

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600125

研究課題名(和文) クラスタ支援超高速SiCエピタキシー

研究課題名(英文) Nanocluster assisted fast rate SiC epitaxy

研究代表者

神原 淳 (Kambara, Makoto)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80359661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノクラスターを成膜前駆体とするメゾプラズマCVDのSiCバルクウエハ製膜への適用可能性について検討を進めた。プロセス圧力の減少に伴ってSiを含む多結晶粒状膜からSiC単相かつ小粒径でファセット性を呈する組織が高速堆積される変化から、クラスターと分子が競合する成膜機構が明らかとなった。分子動力学計算から、急速凝縮に伴い液体様SiCクラスターも生成可能ではあるがC-C原子間の結合が比較的強い特徴も確認され、クラスター支援のSiCの高速エピタキシャル成膜に向けてはC-C結合を抑制しうる非平衡条件の設定が重要であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The aim of this project is to understand the fundamental deposition mechanism of the SiC films during mesoplasma CVD and to identify the feasibility of its application to SiC bulk wafer production. Under the typical Si epitaxial condition, polycrystalline films including Si particles have been deposited. While, SiC films having smaller faceted grains have been produced as the process pressure is reduced, suggesting the competition of nanoclusters and molecules as deposition precursors. Molecular dynamics simulation reveals that liquid-like SiC nanoclusters form during rapid condensation but include appreciable C-C bond that is associated with the significant motion of Si atoms upon impingement on substrate. These have suggested that appropriate degrees of non-equilibrium is critical to suppress C-C bond and to attain epitaxy based on Si-C nanoclusters by mesoplasma CVD.

研究分野：工学

キーワード：プラズマ ナノクラスター エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

近年加速する次世代パワーデバイスの要求に応えるべく、デバイス作製に用いる SiC 大型単結晶テンプレート（バルクウエハ）の開発も益々求められている。現行主流の単結晶作製法である昇華法は SiC₂、Si₂C 平衡化学種の表面反応を利用した成長であり、良好な品質は得られるものの成長速度は 10 nm/s (36μm/h) 程度と成膜には時間を要する。また系全体を 2000 °C 以上の高温に保持するバッチプロセスとなる。そのため、大型化に向けては、高速で連続かつ広範囲に堆積が可能な気相合成法も検討が進められ、熱 CVD 法では原料ガスを効率的かつ連続的に基板へ供給することで堆積速度 250 μm/h でのエピタキシャル成長を実現している[1]。

他方、メゾプラズマ CVD では高速 (700 nm/s) での Si のエピ堆積に成功し[2]、プラズマフレームによる成長部だけの局所加熱が可能であること、移送基板への高速連続エピタキシャル成長が確認されていることから、大面積バルクウエハ製造法として期待し得る[3]。本成膜法は、原子状高温ガスの急冷凝縮過程で液体様ナノクラスターが生成し、成膜前駆体として基板衝突時に構成原子が瞬間的自発的に再配列する事で高速エピタキシャル成膜が可能となることから[4]、クラスターの高い付着率によって表面反応過程に比して高い材料収率と高速成膜が達成される。この成長機構が調和融液の存在しない Si-C 系でも実現されれば、高速高収率での SiC エピタキシャル成長も達成され、上述のバルクウエハ開発に求められる要求に応えるものとする。しかし、SiC クラスター形成の可能性、メゾプラズマ環境下での SiC 成膜については未だ報告例は無い。

2. 研究の目的

ナノクラスターを前駆体とする高速エピタキシャル成長の新たな成膜概念を、様々な多元系単結晶の革新的高速製造技術として将来展開することを念頭に、SiC エピタキシャル膜の高速製造の可能性を見極めることを目標とした。特に、多元系クラスター形成に影響を与える因子と組織と組成の制御に重要となる主要変数を見出し、クラスターを含む各種成膜前駆体を考慮に入れた多元系におけるメゾプラズマ CVD の基本的な成膜機構を明らかとすることを目的とした。

