

〔研究〕

減圧CVD法によるSi基板上3C-SiCヘテロエピタキシャル成長膜の表面モフォロジー

Surface Morphology of 3C-SiC Heteroepitaxial Layers Grown by LPCVD on Si Substrates

高橋 徹夫 石田 夕起 奥村 元
T. TAKAHASHI Y. ISHIDA H. OKUMURA
吉田 貞史 関川 敏弘
S. YOSHIDA T. SEKIGAWA

3C-SiC heteroepitaxial layers have been grown by low pressure CVD (LPCVD) method on Si substrates to develop electronic device grade epilayers. Surface morphology of these layers and cleaved planes were investigated by etching in molten NaOH using Nomalski microscope and SEM. It is noted that by LPCVD method single-domain growth of 3C-SiC epilayers can be achieved even on nearly on-axis Si (001) substrates though macro-steps with several hundreds nm height are seen on the surfaces. The etch pit densities at this single domain region are estimated to be in the order of 10^4cm^{-2} . This value is four order of magnitude less than that of atmospheric pressure CVD (APCVD) layers. The schematic crystallographic structures of the macro-steps and models of atomic arrangement of (110) plane near the steps are proposed.

§ 1 はじめに

現在、シリコンデバイスに代表される半導体エレクトロニクスは多くの産業分野に浸透し、不可欠なものとなっている。しかし、利用分野が広がるにしたがって、シリコン半導体自身の物性値（例えば、バンドギャップ、絶縁破壊強度、熱伝導率等）に起因した使用可能温度や制御可能電力等の限界が問題となってきている。この物性的限界を越える有力な候補としてSiC半導体が注目され、最近そのウエハが市販されたことで、基礎的な研究が可能となり、その物性的な優位性が確認されつつある段階になった。しかし、現在市販されているSiCウエハは6H、4Hの六方晶のみで、口径も50mm以下であり、しかも、マイクロパイプに代表される巨大欠陥や微小欠陥を多量に含有し¹⁾、さらに、極めて高価であることが問題となっている。

一方、6Hや4H-SiCが六方晶の異方性の問題を持つものに対して、等方性で、しかも、デバイス作製に優位性のある3C（立方晶）SiCが着目され、Si基板上へのヘテロエピタキシャル成長が常圧CVD法で試みられてきた。²⁻⁴⁾

しかし、常圧CVD法は均一な膜厚分布が得られにくく、また、異常結晶成長粒子の混在が避けにくく、しかも、アンチフェーズドメイン(APD)が形成される問題があった。そこで、この問題を解決する目的で減圧CVD法による成長が種々試みられ、^{5,6)}筆者らも、膜厚分布の均一性の改善、異常結晶成長粒子の減少、さらに、成長表面の平坦性の著しい改善が得られる結果などについて報告してきた⁷⁾。しかし、成長表面には数nm～数十nmの高さを持った多数のマクロなステップが形成される問題が新たに発生した。本論文ではこのステップの発生原因を調べる目的で、3C-SiCヘテロエピタキシャル成長膜を溶融NaOHでエッチングし、成長表面と劈開面に現れたエッチングパターンをノマルスキー微分干渉顕微鏡やSEMで調べた結果について述べ、さらに、そのステップの結晶学的構造と格子モデルを提案し、発生起源について考察する。

§ 2 実験

Fig.1にエピ膜成長に使用した横型減圧CVD装置の概略

KEY WORDS : 3C-SiC, 溶融NaOH, マクロステップ, アンチフェーズドメイン(APD), 積層欠陥, 双晶, 減圧CVD

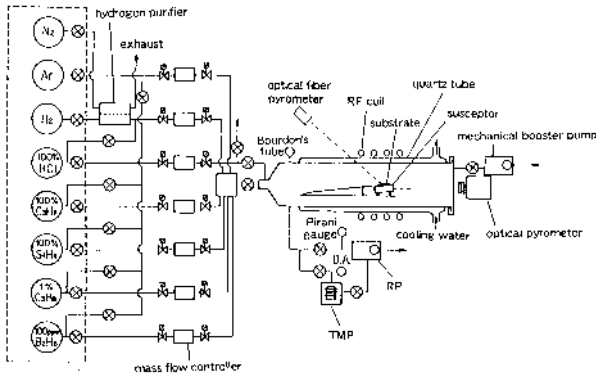


Fig.1 Schematic drawing of LPCVD apparatus for growth of 3C-SiC on Si.

