

熱フィラメント CVD 装置を用いた Si 基板表面への SiC 形成

春田 憲一*¹ 木村 英樹*² 黒須 楯生*³

Growth of SiC on Si Substrate Using Hot-Filament CVD Equipment

by

Kenichi HARUTA*¹, Hideki KIMURA*² and Tateki KUROSU*³

(Received on Sep. 22, 2010 and accepted on Jan. 12, 2011)

Abstract

As well known, SiC is useful substrate material for epitaxial growth of diamond. In this paper, it has been examined that the SiC thin films could be grown due to the carbonization of Si surface using hot-filament CVD equipment. From carbonized samples, the thin films that consist of SiC with amorphous carbon were detected and the voids formed below these films were observed by scanning electron microscopy (SEM). It was confirmed that the formation of SiC and amorphous carbon were deposited on the surface throughout the chemical analysis of X-ray photo-electron spectroscopy (XPS). It was concluded that the existence of voids indicated that Si atoms were supplied from the substrate to make the growth for SiC. Furthermore, it is suggested that the amorphous carbon was deposited when the supply of Si atoms were stopped by covering with SiC on the surface of the substrate.

Keywords: SiC, Diamond, Hot-filament CVD, XPS, Carbonization

1. はじめに

パワーエレクトロニクスにおける小型化, 低損失化へのニーズの高まりから, 近年では GaN, SiC などのワイドバンドギャップ半導体実用化されつつある¹⁾. ワイドバンドギャップ半導体は高い絶縁破壊電界に加え優れた耐環境性などから次世代の半導体として注目されている²⁾. その中でも最も期待される材料としてダイヤモンドが挙げられる. ダイヤモンドは物性的に電子材料として優れた性質を持つとともに, 単原子物質であることから成膜も容易であり「究極の半導体」とも呼ばれている. 半導体として研究されているダイヤモンドのほとんどは薄膜状であり, それは化学気相堆積(C_hemical V_ap_or D_eposition: CVD)法により作成される³⁾. これは大気圧, もしくはそれ以下に減圧された雰囲気内で基板上に堆積させる方法で高压合成法に比べ大面積なダイヤモンドを得るのに優れた方法といえる. その一つに熱フィラメント CVD 法がある^{4,5)}. 熱フィラメント CVD 法では, チャンバ内に反応ガスである水素(H₂)と炭化水素などの炭素源ガスを導入し, それらをフィラメントの熱により分解させる. そして, ガスの解離により生成されたメチルラジカルや水素ラジカルを基板上に到達させる. それらが基板上で拡散, 凝集することによりダイヤモンドの核が発生し, 成長することで薄膜となる. 熱フィラメント CVD 法はフィラメントの数や長さを増やすことにより

大面積基板への成膜に対応できる方法である.

また, 堆積された薄膜の品質は電子物性に大きな影響を与える. そのため, 薄膜の結晶性は優れている方がよい. CVD 法によるダイヤモンド堆積において鏡面研磨されたシリコン(Si)基板を用いた場合, 核発生密度が低くなることから, あらかじめスクラッチ処理することが多い⁶⁾. ただし, スクラッチ処理された基板に堆積された薄膜は配向性をもたない多結晶膜となり, キャリア移動度の低下や電気的特性に個体差を生じるなどの問題を引き起こす. また, Si とダイヤモンドのミスフィット率は 52.5%と大きく, 良質な薄膜を得る障害となっている. ダイヤモンドのエピタキシャル成長に適した基板には白金(Pt)や立方晶窒化ホウ素(c-BN)が挙げられる^{7,8)}が, これらの材料は高価であることや, 大面積を得るのが困難であるなどの理由により, 工業的応用を考えれば優れているとはいえない. そこで, 本研究では炭化シリコン(SiC)に注目することにした. 立方晶 SiC(3C-SiC・β-SiC)とダイヤモンドとのミスフィット率は 22.0%と比較的大きい. しかし Si 基板上に SiC 層を挿入した高配向ダイヤモンド薄膜の堆積について報告があり, これらの報告ではバイアス支援により基板表面の炭化反応を促進するか, あらかじめ SiC 薄膜の堆積を行なっている^{9,10)}.

