

酸化中の Si 及び C 原子の SiC 層への放出現象における理論的検討

Theoretical studies for Si and C emission into SiC layer during oxidation

土方泰斗*, 矢口裕之*, 吉田貞史**

Yasuto HIJIKATA, Hiroyuki YAGUCHI, and Sadafumi YOSHIDA

To understand the structure of SiC–oxide interface more in detail, we propose a theory for calculating the depth profiles of Si and C emitted into SiC layer during oxidation. Simulations of the depth profiles of Si and C interstitials results in the structures analogous with those observed from a spectroscopic ellipsometry. To determine the diffusivities of Si and C interstitials, we performed capacitance–voltage measurements for examining the re-distribution profiles of nitrogen after oxidation. By comparing between observed and calculated profile, we obtained the self-diffusivity of C interstitials and confirmed that the proposed theory was appropriate to estimate depth profiles of Si and C interstitials emitted into SiC layer.

Keywords: oxidation, MOS structure, SiC–oxide interface, Si and C emission, interstitial, diffusivity.

1.はじめに

SiC パワーデバイスの中心的存在である MOSFET の実用化には、SiC/酸化膜界面におけるキャリア捕獲準位密度の低減化と酸化膜長期信頼性の向上が重要課題である。SiC の酸化メカニズムを明らかにすることはその有力な手がかりと成り得るが、SiC の酸化メカニズムは Si のそれと比べ良くわかっていない。我々は

以前の報告において、酸化中に酸化膜に放出した Si および C 原子が酸化界面反応を抑制するという考えに基づく酸化モデル、“Si および C 原子放出モデル”を提案し、このモデルを用いて全膜厚領域における酸化膜成長速度の酸化膜依存を、Si 面と C 面のいずれに対しても説明できることを示した¹⁾。ところでこの計算では、SiC 基板側への界面原子放出は考慮していなかったが、原子放出の原動力は界面近傍の応力であるため、実際は基板側へも放出していると考えられる。また、そのような基板側への原子放出によってできた層が、MOS 界面特性の低下をもたらしていることを示唆する実験データが得られている²⁾。以上のことから、本報告では、基板側へ放出された原子の拡散を計算し、その濃度プロファイルを求めてみた。

*埼玉大学 大学院理工学研究科数理電子情報部門
Division of Mathematics Electronics and Informatics, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570, Japan

**産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センター

Advanced Power Electronics Research Center, AIST, Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8568, Japan

(原稿受付日：平成 23 年 6 月 30 日)

2.計算方法

Fig. 1は、今回提案された計算モデルの概念図である。ここで、 t , α , x , X , および k_s はそれぞれ、酸化時間、酸化に消費された SiC 層と SiO₂ 膜厚の比

(0.44)、酸化界面からの距離（位置 $x=0$ は酸化と共に SiC層側へと移動する）、酸化膜厚および Si, C 原子の偏析係数（ SiO_2 中の溶解度(C^0)/SiC中の溶解度(C^1)）、下付文字は当該放出原子を示す。SiおよびC格子間原子に対する C^1 の値は報告されていないため、Siに対するSi原子の溶解度の値をSiCの C^1_{Si} とし、さらに $C^1_{\text{C}} = C^1_{\text{Si}}$ とした。 C^0 の値は、参考文献¹⁾から引用した。SiおよびC格子間原子の濃度 $C(x, t)$ に対する拡散方程式は以下のように表される³⁾、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \alpha \frac{dX}{dt} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 C および D はそれぞれ、放出格子間原子の濃度および拡散係数を示す。式(1)の右辺の第2項は、酸化に伴い酸化界面が移動していることを示している。関係式 $D = D^{\text{SD}}(N/C^1)$ と文献に記載されている自己拡散係数(D^{SD})の値⁴⁾を用いて、拡散係数 D の値を求めた。ここで、 N は4H-SiCの分子密度を示し、 $4.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。この系における境界条件は以下の2式のように書ける：

$$C(\infty, t) = 0, \quad (2)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_s \frac{dX}{dt} C(0, t) - \nu N \alpha \frac{dX}{dt}, \quad (3)$$

ここで、 ν は格子間原子の放出確率を示す。式(3)の右辺の第1項および第2項はそれぞれ、SiCから SiO_2 への格子間原子の偏析および格子間原子のSiC層への放出を意味する。ここで、Siに対するSi原子放出確率の上限である 0.275 ⁵⁾を ν_{Si} および ν_{C} の値として仮定した。酸化速度 dX/dt の値は、我々の過去の実験データ⁶⁾を用いた。式(1)–(3)をPDE solver⁷⁾を用いて数値計算により解いて、 $C_{\text{Si,C}}(x, t)$ を求めた。

