	おぬま　あおみ
氏　　　　　名	小　沼　碧　海
授　与　学　位	博士（工学）
学位授与年月日	平成２８年３月２５日
学位授与の根拠法規	学位規則第４条第１項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）応用化学専攻
学位論文題目	高温真空レーザー顕微鏡による SiC 薄膜溶液成長界面に関する研究
指　導　教　員	東北大学教授　松本　祐司
論文審査委員	主査　東北大学教授　松本　祐司　東北大学教授　垣花　眞人 東北大学教授　中川　勝

論文内容要旨

【１章　序論】

シリコンカーバイド（SiC）は Si に比べて優れた半導体物性を有する材料である．SiC ベースのパワーデバイスは高周波，高電圧，高温下での高出力・高効率動作が期待され，現在インフラ分野を中心に実用化が進められている．SiC 普及の鍵は結晶品質の向上と製造コストの削減である．SiC は Si-C 単位層の積層構造のみが異なる結晶多形の制御と欠陥生成の抑制が困難であることから材料本来の特性を十分に引き出せておらず，バルク結晶の大口径化・長尺成長の枷にもなっている．また主流の昇華法による作製は，2000 ℃超という作製温度から装置及び加熱に莫大なコストがかかり，その削減も原理的に不可能である．これらを解決し得る方策として，溶液法による結晶成長が注目されている．溶液法は Si を主成分とした合金溶媒に C を溶解させ，液相から結晶化させる手法である．平衡状態に近い環境下での高品質な結晶成長と，比較的低温の作製温度による製造コスト削減が期待できる．溶液法の課題は成長速度の向上と大口径化，長尺化であり，溶媒に用いる合金フラックスの組成を始めとした作製条件の探索研究が行われている．しかしそれらを実現するには，成長前にシード結晶表面を清浄化するメルトバック過程や表面平坦性に関わるステップの進行に伴いステップが集合するステップバンチングの形成過程等，成長の各段階における挙動や成長機構を理解する必要がある．そこで本論文では，溶液成長における SiC/合金フラックス界面をその場観察する装置，高温真空レーザー顕微鏡（LM）を開発し，溶液法による SiC 結晶成長機構解明に対する有用性を評価した．

【２章　試料作製装置及び評価装置】

図 1(a)に，LM 装置の概略図を示す．真空チャンバー内に設置した SiC バルク結晶の溶液成長系をモデル化した試料を Nd:YAG レーザーで局所加熱し，断熱されたチャンバー外から長焦点距離の対物レンズを搭載した共焦点レーザー顕微鏡により高温試料の観察を行う．共焦点光学系を用いることで輻射光の影響を受けず，最高 1730℃の高温観察が可能である．SiC の溶解及び成長界面は SiC 基板を通して観察する．高温下でも SiC の透過率が高い，長波長側の可視光をレーザープローブ光として用いた．図 1(b)に溶解挙動界面観察時の試料概略図を示す．シード結晶となる六方晶構造の 4H-SiC (0001) on-axis 基板上に，合金フラックスとして Si-Ni 薄膜

をパルスレーザー堆積（PLD）法で堆積した．レーザー加熱により融解するフラックスと SiC 基板界面を，合焦高さを固定して連続観察した．成長挙動界面を観察する場合は，図 1(c)に示すようにフラックスをシード結晶及びソース結晶となる 4H-SiC 基板で挟み込み，ソース側からのレーザー加熱による温度勾配を利用した結晶成長の様子をその場観察した．

