

SiHCl₃-C₃H₈-H₂系から成長させた β-SiC膜の特性

正員 古村 雄二[†] 正員 土岐 雅彦[†]
非会員 三重野文健[†] 非会員 前田 守[†]

Characteristics of β-SiC Films Grown from a SiHCl₃-C₃H₈-H₂ System

Yuji FURUMURA[†], Masahiko DOKI[†], Members, Fumitake MIENO[†] and Mamoru MAEDA[†], Nonmembers

あらまし SiHCl₃-C₃H₈-H₂系から1000°Cの成長温度、200Paの減圧下で、Si基板上にβ相のシリコンカーバイド(β-SiC)を成長させた。Si基板には4インチのシリコンウエハを用い、4°の軸ずれを有する(111)斜基板と、軸ずれの無い(100)基板の2種類の基板を用いた。実験範囲内の成長条件下で、(111)斜基板にはβ-SiCの単結晶膜が得られたのに対し、(100)基板上ではそれが得られないことが、X線回折と反射型高速電子回折(RHEED)の解析より分かった。β-SiC/Siの断面の透過型電子顕微鏡(TEM)による観察からは、β-SiC層を横切る高密度の結晶欠陥の存在していることが分かった。リン(P)をドーブしたβ-SiC層とp型のSi基板の間でn-pヘテロ接合を形成させ、その整流特性を調べたところ、逆方向領域2Vでの飽和電流密度は2×10⁻⁶A/cm²以下であった。

1. ま え が き

β-SiCは熱的・化学的に極めて安定で、高い電子移動度(1000cm²/V·s)、高い飽和ドリフト速度(2.7×10⁷cm/s)⁽¹⁾をもち、高温・高速・大電力用電子材料として有望視されている。しかしながら、その高い将来性に見合うほどには研究が十分でなかった。その理由の一つは、大型の単結晶が得難いことであった。最近、約1360°Cの温度で、化学気相成長法(CVD法)によりSi基板上にβ-SiC層をヘテロエピタキシャル成長させる方法が提案された。この方法は、β-SiCとSi間の20%の格子定数不整を緩和させる薄い層(バッファ層)をSi基板表面に前もって形成させた後に、CVD法でβ-SiCを厚くその上に成長させるというものである^{(2)~(6)}。この方法により初めて大面積のβ-SiC単結晶を再現性よく得ることが可能となった。しかし、1360°Cという温度は、SiCをSiバイポーラトランジスタのベース層の上に成長させワイドギャップエミッ

タとして応用する場合を例にすると、製造上、満足のいく温度でなく、低温化が更に望まれていた。

我々は、1000°Cという従来より低い温度で、Si基板上にβ-SiC層をバッファ層を介さずに直接に、成長させるCVD技術を開発したので、これを報告する。この成長技術の特徴となる点は、(1)SiHCl₃-C₃H₈-H₂のガス系を用いた点、(2)200Paという減圧成長である点、(3)1000°Cという従来より低い成長温度である点、(4)4インチという従来より大型のSiウエハを基板に用いた点である。気相中でのガスの分解・反応が抑止され、基板表面近傍に反応領域が限定される性質が比較的強いのが、(1)、(2)、(3)の条件の組合せで生れる特徴である。これらの条件下で、4°の軸ずれを有する(111)斜基板上に単結晶のβ-SiC層を成長させた。Pをドーピングして得たn型のβ-SiC層とp型のSi基板の間でヘテロ接合を形成させ、そのI-V特性についても調べたので述べる。

2. 実験方法

成長には誘導加熱式の減圧CVD装置を用いた。装置の概略を図1に示す。試料基板には、直径4インチ

[†]富士通株式会社半導体事業本部, 川崎市
Semiconductors Group, FUJITSU LIMITED, Kawasaki-shi,
211 Japan

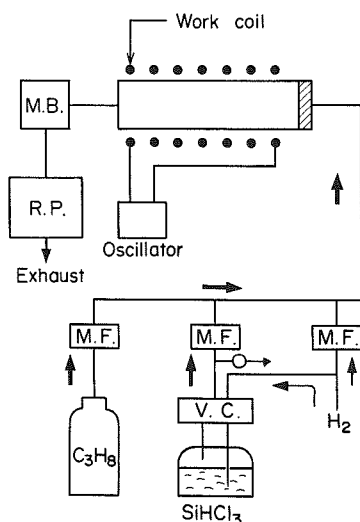


図1 実験装置の概略図
Fig.1 Schematic of the experimental setup.

のシリコンウエハを用い、特別な洗浄を行わずに購入のまま成長に用いた。基板はSiCを200 μ mの厚さに被覆したグラファイトサセプタ上にのせ、誘導加熱されたサセプタからの熱伝導で加熱した。基板の温度は、石英管の外からパイロメータで測定した。基板には、面指数が(100)の(100)基板と、 $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向に4°の軸ずれをもつ(111)斜基板の2種類を用いた。成長には、Si原料にトリクロロシラン(SiHCl₃)、C原料にプロパン(C₃H₈)、キャリアに水素(H₂)の各ガスを用いた。SiCのn型ドーピングには、PH₃のガスを用いた。各ガスの流量は、マスフローコントローラで制御した。SiHCl₃はタイラン社製ソースV(Source V)コントローラを用いてH₂でバブリングし、その一部をマスフローコントローラを通してリアクタ内に導入する形式を用いた。このとき、SiHCl₃の導入量は安定であるが、その値を正確に決めるのは困難であるので、ソースVに表示されるSiHCl₃流量とH₂流量の比と、導入時の圧力上昇分に相当するガス流量から単純に換算したSiHCl₃流量を便宜的に用いた。排気には10⁴l/minの排気速度のロータリーポンプとメカニカルブースターポンプを直列接続したシステムを用いた。ここでは、成長圧力はキャリアH₂の流量により変化することになるが、例えば、標準的に用いたH₂流量値7l/minのとき約200Paであった。成長温度は、成長速度の温度依存性を求めるための実験以外は、1000°Cとした。