3. 研究の方法

メゾプラズマ CVD

メゾプラズマ環境下での Si エピタキシャル成膜条件を基本として Ar+H₂ をプラズマ

ガスとして誘導結合型プラズマを発生させた。原料ガスとして Si 結晶混入抑止に効果的とされる塩素を含む SiHCl₃ と CH₄ を使用し[1]、基板には 4°off 4H-SiC(0001)を用いた。走査変数には成膜前駆体生成に重要となる熱境界層に影響を与える RF 入力とプロセス圧力に主に注目して実験を行った。堆積膜は X 線回折 (XRD)、ラマン分光法、走査型電子顕微鏡 (SEM) を主に用いて評価した。

クラスター生成と衝突の分子動力学検討

調和融液を持たない SiC における液体様クラスターの生成の有無及びその構造的特徴と基板衝突に伴う変形挙動の特徴について分子動力学を利用して確認した。急速凝縮及び基板衝突過程のいずれの場合にも多体ポテンシャル Tersoff を利用した。Tersoff での SiC の昇華温度[5]以上にまで加熱しランダム構造を達成させた後、7.2x10¹²K/s で高速冷却させ、凝縮相の生成を確認した。得られた凝縮相の特徴を動径分布関数(RDF)により確認すると共に、代表的な構造を有するクラスターを抽出し SiC0001 基板への衝突テスト粒子とした。Si クラスター衝突に伴う自己再配列挙動に重要と確認されたクラスターサイズと基板温度を主要な変数として検討した。

4. 研究成果

(1) メゾプラズマ環境下の平衡化学種

始めに S-C-H 系におけるメゾプラズマ環境下にて熱平衡状態で生成存在しうる化学種について Factsage 計算により確認した。図 1 に 15Torr での Si-C-H-Cl 系の熱平衡計算状態図を示す。堆積に関わると考えられる主な安定化学種の温度依存性は以下の通りである。3500K 以上の温度領域では、C、Si 共に安定に気相で存在する。温度低下と共に Si は気相状態を維持する一方で、C は 3200K から C₂、C₃ 分子を、2800K 程度では C₂H₂ を始めとする C-H 系分子、SiC₂(g) も形成する。2500K 以下で固相 C(s) が生成し、2000K を昇華点温度として SiC(s) が安定相として存在する。

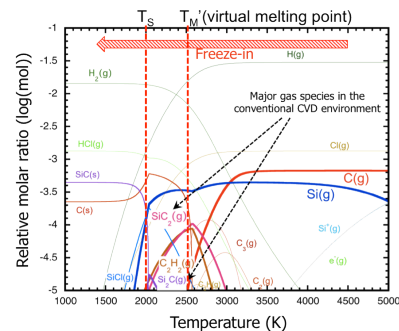


図 1 Si-C-H 系のプラズマ化学種の温度依存性

従って、安定ガス種を生成させずに SiC クラスタを前駆体として利用するためには、3000K以上の温度の化学種を2000K程度にまで急速冷却させて基板表面にまで到達させる成膜過程が求められるといえる。

(2) メゾプラズマ CVD

予備実験として、一定全圧 6Torr の下、種々 C/Si、RF 入力条件にて堆積した結果、何れも Si 粒子を含む多結晶膜が得られた。そこで Si 相混入が少ない条件として、RF 入力 30kW で原料ガス流量と C/Si 比を 4 と固定の下、プロセス圧力を変数として堆積した。図 2 に圧力変化に伴う堆積膜の XRD パターン変化を示す。6Torr では Si を含む多結晶ピークが見られるが、9Torr において Si ピークは消失し、4H(0004)のみが確認された。更に 12, 15Torr で堆積された膜は鏡面を示した。一方、減圧の 3Torr では 3C-SiC ポリタイプと思われる回折ピークが複数見られるが、Si の混入は抑えられている。

