

オリジナル (12)

SiC 焼結体の電気物性に及ぼす焼成温度の影響

岡野 一雄・高橋 昭男

小山職業訓練短期大学校電気科 〒323 栃木県小山市大字横倉字三竹 612-1

(1987年2月28日受理)

Effect of Sintering Temperature on Electrical Properties of Sintered SiC

Kazuo OKANO and Akio TAKAHASHI

Department of Electricity, OYAMA Vocational Training College
612-1 Aza Mitake, Oaza Yokokura, Oyama-shi, Tochigi 323

(Received February 28, 1987)

In order to apply a sintered silicon carbide to electronic devices, the relationship between sintering condition and electrical properties was investigated. High- β -phase silicon carbide was sintered at various temperatures between 1650°C and 2150°C for 0.5 hr in a vacuum furnace. The dc conductivity, ac conductivity and I-V characteristic were measured for each sample.

The electrical conductivity of samples sintered below 2040°C was several times as high as that of samples sintered above 2050°C. The silicon carbides sintered above 2050°C showed remarkable frequency dependence of conductivity and non-linear I-V characteristics, whereas the samples sintered at below 2040°C showed slight frequency dependence of conductivity and was of ohmic conduction.

In order to explain the experimental results, an energy band model was proposed, and electrical conduction mechanism was discussed based on the model.

1. はじめに

代表的な多結晶半導体の一つである SiC 焼結体は耐熱性、化学的安定性に優れた材料であり高温動作半導体材料として注目されている。我々は、この SiC を高温用サーミスタ等の電子素子に応用することを目的に研究を進めている。

SiC の電気的性質はその焼成条件に敏感であり、2000°C以下で焼成した焼結体の電気伝導度は温度依存性を示さないが、2050°C以上で焼成した焼結体は大きな温度依存性を示し、高温用サーミスタへの応用が可能であることが明らかになっている¹⁾。

このように焼結体の電気的性質は焼結条件により大きく変化するため、電気・電子材料への応用、材料設計を考える場合には、その焼結条件と電気的性質の関係について明確にしておく必要がある。また、SiC 焼結体のような多結晶半導体においては、粒界近傍の電気的性質が

焼結体の性質に大きく影響を及ぼすため、粒界近傍の微構造、エネルギーバンド構造、電気伝導機構について十分検討しておく必要がある。

本報では炭化ホウ素および炭素を焼結助剤とした SiC 焼結体の焼結条件と電気的性質の関係を明らかにするとともに、粒界近傍の微構造、電気的性質について検討を行った。まず、焼結条件としては試料の焼成温度を選び、電気的性質としては粒界の性質に大きく依存すると考えられる I-V 特性、電気伝導度の周波数依存性を選んで両者の関係について実験的に検討を行った。また、これらの実験結果を説明するため、粒界近傍の微構造モデル、エネルギーバンドモデルを提案し、これらのモデルに基づいて SiC 焼結体の電気伝導機構を理論的に考察した。

2. 実験

2.1 試料作製

実験に使用した SiC 粉末は平均粒径 0.27 μm のイビ

第6回表面科学講演大会(1986年12月4,5日)にて発表。

Table 1 Chemical analysis of SiC powder.

Al	0.03 wt%
Fe	0.04 wt%
Free SiO ₂	0.20 wt%
Free C	0.32 wt%

デン社製 β -SiC (ベータランダムウルトラファイン) であり, SiC 粉末に含まれる主な不純物は Table 1 に示す通りである。SiC 粉末に 1.0 wt% のホウ素および 2.0 wt% の炭素を焼結助剤として添加し, ベンゼンを媒体としてポリエチレン製ボールミルで 24 hr 混合を行った。混合後, 凍結乾燥により乾燥した混合粉末を, 300 MPa にて一軸加圧成形を行い, 15 mm ϕ ×2.5 mm のペレット状に成形した。焼成は黒鉛抵抗炉を用いて真空中で行った。焼成温度は 1650°C から 2150°C とし焼成時間は 30 min 一定とした。昇温速度は 1700°C まで, 30°C/min とし, および 1700°C 以上では 10°C/min とした。その後冷却速度は 1000°C までを 40°C/min, 1000°C から 500°C を 5°C/min, 500°C 以下はヒータのスイッチを切って, 放冷した。焼成後, これらの焼結体を 1.5 mm まで #600 のダイヤモンドホイールで研削し, アルミニウムを真空蒸着して電気物性測定用の試料とした。また, 焼結体の表面を鏡面研磨し, 水にフェロシアン化カリウムと, 水酸化ナトリウムを加えた水溶液中で 10 分間エッチングを行ったものを顕微鏡観察用の試料とした²⁾。

