

方位像顕微鏡による気相成長させた炭化ケイ素の結晶成長の解析

池田, 賢一
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

北村, 仁雄
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 | (株) ショウテック

吉田, 冬樹
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

中島, 英治
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/16581>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 22 (1), pp.7-13, 2000-06. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン :
権利関係 :

方位像顕微鏡による気相成長させた 炭化ケイ素の結晶成長の解析

池田 賢一*・北村 仁雄**・吉田 冬樹***
中島 英治***・阿部 弘***

(平成12年2月28日 受理)

Analysis of Crystal Growth in Vapor Deposited Silicon Carbide by Orientation Imaging Microscopy

Ken-ichi IKEDA*, Masakatsu KITAMURA**, Fuyuki YOSHIDA***,
Hideharu NAKASHIMA*** and Hiroshi ABE***

In order to clarify the process of crystal growth in vapor deposited silicon carbide (SiC), the distribution of grain orientation and grain boundary character of a plate cut from just above a substrate and a plate cut in parallel to the growth direction was analyzed by Orientation Imaging Microscopy (OIM).

The process of crystal growth in vapor deposited SiC is as follows. The nuclei of β -SiC with random orientation are deposited on a substrate and subsequent crystal growth occurs, $\langle 110 \rangle$ direction as a preferred orientation. Crystals with $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ and $\Sigma 27$ boundaries are predominantly observed and two of them, when they get in contact, forms random boundaries. The nuclei of α -SiC are formed at random boundaries and grow to become α -SiC crystals as large as 2 mm.

1. 緒 言

炭化ケイ素 (SiC) は耐熱性、耐食性および機械的特性に優れた材料であり、その優れた高温特性から、高温構造材料への応用が期待されている。また、SiCは導電性を持つことから、半導体製造装置用のサセプターやヒーター等の半導体関連の材料などにも開発応用されている。このように、SiCは構造材料としても機能性材料としても用いられている汎用性の高いセラミックスである。

実用化されている構造材料や機能性材料は多結晶体であるのが一般であり、その機械的性質や電気的性質等は材料中に含まれる各結晶粒の境界、すなわち結晶粒界に強く依存することが知られている。これは隣接する結晶粒の方位が異なれば、結晶粒界における原子レベルの構造が異なるためである。本研究では、結晶粒界の構造を表す言葉として「粒界性格 (grain boundary character)」を用いる。結晶粒界の構造は、粒界を挟む2つの結晶粒の相対方位と粒界面方位を知ることができれば、幾何学を用いて予測することが可能であり、その結晶粒界のエネルギーや様々な挙動を予測

することができる。しかしながら、多結晶体では、粒界面の面方位を知ることは困難であるため、個々の結晶粒界の構造を知ることはできない。そこで本研究では、粒界を挟む2つの結晶粒の相対方位のみで決定される Σ 値(2.1節にて説明)を粒界性格を表す指標とした。この粒界性格の違いで材料の特性は大きく変化する。したがって、材料の諸特性に対して優れた粒界のみを材料中に導入すれば、より高強度、高機能性材料が得られるものと期待される。

一般に、このような組織制御は、熱処理を施すことによって生じる粒成長現象を利用すれば可能である。しかし、この粒成長現象も各結晶粒界の性格に依存する。つまり、材料の特性を評価すること、また材料設計を行うことにおいて粒界性格を評価することは非常に重要なことである。これまでに、粒界性格と粒界における原子レベルの微細構造および粒界破壊強度特性や再結晶現象との相関を明らかにするために、結晶粒界を1つだけ含む双結晶試料を用いて研究が行われてきた^{1)~4)}。しかし、多結晶材料は多くの結晶粒界が存在するので、どのような粒界性格を持つ粒界が分布しているのかを知る必要がある。したがって、この「粒界性格分布⁵⁾」は、多結晶材料の特性を評価する重要な因子となる。この多結晶材料の粒界性格分布を求めることができれば、これまで行われた個々の粒界について詳細に調べられた結果をふまえて、多結晶材料の

