

Title	SiC/SiO ₂ 構造の低温作成とその物性
Author(s)	櫻井, 岳暁
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2150
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

SiC/SiO₂ 構造の低温作成とその物性

櫻井 岳暁

2001年9月

大阪大学産業科学研究所
セラミック機能材料研究分野

SiC/SiO₂ 構造の低温作成とその物性

櫻井 岳暁

～ 目次 ～

第一章 序論	3
第二章 試料作成と計測方法	13
第三章 過塩素酸による 203°Cでの SiC/SiO ₂ 構造の低温形成	29
第四章 過塩素酸により 203°Cで作成された SiC/SiO ₂ 構造の電気特性	41
第五章 過塩素酸による 203°Cでの Si/SiO ₂ 構造の低温形成及び電気特性	51
第六章 バイアス印加 XPS 法を用いた SiC/SiO ₂ 界面の界面準位の観測	63
第七章 酸化条件の異なる酸化膜を用いた SiC/SiO ₂ 界面準位の観測	75
第八章 結言	87
付録 酸化膜の成長機構	89
参考文献	94
研究業績リスト	100
謝辞	103

第一章 序論

1. 緒言

シリコンカーバイド (SiC) は、IV族元素であるシリコン (Si) と炭素 (C) が交互に並んだ化合物半導体である。SiC はバンドギャップが約 3 eV のワイドギャップ半導体であり、熱伝導度が約 3 倍、耐絶縁破壊電界強度が約 10 倍、Si より優れた物性を有している (表 1) ⁽¹⁾。このため、SiC の優れた物性を利用したデバイス開発は、古くより注目されていた。一方、SiC は常圧で液相が存在しないため、Si で確立している液相からの結晶成長技術が利用できない。また、多数の結晶多形 (図 1) を有するため、単一の構造からなる単結晶を取り出すことが困難である。これにより、SiC デバイス開発初期 (1970 年代) には良質の基板を得ることができず、開発はあまり進展しなかった。

SiC 技術開発のブレークスルーは、1980 年代に入り昇華現象を利用した改良 Lely 法が開発され、結晶成長技術が確立したことにより始まった ⁽²⁾。これにより、大面積の単結晶が得られるようになり、ウェーハが市販されるに至った。その結果、SiC の結晶成長、物性評価、プロセス開発の研究が目覚ましい速度で進行している。現在直径 2 インチのウェーハが市販されており、研究段階であるが 3 インチ以上のウェーハも作製可能である ⁽³⁾。このように優れた物性に加え、ウェーハが入手し易くなったことから、近年 SiC デバイス開発が大幅に進展し、中でもパワーデバイスへの適用が注目を集めている。

大電力の変換・制御を目的とした半導体パワーデバイスは、家庭電化製品、自動車、電力変換器などの駆動回路に組み込まれており、製品の性能を決める重要な役割を果たしている。また近い将来、電気自動車が出現するなど、電気エネルギーへの依存度が高まるため、パワーデバイスの需要は急速に拡大することが予想されている。同時に、今まで以上に高出力で電力損失量の小さなデバイス開発が要求されている。ただし、パワーデバイスは半導体材料の物性値 (絶縁破壊電界強度・移動度・熱伝導率) により性能限界が決まるという問題がある。近年、これまで用いられてきたシリコンが性能限界

Semiconductor	Si	GaAs	SiC	
			3C	6H
band gap E_g (eV)	1.1135	1.428	2.20	2.86
(transition type) *	(ID)	(D)	(ID)	(ID)
thermal conductivity κ (W/cmK)	1.51	0.54	4.9	4.9
mobility μ electron ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	1500	8500	800	460
hole	450	420	70	10
dielectric const. ϵ_s	11.9	12.91	9.72	9.66 ^a , 10.03 ^c
ϵ_s	11.6	11.10	6.52	6.52 ^a , 6.70 ^c
saturated drift velocity v_s (cm/s)	1×10^7	2×10^7	2.7×10^7	2.0×10^7
breakdown field E_B (V/cm)	3×10^5	4×10^5	3×10^5	3×10^6

* D: direct transition type. ID: indirect transition type

表 1. Si、GaAs、3C-、6H-SiC の物性比較

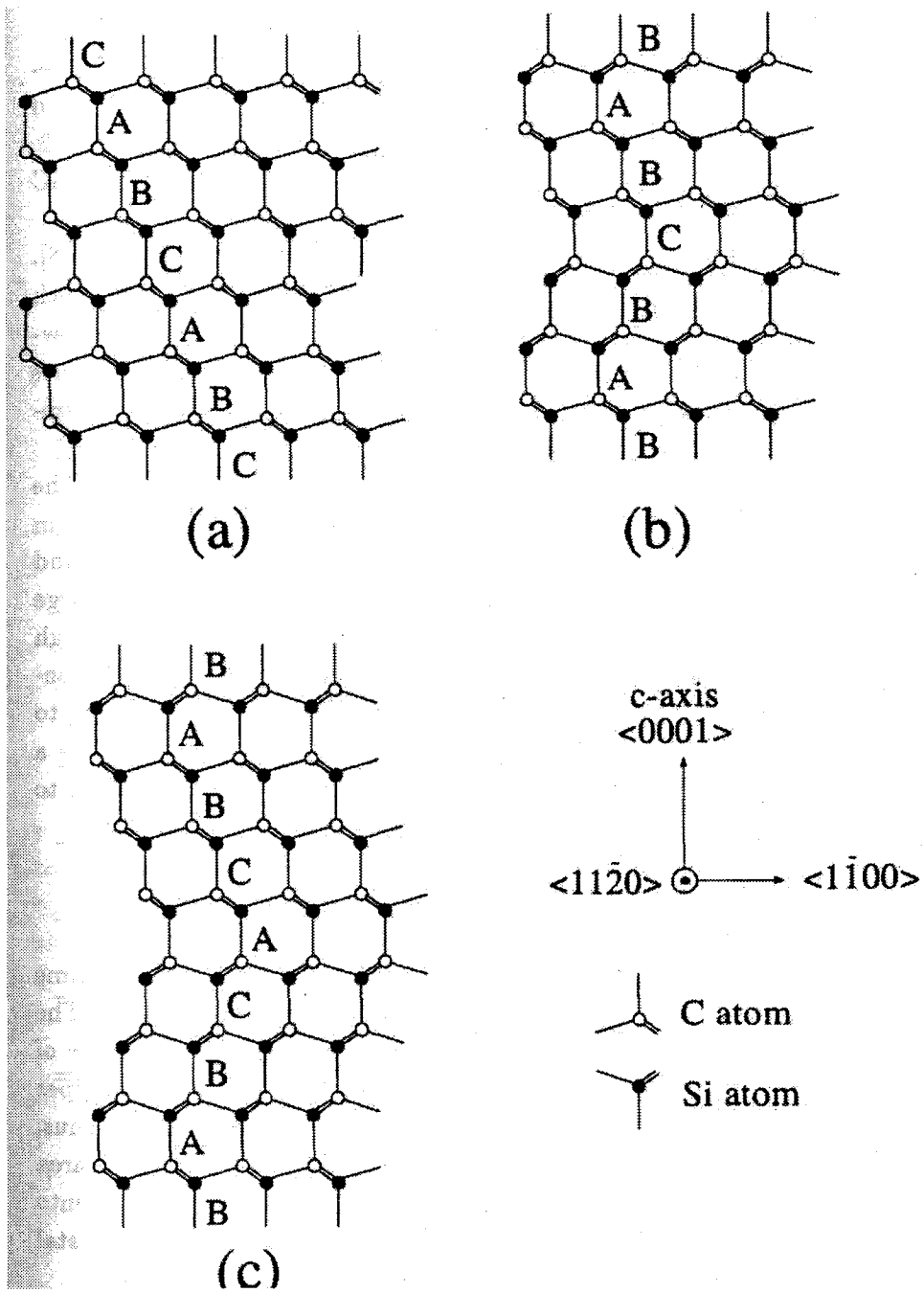


図1. (a)3C-, (b)4H-, (c)6H-SiCの結晶構造

に近づいたことが指摘されており、実際、低い耐絶縁破壊電界によるデバイスの破壊が問題になっている⁽⁴⁾。そこで、シリコンよりも物性的に優れた半導体材料を用いたデバイス開発が期待されており、中でも SiC が注目されている。

SiC をパワーデバイスに適用した場合、SiC の耐絶縁破壊電界強度が Si に比べ 10 倍優れているため、Si デバイスよりも大電圧を印加することが可能になる。これより、通電状態での抵抗値を Si デバイスより約二桁下げることが可能となる^(5, 6)。また、SiC デバイスはバンドギャップが大きいいため、動作温度の上限は 500~600℃になり、さらに熱伝導率が大きいので伝熱面積が小さくても容易に冷却できる。従って、大容量の制御系デバイスを小型化することが可能となり、様々な機器に搭載可能となる。このように SiC 大電力用デバイスは、省エネルギー、環境の鍵になる技術として注目されている。

さて、SiC の最も注目すべき特徴は、熱酸化により不純物を含まない SiO₂ 膜が生成する点である^(7, 8)。SiC に含まれるカーボンは、酸化膜形成過程において CO となり酸化膜から放出され、酸化膜中に残留しない。また、SiC 上に形成された SiO₂ 膜は、絶縁破壊特性などの物性が、Si 上に形成された SiO₂ 膜と類似しており高品質である⁽⁹⁾。従って、SiC/SiO₂ 構造は、Si/SiO₂ 構造同様に界面の欠陥密度（界面準位）の極端に少ないヘテロ接合になることが期待されている。また、大電力制御の可能なパワー MOS デバイスへの適用が期待されている。

ただし現時点では、SiC-MOS デバイスは電力損失が大きく、実用化に至っていない。この原因として、Si/SiO₂ 界面に比べ一桁以上密度の高い SiC/SiO₂ 界面準位が挙げられる^(10, 11)。MOS Field Effect Transistor (MOSFET) におけるキャリアの移動度は、界面準位に捕獲された電荷量に反比例することが知られており⁽¹²⁾、この高密度な SiC/SiO₂ 界面準位が MOS デバイス特性を悪化させているのである。従って、Si/SiO₂ 構造と同等な MOS デバイスの性能を引き出すために、SiC/SiO₂ 界面準位密度の低減が必要となる。しかし、この低減法の開発はあまり進展していない。また SiC の酸化反応と界面準位の関連もまだ十分に理解されているとは言い難い。本論文では、SiC/SiO₂ 界面準位について詳細な研究を行った。また、低い界面準位密度を有する SiC/SiO₂ 構造の作成法を開発し、SiC-MOS デバイスの実用化に近づけることを目指した。

2. SiC の酸化反応と界面準位

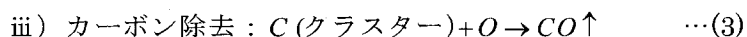
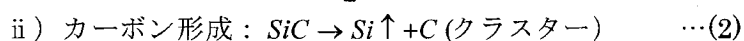
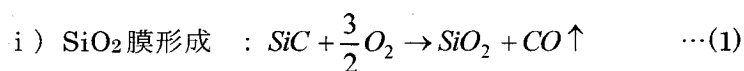
2-1 SiC酸化反応とカーボンの析出

SiCは、化学的に極めて安定な材料であり、Siよりも200℃以上高い1050℃以上で熱酸化を行わないと十分な厚みをもつ酸化膜が形成されない⁽¹³⁾。一方、熱酸化温度が高くなると酸化膜の成長速度は増加するものの、同時にSiC/SiO₂界面準位密度が増加する傾向がある⁽¹³⁾ (図2)。SiCにはカーボンが含まれており、この存在が熱酸化機構を複雑にしている。本節では、酸化膜形成反応の詳細と、カーボンがSiC/SiO₂構造にもたらす影響について述べる。

SiC上での酸化膜形成反応は、Deal-Groveの反応モデルによって説明できることが知られている⁽¹⁴⁾。これによれば、酸化種(酸素)は以下の3つの過程

- i) 酸素が気層中からSiO₂膜表面に吸着する
- ii) 酸素がSiO₂膜中を拡散しながら通過する
- iii) 酸素が界面に存在するSi原子と反応する

を経てSiC/SiO₂界面に到達し、この界面に存在する未反応のSi原子と酸化反応を引き起こす。ただしSiCの場合、Si原子に隣接してカーボンが結合しており、この酸化反応は、



という3種類の素過程が関与する複雑なプロセスを経て進行する。その結果、熱酸化膜形成後のSiC/SiO₂界面には、Si/SiO₂界面では観察されないグラファイト様カーボンが形成される⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。このグラファイト様カーボンは、高密度なSiC/SiO₂界面準位の原因と考えられており^(18, 19)、これを取り除くことが必要とされている。しかし、未だ効果的なカーボン除去方法(界面準位低減法)は発見されていない。

現在、大部分の研究グループは、SiC上にSiO₂膜を形成した後に行われる、酸化膜形成後アニール処理(POA)により、界面準位密度を低減することを試みている。今までに窒素⁽²⁰⁻²²⁾、アルゴン^(22, 23)、乾燥酸素(dry 酸素)⁽²²⁾、加湿(H₂Oを含む)

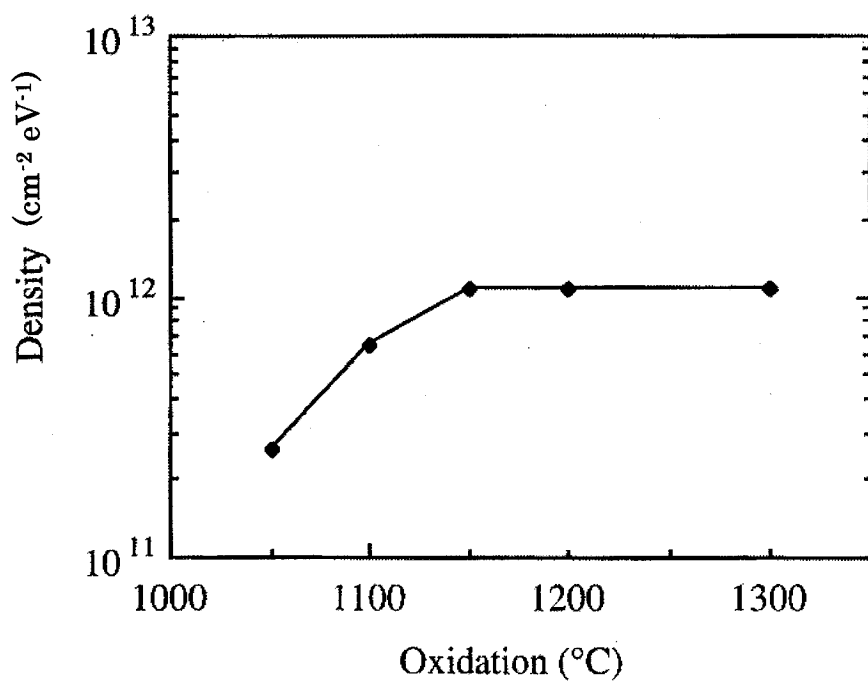


図 2. 酸化温度に対する界面準位密度⁽¹³⁾

酸素 (wet 酸素)⁽¹³⁾、水素^(24, 25)、アンモニア⁽²⁶⁾ など様々な気体雰囲気中での POA が試みられ、特に wet 酸素による POA が界面準位密度の低減に効果があると報告されている。しかし、これらの処理により SiC - MOSFET の特性が向上したという報告は存在しない。

一方、酸化条件を制御することで界面準位密度の低減を目指した研究も行われている。最も顕著な結果としては、熱酸化温度を低く抑えると SiC/SiO₂ 界面準位密度が減少する傾向が挙げられる⁽¹³⁾ (図 2)。この結果は、界面準位の形成には SiC の酸化反応過程が敏感に影響しており、また酸化温度を低温化することが界面準位の低減に有効であることを示している。この観点から、プラズマ酸化法^(27, 28)、陽極酸化法⁽²⁹⁾、金属触媒酸化法^(30, 31) などの低温酸化法の開発が試みられてきた。しかし、これまでに低温酸化法の開発は成功していない。低温プラズマ酸化法では、プラズマダメージによる界面準位の増加 (界面準位密度: $> 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) が問題となり⁽²⁷⁾、陽極酸化法では、電解質による酸化膜の汚染やリーク電流増加が起こる問題が生じている。また、金属触媒酸化法についても、酸化膜の汚染やほとんど膜厚が得られないなどの問題がある。SiC は、化学的に大変安定という特徴をもっており、高温・放射線下動作など過酷な条件に耐える反面、低温酸化を引き起こすのが極めて難しいのである。

2-2. SiC/SiO₂ 界面準位

SiC バンドギャップ内の界面準位を観察する方法としては、電気測定法である電気容量・電圧 (C-V) 測定⁽¹¹⁾ ならびにコンダクタンス・電圧 (G-V) 測定^(11, 32) が通常使用されている。しかし、電気測定法では限られたエネルギー範囲の界面準位しか観測できない⁽¹⁰⁾。SiC はワイドギャップ半導体であり、深い界面準位の時定数がきわめて長いため、交流信号に応答しないのである。電気測定法により界面準位を観測するためには、その測定周波数において界面準位と SiC バンドエッジ (n 型半導体では伝導帯下端 (CBM)) の間で半導体キャリア (ここでは電子) の捕獲・放出が行われなければならない。この時、SiC の CBM を基準として、最も深い界面準位で観測可能なエネルギー E_{dp} は次式により与えられる⁽³³⁾。

$$E_{dp} = kT \ln \frac{eN_{it}\sigma_n v_{th} K(T)}{C_{ox} R}, \quad \dots(4)$$

ここで、 N_{it} は全界面準位密度、 σ_n は電子捕獲断面積、 v_{th} は熱電子速度、 C_{ox} は酸化膜の電気容量、 R は電圧の掃引速度 [Vs^{-1}]、 $K(T)$ は $3.97 \times 10^{16} T^{1.5} \text{ cm}^{-3}$ である。これまでに報告されている値 ($N_{it} : 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $\sigma_n : 10^{-17} \text{ cm}^2$, $v_{th} : 10^7 \text{ cms}^{-1}$, $C_{ox} : 2 \times 10^{-7} \text{ Fcm}^{-2}$, $R : 0.002 \text{ Vs}^{-1}$) を式 (4) に代入すると、観測温度 298 K での E_{dp} は 0.83 eV であることが分かる。この値は、SiC のバンドギャップ(3 eV)に比べると大分小さい。また、適用した掃引速度 0.002 Vs^{-1} は、電気測定法の限界である^(11, 34)。この求められた E_{dp} より、界面準位は多数キャリアが占めるバンド (n 型半導体では伝導帯) 近傍しか電気容量・電圧 (C-V) 法、コンダクタンス・電圧 (G-V) 法などの電氣的測定法では観測できないことがわかる。

前節で述べたとおり、SiC/SiO₂ 界面における界面準位の形成過程には、酸化条件が敏感に影響する。例えば、wet 酸化試料と dry 酸化試料では、界面準位密度分布が異なる⁽³⁵⁾。また、熱酸化温度が高くなると SiC/SiO₂ 界面準位密度が増加する⁽¹³⁾。このため、酸化条件を変化させながらバンドギャップ内の界面準位密度分布を観測すれば、界面準位の生成メカニズムを解明することが可能になり、結果として界面準位低減法の開発につながるものと期待される。

SiC の酸化条件と界面準位の関連性を明らかにし、SiC-MOS デバイスを効率良く開発するためには、バンドギャップ内の広いエネルギー領域での界面準位計測が必要になると考えられる。

3. 本論文の目的と構成

SiC を高温で酸化した時にはカーボンが残留し、これが SiC-MOS デバイスの電気特性に悪影響を与えることを前節で述べた。しかし、これまでの SiC-MOS デバイス研究開発の大部分は 1050°C 以上での熱酸化プロセスしか採用していなかった。このため、新たな酸化膜形成技術の開発が SiC-MOS デバイスの実用化に向け不可欠であると考えられる。本研究では、界面準位の低減に有効とされる SiC 低温酸化法を新たに開発することを目指した。具体的には、薬液との化学反応により酸化膜を形成する化学酸化法の開発を行った。

一方上述したように、SiC の酸化反応と界面準位の生成過程の関連についても、現状ではまだ十分に理解されていない。このため、これまで困難とされてきたバンドギャップ全域の界面準位を計測することが、界面準位生成メカニズムを解明するのに不可欠と考えられている。本研究では、バンドギャップ全域の界面準位計測に有利とされるバイアス印加 XPS 法を用いることにより、界面準位の生成メカニズムの解明を目指した。

これらの研究を通じ、SiC/SiO₂ 界面反応の化学的理解を深め、また SiC-MOS デバイスの実用化に向けた足がかりを作ることが本研究の目的である。

本論文は 8 章よりなる。各章の構成について簡単に説明する。

第 2 章：本研究で新たに開発した過塩素酸酸化膜の作成法、膜厚計測方法、裏面電極作成法(超音波はんだ法)、電気測定に用いた装置構成(高周波電気容量・電圧(C-V)特性、quasi-static C-V 特性、電流・電圧(I-V)特性の測定方法)について述べる。また、界面準位密度を求めるのに用いた High-Low Frequency Capacitance Method の原理を述べる。

第 3 章：SiC 低温酸化法の開発成果を示す。共沸状態の過塩素酸水溶液を用いることで、SiC に初めて薬液との酸化反応が起こることを見出した。この時の酸化温度は 203°C であり、従来の熱酸化法よりも約 800°C 以上低温である。また、酸化膜厚は実用化に必要とされる 75 nm まで増加することを確認した。続いて、XPS を用いて酸化膜の組成分析を行い、過塩素酸による酸化反応モデルを提案する。

第 4 章：過塩素酸溶液中で形成した SiC/SiO₂ 構造の I-V 特性、高周波 C-V 特性、

Quasi-Static C-V 特性の計測結果を示す。次に、High-Low Frequency Capacitance Method を用い、界面準位密度を求める。さらに、SiC/SiO₂ 界面近傍の XPS 観測を行い、カーボンと界面準位の関係を明らかにする。これより、過塩素酸により作成した SiC/SiO₂ 構造の界面特性を評価し、新たに開発した過塩素酸酸化法の優れている点を示す。

第 5 章：SiC デバイスの電気特性の評価が確立されていないため、電気特性評価の確立されている Si を用い、この過塩素酸酸化法の有用性を評価する。まず、共沸状態の過塩素酸水溶液を用い、Si 上に酸化膜を形成する。続いて、酸化膜厚の成長速度、エッチング特性ならびに XPS による組成分析を行い、反応モデルを示す。次に、Si/SiO₂ 構造の電気的特性を測定し、過塩素酸により作成した Si/SiO₂ 構造の界面特性を調べる。

第 6 章：バイアス印加 XPS 法の原理を説明し、この手法を用いた SiC/SiO₂ 構造の界面準位の観測結果を示す。また、MOS ダイオードに流れる I-V 特性と、界面準位分布の関連性について説明する。

第 7 章：バイアス印加 XPS 法を用い、dry 酸化により形成した SiC/SiO₂ 構造と wet 酸化により形成した SiC/SiO₂ 構造の界面準位密度分布を比較する。この観察に基づき酸化反応機構と界面準位の生成メカニズムについて議論する。また、MOS ダイオードに流れる I-V 特性と、界面準位密度、SiC バンドベンディングの間に相関関係があることを示す。

第 8 章：第 3 章から第 7 章までに得られた結論を総括する。

第二章 試料作成と計測方法

本章では、本研究で新たに開発した過塩素酸酸化膜の作成法、膜厚計測方法、裏面電極作成法、電気測定に用いた装置構成（高周波電気容量・電圧（C-V）特性、quasi-static C-V 特性、電流・電圧（I-V）特性の測定方法）について述べる。また、界面準位密度を求めるのに用いた High-Low Frequency Capacitance Method の原理を述べる。

1. 過塩素酸酸化膜の作成

本研究は共沸状態の過塩素酸を用い、203℃という低温で SiC 上に酸化膜を作成した。次に過塩素酸の性質と、酸化膜作成方法について述べる。

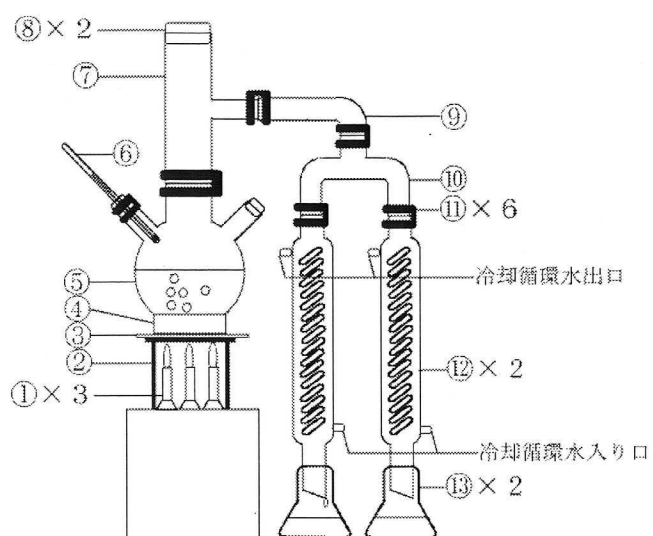
過塩素酸は強い酸化力を有する（塩素のオキソ酸の中で最も強い）酸である。通常濃度 60%もしくは 70%水溶液として市販されている。この過塩素酸 - 水の混合溶液は 203℃で過塩素酸濃度 72%の共沸状態になる。共沸状態の過塩素酸は、酸化力が増すだけでなく、有機物と爆発的に反応を起こす性質があり、取り扱いに注意を要する。そこで本研究では、図 1 に示す酸化膜作成装置を作成した。この装置を用いることにより、過塩素酸気体を外に放出することなく液化・回収することが可能になった。また、装置を石英ガラス製にすることにより、半導体デバイス製造過程で問題となるアルカリ金属の混入などを極力防ぐ構成になっている。

SiC/SiO₂ 試料は次の手順で作成した。

- 1) 丸底フラスコ部に SiC 試料を導入し、60%特級過塩素酸水溶液に浸漬させる。
- 2) 過塩素酸を加熱し、共沸状態にする。
- 3) 共沸状態にある時間を加熱時間として計測する。
- 4) 過塩素酸が残り少ない時には、冷却後再び過塩素酸を注ぎ足し、再加熱する。
- 5) 処理終了後、試料を取り出し超純水でリンスする。

