

解説

フラックスエピタキシー法による SiC 結晶成長

山王堂尚輝, 小沼碧海, 山口 諒, 丸山伸伍, 松本祐司*

東北大学大学院工学研究科, 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07

Growth of SiC Crystals by Flux-Mediated Epitaxy

Naoki SANNODO, Aomi ONUMA, Ryo YAMAGUCHI, Shingo MARUYAMA, Yuji MATSUMOTO*

Department Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-07 Aramaki-Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

Received March 29, 2019; E-mail: y-matsumoto@tohoku.ac.jp

We have applied the flux-mediated epitaxy (FME) technique, in which the source of crystal is supplied from its vapor phase by pulsed laser deposition to the liquid flux on a substrate, to the growth of epitaxial SiC films. Here we show two examples of SiC films grown by FME. Firstly, a high-quality 3C-SiC thin film was grown on an on-axis 4H-SiC (0001) substrate using a Si-Ni thin film flux where a liquid-like flux precursor films surrounding melting Si-Ni macro-flux droplets played an important role for its uniform growth. Secondly, a 4H-SiC thick film was grown on an off-axis 4H-SiC (0001) substrate from a bulk Si-Al flux where the Al additive stabilized the polytype of the substrate. To understand these FME growth processes at high-temperature, we have developed a new in situ observation technique for solution growth interfaces using a conventional confocal laser scanning microscope and succeeded in quantitatively analyzing the step dynamics at SiC-solution interfaces in nanoscale.

Key Words: Silicon Carbide, Flux-Mediated Epitaxy, Pulsed Laser Deposition, Laser Microscopy

1. 緒言

現代社会で最も重要なエネルギーである電気エネルギーを効率的に利用するために、新しい材料やデバイスに関する研究が進められている。電力変換を担うパワー半導体デバイスにおいて、Si はその物性的な性能の理論限界が近づいており、これ以上の消費電力低減が困難と考えられている。そこで、Si に代わる半導体材料として炭化ケイ素 (SiC) が注目されている。SiC は Si と C が 1 : 1 の組成比で構成されたワイドギャップ化合物半導体で、熱伝導度、絶縁破壊電界強度、電子移動度などの種々の物性が Si を超える優れた値を示す[1]。従って、SiC をパワーデバイスへ応用した場合、従来の Si ベースのデバイスと比較して高速動作・高効率化・小型化などが可能であり、既に鉄道車両のインバータなどへの搭載も進んでいる。

現在、市販のデバイスで用いられているバルク SiC 単結晶は、気相成長法である昇華法(改良 Lely 法)によって製造されている[2]。しかし、昇華法は結晶成長が 2000 °C を超える超高温環境で行われるために、装置や生産にかかるコストが高く、SiC 普及の妨げとなっている。また、SiC は化学組成が同じでも異なった原子配列を示す結晶多形をもつことから、その多形の混入も SiC 製造プロセスが解決すべき問題のひとつである。

一方、昇華法の代替手段として溶液法が注目されている。溶液法は、Si 溶液中に溶解させた炭素を過飽和にすることで結晶成長を行う手法であり、成長温度が 1500~1800 °C と低いため、低コスト化が見込まれる。また、非平衡性が強い気相成長法に比べ、熱力学的平衡状態に近い状態で結晶が成長するため高い結晶性が期待される。SiC 溶液成長で提案されている手法には、主にバルク結晶成長に用いられる徐冷法や

種付け溶液成長法(TSSG: Top Seeded Solution Growth)[3]がある。また、薄膜や厚膜の結晶成長には、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法をベースとした CVD-VLS (Vapor-Liquid-Solid) 法が提案されている[Fig.1 (a,b)] [4]。CVD-VLS 法は基板上的 Si 系融液(フラックス)を介して炭素源である炭化水素ガスを気相供給する手法である。炭化水素ガスはフラックス表面で分解し、炭素原子がフラックスへ溶解することで基板表面とフラックス表面付近で炭素活量勾配が形成され、この活量勾配が結晶成長主な駆動力であり、温度勾配の厳密な制御は不要である[5,6]。しかし、このプロセスにおいては、原料ガスの分解反応が必要のため、結晶成長までの一連のメカニズムが煩雑になることに加え、厳密な原料供給速度の調整が困難である。

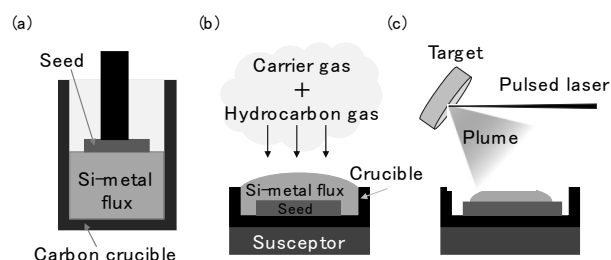


Fig.1 Schematic illustrations of SiC growth methods: (a) Top seeded solution growth, (b) CVD-based vapor-liquid-solid, and (c) PLD-based flux-mediated epitaxy.