*物質理工学専攻博士後期課程

**材料開発工学専攻修士課程
(現在 ㈱ショウテック)

***物質理工学専攻

諸特性を評価できると考えられる。

また、SiC の結晶成長に関しては、CVD 法を用いたエピタキシャル成長に関する研究⁶⁾が行われている。単結晶基板内に欠陥が入ると、基板の結晶構造とは異なる結晶粒が成長することが明らかにされており、そのような結晶粒とエピタキシャル成長した結晶粒の界面の方位関係により、成長方向が決定されると報告されている。ところで、1960年代から始まった結晶粒界に関する研究では、粒界性格分布を測定する方法として X 線背面反射ラウエ法や透過型電子顕微鏡法 (TEM) が用いられてきた。いずれの方法も双結晶には有効であるが、多結晶材料中の粒界性格分布を求めるとは多大な労力と時間が必要であった。しかしながら近年、比較的短時間で多結晶材料中の一つ一つの結晶方位の解析が可能な方位像顕微鏡 (OIM: Orientation Imaging Microscopy) が開発され、多結晶材料中の粒界性格分布を比較的容易に求めることが可能になった^{7)~9)}。OIM とは走査型電子顕微鏡 (SEM) 内で形成される菊池線を用いて個々の結晶方位を測定する装置である。また、菊池線は微少な結晶方位変化に敏感なので、結晶粒内に残るひずみの評価も行うことができる。したがって、OIM は再結晶や粒成長現象などの組織制御を用いた材料設計にとって、集合組織形成過程の評価や粒成長過程の解析など強力な手段となる。

そこで、本研究では半導体製造装置内で使用される気相成長法で成長させた SiC 多結晶を用いて、OIM による方位解析を行い、結晶方位解析と粒界性格分布測定を行うことによって、気相成長にともなう結晶成長過程の解析を行った。

2. 実験方法

2.1 粒界性格について

粒界の構造は隣接する 2 つの結晶粒の相対方位関係と粒界面方位で規定される。つまり、2 つの結晶の共通回転軸方位と回転角および粒界面方位で決定される。ここで、共通回転軸方位と回転角について Fig. 1 に説明する。粒界を挟む 2 つの結晶粒は同一の結晶構造

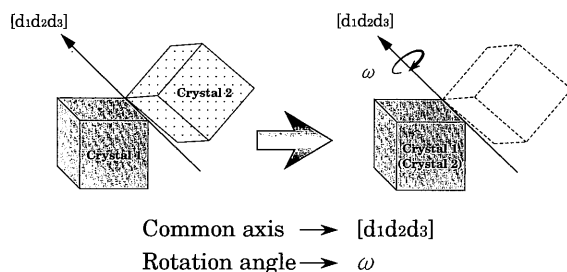


Fig. 1 The definition of common axis and rotation angle.

である限り、必ず一つの共通な回転軸と、それを中心にある角度だけ回転することによって両者の結晶を完全に一致することができる回転角を有する。この回転軸のことを共通回転軸 (common axis) と呼ぶ。また、対応格子理論¹⁰⁾¹¹⁾に基づく、共通回転軸と回転角の組み合わせによって、粒界における原子の対応度を示すパラメータである Σ 値を決定することができる。本研究では、この Σ 値を粒界性格を表す指標とした。 Σ 値には上限はなく、数千～数万といった Σ 値も存在し、任意の共通回転軸と回転角の組み合わせに対して一つの Σ 値が決定される。しかし、現実的に意味のある Σ 値は $\Sigma 27$ 以下であると言われており、それ以上の Σ 値はランダムな方位関係をもつ粒界と考えてよい。そこで、本研究では $\Sigma 27$ 粒界以上の Σ 値をもつ粒界はランダム粒界と定義した。

2.2 方位像顕微鏡による粒界性格の求め方

本研究は、方位像顕微鏡を用いて粒界性格分布を測定した。OIM は後方電子線回折 (EBSP または EBSD: Electron Backscattering Diffraction Pattern)¹²⁾¹³⁾ を用いて結晶方位の解析を行う装置である。EBSP は SEM で観察される菊池線のことであり、菊池線の形成機構は TEM のそれと同様である。各結晶粒の方位はオイラー角 (Euler angle) と呼ばれる 3 つの変数によって表すことができる。これは、各結晶の方位が基準の座標系に対して 3 回の回転操作によって完全に一致するように定めた変数であり、これらを ϕ_1 , Φ および ϕ_2 とする (ここで、本研究では Bunge¹⁴⁾ のオイラー角表記法を用いている)。立方晶系の材料の場合、基準の座標系 (結晶系) を $[100]$, $[010]$ および $[001]$ の 3 つの軸にとる。各結晶の座標系 (材料系) は測定面法線方向と、その垂直方向で表す。Fig. 2 に結晶系と材料系が 3 回の回転操作によって一致する様子を示している。3 つの各結晶軸を X_c , Y_c および Z_c , 材料系の 3 つの軸を X_s , Y_s および Z_s と表す。3 回の回転操作は次のように行われる。

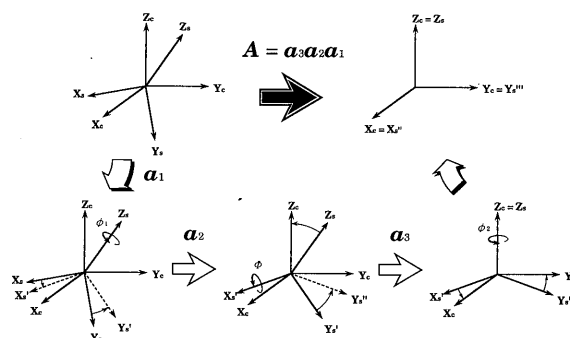


Fig. 2 The explanation of three rotations for Bunge's Euler angles.