なお、203℃の過塩素酸以外に、120℃の硝酸、100℃の硫酸 + 過酸化水素水（H₂SO₄ : H₂O₂ = 1 : 1）、80℃塩酸 + 過酸化水素水（HCl : H₂O₂ : H₂O ≒ 1 : 1 : 5）

を用いて SiC 上に酸化膜作成を試みたが、酸化膜は成長しなかった。これまで、SiC を薬液により酸化したという報告は全く存在せず、過塩素酸の特異的な反応性が示された。



- | | |
|-----------|------------|
| ①ガスバーナー | ⑧コルツ製暴燥回避栓 |
| ②三脚 | ⑨エル |
| ③銅板 | ⑩ワイ |
| ④銅製フラスコ立て | ⑪ストッパー |
| ⑤丸底フラスコ | ⑫冷却管 |
| ⑥温度計 | ⑬三角フラスコ |
| ⑦ティアー | (NaOH 中和槽) |

図 1 過塩素酸酸化膜作成装置概要

2. エリプソメトリー・SEM・XPSによる膜厚計測

酸化膜の膜厚を測定する方法はいくつかあるが、本研究では、分光エリプソメトリー、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線光電子分光 (XPS) の3方法を採用した。その測定概要と観測結果を比較する。

エリプソメトリー

分光エリプソメトリーは、入射波長を変化させながら試料表面へ単色平面波を入射したときに計測される、p成分（光進行方向に垂直で入射面内に電場を持つ成分）とs成分（入射面に垂直な電場を持つ成分）の複素反射率比を解析することにより膜厚を決定する方法である。この方法は、非破壊・非接触・短時間で膜厚計測を行う事が可能であるため、半導体上の酸化膜厚計測に広く活用されている。本研究では、キセノンランプを光源にしたJOBIN YVON製の分光エリプソメーターUVISELを使用した。表1にRCA法*による洗浄直後ならびに203℃過塩素酸中380分浸漬したSi(100)試料のスペクトルを示す。これより見積もられた酸化膜厚は26.3 nmである。

SEM

SEMは、プローブ径の小さい電子線で試料を走査した際試料より放出される二次電子を検出し、その強度変化により像を得る顕微鏡である。入射電子に対する二次電子の放出率が物質成分により異なるため、半導体基板と酸化膜層の間で明瞭なコントラストのある像を得ることができる。本研究では0.7 nmの分解能を有するHITACHI製のSEM S-5000Lを使用した。表1に203℃の過塩素酸中に380分間浸漬した試料の断面SEM像を示す。これより見積もられた酸化膜厚は27.2 nmである。

※ RCA 洗浄法（各工程の前には超純水によるリンスが入る）

- ① 塩酸+過酸化水素水 (HCl : H₂O₂ : H₂O ≒ 1 : 1 : 5) 80℃に20分浸漬
- ② アンモニア+過酸化水素水 (NH₃ : H₂O₂ : H₂O ≒ 3 : 3 : 7) に2分浸漬
- ③ 5%フッ酸に2分浸漬

XPS

XPSは、単色 X 線の照射により発生した光電子の運動エネルギーを精密にはかり、物質内の電子のエネルギー状態を詳細に調べようとする分光法である。上記の二つの方法と比べ、定量測定がさらに確立している観測方法である。本研究では、X 線源に単色化された Al-K α 線を用いた VG-SCIENTIFIC 製 ESCALab 220i-XL を使用した。酸化膜厚の計測は、Si 2p 領域のスペクトルにおいて基板 Si(SiC)のピークとケミカルシフトした SiO₂膜に起因するピークの強度比を次式を用いて計算を行った⁽³⁶⁾。

$$\frac{I_{SiO_2}}{I_{Si}} = \frac{I_{\infty}}{I_0} [\exp(+d/l_{SiO_2}) - 1] \quad \dots (1)$$

ここで

$$I_{\infty} = n_{SiO_2} \sigma_{SiO_2} l_{SiO_2} \quad \dots (2)$$

$$I_0 = n_{Si} \sigma_{Si} l_{Si} \quad \dots (3)$$

d :酸化膜厚、 l :電子の平均自由行程、 σ :光イオン化断面積、 n :Si原子密度

XPS の問題点は、SiO₂膜厚が 15 nm を超えると基板 Si(SiC)の光電子が真空中に放出される確率が極めて小さくなり、膜厚が決定できなくなることである。これは、(1) 式中の光電子の平均自由行程が約 3 nm と短いことに起因する。表 1 に RCA 洗浄直後ならびに 203°C 過塩素酸中 380 分浸漬した Si(100)試料の XPS スペクトルを示す。過塩素酸処理後 XPS スペクトルには基板 Si の Si 2p ピークが存在せず、SiO₂膜厚は 15 nm 以上であることが示された。

以上まとめると、分光エリプソメトリー、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線光電子分光 (XPS) の 3 方法すべて、誤差のほとんどない酸化膜厚を求めることが可能である。ただし、XPS では膜厚 15 nm 以上の試料計測が不可能である。このため、本研究ではエリプソメーターを用いて膜厚の計測を行い、断面 SEM 観察によりクロスチェックを行った。なお、酸化膜厚 15 nm 以下の試料については、XPS 法によって SiO₂膜厚を見積もった。


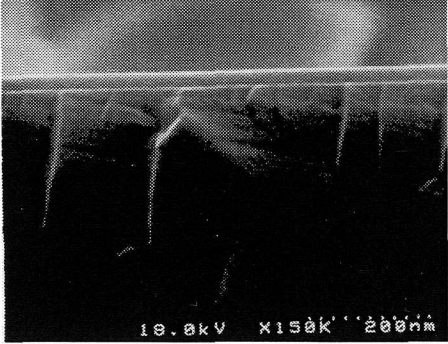
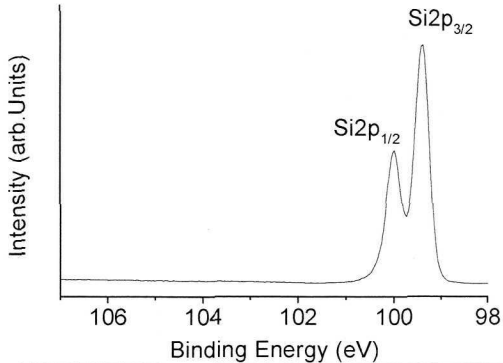
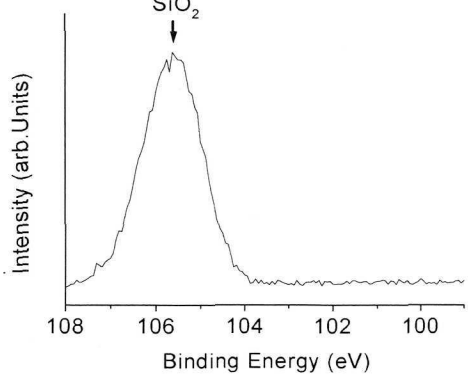
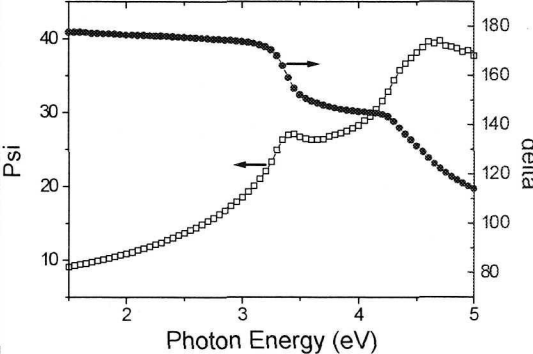
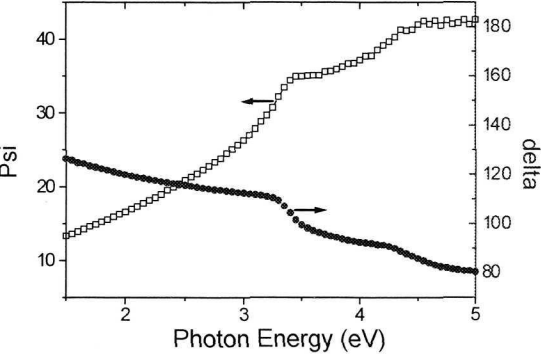
測定機器 (観測膜厚)	洗浄直後 (RCA 法)	過塩素酸 203°C × 380 分
SEM (27.2 nm)		
XPS (15 nm 以上)		
Ellipsometry (26.3 nm)		

表 1. 洗浄直後ならびに 203°C 過塩素酸中 380 分浸漬した Si(100) の膜厚観測

3. SiC 裏面電極形成法 ～超音波はんだ法の新規開発～

3-1. はじめに

MOS 構造の電気特性を正確に測定するためには、半導体裏面に接触抵抗の低いオーミック接触電極を形成することが必要となる。しかし、SiC へのオーミック電極形成法はいまだ確立していない。現時点で最も一般的な電極形成法は、Ni を蒸着後、不活性ガスもしくは真空中 900～1100℃で熱処理を行う方法である⁽³⁷⁾。これは、Ni と SiC の間に NiSi 合金を形成して、接触抵抗を下げる方法である。しかし、この方法では工程が複雑になり、また高温処理時のデバイス特性の悪化が懸念される。そこで、簡便かつ低温下でのオーミック接触電極形成法の開発が急がれており、様々な金属、様々な表面処理法が検討されている⁽³⁸⁻⁴³⁾。本研究は、他の研究グループと全く異なる電極形成法である「超音波はんだ法」を新たに開発した。この方法により、電極作成時間の短縮化ならびに低温化を達成することに成功した。

3-2. 装置構成

超音波はんだ装置の概略図を図 2 に示す。これは、超音波振動子から発生した振動が、円錐型のホーンを伝わり加熱面に集中する構造になっている。通常、接着は接着物/被接着物界面で起こる化学結合が必要になる。このため、界面での化学結合を阻害する障害物の介入を避けなければならない。悪影響を及ぼす因子には気泡、有機物などの異物が挙げられる。特に、この気泡を除去するためには超音波振動が効果的で、極めて短時間のうちに除去することが可能である。また、超音波振動により接着金属が微粒子化し表面積が増えることによっても、接着力が増大する。

超音波はんだ法は、フラックス処理など表面活性化を行うことなく、酸化物へ直接はんだ付けができる方法である。また、超伝導体同士の接着など、近年様々な用途で注目され出している。本研究ではこの方法を、SiC オーミック電極形成に適用した。

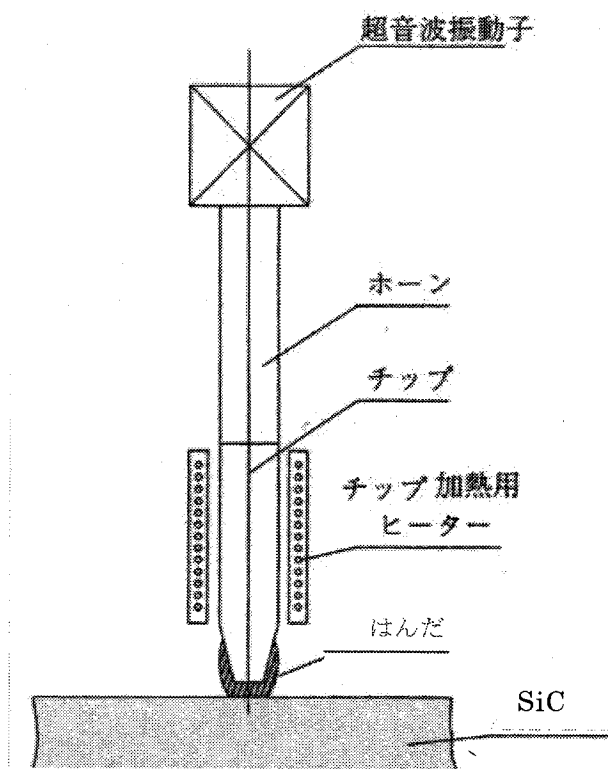


図 2. 超音波はんだ装置概略図

3-3. 試験結果

3-3-1. 実験

6H-SiC(0001)(窒素ドーピング濃度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)上に、5 mm 間隔に 2 つの電極を形成した。この並んだ電極間の電流-電圧(I-V)特性を測定し、電極の接触抵抗を確認した。

この電極には

- ① 直径 3 mm の円形 Ni 電極
- ② 直径約 5 mm の Pb-Sn 系合金 (融点 143°C)
- ③ 直径約 5 mm の Al 系合金 (融点 400°C)

を使用した。①は電子ビーム蒸着法により形成し、②③は超音波はんだ法により形成した。なお、超音波はんだ法に用いたはんだごてには、黒田テクノ社製 USM-4 を使用した。はんだごての加熱面は 450°C に設定した。

3-3-2. 結果

図 3 に Ni 電極間の I-V 特性を示す。熱処理なしの状態では電流がほとんど流れず、接触抵抗の高いことがわかる。一方、真空中 800°C ならびに 900°C で試料をアニールすると電流が増加し、接触抵抗が低減したことが明らかになった。これより、800°C 以上の真空加熱により、Ni オーミック接触電極が形成されたことがわかる。

図 4 に超音波はんだ法を用いて形成した電極間の I-V 特性を示す。Pb-Sn 系合金電極、Al 系合金電極ともに、真空加熱処理した試料と同程度の電流が流れた。従って、超音波はんだ法により接触抵抗の低いオーミック接触電極が形成可能なことが明らかになった。ただし、この方法により形成した電極と SiC との接触は若干ショットキー性を有し、また電極面積に多少のばらつきがあることから、I-V 特性が非対称になる。

続いて、超音波はんだ法を裏面電極形成に用いた SiC-MOS 構造の電気特性評価を行った。その結果、裏面電極に Ni を用いた MOS 構造と超音波はんだを用いた MOS 構造とで、全く変わらない C-V 特性が得られた。超音波はんだ法は、裏面電極形成が 5 分で完了するという簡便さや、高温熱処理を全く必要としないという利点があり、SiC 裏面電極形成方法として有効であることが示された。なお本研究では、第三章、第四章、

第七章でこの方法を採用した。

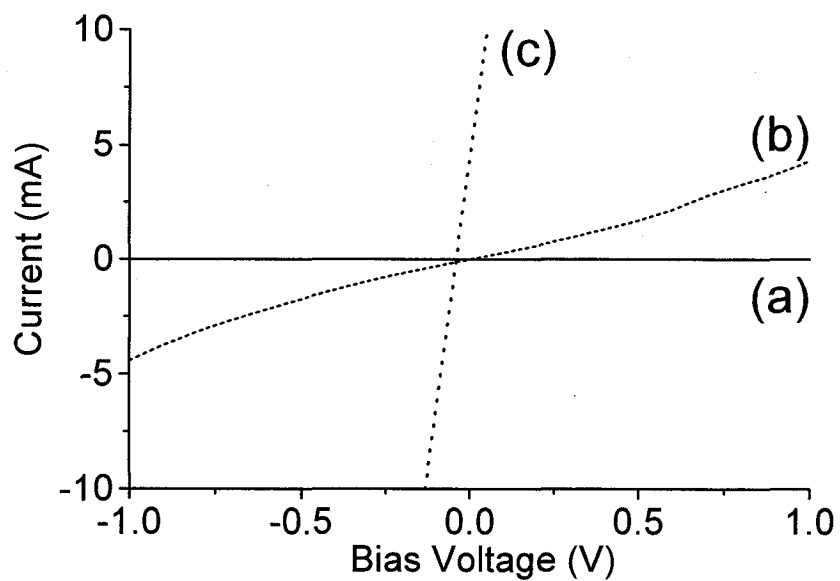


図 3. SiC 上に形成した Ni 電極間の I-V 特性
(a)加熱無し (b)800°C真空加熱×5分 (c)900°C真空加熱×5分

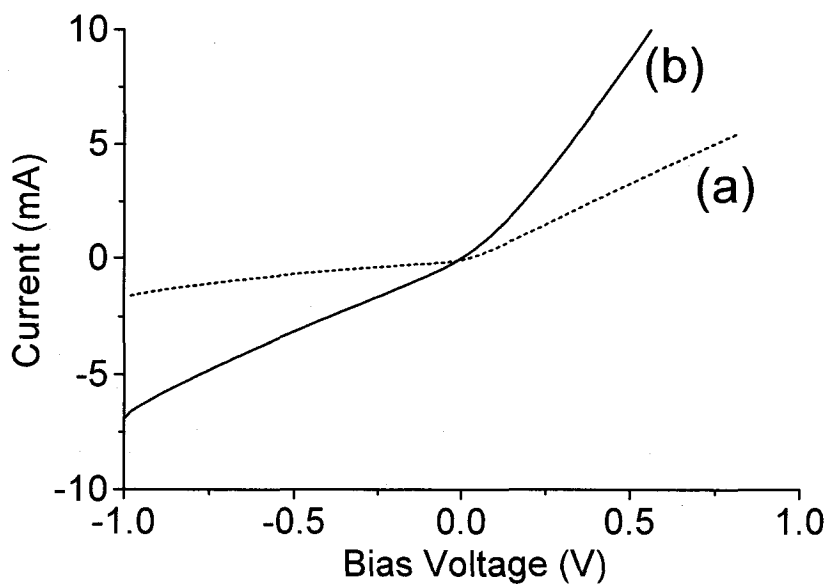


図 4. SiC 上に超音波はんだ法を用いて形成した電極間の I-V 特性
(a)Pb-Sn 系合金 (b)Al 系合金

4. 電気測定

MOS 構造の界面特性（界面準位密度）は C-V 法などの電気測定により評価した。次に、本研究で測定に用いた測定系の概略を示す。

図 5 に I-V 測定及び Quasi-static C-V 測定に用いた装置構成を示す。この測定には、 1×10^{-14} A まで計測可能な Hewlett-Packard 製 HP 4140 B pA メーターを用いた。なお、この装置自身の微小電流測定性能を活かすため、図 5 のように試料と電流計とを 3 軸ケーブルでつなぐ構成を用いた。これより、ノイズ電流を極力抑えることが可能となる。

Quasi-Static C-V 法は、低周波 C-V 法やコンダクタンス・電圧 (G-V) 法に比べて時定数の大きな界面準位が検出可能であり、SiC-MOS デバイスの界面準位観測に適した方法である。この観測法では、バイアス電圧を一定速度で連続的に変化させ、その時観測される電流値 I_G より、試料の電気容量 C を求める^(44, 45)。

$$\frac{dQ}{dt} = I_G = \left(\frac{dQ}{dV} \right) \left(\frac{dV}{dt} \right) = C \left(\frac{dV}{dt} \right) \quad \dots(4)$$

この時、バイアス電圧のスキャン速度により、第一章の(4)式に基づいて界面準位分布の計測可能な領域が決まる。ただし Quasi-Static C-V 測定では、検出する電流が微量であるため、MOS 構造にリーク電流が流れる場合には観測不能となる。

一方 I-V 測定では、バイアス電圧をパルスの的に印加した時に試料に流れる電流を計測する。

図 6 に高周波 C-V 測定に用いた装置構成を示す。この測定には Hewlett-Packard 製 HP4192LF インピーダンスアナライザを用いた。高周波 C-V 測定は、バイアス電圧に微弱(25 meV)で高い周波数の交流電圧を加えて試料のインピーダンスを観測し、これを解析して試料の電気容量を求める方法である⁽⁴⁵⁾。なお、接続導線のインピーダンス、線間の分布容量等の影響を防ぐため、図 4 に示す 4 端子対法を用いた。

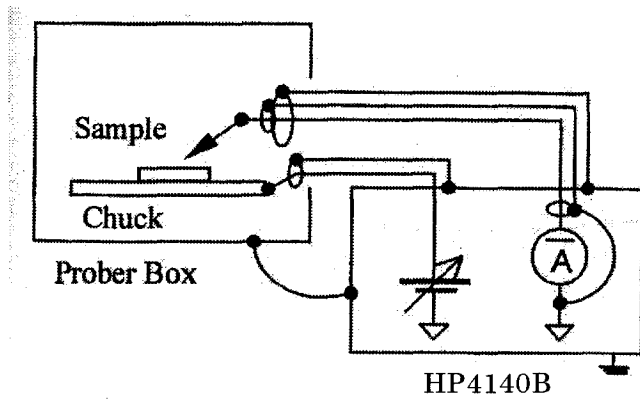


圖 5. I-V、Quasi-Static C-V 計測裝置

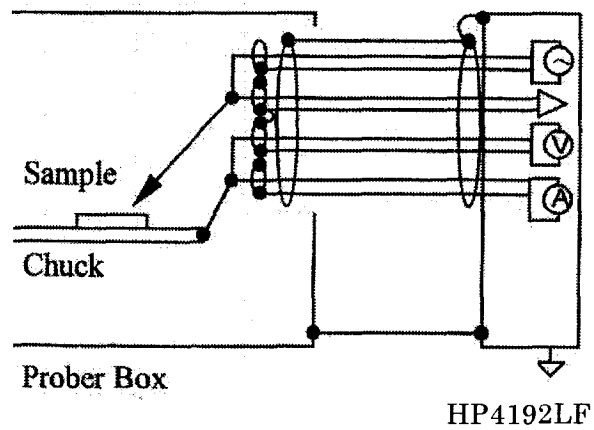


圖 6. 高周波 C-V 計測裝置

5. 界面準位密度の計測方法

n 型半導体（または p 型半導体）において、伝導帯下端（価電子帯上端）を基準としたエネルギー位置 E_T に存在する界面準位が交流電圧に対し応答するためには、 E_T における $1/\tau$ (τ は時定数) が測定周波数より大きくなくてはならない。一方、時定数 τ は E_T に対し対数的に増加するため⁽¹⁰⁾、周波数 100 k~1 MHz の交流電圧に応答する界面準位は伝導帯のごく近傍に存在するものに限られる。従って高周波 C-V 法では、界面準位が交流周波数に応答しないと近似することができる⁽⁴⁶⁾。一方、Quasi-Static C-V 法では、掃引速度を遅くするほど深いエネルギー位置にある (E_T の大きな) 界面準位が応答する。この交流電圧に対する応答の差を利用して界面準位密度を計測する方法が、High-Low Frequency Capacitance Method (High-Low Method) である^(45, 46)。本研究ではこの方法を採用し、SiC-MOS 構造の界面準位密度を観測した。

まず、高周波 C-V 法を用いた MOS 構造の界面準位の観測では、界面準位が交流周波数に応答しないことから等価回路は図 7(a) のように表される。この回路全体の電気容量を C_{HF} で表すと

$$C_{HF} = \frac{C_S C_{OX}}{C_S + C_{OX}} \quad \dots(5)$$

となる。ここで、 C_S は半導体の電気容量、 C_{OX} は酸化膜の電気容量を示す。なお、 C_{OX} は蓄積領域における高周波 C-V の電気容量 C_{HF} に対応している。一方、Quasi-Static C-V 法では、深い界面準位も応答し、回路全体の電気容量 C_{QS} に加算される。この等価回路は図 7(b) で表され、

$$C_{QS} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_S + C_{it}} \quad \dots(6)$$

となる。ここで、 C_{it} は界面準位の捕獲電荷による電気容量を示す。従って(5)式と(6)式を用いて C_{it} を導出すると

$$C_{it} = \left[\frac{1}{C_{QS}} - \frac{1}{C_{OX}} \right]^{-1} - C_S = \left(\frac{1}{C_{QS}} - \frac{1}{C_{OX}} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{OX}} \right)^{-1} \quad \dots(7)$$

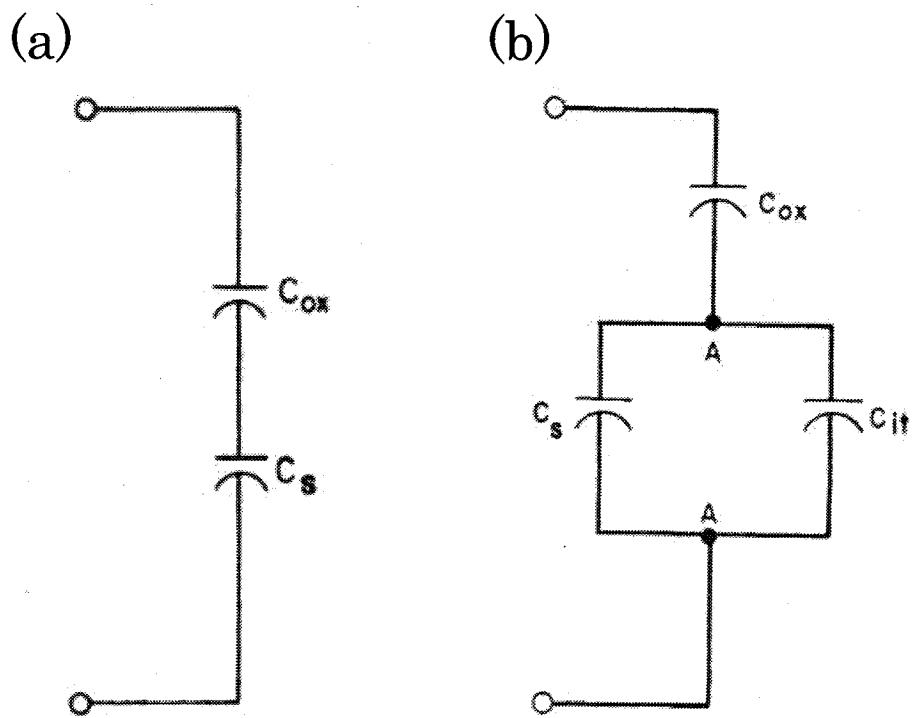


図 7. (a)高周波 C-V、(b)Quasi-Static C-V の等価回路

となる。これより、 C_{it} は直接高周波 C-V ならびに Quasi-Static C-V の測定結果より導出できることがわかる。次に $\Delta C = C_{OS} - C_{HF}$ とおき、(7)式より D_{it} を求めると、

$$D_{it} = \frac{C_{it}}{q} = \frac{C_{OX}}{q} \left[\left(\frac{1}{\Delta C / C_{OX} + C_{HF} / C_{OX}} - 1 \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{HF} / C_{OX}} - 1 \right)^{-1} \right] \quad \dots(8)$$

$$= \frac{\Delta C}{q} \left(1 - \frac{C_{HF} + \Delta C}{C_{OX}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{C_{HF}}{C_{OX}} \right)^{-1}$$

