

エリプソメトリ観察でわかる界面
その 6 : SiC の酸化機構とその場実時間観察

産業技術総合研究所 吉田貞史

Q : プロセス診断に現地実況中継は役に立ちますか

A : 様々な半導体技術の向上、最適化を図るためには、用いる技術の基礎になっているプロセスの機構の解明が不可欠です。プロセス機構の解明には機構進行中何がそこで行われているかをプロセス進行を妨げることなく観察することが有力なツールとなります。非破壊測定であればプロセス完了後の試料の特性を測定でき、プロセスとの相関を取ることもできます。例えば、SiC-MOS 構造の特性改善のためには MOS 形成技術の向上、最適化が必要ですが、その技術の基礎にある機構の一つが SiC 酸化機構です。MOS 特性に MOS 界面構造が大きく影響しますが、熱酸化の場合、界面構造を形成しているのは「酸化」プロセスです。ですから、酸化プロセスの機構、すなわち酸化機構（酸化過程）の解明が重要です。酸化のその場実時間観察から酸化機構に関わる情報が得られると思われま

1. Si の酸化機構

1) Deal-Grove モデル : Linear-Parabolic model

SiC 酸化膜界面構造は酸化過程で形成される。このため、構造形成の成因を追求するためには酸化機構を明らかにする必要がある。そこで、SiC の酸化を考える前に Si の酸化を考えてみよう。

Si の熱酸化過程は、界面における酸化反応過程と酸化層を通して界面に酸素が供給される拡散過程よりなっており、酸化初期には前者が、膜厚が厚くなると後者が律速となるという Deal-Grove のモデルがよく知られている¹⁾。モデルを表す式*は酸化時間に比例して増加する項と平方根に比例する項の和になっており Linear-Parabolic Model と呼ばれている。図 6-1 右図は D-G モデルを図示化したもので、反応律速を表す線形項と拡散律速を表す放物形項がそれぞれ $t \rightarrow 0$ と $t \rightarrow \infty$ の漸近線となっている。Si 酸化の多くの観測データがこの D-G モデルで説明されてきた。

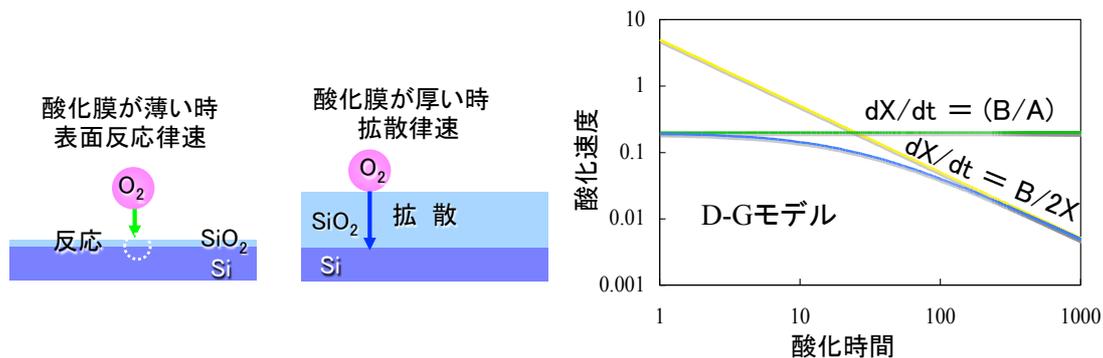


図 6-1 D-G モデルと酸化速度の酸化時間依存の図示

*D-G モデルは

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B}{A + 2X} \quad \text{or} \quad X^2 + AX = B(t + \tau)$$

で表される。X : 酸化膜厚、 t : 酸化時間、 A, B, τ : 定数 (B/A : 線形速度定数、 B/2X : 放物形速度定数)

