

博士論文

**Si-Cr 溶媒を用いた SiC 単結晶の溶液成長
の物理化学**

大黒 寛典

目次

第 1 章 序論	1
1-1. 緒言	1
1-2. SiC	4
1-3. SiC 素子	6
1-4. SiC 中の欠陥	8
1-5. SiC バルク単結晶の製造方法	9
1-5-1. 昇華再結晶法	10
1-5-2. HTCVD 法	11
1-5-3. 溶液成長法	12
1-6. 溶液成長法の原理	14
1-7. SiC 溶液成長の成長様式と界面不安定性	17
1-8. 溶液成長法の課題	19
1-9. 本研究の目的	21
参考文献	22
第 2 章 Si-Cr および Si-Cr-Al 溶媒中 C 溶解度の調査	25
2-1. 緒言	25
2-2. 実験方法	26
2-3. 燃焼赤外線吸収法による合金中 C 溶解度分析方法	28
2-4. Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の調査	29
2-4-1. Si-Cr 系合金の SiC 飽和の確認	29
2-4-2. SiC 飽和 Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の測定	31
2-4-3. 準正則溶体モデルを用いた SiC 飽和 Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の熱力学的検討	34
2-4-4. 擬化学モデルを用いた SiC 飽和 Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の熱力学的検討	36
2-4-5. 各種溶媒中 C 溶解度と C 過飽和度の検討	39
2-5. Si-Cr-Al 溶媒中 C 溶解度の調査	42
2-6. 小括	45
参考文献	46
第 3 章 SiC 単結晶の溶液成長時の溶液内温度、流速分布に及ぼす溶液の高温物性の影響	47
3-1. 緒言	47
3-2. 実験方法	48
3-2-1. 静電浮遊法に用いる合金の作製方法	48

3-2-2.	静電浮遊法による高温物性計測	48
3-2-3.	溶液成長条件の熱流体シミュレーション	49
3-3.	静電浮遊法による Si-40mol%Cr 合金及び(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の高温物性測定	53
3-3-1.	Si-40mol%Cr 合金の高温物性	53
3-3-2.	(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の高温物性	63
3-4.	溶媒の高温物性の溶液内の温度・流速分布への影響	65
3-4-1.	Si-40mol%Cr 合金、及び(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金	65
3-4-2.	密度、粘性係数、表面張力の溶液内の温度・流速分布への影響	68
3-5.	Si-40mol%Cr 合金に Al 添加した溶媒の TSSG 法における溶液内温度・流速分布	72
3-6.	小括	77
	参考文献	78
第 4 章 成長界面その場観察による Si-Cr 溶媒への Al 添加の SiC 成長界面への影響の調査		79
4-1.	緒言	79
4-2.	実験方法	80
4-3.	評価方法	81
4-3-1.	干渉縞を利用した界面形状の評価	81
4-3-2.	ラマン分光測定によるポリタイプの調査	82
4-4.	実験結果及び考察	83
4-4-1.	Si-40mol%Cr 溶液を用いた成長における成長界面の観察	83
4-4-2.	(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶液を用いた成長における成長界面の観察	91
4-4-3.	Si-Cr 溶媒への Al 添加による成長界面への影響の考察	95
4-5.	小括	99
	参考文献	100
第 5 章 Si-Cr 溶媒への Al の添加による大口径結晶成長への影響		101
5-1.	緒言	101
5-2.	実験	102
5-2-1.	実験原理	102
5-2-2.	実験方法	102
5-2-3.	評価方法	103
5-3.	Si-Cr 溶媒を用いた凹界面形状成長における結晶形状と多形の関係	105
5-3-1.	凹界面形状成長による成長結晶の界面形状	105

5-3-2.	凹界面形状成長による成長結晶の 4H 維持機構	107
5-3-3.	凹界面形状成長による成長結晶のキャリア濃度分布	110
5-4.	凹界面形状成長における Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加効果	112
5-4-1.	溶媒への Al 添加濃度と成長結晶中 Al 濃度の関係	112
5-4-2.	Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加の多形への影響	114
5-4-3.	Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加の成長界面におけるステップ構造への影響	117
5-5.	4H-SiC 結晶の各結晶面上での成長と溶媒への Al の添加の効果	120
5-6.	{1-10-2}面を積極利用した 4H-SiC の制御法の検討	122
5-7.	小括	123
	参考文献	124
第 6 章	SiC 単結晶の溶液成長における溶媒設計に向けた検討	125
6-1.	緒言	125
6-2.	異種ポリタイプとインクルージョン抑制の両立に向けた溶媒中 Al 濃度の検討	126
6-3.	SiC 溶液成長の溶媒設計に向けた提言	130
6-4.	小括	131
	参考文献	132
第 7 章	総括	133
	謝辞	136

第 1 章

序論

1-1. 緒言

パワーエレクトロニクスは、パワー半導体デバイスを用いて直流から交流、交流から直流への変換、電圧や電流、周波数を自在に制御する技術である。2013年に閣議決定された日本再興戦略、科学技術・イノベーション総合戦略(SIP)において2013年～2019年までの7年間の事業が実施されており、次世代材料である炭化珪素(SiC)、窒化ガリウム(GaN)に関する技術研究、パワーモジュール応用に関する研究、回路・ソフトウェア・デバイスに関する研究で構成されている。

パワー半導体デバイス(電力用半導体素子)は、パワーエレクトロニクス機器において最も重要な構成要素である。現在の主要なパワー半導体デバイス材料はシリコン(Si)が中心である。1956年に開発・実用化されたサイリスタに始まり、1980年代後半にかけて、GTO(Gate Turn-Off Thyristor)、光トリガサイリスタ、MOSFET(Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)、IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor)等が急速に進歩し、小容量から大容量にいたる様々な電力変換ニーズへの対応が可能になった。さらに、1990年代から現在までは、LSIの微細加工技術の導入等により高性能化を目指した研究開発が行われてきた。しかし、材料物性の限界から低損失化や高速化性能は飽和の傾向にあると言われている。

その限界を乗り越える性能を持った次世代半導体材料として、SiCやGaN、Ga₂O₃およびダイヤモンドなどのワイドバンドギャップ半導体が期待されているが、前述のように、SIPにおいてSiC、GaNの開発が推進されている。Fig. 1-1に動作周波数と素子の電力変換容量の関係を示す[1-1]。SiCは数100 Hzから数100 kHz周波数帯における高耐圧大電力用デバイスとして期待されており、主に鉄道や自動車、基幹電力変換などの用途が挙げられる。一方、GaNは数10 kHz以上の高周波数帯における耐圧数100 Vクラスの中耐圧電力用デバイスとして期待されており、次世代携帯や衛星通信などの通信機器が用途として挙げられる。

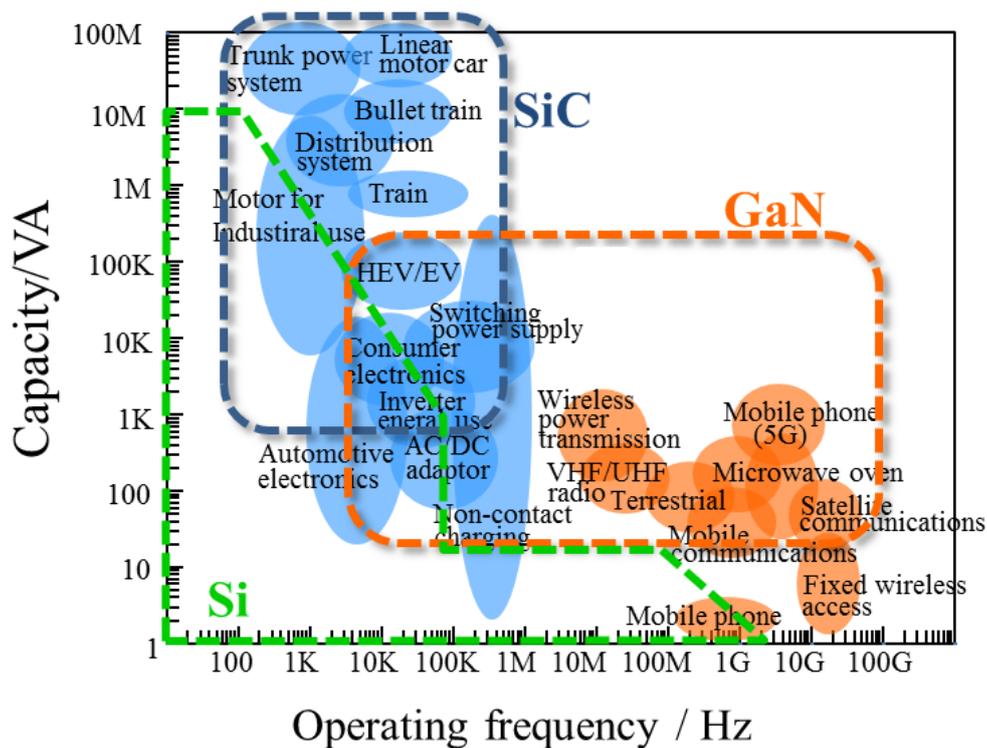


Fig.1-1 Relation between operating frequency and capacity of power converter [1-1].

SiC パワーデバイス は 2001 年にショットキー・バリア・ダイオード(SBD)がドイツの Infineon Technologies 社によって製品化され、2010 年代にはトランジスタやモジュールを手掛ける企業が出てきた。鉄道分野への採用が最も進んでおり、2012 年に東京メトロ銀座線 01 系に SiC ダイオードで構成された三菱電機製インバーターが初めて搭載され、2015 年には小田急電鉄 1000 形にダイオードとトランジスタの両方に SiC を用いるフル SiC インバーター(三菱電機製)が搭載された。フル SiC インバーターの採用により、従来比で 80% 以上のサイズ・重量の削減と約 40%の省エネ効果が得られている[1-2]。また、2020 年度からの次世代新幹線にも SiC 採用インバーターが搭載されることが予定されている。ダイオードやトランジスタも、太陽光発電システム向けのパワーコンディショナーなどの新エネルギー分野やサーバーなどの情報通信機器分野で採用が始まっている。

SiC デバイス全体の市場は 2015 年度で 2 億ドル以上であり、2021 年には 6 億ドル程度まで拡張すると予測されている[1-3]。Fig. 1-2 に 2021 年までの用途別の SiC 需要予測を示す[1-3]。SiC 全体の需要の約 10%を占める自動車分野においては、HV、PHV、EV などの電動車両のモーターを駆動させるインバーターやコンバーター用回路を SiC に置き換えることで、5~10%程度の燃費改善と冷却機構の簡素化などによる小型・軽量化が可能と見込まれている[1-4]。SiC の採用は進んでおり、トヨタ自動車は 2015 年にモーター駆動回路内の昇圧コンバーターとインバーターにダイオードとトランジスタを採用した試作車で公道走行実験を開始した他、燃料電池車(FC)の路線バスにも SiC ダイオードを採用している。一方、ホンダも 2016 年に発売した FC 車クラリティのモーター駆動回路の昇圧部に SiC ダ

イオードを採用しており、2020年代にはSiCの採用が加速化すると予想される。

パワーデバイス全体の市場におけるSiC市場予測をFig.1-3に示す[1-3]。Siに対するSiC市場の将来予測は2021年においても4%程度に留まっており、広範な普及のためにはSiCの低コスト化が大きな課題である。SiCデバイスの製造コストは基板、加工、エピ成膜、検査のそれぞれが25%程度を占めると言われている。Siの基板が8インチ径で4000円程度であるのに対して、SiCの基板は4インチ径で30000円程度であり、非常に高価である。素子コストを下げていくためには基板コストを下げていくことが必須課題であると言える。

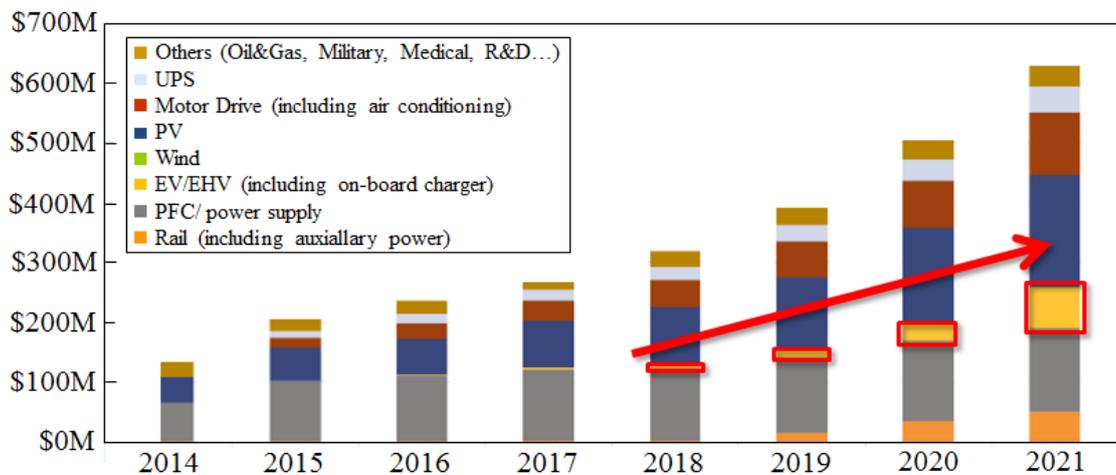


Fig.1-2 Market forecast of SiC devices used for various applications [1-3].

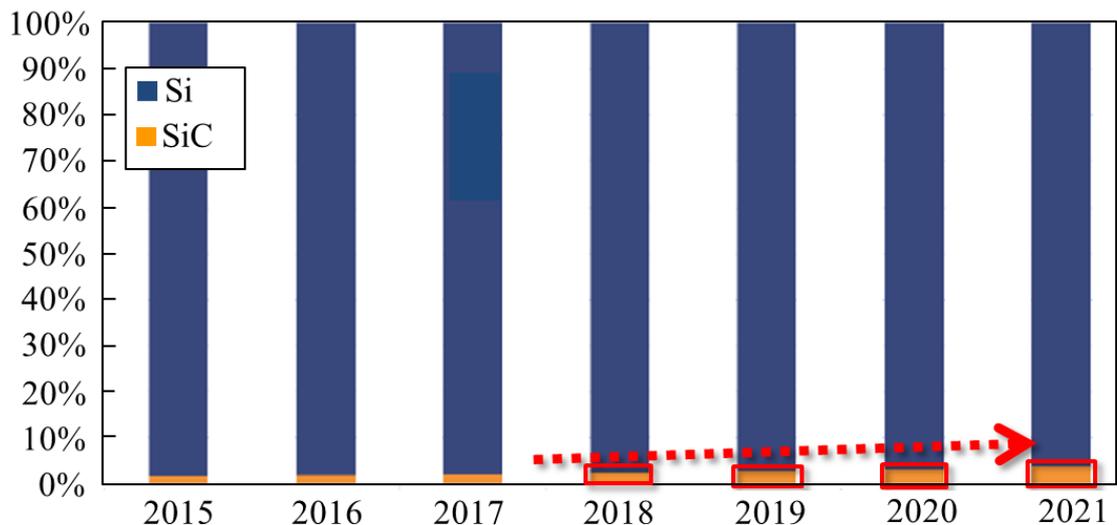


Fig.1-3 SiC vs Si power semiconductor market forecast [1-3].

1-2. SiC

SiC は、Si と C の 1:1 の化合物である。12%のイオン結合性を有する共有結合性の強い結晶であるため、高硬度である。また、常圧では液相が存在せず、空気中では 1500°C程度まで存在可能とされる熱的安定性に加えて、化学的安定性も併せ持つ材料である。高硬度で耐熱性、耐久性に優れていることから、高温構造材料、研磨・研削材や、耐火材として広く利用されてきた。

一方、半導体材料としては、結合エネルギーが高いことに起因して禁制帯幅、絶縁破壊電界が高い値を示しており、バンドギャップが Si 半導体の約 3 倍、絶縁破壊電界が約 10 倍であり、パワー半導体デバイスとしての性能指数が優れている。デバイス作製に必要な n 型、p 型の制御が広い範囲で可能であることから、パワーデバイス用材料として期待されている。素子が開発されれば、高耐圧化、高速動作化、電力変換損失の低減が期待される。また、高温動作化への対応が可能である。

SiC の結晶構造は正四面体であり、[111]方向でのシリコン(Si)とカーボン(C)原子の 2 原子層の積層配置の違いによって異なる結晶構造を持つ。SiC のポリタイプは、これまで 100 以上の多形が報告されている[1-5、1-6]。SiC を晶出させる場合、多形が混在して晶出する可能性があり、SiC 多形の中で比較的安定な多形として、3C、6H、4H などがある。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 は結晶系の頭文字(C：立方晶、H：六方晶)を表している。これらの構造を Fig. 1-4 に示す。これらの構造の格子定数や凝集エネルギーについて、第 1 原理計算の評価が行われ、凝集エネルギーは $4H > 6H > 3C > 2H$ (4H が最も安定)の順と推定された[1-7~10]。しかし、これらのエネルギー差は数 10 meV/atom と小さく、多形の存在確率は圧力や温度条件によって大きく異なることが報告されている[1-11]。

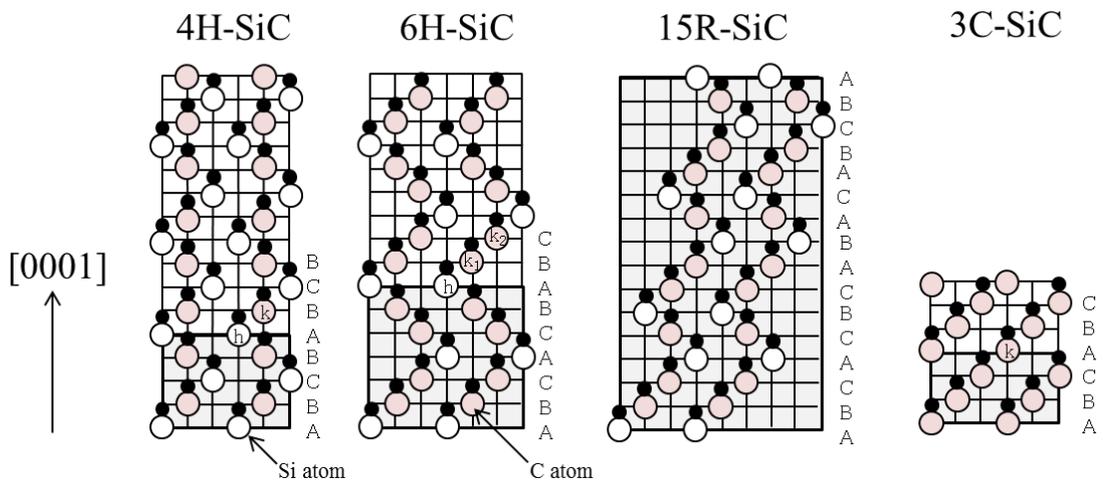


Fig. 1-4 Stacking sequences for different SiC polytypes in the [1120] plane.

ポリタイプによる物性を他材料と併せて Table 1-1 [1-12~14]に示す。4H や 6H と比較して 3C は禁制帯幅が小さいため、絶縁破壊電界強度も小さい。また、4H と 6H を比較した場合、c 軸方向の電子移動度は 4H-SiC が 1200 cm²/Vs である一方、6H-SiC は 100 cm²/Vs となる。よって縦型パワーデバイスでの電流の流れる c 軸方向に対して 4H-SiC の電子移動度が最も高い。4H-SiC は絶縁電界破壊強度や c 軸方向の電子移動度の優位性から、パワーデバイス素子用途として最も有望であり、開発が進められている。

Table 1-1 Properties of SiC and other semiconductors [1-12~14].

	Si	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	GaN	Ga ₂ O ₃	Diamond
Lattice constant (Å)	5.43	4.36	(a) 3.09 (c) 10.08	(a) 3.09 (c) 15.12	(a) 3.19 (c) 5.18	(a) 12.2 (b) 3.0 (c) 5.8	3.57
Bandgap (eV)	1.12	2.3	3.26	3.02	3.42	4.8-4.9	5.45
Thermal conductivity (W/cmK)	0.3	4.9	4.9	4.9	2.5	0.13 -0.21	22
Electron mobility (cm ² /Vs)	1430	800	c-axis: 1200 ⊥c-axis: 1000	c-axis: 100 ⊥c-axis: 450	900	300 (Estimated value)	2800
Saturated electron drift velocity (10 ⁷ cm/s)	1	2.7	2.2	1.9	2.7	—	2.7
Breakdown field (MV/cm)	0.3	2	3	3	3	8 (Estimated value)	10

1-3. SiC 素子

絶縁破壊電圧に対する素子構造を Fig.1-5 に示す。Si を材料としたパワーデバイスにおいては 200 V 以下の小容量領域ではユニポーラデバイスである MOSFET が、2 kV までの中容量領域ではバイポーラデバイスである IGBT が、大容量領域では GTO サイリスタが適している。

一方、SiC パワーデバイスにおいては、電車、EV/HEV や汎用インバーターなどの用途があり、約 100 V 以上 5 kV 以下の中耐圧領域では SBD、MOSFET が有望である。主に電力系統制御や送電などの高耐圧が必要とされる 5 kV 以上の耐圧領域では、通電時のオン抵抗が急増してくるため、少数キャリア注入による伝導度変調効果を活用するバイポーラデバイスが有望であり、PiN ダイオード、IGBT が必要となってくる。MOSFET 及び IGBT の典型的な構造を Fig. 1-6 に示す。ダイオード、MOSFET の基板としては n 型基板が必要であり、IGBT では p 型基板が必要となる。基板に求められる特性としては、導通時の損失を低減するために抵抗が低く、ドリフト層や表面層中で素子特性不良に寄与する欠陥を発生させないために基板中の欠陥が少ないことが求められる。

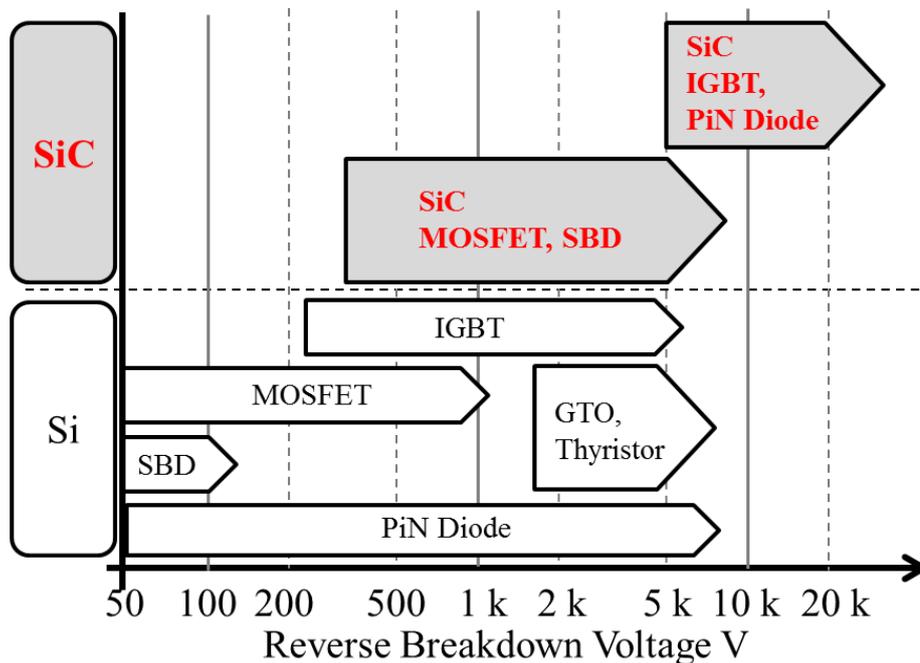
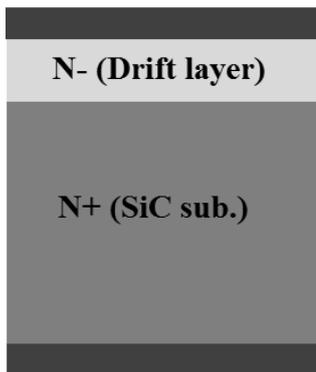
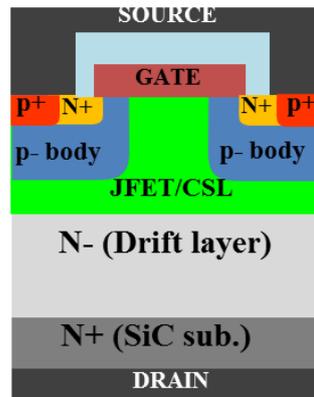


Fig. 1-5 Reverse breakdown voltage of various device structures.

(a) SBD



(b) MOSFET



(c) IGBT

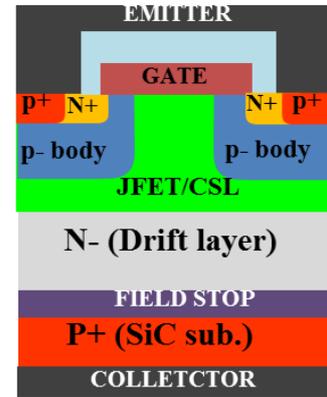


Fig. 1-6 Cross section images of typical device structures (SBD, MOSFET, IGBT).

1-4. SiC 中の欠陥

SiC 結晶中に存在する主な欠陥を Table 1-2 に示す。マイクロパイプ(MP)は中空状の巨大な貫通らせん転位(Threading Screw Dislocation: TSD)であり、4H-SiC の場合にはバーガースベクトルが $b > 2c$ の場合に発生する。MP はデバイスの電気的特性に致命的な悪影響を及ぼすことが知られている [1-15]。この他に、 $\langle 0001 \rangle$ に伝搬する TSD、貫通刃状転位(Threading Edge Dislocation: TED)、及び(0001)面内を伝搬する基底面転位(Basal Plane Dislocation: BPD)が存在する。また、積層方向に周期がずれて面内方向に伝搬する積層欠陥がある。Table 1-2 に各転位がデバイスの電気特性に与える主な影響を示す。例えば、TSD は MOS 構造のゲート酸化膜寿命を大きく低下させることが報告されている [1-16, 17]。また、BPD はバイポーラ素子のドリフト層中に存在した場合、通電によって積層欠陥に拡張することによって順方向の特性が劣化する現象が知られている [1-18~21]。無転位基板である Si とは異なり、市販 SiC ウエハにはデバイス特性に影響を与える転位が多く含まれているのが現状であり、今後、デバイス作製時の歩留り向上のためには、作製するデバイスに応じた転位の低減が必要である。

Table 1-2 Typical dislocation densities and influence of dislocations to device properties [1-16~21].

Dislocation	Direction of dislocation	Burgers vector	Density in commercial bulk wafers [1-18]	Density in commercial epitaxial wafers [1-18]	Influence to device property
Micropipe (MP)	$t // \langle 0001 \rangle$	$b = n \times \langle 0001 \rangle$ $n > 2$ (4H)	0–0.1 cm ⁻²	0–0.1 cm ⁻²	• Drastic degradation of blocking performance [1-16]
Threading screw dislocation (TSD)	$t // \langle 0001 \rangle$	$b = n \times \langle 0001 \rangle$ $n = 1, 2$ (4H)	300–500 cm ⁻²	300–500 cm ⁻²	• Increase of leakage current [1-17] • Degradation of reliability on oxide layer [1-18]
Threading edge dislocation (TED)	$t // \langle 0001 \rangle$	$b = \langle 1120 \rangle / 3$	2000–5000 cm ⁻²	2500–6000 cm ⁻²	• Increase of leakage current [1-17] • Degradation of reliability on oxide layer [1-18]
Basal plane dislocation (BPD)	$t \perp \langle 0001 \rangle$	$b = \langle 1120 \rangle / 3$	500–1000 cm ⁻²	0.1–1 cm ⁻²	• Degradation of on-state conduction performance on bi-polar device [1-19~21]
Stacking Fault (SF)	in {0001} plane	mostly Shockley type	< 1 cm ⁻¹	0.05–0.5 cm ⁻¹	

1-5. SiC バルク単結晶の製造方法

Si-C 系の状態図を Fig.1-7 に示す[1-22、23]。包晶反応型の状態図を示し、常圧下では SiC は昇温によって Si 液相と黒鉛に分解溶解するため、融液成長は適用できない。そのため、古くから SiC 結晶の合成には無水ケイ酸と炭素源を 2000 °C 以上の高温で加熱して研磨剤を生産するアチソン法が用いられてきた。しかし、1 インチ級以上の結晶の合成は困難である。

単結晶の育成法には、昇華再結晶法、HTCVD 法、溶液成長法等がある。

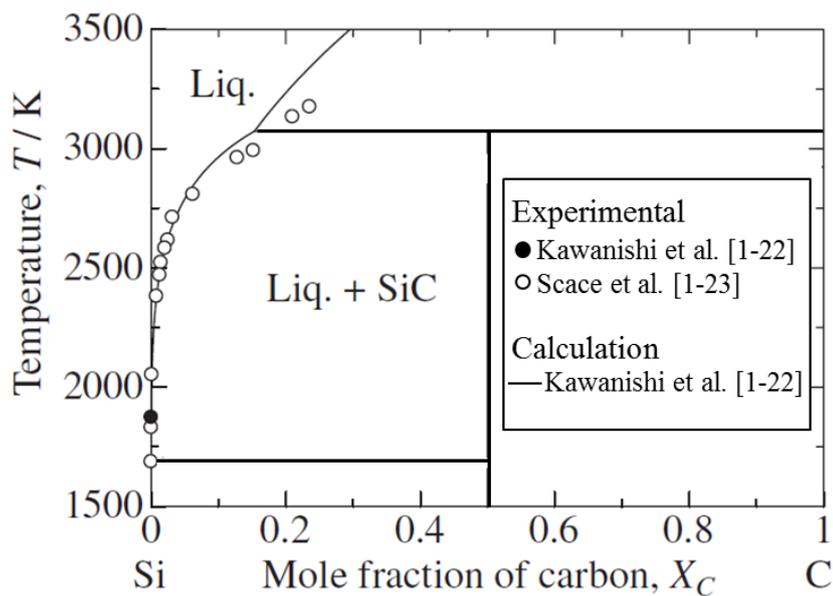


Fig. 1-7 Phase diagram of Si-C system [1-22、23].

1-5-1. 昇華再結晶法

昇華再結晶法の概要図を Fig.1-8 に示す。SiC 源を昇華させて、 Si_2C や SiC_2 、 Si などの昇華ガスを輸送し、低温部にて表面反応により再結晶化する。坩堝は高周波誘導加熱により 2300~2400 °C まで加熱されており、結晶成長部は SiC 源よりも 50~100 °C 低く設定されている。現在市販されている SiC 単結晶ウェハの殆どが、この昇華再結晶法により製造されている。ウェハサイズが技術の進展とともに大きくなり、現状では 150 mm 径ウェハが市販され、2015 年には 200 mm 径ウェハが示されている[1-24]。

準閉鎖系での成長であるがために、原料の炭化による成長条件の経時変化があり、Si/C 比の制御も困難であるため、長時間安定成長の阻害要因となる。c 軸に垂直方向となる a 軸方向の成長を繰り返すことにより、結晶内部の転位を基底面内の転位に変換する、Repeated A-face Growth (RAF 法)によって結晶の貫通転位密度の低減が報告されている[1-25]。しかし、RAF 法の応用は限定的であり、一般の昇華再結晶法では Table1-2 で示したように、結晶中に含まれる欠陥は一定の密度で存在し、素子不良の要因となっている。

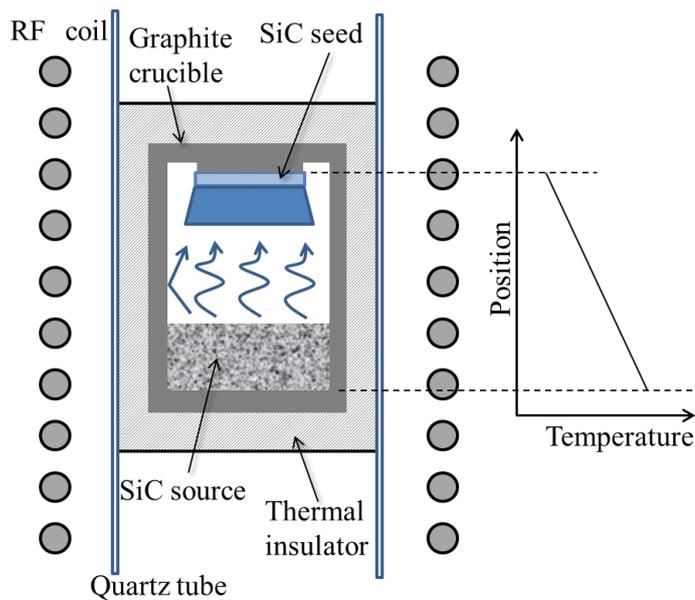


Fig.1-8 Schematic illustration of a crucible and parts used for seeded sublimation growth of SiC.

1-5-2. HTCVD 法

昇華再結晶法以外に気相で SiC を成長させる方法として、2100～2300 °C超での高温で実施する高温化学気相成長(CVD : Chemical Vapor Deposition)法が挙げられる。外部から SiH₄ ガスと炭化水素系(C₂H₄や C₃H₈)のガスを不活性ガスと混ぜて導入することによって結晶成長を行う。Fig. 1-9 に概要図を示す。薄膜 CVD 法とほぼ同様のレイアウトであるが、薄膜 CVD 法と比較して非常に高温である。導入されたガスは一旦気相で反応しクラスター状となって成長ゾーンに導入され、再度分解された後、最終的には Si、SiC₂、Si₂C といった改良レーリー法と類似の反応前駆体となって結晶成長に寄与する。開放系のシステムであり、C/Si 比を原料ガスによって制御できるため、成長時の経時変化が少ない。また、高純度なガスを用いるため、不純物密度の低い結晶が得られる。N や B は 10¹⁴ cm⁻³ オーダーの濃度に制御でき、他の不純物はさらに低い密度となっている。実験的には 0.3～3.6 mm/h を超える高速成長が報告されており [1-26～28]、高いポテンシャルを示している。しかし、いまだ報告例が少なく、大口径長尺化への適用についての可能性は示されていない。

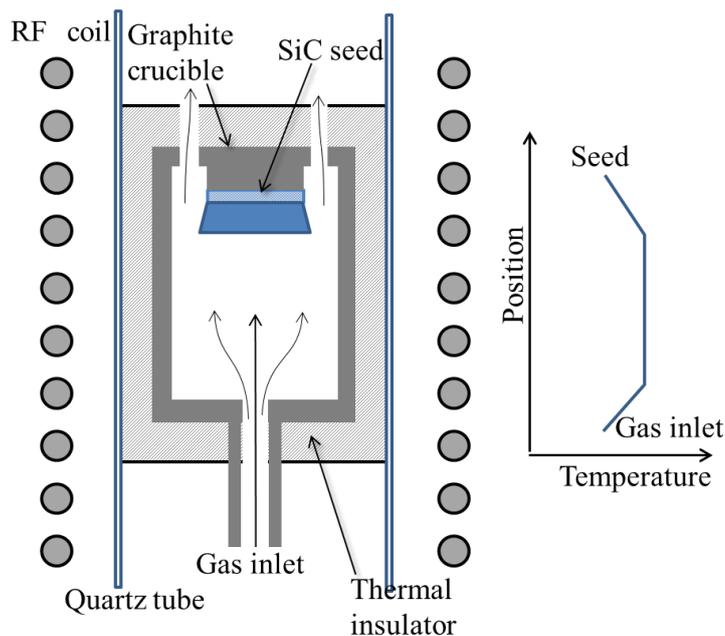


Fig.1-9 Schematic illustration of a reactor used for SiC bulk growth by high-temperature chemical vapor deposition.

1-5-3. 溶液成長法

気相あるいは液相から SiC 結晶が生成する際の相変化時の潜熱の推算値の比較を Table 1-6[1-29]に示す。潜熱は気相法よりも液相成長のほうが小さく、界面での熱的平衡により近いことから、高品質な結晶が得られやすいと言える。1950 年代に初めて溶液法による SiC 成長がトライされ[1-30]、1960～75 年には昇華再結晶法よりも多くの例が報告されている。1970 年代になると、昇華再結晶法の進展が著しく、溶液成長法の SiC バルク成長への適用の報告はされなくなり、80 年代にかけては SiC を用いた発光ダイオードのエピタキシャル成長層用の研究が進められてきた[1-31～33]。1990 年代には、種結晶に存在する MP が成長中に閉塞する報告がされている[1-34]。また、Si 単独では C 溶解度が非常に小さいため[1-23]、C 溶解度を増加させるために Si に Fe、Cr、Sc、Tb、Prなどを添加した 2 元系、3 元系溶媒を用いた成長の研究が行われてきた[1-35～39]。Fig. 1-10 に各溶媒系における成長速度を示す。

Table 1-3 Estimated physico-chemical properties and growth conditions relevant for SiC crystal growth [1-29].

Physico-chemical properties		Growth method	
		Solution growth	Vapor Growth
Diffusion coefficient, D	m^2s^{-1}	5 - 10×10^{-8}	1 - 5×10^{-2}
Heat of phase change, ΔH	J mol^{-1}	100 - 250×10^3	700 - 1000×10^3

高速化によるバルク成長への展開は、1999 年に高压条件下で純 Si 溶媒を用いた 1 インチ口径で 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度の成長から始まる[1-40]。2000 年代になるとバルク化が進展し、Si-Ti 溶媒を用いた 6H-SiC 結晶の 5 mm 厚成長[1-41]、Si-Cr 系溶媒を用いた 4H-SiC で 12 mm 厚の長尺結晶[1-42]や、2 mm/h を超える成長速度が報告された[1-43]。ここでは、メニスカスを形成して成長することによって結晶径を制御した長尺化の可能性が示された。2010 年代には大口径化が進展し、2 インチ径[1-44]や 3.75 インチ径での成長[1-45]が報告されている。Fig. 1-11 に溶液成長法で得られた 4H-SiC インゴットと、それから切り出した 2 インチ径 4° オフ 4H-SiC ウエハを示す[1-46]。得られた成長結晶において、貫通転位が減少し、BPDが 1 cm^{-2} 以下であることが確認されている。また、オフ基板を用いた転位変換[1-47]や m 面を用いた成長[1-48、49]などの超低転位化技術が進展しており、溶液成長法において高品質なパワーデバイス素子用基板としての可能性が証明されつつある。また、溶液にアクセプタである Al を添加した p 型結晶の成長の研究も進んでいる。昇華法と比較して低

抵抗の結晶が得られることが報告されており [1-50、51]、1-4 項で述べた高耐圧 IGBT 基板用途としての可能性も広がりつつある。

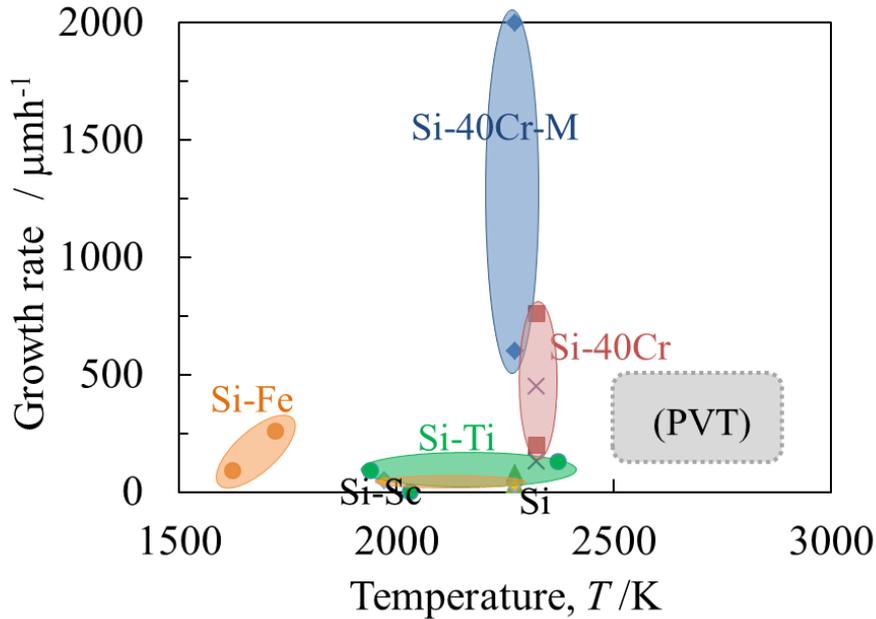


Fig. 1-10 Growth rate of 4H-SiC of solution growth using various Si-M melt.

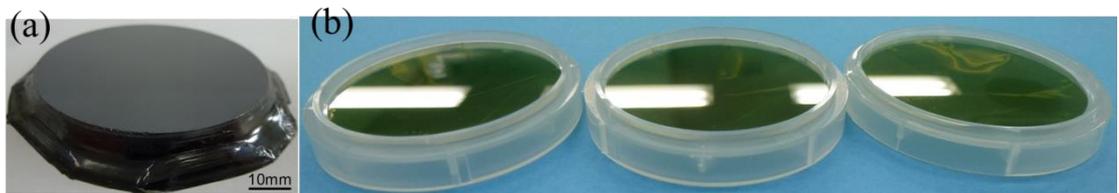


Fig. 1-11 (a) 4H-SiC ingot grown in Si-Cr based melt and (b) Photograph of 2 inch diameter 4° off-axis 4H-SiC wafers prepared from the ingot [1-46].

溶液成長法については、溶液に添加する金属元素のエピ膜や素子への影響が懸念されてきたが、2010年代になっていくつかの有用な報告がなされた。Si-40mol%Cr系溶媒で成長させた結晶中にはCrが 10^{17} cm^{-3} 程度含まれている [1-52]が、Crは格子間位置ではなくSi原子位置への置換配置が最も安定であることが第1原理計算によって確認された [1-53]。また、CVDによるエピ成長が行われる1600℃での熱処理時にCrを含んだ基板からエピ層へのCrの拡散がないことが報告された [1-54]。溶液成長法によって育成されたCrを含む単結晶基板を用いて作製されたSBDは、初期特性に問題がないことが報告されており [1-44]、溶液中金属の影響の評価が進んでいる。一方で、後工程での素子への影響を考慮して最近では遷移金属を添加しない溶媒を用いた成長の取り組みも報告されており、3インチ径のp型結晶が得られている [1-55]。

1-6. 溶液成長法の原理

現在 SiC の溶液成長法において最も汎用的に行われるのが、Top-Seeded Solution Growth(TSSG)法である。TSSG 法の概要を Fig. 1-12 に示す。不活性ガス雰囲気中で高周波誘導加熱あるいは抵抗加熱によって黒鉛坩堝、溶液の加熱が行われる。高周波誘導加熱を用いた場合には、ローレンツ力による電磁攪拌によって溶液流動が得られるため、この加熱方式が一般的になっている。Fig.1-13 に高周波誘導加熱を用いた場合の溶液流動分布の熱流体計算例を示す[1-56]。数 10 cm/sec ~数 m/sec の流速が得られており、坩堝壁から結晶界面への流動が形成されていることがわかる。黒鉛製の坩堝は溶液保持容器及び高周波誘導加熱の被加熱体として使用される。Si は溶媒成分より、炭素は黒鉛るつぼ内壁の溶解により、成長面に供給される。Si 単独、或いは Si に元素を添加した SiC 飽和の合金溶媒が用いられる。バルク結晶成長で報告されている遷移金属の添加成分 Ti、Cr、Fe の炭素との状態図[1-57]を Fig. 1-14 に示す。いずれの遷移金属も、熔融 Si と比較して非常に高い炭素溶解度を有していることがわかる。

一般的に、種結晶には(000-1)C 面が用いられており、黒鉛製の結晶保持軸にて保持される。軸を降下させて溶液の表面に接触させ、坩堝と結晶保持軸を必要に応じて回転させる。成長の過程としては、Fig. 1-15 に示すように、3つの過程に分けられ、(1)坩堝からの黒鉛の溶け込み過程、(2)坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程、(3)成長界面での反応、からなる。実際の成長環境における律速段階については明確になっていない。温度は 1800~2100 °Cとしており、縦方向に温度勾配をつけて成長界面付近を低温にすることによって種結晶成長部を過飽和状態に制御して成長を進行させる。

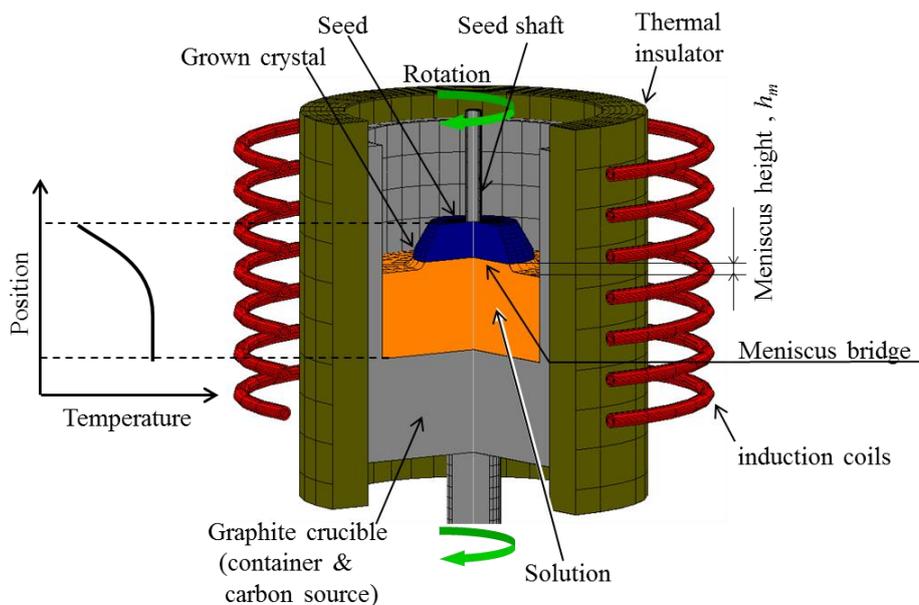


Fig. 1-12 Schematic illustration of a typical furnace used for SiC top-seeded solution growth.

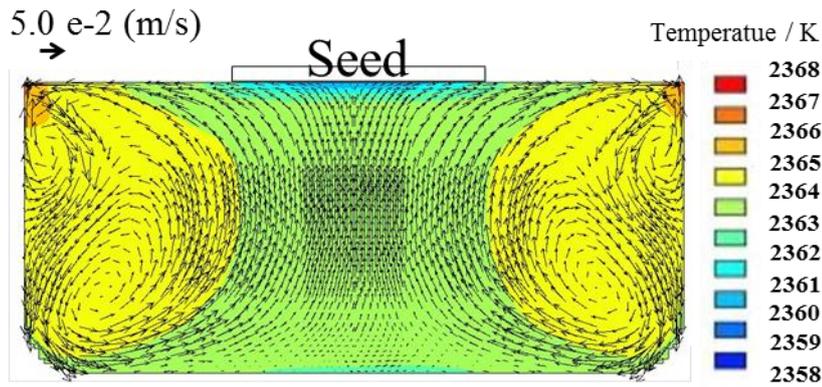


Fig.1-13 Simulation of the temperature and fluid flow distribution in the solution heated by RF coil. Length and direction of arrow indicate the flow rate and the direction, respectively [1-56].

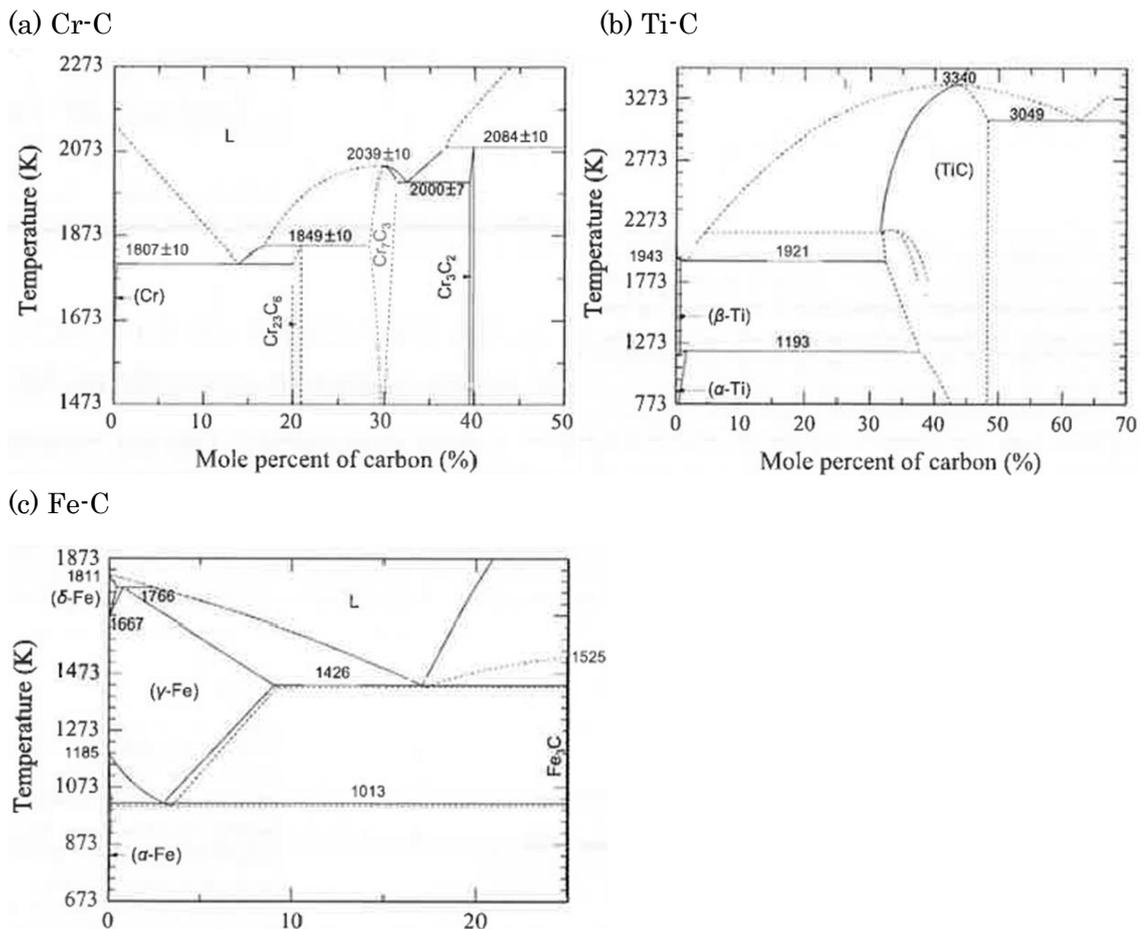


Fig. 1-14 Phase diagrams for (a) Cr-C (b) Ti-C (c) Fe-C systems [1-57].