となる。これより、各ゲート電圧における界面準位密度を求めることができる。

続いて、半導体の表面電位 V_S とゲート電圧 V_G を対応づける。すなわち、(8)式で表される界面準位密度 D_{it} が、バンドギャップ内でどのエネルギー位置にあるかを決定する。まず、 V_S が 0 eV になるゲート電圧（これをフラットバンド電位と呼ぶ）を求める。フラットバンド電位における半導体の電気容量 C_{FBS} は、

$$C_{FBS} = \frac{\epsilon_S}{\lambda_n} = \frac{\epsilon_S}{\left(\frac{kT}{q} \frac{\epsilon_S}{qN_D} \right)^{1/2}} \quad \dots(9)$$

で表される。ここで λ_n は半導体のデバイ長、 N_D はドナー密度、 ϵ_S は半導体の誘電率である。次に $C_S = C_{FBS}$ と置き、これを(5)式に代入すると

$$C_{HF} = \frac{C_S C_{OX}}{C_S + C_{OX}} = \frac{C_{FBS} C_{OX}}{C_{FBS} + C_{OX}} \quad \dots(10)$$

となる。高周波 C-V 特性において、この C_{HF} に対応するゲート電圧がフラットバンド電位 ($V_S = 0$) に相当する。

次に、ゲート電圧 V_G に対応する半導体の表面電位 V_S は次式により与えられる⁽⁴⁷⁾。

$$V_S = V_{S0} + \int_{V_{G0}}^{V_G} dV_G \frac{C_{OX}}{C_{OX} + C_{it} + C_S} \quad \dots(11)$$

$$= V_{S0} + \int_{V_{G0}}^{V_G} dV_G \left[1 - \frac{C_{OS}(V_G)}{C_{OX}} \right]$$

ここで、 V_{S0} 、 V_{G0} はそれぞれフラットバンド電位に対応する表面電位とゲート電圧である。従って、(8)式から求めた界面準位密度 D_{it} を(11)式から求めた表面電位 V_s に対してプロットすることによって、界面準位密度のエネルギー分布（界面準位スペクトル）を求めることができる。

第三章 過塩素酸による 203°Cでの SiC/SiO₂ 構造の低温形成

1. はじめに

SiC の酸化に熱酸化法を用いた場合、1050°Cより高い酸化温度でしか十分な膜厚の酸化膜が形成されない。一方、高温処理を行うと SiC/SiO₂ 界面にグラファイト様カーボンが生成するという問題が生じる。このグラファイト様カーボンは界面準位の原因となり、SiC - MOS 構造の電気特性に悪影響を与える。従って、SiC 低温酸化法の開発は、界面のグラファイト様カーボンの形成を抑制し、MOS 構造の電気特性を向上させるのに必要であると考えられる。しかし、今までに試みられた金属触媒酸化法、プラズマ酸化法、陽極酸化法などの低温酸化法では、熱酸化より優れた電気特性が示されていない。そこで、本研究は薬液との化学反応により酸化膜を形成する化学酸化法の開発を行った。これまで SiC は、薬液との間で酸化反応を起こさないと考えられていたが、本研究では共沸状態の過塩素酸との間に反応が起こることを発見した。この場合の酸化温度は 203°Cであり、従来の熱酸化の温度より 800°C以上低温である。また、酸化膜厚を MOSFET に必要とされる 50 nm 以上にすることが可能であることが確認された。

2. 実験

n 型 SiC エピタキシャル層 10 μm (窒素ドーパ濃度: $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) が形成された 6H-SiC(0001) ウェーハを $5 \times 5 \text{ m}^2$ の大きさに切断し、その後 RCA 法により洗浄した。この SiC ウェーハを前章で示した過塩素酸酸化膜作成装置内に入れ、特級過塩素酸水溶液(60%)に浸した。続いて過塩素酸を加熱し、203°Cの共沸状態(72%)にした。なお、過塩素酸が共沸状態にある時間を加熱時間として計測した。

作成した酸化膜の膜厚は、エリプソメーター (JOBIN YVON UVISEL)、SEM (HITACHI S-5000L) を用いて測定した。また、組成分析には XPS (VG SCIENTIFIC ESCALAB 220i-XL) 法を使用した。

3. 結果

図1に共沸状態の過塩素酸（203℃）に20時間浸漬したSiC試料の断面SEM写真を示す。上の層はSiO₂層であり、均一な厚みを保ちながら成長していることが分かる。このSEM写真より見積もられた酸化膜厚は73 nmである。また、エリプソメータにより見積もられた膜厚は75.2 nmで、SEMの結果と一致していた。これまでにSiCに酸化膜を形成することの可能な薬液は発見されておらず、過塩素酸だけが特異的に酸化反応を引き起こすことがわかる。一方、熱酸化によりこれと同じ膜厚の酸化膜を形成するためには、酸化温度1050℃で25時間以上を要する⁽¹³⁾。従って、過塩素酸法では熱酸化法に比べると800℃程度低い酸化温度で酸化膜を形成することが可能である。なお、共沸温度より低温（例えば195℃）の過塩素酸溶液中では、SiCの酸化反応はほとんど起こらないことも見出している。これは、過塩素酸が共沸状態にある時のみ、強い酸化力を有することを示している。

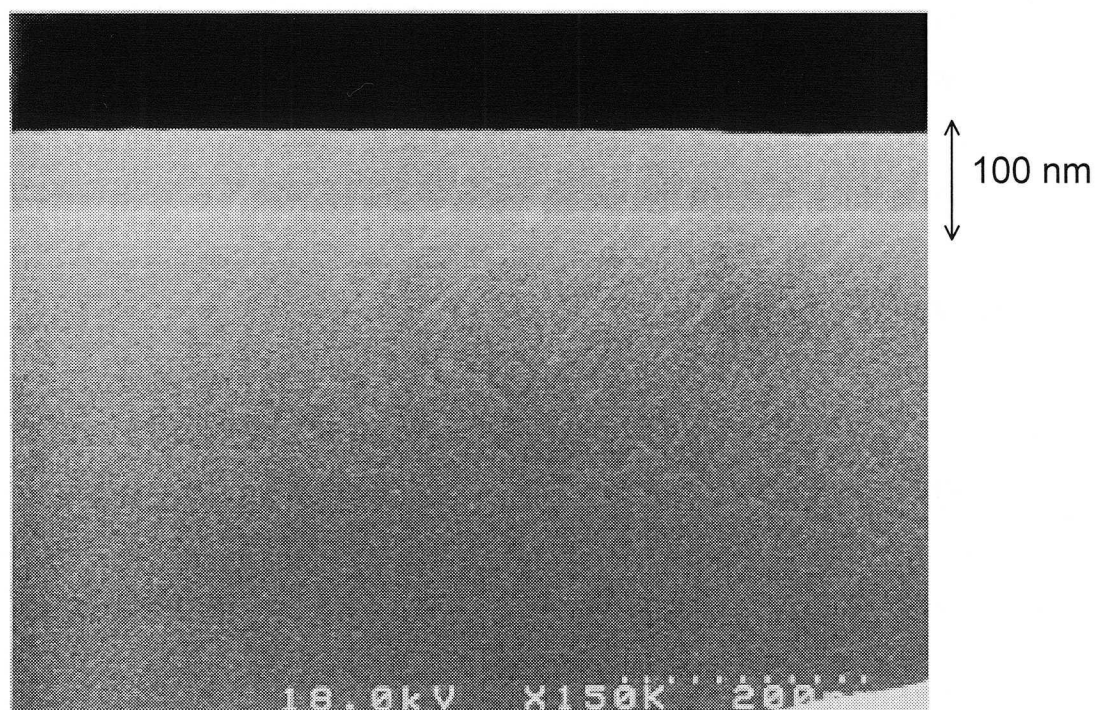


図1 共沸状態の過塩素酸20時間浸漬後に生成したSiO₂/SiC構造の断面SEM写真

図2に、SiCを共沸状態の過塩素酸に浸漬することによって生成した酸化膜厚を浸漬時間に対してプロットした。酸化膜厚はエリプソメーターを用いて測定した。この図より、酸化膜厚は加熱時間に対し比例的に増加し、成長速度が一定であることがわかる。これは、熱酸化反応過程において観察される parabolic な曲線とは異なる⁽¹⁴⁾。

熱酸化反応では、酸化種（酸素）の拡散過程が反応の律速段階になる。拡散律速の場合、酸化膜厚が増加するにつれて酸化種が SiC/SiO₂ 界面に行き届きにくくなるため、酸化膜の形成速度が低下する。一方、共沸状態の過塩素酸溶液中での酸化反応は、酸化膜厚が増加しても酸化膜形成速度が一定である。これは拡散律速の場合と異なり、SiC/SiO₂ 界面でおこる酸化反応が律速段階になると考えられる（付録参照）。

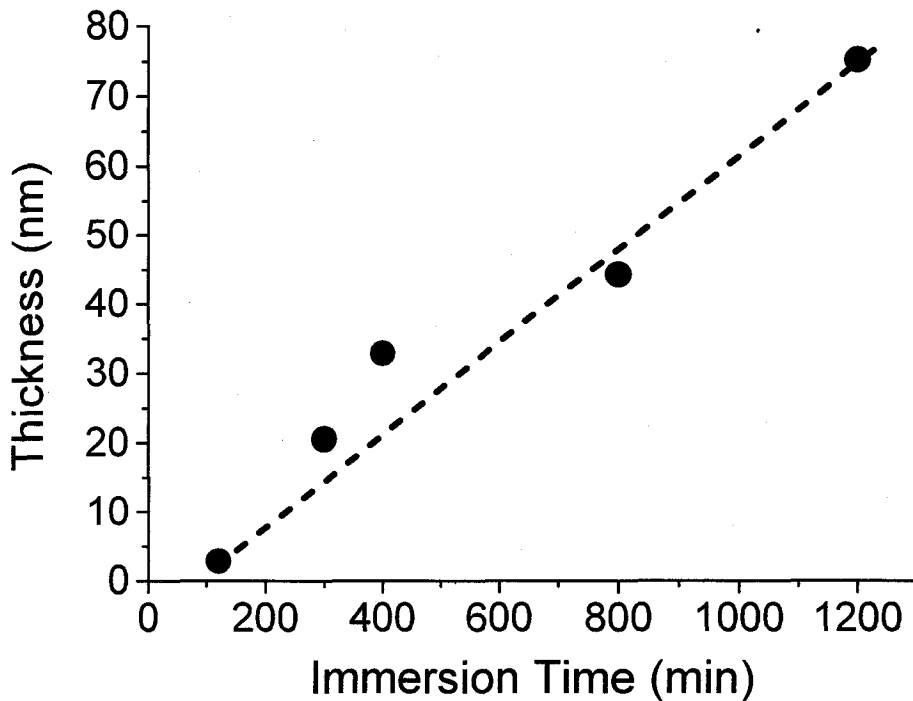


図2 共沸状態の過塩素酸への浸漬時間に対する酸化膜厚のプロット

図3に<75 nm 過塩素酸 SiO₂膜/6H-SiC>構造の wide 領域の XPS スペクトルを示す。100 eV、150 eV、530 eV 近傍に観測されたピークは、それぞれ Si 2p、Si 2s、O 1s 内殻準位に対応している。このピーク強度比 O1s/Si2p は、過塩素酸で形成した SiO₂膜と熱酸化膜どちらについても、同じ 5.9 であった。これは、過塩素酸で形成した SiO₂膜と熱酸化膜で同じ組成の SiO₂膜が形成していることを示す。また、<過塩素酸 SiO₂膜/6H-SiC>構造では、グラファイト様カーボンに起因して 285 eV 近傍に現れる C 1s 内殻準位のピークが観測されなかった⁽¹⁵⁾。過塩素酸は、有機物と爆発的に酸化反応を起こす性質があり、過塩素酸により形成された SiO₂膜にはグラファイト様カーボンがほとんど存在しない。なお、XPS スペクトルより見積もられたグラファイト様カーボン量は全体の 0.6 atomic% 以下であった。

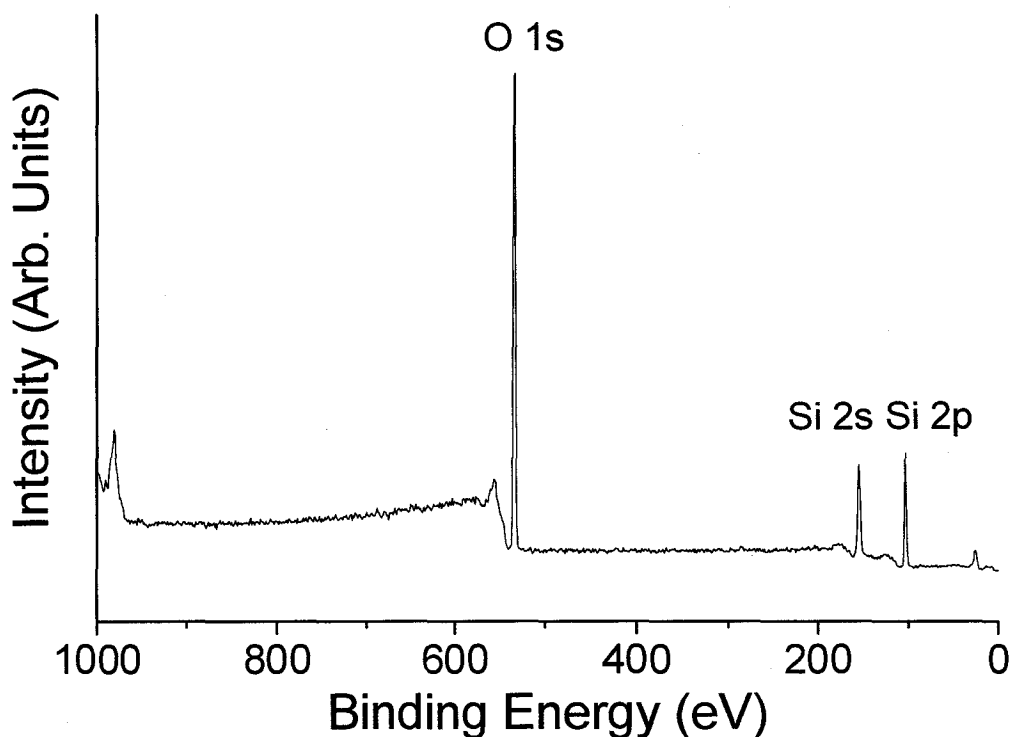


図3 <75 nm 過塩素酸酸化膜/6H-SiC>構造の wide 領域 の XPS スペクトル

図4に<3 nm 過塩素酸酸化膜/6H-SiC>構造のSi 2p領域のXPSスペクトルを示す。この酸化膜は、SiC ウェーハを共沸状態の過塩素酸溶液中に120分間浸漬することにより形成した。実線は実測のスペクトルであり、点線は次の手順で得た⁽³⁶⁾。(1) 実測データをSi 2p_{3/2}とSi 2p_{1/2}準位にデカップリング処理し、Si 2p_{3/2}準位成分のみ取り出す。(2) デコンボリューション処理を行い、ケミカルシフトした成分を分離する。これらのピークのうちSi⁰は基板SiC、Si⁴⁺はSiO₂膜に帰属できる。また、Si⁰ピークから0.55 eV 高エネルギー位置に存在するSi⁺のピークは、Si原子に3つの炭素原子と1つの酸素原子が結合したSi原子に起因する。一方、Si²⁺、Si³⁺といったサブオキサイドピークは、ほとんど存在しない。これは共沸状態の過塩素酸の酸化力が大変に強く、不完全な酸化状態であるサブオキサイドが生成しないことを示している。

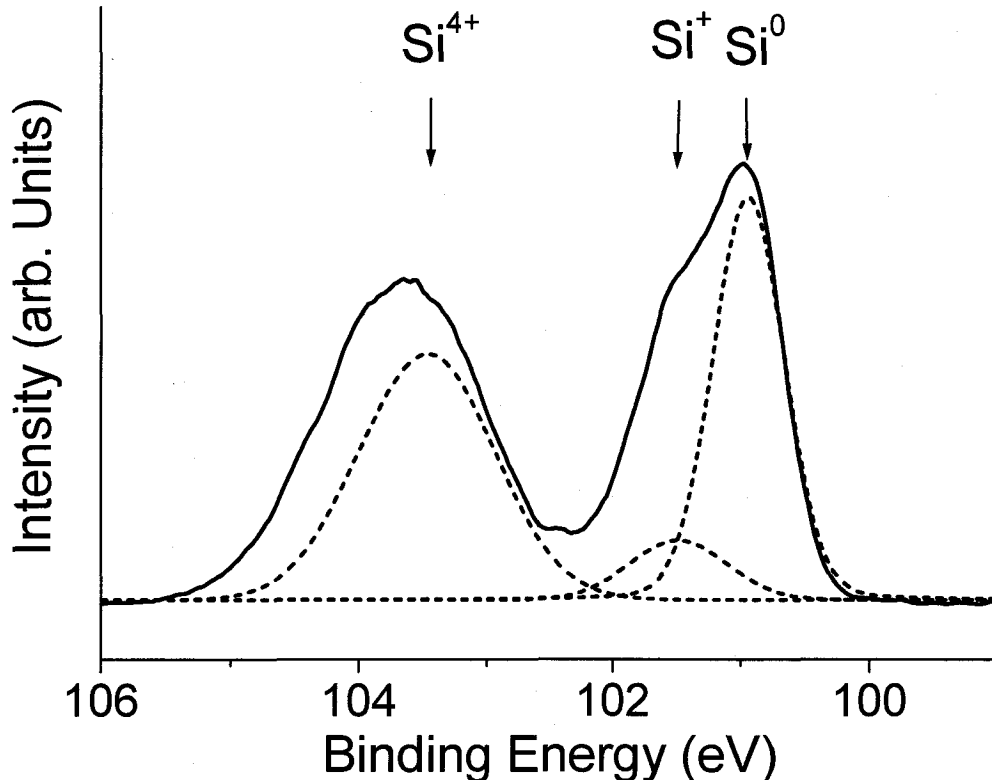


図4 <3 nm 過塩素酸酸化膜/6H-SiC>構造のSi 2p領域のXPSスペクトル

図5に<過塩素酸酸化膜/6H-SiC>構造のCl 2p領域のXPSスペクトルを示す。これより、過塩素酸で形成した酸化膜には塩素成分が含まれることがわかる。本研究では、酸化膜を1%フッ化水素酸でエッチングしながら段階的にXPSスペクトルを観測することで、深さ方向のClの分布及び結合状態について分析した。最初の酸化膜厚は75 nmで、160秒間フッ化水素酸でエッチングした後の酸化膜厚は8.9 nmまで減少した。SiO₂表面領域(エッチング時間80秒以下)では208.2 eVにピークが存在する。このピークはClO₄⁻に帰属できる⁽⁴⁸⁾。続いてエッチング時間100秒以上では、徐々に208.2 eVのピーク強度が減少し、新たに201.4 eVにピークが出現する。この201.4 eVのピークは、Cl⁻に帰属した⁽⁴⁸⁾。さらにエッチングが進行したSiC/SiO₂界面近傍では、ClO₄⁻によるピークは無くなり、Cl⁻によるピークだけが観測された。この表面近傍の

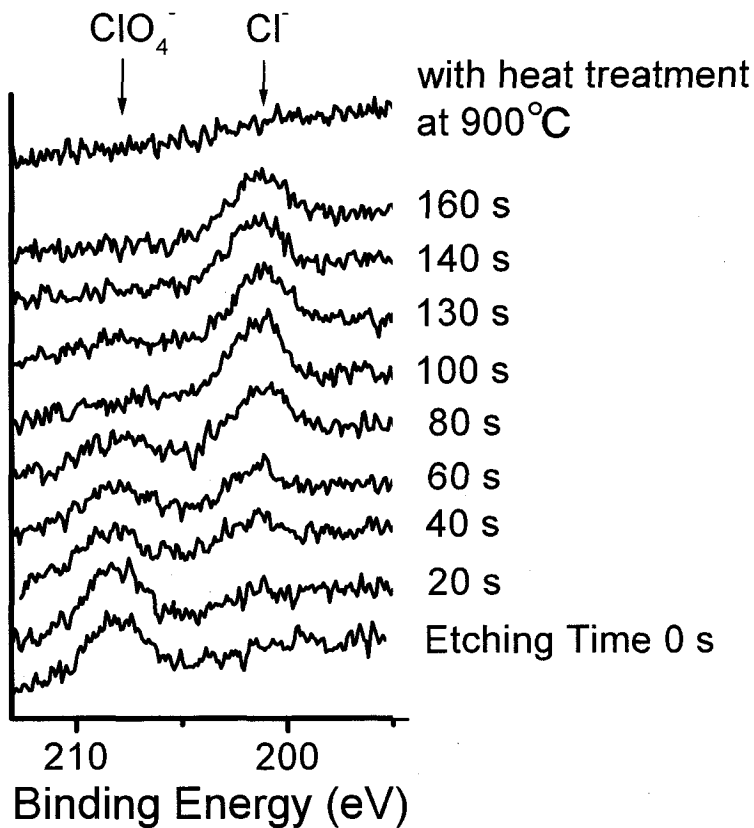


図5 1%HFでエッチング処理をしながら観測した<過塩素酸酸化膜/6H-SiC>構造のCl2p領域XPSスペクトル

ClO_4^- は、 SiO_2 膜に吸着したイオンであり、 SiO_2 膜中の Cl^- は ClO_4^- の分解生成物であると考えられる。原子数比 $\text{Cl}/(\text{Si}+\text{O}+\text{Cl})$ は、酸化膜中の深さに依存せず、ほぼ一定 (0.2 atomic%) であった。

<過塩素酸酸化膜/6H-SiC> 試料を窒素雰囲気中 900°C でアニール後観測した Cl 2p 領域の XPS スペクトルには、ピークが存在しなかった。これは、アニール処理により Cl が脱離したことを示す。これより、Cl 成分は SiO_2 膜に弱く吸着しているだけであり、 SiO_2 のネットワークに取り込まれていないことがわかった。

4. 考察

共沸状態の過塩素酸を用いれば、熱酸化法よりも 800°C 程度低温で SiC 酸化反応が起こる。従って、共沸状態の過塩素酸中には活性の高い酸化種が生成していると予想できる。また、SiC 上での酸化膜の形成反応は、Deal-Grove の反応モデルによって説明できる（付録参照）⁽¹⁴⁾。これを本研究に適用した場合、共沸状態の過塩素酸中での酸化反応は、酸化膜厚の増加に関わらず成長速度が一定なことから反応律速と考えられる。

図 6 に示すのは(a)195°C、(b)203°Cの過塩素酸の外観写真である。これより、203°Cの過塩素酸溶液は黄色を呈していることがわかる。この色は、Cl₂が発生したときに観察できる^(4,9)。従って、共沸状態の過塩素酸溶液中では過塩素酸の分解が起こり、SiC 酸化反応が進行するものと考えられる。本研究では、以下に示す共沸状態の過塩素酸による SiC 酸化反応モデルを提案する。

SiC を過塩素酸溶液中に浸漬すると、基板表面には高濃度の ClO₄⁻が吸着する。共沸状態では、この ClO₄⁻の分解にともない活性の高い酸化種が生成し、SiC 酸化反応が進行する。なお、この酸化種は O[·]であることが予想できる。

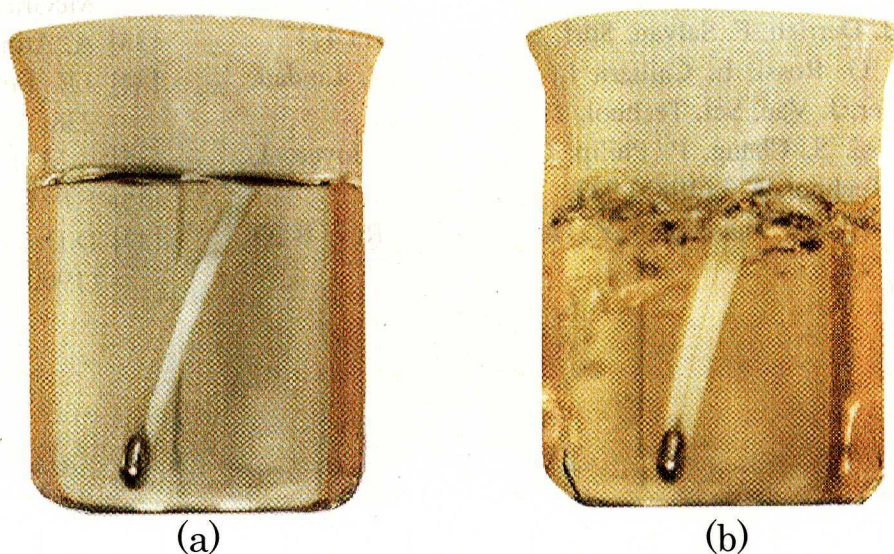


図 6. 過塩素酸溶液の外観 (a)195°C、(b)203°C

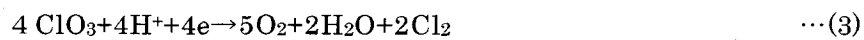
O^- は正の電子親和力 $1.41 \text{ eV}^{(49)}$ をもつことから生成しやすい。一方、 O^{2-} は負の電子親和力 $7.27 \text{ eV}^{(49)}$ をもつことから、上記の ClO_4^- の分解反応から生成しない。また、酸素原子（酸素ラジカル）による酸化膜形成反応は、拡散律速である⁽⁵⁰⁾。このため、酸素原子も反応に関与しないと思われる。

さて、 O^- の移動が律速の場合、酸化膜の形成速度 R は次式で表される⁽⁵¹⁾。

$$R = \frac{dx}{dt} = C \exp \left[- \left(W_0 + \mu x - \frac{1}{2} eaE \right) / kT \right] \quad \dots(2)$$

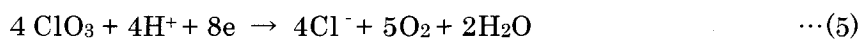
ここで、 x は酸化膜厚、 $W_0 + \mu x$ は電場のない状態で O^- の移動に要する活性化エネルギー、 a は酸素イオンのジャンプ距離、 E は電場、 C 及び μ は定数を示す。この式は、酸化膜中の電場により O^- の移動に要する活性化エネルギーが低下することを示唆している。すなわち、 SiO_2 表面に吸着した ClO_4^- が酸化膜の電場を誘起すれば、酸化膜を O^- がマイグレーションし、 SiO_2/SiC 界面に到達しやすくなる。これにより共沸状態の過塩素酸中での酸化反応は、 O^- の移動が律速でなく、 SiC/SiO_2 界面の反応が律速になる。さらに O^- は反応性が高いため、低温でも酸化反応が進行する。

