

## SiC結晶の低温液相エピタキシャル成長

田中 昭, 塩崎伸敬, 安宅竜也, 勝野廣宣

(2001年11月12日受理)

### Low Temperature Liquid Phase Epitaxy of Silicon Carbide

Akira TANAKA, Nobutaka SHIOZAKI, Tatsuya ATAKA, Hironobu KATSUNO

(Received Nov. 12, 2001)

#### Abstract

Discussions and preliminary experiments on the solution growth of silicon carbide at 950°C are presented. Two-step solvent composed of Al and Si, which act as the solvents for Si and for SiC respectively, was used to create liquid phase Si at low temperature. Propane gas was introduced on the solution surface and reacted with the dissolved Si to generate SiC solute. Wetting solution formed on a rotating 6H-SiC substrate enhanced the transport of SiC solute to the substrate surface through its thin thickness. Sn addition to the Al-Si solution improved the wettability of solution to the substrate, and led to the growth on all over the substrate surface. RHEED pattern from the grown surface indicated that the grown layer is 3C-SiC.

#### 1. はじめに

SiC (シリコンカーバイド) 結晶は天然には隕石中に Moissanite として見出される結晶である。1892年に Acheson<sup>1)</sup>によってその工業的製造法が開発され、現在でも研磨材などの生産に用いられている。半導体としての歴史も古く、1923年に初めて注入型ELの観察された化合物半導体である<sup>2)</sup>。それ以来、発光素子としての利用が期待されながら、質の良い結晶の成長が困難なために、その研究は遅々として進まなかった。それはSiC結晶が、それ以降に発展した他の多くの半導体結晶と異なり、ダイヤモンドに次ぐ硬さ(モース硬度9)をもち、化学的にも安定で、かつ適当な溶媒金属もなく、それ自身、常圧下で融点をもたないと言った、結晶成長に不利な条件を備えていたからである。半導体グレードといえるSiC結晶の成長は1955年のLely<sup>3)</sup>による昇華法から始まった。

1957年の人工衛星スプートニク1号による宇宙時代の到来とともに、放射線損傷に強いSiC結晶が再び注目され、特に液相成長法の開発が進められた<sup>4)</sup>。この液相成長法はSi(シリコン)をカーボン坩堝中で溶融し、反応

によって生成したSiC成分を、Si融液を溶媒として液相成長するものである。必然的に成分の原料であるカーボン坩堝の不純物が問題となり、かつ成長温度はSiの融点(1420°C)を越える高温にならざるを得ない。しかし、この方法を用いて、やっと発光ダイオードの開発に漕ぎ着けることができたのである<sup>5)</sup>。

一方、昇華法によるバルク結晶の成長も、1978年のTairovら<sup>6)</sup>による改良Lely法の進展を見、今では50mm径の結晶ウエハーが市販されようとするまでになった。この大口径基板の出現は、近年のCVD(化学的気相成長)技術の発展と相俟って、シランガスやプロパンガスを原料とするSiC結晶の気相成長法を進展させた。そして今、高耐圧・高効率パワーデバイスの開発が精力的に進められている。

これはSiC結晶が広い禁制帯をもつといった物性面の魅力だけに依るものではない。その構成成分であるSiとC(カーボン)は地球上に豊富に存在し、かつ安全・無公害である。こうしたSiC結晶によって現代社会の抱える資源の枯渇、エネルギー危機、公害といった地球規模の問題に対処すべく、大きな期待が寄せられていることに依る。SiCにとっては第三の興隆期を迎えていると

言える。

しかしながら、SiCデバイスの開発が進むにつれて、改良Lely法による成長結晶に存在するマイクロパイプ欠陥がクローズアップされてきた。この欠陥はCVD法では埋めることができず、デバイスの量産では大問題である。その成因には諸説あるが、改良Lely法が2200℃を越える高温での昇華法であることにも起因すると言われている。こうした欠陥は液相成長では生じず、また基板上への液相エピタキシャル成長によって埋められることが見出され、今再び液相成長に熱い視線が向けられるようになった。

歴史的に観て、SiCの液相成長が気相成長に採って代わられたのは、Si融液を用いるために、その成長温度が結局は1700-1800℃といった高温にならざるを得ず、耐熱を考えると成長装置自体の設計や構造材の選択に自由度もなく、層厚制御や不純物制御が不利であったことに依る。もちろん古くからこの成長温度を低くすべく、種々の溶媒金属や方法が探査されてはいるが<sup>7)</sup>、決め手は見出されていない。最近、Syvajarviら<sup>8)</sup>はSiにSc(スカンジウム)を添加することによってCの溶解度を高めることができること、溶媒移動法によって高速成長ができることを報告しているが、成長温度は1700℃と高い。溶媒移動法の原料を気相原料に置き換え、厚さの薄い金属溶液膜を飽和するエピタキシャル成長の報告もあるが、成長温度は1200-1450℃である<sup>9)</sup>。Maukら<sup>10)</sup>はZn(亜鉛)-Al(アルミニウム)溶媒を用いて1000℃近辺で成長できることを報告しているが、過飽和の出現は

