SiC 単結晶の作成方法

猪股吉三・田中広吉

(科学技術庁 無機材質研究所)

On the synthesis of SiC single crystals

By

Yoshizo INOMATA and Hirokichi TANAKA

(National Institute for Researches in Inorganic Materials, Tokyo)

An idea is proposed to synthesize SiC single crystals which don't include carbon particles. In the idea, empty graphite crucible and the crucible holding Si melts are connected by a graphite pipe. The former crucible is heated at about 2500°C like ordinal sublimation method and the temperature of latter crucible is lowered. Crystals are obtained in the empty crucible. Some crystals were obtained based on the idea, but they are not satisfactory yet. Actual problems to realize the idea are discussed mainly in this paper with the results of experiments and from author's experiences. They are such problems as breaking down of graphite crucible holding molten Si, leakage of Si out of the crucible and the way to control the amounts of Si supplying from Si melts to growth cavity. Some notes are also written on the furnace construction which prefer to the method.

[Received March 15, 1971]

1. 緒 言

従来、大形の SiC 単結晶は主として昇華再結晶法^{1)~6)}によって作成されたが、この方法による結晶は、微細な炭素粒を内包し易い欠点がある⁷⁾。これは、昇華法が一般に炭素に富んだ雰囲気で行なわれるためであるから、昇華法の成長空間内に、シリコン蒸気を供給することができれば、この難点は解決する。

この試みの最大の困難は、2000°C 以上の高温で、熔融シリコンをいかにして安全に保持するかという点にある。ここでは、成長空間内のシリコンの蒸気圧を、通常の昇華法に比べて高くとする手段について1つの提案を行ない、その可能性を実験事実を基に検討することにする。

実験はなお進行中であるが、この段階でとりまとめたのは、筆者の用いている高温炉が、この目的を完全に遂行するのに適さないためであり、これから SiC 結晶の作成を試みようとする研究者に、現状を参考として供したいからである。

2. 新しい結晶作成方法の提案

図-1 に示すような反応系を用いる。図中4. は成長空間、6. は熔融シリコンを保持する坩堝、5. は坩堝3 と6 とを連結するパイプで、5 と3 および6 との結合は、テーパとねじとによっている。5 には放射シールドを

取り付けてシリコン融液と成長空間との間にしかるべき温度差を確保する。

1: screw 2: tapered plug 3: crucible 4: growth cavity
5: screwed pipe being tapered at the both ends
6: crucible 7: cavity for Si melts

Fig. 1 An idea for the construction of growth cavity.

成長空間内へのシリコンの供給量の制御は、パイプ5の径と長さ、あるいはこのパイプに埋め込む黒鉛質の拡散抵抗体の径と長さならびにパイプに取り付けた放射シールドの枚数の調節によって行なう。

この方式を採用する場合には、反応系全体を均一に加熱してシリコンの融点近傍を通過させる必要から、加熱炉は2ケの独立した抵抗体を個々に制御できる抵抗加熱方式が良い。また、この形式の坩堝は密閉形であるため、坩堝内の脱気が不自由であるが、1400°C以下であれば、開口部は着脱可能であるから、真空中で1300°C程度まで脱気しながら昇温し、この温度で、アルゴンを導入し、接合部を閉じ、昇温を続けられるように炉体の設計を行えば、この難点は軽減される。

結晶の作成は、成長空間の中央部外壁を2500°C付近に加熱することによって、昇華法と同様に行なう。結晶が成長する際のシリコン源は、熔融シリコンからパイプを伝わって成長空間に入るシリコン蒸気であり、炭素は、成長空間の内壁から供給される。

3. 可能性の追求

3.1 黒鉛坩堝の破損

黒鉛坩堝中でシリコンを熔融すると、シリコンの融点近傍で、昇温中に破損することがしばしばあり、この傾向は真空中で昇温する場合や、坩堝の内部の温度分布が大きく、かつ1400°C付近の昇温をゆっくり行なう場合に著しい。この経験的な事実が示すように、これは多くの場合、昇温時の坩堝の壁内におけるシリコンの固化量の多少と関連する現象と考えるのが良く、前記した破損の起り易い条件の逆を採用することによって解決する。黒鉛質の素材に、組織の緻密なものを用いる処置も、この目的になっている。

