

平成 31 年 4 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K20915

研究課題名(和文) COガスを用いたSi表面炭化における平衡反応のメカニズム解明

研究課題名(英文) Elucidation of equilibrium reaction mechanism of Si surface carbonization using CO gas

研究代表者

出浦 桃子 (Deura, Momoko)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：90609299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Si基板上への高品質な窒化物半導体結晶の成長に向けて、平衡反応を用いたSi表面炭化により得られたSiC薄膜をバッファ層とすることを提案している。そのために炭化メカニズムを解明し、高品質なSiC薄膜および窒化物半導体層を得ることを目的とした。目的達成のため、炉内ガス分析を行うための小型反応装置を製作し、赤外吸収分光装置を接続して、分析実験環境を整備した。一方、Si表面炭化実験には学外協力研究室設置の反応炉を利用した。さまざまなSi基板を複数の条件で炭化し、その上にGaNを成長した。成長シーケンスを工夫することにより、表面平坦かつ単一配向の連続GaN膜を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本提案手法は、C原料供給下でSi基板を加熱するのみと非常に簡便である。個々の反応に関する理解が進んでいる平衡論にもとづくため、従来の炭化手法よりも効率的に高品質SiC薄膜形成条件を決定できる。さらに、炉の形状によらず炭化反応を普遍的に制御でき、さらに平衡状態であれば炉内環境が一樣となるため、装置を大型化しても均一性が保持できると期待される。

本研究では、本提案手法により形成したSiC薄膜がGaN成長のバッファ層として機能することを示した。研究をさらに進めることにより高品質窒化物半導体層が得られれば、窒化物半導体デバイスの特性・機能向上の早期実現につながり、成長全体のコスト低減も見込める。

研究成果の概要(英文)： We have proposed to utilize a SiC thin film obtained using Si surface carbonization based on thermodynamics as a buffer layer of heteroepitaxial growth of high-quality nitride semiconductors on Si substrates. In this study, we aimed to obtain high-quality SiC thin film and nitride layers by elucidating carbonization mechanism. To accomplish the aim, we arranged the gas analysis system inside the carbonization reactor by making a small chamber connected with the infrared absorption spectroscopy. For the carbonization of Si substrates, the reactor in the cooperative laboratory was used. Various Si substrates were carbonized with different conditions followed by the growth of GaN. We succeeded to grow a continuous flat GaN film with single orientation on the obtained SiC/Si substrates by optimizing the growth sequence.

研究分野：結晶工学

キーワード：シリコン表面炭化 平衡反応 シリコン基板 炭化ケイ素バッファ層 窒化物半導体成長

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2014年のノーベル物理学賞で話題になった窒化物半導体は、種々の光電子デバイスの材料として期待されている。現在は一般にサファイア基板に成長されるが、今後の多様な応用展開を考えると、伝導性が制御でき大面積で安価なシリコン (Si) 基板上への成長技術の確立が急がれる。しかし、Si と窒化物半導体では格子定数や熱膨張係数などの物性値が異なるため、高品質結晶の直接成長が困難である。そのため、炭化ケイ素 (SiC) 厚膜を Si 基板上にバッファ層として製膜することが有効であり、すでに国内で事業化されている。一方、炭素 (C) 原料ガスのみを供給しながら Si 基板を加熱するだけでも、表面が炭化されて容易に SiC 薄膜が得られ、バッファ層として利用できる (たとえば D. Wang *et al.*, *J. Cryst. Growth* **216** (2000) 44)。従来の炭化では「一方向反応の速度過程」(Si+C 原料 SiC+副生成物)を用いており、C 原料はプロパン (C₃H₈) をはじめとした炭化水素ガスが主体である。この場合、ガス流が非常に重要な制御因子であり、原料の分解反応や基板への拡散といった炭化反応の進行に影響する。ガス流は反応炉の形状に大きく依存するため、コンピュータシミュレーション等による炉の設計が必須となる。

これに対し研究代表者は、「双方向反応の平衡状態」を利用した一酸化炭素 (CO) ガスによる炭化を提案している (M. Deura *et al.*, *J. Cryst. Growth* **434** (2016) 77)。この手法では、熱力学データベースを用いて相安定図が書け、炭化条件を炉の種類や形状によらず普遍的に推測できるとともに、ガス流速ではなく供給ガス分圧 (供給比) で反応が制御できる。炭化駆動力は、相境界からの距離 (化学ポテンシャル差) から一意に求められる。図 1 は、SiO₂(s)+3C(s)=SiC(s)+CO(g)の平衡反応を考えて作成した相安定図である。ただし、平衡反応を利用していても、実際の Si 基板表面近傍での炭化反応メカニズムが完全に理解できているとは言いがたい。