本論文では Si 基板上に高配向ダイヤモンド薄膜を得るために必要とされる SiC 薄膜を, バイアス支援を用いずに作成することを目的としている. そこで, 熱フィラメント CVD 装置を用いて Si 表面を炭化し, 得られた試料を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)と X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy:

*1 工学部電気電子工学科研究生

*2 工学部電気電子工学科教授

*3 情報理工学部コンピュータ応用工学科名誉教授

XPS)を用いて評価した。また、複数の条件により作成された試料の評価結果から、炭化による SiC 薄膜の形成メカニズムについて検討した。

2. 試料の作成

試料の作成は熱フィラメント CVD 装置を用いて行われた。本研究において使用された熱フィラメント CVD 装置の概略図を Fig. 1 に示す。反応ガスには水素とアセトン(CH_3COCH_3)を用い、マスフローコントローラにより流量を制御してチャンバ内に導入した。チャンバ内の大気を排出するために、ロータリーポンプによりあらかじめ 0.01 Torr 以下まで減圧し、その後原料ガスを導入した。チャンバ内の圧力は、予備排気時においてはピラニ真空計を用い、反応中は水素による誤差が発生しないキャパシタンスマノメータにより測定された。フィラメントには直径 0.2mm のタンタル(Ta)ワイヤをコイル状に巻いたもの(コイル直径 1.4mm)を使用し、基板上面からコイル中心までの距離は約 4mm で一定とした。また、Ta フィラメントを事前に炭化処理を行ってから使用した。これは Ta が炭化し炭化タンタル(TaC)になる過程において電気抵抗が変化し、フィラメント温度が変化するのを防ぐためである。試料作成中におけるフィラメント温度はオプティカルピロメータにより測定された。基板には 5mm 角の n 型 Si(001)を用いた。Si 基板の洗浄にはトリクロロエチレン(C_2HCl_3)、アセトン、メタノール(CH_3OH)をそれぞれ洗浄液とした超音波洗浄を行なった後、自然酸化膜を除去するためにフッ酸(HF)処理を施した。洗浄、および HF 処理を行なった基板はアセトン中に保存され、チャンバに設置する直前に乾燥させてから使用した。基板をモリブデン(Mo)製の基板ホルダ上に載せ、フィラメント直下に設置した。反応中の基板温度は、基板ホルダに接触するように設置された K 熱電対(クロメル・アルメル熱電対)により測定された。熱電対が基板に接していないのは熱が熱電対を伝わることで、温度分布が局所的に影響を受けることを防ぐためである。

試料作成条件を Table 1 に示す。試料作成時における反応圧力を 10 Torr とした。また、反応ガスは前述のとおり水素とアセトンであるが、水素流量は 100ccm 一定とし、

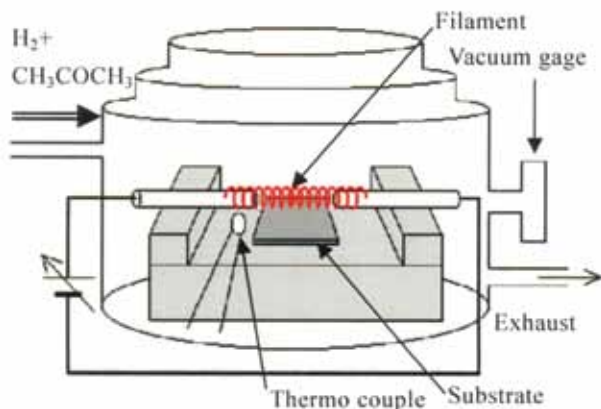


Fig. 1 Schematic of hot filament CVD equipment.

アセトン流量を 0.2~1.0ccm の間で変化させた。基板温度を 900°C とし、この時のフィラメント温度は 2000~2200°C の間であり平均は約 2100°C であった。反応は 10~60min の間で行なわれた。作成された試料はチャンバ内において常温まで冷やされ、その後取り出された。

Table 1 Condition of carbonization reaction.

Substrate	n-Si (001) 5×5mm
H ₂ flow rate (ccm)	100
Acetone flow rate (ccm)	0.2~1.0
Reaction pressure (Torr)	10
Substrate temperature (°C)	900
Reaction time (min)	10, 30, 60

