

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14258

研究課題名(和文)機能性酸化物の触媒効果を利用した炭化シリコンの低温酸化

研究課題名(英文)Low temperature oxidation of SiC using catalytic effects of functional oxides

研究代表者

浅野 種正 (Asano, Tanemasa)

九州大学・システム情報科学研究所・教授

研究者番号：50126306

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：炭化シリコン(SiC)半導体の性質を利用した高性能電気スイッチ素子を実現することで、電気自動車等の動力を制御する電子機器の小形・軽量化、エネルギー損失の低減を現状に比べて大幅に改善できると期待されている。SiC電気スイッチ素子の高性能化には、加熱温度を下げて加工する技術の開発が必要である。本研究では、SiC表面に絶縁膜を形成する酸化工程の温度を、機能性酸化物のもつ活性酸素生成効果を利用して酸化工程の低温化の可能性を実験で調査した。その結果、これまではほとんど酸化が進行しなかった800℃での酸化速度を100倍程度加速できることを見出した。また、装置設計に要する基礎データを取得した。

研究成果の概要(英文)：Implementation of electrical switching device which fully utilize material properties of silicon carbide (SiC) will significantly promote the development of compact, light-weight, and low-energy loss power controller for, for example, electric vehicles. To fabricate a high-performance SiC switch, development of low-temperature fabrication process is highly demanded. In this work, effect on oxidation of SiC surface of the use of functional oxide to produce radical oxygen was experimentally investigated. It has been found that the use of functional oxide can enhance the oxidation rate about 100 times at 800 degree-C. Besides, fundamental data for designing practical equipment were acquired.

研究分野：電子デバイス・電子機器

キーワード：silicon carbide 4H SiC oxidation catalytic oxidation functional oxide atomic oxygen perovskite oxide

1. 研究開始当初の背景

電力の有効活用に向けて、ワイドギャップ半導体素子利用への期待が一段と高まっている。特に、電鉄への応用でその省エネルギー性が実証されつつある炭化シリコン(SiC)を用いたスイッチング素子は、その低損失性と高速性から、蓄電設備に頼らずとも安定な電力グリッドを実現し得ること、また、その巨大なパルス電力発生能力を活かした超小型の医療用粒子加速器を実現できる可能性をもつことなどから、その物性をフルに活用した素子の開発が望まれている。

そのための大きな課題のひとつが、トランジスタのチャネル内のキャリア移動度が、SiCが本来もつ移動度の1/50~1/100に低下してしまうことの解決である。移動度低下の原因として、Siに比べて2桁以上大きい二酸化シリコン(SiO₂)ゲート絶縁膜/SiC界面の界面準位によるキャリアの輸送阻害説が有力である。現在、この界面準位の発生原因の追求が世界的に進められているが進捗が停滞している。高温での酸化が良いとの主張がある一方、低温での酸化を主張するグループもある。このような混乱を招いている理由のひとつに、SiCは低温(例えば800°C)での酸化が困難なため、現状では低温酸化の実験が行えていないことがある。

SiC(ここでは利用価値の高い4H型)では、Si空孔とC空孔の生成エネルギーが大きく異なる(Si~8eV、C~4eV)。したがって、高温ではCの析出等を招きやすく、結晶品質を保つには低温での酸化が望ましい。この考えから、機能的な酸化触媒効果に着眼し、それを半導体の酸化に利用する概念を着想し検証実験を行った。具体的には、SrTiO₃のTi⁴⁺の約半分をMg²⁺で置換した材料を調合し、それをSiCウェーハとは離して同じ酸化炉に投入したところ、顕著な酸化促進効果が確認され、800°C程度まで温度を下げてても4H-SiCの酸化が進行することを発見した。

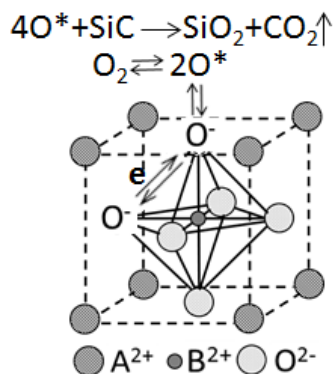


図1 ペロブスカイト型酸化物の結晶構造と触媒機能

2. 研究の目的

本研究は、この酸化の低温化機構を解明す

るとともに、三温度法による酸化技術など、工業的に発展させ得るものかを調査することを目的として実施した。

3. 研究の方法

本研究経費で新たに購入した電気加熱炉を既設の電気炉と組み合わせて実験装置を構築し、九州大学に設置して酸化特性を調査した。触媒は、組成を変えたものを、北九州市立大学の設備を利用して自作した。電気特性の評価等は九州大学に既設の設備を利用して実施した。

