

炭化けい素半導体 MOS 構造の  $\gamma$  線照射効果とそのメカニズム

吉川 正人<sup>†</sup>      大島 武<sup>†</sup>      伊藤 久義<sup>†</sup>      梨山 勇<sup>†</sup>  
 高橋 芳宏<sup>††</sup>      大西 一功<sup>††</sup>      奥村 元<sup>†††</sup>      吉田 貞史<sup>†††</sup>

## Effects of Gamma-Ray Irradiation and the Mechanisms on Electrical Characteristics of SiC Metal-Oxide-Semiconductor Structures

Masahito YOSHIKAWA<sup>†</sup>, Takeshi OHSHIMA<sup>†</sup>, Hisayoshi ITOH<sup>†</sup>,  
 Isamu NASHIYAMA<sup>†</sup>, Yoshihiro TAKAHASHI<sup>††</sup>,  
 Kazunori OHNISHI<sup>††</sup>, Hajime OKUMURA<sup>†††</sup>,  
 and Sadahumi YOSHIDA<sup>†††</sup>

あらまし 宇宙環境で使用される半導体素子には、高温での素子動作ばかりでなく強い耐放射線性が要求される。今回我々は、広いバンドギャップをもつ炭化けい素半導体を用いて作製した MOS 構造素子の  $\gamma$  線照射効果を調べた。また酸化膜中の電荷分布の照射による変化も併せて調べ、 $\gamma$  線照射効果のメカニズムを追求した。

キーワード 炭化けい素, 6H-SiC, MOS,  $\gamma$  線, 固定電荷, 界面準位

## 1. まえがき

強い電離放射線の存在する宇宙環境で使われる人工衛星、惑星探査機などの開発が進むにつれ、放射線環境下でも安定に動作する実装密度の高い半導体素子の研究・開発が望まれるようになってきている。また、原子力・核融合システムの高機能化と高信頼化のためには、過酷な放射線場で安定に長期間動作する半導体素子・センサの開発が不可欠である[1]。

一方、これら放射線場での使用が想定される半導体素子は、高温での動作、あるいは高温環境下での使用を同時に要求される場合が多い[2]。例えば、人工衛星

に使われる実装密度の高い集積回路や、パワートランジスタやパワーICを用いた電源回路は、衛星内部でかなり大きなスペースを占有するので高集積・低重量化が求められている。しかしながら、素子動作による熱発生の問題があるので、シリコン単結晶(Si)を主体とする現在の半導体素子では、高集積・低重量化の実現には限界がある。また、原子炉や核融合炉の近傍で使われる半導体センサ類等は、高温の放射線環境での使用が前提となっており、放射線と熱の問題を同時に解決するため使用温度限界の高い耐放射線性素子の開発が待たれている。

炭化けい素単結晶(SiC)は、Siに匹敵する電子移動度、高い飽和ドリフト速度、大きな禁制帯幅をもつ、化合物半導体である[3]。禁制帯幅が広いため理論上500°Cを超える高温でも半導体としての性質を示すこと、II-VI族やIII-V族の化合物半導体に比べて、化学的に極めて安定でしかも伝導型の制御が可能であること、熱伝導率が高いこと、格子定数が小さいので原子核の変位損傷を起こす放射線エネルギーのしきい値が高く欠陥導入率が低いこと[4]、そして、結晶表面をSiと類似した手法で熱酸化することにより良好な絶縁物であ

<sup>†</sup> 日本原子力研究所高崎研究所, 高崎市

Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Radiation chemistry Research Establishment, 1233, Watanuki, Takasaki-shi, 370-12 Japan

<sup>††</sup> 日本大学電子工学科, 船橋市

Nihon University, 7-24-1, Narashinodai, Funabashi-shi, 274 Japan

<sup>†††</sup> 電子技術総合研究所, つくば市

Electrotechnical Laboratory, 1-1-4, Umezono, Tukuba-shi, 305 Japan

<sup>††††</sup> 埼玉大学, 浦和市

Saitama University, 225 Shimo-Ohkubo, Urawa-shi, 228 Japan

る  $\text{SiO}_2$  膜が作製できること, などの理由から, ダイアモンドと共に高周波パワーデバイスや, 耐熱・耐放射線性素子(ハードエレクトロニクス)を実現するための材料として古くから注目されてきた。1980年代後半の昇華法や化学気相成長(CVD)法による SiC 成長技術の飛躍的な発展により[5], 素子作製に必要な大面積単結晶が比較的容易に作製できるようになってからは, 素子作製の基本となる pn ジャンクションやショットキーダイオード[6]ばかりでなく, SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の形成を行った Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) キャパシタや MOS トランジスタ等の素子作製が盛んに試みられ, 電流電圧[7], キャパシタンス-電圧 ( $C-V$ )[8], コンダクタンス-電圧特性[9]などの素子特性が測られ, 多方面でプレーナー構造素子や集積回路作製の可能性が追求されるようになった。Si では, 実装密度の高い集積回路の作製技術が, SiO<sub>2</sub>/Si 界面の改良によって実現したことはよく知られているが, SiC も, その酸化膜や界面の性質を十分把握してプロセス技術の開発を行えば, 耐熱・耐放射線性半導体素子を実現する電子材料になる可能性を秘めている。SiC MOS 構造に我々が注目する理由はここにある。

日本では自動車や航空機のエンジン, あるいは原子炉近傍の高温環境下でも動作する半導体素子を用いて各種システムを導入したいという希望が多く, SiC に対する研究も耐熱性半導体素子という観点から素子特性の評価を行ったものが多い。SiC は耐放射線性に優れると言われてきたが, SiC 素子の耐放射線性を追求した研究はほとんどなく, 酸化膜と炭化けい素単結晶の界面(SiO<sub>2</sub>/SiC 界面)などの素子構造に起因する評価はあまり行われていないのが現状である。従って, 非常に強い放射線場で使用できる動作温度限界の高い SiC 素子を我々が作製開発していくためには, SiC 単結晶と素子構造, 特に素子作製の基本となる MOS 構造界面への照射効果の研究を, 耐熱性の研究成果を常に踏まえながら行っていくことが重要であると考えられる。

我々はこれまでに, 立方晶炭化けい素(3C-SiC) MOS 構造の照射効果[10], [11], ならびに, 六方晶炭化けい素(6H-SiC) MOS 構造の照射効果を[12],  $\gamma$  線を用いて調べてきた。この報告では, 6H-SiC MOS 構造の  $\gamma$  線照射効果の一つである Total Dose Effect (累積線量効果) について調べた結果を報告する。また, 6H-SiC MOS 構造の酸化膜中にトラップされた電荷の深さ方向分布の照射による変化についても併せて調べ, SiO<sub>2</sub>/6H-SiC 界面の電気特性に及ぼす累積線量効果のメカニ