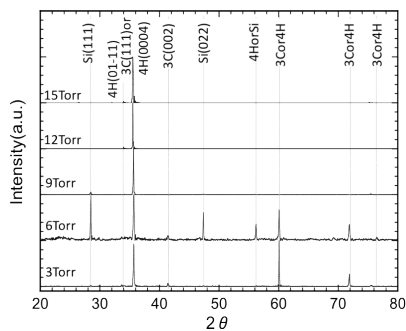


図 2 堆積膜の X 線回折結果比較

図 3 に堆積速度、積試料の表面 SEM 像、プラズマから基板への流入熱量、及び熱量計測より推算される基板直上の熱境界層厚み（基板温度と昇華温度を境界端温度と定義した）を示す。圧力の減少と共に堆積速度は増加する様子が確認されるが、同時に流入熱流束も大きくなり、熱境界層が薄くなった。一方、膜の表面組織は 15 Torr では鏡面を示し有意な組織は確認出来なかったが、9 Torr では 5 μm 程度の粒状の組織からなる組織、3 Torr では 9 Torr と同様に 5 μm 程度の粒状の組織で構成されるが粒子は強いファセット性を呈していた。境界層厚みの減少傾向とファセット性を帯びる組織形成、並びに堆積速度の増加から、実質的な成膜前駆体が減圧化に伴い分子からクラスターへ移行しているものと考えられた。但し、粒状組織であることからクラスターが十分に変形でき無いほどに冷却されているものと推察される。

これを踏まえ、より高温クラスターを利用

すべく、大きな非平衡度が期待される、DC と RF を重畳したハイブリッド(hybrid)プラズマ利用を検討した。非平衡度の指標として冷却速度に注目し、基板への熱流束測定値から基板直上での冷却速度を推算した。図 4 に RF と hybrid を比較すると、hybrid により冷却速度が 1 桁増加することが確認された。

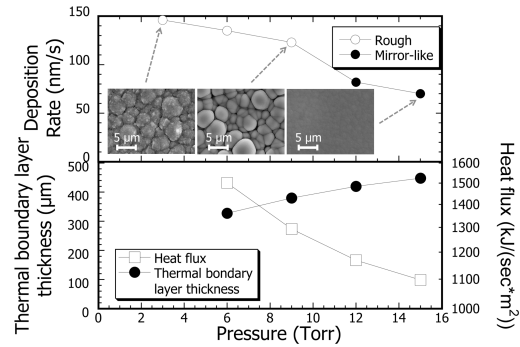


図 3 膜の堆積速度と表面 SEM 組織及び、基板/プラズマ間熱的境界層厚みの圧力依存性

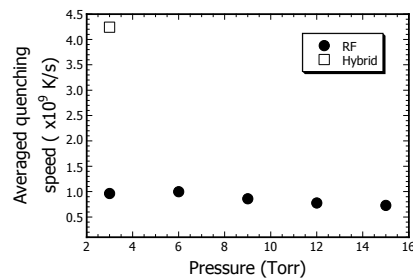


図 4 メゾプラズマ CVD による堆積膜の堆積速度と表面 SEM 組織の圧力依存

Hybrid で堆積した膜はファセット性を帯びた島状組織であり粒径は数 100 nm と RF のみの場合に比して著しく微細化均質化した。更に Hybrid 化により 3C-SiC の混入も抑制された。但し、堆積速度は 6 nm/s と著しく低速堆積となった。添加水素量 $H_2 = 0$ sccm では、他の条件が同一でも 16 nm/s に上昇したことから、原子状 H による成膜表面及びプラズマガス中での Si、C 原子のエッチングが生じ、特に hybrid プラズマでの高密度に起因して顕在化したと考えられる。他方、 H_2 を添加しない場合では、膜中の C 元素の割合が増加し、投入原料の C/Si = 1 の場合でも膜中 C/Si モル比が 1 以上と Si 原子が膜に取り込まれ難い傾向が確認された。 H_2 添加が無い場合には C-H 系ガス生成も少なく C_2 分子等として凝縮に優勢に寄与しての膜中 C 濃度が結果的に増加したものと推察される。急冷効果を高めるために利用した水冷基板ホルダによって成膜領域近傍のガス温度も低下して、C 単独の凝縮が促進された可能性も考えられる。以上を

要すると、プラズマ温度と基板温度を適切に調整して非平衡度を高める条件設定が重要となることが示唆される。

(3) SiC クラスタ生成・衝突挙動の分子動力学学的検討

急冷凝縮によるクラスタ形成：図 5(a)に高温 Si-C 蒸気の急冷により形成されたクラスタの RDF を示す。1.45T_s (T_s:昇華温度)では1~2Åにブロードなピークのみが確認され気体状態にあると言える。1.25T_sまで温度が低下しても顕著な変化は確認出来ないが、1.05T_sでC-C結合に対応する位置にピークが確認され始めた。0.85T_sまで冷却されるとC-Si結合に対応するピークも表れ、0.45T_sまで冷却されると何れのピークも鋭く、更に冷却されても大きな変化は確認されなかった。昇華点近傍温度では4H-SiC固体、アモルファスSiC[6]とも異なる構造を持つことから、(b)スナップショットの通り液体状態にある可能性が考えられる。但し、C₂分子の高温安定性を反映したと考えられる比較的強いC-C結合を内包した構造となる。

