

## 〔研究〕

# Si基板上3C-SiCヘテロエピタキシャル膜の成膜機構及びそのショットキー障壁特性

## Growth Mechanism of 3C-SiC Heteroepitaxial Layer on Si Substrates and Its Schottky Barrier Characteristics

石田 夕 起      高橋 徹 夫      奥村      元  
Y. ISHIDA      T. TAKAHASHI      H. OKUMURA  
吉田 貞 史      関川 敏 弘  
S. YOSHIDA      T. SEKIGAWA

3C-SiC heteroepitaxial layers on Si substrates with atomically flat surfaces, which were never obtained by atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD), were successfully grown by low pressure CVD (LPCVD). In order to clarify the reason why atomically flat surfaces can be obtained by LPCVD, we have studied the change of surface morphology on the early growth stage and the temperature dependence of the growth rates on APCVD and LPCVD epilayers, respectively. On the APCVD epilayers, the secondary nucleation occur and the growth rate does not depend on temperature. On the contrary, in the case of LPCVD, no secondary nucleation occurs and the growth rate depend on temperatures with an activation energy of 17.2 kcal/mol. Based on these results and consideration, the difference of principal species on the substrate between LPCVD and APCVD is discussed. We have also studied Schottky barrier characteristics of Au-3C-SiC diodes on LPCVD epilayers and good quality Schottky barrier junctions have been obtained. The reverse breakdown voltages were about 180 V. This value is two order of magnitude larger than those obtained for diodes on APCVD epilayers.

### § 1 はじめに

SiCはその物性から、高温、高放射線環境下で使用出来るデバイス用材料として有望視されている。しかし、現在のところ良質かつ大面積を有するSiC基板はない。そこで、我々は面積化の容易なSi基板上の3C-SiCヘテロエピタキシャル成長に着目し、 $\text{SiH}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ ガスシステムを用いた常圧CVD法(APCVD)により、その成長を研究してきた。そして、移動度が室温で $850\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という、優れた電気特性を有すエピ膜を得た<sup>1)</sup>。しかし、この膜は物性的には優れていたが、表面上には異常成長結晶が多く存在し、かつ膜厚分布も大きく表面モフォロジーも悪いという問題点は残っていた。そのため、例えばショットキー接合特性においては逆方向電流の耐圧が数ボルトという、貧弱

なデバイス特性しか得られなかった<sup>2)</sup>。そこで、我々は常圧CVD法の成膜メカニズムの解明を行い、以下の知見を得た<sup>3)</sup>。(1)我々の常圧CVD法では、供給律速で成長が行われている。(2)SiC成長に寄与している反応種には2種類考えられる。一つは $\text{SiH}_4$ が境界層中で分解して生じた $\text{SiH}_2$ 、もう一つは $\text{SiH}_2$ が基板に到達する前に、 $\text{C}_3\text{H}_8$ から生じた $\text{C}_x\text{H}_y$ ラジカルと反応して出来た反応種である。(3)前者は大きな付着確率を持ちSiC成長の主な反応種であり、後者の付着確率は小さい。(4)異常結晶は、気相中の $\text{SiH}_2$ が連鎖的に反応して生じたクラスターを核として生成すると考えられる。これらの解析結果から常圧CVD法の欠点である膜表面の異常成長結晶は、境界層中で分子同士の反応を抑制すれば、すなわち減圧CVD法(LPCVD)にすることにより克服出来る可能性があること

KEY WORDS : 3C-SiC, 減圧CVD法, 成長メカニズム, ショットキーダイオード, 高耐圧

を提言した。そして実際に、新しく減圧CVD法を開発し、結晶性は同じで膜表面の異常結晶の大幅な減少、膜厚分布の大幅改善、エッチピット密度の大幅減少( $10^8/cm^2 \rightarrow 10^4/cm^2$ )、アンチフェイズ・ドメインの消失および膜表面の平坦化を成し遂げた<sup>4)</sup>。Fig.1に減圧CVD法によって作製した膜と常圧CVD法により作製した膜の表面AFM像を示す。この図より、減圧CVD法にすることにより表面が大幅に改善されていることが分かる。