ズムに言及する。

## 2. 実 験

実験に用いた 6H-SiC 結晶は, 直径 1 インチで n 型の無色透明な市販の単結晶を, 5 mm×5 mm 角に切断したものをを用いた。この単結晶基板の表面を有機洗浄した直後に 1100°C の酸素中に水素を吹き込んで生成した高温水蒸気で酸化を行い(水素燃焼酸化), その単結晶表面を犠牲酸化した。その酸化膜を 3% の薄いフッ酸を用いて剝離して清浄表面を露出させた後, 6H-SiC 基板のシリコン面に対して, 1100°C で 1 時間の水素燃焼酸化を再度行い, 20 nm の厚さのゲート酸化膜を形成した。酸化終了時に試料を反応管から引き出し, 試料温度を室温まで急速冷却し, SiO<sub>2</sub>/6H-SiC 界面付近の化学反応を中断させた。酸化直後の熱アニール(Post oxidation annealing)は酸化膜中の固定電荷や界面準位量を減少させることがあるが[13], 今回の実験では, 酸化方法や面方位が SiO<sub>2</sub>/6H-SiC 界面の照射効果に与える影響を明確にすることを目的としているため, これを行っていない。6H-SiC カーボン面に対しても, 1100°C で 10 分間の酸化を同様にを行い, 30 nm のゲート酸化膜を作製した。ゲート酸化膜を作製直後, アルミニウム (Al) を蒸着して直径 0.5 mm の電極をもつ MOS 構造を形成した。また, オーミック電極は, 裏面表層に成長した酸化膜を除去してから, 露出した 6H-SiC 基板表面上に Al を蒸着して作製した。

得られた 6H-SiC シリコン面およびカーボン面に作製した MOS キャパシタは, アルゴン雰囲気中室温で <sup>60</sup>Co- $\gamma$  線によって最大 530 kGy (SiO<sub>2</sub>) まで照射した。吸収線量率は 8.8 kGy (SiO<sub>2</sub>)/h である。照射中は MOS キャパシタのゲートおよびオーミック電極を短絡したが, バイアス効果を調べるときは, バイアス電圧を照射中試料に印加した。また照射を行うときは, MOS キャパシタを厚さ 2 mm の Al 板で挟んだまま照射し, MOS 構造酸化膜内部で照射中に発生する 2 次電子の電子平衡状態が保たれるよう配慮した[14]。

6H-SiC MOS 構造の  $C-V$  特性は,  $C-V$  プロッタ-hp4280A (横河ヒューレットパッカー社製) および高速過渡応答容量計 DA-1500 (堀場製作所製) を用いて周波数 1 MHz, 室温, 暗状態で測定した。また SiO<sub>2</sub>/6H-SiC 界面近傍の結晶中の不純物濃度を決定するため, 未照射試料のキャパシタンス-パルス電圧特性 (Pulse  $C-V$  特性) も併せて測定した。

### 3. 照射実験の結果

#### 3.1 6H-SiC シリコン面に作製した $\gamma$ 線照射 MOS 構造の $C-V$ 特性

図1に、シリコン面に作製した酸化膜をもつ MOS 構造に正バイアスを印加しながら  $\gamma$  線照射を行ったときの高周波  $C-V$  特性の代表例を示す。図中の破線は理論  $C-V$  曲線であり、記号、 $C_{fb}/C_{ox}$ 、および  $C_{mg}/C_{ox}$  は、フラットバンドおよびミッドギャップ条件に対応する容量を酸化膜容量 ( $C_{ox}$ ) で正規化した値を示す。これらの値は、基板の不純物濃度が  $5.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の均一な不純物濃度をもつと仮定して計算されたが、この基板濃度は Pulse  $C-V$  測定から導かれた  $C^2-V$  プロットの傾きから求めた。6H-SiC MOS 構造の  $C-V$  特性は反転特性を示さない。これは多くの筆者によって報告されているように、6H-SiC のバンドギャップが 2.86 eV と広いため、価電子帯から伝導帯まで室温で熱励起される電子の数が極めて少ないためである[15]。また  $C-V$  曲線が、理論  $C-V$  曲線の右側に位置しており、照射前の酸化膜中に負の固定電荷が蓄積している。

$\gamma$  線照射を行うと、 $C-V$  曲線はゲート電圧軸に沿って負電圧方向にわずかにシフトした。しかしながら、 $C_{fb}/C_{ox}$  および  $C_{mg}/C_{ox}$  に対応するそれぞれのゲート電圧の差、すなわちフラットバンド電圧 ( $V_{fb}$ )、および、ミッドギャップ電圧 ( $V_{mg}$ ) の差  $|V_{fb} - V_{mg}|$ 、(ストレッチアウト) の増大は見られなかった。図1では、未照射

のときに比べて、530 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) の  $\gamma$  線照射により、 $V_{mg}$  が約  $-0.75 \text{ V}$  シフトした。

一方、負バイアスを印加して照射した場合には、このような変化はあまり見られず、260 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) 未満の照射では照射前の  $C-V$  曲線と照射後のそれが一致する場合も見られた[12]。

#### 3.2 6H-SiC カーボン面に作製した $\gamma$ 線照射 MOS 構造の $C-V$ 特性

図2に、カーボン面に作製した酸化膜をもつ MOS キャパシタに正バイアスを印加しながら  $\gamma$  線照射したときの高周波  $C-V$  特性の代表例を示す。図中の破線や記号は図1と同様である。これらの値は、 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の均一な不純物濃度をもつと仮定して計算され、また基板濃度は Pulse  $C-V$  測定から導かれた。カーボン面に作製した MOS 構造の照射前の  $C-V$  特性も、シリコン面のそれと同様に反転特性を示さない。また  $C-V$  曲線が、理論  $C-V$  曲線の右側に位置することも同じである。しかしながら  $\gamma$  線照射を行うと違いが現れ、 $C-V$  曲線がゲート電圧軸に沿って正電圧方向に大きくシフトした。ストレッチアウトは 240 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) までは増大しなかったが、450 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) まで照射すると、緩やかな増大が見られた。 $V_{mg}$  は、450 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) の照射で  $+23.8 \text{ V}$  シフトした。

一方、負バイアスを印加しながら  $\gamma$  線照射を行ったときの結果を図3に示す。 $\gamma$  線照射により、 $C-V$  曲線がゲート電圧軸に沿って正電圧方向にシフトした。正

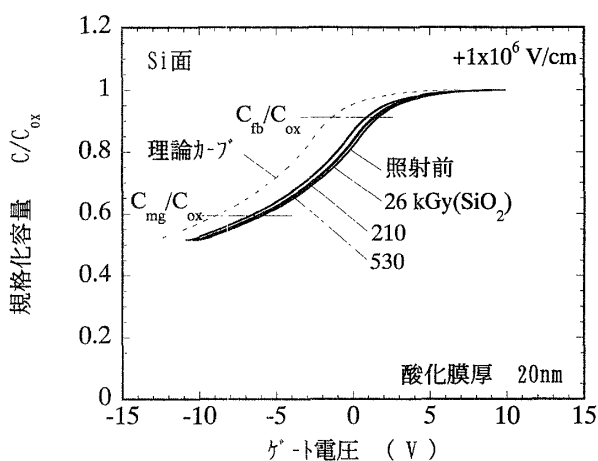


図1 6H-SiC シリコン面に作製した MOS 構造の  $C-V$  特性の  $\gamma$  線照射による変化。照射中に  $+1 \times 10^6 \text{ V/cm}$  の電界が酸化膜に印加されている

Fig. 1  $C-V$  characteristics of MOS structures on the silicon face of a 6H-SiC substrate irradiated with gamma-rays under the electric field of  $+1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ .

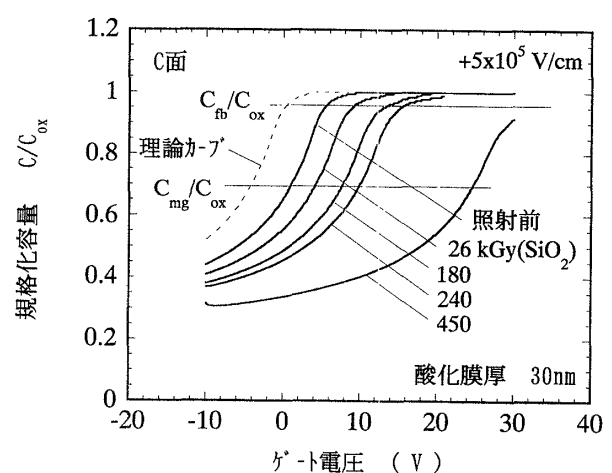


図2 6H-SiC カーボン面に作製した MOS 構造の  $C-V$  特性の  $\gamma$  線照射による変化。照射中に  $+5 \times 10^5 \text{ V/cm}$  の電界が酸化膜に印加されている

Fig. 2  $C-V$  characteristics of MOS structures on the carbon face of a 6H-SiC substrate irradiated with gamma-rays under the electric field of  $+5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ .

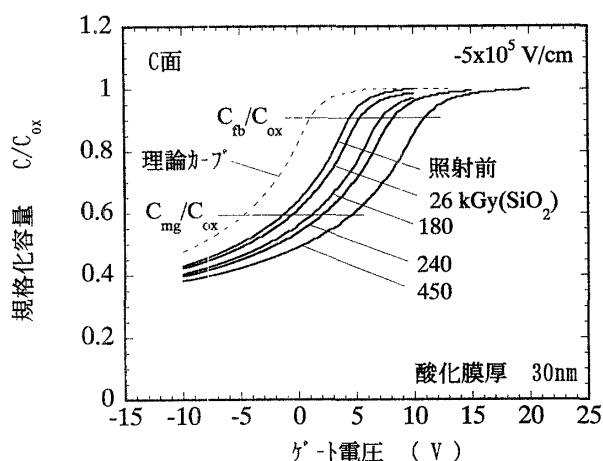


図3 6H-SiC カーボン面に作製した MOS 構造の  $C-V$  特性の  $\gamma$  線照射による変化。照射中に  $-5 \times 10^5$  V/cm の電界が酸化膜に印加されている

Fig. 3  $C-V$  characteristics of MOS structures on the carbon face of a 6H-SiC substrate irradiated with gamma-rays under the electric field of  $-5 \times 10^5$  V/cm.

バイアスを加えながら照射した場合とは異なり、ストレッチアウトの増大は見られなかった。印加電圧の極性に対する  $C-V$  曲線のシフトは、シリコン面に作製した MOS 構造の  $C-V$  曲線のそれとは異なっている。450 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) の照射で、 $V_{mg}$  が未照射のときに比べて約 +5.8 V シフトした。

#### 4. 累積線量効果の解析

$\gamma$  線は、界面準位や固定電荷ばかりでなくバルク欠陥も発生させる。今回の実験では、6H-SiC MOS キャパシタに最大 530 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) の照射を行ったが、6H-SiC バルク中の照射によって発生する欠陥 (照射欠陥) については無視できると考えられた。我々は 3C-SiC について電子線を照射しその欠陥量を調べているが、Si と異なり 3C-SiC は 10 MGy ( $\text{SiO}_2$ ) 以上の照射を行わない限り、顕著な照射欠陥の発生がないことが我々の ESR の研究からわかっている [16]。6H-SiC は 3C-SiC とは結晶形態が異なるが、原子間の結合エネルギーが 3C-SiC 同様極めて高い。当然のことながらその物理・化学特性は極めて類似しており、電子線や  $\gamma$  線を 6H-SiC に照射したときに発生する欠陥の発生に必要な吸収線量は、3C-SiC に匹敵する。従って今回の  $\gamma$  線照射実験で発生している  $C-V$  特性の電圧軸に平行なシフトやストレッチアウト (傾きの変化) は、放射線照射によって  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  界面付近に発生した固定電荷や界面準位の影響によるものであると考えられる。

#### 4.1 固定電荷の蓄積

実験結果が示すように、 $\gamma$  線照射を行ったときの  $C-V$  特性の変化は、そのほとんどが電圧軸に沿った横方向シフトである。そこで、これらの変化が  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  界面近傍に固定電荷が蓄積して生じたと仮定し、 $\gamma$  線照射によって蓄積した固定電荷量 ( $\Delta Q_{tc}$ ) を下式で計算した。

$$\Delta Q_{tc} = -\frac{C_{ox}}{A} \{ (V_{mg})^{post} - (V_{mg})^{pre} \} \quad (1)$$

ここで、 $C_{ox}$  は酸化膜容量、 $A$  は電極面積、 $(V_{mg})^{post}$ 、および、 $(V_{mg})^{pre}$  は、照射後、および、照射前のミッドギャップ電圧である。この式は、Si MOS 構造の照射効果を調べる場合に用いられている、固定電荷蓄積量の評価式と基本的に同じである。

式(1)を用いて 6H-SiC シリコン面上に作製した MOS 構造の  $C-V$  特性から計算した固定電荷量の吸収線量依存性を図 4 に、カーボン面上に作製した MOS 構造酸化膜中の固定電荷量のそれを図 5 に示す。シリコン面上に作製した酸化膜に正バイアスを印加すると、正の固定電荷が 10 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) を超えるところから徐々に増大することがわかる。一方、負バイアスを印加した場合には、正バイアスを印加した場合に比べ、正の固定電荷量の発生が極めて少ない。負バイアスを印加しながら照射した試料の中には、全く固定電荷の発生が認められないものも見受けられた [12]。

一方、図 5 に示す 6H-SiC カーボン面上に作製した酸化膜中の固定電荷の吸収線量依存性は、シリコン面のそれとは全く異なっており、印加されるバイアス極性にかかわらず、負の固定電荷が界面に蓄積しているのがわかる。

Si MOS 構造では、固定電荷の発生がバイアス極性に依存し、正バイアス印加により正の固定電荷が増大し、負バイアスの印加ではその発生が抑止されてしまうことが知られている。これは、照射によって発生した正電荷 (正孔あるいは  $\text{H}^+$  イオン) が、照射中に印加される正バイアスによって  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面へ移動し前駆体と相互作用して正の固定電荷を発生させるとするメカニズムで説明される [17]。

