研究速報

光 CVD 法による SiC エピタキシャル薄膜
の作製と光照射効果

大阪大学産業科学研究所 中松 博英, 平田 和彦, 河合 七雄

Hirohide Nakamatsu, Kazuhiko Hirata and Shichio Kawai: Photo-assisted CVD of Epitaxial SiC Films on α -Al₂O₃ Substrate and Light Irradiation Effects.

Epitaxial SiC films grow on α -Al₂O₃(0001) substrates under the irradiation of UV light from an ArF excimer laser or a deuterium discharge lamp. The irradiation of laser beam is effective to assist the formation of the interface between the SiC film and the Al₂O₃ substrate. Epitaxial SiC films which are very adhesive to the substrate, are grown at a low temperature. Irradiation to the substrate is essential to these effects. At an initial stage of film growth, nucleation density is increased and the contact between SiC and α -Al₂O₃ is improved by the irradiation. The irradiation of the light with the wavelength shorter than about 380nm is effective to obtain the adhesive epitaxial films. This wavelength is discordant with the light absorption range for the reaction gases(Si₂H₆, C₂H₂), Al₂O₃ and SiC. The light absorbents which exist only at the substrate surface (as possible examples, SiC clusters and surface states of Al₂O₃) improve the film growth on the substrate. (Received January 13,1989)

1. 結言

薄膜を作製する際に、紫外または可視のレーザ光の照射は、熱のみの場合に見られる不要な反応をおさえ、薄膜作製に必要な表面拡散や分解反応などを促進するのに効果的であると考えられている。薄膜成長の低温化、薄膜成長速度の増大、結晶性向上などが期待されている¹⁾。光照射によって膜質が向上することは報告があるが、今後の発展を図るためには、気体分子から薄膜成長に至る様々な反応の中で、どの様な素過程が光照射によって影響を受けて膜質向上をもたらすかを明らかにする必要がある。

高温でも動作する半導体への応用を目指して、良質の SiC 結晶を得るための研究のなかでヘテロエピタキシャル SiC を作製する試みがされている²⁾。基板として Si または α -Al₂O₃ が用いられているが、合成温度が高いことが問題点の一つである。特に、Al₂O₃ 基板の場合、化成蒸着によってエピタキシャル薄膜を得たと報告されているが、0.2 μ m 以上の厚さになると薄膜が剝離する³⁾。

紫外レーザ光照射 CVD によって α -Al₂O₃ 上に強く密着した SiC エピタキシャル薄膜が比較的低温で得られることを報告した^{4,5)}。本報告では、光照射条件、すなわち、平行ならびに基板照射、光の波長などを変えてエピタキシャル薄膜の作製を行い、薄膜成長過程で光の効果がどのように見られるかを探索した。

2. 実験

薄膜作製に用いた超低压のレーザ CVD 反応装置を Fig. 1 に示す。この反応装置を 2 μ Pa 以下に排気した後、反応ガスを数 mPa から 10 数 mPa 流す。パルス周波数 180 Hz の ArF エキシマレーザからの波長 193 nm の光は Al₂O₃ の窓を通して反応装置に導入され、基板及び反応ガスを

照射する。反応ガスは Si_2H_6 (99.99%) と C_2H_2 (99.9999%) を使い、ノズルから基板に吹き付けられる。容器内での圧力をイオンゲージによって測定することによって反応ガスの量を制御している。イオンゲージの読みはガス種による感度の補正を行っていない。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板はシリコンヘテロエピタキシャル薄膜用のものを脱脂、アルカリ及び酸洗いし清浄な窒素ガス中で乾燥した。清浄な表面を

Fig. 1 Very-low pressure laser CVD apparatus.

得るために⁶⁾、反応容器内で $50\ \mu\text{Pa}$ 以下の真空のもとで 1170°C に加熱した。基板は Ta 板上に固定され背面からの電子線加熱により薄膜作製温度に上昇させ、光学式放射温度計によって温度の測定を行った。基板の表面にとりつけた Ta 片の測定温度を基板温度とし、また、SiC 薄膜が堆積した基板と Ta 片の温度がほぼ一致していることを確認している。

輝線のない広い波長分布を持つ重水素ランプからの紫外光を波長可変の励起源として使用した。小さな発光領域からの光を石英ガラスレンズによって集光し基板上に照射した。光の選別は短波長カットフィルタを利用し、強度はサーモパイルを用いて基板の位置にあたる距離で測定した。

3. 結果と考察

3.1 エピタキシャル成長

作製した SiC エピタキシャル薄膜と基板の方位関係を反射電子線回折によって調べた。エピタキシャル薄膜の回折パターンは、3C 型 SiC の回折斑点と弱い菊池線が見られた。SiC と Al_2O_3 が同時に見える境界部に電子線を入射することによって、

$$3\text{C SiC}(111) // \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)、$$

$$3\text{C SiC}[11\bar{2}] // \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]$$

