

炭化ケイ素 MOS 界面における  
スピン欠陥に関する研究

阿部裕太

2022 年 2 月

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）

炭化ケイ素 MOS 界面における

スピン欠陥に関する研究

阿部裕太

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

# 目次

第1章 序論	4
1-1. ワイドバンドギャップ半導体中のスピン欠陥	4
1-2. 炭化ケイ素中とスピン欠陥	7
1-2-1. 炭化ケイ素の構造と基礎物性	7
1-2-2. 炭化ケイ素中の主なスピン欠陥	9
1-3. 新たなスピン欠陥候補	11
1-4. スピン欠陥の荷電状態	14
1-5. デバイス動作によるスピン欠陥の発光および荷電状態制御の試み	16
1-5-1. SiC-pn ダイオード中の SPS	16
1-5-2. $V_{Si}V_C$ の荷電状態の制御	17
1-5-3. $V_{Si}$ の SiC デバイスへの埋め込みと荷電状態の制御	18
1-6. スピン欠陥の電氣的検出	21
1-6-1. $V_{Si}^-$ の電氣的検出	21
1-7. 本研究の目的と本論文の概要	22
参考文献	23
第2章 研究手法	26
2-1. 共焦点顕微鏡測定 (CFM 測定)	26
2-1-1. 共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡	26
2-1-2. アンチバンチング測定	29
2-2. 電子スピン共鳴 (Electron spin resonance: ESR)	30
2-2-1. ESR の原理	30
2-2-2. $g$ 値	32
2-2-3. 超微細相互作用 (Hyperfine interaction)	33
2-2-4. 微細相互作用 (Fine interaction)	34
2-2-5. EPR-NMR シミュレーション	35
2-3. 光検出磁気共鳴 (Optically detected magnetic resonance: ODMR)	37
2-4. 電流検出磁気共鳴 (Electrically detected magnetic resonance: EDMR)	38
参考文献	41
第3章 4H-SiC MOSFET チャネル領域に発生する界面 SPS	42
3-1. 測定試料	42
3-2. 界面 SPS の発見	44
3-3. 界面 SPS 形成の酸化プロセス依存性	49
3-4. 界面 SPS の PL スペクトル測定	54
3-5. 界面 SPS に対するガンマ照射実験	59

3-6. 界面 SPS の ODMR 測定.....	62
3-6-1. ODMR 測定トライアル.....	62
3-6-2. 界面 SPS の起源候補：P8 センター.....	64
3-7. 界面 SPS のゲート電圧印加実験.....	67
3-7-1. 光学窓付 MOSFET の作成.....	67
3-7-2. ゲート電圧印加時の界面 SPS.....	69
3-7-3. 界面 SPS のゲート電圧印加 ODMR 測定.....	71
3-8. 第 3 章まとめ.....	75
参考文献.....	77
第 4 章 $V_{Si^-}$ の電氣的検出 (EDMR) .....	78
4-1. 測定試料.....	78
4-2. $V_{Si}$ の MOSFET への埋め込み.....	79
4-3. $V_{Si}$ 埋め込み MOSFET の EDMR スペクトル.....	84
4-4. 検出した $V_{Si}$ の個数.....	91
4-5. $V_{Si}$ の荷電状態制御.....	91
4-5-1. $T_{V2a}$ センターの EDMR 信号のゲート電圧依存性.....	91
4-5-2. CV 測定による MOS 界面のフェルミ準位測定.....	92
4-6. 第 4 章まとめ.....	96
参考文献.....	98
第 5 章 本研究の結論.....	99
5-1. まとめと結論.....	99
5-2. 今後の課題.....	100
研究業績.....	101
謝辞.....	102

## 第1章 序論

### 1-1. ワイドバンドギャップ半導体中のスピン欠陥

ワイドバンドギャップ半導体における点欠陥はバンドギャップ中に欠陥準位を形成し、可視光で発光することが多い。点欠陥に付随する電子スピンをフォトルミネッセンス (Photo luminescence: PL) での観測を通して読み書きする技術が確立しつつあり、「スピン欠陥」として量子ビットの実現[1-3]や、量子センシング[4,5]、量子通信技術[6,7]などの量子科学技術への応用が期待されている。

数あるスピン欠陥のなかでもダイヤモンド結晶中の炭素空孔と置換窒素原子とのペアから形成される窒素空孔センター (NV<sup>-</sup>センター) は特に有望なスピン欠陥として研究されている[8](図 1-1)。NV<sup>-</sup>センターの大きな特徴として、室温で極めて大きな発光をすることと、自身もつ電子のスピン寿命が長いことが挙げられる[9]。このことから、ナノスケールの分解能を実現する量子センシングへの応用が特に期待されており、既にセンサーとしても実機が試作されつつある[10]。

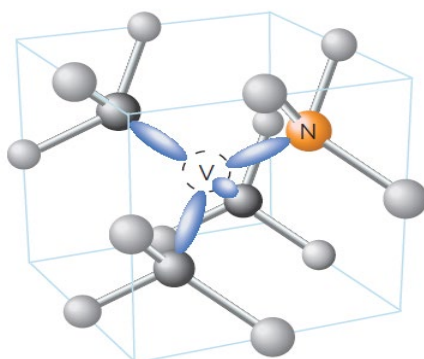


図 1-1. NV<sup>-</sup>センターの構造[8]。炭素空孔に置換窒素原子が隣接した構造をしており、負に帯電時は  $S=1$  の電子スピンを有する。

また、単一の欠陥から放出される微弱な PL は共焦点光学系を用いることで高感度検出することができる。これに関しては第2章で詳細な説明をする。高密度のスピン欠陥を単一で検出することは難しいが、欠陥の密度が低くなってくると図 1-2 のように共焦点顕微鏡 (confocal microscope: CFM) の空間分解能でも単一で検出することが可能になる。図 1-2 は欠陥密度の異なるダイヤモンドを共焦点顕微鏡で観察した図であり、図中で赤く発光しているのが NV<sup>-</sup>センターである。A、B、C の順に NV<sup>-</sup>センターの密度が高く、高密度であるほど全体的に発光しているように見える。逆に NV<sup>-</sup>センターの密度が小さくなってくると1個の独立した輝点として観測することができる。

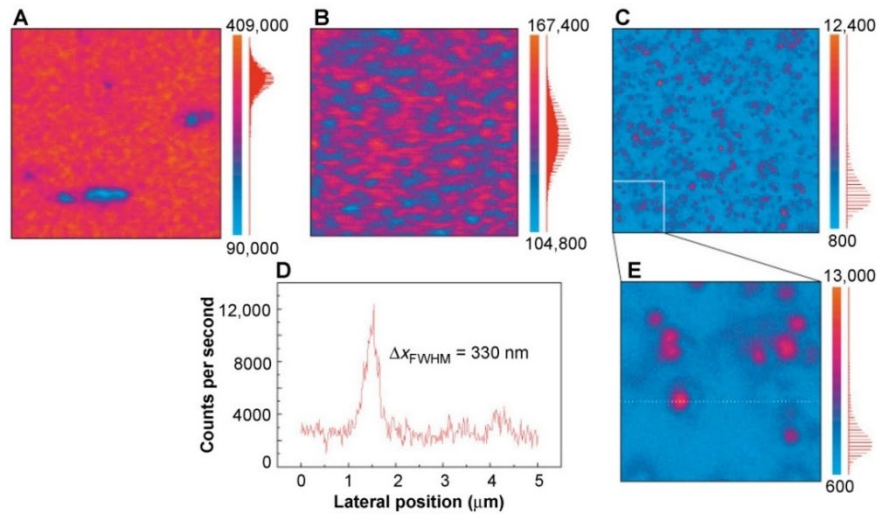


図 1-2. 欠陥密度の異なるダイヤモンドにおける共焦点顕微鏡像比較[9]。

このように低密度に作り込まれた NV センターであれば光学顕微鏡の一種である共焦点顕微鏡の分解能でもひとつひとつ独立した発光点として観測可能であり、単一の NV センターからは PL の一度の発光イベントにつき 1 つのフォトンが取り出されることから、単一光子源 (Single photon source: SPS) として活用して、量子通信技術への応用が可能であるとして注目されている。

前述した通り、NV センターは室温で明るく発光し、室温でのスピン寿命が比較的長いことが量子センシングに有利に働くために多くの研究がなされている。実際に M. Loretz らは NV センターを用いて水素原子の単一核スピンによる局所磁場の検出に成功している (図 1-3)。SPS の一種である NV センターを多数含むダイヤモンド結晶と  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  薄膜との界面という微小領域にプロトンが存在する系において NV センターを磁気センサーとして用いて 1 個の水素原子の核スピンによる局所磁場を検出した[11]。NV センターは負に帯電時に電子スピン対を有する欠陥 ( $S=1$ ) であり、NV センターから PL によって放出されるフォトンを経験分解検出することでコヒーレンス長などの電子スピンの持つ情報を得ることができる。NV センターの発光強度は電子スピンの状態によって変化し、外部磁場やマイクロ波の照射によって発光強度をコントロールすることができ、逆にそれを検出することで電子スピンの状態を読み出すことができる。図 4(a) に NV センターの各電子状態における基底状態と励起状態のエネルギー準位を示す[12]。マイクロ波の照射によって電子スピン共鳴 (Electron spin resonance: ESR) 遷移が起ることで再結合時の発光に変化が生じる。これを検出する実験を光検出磁気共鳴 (Optically Detected Magnetic Resonance: ODMR) といい、2-3 節で説明する。図 4(b) は本研究で使用する CFM を用いて NV センターに対して ODMR 測

定を行ったものである。NVセンターはゼロ磁場下では 2.87 GHz のマイクロ波を吸収することで ESR 遷移が起きる[12]。NVセンターはこの ODMR 信号が大きいことが量子センシングに適したスピン欠陥である決め手となっている。

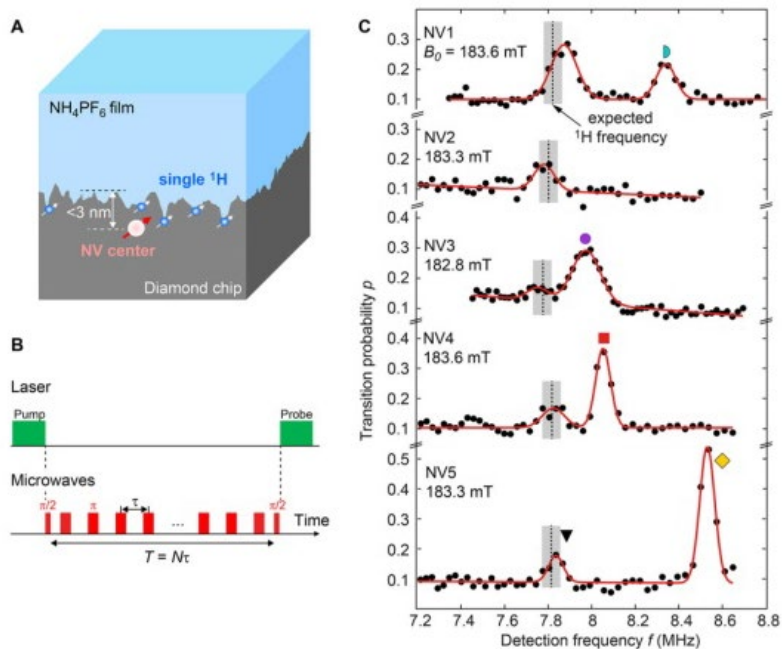


図 1-3. NVセンターによる水素原子の核スピンによる局所磁場の検出[11]。

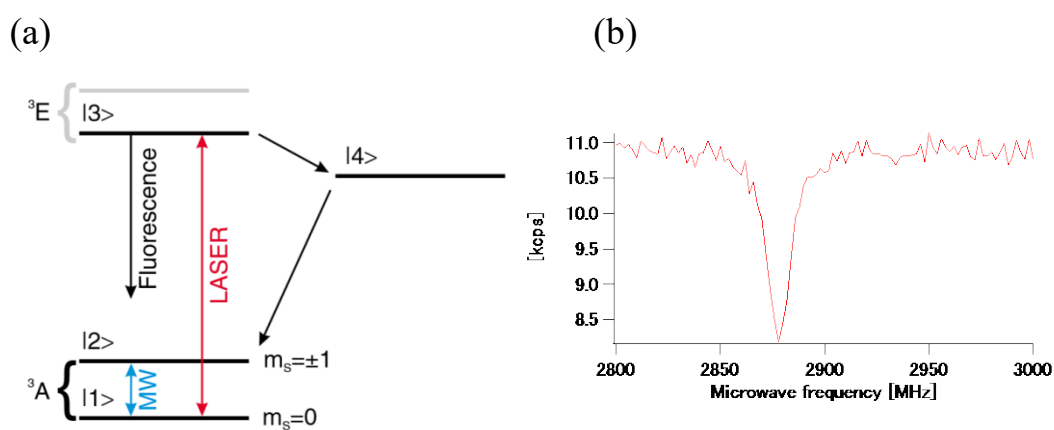


図 1-4. (a) NVセンターのエネルギー準位[12]。 (b) NVセンターの ODMR スペクトル。

## 1-2. 炭化ケイ素中とスピン欠陥

スピン欠陥としてダイヤモンドの NV センターについて多くの研究がなされている一方で、NV センターの荷電状態の安定性について課題が残っている（詳しくは 1-4 節で言及する）。その改善案として、デバイスを用いた荷電状態の制御が提案されているが[13]、ダイヤモンドは母材が高価でかつ加工困難な材料であるがゆえにデバイスプロセス面で障害となっている。さらに将来的な応用に向けた量子デバイスの作製も視野に入れるとなると、なおのことこの問題は大きな課題となっている。そこでダイヤモンドに替わる候補として注目を浴びているのが炭化ケイ素 (SiC) である。本節では SiC と、SiC 中の主要なスピン欠陥について紹介する。

### 1-2-1. 炭化ケイ素の構造と基礎物性

SiC はダイヤモンドには劣るものの、シリコン (Si) と比べて大きなバンドギャップ、高い絶縁破壊電界強度および高い熱伝導率を示し、パワーエレクトロニクス分野では Si に替わる半導体材料として多くの研究がなされている。SiC 結晶は Si-C 原子間距離が 0.189 nm と短く、結合エネルギーが高い (約 4.5 eV)。そのためダイヤモンド、炭化ホウ素に次ぐ硬度・化学的安定性を有する。Si と炭素 (C) が 1:1 で結合した化合物で、それぞれの原子の周囲に 4 個の最近接原子が正四面体配位している構造を持つ。正四面体の配列方法には六方最密充填構造と立方構造があり、さらに六方最密充填構造では原子の積み重なりの違いにより 200 種類以上の結晶多形 (ポリタイプ) が知られている[14,15]。図 1-5 は代表的なポリタイプである 3C-, 4H-, 6H-SiC の積層構造の模式図である[16]。C、H はそれぞれ、立方晶 (Cubic)、六方晶 (Hexagonal) を表し、その前につけられている 3、4、6 といった数字は積層構造の 1 周期中に含まれる Si-C 単位層の数を示している。図中の ABC は Si、C 原子の積み方の違いであり、例えば 3C-SiC では ABC... と 3 層周期で積み上げられ、立方晶を形成する。一方六方晶である 4H-, 6H-SiC では、ABCB... あるいは ABCACB... と、立方晶的な構造 (ABCA...) と六方晶的な構造 (BCB または CAC、BAB) が含まれており、立方晶的な構造と六方晶的な構造の混合で成り立っている。前者のような立方晶的な構造をと六方晶的な構造の格子位置を  $k$  サイト、 $h$  サイトと表す。4H-SiC の場合は図 1-5 中の ABC と CBA の B が  $k$  サイト、CBC と BAB の A と C が  $h$  サイトにあたる。つまり、4H では Si-C 層の積み上げが  $kk$ 、 $hh$  の繰り返しで構成される。一方、6H-SiC では  $kk$  を 2 回 ( $k_1k_1k_2k_2$ )、 $hh$  を 1 回の繰り返しで構成されている。このような Si-C 層の積み上げ方の違いは、結晶の構造のみならず物性にも違いが生じることが知られている。

表 1-1 に Si と 3C-, 4H-, 6H-SiC の物性値を示す[15]。SiC はどのポリタイプでも、Si よりも広いバンドギャップ、高い絶縁破壊電界強度、高い熱伝導率を持ち、なかでも 4H-SiC はバンドギャップが最も広く Si の約 3 倍にも及ぶ。また、絶縁破壊電界強度は Si の 10 倍であることから、4H-SiC を用いることで Si より高い絶縁破壊電圧を有するデバイスの作成が可能になる。これらの物性的優位性から、超低損失パワーデバイスへの応用が可能であ



るとしてショットキーバリアダイオード、*pn* ダイオード、バイポーラトランジスタ、MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) 型電界効果トランジスタ (MOSFET)、IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) などが開発されている[17]。

SiC を用いたデバイスは既に実用段階に到達しており、ダイヤモンドよりもはるかに安価でかつデバイス作製が容易である。ここで、SiC をスピン欠陥の母材として考えると、ダイヤモンドでは困難であったスピン欠陥を応用した量子デバイスの作製という課題を、SiC でならクリアできる可能性がある。実際に SiC デバイス中にスピン欠陥を作り込んで、デバイスの動作と関連付けてスピン欠陥を評価するといった、デバイス作製のマイルストーンとなる研究もなされているほどである[18, 19]。将来的な応用面で有望な SiC においてもスピン欠陥の母材として有力視されつつあるなかで、次節では SiC 中の主要なスピン欠陥を紹介する。

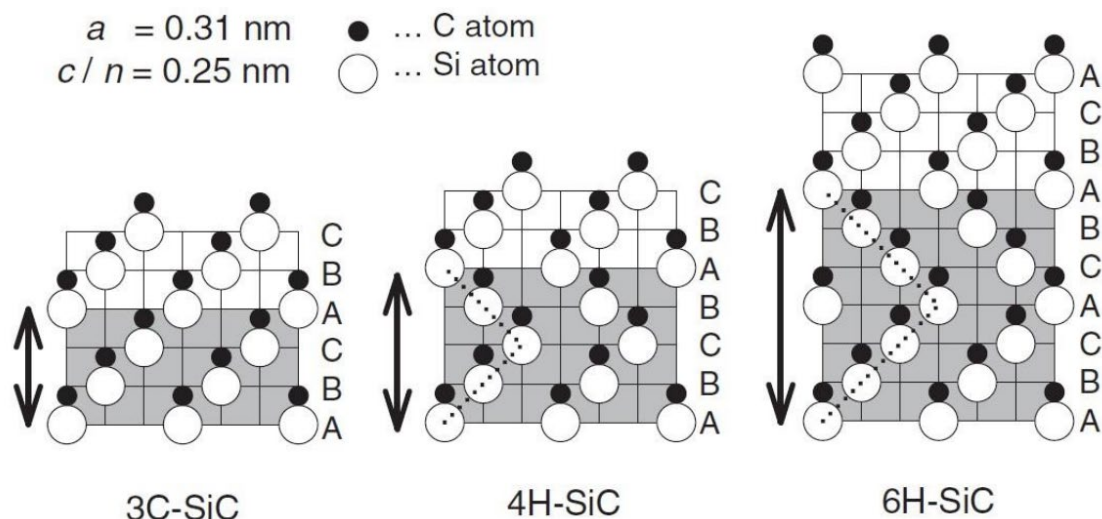


図 1-5. SiC の代表的なポリタイプの積層構造[16]。a と c は六方晶の a 軸と c 軸の格子定数である。n は積層数 (4H なら 4、6H なら 6) である。

表 1-1. Si と SiC の物性値[15]

	Si	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
禁制帯幅 (eV)	1.12	2.23	3.26	3.02
電子移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	1350	1000	1000 (⊥c 軸) 1200 (//c 軸)	450 (⊥c 軸) 100 (//c 軸)
正孔移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	-	50	120	100
絶縁破壊電界強度 (MV/cm)	0.3	1.5	2.8	3.0
熱伝導率 (W/cmK)	1.5	4.9	4.9	4.9

