

氏名	さいとう えいじ 齋藤英司
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成24年3月27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)電子工学専攻
学位論文題目	シリコン基板上立方晶炭化ケイ素薄膜の低温・高速エピタキシャル成長に関する研究
指導教員	東北大学教授 末光 眞希
論文審査委員	主査 東北大学教授 末光 眞希 東北大学教授 室田 淳一 東北大学教授 上原 洋一

論文内容要旨

1. 研究の背景

シリコン (Si) 基板上にエピタキシャルに成長させた立方晶炭化ケイ素薄膜 (3C-SiC/Si) 構造は、安価・大面積化が可能であるため、従来からのパワーデバイス応用に加え、窒化物系 LED 用基板、MEMS あるいは各種センサの基本構造として、非常に期待される。とくに近年、Suemitsu らのグループがこの 3C-SiC/Si 構造を用い、Si 基板上に次世代超高速電子材料と目されるグラフェン[1, 2]を形成するグラフェン・オン・シリコン (GOS) 技術を報告して以来[3, 4]、3C-SiC/Si 構造は新たな注目を集めている。Nakazawa らは、低温で分解する有機シランを単一原料ガスとして用い、ガスソース分子線エピタキシ (MBE) 法で成長を行うことで、低温で高品質な単結晶 3C-SiC 製膜プロセスの実現が可能であることをこれまで実証してきた[5-7]。同プロセスを実際のデバイスプロセスへと実用化するためには、膜の高品質を保ちつつ、成長速度を向上させることが求められるが、そのためには有機シランを用いた SiC 成長機構の理解が必要不可欠である。そこで本研究では、有機シランを用いたガスソース MBE 法による 3C-SiC/Si 成長機構の解明を目的に、成長速度の温度依存性を詳細に調査した。そして、その知見を基に低温・高速エピタキシャル成長法を提案した。

2. 赤外干渉法による Si 基板上 3C-SiC 成長過程「その場」評価法 (第3章) [8]

3C-SiC/Si 成長機構の解明や成長速度の高速化を実現するためには、成長速度を容易に測定することができ、リアルタイムで膜成長の観察や成長パラメータの制御を行うことができる膜成長「その場」評価法が必要不可欠である。そこで本章では、簡便かつ無擾乱な測定系である赤外干渉法を採用し、同法による 3C-SiC/Si 成長過程の「その場」成長評価技術の確立を目的に、理論値と実験結果の比較を行った。

図 1 は 3C-SiC/Si 成長中に観測される温度振動スペクトルである。一般に、単色放射温度計で基板温度をモニタすると、膜成長に伴う赤外光の干渉効果によって単色放射温度計の表示温度が振動する。赤外干渉効果による

温度振動スペクトルに関しては、これまで化合物半導体を中心に報告があり[9, 10], 一周期分の振動に対応する成長膜厚が $\lambda/2n$ (λ : 赤外光の波長, n : 膜の屈折率) に一致し, 振動消失時の成長薄膜の表面粗さが $\lambda/4n$ に一致することが確認されているが, 3C-SiC/Si 系に対するそのような定量的な研究はこれまでなかった. 本実験で観測された 3C-SiC/Si 成長中の温度振動スペクトルにおいて, 一周期分の振動に対応する成長膜厚は $\lambda/2n=0.30 \mu\text{m}$ と算出され, 断面 SEM 観察による実測値とよく一致することが確認された. また, 振動消失時の表面粗さは $\lambda/4n=0.150 \mu\text{m}$ と算出され, AFM 観察による実測値とも, ほぼ一致した. 以上の結果より, 単色放射温度計を用いた赤外干渉法により, Si 基板上に成長する 3C-SiC 薄膜の膜厚と表面粗さが, 成長の「その場」で定量的に評価可能であることを明らかにした.

