

SiC/Si 基板上の窒化物半導体成長に向けた

SiC 薄膜形成のメカニズム解明と高度化

立命館大学 立命館グローバル・イノベーション研究機構*

出浦 桃子

1. 背景

窒化ガリウム (GaN) を含む III 族窒化物半導体は、LED 照明やパワーエレクトロニクスをはじめ、さまざまな光・電子デバイスへの応用が期待されているが、基幹材料の GaN においても基板作製技術が発展途上である。そのため、現状では異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長が必須となっている。これまでもつばらサファイア (Al_2O_3) 基板が用いられてきたが、大口径・高品質で低価格であること、導電性制御が可能であること、また各種技術が確立していることから、シリコン (Si) が注目されている。

一般に、ヘテロエピタキシャル成長では高品質な成長層を得ることが困難である。基板と成長層の格子定数や熱膨張係数などの物性値差に起因して、界面での高密度の転位や、内部応力による基板の反り・成長層のクラック（ひび割れ）などが発生するためである。特に成長温度の高い窒化物半導体において、物性値差の大きな Si 基板を用いた場合は、転位発生や基板反りが特に顕著となる。また、Ga が Si と反応するメルトバックエッチングが発生することも知られている。これらの課題を抑制するため、Si 表面保護膜として窒化アルミニウム (AlN) バッファ層を成長し、さらに内部応力制御のため超格子層や組成変調層などの複雑な構造を 3 μm 程度成長するのが一般的であり、現状では低価格な Si 基板の利点を生かしきれていない。

一方、バッファ層として 3 μm 程度厚さの立方晶炭化ケイ素 (3C-SiC) も有効である。Si 基板上への 3C-SiC の化学気相堆積 (CVD) において、高品質 3C-SiC 結晶を成長するための手法として 2 段階成長が提案されたが、その第 1 段階として Si 表面炭化が利用される^{1,2)}。Si 表面炭化は、Si 基板を加熱しながら C 原料のみを供給することによって Si 表面に SiC 薄膜が形成される、表面改質の一種である。この簡便なプロセスによって得られた SiC 薄膜自身を Si 基板上の窒化物半導体結晶成長のバッファ層として利用することが提案されている³⁻⁵⁾。しかし、従来の Si 表面炭化で用いられる C 原料は、SiC-CVD 用の原料である CH_4 や C_3H_8 等の炭化水素が主流である。この場合、過剰供給により C パーティクルが発生するなどの課題が生じる。

これに対して我々は、C 原料として CO ガスを用いた熱力学にもとづく新規 Si 表面炭化手法^{6,7)}、および得られた SiC/Si 基板を窒化物半導体成長用基板として利用することを提案し、Si 基板上に低コストで高品質な窒化物半導体を成長する技術の確立を目指している。これまでに、いくつかの条件で Si 表面炭化を行い、従来手法と同様の SiC 薄膜が得られること、さらに得られた SiC/Si 基板が GaN 成長用基板として機能することを明らかにした。

* 2024.9 より早稲田大学理工学術院基幹理工学部電子物理システム学科に所属

しかし、一部の炭化条件において、SiC 薄膜の膜厚等の特性が面内不均一であることと、SiC 薄膜がわずかに不連続な部分から Si が最表面に外方拡散して Ga と反応することが、GaN 層の均一成長を阻害することが分かった。また、炭化条件と SiC 薄膜特性の関係が十分に解明されていない。そこで本研究課題では、窒化物半導体の結晶成長に適した SiC/Si 基板を得るために、新規 Si 表面炭化手法における SiC 薄膜形成メカニズムを解明し、Si 表面炭化プロセスを高度化することを目的とした。

2. 新規 Si 表面炭化手法

Si 表面炭化では、まず C 原料が基板表面の Si と反応して SiC が核発生する。SiC 中の Si や C 原料（またはその分解生成物）の固相拡散が遅いため、炭化反応は SiC/Si 界面で進行しない。核近傍の Si が表面拡散して SiC 表面で反応することにより SiC 核が島（グレイン）に成長し、やがてグレインどうしが融合して連続膜化する。したがって炭化反応は常に最表面で進行し、Si が最表面に外方拡散するため、表面が SiC で完全被覆されると反応がほぼ停止する。また、外方拡散にともなって SiC グレイン周囲の Si 表面が沈降するため、SiC が沈降部分を架橋するように表面被覆することにより、SiC/Si 界面の Si 側にボイド（空隙）が形成される⁸⁾。ボイドには、Si と窒化物半導体の間で発生する内部応力を物理的に緩和する効果が期待される。一方、一般にエピタキシャル成長には基板表面が平坦かつ配向性が高いことが求められる。したがって、SiC/Si 基板を窒化物半導体成長に利用するには、SiC 薄膜の状態（表面平坦性・配向性など）とボイドの状態（サイズ・密度など）を独立に制御することが重要と考えられる。