### 1-2-2. 炭化ケイ素中の主なスピン欠陥

SiC のスピン欠陥として最もよく研究されているのは、既知の点欠陥であるシリコン空孔 ( $V_{Si}$ ) [20, 21] と複空孔 ( $V_{Si}V_C$ ) [22, 23] と呼ばれる点欠陥である。 $V_{Si}$  は電子スピン  $S=3/2$  の空孔欠陥で、構造も非常にシンプルである。電子線照射により容易に発生させることができる上[24]、室温でも発光するので SiC におけるスピン欠陥として最も有望視されている。図 1-6(a) は高純度 4H-SiC ウェハに対して 2 MeV の電子線照射した後に励起光 730 nm のレーザーを使用して CFM で室温観察したものである。図中の独立した輝点が  $V_{Si}$  である。 $V_{Si}$  は容易に生成できて室温でも発光するスピン欠陥であるが、図 1-6(b) に示す ODMR スペクトルにもあるように発光強度変化 (ODMR 信号) が 0.1% 台と微弱であることが弱点になっている。

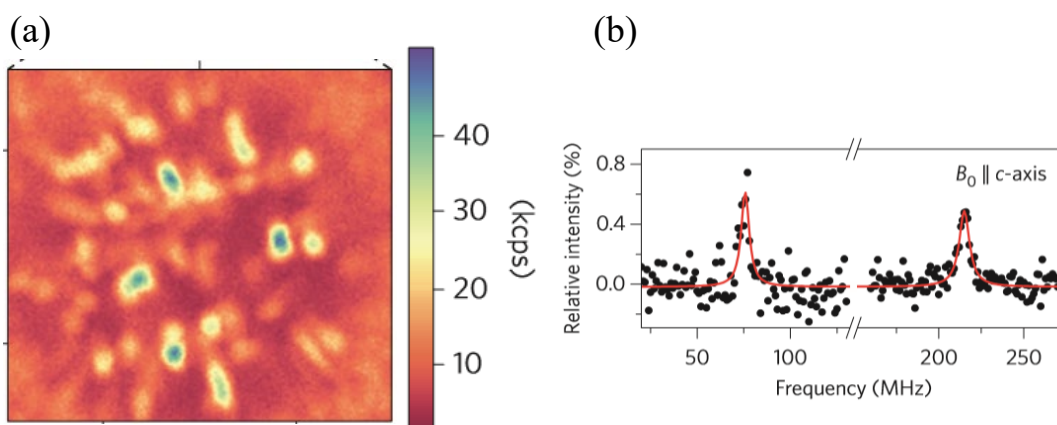


図 1-6. (a)  $V_{Si}$  の共焦点顕微鏡像 (b)  $V_{Si}$  の ODMR スペクトル[24]

複空孔 ( $V_{Si}V_C$ ) はシリコン空孔と炭素空孔のペアからなる電子スピン  $S=1$  の空孔欠陥で、SiC 中においては  $V_{Si}$  に並んで最有力なスピン欠陥として研究がなされている。 $V_{Si}V_C$  は近赤外での発光であるため、特に量子通信やフォトニクス分野に適していると有望視されている[25]。 $V_{Si}$  と同様、電子線の照射によって発生させることが可能である。図 1-7(a) は 4H-SiC エピタキシャル層に対して 2 MeV の電子線照射した後に励起光 975 nm のレーザーを使用して CFM で観察したものである。 $V_{Si}$  と違い  $V_{Si}V_C$  は室温での観察が難しく、20 K での観察となっている。また、 $V_{Si}V_C$  は図 1-7(b) に示すように、4H-SiC 結晶においてシリコンと炭素の格子位置によって最大で 4 通り (kk, hh, hk, kh 型) の組み合わせが考えられ、ODMR スペクトルもそれぞれで異なるスペクトルを示す (図 1-7(c))。ODMR スペクトルを見ると発光強度の変化量が 5% 以上あることから、ODMR の検出感度は比較的高いのが特長であるが、前述の通り低温での検出となるため、微弱でありながらも室温で検出できる  $V_{Si}$  とは差別化されている。

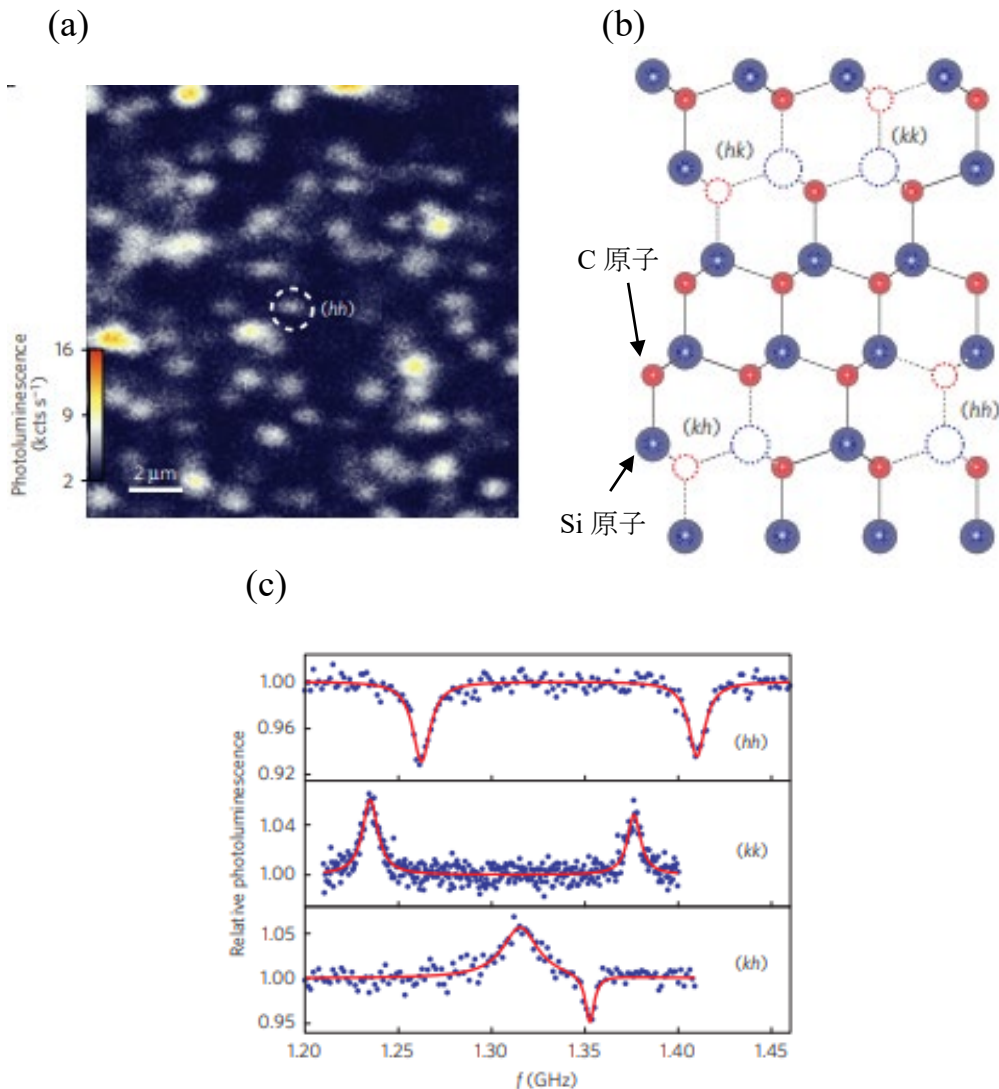


図 1-7. (a)  $V_{Si}V_C$  の共焦点顕微鏡像 (b)  $V_{Si}V_C$  の構造 (c)  $V_{Si}V_C$  の ODMR スペクトル[25]

また、SiC にもシリコンの空孔と置換窒素原子とのペアからなる NV センター ( $NcV_{Si}$ 、電子スピン  $S = 1$ ) が形成されることが近年報告されている。これはダイヤモンドの NV センターとそっくりな構造をとり、ダイヤモンドではスピン欠陥としての多くの研究実績があることから、SiC 中の  $NcV_{Si}$  も同様にスピン欠陥としての応用が期待されている点欠陥である[26,27]。発光波長は  $V_{Si}V_C$  に近く、室温での観察が難しい点でも  $V_{Si}V_C$  に似た特徴を持つことから、量子通信応用や生体センシングへの活用が期待されている。 $NcV_{Si}$  は SiC のスピン欠陥の中では比較的最近発見された欠陥であるため、効果的な生成方法の模索をしている段階であり[28]、これからの進展が期待される新進気鋭のスピン欠陥である。

### 1-3. 新たなスピン欠陥候補

これまで SiC において有力視されているスピン欠陥について簡単に紹介してきたが、これらは ODMR スペクトルにおいて発光強度の変化が微弱 ( $I_{Si}$ )、または室温発光が微弱なため低温でのみ用いられる ( $I_{Si}I_C$ ,  $N_C I_{Si}$ ) といった、それぞれ弱点を抱えている。そのため SiC において室温で高輝度発光するスピン欠陥が他にないかという探索が広く行われた。その結果近年、新たなスピン欠陥候補としていくつかの発光欠陥が報告された。2014 年、Castelletto らは 4H-SiC 半絶縁性基板中に室温で高輝度発光する SPS を発見し、その構造を明らかにしたと報告している[29]。図 1-8(a)は励起光 532 nm で 4H-SiC 中の SPS を CFM でマッピングした図である。赤で示された発光点が SPS である。これらのうち 2 点に対してアンチバンチング測定を行った結果を図 1-8(b)に示す。アンチバンチング測定とは、検出した輝点が単一の欠陥からの発光なのか確認するための測定手法であり、2-1-2 節で詳しく述べる。

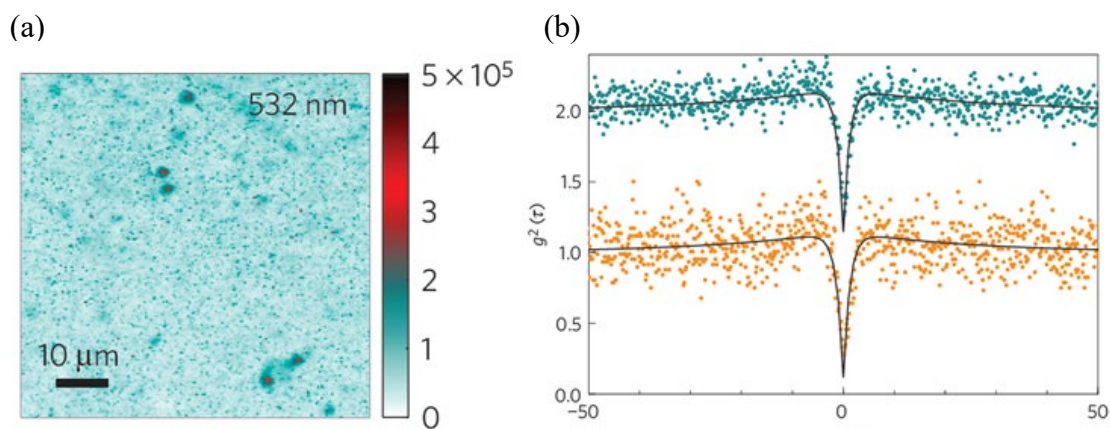


図 1-8. 4H-SiC ウェハ中の SPS における CFM 観察[29]。(a) XY マッピング (b) アンチバンチング測定

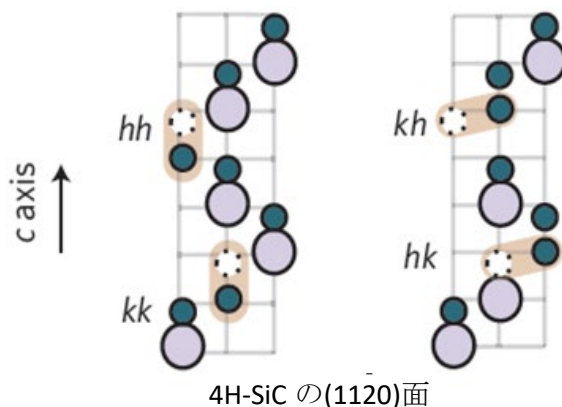


図 1-9. 4H-SiC の SPS モデル( $C_{Si}V_C$ ) [29]。図中の大きい丸は Si 原子、小さい丸は C 原子を表す。

この 4H-SiC 中に発生する SPS の起源について Castelleto らは、図 1-9 に示した炭素空孔-炭素アンチサイトペア ( $C_{Si}V_C$ ) 欠陥であると述べている。4H-SiC 結晶の主要な点欠陥に炭素空孔  $V_C$  があり、 $C_{Si}V_C$  は炭素空孔の 4 つの隣接シリコン原子 (Si) が炭素原子に置き換わった (炭素アンチサイト  $C_{Si}$ ) 欠陥である [29]。4 つの隣接 Si 原子のどれを  $C_{Si}$  で置き換えるかで  $C_{Si}V_C$  欠陥は 4 通り存在し (図 1-9)、試料からの PL スペクトルにも 4 つのピークが観測されている。ただし、4 つのピークが出現する PL センターは 4H-SiC では一般的で (2 つのサイトから成る点欠陥ペアでは原則、4 タイプが必ず存在する)、 $C_{Si}V_C$  が本当に発光欠陥かどうかは異論もある。

次いで Lohrmann らは半絶縁性 SiC ウェハの表面に酸化膜を成長させることで多量の SPS が発生することを報告した [30]。その後酸化膜を剥がすと SPS が消失し、再酸化すると再度 SPS が発生することを発見した。このことから SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に発生する SPS ということで「界面 SPS」と呼ばれている。図 1-10(a)~(d) はそれぞれ、SiC ウェハに対して未処理状態、酸化膜成長後、酸化膜除去後、再酸化後に CFM で表面を観察したものである。この時に発生する界面 SPS の面密度は (0001) 面 (Si 面) で  $7.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  程度であった。(0001) 面 (C 面) ではそれより一桁大きい面密度であったと報告されている。また、偏光板を用いて直線偏光にして励起するとその変更角度によって界面 SPS の発光強度に変化が見られ (図 1-11(a))、界面 SPS が結晶軸に対してどのように配向しているのか調べることができる。これを多数の SPS に対して測定することで SPS の配向の分布が得られる。その結果図 1-11(b) に示すように SPS はおよそ 120°おきに配向していることがわかった。これは 4H-SiC 結晶にみられる典型的な  $C_{3v}$  対称で、SPS が SiC 中の欠陥であることがわかる。図 1-10 から SPS は酸化膜界面欠陥であると予想できるが、この結果も踏まえると SPS は界面のうち SiC 側に

位置していることが導かれる。ただしこの界面 SPS の起源についてはほとんどわかっておらず、2018年に埼玉大の土方泰人らの研究から、この界面 SPS の起源候補が提案されているが起源同定にまでは至っていない[31]。

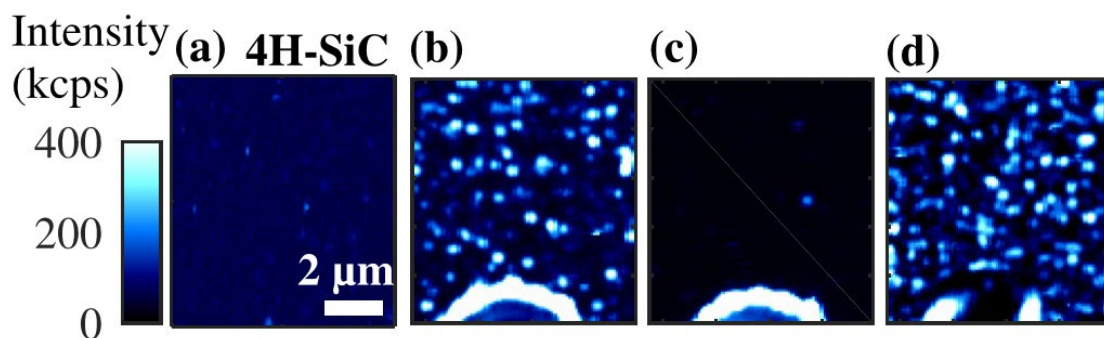


図 1-10. 4H-SiC ウェハ表面の CFM マッピング[30] (a)未処理 (b)酸化膜成長後 (c)酸化膜除去後 (d)再酸化後。SPS は酸化膜がついていると多数発生し、安定して高輝度発光する。

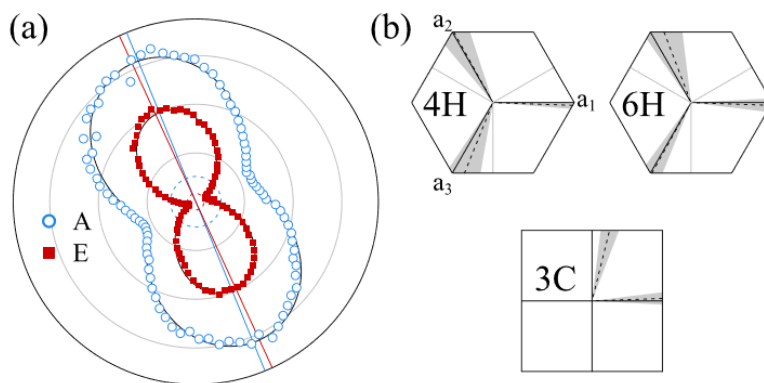


図 1-11. SPS に対する偏光測定[30] (a)4H-SiC 中の SPS1 点に対する発光強度の偏光角度依存性。測定結果から SPS が(1120)方向に対して $-6.5^\circ$ 傾いて配向していることがわかった。(b)4H-, 6H-, 3C-SiC 中の多数の SPS に対して偏光測定を行い、SPS の配向のばらつきをグレーで示した。

#### 1-4. スピン欠陥の荷電状態

前節まででいくつか代表的なスピン欠陥について紹介したが、これらのスピン欠陥を量子センシングで活用するためには  $S \geq 1$  の電子スピンをもつことが求められる。 $S \geq 1$  の電子スピンであればゼロ磁場分裂を有するため、微弱な磁場に対しても感度良くセンシングすることが可能なためである。欠陥が持つスピン角運動量は欠陥の荷電状態によって変化する。前節で挙げてきたスピン欠陥の例では、イオン照射などで発生した欠陥のうち、偶発的に適当な荷電状態になっているものを選んで測定が行われてきた。例えばダイヤモンド中の NV<sup>-</sup> センターの場合、負に帯電しているときに  $S=1$  の欠陥としてふるまう。しかし、ダイヤモンド表面に大量に発生する欠陥に電子がとられてしまい、一部が NV<sup>0</sup> ( $S=1/2$ ) になってしまうという問題がある。そのため、NV<sup>-</sup> センターを取り扱ううえでも、荷電状態を負に制御することは極めて重要な課題であるとされている。C. Santori らの研究では、窒素イオン注入と酸素雰囲気下でアニーリングを行うことでダイヤモンドに NV<sup>-</sup> センターを発生させ、表面からの深さごとの NV<sup>-</sup> の量を PL を用いて観察している[32]。図 1-12 を見ると、窒素を低濃度で注入した試料で、表面付近の NV<sup>-</sup> の割合が低くなっていることがわかる。高感度センサーの実現には、表面に NV<sup>-</sup> を作り込むことが必要であるため、これは大きな問題になる。また、窒素を高濃度で注入したサンプルでは NV<sup>-</sup> の割合が高くなっているが、高濃度の窒素イオン注入は、NV<sup>-</sup> センターの数が増えることでそれぞれの距離が近くなり、他の NV<sup>-</sup> センターがもつ電子スピンからの相互作用によって NV<sup>-</sup> のコヒーレンス時間が短くなってしまいうというデメリットがある。これは荷電状態という観点ではよいが肝心のコヒーレンス長が低下、すなわち磁場感度の劣化に繋がってしまうという問題になる。

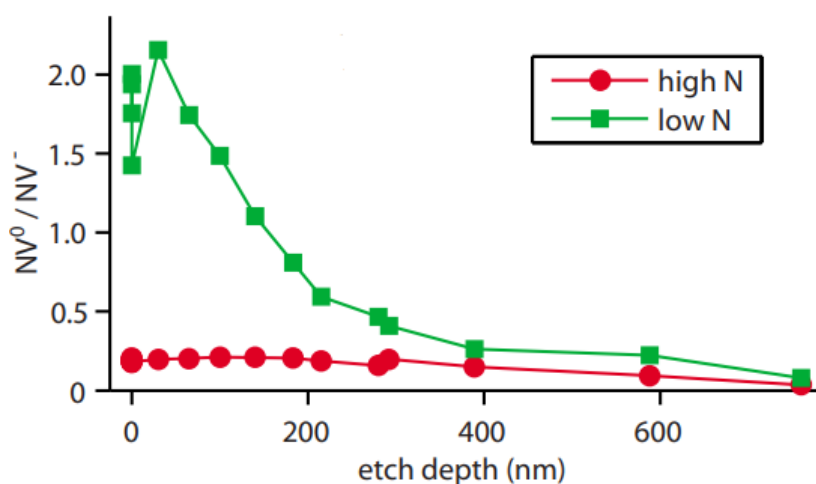


図 1-12. ダイヤモンドの表面からの深さごとの NV<sup>-</sup> の割合[32]

