

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 oxidized films on SiC and oxide/SiC interfaces has been carried out by use of spectroscopic ellipsometry and XPS in order to make clear their dependences on the oxidation process. It was found that the refractive indices of the interfaces depend both on the oxide formation method and the method of post oxidation annealing. We found that the refractive indices for the oxide films deposited by low temperature CVD have lower interface refractive indices than those for dry oxidation and pyrogenic oxidation, and those for post oxidation annealed in Ar atmosphere are lower than those for quenched samples. These results correspond well with the tendencies of interface state densities obtained by electrical measurements for the samples with the corresponding oxidation processes, except the cases of the oxidation processes containing hydrogen or/and hydro-oxide base, like pyrogenic oxidation and wet re-oxidation. The XPS measurements have also shown the changes in the composition and bonding nature at the interfaces by the oxidation processes. We have shown the capability of microscopic FT-IR measurements for obtaining carrier density and mobility mapping of bulk SiC wafers.

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

1.はじめに

SiC は大きなバンドギャップや絶縁破壊電界を持つため、Si を越える仕様の高パワー、高温、高周波、あるいは低損失の電子素子用半導体材料として期待されている¹⁾。SiC 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。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が大きく、素子化に際して満足のゆく特性を持つ MOS 構造が得られていない。その結果、SiC-MOSFET でチャンネル移動度が小さく、SiC 素子で期待されている程の低いオン抵抗値が得られていないと言われている。その原因がこれまでいろいろ挙げられてきたが、まだ真の原因は明らかになっていない。最近、SiC MOSFET のチャンネル移動度を向上させるため、様々な酸化方法あるいは酸化後熱処理の方法が提案されており、実際にいくつかの方法でチャンネル移動度の向上が得られている^{2,4)}。しかし、それらの方法で界面状態がどのように変化したのかは明らかに

* 〒338-8570 さいたま市下大久保 255

電話/FAX: 048-858-3470

E-Mail: yoshida@opt.ees.saitama-u.ac.jp

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、酸化方法や酸化後処理による界面の変化を見だし、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酸化膜界面の評価

我々は分光偏光解析により SiC 酸化層界面の構造・特性を評価する手法を用いて、酸化方法や酸化後処理による界面の変化を測定し、界面準位密度などの電気的特性との対応を調べた⁵⁾。

2.1 酸化膜形成法依存

乾燥酸素中で酸化するドライ酸化法に対し、ウェット酸化、酸素-水素炎中酸化(パイロジェニック酸化)、あるいは CVD による酸化膜堆積により SiC MOS 構造の界面準位密度が下がるという報告がある^{2,3)}。そこで、我々は 6H-SiC エピ膜上の①ドライ酸化膜(乾燥酸素中 1100°C、12 時間酸化)とウェット酸化膜(水をバブリングさせた酸素中 1100°C、8 時間酸化)および、特に同じエピ膜を使用した③ドライ酸化膜(乾燥酸素中 1100°C、16 時間酸化)、④パイロジェニック酸化膜(水素-酸素炎中 1100°C、8 時間酸化)、⑤低温 CVD による堆積酸化膜(400°C、減圧 CVD)、の 5 種類の試料を準備し、偏光解析による酸化膜/SiC 界面の評価を行った。それらを BHF 溶液に垂直に端から一定速度で浸すことにより、酸化層を傾斜状にエッチングし、傾斜状酸化膜を得た⁶⁾。

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(tan Ψ, cos Δ)を波長の関数として測定した。SiC 上の酸化膜が厚さ 1nm 程度の界面層と傾斜に沿って膜厚が変化する SiO₂ 層からなっているというモデルを考え、得られた波長の関数としての(tan Ψ, cos Δ)の値に対して、カーブフィッティング法により界面層の屈折率と SiO₂ 層の厚さを求めた。ただし、界面層の屈折率の波長分散はセルマイヤーの式