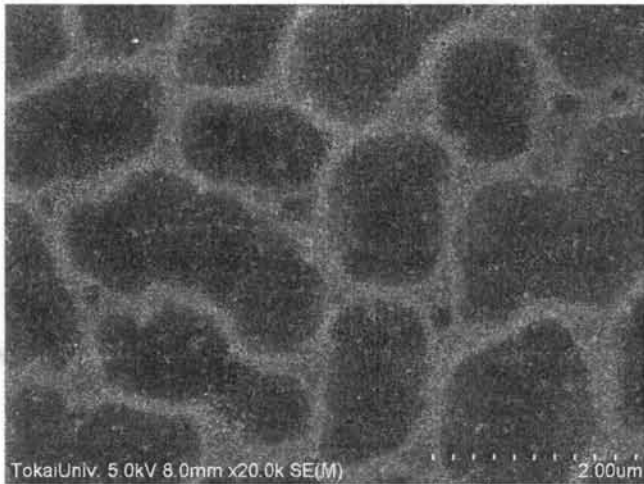
3. 試料の評価

作成された試料の表面形態を観察するために SEM を用いた。また、結合状態の評価には XPS を用いた。

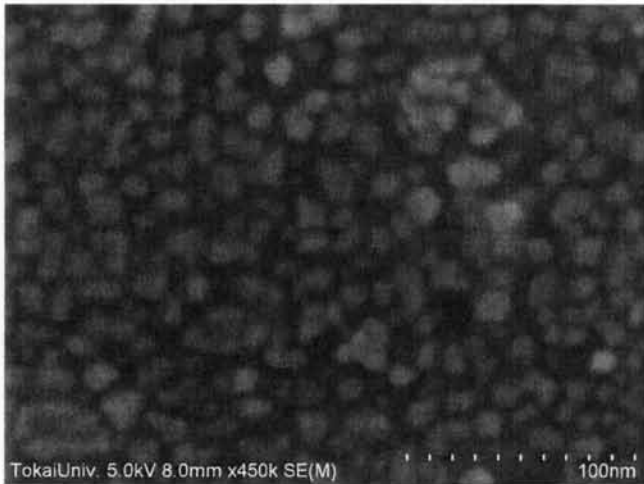
3.1 SEM による観察

Fig. 2 はアセトン流量 0.2ccm、反応時間 10min で作成された試料の表面 SEM 像である。Fig. 2(a)より、表面像からは四角い暗部の存在が確認できる。また、Fig. 2(b)は Fig. 2(a)より確認された暗部の一部を拡大したもので、自形を持った粒子状の生成物に覆われていることが確認できる。このような形状は試料表面全体において確認された。Fig. 3(a)はアセトン流量 0.2ccm、反応時間 10min で、Fig. 3(b)はアセトン流量 0.4ccm、反応時間 10min で作成された試料の断面 SEM 像である。試料表面直下には半球型、および逆ピラミッド型の空孔(void)が観察された。また、表面は void 上部まで薄膜で覆われていた。表面像で確認された暗部は薄膜下の void により、その領域での二次電子の発生が減少したために現れたものと考えられる。つまり、Fig. 2(a)における暗部の下に断面像で確認できる void が存在する。このような表面の構造は様々な条件により作成された試料において観察された。

SEM による観察から各条件において作成された試料の void の大きさをまとめた図が Fig. 4 である。ここでいう void の大きさは断面の観察より確認された void 上部の長さである。これより反応時間 10min において、アセトン流量の増加にともない void サイズが減少していることが分かる。また、アセトン流量 0.2 および 0.4ccm の条件で作成された試料を比較すると、反応時間の増加にともなう void サイズの増加はアセトン流量が多い 0.4ccm の方が小さいことが確認された。アセトン流量 0.2ccm、反応時間 60min においては void が極端に大きくなっているが、これは void が成長して隣り合った void が繋がったためこのような結果になったと考えられる。薄膜は Si 基板上に 70~140nm 程度の厚さで形成されたが、この中に炭素膜の層と SiC の層が混在している。詳しい膜の組成については 3.2 で述べる。