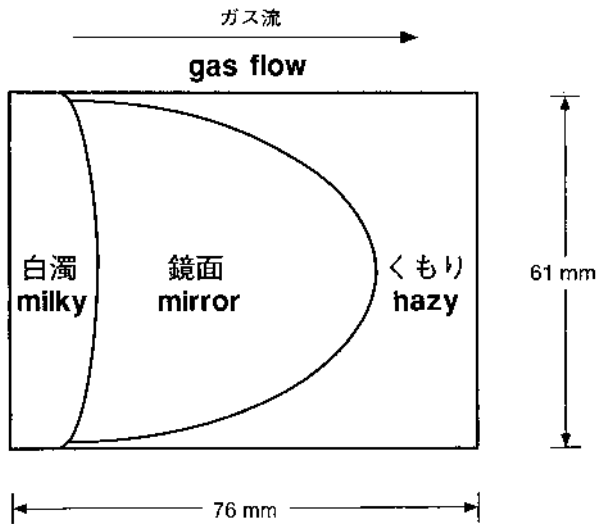


Fig.2 Schematic drawing of the distribution of surface morphology of whole substrate area.

図を示す。反応管は内径90mmの横型水冷石英2重構造とし、約200KHzの高周波によりSiCコートのグラファイトサセプター(寸法:70×80×15mm)を加熱している。基板はSi(100)±0.5度off(寸法:61×76mm)を使用した。反応ガス導入の上流側には傾斜石英板でガス流の整流化を図っている。真空排気はターボ分子ポンプで行い、真空度は約10⁻⁷Torr台の到達であり、反応ガスの排気はメカニカルブースターポンプを用いている。サセプター温度は2色式の輻射温度計で、基板表面温度は単色式の輻射温度計で計測した。典型的な炭化条件はH₂流量:1.0ℓ/min, C₃H₈流量:10sccm, 圧力:10Torr, 基板温度及び加熱時間:約2分で1150に急速加熱後2分間の炭化工程とした。その後引き続いて、H₂流量:8.0ℓ/min, C₃H₈流量:1.33sccm, SiH₄流量:0.8sccm, 圧力:10Torr, 基板温度:1150の成長条件で3C-SiCのヘテロエピタキシャル成長を行っ

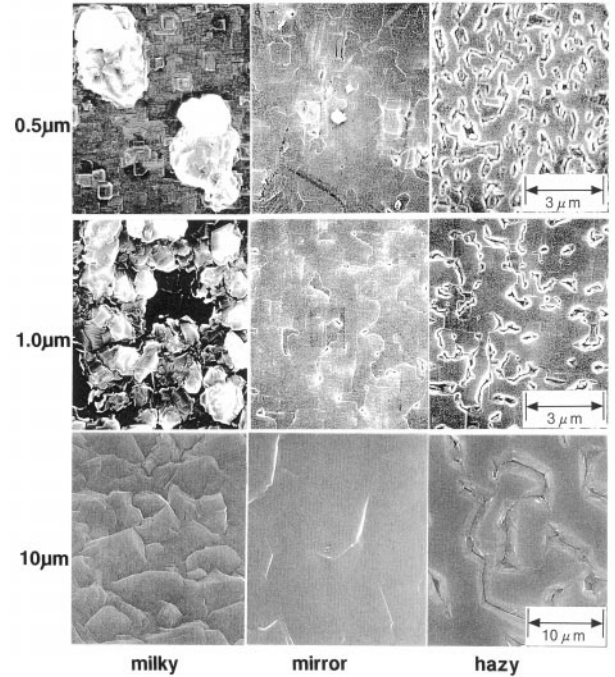


Fig.3 SEM images of heteroepilayer surfaces of milky, mirror and hazy regions in each case of epilayer thickness of 0.5, 1.0 and 10μm.