6H-SiC シリコン面上の酸化膜中に発生する固定電荷量のバイアス極性依存性は、Si MOS 構造のそれと類似しているが [12], [17], カーボン面上のそれは、Si MOS 構造の固定電荷のバイアス極性依存性とは異なっており、Si MOS 構造の固定電荷の発生メカニズムでは説明がつかないことがわかる。この点については 4.3

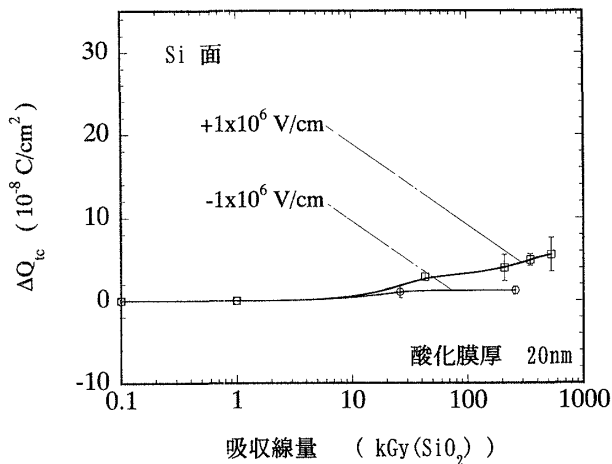


図4 6H-SiC シリコン面を用いて作製した MOS 構造酸化膜中の固定電荷量の吸収線量依存性

Fig. 4 Dependence of absorbed dose on the generation of trapped charges in oxide layers of MOS structures on the silicon face.

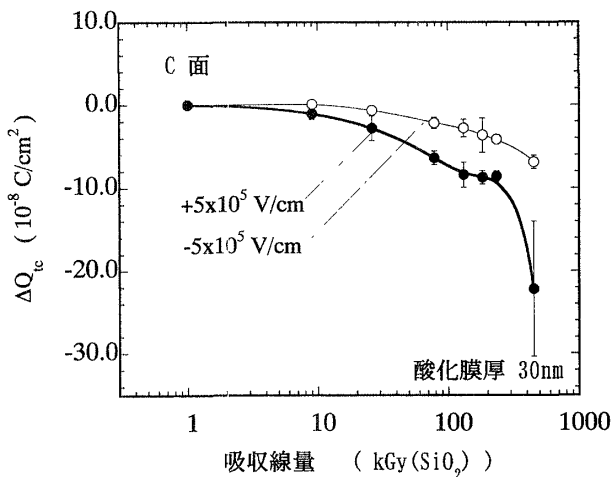


図5 6H-SiC カーボン面を用いて作製した MOS 構造酸化膜中の固定電荷量の吸収線量依存性

Fig. 5 Dependence of absorbed dose on the generation of trapped charges in oxide layers of MOS structures on the carbon face.

以降で考察を加える。

#### 4.2 界面準位の発生

バンドギャップ中の  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  界面近傍に界面準位が存在すると、その界面準位と 6H-SiC 基板の間では、多数キャリアの交換が行われ、 $C-V$  曲線のストレッチアウトを変化させるが、このときの時定数 ( $\tau$ ) は下式で計算される[18].

$$\frac{1}{\tau} = \sigma_i v n_i \exp\left(-\frac{E_g/2 - \Delta E_t}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 $\sigma_i$  は界面準位の捕獲断面積、 $v$  は多数キャリアの熱速度、 $n_i$  は、真性半導体のキャリア密度、 $E_g$  は

バンドギャップ幅、 $\Delta E_t$  は、バンドギャップ中に存在する界面準位のエネルギー、 $k$  はボルツマン常数、 $T$  は絶対温度である。6H-SiC 基板の  $\nu$  および  $n_i$  は、室温でそれぞれ約  $10^7 \text{ cm/s}$ 、 $10^{-6} \text{ cm}^{-3}$  程度である[18]。  $\sigma_i$  の値は、文献により異なっているが、未照射の 6H-SiC に対してはおよそ  $10^{-13} \text{ cm}^{-2}$  から  $10^{-18} \text{ cm}^{-2}$  の範囲であると考えられる[18], [19]。従ってバンドギャップ中央付近では、界面準位と 6H-SiC 基板間の多数キャリア交換の時定数  $\tau$  は  $10^{12} \text{ s}$  から  $10^{17} \text{ s}$  の範囲と計算される。この値は、バンドギャップ中央付近の界面準位が室温ではキャリアのやり取りをほとんど行わないことを示している。Si MOS 構造の  $C-V$  特性を極低温で測定すると、 $C-V$  特性は反転特性を示さず、また界面準位が存在するときは、Gray-Brown シフトを生じて室温のときよりも  $C-V$  特性が正のゲート電圧軸方向へ真横にシフトすることが知られている[20]。これは、界面準位に捕獲されたキャリアが凍結され時定数が長くなり、界面準位があたかも負の固定電荷のように振る舞うためである。図1から図3に示されている未照射の 6H-SiC MOS 構造の  $C-V$  曲線は、理論カーブに比べてすべて右側にシフトしており、界面準位が存在する Si MOS 構造を極低温で測定している状況と酷似している。従って、式(1)の前提となる電荷の蓄積が界面近傍で生じているという仮定が正しいとすれば、室温における未照射の 6H-SiC MOS 構造の界面には、負の固定電荷ばかりでなく、バンドギャップ中央付近の深いエネルギーレベルで負に帯電した、電荷のやり取りを行わない界面準位の存在が示唆される。この界面準位がアクセプタ型かドナー型かは現在のところはっきりしないが、6H-SiC MOS 構造の基板キャリア濃度が、 $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  を超えており、フェルミレベルの位置が伝導帯に極めて近い所にあることから、バンドギャップ中央の深いエネルギーレベルで負に帯電する界面準位は、アクセプタ型である可能性が高い。

一方、照射した試料に発生する界面準位に関する捕獲断面積を測定した例はなく、式(2)を用いた時定数の評価がすぐにはできない。しかしながら、図3に示すように、カーボン面上に作製した MOS 構造に対して 450 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) 照射した場合には、 $C-V$  特性の正電圧方向へのシフトとストレッチアウトが観測されており、室温でも基板との間でキャリアのやり取りができる界面準位が発生していることが示唆される。このような時定数の異なる界面準位の量やエネルギーレベルを正確に評価するためには、試料温度を上昇させて  $C-V$  測

定を行う必要があるが、試料の温度上昇は界面準位や固定電荷のアニーリングを引き起こすことがあり[21], その評価は難しくなる。

### 4.3 固定電荷の蓄積メカニズムの解析

近年, 6H-SiC MOS 構造の  $\text{SiO}_2$ /6H-SiC 界面近傍の酸化膜中に残留炭素を含むかなり厚い遷移層が存在することが論文等で指摘されている[22]. この残留炭素を含む層にはひずみや結合の不完全な原子があり,  $\gamma$  線照射を行うと界面準位や固定電荷に変化する前駆体はその内部に分布していると考えられる. 一方, これまでの考察から, 式(1)によって評価された 6H-SiC MOS 構造の酸化膜内部に発生する固定電荷の中には, 長い時定数をもつ界面準位も含まれている可能性のあることがわかった. 従って式(1)の成立の前提となる界面近傍に固定電荷が蓄積するという仮定の妥当性を検証し, かつ界面準位や固定電荷の照射による発生メカニズムを解明するためには, 酸化膜内部の固定電荷の深さ方向分布の照射による変化を調べることが極めて重要になる.