そこで我々は、これまで独自に開発してきた、パルスレーザー堆積(PLD: Pulsed Laser Deposition)法による気相原料供給

と VLS 法を組み合わせたフラックスエピタキシー (FME: Flux Mediated Epitaxy) 法[7]を SiC 結晶成長に適用することを考えた。FME 法は、①レーザーのパルス数によるナノスケールでの原料供給量制御、②ターゲットから飛来する原子が直接フラックスに溶解することによる反応メカニズムの簡略化、③結晶成長のガス雰囲気自由度、といった利点をもつ [Fig.1(c)]。当研究室ではこれまでに、FME 法により Bi-Cu-O フラックスを使用した Bi₄Ti₃O₁₂ 完全単結晶薄膜成長[8,9]や BiO_x フラックスを使用したエピタキシャル ScAlMgO₄ 膜[10]など、数多くの酸化物薄膜結晶成長に成功している。また近年では、液相中に物理気相蒸着で結晶原料を供給するというコンセプトを、有機物や無機塩、高分子まで拡張しており、真空でも安定なイオン液体を介して、ペンタセン[11]、C₆₀[12]、KBr[13]などの単結晶薄膜作製や、網目構造をもつポリウレア膜の合成[14]も報告している。FME 法を用いた SiC 結晶作製においては、従来の CVD-VLS 法で課題であった減圧下での Si フラックスの揮発を、Si と C を PLD により同時供給することで解決し、揮発するフラックス中の Si 原子を補いながら長時間の安定した結晶成長が可能となる。

SiC の溶液成長ではフラックスの組成が重要であり、Si に金属を添加した合金フラックスがしばしば用いられる。これは、Si のみの融液では SiC 成長温度域での炭素溶解度が非常に低いため、金属を添加することで炭素溶解度を上げ、低い成長温度でも十分な成長速度を確保するためである。また、添加する金属によって SiC 結晶多形を制御できる可能性も期待される。SiC バルク溶液成長では現在までに、Ni[15]、Cr[16,17]、Al[17]、Ge[18]、Ti[19]などを添加したフラックスが試みられている。そこで我々は、いくつかのフラックス種を用いた FME 法によって、SiC 結晶の薄膜および厚膜の成長を試みた[20,21]。

本稿では、これらのものづくりの研究に加えて、溶液からの結晶成長を理解するための観察技術についても紹介する。その場観察は結晶成長の過程を明らかにする強力な手段であり、溶液成長においても室温付近などの比較的低温では観察手段も多く、原子ステップの動的挙動観察など様々な先駆的な研究がこれまでに報告されている。しかし、SiC のように 1000 °C を超えるような高温での溶液成長のナノスケールの観察例は僅少で、SiC 溶液成長過程の動的な挙動についてはほとんど分かっていなかった。これは、環境の厳しさから観察手段が限られていることが大きな要因である。そこで我々は、SiC 溶液成長をモデル化した系に対して、高温でも放射光の影響を受けることのないレーザー顕微鏡を用いることで、成長界面の動的挙動の観察を試みた。その結果、ナノスケールのステップ高さや観察されたステップコントラストに線形関係を見出し、高温溶液成長のステップダイナミクスに関する定量的な議論が可能となったので紹介する[22]。

2. 実験方法

2.1 FME 法による SiC 結晶成長

SiC 基板上において、Si 系合金フラックスを介した FME 法による薄膜と厚膜の結晶成長を行った。本稿では、Si-Ni ベースのフラックスを介した SiC 薄膜成長[20]と、Si-Al バルクフラックスを介した SiC 厚膜成長[21]の例を紹介する。

2.1.1 Si-Ni 薄膜フラックスを用いた SiC 薄膜成長

融点が低く、SiC 上での濡れ性が比較的良好な NiSi₂ をフラックスとして使用した。初めに on-axis 4H-SiC (000T) 基板上に、KrF エキシマレーザー(波長 248 nm)を用いた PLD 法により、室温で NiSi₂ を 150 nm 堆積した。その後、基板を 15 ×

15 × 2t mm³ のカーボン板にカーボンペーストで接着した。基板加熱は、Nd:YAG レーザー(波長 1064 nm)を用いて、カーボン板を背面から加熱することで行った。基板表面の NiSi₂ が融解する 1160 °C に達した後、SiC を PLD 法で 200 nm 堆積した。NiSi₂ と SiC の堆積時の圧力は、1 × 10⁻⁶ Torr 以下の高真空に保った。SiC 堆積後、サンプル表面に残ったフラックスを HF : HNO₃ (1 : 1 vol) 溶液でエッチングした。サンプル表面は走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。薄膜の結晶構造や多形および基板とのエピタキシャル関係は、透過型電子顕微鏡 (TEM) と電子線回折を用いて観察した。また、TEM に付属したエネルギー分散 X 線分光 (EDX) 及びラマン分光測定によって、薄膜組成を調べた。

2.1.2 Si-Al バルクフラックスを用いた SiC 厚膜成長

4°-off 4H-SiC (000T) 基板を真空チャンバー内に設置し、任意量のフラックス用バルク Si チップと Al を基板上に置いた。Al 添加量は 0~75 at% で、フラックス膜厚が 400 μm になるように設定した。チャンバーは 10⁻⁶ Torr 以下まで真空引きした後、7.5 Torr の Ar + 0.1% H₂ フロー状態にした。基板は、カーボンヒータを用いて 1250 °C (Al 添加フラックス使用時) または 1530 °C (純 Si フラックス使用時) まで加熱し、Si チップと Al チップを融解し合金フラックスを基板上に形成した。その後、SiC を PLD 法によって基板上に約 4 μm 堆積させた。このとき SiC ターゲットからの供給速度は約 30 μm·h⁻¹ で、フラックス中での結晶成長速度は約 25 μm·h⁻¹ であった。サンプルを冷却し取り出した後、基板表面に残ったフラックスを HF : HNO₃ (1 : 1 vol) でエッチングした。SiC 薄膜表面は微分干渉顕微鏡 (DIC)、AFM および SEM、膜内部のナノ構造は TEM で観察した。また、SiC 膜中の Al 含有量は、SEM 及び TEM に付属した EDX で測定した。膜中の SiC 結晶多形は、ラマン分光測定により調べた。