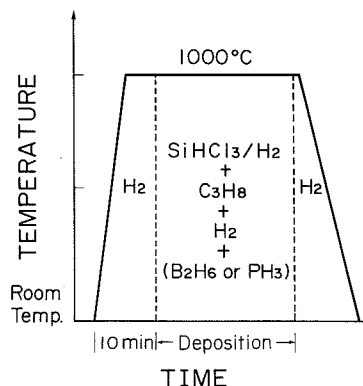


図2 成長温度のプログラム
Fig.2 Temperature program.

成長温度のプログラムを図2に示す。昇温開始時から誘導加熱発振器の出力電力を一定とすると、7~8分で1000°Cの温度に達する。昇温開始10分後からSiHCl₃、C₃H₈ガスを導入して成長を開始した。降温は、出力を停止させる急冷とした。

成長させた β -SiC層の膜厚は光学的に求めた。すなわち、数百nmの厚さの β -SiC膜の場合、可視域の反射スペクトルに現れる光干渉波形の山谷の位置波長と β -SiCの屈折率の値2.6から計算で膜厚を決めた。この値は、 β -SiC層とSi基板表面の段差測定(タリステップによる測定)で求めた値と±10%以内の誤差で一致した。膜表面のモロロジーの評価にはノマルスキー微分干渉顕微鏡を用いた。膜組成の評価には、光学吸収スペクトルの測定を行った。遠赤外領域の測定は、島津製作所社製IR400で、2000nm以下の波長域の測定は同社製UV360で行った。これらの測定には、光路に当る部分のSi基板をHFとHNO₃混液で溶かし去り、膜厚約1 μ mの β -SiCがSi基板の枠内に張られたものを作り試料として用いた。 β -SiC膜の結晶性の評価には、X線回折、反射型高速電子回折(RHEED)を用いた。 β -SiC成長層と基板Siの原子配列の様子を知るため、試料断面の200kVの透過型電子顕微鏡(TEM)像を観察した。

β -SiC膜の比抵抗値の評価には、四深針法を用いた。四深針法が可能であることは、p型Si基板とドーピングで得たn型のSiC層の間で、測定に十分な整流特性が得られることで確認した。比抵抗値としては、四深針法で測定したシート抵抗値と光学的に求めた膜厚の乗算値を用いた。 β -SiCのn型ドーピングには、成長時にPH₃を導入する方法と、Pをドーピングしたポリ

シリコン(比抵抗値 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)を $\beta\text{-SiC}$ 層上に被着させ、これを 1200°C で15分間 N_2 中でアニールしてPを熱拡散させる2通りの方法を用いた。 $\beta\text{-SiC}$ には、Niを被着させ、 400°C でアニールしてオーミック電極とした。 SiC 層を通した光による光電流を測定する目的には、Niを被着しない試料を用いた。 $I\text{-}V$ 特性の測定には、ウェハ基板を数mmの片に切断して、試料として用いた。

3. 実験結果

3.1 成長速度

後に述べるX線回折の解析より、 SiHCl_3 , C_3H_8 , H_2 の各ガス流量が $0.71/\text{min}$, $40\text{cc}/\text{min}$, $71/\text{min}$ で、温度 1000°C 、圧力 200Pa のとき単結晶 $\beta\text{-SiC}$ が(111)

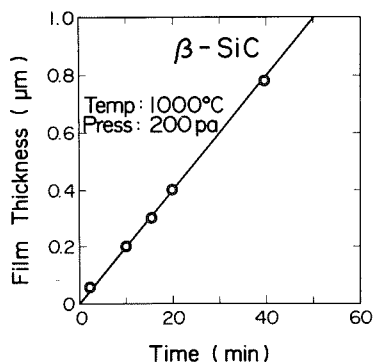


図3 膜厚の成長時間による変化
Fig.3 Film thickness versus growth time.

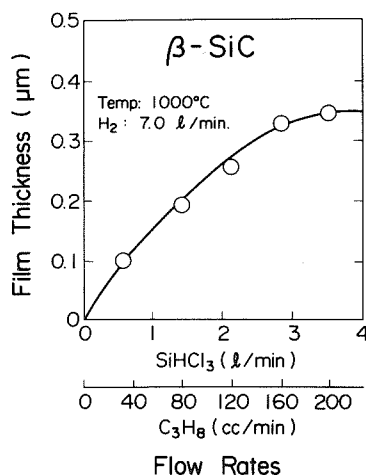


図4 膜厚のガス流量による変化。成長時間=5分
Fig.4 Film thickness as a function of gas flow rates. Growth time=5min.

