

分光偏光解析等による SiC 酸化膜の評価

Characterization of Oxide Films on SiC by Spectroscopic Ellipsometry

吉田貞史*、矢口裕之、土方泰斗、折原 操

Sadafumi Yoshida, Hiroyuki Yaguchi, Yasuto Hijikata, Misao Orihara

埼玉大学 工学部電気電子システム工学科

Department of Electric and Electronic Systems Engineering, Faculty of Engineering,
Saitama University

Abstract

The characterization of thermally oxidized films on SiC and oxide/SiC interfaces has been carried out by use of spectroscopic ellipsometry, comparing with the oxide films on Si and low-temperature CVD oxide films. We have, for the first time, proposed the measurements of optical properties of oxide films as a function of oxide thickness using one sample with angled etched oxide film on SiC. From the ellipsometric measurements, it was found that the apparent refractive indices decrease with decreasing oxide film thickness. These behavior can be explained by the model that there exist interface layer, about 1 nm in thickness, with higher refractive index than those of SiC and SiO₂ and the thickness of SiO₂ layers on the interface layer increases with oxide film thickness. This result suggests that there exist thin interface layers with high refractive indices between SiO₂ layers and SiC substrates. We have also measured atomic composition and chemical bonding in oxide films on SiC by AES and XPS, and have shown the changes in the composition and bonding nature at the interfaces. We have developed the measurement method of thickness of homoepitaxially grown films on SiC by use of micro FT-IR, and have demonstrated the thickness mapping of 2 inch diameter 6H-SiC epilayers.

Key Words: SiC, oxide/SiC interface, spectroscopic ellipsometry, XPS, FT-IR

1. はじめに

SiC の電子デバイス用半導体材料としての特徴の一つは、Si と同様に熱酸化することにより表面に Si 酸化層が形成でき、

それをゲート酸化膜、あるいはパッシベーション膜として使えることである[1-3]。しかし、現状では、Si/SiO₂ 界面に比較して SiC/SiO₂ 界面は、例えば界面準位密度や酸化膜中のトラップ密度が大きく、素子化に際して満足のゆく特性を持つ SiC MOS 界面が得られていない。その結果、SiC-MOSFET でチャンネル移動度が小さく、SiC 素子で期待される低いオン抵抗値が得られていないと言われている。その原因として、SiC 酸化層

*〒338-8570 さいたま市下大久保 255

電話/FAX:048-858-3470,

Email: yoshida@opt.ees.saitama-u.ac.jp

界面近傍に残留炭素が存在することや界面の荒さなどが挙げられているが、まだ真の原因は明らかになっていない。そこで、我々は分光偏光解析などの光学的手段を用いたSiC酸化層界面の構造・特性を評価する技術を開発し、SiC/SiO₂界面構造・特性の制御に資することを目標に研究を展開している。

2. 分光偏光解析による評価

2.1 傾斜状酸化膜を用いた解析

6H-SiC(0001)Si面上のホモエピタキシャル成長膜を1100°Cで乾燥酸素中で酸化した(ドライ酸化)。それをHF溶液に垂直に端から徐々に浸すことにより、酸化層を傾斜状にエッチングし、酸化における熱の履歴は同じで、酸化膜厚だけが変化した膜を得た。この傾斜状酸化膜の測定により、膜の種々の性質の膜厚依存が1枚の試料で測定できる。