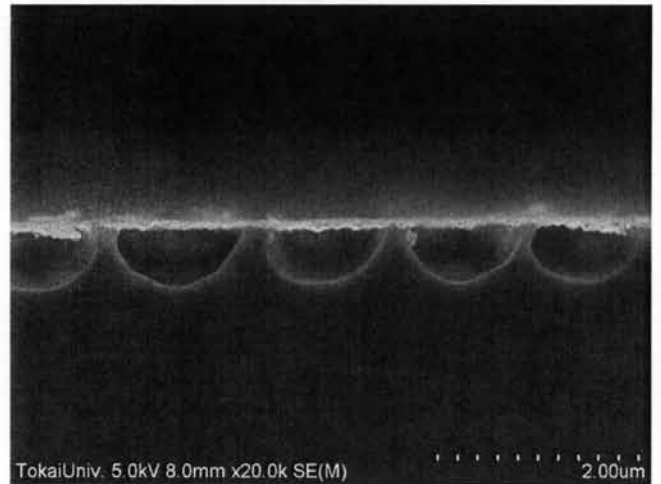


(a) A low-magnified image

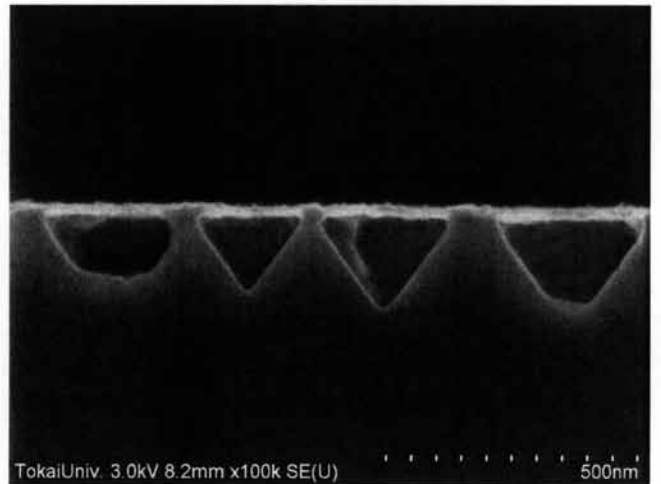


(b) A highly magnified image of dark area

Fig. 2 Surface SEM image of sample fabricated under 0.2ccm acetone flow rate and reaction time for 10 min.



(a) 0.2ccm acetone flow rate



(b) 0.4ccm acetone flow rate

Fig. 3 Cross-sectional SEM image of sample fabricated reaction time for 10 min.

3.2 XPS による原子結合状態の評価

XPS により観測される広域光電子スペクトル(サーベイスペクトル)からは試料表面を構成する元素を知ることができる。このサーベイスペクトルより、作成された試料から基板を構成する Si 以外に炭素(C), 酸素(O), またフィラメント材料である Ta が検出された (Fig. 5)。また、特定の電子軌道からのスペクトル(ナローバンドスペクトル)を詳細に測定することでピーク位置のシフト量から化学結合状態を推測することができる。本研究では Si2p と C1s スペクトルに対してナローバンドスペクトルの測定を行うことで、試料表面における SiC の形成を確認した。また、XPS による分析では Ar イオンパッタを併用することにより深さ方向における結合状態の変化についても検討を行なった。スパッタ条件は最表面を分析した後、加速電圧 0.5kV, 照射時間 0.5min で 1 回行なった。これは試料作成に使用したチャンバから XPS 装置に試料を導入されるまでに大気暴露されることによる、コンタミネーションの影響を避けるためである。次に加

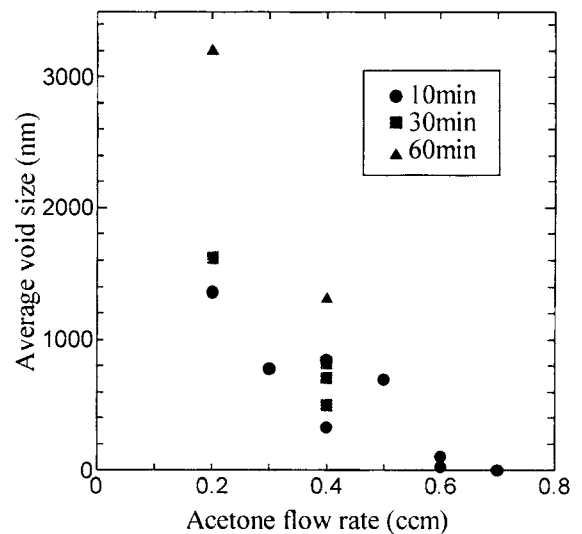


Fig. 4 Change in void size with acetone flow rate.

