

プラズマアシスト CVD による 3C-SiC/Si(111) ヘテロエピタキシャル低温成長に関する研究

清水研究室 加藤 明

1. はじめに

Si は安価で、大面積の単結晶成長が実現しており、集積回路に広く利用されているが、近年の集積技術の進展により、半導体素子としての Si の熱的限界にきている。このことから、高温な環境下においても安定に動作するデバイスの開発を迫られるようになった。これらの課題を解決するために、多くの研究者が注目したのが SiC (Silicon Carbide) である。SiC は、高温に対して安定であり、700°C 以上においても電気的特性が安定している。SiC が従来の Si より 2~3 倍の高い bandgap であり、電子移動速度においても Si と同じ程度もっている。このことは SiC デバイスが高速・高効率で動作することを意味している。

Si 基板は先に述べたように大面積の単結晶成長が実現しているが、SiC 基板は大面積の単結晶成長が難しく、コストが高いという欠点がある。大面積 SiC を作製する方法として、Si 基板上への SiC ヘテロエピタキシャル成長がある。我々の研究では、AC プラズマアシスト CVD 法を用いて、Si 基板上への 3C-SiC エピタキシャル成長を試みた。これまでの研究により、成長温度 1050°C において、原料ガスの濃度及び流量を変化させ、Si(111)基板上に堆積速度が速く良質で再現性のある 3C-SiC 単結晶薄膜の作製が可能であることが明らかになっている。

本研究では、これまでの研究により良質な 3C-SiC 単結晶薄膜が得られた Si(111)基板を引き続き使用し、成長温度を 950°C、850°C と順に低温化して実験を行う。成長温度を低温化させることによって、高温条件での薄膜作製に比べ、コストを少なく抑えることが期待できる他、高温条件では薄膜作製中に起こってしまった不純物の混入を防ぐことができる。それにより、デバイスへの応用・実用化がより現実的になることが期待される。

2. 目的

原料ガスである SiH₄、C₃H₈ 濃度は変化させず、それぞれの流量を変化させることにより、原料ガス割合と薄膜の結晶性の関係を明らかにし、低温条件での良質な 3C-SiC 単結晶薄膜を作製するための原料ガス流量の適正条件を明確化することで、目標としている低温条件での Si 基板上への良質な単結晶 3C-SiC 薄膜の形成プロセスの確立を目指した。

3. 実験方法

Si(111)基板(20mm×20mm)をアセトン、純水の順にそれぞれ超音波洗浄器で 10 分間洗浄し、HF 溶液(濃度 3%)に 2 分間浸し、Si 基板表面をエッチングした。チャンバー内を超高真空にするため、ターボ分子ポンプを用いて超高真空(<5×10⁻⁶Torr)の状態まで吸引した。実験開始直前に H₂(60Torr)を注入した。薄膜作製に用いる原料ガスとして C₃H₈ と SiH₄ を使用した。薄膜成長は炭化過程と成長過程の 2 段階過程で行い、炭化層形成段階では C₃H₈

濃度 1%, 流量 25sccm に設定し, 基板温度を 600°C に昇温し 15 分間保った後, 各成長温度まで昇温させ, 15 分間保つ二段階昇温法²⁾により行った。成長層形成段階では基板温度を保ち, 成長温度 950°C では C₃H₈ 流量を 10~150sccm に変化させ, SiH₄ は濃度 0.5% に固定し, 流量は 10~50sccm に変化させた。成長温度 850°C においては C₃H₈ 流量を 10~230sccm, SiH₄ 流量は 10~30sccm に変化させた。搬送ガスである H₂ は 300sccm と一定にした。C₃H₈ ガスはプラズマを通し, SiH₄ ガスと H₂ ガスはプラズマを通さずに, それぞれ基板表面に供給した。成長層形成時間は 20 分間として実験を行った。

4. 測定および評価方法

試料の分析及び評価には, 膜の表面構造を電子線反射回折法 (RED), 膜の内部構造については X 線回折法 (XRD), 膜厚および光学定数は偏光解析法 (エリプソメトリ法), 膜の微細構造についてはレーザラマン分光法, 膜の表面形状については光学顕微鏡を用いた。