そこで, 本論文では 4.1 で述べた累積線量効果の中でも, 特異な挙動を示した 6H-SiC カーボン面上の酸化膜について, 酸化膜を斜めにフッ酸でエッチングする新手法(傾斜エッチング法)を用いて固定電荷の深さ方

向分布を調べ, その照射による蓄積メカニズムを追求した.

深さ方向分布を調べる試料の酸化膜は, 6H-SiC カーボン面の表面を  $1100^\circ\text{C}$  で 30 分間水素燃焼酸化して作製した. 膜厚は 100 nm である. 次にその酸化膜の表面全体を覆う Al 電極を蒸着し,  $+1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ , および,  $-1 \times 10^6 \text{ V/cm}$  の電界を印加しながら 190 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) まで  $\gamma$  線を照射した. 照射後, 蒸着した電極をリン酸で除去してから, 図 6 (a) に示すエッチング技術を用いて斜めの酸化膜を作製した. エッチングした後, その酸化膜の表面に図 6 (b) に示すようなストライプ状の電極を多数蒸着し, 膜厚だけが次第に変化していく MOS キャパシタを形成した. この試料を用いた酸化膜内部の電荷分布の解析法については, 別に詳細な報告がなされているのでここでは述べないが[23], [24], 斜めの酸化膜を用いて形成された MOS 構造の  $C-V$  特性から求められる  $V_{mg}$ , および, エッチング後の酸化膜厚  $x_0$  の関係が, 酸化膜内の電荷分布  $\rho(x)$  の関数として下式で表されることを利用して解析する[23], [24].

$$V_{mg}(x_0) = -x_0 \frac{Q_B}{\epsilon_0 \epsilon_{ox}} - \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_{ox}} \int_0^{x_0} (x_0 - t) \rho(t) dt + \varphi_B + \varphi_{ms} \quad (3)$$

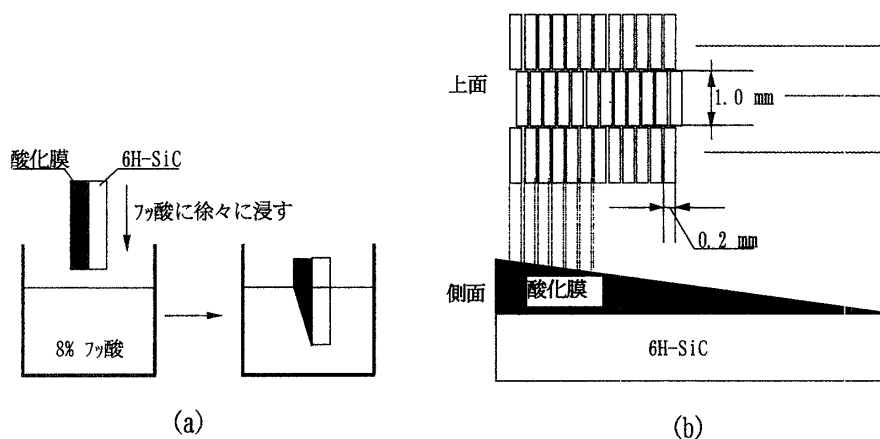


図 6 (a) エッチング方法. 8% 程度のフッ酸に徐々に浸す. 先にフッ酸に入った部分からエッチングされ, ある角度をもつ酸化膜が形成される  
(b) ある角度をもつ酸化膜を用いて作製する 6H-SiC MOS 構造. 斜めの酸化膜の表面にストライプ状の電極を蒸着することにより, 膜厚が次第に変化する MOS キャパシタが一度に作製される

Fig. 6 (a) Method of etching at an angle. Samples are immersed into diluted hydrofluoric acid of 8% at a constant speed to make an oxide layer at an angle.  
(b) Top and side view of MOS capacitors with the slant oxide on a 6H SiC substrate. The MOS capacitors in which the oxide thickness changes gradually are fabricated by making an array of gate electrodes on the surface of a slant oxide layer.

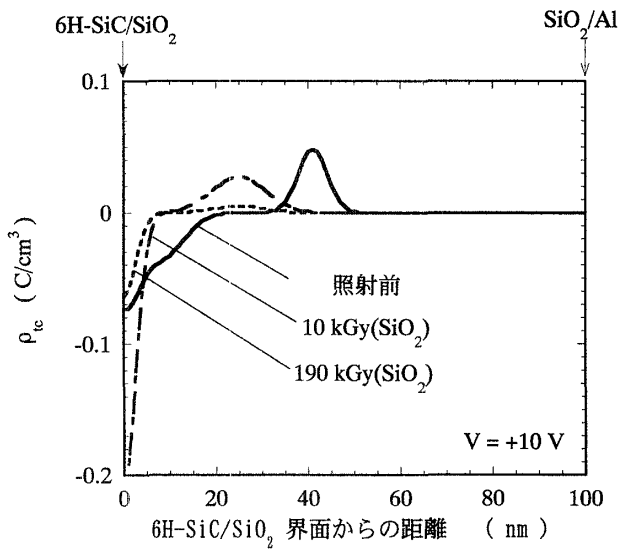


図7  $+1 \times 10^6$  V/cm の電界を酸化膜に印加しながら照射したときの固定電荷の深さ方向分布の変化  
 Fig. 7 Depth profile of trapped charges in oxide layer irradiated under the positive electric field of  $+1 \times 10^6$  V/cm.

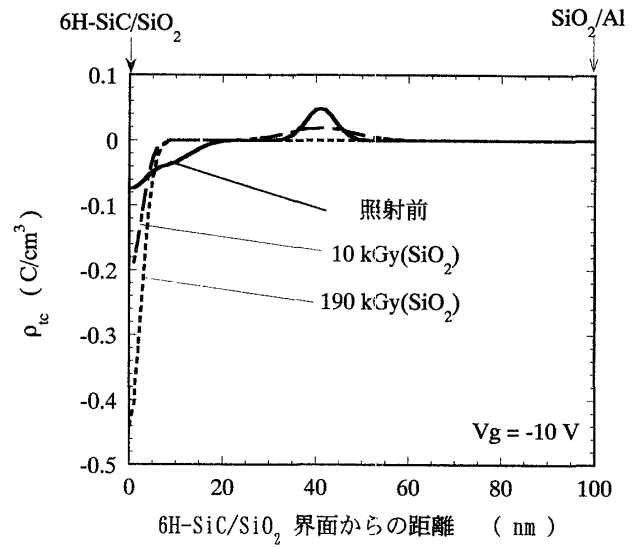


図8  $-1 \times 10^6$  V/cm の電界を酸化膜に印加しながら照射したときの固定電荷の深さ方向分布の変化  
 Fig. 8 Depth profile of trapped charges in oxide layer irradiated under the positive electric field of  $-1 \times 10^6$  V/cm.