しかしながら、シリコンの熔融を融点の直上で長時間行なうことは、これらの処置をとったとしても、難かしいことである。

3.2 黒鉛坩堝からのシリコンの漏洩

通常の原子炉の減速材級の素材であると、熔融シリコンは、1500°C以上で内部に甚だしい浸透を示す。したがって、たとえば、壁厚10mm程度の坩堝であると壁を通して外に浸出するため、長時間の実験には耐えないし、時には、炉の損傷をもたらす危険がある。

これを防止するためには高密度(嵩比重1.80以上)の組織の細かい黒鉛質素材を用いるのが良く、筆者は、日本カーボン(株)製のS.D.Hを高純化処理して用い、良い結果を得ている。

次に、坩堝の蓋と本体との間隙からの浸出である。シリコンは黒鉛をよく濡らすから、通常のはめ合いであると、この部分から外部への漏洩は避け難く、2000°C以上の高温で長時間の実験を行なうことは不可能に近い。

このような漏洩の防止には、蓋と本体との接合をテーパ加工して行なうのが良く、ほぼ完全な結果を与えてくれる。

図-2は、以上の組み合わせの効果を試験するために用いた坩堝で、栓と本体との接合は、1/20~1/30程度のテーパによっている。

この坩堝にシリコンを30g入れ、栓を圧入し、全体をさらに外径80φ、高さ(内法)100mmの黒鉛容器におさめた後、炉内に挿入し、1300°Cまで真空中で昇温し、以後アルゴン雰囲気に変更昇温、2500°Cに2時間保持したが、シリコンの漏洩は、ほとんど認められなかった。

実験終了後の坩堝の破断面の観察によると、前記したテーパ接合部は、いちょうにSiC化しており、緻密な結合組織を形成していた。黒鉛坩堝の内壁には、内表面から4mm程度の深さまでSiCの形成が認められた。壁の内部に浸透したシリコンと黒鉛との反応で生成したSiCがシリコンの逸散の防止に寄与したものと考えている。

この結果は、シリコンの漏洩について前記した処置がかなりの安全性を保証することを示している。ちなみに、シリコンの沸点は、2300°C付近にあり⁹⁾、2500°C付近の蒸気圧は、約10 kg/cm²程度と推定される。

3.3 単結晶の作成

2項に記した大きな反応系を筆者等の用いている高温炉に直接挿入する試みを行なったが、炉内の温度勾配が大きく、3.1で述べた理由で、下部の坩堝の破損を繰り返したため、これに代わるものとして、図-3に示した坩堝を用いて具体的に結晶を得る試みを行なった。

坩堝の栓3と本体の開口部にはテーパ接合を用いている。1.は栓を本体に圧入するためのねじで、1.の中央部には、全体を上部から懸垂するためのねじが切っている。4.は成長空間、5.は坩堝内の放射シールドで、結晶の保温のために用いた。6.の部分に約40gのシリコンを入れ、成長空間の中央部外壁に比べシリコンを保持する底部が200°C程度低くなるような条件で結晶の作成を行なった。

炉内をあらかじめ一昼夜吸引して10⁻⁵ Torr以上の真空を確保し、坩堝を2 rpmで回転させながら、10⁻⁵~10⁻⁴ Torr程度の真空中で1300°Cまで昇温し、この温度で1気圧のアルゴンを導入し、アルゴン気流中でシリコンの融点近傍を50°C/minで通過させ、成長空間の外

Fig. 2 Graphite crucible used to hold molten Si at 2500°C.

Fig. 3 Graphite crucible used for the growth experiments.

壁を 2400°C に 6 時間保持し、電源を断って放冷した。

冷却後、炉から坩堝をとり出し、ダイヤモンド・カッターで必要部分を切りとり、硝酸と弗酸の 1:1 の混酸で、成長空間内に一面に付着したシリコンを除去し、結晶を回収した。図-4 は、成長空間の上部から結晶の成長状況をみたもので、この写真から、昇華法と同様にして内壁から結晶が成長している様子が良く判る。結晶と内壁との付着強度は弱かった。

ここに述べた実験においても、シリコンの系外への逸散はほとんど認められなかった。

3.4 成長結晶

図-5 は、3.3 で述べた実験で得られた結晶の一例で、

Fig. 4 An example of the growth cavity after the elimination of Si.

Fig. 5 Dark field photomicrograph of crystals grown in the cavity at 2400°C for 6 hours. Bright dots in the photograph are voids included in the crystals.

