

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560365

研究課題名(和文)炭化ケイ素半導体の酸化誘因欠陥の形成メカニズム解明

研究課題名(英文)Elucidation of formation mechanism of oxidation-induced fault in silicon carbide semiconductors

研究代表者

土方 泰斗 (HIJIKATA, Yasuto)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：70322021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭化ケイ素(SiC)半導体の酸化メカニズムのより深い理解を目指し、1)SiC上の酸化膜構造分析、2)酸化処理基板のフォトルミネッセンス・イメージング観察、3)SiC酸化過程の実時間観察等の実験を行った。1)の結果から、SiCの酸化時における酸化界面から酸化層への“Si原子放出現象”を世界で初めて観察することに成功した。2)の結果より、積層欠陥が酸化によって変形すること、Si酸化で見られる“酸化誘起積層欠陥”と同様の欠陥がSiCでもまた形成する可能性が示唆された。3)の結果から、統合SiC酸化モデルが構築され、SiおよびC原子の界面濃度から界面欠陥の形成をシミュレーションした。

研究成果の概要(英文)：For a better understanding of oxidation mechanism of silicon carbide (SiC), 1)Profiling of oxides on SiC, 2)Photoluminescence imaging of oxidized substrates, 3)Real-time observations of SiC oxidation processes have been performed. From result 1), we for the first time succeeded in the observation of “Si emission phenomenon” during oxidation of SiC from the oxidation interface to oxide. According to result 2), we found that there were stacking faults that are deformed by oxidation and there was a possibility that faults, which are similar to “oxidation-induced stacking fault” seen in Si oxidation, were also formed in Si oxidation. From result 3), a unified SiC oxidation model was established, and the formations of interface defect were simulated in terms of interface concentration of emitted Si and C atoms.

研究分野：半導体結晶工学

キーワード：炭化ケイ素(SiC)半導体 熱酸化 積層欠陥 転位 酸化界面 SiおよびC原子放出現象 フォトルミネッセンス 分光偏光解析

1. 研究開始当初の背景

IV-IV 族化合物半導体である炭化ケイ素 (SiC) は, Si と同様の熱酸化プロセスにより良質な絶縁層である Si 酸化膜が形成され, MOS 構造が形成できることや, 素子のパッシベーションが容易であることが大きな特徴である. また, SiC は Si に比べて禁制帯幅, 絶縁破壊電界, 熱伝導度等が大きいため, 半導体材料の物性値によって決まる素子仕様で, Si 素子の限界を大きく超えるパワー電子デバイスの実現が期待されている. しかし, 実際に試作されている SiC-MOSFET のオン抵抗は, Si 素子限界の 1/10 は下回っているが, 理論限界値 $\sim 1/300$ にはほど遠い値であり, これは SiC/酸化膜界面近傍におけるチャネル層の抵抗が高いことに起因している. また, 絶縁膜の信頼性は Si のそれと比べて大きく劣っている. これらの理由から, スイッチング素子として SiC-MOSFET を使わず, すでに市販されている SiC-SBD と Si-IGBT とのハイブリッド, あるいは SiC/絶縁膜構造を使わない SiC-JFET を用いるという代案が考えられている. しかし, これではオール SiC 素子ではじめて実現される高温動作, 小型化などの優位性や, パワーデバイスに不可欠なノーマリーオフ特性を放棄することになる. これを解決するためには SiC/絶縁膜接合特性を改善し, SiC-MOSFET の性能低下を食い止めることが急務である.

申請者らはこれまで, SiC の酸化過程のその場・実時間観察により, 酸化初期には酸化速度が増速する過程を有することを世界で初めて明らかにした 1). これらの実験結果に基づき SiC の酸化モデルを提案し, そのモデルが初期過程を含む全過程の酸化速度を忠実に再現出来ることを示した 2). また, 広範囲に亘って酸化温度を変化させても, 全測定温度に対する酸化速度データを再現できることを示した (図 1 参照). ここで提案した酸化モデルは, 酸化による酸化膜/SiC 界面の歪みから Si および C 原子が酸化膜に放出され, それらが酸化膜厚の増加に伴い界面付近に蓄積し, 界面酸化反応を低下させるという仮定に基づいている. この仮定は, 申請者らが平行して行っていた分光エリプソメトリによる実験結果, すなわち, 界面層が Si もしくは C 格子間原子を含む SiC 層で構成されることを示唆する解析結果 3) と整合が取れている. しかし, 現状では, 界面付近での放出原子の存在や, デバイス性能を低下させる界面欠陥が格子間原子に起因することを指し示す直接的な証拠は得られていない.