2) 界面 Si 放出モデル：Interfacial Si Emission model

Si の酸化過程の説明には D-G モデルが使われてきたが、酸化初期には D-G モデルでは説明できない「増速酸化」(D-G モデルより早い酸化) が存在することが古くから知られており、数式的には指数関数を加えた式が提案されてきた²⁾。これを一元的に説明しようと試みたのが影島らの酸化界面からの Si 原子の放出モデル interfacial Si emission model である³⁾。すなわち、Si が酸化されると SiO₂ は Si より体積が大きいので、Si 界面に引っ張り応力を与える。このため、Si 原子が界面から放出され、SiO₂ 表面に排出され酸化する。このため、酸化速度は極めて大きい。しかし、酸化の進行と共に SiO₂ 層が厚くなり放出 Si 原子が SiO₂ 表面に排出されず界面付近に蓄積されるようになる。界面付近の Si 原子の蓄積は酸化の進行を妨げ、急激に酸化速度が低下する。いわば、酸化のために放出された Si 原子の蓄積による「自家中毒」で酸化が阻害されるというモデルである (図 6-2)。この説に従えば、酸化初期に D-G モデルで説明できない「増速酸化」があるという考えは間違っており、本来酸化速度はずっと大きく、それが酸化の進行と共に放出 Si 原子の蓄積 (自家中毒) で抑制され、Si の蓄積と拡散排出がバランスして一定の酸化速度になったところを D-G モデルでは初期の界面酸化速度ととらえていることになる。この Si 原子放出モデルをベースとして Si/SiO₂ 界面における酸化膜中欠陥、界面欠陥などの諸現象を統一的に説明しようとしたものが図 6-3 である⁴⁾。

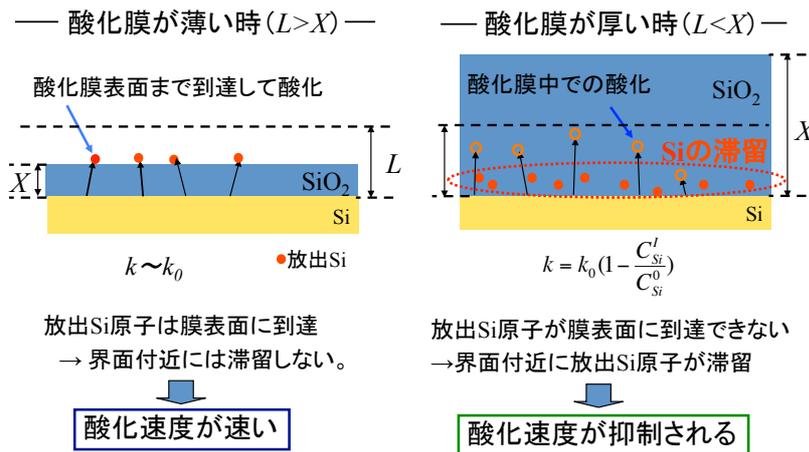


図 6-2

Interfacial Si Emission Model の説明

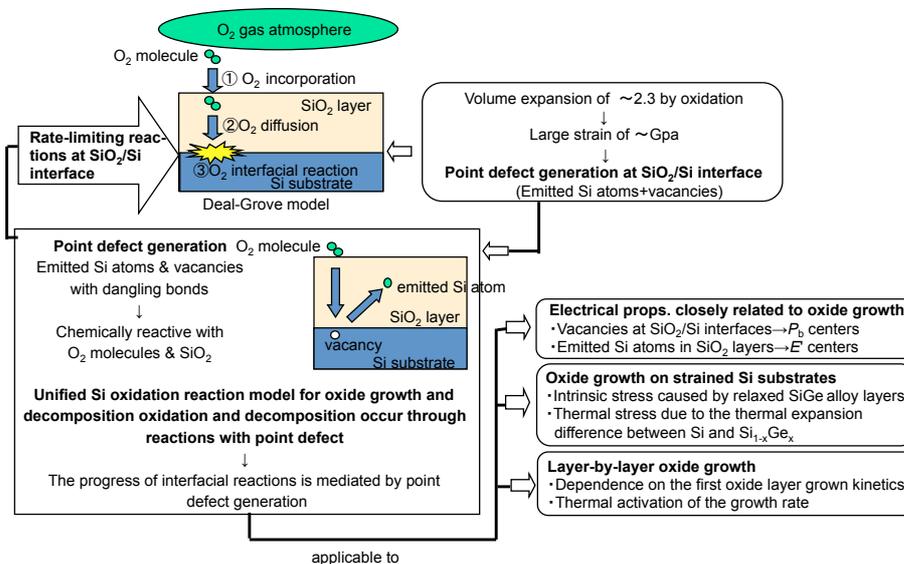


図 6-3

点欠陥発生 (放出 Si 原子+空孔) を介した Si 統合酸化反応モデル (from Takakuwa⁴⁾)

