SiC 熱酸化膜のオージェ電子分光分析*

鈴木 彰**, 松波 弘之**, 田中 哲郎**

(昭和53年10月11日受理)

Auger Electron Spectroscopy Analysis of Thermal
Oxide Layers of Silicon Carbide

Akira SUZUKI, Hiroyuki MATSUNAMI, and Tetsuro TANAKA

(Department of Electronics, Faculty of Engineering, Kyoto University,
Sakyo, Kyoto, 606, Japan)

(Received October 11, 1978)

Thermally grown oxide layers on the (0001)Si face and the (000 $\bar{1}$)C face of 6H-SiC have been investigated using Auger electron spectroscopy. Auger depth-profiles have also been obtained with argon ion sputtering. The oxide layers grown at 1000°C for 2 hr are 152 Å in thickness on the Si-face and 908 Å on the C-face by ellipsometry. The Auger analysis shows that the oxide layers on the both faces are silicon dioxide (SiO₂). Both oxide layers have similar depth-profiles in the interface region, the width of which is 120–130 Å. In this region, the O_{KLL} peak decreases and the C_{KLL} peak increases in height monotonically toward SiC, while a simultaneous existence of the two Si_{KLL} peaks of the oxide layer and SiC is observed. A much thicker oxide layer on the Si-face formed by longer oxidation shows a very wide interface region.

1. はじめに

SiC は広いバンドギャップを有し、しかも p , n 両導電型の結晶を容易に作成できる半導体である。その性質は化学的、物理的に極めて安定であり、可視発光素子や高温高出力用電子素子の材料として、基礎物性や素子開発の研究が長く続けられてきている¹⁻³⁾。SiCは、Si に対して用いられている熱酸化の方法でその表面に酸化膜を形成できる^{1,4,5)}。Si 半導体素子製作において酸化膜が極めて重要な役割を演じているのと同様に、SiC の酸化膜は SiC 素子製作において、選択エッチのマスク、素子表面の保護膜、良好な電気絶縁層などとして用いられるほか^{1,6)}、SiC 結晶面の極性判別にも利用される⁵⁾。

Si の熱酸化膜については、AES^{7,8)}、ESCA⁹⁾、ISS¹⁰⁾などの表面分析手法を用いて、近年、その元素組成や、Si との界面での化学結合状態などが詳細に調べられて

きている。一方、SiC の熱酸化膜は、素子製作に用いられる通常の酸化条件では Si の熱酸化膜と同じ SiO₂ であるとされているが⁴⁾、その元素組成、化学結合状態や SiC との界面領域でのそれらの変化の様子はほとんど調べられていない。特に、SiC との界面の構造は、酸化膜を電気絶縁層として利用する場合、素子の動作特性に大きな影響を与えるものであり、その解明は不可欠である。

本研究は、素子製作に通常用いられている 6H-SiC の (0001) Si 面と (000 $\bar{1}$) C 面に熱酸化膜を形成し、オージェ電子分光 (AES) で、その元素組成、化学結合状態を調べたものである。また、エリプソメトリ (偏光解析) を用いて熱酸化膜の膜厚と屈折率の決定を行なった。Ar スパッタで試料を削り取りながらオージェ分析を行ない、深さ方向の元素分布 (depth profile) および SiC との界面での結合状態の変化を明らかにした。熱酸化およびオージェ分析は Si ウェハについても行ない、SiC に対する実験結果との比較を行なった。

* 昭和53年3月27日 第25回応用物理学関係連合講演会で講演。内容の一部を速報として J. Electrochem. Soc., Vol. 125, No. 11 (1978) に発表。

** 京都大学工学部 (京都市左京区吉田本町)

Fig. 1 Apparatus for the thermal oxidation.

Table 1 Thermal oxidation conditions.