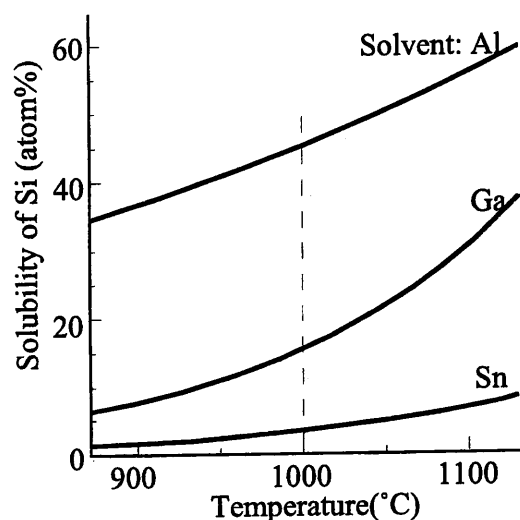


Fig.1. Si solubility into Al, Ga and Sn melts in the temperature range from 900 °C to 1100 °C.

Znの蒸発に依っている。

本研究の目的は、SiC結晶の液相成長温度を1000℃以下に下げることにある。この条件が実現できれば、液相Siの化学的活性も低くでき、また石英やカーボンといった構造材が自由に使えるようになるので、いわゆる通常の液相成長技術、例えばスライド法などが適用できるなど、SiCデバイスの新しい作製技術が展開できる可能性が出てくる。特にSiC結晶はバンドギャップの異なる種々の結晶形(poly type)をもっている。これらを制御してエピタキシャル成長ができるようになれば、完全格子整合系のヘテロ接合が実現でき、新しいSiCデバイスの開発が展開できる。以下、低温成長の要件の検討とその実現方法、新しい成長方法の開発による基礎実験について報告する。

## 2. 低温成長法の検討

### 2.1 低温成長用溶液

SiCの溶媒としてSi融液以外の有効な溶媒金属が見つかっていない現段階ではSiを溶媒とせざるを得ない。そこでSiを低温においても十分に溶解することができ、かつ1000℃においても蒸気圧の低い金属に着目した。Fig.1にAl, Ga(ガリウム), Sn(スズ)へのSi溶解度の温度依存性<sup>11)</sup>を示す。これらの金属は古くからSiの液相成長の溶媒として用いられてきた金属であり、例えば1000℃のAlは約45モル%のSiを溶解することができる。この溶解したSiをSiCの溶媒として利用できれば、1000℃以下のSiC用溶媒が実現できる。もちろんSi結晶を成長するわけではないので、成長温度においてSiは未飽和である必要がある。このように溶媒金属にSiを溶解し、そのSiをSiCの溶媒とするので、この溶媒を二段階溶媒と仮称している。その概念図をfig.2に示す。

### 2.2 極微溶解度の問題

Si融液へのCの溶解度が、800℃でGaAs(砒化ガリウム)結晶の液相成長をおこなう時のAs(砒素)濃度となるには、1800℃から1900℃の高温を要する。まして前述した二段階溶媒を用いると、温度が低いこととSi濃度が下がることによって、Cの飽和濃度は極微である。このことは例え溶液中に多少の温度勾配を設けても、溶質Cの濃度分布にはほとんど濃度勾配が生じないことを意味する。結晶が成長するためには溶質原料の供給と溶質の輸送が必要不可欠であるが、従来のように原料供給に固相原料の溶解を用い、それを単純に温度勾配によって輸送しようとしても、いずれの過程の駆動力も拡散場

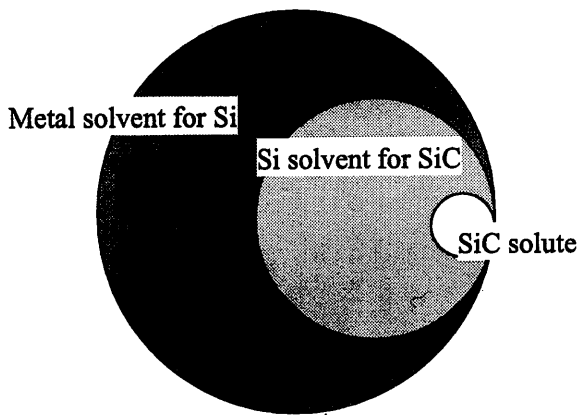


Fig.2. Illustration of two-step solvent; Al solvent dissolves Si, and the dissolved Si dissolves SiC solute.