2.2 共焦点レーザー顕微鏡によるフラックス/SiC 界面の高温その場観察

Fig.2(a) に SiC 溶液成長過程のその場観察に用いた高温レーザー顕微鏡 (LM) 装置の概略図を示す。LM には市販の共焦点 LM (VK-X120/130, Keyence Corporation) を用いた。真空チャンバー内に設置した SiC フラックス成長の実験系をモデル化した試料を、下から Nd:YAG レーザーで局所加熱し、チャンバー上部の窓越しから長焦点距離の対物レンズを搭載した共焦点 LM により観察を行った。入射レーザー光の反射光を検出するという LM の原理から、放射光の影響を受けることなく、最高で 1800 °C 程度までの高温観察が実現した。さらに、種結晶には、ドーピングされていない半絶縁性の 4H-SiC 基板を用い、高温でバンドギャップが狭小化しても吸収されない赤色レーザー (658 nm) をプローブ光として用いることで、シード結晶基板とフラックス合金の接した界面における SiC の溶解や成長の様子を、種結晶基板越しに観察することが可

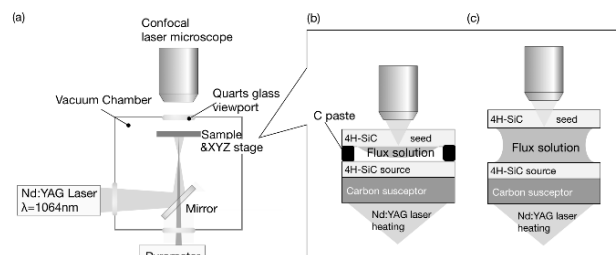


Fig.2 (a) Schematic view of LM observation system and details of the sample configuration for (b) thin film flux/SiC interface observation and (c) bulk flux/SiC interface observation.

能となった。

2.2.1 Si-Ni 薄膜フラックス/SiC 界面の観察

まず、前述の Si-Ni 薄膜フラックスを用いた SiC 薄膜成長におけるフラックスの効果をはっきりとすることを目的として、SiC 基板における Si-Ni 薄膜フラックスによる基板の溶解挙動観察を行った。この観察により、SiC 堆積直前の薄膜フラックスおよび基板の状態を明らかにできる。観察系の概略図を Fig.2(b) に示す。4H-SiC (0001) on-axis 基板上に、NiSi₂ 薄膜を PLD 法で 150 nm 堆積した。これを膜面を下向きにして、Nd:YAG レーザーにより加熱される下側の SiC 基板に、カーボンペーストで外周を接着した。このセットアップを用いて、融解したフラックス薄膜/4H-SiC 基板界面の様子を基板越しに LM 観察した。

2.2.2 Si-Al バルクフラックスを用いた SiC 結晶の観察

Si-Al バルクフラックスを用いた SiC の FME 結晶成長に関する知見を得るために、Fig.2(c) に示すようなバルク溶液成長に類似した実験系(トラベリングソルベント法)を用いて、SiC 成長中の高温 LM 観察を行った。カーボンプレートに接着した 4H-SiC (0001) ソース基板上にバルクフラックスとして純 Si 粉末または 10 at% Al 添加 Si 粉末を調製し、その上に 4H-SiC (0001) on-axis シード基板を配置した。合金フラックス粉末の濡れ性を向上させるために、粉末と同組成の薄膜を PLD 法で 150 nm 堆積し、シード結晶とソース結晶で合金フラックス粉末をサンドイッチしてホルダーに設置し、チャンバーを真空にした。Nd:YAG レーザーによりソース結晶側を加熱し、フラックスを融解させることで、ソース SiC がフラックスに溶解して、温度勾配を駆動力としてシード結晶上に SiC が成長する。この過程を、フラックス/シード結晶界面をシード結晶越しに連続して LM 観察した。

2.2.3 Si-Ni バルクフラックス/SiC 成長界面のナノスケールステップダイナミクスの定量的観察

Si-Ni をベースとしたバルクフラックスを用いた SiC の FME 結晶成長に関する知見を得るために、前節と同様のトラベリングソルベント法を用いて、NiSi₂ フラックス/SiC 成長界面の高温 LM 観察を行った。さらに、LM 観察後にフラックスをフッ硝酸で除去し、AFM 観察を行い、リアルタイム LM 像と AFM 高さ像を比較して、詳細な解析を行った。

3. 結果

3.1 Si-Ni 薄膜フラックス

3.1.1 Si-Ni 薄膜フラックスを介した SiC 薄膜の FME 成長

Fig.3 にフラックス無しで SiC のみを堆積したサンプル、Si-Ni フラックスを介して SiC を堆積したサンプルの SEM 像を示す。フラックスなしで成長した SiC 薄膜は表面全体が粒状であるのに対し、フラックスを介して成長した SiC は、平坦で 3C-SiC でしばしば観察される 60° のエッジ角度を持ったステップ&テラス構造を示した。

Fig.4 に薄膜の明視野断面 TEM 像を示す。フラックス無しで堆積した SiC は表面 SEM 観察でも見られたように、膜内でもボイドや粒状の構造が多数観察されたが、フラックスを介して堆積したサンプルは非常に均一で、観察範囲内に転位・粒界はほとんど見られなかった。Fig.4(c,d) は、各サンプルの制限視野電子回折 (SAED) 像である。高分解能 (HR) TEM 像と SAED パターンから、フラックスを介して成長した SiC は 3C-SiC 単相で、4H-SiC <0001> に沿って成長していることがわかった。一方で、フラックス無しの場合に得

られた粒状薄膜は、3C-SiC と 6H-SiC の多相が混在した状態であった。さらに、界面付近の直径 10 nm 以下の孔構造を確認したところ、Fig.5(a) に示す TEM-EDX 分析より、SiC 基板中の C/Si 比を 1 と規格化すると、孔部分では C/Si 比 3.91 であり、炭素が偏析した凝集体であることがわかった。この炭素凝集体の存在は、ラマン分光によるマクロスコピックな観察で、SiC に由来する 1520 cm⁻¹ のバンドに加えて、グラファイト構造に由来する D バンドや G バンドが見られたことから支持された [Fig.5(b)]。これは真空中の高温堆積により SiC 膜中から Si が再蒸発したため、余った炭素が偏析したと考えられる。