た。成長速度は約1μm/hrである。

溶融NaOHによるエッチングには10μm以上の厚さの成長膜を弗酸・硝酸混液でSi基板を取り除いた3C-SiC単独膜を用いた。この薄片試料をAuバスケット内に置き、約500に加熱した白金またはNi坩堝内の溶融HaOHに7~30min浸すことでエッチングした。試料の表面モフォロジーの観察にはノマルスキー微分干渉顕微鏡とSEMを使用した。

§ 3 結果と考察

3.1 成長膜表面のエッチング前後の表面モフォロジー

Fig.2に§2実験で述べた成長条件で成長した場合の基板全面の表面モフォロジーの分布を示す。反応ガスの上流側に白濁部が、中間部に鏡面領域が、下流側に曇り部分が形成されている。Fig.3に白濁・鏡面・曇り部それぞれの部分のSEMイメージ写真を成長膜厚が0.5, 1.0, 10μmの場合について示す。この図より上流の白濁部は多数の結晶粒が3次元成長した結果であり、鏡面部は膜厚の増加に従って平坦になる傾向から2次元成長の結果と考えられる。また、下流の曇り部分は膜厚増加で平坦化が進むものの不定形な穴が塞がれない状態を表している。H₂, SiH₄, C₃H₈の流量を変化させるとそれぞれの領域の大きさと形状が変化することから、白濁部や曇り部は反応ガス中の

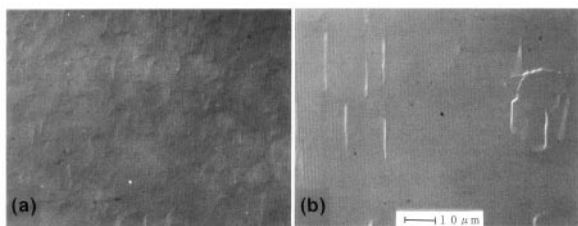


Fig.4 Nomarski interference microphotographs of 3C-SiC epilayer surfaces, in the case of
(a): non optimal growth conditions.
(b): optimal growth conditions.

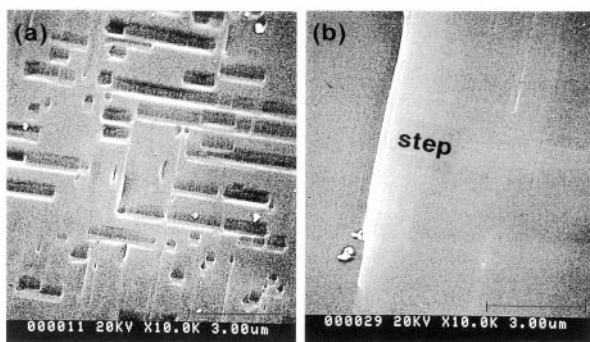


Fig.5 SEM images of the etched 3C-SiC(100) epilayer surfaces.
(a): Many pits and pit lines are appeared on the surfaces grown by non optimal conditions.
(b): No pit and pit line is observed on the surfaces grown by optimal conditions.

Si と C の供給比等の成長条件が不適切な場合の成長結果と考えられる。また、成長条件が最適化されるにしたがって鏡面領域の面積が大きくなり、平坦性も改善された成長表面が得られる。Fig.4 にノマルスキー微分干渉顕微鏡写真によってその違いを示す。Fig.4(a) は鏡面領域の周辺部の場合であり、(b) は鏡面領域の中心部の場合である。(b) の試料の平坦性はAFM観察から原子オーダーのステップが観測される程度の極めて平坦であることが分かる⁷⁾。しかし、写真に線状パターンで表れているように多数のマクロステップが形成されている事が分かる。この線状のステップの長さは成長膜厚の増加にしたがって長くなる事が観察されている。