Temperature	1000°C
Time	1–14 hours
O ₂ flow rate	100 cm ³ /min (Wet at R.T.)
Sample	6H-SiC wafer {(0001)Si face {(0001)C face

2. 実験方法

2.1 熱酸化膜の形成

実験に用いた熱酸化装置の概略図を Fig. 1 に、熱酸化条件を Table 1 に示す。試料として用いた SiC 結晶は、昇華再結晶法 (Lely 法) で作成した 6 H 型の単結晶である*。導電型は n 型である。結晶は (0001) Si 面と (000 $\bar{1}$) C 面が発達した薄板状 (約 $4 \times 4 \times 0.5$ mm³) であり、この両面を粒径 1 μ m のダイヤモンドペーストで仕上げ研磨し、Fig. 1 のように石英製試料台に垂直に設置した。酸素はバブラー中の純水を通過させ水分を含ませた。本実験ではバブラーを加熱せず室温 (20~24 °C) で水分を含ませたため、酸素中の H₂O の分圧は 17~22 Torr 程度である。酸化温度は Fig. 1 のように、反応管外側をアルメル・クロメル熱電対で測定して 1000°C に保ったが、実際の反応管内の温度は 970°C であった。Si (111), Si (100) の n 型のウェハ結晶も同時に酸化を行なった。

2.2 オージェ電子分光分析

実験に用いたオージェ分析装置は日本電子製 JAMP-3 走査型オージェ電子顕微鏡である。プローブ電子の加速電圧は 5 kV、プローブ電流は 0.3 μ A であり、プローブ電子は試料面に対して 45° の角度で入射する。酸化膜測定時の試料吸収電流は 0.1 μ A である。オージェ電子のエネルギー分析は同軸円筒型静電検出器により行なわれ、微分波形検出のための変調エネルギー幅は 2~6

eV_{p-p} である。本測定条件におけるプローブ電子のビーム径は 10~20 μ m である。Si の酸化膜の場合、電子ビームの照射により酸化物が分解して酸素の離脱が起こり、金属 Si のオージェピークが現われるという現象が知られている⁸⁾。オージェ分析中にこの現象を引き起こさないためには、プローブ電子の単位面積あたりの照射量をできるだけ少なくする必要がある。(文献 8 によると総照射電子密度 10^{19} cm⁻² 以下。) オージェスペクトルの観測に要する時間は約 1 分であり、本測定条件を用いると照射電子密度は 4×10^{19} ~ 1.4×10^{20} cm⁻² に達し酸化物の分解が起こる。このため本実験ではプローブ電子ビームを 50×50 μ m² の試料面内を走査させることによって単位面積あたりの照射電子密度を減らして測定している。(4×10^{18} cm⁻² の照射密度となる。) なお、オージェ分析測定時の試料室内の真空度は 2×10^{-9} Torr である。

深さ方向の元素分布 (depth profile) は Ar イオンスパッタで試料表面を削り取りながら、各元素のオージェ電子ピーク (dN/dE) の peak-to-peak 値を自動検出し、それらの depth profile を各元素同時に記録している。Ar イオンビームの加速電圧 3 kV、Ar ガス圧 3×10^{-5} Torr で、酸化膜に対するスパッタ速度は約 15 Å/min である。

用いたオージェ分析の測定条件を Table 2 にまとめておく。

Table 2 Analyzing conditions of Auger electron spectroscopy.

Electron probe beam	
Accelerating voltage	5 kV
Beam current	0.3 μ A
Scanning area	50 μ m $\times$ 50 μ m
Vacuum during the analysis	2×10^{-9} Torr
Ar ion sputtering	
Accelerating voltage	3 kV
Ar pressure	3×10^{-5} Torr
Sputtering rate*	15 Å/min

