

高品質窒化物半導体成長に向けた シリコン基板上への炭化ケイ素薄膜の新規形成手法

所属：東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻

助成対象者：出浦 桃子

共同研究者：朱 逸夫

概要

本研究では、Si基板上の窒化物半導体成長用バッファ層として、Si表面炭化により形成したSiC薄膜の利用を提案しており、SiC-SiO₂-CO系平衡反応を用いたSi表面炭化のメカニズムを解明し、高品質なSiC薄膜を得ることを目指した。炉内ガス分析用に製作した反応炉は比較的低温領域での利用に留めることとし、ガス分析システムを構築した。一方、SiC上への窒化物半導体成長は、成長初期のガス供給シーケンスに工夫が必要であることが知られているため、市販SiC基板上にGa₂N₃成長を行い、ガスシーケンスとGa₂N₃層の結晶特性との相関を得た。その知見を生かし、Si表面炭化により得たSiC/Si基板上へのGa₂N₃成長も開始した。

abstract

We have proposed the utilization of a SiC thin film formed using Si surface carbonization as a buffer layer of growth of nitride semiconductors on Si substrates. We aimed to clarify the carbonization mechanism using the SiC-SiO₂-CO equilibrium reaction system and to obtain a high-quality SiC thin film. The carbonization reactor for analysis of gas species was limited to use at lower temperature and we constructed gas analysis system. As for the growth of nitrides, appropriate gas supply sequences are necessary at the initial stage of the growth on SiC surface. Therefore, Ga₂N₃ was grown on commercially-available SiC substrates and we obtained the relationship between the gas supply sequence and crystallographic characteristics of Ga₂N₃.

Furthermore, we started the GaN growth on the SiC/Si substrates obtained by the Si surface carbonization.

研究内容

1. 背景・目的

2014年ノーベル物理学賞で話題になった窒化物半導体は、省エネに貢献できる白色発光ダイオード(LED)や低消費電力パワーデバイスなどの材料として期待されている。しかし基板作製技術が未熟であるため、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。現在ではもっぱらサファイア(Al_2O_3)基板が用いられるが、今後の多様な応用展開を考えると、高品質・大面積・安価・導電性制御の利点をもつシリコン(Si)基板が注目されている。いずれの基板においても成長時にバッファ層が必須となるが、その1つとして炭化ケイ素(SiC)が有効である。ここで、SiCを結晶成長しなくても、C原料ガスのみを供給しながらSi基板を加熱するだけで、Si表面の炭化反応によりSiC薄膜が得られる。我々は平衡反応を利用した炭化を提案している[1]。この手法では、反応は熱力学データベースから作成可能な相安定図により決定されるため、炭化条件が炉の形状・種類によらず普遍的である。図1は、SiC-SiO₂-CO系の反応である $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) = \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ (式1)にもとづき作成した相安定図である。これにもとづいて実験したところ、推定どおりSiC安定条件でSiC薄膜が得られたが、本来SiCが形成されないはずのSiO₂安定条件でも、表面平坦なSiC薄膜が形成された。したがって本手法を確立するためには、系内の反応を正しく把握し、反応メカニズムを解明する必要がある。

そこで本研究では、SiC-SiO₂-CO系平衡反応を用いたSi表面炭化によるSiC薄膜形成において、反応炉内のガス種分圧の時間変化と到達値を測定し、炉内で生じている反応を定量的に把握することにより炭化メカニズムを解明し、高品質なSiC薄膜を得ることを目指した。