本論文では、減圧CVD法にすることにより生じた予想外の効果、すなわち、エピ膜の原子オーダーでの平坦化のメカニズムを探ると同時に、得られたエピ膜上にショットキー接合を形成しデバイス用基板としての評価を行い、常圧CVD法に比べ格段の特性向上が得られたので報告する。

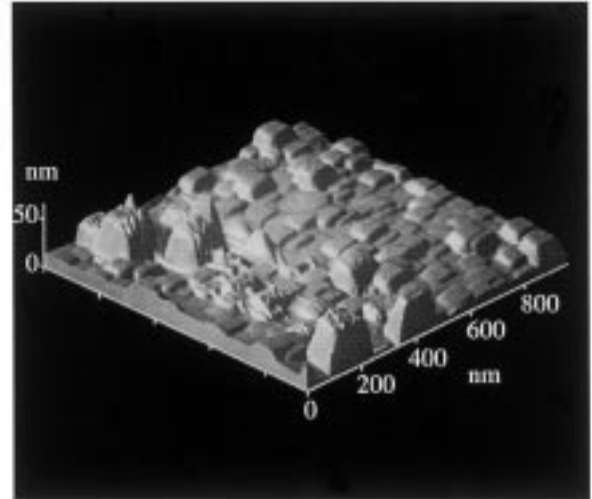


Fig.2 AFM image of a carbonized Si surface.

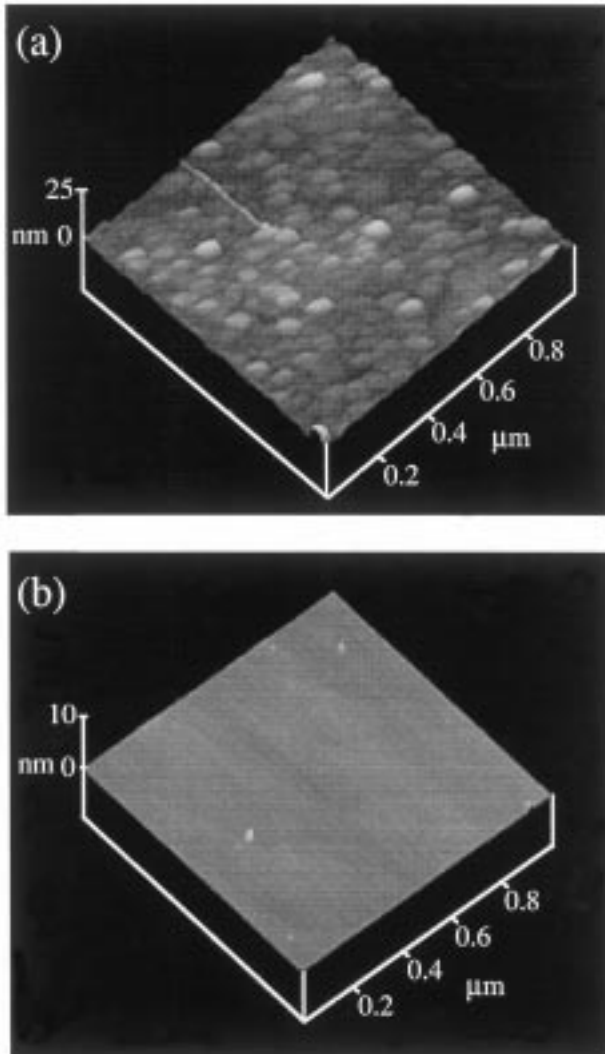


Fig.1 AFM image of 3C-SiC epilayer surfaces grown by: (a) APCVD and (b) LPCVD

## § 2 ヘテロエピタキシャル膜平坦化のメカニズム<sup>5)</sup>

### 2.1 実験

実験に用いた3C-SiCヘテロエピタキシャル膜は、 $SiH_4$ - $C_3H_8$ - $H_2$ ガスシステムを用いて、Si基板(001)面上に成長した。比較のため、減圧CVD法と常圧CVD法による成長の両方を行った。成長方法は以下の通りである。

