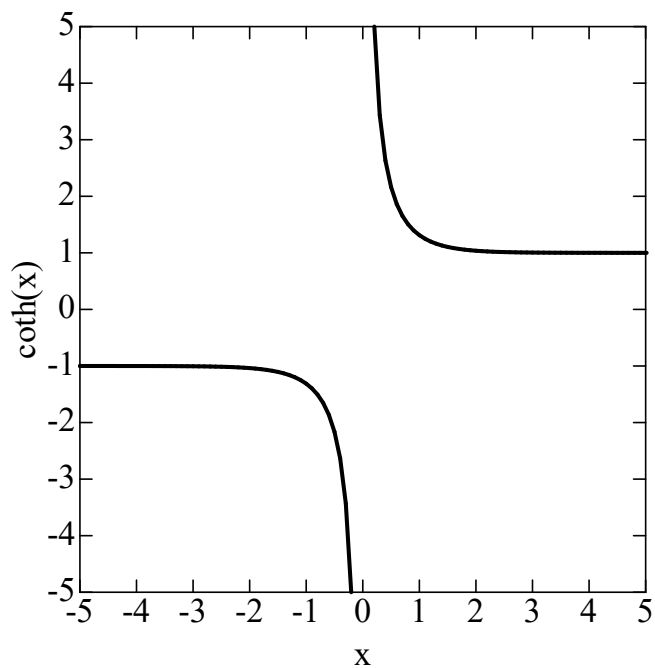


Fig. 6-7 The shape of $\text{coth}(x)$ as a function of x .

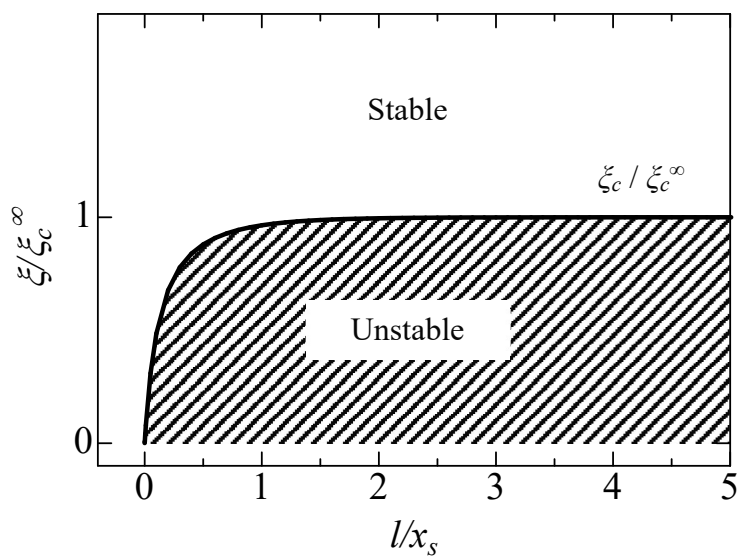


Fig. 6-8 Morphological stability phase diagram of the perturbed step.

6-4 SiC の溶液成長界面の制御に向けた提言

4H-SiC の溶液成長では高速成長と成長界面の安定性を両立することが重要である。本章では、理論的なアプローチによって 4H-SiC の溶液成長界面の安定性について検討した。

成長界面近傍に発達した境膜内の炭素の物質移動が成長速度を律速するため、高速成長には高温の原料界面と低温の種結晶における炭素溶解度の差(炭素過飽和度)を大きくすることが必須である。そこで、2 章では主要な溶液系の炭素溶解度を熱力学的に予測し、炭素過飽和度の推算を行った。本章では組成的過冷却理論を溶液成長法に適用して、安定に成長できる最大の成長速度を予測した。今後さらに成長速度を向上させるためには、安定な成長を達成できるように、炭素溶解度の温度依存性が非常に大きい溶液系を選ぶことが必要である。

次に、成長界面の形態への溶液系の影響を検討するため、3 章では溶液中の SiC 微粒子の粒成長挙動を調査して、4H-SiC が晶癖面として $\{0001\}$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ を持つことを明らかにした。また、Si-40mol%Cr 溶媒と Si-40mol%Cr-4mol%Al 溶媒中の 4H-SiC の粒成長挙動を比較して、Al を添加すると微粒子の成長が抑制され、沿面方向に優先成長することが分かった。5 章では Gibbs-Thomson 効果を用いた LPE 法の検討を行った。その際、on-axis 基板の成長速度は Al を添加した方が小さい傾向にあった。成長界面にはスパイラル成長の形態が見られたことから、成長速度が小さくなった要因は Al の添加によるステップエネルギー β の上昇であると推測した。本章では B-Z 不安定性に着目して、ステップ形状のゆらぎと安定性について考察した。多くの物性値が不明のため、定性的な議論に留まったが、ステップを安定に保つためには毛管長 ξ が大きいことが必要であることが分かった。 ξ を大きくするには、界面過飽和度を小さくすること、界面の温度を低くすること、 β を大きくすることが必要である。実際に Al を添加すると、炭素溶解度には影響は見られないがステップバンチングが抑制されて安定化することから、Al には β を上昇させる可能性が高まった。