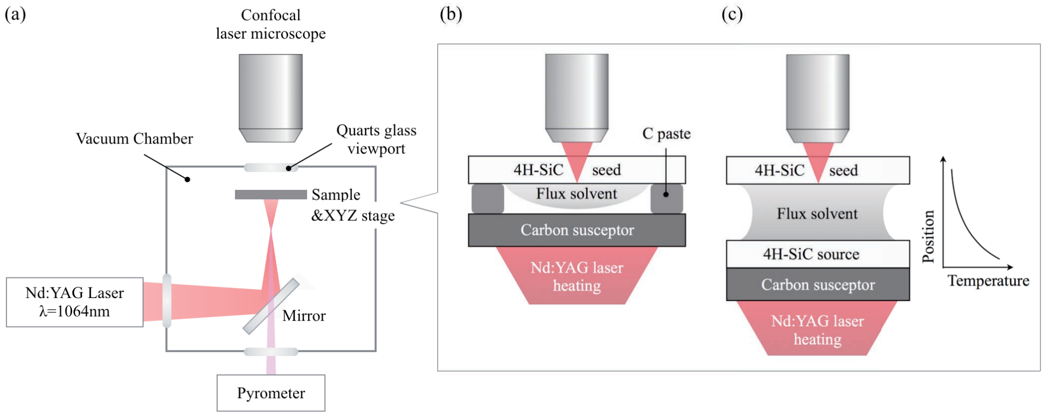

図 1 (a)LM 装置概略図，(b)SiC のフラックスへの溶解界面観察，(c)SiC 成長界面観察

【３章　SiC 薄膜成長に向けた Si-Ni フラックス薄膜の評価】

PLD 法による薄膜堆積は原子スケールで精密制御した組成傾斜薄膜の作製が可能であることから，バルク結晶では困難なフラックス組成の系統的な評価と高速スクリーニングの手段として期待できる．また，SiC ホモ/ヘテロエピタキシャル薄膜は現在 CVD 法によって作製されているが，MOS-FET に最適な多形となる立方晶構造の 3C-SiC 薄膜の高品質化には課題がある．３章では，溶液法による SiC バルク結晶成長を SiC 薄膜作製へ応用することを目的に，まず LM を中心とした 4H-SiC 基板上の Si-Ni 系組成傾斜薄膜の系統的な評価（図 2 参照）について検討した結果を述べた．ここで検証フラックスとして採用した Ni は Si に比べ C 溶解度が高く，バルク結晶成長において成長速度の向上が期待されるフラックスであり，かつ同傾向のフラックス種の中でも比較的融点が低いことから成長温度の低温化も可能な金属である．室温から約 1500 ℃まで Si-Ni 組成傾斜薄膜表面，及び SiC 基板/薄膜界面を観察した結果，各組成においてバルク状態図の融点に準じた融解過程や液滴の形成，Si の析出及び再溶解過程等のその場観察に成功した．また LM 観察後の Raman 分光及び XRD から，融点未満の温度における基板/薄膜界面付近でのグラファイト及び Ni-Si 合金の析出を確認した．融解後に形成される液滴のサイズや SiC 基板上の濡れ性は，析出相の種類に影響を受けると考えられる．LM 観察後にフッ硝酸でフラックスを除去し，SiC 基板表面を AFM 観察することで SiC との反応性の組成依存性も評価した．これらの結果から，LM による組成傾斜薄膜の系統的評価は有用な手法であると結論した．

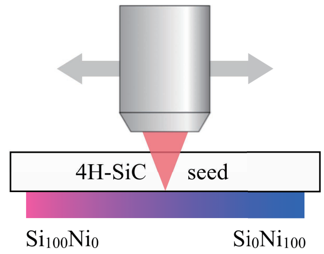

図 2 SiC 基板 / Si-Ni 組成傾斜薄膜界面観察

【４章　Si-Ni 系フラックスを介した SiC エピタキシャル薄膜成長と SiC 基板/フラックス界面評価】

４章では，３章のスクリーニング結果から選定したフラックス組成の $Si_{0.67}Ni_{0.33}$ 薄膜を用いた SiC エピタキシャル薄膜の作製と，液滴を形成するフラックスへの SiC の溶解挙動その場観察について述べた．選定したフラックス組成は，Si-Ni 系の中でも比較的低融点で，SiC 基板上での濡れ性が良好であり，薄膜作製温度 1160 ℃まで真空環境での高い安定性等の特徴を有する．3C-SiC エピタ

キシャル薄膜の作製は，H 系-SiC on-axis 基板上でのホモエピタキシャル成長では 3C-SiC の島状成長及び成長多形の混在のため，Si 基板上のヘテロエピタキシャル成長では格子不整合のためエピタキシャル薄膜の高品質化が困難である．そこで Si-Ni フラックスを介した液相からの結晶成長プロセスを 3C-SiC が最安定多形となる温度環境で実施し，高品質な 3C-SiC 薄膜成長を試みた．PLD 法で 4H-SiC (0001) on-axis 基板上に $Si_{0.67}Ni_{0.33}$ フラックス薄膜を 150 nm 堆積し，次いで SiC 薄膜を 1160 ℃で 200 nm 堆積した．SEM 及び AFM によるフラックス除去後の成長表面観察から，フラックスを介することで 3C-SiC (111)成長を示唆する 3 回対称のステップ構造を確認し，TEM による断面観察から 3C-SiC のエピタキシャル成長を確認した（図 3 参照）．

