

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20246005

研究課題名（和文） 硝酸酸化法による表面ナノ細孔を用いる SiO₂/SiC 構造の低温創製研究課題名（英文） Low temperature fabrication of SiO₂/SiC structure by use of surface nanopores formed by nitric acid oxidation method

研究代表者

小林 光 (KOBAYASHI HIKARU)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：90195800

研究成果の概要（和文）：硝酸酸化法を用いて、電気特性の良好な SiO₂/SiC 構造を低温創製した。3C-SiC では、400℃ の水素処理によって表面が原子レベルで平坦になった。その後、濃度が 40% と 68% の硝酸で酸化する二段階硝酸酸化法を用いて 120℃ で、SiC/SiO₂ 構造を形成した。水素処理を SiC に施さなかった場合はリーク電流は高かったが、水素処理を施すことによってリーク電流密度が約 6 桁減少した。気相硝酸酸化法を用いて、600℃ で SiO₂/4H-SiC 構造を形成した。酸化は、ステップエッジのみから起こり、C 面の初期酸化速度は Si 面の酸化速度の 2.8 倍あることがわかった。Si 面では界面に SiOC が形成されるが、C 面ではそれが存在しないことがわかった。

研究成果の概要（英文）：We have developed a method of low temperature formation by use of nitric acid oxidation method. 3C-SiC surfaces can be atomically flattened by hydrogen treatment at 400°C, and SiO₂/SiC structure with good electrical characteristics can be formed by two-step nitric acid oxidation method using 40 and 68wt% HNO₃ solutions below 120 °C. The leakage current density flowing through SiO₂ is high with no hydrogen treatment, but it can be decreased by approximately six orders of magnitude using the hydrogen treatment. We have also fabricated SiO₂/4H-SiC structure by use of nitric acid vapor oxidation method at 600 °C. The oxidation proceeds only from step edges, and the initial oxidation rate for C-face is 2.8 times higher than that for Si-face. For the Si-face, SiOC species is formed at the interface, while it is not present for the C-face.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	13,700,000	4,110,000	17,810,000
2009 年度	13,700,000	4,110,000	17,810,000
2010 年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
総計	38,500,000	11,550,000	50,050,000

研究代表者の専門分野：半導体プロセス・材料

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：SiC、SiO₂、低温酸化、MOS、硝酸酸化、リーク電流、水素処理、界面準位

1. 研究開始当初の背景

SiC はシリコンに比較して、高い絶縁破壊耐圧、高い熱伝導率、大きな飽和電子ドリフト速度等、優れた物理的性質を持っているため、パワーデバイスや高周波デバイスへの応用が期待されている。SiC は非常に安定な半導体であるため、それを熱酸化して SiO₂/SiC 構造を形成するには、1100℃程度の高温を要する。高温酸化のため、SiC 界面にグラファイト様炭素が生成して、界面特性が劣化するという問題点がある。その結果、SiC の物理的性質から期待される良好な特性を持つ SiC-MOSFET (金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ) は未だ創製されていない。

SiC は化学的に非常に安定であるため、オゾン酸化ですら 900℃程度の高温を要する。SiC を低温で酸化して SiO₂/SiC 構造を創製する方法として、プラズマ酸化が試みられているが、プラズマダメージのため十分に良好な電気的特性は達成されていない。SiC を化学的に酸化してパワーデバイスに利用できる膜厚 (~30nm 以上) を持つゲート酸化膜を形成することは、発想すらされなかった。通常の方法で形成される化学酸化膜の膜厚はシリコン上ですら 1nm 程度であり、SiC の化学酸化で厚い酸化膜を形成することは不可能と考えられていた。