我々が提案する熱力学にもとづく手法では、熱力学データベース⁹⁾を用いて作成した相安定図により実験条件を決定可能である。炉内の平衡状態が保持されていれば、炭化条件が炉の形状や種類によらず普遍的で、炉内均一性も確保しやすい。さらに反応パラメータが原則として温度とガス分圧のみである。したがって条件最適化が容易であり、反応炉大型化や量産化に非常に有利である。図 1 は、SiC-SiO₂-CO 系の反応式：

$\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) = \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$
(式 1) にもとづき作成した相安定図である。炭化反応の起こりやすさである炭化駆動力は、相境界からの距離（化学ポテンシャル差）から一意に求められる。本系では H₂O が生じず、炉内の O₂ 分圧も 10⁻²⁰ atm 程度と極めて低い値に保持されるため、炭化中に Si 表面が酸化される懸念がない。

これまで、基板面方位依存性を調べたところ、Si(100)、Si(110)、Si(111)の

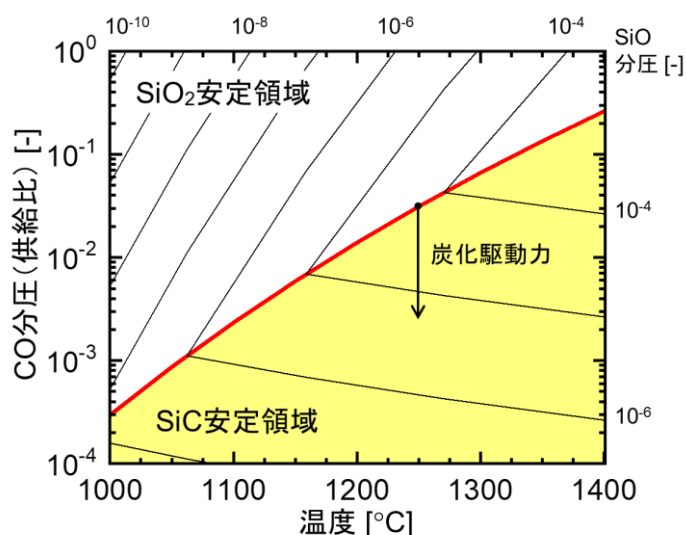


図 1 式 1 にもとづき熱力学データベースを用いて、温度と CO 分圧の関数として作成した SiC/SiO₂ 相安定図 (C 飽和条件下)。赤線が SiC/SiO₂ 相境界を色掛部分が SiC 安定領域を表す。比較的蒸気圧の高い SiO の分圧を黒線で示した。SiC 安定条件下で相境界からの距離が炭化駆動力に相当する。

各面方位の基板表面が炭化されて SiC 薄膜が形成されること、Si(100)上に形成される SiC は膜厚・配向性ともに低いことが分かった⁶⁾。また CO 分圧依存性を調べたところ、CO 分圧によってボイドが形成されることを示した。一方、SiC 安定条件（図 1 右下色掛部）のみならず、本来 SiC が形成されないはずの SiO₂ 安定条件（図 1 左上部）においても SiC 薄膜が形成されることが分かった。これは、SiC 初期核発生前は Si 表面が露出しているため、CO 分子が Si 表面に到達すると SiC が核発生する反応、たとえば $2\text{Si} + \text{CO} = \text{SiC} + \text{SiO}$ （式 2）が生じていると推測している。これは速度過程であり、CO 分圧の高い方が核発生しやすくなるため、SiC 核密度が高くなる。しかし、CO 分圧が低いほど Si 拡散が活発で SiC 形成量が多いことから、核発生後は熱力学的に定義される炭化駆動力にしたがって反応が進行すると考えている⁷⁾。

これまでの検討において、CO 分圧を変化させただけでは SiC 表面とボイドとの両立が難しいことが分かった。CO 分圧が低いと炭化駆動力が大きく SiC 形成量が多くなるため大きなボイドが形成されやすいが、SiC グレインサイズが大きくなることによりミクロな凹凸が大きくなり、また活発な Si 外方拡散によりマクロな凹凸も大きくなる。一方、CO 分圧が高いと SiC 表面は非常に平坦になるが、グレインサイズが小さくなり配向性の観点で不利となるだけでなく、ボイドも形成されなくなる。そこで本研究課題において、CO 分圧依存性をさらに詳細に調べるとともに、炭化温度依存性を調べた。温度を変化させた場合、CO 分圧が等しくても相境界からの距離が変化することに留意した。

3. 実験

Si(111)基板が窒化物半導体用基板としてもっともよく用いられることから、本研究課題ではオフ角のない 2 インチ Si(111)基板を用いた。グラフアイトサセプタ（支持台）に基板を設置し、水平型グラフアイトホットウォール加熱炉を用いて炭化した。Ar-CO 混合ガスを用いて、総流量は 5 slm に固定した。また、全圧を 1 atm、設定温度での保持時間を 60 min とした。CO 供給比を変化させることで CO 分圧を制御し、温度を変化させて炭化実験を行った。

