

氏 名	しら はん ちゅう ひと
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 241 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学位論文題目	炭化ケイ素における積層欠陥の消滅とその制御 (主査)
審 査 委 員	教 授 木 島 式 倫 教 授 石 田 信 伍 教 授 遠 藤 久 満

論 文 内 容 の 要 旨

炭化ケイ素は、その優れた物性から、高温構造材料のみならず、青色発光ダイオード、高出力、高周波、高温等の過酷な環境下で使用できる半導体、エネルギー問題に立脚した観点からも熱電変換材料といったデバイスとして様々な分野において有望視されている。

積層欠陥とは、欠陥の一種であり結晶中に無秩序に導入された積層である。セラミックスの中でも、特に炭化ケイ素においては、積層欠陥の形成エネルギーが小さいことから、従来、その研究領域は主に結晶学的興味・範疇であった。しかしながら、マイクロオーダーの微細構造の制御や物性との関連性が明確化されてきている現状において、さらなる特性の飛躍を所望する立場から、ナノ及びサブナノ領域に当たる転位、積層欠陥、ツイーン、アンチフェイズバウンダリーといった欠陥の物性に及ぼす影響が検討され始めている。

炭化ケイ素において、真の実用化の観点から、諸物性に及ぼす積層欠陥の影響を定量的に明らかにするためには、結晶中に含まれる欠陥を制御することにより、所望の原子配列を有する物質を創製する必要がある。

本研究では、上記した技術革新及び要望に立脚し、まず、炭化ケイ素に含まれる積層欠陥のタイプを明らかにし、次に、欠陥タイプ別にその熱的安定性を明確化している。積層欠陥の制御に立脚したプロセスは、2種類の手法に分けている。一つは、熱処理によって積層欠陥を結晶中から除去するプロセスであり、もう一つは、結晶成長過程において積層欠陥の導入を制御するプロセスである。さらに、物性に大きく影響する多形間の相転移を誘起する積層欠陥のタイプについても明らかにしている。

以上の背景に従って、本論文は以下のように構成されている。

「第 1 章 序論」では、炭化ケイ素の合成手法及び、積層欠陥、多形に関する既往の研究を概観している。次いで、本研究を推進するにあたり、高機能炭化ケイ素材料創製に対する本研究の位置づけを明確化し、研究目的を列記している。

「第 2 章 プラズマ CVD により合成された β -SiC における積層欠陥のタイプ」では、炭化ケイ素の結晶成長過程において含まれる積層欠陥のタイプについて述べるとともに、積層欠陥の導入サイトと粒径状の関連性についても言及している。特に、従来報告されていない全く新しいタイプの積層欠陥を見出し、さらにこのタイプの積層欠陥の構造モデルについて考察している。

「第 3 章 Unstable 型積層欠陥の熱的変化」では、第 2 章において発見された新しいタイプの積層欠陥の熱的安定性を詳細に調べた結果を示している。また、そのメカニズムについて考察している。

「第 4 章 積層欠陥の熱的安定性」では、熱処理によって積層欠陥を結晶中から除去するプロセスを示している。相転移を生じない熱処理条件を明らかにし、さらに、実用化に立脚した観点から、微粒子を堅

持できる処理温度を明確にしている。また、積層欠陥の熱的挙動と微細構造変化の依存性についても言及している。

「第5章 積層欠陥の消滅機構」では、速度論及び熱処理による欠陥境界面の変化から、積層欠陥消滅のメカニズムを考察している。同時に、積層欠陥タイプごとの熱的安定性についても洞察している。

「第6章 カーボンブラックのケイ化による炭化ケイ素の合成過程における積層欠陥の制御」では、カーボンブラックのケイ化による合成経路において、積層欠陥導入を制御する手法を示し、積層欠陥導入を左右する実験パラメーターを明確化している。

「第7章 結晶化における積層欠陥導入の制御」では、プラズマCVD法により合成したアモルファス状態の炭化ケイ素から結晶化を通じて積層欠陥の導入を制御する手法を示している。本手法においては、実用化を鑑み、ナノオーダーの炭化ケイ素微粒子中での制御プロセスを明らかにし、そのメカニズムを考察している。

「第8章 $3C \rightarrow 6H$ への相転移に及ぼす積層欠陥の役割」では、多形間の相転移における積層欠陥の役割について明らかにしている。積層欠陥の相転移に及ぼす影響を定量的に明らかにしている。相転移を誘起させる積層欠陥のタイプを示し、速度論的立場から、相転移のメカニズムを考察している。

「第9章 結言」では、本研究によって明らかとなった結果を総括し、結言を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は新素材としての炭化ケイ素の物性、及び特性に影響を及ぼしうることが定性的に知られている積層欠陥に対して制御の可能性を研究している。積層欠陥についてその消滅と制御を中心に転移への影響、熱的安定性、消滅機構などを詳細に研究した結果を纏めている。

SiCには、Twin型、Extrinsic型、Intrinsic型といった従来報告されているタイプの積層欠陥以外に、不安定な積層構造を有するUnstable型積層欠陥を発見した。温度上昇に伴う消滅の途中段階を表す積層構造も明らかにし、消滅メカニズムは固相でのすべりで説明した。

熱処理により消滅する積層欠陥の機構は転位の移動と原子の拡散に律速される2種類の段階を経る事を明らかにした。拡散律速による固相での相転移を誘起する積層欠陥のタイプは、Twin型であり、転移の途中段階の原子配列像の観察に成功した。

カーボンブラックをケイ化させる固相反応機構においては、炭化ケイ素粉末の生成率と積層欠陥密度の間に相関性が得た。これにより粉末中に含まれる積層欠陥密度を変化させることが可能であることが明らかとなった。

以上の結果は新素材炭化ケイ素の欠陥構造とその制御に重要な示唆を与えるものである。本研究の成果は炭化ケイ素の物性、及び特性を発揮させる方針を示し、工業的応用に寄与するものと評価出来る。本論文の内容は申請者を筆頭とする論文に纏められ、レフェリー制度のある学術雑誌に以下の4編が公開され、他に2編が投稿中である。さらに国内および国際学術会議に9編の発表を行っている。

公開論文：

- 1) 白幡直人、木島式倫、中平敦、田中嘉一郎 “ β -SiCにおける積層欠陥の熱安定性”
Journal of the Ceramic Society of Japan 106 [5] 483-487 (1998)
- 2) Naoto Shirahata, Kazunori Kijima, Atsushi Nakahira, and Kaichirou Tanaka, “Thermal Stability of Stacking Faults in beta-SiC”, *Key Engineering Materials* 161-163, 623-6 (1999)
- 3) Naoto Shirahata, Kazunori Kijima, Xiuliang Ma, and Yuichi Ikuhara, “A New Type of Stacking Fault in β -SiC”, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol.40 No.2A 1505-508 (2001)
- 4) Naoto Shirahata, Kazunori Kijima, Xiuliang Ma, and Yuichi Ikuhara, “Thermal Change of Unstable Stacking Faults in B-SiC”, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol.40 No.6A 268-273 (2001)