研 究

窒化アルミニウムおよび窒素を共添加した炭化ケイ素セラミックスのピエゾ抵抗効果

岡田 泰行, 林 秀考, 岸本 昭

岡山大学大学院自然科学研究科機能分子科学専攻, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1.

Piezoresistance Properties of Silicon Carbide Ceramics Doped with Aluminum Nitride and Nitrogen

Yasuyuki Okada, Hidetaka Hayashi and Akira Kishimoto

Division of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan.

Received May 31, 2006

SYNOPSIS

Evaluation samples of α -silicon carbide ceramics were first fabricated by glass capsule HIP method using powder mixture of silicon carbide and aluminum nitride with various ratio. The resultant aluminum nitride added silicon carbide ceramics were doped with nitrogen by changing the post-HIP nitrogen gas pressure. The lattice parameter increased with the amount of adding aluminum nitride indicating that the incorporated aluminum substituted smaller silicon atoms. After post-HIP treatment, lattice parameter then decreased with nitrogen gas pressure. The piezoresistive coefficient increased with the addition of aluminum nitride, it further increased with the nitrogen doping pressure.

KEY WORDS

silicon carbide, HIP, piezoresistance, co-doping, donor, acceptor

1 結 言

固体の歪みに伴う抵抗率変化をピエゾ抵抗効果と呼び、歪みの直接測定や固体の弾性変形領域での応力測定に用いられる。こうした歪み抵抗素子としてはシリコン単結晶が用いられる。これはシリコンがかなりの感度(ピエゾ抵抗係数)を有するほか、生産性や加工、接合など半導体プロセスで培われた技術をそのまま生かせるためである。

しかしながらシリコンは、200℃程度のわずかな温度上昇でも、弾性変形領域が著しく狭くなり、通常必要な歪みを与えると塑性変形を起こしてしまうため、応力を取り除いても残留歪みが残るなどの問題がある。また、さらに高温では酸化により絶縁化してしまうという問題もある。このため、検知素子が200℃の高温を直接検知する圧力センサーは実用化されていない。

炭化ケイ素は耐熱性に優れ、高温においても機械強度が保持されることから、高温構造材料としての応用が期待されている。また、バンドギャップが2.0~3.0eVと広いことから、ハイパワー用途や高温適用の半導体としても注目されている。炭化ケイ素単結晶においても、シリコン単結晶同様のピエゾ

抵抗特性が報告されていたが¹⁾、単結晶の利用が経済的に不利であり、感度もシリコンに劣ることからこれまで使われてこなかった。

これに対し我々は、安価に作製でき機械特性にも優れる多結晶炭化ケイ素において、単結晶と同等の感度を初めて報告した²⁻⁸⁾。これをふまえ、室温では、汎用で高感度のシリコン単結晶を用い、高温では、許容レベルではあるが低感度の多結晶炭化ケイ素を使う、という使い分けの提案をしてきた⁴⁻⁶⁾。ただし、炭化ケイ素を用いるときのみ、信号増幅やノイズ除去など特別な回路が必要という問題は依然として残る。そこで、感度を高めることにより、シリコンと同じ処理回路を用いることができるものと考えられる。

炭化ケイ素セラミックスに微量添加物を加えて感度向上を図ることは、高温特性を生かすことが出来るため新物質探索に比べ有利である。また、多結晶は添加物の効果を調べやすいとの利点もある。

これまで、実用面で優れる多結晶炭化ケイ素で添加物の効果を調べ、感度向上への指針を得ることを目的で検討を行ってきた。III族およびV族を独立に添加した系では、いずれも

固溶限界までは、感度(piezo抵抗係数)が向上することを報告している^{6,7,9)}。しかし、AlとN共添加の効果を調べたところ、これらの固溶によるホールと電子は独立にpiezo抵抗効果に寄与することなく相殺されることが分かった¹⁰⁾。

そこで本研究では、予備焼結の段階で、炭化ケイ素にIII-V族化合物である窒化アルミニウムを添加し、ある程度焼結させた試料を、窒素ガスを圧力媒体とした熱間静水圧加圧(HIP)処理することにより、さらに窒素のみを導入した系を作製し、piezo抵抗効果に及ぼす共添加の影響を検討した。今回、窒化アルミニウムを添加した系では、n型となり、窒素を気相で導入したときよりも感度が高くなった。また、窒化アルミニウム添加により感度が飽和したと思われた試料に窒素を気相で導入するとさらに感度が向上したのでその結果を報告する。

2 試料及び実験方法

出発原料として α 型炭化ケイ素粉末(屋久島電工(株))を用い、窒化アルミニウム(AIN; 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 3.0, 5.0 wt%) (株)トクヤマ)を単独で所定量加え、遊星ボールミル(フリッチェ)により混合粉末を調製した。このとき、混合溶媒としてエタノール、混合媒体としてジルコニアボールを用いた。乳鉢で凝集粒子を粉砕し、280 meshの篩いにて粒径を整えたのち、試料一個につき約0.70 gずつ直径10 mmの円柱形成型器に入れ、60-100 MPaの圧力で一軸加圧成型した。得られたペレットをポリエチレンバックに真空封入し、シリコンオイル中にて350 MPaの圧力で冷間静水加圧(CIP)を行った。