NVセンターの荷電状態の制御という課題解決に向けて、外部ゲート電極を用いる方法が提案されている。M. V. Haufらの研究では、水素終端によってダイヤモンド表面付近のNVセンターの荷電状態が変化したという研究結果を報告している[33]。まず、窒素濃度が5 ppb未満の合成単結晶ダイヤモンドに窒素イオンを注入し、NVセンターを発生させ、水素終端したのちのNVの濃度をCFMで定量した結果（図1-13）を見ると、注入エネルギーの大きさに関係なく、10 nm以下の表面でNVがほぼ存在していないことがわかる。

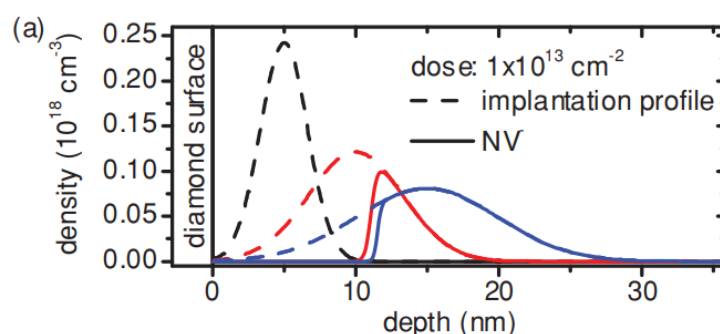


図1-13. 水素終端を行ったダイヤモンドの表面からの深さごとのNVの割合[33]  
 黒、赤、青の線はそれぞれ3.6 keV、7.1 keV、10.7 keVのエネルギーでイオン注入した試料を表している。点線はnextnano<sup>3</sup>でシミュレーションした結果、実線が測定結果を表している。表面に近い領域ではほとんどがNVの荷電状態を取っていないことがわかる。

M. V. HaufらはNVが減少した原因を、水素終端によってNVが正や中性の荷電状態に変化したからだと考えている。図1-14のように、水素終端によってダイヤモンド表面付近のバンドが曲がり、表面に2次元ホールガス(2-DHG)が発生することでNVセンターが電子を失い、荷電状態が負から正や中性に変化したという原理である。つまり、逆に言うと反対方向にバンドを曲げることができれば、NVセンター周辺に電子を供給することができ、正や中性から負への荷電状態の変化を起こすことができる可能性があることが示唆される。この研究では、ダイヤモンドに外部ゲート電極を取り付け、ゲート電圧を印加することでNVを増やせるのではないかと提案されている。



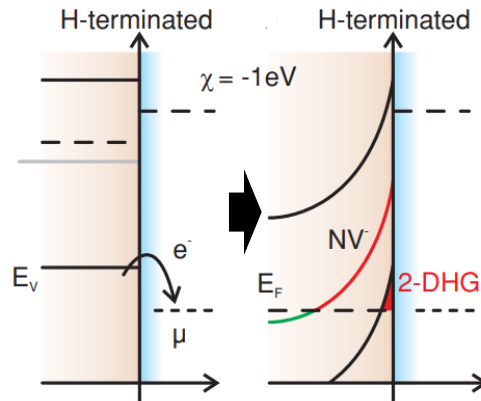


図 1-14. 水素終端によるダイヤモンドのバンドの変化[33]

### 1-5. デバイス動作によるスピン欠陥の発光および荷電状態制御の試み

前節で NV センターの荷電状態の制御方法として、ダイヤモンドに外部ゲート電極を取り付け、ゲート電圧を印加することで NV を増やせるのではないかと提案されている。しかしダイヤモンドは、ゲート電極を取り付けるにはバンドギャップが半導体よりも十分大きい材料を絶縁膜に使う必要がある。ダイヤモンドのバンドギャップは  $5.5\text{ eV}$  ととても大きく[34]、絶縁膜として十分に使える材料は限られており、高度なデバイス動作を実現するまでには課題が多い。対して、SiC はデバイス化が進んでいる事実からもわかるように、この問題を難なくクリアできる。本節では、SiC デバイス中に発生したスピン欠陥に対して、デバイス動作によって電氣的に制御を試みた例を挙げていく。

#### 1-5-1. SiC-pn ダイオード中の SPS

SiC デバイス中に SPS が発生することが報告されている。2015 年に A. Lohrmann らは  $800^\circ\text{C}$  の高温処理を経て作製した pn ダイオードの p+コンタクト領域近傍に SPS が発生し、それがダイオードの駆動に対応してオン/オフ（発光する/しない）状態を切り替えることができたと報告している[35]。図 1-15(a)に示すのはダイオードの構造と測定に使用した光学系であり、本研究で使用するものと同様の仕様である。測定に使われている CFM は本研究と同じ  $532\text{ nm}$  のレーザー光を入射するもので、ロングパスフィルターによって  $560\text{ nm}$  以上の光を検出器 (D1、D2) で検出する仕組みになっている。図 1-14(b)はこの測定系で pn ダイオードの p+コンタクト領域近傍を観測して発見した  $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$  の CFM 像である。PL によるものではなくエレクトロルミネッセンス (EL) によるマッピング図である。PL は再結合するキャリアの注入を光励起で行っているが、EL は電流の注入によってキャリアを供給する。また、この  $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$  に対して  $10\text{MHz}$  のパルス電流によるキャリア注入を行いながらアンチバンチング測定を行った結果が図 1-14(c)であり、この結果から SPS の発光がダイオードの駆動によって  $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$  を電氣的に操作できる可能性が示されている。

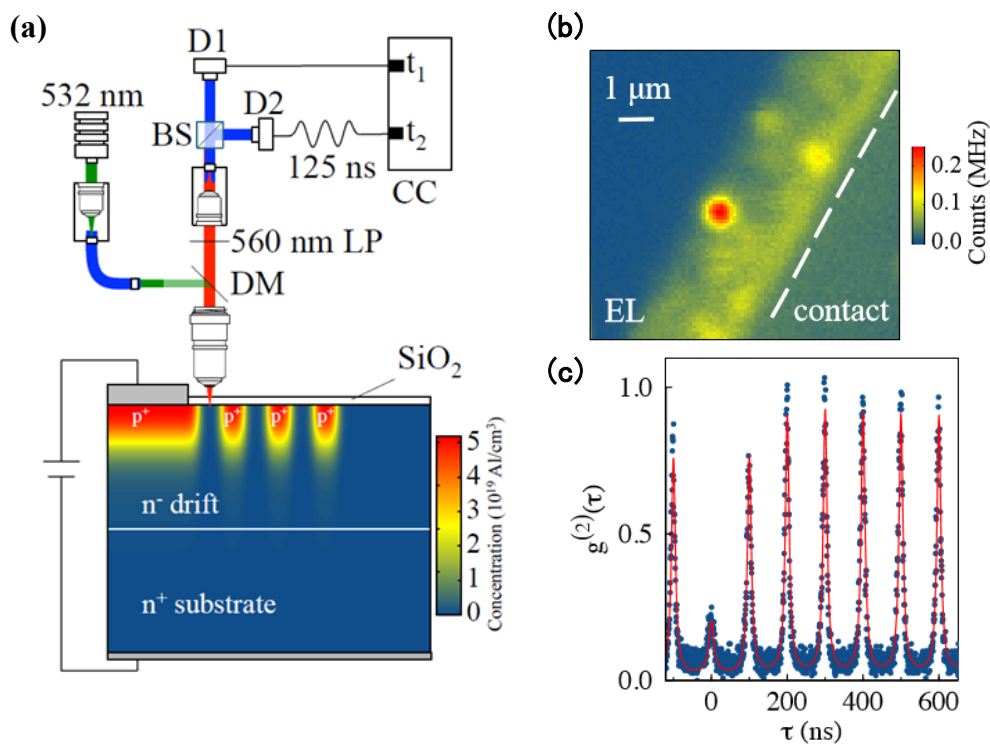


図 1-15. (a) pn ダイオードの構造と CFM 光学系 (b)ダイオード中の SPS (c)パルス電流による SPS の発光の変化[35]

### 1-5-2. $V_{Si}V_C$ の荷電状態の制御

$V_{Si}V_C$  は中性の荷電状態の時に電子スピン  $S=1$  の欠陥としてふるまう。1-4 節にてダイヤモンドで提唱された、電極を取り付けることで荷電状態の制御する手法は  $V_{Si}V_C$  では実例がある[36]。 $n$  型 SiC 基板上に  $120 \mu\text{m}$  の厚さで成長させたエピタキシャル単結晶の表面に Au/Ti 電極を形成し、電極から電圧を印加しながら CFM で電極近傍に発生している  $V_{Si}V_C$  の PL 強度をマッピングしたのが図 1-16(a)、(b)である。励起光には  $975 \text{ nm}$  の単色レーザーを用いている。(a)、(b)はそれぞれ電極に  $100 \text{ V}$  と  $-10 \text{ V}$  の電圧がかかっており、(a)では電極近傍では  $V_{Si}V_C$  の発光が見られないのに対し、 $-10 \text{ V}$  の時は電極近傍でも  $V_{Si}V_C$  の発光が見られる。これは電圧が  $100 \text{ V}$  かかっているときは電極からかかる電場によってバンドが曲がり、 $V_{Si}V_C$  の荷電状態が中性から負に変化するからである (図 1-16(c))。

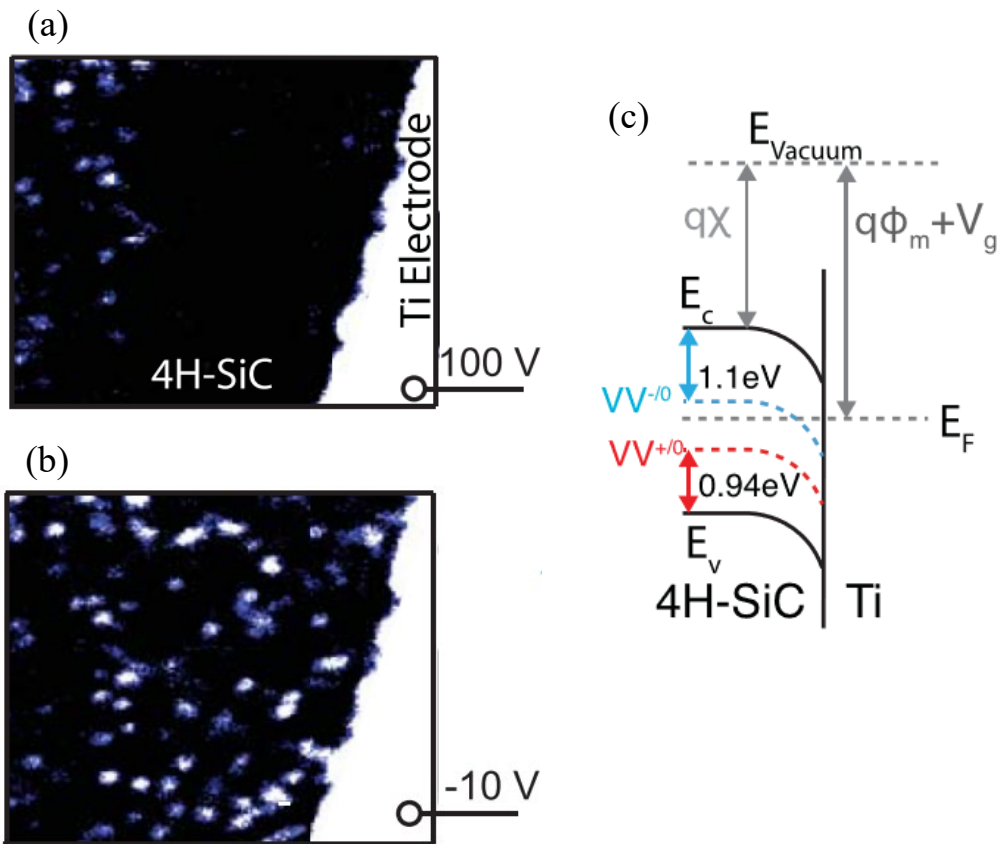


図 1-16. (a) 100 V (b) -10 V の電圧を印加した時の  $V_{Si}V_C$  の発光強度の変化[36]。 (c) SiC-Au/Ti 電極間のエネルギーバンド図と  $V_{Si}V_C$  の荷電状態の変化。

### 1-5-3. $V_{Si}$ の SiC デバイスへの埋め込みと荷電状態の制御

前節の  $V_{Si}V_C$  と同様に  $V_{Si}$  においてもデバイスの動作によって荷電状態の制御を試みた例がある。まず SiC デバイスへの埋め込みについてであるが、 $V_{Si}$  は電子線[24]や陽子線[37]などの粒子線の照射によって容易に形成する欠陥である。しかし SiC デバイス中に  $V_{Si}$  を作り込もうとすると、デバイスプロセスにおける熱処理がボトルネックになってしまう。 $V_{Si}$  は  $700^{\circ}\text{C}$  を超える熱処理によって結晶の回復に伴い消えてしまうからである[37,38]。そのため、デバイス中に  $V_{Si}$  を発生させるには、すべての熱処理を終えた後にデバイスに粒子線照射を行うことによって後天的に作り込むことになる。そのために役立つ技術として、ビーム径を  $1\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$  サイズに集約した MeV オーダーのエネルギーを持つ陽子線を走査しながら描画する Proton beam writing (PBW) と呼ばれる技術がある[39,40]。これによって SiC デバイス中の意図した位置に  $V_{Si}$  を発生させることが可能になる。PBW は微細加工技術として標準的に用いられており、図 1-17 は SiC  $pn$  ダイオードに PBW で  $V_{Si}$  を発生させ、その発光を CFM で観察したものである[41]。この研究では、 $pn$  ダイオードの  $n^+$  型領域と  $p$  型領域の接

合部に 10  $\mu\text{m}$  間隔で 1 列 11 点に  $V_{\text{Si}}$  を 3 列生成している(図 1-17 (a))。この時、ダイオードとして性能の大幅な劣化は確認されていない。図 1-17(b)に示す通り、照射後の試料の PL を CFM で観察すると、意図したとおり格子状の位置に  $V_{\text{Si}}$  が生成できていることがわかる。

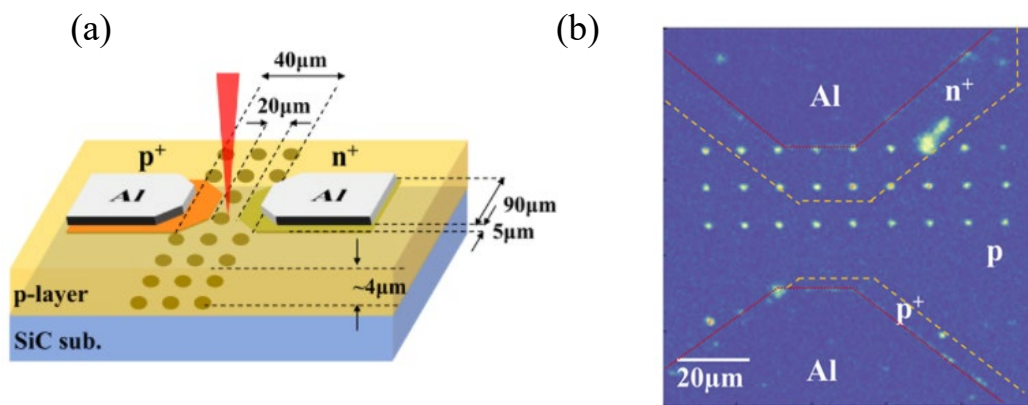


図 1-17. PBW による SiC  $pn$  ダイオードへの  $V_{\text{Si}}$  の発生[41]。

このように PBW 技術によって SiC デバイス中に  $V_{\text{Si}}$  を作り出すことは可能であり、あとはデバイス動作によつての荷電状態を制御することが期待できる。M. Widmann らの研究では、SiC  $p-i-n$  ダイオード中に  $V_{\text{Si}}$  を形成し、印加する電圧によつてその荷電状態を変化させることを実証した[42]。図 1-18 は印加した電圧ごとに  $V_{\text{Si}}$  の PL 強度を CFM で観察した図である。励起波長は 730 nm で、1.5 mW の強度で励起した。図 1-18 下段の  $z$  は試料表面からの深さであり、深いほど電極から遠いことを示す。 $V_{\text{Si}}$  は  $n$  型層と  $i$  層の接合部付近に発生しているのが観測され、印加する電圧によつて  $V_{\text{Si}}$  の発光強度が変化しているのが確認できる。この発光強度の変化は、 $V_{\text{Si}}$  の荷電状態の変化によつて起こっていると議論されている。また、 $V_{\text{Si}}$  に対して発光強度が変化する電圧を調べると、図 1-19(a)に示すように個々の  $V_{\text{Si}}$  で異なっており、その電圧は測定した  $V_{\text{Si}}$  の深さに相関することが示された (図 1-19(b))。

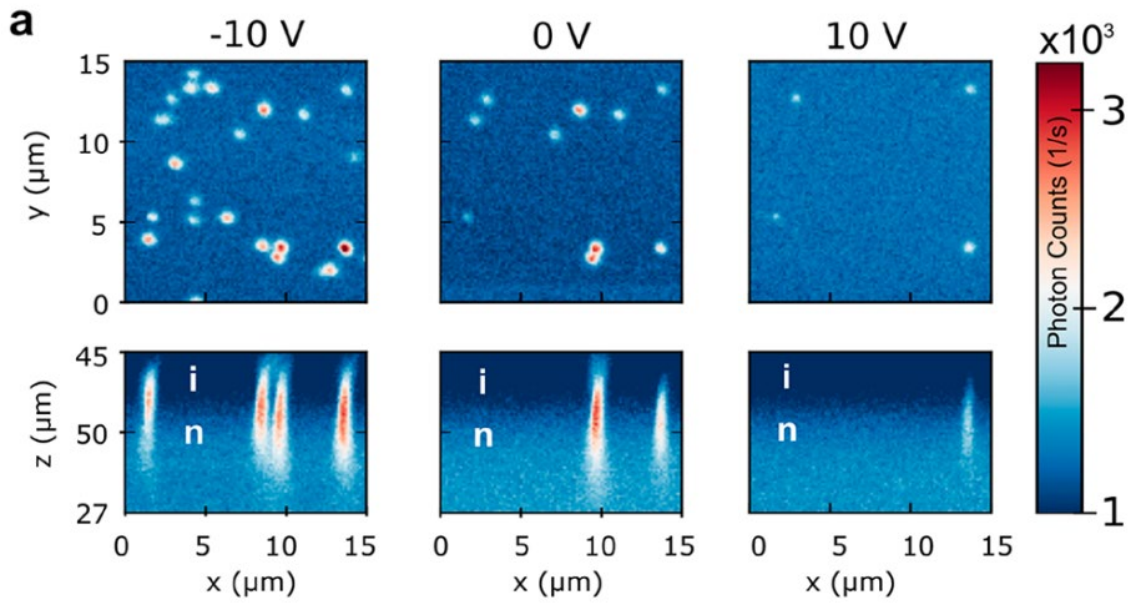


図 1-18. SiC  $p-i-n$  ダイオード中に発生する  $V_{Si}$  の印加電圧ごとの発光強度[42]。

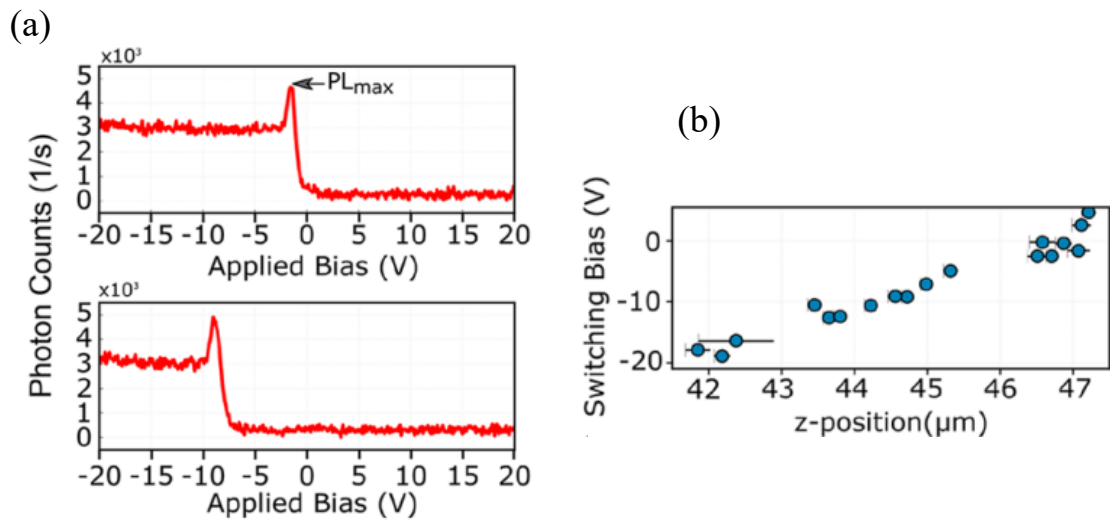


図 1-18. (a) SiC  $p-i-n$  ダイオード中に発生する  $V_{Si}$  の発光強度の印加電圧依存性 (b)  $V_{Si}$  の発光強度が変化する電圧と  $V_{Si}$  の深さの相関[42]