申請者のグループが開発した二段階硝酸酸化法は、従来の常識を覆すものであり、120℃の化学酸化で 10nm 以上の膜厚を持つ SiO₂ 膜をシリコンや SiC 上に形成できる。一段目の酸化は 40%程度の濃度を持つ硝酸水溶液で行い、1nm 程度の膜厚を持つ比較的原子密度の低いポーラスな SiO₂ 膜が形成される。これを濃度 68%の共沸硝酸に浸漬すれば、ナノ細孔で HNO₃ や NO₃⁻ が分解して O⁻ イオンが発生し、これによる酸化が進行する。O⁻ イオンによる酸化であるため、SiO₂ 中の O⁻ イオンの移動は SiO₂ 表面に吸着した O⁻ や NO₃⁻ イオンが誘起する電界によって促進される。その結果、SiO₂ 膜厚と酸化時間の関係は直線的であり、拡散律速ではなく反応律速になることをすでに見出している。さらに、O⁻ イオンによる酸化では、酸化反応の活性化エネルギーが低く、120℃の低温で酸化が進行する。

二段階硝酸酸化では 120℃の低温で SiO₂/SiC 構造を形成できるため、良好な界面特性が得られる結果、SiC を用いるパワーデバイスや高周波デバイスが実現できると期待される。通常の方法で形成される SiO₂ 膜の膜質は良好でないと思われるが、二段階硝酸酸化で形成される SiO₂ 膜は熱酸化膜と同等以上の密度を持ち、低いリーク電流など良好な

電気特性を有している。さらに、種々の分光法や理論計算を用いて二段階硝酸酸化の低温酸化機構が解明できると期待される。低温酸化機構の解明によって、硝酸酸化の適用範囲が拡大し、さらに酸化が困難な GaN などの半導体にも適用可能となると期待される。

2. 研究の目的

SiC パワーデバイスに必要な 20nm 以上の SiO₂ 膜の形成と 10MV/cm 以上の高い絶縁破壊耐圧性を目指す。さらに、SiC-MOS デバイスの実現に必要な電気特性の向上を達成するため、界面制御、欠陥制御を行う。界面制御として、二段階硝酸酸化法の最適化と共に、酸化膜形成前後にも制御を試みる。欠陥制御として、水素処理以外に申請者が開発した新規化学結合の形成による欠陥消滅法を用いる。これは、SiC や SiO₂/SiC 構造を、HCN 水溶液等のシアン溶液に室温で 2 分間程度浸漬する簡単な方法である。CN⁻ イオンがダングリングボンド等の欠陥準位に選択的に結合することによって欠陥準位が消滅し、MOS デバイスの電気的特性が向上する。また、二段階硝酸酸化法による SiC 低温酸化機構の解明のため、XPS、FT-IR 等の種々の分光法を用いて、表面、界面、薄膜物性を観測して解析する。

3. 研究の方法

- (1) 二段階硝酸酸化法による 3C-SiC/SiO₂ 構造の低温創製と電気特性の向上
 - ①濃度の異なる硝酸を用いて酸化する二段階硝酸酸化法を用いて、比較的厚い SiO₂ 膜を 120℃の低温で形成する。
 - ②低温水素処理によって、欠陥準位を消滅させると共に、SiC 表面を平坦化する。
 - ③硝酸酸化法を用いて低温で形成した SiO₂/3C-SiC 構造の電気特性とその物性を観測し、表面・界面・薄膜物性を制御することによって電気特性を向上させる。
 - ④欠陥消滅型半導体洗浄法を用いて、金属汚染を除去すると共に、欠陥準位を消滅する。
- (2) 気相硝酸酸化法による 4H-SiC/SiO₂ 構造の低温創製、酸化機構の解明と電気特性の向上
 - ①濃度 68%の共沸硝酸の蒸気を用いて 600℃で 4H-SiC (0001) Si 面と 4H-SiC (000-1) 面を酸化する。
 - ②C 面及び Si 面について、酸化時間と膜厚の関係を測定し、律速過程を見出す。
 - ③SiO₂/SiC 構造の断面透過電子顕微鏡測定と X 線光電子分光測定を行い、界面と薄膜物性を解析する。

④<Al/SiO₂/3C-SiC> MOS 構造を作製して、電気特性を観測する。界面・薄膜物性と電気特性の関係を見出す。硝酸酸化法を用いて低温で形成した SiO₂/3C-SiC 構造の電気特性とその物性を観測し、表面・界面・薄膜物性を制御することによって電気特性を向上させる。

