

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630273

研究課題名(和文) レーザー活性化CVDによる立方晶SiC高速エピタキシャル成長

研究課題名(英文) High-speed epitaxial growth of cubic SiC film by laser CVD

研究代表者

後藤 孝 (Goto, Takashi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：60125549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、レーザー照射による反応活性場での化学気相析出法により炭化ケイ素(SiC)のエピタキシャル膜を100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上の高速レートで合成することを目的とした。レーザーCVDの各種合成条件と膜構造や配向性の相関を調べ、レーザー活性場における特有の成長過程を検討した。(111)に高配向した3C-SiC膜を200 $\mu\text{m}/\text{h}$ で高速に気相成長することができ、(110)配向膜の成膜速度は最大で3600 $\mu\text{m}/\text{h}$ に達した。

研究成果の概要(英文)：Highly-oriented silicon carbide films were epitaxially grown at high deposition rates by laser chemical vapor deposition. The effects of CVD conditions on microstructure, oriented textures and deposition rates were investigated. The highly (111)-oriented 3C-SiC film was deposited at 200 $\mu\text{m}/\text{h}$, while the deposition rate of the (110)-oriented 3C-SiC film reached to 3600 $\mu\text{m}/\text{h}$.

研究分野：機能性セラミックス

キーワード：炭化ケイ素 化学気相析出 レーザー 高速成膜 高配向

1. 研究開始当初の背景

現在、パワーデバイスの半導体は Si が主流であるが、すでにその技術向上は飽和しており、高効率化のために SiC の普及が切望される。SiC 多形の中でも、立方晶 β 型の SiC (3C-SiC) は、結晶内における電子の移動速度は高く、組成と構造をよく制御された高品質なエピタキシャル膜を必要とされる。4H や 6H などの六方晶 α 型 SiC の単結晶は、昇華法により育成できるが、 β 型 (3C-SiC) は得られない。3C-SiC は化学気相析出法 (CVD) により合成できるが、従来の熱 CVD 法では成長速度が遅く、配向や微細構造を制御した高品質なウエハーを得ることは難しい。当研究グループでは、これまで、独自のレーザーCVD プロセスを開発し、TiO₂ 膜では 10 mm/h 以上の高速合成に成功しており、一方で、高品質な CeO₂ エピタキシャル膜を合成するなど、多様な機能性セラミックスで、既往報告からは突出した成膜速度で高品質な膜を合成してきた。本研究ではレーザー誘起反応活性場による CVD プロセスを駆使し、SiC エピタキシャル膜の高速・高品質合成を行う。

2. 研究の目的

本研究は、レーザー照射による反応活性場での化学気相析出法 (レーザーCVD) により高品質な 3C-SiC エピタキシャル膜を 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上の高速レートで合成することを目的とする。申請者は、赤外レーザー照射により CVD 成膜プロセスを活性化し、機能性セラミックス膜の成膜速度を飛躍的に高めることに成功してきた。本研究では、連続発振高強度レーザーの光反応活性場において 3C-SiC エピタキシャル成長の高速化を図る。合成条件と成長挙動や膜構造の相関を調べ、レーザー活性特有の成長メカニズムを明らかにし、不純物や他形を含まない高品質 3C-SiC の高速成膜に挑戦する。

3. 研究の方法

3C-SiC 膜の合成には縦型のコールドウォール式のレーザーCVD 装置(図1)を用いた。

基板には Si (100) 単結晶ウエハーを用い、CVD 反応槽内のホットステージに設置した。InGaAlAs 半導体レーザー(波長:808 nm)は、レンズと合成石英窓を介して、基板表面に照射した。レーザー強度 (P_L) は 100–160 W とし、このときの基板表面の温度 (成膜温度、 T_{dep}) は 1300–1700 K であった。前駆体には、HMDS (hexamethyldisilane, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$) を用い、原料炉 (293 K) で蒸発させ、Ar キャリアガス (純度 99.999%) とともに CVD 反応槽内に輸送した。CVD 反応槽内の圧力 (P_{tot}) は 200–600 Pa とし、成膜時間は 60 s とした。

合成した SiC 膜の構成相や配向は X 線回折法 (XRD, θ -2 θ ; RAD-2C, CuK α 30 kV and 20 mA, Rigaku, Japan および極点図測定; Ultima IV, CuK α 40 kV, and 40 mA; Rigaku, Japan.) により同定した。微細組織や構造は走査型電子顕微鏡 (S-3100H, 10 kV, Hitachi Ltd, Japan) および透過型電子顕微鏡 (JEM-3010, 200 kV, JEOL Ltd., Japan) を用いて観察した。