減圧CVD法では、反応管をメカニカル・ブースターポンプにより減圧雰囲気にした。成長前に、1 slmの $H_2$ をキャリアガスとして流し、10 Torrの減圧下で10 sccmの $C_3H_8$ によりSiの表面を1420 Kで2分間炭化した。この後、一旦温度を1100 K付近まで下げた後、圧力は10 Torrを維持したまま、 $H_2$ と $C_3H_8$ の流量をそれぞれ8 slm, 1.33 sccmに変更する。そして、1420 Kまで加熱した後に $SiH_4$ を0.8 sccm導入し成長を行った。この時、反応ガスのSi/C原子比は0.2であり、成膜速度は0.31 nm/sであった。炭化と成長に関する詳細は、文献<sup>4)</sup>に記されている。

常圧CVD法では、 $SiH_4$ 、 $C_3H_8$ そして $H_2$ のガス流量は、それぞれ3.0 sccm, 2.23 sccm, 8 slmで成長を行い、成長温度は1520 Kであった。この時、Si/C比は0.45であり、成長速度は0.81 nm/sであった。また、一般的に成長は $SiH_4$ の流量に大きく影響を受けるので、減圧CVD法の場合と同じ流量での成長も行った。すなわち、 $SiH_4$ : 0.8 sccm,  $C_3H_8$ : 0.6 sccm,  $H_2$ : 8 slmで成長を行い、その時のSi/C比は0.44で、成長速度は0.2 nm/sであった。常圧CVD法のプロセス手順の詳細については文献<sup>6-7)</sup>を参照されたい。

成長の初期段階を調べるために、炭化膜と成長時間を10秒、1分、5分、30分と変えた3C-SiCエピ膜を用

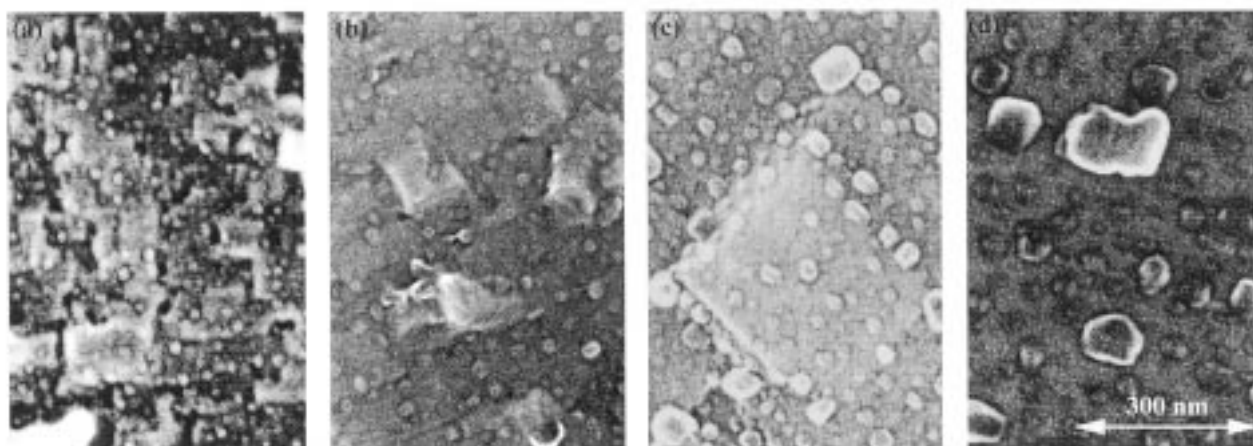


Fig.3 SEM images of 3C-SiC epilayer surfaces by APCVD method. The growth time was (a) 10 s, (b) 1 min., (c) 5 min. and (d) 30 min.