1) T. Yamamoto *et al.*: Japanese Journal of Applied Physics, 46, L770 (2007).

2) Y. Hijikata *et al.*: Applied Physics Express, 2, 021203 (2009).

3) H. Hashimoto *et al.*: Applied Surface Science, 255 8648 (2009).

2. 研究の目的

本研究は, 同位体元素追跡法を用いて, 酸化中における酸化膜または SiC 基板への Si および C 原子の放出を, 世界で初めて実験的に確認することを第一の目標とする. また, 様々な酸化条件下における放出 Si よび C 原子の濃度プロファイルを分析することで, SiC の酸化過程を統合的に説明する物理モデルを構築する. そして, 完成した統合酸化モデルを用いて, MOS 電气的特性の低下に寄与する酸化誘因欠陥の特定を試みることを最終的な研究目標とする.

3. 研究の方法

(1) SiC 酸化中の Si および C 放出の観察

(30)Si 同位体で構成された SiO₂ 薄膜を作製する予定であったが, (30)Si 同位体は非常に高額なため, HfO₂ 膜で代替することにした.

まず, HfO₂ 薄膜の成長条件を検討した. HfO₂ 成膜装置として研究室既存の電子ビーム蒸着装置を用い, 成長した HfO₂ 薄膜は分光エリプソメトリを用いて組成・膜厚を解析した. 解析データに基づき蒸発源電流密度, 蒸着時間等の成膜条件を絞り込み, 所望の膜厚 4nm で化学量論組成を有する HfO₂ 薄膜の成膜条件を確立した. また, 原子間力顕微鏡により HfO₂ 薄膜の表面凹凸を観察したところ, 本実験目的の遂行に耐える十分な平坦性を有することを確認した. 次に, HfO₂ 薄膜/SiC 構造に対して低圧 (11Pa) の (18)O 同位体ガスによる追い酸化を行った. 分光エリプソメータにより追い酸化した試料の膜構造を解析し, これから実施する二次イオン質量分析 (SIMS) の目安となる構造推定を行った.

HfO₂/Si(18)O₂/SiC 構造に対し, 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) による酸化膜深さ方向分析を分析業者に依頼し, SiC から放出された Si および C 格子間原子の検出とその密度分布の測定を試みた.

一般的な酸素分圧である 100kPa (常圧) を選び, SiO₂/SiC 界面での SiO₂ 成長を促す酸化条件で試料を作製し, 角度分解 X 線光電子分光法 (AR-XPS) によって酸化膜深さ方向分析を行った. さらに本実験において酸化時間を拡大することで, 酸化膜表面での SiO₂ 膜成長 (アクティブ酸化) から, SiO₂/SiC 界面での成長 (パッシブ酸化) へ移行する様子の確認を試みた.

(2) SiC 酸化誘因欠陥の PL イメージング

酸化により誘起された SiC 結晶中の欠陥を可視化するため, 「赤外超高感度 CCD カメラ」を導入した. 蛍光 (PL) イメージング法を用い, 酸化前後での SiC 基板の結晶欠陥イメージの比較を行った.

“酸化によって拡張する積層欠陥”において, 透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて原子サイズレベルでの断面観察を行った.

これまでの実験では, 酸化を行う前にレーザ照射およびアニーリング処理によるレーザ照射誘起欠陥の除去という手順を踏んで

いたが、今回はこの手順のない未処理基板を直ちに酸化した場合について、PL イメージングによる酸化前後のイメージ比較を行った。

(3) 統合 SiC 酸化モデルの構築

様々な基板面方位に対する酸化過程をその場観察し、面方位による酸化過程の違いを抽出し、SiC 酸化メカニズムの更なる理解に努めた。

今回得られた酸化速度データに基づき、研究代表者らの提案した「Si および C 原子放出モデル」の改良を行い、全ての酸化条件（酸化温度依存、面方位依存）を统一的に説明できる酸化モデルの構築を試みた。その改良モデルによって酸化速度の計算を行い、測定データへの適用から酸化速度パラメータを求め、それをを用いて酸化界面における Si および C 原子の密度変化をシミュレーションした。

筆者らの提唱した SiC 酸化モデルを検証するため、酸化後アニーリングによる Si および C 格子間原子の掃き出し効果を実験的に確認することを試みた。すなわち、格子間原子の掃き出し効果が発現した場合、アニーリング後の酸化速度はアニーリング前と比べ増加するはずであり、このことを SiC 酸化速度の実時間測定によって検証した。アニール時間・温度・アニール処理酸化膜厚を変えて酸化速度を測定した。