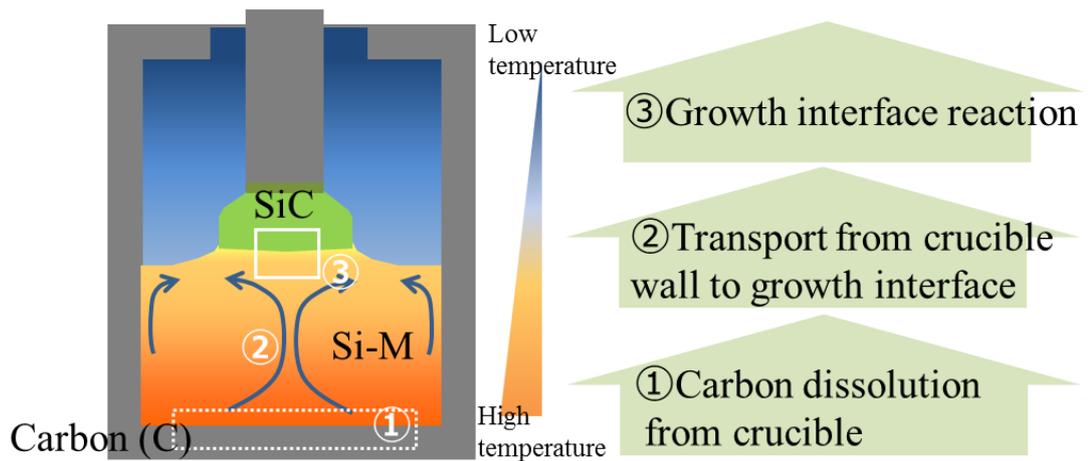


Fig.1-15 Schematic illustration of the processes of top-seeded solution growth.

溶液内の温度分布が十分に制御されない場合、種結晶直下以外でも結晶成長が進行し得る。種結晶周辺の領域以外に低温領域が存在すると自然核発生により雑晶が生成し、成長結晶に付着することで単結晶成長を阻害し、長尺化が困難な要因となる。雑晶の発生箇所は、結晶保持軸周辺、溶液内、黒鉛坩堝内壁の 3 箇所に分けられる。結晶保持軸周辺の雑晶を抑制する方法として、Fig. 1-16 に示す、著者らが提案したメニスカス形成法がある [1-42]。黒鉛製の結晶保持軸を溶液と接触させないために、種結晶を溶液表面に接触させた後 0.2 mm~1.0 mm 程度上方に引き上げてメニスカスを形成することによって軸周辺での雑晶の発生は完全に抑制される。一方、溶液内や黒鉛坩堝内壁で生成する雑晶を抑制するためには、溶液内の温度を均熱化することが有効である。

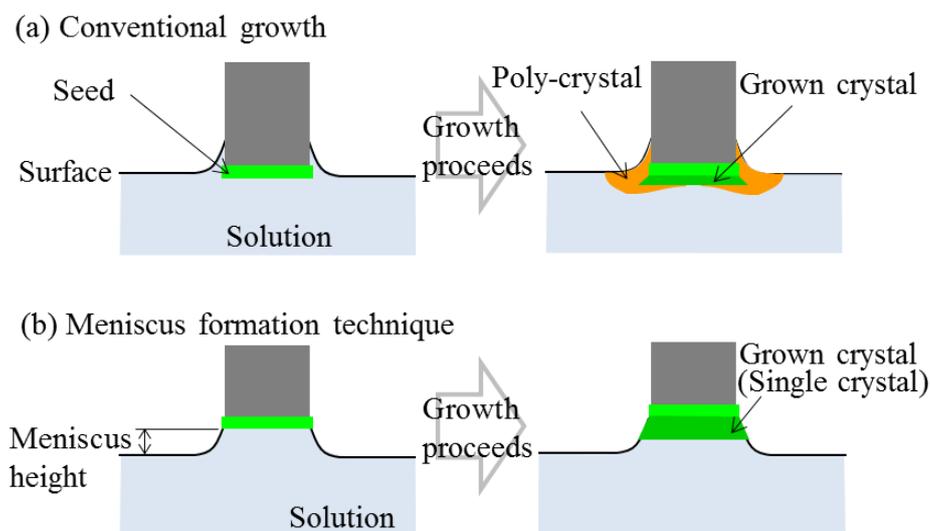


Fig. 1-16 Schematic illustration of the configurations of the seed in the case of (a) conventional growth method, and (b) meniscus formation technique.

1-7. SiC 溶液成長の成長様式と界面不安定性

SiC の溶液成長ではステップに沿ったステップフロー成長以外に、2次元核を起点とする島状成長や、らせん転位を成長の起点として進行するスパイラル成長などが報告されている。Fig. 1-17 に概要図を示す。スパイラル成長の場合、らせん転位を中心とした渦巻きステップにより、平面方向及び積層方向に成長が進行するため、スパイラル成長は積層方向の構造を引き継ぐ成長方式である。一方、島状成長が進行するためにはテラス上への2次元核の生成が必要となる。ステップフロー成長は、傾いたオフ成長界面などにステップやキックが存在する場合にステップが前進する様式となるが、継続的な進行には新たなステップの起点が必要となる。SiC 単結晶成長における $\{0001\}$ 面上への成長時に、積層方向へポリタイプを引き継ぐには、スパイラル成長が必須であると報告されている[1-15]。

ステップの進行には Erlich-Schwoebel (ES)効果[1-58、59]と呼ばれている異方性が生じる。すなわちステップ上段からの取り込みに比べて、ステップ下段(ステップ進行方向)からの取り込みが起りやすく、ステップの前進速度にムラが生じる。これが顕在化すると、ステップの蛇行や会合が生じて大きなステップを形成する、バンチングと呼ばれる現象を引き起こす。

SiC においてバンチングを抑制する方法として、著者らは凹界面形状制御法を提案した[1-44]。Fig. 1-18 に示すように、成長界面形状を凹形状にして結晶外周部から中央部へステップフロー成長をさせつつ、溶液内に中心上昇流によってステップフロー成長と逆向きに流動させることで、溶質の安定供給を促す。これにより、ES 効果を軽減でき、界面の安定化効果を得ることができる。

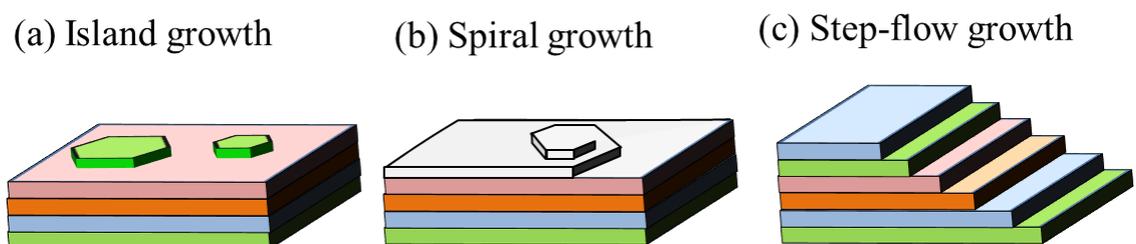


Fig. 1-17 Schematic illustration of island growth, spiral growth via TSD and step-flow growth.

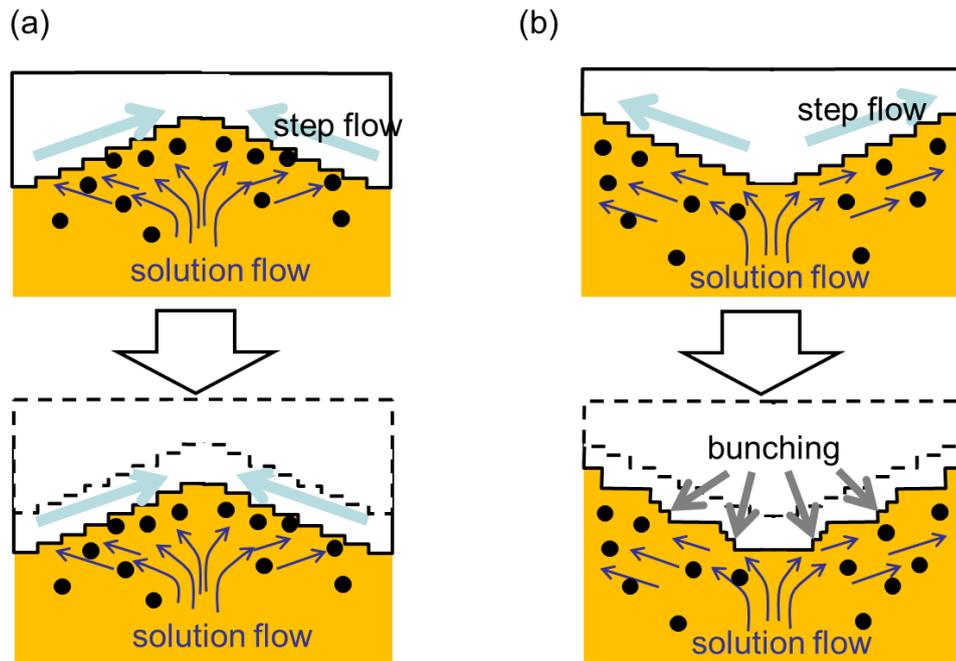


Fig. 1-18 Schematic illustrations of concave growth and convex growth under upward convection condition. (a)The concave surface has been maintained smooth. (b)The convex surface has giant step bunching caused by the same direction for the step-flow and convection.

1-8. 溶液成長法の課題

1-7-3 項で述べたように、溶液成長法によって得られた成長結晶は低転位密度であり、高品質化のポテンシャルは高い一方、大口径化・長尺化・高速化が市販の昇華再結晶法の進展に対して遅れている。大口径・長尺バルク結晶の育成に向けた主要な課題を Fig. 1-19 に示す。自然核発生による多結晶(雑晶)の生成、Solvent inclusion(溶液インクルージョン、インクルージョンと略称する)、異種ポリタイプ混入である。雑晶については、1-6 節で述べたように、メニスカス形成法によって保持軸起因の雑晶を抑制し、流動と温度の制御によって溶液中の雑晶を抑制しながら長尺結晶を作製した報告がされている。

一方、インクルージョンについては現在も残存する解決すべき課題であり、1-7 節で述べた界面の不安定性によるバンチングが主な要因となっている。バンチングが進行して数百 μm ~数 mm 程度の凹凸が形成されると、微小な凹部に溶液が取り残されながら成長が進むため、Fig. 1-20 に示すような、単結晶中に溶液が取り込まれるインクルージョンと呼ばれるマクロ欠陥が形成される。Si や遷移金属などの溶液成分で構成されるインクルージョンがウェハ中に含まれると、後工程での装置汚染が懸念されるため、インクルージョンを完全に抑制したバルク結晶を作製する必要がある。成長界面の不安定化への対策として、著者らによる溶質の供給の向きを制御する方法[1-44]以外に、Si 溶液に添加する元素を変えて界面を安定化させる取り組みが報告されている。後者の添加元素については、Sn[1-60]、Al[1-51]などが挙げられる。

異種ポリタイプの混入について、溶液成長法で 4H を安定化させる試みは溶液への Al 添加の一例のみである[1-51]。Al 添加については 4H が安定化するだけでなく、表面のマクロステップが劇的に抑制され、成長速度が増加することが報告されている[1-50]。Al の添加効果は、Si 単独、Si-Cr などの溶液で同様の効果があり、溶媒の種類に依存しない。n 型低抵抗結晶を作製する場合、Al はアクセプタとして働いて、抵抗を増加させるため、Al は極力添加しないほうが好ましい。そのため、Al 添加のメカニズムを解明して、結晶の電気的特性に影響を与えない別の元素を探索する必要がある。

しかし、溶液への添加元素の効果がどのような機構で起こっているのかを評価するためには、1-5 節で述べた 3 つの過程を総合的に考慮する必要があり、非常に難しい。そのため、様々な溶液系を用いた結晶育成の報告があるがこれまで詳細な議論はされてこなかった。

溶液成長法の各過程における溶液系の作用については、(3)の成長界面の反応について成長後の結晶表面モフォロジーによって評価する報告が多い。(1)の黒鉛の溶解過程について、Si-M-C3 元系での炭素溶解度の CALPHAD による推算値を使用した評価が行われているが、実測の報告はほとんどない[1-57]。(2)の温度分布、輸送の評価にあたり、合金溶液の高温物性の報告はないので、熱流体シミュレーションでは熔融 Si の物性が用いられる[1-61、62]。そのため、添加元素の変化による温度分布への影響がわかっていない。また、高温の結晶成長環境で実測する技術が難しいため、異なる溶液を用いた場合の温度分布の変化についても報告されていない。

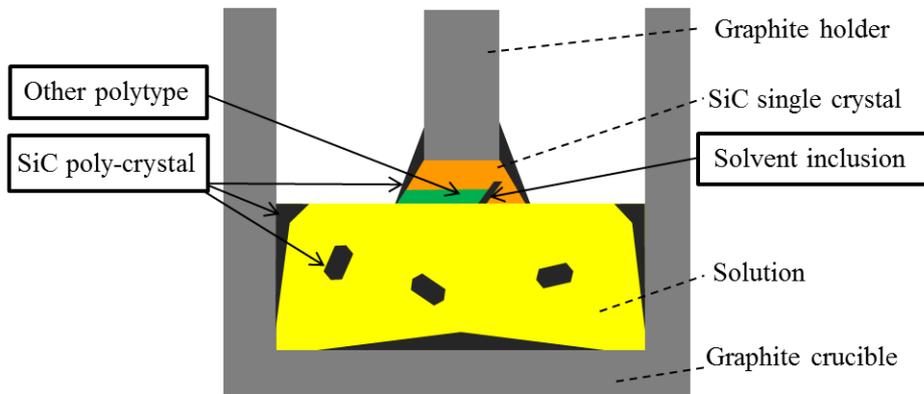


Fig. 1-19 Schematic illustration of the major problems for the SiC solution growth.

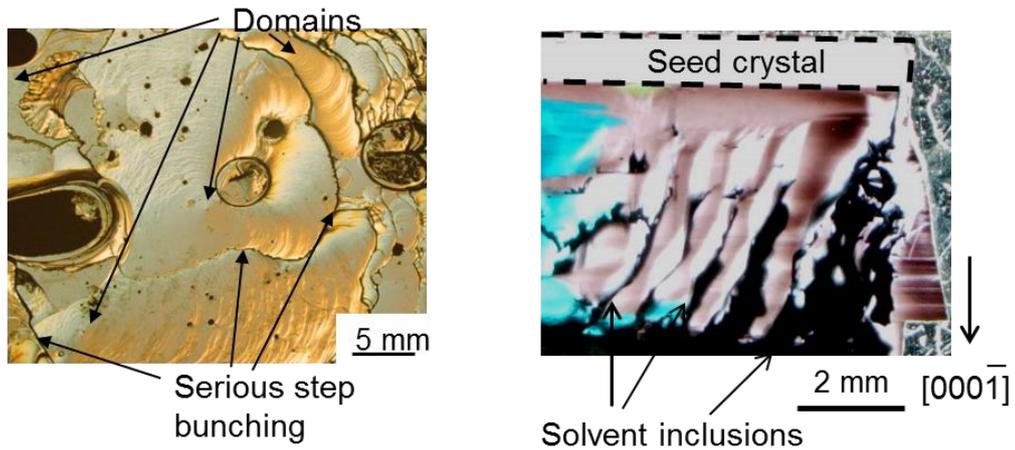


Fig. 1-20 Plain view and cross sectional image of a 4 mm thick grown crystal. Black regions are recognized as solvent inclusions.

1-9. 本研究の目的

SiC デバイスの広範な普及のために、現在ウェハコストの低減が求められている。溶液成長法では、素子不良の要因となる転位を低密度に制御して SiC 結晶を育成することができるため、基板の製造コストを大幅に低減できるポテンシャルを持っている。一方、溶液成長法は研究段階であり、市販化が可能な大口徑、長尺のバルク結晶の育成には至っていない。その実現には、溶媒系の最適化が必要であり、そのためには溶媒の設計指針を得ることが必須である。

そこで本研究では、TSSG 法によって Si-Cr 系溶媒を用いた SiC 結晶成長と、溶媒への Al 添加の影響に焦点を当て、SiC の結晶成長への溶媒の設計指針を得るための基礎的な検討を行うことを目的とした。TSSG 法の成長過程である(1)坩堝からの黒鉛の溶け込み過程、(2)坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程、(3)成長界面での反応過程、それぞれに対して SiC 単結晶の成長への Al の添加効果を検討する。

本論文は、序章を含めて 7 章で構成される。第 2 章では、(1)坩堝からの黒鉛の溶け込み過程、について Si-Cr 溶媒と Al 添加した溶媒中の C 溶解度の測定を実施した。熱力学的推算を併せて行い、好適な熱力学モデルを検討した。

第 3 章では、(2)坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程、について、Si-Cr 系溶液中の熱・流動分布を検討した。はじめに Si-Cr 合金と Si-Cr-X-Y-C 合金の密度、粘度及び表面張力の測定を行った。次に得られた溶液の高温物性を用い、熱流体シミュレーションを行い、溶液中の熱・流動分布を検討した。さらに Si-Cr 合金に Al を添加した溶媒の高温物性を予測し、溶液の温度分布への Al の影響を検討した。

第 4 章では、(3)の成長界面での反応、について可視光透過観察を用いた SiC の溶液成長界面その場観察により、Si-Cr 溶媒への Al の添加の成長界面への影響を調査した。

第 5 章では、(3)の成長界面での反応、について、凹界面形状成長における 2 インチ結晶の育成時の界面モフォロジーと 4H の安定化への Al の添加の影響を調査した。それに基づき、Al 添加の 4H 機構を考察した。

第 6 章では、第 5 章までで明らかになった各過程への Al 効果を基に、異種ポリタイプ混入、インクルージョンの両方を解決する Al 濃度について考察した。また、SiC 溶液成長における最適溶媒設計に向けた提言を示した。

第 7 章では、本研究の成果を要約し、総括とした。

参考文献

- [1-1] SIP2014 シンポジウム講演資料 (次世代パワーエレクトロニクス).
- [1-2] 三菱電機, 2015/6/22 ニュースリリース,
<http://mitsubishielectric.co.jp/news/2015/0622-a.html>.
- [1-3] Yole, Power SiC 2016 Materials Devices Modules Applications June 2016 Report, 15.
- [1-4] トヨタ自動車, 2014/3/20 ニュースリリース,
<http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/2657262/>.
- [1-5] G.C. Triguñayát: Phys. Status Solid A 4, 9 (1971) 9.
- [1-6] N.W. Jepps, T.F. Page: Prog. Cryst. Growth Charact. 7 (1984) 259.
- [1-7] C.H. Park, B.H. Cheong, K.H. Lee, K.J. Chang: Phys. Rev. B 49 (1994) 4485.
- [1-8] K.J. Chang, M.L. Cohen: Phys. Rev. B 35 (1987) 8196.
- [1-9] P. Käckell, B. Wenzien, F. Bechstedt: Phys. Rev. B 50 (1994) 10761.
- [1-10] M.J. Rutter, V. Heine: J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 8213.
- [1-11] S.R. Nishitani, T. Kaneko: J. Cryst. Growth 310 (2008) 1815.
- [1-12] T. Kimoto, J.A. Cooper: Fundamentals of Silicon Carbide Technology, John Wiley & Sons, Singapore (2014) 10.
- [1-13] C.T. Paul, I. Omura, M. Higashiwaki, H. Kawarada, P. Vipindas: IEEE Trans. On Electron Devices 64 (2017) 856.
- [1-14] 松波弘之: 半導体 SiC 技術と応用, 日刊工業社 (2003) 10.
- [1-15] T. Kimoto : Progress in Cryst. Growth and Character. Mater. 62 (2016) 329.
- [1-16] H. Fujiwara, H. Naruoka, M. Konishi, K. Hamada, T. Katsuno, T. Ishikawa, Y. Watanabe, T. Endo: Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 242102.
- [1-17] J. Senzaki, A. Shimozato, K. Kojima, T. Kato, Y. Tanaka, K. Fukuda, H. Okumura: Mater. Sci. Forum 717 (2012) 703.
- [1-18] J.P. Bergman, H. Lendenmann, P.Å. Nilsson, U. Linderfelt, P. Skytt: Mater. Sci. Forum 353 (2001) 299.
- [1-19] H. Lendenmann, F. Dahlquist, N. Johansson, R. Söderhorm, P.Å. Nilsson, J.P. Bergan and P. Skytt: Mater. Sci. Forum 353 (2001) 727.
- [1-20] J.Q. Liu, M. Skowronski, C. Hallin, R. Söderhorm, H. Lendenmann: Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 749.
- [1-21] 鶴田和弘, デンソーテクニカルレビュー 16 (2011).
- [1-22] S. Kawanishi, T. Yoshikawa, T. Tanaka: Mater. Trans. 50 (2009) 806.
- [1-23] R.I. Scase, G.A. Slack: J. Chem. Phys. 30 (1959) 1551.
- [1-24] A. Powell, J. Sumakeris, Y. Khlebnikov, M. Paisley, R. Leonard, E. Deyneka: Ext. Abstr. Int. Cof. Silicon Carbide and Related Materials 2015, Mo-2B-1, 2015.

- [1-25] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo: Nature 430 (2004) 1009.
- [1-26] A. Ellison, B. Magnusson, B. Sundqvist, G. Poxina, J.P. Bergman, E. Janzen: Mater. Sci. Forum 457 (2004) 9.
- [1-27] Y. Kitou, E. Makino, K. Ikeda, M. Nagakubo, S. Onda: Mater. Sci. Forum 527 (2006) 107.
- [1-28] N. Hoshino, I. Kamata, Y. Tokuda, E. Makino, N. Sugiyama, J. Kojima: Appl. Phys. Express 7 (2014) 065502.
- [1-29] D.F. Hofmann, M.H. Müller: Mater. Sci. Eng. B61-62 (1999) 29.
- [1-30] F. Halden, W. P. Meuli, W. J. Fredericks: Growth of SiC Single Crystals, Final Technical Report, contract. No. NObsr - 72772, Bureau of Ships, 1961.
- [1-31] G. Ziegler, P. Lanig, D. Theis, C. Weyrich: IEEE Trans. Electron. Devices ED 30 (1983) 277.
- [1-32] L. Hoffmann, D. Ziegler, D. Theis, C. Weyrich: J. Appl. Phys. 53(1982) 6962.
- [1-33] M. Ikeda, T. Hayakawa, S. Yamagiwa, H. Matsunami, T. Tanaka: J. Appl. Phys. 50 (1979) 8215.
- [1-34] S. V. Rendakova, V. Ivantsov, V. Dmitriev: Mater. Sci. Forum 267 (1998) 163.
- [1-35] F. A. Halden: Proc. Conf. on Silicon Carbide, Boston 1959, Pergamon Press, (1960), 115
- [1-36] Y. M. Tairov, Y. A. Vodakov: Topics in Applied Physics 17: Electroluminescence, Springer, Berlin, (1977) 31.
- [1-37] L. B. Grimths, A. I. Mlavsky: J. Electrochem. Soc. 7 (1964) 805.
- [1-38] R. Yakimova, M. Tuominen, A. S. Bakin, J. O. Fomall, A. Vchanen, E. Janzen: Inst. Phys. Conf. Ser. 142 (1996) 101.
- [1-39] Y. M. Tairov, N.S. Peev, N. A. Smirnova, A. A. Kalnin: Cryst. Res. Tech. 21 (1986) 1503.
- [1-40] D.H. Hofmann, M.H. Müller: Mater. Sci. Eng. B61-62 (1999) 29.
- [1-41] K. Kamei, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, T. Tanaka, A. Yauchi: J. Cryst. Growth 311 (2009) 855858.
- [1-42] H. Daikoku, M. Kado, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Moriguchi, K. Kamei: Mater. Sci. Forum 717 (2012) 61.
- [1-43] M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi, K. Kamei: Mater. Sci. Forum 740 (2013) 73.
- [1-44] H. Daikoku, M. Kado, K. Seki, K. Sato, T. Bessho, K. Kusunoki, H. Kaidou, Y. Kishida, K. Moriguchi, K. Kamei: Cryst. Growth Des. 16 (2016) 1256.
- [1-45] K. Kusunoki, N. Okada, K. Kamei, K. Moriguchi, H. Daikoku, M. Kado, H. Sakamoto, T. Bessho; T. Ujihara: J. Cryst. Growth 395 (2014) 68.

- [1-46] 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, 新日鐵津住金技報 407 (2017) 50.
- [1-47] Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki: Appl. Phys. Exp. 5 (2012) 115501.
- [1-48] K. Danno, T. Shirai, A. Seki: Presented at 15th International Conference on Defects Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Warsaw (2013) 58.
- [1-49] A.A. Woodworth, P.G. Neudeck, A. Sayir, F. Sola, M. Dudley, B. Raghathamachar: J. Cryst. Growth 392 (2014) 34.
- [1-50] T. Shirai, K. Danno, A. Seki, H. Sakamoto, T. Bessho: Mater. Sci. Forum 778 (2014) 75.
- [1-51] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, K. Fujii, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura: J. Cryst. Growth 401 (2014) 681.
- [1-52] K. Danno, H. Saito, A. Seki, H. Daikoku, Y. Fujiwara, T. Ishii, H. Sakamoto, Y. Kawai: Mater. Sci. Forum 645 (2010) 13.
- [1-53] K. Danno, M. Saito, A. Seki, K. Sato, T. Bessho, T. Kimoto: Appl. Phys. Exp. 9 (2016) 061301.
- [1-54] K. Danno, H. Saitoh, A. Seki, T. Shirai, H. Suzuki, T. Bessho: Appl. Phys. Exp. 5 (2012) 031301.
- [1-55] T. Mitani, N. Komatsu, Y. Hayashi, T. Kato, H. Okumura: Abstract book of 11th European Conf. Silicon Carbide Related Mater. (2016) 117.
- [1-56] K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Moriguchi, K. Kamei, M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho: Mater. Sci. Forum 740 (2013) 65.
- [1-57] T. Narumi, S. Kawanishi, T. Yoshikawa, K. Kusunoki, K. Kamei, H. Daikoku, H. Sakamoto: J. Cryst. Growth 408 (2014) 25.
- [1-58] R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey: J. Appl. Phys. 44 (1966) 3682.
- [1-59] G. Ehrlich, F.G. Hudda: J. Chem. Phys. 44 (1966) 1039.
- [1-60] N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, H. Okumura: J. Cryst. Growth 458 (2017) 37.
- [1-61] F. Mercier, S. Nishizawa: J. Cryst. Growth 362 (2013) 99.
- [1-62] T. Umezaki, D. Koike, S. Harada, T. Ujihara: J. J. Appl. Phys. 55 (2016) 125601.

第 2 章

Si-Cr および Si-Cr-Al 溶媒中 C 溶解度の調査

2-1. 緒言

溶液成長法によって低コスト化につながる大口径、長尺のバルク結晶を得るためには、溶媒種の最適化、即ち好適な溶媒の設計指針を得ることが必須である。Si-Cr 系溶媒を用いた TSSG 法による SiC 結晶成長への Al 添加の影響の一つとして、Si-Cr 系溶媒への 3mol%Al 添加によって結晶成長速度が 20%程度大きくなる報告[2-1]があるが、詳細なメカニズムはわかっていない。1-6 項に記述したように、(1)坩堝からの黒鉛の溶け込み過程、(2)坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程、(3)成長界面での反応過程、の 3 つの過程が条件によって変わるため、SiC の溶液成長速度への溶媒の作用を解明するためには、それぞれの過程への影響を正確に把握する必要がある。これまで Si-M 系合金中 C 溶解度の熱力学的予測は、液相に準正則溶体モデルを適用した検討が広く行われてきた[2-2, 2-3, 2-4]。しかし、C 溶解度の系統的な実測はほとんど報告されていない。

そこで本章では、(1)の坩堝からの黒鉛の溶け込み過程において、Si-Cr 溶媒中の C 溶解度への Al の影響を明らかにすることを目的として、以下の項目を調査した。

- (1) Si-Cr 溶媒中の 1773-2273 K における SiC 飽和 C 溶解度、及び 2073 K において種々の Cr 濃度溶媒中 SiC 飽和 C 溶解度の測定を実施した。
- (2) Si-Cr-C 溶液における適切な熱力学モデルを導出するために熱力学的な検討を行った。
- (3) Si-Cr 溶媒中への 0~10mol%Al 添加による C 溶解度の測定と熱力学的な検討を実施し、Si-Cr 溶媒中 C 溶解度への Al の影響を評価した。

2-2. 実験方法

Fig.2-1 に Si-Cr 系溶媒中 SiC 飽和 C 溶解度の測定実験の模式図を示す。石英管の中に黒鉛坩堝(内径 ϕ 16 mm、外径 ϕ 24 mm×高さ 25 mm)を配置し、坩堝底部に多結晶 SiC(10 mm×12 mm× t 1.0 or 0.8 mm、セラミック工業社製)を静置した。輻射熱が坩堝外周方向に抜けにくいように、黒鉛坩堝外周部にカーボンシートを配置した。カーボンシートの外側にカーボンファイバー断熱材(10 mm 厚)が配置されている。高周波加熱には周波数 280 kHz、コイル長 50 mm を用い、被加熱体である黒鉛坩堝の高さに対して 2 倍程度の長さとし、坩堝内の温度均一性を確保した。合金の採取には、Mo 或いは Ta 箔(15 mm×15 mm× t 0.1 mm)を螺旋状に巻き、外径 ϕ 2 mm の管状としたものを用い、石英管の先端に配置した。雰囲気は Ar-10% H_2 としたが、試料の酸化防止のために、モレキュラーシーブとアルミニウム微粉末からなる脱水・脱酸剤(日化精工社製クリーンカラム CC-X)を通してガスを導入した。また、黒鉛坩堝の上部にも脱酸の目的でスポンジ状の Ti を配置した。単色放射温度計を用いて黒鉛坩堝内の SiC 多結晶の下面の温度を測定し、高周波コイルの出力を制御した。ここで SiC 多結晶上に直接設置した Si、SiC 多結晶上のアルミナ基板上に Fe、サファイア基板上に Pt、タングステン箔上にアルミナを静置して融点を計測することで SiC の放射率を 0.882 と決定して用いている。

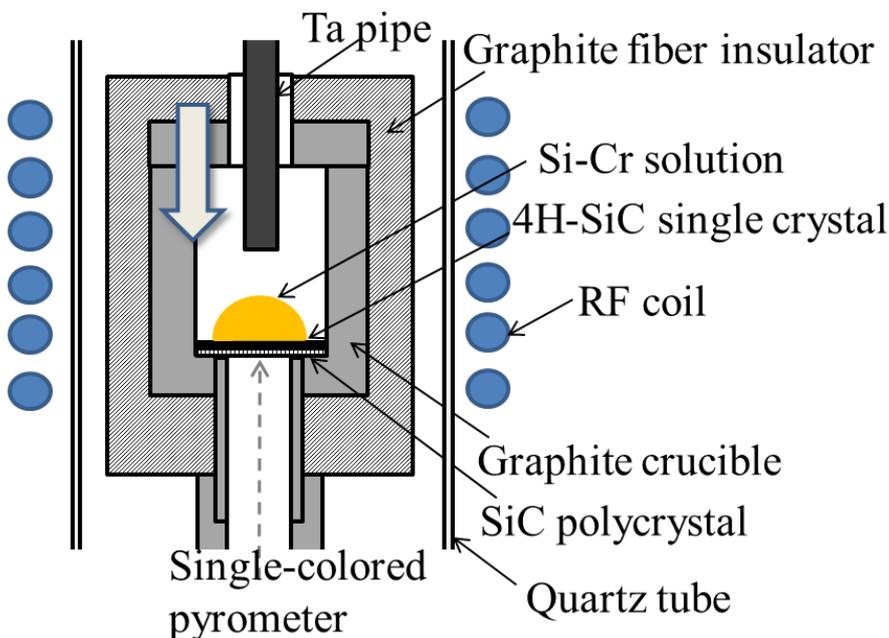


Fig. 2-1 Schematic illustration of the experimental apparatus for measurement of carbon solubility in Si-Cr alloy.

SiC 多結晶の上に配置した単結晶 SiC 基板(10 mm×10 mm×*t*0.35 mm、TankeBlue 社製)上に Si-20~80mol%Cr の組成となるように秤量した純 Si(純度 11N)と純 Cr(純度 3N)を静置した。20 min の真空排気後、速やかに 1000 °Cまで昇温して 20 min 保持し、脱酸処理を実施した。次いで、Ar と H₂ ガスを Ar-10%H₂ の比率で 50 ml/min で流通しながら、100 K/min で 1300 °Cまで加熱し、1300 °C以上からは 16 K/min で昇温した。所定温度到達まではカメラを用いて、合金の熔融状態や、酸化膜の形成や温度低下による SiC 多結晶晶出の有無を観察した。所定温度に到達後 10 min 保持し、Mo 或いは Ta 筒を降下させて熔融液滴と接触させ、毛細管現象を利用して採取した。2023 K 以下の条件では Mo 箔(融点: 2900 K)を用い、2023 K 以上の条件では、高融点の Ta 箔(融点: 3293 K)を使用した。接触の様子は目視で確認し、接触後すぐに石英管を引き上げて急冷処理をした。

冷却後、炭素硫黄分析装置装置(CS-600、LECO 社製)を用いて燃焼-赤外線吸収法による C 溶解度の測定を行った。

2-3. 燃焼赤外線吸収法による合金中 C 溶解度分析方法

合金を採取した Mo / Ta 箔の重量を計測し、採取前の Mo / Ta 箔の重量を差し引くことで合金試料重量とした。

- (1) 燃焼赤外線吸収分析装置(LECO 社製 CS-600)を使用して C 濃度を測定した。
- (2) C 濃度 0.044 ± 0.002 mass%(502-449)もしくは 0.457 ± 0.005 mass%(501-677)の標準試料に、LECOCELL(II)約 1 g と High purity Fe 0.2 g を加えたものを用いて、検量線を作成した。このとき、LECOCELL(II)と High purity Fe のみを用いた得られた積分強度をブランク値とした。
- (3) Mo 箔或いは Ta 箔に採取した合金試料に LECOCELL(II)約 1 g と High purity Fe 0.2 g を加えて測定を行い、合金中 C 濃度を測定した。
- (4) 得られた合金中の C 濃度を基に、下記(2-1)~(2-3)式によって合金中の SiC 飽和 C 溶解度及び Si 濃度を導出した。

$$X_i = (W_i/M_i)/(W_C/M_C + W_{Si}/M_{Si} + W_{Cr}/M_{Cr}) \quad (2-1)$$

$$W_{Cr} = \left\{ 100 - (M_C + M_{Si})/M_C \times W_C \right\} \times W_{Cr}^0/100 \quad (2-2)$$

$$W_{Si} = \left\{ 100 - (M_C + M_{Si})/M_C \times W_C \right\} \times W_{Si}^0/100 + M_{Si}/M_C \times W_C \quad (2-3)$$

ここで、 M_i [g]は成分 i の原子量、 W_i は成分 i の mass%濃度、 X_i は成分 i のモル分率、 W_i^0 は SiC 溶解度実験前の合金中成分 i の mass%濃度となる。

2-4. Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の調査

2-4-1. Si-Cr 系合金の SiC 飽和の確認

Si-40mol%Cr 合金を 2073 K にて保持した液滴の上方からの様子を Fig. 2-2 に示す。液滴は自由表面を有しており、意図しない温度分布の要因で生じる多結晶は液滴中に全く観察されなかった。また、合金採取後の SiC 単結晶を Fig. 2-3 に示す。液滴跡が円状に残っており、液滴の跡の最外周部の幅 220 μm の領域には、基板の上に SiC が成長していることが確認された。これは輻射抜熱により 3 相界面部でわずかに温度が低いか、3 相界面における張力の均衡により平衡界面形状へ向かう反応が進行したと考えられる。また、液滴との接触界面に多結晶が全く見られないことから、高温保持時に溶液は SiC 単結晶とのみ平衡状態となっていたことが示唆される。

次に、溶液が SiC と飽和して平衡状態になるまでの必要な時間を調査した。Si-40mol%Cr 合金において保持温度の 1923 K に達してからの保持時間と C 濃度の関係を Fig. 2-4 に示す。5 分以上の保持にて C 濃度はほぼ一定の値を示していることから、溶解反応は 5 分以内に平衡に達していると考えられる。この結果から、全ての実験において所定温度に達してからの保持時間を 10 min とした。

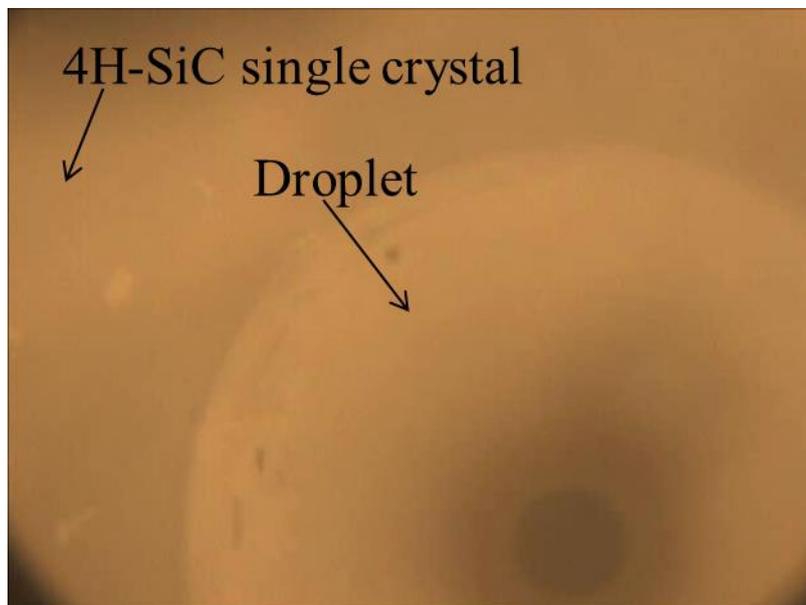


Fig. 2-2 Top view of Si-Cr droplet kept on a 4H-SiC substrate at 2073 K.

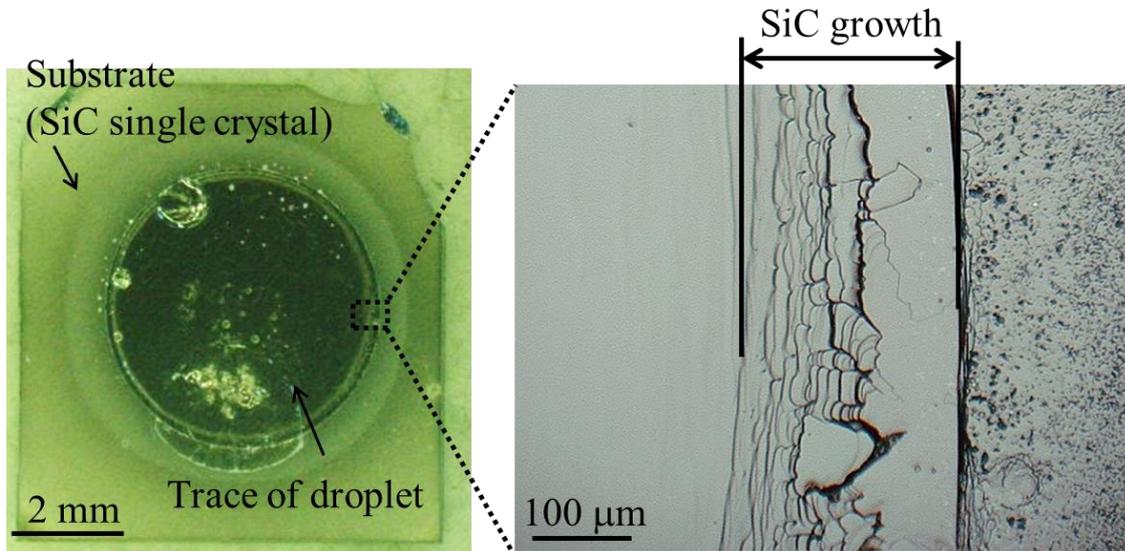


Fig. 2-3 Top view of SiC substrate after sucking up a droplet.

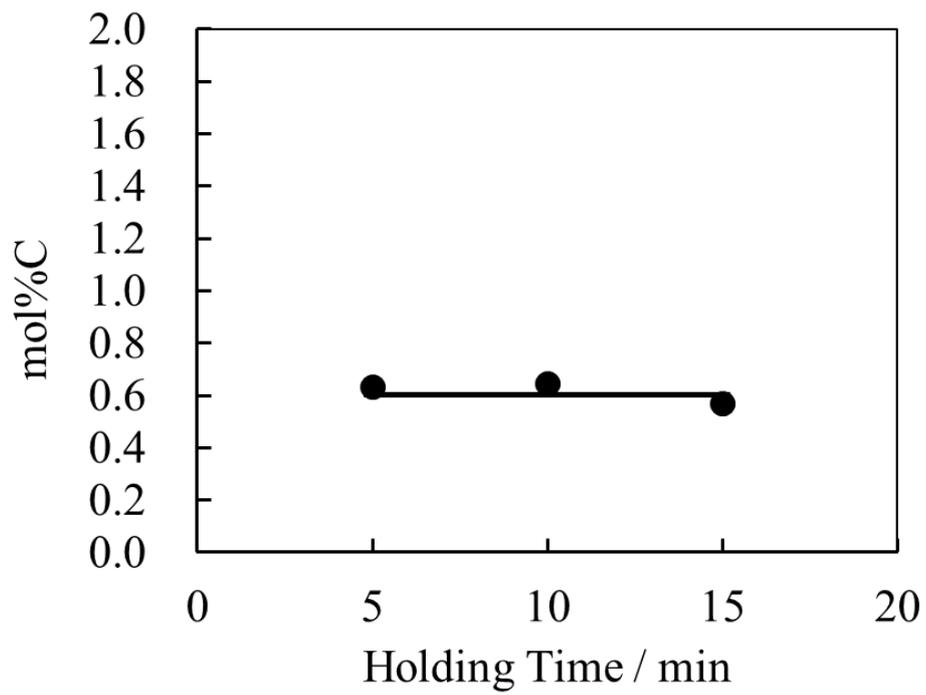
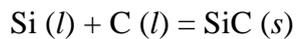


Fig. 2-4 Carbon content of Si-40mol%Cr alloy kept for different holding time at 2073 K.

2-4-2. SiC 飽和 Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の測定

得られた C 溶解度を測定条件とともに Table 2-1 に示す。Si-40mol%Cr 溶媒の 1773~2273 K における SiC 飽和 C 溶解度を Fig.2-5 に示す。Narumi ら [2-2] の報告値と比較して、同程度の溶解度となっている。温度上昇に伴って C 溶解度が増加しており、C 溶解度の対数は温度の逆数に比例していることがわかった。これは、SiC の標準生成ギブズエネルギー ((2-5)式)において、測定温度範囲で Van't Hoff の式が成立しており、溶媒中の C の活量が Henry 則に従うことを示している。



$$\Delta G^\circ = -233100 + 61.01T \text{ (J/mol)} \quad [2-5, 2-6] \quad (2-4)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{\text{SiC}(s)}}{a_{\text{Si}(l)} \cdot a_{\text{C}(l)}} = RT \ln (a_{\text{Si}(l)} \cdot \gamma_{\text{C}(l)} \cdot X_{\text{C}}), \quad (2-5)$$

a_i は i 成分の活量、 γ_i は i 成分の活量係数、 $a_{i(s)}$ は i 成分の純固体基準の活量、 $a_{i(l)}$ は i 成分の純液相基準の活量である。

Fig. 2-6 に 2073 K における SiC 飽和 C 溶解度の組成依存性を示す。ここで、純 Cr と SiC を反応させた場合の合金中 C 溶解度は Miyasaka ら [2-7] によって報告されており、本実験の組成範囲からの外挿と良く一致している。C 溶解度は合金中の Cr 濃度が増えるのに伴って C 溶解度が増えており、Si-20mol%Cr 溶媒において 0.18mol% から Si-80mol%Cr 溶媒において 16.4% まで増加している。

Table 2-1. Experimental results for carbon solubilities in Si-Cr binary alloys.

No.	Initial composition	Temperature, <i>T</i> /K	Mass%C	Mol%C	Mol%Si
1	Si-40mol%Cr	1773	0.149	0.46	59.9
2	Si-40mol%Cr	1773	0.073	0.23	60.0
3	Si-40mol%Cr	1773	0.072	0.22	60.0
4	Si-40mol%Cr	1873	0.109	0.34	59.9
5	Si-40mol%Cr	1923	0.192	0.60	59.9
6	Si-40mol%Cr	1923	0.231	0.72	59.9
7	Si-40mol%Cr	1923	0.233	0.73	59.9
8	Si-40mol%Cr	1923	0.210	0.65	59.9
9	Si-40mol%Cr	1973	0.391	1.21	59.8
10	Si-40mol%Cr	1973	0.311	0.97	59.8
11	Si-40mol%Cr	1973	0.220	0.69	59.9
12	Si-40mol%Cr	2073	0.442	1.37	59.7
13	Si-40mol%Cr	2073	0.424	1.31	59.7
14	Si-40mol%Cr	2073	0.350	1.09	59.8
15	Si-40mol%Cr	2073	0.472	1.46	59.7
16	Si-40mol%Cr	2173	0.670	2.06	59.6
17	Si-40mol%Cr	2173	0.767	2.35	59.5
18	Si-40mol%Cr	2173	0.713	2.19	59.6
19	Si-40mol%Cr	2273	1.05	3.19	59.4
20	Si-40mol%Cr	2273	1.19	3.59	59.3
21	Si-40mol%Cr	2273	1.06	3.21	59.4
22	Si-20mol%Cr	2073	0.067	0.18	79.9
23	Si-30mol%Cr	2073	0.119	0.35	69.9
24	Si-50mol%Cr	2073	1.08	3.47	50.0
25	Si-60mol%Cr	2073	2.13	6.96	41.4
26	Si-70mol%Cr	2073	3.70	12.0	34.8
27	Si-80mol%Cr	2073	5.14	16.4	29.8

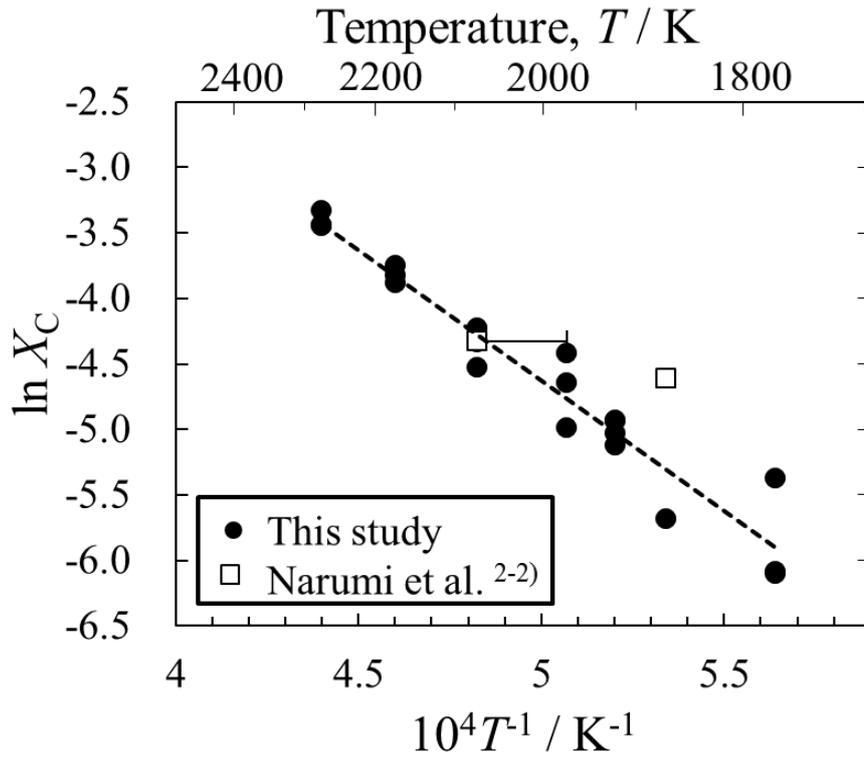


Fig. 2-5 Measured carbon solubility in Si-40mol%Cr alloy saturated with SiC.

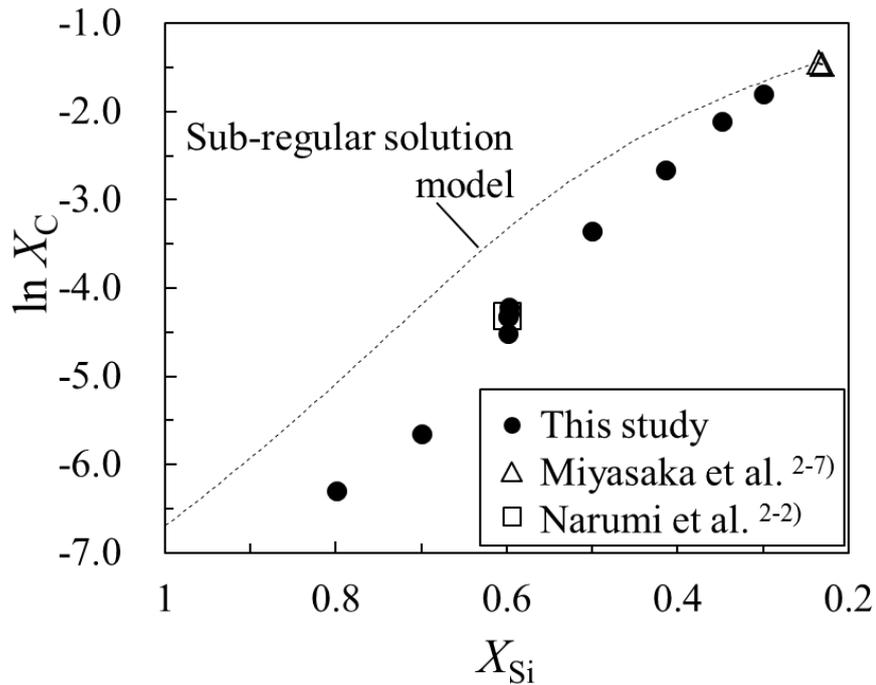


Fig. 2-6 Measured carbon solubility in Si-20mol%Cr to Si-80mol%Cr alloys saturated with SiC at 2073 K.

2-4-3. 準正則溶体モデルを用いた SiC 飽和 Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の熱力学検討

SiC 溶液成長用の溶媒中 C 溶解度の推算に、既存の 2 元系の熱力学データを 3 元系溶液に拡張した準正則溶体モデルが採用されてきた。

二元系合金溶体において、理想溶体からのずれを表す過剰自由エネルギーを、Redlich-Kister 型の準正則溶体モデルでは(2-6)、(2-7)式で表す。

$$\Delta G_{binary,liq}^{EX} = X_i X_j L_{i-j,liq} \quad (2-6)$$

$$L_{i-j,liq} = \sum_{m=0}^n \{L_{i-j,liq}^m(T)(X_i - X_j)^m\} \quad (2-7)$$

ここで、 $L_{i-j,liq}$ は準正則溶体パラメータとしており、濃度と温度に依存する関数である。また、三元系合金溶体においては、(2-8)式のように、各二元系の過剰自由エネルギーの和で表し、三元系相互作用については考慮しないと仮定している。

$$G_{ternary,liq}^{EX} = X_A X_B L_{A-B,liq} + X_A X_C L_{A-C,liq} + X_B X_C L_{B-C,liq} \quad (2-8)$$

準正則溶体モデルによる C 溶解度の推算と測定結果との比較を行った。使用した熱力学データを Table 2-2 に示す[2-4, 2-8, 2-9]。SiC 飽和 Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の準正則溶体モデルによる推算結果を Fig. 2-7 に示す。準正則溶体モデルによる推算は全ての温度域において測定値の 2 倍以上を示した。Fig.2-8 の溶解度の組成依存性においても、全ての組成域において推算値は測定値よりも高い値となっており、特に初期 Cr 濃度が 0.4~0.6 において大きなかい離を示した。この組成域は、Si-Cr 2 元系において Si-Cr 結合の割合が最も大きい組成であり、Si-Cr 合金に C が溶解した際に Si と Cr の引力相互作用が妨げられて相対的に斥力を与えるために、C 溶解度が小さく推算されると考えた。準正則溶体では合金中の相互作用を部分的に考慮されているが、C 溶解度を十分に再現できていない。それゆえ、準正則溶体モデルとは異なる熱力学モデルにより、Si-Cr-C 合金における熱力学特性の推算を次項にて検討した。

Table 2-2 Thermodynamic properties of the liquid phase in C–Cr, Cr–Si, and C–Si systems.

