

信州大学審査学位論文

高品位 3C-SiC エピタキシャル膜形成に向けた

Si 基板炭化機構に関する研究

2014 年 3 月

渡邊 幸宗



---

---

目 次

第 1 章 序論	2
1. 1 はじめに	2
1. 2 SiC の特徴	3
1. 3 3C-SiC の特徴と研究課題	4
1. 4 本研究の目的と論文構成	7
第 2 章 実験方法	10
2. 1 超高真空エピタキシャル CVD 装置	10
2. 2 プロセスフロー	11
2. 2. 1 炭化処理プロセス	11
2. 2. 2 エピタキシャル成長プロセス	13
第 3 章 炭化水素系ガスによる Si 基板の炭化機構	16
3. 1 はじめに	16
3. 2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ガスによる Si 基板表面の炭化実験 (昇温レート 10°C/min)	16
3. 2. 1 炭化試料の表面の観察および SiC/Si 界面のピットの評価	17
3. 2. 2 炭化膜厚とプロセス条件の関係	24
3. 2. 3 初期 SiC 膜厚の圧力依存	25
3. 2. 4 SiC 膜厚のプロセス時間依存性 (成長レート)	27

---

3. 2. 5	炭化層の形成機構の考察	29
3. 2. 6	活性化エネルギーの見積もり	31
3. 2. 7	$C_2H_4$ ガスによる炭化膜形成機構のまとめ	33
3. 3	$C_2H_4$ ガスによる高速昇温における炭化	34
3. 3. 1	炭化膜表面の観察	35
3. 3. 2	SiC 膜厚のプロセス時間依存性 (成長レート)	38
3. 3. 3	炭化膜成長レートの温度依存性	40
3. 3. 4	高速昇温プロセスのまとめ	42
3. 4	neo- $C_5H_{12}$ ガスによる Si 基板表面の炭化	43
3. 4. 1	炭化膜の観察	44
3. 4. 2	SiC 膜厚のプロセス時間依存性	49
3. 4. 3	プロセス温度依存	50
3. 4. 4	neo- $C_5H_{12}$ による炭化機構のまとめ	52
3. 5	$C_3H_8$ ガスによる Si 基板表面の炭化	53
3. 5. 1	炭化膜の観察	54
3. 5. 2	炭化膜の断面 TEM 評価	58
3. 5. 3	$C_3H_8$ ガスによる Si 基板表面炭化のまとめ	59
3. 6	炭化機構のまとめ	60
第4章	3C-SiC 膜のヘテロエピタキシャル成長	64
4. 1	はじめに	64
4. 2	$C_2H_4/SiH_2Cl_2$ ガス系によるエピタキシャル成長	65

---

---

4. 2. 1	SiC エピタキシャル膜の成長レート	65
4. 2. 2	SiC エピタキシャル膜の表面形状観察	67
4. 2. 3	SiC エピタキシャル膜の XRD 測定	68
4. 2. 4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ガス系によるエピタキシャル成長のまとめ	70
4. 3	炭化層の影響	70
4. 3. 1	実験条件	71
4. 3. 2	炭化膜の断面 TEM 像による結晶評価	71
4. 3. 3	異なる炭化膜上でのエピタキシャル膜の結晶性比較	74
4. 4	エピタキシャル成長実験のまとめ	75
第5章	結論	78
	参考文献	80
	謝辞	87
	本研究に関する発表	88



---

# 第 1 章

## 序 論

---

## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

シリコンカーバイド (SiC) の開発の歴史は古く、19 世紀後半にさかのぼる。当時は Acheson 法と呼ばれる方法で形成された。Acheson 法では  $\text{SiO}_2$  と C を原料に用い、原料中心部の電極へ大電流を流すことで  $2000^\circ\text{C}$  以上の高温に発熱させ、この高温環境での還元反応により SiC 多結晶体が形成される。この方法で形成する SiC 結晶には主に六方晶系の 6H-SiC が多く含まれる。高硬度な特性から研磨剤などとして実用された。

電子デバイスとしての研究は、1950 年代に Lary が昇華法による高純度 SiC 単結晶を形成する方法を開発してからになる。Ge を用いたトランジスタが開発されていた当時、高温でも動作できる電子デバイスとして SiC は注目されていた。しかし、1960 年代に入ると Si を用いたトランジスタの技術が発展し、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  構造を用いた MOSFET が実現すると電子デバイスの発展は Si を中心として今日まで進んできた。一方で SiC の研究は低迷するが、1980 年代に種結晶を用いた昇華法（改良レリー法）が開発されると<sup>1)</sup>、その技術を発展させ単結晶 SiC 基板が形成され市販されるようになった。ここで開発された SiC 基板は六方晶系の 6H-SiC、4H-SiC 基板である。この単結晶基板の開発により SiC を用いて電子デバイスの開発が再び盛んになった。また、Si 基板表面に炭化水素ガスによる炭化層を形成しその上に SiC エピタキシャル単結晶膜を形成する方法が開発され<sup>2-4)</sup>、再現性良く Si 基板上へ SiC エピタキシャル膜が形成できるようになった。Si 基板への成長であるため、Si の融点以下 ( $1420^\circ\text{C}$  以下) での成長となり、SiC の結晶は低温で安定な立方晶 (3C-) SiC が形成される。この 3C-SiC 結晶が得られるようになると、3C-SiC を用いた素子応用研究も発表されるようになった。また、エピタキシャル成長技術もさらに進展し、結晶の原子ステップを用いたステップ制御エピタキシー法による高品位なエピタキシャル成長層の形成も可能になった。これら技術を利用し、ショットキーダイオードが試作されるようになった。

SiC 結晶は Si に比べ絶縁破壊電界が一桁大きい特性を有することから、電圧緩和層の厚さを 1/10 にすることができ、大電流を流すパワー素子において低損失な素子を形成することが可能である。このため、高効率・低損失パワーエレクトロニクス素子へ向けた開発が盛んになった。



## 1. 2 SiC の特徴

SiC 結晶はほとんど天然には存在しない結晶である。これは、Si と C の蒸気圧が大きく異なるため、自然界では Si と C が結合し単結晶が形成できる環境がほとんどないためである。しかし、SiC は夢の材料として古くから合成すべく努力がなされてきた。それは、化学的に安定であり、優れた機械的特性、電気的特性などが予想されていたためである。SiC 結晶は Si と C が 1 : 1 の比率で結合している結晶である。SiC は C に電子が偏った結合すなわちイオン性を有する結合をしているため、その組成は必然的に 1 : 1 となる。個々の原子は 4 本の結合手で隣り合う原子と結合している。すなわち、正四面体の重心に原子があり、各頂点方向に結合手がある。このため一つの結合手を軸にして  $60^\circ$  回転し結合することで、積層順が変わり、その結果、繰り返し周期が異なるさまざまな結晶（結晶多形またはポリタイプとよばれる）が形成される。SiC のポリタイプの表記は、積層方向（c 軸方向）の一周期に含まれる Si-C 単位層の積層数を表す数字と、結晶系の頭文字（C : Cubic、H : Hexagonal、R : Rhombohedral）の組み合わせで記される。SiC 結晶において重要なのは 3C-、4H-、6H-、15R-SiC である。図 1-1 は、3C-、4H-、6H-SiC の c 軸方向での積層構造の模式図である。図 1-1 で色付きの格子が積層の一周期を示す。

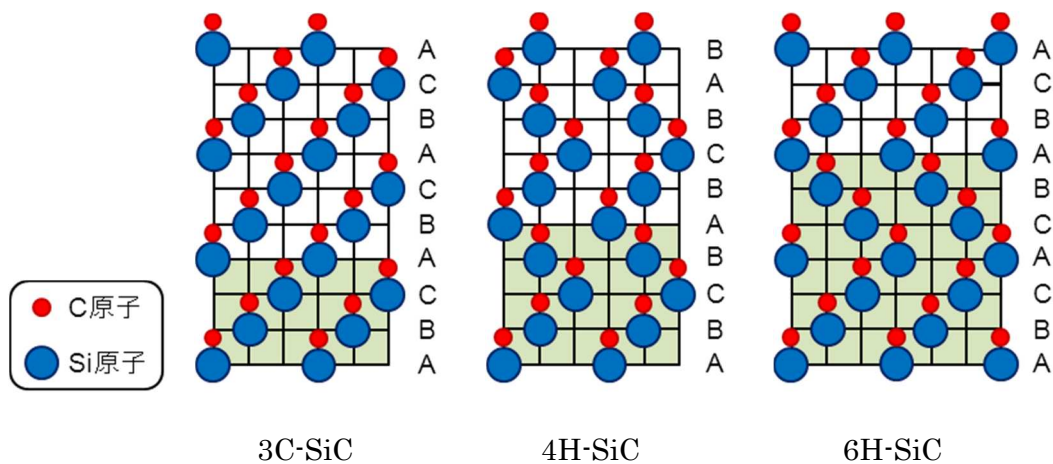


図 1-1 c 軸方向での積層構造の模式図（3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC）

各図の右に A, B, C で示したのがそれぞれ等価な並びの層である。この層の並び順が、3C-SiC では ABC、4H-SiC では ABCB、6H-SiC では ABCACB となり、この並びが結晶相における一周期になっている。

SiC はポリタイプによってバンドギャップや移動度など物性値も異なってくる。表 1-2 に代表的なポリタイプの 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の各物性値と比較のため Si の値を示す。

表 1-1 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC、Si の主な物性値

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si
バンドギャップ(eV)	2.36 <sup>5)</sup>	3.23 <sup>5)</sup>	3.0 <sup>5)</sup>	1.12
格子定数(Å)	4.46	a=3.09, c=10.08	a=3.09, c=15.12	5.43
電子移動度(cm <sup>2</sup> /Vs)	980 <sup>6)</sup>	1000	450	1350
正孔移動度(cm <sup>2</sup> /Vs)	15~21 <sup>4)</sup>	120	100	450
飽和ドリフト速度(cm/s)	2.7×10 <sup>7</sup> <sup>7)</sup>	2.2×10 <sup>7</sup>	1.9×10 <sup>7</sup>	1.0×10 <sup>7</sup>
絶縁破壊電界(MV/cm)	1.5	2.8	3	0.3
比誘電率	9.72	9.7 <sup>a</sup> , 10.2 <sup>c</sup>	9.7 <sup>a</sup> , 10.2 <sup>c</sup>	11.9
熱伝導度(W/cmK)	4.9	4.9	4.9	1.5

SiC は Si に比べて、バンドギャップが 2~3 倍、絶縁破壊電界が 5~10 倍という特性があり、また、高温安定性、熱伝導度が大きい飽和ドリフト速度が大きいなどの特徴から、パワーデバイス用途に多くのメリットがあると考えられている。特に 4H-SiC 結晶は、昇華法による高品質な単結晶基板が市販されており、パワーデバイス開発に利用されている。しかし、パワーデバイスの中で SiO<sub>2</sub> を用いた MOSFET においては、結晶の表面状態の影響のため MOS 素子の特性改善が難しいことが大きな課題となっている。

### 1. 3 3C-SiC の特徴と研究課題

3C-SiC は数ある SiC のポリタイプの中でもっとも低温で安定な結晶相である。また、等方的な構造から、電子デバイスを形成するうえでも扱いやすいという特徴も有している。表 1-1

---

に示したように、3C-SiCはバンドギャップが2.36 eVと他の結晶系よりも狭いため、高耐圧特性においては不利であるが、高い電子移動度や高い飽和電子移動度を有しているなど、魅力的な特徴も多く備えている。さらに、3C-SiC(100)面は非極性面であること、また4H-SiC, 6H-SiC, 15R-SiCで問題となっているバンドギャップ内に形成される界面準位が<sup>8)</sup>、3C-SiCではコンダクションバンド内に位置するため、MOS界面特性の優れた素子が期待できる。このためMOSFETの候補材料として有望と考えられ、これまでもいくつかのMOSFETの報告がなされている<sup>9-14)</sup>。また、低温で安定な相であるため、結晶成長温度が低くできることまた素子を形成する際の熱処理温度も、他の結晶系に比べ低くできる可能性があるなど多くの利点があげられる。

さらに3C-SiCはSiの融点(1420°C)以下で形成することができ、Si基板上にヘテロエピタキシャル成長により単結晶3C-SiC膜を形成することが可能である。このため、Si基板を用いたエピタキシャル成長の研究がなされてきた。Si基板を用いることで高品質な大口径基板をベースにSiCヘテロエピタキシャル成長が可能であることから、コストの面でも有利なSiC基板の作成が可能である<sup>15,16)</sup>。

Si基板上への3C-SiC結晶のエピタキシャル成長にはMBE法、熱CVD法などの成長法が主に用いられている。しかし低温で形成できる相といっても、1000°C以上の温度が必要であるため、成長時にSi基板表面からSiの昇華してしまうという問題も起こる。このため安定して高品質なSiC結晶を形成することが難しかった。このSiの昇華を抑え安定にエピタキシャル成長を行うため、低温にて炭化水素ガスを用いSi表面に薄い炭化膜(低温バッファ層)を形成する炭化プロセスが開発された<sup>2-4)</sup>。これにより安定してエピタキシャル膜の成長が可能となり、3C-SiCのヘテロエピタキシャル成長の研究が進んだ。しかし、エピタキシャル成長は可能となったが、Si(0.543 nm)とSiC(0.453 nm)の間の大きな格子定数不整合(20%)があり、ヘテロエピタキシャル3C-SiC層には多数の結晶欠陥が生じることが問題となった。この結晶欠陥を低減することが大きな課題である。また、同様にSiとSiCの熱膨張係数の差(~8%)も問題となる。熱膨張係数の違いは成長後の降温プロセスの間にエピタキシャル層に欠陥を生じる。それゆえ、Si上に高品位な3C-SiCを形成することは難しく、これら課題を克服することが大きな研究の目的になった。

エピタキシャル成長において結晶欠陥の低減に効果がある方法として、低温・低圧プロセスを用いる方法があり研究されてきた<sup>17-25)</sup>。また、低温バッファ層の結晶性もその上に形成するエピタキシャル層に影響を与えることから、炭化層の形成機構に関する研究も行われて

きた<sup>26-36</sup>。Si 基板上での 3C-SiC ヘテロエピタキシャル膜において、室温での Hall 移動度で  $763 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  という高い値を示す品質の 3C-SiC 結晶の報告もある<sup>37</sup>。

結晶の成長方法の研究とともに、結晶欠陥についての解析も進められた。Si(100)基板上の 3C-SiC ヘテロエピタキシャル層に形成される結晶欠陥は、大きく 2 種類に分けられる。反位相領域界面(APB : Anti-phase boundary)と積層欠陥(SF : Stacking fault)である。図 1-2 にそれぞれの結晶欠陥の模式図を示す。図 1-2 a)は APB で Si-Si 界面が形成されている様子を

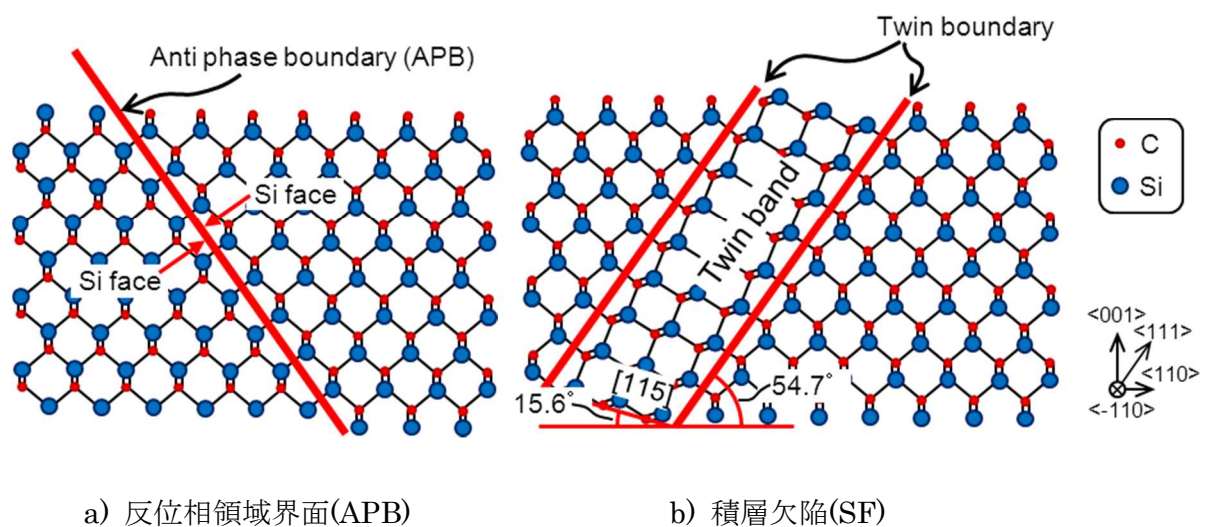


図 1-2 3C-SiC エピタキシャル結晶層に形成される結晶欠陥の模式図

示す。APB は $\langle 001 \rangle$ 軸方向で結晶が  $90^\circ$  回転することで、その隣同士の結晶界面に形成される。極性を有しない Si(001)面では、 $90^\circ$  回転ごとに等価な構造となり、その上に極性を有する SiC 結晶を成長すると一定の確率で結晶の回転が起こることになる。この APB の発生を抑えるには結晶の回転方向をそろえる必要があり、これには結晶軸がわずかに傾いた、オフセット基板を用いることが有効である。オフセット基板の表面の原子ステップをテンプレートにしてエピタキシャル成長させることで配向性を持たせた成長が可能となり APB の発生は抑えられる<sup>38-40</sup>。次に、図 1-2 b)では積層欠陥を示す。この積層欠陥は $\langle 111 \rangle$ 軸方向で  $60^\circ$  結晶が回転することで発生する。この回転した状態で結晶が成長すると双晶欠陥(Twin)になる。図では 2 つの双晶界面に挟まれた様子を示している。図に示すように積層欠陥は数層の幅の双晶欠陥により形成されている。この積層欠陥は、膜成長に従い会合消滅機構<sup>24</sup>により

---

減少していく性質がある。図 1-2 b)において示されている積層欠陥は<111>方向へ形成されており、これに対し鏡像対象な<-1-11>方向からの積層欠陥にぶつかる（会合する）ことで消滅する。積層欠陥の低減にはこの会合消滅機構を有効に機能させることが重要である。また、アンジュレーション基板と呼ばれる、Si[110]と[-1 -1 0]方向に傾いた面を有する Si 基板を用いエピタキシャル成長を行うことで、有効に会合消滅機構を機能させ結晶欠陥を低減する手法なども研究されている<sup>41)</sup>。

3C-SiC 結晶は他の結晶系にはない物性的特徴を備えており、電子デバイス特に MOSFET 用途には有用な結晶系である。しかし、3C-SiC/Si ヘテロ界面のミスマッチによる結晶欠陥の発生は避けることができず、いかに結晶欠陥を減らし結晶品質を向上させるかが大きな課題である。

#### 1. 4 本研究の目的と論文構成

本研究では高品位な SiC エピタキシャル基板の形成へ向け、下地バッファ層である炭化膜の形成機構の解明・理解により高品位化を実現することを第一の目的に研究を進めた。また、バッファ層の結晶性の評価と上層のエピタキシャル膜の結晶性への影響についての評価も行った。最終的には MOSFET の特性評価を目指している。炭化およびエピタキシャル成長はこれまでの研究報告を考慮し、エピタキシャル膜の高品質化に有利な低温・低圧条件での実験を選択した。高真空プロセスでは、分子線エピタキシー法 (MBE: Molecular Beam Epitaxy) が良く研究されてきている。MBE 法では結晶品質の良いエピタキシャル膜の形成が比較的低温で可能である特徴があるが、一般に成長レートが遅いという特徴もある。本研究においては、将来のエピタキシャル基板の生産性も視野に入れ、MBE 法よりは成長レートも速くでき、かつ高真空でのプロセスが特徴である、超高真空化学気相成長法(UHV-CVD : Ultra-High-Vacuum Chemical Vapor Deposition) での実験を行った。プロセス圧力は  $10^{-2}$  Pa 前後であり、Si 表面の炭化、SiC エピタキシャル成長に関しては、比較的研究例の少ない圧力領域である。そこでプロセス圧力  $10^{-2}$  Pa 前後での Si 基板表面の炭化機構を明らかにすることから検討を始め、形成される炭化膜の結晶性の評価、続けて形成する SiC エピタキシャル膜の評価へと研究を進めた。

---

本論文では以下の構成にて研究内容についてまとめた。

第2章では、実験を行った UHV-CVD 装置の構成および特徴、炭化処理およびエピタキシャル成長のプロセスフローについて解説した。

第3章では、高真空領域での Si 表面の炭化機構について詳細な議論を行った。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスを用いた炭化プロセスにおいて、炭化膜形成時に SiC/Si 基板界面の Si 基板に形成されるピットの密度、炭化膜厚のプロセス条件依存のデータをもとに炭化機構について考察を行った。考察の結果について、プロセス時の基板昇温レートの影響、neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の炭化ガス種の影響について矛盾点がないか検討し、炭化機構の検証を行った。

第4章では、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ガスによる SiC エピタキシャル成長について基礎的な条件確認を行った。また炭化膜形成機構の異なる炭化条件にて形成した炭化膜の結晶性評価を行い、その結晶性の違いを明らかにした。さらに、これら炭化膜上に SiC エピタキシャル成長を行い、炭化膜の結晶性の違いが上層のエピタキシャル膜の結晶性に与える影響について考察を行った。

第5章では、本研究で得られた知見および成果についてまとめ、結論とした。

---

## 第 2 章

### 実験方法

## 第2章 実験方法

### 2.1 超高真空エピタキシャル CVD 装置

本研究では、高品位なエピタキシャル膜の形成が見込まれる高真空領域でのプロセスが可能な UHV-CVD 装置で実験を行った<sup>42)</sup>。キャリアガス等を用いない高真空プロセスにより結晶品質の向上が見込まれるほか、成長温度の低温化ができ、SiC と Si の熱膨張率差による結晶欠陥の発生を抑えられることが期待される。本研究での炭化処理およびエピタキシャル成長実験に使用した UHV-CVD 装置の概要を図 2-1 に示す。本装置にはそれぞれゲートバルブ

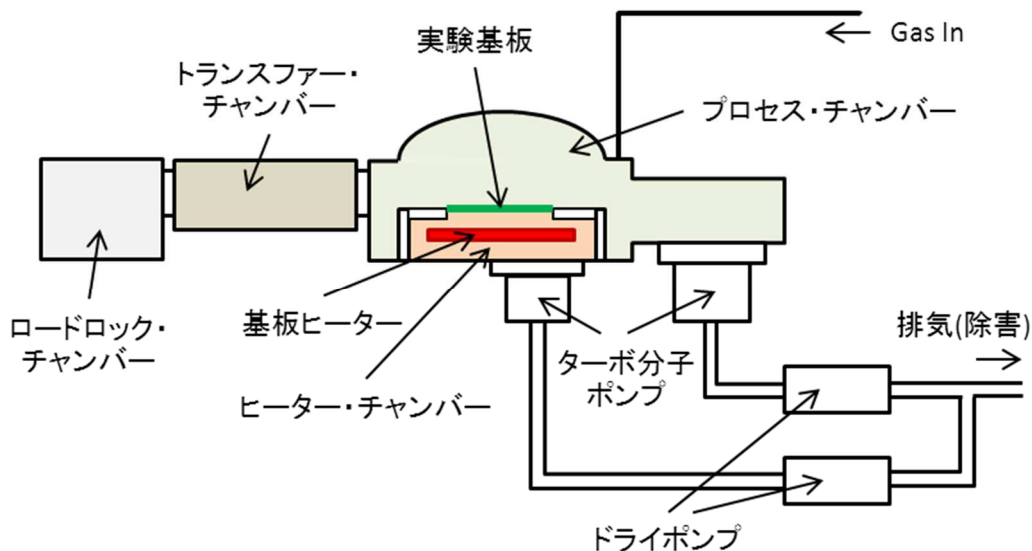


図 2-1 本研究で使用した UHV-CVD 装置の概要図

で独立したロードロック・チャンバー、トランスファー・チャンバー、プロセス・チャンバーを備えている。このため実験基板をプロセス・チャンバーに導入する際も大気にさらすことなく清浄な状態を維持することができる。図では図示していないがロードロック・チャンバー、トランスファー・チャンバーにもそれぞれターボ分子ポンプ、ドライポンプの組み合わせの排気システムが備えられており、 $10^{-5}$  Pa $\sim$  $10^{-6}$  Pa 台の真空が維持できる。プロセス・



チャンバーのベース圧力は  $2.0 \times 10^{-7}$  Pa で、実験基板を搬送後は基板ヒーターが設置されたヒーター・チャンバーと独立した排気系統で排気されるため、昇温時のヒーター周りからの脱ガス成分によるベース圧力の上昇、また実験基板への汚染を防ぐことができる構造となっている。図ではガス導入口がプロセス・チャンバー上部に記されているが、実際にはチャンバー下部から導入される。分子流領域でのプロセスであるため、ガスの流れの影響はない。プロセスガスはマス・フロー・コントローラーで流量を制御しチャンバーに導入される。プロセス・チャンバーの圧力は導入されるガス流量により変動し、ガス導入後のプロセス圧力範囲は  $10^{-3}$  Pa ~  $10^{-2}$  Pa 台である。図 2-2 はガス流量とチャンバー圧力の関係を示す。本論文中でのプロセス圧力は図 2-2 の関係から見積もった値で示す。

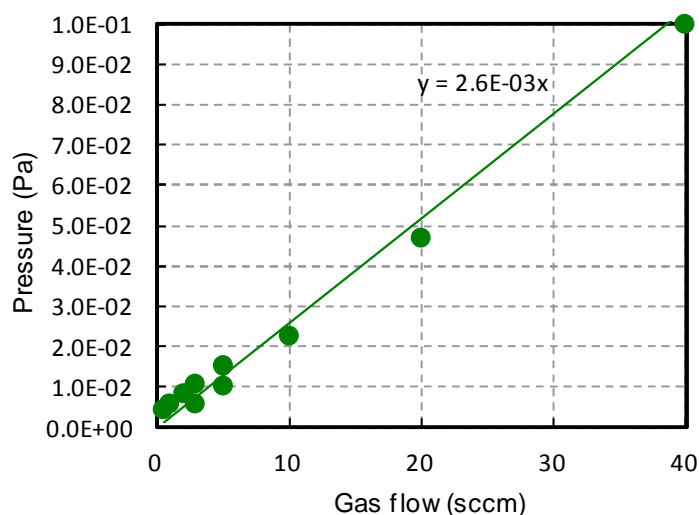


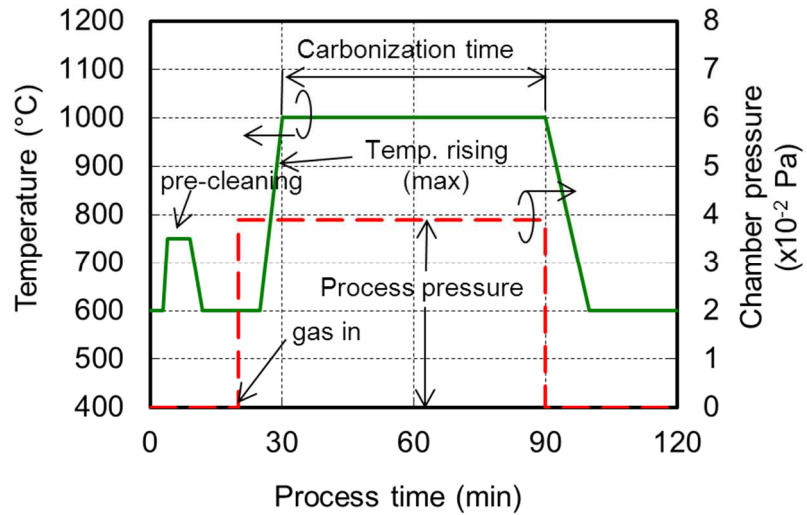
図 2-2 ガス流量とチャンバー圧力の関係

## 2. 2 プロセスフロー

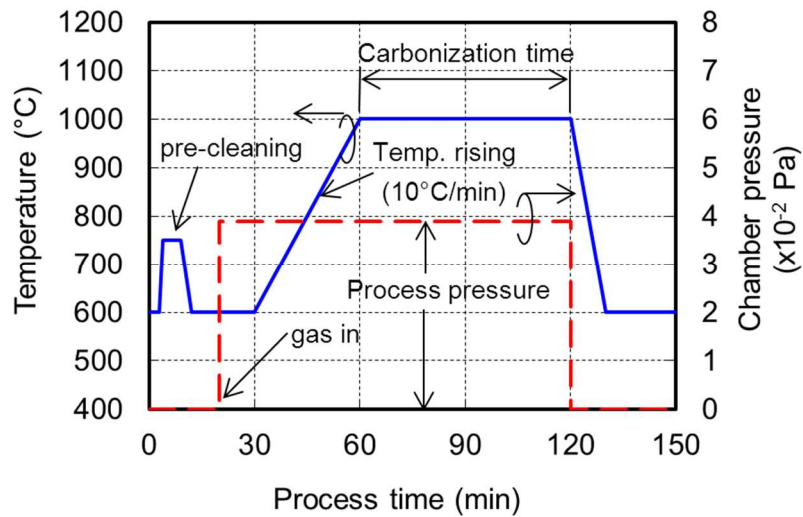
### 2. 2. 1 炭化処理プロセス

本実験で使用した基板はすべて Si(100)基板である。エピタキシャル成長では、下地となる基板の表面状態（清浄度など）が結晶性に大きく影響を与える。Si(100)基板は、CVD 装置へ導入する前に、表面の汚染また自然酸化膜を除去するために、塩酸過水、硫酸過水および