傾斜状酸化膜の傾斜に沿って分光エリプソメータ(SOPRA社、GESp-5)を使用して波長250nm~850nm、入射角75°で測定した。得られた波長の関数としての $\tan\Psi, \cos\Delta$ のカーブに対して、酸化層が一様で均一な光学定数を持つ膜であると仮定して計算して求めたカーブをフィッティングさせて、酸化膜の膜厚と見かけ上の屈折率 n_{app} を求めた。この際、 n_{app} の屈折率波長依存はセルマイヤーの式

$$n_{app} = \{1 + (A^2 - 1)\lambda^2 / (\lambda^2 - B)\}^{1/2} \quad (1)$$

で表されると仮定し、また消衰係数 k は0とした。

Fig.1に傾斜状酸化膜の、各測定位置での膜厚の値を示す。測定位置とともに膜厚が減少しており、酸化層が傾斜状にエッチングされていることが判る。但し酸化膜厚5nm以下の領域で膜厚が急激に減少しているが、これは酸化膜厚が非常に薄い領域でエッチング速度が変化したのではないかと考えられる。Fig.2に傾斜状酸化膜の各測定位置での波長630nmでの n_{app} の値を示した。膜厚60nm程度である測定位置0mmにおいて、

n_{app} はSiO₂の値とほぼ一致し、測定位置とともに、すなわち酸化膜厚が減少するにつれて減少し、酸化膜厚が5nm以下の領域では急激に減少して1に近づいている。酸化膜厚が減少するにつれて n_{app} が減少するという傾向は、酸化時間を変えて酸化層膜厚を変えた複数の試料に対する測定から得られた屈折率の膜厚依存の結果[4,5]と一致している。

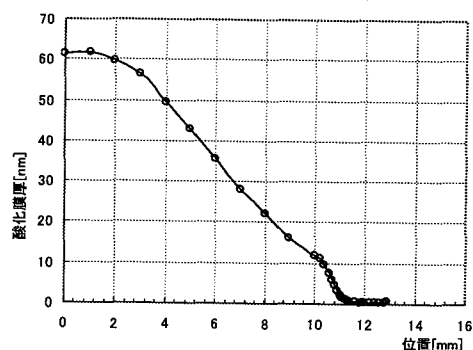


Fig.1 6H-SiC上の傾斜状酸化膜(熱酸化膜)の膜厚

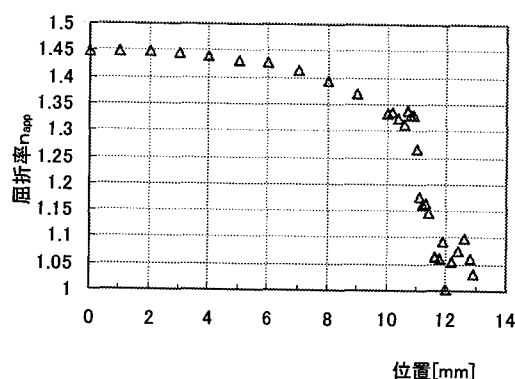


Fig.2 6H-SiC上の傾斜状酸化膜(熱酸化膜)の単層膜近似における見かけの屈折率 n_{app} (波長630nm)

以上のように膜厚の減少と共に n_{app} が低下し、特に膜厚の小さいときに変化が大きいことは、膜の屈折率が均一ではなく屈折率の異なる何らかの層が界面近傍に存在することを示唆している。そこで、このような見かけの屈折率の膜厚依存を説明できる屈折率プロファイルを考えてみた。Si

上の酸化膜では Si と SiO₂ 層の間に組成が徐々に変化する界面層（遷移層）が存在することが知られている。SiC の場合も酸化層/SiC 界面に光学定数が SiO₂ と SiC の間で徐々に変化する界面層が存在すると考え、光学定数が SiO₂ と SiC の間で指数関数的に変化する層を仮定して計算を行った。しかし、いかなる界面層の厚さでも測定データとフィッティングさせることができなかった。

そこで次に酸化層/SiC 界面に屈折率が SiO₂ よりも低い層が存在するという構造で、SiO₂ 層の厚さの変化で n_{app} の膜厚依存を説明することを試みた。しかしこのモデルでフィッティングさせようとする、酸化膜厚 40nm~60nm の領域で低屈折率界面層の厚さが負となってしまった。即ち、物理的に不適當な解になり、全膜厚領域を統一的に説明出来ないことがわかった。