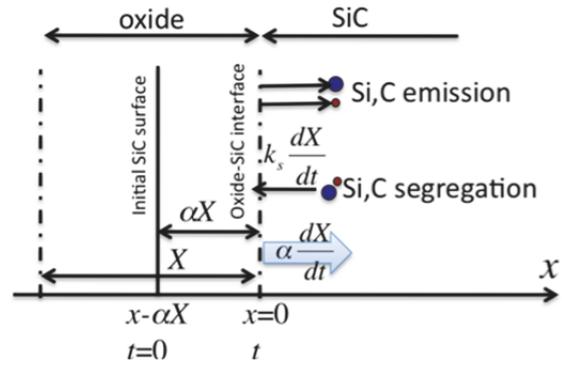


Fig. 1. Schema of calculation model.

3. 結果と考察

Fig. 2.は、 1100°C のドライ酸化中に SiC 基板側へ放出された(a)Si 格子間原子および(b)C 格子間原子の濃度プロファイル、酸化膜厚 $X=10, 20, 40 \text{ nm}$ 時点で Si 面と C 面に対して求めた結果を示している。図を見ると、格子間原子はどの場合でも補誤差関数状に分布し、Si 面では 1 nm 程度、C 面では 0.25 nm 程度の深さまで分布し、拡散距離は酸化膜厚にあまり依存しないことがわかる。拡散距離の大きさと、それが酸化膜厚にあまり依存しない事実は、分光エリプソメトリにより得られた高屈折率界面層膜厚の大きさとその酸化膜厚依存^{2,8)}とよく一致している。

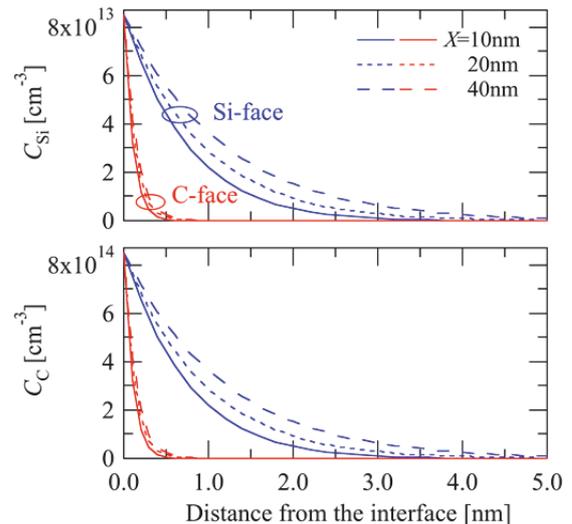


Fig. 2. Concentration profiles of (a) Si interstitials and (b) C interstitials in SiC substrate at $X=10, 20, 40 \text{ nm}$ for Si- and C-face.

Fig. 3は、酸化膜成長速度 dX/dt を $t=0$ の値に一定とした場合と、測定値を用いた場合に対し、酸化膜厚 $X=2, 10, 40$ nm 時点で Si 格子間原子の濃度プロファイル計算した結果である。図より、 dX/dt 一定の場合は濃度プロファイルに酸化時間による変化が全く見られず（注：図中の濃度曲線は完全に重なっている）、また、 dX/dt の値が減少するほど Si 原子の拡散距離が大きくなることがわかった。すなわち、僅か 2 nm の酸化膜成長で格子間原子の拡散距離は既に一定となっており、その飽和した拡散距離は酸化膜成長速度のみで決まることがわかった。

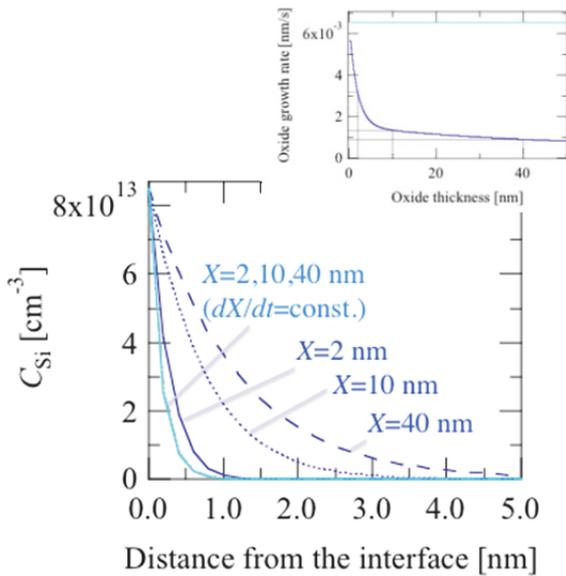


Fig. 3. Concentration profiles of Si interstitials in SiC substrate at $X=2, 10, 40$ nm in the cases $dX/dt=const.$ and measured values of dX/dt . The inset shows oxide growth rate as a function of oxide thickness.