1%フッ酸過水で洗浄し乾燥した後、すぐに CVD 装置のロードロック・チャンバーへセットし真空引きした。



(a) 昇温レート最大時 (180°C/min もしくは 150°C/min) のプロセスフロー



(b) 昇温レート 10°C/min のプロセスフロー

図 2-3 炭化処理のプロセスフロー概要図

図 2-3(a)および(b)に Si 基板をプロセス・チャンバーへ搬送後からの炭化処理のプロセスフローの概要図を示す。(a)は昇温レートを最大レート (180°C/min もしくは 150°C/min) にした場合、(b)は昇温レートを 10°C/min に設定した場合のフロー概要を示す。Si 基板はプロセス・チャンバーへ搬送後、750°Cの高温真空アニールを行い、再度表面のクリーニングを行う。その後待機温度の 600°Cまで降温し、温度が安定したところで炭化処理用のプロセスガスをチャンバー内へ導入する。それぞれの昇温レートにて基板温度を炭化プロセス温度まで昇温し炭化処理を行う。炭化処理時間は、基板温度が炭化処理温度に達したところから、プロセスガスの供給を停止し炭化処理を終了したところまでの時間として定義した。このため昇温レートの違いにより Si 基板が炭化処理ガス雰囲気にとどまる時間が異なることになる。炭化処理終了後は、基板温度を 600°Cまで降温しプロセス・チャンバーから搬送し取り出す。以上のフローはすべてプログラミングされた自動処理により制御し実施した。

## 2. 2. 2 エピタキシャル成長プロセス

エピタキシャル成長プロセスは、炭化処理に続けて行った。図 2-4 に炭化処理後続けて行うエピタキシャル成長プロセスフローの概要図を示す。炭化処理プロセスと基板温度制御は

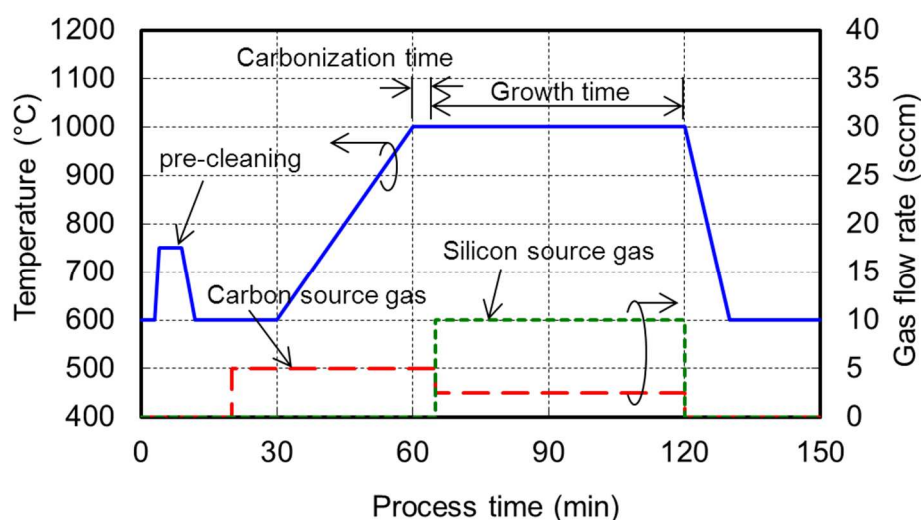


図 2-4 エピタキシャル成長プロセスフローの概要図

---

同じである。炭化処理後、Si ソースガスを導入し、炭化処理に用いた C ソースガスをエピタキシャル成長条件の流量に調整する。Si ソースガスを導入した時点からガス供給を停止するまでの間が成長時間になる。本研究の実験では、炭化処理温度とエピタキシャル成長温度は同じ温度条件で実験しているためガス流量を調整するのみでエピタキシャル成長へ連続的に移行しているが、温度を変える場合、ガス種類を変える場合など、炭化処理とエピタキシャル成長を連続的に処理しない場合もある。

以上、UHV-CVD 装置による炭化処理およびエピタキシャル成長法について解説した。ここで示したプロセスフローは本研究における実験のプロセスフローであり、SiC エピタキシャル成長において高品質な結晶が得られる最適な条件というわけではない。本研究で得られた知見をもとに最適化していく必要がある。

---

## 第 3 章

### 炭化水素系ガスによる Si 基板の炭化機構

---

## 第3章 炭化水素系ガスによる Si 基板の炭化機構

### 3. 1 はじめに

高品位な 3C-SiC エピタキシャル膜を Si 基板上へ形成するには、Si と SiC の格子定数差など物性値の相違を緩和するためのバッファ層の役割が非常に重要となる。バッファ層には格子定数が Si と SiC の中間になるような材料を用いる例などもある<sup>43, 44)</sup>。しかし、20%もの格子定数差があることから、異種の材料を間に形成すること自体も難しく、研究の主流とはなっていない。一方で、第1章で述べたように、炭化水素系ガスを用いた Si 基板表面の炭化プロセスの開発により<sup>2, 4)</sup>、安定した 3C-SiC ヘテロエピタキシャル成長が可能となり、この炭化層を用いた研究が多くなされてきた。炭化プロセスには、メタン(CH<sub>4</sub>)<sup>29, 32, 45)</sup>、エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sup>29)</sup>、プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)<sup>29, 30, 46)</sup>、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>33, 36)</sup>、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sup>27, 47-50)</sup>などの炭化水素ガスを用いた報告がある。本研究では、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>および C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスを用いた炭化プロセスの実験を行った。特に C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスは比較的低温で分解<sup>51, 52)</sup>されること、入手しやすいといったことから、低温炭化プロセスにおける炭化膜形成機構の検証のため C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスによる炭化実験を詳細に行った。同じく低温で分解されやすいガスとして、分子量が大きく常温で気体となるネオペンタン(neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)ガスでも実験を行った。また、炭化水素系ガスの中でも、特に入手しやすい C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスを用いた炭化実験も行った。

### 3. 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスによる Si 基板表面の炭化実験 (昇温レート 10°C/min)

本節では C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスによる炭化プロセスで、昇温レートが遅い条件：10°C/min での実験から、Si 基板表面の炭化機構について検討した結果についてまとめる。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスを用いた炭化実験は、これまでも多くの報告例がある<sup>33, 36)</sup>。これら報告では、Si 表面の炭化機構について反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED) 法による表面分析や<sup>33)</sup>、SEM による SiC/Si 基板界面に形成される空孔 (ピット) の観察像から炭化膜の形成機構<sup>36)</sup>などについて論じられている。またこれまでの研究では MBE 法による超高真空領域での炭化プロセス、あるいは CVD 装置を用いた常圧、減圧の低真空領域での実験が

多く、本研究の UHV-CVD 法の圧力領域の研究例は比較的少ない。UHV-CVD 法の圧力領域は  $10^{-3}$  Pa から  $10^{-2}$  Pa 程度であり MBE 法よりは若干高い圧力である。本研究では、ピットの密度（体積）と炭化膜の成長レートの炭化条件との関係から、 $10^{-2}$  Pa 前後の圧力条件下での Si 基板表面の炭化機構について検討を行った。

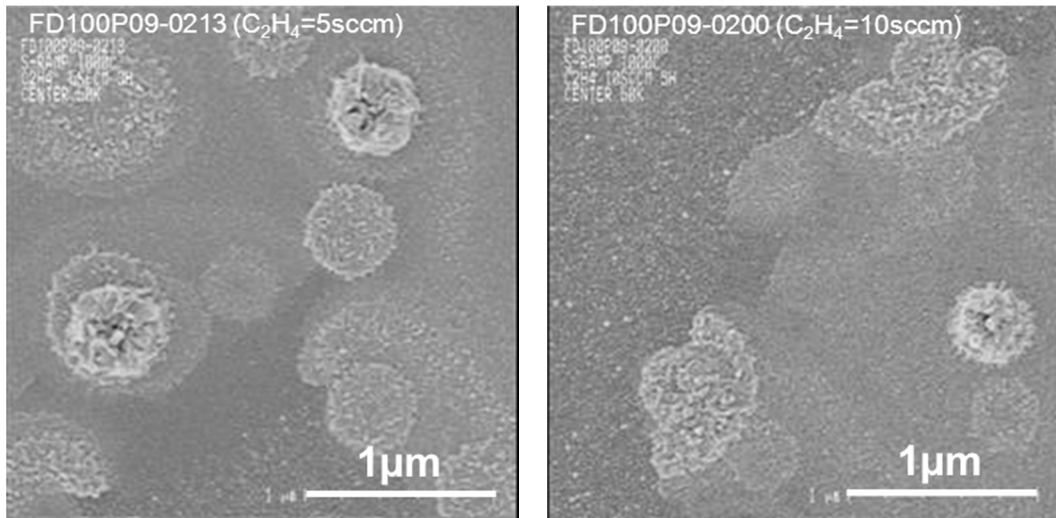
本節で評価を行った試料の、炭化処理条件を表 3-1 にまとめる。

表 3-1  $C_2H_4$  ガスによる Si 基板表面の炭化実験処理条件（昇温レート  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ）

No.	圧力	$C_2H_4$ 流量	炭化温度	炭化時間
1	$7.80 \times 10^{-3}$ Pa	3 sccm	$1000^\circ\text{C}$ ( $2.60 \times 10^{-2}$ Pa 条件のみ： $800^\circ\text{C}$ , $850^\circ\text{C}$ , $900^\circ\text{C}$ , $950^\circ\text{C}$ を追加)	5, 15, 30, 60, 180, 300 min
2	$1.30 \times 10^{-2}$ Pa	5 sccm		
3	$1.56 \times 10^{-2}$ Pa	6 sccm		
4	$1.82 \times 10^{-2}$ Pa	7 sccm		
5	$2.60 \times 10^{-2}$ Pa	10 sccm		
6	$3.90 \times 10^{-2}$ Pa	15 sccm		
7	$7.80 \times 10^{-2}$ Pa	30 sccm		

### 3. 2. 1 炭化試料の表面の観察および SiC/Si 界面のピットの評価

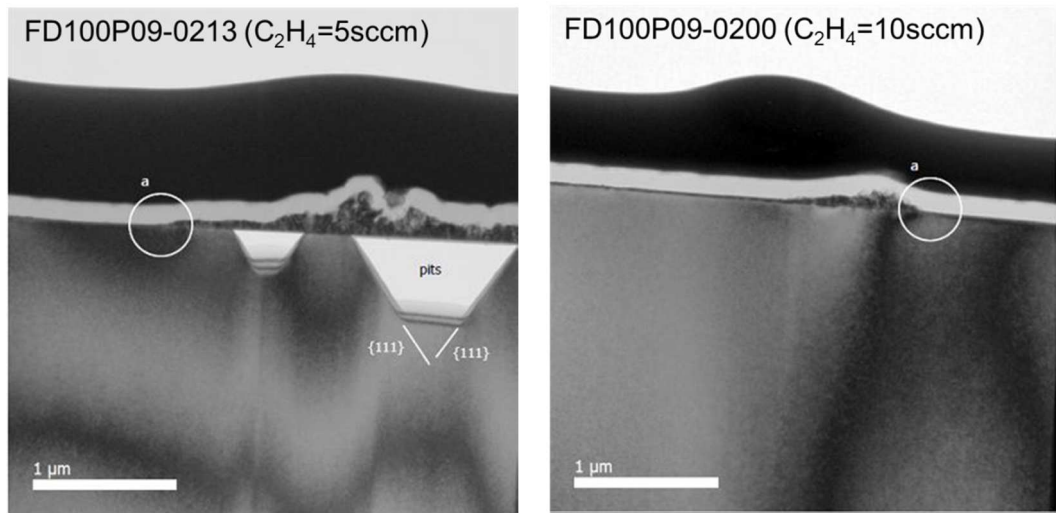
炭化処理後の試料を、表面 SEM および断面 TEM により観察した。図 3-1 および図 3-2 はそれぞれ表面 SEM、断面 TEM の観察像である。ここでは、炭化条件  $C_2H_4 = 5\text{sccm}$  ( $1.3 \times 10^{-2}$  Pa) [図 3-1(a) および図 3-2(a)] と  $10\text{sccm}$  ( $2.6 \times 10^{-2}$  Pa) [図 3-1(b) および図 3-2(b)] の 2 条件の試料について観察した結果を示す。SEM の観察像では、平坦に見える部分の中に、円状に隆起した部分が観察される。SEM 観察のこの視野だけではわかりにくい、処理条件により円状に隆起した部分の密度が変わっていることが確認された。また平坦に見える部分について比較すると、 $C_2H_4 = 5\text{sccm}$  [図 3-1(a)] の試料の方が平坦性はよく、 $10\text{sccm}$  [図 3-1(b)] の条件の試料ではざらついた細かい粒状な形状が観察される。図 3-2 の断面 TEM 像では、SEM 像で観察された円状の隆起部付近の観察を行っている。断面観察では、円状に見られた部分が火山様に盛り上がった形状をしていることがよくわかる。また、この円状部分の下部の Si 基板には、逆三角形の空洞（以下ピットと呼ぶ）が形成されていることがはっきりと観察できる。このピットは、(111)面 で囲まれた正三角形を面にした、逆ピラミッド状の形状をしている。



(a)  $C_2H_4 = 5\text{sccm}(1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa})$

(b)  $C_2H_4 = 10\text{sccm}(2.6 \times 10^{-2} \text{ Pa})$

図 3-1 表面 SEM による炭化膜表面の観察



(a)  $C_2H_4 = 5\text{sccm}(1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa})$

(b)  $C_2H_4 = 10\text{sccm}(2.6 \times 10^{-2} \text{ Pa})$

図 3-2 断面 TEM による炭化膜の観察

図 3-3 では光学顕微鏡にて観察した像を示す。SiC は可視光領域で透明（薄い黄色）であるため、光学顕微鏡の観察で試料の表面と SiC/Si 基板界面の様子を見ることができる。図 3-3 (a), (b)は炭化処理圧力、 $7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  で炭化処理時間(a)5 分と(b)300 分の結果で、(c), (d)は炭化処理圧力、 $7.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  で炭化処理時間(c)5 分と(d)300 分の試料の表面観察結果である。



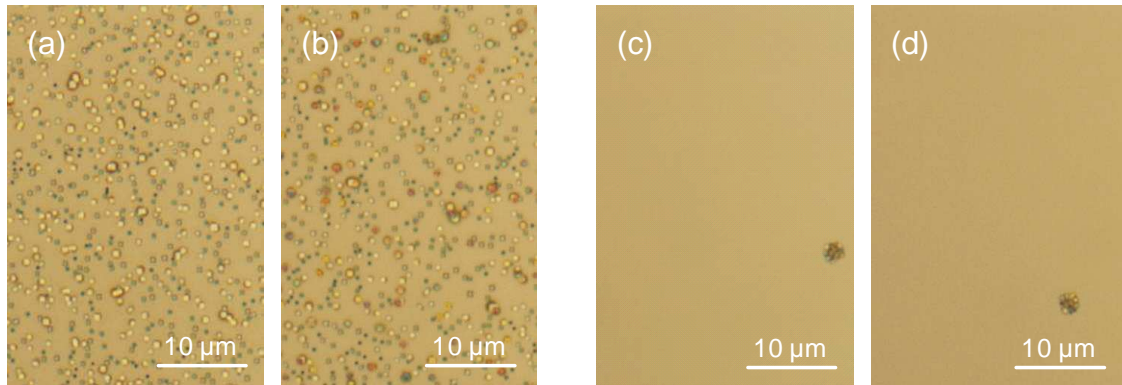


図3-3 光学顕微鏡による炭化試料表面の観察像 (a)炭化条件： $C_2H_4 = 3\text{sccm}(7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa})$ 、炭化時間=5分 (b) 炭化条件： $C_2H_4 = 3\text{sccm}(7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa})$ 、炭化時間=300分 (c)炭化条件： $C_2H_4 = 30\text{sccm}(7.8 \times 10^{-2} \text{ Pa})$ 、炭化時間=5分 (d) 炭化条件： $C_2H_4 = 30\text{sccm}(7.8 \times 10^{-2} \text{ Pa})$ 、炭化時間=300分

顕微鏡像で粒状に観察されるのは断面TEM像で観察されたSiC/Si基板界面付近のSi基板側に形成されたピットである。このピットは、図3-3の顕微鏡像の観察結果の比較からは、プロセス圧力に強く依存するがプロセス時間にはあまり影響されないことが確認できる。

顕微鏡で簡便に観察できることから、各炭化条件におけるピットの密度、また、ピットが面積あたりに占める割合（面積比）を以下の手順で評価した。

1. 観察像（暗視野像）から単位面積（ $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  または  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ ）の画像を切り出す。
2. 切り出した画像を白黒2値化する。（ピット部分を黒）
3. 黒の部分の面積比として算出する。

図3-4は上記評価手順で面積比を見積もった例を示す。この手順ですべての試料について評価した。また、単位面積当たりの画像に含まれるピットの数进行数え、ピット密度も同時に算出した。図3-5は、画像処理で白黒2値化した図を示す。プロセス圧力  $1.82 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  までは  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  の大きさで切り出し、それ以上のプロセス圧力では、ピット密度が低いいため  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$  の大きさで切り出し評価した。

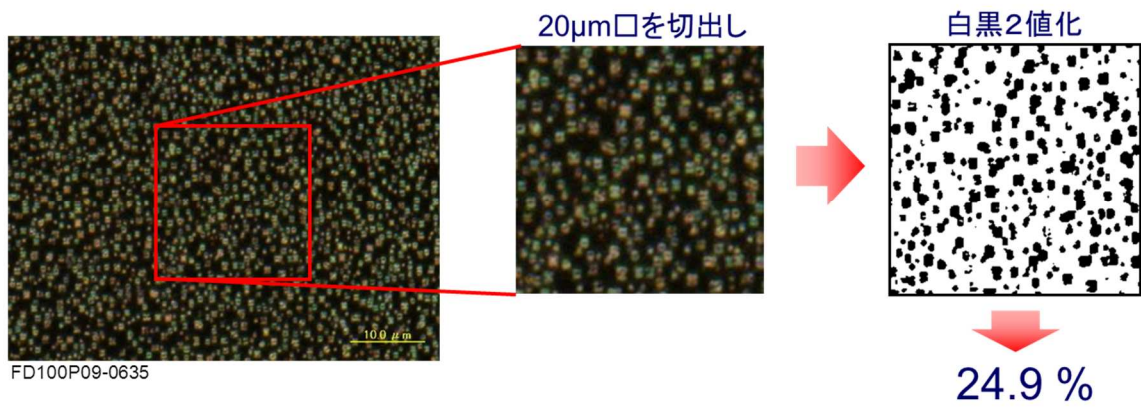


図 3-4 ピット面積の見積もり方法

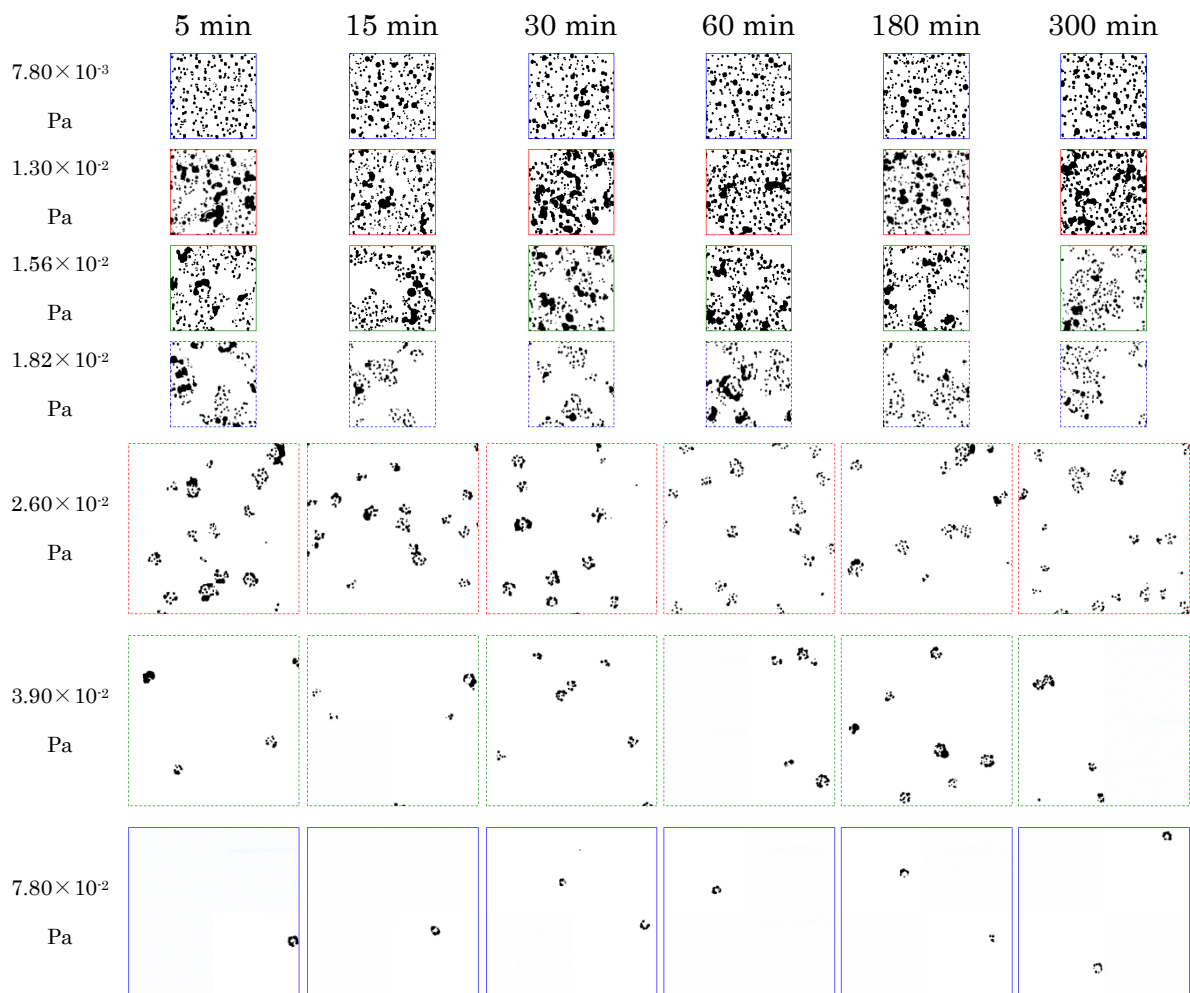
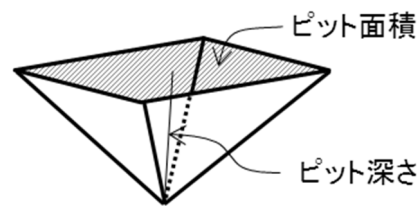


図 3-5 光学顕微鏡像から白黒2値化した図

---

ピットの密度( $\text{cm}^{-2}$ )と、面積比(%)が算出されるとそこから、ピットの体積( $\mu\text{m}^3/\text{cm}^2$ )を見積もることができる。ピット体積の見積もりでは、ピットはすべて同じ平均値の大きさであると仮定し計算した。面積比から平均のピット面積を見積もり、図 3-6 のようにピットの形状を正三角錐と仮定することでピット深さが決まり、ここからピット体積 (単位面積当たり) を求めた。さらに、ピットの体積からは、そこに含まれる Si 原子の数が見積もられ、この Si 原子がすべて SiC 膜形成に使われたとしたとき形成される SiC 膜厚 (換算膜厚) が計算される。



$$\text{ピット体積} = \frac{\text{ピット平均面積} \times \text{ピット平均深さ}}{3} \times \text{ピット密度}$$

図 3-6 ピット体積の見積もり概念図

以上、顕微鏡の観察像から算出された値を表 3-2 にまとめた。また表には、エリプソメトリにより測定された SiC 膜厚も合わせてまとめた。エリプソメトリでは、波長=405nm のレーザー光源を用い測定し、SiC の屈折率を  $n=2.76$  として膜厚を求めた。

表 3-2 光学顕微鏡像から抽出した Pit 密度、面積比、体積、換算膜厚および測定膜厚

		5 min	15 min	30 min	60 min	180 min	300 min
7.80× 10 <sup>3</sup> Pa	密度	5.34×10 <sup>7</sup>	5.20×10 <sup>7</sup>	5.62×10 <sup>7</sup>	5.44×10 <sup>7</sup>	5.64×10 <sup>7</sup>	5.46×10 <sup>7</sup>
	面積比	14.76 %	16.36 %	17.07 %	16.81 %	17.33 %	19.20 %
	体積	1.83×10 <sup>6</sup>	2.16×10 <sup>6</sup>	2.22×10 <sup>6</sup>	2.20×10 <sup>6</sup>	2.26×10 <sup>6</sup>	2.68×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	18.95 nm	22.41 nm	22.97 nm	22.81 nm	23.45 nm	27.79 nm
	膜厚	15.21 nm	15.03 nm	15.14 nm	15.06 nm	15.04 nm	15.06 nm
1.30× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	6.60×10 <sup>7</sup>	6.52×10 <sup>7</sup>	6.92×10 <sup>7</sup>	7.02×10 <sup>7</sup>	7.06×10 <sup>7</sup>	6.94×10 <sup>7</sup>
	面積比	22.48 %	19.68 %	29.62 %	25.50 %	21.53 %	32.93 %
	体積	3.09×10 <sup>6</sup>	2.55×10 <sup>6</sup>	4.57×10 <sup>6</sup>	3.62×10 <sup>6</sup>	2.80×10 <sup>6</sup>	5.35×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	32.04 nm	26.40 nm	47.31 nm	37.51 nm	29.03 nm	55.37 nm
	膜厚	16.91 nm	16.14 nm	16.17 nm	16.14 nm	16.39 nm	16.19 nm
1.56× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	4.58×10 <sup>7</sup>	5.48×10 <sup>7</sup>	4.64×10 <sup>7</sup>	5.30×10 <sup>7</sup>	5.18×10 <sup>7</sup>	6.70×10 <sup>7</sup>
	面積比	16.96 %	19.08 %	18.95 %	23.14 %	17.78 %	13.17 %
	体積	2.43×10 <sup>6</sup>	2.65×10 <sup>6</sup>	2.85×10 <sup>6</sup>	3.60×10 <sup>6</sup>	2.45×10 <sup>6</sup>	1.38×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	25.20 nm	27.48 nm	29.56 nm	37.33 nm	25.43 nm	14.26 nm
	膜厚	10.97 nm	11.46 nm	12.02 nm	12.28 nm	12.53 nm	12.85 nm
1.82× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	3.12×10 <sup>7</sup>	3.18×10 <sup>7</sup>	2.26×10 <sup>7</sup>	3.32×10 <sup>7</sup>	3.90×10 <sup>7</sup>	3.34×10 <sup>7</sup>
	面積比	12.78 %	6.52 %	6.72 %	14.05 %	7.93 %	6.95 %
	体積	1.93×10 <sup>6</sup>	6.96×10 <sup>5</sup>	8.63×10 <sup>5</sup>	2.15×10 <sup>6</sup>	8.42×10 <sup>5</sup>	7.47×10 <sup>5</sup>
	換算膜厚	19.97 nm	7.21 nm	8.94 nm	22.31 nm	8.72 nm	7.74 nm
	膜厚	8.11 nm	8.51 nm	8.77 nm	9.30 nm	10.20 nm	10.56 nm
2.60× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	7.75×10 <sup>6</sup>	1.13×10 <sup>7</sup>	8.95×10 <sup>6</sup>	9.15×10 <sup>6</sup>	6.65×10 <sup>6</sup>	1.01×10 <sup>7</sup>
	面積比	3.67 %	2.65 %	2.30 %	1.87 %	1.90 %	1.90 %
	体積	5.94×10 <sup>5</sup>	3.03×10 <sup>5</sup>	2.75×10 <sup>5</sup>	2.00×10 <sup>5</sup>	2.40×10 <sup>5</sup>	1.95×10 <sup>5</sup>
	換算膜厚	6.16 nm	3.14 nm	2.85 nm	2.07 nm	2.49 nm	2.02 nm
	膜厚	5.52 nm	6.14 nm	6.85 nm	7.14 nm	8.39 nm	8.97 nm
3.90× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	1.32×10 <sup>6</sup>	1.88×10 <sup>6</sup>	2.04×10 <sup>6</sup>	2.16×10 <sup>6</sup>	3.48×10 <sup>6</sup>	2.32×10 <sup>6</sup>
	面積比	0.78 %	0.51 %	0.83 %	0.82 %	1.50 %	0.66 %
	体積	1.4×10 <sup>5</sup>	6.29×10 <sup>4</sup>	1.25×10 <sup>5</sup>	1.20×10 <sup>5</sup>	2.32×10 <sup>5</sup>	8.34×10 <sup>4</sup>
	換算膜厚	1.45 nm	0.65 nm	1.29 nm	1.24 nm	2.40 nm	0.86 nm
	膜厚	5.05 nm	5.85 nm	6.14 nm	6.74 nm	7.99 nm	8.92 nm
7.80× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	3.20×10 <sup>5</sup>	4.00×10 <sup>5</sup>	4.00×10 <sup>5</sup>	2.40×10 <sup>5</sup>	6.00×10 <sup>5</sup>	6.40×10 <sup>5</sup>
	面積比	0.24 %	0.16 %	0.23 %	0.14 %	0.18 %	0.28 %
	体積	4.92×10 <sup>4</sup>	2.45×10 <sup>4</sup>	4.05×10 <sup>4</sup>	2.50×10 <sup>4</sup>	2.31×10 <sup>4</sup>	4.26×10 <sup>4</sup>
	換算膜厚	0.51 nm	0.25 nm	0.42 nm	0.26 nm	0.24 nm	0.44 nm
	膜厚	4.97 nm	5.55 nm	6.05 nm	6.60 nm	7.85 nm	8.74 nm