## 1-6. スピン欠陥の電氣的検出

これまで本章で紹介してきたスピン欠陥はいずれも光によって励起し、放出されるフォトンの検出を行う PL による評価がほとんどであった。しかし、現状の PL が主体となる光学的手法では、励起するための光源や光子を検出するための光学系が必要であり、スピン欠陥の操作、検出のためのシステムが大がかりなものになっている。今後更なる応用としてスピン欠陥を搭載したデバイスを作製・運用することを見据えるのであれば、デバイス中を流れる電流を用いた電氣的な検出ができるほうが望ましい。そうすることができれば、スピン欠陥のスピン操作や検出がデバイスを動作させる回路の一部として完結させることが可能になり、スピン欠陥を用いたセンサー群を集積化した素子の作成など、応用の幅を広げることが期待できる。

現状、ダイヤモンドの NV<sup>-</sup>センターでは光励起によって生じたキャリア電流を用いた検出手法である光電流検出磁気共鳴 (Photoelectron detected magnetic resonance: PDMR) とよばれる手法が用いられることがあるが、これも NV<sup>-</sup>センターの励起に光源を用意する必要がある[43,44]。将来的な集積化を目指すのであれば測定系の更なる簡略化、つまりこの励起手法も電氣的なもので完結する手法であるほうが望ましい。

### 1-6-1. $V_{Si}^-$ の電氣的検出

$V_{Si}^-$  は電子スピン  $S = 3/2$ 、ゼロ磁場分裂 35 MHz (電子スピン同士の磁気双極子相互作用を表すパラメータで、第 2 章で言及する) の点欠陥である。本来  $V_{Si}^-$  は格子緩和を嫌い、正四面体対称  $T_d$  という高い対称性を示す点欠陥である。 $T_d$  対称 では例外的にゼロ磁場分裂が消失するが、局所環境の摂動によってゼロ磁場分裂の消失が完全ではないタイプも存在する。分裂なしのものを「 $V_{Si}^-$  センター」、分裂ありのものを「 $T_{V_{2a}}$  センター ( $C_{3v}$  対称に歪んだ  $V_{Si}^-$ )」と呼んでいた[45]。両者の違いは、 $V_{Si}^-$  センターが  $h$  サイトに位置する  $V_{Si}$  由来で、 $T_{V_{2a}}$  センターが  $k$  サイトの  $V_{Si}$  由来である。

以前より  $V_{Si}^-$  の電氣的な検出は行われてきたが、どういうわけか  $h$  サイト型の  $V_{Si}^-$  センターのみしか検出されていない[46,47]。 $V_{Si}^-$  センターも  $S = 3/2$  の電子スピンを有しているものの、欠陥自身の高い対称性によって分裂が相殺されているため、見かけ上ゼロ磁場分裂を持たない欠陥になっている。スピン欠陥を用いた量子センシングはゼロ磁場分裂を有する  $T_{V_{2a}}$  センターの方が有利であるため(本章で紹介した ODMR を用いた  $V_{Si}$  の先行研究[24, 39-42]はいずれも  $T_{V_{2a}}$  センターである)、 $T_{V_{2a}}$  センターの電氣的検出を実現させたい。

## 1-7. 本研究の目的と本論文の概要

量子科学技術分野において将来有望なスピン欠陥は、ダイヤモンドの NV センターでは室温での量子ビットの実現や超高感度の量子磁気センシングが実現しているものの、荷電状態の安定性において課題が挙げられている。そこで改善案として電圧印加による荷電状態の制御が提案されているものの、ダイヤモンドのデバイスプロセス技術は発展途上であり、デバイスに組み込んでスピン欠陥を制御するといった将来的な応用を見据えた展望に対して依然課題が多く残るのが現状である。一方で SiC においても NV センターのように量子ビットや量子センシングが実現できるスピン欠陥が数多く存在し、かつデバイスプロセスにおいてはすでに社会実装され始めているほどの成熟度をみせている。そのため、ダイヤモンドの NV センターでは難しいとされた、デバイスにスピン欠陥を埋め込みそのデバイス動作をもってスピン欠陥の荷電状態を制御することが実現可能であることを実例と共に示した。

本研究では 4H-SiC の金属酸化物半導体電界効果トランジスタ (Metal-oxide-semiconductor field effect transistor: MOSFET) の MOS 界面 (チャネル領域) にスピン欠陥を発生させ、ゲート電圧を用いて荷電状態の制御を行いつつスピン欠陥の電子スピンを ODMR ないしは EDMR で検出することを目的として取り組まれた。数ある SiC スピン欠陥のうち 2 つの欠陥を対象に行われた。ひとつは新たな SiC スピン欠陥の候補の 1 種である界面 SPS について、もうひとつは現在 SiC では最有力視されているスピン欠陥である  $V_{Si}^-$  について研究を行った。

界面 SPS は SiC の他のスピン欠陥と比べ室温でも高輝度発光することがおおきな優位点であるものの、起源のみならず、電子スピンを有する欠陥であるかもわかっていない。そのため本研究では界面 SPS に対して起源に迫ることを目的に CFM を用いた光学評価を行った。また、この界面 SPS は SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に発生することから、この界面がデバイスの動作の中核を担う MOSFET のゲート酸化膜界面にも発生する。そこでデバイス動作による界面 SPS の荷電状態制御も試みた。最後にこの界面 SPS が電子スピンをもつ欠陥であるか調べるために ODMR 測定も実施した。

次に  $V_{Si}^-$  について、 $h$  サイト型のみが電氣的検出に成功している一方で、 $k$  サイト型である  $T_{V2a}$  センターの電氣的検出ができていない。本研究では MOSFET を用いて EDMR による  $T_{V2a}$  センターの電氣的検出を実施した。また、MOSFET のゲート電圧の印加によって、他のスピン欠陥同様に課題であった荷電状態の制御も実証した。

## 参考文献

- [1] L. Childress, J. M. Taylor, A. S. Sørensen, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. A*, **72**, 052330 (2005).
- [2] M. Haruyama, S. Onoda, T. Higuchi, W. Kada, A. Chiba, Y. Hirano, T. Teraji, R. Igarashi, S. Kawai, H. Kawarada, Y. Ishii, R. Fukuda, T. Tanii, J. Isoya, T. Ohshima and O. Hanaizumi, *Nat. Commun.* **10**, 2664 (2019).
- [3] D. Kwiatkowski, P. Szankowski and Ł. Cywinski, *Phys. Rev. B*, **101**, 155412 (2020).
- [4] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, and V. Jacques, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 056503 (2014).
- [5] F. Casola, T. van der Sar, and A. Yacoby, *Nat. Rev. Mater.* **3**, 17088 (2018).
- [6] E. Togan, Y. Chu, A. S. Trifonov, L. Jiang, J. Maze, L. Childress, M. V. G. Dutt, A. S. Sørensen, P. R. Hemmer, A. S. Zibrov, and M. D. Lukin, *Nature* **466**, 730 (2010).
- [7] B. Hensen, H. Bernien, A. E. Dréau, A. Reiserer, N. Kalb, M. S. Blok, J. Ruitenber, R. F. L. Vermeulen, R. N. Schouten, C. Abellán, W. Amaya, V. Pruneri, M. W. Mitchell, M. Markham, D. J. Twitchen, D. Elkouss, S. Wehner, T. H. Taminiau, and R. Hanson, *Nature* **526**, 682 (2015).
- [8] N. Mizuochi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, M. Nothhaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup and S. Yamasaki, *Nature Photonics*. **6**, 5 (2012).
- [9] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup and C. Von Borczyskowski, *Science* **276**, 2012–2014 (1997).
- [10] A. Kuwahata, T. Kitaizumi, K. Saichi, T. Sato, R. Igarashi, T. Ohshima, Y. Masuyama, T. Iwasaki, M. Hatano, F. Jelezko, M. Kusakabe, T. Yatsui and M. Sekino, *Sci. Rep.* **10**, 1 (2020).
- [11] M. Loretz, T. Rosskopf, J. M. Pezzagna, J. Meijer and C. L. Degen. *Science*, doi:10.1126/science.1259464 (2014).
- [12] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber and J. Wrachtrup. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 7(2004).
- [13] M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard & J. A. Garrido, *Phys. Rev. B*, **83**, 081304(2011).
- [14] 荒井和雄, 吉田貞史, 「SiC 素子の基礎と応用」, オーム社 (2003).
- [15] 松波弘之, 大谷昇, 木本恒暢, 中村考, 「半導体 SiC 技術と応用 第 2 版」, 日刊工業新聞社 (2011).
- [16] H. Matsunami, *J. J. of Appl. Phys.* **43**, 6835 (2004).
- [17] T. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 040103 (2015).
- [18] S. Sato, T. Honda, T. Makino, Y. Hijikata, S.-Y. Lee. and T. Ohshima, *ACS photonics*, **5**, 3159(2018).
- [19] Y. Yamazaki, Y. Chiba, T. Makino, S. I. Sato, N. Yamada, T. Satoh, Y. Hijikata, K. Kojima, S. Y. Lee and T. Ohshima, *J. Mater. Res.* **33**, 20, 3355 (2018).
- [20] E. Janzen, A. Gali, P. Carlsson, A. Gällström, B. Magnusson and N.T. Son, *Physica B*, **404**, 4354(2009).



- [21] N. Mizuochi, S. Yamasaki, H. Takizawa, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, and J. Isoya, *Phys. Rev. B*, **66**, 235202 (2002).
- [22] N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan and E. E. Janzén, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 055501 (2006).
- [23] N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, B. Magnusson, and E. Janzén, *Phys. Rev. B*, **75**, 155204(2007).
- [24] M. Widmann, S.-Y. Lee, T. Rendler, N. Tien Son, H. Fedder, S. Pirk, L.-P. Yang, N. Zhao, S. Yang, I. Booker, A. Denisenko, M. Jamali, S. A. Momenzardeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janzén, and J. Warchtrup, *Nat. Mater.* **14**, 164 (2015).
- [25] D. J. Christle, A. L. Falk, P. Andrich, P. V. Klimov, J. Ul Hassan, N. T. Son, E. Janzén, T. Ohshima, and D. D. Awschalom, *Nat. Mater.* **14**, 160 (2015).
- [26] H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, E. Rauls and U. Gerstmann, *Phys. Rev. B*, **92**, 064104(2015).
- [27] J.-F. Wang, Z.-H. Liu, F.-F. Yan, Q. Li, X.-G. Yang, L. Guo, X. Zhou, W. Huang, J.-S. Xu, C.-F. Li and G.-C. Guo, *ACS Photonics*, **7**, 1161(2020).
- [28] S. Sato, T. Narahara, Y. Abe, Y. Hijikata, T. Umeda and T. Ohshima, *J. Appl. Phys.* **126**, 083105(2019).
- [29] S. Castelletto, B. C. Johnson, V. Ivády, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali and T. Ohshima. *Nat. Mater.* **13**, 151 (2013).
- [30] A. Lohrmann, S. Castelletto, J. R. Klein, T. Ohshima, M. Bosi, M. Negri, D. W. M. Lau, B. C. Gibson, S. Prawer, J. C. McCallum and B. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 021107 (2016).
- [31] Y. Hijikata, T. Horii, Y. Furukawa, Y. Matsushita and T. Ohshima, *J. Phys. Commun.* **2**, 111003(2018).
- [32] C. Santori, P. E. Barclay, K. -M. C. Fu & R. G. Beausoliel, *Phys. Rev. B*. **79**, 125313 (2009).
- [33] M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard & J. A. Garrido, *Phys. Rev. B*, **83**, 081304 (2011).
- [34] L. M. Tolbert, B. Ozpineci, S. K. Islam and M. S. Chinthavali, *semiconductors*, **1**, 3 (2003).
- [35] A. Lohrmann, N. Iwamoto, Z. Bodrog, S. Castelletto, T. Ohshima, T. Karle, A. Gali, S. Prawer, J. McCallum and B. C. Johnson. *Nat. Commun.* **6**, 7783 (2015).
- [36] C. F. de las Casas, D. J. Christle, J. Ul Hassan, T. Ohshima, N. T. Son, and D. D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 262403 (2017).
- [37] M. Rühl, C. Ott, S. Götzinger, M. Krieger and H. B. Webe, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 122102(2018).
- [38] Y. Chiba, Y. Yamazaki, S. Sato, T. Makino, N. Yamada, T. Satoh, Y. Hijikata and T. Ohshima, *Mater. Sci. Forum*, **1004**, 337(2020).
- [39] T. Ohshima, T. Honda, S. Onoda, T. Makino, M. Haruyama, T. Kamiya, T. Satoh, Y. Hijikata, W. Kada, O. Hanaizumi, A. Lohrmann, J. R. Klein, B. C. Johnson, J. C. McCallum, S. Castelletto, B. C. Gibson, H. Kraus, V. Dyakonov, G. V. Astakhov, *Mater. Sci. Forum*, **897**, 233(2017).
- [40] H. Kraus, D. Simin, C. Kasper, Y. Suda, S. Kawabata, W. Kada, T. Honda, Y. Hijikata, T. Ohshima, V. Dyakonov and G. V. Astakhov, *Nano Lett.* **17**, 2865(2017).

- [41] Y. Yamazaki, Y. Chiba, T. Makino, S. Sato, N. Yamada, T. Satoh, Y. Hijikata, K. Kojima, S. Y. Lee and T. Ohshima, *J. Mater. Res.* **33**, 20, 3355(2018).
- [42] M. Widmann, M. Niethammer, D.Y. Fedyanin, I. A. Khramtsov, T. Rendler, I. D. Booker, J. Ul Hassan, N. Morioka, Y. C. Chen, I. G. Ivanov, N. T. Son, T. Ohshima, M. Bockstedte, A. Gali, C. Bonato, S. Y. Lee, and J. Wrachtrup, *Nano lett.* **19**, 10, 7173 (2019).
- [43] E. Bourgeois, A. Jarmola, P. Siyushev, M. Gulka, J. Hruby, F. Jelezko, D. Budker, and M. Nesladek, *Nat. Commun.* **6**, 8577 (2015).
- [44] E. Bourgeois, E. Londero, K. Buczak, J. Hruby, M. Gulka, Y. Balasubramaniam, G. Wachter, J. Stursa, K. Dobes, F. Aumayr, M. Trupke, A. Gali and M. Nesladek, *Phys. Rev. B*, **95** 041402(2017).
- [45] J. Isoya, T. Umeda, N. Mizuochi, N. T. Son, E. Janzén and T. Ohshima, *phys. Stat. sol. (b)* **245**, 1298(2008).
- [46] C. J. Cochrane, P. M. Lenahan, and A. J. Leis, *J. Appl. Phys.* **109**, 014506 (2011).
- [47] C. J. Cochrane, J. Blacksberg, M. A. Anders and P. M. Lenahan, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).

## 第2章 研究手法

### 2-1. 共焦点顕微鏡測定 (CFM 測定)

#### 2-1-1. 共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡

この節では第3章で使用した共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡 (Confocal microscope: CFM) について説明する。CFM は高い空間分解能に加え、深さ方向にも分解能を持っている。この2つの特徴により通常の光学顕微鏡では難しい点欠陥の単一検出が可能となる。以下、CFM の光学系について説明する

CFM の名の由来は点光源・試料・像位置がすべて共役位置にある共焦点光学系を有することにある[1]。図 2-1(a)に CFM の光学系を示す。点光源(ピンホール 1)から出た光を、照明レンズと対物レンズ越しに試料に投影する。試料からの反射光は対物レンズを通して結像レンズへ届き、最終的にピンホール 2(像位置)で結像する。また、図 2-1(b)は(a)のピンホール手前を拡大した図である。赤と青の点線はそれぞれ観察したい平面よりも焦点位置が手前もしくは奥になった場合の航路を示す。図に示すように焦点面に合った面からの光のみがピンホールを通過して検出器に届くため、深さ方向にも分解能が生じる。そのため、深さを変えながら何度も平面を読み込むことで立体構造を観測することができる。近年の共焦点レーザー顕微鏡では、シングルモードファイバーのコア部分やレーザーダイオードの発光点がこのピンホールを兼ねていることが多く、実際に本研究で使用した CFM でもこの形式を取っている。

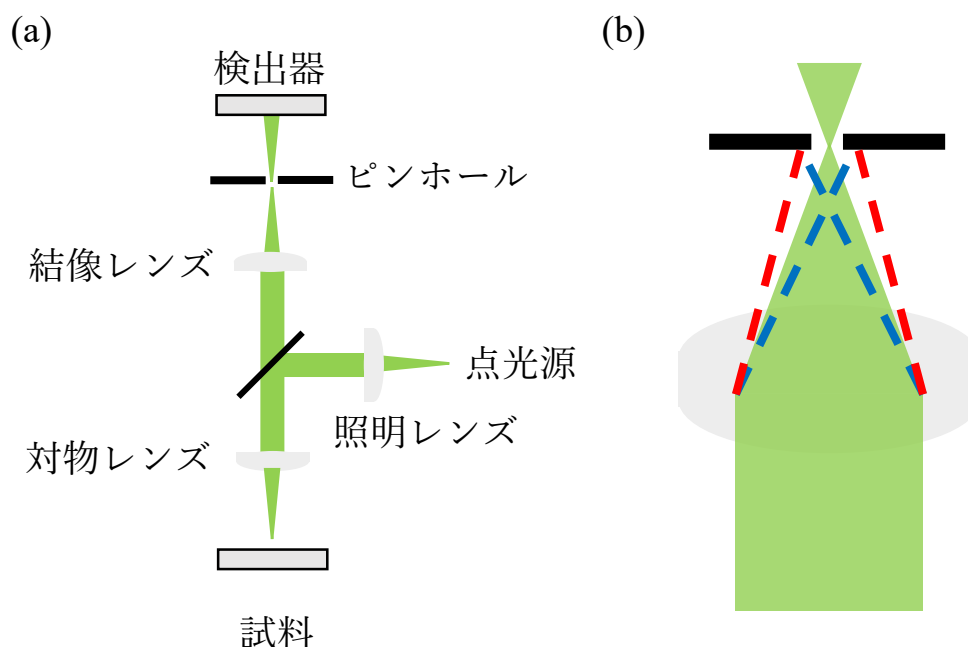


図 2-1. (a)共焦点光学系 (b)共焦点効果

本研究では、量子科学技術研究開発機構（National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology: QST）の半導体照射効果研究グループ（大島武グループリーダー）の小野田忍博士が開発した共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡（図 2-2）を使って実験を行った [2]。励起光には 532 nm (2.33 eV) のレーザーを開口数 NA = 0.95 の対物レンズ（オリンパス社、MPLAPON50x）越しに試料に照射する。試料の発光は結像レンズを通してピンホールに導かれ、ロングパスフィルタ（semrock、BLP01-647R-25）で 647 nm 以下の光をアバランシェフォトダイオード（LASER COMPONENTS 社、COUNT-100C、以下 APD と表記）で検出する。APD は光子によって発生した電子をアバランシェ降伏によって大電流に変えるものであり、これによって微かな光も検出することができる高感度を実現している。