斜基板上に得られたので、この条件を標準条件とした。この標準条件で成長させた $\beta\text{-SiC}$ 膜の膜厚の変化を成長時間の関数として求めた。それを図3に示す。膜厚は実験誤差内で正確に成長時間に比例している。標準条件における SiHCl_3 と C_3H_8 のガス流量比(700対40)を一定とし、絶対流量を変化させて5分間成長で得た $\beta\text{-SiC}$ 膜の膜厚を図4に示す。膜厚はガスの絶対流量と共に増加し、 SiHCl_3 流量が $31/\text{min}$ を越える付近より、やや飽和する傾向が見られる。以上の膜厚と成長時間・ガス流量に関する結果より、標準条件における成長速度値として $20\text{nm}/\text{min}$ が得られる。成長速度は H_2 の流量にも依存して変化した。 H_2 流量を変化させた(このとき、対応して成長圧力も変化する)ときの成長速度を図5に示す。 H_2 流量が $31/\text{min}$ 付近で成長速度はピークを示し、それ以上の流量域では、緩やかに

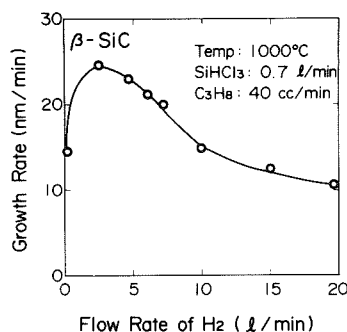


図5 成長速度の H_2 流量による変化
Fig.5 Growth rate as a function of H_2 flow rate.

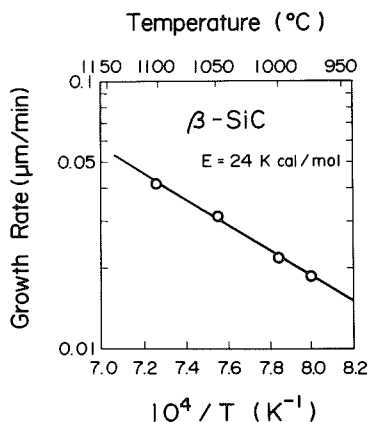


図6 成長速度の温度による変化
Fig.6 Growth rate as a function of growth temperature. Activation energy of $24\text{Kcal}/\text{mol}$ was derived.

減少する。成長速度は成長温度によっても変化する。それを図6に示す。他の成長パラメータを一定とすると、この実験の可変な温度の範囲は、975°Cから1100°Cまでに制限された。低温側では基板周辺部での β -SiC層表面のくもり(炭素を含むポリシリコンが成長する結果)が、また高温側では成長膜の基板からの剥離が、制限の原因となった。直線の傾きより、活性化エネルギー値を求めると、24 kcal/mol という値が得られる。この値は、松波らが $\text{SiCl}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ の常圧下の反応系で得た値25 kcal/mol⁽⁷⁾に近い。

3.2 表面状態の観察

SiHCl_3 と H_2 の流量を一定にし、 C_3H_8 の流量を10から70 cc/minにまで変化させたときの成長層表面のモロロジーの変化を図7に示す。 C_3H_8 流量の低いとき(10 cc/min未滿)、高密度積層欠陥をもち鏡面を呈するSiエピタキシャル膜が成長し、流量を増すと(10~30 cc/min)鏡面が失われる。適当な C_3H_8 流量(この実験の場合は40 cc/min)に達すると、成長膜は再び鏡面を呈し、更に C_3H_8 流量を増すと成長膜は、黒味を増

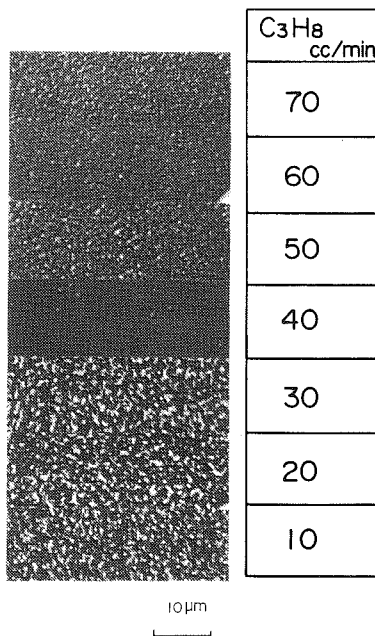


図7 成長膜の表面モロロジーの C_3H_8 流量による変化。 SiHCl_3 : 0.7 l/min, H_2 : 7 l/min, P=200 Pa, T=1000°C.

Fig.7 Surface morphologies of the films grown from a $\text{SiHCl}_3\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ system as a parameter of C_3H_8 flow rate. SiHCl_3 : 0.7 l/min, H_2 : 7 l/min, P=200 Pa, T=1000°C.

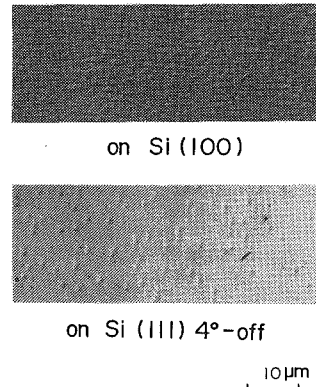


図8 β -SiC成長層の表面モロロジーの基板面指数による違い

Fig.8 Surface morphologies of β -SiC layers grown on Si substrates with different orientations.