4. 研究成果

(1) 二段階硝酸酸化法による 3C-SiC/SiO₂ 構造の低温創製と電気特性の向上

①二段階硝酸酸化法による比較的厚い SiO₂ 膜の低温形成

二段階硝酸酸化法を用いて、3C-SiC を 120℃の低温で酸化した。一段階目は濃度 40%濃硝酸を用いて 108℃で 30 分酸化し、二段階目は 68%の共沸硝酸を用いて 121℃で酸化を行った。図 1 に、二段階目の硝酸酸化時間を色々変更した場合に得られた XPS スペクトルと、その解析から得られた SiO₂ 膜厚と酸化時間の関係を示す。

これらの図から明らかなように、参加時間の増加に伴い、直線的に SiO₂ 膜厚が増加することがわかる。直線関係は、SiO₂/SiC 界面での酸化反応が律速過程であることを示す。二段階硝酸酸化法を用いれば、120℃の低温でも 10nm 以上の厚い酸化膜が形成できることがわかった。

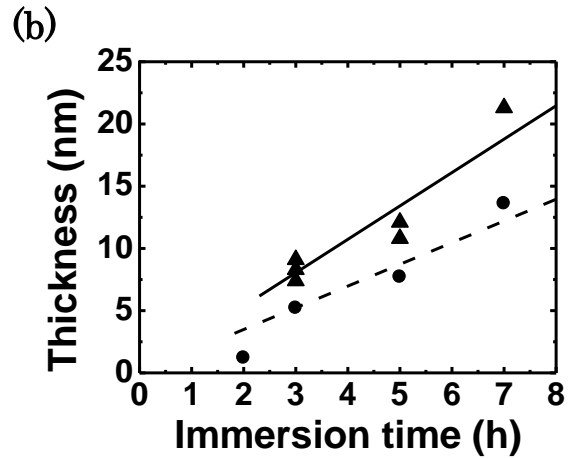
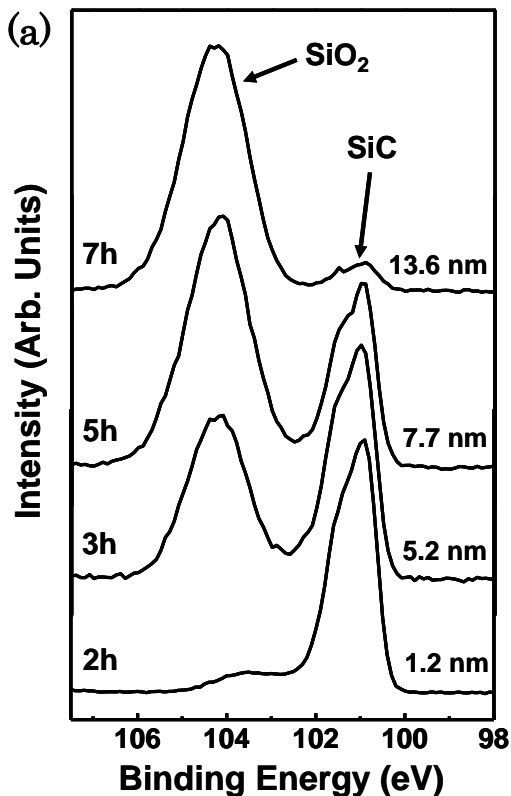


図 1 二段階硝酸酸化法で 120℃で形成した SiO₂/SiC 構造の XPS スペクトル(a)、SiO₂ 膜厚と二段階目の酸化時間の関係

②低温水素処理による 3C-SiC 表面の平坦化

400℃という低温で、SiC 表面の平坦化が行えることがわかった。図 2 に、3C-SiC 表面の AFM 写真を示す。処理をしない場合は、表面には平均高さ 4.3nm の円錐状の構造が