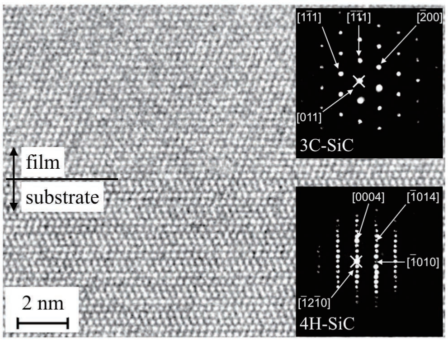

図 3 SiC エピタキシャル薄膜の HRTEM 像

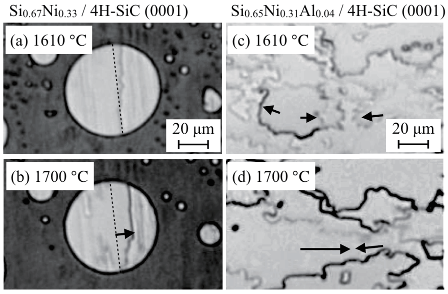

図 4 溶解挙動界面観察像，(a&b)$Si_{0.67}Ni_{0.33}$ / 4H-SiC, (c&d)$Si_{0.65}Ni_{0.31}Al_{0.04}$ / 4H-SiC

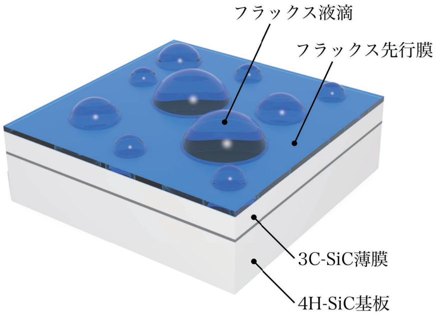

図 5 SiC 薄膜作成時のフラックス形態

次に溶解挙動のその場観察として，まず SiC バルク結晶の溶液成長初期過程におけるシード結晶のメルトバック過程に準ずる，SiC 基板/フラックス液滴界面の観察を室温から 1715 ℃まで実施した．その結果，1570 ℃以降の昇温過程において，平行なステップ群の後退を伴う SiC 基板のエッチング過程の観察に成功した．ステップエッジは基板の結晶構造を反映した多角形状で，次第にステップバンチングが形成される挙動を確認した．また連続観察像の解析から，ステップの後退速度を 1~3 μm/min と算出した．表面平坦性は SiC の積層構造の引き継ぎや欠陥混入の抑制において非常に重要であり，平坦性の維持が安定した長尺成長に繋がる．ステップバンチングが観察された $Si_{0.67}Ni_{0.33}$ フラックスへの溶解挙動の平坦性を向上させるため，第 3 元素としてバルク成長において Si 及び Si-Cr 溶媒に微量添加することで成長表面の平均ステップ高さを減少させる効果が報告されている Al を添加する実験を試みた．Al を微量添加した $Si_{0.65}Ni_{0.31}Al_{0.04}$ フラックスを用いた SiC の溶解挙動観察を行った所，$Si_{0.67}Ni_{0.33}$ フラックスと同一の温度範囲にて，ステップが周囲のステップに干渉されずに自由に後退する挙動や，起点の異なるステップ同士が衝突・合体し，バンチングせずに 1 つのステップを形成する挙動が観察され（図 4 参照），平滑な溶解挙動を示唆する結果が得られた．フラックス除去後に SiC 基板を AFM 観察した結果，液滴との接触部において約 30%の平均ステップ高さの低下を確認した．以上の結果から，Si-Ni 溶媒への Al の微量添加には，SiC 溶解表面の平坦性を向上する効果があり厚膜成長時の平坦性保持効果も期待できると言える．次いで，SiC 薄膜成長においてμm オーダーの液滴を形成したフラックスを介してより広域な面積で SiC 薄膜が均一成長した原因を明らかにするため，SiC 基板/フラックス液滴外部の界面をその場観察しフラックス効果を検証した．同組成・同膜厚のフラックス薄膜を堆積した試料の SiC 基板とフラックス界面を LM で最高 1700 ℃まで高温観察した結果，1700 ℃で 4 分保持後にフラックス液滴外部において平行なステップの形成を確認した．基板のみを同条件で観察しても類似の形状変化が観察されなかったことから，フラッ

