

筑波大学大学院博士課程
数理物質科学研究科博士論文
博士（工学）

4 H-S i Cにおける結晶欠陥の微細構造と
デバイス特性への影響に関する研究

恩 田 正 一
ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

「4H-SiCにおける結晶欠陥の微細構造とデバイス特性への影響に関する研究」
Study on fine structure of 4H-SiC crystal defects and influence on device properties

目次

1. はじめに	-----1
1-1 SiCとは	
1-1-1 結晶学的構造と特徴	
1-1-2 優れた物性（電子物性、機械的物性）	
1-1-3 SiCの歴史	
1-1-4 単結晶成長法	
1-2 SiC技術への期待	
1-2-1 SiCのうれしさ	
1-2-2 車載の効果	
1-3 本研究の目的（SiC技術の課題）	
1-3-1 本研究の目的	
1-3-2 本論文の章立て	
2. 高品質結晶作成法	-----21
2-1 RAF法による結晶成長	
2-1-1 RAF法の原理	
2-1-2 RAFプロセス	
2-1-3 RAF結晶の品質	
2-2 RAF成長法における結晶学的歪み緩和と結晶品質の考察	
2-2-1 a面成長による結晶学的歪み緩和機構	
2-2-2 繰り返し成長とc軸ゆらぎ（歪みと方向）	
2-2-3 C面オフ成長における積層欠陥掃き出し	
2-2-4 繰り返しRAF成長の品質	
2-2-5 C面オフ成長の安定化	
2-2-6 Φ6インチウエハの作製	
2-3 結晶欠陥の評価	
2-3-1 デバイスによる評価	
3. 結晶欠陥と酸化膜寿命	-----42
3-1 ゲート酸化膜の高温寿命の評価	
3-1-1 目的	
3-1-2 SiC/SiO ₂ 寿命の現状把握	
3-1-3 測定結果の考察	
3-1-4 信頼性評価結果のまとめ	
3-2 転位欠陥がゲート酸化膜寿命に与える影響	
3-2-1 サンプル作製とゲート酸化膜寿命評価	
3-2-2 破壊箇所の断面TEM観察	
3-2-3 欠陥と酸化膜破壊のメカニズム考察	
3-2-4 転位欠陥の影響まとめ	

3-3 表面凹凸の影響	
3-3-1 CARE 法によるナノピット平坦化	
3-3-2 平坦化による酸化寿命の向上	
3-3-3 トレンチ型 MOSFET における平坦化効果	
3-3-4 表面凹凸の影響まとめ	
4. 結晶欠陥のデバイス特性への影響	-----66
4-1 pn 接合リークへの欠陥の影響	
4-1-1 pn 接合部におけるイオン注入と貫通らせん転位の関係	
4-1-2 異なる貫通らせん転位構造の考察	
4-2 らせん転位の微細構造観察	
4-2-1 評価法	
4-2-2 LACBED 法による貫通らせん転位の歪みのおおきさの観察結果	
4-2-3 平面 TEM による観察結果	
4-2-4 電子線ウィークビーム法による転位構造の微細観察	
4-3 転位分解の考察	
4-3-1 分解されたらせん転位の構造的考察	
4-4 古典 MD 計算による分解エネルギー計算	
4-4-1 ペアらせん転位モデル	
4-5 デバイスへの影響	
4-5-1 刃状成分を含んだらせん転位におけるコットレル効果	
4-5-2 ペアらせん転位間の不整合配置とリークへの影響	
4-5-3 デバイスへの影響まとめ	
5. まとめ	-----109
5-1 本研究の技術的な価値	
5-2 本研究の成果の応用とその波及効果	
5-3 謝辞	
付 録	-----112
1. 6H-SiC の高分解能 TEM 観察	
2. 分解した 4H-SiC の貫通らせん転位の平面観察	
3. Tersoff ポテンシャルによるらせん転位の計算	

1.はじめに

Si 半導体全盛の時代は 50 年も続いているが、GaAs など化合物半導体が徐々に Si を脅かす時代に入ってきた。エネルギー枯渇、二酸化炭素など環境問題が叫ばれる中、あらゆる分野で電動化が進みパワーエレクトロニクスの実現は非常に大きい¹⁾。そのような中で電子物性が優れるシリコンカーバイド (SiC : Silicon Carbide) が世界的に注目され、実用化に向け本格的な開発が進められている²⁾。

SiC は、絶縁破壊電界強度、高温動作性、熱伝導などシリコンに比べ優れ、将来のパワー半導体として自動車、鉄道、太陽光発電、送電などインバータ、コンバータの損失低減、小型化、軽量化に大きな期待がされてきた^{3,4)}。しかし基板となる SiC ウェハの品質、価格、またトランジスタ界面準位の課題が実用化の大きな壁となっていた。これらの課題に対して、わが国では欧米にやや遅れたが 98 年から国家プロジェクトで結晶成長、エピ成長、デバイス設計、プロセス技術、評価技術の地道な研究開発が続けられている。

「ポスト Si」という言葉はこれまでもたびたび使われてきたが、 $\Phi 6$ インチウェハが実現され⁵⁾、100A 級の MOS トランジスタ⁶⁾、3kV 級のダイオードも試作に成功した⁷⁾今、各研究機関においては現実的な開発が進められ出し、今まさに SiC 技術が重要な局面を迎えようとしている。

現代社会において、その活動の源となるエネルギーの消費は増大の一途をたどっている。エネルギーは電力エネルギーや熱エネルギー、化学エネルギーなど様々な形態で利用されており、それらが相互に組み合わされてエネルギーネットワークを形成している。中でも各種制御における扱い易さから、電力エネルギーの利用率が今後飛躍的に上昇すると予測されており、電力エネルギーの発生、輸送、貯蔵、消費、およびその過程での変換技術や制御技術が重要となる。従来のエネルギーネットワーク⁸⁾では、電力の送配電を担っている電力システムのみを想定するが多かったが、今後、太陽光発電、燃料電池等の各種高効率な分散電源の導入が進むと、それらを抱合したネットワークに加えビル内、自動車内、パソコン内など、ローカルなネットワークでのエネルギーマネジメントも重要となり、電力エネルギー制御技術つまりパワーエレクトロニクスがキーテクノロジーとして大きな役割を果たすことになる (図 1-1)⁹⁾。

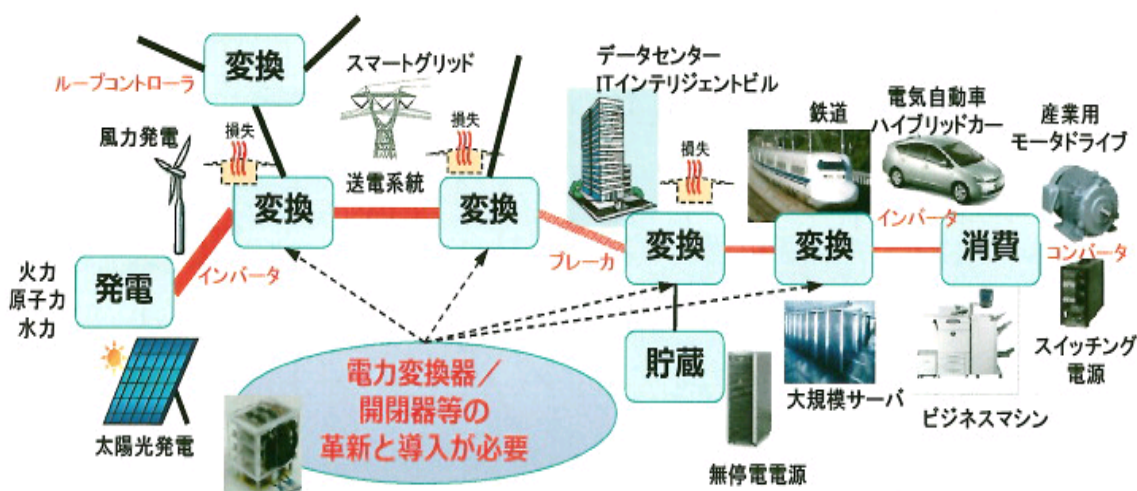


図 1-1. 電力エネルギーの流れとパワーエレクトロニクス

このように、パワーエレクトロニクスは、送電から家庭内まで大中小の電力ネットワークに支えられている現代社会に欠くことのできない基幹技術領域である。今日の技術革新に基づく技術発展の過程で、CO₂排出削減時代に代表されるように、エネルギーの過消費や環境破壊の問題が技術発展の負の遺産として提起されるに至っており、これらの問題を解決するためには、エネルギー変換／制御におけるパワーデバイスの高出力、高効率化が極めて重要である¹⁰⁾。

今まで Si, GaAs といった材料が使われてきたが、いよいよ SiC、GaN に代表されるワイドバンドギャップ半導体がパワーエレクトロニクス分野において大きく期待されるようになってきた¹¹⁾。

デンソーでは 1991 年に SiC デバイスの開発に着手した。その当時、ウエハ品質が非常に悪かったため 1994 年から自社で結晶成長研究に着手した。1997 年からは次世代HVを見据えたシステム開発に着手し、ウエハからデバイス、インバータシステムまで一貫した研究開発を推進している。筆者は 1994 年から SiC ウエハ、デバイスの研究開発に従事してきた。1997 年には蓄積型の MOS トランジスタの提案、2001 年には高品質ウエハ成長法 (RAF 法) の考案、2008 年には a 面チャネルを用いた水素終端法により高い移動度を達成、2012 年には RAF 法を用いた世界最高品質の Φ6 インチ SiC ウエハを実現してきた。

本論文は、筑波大学の博士課程の研究として、SiC の最重要課題である結晶欠陥とデバイスへの影響について調査し、らせん転位の微細構造とデバイスリークの関係において極めて重要な知見を得たのでその結果をまとめる。

1-1 SiC とは

1-1-1 結晶学的構造と特徴 ^{3, 12)}

SiC は、Si : 50% と C : 50% とからなる IV-IV 族化合物半導体である。Si と C との間の結合は基本的には共有結合であるが、Si の電気陰性度が C のそれよりも大きいことから、約 15% のイオン性をもつ。SiC の結晶は、各々の原子の周りに異なる 4 個の最近接原子が正四面体配置をした構造をしており、この正四面体の配列方法および c 軸方向の積層構造（繰り返し周期）の違いにより、200 種類以上のポリタイプ（結晶多形）がある ¹³⁻¹⁵⁾。結晶多形の中でも発生確率が高くその応用が研究されているものは、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC、15R-SiC である。これらの表記は Ramsdell の表記法に基づくものであり、C、H、R は正四面体の配列方法によって異なる結晶構造（Cubic : 立方構造、Hexagonal : 六方最密充填構造、Rhombohedral : 菱面体構造）、その前の数字は積層方向（c 軸方向）の一周期中に含まれる Si-C 単位胞の数を示している。6H-SiC を α -SiC、3C-SiC を β -SiC と表記することもある。SiC はポリタイプによって熱的安定性や発生確率が異なり、高温（約 2000°C 以上）では 6H-SiC、15R-SiC、4H-SiC の順で発生確率が高く、低温（約 1800°C 以下）では 3C-SiC が発生しやすい。図 1-2 に代表的な 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の積層構造の模式図を示す。図の A,B,C は六方細密充填構造における 3 種類の原子の占有位置を意味しており、3C は A,B,C, A,B,C, の 3 周期、4H は A,B,C,B, A,B,C,B, の 4 周期、6H は A,B,C,A,C,B, の 6 周期の構造を持つ。なお実際にはほとんど存在しないが、A,B,A,B, の 2 周期は 2H である。

ポリタイプによって禁制帯幅だけでなく移動度や不純物準位などの物性値が異なる。さらに SiC には面極性がありウエハの表面と裏面だけでも物性が異なる。

SiC では Si と C の原子間距離が 0.189nm と短く結合エネルギーが高い (4.5eV)。図 1-2 からわかるように、Si-C は近接しており一つのペア考えた方がわかりやすい。実際、上側は Si、下側は C が表面に出る面というように極性を持っている。図 1-2 において上の面を Si 面、反対の面をカーボン面と呼ぶ。このような Si で終端された面であるか C で終端された面であるかによって、酸化速度やエピタキシャル膜の成長速度などが大きく異なる。SiC はポリタイプが多いだけでなく、結晶の異方性が非常に高い材料である。それゆえ基礎物性的にも極めて興味深い材料である。

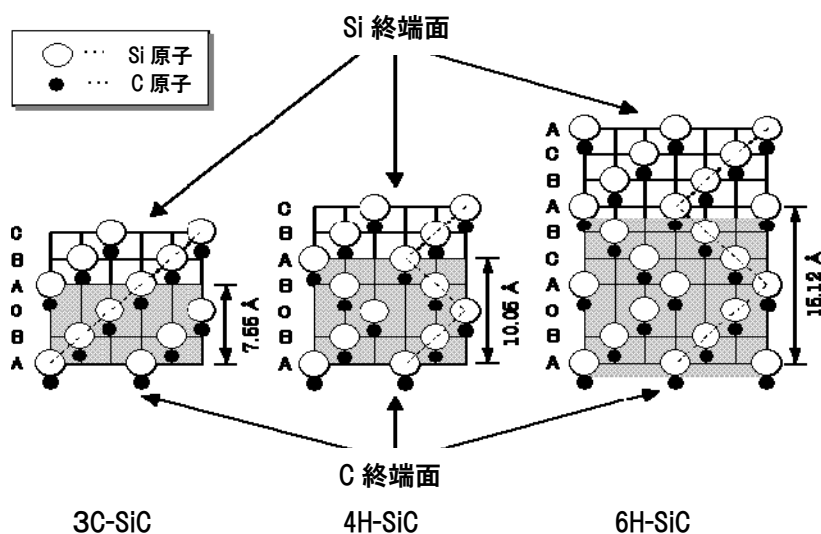


図 1-2. 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の積層構造の模式図

現在、デバイス開発の多くは移動度の高い4H-SiCが使われている。本研究においても全て4H-SiCを用いた。本論文では、様々な結晶面、結晶方位が登場し、様々な物性を示すがSiCは一部例外を除き大部分は六方晶であり立方晶とは少し面指数の表記法が異なる。基本は(0001)、(1-100)、(11-20)の3つである。はじめに、面指数、面方向の表記法についての基本を説明する。

六方晶における面、方向は4つの数値で表現する。図1-2では3Cが例外の立方晶であるが、4H、6Hは六方晶構造であり、Siで終端されたSi面は(0001)面、Cで終端されたC面は(000-1)面と表記される。指数のマイナスについては(000 $\bar{1}$)面のようにバーを数字の上に添える表記法もあるが、本論文では数字の前にマイナスを入れる表記法で統一する。呼び方はゼロ、ゼロ、ゼロ、1バーという。

◆面指数 (図1-3) 16)

(a1, a2, a3, c) の4つの指数で表す。a1とa2とcが基本でありa3は平面状に3軸を定義したための便宜上の指数であり、必ず $a3 = -(a1 + a2)$ となる。

(1-100)面は(a1, a2, a3, c)の $a1=1, a2=-1, a3=0, c=0$ であり、 $a1=1$ の矢印と $a2$ の矢印を(マイナスなので)反転させた矢印で作られる面である。 $a3$ と c はゼロだから考えない。

(11-20)面は(a1, a2, a3, c)の $a1=1, a2=1, a3=-2, c=0$ であり、 $a1=1$ の矢印と $a2=1$ の矢印と、 $a3$ の矢印を1/2して反転させた矢印の3つの矢印の先端で作られる面である。

(0001)面と(000-1)面は、 $c=1$ と $c=-1$ であり、Si面側を(0001)面、C(カーボン)面側を(000-1)面とする。

◆方位指数 (図1-3) 16)

方位は面に垂直な方向を示す。<0001>方向、<1-100>方向、<11-20>方向はそれぞれ、(0001)面、(1-100)面、(11-20)面に垂直な方向を示す。

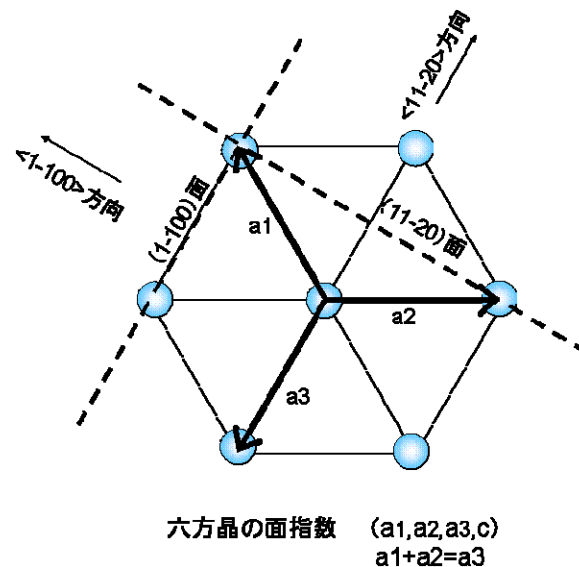


図1-3. 六方晶のミラー指数

◆結晶軸と結晶面の呼称 (図1-4)

<0001>方向の軸をc軸と呼ぶ。c軸に垂直な面をc面と呼ぶ(Si面もカーボン面もc面)。

<11-20>方向の軸をa軸と呼ぶ。指数(a1, a2, a3, c)のaはこの軸を意味する。a軸に垂直な面をa面と呼ぶ。<1-100>方向の軸をm軸と呼ぶ。垂直な面をm面と呼ぶ。

本論文中では大文字の C はカーボン、小文字の c は c 軸あるいは c 面を表す。c 軸に垂直な面である c 面とカーボンが表面に出ている C 面が混同しやすいので、本論分では Si 面、C 面の表現はせず、(0001)面、(000-1)面と表現する。c 面は、全て c 軸に垂直な面を表し、(0001)面、(000-1)面の両方を表す。

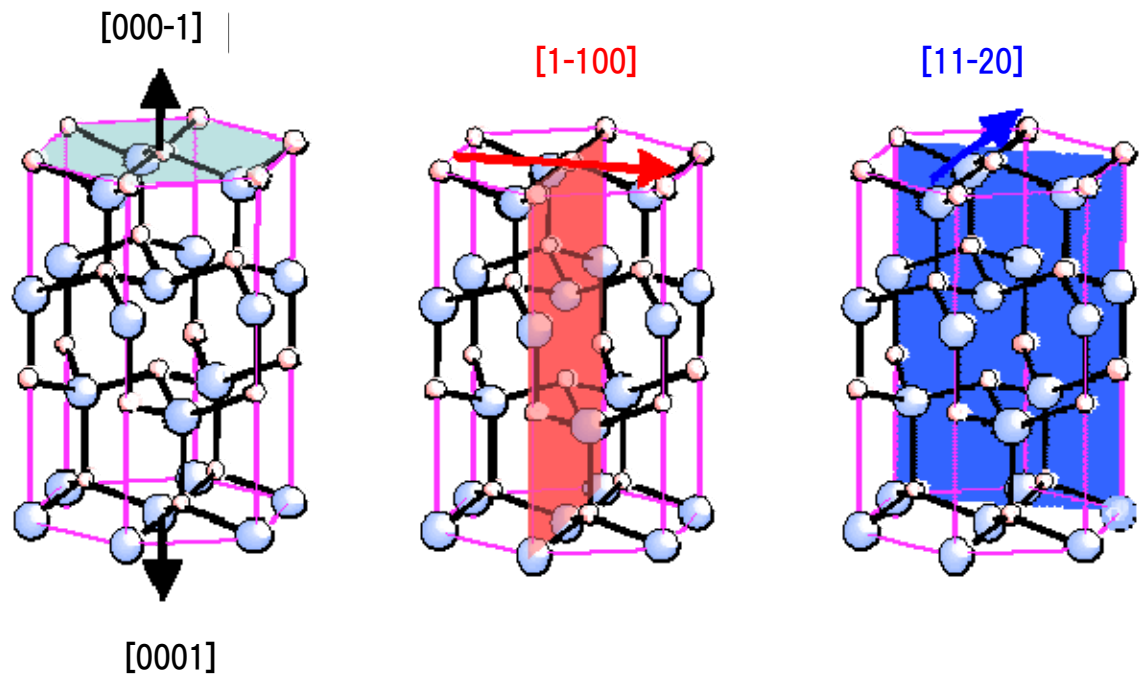


図 1-4. 4 H-SiC の代表的な結晶面の原子模型

図 1-3 を見てわかるように六方晶では6回対称であり、60°毎に同一の性質の面が存在する。例えば (1-100),(10-10),(01-10),(0-110),(-1010),(-1100)は全て等価な面といえる。(11-20)も同様である。表 1-1 に示すような定義で表記する。特定の面と方位を表すときは(1-100)、[1-100]、また等価な面、方向を表すときは {1-100} <1-100>と表す。

表 1-1. 特定面、等価面の表記法 指数は(1-100) の例

	特定面	等価面
面方位	[1-100]	<1-100>
面	(1-100)	{1-100}

1-1-2 優れた物性（電子物性、機械的物性）

表 1-2 に SiC、Si、GaAs、GaN、ダイヤモンドの主な物性値を示す¹⁷⁻²⁰⁾。表 1-2 から分かるように、SiC は、Si および GaAs よりエネルギーバンドギャップ、絶縁破壊電界、飽和電子速度が大きい、GaN より熱伝導率が大きいなどの、優れた特徴を持つ。SiC の物性値は結晶多形によって異なり、4H-SiC が最も優れた物性値をもつ。4H-SiC では、Si や GaAs に比べて絶縁破壊電界が約 10 倍、飽和電子速度が約 2 倍であり、また GaN と比べても熱伝導率が約 4 倍高い。これは、SiC の強い原子間結合力が、高い格子振動エネルギー（ファノンエネルギー）をもたらし、高い熱伝導を発現させている。高い熱伝導度はパワー半導体として応用した場合、耐熱性、放熱性共に有利である。4H-SiC は他の結晶多形に比べて電子移動度の異方性が小さいこと、ドナーやアクセプタ準位が比較的浅いこと、良質の単結晶ウェハが入手可能でありその上に高品質エピタキシャル成長層を形成できることから、SiC の結晶多形の中では最もデバイス応用に適していると考えられている。

さらに SiC は他のワイドギャップ半導体と異なり、pn 両伝導型の制御が比較的容易である。例えば、N、P 等をドーピングすることで n 型に、Al、B 等をドーピングすることで p 型になる。SiC はまた、GaN との格子ミスマッチがサファイアのそれよりも小さいことから、GaN をエピタキシャル成長させるための基板としての利用も期待されている。

機械的物性では、SiC はダイヤモンドに次いで硬い物質である（硬さの指標であるモース硬さでは、ダイヤモンドが 10、SiC が 9.2～9.3 である）。工業的には研磨剤として応用されている²¹⁾。

表 1-2 各種パワー半導体材料の物性値

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si	GaAs	GaN	ダイヤモンド
エネルギー バンドギャップ(eV)	2.2	3.1	2.9	1.1	1.4	3.4	5.5
絶縁破壊電界(V/cm)	3×10^6	3×10^6	2.5×10^6	3×10^5	4×10^5	2×10^6	8×10^6
熱伝導率(W/cm ² ・℃)	4.9	5.0	4.9	1.5	0.54	1.3	20
飽和電子速度(cm/s)	2.5×10^7	2.7×10^7	2.0×10^7	1.0×10^7	2×10^7	2.5×10^7	2.5×10^7
格子定数(Å)	a = 4.36	a = 3.08	a = 3.08	a = 5.43	a = 5.65	a = 3.16	a = 3.57

1-1-3 SiC の歴史

(i) 結晶成長

SiC は天然には存在しない化合物である。1892 年に Acheson (アチソン) により人工的な SiC 作製法が考案され²²⁾、SiC の優れた耐熱性、ダイヤモンドに次ぐ硬度、化学的安定性を利用して、研磨剤や高温炉壁などに用いる材料として利用され始めた。Acheson 法は、大きな炉内に珪砂 (SiO_2) とコークス (C) を詰め、中心部の電極に大電流を流して発熱させ、 2000°C 以上の高温での反応により SiO_2 を還元して SiC を合成する方法である。この方法により得られる結晶の多くは 6H-SiC であった。

1955 年に昇華法 (LeLy 法) が考案され²³⁾、より高純度の SiC 単結晶が得られるようになると、半導体として利用するための研究が始められた。しかし、るつぼの壁に自然発生した核を利用する Lely 法では、10 mm 角程度の結晶しか得られず、結晶多形の制御が難しい、結晶の形が不揃い等の問題があった。その一方、この時期、Si 半導体が飛躍的な発展をとげたこともあり、SiC を半導体研究も衰退していった。

1981 年に、Tairov らにより、自然発生核ではなく種結晶を用いる改良 Lely 法 (現在の昇華法) が提案され²⁴⁾、直径 14mm のロッド状の 6H-SiC 単結晶が得られた。口径は小さいが安定的な結晶が得られるようになり、SiC の半導体としての研究がなされるようになった。

一方この時期、CVD 法による Si 基板上への SiC の単結晶成長、いわゆるエピタキシャル成長技術も進歩した。Si と SiC とは互いの格子定数が 20% 程度違うヘテロエピ成長であったが、Si 基板への炭化バッファ層の導入により、Si 上に SiC の単結晶を再現性よく作製できる方法が確立された。しかし Si 基板の融点以上には温度を上げられないため、 1400°C 以下での成長となり、得られる結晶多形は低温安定型の 3C-SiC であった^{25,26)}。3C-SiC の反転型 MOSFET (金属酸化膜半導体 電界効果トランジスタ: Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor) も試作されたが、その特性は飽和特性を示すものの完全なものではなかった。

1980 年代後半には、より高品質な結晶成長技術が考案された。1987 年、松波らは 6H-SiC(0001) 基板 (Acheson 結晶) に数度のオフ角をつけておくと、高品質の 6H-SiC のホモエピタキシャル成長が再現よく実現できることを見出し、「ステップ制御エピタキシー」と名付けられた²⁷⁾。これは、オフ角をつけることにより低指数面(0001)上に数多くのステップが導入され、ステップフロー成長によって基板と同じ積層順が再現されることを利用するものである。本来は 2000°C 以上でしか成長しない 6H-SiC が「ステップ制御エピタキシー」では 1500°C 程度の低温で成長できるようになった。この技術を用いて作製された pn 接合の特性は、当時どの結晶を用いたよりも高い特性を示した。その後 1990 年代前半には学問的な位置づけも整い²⁸⁾、現在では、高品質エピタキシャル成長にはこの方法が広く使われている。

昇華法では 1987 年にアメリカ合衆国のベンチャー企業が立ち上がり、1991 年に直径 1 インチ基板の市販が始まった。結晶の品質はまだまだ悪かったがウエハが一般的に入手できるようになり SiC 研究機関が世界中で一気に増加した。その後、ウエハの口径は年々大きくなり 2006 年には $\Phi 4$ インチ、2011 年には $\Phi 6$ インチが市販されだした。この $\Phi 6$ インチの実現の意味は非常に大きい。今までは SiC はまだまだという認識から本格的な開発を控えていた回路技術者、システム技術者が SiC 開発に乗り出してきた。今後、実用化開発を大きく加速するものと思われる。品質については 2004 年に筆者らが RAF 法を考案し²⁹⁾、従来の品質を 2 桁向上させた。2012 年には RAF 法 $\Phi 6$ インチを達成している。

また 2000 年頃から、昇華法に代わる低コスト成長技術として、溶液法、ガス成長法などの研究もなされているが^{30,31)}、昇華法を超える口径、品質には至っていない。今後の研究の進捗に期待したい。

(ii) デバイス

1907 年、点接触型の鉱石検波器開発において各種材料の点接触特性が調べられた中で、SiC との点接触に電圧をかけると発光するという現象が報告された。加える電圧の大きさによって発光色が変わることが 1923 年に示され、固体放電現象に起因するのではないかと推論されている。半導体としての歴史は Si より古い。1947 年にゲルマニウム (Ge) を用いる点接触型トランジスタが、続いて pn 接合トランジスタ (バイポーラトランジスタ) が提案され、少数キャリアや注入現象が重要であることが認識された。SiC からの発光も pn 接合における少数キャリアの注入と再結合による現象であることが 1953 年に明らかにされ、B 添加した 6H-SiC の黄色発光ダイオードがサンプル出荷された時期もあった。

1960 年代、Lely 法により高純度な SiC 単結晶が得られるようになると、SiC の種々の物性が調べられた。また、当時電子デバイス材料は Ge, Si そして次は SiC と考えられていたことから、SiC のダイオードやトランジスタなどの研究開発が行われた^{32, 33)}。しかし、接合温度 125°C での Si トランジスタの動作が保証されるようになると、トランジスタは Si が主流となり SiC 研究は徐々に衰退していった。

1980 年代の SiC 素子研究開発の主なターゲットは、青色発光素子であった。1980 年代当時、SiC は、他の青色発光材料では困難であった pn 接合が可能である材料であったことから、青色発光素子ための有力な材料として注目されていた。SiC は間接遷移型半導体であるために発光にはドナー・アクセプタ対発光などの特別の機構を活用せざるを得なかったが、他に良い材料もなく、室内で高輝度の青色発光が得られたことから、1980 年代後半には青色発光素子も市販された。この青色発光素子は、1990 年代前半に直接遷移型のナイトライド系の高輝度発光ダイオードが市販されるまで、唯一市販された青色発光ダイオードであった。GaP 系の赤、緑と組み合わせて、フルカラー発光 (3 色同時発光による白色発光) ダイオードも市販された。

しかし、1993 年、GaN で高輝度青色発光素子が開発されると³⁴⁾、間接遷移型半導体である SiC は発光素子としての研究対象から外れ、その後はパワーデバイスが主な研究開発のターゲットになった。1987 年に松波らの「ステップ制御エピタキシー」技術により良質の基板結晶とエピ膜が得られるようになったこともあり、1990 年代には SiC はパワー半導体材料として再び注目を集めるようになった。1993 年には、厚さ 10 μm 程度で耐圧 1 kV の 6H-SiC ショットキーダイオードが試作された³⁵⁾。Si では SiC より絶縁破壊電界が 1 桁小さいので厚さが 10 倍程度となり、導通時に大きな損失になるため、1 kV という耐圧は Si では実現されなかった電圧領域である。この点から、SiC は低損失パワーエレクトロニクス用材料としての認識が大いに高まった。

その後、低損失パワーエレクトロニクスとして利用するためには 4H-SiC が適していることが報告され、4H-SiC を用いた厚さ 13 μm で耐圧 1.7 kV のショットキーバリアダイオードが 1995 年に報告された³⁶⁾。これをきっかけに、SiC は低損失パワー半導体としての認識されるようになり、スイッチング素子としてのトランジスタ開発が盛んになった。SiC は Si と同様に熱酸化により SiO_2 膜を形成することができることから MOSFET 試作の報告が相次いだ。しかし SiO_2 /4H-SiC 界面物性が優れないために、SiC の物性から期待される性能が達成されていなかった。その界面準位の問題を解決すべく 1997 年に、移動度の高い a 面を用い、界面影響の少ない蓄積型 MOSFET が筆者らのグループによって報告された³⁷⁾。耐圧 350V、規格化オン抵抗 10 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ ではあるが、これが SiC-MOSFET が Si 限界を超えた初めての報告であった。その後、界面の研究も進み、 SiO_2 /4H-SiC 界面物性を改善するための多くの試みがされている。例えば 4H-SiC(0001) オフ面上への酸化膜形成では、酸化温度を高くする³⁸⁾酸化膜形成後に H_2 雰囲気中で再酸化する³⁹⁾酸化膜形成後に NO あるいは NO_2 雰囲気中で加熱する^{40,41)}など、酸化条件および酸化膜形成後の熱処理条件を工夫することにより界面準位

密度の低減および電子移動度の向上を目指した研究成果が報告されている。また耐圧設計技術も研究が進み、厚膜エピ技術も 100 μm 以上の膜を剥離もなく形成できるようになり、2012 年には耐圧 20KV、オン抵抗 321m Ω c m² の素子も報告されている。界面については、まだ本質的な部分の解決はされていないが、閾値シフトなどの問題にも一応のメドが付き、工業的には、酸化膜信頼性、高速エピ形成技術などが次の課題として開発が進められている 42)。

日本では MOSFET が盛んであるが、欧州においては、MOSFET が抱えている酸化膜信頼性の問題解決には時間を要するであろうとの判断から、酸化膜を使わない JFET (Junction Field-Effect-Transistor : 接合型電界効果トランジスタ) 43) や SIT (Static Induction Transistor : 静電誘導トランジスタ) 44) に力が入れられている。JFET と SiT は基本的にノーマリオン素子なので、故障時の動作保証の困難さから回路技術者は使用を嫌うが、Si-MOSFET と組み合わせたカスコード構造にすることで実用化を狙っている。

SiC デバイスの実用化では、2001 年に SiC ダイオードを最初に製品化したドイツのメーカーの他、欧米のメーカーを中心にダイオードの製品化が先行してきた。2010 年には、国内各社がダイオードの製品化を開始、2010 年末には、エアコンといった家電製品に SiC ダイオードを搭載した製品が発売された。一方、2010 年末には、スイッチング素子である SiC-MOSFET の量産も国内外で始まった。2012 年 3 月には、SiC-SBD と SiC-MOSFET を採用したフル SiC モジュールの量産も始まり、SiC デバイスの本格的な実用化が近いと考えられている。しかしながら、SiC ウェハの結晶欠陥密度が Si と比較して高いことや、ゲート絶縁膜として用いられる酸化膜の性能に劣ることが示されており、本格的な実用化のためには、こうした課題の解決が重要であると考えられている。

1-1-4 単結晶成長法

SiC は融液と固体の化学量論組成が一致しないため、原理的に Si,GaAs で用いられるような液相成長法は適用できない。そこで、SiC 単結晶成長法としては、図 1-5 に示すように大きく 3 つの方法で開発が進められている。前述したように、昇華法と呼ばれる改良レーリー法²⁴⁾が現在最も広く用いられている SiC 単結晶成長法であり、市販されている SiC ウェハの大部分はこの昇華法によるものである。本論分の第 2 章の高品質結晶成長もこの昇華法を用いた。

昇華法は、原料となる SiC の粉末（アチソン結晶の粉砕したもの）を高温炉中で 2000℃以上に加熱し、粉末から昇華する SiC のガスを、種結晶上に再結晶化させる方法である。このとき、坩堝内の種結晶側の温度を 100℃程度低温に保持することで、種結晶表面を過飽和状態にさせ、種結晶上に SiC を再結晶化させる。種結晶は、はじめはアチソン結晶を用いて行うが、次回以降は成長した結晶の一部を種結晶として用いればよい。2000℃以上での精度の良い温度制御技術が必要となってくる。成長速度は一般的に 0.5mm/時間と Si などの CZ（チョクラスキー）に比べ非常に低速である。上下の温度差を大きくすることにより高速成長は可能であるが、結晶品質が低下してしまうため高速に出来ない。また、成長はバッチ式で行うため、原料となる SiC 粉末が枯渇すればその時点で成長は終了する。これも大きな坩堝を用いればよいが、大きくすることで温度制御が困難になり限界が存在する。

他の 2 つのガス法³⁰⁾、溶液法³¹⁾については、いずれも昇華法の課題である、成長速度向上を狙ったものである。ガス成長は、原料として SiC の粉末の代わりに、SiH₄（モノシラン）、C₃H₈（プロパン）を用いて、坩堝内で直接 SiC を合成しようとする試みである。原理的にはエピタキシャル成長と同一であり、高温 CVD 法とも呼ばれ結晶性は非常に高い。しかし、SiH₄、C₃H₈ から分解した水素ガスによる坩堝部材の高温エッチングなどまだ課題は残されている。一方、溶液法は、Si 融液に C（カーボン）を数%固溶させ、種結晶を少し低温にすることで、種結晶上に析出させるフラックス法である。Si 融液中への固溶度が低いのが問題であったが、近年の研究により、Si 融液中に Ti,Cr を添加することにより固溶度が上がり、成長速度も 2 mm/時間の報告もされている⁴⁵⁾。しかし、Ti,Cr が成長結晶中に混入するという課題も残っている。当面は、昇華法で市場は立ち上がってくるものと考えられる。

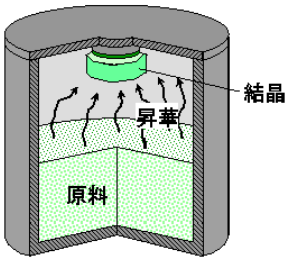
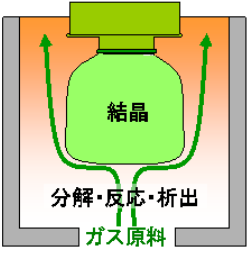
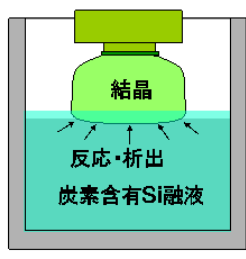
	昇華法	ガス法	溶液法
成長原理	 <p>SiC 原料を昇華させ再結晶化</p>	 <p>ガス原料を反応させて結晶化</p>	 <p>炭素含有 Si 融液中で結晶化</p>
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・世の中で最も広く実施されている 	<ul style="list-style-type: none"> ・原料を連続的に供給 ・高純度原料 ・成分組成制御に優れる 	<ul style="list-style-type: none"> ・Si、GaAs 引上法に類似 ・大口径、長尺、高品質化の可能性有
課題	<ul style="list-style-type: none"> ・口径拡大 ・長尺化 ・品質を維持した高速化 	<ul style="list-style-type: none"> ・ガス流れ/温度分布制御 ・ガス導入、排出部詰まり 	<ul style="list-style-type: none"> ・Si 融液中での、炭素溶解度の向上 ・金属混入

図 1-5. 代表的な SiC 単結晶成長法

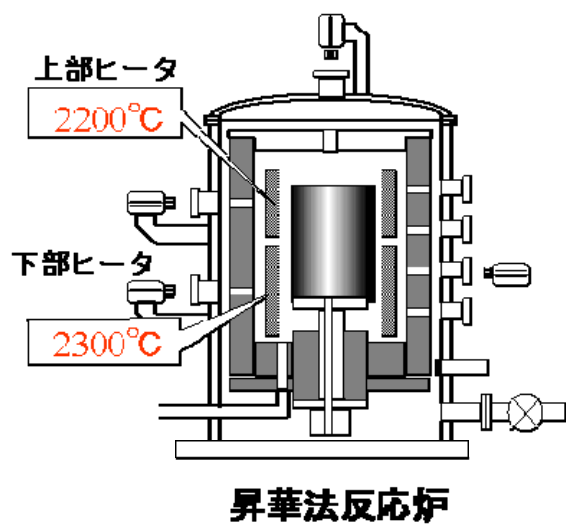


図 1-6. 昇華法成長炉

<昇華法: sublimation method:>

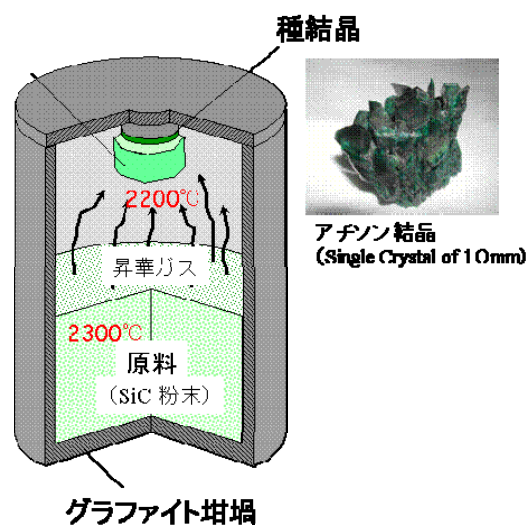


図 1-7. 坩堝内の様子

次に、結晶成長以降のウェハ加工工程についても少し触れておく。

図 1-8 に示すように、単結晶成長後は、結晶をスライスして、研磨して、最後にエピタキシャル成長してウェハが完成し、デバイスを作製する工程に流される。SiC は非常に硬い材料であり、スライス、研磨は全て SiC よりも硬い材料であるダイヤモンドの砥粒を用いて行う。ダイヤモンドを使用する上に、硬いので時間が掛かる。例えば、スライスはスラリー（ダイヤモンド砥粒を水溶液に混合したもの）をワイヤーに吹き付け切断していくが、20 リットルのスラリーには 1000 カラットものダイヤモンドを使用する。Φ4 インチを切断するのに約 20 時間を要する。これが SiC の加工工程が高価になる大きな要因である。加工工程も少しずつ研究開発が進み、化学作用を適用する⁴⁶⁻⁵²⁾ことにより、加工の高速化が図られている。

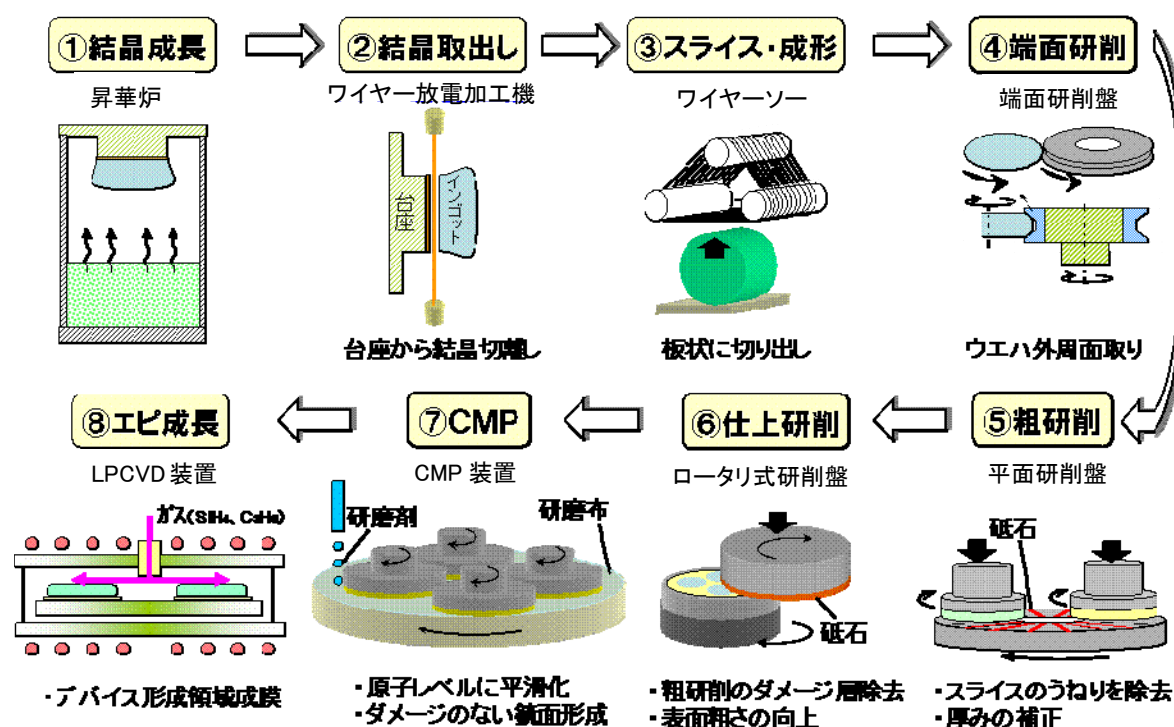


図 1-8. SiC ウェハ作製工程

1-2 SiC技術への期待

1-2-1 SiCのうれしさ

SiCの特長は、前述したように絶縁破壊電界強度、熱伝導、耐熱性、周波特性などがSiに比べ優れていることである。図1-9はその物性値をSiと比較し、期待される展開分野を示したものである。図中の倍率は、シリコンに比べ、どの程度優位なのかイメージを得るためにざっくりと数値で表したものである。HV、EVのモータ駆動用インバータをはじめ、DC/DC変換など大電力、高耐圧分野への展開が期待されている。耐熱性が高いことから、エンジン周り、高温炉内などSiでは不可能な高温環境での使用も可能となる。周波数特性はGaN、GaAsには及ばないが、高周波かつ大電力分野への展開が期待される。さらに耐放射線性もあることから、宇宙用途にも期待されている⁵³⁾。

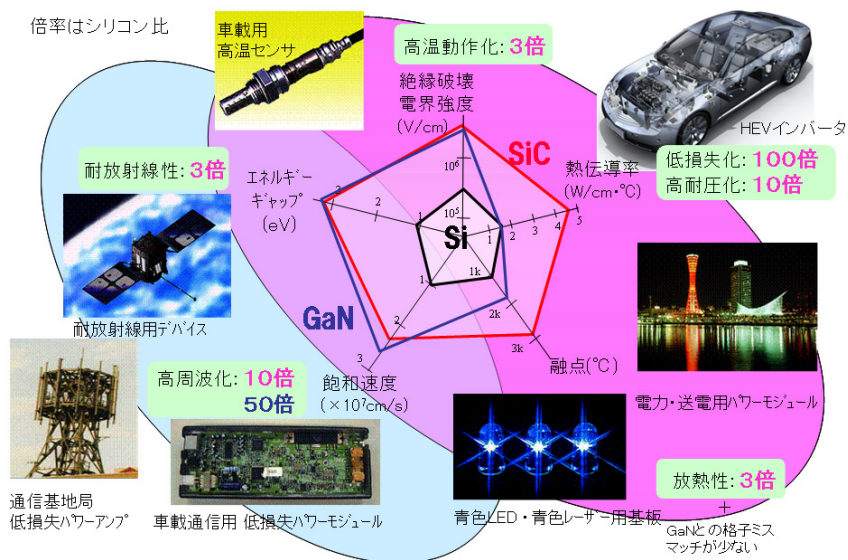


図 1-9. SiC の電子物性と適用分野

図1-10は、2050年のセクター別CO₂排出量の予測と削減目標である350億tonの実施項目を示したものである。このままの成り行きで行けばworldwideで580億tonものCO₂が排出されることになるが、その内訳は発電と運輸が非常に大きいことが示されている。その削減内容はやはりエネルギーを効率よく使うことが必須であると考えられている。電力系では、発電所の効率の向上とともに、送電系の電力ロスを低減することも大きな効果をもたらす。送電ロスそのものは3~5%、また変換機の効率も95%以上はあるが、図1-11に示すように複数回変換を繰り返すと、電力ロスも馬鹿にならない。発電所での電力は10から15%失い、結局、エンドユーザに達する頃には、投入されたエネルギーの40%に満たないレベルまで担っているのが現状である。

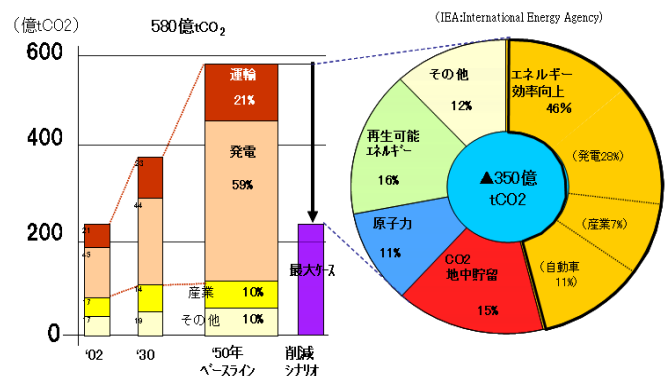


図 1-10. 2050 年 CO₂ 排出量と削減シナリオ

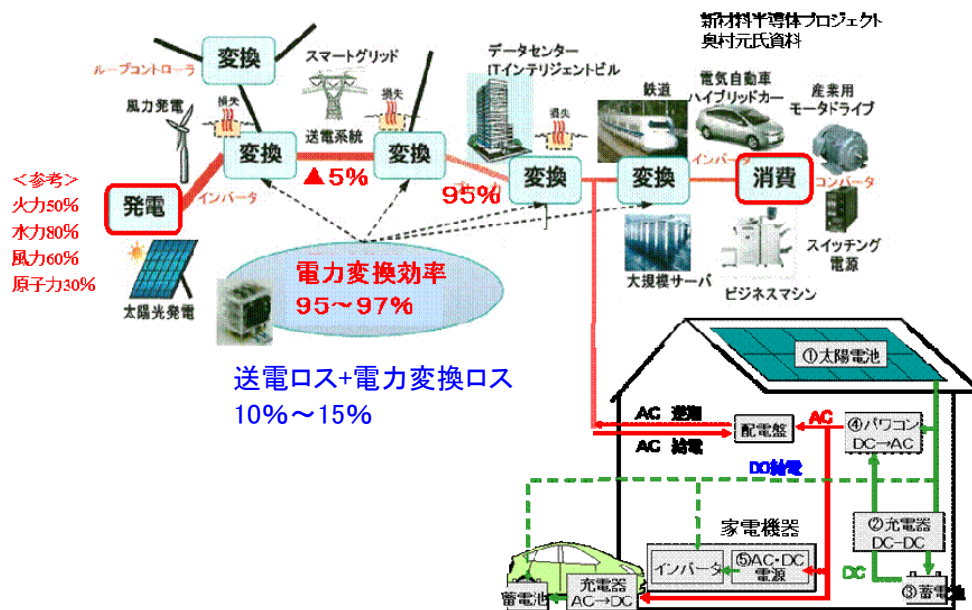


図 1-11. 電力の流れにおける変換効率

これに SiC を導入することにより電力ロスを半減させることが出来る。

また輸送分野においては、自動車をもっとも CO₂ を排出している。HV はエンジン者に比べ約 2 倍の燃費と考えると（EV はさらに燃費は良い）HV、EV の普及により、単純には CO₂ 排出量を半減することができる。（図 1-12） 54)

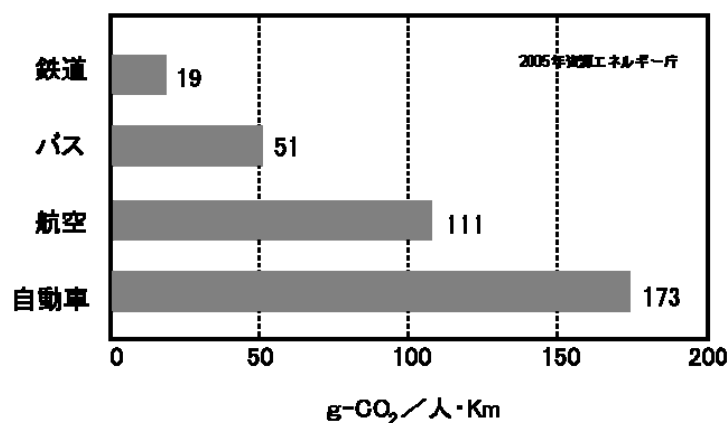


図 1-12. 旅客 1 人を 1 Km 運ぶ時に排出される CO₂ 量

1-2-2 車載の効果

図 1-13 は HV に使用している電力変換器、インバータであるが、ダイオードトランジスタを非常に多く使用している。現在は Si のダイオード、Si のトランジスタを用いているが、これを SiC に置き換えることにより、電力損失が減り、冷却が簡易化、あるいは空冷になり、非常に小型で軽量のインバータを実現できる。

図 1-14、図 1-15 はその効果を示したものである 55)。

通常の Si のトランジスタ (IGBT) と pn ダイオードを SiC ダイオード、SiC-MOSFET (電界効果型トランジスタ) に置き換えることにより、損失が約 1/3 に低減する。損失が低減するのでチップサイズが小さくなりモジュールサイズも小さくなる。さらに、SiC はシリコンに比べ高周波で動作することから付属の平滑コンデンサ、コイルも小さく出来る。(図 1-14)

さらに現在インバータ専用の冷却システムを備えているが、SiC にすれば、耐熱性が高く高温で動作することから、Si では出来なかった専用冷却システムの廃止も可能となる。最終的には空冷インバータにより、タイヤの中にセットするなど自由な場所に搭載することが出来るようになる。

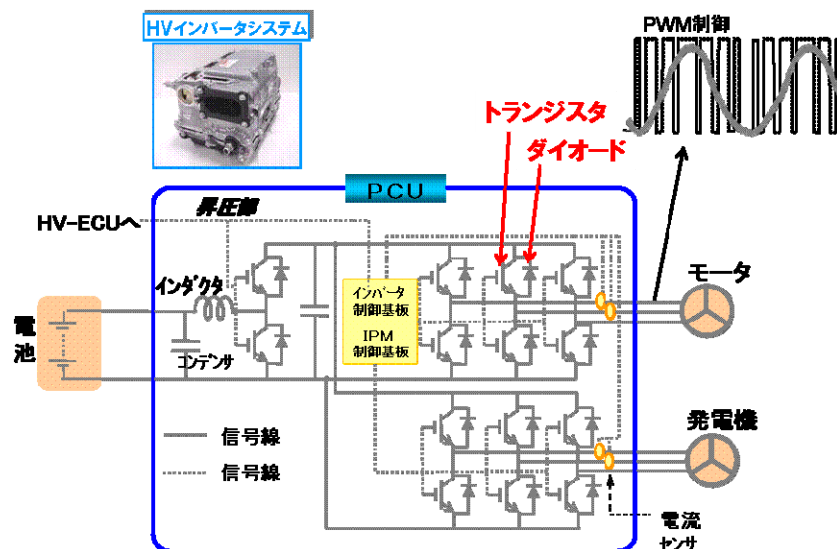


図 1-13. HV 用 PCU (昇圧コンバータ+インバータ)

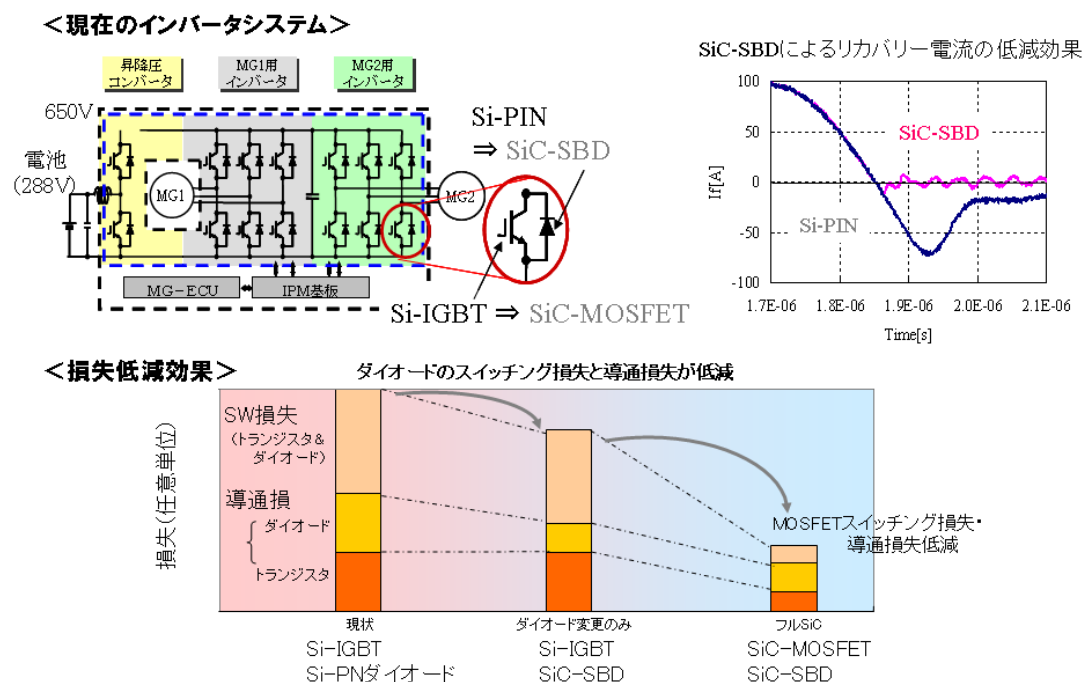
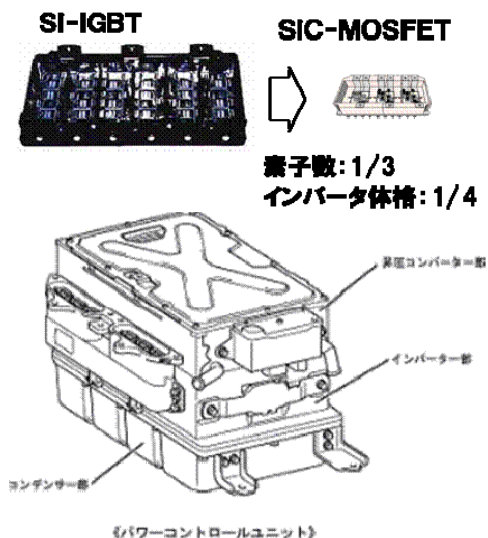


図 1-14. SiC デバイス搭載による損失低減効果

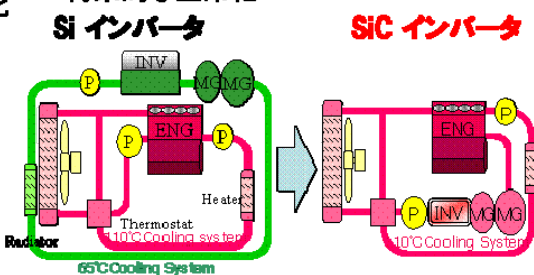
(a)低損失・高周波化

- ⇒ パワー損失低減:モジュール小型化
- ⇒ 高周波化:リアクトル、コンデンサ小型化



(b)高温動作

- ⇒ 専用冷却系の廃止 (エンジン冷却水共用)
- ⇒ 将来的な空冷化



(c)搭載性向上

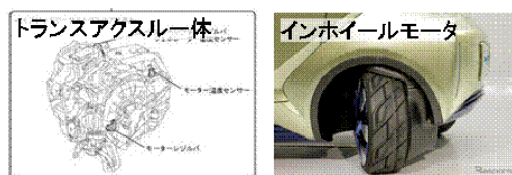


図 1-15. 車載のうれしさ

SiC を車に搭載するメリットがもうひとつある。図 1-16 は Si-IGBT と SiC-MOSFET の I-V 特性を示したものであるが、IGBT はバイポーラ動作をするため、最初は電圧を上げてても電流は流れないが、SiCMOS はユニポーラ動作なので電圧を加えると同時に電流は流れ出す。この図からもわかるように大電力領域では導電率変調をさせた IGBT のほうが電流は流れるが、電流が小さく電力が少ない領域では MOS の方が有利である。これは何を意味するかというと、Si の場合、あらゆる走行を想定して壊れないように大電力型の設計をするが、SiC の場合、壊れなければ、効率は犠牲にして大部分の走行モードである低負荷領域で設計できる点にある。

実際の走行モードを図 1-16 に示す。おの図はトルクと回転数を表しており、世界中のありとあらゆる走行をプロットしたものである、例えば、回転数が高く、低トルクの黄色のプロットはアウトバーン走行である、その左の赤い領域は米国のフリーウェイ走行を示す、ヨーロッパ、日本の市街地走行は中心付近にばらついている走行パターンである。右上の図は、SiC のインバータの効率マップを示しているが、右側の黄色い部分は効率の高い領域を示す、左上に行くに従ってインバータ効率は下がっていくが、実際の走行では、ほとんど遭遇しない領域である。このように SiC は車載に応用したとき非常に有利なデバイスである 56)。

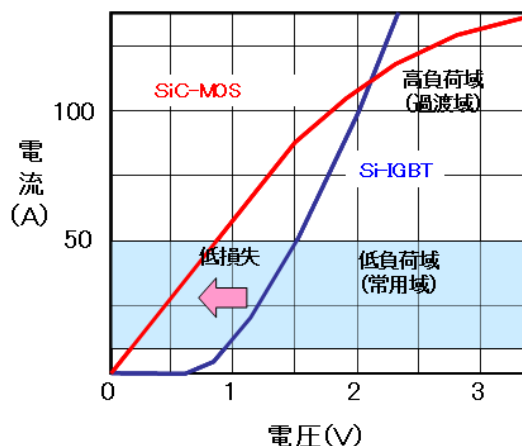


図 1-16. Si-IGBT と SiC-MOSFET の IV 特性比較

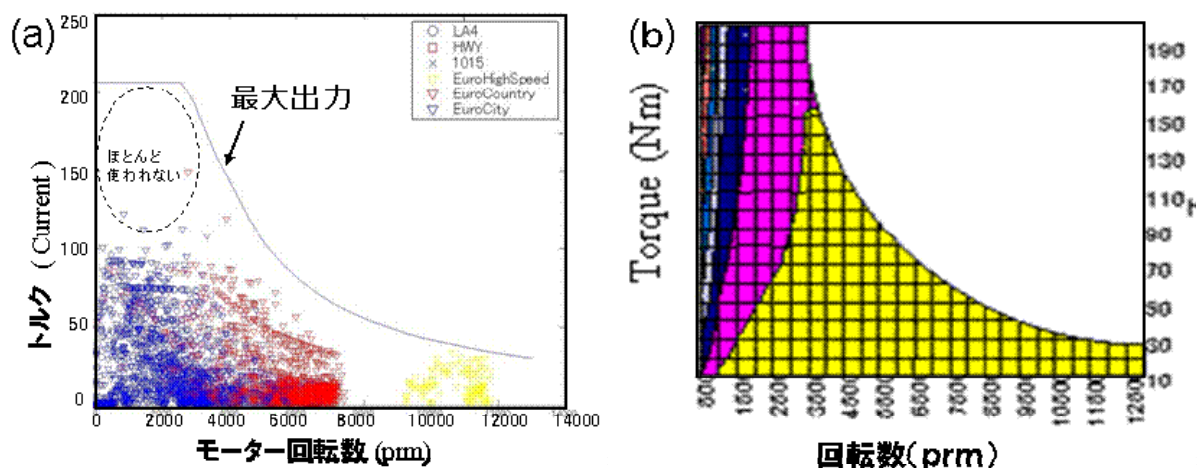


図 1-17. インバータの動作点実測プロットとシミュレーション比較

今や、DC/DCコンバータ、インバータはあらゆる分野に使用されており、電力変換部分を SiC 化することによる損失低減、エネルギーの利用効率向上が可能となる。このように今、顕在化して検討されている SiC 応用分野だけでも、そのうれしさは計り知れない。

SiC のうれしさ・特性を活かしたアプリはまだまだ開発途上であり、これからさらに出てくるものと期待している。例えば、高耐圧での低導通損失、スイッチングの急峻性に着目しての半導体リレー、高周波性を活かしての音響用素子など、従来の Si 素子では実現が難しかった SiC ならではの展開分野はまだまだ存在する。今 SiC 技術の研究者が増えており、さらなる応用展開が期待される。

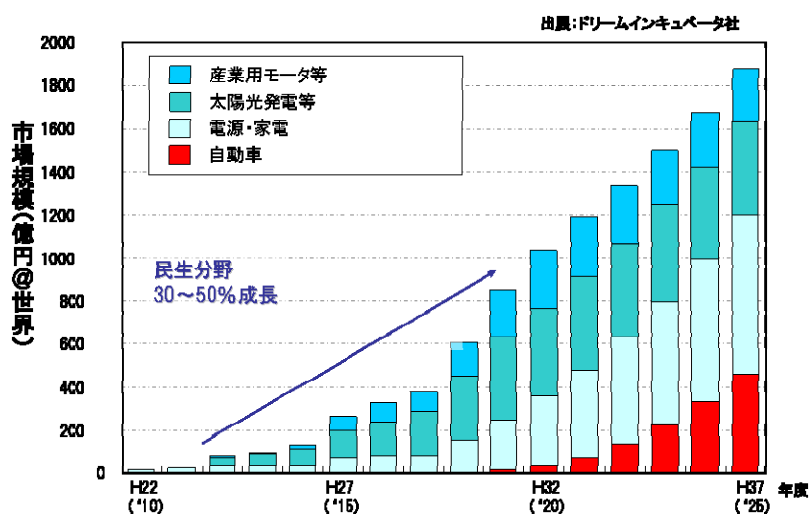


図 1-18. SiC デバイス市場予測

1-3 本研究の目的（SiC技術の課題）

前節で示したように、SiC は非常に魅力のある材料である。1998 年からは国家プロジェクト化され国を挙げての研究開発を進め、様々な開発も進みだした。また一部には実用化されたものもあり、数年以内に本格的に普及するといわれているが、真の実用化のためにはまだ大きな課題が存在する。もちろんウェハ価格の問題もあるが、真の課題は結晶品質そのものが未だ解明されていない点であるとする。いくら SiC デバイス特性が上がったとしても、解明されていない欠陥を内在するデバイスが普及するとは考えにくい。我々は 20 年に渡り研究を続けてきた。既にマイクロパイプ欠陥は撲滅し、さらに微細欠陥密度をシリコン同等までする目標で研究を進めてはいるが、併行して、シリコンがそうであったように、欠陥を丁寧に観察し、デバイスへの影響を徹底的に解明し、そして撲滅していくことが真の普及に繋がるものと考えている。従って、本研究の目的を以下のように設定した。

1-3-1 本研究の目的

SiC の本格普及のための最大の課題は、結晶品質の向上であり、本研究の目的を

- ① SiC の微細欠陥の中でもっとも悪影響を及ぼす貫通らせん転位について、そのデバイスへの影響とその要因を解明する
- ② その知見を元に、デバイスプロセス、デバイス設計に反映していく。
また、低減あるいは撲滅の指針を示す。

1-3-2 本論文の章立て

本論文は全 5 章から構成されている。まずはじめに、2 章で SiC の高品質化の技術である RAF 法についてその原理と結晶学的な議論と評価を行う。次に結晶欠陥がデバイスへに及ぼす影響を議論するが、現在、顕在化しているもの、していないもの、あらゆる特性に影響を及ぼす。現在わかっているだけでも、ゲート酸化膜寿命、ゲートリーク、ゲート閾値、ドレインリーク、負荷耐量（短絡、L 負荷、サージなど）、非常に影響は大きい。いずれも悪影響することだけ確認されているものの、欠陥の種類とその影響など詳細は、まだ未解明な部分が多い。本論文では、MOS トランジスタの信頼性においてもっとも重要であるゲート酸化膜への影響と pn 接合リークへの影響を調査し解明する。pn 接合リークは、pn ダイオードリーク、MOS トランジスタのドレインリーク、負荷耐量などデバイスの基本である。3 章でゲート酸化膜への影響、4 章で pn 接合への影響を議論する。最後に 5 章として、本研究の技術的な価値を述べまとめとする。

<参考文献>

- 1) 森本雅之編著：パワーエレクトロニクス，オーム社 (2010) 3.
- 2) 高橋清監修：ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス，森北出版 (2006).
- 3) 松波弘之編著：半導体 SiC 技術と応用 第2版，日刊工業新聞社 (2011).
- 4) 荒井和雄，吉田貞史著：SiC 素子の基礎と応用，オーム社 (2003).
- 5) CREE Press Releases：Cree Demonstrates High Quality 150-mm Silicon Carbide Substrates (2010).
- 6) 鶴田和弘：デンソーテクニカルレビュー16 (2011) 90.
- 7) 日立製作所ニュースリリース：3kV 級 SiC ダイオードを搭載したパワーモジュールを開発(2009).
- 8) 荒井和雄：季報 エネルギー総合工学 29 (3) (2006) 51.
- 9) 奥村元, SiC パワー半導体関連プロジェクト合同シンポジウム 2012 年 11 月 p 6-18.
- 10) 三菱電機ニュースリリース：SiC を用いたパワーコンディショナで国内業界最高の電力変換効率 98.0%を実証 (2011).
- 11) 矢野経済研究所：パワー半導体世界市場に関する調査結果 2010 (2010).
- 12) 吉田貞史：化学便覧第5版，応用化学編 I (日本化学会編)，丸善 (1995) I-253.
- 13) A.R.Verma and K. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals, Wiley, New York (1966).
- 14) P.T.B.Shaffer, Acta Cryst., B25 (1969) 477.
- 15) 伊藤純一他，分析化学, 42 (1993) 445.
- 16) 幸田成康著：改訂 金属物理学序論，コロナ社 (1973).
- 17) O.Madelung ed., Data in Science and Technology, semiconductors, Group IV Elements and V Compounds (Berlin, 1991).
- 18) W.J.Choyke, eds., Silicon Carbide, A Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology, Vol I - II (Berlin, 1997).
- 19) M.Neuberger, Mat. Res. Bull., 4 (1969) S365.
- 20) JCPDS 29-1126~29, 39-1196, 22-1319.
- 21) 日本学術振興会第124委員会編：SiC 系セラミック新材料 最近の展開，内田老鶴圃 (2001).
- 22) A.G.Acheson: Engl. Pat. 17911 (1892).
- 23) J. A. Lely: Ber. Deut. Keram. Ges. 32 (1955) 229.
- 24) Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov: J. Cryst. Growth 52 (1981) 146.
- 25) M. Shinohara, M. Yamanaka, H. Daimon, E. Sakuma, H. Okumura, S. Misawa, K. Endo, and S. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L434.
- 26) Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, T. Sekigawa and S. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., to be published.; Intern. Workshop on Hard Electronics '98 Abstract, Tsukuba (1998) 9.
- 27) N. Kuroda, K. Shibahara, W. S. Yoo, S. Nishino and H. Matsunami: *Ext. Abstr. 19th Conf. on Solid State Devices and Materials* (Tokyo, 1987) 146.
- 28) H. Matsunami and T. Kimoto: Mater. Sci. & Eng. R 20 (1997) 125.
- 29) D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda, K. Takatori, Ultrahigh-Quality Silicon Carbide Single Crystals, Nature, 430 (2004), p. 1009.
- 30) O. Kordina, C. Hallin, A. Elliso, A. S. Bakin, I. G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Touminen, A. Vehanen and E. Janzen: Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 1456.
- 31) D. Hofmann and M. H. Muller, Mat. Sci. Eng. B, 61-62 (1999) 29.
- 32) J. R. O'Connor and J. Smiltes eds.: *Silicon Carbide - A High Temperature Semiconductor* (Pergamon Press, 1960).