- (1) 回転1 Z_S 軸を回転軸として ϕ_1 回転
- (2) 回転2 $X_{S'}$ 軸を回転軸として Φ 回転
- (3) 回転3 $Z_{S'}$ 軸を回転軸として ϕ_2 回転

ここで、各回転後の材料系の座標軸は $X_S \rightarrow X_{S'} \rightarrow X_{S''} \rightarrow X_C$, $Y_S \rightarrow Y_{S'} \rightarrow Y_{S''} \rightarrow Y_C$, および $Z_S \rightarrow Z_{S'} \rightarrow Z_{S''} \rightarrow Z_C$ と変化する (それぞれの矢印は Fig. 2 中の矢印に対応する). それぞれの回転マトリックスを $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ および $\mathbf{a}_3$ とすると結晶系と材料系を一致させる変換マトリックス $\mathbf{A}$ は,

$$\mathbf{A} = \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_1 \quad (1)$$

で与えられる. 結晶系を $[100]$, $[010]$ および $[001]$ としたときの変換マトリックス $\mathbf{A}$ を以下に示す.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (2)$$

とすると, $\mathbf{A}$ の各成分は,

$$\begin{aligned} a_{11} &= \cos\phi_1 \cos\phi_2 - \sin\phi_1 \sin\phi_2 \cos\Phi \\ a_{12} &= \sin\phi_1 \cos\phi_2 + \cos\phi_1 \sin\phi_2 \cos\Phi \\ a_{13} &= \sin\phi_2 \sin\Phi \\ a_{21} &= -\cos\phi_1 \sin\phi_2 - \sin\phi_1 \cos\phi_2 \cos\Phi \\ a_{22} &= -\sin\phi_1 \sin\phi_2 + \cos\phi_1 \cos\phi_2 \cos\Phi \\ a_{23} &= \cos\phi_2 \sin\Phi \\ a_{31} &= \sin\phi_1 \sin\Phi \\ a_{32} &= -\cos\phi_1 \sin\Phi \\ a_{33} &= \cos\Phi \end{aligned} \quad (3)$$

となる.

この変換マトリックスは各結晶粒につき固有のものである. このマトリックスを用いると, 隣接する2つの結晶粒間の方位関係を求めることができる. 隣接する結晶粒1と結晶粒2のマトリックスが同じ結晶系に対しての変換マトリックスとして求められているならば, それぞれを $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$ とすると,

$$\mathbf{G} = \mathbf{A}_2^{-1} \mathbf{A}_1 \quad (4)$$

と表すことにより, 結晶1を結晶2へ変換するテンソル $\mathbf{G}$ を求めることができる. ただし, $\det(\mathbf{A}_2) = 0$ でないとする.

この $\mathbf{G}$ が粒界を表すテンソルであり, $\mathbf{G}$ の対角成分から Fig. 1 中に示した回転角 ω を, その他の成分により共通回転軸 $[d_1 d_2 d_3]$ を求めることができる. $[d_1 d_2 d_3]$ と ω を用いた粒界を表すテンソル $\mathbf{G}$ を以下に示す.

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \quad (5)$$

となり, $\mathbf{G}$ の各成分は,

$$\begin{aligned} g_{11} &= (1 - d_1^2) \cos\omega + d_1^2 \\ g_{12} &= d_1 d_2 (1 - \cos\omega) - d_3 \sin\omega \\ g_{13} &= d_1 d_3 (1 - \cos\omega) - d_2 \sin\omega \\ g_{21} &= d_1 d_2 (1 - \cos\omega) - d_3 \sin\omega \\ g_{22} &= (1 - d_2^2) \cos\omega + d_2^2 \\ g_{23} &= d_2 d_3 (1 - \cos\omega) + d_1 \sin\omega \\ g_{31} &= d_1 d_3 (1 - \cos\omega) + d_2 \sin\omega \\ g_{32} &= d_2 d_3 (1 - \cos\omega) - d_1 \sin\omega \\ g_{33} &= (1 - d_3^2) \cos\omega + d_3^2 \end{aligned} \quad (6)$$

となる.

したがって, 隣接する2つの結晶粒のオイラー角から粒界性格を表す指標となる Σ 値を求めることができる. 本研究では, 上記に示した粒界性格を求める計算を, 自作のプログラムにより行った.