次に、成長膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上の鏡面試料を弗酸・硝酸混液で Si 基板を除去した後に溶融 NaOH でエッチングした結果について述べる。Fig.5(a) は Fig.4(a) の試料をエッチングして得られたSEM写真で、 $\langle 110 \rangle$ 方向に向きの揃った多数のエッチピットと矩形のエッチング溝が形成された様子を示す。このピットと溝の向きが総て同一方向であることから、鏡面領域の周辺部でも Si(100) の on-axis (just) 基板上へも単一ドメイン (APD フリー) の成長膜が

得られていることを示している。このことは、従来の常圧CVD法では off 基板上でのみ APD フリーの成長が可能であるという報告²⁻⁴⁾ に対して、減圧CVD法の特質と考えられる。

これらのエッチングピットとエッチング溝の密度 (EPD) を見積もると約 10^6cm^{-2} となる。さらに、Fig.4(b) に示した鏡面領域の中心部でのマクロステップ付近のエッチング結果を Fig.5(a) に示す。この視野の中にはエッチングピットは存在しないが、マクロステップの方位とエッチング溝の長辺の方位は互いに直角関係になっている事が観察されている。この場合の EPD を見積もると約 10^4cm^{-2} 以下となり、従来の常圧CVD法で成長した 3C-SiC 成長膜で報告されている EPD より約 4 桁改善されており、平坦で、しかも、欠陥密度の少ない結晶が得られていることがわかる。

矩形のエッチング溝の拡大SEM写真を Fig.6(a) に、さらに、その断面SEM写真を Fig.6(b) に示す。エッチング溝の形状は菱形のエッチピットが連なったピット列で形成されていると考えられるが、これらの形状の形成機構については不明である。Si(100) 面でのエッチングの場合に一般的に報告されているエッチピット形状が(111)面で構成された逆ピラミッド形状を示すのに対して、溶融NaOHによる3C-SiC(100)面のエッチング特性が異なっているためと考えられる。

3.2 ステップの結晶学的構造と原子配列モデル

これまでに、減圧CVD法により Si(100) on-axis 基板上へも単一ドメインの 3C-SiC 成長が可能であり、しかも、欠陥密度が常圧CVD法の場合より約 4 桁も減少でき、さらに、原子レベルのステップが観察される程度の平坦な成長表面が得られること等について述べた。しかし、Fig.4(b) に示されたようにマクロステップが形成される問題があり、電子デバイスの作製に支障を来すことが懸念される。

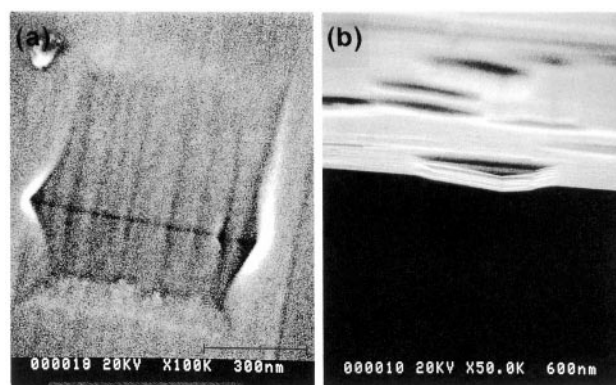


Fig.6 SEM images of a typical pit line.
(a): plane view. (b): cross sectional view.