* オランダ・フィリップス研究所より提供された。

* SiO₂

3. 実験結果

3.1 膜厚と屈折率

酸化膜の膜厚と屈折率を He-Ne レーザ ($6328\text{\AA}$) を光源として、エリプソメータで測定した。酸化時間と膜厚の関係を Fig. 2 に示し、Fig. 3 には屈折率を膜厚の関数として示す。1~14時間の酸化で、SiC の C 面上には $600\sim 3500\text{\AA}$ の酸化膜が得られるのに対し、SiC の Si 面上の酸化膜は、 $150\sim 550\text{\AA}$ であり、C 面上に比べて $\frac{1}{4}\sim\frac{1}{6}$ の膜厚となっている。また、Fig. 2 に示したように、Si (111) 面の酸化速度は SiC の C 面よりさらに 2 倍程度大きい。Si の熱酸化については既に詳細な研究があり、酸化機構も調べられているが¹¹⁾、SiC について、特に Si 面と C 面の酸化機構の差異についての報告は少ない。Si 面、C 面は、液相や気相のエピタキシャル成長で SiC 素子を製作する際によく用いられる基板面であるが、エピタキシャル成長層の結晶形態や成長速度も両面で異なるため¹²⁾¹³⁾、成長に先だって基板面の判別が必要である。両面の酸化速度の大きな違いは、基板結晶の面判別に利用できる⁹⁾。なお、Fig 2 では、各データを一応直線で結んでいるが、詳細なデータをとると、Si の熱酸化に対して実験および理論で得られている一般式¹¹⁾と同様の二次曲線となる。これについては別の機会に報告する。

Fig. 3 に示した屈折率は、横軸の膜厚に対して SiC の

Fig. 2 Oxide thickness as a function of oxidation time.

Fig. 3 Refractive index of the oxide layers as a function of oxide thickness.

Si 面上、C 面上、および Si (111) 上の酸化膜ともほぼ同一の曲線上にあり、これらの 3 つの面上の熱酸化膜が同じ物質であることを示している。Si の熱酸化膜は SiO_2 であることが知られており¹⁴⁾、Fig. 3 で膜厚 $800\text{\AA}$ 以上の膜の屈折率の値 1.455 ± 0.004 が、熔融石英 (SiO_2) の値 $1.457^{15)}$ に一致することは、SiC の熱酸化膜も SiO_2 であることを裏付けるものである。

3.2 オージェ電子スペクトル

SiC および SiC の熱酸化膜のオージェ電子スペクトル (dN/dE) を Fig. 4 に示す。SiC は Si 面、C 面ともスペクトルは同一で、低エネルギー側から Si_{LVV} 、 C_{KLL} 、 Si_{KLL} の 3 つのピークをもつ。それぞれの主ピークのオージェ電子エネルギーは、92 eV、272 eV、1616 eV である。SiC は Si 同じ四面体結合をもつ結晶であるため、 Si_{LVV} 、 Si_{KLL} ともピーク位置は Si 結晶とほぼ同じであるが、スペクトルの形は少し異なる。

酸化膜のオージェ電子スペクトルには C_{KLL} のピークが現われず、Si と O で酸化膜が構成されていることが明らかとなった。 Si_{LVV} の主ピークは、SiC の 92 eV から SiO_2 の 79 eV のピークに代っており、 Si_{KLL} の主ピークは 1607 eV ヘシフトしている。酸化膜のオージェ電子スペクトルは、SiC の Si 面上、C 面上とも同一であり、しかも Si (111) 上の酸化膜のスペクトルとも一致する。例えば、各オージェピークの peak-to-peak 強度の相対比をとると、これらの 3 種の酸化膜とも本測定系の精度内で同一の値をとり、 $\text{Si}_{\text{LVV}}/\text{O}_{\text{KLL}}$ が 0.35 ± 0.01 、 $\text{Si}_{\text{KLL}}/\text{O}_{\text{KLL}}$ が 0.23 ± 0.01 であった。これらのことから、前節の屈折率の結果とも合わせて、SiC の熱酸化膜は Si 面、C 面とも、Si と同じ SiO_2 であると結論できる。

3.3 深さ方向元素分布

オージェ分析による、SiC の熱酸化膜の深さ方向の元素分布 (depth profile) を Fig. 5 に示す。酸化時間は 2 時間であり、左側が Si 面上の酸化膜、右側が C 面上の

Fig. 4 Auger electron spectra of SiC and the oxide layer.

Fig. 5 Auger depth-profiles of the oxide layers grown on the SiC Si-face (the left profile) and on the SiC C-face (the right profile) by 2 hours oxidation.

