



Title	臨界点近傍の高温高圧水によるワイドバンドギャップ半導体SiC及びGaNの表面処理に関する研究
Author(s)	ニッ木, 高志
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/58396">https://hdl.handle.net/11094/58396</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 【32】

氏名	二ツ木 高志
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 24203 号
学位授与年月日	平成 22 年 9 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科電気電子情報工学専攻
学位論文名	臨界点近傍の高温高圧水によるワイドバンドギャップ半導体 SiC 及び GaN の表面処理に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 伊藤 利道 (副査) 教授 片山 光浩 教授 谷口 研二 教授 森 勇介 教授 尾崎 雅則 教授 栖原 敏明 教授 近藤 正彦 教授 森田 清三 教授 八木 哲也

## 論文内容の要旨

本論文は、難酸化性のワイドバンドギャップ半導体 SiC 及び GaN の高速低温酸化技術として、臨界点近傍の高温高圧水による処理を提案し、その技術確立を行い、成果をまとめたものである。

1 章では、研究背景、目的を述べた。

2 章では、本研究で提案した新規表面処理・酸化方法である高温高圧水酸化技術、すなわち臨界点近傍の高温高圧水による酸化技術について、酸化媒体である超臨界水、亜臨界水及び飽和水蒸気の物性及び期待される酸化メカニズムについて説明した。

3 章では、GaN 表面酸化プロセス低温化を目指した研究成果を述べた。バッチ型オートクレーブを使用した 350 °C の飽和水蒸気処理により GaN 表面に酸化膜を成長させることができた。従来の熱酸化技術では通常 850 °C 以上の高温処理しているのに比べて、著しい低温化を実現した。同じ温度圧力でも亜臨界水処理では酸化膜は成長しなかった。飽和水蒸気酸化では酸化膜中に N 原子が残留するが、この残留 N 原子は、350 °C 飽和水蒸気処理に連続して 350 °C 亜臨界水処理することによって除去可能であることを明らかにした。これら理由として、亜臨界水と比較して水蒸気の方が酸化種が基板中を拡散しやすく酸化力に優れること、水蒸気と比較して亜臨界水の方が酸化膜中に残存する無機イオン成分を除去する能力を持つことを考察した。

4 章では、SiC 表面酸化プロセス低温化を目指した研究成果を述べた。連続通水型リアクターを用いた 400 °C, 25 MPa の超臨界水処理により、SiC に 100 nm 以上の酸化膜を成長させることを明らかにした。ただし、水だけでは SiC の酸化は進行せず、酸化種として酸素の添加が必要であった。本章では過酸化水素水を添加する超臨界水酸化を

した超臨界水処理では酸化膜厚は減少した。これは、温度上昇の結果、酸化種密度が減少することにあると考えた。処理温度を 350 °C ~ 260 °C まで下げた亜臨界水処理でも酸化膜厚は減少した。亜臨界水には酸素分子が溶解しないため、超臨界水とは異なり、気液混層流になると、酸化に必要な温度が得られないことの二つの理由を考察した。

5 章では、SiC-MIS デバイスの高速化に重要な酸化膜/半導体界面の平坦化を目指した研究成果を述べた。前章で得られた超臨界酸化最適条件 (400 °C, 25 MPa, 過酸化水素水添加) にて、バッチ型オートクレーブを使用して SiC 上に 10 nm 前後の薄い酸化膜を形成した。成長した酸化膜と SiC 基板の界面ラフネスを観察したところ、従来のドライ酸化ではクラスター状の大きな凹凸構造が観察されるのに対して、超臨界水酸化では平坦な界面が得られることが明らかにした。この差は、酸化温度の差 (1100 °C と 400 °C) と酸化時間の差 (120 min と 6 min) によるものと考えた。すなわち、高温長時間のドライ酸化では C が残留する Si 酸化物が界面近傍に集合成長して大きな構造を作るのに対して、超臨界水酸化においても C の残留はあるが、低温短時間の処理であるので、C 成分の集合や成長による界面ラフネスの成長は起きなかつたものと考察した。

6 章では、本研究で得られた成果を要約した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、筆者が在学中に大阪大学にて実施した、次世代ワイドバンドギャップ材料である SiC 及び GaN の微細加工に適した酸化処理や表面処理プロセスについて従来にない新規手法を提案するとともに、その技術確立を目指して行った研究成果をまとめたものである。主な内容は以下の通りである。