2.3 OIM 観察用試料

本研究で用いた試料は, グラファイト基板上に SiC を気相成長させ, 炉内に長時間保持することによって結晶粒を粗大化させた多結晶 SiC である.

この試料から観察面が基板と平行になる試料と垂直になる試料 (結晶成長方向と平行な試料) の2種類を高速ダイヤモンドカッターを用いて切り出した. 試験片サイズは観察面を約 $5 \times 5 \text{ mm}^2$, 厚さを約 1 mm とし

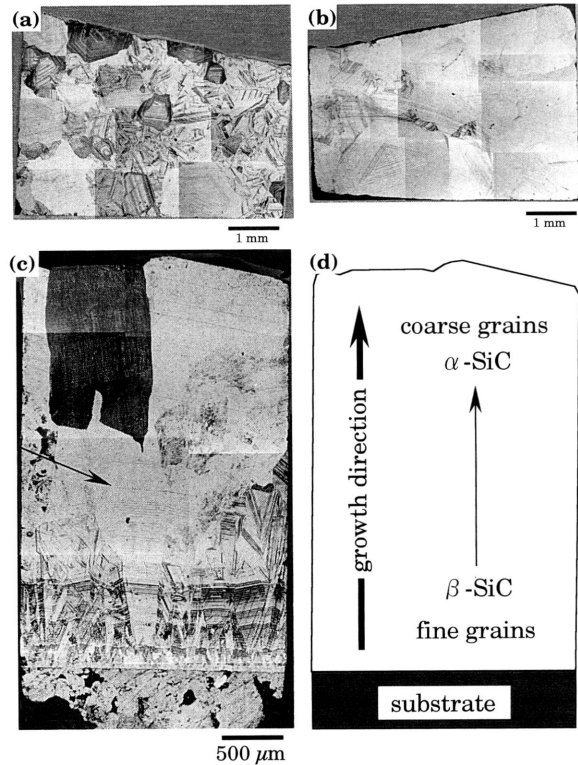


Fig. 3 Optical micrographs of vapor deposited SiC of planes (a) and (b) perpendicular and (c) parallel to the growth direction and (d) the schematic illustration of (c).

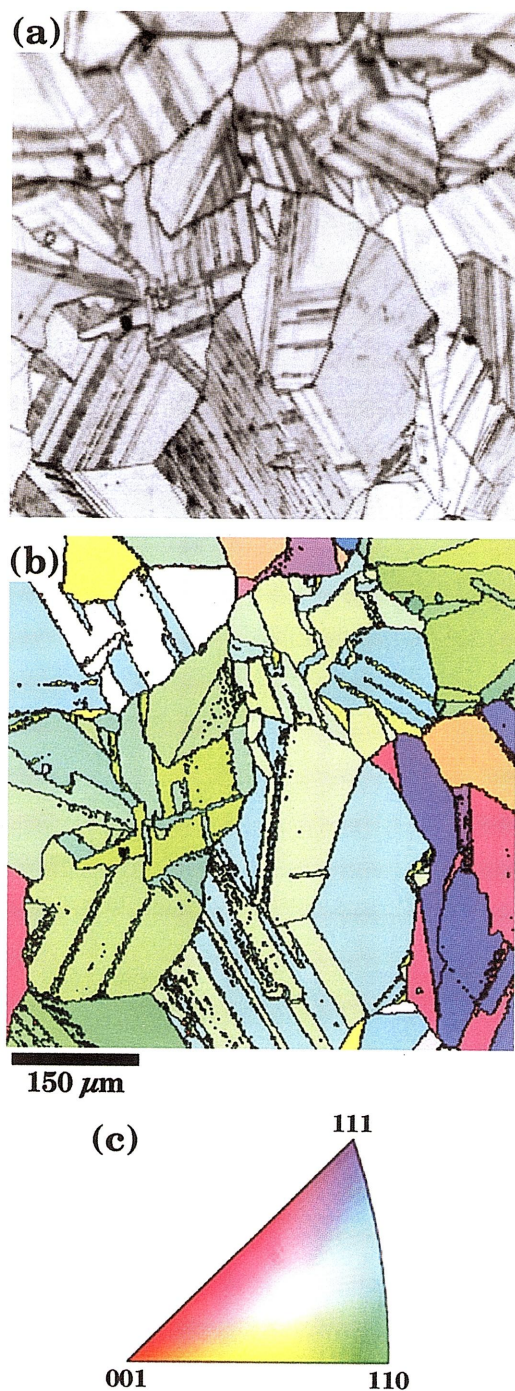


Fig. 4 OIM images of the plane just above substrate perpendicular to the growth direction, (a) IQ map, (b) orientation map of growth direction and (c) unit triangle.