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

で表されると仮定し、また消衰係数 k はゼロとした。すな

わち、セルマイヤーの式に現れるパラメータ A, B および SiO₂ 層の厚さ d をフィッティングパラメータとした。

図 1 は SiO₂ 層の膜厚の関数としてパラメータ A, B の値を③~⑤の膜に対してプロットしたものである。

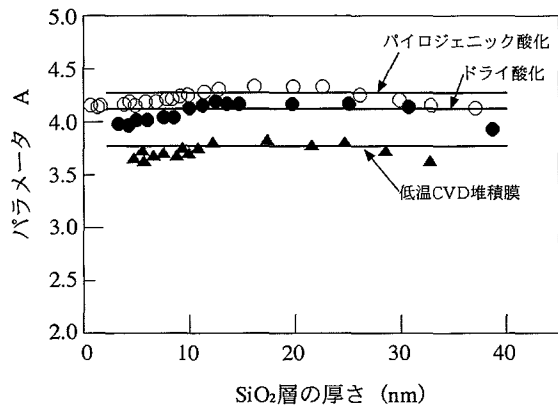


図 1. 界面層の屈折率の SiO₂ 層の厚さ依存
(ドライ酸化膜、パイロジェニック酸化膜、低温 CVD 堆積膜)

図より、A, B の値がいずれの酸化膜の場合も膜厚に対してほぼ一定であり、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膜厚依存が説明できることを示している。また、A の値は波長無限大の時の屈折率に相当するが、いずれもこの値が 4 近く、SiO₂ (~1.45)、SiC (~2.6) よりも遙かに大きいことがわかる。すなわち、いずれの膜も、SiO₂ や SiC よりも高い屈折率を持つ界面層が存在していることを示している。また、A の値、すなわち、屈折率の値は酸化膜形成法に依存し、

$$\text{wet-oxi} > \text{dry-oxi} \quad (2)$$

$$\text{pyrogenic-oxi} > \text{dry-oxi} > \text{LTCVD} \quad (3)$$

の順で大きいことを示している。

2.2 酸化後処理依存

熱酸化後、通常は即室温に下げる方法がとられるが、それに対して、酸化後様々な熱処理を行うことによって、SiC MOSFET のチャンネル移動度が向上するという報告がある³⁾。そこで、我々は 4H-SiC エピ膜上のドライ酸化膜(乾燥酸素中 1200°C、2 時間酸化)を①即室温に下げたもの(quenched)、②アルゴン中 950°C、3 時間アニールしたもの(Ar-POA)、③酸素-水素炎中 950°C、3 時間再酸化したもの(wet-ROA)、の 3 種類の試料を準

備し、偏光解析による酸化膜/SiC 界面の評価を行った。それらを前節と同様の方法で界面層の屈折率を求めた。

図2に種々の酸化後処理した膜の界面層のAの値を示す。

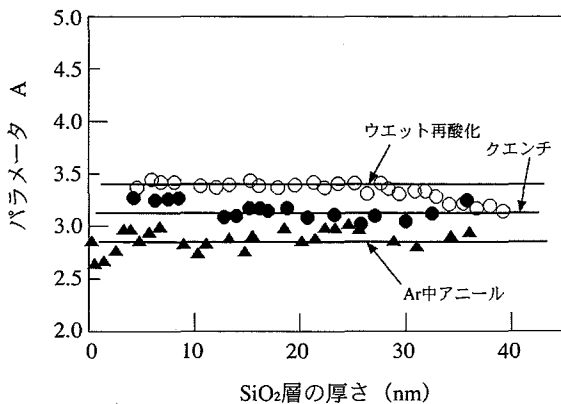


図2. 界面層の屈折率のSiO₂層の厚さ依存 (クエンチ, Ar中アニール, ウエット再酸化)