ところで、計算に用いた自己拡散係数の値は文献 4) に掲載されていたものを使用したが、4–5 桁も大きい別の値の報告もある⁹⁾。さらに、同じ基板温度でも、酸化中はアニール中と比べ拡散係数が増加する現象（酸化増長拡散）が生じる可能性もある。そこで、Si および C 格子間原子のより正しい自己拡散係数を求めるため、窒素ドープ SiC 基板を用いて酸化後の窒素濃度深さ方向プロファイルの再分布を測定した。ここで、

C 格子間原子の拡散が窒素不純物の拡散と同じ過程で進むと考え、窒素不純物の拡散係数から C の自己拡散定数を推定することにした。窒素濃度のプロファイリングは、ショットキー接合に対する容量-電圧測定から求めた。

Fig. 4 のプロット点は、酸化膜厚 20 nm の時の窒素濃度の測定値を示す。図より、酸化界面付近に窒素原子が蓄積されている様子がわかる。このような濃度分布を計算によって再現するため、式(2)で $C(\infty, t)$ を SiC 基板の公称ドナー濃度 N_d に変更し、式(3)の νN を $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (SiO_2 の酸素の溶解度、即ち SiC 表面の酸素濃度) とした。析出係数 k_s はドナー濃度プロファイルの実測値とのフィッティングにより求めた。Fig. 4 中の青短破線と赤長破線はそれぞれ、文献 4) と 9) の値を用いて計算したドナー濃度プロファイルである。また、緑の実線は自己拡散係数を変化させて実験値へフィッティングした場合のカーブである。フィッティングにより求めた自己拡散係数を D_0^{SD} とすると、文献 4) の値は $D_0^{SD}/36$ に、文献 9) の値は $D_0^{SD} \times 1200$ に相当する。従って、Rüschenschmidt らが指摘したように⁴⁾、文献 9) の自己拡散係数の値は大きすぎるものが本実験でも確認された。文献 4) の値が正しいとしたとき、36 倍のずれが生じたことは、酸化中に酸化増長拡散現象が起きていたことを示唆していると言える。

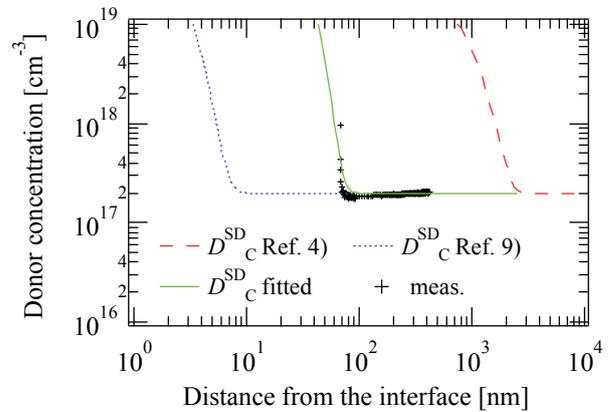


Fig. 4. Donor concentration profiles in SiC substrate.

4.まとめ

今回、Si および C 原子放出モデルに基づき、酸化に伴って SiC 層へ放出された Si および C 格子間原子の分布を計算する理論式を提案した。この式を用いた計算から格子間原子が界面から数 nm 厚さに局在することが分かった。この厚さは分光エリプソメトリにより求めた高屈折率界面層の厚さと同程度となった。Si と C 格子間原子の自己拡散係数を決定するため、実測ドナー濃度プロファイルと計算プロファイルを比較した。その結果、Rüschenschmidt らの値を用いると実測値に近いことがわかり、前出の計算結果が妥当であることが示された。これらの検討結果から、分光エリプソメトリによって観察された SiC/酸化膜界面における高屈折率界面層は、Si および C 格子間原子を含む SiC 層で構成されているという仮説をより強く支持することとなった。

参考文献

- 1) Y. Hijikata *et al.*, Appl. Phys. Express vol. 2 (2009), a.n. 021203
- 2) H. Hashimoto *et al.*, Appl. Surf. Sci. vol. 255 (2009), p. 8648
- 3) T. Kato and Y. Nishi: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 3 (1964), p. 377
- 4) K. Rüschenschmidt *et al.*: J. Appl. Phys. Vol. 96 (2004), p. 1458
- 5) S. T. Dunham and J. D. Plummer: J. Appl. Phys. Vol. 59 (1986), p. 2541
- 6) T. Yamamoto *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 47 (2008), p. 7803
- 7) Information on <http://www.pdesolutions.com/>
- 8) H. Seki *et al.*, Mater. Sci. Forum vols. 615-617 (2009), p. 505
- 9) J. D. Hong, R. F. Davis, and D. E. Newbury: J. Mater. Sci. Vol. 16 (1981), p. 2485