た。観察面は機械研磨により鏡面仕上げした後、これにより導入された表面加工層の除去を目的として村上氏試薬 ($\text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} : \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 10 : 1 : 1$) によるエッチングを行った。

OIM 観察において測定領域 (基板平行面で $600 \times 600 \mu\text{m}^2$, 成長方向平行面で $2 \times 2 \text{ mm}^2$) で常に鮮明な菊池線が得られることを確認した後、測定間隔を基板平行面では $2 \mu\text{m}$, 成長方向平行面では $6 \mu\text{m}$ として、

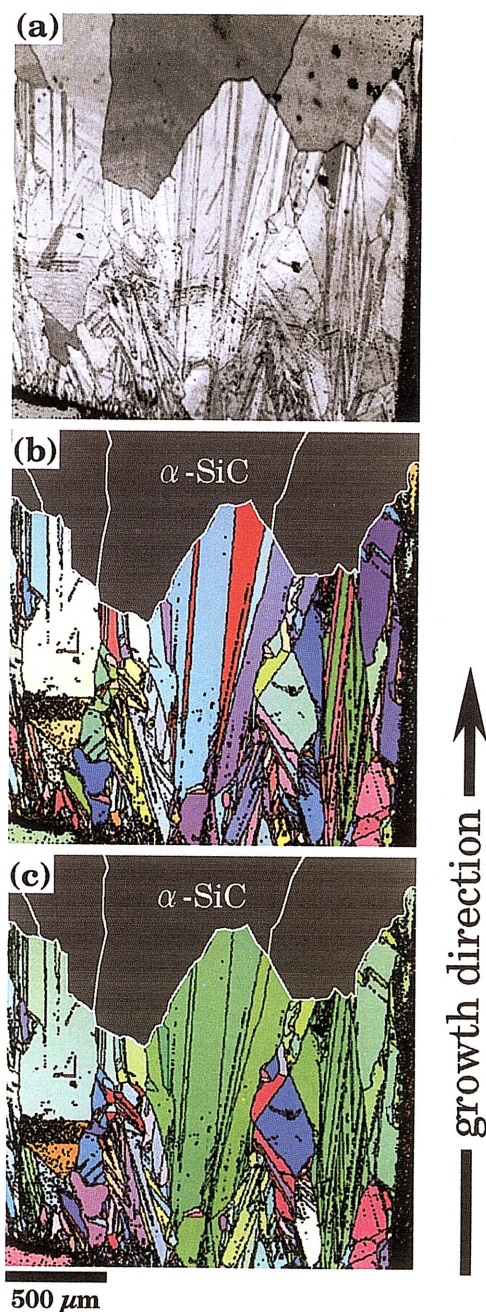


Fig. 5 OIM images of the planes parallel to growth direction, (a) IQ map, (b) orientation map of normal to analyzed surface and (c) that of growth direction.

約10万点以上の測定を行った。測定された各結晶粒の方位の情報から隣り合う全ての結晶粒のオイラー角を抽出し、自作のプログラムによって観察領域中に含まれる全ての粒界の粒界性格について解析を行った。