- 33) R. S. Marshal, J. W. Faust, Jr. and C. E. Ryan eds.: *Silicon Carbide –1973* (University of South Carolina Press, 1974).
- 34) 赤碕勇 III族窒化物半導体 (培風館 1999) .
- 35) T.Kimoto,T.Urushidani,S.Kobayashi, and H.Matsunami, IEEE Electron Device Lett.14,548(1993).
- 36) A. Itoh, T. Kimoto and H. Matsunami: IEEE Electron Device Lett. 16 (1995) 280.
- 37) S.Onda, R. Kumar, K.Hara, Phy. Stat. Sol. (a) 162, pp. 369-388 (1997).
- 38) K. Fukuda, J. Senzaki, M. Kushibe, K. Kojima, R. Kosugi, S. Suzuki, S. Harada, T. Suzuki, T. Tanaka and K. Arai: Mater. Sci. Forum 389-393 (2002) 1057.
- 39) E. Okuno and S. Amano: Mater. Sci. Forum 389-393 (2002) 989.
- 40) M. K. Das, G. Y. Chung, J. R. Williams, N. S. Saks, L. A. Lipkin and J. W. Palmour: Mater. Sci. Forum 389-393 (2002) 981.
- 41) L. A. Lipkin, M. K. Das and J. W. Palmour: Mater. Sci. Forum 389-393 (2002) 985.
- 42) A.J.Lelis,D.Habersat et al,IEEE Trans. Electron Devices 55,1835(2008).
- 43) W.Shockley,Proc.IRE,40 (1952) 1365.
- 44) J.Nishizawa,T.Terasaki,and J.Shibata,IEEE Trans. Electron Devices,ED-22 (1975)185.
- 45) 大黒寛典他 : SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第 21 回講演会 予稿集 (2012) 15.
- 46) X.Chen, X.Xu, J.Li, S.Jiang, L.Ning, Y.Wang, D.Ma, X.Hu, and M.Jiang:J.Mater.Sci.Technol., (2007) 430.
- 47) X. -F.Chen, X. -G.Xu, X. -B. Hu, J. Li, S. -Z. Jiang, L. -N. Ning, Y. -M. Wang and M. -H. Jiang: J.Mater. Sci. Eng. B 142 (2007) 28.
- 48) Y. C. Lin and C. H. Kao: Int. J. Manuf. Technol. 25 (2005) 33.
- 49) H. Lee, H. Kasuga, H. Ohmori, H. Lee and H. Jeong: J. Cryst. Growth 326 (2011) 140.
- 50) S. E. Sadow, T. E. Schattner, J. Brown, L. Grazulis, K. Mahalingam, G. Landis, R. Bertke and W.C.Mitchel: J.Electron. Mater. 30 (2001) 228.
- 51) R.T.Bondokov, T. Lashkov and T. S. Sudarshan: Jap. J. Appl. Phys. 42 (2004) 43.
- 52) J. I. Noh, K. S. Nahm, K. C. Kim and M. A. Capano: Solid-State Electron. 46 (2002) 2273.
- 53) 恩田正一 第 40 回 薄膜・表面物理セミナー 半導体と SiC の基礎と応用,2012.8.3.
- 54) 国土交通省 HP,統計データ 2010 年“運輸部門における二酸化炭素排出量
- 55) 鶴田和弘 エレクトロセラミックセミナー2012.11.
- 56) H. Tadano, TIA Summer School for Power Electronics (2012),p373-402.

2. 高品質結晶成長法

本章では、はじめに我々が考案した高品質 SiC 単結晶成長法 (RAF 法) に関してその原理と結晶学的な考察を行い、最後にデバイスを作製した結果について述べる。

近年、SiC の{0001}面成長においては、成長の温度条件を高精度に制御、最適化^{1,2)} することにより、結晶口径、結晶品質の改善がなされており、マイクロパイプ欠陥(ホローコア転位)³⁻⁵⁾、インクルージョン(不純な介在物)、小傾角粒界(結晶方位の微小なズレ欠陥)、格子のそり(結晶格子の曲がり)等の欠陥は大幅に低減されてきた。しかしながら、依然多数の転位欠陥(刃状,らせん,基底面)が残存しており、SiC 電子デバイスの特性、長期信頼性の実現の妨げになっている。

RAF 法は、我々 (デンソーと豊田中央研究所のグループ) が 2004 年に考案した転位欠陥を 2~3 桁低減させる結晶成長手法である⁶⁾。SiC 結晶成長において c 軸に垂直の方向である a 面方向に成長⁷⁾ することにより、原理的には結晶内の転位を無くすことが出来る手法であり、昇華法のみならず、1 章で述べたガス法⁸⁾、溶液法⁹⁾等、その他の結晶成長法にも適用できる高品質化成長技術である。

従来からの半導体材料であるシリコン結晶、ガリウム砒素結晶は熔融状態からネッキング引き上げ技術¹⁰⁾ により、転位欠陥フリーで成長されている。しかしながら SiC 単結晶成長には通常気相成長¹¹⁾が用いられるため急激な結晶径の拡大ができず、ネッキング技術は適用できない。SiC は通常 c 軸<0001>に沿って平行に成長するが、成長した時の欠陥の起源を詳細に調べてみると種結晶にもともと存在する欠陥が大きく影響している。このように、SiC 結晶成長の重要ポイントは成長条件と共に、種となる結晶の欠陥を低減することが重要事項となる。RAF 法は a 面に成長⁷⁾ した結晶中の転位欠陥の特異構造に着目した手法である。

2-1 RAF 法による結晶成長

本節では以後、{11-20}面も{1-100}面も共に a 面と呼ぶ。厳密に言えば a 面は{11-20}面であり、{1-100}面はm面あるいはプリズム面と呼ぶ。また同様に<11-20>軸、<1-100>軸も共に a 軸と呼ぶ。それらは転位構造にとっては同じ面、軸と見なすことができるからである。

2-1-1 RAF 法の原理

RAF 成長は a 面成長を繰り返し行うことから Repeated A- Face method の頭文字を取り RAF 法と名付けた。RAF 成長の原理を一言で言えば、結晶内の欠陥の形態を a 面方向の成長を繰り返すことにより基底面内の欠陥に変換し、基底面内に閉じ込め、最後にその欠陥を c 面成長により結晶外に掃き出す手法である。したがって a 面成長における結晶内での欠陥の挙動の理解が重要になってくる。

RAF 法のきっかけは、a 面成長した 4H-SiC 結晶を c 面{0001}面に切り出し、{0004}面回折の X 線ロッキングカーブのピーク角度位置を調査したことからはじまった (図 2-1)。この分析から成長方向に平行な向きのゆらぎは、成長方向に垂直な向きのゆらぎに比べ小さいことを見出した。

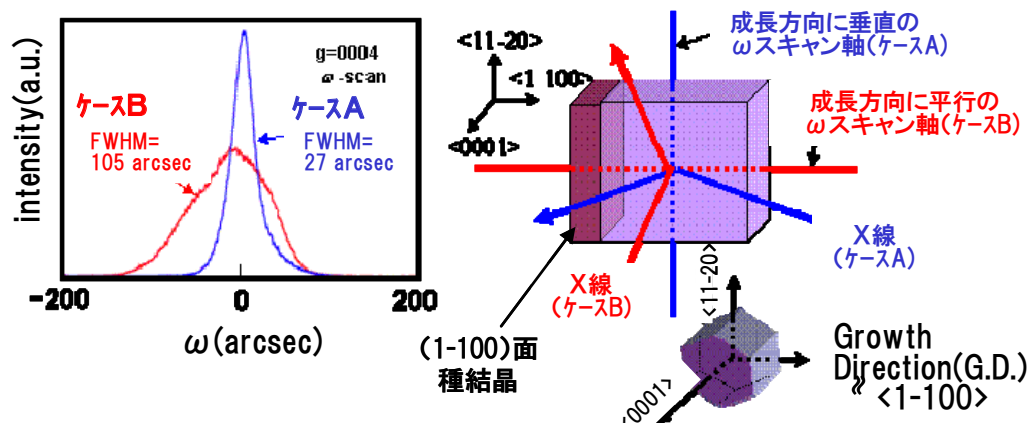


図 2-1. a面成長結晶の X 線ロッキングカーブ

結晶成長方向と X 線の ω スキャン軸とが垂直の場合（ケース A）の半値幅は 27 秒であり、完全結晶の測定値（Si の測定値 26 秒）とほとんど同一の値であった。これは a 面成長方向と平行な方向の結晶ゆらぎが極めて小さいことを示している。一方、結晶成長方向と X 線の ω スキャン軸とが平行な場合（ケース B）は半値幅が大きい。

このゆらぎの異方性は六方晶結晶における a 面成長の特異性であると推測した。さらに、結晶の種結晶部分から成長方向に沿って同様に測定してみたが、これらの結果に変化はなかった。つまり、a 面成長は種結晶表面に現れた c 軸のゆらぎのうち、成長方向に垂直な情報だけを引き継いでいる。その転位構造をイメージ化したものを図 2-2 に示す。c 軸方向の揺らぎの大きさを凹凸として表している。この成長で得られた波型の結晶格子歪みを *corrugated plate lattice*（波形面格子）と呼ぶ。

図 2-3 に示す X 線トポグラフの評価からも成長方向に多数の刃状転位が観測されており、

「a 面成長結晶中では、大部分の転位は、ほとんど成長方向に平行に存在し、そのバーガースベクトルは成長方向に垂直に存在する。そして転位密度は成長の長さ方向で変わらない。つまり、*corrugated plate lattice* は成長方向に平行な転位芯を持つ刃状転位を高密度に含んだ結果である」と考えた。

同様な結果は、 $\{1-100\}$ 面に垂直なもう一つの a 面である $\{11-20\}$ 面においても得られている。以上のように、a 面成長は c 軸方向の歪（ゆらぎ）の大部分を基底面内の刃状転位あるいは積層欠陥に変換する。

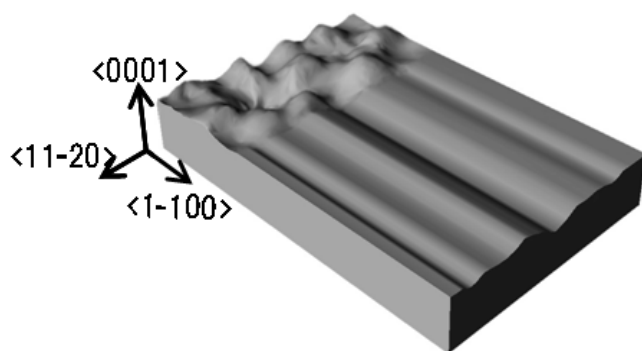


図 2-2. c軸方向のひずみ(ゆらぎ)イメージ

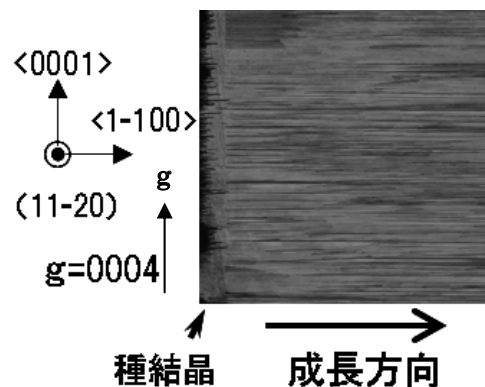


図 2-3. X 線トポグラフ評価

図 2-4 は、らせん転位が a 面成長により c 面内の刃状転位に変換される例を、理解しやすいように立法晶の格子モデルで示したものである。成長面の近くに存在するらせん転位の歪ベクトル ($\langle 0001 \rangle$ 方向ゆらぎ) は、a 面成長する際、基底面内にエキストラ面 1 層の挿入あるいは、1 層だけ抜く形で歪を刃状転位に換えて成長する。図 2-3 で X 線トポグラフで観測された成長方向に伸びる筋は $\langle 0001 \rangle$ 方向にバーガースベクトルを持つ刃状転位の転位芯を観測した結果である。

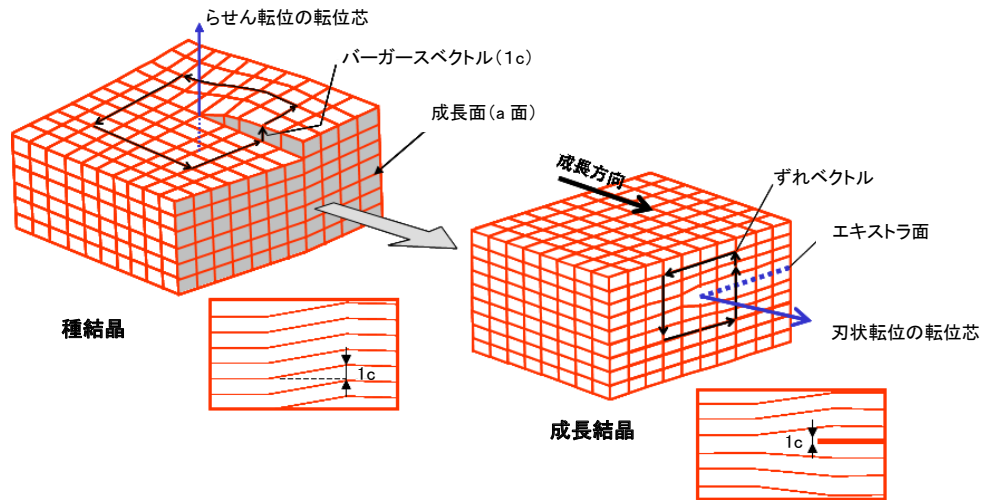


図 2-4. a面成長による転位の変換

この a 面成長と a 面成長による転位構造変換を利用して、転位欠陥の低減を試みたのが RAF 成長である。次にその転位低減のプロセスを説明する。

2-1-2 RAF プロセス

RAF 成長の基本プロセスを図 2-5 に示す。まず、はじめに通常通り c 軸方向に結晶成長したインゴットから a 面に種結晶基板を切り出す。図 2-5 では、a 面として $\{1-100\}$ 面で切り出した場合である。次にその $\{1-100\}$ 面に切り出した基板を種結晶にして $\langle 1-100 \rangle$ 方向に a 面成長を行う (1 回目の a 面成長)。さらに、その $\{1-100\}$ 面成長したインゴットから、 $\{11-20\}$ 面の種結晶を切り出し、同様に $\langle 11-20 \rangle$ 方向に a 面成長を行う (2 回目の a 面成長)。この $\{1-100\}$ 面成長と $\{11-20\}$ 面成長を交互に繰り返した後、最後に c 面成長を行い RAF 法は完成する。RAF 法で用いる $\{11-20\}$ 面と $\{1-100\}$ 面は、互いに垂直となる面を用いる。

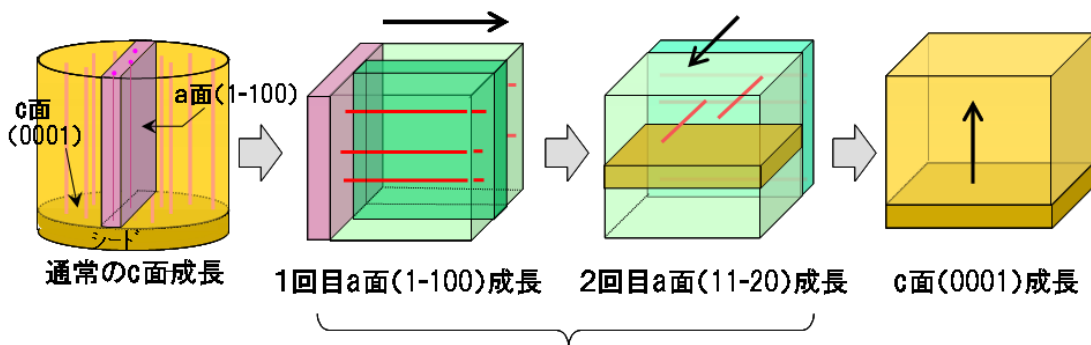


図 2-5. RAF 成長プロセスの模式図

- (i) **1 番目の a 面成長**：種結晶は通常の c 面成長から切り出されたものであり、表面および表面付近には多くの転位（歪み）が存在する。したがって 1 番目の a 面成長では図 2-5 に示すように種結晶から成長方向に引き継がれた転位（歪み）が多く存在する結晶が得られる。（図 2-3 トポ像参照）
- (ii) **2 番目の a 面成長**：1 番目の成長により発生した転位の大部分は前述したように成長方向に平行であるため、成長方向と平行に切り出された 2 番目の種結晶の表面には転位が現れにくい（平行でない成分が表面に現れる。正確には表面に影響を及ぼしている）。それゆえ、2 番目の a 面成長は転位の継承が少ない成長となる。これらの a 面成長を交互に繰り返すことにより、初期の種結晶に存在していた歪成分を低減させると共に、残った歪み成分の大部分を積層型の欠陥という形で c 面内に閉じ込めることになる。
- (iii) **最後の c 面成長**：原理的には、原子レベルで平坦な c 面の種結晶を切り出すことができれば、表面は無欠陥となるが、実際には完全フラットに切り出すことは不可能である。そこで繰り返し成長した a 面成長によって発生した積層欠陥を除去しなければならない。この時点で結晶内に残る転位の大部分は{0001}面に平行であり、積層欠陥とそれに付随する部分的な転位は c 軸に垂直な方向（c 面内）に継承するだけである。したがって種結晶面を{0001}面に対して数度の OFF 角度をつけることにより低減することができる。図 2-6 に、c 面成長したインゴットを{11-20}面で切り出し、{0004}回折でトポグラフ観察した結果を示す。種結晶内の積層欠陥が成長と共に OFF 角度に沿って流れ、結晶外に掃きだされている様子がわかる。

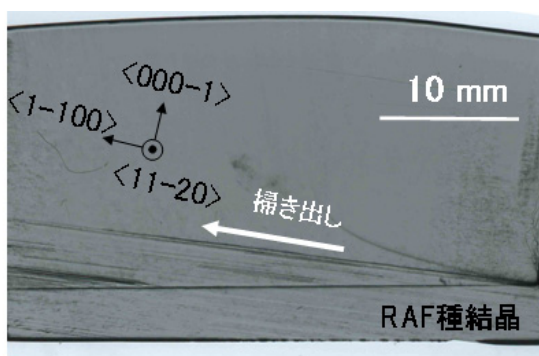


図 2-6. OFF 成長による積層欠陥の掃き出し

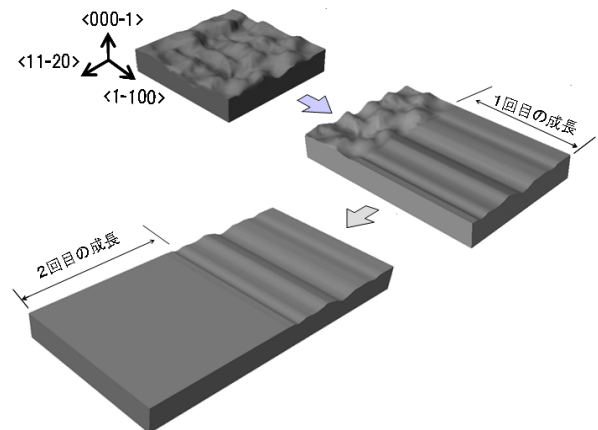


図 2-7. RAF 成長の c 軸ゆらぎイメージ

RAF 法による一連の結晶の c 軸方向の歪みを模式的に表したのが図 2-7 である。通常シードによる c 面成長の{0001}面の格子面はランダムなうねり（揺らぎ）が 1 回目 a 面成長により、格子面は、最初のシード表面から成長方向に垂直な c 軸ゆらぎのみ継承するため波形面となる。2 回目の a 面成長では、a 面成長シードの表面から引き継がれる揺らぎが少ないため、{0001}格子面の c 軸方向の歪の揺らぎは極めて平坦となる。

2-1-3 RAF 結晶の品質

図 2-8 は、この RAF 法を用いて成長した 4H-SiC 結晶の{0001}面の平均のエッチピット密度 (EPD) をプロットしたものである⁶⁾。ここで繰り返し回数ゼロは通常の結晶の c 面成長を示している。繰り返し回数が 1 回の場合は{1-100}成長の後に c 面成長したもの、2 回の場合は{1-100}面成長→{11-20}面成長→c 面成長、3 回の場合は{1-100}面成長→{11-20}面成長→{1-100}面成長→c 面成長したものである。a 面の成長回数とともに EPD が低減していく様子がわかる。RAF 法で 3 回 a 面成長し作製

したシードを用いて c 面成長した $\Phi 20\text{mm}$ 基板の平均 EPD (Etch Pit Density) およびマイクロパイプ密度は、それぞれ 75 cm^{-2} 、 0 cm^{-2} であった。図 2-9 は、通常の結晶と a 面成長 3 回の RAF 結晶の X 線トポグラフ像の比較を示している。3 回 RAF 結晶では積層欠陥あるいは部分転位による網目状の欠陥が消滅していることがわかる。

しかしながら、品質が向上すればするほど、完全結晶に近づくほど、従来では問題とならなかった僅かな温度不均一に由来する新たな欠陥の発生、あるいは僅かな歪みの不均一から貫通型の欠陥に再変換されて結晶内に残存してしまう様な課題も見えてきた。同時に大口径成長、長尺成長の困難さも大きな課題となる。2-2 節ではより詳細な TEM 観察を踏まえ、高品質化の考察を行う。また 2-3 節では大口径、長尺成長について述べる。

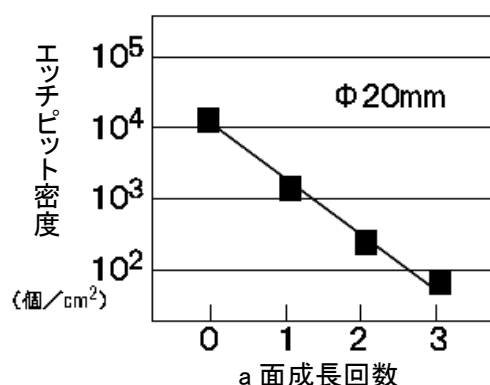


図 2-8. RAF 繰り返しの効果

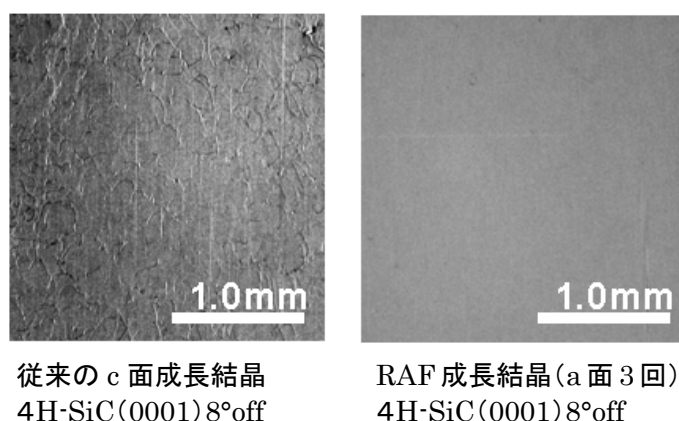


図 2-9. X 線トポグラフ評価

RAF 法は転位およびその他原子レベルの欠陥低減に極めて有効な手段であり、その結晶品質は従来結晶と比べ極めて良好である。まだまだ高品質化、大口径化など課題は多いが、温度、雰囲気制御技術、周辺装置技術、シミュレーション技術の進歩により、口径も徐々に大きくなり、実用化レベルのサイズである $\Phi 4$ インチまで実現している¹⁴⁾。今後、Si 並み品質、口径 6 インチ以上が実現されるのもそう遠くはないと考えている。

2-2 RAF 成長法における結晶学的歪み緩和と結晶品質の考察

前節では RAF 法の概要を述べたが、本節では RAF 法における結晶品質向上効果を結晶学的な観点から議論する。はじめに a 面成長結晶の歪みの状態を X 線トポグラフで詳細に観察し、RAF 法における a 面成長の結晶学的な意味を議論する。次に c 面成長過程における欠陥掃き出し時の積層欠陥 \Rightarrow らせん転位変換、あるいは基底面転位 \Rightarrow らせん転位変換のメカニズムについて議論し、その対策としてポリタイプ安定化技術について論ずる。最後にデバイスへ適用した時の効果について示す。

2-2-1 a面成長による結晶学的歪み緩和機構

第一ステップとして、1 回目の a 面成長 ($1\cdot100$) 面成長における「成長結晶内の歪みの状態」と「転位の変換」を詳細に X 線トポグラフにて観察した。図 2-10 に示すように、成長した結晶インゴットを側面 ($11\cdot20$) 面、上面 (0001) 面、正面 ($1\cdot100$) にそれぞれ切り出し、 g ベクトルを変化させた X 線トポグラフ像を観察することで、成長したインゴットの歪みの成分と方向を 3 次的に観察した。

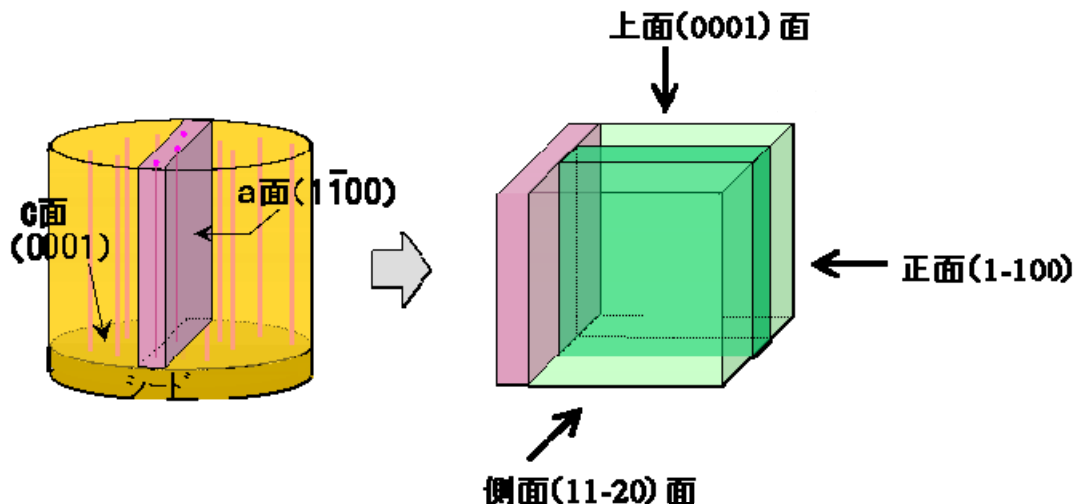


図 2-10. 1 回目の a 面 ($1\cdot100$) 成長の歪み観察面

図 2-11 は 1 回目の ($1\cdot100$) 面成長を ($11\cdot20$) 面に切り出し、 $g = (0004)$ 回折、($1\cdot100$) 回折をした結果である。まず (0004) 回折では成長方向に非常にコントラストの強い転位線が観測される、これは先に示したらせん転位による歪みを積層欠陥に変換する過程が観察されていると考えられる。積層欠陥の端部に生成される刃状転位が観測されている。第一回目の a 面成長なので、まだ大きなひずみを持っているため刃状転位の歪みベクトルも大きい。図 2-12 は種結晶と成長面部分を拡大した写真を示すが、はっきりとらせん転位が刃状転位に変換されていることが観察されている。これは第一回目の種結晶が品質の悪い結晶であるため、たまたま種結晶に存在したらせん転位を (0004) 回折が捕らえ、変換する様子を見ることが出来たことによる。一方、($1\cdot100$) 回折でも、(0004) 回折に比べると非常に薄い成長方向に沿った転位線が観測される。これには、これは 2 つの構造が予想される。第 1 に転位の進む方向と歪みの方向が一致することから基底面内のらせん転位が存在すると考える。あるいは第 2 として基底面内を ($11\cdot20$) 方向に進捗する積層欠陥の ($1\cdot100$) 成分が観測されたと考えられる。らせん転位は (0001) 面のようなすべり面内に垂直に進むことから第 1 のケースの存在を疑問視したが、次の上面からのトポ観察 (図 2-13) によって明らかにすることができた。

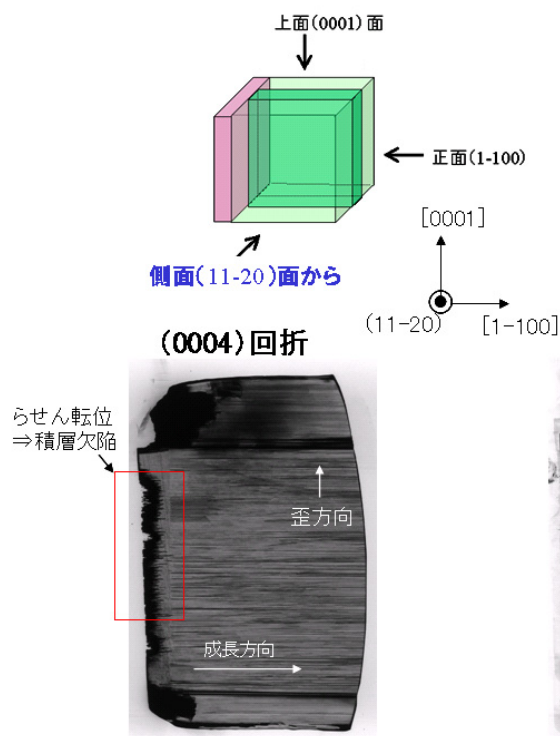


図 2-11. 1 回目の a 面成長結晶を側面(11-20)面から見た X 線トポによる歪み観察

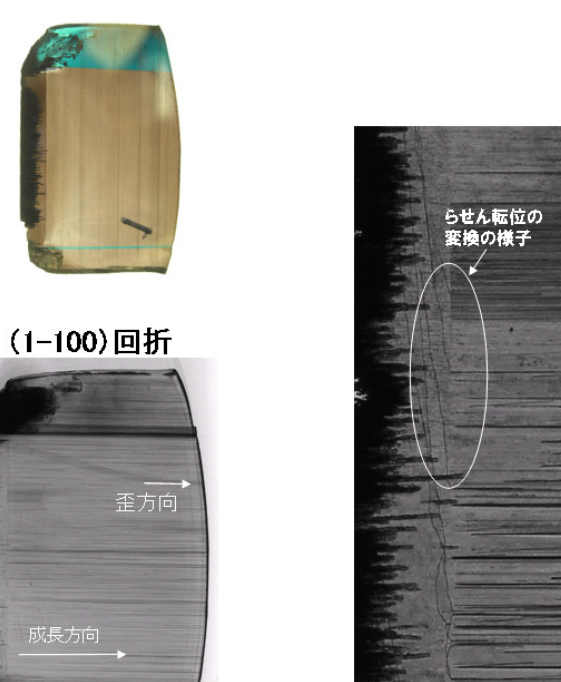


図 2-12. a 面成長によるらせん転位⇒刃状転位変換

図 2-13 は同じく 1 回目の(1-100)面成長を c 面(0001)面に切り出し、(11-20) 回折、(1-100)回折をした結果である。まず(11-20)回折結果からは、(11-20)歪みを持つ基底面転位、あるいは積層欠陥が広がりを持って観察されている。これは、歪みを緩和するための余剰面 (extra-plane) がすべり面である基底面内で成長と共に広がっていく様子が観察されている。その角度は一定とはいえないが、六方晶である SiC の対称性に近い 30 度あるいは 60 度方向である。この場合成長方向に対して 30 度の場合が多い。一方(1-100)回折であるが、同様に広がりが観測される。ここで注目すべきは、数は少ないが、広がらずにそのまま成長方向に真っ直ぐ進む転位が存在する。先の図 2-11 の結果と合わせて考えると基底面内を(1-100)方向に進捗するらせん転位が存在していると判断した。

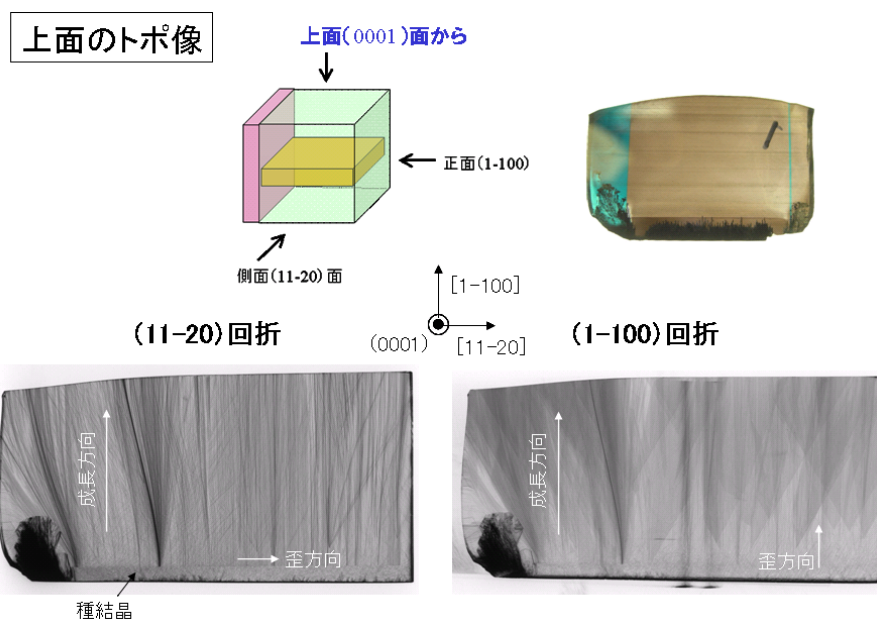


図 2-13. 1 回目の a 面成長結晶を上面 (0001) から観察した X 線トポ像

最後に、a 面成長の歪みを正面から観察した結果を図 2-14 に示す。同様に 1 回目の(1-100)面成長を成長面である(1-100)面に切り出し、(0004) 回折、(11-20)回折をした結果である。(0004) 回折では基底面に平行な線分上の筋状の欠陥が多く観測された。また数は少ないが基底面とは異なる方位の線分状欠陥も観測された。線分に濃淡があるのは透過トポであるため奥行き方向の歪みも積分されているものと考えられ、図 2-13 で観測された広がりを持つ余剰面の結果と一致する。一方(11-20)回折も同様に線分を持っており広がりを持つ余剰面端部の(11-20)方向のベクトル成分が観測されていると考えられる。

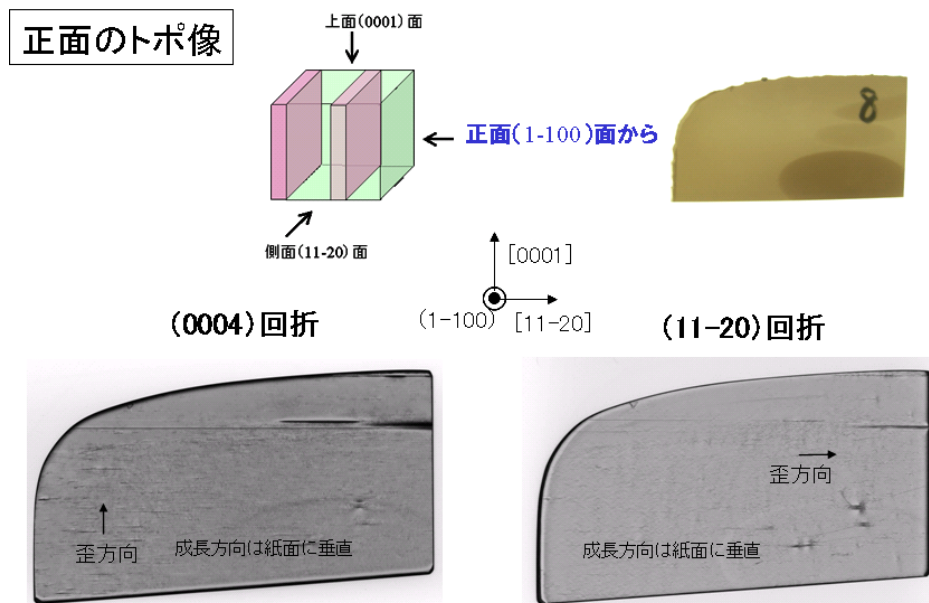


図 2-14. 1回目の a 面成長の正面(1-100)面から観察したX線トポ像

以上の観測の結果から、RAF 法の基本である 1 回目の a 面(1-100)面成長によって作られる結晶インゴット内での欠陥構造を模式図に表したのが図 2-15 となる。図で示したように、a 面成長により種結晶に存在した<0001>方向、<11-20>方向、<1-100>方向の歪みは、成長結晶の基底面内の積層欠陥、らせん転位、部分転位（基底面転位）に集約されていく。実際には、1 回の a 面成長では図 2-14 でも見られるように、基底面を横切って存在する欠陥も残っている。これらを、2 回目、3 回目・・・と繰り返すことにより、ほぼ完全に、欠陥を基底面内に閉じ込めることができる。

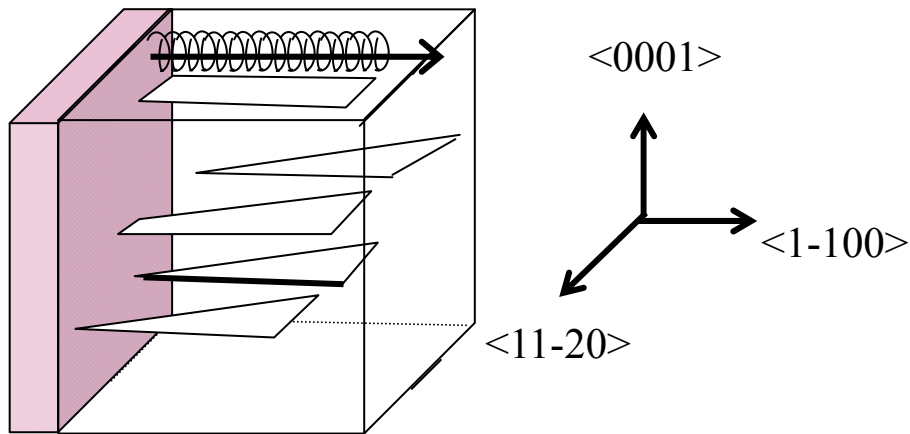


図 2-15. a面成長により形成される欠陥の模式図

2-2-2 繰り返し成長と c 軸ゆらぎ（ひずみと方向）

前項で示したように a 面成長は歪みを無くすることではなく歪みを整列することである。1 回目の成長により全ての歪みが基底面内に閉じ込めることが出切れれば、図 2-5、図 2-6 で示した c 面成長により結晶外部に掃き出すことができるが、転位の方向が c 軸に垂直で無い成分が残ると、掃き出す過程で再度、c 軸方向に向きを変え貫通型の欠陥に変換されてしまう。

この項では、c 軸方向に歪みを持つ ($\langle 0001 \rangle$ 方向に歪みを持つ) 貫通せん転位の a 面成長の繰り返しによる歪みの変化を調査した結果を示す。さらに次項では、c 面成長における欠陥の掃き出しについて議論する。

成長は図 2-16 に示すように 7 回まで繰り返した。結晶サイズは $\Phi 1$ インチである。

RAF 回数	初期C面	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	...
成長面	(0001) 面 	(11-20) 面 	(1-100) 面 	(11-20) 面 	(1-100) 面 	(11-20) 面 	(1-100) 面 	(11-20) 面 	...
C面成長	—	—	—						...

図 2-16. 7 回まで RAF を繰り返した模式

a 面成長した結晶の $\langle 0001 \rangle$ 方向歪みの繰り返しによる変化 (X 線トポ (0004) 回折) を図 2-17 に示す。図 2-17 は、1 回目、2 回目、7 回目の a 面成長した結晶を図に示すように、成長した方向の縦に切り出し、それぞれ $\langle 0001 \rangle$ 方向の歪みを X 線トポグラフ (0004) 回折で観察した結果である。

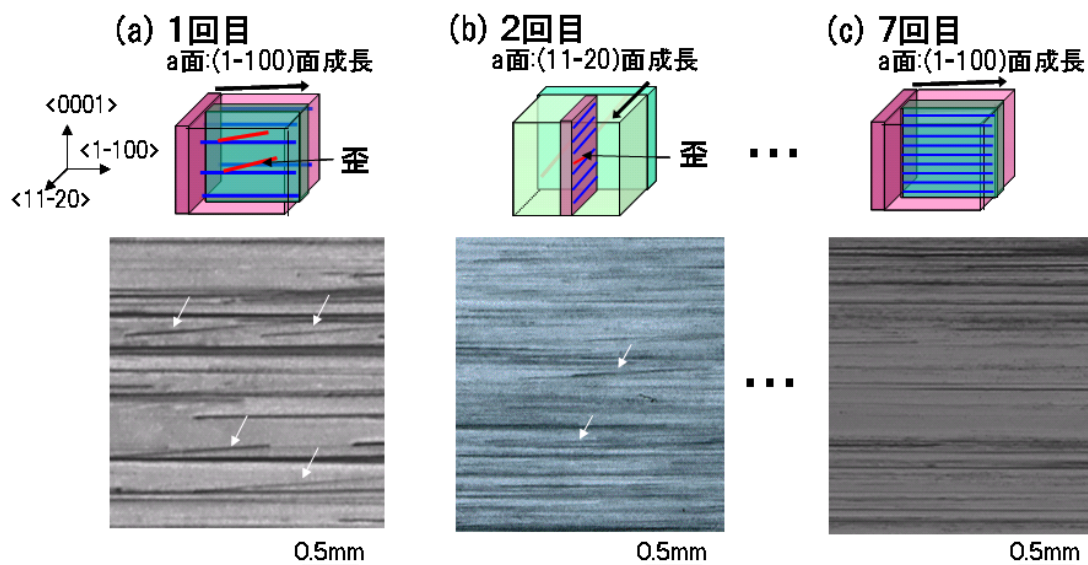


図 2-17. 繰り返し成長により積層型転位の方向がそろう様子
透過 X 線トポグラフ評価 ($g=0004$)

先にも述べたが a 面成長では、大部分の転位線は成長方向にまっすぐ伸びている。1 回目の a 面成長では大部分は、 $\langle 1-100 \rangle$ 方向に一致しているが、一部は $\langle 1-100 \rangle$ 方向から外れた転位線が見られる。これは転位が基底面内を外れ進行していることを示す。つまり c 軸方向に進む成分が存在していることを示す。次に 1 回目の a 面成長インゴットの $\{11-20\}$ 面を種結晶にして成長した $(1-100)$ 面のトポグラフィ像を見ると、基底面を横切って進行する転位は減っている。これは 1 回目の成長で大部分は成長方向に平行であるため、成長方向と平行に切り出された 2 回目の種結晶の表面には軸方向に進む歪みをもった転位は現れにくいのと、a 面成長により形成される積層欠陥あるいは基底面転位は、進行する段階で同じ歪みベクトルを持つにしても、わざわざ基底面を横切るよりもすべり面である基底面内に存在する方がエネルギー的に安定であるため、基底面に平行になろうとするからである。したがって a 面成長を繰り返している限りは（c 軸に垂直に成長している限り）、繰り返すたびに c 軸方向に進む成分は少なくなる。図 2-17(c) の a 面成長を 7 回繰り返した種結晶の透過 X 線トポグラフィ像(0004 回折)では、ほとんど成長方向に平行である。基底面内に転位を集約させることがなぜ重要であるかは次項で示す。

2-2-3 c 面オフ成長における積層欠陥掃き出し

図 2-18 は、RAF 法における c 面 OFF 成長を行った結晶を $(1-100)$ 面で切り出し X 線トポグラフィにより転位の掃き出し状況を観察した結果を示している。いわゆる RAF-c 面成長の断面観察結果である。図 2-18(a) は 3 回の RAF 成長した後、c 面 OFF 成長をした結晶の断面観察結果である。RAF 成長により種結晶中の基底面に集約された積層型の転位が成長と共に外部に掃き出されているのがわかる。写真の左上方向に走る黒い斜めのスジが、転位の掃き出しを示している。約 4° の傾きで排出されるので、 $\Phi 2$ インチの結晶であれば、 $50\text{mm} \times \tan(4^\circ) = \text{約 } 3\text{mm}$ の長さ成長すれば、全ての領域で転位が掃き出されることになる。しかし、写真からもわかるように、掃き出し途中から、再度、上方に向かう貫通型の転位に変換されるものも存在する。この原因が前項で観察した成長方向からズレた歪み（基底面を c 軸方向に跨ぐ転位）である。図 2-18(b) は 7 回の RAF 成長したものであるが、まったく貫通型の転位に変換されることなく、外部に掃き出されている様子が観察されている。このように、RAF 成長は a 面成長を繰り返すことにより完全に転位を基底面に閉じ込め、外部に掃き出す成長技術である。

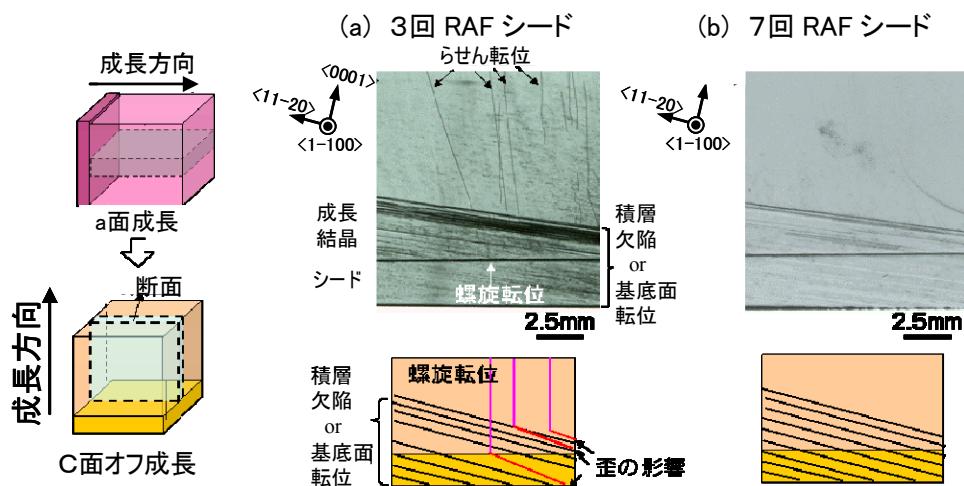


図 2-18. X 線トポグラフィによる転位の掃き出し観察結果

ここで、なぜ図 2-17 のような基底面を跨ぐ転位が存在すると、図 2-18(a)のように積層型の転位が貫通型らせん転位に変換されるのか、そのメカニズムを推定した。

まず、通常の OFF 成長を考えてみる。図 2-19 は (0001) 面から $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に 4° または 8° OFF 角度を付けて切り出した種結晶表面を表す。原子ステップとテラスが一定の間隔で現れ、成長過程でこの原子ステップ上に降り積もった (deposition) 原子あるいは前駆体 (SiC_2 、 Si_2C など) は、そのテラス上にマイグレーションし、ステップの壁に到達し固定 (固着) することにより正しい結晶配列が維持される。いわゆる、下地の正確な配列情報をステップから得て結晶が成長するステップフローエピタキシー成長である。

図 2-20 は積層欠陥が基底面を跨いで、上に突き出した状態を模式的に表した図である。図中で破線は刃状転位芯を示している。赤色で示した部分が積層欠陥のステップを示す。この積層欠陥が基底面に交わった部分 (跨いだ部分) がステップ成長と共にどのように、原子配列されてらせん転位が形成されるのかを模式的に表したのが図 2-21 である。

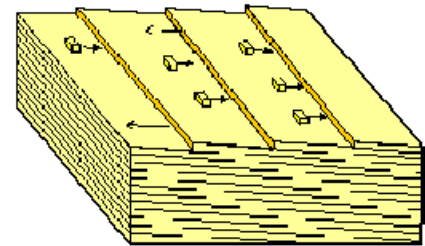


図 2-19. OFF 成長 (ステップフロー成長)

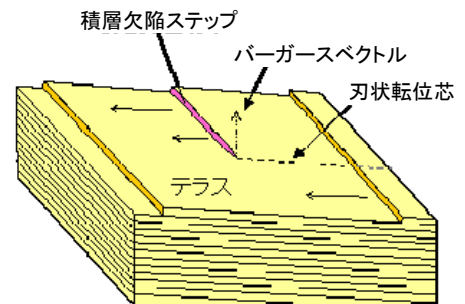


図 2-20. 基底面表面に表出した積層欠陥

図 2-21(a)において積層欠陥ステップが基底面に交わった部分から図中の手前側にはステップが存在しないので、積層欠陥ステップの先端部分は (b) に示すように、少しずつ角度を変えながらステップを形成することになる。この過程が続けば積層欠陥はらせん転位に変換される。しかし (c) で示すように上流から次のステップが近づいてくる。曲がりきる前に次のステップと接触すれば、次のステップが乗り越える形で、また (b) の状態に戻ってしまう。次のステップとの接触までにはらせんが安定化するかどうか、らせんに変換できるかどうかの閾値となると考えた。したがってテラスの幅、つまり OFF 角度が変換には大きく影響するはずである。実際に実験で 4° OFF 成長と 8° OFF 成長で積層 \rightarrow らせん変換を比較したところ、 8° では 4° に比べ半減することを確認した。(図 2-22)

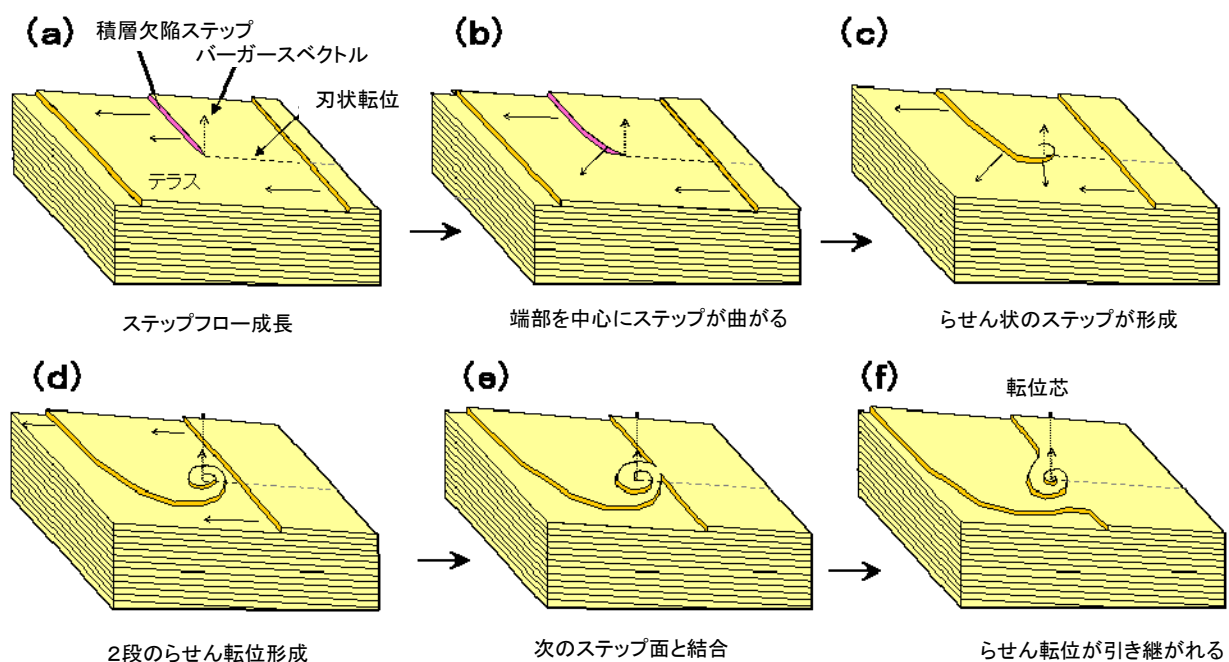


図 2-21. らせん転位が形成される様子

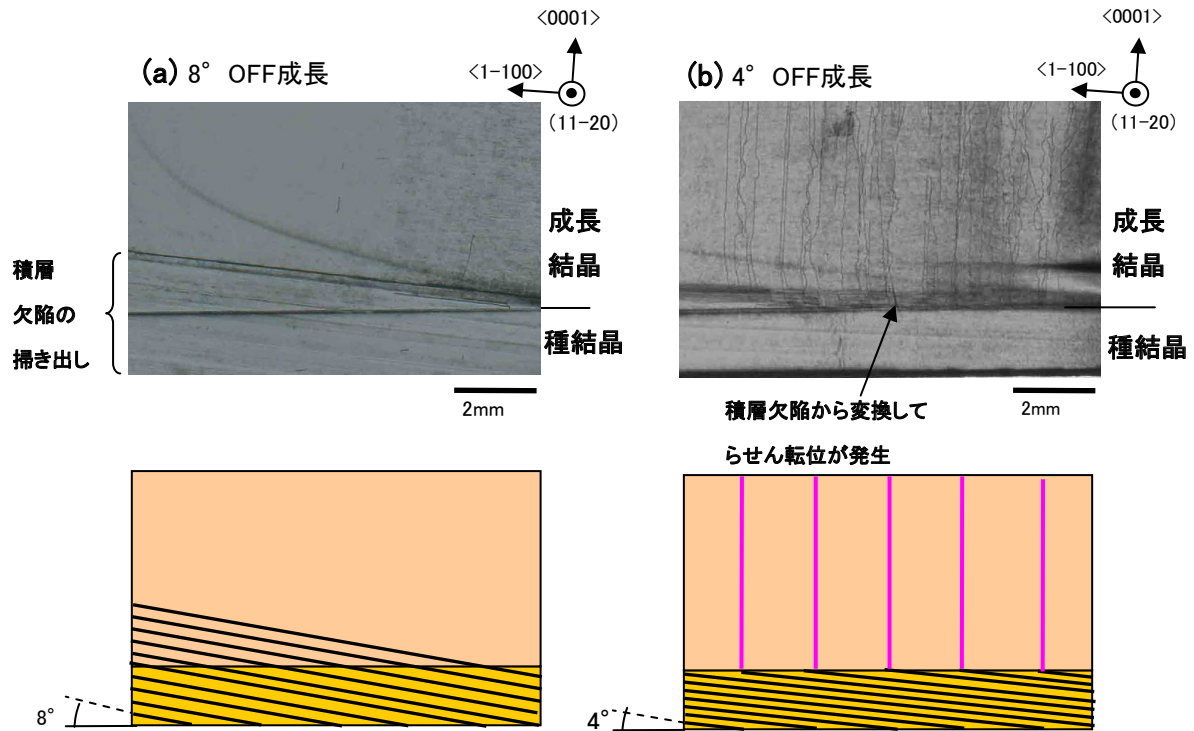


図 2-22. 8° と 4° OFF 成長の積層欠陥の変換結果

2-2-4 繰り返し RAF 成長の品質

図 2-23 に a 面成長を 3 回繰り返し後 c 面成長して作製した結晶と 7 回繰り返しして作製した結晶を比較したものである。図 2-18 で示した c 面 OFF 成長による掃き出し処理をした結晶の (0001 面) トポ像である。