であるから、濃度勾配が小さいことは致命的である。すなわち原料供給に通常の固相原料の溶解現象は期待できず、輸送も覚束ない。これら二つの問題に対して、以下のように考えた。

### 2.2.1 SiC 溶質の供給：溶解Siとプロパンガスとの反応

固相原料の溶解が使えないとすると、気相原料を使わざるを得ない。気相原料にはSiとCの両元素を含むガスも考えられるが、ここではSiが既に溶液中に存在すること、Cの原料としては炭化水素ガスが利用できることに着目して、溶解しているSiと炭化水素とを成長溶液の表面で反応させることを検討した。炭化水素の種類は多いが、気相成長にもよく用いられ、爆発濃度範囲の狭いプロパンガスを選択した。

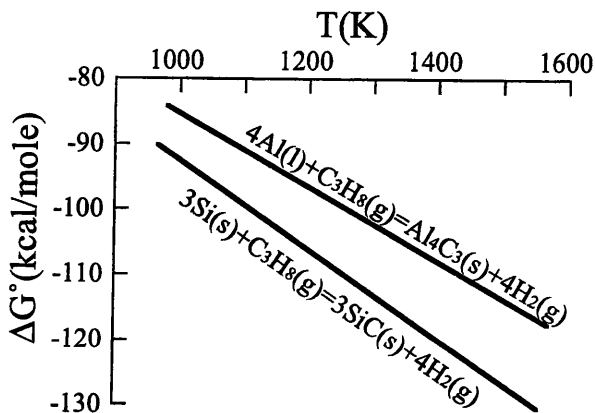


Fig.3. Gibbs' standard free energy change of reactions generating SiC and Al-carbide.

Fig.3にSiとプロパンとの反応の標準自由エネルギー変化を示す。1000℃近辺において、この自由エネルギー変化は十分に大きな負の値であり、平衡論的にはこの反応によってSiC溶質原料が生成できることが判る。Siを溶解している金属がSnやGaの場合、これらは炭化物を生成しないので問題は無いが、図中に示すように、Alを用いる場合にはプロパンと反応してAlの炭化物を生成する可能性がある。そこで一時的にAl炭化物が生成したとしても、結果的にSiCが生成できる条件が無いかを検討した。

Fig.4はAl炭化物が生成したとして、それと溶解Siとの反応の自由エネルギー変化を計算した結果である。図中のパラメータ  $a(\text{Si})$  は溶液中のSiの活動度であるが、近似的に濃度と考えてよい。この計算結果から、1000℃において溶液中のSi濃度が0.2原子分率以上あれば、例えAl炭化物が生成しても、溶解Siと反応してSiCを生成することが判る。こうした計算は金属AlとSiC微粒子との複合材で軽量構造材を造ろうとする分野においてもなされており<sup>12)</sup>、同様な結果が得られている。幸いなことにAlへのSiの溶解度はこの濃度を十分に越える。したがってAl炭化物を生成することなくSiCを生成するSi濃度は容易に実現できる。加えてAlが炭化物を作りやすいという性質は、後述する実験結果で証明するが、Al溶媒を用いた時のSiCの生成反応において、触媒的な効果を発現する。

このようにSiを溶解した溶液上にプロパンガスを供給すれば、溶液表面でSiCが合成でき、それが溶液中に存在する液相のSiに溶解して溶質を供給できると考えられる。

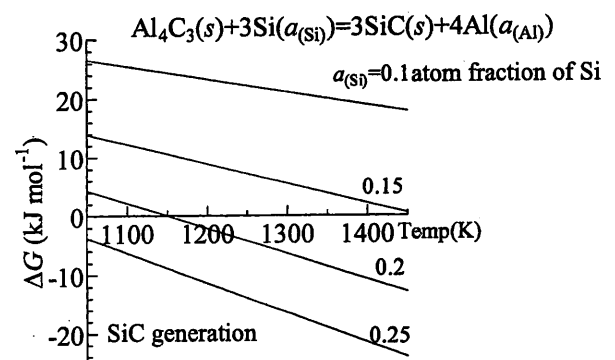


Fig.4. Gibbs' free energy change of reaction generating SiC from Al-carbide and dissolved Si.