この場合も、3つの膜ともAの値はSiO₂やSiCの屈折率より大きく、いずれの酸化膜にも高屈折率界面層が存在していることを示している。また、屈折率の値は酸化後処理に依存し、

$$\text{wet-ROA} > \text{Quench} > \text{Ar-POA} \quad (4)$$

の順で大きいことを示している。

2.3 電気特性との対応

SiC MOSあるいはMOSFETの電気的特性の酸化膜形成依存に関しては多くの報告がある^{2,3)}。それらの結果をまとめると、界面準位密度は

$$\text{Dry-oxi} > \text{pyrogenic-oxi} > \text{LTCVD} \quad (5)$$

の順で大きい。これを偏光分光解析から得られた順(3)と比べると、ドライ酸化膜と低温CVD堆積膜とでは、界面の屈折率も界面準位密度もドライ酸化膜の方が大きい。即ち、大きな屈折率を示す界面層は界面準位密度も大きいのではないと思われる。しかし、パイロジェニック酸化膜の場合にはこれらの順が違っている。

4H-SiCではMOSFETのチャンネル移動度が10cm²/Vs以下で6H-SiCのそれ(~60cm²/Vs)に比べて極めて小さいことが問題となっている。しかし、最近、高温で熱酸化膜を形成した後、800-950°Cの低温で熱処

理し、SiCは酸化しないが、界面にあると思われるサブオキサイドを酸化するという「再酸化」処理が提案され、特に再酸化を酸素-水素炎(wet雰囲気)中酸化により、チャンネル移動度が約50cm²/Vsにまで向上することが示されている⁴⁾。そこで、我々は前節の偏光分光解析測定に用いたと試料と同時に作製した酸化膜を用いてMOS構造を作製し、C-V測定により界面準位密度を求めた。その結果は、

$$\begin{aligned} \text{Quenched}(1.1 \times 10^{13}) &> \text{Ar-POA}(6.0 \times 10^{12}) \\ &> \text{wet-ROA}(1.1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}) \quad (6) \end{aligned}$$

の順で大きい。これを偏光分光解析から得られた順(4)と比べると、Ar-POAとquenched膜では、界面の屈折率も界面準位密度もquenched膜の方が大きい。即ち、大きな屈折率を示す界面層は界面準位密度も大きいのではないと思われる。しかし、wet-ROAの場合にはこれらの順が違っている。

2.4 高屈折率界面層の原因と電気的特性との対応に関する考察

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あろうか。屈折率が大きいと言うことは、分極率の大きい物質が界面に存在することを意味する。そのような物質として、Siサブオキサイド、Si-C-O結合やSiO₂ネットワークの歪みなどが考えられる。Siサブオキサイド中には例えばSi-Siボンドの存在が考えられる。また、SiO₂ネットワークの歪みにより、SiとSi原子間距離が近づくことが考えられる。このことは、Siの不飽和酸化物SiO_x(x<2)がxが小さいほど屈折率が大きく、SiOでn~2、Si(x=0)でn~4であることから、大きな屈折率の原因となることを理解することができる。一方、界面準位の原因としては、SiあるいはC原子のダングリングボンドが第1に考えられる。これらのダングリングボンドは、上記のSiサブオキサイド、Si-C-O結合やSiO₂ネットワークの歪み等がその成因として考えられる。

界面層の高屈折率及び高界面準位密度の原因が共通することから、界面層の屈折率と界面準位密度とは密接な関係が有るとと思われる。実際、酸化法依存および酸化後処理依存で、ドライ酸化膜と低温CVD堆積膜、Quench膜とAr-POA膜との間での一致はそれを示して

いるものと思われる。しかし、パイロジェニック酸化や wet-ROX の場合には屈折率と界面準位密度との対応がとれない。これは、パイロジェニック酸化や wet-ROX の場合、いずれも反応に H 基あるいは OH 基を含んでおり、単純な酸化プロセスではないからと思われる。すなわち、H 基や OH 基は直接ダングリングボンドを末端して界面準位密度を低下させるが、その光学的効果、すなわち屈折率を低下させるようには働かないのではないかと考えられる。H 基や OH 基を含むプロセスの解析には界面層の厚さの変化も考慮するなどさらなる実験検討が必要だと思われる。