結晶のサイズは、共に $\Phi 1$ インチである。X 線トポグラフ評価は SPring-8 の強力な放射光を用いた。g = (11-28) 回折することにより、c 軸方向の転位、a 面方向の転位も同時に観察した。この回折は、強度が落ちるので通常は使わないが SPring-8 の放射光なので、非常に高分解能で鮮明なトポ像が得られた。7 回 RAF 結晶像では、視野 3 mm × 3 mm 中に丸印で囲んだ部分に 1 つ貫通らせんが観測される程度まで高品質な結果を得ることが出来た。 $\Phi 1$ インチ全域での平均の貫通らせん転位の密度は 3 回 RAF 結晶が 72 個/cm²、7 回 RAF 結晶は 1.3 個/cm²であった。

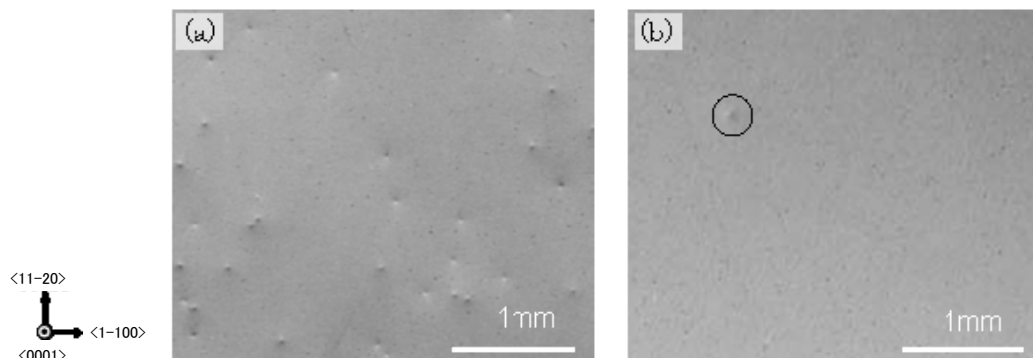


図 2-23. RAF 結晶の X 線トポグラフ評価結果

g=(11-28) の X 線トポグラフ回折 (a)3 回 RAF 成長結晶のトポ像、(b)7 回 RAF 成長結晶のトポ像。

黒い斑点が貫通らせん転位である。7 回 RAF 成長結晶では丸で囲んだ部分に貫通らせん転位が一つ観測された。

さらに、7回 RAF を詳細に観察した結果を図 2-24 に示す。

極めて興味深い結果を得た。スジ状の欠陥は刃状転位であるが、きれいに $\langle 11\cdot20 \rangle$ 方向にそろっている。これは、非常に純粋な刃状転位が観測されたものであり、いままでこのような報告はなく、RAF 法ではじめて観測された結果である。

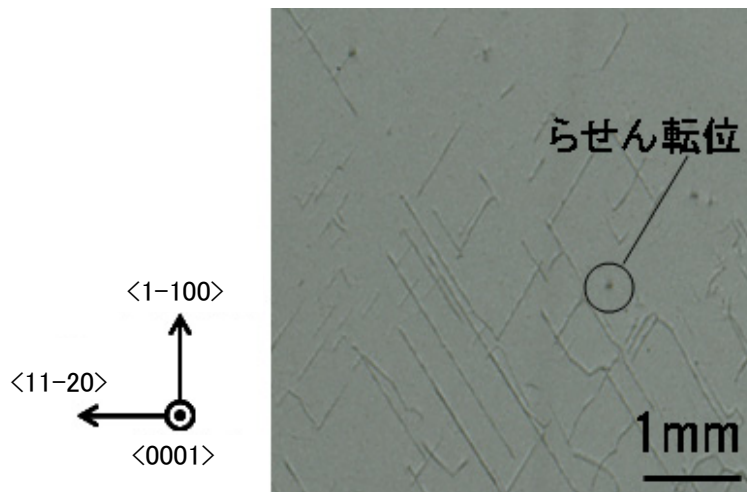


図 2-24. 7回 RAF 成長結晶の X 線トポグラフ詳細観察

刃状転位、基底面転位など基底面内の転位の方向が大部分 $\langle 11\cdot20 \rangle$ 方向に沿って走っているのが観察された

RAF 法の a 面成長の繰り返し回数を増やす効果を図 2-25 に示す。RAF 成長を 7 回繰り返すことにより EPD（全てのエッチピットの密度）は $20 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下まで低減することが出来た。デバイスに大きく悪影響を及ぼすと考えられる貫通らせん転位は $1.3 \text{ 個}/\text{cm}^2$ まで低減することができた。飽和するかどうかについてパワーデバイスを作製することでリーク電流の低減等のウエハの高品質化の効果を検証していく。

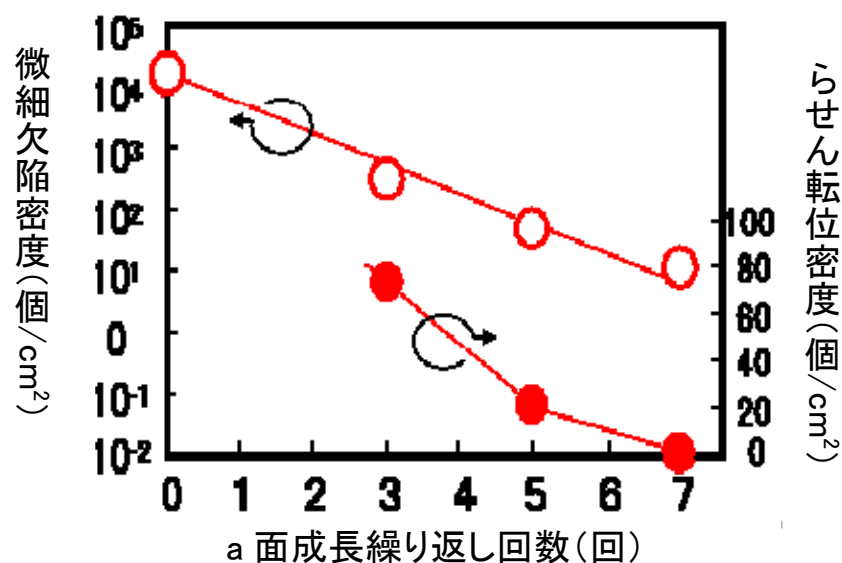


図 2-25. RAF 法の繰り返しの効果

2-2-5 c面オフ成長の安定化

RAF 成長後の c 面成長では OFF 角度を付けることで、積層欠陥を結晶外に掃き出していることは前述したとおりである。図 2-26(a)は OFF 成長の様子を模式的に描いたものである。図 2-26(b) その断面方向から原子面を模式的に表しているが、このステップにしたがって欠陥は掃き出されていく。我々の c 面成長時における OFF 成長は松波らにより提案されたステップ制御エピタキシーと同じ原理である。CVD 成長のような 1500℃で無く 2300℃～2400℃で行う高温ステップ制御エピタキシーといえる。ステップに沿って原子（正確には前駆体 SiC_2 あるいは Si_2C ）がポリタイプの配列に正確に配列されていく。したがって欠陥は欠陥としてステップが進む方向に進み、やがて結晶外に掃き出されるわけである。しかし、実は成長が継続されるに従いステップの最上階部分では、それ以上ステップが形成されないためファセット（晶壁）と呼ばれる原子レベルで平坦な領域が形成される。これは SiC 結晶面の (000-1) 面である。つまりエピ成長では問題とならなかったステップの無い領域が成長の上流に形成されてしまう。

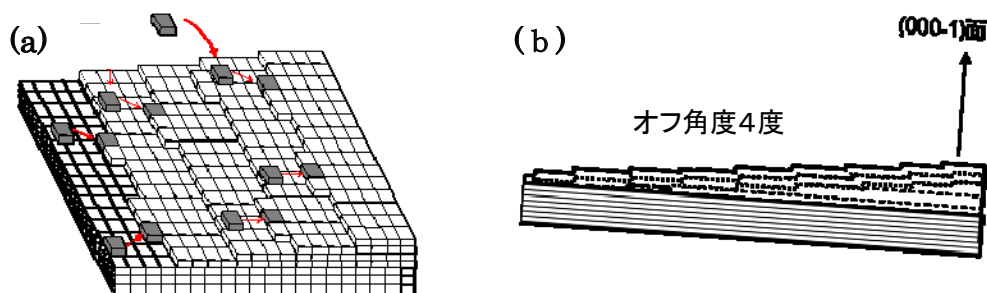


図 2-26. OFF 成長模式図

(a)ステップに堆積する様子、(b)断面模式図

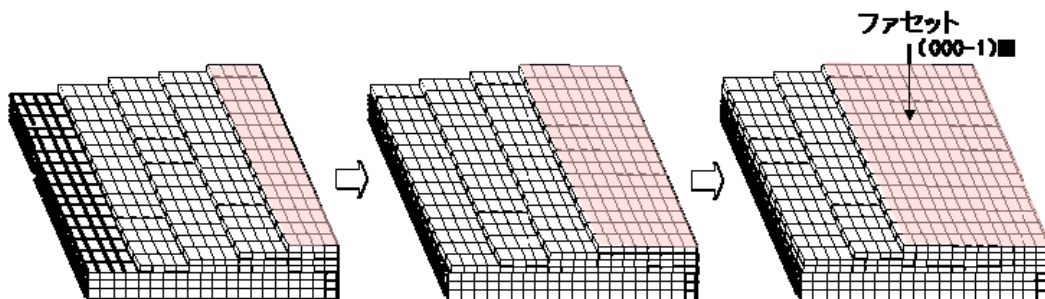


図 2-27. ステップ成長が進む様子

(i) ファセット

本来、飛来した原子（前駆体）はテラスをマイグレーションしステップ壁に衝突し、安定な配位に配列され、下地の規則的な原子配列を継承して堆積いくが、ファセットが形成されると、テラスがなくなり正確な継承が出来なくなる。RAF 成長の c 面成長では、このファセットが大きな問題となる。従来の低品質な種結晶ではテラスにも欠陥が存在しステップは必ず存在する。

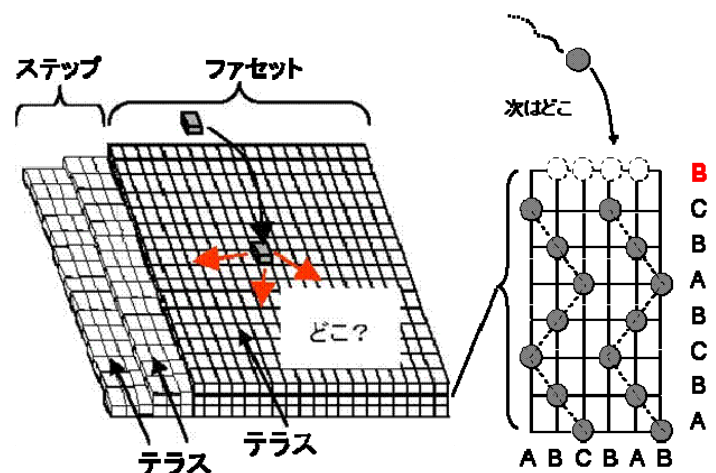


図 2-28. ファセット上での堆積

しかし RAF 種結晶は高品質であるためテラスにもステップが少なくなっていると考えられる。これは RAF 成長を行い初めて明らかになった。高品質ゆえにファセットの平坦度は非常に良好となりそこに飛来した原子（前駆体）はどこに付着していいかわからず下地の原子配列とは異なる配列になってしまう。RAF 法の欠陥掃き出し機能については、ファセット部分では既に掃き出しは完了しており、掃き出し工程には影響は与えない。

SiC は六方晶なのでサイトは A,B,C の 3 つとなる。4H-SiC の場合、周期は A,B,C,B・・・A,B,C,B である。下地が A の場合、飛来した原子（前駆体）は B サイト、C サイトどちらかに配置されるわけだが、堆積する原子が入るサイトは、B,C サイトでほとんど差が生じない。その結果、1 章でのべた周期の異なるポリタイプ（異種ポリタイプ）が発生してしまう。飛来した原子（前駆体）は二つの化学結合の選択肢を持つが、下層のポテンシャルを何層まで影響されるか（感じるか）について計算した。計算は密度汎関数法にて 4H-SiC の下地に対して B サイト、C サイトどちらがエネルギー的に安定であるかを計算した。SiC₂、Si₂C 共に B サイト、C サイトでエネルギーの差は生じなかった。つまり下地である 2 層以降の下層のポテンシャルの影響はほとんど無いという結果が得られた。牧野らの計算の結果から SiC の結晶成長におけるポリタイプの制御はステップが支配的であることがわかった。つまり、ファセット上では堆積する原子（前駆体）から見ると、B サイト C サイトどちらに配置してもエネルギー的に大きな差は無いということになる。これは大谷らの昇華法におけるポリタイプ制御の報告にあるように、正確にポリタイプを制御することは難しく、ある温度域では 4H が、あるいは 3C が発生しやすいという確率を出したに留まっている。未だにステップ以外でのポリタイプの制御は難しい。図 2-28 は成長したインゴットのファセット部分を示した模式図であるが、図で示すようにファセット上から 6H が発生する。その写真を図 2-29 に示す。

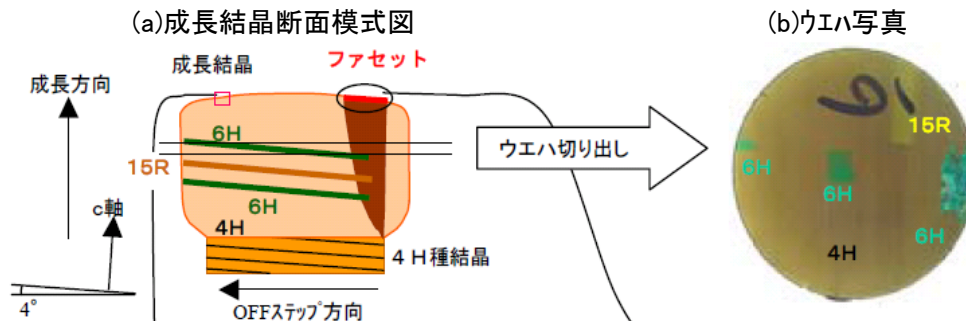


図 2-29. ファセット上からのポリタイプ発生

RAF法研究の初期には4H-SiCの種結晶の上に異なる配列の6H ポリタイプ（六方晶でc 軸方向に6 回周期ABCACB・・・ABCACB）の原子配列の構造（図1-2参照）が発生することが頻繁に起こった。(a)に示すようにファセットだった部分に6H などの4H とは異なるポリタイプが発生すると、ステップ成長の原理により異種ポリタイプが面状に拡大成長してしまう。(b)に示すように実際にウエハとして切り出すと、4H の中に6H や15R（菱面体構造でc 軸方向に15 回周期の原子配列の構造）が混入したウエハになってしまう。このようなウエハは種結晶にもデバイスにも使用できない。

(ii) RAF法の安定化技術（異種ポリタイプ発生防止）

それでは、どのようにファセットの形成を抑制し、常にステップ成長を継続できるかについて説明する。ファセットに4Hのステップがないことが異種ポリタイプ発生の原因であると考え、ファセットに人工的にこの4H ステップを導入できれば、異種ポリタイプの発生を防止できるのではと考えた。図2-30にファセットに人工的にステップを形成する方法を示す。まず、注目したのが図2-30(a)

に示す微細欠陥の一種のらせん転位である。らせん転位にはらせん（スパイラル）状のステップがあり、図2-30(b)に示すようにこのらせん転位のステップをファセットで利用すれば、図2-30(c)に示すようにファセットでも4H ポリタイプが安定に成長し、全域でも4Hが成長すると考えた。

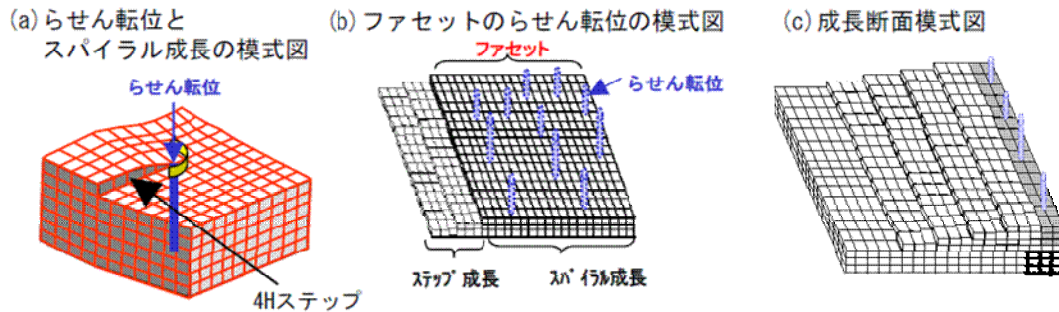


図 2-30. ファセットに人工的にステップを導入.

(iii)ステップ導入の効果 (SiC 単結晶成長の結果)

実際に種結晶の表面の一部にらせん転位であるステップを導入して成長した結晶の(a)断面模式図と(b)ウエハを切り出した結果（ウエハ写真）を図2-31 に示す。成長結晶とウエハは4H 単一ポリタイプであった（ファセット跡の箇所は色が濃くなっているが、これはN が多くドーピングされるためである）。この結果により、RAFの高品質種結晶を使用してc面成長するときは、ファセットに人工的にステップを導入することが、異種ポリタイプ発生抑制のために効果的であることが実証できた。

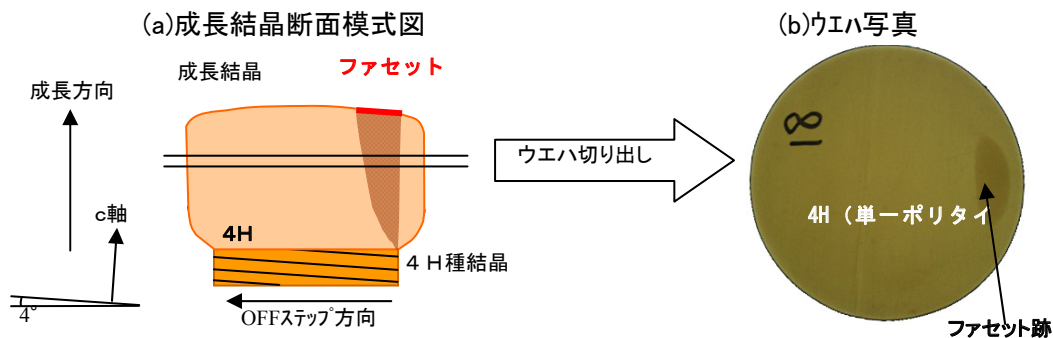


図2-31. ステップ導入後の成長結果

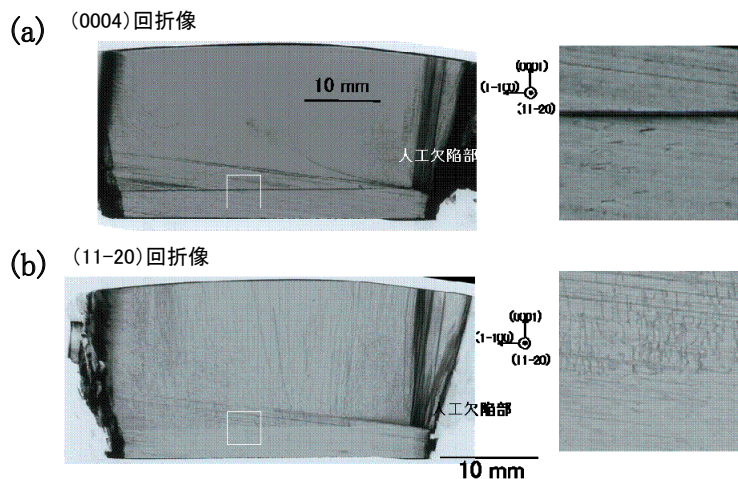


図2-32. X線トポグラフ観察結果

図 2-32(a)は、X 線トポグラフ観察の (0004) 回折であり c 軸方向の歪みを観測、らせん転位および積層欠陥の c 軸成分を観察している。(b)は(11-20)回折であり c 軸垂直成分を観察しており（但し [1-100] [11-20] の中間の歪み、あるいは 3 次元的に進む転位の(11-20)成分を観察することになるので c 軸垂直という表現をしている）主に基底面に存在する基底面転位、刃状転位、基底面らせん転位を示している。

(a)は、らせん転位の掃き出しを示している。ほとんどがオフ成長により掃き出されており、貫通型の欠陥に戻る確率は低い(b)は刃状転位の掃き出しを示している。詳細部をみると階段状に伝播しているのが観察されるように、貫通型への変換と基底面型への変換を繰り返している、最終的に掃き出されずに貫通型で安定するケースも少なくない。あるいは解釈として、人工欠陥部からの積層欠陥から貫通型刃状転位を発生させているケースも少なくない。これは、<0004>方向のバーガースベクトルをもつ貫通らせん転位成分はほぼ 0 にできるが、<11-20>方向のバーガースベクトルをもつ刃状転位や基底面転位の成分は、残存することを意味している。残存する原因は、前述のように RAF 法はあくまで(0001)面のゆらぎを抑制する手法のため、現状では、(11-20)面のゆらぎを完全に抑制することは困難であるからである。

2-2-6 Φ6 インチウエハの作製

(i) Φ6 インチ RAF ブロックの作製

RAF 法を大口径結晶成長に適用する上では、所望のサイズを得るために a 面成長を繰り返すことで相当サイズのブロック状のインゴットを形成する必要がある。すなわち、6 インチの種結晶を得るためには、一辺 6 インチ以上となるように a 面成長を横方向に、続いて縦方向にしてブロックを形成する。図 2-33 に、その RAF ブロックの模式図を例示する。

このような大型 RAF ブロックを形成する過程では、ブロックの熱応力が問題となる。そもそもブロックが大きければ大きいほど、結晶成長時のブロック内の成長方向の温度差は大きくなり、なおかつ成長終了後の冷却過程において、その温度差が熱収縮差となるため、極力均熱な条件で成長する方が望ましい。しかしながら、あまり均熱すぎると、成長時の放熱が行われず、成長が進まないという問題があるため、残留応力が発生しない程度の温度差に調整して、大口径ブロック成長を行う必要がある。また RAF ブロック a 面成長(n+1)回目の後の、(n+2)回目の成長においては、途中の種結晶ブロックの縦横比(>150mm(6 インチ)と数 10mm)が大きく異なるため、径方向で成長が非対称となり、応力増加の要因となりうる。その点も十分考慮し、温度条件を見出し、6 インチ RAF ブロックを作製した。ただ、応力の問題のデメリットがある一方、a 面成長なので、異種の結晶ポリタイプは新たに発生しない（通常 c 面成長では大きな課題）というメリットもあることはここに付け加えておく。

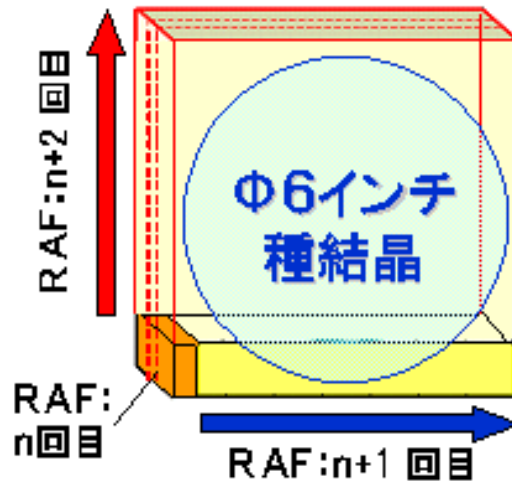


図 2-33. 6 インチブロック模式図

(ii) Φ6 インチ c 面結晶の作製

開発した RAF 種結晶を c 面で少しの OFF をしてスライス、成形、研磨加工して c 面 OFF 成長用種結晶を作製した。その種結晶上の c 面 OFF 成長を進めた結果、直径：>6 インチの全面 4 H-SiC 単結晶成長に成功した。OFF 成長をする理由は、大きく 3 点あり、前述しているが、高品質な種結晶の結晶配列（下地）を成長部分にも継承させて高品質な成長結晶を得るため、また結晶ポリタイプ（この場合は 4 H）を継承させるため、もう一つの理由は、RAF 種結晶に内在する積層欠陥や基底面転位を外部に掃き出すためである。口径が大きいので、応力抑制のため、径方向の温度分布は極力均熱化する必要があり、十分成長温度を調節して、c 面 OFF 成長を行った。成長した単結晶を<11-20>方向 4°OFF スライス、成形、研磨加工して 6 インチウエハを作製した。図 2-34 に、その 6 インチウエハ外観を示す。エッチピット評価から転位密度 $2\sim3\times10^3$ 個/cm²（面内 3 点評価）を確認した。また、転位の中でもデバイス特性への影響が大きいと考えるらせん転位に関して X 線トポグラフ評価から 300～600 個/cm²（面内 3 点評価）の密度を確認した。我々が作製した Φ6 インチウエハは、現状の他社開発 Φ6 インチウエハに対して転位密度にして 10 分の 1 程度の世界最高品質品であった。

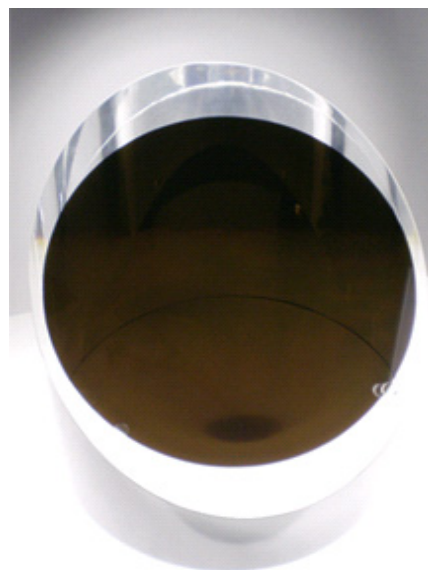


図 2-34. 6 インチウエハ外観写真

2-3 RAF 結晶の評価

2-3-1 デバイスによる評価

素子評価をした結果を示す。RAF 基板で作製した JBS ダイオード素子のリーク電流への影響を示したものが図 2-35 である。通常の基板を用いて作製した素子と RAF 基板を用いて作製した素子のリーク電流を比較している。素子サイズが小さい場合は、基板品質の影響は現れにくいですが、素子サイズが大きくなると顕著に差が出てくる¹⁰⁾。また、RAF 基板によるバイポーラ素子、MOSFET の信頼性についても向上することが報告されている^{11,12)}。

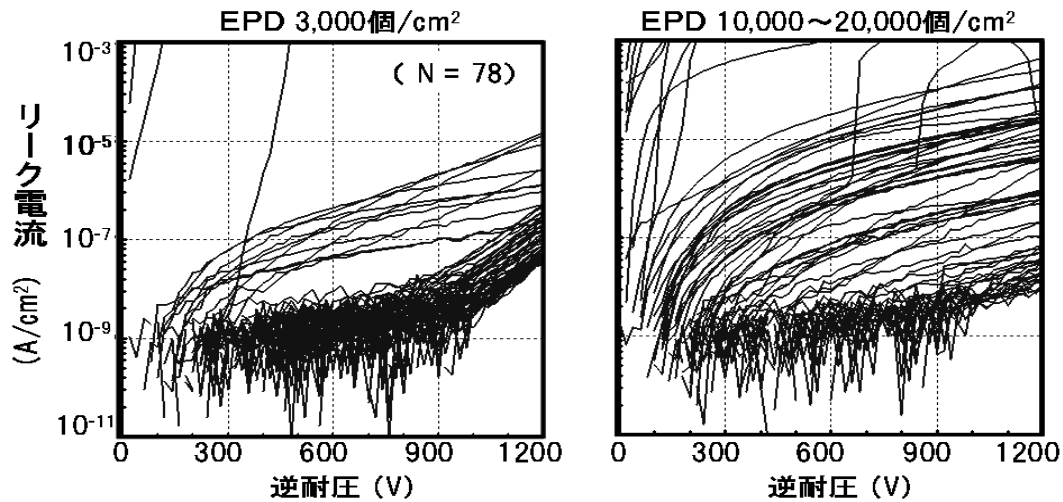


図 2-35. JBS の逆方向リーク電流

<参考文献>

- 1) Yakimova, R. et al. Seeded sublimation growth of 6H and 4H-SiC crystals. Mater. Sci. Eng. B 61-62, 54-57 (1999).
- 2) Selder, M., Kadinski, L., Durst, F. & Hofmann, D. Global modeling of the SiC sublimation growth process: prediction of thermoelastic stress and control of growth conditions. J. Cryst. Growth 226, 501-510 (2001).
- 3) Frank, F.C. Capillary equilibria of dislocated crystals. Acta Crystallogr. 4, 497-501 (1951).
- 4) Heindl, J. et al. Dislocation content of micropipes in SiC. Phys. Rev. Lett. 80, 740-741 (1998).
- 5) Gutkin, M. Yu. et al. Synchrotron radiographic study and computer simulation of reactions between micropipes in silicon carbide. J. Appl. Phys. 94, 7076-7082 (2003).
- 6) Nakamura, Gunjishima, Kondo et al. Nature vol 26 34-45 (2004).
- 7) Takahashi, Ohtani, Katsuni, Shinoyama, Sublimation growth of 6H and 4H-SiC single crystals in the [1100] and [1120] directions. J. Cryst. Growth 181, 229-240 (1997).
- 8) D. Hofmann and M.H. Muller, Mat. Sci. Eng. B, 61-62 (1999) 29.
- 9) O. Kordina, C. Hallin, A. Elliso, A.S. Bakin, I.G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Touminen, A. Vehanen and E. Janzen: Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 1456.
- 10) Dash, W.C. Growth of silicon crystals free from dislocations. J. Appl. Phys. 30, 459-474 (1959).
- 11) Tairov, Y.M. & Tsvetkov, V.F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystal. J. Cryst. Growth 43, 209-212 (1978).
- 10) 山本、奥野、恩田 他 SiC 研究会 (2008).
- 11) Stahlbush, R.E. et al. Propagation of current-induced stacking faults and forward voltage degradation in 4H-SiC PiN diodes. Mater. Sci. Forum 389-393, 427-430 (2002).
- 12) 恩田 真空フォーラム (2008).
- 13) 木藤、恩田 SiC 研究会 (2007).
- 14) 山内 SiC 研究会 (2010).

3.結晶欠陥と酸化膜寿命

Si パワーデバイスで主流となっている IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor)は、ゲートに SiO₂ 絶縁膜を用いた構造である。Si では、熱酸化により良質な SiO₂ が形成でき、高品質な Si と SiO₂ との界面を得ることができる。SiC は熱酸化により SiO₂ 絶縁膜が形成できる唯一のワイドバンドギャップ半導体である。我々は、SiC を用いて、IGBT よりも高周波動作が可能な MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) 構造の研究を行っている。

一般的な MOSFET を図 3-1 に示す。SiO₂ は、トランジスタの電流のオンオフを制御するゲート部に使用されている。ゲート電極に正の電圧を印加すると、半導体/酸化膜の界面に正の電界が誘起され、誘起された電界により電子が引き寄せられて電流経路であるチャネルが形成される。

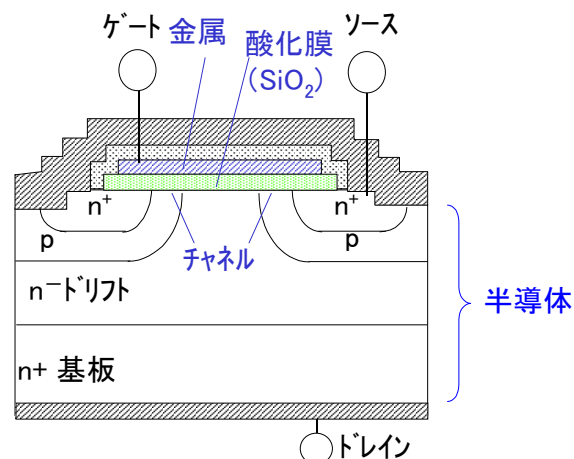


図 3-1. MOSFET の構造

Si では良質な SiO₂ 絶縁膜が形成できるが、SiC では、SiC/SiO₂ 界面には界面準位と呼ばれる欠陥が多く発生してしまう。界面準位は電子散乱、電子トラップとして作用するため、チャネルの抵抗が高いという問題が生じていた。

我々は、SiC/SiO₂ 界面を改質する方法として、(11-20) 面（a 面）を用いた水素終端法を提案し、界面準位の低減、チャネル移動度の向上(10⇒200cm²/Vs)を実現した¹⁾。(11-20) 面（a 面）は、従来用いられてきた面方位（0001）面（c 面）に垂直な面である。

高品質な SiC/SiO₂ 構造が形成することが可能となったが、更に実用化に一步近づけるためには、高信頼性が課題となる。

本章では、高品質化が可能になった SiC/SiO₂ 構造に関して、実用化への大きな課題である酸化膜の信頼性について議論する。ゲート酸化膜技術は、初期特性から信頼性に至るまで常に絡んでくる重要な技術であり、大きな課題である。これはゲート酸化膜が SiC/SiO₂ 界面だけでなく、結晶欠陥の影響も受けるからであった。酸化膜は熱酸化膜で形成するので欠陥には影響されないと考えるのが常識的であるが、SiC の酸化膜については、欠陥が影響をする実験事実が多く報告されている。

結晶欠陥については RAF 法により微細欠陥が大幅に低減できた。また上述したように SiC/SiO₂ 界面欠陥に関しても高品質化が出来るようになったので、改めて、酸化膜の信頼性についてきちんと評価し欠陥との関係を明らかにする。本章では以下の順で議論を進める。

第 1 ステップ（ゲート酸化膜の高温信頼性の評価）

- ・ SiC は高温での使用を目的にしているので、まず、高温での酸化膜の寿命をきちんと調査する。
Si-デバイスの動作温度 150～175℃であるのに対して、SiC では 200℃～250℃を目標としており、高温での動作保障は信頼性として非常に重要でなる。
- ・ SiC 上に形成した SiO₂ は余剰カーボンを含んでおり、Si 上 SiO₂ と同じであることを明確にする。

第 2 ステップ（結晶欠陥と酸化膜寿命）

- ・ SiC の結晶欠陥の影響の詳細は未解明であり、RAF ウエハを用いることにより微細欠陥と信頼性の関係を明らかにする。

3-1 ゲート酸化膜の高温寿命の評価

3-1-1 本節の目的

SiC上に形成したSiO₂は、Si上と同じになるであろうか。SiおよびSiCのMOS構造のバンドダイアグラム（禁制帯の接合図）を図3-2(a)に示す。図2に示したように、半導体側にある電子はSiO₂膜のエネルギー障壁 ϕ_B によって動きを制限されて、通常は半導体側にとどまっている。一方、前述のようにトランジスタをオンするために、ゲート電極に正電圧を印加すると電子はSiO₂絶縁膜に押し付けられ、トンネル電流を主要因とした、リーク電流となる²⁾。

図2から明らかなように、SiCでは、Siと比較して、エネルギー障壁 ϕ_B が約0.5eV低くなる。そのため、電子のトンネルしやすさ(確率)が増大してリーク電流が増えることが予測される。

また、図3-2(b)と(c)の比較でわかるように、高温では、高い熱エネルギーの電子が増加する。この場合は、実効的に ϕ_B が低下したのと同じになり、トンネル電流の増加や、SiO₂酸化膜を飛び越える電流の増加を引き起こすことが予測できる。

従来のSi上の酸化膜では、リーク電流が増加すると寿命が短くなると言われており、SiC上では、リーク電流増加に伴う寿命低下が懸念される。

そこで本節の目的は、

- ① SiC上に形成した酸化膜の品質および寿命
- ② 高温(250℃)での寿命

をそれぞれ評価し、SiC-MOSFETのSiO₂ゲート絶縁膜信頼性に関して知見を得ることである。

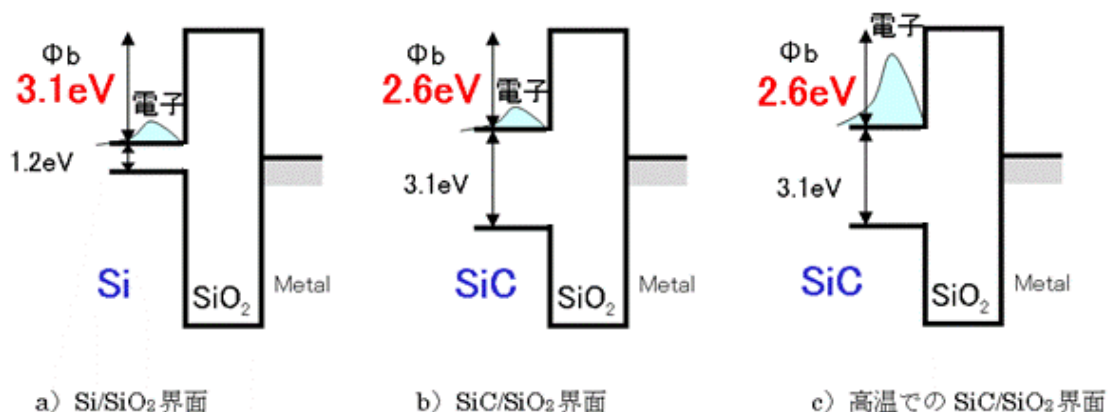


図 3-2. MOS 構造のバンドダイアグラム

3-1-2 SiC/SiO₂ 寿命の現状把握

現状の技術で形成したSiC/SiO₂の品質と信頼性を評価するために、次の測定を行った。

- ① 品質評価：TZDB(Time-Zero-Dielectric Breakdown)法
- ② 寿命評価：TDDB(Time-Dependence Dielectric Breakdown)法

TZDB法は、SiO₂に高い電界を印加して意図的に破壊し、破壊に至るリーク電流特性と破壊電界から初期状態での品質を評価する方法である。

TDDB法は、SiO₂に一定電界を印加して、破壊に至る時間を測定する耐久試験であり、印加した電界と破壊時間から、ゲート酸化膜の寿命を算出する方法である。

(i) サンプル作製

品質評価と寿命評価のために、次に示す水準のサンプルを作製した。

Si/SiO₂ サンプル：基板は Si の n 型を用いた。表面を RCA 洗浄した後、Si で標準的に用いられるパイロジェニック法により熱酸化膜を形成した。温度は 875℃、74 分である。

SiC/SiO₂ サンプル：SiC は (0001) 面（以下、SiC-c 面）、(11-20) 面（以下、SiC-a 面）を用いた。基板は n 型上に $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の窒素ドーピングのエピタキシャル膜を $10 \mu\text{m}$ 形成した。Si と同様に RCA 洗浄した後、パイロジェニック法により熱酸化膜を形成している。雰囲気はすべてパイロジェニック法で、温度は 1080℃である。SiC では結晶面方位により酸化速度が異なるため、c 面 (0001) では 5 時間、a 面 (11-20) では 80 分の酸化を行っている。また、SiC では界面処理として（前章で議論した）水素終端法を実施している。

本研究では MOSFET 構造に作り込むときに生ずるプロセス起因や構造起因の影響を除外するために、可能な限り簡単な構造で、酸化膜の品質および信頼性評価を行うこととした。

評価サンプル構造を図 3-3 に示す。SiO₂ 絶縁膜（熱酸化膜）は SiC 上に単膜状態で形成した。次いで熱酸化膜単膜上に電極として Poly-Si を形成した MOS キャパシタ構造である。

本実験では、次節で述べる結晶欠陥の影響も調べるために、電極（Poly-Si）サイズを $50 \mu\text{m}$ 電極以外に 100、200、400 μm 同時に作製しその影響も調査した。本節では、欠陥の影響を出来るだけ避けるため $50 \mu\text{m}$ サイズの MOS キャパシタ酸化膜の結果を議論する。

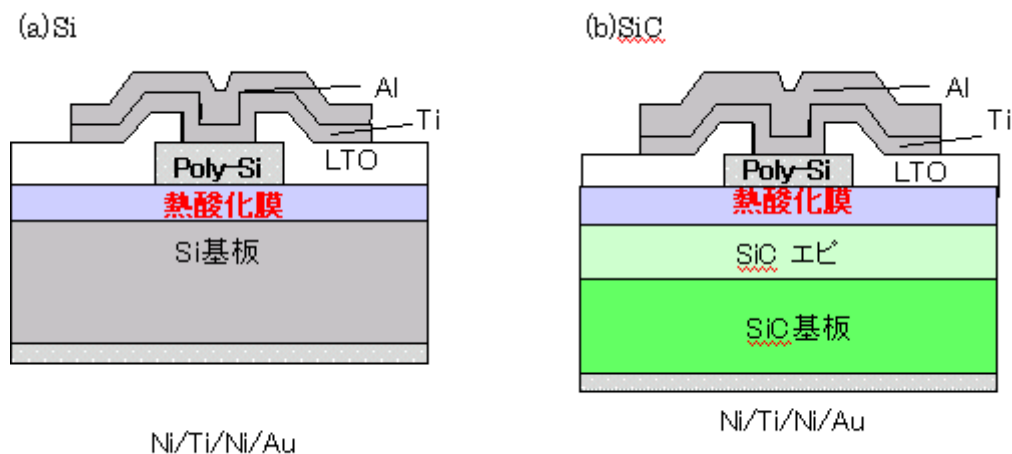


図 3-3. 実験サンプル構造

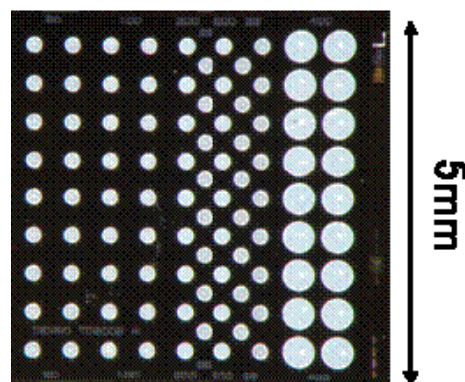


図 3-4. 評価チップの写真

(ii) 測定方法

次に、品質評価と信頼性評価方法について述べる。

① 品質評価 (TZDB 試験)

品質評価は TZDB 法で行った (図 3-5(a))。Al 電極に針状のプロブを接触させて、酸化膜に電界を印加した。電界は、0V/cm から 10MV/cm を越えるまで増加させた。

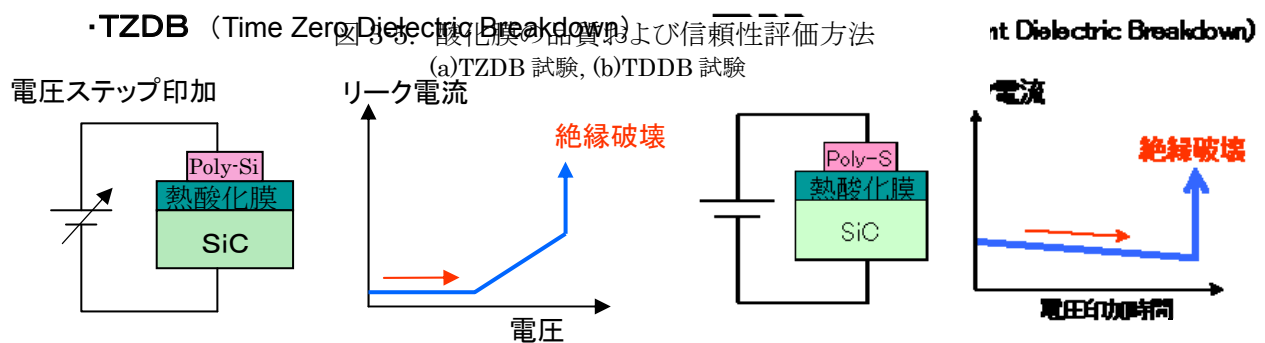
測定温度は、150℃、200℃及び 250℃の 3 水準で行った。

サンプル数は、それぞれ 3 個で行った

② 信頼性評価 (TDDB 試験)

信頼性評価は TDDB 試験で行った (図 3-5(b))。Al 電極に針状のプロブを接触させて、酸化膜に電界を印加した。TDDB 法には、定電界 TDDB 法と定電流 TDDB 法があるが、本評価では定電界とした。電界は従来 Si の評価における加速係数がわかっている条件と同等の 8.5MV/cm で一定とし、破壊に至る時間を計測した。電界強度を計算するための酸化膜厚は、電気的測定 (容量測定) により算出した。

測定温度は、150℃及び 250℃の 2 水準で行い、サンプルはそれぞれ 18 個で行った。



(iii) 測定結果

① 品質評価 (TZDB 試験)

Φ 50 μm のサンプルの測定結果を図 3-6 に示し、以下にまとめる。

- ・低電界領域 (4MV/cm 以下) では、サンプルに依存せず、リーク電流はほぼ一定であった。この値は測定限界である。

- ・中電界領域 (4MV/cm ~ 10MV/cm) では、基板によってリーク電流の違いがあった。リーク電流の立ち上がり電界に差が生じ、SiC-a 面 > Si > SiC-c 面の順であった。電界 7MV/cm において、SiC-c 面は Si に比べて 1 桁小さく、SiC-a 面は 4 桁大きかった

- ・温度上昇 (150 → 250℃) によるリーク電流の増加は、すべての基板において 4 倍以下であった。

- ・高電界領域 (10MV/cm ~) で、すべてのサンプルが破壊した。Si ウエハ、SiC ウエハ及び 150℃ ~ 250℃ の温度領域において、絶縁破壊電界強度は 10MV/cm 以上を得られた。耐圧の目標は Si デバイスと同等以上である 10MV/cm であり十分であった。

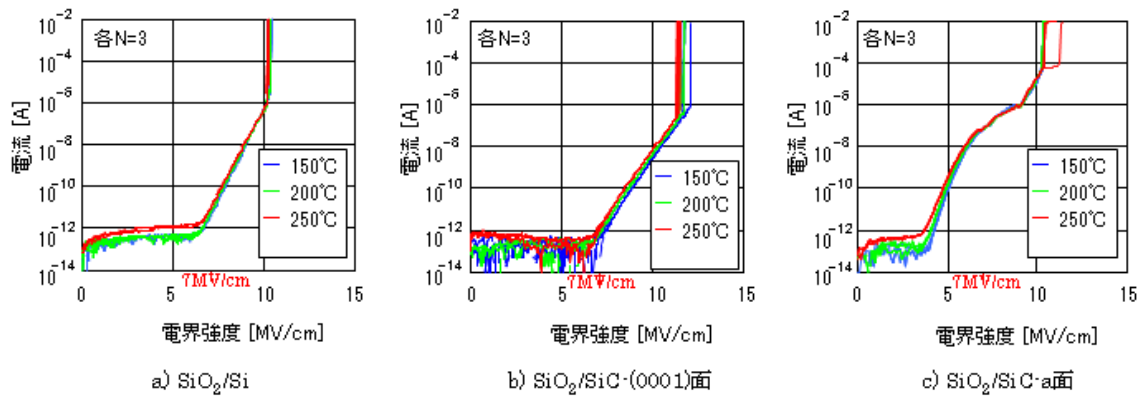


図 3-6 TZDB 測定結果

②信頼性評価 (TDD B試験)

Φ 50 μ mのサンプルの測定結果のワイブルプロットを図 3-7 に示す。測定点数は各水準とも 18 点である。全水準で $m > 1$ であり磨耗故障モードであった。磨耗故障モードは、基板欠陥やプロセス欠陥の影響を受けておらず、材料本来の寿命であることを示している。150℃から 250℃への昇温によっていずれのサンプルも寿命はおおよそ 1/30 倍となった。電界加速性が Si 上酸化膜と同等 (1MV/cm あたり 100 倍) と仮定すると SiC 上 250℃での寿命は 10^7 年 (3MV/cm : 実使用電界) と推定された。SiC 上の SiO₂ は Si 上の SiO₂ とほぼ同等の寿命であることが分かった。

以上より、SiC 上の SiO₂ は 250℃の高温下でも Si と同等の長寿命を確保できる材料であることがわかった。SiC-a 面上酸化膜の信頼性に関する報告は無く、本実験が世界で初めてとなる。

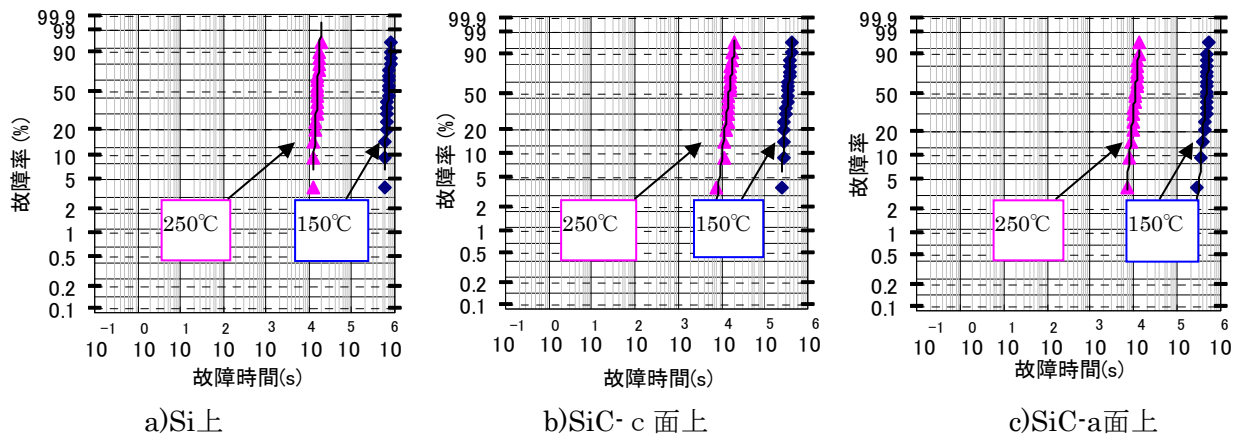


図3-7. TDD B測定結果

3-1-3 測定結果の考察

前節の測定は SiC から形成された SiO₂ が長寿命を確保できる材料であるかどうかを把握し示すものであったが、以下の点で予想に反する結果が得られた。

結果① SiC ではエネルギー障壁の低下により Si に比べてリーク電流の増加が予想されたが、図 3-6 から分かるように、SiC の c 面では逆に低下した。また、SiC の a 面では上に凸のリーク電流増加となっており、単純な FN 電流では説明できない。

結果② リーク電流の温度上昇の影響（150℃→250℃）は 4 倍以下であった。

結果③ SiC-a 面では Si に比べてリーク電流が 4 桁多いにも関わらず寿命は同等であった。

寿命の温度による影響は、リーク電流増加分（4 倍以下）よりも大きかった（30 倍程度）。

以上の結果をモデル化して考察した。

(i) FN 電流モデルの説明

上記の結果①及び②を説明するため、FN 電流モデルを用いた考察をした。絶縁膜のリーク電流を説明する最も一般的な理論モデルが FN 電流モデルである。図 3-8 は、高い電界を印加したときの半導体/絶縁膜/金属のバンドダイアグラムである。高い電界印加では、絶縁膜のダイアグラムは三角形状となる。半導体中の電子は三角形状のエネルギー障壁をトンネル効果により透過し、リーク電流となる。以上のモデルより酸化膜のリーク電流密度 J は、式 1 のように表される²⁾。

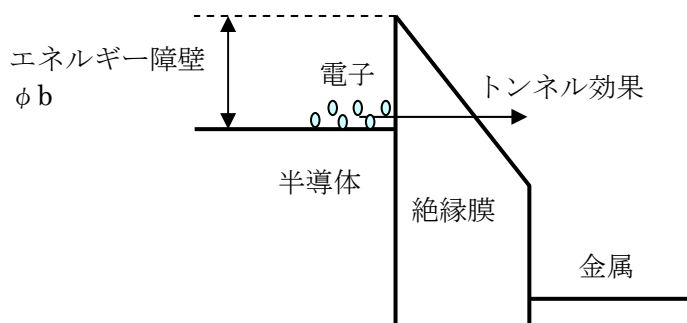


図 3-8. FN 電流モデルを説明するバンドダイアグラム

$$J = \frac{e^3 E^2}{8\pi\hbar\phi_b (m_{ox}^* / m_0)} \exp \left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_{ox}^*}\phi_b^{3/2}}{3heE} \right] \quad \text{----- (3-1 式)}$$

ここで、 E ：酸化膜にかかる電界 ϕb ：エネルギー障壁 m_{ox}^* ：酸化膜中電子の有効質量 m_0 ：真空中電子の質量 h ：プランク定数 e ：素電荷量 である。3-1 式から、TZDB 結果（図 3-6 の(a),(b)）にみられるような、リーク電流の立ち上がり電界とリーク電流波形を説明できる。

(ii) 基板の違いによるリーク電流の違い

結果①に関して基板の違いによるリーク電流の違いを考察した。SiC 上酸化膜は、Si 上と比べエネルギー障壁 ϕb が低く、リーク電流増加が懸念される。3-1 式より求めた FN 電流の理論値を図 3-9 の破線に示す。実線は図 3-6 の 150℃の結果である。理論値は、酸化膜中電子の有効質量 m_{ox}^* を 0.37 m_0 としてフィッティングした。

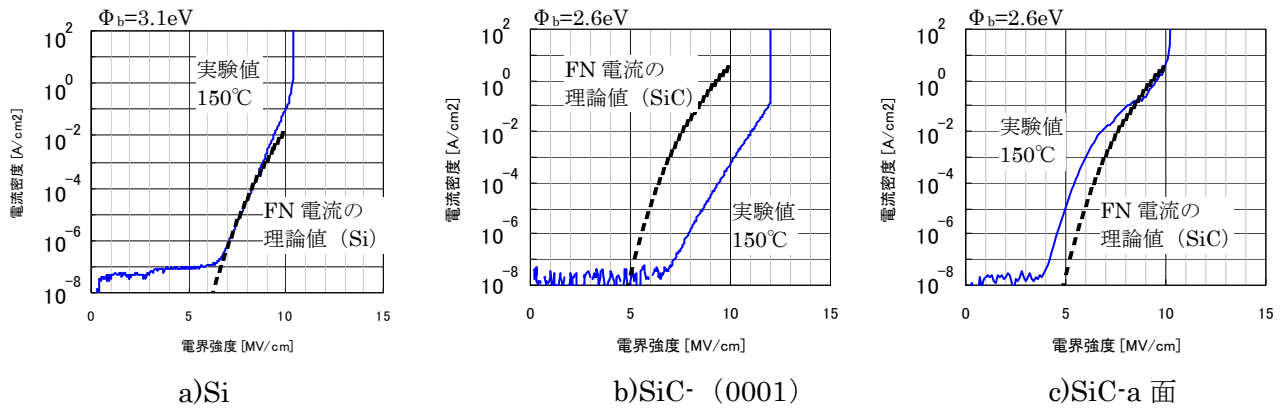


図 3-9. リーク電流の立ち上がり

SiC- c 面の実験値は、理論値と比較して大幅に低く（Si の理論値よりも低い）、リーク電流を抑える何らかの機構が働いている可能性がある。リーク電流を抑える機構のひとつに、界面準位及び酸化膜の欠陥準位の電子トラップが考えられる。Si 面は水素終端法の研究の過程で、欠陥が多いことが分かっている。トラップされた電子のクーロンポテンシャルによってエネルギー障壁が増加する（図 3-10）。エネルギー障壁が増加すると、トンネル効果が弱まりリーク電流が低くなる。

他方、SiC-a 面の実験値は、理論値と比較して 1MV/cm 程度低い電界にて立ち上がり、また、上に凸型の波形となった。SiC-a 面には FN 電流以外にリーク電流の電流経路が存在することを示唆している。

以上、FN 電流モデルと電子トラップからリーク電流の振る舞いを説明したもの、詳細な部分で理論的に説明できない結果が得られている。SiC/SiO₂ では、リーク電流に影響を与える因子が多数考えられ（界面準位、酸化膜中トラップ、その他リークパス等）、そのような因子の影響を切り分け、検証する必要がある。

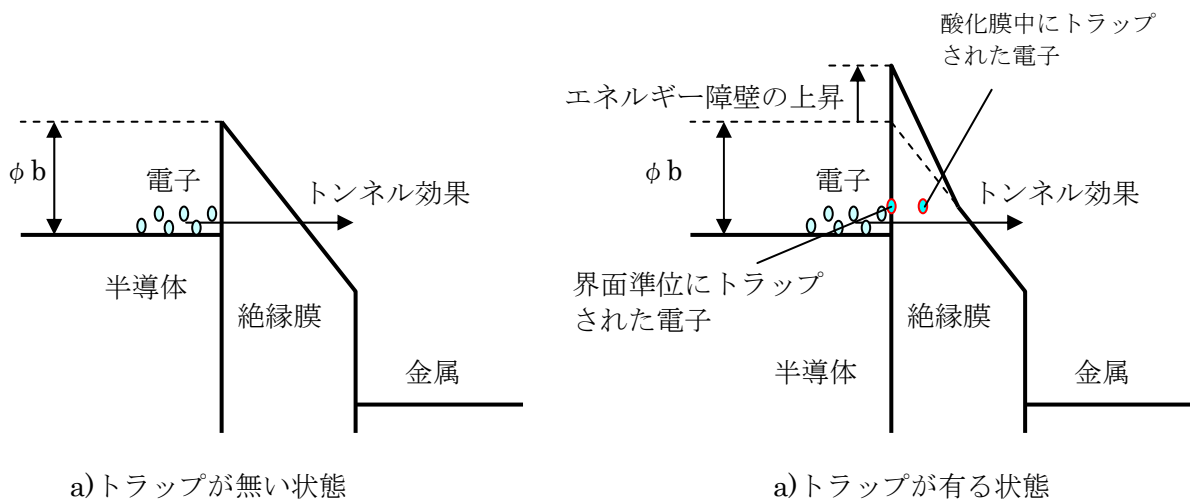


図 3-10. 界面準位及び酸化膜中の電子トラップによるエネルギー障壁増加

(iii) 温度の影響

結果②に関して温度がリーク電流に与える影響の考察を行った。3-1 式には温度がパラメーターに含まれないため、温度の影響を議論することができない。そこで、温度の効果を取り入れたモデルを使用する必要がある。温度の効果を取り入れた FN 電流モデルは、Esaki らによって与えられた Esaki-Tsu モデル³⁾を使用すると定式化することができる。それによると、FN 電流密度は、次のように表される。

$$J = \frac{4\pi m_{si}^* k_B T}{h^3} \int_0^\infty d\varepsilon_z \exp \left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_{ox}^*} T_{ox}}{3heE} (\phi_b - \varepsilon_z)^{3/2} \right] \ln[1 + \exp[(\varepsilon_F - \varepsilon_z)/k_B T]] \dots\dots (3-2 \text{ 式})$$

ここで、E：酸化膜にかかる電界 ϕ_b ：エネルギー障壁 m_{ox}^* ：酸化膜中電子の有効質量
 m_{si}^* ：Si 中電子の有効質量 m_0 ：真空中電子の質量 T：温度 k_B ：ボルツマン定数
 ε_z ：界面に垂直な方向の運動エネルギー ε_F ：フェルミエネルギー
h：プランク定数 e：素電荷量

である。3-2 式を近似することで、3-1 式が導かれる⁴⁾。

3-2 式を使って、150℃でのリーク電流値を 1 としたときの各温度でのリーク電流増加比をプロットした結果を図 3-11 に示す。150℃

から 250℃への温度増加によるリーク電流増加比は Si で 2.5 倍、SiC で 2.2 倍と予想される。電流増加が数倍程度と小さい理由は、150℃と 250℃で、温度によってエネルギーを得る電子分布の差が小さいことによる。実験で得られた温度増加（150℃→250℃）によるリーク電流増加比はすべての基板において 4 倍以下であったものの、理論の値とは食い違いがあった。以上より、SiO₂ 絶縁膜のリーク電流は、150℃から 250℃へ高温化しても影響が小さいことが、理論及び実験の両面から示されたが、理論と実験との違いが生ずるメカニズムを明確にする必要がある。