次に表 3-2 にまとめた結果とプロセス条件との関連について検討を行った。図 3-7 では、各プロセス圧力条件におけるピット体積のプロセス依存についてプロットした。ピット体積の値に多少ばらつきはみられるが、プロセス時間に対してはほぼ依存性はみられず、一定の値を示している。一方でプロセス圧力に対しては大きな変化を示すことが確認できる。

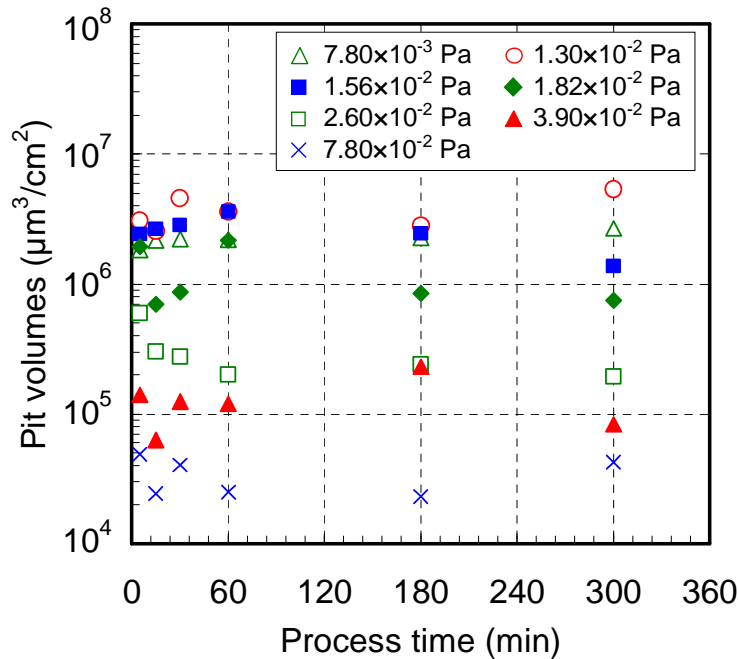


図3-7 ピット体積のプロセス時間依存性. ピット体積は炭化圧力に対しては大きく変化するが、プロセス時間に対しほぼ一定の関係を示す。

図 3-8 では、形成された炭化膜の膜厚（測定値）と、ピット観察から見積もったピット体積から算出した換算膜厚との関係を示した。左図は全体を示し、右図は膜厚~10nm までの拡大図として示している。図中傾きが 1 の直線を一点破線で示してあるが、この線上にプロットがあれば、ピットから出てきた Si がすべて炭化膜形成に使われたことと等価になる。ここでは、明確な相関はみられないが、ピットから出てきた Si の量と形成される炭化膜の厚さがおおよそ同じ桁の値であることを確認しておく。

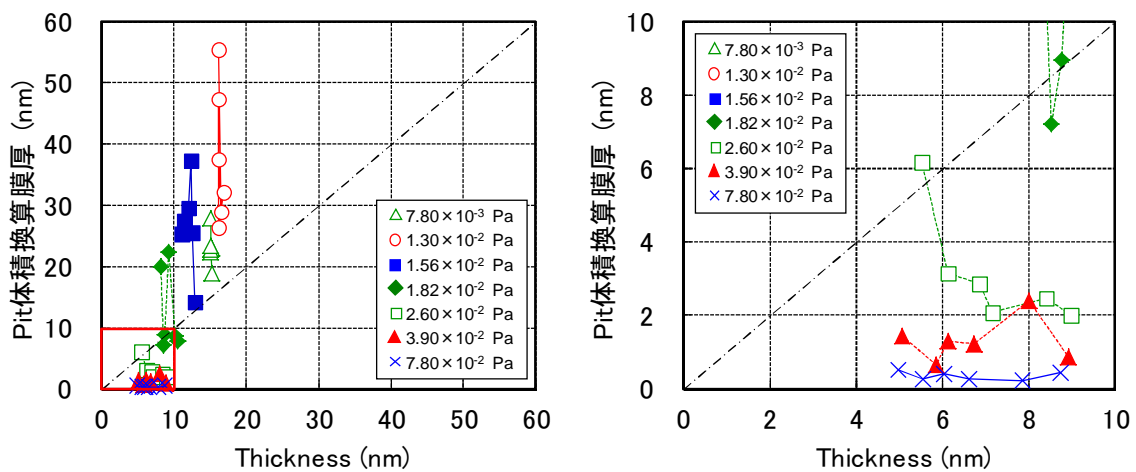


図 3-8 ピット体積から求めた炭化膜厚と測定により得られた炭化膜厚の関係。右図は左図の赤枠部分の拡大図である。

本項では、主に顕微鏡の観察結果からピットの密度、体積の算出を行い、Si 基板から放出される Si の量について評価を行った。ピットの形成はプロセス条件、特にここではプロセス圧力に強く依存することが分かった。以下の節でさらに細かく各プロセス条件との関係を整理し、炭化機構について検討を進める。

### 3. 2. 2 炭化膜厚とプロセス条件の関係

炭化層の膜厚とプロセス時間及びプロセス圧力との関係を図 3-9 に示す。x、y、および z 軸はそれぞれ、プロセス圧力、プロセス時間および SiC 層厚を示す。各プロット線の交点は測定データ点を示す。プロセス圧力が低圧の条件においては、SiC 層は比較的厚く形成されることがわかる。一方でプロセス圧力が比較的高い圧力においては、形成される炭化膜の厚さは薄くなる。また、炭化層の膜厚はプロセス圧力が低圧条件の場合、プロセス時間に依存せず一定の膜厚になる。一方で比較的高圧力なプロセス条件においては、膜厚は徐々に増加する傾向が見られる。このように、実験を行ったプロセス条件では、形成される炭化膜の膜厚が大きく変化するとともに、炭化膜がプロセス時間とともに増加する条件と、成長しない条件があることが確認できる。ここで、炭化膜厚とプロセス条件との関係におけるポイントを整理すると次の 3 点があげられる。

1. 炭化時間 0 分においても膜厚は 0 ではなく、ある膜厚の炭化膜が形成されている。

2. プロセス圧力条件により、炭化膜が成長する条件と一定となる条件がある。
3. 炭化膜が成長成長する条件における成長レートは時間に対して一定（正比例）の関係ではない。

それぞれのポイントについて以下の節で検討を行う。

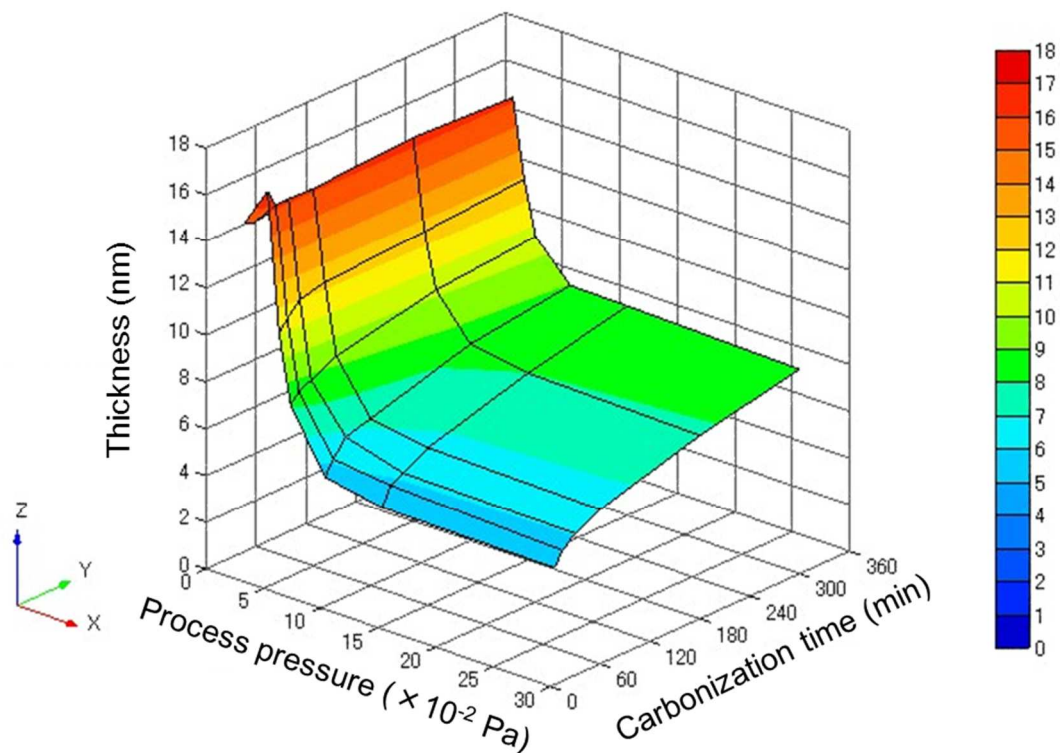


図 3-9 炭化層の膜厚とプロセス時間及びプロセス圧力の関係。x 軸はプロセス圧力、y 軸は炭化時間、z 軸は炭化膜厚をそれぞれ示す。

### 3. 2. 3 初期 SiC 膜厚の圧力依存

ここでは初期に形成される炭化膜の膜厚とプロセス圧力の関係について検討する。図 3-10 にはプロセス時間 5 分での初期 SiC 膜厚、および表 3-2 でまとめたピット体積とピット体積から見積った SiC 膜厚のプロセス圧力依存性をそれぞれ示す。図より、初期に形成される炭化膜の膜厚は、プロセス圧力に依存し大きく変化することがわかる。また、図 3-10 では、プロセス圧力  $7.80 \times 10^{-3}$  Pa のデータ以外の SiC の膜厚はプロセス圧力の逆数に比例することがわかる。 $7.80 \times 10^{-3}$  Pa の膜厚およびピット体積のデータが他の圧力のデータと異なる傾向

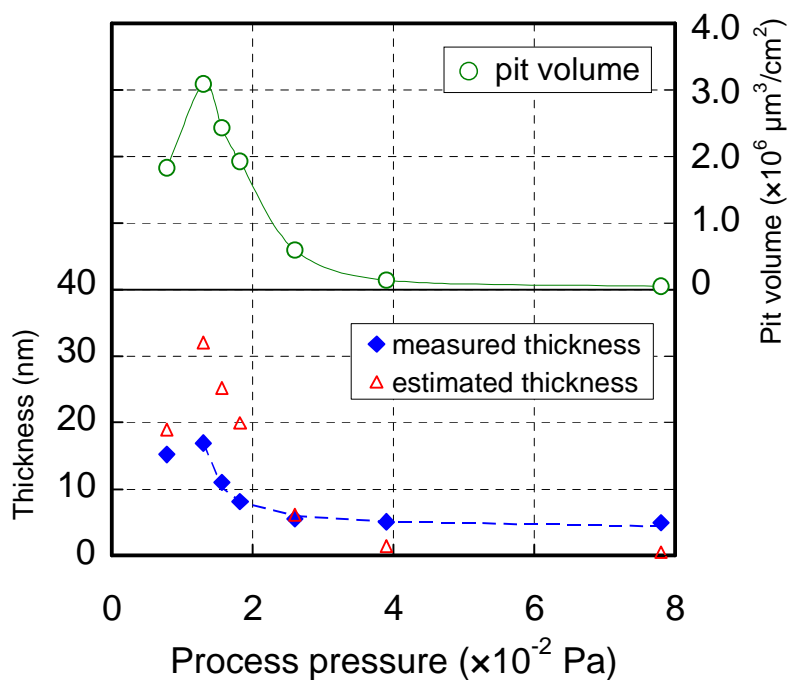


図 3-10 プロセス時間 5 分での初期 SiC 膜厚、およびピット体積とピット体積から見積った SiC 膜厚のプロセス圧力依存性。青色破線は式(3-1)による近似曲線。

を示すが、これは以下に論ずるがこの圧力では他と形成機構が異なることが要因となっていると考えられる。

図 3-10 に同じく示したピット体積から見積った SiC 膜厚の圧力依存でも、測定された膜厚に対し同様な傾向を示している。しかし、低圧領域では SiC 膜を形成するのに等価あるいはそれ以上の量の Si がピットから供給されていることがわかる。一方で、高圧力側ではピットから供給される Si 量から見積った SiC 膜厚より厚い SiC 膜が形成されている。このことから、低圧条件においては、ピットから出てきた Si が炭化膜の形成に関与していることが予想され、高圧力条件においてはピットから出てきた Si が不足していることから、Si 基板中へ炭化源の  $\text{CH}_x$  が拡散し初期 SiC 膜を形成していると考えられる<sup>30)</sup>。

この過程での初期 SiC 膜の膜厚は処理圧力に対し、逆比例の関係を示している。このことから、初期 SiC 膜厚( $d_{init}$ )は次のように示される。

$$d_{init} = \frac{\alpha}{p - p_0} + d_0 \quad (3-1)$$



ここで、 $p$ はプロセス圧力、 $p_0$ は初期 SiC 膜厚が最も厚い厚さに達する圧力である。 $d_0$ は初期 SiC 膜厚の最小膜厚である。 $\alpha$ は比例定数である。図 3-10 の破線は式(3-1)による近似曲線である。この場合、 $p_0 = 1.1 \times 10^{-2}$  Pa,  $d_0 = 3.9$  nm と  $\alpha = 0.032$  がフィッティングにより得られた。最小膜厚  $d_0$ は、高圧力条件で形成される炭化層膜厚である。このように、初期に形成される炭化膜の膜厚は、プロセス圧力に対して逆比例の関係式でよくフィッティングできることがわかる。なぜ逆比例の関係になるのかはこれまでの検討ではまだ説明できていない。

初期膜厚は、炭化時間 0 分において形成されている炭化膜厚である。本研究において炭化時間はプロセス温度が炭化処理温度に達したところをスタートとしている。このためここでの初期膜厚は昇温過程において形成される炭化膜厚である。昇温過程においては基板温度が低いため、Si の昇華量は少なく、Si 基板を直接炭化する機構すなわち炭化源の  $\text{CH}_x$  が拡散することにより形成される炭化膜と考えられる。

### 3. 2. 4 SiC 膜厚のプロセス時間依存性 (成長レート)

ここでは、SiC 膜厚の時間依存性すなわち成長過程について検討する。3-2-2 節で示したように、SiC 膜厚の時間依存性はプロセス圧力により 2 種類の傾向を示す。水平軸をプロセス時間の平方根に変換し、図 3-9 に示された SiC 膜厚とプロセス時間の関係を図 3-11 に示す。

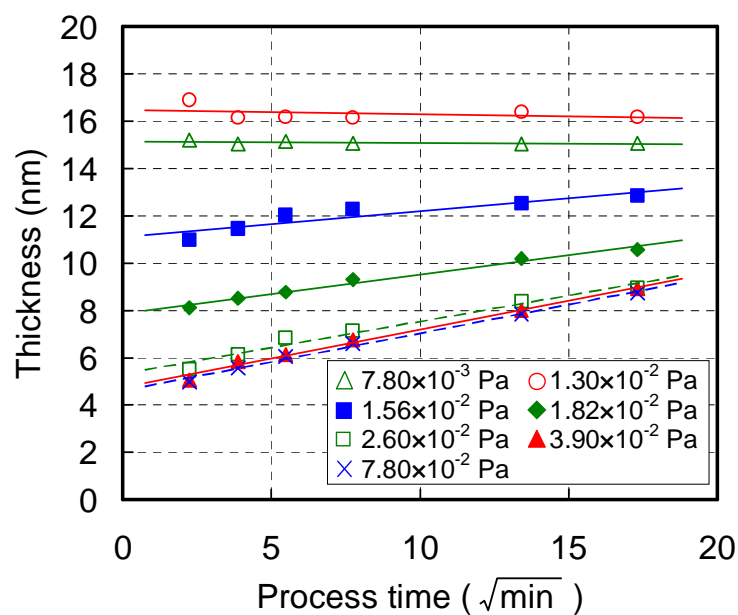


図 3-11 炭化膜厚とプロセス時間の関係。X 軸は時間の平方根で示している。

図からは、圧力が  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa より低いとき、膜厚は炭化時間に依存しないことがわかる。炭化層の膜厚は、ガス圧力が増加すると減少する。さらに、膜厚はプロセス時間の平方根に従い線形に増加する。この傾向は構成元素の拡散プロセスが炭化反応の制限要素になっていることを示している。拡散種の濃度の拡散律速プロセスは以下の式で表される<sup>53)</sup>。

$$d = d_{init} + \sqrt{B \cdot t}, \quad (3-2)$$

$$B = \frac{2D \cdot C^*}{N_I}. \quad (3-3)$$

ここで、 $t$ はプロセス時間、 $B$ はパラボリックレート定数である。 $D$ は拡散定数、 $C^*$ は拡散種の濃度、そして  $N_I$ は拡散種の炭化層の単位体積あたりに含まれる分子数である。 $C^*$ と  $N_I$ の単位は  $\text{cm}^{-3}$ である。パラボリックレート定数  $B$ は図 3-11 の直線の傾きから求められる。成長レート  $B$ とプロセス圧力の関係を図 3-12 に示す。成長レート  $B$ はプロセス圧力が  $1.6 \times 10^{-2}$  Pa から  $4.0 \times 10^{-2}$  Pa の範囲では増加する。そして、成長レート  $B$ はプロセス圧力が  $4.0 \times 10^{-2}$  Pa を超えると飽和する。 $1.3 \times 10^{-2}$  Pa より低いとき SiC 層厚はプロセス時間に対して一定の関係である。それゆえ、 $1.3 \times 10^{-2}$  Pa より低いとき  $B$ はとても小さい値になる。

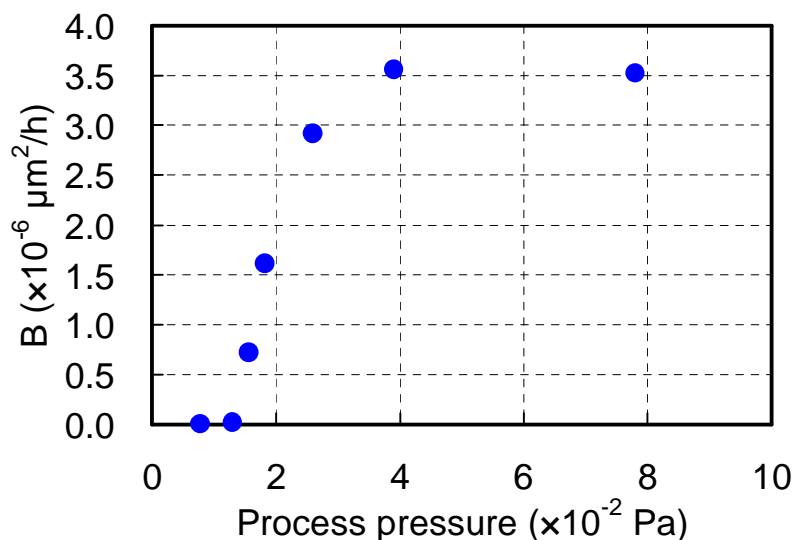


図 3-12 成長レート  $B$  のプロセス圧力依存性

---

以上のように、炭化膜の成長は拡散律速条件により成長し、その成長レートはプロセス圧力により変化することがわかった。成長レートは実験を行った圧力範囲において、プロセス圧力により3つの区分に分けられ、成長しない条件、プロセス圧力上昇とともに成長レートが増加する条件、プロセス圧力に依存せず成長レートが一定となる条件があることがわかった。

### 3. 2. 5 炭化層の形成機構の考察

3. 2. 3節で述べたように、初期 SiC 膜はプロセス圧力により異なる形成機構により形成される。式(3-1)により図 3-10 に示された実験値にフィッティングすることで、境界条件  $p_0 = 1.1 \times 10^{-2}$  Pa が得られた。初期 SiC 層が形成された後、Si 基板表面は炭化膜でおおわれる。初期の炭化層の膜厚は、この圧力  $p_0$  を境界に大きく変化する。 $p_0$  より高い圧力領域では、炭化過程は昇華した Si 原子による成長過程から、炭素原子が Si 基板への拡散する過程へと変化する。

初期炭化層が形成された後は、3. 2. 4節で述べたように炭化層は元素の炭化膜中への拡散現象により成長する。本実験の場合、炭素原子が炭化膜表面から炭化層と Si 基板の界面へ拡散する現象が律速過程になっていると思われる。拡散種としては、炭素原子とシリコン原子の2つが考えられる。しかし、本実験の結果における、成長レートのプロセス圧力依存については、シリコン原子の拡散によっては説明ができない。式(3-3)で示すように、成長レート  $B$  は炭化膜中の拡散種濃度  $C^*$  にのみ依存する。なぜなら、 $N_1$  は定数であり、拡散係数  $D$  も温度が一定の場合は定数になるからである。図 3-12 の成長レート  $B$  の変化は、拡散種を炭素と仮定すると式(3-3)を用いてよく説明できる。この場合、 $B$  は炭素の供給源である  $C_2H_4$  の圧力で決まる  $C^*$  の変化に依存し変化することになる。一方で、シリコン元素のが基板から拡散すると仮定すると  $C_2H_4$  ガス圧力には依存することはない。このため、もしシリコンの拡散によって炭化プロセスが律速されるとすると、炭化層の成長レートは  $C_2H_4$  ガス圧力に依存せず一定となる。このため、図 3-12 のような成長レートのプロセス圧力依存についてはシリコンの拡散によっては説明することができない。また、バルク中での Si の拡散係数は非常に小さな値になる<sup>54)</sup>。

1000°Cでの SiC 中の炭素の拡散係数は、Hon and Davis<sup>55)</sup>の報告値の外挿により  $3.37 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s と見積られる。この値は粒界における炭素原子の拡散係数である。バルク中の炭素の拡散係数を見積ると非常に小さな値になる。このため、原子は炭化層の結晶粒界を拡散

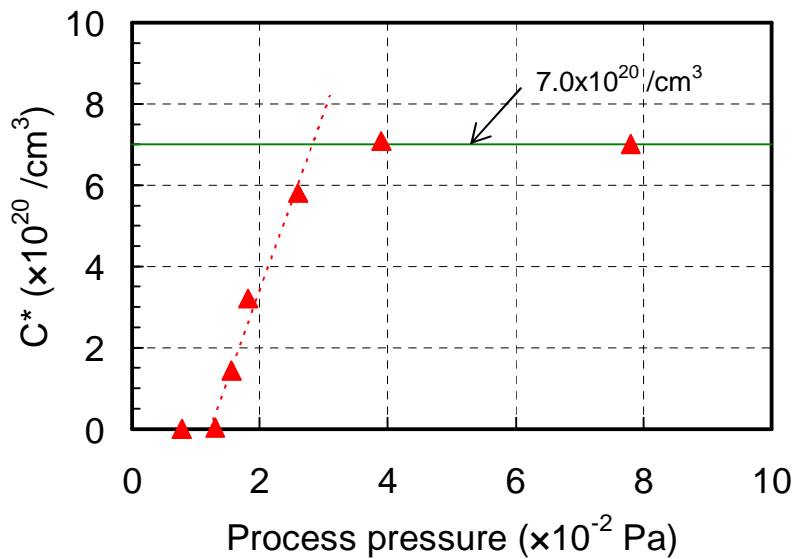


図 3-13 炭化膜(粒界)中の炭素濃度のプロセス圧力依存

することで炭化膜が成長していると考えられる。この拡散係数と、 $N_I : 4.8 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ を用いて  $C^*$ を見積ると図 3-13 のような値が得られる。

炭素元素の炭化層表面での濃度は  $\text{C}_2\text{H}_4$  ガス分圧に依存する。この濃度と圧力の関係は次式の Henry's の法則として表せる。

$$C^* = H \cdot (p - p_e). \quad (3-4)$$

ここで  $H$  はヘンリー定数、 $p_e$  は図 3-13 における破線で示した直線で  $C^*=0$  となる圧力である。プロセス圧力が  $1.6 \times 10^{-2}$  Pa から  $2.6 \times 10^{-2}$  Pa へ増加するとき、炭素の濃度は線形に増加する。この範囲においては、図 3-13 の破線で示すように、炭素濃度は式(3-4)に従う。線形近似により、 $H = 4.4 \times 10^{22}$  が得られた。

炭素原子濃度は炭素濃度が  $7.0 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  に達するプロセス圧力  $2.8 \times 10^{-2}$  Pa より高くなると飽和する。この濃度  $7.0 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  は SiC の粒界への炭素原子の固溶濃度と考えられる。

式(3-4)で  $C^*=0$  となる圧力として、プロセス圧力が  $1.2 \times 10^{-2}$  Pa が得られる。このプロセス圧力より低い場合、炭素原子は SiC 膜中に取り込まれない。この圧力は拡散機構に従う最も低い圧力である。そしてこのプロセス圧力は SiC 表面の炭素濃度に依存していると考えられる。すなわち、この圧力条件では SiC 表面から吸着もしくは離脱する炭化ソース分子の流

---

れが等しくなっていると考えられる。この圧力の時の SiC 表面の分子の流れは Hertz-Knudsen の式により見積られる。

$$J_{in}^{eq} = J_{out}^{eq} = \frac{p_e}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (3-5)$$

$m$  は炭化元分子の質量である。式(3-5)で、 $p_e$  は  $J_{in}$  と  $J_{out}$  が互いに等しくなる平衡蒸気圧を意味している。すなわち、 $C^*=0$  となる圧力条件においては表面の炭素の濃度は式(3-5)の関係になっていると考えられる。この時、式(3-5)から炭化源分子の流れは  $1000^\circ\text{C}$  で  $1.2 \times 10^{-2}$  Pa の条件において  $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  と見積られる。

表面での炭素源の濃度は  $J_{in}$  と  $J_{out}$  の差によって決定する。 $J_{in}$  は炭素源ガスの分圧に比例する。また  $J_{out}$  は主にプロセス圧力で決まる。このため  $p_e$  より高い圧力では試料表面に過剰な炭素が供給されことになる。それに対し、 $p_e$  以下の圧力においては表面の炭素源濃度は不足する。炭素源流のバランスが表面での炭素濃度を決定している。そして、炭素源の試料表面での濃度は成長機構を決める重要なパラメーターとなることがわかる。

SiC 表面での炭化ソース分子の流れについて、圧力  $p_e$  において見積もり、 $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  という値が得られた。しかしその値の確からしさ、また平衡蒸気圧条件からずれて、表面での炭化ソース濃度が過飽和になった場合など、圧力条件が変化した場合についてここで得られた知見に矛盾が生じないかについては、別途実験および検証が必要である。

### 3. 2. 6 活性化エネルギーの見積もり

プロセス圧力が  $p_e = 1.2 \times 10^{-2}$  Pa より高くなると SiC 表面から炭化ソースである炭素が取り込まれ SiC 膜の粒界部分を拡散することが前節の検討でわかった。そこで、表面から炭素が取り込まれるときの活性化エネルギーを見積もるため、成長レート  $B$  がほぼ飽和する条件である圧力  $2.6 \times 10^{-2}$  Pa において炭化温度を変えた実験を行った。図 3-14 は炭化膜厚とプロセス時間の関係を示す。プロセス時間は時間の平方根で示してある。 $800^\circ\text{C}$  の条件では膜厚に変化はなく、この温度では SiC 膜は成長しないことがわかる。図 3-14 のグラフの傾きから成長レート  $B$  を見積もり、アレニウスプロットを作成した。図 3-15 に示す。図 3-15 では  $950^\circ\text{C}$  ( $0.82 \times 10^{-3}/\text{K}$ ) を境に傾きが変わる結果となっている。それぞれの傾きから活性化エネルギーを求めると、 $1.87 \text{ eV}$  ( $43.15 \text{ kcal/mol}$ ) と  $0.33 \text{ eV}$  ( $7.52 \text{ kcal/mol}$ ) という値が得られた。この値は SiC 膜表面で C が取り込まれるときの活性化エネルギーと考えられる。 $\text{C}_3\text{H}_8$  をクラ