次に界面層の屈折率が SiC よりも高い層が存在するという構造を考え、同様に SiO₂ 層の厚さの変化で n_{app} の膜厚依存を説明することを試みた。ここでは、界面層の屈折率の波長分散はセルマイヤーの式で表されるとし、そのパラメータ A、B の値、界面層の膜厚、及び SiO₂ 層の膜厚をフィッティングのパラメータとした。Fig.3 に各測定位置における SiO₂ 層の膜厚、及び高屈折率界面層の膜厚の値を示した。また、Fig.4 に各測定位置におけるセルマイヤーの式のパラメータ A、B の値をプロットした。これらの図より、高屈折率界面層の屈折率を与えるパラメータ値 A、B 及び膜厚が酸化膜の膜厚によらずほぼ一定で、SiO₂ の膜厚のみが変化していることがわかる。すなわち、一定の屈折率と膜厚を持つ界面層とその上の SiO₂ 層の膜厚の変化のみで n_{app} の膜厚依存が説明できることを示している。このとき、屈折率の長波長端の値に相当する A の値は約 4 で、この値は SiC や SiO₂ の屈折率よりもはるかに高い。すなわち、界面層は SiC と SiO₂ の混合層あるいは遷移層のようなものではなく、両者よりもはるかに高い屈折率を持つ層であることを示唆している。

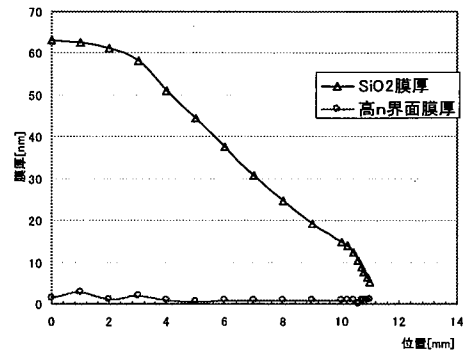


Fig.3 SiO₂ 層/高屈折率界面層 2 層近似における SiO₂ 層及び高屈折率界面層の膜厚

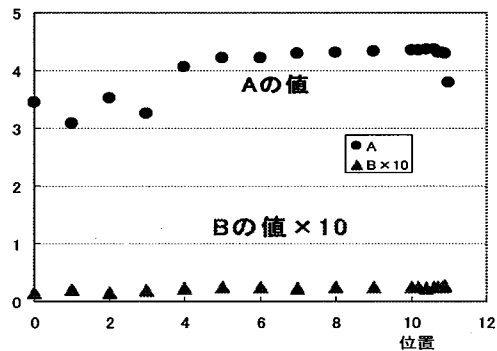


Fig.4 SiO₂ 層/高屈折率界面層 2 層近似における高屈折率界面層の屈折率（セルマイヤー分散式のパラメータ A、B の値）

高い屈折率を持つ界面層はどのような原因によるものでしょうか。Si の酸化物 SiO_x (x<2) は x が小さいほど屈折率が大きく、SiO で $n \sim 2$ であることが知られている。また、Si (x=0) の屈折率は 4 程度である。このことから、高屈折率界面層は Si あるいは不飽和のシリコン酸化物であると考えられる。SiC の酸化に対する原子レベルの考察から、SiO₂/SiC 界面には Si-Si ボンドが存在するという報告がある。これは Si あるいは不飽和 Si 酸化物よりなる界面層が存在するという結果を支持するものである。