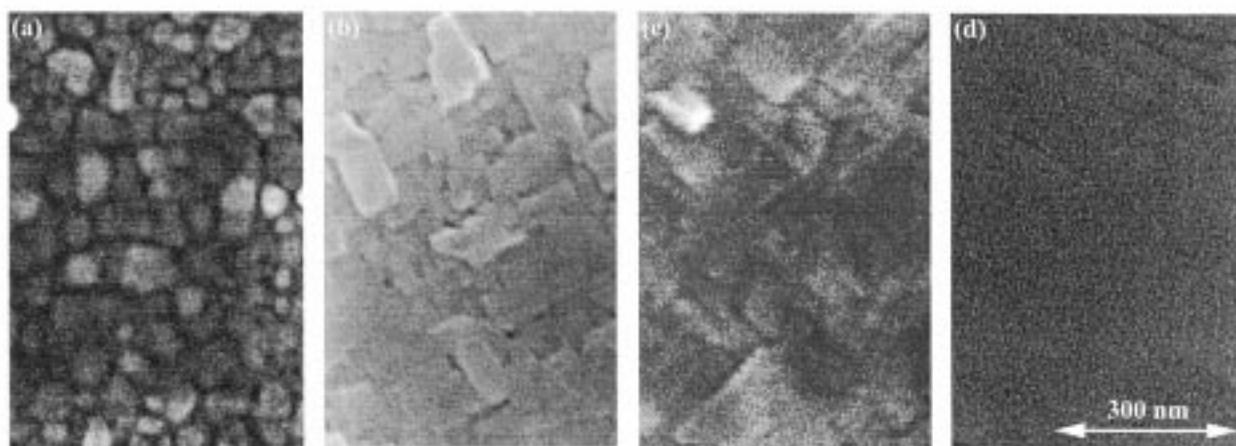


Fig.4 SEM images of LPCVD epilayer surfaces. The growth time was (a) 10 s, (b) 1 min., (c) 5 min. and (d) 30 min.

意した。この表面を原子間力顕微鏡(AFM)と走査型電子顕微鏡(SEM)により、観察した。また、成長の律速段階の情報を得るために、成長速度の温度依存性を調べた。常圧CVD法では1250-1520 Kの範囲で温度を変え、減圧CVD法では1315-1423 Kの範囲で温度を変えて成長速度の違いを見た。エピ膜の厚さは、断面をSEMで観察することにより得た。

## 2.2 結果と考察

Fig.2は、Siの炭化膜のAFM像である。表面にはファセットに囲まれた四角い島が多数存在しているのが分かる。Fig.3は、常圧CVD法により作製したエピ膜の10秒、1分、5分、30分成長後の表面SEM写真である。10秒成長した後の表面では(Fig. 3 (a))、炭化によって形成された島の上に、約12 nmの大きさを持つ2次核が形成されているのが分かる。この2次核と炭化によって形成された島は、成長が進むにつれ大きくなっていくのが分かる。同時に新たな2次核が生じているのも分かる。結果として、

常圧CVD法では膜厚が増加しても表面は平坦にはならない。それに対して、減圧CVD法の場合は、Fig.4に見るように2次核の形成はない。炭化により形成された島が成長時間が增大するにつれて大きくなり、30分成長後には表面は完全に平坦化していることが分かる(Fig 4 (d))。

一般的に、エピ膜の成長速度は環境相と結晶相との化学ポテンシャルの差、言い換えると過飽和度に依存していると考えられている。また、この過飽和度は2次核の核形成頻度にも密接に関係している。過飽和度が高ければ、成長速度も速くなり核形成頻度も大きくなる。以上を考慮すると、常圧CVD法と減圧CVD法の結果の違いは、反応ガスの流量の違い、すなわち反応種の過飽和度の違いによって、核形成頻度に差が生じたことによりもたらされた可能性がある。それゆえ、常圧CVD法において、減圧CVD法と同じSiH<sub>4</sub>流量(0.8 sccm)で成長し、結果を比較した。Fig. 5は、常圧CVD法によりSiH<sub>4</sub>流量0.8 sccmで30分成長後の表面SEM写真である。この場合、成長速度が0.2 nm/sと減圧CVD法(0.31 nm)に比べて小さい。すなわち過



Fig.5 SEM image of 3C-SiC epilayer surface by APCVD. Flow rate of SiH<sub>4</sub> : 0.8 sccm, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : 0.6 sccm and H<sub>2</sub> : 8 slm.