System	Sub-regular solution parameter, L_{i-j}^n / J mol^{-1}	Researcher
C-Cr	$L_{C-Cr}^0 = -127,957 - 7.6695T$ $L_{C-Cr}^1 = 79,574$ $L_{C-Cr}^2 = 86,315$	Teng et al. [2-8]
Cr-Si	$L_{Cr-Si}^0 = -119,216.57 + 16.11445T$ $L_{Cr-Si}^1 = -47,614.70 + 12.17363T$	Coughanowr et al. [2-9]
C-Si	$L_{C-Si}^0 = 8,700$	Kawanishi et al. [2-4]

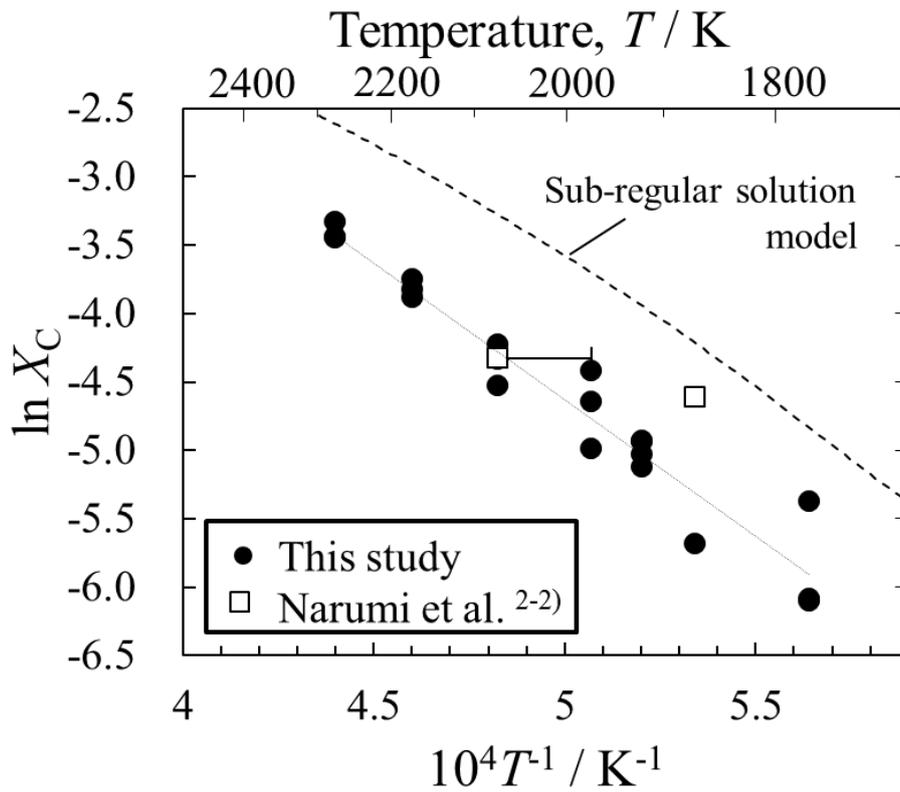


Fig. 2-7 Estimated carbon solubility by sub-regular solution model in Si-40ml%Cr alloy saturated with SiC.

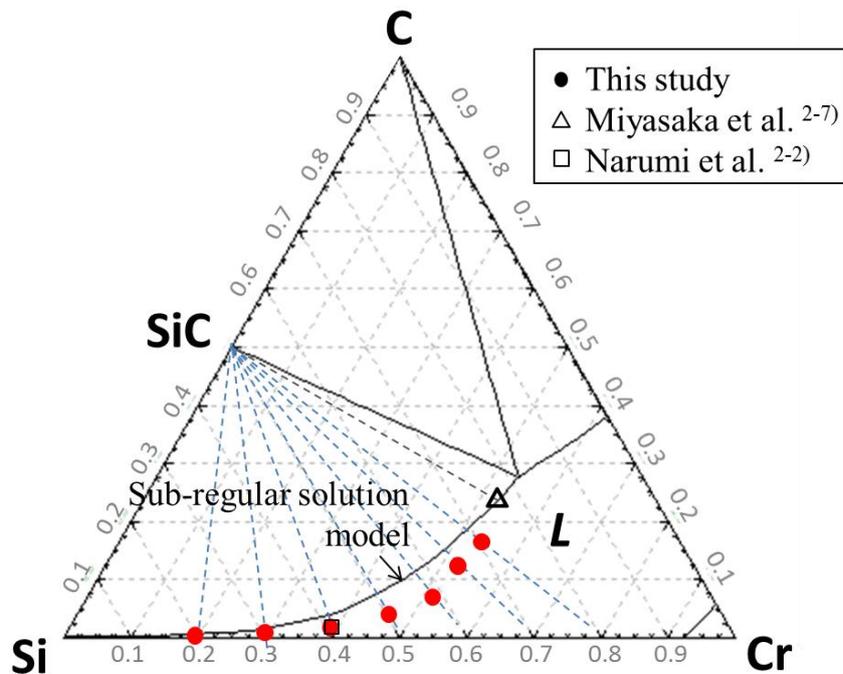


Fig. 2-8 Estimated carbon solubility in Si-Cr alloys saturated with SiC at 2073 K.

2-4-4. 擬化学モデルを用いた SiC 飽和 Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の熱力学的検討

Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の測定値と準正則溶体モデルによる推算値が一致しない原因は、Si-Cr 合金中における C 原子の挙動に起因していると考えられる。準正則溶体モデルでは置換型配置を前提としているが、C の原子半径(0.77 Å)は Si(1.17 Å)や Cr(1.29 Å)と比較して非常に小さい[2-10]。そこで、C 原子が Si-Cr 合金中に置換型ではなく原子間に配置されると想定し、Jacob and Alcock [2-11]による擬化学モデルの適用を試みた。擬化学モデルとは、完全に不規則な原子配置ではなく、平衡状態における原子間の結合を考慮した配置を考える。ここでは、置換原子(溶媒)と格子間原子(溶質)との間の結合を考慮している。このモデルの前提は、(1) 溶質の格子間に配置された C 原子はヘンリー則にしたがう、(2) 溶質原子は溶媒原子と配位数 n で結合している、(3) 溶媒原子は溶質の C 原子が溶解していないときには、互いに配位数 Z で結合しており、溶質と直接の相互作用があるときには配位数 Z^* で結合している。溶質原子の組み込みによる溶質原子の配位数の変化の割合 t は(2-9)式で表される。

$$t = \frac{Z-Z^*}{Z} \quad (2-9)$$

t は溶媒組成によっても変化するパラメータである。このモデルでは、Si-Cr 合金中の C の活量係数を (2-10)式で表すことができる[2-11]。

$$\frac{1}{[\gamma_C^0]^{1/n}} = X_{Si} \left\{ \frac{\gamma_{Si}^t}{[\gamma_{C(Si)}^0]^{1/n}} \right\} + X_{Cr} \left\{ \frac{\gamma_{Cr}^t}{[\gamma_{C(Cr)}^0]^{1/n}} \right\}, \quad (2-10)$$

ここで、 $\gamma_{C(A)}^0$ は純 A(Si もしくは Cr)中の無限希釈状態における C の活量係数である。大塚ら [2-12]は、Bi-Tl-O と Ag-M-O 系の検討により、 $n \times t = 2$ の条件を満たす $n = 4, t = 1/2$ [2-11] 或いは $n = 6, t = 1/3$ [2-13]が、実験結果を良く再現することを示している。このモデルは、溶媒-溶媒間の結合よりも溶質-溶媒間の結合がはるかに強い系に適用されたが、著しく溶媒原子間が強い結合を有し、炭素がその結合を阻害すると考えられる本系への適用を試みた。

2-4-1 項で得られた SiC 飽和 C 溶解度から、SiC と合金の平衡を考慮することによって合金中 C の活量係数が求められる。(2-5)式は合金が SiC と平衡となるときに成立する。Fig. 2-9 に示すように、SiC 飽和 Si-Cr-C 合金中の Si の活量を、Si-Cr₂ 元系中で同 Si 濃度における Si の活量と等しいと仮定し、2073K における Si-Cr 合金中の Si の活量を用いた。Fig. 2-10 において、C 溶解度と(2-5)式により予測した C の活量係数を、(2-7)式の擬化学モデルと、準正則溶体モデルで推算した活量係数を比較した。準正則溶体モデルによる推算結果は、全ての組成域において測定値から大きくかい離していることがわかった。一方、擬化学モデル($n = 4, t = 1/2$ と $n = 6, t = 1/3$) の推算値は $X_{Si} > 0.6$ の範囲では特によく再現している。 X_{Si} が小さくなるにつれて、推算結果は測定結果から求めた活量係数とかい離が大きいが、これは、Cr 濃度が大きく C 溶解度が大きい組成では、SiC 飽和の液相組成が Si の活量の推算のために仮定した Si-Cr₂ 元系における組成と異なっているためと考えられ

る。

Fig. 2-11 に Si-40mol%Cr 合金における C 活量係数の温度依存性を示す。Fig. 2-10 と同様に、準正則溶体モデルの推算値は C 溶解度から予測した活量係数と、測定した全ての温度域において大きくかい離していることがわかった。一方、擬化学モデルの推算値は実験値をある程度再現しており、特に低温域でよく一致している。 n と t 値については、 $n = 6$, $t = 1/3$ が $n = 4$, $t = 1/2$ よりも実験値をよく再現できているが、二つの条件に大きな差はない。これらの結果から、置換位置の Si、Cr 原子と侵入位置の C 原子の結合再配置を考慮した擬化学モデルは、C 濃度が 1.5mol%以下の低濃度域において Si-Cr 合金中の C の熱力学特性をよく再現したと言え、擬化学モデルにより種々の Si 系多成分合金中 C 溶解度の予測が期待できる。しかし、ヘンリー則から外れる高 C 濃度域については推算が不十分であり、擬化学モデルの濃厚溶液に拡張を今後考える必要がある。

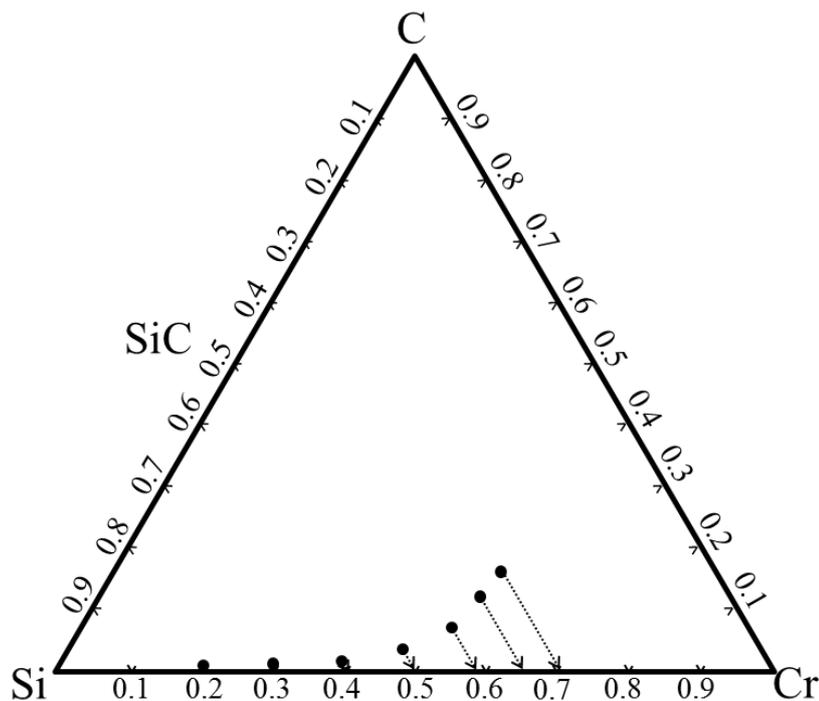


Fig. 2-9 Assumption of the composition change from experimental Si-Cr-C ternary alloy saturated with SiC to Si-Cr binary alloy to estimate the activity coefficient of C at 2073 K.

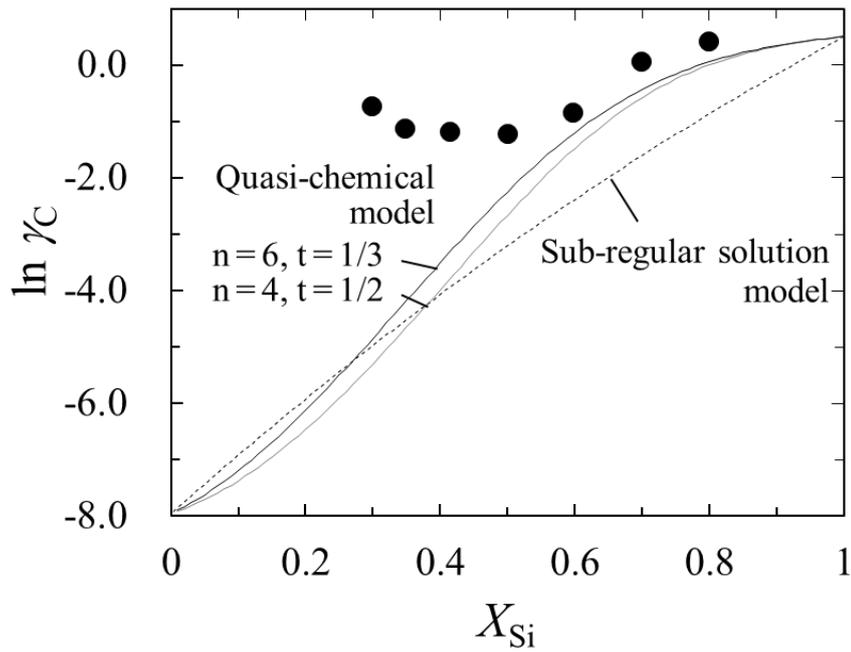


Fig. 2-10 Activity coefficient of carbon in Si–Cr alloys saturated with SiC at 2073 K derived from measured C solubility and estimated by the quasi-chemical and sub-regular solution models.

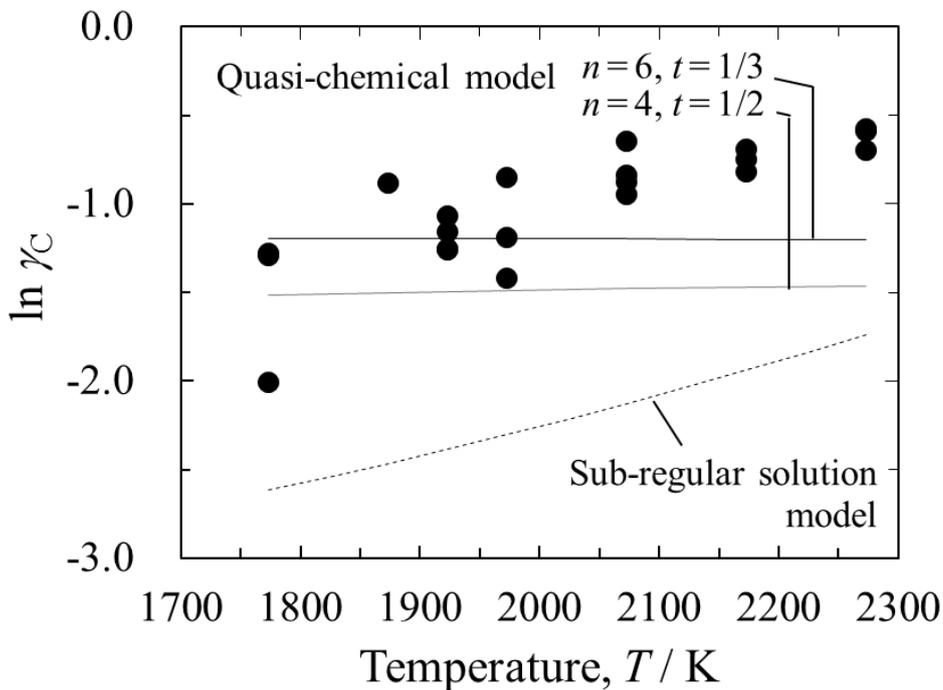


Fig. 2-11 Activity coefficient of carbon in Si–40mol%Cr alloy derived from measured solubility and estimated from quasi-chemical and sub-regular solution models against temperature.

2-4-5. 各種溶媒中 C 溶解度と C 過飽和度の検討

今回得られた Si-40mol%Cr 合金に加えて、SiC 溶液成長実験で用いられている Si-23mol%Ti [2-2]、Fe-Si 合金 [2-2] の SiC 飽和 C 溶解度の温度依存性を Fig. 2-12 に示す。Si-40mol%Cr 合金中 C 溶解度は Si-23mol%Ti 合金中 C 溶解度より僅かに高い程度であり、Fe-40mol%Si 合金よりもかなり低い値であることがわかった。Si-40mol%Cr 合金の C 溶解度は準正則溶体モデルでは過大評価していたのに対して、Fe-40mol%Si 合金、Si-23mol%Ti 合金中 C 溶解度は準正則溶体モデルによって正確に予測できており、溶媒種によって異なっていることがわかった。以降では、Si-Cr 合金中 C 溶解度については測定値を基に、Fe-Si 合金、Si-Ti 合金については準正則溶体モデルによる推算値を基に比較検討を行う。

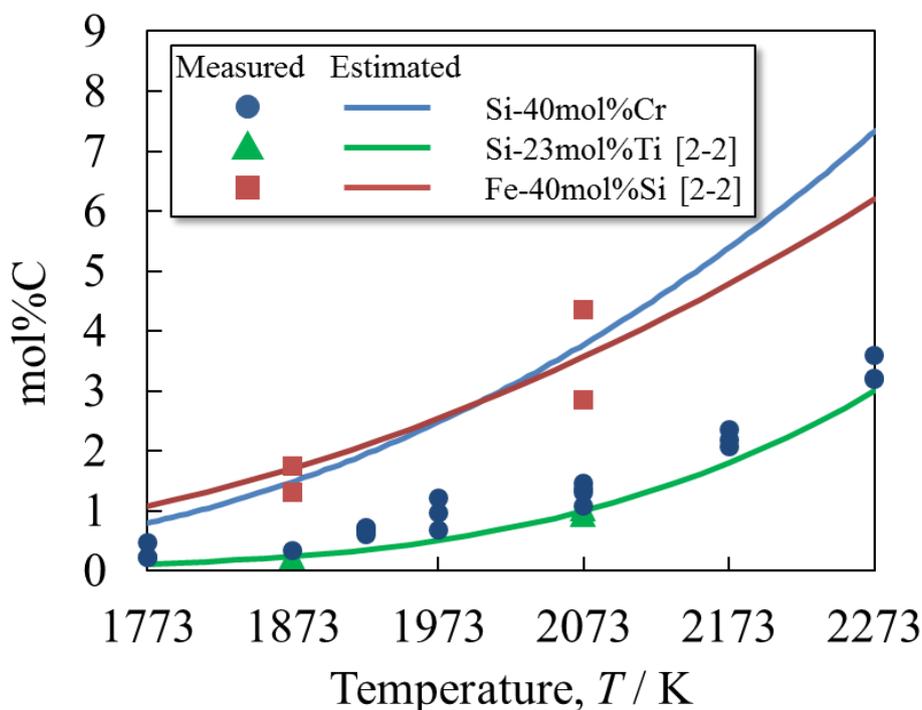


Fig. 2-12 Measured and estimated carbon solubility by sub-regular solution model in Si-40mol%Cr, Si-23mol%Ti, and Fe-40mol%Si alloys saturated with SiC.

溶液温度と成長界面部温度との温度差を 20 K としたときの C の過飽和濃度 ΔC 、過飽和度 σ の温度依存性を Fig. 2-13 に示す。溶液が十分に攪拌されている場合、C の濃度差を過飽和濃度、濃度差の相対比を過飽和度として、それぞれ(2-11)、(2-12)式で表される。

$$\Delta C = C_{\text{solution}} - C_{\text{seed}} \quad (2-11)$$

$$\sigma = \Delta C / C_{\text{solution}} \quad (2-12)$$

ここで C_{solution} は溶解界面における溶質の平衡濃度、 C_{seed} は成長界面の溶質の平衡濃度である。

ここで、溶媒中の溶質の化学ポテンシャルは溶質分子だけが存在するときの純粋系における温度 T での化学ポテンシャルを $\mu_0(T)$ 及び溶質濃度 c を用いると次式が成り立つ。

$$\mu_{sol}(T, c) = \mu_0(T) + k_B T \ln c \quad (2-13)$$

また、結晶化の駆動力となる、結晶の成長の前後における溶媒内の化学ポテンシャル μ_{sol} と結晶相内の化学ポテンシャル μ_s の差 $\Delta\mu$ は以下のように表せる。

$$\Delta\mu = \mu_{sol}(T, c) - \mu_s(T) = \mu_{sol}(T, c) - \mu_{sol}(T, c_{eq}) = k_B T \ln \frac{c}{c_{eq}(T)} \quad (2-14)$$

ここで、 $c_{eq} \gg (c - c_{eq})$ が成り立つとき

$$\ln \frac{c}{c_{eq}(T)} = \ln \left(1 - \frac{c - c_{eq}(T)}{c_{eq}(T)} \right) \approx -\frac{c - c_{eq}}{c_{eq}} \quad (2-15)$$

と近似でき、 $\Delta\mu$ は溶質の過飽和度 $\frac{c - c_{eq}}{c_{eq}}$ に比例する。

2次元核の生成自由エネルギー $G(R_{2c})$ は式(2-16)で表される。

$$G(R_{2c}) = \pi \frac{\Omega_2 \beta^2}{\Delta\mu} \quad (2-16)$$

β はステップ自由エネルギー、 Ω_2 は原子一つ当たりの面積、である。ここでは、溶液濃度 c の変化に対して、希薄溶液の化学溶液の化学ポテンシャルが理想気体と同じ濃度依存性を持つとしている。

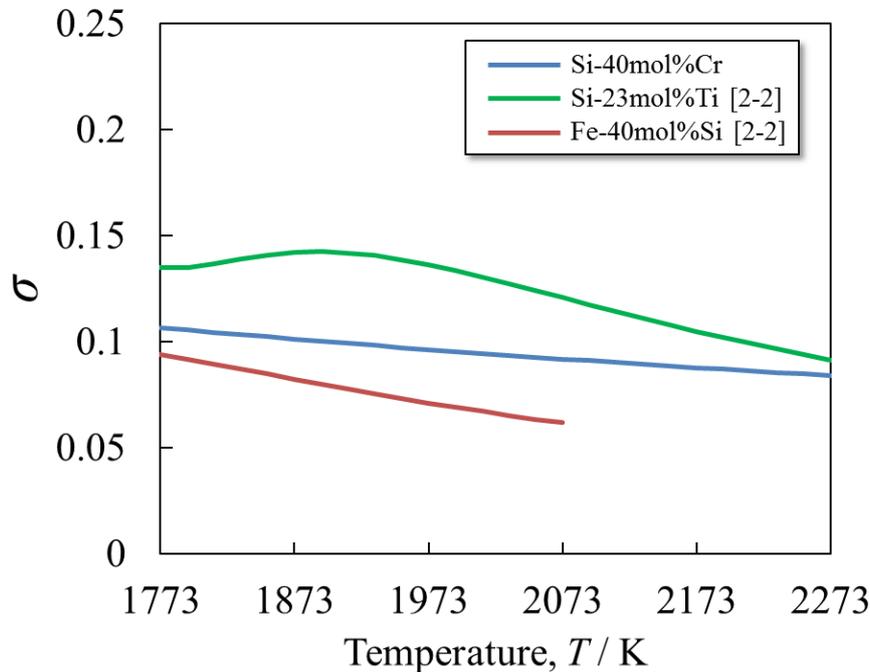


Fig. 2-13 The degree of interfacial supersaturation with a temperature difference of 20 K between seed and graphite substrates.

2 次元核生成の臨界核半径は過飽和度 σ に反比例するため、過飽和度 σ が増大すると単結晶成長を阻害する成長起点が多く形成される傾向がある。高速化、多結晶付着の抑制という観点では、過飽和濃度が高く、過飽和度 σ が低い Fe-40mol%Si が有望であり、Si-40mol%Cr、Si-23mol%Ti はほぼ同等ということがわかった。但し、多結晶付着の抑制についてはステップ自由エネルギー β にも比例するため、溶液成長に適した溶媒を設計していくためには過飽和度 σ に加えてステップ自由エネルギー β についても調査が必要となる。

2-5. Si-Cr-Al 溶媒中 C 溶解度の調査

Si-Cr 合金に Al を添加した場合の C 溶解度への影響を調査するために、2-3 項の手法により Si-Cr-Al 合金中 SiC 飽和 C 溶解度を測定した。Si-40mol%Cr の組成となるように秤量した純 Si と純 Cr に純 Al を加えたものを試料とした。Fig. 2-14 に、Si-40mol%Cr 合金に 2, 4, 10mol%Al を添加した合金中の SiC 飽和 C 溶解度の温度依存性を示す。

Fig. 2-14 から、2mol%、4mol%、10mol%Al 濃度条件の C 溶解度は Al 無し条件と比較してほとんど変わらず、温度上昇に伴い増加する傾向にあった。この結果から、Si-Cr 合金における C 溶解度は Al の添加濃度に依存しておらず、Al の添加は Si-Cr 合金の C 溶解度に影響を与えないと言える。

次に、2-4-4 項で用いた擬化学モデルを用いて、Si-40mol%Cr に Al 添加した場合の C の活量係数と C 溶解度の測定値から得られた C の活量係数を比較した結果を Fig. 2-15 に示す。擬化学モデルによる C の活量係数の推算値は、Al 添加量が増えると小さくなる傾向を示しているが、10mol%Al であっても活量係数は無添加に対して、約 9% の変化であり、変化幅は小さい。実験値から得られた C の活量係数は Al の添加濃度に対してほとんど変化していないことから、擬化学モデルの推算値は実験値をある程度再現していると言える。

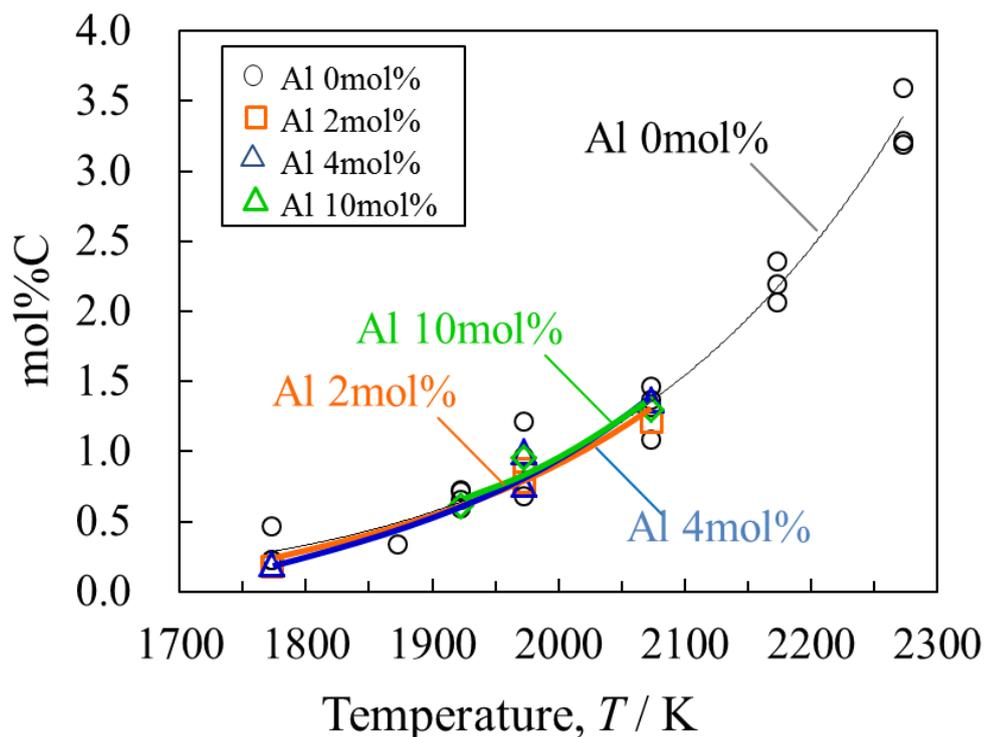


Fig. 2-14 Temperature dependence on carbon solubility in Si-40mol%Cr-Al alloy saturated with SiC.

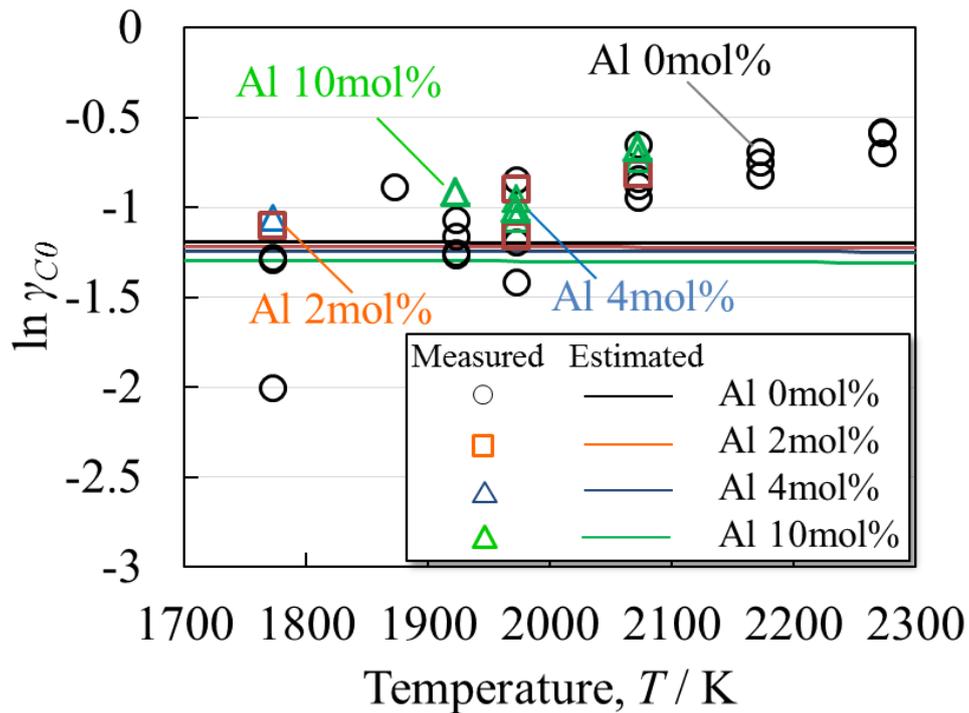


Fig. 2-15 Activity coefficient of carbon in Si-40mol%Cr-Al alloy from measured solubility and estimated from quasi-chemical model.

Fig. 2-14 の C 溶解度の温度依存性から求めた Si-40mol%Cr-Al 合金中 C 過飽和濃度 ΔC 及び報告における成長速度[2-1]の Al 濃度との関係を Fig. 2-16 に示す。過飽和濃度 ΔC が一定であるのに対して成長速度が増加している。成長速度が増加している要因として、溶質の輸送、あるいは界面成長反応が変化した可能性がある。つまり、Al 添加は過飽和濃度の増加ではなく、溶質の輸送、あるいは界面成長機構に影響を及ぼすことが示唆された。

Al 添加による成長機構への影響を調査するために、Si-40mol%Cr-Al 合金の C 溶解度測定用合金を採取した後の SiC 単結晶を調査した。Fig. 2-17(a)に SiC 単結晶基板から保持中に成長した液滴外周部の成長結晶部の 3 次元画像、及び Fig. 2-17 (b)に Al の添加濃度に対する成長結晶部の外形と基板との形成角度の関係を示す。Fig. 2-17(b)から、Al 添加濃度の増加に伴い、形成角が小さくなっていることがわかった。Si-40mol%Cr に Al を添加することによって溶液の高温物性もしくは界面の物性に变化を及ぼしている可能性が示唆される。

よって、3 章にて高温物性評価及び物性の溶液流動への影響評価と、4 章にて界面成長挙動に対する Al の効果について調査した。

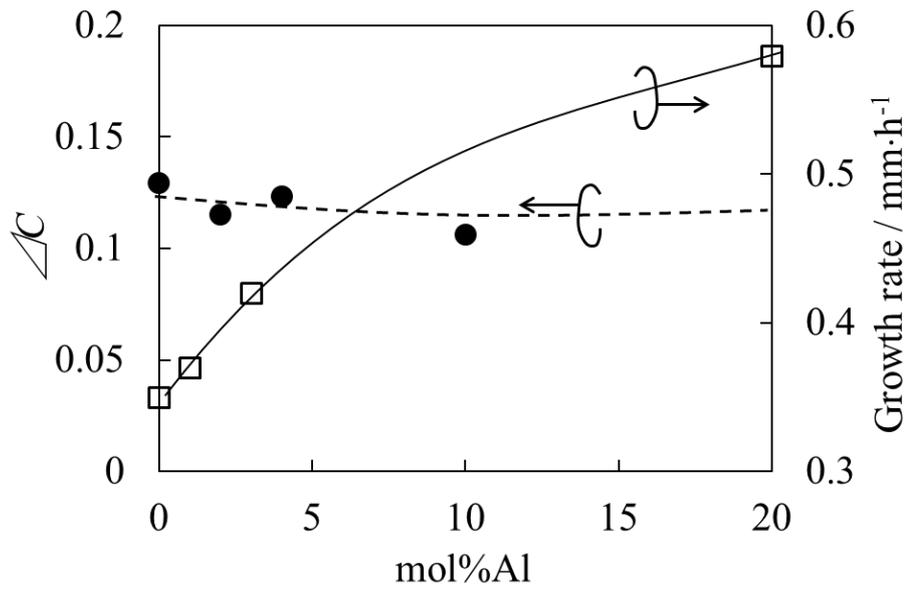


Fig. 2-16 Influence of Al addition on ΔC and the growth rate of 4H-SiC by TSSG method [2-1].

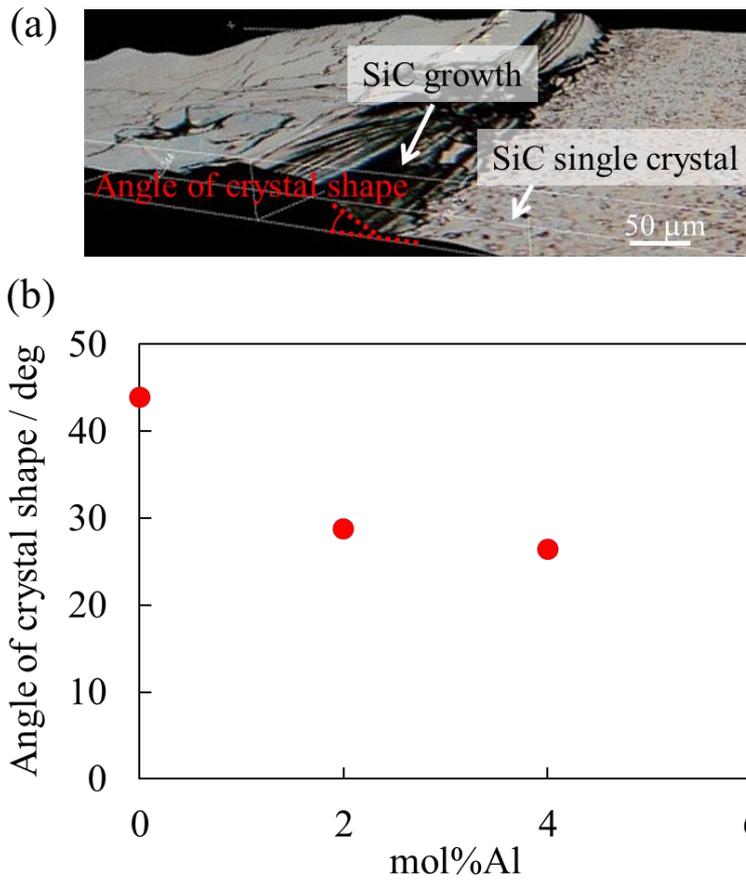


Fig. 2-17 (a) The edge of the contact area with droplet on 4H-SiC substrate. (b) Relation between angle of crystal shape and Al content into melt.

2-6. 小括

本章では、Si-Cr 溶媒中の C 溶解度と Al の影響を明らかにすることを目的として、SiC 飽和 Si-Cr 及び Si-Cr-Al 溶媒中の C 溶解度の測定と熱力学的推算を行い、以下の結果を得た。

- (1) 1773-2273 Kにおける Si-Cr40mol%溶媒中 SiC 飽和 C 溶解度と、2073 Kにおける種々の Cr 濃度の Si-Cr 溶媒中の SiC 飽和 C 溶解度の測定を実施した。Si-40mol%Cr 合金の C 溶解度は、1773 K の 0.22%から 2273 K の 3.59%まで増加し、2073 K において Si-Cr 合金中 C 溶解度は、Si-20mol%Cr の 0.18mol%から Si-80mol%Cr の 16.4mol%まで増加した。
- (2) Si-Cr-C 溶液中 C の挙動を説明する適切な熱力学モデルを導出するために熱力学的な検討を行った結果、準正則溶体モデルは、特に等モル組成に近い濃度域にて Si-Cr 合金中の C 溶解度を過大に予測した。Si-Cr 間結合を格子間位置の C が阻害することを考慮した擬化学モデルは、Si-Cr 合金中の C の活量係数を比較的良く再現し、特に C 濃度が 1.5 mol%以下でよく再現した。
- (3) Si-Cr 溶媒中に 0~10mol%まで Al を添加した際の C 溶解度の測定を実施し、Al の添加は C 溶解度にほとんど影響を与えないことが分かった。この結果から、TSSG 法で Al の添加により SiC 結晶成長速度が増加する要因は、過飽和濃度の増加ではなく、溶質の輸送あるいは界面成長機構への作用であることが示唆された。

参考文献

- [2-1] T. Shirai, K. Danno, A. Seki, H. Sakamoto, T. Bessho: *Mater. Sci. Forum* 778 (2013) 75.
- [2-2] T. Narumi, S. Kawanishi, T. Yoshikawa, K. Kusunoki, K. Kamei, H. Daikoku, H. Sakamoto: *J. Cryst. Growth* 408 (2014) 25.
- [2-3] Y. Du, J. C. Schuster: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2067.
- [2-4] S. Kawanishi, T. Yoshikawa, T. Tanaka: *Mater. Trans.* 50 (2009) 806.
- [2-5] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer: *Materials Thermochemistry 6th Ed.*, (Pergamon press, New York, 1993) 308.
- [2-6] A. T. Dinsdale: *Calphad* 15 (1991) 317.
- [2-7] R. Miyasaka, S. Kawanishi, T. Narumi, H. Sasaki, T. Yoshikawa, M. Maeda: *J. Cryst. Growth* 460 (2017) 23.
- [2-8] L.D. Teng, X. G. Lu, R. E. Aune, S. Seetharaman: *Metall. Mater. Trans. A* 35A (2004) 3673.
- [2-9] C. A. Coughanowr, I. Ansara, H. L. Lukas: *Calphad* 18 (1994) 125.
- [2-10] Y. Q. Jia: *J. Solid State Chem.* 95 (1991) 184.
- [2-11] K. T. Jacob and C. B. Alcock: *Acta Metall.* 20 (1972) 221.
- [2-12] S. Otsuka: *Trans. Jpn. Inst. Met.* 26 (1985) 167.
- [2-13] M. L. Saboungi, P. Cerisier, M. Blander: *Metall. Trans. B* 13B (1982) 429.

第 3 章

SiC 単結晶の溶液成長時の溶液内温度、流速分布に及ぼす溶液の高温物性の影響

3-1. 緒言

溶液成長法によって長尺の SiC 結晶を得るための溶媒設計の指針の確立には、溶媒系の最適化が必須である。Si-Cr 系溶媒を用いた TSSG 法による SiC 結晶成長への Al 添加の影響を検討するためには、(1)坩堝からの黒鉛の溶け込み過程、(2)坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程、(3)成長界面での反応過程、の 3 つの過程への影響をそれぞれ検討する必要がある。2 章では(1)の黒鉛の溶解による C 過飽和度の検討のために、Si-Cr-Al 溶媒中の C 溶解度の調査を実施し、C 溶解度が溶媒中 Al 濃度に依存しないことを明らかにした。(2)の溶質輸送における溶液の影響を評価するためには、溶液の高温物性を把握し、溶液内の温度や流速分布を評価する必要がある。しかし、Si-Cr 系溶媒などの溶液成長で用いられる溶液の高温物性は明らかにされてこず、SiC 単結晶の溶液成長に関する熱流体計算では、熔融 Si の高温物性が用いられてきた[3-1~3-3]。

そこで本章では、SiC の溶液成長時の溶液内温度・流速分布への溶液の高温物性の影響を検討するため、以下の調査を行った。

- (1) 静電浮遊法を用いて、Si-40mol%Cr 合金と、SiC 単結晶の安定成長に実績のある (Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金について、密度、粘性係数、表面張力を測定した。
- (2) 熔融 Si、Si-40mol%Cr 合金、(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の高温物性を用いて、TSSG 法における溶液内温度・流速分布を熱流体シミュレーションにより予測し、比較検討を行った。
- (3) Si-40mol%Cr 合金に Al を添加した際の高温物性を予測し、TSSG 法での溶液内温度・流速分布への影響を検討した。

3-2. 実験方法

3.2.1 静電浮遊法に用いる合金の作製方法

所定の組成となるよう秤量した高純度 Si (>7N) 及び電解 Cr (4N) をアルミナ坩堝中に装入し、これを高周波誘導加熱炉 (300 kHz) の石英反応管内のグラファイトサセプター内に配置した。

30 min 炉内を真空排気した後に加熱を開始して合金を熔融させた。熔融温度より 50 K 高温にて、片封じ石英管 (外径 4 mm、内径 3.2 mm、長さ 80 mm) を熔融合金に差し込んで炉内を Ar でパージすることにより、石英管内に合金を吸引した。得られた円柱形状の合金をグラインダーにて表面研削を行い破砕して、直径 2 mm の球に相当する重量 (約 15 mg) となるよう調整した。

3.2.2 静電浮遊法による高温物性計測

静電浮遊法では、試料を帯電させてクーロン力を利用して試料を浮遊させる。他の熱物性測定法と比較して容器を必要としないため、高温領域における不純物の混入の無い高精度な測定が期待できる。Fig. 3-1 に静電浮遊炉のチャンバー及び観察系の概要図を示す[3-4]。チャンバーは直径 40 cm、高さ 40 cm で、ターボ分子ポンプにより 10^{-5} Pa の真空度に到達する。真空チャンバー内には、電極が配置されており、試料の上下 10 mm の間隔に配置した外径 $\phi 25$ mm の平行円板電極間の電圧調整によって試料を安定浮遊させ、横に配置した 4 つの電極により試料の水平位置を調整する。ほぼ直交する二軸に試料の位置検出機構を配置し、試料の三次元的な位置計測を行う。また、下電極の下には 4 個のコイルが設置されており、このコイルにより回転磁場を作り、試料の鉛直軸周りの回転運動を制御する。試料は 3.2.1 項で作製した合金を 3 つの CO₂ レーザーにより加熱する。試料の温度は単色放射温度計により計測する。

浮遊熔融試料からの蒸発による体積減少を少なくするため、急冷中(数秒間)の画像解析から体積を求める。表面張力と表面電荷の影響で試料は真球形状となっている。急冷後の試料を秤量して質量を求めることにより、密度を求める。表面張力 γ 及び粘性係数 η は液滴振動法[3-5]により計測する。Fig. 3-2 に示すように、2 次の固有振動数の振動を励起し、振動の共振角速度 ω 及び減衰時間 τ を計測し、以下の式から表面張力及び粘性係数を算出する。

$$\gamma = \frac{\omega_2^2 \rho r_0^3}{8} \quad (3-1)$$

$$\eta = \frac{\rho r_0^2}{5\tau} \quad (3-2)$$

ここで、 r_0 は試料の半径、 ρ は密度である。

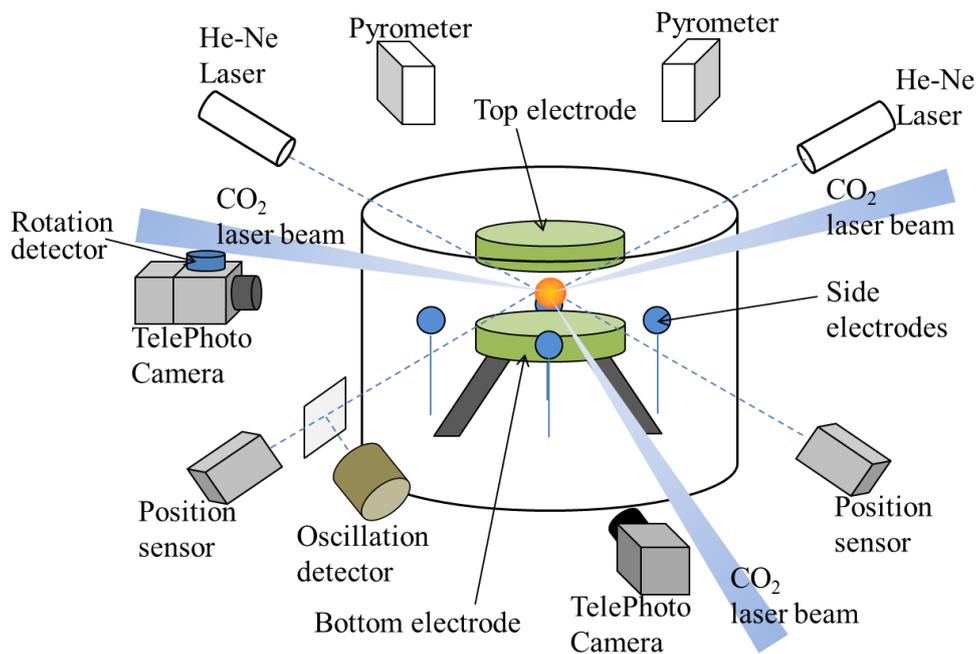


Fig. 3-1 Schematic view of the electrostatic levitation furnace. [3-4]

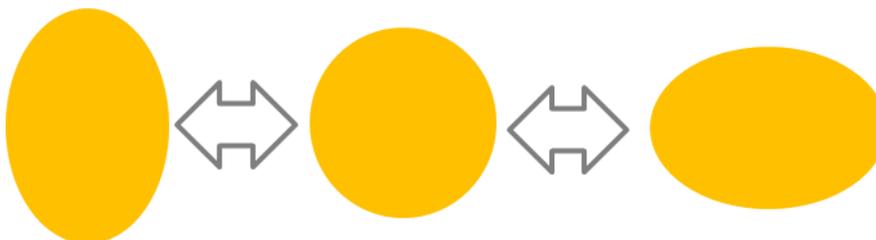


Fig. 3-2 Conception of mode 2 oscillation.

3.2.3 溶液成長条件の熱流体シミュレーション

溶液の高温物性が溶液内の温度、流速分布に与える影響を明らかにするために、STR 社製ソフトウェア CG-Sim Ver.0 を用いて溶液内の熱流動解析を実施した。高周波磁場環境下における電磁場分布計算と、対流ならびに伝熱計算を連成した解析を行っている。

対流、伝熱の計算の基礎式となる連続の式、運動方程式、エネルギー保存式はそれぞれ (3-3)、(3-4)、(3-5)式で表される。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (3-3)$$

$$\frac{\partial (\rho \vec{u})}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \rho \vec{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + (\rho - \rho_0) \vec{g} + \vec{j} \times \vec{B} \quad (3-4)$$

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c_p \vec{u} T) = \nabla \cdot (\lambda_{\text{eff}} \nabla T) \quad (3-5)$$

\vec{u} : 流速ベクトル	p : 圧力	m : 分子量
τ : せん断応力	ρ : 密度	ρ_0 : 基準密度
\vec{g} : 重力ベクトル	\vec{j} : 電流密度	\vec{B} : 磁束密度
C_p : 比熱	T : 温度	
λ_{eff} : 有効熱伝導率		

ここで、 $\vec{j} \times \vec{B}$ は、印加磁場と誘導電流により働くローレンツ力を表している。高周波誘導加熱による電磁場を決定するモデルとして、マクスウェル方程式の擬固定近似を用いた。電磁場の電力密度の保存は、(3-6)式の複素方位ベクトルポテンシャル \vec{A} を考慮する。

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu} \nabla \times \vec{A} \right) = -i\omega\sigma\vec{A} + \vec{j}_{\text{ext}} \quad (3-6)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (3-7)$$

μ : 透磁率	i : 虚数単位	ω : 繰返し周波数
σ : 電気伝導度	\vec{A} : 電磁場のベクトルポテンシャル	
\vec{j}_{ext} : 外部により印加された電流密度		

(3-6)式を成立するためには、 $\vec{A} = 0$ と、(3-7)式より $\vec{B} = 0$ を満たす必要がある。

(3-3)-(3-7)式をもとに、2次元円筒座標系において定常熱流動解析を行った。溶液自由表面におけるマランゴニ効果を考慮に入れている。解析に用いたSi及びSiCの物性値をTable 3-1 [3-6~3-13]に示す。シミュレーションを行った炉内設計をFig. 3-3に示す。チャンバー内径 ϕ 450 mm、チャンバー高さ 900 mm、結晶径 ϕ 2 inch、坩堝外径 ϕ 140 mm、坩堝内径 ϕ 120 mm、コイル高さ 250 mm、コイル内径 200 mm、コイル周波数 3.0 kHz、断熱材厚み 20 mm、雰囲気はHeとした。溶液のメニスカスは、単結晶の下面高さを 1 mm、結晶端における角度を 45° とし、基板近傍以外の領域は平坦に設定した。チャンバー内壁は水冷されているために内面を 300K の境界条件とし、溶液表面中央部の温度が 2273 K となるようにコイル出力を調整して解析した。ローレンツ力は高周波コイルの位置と周波数に依存し、本解析における誘導加熱による発熱量分布を Fig. 3-4 に示す。電磁場による電磁力は主に水平方向に沿って発生しており、外側から中央側へ向かう方向である。また、溶液表面の高さで最大値を取っており、溶液内部に入るに従って指数関数的に減少する。坩堝だけでなく溶液も高周波磁場によって加熱されている。

Table 3-1 Physicochemical properties of liquid Si and SiC used for the calculation.[3-5~12]

Materials	Properties	Values	Units	Reference
Silicon melt	Thermal conductivity, κ	$5.71 \times 10^{-4}(T-1685)+58.6$	W/mK	[3-5]
	Emissivity	0.18	—	[3-6]
	Density, d	$3005-0.2629T$	kg/m ³	[3-7]
	Heat Capacity, C_p	915	J/kg·K	[3-8]
	Viscosity, μ	$e^{(-0.727+819/T)} / 1000$	Pa·s	[3-9]
	Marangoni coefficient	1×10^{-4}	N/mK	[3-6]
	Electric conductivity	1388889	S/m	[3-10]
SiC	Thermal conductivity, κ	$6.11 \times 10^4/(T-115)$	W/mK	[3-11]
	Emissivity	0.3	—	[3-8]
	Density, d	3.21	g/cm ³	[3-12]
	Heat Capacity, C_p		J/kg·K	[3-8]

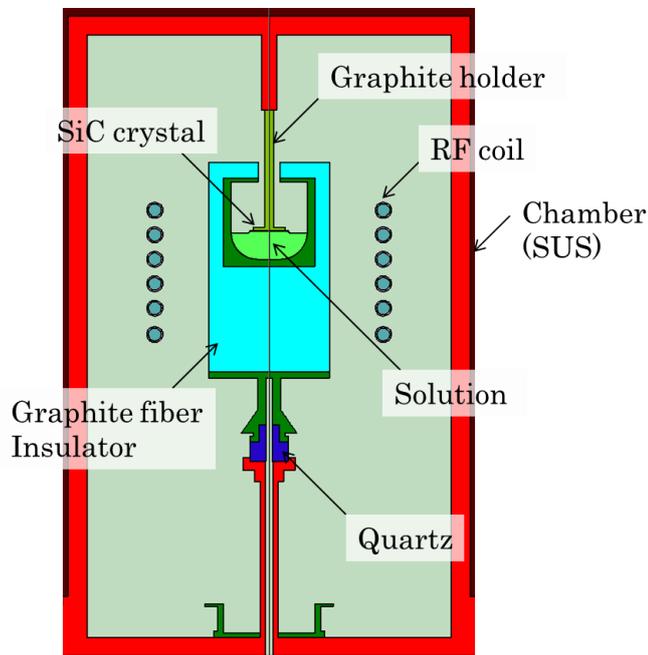


Fig. 3-3 Schematic illustration of the configuration used for calculation.

