

エリプソメトリ観察でわかる界面

その 7: SiC 酸化膜界面: 課題と期待

産業技術総合研究所 吉田貞史

1. 解析の課題

1) TEM 観察は見てきたような嘘をつく?

2007年10月大津で開催されたSiCに関する国際会議ICSCRMの会場で某国の国立研究所とSiC企業の数人が私のところにやってきて、「界面層は10数nmあることを高分解TEMで検証した。貴方のグループの~1nmの界面層は間違いだ」とまくし立てられた(図7-1)¹⁾。私自身はSiC酸化膜界面を断面TEMで観察したことはなく、彼らの結果を否定することはできないが、我々の結果はエリプソ測定による解析結果であり、エリプソで見える「事実」であることを主張して分かれた。またProceedingの原稿に件のTEM観測論文を記載するようレフリーからの指示が書かれていた。その後、当該グループからはTEM測定から求めた界面層厚さがMOSの界面準位密度と良く相関するとの論文が有力誌に掲載された²⁾。もし、彼らの言うようにCを多量(数~10%)に含む厚さ10数nmの界面層が存在するとすれば、SiC-MOSFETのチャンネルは完全にこの界面層中にあることになる。これまでXPS、SIMS等でSiC酸化膜界面層の測定が数多く行われてきたが、Cを多量に含む界面層があるという結果と、そのような層は全くないという相反する結果が報告されてきた。TEM解析の問題点は他書に譲るとして、その後、同技法によるTEM観測でそのような厚い界面層はないという報告がなされ³⁾、件のグループも主張を変えたようだが、2007年になってもこのような論文が有力誌に載るなど、如何に界面構造解析は難しいことであるかを実感させられた「事件」であった。

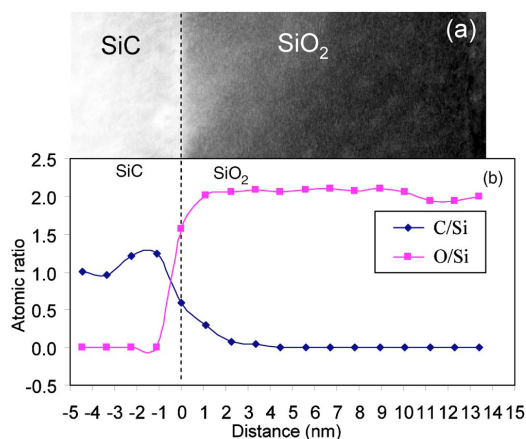


FIG. 4. (a) HAADF image of the SiO₂/SiC interface. (b) Profiles of the C/Si and O/Si ratios as measured using EELS. Note the increased carbon content on both sides of the interface which correlates with the interfacial transition layers displaying a distinct contrast in Fig. 1.

図7-1 SiO₂/SiC断面TEM写真とEELSで測定したC/Si, O/Si比の深さ方向プロファイル (from T.Zheleva et al.¹⁾)

2) 深さ方向の分布測定: その深さ位置の情報か?

界面構造評価法はその1で述べた3種類の手法に分類されるが、それぞれ誤った結果を導く可能性がある。これらの問題点を良く理解した上で、正しい結果を導いてほしい。また、表面層をエッチングしながら観測をし、酸化層の物性の変化を膜厚の関数として求めることが広く行われている。この方法では、どの厚さの部分からの情報なのかを考える必要がある。例えば得られる信号(影響)が表面から α nmの深さまでだとすれば、情報は深さ0~ α nm間の総和であるので、0~ α nm間が単一の均一層と考えたときの見かけの物性値である。もし、試料を削ったとき、変化があるとなれば、その「均一様」という仮定に反する。このようなデータを解析するには、深さ方向の変化

のモデル（構造モデル）を立て、その構造から得られるはずのレスポンスのシミュレーション結果と測定値が一致するように構造モデルを最適化する必要がある。測定結果を即深さ方向分布として取り扱っている場合が多々見られるので注意が必要である（その3参照）*1。