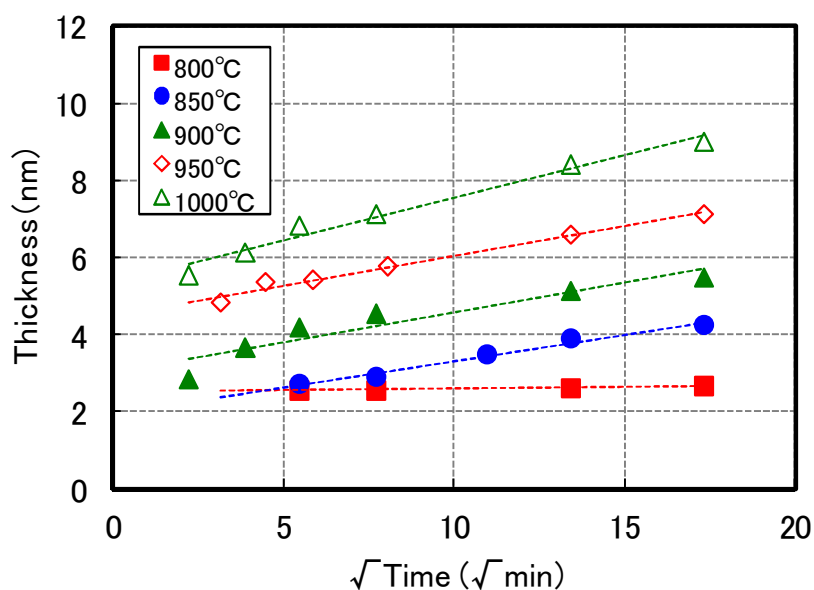


図 3-14 炭化膜厚のプロセス温度依存性。プロセス圧力は  $2.6 \times 10^{-2}$  Pa

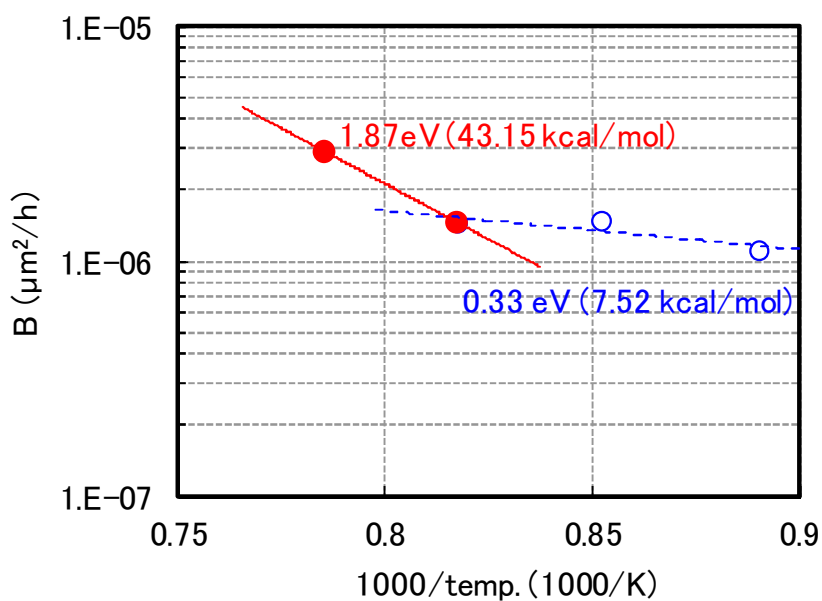


図 3-15 成長レートのアレニウスプロット。プロセス圧力は  $2.6 \times 10^{-2}$  Pa

ッキングした  $\text{CH}_3$  ラジカルによる Si 基板表面の初期炭化時の活性化エネルギーが 2.03 eV (46.9 kcal/mol) という報告があり<sup>30)</sup>、これは表面から水素が離脱するエネルギーということである<sup>56)</sup>。この水素の離脱は炭化水素ラジカルからの H の離脱である。950 °C 以上のアレニウスプロットの傾きから得られた活性化エネルギー 1.87 eV (43.15 kcal/mol) はこの水素離脱エ

エネルギーに近い値となっている。一方で、950°C以下の傾きから得られた活性化エネルギーはこれより大幅に小さい値となっている。成長初期でSi表面がSi(1×2)構造からSiC(4×4)構造への変化へ寄与するCH<sub>n</sub>が取り込みの活性化エネルギーが0.68 eVという報告値もあるが<sup>30)</sup>、この値よりも半分程度の値となっている。950°C未満の成長レートを求める際の傾きが小さいため、測定値の誤差の影響も大きくなる。950°C未満での活性化エネルギーについては、これら影響も考慮し詳細な検証が必要である。

### 3. 2. 7 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスによる炭化膜形成機構のまとめ

ここまで炭化機構について、ピット密度、炭化膜厚のプロセス条件依存の関係から検討を行ってきた。これまでの検討結果を整理し、図3-16に成長レート変化のプロセス圧力依存性としてまとめた。図では初期過程と炭化膜の成長過程をそれぞれinitial stage（初期過程）および2nd stage（第2過程）として分けてまとめている。また図3-16の右図は初期過程および第2過程での形成機構を模式的に示した。初期過程では炭化層はSi基板表面での反応により形成される。初期の炭化層が形成された後は、拡散機構により膜成長する。

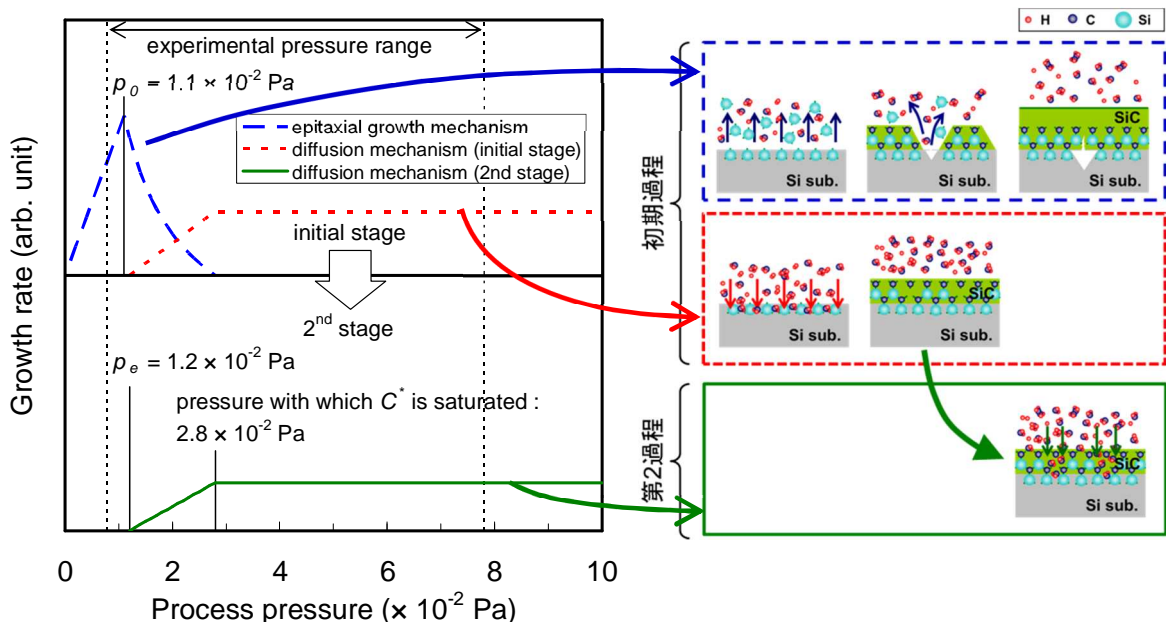


図 3-16 炭化機構における成長レートとプロセス圧力の関係を説明する概要図

---

初期の段階では、炭化膜はプロセス圧力に依存した2つの異なる成長機構により形成される。初期段階の成長機構は、圧力  $p_0$  付近から圧力が上昇するに従い、エピタキシャル成長機構から拡散機構へと徐々に変化する。圧力が  $p_0$  より低い場合、表面における炭素元素が不足状態になる。そして、形成される炭化膜には、多孔質状の欠陥領域が形成され、SiC/Si 界面には多数のピットが形成される。炭化膜の成長レートは、ピットから出てくる Si の濃度あるいは、表面の炭素濃度に依存する（図 3-16 右図の青色破線枠）。圧力が  $p_0$  より高い場合、Si 基板表面での炭素濃度は上昇し、炭素元素の拡散機構が炭化膜の成長の主要な成長機構になっていく（図 3-16 右図の赤色破線枠）。

次の成長段階は Si 基板表面が初期段階で形成された炭化膜によってカバーされた後の成長機構である。第 2 段階では拡散機構により炭化膜は成長する（図 3-16 右図の緑色実線枠）。プロセス圧力が  $p_e$  から  $2.8 \times 10^2$  Pa（炭化膜中の炭素濃度  $C^*$  が飽和する圧力）の範囲では、プロセス圧力が上昇するに従い、成長レートも線形に増加する。プロセス圧力が  $2.8 \times 10^2$  Pa を超えると成長レートは一定となる。これは、炭化膜中へ取り込まれる炭素濃度  $C^*$  が飽和するため、 $2.8 \times 10^2$  Pa 以上の圧力では表面に炭素元素が供給されても一定以上の炭素は膜に取り込まれなくなる。

炭化過程の第 2 段階においては、炭化膜表面付近での炭素濃度が成長レートに大きく影響していることがわかった。表面での炭素濃度は表面から出ていく炭素流  $J_{out}$  と、表面へ入る炭素流  $J_{in}$  の差(過飽和度)によって決まる。炭素流  $J_{out}$  はと主にプロセス温度により決まり、プロセス圧力には大きく依存しないため、この炭素濃度は試料表面へ供給される炭素流  $J_{in}$  によって主に変化する。すなわち  $C_2H_4$  ガスの分圧により変化することになる。

以上のように、炭化膜の形成機構においては、表面の炭素濃度の過飽和度が形成機構を決定する重要なパラメーターとなっていると結論付けられる。炭化膜の形成機構には表面の炭素濃度が強く関わっていることを本項では明らかにした。

### 3. 3 $C_2H_4$ ガスによる高速昇温における炭化

本項では、高速昇温による炭化実験の結果について検討する。高速昇温での昇温レートは装置ヒーター部周辺に熱容量があること、また昇温プロセスの制御方法により若干異なる。ヒーター温度制御による昇温ではおよそ  $180^\circ\text{C}/\text{min}$  に、基板温度制御では  $150^\circ\text{C}/\text{min}$  程度の



昇温レートになる。昇温レートは、炭化プロセスにおける初期炭化膜形成過程に影響する。前項の検討では、本研究で実施した C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスによる炭化条件では試料表面での炭素分圧が、平衡蒸気圧になっている点から過飽和条件になる圧力範囲であることがわかった。すなわち、表面の元素濃度が C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガス圧力により敏感に変化する条件であることがわかった。この条件下では、炭化条件の変化に対し敏感に炭化機構も変化するものと考えられる。その条件の一つに昇温レートも当てはまると考えられる。過飽和の考えによれば、過飽和状態で長時間経過すると、表面での元素濃度は上昇し、ある一定の値で飽和する。すなわち、時間により濃度が増加することになる。このことから昇温レートが速くなることでも昇温過程における試料表面での炭素濃度が変わることになる。この影響がどのように表れるかについても着眼点の一つとし、本項での実験結果について検討を行った。

本節で評価を行った試料の、炭化処理条件を表 3-3 にまとめる。

表 3-3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスによる Si 基板表面の炭化実験処理条件 (昇温レート : 高速昇温)

No.	圧力	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 流量	炭化温度	炭化時間
1	2.60 × 10 <sup>-3</sup> Pa	1 sccm	1000°C (7.80 × 10 <sup>-3</sup> Pa 条件 のみ : 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°Cを追加)	5, 10, 15, 30, 60, 120 min
2	5.20 × 10 <sup>-3</sup> Pa	2 sccm		
3	7.80 × 10 <sup>-3</sup> Pa	3 sccm		
4	1.30 × 10 <sup>-2</sup> Pa	5 sccm		
5	2.60 × 10 <sup>-2</sup> Pa	10 sccm		
6	5.20 × 10 <sup>-2</sup> Pa	20 sccm		

※昇温レート : 150°C or 180°C/min

### 3. 3. 1 炭化膜表面の観察

まず、昇温レートの差による違いがどのように炭化膜の形成機構に影響を与えるか比較するため、高速昇温の条件で形成した炭化膜の表面観察を行った。

図 3-17 は、顕微鏡の観察結果から白黒 2 値化した図を示す。図 3-5 に示した昇温レート 10°C/min の実験における結果と比較すると、全体にピット密度が高い結果となっている。特に、高圧条件におけるピット密度が劇的に高くなっていることがわかる。また、低圧条件に

おいては、ピットがプロセス時間増加に伴い大きくなっている様子がわかる。表 3-4 にピット密度、面積比、換算膜厚、測定膜厚を一覧にまとめる。

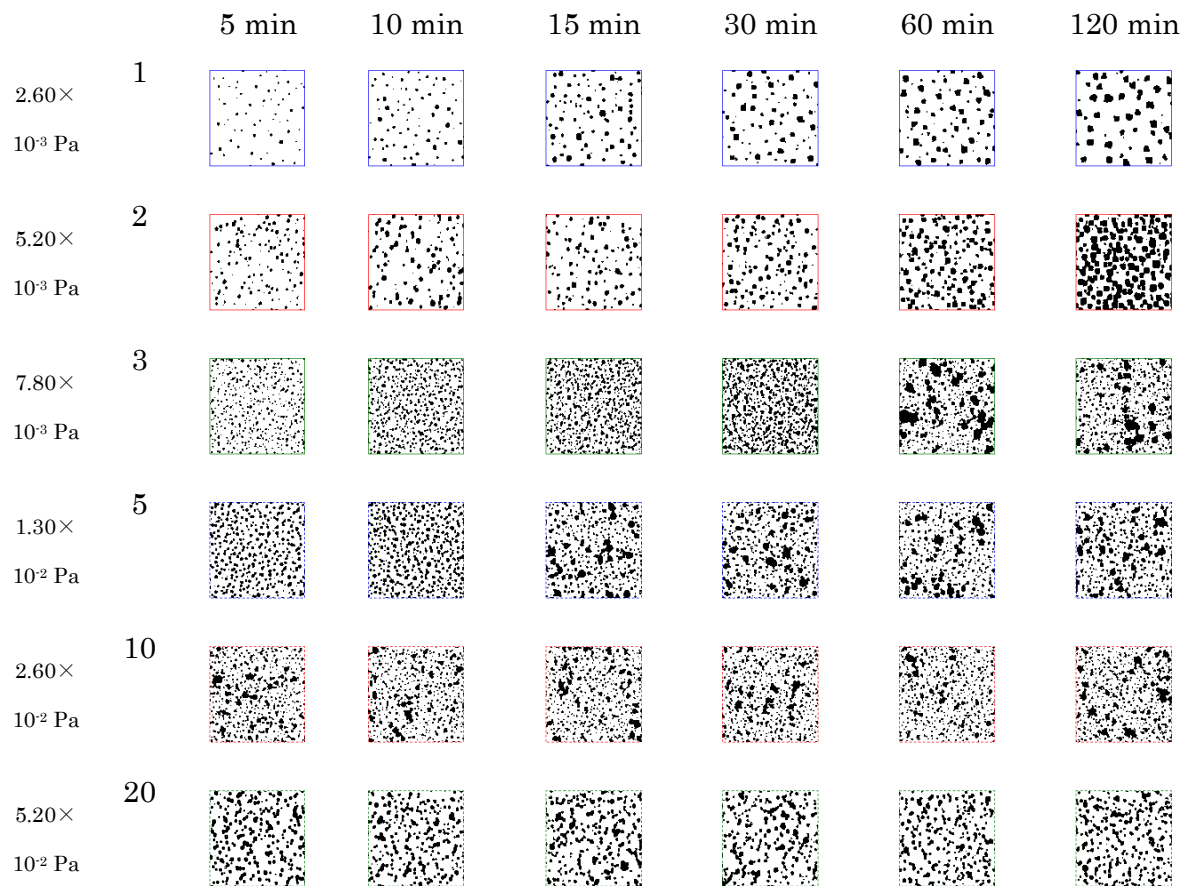


図 3-17 光学顕微鏡像から白黒 2 値化した図 (昇温レート : 150°C/min)

表 3-4 光学顕微鏡像から抽出した Pit 密度、面積比、体積、換算膜厚および測定膜厚（昇温レート：150°C/min）

		5 min	10 min	15 min	30 min	60 min	120 min
2.60× 10 <sup>3</sup> Pa	密度	2.40×10 <sup>7</sup>	2.80×10 <sup>7</sup>	3.16×10 <sup>7</sup>	2.76×10 <sup>7</sup>	2.96×10 <sup>7</sup>	2.06×10 <sup>7</sup>
	面積比	2.91 %	5.65 %	10.49 %	10.32 %	13.13 %	14.53 %
	体積	2.38×10 <sup>5</sup>	5.99×10 <sup>5</sup>	1.43×10 <sup>6</sup>	1.49×10 <sup>6</sup>	2.06×10 <sup>6</sup>	2.87×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	2.47 nm	6.20 nm	14.77 nm	15.41 nm	21.34 nm	29.78 nm
	膜厚	6.62 nm	7.89 nm	9.62 nm	13.10 nm	18.34 nm	29.16 nm
5.20× 10 <sup>3</sup> Pa	密度	6.60×10 <sup>7</sup>	6.52×10 <sup>7</sup>	6.92×10 <sup>7</sup>	7.02×10 <sup>7</sup>	7.06×10 <sup>7</sup>	6.94×10 <sup>7</sup>
	面積比	22.48 %	19.68 %	29.62 %	25.50 %	21.53 %	32.93 %
	体積	1.06×10 <sup>6</sup>	1.58×10 <sup>6</sup>	1.39×10 <sup>6</sup>	2.08×10 <sup>6</sup>	3.76×10 <sup>6</sup>	9.45×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	11.00 nm	16.38 nm	14.36 nm	21.56 nm	38.97 nm	97.85 nm
	膜厚	7.45 nm	9.68 nm	11.61 nm	17.08 nm	28.04 nm	53.16 nm
7.80× 10 <sup>3</sup> Pa	密度	4.58×10 <sup>7</sup>	5.48×10 <sup>7</sup>	4.64×10 <sup>7</sup>	5.30×10 <sup>7</sup>	5.18×10 <sup>7</sup>	6.70×10 <sup>7</sup>
	面積比	16.96 %	19.08 %	18.95 %	23.14 %	17.78 %	13.17 %
	体積	9.62×10 <sup>5</sup>	1.91×10 <sup>6</sup>	2.41×10 <sup>6</sup>	3.34×10 <sup>6</sup>	3.38×10 <sup>6</sup>	2.71×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	9.96 nm	19.81 nm	24.96 nm	34.62 nm	35.03 nm	28.10 nm
	膜厚	10.18 nm	12.16 nm	15.16 nm	23.83 nm	24.90 nm	24.44 nm
1.30× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	3.12×10 <sup>7</sup>	3.18×10 <sup>7</sup>	2.26×10 <sup>7</sup>	3.32×10 <sup>7</sup>	3.90×10 <sup>7</sup>	3.34×10 <sup>7</sup>
	面積比	12.78 %	6.52 %	6.72 %	14.05 %	7.93 %	6.95 %
	体積	2.74×10 <sup>6</sup>	3.12×10 <sup>6</sup>	3.36×10 <sup>6</sup>	3.14×10 <sup>6</sup>	2.93×10 <sup>6</sup>	3.21×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	28.35 nm	32.37 nm	34.81 nm	32.50 nm	30.33 nm	33.23 nm
	膜厚	11.04 nm	15.92 nm	19.21 nm	19.06 nm	19.02 nm	19.09 nm
2.60× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	7.75×10 <sup>6</sup>	1.13×10 <sup>7</sup>	8.95×10 <sup>6</sup>	9.15×10 <sup>6</sup>	6.65×10 <sup>6</sup>	1.01×10 <sup>7</sup>
	面積比	3.67 %	2.65 %	2.30 %	1.87 %	1.90 %	1.90 %
	体積	2.31×10 <sup>6</sup>	2.08×10 <sup>6</sup>	2.19×10 <sup>6</sup>	2.26×10 <sup>6</sup>	1.93×10 <sup>6</sup>	2.49×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	23.95 nm	21.56 nm	22.67 nm	23.39 nm	20.04 nm	25.83 nm
	膜厚	15.92 nm	16.00 nm	16.01 nm	15.98 nm	16.01 nm	16.17 nm
5.20× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	1.32×10 <sup>6</sup>	1.88×10 <sup>6</sup>	2.04×10 <sup>6</sup>	2.16×10 <sup>6</sup>	3.48×10 <sup>6</sup>	2.32×10 <sup>6</sup>
	面積比	0.78 %	0.51 %	0.83 %	0.82 %	1.50 %	0.66 %
	体積	3.47×10 <sup>6</sup>	2.98×10 <sup>6</sup>	3.38×10 <sup>6</sup>	3.21×10 <sup>6</sup>	2.97×10 <sup>6</sup>	3.22×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	35.96 nm	30.86 nm	35.00 nm	33.25 nm	30.72 nm	33.39 nm
	膜厚	13.52 nm	13.48 nm	13.49 nm	13.54 nm	13.53 nm	13.60 nm

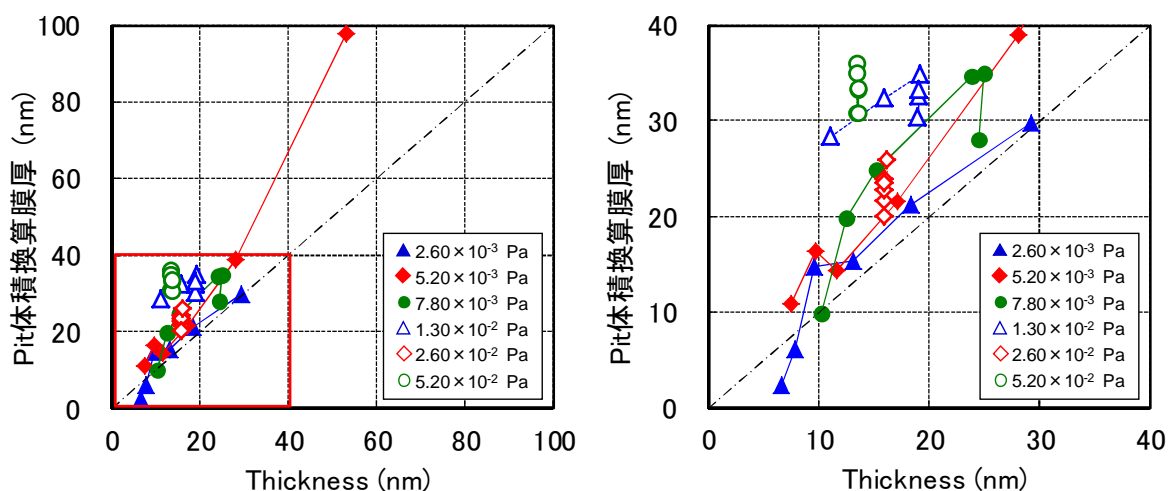


図 3-18 ピット体積から求めた炭化膜厚と測定により得られた炭化膜厚の関係。  
(昇温レート：150°C/min) 右図は左図の赤枠部分の拡大図である。

図 3-18 は表 3-4 にまとめたピット体積から求めた炭化膜厚（換算膜厚）と測定により得られた炭化膜厚の関係を示している。左図は全体を示し、右図は膜厚~40nm までの拡大図として示している。図 3-18 の関係は、図 3-8 に示した昇温レートが遅い場合の関係と比べ明らかに傾向が異なり、換算膜厚がほぼすべての実験条件において、実膜厚と一対一の関係を示す傾き 1 の一点鎖線より厚い膜厚になっている。これは、ほぼすべての条件において、炭化膜を形成するのに必要な Si はピットから供給できるということを示唆している。

### 3. 3. 2 SiC 膜厚のプロセス時間依存性（成長レート）

図 3-19 は炭化膜厚とプロセス時間の関係を示している。この図から、圧力条件により膜成長のようすが 3 つのグループに分けられる。まず  $2.6 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  の範囲では、120 分経過後もほぼ線形に膜厚が増加しており、連続成長している。 $7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  の範囲では、15~30 分までは膜厚が線形に増加し、その後、膜の成長が止まり一定値となる。 $2.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  から  $5.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  では、成長初期から一定の膜厚となり、膜成長はしない。実験の圧力範囲は、昇温レートの遅い  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の実験範囲とほぼ同じ領域で行っているが、成長レートの変化は明らかに異なる結果となった。また、膜厚増加している範囲においてもすべて線形に増加しており、拡散現象は全く関与していないと思われる。

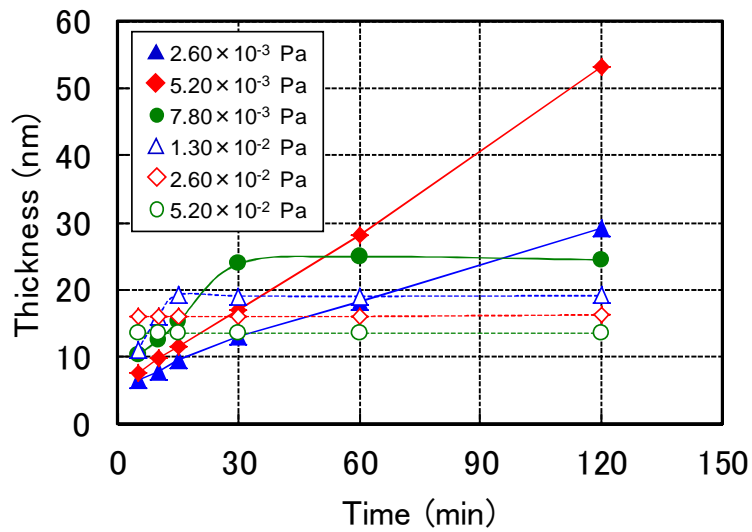


図 3-19 炭化膜厚とプロセス時間の関係 (昇温レート : 150°C/min)

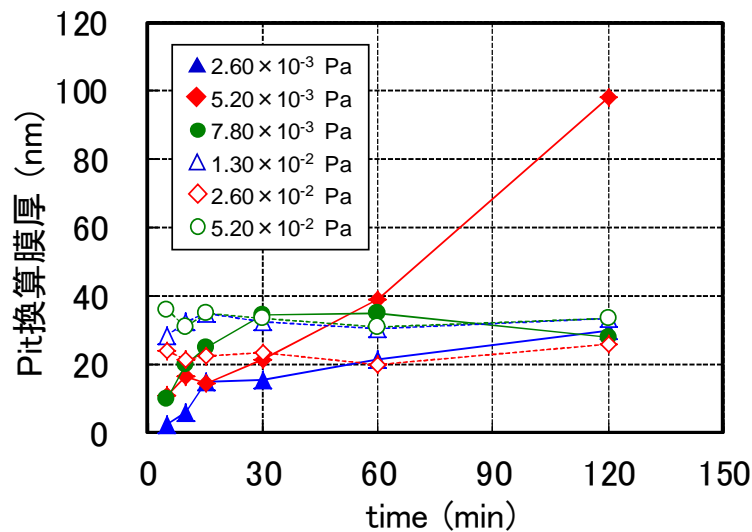


図 3-20 ピット体積から換算した膜厚とプロセス時間の関係 (昇温レート : 150°C/min)

図 3-20 は表 3-4 のピット体積から求めた換算膜厚とプロセス時間の関係を示す。図 3-19 で示した実膜厚とプロセス時間の関係とほぼ相似形をしていることがわかる。これらの結果から、実験を行った圧力範囲においては、昇温レート最大の場合、ピットから昇華した Si 元素と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスからの C 元素を原料としたエピタキシャル成長機構により炭化膜が形成されていると思われる。

### 3. 3. 3 炭化膜成長レートの温度依存性

次に、炭化膜成長レートの温度依存性について検討した。実験条件は、昇温レート：180°C/min で、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス圧力 7.8×10<sup>-3</sup> Pa で行った。この圧力は、1000°Cにおいて形成初期の膜厚は増加傾向を示し、ある点で膜厚が飽和しそれ以降成長しない条件である。

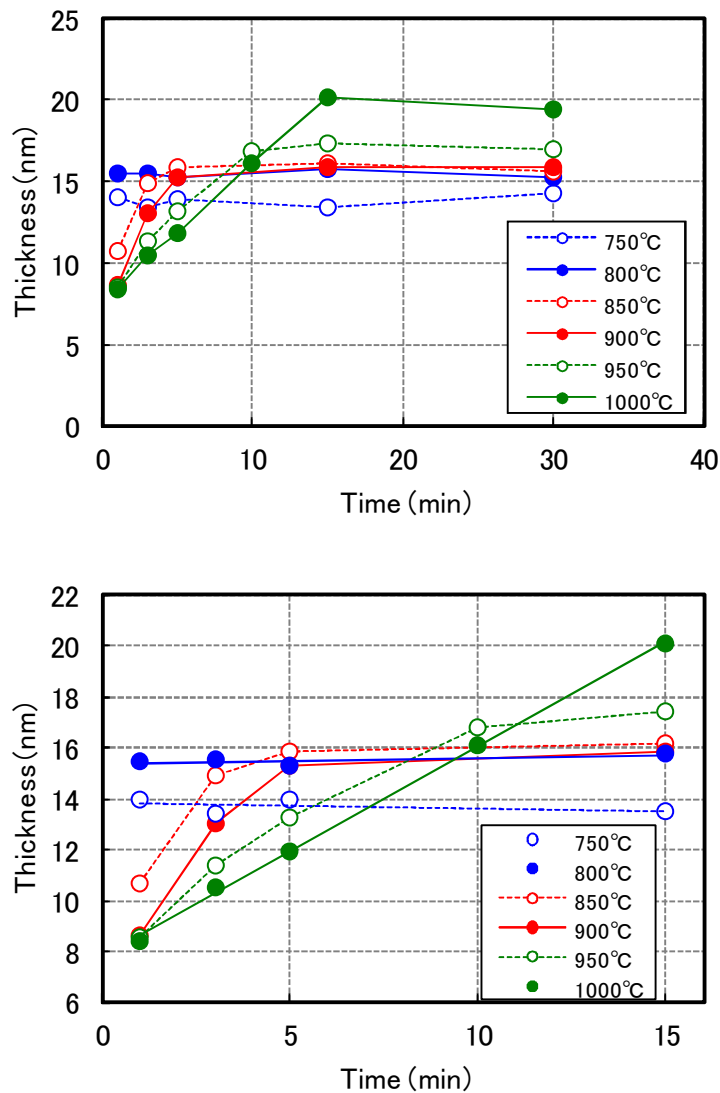


図 3-21 炭化膜厚と成長時間の関係 (昇温レート：180°C/min)

下図は炭化時間 15 分までの拡大図

図 3-21 に炭化膜厚と成長時間の関係を示す。上の図はプロセス時間 30 分までの結果で、下図は同グラフのプロセス時間 15 分までの拡大図である。図 3-10 の  $7.8 \times 10^{-3}$  Pa のデータと比べ、 $1000^{\circ}\text{C}$ における成長レートが飽和する時間が異なるが、これは昇温速度が  $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と  $180^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と異なるためである。図 3-21 の結果では、 $1000^{\circ}\text{C}$ の条件では、プロセス時間が 15 分で膜厚が飽和することがわかる。