しながら鏡面を失う。 C_3H_8 流量10 cc/minの膜のX線ロックアップカーブには、Siの(111)・(220)・(311)・(422)のピークが現れるから、この膜は多結晶Siである。流量30 cc/minの成長膜のロックアップカーブには、 β -SiCのピークとSiのピークの両方が混在している。

標準条件で成長させた β -SiCの表面モロロジーには基板の面指数による差が認められた。その典型的な例を図8に示す。(111)斜基板上的SiC膜には、方向のそろった点状の表面欠陥が散在するだけであるのに対し、(100)基板上的それには、凹凸が成長層表面全体に密集していて、平坦な部分は認められない。

成長の初期段階における β -SiC膜の基板被覆状態を簡単に評価するため、成長時間を変化させて得た膜厚20・40・60・80・100 nmの β -SiC膜を HF-HNO_3 混液に浸し、浸み込みによる剥離状態を観察した。膜厚が60 nm以上のものは、1時間以上の浸漬に対し耐性を示したが、40 nm以下のものは数秒にして剥離現象を示した。このことは、40 nm以下の膜厚では、SiC膜は基板を完全には被覆していないことを示す。

3.3 光学吸収スペクトル

標準条件から成長させた β -SiC膜の遠赤外透過スペクトルを図9に示す。800 cm^{-1} の波数位置にSi-C結合に相当するピークが見られる。他の結合Si-HやC-Hに相当するピークは、実験感度範囲内では見られない。図10に、2000 nm以下の波長領域の透過スペクトルを示す。光の干渉による山と谷が見られる。波長200~350 nmの範囲で感度を上げて測定したスペクトルの $(ddh\nu)^{1/2}$ を $h\nu$ (a :吸収係数, d :膜厚, $h\nu$:光子

エネルギー)に対してプロットして直線部分が $h\nu$ 軸を横切るエネルギー値を求めると、間接遷移ギャップエネルギー値として2.30eVの値が得られた。この値は、

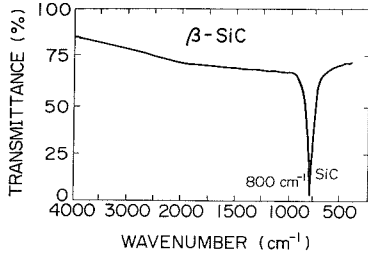


図9 IR透過スペクトル
Fig.9 IR transmittance spectrum.

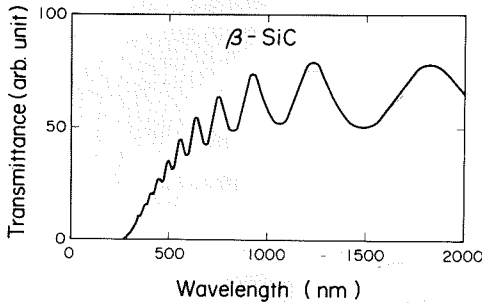


図10 透過スペクトル
Fig.10 Transmittance spectrum.

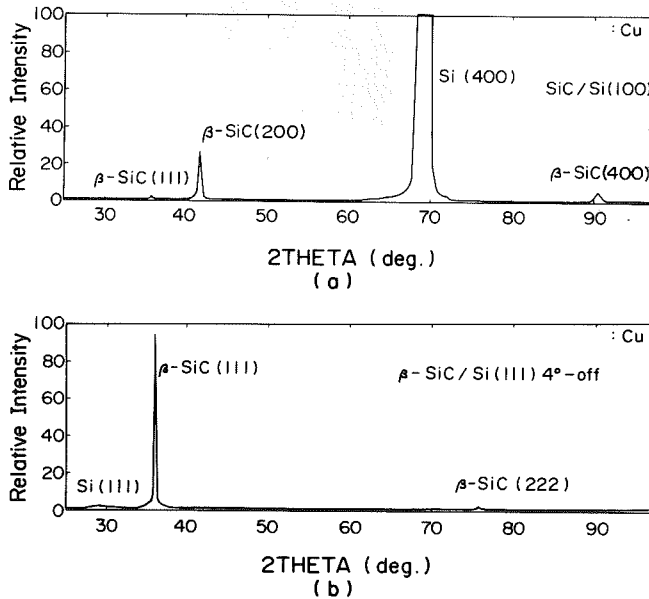


図11 X線ロックンクカーブ
Fig.11 X-ray rocking curves.

Nedzvetskiiら⁽⁸⁾が求めた値2.35eVに近い。

3.4 X線回折

標準条件から成長させたβ-SiC膜のX線ロックンクカーブを図11に示す。(100)基板上に成長させたとき、β-SiCの回折指数(200)・(400)の強いピークの他に、(111)の弱いピークが認められることから、得られたβ-SiCは多結晶である。これに対し、(111)斜基板上に成長させたとき、β-SiCの回折指数(111)・(222)のピークのみ認められることから、得られたSiCが単結晶膜であることが分かる。但し、これだけからは、(111)配向したグレインの集合膜の可能性が残るが、後に述べるRHEEDの結果で単結晶と確認される。結晶性を評価する上で、回折ピークの半値幅を調べることも有効である。図12に図11(b)中のβ-SiC(111)ピークを拡大して示す。半値幅は2θで約0.4°である。また、CuのK_{a2}線に相当すると思われる肩も、完全ではないが、弱く認められる。

3.5 RHEEDとTEM像

表面の凹凸を含めた結晶品質の評価のため、標準条件から成長させたβ-SiC膜のRHEED像を観察した。それを図13に示す。(100)基板のβ-SiC層のRHEEDスポットは横に広がっているから、成長層は多結晶であろう。これに対し、(111)斜基板上では、ストリーク状のスポットが得られることから、成長層は比