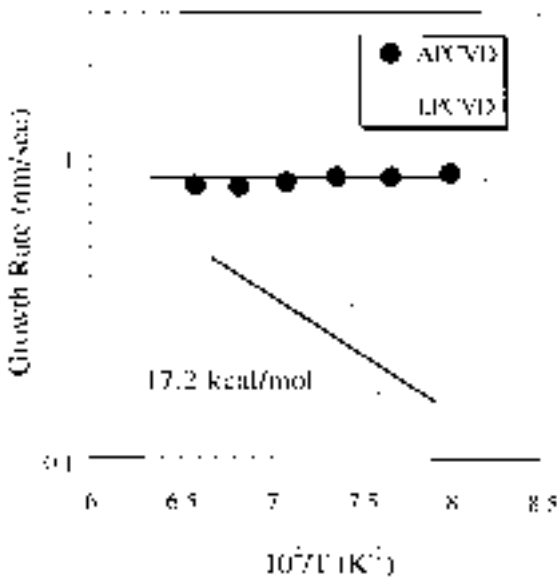


Fig.6 Dependencies of growth rate on growth temperature.

飽和度はこの常圧CVD法の場合の方が小さいと見積もれるにもかかわらず、2次核が生じている。これらの結果から、成長に寄与している主な反応種が減圧CVD法と常圧CVD法では違うと考えられる。

Fig.6は成長速度の温度依存性を示している。常圧CVD法の場合、成長速度は成長温度に依存していない。これは、成長が供給律速で行われていることを示している。Hong等は、常圧CVD法では成長は供給律速であり、成長表面での主な反応種はSiH<sub>4</sub>が境界層で分解して生じたSiH<sub>2</sub>であると指摘している<sup>9)</sup>。今回の結果は、この解析結果と矛盾しない。一方、減圧CVD法の場合は、成長温度が低下するにつれて成長速度も減少した。そして、その傾きより(Fig. 6)活性化エネルギーは約17.2 kcal/molと見積もられた。この値は、SiH<sub>4</sub>がSi上でSiH<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に分解するときの活性化エネルギー: 18.7 kcal/molに近い値である<sup>9)</sup>。

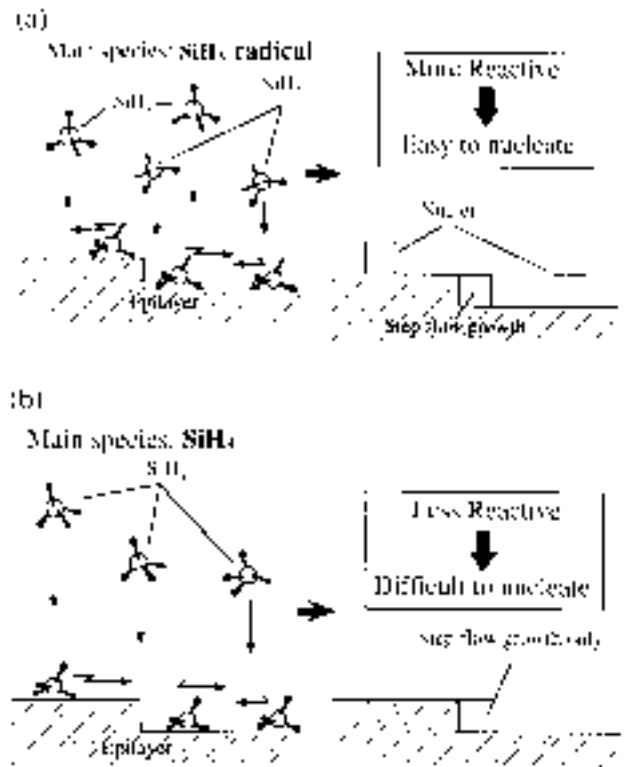


Fig.7 Schematic illustration of CVD growth mechanism of 3C-SiC on Si: (a) APCVD; (b) LPCVD