## 2.2.2 溶質の高速輸送：濡れ液および対流の利用

温度差法における溶質輸送の駆動力は、原料を高温に保ち、基板結晶を低温に保つことによって生じる場所的な溶解度差に基づく溶質濃度勾配である。溶解度が極微である今の場合、従来の温度差法のように原料と基板結晶とを離れた配置で濃度勾配を出現させることは望めない。そこで希薄な溶質を高速輸送する方法を検討した。

一つの可能性は、数十 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ 厚さの溶媒層に温度差を付ける溶媒移動法である<sup>9)</sup>。しかしこの方法では広い面積に亘って厚さの薄い溶媒層が均一に移動してくれることはない。これがこの方法によるSiC成長が工業的技術にならない所以である。そこで如何にすれば薄い厚さの溶液層が人為的に成長期間中保持できるかを考えた。特に今の場合、前項で検討したように溶液表面で溶質を合成し供給する。すなわち溶液表面が溶媒移動法における原料と等価である。この条件を実現するための一つの方法として、濡れ液の利用を考えた。

Fig.5に示すように、基板の下半分を溶液に浸し、基板を回転すれば基板表面に濡れ液層が形成できる。その断面形状は基板と溶液との濡れ性、溶液の粘度や表面張力、回転速度などで決まるが、いずれにしても濡れ液の先端部は原子的尺度の薄さのはずである。基板を低温に保ち、濡れ液表面に原料を供給すれば、極薄い溶液層を介する溶媒移動法の配置となり、実効的な速度の輸送と

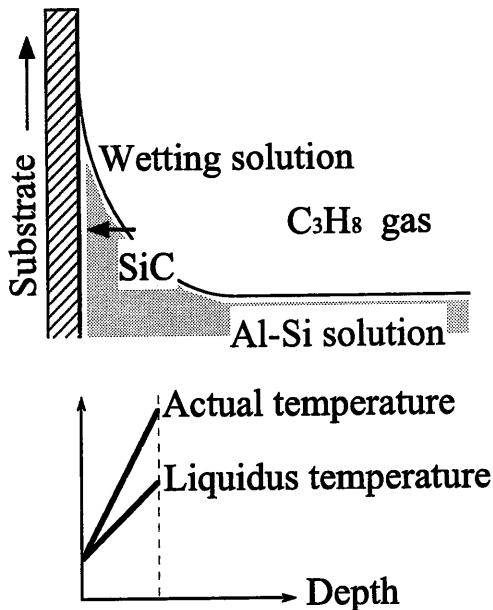


Fig.5. Schematic drawing of the growth from wetting solution.

成長が期待できる。しかも濡れ液は基板の回転を続ける限り定期的に形成できるから、溶媒移動法の配置が崩れることはなく、基板全面を濡れ液が通過するので大面積成長への適用可能性ももっている。

二つ目の可能性は対流に依る輸送である。上述のように基板を回転するのであるから、成長溶液中には強制対流が生じる。この対流は溶液の攪拌効果によって溶液表面でのSiC溶質の合成を促進すると共に、その溶質の基板部への輸送に寄与する。さらに、基板と溶液との相對運動の増大は、界面近傍の境界層の厚みを薄くし、急峻な拡散場を発生するから、基板面上の成長に有利に働くことが期待できる。もちろん結晶成長の駆動力を与えるために、基板は溶液よりも低温に保つので、自然に発生する熱対流もこれに寄与できる。

どの輸送機構が最も効果的かは実験結果に依るが、最も特徴的な「濡れ液」利用に因んで、今はこの方法を「濡れ液成長法」と仮称している。

## 2.2.3 エピタキシャル成長：濡れ性の制御

濡れ液成長法によるSiC結晶のエピタキシャル成長の場合、入手し得る基板は6H-SiC基板である。問題は2.2.1項で検討したAl-Si成長溶液と基板との濡れ性である。残念なことに、Si溶解度の最も大きなAl融液とSiC基板との濡れ角の報告値<sup>13)</sup>は、両者の濡れがそれ程よくないことを示している。そこでこの改善が要求される。

Fig.6はAl, Ga, Snの成長温度近辺での表面張力である<sup>14)</sup>。濡れ性に関する直接的な報告はないが、濡れの現象が界面エネルギーと表面張力とのバランスに基づくとするならば、表面張力の小さな溶液ほど濡れ角の小さいことが期待できる。今、AlとSnとを比較するとSnの表面

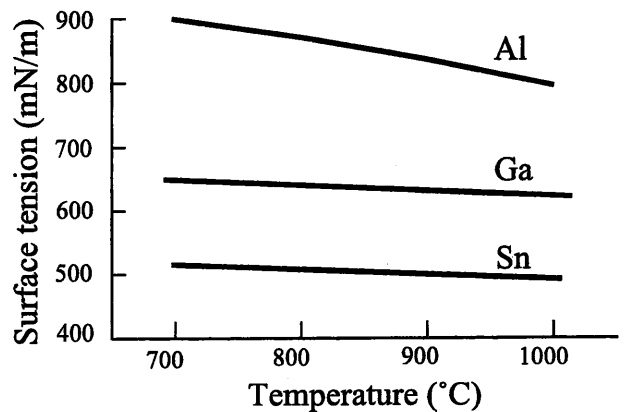


Fig.6. Temperature dependence of surface tension of Al, Ga and Sn melts.

