

氏名	こすぎりょうじ 小杉亮治		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成11年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)機械電子工学専攻		
学位論文題目	3C-SiC/Siの初期ヘテロ成長機構に関する研究		
指導教官	東北大学教授 河野 省三		
論文審査委員	主査 東北大学教授 河野 省三	東北大学教授 江刺 正喜	
	東北大学教授 渡辺 忠雄	東北大学助教授 高桑 雄二	

論文内容要旨

シリコンカーバイド (SiC) は大きなバンドギャップ (2.2-3.3 eV)、高い熱伝導率 (4.9 W/cm・K)、高い絶縁破壊電圧 (2.2-4x10⁶ V/cm) などの優れた特徴を有する半導体材料である。このような特徴から SiC は耐環境デバイス、高周波大電力用素子、青色発光素子材料などとして注目されてきた。本研究対象である 3C-(β-)SiC は、SiC の結晶多形中で最も低温で安定な相であり、Si 表面上にヘテロ成長可能な唯一の SiC として知られている。Si 基板は比較的容易に大口径単結晶基板が得られることから、これをヘテロ成長基板として用いることで、高品位な大面積 3C-SiC 基板作製の可能性を有する。

3C-SiC/Si のヘテロ成長膜の結晶性は、1980 年代初頭に松波らによって開発された、炭化水素ガスを用いた Si 表面の炭化 (carbonization) によるバッファ層の導入により、飛躍的な向上を見せた。このように高品位な 3C-SiC ヘテロ膜を得るために炭化は必要不可欠なのだが、その反応機構については不明なことが多く、これまでは経験則によって炭化プロセスが行われてきた。本研究ではこの炭化過程について、とりわけ初期の 3C-SiC 核形成前の時間遅れ (Incubation Time: IT) の物理的意味を明らかにし、さらに、それに続く 3C-SiC 成長について詳細に調べることにより、3C-SiC/Si の初期ヘテロ成長機構を解明し、その知見に基づいて高品位な 3C-SiC/Si ヘテロ膜の成長技術の基礎を確立することを目的とした。

第一章 序論

本研究の背景として、SiC の物理的性質と応用について述べ、さらに経験則による 3C-SiC/Si ヘテロ成長の現状における問題点を指摘した。そして、3C-SiC/Si の初期ヘテロ成長機構の解明が、高品位な 3C-SiC ヘテロ膜を作製するために必要不可欠であることを明確に示した。

第二章 実験方法と実験装置

本研究の主な研究手段である X 線光電子回折 (XPD)、放射光励起による光電子回折 (SRPD)、オージェ電子回折 (AED)、反射高速電子回折—オージェ電子分光 (RHEED-AES)、走査トンネル顕微鏡 (STM) の原理と、実験装置の概要を述べている。XPD の解析手法である一回散乱理論 (SSC) による計算手法についても詳細に記した。

第三章 Si(001)表面の炭化における c(4x4)表面と Si_{1-x}C_x 合金層形成過程

3C-SiC/Si ヘテロ成長においては、Si と C の同時あるいは交互供給に先立ち、炭化水素ガスを用いて Si 表面の炭化が行われる。この炭化反応中の表面の RHEED 観察から、炭化水素ガスを導入後、あ

る一定の時間遅れ (Incubation Time: IT) を伴って 3C-SiC の成長が開始し、この IT において特徴的な $c(4\times 4)$ 表面が観察されることが多数報告されている。しかし、IT の物理的な意味は不明であり、IT において全く 3C-SiC の核形成が起こっていないのか、3C-SiC 核形成が始まっていない場合、IT において炭素原子はどのように吸着し、何を形成しているのかが疑問として残されていた。本章では、この $c(4\times 4)$ 表面について、その表面形態の STM 観察と、炭素原子の吸着位置の XPD、SRPD 測定から、IT の物理的な意味について議論する。

STM による表面形態の観察から、 $c(4\times 4)$ 表面において、3C-SiC の核形成は全く開始していないことが分かった。さらに C 1s の XPD パターン測定から、この表面において炭素原子は少なくとも 4 層まで Si 基板内部に拡散し、格子位置に置換していることを明らかにした。XPD パターンを SSC により解析し、表面の第 1 層から第 4 層までに拡散した炭素量を、それぞれ ~ 0.3 : ~ 0.23 : ~ 0.15 : ~ 0.08 ML (monolayer) と見積もった。このことは、IT において C-Si 系のバルクの相図には存在しない、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層が表面近傍に限って形成することを明確に示している。