CFM マッピングは対物レンズを動かすことで行う。対物レンズはピエゾ素子（PI 社、E-664 NanoCube Piezo Controller および P-611.3 NanoCube XYZ Piezo System）で XYZ 方向に最小 1 nm 単位で制御可能である。対物レンズの最大走査範囲は 100  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$  であるが、試料を固定するステージを動かせば、100  $\mu\text{m}$  を超える移動も可能となる。ステージはマイクロメーターで 3 方向に制御可能なので、本研究で使用した 400  $\mu\text{m}$   $\times$  400  $\mu\text{m}$  を超える 4H-SiC MOSFET であっても、任意の領域内のマッピングを取得することができる。

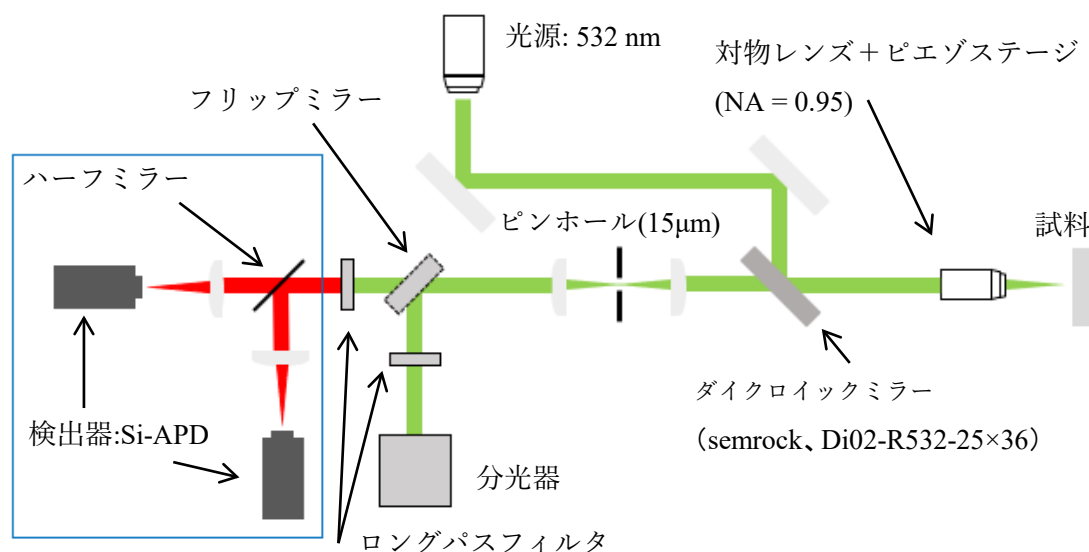


図 2-2. 共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡の概略図。スイッチによりフリップミラーの出し入れが可能でこれにより CFM マッピング測定と PL スペクトル測定を切り替えることができる。青で囲った部分はハンバリーブラウン・トゥイスの干渉計と呼ばれる光学系で、2-1-2 節で紹介する。

本研究で使用した CFM は、PL マッピング測定の外にアンチバンチング測定と PL スペクトル測定を行うことができる。図 2-2 にも示してあるように、APD は 2 台使用している。これは次節で説明するアンチバンチング測定に必要であるからである。

PL スペクトル測定を行う際には、APD 手前にフリップミラーがあり、スイッチ一つで分光器に光が入射するように光路を切り替えることができる。分光器手前には 561 nm のロングパスフィルタ (semrock、BLP02-561R-25) が挿入されており、532 nm の励起光に対する 4H-SiC の 2 次のラマンピーク (580 nm 付近) [3]を検出する。測定日の異なる PL スペクトルは、この 2 次のラマンピークの強度が同じ強度になるように測定データを規格化することで比較できる。

CFM で測定を行うにあたって、標準試料として QST で作製された標準ダイヤモンド試料の NV センターを測定する (図 2-3)。これは窒素イオンの注入によって結晶表面から 3  $\mu\text{m}$  の深さに NV センターを発生させたものである。図 2-3 (a)の XY マッピングによると、CFM では NV センターを直径 0.5  $\mu\text{m}$  の独立した輝点として観測され、波長 532 nm (2.33 eV)、出力 1mW の励起光を使用した場合約 80 kcps の発光強度を示す。NV センターは極めて安定した SPS であることが知られており、CFM を用いて測定する際は最初に標準試料の NV センターの発光強度を記録する。この発光強度を使って実験データを規格化することで異なる日付の測定データや、異なる CFM 装置間での観察結果を比較できるようにする。

図 2-3 (b)を見ると、NV センターは試料表面から 1  $\mu\text{m}$  程度の深さに発生しているように見えるが、実際には 2~3  $\mu\text{m}$  の深さに位置している。これは以下のように説明される。ダイヤモンドの屈折率は 2.42 であり、光がサンプル中に入射すると光路が 1/2.42 に圧縮される。つまり、Z 方向 (深さ方向) は CFM 上での深さ $\times$ 試料の屈折率によって表される。

これ以降 CFM マッピングの図は、特に明記がない限り 250 pixel $\times$ 250 pixel の解像度で測定している。例えば図 2-3(a)の場合は 5  $\mu\text{m}$  $\times$ 5  $\mu\text{m}$  の範囲をスキャンしているので 1pixel あたり 20 nm の解像度である。

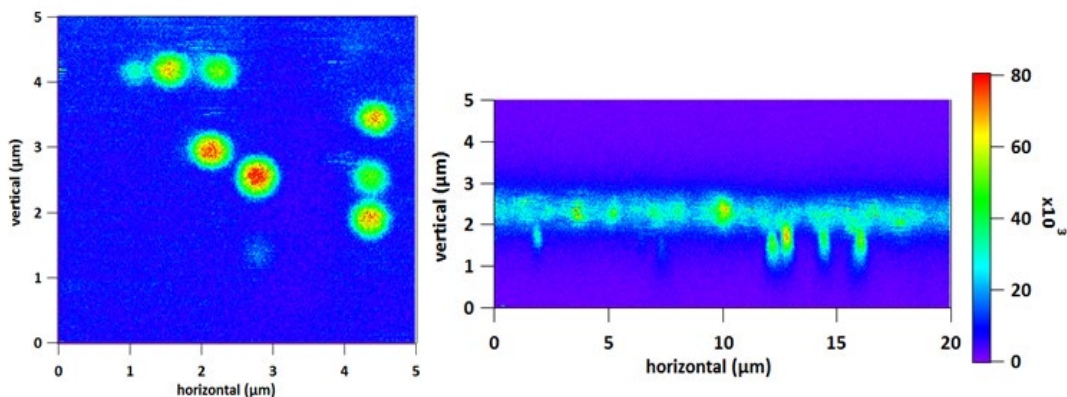


図 2-3. NV センターの共焦点顕微鏡像(a) XY マッピング(b) XZ マッピング

### 2-1-2. アンチバンチング測定

「アンチバンチング測定」とは、CFM マッピングによって観測された輝点が SPS であるか（単一の欠陥から放出された光子であるか）を判別するための測定法である。図 2-4 はアンチバンチング測定に必要な光学系で Hanbury-Brown Twiss の干渉計と呼ばれるものである。基本的に単一の欠陥の 1 度の発光イベントで放出される光子は 1 個である。ハーフミラー（ビームスプリッタ）越しに等価な位置に 2 台の検出器（本研究では APD を使用している）が置いてあるので、放出された光子はどちらか片方の APD だけが検出される。そこでこの 2 台の APD に対して 2 次の規格化自己相関関  $g^{(2)}(\tau)$  を計測する。 $\tau$  は 2 つの APD 間にかけている遅延時間であり、2 台の APD の計測値  $I_1$ 、 $I_2$  としたとき  $g^{(2)}(\tau)$  は以下の式で与えられる[4]。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_1(\tau_0)I_2(\tau_0 + \tau) \rangle}{\langle I_1 \rangle \langle I_2 \rangle} \quad \dots (2-1)$$

$\tau=0$  の時、1 度に放出される光子数を  $N$  として  $g^{(2)}(0)$  は次の近似式で与えられる[5]。

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{N} \quad \dots (2-2)$$

理想的な SPS の場合、1 度の発光イベントで放出される光子は 1 個であるから、上の式に  $N = 1$  を代入すると  $g^{(2)}(0) = 0$  を得る。一方、一度に光子が 2 個放出される場合（SPS ではない場合、 $N=2$  の時）、(2-2) 式に  $N=2$  を代入して  $g^{(2)}(0)=0.5$  となる。したがって  $g^{(2)}(\tau)$  が 0.5 を下回れば輝点は 1 度のイベントで 1 個の光子を放出しており、発光点が単一の欠陥から来ていると確認することができる。

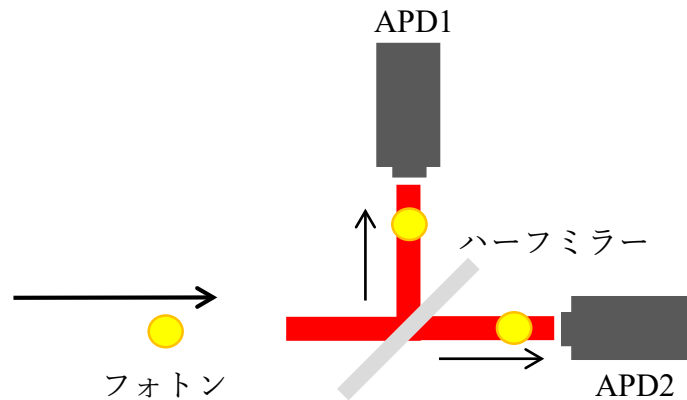


図 2-4. Hanbury-Brown Twiss の干渉計

実際に SPS に対してアンチバンチング測定を行うと図 2-5(a)のような図が得られる。この相関係数  $g^{(2)}(\tau)$  に対して数学的にフィッティング解析を行うことで励起・再結合におけるキ

キャリアの寿命を知ることができる。図 2-5(a)の  $g(\tau)$  は本研究で SiC-MOSFET 内で発生した界面 SPS に対して実施したものであり、 $g^{(2)}(0) < 0.5$  であるから間違いなく SPS である。SiC 中に発生する界面 SPS の準位は図 2-4(b)のような 3 準位系であると知られている[4]。3 準位系の場合、 $g^{(2)}(\tau)$  は以下の式で表される[6]。

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - (1 + a)\exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_1}\right) + a \cdot \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_2}\right) \quad \dots (2-3)$$

パラメータ  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  はそれぞれ励起準位から基底準位 (図 2-5(b)の  $r_{21}$ )、準安定準位から基底準位 (同  $r_{31}$ ) へ緩和するまでのキャリア寿命であり、アンチバンチング測定によって得られた  $g^{(2)}(\tau)$  を数学的にフィッティングすることで値を得ることができる。実際に我々が観測した SPS に対して (2) 式を用いた解析を行っており、第 3 章中で議論する。

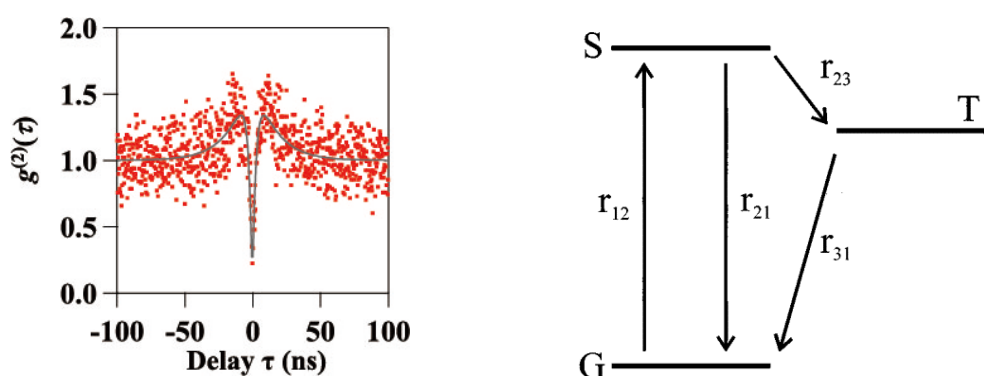


図 2-5. (a)アンチバンチング測定によって得られた  $g^{(2)}(\tau)$  の一例 (b)3 準位系のエネルギー図 [4]

## 2-2. 電子スピン共鳴 (Electron spin resonance: ESR)

本研究では第 3 章で、界面 SPS に対して光検出磁気共鳴 (Optically detected magnetic resonance: ODMR) を、 $V_{Si}$  を埋め込んだ MOSFET に対して電流検出磁気共鳴 (Electrically detected magnetic resonance: EDMR) を実施している。ODMR や EDMR はそれぞれ発光の変化およびデバイス中に流れる電流の変化の検出によって ESR を観測する手法であるため、まずはその土台となる ESR について解説する。

### 2-2-1. ESR の原理

ESR は物質中の不対電子を外部磁場と電磁波を用いて検出する評価法である。半導体中に結晶欠陥ができるると基本的に不対電子が発生するために結晶欠陥を検出する評価法としても用いられる。評価対象は気体液体固体問わず幅広く適用できるが、本研究のように半導

体結晶に対しての ESR では点欠陥の微視的構造の同定に役立つ評価法である。実際にこれまで ESR が半導体中の結晶欠陥の起源同定に大きく貢献しており、SiC においても多くの結晶欠陥の起源が同定されてきた[7-10]。

以下に ESR の基本原理を説明する。電子スピンは外部磁場を受けるとエネルギー準位の縮退が解けて、二準位を取るようになる。これは電子スピンが外部磁場中に置かれたときに、電子スピンが向く方向に対応して 2 値のエネルギーを取ることを意味する。これをゼーマン分裂と呼び、ゼーマン分裂間のエネルギー差（ゼーマンエネルギー） $\Delta E$  は外部磁場の大きさに比例し、

$$\Delta E = g\mu_B B \quad \dots (2-4)$$

で表される。ここで、 $g$  は電子スピンの  $g$  値(gyromagnetic factor)、 $\mu_B$  は電子のボーア磁子で  $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$  (J/T)程度、 $B$  は印加した外部磁場の大きさである。そこにゼーマン分裂が起きている状態で  $\Delta E$  に等しいエネルギーの電磁波を照射すると低いエネルギー準位の電子スピンのエネルギーを吸収して高いエネルギー準位へと遷移する (図 2-1)。この時の電磁波のエネルギーは  $\Delta E$  に等しく、

$$h\nu = g\mu_B B \quad \dots (2-5)$$

の式が成り立つ。ここで、 $h$  はプランク定数で  $h = 6.6260693 \times 10^{-34}$  (eV · s)、 $\nu$  は電磁波の周波数であり、本研究では、ESR では一般的な周波数帯である 10 GHz (X-band)付近のマイクロ波を用いた。測定に用いた  $\nu$  と  $B$  を(2-5)式に代入して、 $g$  値を求めるのが ESR 評価の第一歩である。

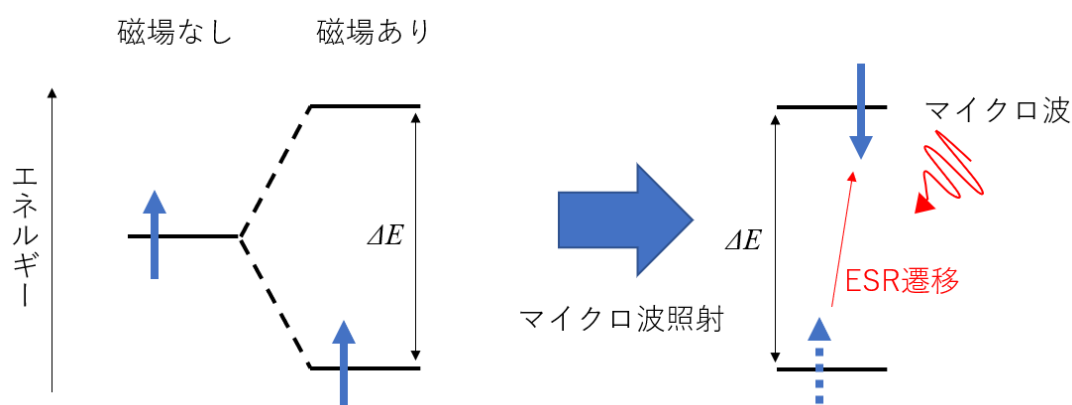


図 2-1. ESR の原理。外部磁場が印加すると、電子スピンのエネルギー準位は二つの準位に分裂（ゼーマン分裂）し、低い方の準位のスピンの数が増える。その状態で、分裂のエネルギー差と同じエネルギーを持つマイクロ波を照射すると電子スピンの遷移が起こる。この時、誘導放出（down→up）と誘導吸収（up→down）の両方が起こるが、低い方の準位のスピンの数が多いので誘導吸収が観測される。



### 2-2-2. g 値

通常 ESR の実験では照射するマイクロ波周波数を固定し外部磁場を変化させて、測定を行う。ESR 信号が得られる外部磁場の値を共鳴磁場と呼ぶ。ゆえに、(2-2)式に代入する  $B$  は共鳴磁場の値を用いる。(2-5)式を変形すると、

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B} \quad \dots (2-6)$$

となり、 $g$  値を導出できる。自由電子の場合、 $g$  値は 2.0023 であると実験で明らかになっている[11]。ただし、電子が原子核の周りを運動している場合、 $g$  値はスピン-軌道相互作用を受けて 2.0023 からずれが生じる。このずれは欠陥がどのような結晶対称性を有しているかを示しており、ずれの大きさは外部磁場の印加方向によって変化する場合もある。外部磁場の印加方向で  $g$  値の大きさが変化する場合、外部磁場の印加方向によって共鳴磁場も変化する (ESR 信号が磁場角度依存性を持つと表現する)。 $g$  値や ESR 信号の磁場角度依存性は結晶欠陥や不純物の種類ごとに固有の値を取り、不対電子の軌道状態やスピン状態を反映している[12]。これらを明らかにすることで、回転軸に対する欠陥の対称性や電子スピンの局在している原子の種類を同定できる。また、外部磁場の印加方向に対して  $g$  値が変化する場合を  $g$  値は異方性を持つと言う。 $g$  値の異方性も含めて電子スピンのスピンハミルトニアンは以下のように記述される。

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} \quad \dots (2-7)$$

ここで  $\mathbf{S}$  は電子スピン演算子で、 $\mathbf{g}$  はテンソルで表記された  $g$  値である。通常スピンハミルトニアンについて議論する時はテンソル表記されたハミルトニアンを指す。 $\mathbf{g}$  テンソルは任意の  $xyz$  座標系で外部磁場を決めると以下のように表される。

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad \dots (2-8)$$

解析にあたってはこのテンソルを体角化して計算するのが一般的である。ESR 測定における対角化とは、外部磁場を任意の  $xyz$  座標系 (実験系) から  $g$  値の主軸座標系  $XYZ$  へ回転変換することを意味する。つまり、外部磁場を印加する方向をうまく選んで主軸を決めると、 $\mathbf{g}$  テンソルは対角化される。このとき、主値  $g_x, g_y, g_z$  を用いて  $\mathbf{g}$  テンソルは次のように表される。

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_x & & \\ & g_y & \\ & & g_z \end{pmatrix} \quad \dots (2-9)$$

SiC のような  $\square\square\square$  の ESR 実験では  $\square\square\square$  に  $[11\bar{2}0]$  を  $x$  軸、 $[\bar{1}100]$  を  $y$  軸、 $[0001]$  を  $z$  軸に  $\square$  び、 $\square\square\square\square\square$   $XYZ$  をオイラー角  $(\alpha, \beta, \gamma)$  で定義する。(2-9)式のように  $\mathbf{g}$  テンソルを決定し、外部磁場の方向ベクトルが  $z$  軸からの変位角  $\theta$  と  $\varphi$  で表されるとすると、次の式

で有効  $g$  値が得られる。

$$g = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta} \quad \dots (2-10)$$

この式から得られる有効  $g$  値が実験から得られる  $g$  値である。また、欠陥の構造が  $z$  軸に対して回転対称であるとき ( $x$  方向と  $y$  方向が等価なとき)、 $g$  テンソルは欠陥の対称性を反映して  $g_x = g_y$  となる。このとき、 $g_z \equiv g_{\parallel}$  かつ  $g_x = g_y \equiv g_{\perp}$  として次のように  $g$  テンソルを変形する。

$$g = \begin{pmatrix} g_{\perp} & & \\ & g_{\perp} & \\ & & g_{\parallel} \end{pmatrix} \quad \dots (2-11)$$