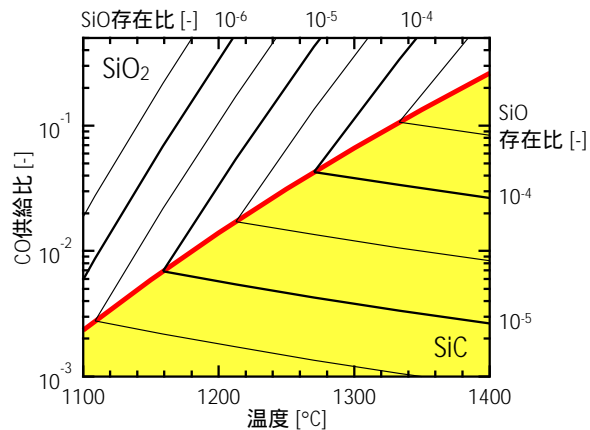


図 1 式 1 にもとづき熱力学データベースから作成した SiC と SiO₂ の相安定図。色付き部分が SiC 安定領域。

2. 研究の目的

本研究では、図 1 の SiC-SiO₂-CO 系平衡反応を用いた Si 基板の表面炭化による SiC 薄膜形成において、炭化メカニズムを総合的に理解することで炭化反応を精密に制御し、高品質な SiC 薄膜および窒化物半導体層を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

炭化メカニズムを理解するためには、炉内で生じている反応を定量的に把握する必要がある。そのために炉内に存在するガス種とその組成 (濃度) を分析することが有効である。そこで、ガス分析を行うための小型炭化反応装置を製作した。また、分析には所属研究室 (当時) に設置の赤外吸収分光装置を用いることとした。

一方、Si 表面炭化実験には、従前より使用してきた学外協力研究室 (元所属研究室) に設置のグラファイト製ホットウォール型反応炉を用いた。Si 基板を加熱しながらアルゴン (Ar)-CO 混合ガスを供給することで Si 基板表面が炭化される。これまでの知見により、いくつかの面方位の Si 基板を用いて、異なる CO 分圧で炭化することにより、SiC 膜厚・配向・表面平坦性などが異なることが分かっている。これらの SiC 薄膜特性と窒化物半導体層の特性との相関を調べるため、複数の条件で炭化実験を行った。

窒化物半導体成長については、基幹材料である窒化ガリウム (GaN) から行うこととした。得られた SiC 薄膜つき Si 基板 (SiC/Si 基板) 上に、有機金属気相成長 (MOVPE) を用いて GaN を成長した。ここで、SiC 上の GaN は濡れ性が低く、成長初期のガス供給シーケンスに工夫が必要であることが知られている。そこで、結晶品質が保証されており、比較的大きな基板をカットして多数のチップを確保できることから、市販 SiC 基板を併用しつつ、複数のガスシーケンスを検討した。なお、成長に用いた基板はすべて成長直前に薬品洗浄し、表面の汚染物や自然酸化膜を除去した。また、SiC 基板と複数の SiC/Si 基板は同時に成長炉に導入し、一度に同じ条件で成長することができるため、可能な限り毎回の成長で複数枚の基板を導入した。

4. 研究成果

小型炭化反応装置の設計にあたって、以下の仕様を考慮した。1) 従来装置よりも小型で熱容量を小さくし、昇降温速度を大きくできるようにする。2) ガス分析に用いる固体原料は、気相との反応面積を大きくするため粉末を用い、容器も広口・浅底とする。3) CO ガスと Ar キャリアガスの初期分圧はポンペからの流量調整によって制御する。4) 反応炉直前にはバルブを設け、加熱中のガス流入を阻止する。ただし、昇温すると炉内の圧力が増加するため、排気によって炉内気圧を制御する。5) 排出ガスには CO ガスが含まれるため、燃焼炉を用いて、直前で待機を混合して燃焼することで無害化する。6) 排気系とは別に内部ガスの取出口を設け、ここから分析用のガスを得る。このような仕様を満たす小型反応装置を製作した。しかし、研究代表者の異動にともなう装置の立ち下げ・再立ち上げ、また特に加熱部・測温部の不具合・故障が相次いだために行った複数回の修理や装置改造に、想定以上に時間を要した。最終的に比較的低温領域でのガス分析にとどめることとした。