これらの結果より、減圧CVD法においては、この温度範囲では表面反応律速であり、成長表面での主な反応種はSiH<sub>4</sub>であると思われる。以上より、3C-SiCの成長においては、基板表面での主なSi反応種は、常圧CVD法ではSiH<sub>2</sub>であり、減圧CVD法ではSiH<sub>4</sub>であると考えられる。しかし、SiH<sub>4</sub>の反応性の高さや成長時の温度を考えると、SiH<sub>4</sub>が分解せずに基板上に到達することは考えにくい。だが、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga-AsH<sub>3</sub>ガス系を用いたMOCVD法によるGaAsの成長のケースにおいて、田中等は気相反応の運動学的な計算機シミュレーションを行った結果、常圧CVD法では主なGa反応種は(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Gaが分解して生じたラジカルのGaCH<sub>3</sub>だが、減圧CVD法では、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Gaの反応性の高さにも関わらず、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Gaが主な反応種であることを示した<sup>9)</sup>。つまり、減圧にすることによりガス種の平均自由行程が増し、反応性の高いガス種であっても条件によっては分解することなく基板上に到達できる可能性を示唆したのである。同様なことが、SiC成長の系でも生じていると考えられる。

以上をまとめると、減圧CVD法による平坦化のメカニズムはFig.7のようであると考えられる。常圧CVD法では、成長に寄与している主なSi反応種は、SiH<sub>4</sub>が気相中で分解して生じたSiH<sub>2</sub>ラジカルやSiH<sub>3</sub>ラジカルであり、

その反応性の高さから基板上で 2 次核を生じやすく、成長モードは 3 次元島成長となる。それに対して、減圧 CVD 法の場合、成長に寄与している主な反応種は直接基板上に到達した  $\text{SiH}_4$  であり、ラジカルに比べ反応性が低いので核形成頻度が小さく、成長モードはステップフローになると考えられる。このモデルは、減圧にすることによって原子的に平坦な表面を得られるという実験事実を矛盾なく説明することが出来る。

### § 3 減圧 CVD 法により作製した 3C-SiC ヘテロエピ膜のショットキー障壁特性

#### 3.1 ショットキーダイオードの作製

ショットキーダイオードは以下の手順で作製した。抵抗率：3 ~ 5  $\Omega\text{cm}$  の on-axis n-Si(001) 基板上に減圧 CVD 法により 3C-SiC を厚さ 10  $\mu\text{m}$  成膜した。得られたエピ膜を前処理として脱脂洗浄、SC1 洗浄 ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ ) を行い、犠牲酸化をしたのち 1% の HF で酸化膜を除いた。次に電極間の表面リークを防ぐための酸化膜を 1100  $^\circ\text{C}$ 、2 時間の酸化で形成した。酸化は水素と酸素の直接反応によるパイロジェニック酸化 ( $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 1:1$ ) により行った。その後、フォトリソグラフィ工程により酸化膜に電極のための直径 100  $\mu\text{m}$  の穴を形成した後、SiC 表面の欠陥を取り去るために基板を 80  $^\circ\text{C}$ 、20% の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液中に 2 時間浸した。その後、中和するために HCl 水溶液に 10 分間浸し、Au を 50 nm の厚さで蒸着した。そして、フォトリソ工程により Au を直径 100  $\mu\text{m}$  の電極パターンにエッチングしショットキー電極を形成した。最後に基板である Si の裏

