# 高品質窒化物半導体成長に向けたシリコン基板の表面炭化反応を用いた炭化ケイ素薄膜形成

出　浦　桃　子*

## Formation of SiC Thin Film using Surface Carbonization of Si Substrates for Growth of High-Quality Nitride Semiconductors

Momoko DEURA*

We have proposed the utilization of a SiC thin film formed using Si surface carbonization as a buffer layer of growth of nitride semiconductors on Si substrates. We aimed to clarify the carbonization mechanism using the SiC-$SiO_2$-CO equilibrium reaction system and to obtain a high-quality SiC thin film, on which will lead to high-quality nitride layers. Although the carbonization reactor for analysis of gas species was limited to use only at lower temperature, we constructed gas analysis system using infrared absorption. As for the growth of nitrides, appropriate gas supply sequences are necessary at the initial stage of the growth on SiC surface. Therefore, GaN was grown on commercially-available SiC substrates and we obtained the relationship between the gas supply sequence and crystallographic characteristics of GaN. Thereafter, GaN was grown on the SiC/Si substrates obtained by the Si surface carbonization. Proper conditions of gas supply sequences are extremely restricted than the case of SiC substrates.

## 1. 背景・目的

2014 年ノーベル物理学賞で話題になった窒化物半導体は，青色・白色発光ダイオード（LED）や高耐圧・高周波パワーデバイスなど，さまざまな光電子デバイス用材料として期待されている．しかし基板作製技術が未熟であるため，異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長が必須となっている．現在は一般にサファイア基板が用いられるが，今後の多様な応用展開を考慮して，高品質・大面積・安価・導電性制御性の利点をもつシリコン（Si）基板が注目されている．いずれの基板においても成長時にバッファ層が不可欠であるが，その材料の 1 つとして炭化ケイ素（SiC）が有効である．ここで，SiC を結晶成長しなくても，炭素原料ガスのみを供給しながら Si 基板を加熱するだけで，Si 表面の炭化反応により SiC 薄膜が得られる．我々はこの Si 表面炭化により得た SiC 薄膜をバッファ層として利用することを考え，平衡反応を利用した CO ガスによる炭化を提案している[1]．反応は熱力学データベースから作成可能な相安定図により決定されるため，炭化条件が炉の形状・種類によらず普遍的である．これは反応炉大型化の際に大きなメリットとなる．図 1 は，SiC-$SiO_2$-CO 系の反応である $SiO_2(s)+3C(s)=SiC(s)+CO(g)$（式 1）にもとづき作成した相安定図である．これを用いて実験したところ，SiC 安定条件で SiC 薄膜が得られたのに加え，本来 SiC が形成されないはずの $SiO_2$ 安定条件でも表面平坦な SiC 薄膜が形成された．したがって，本手法を確立するためには，系内で生じている反応を正しく把握し，反応メカニズムを解明する必要がある．

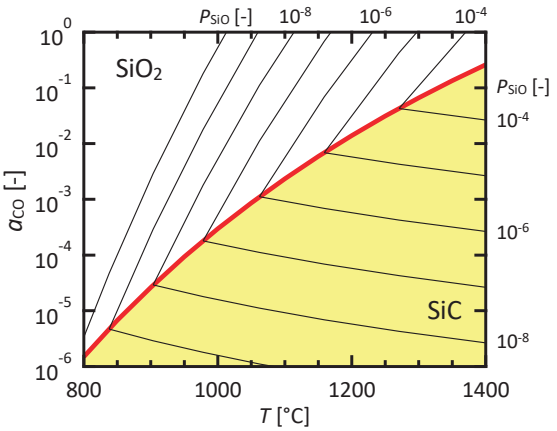


**図 1.** 式 1 にもとづき作成した相安定図．縦軸は CO 活量（分圧に相当）で，色付き部分が SiC 安定条件領域．また，蒸気圧の高い SiO 分圧線も記載してある．

そこで本研究では，SiC-$SiO_2$-CO 系平衡反応を用いた Si 表面炭化による SiC 薄膜形成において，炉内の反応を把握することにより炭化メカニズムを解明し，高品質な SiC 薄膜を得ることを目的とした．また，得られた SiC 薄膜上への窒化物半導体成長を行い，本手法の有効性を検討した．