クス液滴の周囲においてもフラックスが存在することを確認した．金属液滴がその周囲に先行膜と呼ばれる 1 ML 未満の膜の形成する報告例と，直径 100 nm 以下の Ni 液滴を介した SiC ナノワイヤ成長の報告例から，Si-Ni 合金は SiC 基板上で直径μm オーダー以上の液滴とその周囲に存在する先行膜で基板全体を覆い，SiC エピタキシャル薄膜成長においてフラックス効果が均一に作用するものと結論した（図 5 参照）．

【5 章　SiC 溶液成長界面のその場観察】

5 章では，Si-Ni 系フラックスを用いた SiC 薄膜溶液成長のその場観察について述べた．まず $Si_{0.67}Ni_{0.33}$ フラックスを用いた SiC 薄膜の溶液成長界面観察を実施し，昇温過程の 1450 ℃から 1720 ℃の範囲において平行なステップの形成，ステップの前進に伴うステップバンチングの形成過程を観察した．降温過程では成長界面形状に変化はなく，析出物を観察した．前者は昇温過程にて温度勾配による原料供給で成長が進行したことを示唆し，後者は析出物がフラックス除去処理で取り除かれたことから成長薄膜表面上で溶媒成分が析出したと考えられる．また成長膜厚は約 360 nm で，Raman 分光から成長多形は基板と同一多形の 4H-SiC であることを確認した．既往の報告例として，単色光源の約 120 nm 間隔の干渉縞を用いた Si-Fe 溶融合金への 4H-SiC の溶解挙動観察が挙げられる．本実験の観察では，干渉縞を観察するほどの成長高さ勾配はついていない．しかし，フラックス除去後の成長表面を AFM 観察すると，LM 観察像のステップエッジ部のコントラストがステップ高さを反映していることを発見した．コントラスト解析によるステップ高さの評価は従来の干渉縞よりも 1/100 の nm オーダーからの良い定量性を示し，成長界面のその場観察において有用な手法であることを示した．また，LM 観察動画を解析することで成長表面のステップ前進速度を算出した結果，1600 ℃から 1700 ℃の成長温度範囲にて 10 nm/s オーダーであり，ステップ高さに反比例し，温度に比例する傾向を確認した．ステップ前進速度とステップ高さの反比例関係は，溶液成長のステップ前進速度式から境界層の厚さがステップ幅に対し十分に大きいことを示唆する結果である．つまり，溶媒中の原料拡散過程が律速段階であるといえる．この成長挙動はステップバンチングが進行する傾向となるため，平坦な成長を実現するにはステップ高さに依存しないステップの前進が求められる．そこで，溶解挙動観察で平坦化の効果が確認できた $Si_{0.65}Ni_{0.31}Al_{0.04}$ を用いて SiC 薄膜溶液成長を実施した．成長界面観察像を解析した結果，成長表面ステップの推定ステップ高さの減少を確認した．さらにステップ前進速度がステップ高さに依存せず同一オーダーの速度と温度依存性を示し，ステップバンチング形成を抑制し平坦に成長する機構であることを確認した．

【6 章　総括】

SiC 溶液成長における SiC/合金フラックス界面をその場観察する高温真空レーザー顕微鏡装置を開発し，フラックスへの SiC の溶解及び成長界面観察を実施した結果，組成傾斜薄膜によるフラックス組成探索，先行膜を伴うフラックス液滴と SiC との反応性，成長界面のステップ高さ及び前進速度の算出，成長機構の調査等の点から，その有用性を実証した．特に，従来とは異なる SiC 溶液成長界面像の解析に基づく，成長界面の nm オーダーの定量評価を始めとした成長挙動評価は世界で初めての試みであり，本論文は SiC 結晶の溶液成長機構の理解に貢献するものと考えられる．

論文審査結果の要旨

Si（シリコン）に比べて優れた半導体物性を有するSiC（シリコンカーバイド）は，次世代のパワー半導体デバイス材料として大きな期待を集めている．その一部が実用段階に至っている昨今においても，さらなる結晶品質の改善と低コスト化を可能にする結晶作製技術の成熟化，及び成長原理の究明は目下の課題となっている．SiC結晶の成長法には，現在産業上利用されている昇華法の他に，次世代技術として溶液法がある．原料成分が溶解する，Siを主成分とした溶融合金を介して結晶成長を行うこの手法は，比較的低温下で、原理的に平衡状態に近い成長環境で高品質な結晶成長が可能である．本論文は，このような背景から，未だ不明な点が多いSiCの溶液成長過程について，真空環境で溶液成長をモデル化した系を再現し，特に高温真空レーザー顕微鏡を用いたその場観察手法の確立とその検証を目的とした研究成果をまとめたもので，全編6章から構成されている．以下，本論文の概要を簡潔に述べる．