酸化膜である。エリプソメータで得た膜厚は Si 面上が 152Å, C面が908Åである。右側のC面上の酸化膜の depth profile をみると、酸化膜全体を通じて O_{KLL} , Si_{LVV} , Si_{KLL} の強度がほぼ一定であることがわかる。酸

化膜中の C_{KLL} の出力レベルは本実験の depth profile 記録系の雑音レベルである。感度をさらに上げた測定 (約 0.1%の検出感度) においても Cは検出されず、酸化膜がほぼ一様の SiO_2 であることがわかる。酸化膜と SiC の

界面においては、 O_{KLL} が単調に減少し、 C_{KLL} が単調に増加する。また、 Si_{LVV} が増加するほか、 Si_{KLL} には界面領域でわずかなくぼみが見られる。

SiC の Si 面上の酸化膜は、C 面上の1/3程度の膜厚しかないが、SiC との界面領域での depth profile はC面上の酸化膜と極めて類似していることがわかる。Fig. 6 に膜厚867Åの Si (111) 上の熱酸化膜（酸化時間0.5時間）のdepth profile を比較のために示した。この膜厚はFig. 5 の SiC の C 面上の酸化膜とほぼ同じであり、そのdepth profile は酸化膜と界面を通じて、SiC の酸化膜の depth profile と類似していると言える。

Fig. 5 の SiC の C 面に対する depth profile 中に示したように、界面領域での O_{KLL} の直線部分を酸化膜中の O_{KLL} の値および SiC 側の零値へ外挿して得た界面領域の幅は SiC の C 面で150Å、Si 面で167Å、Si (111) が145Åであった。

SiC の Si 面上にC面上と同程度の厚い酸化膜を得るために長時間の酸化を行なった。28時間の酸化で得た膜の膜厚はエリプソメータで646Åであった。その depth profile を Fig. 7 に示す。一見して分かるように、酸化膜と SiC との界面の幅が極めて厚く、469Åにも達する。（この場合、Fig. 7 の中に示したように、 O_{KLL} の変化のうち、酸化膜に近い領域の直線的に変化している部分を外挿した。）

3.4 酸化膜-SiC 界面でのスペクトル変化

Fig. 5 の SiC の C 面上の酸化膜について、スパッタが進行するにつれて、界面領域での Si_{LVV} と Si_{KLL} のピークがどう変化するかを調べたのが Fig. 8 である。

Si_{KLL} ピークはスパッタが進むにつれ、酸化膜のピークから SiC のピークへと順次変化し、Fig. 5 の depth profile に

Fig. 7 Auger depth-profile of a thick oxide layer grown on the SiC Si-face by 28 hours oxidation.

Fig. 6 Auger depth-profile of the oxide layer grown on the Si(111) face by 0.5 hours oxidation.

Fig. 8 Spectral changes of the Si_{LVV} and the Si_{KLL} peaks with sputtering times in the interface region shown in Fig. 5 (the C-face).

見られるような大きな増加を示す。一方、 Si_{KLL} ピークは Si_{Lvv} ピークほど絶対値に大きな変化は見られないが、酸化膜と SiC とではピーク位置が異なるため、界面領域では 2 つのピークの入れ替わりが見られる。すなわち、酸化膜で 1607 eV にあるピークは、スパッタが進むにつれ強度が減少し、入れ替わって 1616 eV の SiC のピークが現われてくる。この中間では、比較的強度の小さい両方のピークが共存するため、全体の peak-to-peak 強度が小さくなり、また全体として幅広いピークとなる。(Fig. 8 でスパッタ時間 65 分のスペクトルを見よ。) 前述したように、Fig. 5 の Si_{KLL} の depth profile において、界面領域で小さくばみが現われたのは 2 つのピークの入れ替わりによって全体の peak-to-peak 強度が小さくなることによる。Si の熱酸化膜についても、界面領域でスペクトルは同様の变化を示す。