4. CO 分圧依存性

1200 °C で CO 分圧を 0.002~0.2 に変化させて炭化実験を行った。1200 °C での相境界にあたる CO 分圧は 0.014 である。図 2 に炭化後の Si 基板表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。低 CO 分圧ほど SiC 形成量が多い、グレインサイズが大きい、SiC(111)上面が明瞭に形成され

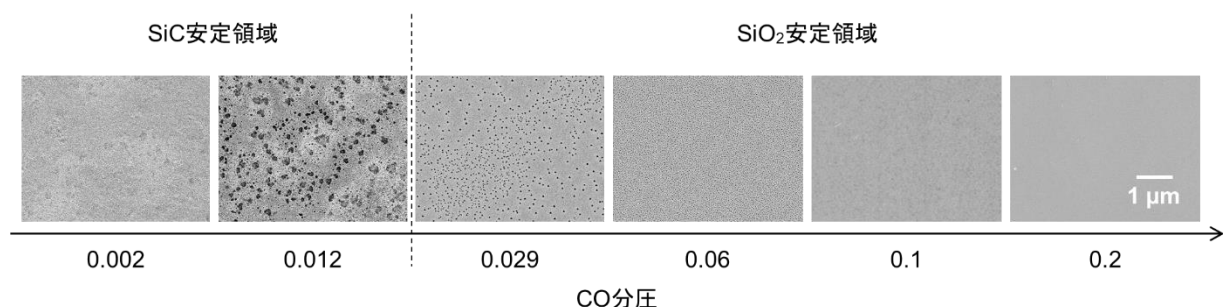


図 2 1200 °C で異なる CO 分圧で炭化した Si 基板の表面 SEM 像。点線は SiC/SiO₂ 相境界を表す。

る，という傾向が見られた．また，CO 分圧 0.1 以下でボイドが観察された．表面の算術平均粗さ（Ra 値）は低 CO 分圧ほど大きい傾向があり，相境界をまたいでも連続的に変化した．SiO₂ 安定条件下では低 CO 分圧ほどボイドのサイズが大きく密度が小さかった．SiC 安定条件下では，低 CO 分圧ほどボイド深さが大きい傾向があったが，相境界近傍で特にサイズばらつきが大きく，SiC 形成量の面内不均一が著しかった．

1100 °C では CO 分圧を 0.002~0.041 に変化させた．これは 1200 °C における CO 分圧 0.002~0.2 と相境界からの距離がほぼ等しい条件であり，1100 °C において相境界にあたる CO 分圧は 0.0023 である．1100 °C においても，1200 °C の場合と同様の傾向が見られ，相境界近傍で面内均一性が低下した．

5. 炭化温度依存性

CO 分圧を 0.012 に固定し，炭化温度を 1050~1300 °C に変化させたところ，高温ほど SiC 形成量が多くボイドが大きく深い傾向が見られた．また，SiC 安定条件・SiO₂ 安定条件ともに相境界近傍で面内均一性が低下した．CO 分圧 0.002 でも同様の傾向が見られた．

次に，温度を変化させる際に相境界からの距離がほぼ等しくなるように条件を選定した．1200 °C での CO 分圧 0.2 相当・0.06 相当（SiO₂ 安定条件），0.012 相当（SiC 安定条件）となる条件でそれぞれ比較すると，図 3 に示すように，低温ほど反応が促進される傾向が見られた．また，面内均一性も低下していた．これらの結果は一見すると，高温ほど反応が促進されるという一般的な理解に反する．

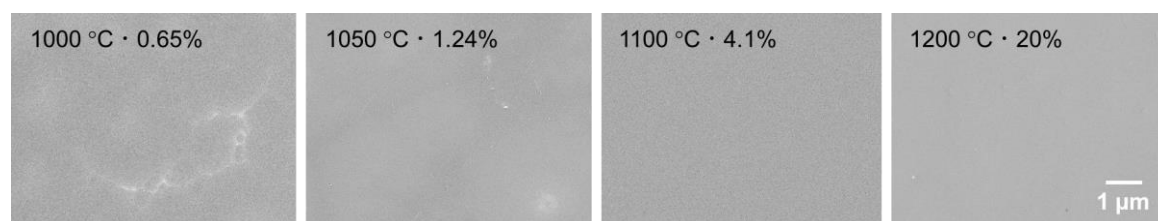


図 3 1200 °C ・ CO 分圧 0.2 における相境界からの距離が等しくなる条件（いずれも SiO₂ 安定条件）で炭化した Si 基板の表面 SEM 像．