温度による変化を見てみると、 $1000^{\circ}\text{C}$ から  $850^{\circ}\text{C}$ へとプロセス温度が低くなるに従い、膜厚が飽和するまでの時間が短くなっていくことがわかる。また、 $850^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の条件では、成長初期 5 分から 15 分にかけてはそれぞれの温度において、ほぼ一定の成長レートで成長していることもわかる。この間の成長機構は、先のピットの観察結果からも予想されるがエピタキシャル機構により成長していると考えられる。すなわち、SiC 膜のピンホール部分を通じて出てくる、ピットからの Si との反応で SiC 膜が形成されている。そして、SiC 膜のピンホール部分がふさがると、膜成長は止まる。しかし、一般に温度が高くなるに従い、成長レートは速くなるが、ここでは欠陥部分がふさがるまでの時間は温度が低いほど早くなる。また、図 3-21 で線形に膜厚が増えていく領域では、温度が低いほど急な傾きで増えていく。すなわち、成長レートはプロセス温度が低いほど速くなっていることがわかる。

成長レートを決める要因としては温度とは逆の傾向を示すことから、材料の供給律速条件により決まっていると考えられる。この場合、Si と C の供給律速がある。まず Si は基板から昇華する量により決まる。Si の昇華量は温度により多くなると考えられる。またピット密度（すなわち SiC 膜のピンホール密度）にて出てくる量が制限される。図 3-22 はプロセス時間 30 分の試料の顕微鏡の暗視野像である。プロセス温度が高くなるに従い、ピットが大きくなっている部分はみられるが、ピットの密度は変化していない様子が見られる。すなわち、Si の供給量についてはプロセス温度が高くなるに従い増える傾向があると考えられる。

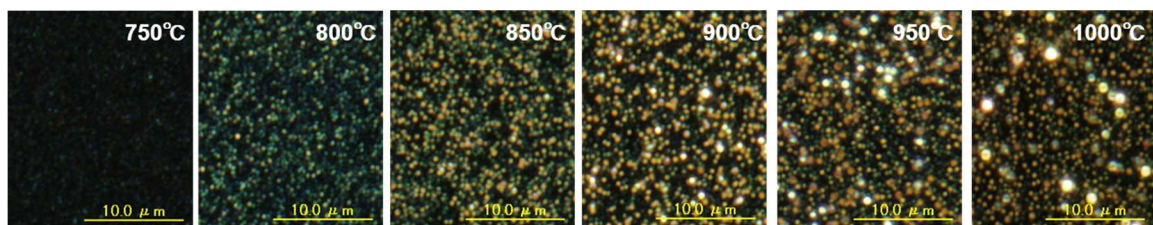


図 3-22 炭化時間 30 分の試料の表面観察像（暗視野） [昇温レート :  $180^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]

---

Cの基板表面での供給量は式(3-5)に関連して見積もられる。式(3-5)は平衡状態（圧力  $p_e$ ）における分子流を表している。ここで圧力  $p > p_e$  の場合には  $J_{in}$  は式(3-5)と同様に考えて次のようになる。

$$J_{in} = \frac{p}{\sqrt{2\pi nkT}}, \quad (3-6)$$

一方で  $J_{out}$  はガス圧力にはほとんど依存しないため平衡状態と変わらないと考えられ次式になる。

$$J_{out} = J_{out}^{eq} = \frac{p_e}{\sqrt{2\pi nkT}}, \quad (3-7)$$

この式(3-6)と式(3-7)の差が単位時間に単位面積あたりに増加する分子数  $dN_c/dt$  となる。

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{p - p_e}{\sqrt{2\pi nkT}}, \quad (3-8)$$

式(3-8)より表面の炭素流は温度が低くなるに従い大きくなることわかる。すなわち同じガス圧においては温度が低いほど表面の炭素濃度が高くなることになる。このため炭素元素の供給量が炭化膜の成長における律速条件と考えるとこの成長レートの変化は説明ができる。すなわち低温条件においては表面の炭素濃度が高く、成長レートが速くなり、炭化膜の欠陥領域も早くふさがれることになる。一方プロセス温度が高くなると表面の炭素濃度が低くなり、成長レートが遅くなる。このため、炭化膜の欠陥部分が埋まるまでの時間が長くなり、炭化膜厚が飽和するまでの時間が長くなる。

以上のように高速昇温プロセスにおいても、試料表面での炭素濃度が炭化膜形成機構に大きな影響を与えていると考えることで矛盾なく実験結果が説明される。

### 3. 3. 4 高速昇温プロセスのまとめ

$C_2H_4$  ガスによる炭化において高速昇温プロセスでの炭化について検討を行った。主に定性的な評価であるが、高速昇温プロセスにおいても、表面の炭素濃度が成長レートを制御するパラメーターとなっていると結論づけられた。しかし低速昇温プロセスで見られた拡散機構での炭化膜成長は観察されず、実験を行った圧力範囲においてはすべてピットから供給される Si 元素との反応によるエピタキシャル成長機構による膜形成になっていると考えられる。



低速昇温プロセスにおいては、炭化膜形成温度までゆっくり昇温される過程で、表面において炭素が蓄積される状態になる。すなわち低温では過飽和度が高くなり、プロセス時間経過とともに表面の炭素濃度が高くなる。この状態で、炭化開始温度まで昇温されるため、炭化開始時には一定の炭素濃度が確保されているということになる。一方で、高速昇温プロセスにおいてはこの炭素は蓄積される時間がないため、炭化開始温度に達した時の表面炭素濃度が、低速昇温プロセスと比較し低い状態になっていると考えられる。図 3-16 の炭化機構概要図において、高速昇温プロセスでは一桁以上低い状態になっていると考えられる。

### 3. 4 neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> ガスによる Si 基板表面の炭化

ここまでは、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスによる炭化について検討を行ってきた。本項では炭化水素系分子の中でガス供給できる材料で特に分子量の大きい neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> ガスによる炭化処理実験を行った。分子量が大きくなるとこれまでの検討結果から予想すると、表面の炭素濃度が低下する傾向が表れると思われる。定性的な比較にはなるがこの表面炭素濃度の変化という観点を中心に neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> ガスによる炭化実験を行った。

本節で評価を行った試料の、炭化処理条件を表 3-5 にまとめる。

表 3-5 neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> ガスによる Si 基板表面の炭化実験処理条件

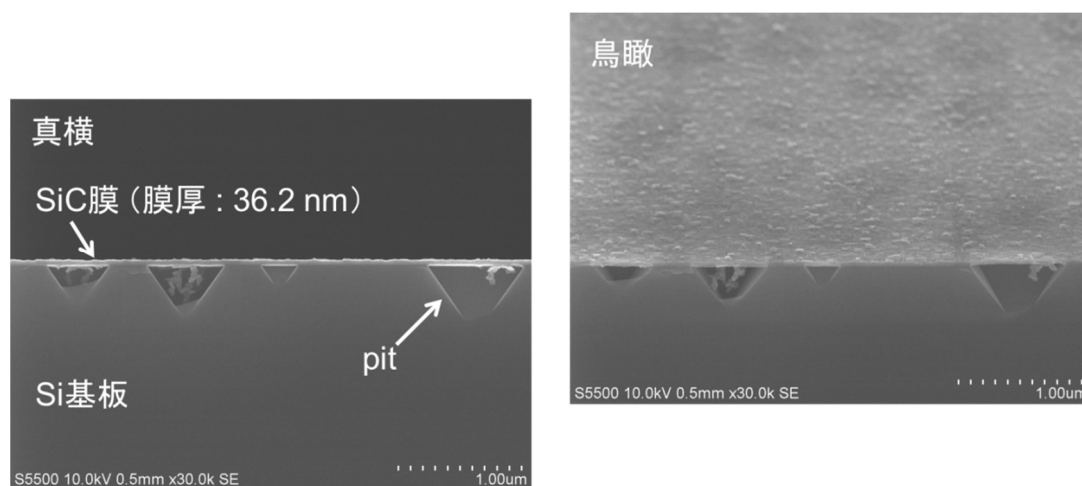
No.	圧力	neo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> 流量	炭化温度	炭化時間
1	1.30 × 10 <sup>-3</sup> Pa	0.5 sccm	900°C, 950°C, 1000°C (2.60 × 10 <sup>-3</sup> Pa の み : 750°C, 800°C, 850°C を追加)	5, 15, 30, 60 min (7.8 × 10 <sup>-3</sup> Pa 条件のみ : 8, 12 min を追加)
2	2.60 × 10 <sup>-3</sup> Pa	1 sccm		
3	5.20 × 10 <sup>-3</sup> Pa	2 sccm		
4	7.80 × 10 <sup>-3</sup> Pa	3 sccm		
5	1.30 × 10 <sup>-2</sup> Pa	5 sccm		
6	2.60 × 10 <sup>-2</sup> Pa	10 sccm		
7	3.90 × 10 <sup>-2</sup> Pa	15 sccm		

※昇温レート : 10°C or 180°C/min

### 3. 4. 1 炭化膜の観察

これまでの実験同様まずは炭化膜の観察を行った。図 3-23 は断面 SEM による観察結果である。観察される炭化膜は、 $C_2H_4$  ガスによる炭化膜同様に逆ピラミッド状のピットが多く形成されていることがわかる。

図 3-24 は光学顕微鏡による表面観察像である。 $neo-C_5H_{12} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  (1sccm), 炭化時間 30min で昇温レートが高速昇温(180°C/min)および低速昇温(10°C/min)で炭化処理温度 850°C~1000°Cの結果を並べて示してある。昇温レート 10°C/min の 850°Cの条件では顕微鏡観察では形成物は確認できなかつた。 $C_2H_4$ ガスによる結果とは異なり、昇温レートの違いによる差が 900°Cの観察結果を除きほとんど確認できなかつた。



$neo-C_5H_{12} = 7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 180°C/min, 1000°C, 30min

図 3-23 断面 SEM による炭化膜の観察

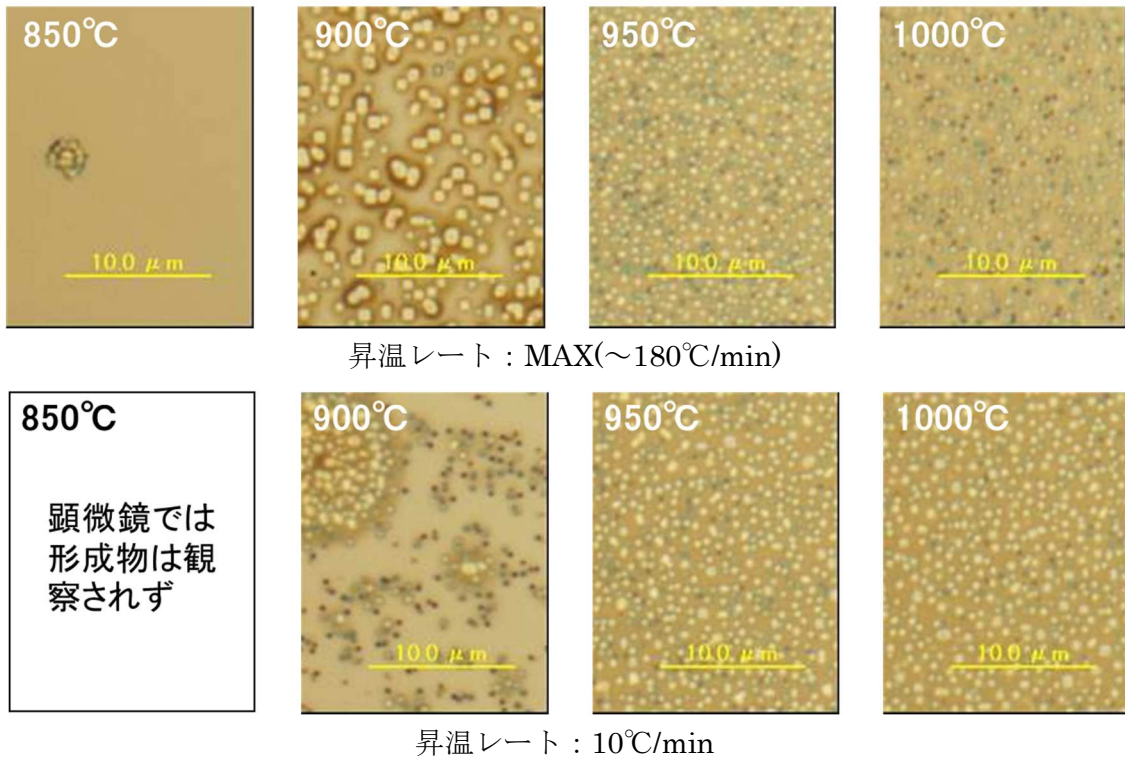


図 3-24 光学顕微鏡による表面観察結果 (neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> = 2.6 × 10<sup>-3</sup> Pa, 30min)

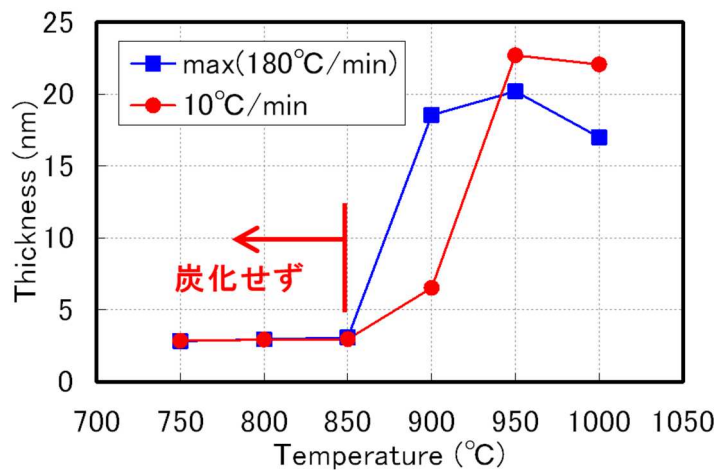


図 3-25 昇温レートの違いによる炭化膜厚の変化(neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> = 2.6 × 10<sup>-3</sup> Pa, 30min)

---

図 3-25 は neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> = 2.6×10<sup>-3</sup> Pa, 炭化時間 30min での炭化膜厚の測定結果である。顕微鏡による観察結果と同じく 900℃での膜厚が大きく異なることがわかる。しかし、他の温度においては形成される炭化膜の膜厚も昇温レートの差が比較的少ないことがわかった。

図 3-26 に、顕微鏡の観察結果から白黒 2 値化した図を示す。昇温レートによる差が少ないことから図 3-26 では昇温レート 10℃/min での結果を示す。図から 7.8×10<sup>-3</sup> Pa の条件と 1.3×10<sup>-2</sup> Pa の間を境に高圧条件ではピット密度が減少している様子がわかる。この傾向は図 3-5 で示した C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の昇温レート 10℃/min の結果と類似している。また 2.6×10<sup>-3</sup> Pa 以下の条件では、ピットが炭化時間増加と共に大きくなっている様子も観察される。表 3-6 にピット密度、面積比、換算膜厚、測定膜厚を一覧にまとめる。

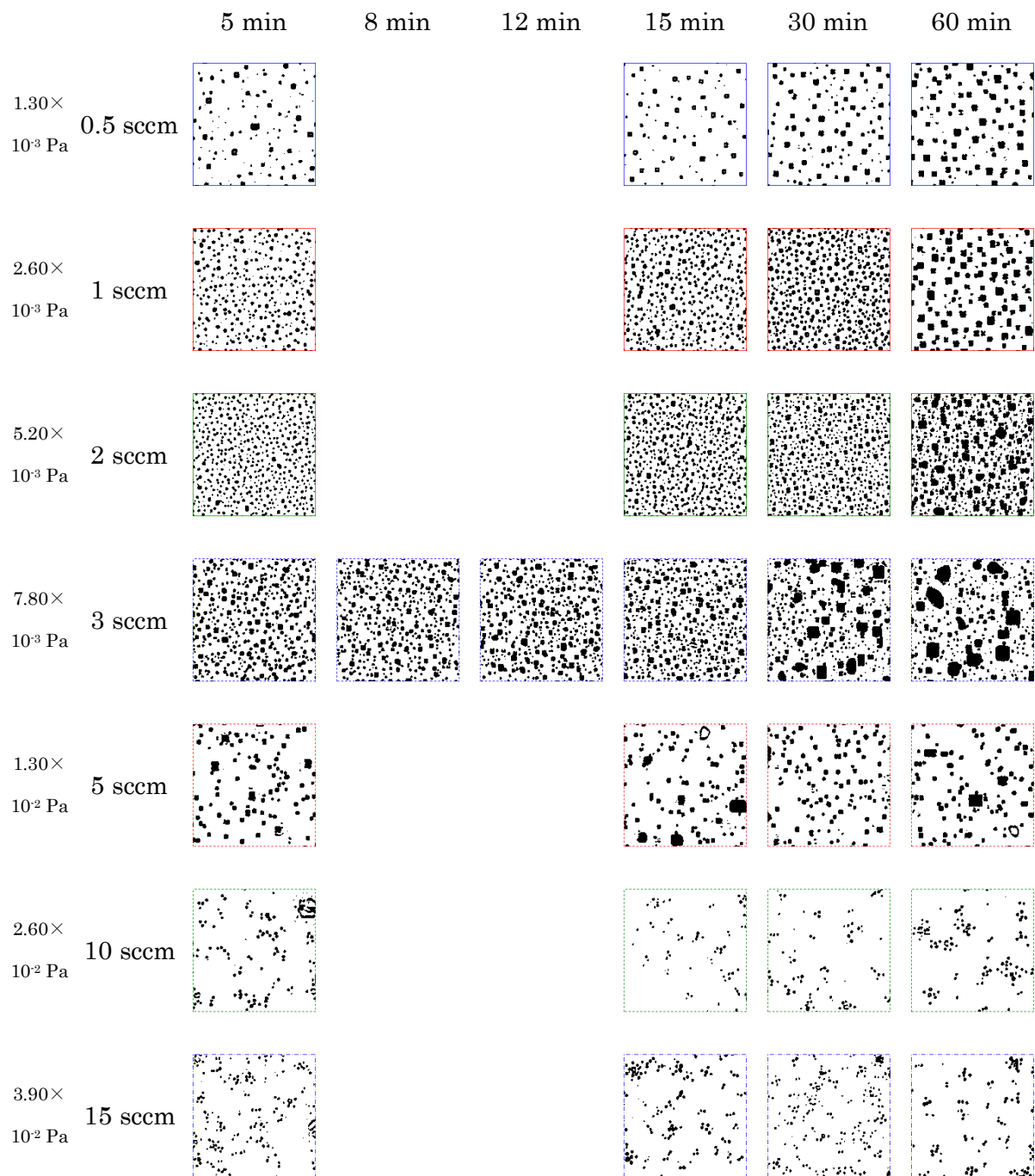


図 3-26 光学顕微鏡像から白黒 2 値化した図 (昇温レート :  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

表 3-6 光学顕微鏡像から抽出した Pit 密度、面積比、体積、換算膜厚および測定膜厚（昇温レート：10°C/min）

		5 min	8 min	12 min	15 min	30 min	60 min
1.30× 10 <sup>3</sup> Pa	密度	3.58×10 <sup>7</sup>	-	-	2.86×10 <sup>7</sup>	3.46×10 <sup>7</sup>	3.34×10 <sup>7</sup>
	面積比	6.88 %	-	-	5.63 %	10.82 %	14.88 %
	体積	7.11×10 <sup>5</sup>	-	-	5.88×10 <sup>5</sup>	1.43×10 <sup>6</sup>	2.34×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	7.37 nm	-	-	6.09 nm	14.76 nm	24.25 nm
	膜厚	6.66 nm	-	-	8.00 nm	10.28 nm	14.27 nm
2.60× 10 <sup>3</sup> Pa	密度	1.23×10 <sup>8</sup>	-	-	1.36×10 <sup>8</sup>	1.39×10 <sup>8</sup>	4.00×10 <sup>7</sup>
	面積比	14.83 %	-	-	19.95 %	26.67 %	21.95 %
	体積	1.21×10 <sup>6</sup>	-	-	1.80×10 <sup>6</sup>	2.76×10 <sup>6</sup>	3.83×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	12.58 nm	-	-	18.64 nm	28.56 nm	39.71 nm
	膜厚	8.00 nm	-	-	10.16 nm	13.73 nm	21.94 nm
5.20× 10 <sup>3</sup> Pa	密度	1.61×10 <sup>8</sup>	-	-	1.53×10 <sup>8</sup>	1.45×10 <sup>8</sup>	1.04×10 <sup>8</sup>
	面積比	19.08 %	-	-	23.64 %	23.80 %	34.52 %
	体積	1.55×10 <sup>6</sup>	-	-	2.19×10 <sup>6</sup>	2.27×10 <sup>6</sup>	4.69×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	16.05 nm	-	-	22.67 nm	23.55 nm	48.60 nm
	膜厚	11.28 nm	-	-	16.59 nm	24.61 nm	34.67 nm
7.80× 10 <sup>3</sup> Pa	密度	1.02×10 <sup>8</sup>	1.11×10 <sup>8</sup>	1.09×10 <sup>8</sup>	1.17×10 <sup>8</sup>	8.36×10 <sup>7</sup>	8.02×10 <sup>7</sup>
	面積比	24.41 %	23.91 %	25.91 %	25.69 %	28.24 %	27.81 %
	体積	2.81×10 <sup>6</sup>	2.61×10 <sup>6</sup>	2.98×10 <sup>6</sup>	2.84×10 <sup>6</sup>	2.87×10 <sup>6</sup>	2.86×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	29.09 nm	27.05 nm	30.87 nm	29.44 nm	40.06 nm	39.97 nm
	膜厚	15.98 nm	17.82 nm	21.56 nm	23.96 nm	29.57 nm	30.85 nm
1.30× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	3.60×10 <sup>7</sup>	-	-	2.92×10 <sup>7</sup>	3.14×10 <sup>7</sup>	3.24×10 <sup>7</sup>
	面積比	11.78 %	-	-	13.20 %	12.05 %	13.40 %
	体積	1.59×10 <sup>6</sup>	-	-	2.09×10 <sup>6</sup>	1.76×10 <sup>6</sup>	2.03×10 <sup>6</sup>
	換算膜厚	16.46 nm	-	-	21.66 nm	18.24 nm	21.03 nm
	膜厚	12.63 nm	-	-	12.23 nm	13.64 nm	12.91 nm
2.60× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	3.18×10 <sup>7</sup>	-	-	2.96×10 <sup>7</sup>	1.92×10 <sup>7</sup>	3.00×10 <sup>7</sup>
	面積比	6.87 %	-	-	2.42 %	3.47 %	5.12 %
	体積	7.53×10 <sup>5</sup>	-	-	1.63×10 <sup>5</sup>	3.48×10 <sup>5</sup>	4.99×10 <sup>5</sup>
	換算膜厚	7.80 nm	-	-	1.69 nm	3.61 nm	5.17 nm
	膜厚	6.11 nm	-	-	5.80 nm	5.89 nm	6.09 nm
3.90× 10 <sup>2</sup> Pa	密度	5.40×10 <sup>7</sup>	-	-	3.62×10 <sup>7</sup>	5.14×10 <sup>7</sup>	4.02×10 <sup>7</sup>
	面積比	6.60 %	-	-	6.82 %	6.46 %	5.14 %
	体積	5.44×10 <sup>5</sup>	-	-	6.97×10 <sup>5</sup>	5.40×10 <sup>5</sup>	4.33×10 <sup>5</sup>
	換算膜厚	5.63 nm	-	-	7.22 nm	5.59 nm	4.49 nm
	膜厚	6.77 nm	-	-	6.05 nm	6.69 nm	6.40 nm

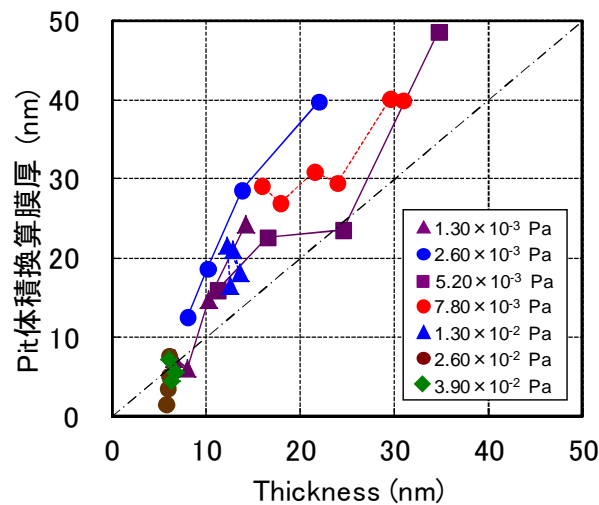


図 3-27 ピット体積から求めた炭化膜厚と測定により得られた炭化膜厚の関係。  
(昇温レート：10°C/min)

図 3-27 は表 3-6 にまとめたピット体積から求めた炭化膜厚（換算膜厚）と測定により得られた炭化膜厚の関係を示している。図 3-27 の関係は、図 3-18 に示した  $C_2H_4$  ガスで昇温レート：150°C/min の場合の関係と似ていることがわかる。すなわち、換算膜厚がほぼすべての実験条件において、実膜厚と一対一の関係を示す傾き 1 の一点鎖線より厚い膜厚になっており、ネオペンタンによる炭化プロセスでは、炭化膜を形成するのに必要な Si はすべてピットから供給され、エピタキシャル成長により形成されたと考えられる。

### 3. 4. 2 SiC 膜厚のプロセス時間依存性

neo- $C_5H_{12}$  での炭化プロセスにおいては昇温レートの影響は比較的小さいことを確認した。ここでは昇温レート 10°C/min の低速昇温プロセスで、炭化膜厚の時間依存性について検討した。

図 3-28 はその結果を示す。図で  $7.8 \times 10^{-3}$  Pa の条件で 15 分、20 分のデータで他と傾向が異なる点があったが、再現実験においては異常な状況は確認できず傾向が異なった理由は不明である。実験に不備があったのか、通常のばらつきで起こりうる範囲なのか不明であるため、図ではデータ点は削除せずグラフにそのまま載せてある。

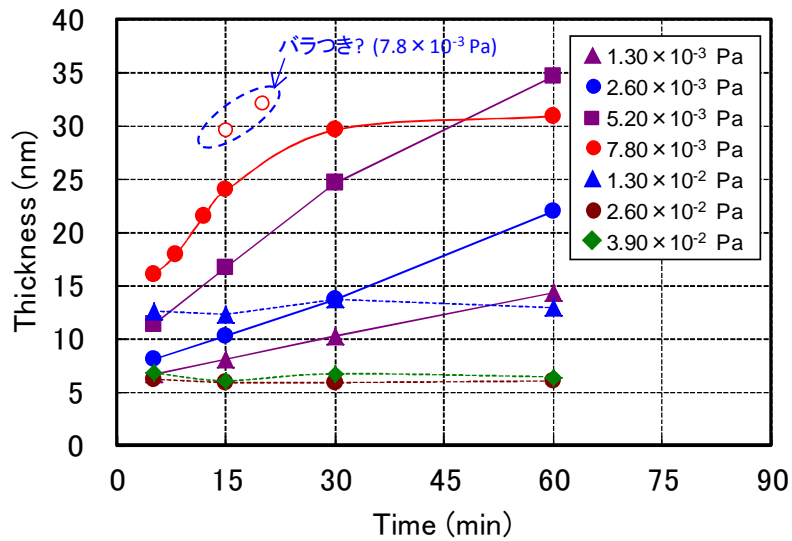


図 3-28 ネオペンタンにより形成された炭化膜厚とプロセス時間の関係 (@1000°C、10°C/min)

図 3-28 の炭化膜厚とプロセス時間の関係は、図 3-19 で示した  $C_2H_4$  ガスによる炭化における高速昇温プロセスの傾向とほぼ同じ傾向となっていることがわかった。プロセス圧力  $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  から  $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  まではほぼ線形に膜厚は増加し、 $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  から  $7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ではおよそ 30 分までは膜厚が増加するがそこで成長が止まり飽和する。プロセス圧力が  $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  から  $3.9 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  では膜厚の変化は見られない。また、拡散過程による膜厚増加の傾向も全く見られない。すなわち neo- $C_5H_{12}$  ガスによる炭化ではエピタキシャル成長により炭化膜は形成されていると考えられる。

### 3. 4. 3 プロセス温度依存

プロセス温度依存について検討を行った。図 3-29 はプロセス温度 950°C の炭化膜厚とプロセス時間の関係、図 3-30 は同じくプロセス温度 900°C の時の関係を示す。950°C の場合はほぼ 1000°C の時と同様な傾向を示す。ただし 1000°C の場合と異なり、 $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  の条件においても膜厚が飽和傾向を示している。900°C の条件においてはおよそ似た傾向ではあるが、高圧条件においてプロセス初期には膜厚増加がない時間がみられるようになる。



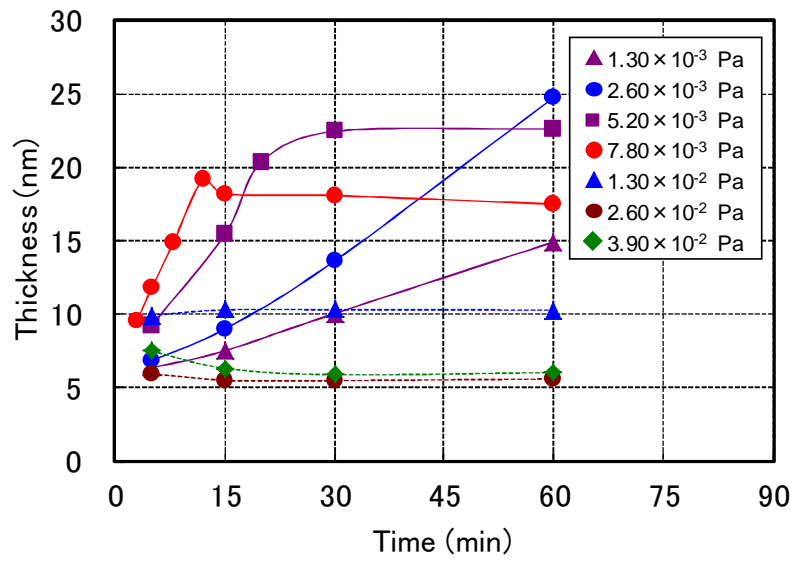


図 3-29 ネオペンタンにより形成された炭化膜厚とプロセス時間の関係  
 (@950°C、10°C/min)