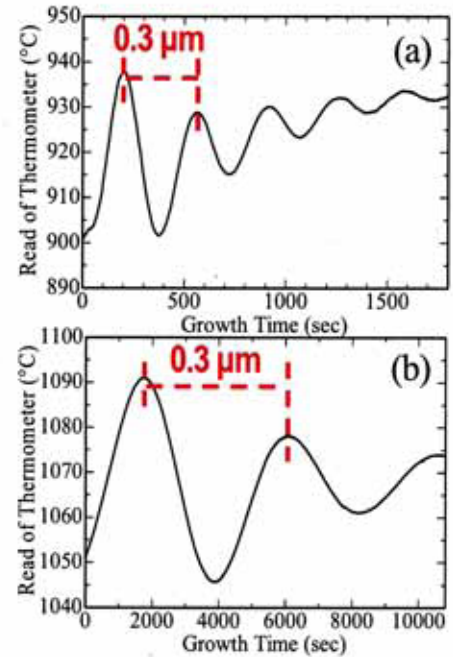


図1 3C-SiC/Si 成長中に観測される温度振動スペクトル. ($P_{\text{MMS}}=1.25 \times 10^{-1}$ Pa, (a) $T_{\text{sub}}=900 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T_{\text{sub}}=1050 \text{ }^\circ\text{C}$)

3. モノメチルシランを用いた Si 基板上 3C-SiC 成長機構と高速エピタキシャル成長 (第 4 章) [11]

低温で高品質な単結晶 SiC を作製するためには, 有機シランを用いた 3C-SiC/Si 成長が有望である. Nakazawa ら[5-7]はモノメチルシラン(MMS)を用いたガスソース MBE 法によって Si 基板上に低温・高品質な単結晶 3C-SiC 薄膜の形成に成功している. しかし, 成長速度は極めて遅く, 同成長をデバイスプロセスに適用するためには成長速度の向上が必須であり, そのためには成長機構の理解が必要不可欠である. Liu ら[12]は MMS を用いた 3C-SiC/Si 成長速度の温度依存性 (成長速度アレニウスプロット) を調べ, 低温領域と高温領域の二領域が存在すること, このうち低温領域では成長速度が温度上昇と共に急激に増大するが, 高温領域では緩やかに減少すること, を報告している. しかしこれは 10^2 Pa という比較的高圧下での挙動であり, 本研究で用いるガスソース MBE 法のような超低圧下での成長における成長速度の温度依存性は未だ不明である. そこで本章では, 第 3 章で述べた赤外干渉法を用いて, MMS によるガスソース MBE 法において 3C-SiC/Si の成長速度と結晶配向性の温度・圧力・基板面方位依存性を詳細に調査した. また, その知見を基に 3C-SiC/Si の低温・高速エピタキシャル成長法を提案した.

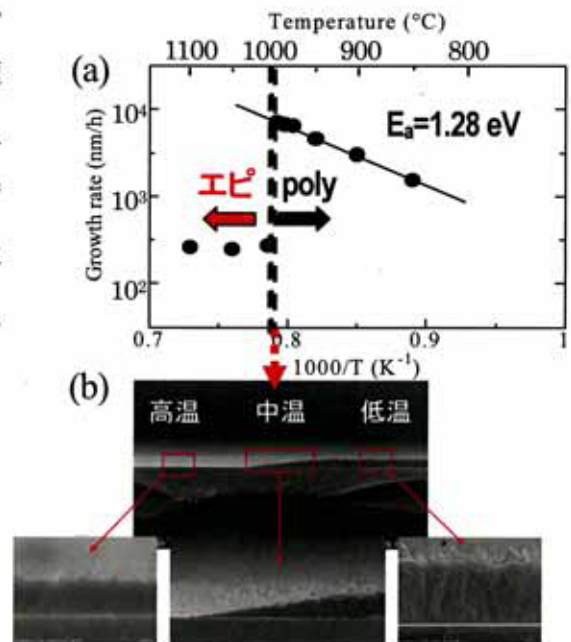


図2 (a) Si(001)基板上 3C-SiC 成長の成長速度アレニウスプロット. ($P_{\text{MMS}}=1.25 \times 10^{-1}$ Pa, $T_{\text{sub}}=850 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$), (b) 断面 SEM 像