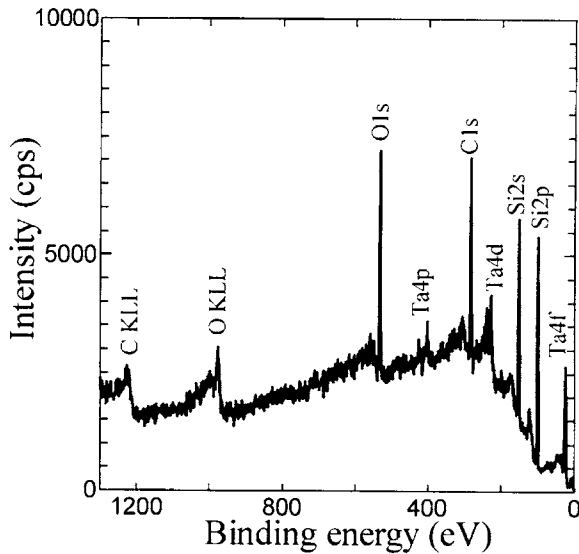
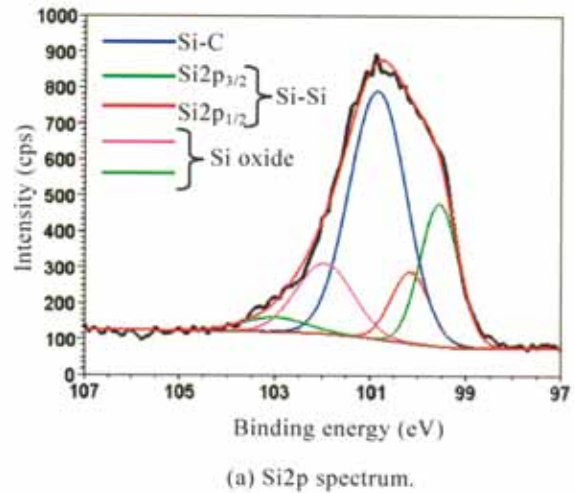


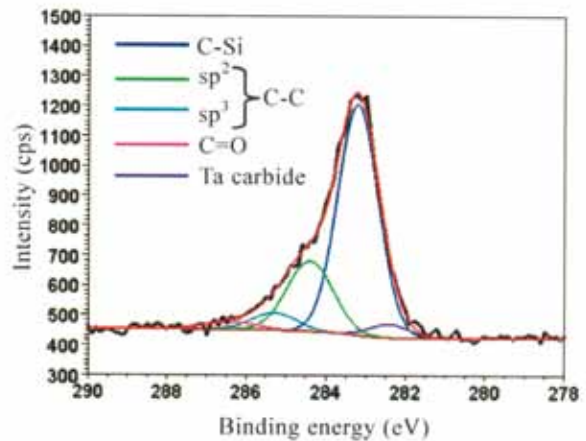
Fig. 5 Example of survey photo-electron spectrum observed by XPS measurement.

速電圧 2.0 kV, 照射時間 1min の条件で繰り返しスパッタを行い, それぞれの後に Si2p, および C1s のナローバンドスペクトルを測定した. 測定された光電子スペクトルを後述する波形分離することにより, 化学結合状態を評価した. 作成された試料より得られた Si2p, C1s 光電子スペクトルとガウス関数により波形分離を行なった例を Fig. 6 示す. これはアセトン流量 0.2ccm, 反応時間 30min で作成された試料に対し最初のスパッタを行なった後に測定された光電子スペクトルである. Si2p スペクトルからは 100.7eV 付近に, C1s スペクトルからは 283eV 付近に大きなピークが確認され, これらは SiC 形成にもなうピーク (Si-C および C-Si) である^{11, 12)}. Si2p スペクトルにおいて, 99.5eV および 100.1eV 付近は基板の Si 単体にもなう Si-Si 結合を示すピーク (Si2p_{3/2}, Si2p_{1/2}) である. スパッタを重ねることにより, 表面に Si が露出するとこれらのピークが大きく現れる. 楠らの報告^{11, 13)}によると, Si-C ピークは Si-Si ピークから 1~1.3eV 程度高エネルギー側へシフトするとされており, 本研究において観測されたピークもその範囲において確認された. また, 102eV および 103eV 付近は Si 酸化物によるピークである. C1s スペクトルにおける 234eV および 235eV 付近のピークはともに C-C 結合によるものであるがそれぞれ sp²結合と sp³結合に対応していると報告されている^{14, 15)}.

波形分離したスペクトルのうち Si2p スペクトルにおいては Si-C と Si-Si 結合によるピークに注目した. また, C1s スペクトルでは C-Si と sp² および sp³ 結合した炭素によるピークに着目した. Si2p および C1s スペクトルにおけるこれらのピークが深さ方向において変化する様子をまとめ Fig. 7 に示す. Fig. 7(a), (b) は Si2p スペクトルにおける変化をまとめた結果である. Fig. 7(a)においてアセトン流量 0.2ccm で作成された試料ではスパッタ回数が 1 回の時点で Si-C ピークが最大となっていることが確



(a) Si2p spectrum.



(b) C1s spectrum.

Fig. 6 Example of Si2p and C1s photo-electron spectrum observed by XPS measurement.