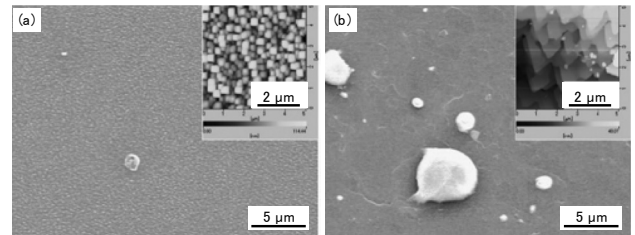


Fig.3 SEM images of SiC thin films grown (a) without and (b) with flux before removing the remaining flux. The insets are AFM images of the thin film surfaces.

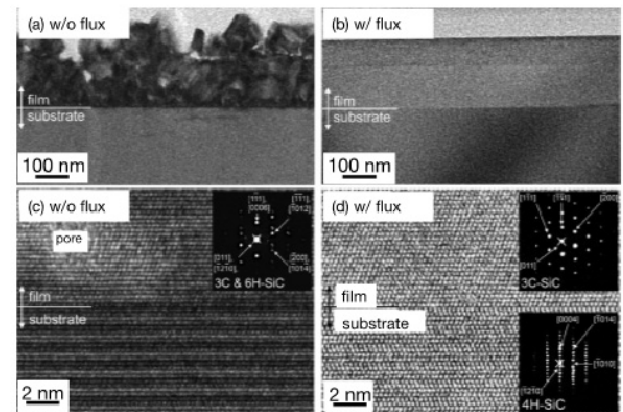


Fig.4 Bright-field cross-sectional TEM images of SiC films grown (a) without and (b) with flux after removing the remaining flux. (c,d) The HRTEM images, together with their selected area diffraction patterns, of the corresponding SiC films in (a) and (b), respectively.

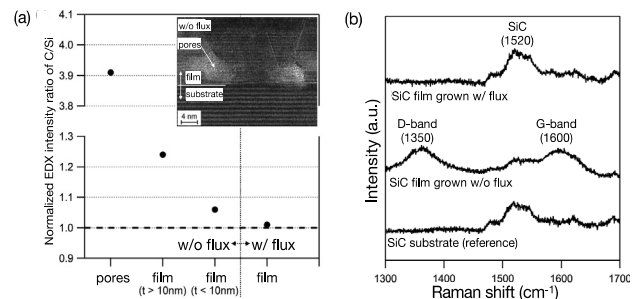


Fig.5 (a) Comparison of C/Si intensity ratios, analyzed by TEM-EDX, depending on the positions in the TEM image (inset). (b) Raman spectra of SiC films grown with and without flux, along with that of the 4H-SiC (0001) substrate as a reference.

3.1.2 Si-Ni 薄膜フラックスの融解挙動の LM 観察

昇温中の LM 観察では、フラックス薄膜組成である NiSi₂ の融解温度に近い 1100 °C 以上でフラックス薄膜が溶解し、

1160 °C で完全に液滴になった。Fig.6(a-c)に 1710 °C での Si-Ni フラックス薄膜/基板界面の LM 像を示す。明るい円形の箇所には液滴が存在している。左下の大きな液滴に着目すると、液滴内部に蛇行したステップが現れ、複数のステップが合体してステップバンチングが進行する様子が観察された。一方、液滴周囲の暗い領域においては、比較的平行なステップが観測され、その高さはフラックス除去後の AFM 観察から 20~30 nm であった[Fig.6(d)]。対照実験として行った同条件でフラックス薄膜が無い場合を観察したところ、Fig.6(e-g)に示すように、ステップバンチングは生じず、AFM 像からも明瞭なステップは観察されなかった[Fig.6(h)]。以上の結果から、NiSi₂ 薄膜フラックスが融けて液滴状になっても、Fig.7 に示すように、液滴の周囲に“先行膜”と呼ばれる nm オーダーの薄いフラックス液体膜が一面に存在している可能性が示唆された[23,24]。このフラックス先行膜が SiC を堆積中にも存在すると考えれば、たとえ、NiSi₂ フラックスが液滴状であったとしても、この SiC 薄膜が一面で均一に成長したことが理解できる。

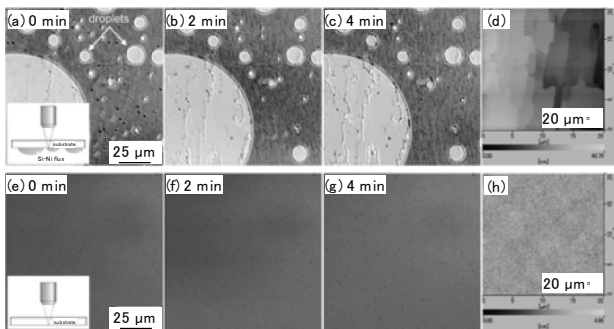


Fig.6 (a-c) LM images of the thin film flux/SiC interface at 1710 °C. (d) AFM image of the surface after removing the flux for the sample observed in (a-c). (e-h) LM and AFM images of the SiC substrate without flux observed under the same conditions as those in (a-d) as reference.