2. SiC 酸化過程の観察と酸化機構

1) SiC の酸化機構：Modified D-G Model

それでは、SiC の酸化はどのように解釈されているであろうか。Si 同様の D-G モデルによる解釈が広くなされている⁵⁾。ただし、SiC の場合、SiO₂ 層を通しての酸素の拡散と共に界面からの C の拡散放出過程が加わるはずである (図 6-4)。いずれも拡散過程であるので、式としては D-G の式と同じ形をしており、放物線速度定数を考えるとき酸素と炭素の拡散を考慮しなければならないだけの違いである (Modified D-G Model)。4H-SiC の熱酸化における酸化膜厚の酸化時間依存は改良 D-G で良く説明できると報告されてきた。

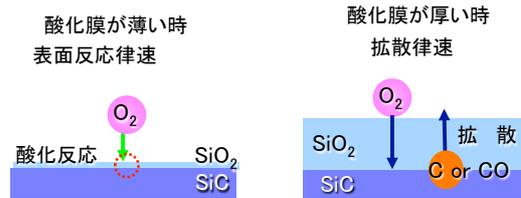
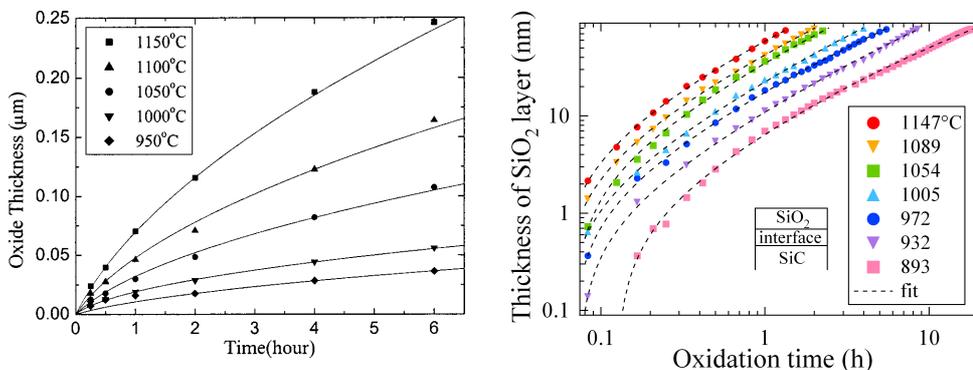


図 6-4 D-Gモデルによる SiC の酸化過程

2) SiC の増速酸化とその場実時間観測装置の開発

SiC では Si の様な「酸化増速」はないのだろうか。それを明らかにすることは SiC の酸化過程を明らかにすることであり、そこに界面層形成の原因も隠されていると思われる。そのためには初期酸化過程の観察が必要である。これまでの酸化速度計測では、一定時間酸化し、室温まで下げて酸化膜厚を測定、また酸化をして冷やして膜厚測定、を繰り返すことによって行われてきた。これでは昇温中、あるいは降温中の酸化の影響はないだろうか？酸化時間が長くなれば温度の昇降時間中の酸化は無視できるであろう。しかし、酸化初期を知るためには短時間酸化が必要で、昇降温中の酸化は無視できないと思われる。この影響を排除するためには「その場」かつ「実時間」観察が不可欠である。エリプソメトリ測定はそれが可能である。と、いうことで SiC の熱酸化の観測のために酸化炉に光の入射・射出用窓を取り付け、それに分光エリプソメータを取り付けた *In-situ* 分光エリプソメータを試作した。