(1)式に示した ClO_3 は不安定な化学種であり、さらに表面で次のように分解する。



この反応が進行した結果 Cl_2 が生成する。 Cl_2 の存在は、過塩素酸が共沸状態になると透明な色から黄色に変化することより確認することができた。一方、多数キャリアである電子は、後に述べるように酸化膜のリーク電流量が大変多いことから容易に酸化膜を通過できることがわかる。この電子供給の容易さと ClO_3 の不安定さより、(3)式の反応は SiO_2 膜表面ですばやく進行すると考えられる。

いくらかの ClO_4^- は SiO_2 膜内に侵入し分解する。その結果、酸化膜中には Cl^- が生成する。



プロトンは、容易に溶液から SiO₂ 層内に侵入することができる。Cl 種の総量 (Cl⁻と ClO₄⁻を足した量) が SiO₂ 膜内で常に一定である理由としては、(1) Cl⁻と ClO₄⁻の SiO₂ への溶解度が一定であり、(2) ClO₄⁻は、酸化が進行するとともに Cl⁻へと変換することが挙げられる。本研究では、酸化膜中に Cl⁻が存在することを見出しており、上記メカニズムの妥当性を示している。

また、HClO₄の分解反応は、200℃以上で次式により進行することが知られている (52)。



この式に基づいて、上の酸化反応モデルを提案した (図 8)。

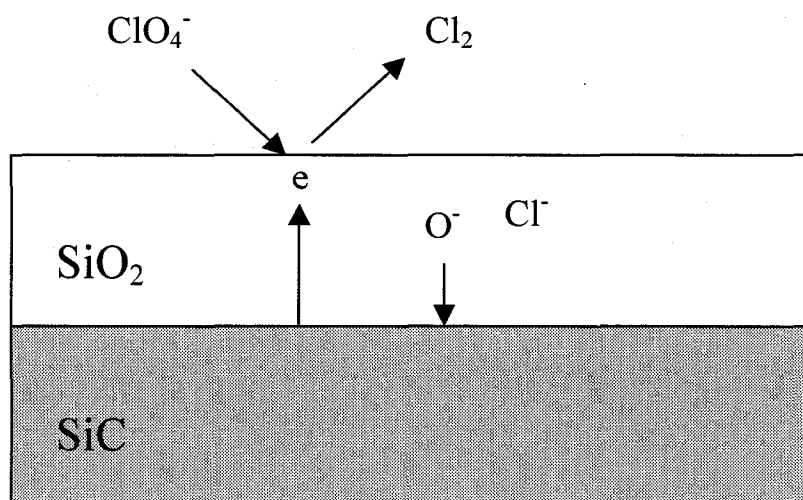


図 8 過塩素酸による SiC 酸化反応モデル

4. まとめ

本章では、過塩素酸という新規な化学反応を用い 6H-SiC(0001)上に低温で酸化膜を形成することを目指した。この研究の結果以下の結論を得た。

- 1) 共沸状態の過塩素酸水溶液を用い、初めて SiC が化学溶液との間で酸化反応を起こすことを発見した。
- 2) 過塩素酸水溶液を用いた酸化温度は 203°Cであり、従来の熱酸化よりも約 800°C以上低温である。また、酸化膜厚は SiC-MOSFET に必要とされる 50 nm 以上に増加できることが確認された。
- 3) 酸化膜厚は加熱時間に対し比例的に増加し、酸化時間が経過しても成長速度が一定であることを見出した。これより、SiC/SiO₂界面でおこる反応が律速段階であると結論した。
- 4) 過塩素酸は酸化力が大変強いいため、グラファイト様カーボン成分が酸化膜中に残留しない。また酸化膜中に存在するサブオキシドの量も大変少ない。

第四章 過塩素酸により 203°Cで作成された SiC/SiO₂構造の電気特性

1. はじめに

共沸状態の過塩素酸溶液を用いると、203°Cで 70 nm を超える酸化膜を形成することができる。本研究では、過塩素酸により形成した酸化膜を SiC-MOS 構造に使用し、この電気的特性を電流-電圧(I-V)法、電気容量-電圧(C-V)法により観測した。過塩素酸により形成した酸化膜を使用した SiC-MOS 構造は、酸化膜形成後アニール処理 (Post Oxidation Anneal, POA) を行わない場合リーク電流密度が大きいですが、窒素雰囲気中 900°C以上で POA を行うと、リーク電流密度が $1 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$ 以下まで減少した。また、窒素雰囲気中 950°Cの POA を行った SiC-MOS 構造は、伝導帯下端から 0.5 eV のエネルギー位置で $1 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ という低い界面準位密度を達成した。この値は、熱酸化法に比べても十分低い。また、POA を 1100°Cで行うと、950°Cで POA を行った場合に比べて界面準位密度が 3 倍増すことが分かり、さらに 1150°Cで POA を行った試料からは高濃度のグラファイト様カーボンが SiC/SiO₂界面で検出された。これらの結果より、低温で SiO₂膜形成およびアニール処理を行うことは、SiC/SiO₂界面準位を低減して良好な電気特性を達成するのに重要であることが示された。

2. 実験

n 型 SiC エピタキシャル層 10 μm (窒素ドープ濃度: $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) が形成された 6H-SiC(0001)ウェーハを $5 \times 5 \text{ m}^2$ の大きさに切断し、その後 RCA 法により洗浄した。この SiC ウェーハを共沸状態の過塩素酸(203°C)に 20 時間浸漬し、75 nm の酸化膜を形成した。POA は、酸化膜の形成した SiC を石英管に導入し、高純度窒素雰囲気中 (流量 0.5 l/min) でアニール処理を行った。続いて、直径 0.3 mm のアルミニウムを SiO₂ 上に蒸着し、 $\langle \text{Al/SiO}_2/6\text{H-SiC}(0001) \rangle$ MOS 構造を作成した。

高周波 C-V 特性は HP4192LF インピーダンスアナライザを用いて測定した。また、Quasi-Static C-V 特性および I-V 特性の測定には HP4140B pA メータを使用した。

3. 結果及び考察

図1に<Al/75 nm SiO₂/6H-SiC>MOS構造の電流-電圧 (I-V) 特性を示す。このSiO₂膜は膜厚75 nmと十分な厚みを持つにもかかわらず、リーク電流密度が極めて高い。この原因として、SiO₂膜中に含まれる塩素成分が挙げられる(第三章図5参照)。塩素イオンがキャリアのトラップ中心として働き、これにより酸化膜中に電流が流れるのである。一方、酸化膜形成後に窒素雰囲気中900°CでPOAを行うと、リーク電流密度は 1×10^{-8} Acm⁻²まで減少する。これは、酸化膜中の塩素イオンが熱処理により脱離した結果、リーク電流密度が低減したものと考えられる。

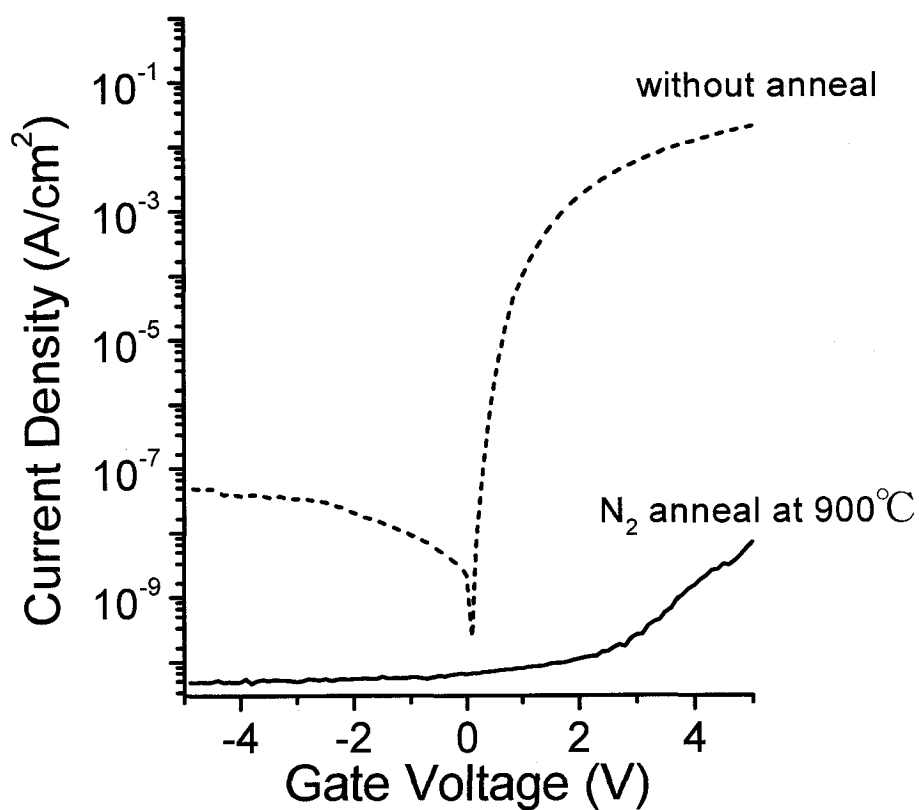


図1 <Al/75nm 過塩素酸 SiO₂/6H-SiC>MOS構造の I-V 特性

図2に<Al/75 nm SiO₂/6H-SiC>MOS構造の高周波電気容量-電圧 (C-V) 特性 (測定周波数 100 kHz) を示す。POAを行わない場合、SiO₂膜のリーク電流密度は極めて高く、C-V特性を観測できない。一方、POAを窒素雰囲気中950°Cで3時間行うと (曲線 a) リーク電流密度が減少し、C-V特性の観測が可能になる。ただし、このC-V特性のフラットバンド電位は、正バイアス方向に+8.0 Vシフトしている。これは、SiO₂膜中に負の固定電荷が高密度に存在することを示している。この電荷はCl⁻イオン (ClO₄⁻イオン) に起因すると考えられる。

前章では、過塩素酸により形成したSiO₂膜のXPSスペクトルを観測した。その結果、POAを行わないSiO₂膜には、Cl⁻イオンもしくはClO₄⁻イオンが0.2 atomic%含まれることを見出した。一方、窒素雰囲気中900°Cで3時間POAを行ったあと観測したXPSスペクトルには、これらのピークが存在しない。ただし、このSiO₂膜中には、XPSの検出限界以下のCl⁻イオン (ClO₄⁻イオン) が含まれると推測できる。

電荷が酸化膜中均一に存在すると仮定した場合、酸化膜固定電荷密度 N_f は次式により表される⁽⁵³⁾。

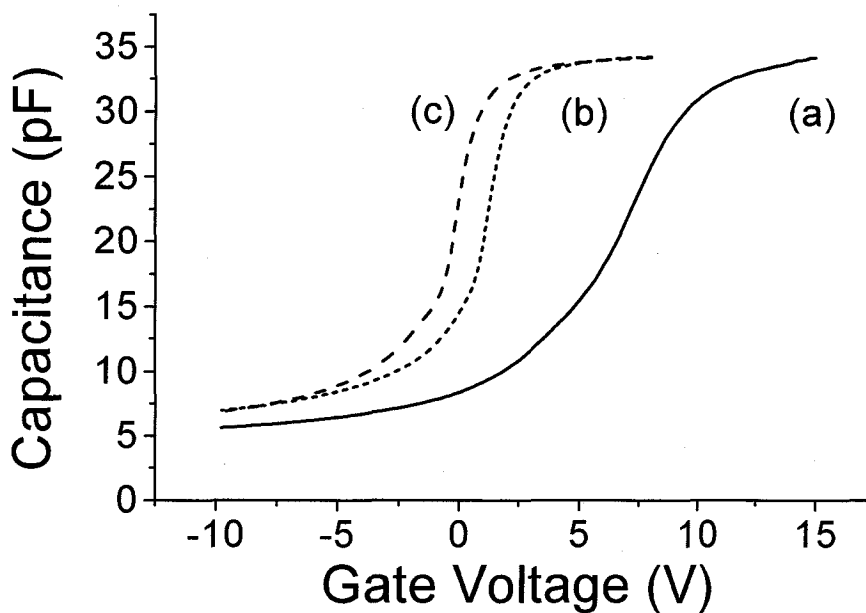


図2. <Al/75nm 過塩素酸 SiO₂/6H-SiC>MOS構造の高周波C-V特性
窒素雰囲気中POA(a)950°C×3時間、(b)950°C×20時間、(c)1100°C×1時間

$$N_f = \frac{2\varepsilon_{ox}\varepsilon_0 V_{fb}}{qd^2} \quad \dots(1)$$

ここで、 $\varepsilon_{ox}\varepsilon_0$ は SiO_2 膜の誘電率、 V_{fb} はフラットバンド電位、 d は酸化膜厚を示す。(1)式を用いて試料(a)の酸化膜固定電荷密度を見積もると $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となる。これは SiO_2 膜中に塩素イオンが 0.001 atomic % (POA を行わない SiO_2 膜に含まれる塩素イオンの 200 分の 1 以下) 含まれていることを示す。なお、この値は XPS の検出限界より小さい。

一方、POA を窒素雰囲気中 950°C で 20 時間行った試量については(曲線 b)、フラットバンド電位のシフトが $+0.4 \text{ V}$ に抑えられた。これより見積もられた酸化膜固定電荷密度は $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。これは、曲線 a から見積もられた値の 20 分の 1 であり、MOS デバイスとして利用するのに十分小さな値である。また、曲線 a と比較して急峻な C-V 特性を示すことから、固定電荷密度だけでなく界面準位密度も減少していることが分かる。

POA の処理温度を 1100°C に上昇させると(曲線 c)、1 時間の加熱でフラットバンド電位のシフトが 0 V になることがわかった。しかし、同時に界面準位密度が増加する様子も観測された。

図3 に <Al/75 nm SiO₂/6H-SiC> MOS 構造の C-V 特性を示す。実線は高周波 C-V 特性 (測定周波数 100 kHz)、点線は Quasi-Static C-V 特性 (掃引速度 0.1Vs⁻¹) を表す。POA 処理を窒素雰囲気中 950°C で 20 時間行った場合 (曲線 a)、高周波 C-V 曲線と Quasi-Static C-V 曲線のずれは比較的小さい。一方、POA 処理を 1100°C で 1 時間行くと、C-V 曲線間のずれが大きくなる (曲線 b)。高周波 C-V 測定では界面準位が交流信号に応答しないのに対し、Quasi-Static C-V 測定では比較的深い界面準位が応答する (第二章参照)。従って、SiC/SiO₂ 界面準位密度が高くなるほど、C-V 曲線間のずれは大きくなる。

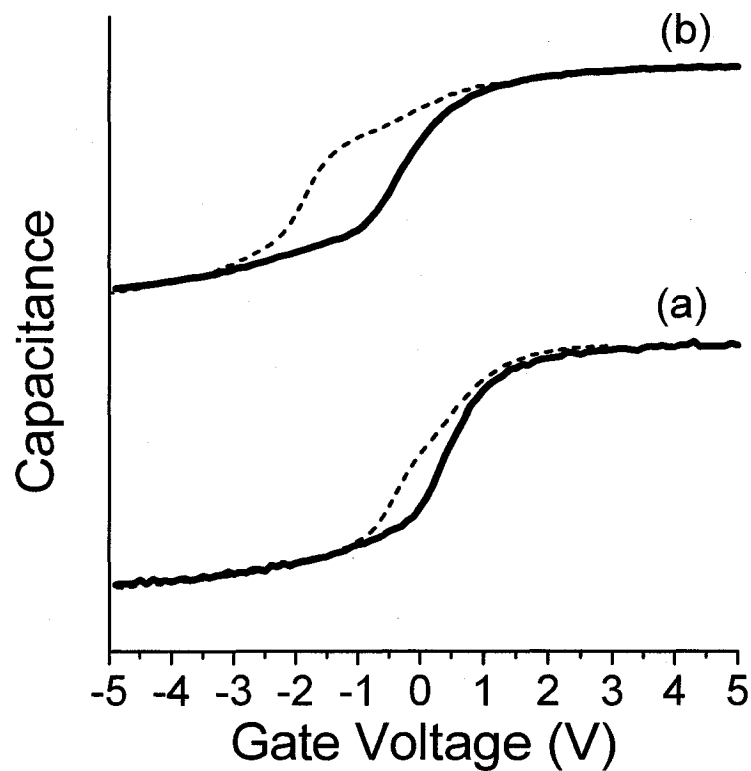


図3 . <Al/75nm 過塩素酸 SiO₂/6H-SiC> MOS 構造の C-V 特性
 実線 : 高周波 C-V 特性、点線 : Quasi-Static C-V 特性。
 窒素雰囲気 POA 処理(a)950°C × 20 時間 (b)1100°C × 1 時間

図 4 に、図 3 の C-V 特性から導出した界面準位密度スペクトルを示す。界面準位密度 D_{it} は、次式を用いて見積もった⁽⁴⁵⁾。

$$D_{it} = q^{-1} \left[\left(\frac{1}{C_{QS}} - \frac{1}{C_{OX}} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{OX}} \right)^{-1} \right] \quad (2)$$

ここで C_{QS} と C_{HF} はそれぞれ、quasi-static と高周波の電気容量、 C_{OX} は酸化膜の電気容量を示す。SiC はワイドギャップ半導体であり、C-V 法では限られたエネルギー範囲の界面準位しか観測できない。SiC の伝導帯下端を基準として、最も深い界面準位で観測可能なエネルギー E_{dp} は次式により与えられる。

$$E_{dp} = kT \ln \frac{eN_{it}\sigma_n v_{th} K(T)}{C_{OX} R}, \quad (3)$$

ここで、 N_{it} は全界面準位密度、 σ_n は電子捕獲断面積、 v_{th} は熱電子速度、 C_{OX} は酸化膜の電気容量、 R は電圧の掃引速度 [Vs^{-1}]、 $K(T)$ は $3.97 \times 10^{16} T^{1.5} \text{ cm}^{-3}$ である。ここで C-V 特性の観測条件 (R を 0.1 Vs^{-1} 、観測温度 298 K 、 σ_n を 10^{-15} cm^2) を(3)式に代入すると、 E_{dp} は 0.5 eV と見積もられる。

試料 a の界面準位密度は、伝導帯下端より 0.5 eV 下方のエネルギー位置で $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ である。一方、 1150°C で SiC 上に熱酸化膜を形成し、窒素雰囲気中で POA を行った試料の界面準位密度は、同じエネルギー位置 (伝導帯下端より 0.5 eV 下方) で $\sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ と報告されている⁽²⁰⁾。従って、過塩素酸により形成された SiC/SiO₂ 構造の界面準位密度は、熱酸化法と比べて十分低いことが分かる。これは、過塩素酸の酸化反応機構に起因すると考えられる。

過塩素酸による SiC 酸化反応は、SiC/SiO₂ 界面での化学反応が律速過程であるため、酸化種が SiC/SiO₂ 界面に行き届きやすい。さらに過塩素酸の酸化力は大変に強く、サブオキサイドが生成しない。これにより、Si ダングリングボンド等の不完全な結合状態にある原子密度が極めて低くなり、界面準位密度が低くなる。

一方、試料 b の界面準位密度は伝導帯下端より 0.5 eV 下方のエネルギー位置で $2.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ であり、試料 a より 3 倍ほど高い。これより、界面準位密度の低い試料を作るためには、POA を低温で行う必要があることが示された。

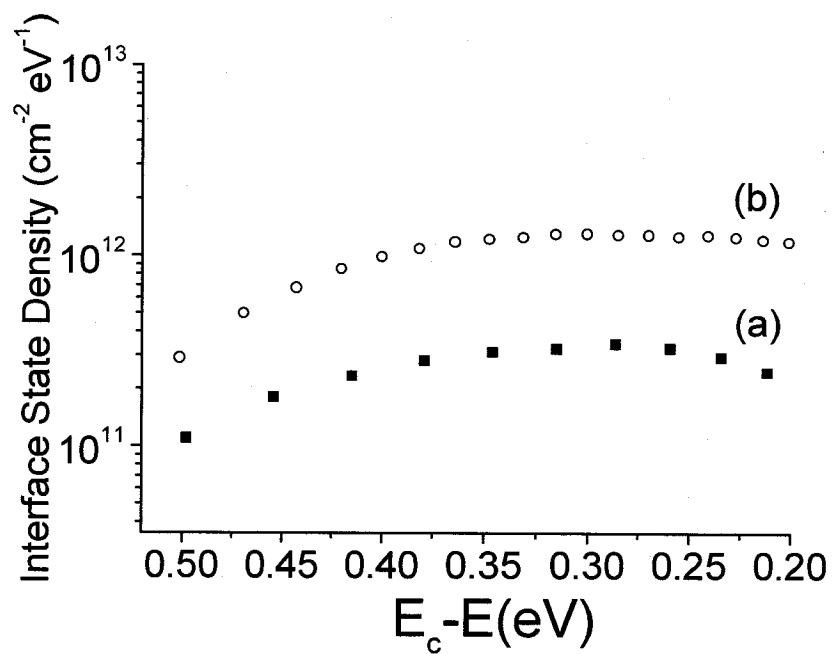


図4 . 図3のC-V特性を計算することにより得られた界面準位密度スペクトル
窒素雰囲気 POA 処理(a)950°C×20時間 (b)1100°C×1時間

※ $E_c - E$: 伝導帯下端を基準 (0 eV) としたバンドギャップ内のエネルギー位置を示す。(E_c : 伝導帯下端のエネルギー位置)

図5に<2.5 nm SiO₂/SiC>構造の C 1s 領域の XPS スペクトルを示す。この試料は、まず POA 処理を行い、続いて 1%HF で酸化膜をエッチングし作成した。POA を窒素雰囲気中 1150°Cで行うと、283.6 eV と 285.4 eV にピークが現れた。これらのピークは、基板 SiC と SiC/SiO₂界面に存在するグラファイト様カーボン層にそれぞれ帰属できる^(15, 54)。このグラファイト様カーボン層の厚みは 2.5 ML と見積もられた。一方、950°Cで POA を行うと、285.4 eV のピーク強度が減少した。このグラファイト様カーボン層の厚みは 1.1 ML である。なお、SiO₂層内部では、285.4 eV のピークが観測されなかった。このことから、グラファイト様カーボン層は SiC/SiO₂界面近傍に存在することがわかる。以上の結果より、POA を高温で行うと SiC/SiO₂界面にグラファイト様カーボンが形成されやすくなることが明らかになった。

熱酸化法では、熱酸化温度が高くなると SiC/SiO₂界面準位密度が増加する傾向がある。また、高温熱処理に伴うグラファイト様カーボンの形成が問題とされている。一

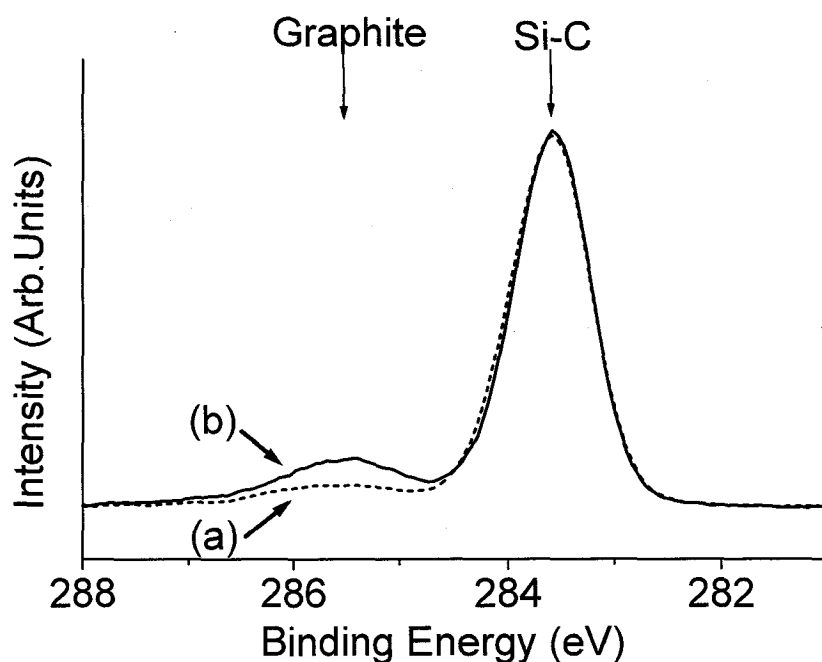


図5. (a) 950°Cならびに(b)1150°Cで20時間窒素アニールした<75 nm 過塩素酸 SiO₂膜/SiC>試料の C 1s 領域の XPS スペクトル

方、過塩素酸を用いた酸化反応は従来の熱酸化よりも約 800°C 以上低温であり、熱処理に伴うグラファイト様カーボンの形成はほとんど起こらない。このため、過塩素酸により形成された SiC/SiO₂ 構造の界面準位密度は、熱酸化法に比べて低くなると結論した。

4. まとめ

本章では、6H-SiC(0001)上に形成された過塩素酸酸化膜を用いて MOS 構造を製作し、電気特性を評価した。この研究の結果以下の結論が得られた。

- 1) 203°Cで作成された過塩素酸酸化膜を用いた SiC-MOS 構造は、POA を 950°Cに抑えることで、 $\sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ (伝導帯下端より 0.5 eV 下方) という低い界面準位密度を達成した。
- 2) POA の熱処理温度は、SiC の熱酸化温度に比べて低く抑えられる。
- 3) この低い界面準位密度が達成された理由として、
 - i) HClO_4 の強力な酸化力に基づき、Si ダングリングボンド等の不完全な結合状態にある原子密度が極めて低い。
 - ii) アニールを含めた全てのプロセスを低温に抑えることが可能であり、グラファイト様カーボンの界面への形成を防ぐことができる。が挙げられる。