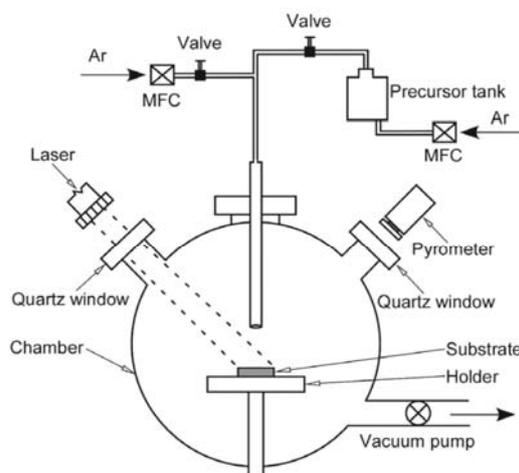


図1：レーザーCVD 装置の概略図

4. 研究成果

レーザーCVD により合成した 3C-SiC 膜の XRD 図形 (θ -2 θ) を図 2 に示す。図 2(a)は、 $T_{\text{dep}} = 1405 \text{ K}$ ($P_L = 140 \text{ W}$) および $P_{\text{tot}} = 400 \text{ Pa}$ で合成した SiC 単相膜であり、特定の方位への配向はみられない。 $T_{\text{dep}} = 1605 \text{ K}$ ($P_L = 160 \text{ W}$) および $P_{\text{tot}} = 600 \text{ Pa}$ では、(110)に配向した SiC 膜が成長した。一方、 $T_{\text{dep}} = 1330 \text{ K}$ (P_L

= 100 W) および $P_{\text{tot}} = 200 \text{ Pa}$ では、(111)の回折ピークだけがみられ、(111)に強く配向した SiC 膜が成長した。これら T_{dep} や P_{tot} が SiC 膜の配向に及ぼす影響を図 3 に示す。比較的高温・高圧力で成膜した SiC 膜は (110) 配向した。 $T_{\text{dep}} = 1605 \text{ K}$ および $P_{\text{tot}} = 600 \text{ Pa}$ で (110)に最も配向し、このときの Lotgering factor (F_{110})は 0.35 であった。一方、低温・低圧力領域では、(111)配向の SiC 膜が成長した。 $T_{\text{dep}} = 1330 \text{ K}$ および $P_{\text{tot}} = 200 \text{ Pa}$ では、完全に(111)に配向した ($F_{111} = 1$)。

(111)、(110)および無配向の SiC 膜の微細構造を図 4 に示す。 $T_{\text{dep}} = 1330 \text{ K}$ および $P_{\text{tot}} = 200 \text{ Pa}$ で成膜し、(111)配向の SiC 膜はピラミ

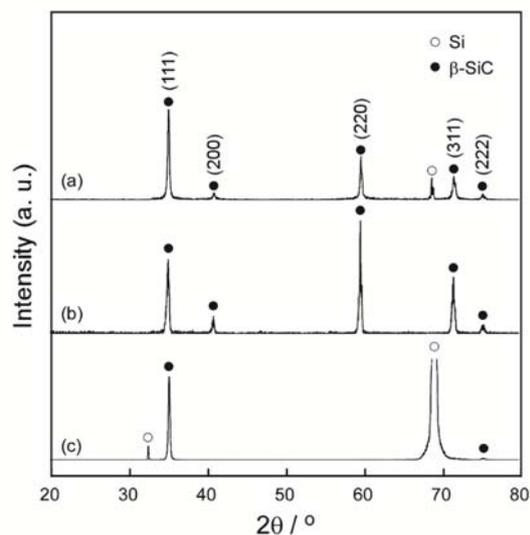


図 2: レーザー-CVD により合成した SiC 膜の XRD 図形。(a) $T_{\text{dep}} = 1405 \text{ K}$ ($P_L = 140 \text{ W}$), $P_{\text{tot}} = 400 \text{ Pa}$, (b) $T_{\text{dep}} = 1605 \text{ K}$ ($P_L = 160 \text{ W}$), $P_{\text{tot}} = 600 \text{ Pa}$, (c) $T_{\text{dep}} = 1330 \text{ K}$ ($P_L = 100 \text{ W}$) および $P_{\text{tot}} = 200 \text{ Pa}$ 。