張力が小さい。このSnをAlに混合すれば溶液の濡れ角を小さくできる可能性がある。

Fig.7にはこれらの金属融液の熱伝導率を示す<sup>14)</sup>。Alの熱伝導が頗る良いことは周知であるが、このことは同時に溶液中に温度差が付きにくいことを意味する。これに比べてSnの熱伝導率は低い。両者の混合溶液の熱伝導が必ずしも混合比率と線形関係にあるとは限らないが、少なくともAlの単独溶液よりも低くなることは十分に期待できる。したがって成長溶液としてAlにSnを混合することは、Siの溶解度としては多少の低下をきたすが、濡れ性と熱伝導の観点からは好都合といえる。幸いAlとSnはAlの融点(660℃)以上の温度であれば任意組成で混ざり合う<sup>11)</sup>。

### 3. 実験方法

Fig.8に製作した成長装置の主要部を示す。基板上に濡れ液を形成することを想定して、水平から30°傾けた台座の上に成長系を組み立てた。坩堝はカーボン製で、溶液溜めの内径は22mmである。この坩堝は50mmφ石英反応管の中に置かれるが、外部のモーターと気密を保持したまま、1rpmあるいは10rpmで回転できる。その底部は10mmφの石英管を通して水素ガスを400ccmの流速で吹きつけて冷却している。この水素ガスは別途反応管下部から導入する200ccmの水素雰囲気ガスとともに反応管上部より排出した。坩堝上面には8mmφの穴が開けてあり、6mmφの石英管が坩堝内に開口してい

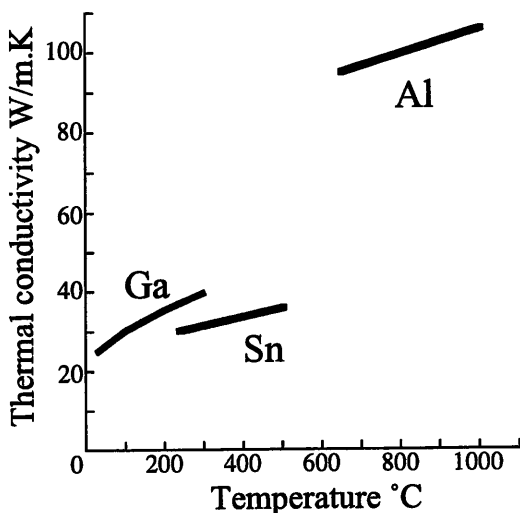


Fig.7. Temperature dependence of thermal conductivity of Al, Ga and Sn melts.

る。この石英管を通じてプロパン(5% Ar希釈, 10-14ccm)を水素ガス(10ccm)とともに溶液上面に導入した。加熱は赤外線ランプ加熱で、主として溶液部および坩堝内の気体部が加熱できるように配置した。この時、ランプの電力を熱電対による実測で、基板を置く坩堝内底部が950℃となるように設定した。

SiC溶質の合成実験には基板は用いないが、エピタキシャル成長の実験には6H-SiC結晶基板を用いた。坩堝底部には15mm角の基板が固定できるが、今の場合、準備できる基板が7mm角なので、底部中央にカーボンピンを設け、そのピンと底面周縁との間に固定して濡れ液が基板面上を通過するようにした。基板は仕込み前に弗酸処理をして用いた。

溶液の量は濡れ液形成のために、基板の下半分を浸さなければならない。一例として溶液をAl, Sn(7:3)およびSiで構成する場合の重量はそれぞれ0.88g, 1.65g, 0.52gである。このSi量は950℃で未飽和とするために、900℃におけるAlおよびSnへの飽和量を目安として決めた。Gaを用いる場合も同様である。

### 4. 実験結果および検討

#### 4.1 溶質の低温合成

この実験では基板を用いずに溶液を入れた坩堝を10rpmで回転しながらプロパンガスを吹き込んだ。950℃で10時間保持した後、固化した溶液を塩酸に浸け、溶媒であったAlとSnあるいはGaを溶解除去した。その後には冷却期間中に析出したSiの微結晶が多数存在しているので、これを弗酸と硝酸との混液に浸して除去し

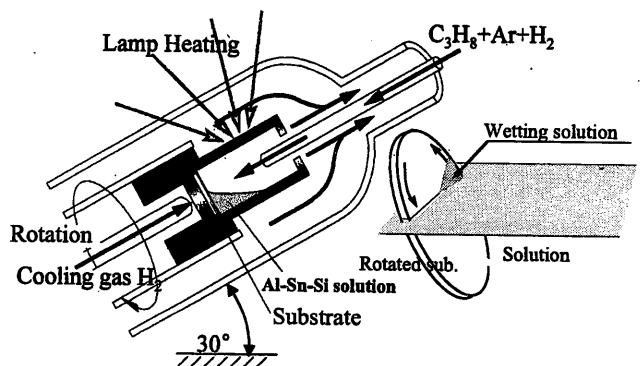


Fig.8. Schematic drawing of the system used for the synthesis and the growth of SiC.