5. 結果と考察

(1) 成長温度 1050°C の薄膜評価

成長温度 1050°C では SiH₄ 流量 30sccm, C₃H₈ 流量 30sccm において良質な単結晶 3C-SiC の作製が可能¹⁾であり, 再現性が確認できた。C₃H₈ 流量と SiH₄ 流量の比率は C/Si=1 のときに原料ガス割合が釣りあうことが明らかになった。

(2) 成長温度 950°C の薄膜評価

①原料ガス流量の効果および影響

SiH₄ の流量 20sccm 及び 30sccm において, C₃H₈ 流量の割合が適正に近い割合において膜表面に若干の乱れがあるものの単結晶 3C-SiC を作製可能³⁾である。しかし, SiH₄ 流量が多い 40sccm 及び 50sccm シリーズについては原料ガスの割合を変化させたが, 単結晶 3C-SiC を得ることができなかった。その理由としては, 多量の原料ガスによるチャンバー内のガスの吹きあがりが起こり, SiH₄ ガス及び C₃H₈ ガスがプラズマの影響を受け, SiC 膜の結晶性に悪影響を及ぼしたことが考えられる。

また, 多量の原料ガスの悪影響として, プラズマ分解の際に生じる微結晶 Diamond の発生量が増加することが考えられる。そのため, 少量の原料ガスでの膜成長と比較すると, 偶発的な Diamond の混入を確率が高まる。

②原料ガス割合(C/Si)の効果および影響

単結晶 3C-SiC を得られた原料ガスの比率は C/Si=2.5 及び 2.33 であり, この条件で作製した膜は, 結晶性の良さを示す半値幅が最も低い値をもち, 結晶性が良いことがわかる。

C/Si=1 以下という C₃H₈ 流量が少ない条件では, カーボン源が少ないために SiC として結合できなかった Si がそのまま膜内に混入することによって, Si が混入した多結晶 3C-SiC となる。この条件から C₃H₈ 流量を少し増加させた C/Si=1~2 の範囲では, 多結晶 3C-SiC

が検出された。C/Si=2.5 に近づくとつれて単結晶に近づいていることを示す配向性をもった多結晶 3C-SiC を示すようになり、適正值であると考えられる C/Si=2.5 付近では単結晶 3C-SiC が得られた。C/Si=2.5 から C/Si をさらに増加させると再び配向性多結晶を示し、やがて完全な多結晶を示すようになった。結晶性の良さを示す半値幅も結晶性と同様に変化し、C/Si=2.5 付近が最も低く結晶性が良く、それ以外の C/Si では半値幅の値は高くなる。

③膜厚および光学定数

膜内部には消衰係数の原因となる微細な構造をもつ混入物は存在しないが、膜表面に測定波長オランダの凹凸が存在し、エリプソメータによる測定の際に散乱を起こすことが明らかになった。そのため、エリプソメータでの測定したデータは膜が消衰係数をもつような測定値となってしまふ。膜内部の消衰係数の値は、成長した膜表面形状の凹凸が激しくなるほど消衰係数の値が大きくなると考えられる。

膜厚は SiH₄ 流量の変化に対して大きく変化し、SiH₄ 流量が多いほど膜の成長が促され、膜厚は厚くなることが明らかになった。この傾向は高温での薄膜成長と同じである。

結晶性が良いサンプルの膜厚は、C₃H₈ の分解により生じる H ラジカルのエッチング効果により減少する。エッチング作用による結晶性の改善は、不安定な結晶面が削り取られるために生じるものである。SiH₄ 流量が高い方が H ラジカルの存在量は多く、エッチング作用が活性化されるが、多量の原料ガスはガスの吹きあがりによる結晶性への悪影響が起こるため、H ラジカルの効果は打ち消されてしまうことが考えられる。