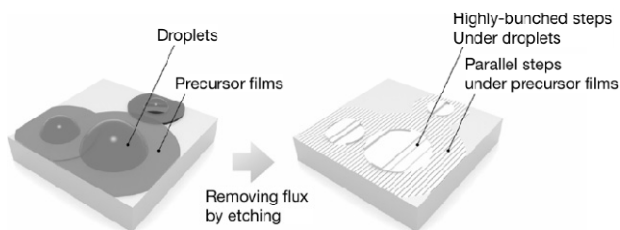


Fig.7 Schematic illustration of possible precursor liquid flux film spreading around and between the flux droplets on the SiC surface.

3.2 Si-Al バルクフラックス

3.2.1 Si-Al バルクフラックスを介した SiC 薄膜の FME 成長

Fig.8 に異なる組成比をもつ Si-Al フラックスを用いて成長した SiC 厚膜の表面 DIC 像を示す。Si₁₀₀ フラックスを使用したサンプル表面ではステップエッジが 120° と 60° のステップが確認された。これらのステップはそれぞれ 4H-SiC と 3C-SiC 由来であると考えられる。一方、Si₇₅Al₂₅ フラックス、および Si₅₀Al₅₀ フラックスを使用したサンプルでは 120° のエッジを有するステップが膜全体で確認された。さらに Al 量を増やすと (Si₂₅Al₇₅)、テラス幅が増大しステップが丸みを帯びることがわかった。

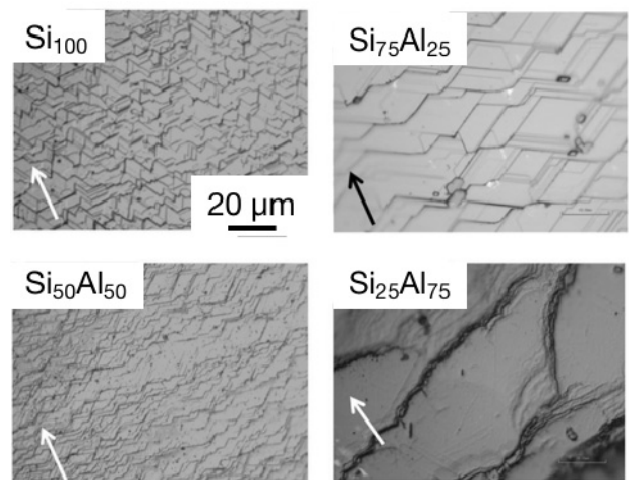


Fig.8 DIC images of the SiC thick films grown with Si_{100-x}Al_x flux (x = 0, 25, 50 and 75).

これらのサンプルの AFM 像 (Fig.9) から、DIC で観察したように Si₁₀₀ フラックスのサンプルでは非常に荒れた表面が観察された。一方で、Al を添加したサンプルではステップアンドテラス構造が観察された。Si₂₅Al₇₅ フラックスを使用したサンプルでは 120° のステップエッジを持つ小さなステップが多数集まることで丸いステップを形成していることがわかった。

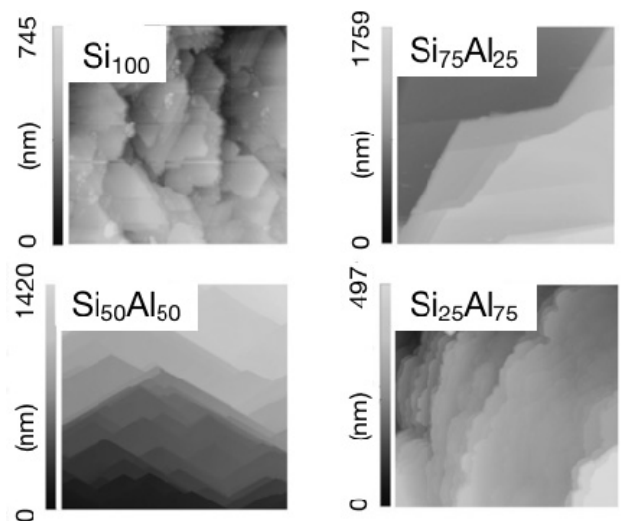


Fig.9 AFM images (20 μm sq.) of the SiC thick films grown with the Si_{100-x}Al_x flux (x = 0, 25, 50 and 75) in Fig.8.

このようなフラックスへの Al 添加による SiC 結晶の平坦化効果は、Si-Cr 系フラックスをベースとしたバルク SiC 結晶成長においても報告されており、Al 添加によるフラックス/結晶界面エネルギーの上昇により、トレンチ状欠陥や異種多形混入の原因となり得る二次元核生成が抑制された結果として、平坦な表面が得られた可能性が示唆されている[25]。実験系や条件は異なるものの、我々の FME 成長においても、観察された Al 添加の効果には、同様のメカニズムが働いている可能性がある。

Fig.10(a) に各サンプルのラマンスペクトルを示す。Si₁₀₀ フラックス中で成長した結晶では、4H-SiC 基板に由来する 776 cm⁻¹ のピークと共に、成長した SiC 厚膜中に存在する 3C-

SiC に由来する 796 cm^{-1} にピークが確認されたが、Al を添加した場合、4H-SiC のピークのみが見られたことから、成長した SiC 厚膜の大部分が 4H-SiC であると考えられる。Fig.10 (b) にラマンシフト $100\sim 220\text{ cm}^{-1}$ の範囲を拡大したスペクトルを示す。この範囲内で見られる 4H-SiC の FTA(+) ピークは Al が增加するに従い低波数側にシフトしていることがわかる。これはファノ干渉として知られる現象で、SiC 中に Al がドーパントとして取り込まれていることを示唆している[26]。

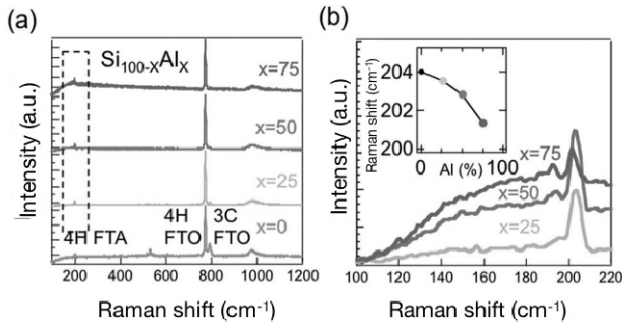


Fig.10 (a) Raman spectra of the SiC films grown with grown with $\text{Si}_{100-x}\text{Al}_x$ flux ($x = 0, 25, 50$ and 75). (b) The expanded Raman spectra of low frequency region in (a), along with the peak shift of FTA(+) plotted against the Al content in the flux (inset).