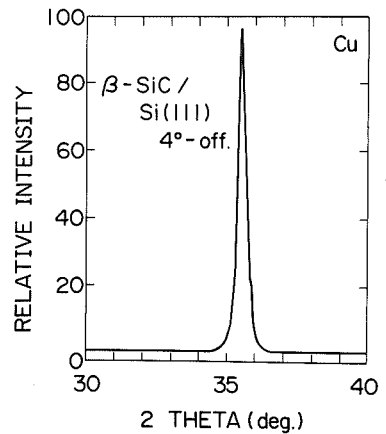
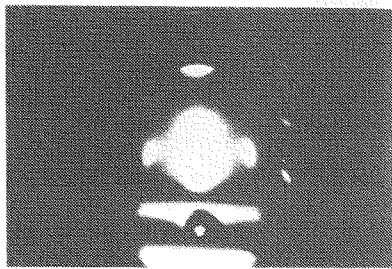


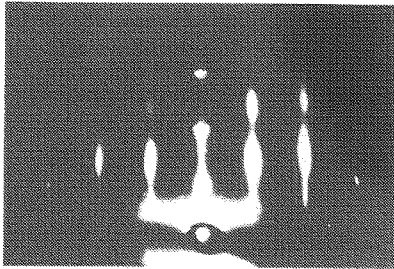
図12 X線ロックンクカーブの拡大図
Fig.12 X-ray rocking curve.

較的平坦な表面をもつ単結晶 β -SiCであることが分かる。これらのことは、表面モロロジーの観察結果(図8)とX線回折の結果(図11)とよく対応する。

β -SiC層とSi基板の界面における原子の配列は、成長機構の研究の立場から、興味深い。原子配列を直接に観察するため、(111)斜基板上に β -SiCを成長させた試料の断面TEM像を、 2×10^7 倍で測定した。それを図14に示す。規則正しく(111)面が積層されているSi基板側に比較して、SiCの側では、それがやや乱れている。写真の左側に見られる黒い部分は、低倍率のTEM像を観察すると、SiC層を横切って表面にま



on Si (100)



on Si (111) 4°-off

図13 反射型高速電子回折像

Fig.13 RHEED patterns of the grown β -SiC.

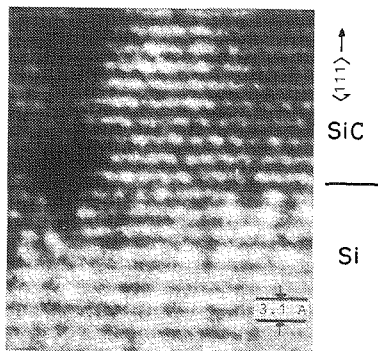


図14 β -SiC/Si界面の断面TEM像
Fig.14 TEM image of cross-sectional β -SiC/Si interface.

で達しているのが分かった。この黒い部分は、観察場所によっては、ある一定間隔で現れSiC層を横切る縞模様を呈していた。界面近傍のSi基板側の原子配列が基板深部の配列に比較して少し異なっているのも認められる。

3.6 電気特性

n型の β -SiCを得るため、 PH_3 をドーピングガスとして用いることを試みた。比抵抗値 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ のp型Si基板上に標準条件で成長させた β -SiC膜の比抵抗値の PH_3 流量依存性を図15に示す。比抵抗値は PH_3 流量の増加と共に減少し、本実験の範囲内では、 PH_3 流量が 80 cc/min のとき $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ にまで低下した。比抵抗値は PH_3 流量に単純に比例する関係で得られず、 PH_3 流量の増加と共に加速度的に低下する傾向を示す。これらの試料は、 β -SiC層と基板Siの間でn-pヘテロ接合を形成している。この接合のI-V特性の代表例を図16に示す。図16(a)は PH_3 を特に導入しなかった試料の、(b)は PH_3 を 80 cc/min の流量で導入した試料の特性である。 PH_3 の導入により得られたn型の β -SiCとp型の基板Siのn-pヘテロ接合が、整流特性を示すのが分かる。P元素のドーピングは、Pを含むポリシリコンからの熱拡散法によっても試みた。拡散の終えたポリシリコンを HF-HNO_3 混液で溶解除去し、 $3 \times 4 \text{ mm}^2$ の大きさに切断したものを試料として測定したI-V特性を図17に示す。光照射したときのI-V特性も合せて示してある。光照射には、プローバー照明用タングステンランプを用いた。試料表面での照度は約 700 lux であった。SiC表面にオーミック接触させた2本の針の間には、明らかな光電流は流れなかったことから、光によるキャリアの生成が、Si側で、この場

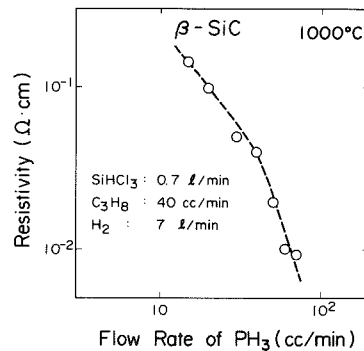


図15 β -SiC成長層の比抵抗値の PH_3 流量による変化
Fig.15 Resistivity of the grown β -SiC layers as a function of PH_3 flow rate.