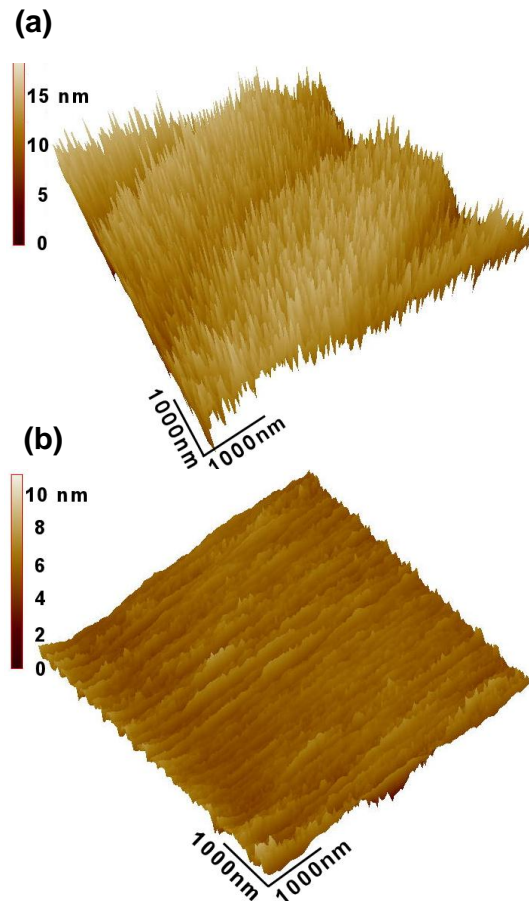


図 2 3C-SiC 表面の AFM 写真：(a)処理無し、(b)100%水素中 400℃で加熱処理

存在する (図 2(a))。一方、100%水素中 400°C で加熱した後は (図 2(b))、表面は著しく平坦になり、(100) 方向からのずれによって生じるステップが観測され、原子レベルで平坦になったことがわかる。

③二段階硝酸酸化法で形成した SiC-MOS デバイスの電気特性と水素処理による向上

図 2 に示すように、3C-SiC 表面にはかなりのラフネスが存在し、この表面の上に二段階硝酸酸化法を用いて SiO₂ 膜を形成し、その後 <Al/SiO₂/SiC> MOS デバイスとした場合、図 3(a) に示すように高いリーク電流が流れた。5%水素雰囲気中 400°C で加熱処理をした場合、曲線 (b) のようにリーク電流密度が低下したが、依然としてまだ高い。一方、100%水素中 400°C で加熱処理した場合、曲線 (c) のように約 6 桁リーク電流密度が減少した。

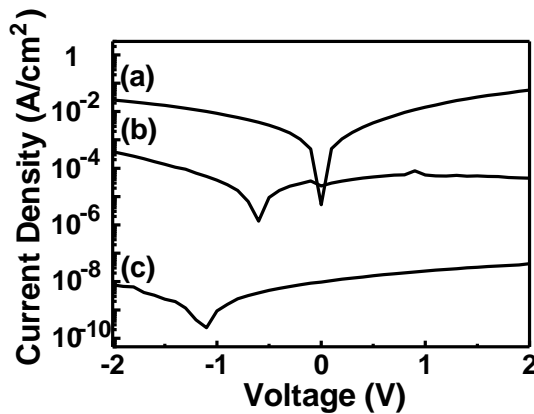


図 3 二段階硝酸酸化法を用いて 120°C で形成した SiO₂/3C-SiC 構造の電流-電圧特性: (a) 処理無し、(b) 5%水素中 400°C で加熱処理、(c) 100%水素中 400°C で加熱処理

3C-SiC を 100%水素中 400°C で加熱処理した後に、二段階硝酸酸化法を用いて 120°C で形成した SiO₂ 膜の絶縁破壊耐圧は 11.6MV/cm と高いことがわかった。

(2) 気相硝酸酸化法による 4H-SiC/SiO₂ 構造の低温創製、酸化機構の解明と電気特性の向上

① 4H-SiC(0001)Si 面と SiC(000-1)C 面の酸化速度の違い

4H-SiC(0001)Si 面及び (000-1) C 面ウェーハを、68%の硝酸蒸気を用いて 600°C で酸化した。図 4 に、SiO₂ 膜と酸化時間の関係を示す。Si 面、C 面共に、SiO₂ 膜厚は酸化時間の平方根と直線関係にあり、拡散律速過程であることが