ここで、 $\rho(t)$  は、 $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  界面から  $t$  の距離にある酸化膜中の電荷量、 $Q_B$ 、 $\varphi_B$ 、および、 $\varphi_{ms}$  は、それぞれ、ミッドギャップ条件での 6H-SiC 基板表面電荷、ミッドギャップ条件での 6H-SiC 基板表面電位およびゲート電極と 6H-SiC 基板の仕事関数差を表す電位差である。

図7および図8に、正および負バイアスを印加しながら 190 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) まで  $\gamma$  線を照射したときのカーボン面上に作製した酸化膜中の固定電荷の深さ方向分布の変化を示す。比較のため、未照射の酸化膜の実験結果についても併せて示した。

照射前には、 $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  界面には負の、界面から 40 nm 離れた酸化膜中には正の電荷が蓄積していることがわかる[24]、Si MOS 構造酸化膜では、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面に照射によって正の固定電荷のみが蓄積することを考えると、酸化膜内での電荷の蓄積状態が大きく異なっている。6H-SiC シリコン面上の未照射の酸化膜についても深さ方向分布を調べたが、その電荷分布はほぼ同じであった[24]。

図7に示すように、正バイアスを印加しながら  $\gamma$  線照射を行うと、10 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) では負の電荷が増大し、正の電荷が界面に近づくが、190 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) まで照射すると、いったん増大した負の電荷が再び減少して正の電荷が消失している。

一方、負バイアスを印加しながら照射すると、負の電荷は吸収線量が増えると共に増大するが、正の電荷

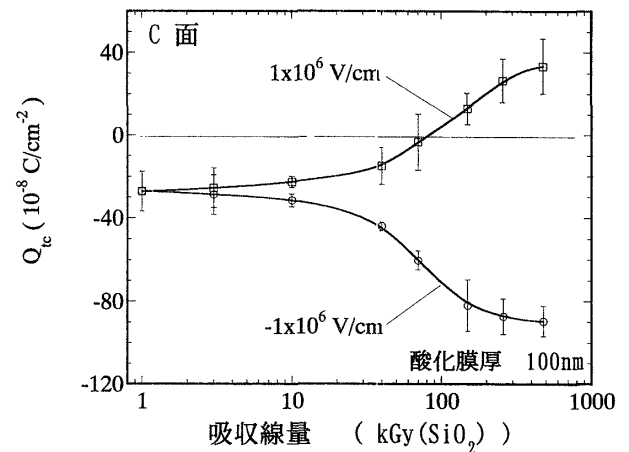


図9 6H-SiC カーボン面を用いて作製した MOS 構造酸化膜中の固定電荷量の吸収線量依存性  
 Fig. 9 Dependence of absorbed dose on the generation of trapped charges in oxide layers on the carbon face of MOS structures irradiated.

は  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  界面から 40 nm の位置で次第に減少し、190 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) の吸収線量では消失する。このように、6H-SiC MOS 構造の酸化膜内部には、極性の異なる電荷が異なった場所に蓄積しており、その深さ方向分布が照射中のバイアス極性により大きく変動することがわかる。

そこでこれらの電荷分布の変化が、 $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  界面近傍に蓄積すると仮定して計算される固定電荷の蓄積量 ( $\Delta Q_{tc}$ ) に与える影響を調べるため、6H-SiC カーボン面上に作製した 100 nm の酸化膜を用いて MOS 構

造を形成し、 $\gamma$ 線を照射して固定電荷の吸収線量依存性を調べた。固定電荷の計算には、式(1)を用いたが、求めた値に理論  $C-V$  曲線からのミッドギャップのシフト量を加え、蓄積電荷の絶対量 ( $Q_{sc}$ ) で示し、図7および図8の結果と対比させた。結果を図9に示す。正バイアスでは固定電荷が負から正に変化し、負バイアスでは負電荷が増大するなど、実験誤差の範囲内で、固定電荷の照射による変化が、酸化膜中における電荷の深さ方向分布の結果から説明できることがわかる。

## 5. 考 察

式(1)で固定電荷を計算する場合、界面に電荷が局在するような Si MOS 構造の場合には、極めて良い近似値を与えるが、図7あるいは図8に見られるような深さ方向分布をもつ場合には、式(3)が示すように界面に誘導される電位は距離の関数となる。式(1)で計算された電荷量 ( $C-V$  特性の横方向シフトが表すもの) は、深さ方向に分布する電荷と等価な電気的効果を与える実効的な界面電荷量としての意味合いしかない。酸化膜中に正および負の電荷が混在し、かつ、深さ方向に分布する 6H-SiC MOS 構造酸化膜の場合には、図9の結果から図7あるいは図8の電荷分布の変化を知ることができず、6H-SiC MOS 構造の照射効果のメカニズムを調べるためには、式(1)の解析では不十分であることがわかる。

### 5.1 6H-SiC MOS 構造の照射効果に及ぼす酸化膜厚の影響

図7において、正バイアスを印加しながら 10 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) の照射を行うと、負電荷がわずかに増大することから、正バイアスを印加しながら照射しても負電荷が界面近傍に発生することがわかる。また、いったん発生した負電荷が減少するのは、正バイアスによって界面近傍まで移動してきた正電荷が、負電荷の照射による増大を上回って蓄積するためであると考えられる。図9の結果でも、100 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) 前後の照射では固定電荷がなくなっており、図7の結果を裏づけている。

一方、図5に示すような 40 nm 未満の薄い酸化膜に  $\gamma$ 線が照射される場合には、図7および図8に見られるような  $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  界面から 40 nm 離れた所にある正電荷が存在しない。従って、界面へ移動する正電荷の量が減少して、正バイアス下の照射で発生する負電荷の増大だけが観測されたものと考えられる。

この負電荷の正体は、現在のところ明確ではない。Si MOS 構造の照射効果では、正バイアスを照射中に

印加すると界面準位の発生が促進されることはよく知られている[17]。このメカニズムは、照射によって酸化膜中で発生した正電荷 (正孔または水素原子) が正バイアスによって界面まで泳動し、前駆体と相互作用して界面準位を作ると説明されている。6H-SiC はバンドギャップが極めて大きいため、前述したように、バンドギャップ中央の界面準位が、室温では基板との間で電荷のやり取りを行わず、界面の固定電荷のように振る舞う。従って、この正バイアス下の照射で発生する負電荷は、照射によって酸化膜中に発生した正電荷 (正孔または水素原子)、あるいは、図7で示した界面から 40 nm の位置に蓄積する正電荷が、正バイアスによって界面に移動し、前駆体と相互作用して発生したアクセプタタイプの界面準位である可能性がある。

