

持続可能社会形成のための先端冶金プロセス研究



研究室紹介

Advanced metallurgy and process research for a sustainable society

Key Words : metallurgy, thermodynamics, physicochemical properties, in-situ observation

吉川 健*

はじめに

日本の素材産業は経済発展とともに発展し、経済を支える基幹産業であり、世界をリードする技術力を有しています。またそれは、金属資源から金属を取り出す製錬と加工技術を応用工学として担う冶金学（メタラジー）により支えられてきました。最近では持続可能社会へ向け、グリーントランスフォーメーションが加速化し、新しいエネルギー・資源を利用したプロセスの研究・開発が進んでいます。冶金学で取り扱う反応・現象も多岐にわたり、一層重要性が高まっています。

筆者は大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 材料エネルギー理工学講座 材料熱力学領域に2023年4月に着任しました。本領域の前身となる界面制御工学領域では、熱力学・反応速度論・融体物性論などの冶金学（メタラジー）の基礎・応用研究を先進的に行っており、現在はその発展と応用を基本理念としながら、鉄鋼・非鉄金属材料のプロセスの環境調和型化研究を行っています。金属の精錬反応では、熔融金属内の化学反応により不純物除去や成分調整が行われますが、別の視点から見れば溶鉄などの熔融金属は高温の反応媒体です。そこで、冶金学を利用して高温（融体）材料を介した新しいマテリアルプロセスの研究も行っています。本項では、その研究の一例としてパワーデバイス用

SiC単結晶の溶液成長法に関り組みを紹介するとともに、研究室の展望を述べさせていただきます。

SiC単結晶の溶液成長における合金溶媒設計

炭化ケイ素（SiC）は、バンドギャップがシリコンに比べて大きく、高い絶縁破壊電界強度を有することから、パワーエレクトロニクスへの応用が進んでいます。SiCは常圧では融点を持たないことから、シリコンのように高純度液体を冷やして単結晶育成を行うことができません。よって、高純度SiC粉末を2200℃超に加熱して分解蒸発させたのちに種結晶上に成長させる昇華再結晶法で単結晶が育成され、現在では8インチ結晶が得られつつあります。しかしシリコンより成長速度が二桁以上回り、また転位と呼ばれる結晶欠陥密度が大きいことから、SiCデバイスの広範な普及へ向け、より高速で高品質結晶を育成する技術が望まれてきました。

SiCの液相からの結晶成長法は、SiC-LEDが実用化された1980年代にはエピタキシャル層形成技術として工業応用されていました。しかしシリコン溶媒からのSiCの成長速度が小さく、長くバルク単結晶の育成技術としては注目されてきませんでした。2000年頃から省エネパワーデバイス材料としてSiCの注目度が一気に増す中で、シリコン合金溶媒を利用した溶液成長技術（図1）の開発が進められるようになりました。

筆者は、合金溶媒を用いた太陽電池用シリコンの凝固精錬法について博士論文研究として取り組んでいたことから、シリコン合金の高温熱物性を熟知していました。特にSiCの高速溶液成長を達成するうえでは炭素溶解度の高い合金溶媒が不可欠であり、炭素溶解度の大きい遷移金属の一つである鉄を主成分とする溶媒を利用するところからSiC研究に参入しました。鉄系溶媒が同じ温度でシリコン溶媒よ



* Takeshi YOSHIKAWA

1977年8月生まれ
 東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 (2005年)
 現在、大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 材料熱力学領域 教授 博士(工学)
 専門/高温物理化学
 TEL : 06-6879-7504
 FAX : 06-6879-7504
 E-mail : yoshikawa@mat.eng.osaka-u.ac.jp

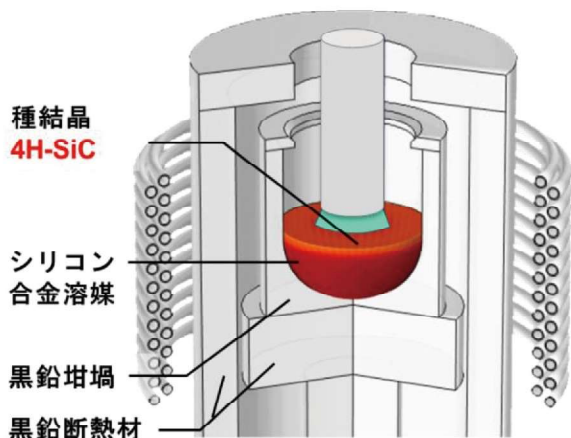


図1 SiC 高温溶液成長法の模式図：2000℃超にて黒鉛坩堝中で溶融したシリコン合金溶媒に、炭素が坩堝から溶解し種結晶部まで輸送され、溶媒中シリコンと結合してSiCの成長を促す。黒鉛坩堝の高周波誘導加熱が主な加熱方式である。