CIP後、得られた圧粉体を石英ガラス管に真空封止した。アルゴンガスを圧力媒体として195 MPa、1950°C、30分の条件でのHIP処理により予備焼成した。次いで得られた予備焼結体を今度はカプセルフリー法(無カプセルHIP法)にて、窒素ガスを圧力媒体として1950°C、30分の条件で再度HIP処理することにより、窒化アルミニウムに加え窒素を添加した焼結体試料を得た。

得られた予備焼結体および共添加焼結体について、アルキメデス法にて密度測定を行い、相対密度を求めた。また、それぞれの試料についてX線回折により結晶相の同定と格子定数の測定を行った。

Fig.1 Change in piezoresistive coefficient in SiC ceramics against aluminum nitride adding amount.

piezo抵抗効果の測定で、応力は力学試験機(AGS-G型 AUTO GRAPH (株)島津製作所製)を用い圧縮応力を印加し、応力印加方向に対し垂直方向の電場におけるpiezo抵抗効果をエレクトロメータ(R8340 ULTRA HIGH RESISTANCE METER (株)ADVANTEST製)を用いた直流二端子法により評価した。なおpiezo抵抗効果の大きさの評価としてpiezo抵抗係数 π を単位応力あたりの抵抗率の変化率として下記の式から算出した。

$$\pi = \frac{\Delta \rho / \rho}{E \epsilon} \quad (1)$$

(ρ : 抵抗率 E : ヤング率 ϵ : 歪み)

各試料から得られた抵抗変化からpiezo抵抗係数を算出し、piezo抵抗係数の不純物濃度依存性について考察した。

3 実験結果および考察

3.1 AIN 添加によるpiezo抵抗係数変化

III族及びV族元素化合物であるAINを単独で添加した試料について検討を行った。試料はいずれも相対密度92%以上であり、piezo抵抗におよぼす密度の影響を考慮する必要はないことを確認した。Fig.1は、AIN添加量に伴うSiC試料のpiezo抵抗係数の図である。AIN添加量を増加させるに伴ってpiezo抵抗係数の方も増加している。しかし1.0-3.0 wt%添加において値の増加が緩やかな変化となった。そこで各試料の格子定数を測定した結果をFig.2に示す。その結果、1.0 wt%添加までは添加量を増加させるに伴って試料の格子定数の方も増加している。しかし1.0-3.0 wt%において格子定数の変化が見られなくなっている。このことから固相からのSiCへのAIN添加では、1.0-3.0 wt%添加において固溶限界に到達していると考えられる。

次にAIN添加したSiC試料のキャリア判定を行うために、1 wt%添加した試料においてホール測定を行った。その結果、試料はn型である事を確認した。ここでFig.2より、固溶限界内と考えられる範囲では添加量を増加させるに伴い格子定数も増加している。一般的にSiCへの不純物の固溶は置換型であることが知られている。各元素の共有結合半径を考慮する

Fig.2 Change in lattice parameter in SiC ceramics against aluminum nitride adding amount.

Fig.3 Change in piezoresistive coefficient in 1 wt% and 3 wt% aluminum nitride doped SiC ceramics against nitrogen doping pressure.

Fig.4 Change in resistivity without load in 1 wt% and 3 wt% aluminum nitride doped SiC ceramics against nitrogen doping pressure.

Table 1 Changes in lattice parameters (c-axis) in aluminum nitride doped silicon carbide after HIP treatment in nitrogen gas pressure of 195 MPa.

AlN addition/HIP pressure	Lattice parameter /nm
AlN (1 wt%)	1.5120(5)
AlN (1 wt%)+195 MPa	1.5095(2)
AlN (3 wt%)	1.5119(5)
AlN (3 wt%)+195 MPa	1.5083(4)

と, Si (1.17 Å) は共有結合半径の比較的近い Al (1.25 Å) と, また C (0.77 Å) は N (0.74 Å) と置換固溶すると考えられる。そのため Al が固溶すると格子定数は増加, N が固溶すると減少すると考えられる。このため Fig.2 で AlN が固溶して格子定数が増加するのは, 同量の AlN が固溶すると N の置換固溶による格子定数の減少よりも, Al 置換固溶による格子定数の増加の方が変化の割合が大きいためであると考えられる。

AlN 添加では, Al と N は等量ずつ導入される。AlN の固溶限界内で導電率が向上したのは, イオン化の割合や易動度の関係から N 添加の効果が大きいためと考えられ, ホール係数が負つまり, n 型半導体となることから支持される。

3.2 AlN (1.0, 3.0 wt%) 添加試料への気相 N₂ 固溶

次に III 族, V 族元素が共添加されている AlN 添加試料へさらに気相から N₂ 固溶をさせた結果を Fig.3 に示す。添加量 1.0, 3.0 wt% のどちらの試料においても, 窒素圧力を増加していくにつれて試料のピエゾ抵抗係数が増加した。また, AlN 3 wt% における窒素圧力 195 MPa での窒素固溶を行った試料ではピエゾ抵抗係数 $\pi = 3.423 \times 10^{-9} (m^2 N^{-1})$ に達した。これは炭化ケイ素でこれまで報告されているもっとも高い感度である。