3. 結果および考察

Fig. 3 に本研究で用いた試料の基板平行面 (Fig. 3 (a), (b)) と成長方向平行面 (Fig. 3 (c)) の光学顕微

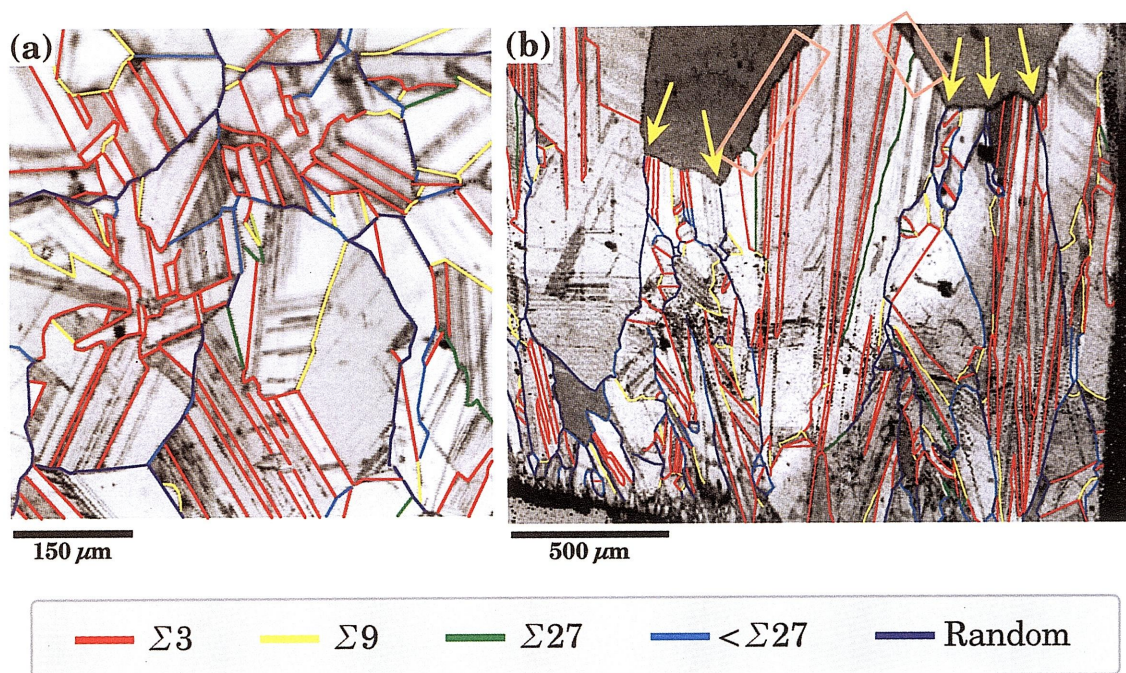


Fig. 6 The distribution of grain boundary character of the planes (a) perpendicular and (b) parallel to the growth direction.

鏡写真と成長方向の模式図 (Fig. 3(d)) を示す。結晶粒径は、基板直上では約 $150 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である (Fig. 3(a)) が、成長するにしたがって粗大化し、基板から $1 \sim 1.5 \text{mm}$ 成長した領域では、粒径が約 2mm もの粗大粒が観察された (Fig. 3(b))。また、Fig. 3(c) 中の矢印で示したように、粗大粒側には気相成長法によってある特定の面に積層した跡が確認できた。試料を粉末状に碎き、基板から約 1mm までの微細粒側と 1mm 以上の粗大粒側でそれぞれ粉末 X 線回折法により結晶構造の同定を行った結果、粗大粒側は六方晶系の $\alpha\text{-SiC}$ で、微細粒側は立方晶系の $\beta\text{-SiC}$ であることが確認された。本研究では、基板平行面と成長方向平行面の結晶方位分布から、SiC の核生成とその成長過程を検討した。また、粒界性格に関しては、初期の結晶成長との相関を明らかにするために $\beta\text{-SiC}$ に着目して解析を行った。以下に、基板平行面と成長方向平行面の結晶方位分布および粒界性格分布について述べる。

3.1 基板平行面と成長方向平行面の結晶方位分布

Fig. 4(a) と (b) は基板直上の基板平行面の IQ (Image Quality) マップと方位像である。測定領域は約 $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ である。IQ マップとは菊池線の鮮明度によってコントラストをつけた像である。菊池線は粒界やボイドなどの欠陥の周辺ではひずみが生じるため、その鮮明度は低下する。したがって、IQ マップによって結晶粒の形状を把握することができる。

Fig. 4(a) より、基板直上では結晶粒はほぼ等軸粒になっており、平均粒径は約 $150 \mu\text{m}$ であった。また、

結晶粒内には平行に直線的な粒界が入っている領域が観察された。これは 3.2 節で詳しく述べるが、粒内に導入された双晶を表している。

Fig. 4(b) は測定面法線方向の結晶方位を、Fig. 4(c) に示した標準ステレオ三角形に基づいて色付けした方位像である。IQ マップからも結晶粒の識別は可能だが、方位像を確認することにより、より明確な識別が可能となる。ただし、粒内の 2 本の双晶境界に囲まれた領域は方位像を示す方向によっては方位が異なるので、同じ結晶粒内でも色は変化することになる。

また、この Fig. 4(b) は成長方向に配向している結晶粒の方位を示している。したがってこの領域では、全体的に成長方向が $\langle 110 \rangle$ 方向になるように配向しているように見ることができる。しかし、他の領域を観察した結果、全ての領域で Fig. 4 と同様の傾向は見られなかった。したがって、基板直上では結晶粒の方位に配向性はなく、ランダムに核生成していると考えられる。

Fig. 5(a), (b) および (c) に成長方向平行面の IQ マップ、測定面法線方向の方位像および結晶成長方向の方位像をそれぞれ示す。測定領域は約 $2 \times 2 \text{mm}^2$ である。基板から成長するにつれて $\beta\text{-SiC}$ の結晶粒は粗大化していることが分かる。また、基板直上では等軸粒であった結晶粒は成長方向に伸びた結晶粒に変化している。粗大粒内には基板平行面で観察した結果と同様に双晶境界が形成されていた。前述したように基板から離れた領域では、約 $1 \sim 2 \text{mm}$ もの粗大な結晶粒が観察されたが、この結晶粒は $\alpha\text{-SiC}$ なので、方位