MMS を用いた 3C-SiC/Si のガスソース MBE 法による成長速度アレニウスプロット (図 2) は、熱的に活性化された高い成長速度を持つ低温領域、成長温度の高温化に伴い成長速度が劇的 (1.5 桁/10°C) に低下する中温領域、そして、温度依存性をほとんど持たない低い成長速度を示す高温領域、の三領域を示した。とくに、このようにきわめて急峻な温度依存性を示す中間領域の存在は MMS 以外の原料ガスには見られない MMS 固有の現象であり、工学的に重要であるのみならず、結晶成長論的にもきわめて興味深い。さらに、低温領域は多結晶を、高温領域は単結晶成長を示す傾向を持つこと、および圧力や基板面方位によって結晶配向性の境界温度が異なることを明らかにした。この知見に基づき、高温領域でエピタキシャル核形成をさせた後に低温で高速成長させるという二段階成長法を提案し、Si(001)基板上の 3C-SiC 成長において確認実験を行ったところ、約 3 $\mu\text{m}/\text{h}$ という、従来のガスソース MBE の約 3 倍の高速エピタキシャル成長の実現に成功した (図 3)。これは工学上きわめて大きな成果である。

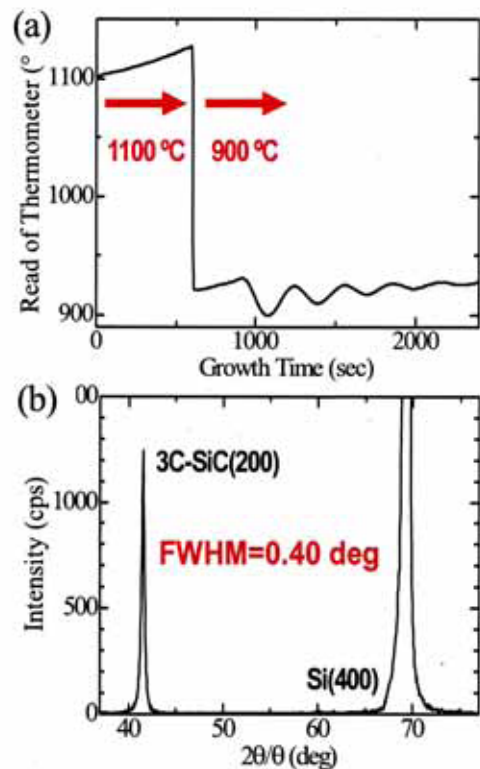


図3 (a) Si(001)基板上 3C-SiC 二段階成長中に観測される温度振動スペクトル。 $(P_{\text{MMS}}=1.25 \times 10^{-1} \text{ Pa}, T_{\text{sub}}=1100/900 \text{ }^\circ\text{C})$, (b) 二段階成長薄膜の XRD 測定結果。

4. 厚膜 3C-SiC によるグラフェン・オン・シリコン (GOS) 形成 (第 5 章)

本章では、Si 基板上に MMS ガスソース MBE 法を用いて 3C-SiC 薄膜を結晶成長させ、その上にグラフェンをエピタキシャル成長させた結果について述べている。グラフェンは次世代高速デバイス材料として注目を集める二次元ナノカーボン材料である。Si 基板上に成長させた 3C-SiC 薄膜を超高真空下で高温熱処理することにより、Si 基板上にグラフェンをエピタキシャル成長できることが知られているが[3, 4]、熱処理に伴う Si の外方拡散が高品質なグラフェン形成を妨げていた[13]。そこで本章では、3C-SiC 薄膜成長に第 4 章で述べた高速二段階成長法を適用し、1 μm 以上の厚膜 SiC を作製することによってグラフェンの高品質化を行った。

厚膜エピタキシャル成長の問題の一つは、厚膜化に伴って増大する表面粗さである。そこで本研究では化学機械研磨 (CMP) 法を最適化し、成長後 102 nm あった平均粗さを 3.3 nm へと約 30 分の 1 まで低減させることに成功した。この平坦化の結果、熱処理後に形成されるグラフェンのグレインサイズ (L_g) を 12.7 nm から 15.4 nm へと 21% 増大させることに成功し、薄膜 GOS ($L_g=12.1 \text{ nm}$) と比べても 27% 増大させることに成功した (図 4)。こうした知見は、本研究で提案された Si 基板上 3C-SiC 高速製膜法がグラフェン・デバイスの作製において高い有用性を持つことを示すもので、Si 基板上グラフェン・テクノロジーの構築に大きく資するものである。