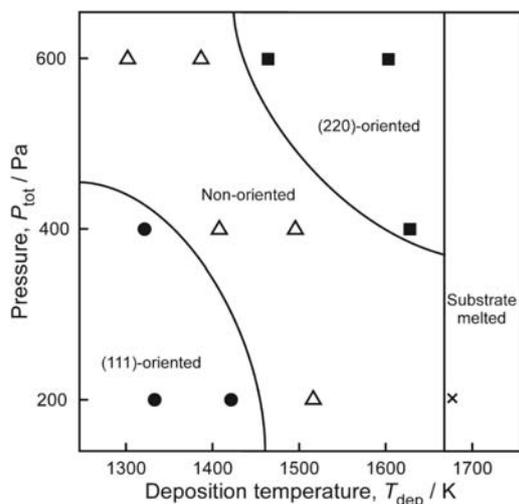


図 3: T_{dep} と P_{tot} が 3C-SiC 膜の配向に及ぼす影響。

ッド状の自形を持った表面と密な断面組織を形成した (図 4(a, b))。 $T_{\text{dep}} = 1405 \text{ K}$ および $P_{\text{tot}} = 400 \text{ Pa}$ で合成した無配向の SiC 膜の表面組織はカリフラワー状であり、断面は柱状構造であった (図 4(c, d))。 $T_{\text{dep}} = 1605 \text{ K}$ および $P_{\text{tot}} = 600 \text{ Pa}$ で成長した(110)配向膜は、数 10–100 nm の微細な粒状組織を形成し、断面は密な柱状構造であった (図 4(e, f))。

(111)配向した SiC 膜の TEM 像を図 5 に示す。図 5(a)および(b)は、断面 TEM 明視野像と局所柱状構造の模式図である。(111)に配向成長した柱状粒は、基板近傍は極めて微細であり、成長して厚くなるにしたがい、粒子サイズが増加し、暗い筋状のコントラストがみられた。図 5(c)および(d)は、高分解能像と制限視野電子線回折像である。電子線回折像では β -SiC に典型的な(111)の積層欠陥由来のストリークに加えて、図 5(c)に示す(111)面の双晶構造による回折スポットがみられた。このような(111)の積層欠陥や双晶は、図 5(a)および(b)の明視野像における筋状のコントラストとして観察される。図 5(a)および(b)中の B 部に示すように、成長 (厚さ) 方向の中部分

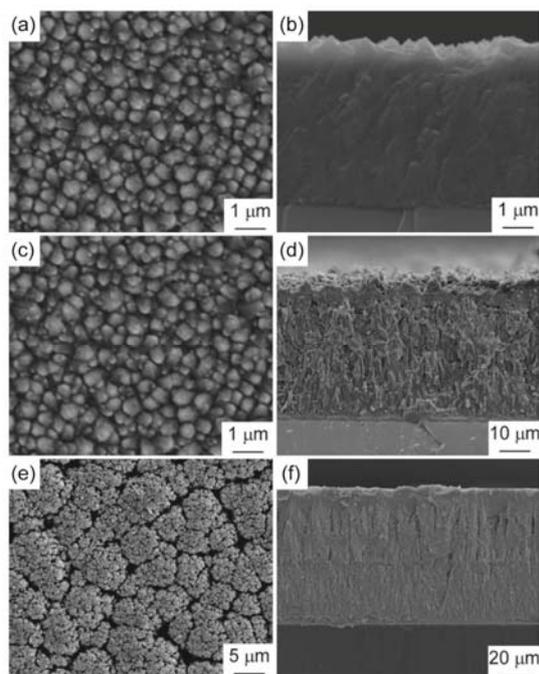


図 4: レーザー-CVD により合成した(111)、無配向および(110)配向した SiC 膜の表面および断面 SEM 像。(a)および(b) $T_{\text{dep}} = 1330 \text{ K}$ ($P_L = 100 \text{ W}$) および $P_{\text{tot}} = 200 \text{ Pa}$, (c)および(d) $T_{\text{dep}} = 1405 \text{ K}$ ($P_L = 140 \text{ W}$), $P_{\text{tot}} = 400 \text{ Pa}$, (e)および(f) $T_{\text{dep}} = 1605 \text{ K}$ ($P_L = 160 \text{ W}$), $P_{\text{tot}} = 600 \text{ Pa}$ 。

近の結晶粒の一部は、基板面から約 35°傾斜した筋状のコントラストがみられ、これは (110) に配向した結晶粒であった。SiC 膜が 1.0–1.5 μm 以上の最表面近傍では、ほぼすべての結晶粒中の筋状コントラストは基板面に平行であった。これより、レーザーCVDにおける SiC 膜の成長過程は、基板近傍の初期段階で、微細な無配向の組織が形成し、次に (111) と (110) 配向した結晶粒が同時に成長し、最後に (111) 配向した結晶粒が支配的になるものと考えられる。