同様に(2-10)式も以下のように整理される。

$$g = \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta} \quad \dots (2-12)$$

(2-10)式および(2-12)式を見ると実効  $g$  値は  $\theta$  方向に  $90^\circ$  周期の値をとることがわかる。そのため、 $xyz$  座標系において回転実験を行う際は  $0^\circ$  から  $90^\circ$  まで行うことで  $g$  テンソルの体格成分が得られる。ただし、欠陥の構造が  $C_{3v}$  や  $D_{2d}$  といった軸対称でない場合には、 $\varphi$  を  $90^\circ$  変えて回転実験 ( $z \rightarrow x$  と  $z \rightarrow y$ ) を行わなければ  $g$  テンソルの全ての成分を得ることはできない。

4H-SiC のような六方晶結晶は  $[0001]$  ( $c$  軸) に対して 3 回回転対称の構造をとる。ゆえに、4H-SiC 結晶中の欠陥を ESR で評価する際には、外部磁場を  $c$  軸へ向けた状態で実験を始めるとよい。SiC の欠陥が回転対称である場合には、基本的に 3 回対称である  $C_{3v}$  対称性をとる。また、それ以外では鏡面对称である  $C_{1h}$  対称性をとるのがほとんどで、まれに正四面体対称である  $T_d$  をとる。欠陥が  $T_d$  対称の場合、 $g$  値は外部磁場の印加方向によらず常に一定となる。ゆえに、ESR 信号の位置 (共鳴磁場) も一定となる。その一方で  $C_{1h}$  と  $C_{3v}$  対称の場合には、 $g$  値は外部磁場の印加方向に対して変化し、信号位置に磁場角度依存性が現れる。信号位置の角度依存性を「角度マップ」と呼んでいる。本節の初めにも述べたように、 $g$  値は欠陥種によって固有の値をとるため、この角度マップが ESR 測定から欠陥種を同定する際に重要な要素の決め手のひとつとなる。

### 2-2-3. 超微細相互作用 (Hyperfine interaction)

電子スピンは磁気モーメントなので、付近に別の電子スピンや核スピンがあると磁気相互作用を起こす。超微細相互作用とは電子スピンの、その近傍にある原子の核スピンの相互作用である。超微細相互作用によってゼーマン分裂によって発生する ESR 信号に加え、超微細分裂信号が発生する。超微細分裂信号は核スピンの相互作用の結果発生するため、この信号の解析から、原子核種や原子核に局在する電子の波動関数といった情報が得られる。したがって、超微細分裂信号の検出は欠陥の起源同定にクリティカルな要素となる。

電子スピンと核スピン間に磁氣的相互作用が生じる場合、スピンハミルトニアン(2-7)式に超微細項と呼ばれる項が追加される。

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad \dots (2-13)$$

ここでは、 $\mathbf{A}$  は超微細結合定数 ( $\mathbf{A}$  テンソル)、 $\mathbf{I}$  は核スピン演算子である。超微細相互作用が生じると、ゼーマン分裂した電子スピン準位はさらに分裂する。また、複数の核スピンの相互作用が生じる場合は、分裂した準位がさらに分裂し、超微細分裂信号の本数も増える。この時(2-13)式のスピンハミルトニアンは以下のように拡張される。

$$\mathcal{H} = \sum_k \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_k \cdot \mathbf{I}_k \quad \dots (2-14)$$

ここでは  $k$  というラベルが張られた核スピンの核スピン演算子を  $\mathbf{I}_k$ 、 $\mathbf{A}$  テンソルを  $\mathbf{A}_k$  とした。

超微細結合定数  $\mathbf{A}$  は  $g$  値同様、テンソルで表され、主軸座標系を欠陥の波動関数の主軸方向に選ぶと次の式のように対角成分のみで表せる。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_x & & \\ & A_y & \\ & & A_z \end{pmatrix} \quad \dots (2-15)$$

また、 $\mathbf{A}$  テンソルは波動関数分布を反映しているため、波動関数分布が軸対称性を持つときには  $g$  テンソルと同様に  $A_x = A_y = A_{\perp}$  かつ  $A_z = A_{\parallel}$  として、次のように表すことができる。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & & \\ & A_{\perp} & \\ & & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad \dots (2-16)$$

#### 2-2-4. 微細相互作用 (Fine interaction)

微細相互作用は電子スピン同士の磁氣的相互作用である。一般的に前節の超微細相互作用よりも微細相互作用の大きさは大きい。これはボーア磁子が核磁子よりも 1000 倍大きいことに起因するからである。

微細相互作用のハミルトニアンは式(2-16)の核スピン演算子を電子スピン演算子に、 $\mathbf{A}$  テンソルを微細結合定数である  $\mathbf{D}$  テンソル  $\mathbf{D}$  に置き換えることで得られる。

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad \dots (2-17)$$

この項は電子スピン 1 以上 ( $S \geq 1$ ) で現れる。このハミルトニアンは微細分裂項と呼ばれる。

微細分裂の分裂幅は  $g$  値や超微細分裂幅と同様に磁場の印加方向に依存して変化する。 $\mathbf{D}$  テンソルも  $g$  テンソルや  $\mathbf{A}$  テンソルと同様に欠陥や欠陥の波動関数が有する対称性を反映した主軸座標を選ぶことによって次のように対角化でき、さらに独立変数  $D$ 、 $E$  を用いて以下のように表すことができる。

$$D = \begin{pmatrix} D_x & & \\ & D_y & \\ & & D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mp(\frac{1}{3}D + E) & & \\ & \mp(\frac{1}{3}D + E) & \\ & & \pm\frac{2}{3}D \end{pmatrix} \quad \dots (2-18)$$

今までのテンソルの議論より、欠陥の構造が  $C_{3v}$ 、 $D_{2d}$  といった対称性の場合には  $E=0$  であることがわかる ( $D_x = D_y$  のため)。

#### 2-2-5. EPR-NMR シミュレーション

ここまで、電子スピンのスピンハミルトニアンがゼーマン項、超微細項、微細項からなることを説明した。ESR 測定の条件 (マイクロ波周波数や回転実験での回転軸) がわかれば、スピンハミルトニアンの計算から、その電子スピンの ESR 信号の角度マップをシミュレーションすることができる。本研究では第 4 章にて検出された EDMR 信号が既知の欠陥と一致するか検討するために、与えられたスピンハミルトニアンから角度マップのシミュレーションを行っている。シミュレーションには EPR-NMR と呼ばれるソフトウェアを使用した。EPR-NMR には `inp` ファイル、`out` ファイル、`plt` ファイルの 3 つの専用ファイルがある。`inp` ファイルは入力・実行用のファイル、`out` ファイルは出力された結果のファイルであり、`plt` ファイルには生成された角度依存性のデータが入っている。例として、SiC 中の  $T_{V2a}$  のデータが入った `inp` ファイルを図 2-2 に示した。

```
ROADMAP, EPRFD, ECHO, PRTTPROPAR, PLOT=1
FREQ=9462, AUTONUC, NN=0, NSITE=6
```

← マイクロ波周波数 (MHz)

Label: Tv2a (Main, Zero field splitting)

1.5 ← スピン角運動量 S

```
2.0029 0 0
      2.0029 0
      0 2.0029
```

← g テンソル

```
4.17 0 0
      4.17 0
      0 -8.34
```

← D テンソル(主値の単位は G)

```
1 0 0
0 1 0
0 0 1
```

```
-0.5 -0.866025 0
0.866025 -0.5 0
0 0 1
```

```
-0.5 0.866025 0
-0.866025 -0.5 0
0 0 1
```

```
-1 0 0
0 -1 0
0 0 1
```

```
0.5 0.866025 0
-0.866025 0.5 0
0 0 1
```

```
0.5 -0.866025 0
0.866025 0.5 0
0 0 1
```

← 回転軸の定義 ( $\theta \phi$ )

```
90.0 90.0 0.0 0.0
-20 120 2.0
```

← スタート軸の定義 ( $\theta \phi$ )。磁場角度依存性の  $\theta = 0^\circ$  にあたる

```
3
1, 2
2, 3
3, 4
```

← 回転条件の定義。左から順に開始角度、終了角度、  
プロットするステップを示す

```
3
1, 2
2, 3
3, 4
```

```
3
1, 2
2, 3
3, 4
```

```
3
1, 2
2, 3
3, 4
```

```
3
1, 2
2, 3
3, 4
```

```
3
1, 2
2, 3
3, 4
```

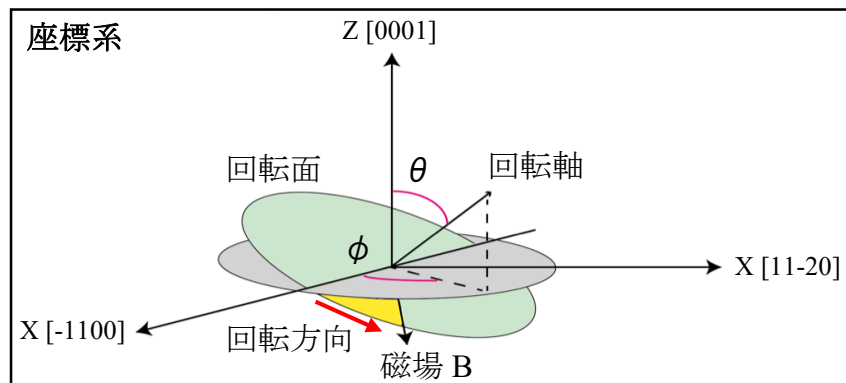


図 2-2.  $T_{V2a}$  センターの inp ファイル例

### 2-3. 光検出磁気共鳴 (Optically detected magnetic resonance: ODMR)

第3章ではスピン欠陥の候補である界面SPSが電子スピンをもつ欠陥なのか(磁気共鳴を示す欠陥であるか)を調べるために光検出磁気共鳴 (Optically detected magnetic resonance: ODMR) を実施している。ODMRはPL光の変化をもってしてESRを検出する手法である。ここではダイヤモンドのNVセンターを例にどのようにODMR測定を行っているのかを説明する。図2-3はNVセンターのエネルギー準位を示す。図中の ${}^3A$ 、 ${}^3E$ はそれぞれNVセンターの基底状態、励起状態を示す。NVセンターは $S=1$ の電子スピンを有する点欠陥であるからそのスピン磁気量子数は $m_s = 0, \pm 1$ の3つである。NVセンターの緩和過程は2種類あり、 $m_s = 0$ の状態では光励起された場合は赤色の蛍光を発生して(637 nm)基底状態に緩和する。一方 $m_s = \pm 1$ の状態の場合、励起状態 $|3\rangle$ になった電子は一部中間準位 $|4\rangle$ を介して非輻射過程の緩和をする。また、励起光を当て続けることによって $m_s = 0$ に初期化することが可能である。そのため、共鳴周波数のマイクロ波(ゼロ磁場下では2.87 GHz)を照射してESRを起こし、 $m_s = \pm 1$ の状態に遷移させたとき、一部が非輻射で基底状態 $|2\rangle$ へと緩和する。この過程により、ESRが起きた時NVセンターの発光強度が低下する。この発光強度の変化をESR信号として検出するのがODMRである。

(a)

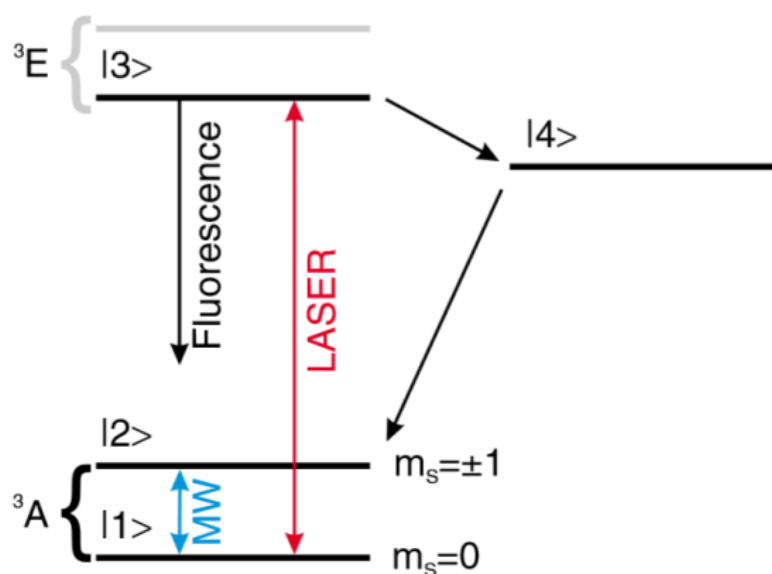


図. 2-3. NVセンターのエネルギー準位[13]

## 2-4. 電流検出磁気共鳴 (Electrically detected magnetic resonance: EDMR)

ESR は欠陥が持つ不対電子を検出し、その微視的構造を明らかにすることが可能な強力な分光手法である一方で、測定領域に選択性がないためデバイスのような複雑な構造を持つ試料の特定の領域だけを評価する、といった用途には向かない。その理由は試料に照射するマイクロ波の侵入長を制御できないためである。対して本節で説明する電流検出磁気共鳴法 (Electrically detected magnetic resonance: EDMR) は試料電流を用いて、その電流の変化から ESR を検出するという評価法であるため、試料中の電流が流れる箇所を選択的に評価することが可能である。この測定領域の選択性が EDMR の大きな特徴である。第 4 章では  $k$  サイト型  $V_{Si}^-$  である  $T_{V2a}$  センターの検出を、 $V_{Si}$  を SiC MOSFET のチャネル領域に埋め込んだ試料を用いることで電氣的検出を試みた。本節では EDMR の測定原理について説明する。

EDMR は前述の通りデバイスを流れる電流の変化をもって ESR を検出する手法である。図 2-4 のようにギャップ中にできた欠陥準位に電子が 1 つ占有されており、伝導体下端を自由電子が流れている場合を考える。ここで外部磁場を印加すると、欠陥準位中の電子と自由電子のスピンの向きが平行になる。パウリの排他則により同じ量子状態の電子は同一の準位に収まることはないので、自由電子は欠陥準位に捕獲されることなく移動することができる。ここでマイクロ波の照射によって ESR が起きて欠陥準位の電子スピンの向きが反転すると、自由電子と欠陥準位の電子スピンの向きが反平行になるため、今度は自由電子が欠陥準位に捕獲されるようになる。このとき自由電子が欠陥準位に捕獲されたことで、電流として流れているキャリアの総量が減るために、捕獲された分だけの電流値が減少する。この電流変化が EDMR 信号となる。この電流変化は ESR に誘起され起こるものなので、まさに ESR を検出していることになる。

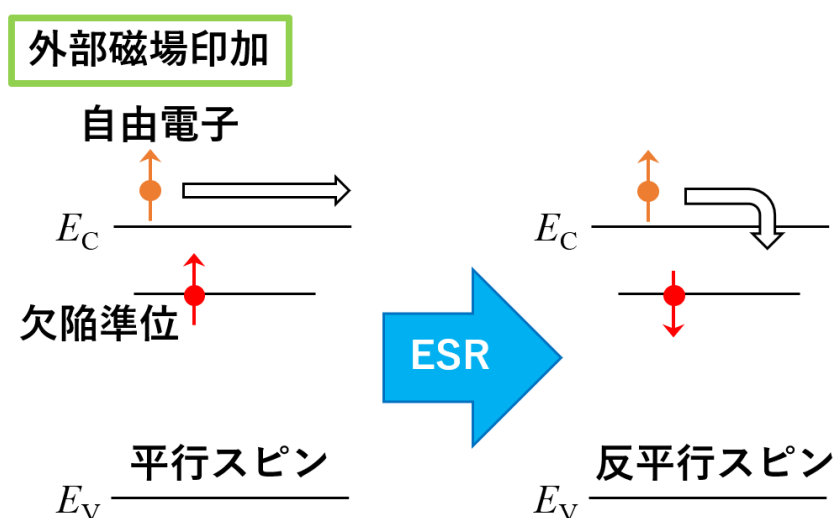


図 2-4. EDMR の原理

次に本研究で EDMR 測定を行った際のセットアップについて説明する。EDMR の測定装置は市販の ESR 測定装置と外部ユニットとしての電流測定機器から構成される (図 2-5)。装置の本体となる ESR 測定装置は Bruker BioSpin 社の ESP300 および E500 を使用した。ESP300 および E500 は大まかに電磁石、マイクロ波ブリッジ、キャビティから構成されている。両社では EDMR 測定を行う際のセットアップのが若干異なっており、ESP300 の場合は Signal Recovery 社の 2 位相 DSP デジタルロックインアンプ model 7265 を外付けして EDMR 信号を計測している。一方で E500 の場合は外付けの電圧プリアンプ (DL Instruments 社 model 1201) を経由して E500 に内蔵しているロックインアンプに接続して EDMR 信号を検出する。それ以外は ESP300、E500 どちらで EDMR 測定する場合も共通して、外部ユニットとして電流検出用ソースメジャーユニット (Source measure unit: SMU)、電流プリアンプと接続してあり、これらを PC 上のインターフェースで制御/モニタリングして測定を行う。使用した SMU は Keithley 社の model 2636 と model 6430 の 2 種類、電流プリアンプは Keithley 社の model 428 を使用した。

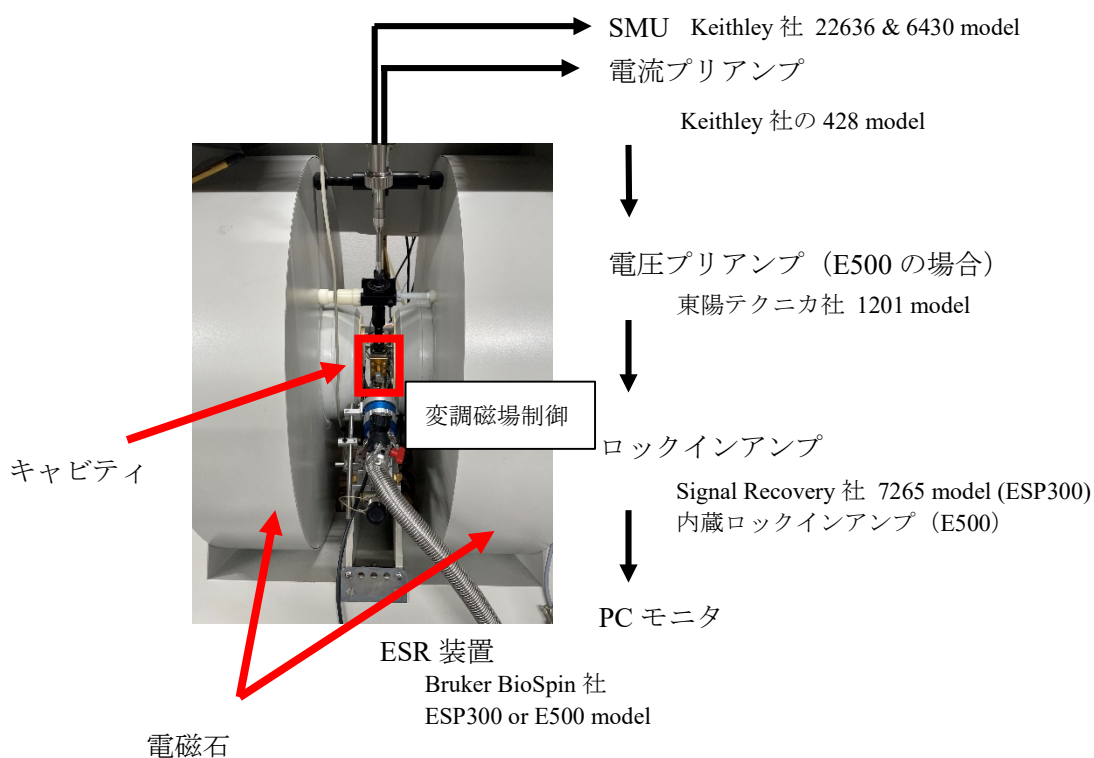


図 2-5. EDMR 測定装置概略図



次に EDMR 測定の手法について説明する。本研究で EDMR 測定に使用した試料は横型の SiC MOSFET である。横型 MOSFET においては3種類のセットアップが存在する。それぞれ、gate controlled diode (GCD)法[14]、bipolar amplification effect (BAE)法[15]、charge pumping (CP)法[16]と呼ばれている。本研究ではこのうちBAE法を用いてEDMR測定を行ったので、以下に BAE 法のセットアップについて説明する。図 2-6 は実際に本研究で測定した際の BAE-EDMR のセットアップである。ドレイン-ウェルに順方向に電流を流しながらゲート電圧を印加し、ソース-ドレイン間を流れる電流を EDMR 信号の検出に使う ( $I_{EDMR}$ )。この電流をプリアンプで増幅し、ロックインアンプへ入力することによって、1.56 kHz の変調磁場に同調した電流成分のみが信号として取り出すことができる。