像は示していない。

Fig. 5(b) は、測定面法線方向に配向している結晶粒の方位を示しているが、この方向では、結晶方位に特別な配向性は見られない。しかし、結晶成長方向の結晶粒の方位を示した **Fig. 5(c)** より、粗大化した結晶粒は成長方向がほぼ $\langle 110 \rangle$ 方向に配向していることが明らかになった。また、この試料は成長すると β -SiC から α -SiC への相変態が起きていることが分かった。

これまでに、 β -SiC と α -SiC の間には両結晶構造の稠密面同士である $\{111\}_\beta // \{0001\}_\alpha$ で相変態が起こりやすいという報告¹⁹⁾がなされているが、本研究結果からは相変態における明確な方位関係は明らかにできなかった。

3.2 粒界性格分布

本研究では、気相成長させた SiC を試料として用いた。したがって、ある成長しやすい結晶面が表面に現れると優先的に原子が吸着し、周りの粒を侵食するかのように結晶成長していく。実際に、**Fig. 3(c)** の成長方向平行面の光学顕微鏡写真から、粗大粒にはある特定の面に原子が積層していることを示す線が確認できる (**Fig. 3(c)** 中の矢印参照)。しかし、粗大粒は特異な形状をしており、微細粒側の結晶粒界が何らかの影響を与えていると考えられる。したがって、結晶成長や粒成長現象を検討するに当たって、粒界性格を評価することは重要である。

Fig. 6(a) と **(b)** にそれぞれ基板平行面と成長方向平行面の粒界性格分布を IQ マップ上に示した。粒界における色分けは $\Sigma 27$ 以下の低 Σ 値粒界とそれ以上の Σ 値を有するランダム粒界で分類している。また、低 Σ 値粒界の中でも双晶の方位関係にある $\Sigma 3$ 粒界と $\Sigma 9$ および $\Sigma 27$ 粒界はさらに分類した。Brandon¹⁰⁾⁽¹¹⁾によると、対応方位からのずれは、粒界転位が導入されることで補われ、緩和できるずれ角の最大値 $\Delta\omega$ は、次式で与えられる。

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0}{\sqrt{\Sigma}} \quad (7)$$

ここで、 ω_0 は $\Sigma 1$ 小角粒界の臨界角で、一般に 15° が用いられる。したがって、本研究では、 Σ 値のずれ角の許容範囲は $\Delta\omega$ とした。

Fig. 6(a) より、等軸粒内に観察された平行な界面はほぼ全てが $\Sigma 3$ の方位関係を持つことが確認された。このことより、粒内には高密度の双晶が導入されていることが明らかになった。また、双晶以外の粒界は低 Σ 値粒界とランダム粒界が混在する組織になっていることも明らかになった。

SiC には多くの多形が存在することが知られている。

大別すると α 型と β 型になるが、これらは粒内に双晶が導入されることで、容易に構造変化する。また SiC は面心立方構造の Cu や Ni のように積層欠陥エネルギーが低いため、容易に双晶が形成されと考えられる。したがって、この双晶を含む結晶粒が相変態に影響を及ぼしているものと考えられる。

Fig. 6(b) は成長方向平行面の粒界性格分布を示しているが、基板側は **Fig. 6(a)** と同様に低 Σ 値粒界とランダム粒界が混在する組織になることが分かる。この試料は、成長するにつれて徐々に粒界面が成長方向と平行に入るように変化しており、平行な粒界は低 Σ 値粒界になることが明らかになった。粒界性格の解析の結果、これらの粒界は $\Sigma 3$, 9 および 27 粒界の存在頻度が高くなっており、特異な組織である。一般に、 $\Sigma 3$ 粒界は粒界エネルギーが低く非常に安定である。2つの $\Sigma 3$ 粒界が交わると、そこで形成される粒界は $\Sigma 9$ になりやすく、 $\Sigma 3$ と $\Sigma 9$ が 3 重点を形成する粒界の 2つを占めると、残りの粒界は $\Sigma 27$ 粒界になりうる。すなわち、 Σ 値間で以下のような幾何学的反応が成り立つ。

$$\Sigma 3 + \Sigma 3 \rightarrow \Sigma 9 \quad (8)$$

$$\Sigma 3 + \Sigma 9 \rightarrow \Sigma 27 \quad (9)$$

したがって、これら 3 種類の粒界の存在頻度が高くなったと考えられる。しかし、この 3 種類の粒界を有する結晶粒だけでは、試料全体を埋め尽くすことはできないので、ランダム粒界が粗大粒間に形成されていることも確認された。

また、この **Fig. 6(b)** から $\beta \rightarrow \alpha$ 変態がどのような場所から起きるのかを予測できる。**Fig. 6(b)** 中に四角で囲んだ領域のように、 α -SiC の成長は β -SiC の $\Sigma 3$ や $\Sigma 27$ 粒界近傍では起きていないが、同図中の矢印で示すように、ランダム粒界の先から成長している。つまり、 α 構造を持つ結晶粒は粒界における原子対応度の悪い領域から核が形成され、徐々にその面へ SiC 原子が吸着し、粒が成長していくと考えられる。