$c(4\times 4)$ 表面の化学シフトした C 1s 成分の SRPD パターン測定から、表面最外層の炭素原子は周期的に配列しておらず、 $c(4\times 4)$ の周期構造は Si 原子によって構成されていることを明らかにした。また、炭化による $c(4\times 4)$ 表面と水素暴露による $c(4\times 4)$ 表面の STM 像の比較から、両者が同一表面であることを示唆した。

$c(4\times 4)$ 表面においては、清浄 Si(001) 2×1 表面の平均的なテラス幅 (約 200Å) が 2 倍程度 (約 400Å) まで拡大することを見出した。この原因として、基板温度 680°C 付近の Si のホモエピタキシャル成長との比較から、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層形成において炭素原子と置換して表面に析出した Si 原子が、 S_B ステップに選択的に取り込まれるためとして説明した。

以上の結果から、炭化における IT の物理的意味は、Si 表面に吸着した炭素原子は優先的に $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層形成に費やされ、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層形成が表面近傍の数層に限られること、そして、 x の上限が 0.2 と理論的に予想されているため、その範囲内での $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層形成が終了すると 3C-SiC の核形成が開始されることであると結論した。

第四章 Si(001)表面の炭化における 3C-SiC の核形成機構と成長過程

第三章の結果から、炭化初期の IT において表面近傍に $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層が形成されることが明らかとなった。したがって、3C-SiC の核形成機構および成長過程を解明するためには、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層の形成から 3C-SiC 成長への移行における動的過程を調べる必要がある。本章では、RHEED-AES 観察による、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層形成から 3C-SiC 成長への動的過程における表面構造と形態および組成のリアルタイムモニタリングと、STM による炭化表面の形態観察から、3C-SiC 核形成機構について詳細に検討し、3C-SiC/Si ヘテロ成長における基板温度、Si 供給タイミング、基板オフ角度などのプロセス制御の重要ポイントを考察した。

RHEED-AES 観察から、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層の形成から 3C-SiC 成長への移行に伴い、炭素吸着速度の増加が見られた。これは、3C-SiC 成長前後における炭化の律速反応の変化を明確に示しており、表面の構造と組成をリアルタイム観察することで始めて明らかとなった。また、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層の形成期間の炭素吸着速度は高温でわずかに減少するのみであるが、3C-SiC 成長の時の炭素吸着速度は高温で急激な減少を示した。前者と IT が低温ほど長くなることから、3C-SiC 成長が開始する時点での $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層中の炭素含有量は、低温ほど増加すると結論した。さらに、後者の原因は、約 650°C 以下の低

温領域では2次元的な成長であるが、約 650°C 以上の高温領域では 3C-SiC 島が 3 次元的に成長し、C KVV オージェ電子強度からの吸着炭素の見積もりが過小評価となっているためと考えた。この 3C-SiC 島形状の基板温度依存性は、STM 観察によって確認された。

炭化への基板オフ角度の影響を調べるため、Si(001)-4°off 表面の炭化について RHEED-AES 観察を行った。その結果、4°off 基板の炭化では IT が存在しないことが分かった。また、低温領域での炭化にもかかわらず 3 次元的な 3C-SiC 島が STM で観察された。これを、Si(001)-0.02°off 基板の高温領域での炭化との比較から、3C-SiC 核形成に消費される吸着 Si 原子 (Si adatom) の供給速度が増加することによって、IT の短縮と 3 次元的な 3C-SiC 島の成長が促されるためと考察した。

界面にボイドの存在しない高品位な 3C-SiC/Si ヘテロ膜を成長させるためには、約 650°C 以下の低温での炭化により 2 次元的な 3C-SiC 成長を行い、表面が平坦な 3C-SiC 島によって覆われた時点で Si 原料を炭素原料と一緒に供給することが必要なことを示した。そして、平坦な 3C-SiC 膜を得るためには、オフ角度の小さな広いテラス幅を持つ基板の使用が重要であることを示唆した。

第五章 Si(001)表面の炭化過程へのゲルマニウムの影響

SiC を電子デバイスとして用いるためには、第一に大面積単結晶基板の作製技術の確立が重要である。3C-SiC/Si ヘテロ成長の研究は、炭化による界面バッファ層の導入により大きな発展を見せたが、依然として、両者の格子不整合 (20%)、熱膨張係数 (8%) の違いから、界面の転位 (dislocation) や積層欠陥 (stacking fault) などの結晶欠陥の発生が問題となっている。本章では、Ge 蒸着した Si(001) 表面をアニールすることにより $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金層を形成し、その表面の炭化過程における Ge と炭素原子の位置を AED と XPD によって調べることから、Si(001)表面の炭化における Ge 原子の影響について考察し、その炭化モデルを提案する。