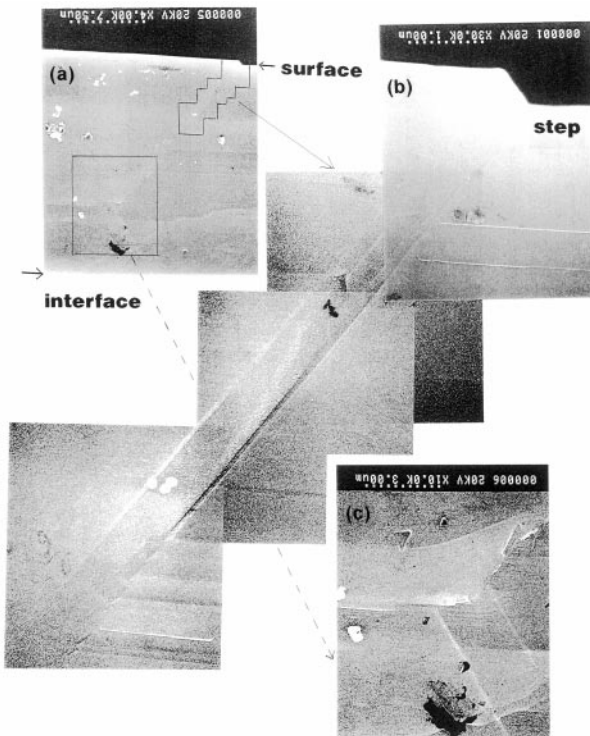


Fig.7 SEM images of the etched (110) surface, cleaved perpendicular to the steps. Inclined parallel straight lines are appeared at the steps and step height is around $0.5\mu\text{m}$. The angle between the lines and (100) face is around 54.7° .

そこで、このマクロステップの発生機構を調べる目的で、以下にマクロステップ付近の劈開面を熔融 NaOH でエッチングした結果について述べ、さらに、マクロステップの結晶学的構造のモデルとその原子配列モデルを提案し、発生起源について考察する。

Fig.7はマクロステップに直角方向の劈開面(110)をエッチングした結果のステップ付近に現れたエッチングパターンを示す。Fig.7(a)は成長膜厚が約 $22\mu\text{m}$ の場合の劈開面で、上端が3C-SiC(100)の成長表面であり、下端がSi(100)板との界面である。この例では観察を容易にするために、(100)成長面に対するステップの高さが約 $0.5\mu\text{m}$ と高いステップの場合である。また、Fig.7(b)と(c)はそれぞれの部分の拡大SEM写真であり。これらの図から、エッチングによってステップ付近に複数の互いに平行な直線が現れてくることが分かる。これらの直線と(100)成長面となす角度は約 54.7° 、または、約 125.3° であり、また、ステップ面と(100)成長表面との角度は約 125.3° 度である。この角度はZincblende結晶における $\{001\}$ 面と $\{111\}$ 面とのなす角度にほぼ一致している。また、これらの直線はSi基板との界面から発生していないことにも注目しておく必要がある。

一方、ステップに平行な方向の劈開面(110)をエッチン

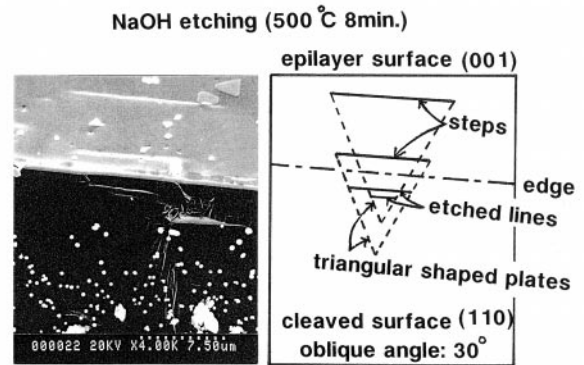


Fig.8 SEM image and sketch of the etched (110) surface, cleaved parallel to the steps. Two straight lines are appeared near the steps.

グした結果でステップ付近に現れたエッチングパターンの傾斜SEM写真とその模式図をFig.8に示す。この図から、ステップに平行でしかも、ステップの長さより短い直線状のエッチングパターンが劈開面(110)に現れることが分かる。SiやGaAs等のzincblende結晶における積層欠陥や双晶界面は $\{111\}$ 面に入り易く、しかも、この $\{111\}$ 面は成長の特異面であることが一般的に知られている。