2. オフ角のある SiC 基板の界面層

SiCには数多くのポリタイプがあり、そのことがSiCの結晶成長やデバイスプロセスでSiやGaAs等ではなかったいろいろな「特異性」をもたらしている。その一つに、エピ膜成長においてポリタイプ安定化などのために、いわゆる「オフ角」のついた基板を用いることである。かつては8°オフ基板（c軸に垂直な面から8°傾いた面）が広く用いられていたが、現在は4°オフが主流となっている。このため、4H-SiCの平均的な表面は8°オフ基板では平均幅7.1nm、4°オフで14.3nmのテラスと高さ1.0nmのステップが繰り返す構造になっている（ただしステップ高さを4H-SiCのc軸の1ユニット=1.0nmの場合）。すなわち、デバイス作製に用いるSiC表面は理想的基板でも決して平らではなく、1nm程度の「粗さ」があることになる。

表面粗さは通常AFMで、ラインスキャンによる凹凸の二乗平均値RMSが用いられている。上記8°オフや4°オフの理想的な4H-SiC基板（全くステップバンチングが起こっていない面）面のRMS値の計算を行ってみた。オフ角を θ 、ステップ高さを s とすれば

$$\text{粗さのRMS} = (1/12)^{1/2} s \cos\theta, \text{テラス幅 } w = s / \sin\theta$$

で与えられる、この値がRMSの最低値ということになる。表7-1にステップ高さを4H積層すなわちSi-C bilayerの4倍の1ユニット長： $c=1.0\text{nm}$ とした場合のRMS値を示した。ステップには1/2ユニット（2 bilayer）や1/4ユニット（1 bilayer）も存在する。このような表面でのRMS値はそれぞれ1ユニットの場合の1/2、1/4になる。

SiC界面近傍の議論をする場合、このオフ角がやっかいである。4度オフの4H-SiCでは理想的な表面でも0.9nmの「粗さ」を持っている。このため、nm以下の界面近傍が議論できるであろうか。たとえば、SiCのSi面では、(11-20)方向にオフ角がついているとすれば、(0001)Si面のテラスと(11-20)a面のステップの繰り返しであり、(0001)Si面と(11-20)a面の酸化を考えねばならない。一般に酸化速度はC面はSi面より10倍大きく、a面はその中間の値を取る。その結果、Si面のステップ・テラス構造ではステップでの酸化速度がテラス部分の酸化速度より大きくなり、ステップ位置がステップの上の方へ動いて行くことになる。ステップを面と考えるとこのようになるが、ステップの上辺、側面、下辺の原子の結合状態は違っており、一概には取り扱えない。*2

ステップ高	1ユニット 4 bi-layers		1/2ユニット 2 bi-layers		1/4ユニット 1 bi-layer	
	テラス幅	荒さRMS	テラス幅	荒さRMS	テラス幅	荒さRMS
8°	7.2nm	0.286nm	3.6nm	0.143nm	1.8nm	0.072nm
4°	14.3nm	0.288nm	7.2nm	0.144nm	3.6nm	0.072nm

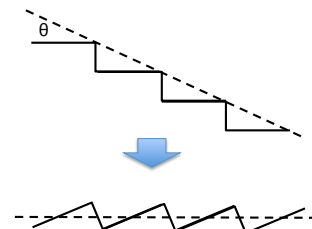


表 7-1 8°、4° オフ基板のテラス幅と表面荒さ RMS 計算値

*1（その3）で述べたように「均一様」を仮定した解析結果（見かけの値）には要注意である。

*2(000-1)C面の場合、テラス面の酸化速度がステップ面の酸化速度よりずっと大きいので、この場合あまりステップ位置を変えずに酸化が進行して行くものと思える。

オフ角のある基板はかくのごとく事態は非常に複雑である。このため、ステップ以下の深さ（界面からの距離）の議論をする場合、注意が必要である。このオフ角に起因する問題が隠されている可能性があるとき、「SiCはSiと違って・・・」と言えるのか疑問である。SiCの本質的な界面問題を議論するためにはSiなどのようにジャスト基板を用いた測定が望まれる。^{*}