6. 考察

5 節および 6 節で得られた結果を統合すると，高温ほど CO や Si の表面拡散・外方拡散が促進されるため，炭化反応が促進される．また，低 CO 分圧ほど炭化反応が促進されることが分かった．2 節にて前述したように，CO 分圧が低いほど初期核密度が低いため，表面が SiC で完全被覆されるまでの時間が長くなり，Si が露出している間は Si 外方拡散が促進されることから，SiC 形成量が多くなりボイドも形成されやすい．図 3 に示した，相境界からの距離が等しくなる条件において低温ほど反応が促進されているのは，図 1 の相安定図から分かるように，低温ほど相境界が低 CO 分圧条件になるためであり，すなわち低 CO 分圧ほど炭化反応が促進されるという特徴を反映したものと考えられる．したがって，本系では温度依存性よりも CO 分圧依存性の方が強いことを示唆している．

一方、相境界近傍で面内均一性が低下する原因については、いずれの安定領域においても比較的蒸気圧の高い SiO 分圧が相境界で最大となるため、反応時により多くの Si が SiO として脱離することが影響している可能性が考えられる。SiC 初期核が発生するまでの時間が長くなる、初期核密度に面内分布が生じる、などの影響が考えられるが、さらなる検討が必要である。

以上の結果から、窒化物半導体成長に適した表面平坦・高配向・面内均一の SiC 薄膜とボイドを両立した SiC/Si 基板を得るためには、高配向な SiC グレインが得られる SiC 安定条件、また相境界近傍を避けた低 CO 分圧条件が望ましいと考えられる。ただし、Si 外方拡散が過度に促進されて Si 格子が乱れるほどの高温や低 CO 分圧は不適切であることから、適切な温度・CO 分圧範囲が存在すると推測される。

7. まとめ

本研究課題では、我々が提案する、熱力学にもとづく CO ガスを用いた新規 Si 表面炭化手法において、CO 分圧依存性および炭化温度依存性から反応メカニズムを解明した。SiC 薄膜形成メカニズムには初期核発生過程が大きく影響しており、高温・低 CO 分圧ほど炭化反応が促進されることが分かった。また、窒化物半導体成長用の SiC/Si 基板を得るための炭化条件について考察し、適切な炭化条件範囲を推定した。得られた結果をもとに、今後さらなる実験検討を進める予定である。これまで、加熱炉の装置面での制約により、極めて CO 分圧の低い条件は実施できなかったが、CO ガスを希釈する手法を検討し、広範な条件での実験を可能にしていく予定である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、公益財団法人天野工業技術研究所にご支援いただいた。また、炭化実験の実施にあたり、共同研究者である東北大学多元物質科学研究所・安達正芳講師にご協力いただいた。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) C. J. Mogab and H. J. Leamy, “Conversion of Si to epitaxial SiC by reaction with C₂H₂”, Journal of Applied Physics, vol. 45, pp. 1084-1075 (1974).
- 2) S. Nishino, J. A. Powell, and H. A. Will, “Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices”, Applied Physics Letters, vol. 42, pp. 460-462 (1983).
- 3) A. J. Steckl, J. Devrajan, C. Tran, and R. A. Stall, “Growth and characterization of GaN thin films on SiC SOI substrates”, Journal of Electronic Materials, vol. 26 pp. 217-223 (1997).
- 4) Y. Komae, T. Saitou, M. Suemitsu, T. Ito, T. Endoh, H. Nakazawa, Y. Narita, M. Takata, T. Akahane, and K. Yasui, “The growth of GaN films by alternate source gas supply hot-mesh CVD method”,

Thin Solid Films, vol. 517, pp. 3528-3531 (2009).

- 5) T. Sakamoto, S. Wakabayashi, T. Takahashi, T. Ide, M. Shimizu, A. Ubukata, T. Satou, T. Tabuchi, and Y. Takanashi, "Study on AlGa_N/Ga_N growth on carbonized Si substrate", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 53, art. no. 04EH09, pp. 1-5 (2014).
- 6) M. Deura and H. Fukuyama, "Formation of SiC layer by carbonization of Si surface using CO gas", Journal of Crystal Growth, vol. 434, pp. 77-80 (2016).
- 7) M. Deura, Y. Ohno, I. Yonenaga, and H. Fukuyama, "Mechanism of SiC formation by Si surface carbonization using CO gas", Applied Surface Science, vol. 660, art. no. 159965, pp. 1-11 (2024).
- 8) R. Scholz, U. Gösele, E. Niemann, and F. Wischmeyer, "Micropipes and void at β -SiC/Si(100) interfaces: an electron microscopy study", Applied Physics A, vol. 64, pp. 115-125 (1997).
- 9) M. W. Chase Jr., NIST-JANAF thermochemical tables (National Institute of Standards and Technology), 4th edition, Gaithersburg, MD, 1998.