これらのことを考慮すると、ステップの構造は $\{111\}$ 面で囲まれた板状三角形の一辺の結晶面が(001)成長面に現れたものと予想される。この予想に基づいてステップ付近の3次元的結晶構造モデルを模式的に描くとFig.9となる。Fig.9(b)はFig.8の(110)劈開面に相当し、Fig.9(c)はFig.7の(110)劈開面に相当する。また、Fig.9の中の板状三角形の頂点であるP1~P3はこの板状三角形の発生起源を表していることになる。つまり、何らかの原因でこれらP1~P3の位置に欠陥が発生すると、その欠陥を起源として積層欠陥や双晶が形成され、それ以降の成長過程にしたがって結果として成長表面にステップが形成されたものと考えられる。また、P1~P3の発生起源がSi基板との界面に存在するとすれば、つまり、ヘテロエピタキシャル成長初期に発生した場合には、この構造モデルでは成長表面に形成される総てのステップの長さは成長膜厚(t)の2倍となるはずである。しかし、観測されるほとんど総てのステップの長さは $2 \times t$ より短い。したがって、P1~P3に相当する欠陥はSi基板界面に発生したものではなく、成長途中で導入されているものと考えられる。

つぎに、このステップ付近の結晶学的構造モデルに基づいた2つの原子配列モデルをFig.10に提案する。Fig.10(a)は成長途中でアンチフェーズ境界(APB)が発生し、その後の成長過程で消滅せずに成長表面に現れた場合のモデルであり、(001)成長面と 125.3° の関係にある(111)ステップ面

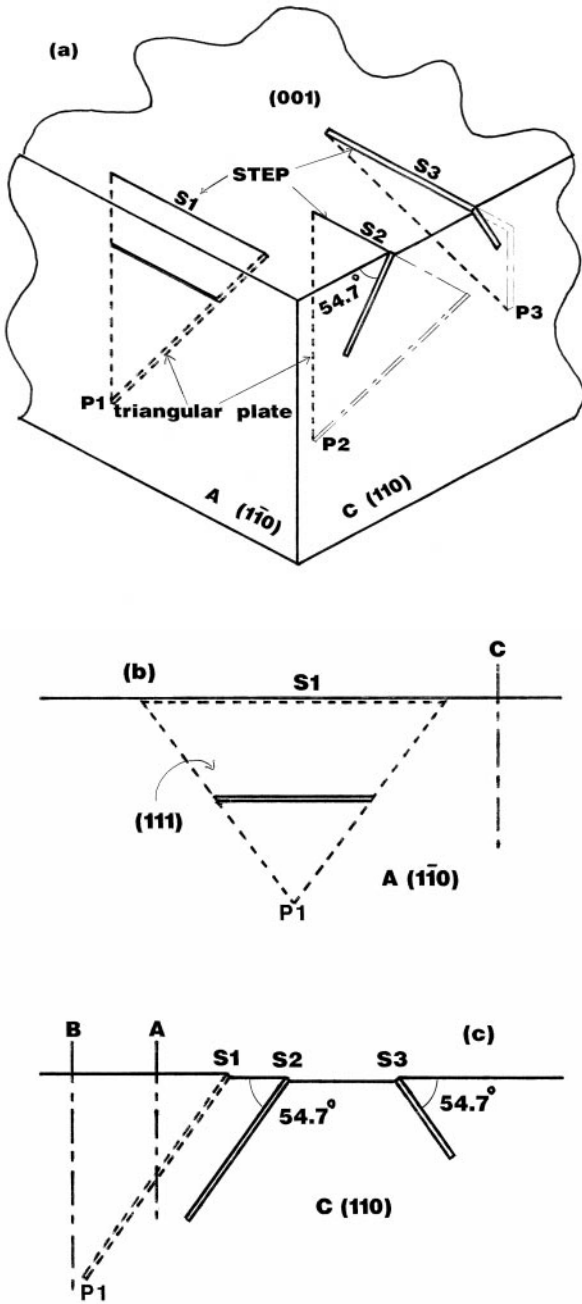


Fig.9 Schematic structures of the steps and the triangular shaped plates.
 (a): 3-dimensional view.
 (b): (110) face cleaved parallel to the steps.
 (c): (110) face cleaved perpendicular to the steps.