た。その残渣として黒色をしたかなりの量（約15mg）の粉末が得られた。これらの化学処理によって溶け残る成分はSiC結晶か、有るとすればカーボン粒であるはずである。Fig.9にその粉末のSEM像を示す。多くの $\mu\text{m}$ サイズの三角形を基調とする結晶粒から成っており、カーボン粒ではない。SiC結晶には多くの多形が存在するが、三角形の晶癖を現わす結晶形は立方晶3Cだけである。Fig.10にこの粉末のX線回折の結果を示すが、報告されている3C-SiC粉末からの回折角ならびにピーク間の相対強度<sup>15)</sup>ともによく一致し、得られた粉末が3C-SiCであることが確認できた。

実験後のカーボン坩堝の内壁に腐食された後は見られないので、SiCを生成するカーボンはプロパンから供給されたものである。供給したプロパンの総量と、得られた粉末状SiCの重量との比較から、供給プロパンの約1%がSiCの合成に使われたことになる。この収率は合成温度、溶液成分や組成、プロパン分圧、溶液攪拌の程度などの条件に依存するであろうから、結晶成長の評価

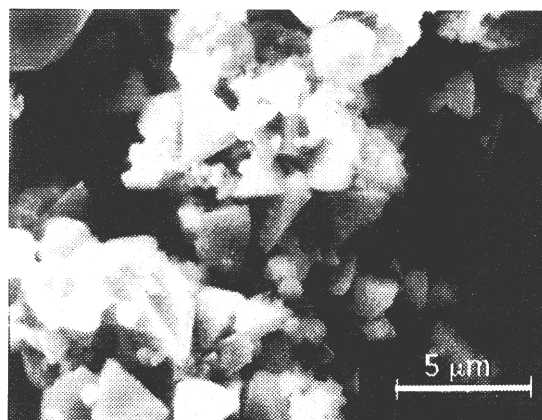


Fig.9. A SEM image of SiC crystalline powder produced in Ga-Al-Si solution reacting with C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gas.

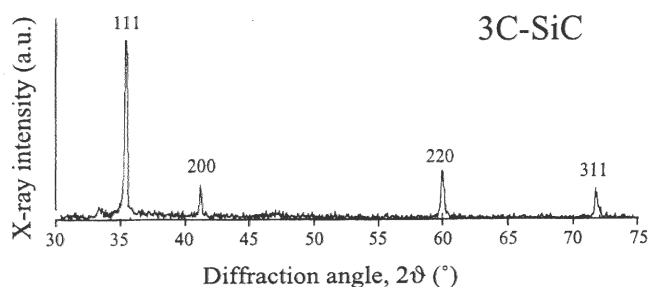


Fig.10. X-ray diffraction peaks for the powder, showing 3C-SiC crystals.

とともに今後、最適値を見付けていくべきものである。

Alを使わない、例えばGa-Si溶液の場合には評価し得るほどのSiC粉末は得られない。溶液中のSi濃度がAlの場合より低いこともあるが、それを考慮しても非常に少ない。Alを用いることでSiCの合成が顕著になるこの現象は、fig.11の模式図で示すように、溶解Siとプロパンとの直接的な反応に加え、溶液の主成分であるAlが炭化物を作りよく、このAl炭化物が溶液中のSiと反応してSiCを生成する反応過程が頗る速いことに依るものと考えられる。

#### 4.2 濡れ液の効果

溶解Siとプロパンとの反応によってSiCが合成できることが判ったので、この溶液を成長溶液としてSiC基板上への成長の基礎実験をおこなった。Fig.12はAl-Ga-Si溶液から10rpmで回転するSiC基板のSi面上に8時間の成長をおこなった結果である。2-3 $\mu\text{m}$ サイズの多くの小さな三角形の結晶が見られた。これらの結晶の発生密度には分布が見られ、基板の回転中心近くでは希薄であ

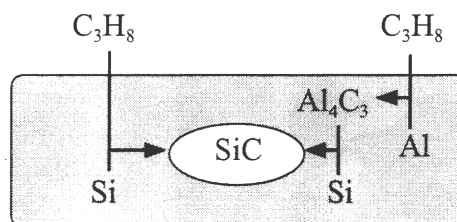


Fig.11. Illustration of SiC synthesis reactions in Al-Si solution with propane.