第五章 過塩素酸による 203°Cでの Si/SiO₂ 構造の低温形成及び電気特性

1. はじめに

Si-MOS デバイスのゲート絶縁膜に使用される SiO₂膜は、通常 800°C以上の酸素雰囲気中で Si を酸化する熱酸化法により形成される。この Si/SiO₂ 界面には高密度な界面準位が存在するため、不活性気体^(55, 56) もしくは水素雰囲気中^(57, 58) で酸化膜形成後アニール処理 (POA) を行う必要がある。不活性気体中での POA は、Si/SiO₂ 界面に存在する格子歪みを緩和する働きがある。また、水素雰囲気中での POA は、界面準位の原因となる Si ダングリングボンドを水素終端化するため、界面準位を低減することができる⁽⁵⁹⁾。しかし、このような高温処理は、不純物の拡散や、新たな欠陥生成などを引き起こし、デバイス特性に悪影響を及ぼす。従って、Si/SiO₂ 構造の低温作成法の開発は、MOS デバイスの電気特性を向上させるのに必要であると考えられる。

Si-MOS デバイスのゲート酸化膜は、Chemical Vapor Deposition (CVD) 法などの蒸着法により形成可能である。しかし、蒸着法により形成された Si/SiO₂ 構造の電気特性は、熱酸化法に比べて劣る^(60, 61)。また、陽極酸化法⁽⁶²⁾ や金属触媒酸化法⁽⁶³⁻⁶⁷⁾ には、低温で SiO₂膜を形成できるという特徴がある。しかし、陽極酸化法により形成された SiO₂膜はリーク電流密度が高く⁽⁶²⁾、また、金属触媒酸化法により形成された SiO₂膜には触媒が混入し、これを除去するのに 600°C以上の熱処理が必要になる⁽⁶⁸⁾。従って、これらの低温酸化法により形成された SiO₂膜を MOS デバイスに適用することはできない。

そこで、本研究は薬液との化学反応により酸化膜を形成する化学酸化法の開発を行った。これまで Si は、化学酸化法により膜厚 2 nm を超える SiO₂膜は形成されないと考えられてきた。しかし我々は、共沸状態の過塩素酸との化学反応により、酸化温度 203°C で Si に膜厚 10 nm 以上の SiO₂膜が形成可能であることを発見した⁽⁶⁹⁾。また、過塩素酸により形成された Si/SiO₂構造の界面準位密度は $1.5 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ であり、

熱酸化法により形成された Si/SiO₂ 構造と比べて十分低いことが明らかになった。

2. 実験

ボロンドープした p 型 Si(100) ウェーハ (抵抗率 $\sim 1 \Omega \text{cm}$) を $1 \times 1 \text{cm}^2$ の大きさに切断し、その後 RCA 法により洗浄した。この Si ウェーハを第二章で示した過塩素酸酸化膜作成装置内に入れ、特級過塩素酸水溶液 (60%) に浸した。続いて過塩素酸を加熱し、203°C の共沸状態 (72%) にした。なお、過塩素酸が共沸状態にある時間を加熱時間として計測した。形成した SiO₂/Si 構造は、場合に応じて窒素雰囲気中 900°C で POA を行った。その後、直径 0.5 mm のアルミニウムを SiO₂ 上に蒸着し、 $\text{Al/SiO}_2/\text{Si}(100)$ MOS 構造を作成した。

X 線光電子分光 (XPS) スペクトルは、VG SCIENTIFIC ESCALAB 220i-XL を用いて観測した。酸化膜の膜厚はエリプソメーター (JOBIN YVON UVISEL) を用いて測定した。電流-電圧特性 (I-V 特性) は、HP 4140B pA メーターを用いて測定した。Si/SiO₂ 界面の界面準位密度は、HP 4192A LF インピーダンスアナライザーを用いて観測した高周波電気容量-電圧 (C-V) 特性と、HP 4140B PA メーターを用いて観測した quasi-static C-V 特性を解析することにより見積もった。

酸化膜作成装置図及び電気測定システムは第二章に示した通りである。

3. 結果及び考察

図1に、Siを共沸状態の過塩素酸に浸漬することによって形成した酸化膜厚を浸漬時間に対してプロットした。この図より、プロットは2つの勾配の異なる直線で表されることがわかる。なお、酸化膜厚が酸化時間に対し直線的に増加する領域は、Si/SiO₂界面での反応が律速であることを示している(付録参照)⁽¹⁴⁾。一方、初期酸化で遅い酸化速度を示すのは、酸化を抑制するSi-H結合がSi表面に存在するためと考えられる。酸化が進行し、Si-H結合がSi表面から除去されると、酸化速度が増加するのである。なお、このプロットには再現性があり、過塩素酸への浸漬時間を変化させることにより、SiO₂膜厚が容易に制御できることを示している。

一方、熱酸化反応では、酸化膜厚が酸化時間に対し直線的に増加する領域は酸化膜厚が薄い領域に限られる。酸化膜の厚い領域では、酸化膜厚は酸化時間の1/2乗に比例するparabolicな曲線で表される。これは、酸化種の拡散過程が律速であることを示している⁽¹⁴⁾。また、酸素原子によるSiの酸化反応についても、parabolicな曲線で表される⁽⁵⁰⁾。従って、過塩素酸による酸化反応では、酸化膜中での酸化種の移動が容易に行われることがわかる。

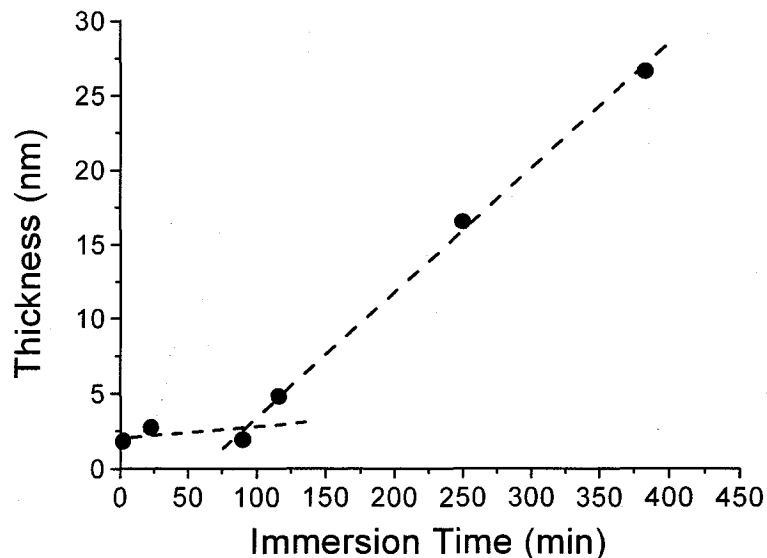


図1 過塩素酸中で生成したSiO₂膜厚の浸漬時間に対するプロット

図2に、酸化膜厚を1%フッ化水素酸(HF)への浸漬時間に対してプロットした。この図より、過塩素酸により形成された酸化膜(過塩素酸酸化膜)と熱酸化膜のプロットはともに直線で表され、酸化膜のエッチング速度は常に一定であることがわかる。また過塩素酸酸化膜(プロット a)と熱酸化膜(プロット b)のエッチング速度は、それぞれ 20 nm/s と 8 nm/s と見積もられた。過塩素酸酸化膜のエッチング速度が速い理由としては、酸化膜の密度の低いことが挙げられる⁽⁷⁰⁾。この低密度な構造により、酸化種が酸化膜中を容易に移動することができると考えられる。

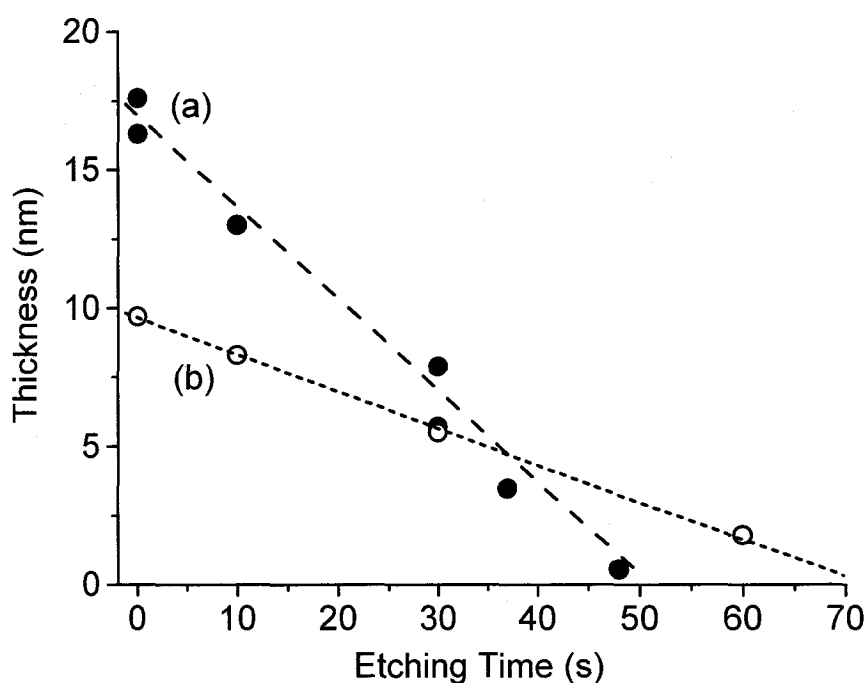


図2 SiO₂膜厚に対する1%フッ酸でのエッチング時間のプロット
(a)過塩素酸酸化膜、(b)熱酸化膜(水素+酸素雰囲気 850°C)

図3に、<27 nm過塩素酸酸化膜/Si>構造のCl 2p領域のXPSスペクトルを示す。熱処理を行わない酸化膜では、208.5 eVと201.5 eVにピークが存在する（スペクトル a）。これらのピークはそれぞれ ClO_4^- と Cl^- に帰属できる⁽⁴⁸⁾。この ClO_4^- は SiO_2 膜に吸着したイオンであり、また Cl^- は ClO_4^- の分解生成物である。なお1%HFにより酸化膜をエッチングしながらXPSを観測した結果、原子数比 $\text{Cl}/(\text{Si}+\text{O}+\text{Cl})$ は酸化膜の深さに依存せずほぼ一定（0.2 atomic%）であることがわかった。一方、過塩素酸酸化膜を窒素雰囲気中800°Cでアニール後観測したCl 2p領域のXPSスペクトルには、ピークが存在しなかった（スペクトル b）。これは、アニール処理により、Cl成分が脱離したことを示す。これより、Cl成分は SiO_2 膜に弱く吸着しているだけであり、 SiO_2 のネットワークに取り込まれていないことがわかった。これらの結果をもとに、過塩素酸によるSi酸化反応メカニズムについて考察する。

Siを過塩素酸溶液中に浸漬すると、基板表面には高濃度の ClO_4^- が吸着する。この ClO_4^- が分解すると活性の高い酸化種が生成し、酸化反応が進行する。なお、酸化種は

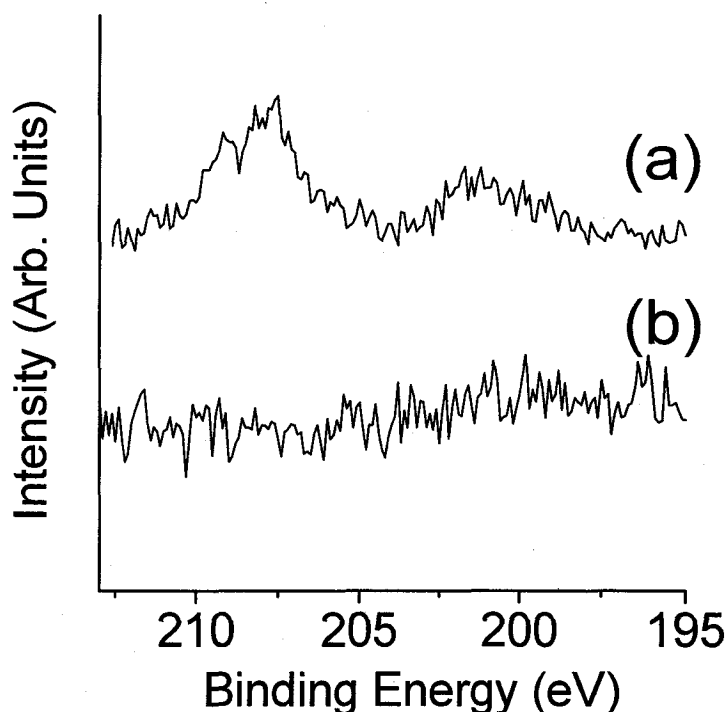


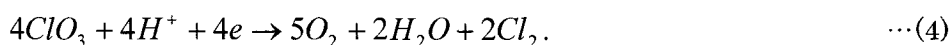
図3 HClO_4 酸化膜表面における Cl2p 領域 XPS スペクトル
(a) 酸化膜形成直後、(b) 窒素雰囲気アニール処理 800°C

過塩素酸の分解反応により生成した O^- であることが予想できる。 O^- は正の電子親和力 $1.41 \text{ eV}^{(49)}$ をもつことから生成しやすい。一方、 O^{2-} は負の電子親和力 $7.27 \text{ eV}^{(49)}$ をもつことから、 ClO_4^- の分解反応から生成しないと考えられる。また O^- は反応性が高いため、低温でも酸化反応が進行する。さらに SiO_2 膜表面に吸着した ClO_4^- が SiO_2 膜の電場を誘起すれば、酸化膜を過塩素酸の分解生成物である O^- がマイグレーションし、 SiO_2/Si 界面に到達しやすくなる。これにより共沸状態の過塩素酸中での酸化反応は、 O^- の移動が律速でなく、 Si/SiO_2 界面の反応が律速になり、酸化膜厚が酸化時間に対し直線的に増加すると考えられる。一方、酸素原子（酸素ラジカル）による酸化膜形成反応は、拡散律速である⁽⁵⁰⁾。このため、酸素原子も反応に関与しないと思われる。

以上まとめると、過塩素酸溶液における Si 酸化反応は、次式により表される。



この ClO_3 はさらに分解が進行し、最後には O_2 , H_2O , Cl_2 を生成する。



なお、過塩素酸が分解していることは、溶液温度が上昇して 203°C になると、過塩素酸溶液の色が、透明から黄色に変化することから明らかである。このように、過塩素酸は低温で酸化反応を進行する要因、(1) O^- は反応性が高いため、低温でも Si との間に酸化反応が進行する。(2) 酸化膜中に生じた電場により O^- のマイグレーションが促進される。(3) 酸化膜の低密度な構造により、 O^- が膜中を容易に移動できる。がそろっており、他の薬液には起こらない酸化反応が進行するのである。

図4に、 $<1.8\text{ nm SiO}_2/\text{Si}>$ 構造のSi 2p領域のXPSスペクトルを示す。この酸化膜はSiウェーハを共沸状態の過塩素酸溶液中に90分間浸漬することにより形成した。実線は実測のスペクトルである。2つの重なった鋭いピークは基板SiのSi 2p_{3/2}とSi 2p_{1/2}内殻準位に帰属することができ、ブロードなピークはSiO₂膜に帰属できる。点線は次の手順で得た⁽³⁶⁾。(1) 実測データをSi 2p_{3/2}とSi 2p_{1/2}準位にデカップリング処理し、Si 2p_{3/2}準位成分のみ取りだす(2) デコンボリューション処理を行い、ケミカルシフトした成分を分離する。これらのピークのうちSi⁰は基板Si、Si⁴⁺はSiO₂膜に帰属できる。一方、Si⁺、Si²⁺、Si³⁺といったサブオキサイド成分はほとんど存在しない。これは、共沸状態の過塩素酸の酸化力が大変に強く、不完全な酸化状態であるサブオキサイドが生成しないことを示している。

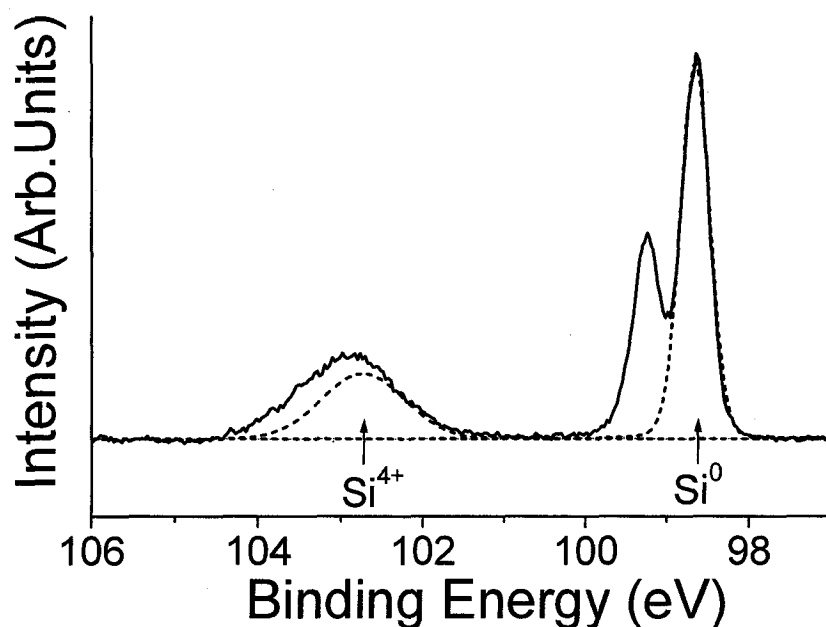


図4 $<1.8\text{ nm 過塩素酸酸化膜}/\text{Si}(100)>$ 構造のSi2p領域XPSスペクトル

図5に、 $\langle \text{Al}/18 \text{ nm 過塩素酸酸化膜}/6\text{H-SiC} \rangle$ MOS 構造の電流・電圧 (I-V) 特性を示す。この酸化膜は膜厚 18 nm と十分な厚みを持つにもかかわらず、熱処理なしの状態ではリーク電流密度が極めて高い (スペクトル a)。この原因として、 SiO_2 膜中に含まれる塩素成分が挙げられる。塩素イオンがキャリアのトラップ中心として働き、酸化膜中に trap-assisted 電流が流れるのである。一方、酸化膜形成後に窒素雰囲気中 900°C で POA を行うと、リーク電流密度はゲート電圧 -1V から $+1\text{V}$ の範囲で検出限界に近い $1 \times 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$ まで減少する (スペクトル b)。これは、酸化膜中の塩素イオンが熱処理により脱離した結果、リーク電流密度が低減したものと考えられる。

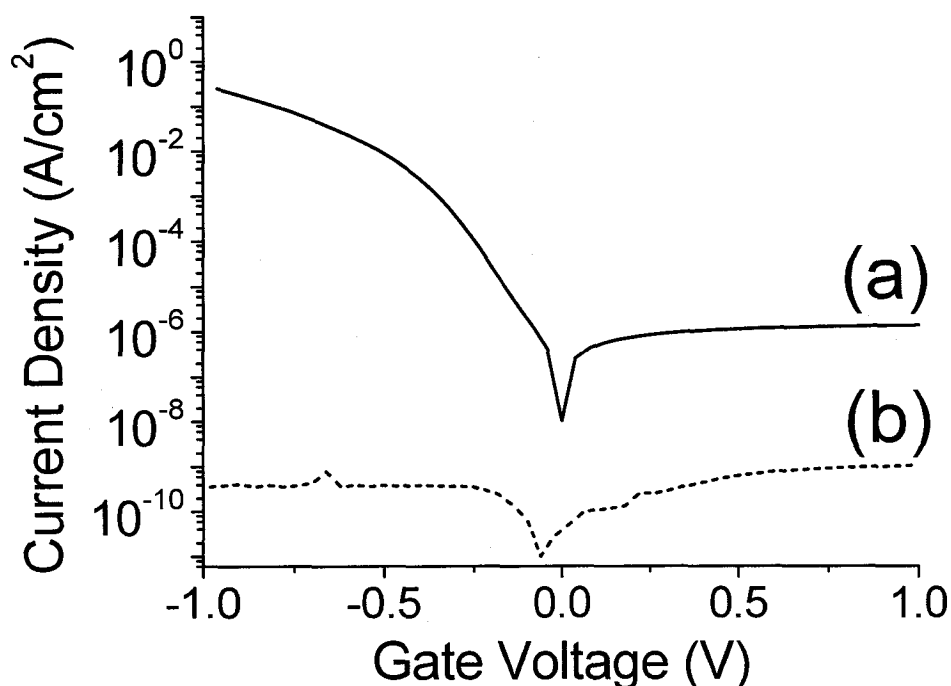


図5 $\langle \text{Al}/18 \text{ nm SiO}_2/6\text{H-SiC} \rangle$ MOS 構造の I-V 特性

(a)熱処理なし、(b) 900°C 窒素雰囲気 POA 処理

図6に、 $\langle \text{Al}/18 \text{ nm}\text{-}\text{過塩素酸酸化膜}/\text{Si}(100) \rangle$ MOS構造の電気容量-電圧 (C-V) 特性を示す。POAを行わない場合、 SiO_2 膜のリーク電流密度は極めて高く、C-V特性を観測できない。一方、窒素雰囲気中 900°C でPOAを行うと、リーク電流密度が減少し、C-V特性の観測が可能になった。この高周波 C-V 特性及び quasi-static C-V 特性を解析し、界面準位密度を見積もると(第二章参照)、ミッドギャップ近傍で $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ という低い値を得た。この界面準位密度は、水素処理を行わない MOS 構造としては極めて低い。一方、加湿酸素 (wet 酸素) 雰囲気中 925°C で熱酸化膜を形成し、窒素雰囲気中 1000°C でPOAを行った MOS 構造は、界面準位密度が $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ と報告されている^(6.9)。従って、過塩素酸により形成された MOS 構造の界面準位密度は熱酸化法と比べても十分低く、窒素雰囲気中での POA の効果だけに起因するわけではないことがわかる。これは、過塩素酸の酸化反応機構に起因すると考えられる。

過塩素酸による SiC 酸化反応は、Si/SiO₂ 界面での化学反応が律速過程であるため、O が Si/SiO₂ 界面に行き届きやすい。さらに過塩素酸の酸化力は大変に強く、サブオキサイドが生成しない。これより、Si ダングリングボンド等の不完全な結合状態にある原

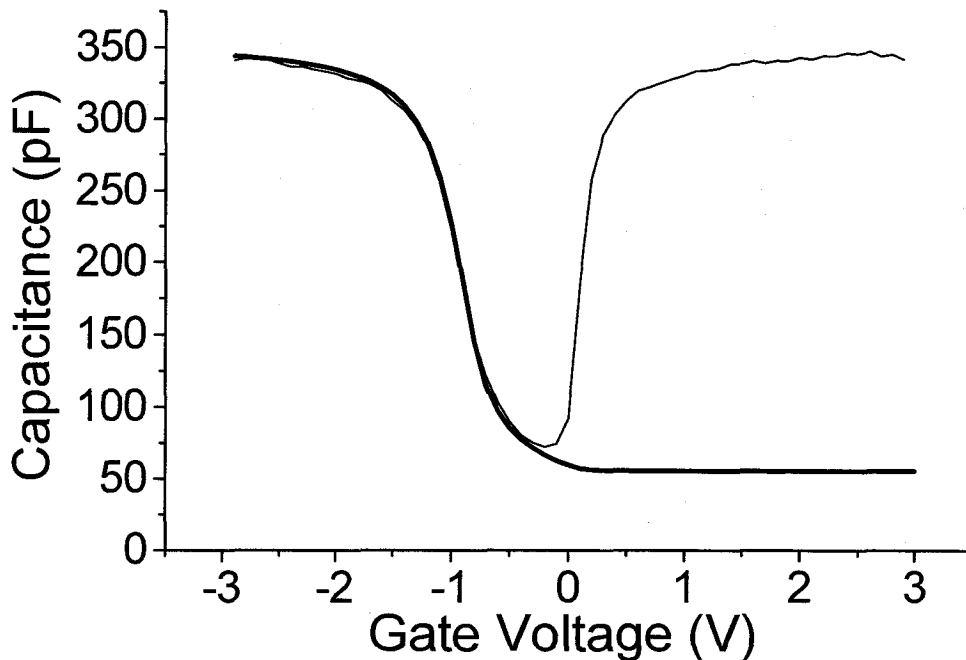


図6 $\langle \text{Al}/18 \text{ nm}\text{-}\text{SiO}_2/\text{Si}(100) \rangle$ MOS構造の C-V 特性

子密度が極めて低くなり、界面準位密度が低くなると考えられる。また、過塩素酸酸化膜の低密度な構造も、Oのマイグレーションを促進し、SiO₂/Si 界面に存在するダングリングボンドと反応を起こさせるのに有効である。さらに、この低密度構造は界面のストレスを緩和し、界面準位密度を低くする役割を果たすと考えられる。

一方、過塩素酸酸化膜を用いた MOS 構造では、C-V 特性(図 6) や I-V 特性(図 5) についてヒステリシスがほとんど観測されなかった。この結果は、遅い応答速度を持つ界面準位密度がほとんど存在しないことを示す。このように、過塩素酸により形成された MOS 構造では、界面準位密度が極めて低いことが明らかになった。

4. まとめ

本章では、Si 上に過塩素酸酸化膜を用いた MOS 構造を作成し、界面特性を評価した。この研究の結果以下の結論が得られた。

- 1) 共沸状態の過塩素酸水溶液を用い、Si が化学溶液との間で膜厚 10 nm 以上の酸化膜を形成することを発見した。
- 2) 酸化膜厚は加熱時間に対し比例的に増加し、酸化時間が経過しても成長速度が一定であることを見出した。これより、Si/SiO₂ 界面でおこる反応が律速段階であると結論した。
- 3) 過塩素酸は酸化力が大変強いため、酸化膜中に存在するサブオキシドの量も大変少ない。
- 4) 過塩素酸酸化膜のリーク電流密度は、900°C 窒素雰囲気中での熱処理により 1×10^{-9} Acm⁻² 以下まで減少する。これは、酸化膜中の塩素イオンが熱処理により脱離した結果、リーク電流密度が低減したものと考えられる。
- 5) 過塩素酸を用いて形成した Si-MOS 構造は、ミッドギャップ近傍で 1.5×10^{10} cm⁻² eV⁻¹ という低い界面準位密度を達成した。