RF heat
source [W/m³]

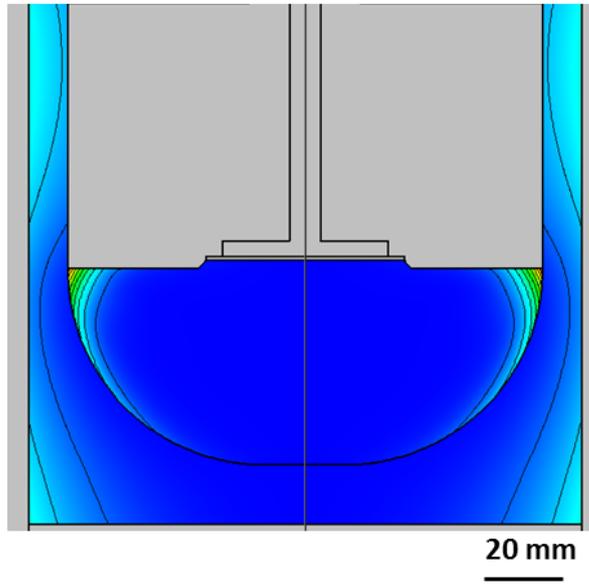
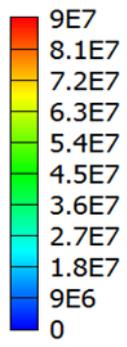


Fig. 3-4 RF heat source distribution in the silicon melt at $f = 3$ kHz.

3-3. 静電浮遊法による Si-40mol%Cr 合金及び(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の高温物性測定

3-3-1. Si-40mol%Cr 合金の高温物性

Si-40mol%Cr 合金の高温物性を、静電浮遊法により調査した。得られた密度の測定結果を Table 3-2 に示す。また、1400 – 1877 K における密度の温度依存性を Fig. 3-5 に示す。密度は温度上昇に伴ってわずかに減少しており、その温度依存性は測定温度範囲において以下の式で得られた。

$$\rho_{\text{Si-40Cr}} / \text{kg} \cdot \text{m}^3 = -0.55T + 5198.7 \quad (3-8)$$

Table 3-2 Experimental results of density of Si-40mol%Cr alloy.

No.	Composition	Temperature, T /K	Density, ρ / Kg m^{-3}
1	Si-40mol%Cr	1400	4431
		1500	4372
		1600	4303
		1700	4258
		1800	4210
2	Si-40mol%Cr	1673	4340
		1773	4290
		1873	4240

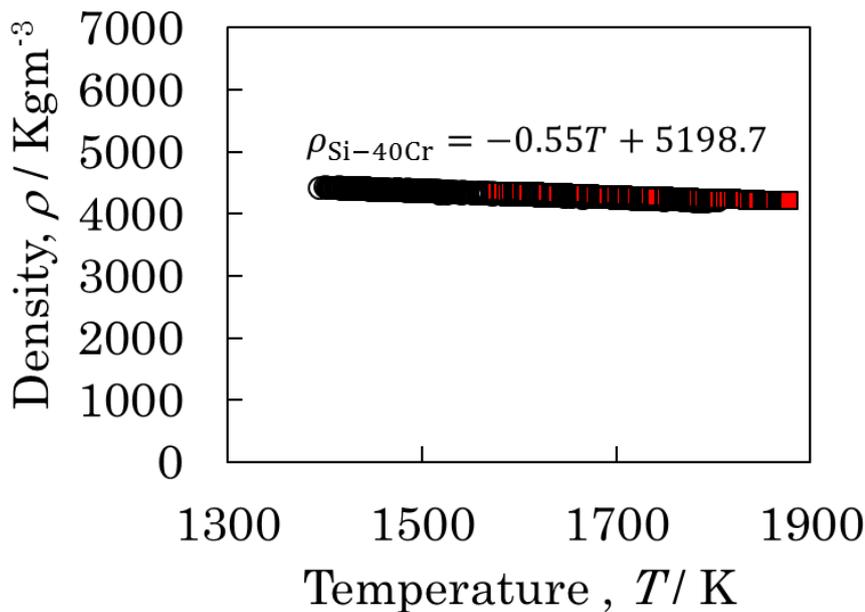


Fig. 3-5 Measured density of Si-40mol%Cr alloy at 1400 – 1877 K.

多くの 2 元系合金のモル体積は、各純成分のモル体積の加成性が成り立つことが知られており、以下の式で表すことができる[3-14]。

$$V = X_{\text{Si}}V_{\text{Si}} + X_{\text{Cr}}V_{\text{Cr}} \quad (3-9)$$

$$V = \frac{M}{\rho} \quad (3-10)$$

ここで、 X_i は i 成分のモル分率、 ρ_i は i 成分の密度、 V_i は i 成分のモル体積である。ここで純 Si と純 Cr の密度は Iida [3-14]、佐藤ら[3-15]の報告値を用いる。モル体積の測定値と(3-9)式の加成性による推算結果との比較を Fig. 3-6 に示す。測定した合金組成において、推算結果より測定値は約 8 %小さく、Si-Cr 間の引力的相互作用により、ランダムな混合より充填率が高いことが示唆される。

次に、密度の測定値の温度依存性と(3-9)、(3-10)式による推算結果との比較を Fig. 3-7 に示す。いずれの温度においても加成性による推算結果は測定値より、小さく見積もられることが分かった。Si-Cr 合金は比較的引力的相互作用が強い系であり、他の溶媒系で実測値がない場合にはこの加成性からの偏倚を参考に用いることとする。

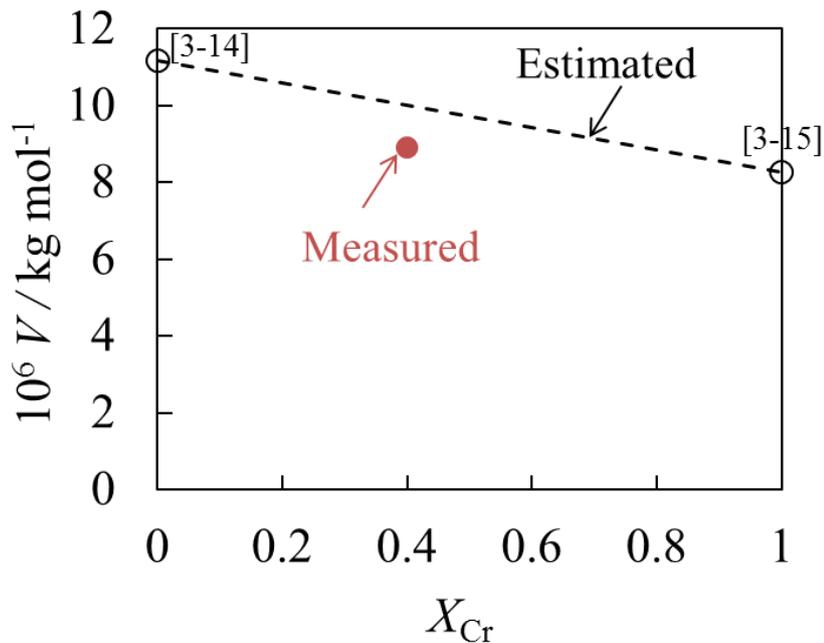


Fig. 3-6 Comparison between measured molar volume and that estimated by additivity rule of Si-Cr alloy at 1873 K.

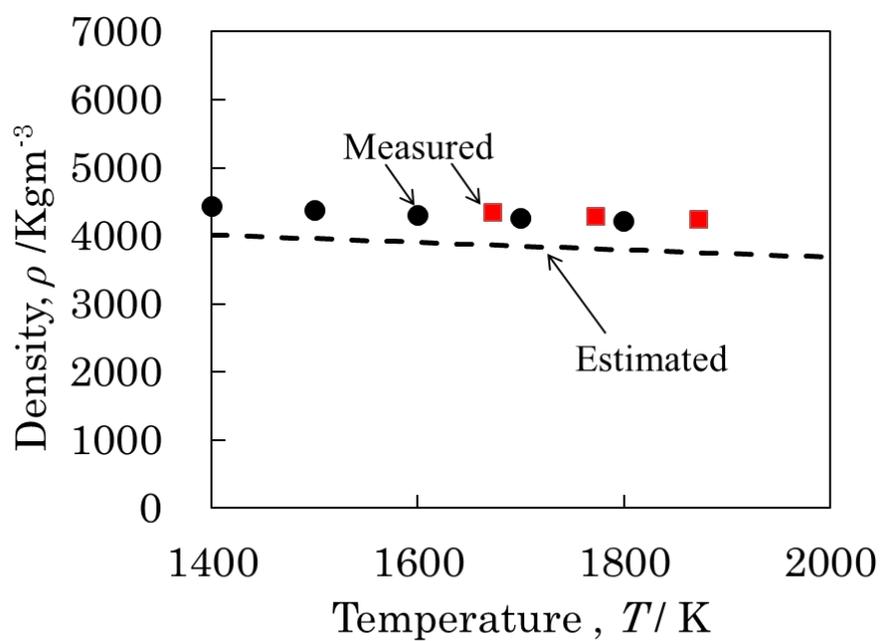


Fig. 3-7 Comparison between measured density and that estimated by additivity rule of Si-40mol%Cr alloy.

表面張力の測定結果を Table 3-3 に示す。また、1663 – 1866 Kにおける表面張力の温度依存性を Fig. 3-8 に示す。表面張力は温度に対して直線的に減少している。その温度依存性を、測定温度範囲において以下の式として得た。

$$\gamma_{\text{Si-40Cr}} / \text{mNm}^{-1} = 1194.8 - 0.1228T \quad (3-11)$$

Table 3-3 Experimental results of surface tensions in Si-40mol%Cr alloy at 1663 -1866 K.

No.	Composition	Temperature, T /K	Surface tension, γ / mN m ⁻¹
1	Si-40mol%Cr	1663	987
2	Si-40mol%Cr	1663	986
3	Si-40mol%Cr	1663	990
4	Si-40mol%Cr	1703	986
5	Si-40mol%Cr	1703	990
6	Si-40mol%Cr	1703	985
7	Si-40mol%Cr	1764	980
8	Si-40mol%Cr	1764	980
9	Si-40mol%Cr	1764	980
10	Si-40mol%Cr	1795	977
11	Si-40mol%Cr	1795	974
12	Si-40mol%Cr	1795	974
13	Si-40mol%Cr	1825	974
14	Si-40mol%Cr	1825	972
15	Si-40mol%Cr	1825	970
16	Si-40mol%Cr	1866	964
17	Si-40mol%Cr	1866	964
18	Si-40mol%Cr	1866	963
19	Si-40mol%Cr	1866	963

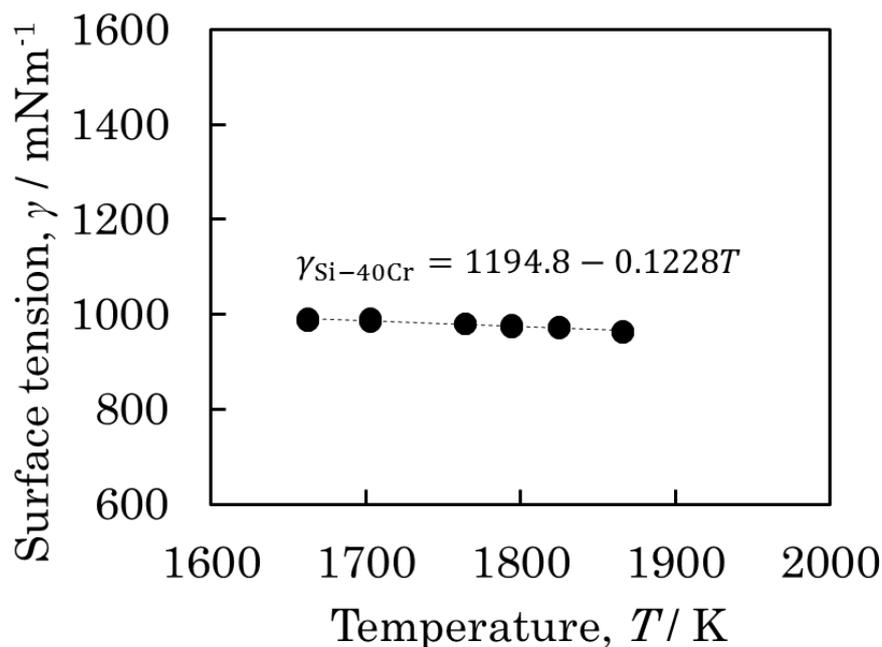


Fig. 3-8 Temperature dependence of surface tension of Si-40mol%Cr alloy at 1663 – 1866 K.

2 元系合金の表面張力の推算には、Butler の修正式[3-16]が提案されており、(3-12) – (3-14) 式で表される。

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_{\text{Si}} + \frac{RT}{A_{\text{Si}}} \ln \left(\frac{1-X_{\text{Cr}}^{\text{S}}}{1-X_{\text{Cr}}^{\text{B}}} \right) + \frac{1}{A_{\text{Si}}} \{ \bar{G}_{\text{Si}}^{\text{Ex,S}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{S}}) - \bar{G}_{\text{Si}}^{\text{Ex,B}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{B}}) \} \\ &= \gamma_{\text{Cr}} + \frac{RT}{A_{\text{Cr}}} \ln \frac{X_{\text{Cr}}^{\text{S}}}{X_{\text{Cr}}^{\text{B}}} + \frac{1}{A_{\text{Cr}}} \{ \bar{G}_{\text{Cr}}^{\text{Ex,S}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{S}}) - \bar{G}_{\text{Cr}}^{\text{Ex,B}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{B}}) \} \end{aligned} \quad (3-12)$$

$$\bar{G}_{\text{Si}}^{\text{Ex,S}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{S}}) = \frac{Z^{\text{S}}}{Z^{\text{B}}} \bar{G}_{\text{Si}}^{\text{Ex,B}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{S}}) \quad (3-13)$$

$$A_i = L \times N_0^{1/3} \times X_i^{2/3} \quad (3-14)$$

- γ_i : 純粋 i の表面張力 A_i : 純粋 i の表面積
 X_i^{S} : 表面での成分 i のモル分率 X_i^{B} : バルク中の成分 i のモル分率
 $\bar{G}_i^{\text{Ex,S}}$: 表面での成分 i の過剰 Gibbs エネルギー
 $\bar{G}_i^{\text{Ex,B}}$: バルク中の成分 i の過剰 Gibbs エネルギー
 N_0 : アボガドロ数 L : 最密充填構造の場合 1.091 [3-17]

純 Si および純 Cr の表面張力は Sato の報告値[3-10]を用いた。Si-Cr 系合金の表面張力の推算結果と測定値との比較を Fig. 3-9 に示す。Si-40mol%Cr 合金の測定値は推算値より約 4 %小さいが、測定値を良く再現している。次に、Si-40mol%Cr 合金の表面張力の推算結果と測定値の比較を Fig. 3-10 に示す。Fig. 3-10 中点線で示す表面張力の推算 (Fig.3-10 中点線) と実測値の偏倚量は約 4%程度、実測値を比較的良く再現していることがわかった。

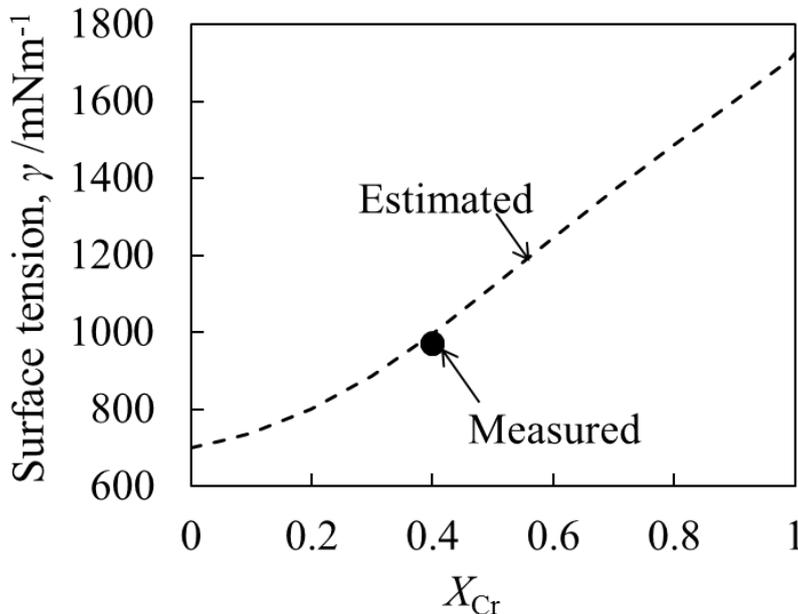


Fig 3-9 Comparison between measured surface tension of Si-40mol%Cr alloy and that estimated by Butler's equation at 1873 K.

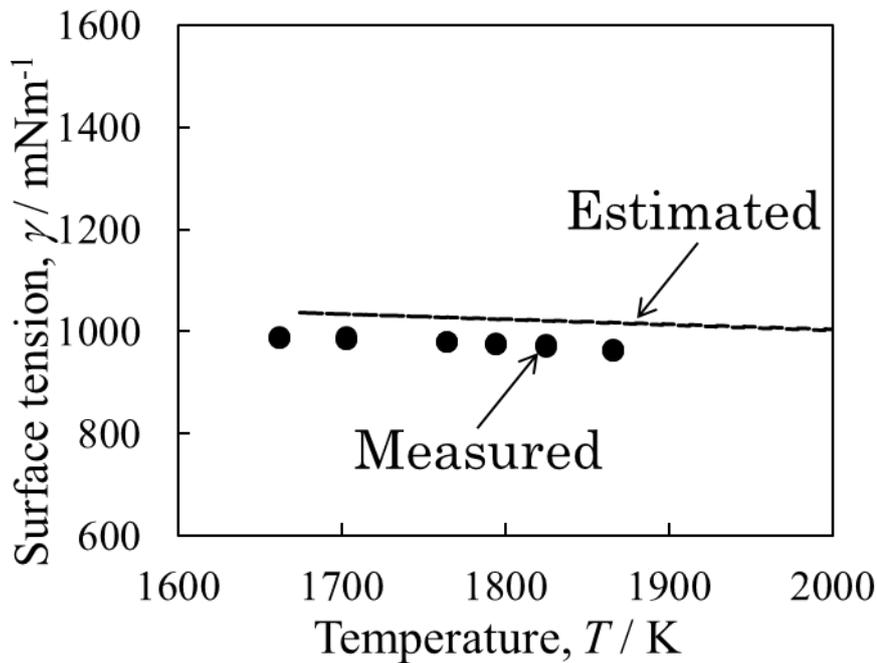


Fig. 3-10 Comparison between measured surface tension of Si-40mol%Cr alloy and that estimated by Butler's equation.

粘性係数の測定結果を Table 3-4 に示す。1671 – 1794 K における粘性係数の温度依存性を Fig. 3-11 に示す。温度上昇に伴ってわずかに減少している。

Table 3-4 Experimental results of viscosity of Si-40mol%Cr alloy at 1671 – 1794 K.

No.	Composition	Temperature, T /K	Viscosity, η / mPa s
1	Si-40mol%Cr	1671	4.26
2	Si-40mol%Cr	1671	3.93
3	Si-40mol%Cr	1671	4.21
4	Si-40mol%Cr	1701	4.07
5	Si-40mol%Cr	1701	4.18
6	Si-40mol%Cr	1701	4.01
7	Si-40mol%Cr	1732	4.32
8	Si-40mol%Cr	1732	3.89
9	Si-40mol%Cr	1732	3.78
10	Si-40mol%Cr	1763	3.97
11	Si-40mol%Cr	1763	3.87
12	Si-40mol%Cr	1763	3.68
13	Si-40mol%Cr	1794	3.92

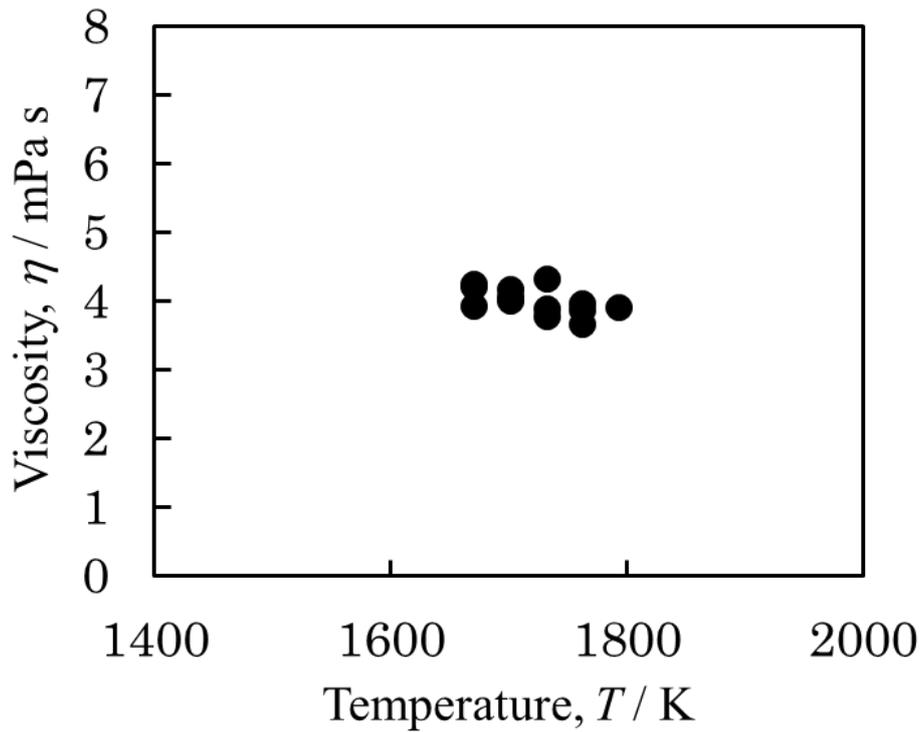


Fig. 3-11 Measured viscosity of Si-40mol%Cr alloy at 1671 – 1794 K.

次に、粘性係数の対数に対する温度の逆数の関係を Fig. 3-12 に示す。粘性係数の対数は温度と直線関係にあり、(3-15)式のように、アレニウスの式に則っていることが確認された。

$$\log \eta_{\text{Si-40Cr}} / \text{mPa} \cdot \text{s} = 0.8609 \times 10^3 / T + 0.1022 \quad (3-15)$$

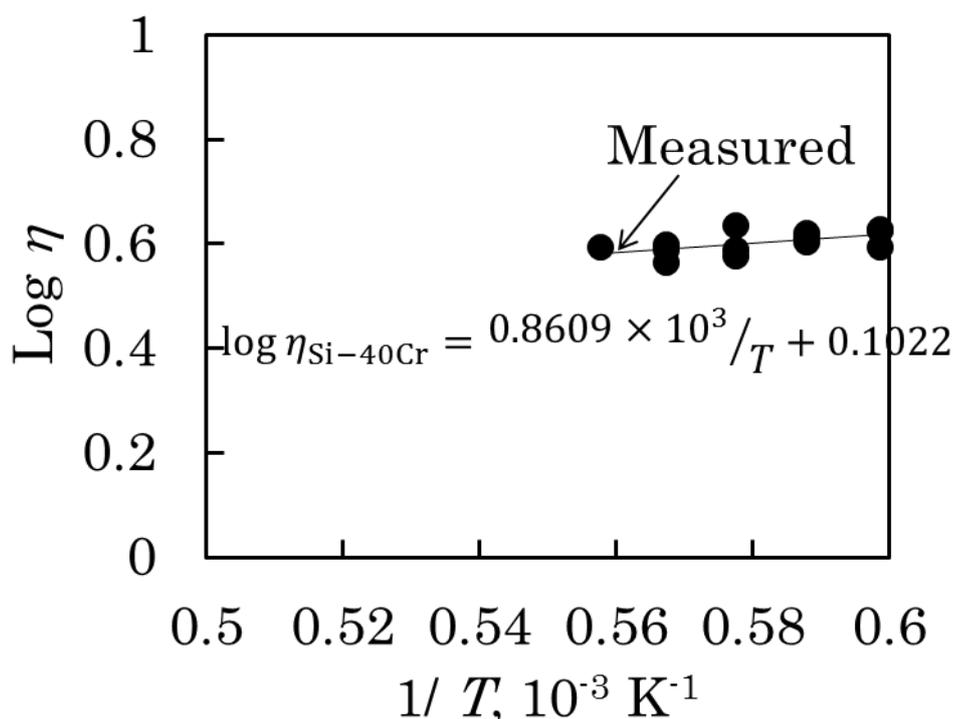


Fig. 3-12 Measured viscosity of Si-40mol%Cr alloy in logarithm scale against reciprocal temperature.

2元系合金の粘性係数の予測として、混合エンタルピーが小さい系では対数加成性が成立することが知られており [3-18]、次式が成り立つ。

$$\ln \eta = X_A \ln \eta_A + X_B \ln \eta_B \quad (3-16)$$

ここで、 η_i は純粋 i の粘性係数である。純 Si、純 Cr の粘性係数は Sato による報告値 [3-18] を用いた。Fig. 3-13 には Si-Cr 合金中 Cr 濃度に対する推算値と測定値の比較を、Fig. 3-14 には (3-16) 式による推算結果と測定値の温度依存性の比較を示す。温度依存性、組成依存性の両方において、純 Si、純 Cr の粘性に対数加成性を適用して推算した図中点線の粘性は実測値よりやや小さく、再現できていない。実測値とのかい離は、Si-Cr の混合エンタルピーが負に大きく、Si-Cr 間の結合が強いことに起因していると考えられる。また、(3-15) 式のアレニウスの式から得られた粘性の活性化エネルギーを、純 Si および純 Cr における活性化エネルギーとともに Fig. 3-15 に示す。活性化エネルギーは、純成分間の加成性より大きくなっておりここからも Si-Cr の相互作用の影響が示唆された。2章における、Si-Cr 溶媒中 C 溶解度の擬化学モデルによる比較的良好な再現や、先に述べたモル体積と合わせ、Si-Cr 間の引力的な相互作用が Si-Cr 合金の諸物性に大きな影響を与えることが確かめられた。

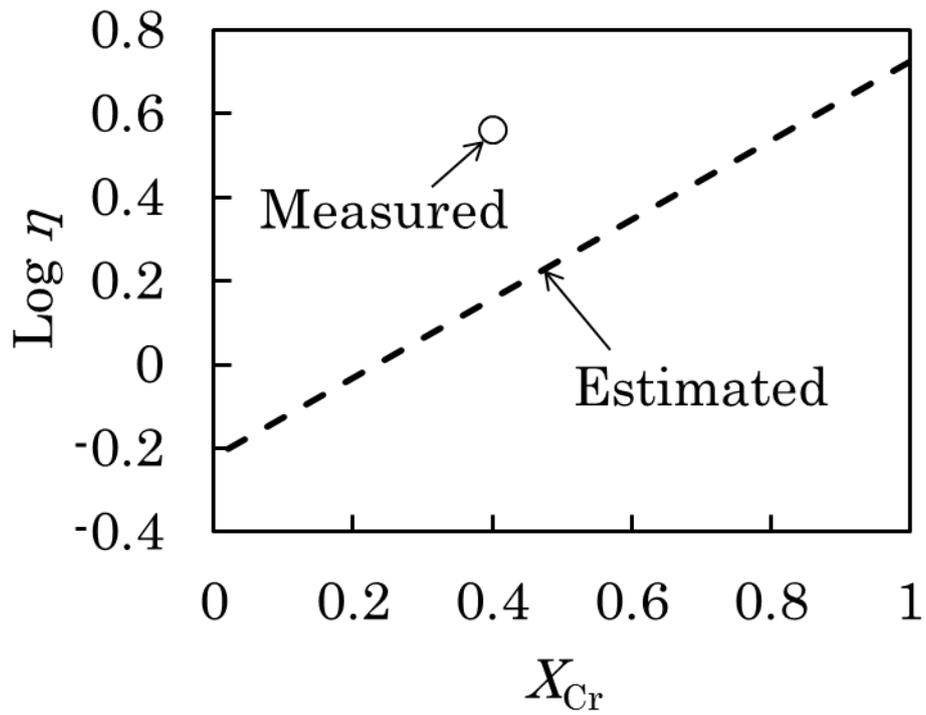


Fig. 3-13 Comparison between measured viscosity and that estimated by additivity rule for Si-Cr alloy at 1873 K.

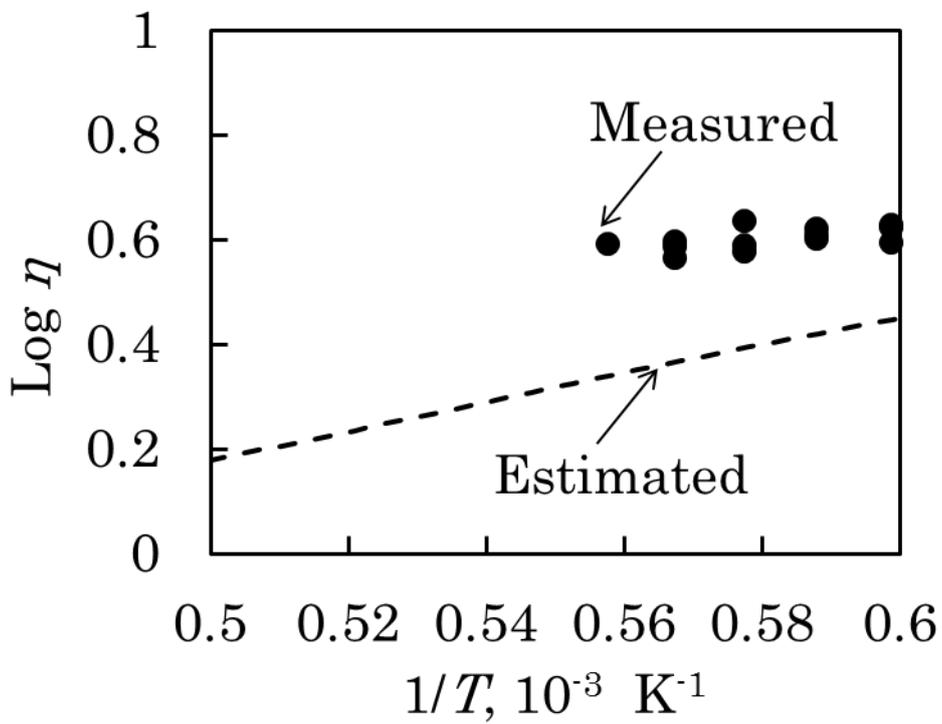


Fig. 3-14 Comparison between measured viscosity of Si-40mol%Cr alloy and that estimated by additivity rule with varying temperature.

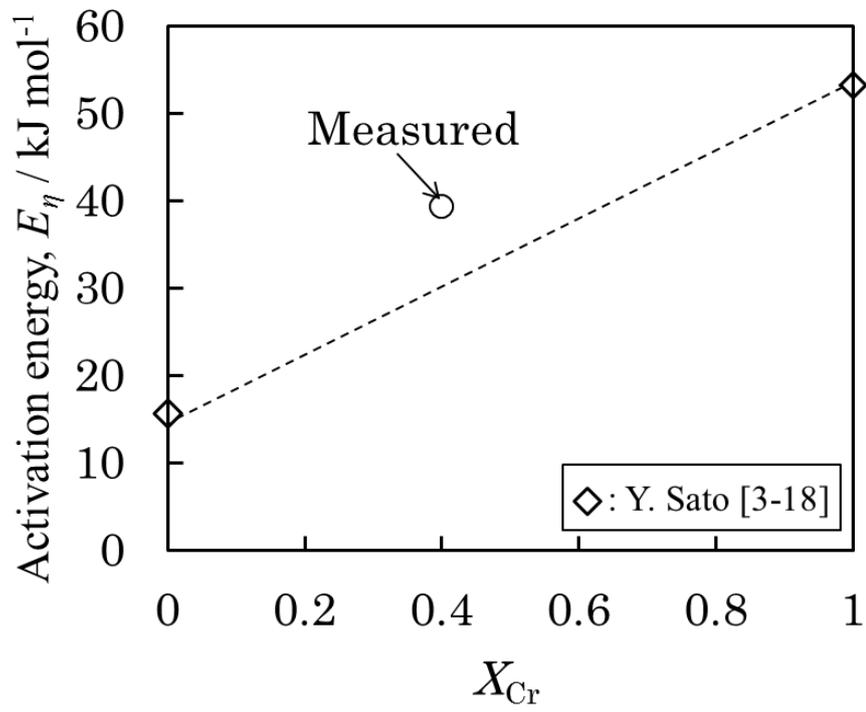


Fig. 3-15 Activation energy for the viscosity of Si-40mol%Cr alloy as well as those of liquid Si and Cr.

3-3-2. (Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の高温物性

次に、溶媒に C が溶解した溶液の高温物性を検討した。既に TSSG 法により 4H-SiC 結晶の育成の実績のある溶液の(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金[3-19]の高温物性を、前項と同様に静電浮遊法により測定した。ここで X と Y は、高速成長と多形制御に効果のある金属元素である。

1500- 2000 K における密度、表面張力、粘性係数の温度依存性を Fig. 3-16、3-17、3-18 に示す。各物性の温度依存性を(3-17)-(3-19)式として得た。

$$\rho_{(\text{Si-40mol\%Cr-10mol\%(X+Y))-8mol\%C}} = -0.6377T + 5864.1 \quad (3-17)$$

$$\gamma_{(\text{Si-40mol\%Cr-10mol\%(X+Y))-8mol\%C}} = 1054.9 - 0.0718T \quad (3-18)$$

$$\log \eta_{(\text{Si-40mol\%Cr-10mol\%(X+Y))-8mol\%C}} = 2.2714 \times 10^3 / T - 0.5484 \quad (3-19)$$

密度は Si-40mol%Cr 合金への 10mol%(X+Y)、8mol%C の添加によって増加しており、比較的密度の小さい Si が金属元素に置換されたことによると考えられる。表面張力は、Si-40mol%Cr 合金より 17-35 mN/m 小さい値であり、特に純成分の表面張力が小さい Y が系に加えられたことによると推察される。粘性係数は Si-40mol%Cr 合金より約 20%大きな値であり、純 X、純 Y ともに純 Si より粘性係数が大きく、また Si と発熱性混合を示す成分であることから、妥当な傾向であると考えられる。各物性に対する C の影響はこれまでに解明には至っておらず引き続き検討を要するが、本系の物性の著しい変化をもたらす成分ではないと推測された。

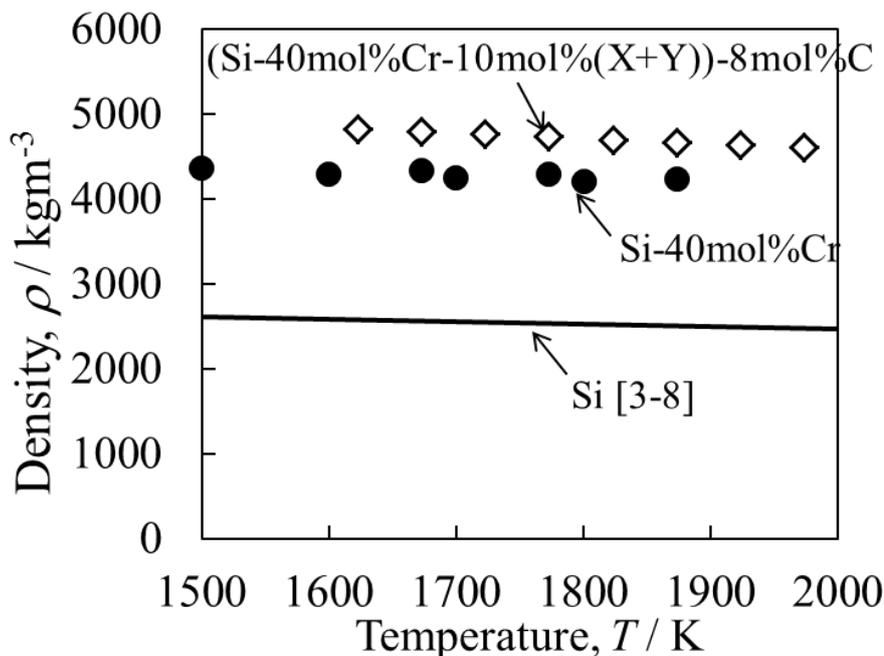


Fig. 3-16 Temperature dependence of density of Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y) -8mol%C alloy.

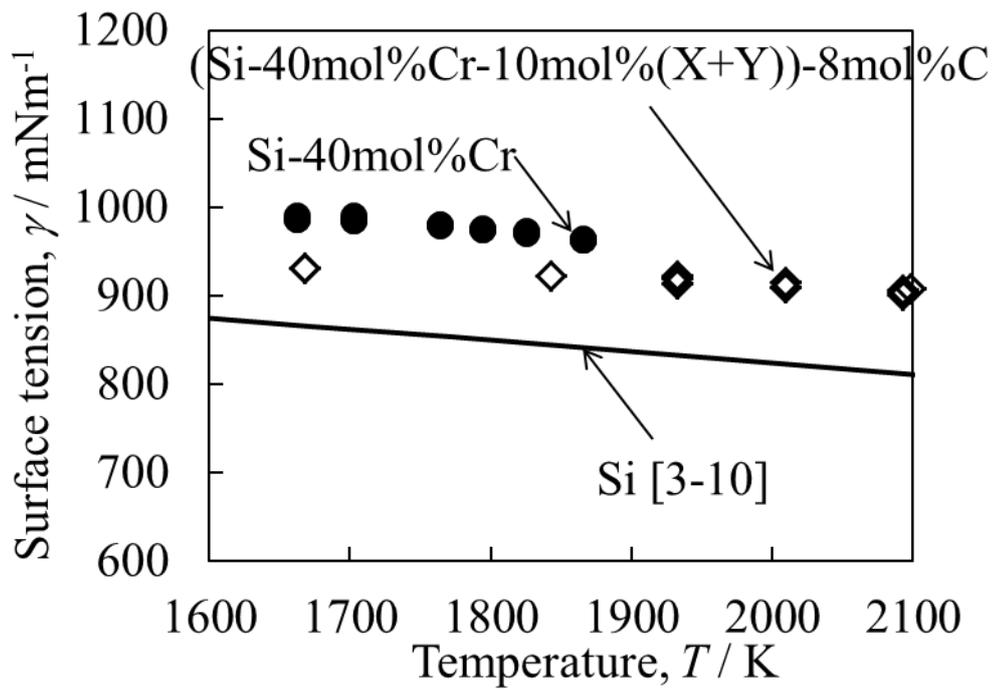


Fig. 3-17 Temperature dependence of surface tension of (Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y)) -8mol%C alloy.

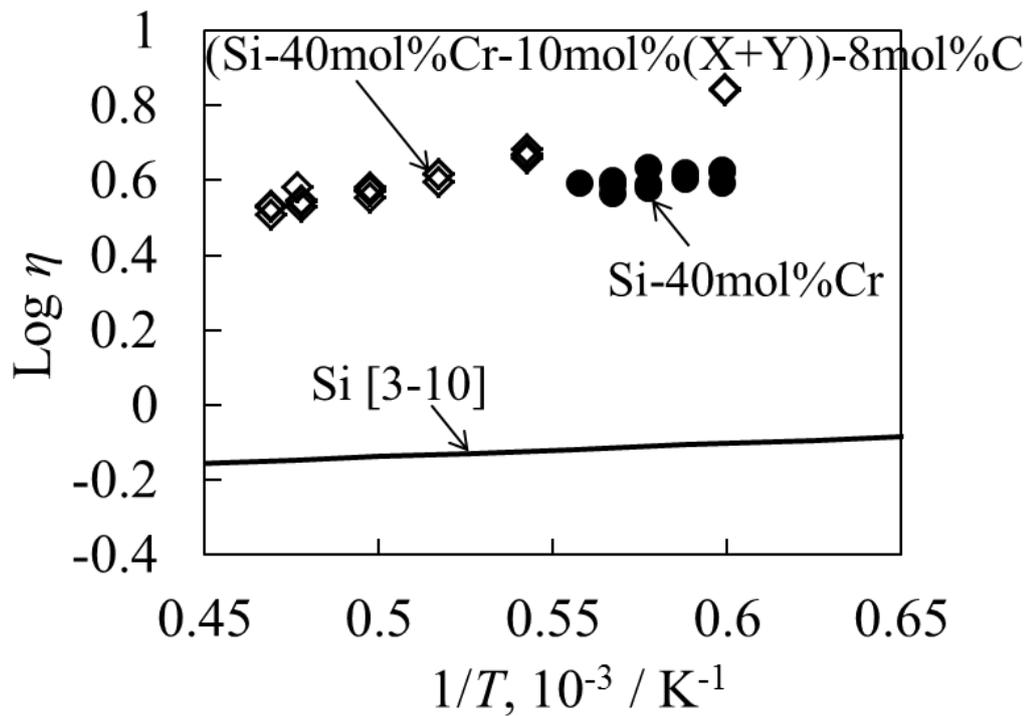


Fig. 3-18 Temperature dependence of viscosity of (Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y)) -8mol%C alloy.

3-4. 溶媒の高温物性の溶液内の温度・流速分布への影響

3-4-1. Si-40mol%Cr 合金、及び(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金

3-3 節では Si-40mol%Cr 合金、及び(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の密度、粘性係数、表面張力が得られており、これらの合金系の溶液の物性を考慮した溶液成長環境の熱流体計算を、ここで初めて実施する。

まず、Table 3-1 で示した熔融 Si の物性を用いて、溶液表面中央部を 2273K となるように計算した溶液温度及び流速分布の解析結果を Fig. 3-19 に示す。外周に配置された高周波コイルによって黒鉛坩堝及び溶液が加熱されているため、溶液外側が最も温度が高くなっている。電磁攪拌により溶液外周表面から坩堝中央底面方向への渦ができており、溶液と坩堝の境界付近では最大で 1000 mm/sec 程度の非常に速い流速が予測された。また、外周部から中央上部に向けても渦が発生し、この流れが中心軸で衝突することによって結晶成長部への中心上昇流ができています。結晶成長界面の中央部から 1 mm 下方の溶液内の中心上昇流速は約 10 mm/sec と予想された。

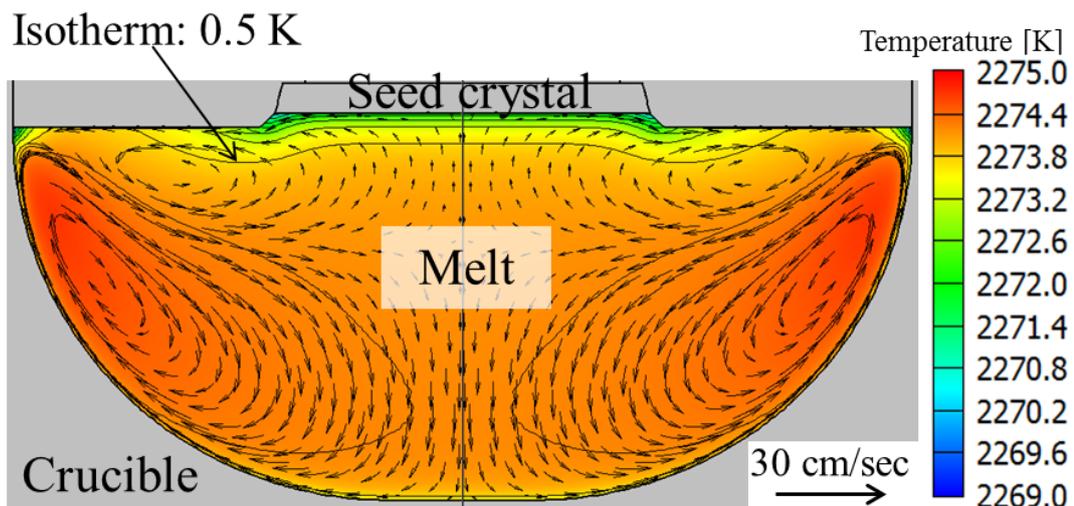


Fig. 3-19 Distribution of temperature and convection in the Si melt induced by a RF coil, $f=5$ kHz.

溶液の流動状態については、レイノルズ数から評価した。レイノルズ数 Re は円管の環境下において次式で定義される。

$$Re = \frac{\rho UL}{\nu} \quad (3-20)$$

ここで、 U [m/s] は代表流速 (断面平均流速)、 L [m] は代表長さ (直径)、 ν [m²/s] は動粘性係数である。坩堝壁最外周より 10 mm 内側の地点における坩堝中央部に向かう水平方向の平均流速 $U=0.5$ [m/s]、 $L=0.035$ [m]、3-3-1 項で得られた Si-40mol%Cr 合金の密度と粘性係数から、2273K において動粘性係数は $\mu = 2.58 \times 10^{-7}$ [m²/s] である。10 mm 内側の地点

における断面平均流速 $U=0.5$ [m/s]、 $d=0.035$ [m]から $Re=6790$ となり、坩堝内の流動は乱流であることが示唆される。

溶液の中心軸の深さ方向の温度分布と結晶成長界面の面内の温度分布を Fig. 3-20 に示す。成長面内の温度差は外周に行くほど大きく、最外周では中央より温度が 1.5 K 低い。特に外周 5 mm では 1.3 K 低く、最外周での温度低下が著しい。結晶端近傍のメニスカス表面からの輻射抜熱によって、局所的に温度が低下していると考えられ、最外周を最成長部とする凹界面形状成長[3-19]に好適であることが示唆される。中心軸の温度は、成長界面から 5 mm 下部では 2.0 K 高く、10 mm、20 mm 下部ではそれぞれ 2.2 K、2.3 K 高い。よって、結晶成長界面近傍にて急峻な温度勾配がついている。一方で溶液内部は十分に攪拌されているため、温度勾配がつきにくいことが推測される。よって、この温度分布によって溶液中での組成的過冷却が小さく自然核発生が抑制され、単結晶成長部で優先的に成長することが示唆される。以降、結晶成長界面の中央部と外周部との温度差 T_a [K]と結晶成長界面の中央部から深さ方向の温度差 T_c [K]を用いて温度分布を比較検討する。

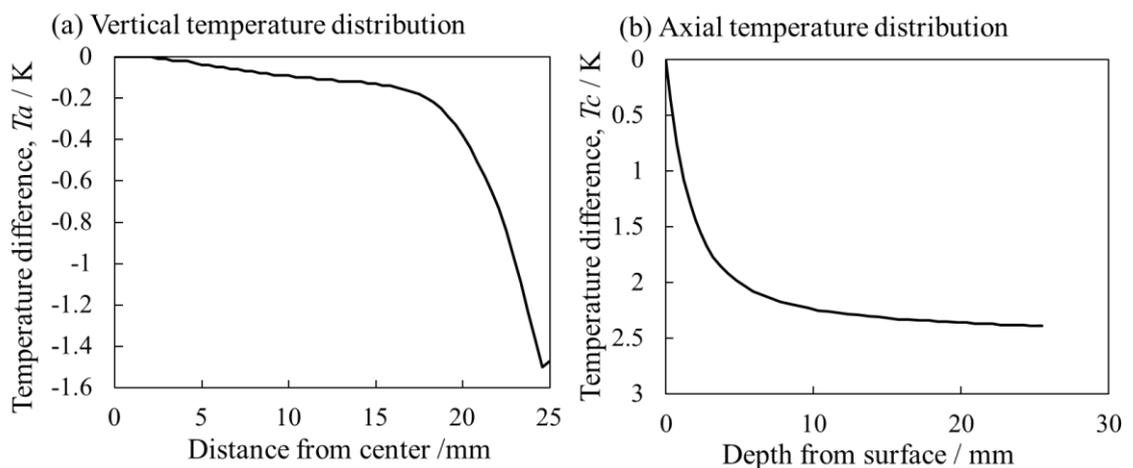


Fig. 3-20 Estimated vertical and axial temperature distribution in Si melt.