の方位関係をもつと結論された。ここでは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 格子は六方晶の指数付けを行なった。この結晶方位の関係は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面の酸素のつくる六角形の格子上に平行に SiC の六角形の格子が積み重なっていることになる。この場合の両者の格子の不整合は、SiC が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ より 12% 大きい。また、薄膜堆積方向のみに発生する双晶が見られた。

薄膜成長速度はガス供給量の増加とともに大きくなり、一方、基板温度を 980°C から 1150°C

に変化させても、成長速度はほとんど変化しなかった。したがって、薄膜成長は反応ガスの供給量に律速されている。そして、光照射による膜厚の増減は認められなかった。

3. 2 光照射効果

レーザ光の照射の有無によって薄膜成長がどのように変化するかを調べた。基板温度が 980°C の時、レーザ光の照射では密着性の良いエピタキシャル薄膜が得られる。レーザ光照射をしないと多結晶の薄膜となった。基板温度 1150°C の場合、レーザ光照射をしないと主に多結晶、部分的にエピタキシャル成長した薄膜が得られた。しかし、エピタキシャル部分は自然に剝離して小片になった。すなわち、レーザ光の照射はエピタキシャル成長する温度を下げると同時に薄膜の密着性を向上させる効果があるといえる。つまり、 Al_2O_3 と SiC との結合の強い界面の形成に光の効果がみられたといえる。実際、薄膜成長の初期だけ光を照射することで同等の結果を得ている。

薄膜成長初期の様子を高分解能の走査電子顕微鏡により観察した (Fig. 2)。光照射がない場合は、生成した板状結晶は基板に対し垂直になっている部分が多く堆積粒子間の間隙が多いものであったが、光照射しながら堆積させたものでは基板を覆うように結晶が生成しており、 Al_2O_3 との接触の良いものであった。また、光照射により結晶粒子の数も多くなっており、 Al_2O_3 上での SiC の核発生が多いことがわかる。

密着性の高い SiC エピタキシャル薄膜の生成にどのような化学種の光励起が効果的であるのか調べるために、まず、基板と平行にレーザ光を導入し、反応ガスのみを励起した。このとき、光照射の無いときと同等の薄膜が得られ、 C_2H_2 と Si_2H_6 の光励起はエピタキシャル成長に無関係であった。次に、レーザ光の代わりに広い波長分布を持つ重水素ランプからの光を短波長カットフィルタを通して基板に照射した。重水素ランプの光は弱く、薄膜に多結晶が少し混在したが、エピタキシャルの部分はレーザ光を用いたときと同様に密着性の高いものであった。Fig. 3 に薄膜の密着性の波長依存及び反

応ガス、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および 3C-SiC の光吸収領域を示した。反応分子の C_2H_2 と Si_2H_6 の光吸収はそれぞれ 220 nm と 200 nm より短波長でみられるが、これより長波長の領域でも密着性のよいエピタキシャル薄膜が得られている。しかし、 380 nm より長波長の照射では光の効果はない。これはフィルタによ

Fig. 2 SEM images for the initial stage of film growth: (a) with and (b) without laser irradiation.

って光強度が減少したためでなく波長によるものであることを、310 nmのフィルタを用いたときさらに強度を下げることによって確認している。この波長に光吸収をもつ可能性のあるものとしては、吸着副生成物、成長初期のSiCクラスタ、 α - Al_2O_3 表面準位が考えられるであろう。例えば、 α - Al_2O_3 表面準位は3.8 eVと4.2 eVにあることが知られている⁷⁾。

以上の結果を総合すると、密着性のよいエピタキシャル薄膜成長は、反応ガスの C_2H_2 や Si_2H_6 、 α - Al_2O_3 基板および3C-SiC薄膜の光吸収に

無関係である。したがって、上に例示したような基板表面だけに存在する化学種の光吸収が有効であり、これが光励起されて、エピタキシャル成長を促し、また Al_2O_3 と結合の強い界面を形成することを助けていると考えられる。

Fig. 3. Wavelength dependence of laser irradiation effect on the film adhesion.

文 献

- 1) M. Hanabusa: Materials Science Reports, 2(1987), 51.
- 2) W. v. Munch: Landolt-Börnstein, M. Schulz and H. Weiss, Ed. Springer-Verlag, Berlin(1984), 403.
- 3) 三沢, 吉田, 権田: 真空, 25(1982), 727.
- 4) H. Nakamatsu and S. Kawai: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 97(1987), 189.
- 5) H. Nakamatsu, K. Hirata and S. Kawai: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 101(1988), 397.
- 6) C. C. Chang: J. Vac. Sci. Technol., 8(1971), 500.
- 7) J. Olivier and R. Poirier: Surf. Sci., 105(1981), 347.