2.2 低温 CVD 堆積膜との比較

SiC のデバイス応用上の特徴の一つは Si 同様

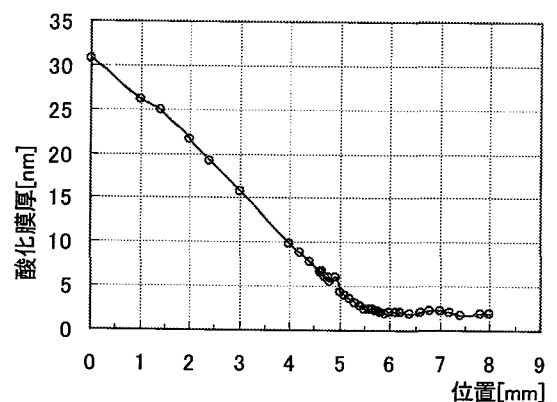
の熱酸化によってシリコン酸化膜が形成でき、MOS構造が作製できることである。しかし、SiCを酸化する場合、Siの場合と違ってCが存在するため、このCが界面や酸化膜中に残留し、MOS接合特性に悪い影響を与えるのではないかとされている。そこで、熱酸化でない方法でMOS構造を形成することが対案として考えられる。その一つとして、CVD法でSiC上にSiO₂膜を堆積させる方法、特に比較的低温でSiO₂層を堆積させる方法が試みられてきた。そして、低温CVD堆積膜を用いたMOS構造で、熱酸化膜に比べて界面準位密度が小さいとか、MOSFETのチャンネル移動度が大きいなどの報告がなされている。そこで、我々は低温CVD堆積膜による6H-SiC MOS構造を作製し、その酸化膜及び酸化膜/SiC界面を光学的に評価することを試みた。

6H-SiC(0001)Si面上のホモエピタキシャル成長膜を基板として、CVD法により300°Cでシリコン酸化膜を厚さ60nm程度堆積させた。また、堆積膜をアルゴン中1200°Cで1時間焼鈍した試料も作製した。これらの試料を上述と同じ方法で傾斜エッチングを行い、傾斜状酸化膜を形成し、傾斜に沿って分光エリプソメトリ測定を行った。そして、酸化膜が均一様で屈折率の波長分散がセルマイヤーの式(1)で与えられるとして、フィッティングパラメータA,B及び膜厚を求めた。

● Fig.5, Fig6はそれぞれ低温CVD堆積膜及びそれをアルゴン中で焼鈍した膜にたいする結果である。熱酸化膜と大きく異なり、膜厚の小さいところで屈折率の低下が小さく、また膜厚が非常に小さい領域で、 n_{app} は大きくなっている。そこで、このような n_{app} の膜厚依存を説明するため、熱酸化膜の場合に行ったと同様に高屈折率界面層の存在を仮定し、その厚さと屈折率の値を求めた。その結果を熱酸化膜の場合と比較してFig.7に示す。低温CVD堆積膜の場合も厚さ1nm程度の高屈折率界面層の存在で n_{app} の膜厚依存を説明することができる。ただし、高屈折率界面層

の屈折率の値に相当するAの値が熱酸化膜の場合に比べて若干小さい。すなわち、低温CVD堆積膜の場合も界面に高屈折率を持つ界面層が形成されるが、その屈折率は熱酸化の場合に比べて小さいこと、また熱処理で大きくなることを示している。このことが、両者の電気的特性の違いと関連しているか否かはこれだけの測定からだけでは言えないが、界面状態の何らかの違いを反映しているものと思われる。

(a)膜厚



(b)見かけの屈折率 n_{app}

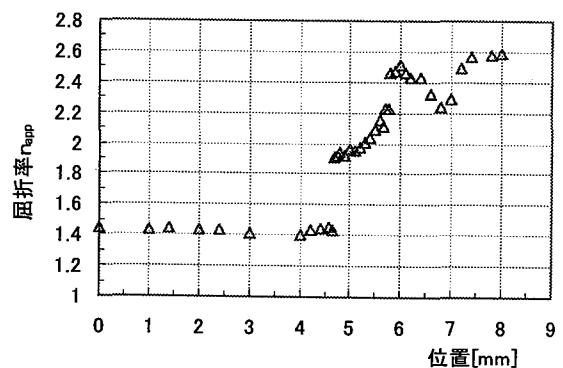
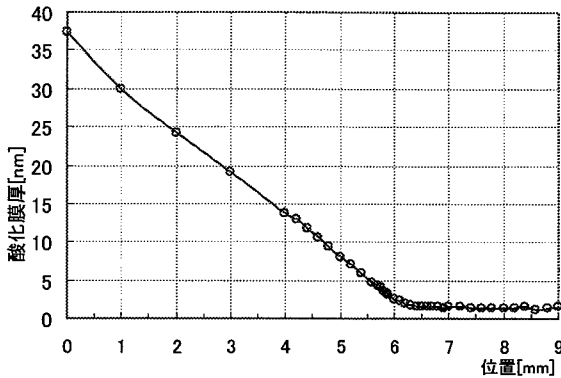