今後、SiC の溶液成長界面の安定性を理解し制御するためには、マクロな輸送現象と界面のステップの挙動を把握する必要がある。2 章では溶液中の炭素溶解度の予測を行ったが、Si-M-C 系の熱力学モデルには検討の余地がある。また、系内の熱流動シミュレーション[6-17]によって SiC の溶液成長プロセスの研究開発が進んだことから、溶液中の拡散係数、熱伝導率、粘性、密度、表面張力といった融体物性が必須である。また、ステップエネルギーにおよぼす溶液系の影響が明らかとなれば、溶媒設計によって大きく溶液成長界面を安定化させることが可能である。これらの達成によって、高品質の 4H-SiC 単結晶の育成に向けた最適な溶媒系の設計および育成条件の指針が得られる。

6-5 小括

SiC の溶液成長界面の安定性を検討し、以下の知見を得た。

1. 組成的過冷却理論を溶液成長法に適用して、安定に成長できる成長速度と温度勾配、成長温度の関係が得られた。Si-40mol%Cr 溶媒を用いた場合の、安定-不安定相関図を作成し、不安定化のクライテリオンを予測した。
2. 摂動論をステップのゆらぎに適用した B-Z 不安定性に基づいて、ステップの安定性を定性的に検討した。ステップの不安定性を抑制するためには、界面過飽和度を小さくすること、界面の温度を低くすること、ステップエネルギーが大きい溶液系を用いることが重要であると考えられる。

参考文献

- [6-1] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers: *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 428-437.
- [6-2] W. W. Mullins and R. F. Sekerka: *Journal of Applied Physics*, 35 (1964) 323-329.
- [6-3] D. H. Hofmann and M. H. Müller: *Material Science Engineering B*, 61-62 (1999) 29-39.
- [6-4] 郡司好喜: *鉄と鋼*, 80 (1994) N208-N221.
- [6-5] W. A. Tiller: *Journal of Crystal Growth*, 2 (1968) 69-79.
- [6-6] P. Bennema: *Crystal Growth*, Pergamon Press (1967) 413.
- [6-7] H. Kobatake, H. Fukuyama and I. Minato: *Applied Physics Letter*, 90 (2007) 094102.
- [6-8] 早稲田嘉夫編: *金属データブック*(4版), 日本金属学会 15-16.
- [6-9] G. G. Gnesin and A. I. Raichenko: *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 12 (1973) 383-389.
- [6-10] V. G. Levich: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Science, (1962) 134, 194.
- [6-11] H. Daikoku, S. Kawanishi and T. Yoshikawa: *Materials Transaction*, 58 (2017) 1434-1438.
- [6-12] T. Sakai, M. Kado, H. Daikoku, S. Harada and T. Ujihara: *Abstract book of European Conference of Silicon Carbide and Related Materials 2016*, LN 15.
- [6-13] Y. Sato, Y. Kameda, T. Nagasawa, T. Sakamoto, S. Moriguchi, T. Yamamura, Y. Waseda: *Journal of Crystal Growth*: 249 (2003) 404-415.
- [6-14] 黒田登志雄著: *結晶は生きている-その成長と形の変化のしくみ*, サイエンス社.
- [6-15] G. S. Bales and A. Zangwill: *Physical Review B*, 41 (1990) 5500-5508.
- [6-16] 大黒寛典, 川西咲子, 吉川健: *日本金属学会 第160回春季講演大会*, (2017) 94.
- [6-17] 例えば、森口晃治, 岡田信宏, 海藤宏志, 岸田豊, 楠一彦, 関和明, 亀井一人: *新日鐵住金技報*, 第407号 (2017) 58-68.