次に、Si-40mol%Cr 合金と(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の高温物性を用いて熱流体計算を行い得られた温度分布を Fig. 3-21 に、温度差、流速の結果を Table 3-5 に示す。また、溶液の中心軸の深さ方向の温度分布と結晶成長界面の面内の温度分布を Fig. 3-22 に示す。結晶界面水平方向の温度差 T_a は、Si-40mol%Cr 溶媒では Si 溶媒を用いた場合よりも 12%減少し、(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C では 16%減少していた。また、溶液深さ方向の温度差 T_c はそれぞれ 10%と 16%減少した。また、上昇流速はともに 35%減少した。したがって、流速が小さいことで熱流束が減少した結果、温度差が小さくなると考えられる。

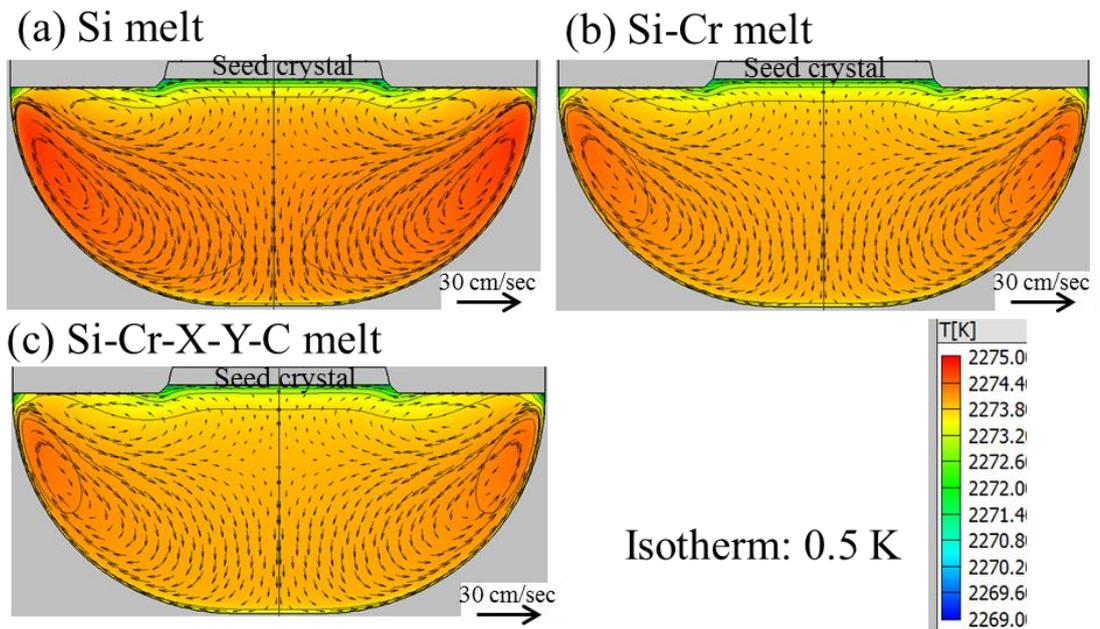


Fig. 3-21 Distribution of temperature and convection estimated by thermal fluid analysis using physical properties of Si, Si-Cr and Si-Cr-X-Y-C melt.

Table 3-5 Summary of thermal fluid analysis using physical properties of Si, Si-Cr and Si-Cr-X-Y-C melt.

	unit	Si	Si-40mol%Cr	(Si-40mol%Cr- 10mol%(X+Y))- 8mol%C	
Density, ρ	[kg m ⁻³]	2512 (-)	4203 (+67%)	4671.2 (+86%)	@1873K
Viscosity, η	[mPa s]	0.733 (-)	3.729 (+309%)	4.759 (+449%)	@1873K
Surface tension, γ	[mN m ⁻¹]	715.8	942.6 (+32%)	920.4 (+29%)	@1873K
T_a	[K]	1.47 (-)	1.33 (-10%)	1.24 (-16%)	
T_c	[K]	2.39 (-)	2.16 (-10%)	2.11 (-12%)	
V_y	[cm sec ⁻¹]	1.23 (-)	0.83 (-33%)	0.78 (-36%)	

※Upper value: experimental or estimated value
(Lower value): Change rate to the value of Si

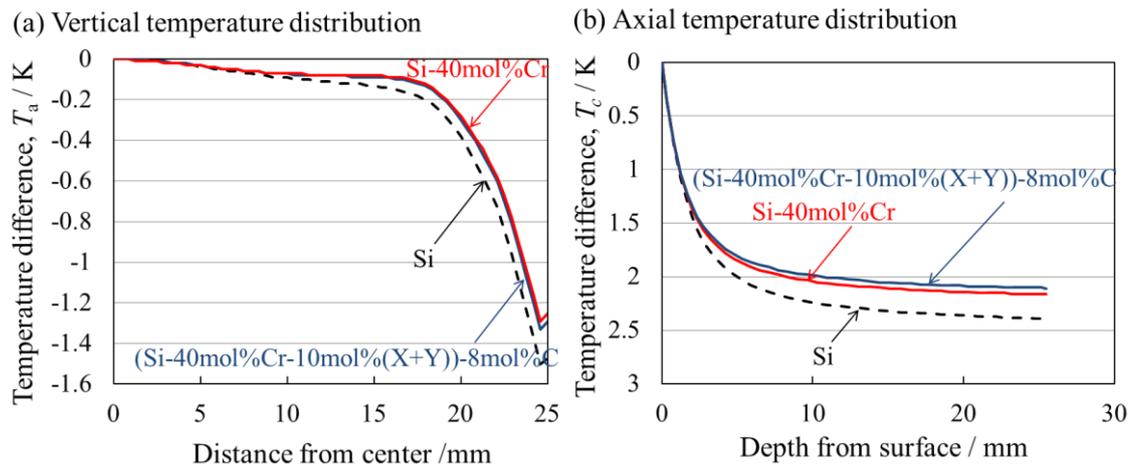


Fig. 3-22 Vertical and axial temperature distribution estimated by thermal fluid analysis using physical properties of Si, Si-40mol%Cr and Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y)-8mol%C melt.

3-4-2. 密度、粘性係数、表面張力の溶液内の温度・流速分布への影響

ここで、密度、粘性係数、表面張力それぞれの溶液内の温度・流速分布への影響を調査する。まず、密度の影響を検討するために、Si-40mol%Cr合金の高温物性から密度のみ25%・300%と変更した。熱流体計算を行い得られた温度分布をFig. 3-23に、温度差、流速の結果をTable 3-6に示す。結晶界面水平方向の温度差 T_a は、密度が25%に小さくなった場合33%増加し、300%に大きくなった場合には39%減少していた。また、溶液深さ方向の温度差 T_c は密度が25%に小さくなった場合に48%増加し、300%に大きくなった場合には11%減少した。また、上昇流速は密度が25%に小さくなった場合に121%増加し、300%に大きくなった場合には72%減少した。

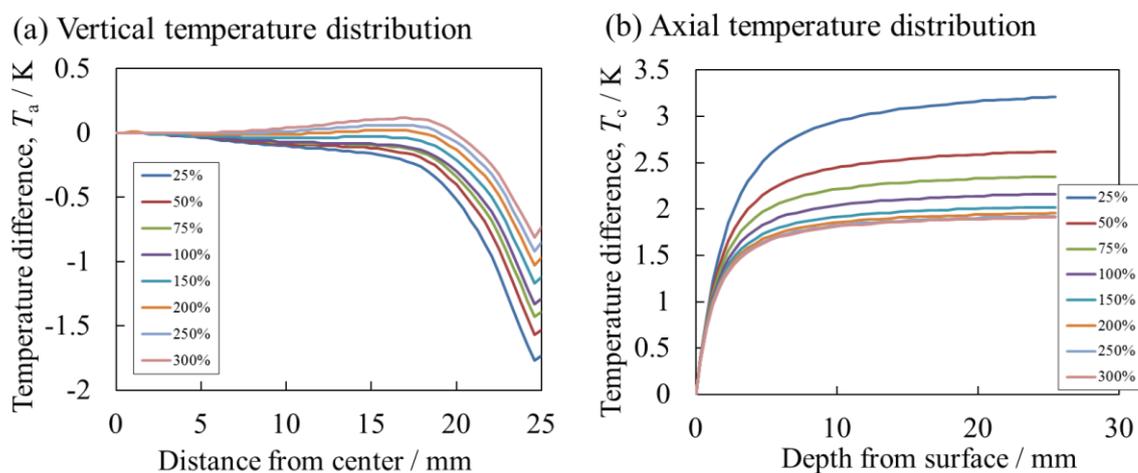


Fig. 3-23 Axial and vertical temperature distribution estimated by thermal fluid analysis varying the density of Si-40mol%Cr alloy within the range of 25-300%.

Table 3-6 Summary of thermal fluid analysis varying the density of Si-40mol%Cr alloy within the range of 25-300%.

		Density, ρ / kgm^{-3}							
unit		25%	50%	75%	100%	150%	200%	250%	300%
T_a	K	-1.77	-1.57	-1.43	-1.33	-1.17	-1.03	-0.92	-0.81
		(+33.1%)	(+18.0%)	(+7.5%)	(-)	(-12.0%)	(-22.6%)	(-30.8%)	(-39.1%)
T_c	K	3.21	2.62	2.35	2.16	2.02	1.96	1.92	1.91
		(+48.6%)	(+21.3%)	(+8.8%)	(-)	(-6.5%)	(-9.3%)	(-11.1%)	(-11.6%)
V_y	mm sec^{-1}	18.29	12.69	9.90	8.26	5.71	4.17	3.08	2.23
		(+121.4%)	(+53.6%)	(+19.9%)	(-)	(-30.9%)	(-49.5%)	(-62.7%)	(-72.9%)

次に、粘性係数の影響を検討するために、Si-40mol%Crの高温物性から粘性係数のみ25-300%と変更した。熱流体計算を行い得られた温度分布をFig. 3-24に、温度差、流速の結果をTable 3-7に示す。結晶界面水平方向の温度差 T_a は、粘性係数を小さくしてもほとんど変わらず、300%に大きくなった場合には3%減少していた。また、溶液深さ方向の温度差 T_c は粘性係数が25%に小さくなった場合に1.9%減少し、300%に大きくなった場合には10%増加した。また、上昇流速は密度が25%に小さくなった場合に4.2%増加し、300%に大きくなった場合には16.1%減少した。密度と比較すると粘性係数の温度・流速への影響は非常に小さいことがわかった。

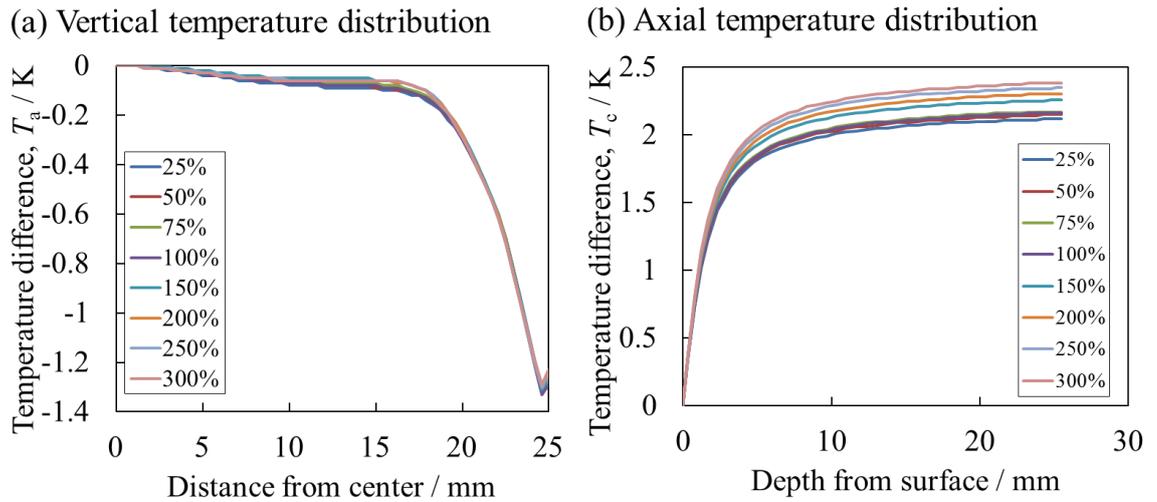


Fig. 3-24 Axial and vertical temperature distribution estimated by thermal fluid analysis varying the viscosity of Si-40mol%Cr alloy within the range of 25-300%.

Table 3-7 Summary of thermal fluid analysis varying the viscosity of Si-40mol%Cr alloy within the range of 25-300%.

unit	Viscosity, η / mPa s ⁻¹							
	25%	50%	75%	100%	150%	200%	250%	300%
T_a K	-1.32 (-0.8%)	-1.32 (-0.8%)	-1.32 (-0.8%)	-1.33 (-)	-1.31 (-1.5%)	-1.3 (-2.3%)	-1.3 (-2.3%)	-1.29 (-3.0%)
T_c K	2.12 (-1.9%)	2.15 (-0.5%)	2.17 (+0.5%)	2.16 (-)	2.26 (+4.6%)	2.3 (+6.5%)	2.35 (+8.8%)	2.38 (+10.2%)
V_y mm sec ⁻¹	8.59 (+4.2%)	8.42 (+2.0%)	8.42 (+2.0%)	8.26 (-)	7.70 (-6.8%)	7.38 (-10.7%)	7.14 (-13.6%)	6.93 (-16.1%)

続いて、表面張力の影響を検討するために、Si-40mol%Crの高温物性から表面張力の温度係数のみ25-300%と変更した。熱流体計算を行い得られた温度分布をFig. 3-25に、温度差、流速の結果をTable 3-8に示す。結晶界面水平方向の温度差 T_a 、及び溶液深さ方向の温度差 T_c は表面張力の温度係数が25~300%になった場合でもほとんど変わらず、上昇流速についても表面張力の温度係数に影響されないことがわかった。密度と比較すると表面張力の温度係数の温度・流速への影響は非常に小さいことがわかった。

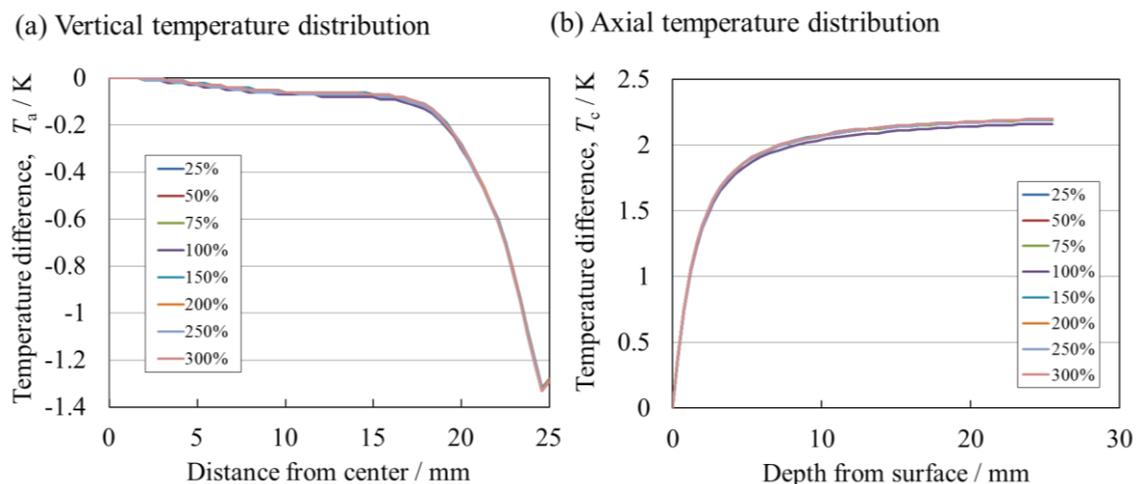


Fig. 3-25 Axial and vertical temperature distribution estimated by thermal fluid analysis varying the temperature coefficient of surface tension of Si-40mol%Cr alloy within the range of 25-300%.

Table 3-8 Summary of thermal fluid analysis varying the temperature coefficient of surface tension of Si-40mol%Cr alloy within the range of 25-300%.

		Surface tension, γ / mN m ⁻¹							
unit		25%	50%	75%	100%	150%	200%	250%	300%
T_a	K	-1.33	-1.33	-1.33	-1.33	-1.33	-1.33	-1.33	-1.33
		(+0%)	(+0%)	(+0%)	(-)	(+0%)	(+0%)	(+0%)	(+0%)
T_c	K	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16
		(+0%)	(+0%)	(+0%)	(-)	(+0%)	(+0%)	(+0%)	(+0%)
V_y	mm sec ⁻¹	8.26	8.26	8.26	8.26	8.26	8.26	8.26	8.26
		(+0%)	(+0%)	(+0%)	(-)	(+0%)	(+0%)	(+0%)	(+0%)

以上より、密度が小さくなると溶液内温度分布が増加し、密度が大きくなると溶液内温度分布が減少することがわかった。一方、粘性係数が溶液温度・流速分布に及ぼす影響は非常に小さく、表面張力の温度係数も溶液温度・流速分布に殆ど影響を及ぼさないことがわかった。

3-5. Si-40mol%Cr 合金に Al 添加した溶媒の TSSG 法における溶液内温度・流速分布

Si-40mol%Cr 溶媒への 3mol%の Al の添加によって結晶成長速度が 20%程度大きくなること [3-1] に関し、2 章にて Al の添加が C 溶解度に影響を及ぼさないことが分かっていることから、Al が溶液の温度分布もしくは界面成長機構に影響することが考えられる。そこで本節では、Si-40mol%Cr 合金に Al を添加した場合の溶液温度分布への影響を考察する。

静電浮遊法により、(Si-40mol%Cr)-3mol%Al の高温物性の計測を試みたが、Al の蒸発が著しく、安定した計測には至らなかった。そこで、Si-Cr-Al 合金の高温物性を概算予測し、熱流体計算に用いた。

第一に密度について検討する。Si-40mol%Cr 合金のモル体積は、純 Si、純 Cr のモル体積の加成性より負に偏倚することが分かっている。そこで、まず(3-20)式の Si-Cr-Al 合金のモル体積の加成性より、(Si-40mol%Cr)-3mol%Al 合金のモル体積を予測した。

$$V = X_{\text{Si}}V_{\text{Si}} + X_{\text{Cr}}V_{\text{Cr}} + X_{\text{Al}}V_{\text{Al}} \quad (3-21)$$

ここで純 Al の密度は Assael らの報告値[3-20]を用いた。次に、(3-21)式に示すように、Si-40mol%Cr 合金のモル体積の測定結果に、加成性から推算した Si-40mol%Cr 合金と (Si-40mol%Cr)-3mol%Al 合金のモル体積の推算値の比を掛け合わせることで、(Si-40mol%Cr)-3mol%Al 合金のモル体積を推定した。

$$V_{(\text{Si-40mol\%Cr})-3\text{mol\%Al}}' = V_{\text{Si-40mol\%Cr}}^{\text{measured}} \times \frac{V_{(\text{Si-40mol\%Cr})-3\text{mol\%Al}}}{V_{\text{Si-40mol\%Cr}}} \quad (3-22)$$

得られた (Si-40mol%Cr)-3mol%Al の密度を Fig.3-26 に示す。同図中で○線にて示す Si-40mol%Cr 合金の密度と大きな差は見られない。

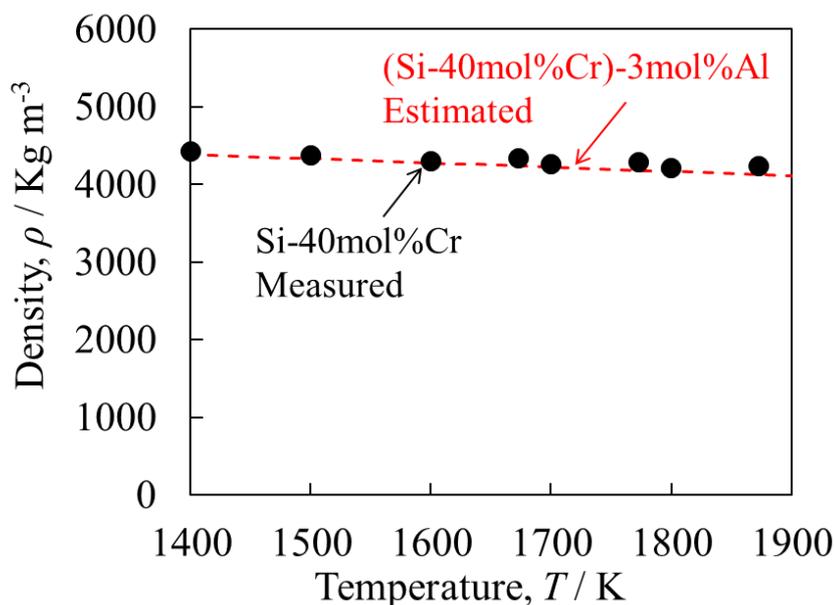


Fig. 3-26 Temperature dependence of estimated density of (Si-40mol%Cr)-3mol%Al alloy.

次に表面張力に関して、Si-40mol%Cr合金の表面張力は、純Si、純Crの値を用いたButlerの応用式により実験値を再現されることが分かっている。そこで、同様に以下のButlerの式の修正式により、(Si-40mol%Cr)-3mol%Al合金の表面張力をFig. 3-27のように予測した。

$$\begin{aligned}
 \gamma &= \gamma_{\text{Si}} + \frac{RT}{A_{\text{Si}}} \ln \left(\frac{1-X_{\text{Cr}}^{\text{S}}-X_{\text{Al}}^{\text{S}}}{1-X_{\text{Cr}}^{\text{B}}-X_{\text{Al}}^{\text{B}}} \right) + \frac{1}{A_{\text{Si}}} \{ \bar{G}_{\text{Si}}^{\text{Ex,S}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{S}}) - \bar{G}_{\text{Si}}^{\text{Ex,B}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{B}}) \} \\
 &= \gamma_{\text{Cr}} + \frac{RT}{A_{\text{Cr}}} \ln \frac{X_{\text{Cr}}^{\text{S}}}{X_{\text{Cr}}^{\text{B}}} + \frac{1}{A_{\text{Cr}}} \{ \bar{G}_{\text{Cr}}^{\text{Ex,S}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{S}}) - \bar{G}_{\text{Cr}}^{\text{Ex,B}}(T, X_{\text{Cr}}^{\text{B}}) \} \\
 &= \gamma_{\text{Al}} + \frac{RT}{A_{\text{Al}}} \ln \frac{X_{\text{Al}}^{\text{S}}}{X_{\text{Al}}^{\text{B}}} + \frac{1}{A_{\text{Al}}} \{ \bar{G}_{\text{Al}}^{\text{Ex,S}}(T, X_{\text{Al}}^{\text{S}}) - \bar{G}_{\text{Al}}^{\text{Ex,B}}(T, X_{\text{Al}}^{\text{B}}) \}
 \end{aligned} \tag{3-23}$$

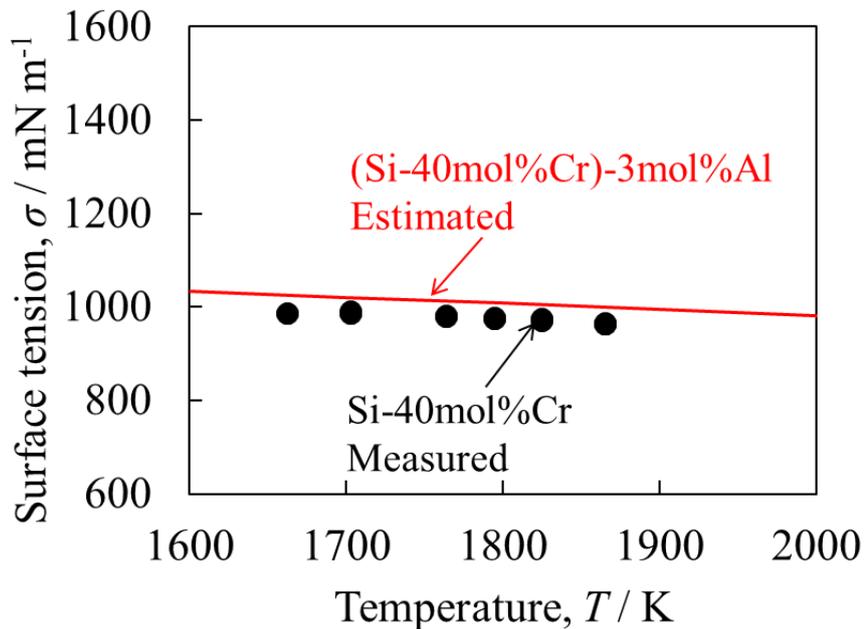


Fig. 3-27 Temperature dependence of estimated surface tension of (Si-40mol%Cr)-3mol%Al alloy.

Si-40mol%Cr合金の粘性係数は対数加成性より大きく正に偏倚した傾向が得られている。対数加成性より偏倚する場合、その偏倚の方向と混合のエンタルピーの間に関係がある可能性が指摘されている[3-18]。そこで、合金の粘性の対数加成性からのずれ $\Delta \ln \eta$ と混合のエンタルピーに、(3-24)式のように比例関係があることを仮定する。

$$\Delta \ln \eta = \ln \eta^{\text{exp}} - \ln \eta^{\text{additivity}} = \alpha \Delta H^M \tag{3-24}$$

この仮定の下で、Si-40mol%Cr合金と(Si-40mol%Cr)-3mol%Al合金の混合のエンタルピーを用いることで、(Si-40mol%Cr)-3mol%Al合金の粘性係数を予測した。ここで、Si-Cr-Al合金の混合のエンタルピーは、2章のTable 2-2の熱力学データから(3-25)、(3-26)式として得た。

$$\Delta H^M(\text{Si-40mol\%Cr}) = 2.24 \times 10^{-2}T^2 - 84.6T + 53008 \quad (3-25)$$

$$\Delta H^M((\text{Si-40mol\%Cr})\text{-3mol\%Al}) = 2.17 \times 10^{-2}T^2 - 81.8T + 51269 \quad (3-26)$$

これに Al の粘性係数 [3-20]を用いて、対数加成性により (Si-40mol%Cr)-3mol%Al 合金の粘性係数を予測することにより、(3-12)式より (Si-40mol%Cr)-3mol%Al 合金の粘性係数を Fig. 3-28 のように推算した。

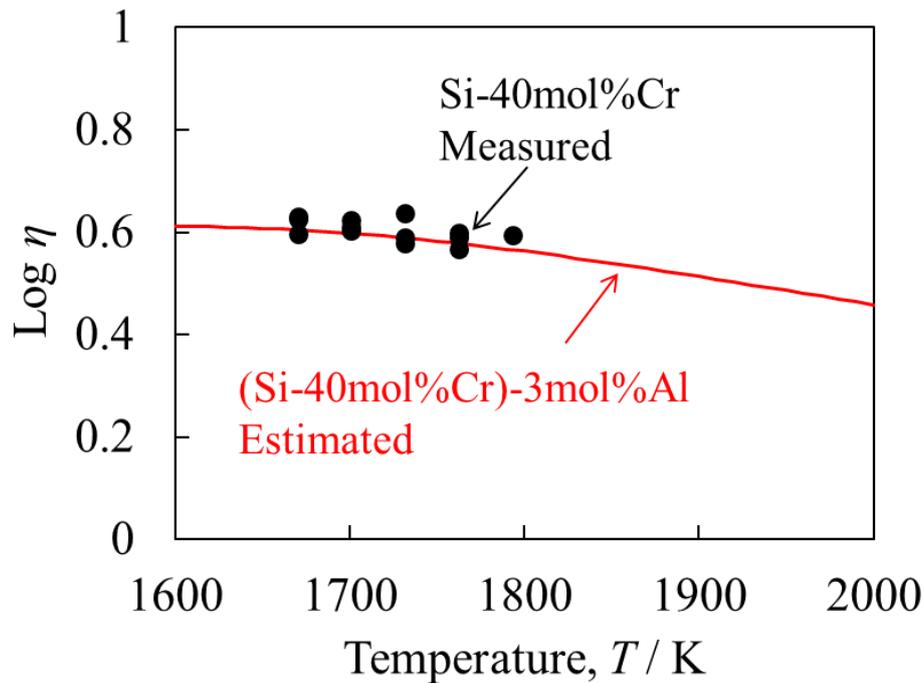


Fig. 3-28 Temperature dependence of estimated viscosity of (Si-40mol%Cr)-3mol%Al alloy.

以上推算した Si-40mol%Cr-3mol%Al 合金の高温物性を用いて熱流体計算を行い得られた溶液内の温度、流速分布を Fig.3-29 に、得られた結果を Table 3-9 に示す。また、坩堝中央部溶液深さ方向の温度分布及び結晶界面の水平方向温度分布を Fig. 3-30 に示す。Si-40mol%Cr 合金と比較して結晶界面水平方向の温度差 T_a は 0.8%程度大きくなっている一方、深さ方向の温度差 T_c は変化がない。よって、既報告での Al の添加による結晶成長速度向上は溶液の温度、流速分布の変化では説明できない。つまり、Al の添加によって結晶成長界面の成長機構に影響を及ぼしたと推定されたため、第 4 章以降で成長界面反応について評価を行う。

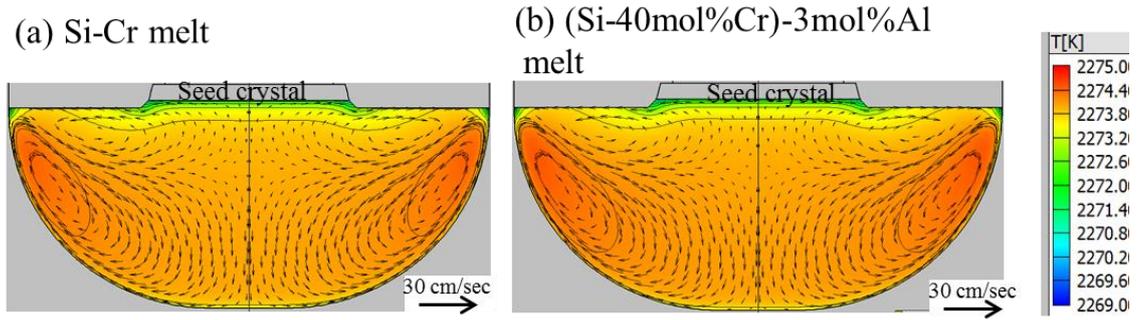


Fig. 3-29 Distribution of temperature and convection estimated by thermal fluid analysis using physical properties of Si-Cr and (Si-40mol%Cr)-3mol%Al melt.

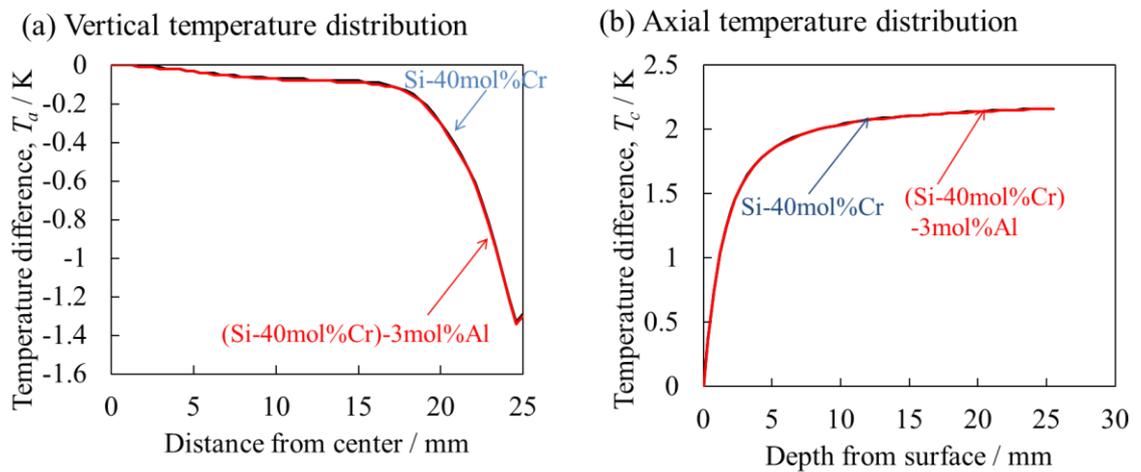


Fig. 3-30 Vertical and temperature distribution at physical properties of Si-Cr and (Si-40mol%Cr)-3mol%Al melt.

Table 3-9 Summary of thermal fluid analysis using physical properties of (Si-40mol%Cr)-3mol%Al melt.

	unit	Si-40mol% Cr	(Si-40mol% Cr)- 3mol% Al	
Density, ρ	[kg m ⁻³]	4203 (-)	4131 (-1.7%)	@1873K
Viscosity, η	[mPa s]	3.729 (-)	3.377 (-9.4%)	@1873K
Surface tension, γ	[mN m ⁻¹]	942.6 (-)	974.4 (+3.4%)	@1873K
T_a	[K]	1.33 (-)	1.34 (+0.8%)	
T_c	[K]	2.16 (-)	2.16 (±0%)	
V_y	[cm sec ⁻¹]	0.83 (-)	0.84 (+1.2%)	

※Upper value: experimental or estimated value

(Lower value): Change rate to the value of Si-40mol%Cr

3-6. 小括

本章では、溶液の高温物性が SiC 単結晶の育成時の溶液内の温度や流動分布に与える影響を明らかにするため、Si-Cr 系合金の密度、粘性、表面張力を静電浮遊法により測定した。また、種々の溶液の高温物性を用いた熱流体シミュレーションにより溶液内の熱・流動を予測した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 静電浮遊法により、Si-40mol%Cr 合金の密度、粘性係数、表面張力を測定した。表面張力は Butler の式を用いた予測と非常に近い値を示した。密度と粘性係数は、それぞれ理想溶液において成立する加成性による予測に比べて大きな値をとっており、両物性に Si-Cr 間の引力的相互作用が寄与することを確認した。さらに静電浮遊法により、4H-SiC 単結晶の溶液成長で実績のある(Si-40mol%Cr-10 mol%(X+Y))-8mol%C 合金の密度、粘性、表面張力を計測した。
- (2) 熔融 Si、Si-40mol%Cr 合金、(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C 合金の高温物性を考慮した溶液成長環境の熱流体シミュレーションを実施し、溶液内の温度、流動分布を推算した結果、結晶界面の面内の温度差は、Si-40mol%Cr 溶媒では Si 溶媒を用いた場合よりも 12%減少し、(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%C では 16%減少していた。溶液深さ方向の温度差はそれぞれ 10%と 16%減少した。また、成長界面中央部の直下の溶液の上昇流速はともに 35%減少した。
- (3) 溶液の高温物性を変化して熱流体シミュレーションを行った結果、密度を増加した場合には溶液内温度差が小さくなる傾向がある一方で、粘性係数や表面張力の温度係数を増減しても溶液内の温度分布に殆ど影響を及ぼさないことがわかった。また、(Si-40mol%Cr)-3mol%Al 合金の高温物性を予測し、熱流体シミュレーションを行った。同合金の物性は Si-40mol%Cr とほぼ等しく、Al の添加は溶液温度・流動分布に影響を及ぼさないことがわかった。

参考文献

- [3-1] F. Mercier, S. Nishizawa: *J. J. App. Phys.* 50 (2011) 035603.
- [3-2] F. Mercier, S. Nishizawa: *J. Cryst. Growth* 362 (2013) 99.
- [3-3] T. Umezaki, D. Koike, S. Harada, T. Ujihara: *J. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 125601.
- [3-4] T. Ishikawa, P.F. Paradis, S. Yoda: *J. Jpn. Soc. Microg. Appl.* 18 (2001) 106.
- [3-5] W. K. Rhim, K. Ohsaka, P. F. Paradis, R. E. Spjut: *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999) 2796.
- [3-6] T. Nishi, H. Shibata, H. Ohta: *Mater. Trans.* 44 (2003) 2369.
- [3-7] W.K. Rhim, K. Ohsaka: *J. Cryst. Growth* 208 (2000) 313.
- [3-8] Y. Sato, T. Nishizuka, K. Hara, T. Yamamura, Y. Waseda: *Inter. J. Thermophysics*, 21 (2000) 1463.
- [3-9] Y. Mukaiyama, M. Iizuka, A. Vorob'ev, V. Kalaev: *J. Cryst. Growth* 475 (2017) 178.
- [3-10] Y. Sato: *J. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 11RD01.
- [3-11] H. Sasaki, A. Ikari, K. Terashima, S. Kimura: *Jpn. J. Appl.Phys.* 34 (1995) 3426.
- [3-12] O. Nilsson, H. Mehling, R. Horm, J.Fricke, R. Hofmann, S.G. Müller, R. Eckstein, D. Hofmann: *High Temp. High Press.* 29 (1997) 73.
- [3-13] A. H. Gomes de Mesquita: *Acta Crystallographica* 23 (1967) 610.
- [3-14] T. Iida: *Netsu Bussei* 6 (1992) 14.
- [3-15] 佐藤譲: *ふえらむ*, 15 (2010) 65.
- [3-16] J. A. V. Butler: *Proc. Roy. Soc.* 135A (1932) 348.
- [3-17] T. Tanaka, T. Iida: *Steel Research* 65 (1994) 1.
- [3-18] Y. Sato: *J. Cryst. Growth* 249 (2003) 404.
- [3-19] H. Daikoku, M. Kado, K. Seki, K. Sato, T. Bessho, K. Kusunoki, H. Kaidou, Y. Kisida, K. Moriguchi, K. Kamei: *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 1256.
- [3-20] M. J. Assael, K. Kakosimos: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35 (2006) 285.

第 4 章

成長界面その場観察による Si-Cr 溶媒への Al 添加の SiC 成長界面への影響の調査

4-1. 緒言

TSSG 法による SiC 単結晶の溶液成長への溶液の影響を検討するためには、(1)坩堝からの黒鉛の溶け込み過程、(2)坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程、(3)成長界面での反応過程、の 3 つの過程への影響をそれぞれ評価する必要がある。2 章では(1)の黒鉛の溶け込みによる C 過飽和の評価のために、Si-Cr 系合金中の C 溶解度の検討を実施し、Si-Cr 合金への 10mol%までの Al の添加が C 溶解度に影響しないことを明らかにした。3 章では(2)の溶液中の輸送について、Si-40mol%Cr 合金および Al を添加した合金の高温物性の測定と予測を行い、それを用いた熱流体シミュレーションにより高温物性が溶液の温度、流動分布に大きな影響を及ぼさないことを明らかとした。

そこで、本章では(3)の成長界面での反応過程において、Si-40mol%Cr 溶媒を用いた 4H-SiC の溶液成長過程における界面成長挙動とそれに与える Al の影響を調査するため、成長界面その場観察手法を用いて以下の調査を行った。

- (1) 可視光透過性を利用した成長界面その場観察により、Si-40mol%Cr 溶媒中の 4H-SiC の成長挙動を 1873 K 及び 1993 K において観察した。
- (2) 成長界面その場観察により、Si-40mol%Cr-Al 溶媒中の 4H-SiC の成長挙動を 1873K 及び 1993 K において観察し、Si-40mol%Cr 合金への Al 添加による成長界面への影響を評価した。

4-2. 実験方法

Fig. 4-1 に観察炉の概要図を示す。SUS 製チャンバー内に加熱機構及び試料を配置しており、タンタル線を用いて抵抗加熱方式により加熱を行っている。SiC 結晶の透過観察を行うために、可視光波長域で高い透過率を有する on-axis 4H-SiC(0001)の半絶縁性基板 (TANKEBLUE 社製)を種結晶基板として用いた。可視光の透過性を上げるために 350 μm 厚のウェハに研磨、CMP 加工を両面に施し、80 μm 厚程度とした後、3 mm 角としたものを種結晶として用いた。炉内で垂直方向に温度勾配がある位置に原料基板(on-axis 4H-SiC(0001) 350 μm 厚)を配置し、基板上に Si-40mol%Cr、もしくは(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 合金を保持した。60 min 以上ターボ分子ポンプで真空排気を行った後に、試料の加熱を実施した。823 K 程度まで真空中で加熱をした後に脱水・脱酸処理を施した He ガスを導入し、15 K/min で昇温した。合金の熔融後、4H-SiC(000-1)種結晶(80 μm 厚)を接触させ、1873 K にて溶液成長を行った。結晶成長を進行させるために種結晶側が低温、原料基板側が高温となるようにヒーターと試料との位置関係を調整している。昇温及び所定温度保持中の温度は単色放射温度計にて制御した。

白色光を用いて可視光波長域での明視野観察を実施した。また、He-Ne 単色レーザー光(波長 632.8 nm、CVI メレスグリオ社製 5 mW)を光源として用いて、SiC 基板の内部干渉を利用した干渉縞観察を実施した。

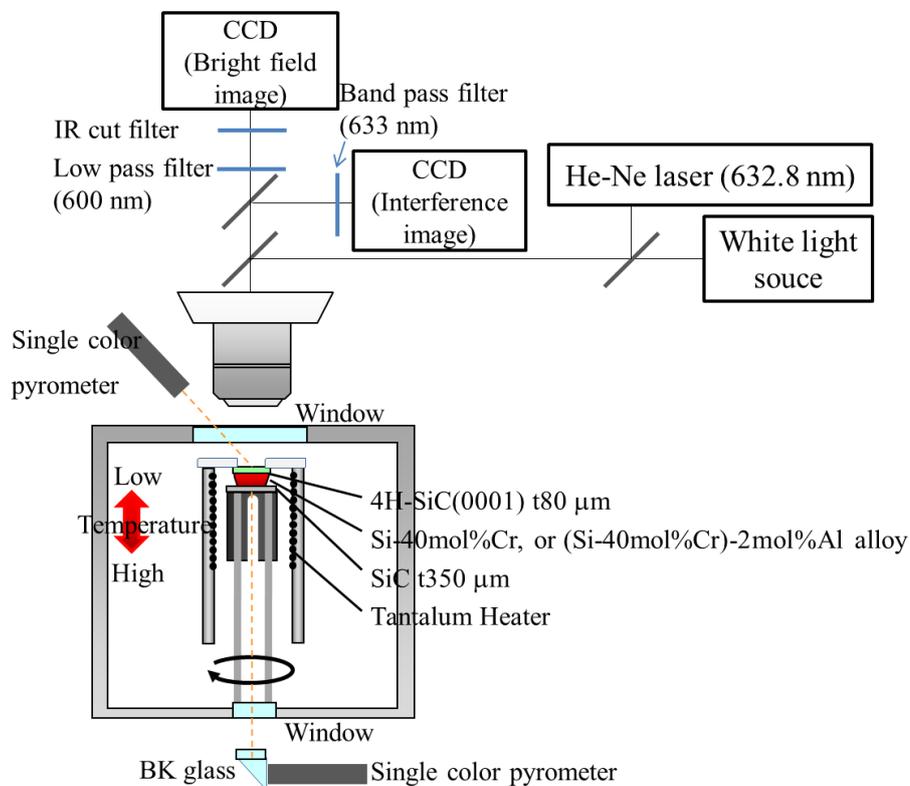


Fig. 4-1 Schematic image of in-situ observation system.

4-3. 評価方法

4-3-1. 干渉縞を利用した界面形状の評価

成長界面に向けて種結晶基板の上方より光を入射すると、入射光に対して基板の厚み分の光路差によって光の干渉が生じる。Fig. 4-2 に明視野像と干渉像の比較概要図を示す。光路差 l は次式によって示され、

$$l = n(\overline{ABC}) - \overline{DC} = n(\overline{EBC'}) = 2nd \cos \theta \approx 2nd \quad (4-1)$$

(入射光が平行に近い場合、 $\cos \theta = 1$ と近似が可能)

ここで、 n , d , θ はそれぞれ SiC の屈折率、基板の厚み、屈折角である。

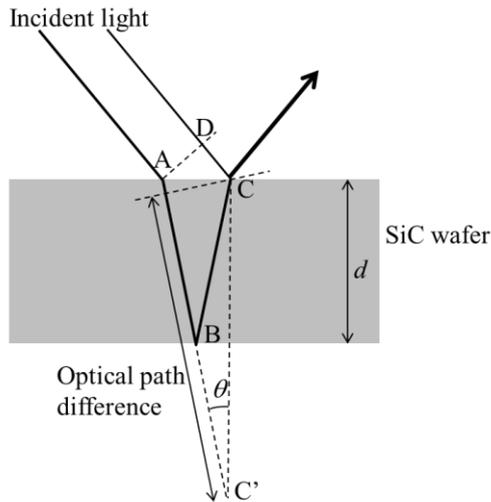


Fig. 4-2 Schematic image of optical path difference through SiC wafer.

Fig. 4-3 にウェハによる干渉縞の観察例を示す。成長ステップによる高さの局所的な変化があるため、明線と暗線が現れていることがわかる。ウェハ上下面ともに固定端反射であるため、明線と暗線は以下の条件となる。

$$\text{明線 } 2nd = m\lambda$$

$$\text{暗線 } 2nd = (m + \frac{1}{2})\lambda \quad (4-2)$$

ただし、 λ は光の波長、 m は整数である。干渉縞の間隔におけるウェハ厚みの差 Δd は(4-2)式から、次式で表される。

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2n} \quad (4-3)$$

4H-SiC の温度依存性を考慮した屈折率 $n(T)$ は次式で示されている[4-1]。

$$n(T) = 2.626 + 5.789 \times 10^{-5}T + 1.681 \times 10^{-8}T^2 \quad (4-4)$$

$$(300 \text{ K} \leq T \leq 1773 \text{ K})$$

これを外挿すると、1873K においては Δd は 113.3 nm、1993K においては Δd は 112.7 nm となる。

得られた干渉像の動画を、画像解析ソフト ImageJ. 1.46. [4-2]を用いて解析を行った。

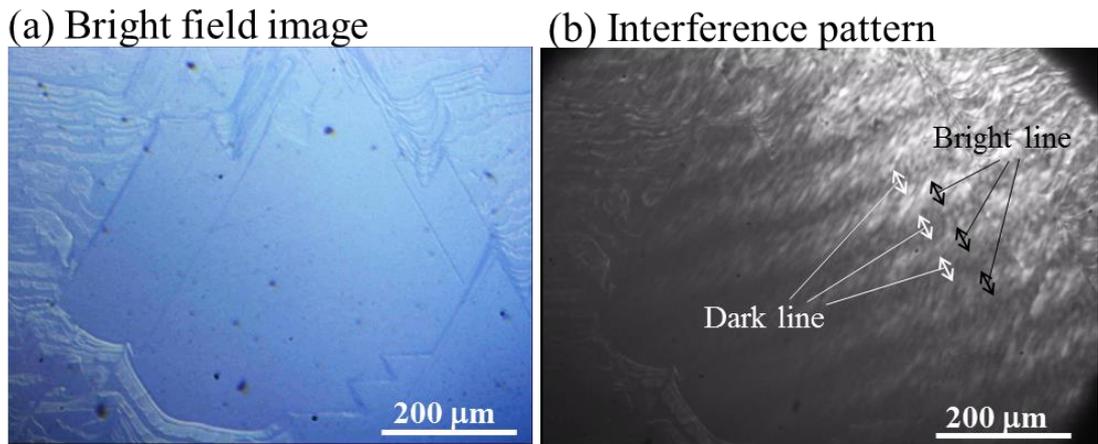


Fig. 4-3 Example of bright field and interference images of growth interface of 4H-SiC.

4-3-2. ラマン分光測定によるポリタイプの調査

単色性の入射光を SiC に照射した場合、ポリタイプ(3C、4H、6H、15R、21R)によってラマン散乱光の折り返しモード振動数が異なる。Table 4-1 に示す SiC ポリタイプの代表的な折り返しモード振動数を基に、ポリタイプを判別する [4-3]。励起光には波長 532 nm のレーザーを用いて出力 20 mW とし、16 倍の対物レンズを使用してスポット径 2.7 μm、露光時間 2 sec、回折格子 1600 gr/mm、測定ピッチ 1 mm の条件で室温、大気雰囲気下で測定を行った。標準試料として、シリコンウエハを使用し、ラマンシフトを校正した。

Table 4-1 Raman frequencies of the folded modes for various polytypes.

Polytype	$x = q/q_B$	Frequency (cm ⁻¹)			
		Planar acoustic FTA	Planar optic FTO	Axial acoustic FLA	Axial optic FLO
3C-SiC	0	–	796	–	972
4H-SiC	0	–	796	–	964
	2/4	196, 204	776	–	–
	4/4	266	–	610	838
6H-SiC	0	–	797	–	965
	2/6	145, 150	789	–	–
	4/6	236, 241	–	504, 514	889
	6/6	266	768	–	–
15R-SiC	0	–	797	–	965
	2/5	167, 213	785	331, 337	932, 938
	4/5	255, 256	769	569, 577	860
21R-SiC	0	–	797	–	967
	2/7	126, 131	791	241, 250	–
	4/7	217, 220	780	450, 458	905, 908
	6/7	261	767	590, 594	–

4-4. 実験結果及び考察

4-4-1. Si-40mol%Cr 溶液を用いた成長における成長界面の観察

(1) 昇温過程の固液界面

Si-40mol%Cr 合金が融解してから 1723 K にて種結晶に着液後、1 min で 1843 K (昇温速度 120 K/min) まで、2min で 1873 K (昇温速度 30 K/min) まで昇温を行い 1873 K で保持した。その間の界面の経時変化を Fig. 4-4 に示す。着液後の 120 K/min での急速昇温中に溶液中の炭素溶解度が上がる過程で、高温側の原料基板の溶解による溶液全体への炭素の供給が十分でないため、低温側の種結晶近傍でも未飽和状態で溶解反応が進行したと考えられる。Fig. 4-4(a)より、着液後すぐに A~F の 6 箇所でも溶解反応が進行したことが観察された。

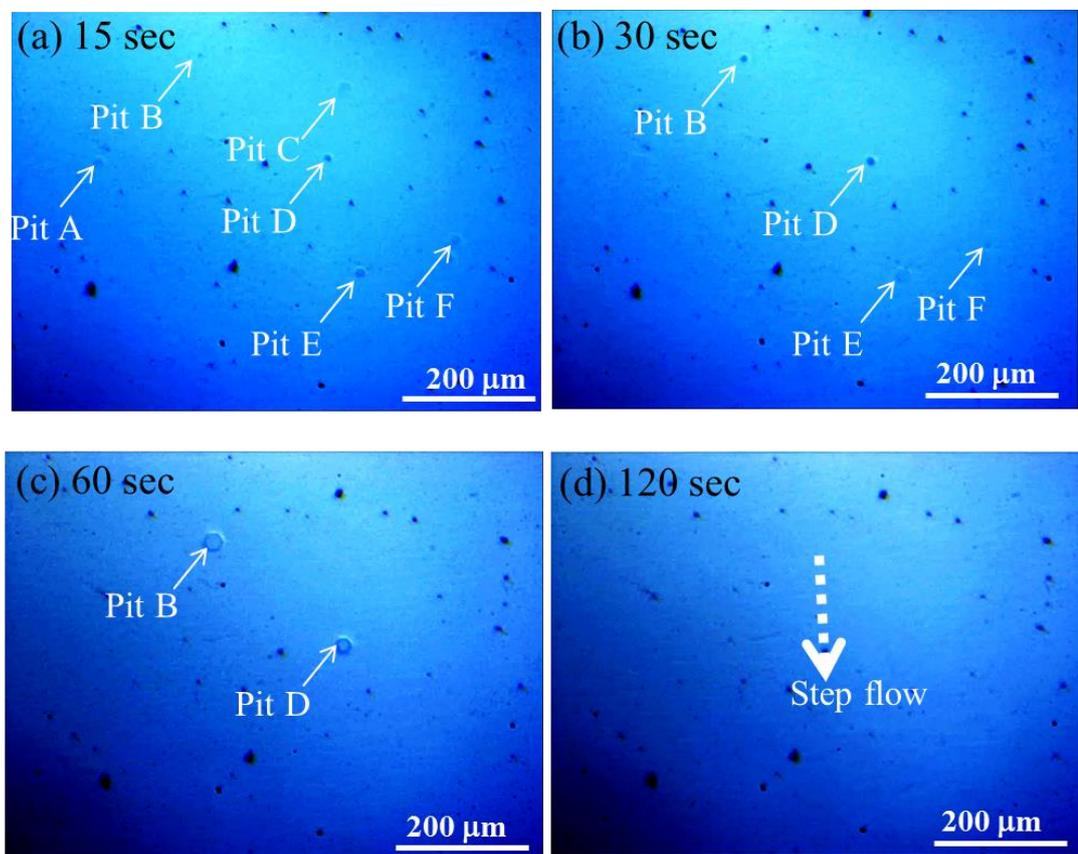


Fig. 4-4 The bright field images of the interface in Si-40mol%Cr alloy during heating from 1723 K to 1873 K after seed touching.