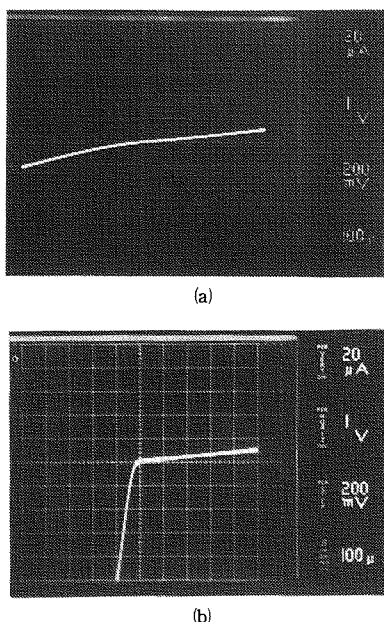


図16 β -SiC/Siヘテロ接合のI-V特性。
 $S=1 \times 1 \text{ mm}^2$; Si: p型 $10 \Omega \cdot \text{cm}$;
 β -SiC: 膜厚=200 nm, (a)アンドープ
 (b) PH_3 流量=80 cc/min.

Fig. 16 I-V characteristics of β -SiC/Si heterojunctions. $S=1 \times 1 \text{ mm}^2$;
 Si: p-type $10 \Omega \cdot \text{cm}$; β -SiC;
 (a) undoped, (b) PH_3 flow rate=80cc/min.

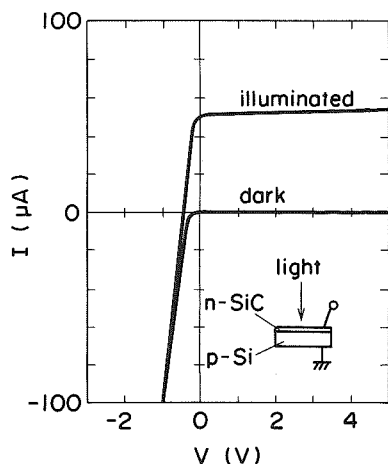


図17 β -SiC/Siヘテロ接合のI-V特性。
 $S=3 \times 4 \text{ mm}^2$; Si: p型 $10 \Omega \cdot \text{cm}$;
 β -SiC: 膜厚=200 nm, p拡散 (1200°C)

Fig. 17 I-V characteristics of β -SiC/Si heterojunction. $S=3 \times 4 \text{ mm}^2$;
 Si: p-type $10 \Omega \cdot \text{cm}$; β -SiC: 200 nm-thick,
 diffused with P at 1200°C .

合, 起きていることが確かめられた. この試料の逆方向のリーク電流密度値は, PH_3 の導入で得た試料よりも小さい. 逆方向2Vにおける電流密度値は, 約 $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ である.

4 検 討

4.1 成長法

これまで報告されている β -SiCのSi基板上へのヘテロエピタキシャル成長法と比較して, 本成長技術の特徴といえる点については, 1.のところで既に述べた. 少なくとも, X線回折, RHEEDで評価する範囲で単結晶と認められる β -SiC層を, (111)斜基板上に直接に成長させ得たことを, そこであげた(1)~(3)の特徴に結びつけて直接に説明することは, 本実験の範囲内では困難である. その説明のためには, 更に詳しい実験と解析が必要であろう. しかし, ここでは(1)~(3)に関連して特徴的な現象が得られるので, それを補足して説明しておきたい.

その一点は, C_3H_8 を導入せずに(1)~(3)の条件でSiのエピタキシャル成長を行うと, SiO_2 や Si_3N_4 の絶縁膜, および本実験で得た β -SiC膜の上には成長が起らずに, 露出させたSiの上には成長が起るという選択成長の現象が現れることである. 言い換えると, β -SiCの上に一定の大きさを越えてSiの核形成が起らない条件が満たされている. 一般に, 化合物をCVD法や類似の方法で成長させる場合, 成分元素を含むガスの流量は, ストイキオメトリを得るため厳密に制御されるが, 一方の成分元素が核形成を起し単体で成長し続けることがなければ, そのガスの流量が過剰なときでもストイキオメトリ膜が得られる例がある⁽⁶⁾. これを考慮すると, 本実験で標準条件より過剰な SiHCl_3 の流量のときでも, ストイキオメトリな β -SiC層が成長することが期待される. 実際, SiHCl_3 が標準より10%過剰な条件で成長させたところ, ストイキオメトリな β -SiC単結晶層が得られた. ストイキオメトリは, X線回折による格子定数の測定で確かめた. このように, (1)~(3)の条件から生れる一方の成分元素Siの成長の選択性が, 原料ガス SiHCl_3 の流量が多少変動しても, ストイキオメトリを保つ成長条件を作り出していると理解される. この性質は, 成長の再現性を得る上で重要である. 本成長条件で成分元素Siの成長の選択性を生み出しているものは, 高い線速度(成長管径と排気速度から単純に計算した指標値で400 cm/s)と低い成長温度 1000°C である. 塩化シランと H_2 の反応で

は次に示す反応種 SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiCl_2 , HCl が生れる¹⁰⁾. SiCl_2 の反応種は非常に活性なので、無選択に吸着する性質が強い. 選択性を得るには、この分圧をより低く抑える必要がある. 高い線速度と低い成長温度は、 SiCl_2 の分圧を低く抑える. SiCl_2 の分圧と線速度 (流速) の関係については、 $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ のガス系を例にした Aoyama らの研究¹¹⁾が、また温度との関係については、例えば Claassen らの研究¹²⁾がある.