第7章 総括

本研究では、高品質 4H-SiC 単結晶の製造プロセスの確立に向けて、溶液成長法の界面成長現象の物理化学的な検討を行った。

1 章では、SiC パワーデバイスの広範な普及と高耐圧化に向けて、現行の昇華再結晶法による単結晶よりも低欠陥密度の結晶の供給の必要性を述べた。高品質単結晶の育成が期待される溶液成長法と昇華再結晶法のプロセスと、最近の研究開発の状況を説明した。溶液成長法において解決すべき課題が、成長界面の形態の制御にあることを述べた。その現状を踏まえて、高温溶液から SiC 単結晶が成長する際の界面の物理化学的な検討が本研究の目的であることを述べた。

2 章では、SiC の溶液成長界面において炭素の高過飽和濃度を得るために好適な溶媒、高速成長に適した条件を調査するため、Calphad 法を用いて高速成長に用いられる主要な溶液系である Si-Cr-C 系、Si-Ti-C 系、Si-Fe-C 系の相平衡関係を熱力学的に検討した。3 つの系において平衡相を予測した結果、Si-Cr-C 系と Si-Fe-C 系が比較的広い SiC 飽和領域を持つのに対して、Si-Ti-C 系は 3 元系化合物が高温まで安定であるため、SiC 飽和領域が Si 富化側に限定されることが分かった。Si-40mol%Cr 溶媒、Si-23mol%Ti 溶媒および Fe-40mol%Si 溶媒中の SiC 飽和炭素溶解度の推算において液相に準正則溶体モデルを適用したところ、Si-23mol%Ti 溶媒および Fe-40mol%Si 溶媒中の SiC 飽和炭素溶解度は推算値と測定値が良い一致を示したのに対して、Si-40mol%Cr 溶媒中の炭素溶解度は推算値が測定値よりも高く見積もられることが分かった。したがって溶液系によっては最適な熱力学モデルが異なることが分かった。黒鉛坩堝と成長界面に温度差がある場合の炭素過飽和濃度および界面過飽和度を予測して、Si-Cr 系溶媒が 3 種類の溶液系の中で最も大きな炭素過飽和濃度を有し、3 種類の溶液系の中で最も小さな界面過飽和度を与えることが予測された。

3 章では、1873-2173K において Si 系溶融合金中の 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子の粒成長を調査した。溶融 Si 中の 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子が以下の晶癖を示すことが明らかになった。また、4H-SiC は $\{10\bar{1}0\}$ に向かって優先成長することが分かった。

3C-SiC: $\{111\}$ 、 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 、 $\{100\}$

4H-SiC: (0001) 、 $(000\bar{1})$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{10\bar{1}\bar{2}\}$

6H-SiC: (0001) 、 $(000\bar{1})$ 、 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{10\bar{1}3\}$ 、 $\{10\bar{1}\bar{3}\}$

次に、3 種類のポリタイプの粒成長速度を比較した結果、3C-SiC の粒成長が最も大きく、6H-SiC の粒成長は殆ど得られなかった。4H-SiC は 1873K では 6H-SiC と同程度、2173K では 3C-SiC と同程度の粒成長が得られ、3 種類のポリタイプのうち大きな温度依存性があることが分かった。Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC 微粒子は溶融 Si 中の 4H-SiC と同じ晶癖面を有していた。Si-40mol%Cr 合金中の 4H-SiC は比較的大きく成長して $\langle 0001 \rangle$ に伸びた晶癖を示し、炭素溶解度の変化によって粒成長挙動が変化することが分かった。また Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金中の 4H-SiC は溶融 Si 中の場合と同

第7章 総括

じように $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ に優先成長する傾向にあり、粒成長も溶融 Si 中の場合と同程度であった。したがって、Al は基底面を安定化させ、4H-SiC の側面を相対的に不安定にすることが示唆された。粒成長挙動を LSW 理論にしたがって解析したが、界面エネルギーの評価には至らなかった。これは、ファセットを持つ粒子の異方粒成長に既報の理論では対応できない為であり、オストワルド成長理論に課題を見出した。異方性オストワルド成長の理論構築が適えば粒成長を利用した界面物性の評価が可能になる。

4章では、SiC の溶液成長界面の原子レベルの解析を行うために分子動力学シミュレーションを行った。固液共存系の計算に好適なポテンシャル関数を決定するため、3種類の Tersoff ポテンシャルについて、Si、SiC、Diamond の比熱、密度および Si-C 溶液の混合熱を比較し、T₉₄ポテンシャル関数を選択した。Si および SiC の表面構造のシミュレーションを行い、既報の STM を用いた観察結果と同様の表面構造を取ることが分かり、表面・界面のマイクロ構造の予測ができることが分かった。また、ポリタイプの内部エネルギーに差がないことが分かった。Si-50mol%C 溶液からの 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の成長ダイナミクスを計算した結果、3章にて得られた晶癖の安定性と合致するように成長速度に異方性が得られた。また、4H-SiC の溶液成長法で重要と考えられる {0001} と $\{10\bar{1}0\}$ と $\{10\bar{1}2\}$ の大規模計算を実施し、{0001} が層状に成長するのに対して、 $\{10\bar{1}0\}$ と $\{10\bar{1}2\}$ ではラフに成長する様子が捉えられ、{0001} 以外の成長面は付着成長様式であることが推測された。