面に Al を蒸着しオーミック電極を形成した。得られたダイオードは電流 - 電圧特性を調べることで評価した。

#### 3.2 結果と考察

Fig.8 に代表的な電流 - 電圧特性を示す。図より、良好なダイオード特性が得られたことが分かる。さらに、ショットキー障壁高さ、n 値等の詳細な接合特性を得るために、順方向バイアス特性を調べた。Fig.9 は得られた電流 - 電圧特性をプロットしたものである。これより、ショットキー障壁高さと n 値を計算すると、それぞれ 1.01 eV、1.11 であった。この値は今までに報告されてきた値<sup>10-11)</sup>の中ではもっとも良い値であり、良好な接合が得られたことが分かる。Fig.10 は逆方向バイアス特性を示している。この時のハードブレイクダウン電圧は 180 V であった。これは、

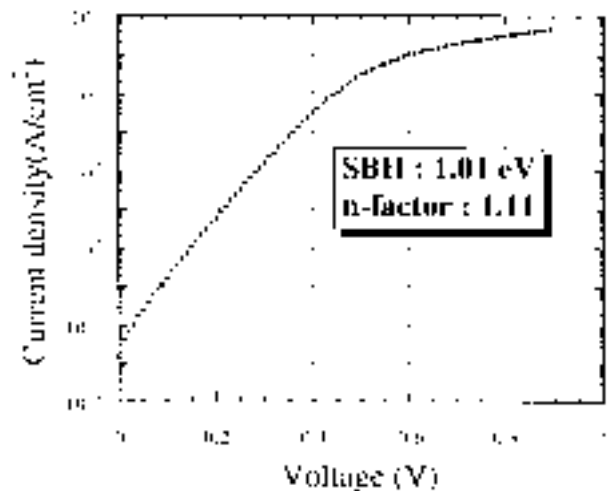


Fig.9 Forward I-V characteristic of a Au-3C-SiC SBD at 26°C.

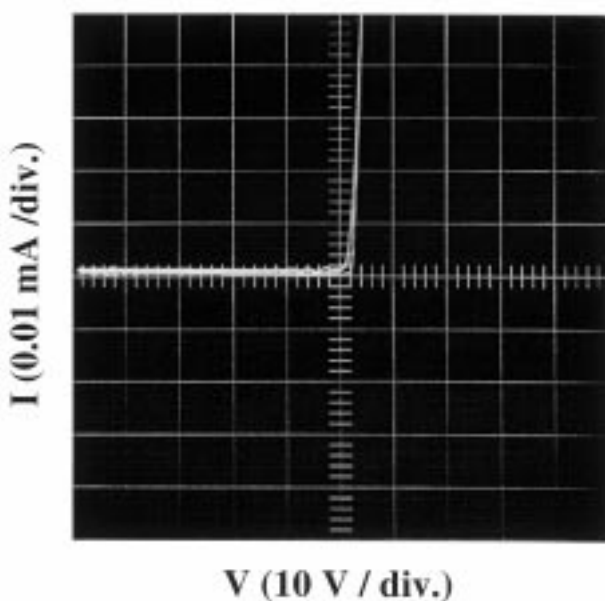


Fig.8 I-V characteristic of an Au-3C-SiC Schottky junction.

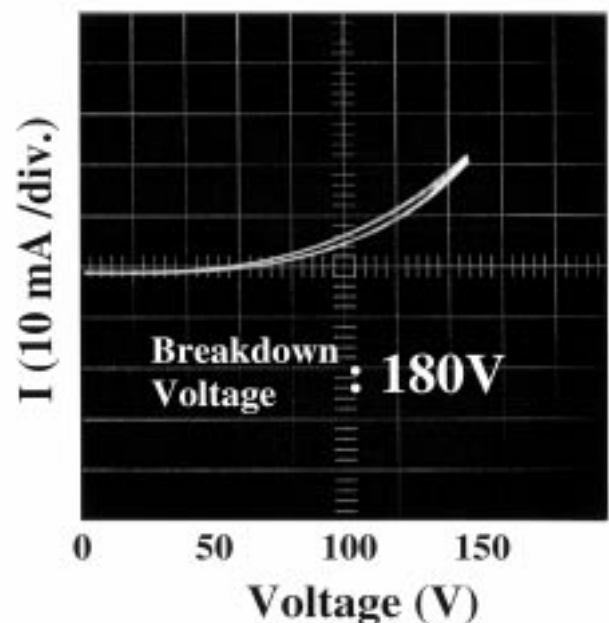


Fig.10 Reverse I-V characteristic of a Au-3C-SiC SBD.

