

論文の内容の要旨

論文題目 SiC単結晶の高温溶液中界面成長の物理化学

氏名 鳴海 大翔

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 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 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。

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。