第六章 バイアス印加 XPS 法を用いた

SiC/SiO₂ 界面の界面準位の観測

1. はじめに

SiC を酸素雰囲気中で加熱すると、カーボンの含まれない SiO₂ 膜が生成する。しかし、熱酸化により作成した SiC/SiO₂ 構造には、Si/SiO₂ 構造に比べて一桁以上高密度な界面準位が存在するため、電気特性が優れない⁽¹⁰⁾。この SiC/SiO₂ 界面準位の形成には酸化条件が影響するため、これを制御することで界面準位密度の低減を目指した研究が現在盛んに行われている⁽¹³⁾。SiC の酸化条件と界面準位の関連性を明らかにし、SiC-MOS デバイスを効率良く開発するためには、バンドギャップ内の広いエネルギー領域での界面準位観測が必要になると考えられる。通常、界面準位を観測する方法としては、電気測定法である電気容量・電圧 (C-V) 測定⁽¹¹⁾ ならびにコンダクタンス・電圧 (G-V) 測定^(11, 32) が使用されている。しかし、電気測定法では限られたエネルギー範囲の界面準位しか観測できない⁽¹⁰⁾。深い界面準位は時定数が極端に長く、検出に用いる交流電気信号に応答しないのである。このため、現在までに界面準位の低減法の開発はあまり進展しておらず、また SiC の酸化反応と界面準位の関連も十分に理解されていない。

本研究では SiC/SiO₂ 界面準位の観測に、バンドギャップ内の広いエネルギー領域の界面準位検出が可能であるバイアス印加 XPS 法を適用した⁽⁷²⁻⁷⁴⁾。この方法は、バイアス電圧を固定しながら界面準位を検出するため、時定数の影響を無視することができる。これにより、今まで困難とされてきた、SiC バンドギャップ中央近傍の高密度界面準位の検出に成功した。

2. バイアス印加 XPS 法の原理

n 型半導体に順バイアス電圧を印加する場合を考察する。p 型半導体、または逆バ

イアス電圧の印加については、数式の符号を変えるだけで以下の同様の議論が成り立つ。

図1に無バイアス下でのMOS型ダイオードの表面近傍のバンド図を示す。イオン化したドナーのため、半導体の価電子帯、伝導帯、および内殻準位は界面方向で上に曲がる。ここで、空乏層幅は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のドナー密度でバンドベンディングが 0.5 eV のSiCで約 $0.3 \mu\text{m}$ と、光電子の平均自由行程 ($\sim 3 \text{ nm}$) に比較して非常に長いので、半導体の界面近傍の光電子のみが観測されると考えてよい。無バイアス下においても、空乏層電荷、 Q_D^0 、界面準位に存在する電荷、 Q_{is}^0 、および酸化膜/半導体界面に存在する固定電荷、 Q_{fix}^0 、のために酸化膜中に電位勾配、 V_{OX}^0 、が生じる。その量は次式で与えられる。

$$V_{OX}^0 = (Q_{is}^0 + Q_D^0 + Q_{fix}^0) / C_{OX} \quad \dots(1)$$

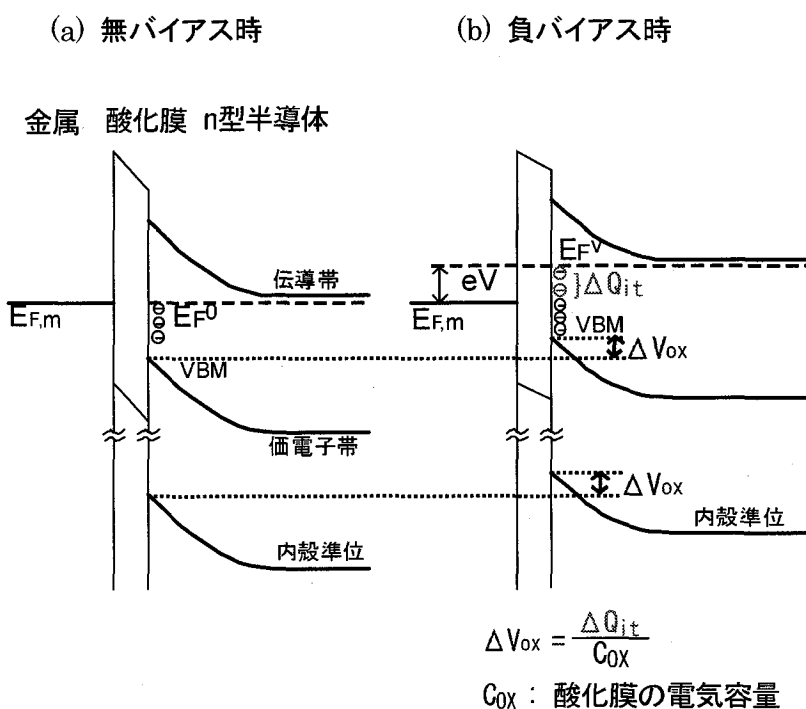


図1. XPSを用いて、MOS型ダイオードについて半導体のバンドギャップ内の界面準位のエネルギー分布を求める原理図

ここで、 C_{OX} は酸化膜の単位面積あたりの電気容量である。

$$C_{OX} = \epsilon_{OX} / d \quad \dots(2)$$

ここで、 d は酸化膜の膜厚、 ϵ_{OX} は酸化膜の誘電率である。無バイアス下では、フェルミレベル、 E_F^0 、以下に存在する界面準位は電子によって占有されているが、それより上に存在する界面準位は空状態となっている。

一方、順バイアス電圧、 V 、を印加した場合（図1(b)）、半導体の擬フェルミレベルが金属のフェルミレベル、 E_m 、より eV だけ上方に移動し、 E_F^f に位置する。従って、 E_F^f と E_F^0 の間（両者とも半導体上端をエネルギーの基準とする）に存在する界面準位が新たに電子により占有される。その電荷量、 ΔQ_{is} 、は次式で与えられる。

$$\Delta Q_{is} = e \left[\int_0^{E_F^f} \frac{D_{ii}(E)dE}{1 + \exp\{(E - E_F^f)/kT\}} - \int_0^{E_F^0} \frac{D_{ii}(E)dE}{1 + \exp\{(E - E_F^0)/kT\}} \right] \dots(3)$$

ここで、 D_{ii} は界面準位密度、 E は価電子帯上端（VBM）を基準としたバンドギャップ内のエネルギーである。

また、順バイアス電圧の印加によって、空乏層電荷が減少し、その減少量、 ΔQ_D 、は、

$$\Delta Q_D = (2eN_D\epsilon_S)^{1/2} [(V_b^0 - V_S)^{1/2} - (V_b^0)^{1/2}] \quad \dots(4)$$

となる^(5.3)。ここで N_D はドナー密度、 ϵ_S は半導体の絶対誘電率、 V_b^0 は無バイアス時のバンドベンディングの大きさ、 V_S は半導体に分配されるバイアス電圧である。したがって、順バイアス電圧の印加によって起こる電荷量変化、 $\Delta Q_{is} + \Delta Q_D$ 、のために酸化膜中の電位勾配が変化する。その量は、

$$\Delta V_{OX} = (\Delta Q_{is} + \Delta Q_D) / C_{OX} \quad \dots(5)$$

となる。ここで空乏層電荷の減少による酸化膜中の電位勾配の変化量、 $\Delta Q_D / C_{OX}$ は、

たとえば本研究で用いたドナー密度 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の SiC MOS 型ダイオードに 0.5 eV のバイアス電圧を印加した場合、約 30 meV であることが計算される。一方、 $\Delta Q_{is} / C_{OX}$ は数百 m eV に達するため、 $\Delta Q_D / C_{OX}$ は無視できる。また(3)式中のフェルミ関数は kT 程度のブロードニングを起こすにすぎないため、これを無視すれば、

$$\Delta V_{OX} = \int_{E_F^0}^{E_F^f} D_{it}(E) dE / C_{OX} \quad \dots(6)$$

となる。

半導体のバンド端は酸化膜のバンド端に対し、そのエネルギーが固定されているため、酸化膜中の電位勾配が変化すれば、それと同量バンド端が変化する。半導体の内殻準位と価電子帯（または伝導帯）のエネルギー差は一定であるため、酸化膜中の電位勾配の変化量、 ΔV_{OX} 、だけ半導体の内殻準位がシフトする。このシフトを XPS により観測することが可能である。

一方、バイアス電圧、 V 、は酸化膜、 ΔV_{OX} 、と半導体、 ΔV_S 、に分配されるので、

$$V = -\Delta V_{OX} + V_S \quad \dots(7)$$

の関係がある。ここで、 V 、 V_S の符号は、順バイアスで負、 ΔV_{OX} は上方のバンドエッジシフト、つまり順バイアスで正と定義した。

以上の議論から、内殻準位のシフト量、 ΔV_{OX} 、をバイアス電圧、 V 、の関数として測定すれば、(6)、(7)式を用いて界面準位のエネルギー分布、 $D_{it}(E)$ 、を求めることができる。

3. 実験

n 型 SiC エピタキシャル層 $10\ \mu\text{m}$ (窒素ドーブ濃度: $1 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$) が形成された 6H-SiC(0001) ウェーハを $5 \times 5\ \text{mm}^2$ の大きさに切断し、その後 RCA 法により洗浄した。このウェーハを 1000°C の乾燥酸素(dry 酸素)雰囲気中で加熱処理し、膜厚約 $3\ \text{nm}$ の極薄 SiO_2 膜を形成した。SiC 裏面のオーミック接触電極は、まず電子ビーム蒸着法により Ni 層を作成し、これを真空中で 2 分間 900°C 加熱処理を行うことで形成した。その後、 SiO_2 膜表面に Pt 層 $3\ \text{nm}$ を通電加熱蒸着法により作成し、MOS 構造とした。

XPS スペクトルは、単色化した Al $K\alpha$ 線を X 線源に使用した ULVAC 製 PHI 5500 を用いて観測した。光電子の検出は surface normal 方向から行い、分光器を通過する電子の pass energy は $5.85\ \text{eV}$ に設定した。バイアス印加 XPS 法は図 2 に示すように、白金をアース電位に固定し、SiC 裏面にバイアス電圧を印加しながら XPS 測定を行う。この時、Pt 4f ピークは参照電位とした。

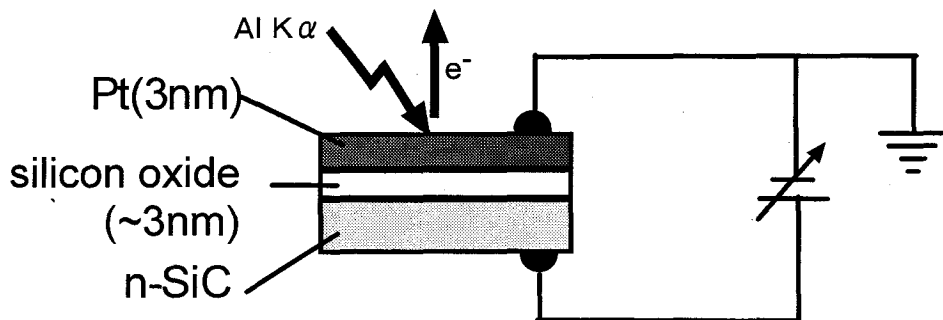


図 2. バイアス印加時の XPS 観測法概要図

4. 結果及び考察

図3に、 $\langle \text{Pt} / 3.6 \text{ nm SiO}_2 / 6\text{H-SiC} \rangle$ MOS 構造の Si2p 領域の XPS スペクトルを示す。低いエネルギー位置にあるピークは基板 SiC に、高いエネルギー位置にあるブロードなピークは SiO₂ 膜にそれぞれ帰属することができる。なお、Si 2p 領域の XPS スペクトルは、Si 2p_{3/2} と 2p_{1/2} 準位が重なるため非対称になる。これらのピーク面積比から、SiO₂ 膜厚は 3.6 nm と見積もられた⁽¹⁵⁾。

SiC に正電圧を印加すると、基板 SiC の Si 2p 内殻準位ピークは高結合エネルギー側にシフトする。一方負電圧を印加すると、低結合エネルギー側にシフトする。これらのピークシフトは可逆的であり、ケミカルシフトではないことがわかる。また、SiO₂ 内殻準位ピークのシフトに比べ、基板 SiC 内殻準位ピークのシフトの方が大きい。このことから、バイアス電圧印加時の Si 2p 内殻準位ピークのシフトは、SiC/SiO₂ 界面準位

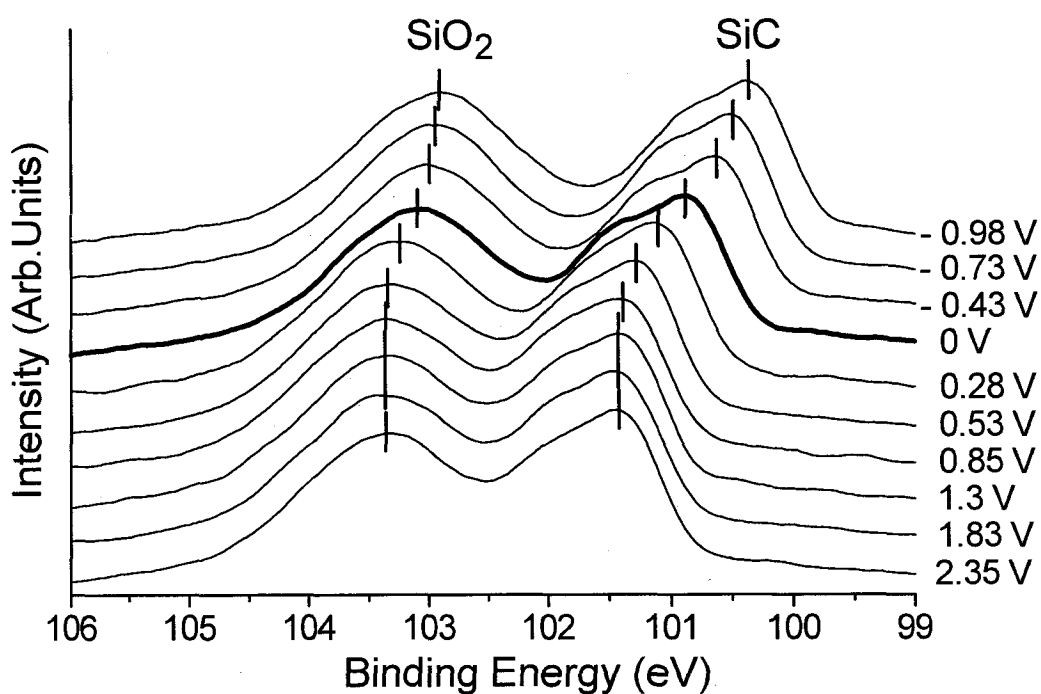


図3. $\langle \text{Pt} / 3.6 \text{ nm drySiO}_2 / 6\text{H-SiC} \rangle$ MOS 構造の Si2p 領域の XPS スペクトル
(グラフ右には、白金に対し SiC に印加したバイアス電圧を記入)

に電荷が蓄積することにより起こることがわかる。また、酸化膜のバンドエッジと Si 2p 内殻準位のエネルギー差は常に一定であることから、Si 2p 内殻準位ピークを観測すれば間接的に酸化膜の電位勾配を知ることができる。なお前節で述べたように、SiC 基板にバイアス電圧, V , を印加すると、移動したフェルミレベルの間にある界面準位に電荷, Q_{it} , が新たに蓄積され、次式で表される電圧降下, ΔV_{ox} , が酸化膜に起こる。

$$\Delta V_{ox} = Q_{it} / C_{ox} = e \int_{E_F^0}^{E_F^V} D_{it}(E) dE / C_{ox}, \quad (8)$$

ここで C_{ox} は酸化膜の電気容量、 E_F^0 と E_F^V はそれぞれ無バイアス時とバイアス電圧 V 印加時の、SiC 界面のフェルミレベルを示す。これより、Si 2p 内殻準位ピークのエネルギー位置を各バイアス電圧に対して観測し、これを(8)式を用いて解析すれば、界面準位スペクトルが得られることがわかる。

図4に<Pt/SiO₂/6H-SiC(0001)>MOS 構造の界面準位スペクトルを示す。これより、dry SiO₂/6H-SiC 界面には高密度な界面準位密度ピークが価電子帯上端から 1.7 eV 上方に存在することがわかる。なお、このようなピーク状の分布は、欠陥準位が界面準位の原因となる場合に観察され⁽⁷²⁻⁷⁵⁾、Si ダングリングボンド、もしくは SiC/SiO₂ 界面に形成されたグラファイト様カーボンがこの欠陥準位に相当すると考えられる。一方、半導体の結合距離や結合角が界面近傍のバルクの値からずれた分布をもち、このために半導体のバンドギャップ内にエネルギー準位を生じるとするモデル (Disorder Induced Gap State モデル) も考えられるが、このモデルから予想される界面準位は、ピーク状の分布をもたず、価電子帯と伝導帯近傍からミッドギャップの方向に向かうほど界面準位が減少するいわゆる U 字型のエネルギー分布をとるため、観測結果と異なる⁽⁷⁶⁾。

さて、電気測定法では、ミッドギャップ近傍の界面準位が交流電気信号に応答しないため、バンドギャップ内の限られたエネルギー範囲の界面準位スペクトルしか観測できない。一方、バイアス印加 XPS 法は、バイアス電圧を固定しながら界面準位を観測する方法であり、時定数の大きな界面準位と SiC バンドエッジとの間で半導体キャリアの捕獲・放出が行われる。これにより、ミッドギャップ近傍の界面準位も観測可能になる。

なお、SiC/SiO₂ 界面のフェルミレベル、 E_F は次の手順で決定した。まず、清浄な SiC 基板において、C 1s 内殻準位から価電子帯上端までのエネルギー差 ($E_1 = 281.25$ eV)、ならびに Si 2p 内殻準位から C 1s 内殻準位までのエネルギー差 ($E_2 = 182.20$ eV) を測定した。続いて<Pt/SiO₂/6H-SiC> 試料において、基板 SiC の Si 2p 内殻準位と白金電極の Pt 4f 内殻準位のエネルギー差 ($E_3 = 30.13$ eV)、ならびに Pt 4f からフェルミレベルまでのエネルギー差 ($E_4 = 70.77$ eV) を測定した。これより、価電子帯上端を基準としたフェルミレベル E_F ($E_F = E_2 + E_3 + E_4 - E_1$) を決定した。なお、C 1s 内殻準位から価電子帯上端までのエネルギー差は、文献値 281.26 eV と良く一致している⁽⁴²⁾。

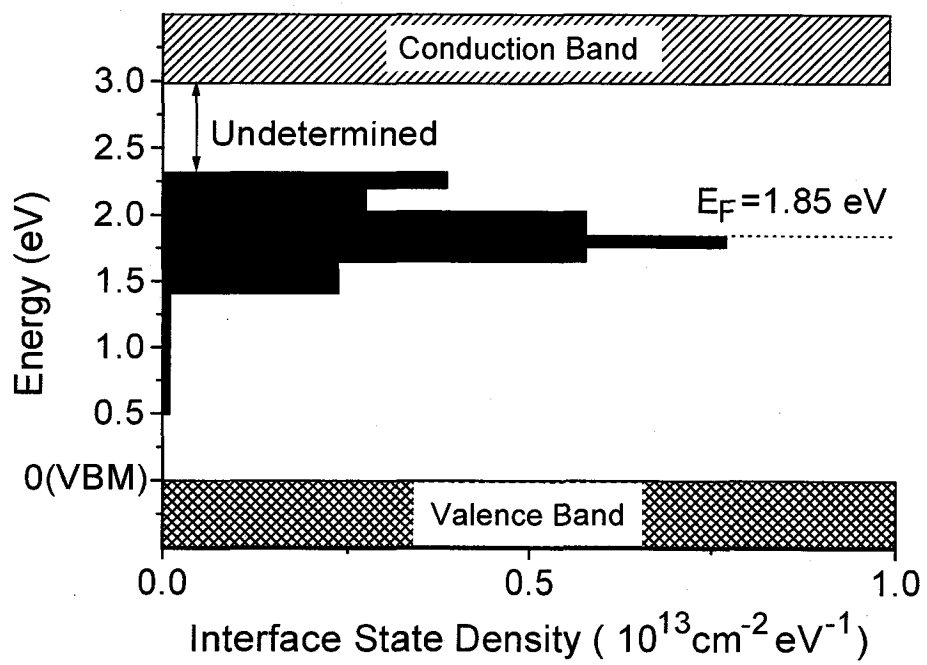


図 4. <Pt/3.6 nm dry SiO₂/6H-SiC(0001)>MOS 構造の界面準位スペクトル

図5に、 $\langle \text{Pt}/\text{SiO}_2/6\text{H}\cdot\text{SiC}(0001) \rangle$ MOS構造の電流・電圧(I-V)特性を示す。これより、暗状態でのI-V特性は整流作用を示し、順バイアス(負バイアス電圧)領域のみ電流が流れることがわかる(曲線a)。なお、このI-V特性ならびに高周波電気容量・電圧(C-V)特性はX線照射前後で変化しなかった。通常、MOS構造がX線照射により劣化した場合、I-V特性やC-V特性がX線照射前に比べて変化する。これより、MOS構造はX線照射の影響を受けておらず、I-V特性はMOS構造の本質的な特徴を示している。また、MOS構造の整流作用は、Ptとn-SiCの仕事関数の差によりSiC表面に現れるショットキーバリアにより起こる。

一方、X線照射下でのI-V特性は、逆バイアス(正バイアス電圧)領域に電流が流れる(曲線b)。MOS構造に入射したX線は、内殻準位のイオン化、オーグジュプロセスなどを引き起こし、続いて電子-正孔対を生成する。この電子-正孔対がSiCの内部電場により分離すると、光電流が流れる。

X線照射時の理想的なI-V曲線は、光照射時の電流密度、 I 、が、暗状態の電流密度、 I_{dark} 、と光電流密度、 I_{ph} の和になる⁽⁵³⁾。:

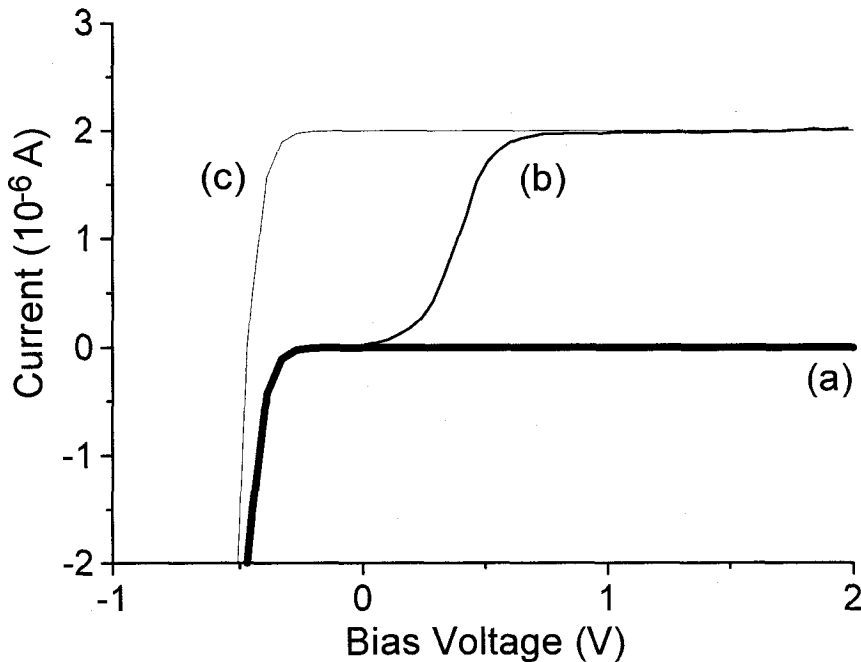


図5. $\langle \text{Pt}/3.6 \text{ nm drySiO}_2/6\text{H}\cdot\text{SiC}(0001) \rangle$ MOS構造のI-V特性
(a)X線照射なし、(b)X線照射あり、(C)理想曲線

$$I = I_{dark} + I_{ph}, \quad (2)$$

従って、理想 I-V 曲線（曲線 c）は、暗状態の I-V 曲線を光電流密度分だけ平行にシフトしたものになる。これに対し X 線照射下の I-V 特性（曲線 b）は、バイアス領域 -0.4 から 0.6 V で大きく電流密度が減少している。これは、界面準位に電荷が蓄積し、バイアス電圧の大部分が酸化膜に印加される結果、SiC のバンドベンディングがバイアス電圧に対しほとんど変化しないことに起因する。この詳しい考察については次章で行う。

なお、バイアス領域 -0.4 から 0.6 V では、多数キャリア（電子）による熱電子放出電流と X 線照射により生成した少数キャリア（正孔）の拡散電流の両方が流れることから、価電子帯から正孔、伝導帯から電子が界面準位に遷移していることがわかる。この場合、界面準位は価電子帯と伝導帯のいずれかと電気的に接続している。一方、逆バイアス領域 (>0.6 V) では、SiC のバンドベンディングが大きくなり、正孔だけが界面準位に遷移する。この場合、界面準位は価電子帯と電気的に接続している。また、順バイアス領域 (<-0.4 V) では、電子だけが界面準位に遷移し、界面準位は伝導帯と電気的に接続している。これより、界面準位は全エネルギー領域において少なくとも 1 つのバンドと電気的に接続していることがわかり、界面のフェルミレベルは SiC バルクのフェルミレベルと一致すると結論できる⁽⁷⁴⁾。従って、バイアス印加による内殻準位のシフトを観測することで、界面準位スペクトルを観測することができるのである。

5. まとめ

本章では、6H-SiC(0001)-MOS 構造の界面準位スペクトルを、バイアス印加 XPS 法を用いて観測した。この研究の結果以下の結論が得られた。

- 1) バイアス印加 XPS 法を用いることにより、SiC/SiO₂ 界面準位密度のエネルギー分布を分光学的に得ることができた。
- 2) 高密度なバンドギャップ中央の界面準位は、欠陥準位に起因するものである。
- 3) I-V 曲線の解析より、界面準位は全バイアス領域において少なくとも1つのバンドと電氣的に接続されていることがわかった。このことから、バイアス印加 XPS 法により、界面準位密度のエネルギー分布をバンドギャップ全エネルギー領域にわたり観測できることが明らかになった。