図 6-5 は(a) Song らの *ex-situ* 測定⁵⁾と(b)我々のその場実時間観測による測定結果⁶⁾とを比べてみたものである。特に酸化初期のデータが密に測定できていることがわかる。酸化過程を議論する場合、酸化速度を議論することになる。膜厚を酸化時間で微分することによって酸化速度が得られるが、データ点の少ない測定からでは酸化速度が大きく変化している領域では酸化速度を求めることは困難である。その場実時間観測によってはじめてそれが可能になった。⁷⁾



(a) *ex-situ* 酸化測定結果(Song *et al.*⁵⁾)

(b) *in-situ* 酸化測定結果(Kakubari *et al.*⁶⁾)

図 6-5 SiC 熱酸化の膜厚の酸化時間依存 (実線、破線はいずれも D-G モデルによるフィッティング)

3) Interfacial Si-C Emission Model による酸化過程の解析

図 6-6 は 4H-SiC の C 面、Si 面における酸化速度を酸化層膜厚の関数として示したものである。いずれの面でも酸化初期に D-G モデルの線より大きい酸化速度になっており、Si 酸化と同様、「初期増速酸化」が起きていることを示している。この結果を説明するため、Si における Interfacial Si emission model に対応して、Interfacial Si-C Emission Model を提案した (図 6-7)⁸⁾。SiC では Si と C の放出が考えられ、それぞれ膜厚の増大と共に界面近くに蓄積し酸化を阻害し、酸化速度の低下をもたらす*。図 6-8 は Si 面、C 面の酸化速度の酸化膜厚依存を SiC Emission Model でフィットさせたものであり、モデルでよく説明できることがわかる。C と Si の拡散速度、排出形態、飽和濃度などの違いで速度への影響が異なり、図の様にまず C の蓄積でブレーキが、続いて Si の蓄積でブレーキがかかるという 2 段階ブレーキになっている。

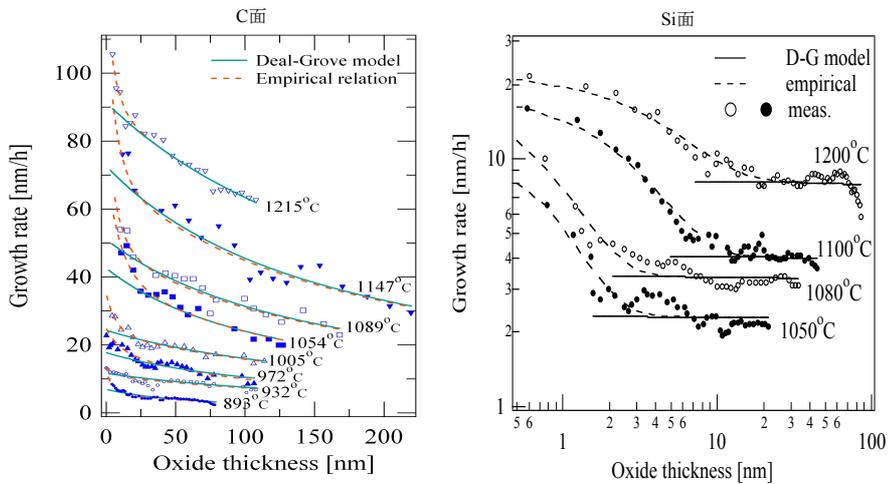


図 6-6 4H-SiC C 面、Si 面の酸化速度の酸化膜厚依存 (from Kakubari et al.⁶⁾)