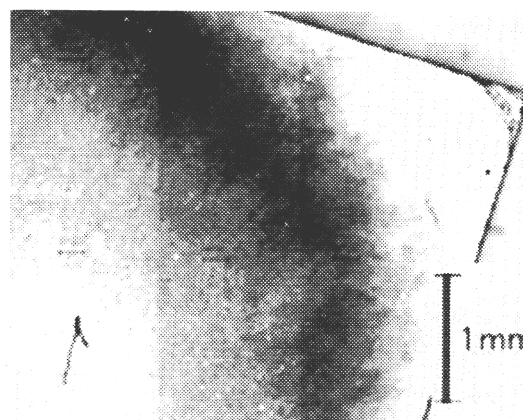


Fig.12. The combined micro-photograph of a rotating SiC substrate surface after the growth using Ga-Al-Si solution.

り、周辺に近づく程その密度が濃くなっていた。写真の濃さが密度分布に対応している。最も濃い密度の領域では、それらの結晶が互いに融合を始めており、層状成長への初期過程を現わすものと思われる。この傾向は基板回転速度が1rpmの場合よりも10rpmの時の方が顕著である。

基板と溶液との相対運動の速さの違いはメニスカス形状の違いを生じる。回転基板の中央付近よりも周辺の方が相対速度は大きいので、溶液は高く引き上げられ、より先鋭な薄い濡れ液を形成する。この効果はもちろん回転速度が速い程効く。実験結果はこうした濡れ液の効果を現わしたものと考えられ、2.2.2節で議論した溶質輸送がおこなえたと言える。

もちろん回転基板の中央部と周辺部における溶液との相対速度、あるいは回転速度の増大は、境界層の厚みを薄くし、上述の実験結果の定性的な説明をおこなうに十分な根拠となり得るが、次節の実験結果を合わせ勘案すると、現段階では濡れ液の効果と考えるのが妥当であろう。

### 4.3 Sn混合による濡れ性の改善と6H-SiC基板上への3C-SiC成長

前述のAl-Ga-Si溶液を用いた実験では濡れ液の効果の期待できる結果が得られ、層状成長の初期段階までが観察できた。そうであれば、成長速度をさらに早めるためには、濡れ性の改善、すなわち、より薄くて高いメニスカス形状が望まれる。そこで2.2.3で検討したSnのAlへの混合溶液を用いて成長をおこなった。その結果、成長速度を格段に上げることができ、三角形のパターンから成る層状の成長が観られるようになった。Fig.13はその

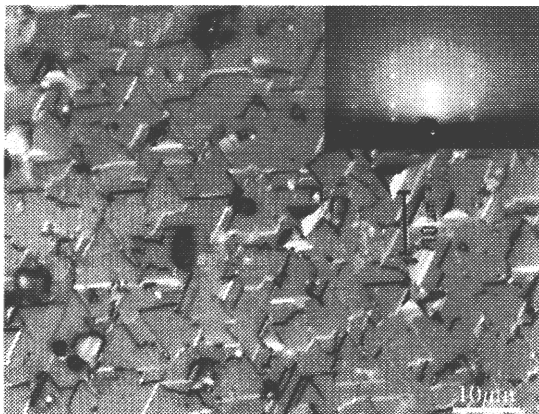


Fig.13. Surface morphology of the SiC layer grown on the Si-face of a 6H-SiC substrate from Sn-Al-Si solution. The inset is an RHEED pattern from the grown layer, showing twinned 3C-SiC

光学顕微鏡写真である。三角形パターンの一辺は約10  $\mu\text{m}$ であり、Al-Ga-Si溶液の場合の数倍大きい。厚さはまだ1  $\mu\text{m}$ 程度と薄い。Sn混合の効果は明らかである。

表面に見られる三角形のパターンは3C特有である。下地が6Hであることを反映して逆向きの三角形がほぼ同数見える。挿入の写真はこの表面のRHEEDパターンであり、はっきりとtwinned 3Cであることを示している。

成長温度近辺においてAl, Sn, Gaの粘性係数には大きな差はない。したがってSnの混合が境界層厚に大きな減少をもたらすとは考えられない。しかもSnの方がGaよりもSiの溶解度が低いのであるから、Al-Sn溶液中のSi濃度は低く、結晶成長には不利であるはずである。にも関わらず、結晶成長速度が格段に上がったことは、Snのもつ小さな表面張力に起因すると考えざるを得ない。すなわちSn混合による濡れ性の改善と、それによるメニスカス形状の改善とが大きく効を奏した結果と言える。