単結晶の $\beta\text{-SiC}$ 層を成長させるには、成長圧力も重要なパラメータの一つになる. 排気速度を調節して、成長圧力を変化させることを試みたところ、成長圧力が、単結晶 $\beta\text{-SiC}$ を成長させるのに必要な SiHCl_3 と C_3H_8 の流量比の許容範囲に関係するという結果が得られた. すなわち、本成長において標準的に用いた 200 Pa という圧力下では流量比の許容範囲が $\pm 10\%$ であるが、400 Pa では $\pm 20\%$ 程度にまで広がった. この傾向は、本実験とは異なる成長系 $\text{SiCl}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2$ 系において $\beta\text{-SiC}$ 相を得るのに必要な圧力・ガス流量比・温度に関する Kingon らの研究結果¹³⁾と定性的に一致する. 但し、過度に (例えば 10^4 Pa にまで) 成長圧力を高めると、基板周辺部で単結晶が得られなくなる.

ガスの流量比だけでなく、絶対流量も得られる SiC 膜の結晶性に強く関係している. SiHCl_3 , C_3H_8 の流量が、それぞれ 0.7 l/min, 40 cc/min の標準条件で、(111) 斜基板上に単結晶の $\beta\text{-SiC}$ 層が成長するのに対し、流量を標準の 3 分の 1 に減ざると、単結晶の膜は得られない. このことは、 Si , C を含む反応種の一定値以上の分圧が単結晶成長に必要であることを示している. SiC が成長するための核の表面密度や反応種の泳動の範囲などと密接に関係した事象であろうが、詳しいことは本実験の範囲では不明である.

4.2 成長層の評価

X線回折の結果 (図11), RHEEDの結果 (図13) を見る限りにおいては、単結晶 $\beta\text{-SiC}$ 膜が (111) 斜基板上に成長している. しかし、TEM像を見ると (図14), 成長層は完全なものではなく、種々の形の結晶欠陥が層中にある. 但し、結晶欠陥が層中に認められるものの、成長層全体としては、(111)層が規則正しく積層されていることは、X線回折で (111)・(222) のピークのみ観測されたことと矛盾していない. TEM像の観察で、このような欠陥が認められない程度にまで成長条件を改良できる可能性はある. そのときには、図12に見られる $\text{CuK}\alpha_2$ 線に相当した肩の部分が分離されて測定されることも期待できる. このほか TEM像には、基板

Si の原子配列が基板内部と異なる部分があるのが認められる. 成長初期段階においては、 C 原子の結合により基板表面にある Si 原子は、一番安定な状態をとるための再配列を起す. また、 SiC と Si の格子定数不整合 20% に起因するひずみ応力が界面にかかる. これらのことが、基板内部と異なる Si 原子配列 (欠陥) が一部に認められる原因であろう.

4.3 電気的評価

P をドーピングした n 型の $\beta\text{-SiC}$ 層と p 型 $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ の基板 Si の間で形成した n-p ヘテロ接合の $I\text{-V}$ 特性は、通常の n-p ホモ接合同様の整流特性を示す (図 16, 17). これを説明するバンド図を得るために、 $\beta\text{-SiC}$ の真空準位から測定した価電子帯上端の深さを、光電子放出スペクトルの解析から求めた. その光電子放出スペクトルを図18に示す. $\beta\text{-SiC}$ の価電子帯上端が、真空準位より 5.63 eV の深さにあることが、スペクトルより分かる. この値に相当した Si の値として、5.17 eV を用い、 $\beta\text{-SiC}$, Si のバンドギャップエネルギー E_g

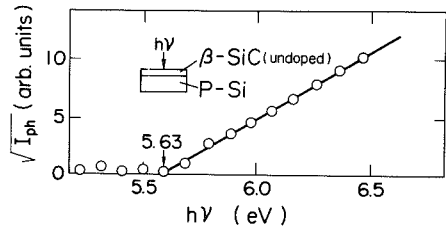


図18 $\beta\text{-SiC}$ の光電子放出スペクトル
Fig.18 Photoemission spectrum of the undoped $\beta\text{-SiC}$.

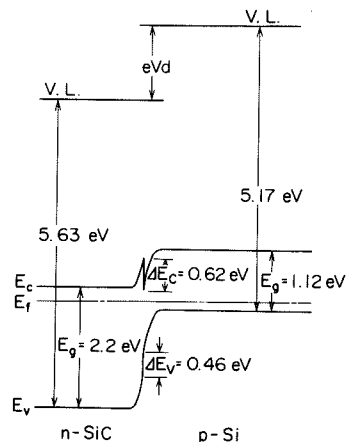


図19 $\beta\text{-SiC/Si}$ n-p ヘテロ接合のバンド図
Fig.19 Band structure of $\beta\text{-SiC/Si}$ n-p heterojunction.