4. 研究成果

(1)- HfO_2/SiC 構造を酸化し、分光エリプソメトリにより膜構造を解析した結果、「 $\text{Si}(18)\text{O}_2/\text{HfO}_2/\text{SiC}$ 構造」が形成し、さらに酸化時間の増加と共に $\text{Si}(18)\text{O}_2$ 層の膜厚が増加していることがわかった。

HfO_2/SiC 構造を酸化して作製した試料に対し、TOF-SIMS 分析を行った結果、「 $\text{Si}(18)\text{O}_2/\text{HfO}_2/\text{Si}(18)\text{O}/\text{SiC}$ 」という膜構造を有することがわかった。すなわち、酸化界面においては酸化とともに SiO 分子を放出し、それが膜表面に向かって拡散していくこと、 SiO 分子が膜表面に到達すると気相の酸素と速やかに反応し、 SiO_2 膜を形成すること等が実験結果から明らかにされた。

今回の結果を以て、酸化速度の再現という傍証による立証であった SiC 酸化中の“Si 原子放出現象”が、初めて直接的に観察された。すなわち、研究代表者らの提案した SiC 酸化モデル「Si 及び C 原子放出モデル」の妥当性を裏付ける証拠が今回初めて得られた。

HfO_2/SiC 構造を常圧酸素雰囲気中で酸化し、AR-XPS によって膜構造を分析した結果から、酸化時間 10 分までは膜表面での SiO_2 膜の成長（アクティブ酸化）が優勢であったが、60 分からは酸化界面での成長（パッシブ酸化）が見られ、さらに 180 分酸化においては表面 SiO_2 膜の成長は進まず、界面での成長のみ進行した。従い、研究代表者らが提唱した SiC 酸化メカニズムから推論される「酸化膜成長に伴う表面酸化（アクティブ酸化）から界面

酸化（パッシブ酸化）への移行」を今回初めて実験的に確認することができた。

(2)- 4H-SiC 基板に対し PL マッピング観察を行い、酸化前後での積層欠陥の様子を比較検討した結果、ショックレー型積層欠陥という結晶面の滑りによって生じた欠陥は酸化により縮小もしくは消失するが、フランク型積層欠陥と呼ばれる結晶面の挿入あるいは抜けによって生じる欠陥は、酸化によって形成もしくは拡張することがわかった。さらに、フランク型積層欠陥の周囲は、高出力レーザー照射による結晶ダメージとしてショックレー型積層欠陥が形成されやすいことがわかった。

PL マッピングは結晶ダメージが発生し易いため、欠陥を詳しく観察しようとする観察中に欠陥が急速に拡大するというジレンマに陥った。そこで、観察手法としてレーザー照射量および時間を低減できる PL イメージングを初年度中期から採用した。PL イメージングによる観察結果から、酸化によって形成/拡張するフランク型積層欠陥は、酸化によって弓なりに変形することを新たに突き止めた。

TEM を用い、酸化によって変形する積層欠陥の原子配列を観察した結果、この欠陥はこれまでフランク型積層欠陥と考えていたが、実はショックレー型積層欠陥であることが判明した。さらに、この欠陥の周囲にレーザー照射によって形成していた積層欠陥も同じくショックレー型積層欠陥であるが、こちらは基底面転位（BPD）を含まないタイプであり、酸化拡張タイプとは構造が同じでも性質が大きく異なることがわかった。

PL イメージングによる酸化前後の欠陥観察を、これまで行った赤外域（ $>700\text{nm}$ ）に加えてショックレー型積層欠陥の発光波長域（ $438 \pm 12.5\text{nm}$ ）におけるイメージも取得した。その結果、これまでに明らかにされた酸化変形型の積層欠陥に加え、新たに step-flow 方向に垂直な線状の欠陥が形成することを突き止めた。また、その線状欠陥が酸化時間に伴って伸長し、更に、レーザー照射によって欠陥から三角形の積層欠陥が形成/拡張することがわかった。三角型積層欠陥の拡張方向から、線状欠陥は酸化界面付近に存在することがわかり、線状欠陥が Si 酸化に見られる「酸化誘起積層欠陥」と同種であることが示唆された。すなわち、酸化中の基板への Si 原子放出によって基板内に格子間原子が蓄積し、外因性（フランク型）積層欠陥を形成するという物理現象が、SiC の酸化においても起こり得ることが示された。

(3)- 4H-SiC (0001) 面、(000-1) 面、(11-20) 面基板に対し、様々な酸化温度にて酸化を行い、酸化速度の実時間測定を行った。その結果、薄膜領域における酸化膜成長速度の活性化エネルギーについて、面方位によって比を