3. SiC 酸化膜界面構造形成のシミュレーションとその課題

SiC MOS 特性向上には、界面物性の評価技術、界面構造解析、およびそれらを結びつける物理の解明が不可欠である。この一連の文では主に界面構造解析の立場からエリプソメトリを中心に述べてきた。この構造の知見を界面特性向上に結びつけるには、構造と界面特性を結びつける物理の考察研究が不可欠である。それは界面構造や、それに基づく電気特性のシミュレーションに期待するところが大きい。界面構造、特に電気特性に影響するトラップ等の原因となる欠陥などを特定するためにはコンピュータを用いた酸化過程のシミュレーションが有用である。SiCの酸化過程の計算はこれまで多くの人によって行われており、その多くが古典的および量子力学的第1原理計算でなされている。シミュレーションの現状を以下にまとめてみた。もちろん著者は計算機シミュレーションの専門家ではないので、誤解や無知のことが含まれている可能性がある。この点、読者からの指摘および叱責は大歓迎である。

1) 酸化過程のシミュレーション手法とその疑問点

- ・初期酸化はSiC表面上、あるいは近傍にO原子を置き、エネルギーの最も低い結合状態を求める計算で行われている。実際の酸化は気相から酸素分子が表面に飛来し、表面原子に吸着、乖離吸着、あるいは表面マイグレーションしたのち表面原子と化学結合する、あるいは気相中に再放出される。このような課程がSiC表面上のある位置にぽつんと「置く」ことで再現できるであろうか。
- ・上記計算は表面酸化の過程であり、酸化膜が形成されるためには、さらなる酸素の供給と酸化課程が必要である。このような酸化の進行に対して最も現実に即しているのは、表面にさらなる酸素を供給することである。酸素原子を2個、3個と「置く」手法がとられている。しかし酸化層1層、2層、分の酸素を供給し、それを続けていって実際に用いられている数10nm厚さの酸化層が形成されるまで計算するのは現状の計算機の能力ではとうてい不可能である。
- ・計算機シミュレーションでは「酸化の進行」は「SiC/SiO₂界面にO原子を置く」ことで計算が行われている^{*2}。この手法では計算の初期状態であるSiC/SiO₂界面構造をどのように設定するかが大きな問題である。酸化の進行によってどのような界面が形成されるかを計算することが目的であるのに、その界面構造を「仮定」しなければならないと言う矛盾がある。形成されるSiO₂層は非晶質であるが、有限の原子数の制限の下で非晶質状態を計算機上で再現することは難しい。このため、結晶構造が知られているβ-quartz, α-cristobalite, β-tridymiteなどのSiO₂結晶の構造をSiCとなるべく未結合手が少なくなるようにつなぐ作業がなされている。このSiC/結晶SiO₂構造を計算機上で加熱

^{*1} 現在の4° オフより低オフ角、例えば2°、あるいは1°以下のvicinal planeでのエピ技術が研究開発されている。エピ技術でオフ角低減への対応が進めば、将来上記のような心配をしなくてよくなるかもしれない。例えば、8°オフ基板ではエピやエッチングプロセスでステップバンチングによる大きなステップの形成はほとんど見られなくなったが、4°オフ基板では様々な要因でステップバンチングが起り、例えばMOS構造の信頼性を大きく損なうことが知られている。

^{*2} 酸化のシミュレーションのダイナミックな動画を時々見せてもらえるが、残念ながら多くは酸化の進行過程（酸化膜厚の増加過程）ではなく、初期仮説状態からエネルギーの最も低い状態へ変化する過程の動画である。