4. 研究成果

(1) 酸化促進の機構調査

調合した触媒の性質を調査した結果を図2に示す。図2(b)および2(c)は、調合した触媒粉末のX線回折スペクトルを示す。それぞれMgを混入していないもの、MgをTiに対して60%の割合で混合したものを示す。図2(c)中で●印を付した信号が混合したMgがTiを置換して酸素空孔が発生していることを示している。なお、60%までMgの比率を大きくすると、他の結晶構造をもつものも生成されていることも示されている。

図2(d)に、熱脱離分析法で、調合した酸化物からの酸素(O)原子の放出量を調査した結果を示す。酸素原子の脱離が400°C程度から生じること、ならびに、Mgを混合した触媒からは多くの酸素原子が放出されることがわかる。

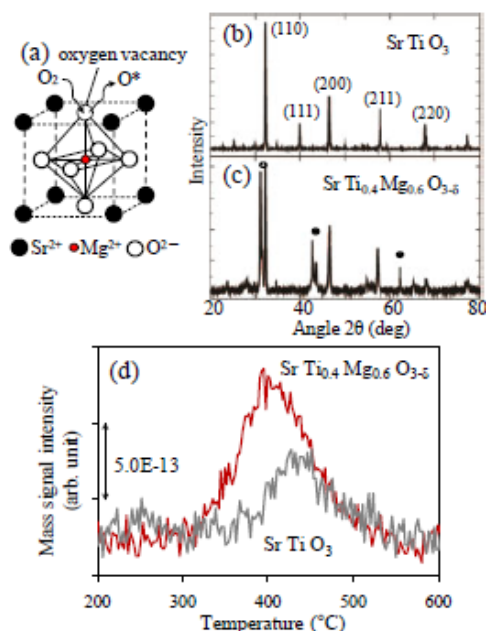


図2 調合した酸化物のX回折スペクトル(bおよびc)と酸素原子の熱脱離スペクトル

機能的な酸化物が発生する酸素原子の効果で酸化が促進されることを検証するために、図3(a)に模式的に示す治具を石英を用いて作製した。酸化物触媒粉末の容器上に窓を開

けたスペーサを入れ、その上に SiC のウェーハを配置し、全体を電気炉中に挿入して酸素雰囲気中で酸化実験を行った。なお、酸化粉末と SiC ウェーハの距離は数 mm である。図 3(b) にこのようにして酸化した SiC の酸化膜厚の面内分布を測定した結果を示す。窓の開いた部分の酸化膜厚さが大きくなっており、酸化が促進していることが明瞭にわかる。

図 4 に、同様の実験を特性が良く調べられているシリコン (Si) を用いて行った結果を示す。シリコンの場合も同様にスペーサの開口部分の酸化が促進されていることがわかる。ただし、Si の場合には、酸化した温度で増速効果がなくとも酸化がある程度進行するため、増速効果としては弱い。

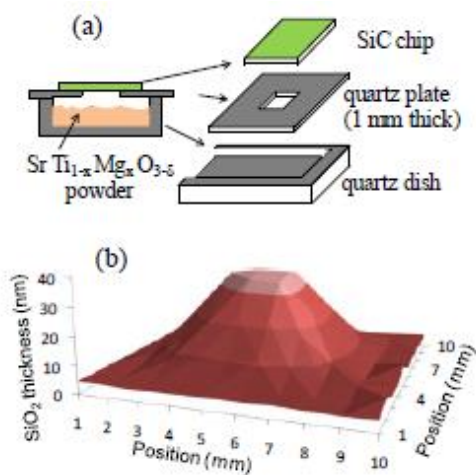


図 3 (a) 酸化触媒による酸化増速効果を検証するための実験模式図 (b) (a) の実験系を用いた 800°C での酸化により SiC 表面に形成されたシリコン酸化膜の厚さ分布

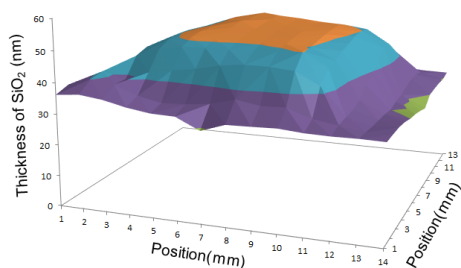


図 4 図 3(a) の実験系で酸化した Si ウェーハ表面のシリコン酸化膜の厚さ分布

機能性酸化触媒による SiC の酸化増速効果を、酸化温度を変えて調査した結果を図 5 に示す。実験の範囲で最も低い温度である 800°C では、触媒なしの通常の酸化ではほとんど酸化が進行しない。一方、酸化触媒を利用することで 800°C でも時間に比例して酸化膜厚が増加する。また、温度を上げると酸化膜厚の増加速度は大きくなる。これらの結