2.2 電気的性質の測定

試料の多数キャリアの判定は熱起電力を測定することにより行った。この測定は試料の平均温度を 300 K とし, 低温部と高温部に 20 K の温度差を付けて真空中で行った。また, 電気伝導度は, 真空中 300 K にて直流バイアス 1 V を印加して測定を行った。また, 電気伝導度の周波数依存性は 20 Hz から 200 kHz の範囲で試料の厚さ方向に 1 V の電圧を印加して測定した。測定は 300 K および 77 K で行った。I-V 特性は 4 端子法を用いて 300 K で測定を行った。電圧は 0.05 V から 800 V の範囲で測定した。

3. 実験結果

熱起電力の測定結果は焼成温度に関係なくすべての試料において P 型であった。

焼成温度と電気伝導度および収縮率の関係を Fig. 1 に示す。収縮率は, 焼成温度が高くなるに従って徐々に大きくなる傾向を示している。また, 2100°C 以上になると, 飽和する傾向を示している。電気伝導度については, 1850°C までは焼成温度が高くなるに従って大きくなり, 1850°C から 2030°C にかけては一定状態になって

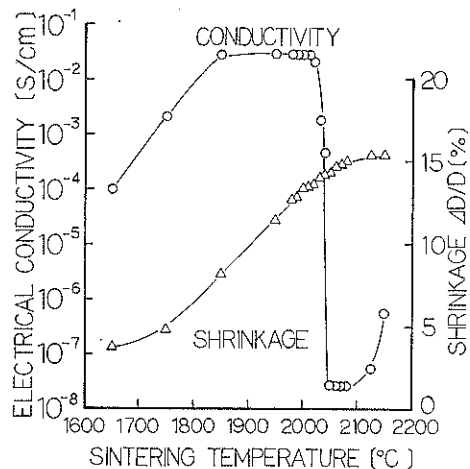


Fig. 1 Electrical conductivity at 300 K and shrinkage of sintered SiC as a function of sintering temperature.

いる。しかし 2030°C 付近から 2050°C 付近にかけて, 収縮率に大きな変化は見られないにもかかわらず, 電気伝導度は 10^{-2} S/cm から 10^{-8} S/cm へ, 約 6 桁低下している。また, 2100°C 以上になると電気伝導度は再び増加している。なお, 電気伝導度は焼成温度が 1850°C から 2020°C 付近で最大になり, 2050°C から 2100°C 付近で最小になった。

これらの試料について微構造を調べるために走査型電子顕微鏡を用いて検討を行った。Fig. 2 に SEM 写真を示す。(A) は 2000°C で焼成した試料の写真であり, 平均粒径が 1 μ m 程度まで粒成長が進行している。また気孔の割合も多く微粒子の集合体となっている。(C), (D) は 2040°C で焼成した試料の写真であり, 平均粒径が 3 μ m 程度にまで粒成長が進行している。また, 2000°C の試料に比べると, 気孔の割合が減少していることが明らかである。(E), (F) は 2050°C で焼成した試料の写真であり, 平均粒径が 3 μ m から 5 μ m 程度にまで粒成長が進行している。(B) は 2150°C で焼成した試料の写真であり, 粒径が 100 μ m を超える板状の結晶粒が認められた。2040°C で焼成した試料については, 全体的に気孔の占める割合が多いにもかかわらず, 局部的に粒成長している部分が認められた。2050°C で焼成した試料については気孔の占める割合が減少し, 成長した粒子の割合が急激に増加している。

次に, これらの試料について X 線回折法を用いて, 焼結体の多形について調べた結果を Fig. 3 に示す。(A), (B), (C), (D) それぞれ 2000°C, 2040°C, 2050°C, 2150°C で焼成した試料の X 線回折結果である。2 θ が 35.75°, 60.04°, および 72.05° で β -SiC のピークが現