Fig.4 には AlN 1 wt% 添加試料を各窒素圧力において焼結を行った試料の比抵抗を示す。焼結時の窒素圧力が増加していくにつれて試料の比抵抗は減少し, 窒素圧力 195 MPa での焼結を行った試料では $\rho = 4.12 (W \cdot m)$ と, 窒素雰囲気での焼結

前後で比抵抗が格段に減少した。また Table 1 に AlN (1.0, 3.0 wt%) 添加試料の窒素雰囲気での焼結前後での格子定数変化を示す。この結果, どちらの試料においても窒素圧力 195 MPa での焼結後には格子定数が減少している。このことから AlN 添加試料においても, 窒素雰囲気での焼結において試料へ窒素固溶が行われていることを確認した。また, この気相からの更なる窒素固溶が生じることで, n 型半導体であった AlN 添加試料の感度向上が顕れたと考えられる。

これらの結果から, 固相での Al 添加試料 (p 型半導体) へ気相から窒素固溶を行った試料においてはピエゾ抵抗係数は減少したが¹⁰⁾, 固相から III 族 + V 族化合物である AlN を添加した試料 (n 型半導体) へさらに気相から窒素固溶を行うとピエゾ抵抗係数増加, つまり試料の感度が向上する事を確認した。AlN (s) + N₂ (g) の二段ドーピングにより, AlN が大量に導入され, 易動度の大きな電子伝導を使うことが出来るようになったため, ピエゾ抵抗効果が大きくなったものと考えられる。

注目すべきは, N₂ (g) の単独では 150 MPa で, 窒素固溶が飽和していたが, 二段ドーピングでは, 固溶量は圧力とともに増加し続ける点である。AlN (s) として入った上に, N₂ (g) としても導入されるために, N の固溶量だけ考えると膨大である。詳細はわからないが, Al の固溶で格子が広がっている上に, N が入ったために N の固溶限が広がったと考えられる。

4 結 言

本研究では, III-V化合物である窒化アルミニウムを添加してn型半導体とした炭化ケイ素セラミックス試料を, 窒素雰囲気中でポストHIPすることにより, 窒素を共添加した系について, piezo抵抗効果に及ぼす影響を検討した. AlN添加量増加に伴いpiezo抵抗係数が増加することを確認した. 更にAlN添加した試料においてn型半導体となることを確認した. AlN添加試料へ気相からの窒素固溶を行うことで, piezo抵抗係数の増加を確認した. またこれにより, これまで本研究室が検討を行ってきた炭化珪素圧力素子の中で最高感度の試料の作製に成功した. この結果, 室温で汎用的に用いられているシリコンと同じ処理回路を用いることが可能になった.

文 献

- 1) I.V.Rapatskaya, G.E.Rudashevskii, M.G.Kasaganova, M.I.Ishtitsin, M.B.Reifman and E.F.Fedotova: "Piezoresistance coefficients of n-type α -SiC", Sov. Phys. Solid State, **9**(1968) 2833-2835.
- 2) A.Kishimoto, A.Nakamichi and Y.Nakamura: "Monitoring of indentation and bending fracture in α -SiC ceramics utilizing electrical methods", J. Mat. Sci., **34**(1999)4233-4237.
- 3) G.Toyoguchi, S.Hirano, Y.Nakamura and A.Kishimoto: "Piezoresistive property of pressureless sintered silicon carbide ceramics", Trans. MRS-J, **25**(2000)645-648.
- 4) G.Toyoguchi and A.Kishimoto: "Fabrication and Piezoresistive Effect of Silicon Carbide ceramics", Trans. MRS-J, **26**(2001) 83-86.
- 5) G.Toyoguchi and A.Kishimoto: "Effect of aluminium addition on piezoresistance coefficient of beta-silicon carbide ceramics", J. Mat. Sci. Lett., **21**(2002)101-103.
- 6) G.Toyoguchi and A.Kishimoto: "Role of aluminum on fabrication and piezoresistive effect of silicon carbide ceramics", Key Eng. Mat., **228-232**(2002)251-254.
- 7) A.Kishimoto, G.Toyoguchi and H.Ichikawa: "Piezoresistivity of High-NICALON S SiC base fiber", J. Am. Ceram. Soc., **85**(2002)479-480.
- 8) A.Kishimoto and Y.Numata: "Piezoresistance Properties of α -silicon carbide ceramics doped with nitrogen", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **51**(2004)346-349.
- 9) A.Kishimoto, D.Mutaguchi, H.Hayashi and Y.Numata: "High temperature piezoresistance properties of 6H-SiC ceramics doped with trivalent elements", Mat. Sci. & Eng. B., (in press).
- 10) A.Kishimoto, Y.Okada, D.Mutaguchi and H.Hayashi: "Piezoresistance properties of silicon carbide ceramics doped with trivalent element and nitrogen", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **52**(2005)346-349.