3. XPS による界面の組成・結合状態分析⁷⁾

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、傾斜状酸化膜を用いて X 線光電子分光法(XPS)により測定することを試みてきた。また、詳細な深さ方向の知見を得るため、角度分解 XPS に依る測定も行った。その結果、界面付近には、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 の結合が見られた。これは、界面付近に Si-Si 結合、Si-O-C 結合、あるいは余剰酸素原子の存在を示唆している。しかし、どのボンドが電気特性と関連があるのかが判断出来なかった。そこで、酸化後処理を変えることで意図的に電気特性を変化させた試料を幾つか用意し、それぞれに対し酸化膜深さ方向プロファイル測定して比較を行った。試料は、2.2 節の試料①～③及び、③の処理後、更に Ar POA したもの④、の 4 点を用意した。C-V 法による電気測定の結果、総界面準位量は

$$\text{quench} > \text{Ar-POA} \sim (\text{wet-ROA} + \text{Ar-POA}) > \text{wet-ROA} \quad (7)$$

という関係であった。興味深いことは、水蒸気中アニールにより総界面準位量が一度は減少しても、その後更に Ar 中で熱処理を行うことで水蒸気中アニールを行わなかった場合の界面状態に戻ってしまうことである。す

なわち、電気特性に關与する界面構造の変化は可逆的である。図 3 は、Si2p, C1s, O1s の試料(日)~(木)に対する光電子スペクトルを deconvolution 処理し、各ボンドのピーク強度を酸化膜厚に対してプロットしたのである。

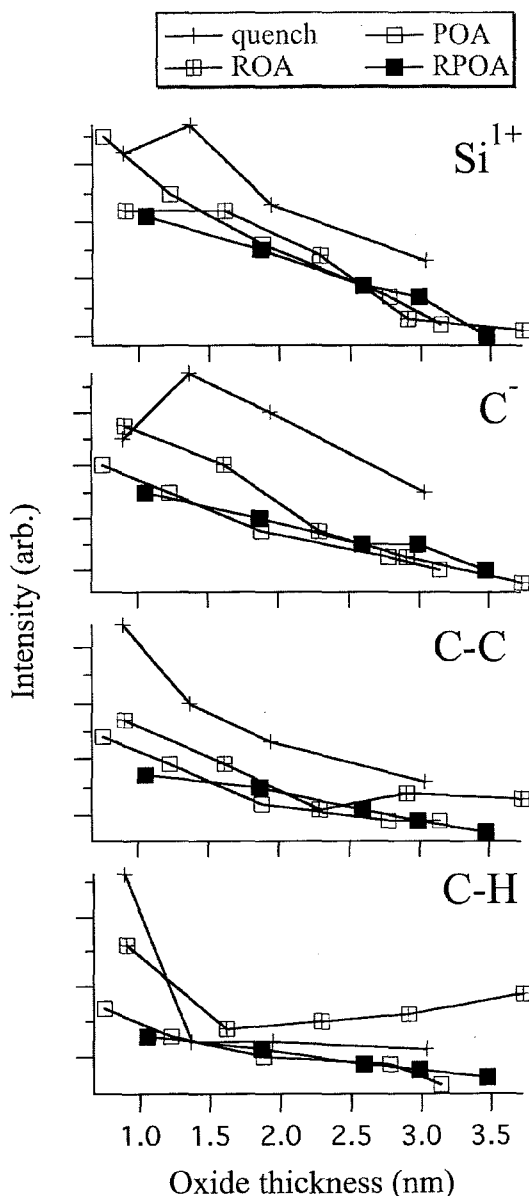


図3. ボンド濃度の酸化膜厚依存

酸化後処理による界面構造の違いは、XPS 測定においても見受けられる。特に、C-H 結合に関しては酸化後処理依存が大きく、また総界面準位量の関係との相関が見られる。しかし、このボンドは角度分解 XPS 測定から試料表面の汚染層が支配的であると考えられるため、こ

れが電気特性に影響するものだと断定は出来ない。一方、僅かではあるが Cピークにも総界面準位量の酸化後処理依存との相関が見られる。しかし、これも界面準位を生み出す証拠であるかは判定出来ない。というのも、このピークの起源が詳しくわかっていないためである。