第 1 章は、序章であり、本論文に関する研究分野について概観し、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第 2 章では、本研究で提案した新規表面処理・酸化方法である高温高圧水酸化技術、すなわち臨界点近傍の高温高圧水による酸化技術について、従来の類似技術 (高温水蒸気酸化等) との差異を明確にすることにより、酸化媒体である超臨界水、亜臨界水及び飽和水蒸気の物性及び期待される酸化メカニズムに関する説明を明瞭に行っている。

第 3 章では、GaN 表面酸化プロセスの低温化を目指した研究成果として、バッチ型オートクレーブを使用した 350 °C の飽和水蒸気処理により GaN 表面に酸化膜を成長させることに成功し、従来の熱酸化技術では通常 850 °C 以上の高温処理が必要であるのに対し、酸化プロセスの著しい低温化が可能であることを初めて実証している。さらに、飽和水蒸気酸化単独では酸化膜中に N 原子が残留すること、並びに、この残留 N 原子は、350 °C 飽和水蒸気処理に連続して 350 °C 亜臨界水処理することによって除去可能であることを見出している。これらの理由として、水蒸気の場合には亜臨界水と比較して酸化種が基板中を拡散しやすく酸化力に優れること、及び、亜臨界水の場合には水蒸気と比較して酸化膜中に残存する無機イオン成分を除去する能力が優れること等を考察している。

第 4 章では、SiC 表面酸化プロセスの低温化を目指した研究成果として、連続通水型リアクターを用いた 400 °C, 25 MPa の超臨界水処理により、SiC に 100 nm 以上の酸化膜を成長させることが可能であることを実証している。これは、従来の熱酸化技術では通常 1100 °C 以上の高温処理が必要であるのに比べ、格段の低温化を実現したものである。また、水だけでは SiC の酸化は進行せず、酸化種として酸素の添加が必要であることを明らかにするとともに、その条件を満たす具体的なプロセスとして過酸化水素水を添加した超臨界水酸化プロセスを提案している。さらに、最も厚い酸化膜が、400 °C, 25 MPa の条件で得られたのに対し、同じ圧力で処理温度を 600 °C まで上昇した超臨界水処理では酸化膜厚は減少することを見出し、その原因が、当該条件近傍における酸化種密度の変動やイオン積の大幅な変化に起因すると考察している。他方、処理温度を 350 °C ~ 260 °C まで下げた亜臨界水処理でも酸化膜厚が減少する原因については、亜臨界水には酸素分子が溶解しないため、超臨界水とは異なり気液混層流になること、及び、酸化反応に必要な熱エネルギーが十分には得られないことの二つの理由を考察している。

第 5 章では、SiC-MIS デバイスの高速化に重要な酸化膜/半導体界面の平坦化を目指した研究成果として、超臨界

水酸化によって、従来のドライ酸化法では実現できない平坦な Si 酸化膜/SiC 界面が得られることを実証している。前章で得られた超臨界酸化最適条件 (400°C, 25MPa, 過酸化水素水添加) にて、バッヂ型オートクレーブを使用して SiC 上に 10 nm 前後の薄い酸化膜を形成して、成長した Si 酸化膜と SiC の界面ラフネスを観察したところ、従来のドライ酸化ではクラスター状の大きな凹凸構造が観察されるのに対して、超臨界水酸化では平坦な界面が実現できることを明示している。この差は、酸化温度の差 (1100°C と 400°C) と酸化時間の差 (120 分と 6 分) によるものであり、高温で長時間のドライ酸化プロセスでは C が残留した Si 酸化物が界面近傍に集合成長して大きな構造を作ることに対して、超臨界水酸化においても酸化膜中に C の残留はあるが、低温での短時間処理のため C 成分の集合や成長による界面ラフネスの発生が抑制される可能性を指摘している。

第 6 章では、本研究で得られた研究成果を要約している。

以上のように、本論文は、次世代パワーデバイス材料である難酸化性のワイドバンドギャップ半導体 SiC 及び GaN に対する低温下での高速酸化処理方法として、超臨界水等の高温高圧水による酸化プロセスへの適用が可能であることを著者が初めて見出すとともに、その技術確立を目指した研究を行うことにより、次のような特筆すべき優れた研究成果を上げている。(1) 両材料における酸化温度を従来のドライ酸化法と比較して、500~700°C 下げることに成功している。(2) SiC の酸化においては従来のドライ酸化法では得られなかつた平坦な Si 酸化膜/SiC 界面が実現できる。これらは、次世代パワーデバイスの作製プロセス技術に対して、ブレイクスルーとも言える技術革新につながる研究成果である。

よって、本論文は電気電子情報通信工学分野の研究進展に貢献しており、博士論文として価値あるものと認める。