取ると、表面 Si 原子のバックボンド本数の違いと一致した。従って、面方位による酸化膜成長速度の違いは、表面 Si 原子 1 個が酸化する際に切断される Si-C 結合エネルギーによって説明され、酸化メカニズムに対する更なる理解を導いた。一方、膜厚が厚い領域での成長速度に対応する放物形速度定数 B は、面方位に依存せず各面方位で共通の値を示し、酸素の SiO₂ 中における拡散係数の値と一致した。従って、厚膜領域では面方位によらず SiO₂ 中における酸素の内向拡散に律速することがわかった。

Si および C 原子の界面濃度シミュレーションの結果から、Si 原子濃度は C 原子より長い酸化時間で飽和し、その後酸素拡散律速を迎えると減少に転じることが分かった。一方、C 原子は早い段階で一旦飽和するが、直ちに濃度減少に転じることがわかった。これは C 原子濃度の飽和後にも Si 原子は濃度上昇し、それにより酸化速度が減少するためと解釈できる。なお、実用的な酸化膜厚においては、実は界面 C 原子濃度は最大値であり、界面欠陥の形成という点では不利であることが示唆された。

SiC 酸化中の Ar アニール挿入による前後の酸化速度変化を調べた結果、目論み通りの速度増加が見られた。また、酸化速度の増加量（回復量）はアニール時間の平方根に比例する、回復速度はアニール温度の上昇と共に大きくなる、アニール処理膜厚の増加と共に回復量も増加する等、酸化速度の回復量は全て Si および C 格子間原子の界面からの掃き出しによって説明できた。従って、研究代表者らの SiC 酸化モデルの妥当性がより強固なものとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

Y. Hijikata, R. Asafuji, R. Konno, Y. Akasaka, R. Shinoda, Si and C emission into the oxide layer during the oxidation of silicon carbide and its influence on the oxidation rate, AIP Advances, Vol. 5, a.n. 067128 (2015). (査読有り)

T. Ohshima, T. Yokoseki, K. Murata, T. Matsuda, S. Mitomo, H. Abe, T. Makino, S. Onoda, Y. Hijikata, Y. Tanaka, M. Kandori, S. Okubo, and T. Yoshie, Radiation Response of Silicon Carbide Metal-Oxide-Semiconductor Transistors in High Dose Region, Japanese Journal of Applied Physics (in press). (査読有り)

D. Goto, Y. Hijikata, S. Yagi, and H. Yaguchi, Differences in SiC thermal oxidation process between crystalline surface orientations observed by *in-situ* spectroscopic ellipsometry, Journal of

Applied Physics, Vol. 117, a.n. 095306 (2015). (査読有り)

T. Yokoseki, H. Abe, T. Makino, S. Onoda, Y. Tanaka, M. Kandori, T. Yoshie, Y. Hijikata and T. Ohshima, Recovery of the Electrical Characteristics of SiC MOSFETs Irradiated with Gamma-rays by Thermal Treatments, Materials Science Forum, Vols. 821-823, pp. 705-708 (2015). (査読有り)

Y. Miyano, S. Yagi, Y. Hijikata, H. Yaguchi, Photoluminescence Study of Oxidation-Induced Stacking Faults in 4H-SiC Epilayers, Materials Science Forum, Vols. 821-823, pp. 327-330 (2015). (査読有り)

D. Goto, S. Yagi, Y. Hijikata, H. Yaguchi, Surface orientation dependence of SiC oxidation process studied by *in-situ* spectroscopic ellipsometry, Materials Science Forum, Vols. 821-823, pp. 371-374 (2015). (査読有り)

Y. Hijikata, Y. Akasaka, S. Yagi, and H. Yaguchi, Si emission into the oxide layer during oxidation of silicon carbide, Materials Science Forum, Vols. 778-780, pp. 553-556 (2014). (査読有り)

Y. Hijikata, S. Yagi, H. Yaguchi, and S. Yoshida, Model calculations of SiC oxide growth rates at sub-atmospheric pressures using the Si and C emission model, Materials Science Forum, Vols. 740-742, pp. 833-836 (2013). (査読有り)

K. Kouda, Y. Hijikata, S. Yagi, and H. Yaguchi, Oxygen partial pressure dependence of the SiC oxidation process studied by *in-situ* spectroscopic ellipsometry, Journal of Applied Physics, Vol. 112, a.n. 024502 (2012). (査読有り)