の値として、2.2, 1.12 eVを用いて、β-SiC/Siのヘテロ接合のバンド図の一例を定性的に求めた。それを図19に示す。電気的に活性な不純物濃度の関係から、種類のバンド図を考えることができるが、ここに示した一例は、図16, 17の整流特性を定性的によく説明する。バンド図に従えば順方向電流を支配しているキャリアは、n型のSiC層から接合を横切ってSi側に注入される電子であろう。このとき、Si側からの正孔注入が原理的に無視できる。しかし、界面準位も考慮にいたれた実際により近いバンド図を得るには、界面での再結合電流成分を評価することが今後必要である。

5. むすび

SiHCl₃-C₃H₈-H₂系から1000°Cの温度で、直径4インチのSi(111)斜基板上にβ-SiC単結晶層を成長させた。Pをドーピングしたβ-SiC層とSi基板の間で形成させたn-pヘテロ接合の整流特性も、デバイス作製に十分耐え得る程度に良好(逆方向領域2Vで、飽和電流密度値は 2×10^{-6} A/cm²以下)であった。1000°Cという成長温度と4インチというウエハ口径は、β-SiCを高温半導体材料として利用する上で、実用的な意味での前進であろう。しかし、まだ残されている課題は多い。不純物N・P・As・B・Alなどのイオン注入とその活性化の研究、不純物のエネルギー準位の研究、結晶欠陥の制御技術の研究など、今後の研究成果が期待される。β-SiCが、その高い半導体性能指標を生かし、耐熱・耐放射線デバイス材料として実用化される日は、遠くないと確信する。

謝辞 本研究を進める上で、協力して頂いた中沢努、伊藤喜久雄両氏、分析に関し指導を頂いた小林郁朗氏、光電子放出のデータと助言を頂いた富士通研究所杉井寿博、伊藤隆司両氏に感謝いたします。また柳田公雄プロセス開発部長には、多くの御助言と励ましを頂きました。ここに合せて深謝いたします。

文 献

- (1) D. K. Ferry : "High-field transport in wide-band-gap semiconductors", Phys. Rev. B, 12, 6, pp.2361-2369 (1975).
- (2) S. Nishino, Y. Hazuki, H. Matsunami and T. Tanaka : "Chemical Vapor Deposition of Single Crystalline β-SiC Films on Silicon Substrate with Sputtered SiC Intermediate Layer", J. Electrochem. Soc., 127, 12, pp.2674-2680 (1980).
- (3) 吉田, 作間, 三沢, 佐々木, 権田 : "CVD法による3C-SiCの作製と高温における電気的性質", 電学

- 会電子材料研資, EFM-84-28 (1984).
 - (4) S. Nishino, H. Suhara and H. Matsunami : "Reproducible Preparation of Cubic-SiC Single Crystals by Chemical Vapor Deposition", Extended Abstracts of 15th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, pp.317-320 (1983).
 - (5) K. Sasaki, E. Sakuma, S. Misawa, S. Yoshida and S. Gonda : "High-temperature electrical properties of 3C-SiC epitaxial layers grown by chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., 45, 1, pp.72-73 (1984).
 - (6) H. Matsunami, S. Nishino and H. Ono : "Hetero-epitaxial Growth of Cubic Silicon Carbide on Foreign Substrates", IEEE Trans. Electron Devices, ED-28, 10, pp.1235-1236 (1981).
 - (7) H. Matsunami, S. Nishino and T. Tanaka : "Heteroepitaxial Growth of β-SiC on Silicon Substrate using SiCl₄-C₃H₈-H₂ System", J. Cryst. Growth, 45, pp.138-143 (1978).
 - (8) D. S. Nedzvetkii, B. V. Novikov, N. K. Prokofeva and M. B. Reifman : "Free and Bound Excitons in β-SiC Crystals", Sov. Phys.-Semicond., 2, 8, pp.914-919 (1969).
 - (9) P. D. Dapkus, H. M. Manasevit and K. L. Hess : "High Purity GaAs Prepared from Trimethylgallium and Arsine", J. Cryst. Growth, 55, pp.10-23 (1981).
 - (10) J. Nishizawa and H. Nihira : "Mechanisms of Chemical Vapor Deposition of Silicon", J. Cryst. Growth, 45, pp.82-89 (1978).
 - (11) T. Aoyama, Y. Inoue and T. Suzuki : "Gas Phase Reactions and Transport in Silicon Epitaxy", J. Electrochem. Soc., 130, 1, pp.203-206 (1983).
 - (12) W. A. P. Claassen and J. Bloem : "The Nucleation of CVD Silicon on SiO₂ and Si₃N₄ Substrates", J. Electrochem. Soc., 127, 8, pp.1836-1843 (1980).
 - (13) A. I. Kingon, L. J. Lutz, P. Liaw and R. F. Danis : "Thermodynamic Calculations for the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., 66, 8, pp.558-566 (1983).
- (昭和60年12月27日受付)

古村 雄二



昭47東北大・工・電子卒。昭54同大学院博士課程修了。同年、富士通入社。以来、半導体プロセス技術開発の仕事に従事。工学博士。応用物理学会会員。



土岐 雅彦

昭58室蘭工業大学・工・応用物
性学科卒。同年(株)苫小牧臨床検査
センター入社。ラジオアイソトープ
試薬の研究開発に従事。昭60富士
通に移り、半導体プロセス技術の研
究開発に従事、現在に至る。応用物

理学会, IEEE各会員。



三重野文健

昭56東京理科大・大学院(物理
化学)修士課程了。同年富士通入社。
半導体事業部に属し、半導体プロセ
ス技術の研究、開発に従事、現在に
至る。応用物理学会, ECS各会員。



前田 守

昭39金沢大学・理学部化学科卒。
神戸工業(株)を経て、富士通(株)半
導体事業本部に勤務。半導体デバイ
スのプロセス技術の研究開発に従事。