これまで界面準位に起因する決定的な証拠が得られない他の理由に、水素原子またはダングリングボンドを XPS では直接測定出来ないことが挙げられる。そこで、これらの情報を得るための測定手法を現在検討中である。

4. SiC ウエハのキャリア濃度・移動度の分布測定^{8,9)}

前年度、SiC ホモエピタキシャル膜の膜厚分布測定方法として、顕微 FT-IR を用いた手法の開発を行った。今年度から、同じ顕微 FT-IR 測定による赤外反射率スペクトルからエピ膜の電気的特性、すなわち、キャリア濃度と移動度分布測定を行う手法の開発に着手した。本手法は、キャリア濃度や移動度測定に通常用いられているホール測定や C-V 法に対して電極の形成が不要であり、測定が簡便であるばかりでなく空間分解能が大きいという特徴がある。

手法開発の第一歩として、本年度はバルク SiC ウエハのキャリア濃度と移動度分布を求めることを試みた。そして、得られたキャリア濃度と移動度の値とホール測定やラマン散乱測定などの他の方法から得られた値とを比較し、当該手法の有効性を検討した。

4.1 赤外反射率スペクトルからキャリア濃度、移動度を求める手法

SiC の赤外域における光学的性質、すなわち誘電率分散は格子振動とキャリアのプラズマ振動によって決まる。すなわち、誘電率はイオン分極による項と自由電子の分極による項の和、

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \left[1 - \left\{ \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \right\} - \left\{ \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right\} \right] \quad (8)$$

と与えられる。ここで、 $\varepsilon(\infty)$ は高周波数での誘電率（可視域での誘電率）、 ω_L 、 ω_T は LO、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、プラズマ振

動の減衰係数およびプラズマ周波数はキャリア濃度 N と移動度 μ の関数として、

$$\gamma = e / \mu m^*, \quad \omega_p^2 = Ne^2 / m^* \varepsilon_0 \quad (9)$$

と与えられる。ここで、 e 、 m^* 、 ε_0 はそれぞれ電子の電荷、キャリアの有効質量、および真空の誘電率である。即ち、半導体ではキャリア濃度と移動度の変化によって(8)、(9)式に従って誘電率が変化し、結果として反射率スペクトルが変化することになる。よって、測定された反射率スペクトルとこれらの式から計算されるスペクトルとのカーブフィッティングによって半導体のキャリア濃度と移動度を求めることができる。

4.2 ウエハ面内分布の測定

市販の n 型の 4H-SiC、6H-SiC 2 インチウエハを用いて、そのキャリア濃度、移動度の面内分布測定を行った。反射率測定には顕微 FT-IR 測定装置 FT/IR670plus および Irttron IRT-30 Infrared Microscope (JASCO) を用い、測定は波数 600~2000 cm^{-1} 域で行った。測定装置の空間分解能は 100 μm であった。4H-SiC 2 インチウエハの測定結果を図 4 に示す。ウエハの中心部でキャリア濃度が高く、逆に移動度は小さいことがわかる。

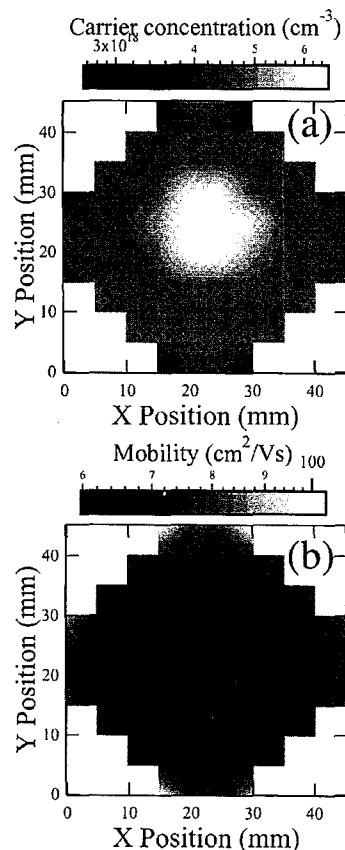


図4. 4H-SiC 2インチウエハの電気的特性の分布: (a)キャリア濃度(b)移動度

4.3 ホール測定およびラマン散乱測定から求めた値との比較

キャリア濃度、移動度はホール測定やラマン散乱測定からも求めることができる。そこで、同じ試料を用いて赤外反射率測定、ホール測定、ラマン散乱測定を行った。試料には市販の6H-SiCウエハ4種類を用いた。測定の詳細は紙面の都合で割愛するが、測定結果を図5に示す。

