

プロジェクト名：SiC 半導体の酸化メカニズム解明に関する研究

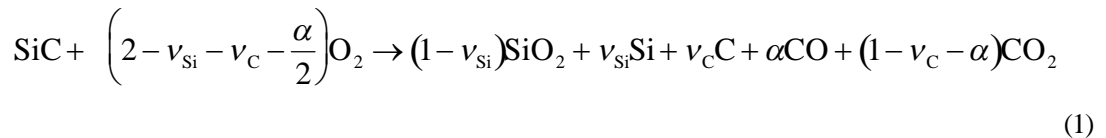
プロジェクト代表者：土方 泰斗（理工学研究科・准教授）

1 研究概要

本研究では、熱酸化によって SiO₂ 膜の形成が可能な唯一のワイドギャップ半導体である炭化ケイ素(SiC)半導体を取り上げ、その酸化メカニズムを明らかにすることを目的としている。既に Si の酸化メカニズムを説明している“界面 Si 原子放出現象”に基づき、SiC の酸化に対し、Si と C の両方の放出過程を考慮して酸化モデルを構築する。提案した酸化モデルに基づき酸化膜成長速度のシミュレーションを行い、その場観察分光エリブソメータで得られた実測データと突き合わせてモデルの妥当性を検証していく。今回、様々な酸化温度における酸化膜成長速度に対し適用を試み、その結果、Si 面、C 面共に全ての酸化温度における全膜厚領域の酸化膜成長速度データを再現することがわかった。実測値とのフィッティングによって求めたパラメータの温度依存性から、これらの活性化エネルギーが妥当な値であることを確認した。また、放出 Si,C,O 格子間原子の酸化膜深さ方向濃度分布を計算し、酸化温度によってそれらの分布がどのような変化するかを調べ、界面準位密度の温度依存性と比較検討した。

2 計算方法

Si および C 原子放出モデルによると、酸化界面において、SiC 基板を構成する原子の内、一部の Si 並びに C 原子が格子間原子として酸化膜中に放出される。すなわち、SiC 酸化の反応式は以下のよう



ここで、 v 及び α はそれぞれ、界面放出確率とCO分子の生成率を示し、下付文字Si,Cは当該原子に対する値を示す。Si,C,O格子間原子の酸化膜中での濃度分布の計算には、これらの格子間原子に対する拡散方程式を適用する。

SiおよびC原子放出モデル[4,5]は、Si原子とともにC原子が酸化界面から酸化膜に放出され、これらが界面付近において蓄積され、界面酸化反応を妨げることを仮定している。そこで、界面反応係数 k を、Si格子間原子の界面濃度(C_{Si}^{I})の減少関数と、C格子間原子の界面濃度(C_{C}^{I})の減少関数の積として表す。すなわち：

$$k = k_0 \left(1 - \frac{C_{\text{Si}}^{\text{I}}}{C_{\text{Si}}^{\text{O}}}\right) \left(1 - \frac{C_{\text{C}}^{\text{I}}}{C_{\text{C}}^{\text{O}}}\right) \quad (2)$$

ここで、 C^{O} 及び k_0 はそれぞれ、酸化膜中の格子間原子の飽和溶解度、格子間原子の蓄積の無い場合の界面反応係数(真性界面反応係数)を示し、上付文字‘I’は酸化界面に位置することを意味する。酸化膜成長速度を、Si,C,O格子間原子の拡散方程式並びにそれらの境界条件から数値計算を用いて求めた。その際、Si酸化膜に関するパラメータはSi酸化によって求めた値と同値とし、C格子間原子に関するパラメータは酸化膜成長速度の計算値と実測値のフィッティングにより求めた。Si,C,O格子間原子の酸化膜深さ方向濃度分布は、ここで求めたパラメータを用いて計算した。計算についての詳細は文献[4]に記載されている。

3 実験結果と考察

図 1.に、様々な酸化温度における C 面酸化膜成長速度の膜厚依存の実測値 (○) と Si 及び C 原子放出モデルによる計算値 (実線) を示す。図より、Si および C 原子放出モデルは、どの酸化温度においても成長速度データを全膜厚領域において忠実に再現していることがわかる。なお、Si 面に対しても同様に、全ての測定温度に対する酸化膜成長速度が忠実に再現された。

C 面および Si 面に対する真性界面反応係数のアレニウスプロット (図略、文献[6]参照) から、Si 面の同係数の活性化エネルギーは C 面のそれより高いことがわかった。このことは、放射光光電子分光法による実験結果[7]や、第一原理計算による理論予測[8,9]と一致した。