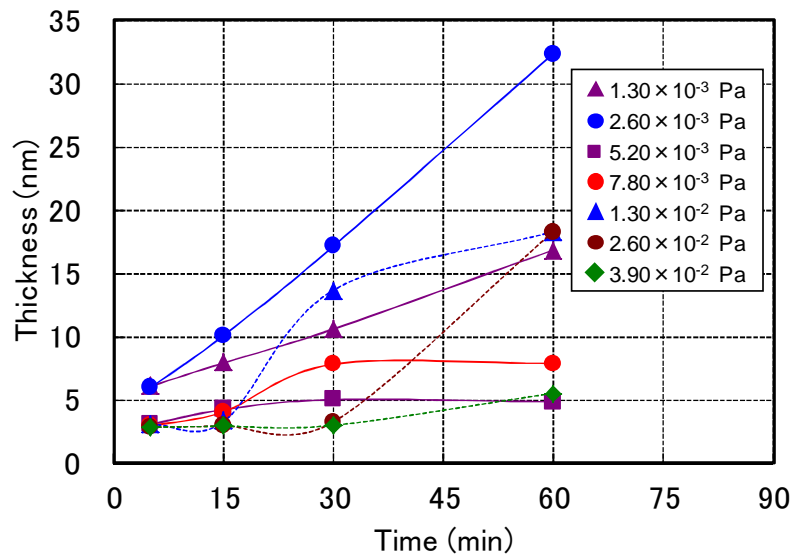


図 3-30 ネオペンタンにより形成された炭化膜厚とプロセス時間の関係  
 (@900°C、10°C/min)

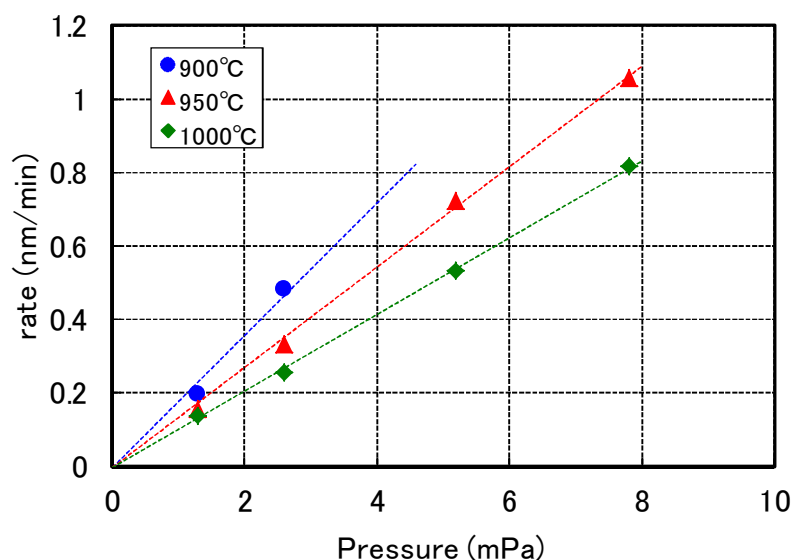


図 3-31 ネオペンタンにより形成された炭化膜の成長レートの圧力依存

ネオペンタンの炭化では、低圧条件において線形に膜厚増加する領域が明確に確認できる。この線形に増加する領域の傾きから成長レートを見積もり、成長レートとガス圧力の関係をプロットすると図 3-31 のような関係になる。各温度での成長レートは原点を通る直線に従うことがわかる。これは、成長レートが炭素源すなわち neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> ガスの供給律速により決まっていることを示していると考えられる。また、プロセス温度が低いほど成長レートが速くなる傾向がわかる。これは C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスでの高速昇温の 3. 3. 3 節で述べたように、低温になるほど表面の炭素濃度が高くなるためと思われる。neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> ガスでの実験では図 3-31 で示されるようにその傾向がより明確に表れている。

#### 3. 4. 4. neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> による炭化機構のまとめ

ネオペンタンを用いた炭化プロセスの検討を行った。ネオペンタンガスによる炭化では、昇温速度による差があまり大きくないことを確認した。これは、表面への炭素源の吸着過程が比較的ゆっくり起こるためと予想されるが、根拠となるデータは得られていない。しかし定性的な検討から、表面の炭素濃度の変化を考えると大きな矛盾は生じない。ネオペンタンでの低速昇温プロセスでは、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスの炭化プロセスで高速昇温プロセスの結果に類似する傾向が得られた。しかし、ネオペンタンでの炭化でも、拡散過程が関係する炭化膜の増加は

起こらず、実験を行った圧力範囲ではすべてエピタキシャル機構により炭化膜が形成されていると考えられる。ネオペンタンガスの場合、式(3-8)で質量が大きくなった場合と考えられる。この式で質量が大きくなると、表面へのガス流は少なくなる。すなわち表面での炭素源濃度は低くなる傾向を示す。このため、ネオペンタンの場合も、図 3-16 の炭化機構概要図において、一桁程度低い状態になっていると考えられる。

### 3. 5 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガスによる Si 基板表面の炭化

本項では C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガスによる炭化プロセスについて検討を行いその結果についてまとめた。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガスは、比較的入手しやすいガスの一つであり、炭化プロセス、SiC エピタキシャル成長にも比較的多く利用されてきた。しかし、ガスの分解温度が若干高いことから、通常 1300°C 前後のプロセスで使用されるか、低温プロセスにおいてはプロセス・チャンバーへ導入する前にクラッキングし、CH<sub>n</sub>のラジカルへ分解して使用されたりしている<sup>29, 30, 46)</sup>。本項では C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガスによる炭化プロセスについてまとめるが、実験を行った範囲の条件では 1000°C では部分的に炭化された領域は形成されたが、膜上には形成できなかった。島状に形成された SiC について評価を行ったのでその結果について簡単にまとめた。

本節で評価を行った試料の、炭化処理条件を表 3-7 にまとめる。

表 3-7 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガスによる Si 基板表面の炭化実験処理条件

No.	圧力	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 流量	昇温レート	炭化温度	炭化時間
1	7.80 × 10 <sup>-2</sup> Pa	30 sccm	10°C or 180°C/min	1000°C	60, 120, 180 min
2					
3					
4					
5					
6					

### 3. 5. 1 炭化膜の観察

図 3-32 は  $C_3H_8$  により炭化した Si 表面の顕微鏡観察結果である。高速昇温プロセス、低速昇温プロセスどちらにおいても、他のガスにより形成した炭化試料のようなピットは観察されず、島状の模様しか見られなかった。

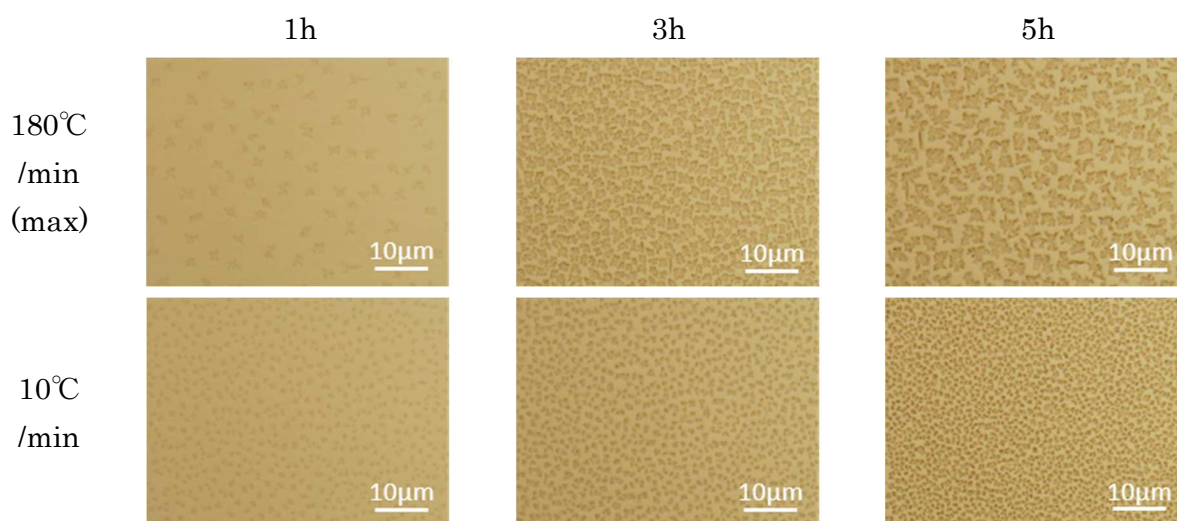
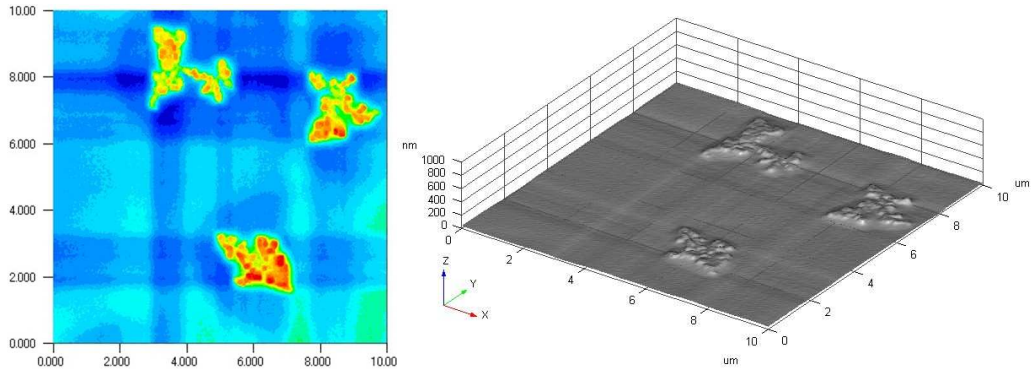
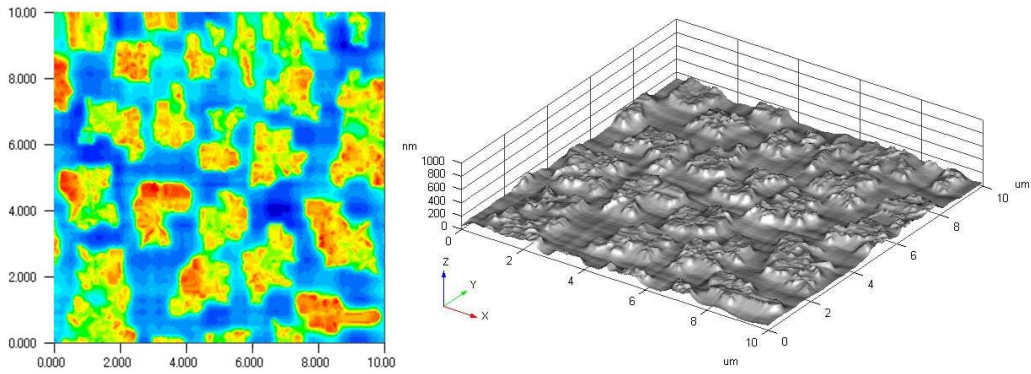


図 3-32  $C_3H_8$  ガスにより炭化処理した Si 基板表面の顕微鏡像

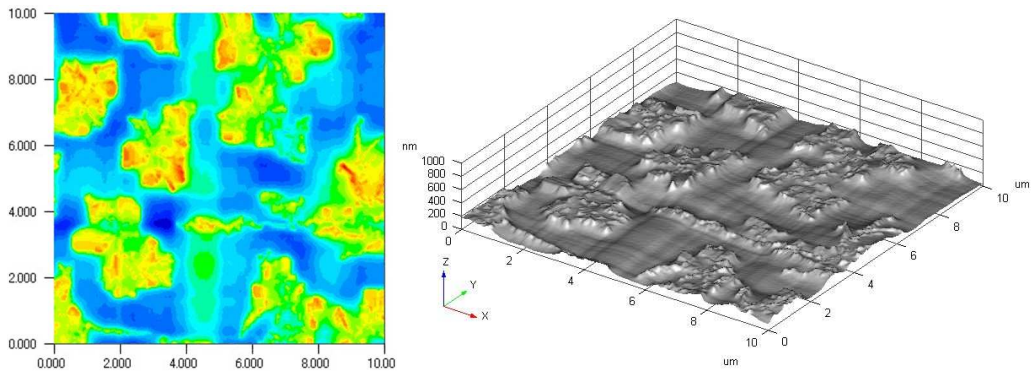
顕微鏡の観察では、 $C_2H_4$ 、neo- $C_5H_{12}$  ガスによる炭化膜に見られた SiC/Si 基板界面のピットは確認できなかった。また連続な膜も形成されていないような観察像である。このため、AFM による表面形状の評価を行った。図 3-33 に昇温レート  $180^\circ C/min$ 、図 3-34 に昇温レート  $10^\circ C/min$  で昇温し炭化した試料の AFM による観察像を示す。



a) 炭化時間：1 h、昇温レート：(180°C/min)

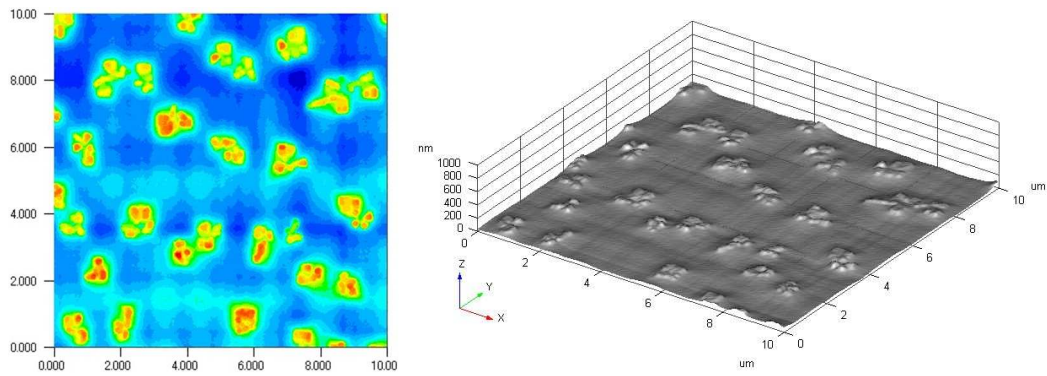


b) 炭化時間：3 h、昇温レート：(180°C/min)

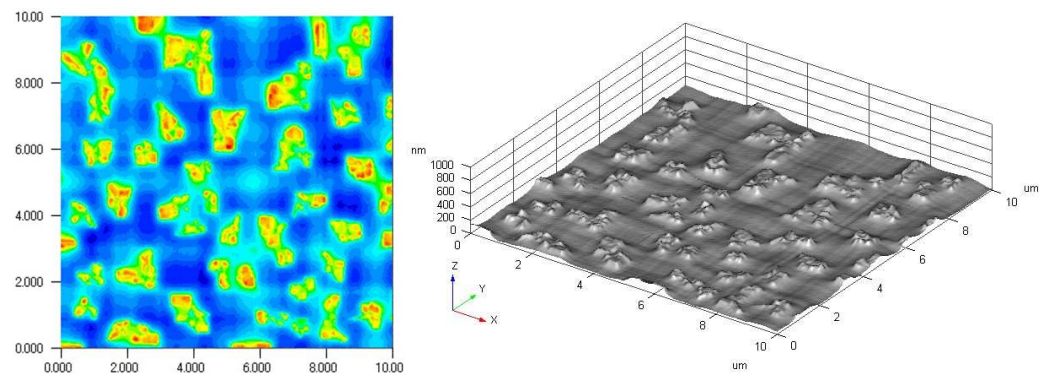


c) 炭化時間：5 h、昇温レート：(180°C/min)

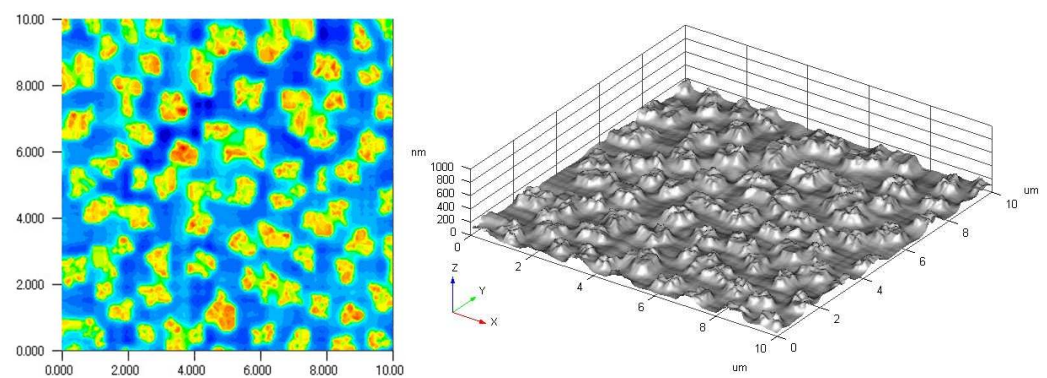
図 3-33  $C_3H_8$  ガスにより炭化处理した Si 基板表面の AFM 像



a) 炭化時間：1 h、昇温レート：(10°C/min)



b) 炭化時間：3 h、昇温レート：(10°C/min)



c) 炭化時間：5 h、昇温レート：(10°C/min)

図 3-34  $C_3H_8$  ガスにより炭化処理した Si 基板表面の AFM 像

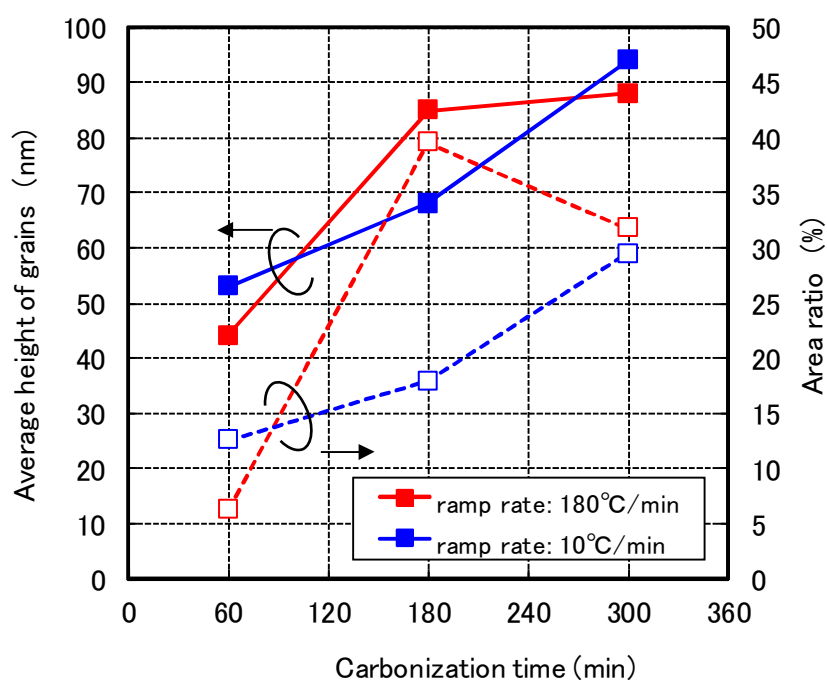
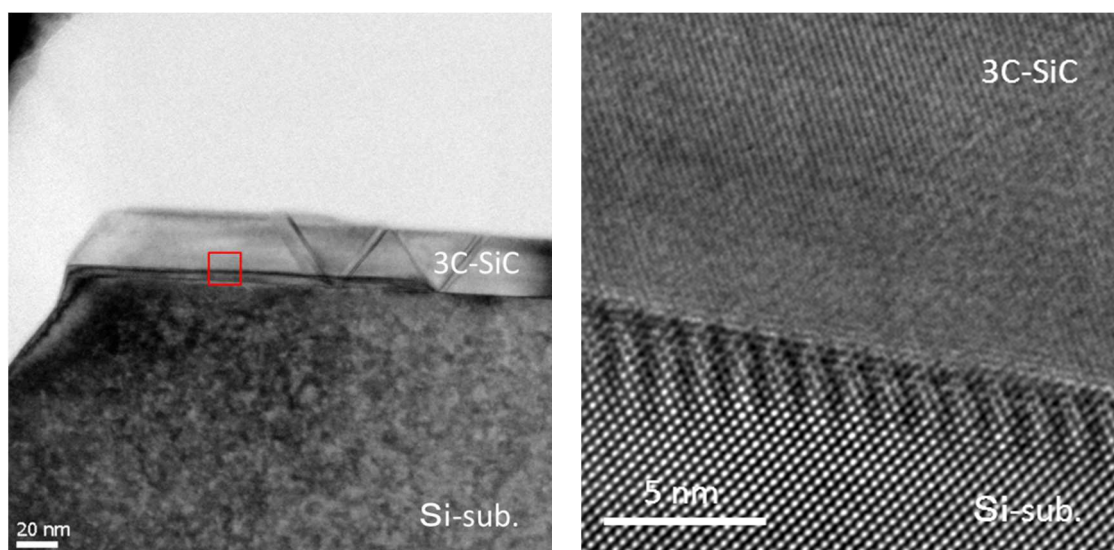


図 3-35 AFM 評価による島状粒の平均高さおよび島状粒の占める割合

図 3-33 および図 3-34 の AFM 像から明らかなように、 $C_3H_8$  ガスにて炭化処理を行った Si 基板表面は平坦な形状ではなく、島状の粒が形成されていることが確認できる。これら島状粒の平均高さ、島状粒の占める面積比を AFM 像から見積もった。図 3-35 に示す。その結果、島状粒の高さは炭化処理時間とともに増加する傾向があることがわかる。一方、島状粒の占める面積比は昇温レートが遅い  $10^\circ C/min$  の条件では、増加傾向を示し、昇温レートが速い  $180^\circ C/min$  の条件では、～3 時間までは増加するがその後は減少（変わらない）傾向を示すことがわかる。また、島状粒の高さは 5 時間処理でおよそ  $100nm$  程度になっていることもわかった。AFM 評価では形状しか確認できないが、同様に  $C_3H_8$  ガスで炭化処理した試料について、XPS 分析また AES 分析による元素マッピング評価により島状粒部分の結合および元素分析を行っている。その結果、島状粒部分では C 元素が他の部分より明らかに多く検出される結果が得られており、この島状粒は SiC 結晶で形成されていることが示唆された。

### 3. 5. 2 炭化膜の断面 TEM 評価

$C_3H_8$  ガスによる炭化で、実験を行った条件においては Si 表面に島状粒が形成されることが確認された。この島状粒がどのように形成されているかさらに詳しく調べるために断面 TEM により観察を行った。図 3-36 は高速昇温プロセスにて昇温し 3 時間炭化処理を行った試料の断面 TEM 像である。顕微鏡観察でみられた島状粒は、高倍率像では部分的に形成さ



a) 島状粒部分の断面 TEM 像

b) 赤口部分の拡大像

図 3-36  $C_3H_8$  ガスにより炭化処理した Si 基板表面の断面 TEM 像  
( $C_3H_8 = 7.8 \times 10^{-2}$  Pa(30sccm),  $1000^\circ\text{C}$ , Ramp rate :  $180^\circ\text{C}/\text{min}$ , 3h)

れた炭化膜であることが確認された。炭化膜の厚さはおよそ 30nm 程度であることがわかった。また炭化膜が形成されていない領域は、深く Si 基板がえぐられていることも確認できる。AFM による段差は 3 時間の炭化処理でおよそ 85nm であったことから、55nm 程度 Si 基板がエッチングされたことになる。 $C_3H_8$  ガスでは連続した膜形成ができず、常に Si 表面から Si が昇華する状態であったためエッチングが進んだと考えられる。しかし、驚くことに島状に形成された炭化膜を高倍率で観察を行うと、部分的ではあるが、ほぼ SiC/Si 界面は無欠陥に近い状態で成長していることがわかった。図 3-37 は図 3-36 の断面 TEM 試料から得られた電子線の回折像である。図では Si 結晶からの回折によるスポットとその外周側に SiC 結晶からのスポットがそれぞれ確認できる。SiC からのスポットでは、積層欠陥や双晶など欠陥に起因するスポットの広がりなどは確認できず、単一のピークとして観察された。しかし、



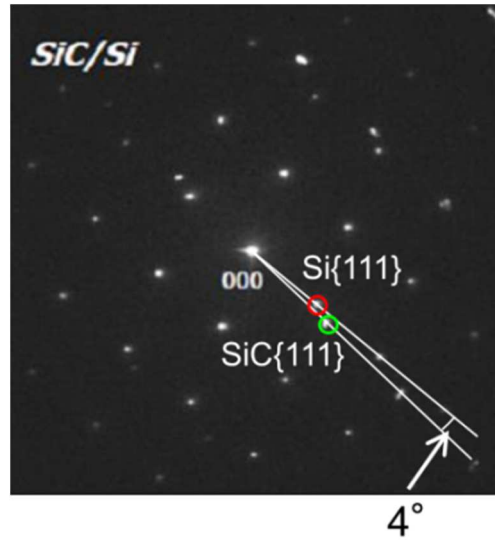


図 3-37 断面 TEM 試料より得られた電子線回折像

Si 結晶と SiC 結晶の結晶軸方向を評価すると、結晶軸が約  $4^\circ$  傾いた状態で成長していることがわかった。断面 TEM 像の観察から  $C_3H_8$  ガスにより形成された SiC 島状粒は、非常にゆっくりとした成長レートで形成されることがわかった。島状のため応力もある程度緩和した状態で成長することで、非常に結晶性の良い SiC 結晶粒として形成されたと考えられる。しかし、結晶軸が基板の Si に対してずれていること、また他の結晶粒では同じ方向へ傾いている可能性は低いことから、たとえ成長が進んで連続な膜になったとしても結晶の方向がずれた結晶粒の集合膜（多結晶膜）となると考えられる。

### 3. 5. 3 $C_3H_8$ ガスによる Si 基板表面炭化のまとめ

$C_3H_8$  ガスによる Si 基板表面の炭化処理では、実験を行った条件においては連続な膜の形成ができなかった。 $1000^\circ C$  という炭化処理温度においては、 $C_3H_8$  ガスの分解が炭化反応に十分寄与するまで起こらず、炭化膜の形成には至らなかったと考えられる。 $C_3H_8$  ガスによる炭化処理では、処理温度を高く設定するか、ガスをクラッキングし供給する必要があると思われる。しかし、部分的に形成された SiC 結晶流は、断面 TEM 観察の結果、欠陥密度の低い膜であることがわかった。この結晶粒は、Si 基板の結晶軸方向から  $4^\circ$  程傾いた膜となって

---

いることも確認された。このように結晶軸をわずかに傾けることで応力が緩和され、欠陥密度の低い膜が形成されたと考えられる。

### 3. 6 炭化機構のまとめ

本章では高真空条件における Si 基板表面の炭化機構について論じた。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスによる炭化処理において昇温レート 10°C/min での実験結果から、炭化膜形成初期では炭化膜は試料表面における炭素濃度に依存しエピタキシャル成長機構あるいは拡散機構により成長することがわかった。この成長機構を決定する表面の炭素濃度は主に炭素源ガスの分圧に依存し、試料表面での炭素流の出入りが等しくなり平衡状態になる圧力  $p_e$  を境に形成機構が変化することがわかった。この  $p_e$  より低い圧力領域では、初期炭化膜はエピタキシャル成長機構により炭化膜は成長する。この圧力領域では、表面の炭素が十分ではないため、成長初期には完全に連続な炭化膜は形成されず、炭化膜には多数のピンホールが形成される。このピンホールを通して、Si が基板から昇華し、それを原料として炭化膜がエピタキシャル成長する。このため、SiC/Si 界面には多数のピットが形成されることとなる。一方、 $p_e$  より高い圧力領域においては、試料表面での炭素は過飽和状態になる。この条件下においては、プロセス圧力が高くなるに従いピンホールの形成は抑えられ、それに伴いエピタキシャル成長による炭化膜形成が抑えられる。それに代わり、初期膜は炭素が基板に拡散することで炭化膜が形成されるようになる。拡散により形成される圧力条件領域においては、引き続き SiC 膜中への炭素の拡散により成長が継続する。このように、炭化膜は初期段階と第 2 段階の 2 つの段階で形成し、プロセス圧力によりエピタキシャル成長機構あるいは拡散機構により成長することがわかった。

しかし、ここで観察された拡散機構による成長は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスによる炭化膜形成で低速昇温レートでの実験においてのみ見られた現象であった。他のガス、昇温条件では、実験を行った圧力範囲において、このような拡散機構による炭化膜の成長は観察されなかった。これは表面の炭素源濃度が十分でなく、他のすべての条件においては初期膜形成段階でエピタキシャル成長機構により炭化膜が成長していたためと考えられる。しかし、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスで昇温レートが速い条件での炭化実験で、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガス圧力が十分高い条件においても拡散機構による炭化膜の成長が確認できなかった。初期にエピタキシャル成長により炭化膜が形成されたとしても、その後続けて長時間炭化処理を行えば、結晶欠陥などを拡散し炭化膜が成長してもよい