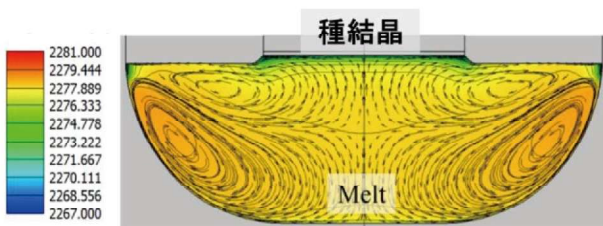


図2 SiC 結晶成長環境の熱流体シミュレーション：合金溶媒内には電磁力による渦が発生している。特に種結晶への流れを均一に作用させるとともに、種結晶面内の温度ムラが小さくなるように、部材等の構成が調整される。

り数百倍の炭素溶解度を有することを明らかにしたのちに、それを用いた溶液成長により当時の最高速成長を実現しています。その後、2000℃以上の合金溶媒中の炭素溶解度について計測技術を確立し、様々な合金中溶解度を計測するとともに、計算熱力学的手法での予測を行い、高速成長を実現するための溶媒設計を進めてきました [1, 2]。

また、多くの研究が行われているシリコン融体とは異なり、シリコン合金の融体物性の調査は非常に限られています。そこで、筆者らはその融体物性の測定と熱力学モデルによる推算の検討を行いました [3]。SiC の溶液成長技術の開発においては、熱流体シミュレーションを用いた成長環境の温度や流れの把握が不可欠なツールとなっていますが、それに搭載する融体物性を提供することでより正確なシミュレーションを可能としてきました (図2)。これら

を通じ、シリコン溶媒に比べて10倍高速でのSiCの溶液成長が一般技術として確立され、現在ではそれよりさらに一桁大きい成長速度を安定的に達成する技術の開発を進めています。

SiC 結晶の高温溶液成長界面その場観察

SiC 単結晶の溶液成長分野では目下、成長界面において結晶ステップが束なる“ステップバンチング”による界面の荒れが最大の課題となっています。界面荒れが進むと溶媒が成長結晶に取り込まれたり、SiCの異種多形の発生要因となる問題につながります。ステップバンチングの要因は幾つも想定されましたが、その理解のために成長界面を是非とも見たいと考える中で、SiC 結晶のワイドギャップ性に由来する光透過性に着想を得て、種結晶および成長結晶を通して合金溶液とSiC 結晶の高温界面を直接観察することを発案しました。常温では4H-SiC 結晶の吸収端波長は400nm以下であり、可視光全波長域での光透過性が期待できますが、温度上昇に伴いバンドギャップが縮小することから、高温での観察には適切な波長光を選択する必要があります。さらに観察時に結晶の厚み変化を直接計測するために、単波長レーザーを用いた結晶内部での干渉計測技術を導入し、成長方向ナノ計測も可能としてきました。ここでは2つの界面観察事例を紹介させていただきます。

SiC 単結晶が合金に着液した直後には、合金に単結晶が溶解する過程で、図3のように多数の黒点を生じたのちに時間経過とともに黒点部が六角錐上の窪みへと発展する挙動が見られます [4]。これは黒点部の結晶転位近傍にて、周囲の完全結晶部に比べて原子の配置が乱れているため、優先的に溶解することによると考えられます。このような局所的な溶解は、合金に予め炭素成分を溶解させた場合に抑制される傾向にあったことから、溶解速度に影響される現象であることが分かりました。実際の結晶育成時には種結晶表面の加工歪層を溶媒中に溶解除去した後に結晶成長が開始されますが、溶解窪みが形成して結晶表面の平坦性を損なわないために、結晶が着液する直前の合金溶媒中炭素濃度を適切に制御する必要性を説明しました。

一方、結晶成長の開始期には図4のような成長面の様子が見られます [5]。視野の左と右の領域で

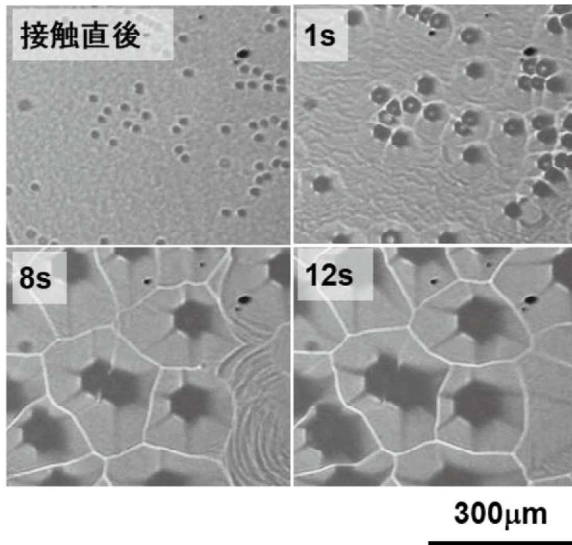


図3 SiC結晶が溶融Fe-Si合金中に溶解する反応過程：15°C/minで昇温する過程で1220°CにてFe-Si合金が上方のSiC結晶に接触、その直後から黒点を生じ、周囲に黒色部が広がり、その間に稜線が発達して窪みへと発達する。