常圧CVD法で作製したエピ膜上に形成したショットキー接合に比べ2桁高い値である<sup>2)</sup>。これは、減圧CVD法にすることにより表面の平坦化及びエッチピット密度の大幅減少等の膜質の向上の効果によるものと思われる。今回の結果は、まだプロセスの最適化が行われていない中で得られたものである。プロセスの最適化によって、更なる特性の向上が予想される。

#### § 4 まとめ

Si基板上的3C-SiCのヘテロエピタキシャル成長においては、常圧CVD法と減圧CVD法とでは得られたエピ膜の表面モフォロジー及び平坦度に差があるが、この原因を明らかにするためにCVDの成長機構を調べた。そして2つの成長法の間で、成長の律速段階と成長モードに違いがあることを見いだした。常圧CVD法では成長は供給律速であり、成長モードは3次元島成長であった。減圧CVD法では律速段階は、基板上でSiH<sub>4</sub>がSiH<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に分解する過程の反応であり、成長モードはステップフロー成長であった。これらの結果から、常圧CVD法と減圧CVD法とでは、成長に参与している主な反応種が違ふこと、すなわち、常圧CVD法ではSiH<sub>4</sub>が分解して生じたSiH<sub>x</sub>ラジカルが主な反応種であり、減圧CVD法ではSiH<sub>4</sub>が主な反応種であると予想される。結果として、減圧CVD法は常圧CVD法に比べ、我々の成長条件では、核形成頻度が小さいのでステップフロー成長になり平坦な表面が得られたと考えられる。

減圧CVD法により得られた異常成長結晶のない平坦なエピ膜上にAu-3C-SiCのショットキー接合を形成し、その特性を調べた。順方向特性より見積もられたショットキー障壁高さとn値はそれぞれ1.01 eV, 1.11であり、今までの報告例に比べて優れた接合特性が得られた。また、逆方向バイアスに対するハードブレイクダウン電圧は180 Vであった。3C-SiCヘテロエピ膜を用いたショットキー接合で100 V以上の大きな逆バイアス耐圧が得られたのは初めてであり、ヘテロエピ膜でも高耐圧接合がつけられる可能性を示した。

#### 参 考 文 献

- 1) M. Shinohara, M. Yamanaka, H. Daimon, E. Sakuma, H. Okumura, S. Misawa, K. Endo and S. Yoshida : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L434.
- 2) S. Yoshida, K. Sasaki, E. Sakuma, S. Misawa and S. Gonda : Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 766.
- 3) L-S. Hong, S. Misawa, H. Okumura and S. Yoshida : Inst. Phys. Conf. Ser. No.137 (1994) 239.
- 4) Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, S. Yoshida and T. Sekigawa : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6633.
- 5) Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, S. Yoshida and T. Sekigawa : Materials Science Forum. 264-268 (1998) 183.
- 6) M. Yamanaka, H. Daimon, E. Sakuma, S. Misawa and S. Yoshida : J. Appl. Phys. 61 (1987) 599.
- 7) I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura, S. Yoshida and Y. Hirabayashi : Springer Proc. Phys. 71 (1992) 136.
- 8) M. D. Allendorf and R. J. Kee : J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 841.
- 9) H. Tanaka and J. Komeno : J. Crystal Growth. 93 (1988) 115.
- 10) P. Shenoy, A. Moki, B. J. Baliga, D. Alok, K. Wongchotigul, M. Spencer : International Electron Devices Meeting 1994. Technical Digest. (1994) 411.
- 11) G. Constantinidis, J. Kuzmic, K. Michelakis, K. Tsagaraki : Solid-State Electron. 42 (1998) 253

( 1999.2.12 受付 )