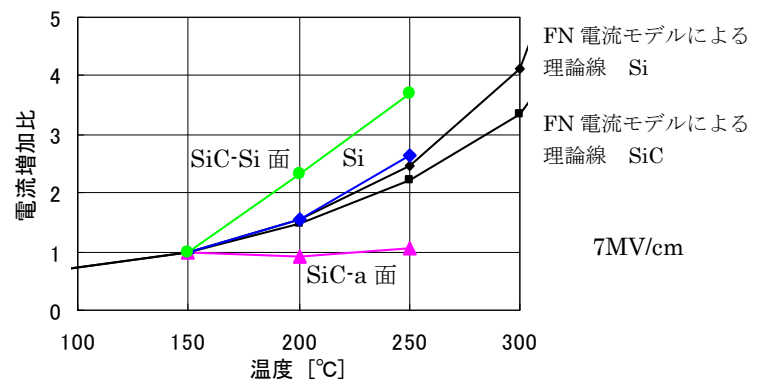


図 3-11. 150℃から 250℃への昇温によるリーク電流の増加

(iv) リーク電流と寿命の関係

結果③に関してリーク電流と寿命の関係を考察した。Si では酸化膜寿命は注入された総電荷量に比例すると考えられている。即ち、リーク電流と寿命は反比例の関係となる。しかし、今回の得られた結果はそれに反した結果であった。SiC-a 面は初期リーク電流が Si に比べ 4 桁多いのに関わらず、寿命は同等であった。これを説明するために、寿命測定中に得られたリーク電流の時間変化を図 3-12 に示す。破壊に至るまでの総注入電荷量を求めると、Si：7.8C/cm²、c 面 SiC：2.6C/cm²、a 面 SiC：5.0C/cm² となり、リーク電流値の違いが 4 桁であったのに比べ、注入電荷量の違いは 2 倍であった。即ち、今回得られた酸化膜の破壊電荷量は Si の酸化、SiC の酸化、また結晶面の違いにも大きな依存はせず、ほぼ寿命に比例していた。酸化寿命が総電荷量に比例する考えに矛盾していないことがわかった。

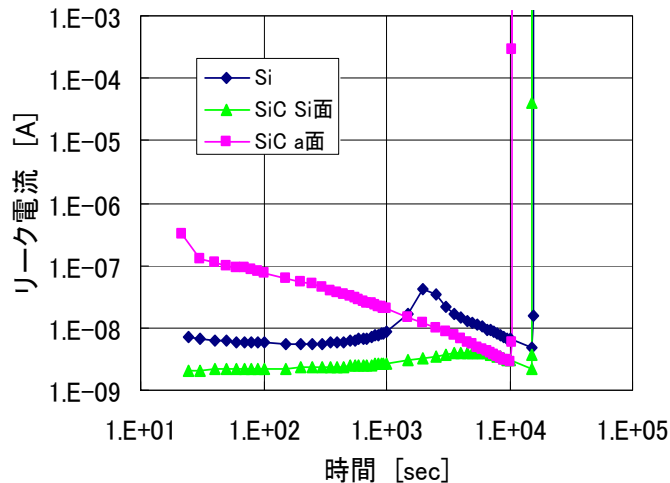


図 3-12. 150℃から 250℃への昇温によるリーク電流の増加

a 面は時間と共にリーク電流が減少している。リーク電流の減少の原因は、図 3-10 で示した界面準位にトラップされた電荷によりバンドが変化しエネルギー障壁が増加したモデルと同じであると考えている。つまり、a 面の場合は時間とともにトラップが変化しているものと推測している。このリーク電流減少の原因は、

- i) 界面準位を終端している水素の脱離による界面準位生成と、界面準位の電子トラップ
- ii) 酸化膜中への電子のトラップ

と考えているが、これらは、MOSFET の閾値変動やチャネル抵抗変動を引き起こす恐れがあり、影響の確認と、原因の解明及び対策を実施する。

一方、温度の影響に関しては、150℃から 250℃に昇温することによる初期リーク電流上昇は、すべてのサンプルにおいて 4 倍以下であった。Si 上酸化膜の破壊に至る総電荷量は、150℃では、19.2C/cm²、250℃では、7.8C/cm² で 1/3 となった。SiC においても、ほぼ 1/3 であった。しかしながら寿命はいずれも 1/30 となった。これは、250℃の高温領域でのリーク電流と寿命との関係が、150℃での関係と異なっていることが予測される。高温時の破壊と注入電荷量に関する考察は、本節では行わないが、高温になることでリーク電流（注入電荷）が酸化膜に与えるダメージが大きくなっていると思われる。

(v) 面積依存性

ここまでは小さなゲート面積（φ 50 μm 以下）での議論であった。ゲート面積を実使用デバイス相対に大きくすると、SiC に多数含まれる基板欠陥の影響を受け、寿命が低下する可能性がある。面積の影響を調べるために、電極径 φ 50 μm、φ 100 μm、200 μm、400 μm の MOS ダイオードを作製し、寿命を測定した。結果を図 3-13 に示す。Si 基板は、欠陥が極めて少ないため、Si/SiO₂ では面積依存性はないが、SiC-a 面上では、φ 400 μm の 50%破壊点は φ 50 μm の 1/10 まで低下した。この結果より、SiC 上熱酸化膜は面積を大きくすると寿命低下することがわかった。

面積依存性が基板欠陥により引き起こされるとし、今回使用した SiC 基板の欠陥密度を見積もった。基板欠陥が完全にランダムに配置しているとする、故障率 F と面積 A 及び欠陥密度 D は次の関係で結び付けられる。

$$1-F=\exp(-DA) \text{----- (3-3 式)}$$

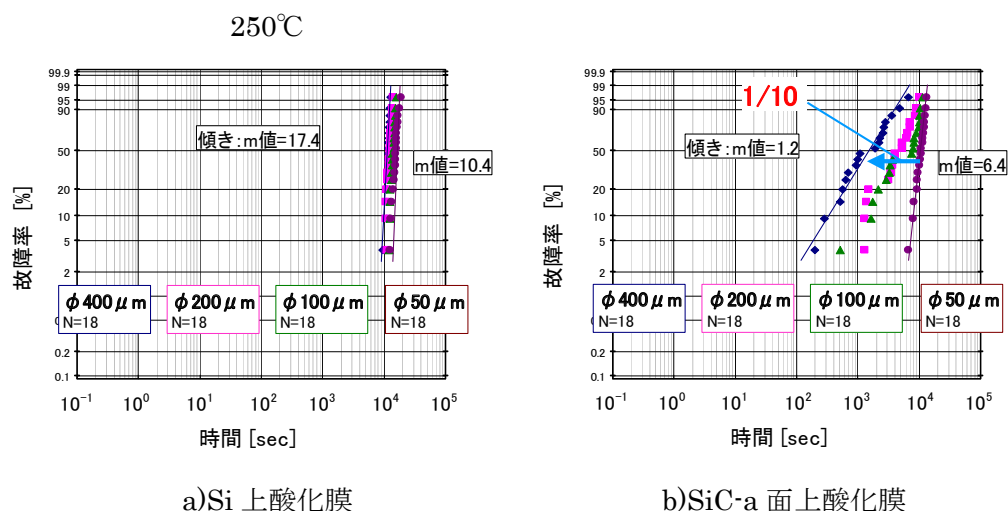


図 3-13. 寿命の電極径依存性

実験結果より、 $\phi 50 \mu\text{m}$ サンプルの 95%は欠陥の影響を受けていないと考えられる。そこで、式に $F=5\%$ 、電極径 $50 \mu\text{m}$ を代入すると、欠陥密度 $D=2614$ 個 cm^{-2} と求まる。すなわち、ゲート酸化膜に影響を与える基板欠陥密度は 2614 個 cm^{-2} 程度であると考えられる。

□5mm² の MOSFET の 95%が基板欠陥の影響を受けないためには、□5mm² の MOSFET のゲート面積相当する $\phi 2\text{mm}$ であるが、この面積にて 3-3 式より必要な欠陥密度を求めると、欠陥密度を 2 個 cm^{-2} 以下まで低減する必要があることになる。

3-1-4 信頼性評価結果のまとめ

SiC-MOSFET のゲート絶縁膜において、信頼性について次の知見を得た。

- 1) 欠陥が影響しない小さな試料 ($\phi 50 \mu\text{m}$) を用いて、SiC 上の SiO_2 を評価した結果、Si 上の SiO_2 と同等の寿命を確保できる材料であることが確認された。
- 2) SiO_2 膜は、250℃の高温下でも、耐圧 10MV/cm 以上(TZDB 評価)、寿命は 10^7 年 (TDDB 評価) と良好な結果であった。
- 3) 但し、測定にて得られたリーク電流を FN 電流モデルと比較、考察することで、SiC 基板では、リーク電流の低下が起こり、見かけ上寿命を長くしている可能性も示唆された。今後、さらに詳細な実験を行う必要がある。
- 4) a 面上でのゲート絶縁膜信頼性の報告は本研究が初めてである。
- 5) □5mm² の MOSFET を 95%の良品率で作製するための、基板欠陥密度は 2 個 cm^{-2} 以下必要であると予測できる。

3-2 転位欠陥がゲート酸化膜寿命に与える影響

結晶欠陥は構造的な配列の乱れであり、熱酸化によって形成される非晶質の SiO_2 (酸化膜) には常識的に考えると、影響は無いように思える。つまり良い結晶からの SiO_2 も欠陥部分からの SiO_2 も、最終的には非晶質という規則性のない物質になるからである。ところが、前節の実験結果からも、また多くの研究機関からも結晶欠陥が酸化膜の寿命に影響することが報告されている⁵⁾。

本節では、欠陥と酸化膜寿命について TDDDB 試験と TEM による欠陥の詳細な調査を行い、その原因を探る。

前節で既に、欠陥の影響があることは、明らかである。より多くの MOS キャパシタを試作して評価を行った。TDDDB (Time Depending Dielectric Breakdown) 法により寿命を測定した後に、エミッション法により破壊箇所を同定した。最後に、破壊箇所の断面 TEM により結晶欠陥を観察した。

3-2-1 サンプル作製とゲート酸化膜寿命評価

MOS キャパシタサンプルの作製は、 8° オフの 4H-SiC (0001) 面 n 型エピウエハを用いた。基板は、RAF 法基板を用いた。ゲート酸化膜は、ウェット雰囲気中の熱酸化 (1080°C 、30 分) により作製し、膜厚は 39nm であった。電極はポリシリコンを用い、電極径は、前節同様、 $\phi 50$ 、100、200、 $400\mu\text{m}$ である。サンプル数 $N=18$ 個 $\times 4$ サンプル = 72 個で行った。断面図および概観写真を図 3-14 に示す。

ゲート酸化膜寿命測定は、定電圧 TDDDB 法を用いた。測定結果を図 3-15 に示す。 $\phi 50\mu\text{m}$ のサンプルは磨耗故障モードを示した ($m=5.1$)。電極径が大きくなるに従って寿命は短くなることは式 3-3 に従うものと思われるが、図からわかるように、電極径によらず大きく 3 つのモードに分かれた。図 3-13 においても何らか異なる故障モード的な傾向は見られたが、今回、(0001) 面を評価することにより、より鮮明に故障モードの違いが (欠陥の影響の違いが) 現れたものと考えている。この 3 つのモードを長い順に A、B、C と名づけた。A モードを基準にすると、B モードは 1 桁寿命が短く、C モードは 2 桁寿命が短い。

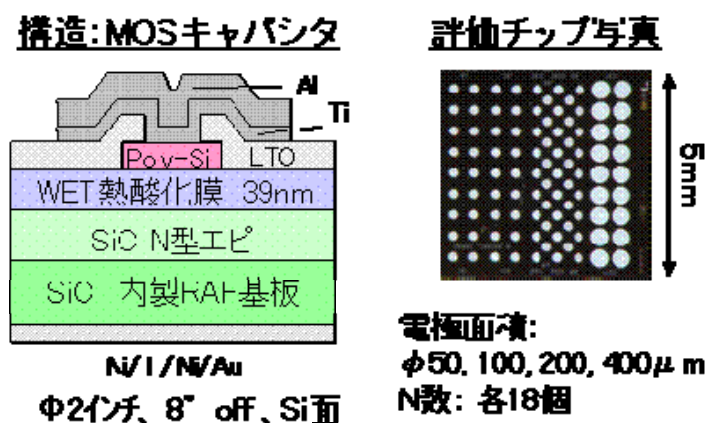


図 3-14. 欠陥評価用 MOS キャパシタと評価チップし外観

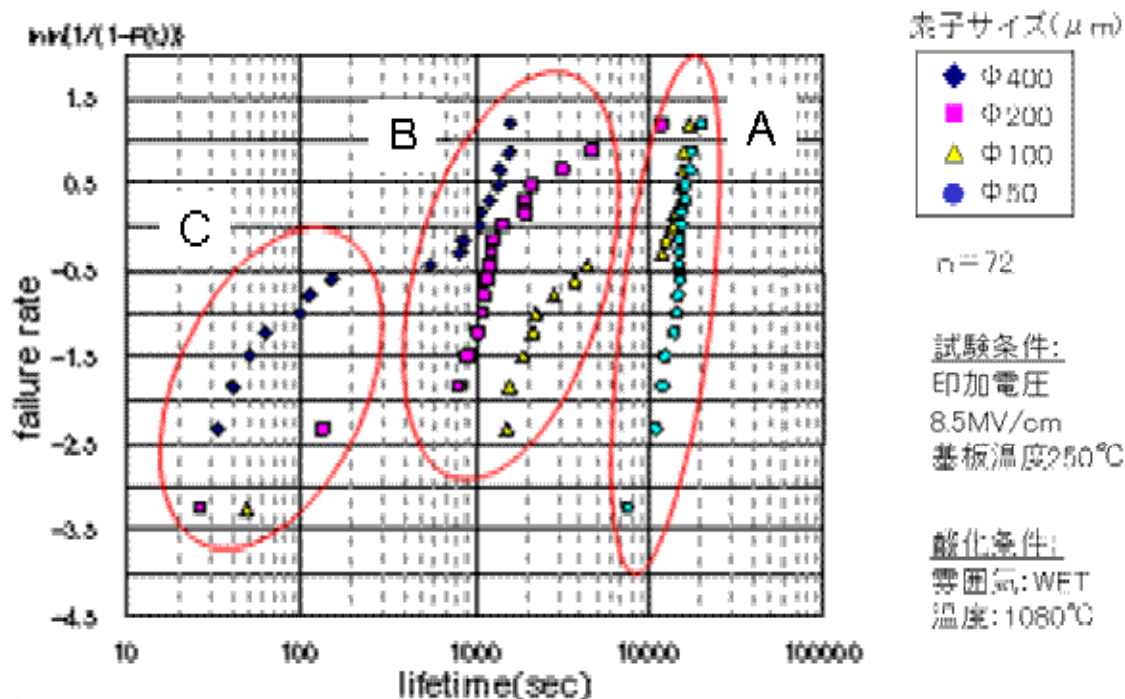


図 3-15. 欠陥評価用 MOS キャパシタと評価チップ外観

3-2-2 破壊箇所の断面 TEM 観察

破壊箇所を特定するため、エミッション観察と KOH 解析を行った。エミッション観察は、接合や絶縁膜が高電界によって破壊する場合に生じる発光を検出することにより、破壊箇所を特定する手法である。

破壊位置をエミッション解析により特定した結果、1つのサンプルにつき、必ず1つの発光点がみられた。これは酸化膜の破壊箇所が一箇所であることを示している。KOHによるエッチングを行い、エッチピットを観察した結果、エミッション発光箇所には必ずエッチピットが存在した。

破壊箇所には、必ずエッチピットが形成されていることから、確実に下地の影響を受けており、しかも1点しか破壊されていないことから、その部分には電流が集中する強い理由が存在すると考えられる。

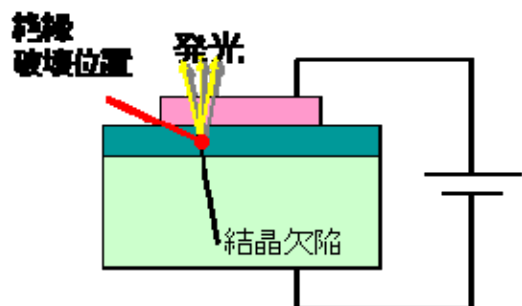
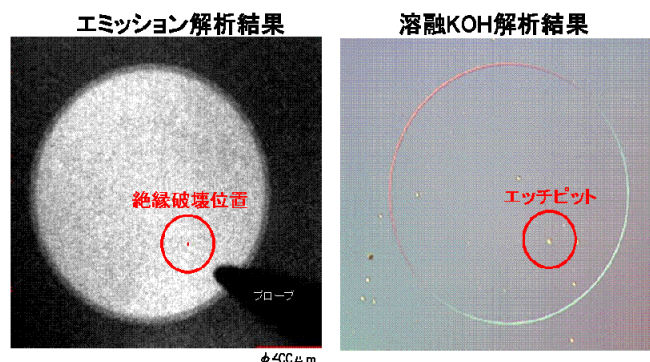


図 3-16. エミッション顕微鏡解析の原理図



全素子(n=72)で
破壊位置は1点のみ

ほとんどの破壊位置に
エッチピットが形成(69/72)

図 3-17. KOH 解析による破壊箇所の特定

破壊した全てのMOSキャパシタ72個についてKOH解析を行った結果、エッチピットの形状は4つのグループに分類され、やはり破壊時間とエッチピット形状には強い相関がみられた。

モードCとモードBのエッチピットには芯がみられ、モードCのピットは底が深く、モードBのピットは底が浅かった。モードBについては、さらに六角形のピット壁を持つものと、持たないものに分類された。モードAにはピット芯が見られなかった。またモードAのサンプル28個中3個についてはピットも観測されなかった。

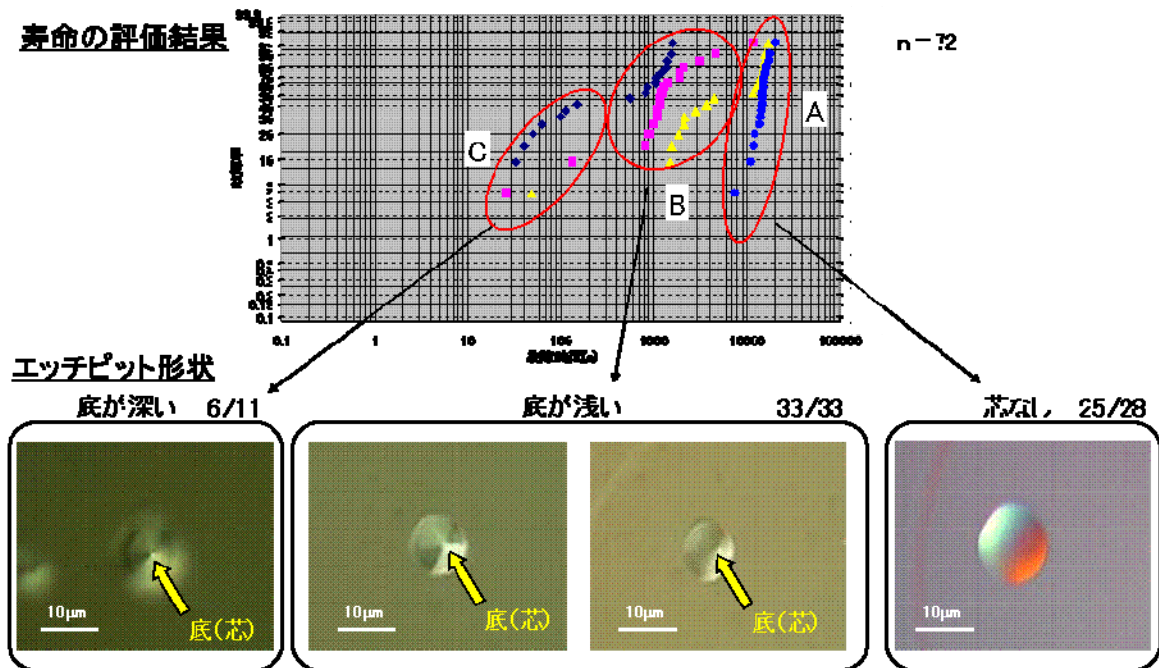


図 3-18. 寿命と KOH エッチピット形状の関係

次に、破壊箇所形成されたピット部の断面を TEM にて観察した。サンプルは図 3-19 に示す要領でエッチピット部を切り出し、名古屋大学にて 1000keV の加速電圧で観察した。

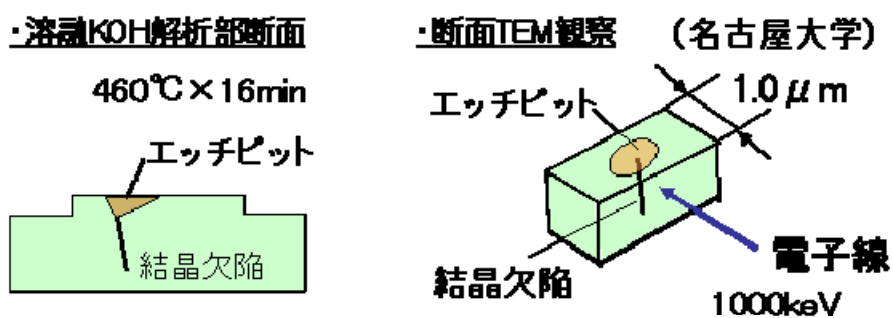


図 3-19. TEM 観察用サンプルの作製

<TEM 観察結果>

図 3-20 に各モードの断面 TEM 観察結果を示す。それぞれ(1-100) 面電子線入射の $g = (11-20)$ 回折および $g = 0004$ 回折結果を示す。まずピットの深いモード C では、 $g = 0004$ 回折で非常に強いコントラストが得られたことから、貫通らせん転位であることがわかった。5つの試料を観察して全て貫通らせん転位であった。次に転位芯のある浅いピットのした（モード B）は $g = 11-20$ 回折でピット下から転位が走っているのが観測され、 $g = 0004$ 回折では、消えたことから、貫通刃状転位であることが判明した。ピット形状として六角形壁と円形壁のものについては、共に貫通刃状転位でありなんら違いは見られなかった。最後にモード A と呼んでいる寿命が長く、転位芯が観測されないピットが観察された箇所の TEM 観察であるが、図に示すように TEM 観察からは転位と考えられる欠陥は見当たらなかった。転位芯のないピットについては、基底面転位、あるいは研磨痕が考えられる。破壊の起点になったかどうかについては 28 個中 25 個にピットが観察されていることから、何らかの起点になったと考えられる。しかし、25 個中 3 個はまったくピットも観測されないことから酸化膜寿命への影響としては、ほぼ欠陥無しと同等、極めて影響は少ないと判断できる。

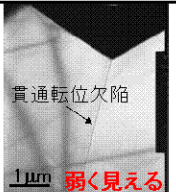
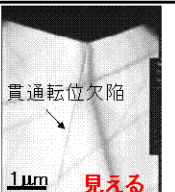
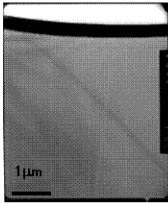
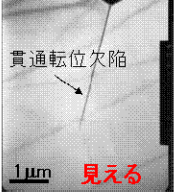
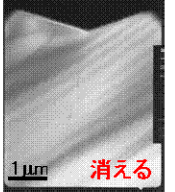
ピット形状	底が深い	底が浅い	芯なし
励起回折波 $11-20$ $\rightarrow g$ (a軸方向)			
励起回折波 0004 $\uparrow g$ (c軸方向)			
結晶歪みの方向	\uparrow c軸に並行	\rightarrow c軸に垂直	—
欠陥種類	らせん転位	刃状転位	欠陥なし

図 3-20. 各モードの断面 TEM 観察結果

以上まとめると

モード A 破壊解析から、基底面に存在する基底面転位あるいは研磨痕は、破壊の起点になる可能性はあるが、寿命にはほぼ影響せず。存在しても SiC 本来の寿命に近いと考えられる。

モード B の破壊解析から、貫通刃状転位は寿命を 1 桁低下させる。ピット形状による違いはなかった。

モード C の破壊解析から、貫通らせん転位は寿命を 2 桁低下させることが判明した。

図 3-21 にそれらをまとめた。今回解析したサンプル全 72 個中 4 点について、貫通らせん転位が観測されないのにもかかわらず寿命が 2 桁低いものが存在した。これらについては、これ以上、破壊箇所を調査しても原因はつかめない。確実にそこで破壊されているがそこには欠陥が存在しないことから、欠陥以外に原因が存在することを意味している。今後の、課題である。

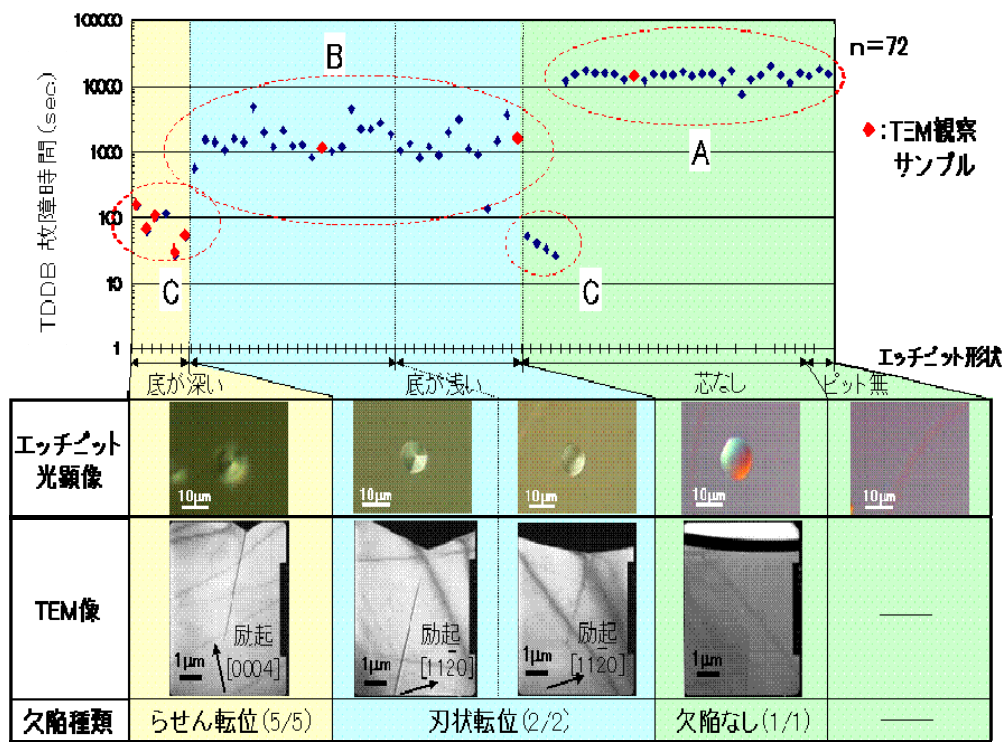


図 3-21. グルーピングした TDDDB 寿命と結晶欠陥との関係
(KOH エッチピット、断面 TEM 像により分離)

3-2-3 欠陥と酸化膜破壊のメカニズムの考察

前項で欠陥の種類と酸化膜寿命の関係は明らかになった。SiC 結晶中に特定の欠陥があると、そこから形成された酸化膜に影響があり破壊に繋がることは明らかであるが、なぜ結晶中の欠陥が、酸化膜を破壊に至らしめるのかは依然、不明である。ここでは、そのメカニズムに関して考察を進める。

酸化膜寿命は、3-1 節の結果では、注入電荷量に比例する。従ってリーク電流が大きいはずである。酸化膜のリーク電流が大きくなる原因として次のような要因が考えられる。

①～③については、酸化膜の性状そのものが変質しているという仮説 ④は欠陥により酸化膜の形状が変化しているという仮説である

- ① 酸化膜構造---欠陥周辺はひずみが大きいので、酸化膜構造が異なる Si、C のボンディング、Vacancy 構造に何らかの変化が生じるとすれば、局所的に電子が局在し電流パスになる可能性はある。
- ② 酸化膜中の不純物---欠陥の周りは不純物が拡散しやすいので酸化過程でその不純物を取り込めば、不純物準位を形成し、局所的にバンドギャップを狭め、電流パスとなる。
- ③ 酸化膜中の残留カーボン濃度---酸化はカーボン抜け過程を伴うが、欠陥によるひずみ等、カーボンの抜けが抑制されれば、残留カーボンとなる。
- ④ 凹凸による電界集中---上記の歪みのため、酸化膜/SiC 界面または酸化膜/電極界面酸化膜厚さに変化があり、その凹凸による電界集中が起こり、局所的にリークパスとなる。実際はエピタキシャル膜を形成する際に、前処理として水素清浄化処理を行うが、欠陥部分において KOH に比べれば非常に小さいが水素エッチングによる凹凸は観察されている。

①～③については ESR, STS, エリプソメーター、ラマン分光等で観察する手法はあるが、今回のように局所的な観察は非常に困難である。④については、原子間力顕微鏡 (AFM) 等により表面凹凸が評価できるので、表面凹凸の影響を調査可能である。そこで、次節では、表面凹凸の酸化膜寿命に及ぼす影響と改善策について検討した結果を述べることとする。

3-2-4 転位欠陥の影響まとめ

本研究にて、貫通転位欠陥はゲート酸化膜寿命を低下させることを明らかにした。中でもらせん転位は大きく寿命を低下させ、低下量は磨耗故障時間と比較して約 2 桁であることがわかった。

本研究の一部は文部科学省・先端研究施設共用促進事業の援助を受けて行われた。

3-3 表面凹凸の影響

貫通転位欠陥の存在するエピタキシャル膜の表面には、ナノスケールのピット（ナノピット）が形成され SBD のリークの原因になることが報告されている⁶⁾⁷⁾。ゲート酸化膜においても同様にリークの起因となり、寿命を低下させている可能性がある。それが正しければ、貫通転位欠陥が存在しても、エピタキシャル表面を平坦化できれば、酸化膜寿命を向上することが可能であるといえる。そこで、エピタキシャル表面上のピットの平坦化と、平坦化による酸化膜寿命の向上を検討した。更には、プレーナ型 MOSFET に比べ、セルピッチ微細化等により低オン抵抗化が可能なトレンチ型 MOSFET においても、トレンチ加工後のトレンチ側面の凹凸の平坦化と、平坦化による酸化膜寿命の向上を検討した。

3-3-1 CARE 法によるナノピット平坦化

SiC 表面の平坦化の手法として、大阪大学のグループが触媒基準エッチング法（CARE: Catalyst-Referred Etching）⁸⁾による研磨の有効性を報告している。本項では、同手法（CARE 法）によるナノピット平坦化を検討した結果を報告する。

（i）検討の手順

RAF 法にて作製した 3 インチ SiC ウエハにエピタキシャル層を成膜し、表面を光学顕微鏡にて観察、ナノピットの位置を同定した。同定したピットの内、面内 5 点（ウエハの上端部①、中心部②、左端部③、右端部④、下端部⑤）を選定し、ピットの深さを光学式表面形状評価装置（Zygo）により評価した。次に、ウエハの表面を CARE 法により平坦化し、再度 Zygo によりピット深さを評価した。さらに、ピットが観察されなくなるまで CARE 法による平坦化と Zygo による深さ評価を繰り返した。

（ii）検討の結果

ウエハ中心部②のピットに対して、Zygo により深さを評価した結果を図 3-22 に示す。イニシャルでは 20nm の深さが観察された。CARE 法により表面を 25nm 研磨するすると、ピットの深さは 8nm に低減し、合計 50nm 研磨するとピットは消失した。

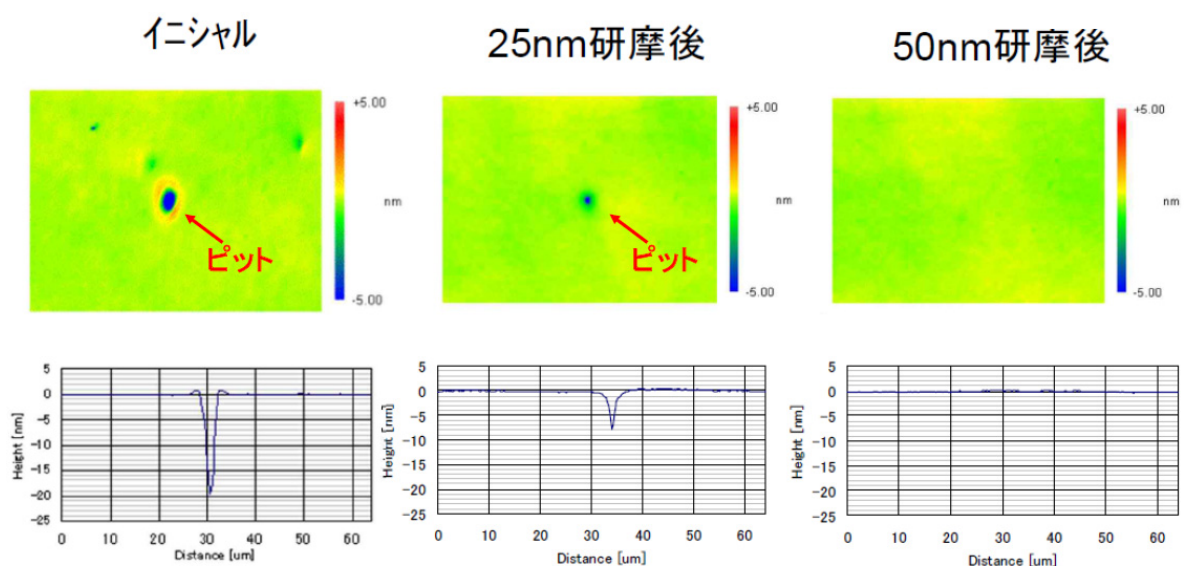


図 3-22. Zygo によるピットの深さ評価結果(ウエハ中心部②)

面内全5点のピット深さと研磨量との関係を図3-23に示す。45～60nm研磨することで、深さ15～21nmのピットがすべて平坦化（～2nm）された。

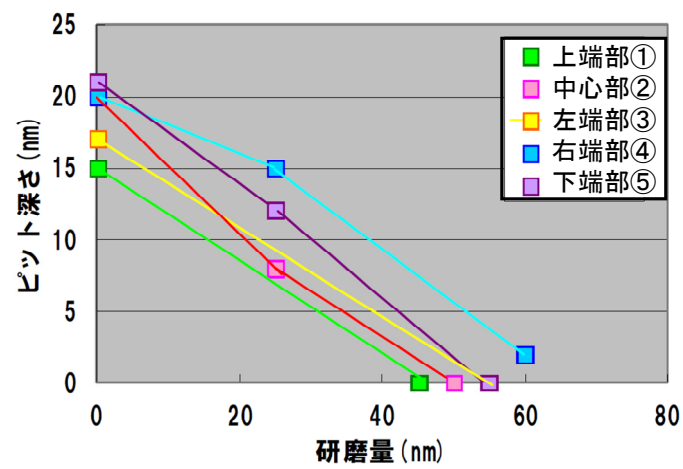


図 3-23. ピット深さと研磨量の関係

以上より、エピタキシャルウエハ表面上のナノピットが CARE 法によって平坦化できることがわかった。

3-3-2 平坦化による酸化膜寿命の向上

CARE 法によってナノピットを初めとする凹凸形状を平坦化すると、凹凸部での電界集中が緩和され、ゲート酸化膜寿命の向上が期待できる。本項では、CARE 法によるエピ表面平坦化加工が酸化膜寿命を向上する効果を検証した結果について報告する。

(i) ウェハの準備

RAF 法にて形成した 3 枚の 3 インチウェハに n 型のエピタキシャル膜を形成した。3 枚の内、1 枚の表面を CARE 法により研磨し平坦化した。研磨量は、ナノピットが十分平坦化される様、119nm とした。別の 1 枚は、比較のため、平坦化技術として広く用いられている酸化クロムによる CMP 研磨を施した。ウェハの水準表を表 3-1 に示す。

表 3-1. ウェハ水準

	ウェハ 1	ウェハ 2	ウェハ 3
エピ後平坦化	無し	CMP	CARE

(ii) 酸化膜寿命評価の要領

平坦化したエピタキシャルウェハの表面にプレーナ型の MOS ダイオードを形成し、TDDB 法により寿命を評価した。

(iii) MOS ダイオードの作製

ゲート酸化膜は、パイロジェニック法 (1080℃、300 分) によりエピタキシャル膜表面を熱酸化し、40nm の熱酸化膜を形成した。熱酸化膜の表面に Doped-Poly-Si を成膜、パターニングし、ゲート電極を形成した。ゲート電極のサイズは、φ 50、100、200、400、1000um とした。ゲート電極形成後、層間絶縁膜を BPSG により形成し、表裏面に配線用金属電極を形成した。サンプル断面図を図 3-24 に示す。

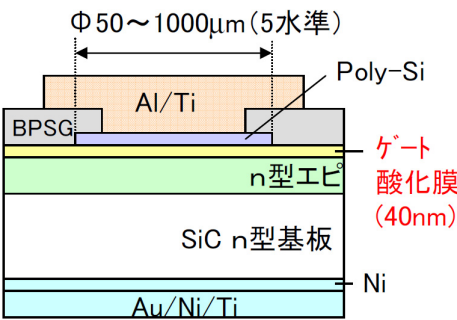


図 3-24. サンプルの断面図

(iv) 寿命の評価

寿命は定電圧 TDDB 法により評価した。印加電界は 9.2MV/cm、基板温度は 250℃とし、それぞれの電極サイズのサンプルにおいて故障時間と故障率の関係を評価した。各サイズの故障率を、キラー欠陥密度のガウス分布を仮定し、φ 50um での故障率に換算して一つのワイブル曲線上にプロットした。

(v) 酸化膜寿命の評価結果

結果を図 3-25 に示す。CARE 処理は平坦化加工無しと比較し、長寿命領域の素子の割合が大きいことが分かった。同様に CARE 処理は CMP 処理と比較しても長寿命領域の素子の割合が大きく、TDDDB 特性を向上させる効果があることが分かった。これは、CARE 処理によりエピタキシャル表面の凹凸が平坦化され、凹凸部への電界集中が緩和されたためと考えられる。以上より、CARE 法による表面平坦化手法は、ゲート酸化膜寿命の向上に有効であり、特に CMP 処理よりも効果が大きいことが分かった。

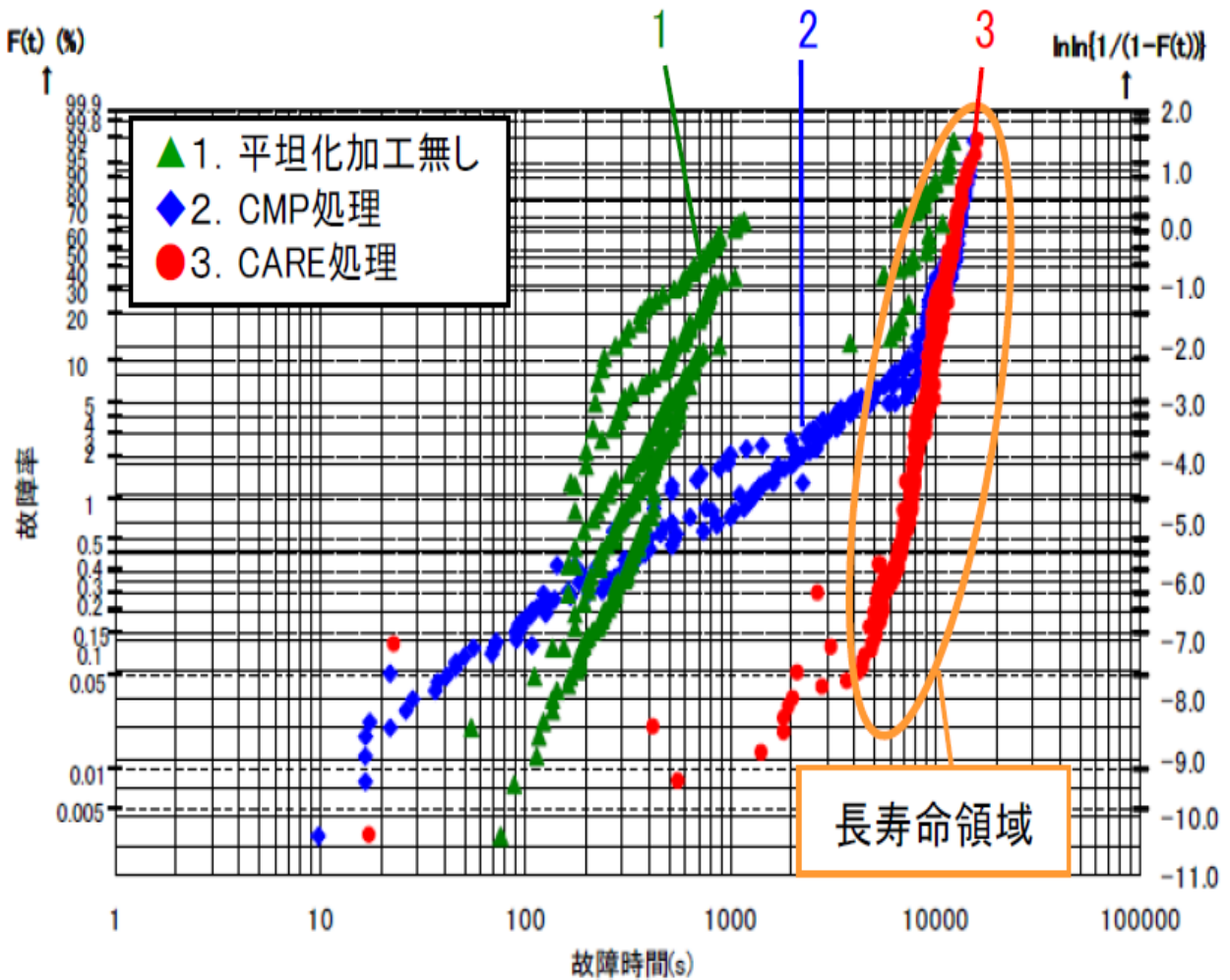


図 3-25. 酸化膜寿命の評価結果

3-3-3 トレンチ型 MOSFET における平坦化効果

SiC トレンチ型 MOSFET は、高いチャネル移動度、セルピッチ微細化、JFET 抵抗がないなどの利点から、低オン抵抗化に向けたデバイスとして開発が進められている。プレーナ型 MOSFET については既に市販が始まっているが、トレンチ型 MOSFET はまだ市販されていない。理由の一つとしてトレンチ型 MOSFET のゲート酸化膜寿命が十分でないことが挙げられる。プレーナ型 MOSFET のゲート酸化膜は、CMP などラフネス制御された (0001) 面、あるいは (000-1) 面上に形成される。図 3-26 にトレンチ型 MOSFET の断面構造を示す。

トレンチ型 MOSFET のゲート酸化膜は、トレンチ側面上にゲート酸化膜を形成するが、トレンチはドライエッチングで形成されるため、エッチングにより凹凸が発生する。トレンチ型 MOSFET でのゲート寿命保証のためには、トレンチ側面凹凸の平坦化が求められる。Si プロセスではエッチングダメージや凹凸平坦化のために、エッチング後に犠牲酸化や H_2 アニール、Chemical Dry Etching (CDE) などの後処理プロセスが広く行われる。SiC プロセスにおいても、そのような後処理プロセスは必要で、犠牲酸化や SiH_4/Ar アニールプロセス⁹⁾ によるトレンチ側面凹凸の改善結果が報告されている。この後処理プロセスにおいて、Si で広く行われている CDE は、これまで SiC でほとんど報告されていない。本項では、CDE のトレンチ側面凹凸に対する平坦化効果と、ゲート酸化膜信頼性に与える効果について報告する。

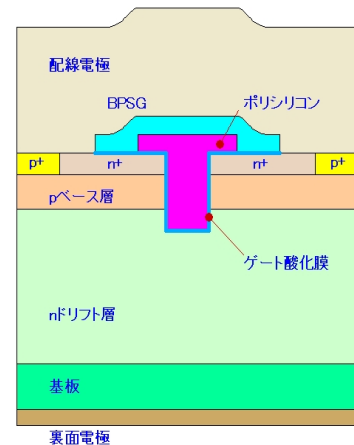


図 3-26. トレンチ型 MOSFET 構造

(i) 原子間力顕微鏡によるトレンチ側面の凹凸評価

CDE によるトレンチ側面凹凸の変化を原子間力顕微鏡 (AFM) で行った。評価したサンプルは以下のとおりである。n 型、 4° オフの 4H-Si 面 SiC 基板に Inductive Coupled Plasma (ICP) によるドライエッチングによりトレンチを形成した。ここでは (1-100) 面をトレンチ面とする面方位にトレンチを形成した。トレンチ形成後後処理プロセスとして、CDE によりトレンチ側面を 100nm エッチングした。またリファレンスとして、アズエッチング状態のサンプルおよび、トレンチ形成後に犠牲酸化を行ったサンプルも観察を行った。犠牲酸化では、トレンチ側面を 50nm 熱酸化した後、フッ酸により犠牲酸化層を取り除いた。

図 3-27 のトレンチ断面 SEM 像において、今回 AFM 評価を行った箇所を示す。本評価ではトレンチ側面を断面出しし、図 3-27 に示した部分を露出させ AFM により直接観察を行った。

AFM によるトレンチ側面評価結果を図 3-28 に示す。まずアズエッチングでの凹凸は、 R_a で 1.4nm、Peak to Valley (P-V) で 12.5nm であった。犠牲酸化処理後は $R_a=2.3nm$ 、 $P-V=29.3nm$ であった。この結果は犠牲酸化にはトレンチ側面凹凸の改善効果がないことを示唆している。一方、CDE 後の凹凸は R_a で 0.33nm、 $P-V$ で 4.2nm であり、トレンチ側面の凹凸が劇的に改善された。凹凸が改善する原因については、よくわかっていないが、CDE はケミカル性のエッチングであることから、(1-100) 面が自己整合的に現れ、その結果側面の平坦化ができたと考えている。

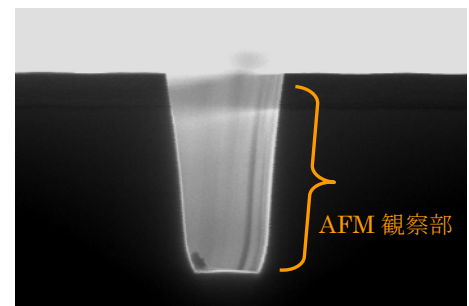


図 3-27. トレンチ側面観察部

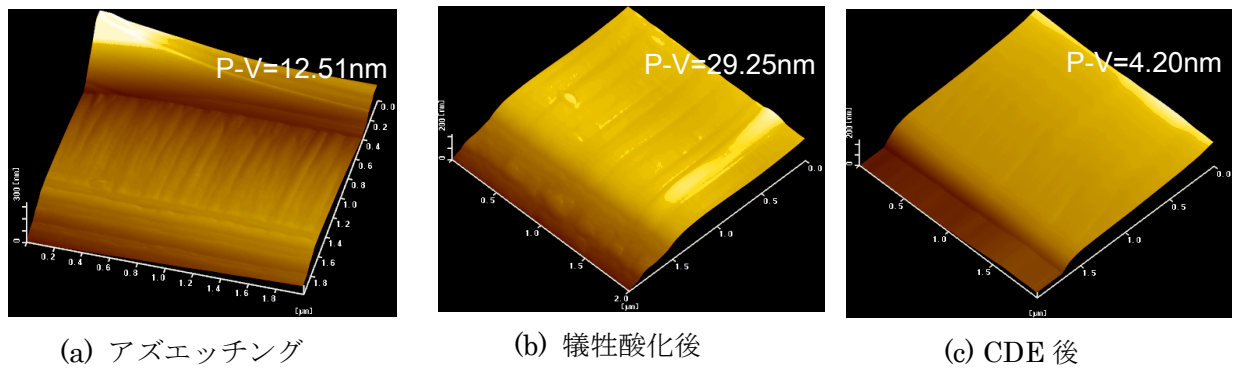


図 3-28. トレンチ側面のAFM像

(ii) トレンチ型MOSFETにおけるゲート酸化膜の信頼性評価

以上から、CDE にはトレンチ側面凹凸の改善効果があることがわかったが、実際に MOSFET を製作しゲート酸化膜信頼性評価を行った。信頼性評価を行うために、 4° オフ 4H-SiC 基板上にアクティブ面積が $200 \times 130 \mu\text{m}^2$ のトレンチ MOSFET を試作した。トレンチ形成後の後処理としては、AFM 評価を行ったものと同じく CDE と犠牲酸化を行った。ゲート酸化膜は堆積により形成し、堆積後 NO-Post Oxide Anneal を行っている。信頼性評価としては、TZDB および TDDb を実施した。

図 3-29 に TZDB 評価結果を示す。CDE を行った場合と行わない場合でゲート酸化膜の破壊電界は、 8.5 MV/cm で同一である。リーク電流が立ち上がる電界強度に着目すると、犠牲酸化を行ったデバイスでは 2.7 MV/cm でリークが始まるのに対して、CDE を行ったデバイスでは 4.7 MV/cm で、CDE を行ったデバイスのほうが、高電界までリークが抑制されている。これは、CDE によるトレンチ側面凹凸改善により、ゲート酸化膜への局所的な電界集中が緩和されたためと考えられる。

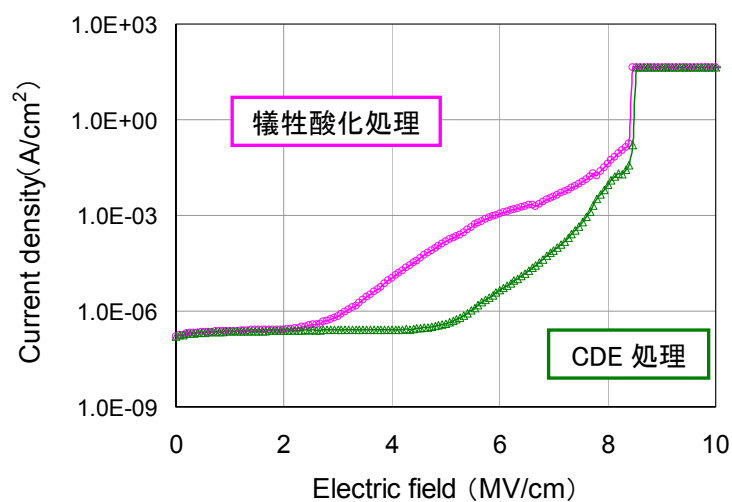


図 3-29. RT でのTZDB評価結果

図 3-30 に TDDB 評価結果を示す。TDDB の印加ストレスは 7.9 MV/cm、250°Cである。CDE 処理デバイスは犠牲酸化処理デバイスよりも 2 桁長寿命である。TZDB のときと同じく、CDE によるトレンチ側面凹凸の改善によりゲート酸化膜への局所的な電界集中が緩和されたためと考えられる。

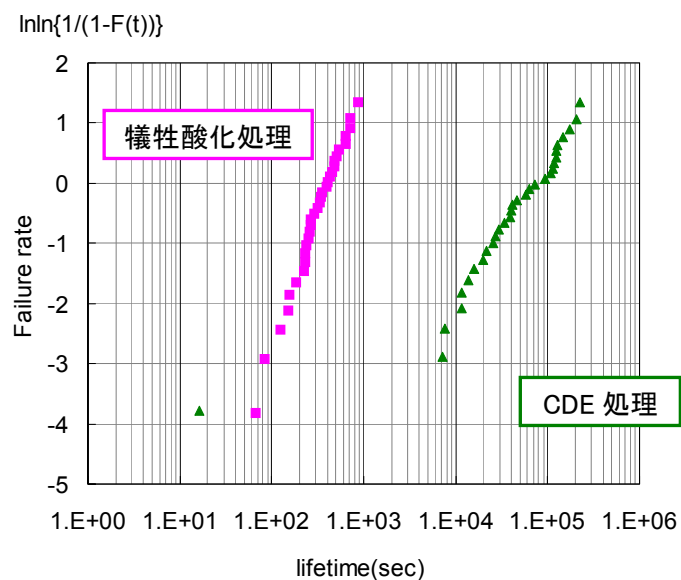


図 3-30. 250°C, 7.9MV/cm でのTDDB評価結果

以上のように、CDEはトレンチ側面凹凸の改善およびトレンチ型MOSFETでのゲート酸化膜寿命に効果があり、SiCトレンチ型MOSFETの実用化に有効なプロセス技術である。

3-3-4 表面凹凸の影響まとめ

プレーナ型 MOSFET において、CARE 法によるエピタキシャル表面平坦化手法は、ゲート酸化膜寿命の向上に有効であることを明らかにした。同時に、トレンチ型 MOSFET においても、CDE 処理によるトレンチ側面平坦化により、ゲート絶縁膜の寿命を向上させることを明らかにした。これらは、表面凹凸の平坦化によりゲート絶縁膜への局所的な電解集中が緩和されたためと考えられる。

参考文献

- 1) T. Endo, E. Okuno, T. Sakakibara, and S. Onda, Mater. Sci. Forum 600-603, 691 (2006)
- 2) 谷口研二編集：シリコン熱酸化膜とその界面 リアライズ社 (1991)
- 3) R. Tsu and L. Esaki, Appl. Phys. Lett. 22, 562 (1973)
- 4) M. Lenzlinger and E. H. Snow, J. Appl. Phys. 40, 278 (1969)
- 5) J. Senzaki et al., J. J. Appl. Phys, 48 081404 (2009)
- 6) T. Ishikawa, T. Katsuno, Y. Watanabe, H. Fujiwara and T. Endo, Mater. Sci. Forum 371-374, 717-720 (2012)
- 7) T. Katsuno, Y. Watanabe, T. Ishikawa, H. Fujiwara, M. Konishi, T. Morino, and T. Endo, Mater. Sci. Forum 375-378, 717-720 (2012)
- 8) T. Okamoto, Y. Sano, H. Hara, T. Hatayama, K. Arima, K. Yagi, J. Murata, S. Sadakuni, K. Tachibana, Y. Shirasawa, H. Mimura, T. Fuyuki, and K. Yamauchi, Mater. Sci. Forum 645-648, 775 (2010)
- 9) Y. Kawada, T. Tawara, S. Nakamura, T. Tamori, and N. Iwamuro, Jpn. J. Appl. Phys.48, 116508 (2009).