果は、酸化触媒の効果によって酸化速度が増速されることを明瞭に示すものである。

Si の酸化では、酸化速度が大きいので、酸素原子の拡散で速度が律速される厚さまでの酸化を観測したが、SiC の酸化では、酸化速度が小さいために酸化膜/SiC 界面での反応が律速する過程での酸化のみが観測されている。

酸化速度係数の活性化エネルギーを求めた結果を図 6 に示す。触媒を使わない通常の酸化では活性化エネルギーが 2.1 eV となることが報告されている。それに対し機能性酸化触媒を用いることでそれが 1.5 eV まで下げられる、すなわち容易に酸化できるようになることがわかる。

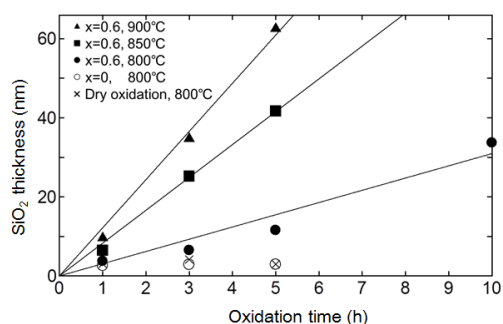


図 5 SiC の酸化によって形成されるシリコン酸化膜の厚さの酸化時間による変化

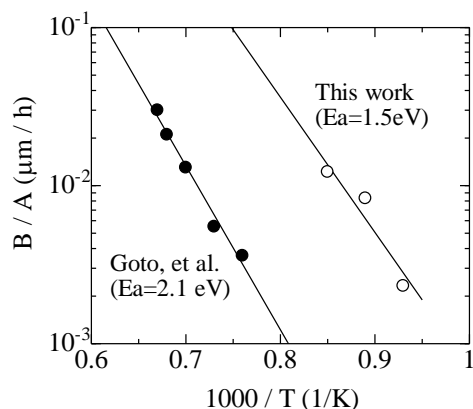


図 6 酸化速度定数の活性化エネルギーを表す図(This work1 と表しているのが本研究の触媒酸化の結果)

(2) 電気特性

触媒を用いた低温酸化で形成したシリコン酸化膜は十分な絶縁性をもつことを確認した。一方、本研究が関わる電気特性の大きな関心は、低温酸化によってシリコン酸化膜/SiC 界面の界面準位密度を低減させ得るのかどうかという点である。図 7 に High-Low 法と呼ばれる電気容量測定法を利用して計測した界面準位密度を示す。比較のために、1300°C での通常の酸化法で作製した界面の

特性も合わせてしめしている。両者間に有意の差は見出せない。これらの結果から、酸化温度を 850°C に低下しても、界面準位は大きく減少はしないことが示唆される。

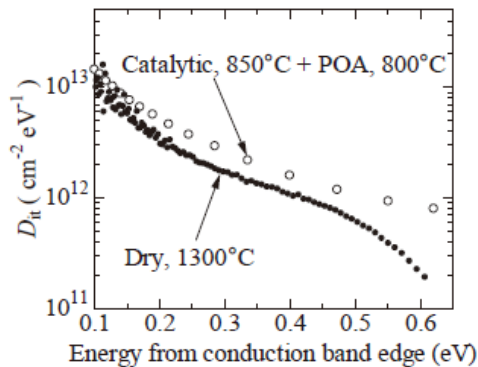


図7 通常の方法で 1300°C にて酸化したものと酸化触媒を用いて 850°C で酸化したシリコン酸化膜/SiC 界面の界面準位密度の比較

(3) 工業的手法開発に向けた基礎検討

図 3(a) に示した実験系は研究には有効であるが、工業的にそのまま応用することは困難である。触媒効果による酸化を工業的に利用する方法を構築するには、機能性酸化物と参加対象となるウェーハをどこまで距離を置いて配置できるかにかかっている。

図 5 に示した酸化実験を 1000°C まで昇温して行った結果、酸化の増速効果は飽和する、あるいはむしろ減少する傾向があることがわかった。これは、昇温しすぎると酸化触媒の性状が変化し、触媒効果が低下するためと考えられる。この現象を回避し、より高温での酸化でも触媒効果を利用するためには、触媒の温度とウェーハの温度を個別に設定する三温度法などの手法の開発が必要になってくる。そのためにも、酸化物とウェーハ間の距離をどこまで大きくできるかを調査する必要がある。