Fig.11 に明視野断面 TEM 像を示す。Si₁₀₀ フラックス中で成長した厚膜は成長初期段階から 3C-SiC が存在し、膜全体でも 3C-SiC が支配的に存在することがわかる。一方、Si₂₅Al₇₅ フラックス中で成長した厚膜は、基板/成長膜界面が不明瞭になるほどなめらかに 4H-SiC が成長していることがわかる。尚、表面に存在する 3C-SiC は、堆積終了後の冷却過程で生じたと考えられる。このように、Al の添加はこの成長温度において、基板の多形を引き継いだ 4H 多形の安定化を促進していることが明らかとなった。

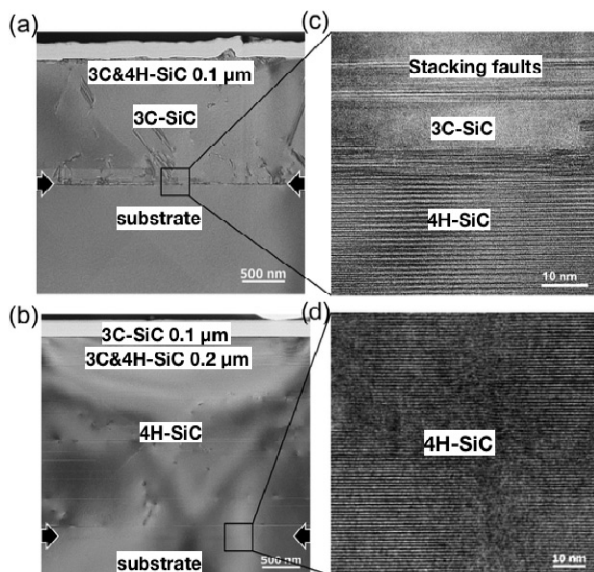


Fig.11 (a,b) Set of bright-field cross-sectional TEM images of the SiC films grown with the pure and $\text{Si}_{25}\text{Al}_{75}$ flux, respectively, after removing the remaining flux. (c,d) The corresponding HRTEM images near the film-substrate interface of (a) and (b), respectively.

Fig.12 (a) に Si₂₅Al₇₅ フラックスを用いて成長した SiC 厚膜の Si, C, Al の EDX 元素マッピングを示す。すべての元素が膜全体に渡って均質に分布していることがわかる。もし、FME プロセスが熱力学的平衡に非常に近い条件下で進行したとすると、膜中の Al 含有量は、成長温度で液相フラックスと成長膜との間に到達した分配平衡で決定されるはずである。Fig.12 (b) に各サンプルの Al 含有量をフラックス中の Al 含有量の関数としてプロットしたグラフを示す。これらの中には良好な線形関係が得られ、1250 °C における平衡係数 K_d は $(1.55 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ と算出された。さらに K_d がすべてのサンプルで近い値になったことから、この FME プロセスが熱力学的平衡に近い条件下で進行していることが示唆された。Fig.12 (c) は Fig.11 (b) の TEM 像についての、Al 含有量の深さ方向 EDX ラインプロファイルである。Al 含有量は SEM-EDX から求められた Al 含有量(点線)と一致しており、膜厚方向にもほぼ均質に分布していることが示された。

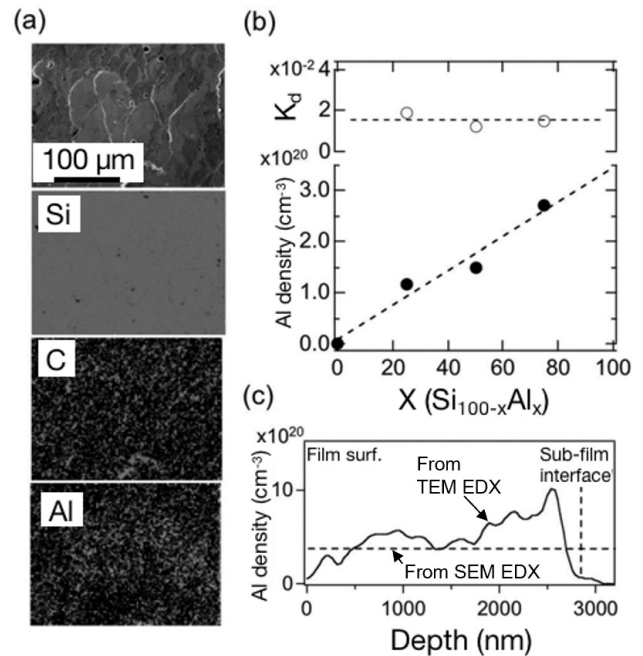


Fig.12 (a) Set of EDX elemental mappings of Si, C and Al in the film grown with $\text{Si}_{25}\text{Al}_{75}$ flux. (b) Al density evaluated for each SiC film by EDX is plotted as a function of flux composition. (c) The line depth profile of Al density in the TEM image of Fig.11(b).