4. 結晶欠陥のデバイス特性への影響

トランジスタ、ダイオードなどのデバイスは、エピタキシャル膜上に、半導体プロセス（フォトリソグラフィ、金属蒸着など）を行うことによって形成される。そのエピタキシャル成長（エピ膜）はステップ制御エピタキシー技術¹⁾により成長されている。このエピ膜中に、結晶欠陥があると、デバイスの特性（耐圧、逆方向リーク、ライフタイム等）を悪化させる。

多くの研究機関で、結晶欠陥の種類（貫通らせん転位、刃状転位、基底面転位など）とデバイス特性への影響を報告しているが^{2~6)}、詳しいことはわかっていない。その理由として、SiC 基板に欠陥密度が多いため、その上に形成したエピ膜にも多くの欠陥が継承され、個々の結晶欠陥とデバイス特性を関連付けることの妨げとなっているからである。

我々は2章で述べたように、RAF 法により低欠陥密度の SiC 結晶を実現し、個々の欠陥とデバイス特性との関連付けが可能となった。その結果、今まで同じと見なされていた結晶欠陥にも構造的に違いがあり、デバイスへのリーク特性も異なることを見出した。

本章では、貫通らせん転位の微細構造の違いと pn 接合リークとの関係を高分解能 TEM の観察結果とシミュレーションによる両面から議論する。

4-1 pn 接合リークへの欠陥の影響

4 H-SiC パワーデバイス中の貫通らせん転位は、デバイスの特性劣化、信頼性劣化の原因とも報告されているが、詳細は不明な点が多い。最近では $\langle 11\cdot20 \rangle$ 方向のバーガースベクトルを含んだ複合貫通らせん転位 ($\mathbf{b}=\pm n\langle 0001 \rangle \pm m/3 \langle 11\cdot20 \rangle$ ($n=1,2,\dots$ $m=0,1,2,\dots$)) が Dudley^{7~9)}らによって報告されている。

MOSFET の pn 接合部の電流リークに関してイオン注入の影響が存在することは既に報告されているが⁹⁾、我々は RAF 法¹⁰⁾を用いた高品質なウエハを用いることによりサイズ $\phi 500\mu\text{m}$ のメサ構造 pn 接合素子を用いて、貫通らせん転位ひとつひとつの座標を特定し、それぞれの MOSFET の特性劣化への影響を詳細を調査した¹¹⁾。

その結果、すべての貫通らせん転位にイオン注入の影響が一樣に出るのではなく、同一素子内でもイオン注入による逆バイアスリーク電流の程度は、個々の貫通らせん転位により異なることを見出した。同一素子内であることからイオン注入の条件は同一と見てもよい。従ってなんらか、らせん転位構造に違いがあるものと推定した。

本節では、リークが大きい貫通らせん転位とリークが少ない貫通らせん転位の構造的な違いを明らかにし、その構造的な違いがどのように 4H-SiC の pn 接合リークに影響するのかを議論する。

4-1-1 pn 接合部におけるイオン注入と貫通らせん転位の関係

まず始めに、これまでに行ってきた SiC-MOSFET における欠陥解析の背景と結果をまとめる。ゲートオフ時はゲートに 0V 印加することで、チャネルが空乏化しドレイン電圧をかけても耐圧の値までは、(漏れ電流以外は) ドレイン電流は流れないが実際はリーク電流として、電流が流れてしまう。この逆バイアスドレインリーク電流を引き起こす要因の 1 つが貫通らせん転位 (TSD) ということは多くの研究機関から報告されている¹²⁾。

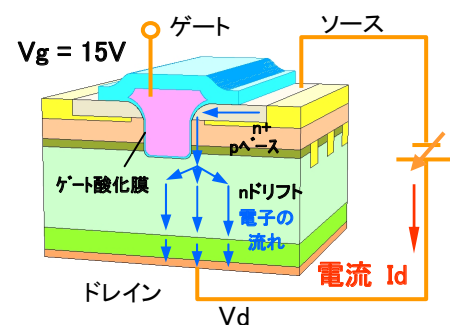


図 4-1. MOSFET 構造

我々は MOSFET の逆バイアスリーク部を特定するためにエミッション顕微鏡を用いてリークによる発光部を観察した結果、高濃度 Al イオン注入を施した部分でリークが発生していること発見した (図 4-2) 13)。その部分を KOH エッチングすると非常に深いエッチピットが得られた。

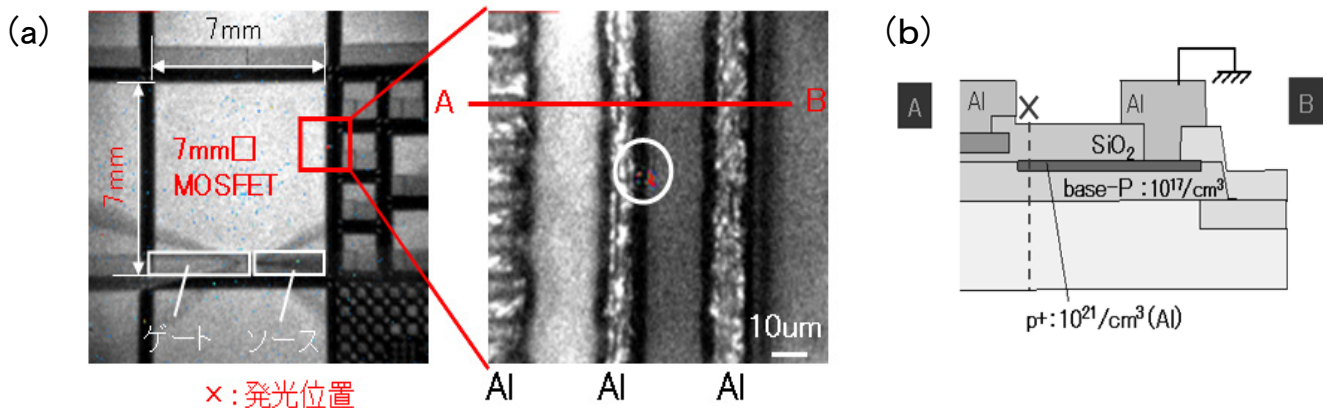


図4-2 MOSFETリーク部 (a) 外周部写真 (b) 断面構造図

このピットの下にある転位を断面 TEM で観察した結果、貫通らせん転位であった (図 4-3)。

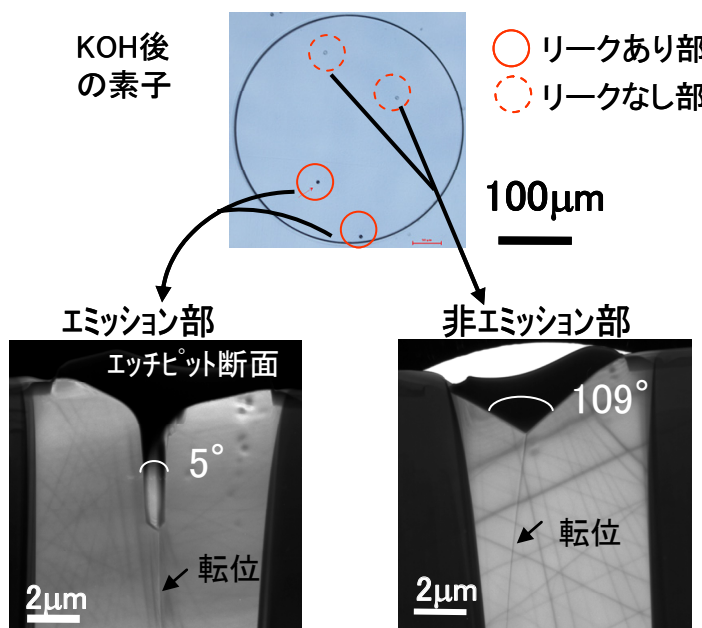


図4-3. KOH後のエッチピットの断面TEM
高濃度イオン注入した素子の中にもリークする転位と、しない転位が存在する。
(a) リークピット：深くえぐれた特異ピット6/6 (b) 非リークピット：浅い
ピット2/2リークしない刃状転位ピットも同様形状

さらに、解析を進めるため、A 1 イオン注入濃度を 3 水準振ったエピ膜により形成した pn 接合ダイオードをそれぞれ 28 個作製し (サイズもそれぞれ 3mm 、 1.5mm 、 0.6mm 作製)、その逆方向リーク特性を詳細に調査した。A 1 イオン注入濃度はそれぞれ $1\text{E}20/\text{cm}^2$ と $1\text{E}21/\text{cm}^2$ とした。結果は図 4-4、図 4-5 に示すように、リークの差が顕著に現れ、高濃度イオン注入の影響は明らかであることが確認された。

リーク素子の KOH エッチングによるエッチピットは深くえぐれており、断面 TEM での形状もこれまでに観察したことの無い特異形状であった。これを特異ピットと呼ぶ。

一方、非リーク素子のピットは 28 素子全て通常の円錐状のくぼみ形状であった。リーク素子 28 個を詳細に調査した結果、図 4-3 に示すように、同一の素子内にリークする箇所とリークしない箇所を持つ素子も存在し、その KOH エッチピット形状は同様に特異ピットと通常ピットであった。

この結果は、高濃度イオン注入が、特異ピットを作りリークさせるのではなく、貫通らせん転位には、高濃度イオン注入によりリークを引き起こし KOH エッチピットが特異ピットとなる貫通らせん転位とリークを起こさず通常ピット形状をした貫通らせん転位が存在することを意味している。

リークする転位とリークしない転位があるならば、もっと素子面積を小さくしてやれば、同一素子に同じ欠陥が混在することなく良し悪しが明確になるはずである。図 4-6 は、素子面積が 0.6mm の結果を示す。完全に 2 極分離はしなかったが、あきらかに欠陥がデバイス特性に影響することを示している。

以後、リークが大きい転位を（Leakage Dislocation）、L 転位と呼ぶ。また、リークが無視できるほど小さい転位を（negligibly Leakage Dislocation）、nL 転位と呼ぶ。

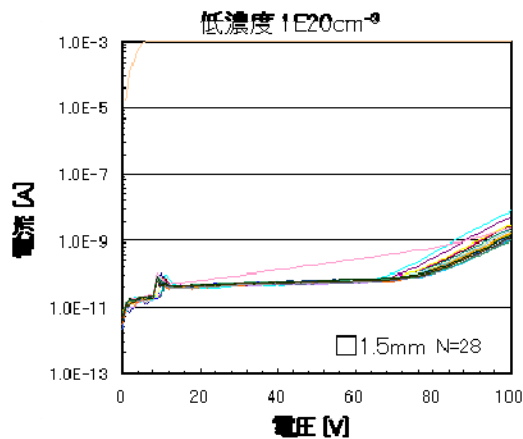


図 4-4. pn ダイオードのリーク ($1E20cm^{-3}$)

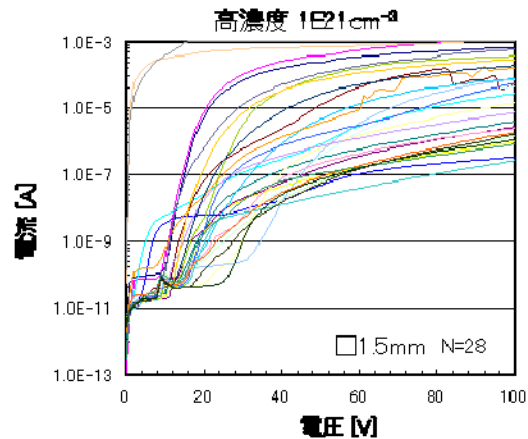


図 4-5. pn ダイオードのリーク ($1E21cm^{-3}$)

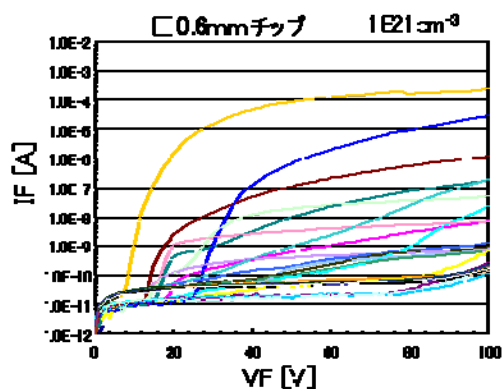


図 4-6. pn ダイオードのリーク ($1E21cm^{-3}$)

4-1-2 異なる貫通らせん転位構造の考察

リークするものについては、KOH エッチングにより激しく深く削れていることから、転位周辺の結晶状態が大きく変調していると考えられる。その構造的な変調はイオン注入により起こっていると容易に推測できる。Al の偏析による構造変調がもっとも考えやすいが、Al の濃度が薄く、転位周辺との濃度差を分解するだけの分析手段が無く、実際分析してみたが実証できなかった。ただし同一素

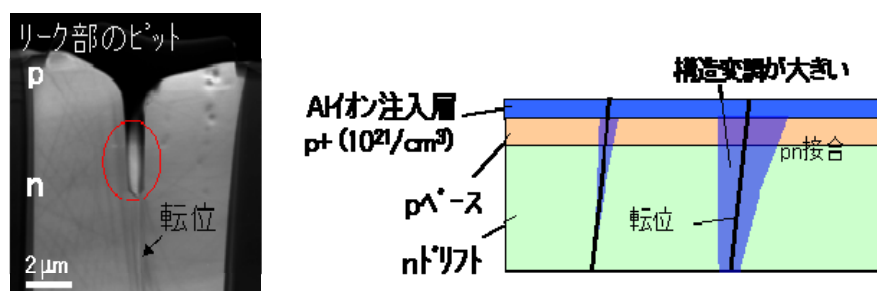


図 4-7. らせん転位周辺の構造変調イメージ

子内でも変調するものと変調しないものが存在することから、単純にイオン注入による Al 偏析の構造変調ではなく、貫通らせん転位そのものが構造的に異なると推定した。

貫通らせん転位構造が異なるとすれば、図 4-8 に示す 2 つの可能性が考えられる。ひとつはリークする貫通らせん転位が大きなバーガースベクトルを有するケースが考えられる。通常 SiC はバーガースベクトル $1c$ ^{注1)} と $2c$ はらせん転位の状態であり、 $3c$ 以上のバーガースベクトル ($b = \pm n<0001>$ ($n=3,4 \cdots$)) を持つ欠陥は歪を緩和するために中空状の欠陥、いわゆるマイクロパイプ欠陥を形成すると考えられている。つまり上記のリークの違いは $1c$ と $2c$ の違いと考えられる。但し、 $2c$ バーガースベクトルを持つ貫通らせん転位は今まで、誰も観察した例は無く存在しないのではないとも言われている。したがって、もう一つの可能性として、転位に複合される a 成分歪み (貫通刃状成分の歪) の違いによるものではないかと推定した。

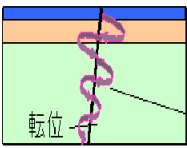
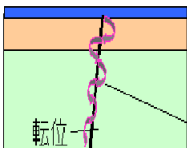
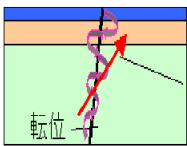
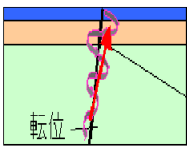
転位構造の違い	構造変調が大きい構造	構造変調が小さい構造
(1) 転位の歪みの大きさ		
(2) 転位の歪みの方向		

図 4-8. 構造変調の可能性検討

以下、リークする転位としない転位について高分解能 TEM 観察 (暗視野、明視野、収束電子顕微鏡法、ウィークビーム法等) で微細構造、歪み方向、大きさについて詳細を解析した。

注 1)

$1c$ 、 $2c$ とは、らせん転位のバーガースベクトルの大きさを示す。4 H-SiC の基本格子の c 軸の長さである 1.008nm (図 1-2、図 1-4 における 4 層の長さ) を $1c$ とする。 $1c$ らせん転位とは転位芯の廻りを一周すると 4 層分ずれているらせん転位を示す。

4-2 らせん転位の微細構造観察

4-2-1. 評価方法

本研究では、詳細な微細構造を高分解能で観察できる名古屋大学の超高压透過電子顕微鏡 H-1250ST (加速電圧：1000 kV) を主に用いた。

(i) 試料作製



図 4-9. FIB 加工

(a) 加工の方位は (0001) 面 (1-100) 面 (11-20) 面を (b) Ga+ イオンで μ オーダー加工
(c) エッチピットの中心を加工する

観察した貫通らせん転位は、[11-20] 方向に c 軸が 4° 傾いている 4H-SiC ウエハを用いて作製したデバイスから切り出したものである。したがって転位は c 軸に対して [11-20] 方向にやや傾斜している。

溶融 KOH 法 (480°C、10min 条件) のエッチピットの位置とエミッションで特定したリーク位置が一致することを確認後、ピットの中心部を含む厚さ約 $1\mu\text{m}$ の薄片に FIB 加工した。

断面試料はリーク有り/無し共に大部分は $\{1-100\}$ 面で切り出した。一部、方位確認用として $\{11-20\}$ 面でも切り出した。転位の微細構造観察は暗視野法、明視野法、ウィークビーム法を用いて断面観察、平面観察を行った。断面 TEM 観察では [1-100] 方向から電子ビームを入射し、それぞれ [11-20]、[0001] 方向の歪みを特定した。転位の歪みの方向、大きさについては、LACBED (大角度収束電子回折法: large-angle convergent-beam electron diffraction) を用いて行った。また、歪みの方向に関しては平面観察 ([0001] 方向から電子ビームを入射) により \mathbf{g} ベクトルを $\langle 1-100 \rangle$ 方向、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向でパラメータに変化させ観察することで、歪みの c 軸垂直方向を確認した。

(ii) 大角度収束電子回折法 (LACBED)

転位の一部を観察する目的ではなく転位線の広範囲における歪場を観察することを目的としていることから、試料面上に電子線を Focus させず、試料の上または下で Focus させる large-angle CBED 法^{13) 14)}を用いた (Defocus CBED 法とも言う)。図 4-10 に通常の制限視野電子線回折 (SAD 法) と収束電子回折 (CBED 法) の光線図を示す。SAD 法では平行な電子線を試料に照射し、その結果鋭い斑点状の回折図形が得られる。CBED 法では開き角 10^{-2}rad の円錐状の電子線を試料の微小領域 ($\sim 10\text{nm}\phi$) に入射することにより、入射電子線の開き角に対応してディスク状の回折図形 (ライン) が得られる。

通常、SAD 法で得られるラウエ斑点の ZOLZ (Zero Order Laue Zone) 反射に対して、CBED 法では、開き角をもった電子線を入射することにより、高次ラウエ帯 HOLZ (Higher Order Laue Zone) 反射が観測される。これは、結晶の対象性に沿って 3 回対称、6 回対称のライン上の回折線となる。今回の転位の歪みの解析は、この HOLZ 線が転位と交差することにより影響を受けることを利用し

た解析手法である。LACBED でらせん転位、刃状転位を観測するときの回折線のイメージを図 4-11 に示す。(a)はらせん転位に垂直方向から焦点をはずした電子線を照射したときの回折を示す。らせん転位の場合、転位線を挟んで両側でズレが逆転しているので、LACBED の回折線 (HOLZ 線) は歪み方向にスプリットを起こす。一方、刃状転位の場合は、図からもわかるように広がる方向にスプリットを起こす。

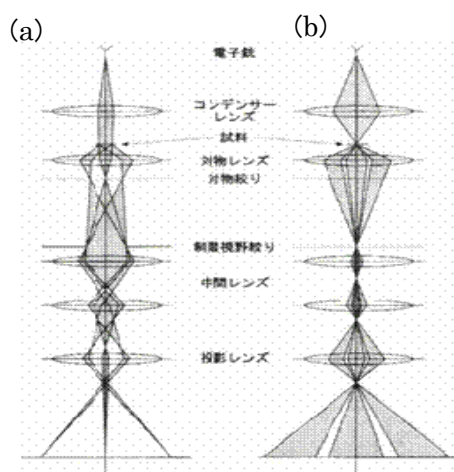


図4-10. CBEDの電子線光線図
(a)制限視野電子回折 (SAED)
(b)収束電子回折 (CBED)

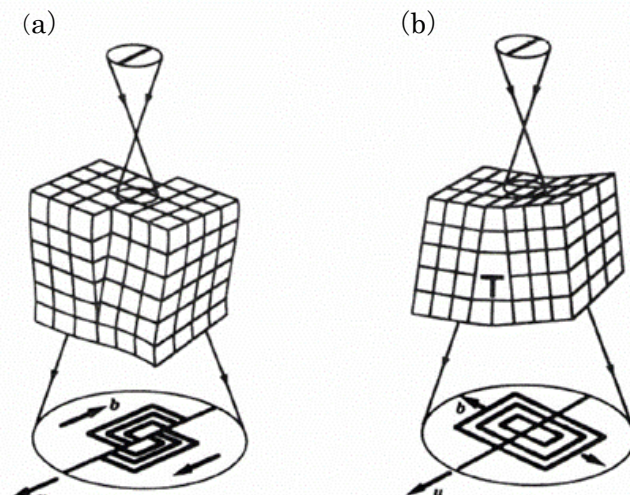


図 4-11. 転位があるときの LACBED のずれ
(a) らせん転位の場合 (b) 刃状転位の場合

図 4-12 は、電子線の入射とサンプルの位置関係および、回折線がスプリットした様子を示している。

転位による歪みの大きさにより HOLZ 線は複数本に分かれていることがわかる。この分解した交差点の数 n (明るい線と明るい線の間の黒い部分を 1 交差点として数える) と回折ベクトル \mathbf{g} とバーガスベクトル \mathbf{b} の間には $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ の関係式 (回折ベクトルとバーガスベクトルの内積が回折線の分裂の数と一致するという計算式) が成立する。1つの回折に対して1つの関係式が得られる。したがって、図 4-12 に見られるように複数の回折線を観察し、回折ベクトルに対する HOLZ 線の分解した本数を測定することで、連立方程式をたて、解くことによりバーガスベクトルを決定できる。

ここで回折ベクトルを $\mathbf{g} = [a \ b \ c]$ 、バーガスベクトルを $\mathbf{b} = [u \ v \ w]$ の 3 指数で表す。直交座標の面指数 $(u, v, w) \Rightarrow$ 六方晶の面指数 (h, k, i, l) については、 $h = (2u - v)/3$ 、 $k = (2v - u)/3$ 、 $i = -(u + v)/3$ 、 $l = w$ で変換すればよい。

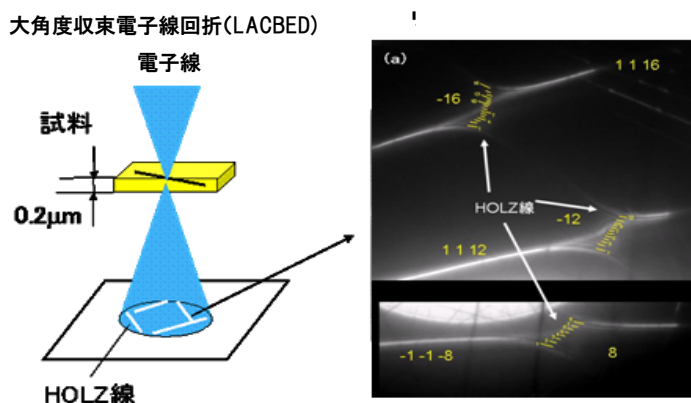


図4-12. LACBED HOLZ線スプリット
右写真に示すように回折線が歪みにより複数にスプリットする

(iii) 電子線ウィークビーム法 (WB)

電子線ウィークビーム法は、名古屋大学の超高压透過電子顕微鏡 (図 4-13) 日立製 HS125、1000KV を用いて行った¹⁵⁾。

ウィークビーム法は図 4-14 に示すように転位芯の近傍の歪んだ格子面に回折を起こさせて観察することで、より分解能を高めて観察できる手法である。図 4-15 回折条件を示すものであるが、(a) (b) の円弧はエバルト球を示す。(a) は通常回折条件であるエバルト球上に入射点と g が乗っている。一方、ウィークビーム法では、(b) のように回折条件を外す (歪んだ面に合わせる) ことにより、転位近傍の逆格子点の分解能を上げる手法である。

(c) はそのイメージを示している。歪んだ格子を基準に回折するため、その周辺の歪んだ領域は精度が上がるということになる。

4H-SiC では貫通らせん転位の格子のずれが 1nm 程度と仮定すると、歪んだ格子面で回折させるための歪み角度が 6° 程度である。



図 4-13. 超高压透過電子顕微鏡

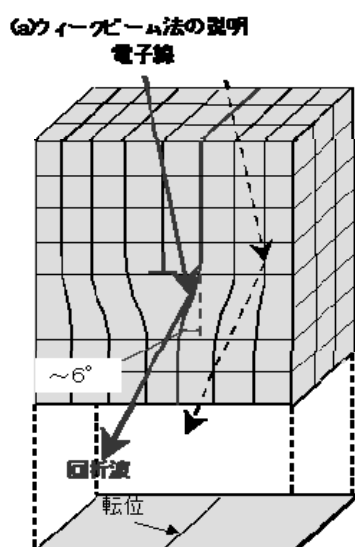


図 4-14. ウィークビーム法の原理

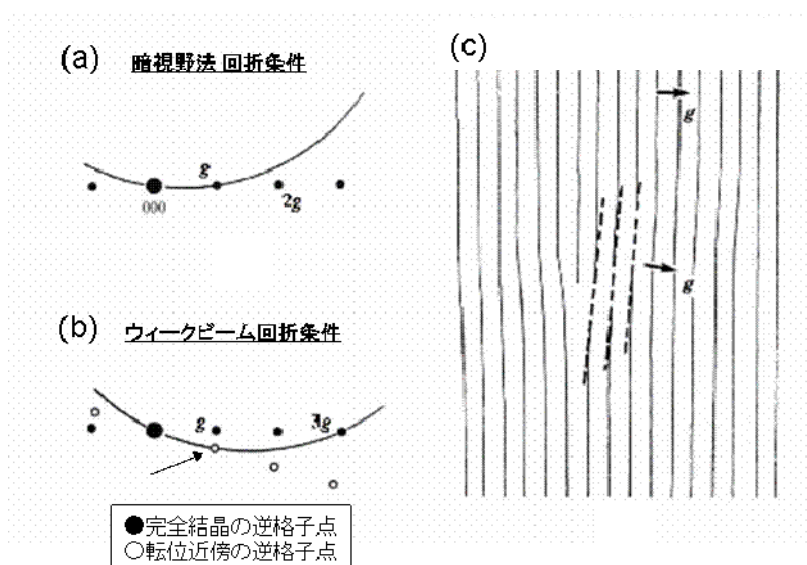


図4-15. 暗視野法とウィークビーム法のエバルト球
(a)暗視野法に用いられる回折条件、円弧はエワルド球を示す。
(b)ウィークビーム法に用いられる回折条件。高次の回折波(3g)を励起することで、転位近傍に回折条件を合わせる(c)転位芯の模式図

4-2-2 LACBED 法による貫通らせん転位の歪と大きさの観察結果

図 4-16 は nL 転位を含んだ異なった逆格子ベクトルからの暗視野 LACBED 像である。ここで、D と L は転位ラインとラウエ反射ライン (HOLZ 線) をそれぞれ示している。4-2-1 (i) で説明したように、転位がラウエ反射ラインと交差すると変位ベクトル (バーガースベクトル) の絶対値に応じたノード (交差点) が現れる。そして、逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hkl} が転位のバーガースベクトル \mathbf{b}_{uvw} と交差すると、ノードの数 n は、 $\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{b}_{uvw} = n$ という関係になる。

転位が複数のラウエ反射ラインと交差するところで、それぞれノードの数を観察した。図 4-17 は図 4-16 を拡大し HOLZ 線のノードの数を数えた。写真の白色のラインと白色のラインの間の暗い部分の数であり、写真では黄色でその No を示している。例えば、 $\mathbf{g}_{11 \cdot 16}$ を持つ nL 転位の交差の場合、15 個のノードが現れた (明るい縞模様の間の暗い部分を一つのノード (交差点) として数えた)。この場合、方程式は以下ようになる。

$$u+v+16w=-15 \quad (\mathbf{g}_{11 \cdot 16} \text{ 反射})$$

同様に他の回折交差点を数えて関係式を作った。

$$u+v+12w=-11 \quad (\mathbf{g}_{11 \cdot 12} \text{ 反射})$$

$$2u+v-10w=-12 \quad (\mathbf{g}_{21 \cdot 10} \text{ 反射})$$

$$2u+v-11w=-13 \quad (\mathbf{g}_{21 \cdot 11} \text{ 反射})$$

という式が成立する。

連立方程式を解くことにより、我々は、 $\mathbf{b}=[\cdot 10 \cdot 1]$ を得た。直交座標の面指数(u,v,w)⇒六方晶の面指数(h,k,i,l)の変換式、 $\mathbf{h}=(2u-v)/3$ 、 $\mathbf{k}=(2v-u)/3$ 、 $\mathbf{i}=(u+v)/3$ 、 $\mathbf{l}=w$ で変換すると、通常、我々が使用する 4 指数表記では、 $\mathbf{b}=1/3[2 \cdot 1 \cdot 13]$ となった。

通常、六方晶のらせん転位は 1 c である [0001] のバーガースベクトルを持っているので、つまり、 $\mathbf{b}=1/3[2 \cdot 1 \cdot 13] \Rightarrow [0001]+1/3[2 \cdot 1 \cdot 10]$ となる。

nL 転位 (リークが少ない転位) は、[0001]成分に加え、 $1/3\langle 11 \cdot 20 \rangle$ 成分を持っていることがわかった。この結果は、昨年 1 2 月に報告された JFCC 菅原らの観測結果と同様であった。

一方、L 転位 (リークが大きい転位) についての LACBED 評価結果¹⁶⁾を図 4-18、図 4-19 示す。その結果は

$$u+v+16w=-16 \quad (\mathbf{g}_{11 \cdot 16} \text{ 反射})$$

$$u+v+12w=-12 \quad (\mathbf{g}_{11 \cdot 12} \text{ 反射})$$

$$u-17w=16 \quad (\mathbf{g}_{10 \cdot 17} \text{ 反射})$$

$$u-16w=15 \quad (\mathbf{g}_{10 \cdot 11} \text{ 反射})$$

という式が成り立ち、

この連立方程式を解くことにより、 $\mathbf{b}=[\cdot 11 \cdot 1]$ を得た。4 指数表記を用いると $\mathbf{b}=[\cdot 110 \cdot 1]$ となる。

つまり L 転位 (リークが大きい転位) は、[0001]成分に加え、 $\langle 1 \cdot 100 \rangle$ 成分を持っていることになる。

このように、[1-100]刃状成分を持つタイプの貫通らせん転位 (TD) は、今回、その存在が初めて確認されたといって良い。

貫通らせん転位のバーガースベクトル[0001]に複合する刃状成分は、今まで $1/3\langle 11 \cdot 20 \rangle$ とされてきたが、 $\langle 1 \cdot 100 \rangle$ の複合転位は今まで報告がない。しかも、リークに大きく影響する極めて重要な結果を得ている。確実にその方位を確認するために、次に平面での高分解能 TEM 観察を行った。

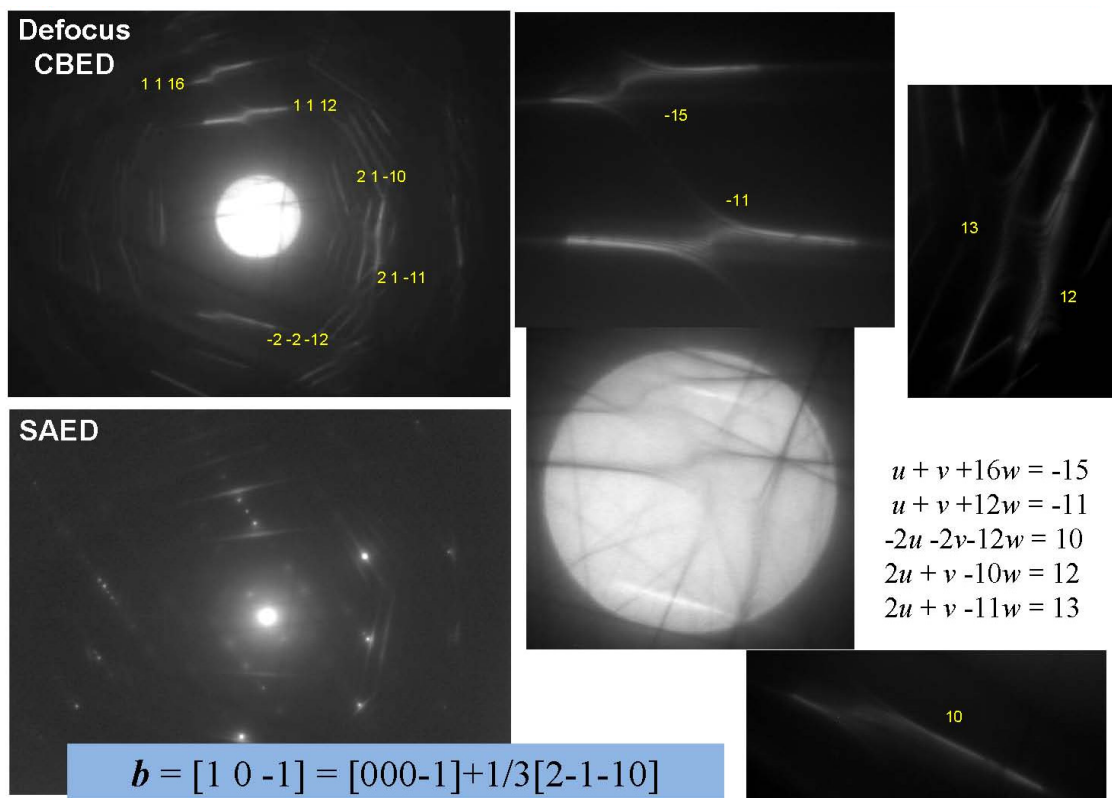


図 4-16. nL 転位の LACBED 回折像

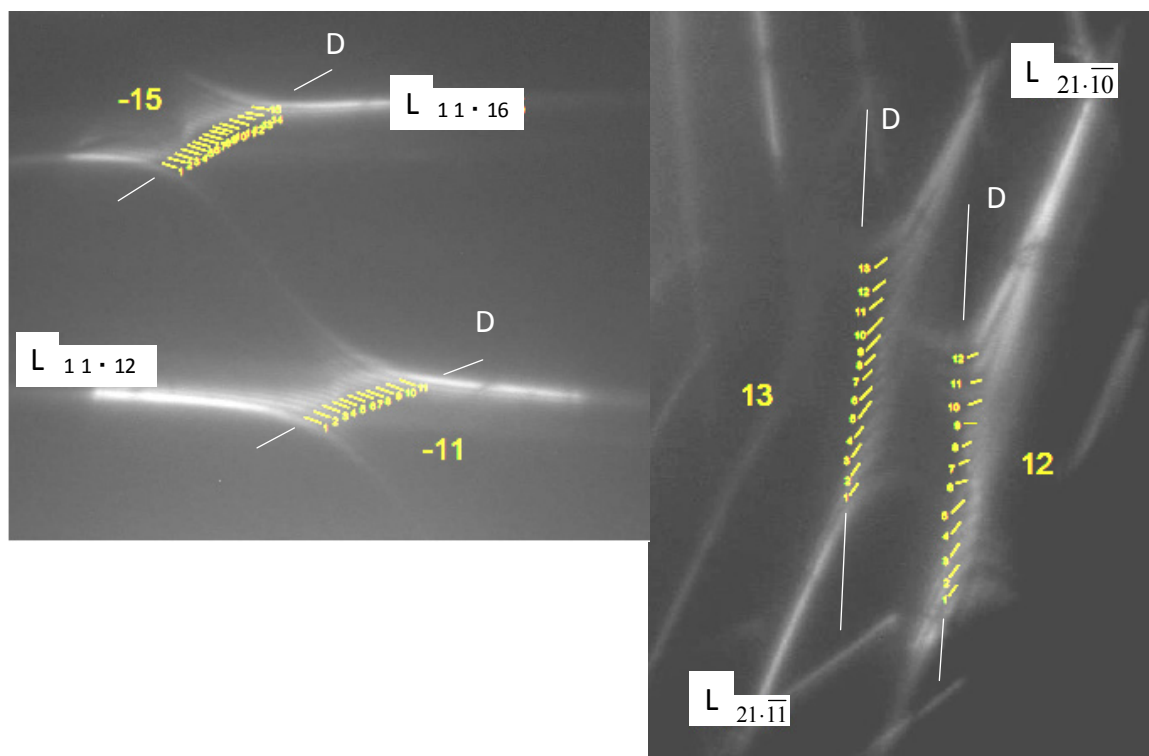


図 4-17. nL 転位の HOLZ 線の観察

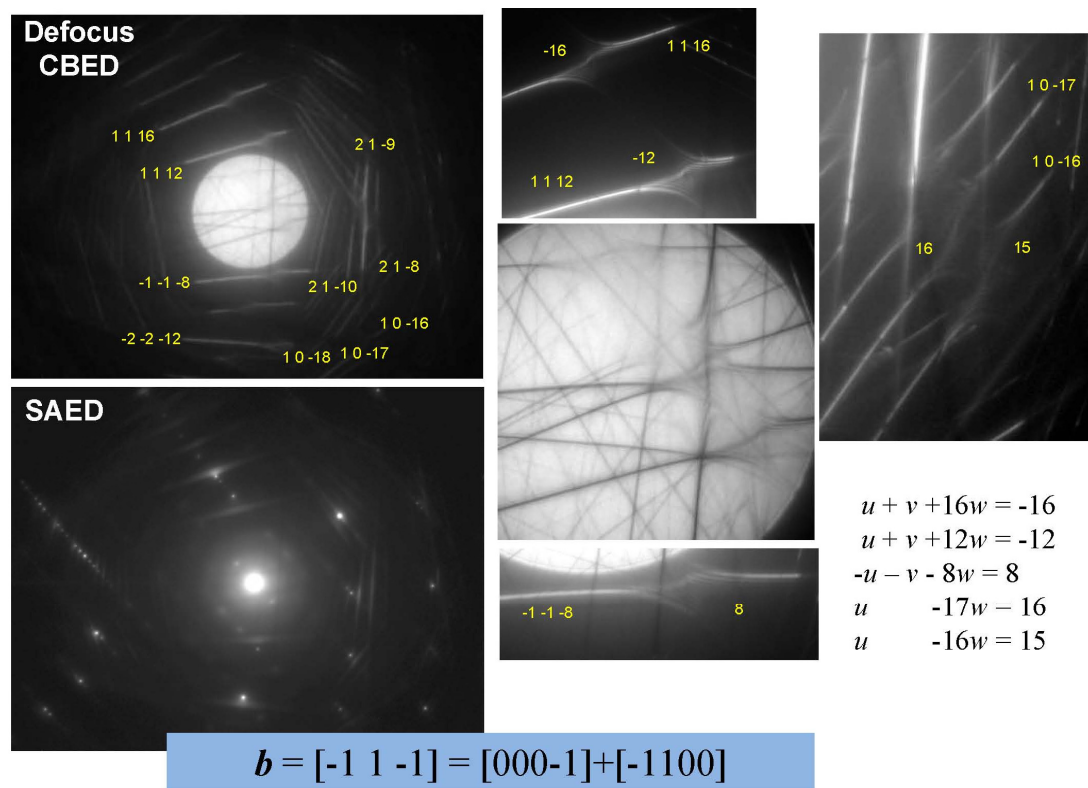


図 4-18. L 転位の LACBED 回折像

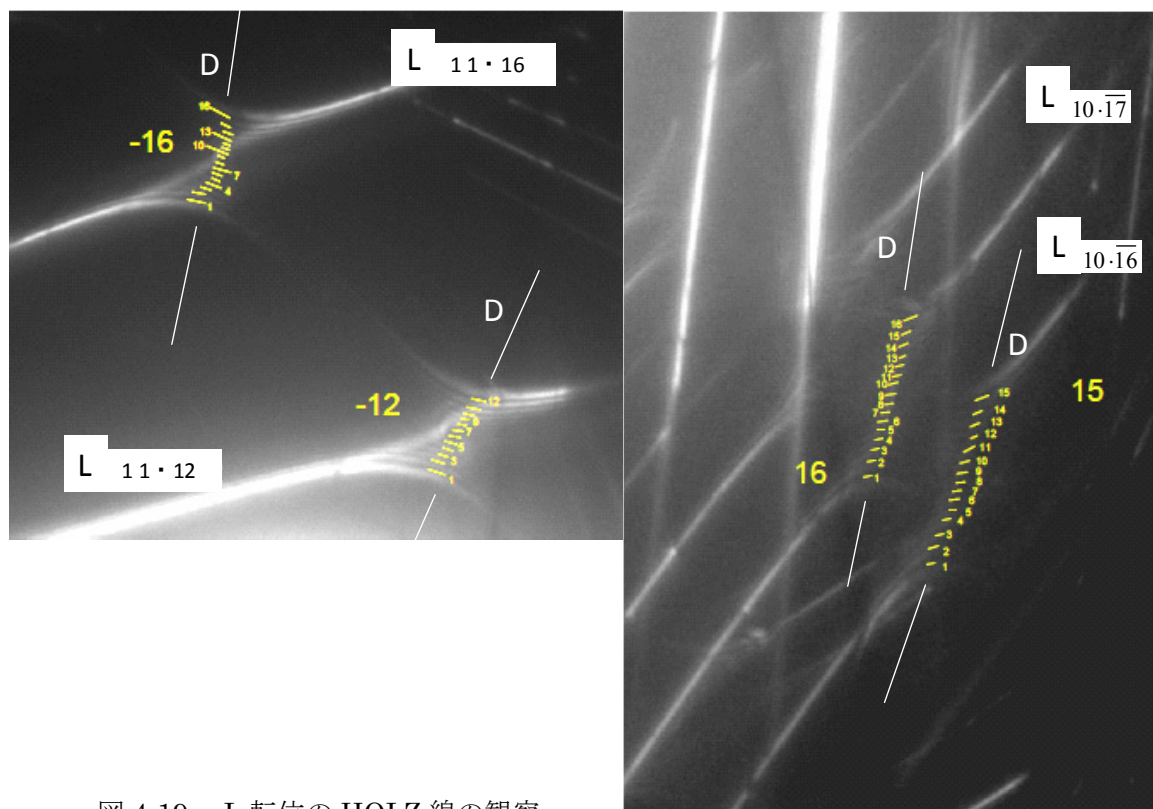


図 4-19. L 転位の HOLZ 線の観察

4-2-3. 平面 TEM による観察結果

LACBED の結果を確認するために、平面観察用の試料を用いて平面観察を行った。試料は基底面（0001）に対してほぼ平行になるようにした。図 4-21 と図 4-22 はそれぞれ **nL** 転位および **L** 転位のコントラスト試験の結果である。ここで貫通らせん転位は線分のコントラストとして観察されている。これは試料が（0001）に平行であるのに対して、貫通らせん転位が **c** 軸に対して傾斜しており、その透過投影像を観測するため線分となる。（0001）面内の **g** ベクトルを変えて、見えなくなる（見えにくくなる）方位を観察することにより歪みの方向を確認する。

第一にわかることは、ほとんど全ての反射において、使われている反射 \mathbf{g} が (0001) 面内にあるにもかかわらず、 nL および L 転位が強く観測されているのが一見してわかる。 $\mathbf{b}=[0001]$ ならば、(0001) 面内のいずれかの \mathbf{g} 反射により、perfect に $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ が成立し、完全に見えなくなる。その場合、完全な pure 貫通らせん転位 (TSD) といえる。

この場合、(0001) 面から少し傾斜しており、Eshelby twist [シェルビー捻れ] により、白黒のコントラストだけが現れる。もちろん、 nL 転位も L 転位も pure ならせん転位ではないとも言い切れない。

図 4-21 と図 4-22 をよく観察してみると、 $\mathbf{g}=10\cdot10$ で nL 転位が消え（図 4-21）、 $\mathbf{g}=11\cdot20$ で L 転位が消える（図 4-22）。このことは、 \mathbf{g} とは垂直な方向の成分を持つことになるので、 nL 転位の \mathbf{b} は $[1\cdot210]$ に平行な成分を持ち、 L 転位の \mathbf{b} は $[1\cdot100]$ に平行な成分を持つことを示している。これらは LACBED の結果と一致しており、 nL 転位および L 転位の \mathbf{b} はそれぞれ 3 指数表記で $[-10\cdot1]$ と $[-11\cdot1]$ であることを示している。

第2に、転位の投影像が点でなくて線であり、電子ビームの入射方向 \mathbf{B} がほぼ[0001]方向に平行であるので、転位は[0001]方向に平行ではないし、 \mathbf{g} ベクトルと線分の方向をみても、 \mathbf{b} と転位の方向が一致していないと言える。

平面観察においては、**nL** 転位（リークしないピットの観測）**2** 点、**L** 転位（リークするピットの観測）**2** 点についても同様な結果が得られており、リークには **c** 軸垂直成分が非常に強い相関で関わっていることは、先の **LACBED** の結果も合わせ確実である。

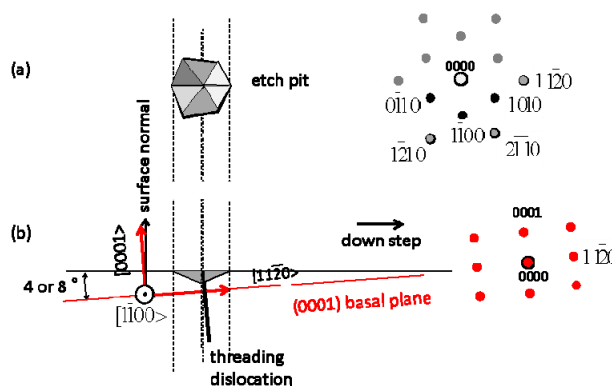
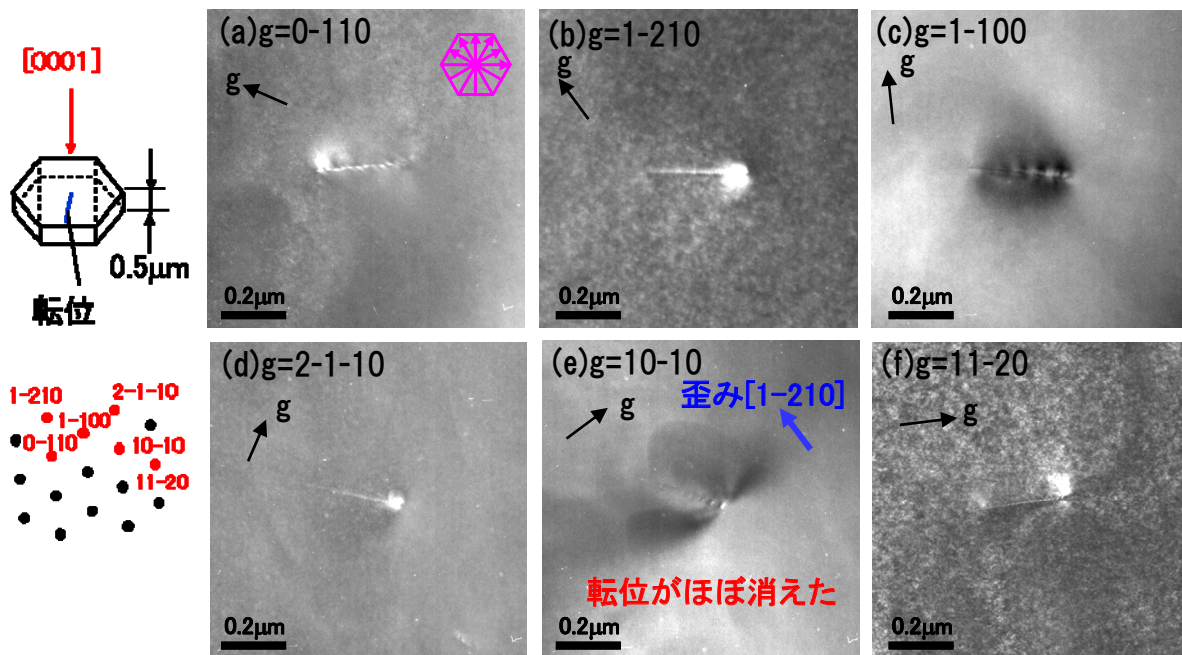


図 4-20. ピット断面と平面観察の方位

- ◆リークの大きいらせん転位の歪は、 $b=[0001]+ \langle 1-100 \rangle$ を持つ
- ◆リークの少ないらせん転位の歪は、 $b=[0001]+ 1/3 \langle 11-20 \rangle$ を持つ

上記の結果は、二つの意味で新しい知見の発見であると言える。一つは、貫通らせん転位のc軸垂直成分は、いままでDudley^{7,8)} JFCC¹⁶⁾などからの報告はあったが、<1-100>成分の存在は、今回、初めて明らかにされた。二つ目は、それらがデバイスリーク特性と強い相関を持っており、かつ貫通らせん転位の微細構造に関連付けられたのも初めての知見である。¹⁷⁾

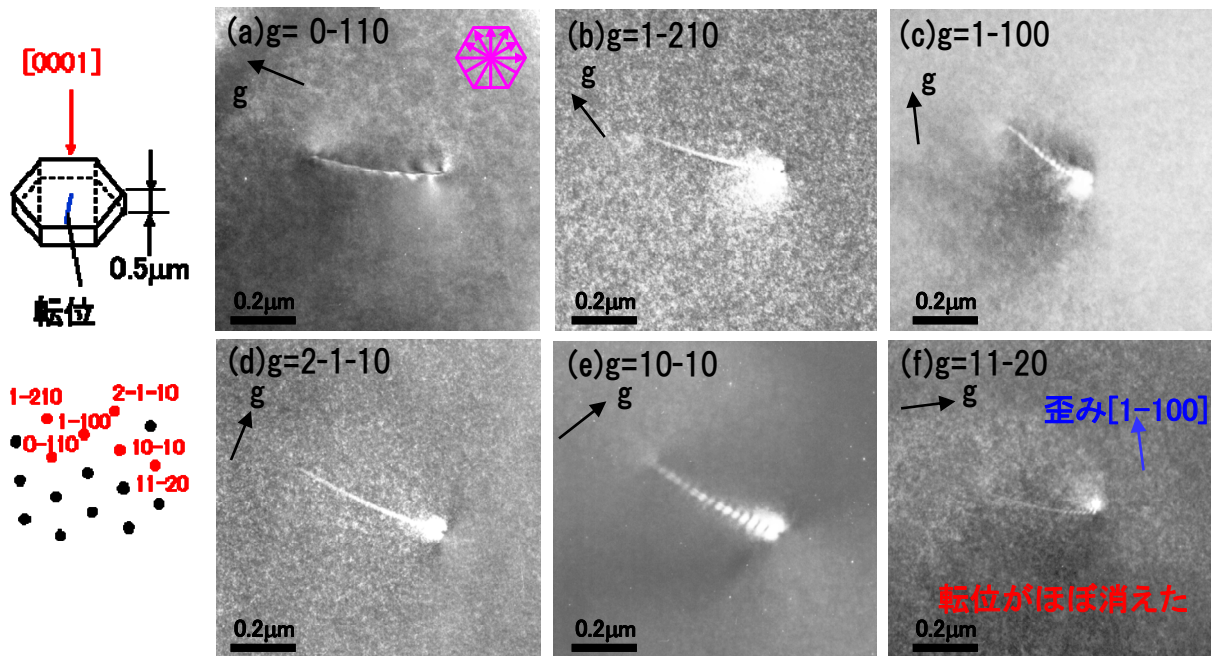
リーク無しの貫通らせん転位(nL転位)の解析



基底面内方向の歪みは $\langle 11-20 \rangle$ 方向

図 4-21. nL 転位の平面 TEM 観察

リークする貫通らせん転位(L転位)の解析



基底面内方向の歪みは $\langle 1-100 \rangle$ 方向

図 4-22. L 転位の平面 TEM 観察

4-2-4. 電子線ウィークビーム法による転位構造の微細観察

前項で、貫通らせん転位の微細構造（歪みの方向、大きさ）が pn 接合リークに大きく関連していることを明らかにしたが、その構造がリークにどのように影響するのかわ、名古屋大学の 1000KV 高分解能 TEM で観察した。まず nL 転位と L 転位についての断面観察結果を図 4-23 (a) (b) (c) (d) に示す。

(a) (b) は nL 転位の (1-100) 面の電子線入射、それぞれ $g=[0004]$ 回折、 $g=[11-20]$ 回折を示しているが、エッチピットの下に転位線としてコントラストが観測されており、前述の $b=[0001]+1/3<11-20>$ が観察されている。(c) (d) は L 転位について同様に [1-100] 面の電子線入射、それぞれ $g=[0004]$ 回折、 $g=[11-20]$ 回折を示している。大きくえぐれた特異ピットから下方に転位線コントラストが見え、これも前述の $b=[0001]+<1-100>$ が観察された。共に [0001] 方向に加え、c 軸垂直成分を持つ、複合転位である。

次に、今回異なっている転位の刃状成分の微細構造を観察するために電子線ウィークビーム法を用いてそれぞれの転位を観察した。図 4-24 (a) (b) と図 4-25 (a) (b) はそれぞれ、nL 転位と L 転位の $g=11-20$ 回折、 $g=0004$ 回折結果を示す。

(図 4-24 (a) (b) が刃状成分の高分解能 TEM 像は特に変化は無い)

ところが、図 4-25 (a) (b) については、共に 2 本の転位が観測された。これは現在の常識とは外れた観測結果である。いままで、バーガースベクトル $2c$ の貫通らせん転位が $1c$ のペアであるなどの報告はあるが、LACBED で $1c$ を確実に確認した貫通らせん転位が 2 本に分解されているとは考えにくく、再度、切り出し面方位を (11-20) 面にして観察したが、やはり 2 本に分解されていた。

コントラストが 2 本に分解して観測される可能性としては、転位双極子の可能性もある。そこで、 $g=0004$ と $g=000-4$ と g ベクトルを反転させて観察した。結果を図 4-26 に示す。転位双極子の場合、 g ベクトルを反転させると間隔に変化を起こすのだが、図 4-26 からわかるようにコントラストの反転はあるものの、その間隔は一定である。コントラストの強弱が反転し、間隔が変わらないことから、これらの 2 本の転位は、転位双極子ではなく 2 本の同一符号のバーガースベクトルを持つ部分転位からなる拡張転位であると結論づけた^{17) 18)}。

TEM 観察の結果からは、2 本の部分転位に分解された拡張転位であることは確実のようであるが、「貫通らせん転位は全て分解されているのか」、「イオン注入したことにより分解したのか」の疑問が生じる。そこでイオン注入していない試料 (Asdepo 試料) のエッチピット部分を同様に TEM 観察した。ここでは詳しく述べないが、ピットの形状により貫通らせん転位、刃状転位はおおたか区別できる。但し、リークする・しないの判別はできない。したがって、複数本の TEM 観察をした。図 4-27 はそのうちの 2 本の断面観察結果を示す。図 4-28 は平面観察結果を示す。

nL 転位、L 転位と同様に 2 本に分離しているのが観察された。図 4-27 のらせん転位 2 は $g=1-100$ 回折で消失していることから $b=[11-20]$ であることがわかる。また、図 4-28 はらせん転位 1 の平面 TEM 観察結果であるが、 $g=2-1-10$ で転位が消失していることから、 $b=[0-110]$ であることがわかる。このように、イオン注入していない asdepo 結晶においても、バーガースベクトルの刃状成分として $<11-20>$ 方向成分と、 $<1-100>$ 方向成分の存在が確認された。

その後、ウィークビーム法で観測した 28 本の貫通らせん転位中 25 本が 2 本に分解されていた。(残り 3 本については試料が厚いなどの理由で 2 本への分解は確認できなかった) したがって SiC のらせん転位は、ほぼ全て 2 本の部分転位に分解されている可能性が極めて高いと考えられる。SiC らせん転位の $<0001>$ 方向 $1c$ バーガースベクトルは $4H\text{-SiC}$ の場合 1.008 nm であり、 $6H\text{-SiC}$ にいたっては 1.512 nm とシリコンに比べ非常に大きい。1 本のままでは転位中心付近の歪を緩和しきれず分解する

のでは確実と考えられる。本件は、極めて新しい知見であり、次節でその微細構造をシミュレーションも踏まえて慎重に議論する。

以上のことをまとめると、

- ◆ 貫通らせん転位は $[0001]$ に加え $\langle 11\cdot 20 \rangle$ 成分と $\langle 1\cdot 100 \rangle$ 成分を持つものがある。
- ◆ $\langle 1\cdot 100 \rangle$ 成分を複合する貫通らせん転位はイオン注入によりリークを引き起こす。
- ◆ $\langle 11\cdot 20 \rangle$ 成分を複合する貫通らせん転位は、イオン注入してもリークへの影響は少ない。
- ◆ SiC の貫通らせん転位は 2 本の部分転位に分かれる拡張転位である。

①らせん転位の構造:c軸成分 $[0001]$ に加え、

$[1\cdot 100]$ を伴う転位 と $1/3[11\cdot 20]$ を伴う転位が存在する

②イオン注入をした場合のリーク有り無しの転位構造

:リークするらせんは $B=[0001]+[1\cdot 100]$

:リークしないらせんは $B=[0001]+[11\cdot 20]$

表4-1. 転位構造とリークの関係

転位構造 (a成分の異なる)	$B=[0001]+[1\cdot 100]$	$B=[0001]+1/3[11\cdot 20]$
高濃度イオン注入 の影響	リークする	リークしない
低濃度イオン注入 の影響	リークしない	リークしない

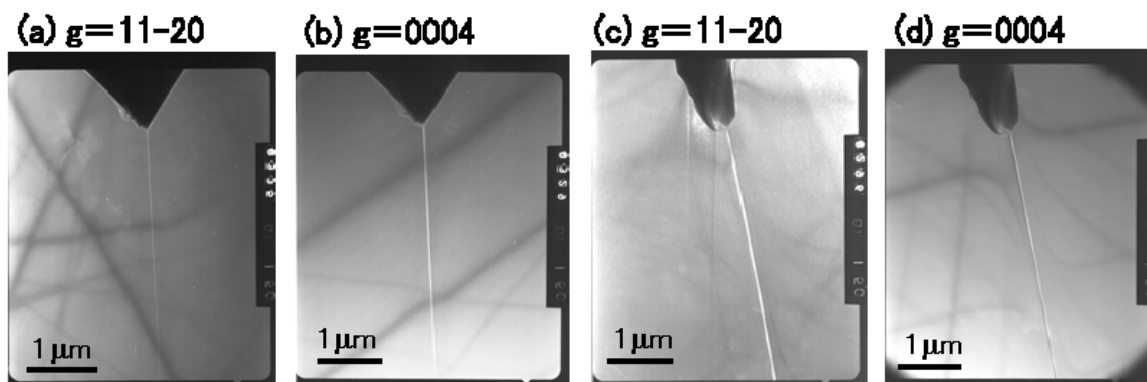


図 4-23. nL 転位と L 転位の断面 TEM 観察(暗視野法)

それぞれ[1-100]入射、(a) はリークのない転位の $g=11-20$ 回折像、(b) は $g=0004$ 回折像、(c) はリークのある転位の $g=11-20$ 回折像、(d) は $g=0004$ 回折像

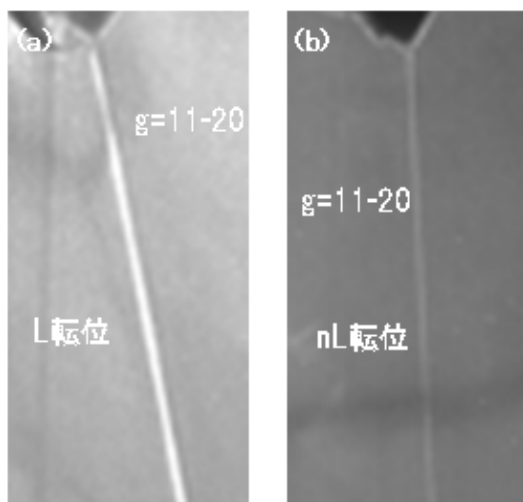


図4-24. nL転位のウィークビーム法による断面観察

[1-100]入射、 $g=11-20$ 回折(a)L転位の断面、
(b)nL転位の断面

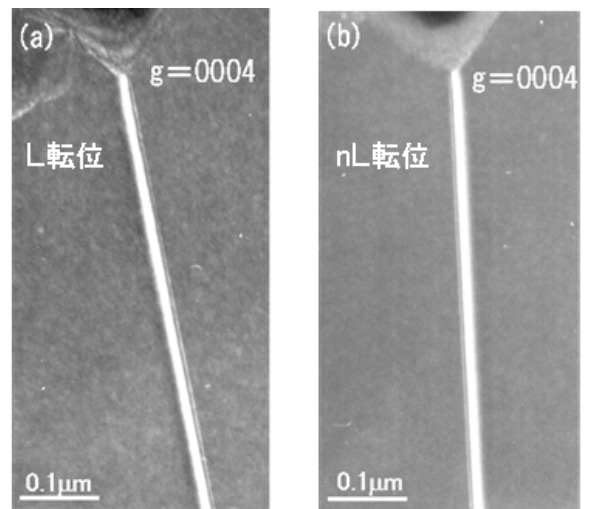


図4-25. L転位のウィークビーム法による断面観察

[1-100]入射、 $g=0004$ 回折(a)L転位の断面、
(b)nL転位の断面

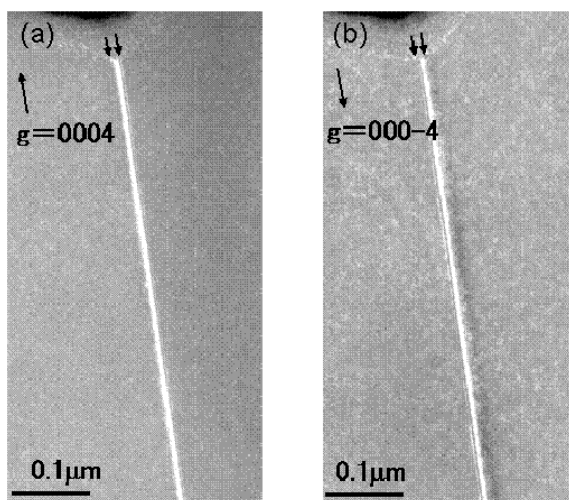
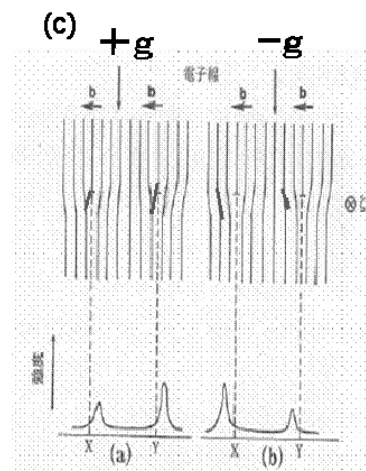


図4-26. g ベクトルの符号を変えて観察

[1-100]入射、 $g=\pm 0004$ で回折した結果、共に 2 本に分裂しており、コントラストが反転していることから、2 本のらせん転位は[0001]方向の同じ符号を持つ



参考文献:
坂公藤 著「結晶電子顕微鏡学」
内田老鶴園

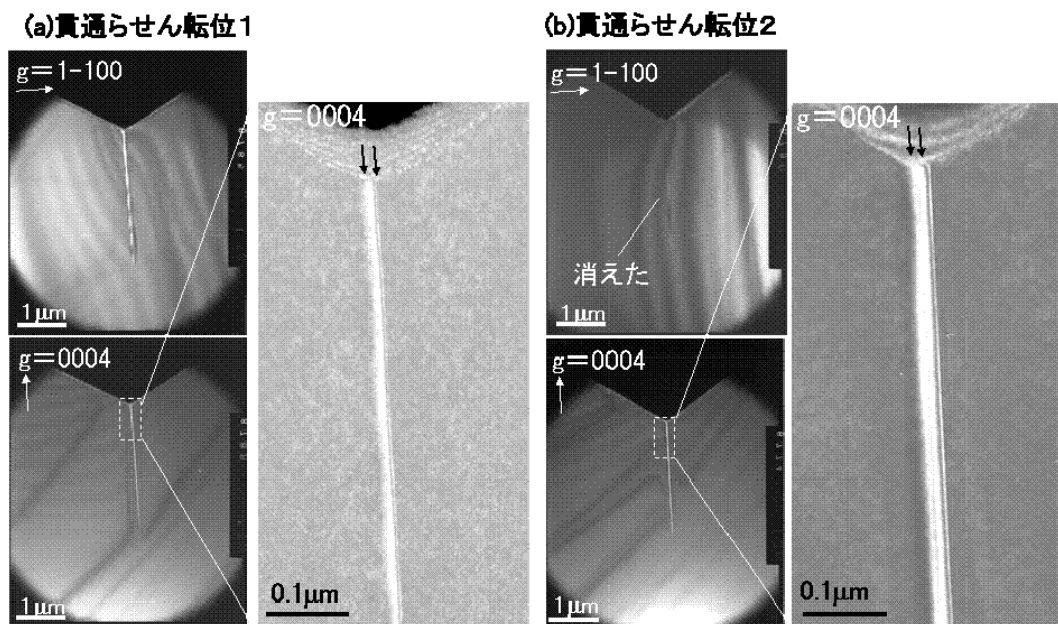


図4-27. Asdepo膜中のらせん転位の断面ウィークビーム観察
(a)(b)共に2本に分裂、転位2については $g=1-100$ で消失したことからバーガースペクトルは $\langle 11-20 \rangle$ 方向であることがわかる

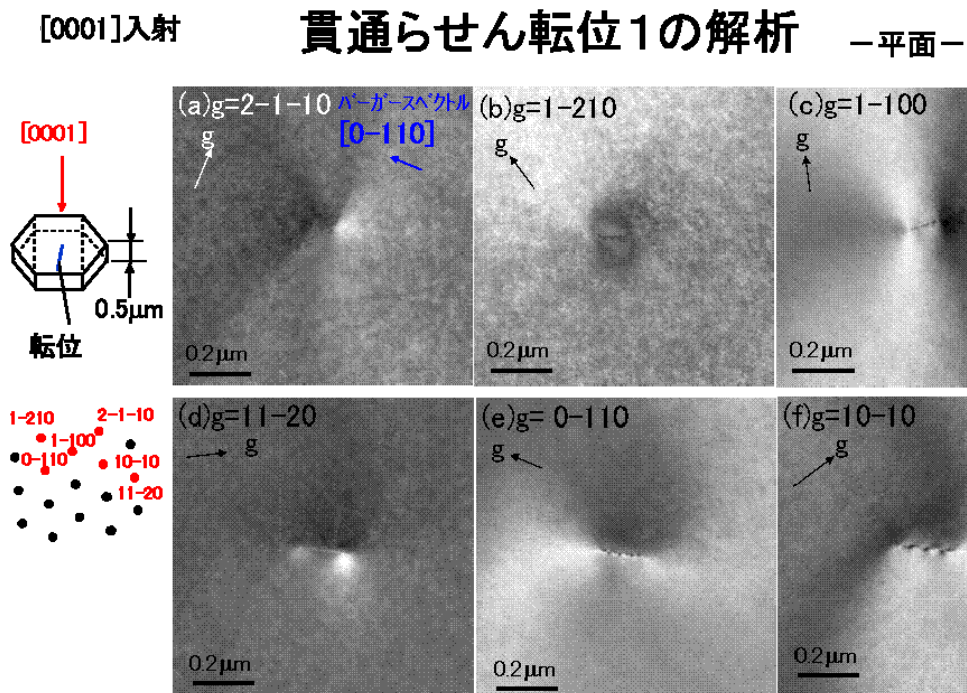


図 4-28. Asdepo 膜中の貫通らせん転位 1 の平面 TEM 観察

4-3 転位分解の考察

前節では、以下に示す非常に興味深い 2 つの新たな知見が得られた。

- ◆SiC の貫通らせん転位のバーガースベクトルとして初めて $[1\cdot100]$ 刃状成分を確認し、それがデバイスリークに深い影響を持つこと。
- ◆今まで 1 本と考えられていた 4H-SiC の 1c バーガースベクトルを持つ貫通らせん転位は、実は 2 本の部分転位に分解されていること。