認できる. またその直後に Si-Si ピークが立ち上がりその後飽和していることから, スパッタにより試料表面に基板が露出したことが分かる. 基板が露出するまでに必要なスパッタは反応時間 10min と 30min ではほとんど変わらず, 形成された SiC の厚さは違いが無いといえる. 一方, Fig. 7(b)においてはアセトン流量 0.4ccm で作成された試料では, 反応時間による違いが確認でき, 30min で作成された試料の方が基板上の形成物が厚いといえる. また, Si-C ピークの最大となる位置も 30min で作成された方が深く, 試料表面に SiC 以外の堆積が考えられる. C1s スペクトルについてまとめたものが Fig. 7(c), (d) である. C-Si ピークに注目すると, その傾向は Si2p スペクトルにおける Si-C ピークの変化とほぼ一致していた. また, sp² および sp³ 結合による C-C ピークは表面付近のみに認められた. これらの結果から Si 基板表面には SiC 膜が形成されており, その上に炭素膜が堆積していることが分かった. また, C-C ピークには sp² の成分と sp³ の成分が混在しており無定形炭素であると言える.

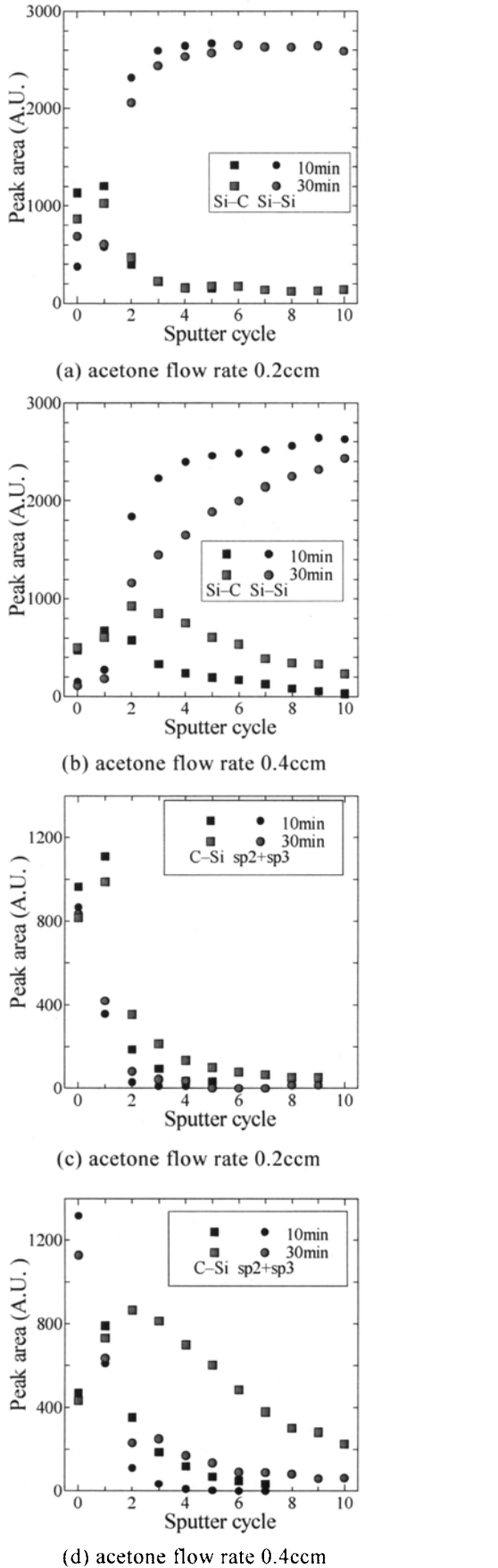


Fig. 7 Photo-electron spectrum change with depth.
 (a) and (b) Change in Si2p spectrum,
 (c) and (d) Change in C1s spectrum.

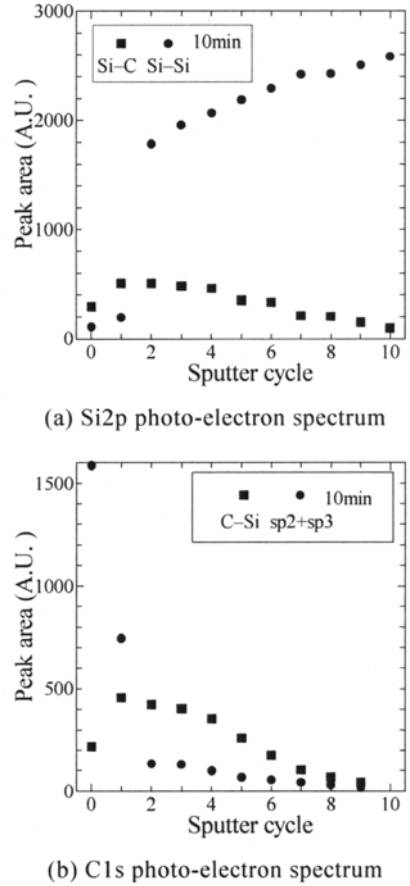


Fig. 8 Change in photo-electron spectrum of sample fabricated under 0.6ccm acetone flow and reaction time for 10min.