Empirical model : Massoud の経験式 $dX/dt = \{B/(A+2X)\} + C \exp(-X/L)^2$

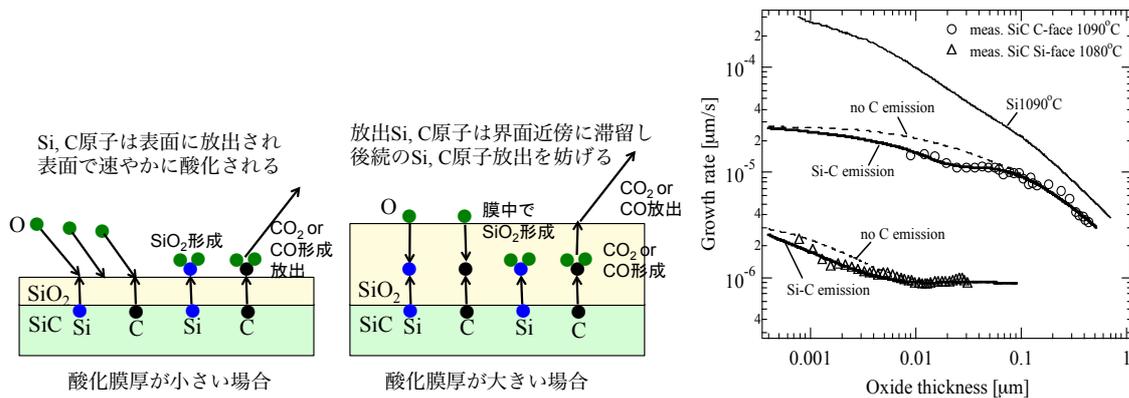


図 6-7 Interfacial Si-C Emission Model

図 6-8 SiC 酸化速度の Si-C Emission Model による fitting

* 界面反応係数は D-G モデルでは一定であるが、当モデルでは放出原子滞留における反応速度の抑制を考慮して

$$k = k_0 \left(1 - \frac{C_{Si}^I}{C_{Si}^0}\right) \left(1 - \frac{C_C^I}{C_C^0}\right)$$

でえられるとした。ここで、 k_0 は原子滞留がないときの反応係数、 C_{Si}^I, C_{Si}^0 は Si 原子の界面及び飽和濃度、 C_C^I, C_C^0 は C 原子の界面及び飽和濃度である。この条件で Si, C, O_2 格子間原子の拡散方程式を解くことによって各位置でのそれぞれの濃度が求められ、酸化速度が計算される。

4) 減圧酸素下での酸化実験によるモデルの検証

Interfacial Si-C emission model に依れば、Si, C の放出は SiC 層、SiO₂ 層の両方で起きることが考えられる。我々の分光エリプソメトリ測定で、界面層は Si-like のバンド構造を有し、屈折率(分極率)が大きいことがわかったが、Si-C emission model で説明すれば、SiC 中に放出された C あるいは Si が(電子構造を変えない程度に)蓄積した層であると解釈できる*¹。

減圧酸素中で酸化実験を行えば、酸化速度が低下し、酸化初期状態をよりよく調べることができる⁹⁾。図 6-9 は界面層の厚さと屈折率の酸化膜厚依存を示したものである。界面層は酸化の極初期には形成されず、酸化と共に徐々に界面層が厚くなり酸化膜厚~5nm 程度で 1~1.5nm になり、その後一定となる。Si-C emission model では酸化初期には放出 Si, C 原子は酸化膜表面に放出され酸化(SiO₂ 形成)あるいは大気中に放出される(CO か CO₂)。よって界面層(Si, C 蓄積層)は形成されないことで説明できる。図 6-10 は種々の酸素分圧での酸化速度の膜厚依存を示したものである。Si 面、C 面共に片対数グラフで 2 つの直線からなる折れ線になっていることがわかる。すなわち酸化速度が 2 つの指数関数の和になっていることから、2 つの酸化機構が併存していることがわかる。主になる酸化機構が入れ替わる膜厚が約 5-7nm であり、上記界面層が完成する膜厚にほぼ対応している。このことから、極薄領域の高速酸化は界面で放出された Si 原子のほとんどが SiO₂ 表面に到達し、そこで飛来した酸素と反応し SiO₂ を形成することで酸化膜厚が成長すると機構が考えられる(図 6-11) *²。