急冷して SiC/a-SiO₂ 構造を形成するという手法も提案されているが、SiC と a-SiO₂ のボンド数が違う (約 2/3) などの問題があり、「正解」を決めるのはなかなか難しい。

以上をまとめると、第 1 点は O 原子が如何にして界面に到達するかは考えていない。初期酸化では気相あるいは表面上のどの地点にどのようにしてどのような形の酸素 (原子、分子) が到達するか。酸化の進行では、酸素は酸化膜を通して、すなわち酸化層を拡散して界面に到達すると思われる*¹。第 2 点は酸化の進行の計算で、界面構造は酸化によって形成されるものであり、SiC と結晶 SiO₂ 構造を接合したものでは決してない。これでは界面構造 (界面層など) をシミュレートしていることにはならない。すなわち、現状の計算機シミュレーションは実際の酸化過程を表しているかはなはだ疑問である。

2) シミュレーションの一般的な課題

最近のコンピュータのめざましい発展で、コンピュータを用いたシミュレーションが物理や化学の世界でも強力なツールになっている。とは言っても、成果を期待する我々から見るとまだまだ様々な問題がある。一番感じるのは依然計算時間の不足問題である。

まず取り扱える時間の制約である。1 ステップが ps のオーダーであるため、Si や SiC の酸化問題でもせいぜい fs オーダの極く極く初期酸化しか取り扱えない。すなわち数原子層程度しか計算できない。現在日本で最も高速のスパコン (地球シミュレータや京) を使っても、更に今計画されている新スパコン 200 京でも状況はあまり変わらないと思われる*²。

次に取り扱える原子数の制約である。最近数 1000 原子を取り扱えるようになったと言われている。しかし、3 次元物体を考えると 1000 原子=10×10×10 個、となり、縦横高さわずか 10 個の原子 (表面でも 100 個) にしかならない。通常は周期境界条件を用いるため、表面に 1 個入れると、その面密度は $1/100 \times (1 \times 10^{15} \text{ 個/cm}^2) = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の密度は界面欠陥密度としては大きい。例えば、SiC/SiO₂ 界面の $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ に比べて大きすぎる。

計算は最もエネルギーの低い状態 (最もありそうな状態) を探すことが行われており、確率論的ではない。すなわち、それ以外の状態が全く無いというわけではない。

これらの課題を承知の上でシミュレーションをどう活用するかが問われる。

引用文献

- 1) T.Zheleva, A.Lelis, G.Duscher, F.Liu, I.Igor, and M.Das, "Transition layers at the SiO₂/SiC interfaces", Appl.Phys.Lett., **93**, 022108 (2008). (同内容が ICSCRM 2007 でも発表された)
- 2) T.L.Biggerstaff, C.L.Reynolds.Jr., T.Zheleva, A.Lelis, D.Habersat, S.Heney, S.-H.Ryu, A.Agawal, and G.Duscher, "Relationship between 4H-SiC/SiO₂ transition layer thickness and mobility", Appl.Phys.Lett., **95**, 032108 (2009)
- 3) T.Hatakeyama, H.Matsuhata, T.Suzuki, T.Shinohe, and H.Okumura, "Microscopic Examination of SiO₂/4H-SiC Interfaces", Mat.Sci.Forum **679-680**, 330 (2011).

*¹ Si の酸化にはパッシブ酸化とアクティブ酸化とがある。前者は酸化層を通して界面に拡散してきた酸素で Si を酸化し、界面に酸化層を形成する酸化である。高温あるいは低圧酸素下では Si が表面に到達し、表面で酸化反応をし、SiO となって気相に放出され酸化膜を形成しない。しかし、Si Emmission Model に依ればごく薄い酸化膜厚領域では放出された Si 原子が酸化層を貫いて酸化層表面に出て酸化され表面に酸化層を形成する現象が起きる。SiC の場合も同様な課程が考えられる。

*² 古典 MD 論で大まかな計算を行い、それを出発点として詳細を量子 MD 論で計算することも行われている。