H. Yamagata, S. Yagi, Y. Hijikata, and H. Yaguchi, Micro-Photoluminescence study on the influence of oxidation on stacking faults in 4H-SiC epilayers, Applied Physics Express Vol. 5, a.n. 051302 (2012). (査読有り)

〔学会発表〕(計 27 件)

((Invited)) T. Ohshima, T. Yokoseki, K. Murata, T. Matsuda, S. Mitomo, H. Abe, T. Makino, S. Onoda, Y. Hijikata, Y. Tanaka, M. Kandori, S. Okubo, and T. Yoshie, Radiation Response of Silicon Carbide Metal-Oxide-Semiconductor Transistors in High Dose Region, ISPlasma2015 (B3-I-02) (Nagoya, Japan) 2015.3.27.

T. Yokoseki, H. Abe, T. Makino, S. Onoda, Y. Tanaka, M. Kandori, T. Yoshie, Y. Hijikata and T. Ohshima, Recovery of the Electrical Characteristics of SiC MOSFETs Irradiated with Gamma-rays by Thermal Treatments, 10th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (Mo-P-LN-10) (Grenoble, France) 2014.9.22.

Y. Miyano, S. Yagi, Y. Hijikata, H. Yaguchi, Photoluminescence Study of Oxidation-Induced Stacking Faults in 4H-SiC Epilayers, 10th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (We-P-44) (Grenoble, France) 2014.9.24.

D. Goto, S. Yagi, Y. Hijikata, H. Yaguchi, Surface orientation dependence of SiC oxidation process studied by in-situ spectroscopic ellipsometry, 10th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (We-P-58) (Grenoble, France) 2014.9.24.

S. Sato, S. Onoda, T. Makino, N. Fujuta, T. Ohshima, T. Yokoseki, K. Tanaka, Y. Hijikata, Y. Tanaka, M. Kandori, T. Yoshie, Gamma-Ray Irradiation Response of Silicon Carbide Semiconductor Devices: Extremely High Radiation Resistance, 7th International Youth Nuclear Congress (TS33B-5) (Burgos, Spain) 2014.7.9.

((依頼講演))土方泰斗, ワイドギャップ半導体 MIS 界面の電気的評価, SiC 及び関連半導体研究 第 22 回講演会 (IX-1) 埼玉会館(埼玉県, さいたま市) 2013.12.10.

Y. Hijikata, Y. Akasaka, S. Yagi, and H. Yaguchi, Si emission into the oxide layer during oxidation of silicon carbide

International Conference on SiC and Related Materials (ICSCRM2013) (Th2B-4)(Miyazaki) 2013.10.

((依頼講演))土方, 八木, 矢口, SiC 酸化メカニズム解明への試み - Si 酸化との共通点/異なる点 -, 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会/電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会共催 (SDM2013-62) 機械振興会館(東京都, 港区) 2013.6.18.

Y. Hijikata, S. Yagi, H. Yaguchi, and S. Yoshida, Model calculations of SiC oxide growth rates at sub-atmospheric pressures using the Si and C emission model, 9th Euro. Conf. SiC and Related Materials (ECSCRM2012) (TuP-63) (Saint-Petersburg, Russia) 2012.9.

〔図書〕(計3件)

Y. Hijikata (Editor in chief), "Physics and Technology of Silicon Carbide Devices", INTECH open access publisher (January, 2013).

Y. Hijikata, S. Yagi, H. Yaguchi, and S. Yoshida, Chapter "Thermal Oxidation Mechanism of Silicon Carbide" in "Physics and Technology of Silicon Carbide Devices", ed. Yasuto Hijikata, INTECH open access publisher (January, 2013) pp. 181–206.

S. Yoshida, Y. Hijikata, and H. Yaguchi, Chapter "Nondestructive and Contactless Characterization Method for Spatial Mapping of the Thickness and Electrical Properties in Homo-Epitaxially Grown SiC Epilayers Using Infrared Reflectance Spectroscopy" in "Physics and Technology of Silicon Carbide Devices", ed. Yasuto Hijikata, INTECH open access publisher (January, 2013) pp. 3–26.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

Paper List vol.4

http://www.opt.ees.saitama-u.ac.jp/~yasuto/Gyouseki_YHiji4.html

研究者個人の研究業績を紹介するウェブサイト。

6. 研究組織

(1)研究代表者

土方 泰斗 (HIJIKATA, Yasuto)
埼玉大学・理工学研究科・准教授)
研究者番号: 70322021

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

矢口 裕之 (YAGUCHI, Hiroyuki)
埼玉大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 50239737