2. 結果

1) Si表面炭化・炉内ガス分析

これまで、炭化実験および炉内ガス分析を行

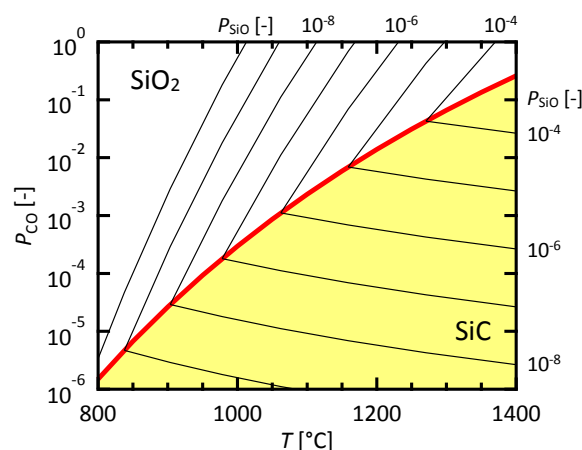


図1 式1にもとづき作成した相安定図。縦軸は全圧に対するCO分圧で、色付き部分がSiC安定領域。

うための小型反応炉を製作し、使用準備を進めてきた。しかし、準備過程において加熱・測温・放熱に関して課題が明らかになった。装置改造を含む対策等を行ってきたものの、当初予定していた、炭化実験と同等の温度域まで昇温困難であるとの結論に達した。一方、ガス分析用の赤外分光装置に設置するガスセルの準備や配管接続等はほぼ完了した。

Si 表面炭化実験については、助成対象者の（学外）前所属研究室に設置の装置を利用して行った。いくつかの面方位の Si 基板を用いて、異なる CO 分圧で炭化することにより、SiC 膜厚・配向・表面平坦性などが異なることが分かっている[2,3]。これらの SiC 薄膜特性と窒化物半導体層の特性との相関を調べるため、複数の条件で炭化実験を行った。

2) SiC 基板上への GaN 成長

SiC 上の GaN は濡れ性が低く、成長初期のガス供給シーケンスに工夫が必要であることが知られており、濡れ性を向上させる手法の 1 つに Al 原料の先行供給がある[4]。そこで、市販されている SiC 基板を用いてガスシーケンスを検討した。SiC 基板はすべて成長直前に薬品洗浄し、表面の汚染物や自然酸化膜を除去した。化合物半導体成長で一般的な V 族原料先行供給、III 族・V 族同時供給、Al 原料先行供給の 3 通りを検討したところ、Al 原料先行供給でのみ GaN の連続膜が得られた。次に、GaN 層の連続性・表面平坦性・配向性の観点から Al 原料分圧・先行供給時間の依存性を調べたところ、適切な総供給量（分圧×先行供給時間）が存在すること、その中でも最適な分圧範囲が存在することを見出した。これは、Al 原料が完全に SiC 表面を被覆する必要があるが、供給過多になると Al が金属として凝集してしまうため、また低分圧では表面脱離の効果が現れやすくなるためと考えられる。

3) SiC/Si 基板上への GaN 成長

異なる条件で炭化した、Si 基板面方位や SiC 膜厚・配向面・表面平坦性などの状態が異なる SiC/Si 基板上に GaN を成長した。2)と同様に、すべての SiC/Si 基板は成長直前に薬品洗浄した。また、2)で検討したとおり Al 原料先行供給シーケンスを採用した。ただし、2)とは Al 原料分圧が異なる。図 2 に示すように、一部の条件では連続膜が得られたことから、我々が提案する Si 表面炭化により得た SiC 薄膜が GaN 成長のバッファ層として機能することを示した。しかし、それ以外の条件では成長領域が不連続かつ粒状成長しており、濡れ性が不十分であることを示している。実際、全体的な傾向として、先行供給時間が長