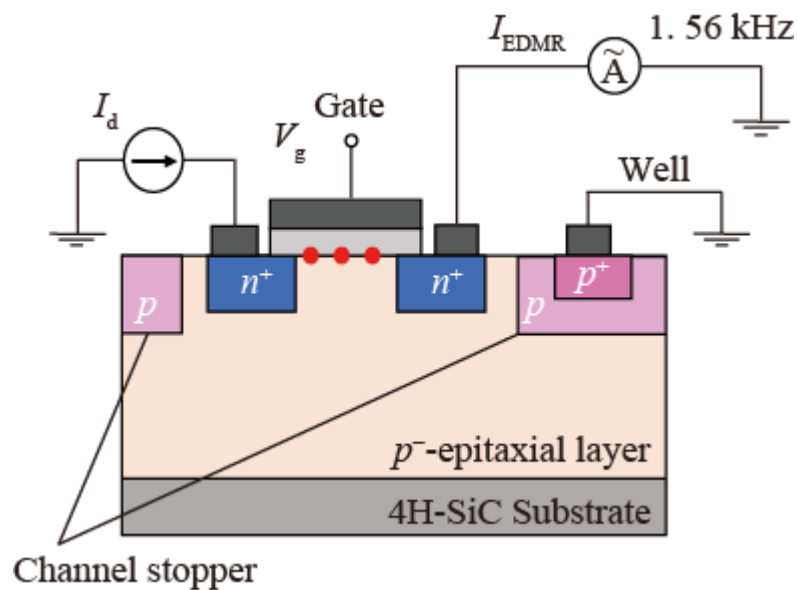


図 2-6. BAE-EDMR 測定時の配線図

## 参考文献

- [1] 高田邦昭: “初めてでもできる 共焦点顕微鏡活用プロトコール”, 羊土社, (2004).
- [2] S. Onoda, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Ohshima, *phys. stat. sol. (a)* **212**, 2641 (2015).
- [3] J. C. Burton, L. Sun, F. H. Long, Z. C. Feng, I. T. Ferguson, *Phys. Rev. B.* **59**, 7282 (1999).
- [4] S. C. Kitson, P. Jonsson, J. G. Rarity, P. R. Tapster, *Phys. Rev. A* **58**, 620 (1998).
- [5] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, A. D. Greentree and S. Prawer, *Science*, doi:10.1126/science.1259464 (2014).
- [6] B. Lienhard, T. Schröder, S. Mouradian, F. Dolde, T. T. Tran, I. Aharonovich, D. Englund, *Optica* **3**, 768 (2016).
- [7] N. T. Son, A. Henry, J. Isoya, M. Katagiri, T. Umeda, A. Gali, and E. Janzen, *Phys. Rev. B*, **73**, 075201 (2006).
- [8] P. Carlsson, N. T. Son, A. Gali, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, B. Magnusson, and E. Janzen, *Phys. Rev. B*, **82**, 235203 (2010).
- [9] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima and T. Kamiya *Phys. Rev. B*, **69**, 121201(2004).
- [10] E. Sorman, N. T. Son, W. M. Chen, O. Kordina, C. Hallin and E. Janzen, *Phys. Rev. B*, **61**, 2613(2004).
- [11] H. H. Otto, *Nonlinear Sci. Lett. A*, **8**, 4 (2017).
- [12] 上嶋和也 「微細シリコン MOS トランジスタの高性能化とリーク電流低減に関する研究」 (2014)
- [13] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber and J. Wrachtrup. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 7(2004).
- [14] R. L. Varnch, B. Henderson, and M. Pepper, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1161(1998).
- [15] T. Aichinger and P. M. Lenahan, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 083504(2012).
- [16] B. C. Bittel, P. M. Lenahan, J. T. Ryan, J. Fronheiser and A. J. Lelis, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 083504(2011).

### 第3章 4H-SiC MOSFET チャンネル領域に発生する界面 SPS

界面 SPS は第1章で述べたように、SiC 上に酸化膜を形成することによって、酸化膜との界面に発生する。本研究では酸化膜との界面を擁するデバイスの1種である MOSFET のゲート酸化膜界面に界面 SPS が発言していることを発見し、これに対して CFM を用いて光学的な評価を行った。

#### 3-1. 測定試料

本研究では産業技術総合研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: AIST) で作製された 4H-SiC MOSFET を使用している。表 3-1 に本研究で使用した MOSFET の一覧を示す。これらはすべて  $n$  チャンネル横型 MOSFET でチャンネル長/幅はそれぞれ  $100\ \mu\text{m}/150\ \mu\text{m}$  である。またゲート酸化膜厚は  $50\ \text{nm}$  で、チャンネルストッパー領域は堆積酸化膜が  $500\ \text{nm}$  積んである (図 3-1)。チャンネルストッパーとは、ソース/ドレイン電極間に電流を流す際に、チャンネルの外側を電流が回り込んで流れてしまわないようにアルミニウムを  $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$  の密度でドーピングしてある領域である。また、このチャンネルストッパー領域上の堆積酸化膜は、ゲート酸化膜より先に形成されている。

本研究においてはソース/ドレイン/ウェル電極領域およびチャンネル領域以外の、堆積酸化膜に覆われた領域を指すものとする。また、これらの MOSFET のチャンネル領域 (ゲート酸化膜直下) を CFM で評価するにあたって、電極 (アルミニウム製) が励起光入射の妨げになってしまっている。そのため測定の準備として MOSFET の電極除去と洗浄を行う必要がある。図 3-1(a) は電極剥離前の MOSFET の光学顕微鏡写真である。初めに MOSFET を  $45\ ^\circ\text{C}$  に温めたリン酸に 5 分程度浸す。すると電極が溶け落ちる様子が肉眼でも視認できる。電極が溶けたら試料表面を洗浄するためにアセトンに浸して 5 分間超音波洗浄を行った。続いてエタノール、超純水の順で同様に 5 分ずつ洗浄した。その後窒素ガスを吹きかけることで試料を乾燥させる。この時、水滴が少しでも残ってしまうとそこから空気中のごみなどが表面に付着して汚染されるので注意が必要である。本章で何度も行う CFM マッピングは、表面の汚染によってほとんど何も観察できなくなってしまうほどにセンシティブなので、細心の注意を払って洗浄をしなくてはならない。図 3-1 に電極除去および洗浄プロセス前後の MOSFET の光学顕微鏡写真を示す。図 3-1(a) では電極がはっきりと金属光沢を見せているが、リン酸による処理後である図 3-1(b) では電極が除去され、ソース/ドレイン/ウェル電極直下の SiC、およびゲート酸化膜が表面にむき出しになっている。

表 3-1. 本研究で使用した MOSFET のプロセス

識別名	面方位	酸化膜プロセス	アニール雰囲気	最大電界効果移動度 [cm <sup>2</sup> /Vs]
C 面 wet	C 面	ウェット酸化 1100°C	H <sub>2</sub> 1000°C	90
C 面 dry	C 面	ドライ酸化 1100°C	Ar 1000°C	0
Si 面 dry	Si 面	ドライ酸化 1200°C	-	2
Si 面窒化	Si 面	ドライ酸化 1200°C	NO 1250°C	20

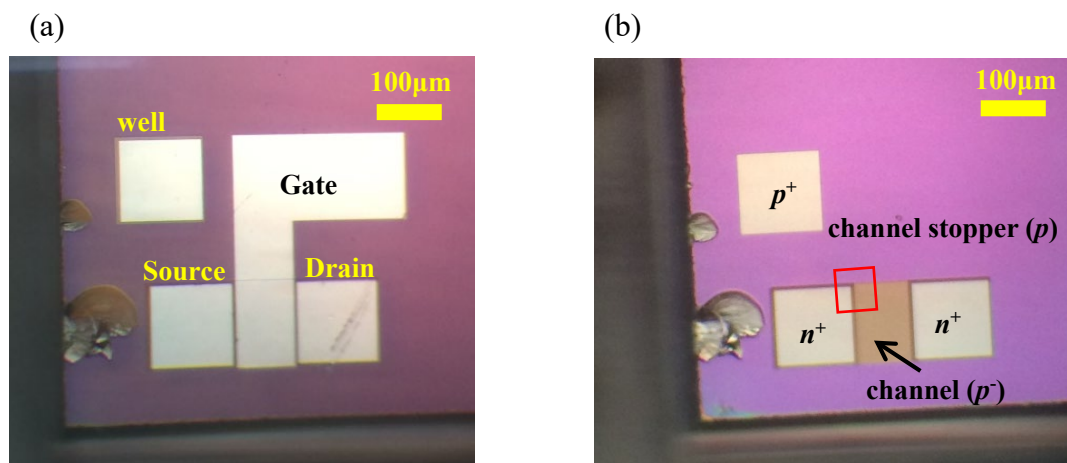


図 3-1. MOSFET の光学顕微鏡写真 (a) 電極剥離前 (b) 電極剥離後。45°Cに温めたリン酸に 5 分程度浸して電極を溶かした後、有機洗浄を施した。図中のピンク色の領域はアルミニウムを  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の密度でドーピングしており、表面に厚さ 500 nm の堆積酸化膜が積んでいる（チャンネルストッパー領域）。

3-3 節では SPS 発生の酸化膜プロセス依存性を評価するため、(0001)面（Si 面）のドライ酸化とドライ酸化+窒化処理、(0001)C 面のドライ酸化とウェット酸化の 4 種類用意した。これらの MOSFET の電気特性は図 3-2 に示した通りであり、いずれも各プロセスにおける標準的な電気特性をもつ MOSFET であった。次章以降、本研究で使用した MOSFET は表 3-1 に掲載した識別名で呼ぶことにする。

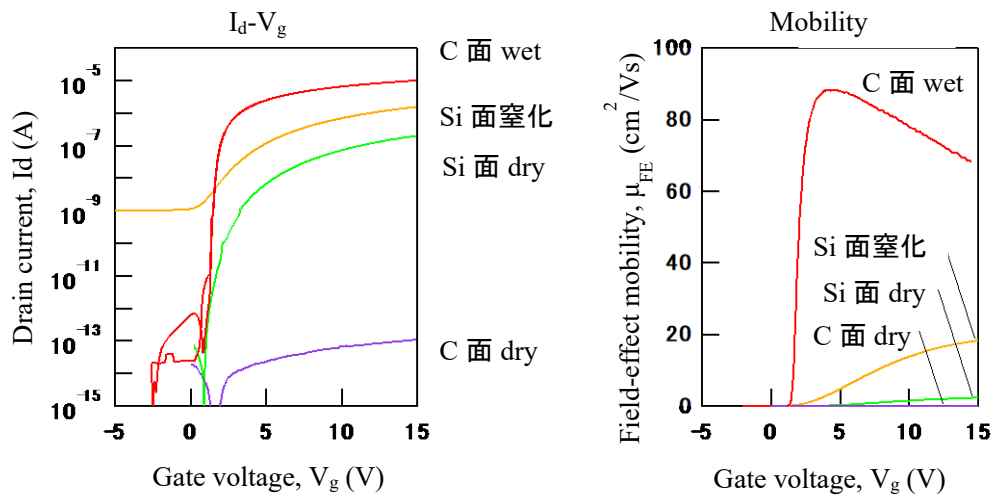


図 3-2. 本研究で使用した MOSFET の電気特性

### 3-2. 界面 SPS の発見

3-3 節で議論するが本研究で使用したうち C 面 wet の MOSFET が界面 SPS の発生に最も適しているため、本節では特に断りがない限り C 面 wet の MOSFET を CFM で観察した。本章ではこれ以降、特に明記がない限り、図 2-2 の CFM を使い、532 nm (1 mW) の励起光を使用して測定をおこなっている。まず初めに図 3-1(b)の赤枠で囲った領域を CFM による PL マッピングを取得すると図 3-3 のような図が得られた。するとソース/ドレイン電極領域 (S/D 領域) が強く発光しているのが観察できる。S/D 領域は電極とのコンタクトのために高濃度で不純物がドーピングされており、ドーピングの際のダメージにより多量の欠陥が発生しているために、比較的高い発光強度を示している。また、チャネル領域とチャネルストッパー領域は独立した起点が数多く見受けられる。これらの輝点が界面 SPS である。チャネル領域内をさらに拡大して取得した CFM マッピングが図 3-4 である。チャネル内に発生している輝点は直径およそ  $0.5 \mu\text{m}$  の大きさで観測でき、発光強度は 160-250 kcounts/sec (kcps) 程度である。本研究で使用した CFM と同一セットアップでダイヤモンドの NV センターを同じように測定すると発光強度は 80 kcps 程度であるから、界面 SPS の発光強度の方が 2-3 倍程度高い。

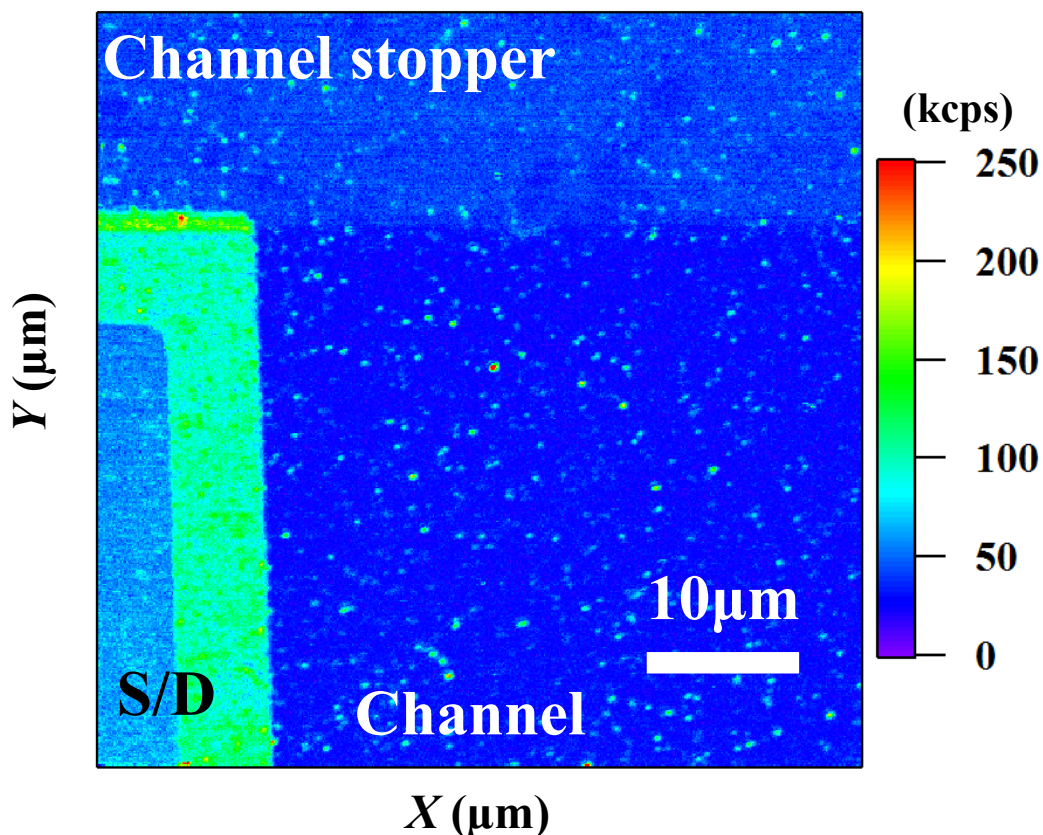


図 3-3. C 面 wet MOSFET のソース/ドレイン電極領域 (S/D 領域) からチャネル領域にかけての CFM マッピング

チャネル領域に発生するこれらの輝点が単一の欠陥に由来するものであるかを調べるためにアンチバンチング測定を実施した。図 3-5 は図 3-4 内の#1 と#2 の輝点に対してアンチバンチング測定を実施した結果である。比較対象として、同測定をダイヤモンドの NV センターに対して行ったものも併せて掲載している。この時得られた  $g^{(2)}(\tau)$  が  $g^{(2)}(0) < 0.5$  を示しているため、これらの輝点は単一の欠陥からの発光 (SPS) であることがわかった。また、図 3-5 のグレーで表示した曲線は(3)式を用いてフィッティング解析した結果である。このフィッティング解析により得られた励起したキャリアの寿命  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  は#1 では  $\tau_1 = 2.6$  (ns)、 $\tau_2 = 15.2$  (ns)、同じく#2 では  $\tau_1 = 1.8$  (ns)、 $\tau_2 = 9.2$  (ns)であった。また、他の複数の界面 SPS についても同様にアンチバンチング測定を実施し、励起キャリアの寿命の平均を取ったところ、 $\tau_1 = 2.56$  (ns)、 $\tau_2 = 12.9$  (ns)であった。一方、ダイヤモンドの NV センターはというと、 $\tau_1 = 7.1$  (ns)、 $\tau_2 = 39.5$  (ns)である。これらを比較すると、界面 SPS の方が励起キャリア寿命が短いことがわかる。励起キャリアの寿命が短いというのは、PL の発光過程における、励起/再結合のサイクルが高速で行われることを意味し、界面 SPS の発光強度の高さはこれに起因していると考えられる。

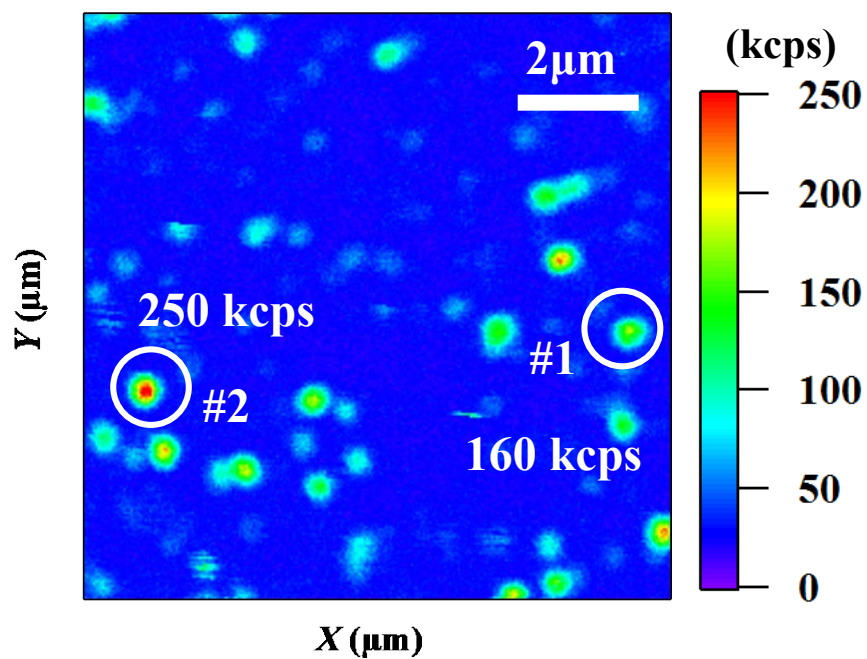


図 3-4. C 面 wet MOSFET のチャネル領域内部の CFM マッピング

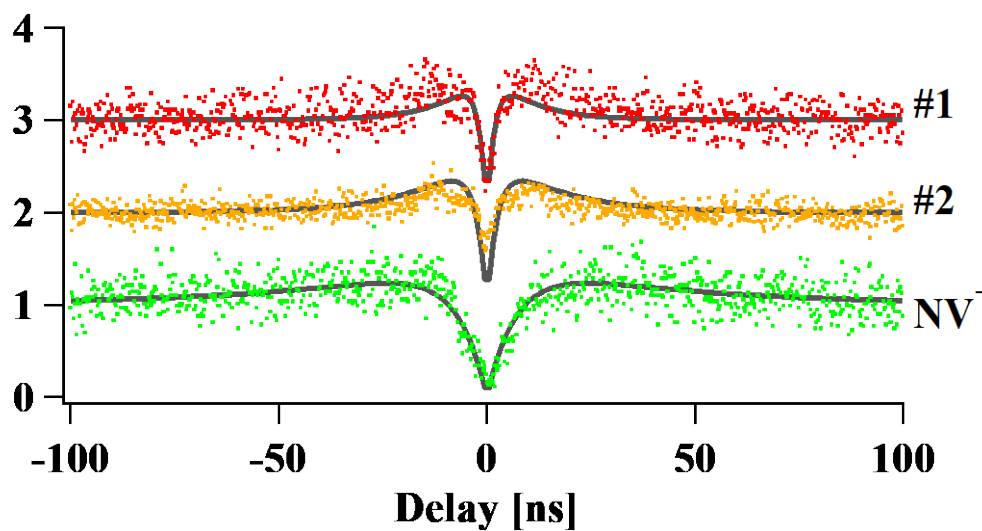


図 3-5. 界面 SPS と NV<sup>-</sup> センターのアンチバンチング測定結果

次に界面 SPS に対して励起レーザー光を直線偏光にしてサンプルに入射することで偏光角度を変えながら界面 SPS の発光強度がどう変化するかを観察した。セットアップは図 2-2 の CFM 光学系においてダイクロイックミラーの手前に半波長板を設置したのみで、その他のセットアップはこれまでと変わらない。半波長板に入射した励起レーザー光の偏光面が波長板の高速軸（或いは低速軸）に対し  $\theta$  ( $^{\circ}$ ) の方位角で入射した時に、その振動方向を  $2\times\theta$  ( $^{\circ}$ ) 回転させる。したがって半波長板を  $\alpha$  ( $^{\circ}$ ) だけ回転させると、励起レーザー光は  $2\alpha$  ( $^{\circ}$ ) だけ偏光面が回転する。しかし、本研究で使用した励起レーザー光の偏光面がどの方向を向いているのか不明であったため、本章では半波長板の回転に伴う偏光面の回転角（相対角度）を偏光角度と定義する。