さらに、アセトン流量 0.6ccm、反応時間 10min で作成された試料から得られた XPS スペクトルをまとめたものを Fig. 8 に示す。Fig. 8(a)の Si2p スペクトルからはアセトン流量 0.4ccm、反応時間 30min において作成された試料より得られたものとよく似た結果が見られたが、Si 基板の露出はやや 0.6ccm で作成された試料のほうが早い。また、Fig. 8(b)の C1s スペクトルにおいては表面の炭素膜に由来すると考えられる C-C ピークが最も強く観察された。

3.3 SiC 膜形成の機構解明

上記の評価結果より、Si 基板表面における炭化膜の生成過程について検討する。SiC は Si 原子と C 原子により構成される化合物であるため、その膜を形成するためには両方の原子が供給される必要がある。本研究において炭素源はチャンバ内に導入されたアセトンガスである。反応系の中に Si 原子を供給できるものは基板以外に無い。基板表面近傍に void が形成されていることから、ここから Si が供給されたと考えられる。このような void は本研究とは異なった手法による Si 表面の炭化反応においても観察されており^{16, 17)}、このモデルを支持している。さらに、void からの Si 原子の遊離において H 原子の影響についても議論されている¹³⁾。また、Fig. 3(a)から分かるように、炭素源流量 0.2ccm で作成された試料で

は形成された膜の厚さと比較して void の体積が明らかに大きい。本実験の反応温度である 900°C においては Si 表面の H は脱離すると考えられるが、この結果から一部の Si は気相への脱離するエッチング起きているとみられる。本研究で確認されたような逆ピラミッド、または半球型の void は Si に対する異方性エッチングにおいても確認されている¹⁸⁻²⁰⁾。このことから、本実験における反応温度(900°C)が Si の沸点(2642°C at 1atm)に対し十分に低いことを考えると原子状 H によるエッチング効果が考えられる。

SiC 膜形成の様子を示した模式図を Fig. 9 に示す。Si 表面の炭化によるこのような SiC 薄膜の成長過程では、最後に形成された膜により表面が覆われることで基板からの Si 原子の供給が遮断される。また、炭素源の供給量に応じて核発生密度が増えることにより void 密度も上がる。void 間の距離が短くなることで void は SiC 膜により速やかに上面がシールされる。その結果炭素源流量の増加にともない void サイズが小さく観察されたと考えられる。さらに、void がシールされた後も炭素源が供給されたことにより、試料表面は無定形炭素膜に覆われたと言える。

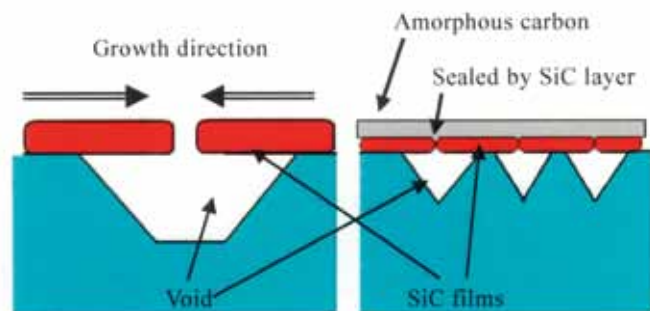


Fig. 9 View showing a frame format of SiC films growth model

4. まとめ

本研究では熱フィラメント CVD 装置を用いて Si 基板表面を炭化し、SiC 層の形成を試みた。作成された試料を SEM と XPS により評価した結果、Si 基板上において SiC 形成がされていることを確認した。Si 基板表面近傍には void の発生が観察され、そこからの Si 原子の供給およびアセトンからの C 原子の供給により炭化層が成長することが確認された。また、SiC 層上への無定形炭素の堆積も認められた。これは Si 基板表面が SiC により覆われて試料表面へと Si 原子が供給されなくなるためと考えられる。炭素膜の堆積はアセトン流量を増やし、反応時間を長くしたときに顕著であり、その結果アセトン流量が多いほど SiC 層形成の完了が早くなることが確認された。