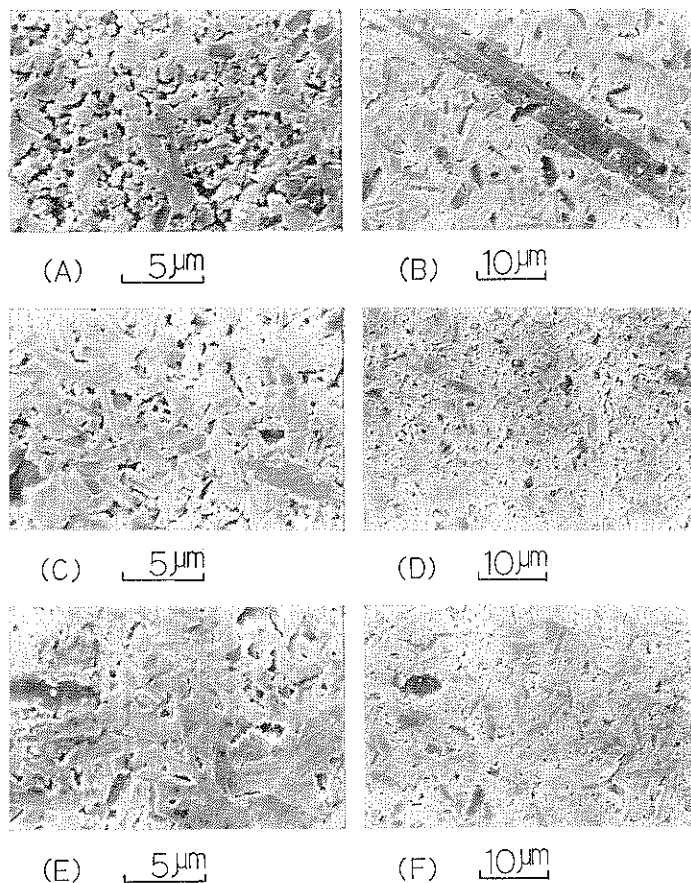


Fig. 2 SEM photographs of etched surface of SiC sintered at (A) 2000°C, (B) 2150°C, (C), (D) 2040°C, (E), (F) 2050°C.

われている。焼成温度 2050°C までの試料については、3つのピークに大きな変化は認められなかった。しかし、2150°C になると $2\theta=35.75^\circ$ のピークが目立って小さくなり、さらに $2\theta=38.27^\circ$ に 6 H のピークが若干観察された。これは 2150°C で焼成した試料の SEM 写真に板状の粒子が存在することからも予想されるように、 β -SiC が局部的に高温安定型の 6 H に相転移したと考えられる。

これらの試料について室温で電気伝導度の周波数依存性を調べた結果を Fig. 4 に示す。2000°C で焼成した試料については、周波数依存性はほとんど見られなかった。2040°C で焼成した試料については、高周波側でのみ周波数依存性が現われた。さらに 2050°C 以上で焼成した試料については、測定周波数全域にわたって顕著な周波数依存性が現われた。これらのことから焼成温度を高くするに従って周波数依存性が顕著に現われることが明らかになった。測定温度の違いによる周波数依存性の変

化を調べるために、77 K にて電気伝導度の周波数依存性の測定を行なった。この結果を Fig. 5 に示す。2000°C で焼成した試料については、300 K での測定と同様に周波数依存性はほとんど見られなかった。また 2040°C で焼成した試料については、300 K での測定結果に比べて電気伝導度が約 1 桁低下しており周波数依存性は高周波側だけに現われた。2050°C 以上で焼成した試料については 300 K での測定結果に比べて、電気伝導度が約 1 桁程度低下している。2150°C で焼成した試料でも 300 K に比べて約 2 桁電気伝導度が低下しており、周波数依存性もすべての周波数範囲で顕著に現われた。以上のことから焼成温度が高い試料ほど周波数依存性が顕著に現われることが明らかになった。また、測定温度が低い場合に周波数依存性が顕著に現われた。

Fig. 6 に 300 K で測定した各焼成温度における I-V 特性の測定結果を示す。2000°C、2040°C で焼成した試料については I-V 特性はオーミックであり、電気伝導度