1 本と思われていた貫通らせん転位が 2 本の部分転位に分かれているとすると、構造的な疑問だけでも、以下のようにいろいろ生じてくる。

- ①なぜ 2 本なのか、3 本、4 本の可能性は無いのか？
 - ②バーガースベクトルの分解は $1/2c+1/2c$ なのか？ $1/4c+3/4c$ なのか？
 - ③分解による不整合面（2 本のらせんの間の部分）が刃状成分の原因なのか？
（前節で確認された a 成分（刃状成分）は 2 本のどの部分から発生しているのか）
 - ④2 本のらせん転位の位置的な規則性（配置）はあるのか？
 - ⑤4H-SiC の 1c らせん転位が 2 本なら 1.5 倍の **b** を持つ 6H-SiC はどうか？
 - ⑥バーガースベクトルは、どの程度の大きさまでバルク状態を許容できるのか？
 - ⑦らせん転位の中心は、ナノパイプとして数原子の中空状態ではないのか？
- などなど、様々な疑問が生じてくる。

本節では、これらの疑問に答える観点で議論する。

4-3-1 分解されたらせん転位の構造的考察

(i) バーガースベクトルの分解

4H-SiC は 4 層の原子層周期によって構成されており、らせん転位は、その転位芯を一周すると 4 層分の原子のずれを生じる。図 4-29 はらせん転位の分解の模式図を示している。分解を考えると図のように 2 分割、あるいは 4 分割が考えられる。今回観察されたらせん転位は 2 本であるので、

(a) $1/2c+1/2c$ と、(b) $1/4c+3/4c$ の二通りが考えられる。フランクの法則^{19,20}から考えると

$b^2 > b_1^2 + b_2^2$ が成り立てば分割した方がエネルギー的には安定となる。1 層を単位格子の長さ a

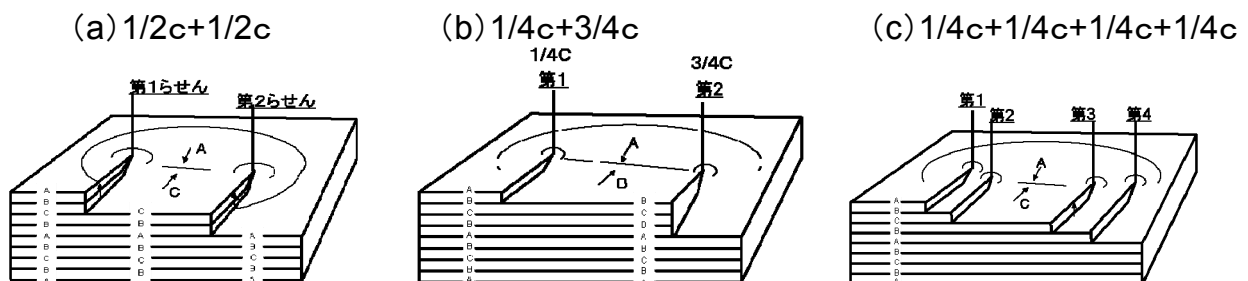


図 4-29. バーガースベクトル分解の模式図

とすれば $c^2 = (4\sqrt{2}/3)^2 = 32/3a^2 = 10.7a^2$ 、 $(1/2c)^2 = (2\sqrt{2}/3)^2 = 8/3a^2 = 2.67a^2$ となり、

$b^2 > b_1^2 + b_2^2$ が成立することから、分割する方が安定となる。1/4c+3/4c の場合も、

同様に $\mathbf{b}^2 > \mathbf{b}_1^2 + \mathbf{b}_2^2$ が成立する。しかし SiC の場合、 c 軸方向に周期的な原子配置の制約があり、単純に直交座標での計算は成り立たない。さらに、その周期的な制約は、図 4-29 に示すように 2 つの転位間に A-C サイト、あるいは A-B サイトといった不整合を形成する。1 c の場合は 1 周で元の位置 (サイト) に戻るが、分割された場合は、その周期的制約から必ずどこかで不整合が生じる。図 4-29 は、4H-SiC の c 軸方向の原子配列周期を示したものである。図の左端の ABCBABC \cdots は、基本となる周期を示している。基本周期から 1 層 (1 原子) ずらした場合 (1/4 c)、2 層 (2 原子) ずらした場合 (1/2 c) \cdots を示している。ここからわかるように 4H-SiC は ABCBABC \cdots の周期であるため、2 回に 1 回は B サイトに配置される。従って、1 層ずれ (1/4 c)、3 層ずれ (3/4 c) と比べ、2 層ずれ (1/2 c) は 2 回に 1 回は B サイトが一致する。常識的には、2 層ずれがエネルギー的には安定であり、1/2 c + 1/2 c に分解されていると考えるのが妥当であると考えられるが、エネルギー的な安定性を議論する場合は、単純にフランクの法則では判断は出来ない。不整合エネルギーまで考慮したシミュレーションについては次節で議論する。

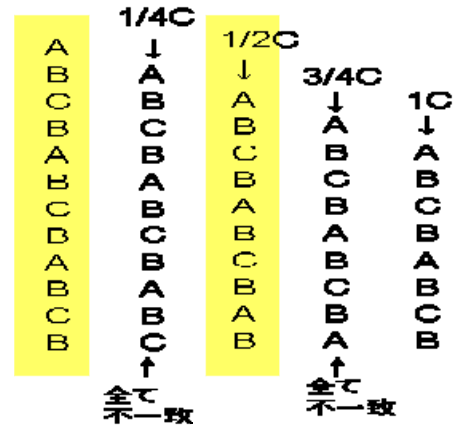


図 4-30. 4H-SiC の断面方向の周期ずれ

らせん転位のバーガスベクトルがどのように分解されているかは、今後のデバイスへの影響の議論を進める上で非常に重要であるが、現状の技術では実験的に確認することは出来ない。TEM 観察においても間隔が 10nm 程度と非常に狭く、LACBED 法では原理的に個々のらせん転位のバーガスベクトルを定量化することは難しい。したがって、結晶学的な分解の可能性を考察した。考察は nL 転位と L 転位が基本となる $\mathbf{b}=[0001]$ に加え、それぞれ刃状成分である $\mathbf{b}=1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と $\mathbf{b}=\langle 1\bar{1}00 \rangle$ を伴っていることを周期的制約条件を踏まえて行った。それぞれ 1/2 c + 1/2 c 、1/4 c + 3/4 c に分解する場合に関してフランクの法則を当てはめ、その安定性を計算した。

図 4-31 は L 転位 ($\mathbf{b}=[0001]+\langle 1\bar{1}00 \rangle$) を 3 次元的な正四面体モデル (テトラヘドロン格子モデル) で模式的に表現したものである。正四面体の頂点部分に Si が配置し、正四面体の中心部分にカーボンが配置されたと定義する。議論に当たっては、頂点だけを考えればよい。今回は頂点に Si が配置したと想定した。

正四面体の頂点が 4H-SiC の A、B、C それぞれのサイトを示している。ABCBABC \cdots の順で配置されている。原点を O (000)、原点の 4 層上の同一原子サイトを O_s としている。図 4-31 は L 転位なので原点 O から A'_4 へ至ることになる。 $O_s \Rightarrow A'_4$ が $\mathbf{b}=[1\bar{1}00]$ である。図 4-31 では 1/2 c + 1/2 c に分解した場合を考える。従って、二つに分解するルートは 2 層目の C サイトを経由して終点 A'_4 に至る必要がある。この場合、C サイトの経由地として C_2 と C'_2 の二つのルートが考えられる。ここで図中の C_2 、 C'_2 等の添え数字は、上下位置関係をわかりやすくするため、原点からの層数を示した。B サイトは 1、C サイトは 2、次の B サイトは 3、1 周期上の A サイトは 4 とした。

図 4-32 は刃状成分をイメージしやすいように図 4-31 を c 軸方向から見た図である。図 4-32 では、周期をイメージしやすいように ABCB 周期の上下を逆にしてある。つまり図 4-32 では上から下に至るベクトルを考えればよい。以後の議論は、図 4-32 と同様な図面を使用する。図 4-31 では、O から A'_4 へのルートは、 $O \Rightarrow C'_2 \Rightarrow A'_4$ が最短と考えられるが $O \Rightarrow C_2 \Rightarrow A'_4$ も可能性がある。

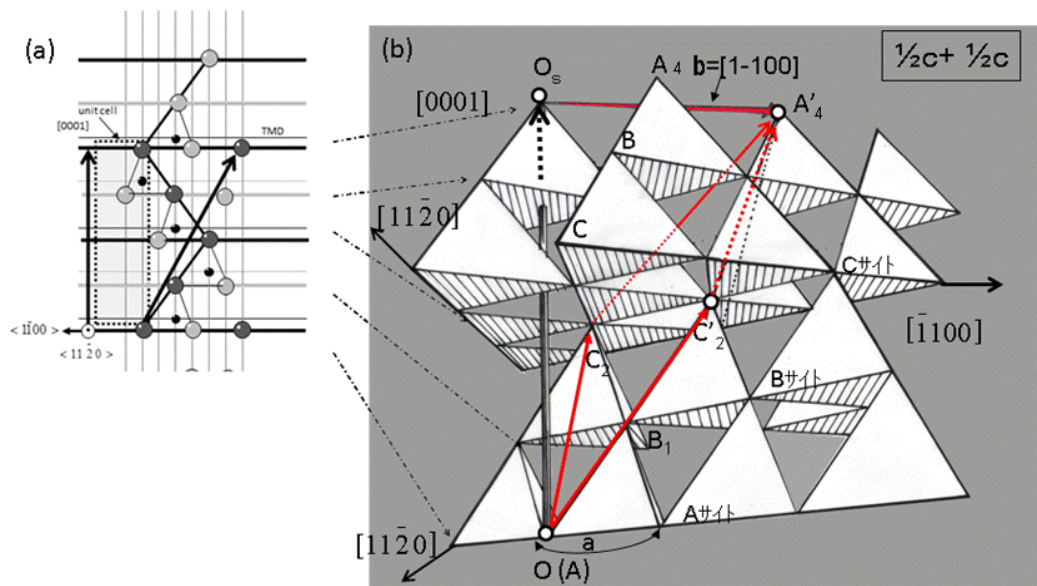


図 4-31. L 転位のバーガースベクトル分解

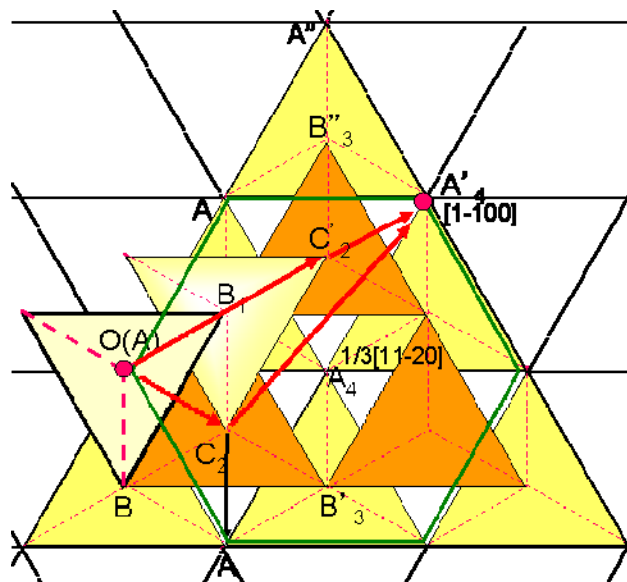


図 4-32. L 転位のバーガースベクトル刃状成分の分解図
 $\frac{1}{2}c + \frac{1}{2}c$ 分解、 $b=[1-100]$

以下、L 転位、nL 転位のバーガースベクトルが分解する経路を議論するが、まず、そのベクトルを以下のように定義する。

L 転位が分解するときのベクトル分解 $\mathbf{b}_T^L \Rightarrow \mathbf{b}_{p1}^L + \mathbf{b}_{p2}^L$

nL 転位が分解する時のベクトル分解 $\mathbf{b}_T^{nL} \Rightarrow \mathbf{b}_{p1}^{nL} + \mathbf{b}_{p2}^{nL}$

ここで、 \mathbf{b}_T^L と \mathbf{b}_T^{nL} はそれぞれ nL 転位と L 転位のトータルバーガースベクトルを示す。

\mathbf{b}_{p1}^L と \mathbf{b}_{p2}^L は L 転位のそれぞれの部分転位を示す。

\mathbf{b}_{p1}^{nL} と \mathbf{b}_{p2}^{nL} は nL 転位のそれぞれの部分転位を示す。

ここで重要なことは、分解するためにはフランクの部分転位則が成り立っていないといけないことである (19,20)。

$$b_T^2 \geq b_{p1}^2 + b_{p2}^2 \quad \text{----- (4-1 式)}$$

まず、はじめに図 4-31 の L 転位 ($\mathbf{b}=[0001]+\langle 1\bar{1}00 \rangle$) を考える

L 転位のバーガースベクトル \mathbf{b}_T^L が $1/2 c$ に分解するということは、図 4-31 (b) で、 $O \Rightarrow A'$ のルートは、明らかに $O \Rightarrow C \Rightarrow A'$ となる、図 4-32 の平面図で考えると方向が良くわかる。

したがって、フランクの式を以下のように満たしている

$$OA'_4 = OC'_2 + C'_2A'_4 \quad \text{----- (4-2 式)}$$

ベクトルとして表すと $[0001] + \langle 1\bar{1}00 \rangle \Rightarrow 1/2[0001] + 2/3\langle 1\bar{1}00 \rangle + 1/2[0001] + 1/3\langle 1\bar{1}00 \rangle$

$$OA'_4 = OC_2 + C_2A'_4 \quad \text{----- (4-3 式)}$$

ベクトルとして表すと $[0001] + \langle 1\bar{1}00 \rangle \Rightarrow 1/2[0001] + 1/3\langle 1\bar{1}00 \rangle + 1/2[0001] + 1/3\langle \bar{3}210 \rangle$

このケースでの、フランクの部分転位則は以下のように成立している。

(4-2 式) 式の場合

$$(\mathbf{b}_T^L)^2 \Rightarrow c^2 + 4a^2 = 10.7a^2 + 4a^2 = 14.7a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p1}^L)^2 \Rightarrow 4a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p2}^L)^2 \Rightarrow 3a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p1}^L)^2 + (\mathbf{b}_{p2}^L)^2 = 7a^2$$

$$\text{従って } (\mathbf{b}_T^L)^2 > (\mathbf{b}_{p1}^L)^2 + (\mathbf{b}_{p2}^L)^2$$

(4-3 式) 式の場合

$$(\mathbf{b}_T^L)^2 \Rightarrow c^2 + 4a^2 = 10.7a^2 + 4a^2 = 14.7a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p1}^L)^2 \Rightarrow 3a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p2}^L)^2 \Rightarrow 5a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p1}^L)^2 + (\mathbf{b}_{p2}^L)^2 = 8a^2$$

$$\text{従って } (\mathbf{b}_T^L)^2 > (\mathbf{b}_{p1}^L)^2 + (\mathbf{b}_{p2}^L)^2$$

以上の議論から推定される、部分転位のバーガースベクトルは図 4-33 のように示される。

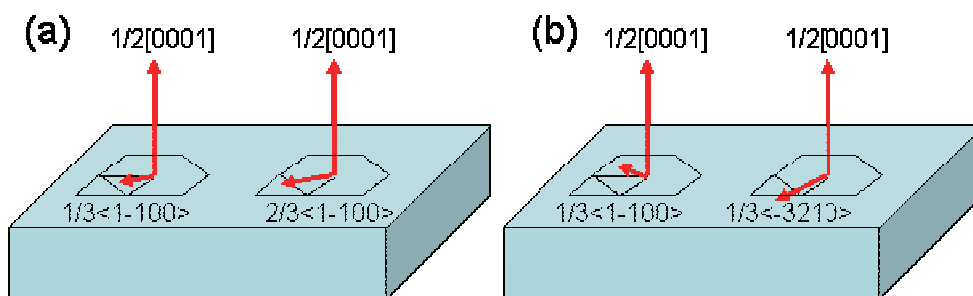


図 4-33. 分解した転位のバーガースベクトルのイメージ

次に、nL 転位について考えてみる。図 4-34、図 4-35 にルートを示した。

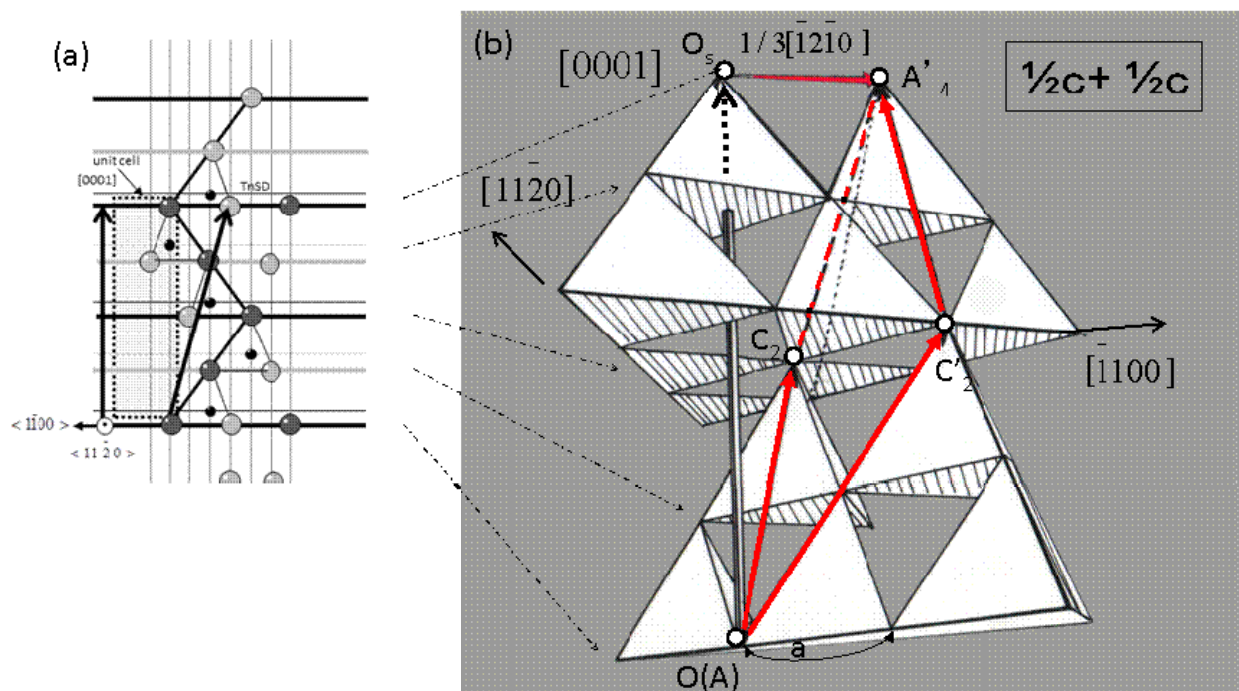


図 4-34. nL 転位のバーガースベクトル分解

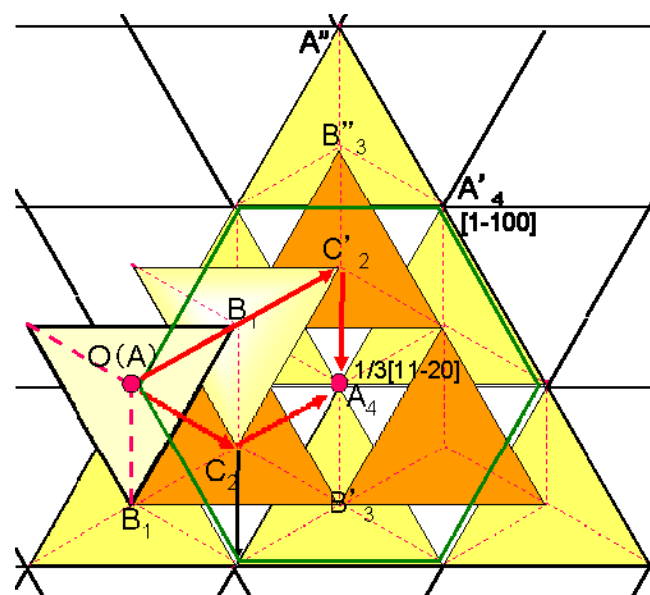


図 4-35. nL 転位のバーガースベクトル刃状成分の分解図
 $\frac{1}{2}c + \frac{1}{2}c$ 分解、 $b = \frac{1}{3}\langle 1-100 \rangle$

nL 転位の場合も、二つのルートが考えられる。 $O \Rightarrow C'_2 \Rightarrow A'_4$ と $O \Rightarrow C_2 \Rightarrow A'_4$ である。図 4-35 からは C'_2 の経路は一見遠回りのように思えるが、図 4-34 を見ればそれほど差は無いことがわかる。（六方晶の場合、立方晶イメージが邪魔をする）

フランクの式は

$$\mathbf{OA}_4 = \mathbf{OC}'_2 + \mathbf{C}'_2 \mathbf{A}_4 \quad \text{----- (4-4 式)}$$

ベクトルとして表すと $[0001] + 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle \Rightarrow 1/2[0001] + 2/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle + 1/2[0001] + 1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$

$$\mathbf{OA}_4 = \mathbf{OC}_2 + \mathbf{C}_2 \mathbf{A}_4 \quad \text{----- (4-5 式)}$$

ベクトルとして表すと $[0001] + 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle \Rightarrow 1/2[0001] + 1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle + 1/2[0001] + 1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$

(4-4 式) の分解をする場合、上記 L 転位の時と同様に

$$(\mathbf{b}_{T^{nL}})^2 \Rightarrow c^2 + a^2 = 10.7a^2 + a^2 = 11.7a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p1^{nL}})^2 \Rightarrow 4a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p2^{nL}})^2 \Rightarrow 3a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p1^{nL}})^2 + (\mathbf{b}_{p2^{nL}})^2 = 7a^2$$

$$\text{従って } (\mathbf{b}_{T^{nL}})^2 > (\mathbf{b}_{p1^{nL}})^2 + (\mathbf{b}_{p2^{nL}})^2$$

(4-5 式) の分解をする場合、

$$(\mathbf{b}_{T^{nL}})^2 \Rightarrow c^2 + 4a^2 = 10.7a^2 + a^2 = 11.7a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p1^{nL}})^2 \Rightarrow 3a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p2^{nL}})^2 \Rightarrow 3a^2$$

$$(\mathbf{b}_{p1^{nL}})^2 + (\mathbf{b}_{p2^{nL}})^2 = 6a^2$$

$$\text{従って } (\mathbf{b}_{T^{nL}})^2 > (\mathbf{b}_{p1^{nL}})^2 + (\mathbf{b}_{p2^{nL}})^2$$

以上、L 転位も nL 転位も部分転位に分解することで、トータルエネルギーは減少し安定に存在することになる。

上記は、nL 転位と L 転位の $1/2 c + 1/2 c$ の計算例を示した。以下、全ての分解のパターンを計算した結果を示す。分解パターンを表 4-2 に示す。上記の分解は、いずれも A サイトを起点として考えたが、表 4-2(b) のように B サイトを起点とした分解が存在する。同様に $1/4 c + 3/4 c$ 分解、 $3/4 c + 1/4 c$ 分解においても B→B がある。これらを AA 系、BB 系と呼ぶ。ここで $1/4 c + 3/4 c$ については、格子の上方にずらして、分解するか下方にずらして分解するかの違いなので、表 4-2(e)(f) は表 4-2(c)(d) に含まれるということで省略する。

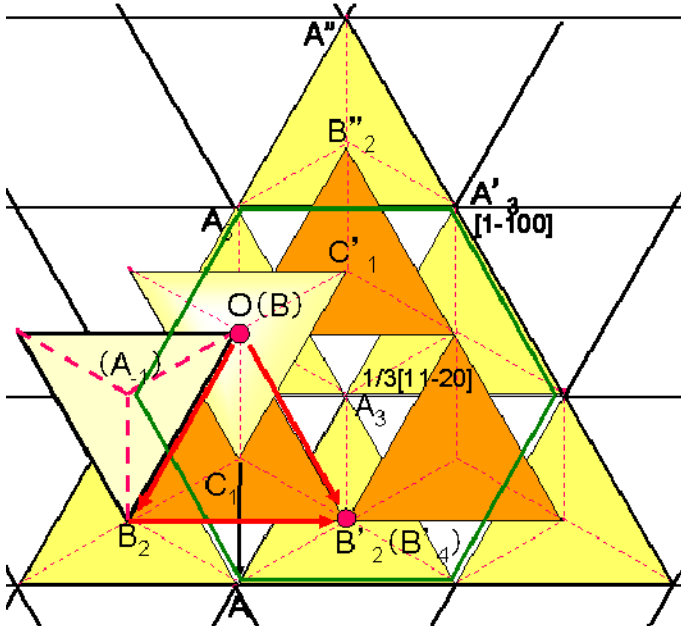
表 4-2. バーガースベクトル分解のパターン

$\frac{1}{2} c + \frac{1}{2} c$		$\frac{1}{4} c + \frac{3}{4} c$		$\frac{3}{4} c + \frac{1}{4} c$	
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
A→A	B→B	A→A	B→B	A→A	B→B

nL転位 $\frac{1}{2}c + \frac{1}{2}c$

$B \Rightarrow B_4$ 系

$B \Rightarrow B_2 \Rightarrow B_4$ 系



$$OB'_4 = OB_2 + B_2B'_4 = \frac{1}{3}[11-20] + \frac{1}{3}[11-20]$$

$$(OB_2)^2 = 8/3a^2 + a^2$$

$$(B_2B'_4)^2 = 8/3a^2 + a^2$$

$$(OB_2)^2 + (B_2B'_4)^2 = 8/3a^2 + a^2 + 8/3a^2 + a^2 = 7.33a^2$$

$$OB'_4 = OB'_2 + B'_2B'_4 = \frac{1}{3}[11-20] + 0$$

$$(OB'_2)^2 = 8/3a^2 + a^2$$

$$(B'_2B'_4)^2 = 8/3a^2$$

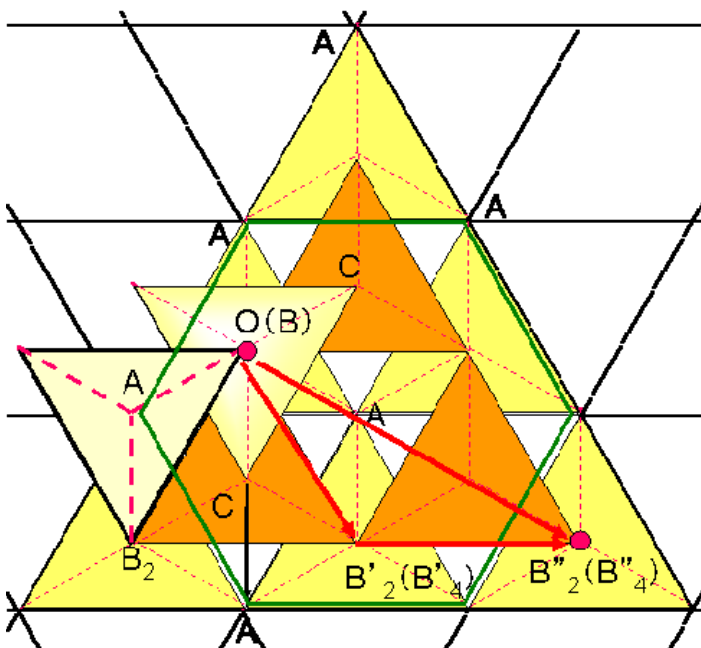
$$(OB'_2)^2 + (B'_2B'_4)^2 = 8/3a^2 + a^2 + 8/3a^2 = 6.33a^2$$

図 4-36. nL 転位の $\frac{1}{2}c + \frac{1}{2}c$ 分解 (BB 系)

L転位 $\frac{1}{2}c + \frac{1}{2}c$

$B \Rightarrow B_4$ 系

$B \Rightarrow B_2 \Rightarrow B_4$ 系



$$OB''_4 = OB'_2 + B'_2B''_4 = \frac{1}{3}[11-20] + \frac{1}{3}[11-20]$$

$$(OB'_2)^2 = 8/3a^2 + a^2$$

$$(B'_2B''_4)^2 = 8/3a^2 + a^2$$

$$(OB'_2)^2 + (B'_2B''_4)^2 = 8/3a^2 + a^2 + 8/3a^2 + a^2 = 7.33a^2$$

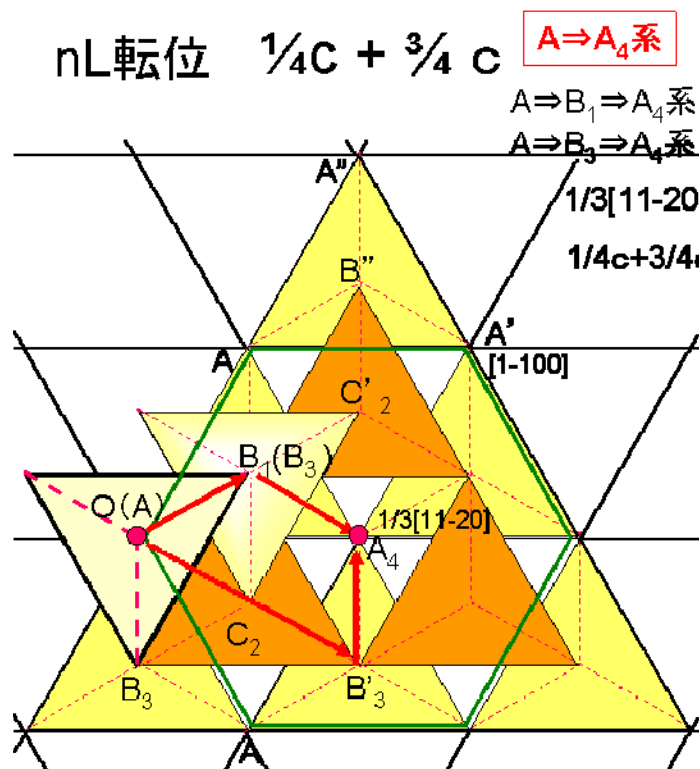
$$OB''_4 = OB''_2 + B''_2B''_4 = [1-100] + 0$$

$$(OB''_2)^2 = 8/3a^2 + 3a^2$$

$$(B''_2B''_4)^2 = 8/3a^2$$

$$(OB''_2)^2 + (B''_2B''_4)^2 = 8/3a^2 + 3a^2 + 8/3a^2 = 8.33a^2$$

図 4-37. L 転位の $\frac{1}{2}c + \frac{1}{2}c$ 分解 (BB 系)



$$OA_4 = OB_1 + B_1A_4 = 1/3[1-100] + 1/3[1-100]$$

$$(OB_1)^2 = a^2$$

$$(B_1A_4)^2 = 6a^2 + 1/3a^2 = 6.33a^2$$

$$(OB_1)^2 + (B_1A_4)^2 = 7.33a^2$$

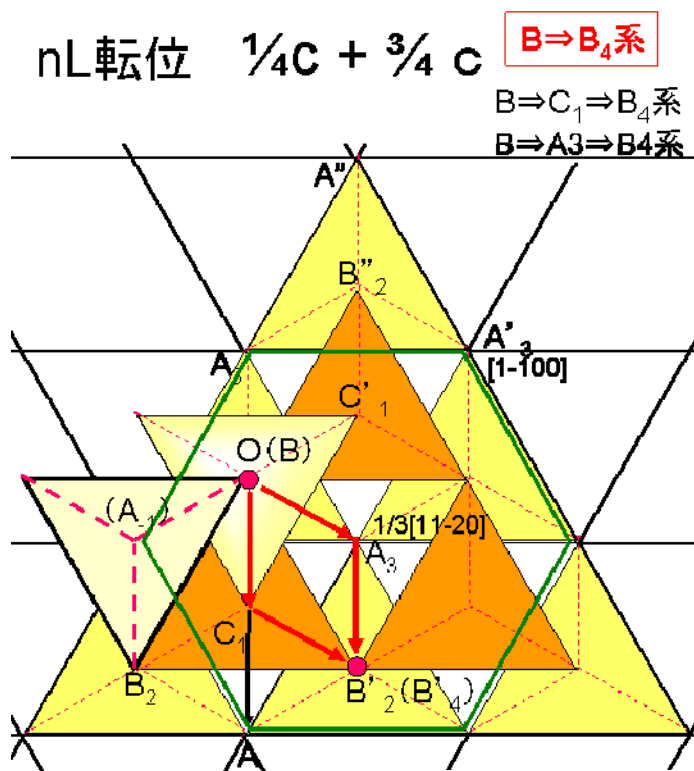
$$OA_4 = OB'_3 + B'_3A_4 = 2/3[1-100] + 1/3[1-100]$$

$$(OB'_3)^2 = 6a^2 + 4/3a^2$$

$$(B'_3A_4)^2 = a^2$$

$$(OB'_3)^2 + (B'_3A_4)^2 = 8.33a^2$$

図 4-38. nL 転位の $\frac{1}{4}c + \frac{3}{4}c$ 分解 (AA 系)



$$OB'_4 = OC_1 + C_1B'_4 = 1/3[1-100] + 1/3[1-100]$$

$$(OC_1)^2 = a^2$$

$$(C_1B'_4)^2 = 6a^2 + 1/3a^2$$

$$(OC_1)^2 + (C_1B'_4)^2 = a^2 + 6a^2 + 1/3a^2 = 7.33a^2$$

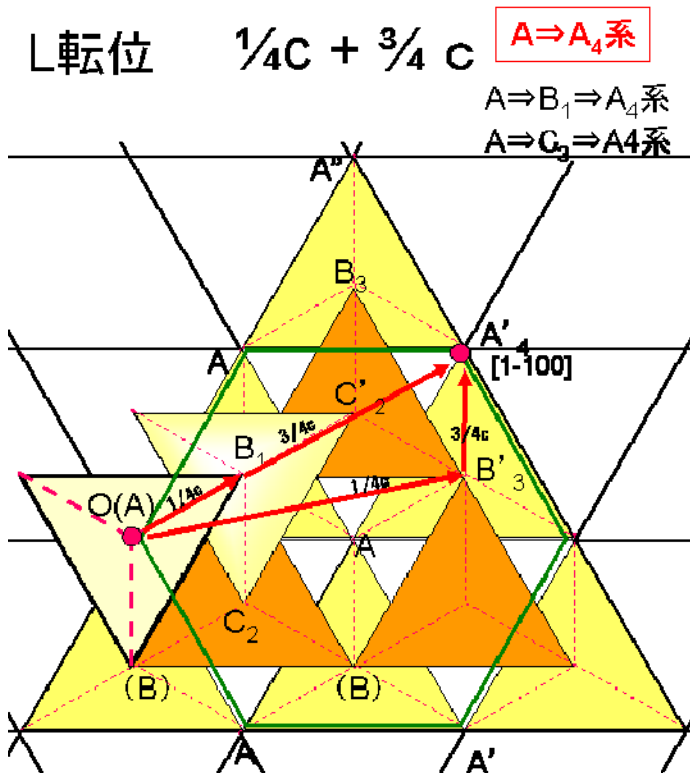
$$OB'_4 = OA_3 + A_3B'_4 = 1/3[1-100] + 1/3[1-100]$$

$$(OA_3)^2 = 6a^2 + 1/3a^2$$

$$(A_3B'_4)^2 = a^2$$

$$(OA_3)^2 + (A_3B'_4)^2 = 6a^2 + 1/3a^2 + a^2 = 7.33a^2$$

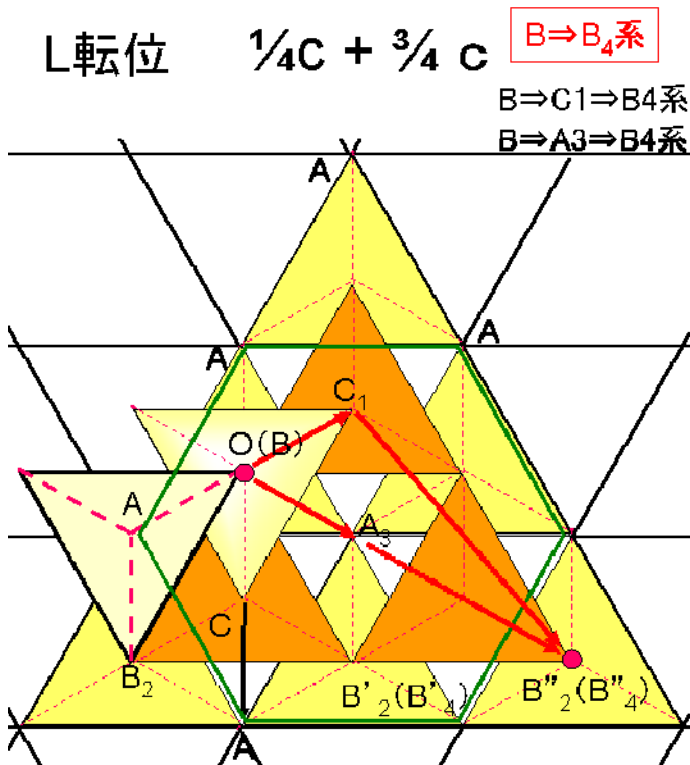
図 4-39. nL 転位の $\frac{1}{4}c + \frac{3}{4}c$ 分解 (BB 系)



$$OA'_4 = OB_1 + B_1A'_4 = \frac{1}{3}[1-100] + \frac{2}{3}[1-100] \\ = a^2 + 6a^2 + 4/3a^2 = 8.33a^2$$

$$OA'_4 = OB'_3 + B'_3A'_4 = \frac{1}{3}[-3210] + \frac{1}{3}[1-100] \\ = 6a^2 + 7/3a^2 + a^2 = 9.33a^2$$

図 4-40. L 転位の $\frac{1}{4}c + \frac{3}{4}c$ 分解 (AA 系)



$$OB''_4 = OC_1 + C_1B''_4 = \frac{1}{3}[1-100] + \frac{1}{3}[12-30] \\ (OC_1)^2 = a^2 \\ (C_1B''_4)^2 = 6a^2 + 7/3a^2 \\ (OC_1)^2 + (C_1B''_4)^2 = a^2 + 6a^2 + 7/3a^2 + a^2 = 9.33a^2$$

$$OB''_4 = OA_3 + A_3B''_4 = \frac{1}{3}[1-100] + \frac{2}{3}[1-100] \\ (OA_3)^2 = 6a^2 + 1/3a^2 \\ (A_3B''_4)^2 = 2a^2 \\ (OA_3)^2 + (A_3B''_4)^2 = 6a^2 + 1/3a^2 + 2a^2 = 8.33a^2$$

図 4-41. L 転位の $\frac{1}{4}c + \frac{3}{4}c$ 分解 (BB 系)

ここで、図 4-34、図 4-36 を見てみると、次の分解先として、3つの選択肢があることに気づく、C から O_s への分解も考えられる。ルートとしては、 $O \Rightarrow C \Rightarrow O_s$ となる。つまり $b=[0001]$ の pure らせん転位となる。この場合も同様に、フランクの部分転位則にならって計算してみると

$$(b_T^{0001})^2 \Rightarrow c^2 = 10.7a^2$$

$$(b_{p1}^{0001})^2 \Rightarrow 3a^2$$

$$(b_{p2}^{0001})^2 \Rightarrow 3a^2$$

$$(b_{p1}^{0001})^2 + (b_{p2}^{0001})^2 = 6a^2$$

$$\text{従って } (b_T^{0001})^2 > (b_{p1}^{0001})^2 + (b_{p2}^{0001})^2$$

AA 系では、結晶の周期性から分解した時点で、必ず歪みは持つと考えられる。図 4-32 から様々な分解パターンを考えてきたが、図 4-42 で示すような A サイトから再度、真上の A サイトに戻るピュアらせんが最も安定であると考えられる。2本が共にベクトルを打ち消しあう形で存在するピュアらせんが存在する。個々に $1/3\langle 11\cdot 20 \rangle$ の歪みを持つピュアらせん転位となる。

一方、図 4-43 は BB 系の場合であるが、図 4-30 でも示したように 4H-SiC は 2層ごとに B サイトが発現するので BB 系では、容易に $B \rightarrow B_2 \rightarrow B_4$ の純粋なピュアらせんが考えられる。

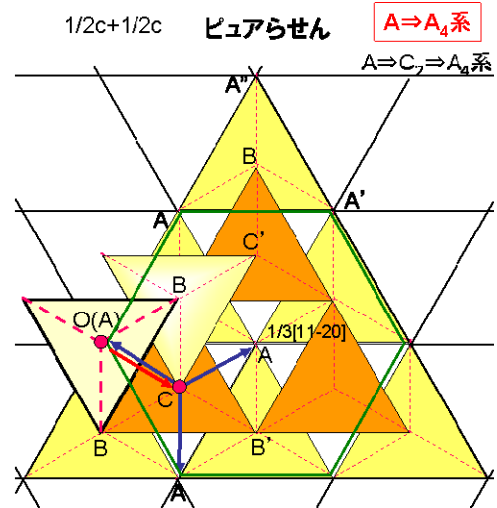


図 4-42. AA 系のピュアらせん転位

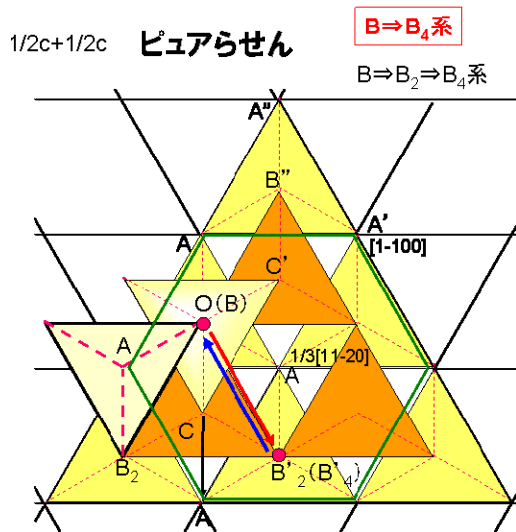


図 4-43. BB 系のピュアらせん転位

$$OB_4 = OB_2 + B_2B_4 = 0 + 0$$

$$(OB_2)^2 = 8/3a^2$$

$$(B_2B_4)^2 = 8/3a^2$$

$$(OB_2)^2 + (B_2B_4)^2 = 8/3a^2 + 8/3a^2 = 5.33a^2$$

$$OB'_4 = OB'_2 + B'_2B'_4 = 1/3[11-20] + 1/3[11-20]$$

$$(OB'_2)^2 = 8/3a^2 + a^2$$

$$(B'_2B'_4)^2 = 8/3a^2 + a^2$$

$$(OB'_2)^2 + (B'_2B'_4)^2 = 8/3a^2 + a^2 + 8/3a^2 + a^2 = 8.33a^2$$

BB 系ではフランクの式に当てはめるともっともエネルギー的には小さな値が得られる。

以上の結果を表 4-3 にまとめる。

表 4-3. 貫通らせん転位の 2 本分解のバーガースベクトルパターン

	らせん転位 分解パターン		刃状成分の分解パターン	$b_1^2+b_2^2$	発生可能性の順位
nL 転位 $1/3\langle 11-20 \rangle$ $b^2=11.7a^2$	$\frac{1}{2}c + \frac{1}{2}c$	AA系	$1/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$	$6a^2$	①
			$2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$	$7a^2$	③ 発生確率は少ないが リークしやすい
		BB系	$1/3\langle 11-20 \rangle + 1/3\langle 11-20 \rangle$	$7.33a^2$	④
			$1/3\langle 11-20 \rangle + \text{ピュア}$	$6.33a^2$	②
	$\frac{1}{4}c + \frac{3}{4}c$	AA系	$1/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$	$7.33a^2$	これは発生して いないと考えられる $b_1^2+b_2^2$ が大きい 不整合のズレエネルギーが大
			$2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$	$8a^2$	
		BB系	$1/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$	$7.33a^2$	
			$1/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$	$7.33a^2$	
L 転位 $\langle 1-100 \rangle$ $b^2=13.7a^2$	$\frac{1}{2}c + \frac{1}{2}c$	AA系	$2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$	$7a^2$	①
			$1/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle -3210 \rangle$	$8a^2$	③
		BB系	$1/3\langle 11-20 \rangle + 1/3\langle 11-20 \rangle$	$7.33a^2$	② リークにくい可能性 もある
			$\langle 1-100 \rangle + \text{ピュア}$	$8.33a^2$	④
	$\frac{1}{4}c + \frac{3}{4}c$	AA系	$2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle -3210 \rangle$	$9.33a^2$	これは発生して いないと考えられる $b_1^2+b_2^2$ が大きい 不整合のズレエネルギーが大
			$2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$	$8.33a^2$	
		BB系	$2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle -3210 \rangle$	$9.33a^2$	
			$2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$	$8.33a^2$	
ピュアらせん $b^2=10.7a^2$	$\frac{1}{2}c + \frac{1}{2}c$	AA系	$1/3\langle 11-20 \rangle + 1/3\langle 11-20 \rangle$	$6a^2$	
		BB系	刃状成分なし	$5.33a^2$	

表 4-3 にまとめた結果から以下のことが導き出される。

$1/2c+1/2c$ らせんと $1/4c+3/4c$ らせんとでは、予想通り $1/2c+1/2c$ の方が安定であると考えられる。これは nL 転位より L 転位の方が顕著に現れる。バーガースベクトルの 2 乗を比較しても、必ず $1/4c+3/4c$ の方が大きな値となる。不整合のずれエネルギーを考えると図 4-30 からも明らかに $1/4c+3/4c$ の方が大きく、 $1/4c+3/4c$ らせん転位は発生していないと考えられる。従って、リークに及ぼす nL 転位と L 転位のバーガースベクトル分解候補としては除外した。

単純にバーガースベクトルの 2 乗で考えれば nL 転位は $1/3\langle 11-20 \rangle + 1/3\langle 11-20 \rangle$ 、L 転位は $2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle$ で、L 転位のリークの原因は、 $2/3\langle 1-100 \rangle$ であると考えるが、表 4-3 でも示しているように、それぞれ①②は歪みとしても近差で共に発生している可能性もある。

$$\begin{aligned}
 \text{nL 転位} & \cdots 1/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle \cdots 6a^2 \\
 & 1/3\langle 11-20 \rangle + \text{ピュア} \cdots 6.33a^2 \\
 & (2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle \cdots 7a^2) \\
 \text{L 転位} & \cdots 2/3\langle 1-100 \rangle + 1/3\langle 1-100 \rangle \cdots 7a^2 \\
 & 1/3\langle 11-20 \rangle + 1/3\langle 11-20 \rangle \cdots 7.33a^2
 \end{aligned}$$

また、nL 転位の③の $2/3\langle 11-20 \rangle + 1/3\langle 11-20 \rangle$ についてはその $2/3\langle 1-100 \rangle$ をどのように解釈するかであるが、nL 転位の中でも 3 番目の発生確率であり、①②に比べひずみの差が大きいことから発生し

ていないと考えている。もし発生しているとすれば、バーガースベクトルは大きいので十分リークの要因になりえると考えている。

同様なことは L 転位の BB 系②でも考えられる。リークが部分らせん転位の大きさに依存するならば L 転位の□はリークしない L 転位となり、矛盾を起こす。

今回の結果において、らせん転位は、最も安定な分解の発生が支配的であると仮定すると、

リークする／しないの閾値は、 $1/3\langle 1\cdot100 \rangle$ と $2/3\langle 1\cdot100 \rangle$ にありそうである

現段階では、実際の分解のベクトルまで同定することはできないため、可能性の議論しかできないが、表 4-3 を見てもわかるように、 $\langle 1\cdot100 \rangle$ 系のバーガースベクトルは、 $\langle 11\cdot20 \rangle$ 系のバーガースベクトルより、発生のパターンが多く、リークとの関係が密接であり、今後、詳細に調査する必要がある。

いずれにしても、表 4-3 からはリークとのズバリの回答は無いが、部分転位のバーガースベクトルが影響しているにしても、トータルの合成バーガースベクトルが影響しているにしても、nL 転位より L 転位の方が歪が大きいことが影響していることは確かであると思われる。

また、今回の考察により、今までピュアらせんが実験的にはほとんど観測されていない理由がわかった。歪さえなければ、ピュアらせんは、ある確率で存在するはずである。ところが観測されないのは、これはエピタキシャル成長時の OFF 角と関係していると思われる。観測された貫通らせん転位は、大部分が OFF 方向に傾斜している。SiC のらせん転位が傾斜しやすいのか、正四面体模型図からもわかるように、傾斜のすべり面を持っている。らせん転位そのものが傾斜しており、かつバーガースベクトルが a 成分を持っている。その a 成分もすべり面に沿っての a 成分であるからには、転位線と歪み方向がそろっているわけで、そもそも SiC のらせん転位は、傾斜している方が pure らせん転位であるとも考えられる。これについては本論文とは別に議論が必要である。

4-4 古典 MD 計算による分解エネルギー計算

本節では、らせん転位が2つの部分転位に分解することを古典 MD 計算によって、その安定性、応力等を議論する。

図 4-44 は $1/2c+1/2c$ に分解している場合の、転位の原子層のずれを模式的に表したものである。

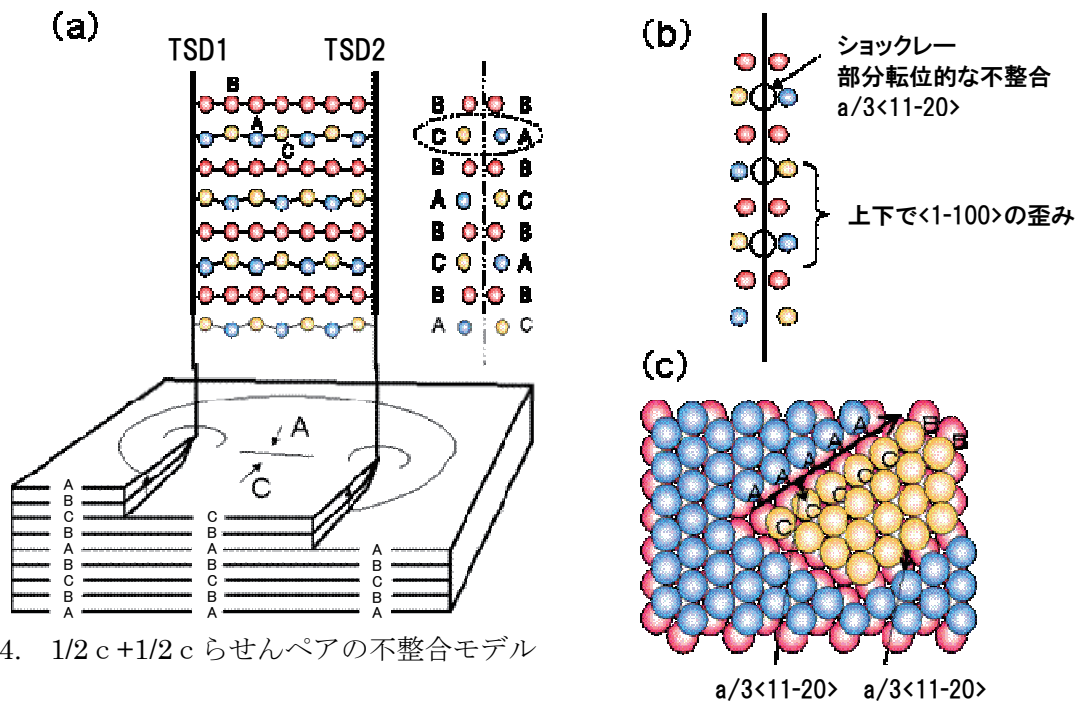


図 4-44. $1/2c+1/2c$ らせんペアの不整合モデル

図 4-44(a)で示すように $1/2c+1/2c$ の場合は 2 本の転位間のどこかに(図中は 2 本の転位芯を最短で走る線分上)不整合が生じる。図 4-30 で示した c 軸周期の整合/不整合に従えば、C サイトと A サイトがぶつかり、2 層下では、その逆の A と C サイトがぶつかることになる。しかし $1/2c+1/2c$ の場合は不整合といえども図 4-44 (b) でもわかるように規則性が存在しそうな衝突である。(c) はショックレーの部分転位を原子で模式的に表現したものであり、平面上にあれば、基底面転位と呼ばれる $b=1/3\langle 11-20 \rangle$ を持つ積層型の欠陥といえる。(b) では上下に A-C, C-A が現れる。しかも、反転しているの上下 2 つの衝突による歪みの方向は、一致はしていないが等価方向ベクトルである。つまり合成すると $\langle 1-100 \rangle$ になるのではないかと考えられる。このような不整合しつつも、何らかの規則性があることが nL 転位、 L 転位に見られる c 軸垂直成分 ($1/3\langle 11-20 \rangle$, $\langle 1-100 \rangle$) を生み出している可能性を考えた。実際の結晶は非常に複雑な要因により形成されており単純なものではないが、上記を解明するためにも、出来るだけ単純なモデルで MD 計算を行った。

4-4-1 ペアらせん転位モデル

本来は第一原理計算で上記力学的構造の考察に加え、電氣的な考察を行いたかったが、計算負荷が大きく現在のコンピュータの能力では計算できないため、まずは転位が 2 本に分裂していることの力学的な構造安定性、歪みの考察を行う。以下、古典MDにより 2 本に分解した拡張転位のエネルギー安定性を計算し、以下の 3 つの項目について考察した。

第 1 に 2 本に分解する場合と 1 本の場合のトータルエネルギーを比較し、拡張転位の安定性を確認した。

第 2 に 2 本の転位間の距離をパラメータに、トータルエネルギー計算し、最適ならせん転位間の距離 (2 本の距離) を見積もり実測値と比較した。

第 3 に 2 本のらせん転位周辺、らせん転位間の歪みの方向と大きさを解析した。

今回の分子動力学計算には、Advance/Flecs を用い、Si、C 間の相互作用には Tersoff ポテンシャルを用いた^{21,22)}。最適化のアルゴリズムとしては、quenched MD 法を利用した。構造最適化の収束判定は、 $0.01\text{eV}/\text{\AA}$ とした。

(i) ペアらせん転位モデル

今回、らせん転位を計算するにあたり、まず図 4-45 に示す単純なモデルを用いて、予備的な計算を行い、計算規模 (使用する原子数)、計算手法の妥当性を検討した。図 4-45 に示すように $1c$ のらせん転位と $-1c$ のらせん転位の組み合わせることにより、系全体として歪みが完結するモデルとした。具体的には、らせん中心同士を結ぶ線と、らせん中心の (x,y) 座標と各原子の (x,y) 座標を結ぶ線の間の角度を θ として、

$$d = \pm 0.5c \times 0.5(1 + \cos\theta) \times f(r_{\text{core}}) \times g(y) \cdots \cdots (4-6 \text{ 式})$$

\pm は、対象原子の y 座標がらせん中心の y 座標より大きければ +、小さければ - を採用する。関数 $f(r_{\text{core}})$ は、らせん中心で 0、対象原子のらせん中心からの距離が r_{core} の時に 1 となる関数である。ここでは、 4\AA 程度を採用した。この関数をかけることによって、歪みの大きいコア付近のシフト量を穏やかにすることができる。関数 $g(y)$ は、対象原子の y 方向の相対座標が 0 または 1 の時に 0.0, 0.5 の時に最大となる関数である。この関数によって、コア 2 つで b 軸方向を周期的にすることができる。これにより 4 辺の境界条件を満足させるモデルである。

最適化後、モデル格子の境界部付近でらせん転位の歪が十分に緩和されている必要がある。格子モデルのサイズを変えて周辺部の歪が飽和するサイズを見積もった結果、サイズは $a_0 \times 500$ (152.8nm)、 $b_0 \times 200$ (105.8nm) で原子数約 160 万個であれば十分歪みが緩和され、実際のらせん転位を模擬するだけの精度があると見積もられた。

今回、用いた 2 本のらせん転位のモデルを図 4-46 (c) に示す。

(a) (b) は失敗したモデルで (c) の理解を補助するために記載した。(a) は図 4-45 を単純に $1/2c$ ペアにして配置したため失敗した。その改良として図 4-47 のように、図 4-45 のモデルのらせん転位のペアを $1/2c$ と $-1/2c$ とし、2 組作製して重ね合わせるモデルとした。ここで面 h を h と $h+1$ にずらす面 (不整合面) は、 $(1-100)$ 面あるいは $(11-20)$ 面が考えられるが、今回は、ずれ易いと考えられる $(11-20)$ 面で $1/2c + 1/2c$ に分解されている場合の計算を行った。

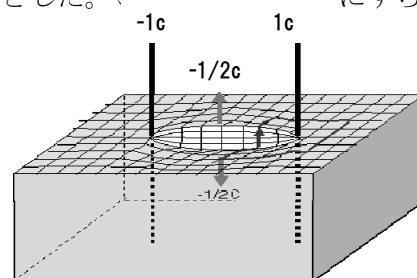


図 4-45. $1c$ らせんペアモデルの模式図

図 4-46. $1/2c + 1/2c$ らせんペアの不整合モデル

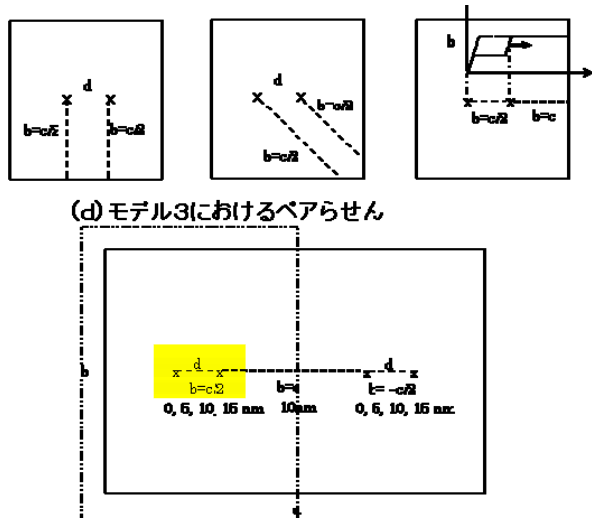
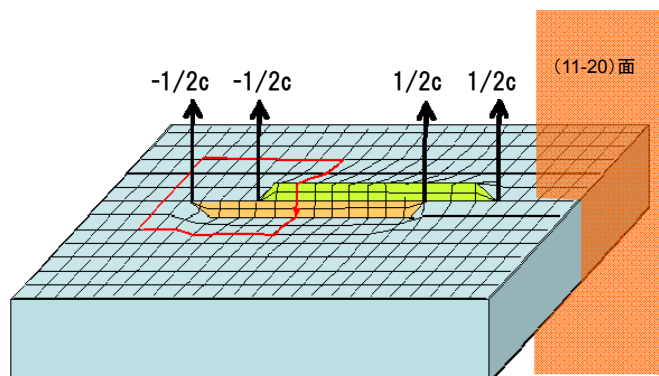


図 4-47. 今回用いた $1/2c$ ペアらせん転位モデル



計算は 4-47 (d) に示すように $1/2c + 1/2c$ の距離をパラメータに行った。

(ii) 計算結果

図 4-48 は、ペアらせん転位の間隔を見積もった結果である。系の大きさ ($a_0 \times 500$ (152.8nm)、 $b_0 \times 200$ (105.8nm)) の中に、単純な $b=c$ と $b=-c$ のペアを作製し、ペア転位の間隔を d とした。 $b=c$ ペアでは間隔が 40nm 以上で飽和しており、40nm 以上離れていれば、 $b=c$ らせん転位と $b=-c$ らせん転位は別々の転位として考えてもよいことになる。同様に赤は $b=1/2c$ ペアの計算、緑は不整合のエネルギーを計算したものである。 $b=1/2c$ は間隔が大きくなると不整合のエネルギーが支配的となり、ある一定の勾配で増加する、十分大きくなればこれが不整合のエネルギーに比例する。緑は、不整合エネルギーなので、単純に d の増加と共に不整合エネルギーも増加している。10nm 以下に近づけると $b=1/2c$ ペアは計算上、不連続な値となる。これは符合の異なるらせん転位が結合しようとして不安定となると考えている。今回の計算は $d=40\text{nm}$ として行った。

図 4-49 は $d=40\text{nm}$ を固定して、 $1/2c$ と $1/2c$ の距離 $d_{//}$ を変化させたときの、系全体のエネルギーをプロットしたものである。積層ずれエネルギーは古典 MD で計算したものと、第一原理計算で補正を行ったものを示している。 $d_{//}=0$ は分解せず 1 本の時のエネルギーとなる。 $d_{//}$ が増加すると共に全エネルギーが減少するのは、フランクの部分転位則にしたがって分解することにより安定化したからである。2つの転位が離れれば離れるほど転位のエネルギーは減少するが、 $1/2c$ の場合は不整合面の長さが増加することにより不整合エネルギーが増加する。したがって、さらに $d_{//}$ が増加するとエネルギーは増加に転ずる。今回の計算では、

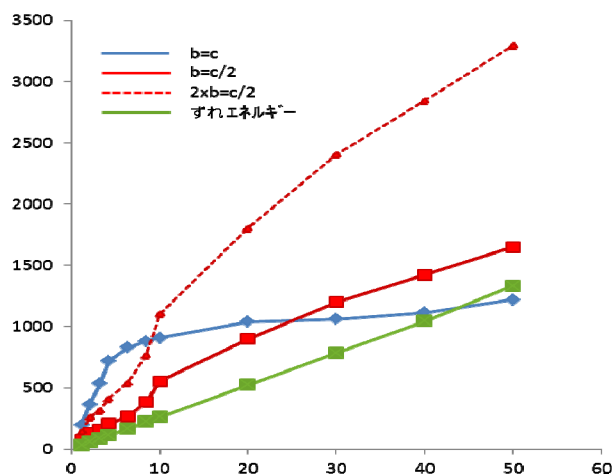


図 4-48. トータルエネルギー計算

古典 MD で $d=2\text{nm}$ で極小となり 2 本に分解することが計算によっても証明された。今回わかったことは積層ずれのエネルギーが想定していたよりも大きく影響することである。積層ずれ部分だけを第一原理計算で見積もったものを用いて計算した結果が $d=5\text{nm}$ であった。TEM から観測される間隔は 10nm 前後なので、やや小さい値とはなったが、 $1c$ 貫通らせん転位が 2 つの部分転位に分解して存在することをエネルギー的な安定性で実証することが出来た。