## 5. おわりに

SiC結晶の1000  $^{\circ}\text{C}$ 以下での液相成長技術を開発するための検討および基礎実験をおこなった。その結果、

- 1) 従来Siの液相成長に用いられてきた溶媒金属に未飽和量のSiを溶解し、その溶解SiをSiCの溶媒とする二段階溶媒を開発した。
- 2) その溶液上にプロパンを供給し、溶解Siとプロパンとを反応させることによって、950  $^{\circ}\text{C}$ の低温でSiC溶質を合成できることを実証した。
- 3) 特にAlを主成分とする溶媒では、AlがSiCの合成反応の触媒の効果を発現することを見出した。
- 4) 溶解度が極微であるSiC溶質の輸送に、厚さの薄い濡れ液を利用することを試み、基板を回転することによって形成した成長溶液の濡れ液にプロパンを供給した実験でその効果を実証した。
- 5) 基板と成長溶液との濡れ性を改善し、成長速度を上げるために、表面張力の小さなSnの混合が有効であることを見出した。
- 6) その結果、6H-SiC基板上に3C-SiC結晶を950  $^{\circ}\text{C}$ の低温で成長することに成功した。

現段階では未だ限られた条件の下での実験であり、成長速度や表面モフォロジー、成長結晶の質的評価など、残されている課題も多いが、本実験を通じてSiCの低温液相成長の基本的な問題点を解決するための知見が得ら

れた。これらを基に現在、光加熱方式から高周波加熱方式に改造し、成長温度や温度勾配、プロパン供給速度などの条件と成長との関連の把握および結晶評価が進みつつある。デバイス応用までにはまだまだ道は険しいが、その第一の峠を越える見通しが得られたと言える。

最後に、本研究のRHEEDパターンの撮影ならびに検討では本研究所の中西洋一郎教授および修士学生三宅亜紀君のご助力を頂いた。また本研究の遂行に当たっては三菱電線工業株式会社中央研究所只友一行氏のご支援、ならびに財団法人高橋産業経済研究財団のご援助を賜っている。ここに記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) A. G. Acheson: Engl. Pat., 17911 (1892).
- 2) O. V. Lossev: Telegraphy and Telephony, **18**, 61 (1923).
- 3) J.A. Lely: Ber. Deut. Keram. Ges. [8] 229 (1955).
- 4) for example; W.F. Knippenberg: Philips Res. Rep., **18**, 161 (1963); W.E. Nelson, F.A. Halden and A. Rosengreen: J. Appl. Phys., **37**, 333 (1966); 桑原 弘, 田中 昭, 須志田昭一, 熊川 征司, 山田祥二: 応用物理, **6** [12], 1344 (1971); A. Suzuki, M. Ikeda, N. Nagao, H. Matsunami and T. Tanaka: J. Appl. Phys., **47**, 4546 (1976).
- 5) M. Ikeda, T. Hayakawa, S. Yamagiwa, H. Matsunami and T. Tanaka: J. Appl. Phys., **50**[12], 8215 (1979).
- 6) Y.M. Tairov and V.F. Tsvetkov: J. Crystal Growth **43**, 209 (1978).
- 7) for example; F.A. Halden: "Silicon Carbide, Proc. Conf. Boston, 1959" (Pergamon Press, London, 1960), pp.115; Ray C. Ellis Jr.: ibid., pp.124; W.F. Knippenberg and G. Verspui: Philips Res. Rep., **21**, 113 (1966); B.M. Epelbaum, D. Hofmann, M. Mller and A. Winnacker: Materials Science Forum, **338-342**, 107 (2000); V. Dmitriev and A. Cherenkov: J. Crystal Growth **128**, 343 (1993); J. Wollweber, V. Chevrier, D. Siche and Th. Duffar: Materials Science Forum, **338-342**, 119 (2000).
- 8) M. Syvajarvi, R. Yakimova, I.G. Ivanov, E. Janzen: Materials Science and Engineering **B46**, 329 (1997).
- 9) I. Berman and J. Comer: Mat. Res. Bull., **4**, S107 (1969).
- 10) M.G. Mauk, B.W. Feyock, A. Sharma, R.G. Hunsperger: J. Crystal Growth **225**, 322 (2001).
- 11) in "Binary alloy phase diagrams", editor-in-chief T. B. Massalski, (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986).
- 12) T. Iseki, T. Kameda and T. Maruyama: J. Mater. Sci., **19**, 1692 (1984).
- 13) S. Takahashi and O. Kuboi: ibid., **31**, 1797 (1996).
- 14) in "Metals Reference Book" 5th edition ed. C.J. Smithells, (Butter Worths, London & Boston) pp.944.
- 15) in "Powder Diffraction File" (JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1987) 29-1129.