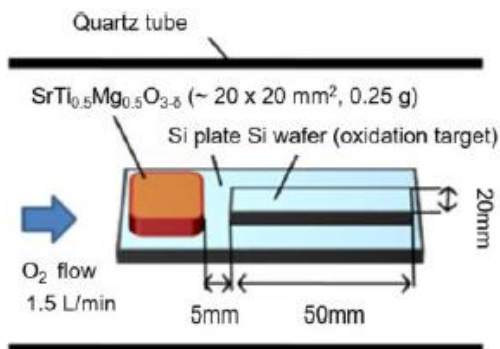


図8 触媒効果の有効距離を求めるための実験系

この調査を行うために、図 8 に示す実験系を構築して研究を進めた。触媒となる酸化物とウェーハを隣接して配置して酸化を実施し、ウェーハ表面に形成される酸化膜の厚さの分布から有効長、つまり酸素原子の拡散長を求めることとした。

図 9 に実験結果を示す。この結果から、増速酸化の有効長は 25 mm 程度であり、触媒酸化物とウェーハを完全に分離して配置するのは大気圧下での酸化を考える限り困難であると言える。

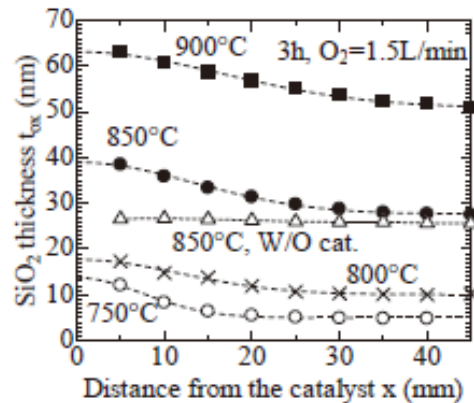


図9 図8の実験系で酸化によってSi表面に形成されたシリコン酸化膜の厚さの分布

(4) 総括

- 機能性酸化物による酸素原子の生成効果を利用して SiC の酸化に要する活性化エネルギーを 2.1 eV から 1.5 eV まで低下させることができ、その結果、800°C という低温における酸化速度を従来法の 100 倍程度まで大きくできる。

- 触媒を用いた低温酸化で形成したシリコン酸化膜/SiC 界面の電気特性は、1300°C での通常酸化で形成したものと同等である。

- 触媒酸化の有効長は、大気圧下では数 mm 程度である。そのため、工業的利用にはこの点を考慮した新たな手法の開発が必要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

① H.-F. Sun, Akihiro Ikeda, Tanemasa Asano, Evaluation of effective length of the enhanced oxidation of active oxygen produced using $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ catalyst for low-temperature oxidation, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 57, 04FB09~04FB09 (2018).

<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.04FB09>

② Li Li, Akihiro Ikeda, Tanemasa Asano, Enhanced Low-Temperature Oxidation of 4H-SiC Using $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$, Materials Science Forum, 査読有, Vol. 897,

pp. 356-359 (2017).
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.897.356>

③Li Li, Akihiro Ikeda, Tanemasa Asano, Enhanced thermal oxidation using $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-d}$ catalyst and its application to 4H-SiC, Workshop Digest of Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices, 査読無, 2016, pp. 442-445.

④Li Li, Akihiro Ikeda, Tanemasa Asano, Low temperature oxidation of 4H-SiC using oxidation catalyst $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-d}$, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, 108001-1 - 3 (2016).
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.108001>

⑤Li Li, Akihiro Ikeda, Tanemasa Asano, Enhanced oxidation of Si using low-temperature oxidation catalyst $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-d}$, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, 06GJ05-1 - 5 (2016).
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.06GJ05>

[学会発表] (計 4 件)

① H.-F. Sun, Oxidation Enhancement Characteristics of $\text{SrTi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ Catalyst for Low Temperature Gate Oxide Formation, International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会), 2017年9月, Sendai.

②Li Li, Enhanced Thermal Oxidation of 4H-SiC Using $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-d}$ Catalyst, International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会), 2016年09月27日~2016年09月29日, Tsukuba.

③Akihiro Ikeda, Enhanced Oxidation of 4H-SiC Using $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-d}$ Catalyst, European Conference on Silicon Carbide & Related Materials (国際学会), 2016年09月26日~2016年09月29日, Halkidiki, Greece.

④ Akihiro Ikeda, Enhanced thermal oxidation using $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-d}$ catalyst and its application to 4H-SiC, Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices(国際学会), 2016年07月04日~2016年07月06日, Hakodate,

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅野種正 (ASANO, Tanemasa)
九州大学・大学院システム情報科学研究
院・教授
研究者番号 : 5 0 1 2 6 3 0 6

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

池田晃裕 (IKEDA, Akihiro)
九州大学・大学院システム情報科学研究
院・助教
研究者番号 : 6 0 3 1 5 1 2 4

黎 晓红 (LI, Xiaohong)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授
研究者番号 : 3 0 3 2 6 4 5 9

(4) 研究協力者

高尾隆之 (TAKAO, Takayuki)
九州大学・大学院システム情報科学研究
院・技術職員

黎 力 (LI, li)

九州大学・大学院システム情報科学府・
博士課程