暗視野顕微鏡像で示した。いずれも α -形である。結晶にみられる散乱光の中心は、いずれも空孔で、これらは結晶表面で開口していることが多く、いずれもシリコンをとり込んでいた。シリコンのとり込みのない結晶もみられたが、それらはいずれも微細であった。

図-6 は、放射シールドを用いない系で得られたもので、成長空間内の結晶の冷却が著しかったため、粗大化してはいるが、シリコンのとり込みが甚しく、Base の表面はあれている。観察に供した結晶のすべてに、昇華法で得られる結晶と同様の炭素粒の内包は認められなかった。

3.3 項と、ここに述べた結果から、得られた結晶が、主として輻射によって冷却され、成長する点は、通常の昇華法と同様であるが、冷却後の結晶表面や、成長空間の内壁は、いずれもシリコンが蒸着されたような様相を呈していたし、前記したシリコンのとり込みの状況から、成長時に、結晶表面はシリコンで濡れていたと考えるのが妥当である。

つまり、この場合、物質および熱の移動経路は違っても、結晶の成長は、シリコン溶液中で成長するのと全く同様に行なわれたとすることができる。

SiC 結晶に、Si と C の化学量論比のずれが実際に問題になる程度に起り得るとすれば、これは好ましくない

Fig. 6 Large crystal grown in the cavity without using radiation shield. Dark parts of the crystal are voids including Si.

結果である。この点を次で考えてみよう。

3.5 シリコンの供給量の制御

当初、3.3 に述べた方法においては、成長空間内へのシリコンの供給は、熔融シリコン液面からもっぱら気相を経由して行なわれるものと考えていたが、もしそうだとすると、前記した濡れは起らない。なぜなら、結晶や成長空間の内壁がシリコンで濡れていれば、蒸気流は、成長空間から熔融シリコン側、つまり上から下に向うはずだからである。

したがって、3.3 の場合、成長空間へのシリコンの供給は、管壁のぬれを経由して液相で行なわれたものといえる。容器内の蒸気圧が高く、シリコンの気中の拡散速度が、濡れを経由する供給速度に比べて小さいためにこのようになったのであろう。

シリコンの供給量の制御は、この濡れを考慮することなしには、初期の目的を達せられない。2 項に示した方法によると、パイプの径と長さ、および拡散抵抗体の抵抗の大きさ、および成長空間と熔融シリコンの温度差の論節のいずれかによって、この制御を行ない得るから 3.3 で生じた問題点は、解消するものと思う。

4. 総 括

SiC 結晶を昇華法に類似した温度条件下で、シリコンに富んだ蒸気相から成長させ、炭素粒の内包のない結晶を得る方法の提案を行ない、実現の可能性を、予備実験の結果から検討した。

この方法は、熔融シリコンを保持する黒鉛坩堝と空の黒鉛坩堝を黒鉛パイプで連結し、空の坩堝を 2500°C 付近に加熱して、この坩堝中に結晶を得る方法である。

ここでは、この方法を実行するに当たって問題になる熔融シリコンを保持する坩堝の破損、シリコンの系外への飛散防止、および成長空間内へのシリコンの供給量の制御法について、実験結果を基に検討を加え、この方法が実現可能であると結論した。この方法を遂行する上に望ましい加熱炉の構造についても言及した。

謝 辞 この研究を行なうに当たり、貴重な御助言を頂いた東京工業大学、鈴木弘茂教授、ならびに黒鉛の加工に御助言と御協力を頂いた大磯工業(株)大森英夫氏に感謝する。

文 献

- 1) J.A. Lely, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **32** [8] 229-41 (1955).
- 2) D.R. Hamilton, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 735-39 (1958).
- 3) W.F. Knippenberg, *Philips Res. Rept.* **18**, 161-274 (1963).
- 4) A. Addamiano, R.M. Potter, V. Ozarow, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 517-20 (1963).
- 5) L.J. Kroko, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 801-8 (1966).
- 6) 猪股吉三, 三友 護, 井上善三郎, 鈴木弘茂, 窯協 **76** [5] 137-43 (1968).
- 7) 猪股吉三, 田中広吉, 窯協 **78** [10] 323-28 (1970).
- 8) 化学便覧(丸善, 1958), p. 509.

(3/15/1971 受付)