今回の観察では形成された SiC 層の結晶性については評価することができなかった。今後は SiC 層の結晶性と配向性についての検討が挙げられる。また、形成された

SiC 膜上へのダイヤモンドの核発生を試みるにあたり、SiC 層上に堆積された炭素膜についても詳細な分析が必要となる。

謝辞

本研究における試料評価は本学高度物性評価施設において行なわれた。SEM、および XPS による試料評価において有益な御助言と御協力を頂いた本学研究支援・知的財産本部技術共同管理室宮本泰男氏、原木岳史氏に感謝する。

参考文献

- 1) 上本裕也、北島真: ワイドバンドギャップ・パワーデバイス、Matsushita Technical Journal, Vol. 52, No. 1, pp. 63-68 (2006).
- 2) 大橋弘通: パワーエレクトロニクス総論、応用物理、第 73 巻 第 12 号, pp. 1571-1574 (2004).
- 3) 広瀬洋一: ダイヤモンド気相合成法、材料化学、Vol. 28, No. 3, pp. 123-132 (1991).
- 4) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, Jap. J. Appl. Phys. 21, pp. L183-185 (1982).
- 5) Y. Hirose and Y. Terasawa: Synthesis of Diamond Thin Films by Thermal CVD Using Organic Compounds, Jap. J. Appl. Phys. 25, pp. L519-521 (1986).
- 6) 佐藤洋一、松本精一郎、加茂睦和、瀬高信雄: ダイヤモンドの気相合成、表面科学、第 5 巻 第 1 号, pp. 54-60 (1984).
- 7) S. Koizumi, T. Murakami and T. Inuzuka: Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surface by dc plasma chemical vapor deposition, Appl. Phys. Lett. 57 pp. 563-565 (1990).
- 8) T. Tachibana, Y. Yokota, K. Miyata, T. Onishi, and K. Kobashi: Diamond films heteroepitaxially grown on platinum (111), Phys. Rev. B 56, pp. 967-981 (1997).
- 9) X. Jiang, M. Fryda, C. L. Jia: High quality heteroepitaxial diamond films on silicon: recent progresses, Diamond Relat. Mater. 9, pp. 1640-1645 (2000).
- 10) H. Kawarada, T. Suesada and H. Nagasawa: Heteroepitaxial growth of smooth and continuous diamond thin films on silicon substrates via high quality silicon carbide buffer layers, Appl. Phys. Lett. 66, pp. 583-585 (1995).
- 11) I. Kusunoki and Y. Igari: XPS study of a SiC film produced on Si(100) by reaction with a C₂H₂ beam, Appl. Surf. Sci. 59, pp. 95-104 (1992).
- 12) V. C. George, A. Das, M. Roy, A. K. Dua, P. Raj and D. R. T. Zahn: Bias enhanced deposition of highly oriented β-SiC thin films using low pressure hot filament chemical vapour deposition technique, Thin Solid Films. 419, pp. 114-117 (2002)
- 13) 楠勲、高岡毅: シリコン表面の炭化反応、真空 第

- 41 巻 第 12 号, pp. 992-995 (1998).
- 14) X. B. Yan, T. Xu, S. R. Yang, H. W. Liu and Q. J. Xue: Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate, *J. Phys. D* 37, pp. 2416-2424 (2004).
 - 15) S. T. Jackson and R. G. Nuzzo: Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope, *Appl. Surf. Sci.* 90, pp. 195-203 (1995).
 - 16) I. Kusunoki, M. Hiroki, T. Sato Y. Igari and S. Tomoda: SiC film formation on Si(001) by reaction with a C₂H₂ beams, *Appl. Surf. Sci.* 45, pp. 171-187 (1990).
 - 17) J. P. Li and A. J. Steckl: Nucleation and Void Formation Mechanisms in SiC Thin Film Growth on Si by Carbonization, *J. Electrochem. Soc.* 142, pp. 634-641 (1995).
 - 18) 木村英樹: 太陽光発電の開発トレンド、技術と経済, No. 411, pp. 68-80 (2001).
 - 19) J. Kim, D. Inns, K. Fogel and D. K. Sadana: Surface texturing of single-crystalline silicon solar cells using low density SiO₂ films as an anisotropic etch mask, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, pp. 2091-2093 (2010).
 - 20) M. Moreno, D. Daineka and P. R. i Cabarrocas: Plasma texturing for silicon solar cells: From pyramids to inverted pyramids-like structures, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, pp. 733-737 (2010).