5章では、Gibbs-Thomson 効果を用いた溶液エピタキシー法の検討を行い、溶液系が界面の成長に与える影響を調査した。3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 微粒子を分散した溶融 Si を用いて、既報の Si 基溶媒を用いた液相エピタキシー法よりも高速の 90 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度の成長速度が 4° off 基板上で得られた。成長温度まで昇温後速やかに冷却する熱処理でも CVD 法の成膜プロセスに要求される膜厚が得られ、Gibbs-Thomson 効果を用いた高速液相エピタキシー法の可能性を見出した。Si-40mol%Cr 合金および Si-40mol%Cr-4mol%Al 合金を用いて液相エピタキシー法を実施した結果、Al を添加した場合に on-axis 基板の成長速度は Al 無添加の場合よりも小さく、4° off 基板では Al の影響が見られなかった。on-axis 基板にはスパイラル成長が進行していたことから Al の効果はステップエネルギーの増加であることが推察された。本章を通じて、Gibbs-Thomson 効果を用いた高速液相エピタキシー法のプロセスを提案した。実現に向けた課題には、ステップのオーバーラップによる溶液インクルージョンの抑制、結晶のポリタイプの制御を挙げ、これらの解決には最適な溶液系や分散粒子の形状が必要であることを述べた。

6章では、2章から5章までの結果を踏まえて、SiC の溶液成長界面の不安定性のクライテリオンの評価を試みた。組成的過冷却理論を用いて、Si-40mol%Cr 溶媒を用いて SiC の溶液成長を行う際の安定成長条件を評価した。また、摂動論を用いてステップの不安定性因子を検討し、安定成長にはステップエネルギーを大きく取れる溶液系を選択することが重要であることを述べた。

第7章 総括

以上、本論文では SiC 単結晶の溶液成長時の成長界面に対する高温の合金溶液の役割の検討を進め、溶液系の熱力学の基盤を構築するとともに、微粒子の成長を利用した成長界面の形態への溶液系の作用の評価と分子動力学法を用いた微視的な界面成長挙動の調査により、SiC の界面成長機構を明らかにした。さらに界面特性の評価に利用した Gibbs-Thomson 効果を利用した新規液相エピタキシャル成長の可能性を示した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、懇切丁寧にご指導くださいました吉川健准教授に心から感謝いたします。修士課程からとても恵まれた研究環境を与えてくださり、数多くの経験を積むことができたことに、言葉に尽くしきれないほど感謝しております。

本論文を執筆するにあたり、ご指導ならびにご助言をいただきました森田一樹教授、岡部徹教授、澁田靖准教授、脇原徹准教授に深く感謝いたします。

また、森田一樹教授、岡部徹教授には修士課程の頃から研究活動以外の場においても温かいご指導をいただきました。厚く御礼申し上げます。

実験試料の分析にあたって SEM の利用を快く許可くださいました前田正史教授に深く感謝いたします。

SiC ウエハの準備にあたってダイシングソーをご教示くださり、時折温かいお言葉をかけてくださいました光田好孝教授に深く御礼申し上げます。

SiC 微粒子の EBSD 解析にあたって FE-SEM の利用を快く許可くださいました柳本潤教授に厚く感謝いたします。

本論文の 2 章を進めるにあたって多大なご協力をいただいた新日鐵住金株式会社 亀井一人博士、楠一彦博士、トヨタ自動車株式会社 坂元秀光氏、大黒寛典氏に心より感謝いたします。

本論文の 3 章と 5 章に結晶成長工学の視点から様々なご指摘をいただいた Didier Chaussende 博士に厚く御礼申し上げます。

本論文の 4 章を進めるにあたってゼロから丁寧に分子動力学法をご指導くださいました澁田靖准教授に深く感謝いたします。

機器分析にあたり、ご指導、ご協力をいただきました Sabrina Alam Khan 博士、築場豊氏、木村久雄氏に深く御礼申し上げます。

研究室の先輩として、また学位を取得されてご異動された後も多岐にわたり本研究にご協力くださった川西咲子博士に心より御礼申し上げます。

本論文の執筆ならびに研究生生活全般の手助けをいただきました堀池巧博士、白石美紀氏、宇野桃子氏、吉留裕貴氏、宮坂遼氏、二宮裕磨氏、黒坂真一朗氏、福井康介氏、中川弥生氏をはじめとする持続性高温材料プロセス研究室の皆さまに心より御礼申し上げます。

最後に、私にとって非常に挑戦的であった博士課程進学を応援してくれて、常に支えてくれた妻と、温かい言葉をかけ続けてくれた家族に感謝します。

ありがとうございました。