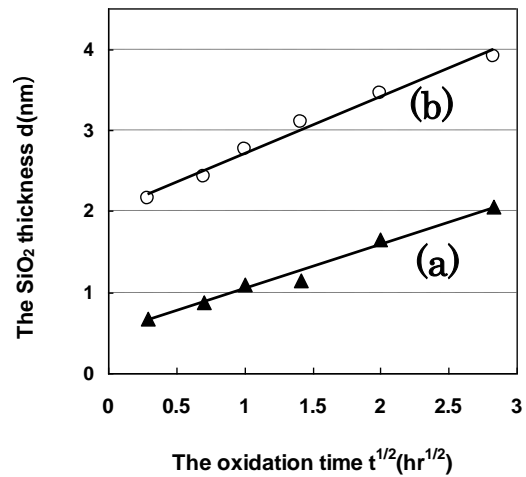


図 4 気相硝酸酸化法を用いて 600°C で形成した SiO₂ 膜厚と酸化時間の関係: (a) 4H-SiC(0001)Si 面上、(b) 4H-SiC(000-1)面上

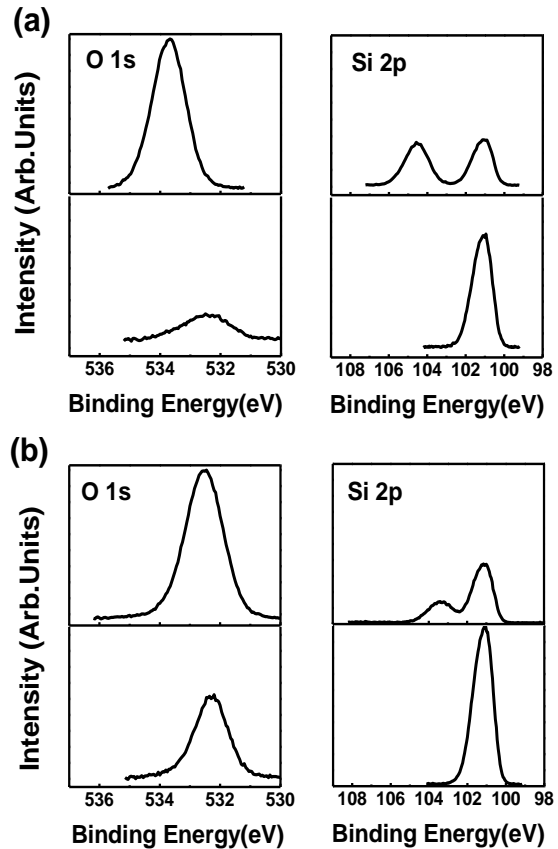


図 5 気相硝酸酸化法を用いて 600°C で形成した SiO₂/4H-SiC 構造の XPS スペクトル: (a) C 面、(b) Si 面

わかる。

C 面の反応律速過程での初期酸化速度は Si 面の 2.8 倍であることがわかった。この原因として、後述するように SiO₂/SiC

(0001) Si 面の界面には 0.4nm の SiOC が形成されるのに対し、C 面での界面にはこれが形成されないことによると結論した。

②気相硝酸酸化法で形成した SiO₂/4H-SiC 構造の物性

図 5 に、気相硝酸酸化法を用いて 600°C で形成した SiO₂/4H-SiC 構造を、HF エッチング前後に観測した XPS スペクトルを示す。スペクトル(a), (b)とも上が HF エッチング前、下がエッチング後に観測されたものである。C 面では (スペクトル a) HF エッチングによって 0 1s ピークの強度は非常に弱くなるが、Si 面ではかなり強い強度の 0 1s ピークが観測される。詳しい解析より、SiO₂/SiC 界面に、0.4nm の SiOC が存在することがわかった。また、Si 面についての 0 1s ピーク及び SiO₂ 膜の Si 2p ピークは、C 面のもより約 1eV 低結合エネルギー側に観測された。また、価電子帯スペクトルから、SiO₂/SiC 界面での価電子帯の不連続エネルギーは、C 面では 3.95eV であるが、Si 面では 2.82eV と 1.13eV 低くなっていることがわかった。これらの結果から、図 6 に示すバンド図を得た。C 面では、界面に SiOC が存在しないが、Si 面では 0.4nm の SiOC が存在し、そこで 1.13eV の電位勾配が起こる。その結果、SiO₂ の価電子帯、0 1s 準位、Si 2p 準位が 1.13eV シフトすると結論した。