一方、赤外吸収分光装置はガスセルを新たに準備した。セル内壁への吸着分子による影響を抑制するためのヒータも設置した。さらに、大気の影響を抑制するためにセル内・装置内の N₂ パージ機構も整備した。小型炭化反応装置から赤外吸収分光装置に炉内ガスを導入できるように配管接続し、ガス分析システムを構築した。システムの外観を図 2 に示す。



図 2 炭化反応メカニズム解析のために構築した炉内ガス分析システム。小型反応装置(左)と赤外分光吸収装置(右)からなる。

GaN 成長においては、まず市販 SiC 基板を用い、SiC 表面の濡れ性を向上させるためのガスシーケンスを検討した。化合物半導体成長で一般的な V 族原料先行供給、III 族・V 族同時供給、III 族原料先行供給の 3 通りを検討したところ、III 族原料先行供給でのみ GaN 連続膜が得られた。次に、GaN 層の連続性・表面平坦性・配向性の観点から、先行供給における III 族原料分圧・供給時間の依存性を調べたところ、適切な総供給量（分圧 × 先行供給時間）範囲が存在することが分かった。これは、濡れ性向上のためには III 族原料が完全に SiC 表面を被覆する必要があるが、供給不足では III 族原料が表面を完全に被覆しておらず、一方、供給過多では III 族原料が金属多結晶として凝集してしまうためと考えられる。

次に、異なる条件で炭化した SiC 膜厚・表面平坦性が異なる SiC/Si 基板および市販 SiC 基板上に、同時に GaN を成長した。上述のとおり III 族原料先行供給シーケンスを採用し、分圧・先行供給時間の依存性を調べた。SiC/Si 基板上に成長した GaN の III 族原料先行供給条件に対する傾向は SiC 基板と同様であったが、表面平坦かつ連続な GaN 層が得られる条件範囲は SiC 基板より非常に狭いことが分かった。また、表面平坦性が高い SiC/Si 基板の方が良好な GaN 膜を得やすいことが分かった。表面凹凸の大きい SiC/Si 基板では、III 族原料が SiC の段差部分を完全に被覆できなかったためと考えられる。III 族原料先行供給条件を検討することにより、図 3 に示すように、表面平坦かつ単一配向の GaN 連続膜を得ることに成功した。これにより、研究代表者が提案する Si 表面炭化により得た SiC 薄膜が GaN 成長のバッファ層として機能することが実証された。

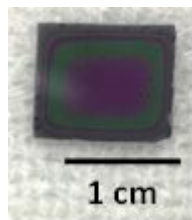


図 3 表面平坦かつ単一配向の GaN 連続膜が成長された SiC/Si 基板の外観。GaN 最表面と SiC 表面(界面)との光干渉により発生する模様が、GaN が表面平坦かつ連続な膜であることを示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

出浦 桃子, 朱 逸夫, 百瀬 健, 霜垣 幸浩, 「Si 表面炭化により形成した SiC 薄膜上への窒化物半導体成長」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10a-W541-5, 2019 年 3 月。

朱 逸夫, 百瀬 健, 霜垣 幸浩, 出浦 桃子, 「Si 表面炭化基板上への GaN 成長の TMAI 先行供給条件依存性」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10a-W541-6, 2019 年 3 月。

朱 逸夫, 百瀬 健, 霜垣 幸浩, 出浦 桃子, 「Si 基板表面炭化により形成した SiC 薄膜上への GaN の MOVPE 成長」, 第 37 回電子材料シンポジウム, Th2-13, 2018 年 10 月。

朱 逸夫, 百瀬 健, 霜垣 幸浩, 出浦 桃子, 「Si 基板上への高品質窒化物半導体成長に向け

た Si 表面炭化を用いた SiC バッファ層形成」, 第 2 回 ISYSE 研究会, Su-5, 2018 年 9 月 .
出浦 桃子, 朱 逸夫, 百瀬 健, 霜垣 幸浩, 「Si 基板表面炭化により形成した SiC 薄膜上の
GaN 成長」, 第 10 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, ThP-15, 2018 年 7 月 .

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.dpe.mm.t.u-tokyo.ac.jp/research.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者：なし

(2)研究協力者：なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。