Fig.5 低温CVD堆積酸化膜:(a)膜厚、(b)見かけの屈折率 n_{app}

(a)膜厚



(b)見かけの屈折率 n_{app}

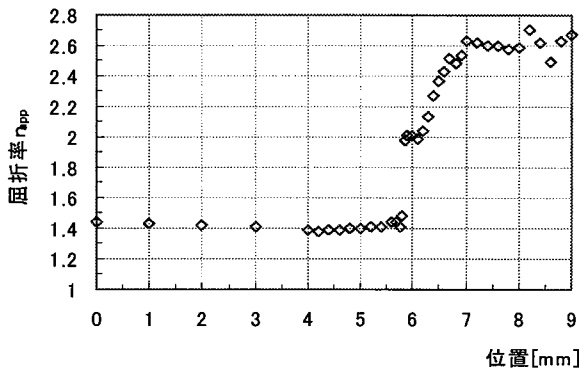


Fig.6 低温 CVD 堆積酸化膜を Ar 中アニールしたもの:(a)膜厚、(b)見かけの屈折率

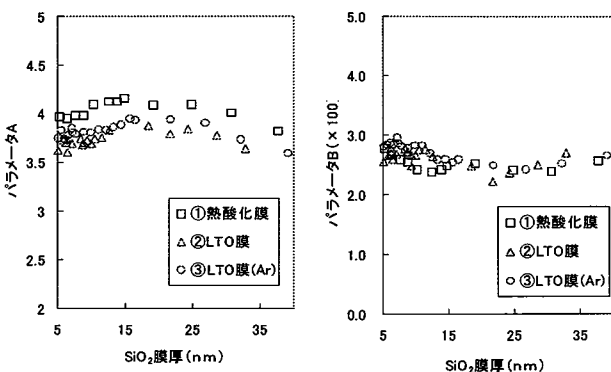


Fig.7 低温 CVD 堆積酸化膜の SiO₂層/高屈折率界面層 2層近似における高屈折率界面層の屈折率(セルマイヤー分散式のパラメータ A,B の値)

3. 電子分光法による界面の組成・結合状態分析

SiC 酸化膜の評価として主に光学的手段を用いて行ってきたが、その結果と組成あるいは原子の結合状態との関連を調べることは、酸化膜及び界面の理解に重要である。そこで、我々は SiC 上の熱酸化膜の組成及び原子の結合状態の深さ方向プロファイルを測定することを試みた。通常膜の組成や原子の結合状態の深さ方向プロファイルを求めるには、膜を Ar イオンスパッタリングで削りながら、X線光電子分光(XPS)法等で測定する方法がとられている。この方法を用いた SiC/酸化膜の測定がすでにいくつか報告がなされている。しかし、この方法には問題がある。まず、スパッタリングで必ずしも膜が平坦に削れるという保証が無い場合、エッチングされた面が荒れている場合、測定された組成が必ずしもある深さの組成に相当しなくなるおそれがあることである。また、選択エッチングの可能性も問題である。SIMS による組成の深さ方向プロファイルの測定もなされているが、同様の問題がある。そこで、我々は光学測定で用いた傾斜状酸化膜を用いて XPS あるいは走査オージェ電子分光(SAM)法により組成及び原子の結合状態の深さ方向プロファイルを測定することを試みた。Fig.8 は傾斜状酸化膜に対して位置分解 XPS を用いて測定した Si_{2p}, C_{1s}, O_{1s} ピークを示したものである。界面と思われる付近でそれぞれ Si-C 結合以外の Si の結合、C-Si 以外の C の結合、O-Si 以外の O の結合が見られる。これは、界面付近に Si-Si 結合、あるいは C-O 結合の存在を示唆している。