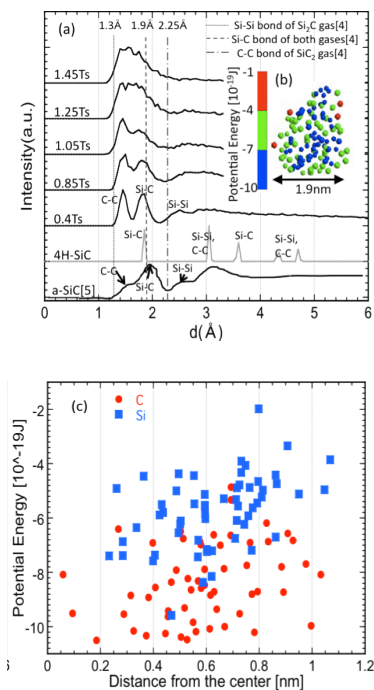


図 5 (a) Si-C 蒸気の連続冷却に伴う凝縮相の動径分布関数の相対温度変化。(b)0.85T_sにおけるSi₁₀₈C₁₀₈クラスタのスナップショット及び(c)その内部のSi及びC原子のポテンシャル分布。

一方、図 5(c)に 0.85T_sのクラスタ構成原子のポテンシャルエネルギー(PE)分布を示す。Si原子はクラスタ内部でも表面と同程度に高いPE状態にあることが確認される。他方CもPEの場所依存は顕著では無いが表

面に近いほど比較的高めのPEにあると見られるが、Siよりも低いPEで相対的には安定な状態にあることが示唆される。

SiC クラスタの基板上衝突挙動：急速凝縮で確認されたSiCクラスタ(0.79T_s)のSiC単結晶(Si面, just基板)への衝突挙動を調べた。基板温度0.53T_s, 1ns経過後の断面投影図を図6(a)に、(b)及び(c)には基板表面鉛直方向への距離の関数としてSiとC原子の存在数ヒストグラムを示した。(a)からSiC基板の表面Si原子がクラスタ内部に拡散する様子が確認され、(b), (c)からもSiナノクラスタの自発的原子整合と比較して[4], Si, C原子共に十分に配列はしていないように観察された。また(c)より4H-SiCのC-C原子間距離(0.25nm)ではなく0.1~0.15nmで存在する様に見受けられ、これはSiC₂のC-C結合距離に近い。従って、クラスタ内部の相対的に安定なC-C結合に起因してSi原子が自由に動く事からSiCとして十分に配列できなかったものと推測される。従ってC-C結合が抑制されたクラスタの生成条件(例えば、小クラスタ生成条件等)がSiCの原子整合の要件といえる。

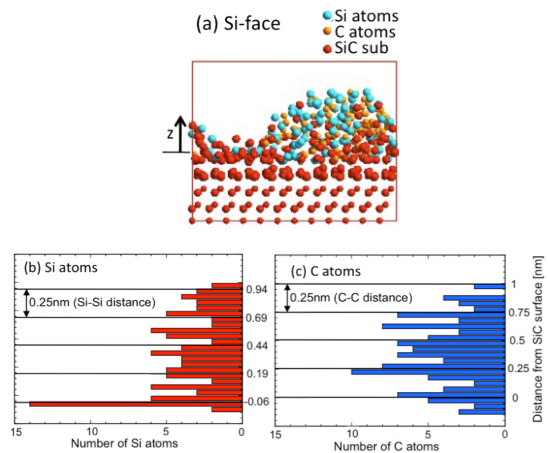


図 6 急速凝縮で生成したSiCクラスタのSi面SiC単結晶基板上への衝突時の断面スナップショット(a)と基板表面から鉛直方向への原子存在数ヒストグラム(b)Si及び(c)C原子。