結晶の合金への溶解時に貫通らせん転位と貫通刃状転位を起点に溶解ピットが形成することが報告されている[4-1]。4H-SiC 基板に典型的な貫通らせん転位の密度が 10^3 cm^{-2} 程度であるのに対して、視野内で観察されている個数から得られた密度は $1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ であり、

らせん転位のほぼ全数が見えていることが示唆される。ピットの溶解挙動について、30 sec 後にはピット A とピット C の 2 箇所は縮小して見えなくなり、60 sec 後にはピット E とピット F の 2 箇所は縮小して見えなくなった一方で、ピット B とピット D は 60 sec まで拡大していることが観察された。その後、昇温速度が遅い 60 ~120 sec ではピット B とピット D も縮小していくことが観察された。溶解挙動がピットごとに異なる要因としては、貫通らせん転位のバーガースベクトルが異なることに起因して、転位周囲にかかる応力の大きさが異なるためと推測される。

(2)等温保持中の成長界面

1873 K での保持開始後 8 min までの成長界面の経時変化を Fig. 4-5 に示す。Fig. 4-4(d) の等温保持開始期で観察視野上方からのステップフローが開始しており、Fig. 4-5(a) の保持 2 min では視野の全面においてステップフロー成長が見られた。種結晶と原料基板の間に保持された溶液のメニスカスの輻射抜熱によって結晶外周からのステップフローが進んだためと推測される。保持 4 min では、ステップの形状は曲線的ではなく蛇行を開始したが、ほぼ均一なテラス幅のステップフロー成長が進行している。6 min 以降に成長が進むと、点 a~c の 3 箇所でピンニングが起こっており、ステップフロー上流から流れてきたステップがピンニング部で止まることによってバンチングが顕在化している。

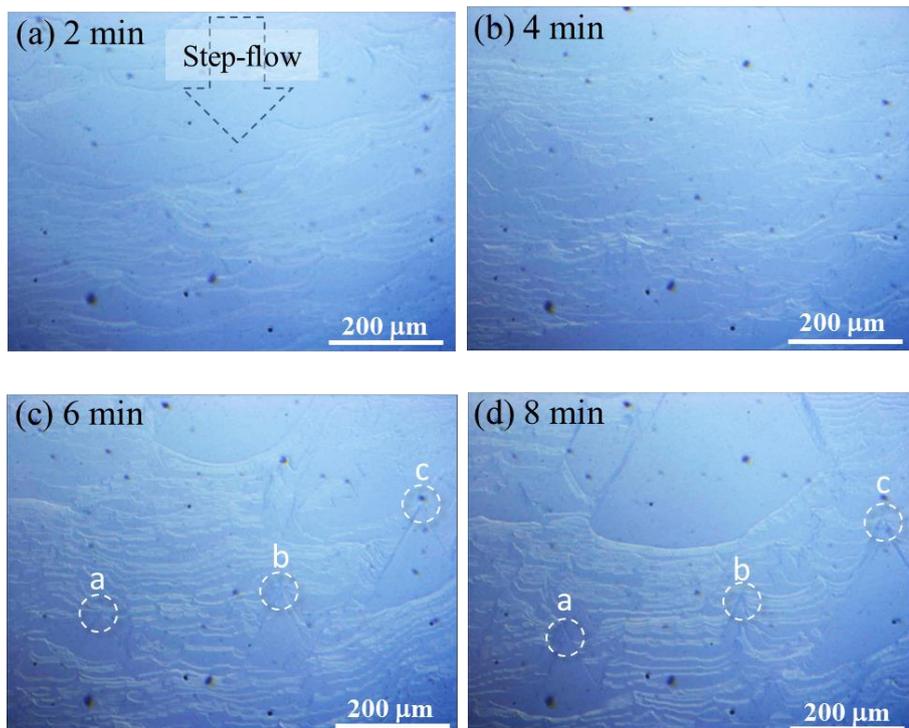


Fig. 4-5 Bright field images of growth interface in Si-40mol%Cr alloy during the growth at 1873 K.

Fig. 4-6 の模式図に示すように、ピンニングによってステップが停滞することによって後

続ステップが追い付きバンチングする。バンチングにより顕在化したファセットとファセットの成す角度が 60° であることから、これらのファセット面は(1-10m)面である可能性がある。したがって、(000-1)面上のステップが不安定化した際に、(1-10m)面が準安定面として形成することが示唆される。また、Fig. 4-7 の成長断面の模式図に示すように、ピンニングによって上方からのステップが下方に供給されないため、ピンニング箇所の下流でテラスが拡大することが観察された。

ピンニングの点 a と点 b は溶解時のピット A と D の位置と同じ箇所であることから、ピンニングは基板中の貫通らせん転位によって起こることが示唆される。但し、ピットを生じた箇所全てでピンニングは起こっていないことから、貫通らせん転位の中でピンニングに寄与する要件があることが示唆される。バーガースベクトル b の大きさや、 $b = \langle 0001 \rangle + \langle 11\bar{2}0 \rangle / 3$ の混合転位の刃状転位成分 $\langle 11\bar{2}0 \rangle / 3$ とステップフロー方向との関係が影響していることが推測される。ただし、現時点では、観察実験に先立つ転位の構造解析は行えておらず、ピンニングの因子の詳細な決定は今後の課題である。

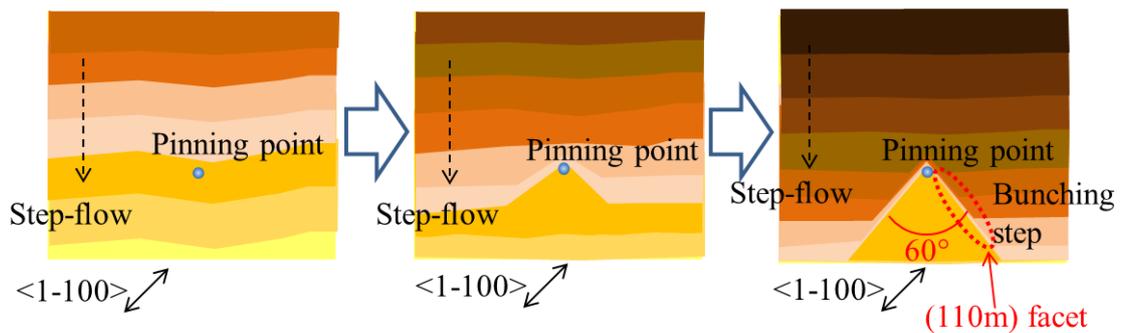


Fig. 4-6 Explanation of step bunching caused by pinning effect.

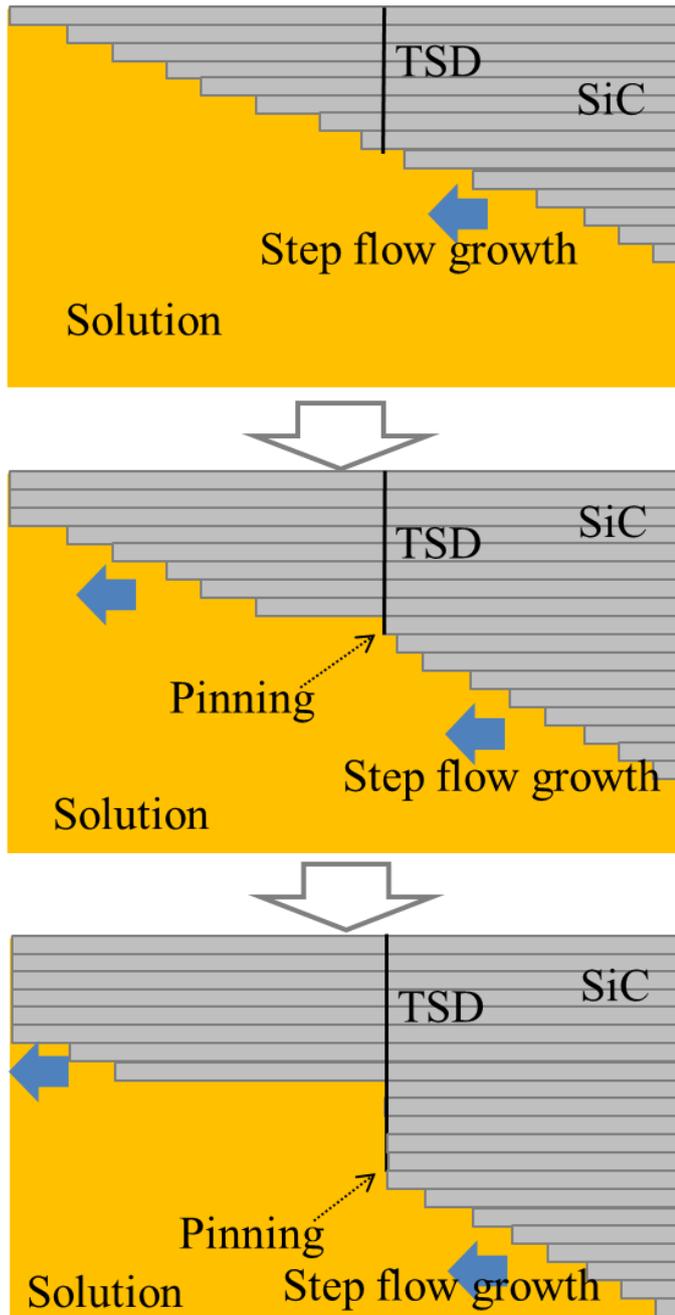


Fig. 4-7 Explanation of terrace faceting caused by pinning effect.

Fig. 4-8 に干渉縞の通過本数から計測した、各地点における成長厚みの経時変化を示す。ステップ上流側の地点 E では時間に比例して成長が進んでいるのに対して、ステップ下流側の地点 A、B、C、D では成長が止まっている時間があり、特に最下流の地点 A、地点 B では 17 min までステップが到達せず、地点 C や D との成長厚の差は約 4 μm にまで増えている。ステップ高さは、ピンニングの前には 10~60 nm 程度であったのに対して、ピンニング後のバンチングステップは約 1.3 μm まで増加した。また、保持 10 min には視野全面にまでテラスが拡大した。

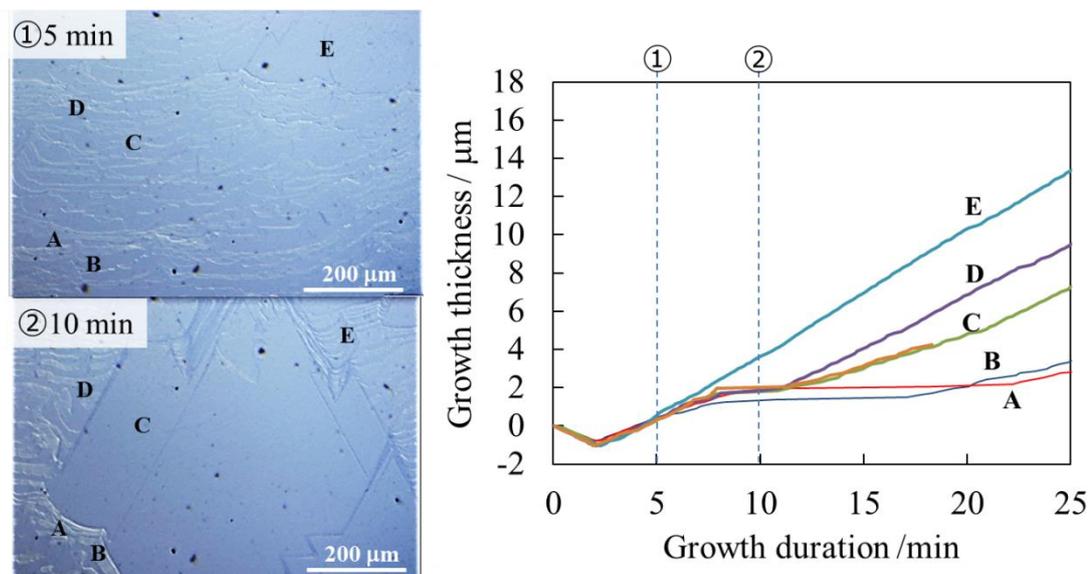


Fig. 4-8 Change in growth thickness at several positions.

テラスが拡大した状態は、ステップ位置のキンクサイトの密度が大幅に低減していることから、テラスの端のステップを除き溶質の取り込みがなくなり、ステップの前方では過飽和度が大幅に増加すると推測される。Fig. 4-9 に保持 8 min 以降におけるテラスの拡大後の成長界面の経時変化を示す。拡大したテラス上で、(1-10m)ファセットからデンドライト様の成長が進行している様子が観察された。ここで、デンドライト様の成長が進む方向は $\langle 11\cdot20 \rangle$ である。

Fig. 4-10 にデンドライト様の成長部の拡大画像を示す。Fig. 4-10(a)から、先端が放物形となっており、周期的なアームを持っていることがわかった。この形状は金属や有機物で見られるデンドライト形状[4-4, 4-5, 4-6]に酷似していることから、デンドライト成長であることが示唆される。また、Fig. 4-10(b)に示すように、一次デンドライトアームの成長に伴い、新たな二次アームが出現し、成長していくことが観察された。

以上から、Si-40mol%Cr 溶媒における SiC の(000-1)面のステップフロー成長においては、過飽和度の増加に伴って著しい界面不安定性が生じ、デンドライト成長を引き起こすことが分かった。

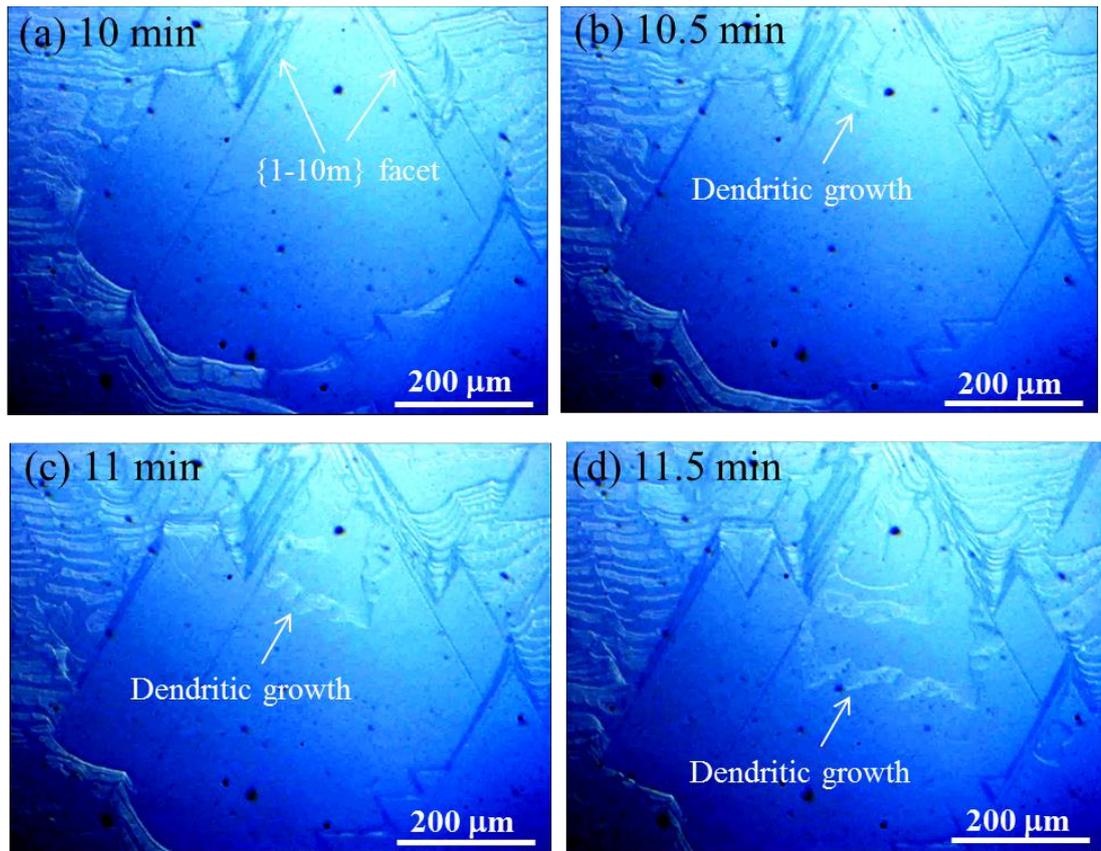


Fig. 4-9 Bright field images of dendritic growth from 10 min to 11.5 min growth.

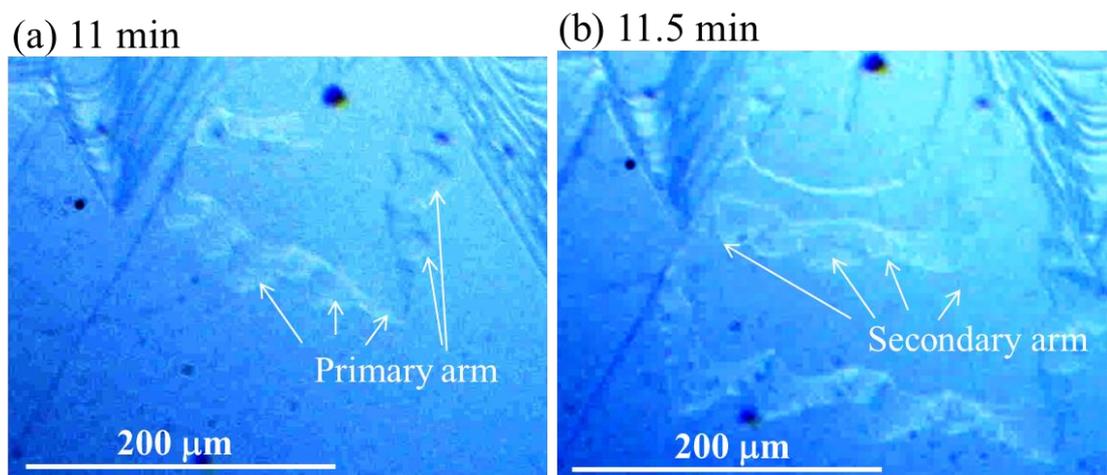


Fig. 4-10 Bright field images of dendritic growth of primary and secondary arms.

Fig. 4-11 にデンドライト成長後の保持 14~20 min における成長界面の経時変化を示す。バンチングしたステップが上流からステップフローしてくるが、点 a'~点 e' の 5 箇所再度ピンニングが起こっていることがわかった。5 箇所のうち点 a'、点 b'、点 c' の 3 箇所は温度保持後 6 min におけるピンニング点 a、点 b、点 c とほぼ同箇所となっている。この結果から、度重なるステップの通過後らせん転位が残存し、ピンニングの要因となっていることが推測された。ピンニング箇所の上方においてもバンチングしたステップとなっており、時間経過によってバンチングが顕在化することが示唆される。

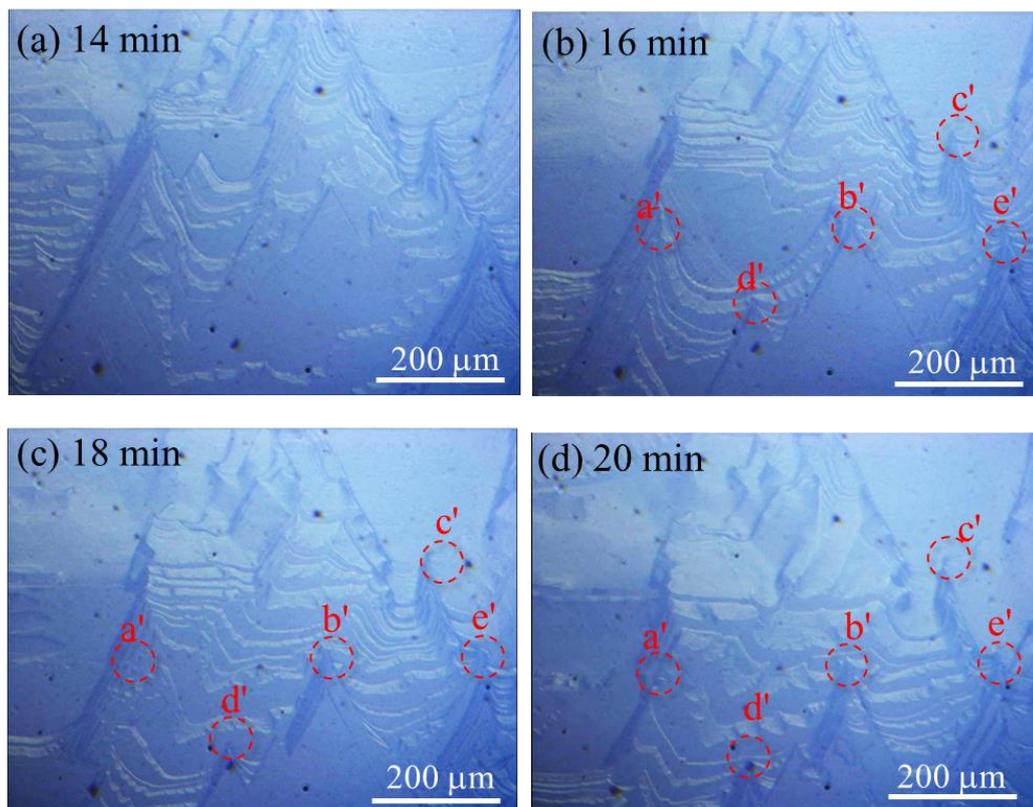


Fig. 4-11 Bright field images of growth interface from 14 to 20 min growth.

結晶の中央部及び外周部の表面をラマン分光によって測定したところ、Fig. 4-12 に示す通り、双方とも 4H-SiC のみが同定され、多形が維持されていることがわかった。

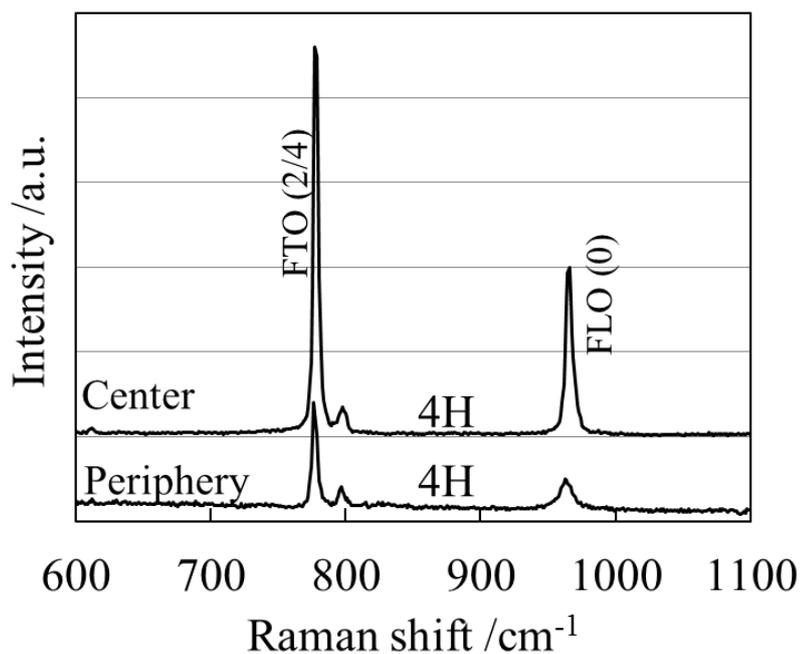


Fig. 4-12 Raman spectrum of the center and periphery of grown layer.

(3) Si-40mol%Cr 溶媒における界面成長挙動

Si-40mol%Cr 溶媒における成長界面では、

- (i) 成長温度に到達後速やかにステップフロー成長開始、
 - (ii) ステップがらせん転位箇所著しいピンニングを示し、その下流でテラスが拡大、
 - (iii) 拡大したテラスの上流側の(1-10m)ファセットからデンドライト成長が進行し、界面がバンチングステップで覆われ、著しく荒れが進行、
- することが分かった。Si-Cr 溶媒を用いた溶液成長では、成長が著しく荒れるため成分添加が必須であるが、荒れを引き起こす素過程がここで明らかとなった。

4-4-2. (Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶液を用いた成長における成長界面の観察

(1) 昇温過程の固液界面

(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 合金の融解後 1703 K で種結晶に着液した。1 min で 1843 K (昇温速度 140 K/min)、その後 1min で 1873 K まで昇温し(昇温速度 30 K/min)、1873 K で保持した。その間の界面の経時変化を Fig. 4-13 に示す。着液後すぐに核生成が高密度で生じた後($2.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$)、消失して観察視野の右側よりステップフロー溶解が進行する。着液後 60 sec より視野右側から、六角形上の成長丘が多数発生した。

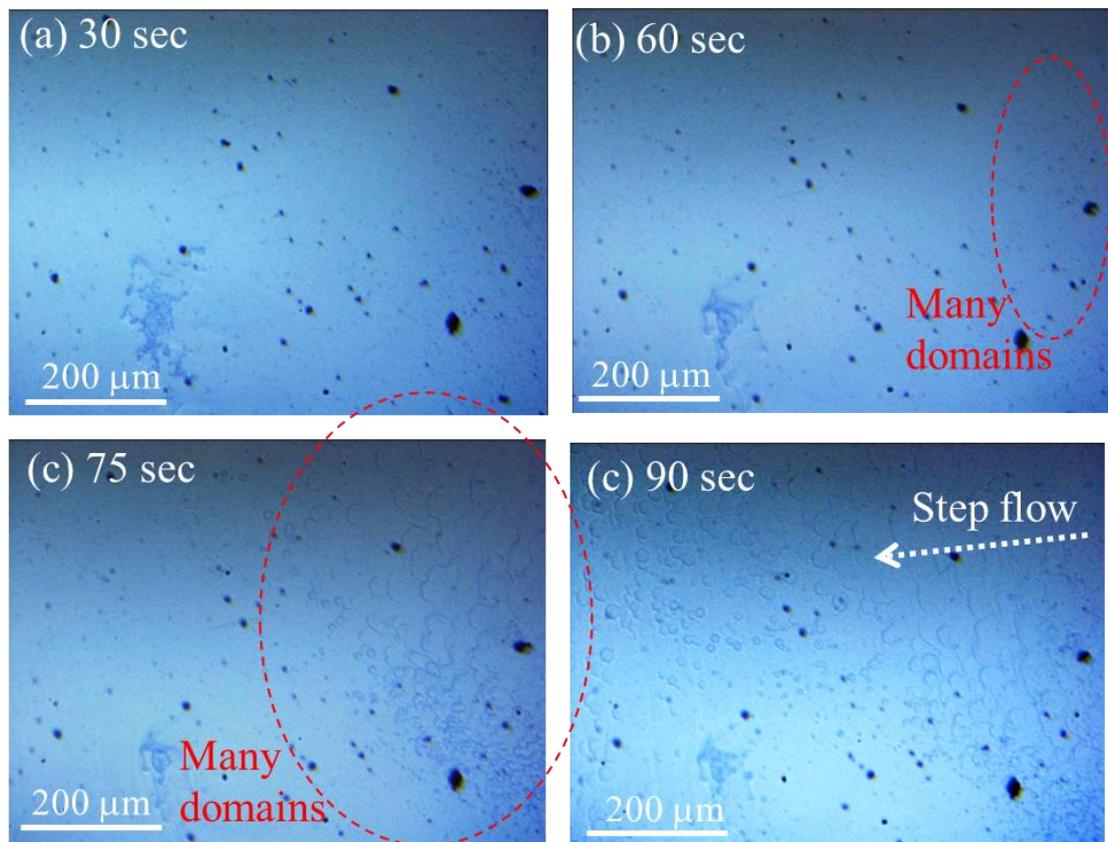


Fig. 4-13 Bright field images of interface during heating from 1703 K to 1873 K after seed touching.

(2) 等温保持中の成長界面

保持後 17~23 sec における成長ドメインの干渉拡大画像を Fig. 4-14 に示す。点 A において成長起点の中心から同心円状に成長ステップが出来ており、成長丘の少なくとも一部はスパイラル成長であることが示唆される。その後、六角状の成長丘を埋めながら右側からステップフローが進行した。1873 K で保持中の成長界面の経時変化を Fig. 4-15 に示す。外周部の複数のドメインからのステップフローによって成長が進行した。Si-40mol%Cr 溶

媒での成長とは異なり、ステップの形状は曲線的であり、保持の長時間の後にもテラス幅は大きく変化していない。また、複数のドメインのステップフロー成長が競合している箇所でも、バンチングの進行は認められなかった。視野 3 地点における成長厚さの経時変化を Fig. 4-16 に示す。全ての点において時間が経過しても成長が遅れるような点は見られないことから、ピンニングや過度のバンチングが起きていないことが確認された。

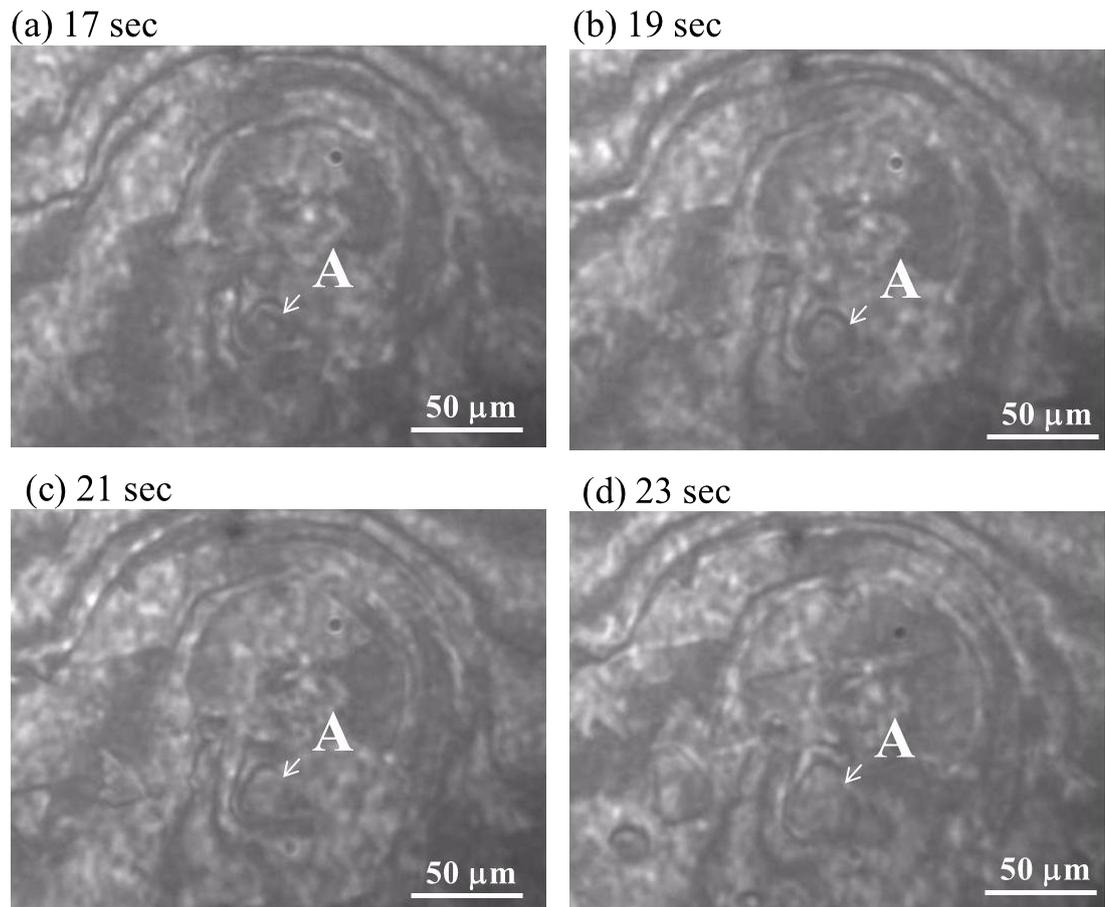


Fig.4-14 Interference images of growth domains observed during the growth at 1873 K in (Si-40mol%Cr)-2mol%Al alloy.

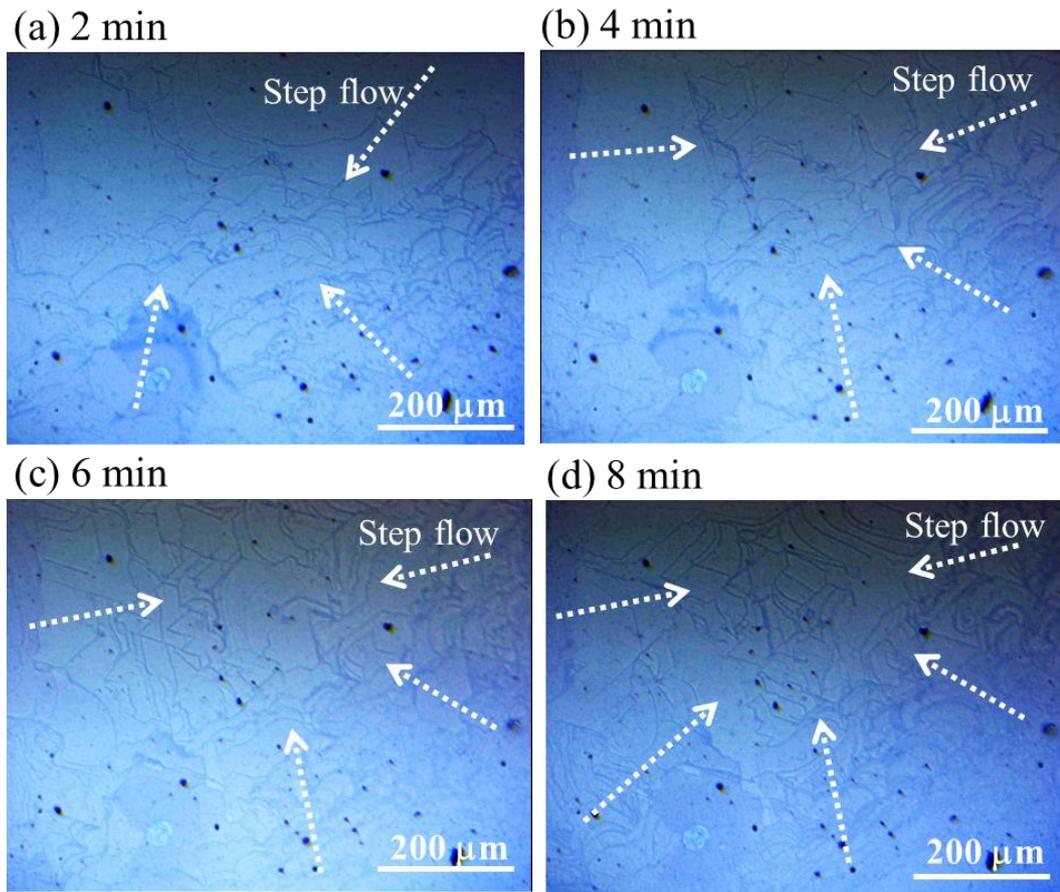


Fig. 4-15 Bright field images of interface during the growth at 1873 K in (Si-40mol%Cr)-2mol%Al alloy.

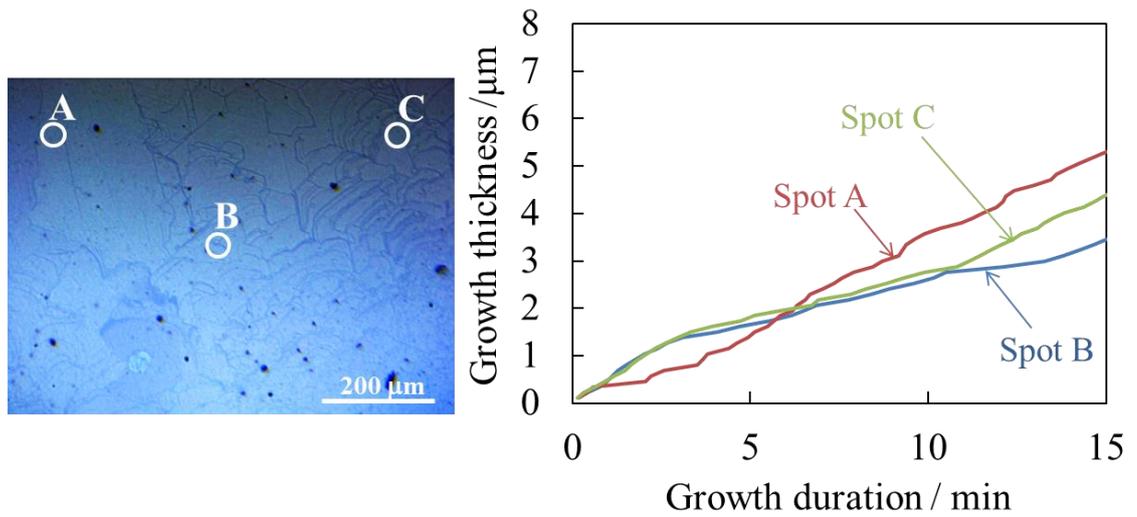


Fig. 4-16 Change in growth thickness at positions A-C spot at 1873 K.

なお、結晶の中央部のラマン分光測定により(Fig. 4-17)、4H-SiC のラマンスペクトルが確認されたことから、成長初期の成長丘とステップフロー成長による成長層のいずれも4H-SiC であった。

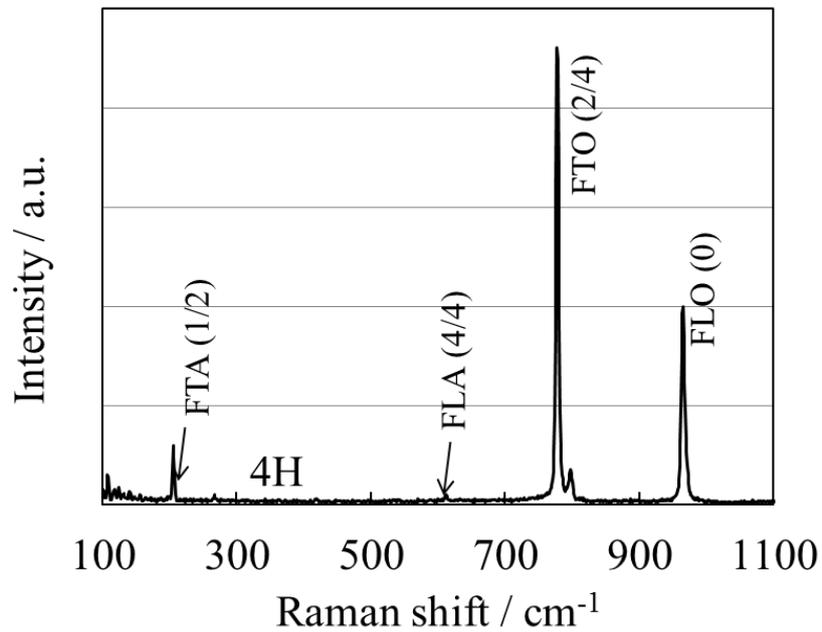


Fig. 4-17 Raman spectrum of grown layer at the center of growth surface.

(3) (Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒における界面成長挙動

(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒における成長界面では、

- (i) 成長温度に到達後、六角状の成長丘の発生が多発した後にステップフロー成長に移行、
 - (ii) 曲線状ステップが継続的に進行し、テラス幅を維持、
- し、Si-40mol%Cr 溶媒に比べて整列ステップを維持した成長が進行することが分かった。

4-4-3. Si-Cr 溶媒への Al 添加による成長界面への影響の考察

Si-40mol%溶媒と(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒における成長界面で進行したステップフロー成長におけるステップ構造について検討する。なお、本実験は、Al の添加の有無によらず原料と種結晶の温度は同一となるよう制御しており、第 2 章より Al 添加によって炭素の溶解度は変化しないため、マクロな観点では過飽和濃度は同一と考えられる。

等温保持中のステップ高さの経時変化を Fig. 4-18 に示す。ここでステップの高さは視野内の任意の 2 地点における成長厚みの差を、2 点間に存在するステップの本数で割ることによって得た。Si-40mol%Cr 溶媒の場合は、ステップ高さは等温保持後 3.5 min の 9 nm から 12.5 min の 120 nm まで、時間経過とともに大きくなった。一方、(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒の場合、保持後 1 min の 7 nm から 2.5 min 以降約 20 nm で一定となった。したがって、溶媒への Al の添加により、バンチングが抑制されることが分かった。

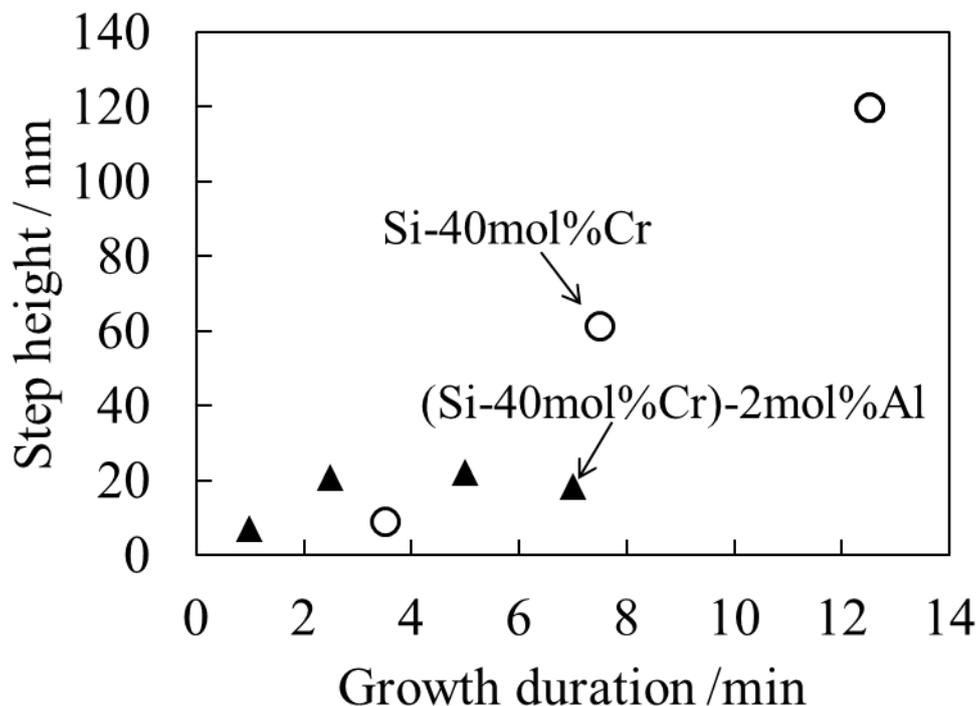


Fig. 4-18 Change in step heights at the growth interface in Si-40mol%Cr and (Si-40mol%Cr)-2mol%Al solvents at 1873 K.

次に、溶媒への Al 添加によるステップの前進速度の変化を調査した。Fig. 4-19 に 1873K におけるステップ前進速度の時間変化の比較を示す。Si-40mol%Cr 溶媒では 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以下であるのに対して、(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒では約 1000 $\mu\text{m}/\text{min}$ の前進速度であり、約 10 倍となった。

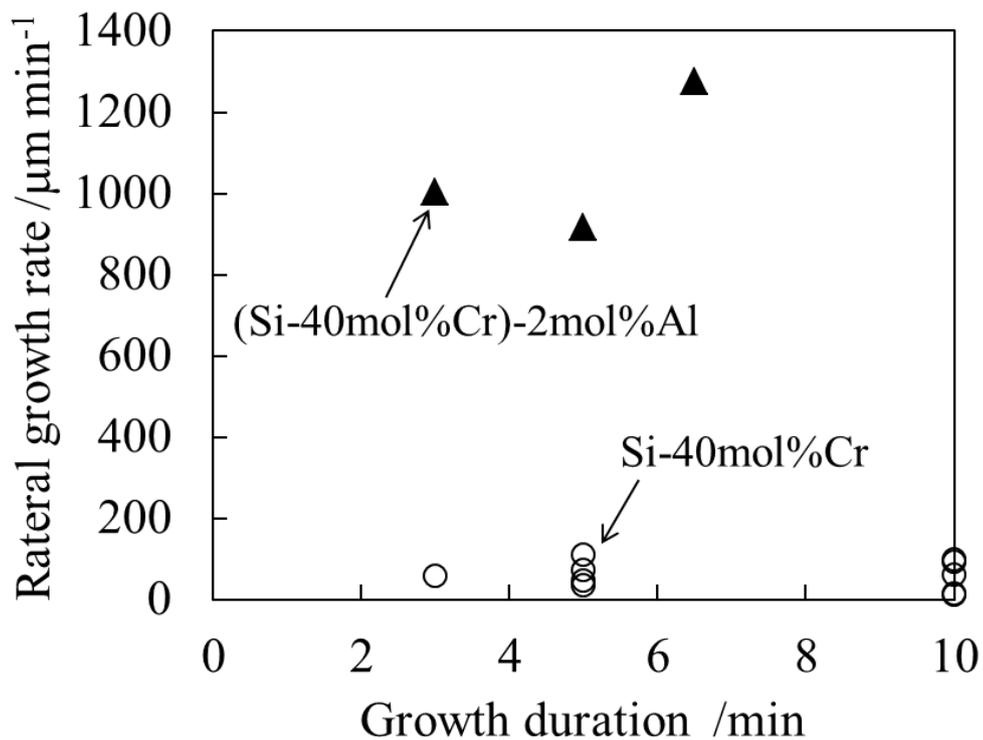


Fig. 4-19 Change in step advancing velocities at the growth interface in in Si-40mol%Cr and (Si-40mol%Cr)-2mol%Al solvents at 1873 K.

次に、溶媒への Al 添加による成長速度の変化を調査した。Fig. 4-20 に $T=1873$ K における成長速度の経時変化を、Fig. 4-21 に $T=1993$ K における成長速度の経時変化を示す。 $T=1873$ K、 1993 K 両方の条件において、Si-40mol%Cr 溶媒よりも(Si-40molCr)-2mol%Al 溶媒のほうが成長速度は約 2~3 倍速くなった。以上より、溶媒への Al の添加によって成長速度が向上していることがわかった。

また、温度が高くなると、Si-40mol%Cr 溶媒及び(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒の両方において成長速度が約 50%向上した。温度が高くなって過飽和濃度が高くなったため、成長速度が向上したと推測される。

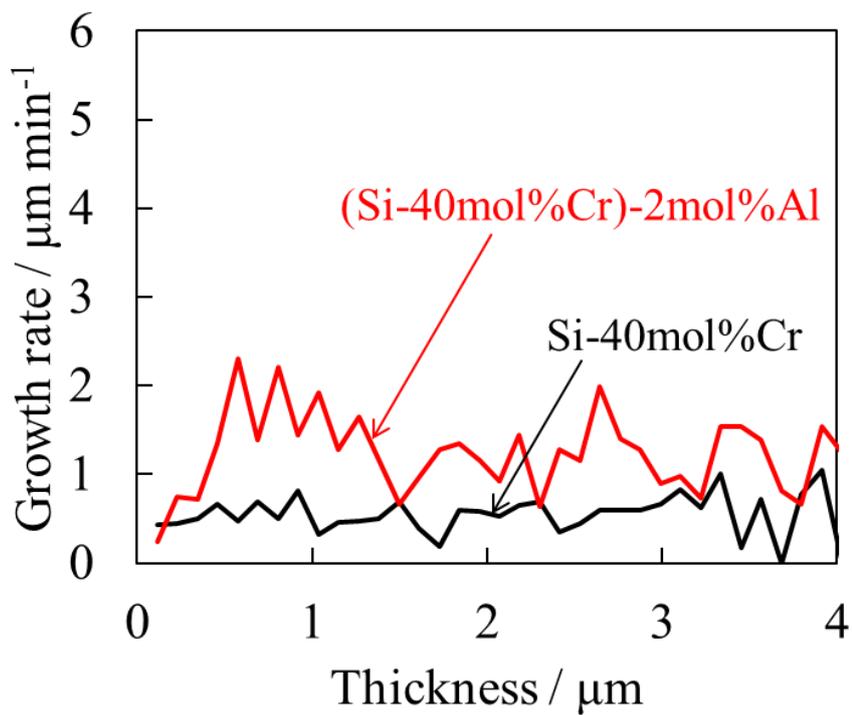


Fig. 4-20 Growth rate in Si-40mol%Cr and (Si-40mol%Cr)-2mol%Al solvents at 1873 K.

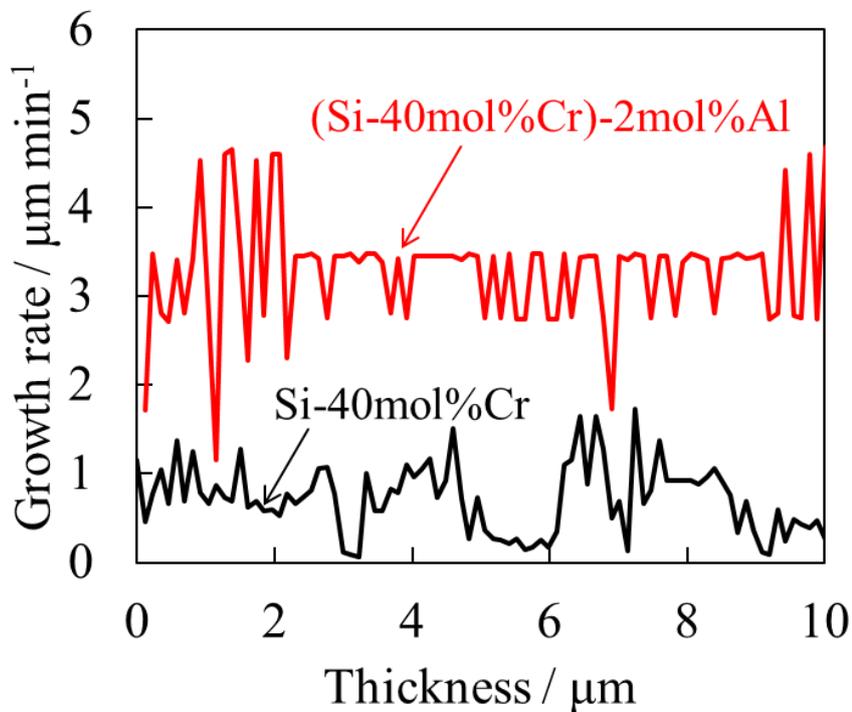


Fig. 4-21 Growth rate in Si-40molCr and (Si-40mol%Cr)-2mol%Al solvents at 1993 K.