(3) 成長温度 850°C の薄膜評価

①原料ガスの効果および影響

成長温度 850°C において、単結晶 3C-SiC を示すサンプルは確認できなかったが、C/Si=5 ~7 辺りでは単結晶に近い結晶性を示す配向性が確認できたことから、原料ガスの割合が適正值に近くなることにより、結晶性の改善を示すことが明らかになった。少ない SiH₄ 流量では膜の組成が微結晶であるため、原料ガスの割合を変化させても多結晶 3C-SiC のみを示した。

大量の原料ガス条件において Diamond が確認されたことから、成長温度 950°C と同様にチャンバー内のガスの吹きあがり起きており、原料ガスの量による結晶性への悪影響が起きているといえる。特に、成長温度 850°C において C/Si の適正值が大きいため、適正な原料ガス割合での薄膜作製の際に、原料ガス総量が増加するため、ガスの吹きあがりによる影響を受けやすいことが考えられる。

②膜の微細構造について

レーザラマン分光法により、3C-SiC(111)に起因するピークの他に、カーボンの sp² 結合に由来するピークが確認された。sp³ 結合に起因するピークは確認されなかったので、非常に小さな構造をもつナノ結晶 Graphite(NC-Graphite)であると同定でき、膜内部に混入物が存在することが明らかになった。

③膜厚および光学定数

C_3H_8 流量の少ない $C/Si=1$ 以下については、カーボン源が不足しているために膜成長が促進されず、膜厚は薄くなる。結晶性の改善が始まるのは $C/Si=5$ 以上からであるが、膜厚は横ばいであり、膜厚の減少と結晶の改善を行う H ラジカルのエッチング効果があまり発揮されないことが明らかになった。H ラジカルのエッチング効果が減少した原因としては、成長温度が低温化したことによって H ラジカルが活性化されなかったことが考えられる。また、多量な原料ガスによるチャンバー内に存在するガスの吹きあがりによる影響も考えられることから、プラズマ分解された SiH_4 ガスからの Si 源により通常の成長よりも成長速度が促進されてしまい、膜の成長にエッチング効果が追い付かず、膜厚の減少と結晶性の改善がほとんどみられなかったと考えられる。

6. 結論

今回の研究では、成長温度 $950^{\circ}C$ において $C/Si=2.5$ の条件で H ラジカルのエッチング効果による結晶性の改善が生じることにより、単結晶 3C-SiC の作製が可能であることが明らかとなったが、成長温度 $850^{\circ}C$ においては単結晶が得られなかった。成長温度 $850^{\circ}C$ において単結晶を示さなかった原因として、低温条件では H ラジカルがあまり活性化しないために生じるエッチング効果の減少や、適正な C/Si の値が高いために原料ガス総量が多量に必要となったことによる原料ガスの吹きあがり、そして、カーボン系の混入物である NC-Graphite の混入の3点が挙げられる。特に、NC-Graphite の混入と原料ガスの関係についてはまだ明らかになっていないことが多いので更なる調査が必要である。

今後の課題として、現段階で最も低温成長である $850^{\circ}C$ において単結晶 3C-SiC を作製するために、低温化による H ラジカルのエッチング作用の減少も考えられるので、適正な C/Si の値の範囲はより狭くなっていることが予想されることから、原料ガスの割合をより細かく変化させて調査をする必要がある。

また、今回は原料ガスの割合のみを変化させて実験を行ったが、今回の研究結果より、チャンバー内のガスによる吹きあがりによる悪影響が懸念されるようになった。そのため、今回は変化させなかったキャリアガスである H_2 流量を減少させることによって、チャンバー内のガスの流れを制御できると考えられることから、今後は、 H_2 流量を変化させた条件での薄膜成長を行い調査する必要がある。

以上のことを考慮し、低温条件での Si(111)基板上に良質で再現性のある単結晶 3C-SiC の成長のプロセスを確立させていきたい。

参考文献

- 1) H.Shimizu and A.Kato Materials Science Forum Vols.556-557(2007) pp.183-186
- 2) H.Shimizu, T.Ohba and K.Hisada Materials Science Forum Vols.389-393(2002) pp.335-338
- 3) H.Shimizu and A.Kato Materials Science Forum Vols.600-603(2009) pp.235-238