4. 考 察

4.1 酸化膜-SiC 界面の幅

各試料の depth profile から得た酸化膜-SiC の界面領域の幅を Table 3 に一覧表にして示す。これらの界面の幅を求める時には、酸化膜に対するスパッタ速度を界面領域にも適用している。しかし、酸化膜と SiC あるいは Si はそれぞれスパッタ速度が異なることが考えられる。特に SiC は酸化膜よりスパッタ速度が遅いようであり(約 4/5)、実際の界面幅はもう少し狭くなる可能性がある。また、オージェ分析の depth profile から得た界面幅 ΔW_M は実際の界面幅 ΔW とは異なり、 ΔW は次式で表わせる⁸⁾。

$$\Delta W \approx \Delta W_M - \lambda - 2r$$

ここで、 λ はオージェ電子の脱出深さ、 r はスパッタイオン(今の場合、Ar)の試料中への侵入深さである。本測定の場合、 O_{KLL} のオージェ電子に対して λ は約 11 Å⁸⁾ 3kV で加速された Ar イオンに対して r は約 11 Å⁸⁾ であるため、実際の各試料の界面幅 ΔW は、Table 3 に示した界面幅より約 33 Å 小さくなる。Table 3 で Si の(100) 面に対して得られた界面幅は 90 Å と最も小さ

く、上述の補正をすると実際の界面幅は 57 Å となる。Johannessen ら⁸⁾の最近のオージェ分析の報告によると、Si の(100) 面の熱酸化膜について 20 Å 程度の界面幅を得ている。彼らの実験では、均一なスパッタを行なうため、Ar イオンビームも試料面上を走査させているが、本実験においては、走査をしておらず、界面幅が大きくなっている一因かもしれない。本実験で得た SiC の C 面上の 1000 Å 程度の酸化膜は、Table 3 のデータに補正をすることにより約 120 Å の実際の界面幅をもち、同程度の膜厚の Si (111) 面上の酸化膜の場合とほぼ等しいことがわかる。

SiC の Si 面上の酸化膜は、薄い膜の場合は(150 Å 程度以下) その界面幅は C 面上の酸化膜と大差ないが、厚い膜を得るために酸化時間を長くすると、Fig. 7 に示したように極めて界面領域が厚くなる。その原因は現在の段階では不明であるが、恐らく、酸化時間が長くなるにつれ、酸化膜と SiC との境界が均一に酸化が進むのではなくて、酸化が速く進む部分と遅い部分とが生じて、実際の境界部分がでこぼこになるような現象が起こっているのではないだろうか。

4.2 酸化機構

Si の熱酸化については、乾燥酸素を用いた場合は O_2 が、水分を含んだ酸素を用いた場合は H_2O が酸化層中を拡散していき、Si との界面で酸化反応を起こすことが知られている¹¹⁾。SiC の C 面の酸化については、本実験のオージェ分析の結果が Si の酸化膜の結果とよく類似していることと、著者らが現在までに詳細に調べた酸化時間と膜厚の関係が Si の熱酸化に対する一般式¹¹⁾に良くあてはまることから、Si におけると同様、 O_2 が酸化膜中を拡散して SiC との界面で反応していると考えられる。

(本実験で用いた酸素は室温で水分を含ませているが、 H_2O の分圧は約 20 Torr と低いので乾燥酸素酸化の条件に近いと考えられる。) 界面での反応は Fitzer ら⁴⁾が提唱したように、SiO と O_2 の反応で SiO_2 と CO が生じ、CO は気体として拡散、試料から放出されると推定できる。

SiC の Si 面については、酸化膜が C 面と同じ SiO_2 であること、膜厚が薄い場合の界面の構造が C 面上の酸化膜と同様であることから、C 面と同一の酸化機構が考えられる。Si 面と C 面の酸化速度の大きな違いは、SiC の表面層を形成する原子の結合配置が両面で異なることによると考えられる。しかし、Si 面では膜厚が増すと界面領域が極めて厚くなり、酸化時間と膜厚の関係もデータのばらつきも大きくなって、均一な酸化が進んでいないことが考えられることから、より詳細なデータの積み重ねが必要であると思われる。

Table 3 Interface width between the oxide layer and SiC.