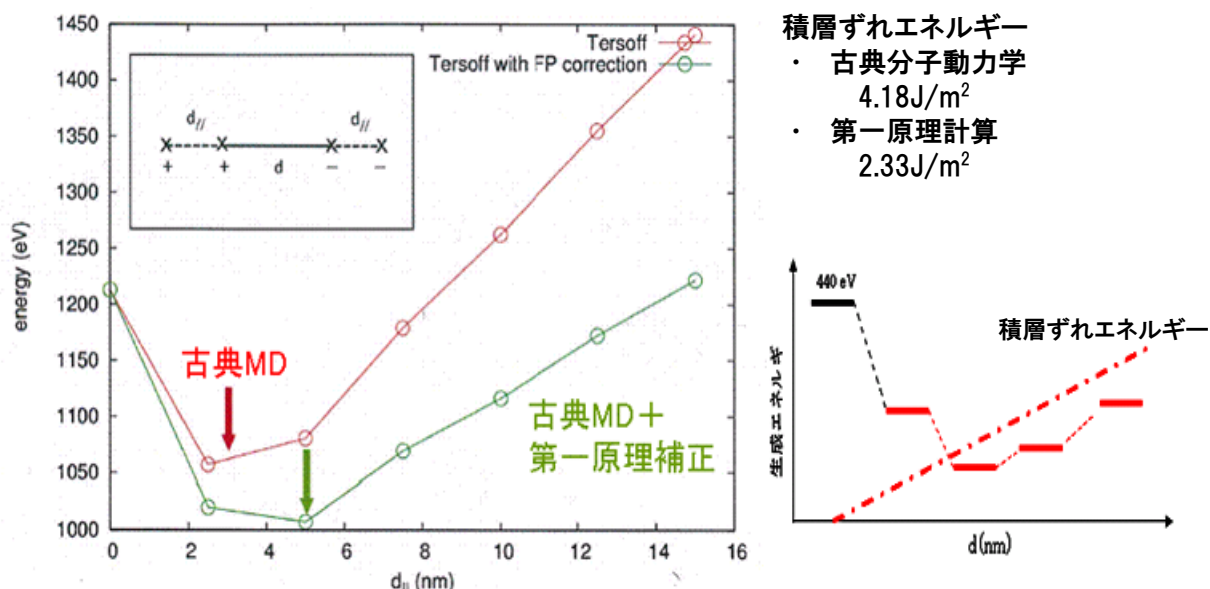


図 4-49. $1/2 c$ らせんペアの距離とエネルギー

図 4-50、図 4-51 は、図 4-46 で黄色で示す領域の $1/2 c$ らせん転位ペア付近における最適化前後の Si 原子の変位量を 5 倍にしてプロットしたものと最適化後の原子位置をプロットしたものである。共に (0001) 面方向から見ている。同様に図 4-52、図 4-53 は、カーボン原子の挙動をプロットしたものである。

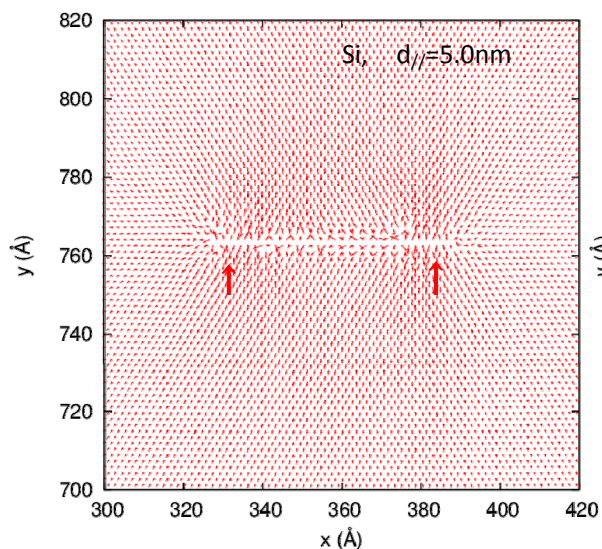


図 4-50. Si 原子の最適化前後の変位量
×印が転位芯位置を示す。

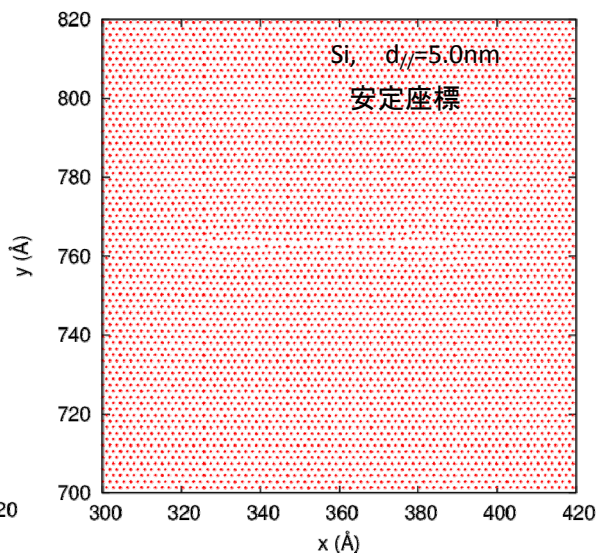


図 4-51. Si の最適化後の原子位置

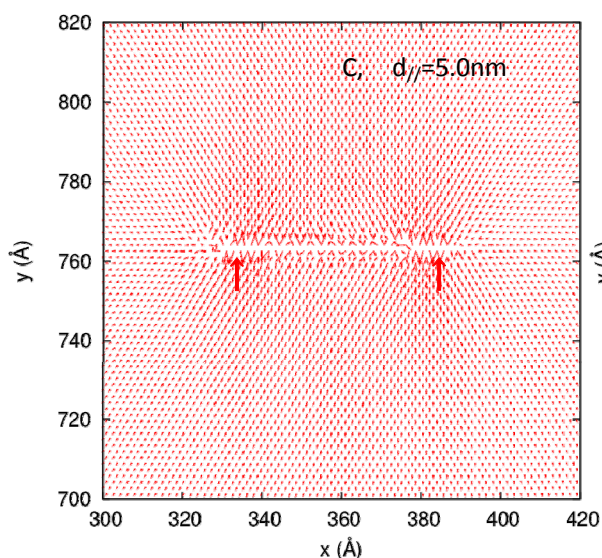


図 4-52. C 原子の最適化前後の変位量
×印が転位芯位置を示す。

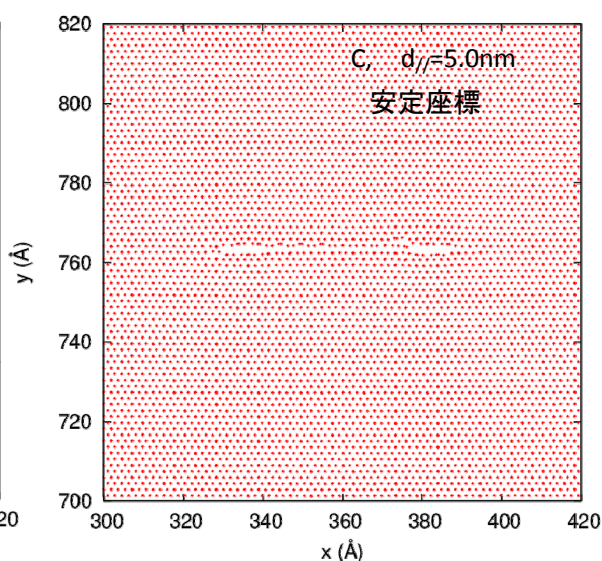


図 4-53. C の最適化後の原子位置

図 4-50、図 4-52 の赤い×印が分解した $1/2c$ らせん転位を表している。変位量の軌跡 \propto 歪みと考えると、以下のことが考えられる。c 軸に垂直方向の歪は、転位芯付近では放射状に分布するが、転位・転位間では、その配置に垂直の $\langle 11\cdot20 \rangle$ 方向に歪を生じていると思われる。今回の計算に用いたモデルでは転位同士を $(11\cdot20)$ 面内で形成した。そして計算での歪みは、その配置と垂直の方向に生じた。この計算結果は、観測される転位の歪み方向と二つに分解した転位の配置に関係がある可能性を示唆している。(本件は次節で第一原理計算により議論する)

また、分解した $1/2c$ らせん転位から 5nm 離れるだけでも相当に歪みは緩和されており、2 本を合わせて考えても、転位周り 10nm で原子の歪は緩和されている。これは考えていたよりも狭い範囲での影響である。図 4-51 は最終的な原子位置を示すが、転位・転位間の不整合部分がわずかに広がっている。図 4-53 のカーボン原子は顕著に現れており、明らかにカーボンの隙間が生じている。

このように、まだ解釈が出来ない点も多いが、 $1c$ 転位が 2 本の部分転位に分解されているという事実は、転位間の不整合部分を作り出し、デバイス特性に様々な影響を与えていることは間違いない。

4-5 デバイスへの影響の考察

これまでの結果から、デバイスリークへの貫通らせん転位の影響は、バーガースベクトル \mathbf{b} とイオン注入に相関があることは明確である。ここで構造とリークの間関係を整理してみると、

らせん転位には2種類が確認されており、 $\mathbf{b}=[0001]+1/3\langle 11\cdot 20 \rangle$ と $\mathbf{b}=[0001]+\langle 1\cdot 100 \rangle$ が存在する。 $\mathbf{b}=[0001]+1/3\langle 11\cdot 20 \rangle$ は、同じように $\mathbf{b}=1/3\langle 11\cdot 20 \rangle$ を持つ貫通刃状転位 (TED) と同様にリークしにくい転位である。一方 $\mathbf{b}=[0001]+\langle 1\cdot 100 \rangle$ はイオン注入することでリーク源になることからリークしやすい転位といえる。

4-5-1 刃状成分を含んだらせん転位におけるコットレル効果

リークとバーガースベクトルの関係を再度まとめてみる。

nL転位は $[0001]+1/3\langle 11\cdot 20 \rangle$ のバーガースベクトルを持つ

L転位は $[0001]+\langle 1\cdot 100 \rangle$ のバーガースベクトルを持つ

さらに今回、4 H-SiC の貫通らせん転位は2本の部分転位に分解されていることが判明し、その分解の可能性は、図 4-54 のように複数の可能性があることを 4-3-1 項で議論した。4-3-1 項でまとめた表 4-3 の結果からは、二つに分解された部分転位のどちらかがリークに影響するのかは明確にその関係を導くことは出来なかったが、高濃度イオン注入とトータルの刃状成分バーガースベクトルの組み合わせという観点からは、刃状成分 $\langle 1\cdot 100 \rangle$ がリークに寄与していることが必要条件であることは明らかである。また、同様に $1/3\langle 11\cdot 20 \rangle$ についても、バーガースベクトル $1/3\langle 11\cdot 20 \rangle$ を持つ貫通刃状転位がイオン注入によってもリークの影響が少ない事実から考えても、リークに対して影響が少ないことは明らかである。

ここでは、Al イオン注入との関係を転位と不純物に働く相互作用の観点で考察する。

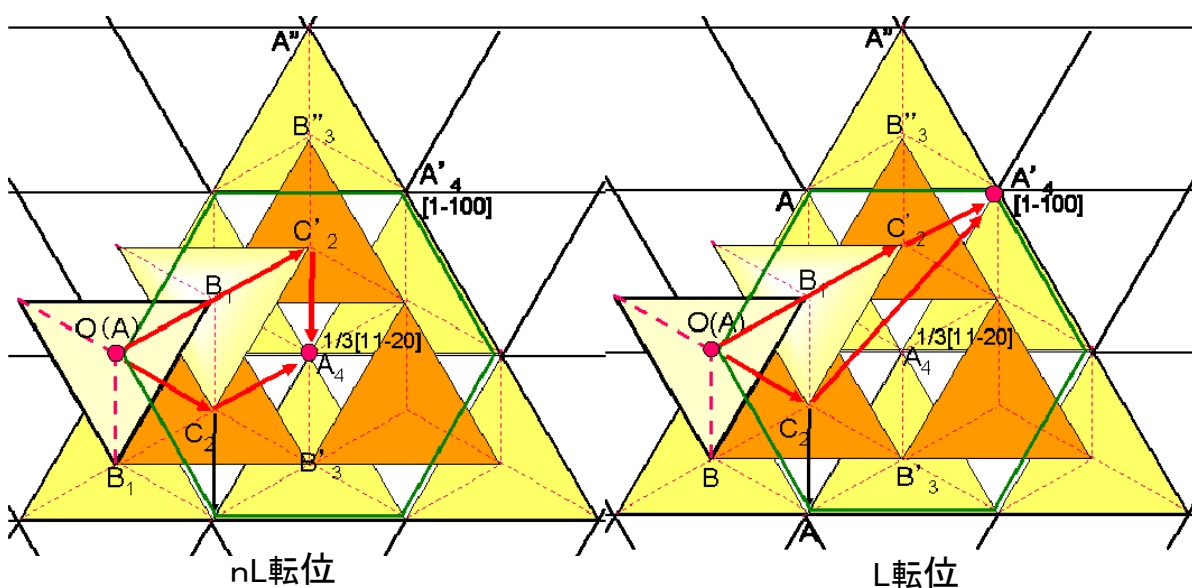


図 4-54. バーガースベクトルの分解例

刃状転位に外部からの原子（不純物原子）が相互作用することは、コットレルの固着、コットレル雰囲気²³⁾と呼ばれ、金属転位の分野では良く知られている。その相互作用のエネルギーは、転位と点

欠陥（この場合は Al の原子サイズによる歪み）の弾性相互作用として以下の式で表される。

$$W = \frac{4}{3} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \frac{\mu b_e r_o^3 \varepsilon \sin \theta}{r} \quad \text{----- (4-7 式)}$$

ここで、 b_e はバーガースベクトルの刃状成分を示す、 μ は剪断応力、 ν はマトリックス (Si) のポアソン比、 ε はマトリックス (Si) 中に不純物 (Al) が入ったことによる原子間距離の変化で生じる歪み、 r_o は不純物原子の半径、 r と θ は転位軸を中心にした円筒座標項である。この相互作用は、剪断応力のかかる刃状成分によって発現するため、らせん転位では $W=0$ となる。

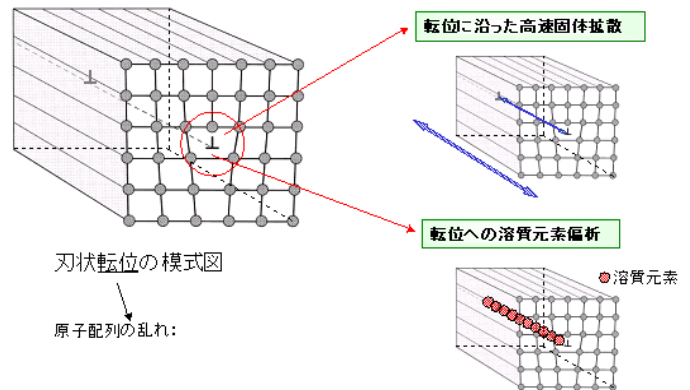


図 4-55. 刃状転位と不純物相互作用 (コットレル効果)

従って、L 転位と nL 転位の相互作用エネルギーを見積もるとすると、 b_e だけが異なるので容易に $W_L = \sqrt{3} W_{nL}$ を得る

別の言い方をすると、nL 転位よりも L 転位の方が Al 原子を誘引し、Al 濃度が高濃度になることを意味している。もし Al 原子の有無でリークを区別するとすれば、それは nL 転位と L 転位の刃状成分の違いであると、素直に説明つけることができる。

では、この $\sqrt{3}$ は大きいのか、小さいのか、Al イオン注入量ではリーク有無に差はあるが $1E20cm^{-3}$ と $1E21cm^{-3}$ という一桁の違いである。そこで 1.73 倍がどのくらい影響するかを $4E20cm^{-3}$ の結果と照らし合わせてみた。 $1E21cm^{-3}$ の $1/1.73$ は $5.8E20cm^{-3}$ であるから、 $5.8E20cm^{-3}$ より下の $4E20cm^{-3}$ がほとんどリークはないことは、上記考えとの矛盾はない。Al がどの程度、転位周辺に局在し、影響を起こしているかは先にも述べたが現在の分析技術では定量化できないが、定性的には刃状成分のバーガースベクトルの大きさで説明をつけることができた。

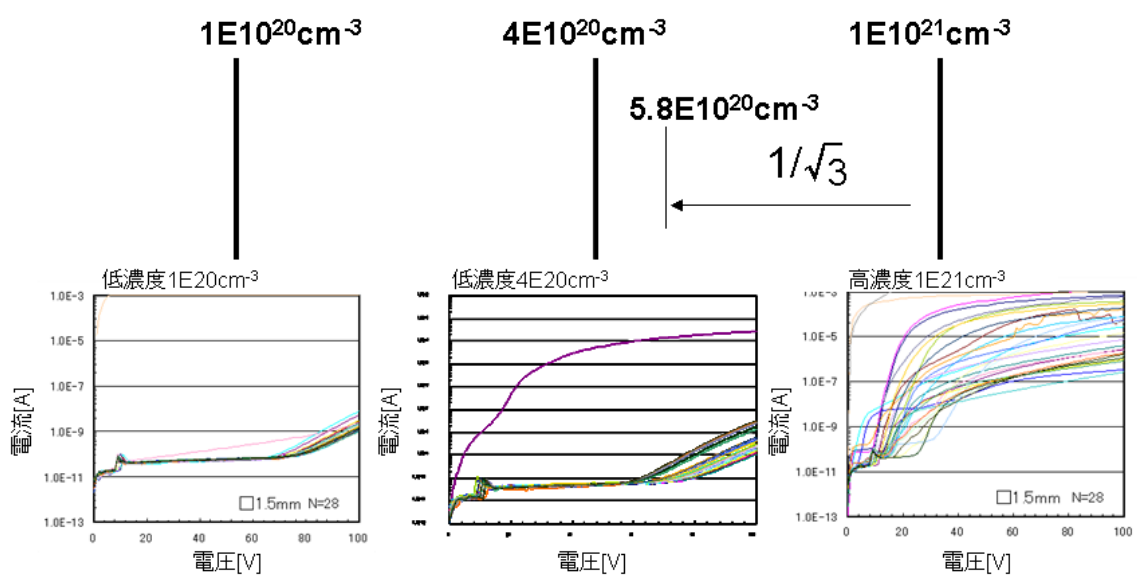


図 4-56. Al イオン注入量と pn 接合リーク

4-5-2 ペアらせん間の不整合配置と転位構造とリークへの影響

(i) らせん転位の配置

前述のように、2本の貫通らせん転位の間には必ず不整合面が生ずる。その場合、2本のらせん転位の位置関係によって、図に示すように(1-100)面に配置する場合と、(11-20)面に配置する場合が考えられる。この2面は結晶学的にも大きく異なる。(1-100)面は原子模型でもわかるように通常ファセットになるため結晶では六角形の1辺を形成する安定した面となる。一方(11-20)面はジグザグ面としてキंकを形成しやすいことからエピタキシャル成長時 OFF 方向面となる。単純に不整合の突合せが歪みの原因となるならば、2本の貫通らせん転位の位置関係に垂直な方向に歪を形成するはずである。前項 4-5-1 では、不純物に働く転位の相互作用で、デバイスリークへの影響を議論した。

本項では、2本の貫通らせん転位の位置関係とリークとの関係について議論する。

4-4-1 項でのシミュレーションでは、(11-20)面に配置した場合のみの計算をおこなった。4-4-1 項では、図 4-50, 図 4-52 で示すように、古典 MD による最適化過程での原子の移動方向から、その歪み方向を推定した。その結果、不整合の中央部付近においては配置面に垂直の方向に歪みが生じているだろうことが推定された。

図 4-57 は2本に分解されたらせん転位の配置を表している。矢印は $1/3\langle 11-20 \rangle$ 系の歪みを表すが、4-3-1 項、表 4-3 に示したように、様々なベクトルの可能性が存在する。歪みが配置を決めるのか？配置が歪みを決めるのか？については、さらに詳細なデータと考察が必要であり、現段階ではわからないが、本項では、まず仮説として配置が転位のバーガースベクトルに関係するとした。

(1-100)面内に配置されていれば、その垂直方向の $\langle 1-100 \rangle$ 歪みを持ち、リークする。

(11-20)面内に配置されていれば、その垂直方向の $\langle 11-20 \rangle$ 歪みを持ち、リークしない。

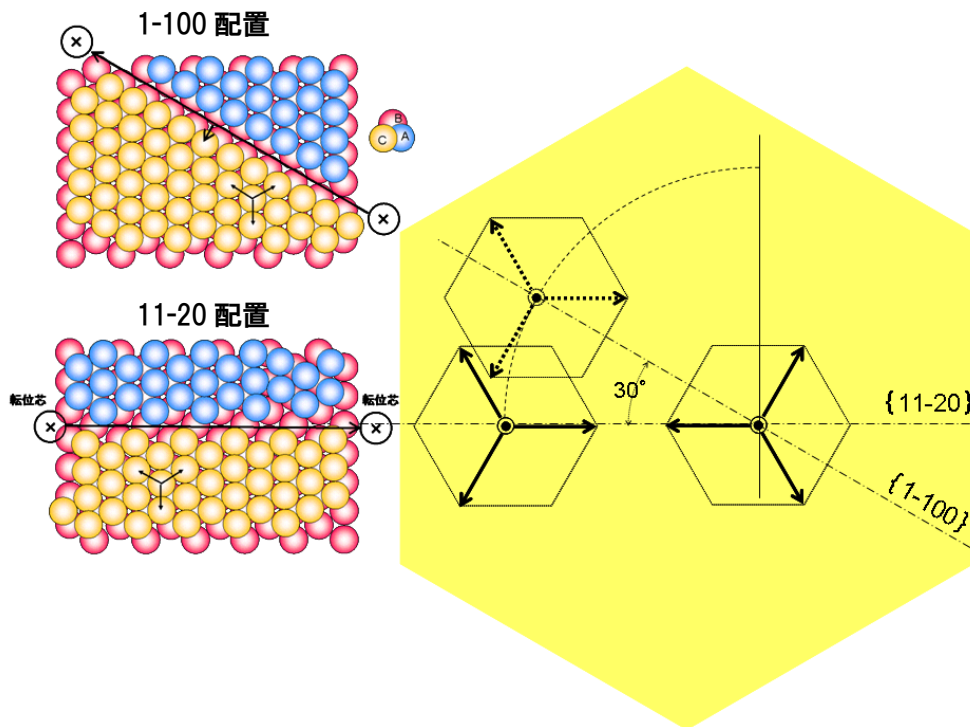


図 4-57. 2本のらせん転位の位置関係

(ii) 第一原理計算による電気特性の考察

2本の転位間に生ずる不整合部分を(1-100)面または(11-20)面と仮定して、第一原理計算により、その構造、歪み、電子状態を計算し、デバイスへの影響を考察した。

計算モデルとして、図 4-58 に示す $12.34\text{Å} \times 21.38\text{Å} \times 10.09\text{Å}$ の直方体のセルを考え、それぞれモデル A、モデル B として、表 4-4 に示す大きさに切り出し、先の古典MDモデルの2本の $1/2\text{C}$ らせん転位の転位間の中央部分を想定し、c 軸方向に 1、2、3 層ずらしたモデルを作成した。原子数は、Si:32 原子、C:32 原子の単純な (11-20) 面不整合モデルと (1-100) 面不整合モデルである (図 4-59)。

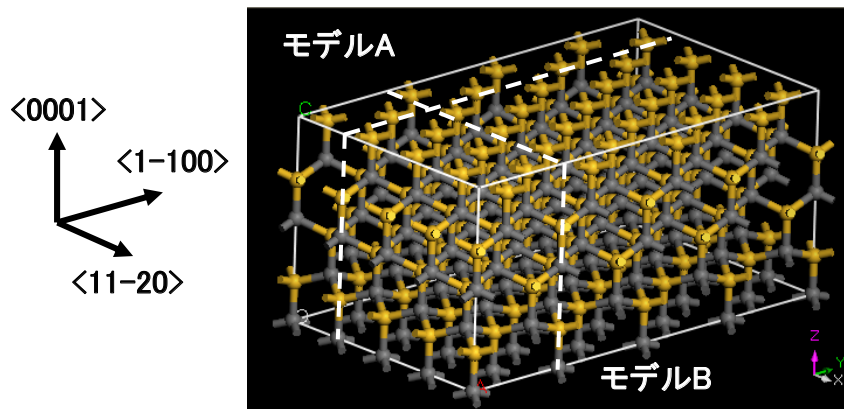


図 4-58. 計算モデル

表 4-4. モデルのサイズ

	ズレ面	1層	2層	3層
モデルA	(1-100)	2.62 Å	6.04 Å	7.67 Å
3.09×21.38× 10.09 Å ³				
モデルB	(11-20)	2.62 Å	6.04 Å	7.67 Å
12.34×6.36× 10.09 Å ³				

計算には、Accelrys 社の第一原理計算コード CASTEP²⁴⁾を用い、ウルトラソフト擬ポテンシャル、交換相関汎関数：GGA/PBE、カットオフエネルギー：240eV でセルサイズを固定し、セル内の原子位

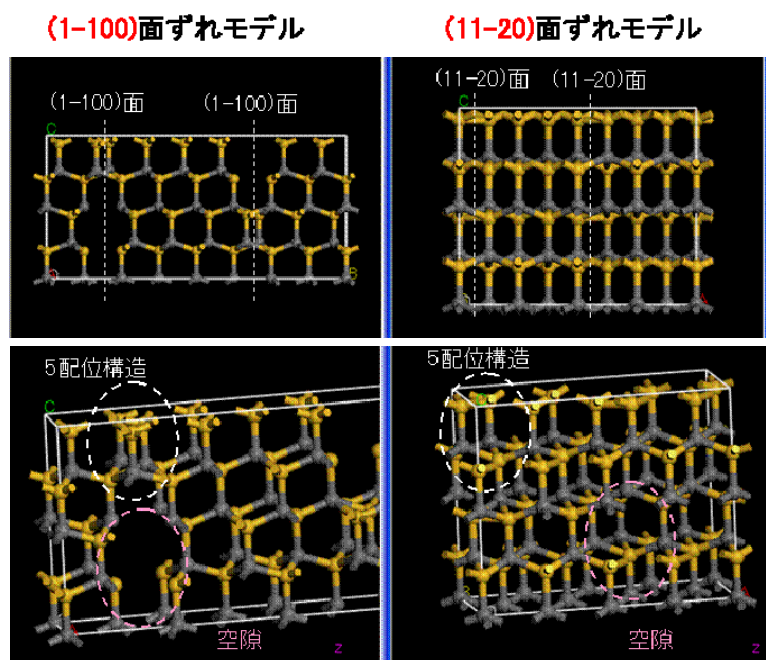


図 4-59. 不整合面ずれモデル（2層ずれ）

置の構造最適化計算を行った。それぞれのケースにおいてエネルギー、電子密度分布、DOS、ダングリングボンドの種類と頻度を比較した。また、積層ずれエネルギーとしては、ズレ面の単位面積あたりのエネルギーを完全結晶と比較することにより算出した。

各モデルの計算結果を図 4-60 に示す。

(11-20)面不整合モデルでは、2層ずれモデルの方が1層、3層ずれモデルよりも安定であること、(1-100)面不整合モデルでは、1層、3層ずれモデルの方が2層ずれモデルよりも安定であることがわかった。従って、積層ずれモデルとしては、(11-20)面不整合2層ずれモデルが最もできやすいと考えられる。

この結果からは、(11-20)面ずれの場合は $1/2c + 1/2c$ に分解し、(1-100)面ずれの場合は $1/4c + 3/4c$ の方がエネルギー的に有利であることがわかる。そして4-3-1項の表 4-3 に照らし合わせても、 $1/4c + 3/4c$ 分解は全て<1-100>系のバーガースベクトルに分解されていることから、この結果の妥当性は高い。

また、エネルギー差の大きい2層ずれモデル（図 4-59）で両者を比較すると、(11-20)面不整合モデルでは、原子位置の乱れはあるものの、ズレ面に垂直な方向への原子位置のずれが小さく、大きく空いた空間がないのに対し、(1-100)面不整合モデルでは、<11-20>方向に貫通した空間が見られるとともに、その近傍に Si-Si 結合が存在していることがわかった。

図 4-61(a)(b)(c)は、それぞれ (1-100) 面ずれ、(11-20) 面ずれ、完全結晶の電子状態密度を計

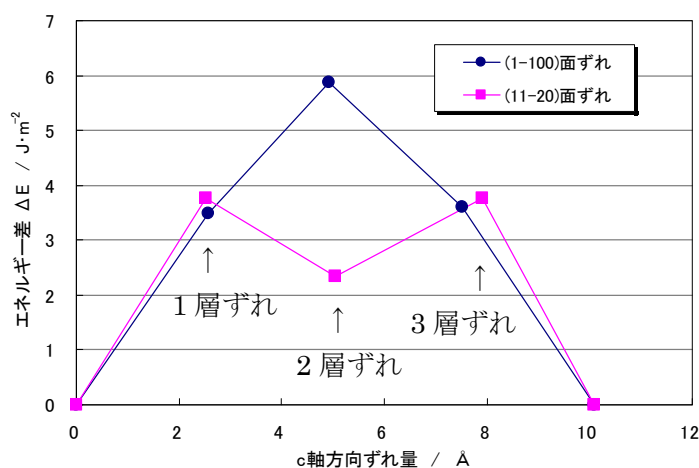


図 4-60. c軸方向積層ずれ計算結果

算した結果である。バンドギャップの計算値は、バンド図から読み取り、計算値はバンドギャップを実測値の 2/3 程度に過小評価するため、計算値に 1.5 倍をかけた値を予測実験値とした。

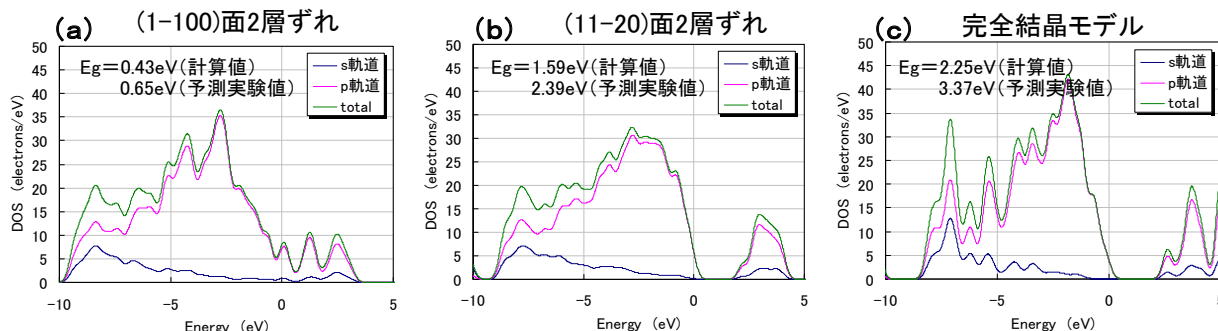


図4-61. 各モデルの電子状態密度

(1-100)面不整合モデルでは、原子配置の乱れにより大幅に狭くなっていた。これは非常に大きな電流パスが形成されている可能性を示唆している。ただ、実際は大電流リークが観測されているわけではなく、今回の貫通らせん転位間の不整合にこの結果を適用したとしても、転位間の距離はわずか 5～10nm なので、素子全体から見れば、リークとして観察するには至っていないと思われる。一方、(11-20) 面不整合は、実験予測値では 2.39eV となった。これは 3C-SiC とほぼ同程度の値であり、通常の Si に比べれば十分高い破壊電界強度を有する範囲であるが、部分的なバンドギャップの低下はやはりリークの原因となる。

SiC結晶においては、今回の貫通らせん転位間の不整合のように、上下方向の積層欠陥が存在する場合、その積層欠陥が(1-100)面に形成された場合は、(11-20)面内に形成されたよりも大きな電流パスを形成すると考えられる。

リークのしやすさは(1-100)面不整合 > (11-20)面不整合

この結果は、貫通らせん転位のバーガスベクトル<1-100>がリークしやすく、1/3<11-20>がリークしにくいという結果と一致した。

(iii) Alイオン注入の影響の考察

それでは、Alがイオン注入された場合に、上記の不整合面にどのように影響を与えるのか？

Alがイオン注入する場合、不整合面のどの部分に、どのような形態でAlが存在するのかを想定しなければならない。本来、上記、各不整合モデルに対して、様々な位置にAlを置換あるいは格子間に配置して、その影響を調べなければならないが、不整合部分には図4-59に示されている様に3配位、5配位、また原子空孔(Vacancy)が存在し非常に複雑になってしまう。そこで、今回は、図4-59で現れる様な不整合中の原子欠陥を完全結晶中に作製して、同様に完全結晶中に作製したAl欠陥と比較することにより、Alイオン注入の影響を評価した。

比較した欠陥は図62に示すように、(a)Siサイトを置換したAl、(b)SiサイトをCで置換(C-Cボンド)、(c)CサイトをSiで置換(Si-Siボンド)、(d)Si空孔(Cのダングリングボンド)、(e)C空孔(Siのダングリングボンド)および比較のための(f)完全結晶である。バンド計算の結果を図4-63に示す。完全結晶に置換したAlは、バンドが狭くなっているものの、他の欠陥に比べその程度は小さい。従ってAlを置換することは、電子密度分布にはそれほど悪影響しない結果となった。アンチサイトや空孔の方が結晶構造や電子密度分布に与える影響は大きいと考えられる。

バンドギャップの変化を影響度と考えれば、欠陥の影響度としては、
 $\text{Si-Si} > V_c > V_{\text{Si}} > \text{C-C} > \text{Al} > \text{完全結晶}$ の順番になる。

この結果から推定すると、貫通らせん転位に付随する不整合面への影響はあまり大きくはないことになる。今回の結果からでは、Alが不整合に影響しないと断定することは出来ないが、やはりAlはキャリア生成としての挙動が支配的である可能性の方が高い。

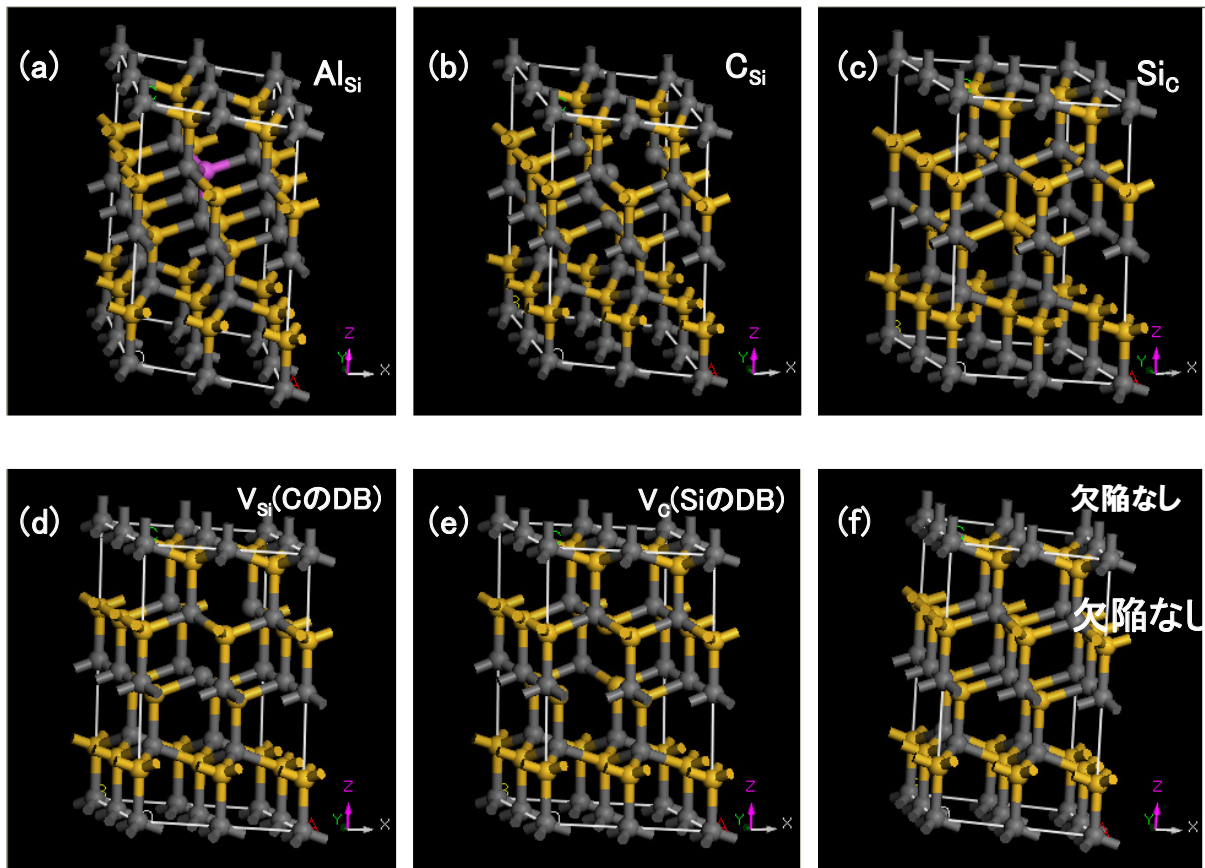


図4-62. 各欠陥の比較

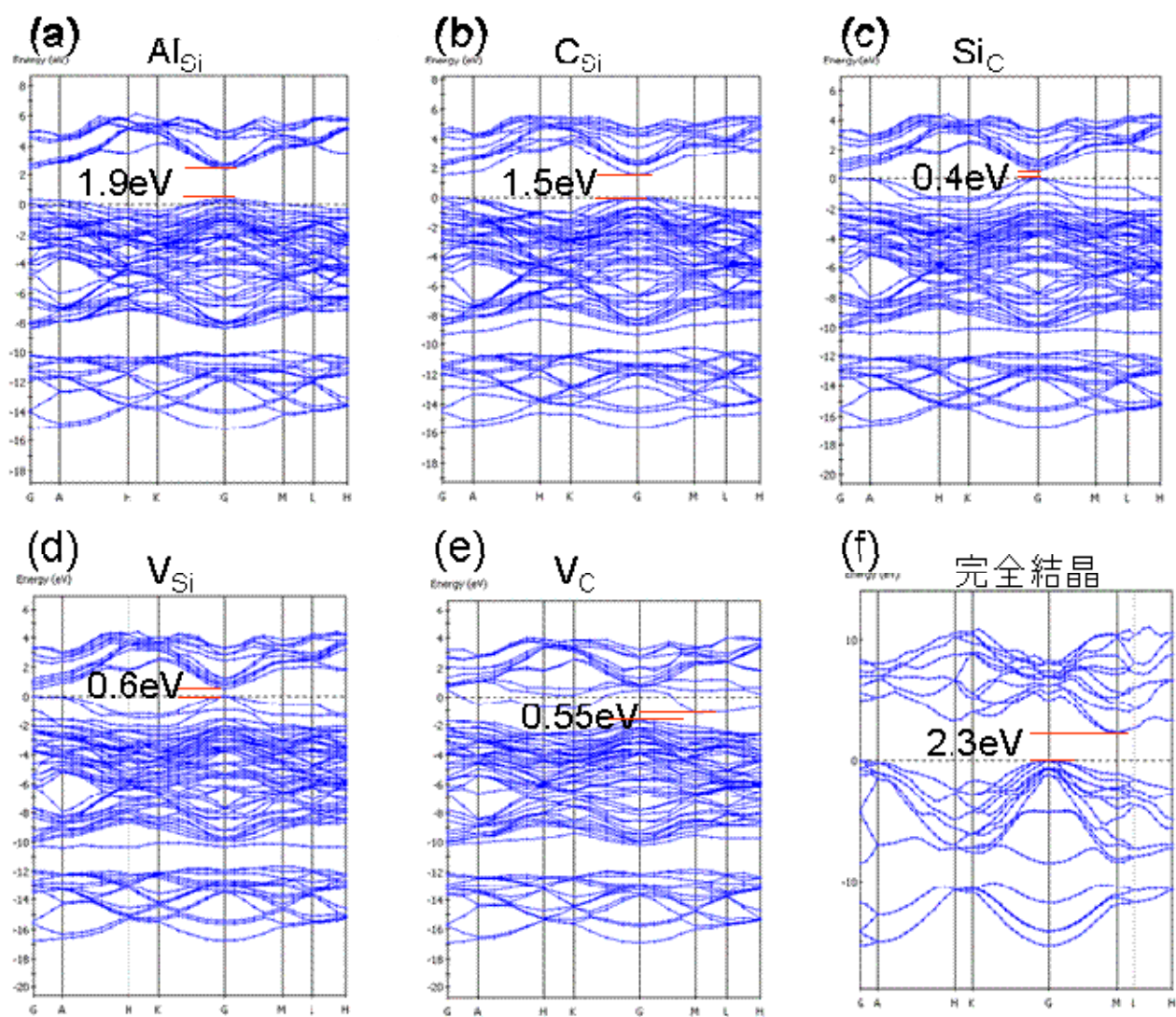


図 4-63. 各欠陥のバンド比較

4-5-3 デバイスへの影響まとめ

今回明らかにしたこと

- ・ バーガスベクトル $\langle 0001 \rangle + \langle 1\bar{1}00 \rangle$ の貫通らせん転位が存在する。
- ・ $\langle 0001 \rangle + \langle 1\bar{1}00 \rangle$ はイオン注入により形成されたのではなく、はじめから存在する。
- ・ 今回観測されたものは $\langle 0001 \rangle + \langle 1\bar{1}00 \rangle$ と $\langle 0001 \rangle + 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ であるが、 $\langle 0001 \rangle + \langle 1\bar{1}00 \rangle$ は高濃度イオン注入によりリークを引き起こす。
- ・ $\langle 0001 \rangle + \langle 1\bar{1}00 \rangle$ と $\langle 0001 \rangle + 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ のらせん転位は高分解能透過電子顕微鏡の観察により、共に2本の部分転位に分解した拡張転位であった。その間隔は $\sim 10\text{nm}$ であった。
- ・ 160万原子による古典MD計算により、4H-SiCのらせん転位は2本に分裂した方が安定であることを実証した。この結果から、4H-SiCの1cの貫通らせん転位はすべて2本の部分転位に分解している可能性が高い。
- ・ 刃状成分と点欠陥の相互作用の考察から、転位の刃状成分は不純物原子を誘引し、リークの原因になる可能性を示した。
- ・ 1c貫通らせん転位が2本に分裂していることと、刃状成分を複合することの関係は明らかにできなかった
- ・ 2本に分解した転位間の不整合面の方向が、電気的特性に大きく影響することを第一原理計算により明らかにした。その結果は、実験的に得られた歪みの方向とリークの関係と一致しており、配置がらせん転位の歪みと電気的特性に影響していることを示唆している。
- ・ 2本に分解したらせん転位の歪みが配置を決めるのか、配置が歪みの大きさを決めるのかは明らかにすることはできなかった。

<参考文献>

- 1) N. Kuroda, K. Shibahara, W. S. Yoo, S. Nishino and H. Matsunami: Ext. Abstr. 19th Conf. on Solid State Devices and Materials (Tokyo, 1987) 146.
- 2) T. Kimoto, N. Miyamoto, and H. Matsunami, IEEE Trans. Electron Devices **46** (1999) 471.
- 3) P. G. Neudeck, W. Huang, and M. Dudley, IEEE Trans. Electron Devices **46** (1999) 478.
- 4) J. Senzaki, K. Kojima, T. Kato, A. Shimozaoto, and K. Fukuda, Mater.Sci. Forum **483-485** (2005) 661.
- 5) R. Rupp, M. Treu, P. Turkes, H. Beermann, T. Scherg, H. Preis and H. Cerva, Mater.Sci. Forum. **483-485** (2005) 925.
- 6) H. Lendenmann, F. Dahlquist, N. Johansson, R. Soderholm, P. A. Nilsson, J. P. Bergman and P. Skytt, Mater.Sci. Forum. **353-355** (2000) 727.
- 7) M. Dudley, F. Wu, H. Wang, S. Byrappa, B. Raghothamachar, et al, Appl. Phys. Lett. **98**, 232110 (2011)
- 8) W. Si, M. Dudley, R. Glass, V. Tsvetkov, and C. H. Carter, Jr., Mater.Sci. Forum **264-268**, 429 (1998)
- 9) 米澤他、SiC 及び関連ワイドバンドギャップ 半導体研究会第 17 回講演会予稿集 (2008) p176
- 10) D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda, K. Takatori, Ultrahigh-Quality Silicon Carbide Single Crystals, Nature **430** (2004) 1009.
- 11) K. Yamamoto, M. Nagaya, H. Watanabe, E. Okuno, T. Yamamoto, S. Onda
Influence of Threading Dislocations on Lifetime of Gate Thermal Oxide, Materials Science Forum Vols. 717-720 (2012) pp 477-480
- 12) Brett A. Hull et al, Mater. Sci. Forum, **603** (2009) 931.
- 13) 高木道義 結晶学会誌 **44**, 150-160 (2002)
- 14) Tanaka, M. Terauchi, T. Kaneyama, J. Electron Microsc. (Tokyo) **40** (1991) p.211.
- 15) M. Hibino, H. Shimoyama, S. Maruse, J. Electron Microsc. tech., **12**(3)(1989) p.296.
- 16) Yoshihiro Sugawara, Michio Nakamori, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Yakeshi Bessho, Satoshi Yamaguchi, Koichi Nishikawa and Yuichi Ikuhara : Applied Physics Express **5** (2012) 081301.
- 17) S. Onda, H. Watanabe, Y. Kito, H. Kondo, H. Uehigashi, N. Hosokawa, Y. Hisada, K. Shiraishi, H. Saka, Philosophical Magazine Letters (2013). to be published.
- 18) 坂公恭著：結晶電子顕微鏡学，内田老鶴圃 (1997) 179.
- 19) 幸田成康著：改訂 金属物理学序論，コロナ社 (1973) .
- 20) 鈴木秀次著：転位論，アグネ (1967) .
- 21) J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **56**, 632-635 (1986)
- 22) J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **61**, 2879-2882 (1988)
- 23) A. H. Cottrell, Dislocations and plastic flow in crystals, Oxford University Press (London), 1953, p.57.
- 24) M D Segall, Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 2717 (2002).

5 まとめ

5-1 本研究の技術的な価値

本研究の目的は、SiC 結晶欠陥、特に貫通らせん転位がデバイスに及ぼす影響を明らかにすることであり、貫通らせん転位の微細構造によりデバイスへの影響が異なることを明らかにすることが出来たが、その過程で SiC の貫通らせん転位が 2 本の部分転位に分解しているという今まで誰も提唱しなかった構造を発見した。この発見により、今までわからなかったデバイスへの影響も説明できるなど SiC の結晶構造研究そのものを大きく進捗させる可能性がある。

以下に本研究により明らかにされた知見の学術的な意味を述べる。

① [1-100]成分を含む貫通らせん転位の存在を初めて明らかにした

⇒実験事実として、②の考えをまとめるのに役立った

② SiC の貫通らせん転位は 2 本の部分転位に分解している

⇒今まで漠然と刃状成分を含むことしかわからなかったが、2 本に分解していることにより、結晶構造的にバーガーズベクトルを分解し、[1-100] [11-20]等刃状成分を含むことも説明できるようになった。

⇒2 本に分解されていることは、その部分転位間に不整合面が形成し、大きな電流パスになることをシミュレーションで明らかにした。これは SiC のらせん転位が刃状転位に比べ、デバイスに悪影響することも説明できる。

⇒2 本に分解することは、転位論的には途中で経由サイトを持つことになり、4H-SiC の構造的な制約から真上のサイトに戻るピュアらせんの確率は低いと考えられる。加えて OFF 成長することから、OFF 方向になびくことになり、大部分のらせん転位が刃状成分を含むことも傾斜していることも必然に近いと考えられる。SiC のピュアらせん転位が観測できない理由も納得できる。

⇒1c ですら 2 本に分解しているので、今まで観測されなかった 2c は存在しない可能性が高い。

今後の期待

上記の知見を基に、今後、らせん転位のいろいろな性質を説明できると考えられる。

5-2 本研究の成果応用とその波及効果

本研究の成果とその応用についてまとめる

＜成果 1＞ 原理的には転位密度をゼロにすることが可能な RAF 法を考案した。OFF 成長の角度を最適化することにより c 面 OFF 成長による積層欠陥かららせん転位への再変換を抑制する技術確立した。人工的な欠陥を導入することにより安定した c 面 OFF 成長を実現できた。RAF 成長を 7 回繰り返すことにより、 ϕ 1 インチであるが全転位密度 20 個/ cm^2 以下、らせん転位密度 1.3 個/ cm^2 を達成した。

成果 1 の応用

上記技術を用いることにより、 ϕ 6 インチで転位密度 3000 個/ cm^2 の高品質ウエハを作製することが出来た。 ϕ 6 インチという実用的なサイズの高品質ウエハが実現したこと世の中へのインパクトは大きく、新聞でも大きく取り上げられた。今後、いままで静観していたシステム技術者、回路技術者が SiC 開発に加わり、さらに開発が活発化すると期待している。

＜成果 2＞ 結晶欠陥と酸化膜寿命の関係を明らかにした。結晶欠陥により形成された表面の凹凸が酸化膜寿命に影響することを実験的に確認することが出来た。

成果 2 の応用

この結果は、現在、トレンチ壁を CDE (Chemical Dry Etching) で平坦化するプロセスとして反映されている。今後、CMP による平坦化も検討していく。

＜成果 3＞ 貫通らせん転位と Al イオン注入と pn 接合リークの関係を明らかにした。Al イオン注入量 $1 \text{E}20\text{cm}^{-3}$ ではリークしないが、 $1 \text{E}21\text{cm}^{-3}$ 以上ではリークする。転位と不純物である Al に働く相互作用 (コットレル効果) の考察から、リークしない限界を $5.8\text{E}20\text{cm}^{-3}$ であると推定することが出来た。

成果 3 の応用

この結果は、Al イオン注入の濃度限界としてプロセスに反映することが出来た。

＜成果 4＞ SiC 中の貫通らせん転位には、リークしやすい転位と、リークしにくい転位が存在し、その違いは c 軸垂直成分 (刃状成分) の大きさによるものであることを見出した。また、貫通らせん転位は 2 本の部分転位に分解されていることを発見した。分解の考察の結果、SiC の原子配列の制約から SiC のらせん転位は c 軸垂直成分を複合しやすいことを推定した。

成果 4 の応用

この結果は、エピタキシャル膜形成時の OFF 角も c 軸垂直成分の複合に影響することを示唆しており、OFF 角度が小さいエピタキシャル膜により複合する c 軸垂直成分を小さく出来る可能性が出てきた。エピ膜の OFF 角度を制御することにより L 転位を nL 転位に変換ですることができれば、工業的には非常にインパクトのある成果となる。

5-3 謝辞

本研究は、社会人博士課程の研究として行なったものですが、今までのデータをまとめると共に追加でデータを取り、下記に連なる皆さまと、じっくり議論・考察することにより技術的にも、学術的にも価値のある大きな知見としてまとめることが出来ました。

まず本研究の機会を与えていただいた筑波大学と指導教官である白石賢二教授、山部紀久夫教授に心より感謝申し上げます。ありがとうございました。その意味では、筑波大学出身で経産省、今は鳥取県庁にお勤めの武良佑介様が社会人ドクター制度を薦めて頂けたことに感謝します。それに安易に乗って筆者をその気にさせ、その後も投稿論文など支援してくれた久田祥之氏に大感謝します。

また、追加の高分解能 TEM を取ってくれたデンソー近藤宏行氏、上東秀幸氏、TDDB データの提供してくれた山本建策氏、古典 MD と第一原理計算では細川徳一氏に感謝します。LACBED を取ってくれた豊田中央研究所の大砂哲氏に感謝します。

そして、転位の議論では名古屋大学名誉教授の坂公恭先生とデンソー木藤泰男氏には大変お世話になりました。特に坂先生にはお正月休み中も検討願いました。本研究は坂先生なしではできませんでした。心より感謝申し上げます。

最後に社内で部長が担当者に細々した内容の質問をしたり、データの探し出しを頼むなどしましたが、快く見て見ぬふりをしてくれたウエハ研究室の山内室長とデバイス研究室の鶴田室長ありがとう。そして社会人ドクターの制度に理解を頂き、快く筑波大学への入学を承諾して頂いたデンソー基礎研究所長の大倉理事に感謝申し上げます。

付 録

1. 6H-SiC の高分解能 TEM 観察
2. 分解した 4H-SiC の貫通らせん転位の平面観察
3. TERSOFF ポテンシャルによるらせん転位の計算

1. 6H-SiC の高分解能 TEM 観察

< 6H-SiC はどうか >

6H-SiCにおける貫通らせん転位の分解の可能性に関して検討する。酢に示すように可能性から言えば2本位分裂する $1/2c$ あるいは3本に分裂する $1/3c$ が考えられる。4Hが2本に分かれていることから4Hの単位格子のc軸は 1.008nm なので $1/2c$ のバーガーズベクトルは 0.504nm となる。もしこのバーガーズベクトルがらせん転位の歪み量の許容値であるとする、6H-SiCの場合の単位格子のc軸は 1.512nm であるので3本に分かれている可能性がある。もし2本ならばバーガーズベクトルの許容値は 0.75nm となる。もし 0.75nm が許容値であると、4Hの $1/4c+3/4c$ の可能性も出てくる。

基本

A	1/6C					
B	A	1/3C				
C	B	A	1/2C			
A	C	B	A	2/3C		
C	A	C	B	A	5/6C	
B	B	A	C	B	A	1C
A	C	B	A	C	B	A
C	A	C	B	A	C	B
B	C	A	C	B	A	C
A	B	C	A	C	B	A
B	A	B	C	A	C	B
	全て 不一致	1/3が一致		全て 不一致		

想定される分解

① $1/3C+1/3C+1/3C$



② $1/2C+1/2C$



③ $1/3C+2/3C$



考えにくい
4Hが分解して
いるので

※3本なら歪は4H同様5オングストローム
2本なら $1/2C=7.5$ オングストローム

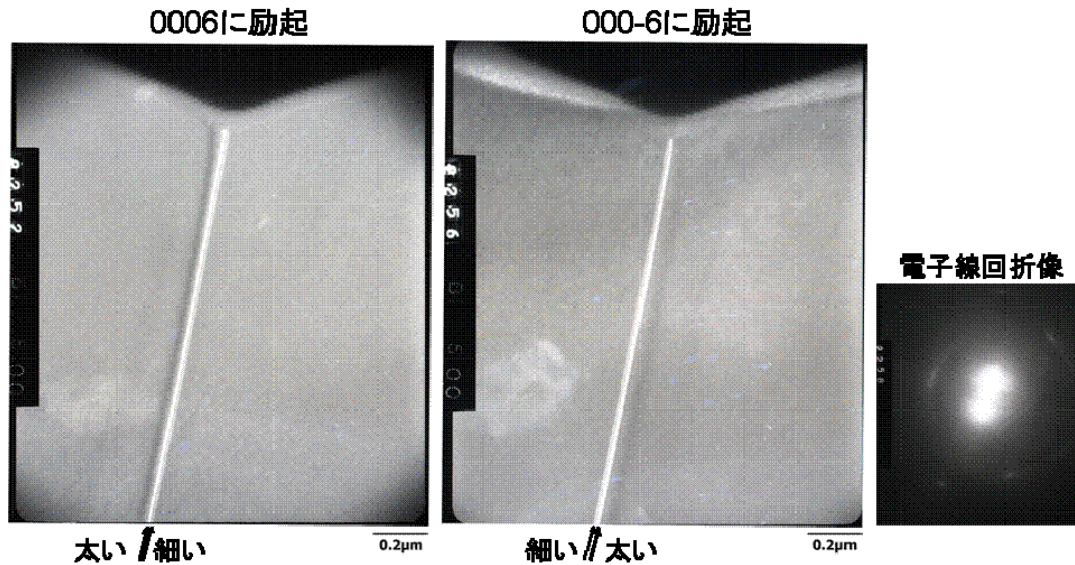
2本に分裂していた場合⇒バーガーズベクトル 0.75nm までは許容する

3本に分裂していた場合⇒バーガーズベクトル 0.5nm まで許容(4Hと同じ)

< 6H の TEM 観察結果 >

- ・ 2本に分裂していた (3個中3個)
- ・ らせん転位の間をハシゴ状のコントラスト線が観測される (3個中2個)

6Hのらせん転位



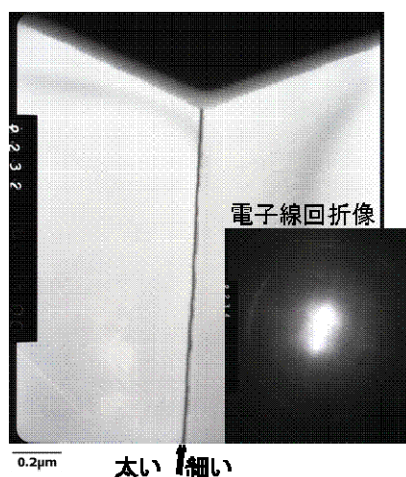
(パワーポイントファイルを150%以上で見ると、)
はっきり2本に分離していることがわかる

6 H - S i C も 2 本 に 分 か れ て い た
(3 / 3 で 2 本 に 分 解)
バーガーズベクトルとして 0.75nm まで許容することを意味している

らせん転位No.B:明視野像

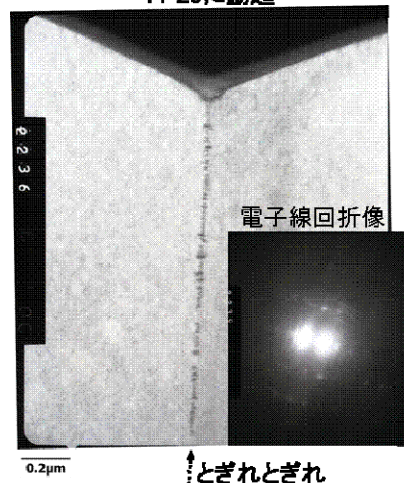
6Hのらせん転位

0006に励起



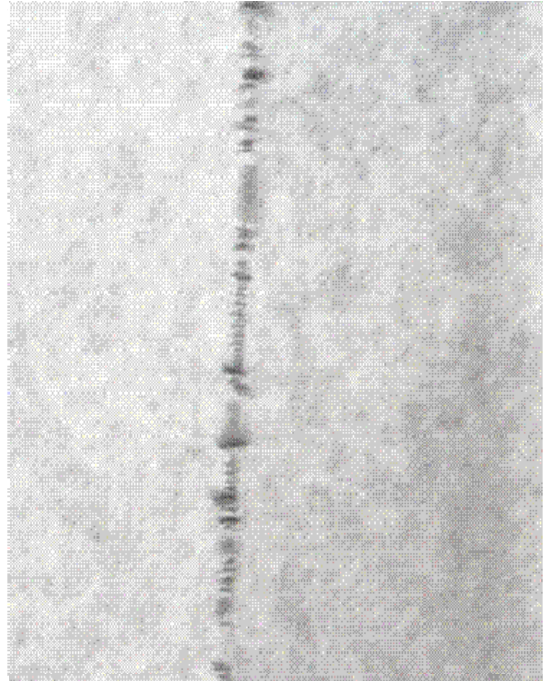
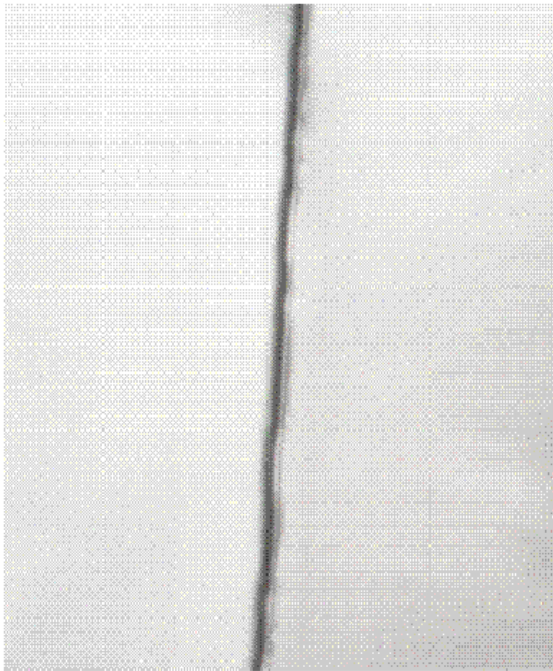
刃状成分も持つ転位

11-20に励起



0006励起では2本に分離していたらせん転位であるが、
11-20励起では、点線状に刃状成分をもつ

< 6 H - S i C の ウ ィ ーク ビ ーム 法 観 察 >
拡大部は次ページ



＜ 6 H-S i C のウィークビーム法観察（拡大） ＞

左写真 （0006）回折—2本に分解されているのがわかる

右写真 （11-20）回折 ハシゴ状のコントラストが確認できる
規則性は無い。あえて規則性を考えると、1 ハシゴ
約 7 0 n m の間隔

2. 分解した 4H-SiC の貫通らせん転位の平面観察

らせん転位の中心の構造 (参考)