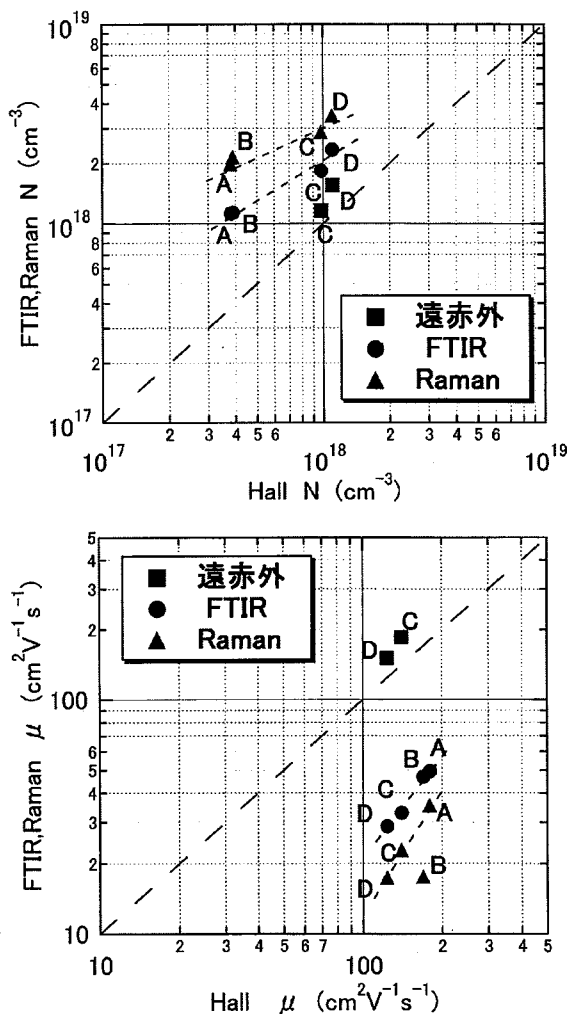


図5. 赤外反射率スペクトルおよびラマン散乱測定より求めたキャリア濃度と移動度（横軸はホール測定から求めたキャリア濃度）

図ではホール測定から求めたキャリア移動度および移動度を横軸にとっている。図より、キャリア濃度、移動度とも光学測定である反射率測定とラマン散乱測定から求めた値は近い値を示しているが、ホール測定から求めた値とはかなり違い、前者の方がキャリア濃度が大き

く、また移動度が小さいことがわかる。このように、絶対値では光学測定と電気測定で違いが見られるが、試料A,B,C,Dの順はいずれも同じであることがわかる。

図6は30~600 cm^{-1} の遠赤外領域および600~2000 cm^{-1} の中近赤外域での反射率スペクトルとカーブフィッティングの結果である。中赤外域の反射率スペクトルから得られた値に比べて、遠赤外域の反射率スペクトルから求めた値の方が、キャリア濃度は小さく、移動度は大きい。そしてこれらの値はホール測定の値に近づいていることがわかる。また、遠赤外領域でフィッティングさせたカーブは中赤外域で測定カーブにフィットせず、また中近赤外でフィッティングさせたカーブは遠赤外域での測定値にフィットしていない。このことと、ホール測定との比較から、キャリア濃度や移動度の測定には直接プラズマ吸収による反射の立ち上がりを見ている遠赤外域での測定が優れているといえる。