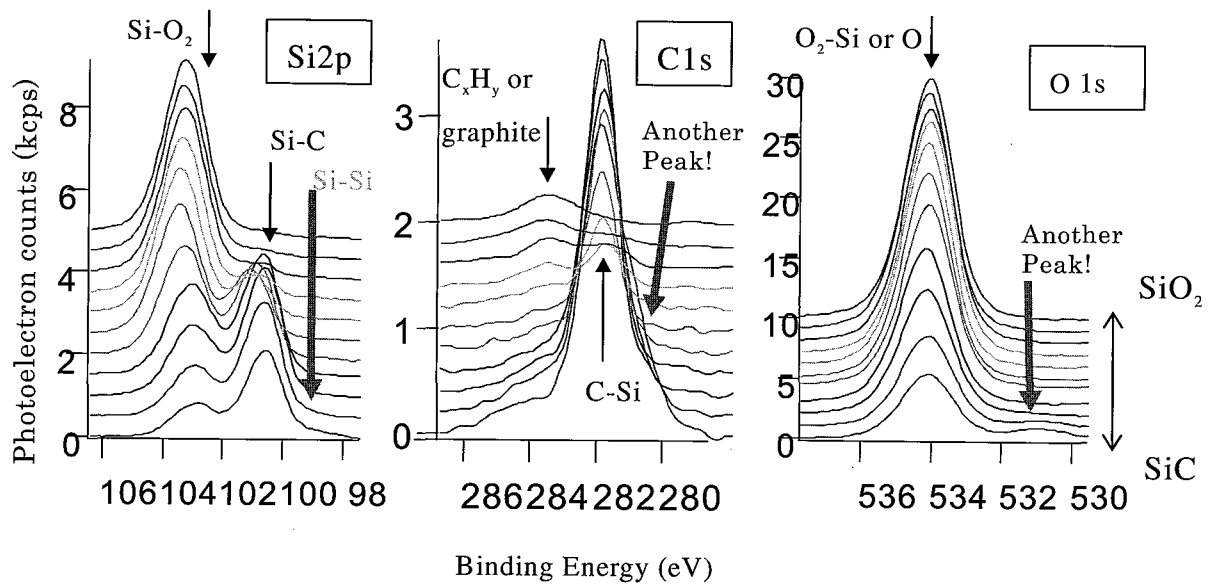


Fig.8 傾斜状酸化膜(熱酸化膜)の位置分解 XPS による Si2p, C1s, O1s 光電子ピーク

4. SiC ホモエピタキシャル膜の膜厚分布測定

前年度、SiC ホモエピタキシャル膜の膜厚測定方法として分光エリプソメータを用いた方法を開発し、5 μm 程度の膜厚のエピ膜を精度良く測定できることを示した。しかし、可視域の波長の光を用いているため干渉振動が小さく、測定にはノイズの除去など手間がかかることなどの問題があった。そこで、今年度は顕微 FT-IR を用いた膜厚測定法の開発を行い、測定の自動化のためのパラメータの最適化を行った。そして、2 インチ径の SiC ウェハ上のホモエピタキシャル膜の膜厚分布を自動測定することに成功した。