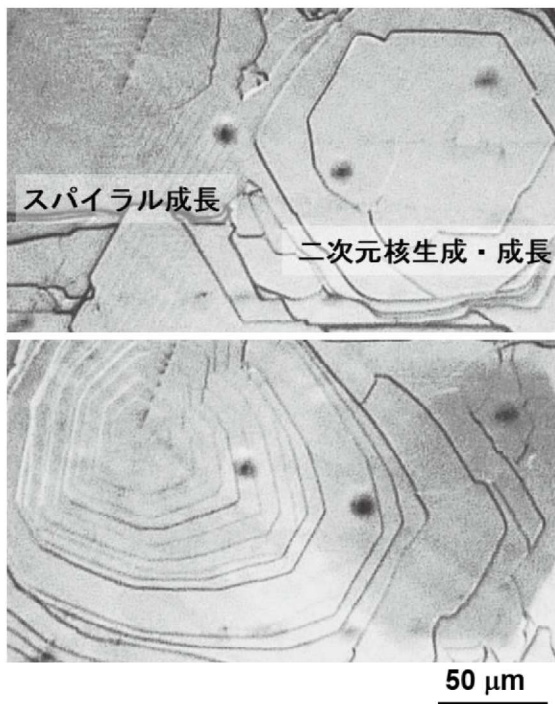


図4 1400°Cで溶融Fe-Si合金からSiCが溶液成長する様子：左右で成長様式が異なり、数nmのステップがらせんに広がるスパイラル成長丘(左)が、二次元核生成・成長丘(右)が時間経過とともに覆っていく。

それぞれ異なる成長領域が認められており、左の部分は種結晶に内在する貫通らせん転位を起点とするとスパイラル成長部であり、右の部分は二次元核生成・成長部です。このような成長領域から互いに結

晶ステップが供給しながら競合した後に、優先成長部が支配的になっていきます。この遷移を速やかに促し、成長面内で少数の成長部を形成させることが、良質な界面の形成には不可欠であり、結晶面の温度分布ならびに溶媒の流れを制御することでその実現を目指しています。

以上、1000°C超で見る対象とされてこなかった成長界面の観察に成功をおさめ、観察事実をヒントに実際の結晶成長技術の改善へとつなげる研究を進めてきました。最近では観察界面のモフォロジーから、界面・ステップの物性計測を進めています。結晶成長の数理モデルにより界面モフォロジーを再現し、界面の物性値の評価を行うことが現在の最前の取り組みです。

終わりに

本項では、SiC研究を例として当研究室の研究の取り組みを紹介しました。熱力学を用いて反応全体を設計し、反応速度論と融体物性をもとに冶金プロセスデザインを行うことを研究のベースとし、単結晶SiC以外にもセラミックス複合材料や窒化物結晶などの先端材料のプロセス研究を進めています。また高温プロセス、特に界面における反応・成長現象は未解明な部分が非常に多く、これまで進めてきたその場観察による「見える化」を進化させるとともに分光計測を組み合わせた「診える化」への発展へと進めており、SiCの単結晶成長のみならず、鉄鋼・非鉄金属やガラス・セラミックスの高温プロセスにおけるミクロ現象の観察・解析へと展開しています。一方で高温融体材料の熱力学的性質と融体物性の理解は依然として不可欠であり、物性や反応計測の基礎研究を並行して行っています。熱力学、反応速度論、融体物性を軸に、独自の高温その場観察・計測による「見える化・診える化」を武器として、高温反応現象をミクロ・ナノから理解する先端冶金学の創成を目指して研究を進めていきます。

また先端冶金学をもとにグリーントランスフォーメーションが急がれる素材産業分野との共同研究を拡げるとともに、エネルギー・原料事情の変化に柔軟に対応する次世代のものづくりを担う冶金人材の輩出も重要なミッションと考え、研究・教育活動を行ってまいります。

参考文献

- [1] 川西 咲子, 吉川 健, 鉄と鋼, 105 (2019), 389-394.
- [2] Taka Narumi, Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, Kazuhiko Kusunoki, Kazuhito Kamei, Hironori Daikoku, Hidemitsu Sakamoto, J. Crystal Growth, 408 (2014), 25-31.
- [3] Hironori Daikoku, Sakiko Kawanishi, Takehiko Ishikawa, Takeshi Yoshikawa, Journal of Chemical Thermodynamics, 160 (2021), 106476.
- [4] Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa, Kazuki Morita, Kazuhiko Kusunoki, Kazuhito Kamei, Hiroshi Suzuki and Hidemitsu Sakamoto, Journal of Applied Physics, 114(2013), 214313.
- [5] Sakiko Kawanishi, Masao Kamiko, Takeshi Yoshikawa, Yoshitaka Mitsuda and Kazuki Morita, Crystal Growth and Design, 16(2016), 4822-4830.