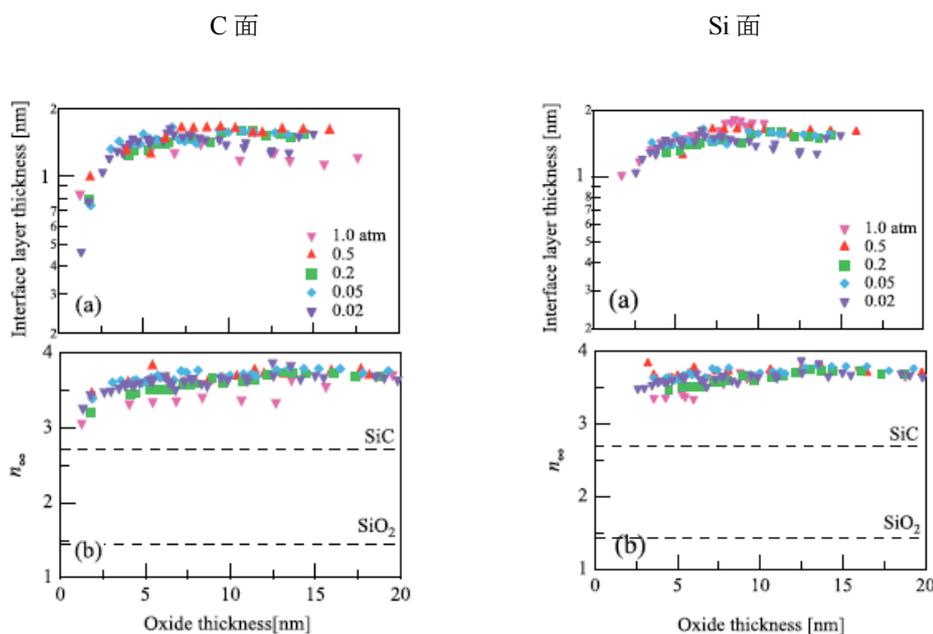


FIG. 1. Oxide thickness dependence at various oxygen partial pressures on the (000-1) C-face: (a) Interface layer thickness and (b) n_{∞} (see Eq. (1)). FIG. 2. Oxide thickness dependence at various oxygen partial pressures on the (0001) Si-face: (a) Interface layer thickness and (b) n_{∞} (see Eq. (1)).

図 6-9 種々の酸素分圧下での酸化により形成された界面層の膜厚依存⁹⁾

*¹ C 原子が SiC 中に放出されていることは、SiC 中の C 空孔欠陥に関係したと考えられている $z_{1/2}$ センター濃度が SiC 酸化によって減少するという実験で間接的に裏付けられている。¹⁰⁾

*² SiO₂ 結合形成は界面だけでなく、SiO₂ 膜中で Si 格子間原子や SiO₂ 表面に到達した Si 原子の酸化でも起き、酸化層が形成される。

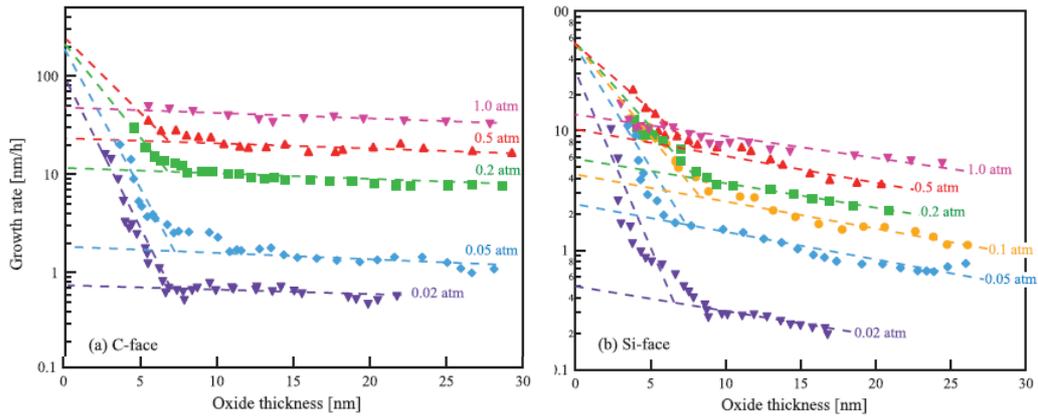


FIG. 3. Oxide growth rates as a function of oxide thickness at various oxygen partial pressures on (a) the (000-1) C-face and (b) the (0001) Si-face. Dotted lines are fitted to the experimental data using exponential functions.