が成長面に形成された場合を表している。しかし、ステップを挟んだ左右の結晶方位は一致しており、Fig.5に示した単一ドメインである実験事実と矛盾しない。また、点線の位置、および、図に表れていない板状三角形の各辺の{111}面には積層欠陥が導入されていると考えられる。さらに、(001)成長面におけるステップの高さはAPBで囲まれた板状三角形の厚みを反映していると考えられる。

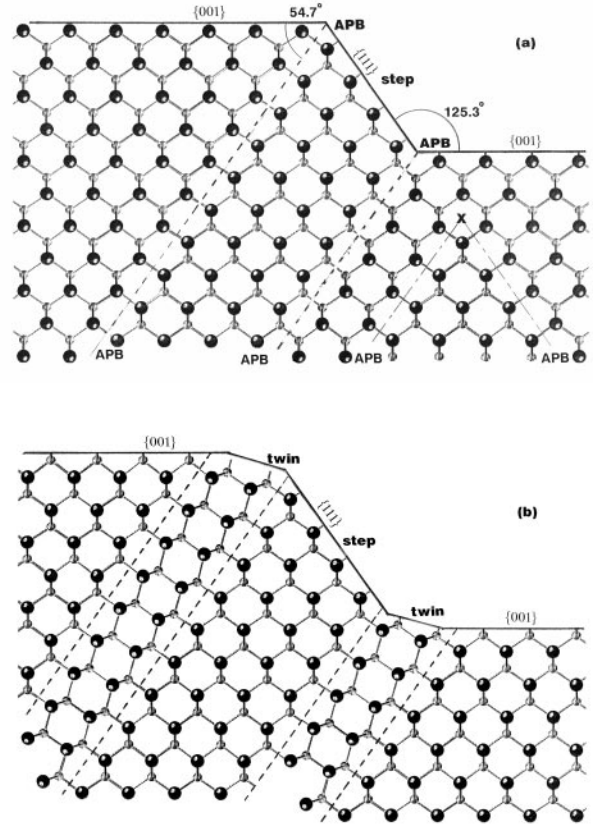


Fig.10 Models of lattice images of (110) face near the steps.
 (a): Anti-phase boundary case.
 (b): Even number twin boundary case .

Fig.10(b)は成長途中で導入された欠陥を起源として単一APD領域内の{111}面に偶数の双晶界面が形成された場合のモデルである。この場合には双晶領域が厚くなり、また、双晶界面の数が多くなるにしたがって、ステップ端に丸みが形成されるものと思われる。このことは、Fig.7に示した実際のステップ端の形状に丸みが観測されている事実と一致しており、さらに、エッチングで現れた傾斜した直線も複数本観測されている事実にも矛盾しない。

成長条件を最適化した場合には約5μm以上の膜厚になると鏡面領域の広い範囲で単一ドメインとなることが実験で確かめられているが、成長膜厚の増加にしたがってAPBが消滅して単一のAPDが形成されるモデルをFig.10(a)の右側に示した。APBの消滅と、ステップの方向が<110>に揃う理由についてはFig.10に示された積層欠陥の{111}Si面と{111}C面の性質の違いにより成長速度等が異なるために生じたものと予想される。参考までに、奇数の双晶界面が形成された場合の一例をFig.11に示す。この場合には(001)成長面に対して54.7度のステップ面は形成されず、しかも、低い高さのステップが形成されるこ

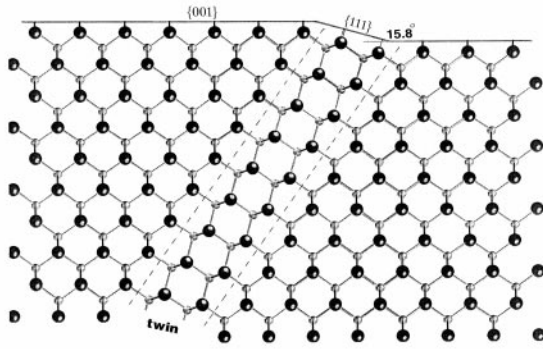


Fig.11 Model of lattice images of {110} face near the steps in odd number twin case.