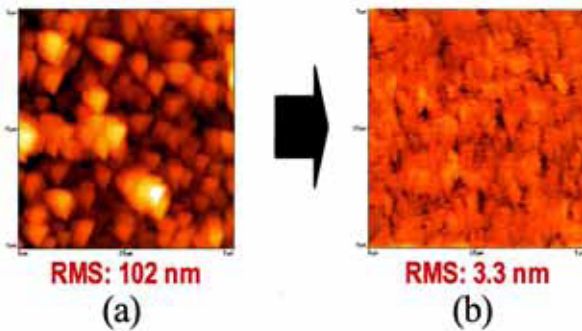
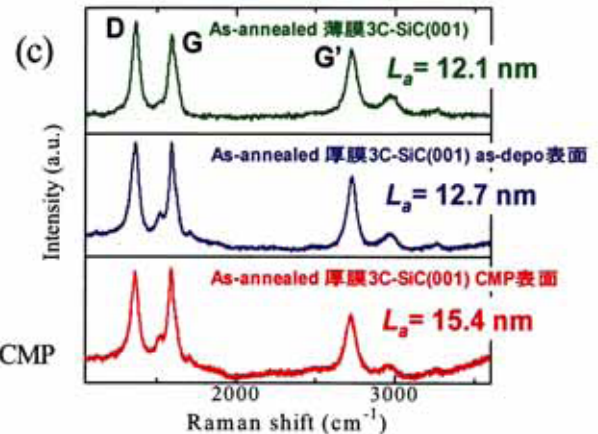


図4 3C-SiC 二段階成長薄膜のAFM像 ((a) as-depo 表面, (b) CMP 処理表面), (c) 熱処理後のラマン散乱分光測定結果.



5. 結論

本研究では、MMS を用いたガスソース MBE による Si 基板上 3C-SiC の成長機構の解明と低温・高速・高品質エピタキシャル成長の実現を目指し、赤外干渉法による 3C-SiC/Si 成長過程の「その場」評価法の確立と 3C-SiC/Si 成長機構の解明を行い、その知見に基づいて低温高速二段階成長法を提案した。そして、これを応用して Si 基板上グラフェン形成の実証を行った。本研究の成果は、今後の 3C-SiC/Si を用いたデバイスプロセスの発展に大きく貢献するものであるといえる。

参考文献

- [1] M. Orlita et al.: Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 267601.
- [2] J. A. Robinson et al.: Nano Lett. 9 (2009) 2873.
- [3] M. Suemitsu, Y. Miyamoto, H. Handa, A. Konno: e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7 (2009) 311.
- [4] Y. Miyamoto et al.: e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7 (2009) 107.
- [5] H. Nakazawa, M. Suemitsu, S. Asami: Thin Solid Films 369 (2000) 269.
- [6] H. Nakazawa and M. Suemitsu: Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 755.
- [7] H. Nakazawa and M. Suemitsu: J. Appl. Phys. 93 (2003) 5282.
- [8] E Saito et al.: Applied Surface Science 254 (2008) 6235.
- [9] S. Nakamura, Oka, Kaminaka and Anan: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1348.
- [10] S. Nakamura, Oka, Kaminaka and Anan: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1620.
- [11] E. Saito et al.: Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 010203.
- [12] C. W. Liu and J. C. Sturm: J. Appl. Phys. 82 (1997) 4558.
- [13] H. Handa, Y. Miyamoto, E. Saito, H. Fukidome, M. Suemitsu: Hyomen Kagaku 7 (2010) 352.