3.2.2 Si-Ni 薄膜フラックスの融解挙動の LM 観察

Fig.13 に SiC 溶液成長初期過程のフラックス/基板界面の LM 像を示す。Si₁₀₀ フラックスは 1414 °C で完全に融解し、1450 °C では基板研磨痕に沿って基板のエッチバックが生じた。ここからさらに昇温して 1500 °C に達すると、SiC 成長に伴ってランダムな形状のステップアンドテラス構造が観測された。このステップエッジ角は 60 °または 120 °のものから構成されており、Si₁₀₀ フラックスを使用した SiC 結晶成長においては、成長の初期過程で 3C-SiC が混入している可能性が示唆された。一方で、Si₉₀Al₁₀ フラックスは約 1300 °C で融解し、この低い温度でも平行なステップラインの進行が観察された。1600 °C まで加熱するとテラス幅は大きくなり、ステップがパンチングした。このような高温 LM 観察をふまえると、前述の Si-Al フラックスを用いた SiC 厚膜の FME 成長では、4°-off の 4H-SiC (000T)基板を使用したため、1250 °C

という成長温度でも非常に規則正しいステップフロー成長が期待でき、これが 4H ポリタイプの積層構造が安定して成長した理由の一つと考えられる。

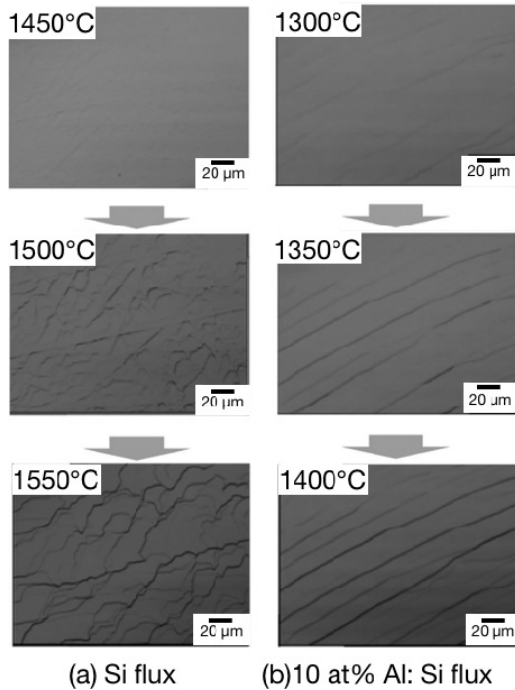


Fig.13 Set of sequential LM images of the initial growth interface for (a) the pure Si and (b) $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}$ fluxes.

3.3 Si-Ni バルクフラックス/SiC 成長界面のナノスケールステップダイナミクスの定量的観察

ここでは、高温 LM 観察が成長界面の様子を定性的に観察できるとどまらず、ナノスケールのステップの動的な挙動に関して定量的な解析が可能であることを紹介する。

NiSi_2 フラックスを用いたフラックス/SiC 界面の LM 像と、降温後にフラックスを除去して観察した同じ箇所の AFM 像を Fig.14(a) に示す。線上の高さプロファイル、その場所での LM 像のテラス上の明度で規格化したプロファイルと比較すると高いステップは暗く、低いステップは明るく見えている。このステップエッジの規格化明度と AFM ステップ高さの関係を様々なステップについて調べたのが Fig.14(b) である。このプロットから 50 nm 程度までの範囲で温度にかかわらず、線形関係があることがわかる。この経験的な相関関係を利用すれば、高温でその場観察した LM 像のステップ高さを定量的に見積もることができる。さらに、リアルタイム観察であるから、ステップの移動速度も見積もることができ、高温でのナノスケールステップのダイナミクスを定量的に解析することが可能となる。Fig.14(c) はこの解析手法を用いて、ステップフローモードで成長中の、いくつかの温度におけるステップ高さとしてステップ移動速度を平均ステップ間隔で除した値の関係をプロットしたものである。これらの中には実線で示されるような反比例関係が得られ[27]、溶質の拡散過程が結晶成長を律速していることが示唆された。また、本稿では詳細は省くが、フラックス組成によっては、反比例関係とはならないケースもあり、結晶成長過程にフラックス組成が大きな影響を与えていることが、リアルタイム定量観察から明らかとなった[22]。

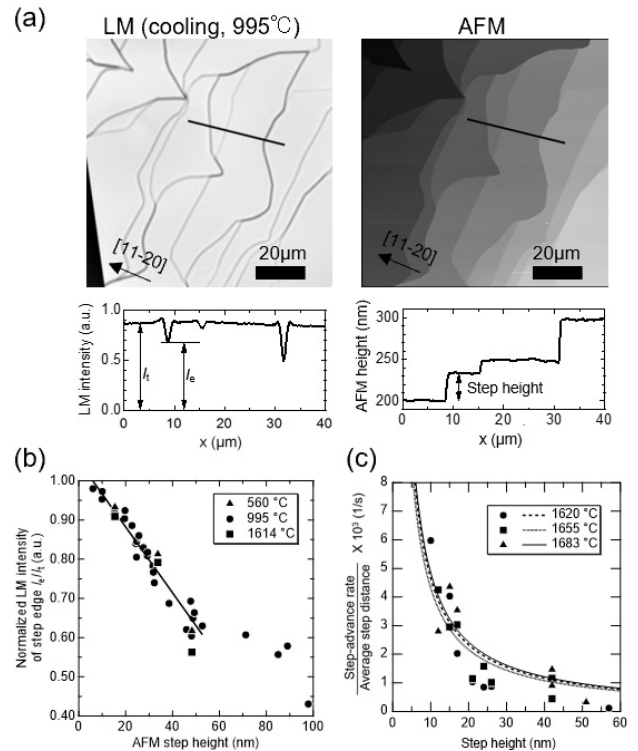


Fig.14 (a) Realtime LM images and AFM image taken after removing flux. (b) Relationship between AFM step height and normalized LM step-edge intensity. (c) Relationship between step height and step-advance rate divided by average step distance.