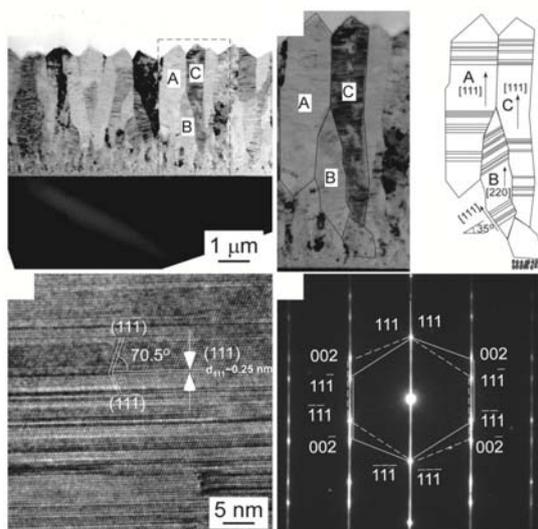


図5: レーザーCVDによる(111)配向したSiC膜のTEM像。(a)および(b)は、断面明視野像と微細構造の概略図。(c)は高分解能像。(d)は制限視野電子線回折像。

本研究のレーザーCVDによる成膜速度は、 T_{dep} と P_{tot} の増加にともない上昇した。(111)配向膜では、 $T_{\text{dep}} = 1420 \text{ K}$ および $P_{\text{tot}} = 200 \text{ Pa}$ で最大 $200 \mu\text{m/h}$ であり、(110)配向膜では、 $T_{\text{dep}} = 1605 \text{ K}$ および $P_{\text{tot}} = 600 \text{ Pa}$ のとき最大で $3600 \mu\text{m/h}$ に達した。これらレーザーCVDの $\beta\text{-SiC}$ の成膜速度は、従来の熱CVD (TCVD)、プラズマCVD (PECVD) および減圧 (LPCVD) の報告値の1–4桁高い値であった。

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 5 件)

[1] S. Zhang Q. Xu, R. Tu, T. Goto and L. Zhang, “Growth mechanism and defects of <111>-oriented $\beta\text{-SiC}$ films deposited by

laser chemical vapor deposition”, *J. Am. Ceram. Soc.* **98** (2015) 263–241. 査読有
DOI: 10.1111/jace.13248

- [2] S. Zhang, Q. Xu, R. Tu, T. Goto and L. Zhang, “High-speed preparation of <111>- and <110>-oriented $\beta\text{-SiC}$ films by laser chemical vapor deposition”, *J. Am. Ceram. Soc.* **97** (2014) 952–958. 査読有
DOI: 10.1111/jace.12706
- [3] M.X. Han, W. Zhou, D.H. Zheng, R. Tu, S. Zhang, T. Goto, “Effects of C/Si Ratio on the Structure of $\beta\text{-SiC}$ Film by Halide CVD”, *Key Eng. Mater.* **616** (2014) 227–231. 査読有
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.616.227
- [4] M.X. Han, W. Zhou, D.H. Zheng, R. Tu, S. Zhang, T. Goto, “High-Speed Deposition of SiC Thick Film by Halide Precursor”, *Key Eng. Mater.* **616** (2014) 37–42. 査読有
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.616.37
- [5] H. Katsui, M. Oguma and T. Goto, “Carbon interlayer between CVD SiC and SiO_2 in high-temperature passive oxidation”, *J. Am. Ceram. Soc.* **97** (2014) 1633–1637. 査読有
DOI: 10.1111/JACE.12833

[学会発表] (計 6 件)

- ① Takashi Goto, Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide, Elyt School 2014, 2014年9月1日, Sendai, Japan.
- ② Takashi Goto, High-Speed Deposition of Thick Films by Laser Chemical Vapor Deposition, 2nd International Surface Treatment Symposium: ISTS2014, 2014年6月25–27日, Istanbul, Turkey.
- ③ 橋本龍真, 伊藤暁彦, 後藤孝, 日本セラミックス協会 2014年年会, レーザーCVDによる $\beta\text{-SiC}$ 膜の高速合成と成膜雰囲気の影響, 2014年3月17–19日, 東京、慶応義塾大学 (日吉キャンパス) .
- ④ 橋本龍真, 伊藤暁彦, 後藤孝, 第52回セラミックス基礎科学討論会, レーザーCVDによる SiC の高速成膜と微細組織, 2013年11月27–28日, 名古屋、ウインクあいち (愛知県産業労働センター) .
- ⑤ Takashi Goto, A new laser CVD for high-speed thick coating, The 3rd Russia-Japan workshop “Problems of advanced materials”, 2013年10月8–10日, Novosibirsk, Russia.

- ⑥ Takashi Goto, High-speed deposition of highly oriented films by laser enhanced MOCVD, EMN East Meeting, 2013 年 9 月 7-10 日, Beijing, China.

6. 研究組織

(1)研究代表者

後藤 孝 (GOTO, Takashi)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：60125549

(2)研究分担者

伊藤 暁彦 (ITO, Akihiko)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：20451635

且井 宏和 (KATSUI, Hirokazu)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：70610202