成長速度、及びステップ前進速度が Al 添加によって向上している要因として、Fig. 4-22 に示すように、ステップ高さやテラス幅が時間経過後も変化せず小さいままであることに起因すると考えられる。

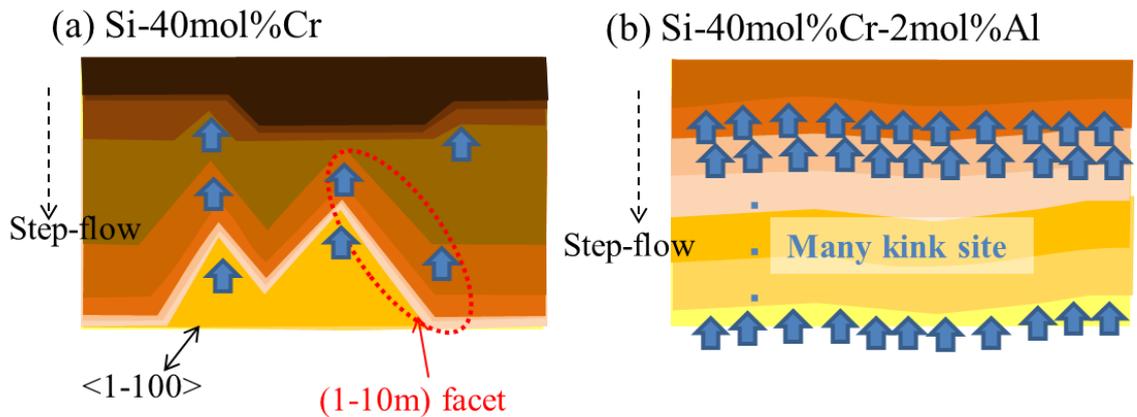


Fig. 4-22 Schematic model of interface in Si-40mol%Cr and (Si-40mol%Cr)-2mol%Al solvents.

以上、Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加により、

- (i) 保持開始期に成長丘が多数発生したことから核生成に必要なステップを安定化したことが示唆される。
- (ii) Si-40mol%Cr 溶媒に見られたピンニングとそれに伴うテラスの拡大を抑制することによって、均一のステップ構造が維持されることが分かった。ステップ前進速度は Si-40mol%Cr 溶媒と比較して 10 倍程度になっており、成長速度は約 2~3 倍速くなった。ステップ高さやテラス幅が小さいことに起因すると推測される。

4-5. 小括

本章では、Si-40mol%Cr 溶媒を用いた 4H-SiC の溶液成長過程における界面成長挙動とそれに与える Al の影響を調査するため、成長界面その場観察手法を用いて Si-40mol%Cr および(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒中の 4H-SiC の界面成長挙動を調査した。

(1) 1873 K 及び 1993 K における Si-40mol%Cr 系溶媒中の 4H-SiC の界面成長挙動を観察したところ、ステップフロー成長時に、らせん転位箇所においてステップのピンニングが生じ、テラス幅の拡大とステップのバンチングが進行した。テラス幅が 500 μm 以上に拡大した後は、テラス端の(1-10m)ファセットからデンドライト成長が進行したことから、Si-40mol%Cr 溶媒における(000-1)面上での成長時には、バンチングステップが界面不安定性を示すことが分かった。

(2) 1873 K 及び 1993 K における(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒中の界面成長挙動を観察したところ、等温保持の開始期に多数の成長丘が発生した。ステップフロー成長に移行した後にもステップのバンチングが進行せず、テラス幅を維持した成長が継続した。

以上より、溶媒に Al を添加することによってステップが安定化した結果、ステップのバンチングが抑制されることが分かった。

参考文献

- [4-1] S. Kawanishi, T. Yoshikawa, K. Morita, K. Kusunoki, K. Kamei, H. Suzuki, H. Sakamoto: *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 214313.
- [4-2] <https://imagej.nih.gov/ij/>
- [4-3] C.H. Park, B.H. Cheong, K.H. Lee, K.J. Chang: *Phys. Rev. B* 49 (1994) 4485.
- [4-4] S.C. Huang, M.E. Glicksman: *Acta Metall.* 29 (1981) 701.
- [4-5] Y. Miyata, T. Suzuki: *Metall. Trans.* 16A (1985) 1807.
- [4-6] K. Somboonsuk, J.T. Mason, R. Trivedi: *Metall. Trans.* 15A (1984) 967.

第 5 章

Si-Cr 溶媒への Al の添加による大口径結晶成長への影響

5-1. 緒言

Si-40mol%Cr 溶媒に Al を添加することで、溶液成長時の SiC 結晶中への溶媒成分の混入(インクルージョン)が抑制されるとともに 4H 結晶の安定成長が得られること、加えて成長速度が上がるということが報告されている[5-1, 5-2]。SiC 溶液成長の (1)坩堝からの黒鉛の溶け込み過程、(2)坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程、(3)成長界面での反応、の 3 つの過程に対して、Si-Cr 溶媒への Al 添加は、2 章、3 章の調査により、(1)、(2)の過程ではなく、(3)の成長界面に影響を及ぼしていることが示唆された。4 章において、成長界面その場観察により 2 mm 角の成長界面では、Al の添加によってバンチングが軽減され、4H が維持されることが分かった。

また著者らは、2 インチ級の大口径結晶育成時のインクルージョンの抑制方法として、凹界面形状成長を報告している[5-3]。これは、結晶成長界面を凹形状とすることで、外周から中央にステップフロー成長を促しつつ、これに対向する溶液の流れを付与することでステップの安定化を得られることによる。しかし、凹界面形状成長時に 4H-SiC 結晶が維持される機構は明らかではない。

そこで、本章では、Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加による凹界面形状成長における結晶成長形状、及び 4H-SiC の安定化の影響を調べるために以下の項目を調査した。

- (1) Si-Cr 溶媒を用いて凹界面形状成長における結晶形状と多形の関係、及び 4H を維持する機構について検討した。
- (2) 凹界面形状成長において Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加による 4H 維持、結晶形状及び表面モフォロジーへの影響を調査した。また、それぞれに与える Al 添加の影響を考察した。
- (3) 4H 結晶の各結晶面上での成長と溶媒への Al の添加の効果を調査し、凹界面形状成長への影響を考察した。

5-2. 実験

5-2-1. 実験原理

Fig. 5-1 に TSSG 法による SiC の溶液成長の模式図を示す。溶液内部で温度勾配を設けており、溶液上部が低温になるように坩堝を配置している。SiC の溶液成長においては、溶液との反応性の観点から坩堝には黒鉛を用いるのが一般的であり、溶液の保持容器と炭素の供給源との役割を兼ねている。また、1~10 kHz の高周波コイルによって黒鉛坩堝を誘導加熱しているが、溶液にも電磁場が作用しローレンツ力により溶液が電磁攪拌されている。電磁攪拌による対流は温度差によって生じる自然対流よりも 1 桁以上速度の大きい対流を生んでいる [5-4]。その結果、坩堝から溶解した炭素が攪拌によって溶液中を結晶界面へ輸送され、低温部に配置した結晶界面で SiC が晶出することで結晶成長が進行している。結晶成長に伴って結晶を引上げることでメニスカスの位置を維持することができ、厚膜の結晶成長が可能となる。

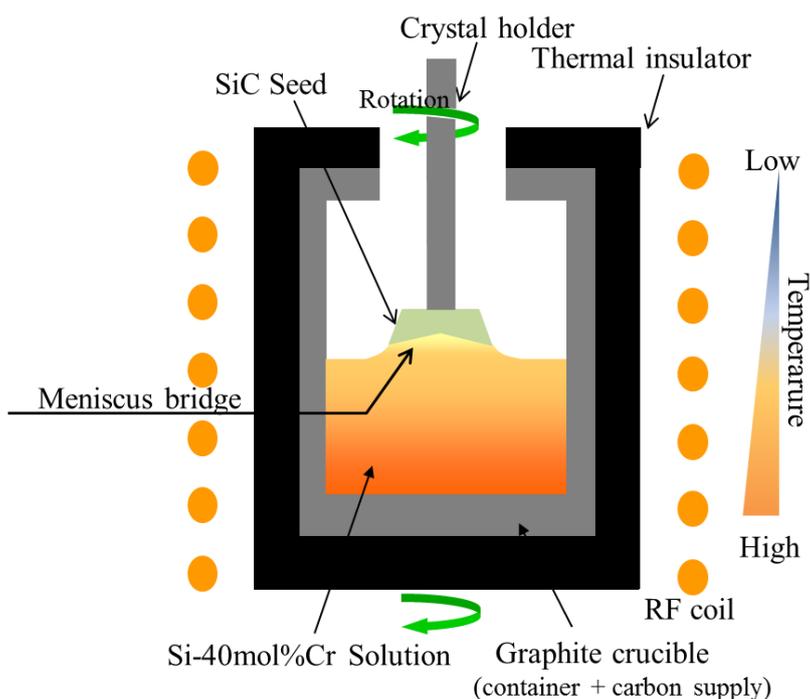


Fig. 5-1 Schematic illustration of the growth system in the top-seeded solution growth method.

5-2-2. 実験方法

種結晶として $\phi 2$ インチ 700 μm 厚の 4H-SiC(000-1)結晶を用いた。種結晶の(000-1)の表面を表面粗さ(R_a)が 1 nm 程度の鏡面加工とし、(0001)の裏面を接着剤との機械的な接着性を高めるために表面粗さが 10 μm 程度の梨地加工としている。種結晶はグラファイト

接着剤を用いて黒鉛製の結晶保持軸に固定した。グラファイト接着剤で種結晶を固定後、大気雰囲気中で 250 °C にて 3 h 保持して接着剤を固化させている。溶媒には Si-40mol%Cr 系、もしくは Si-40mol%Cr-Al 系を用いた。坩堝は黒鉛製であり、SUS 製坩堝軸の上部に断熱材を介して黒鉛坩堝を配置した。所定温度に達した後、溶液の中央部の表面から深さ方向への温度勾配が 20 °C/cm となるような位置に黒鉛坩堝を配置した。成長実験とは別の加熱試験で、W-Re 熱電対を用いて溶液温度分布の測定を実施している。実験中の炉内は真空もしくは He 雰囲気とした。99.999 %以上の He ガスを用いた。黒鉛坩堝中に Si と Cr を静置し、高周波誘導加熱炉内で 60 分間の真空排気の後 He 雰囲気、150 kPa 下で加熱を開始した。加熱中は黒鉛坩堝底を単色放射温度計で温度を測定しており、18 K/min にて昇温を行った。所定温度(2273 K)に到達した後に種結晶と溶液を接触させ、僅かに溶液液面から種結晶を上げた位置にすることによってメニスカスを形成した。偏りを低減するために、成長中は結晶軸ならびに坩堝軸にそれぞれ、10 rpm、5 rpm の回転を付与した。

成長時間は 10~40 h であり、成長中はメニスカスの高さを維持するために結晶軸を 0.05~0.2 mm/h で引上げている。溶液成長の後には結晶を 10 mm 引上げて溶液から切り離れた後に 9 K/min で冷却した。

冷却後、ノマルスキー顕微鏡による結晶表面の観察と、レーザー顕微鏡を用いた結晶表面形状の測定により、結晶形状と成長界面性状との関係の評価した。成長層のポリタイプ及び自由キャリア濃度を評価するためにラマン分光装置(フォトンデザイン製)を用いてラマンスペクトルを測定した。また、熔融 KOH エッチングを行って、結晶の転位密度分布を調査した。

5-2-3. 評価方法

(1)ラマン分光測定によるポリタイプ調査及びキャリア濃度推算

単色性の入射光を SiC に照射した場合、ポリタイプ(3C、4H、6H、15R、21R)によってラマン散乱光の折り返しモード振動数が異なる。Table 5-1 に示す SiC ポリタイプの代表的な折り返しモード振動数を基に、ポリタイプを判別する[5-5]。励起光には波長 532 nm のレーザーを用いて出力 20 mW とし、16 倍の対物レンズを使用してスポット径 2.7 μm、露光時間 2 sec、回折格子 1600 gr/mm、測定間隔 1 mm の条件で室温、大気雰囲気下で測定を行った。標準試料として、シリコンウエハを使用し、ラマンシフトを校正した。

n 型 SiC では自由キャリア濃度に比例して LO フォノンモードのラマンピークが線形にシフトすることが報告されており[5-6]、次式の関係が得られている。

$$n \approx \frac{\epsilon_{\infty} m^*}{4\pi e^2} \frac{2\omega_L}{(1 - \epsilon_{\infty}/\epsilon_0)} \Delta\omega \quad (5-1)$$

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \quad (5-2)$$

ここで、4H-SiC に対しては、 $m^* = 0.48m_0$ 、 $\epsilon_{\infty} = 6.78$ が提案されており、次式で示される。

$$n = 1.25 \times 10^{17} \Delta\omega \quad (5-3)$$

(5-3)式を用いて、LO フォノンモードのピークシフト量から自由キャリア濃度を推算した。

Table 5-1 Raman frequencies of the folded modes for various polytypes [5-5].

Polytype	$x = q/q_B$	Frequency (cm^{-1})			
		Planar acoustic FTA	Planar optic FTO	Axial acoustic FLA	Axial optic FLO
3C-SiC	0	—	796	—	972
4H-SiC	0	—	796	—	964
	2/4	196, 204	776	—	—
	4/4	266	—	610	838
6H-SiC	0	—	797	—	965
	2/6	145, 150	789	—	—
	4/6	236, 241	—	504, 514	889
	6/6	266	768	—	—
15R-SiC	0	—	797	—	965
	2/5	167, 213	785	331, 337	932, 938
	4/5	255, 256	769	569, 577	860
21R-SiC	0	—	797	—	967
	2/7	126, 131	791	241, 250	—
	4/7	217, 220	780	450, 458	905, 908
	6/7	261	767	590, 594	—

(2) 溶融 KOH エッチングによる転位密度調査

ϕ 52 mm のニッケル坩堝中に KOH 試薬 50 g を入れる。坩堝底面に K 型熱電対を配置し、マントルヒーターで 783 K まで 90 min で昇温した。温度の安定後、エッチング面の Si 面が上面となるように試料をニッケルの籠に入れて KOH 溶液内に浸漬し、5 min 保持した。KOH 溶液から取り出した後は十分に冷却し、純水による超音波洗浄を行った。洗浄後、表面を光学顕微鏡で観察して、エッチピットから各欠陥の密度を評価した。

5-3. Si-Cr 溶媒を用いた凹界面形状成長における結晶形状と多形の関係

本節では、第一に凹界面形状成長での成長面の構成、及び結晶全体の多形構造を決める最も成長した箇所を調査した。次に、本成長過程で多形を 4H に維持する機構について検討した。

5-3-1. 凹界面形状成長による成長結晶の界面形状

第一に、(Si-40mol%Cr)-0.05mol%Al 系溶媒を用いた凹界面形状成長にて、4H の維持が得られた結晶の形状を調査した。成長結晶の外観を Fig.5-2(a), (b)に、 $\{11-20\}$ に平行な断面、 $\{1-100\}$ に平行な断面をそれぞれ Fig. 5-2 (c), (d)に示す。円形の種結晶から径が拡大しており、Fig.5-2(a)のように、側面にはファセットが形成しており、(b)の成長面の外周と交差する部分が 6 回対称の線分となっていることから、ファセットが $\{1-10m\}$ であると考えられる。また $\{1-10m\}$ のファセットの作る外周の線分の間は、(b)中の点線部のように曲率を持っており、特定の面を形成していないと考えられる。また、断面画像より、成長面は $\{11-20\}$ と平行な方向及び $\{1-100\}$ と平行な方向ともに凹形状界面となっている。Fig. 5-2(c)の $\{11-20\}$ と平行方向の断面では、側面に加えて成長面外周部に $\{1-10m\}$ 面が形成している一方、 $\{1-100\}$ と平行方向の断面では $\{1-10m\}$ 面や特定のファセットが形成されていないことが確認された。

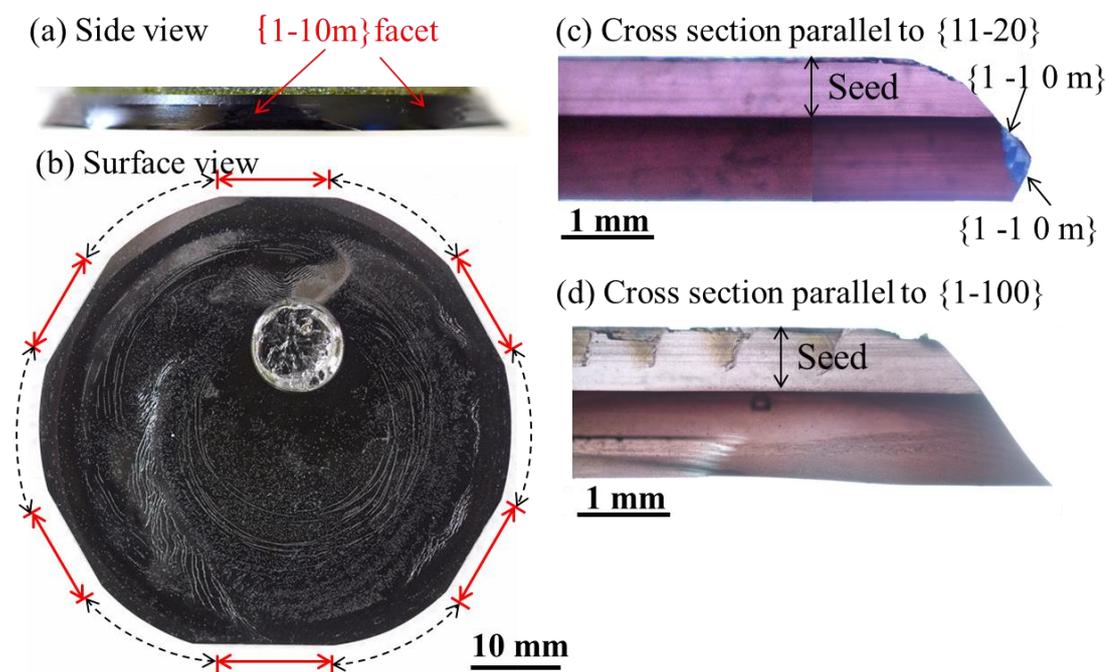


Fig. 5-2 Grown crystal with 2 inch diameter by solution growth on concave surface using (Si-40mol%Cr)-0.05mol%Al solvent. (a) side view and (b) surface view of grown crystal. (c) cross-section parallel to $\{11-20\}$ plane and (d) cross-section parallel to $\{1-100\}$ of grown crystal.

次に、成長層の $\{11-20\}$ と平行な方向及び $\{1-100\}$ と平行な方向の断面で計測した成長速度の面内分布を Fig. 5-3 に示す。いずれの断面においても、成長面の外周部が最も成長が進んでおり、最外周の 1~2 mm の幅には平坦に近い部分が見られる。 $\{11-20\}$ と平行な方向と $\{1-100\}$ と平行な方向の厚さの分布の差はわずかであり、成長面中央部にかけて凹形状に傾斜しており中央部が最も薄い。成長面の傾斜角は外周で大きく 5° 以下であり、中心ではより小さい。

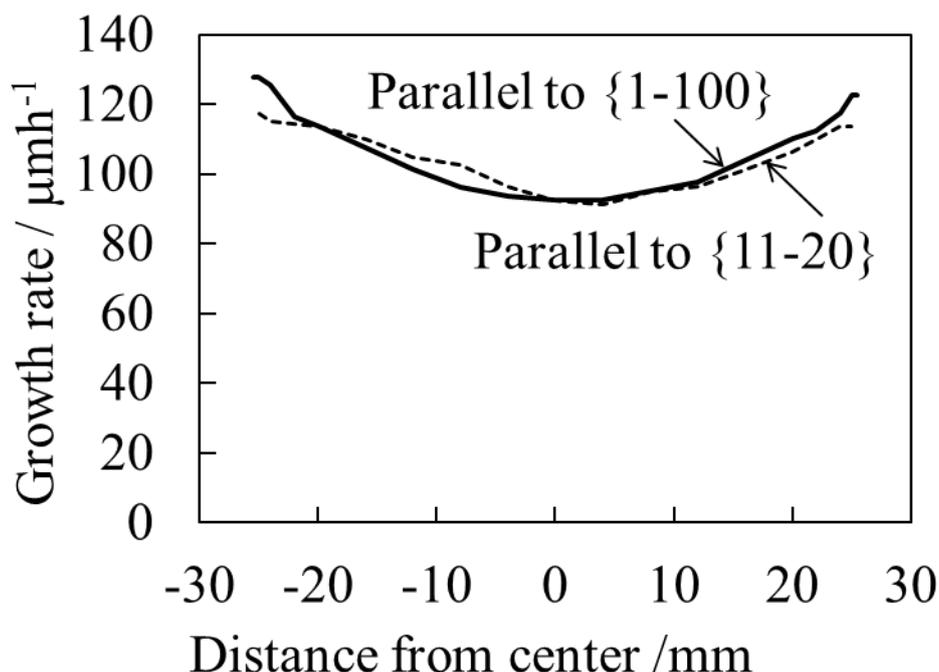


Fig. 5-3 Growth rate of grown crystal measured in cross-sections parallel to $\{1-100\}$ and $\{11-20\}$.

最外周で最も成長が進行した箇所の形状を詳細に調査した。ノマルスキー顕微鏡による観察像を Fig. 5-4 に示す。Fig. 5-4(b)より、 $\{1-10m\}$ ファセットの成長面の線分と曲線部の交点に凸部が存在し、そこから最外周の円周方向と、成長面中央方向に向かうステップフローが進行した形跡が確認された。したがって、凹界面形状成長の最成長部は、最外周に存在する平坦な C 面と $\{1-10m\}$ の交線の両端部であることが確認された。

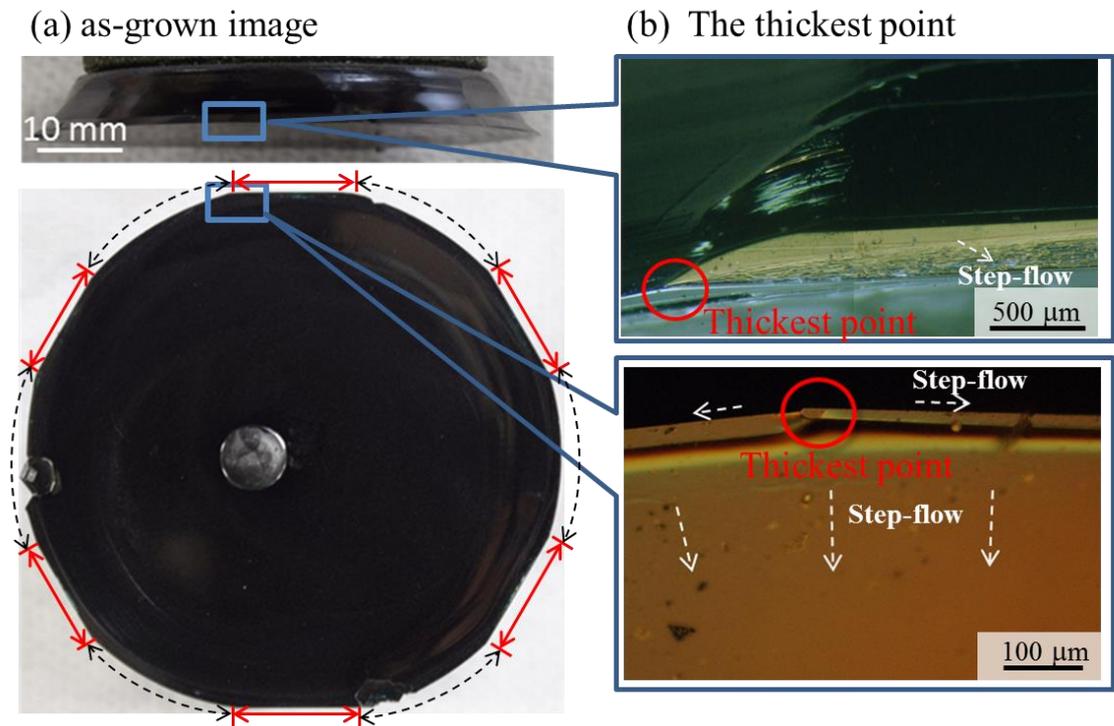


Fig. 5-4 Grown crystal with 2 inch diameter by solution growth on concave surface using Si-40mol%Cr based solvent. (a) side view and (b) surface view of grown crystal. Nomarski observation of (c) twisted and (d) plan views on grown surface.

5-3-2. 凹界面形状成長による成長結晶の4H維持機構

凹界面形状成長での成長の先端が結晶の外周部にあることがわかったため、この部分での成長機構について調査した。一般には、4Hを維持する成長方法としては貫通らせん転位によるスパイラル成長が挙げられるため、成長面の溶融エッチング処理を行って成長の先端部周辺の転位密度を評価した。Fig. 5-5(a)のようにSi-40 mol%Cr系溶媒を用いて4Hを維持して成長した結晶から、2インチ4°オフウェハを切り出し、KOHエッチングを行った。Fig. 5-5(b)のエッチング表面の観察により、結晶中央部にはTSDとTEDが確認された。中央部におけるTSDの密度は約 10^3 cm^{-2} 、TEDの密度は約 10^5 cm^{-2} であった。一方、最外周部にはTSDとTEDが存在しないことがわかった。転位が全く存在しない領域は外周から1.8 mmの幅であり、種結晶から拡大した部分に相当し、拡大部は貫通転位を含んでいないことが示唆される。この結果から、成長の先端部は貫通転位がない状態で成長が進行しており、4Hの維持機構はスパイラル成長では異なる別の機構で進行していることが示唆された。

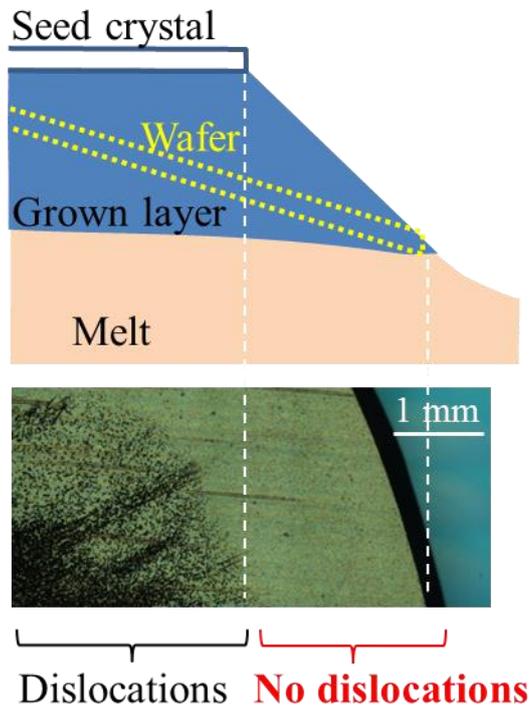


Fig. 5-5 (a) Schematic image of preparation of 4° off wafer from grown crystal, and (b) surface morphology of grown crystal after molten KOH etching.

成長面の最外周の成長の先端部が 4H を維持する機構を調べるために、最成長部近傍の成長面の{1-10m}と C 面との境界部に注目して、{1-10m}面の構造を評価した。Si-40mol% Cr 溶媒を用いた成長により、6H に多形が変化した成長結晶と 4H を維持した成長結晶、及び Al を僅かに添加した(Si-40mol%Cr)-0.05mol%Al 溶媒で 4H を維持した成長結晶の、{11-20}と平行断面を Fig.5-6 で比較する。

初期から 6H が成長している結晶は(Fig. 5-6(a))、側面の脇が平坦な(000-1)面となり、成長面に傾斜面が形成されていないのに対して、4H が維持されている結晶は Al 添加、無添加に関わらず側面と(000-1)面の間に傾斜面の{1-10m}面が形成されている(Fig. 5-6(b),(c))。傾斜面と(000-1)面との角度が 63°であることから、傾斜面は(1-10-2)面と考えられる。また、Al を 0.05 mol%添加した溶媒での結晶は(1-10-2)面の幅が Al の無添加の溶媒よりも広がっており、(1-10-2)面が他の成長面に対して相対的に安定となっていると推測される。また、Al を 0.05mol%添加した結晶の断面は、外周部の(1-10-2)面が形成されている箇所は透過する色合いが他の箇所と異なり青色となっており、p 型となっていると推測される[5-2]。青色の領域は(1-10-2)面を形成している幅に対応していると推測され、(000-1)面のステップフロー箇所と(1-10-2)面の成長で、N あるいは Al の取り込み機構が異なっていることを示唆している。この部分に関しては、5-5 節にて再度議論する。また、青色の領域幅は、成長初期から徐々に大きくなっていき、その後は変化をしながら、ほぼ一定の面積を持続していることが分かった。

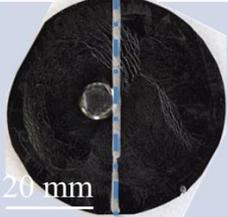
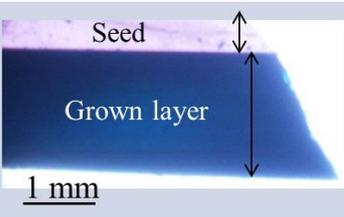
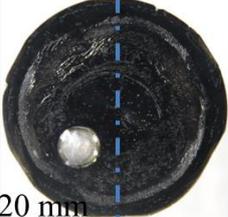
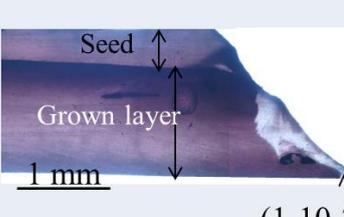
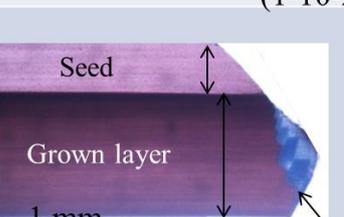
	Al doping	Polytype	Top view	cross section parallel to {11-20} with transmission mode
(1)	0%	Seed:4H ↓ Grown layer:6H		
(2)	0%	Seed:4H ↓ Grown layer:4H		
(3)	0.05%	Seed:4H ↓ Grown layer:4H		

Fig. 5-6 Comparison of cross-sectional images of crystals; (1) transition from 4H to 6H at the initial stage of growth, (2) retainment of 4H polytype without Al doping, (3) retainment of 4H polytype with 0.05% Al doping.

次に、(1-10-2)面での成長機構を詳細に評価するために、(Si-40mol%Cr)-0.05mol%Al 溶媒を用いて成長した結晶外周部に形成された(1-10-2)面のモフォロジーをノマルスキー顕微鏡により拡大観察した結果を Fig. 5-7 に示す。(1-10-2)面の外周部にテラスが存在し、その他にはほぼ平坦な面が観察された。この結果から、外周部で付着成長が起き、内側へ向かって成長をしていると推測される。積層構造を決定している最成長部は C 面と(1-10-2)面端部の境界ではなく、(1-10-2)面の外周部であることを示唆している。

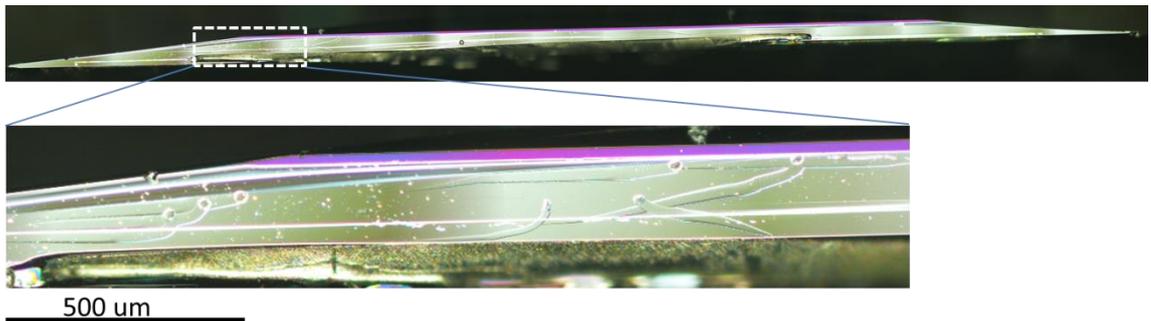


Fig.5-7 Surface morphology image of (1-10-2) face appearing on the edge of growth surface from (Si-40mol%Cr)-0.05mol%Al melt.

5-3-3. 凹界面形状成長による成長結晶のキャリア濃度分布

Fig.5.6にて(1-10-2)面での成長部の色合いから、不純物ドーピングが他の成長面と異なることを予想したが、本項では Si-40mol%Cr に Al を 0.1 mol% 添加した溶媒を用いて成長した結晶のポリタイプ及びキャリア濃度分布をラマン分光測定により詳細に調査した。

Fig. 5-8(a)に成長結晶の表面モフォロジーを、Fig. 5-8(b), (c)に同じ視野のラマンスペクトルの FTA モードから評価したポリタイプの分布と、LO フォノンモードのピーク位置の分布をそれぞれ示す。ここで、LO フォノンピークの基準 ω_0 は 647 cm^{-1} とした。FTA モードにおいて、(1-10-2)を含め成長面全面で 4H に起因する 204 cm^{-1} にピークが観察されており、4H が維持されていることがわかった。また、LO フォノンモードのピークは外周部 2 mm 付近では $975\text{-}985 \text{ cm}^{-1}$ の高波数側に位置している。一方、(1-10-2)面の形成部の 0.2 mm 幅のみ 950 cm^{-1} 程度の低波数となっていることがわかった。Fig. 5-9 には、Fig. 5-8(c) の LO フォノンモードのピーク位置から(5-2)式を用いて推算した自由キャリア濃度の [1-120] 方向の分布を示す。界面の大部分の領域にてキャリア濃度が $1\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度と推算された。一方、(1-10-2)面が形成された成長面端部の 0.2 mm 幅のみキャリア濃度が $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度と推算され、他の箇所の 1/5~1/10 のキャリア濃度であることがわかった。5-4-1 項で議論するが、Si-40mol%Cr 溶媒への 0.1mol% の Al を添加した場合、成長結晶は n 型となる。したがって、(1-10-2)面でキャリア濃度が小さいのは同箇所の結晶が青色であったことを考慮すると、Al 濃度が高く、電荷補償が生じたためであることが示唆される。したがって、(1-10-2)面と他の成長面では、主に Al の取り込み機構が異なることが分かった。

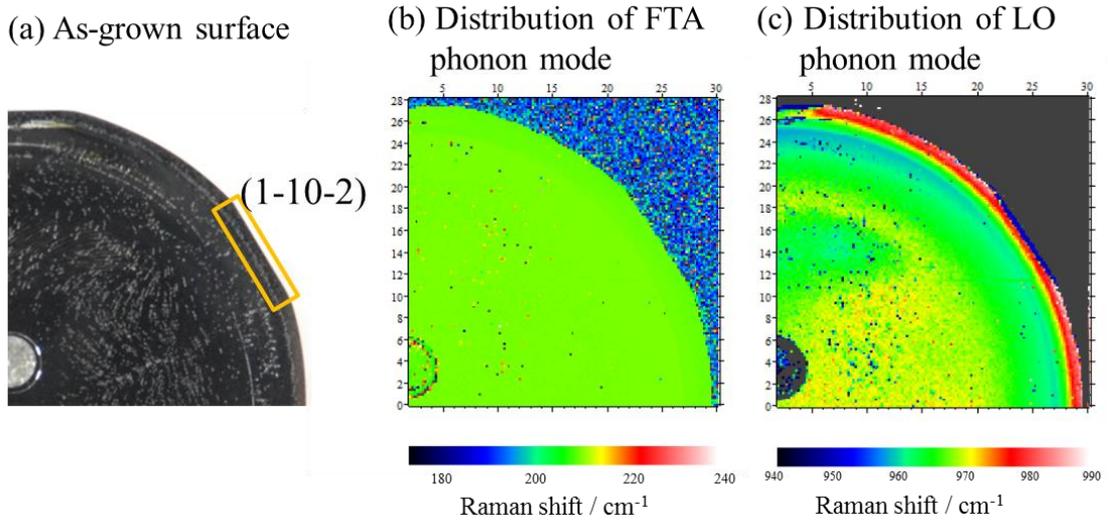


Fig. 5-8 Raman mapping of crystal grown by concave surface using by (Si-40mol%Cr)-0.1mol%Al melt.

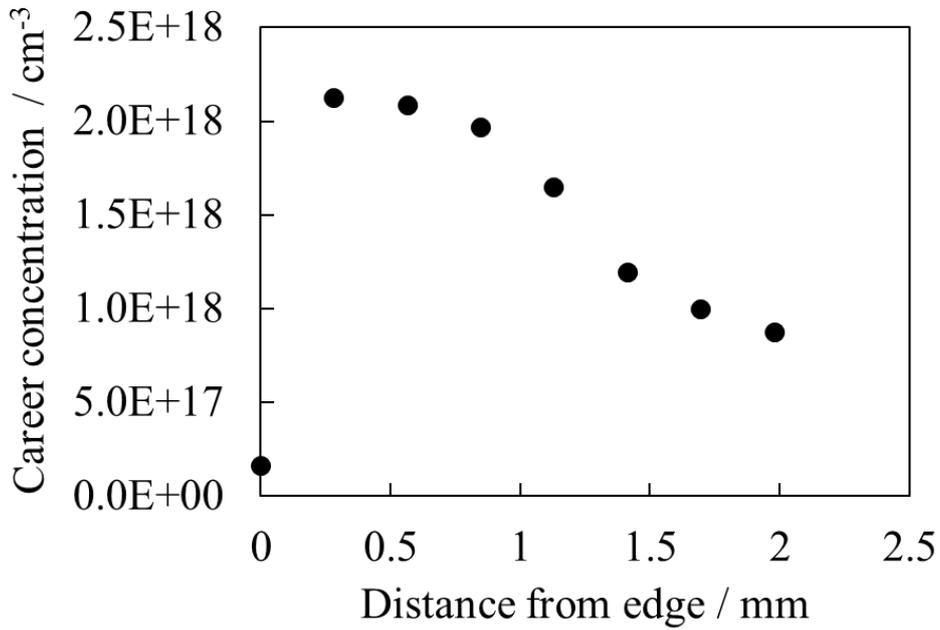


Fig. 5-9 Estimated carrier concentration in the crystal along [11-20] direction at the periphery of crystal grown from (Si-40mol%)-0.1mol%Al solvent.

5-4. 凹界面形状成長における Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加効果

Mitani ら[5-1]の報告では、Al と N の共ドーピングを行う際、2~8 mol%の Al の添加で 4H-SiC が安定化することを確認している。また、Shirai ら[5-2]は Al を 3 mol%添加した場合に成長速度が 30 %程度大きくなることを確認している。そこで本節では、凹界面形状成長において、溶媒に Al を添加した場合に 2 インチ結晶の 4H 維持、結晶形状及び表面モフォロジーにどのように影響を及ぼすかを検討した。はじめに、Si-Cr 溶媒への Al の添加時の成長結晶への Al の混入を評価した。次に、Si-Cr 系溶媒に Al を添加したときの 4H-SiC の維持を調査した。さらに、外形と表面モフォロジーを調査し、それぞれに与える Al 添加による影響を考察した。

5-4-1. 溶媒への Al 添加濃度と成長結晶中 Al 濃度の関係

本研究において Si-40mol%Cr 系溶媒への Al の添加濃度と成長結晶中 Al 濃度、N 濃度の関係を Fig. 5-10(a)に示す。30 h 成長した 2 インチ結晶表面の中央部の Al 濃度および N 濃度を、SIMS によって測定した。結晶中の Al 濃度は、溶媒中 Al 濃度の増加に伴い単調に増加した。また本成長実験では、窒素を意図的に添加しているわけではなく、坩堝や断熱材等の装置内の残留窒素に起因して結晶中に混入する。溶媒と成長条件が同一の場合、N 濃度の繰り返し再現性は高い。

平衡分配係数 k_0^{Al} は(5-3)式で表される。

$$k_0^{Al} = \frac{C_{crystal}}{C_{solution}} \quad (5-3)$$

Fig.5-2 の Al 濃度と溶媒中の Al 濃度から求めた k_0^{Al} を Fig. 5-10(b)に示す。 $k_0^{Al} = 6.7 - 8.3 \times 10^{-2}$ でほぼ一定の値を示した。n 型の結晶を作製するためには、キャリアの活性化率が同程度と仮定すると結晶中 N 濃度よりも Al 濃度が少ない必要がある。本研究で用いた育成装置で n 型結晶を作製するためには、溶媒への Al の添加濃度は 0.5 mol%以下とする必要があることがわかった。

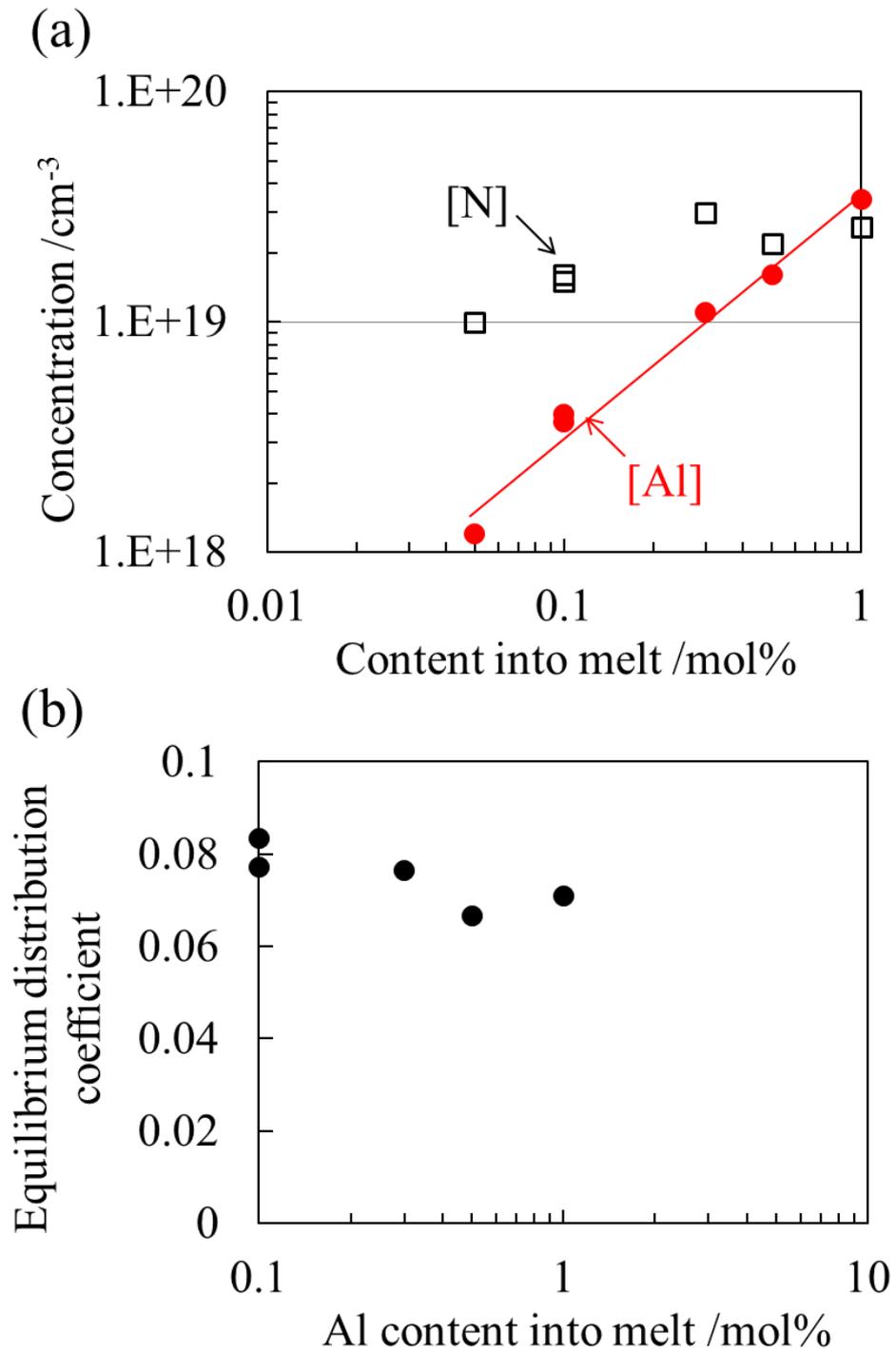


Fig. 5-10 (a) Al and N concentrations in 4H-SiC crystal from Si-40mol%Cr solvent with Al addition, and (b) distribution ratio of Al.

5-4-2. Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加の多形への影響

n 型結晶の育成にあたり、Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加の 4H-SiC の維持への効果を検討するために、0.5 mol%以下の Al の添加での成長結晶の多形を調査した。溶媒への Al の添加濃度と全面にて 4H-SiC が維持できた成長結晶の割合との関係を Fig. 5-11 に示す。ここで、4H 維持率は、2 インチ径の種結晶から 10 h 成長した結晶の表面を、1 mm ピッチで測定して全面 4H-SiC である確率とする。Al を添加しない場合の 4H 維持率は 50%程度であるのに対して、Al を少量添加することによって 4H 維持率は大きく向上し、0.07 mol%を添加した場合にはほぼ 100%に達していることがわかった。一方、基板の抵抗率は Al 添加とともに上がっていくが、0.07 mol%Al 添加条件で 30 mΩcm 程度であり、n 型低抵抗に制御可能な領域においても、Al の添加が 4H-SiC の維持に有効であることが確認された。

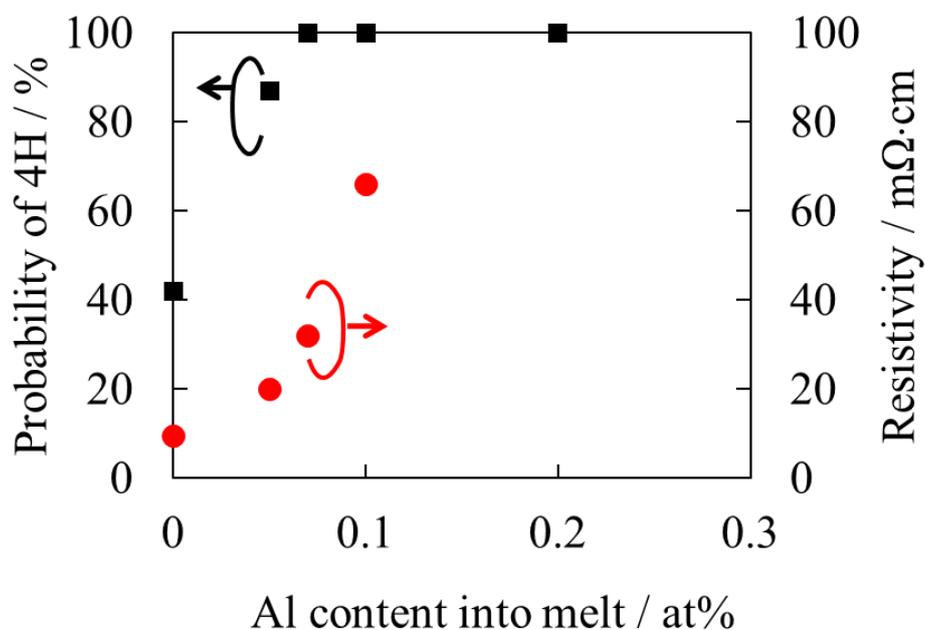


Fig. 5-11 Al dependence of probability of 4H polytype and resistivity of grown crystal with 2inch diameter.

Si-Cr 溶媒への Al 添加の作用を検討するため、Si-40mol%Cr 溶媒と、Si-40mol%Cr 合金に 0.3mol%Al、1mol%Al を添加した溶媒を用いて 30 h の成長により得られた結晶の成長面のモフォロジーを調査した(Fig. 5-12)。Fig. 5-12 (b)の Al を 0.3mol%添加した結晶表面は、Fig. 5-12(a)の Al 無添加の場合と比較してほとんど変化が見られないが、結晶最外周の(1-10-2)面との交線の線分がより長くなった。Fig. 5-12(c)の Al を 1.0mol%添加した結晶の場合、成長面の(1-10-2)面の領域が顕著に増加するとともに、外周から中央に向かうステップフローと平行に{1-10m}の大きなバンチングが多数見られ、溶媒成分が付着していた。したがって、Al を溶媒に添加することによって、多形の維持に寄与する(1-10-2)面がより安定化したと推測される。

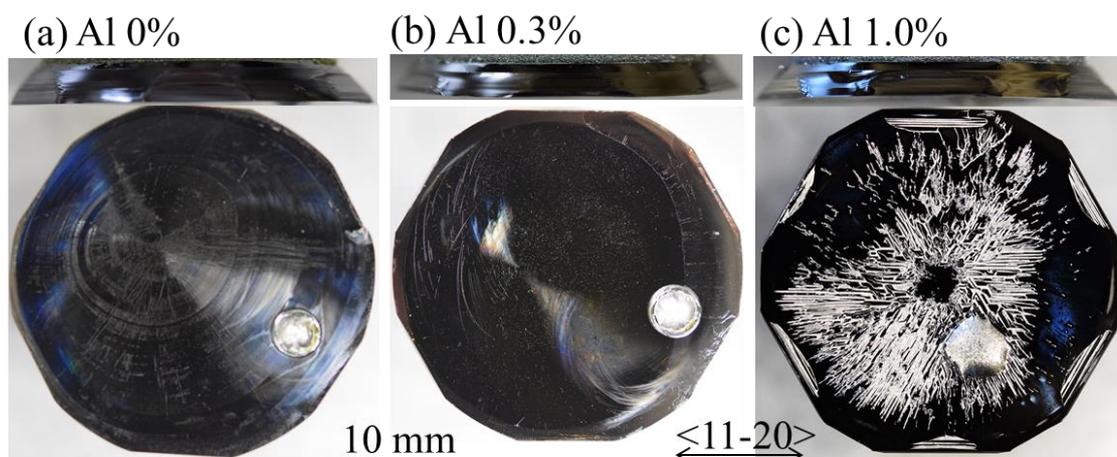


Fig.5-12 Side views and plan views of grown crystals using (a) Si-40mol%Cr, (b) (Si-40mol%Cr)-0.3mol%Al and (c) (Si-40mol%Cr)-1mol%Al solvents.

以上、5-3-2 項で明らかにした 4H の維持と成長面における(1-10-2)面の生成の相関と、溶媒の Al の添加による(1-10-2)の安定化の傾向から、4H の維持の機構と Al の効果を以下のように考える。Fig. 5-13 に示すように、成長面の外周部に(1-10-2)面が生じ付着成長が持続し、中央部に向けて(000-1)面上でステップフロー成長が進む。ここで、4H(1-10-2)に相当する、(000-1)から 63° 傾斜した 6H、3C、15R の積層構造モデルを Fig. 5-14 に示す。(1-10-2)面は傾斜面であり、4H に特有の積層構造を有している。(000-1)面と異なり、他のポリタイプと共有可能な原子構造を持たないため、(1-10-2)面の成長が続く限り、4H 構造が自動的に維持されると推測される。Mitani ら[5-1]は、成長結晶のマクロステップの形状は(1-10-2)が最もよく表れていると報告しており、半極性のファセット面の中では最も安定であることが示唆される。Al の添加は、(1-10-2)面を安定化することによって、4H-SiC の維持率を高くすることを推定した。

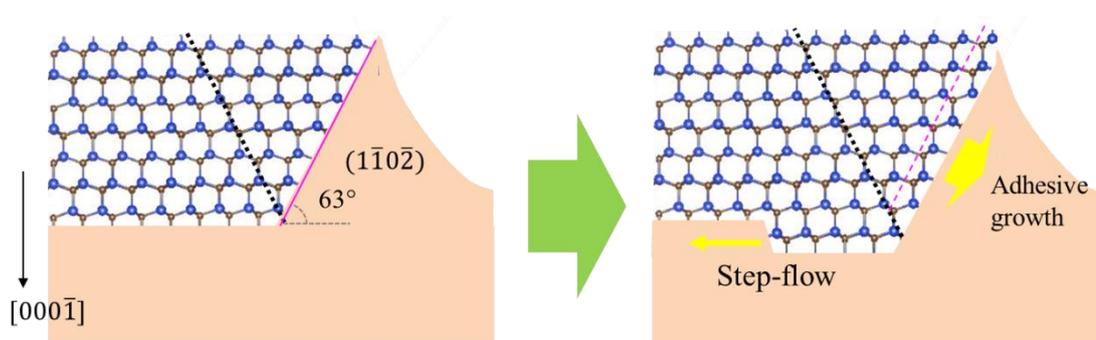


Fig. 5-13 Schematic illustrations of the mechanism of replicating 4H polytype along (1-10-2) growth.