第1章“序論”では，SiC（シリコンカーバイド）の一般的な特徴を述べ，産業界での応用に向けた結晶成長技術の現状とその課題についてまとめ，この分野の既往の研究報告を踏まえて、本研究の位置づけを明らかにしている。

第2章“試料作製装置及び評価装置”では，試料作製用に本研究で用いたパルスレーザー堆積（PLD）装置，およびSiC/溶融合金界面の観察に用いた共焦点レーザー顕微鏡の原理と仕様についてまとめている．

第3章“SiC薄膜溶液成長に向けたSi-Niフラックス薄膜の評価”では，コンビナトリアルPLD手法により，4H-SiC(0001)基板上にNi組成を0～100%で線形に変化させたSi-Niフラックス組成傾斜膜を作製し，高温真空レーザー顕微鏡で，その溶融過程の観察を行なっている．フラックス傾斜膜表面からの観察では，Ni組成に応じて，融解する温度，基板表面でのぬれ性に大きな変化があることを見いだし，さらに背面観察から，エッチバック過程や融解したフラックス中でのSiの偏析と再溶解の直接観察に成功している．ラマン分光やXRD測定，AFM観察など，種々の評価結果，および既存のSi-Ni，あるいはNi-C系の相図と比較することで，Ni組成に依存した溶解過程について考察し，組成傾斜膜を用いた高温真空レーザー顕微鏡観察は，フラックス組成のスクリーニング手法として有効であると結論している．

第4章“Si-Ni系フラックスを介したSiCエピタキシャル薄膜成長とSiC基板/フラックス界面評価“では，第3章でスクリーニングした結果，最適とされた$Si_{0.67}Ni_{0.33}$フラックスを用いて，PLD法によりSiC薄膜を成長することを試み，フラックスのPLD成長に及ぼす作用について検討した結果について述べている．フラックスを用いることで，得られるSiC薄膜の表面平坦性や結晶性が著しく向上することを見いだし，断面TEM観察による詳しい解析から，得られたSiC薄膜は3C多形であり，フラックス効果により，SiとCの組成ずれが抑制されることを明らかにしている．一方，$Si_{0.67}Ni_{0.33}$フラックスにAlを添加した効果についても検討している．Alを添加すると，初期過程では，6H多形のSiC薄膜の成長が支配的になることを見いだし，フラックス組成の違いによる結晶多形の制御の可能性を指摘している．また，高温真空レーザー顕微鏡の背面観察から，フラックス液滴のまわりにも，フラックスと同じ作用を示すと考えられるナノレベルの”先行膜“が存在し，これによりPLD成長における薄膜の均一成長が可能となったものと推察している．さらに，フラックス液滴内での基板表面のエッチバックの直接観察から，Alを添加することで，ステップバンチングが抑制され，エッチバック後の平均ステップ高さが，30%程度減少することから，Alの表面平坦化効果についても議論している．

第5章“SiC溶液成長界面その場観察”では，SiCのバルク溶液成長をモデル化した試料を用いて，高温真空レーザー顕微鏡の背面観察により，直接SiCの溶液成長界面を可視化した結果について述べている．特に重要な成果は，レーザー顕微鏡で観察されたステップでの反射強度の減少率が，実際のステップ高さに比例することを実験的に見いだし，成長中のステップ高さとステップの前進速度との関係を定量的に解析することに世界で初めて成功している．ステップの前進速度はステップの高さにほぼ反比例し，SiCの結晶成長がフラックス溶液からの原料供給律速であると結論している．一方で，Alを添加した場合についても実験を行い，比較検討したところ，ステップバンチングの進行が著しく抑制され，ステップの前進速度はステップ高さにほとんど依存しないことを見いだしている．このことは，長尺のバルク結晶育成過程では，Alが表面平坦化に重要な役割を果たす可能性がある，と指摘している．

第6章“総括”では，本研究で得られた成果を総括し，まとめている。

これを要するに，本論文は，SiCの溶液成長界面について，真空環境で溶液成長をモデル化した系を特徴とする，主に高温真空レーザー顕微鏡を用いた新しい研究手法を開発したこと，これにより，溶液界面でのSiCのエッチバックや成長挙動を直接可視化することに成功し，本手法の有用性を示したこと、これらの成果は今後のSiCの溶液成長技術開発の基礎研究分野において、新しい研究アプローチを提案するという観点から、学術的に価値あるとして、工学上貢献するところが大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。