論文審査結果の要旨

シリコン (Si) 基板上にエピタキシャルに成長させた立方晶炭化ケイ素薄膜 (3C-SiC/Si) 構造は、従来からのパワーデバイス応用に加え、窒化物系 LED 用基板、MEMS あるいは各種センサの基本構造として、近年新たな注目を集めている。しかし 3C-SiC/Si 構造には、今日、より一層の低温、高品質、かつ高速の製膜技術が求められている。本研究は、有機シランを用いたガスソース分子線エピタキシ (MBE) 法により、3C-SiC/Si 構造を低温、高速、高品質に形成することに成功した成果を取りまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は、序論である。

第 2 章は、原料ガスとしてモノメチルシラン (MMS) を用いた 3C-SiC/Si ガスソース MBE 成長実験、及び 3C-SiC 成長薄膜の評価法について述べている。

第 3 章は、Si 基板上 3C-SiC 薄膜成長過程の「その場」評価法の開発について述べている。単色放射温度計を用いた赤外干渉法により、Si 基板上に成長する 3C-SiC 薄膜の膜厚と表面粗さが、成長の「その場」で定量的に評価可能であることを初めて実証している。これは有用な成果である。

第 4 章は、3C-SiC/Si の成長速度を第 3 章で開発した赤外干渉法を用いて温度、圧力、Si 基板面方位の関数として詳細に調べた結果について述べている。MMS を用いた 3C-SiC/Si のガスソース MBE 法では、熱的に活性化された高い成長速度を持つ低温領域、成長温度の高温化に伴い成長速度が劇的 (1.5 桁/10°C) に低下する中温領域、そして、温度依存性をほとんど持たない低い成長速度を示す高温領域、の三領域が存在することを明らかにしている。とくに、このようにきわめて急峻な温度依存性を示す中間領域の存在は MMS 以外の原料ガスには見られない MMS 固有の現象であり、工学的に重要であるのみならず、結晶成長論的にもきわめて興味深い。本研究ではさらに、低温領域は多結晶を、高温領域は単結晶成長を示す傾向を持つことを明らかにし、この知見に基づき、高温領域でエピタキシャル核形成をさせた後に低温で高速成長させるという二段階成長法を提案している。その結果、約 3 $\mu\text{m}/\text{h}$ という、従来のガスソース MBE の 3 倍の高速エピタキシャル成長の実現に成功している。これは工学上きわめて大きな成果である。

第 5 章は、Si 基板上に MMS ガスソース MBE 法を用いて 3C-SiC 薄膜を結晶成長させ、その上に、グラフェンをエピタキシャル成長させた結果について述べている。グラフェンは次世代高速デバイス材料として注目を集める二次元ナノカーボン材料であり、Si 基板上に成長させた膜厚 100 nm 程度の 3C-SiC 薄膜を超高真空下で高温熱処理することにより、Si 基板上にグラフェンをエピタキシャル成長させることができる。本研究では、この 100 nm 厚の 3C-SiC 薄膜成長に第 4 章で述べた高速二段階成長法を適用し、同法による 3C-SiC 薄膜が高品質なグラフェン成長に有用であることを見出している。また、厚膜化に伴って増大する表面粗さを低減するために化学機械研磨 (CMP) 法を最適化し、成長後 102 nm あった平均粗さを 3.3 nm へと約 30 分の 1 まで低減させると共に、熱処理後に形成されるグラフェンのグレインサイズを 12.7 nm から 15.4 nm へと増大させることに成功している。こうした知見は、本研究で提案された Si 基板上 3C-SiC 高速製膜法がグラフェン・デバイスの作製において高い有用性を持つことを示すもので、Si 基板上グラフェン・テクノロジーの構築に大きく資するものとして高く評価される。

第 6 章は結論である。

以上、本論文は、MMS を用いたガスソース MBE による Si 基板上 3C-SiC の成長機構の解明と低温・高速・高品質エピタキシャル成長の実現を目指して行われた研究成果を取りまとめたもので、温度振動法による成長膜厚「その場」測定法の確立と 3C-SiC 成長モードの解明、その知見に基づいての低温高

速二段階成長法の提案、そしてこれを応用しての Si 基板上グラフェン形成の実証を行った本研究の成果は、今後、3C-SiC/Si を用いたデバイスプロセスの発展に大きく貢献するものであり、電子工学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。