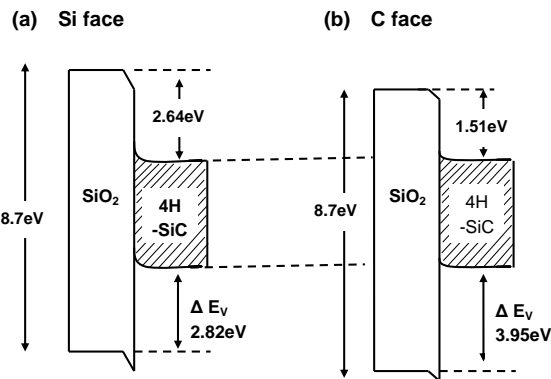


図 6 気相硝酸酸化法で形成した SiO₂/4H-SiC 構造のバンド図：(a) Si 面、(b) C 面

気相硝酸酸化法で形成した SiO₂/4H-SiC 界面には、(000-1) 方向からのずれに起因する Bi-layer step が観測された。これは、硝酸酸化はステップエッジからのみ C 層と Si 層が二層ずつ酸化されることを示す結果である。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

- ① Y. Kubota, T. Matsumoto, S. Imai, M. Yamada, H. Tsuji, K. Taniguchi, S. Terakawa, and H. Kobayashi, Sub-micrometer ultralow power TFT with 1.8 nm NAOS SiO₂/20 nm CVD SiON gate stack structure, IEEE Trans. **58**(4), 1134-1140 (2011) 査読有.
- ② T. Matsumoto, Y. Kubota, M. Yamada, H. Tsuji, T. Shimatani, Y. Hirayama, S. Terakawa, S. Imai, and H. Kobayashi, Ultra-low power TFT with gate oxide fabricated by nitric acid oxidation method, IEEE Electron Device Lett., **31**(8), 821-823 (2010) 査読有.
- ③ T. Yanase, M. Matsumoto, and H. Kobayashi, SiO₂/Si structure having low leakage current fabricated by nitric acid oxidation method with Si source, Electrochem. Solid-State Lett. **13** (7), H253-H256 (2010) 査読有.
- ④ Y. Fukaya, T. Yanase, Y. Kubota, S. Imai, T. Matsumoto, and H. Kobayashi, Low temperature fabrication of 5~10 nm SiO₂/Si structure using advanced nitric acid oxidation of silicon (NAOS) method, Appl. Surf. Sci. **256**, 5610-5613, (2010) 査読有.
- ⑤ H. Kobayashi, K. Imamura, W.-B. Kim, S.-S. Im, and Asuha, Nitric acid oxidation of Si (NAOS) method for low temperature fabrication of SiO₂/Si and SiO₂/SiC structures, Appl. Surf. Sci. **256**, 5744-5756 (2010) 査読有.
- ⑥ W.-B. Kim, T. Matsumoto, and H. Kobayashi, Ultrathin SiO₂ layer with a low leakage current density formed with ~100 % nitric acid vapor, Nanotechnology **21**, 115202-1-8 (2010) 査読有.
- ⑦ K. Imamura, M. Takahashi, Asuha, Y. Hirayama, S. Imai, and H. Kobayashi, Nitric acid oxidation of Si method at 120 °C: HNO₃ concentration dependence, J. Appl. Phys. **107**(5), 054503-1-5 (2010) 査読有.
- ⑧ W.-B. Kim, T. Matsumoto, and H. Kobayashi, Ultrathin SiO₂ layer with an extremely low leakage current density formed in high concentration nitric acid, J. Appl. Phys. **105**, 103709-1-6 (2009) 査読有.