図 6-10 減圧酸素中酸化の酸化速度の膜厚依存⁹⁾

◎ 3つの酸化膜増加機構

- (1) 酸化膜表面までSiが拡散し表面で酸化される……全て酸化される : R_0
- (2) 酸化膜中で拡散したSiと酸素が遭遇し酸化される…酸素分圧に比例: R_1
- (3) 酸化膜/SiC界面まで酸素が拡散し酸化される……酸素分圧に比例: R_1

$$N_0 \frac{dX}{dt} = (1 - \nu_{Si}) k C_O^l + \int_0^X [k_1 C_{Si} C_O + k_2 C_{Si} (C_O)^2] dx + \eta C_{Si}^S C_O^S$$

$$\frac{dX}{dt} = R_0 \exp(-X/L_0) + R_1 \exp(-X/L_1)$$

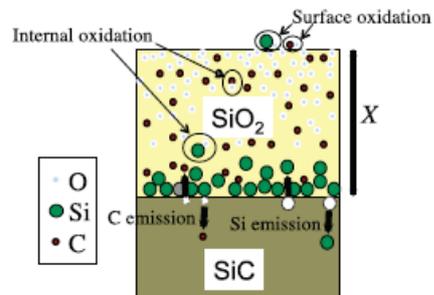


図 6-11 3つの酸化膜厚増加機構

引用文献

- 1) B.E.Deal and A.S.Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon", J.Appl.Phys., **36**, 3770 (1965); A.S.Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, 1967.
- 2) H.Z.Massoud, J.D.Plummer, and E.A.Irene, "Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-rate Enhancement in the Thin Regime: I. Experimental Results", J.Electrochem.Soc., **132**, 2685 (1985); "II. Physical Mechanism", *ibid* **132**, 2693 (1985).
- 3) H.Kageshima, K.Shiraishi, and M.Uemastu, "Universal Theory of Si Oxidation Rate and Importance of Interfacial Si Emission", Jpn.J.Appl.Phys., **38**, L971 (1999), M.Uemastu, H.Kageshima, and K.Shiraishi, "Simulation of wet oxidation of silicon based on the interfacial Silicon emission model and comparison with dry oxidation", J.Appl.Phys., **89**, 1948 (2001).
- 4) Y.Takakuwa *et al.*, J.Non-Cryst.Solid, **179**, 345 (1994), 高桑雄二:「ドライ酸化プロセスによる SiO₂ 膜形成: ナノ領域での酸化反応機構とモデル」, 応用物理学会薄膜表面分科会 NEWS LETTER No.129, 51 (2007).
- 5) Y.Song, S.Dhar, L.C.Feldman, G.Chung, and J.R.Williams, "Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide", J.Appl.Phys., **95**, 4953 (2004).
- 6) K.Kakubari, R.Kuboki, Y.Hijikata, H.Yaguchi, and S.Yoshida, "Real Time Observation of SiC Oxidation

Using an in-situ Elliprometer", Mater.Sci.Forum, **527-529**, 1031 (2006) .

7) T.Yamamoto, Y.Hijikata, H.Yaguchi, and S.Yoshida, "*Growth Rate Enhancement of Silicon Carbide (000-1) C-Face on Thin Oxide Regime*", Jpn.J.Appl.Phys., **46**, L770 (2007); "*Oxide Growth Rate Enhancement of Silicon Carbide (0001) S-Face on Thin Oxide Regime*", *ibid* **47**, 7803 (2008) .

8) Y.Hojikata, H.Yaguchi, and S.Yoshida, "*A Kinetic Model of Silicon Carbide Oxidation Base on the Interfacial Silicon and Carbon Emission Phenomena*" Appl.Phys.Express, **2**, 021203 (2009).

9) K.Kouda, Y.Hojokata, S.Yagi, H.Yaguchi, and S.Yoshida, "*Oxygen partial pressure dependence of the SiC oxidation process studied by in-situ spectroscopic ellipsometry*", J.Appl.Phys., **112**, 024502-1 (2012).

10) T.Hiyoshi and T.Kimoto, "*Elimination of the Major Deep Levels in n-type and p-type 4H-SiC by Two-step Thermal Treatment*", Appl.Phys.Express **2**, 091101 (2009); K.Kawahara, J.Suda, and T.Kimoto, "*Analytical model for reduction of deep levels in SiC by thermal oxidation*", J.Appl.Phys., **111**, 053710-1 (2012).