Hallin ら⁶⁾は、CVD 法による α -SiC のエピタキシャル成長において、単結晶基板に欠陥が存在するとエピタキシャル成長せずに、 β -SiC が核生成し、成長していくことを明らかにしている。本研究で起きた変態とは逆ではあるが、同様の理由により α -SiC がランダム粒界より核生成したものと考えられる。

以上の結果より、気相成長法で作製された SiC の成長過程は、以下の様になると考えられる。まず、基板にランダムに核生成し、ランダムに結晶方位が分布する。その中から、成長方向に $\langle 110 \rangle$ をもつような

結晶粒が粒界面を成長方向と平行に、 $\Sigma 3$ や 27 粒界を有しながら、優先的に成長する。そのような結晶粒同士が隣り合うと界面はランダム粒界になり、 β から α への相変態の核生成サイトとなりうる。最終的にこの核から α 粒が成長して約 $1 \sim 2 \text{ mm}$ もの結晶粒に成長する。

粒界性格 (Σ 値) は前述したように隣接する結晶粒同士の共通回転軸と回転角で決定される。したがって本研究で用いた解析では粒界面の効果は考慮していない。結晶成長過程において、粒界面の効果は無視できないので、2面トレース法を応用して粒界面方位の同定を行えば、さらに明確な成長過程を議論することができるだろう。

4. 結 言

グラファイト基板上に気相成長法によって作製された炭化ケイ素の成長過程について、方位像顕微鏡を用いて検討した結果、以下のような結論を得た。

(1) 基板直上の結晶粒径は約 $150 \sim 200 \mu\text{m}$ で、その結晶方位分布はランダムであった。また、粒界性格分布は低 Σ 値粒界とランダム粒界がほぼ同じ割合で混在することが明らかになった。

(2) 成長方向平行面では、結晶粒径が約 $150 \mu\text{m}$ から約 $1 \sim 2 \text{ mm}$ まで成長しており、成長方向に伸びた結晶粒に変化していた。結晶方位は成長方向に $\langle 110 \rangle$ が配向するような結晶粒の存在頻度が高かった。また、結晶粒が粗大化するにつれて、低 Σ 値粒界の $\Sigma 3$, 9 および 27 粒界の存在頻度が高くなることが分かった。

(3) 粗大粒側は $\beta\text{-SiC}$ から $\alpha\text{-SiC}$ に相変態していた。この相変態を起こす核生成サイトはランダム粒界であると考えられる。

謝 辞

本研究を協力していただいた九州大学学生の浜崎康

孝氏 (現: NTT ソフトウェア(株)) と気相成長 SiC の試料を提供していただいた、東芝セラミックス(株)の松尾秀逸氏に感謝申し上げる。なお、本研究の一部は平成11年度総合理工学研究科奨励研究費によって行われたものである。ここに特記して感謝の意を表す次第である。

参 考 文 献

- 1) 栗下裕明, 大石朗, 久保晴義, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **47** (1983), 546
- 2) 田中智昭, 連川貞弘, 中島英治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **58** (1994), 382
- 3) 池田賢一, 森田孝治, 中島英治, 阿部弘: 日本金属学会誌, **63** (1999), 179
- 4) 上原雅人, 中島英治, 阿部弘: 九州大学大学院総合理工学研究科報告, **20** (1998), 1
- 5) 幾原雄一編著, “セラミック材料の物理”, 日刊工業新聞社 (1999) p. 69.
- 6) C. Hallin, A. O. Konstantinov, B. Pecz, O. Kordina and E. Janzen: Diamond and Related Materials, **6** (1997), 1297
- 7) D. J. Dingley and V. Randle: J. Mater. Sci., **27** (1992), 4545
- 8) V. Randle, “Microtexture Determination and Its Application” The Institute of Materials (1992) p. 18.
- 9) 吉田冬樹, 中島英治: 九州大学中央分析センター・センターニュース, **16-2** (1998), 2
- 10) D. G. Brandon: Acta Met., **14** (1966), 1479
- 11) D. G. Brandon: Acta Met., **26** (1978), 596
- 12) J. A. Venables and C. J. Harland: Phil. Mag., **27** (1973), 1479
- 13) J. A. Venables and R. bin-Jaya: Phil. Mag., **35** (1977), 1317
- 14) H. J. Bunge, “In Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks: an Introduction to Modern Texture analysis”, Academic Press (1985) p. 73
- 15) 例えば, W. Kim, Y. W. Kim and D. H. Cho: J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998), 1669