4. 結言

本稿では、我々が独自に開発してきた FME 法を、SiC の薄膜および厚膜結晶成長へ適用した例を中心に解説した。

数 100 nm の SiC 薄膜成長では、フラックス自体も同程度に薄いものを用い、フラックスが融けて液滴状になったとしても先行膜の存在によって均一な薄膜が成長することを示した。また、バルクレベルのフラックスを用いることで、ミクロンオーダーの厚膜を成長することも可能で、フラックス法の特徴である熱力学的平衡条件下での高品質な成長が示された。このような FME 法による SiC 結晶成長はまだ基礎研究の段階ではあるものの、例えば、フラックス自身が結晶に取り込まれることを利用してドーパントとして用いることで、CVD 法などの SiC 膜成長法では難しいとされている高ドーパ型 SiC 膜を実現できる可能性もあり、今後、工業的にも“使える”ものづくりの手法として発展することが期待される。

一方で、FME 法を役に立つ手法として確立・発展させるためには、その結晶成長のメカニズムをよく理解する必要がある。しかし、フラックス法は、溶媒と溶質を含む複雑な系において、埋もれた界面で起こる結晶成長であることから、本質的に直接観察が容易ではなかった。本稿で紹介した高温 LM 観察は、特殊な光学系を用いることなく、フラックス成長のモデル系における結晶成長を直接観察できるだけでなく、ナノスケールステップのダイナミクスを定量的に解析できる強力な手法である。この手法は、SiC のみならず、様々な高温でのフラックス成長の観察に適用できるはずであり、フラックス法による結晶成長の学理構築に有用なツールになり得ると考えられる。

謝辞

本解説記事に記載した研究の一部は、(独)新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)による低炭素社会を実現する次世代パワーエレクトロニクスプロジェクトと、(独)科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素技術開発(ALCA) JPMJAL1310の支援を受けて行われました。

References

- 1) 木本恒暢ら, SiC パワーデバイス最新技術, S&T 出版, **2010**.
- 2) Y. M. Tairove, V. F. Tsvetkov, *J. Cryst. Growth*, **1978**, *43*, 209.
- 3) B. M. Epelbaum, D. Hofmann, M. Müller, A. Winnacker, *Mater. Sci. Forum*, **2000**, *338*, 107.
- 4) G. Ferro, C. Jacquier, *New. J. Chem.*, **2004**, *28*, 889.
- 5) M. Soueidan, G. Ferro, O. Kim-Hak, F. Cauwet, B. Nsouli, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 1044.
- 6) M. Soueidan, G. Ferro, O. Kim-Hak, N. Habka, V. Souliele, B. Nsouli, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 1051.
- 7) Y. Matsumoto, R. Takahashi, H. Koinuma, *J. Cryst. Growth*, **2005**, *275*, 325.
- 8) R. Takahashi, Y. Yonezawa, M. Ohtani, M. Kawasaki, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, Y. Matsumoto, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 485.
- 9) R. Takahashi, Y. Yonezawa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *J. Electroceram.*, **2006**, *17*, 189.
- 10) T. Obata, R. Takahashi, I. Ohkubo, M. Oshima, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 191910.
- 11) Y. Takeyama, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 2273.
- 12) Y. Takeyama, S. Maruyama, H. Taniguchi, M. Itoh, K. Ueno, Y. Matsumoto, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 4939.
- 13) S. Kato, Y. Takeyama, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 3608.
- 14) Y. Ohsawa, R. Takahashi, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *ACS Macro Lett.*, **2016**, *5*, 1009.
- 15) Y. Yonezawa, M. Ryo, A. Takigawa, Y. Matsumoto, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2011**, *12*, 054209.
- 16) K. Danno, H. Saitoh, A. Seki, H. Daikoku, Y. Fujiwara, I. Ishii, H. Sakamoto, Y. Kawai, *Mater. Sci. Forum*, **2010**, *13*, 645.
- 17) T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, K. Fujii, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura, *J. Cryst. Growth*, **2014**, *401*, 681.
- 18) O. Filip, B. Epelbaum, M. Bickermann, A. Winnacker, *J. Cryst. Growth*, **2004**, *271*, 142.
- 19) K. Kusunoki, S. Munetoh, K. Kamei, M. Hasebe, T. Ujihara, K. Nakajima, *Mater. Sci. Forum*, **2004**, *457*, 123.
- 20) A. Onuma, S. Maruyama, T. Mitani, T. Kato, H. Okumura, Y. Matsumoto, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 143.
- 21) R. Yamaguchi, A. Osumi, A. Onuma, K. Nakano, S. Maruyama, T. Mitani, T. Kato, H. Okumura, Y. Matsumoto, *CrystEngComm*, **2017**, *19*, 5188.
- 22) A. Onuma, S. Maruyama, N. Komatsu, T. Mitani, T. Kato, H. Okumura, Y. Matsumoto, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 2844.
- 23) M. N. Popescu, G. Oshanin, S. Dietrich, A.-M. Cazabat, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2017**, *24*, 243102.
- 24) R. Takahashi, Y. Tsuruta, Y. Yonezawa, T. Ohsawa, H. Koinuma, Y. Matsumoto, *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 033511.
- 25) N. Komatsu, T. mitani, Y. Hayashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, H. Okumura, *J. Cryst. Growth*, **2017**, *458*, 37.
- 26) T. Mitani, S. Nakashima, M. Tomobe, S. Y. Ji, K. Kojima, H. Okumura, *Mater. Sci. Forum*, **2014**, *778-780*, 475.
- 27) I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners*, World Scientific, **2004**.