Fig.9 は厚さ約 5 μm の 6H-SiC エピ膜に対して測定された赤外域の反射率スペクトルである。700 1000 cm^{-1} 領域に格子振動による高い反射率領域 Reststrahlen band が見られるが、その両側の振動数領域に細かい振動が見られる。この振動がエピ膜の干渉振動である。干渉振動の最大、最小の波長を読みとり、その逆数を整数に対してプロットする。その曲線の $1/\lambda \rightarrow 0$ の外挿を干渉次数 0 として、各最大、最小での干渉次数が求まり、膜厚

$$d = 2m(\lambda_{2m}/4n_f) \quad \text{あるいは}$$

$$d = (2m+1)(\lambda_{2m+1}/4n_f) \quad (2)$$

が求まる。ここで、 $2m$ 、 $2m+1$ ($m = 0, 1, 2, \dots$) は干渉次数、 n_f は当該波長での屈折率の値である。

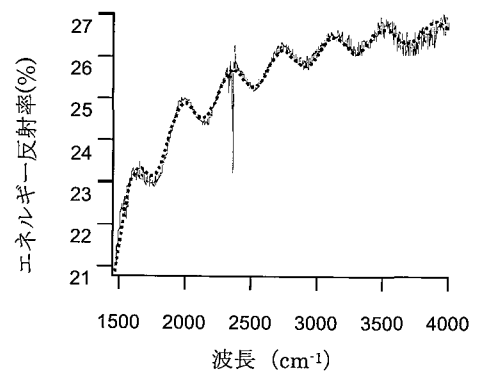


Fig.9 FT-IR で測定した 6H-SiC ホモエピ膜の反射率スペクトル; 実線: 測定値、破線: フィッティング値

Fig.10 に見るように、赤外領域では可視領域に比べて干渉振動の振幅が大きく、ホモエピ膜の膜厚測定に適している。また、顕微 FT-IR 装置を用いれば、測定ビーム径が小さいため、膜厚マッピングを行うことも可能である。しかし、この方法は各測定点で反射率の最大最小の波長を読みとり、

次数を求める曲線を描く必要がある。このため、測定の実自動化は困難であり、また膜厚マッピング測定には多くの測定点に対して膜厚を求める必要があるため、膨大な時間を要する。

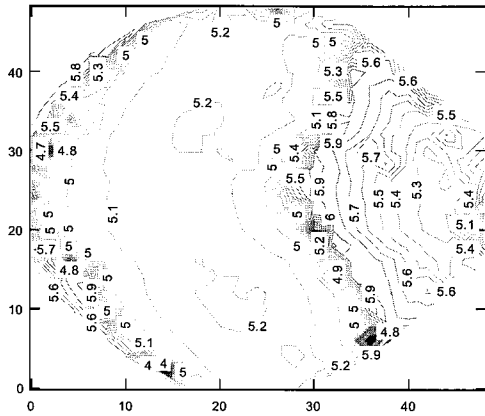


Fig.10 2インチ径 6H-SiC ホモエピ膜の膜厚マッピング(単位は μm)

そこで、測定の実自動化を考えた。Fig.9 に示したような反射率スペクトルに対して計算で求めたスペクトルをフィッティングさせ、フィッティングパラメータとして膜厚を求める方法が考えられる。このためには、与えられた膜厚に対して反射率スペクトルを計算する必要があり、基板及びエピ膜の光学定数を波長の関数として知る必要がある。SiC の赤外域における光学的性質は格子振動と伝導吸収によって決まる。すなわち、誘電率の分散はイオン分極による項と自由電子の分極による項の和、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \left[1 - \frac{(\omega_L^2 - \omega_T^2)}{(\omega_T^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right] \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $\epsilon(\infty)$ は高周波数での誘電率(可視域での誘電率)、 ω_L 、 ω_T は LO および TO フォノンの周波数、 Γ は格子振動の減衰係数、 ω_p はプラズマ周波数、 γ はプラズマ振動の減衰係数である。また、プラズマ周波数はキャリア濃度 N の関数として、

$$\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m^* (2\pi c)^2 \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 e 、 m^* 、 c はそれぞれ電子の