- ⑨ K. Imamura, M. Takahashi, S. Imai, and H. Kobayashi, Band alignment of SiO₂/Si structure formed with nitric acid vapor below 500°C, Surf. Sci. **603**(7), 968-972 (2009) 査読有.
- ⑩ T. Matsumoto, Asuha, W.-B. Kim, M. Yamada, S. Imai, S. Terakawa, and H. Kobayashi, Low temperature formation of SiO₂ thin films by nitric acid oxidation of Si (NAOS) and application to thin film transistor (TFT), Microelectron. Eng. **86**, 1939-1941 (2009) 査読有.
- ⑪ W.-B. Kim, Asuha, T. Matsumoto, and H. Kobayashi, Ultrathin SiO₂ layer on atomically flat Si(111) surfaces with excellent electrical characteristics formed by nitric acid oxidation method, Appl. Phys. Lett. **93**, 072101-1-3 (2008) 査読有.
- ⑫ M. Takahashi, S.-S. Im, M. Madani, and H. Kobayashi, Nitric acid oxidation of 3C-SiC to fabricate MOS diodes with a low leakage current density, J. Electrochem. Soc. **155**(1), H47-51 (2008) 査読有.
- ⑬ S.-S. Im, S. Terakawa, H. Iwasa, and H. Kobayashi, Nitric Acid Oxidation Method to Form SiO₂/3C-SiC Structure at 120 °C, Appl. Surf. Sci. **254**, 3667-3671 (2008) 査読有.
- ⑭ M. Madani, Y.-L. Liu, M. Takahashi, H. Iwasa, and H. Kobayashi, SiC cleaning method by use of dilute HCN aqueous solutions, J. Electrochem. Soc. **155**(11) H895-H898 (2008) 査読有.

[学会発表] (計6 件)

- ① H. Kobayashi, Improvement of Si solar cell performance by new chemical methods: surface passivation, defect elimination, metal removal, and surface structure transfer、7th Solid State Surfaces and Interfaces、2010年11月22日、Smolenice (スロバキア) (招待講演)
- ② T. Matsumoto, H. Kobayashi、Characterization of ultra-low power thin film transistors (TFTs) with SiO₂ layer formed by the nitric acid oxidation of Si (NAOS) method、7th Solid State Surfaces and Interfaces、2010年11月22日、Smolenice (スロバキア) (招待講演)
- ③ 趙 惠淑、松本健俊、岩佐仁雄、小林 光、気相硝酸酸化 (NAVOS) 法による SiO₂/4H-SiC構造の低温創製、SiC及び関連ワイドバンドギャップ半導体研究会 第19回講演会、2010年11月14日、つくば国際会議場 (茨城県)

- ④ 趙 惠淑、松本健俊、岩佐仁雄、小林 光、気相硝酸酸化法による SiO₂/SiC構造の低温創製、日本物理学会 2010年秋季大会、2010年9月23日、大阪府立大学 (大阪府)
- ⑤ H. Kobayashi, Low temperature nitric acid oxidation of Si (NAOS) for fabrication of gate oxides in LSI and TFT, The 1st International Symposium on Hybrid Materials and Processing, Busan, Korea, 2008年10月27日.
- ⑥ H. Kobayashi, Nitric acid oxidation of Si at 120°C to fabricate MOS Structure with excellent electrical characteristics, 1st International Conference on Thin Films and Porous Materials, Zeralda, Algiers, Algeria, 2008年5月19日.

[図書] (計1 件)

- ① 松本健俊、小林 光、サイエンス&テクノロジー株式会社、SiCパワーデバイス最新技術 第11章SiCパワーデバイス用酸化膜の形成方法、2010年、p. 138~159

[産業財産権]

○出願状況 (計1 件)

- ①名称：半導体装置及びその製造方法
発明者：小林 光
権利者：小林 光
種類：特許
番号：特願2010-196672
出願年月日：平成22年9月2日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/fcm/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 光 (KOBAYASHI HIKARU)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：90195800

(2) 研究分担者

松本 健俊 (MATSUMOTO TAKETOSHI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：20390643

山口 俊郎 (YAMAGUCHI SHUNRO)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：40167698