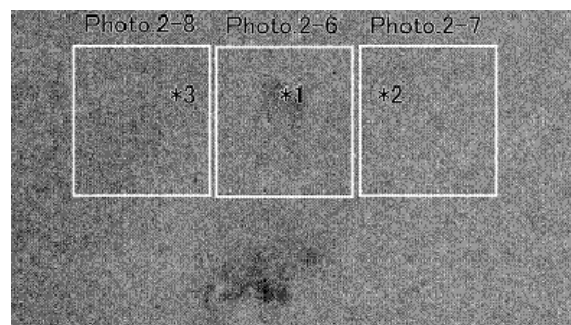
＜解釈が困難のため参考とする＞

4H-SiC の (0001) 面の高分解能平面 TEM 像

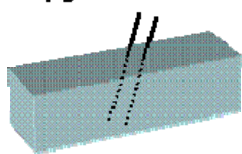
赤い×が転位芯とすると白色破線のように転位が観測されている可能性がある。

間隔は約 7 nm ~ 10 nm

2本の配置は (1 1-2 0) 配置となる。

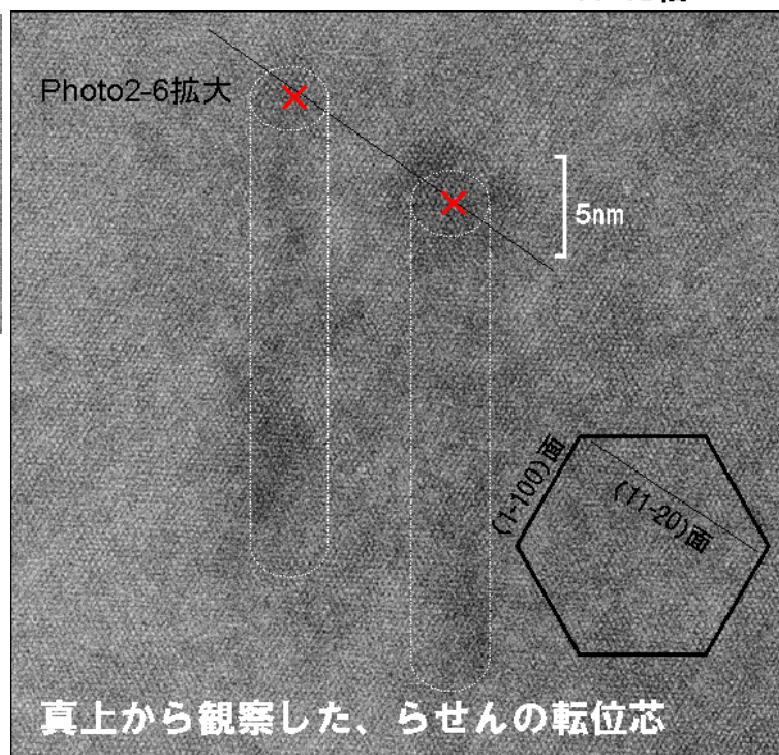


試料の厚さ
約100nm



350万倍

上面からの高分解能TEM像 350万倍



らせん転位の傾き 約 15 度、厚さ役 100nm から計算すると、投射される転位の線分の長さは 26 nm となり、観測値 24 nm と良く一致する。

3. TERSOFFポテンシャルによるらせん転位の計算

SiC らせん転位 理論解析 ステップ3

目 次

1.	目的と経緯.....	3
2.	基本格子.....	3
3.	$b=c/2$ らせん転位対モデル.....	6
4.	結果	
4. 1	(1 1 -2 0)面のズレエネルギー.....	7
4. 2	らせん転位の長さ依存.....	9
4. 3	$b=c/2$ らせん転位ペアのエネルギー.....	11
4. 4	らせん転位周辺の原子変位.....	13
5.	結果の検討.....	16
6.	残された課題.....	18

1. 目的と経緯

SiC は Si にとって替わる将来のデバイス材料として開発研究が進められている。バルクの特性を向上させるためには欠陥構造の解明とその制御が重要である。欠陥の一つにらせん転位がある。SiC のらせん転位は以下の性質を持つことが知られている。(i) $b=c/2$ らせん転位は 2 つが対になって観測される。(ii) 転位間の距離は 10nm である。(iii) $b=c$ らせん転位は観測されていない。(i), (ii), (iii) が現れる機構を解明することは転位の低減にもつながる重要な課題である。

第 1 報 (2012 年 4 月) では、 $b=c$ のらせん転位と $b=c/2$ のらせん転位の Tersoff ポテンシャルによる古典力場解析を行い、1 本の $b=c$ らせん転位の生成エネルギーは 2 本の $b=c/2$ らせん転位の生成エネルギーより大きく、(i) と (iii) を説明することができた。しかし、この結果は転位線の長さが 1.9nm と短い場合について得られたものであり、より大きな系についての検証が課題として残された。

第 2 報 (2012 年 9 月) では、転位線長が 2.1nm から 8.5nm までの 5 試料について同様の解析を行い、(i) と (iii) が成り立つことを確認した。ついで、2 本の $b=c/2$ 転位 ($d=8.5\text{nm}$) を用意し、転位線間の距離 $d_{//}$ による生成エネルギーの変化を $d_{//}=4.3\text{nm}$ から 12.8nm の範囲で計算した。生成エネルギーは 2 本の $b=c/2$ 転位線間の反発のため $d_{//}$ が短いときには高い値をとるが、 $d_{//}$ の増大に伴って、単調に相互作用の無い場合の値に漸近し、(ii) を再現することはできなかった。

今回、従来とは全く異なる $b=c/2$ らせん転位対モデルを採用することによって、(ii) を再現することができた。また、新規モデルに対しても (i), (iii) が成り立つことを示すことができた。以下に詳述するように、(i), (iii) が成り立つ機構は従来の機構とは異なる。以下、第 2 章では結晶構造と境界条件について述べる。第 3 章で $b=c/2$ らせん転位の新規モデルについて説明する。第 4 章では計算結果のまとめを行い、また、第 5 章では結果の検討を行う。

2. 基本格子

図 1. に SiC の基本格子を示す。左図は六方晶単位格子で 4 個の Si 原子と 4 個の C 原子、計 8 個の原子を含む。右図は六方晶単位格子を 2 倍することによって得られる直方晶基本格子で 16 個の原子を含んでいる。本報告では右図に示した直方晶を基本格子として用いる。

ここで、 a ベクトルは (1-1 0 0) 面に、 b ベクトルは (1 1 -2 0) 面上にとつてある。表 1. に格子定数の PHASE による第一原理計算値、Tersoff ポテンシャルによる古典力場計算結果、および実測値を示す。上段の値は、第一原理計算で得られた値で、いずれの方向も実測値に比べ 1.3% 程度過大評価されている。中段の値は、Tersoff ポテンシャルによる古典力場計算で得られたもので、実測値と比べ $0.6\pm 0.1\%$ 短くなっている。本報告ではこちらの値を用いることにする。

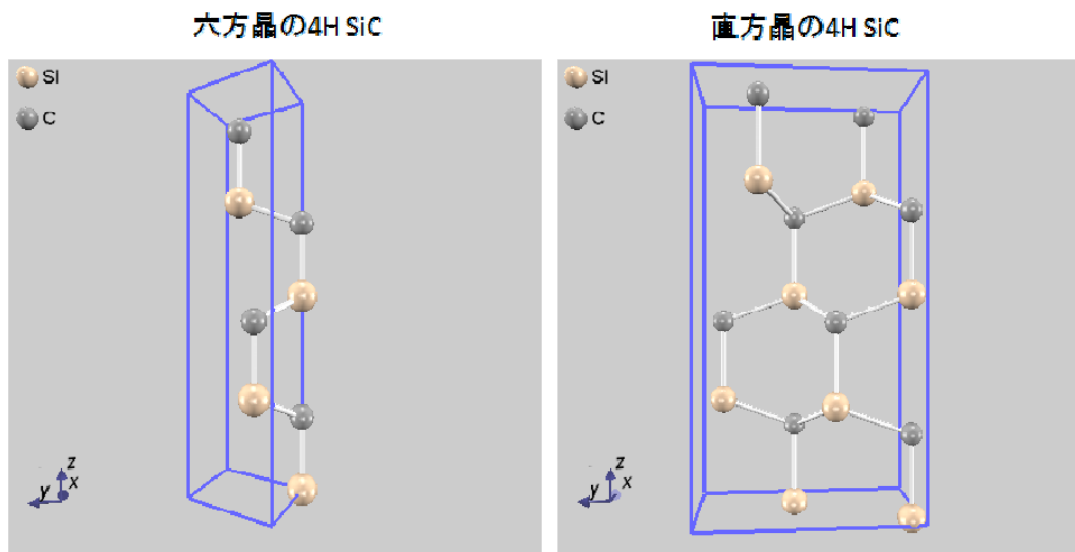


図 1. SiC の基本格子

左：六方晶単位格子、右：直方晶

基本格子の x 、 y 、 z 軸方向の長さ a_0 、 b_0 、 c_0 の値を表 1. に示す。

表 1. 格子定数

(単位：Å)

	a_0	b_0	c_0
第一原理	3.110 (1.30%)	5.387 (1.25%)	10.183 (1.32%)
Tersoff	3.055 (-0.49%)	5.292 (-0.53%)	9.982 (-0.68%)
実測値 ^{1,2)}	3.07	5.32	10.05

括弧内の数字は実測値からのズレ

1. G.L.Harris, in Properties of Silicon Carbide, edited by G. L. Harris, emis data reviews series, No. 13 (Inspec, 1995).
2. R.W.G Wyckoff [Crystal Structures (USA) vol.1 (1963) p. 113].

また、表 2. に本解析に用いた Si, C 2 元系 Tersoff potential の 14 個のパラメタ、 m , γ , λ_3 , c , d , $\cos(\theta_0)$, n , β , λ_2 , B , R , D , λ_1 , A を示す。各パラメタは Tersoff potential の中で次のように定義されている。

$$E = \frac{1}{2} \sum_t \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (1)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (2)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & : r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R}{D}\right) & : R - D < r < R + D \\ 0 & : r > R + D \end{cases} \quad (3)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (4)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (5)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (6)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m] \quad (7)$$

$$g(\theta) = \gamma_{ijk} \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (\cos \theta - \cos \theta_0)^2]} \right) \quad (8)$$

式(1) ～式(5) は Tersoff potential が形式的には 2 体のポテンシャル V_{ij} で書けることを示している。Tersoff potential の特徴は式(5)に示される引力 $f_A(r_{ij})$ が b_{ij} を通じて (i,j) 原子ペアの周りに存在する原子 k に依存することである。 k の個数が多いと式(7)より ζ_{ij} は大きくなり、式(6)より b_{ij} は小さくなる。これは一つのボンド (i,j) に着目する限りその強さは k の個数が少ないほど大きい、すなわち、ボンド (i,j) は 1 重結合、2 重結合、3 重結合になるにつれ大きくなることをモデル化している。さらに、式(8)によって、ボンド (i,j) とボンド (i,k) のなす角 θ が θ_0 の時 (i,j) 結合が大きくなるように設計されている。また、表 2. に本解析に用いた Si, C 2 元系 Tersoff potential の 14 個のパラメタ、 $m, \gamma, \lambda_3, c, d, \cos(\theta_0), n, \beta, \lambda_2, B, R, D, \lambda_1, A$ を示す。各パラメタは Tersoff potential の中で次のように定義されている。

表 2 Si,C 2 元系に対する Tersoff potential パラメタ³⁾

i, j, k 原子組に対する 14 個のパラメタをそれぞれ 2 行に分けて表示してある。

i, j k	m β	γ $\lambda_2(1/\text{\AA})$	$\lambda_3(1/\text{\AA})$ B	c R	d D	$\cos(\theta_0)$ $\lambda_1(1/\text{\AA})$	n $A(\text{eV})$
C C C	3.0 1.5724D-7	1.0 2.2119	0.0 346.7	38049 1.95	4.3484 0.15	-0.57058 3.4879	0.72751 1393.6
Si Si Si	3.0 1.11D-6	1.0 1.73222	0.0 471.18	100390 2.85	16.217 0.15	-0.59825 2.4799	0.78734 1830.8
Si Si C	3.0 0.0	1.0 0.0	0.0 0.0	100390 2.36	16.217 0.15	-0.59825 0.0	0.0 0.0
Si C C	3.0 1.11D-6	1.0 1.97205	0.0 395.126	100390 2.36	16.217 0.15	-0.59825 2.9839	0.787340 1597.3111
C Si Si	3.0 1.5724D-7	1.0 1.97205	0.0 395.126	38049 2.36	4.3484 0.15	-0.57058 2.9839	0.72751 1597.3111
C Si C	3.0 0.0	1.0 0.0	0.0 0.0	38049 1.95	4.3484 0.15	-0.57058 0.0	0.0 0.0
C C Si	3.0 0.0	1.0 0.0	0.0 0.0	38049 2.85	4.3484 0.15	-0.57058 0.0	0.0 0.0
Si C Si	3.0 0.0	1.0 0.0	0.0 0.0	100390 2.85	16.217 0.15	-0.59825 0.0	0.0 0.0

3. Phys Rev B, 39, 5566-5568 (1989) ; errata Phys Rev B, 41, 3248 (1989)

3. $b=c/2$ らせん転位対モデル

図 2.(a)に $b=c/2$ らせん転位の従来モデル、図 2.(b)に今回の構造モデルを示す。実線は $b=c$ の転位線、点線は $b=c/2$ の転位線を示す。1 個のらせん転位の解析においても極性の異なる(らせんの向きが反対の) 転位を結晶内部に付け加えることによって周期性が保たれるようにした系で計算を行う。やや人工的なモデル作りではあるが、報告 1 に示したように、周期性を取り払った系では表面 DB の効果が大きく、有用な物理量を精度よく引き出すことが困難になる。したがって、1 個のらせん転位を扱う場合、計算上では常に 2 個のらせん転位を用意し、また、 $b=c/2$ らせん転位ペアを扱う場合は 4 個のらせん転位を用意する。1 個当たりの生成エネルギーは得られた値を 1/2 にすればよい。

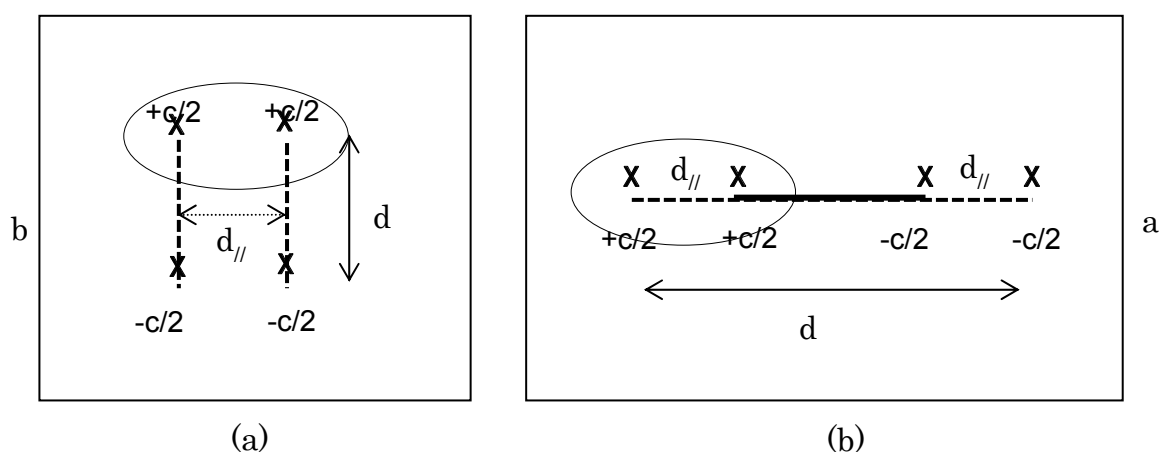


図 2. $b=c/2$ らせん転位対の構造モデル

(a) : 従来のモデル(報告書 1,2) (b) : 今回のモデル、実線は $b=c$ 転位線、点線は $b=c/2$ 転位線を示す。

従来のモデルでは(a) に示したように転位長 d の 2 つの $(+c/2, -c/2)$ 転位線を $d_{//}$ だけ離れた位置に平行に存在させていた。楕円で囲んだ部分を一回りすると c 軸方向に $4H$ だけ異なる面に移行する。一方、今回のモデル(b) では互いに $d_{//}$ の距離にある $(+c/2, +c/2)$ 転位ペアと逆極性を持つ $(-c/2, -c/2)$ 転位ペアが同じ直線上に乗っている。このため両者を結ぶ線分上では $b=c$ となる。つまり、 $b=c$ 転位線の両端から $b=c/2$ が成長した構造とみることもできる。なお、長方形の縁の a, b 軸は、図 1. および、表 1. に示した a_0, b_0 格子ベクトルと同じ向きである。すなわち、図(a), (b) とともに点線で示した $b=c/2$ 面は $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ 面にとっている。

4. 結果

4. 1 (1 1 -2 0) 面のずれエネルギー

$b=c/2$ 転位面では c 軸方向に $c/2$ だけのずれが生じる。ズレによる損失エネルギーを $a_0 \times 16, b_0$ (原子数 256) のスーパーセルで評価した。最初 Tersoff ポテンシャルによる古典計算で緩和したのち PHASE による第一原理計算で構造緩和を行った。図 3. に Tersoff ポテンシャルによる緩和構造と PHASE による緩和構造を示す。ほとんど変化はなさそうであるが、両者を重ねてみるとズレ面での差が認められる。

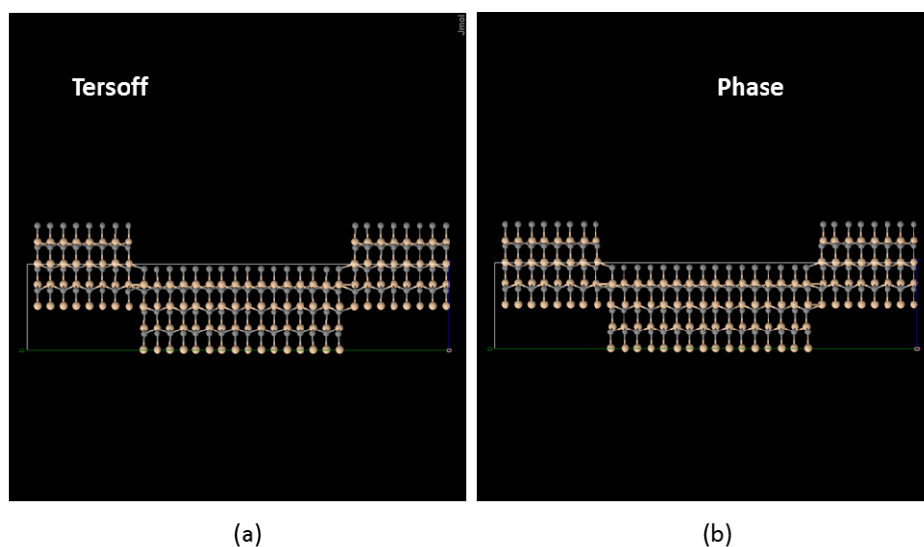


図 3. 最適化後の構造

図 4. に Tersoff ポテンシャルで最適化した構造を初期構造として PHASE で構造最適化を行った場合のエネルギーと残留力の履歴を示す。

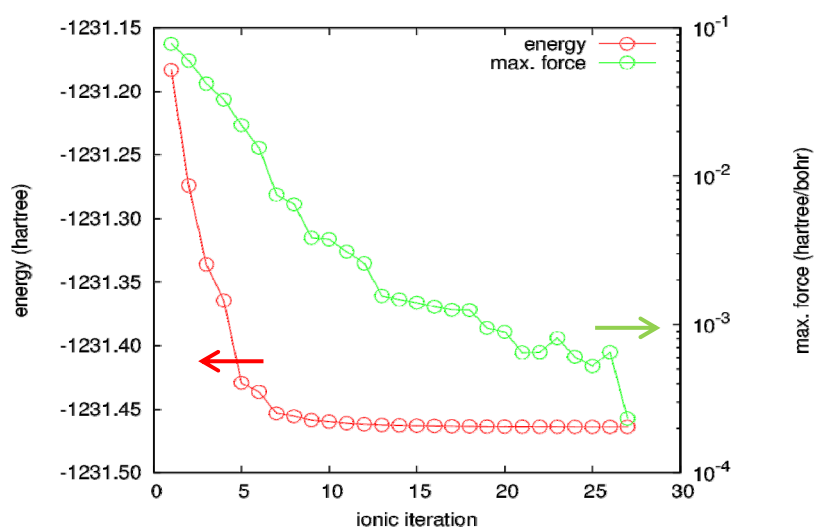


図 4. PHASE による構造最適化

赤：エネルギーの履歴、緑：残留力の履歴

用いた格子定数は $a = 49.765 \text{ \AA}$ ($a_0 \times 16$), $b = 5.387 \text{ \AA}$, $c = 9.982 \text{ \AA}$ である。表 3. にエネルギー損失を示す。また、デンソー様より頂いた CASTEP による計算結果も示す。

表 3. 古典および第一原理計算によるズレエネルギー

計 算 法	エネルギー損失	
	ΔE	単位長さあたりの損失 ($\Delta E/2/b$)
Tersoff	28.22 eV	26.6 eV/nm
PHASE	17.63 eV	16.7 eV/nm
CASTEP	14.79eV	14.0 eV/nm

過去 2 回の報告において、 $b=c$ らせん転位のエネルギーは 2 個の $b=c/2$ らせん転位のエネルギーより大きいため、(i), (iii) が成り立つと結論してきた。しかし、 $b=c/2$ らせん転位は表 2. に示したように長さに比例するエネルギー損失成分を含むため、転位線が長くなると (i), (iii) は成り立たなくなる。これまで報告してきた転位長は $d=8.5 \text{ nm}$ までであったので、次節では転位長 d が 10 nm 以上の領域における振る舞いを調べることにする。

4. 2 らせん転位エネルギーの長さ依存

図 5. に 1 本のらせん転位エネルギーの転位長依存性を示す。青実線、赤実線は、それぞれ $b=c$, $b=c/2$ らせん転位のエネルギー $E_{b=c}$, $E_{b=c/2}$ を示す。また、赤鎖線は $b=c/2$ らせん転位エネルギー $E_{b=c/2}$ を 2 倍したもの、緑実線はズレ面の損失エネルギーを示している、

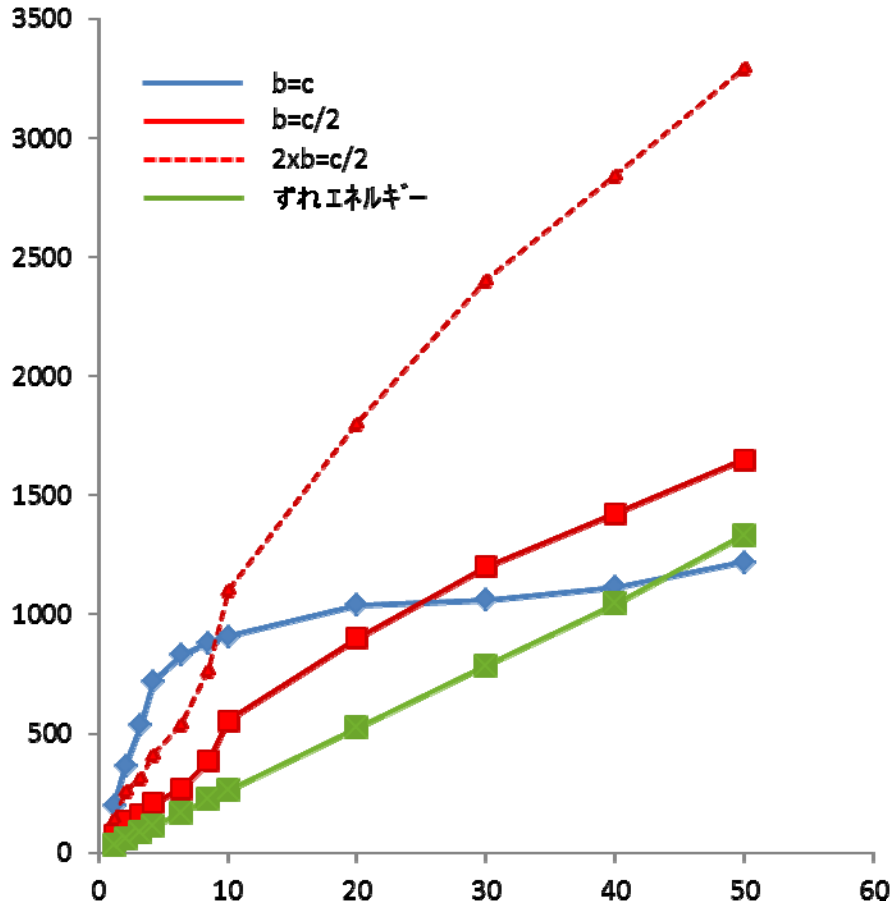


図 5. 長さによるらせん転位のエネルギー変化
青 : $b=c$ 、赤 : $b=c/2$ 、緑 : ずれ面のエネルギー損失

図 5. より、 $d=10\text{nm}$ ですでに $E_{b=c} < 2E_{b=c/2}$ となり、 $b=c$ らせん転位は 2 つの $b=c/2$ に分裂できなくなる。また、 $d > 25\text{nm}$ では $E_{b=c} < E_{b=c/2}$ となり、エネルギー自体が逆転している。(i), (iii) が成り立つのは $d < 10\text{nm}$ だけであることがわかる。さらに、2 つの $b=c/2$ らせん転位のエネルギーは距離 d の減少に伴い減少するため、最後には消滅し理想結晶に戻ってしまう。従来の転位モデルだと(ii) はもちろんのこと、(i),(iii) も説明できないことになる。そこで、次節では図 2.(b)に示した $b=c/2$ らせん転位モデルについての解析を行うことにするが、本節の最後に図 5.の計算に用いたセルサイズを表 4. に、また、エネルギーのセルサイズに対する収束性の例を図 6.に示す。

1 本のらせん転位線の長さ d に対するセルサイズを $a_0 \times n$, $b_0 \times m$ と表した場合の n , m とスーパーセル内の原子数を示す。転位線は $d=1.9\text{nm}$ を除いて b 軸, すなわち $(1\ 1\ -2\ 0)$ 軸に平行、また $d=1.9\text{nm}$ では a 軸、すなわち $(1\ -1\ 0\ 0)$ に平行である。

表 4. 図 5. の計算に用いたセルサイズ

d(nm)	1.9	2.1	3,2	4.2	6.4	8.5	10	20	30	40	50
nxm	12x6	48x16	48x20	92x30	92x40	140x60	500x200				
原子数	1,152	12,288	24,576	44,160	58,880	13,4400	1600,000				

図 6. に $d=10\text{nm}$, 20nm , 30nm , 40nm , 50nm の試料について、セルサイズによる生成エネルギーの収束性を示す。青線は $b=c$ らせん転位を、赤線は $b=c/2$ らせん転位を示す。表 4. に定義したセルサイズの $n \times m$ 表記に従うと、赤鎖線は 120×120 、赤実線は 160×200 を用いた場合の結果であり、 160×200 でほぼ収束しているといえる。一方、青点線は 200×200 、青鎖線は 320×200 、青実線は 500×200 を用いた場合の結果で、 $b=c/2$ 転位に比べると $b=c$ 転位の収束性は遅く、 500×200 でも十分には収束していない。しかし、 $d=40\text{nm}$ での生成エネルギーは $d=30\text{nm}$ における生成エネルギーより小さくなることはないため、セルサイズによる誤差は 30 eV 以下と評価される。以下の計算では 500×200 のセルを用いている。

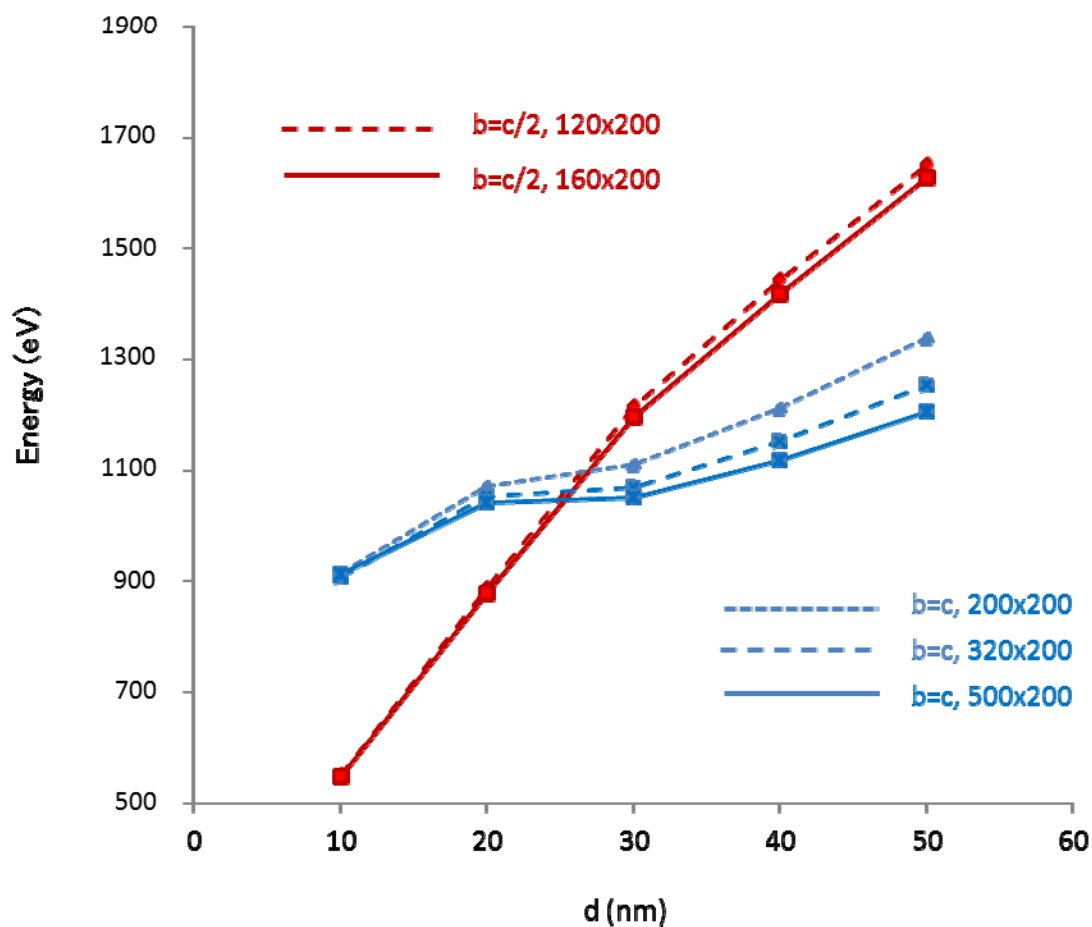


図 6. セルサイズに対するらせん転位エネルギーの収束性

4. 3 $b=c/2$ らせん転位ペアのエネルギー

図 7. に第 3 章で説明した新規 $b=c/2$ らせん転位対モデルのエネルギー計算結果を示す。図は全長 $d=40\text{ nm}$ におけるらせん転位対の距離 $d_{//}$ によるエネルギーをプロットしてある。セルサイズは $a_0 \times 500(152.8\text{nm})$, $b_0 \times 200(105.8\text{nm})$ で、原子数は 1,600,000 個である。黒線は Tersoff ポテンシャルによる古典計算で $d_{//}=3\text{nm}$ に極小が現われている。エネルギーが $d_{//}$ に対して増加しているのはズレエネルギーの増加によるものである。表 3. に示したように古典計算は第一原理計算に比べズレエネルギーを過大評価している。そこで、第一原理計算結果を用いた補正を考慮することにした。補正值としてはデンソー様より提供いただいた CASTEP の結果を用い 12.6 eV/nm だけ下方にシフトさせた結果を灰色線で示す。図 6. に灰色矢印で示したように極小点は 5nm となり実測値に近づく方向にある。

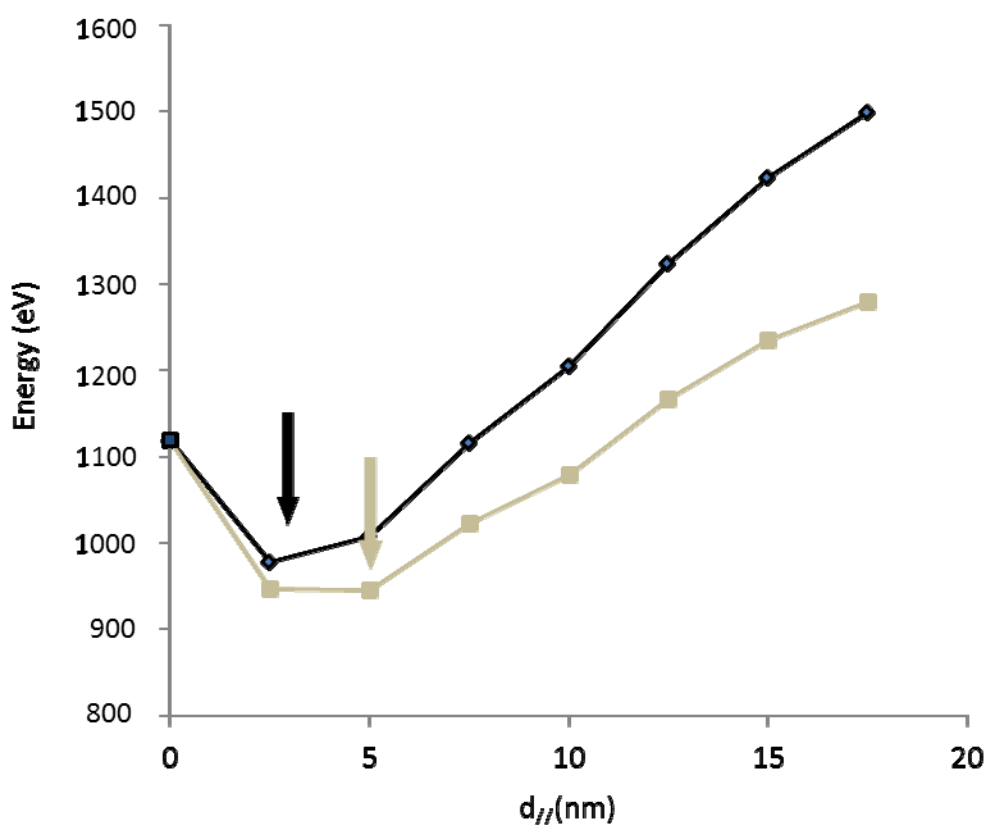


図 7. $c/2$ らせん対間距離 $d_{//}$ によるエネルギー変化

計算は図 2 (b) に示した構造において全長 $d=40\text{ nm}$ の場合について行った。黒線は Tersoff ポテンシャルによる結果、灰色線は CASTEP による第一原理計算結果によるずれエネルギー補正を行なった値。

図 7. のエネルギーは図 2.(b) に示したように、 $b=c/2$ らせん転位対が 2 組ある場合の生成エネルギーである。したがって、1 組の $b=c/2$ らせん転位対の生成エネルギーは $\sim 470\text{ eV}$ となる。生成エネルギー

一は大きい、極小を持つため安定に存在しうると考えられる。これに対し、 $b=c$ 転位は $d_{//}=0$ に対応し、 $d_{//}$ の成長に伴ってエネルギーが減少するため安定には存在できない。したがって、 $d_{//}$ の定量性に関しては問題が残るが、(i),(ii),(iii) すべてが再現されたことになる。

4. 4 らせん転位周辺の原子変位

図 8. に、セル全体に対する原子変位表示領域を黄色で示す。表示範囲は $120\text{\AA} \times 120\text{\AA}$ で 14,250 原子を含んでいる。転位周辺の Si 原子変位と C 原子変位を、それぞれ図 9 と図 10. に示す。

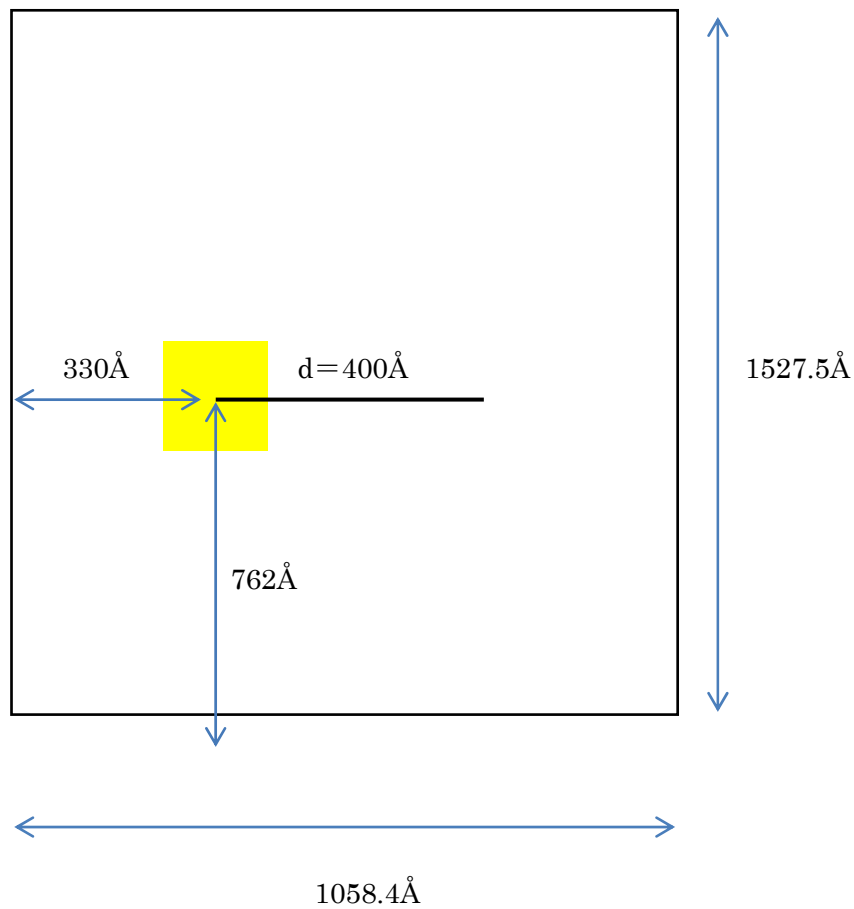


図 8.セルサイズと表示領域の関係

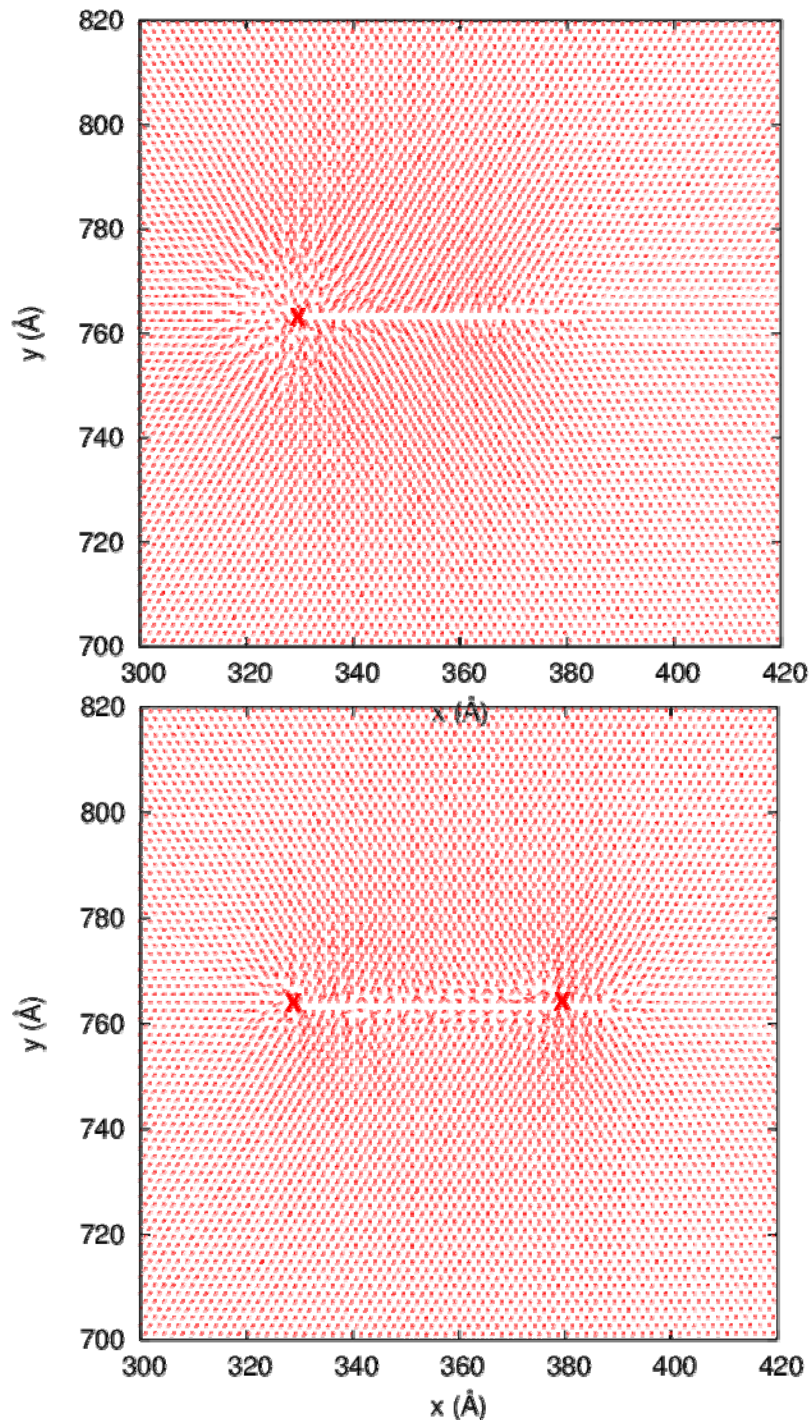


図 9. Si 原子の変位

上段 : $d_{//}=0$ 、 x 印は $b=c$ らせん転位位置を示す。下段 : $d_{//}=5\text{nm}(50\text{\AA})$ 2 つの x 印は $b=c/2$ らせん転位対の位置を示す。ベクトルの始点は初期位置、終点は緩和後の位置を示す。
(0001) 方向から見たすべての Si 原子について表示し、変位量は実際の値を 5 倍してある。

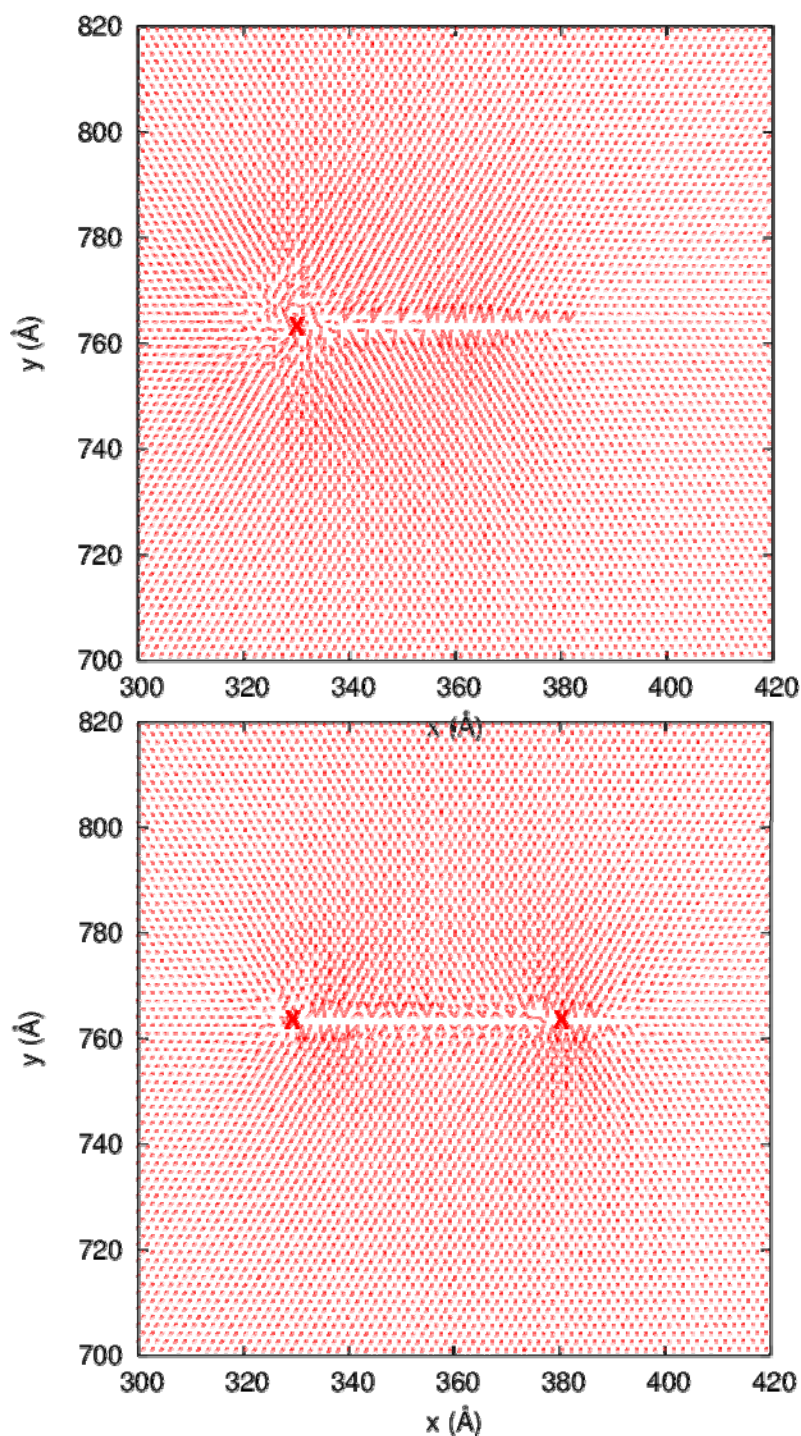


図 10. C 原子の変位

上段 : $d_{//}=0$ 、x 印は $b=c$ らせん転位位置を示す。下段 : $d_{//}=5\text{nm}(50\text{\AA})$ 2 つの x 印は $b=c/2$ らせん転位対の位置を示す。ベクトルの始点は初期位置、終点は緩和後の位置を示す。(0001)方向から見たすべての C 原子について表示し、変位量は実際の値を 5 倍してある。

Si 原子変位と C 原子変位の全体にわたる振る舞いには大差がないが、変位量は C 原子の方が Si 原子に比べやや大きい。前報で、転位の周りでは Si-Si ボンドの形成が認められるが、C-C ボンドの発生数は非常に少ないことを報告した。しかし、これは Si-Si ボンド長が C-C ボンド長に比べ長い

ためであって、Si が C に比べて動きやすいことを示すものではないことがわかる。

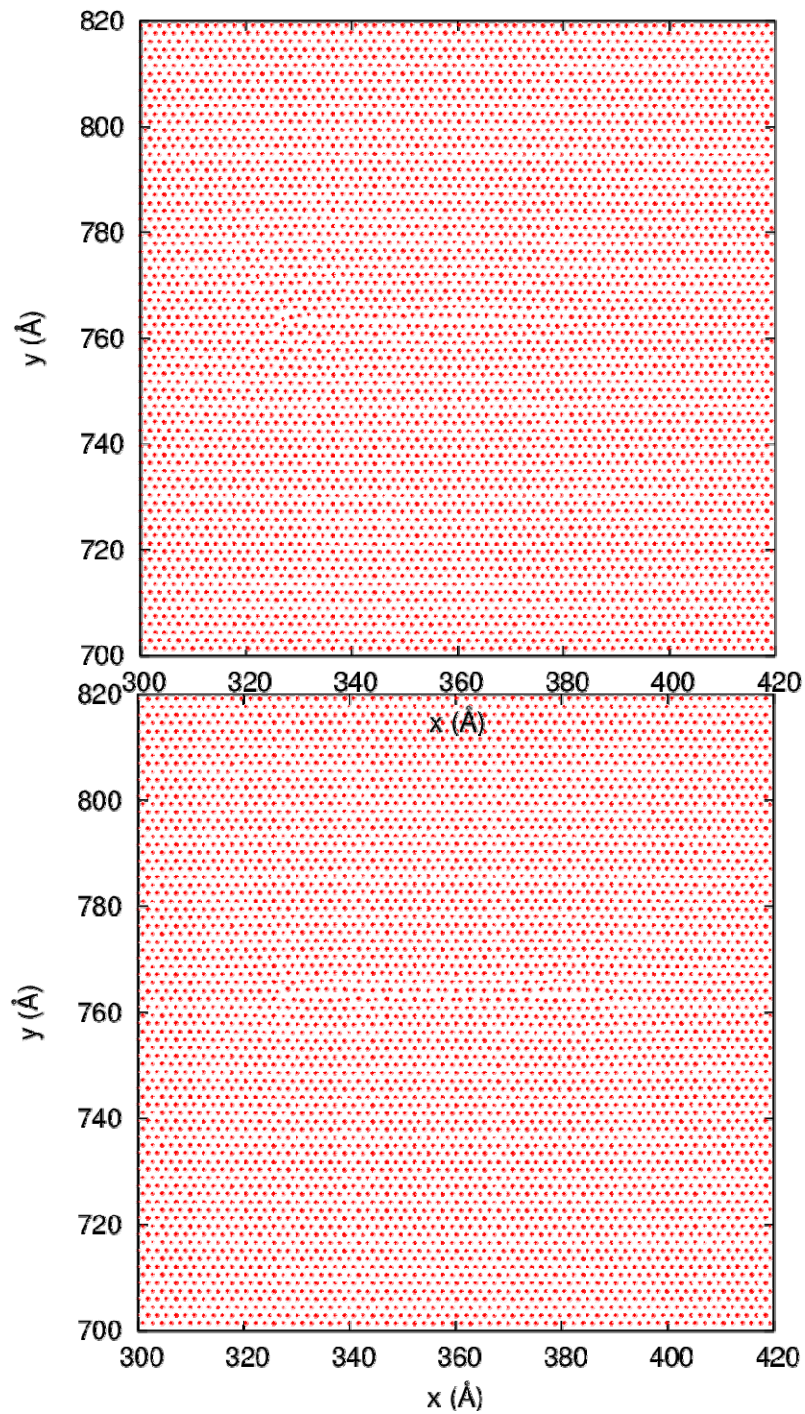


図 11. Si 原子の最適化後の位置

上段 : $d_{\parallel}=0$ 、 $b=c$ らせん転位、下段 : $d_{\parallel}=5\text{nm}(50\text{\AA})$ $b=c/2$ らせん転位対のそれぞれ最適化後の原子位置を示す。

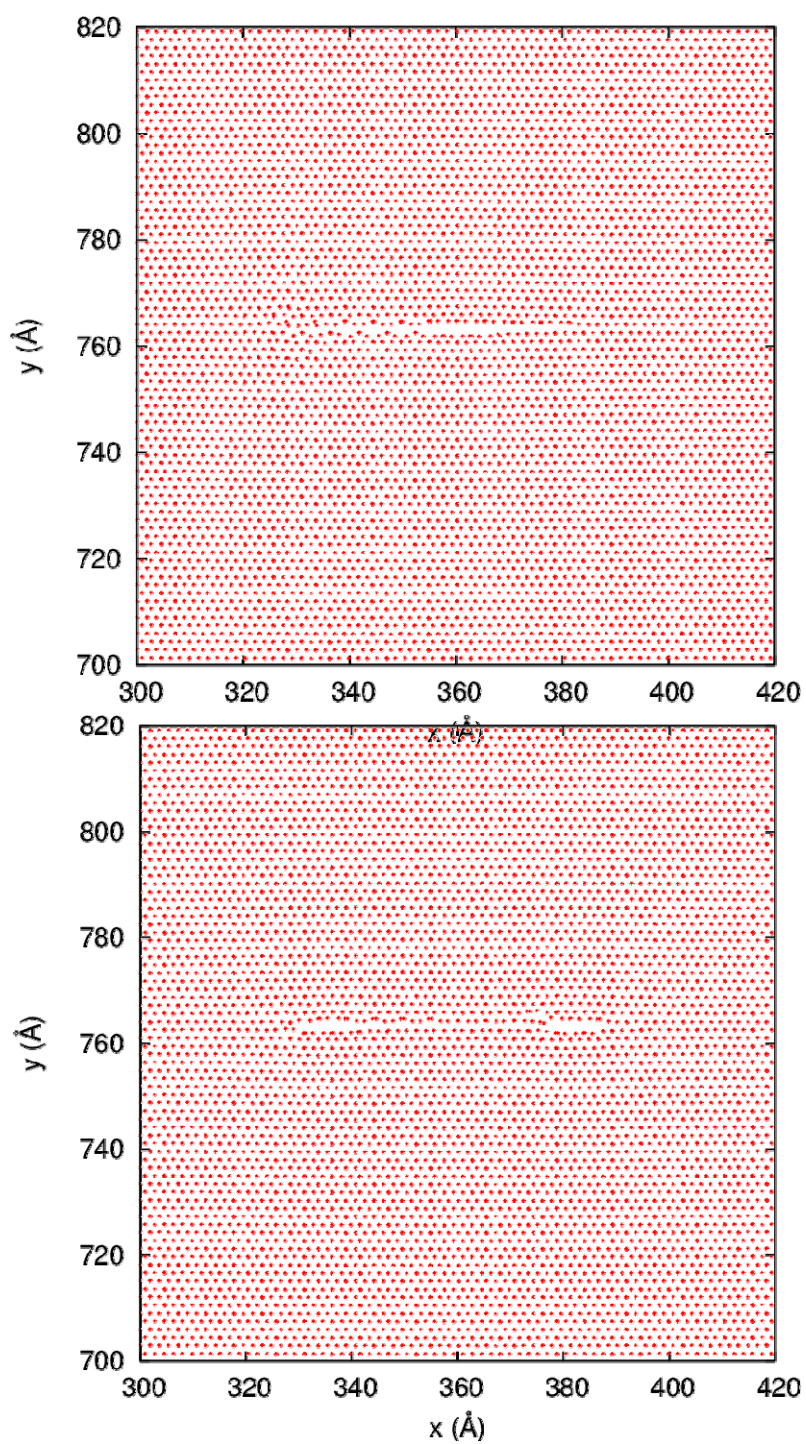


図 12. C 原子の最適化後の位置

上段 : $d_l=0$ 、 $b=c$ らせん転位、下段 : $d_l=5\text{nm}(50\text{\AA})$ $b=c/2$ らせん転位対のそれぞれ最適化後の原子位置を示す。 $b=c/2$ らせん転位対間で空隙が見られる。

5. 結果の検討

図 5. に示した $b=c/2$ らせん転位の生成エネルギーは長さ d の減少に伴って単調に減少しており、単独では存在できないことを示している。また、 $b=c$ らせん転位も長さ $d > 20\text{nm}$ の領域では飽和の傾向を示しているが、エネルギー極小は存在せず、やがては消滅するものと考えられる。図 13. に模式的に示したように、極性の異なる 2 つの転位が結晶内部に存在している場合は両者の距離が減少して消滅するし、転位線が結晶の外まで伸びている場合には転位は転位線に沿って結晶の外に追い出されるため理想結晶に戻ってしまう。

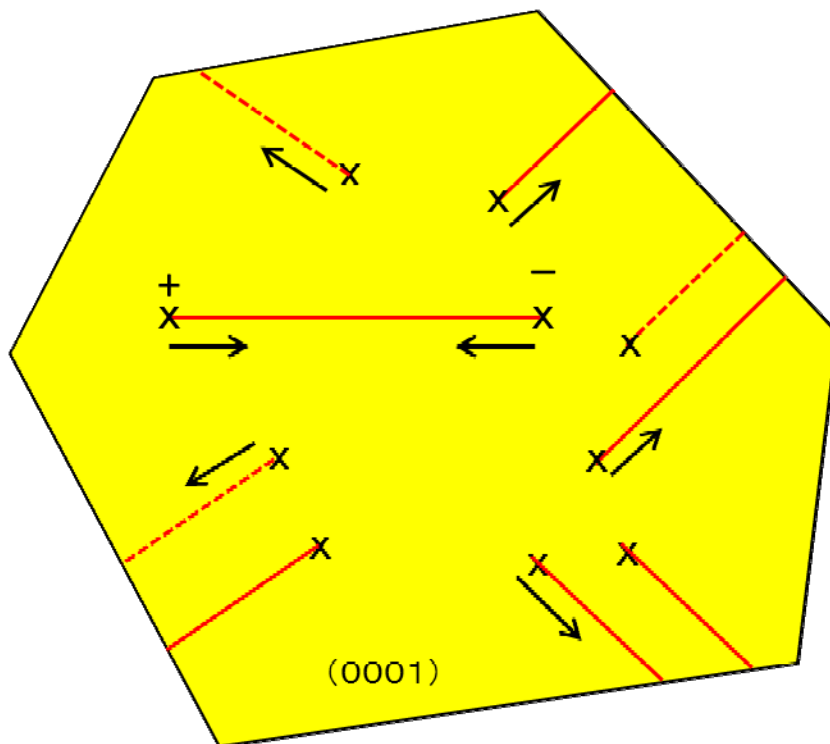


図 13. らせん転位の消滅プロセスを示す模式図

黄色多角形は試料の(0001)表面をあらわす。x : らせん転位の位置、符号(+, -) : らせん転位の極性、赤実線 : $b=c$ 転位線、赤点線 : $b=c/2$ 転位線、矢印 : 転位の運動方向

らせん転位が生き残れるシナリオは次のように考えられる。応力、その他の外力によってある瞬間に $b=c$ らせん転位が生成されたとする。転位点はエネルギーが低い方向に運動しようとする。つまり $b=c$ から $b=0$ への原子移動が端点から進行していく。この際、 $b=c$ から $b=0$ へいきなり変位するのではなく、中間の $b=c/2$ の変位が生じる場合も考えられる。実際、デンソー様よりご提供いただいたデータによれば、ずれ面が(1 1 -2 0)の場合 $b=c/2$ でエネルギーが極小になることが示されており $b=c/2$ のずれが $b=c$ より起こる確率が高い。この場合においても、図 7. に示したように、最初は $b=c/2$ 領域が成長する。しかし、 $d//$ の増大に伴って生成エネルギーは再び大きくなるため、成長はエネルギー

極小位置で止まってしまう。こうして、図 14.に模式的に示したように、 $b=c/2$ らせん転位ペアが結晶内に残されることが考えられる。

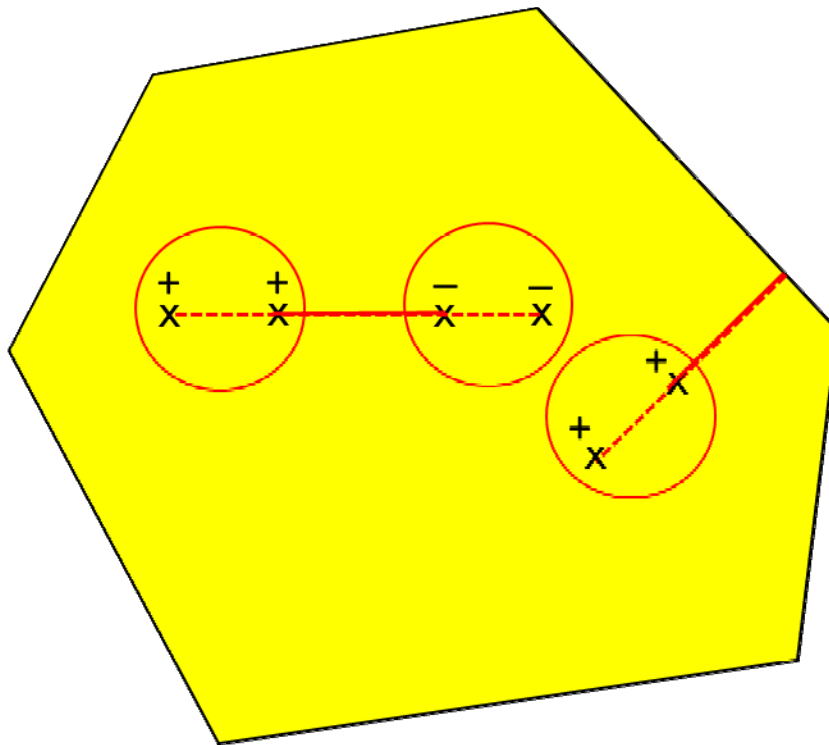


図 14. $b=c/2$ らせん転位ペアの存在を示す模式図

記号の意味は図 13.と同じ

6. 残された課題

$b=c$ らせん転位は存在せず、 $b=c/2$ らせん転位が二つ対になって存在するという観測事実を説明することができた。しかし、転位間の距離は 5nm となり、実測値 10nm を再現することはできなかった。これは Tersoff ポテンシャルによる古典近似の限界と考えられる。 100 万原子規模の第一原理計算は当面不可能であり、将来に残された課題である。

また、 $\sim 470\text{eV}$ という大きな生成エネルギーを持つ $b=c/2$ らせん転位対がいかんして形成されるか、という問題も残されている。熱的な擾乱だけでこのようなマクロな構造が生成されるとは考えにくい。試料にかかっている歪が転位生成の芽になることは十分考えられる。応力下での転位発生機構の解析は残された重要な課題の一つである。