とが予想される。現時点では、54.7度のステップ以外は観測されていないが、観測手段の分解能を高めればFig.11のモデルに相当するステップの存在も見出される可能性がある。しかし、これらのモデルの確認やステップの発生源が成長途中で導入される原因の解明には、さらに精密な成長実験と精密な断面TEM等による観測が必要であり、今後の課題である。

§ 4 おわりに

従来の常圧CVD法による3C-SiCのSi基板上へテロエピタキシャル成長においては均一な膜厚分布が得られにくく、また、異常結晶成長粒子の発生が避けにくい問題があった。この問題を解決する目的で減圧CVD法による成長を試み、成長条件を最適化することにより膜厚分布の均一性と異常結晶成長粒子の抑制に著しい改善がみられた。さらに、Si(100)on-axis基板上へも広い範囲にわたる単一ドメイン領域が形成可能であることを示した。この領域のエッチピット密度(EPD)は約 10^4cm^{-2} で従来の常圧CVDの場合より約4桁減少し、欠陥密度が低くしかも、極めて平坦な成長面が得られることを示した。

しかし、 $\langle 110 \rangle$ 方向に向きの揃ったマクロステップが形成されることがわかり、その結晶学的構造を調べるために劈開面 $\{110\}$ を溶融NaOHでエッチングした結果、ステップに垂直な劈開面(110)には $\{111\}$ 面に平行な複数の直線状のエッチングパターンが現れ、また、ステップに平行な劈開面(110)にはステップに平行でしかもステップより短い直線が現れた。これらの実験事実を説明し得る結晶学的3次元構造モデルとして、成長途中で導入された欠陥

を起源として $\{111\}$ 面に積層欠陥や双晶界面が導入されることにより、 $\{111\}$ Si面および、C面で囲まれた板状三角形の結晶が形成されるモデルを提案した。

このモデルは、ステップの長さが成長膜厚の増加に従って長くなる事実とも矛盾しない。また、実験で観察されたステップ面と(001)成長面とのなす角度は約125.3度であり、この場合は、アンチフェーズ境界(APB)が成長表面に現れた場合と偶数の双晶界面が形成された場合であることを示し、それぞれの原子配列モデルを提案した。また、ステップの発生源となるほとんどの欠陥はSi基板との界面で発生したものでない事をステップの長さとの関係から明らかにした。したがって、ステップの発生を抑制するためには、成長条件等の制御性をさらに高めることが必要と考えられる。

謝 辞

本研究は原子力平和利用技術に係わる特別研究(耐熱・耐放射線半導体素子のための材料基礎技術に関する研究)の一環としてなされたものであり、研究の機会とご指導をいただいた電子デバイス部の坂本統徳部長、材料科学部の荒井和雄部長、量子放射部の山崎鉄夫前部長および、小林直人現部長、さらに、関係各位に感謝する。

参 考 文 献

- 1) R.C.Glass, D.Henshall, V.F.Tevetkov and C.H.Carter, Jr.: MRS Bull.22 (1997) 30.
- 2) M.Yamanaka, H.Daimon, E.Sakuma, S.Misawa and S.Yoshida: J.Appl.Phys., 61 (1987) 599.
- 3) M.Shinohara, M.Yamanaka, H.Daimon, E.Sakuma, H.Okumura, S.Misawa, K.Endo and S.Yoshida: Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L434.
- 4) S.Nishino, J.L.Powell and H.A.Will: Appl.Phys.Lett., 42 (1983) 460.
- 5) H.Nagasawa and Y.Yamaguchi: Thin Solid Films, 225 (1993) 230.
- 6) M.Kitabatake, M.Deguchi and T.Hirao: J.Appl.Phys., 74 (1993) 4438.
- 7) Y.Ishida, T.Takahashi, H.Okumura, S.Yoshida and T.Sekigawa: Jpn.J.Appl.Phys., 11 (1997) 6633.

(1999. 2.12 受付)