図 3.に、C 面酸化膜成長速度とのフィッティングから得られたパラメータを用い、酸化温度 1000, 1100, 1200°Cにおける Si および C 格子間原子の酸化膜深さ方向濃度分布を見積もった結果を示す。何れの酸化温度においても、酸化膜厚は 50 nm に統一した。図に示されるように、C 格子間原子は界面からの距離に対しほぼ一定であるが、これは C 格子間原子の拡散係数が大きいことに起因している。また、界面付近の濃度に注目すると、Si 原子は温度依存性が小さいのに対し、C 原子は温度の上昇と共に界面濃度が増加していることが分かる。

我々が過去に行った分光エリプソメトリによる界面層の光学的分析結果[10]によると、界面層は、厚さ約 1 nm の SiO₂ および SiC よりも屈折率の高い層であり、屈折率・消衰係数の波長分散形が SiC のそれと等しく、屈折率の値は界面準位密度 (D_{it}) と相関関係にあることが明らかになっている。以上のことから、界面層は、酸化界面から SiC 側に位置し、格子間原子を含む SiC 層あるいは歪んだ SiC 層のような SiC の変成した層で構成されていることや、その変成の度合いに応じて D_{it} が決定されることが示唆された。Si および C 原子放出モデルの原子放出が、酸化膜側だけでなく SiC 側にも起きていると考え、上述の見解が良く説明できる。また、C 面ドライ酸化で作製した MOS キャパシタに対して D_{it} の酸化温度依存性を調べたところ[10]、酸化温度の増加と共に D_{it} が増加した。これを図 2.の結果と対比させると、 D_{it} は C 格子間原子の界面濃度と相関がある。

参考文献

- [1] T. Yamamoto, Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7803 (2008).
- [2] K. Kouda, Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida: Technical Digest of ICSCRM2009, Nürnberg, Tu-P-40.
- [3] M. Uematsu, H. Kageshima, and K. Shiraishi: J. Appl. Phys. **89**, 1948 (2001).
- [4] Y. Hijikata, H. Yaguchi and S. Yoshida: Appl. Phys. Express **2**, 021203 (2009).

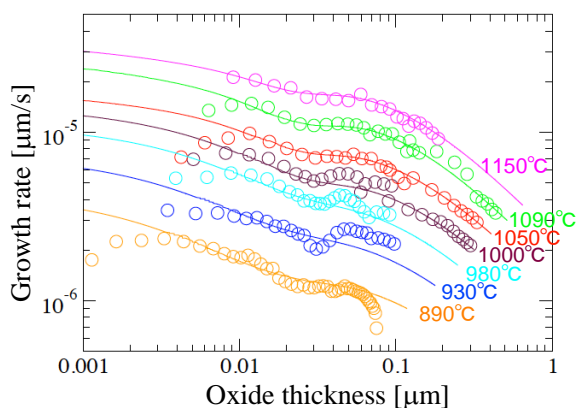


図 1. C 面酸化膜成長速度の酸化膜厚依存の実測値と計算値

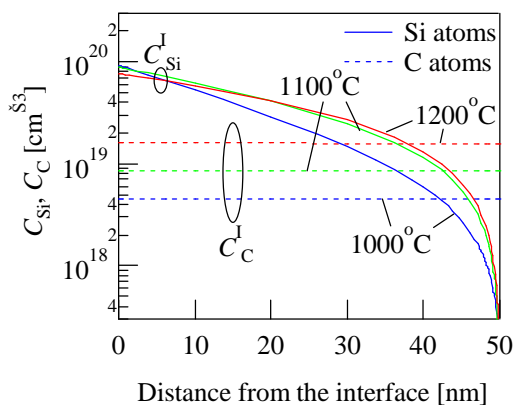


図 2. 様々な酸化温度における Si および C 格子間原子の酸化膜深さ方向濃度分布の計算結果 (C 面、酸化膜)

- [5] Y. Hijikata, H. Yaguchi and S. Yoshida: *Mater. Sci. Forum* **615-617**, 489 (2009).
- [6] Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida: *Mater. Sci. Forum* **645-648**, 809 (2010).
- [7] C. Virojanadara and L. I. Johansson: *Surf. Sci.* **505**, 358 (2002).
- [8] A. Gavrikov *et al.*: *J. Appl. Phys.* **104**, 093508 (2008).
- [9] T. Ohnuma *et al.*: *Mater. Sci. Forum* **600-603**, 591 (2009).
- [10] H. Hashimoto *et al.*: *Appl. Surf. Sci.* **255**, 8648 (2009).