またクラスタ支援エピタキシャル成長の適用可能性拡大を意図して種々基板へのSi成膜も検討した。その結果、本クラスタ支援成長でも拡散長が100nm程度と短いもののSiO₂マスク上での高速横方向エピタキシャルオーバー成長(LEO)が可能であること、ナノクラスタの高付着特性に起因する低カバレッジ効果からポーラス表面へのエピタキシャルブリッジの可能性も分子動力学計算より示唆され、実際、陽極酸化処理後のポーラス基板へも厚膜Siエピタキシャル膜が高速可能である事が確認された。

参考文献:

- [1] M. Ito, et al., APEX, 1 (2008) 015001.
- [2] S.D. Wu, et.al., PCPP, 33 (2013) 433.
- [3] S.D. Wu, et.al., STAM 15 (2014) 035001.
- [4] L.W. Chen, et.al., JAP, 111, (2012) 123301.
- [5] L. Zhou, et. al., Chin. Phys. Soc. 61 (2012) 028101.
- [6] M. Ishimaru, et. al., Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 055502.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件) :

- (1) S. Wu, T. Iguchi, M. Kambara, and T. Yoshida, “Improved production yield in silicon epitaxy by reducing pressure in mesoplasma chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Express, 査読有, 7, 2014, 086201.
<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.086201>
- (2) S. Zhang, Z. Lu, J. Shen, P. Gao, X. Yang, S. Wu, J. Ye, M. Kambara, “In-situ annealing and fast rate silicon epitaxy on porous silicon by mesoplasma CVD”, APEX, 査読有, In print.

[学会発表] (計 10 件) :

- (1) 神原 淳, “メゾプラズマ反応場の応用 (Invited)”, 2014 Plasma Conf., 2014/11/18, 朱鷺メッセ, 新潟.
- (2) M. Kambara, S. Wu, T. Iguchi, K. Sawada, T. Yamamoto, T. Yoshida, “Fast rate and wide-area deposition of epitaxial Si films by mesoplasma CVD (Invited)”, MRS-J, 2014/12/11, 横浜開港記念会館他, 神奈川
- (3) M. Kambara, T. Iguchi, T. Ichimaru, S. Wu, “High rate and high yield epitaxy during chemical vapor deposition from trichlorosilane (Invited)”, 2015 JK Joint Symp. Adv. SC., 2015/1/9-10, Kyushu Univ., Fukuoka.
- (4) 小谷野哲郎, 今村雄輔, 神原淳, ” ナノクラスター支援メゾプラズマ CVD による高速横方向エピタキシャルオーバー成長”, 2015 年応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/11-14, 東海大学, 神奈川
- (5) M. Kambara, “Fast rate and high-efficiency cluster assisted epitaxy by mesoplasma CVD (Invited)”, ICMCTF 2015, 2015/4/20-24, San Diego, USA.
- (6) M. Kambara, “Fast rate and wide area Si epitaxy with improved yield by mesoplasma

chemical vapor deposition (Invited)”, 5th AASEF-7th IWSSB, 2015/5/10-13, Univ. Tsukuba, Ibaraki.

- (7) M. Kambara, S. Wu, L.W. Chen, T. Yoshida, “High rate and high yield silicon epitaxy by plasma spray CVD under mesoplasma condition (Invited)”, Int. WS. Adv. Synth. Process. Films and Coatings, 2015/5/22-26, Wuhan, China.
- (8) T. Akiyama, S. Atsumi, M. Kambara, “Deposition of thick SiC film by cluster assisted mesoplasma chemical vapor deposition (Invited)”, 10th AEPSE2015, 2015/9/20-24, Jeju, Korea.
- (9) R. Yamada, M. Kambara, “Molecular dynamics simulation of cluster-assisted mesoplasma epitaxial bridging”, MRS-J, 2015/12/8-10, 横浜開港記念会館他, 神奈川

[産業財産権]

無し

[その他]

- (1) アウトリーチ活動
模擬講義: 岐阜高校, 2014/8/5, 2015/8/5
- (2) ホームページ上での成果公開
<http://www.plasma.t.u-tokyo.ac.jp/jp/>
- (3) 受賞等
 - ① 神原 淳, プラズマ材料科学賞奨励部門 (日本学術振興会 153 委員会 2015/6/11)
 - ② 小谷野哲郎, 今村雄輔, 神原淳 Poster Award (2015 年応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/11-14)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
神原 淳 (KAMBARA MAKOTO)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 80359661