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酸化膜形成法や酸化後の処理、すなわち酸化膜形成プロセスに依存すること初めて見いだした。そして、界面層の屈折率の値が界面準位密度などの界面の電気的特性に密接に関係していることを見いだした。また、XPS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並行して行ったが、界面原子の結合状態にも酸化プロセスによる変化があることを見いだした。この結果は、光学的測定とよく対応しており、屈折率の大きい界面層の原因を追及する上で重要な知見を与えるものである。

顕微 FT-IR による反射率測定から膜厚だけでなく、キャリア濃度および移動度の分布を求めることができる手法を開発した。この方法は、電極形成を必要とせず、非破壊、非接触で電気的特性で重要なパラメータの分布を求めることができるという画期的な方法である。しかし、その絶対値には他の方法から得られた値との違いが見られる。よって、今後はこれらの違いの原因を明ら

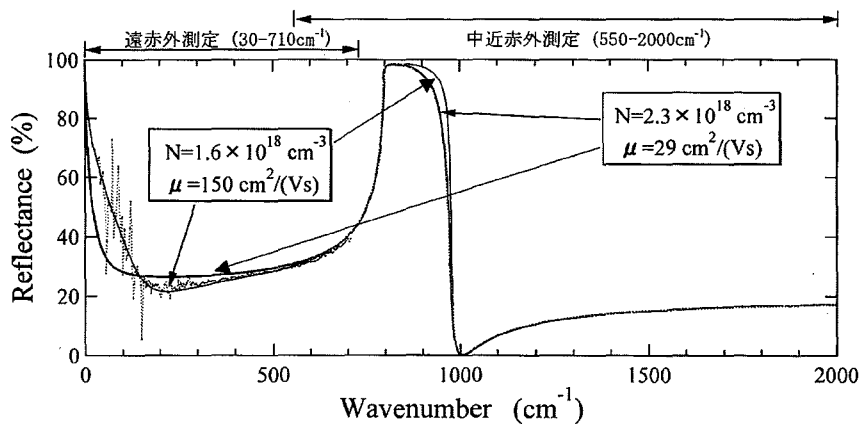


図6. 6H-SiCの赤外反射率スペクトルの測定値（破線）とフィッティング曲線（実線）：遠赤外域でフィッティングしたスペクトルを中近赤外域まで外挿した場合と、中近赤外域でフィッティングしたスペクトルを遠赤外域まで外挿した場合も付して示す

かにし、高精度の測定ができるように解析手法の改良を行ってゆく予定である。

9) 成田勝俊、土方泰斗、矢口裕之、吉田貞史、中島信一、中武泰啓：第49回応用物理学関係連合講演会（平塚）2002.3.

参考文献

- 1) 吉田貞史：ハイテクインフォメーション No. 129 (2001) pp. 4-19
- 2) W.J.Cho, R.Kosugi, K.Fukuda, and K.Arai: Appl.Phys.Lett. 77 (2000) 2054.
- 3) S.Suzuki, S.Harada, R.Kosugi, J.Senzaki, and K.Fukuda: Mat. Sci.Forum 389-393 (2002) 1049.
- 4) R.Kosugi et al., IEEE Electron Device Lett. 23 (2002) 136.
- 5) Y.Tomioka, T.Iida, M.Midorikawa, H.Tukada, K.Yoshimoto, Y.Hijikata, H.Yaguchi, M.Yoshikawa, Y.Ishida, R.Kosugi, and S.SYoshida: Mat. Sci.Forum 389-393 (2002) 1029.
- 6) T.Iida, Y.Tomioka, K.Yoshimoto, M.Midorikawa, H.Tsukada, M.Orihara, Y.Hijikata, H.Yaguchi, M.Yoshikawa, H.Itoh, Y.Ishida, and S.Yoshida: Jpn.J.Appl.Phys., Vol.41, No.2A (2002) pp.800-804
- 7) Y.Hijikata, H.Yaguchi, M.Yoshikawa and S.Yoshida: Mat. Sci.Forum 389-393 (2002) 1033.
- 8) H.Yaguchi, K.Narita, Y.Hijikata, S.Yoshida, S.nakashima and N.Oyanagi: Mat. Sci.Forum 389-393 (2002) 621.