Sample	Oxidation time	Oxide thickness	Interface width
SiC C-face	2 hr	908 Å	150 Å
SiC Si-face	2	152	167
"	28	646	469
Si(111)	0.5	867	145
Si(100)	0.5	746	90

5. おわりに

本研究では、6 H-SiC の (0001) Si 面上と (000 $\bar{1}$) C 面上に1000℃で熱酸化膜を形成し、エリプソメトリとオージェ電子分光により熱酸化膜の評価を行なった。得られた結果を以下にまとめる。

1) 酸化速度は、C面がSi面より4~6倍速く、2時間の酸化ではC面上に908Å, Si面上に152Åの酸化膜が得られた。C面上の酸化速度はSi結晶の(111)面の酸化速度の約 $\frac{1}{2}$ である。

2) エリプソメトリで決定した熱酸化膜の屈折率は、SiCのSi面, C面, Si(111)面とも 1.455 ± 0.004 であり溶融石英(SiO₂)の値と一致する。

3) オージェ電子分析により、熱酸化膜はSiCのSi面, C面, Si(111)面ともSiO₂である。

4) オージェ depth profileの測定により、熱酸化膜が深さ方向にほぼ均質なSiO₂であることがわかり、Si面, C面ともSiC基板との間の界面領域の幅は120~130Åである。

5) Si面, C面とも界面領域ではほぼ同じオージェ depth profileを示し、SiC基板に向かって酸素ピークが単調に減少し、炭素ピークが単調に増加する。また、酸化膜によるSiピークとSiCによるSiピークの入れ替りがみられる。界面領域でのdepth profileはSi結晶の酸化膜のそれと類似している。

6) 長時間(28時間)の酸化で得た比較的厚い(646Å)SiCのSi面上の酸化膜は極めて厚い(469Å)界面領域をもつ。

SiCのSi面は酸化速度が遅く、また長時間の酸化で得た比較的厚い酸化膜は界面領域が極めて厚くなるため、SiCの素子製作においてSi面上の熱酸化膜を利用する場合には、酸化方法、酸化条件の改善により、より良好な酸化膜を得る必要がある。

本研究の一部は工藤学術財団研究助成金による援助によって行われた。

〔文 献〕

- 1) R. B. Campbell and H. -C. Chang: *Semiconductors and Semimetals*, ed. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York, 1971) p. 625.
- 2) *Silicon Carbide-1973*, ed. R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr., and C. E. Ryan (University of South Carolina Press, Columbia, 1974).
- 3) H. Matsunami, M. Ikeda, A. Suzuki, and T. Tanaka: IEEE Trans. Electron Devices, **ED-24** (1977) 958.
- 4) E. Fitzer and R. Ebi: *Silicon Carbide-1973*, ed. R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr., and C. E. Ryan (University of South Carolina Press, Columbia, 1974) p. 320.
- 5) W. von Münch and I. Pfaffeneder: J. Electrochem. Soc., **122** (1975) 642.
- 6) W. v. Münch and P. Hoeck: Solid-State Electronics **21** (1978) 479.
- 7) J. S. Johannessen and W. E. Spicer: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 452.
- 8) J. S. Johannessen, W. E. Spicer, and Y. E. Strausser: J. appl. Phys. **47** (1976) 3028.
- 9) R. A. Clarke, R. L. Tapping, M. A. Hopper, and L. Young: J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 1347.
- 10) W. L. Harrington, R. E. Honig, A. M. Goodman, and R. Williams: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 644.
- 11) B. E. Deal and A. S. Grove: J. appl. Phys. **36** (1965) 3770.
- 12) A. Suzuki, M. Ikeda, N. Nagao, H. Matsunami, and T. Tanaka: J. appl. Phys. **47** (1976) 4546.
- 13) H. Matsunami, S. Nishino, M. Odaka, and T. Tanaka: J. Cryst. Growth **31** (1975) 72.
- 14) 例えば, B. E. Deal: J. Electrochem. Soc. **121** (1974) 198C.
- 15) 工藤恵栄: 基礎物性図表 (共立出版, 1972) p. 280.