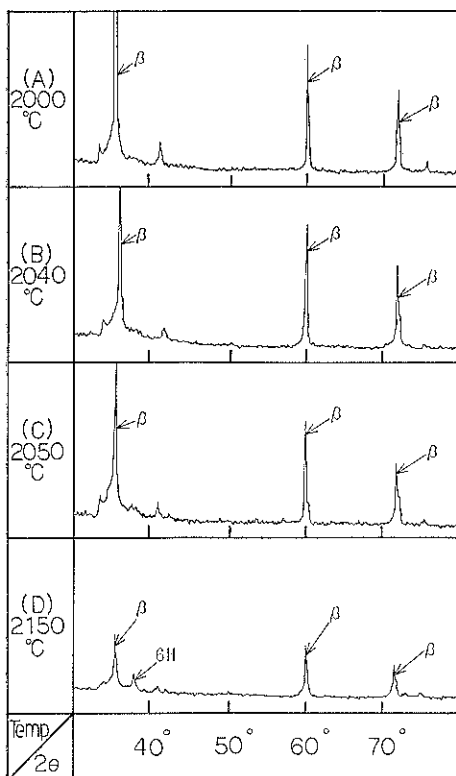


Fig. 3 Results of X-ray diffraction of SiC sintered at (A) 2000°C, (B) 2040°C, (C) 2050°C, (D) 2150°C.

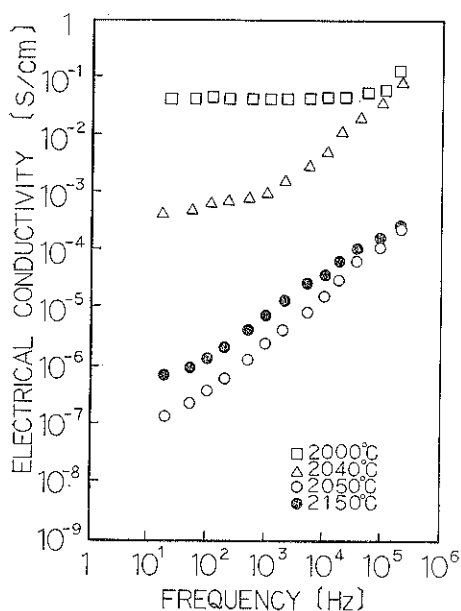


Fig. 4 Electrical conductivities at 300 K of sintered SiC as a function of frequency.

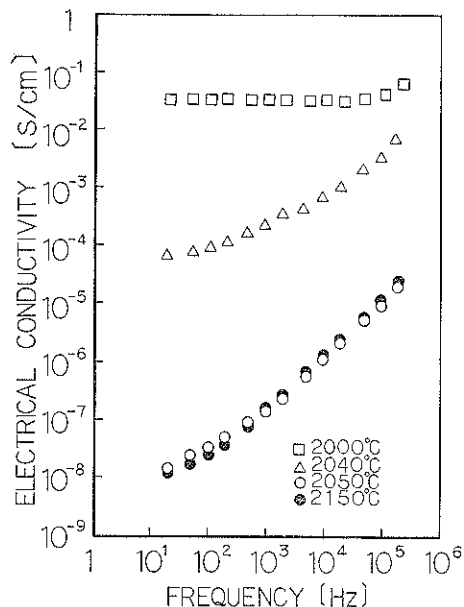


Fig. 5 Electrical conductivities at 77 K of sintered SiC as a function of frequency.

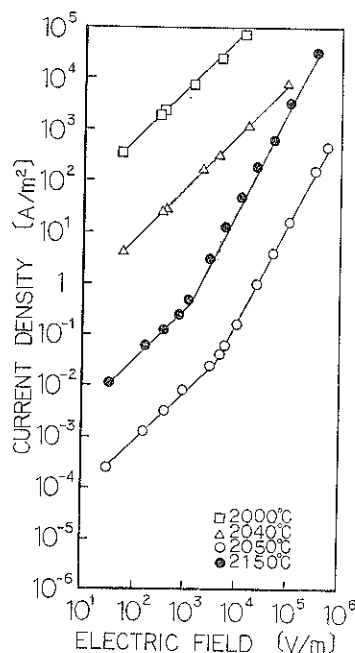


Fig. 6 I-V characteristics at 300 K of sintered SiC.