---

と考えられるが、このような現象は確認されなかった。これは炭化膜の結晶性に関係していると考えられる。次章で述べるが、拡散機構による膜成長が起こる条件の炭化膜は、細かな結晶粒が集まった形状の炭化膜となっており、多数の結晶粒界が存在する。このため、この結晶粒界を通して炭素元素が拡散することが可能となったと考えられる。一方でエピタキシャル成長によって形成された炭化膜は、無数の結晶欠陥は存在するが拡散に寄与するような結晶粒界はほぼ存在しないと思われる。

以上のように、プロセス圧力と炭化膜形成機構の関係について、形成される炭化膜の膜厚、成長レート、形成されるピット密度から詳細に検討を行った。その結果、これまで報告例のない炭素元素の拡散機構により炭化膜が成長する条件があることを見出した。この条件での炭化機構を検討することで試料表面での炭素流の平衡圧力条件を見出すことができた。この結果をもとに、表面の炭素濃度の変化をおおよそ予想できるようになるため、炭化プロセスのみではなくエピタキシャル成長プロセス条件についての理解を深めるための情報を得ることができた。



---

## 第4章

### 3C-SiC 膜のヘテロエピタキシャル成長

---

## 第4章 3C-SiC 膜のヘテロエピタキシャル成長

### 4. 1 はじめに

本章では、 $C_2H_4$  ガスと  $SiH_2Cl_2$  ガスを用いた Si(100) 基板上への 3C-SiC ヘテロエピタキシャル成長に関する実験について検討した結果についてまとめる。はじめに基礎的なエピタキシャル成長条件について確認を行った後、第3章で論じた炭化膜を下地バッファ層としたヘテロエピタキシャル成長実験を行い、そのバッファ層の影響について評価を行った。本章でのエピタキシャル成長実験は、このバッファ層がエピタキシャル成長膜へ与える影響について評価することを目的として実施している。このためエピタキシャル膜の結晶品質としては十分良い品質の膜までは得られていない。結晶品質の向上については、バッファ層との関係を明らかにしたうえで、エピタキシャル成長条件の見直し、欠陥低減方法の工夫など含め検討を行う必要がある。

エピタキシャル成長条件に関する研究はこれまでも多くの報告がある<sup>57-60)</sup>。この中には常圧 CVD 法、減圧 CVD 法、MBE 法などの異なる成長法を用いた実験など様々な内容の報告がなされている。しかし、いずれの場合においても SiC/Si のヘテロエピタキシャル成長では、第1章でも述べたが、20%もの格子定数差に起因する積層欠陥を如何に減らすかが大きな共通の課題である。この課題に対しては、成長条件により、結晶欠陥の会合消滅機構を最適に機能させ欠陥を減らすことが有効な手段の一つとして報告されている。また、酸化膜のパターン膜などを用いた選択成長法、異方性成長条件を用いた横方向成長法またこれらを組み合わせた成長法など様々な試みもなされている<sup>61)</sup>。Si 基板の結晶方向をわずかに傾けたオフセット基板により結晶方向をそろえ、ステップをテンプレートにして高品質な結晶を成長させる方法、一定方向に凹凸を設け欠陥の会合消滅機構を有効に機能させ欠陥を低減する方法など、基板を工夫し結晶品質を向上させる方法など報告されている。しかしいずれの結晶成長法においても、下地バッファ層との関係が結晶成長に大きく影響を与えることには変わりはない。

本章では  $C_2H_4$  と  $SiH_2Cl_2$  の組み合わせでのエピタキシャル成長についてのみ結果をまとめるが、ここで得られた知見をもとに上に述べた結晶性改善手法と組み合わせ更なる結晶性向上へ向けた検討が必要である。

---

---

## 4. 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ガス系によるエピタキシャル成長

本研究では低圧・低温条件を用いた高品質 SiC エピタキシャル膜の形成を目的としている。プロセス温度は 1000°C 前後の条件を用いている。この条件下で効率よく成長を行うには、比較的低温で分解しやすいガス系を選択する必要がある。この条件に合うガスとして、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> と SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を選択し、この組み合わせでのエピタキシャル成長を行った。まずは、本研究で使用している UHV-CVD 装置での基本的な成長条件を確認することから実験を行った。本項では、主にこの 2 種のガスの混合比を変化した場合の成長レートの変化、表面の平坦性、さらに結晶性の評価についてまとめた。

本項で評価を行った試料の実験条件範囲を表 4-1 にまとめる。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> と SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の流量はガス中に含まれる C および Si 元素数をもとに、C/Si 比を定義し C/Si 比 0.3~2.0 の範囲で各ガスの流量を調整し、エピタキシャル成長条件とした。たとえば、C/Si 比=0.5 の条件は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=2.5 sccm と SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=10sccm あるいはその整数倍の流量とした。

表 4-1 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> によるエピタキシャル成長の実験条件

	炭化条件	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 流量	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 流量	成長温度	成長時間
条件	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : $5.2 \times 10^{-2}$ Pa (20sccm), ramp rate: 10°C/min, @1000°C	2.5 sccm ~ 20 sccm	5 sccm ~ 40 sccm	1000°C	15 min ~ 7 hours

### 4. 2. 1 SiC エピタキシャル膜の成長レート

エピタキシャル膜の成長レートは、結晶成長機構に深く関係するため、基本的な成長条件を確認するうえでよい指標となる。SiC の元素組成比は 1 : 1 であるので、まず C/Si 比=1.0 に固定し、全ガス流量を変化させたときの SiC 膜の成長レートの変化を調べた。図 4-1 にその結果を示す。ガス流量は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=5sccm/10sccm から 20sccm/40sccm まで流量を変化させた。この時、プロセスの圧力は  $3.90 \times 10^{-2}$  Pa から 0.15 Pa まで変化することになる。また、エピタキシャル成長温度はすべて 1000°C での実験である。この実験における圧力は UHV-CVD 法においてはかなり高い圧力条件までの実験になる。全流量を増加させることで

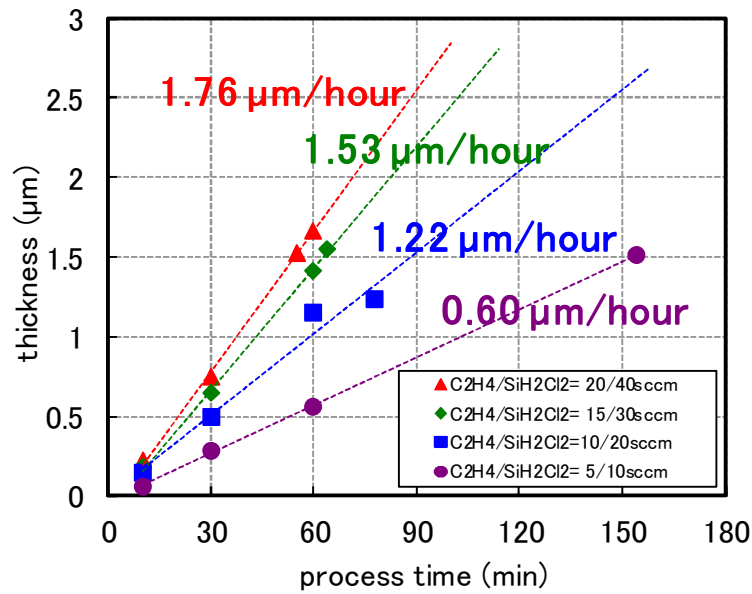


図 4-1 SiC エピタキシャル膜の膜厚と成長時間の関係

図 4-1 の各線形近似直線の傾きから求めた成長レートは 600 nm/h から 1.76 μm/h まで増加することが確認できる。ガスの供給量を増やすことで成長レートが速くなることから、この条件下では原料ガスの供給律速条件で SiC 膜が成長していることがわかった。図 4-1 の最大流量 60sccm は、実験で使用している装置においては、ほぼ最大流量であるため、この系でエピタキシャル成長はほぼすべての条件で原料の供給律速条件になると考えられる。

次に、成長レートの C/Si 比依存について実験を行った。C/Si 比は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガス流量を一定流

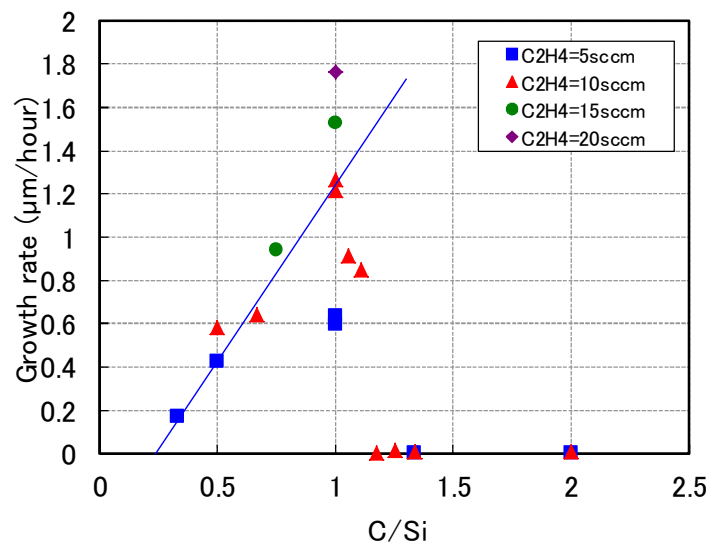


図 4-2 成長レートのガス比依存



量 5, 10, 15, 20sccm に設定し、それぞれの流量に対し、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ガス流量を変えて C/Si 比を調整し実験を行った。図 4-2 にその結果を示す。C/Si 比<1.0 付近までは成長レートは C/Si 比が大きくなるに従い速くなることがわかる。図 4-2 の直線は、C/Si 比<1.0 までのデータの線形近似直線であるが、おおよそ線形に成長レートも増加しているように思われる。一方で C/Si 比>1.0 では急にエピタキシャル成長しなくなる。この変化は急峻で、 $\text{C}_2\text{H}_4=10\text{sccm}$  の実験では、C/Si 比=1.11 では 848nm/h あった成長レートが、C/Si 比=1.18 ではほとんど成長しなくなる。C/Si 比>1.0 以上で成長しない理由については、詳細に調べてはいないが、表面での C 濃度が高くなると炭素膜が形成され、SiC 膜の成長を阻害している可能性などが考えられる。以降、エピタキシャル成長実験では、C/Si 比<1.0 の条件で実験を行った。

#### 4. 2. 2 SiC エピタキシャル膜の表面形状観察

SiC エピタキシャル膜表面の形状も成長機構を検討するうえでの一つの指標となる。図 4-3 は C/Si 比を変えて成長した SiC エピタキシャル膜の表面 SEM による形状観察結果である。ここでは  $\text{C}_2\text{H}_4$  流量を 2.5sccm に固定し、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  流量を変化し C/Si 比を変えた成長条件にて成長している。SiC 膜の表面形状は C/Si 比に対し非常に敏感であり、大きく変化すること

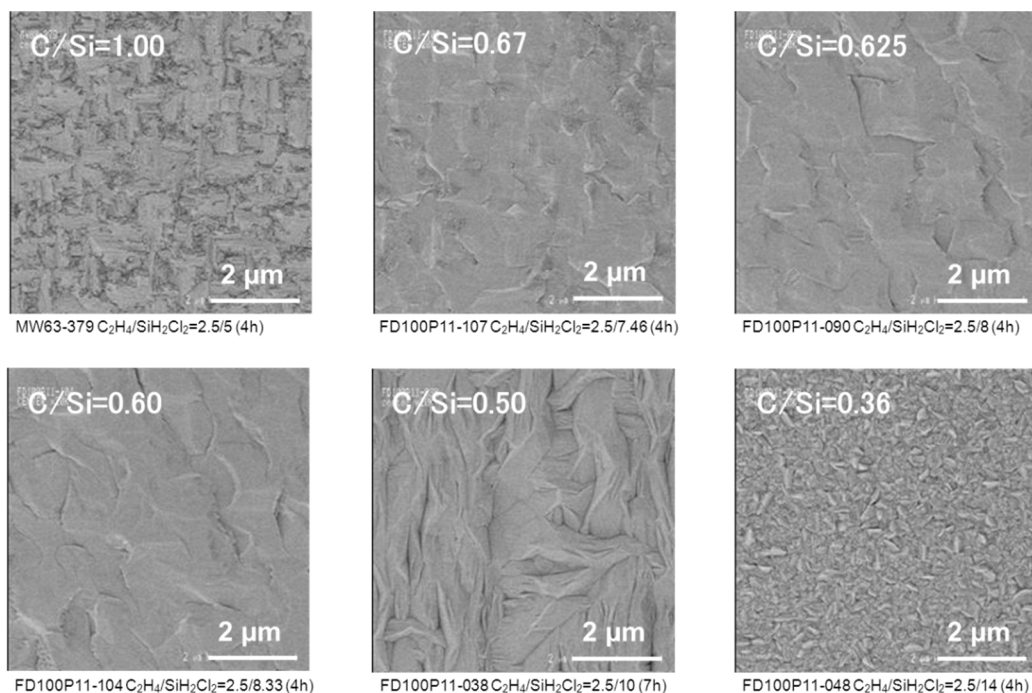


図 4-3 ガス比を変えた時のエピタキシャル膜表面の観察結果

がわかる。図 4-3 では SiC 膜の膜厚はそれぞれの成長条件で成長レートが変わるため同じ膜厚ではない。しかし、膜厚変化による表面形状の差では説明できない形状変化が観察されている。C/Si 比=1.0 では、縦横方向に伸びた筋とその間の谷部にざらついた形状が確認できる。この縦横方向の筋は、SiC(110)面に平行な方向であり、結晶面に対し何らかの方向性を持った成長に起因し形成されていると思われる。C/Si 比を減らしていくと、表面は平坦になってくるが、結晶の方向とは無関係な筋が形成されるようになる。すなわち平坦性は向上するが、成長方向は結晶面には依存せず、すべての方向へ均一な成長が起こっていると考えられる。この平坦な表面形状での成長は、C/Si 比=0.6 前後までは維持されるが、それ以下の C/Si 比になると、深い谷部がランダムに刻まれた形状へと変化する。さらに C/Si 比が小さくなると、細かな粒状の表面形状へと変換することが確認された。表面の平坦性に関しては、C/Si 比=0.6 前後がもっともよくなることがわかった。

#### 4. 2. 3 SiC エピタキシャル膜の XRD 測定

本節では SiC エピタキシャル膜の結晶性について XRD 分析により評価を行った結果をまとめる。図 4-4 は C/Si=2.5sccm/10sccm (C/Si 比=0.5) で 7 時間成長した SiC エピタキシャル膜の XRD の  $2\theta$ - $\theta$  測定結果である。図では下地 Si 基板からの Si(400)ピークと、3C-SiC(200)、3C-SiC(400)ピークのみが観察されそれ以外のピークは確認されなかった。他

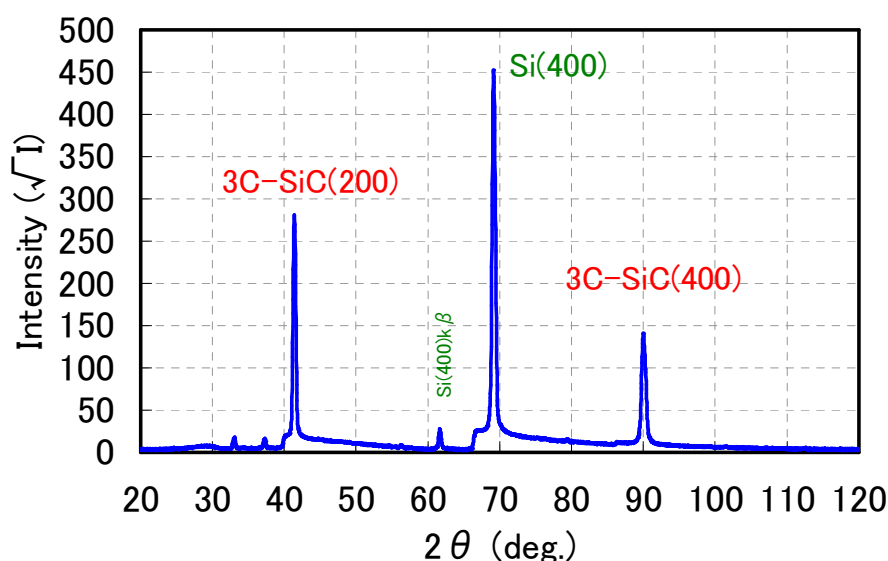
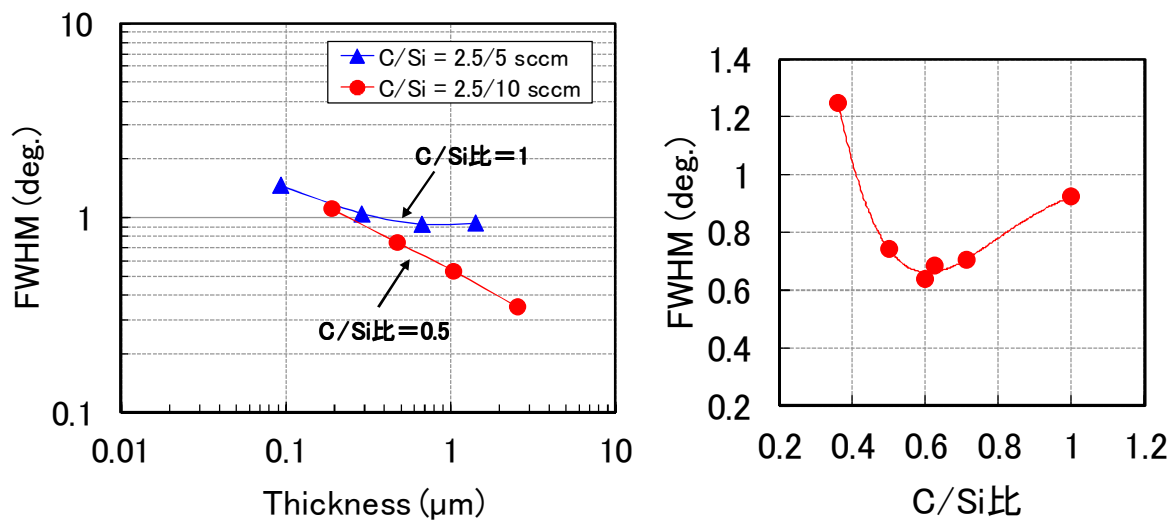


図 4-4 SiC エピタキシャル膜の X 線  $2\theta$ — $\theta$  測定結果

の条件の試料についても同様な評価を行っているが、C/Si 比を変化することで表面の形状は大きく変化するが、形成される SiC 膜はすべて 3C-SiC 単結晶膜であることが確認された。

次に結晶性の評価として、3C-SiC(200)ピークのロックングカーブ(Rc)測定を行い、その半値全幅(FWHM)値の評価を行った。図 4-5 は FWHM 値の SiC エピタキシャル膜の膜厚依存(a)および C/Si 比依存(b)を示す。(a)の SiC 膜厚依存の図より、SiC 膜厚が増加するに従い



(a) FWHM 値の SiC 膜厚依存

(b) FWHM 値の C/Si 比依存

図 4-5 SiC 膜厚および C/Si 比と X 線ロックングカーブの FWHM 値の関係

FWHM 値は小さくなるすなわち、結晶性が改善する傾向がわかる。これは、膜厚増加と共に結晶欠陥の会合消滅機構による結晶性の改善が進んだ結果である。SiC エピタキシャル膜の上層に行くほど欠陥が低減され、その結果膜全体での FWHM 値も改善することになる。しかし、C/Si 比=1.0 の結果では、膜厚が 1.0 μm を超えた付近で FWHM 値が飽和傾向を示し、この膜厚以上では結晶性の改善が進まないことを示している。これは結晶の乱れが大きく会合消滅機構が機能しない結果と考えられる。(b)図は C/Si 比依存を示す。FWHM 値は(a)図に示すように膜厚で変化するため、ここでは SiC 膜厚が 600nm 前後の膜の FWHM 値で比較している。その結果、FWHM 値は C/Si 比~0.6 付近で極小値になることがわかった。この傾向は、図 4-3 の表面 SEM による観察結果で、表面が平坦に近づく条件とほぼ一致することがわかった。

---

#### 4. 2. 4 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ガス系によるエピタキシャル成長のまとめ

本項では、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> および SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> によるエピタキシャル成長について、基礎的な成長条件の確認を行った。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ガス系での成長では、本実験での条件範囲では原料の供給律速条件で成長が起こっていることがわかった。ガスに含まれる元素比すなわち C/Si 比をパラメーターにした実験において、C/Si 比=1.0 付近でもっとも成長レートが速くなることを確認した。しかし、表面の平坦性および XRD の Rc 測定において FWHM 値による結晶性評価の結果では、C/Si 比=0.6 で表面の平坦性が最も改善され、FWHM 値も極小値になることがわかった。表面平坦性の確認および XRD 評価を行った SiC エピタキシャル膜の成長条件は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=2.5sccm を一定にし、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ガス流量を変えて C/Si 比を変化している。このため全ガス流量を変えた場合は、最適な C/Si 比も変化する可能性がある。しかし、全ガス流量を増やす方向へ条件を変えると、結晶性が劣化する方向になることを XRD の Rc 測定で確認している。このため本項での実験は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=2.5sccm を一定とした条件で検討を行った。成長温度も 1000°C での実験であるため、温度を変えた場合も最適な条件は変化すると考えられる。

以上、本項では基礎的な条件確認にとどまるが、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ガス系での SiC エピタキシャル成長で C/Si 比=0.6(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=2.5sccm, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=8.33sccm)において良好な SiC エピタキシャル膜が形成できることを確認した。以下の実験ではこの条件を用い評価を行っている。

#### 4. 3 炭化層の影響

炭化水素ガスによる Si 基板表面の炭化プロセスにより形成した炭化層は、その上に形成する SiC エピタキシャル膜の結晶品質に大きく影響を与える。3章で炭化層形成についてまとめたが、特に3. 2項で C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガス(昇温レート: 10°C/min)による炭化機構では、他の条件とは異なり圧力により異なる形成機構で炭化膜が成長することについて詳しく論じた。すなわち、プロセス圧力によりエピタキシャル成長により形成される炭化膜と、拡散機構により形成される炭化膜があることを示した。ここではそのエピタキシャル成長で成長する条件の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスでの炭化で、圧力:  $7.8 \times 10^{-3}$  Pa と、拡散機構により成長する条件、同じく圧力:  $7.8 \times 10^{-2}$  Pa で形成した炭化膜について、その結晶性を評価し、その炭化膜上に形成する SiC エピタキシャル膜の結晶性に対する影響を調べた。

### 4. 3. 1 実験条件

本項での実験条件を表 4-2 にまとめる。炭化条件は 3. 2 項で論じたエピタキシャル成長により形成される条件と、拡散機構により成長する条件の 2 水準を選択し、その後の SiC 膜の成長条件は、前項で得られた C/Si 比=0.6 の条件で実験を行った。炭化膜の TEM 観察・評価用の試料については、表 4-2 の A、B の炭化処理のみで、炭化時間は 5 時間行っている。

表 4-2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>によるエピタキシャル成長の実験条件

ID	炭化条件				成長条件	
	ガス圧力	昇温レート	処理温度	炭化時間	ガス流量	成長温度
a	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :7.8×10 <sup>-3</sup> Pa (3 sccm)	10°C/min	1000°C	3 min	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 2.5sccm + SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> = 8.33scc,	1000°C
b	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :7.8×10 <sup>-2</sup> Pa (30 sccm)					

### 4. 3. 2 炭化膜の断面 TEM 像による結晶評価

それぞれの条件で形成した炭化膜は、結晶がどのように形成されているか詳細に調べるため、断面 TEM 像による観察を行った。図 4-6 はエピタキシャル成長により形成された炭化膜(a)と拡散機構により形成した炭化膜(b)の断面 TEM 像を示す。エピタキシャル成長により

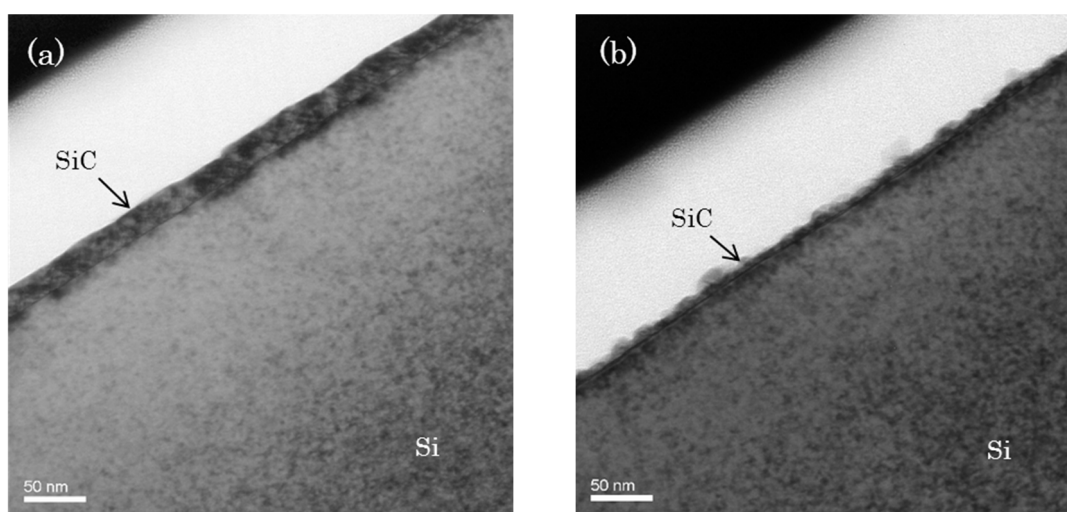


図 4-6 炭化膜の断面 TEM 像 (a) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 7.8×10<sup>-3</sup> Pa (b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 7.8 × 10<sup>-2</sup> Pa

成長した炭化膜(a)は比較的平坦な膜が形成されていることがわかる。一方、拡散機構で成長した炭化膜(b)は細かな粒状の粒子が集まったような膜が形成されていることがわかる。

図 4-7 は図 4-6 で示した断面 TEM 試料からの制限視野電子線回折パターン(Selected area electron diffraction : SAED)を示す。図の回折パターンは、Si の $\langle 110 \rangle$ 方向から観察したパターンになる。図 4-7 では Si からの回折パターンと SiC からの回折パターンがそれぞれ観察される。(a)の試料では SiC からの回折ピークはわずかに円周方向に広がった回折ピークとし

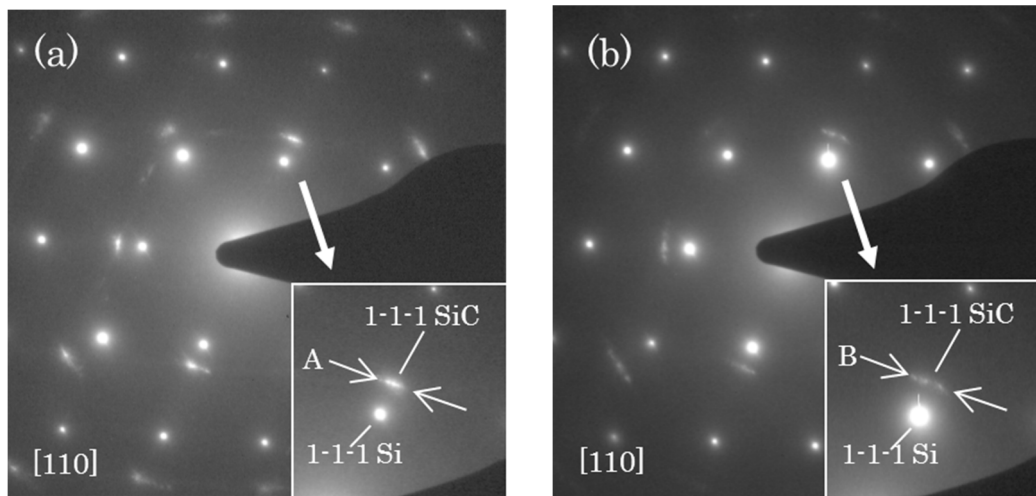


図4-7 炭化膜の制限視野電子線回折像 (a)  $C_2H_4 : 7.8 \times 10^{-3}$  Pa (b)  $C_2H_4 : 7.8 \times 10^{-2}$  Pa

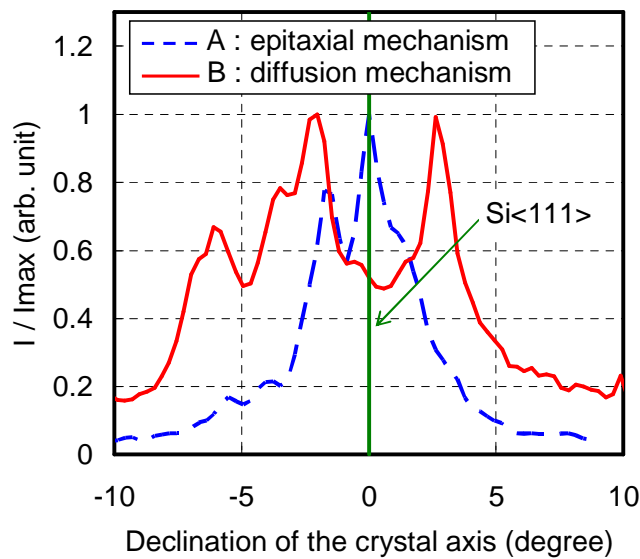


図 4-8 回折ピークの強度分布。 A、B はそれぞれ図 4-7 の矢印 A および B 間の強度分布を示す。

て観察される。一方、(b)の試料でも、同じく SiC からの回折ピークは円周方向へわずかに広がった形で観察される。より詳細に比較するため、(a), (b)それぞれの図中に示した矢印 A,B の間の[1-1-1]面からの回折ピークの強度分布を抽出し、Si からの回折ピークとのずれを調べた。