電荷、キャリアの有効質量、および光速である。即ち、赤外域ではキャリア濃度の変化によってプラズマ周波数が変化し、(3)式に従って誘電率、すなわち光学定数が変化することになる。反射率スペクトルに対するカーブフィッティングによって膜厚を決める場合、フィッティングパラメータとして何を選ぶべきかを考察した。その結果、エピ膜の膜厚 d 以外に基板及びエピ膜のプラズマ周波数 ω_p (すなわちキャリア濃度) とその減衰係数 γ 、 Γ を選ぶことが適切であることが分かった。Fig.9 中の破線はフィッティングの結果を示したものである。

このようにして、膜厚を自動的に求めるプログラムを完成させた。そして、実際に市販の 6H-SiC 2 インチウエハ上のエピ膜の膜厚分布を測定した。測定は 2mm の格子点(約 500 点)で行った。Fig.10 に膜厚マッピングの例を示す。市販の仕様は膜厚 $5\mu\text{m}$ であるが、実際は $4.5 \sim 5.7\mu\text{m}$ まで複雑に分布していることが分かる。

5. おわりに

偏光解析法を用いた傾斜状酸化膜の評価より、SiC 酸化膜界面には屈折率の大きい界面層が存在することが示唆された。そして、この界面層の屈折率が熱酸化と低温 CVD 堆積酸化膜とで異なることを初めて見いだした。これらの結果は、偏光分光解析が SiC MOSFET のゲート酸化膜、あるいはパッシベーション膜の評価に対して新しい手法を提供するものであることを示しており、SiC 素子開発上重要な知見が得られるものと思われる。しかし、偏光解析法による界面の詳細な評価の為には入射角、波長範囲、屈折率分散などの観点からの議論が必要である。今年度これらの検討をスタートさせたが、次年度以降さらに検討を進め、測定の実最適化を図る予定である。また、XPS, AES などを用いた界面の組成や原子の結合状態の評価を行うことをスタートさせたが、その結果は界面付近に組成、結合状態の異なる層が存在することを示唆している。今後、組成、結合状

態の情報、さらには電気的特性と偏光解析による光学的評価結果とを結びつけて、SiC 酸化膜界面の評価を進めて行く予定である。

SiC デバイス化プロセス上不可欠なホモエピ膜の膜厚測定の手法として、昨年度開発した偏光分光計による方法の精度向上と測定自動化を目指して、顕微 FT-IR による方法を検討した。そして、精度と測定自動化という点でほぼ所期の目的を達成することができた。この手法を用いて市販のエピウエハの膜厚分布を測定し、実際にはかなりの膜厚分布があることがわかった。この結果から、今後市販のエピウエハを用いてデバイス化の開発研究を行う場合、膜厚分布が相当あることに留意しなければならないと思われる。

参考文献

- [1] S.Yoshida: " Epitaxial growth, characterization, and properties of SiC " , in *Electrical Refractory Materials*, ed. Y.Kumashiro (Marcel Dekker, New York), pp.437-475.
- [2] 吉田貞史:「ワイドギャップ光・電子デバイス」日本学術振興会第 162 委員会第 20 回研究会資料, pp.1-6 (2000.6)
- [3] 吉田貞史:「SiC 素子実用化に向けた研究の現状と将来展望」表面科学 21 巻 12 号 pp.2-8 (2000)
- [4] T.Iida, Y.Tomioka, Y.Hijikata, H.Yaguchi, M.Yoshikawa, Y.Ishida, H.Okumura and S.Yoshida: "Characterization of Oxide Films on SiC by Spectroscopic Ellipsometry", *Jpn.J.Appl.Phys.* 39 (10), pp.L1054-L1056 (2000)
- [5] T.Iida, Y.Tomioka, K.Matsunaka, Y.Hijikata, H.Yaguchi, M.Yoshikawa, Y.Ishida, H.Okumura and S.Yoshida: "Characterization of oxide films on SiC by spectroscopic ellipsometer", *Extended Abstracts of 1st Intern. Workshop on Ultra-Low-Loss Power Device Technology*, pp.165-166 (2000).