の電圧依存性は認められなかった。2050°C, 2150°C については電界強度の値が 10 V/m から 10³ V/m 付近まではオーミックであるが、10³ V/m 以上になると電流密度は電界強度のほぼ 2 乗に比例していることが明らかにな

った。また、これらの焼結体の平均粒径を考慮し、非オーミックが現われる電界で単位粒界に印加されている電圧を計算すると、0.03 V 程度であった。以上の結果より焼成温度が高い試料ほど非オーミックを示し易いことが明らかとなった。

4. 考 察

以上のような実験結果を説明するために、SiC 焼結体の微構造、エネルギーバンド、等価回路をモデル化して検討を進める。SiC 焼結体の微構造は Fig. 7(A) に示すように、粒子と粒界層からなる複合体である。粒内は単結晶半導体と同様にエネルギーバンドを構成しているが、高濃度の不純物、格子欠陥を含んでいるため、粒内のバンドギャップ内には高濃度の局在準位が存在すると考えられる。また、粒界層は結晶方向の異なる半導体の接合面であるため多くのダングリングボンドが存在し、このダングリングボンドにはキャリアがトラップされていると考えられる¹⁾。さらに SiC 焼結体の粒界層には焼結助

剤、粒成長の際に析出した不純物、ボイド等が高濃度に存在し、これらの不純物、欠陥にも多くのキャリアがトラップされると考えられる。このように粒界層にキャリアがトラップされると、Fig. 7(B) に示すようなショットキバリアが粒界の両側に形成される³⁾。ショットキバリア内は空乏層となるため、粒界近傍の等価回路は Fig. 7(C) に示すようにキャパシタンスを含む回路となる。Fig. 7(C) においては C_E は電子分極に基づくキャパシタンス、 C_L は局在準位間のホッピングによる分極に基づくキャパシタンス、 R は空乏層を横切って流れる直流電流に対する抵抗成分、 R_G は粒子内の抵抗成分である。また R_{GB} は粒界層に沿って流れる電流に対する抵抗成分である。

Fig. 8 は焼結体内を流れる電流を平面的に説明したものである。この図において (A) は低密度の焼結体、すなわち、2040°C 以下で焼成した試料に対応するものである。また (B) は 2050°C 以上で焼成した高密度の焼結体に対応するものである。これらの図において、焼結体内を流れる電流は I_{GB} : 粒界層に沿って流れる電流と、 I_G : 粒界層を横切って流れる電流に大別される。焼結体が低密度の場合には Fig. 2 に示したように単位断面積あたりに占める粒界層の割合が大きくなるため、 I_{GB} が支配的となる。一方、焼結体が高密度の場合には粒界層の占める割合が小さくなるため I_G が支配的となる。前述のように粒界層には多くの不純物、欠陥が存在して

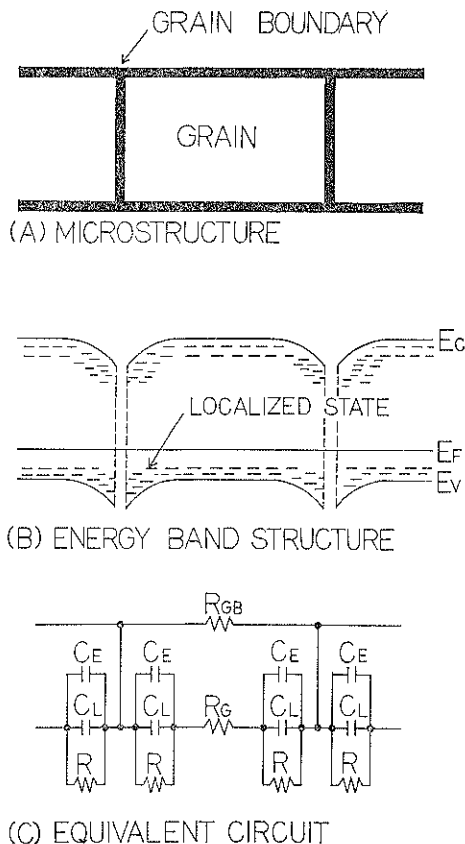


Fig. 7 Sketches of (A) idealized microstructure model, (B) energy band structure model, (C) equivalent circuit model of sintered SiC.