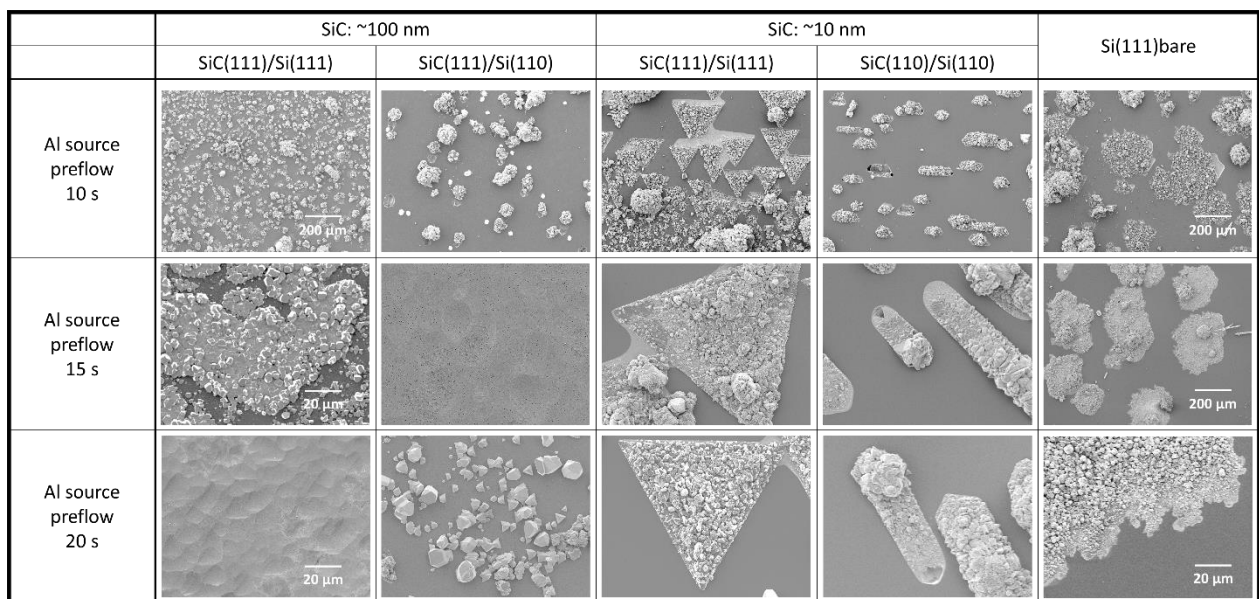


図 2 Si 基板面方位・炭化条件が異なる SiC/Si 基板上に Al 原料先行供給時間を変化させて成長した GaN の様子．右端列は炭化していない Si(111)基板上に同様の条件で成長させた場合．

い方が成長領域の密度が増加し，各領域は小さく結晶高さが減少した．SiC 膜厚が小さい炭化基板では，GaN 成長領域が下地の面方位を反映した形状になっているが，一部の領域で Si 基板にくぼみが見られることから，薬品洗浄または成長段階で SiC および Si が部分的にエッチングされた可能性がある．

3. 今後の計画

ガス分析については，小型反応炉を用いたガス分圧測定を，装置に適用可能な低温領域において実施する．一方，炭化および成長については，さまざまな炭化条件で SiC/Si 基板を作製し，GaN 成長を行うことで，両者の特性の相関を調べる．同時に SiC/Si 基板の薬品処理・成長などのプロセス耐性も検討していく．

引用文献

- [1] M. Deura and H. Fukuyama, *J. Cryst. Growth* **434** (2016) 77.
- [2] 出浦他，第 61 回応用物理学会春季学術講演会，18a-E13-5 (2014).
- [3] 出浦他，第 34 回電子材料シンポジウム，Th3-28 (2015).
- [4] Z. Sun *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 05FB06.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

なし.

[口頭発表]

1. 朱 逸夫, 百瀬 健, 霜垣 幸浩, 出浦 桃子, 「Si 基板上への高品質窒化物半導体成長に向けた Si 表面炭化を用いた SiC バッファ層形成」, 第 2 回 ISYSE 研究会, Su-5, 長良川 観光ホテル 石金 (岐阜県岐阜市), 2018 年 9 月 16 日.

[ポスター発表]

2. 出浦 桃子, 朱 逸夫, 百瀬 健, 霜垣 幸浩, 「Si 基板表面炭化により形成した SiC 薄膜上の GaN 成長」, 第 10 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, Th-P15, 名古屋大学 (愛知県名古屋市), 2018 年 7 月 12 日.
3. 朱 逸夫, 百瀬 健, 霜垣 幸浩, 出浦 桃子, 「Si 基板表面炭化により形成した SiC 薄膜上への GaN の MOVPE 成長」, 第 37 回電子材料シンポジウム, Th2-13, ホテル&リゾート長浜 (滋賀県長浜市), 2018 年 10 月 11 日.

[その他]

なし.