Ge 蒸着 Si(001)表面の炭化では、清浄 Si(001)表面の炭化と比較して、炭素吸着速度が約半分に減少した。これを、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 表面では、炭化の過程で Si-Ge 結合を切断する時間が必要であるためと考察した。また、清浄 Si 表面とは逆に、基板温度 800°C での炭素吸着速度が 680°C より速くなった。この理由を、800°C の炭化では、Ge 原子の脱離と Si 基板への更なる拡散により、表面近傍の Ge 濃度が減少するためと考察した。

AED と XPD 測定から、炭化初期においては拡散した Ge 原子と炭素原子はともに格子位置に置換し $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ 合金層が形成され、炭化が進行し 3C-SiC の核形成が始まると Ge 原子は格子位置から外れ、3C-SiC 粒界に析出することが分かった。このことから、3C-SiC 粒界の Ge 原子の存在により 3C-SiC/Si 界面に沿った Si 原子の拡散が抑制され、3C-SiC/Si 界面のボイドの低減の可能性を示唆した。この結果は界面バッファ層の改質を目的として行われた、ジメチルゲルマン ($(\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2$) を用いた Si(001)表面の炭化において、3C-SiC 膜の表面平坦性の向上と膜厚の飽和からも支持される。このように、Ge 原子による 3C-SiC/Si 界面の制御の可能性が示された。

第六章 結論

本研究において得られた、3C-SiC/Si の初期ヘテロ成長機構に関する知見を総括している。本研究では、これまで未解明であった 3C-SiC の核形成までの IT の物理的意味を明らかにし、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層形成から 3C-SiC 成長への初期過程を明らかにした。その結果から 3C-SiC 成長のプロセス制御について、高品位な 3C-SiC ヘテロ膜を得るために重要な点をいくつか指摘した。

審査結果の要旨

シリコンカーバイド (SiC) は、高い絶縁破壊電圧や高い熱伝導度などの優れた特性を持つ半導体材料として耐環境用電子デバイス等への応用が期待される。しかし、応用に必要な大面積のSiC材料を実現する大形純良単結晶は得られていない。現在試みられている製造方法は、大面積の純良材料であるSi基板上へのヘテロ成長である。3C-SiCの構造はSiと同一の立方晶系であり、Si上にヘテロ成長する唯一のSiCであって、3C-SiC/Siヘテロ成長の研究は盛んである。しかし、いまだ純良で大面積のSiC材料は実現していない。3C-SiC/Siヘテロ成長を成功させるためには、その初期成長機構を調べる必要があり、それが本論文のテーマである。

本論文は、光電子回折やRHEED-AES, STMなどの表面・界面分析手法を駆使し、3C-SiC/Si初期ヘテロ成長における構造的、組成的および形態的知見を得たものであり、その成長機構の重要部分が明らかになっており、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、主な研究手段である光電子回折、RHEED-AES、STMの原理と実験装置の記述がなされ、さらに、試料準備と実験手順が記述されている。

第3章では、Si(001)表面の炭化において特徴的な $c(4\times 4)$ 表面の解析を行い、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層が形成していることを初めて明らかにしている。これによって、炭化過程における3C-SiC核形成の時間遅れの意味を初めて解明している。さらに、放射光を用いた光電子回折実験を行い、表面最外層炭素が $c(4\times 4)$ 表面構造の構成要素でないことを明らかにしている。

第4章では、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金層形成から3C-SiCの核形成に至る成長機構を明らかにしている。とりわけ、炭化反応における表面構造と炭素吸着量を同時に「その場」観察するRHEED-AESにより、3C-SiCの核形成と成長の過程を明確にしている。また、これにより、平坦な3C-SiCヘテロ成長のためのSi供給タイミング等の条件を提示している。

第5章では、Si(001)表面の炭化過程におけるGe元素の影響について明らかにしている。特に、Geは3C-SiCの粒界に析出し、Siの拡散を抑制する働きがあり、Geによる3C-SiC/Si界面の制御の可能性を示した。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、大面積のSiC材料の実現への期待の大きいSi基板上への3C-SiCのヘテロ成長の初期成長機構について多くの知見を得ており、これらの結果は表面・界面工学、半導体工学、機械電子工学等の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。