2019年3月7日 受理
* 豊田理研スカラー
東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

## 2. 炭化炉内ガス分析システムの構築・Si 表面炭化実験

炭化炉内で生じている反応を把握するには，炉内に存在するガス種とその組成（濃度）を知ることが有効である．これまで，炉内ガス分析を行うための小型反応炉を製作し，使用準備を進めてきた．しかし，準備過程において加熱・測温・放熱に関してさまざまな課題が明らかになった．装置改造を含む対策等を行ってきたものの，当初予定していた，炭化実験と同等の温度域まで昇温困難であるとの結論に達した．一方，炉内ガス分析用の赤外分光装置に設置するガスセルの準備や配管接続等はほぼ完了した．Si 表面炭化実験については，助成者の（学外）前所属研究室に設置の装置を利用して行った．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[2,3]．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．

## 3. SiC 基板上への GaN 成長

本研究では，窒化物半導体の中で基幹材料である GaN から成長を行うこととした．しかし 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．その手法の 1 つに Al 原料の先行供給があるため[4]，市販 SiC 基板を用いてガスシーケンスを検討した．SiC 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．化合物半導体成長で一般的な V 族原料先行供給，III 族（Ga 原料）・V 族同時供給，Al 原料先行供給の 3 通りを検討したところ，図 2 に示すように，Al 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 Al 原料分圧・先行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 Al 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 Al が表面を完全に被覆しておらず，一方，供給過多では Al が凝集してしまうためと考えられる．

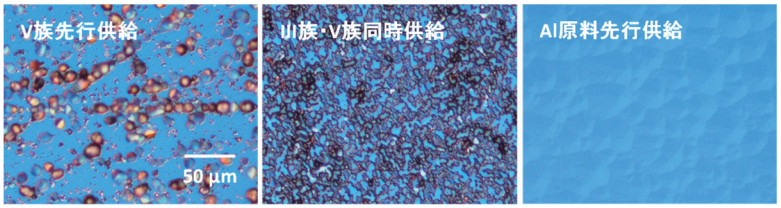


図 2. SiC 基板上に異なるガス供給シーケンスで成長した GaN 表面の微分干渉型光学顕微鏡像．Al 原料先行供給でのみ表面平坦な連続膜が得られた．

## 4. Si 表面炭化により得た SiC/Si 基板上への GaN 成長

異なる条件で炭化した SiC 膜厚および表面平坦性が異なる SiC(111)/Si(111)基板および市販 SiC 基板上に，同時に GaN を 1 μm 相当成長した．2)と同様に，すべての基板は成長直前に薬品洗浄した．また，2)で検討したとおり Al 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 Al 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，Al 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．図 3 に示すように，Al 先行供給条件を検討することにより，表面平坦かつ連続な GaN 膜を得ることに成功した．これは我々が提案する 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を示している．

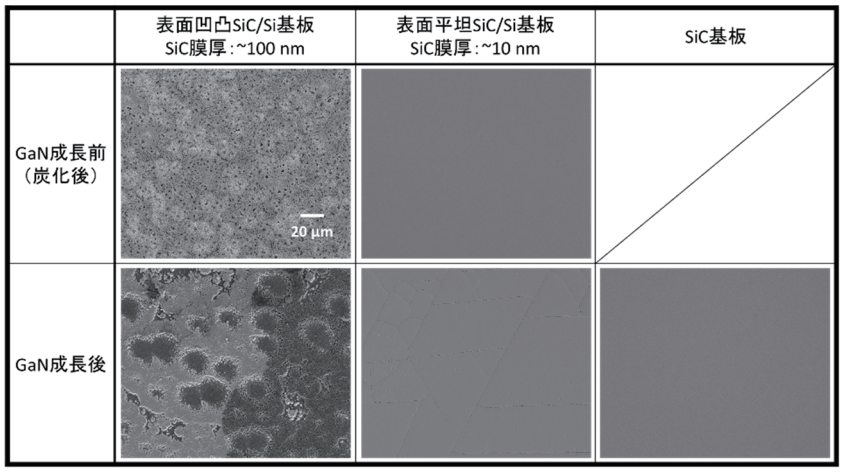


図 3. SiC/Si 基板または SiC 基板上に，表面平坦な SiC/Si 基板で最適な Al 原料先行供給条件を用いて成長した GaN 表面の走査型電子顕微鏡像．

## 謝辞

本研究の遂行にあたり，ご支援いただきました公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝いたします．

## REFERENCES

(1) M. Deura and H. Fukuyama, J. Cryst. Growth **434** (2016) 77.
(2) 出浦他，第 61 回応用物理学会春季学術講演会，18a-E13-5 (2014).
(3) 出浦他，第 34 回電子材料シンポジウム，Th3-28 (2015).
(4) Z. Sun *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 05FB06.