第七章 酸化条件の異なる酸化膜を用いた SiC/SiO₂ 界面準位の観測

1. はじめに

バイアス印加 XPS 法を用いると、電氣的測定では困難とされる SiC バンドギャップ内の広いエネルギー範囲の界面準位観測が可能になる。本研究ではバイアス印加 XPS 法を用い、異なる酸化条件で作成された SiC - MOS ダイオード (MOS 構造) の界面準位を観測した。これより、SiC/SiO₂ 界面準位スペクトルは酸化雰囲気 (dry 酸化と wet 酸化) と酸化温度に依存して変化し、特に価電子帯上端から 1.7 eV のエネルギー位置にある高密度な界面準位ピークが影響を受けることが明らかになった。また、1.7 eV の界面準位ピークの密度により、MOS ダイオードの電流・電圧 (I-V) 特性が変化することが判明した。これは、界面準位に電荷が蓄積することにより、バイアス電圧の大部分が酸化膜に印加され、SiC のバンドベンディングが変化しないことに起因する。以上の結果は、SiC 酸化反応過程と SiC/SiO₂ 界面準位スペクトルの相関関係について初めて示したものである。

2. 実験

n 型 SiC エピタキシャル層 10 μm (窒素ドーピング濃度: $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) が形成された 6H-SiC(0001) ウェーハを $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の大きさに切断し、その後 RCA 法により洗浄した。このウェーハを 1000~1150°C の酸素雰囲気中で加熱処理し、膜厚約 3 nm の極薄 SiO₂ 膜を形成した。なお、酸素ガスは、乾燥酸素ガス (dry 酸化) と、室温の超純水をバブリングした加湿酸素ガス (wet 酸化) を使用した。続いて、超音波はんだ法を用い SiC 裏面にオーミック接触電極を形成した。その後 SiO₂ 膜表面に Pt 電極 (膜厚 3 nm) を通電加熱蒸着法により形成し、MOS ダイオードを作成した。観測条件については、第六章に詳しく記してある。

3. 結果

図1に、 $\langle \text{Pt/SiO}_2/6\text{H-SiC}(0001) \rangle$ MOS ダイオードの Si 2p 領域の XPS スペクトルを示す。Si 2p 領域の XPS スペクトルは、Si 2p_{3/2} と 2p_{1/2} 内殻準位が重なるため非対称になる。このうち、低いエネルギー位置にあるピークは基板 SiC に、高いエネルギー位置にあるブロードなピークは SiO₂ 膜にそれぞれ帰属することができる。これらのピーク面積比から、SiO₂ 膜厚は 3.1 nm と見積もられた。

また、SiC に正電圧を印加すると、基板の Si 2p 内殻準位ピークは高結合エネルギー側にシフトする。一方、負電圧を印加すると、低結合エネルギー側にシフトする。これらのピークシフトは可逆的であり、ケミカルシフトではないことがわかる（第六章図3参照）。また、SiO₂ 内殻準位ピークのシフトに比べ、基板 SiC 内殻準位ピークのシフトの方が大きい。このことから、バイアス電圧印加時の Si 2p 内殻準位ピークのシフトは、SiC/SiO₂ 界面準位に電荷が蓄積することにより起こると考えられる。

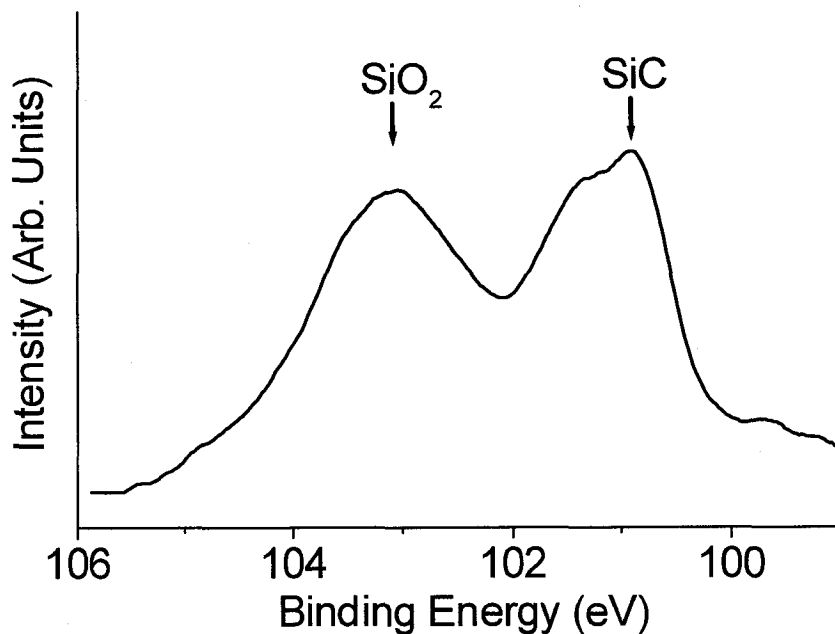


図1 $\langle \text{Pt/SiO}_2/6\text{H-SiC}(0001) \rangle$ MOS ダイオードの Si 2p 領域の XPS スペクトル

図2に、 $\langle \text{Pt}/\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}(0001) \rangle$ MOS ダイオードにバイアス電圧を印加した時の、Si 2p 内殻準位ピーク（基板 SiC）のシフトをプロットした。この MOS ダイオードは 1000°C の dry 及び wet 酸素雰囲気中で作成した。これらのプロットを比較すると、dry 酸化により形成した MOS ダイオードでは正バイアス側のシフトが大きいのに対し、wet 酸化により形成した MOS ダイオードでは正バイアス側でほとんどシフトしていないことがわかる。正バイアス側のシフトは、界面フェルミレベルより低いエネルギー位置にある界面準位に正電荷が蓄積することにより起こることから、dry SiO_2/SiC 構造には高密度な界面準位が存在することが明らかになった。

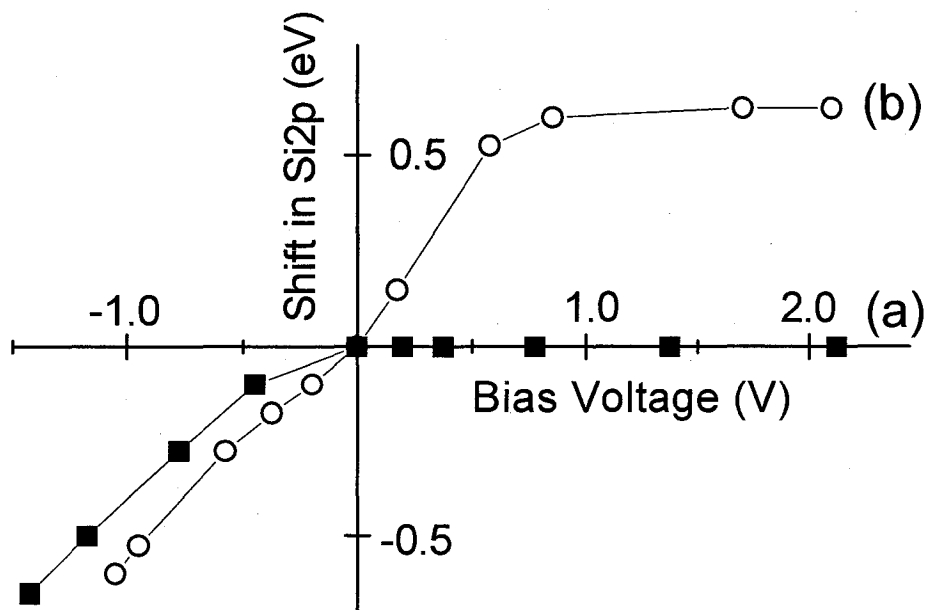
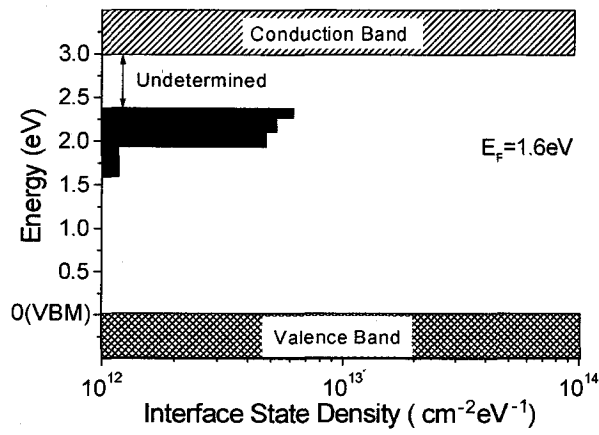


図2 $\langle \text{Pt}/\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}(0001) \rangle$ MOS ダイオードに印加したバイアス電圧に対する基板 SiC の Si2p ピークシフトのプロット
(a) wet 1000°C (b) dry 1000°C

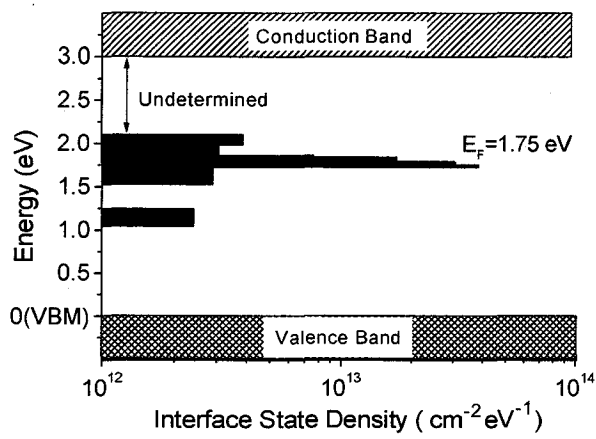
図 3 に、図 2 のプロットを解析することにより得られた界面準位スペクトルを示す。この図より、1000°Cでの wet 酸化により形成された MOS ダイオードでは、価電子帯上端から 2.2 eV のエネルギー位置にエネルギー幅の広い界面準位ピークが存在することがわかる(スペクトル a)。一方、1000°Cでの dry 酸化により形成された MOS ダイオードでは、2.2 eV の幅広い界面準位ピークのほかに、価電子帯上端から 1.7 eV 上方にエネルギー幅が狭く高密度な界面準位ピークが出現した。(スペクトル b)。また、wet 酸化の酸化温度を 1000°Cから 1150°Cに上昇させた MOS ダイオードについても、スペクトル b と同様に 1.7 eV の高密度な界面準位ピークが出現した(スペクトル c)。なお、全ての試料において、価電子帯上端から 1.5 eV 上方までの界面準位密度は極めて低い。以上の結果から、SiC/SiO₂ 界面準位スペクトルは酸化雰囲気 (dry 酸化と wet 酸化) と酸化温度に依存して変化し、特に価電子帯上端から 1.7 eV のエネルギー位置にある高密度な界面準位ピークが影響を受けることが明らかになった。

なお、バイアス印加 XPS 法では、バイアス電圧の印加により界面のフェルミレベルがシフトする限り、SiC バンドギャップ内の界面準位が観測可能である (Undetermined と書かれたエネルギー領域では、MOS ダイオードに大電流が流れることにより、Pt 電極内で電圧降下が起こる。これにより、酸化膜及び半導体に電圧が印加されないため、界面準位の観測ができない)。

(a)



(b)



(c)

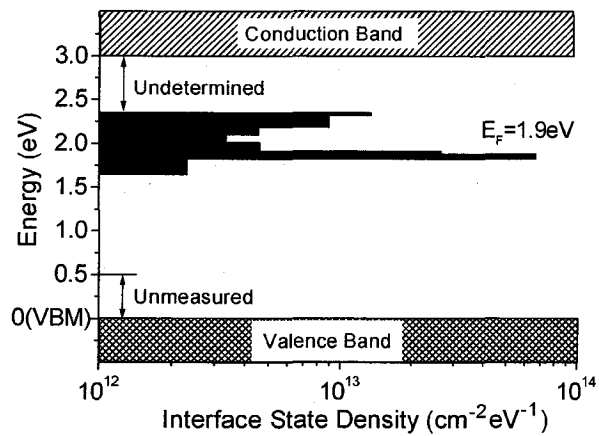


図 3. <Pt/SiO₂/6H-SiC(0001)> MOS ダイオードの界面準位スペクトル
(a) wet 1000°C、(b) wet 1150°C、(c) dry 1000°C

図4に、 $\langle \text{Pt}/\text{SiO}_2/6\text{H}\text{-SiC}(0001) \rangle$ MOS ダイオード (MOS ダイオード) の電流・電圧(I-V)特性を示す。MOS ダイオードは、 1000°C の dry 及び wet 酸素雰囲気中で作成した。この図より、暗状態での I-V 特性は整流作用を示し、順バイアス (負バイアス電圧) 領域で電流が流れることがわかる。この整流作用は、Pt と n-SiC の仕事関数の差により SiC 表面に現れるショットキーバリアにより起こる。一方、wet 酸化ならびに dry 酸化により形成した MOS ダイオードの I-V 曲線を比較すると、wet 酸化により形成した試料の方が、 0.25 eV ほど負バイアス側にシフトしていることがわかる。これは、界面フェルミレベル (dry SiO_2/SiC 界面 : 1.9 eV 、wet SiO_2/SiC 界面 : 1.6 eV) の違いに対応すると考えられる (図3参照)

一方、X線照射時の理想 I-V 曲線は、暗状態の I-V 曲線を光電流密度分だけ平行にシフトしたものになる^(5.3)。この理想 I-V 曲線と、wet 酸化ならびに dry 酸化により形成した MOS ダイオードの I-V 曲線を比較すると、wet 酸化試料の I-V 曲線は理想曲線からほとんどずれていないのに対し、dry 酸化試料は大きくずれていることがわかる。また、 1.7 eV の界面準位密度の大きな試料ほど理想曲線からのずれが大きくなることが明らかになった。

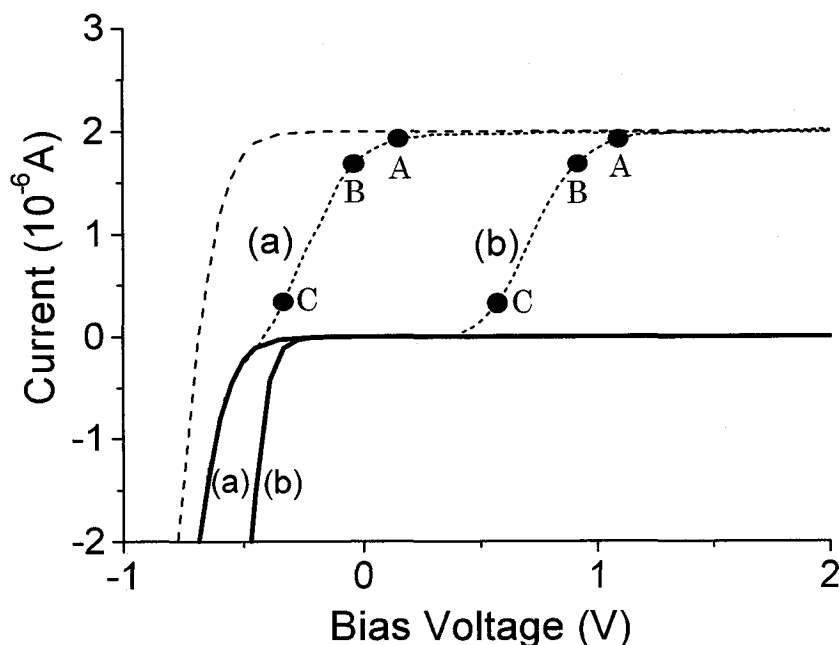


図4 $\langle \text{Pt}/\text{SiO}_2/6\text{H}\text{-SiC}(0001) \rangle$ MOS ダイオードの電流・電圧(I-V)特性
 暗状態 : 実線、X線照射下 : 点線、理想 I-V 曲線 : 破線
 (a) wet SiO_2 膜 (b) dry SiO_2 膜

4. 考察

dry SiO₂/SiC 構造には、価電子帯上端から 1.7 eV 上方にエネルギー幅が狭く高密度な界面準位ピークが形成される。一方、1000°C の wet 酸素雰囲気中で SiO₂/SiC 構造を形成すると、1.7 eV の界面準位は形成されない。これは、水の分解生成物である水素がカーボンの除去を促進し、界面準位の形成を抑えるためと考えられる⁽⁷⁷⁾。また、wet 酸化の酸化温度を 1000°C から 1150°C に上昇させ SiO₂/SiC 構造を形成した場合にも、1.7 eV の高密度な界面準位ピークが出現した。これは第四章で確認したように、加熱温度の上昇に伴い形成されるグラファイト様カーボンに対応すると考えられる^(15, 78)。従って、1.7 eV の高密度界面準位ピークはグラファイト様カーボンに起因すると結論した。

一方、1000°C 以上の dry 及び wet 酸素雰囲気中で形成した SiO₂/SiC 構造には、価電子帯上端から 2.2 eV のエネルギー位置にエネルギー幅の広い界面準位ピークが形成される。この界面準位はピーク状の分布をもっていることから、界面のシリコンダングリングボンドに起因すると考えられる。一方、半導体の結合距離や結合角が界面近傍のバルクの値からずれた分布をもち、このために半導体のバンドギャップ内にエネルギー準位を生じるとするモデル (Disorder Induced Gap State モデル) も考えられるが、このモデルから予想される界面準位は、ピーク状の分布をもたず、価電子帯と伝導帯近傍からミッドギャップの方向に向かうほど界面準位が減少するいわゆる U 字型のエネルギー分布をとるため、観測結果と異なる⁽⁷⁶⁾。また、シリコンダングリングボンドと SiO₂ 膜を構成する Si 原子ならびに O 原子との間の距離にはばらつきがあり、これらの原子間に起こる相互作用によりダングリングボンド準位がシフトすることが、密度汎関数法を用いた計算により示されている⁽⁷⁴⁾。これにより、シリコンダングリングボンドに起因する界面準位ピークはエネルギー幅が広がると考えられる。

また 2.2 eV の界面準位ピークは、酸化雰囲気や酸化温度に依存せず形成されるという特徴がある。これは、界面準位の原因であるシリコンダングリングボンドが、H や OH との反応により末端化されていないことを示している。なお、Si/SiO₂ 界面に存在するシリコンダングリングボンドが水素と反応すると、Si-H 結合が形成されるため界面準位が消滅するが^(57, 58)、これを 550°C 以上に加熱した場合、Si-H 結合が切断さ

れ界面準位が再び増加する⁽⁷⁹⁾。これより、1000°C以上の熱処理が必要になる SiC の酸化反応においても、Si-H 結合は形成されず、シリコンダングリングボンドに起因する界面準位が低減しないと考えられる。

以上の結果より、水の分解生成物である水素による界面のグラファイト様カーボンの除去にともない欠陥準位が消滅するため、wet SiO₂/SiC 構造の方が dry SiO₂/SiC 構造に比べて界面準位密度が低くなると結論した。また、これまで推測されていた、H や OH によるシリコンダングリングボンドの終端化にともなう欠陥準位の消滅は起こらないと考えられる。一方、800°C程度の水素処理⁽⁸⁰⁾ もしくは400°C程度の原子状水素処理⁽⁸¹⁾ により SiO₂/SiC 界面の界面準位密度が低くなるという結果が最近報告されているが、これについても SiO₂/SiC 界面のグラファイト様カーボンが水素により除去された結果、界面準位密度が低減したと考えられる。

さて、極薄の SiO₂ 膜を有する MOS ダイオードでは、SiO₂ 膜にトンネル電流が流れる⁽⁸²⁾。この暗電流密度 J_{dark} は

$$J_{dark} = \sum_i P_i J_i^0 \left[\exp\left(\frac{eV}{n_0 n_i kT}\right) - 1 \right] \quad (8)$$

となる。ここで、 P_i は電流成分 i に対するトンネル確率、 J_i^0 は暗状態の飽和電流密度、 V はバイアス電圧、 n_0 は電流に依存しない n 値(理想因子)、 n_i は電流に依存した n 値である⁽⁸³⁾。なお、MOS ダイオードでは、外部よりバイアス電圧 V が印加されてもその一部 ΔV_{ox} が SiO₂ 膜に印加されるため、半導体に印加される電圧 V_s はバイアス電圧より減少する⁽⁸⁴⁾。一方、ダイオードの暗電流密度は、半導体に印加される電圧に依存して変化する。ここで、 n_0 は V を V_s に変換するという物理的な意味がある。

$$n_0 = \frac{V}{V_s} = \frac{V}{V - \Delta V_{ox}} \quad (9)$$

この ΔV_{ox} は界面準位への電荷の蓄積により誘起され(第六章(6)式参照)、また界面準位密度には分布があることから、 n_0 はバイアス電圧の大きさにより変化することがわかる。なお、界面準位が SiC 伝導帯もしくは価電子帯と電氣的に接続されない場合には、

界面準位への新たな電荷の蓄積が起こらないため、 ΔV_{ox} が誘起されない。また、 n_i は電流の流れる機構（多数キャリアの熱電子放出電流、少数キャリアによる拡散電流、多数キャリアと少数キャリアの再結合電流）により変化する⁽⁸⁵⁾。ここで、多数キャリアの熱電子放出機構により電流が流れるダイオードの暗電流密度 J_{dark} は、次式で与えられる⁽⁷³⁾。

$$\begin{aligned} J_{dark} &= PA^* \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{eV}{n_0 kT}\right) - 1 \right] \approx PA^* \exp\left[-\frac{1}{kT} \left(\phi + \frac{eV}{n_0}\right)\right] \\ &= PA^* \exp\left(-\frac{E_{V,b} - E_{F,b}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eV_b}{kT}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

この A^* はRichardson定数、 ϕ はバリアハイト、 $E_{V,b}$ と $E_{F,b}$ は、バルクの伝導帯とフェルミレベルのエネルギー位置、 V_b はSiCバンドベンディングをそれぞれ示す。なお、SiCバンドベンディングは次式で与えられる。

$$eV_b = \phi - (E_{V,b} - E_{F,b}) + \frac{eV}{n_0}. \quad (11)$$

一方、X線照射時のMOSダイオードには、まず電子-正孔対が生成し、続いてこれが空間電荷層内の電場により分離されて電流が流れる。ここで、全電流密度 J は(10)式で与えられる暗電流密度 J_{dark} と光電流密度 J_{ph} の和になる⁽⁵³⁾。

$$J = J_{dark} + J_{ph} = PA^* \exp\left[-\frac{1}{kT} \left(\phi - \frac{eV}{n_0}\right)\right] + J_{ph} \quad (12)$$

なお、(12)式は界面準位のない理想的な場合の電流-電圧(I-V)特性を示している。本研究では、wet酸化により形成したMOSダイオードのI-V曲線は、この理想I-V曲線からほとんどずれないのに対し、dry酸化により形成したMOSダイオードは大きくずれることが明らかになった(図4参照)。一方、1000℃でのdry酸化により形成したMOSダイオードの場合、高密度な界面準位が界面フェルミレベルの下に存在することがわかった(図3参照)。なお、SiCはワイドギャップ半導体であり少数キャリアの正孔濃度が極めて低いため、暗状態では界面準位に正孔が蓄積されない。これに対し、X

線照射時には正孔が生成し、正バイアス印加時には、金属フェルミレベルと SiC フェルミレベルの間のエネルギー位置にある界面準位に新たに正孔が蓄積される。この界面準位に蓄積した正電荷により酸化膜の電位勾配が変化し、その一方で SiC のバンドベンディングが減少する。なお、多数キャリアの熱電子放出電流は、(10)式に示す SiC のバンドベンディングによって電流密度が決まる。

図4のAからC点はバイアス印加時のXPSから求めたSiCバンドベンディングの大きさを示しており、これの大きさが同一のとき、dry、wet酸化膜ともに電流密度が一致していることがわかる。これより、MOSダイオードに電流の流れるメカニズムは、バンドベンディングに依存して電流密度の変化する、多数キャリアの熱電子放出機構に対応することが明らかになった。従って、dry酸化により形成したMOSダイオードの場合、界面フェルミレベルの下に存在する高密度な界面準位への電荷の蓄積に伴いSiCバンドベンディングが変化せず、I-V曲線が正バイアス側にシフトすると結論した。また、MOSダイオードには熱電子放出機構に基づいた電流が流れることから、界面準位は電子-正孔の再結合中心としてI-V特性に影響を及ぼさないことがわかる⁽⁵³⁾。

まとめ

異なる酸化条件で形成された 6H-SiC(0001)-MOS ダイオードの界面準位スペクトルをバイアス印加 XPS 法を用いて観測した。解析した結果以下の結論が得られた。

- 1) 1000 °C で形成された wet SiO₂/SiC 構造は、価電子帯上端から 2.2 eV のエネルギー位置にエネルギー幅の広い界面準位を有する。このピークは、SiC/SiO₂ 界面に存在する Si ダングリングボンドに帰属することができる。ピーク幅が広いのは、ダングリングボンドが SiO₂ 膜の Si や O 原子と相互作用を起こすことに起因する。
- 2) dry SiO₂/SiC 構造には、2.2 eV 近傍の幅広い界面準位ピークだけでなく、価電子帯上端から 1.7 eV のエネルギー位置にエネルギー幅の狭い高密度な界面準位ピークを有する。この 1.7 eV のピークは、SiO₂/SiC 界面に存在するグラファイト様カーボンに帰属される。また、wet 酸化温度を 1000 °C から 1150 °C に上昇した場合にも、1.7 eV の界面準位密度ピークが出現した。
- 3) Si ダングリングボンドに帰属される界面準位は、酸化温度や酸化条件に依存せずに形成される。一方、グラファイト様カーボンに帰属される界面準位は、wet 酸素による酸化と酸化温度の低下により抑制できる。
- 4) X 線照射下の I-V 曲線について、dry 酸化により形成した MOS ダイオードでは理想 I-V 曲線から大きくずれていたのに対し、wet 酸化により形成した MOS ダイオードでは理想 I-V 曲線からわずかにずれただけであった。
- 5) MOS ダイオードを流れる電流密度は、バンドベンディングが同一の時には一致し、多数キャリアの熱電子放出機構が電流の流れるメカニズムに対応することが明らかになった。この時、界面準位は電荷の蓄積により SiC バンドベンディングに影響を及ぼすが、電子・正孔の再結合中心としては影響しない。

第八章 結言

本論文では、SiC/SiO₂界面準位の低減に有効とされる SiC 低温酸化法を新たに開発することを目指し、薬液との化学反応により酸化膜を形成する化学酸化法の開発を行った。この薬液に過塩素酸を採用すると、これまで反応しないとされていた SiC と薬液の間に酸化反応が起こり、酸化温度 203°C という低温で 70 nm を超える SiO₂ 膜が SiC 上に形成可能になることを初めて見出した。また、過塩素酸との反応により形成された SiO₂ 膜を用いて SiC-MOS 構造を作成したところ、熱酸化プロセスにより形成された MOS 構造よりも優れた電気特性が示された。さらに、低温で SiO₂ 膜形成およびアニール処理を行うことが、SiC/SiO₂ 界面準位を低減して良好な電気特性を達成するのに必要であることが明らかになった。