図 4-8 に SiC[1-1-1]面の回折ピークの強度分布を、横軸を Si[1-1-1]面の回折ピークからのずれ角として示した。図 4-8 の A の回折ピークは Si の回折ピークと同じ方向に一つの極大点がみられる分布をしていることがわかる。ところが B の回折ピークは、3つの極大点に分かれており、さらに Si の回折ピークから 3~6° ずれた位置に SiC の回折ピークが表れていることがわかる。このことから(b)の拡散機構で形成された炭化膜は、細かな粒状の粒子がわずかに Si 結晶軸とずれて成長していることが確認された。

断面 TEM 観察像および SAED パターンからの解析からそれぞれの成長機構で形成された炭化膜は図 4-9 に示すような構造になっていることがわかった。試料(a)は欠陥が高密度に形成されてはいるが、結晶の軸は基板の Si の結晶軸にそろって成長しており、表面の平坦性も良い膜になっている。一方で試料(b)は、粒状の結晶粒が密集した形で炭化膜が形成されており、それぞれの結晶粒の結晶軸は基板の Si の結晶軸とはわずかにずれている。この結晶軸のずれは、炭化膜が炭素の拡散により成長する過程で、応力の影響を緩和するために発生したと考えられるが、更なる検証は行っていない。

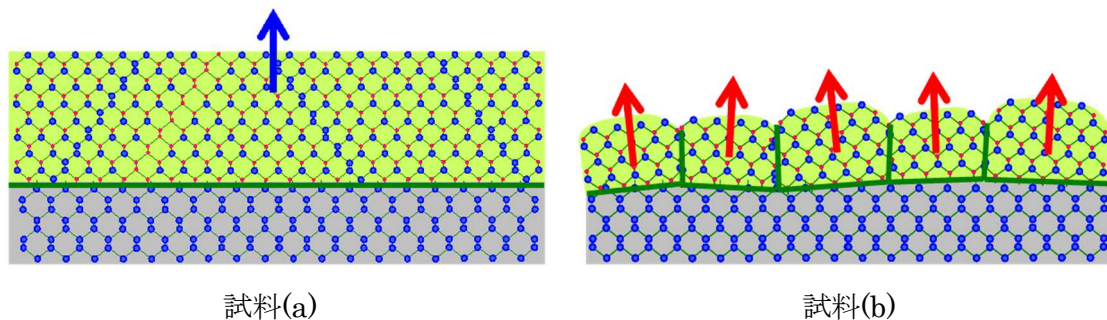


図 4-9 エピタキシャル成長機構により形成された炭化膜と、拡散機構により形成された炭化膜の模式図

以上のように断面 TEM の観察により、それぞれの炭化膜の結晶品質に大きな違いがあることが明確にわかった。炭化膜の平坦性、結晶成長の軸の方向ともにエピタキシャル成長により形成された炭化膜のほうが優れていることがわかった。

### 4. 3. 3 異なる炭化膜上でのエピタキシャル膜の結晶性比較

異なる成長機構で形成された炭化膜の結晶性について、明確に差があることが確認された。それぞれの炭化膜上に同一の条件で SiC エピタキシャル膜を成長し、下地の影響について比較検討した。

図 4-10 は XRD 測定における SiC(200)ピークの Rc の FWHM 値と SiC エピタキシャル膜の膜厚の関係を示す。それぞれの炭化機構で形成した炭化膜上に成長した SiC エピタキシャル膜の FWHM 値は、膜厚増加とともに FWHM 値の改善がみられる。しかし、炭化条件(a)上の SiC 膜の FWHM 値は炭化条件(b)上の SiC 膜の値より小さい値となっていることがわかる。また、図に示した両対数グラフにおける近似直線の傾きは、(a)の場合-0.33、(b)で-0.23 となった。SiC エピタキシャル成長膜のように結晶欠陥が膜厚増加とともに会合消滅機構が働き結晶性が改善する場合、両対数軸で示した膜厚対 FWHM の傾きは-0.5 へ漸近する<sup>62)</sup>。近似直線の傾きも炭化条件(a)における結果のほうがより理想値に近い値となっていることが確認できた。これは、結晶軸がそろった炭化条件(a)上にエピタキシャル成長を行うことで、結晶欠陥の会合消滅機構がより有効に機能したためと考えられる。

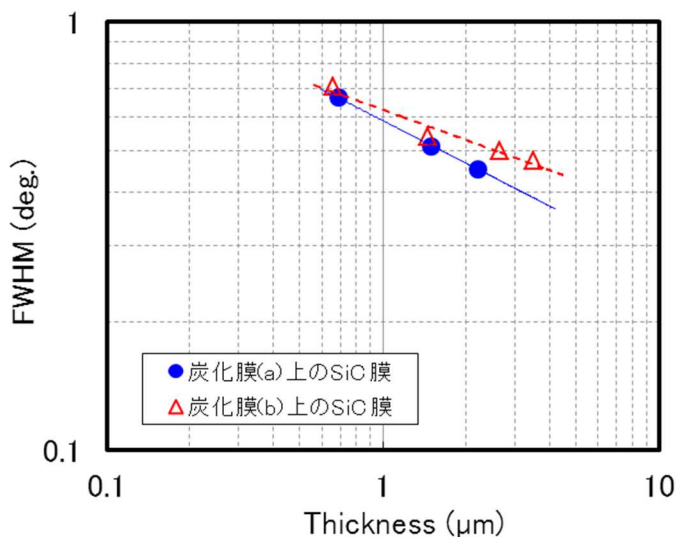


図4-10 SiCエピタキシャル膜の膜厚とFWHMの関係

以上のように、炭化条件(a)すなわちエピタキシャル成長により形成された炭化膜上に SiC エピタキシャル膜を成長する条件において、炭化膜の結晶性が改善されることが確認できた。



---

しかしながら、FWHM 値はまだ大きく今後ここで得られた知見をもとにさらに改善する必要がある。

#### 4. 4 エピタキシャル成長実験のまとめ

$C_2H_4/SiH_2Cl_2$  ガスによるエピタキシャル成長実験を行った。各ガスに含まれる炭素とシリコンの数の比を C/Si 比とすると、C/Si 比により成長レート、SiC 膜表面形状、SiC 膜の結晶性は大きく変動することがわかった。成長レートは C/Si 比 < 1.0 では値が増えるに従いほぼ線形に成長レートも速くなることがわかった。しかし、C/Si 比が 1.0 を超えると全く成長しなくなることも確認された。一方、SiC 膜の結晶性の指標である XRD のロックンブの半値幅 (FWHM) は、C/Si 比 = 0.6 付近で極小点となることがわかった。SiC 表面の形状は実験を行った条件範囲では、平坦な条件は得られていないが、結晶性がよくなる C/Si 比 = 0.6 付近で比較的平坦な形状となることが確認された。

基本的な SiC エピタキシャル成長条件を見出したところで、下地炭化膜の結晶性の影響を検討した。第 3 章での実験から、炭化膜の形成にはエピタキシャル成長により成長する条件と、拡散機構により成長する条件があることがわかった。それぞれの条件で下地炭化膜を形成し、その上に同じ成長条件で SiC エピタキシャル成長を行い、結晶性の比較を行った。TEM 分析の結果から、それぞれの成長機構で形成された炭化膜の結晶性に違いがあることが分かった。エピタキシャル成長で形成される炭化膜は結晶の成長軸方向は Si 基板と完全に一致しているが、拡散機構で形成された炭化膜は、成長軸方向に揺らぎがあることがわかった。これら炭化膜上に成長したエピタキシャル膜も下地炭化層の結晶性の影響を受け、エピタキシャル成長により形成された炭化膜上に成長した SiC 膜はその結晶性がより改善されることが確認された。



---

## 第 5 章

## 結 論

---

## 第5章 結論

本研究では高品位な SiC エピタキシャル基板の形成へ向け、下地バッファ層である炭化膜の形成機構の解明・理解により高品位化を実現することを第一の目的に研究を進めた。ヘテロエピタキシャル成長において高品位化に有効な高真空・低温条件を狙い、UHV-CVD 法を採用し、1000°C前後での炭化膜形成および SiC 結晶のエピタキシャル成長を行った。炭化膜の形成条件を変えて、成長レート（膜厚）および SiC/Si 基板界面に形成されるピット密度・体積の変化とプロセス圧力の関係を詳細に調べることで形成機構についての検討を行った。その結果以下の結論を得た。

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスによる Si 基板表面の炭化処理で、炭化処理温度 1000°C まで昇温レート:10°C/min で昇温した実験において、炭化膜は昇温過程で形成される初期膜形成過程と、昇温後の炭化プロセスで炭化膜が成長する過程の2つの段階で成長することが確認された。初期の段階は炭化膜で Si 表面がおおわれるまでの段階で、実験を行った範囲で低圧条件ではエピタキシャル成長により膜形成すること、高圧条件では拡散機構により膜形成することがわかった。また初期段階で形成される炭化膜の膜厚はプロセス圧力に対し逆比例の関係があることがわかった。第2段階では、低圧条件では膜成長はせずプロセス時間に対し膜厚は一定となる。一方、高圧条件では炭素が SiC 膜の結晶粒界を拡散し基板の Si と反応することで膜成長することがわかった。成長レートはプロセス圧力が高くなるに従い線形に速くなり、プロセス圧力:  $2.8 \times 10^{-2}$  Pa で成長レートが飽和することがわかった。この飽和するまでのプロセス圧力と成長レートの関係は、SiC 膜への炭素の取込み量に関係し、ヘンリーの法則に従い線形に増加する。また成長レートが飽和するのは SiC 膜への炭素の取り込み量が飽和したためと考えられる。一方、第2段階で膜成長する境界圧力条件はヘンリーの関係式から炭素の取込み量が0になる点であり、圧力  $p_e = 1.2 \times 10^{-2}$  Pa を得た。またこの圧力は表面での炭素の出入りが平衡状態にある点である。この時 Hertz-Knudsen の式  $p_e / (2 \pi m k T)^{1/2}$  より炭化源分子の流れが見積もられ、 $2.4 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> が得られた。以上のように炭化機構は圧力条件により変化することを明らかにし、その変化点の圧力値を得た。また表面での平衡状態での炭素流の値を得ることができた。

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスで昇温レート 10°C/min で確認した炭化膜形成機構について、Hertz-Knudsen の式から予想される表面炭素流の相対的な変化をもとに、昇温レートまたガス種を変えた実験

---

---

において検証を行った。昇温レートを速く（180 or 150 °C/min）することで、初期形成過程における表面の炭素濃度が相対的に減少する条件とし、また炭化ガスに分子量の大きい neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>を用いることで昇温後の炭化プロセスにおいて表面の炭素濃度が相対的に減少すると思われる条件としそれぞれ実験を行った。どちらの条件においても、低圧力側の成長機構であるエピタキシャル成長による炭化膜形成が優勢となり、先の検討結果と大きな矛盾は生じないことを確認した。しかし、どの条件においても炭素濃度が相対的に増加する条件での実験ができておらず、拡散機構による炭化膜成長は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスで昇温レートが 10°C/min の条件でしか確認されなかった。

炭化機構が異なる 2 つの炭化膜について、断面 TEM 像による評価を行った。その結果、エピタキシャル成長により形成される炭化膜の表面は比較的平坦であり、下地 Si 基板の結晶軸に一致した方向で形成されていることがわかった。一方、拡散機構により成長した炭化膜は、粒状の結晶粒が密集したような形状で炭化膜が形成されており、結晶軸方向も 3~6° 程度 Si の結晶軸からずれていることがわかった。この結晶性の違いはその上に形成する SiC エピタキシャル膜の結晶性へも影響することを確認した。すなわち、エピタキシャル機構により形成された炭化膜をバッファ層とすることで上部のエピタキシャル膜の結晶品質も良くなることを確認した。これは、結晶欠陥の会合消滅機構への影響がそれぞれの炭化膜で異なるためと考えられる。

以上のように、本研究の結果、炭化膜の形成機構およびその形成機構を決める条件が表面の炭素濃度に由来するという結果を得た。また炭化膜の形成機構による結晶性への影響、および上部に成長する SiC エピタキシャル膜の結晶性への影響についての知見を得ることができた。本研究では、高品位な SiC エピタキシャル膜を形成する条件までは確認していないが、ここで得られた知見をもとに成長条件を見直すことで、更なる高品位な SiC エピタキシャル膜を得ることが可能と思われる。

---

---

## 参考文献

- 1) Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, "General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes", *J. Cryst. Growth*, **52**, p.146 (1981).
- 2) S. Nishino, Y. Hazuki, H. Matsunami, and T. Tanaka, "Chemical Vapor Deposition of Single Crystalline  $\beta$ -SiC Films on Silicon Substrate with Sputtered SiC Intermediate Layer", *J. Electrochem. Soc.* **127**, p.2674 (1980).
- 3) H. Matunami, S. Nishino, and H. Ono, "Heteroepitaxial Growth of Cubic Silicon Carbide on Foreign Substrates", *IEEE Trans. Electron Dev.*, **28**, p 1235 (1981).
- 4) S. Nishino, J. A. Powell, and H. A. Hill, "Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices", *Appl. Phys. Lett.*, **42**, pp.460-462, (1983).
- 5) Yu. Goldberg, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, "*Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe*". Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S.", John Wiley & Sons, Inc., New York, 93-148,(2001).
- 6) W. E. Nelson, F. A. Holder, A. Rosengreen, "Growth and Properties of  $\beta$  - SiC Single Crystals", *J. Appl. Phys.* **37**, p.333 (1966).
- 7) D. K. Ferry, "High-field transport in wide-band-gap semiconductors", *Phys. Rev., B*, **12**, pp.2361-2369, (1975).
- 8) R. Schörner, P. Friedrichs, and D. Peters, "Detailed investigation of n-channel enhancement 6H-SiC MOSFET's" *IEEE Trans. Electron Dev.* **46**, p.533 (1999).
- 9) J. Wan, M. A. Capano, M. R. Melloch, and J. A. Cooper, "N-Channel 3C-SiC MOSFETs on Silicon Substrate", *IEEE Electron Dev. Lett.* **23**, p.482 (2002).
- 10) T. Ohshima, K. K. Lee, Y. Ishida, K. Kojima, Y. Tanaka, T. Takahashi, M. Yoshikawa, H. Okumura, K. Arai, and T. Kamiya, "The Electrical Characteristics of

- 
- 
- Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors Fabricated on Cubic Silicon Carbide”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, pp. L625-L627 (2003).
- 11) K. K. Lee, Y. Ishida, T. Ohshima, K. Kojima, Y. Tanaka, T. Takahashi, H. Okumura, K. Arai, and T. Kamiya, “N-Channel MOSFETs Fabricated on Homoepitaxy-Grown 3C-SiC Films”, *IEEE Electron Dev. Lett.* **24**, p.466 (2003).
  - 12) M. Krieger, G. Pensl, M. Bakowski, A. Schöner, H. Nagasawa, and M. Abe, “Hall Effect in the Channel of 3C-SiC MOSFETs”, *Mater. Sci. Forum* **483–485**, p.441 (2005).
  - 13) H. Nagasawa, M. Abe, K. Yagi, T. Kawahara, N. Hatta, “Fabrication of high performance 3C-SiC vertical MOSFETs by reducing planar defects“, *Phys. Status Solidi (b)* **245**, p.1272 (2008).
  - 14) M. Kobayashi, H. Uchida, A. Minami, T. Sakata, R. Esteve, and A. Schöner, “3C-SiC MOSFET with High Channel Mobility and CVD Gate Oxide“, *Mater. Sci. Forum* **679–680**, p.645 (2011).
  - 15) H. Nagasawa and K. Yagi, “3C-SiC Single-Crystal Films Grown on 6-inch Si Substrates” *Phys. Status Solidi (b)*, **202**, pp.335-358, (1997).
  - 16) M. Nakao, H. Iikawa, K. Izumi, T. Yokoyama, and S. Kobayashi, “Challenge to 200 mm 3C-SiC Wafers Using SOI”, *Mater. Sci. Forum*, **483-485**, pp.205-208, (2005).
  - 17) I. H. Khan, and R. N. Summergrad, “The Growth of Single-Crystal Films of Cubic Silicon Carbide on Silicon”, *Appl. Phys. Lett.* **11**, pp. 12-13 (1967).
  - 18) H. Yamada, “Low-Temperature 3C-SiC Heteroepitaxial Film Growth on Si by Reactive-Ion-Beam Deposition”, *J. Appl. Phys.*, **65**, pp. 2084-2089 (1988).
  - 19) S. Motoyama and S. Kaneda, “Low-temperature growth of 3C-SiC by the gas source molecular beam epitaxial method”, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, pp.242-243, (1989).
  - 20) S. Motoyama, N. Morikawa, and S. Kaneda, “Low-Temperature Growth and Its Growth Mechanisms of 3C-SiC Crystal by Gas Source Molecular Beam Epitaxial Method”, *J. Cryst. Growth*, **100**, pp. 615-626 (1990).
- 
-

- 
- 
- 21) T. Hatayama, Y. Tarui, T. Fuyuki, H. Matsunami, “Low-Temperature Heteroepitaxial Growth of Cubic SiC on Si using Hydrocarbon Radicals by Gas Source Molecular Beam Epitaxy”, *J. Cryst. Growth*, **150**, pp. 934-938 (1995).
  - 22) Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, S. Yoshida, and T. Sekigawa, “Atomically flat 3C-SiC Epilayers by low pressure chemical vapor deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, pp.6633-6637, (1997).
  - 23) Y. Gao, J. H. Edgar, J. Chaudhuri, S. N. Cheema, M. V. Sidorov, D. N. Braski, “Low-Temperature Chemical-Vapor Deposition of 3C-SiC Films on Si(100) using  $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-HCl-H}_2$ ”, *J. Cryst. Growth*, **191**, pp. 439-445 (1998).
  - 24) Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, and S. Yoshida, “Investigation of antiphase domain annihilation mechanism in 3C-SiC on Si substrates”, *J. Appl. Phys.*, **94**, pp.4676-4689, (2003).
  - 25) J. Yun, T. Takahashi, Y. Ishida, and H. Okumura, “Dependence of stacking fault and twin densities on deposition conditions during 3C-SiC heteroepitaxial growth on on-axis Si(001) substrates”, *J. Cryst. Growth*, **291**, pp.140-147, (2006).
  - 26) S. Motoyama, N. Morikawa, M. Nasu, and S. Kaneda, “Carbonization process for low-temperature growth of 3C-SiC by the gas-source molecular-beam epitaxial method”, *J. Appl. Phys.* **68**, p.101 (1990).
  - 27) T. Yoshinobu, T. Fuyuki, and H. Matsunami, “Interface Modification by Hydrocarbon Gas Molecular Beams in Heteroepitaxy of SiC on Si”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, p.L1086 (1991).
  - 28) T. Yoshinobu, H. Mitsui, Y. Tarui, T. Fuyuki, and H. Matsunami, “Heteroepitaxial growth of single crystalline 3C-SiC on Si substrates by gas source molecular beam epitaxy”, *J. Appl. Phys.* **72**, p.2006 (1992).
  - 29) T. Hatayama, Y. Tarui, T. Yoshinobu, T. Fuyuki, and H. Matsunami, “Controlled carbonization of Si(001) surface using hydrocarbon radicals in ultrahigh vacuum”, *J. Cryst. Growth* **136**, p.333 (1994).



- 
- 
- 30) T. Hatayama, T. Fuyuki, and H. Matsunami, "Time-Resolved Reflection High-Energy Electron Diffraction Analysis in Initial Stage of 3C-SiC Growth on Si(001) by Gas Source Molecular Beam Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, p.5255 (1996).
- 32) A. Izena, M. Sakuraba, T. Matsuura, and J. Murota, "Low-temperature reaction of CH<sub>4</sub> on Si(100)", *J. Cryst. Growth* **188**, p.131 (1998).
- 31) L. -O. Björketun, L. Hultman, I. P. Ivanov, Q. Wahab, J.-E. Sundgren, "Interfacial void formation during vapor phase growth of 3C-SiC on Si(001) and Si(111) substrates Characterization by transmission electron microscopy", *J. Cryst. Growth*, **182**, pp. 379-388 (1997).
- 33) T. Takaoka, H. Saito, Y. Igari, and I. Kusunoki, "Initial stage of SiC growth on Si(100) surface", *J. Cryst. Growth* **183**, p.175 (1998).
- 34) R. Kosugi, Y. Takakuwa, K. Kim, T. Abukawa, and S. Kono, "Real-time monitoring of Si carbonization process by a combined method of reflection high-energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **74**, p.3939 (1999).
- 35) K. Yasui, Y. Narita, T. Inubushi, T. Akahane, "In situ observation of reflection high-energy electron diffraction during the initial growth of SiC on Si using dimethylsilane", *J. Cryst. Growth*, **237-239**, pp. 1254-1259 (2002).
- 36) A. Severino, G. D'Arrigo, C. Bongiorno, S. Scalese, F. La Via, and G. Foti, "Thin crystalline 3C-SiC layer growth through carbonization of differently oriented Si substrates", *J. Appl. Phys.* **102**, 023518 (2007).
- 37) M. Shinohara, M. Yamanaka, H. Daimon, E. Sakuma, H. Okumura, S. Misawa, K. Endo, S. Yoshida, "Growth of High-Mobility 3C-SiC Epilayers by Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, pp. L434-L436 (1988).
- 38) K. Shibahara, S. Nishino, and H. Matsunami, "Surface morphology of cubic SiC(100) grown on Si(100) by chemical vapor deposition", *J. Cryst. Growth*, **78**, p.538 (1986).
- 39) K. Shibahara, S. Nishino, H. Matsunami, "Antiphase-domain-free growth of cubic SiC on Si(100)", *Appl. Phys. Lett.* **50**, pp. 1888-1890 (1987).
- 
-

- 
- 
- 40) M. Kitabatake, J. E. Greene, "Surface-structure-controlled heteroepitaxial growth of 3C-SiC(001)3×2 on Si(001): Simulations and Experiments", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, pp. 5261-5273 (1996).
  - 41) H. Nagasawa, K. Yagi, T. Kawahara, "3C-SiC hetero-epitaxial growth on undulant Si(001) substrate", *J. Cryst. Growth*, **237-239**, pp. 1244-1249 (2002).
  - 42) B. S. Meyerson, "Low Temperature Silicon Epitaxy by Ultra-high Vacuum/Chemical Vapor Deposition", *Appl. Phys. Lett.* **48**, pp.797-799 (1986).
  - 43) Y. Sun, T. Miyasato, "Growth of 3C-SiC on Si substrate with Ge<sub>1-0.63</sub>C<sub>0.63</sub> buffer layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, pp. 5885-5888 (2001).
  - 44) Y. Abe, J. Komiyama, S. Suzuki and H Nakanishi, "SiC epitaxial growth on Si(001) substrates using a BP buffer layer", *J. Cryst. Growth*, **283**, p.41 (2005).
  - 45) H. Nakashima, T. Sugano, H. Yanai, "Epitaxial Growth of SiC Film on Silicon Substrate and Its Crystal Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, pp. 874-878 (1966).
  - 46) T. Hatayama, T. Fuyuki, H. Matsunami, "Quantitative analysis for CH<sub>3</sub> radicals in low-temperature growth of 3C-SiC on Si(001) clean surface", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, pp. L1117-L1120 (1995).
  - 47) C. J. Mogab and H. J. Leamy, "Conversion of Si to Epitaxial SiC by Reaction with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>", *J. Appl. Phys.*, **45**, pp. 1075-1084 (1974).
  - 48) H. Nagasawa, Y. Yamaguchi, "Suppression of etch pit and hillock formation on carbonization of Si substrate and low temperature growth of SiC", *J. Cryst. Growth*, **115**, pp. 612-616 (1991).
  - 49) M. Hu, L. Hong, "Surface carbonization of Si(111) by C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and the subsequent SiC(111) epitaxial growth from SiH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>", *J. Cryst. Growth*, **265**, pp. 382-389 (2004).
  - 50) N. G. Nguyen, C. Liu, M. Hu, L. Hong, "Critical temperature programs for surface carbonization of Si(111) and their effects on 3C-SiC film growth", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 085502 (2013).
- 
-

- 
- 
- 51) G. B. Skinner , E. M. Sokoloski, “Shock Tube Experiments on The Pyrolysis of Ethylene”, *J. Phys. Chem.*, **64** (8), pp 1028–1031 (1960).
- 52) T. Tanizawa and W. C. Gardiner, Jr., “Thermal Decomposition of Ethylene”, *Combustion and Flame* **39**, pp 241-253 (1980).
- 53) B. E. Deal, A. S. Grove, “General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon”, *J. Appl. Phys.* **36**, pp. 3770-3778 (1965).
- 54) M. H. Hon, R. F. Davis, D. E. Newbury, “Self-diffusion of  $^{30}\text{Si}$  in polycrystalline  $\beta\text{-SiC}$ ”, *J. Mater. Sci.*, **15**, pp. 2073-2080 (1980).
- 55) M. H. Hon, R. F. Davis, “Self-diffusion of  $^{14}\text{C}$  in polycrystalline  $\beta\text{-SiC}$ ”, *J. Mater. Sci.*, **14**, pp. 2411-2421 (1979).
- 56) C. C. Cheng, P. A. Taylor, R. M. Wallace, H. Gutleben, L. Clemen, M. Colaianni, P. J. Chen, W. H. Weinberg, W. J. Choyke and J. T. Yates, Jr., “Hydrocarbon surface chemistry on Si(100)”, *Thin Solid Films*, **225**, pp 196-202 (1993).
- 57) O. Kordina, L.-O. Björketun, A. Henry, C. Hallin, R. C. Glass, L. Hultman, J.-E. Sundgren, E. Janzén, “Growth of 3C-SiC on on-axis Si(100) substrates by chemical vapor deposition”, *J. Cryst. Growth*, **154**, pp. 303-314 (1995).
- 58) J. Yun, T. Takahashi, T. Mitani, Y. Ishida, H. Okumura, “Reductions of twin and protrusion in 3C-SiC heteroepitaxial growth on Si(100)”, *J. Cryst. Growth*, **291**, pp. 148-153 (2006).
- 59) R. Anzalone, A. Severino, G. D’Arrigo, C. Bongiorno, G. Abbondanza, G. Foti, S. Saddow, F. La Via, “Heteroepitaxy of 3C-SiC on different on-axis oriented silicon substrates”, *J. Appl. Phys.*, **105**, 084910 (2009).
- 60) M. Zielinski, M. Portail, S. Roy, T. Chassagne, C. Moisson, S. Kret, Y. Cordier, “Elaboration of (111) oriented 3C-SiC/Si layers for template application in nitride epitaxy”, *Mater. Sci. Eng. B*, **165**, pp. 9-14 (2009).
- 
-

- 
- 
- 61) A. R. Bushroa, C. Jacob, H. Saijo, S. Nishino, "Lateral epitaxial overgrowth and reduction in defect density of 3C-SiC on patterned Si substrates", *J. Cryst. Growth*, **271**, pp. 200-206 (2004).
- 62) J. E. Ayers, "New model for the thickness and mismatch dependencies of threading dislocation densities in mismatched heteroepitaxial layers", *J. Appl. Phys.* **78**, p. 3724 (1995).

---

## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、御指導、御鞭撻を賜った信州大学上村喜一教授に感謝いたします。同教授には、信州大学大学院博士課程を通して著者の研究遂行に対してご指導をいただきました。

社会人博士課程へ進学の機会を与えていただき終始ご支援いただきましたセイコーエプソン株式会社コア技術開発センターの井上聡部長（現所属：北陸先端科学技術大学院大学グリーンデバイス研究センター特任教授）、間々部明担当部長、古沢昌宏課長に深く感謝いたします。

本研究を推進するにあたり、種々の御討論また実験実施において御協力いただいた、セイコーエプソン株式会社コア技術開発センターの SiC チームのメンバーに感謝いたします。また断面 TEM 評価に関して観察試料の作製から観察、データの解析について、多大な御協力をいただきましたセイコーエプソン株式会社分析リサーチセンターの両角浩一氏、同じく STEM 観察において御協力いただきました産業技術総合研究所の篠田啓介氏に感謝いたします。

本論文の執筆にあたり終始励ましや様々な御配慮をいただいた、セイコーエプソン株式会社の関係各位および、妻の恩實、娘の清香に深く感謝いたします。

---

## 本研究に関する発表

### 論文発表

- Y. Watanabe, T. Horikawa, K. Kamimura, “Growth mechanisms of 3C-SiC layer by carbonization of Si(100) substrates in high-vacuum region”, to be published in Jpn. J. Appl. Phys, **53**, (2014).

### 国際会議プロシーディング

- Y. Watanabe, K. Shinoda, M. Tsukahara, H. Shimada, M. Furusawa, T. Horikawa, K. Kamimura: Study of carbonization process on surface of Si substrate in high vacuum region with hydrocarbon gas, Mater. Sci. Forum, **740-742**, pp. 161-164, (2013).
- Y. Watanabe, T. Horikawa, K. Kamimura: The influence of the carbonization mechanisms on the crystalline quality of the carbonization layer for heteroepitaxial growth of 3C-SiC, Mater. Sci. Forum, **778-780**, pp. 230-233, (2014).

### 口頭発表論文

- 渡邊幸宗, 篠田啓介, 塚原雅宏, 島田浩行, 堀川剛, 上村喜一: 炭化水素ガスによる高真空中での Si 基板表面炭化プロセスの考察, SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第 21 回講演会予稿集 96 頁~97 頁 (2012 年 11 月発行)
- 渡邊幸宗, 上村喜一: Si 基板表面炭化による Cubic-SiC 膜形成機構の考察, 信学技報 Vol. 113 No. 171 17 頁~20 頁 (2013 年 8 月発行に掲載)