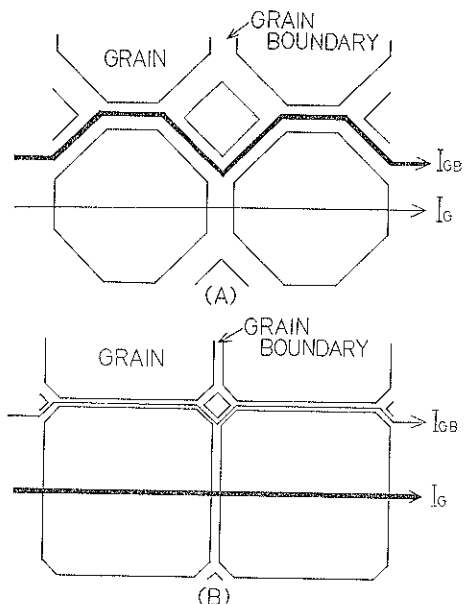


Fig. 8 Microstructure and two dimensional conduction models for SiC sintered at (A) below 2040°C, (B) above 2050°C.

いるため、粒界層には不純物バンドが形成されていること、この不純物バンドが縮退していることなども考えられる。このように高濃度の不純物を含む半導体である粒界層の電気伝導は非常に大きくなっていると考えられる。

このようなモデルに基づいて実験結果を説明する。

Fig. 1 においては、焼成温度を 2050°C 以上になると電気伝導度が 6 桁程度低くなる原因であるが、これはこの温度付近で粒界層が薄くなるためと考えられる。一般に特定の温度でこのように大きな電気伝導度の変化が表われる場合には相転移による場合が多いが、SiC 焼結体の場合には X 線回折の結果により相転移は認められなかった。

交流の電気伝導の測定結果において、2050°C 以上で焼成した試料が顕著な周波数依存性を示す理由は次のように考えられる。すなわち、2050°C 以上で焼成した試料は粒界層が薄くなっているため、 $I_{GB} < I_G$ となりショットキバリアを横切って流れる電流が支配的となる。従って、Fig. 7(C) に示す等価回路の中のキャパシタンスの影響が顕著になったためと考えられる。特に低温で測定した場合に周波数依存性が顕著になることは、低温ではショットキバリアを通過する直流成分が小さくなるため、すなわち等価回路中の R 成分が大きくなるためと考えられる。一方、2040°C 以下で焼成した試料では、 $I_G < I_{GB}$ となり I_{GB} は粒界層を流れる電流であるから周波数依存性を示さなかったものと考えられる。

I-V 特性の測定結果においても、2050°C 以上の試料だけが非オーミックを示している。これも 2050°C 以上で焼成した試料では I_{GB} に比べ I_G が支配的になっているためと考えられる。すなわち、 I_G はショットキバリアを横切る電流であり、ZnO 等のバリスタ⁴⁾で見られるようにこのバリアの高さが電圧に依存するためと考えられる。このようなショットキバリアを横切って流れる電流の電圧依存性は

$$I = I_0 \left(\exp \frac{eV}{kT} - 1 \right)$$

で表わされる。ここで V はショットキバリアに印加さ

れる電圧である。この式によれば、印加電圧 V が kT/e より大きい場合に非オーミックが顕著に現われる。すなわち 300 K においてショットキバリアに 0.026 V 以上の電圧を印加すると非オーミックが現われることを示している。これは実験結果において、単位粒界当たり 0.03 V 以上の電圧を印加することにより非オーミックが現われることとよい一致を示している。また 2040°C 以下で焼成した試料については I_{GB} が支配的となり、粒界層が高濃度の不純物を含む半導体であることを考慮すれば I-V 特性はオーミックとなる。

5. ま と め

SiC 焼結体の電気物性に及ぼす焼成温度の影響について、検討した結果をまとめると次のようになる。

- (1) SiC 焼結体の電気伝導度は焼成温度に大きく依存し、焼成温度 2050°C 付近で 6 桁程度変化した。
- (2) 焼成温度が 2050°C 以上で焼成した試料については、電気伝導度の周波数依存性が顕著に現われた。
- (3) 焼成温度が 2050°C 以上で焼成した試料については、I-V 特性の非オーミック性が顕著に現われた。
- (4) 以上の実験結果は粒界近傍にショットキバリアの存在を考えることにより説明できる。

謝 辞 本研究をまとめるに当たり、日頃より御指導いただいている神奈川大学浜野健也教授、東京工業大学中川善兵衛助教授に多大なる御助言をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 岡野一雄：窯業協会誌 94, 219 (1986).
- 2) 添田厚子、前田邦裕、鈴木康隆：窯業協会誌 94, 651 (1986).
- 3) J. Y. M. Lee and I. C. Cheng: J. Appl. Phys. 53, 490 (1982).
- 4) P. R. Emtage: J. Appl. Phys. 48, 4372 (1977).