一方、SiC の酸化反応と界面準位の生成過程の関連について、これまでは十分に理解されていなかった。本論文では、今まで困難とされてきたバンドギャップ内の広いエネルギー領域の界面準位を観測することにより、界面準位生成メカニズムの解明を目指した。この界面準位の観測方法にバイアス印加 XPS 法を採用したところ、バンドギャップ内の広いエネルギー領域の界面準位が観測可能になった。また、この方法を用いて酸化条件の異なる酸化膜を用いた SiC-MOS 構造の界面準位を観測したところ、価電子帯上端から 1.7eV 上方に、酸化条件に依存して変化するピーク状の界面準位が検出された。この界面準位は、SiC を高温で酸化した時に形成されるグラファイト様カーボンに帰属され、wet 酸素による酸化と酸化温度の低下により抑制できることが明らかになった。

本論文では、低温酸化というキーワードに従い、新規の酸化膜形成法の開発から半導体デバイスの高性能化まで研究を展開した。その結果、新たに開発した低温酸化法が SiC-MOS デバイスを高性能化するのに有効な方法であることが示された。現時点で、SiC-MOS デバイスは電力損失が大きいため実用化に至っていないが、本論文では低温で SiC-MOS デバイスを作成すれば、この問題を解決することができると結論する。

付録 酸化膜の成長機構

Si及びSiCの酸化反応機構はDeal-Groveモデルによって説明できる。放射性トレーサーを用いた実験⁽⁸⁶⁾などからシリコンの酸化は、シリコン原子が表面へ酸化膜中を通過するのではなく、酸化種が酸化膜中を内部へ侵入することによって進行することがわかっている。Dealらはこの実験事実に基づき、酸化種と接し、膜厚 x の酸化膜が成長する場合について以下のようなモデルを構築した。

まず、酸化種（酸素）がSiC/SiO₂界面に到達するためには以下の3つの過程を経ねばならない(図1)。

- i) 酸素が気相中からSiO₂膜表面に吸着する過程
- ii) 酸素がSiO₂膜中を拡散しながら通過する過程
- iii) 酸素がSiC/SiO₂界面に存在するSi原子と反応する過程

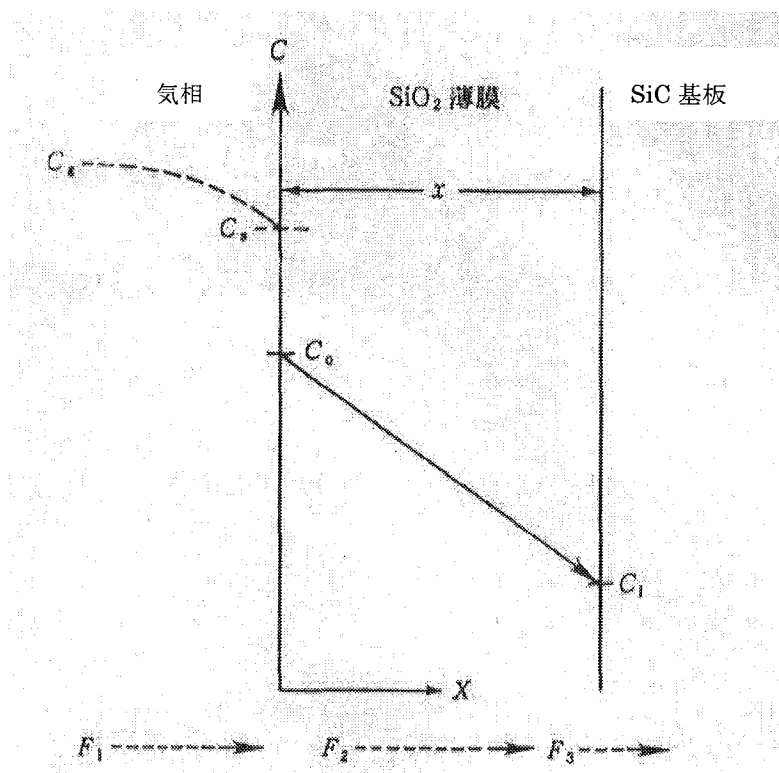


図1. SiC酸化反応機構の基本モデル

この3つの過程に対応した物質流束を各々 F_1, F_2, F_3 とする。酸化過程が定常状態に達した場合、これらの物質流束は等しくなければならない。

気相中の物質流束 F_1 は、気相中での酸化種濃度 C_g と酸化膜表面の直上の気相における酸化種濃度 C_s との差に比例するとして近似的に次式で表される。

$$F_1 = h_g (C_g - C_s) \quad \dots(1)$$

ここで、 h_g は気相物質移動係数を示す。ヘンリーの法則によれば、固体中に溶解する化学種の濃度は固体と接する気体中でのその種の分圧に比例する。従って、酸化膜表面での酸化種の濃度 C_0 は酸化物表面の直上の酸素分圧 P_s に比例することから、

$$C_0 = HP_s \quad \dots(2)$$

と仮定できる。この H は比例定数である。同様にして、 SiO_2 膜中の平衡固溶酸化種濃度 C^* と気相中の分圧 P_g とは、

$$C^* = HP_g \quad \dots(3)$$

の関係があると仮定できる。さらに気相中の酸化種に理想気体の法則 $P = CKT$ (ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 P は圧力、 C は濃度を示す) が成立すると仮定すると、 C_g および C_s はそれぞれ、

$$C_g = P_g / kT \quad \dots(4)$$

$$C_s = P_s / kT \quad \dots(5)$$

で表される。以上の式を(3)式に代入すると、気相中の物質流束 F_1 は

$$F_1 = h (C^* - C_0) \quad \dots(6)$$

$$h = h_g / HkT \quad \dots(7)$$

で表される。ここで、 h は固体中での濃度で表現した場合の気相物質移動係数を示す。

次に SiO_2 膜中の拡散移動であるが、その物質流束 F_2 は拡散流束であるから、フィックの第1法則

$$F = -D(dC/dX) \quad \dots(8)$$

に従う。ここで、 D は SiO_2 膜中での酸化種の拡散移動係数、 C は酸化種の濃度、 X は酸化膜表面から内部へ向う位置座標を示す。また、生成する SiO_2 膜はかなり薄いと考えられるので、酸化種の SiO_2 膜中での濃度勾配は一定であると近似できる。これより、(8)式は、

$$F_2 = D \cdot (C_0 - C_i) / x \quad \dots(9)$$

と表される。ここで、 C_i は酸化種の SiC/SiO_2 界面での濃度、 x は SiO_2 膜の厚さを示す。

3番目の過程としては、 SiC/SiO_2 界面での酸化種と Si 原子との化学反応によって消費される物質流束 F_3 を検討する。 SiC/SiO_2 界面では、十分に未反応の Si 原子が存在するから、この化学反応は1次反応とみなすことができ、その反応速度は近似的には界面での酸化種の濃度 C_i に比例すると仮定できる。すなわち、

$$F_3 = k_s C_i \quad \dots(10)$$

ここで、 k_s は表面反応速度定数である。

さて、定常状態では全ての物質流速は等しいから、

$$F = F_1 = F_2 = F_3 \quad \dots(11)$$

となり、 SiC/SiO_2 界面での酸化種濃度 C_i と SiO_2 表面での酸化種濃度 C_0 に関する以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} C_i &= C^* / \{1 + k_s / h + k_s x / D\} \\ C_0 &= C^* (1 + k_s x / D) / \{1 + k_s / h + k_s x / D\} \end{aligned} \quad \dots(12)$$

この2つの式を用いて二つの極限について考えてみる(図2)。まず、拡散係数 D が反応速度係数 k_s に比較して非常に小さい「拡散律速」の場合、 $C_i \rightarrow 0$ 、 $C_0 \rightarrow C^*$ となる。これは、酸化膜厚が増加するにつれて酸化種が SiC/SiO_2 界面に行き届きにくくなり、酸化膜の成長速度が減少する現象を表している。この場合、酸化膜中での酸化種の拡散が成長速度を決めている。一方、拡散係数 D が反応速度係数 k_s に比較して非常に大き

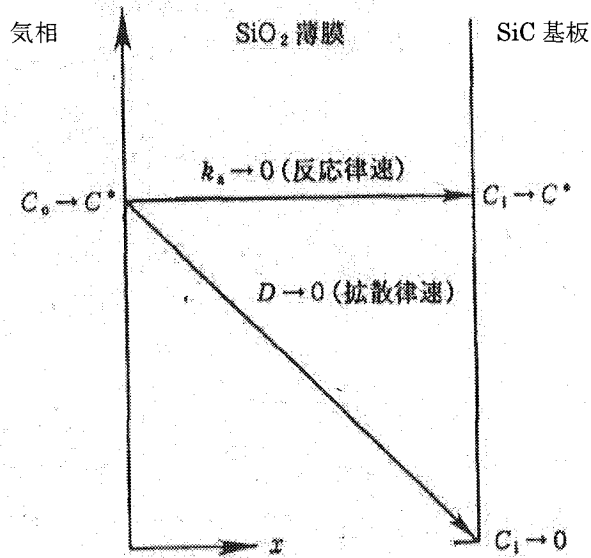


図 2. 反応律速と拡散律速の場合における SiO₂ 膜中での酸化種の濃度分布

い「反応律速」の場合、 C_i と C_0 は等しい値になり、

$$C_i = C_0 = C^*(1 + k_s/h) \quad \dots(13)$$

で表される。これは、酸化膜厚が増加しても酸化種が SiC/SiO₂ 界面に行き届き、酸化膜の成長速度が一定になる現象を表している。この場合、成長速度は SiC/SiO₂ 界面での化学反応によって決定される。

さて、酸化物単位体積当たりに取りこまれる酸化種の分子数を N_1 と置くと、SiC/SiO₂ に到達する酸化種の流速 F は次のように表される。

$$\begin{aligned} F &= N_1(dx/dt) \\ &= k_s C^* / \{1 + k_s/h + k_s x/D\} \end{aligned} \quad \dots(14)$$

この微分方程式を解くことによって、酸化膜厚 x と経過時間 t に関する以下の関係が導出される。

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad \dots(15)$$

$$x = (A/2) \sqrt{1 + (t + \tau)/(A^2/4B)} - 1 \quad \dots(16)$$

ここで、以下のような式で定義される、 A, B, τ の3種のパラメーターを導入した。

$$\begin{aligned} A &= 2D(1/k_s + 1/h) \\ B &= 2DC^*/N_1 \\ \tau &= (x_0^2 + Ax_0)/B \end{aligned} \quad \dots(17)$$

$t \gg A^2/4B$ の場合、(15)式は次の式に近づく。

$$x^2 = B(t + \tau) \quad \dots(18)$$

この時膜厚に関しては、 $x \gg A$ であり十分に厚く、事実上 τ は酸化時間 t に比較して無視できる。すなわち、 $x^2 = Bt$ の関係が成立している。このような酸化の関係を放物線則 (parabolic law) の関係と呼ぶ。この関係が成立する場合、 B は放物線速度定数 (parabolic rate constant) と呼ぶ。この場合、酸化膜中での酸化種の拡散が成長速度を決めている (拡散律速)。

一方、酸化時間が短い場合、すなわち $(t + \tau) \ll A^2/4B$ の場合、(15)式は次の式に近づく。

$$x = (B/A)(t + \tau) \quad \dots(19)$$

すなわち、酸化膜厚は酸化時間と線型な関係となることから、この場合を直線則 (linear law) の関係が成立していると呼ぶ。定数 B/A は直線速度定数 (linear rate constant) という。この関係は、式(19)において左辺第2項が左辺第1項に比較して無視できるほど小さい場合、すなわち、 $x \ll A$ の場合に成立する。このように酸化膜の厚さが比較的薄い場合には、SiC/SiO₂界面での反応が成長速度を決めている (反応律速)。

参考文献

- (1) J. W. Palmour, J. A. Edmond, H. S. Kong, and C. H. Carter, Jr., *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV*, 71, eds. C. Y. Yang, M. M. Rahman, and G. L. Harris (Berlin: Springer-Verlag, 1992), p.289.
- (2) Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, *J. Cryst. Growth*. **52**, 146 (1981).
- (3) CREE Research Inc., NC, U.S.A.
- (4) M. Bhatnagar and B. J. Baliga, *IEEE Trans. Electron. Devices* **ED-40**, 645 (1993).
- (5) J. N. Shenoy, J. A. Cooper, Jr., and M. R. Melloch, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 93 (1997).
- (6) S. Onda, R. Kumar, and K. Hara, *Phys. Status Solidi A* **162**, 369 (1997).
- (7) Z. Zheng, R. E. Tressler, and K. E. Spear, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 854 (1990).
- (8) R. G. Munro and S. J. Dapkunas, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **98**, 607 (1993).
- (9) M. Treu, Reinhold Schörner, Peter Friedrichs, R. Rupp, A. Wiedenhofer, Dietrich Stephani and H. Ryssel, *Mater. Sci. Forum* **338-342**, 1089 (2000).
- (10) J. A. Cooper, Jr., *Phys. Stat. Sol. (a)* **162**, 305 (1997).
- (11) J. N. Shenoy, G. L. Chindalore, M. R. Melloch, and J. A. Cooper, Jr., J. W. Palmour, and K. G. Irvine, *J. Electron. Mater.* **24**, 303 (1995).
- (12) S. C. Sun and J. D. Plummer *IEEE Trans. Electron Devices* **27**, 1497 (1980).
- (13) L. A. Lipkin. and J. W. Palmour, *J. Electron. Mater.* **25**, 909 (1996).
- (14) B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965).
- (15) B. Hornetz, H.-J. Michel, and J. Halbritter, *J. Mater. Res.* **9**, 3088 (1994).
- (16) K. C. Chang, N. T. Nuhfer, L. M. Porter, and Q. Wahab, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2186 (2000).
- (17) V. V. Afanas'ev, A. Stesmans and C.I. Harris, *Mater. Sci. Forum* **338-342**, 857 (2000).
- (18) Mrinal K. Das, Benjamin S. Um, and James A. Cooper, Jr., *Mater. Sci. Forum* **338-342**, 1069 (2000).

- (1 9) V. V. Afanas'ev, M. Bassler, G. Pensl, and M. Schulz, *Phys. Status Solidi* **162**, 321 (1997).
- (2 0) E. Stein von Kamienski, A. Gözl, J. Stein, and H. Kurz, *Microelectronic Engineering* **28**, 201 (1995).
- (2 1) P.J. Macfarlane and M.E. Zvanut, *Mater. Sci. Forum* **338-342**, 1125 (2000).
- (2 2) P.J. Macfarlane and M.E. Zvanut, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2148 (1997).
- (2 3) H. Yano, F. Katafuchi, T. Kimoto, and H. Matsunami, *IEEE Trans. Electron Devices* **46**, 504 (1999).
- (2 4) K. Fukuda, S. Suzuki, T. Tanaka, and K. Arai, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1585 (2000).
- (2 5) Vito Raineri, S. Lombardo, P. Musumeci, A.M. Maktari, and L. Calcagno, *Mater. Sci. Forum* **353-356**, 639 (2001).
- (2 6) Gilyong Chung, Chin Che Tin, John R. Williams, K. McDonald, M. Di Ventura, R. K. Chanana, S. T. Pantelides, and L. C. Feldman, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3601 (2000).
- (2 7) A. Gözl, G. Lucovsky, K. Koh, D. Wolfe, H. Niimi, and H. Kurz, *Microelectronic Engineering* **36**, 73 (1997).
- (2 8) G. Lucovsky and H. Niimi, *Mater. Sci. Forum* **264-268**, 1021 (1998).
- (2 9) Y. Khlebnikov, V. P. Madangarli, M. A. Khan, and T. S. Sudarshan, *Mater. Sci. Forum* **264-268**, 873 (1998).
- (3 0) W. W. Cai, M. S. Ma, J. X. Wu, J. S. Zhu, X. M. Liu, and M. R. Ji, *Appl. Surf. Sci.* **135**, 23 (1998).
- (3 1) M. Riehl-Chudoba, P. Soukiassian, C. Jaussaud, and S. Dupont, *Phys. Rev. B* **51**, 14300 (1995).
- (3 2) T. Ouisse, N. Bécourt, C. Jaussaud, and F. Templier, *J. Appl. Phys.* **75**, 604 (1994).
- (3 3) A. Goetzberger and J. C. Irvin, *IEEE Trans Electron Devices*, **ED-15**, 1069 (1968)
- (3 4) John. Champi, Yan. Shi, Yanbin. Luo, Feng. Yan, and H. Zhao, *IEEE Trans. Electron Devices* **46**, 511 (1999).

- (3 5) H. Yano, T. Kimoto, H. Matsunami, M. Bassler, and G. Pensl, *Mater. Sci. Forum* **338-342**, 1109 (2000).
- (3 6) F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, and G. Hollinger, *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988)
- (3 7) J. R. Waldrop and R. W. Grant, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2685 (1993).
- (3 8) E. H. Rhoderick, *in Metal-Semiconductor Contacts* (Oxford University Press, New York, 1978).
- (3 9) L. M. Porter, R. F. Davis, J. S. Bow, M. J. Kim, and R. W. Carpenter, *J. Mater. Res.* **10**, 26 (1995).
- (4 0) L. M. Porter, R. F. Davis, J. S. Bow, M. J. Kim, R. W. Carpenter, and R. C. Glass, *J. Mater. Res.* **10**, 668 (1995).
- (4 1) L. M. Porter, R. F. Davis, J. S. Bow, M. J. Kim, and R. W. Carpenter, *J. Mater. Res.* **10**, 2336 (1995).
- (4 2) J. R. Waldrop, R. W. Grant, Y. C. Wang, and R. F. Davis, *J. Appl. Phys.* **72**, 4757 (1992).
- (4 3) T. Teraji, S. Hara, H. Okushi, and K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 689 (1997).
- (4 4) M. Kuhn, *Solid-State Electron.* **13**, 873 (1970)
- (4 5) E. H. Nicollian, J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, (Wiley, New York, 1982).
- (4 6) R. Castagne' and A. Vapille, *Surf. Sci.* **28**, 557 (1971).
- (4 7) C. N. Burglound, *IEEE Trans Electron Devices*, **ED-13**, 701 (1966).
- (4 8) D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, 2nd ed. *vol.1*, (Wiley New York, 1990).
- (4 9) F. A. Cotton, G. Wilkinson, and P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, 3rd Ed. (Wiley, New York, 1995).
- (5 0) J. R. Engstrom, D. J. Bonser, M. M. Nelson, T. Engel, *Surf. Sci.* **256**, 317(1991).
- (5 1) F. P. Fehlner, N. F. Mott, *Oxid. Met.* **2**, 59 (1970).
- (5 2) L. V. Mydhilyaeva and V. V. Krasnoshechekov, *Analytical Chemistry of Silicon* (Wiley, New York, 1974).

- (5 3) S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1981)
- (5 4) L. I. Johansson, Fredrik Owman, and Per Martensson, *Phys. Rev. B* **53**, 13793 (1996).
- (5 5) S. Kar, *Solid-State Electron*, **18**, 723 (1975).
- (5 6) Y. T. Yeow, D. R. Lamb, S. D. Brotherton, *J. Phys. D* **8**, 1495 (1975).
- (5 7) M. L. Reed, J. D. Plummer, *J. Appl. Phys.* **63**, 5776 (1988).
- (5 8) T. W. Hickmott, *J. Appl. Phys.* **48**, 723 (1977).
- (5 9) P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal, R. R. Razouk, *J. Appl. Phys.* **50**, 5847 (1979).
- (6 0) J. Batey, E. Tierney, T. Nguyen, *IEEE Electron Device Lett.* **EDL-8**, 148 (1987).
- (6 1) Y. Nishi, T. Funai, H. Izawa, T. Fujimori, H. Morimoto, M. Ishii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 4570 (1992).
- (6 2) D. Landheer, J. A. Bardwell, K. B. Clark, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1309 (1994).
- (6 3) A. Hiraki, E. Lugujo, J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.* **43**, 3643 (1972).
- (6 4) A. Cross, J. Derrien, F. Salvan, *Surf. Sci.* **110**, 471(1981).
- (6 5) A. Franciosi, S. Chang, P. Philip, C. Caprile, J. Joyce, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 933 (1985).
- (6 6) H. I. Starnberg, P. Soukiassian, Z. Hurych, *Phys. Rev. B* **39**, 12775 (1989).
- (6 7) F. U. Hillebrecht, M. Ronay, D. Rieger, F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 5377.
- (6 8) G. Pirug, O. Muller, H. P. Bonzel, *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 644 (1993).
- (6 9) M. Nishiyama, T. Mizokuro, K. Yoneda, H. Kobayashi, *Appl. Surf. Sci.* **133**, 287 (1998).
- (7 0) S. M. Sze, *VLSI Technology* (McGraw-Hill, New York, 1983)
- (7 1) K. G. Aubuchon, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-18**, 117 (1971).
- (7 2) H. Kobayashi, Y. Yamashita, Y. Nakato, T. Komeda, and Y. Nishioka, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2276 (1996).
- (7 3) H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda, and Y. Todokoro, *J. Appl. Phys.* **83**, 2098 (1998).

- (7 4) T. Kubota, A. Asano, Y. Nishioka, and H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **111**, 8136 (1999).
- (7 5) R. B. Laughlin, J. D. Joannopoulos, and D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **21**, 5733 (1980).
- (7 6) R. B. Laughlin, J. D. Joannopoulos, and D. J. Chadi, *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces*, S. T. Pantelides ed. (Pergamon, New York, 1978) Chap. 6.
- (7 7) H. Tsuchida, I. Kamata, and K. Izumi, *J. Appl. Phys.* **85**, 3569 (1999).
- (7 8) W. K. Choi, T. Y. Ong, L. S. Tan, F. C. Loh, and K. L. Tan, *J. Appl. Phys.* **83**, 4968 (1998).
- (7 9) F. B. McLean, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-27**, 1651 (1980).
- (8 0) K. Fukuda, S. Suzuki, T. Tanaka, and K. Arai, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1585 (2000).
- (8 1) V. Raineri, S. Lombardo, P. Musumeci, A. M. Maktari, and L. Calcagno, *Mater. Sci. Forum* **353-356**, 639 (2001).
- (8 2) H. C. Card, *Solid-State Electron.* **20**, 971 (1977).
- (8 3) H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, and H. Tsubomura, *J. Appl. Phys.* **69**, 1736 (1991).
- (8 4) H. C. Card and E. H. Rhoderick, *J. Phys. D*, **4**, 1589 (1971).
- (8 5) M. Y. Ghannam and R. P. Mertens, *IEEE Electron Device Lett.* **10**, 242 (1989).
- (8 6) P. J. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **37**, 874 (1962).

研究業績リスト

1. T.Sakurai, E.Vasconcelos, T.Katsube, Y.Nishioka, and H.Kobayashi “SiC/SiO₂ interface states observed by x-ray photoelectron spectroscopy measurements under bias” Applied Physics Letters, **78**, 96 (2001).
2. H.Kobayashi, T.Sakurai, M.Nishiyama, and Y.Nishioka “Formation of SiO₂/SiC structure at 203°C by use of perchloric acid” Applied Physics Letters, **78**, 2336 (2001).
3. T.Sakurai, M.Nishiyama, Y.Todokoro, and H.Kobayashi “Electrical properties of silicon oxide/Si structure formed with perchloric acid at 203°C” Solid State Communications, **118**, 391 (2001).
4. T.Sakurai, H.Kobayashi, M.Nishiyama, and Y.Nishioka “Electrical properties of SiC-based MOS structure with a SiO₂ layer formed with perchloric acid at 203°C” submitted to Applied Physics Letters.
5. T.Sakurai, M.Nishiyama, Y.Nishioka, and H.Kobayashi “Interfaces observed by XPS measurements under bias: comparison between dry and wet oxidation” submitted to Physical Review B.
6. T.Sakurai, J.Park, Y.Nishioka, M.Nishiyama, and H.Kobayashi “SiC/SiO₂ Structure Formed at ~200 °C with Excellent Electrical Characteristics” International Conference on Solid State Devices and Materials (2001).
7. T.Sakurai, M.Nishiyama, Y.Nishioka, and H.Kobayashi “SiC-based MOS structure with and SiO₂ layer formed at ~200°C by use of perchloric acid” International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (2001).
8. T.Sakurai, J.Park, D.Nakagawa, Y.Nishioka, and H.Kobayashi “Observation of interface states in the whole band-gap region at

6H-SiC(0001)/SiO₂ interfaces by means of x-ray photoelectron spectroscopy under bias” International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (2001).

本論文以外の業績

9. Y.Murata, K.Nagata, H.Fujimoto, T.Sakurai, M.Okada, and Y.Ebe
“Electronic Property on Thin Single-Crystal Films of α -Al₂O₃ on Ru (0001)”
Journal of the Physical Society of Japan, **70**, 793 (2001).

謝辞

本研究は、大阪大学産業科学研究所セラミック機能材料研究部門において行われました。小林光教授には本研究の機会を与えられ、終始変わらぬ親身の助言とご鞭撻を賜りました。また、本論文をまとめるに当たり懇切丁寧な指導をしていただきました。この場を借りて心から感謝の意を表させていただきます。大阪大学大学院理学研究科化学専攻 笠井俊夫教授、松尾隆祐教授には、本論文に関してのさまざまな助言および議論をしていただきましたことに深く感謝いたします。

本研究を進めるに当たり、多大な協力をしていただきました日本テキサスインスツルメンツ筑波研究開発センター 西岡泰城博士、大阪大学工作センター 西山雅祥氏に深く感謝いたします。また、本研究を支援していただきました大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 松村道雄教授、日本テキサスインスツルメンツ筑波研究開発センター 難波健治博士、理化学研究所 米田忠弘博士に深くお礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、日頃よりさまざまなご指導および助言をいただきましたセラミック機能材料部門 高橋昌男助教授、毎田修助手、湯浅俊郎博士、学生の方々に感謝いたします。

最後になりましたが、これまで絶え間ない支援をしていただきました両親に心から感謝させていただきます。

2001年9月 櫻井 岳暁