図8において、負バイアスを印加しながら照射を行うと負電荷が増大し、正電荷が次第に減少して消失する。また図5に示すように、40 nm 以下の薄い酸化膜中でも顕著に負電荷が増大する。これは、照射によって酸化膜中に発生した負電荷 (おそらくは電子) が界面に移動し、界面のトラップサイトにとらえられたものである可能性がある。電子は移動速度が極めて速いため、Si MOS 構造では界面の劣化にはほとんど寄与しないが、SiC MOS 構造では、 $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面にかなり厚い残留カーボンを含む構造の乱れた遷移層があると考えられており[22]、これらが電子のトラップサイトになっている可能性がある。また図8において、正電荷が 40 nm の所で減少し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}$  電極側へ移動しないのは、正電荷を捕獲するトラップサイトが 40 nm よりも離れた所には存在しないため、酸化によって発生した正電荷がトラップサイトから熱放出され、負バイアスによって  $\text{SiO}_2/\text{Al}$  電極側へ移動することにより消失しているとも考えられる。

### 5.2 6H-SiC シリコン面の照射効果

図4に示すように、正バイアスを印加しながら  $\gamma$ 線照射を行うと、正電荷が次第に増大する。6H-SiC シリコン面に作製した酸化膜中にも、 $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$  界面近傍に負の、界面から 40 nm 程度離れた酸化膜中には正の電荷が存在することがわかっている[24]。従って、印加された正バイアスにより酸化膜中に発生した正電荷 (正孔あるいは水素原子) が、界面に移動して蓄積しているものと考えられる。またカーボン面の実験結果からもわかるように、照射によって界面に蓄積するのは、正電荷ばかりではないと考えられるが、試料の酸化膜厚が薄いため界面へ供給される、正電荷量が少ないた



め、界面で発生する負電荷の量が、カーボン面に作製した酸化膜に比べて極めて少ないとも推定できる。

一方、負バイアスを印加しながら照射を行うと、図4に示すように正や負の電荷の発生がほとんど認められない。カーボン面の酸化膜では、負バイアスの印加により負電荷が多量に発生したが、この効果がSiO<sub>2</sub>/6H-SiC界面の遷移領域の影響によって説明できることを考えると、6H-SiCシリコン面に作製した酸化膜のSiO<sub>2</sub>/6H-SiC界面の遷移領域が、カーボン面に作製した酸化膜中のそれに比べ極めて薄い可能性もある。

図4と図5を比較する限り、固定電荷の吸収線量依存性からは、6H-SiCシリコン面上に形成したMOS構造の方が、カーボン面上に作製したそれに比べて、C-V特性の横方向シフトが少なく、耐放射線性が高いように見える。しかしながら、C-V特性の横方向シフトは、式(3)に示すように、正と負の電荷の発生量と発生位置の関数である。また、 $\gamma$ 線照射したときの正および負電荷の発生量は、酸化膜の作製方法に強く依存すると思われる。従って、シリコン面上に作製した6H-SiC MOS構造の耐放射線性も、酸化膜の作製手法によっては、なお変化する可能性が残されている。このことは、酸化膜の作製によってその内部に発生する正および負電荷の低減の研究こそが、耐放射線性の研究という観点からも極めて重要であることを示している。

## 6. む す び

6H-SiCシリコン面およびカーボン面を熱酸化すると、SiO<sub>2</sub>/6H-SiC界面には負の電荷が発生し、その界面から40 nm離れた酸化膜中には正の電荷が蓄積する。これら電荷の発生位置や量は、酸化膜の作製方法に強く依存すると考えられる。MOS構造におけるC-V特性のフラットバンド電圧や、MOSトランジスタのしきい値電圧は、これら正および負の電荷の位置や量に大きく依存する。 $\gamma$ 線照射は、これら電荷の位置や量を大きく変化させるため、これら電荷の存在が、6H-SiC MOS構造の照射効果を、Si MOS構造のそれに比べて複雑で不安定なものにさせている。また、熱酸化膜を用いて作製したSiC MOSトランジスタを、長時間高温で動作させた場合にも、これらの電荷の量や位置が大きく変化する可能性がある。 $\gamma$ 線照射効果の追求から、これら電荷の存在や性質がある程度明らかになったが、酸化膜を作製するときその内部に発生する正および負電荷を低減させる研究こそが、耐熱・耐放射線性SiC MOSトランジスタの開発という観点においても極めて

重要であると言える。

**謝辞** 本論文をまとめるにあたり、実験を精力的に実行してくれた日本大学電子工学科の根本規生君(現在宇宙開発事業団勤務)、ならびに、斎藤一成君(現在日立製作所勤務)に深く感謝します。

## 文 献

- [1] BULLTIN of THE ELECTRO TECHNICAL LABORATORY, "Special issue: Basic research on radiation-resistant semiconductors," vol. 58, no. 2, Feb. 1994.
- [2] J. M. McGarrity, F. B. McLean, W. M. DeLancey J. Palmour, C. Cater, and J. Edmond, "Silicon carbide JFET radiation response," IEEE. Trans. Nucl. Sci., vol. 39, no. 6, pp. 1974-1981, Dec. 1992.
- [3] G. L. Harris, "Properties of Silicon Carbide," INSPEC, the Institute of Electrical Engineers, London, 1995.
- [4] A. L. Barry, B. Lehmann, D. Fritsch, and D. Bräunig, "Energy dependence of electron damage and displacement threshold energy in silicon carbide," IEEE Trans. Nucl. Sci., vol. 38, no. 6, Dec. 1991.
- [5] S. Nishino, J. A. Powell, and H. A. Will, "Production of large area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices," Appl. Phys. Lett., vol. 42, no. 5, pp. 460-463, March 1983.
- [6] S. Yoshida, K. Sasaki, E. Sakuma, S. Misawa, and S. Gonda, "Schottky barrier diodes on 3C-SiC," Appl. Phys. Lett., vol. 46, no. 8, pp. 766-768, April 1985.
- [7] H. Daimon, M. Yamanaka, M. Shinohara, E. Sakuma, S. Misawa, K. Endo, and S. Yoshida, "Operation of Schottky-barrier field-effect transistors of 3C-SiC up to 400°C," Appl. Phys. Lett., vol. 51, no. 25, pp. 2106-2108, Dec. 1987.
- [8] J. N. Shenoy, J. A. Cooper, Jr., and M. R. Melloch, "Comparison of thermal oxidized metal-oxide-semiconductor interfaces on 4H and 6H polytypes of silicon carbide," Appl. Phys. Lett., vol. 68, no. 6, Feb. 1996.
- [9] T. Ouisse, N. Becourt, C. Jaussaud, and F. Templier, "Low-frequency, high-temperature conductance and capacitance measurements on metal-oxide-silicon carbide capacitors," J. Appl. Phys., vol. 75, no. 1, pp. 604-607, Jan. 1994.
- [10] M. Yoshikawa, H. Itoh, Y. Morita, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura, and S. Yoshida, "Effects of gamma-ray irradiation on cubic silicon carbide meta-oxide-semiconductor," J. Appl. Phys., vol. 70, no. 3, pp. 1309-1312, Aug. 1991.
- [11] Y. Yoshikawa, Y. Morita, H. Itoh, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura, and S. Yoshida, "Gamma-Ray Irradiation Effects on Cubic Silicon Carbide Metal-Oxide-Semiconductor Structure," Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV, Springer Proceedings in Physics, vol. 71, pp. 393-398,

- Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [12] M. Yoshikawa, H. Itoh, T. Ohshima, I. Nashiyama, H. Okumura, and S. Yoshida, "Effects of gamma-ray irradiation on formation of oxide-trapped charges in SiC MOS capacitor," *Inst. Phys. Conf. Ser.*, vol. 142, Chap. 4, pp. 741-744, 1996.
- [13] E. S. von Kamienski, A. Golz, J. Stein, and H. Kurt, "Characterization of Annealed Oxides on N-type 6H-SiC by High-and Low-frequency CV measurements," *Microelectronic Engineering*, vol. 28, pp. 201-204, 1995.
- [14] F. H. Attix, "Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry," Wiley-Interscience, vol. 11, Chap. 4, New York, 1984.
- [15] A. Suzuki, K. Maeno, N. Furui, and H. Matsunami, "C-V characteristics of SiC metal-oxide-semiconductor diode with a thermally grown SiO<sub>2</sub> layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 39, no. 1, pp. 89-90, July, 1981.
- [16] H. Itoh, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura, and S. Yoshida, "Radiation Induced Defects in CVD-Grown 3C-SiC," *IEEE. Trans. Nucl. Sci.*, vol. 37, no. 6, pp. 1732-1738, Dec. 1990.
- [17] P. S. Winokur, H. E. Boesch, Jr., J. M. McGarrity, and F. B. McLean, "Field- and time-dependent radiation effects at the SiO<sub>2</sub>/Si interface of hardend MOS capacitors," *IEEE. Trans. Nucl. Sci.*, vol. NS-24, no. 6, pp. 2113-2118, Dec. 1977.
- [18] P. A. Ivanov, A. O. Konstatinov, V. N. Pantelev, T. P. Samsonova, and V. E. Chelnokov, "Charge properties of an Al-SiO<sub>2</sub>-n-6H-SiC{0001}Si} MOS structure," *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 28, no. 7, pp. 668-672, July 1994.
- [19] E. Bano, T. Ouisse, L. Di Cioccio, and S. Karmann, "Surface potential fluctuations in metal-oxide-semiconductor capacitors fabricated on different silicon carbide polytypes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 21, pp. 2723-2724, Nov. 1994.
- [20] P. V. Gray and D. M. Brown, "Density of SiO<sub>2</sub>-Si interface states," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 31-33, 1966.
- [21] M. Yoshikawa, N. Nemoto, H. Itoh, I. Nashiyama, H. Okumura, and S. Yoshida, "Thermal annealing of interface traps and trapped charges induced by irradiation in oxides of 3C-SiC metal-oxide-semiconductor structures," *Mater. Sci. Eng. Section B*, vol. 47, issue 3, pp. 218-223, 1997.
- [22] B. Hornetz, H. J. Michel, and J. Halbritter, "AR-XPS studies of SiO<sub>2</sub>-SiC interfaces and oxidation of 6H-SiC single crystal Si-(001) and C-(00 $\bar{1}$ ) surfaces," *J. Mater. Res.*, vol. 9, no. 12, pp. 3088-3094, Dec. 1994.
- [23] K. Ohnishi, Y. Takahashi, S. Imaki, K. Okada, and M. Yoshikawa, "A Slant Etching Method to Analyze the Trapped Charge Distribution in the Insulators of MIS Structures," *The 21st International Symposium for Testing and Failure Analysis, Santa Clara, USA*, pp. 269-274, Nov. 1995.
- [24] M. Yoshikawa, K. Saitoh, T. Ohshima, H. Itoh, I. Nashiyama, S. Yoshida, H. Okumura, Y. Takahashi, and K. Ohnishi, "Depth profile of trapped charges in oxide layer of 6H-SiC metal-oxide-semiconductor structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 1, July 1996.  
(平成9年8月28日受付)

## 吉川 正人



昭54千葉工大・電気卒。昭56東工大・理工・電気修士了。同年原研・高崎入所。以来原子炉用電線類の健全性試験法に関する研究、宇宙用半導体材料・素子の耐放射線性に関する研究に従事。副主任研究員、応用物理学会会員。

## 大島 武



平1筑波大・第3学群基礎工卒。平6筑波大・工・物質工博士了。工博。同年原研特別研究生。平7原研・高崎入所。宇宙用半導体材料・素子の耐放射線性に関する研究に従事。応用物理学会会員。

## 伊藤 久義



昭57筑波大・第3学群基礎工卒。昭62筑波大・工・物質工博士了。工博。同年原研・高崎入所。宇宙用半導体材料・素子の耐放射線性に関する研究に従事。副主任研究員、応用物理学会会員。

## 梨山 勇



昭40早大・理工・応物卒。昭42同大応物修士了。理博。昭42電総研入所、平4原研・高崎入所。主任研究員、技術開発課長。宇宙用半導体材料・素子の耐放射線性に関する研究に従事。応用物理学会会員。

## 高橋 芳浩 (正員)



昭61日大・理工・電子卒。昭63同大大学院修士課程了。平1同大・理工・電子助手。現在、MIS形半導体素子の放射線照射効果、MIS構造絶縁膜内電荷分布測定、SiC-MOS構造に関する研究に従事。応用物理学会会員。

**大西 一功 (正員)**

昭39日大・二工・電気卒。昭41同大電気修士課程了。同年日大副手。以来水晶振動子、水晶発振回路、液晶の寿命、MOS構造のSi/SiO<sub>2</sub>界面、MNOS構造のメモリ効果、半導体素子に対する放射線照射効果等の研究に従事。現在、日大・理工・電子教授、工博。応用物理学会、電気学会、IEEE各会員。

**奥村 元**

昭54京大・理卒。昭56同大理化修士了。同年電総研入所。化合物半導体の結晶成長、物性評価の研究。特にワイドバンドギャップ半導体やそれらのヘテロ構造の研究に従事。工博。物理学会、化学会、応用物理学会各会員。

**吉田 貞史 (正員)**

昭42東大・工・物工卒。昭47同大工・物工博士了。工博。同年同大工学部助手。昭48電総研入所。平9埼玉大学教授。化合物半導体の結晶成長、物性評価の研究。特にワイドバンドギャップ半導体やそれらのヘテロ構造の研究に従事。応用物理学会会員。