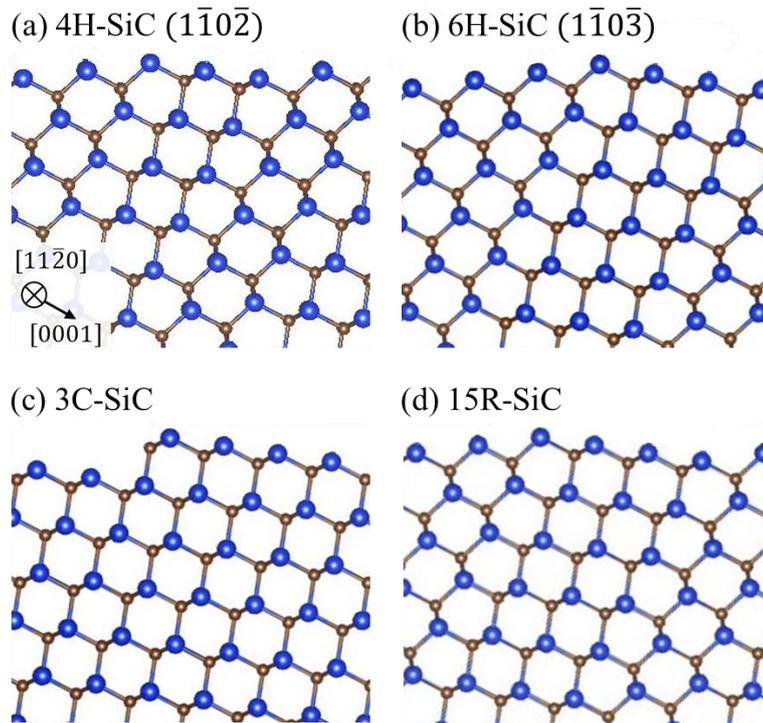


Fig. 5-14 Atomic arrangements of the surface inclined 63 degree from (000-1) at 4H, 6H, 3C and 15R.

5-4-3 Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加の成長界面におけるステップ構造への影響

溶媒への Al の添加は、成長結晶の 4H 構造の維持に加えて、ステップのバンチングの抑制にも効果があることが知られる。そこで、本項では成長面の構造に及ぼす Al の影響について検討を行った。Fig.5-12 に示した成長結晶の成長厚みの面内分布を Fig. 5-15 に示す。0.3mol%Al と、1.0mol%Al で比較すると、外周部の成長厚みにはほとんど差が見られないが、1.0mol%Al の方が中央部の成長速度が 60%程度大きい。その結果、外周部と中央部の成長厚みの差が小さく、凹形状の傾斜角度が小さくなった。

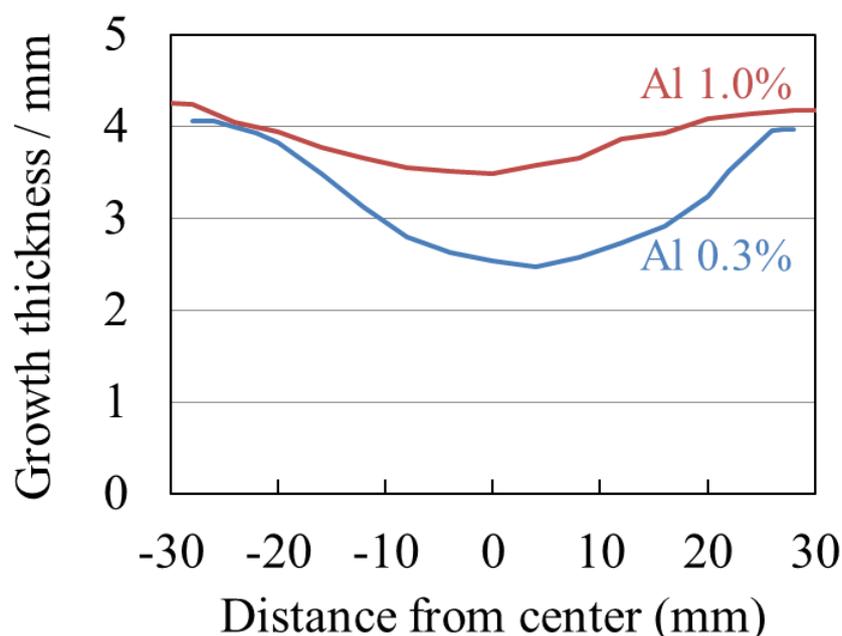


Fig. 5-15 Distribution of grown thickness using Si-40mol%Cr and Si-40mol%Cr-Al solvent for 30 h.

溶媒への Al の添加により、成長面の傾斜角度が小さくなって外周部と中央部との成長厚みの差が小さくなる要因として、Al の添加により成長界面の温度分布が変化することと成長界面における反応の変化が考えられる。第 3 章において、Al の添加の成長界面の面内温度分布への影響はほとんどないことを確認した。よって、Al の添加は成長界面に作用することが示唆される。

そこで、成長面傾斜部のステップフロー箇所のステップ構造への Al の効果をノマルスキー顕微鏡と AFM 観察により詳細に調査した。Fig. 5-16 にノマルスキー顕微鏡画像を示す。Al 無添加の場合、傾斜部には方位に依存しない同心円状のステップが見られ、外側から中心へ向かうステップフローで構成されている。テラス幅は数 10 μm 程度で、ステップフロー部に 2 次元核のヒロックやスパイラル成長ドメインなどは全く観察されなかった。この結果から、成長促進部は結晶外周部だけであり、その他の 2 インチ結晶全体が結晶外周部からのステップフロー成長により構成されていることを示唆している。Al を添加した条件ではテラス幅が小さくなっており、Fig. 5-16(a)で明確に観察されたステップが確認で

きなくなっており、ステップが低くなっていると推測される。

Al 添加による界面モフォロジーへの影響を詳細に評価するために Fig. 5-17 にステップフロー箇所の AFM 画像を示す。Al 無添加の場合、Fig. 5-16(a)で観察されていた数 $10\ \mu\text{m}$ のテラスは、不規則な $300\sim 800\ \text{nm}$ 周期の凸状のステップーテラス構造で構成されていることがわかった。凸状は $20\ \text{nm}$ 程度のステップ高さとなっていた。Al を添加した条件では、凸状の周期が長くなり、 $0.3\text{mol}\% \text{Al}$ 条件では $1300\ \text{nm}$ 、 $1.0\text{mol}\% \text{Al}$ 条件では $2360\ \text{nm}$ となっていた。ステップ高さは Al 添加によって低くなっており、 $0.3\text{mol}\% \text{Al}$ 条件では $11\ \text{nm}$ 、 $1.0\text{mol}\% \text{Al}$ 条件では $7\ \text{nm}$ であった。Al の添加によってステップ高さが低くなっていることが確認された。

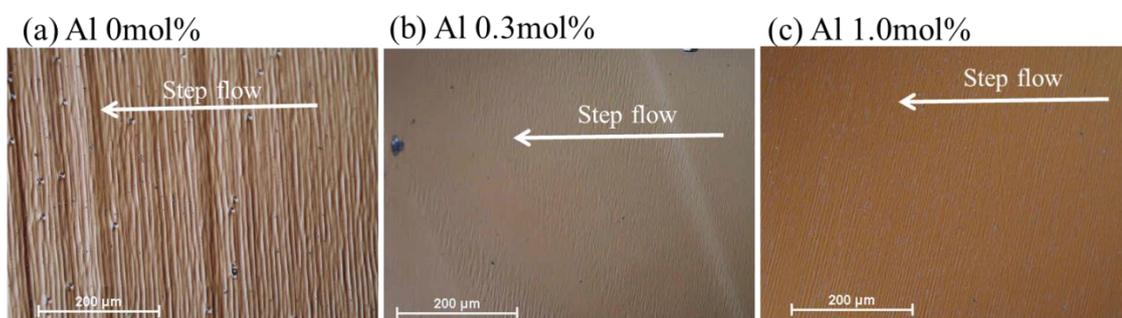


Fig. 5-16 Nomarski images of the inclined regions in the growth surfaces from Si-40mol%Cr solvent ((a),(c)) and from (Si-40mol%Cr)-xmol%Al solvent.

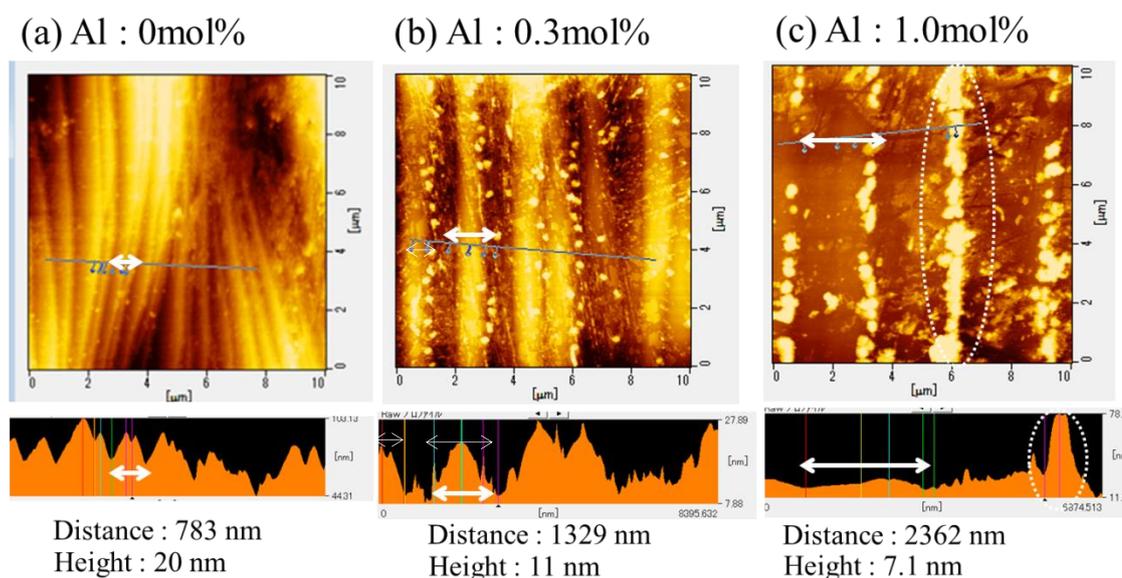


Fig. 5-17 AFM images of the inclined regions in the growth surfaces from Si-40mol%Cr solvent ((a),(c)) and from (Si-40mol%Cr)-xmol%Al solvent.

以上、Fig. 5-16の界面モフォロジーと、4-3-3節における成長界面でのステップ構造の観察結果から、Fig. 5-18のように溶媒へのAlの添加の有無での凹界面形状成長における界面構造の違いを推察する。Alを添加しない場合には、成長面の傾斜領域でバンチングが進行し、内方に行くにしたがってステップの前進が遅くなる。一方、Alを添加した場合にはステップバンチングが抑制され、傾斜領域のステップ密度が多くなる。その結果、ステップの前進速度の均一性が維持され、外周部と中央部との成長厚みの差が削減されると考えられる。

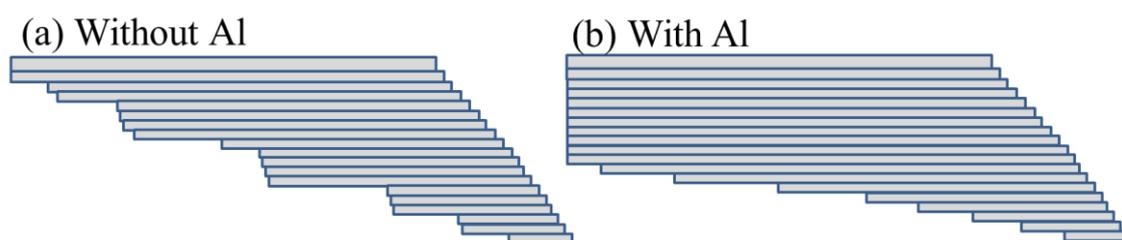


Fig. 5-18 Schematic illustration of solution growth on concave surface in (a) Si-40mol%Cr and (b) Si-40mol%Cr-Al solvent.

5-5. 4H-SiC 結晶の各結晶面上での成長と溶媒への Al の添加の効果

5-4-2、5-4-3 項で成長面外周部の(1-10-2)の形成が成長結晶の 4H の維持に大きな役割を担っているということが示唆された。特に Al の添加は(1-10-2)の安定性に寄与していると推測されたことから、これを評価するため、(000-1)、(1-10-m)(m=1, 2, 3, 4)面を種結晶として Al 添加と無添加溶媒で結晶成長を行い、(000-1)に対する{1-10m}の安定性を比較した。

Fig.5-19 に Si-40mol%Cr 溶媒を用いた場合の(000-1)と(1-10-m)(m=1, 2)での成長表面画像及びレーザー顕微鏡による成長表面粗さ R_a を比較する。(000-1)面はほぼ平坦な表面形状であるのに対して、(1-10-1)と(1-10-2)の成長表面は大きな溝が複数存在している。(000-1)成長表面の R_a と比較して(1-10-1)や(1-10-2)の R_a は一桁以上大きくなっている。

次に、Al を 2 mol%添加した溶媒を用いた場合の(000-1)と(1-10-m)(m=0, 1, 2, 3, 4)での成長表面画像及びレーザー顕微鏡による成長表面粗さを Fig. 5-20 に示す。(000-1)面の成長表面はほぼ平坦であり、最も R_a が小さい。(1-10-m)について、(000-1)よりは R_a が大きい(1-10-2)面が最も R_a が小さくなっており、(1-10-2)が準安定面であることを示唆している。また、Si-40mol%Cr 溶媒と比較すると、Al の添加によって(1-10-2)の R_a が小さくなっており、(000-1)面に対する(1-10-2)面の安定性が Al 添加によって高くなったと言える。成長速度については(000-1)面はほとんど変わらないが、(1-10-2)面は Al を添加することによって成長速度が速くなっている。Al 添加によって(000-1)面に対する(1-10-2)面の安定性が高くなり、凹形状成長時においても 4H の維持に寄与していることがわかった。

また、凹形状成長時の外周に構成される(1-10-2)面の成長部のみ自由キャリア濃度が低くなっている原因を調査した。0.5mol%Al を添加した溶媒条件での(0001)面、(000-1)面、(1-10-1)面、(1-10-2)面、(1-10-3)面、(1-10-4)面の成長結晶表面の Al 濃度を SIMS によって測定した結果を Fig. 5-21 に示す。Fig. 5-21 の結果より、Al 濃度が成長面によって異なっており、(000-1)面と比較して(1-10-2)面では結晶中 Al 濃度が高くなっていることがわかった。このことから、凹形状成長時に(1-10-2)面のみ Al が多く取り込まれていることが説明できる。(000-1)面よりも(1-10-2)面で Al が結晶中に多く取り込まれるということは、(1-10-2)面の安定化に Al の寄与が大きいことを示唆している。

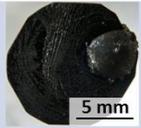
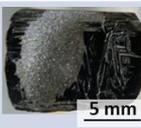
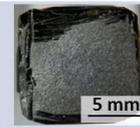
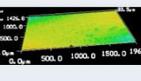
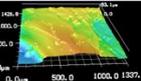
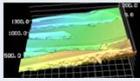
Growth face	C-face	(1 -1 0 -1)	(1 -1 0 -2)
Top view of grown surface			
Growth rate (um/h)	120	230	150
Ra (um)	2.1	12.5	21.9
3D picture of surface			

Fig. 5-19 Surface morphologies of C-face and (1-10-m) face grown by Si-40mol%Cr melt.

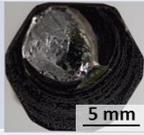
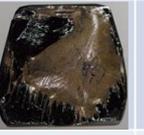
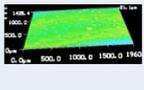
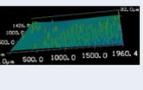
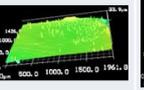
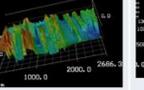
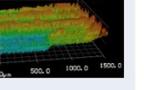
Growth face	C-face	(1 -1 0 0)	(1 -1 0 -1)	(1 -1 0 -2)	(1 -1 0 -3)	(1 -1 0 -4)
Top view of grown surface						
Growth rate (um/h)	120	220	210	182	310	280
Ra (um)	0.77	2.3	2.6	1.4	42.6	37.2
3D picture of surface						

Fig. 5-20 Surface morphologies of C-face and (1-10-m) face grown by (Si-40mol%Cr)-2mol%Al melt.

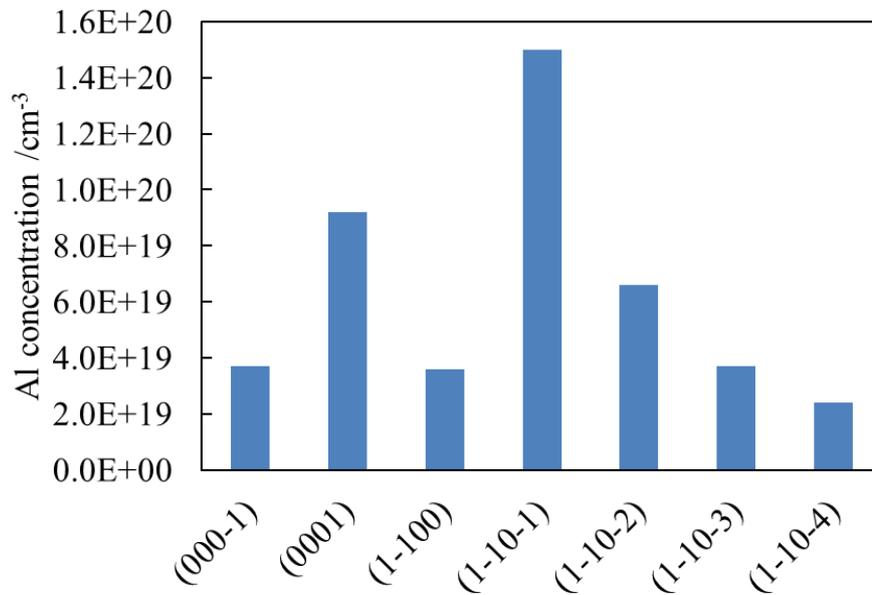


Fig. 5-21 Al concentrations into crystals grown on various surfaces in (Si-40mol%Cr)-2mol% Al melt.

5-6. (1-10-2)面を積極利用した 4H-SiC の制御法の検討

本章では、成長面外周部の成長の先端部に 4H に特有な原子構造をもつ(1-10-2)面が形成し、成長面中央にステップを供給することで 4H-SiC の維持が達成されるという仮説を立てた。これを検証するために、種結晶の外周形状を従来の円形から(1-10-2)で囲まれるように六角形状に予め加工して、Al の無添加の Si-40mol%Cr 溶媒を用いて 12 時間成長を実施した。成長結晶の多形を調査した。用いた種結晶形状模式図と、成長結晶の 4H 維持率を Fig. 5-22 に示す。

従来の円形状の種結晶を用いた場合には 45%の 4H 維持率($n=35$)であったのに対して、外周を(1-10-2)に加工した種結晶を用いた場合には 4H を完全に維持している($n=6$)。この結果から、4H-SiC の維持には(1-10-2)の安定形成が必須であり、成長初期に(1-10-2)を安定形成することが凹界面形状成長における 4H-SiC の制御に重要であることを確かめた。

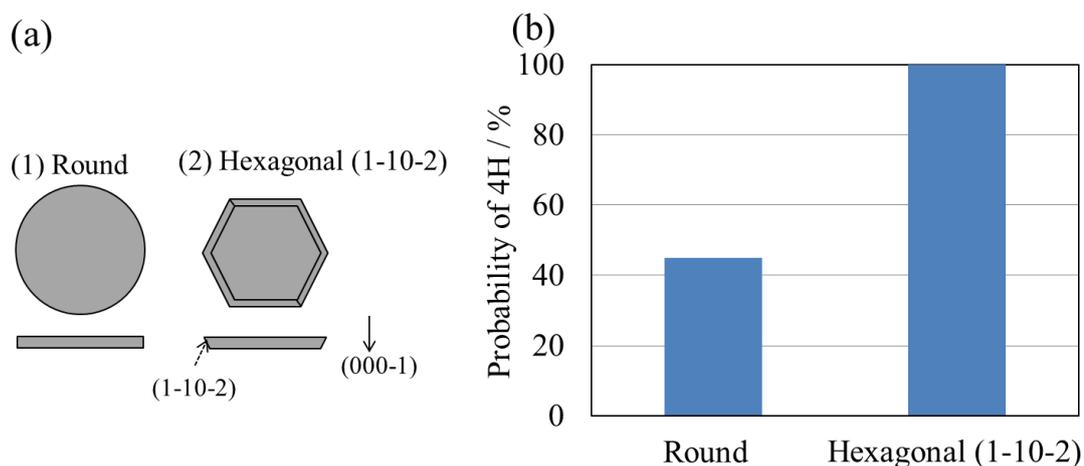


Fig. 5-22 (a) Schematic image of seed shape. (b) Relation between 4H probability and seed shape.

5-7. 小括

本章では、Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加による凹界面形状成長における結晶成長形状、及び 4H-SiC の安定化の影響を調べるために以下の項目を調査した。

- (1) Si-Cr 溶媒を用いて凹界面形状成長における結晶形状と多形の関係、及び 4H を維持する機構について検討した。凹界面形状成長の最成長部は、最外周に存在する平坦な (000-1)面と {1-10-m}の交線の両端部であることが確認された。よって、4H-SiC の継続成長はスパイラル成長丘ではなく、(1-10-2)面の外周部の寄与であることが示唆された。
- (2) 凹界面形状成長において Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加による 4H 維持、結晶形状及び表面モフォロジーへの影響を調査した。Al を添加することによって 4H-SiC が安定化する傾向があり、0.07 mol%以上の Al 添加で 4H-SiC に完全に制御された。また、Al を添加することによって凹界面形状の中央と外周部の成長速度差が小さくなり、表面のステップフローにおけるテラス幅、ステップ高さが小さくなった。
- (3) 4H-SiC 結晶の各結晶面上での成長と溶媒への Al の添加の効果を調査し、凹界面形状成長への影響を考察した。(000-1)及び(1-10-2)を成長面とした場合には、Al を添加することで表面粗さ R_a が小さくなっており、凹界面形状成長での Al による 4H-SiC の安定化は外周の(1-10-2)面の形成を安定化している可能性があることを示した。

参考文献

- [5-1] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, K. Fujii, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura: *Mater. Sci. Forum* 821 (2015) 9.
- [5-2] T. Shirai, K. Danno, A. Seki, H. Sakamoto, T. Bessho: *Mater. Sci. Forum* 778 (2014) 75.
- [5-3] H. Daikoku, M. Kado, K. Seki, K. Sato, T. Bessho, K. Kusunoki, H. Kaidou, Y. Kishida, K. Moriguchi, K. Kamei: *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 1256.
- [5-4] F. Mercier, S. Nishizawa: *J. J. App. Phys.* 50 (2011) 035603.
- [5-5] S. Nakamshima and H. Harima: *Physica Status Solidi (a)* 162 (1997) 39.
- [5-6] S. Nakashima, T. Kitamura, T. Kato, K. Kojima, R. Kosugi, H. Okumura, H. Tsuchida, M. Ito: *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 121913.

第 6 章

SiC 単結晶の溶液成長における溶媒設計に向けた検討

6-1. 緒言

TSSG 法による SiC 単結晶の溶液成長の模式図を Fig. 6-1 に示す。本論文では図中に示した素過程に沿って Si-Cr 溶媒の高温物性と界面物性及び溶媒への Al 添加の影響を検討した。2 章では、(1)の坩堝からの黒鉛の溶け込み過程において、Si-Cr-Al 合金中 C 溶解度を測定してその温度依存性を調査するとともに、10mol%までの Al の添加が溶解度を大きく変化させないことを明らかにした。3 章では、(2)の坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程において、Si-40mol%Cr 合金の高温物性及び Al の添加効果を検討し、これを踏まえた熱流体シミュレーションを実施した結果、溶液の温度、流動分布は溶媒の物性に殆ど影響を受けないことが明らかになった。(3)の成長界面での反応過程について、4 章では成長界面その場観察を行い、ステップフロー成長時のステップバンチングを Al の添加により軽減されることが分かった。また、5 章では凹界面形状成長による 2 インチ結晶の溶液成長を実施し、Al の添加が成長面の(1-10-2)の安定化による 4H-SiC の継続成長と、ステップバンチングの抑制に寄与することを明らかにした。

そこで本章では、前章までで得られた結果に基づき、大口径、長尺バルク結晶を得る際の課題である、異種ポリタイプ混入、インクルージョンの両方を解決する Al 濃度について考察した。また、溶媒の最適化に向けた設計の方針を提言する。

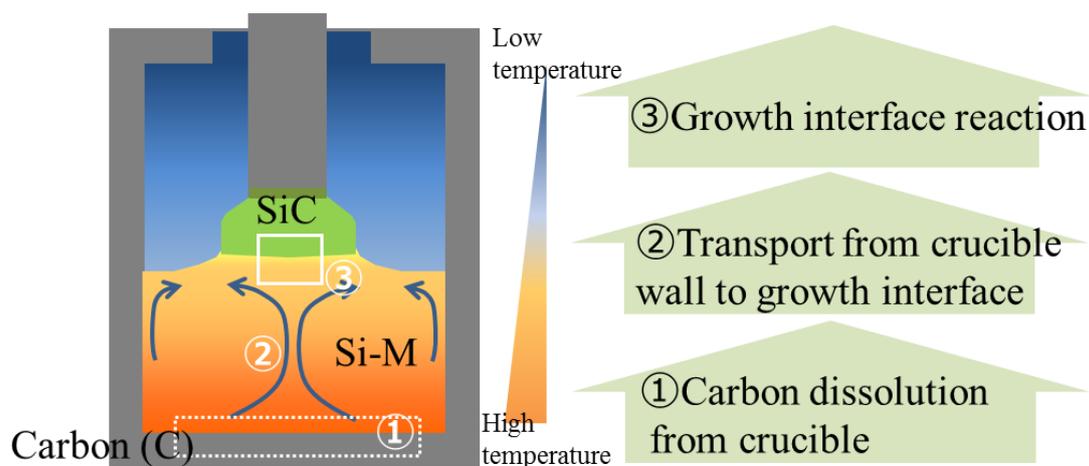


Fig. 6-1 Schematic image of SiC bulk crystal growth by TSSG method.

6-2. 異種ポリタイプとインクルージョン抑制の両立に向けた溶媒中 Al 濃度の検討

凹界面形状成長時に異種ポリタイプ混入を抑制するためには、成長面外周の成長の先端部の(1-10-2)の形成と安定化による 4H-SiC の継続成長が重要であることが分かった。成長面外周の(1-10-2)ファセットは Al の添加濃度が大きいほど安定化する。5 章で実施した 2000°Cにおける 2 インチ結晶の育成では、Si-40mol%Cr 溶媒中への Al 濃度が 0.07mol%以上の添加で 4H-SiC が 100%継続成長した。

次に成長時のインクルージョンの抑制について考察する。成長界面におけるステップがバンチングした場合には、テラスが拡大するとともに、Berg 効果によりバンチングステップから骸晶が生じ、インクルージョンを引き起こすと考えられる。Fig. 6-2 に、Si-40mol% Cr 溶媒及び Al を添加した溶媒を用いて育成した 2 インチ結晶の表面画像と{11-20}に平行な断面の透過像を示す。Al 無添加、および Al を 0.3mol%添加した溶媒の場合、成長結晶中にインクルージョン(黒色部)が存在しないのに対して、Al を 1.0mol%添加した場合には、表面外周から中央に向かうステップフローの進行方向に(1-10-2)が形成され、(1-10-2)の溝の形成部にインクルージョンが確認された。Fig. 6-3 に Al1.0mol%添加溶媒を用いて、成長時間を変更した場合の成長結晶画像を示す。12 h 成長後には<11-20>方向のステップフロー下流において、ステップフローの進行方向に(1-10m)の形成が見られ、インクルージョンが存在した。このインクルージョンは、Fig. 6-4 に示すように、ステップが蛇行して谷状の(1-10m)が形成されたと推測される。

Fig. 5-19 のように、4H-SiC の(000-1)と(1-10-2)上で成長させた際の各表面の表面粗さ R_a を Fig. 6-5 に示す。Al 濃度が高くなると、(000-1)、(1-10-2)ともに R_a が小さくなり安定化する。(000-1)に対する(1-10-2)の安定性は、Al 濃度が高くなると相対的に安定化するため、Al1mol%添加条件では(1-10-2)の谷状のインクルージョンが形成したと推測される。

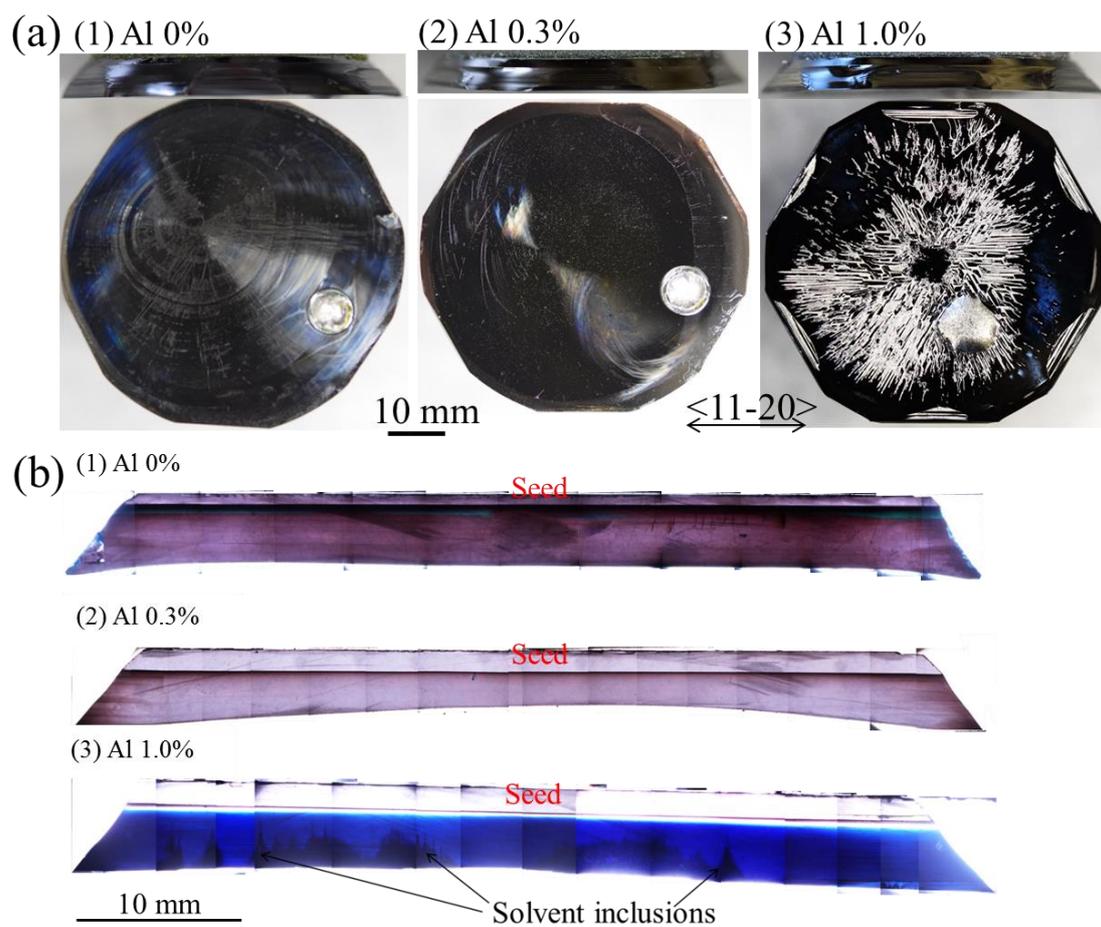


Fig. 6-2 (a) top-view images and (b) cross section images of crystals by TSSG in Si-40mol%Cr-Al solvent.

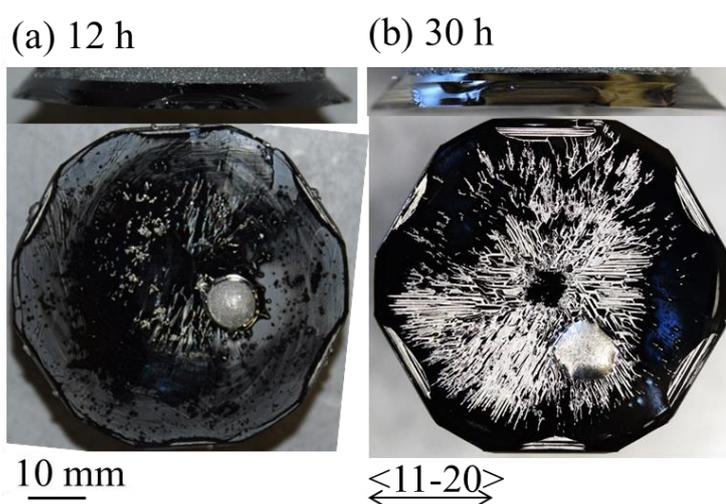


Fig. 6-3 Top-view images of crystals by TSSG in (Si-40mol%Cr)-1mol%Al solvent.

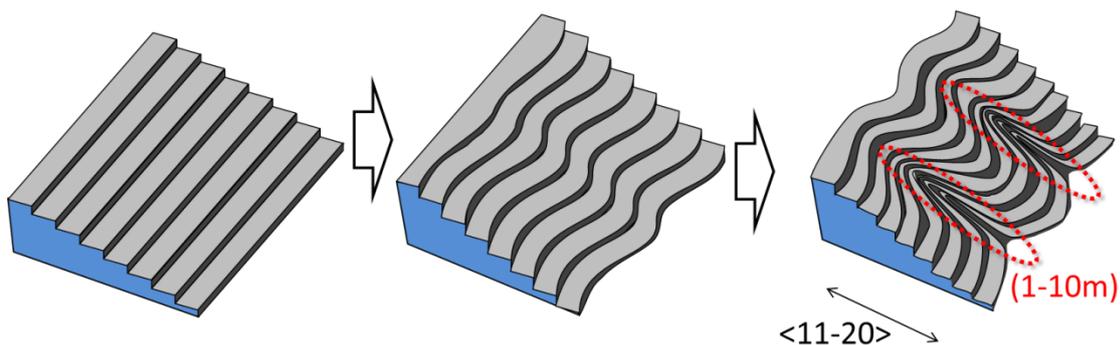


Fig. 6-4 Schematics of inphase wandering by growth in Si-Cr-Al solvent.

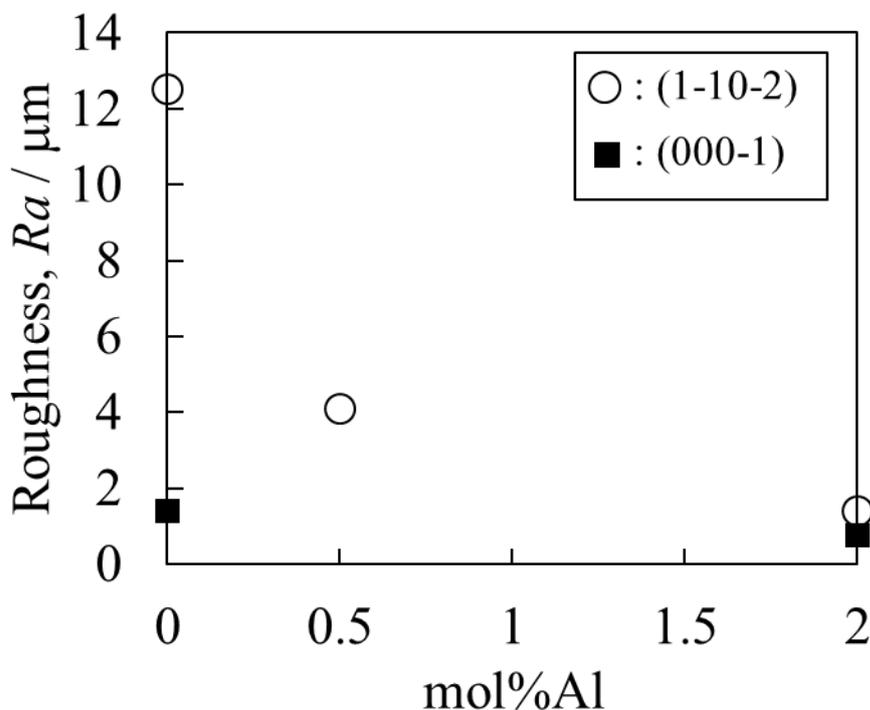


Fig. 6-5 Relation between Al concentration and surface roughness of (1-10-2) and (000-1).

以上より、Fig. 6-6 に示すように、成長の最先端部の成長面外周の(1-10-2)の安定性が高いことが 4H-SiC の継続成長には重要である。一方で、(000-1)が(1-10-2)に対して安定性が高いことがインクルージョン抑制に重要であることが示唆された。本研究条件においては、Al 濃度が 0.07mol%以上の添加で 2 インチ結晶の 4H-SiC が 100%維持され、インクルージョン抑制のためには Al 濃度が 1mol%未満である必要がある。よって、0.07mol%以上 1%未満の濃度範囲で溶媒中 Al 濃度を制御することによって、4H-SiC の継続成長とインクルージョン抑制の両立が可能であることがわかった。

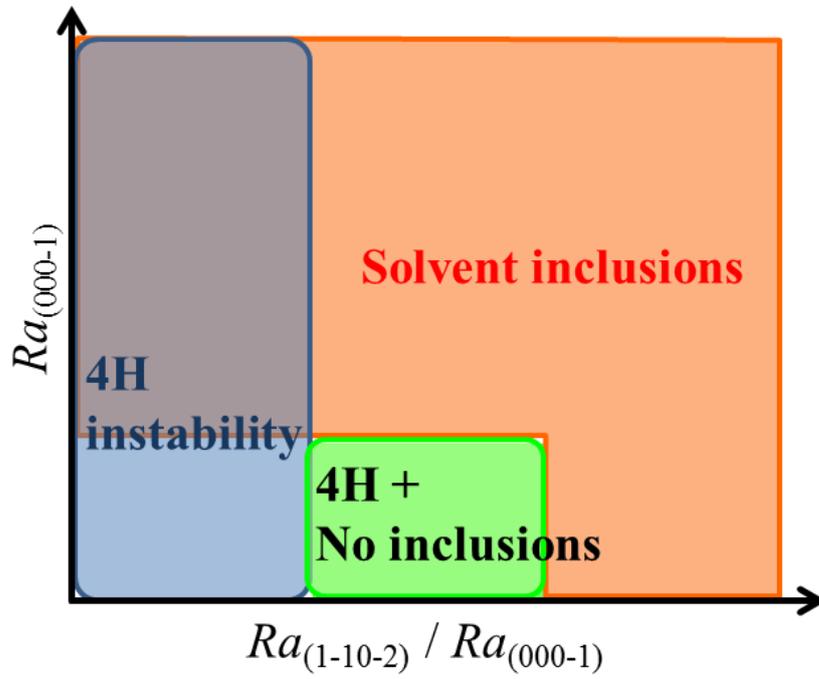


Fig. 6-6 Schematics of growth mode at concave surface on solution growth.

6-3 SiC 溶液成長の溶媒設計に向けた提言

前節にて 4H-SiC の継続成長と、インクルージョン抑制の両立のためには、Si-40mol%Cr 溶媒中 Al 濃度を 0.07mol%以上 1%未満に調整することで、(1-10-2)と(000-1)面の安定性を制御することを提案した。しかし、この両立を満たしたうえで長尺の大口径結晶を高速で育成するには、さらなる溶媒の最適化が必要となる。

まず高速化については、成長速度は過飽和濃度に依存し[6-1]、高速成長時の二次元核生成を抑制するためには過飽和度を低減する必要があること[6-2]から、溶媒中 C 溶解度の向上が必要となる。2 章にて C 溶解度の測定と熱力学的な推算方法を検討した。しかし、C の活量がヘンリー則から外れる高 C 濃度の場合、擬化学モデルによる推算が不十分であることがわかった。より高 C 濃度の溶媒探索を行うにあたり、擬化学モデルの濃厚溶液への拡張を達成することが不可欠である。

また、4 章における溶液成長界面の観察と 5 章における 2 インチ結晶の凹界面形状成長において、Al の添加によって成長界面のバンチングが抑制されることと、成長面外周の{1-102}が安定化して 4H-SiC の継続成長が達成されることを明らかにした。一方で、Al の添加濃度が過剰の場合、成長面にステップフロー方向と平行に(1-10-2)が形成されてインクルージョンの要因となることが観察された。よって、4H-SiC の継続成長とインクルージョン抑制の両立には、(000-1)と(1-10-2)の安定性の好適制御が必要であり、(000-1)と(1-10-2)間の相対的な安定性の評価によって、さらに有効な添加元素の探索が可能となる。

今後、溶媒の最適化のためには、Si との二元系で高い C 溶解度を持つ元素と、Al と同等以上の効果で成長界面に影響を与える元素を明らかにして、最適溶媒を設計することが望まれる。これを達成することにより、溶液成長法で廉価の SiC バルク単結晶の育成が可能となる。

6-4 小括

本章では、Si-40mol%Cr 溶媒を用いた溶液成長による、大口径、長尺の SiC バルク単結晶の育成のための好適な溶媒の設計に向けた検討を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) 成長面外周に形成する(1-10-2)の安定性が高いことが 4H-SiC の継続成長に重要であり、(000-1)が(1-10-2)より安定となる場合に、インクルージョンが抑制されることを推定した。

Si-40mol%Cr 溶媒を用いる場合には、溶媒中 Al 濃度 0.07mol%以上 1%未満の濃度範囲に調整することで 4H-SiC の継続成長とインクルージョン抑制の両立が可能であることを推定した。

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

参考文献

- [6-1] T. Narumi, S. Kawanishi, T. Yoshikawa, K. Kusunoki, K. Kamei, H. Daikoku, H. Sakamoto: J. Cryst. Growth 408 (2014) 25.
- [6-2] R. Miyasaka, S. Kawanishi, T. Narumi, H. Sasaki, T. Yoshikawa, M. Maeda: J. Cryst. Growth 460 (2017) 23.

第7章

総括

パワー半導体素子の基盤材料である 4H-SiC の高品質・低コスト育成手法として期待される溶液成長法において、SiC バルク単結晶の長尺化、高速成長のためには溶媒の設計指針が必要である。本論文では、溶媒の設計指針の確立に向けて、Si-Cr 系溶媒を用いた SiC 単結晶の溶液成長および溶媒への Al 添加の効果を物理化学的に検討した。

第1章では、省エネ化に寄与するパワー半導体素子の材料として期待される SiC について、現行の昇華再結晶法で作製された結晶の品質に起因する不十分な材料歩留まりが大きな課題であり、高品質基板の低コスト製造法の重要性を述べた。昇華再結晶法とその代替方法である溶液成長法と高温 CVD 法による結晶成長法の特徴と開発状況を述べた。また、溶液成長法における結晶成長原理及び解決課題について説明した。成長の素過程 (1) 坩堝からの黒鉛の溶け込み過程、(2) 坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程、(3) 成長界面での反応過程、に沿って、Si-Cr 系溶媒を用いた SiC 単結晶の溶液成長と溶媒への Al 添加の効果を物理化学的に検討することが本研究の目的であることを示した。

第2章では、Si-Cr 溶媒中の C 溶解度と溶媒への Al の添加の効果を明らかにするため、SiC 飽和 Si-Cr 及び Si-Cr-Al 溶媒中の C 溶解度の測定と熱力学的推算を行った。Si-40mol%Cr 合金中 C 溶解度は、1773 K の 0.22% から 2273K の 3.59% まで増加し、2073 K において Si-Cr 合金中 C 溶解度は、Si-20mol%Cr の 0.18mol% から Si-80mol%Cr の 16.4mol% まで増加した。

次に Si-Cr-C 溶液中 C の挙動を説明する適切な熱力学モデルを導出するために熱力学的な検討を行った結果、準正則溶体モデルは、特に等モル組成に近い濃度域にて Si-Cr 合金中の C 溶解度を過大に予測した。Si-Cr 間結合を格子間位置の C が阻害することを考慮した擬化学モデルは、Si-Cr 合金中の C の活量係数を比較的良く再現し、特に C 濃度が 1.5 mol% 以下でよく再現した。

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

第3章では、坩堝から成長界面への溶液中の輸送過程において、溶液の高温物性が SiC

単結晶の育成時の溶液内の温度や流動分布に与える影響を明らかにするため、Si-Cr 系合金の密度、粘性、表面張力を静電浮遊法により測定した。また、種々の溶液の高温物性を用いた熱流体シミュレーションにより溶液内の熱・流動を予測した。

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

従来広く行われてきた熔融 Si の物性を代用した溶液成長環境の熱流体シミュレーションと、Si-40mol%Cr 合金、(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%Cr 合金の高温物性を考慮した推算を実施し、溶液内の温度、流動分布を比較した。成長界面の面内の温度差は、Si-40mol%Cr 溶媒では Si 溶媒を用いた場合よりも 12%減少し、(Si-40mol%Cr-10mol%(X+Y))-8mol%Cr では 16%減少していた。溶液深さ方向の温度差はそれぞれ 10%と 16%減少した。また、成長界面中央部の直下の溶液の上昇流速はともに 35%減少した。

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

第 4 章では、成長界面での反応過程における結晶成長への溶液添加の影響を明らかにするため、成長界面その場観察手法を用いて、Si-40mol%Cr および(Si-40mol%Cr)-2mol%Al 溶媒中の 4H-SiC の界面成長挙動を調査した。1873 K 及び 1993 K における Si-40mol%Cr 系溶媒中の 4H-SiC の界面成長挙動を観察したところ、ステップフロー成長時に、らせん転位箇所においてステップのピンニングが生じ、テラス幅の拡大とステップのバンチングが進行した。テラス幅が 500 μm 以上に拡大した後は、テラス端の{1-10m}ファセットからデンドライト成長が進行したことから、Si-40mol%Cr 溶媒における(000-1)面上での成長時には、バンチングステップが界面不安定性を示すことが分かった。

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

第 5 章では、成長界面での反応過程について、2273K にて Si-40mol%Cr 系溶媒を用いた 2 インチ径の 4H-SiC 結晶の育成を行い、Si-40mol%Cr 溶媒への Al の添加による結晶成長の形状、及び 4H-SiC の安定化の影響を調査した。凹界面形状成長の最成長部は、最外周に

存在する(1-10-2)ファセットの両端部であることが確認された。よって、4H-SiC の継続成長はスパイラル成長丘ではなく、(1-10-2)ファセットの外周部の寄与であり、この特異面の有する原子配列が 4H-SiC の維持を可能とすることが示唆された。

凹界面形状成長において Si-40mol%Cr 溶媒へ Al を添加することによって(1-10-2)ファセットが拡大し、4H-SiC が安定化する傾向があり、0.07mol%以上の Al 添加で 4H-SiC が完全に制御維持された。また、Al を添加することによって凹界面形状の中央と外周部の成長速度差が小さくなり、表面のステップフローにおけるテラス幅、ステップ高さが小さくなった。

さらに、4H-SiC 結晶の各結晶面上での成長と溶媒への Al の添加の効果を調査し、凹界面形状成長への影響を考察した。(000-1)及び(1-10-2)を成長面とした場合には、Al を添加することで特に(1-10-2)の表面粗さが抑制されることを確認した。以上より、SiC の凹界面形状成長時に溶媒に Al を添加することで外周の(1-10-2)ファセットを安定化して 4H-SiC が継続成長する機構を提案した。

第 6 章では、大口径、長尺バルク結晶のための好適な溶媒の設計に向けた検討を行った。成長面外周に形成する(1-10-2)の安定性が高いことが 4H-SiC の継続成長に重要であり、(000-1)が(1-10-2)より安定となる場合に、インクルージョンが抑制されることを推定した。Si-40mol%Cr 溶媒を用いる場合には、溶媒中 Al 濃度 0.07mol%以上 1%未満の濃度範囲に調整することで 4H-SiC の継続成長とインクルージョン抑制の両立が可能であることを推定した。

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

以上のように、本論文は Si-Cr 系溶媒を用いた SiC 単結晶の溶液成長について結晶成長の素過程に及ぼす溶媒系の高温物性の寄与と溶媒への Al の添加効果を検討したものであり、溶媒の設計に向けて結晶成長速度と欠陥の制御のための基礎的な知見を得た。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々にお世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究の遂行と本論文の作成にあたって、大変ご多忙の中、明晰かつ厳密に、そして丁寧にご指導くださいました吉川健准教授には言葉に尽くしきれない感謝の意を申し上げます。社会人である私の入学希望を快く受け入れて頂き、充実した研究生活を送らせて頂いたことに深く感謝しております。

本論文を執筆するにあたり、副査としてご指導ならびに貴重なご助言をいただきました森田一樹教授、前田正史教授、香川豊教授、藤岡洋教授、神原淳准教授に心よりお礼申し上げます。

東北大学 多元物質科学研究所 川西咲子助教には、ご異動された後にも多岐にわたり本研究へのご助言ならびにご協力くださり、丁寧にご指導をしていただきました。心より感謝申し上げます。

本論文の 3 章を進めるにあたって高温物性の測定法をご指導くださった JAXA 宇宙科学研究所 石川毅彦博士に厚く御礼申し上げます。

社会人での博士課程への挑戦を快くご許可頂き、多大なご支援をいただいたトヨタ自動車株式会社の皆様に感謝の意を表します。特に加渡幹尚氏には様々な議論や相談に乗っていただき、感謝しております。

本論文の単結晶成長のメカニズムの検討を進めるにあたって、多大なご助言、議論を賜りました新日鉄住金株式会社 楠一彦博士、森口晃治氏、岸田豊氏、関和明博士、日鉄住金テクノロジー株式会社 亀井一人博士に深く御礼申し上げます。皆様方と大変貴重な時間を過ごさせていただき、方向性を見出すことができました。

本論文の執筆ならびに研究生活全般の手助けをいただきました堀池巧博士、鳴海大翔氏、宮坂遼氏、黒坂真一朗氏、福井康介氏、中川弥生氏、白石美紀氏、宇野桃子氏、高橋礼奈氏を始めとする持続性高温材料プロセス研究室の皆様に深く感謝いたします。

最後に、社会人の身で博士課程に進学することを快く受け入れ、サポートと応援をし続けてくれた妻と、頑張る元気をもらった 2 人の子供に心より感謝します。