図 3-6 は C 面 wet のチャンネル領域内の同一箇所に対して偏光角度を変えながら CFM 測定して並べたものがある。図中の丸で囲った界面 SPS に注目すると、偏光角度ごとに発光強度が変化している様子が観察できる。例えば図 3-6 中の赤丸で囲った輝点は偏光角度  $0^{\circ}$  の時（半波長板を回転させる前の状態）は 101 kcps、 $30^{\circ}$  の時（半波長板を  $15^{\circ}$  回転させる）は 175 kcps、 $60^{\circ}$  の時は 207 kcps、 $90^{\circ}$  の時は 174 kcps と発光強度が変化している。

図 3-7(a) は代表的な 3 つの界面 SPS の偏光角度  $\theta$  に対する発光強度  $I$  を極座標でプロットした図である。ただし図を見やすくするために発光強度の最大値が同じになるように規格化して表示している。実線は偏光角度  $\theta$  に対する発光強度  $I$  を以下の数式でフィッティングした結果である。

$$I = T_1(\cos(\theta + \varphi))^2 + T_2(\sin(\theta + \varphi))^2 \quad (3-1)$$

(3-1) 式中の  $\varphi$  は界面 SPS の位相を示し、この位相から界面 SPS の対称性や結晶軸に対する配向を議論できる。

同様に 11 個の SPS に対して偏光角度に対する発光強度の変化を測定し、(3-1) 式でフィッティング解析を行った。その結果、界面 SPS は位相  $\varphi$  が  $0^{\circ}$ 、 $120^{\circ}$ 、 $240^{\circ}$  3 通りが確認できた（図 3-7(a)）。図 3-7(b) は界面 SPS の位相ごとの個数を表すヒストグラムであり、3 つのタイプがおおよそ均等に存在していることが分かる。これは 4H-SiC のような六方晶の結晶構造に見られる典型的な 3 回対称性 ( $C_{3v}$  対称) である。界面 SPS は酸化膜が覆われている領域にのみ発生し、酸化膜を剥がすと消失することを根拠に酸化膜界面欠陥の一種であると推測していた[1]。それに加えてこの結果から 4H-SiC の対称性を持つことが分かったので、界面 SPS は酸化膜界面のうち SiC 側に位置する欠陥であると結論付けることができる。これは過去の界面 SPS の報告とも矛盾しない[1]。

一方、本来ならば SPS の発光強度の偏光角度依存性から SPS が結晶軸に対してどのように配向しているのかを議論できるが、本研究では偏光角度が相対角度でしか分からないので、今回の実験からは議論ができない。この点については今後の研究に向けた課題となった。しかしながら、本測定で確認できた位相  $\varphi$  が  $0^{\circ}$ 、 $120^{\circ}$ 、 $240^{\circ}$  の 3 つの角度に対して最大で 10% の誤差があった。 $C_{3v}$  対称性が見られることから、4H-SiC の結晶軸に沿って配向しているものと予想できるが、一方で、位相  $\varphi$  の誤差が 10% あるとすると、配向軸が結晶



軸に対してかなり歪んでいることになる。この位相  $\phi$  の誤差は界面 SPS の先行研究でも大きかったことが報告されており[1]、バルクではなく界面の欠陥であるが故に応力や構造の乱れといった界面構造の影響を強く受けていると考えられる。

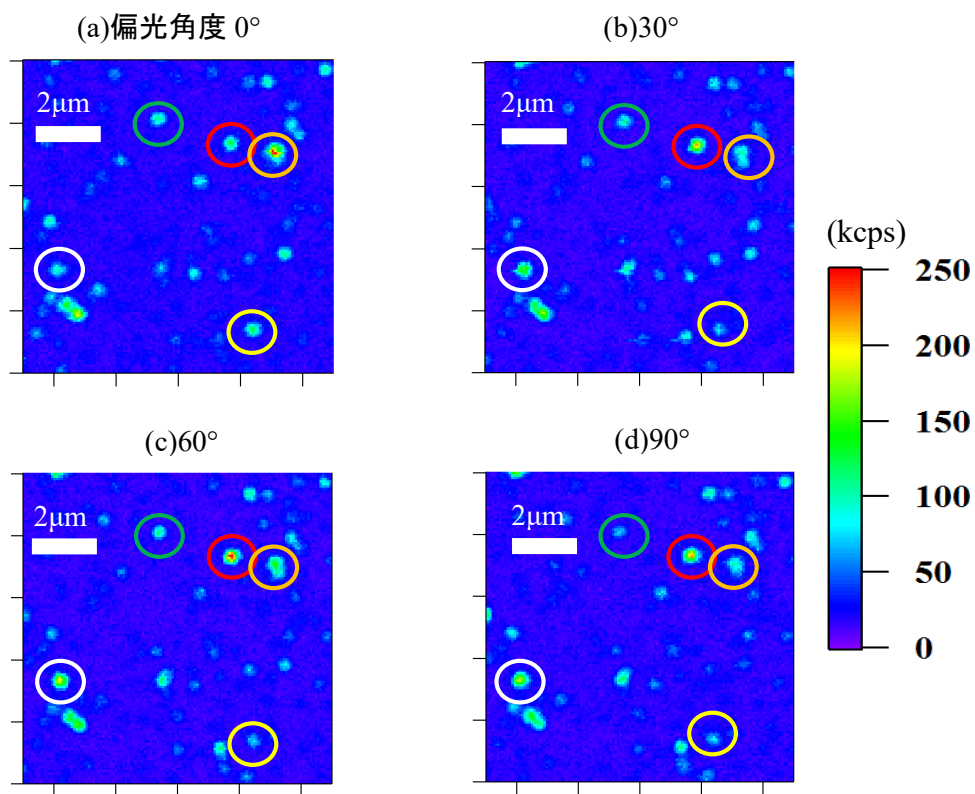


図 3-6. 励起光の偏光角度を変えながら行った界面 SPS の発光観察  
C 面 wet のチャンネル領域中を 10 μm × 10 μm の範囲で CFM によるマッピングを行った。

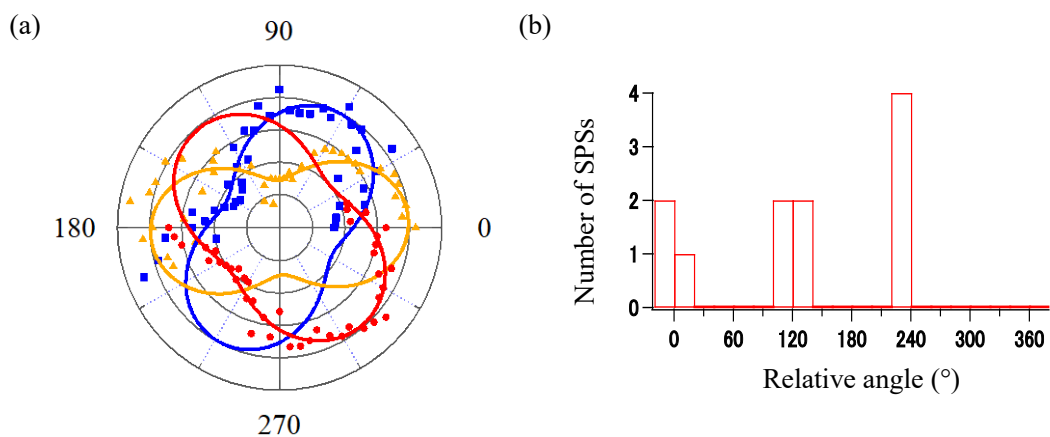


図 3-7. 界面 SPS に対する偏光測定結果。(a)界面 SPS の発光強度の偏光角度依存性 (b)SPS の偏光角度依存性より得られた位相の分布

### 3-3. 界面 SPS 形成の酸化プロセス依存性

前節は C 面ウェット酸化の 4H-SiC MOSFET にて界面 SPS が発生することを述べた。この界面 SPS は SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に発生しているので、界面 SPS の発生が酸化プロセスに大きく依存する可能性が容易に想像できる。どのような酸化で界面 SPS が最もよく発生するのかがわかれば、界面 SPS がどのような界面欠陥であるのかを考察する大きなヒントになる。

まずは面方位、酸化方法の異なる代表的な 4 種類の 4H-SiC MOSFET においてチャンネル領域とチャンネルストッパー領域で CFM マッピングを行った。使用した MOSFET は「C 面 wet」「C 面 dry」「Si 面窒化」「Si 面 dry」である (3-1 節、表 1 参照)。チャンネル領域は熱酸化膜で、チャンネルストッパー領域は堆積酸化膜で覆われているため、1 つの MOSFET に 2 種類の MOS 界面が存在することになる。

図 3-6 に 4 つの MOSFET のチャンネル領域の CFM マッピングを示す。全て 10 μm × 10 μm の範囲である。表 2 にまとめてあるように各プロセスによって輝点の発光強度や面密度、バックグラウンドの発光がそれぞれ異なっていた。これは界面 SPS の発生や発光が界面のプロセスに依存しているということであり、MOS 界面欠陥であることを支持する結果でもある。

図 3-6(a)の C 面 wet は輝点の面密度が 4 つの MOSFET の中で一番小さく、 $1.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  であった。また、その発光強度は 160~250 kcps で NV センターの 2~3 倍であった。(b)の「C 面 dry」では輝点を独立しに認識することが困難になってきている。バックグラウンドの発光強度が 80~90 kcps と C 面 wet と比べて高い上、輝点の発光強度が 100~120 kcps でバックグラウンドよりわずかに高いのみであるためである。面密度は  $2.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  で C 面 wet の 30 倍近い密度であった。バックグラウンド発光が C 面 dry で強いのは輝点密度が高いためであると考えられる。しかし、その輝点 1 つ 1 つの発光強度は C 面 wet よりも小さいので、輝点の種類が C 面 dry と C 面 wet で違うことが示唆される。

(c)の Si 面窒化では輝点とバックグラウンドの発光強度はそれぞれ 120~130 kcps と 50~60 kcps で輝点の面密度は  $0.7 \sim 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  であった。(d)の Si 面 dry では輝点とバックグラウンドの発光強度はそれぞれ 100 kcps と 50~60 kcps で輝点の面密度は  $1.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  であった。これらの Si 面界面も C 面 dry 同様に輝点 1 つ 1 つの発光強度が C 面 wet とは違い、輝点の種類が異なっていることが示唆される。

以上のように C 面 wet は輝点の発光強度が最も高く、面密度については C 面 wet 以外と比べて 1 桁小さかった。先行研究[1]では界面 SPS の面密度は C 面では Si 面と比べて 1 桁大きくなると報告されており、我々の結果もドライ酸化同士 ((b)と(d)) で比べると Si 面と C 面では面密度に大きな違いは見られなかった。また、輝点の発生分布を見てみると、特に面内の偏りはなく、互いに独立にランダムに発生しているように見える。もしも輝点が転位欠陥に起因するものならば、線状や三角形状といった特徴的な分布を示すことが予想されるので、これらの輝点は点欠陥や不純物に起因するのではないかと推測している。面密度は最大でも  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  台であり、SiC-MOS 界面で知られている界面準位密度  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  以上と比

べると 4 桁以上も少ない。これは発光する界面欠陥が非常にまれな確率で発生していることを物語っている。

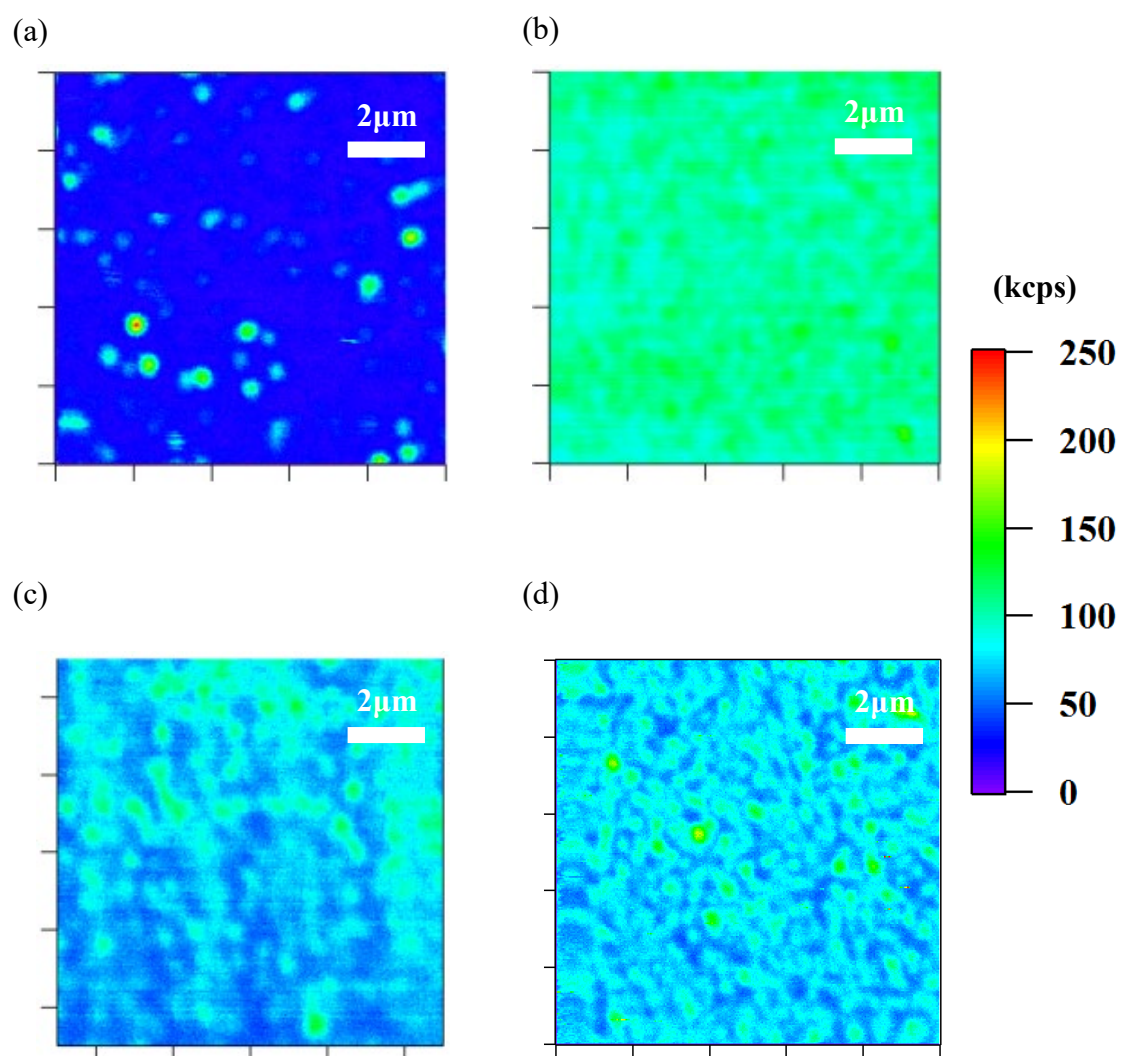


図 3-6. 4H-SiC MOSFET チャンネル領域の CFM マッピング。(10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$ )  
 (a)から(d)はそれぞれ、(a) C 面 wet (b) C 面 dry (c) Si 面窒化 (d) Si 面 dry の MOSFET のチャンネル領域に対して CFM マッピングを行ったものである。

表 3-2. 各 MOSFET チャンネル領域の CFM 測定まとめ

	(a)C 面 wet	(b)C 面 dry	(c)Si 面窒化	(d)Si 面 dry
面密度 [ $\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ]	0.11	2.9	0.7~1.0	1.2
輝点の発光強度 [kcps]	160~250	100~120	120~130	100
バックグラウンド発光強度 [kcps]	20~30	80~90	50~60	50~60

次に4つの4H-SiC MOSFETのチャネルストッパー領域(堆積酸化膜界面)についてチャネル領域と同様に $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の範囲でCFMによるマッピングを行った。図3-7(a)~(d)はそれぞれ図3-1と同一MOSFETのチャネルストッパー領域をCFMで測定したものである。

(a)のC面wetのチャネルストッパー領域はチャネル領域同様に明るい輝点が多数見られた。輝点の発光強度、面密度共にチャネル領域に近く $160\ \text{kcps}$ 、 $1.3 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ 、バックグラウンドの発光も $20\sim 30\ \text{kcps}$ 程度でチャネル領域とほぼ同じであった。(b)のC面dryではチャネル領域と比べて全体的な発光強度が低くなり輝点/バックグラウンドの発光強度が $100\sim 120\ \text{kcps}/60\ \text{kcps}$ であった。面密度はチャネル領域に近く $2.9 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$ であった。(a)と(b)を比べると輝点の発光強度や面密度に違いが見られたが、チャネルストッパー領域は堆積酸化膜に覆われているため(a)と(b)とでは基本的に界面形成プロセスが同一であるはずである。しかし、このMOSFETのプロセスの順序としては、堆積酸化膜形成後に、ゲート酸化膜の熱酸化、続いてPOAが行われている。したがって、(a)と(b)はともに、堆積酸化膜界面ではあるが、(a)はwet酸化とH<sub>2</sub>のPOAの影響を受け、ゲート酸化膜と近い状態の界面になっているのではないかと考えられる。

(c)のSi面窒化のチャネルストッパー領域ではチャネル領域よりも輝点の発光強度が増大する一方で面密度は小さくなり、それぞれ $160\ \text{kcps}$ と $3 \times 10^7\ \text{cm}^{-2}$ であった。バックグラウンド発光は $30\sim 40\ \text{kcps}$ であった。これらの値はC面wetのケースに近い。一方、(d)のSi面dryでは発光強度、面密度ともにチャネル領域よりもわずかに減少しており、発光強度はNVセンターとほぼ同値の $80\ \text{kcps}$ 、面密度は $1.0 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$ であった。バックグラウンド発光も $20\sim 30\ \text{kcps}$ と比較的小さかった。このような低バックグラウンド発光と低面密度はSPSを視認する上で好条件となる。これらの輝点がSPSであるかどうかは次節に述べるアンチバンチング測定で確認を行う。

以上の測定結果を表3に数値でまとめた。チャネルストッパー領域はほとんど同一の酸化膜堆積プロセスで形成されているにも関わらずMOSFETごとに輝点の発光強度や密度に違いがみられた。これは前節でも言及したように、堆積酸化膜形成後にゲート酸化膜形成(熱酸化)およびPOAを行っているため、これらのプロセスの影響を受けているものと考えられる。

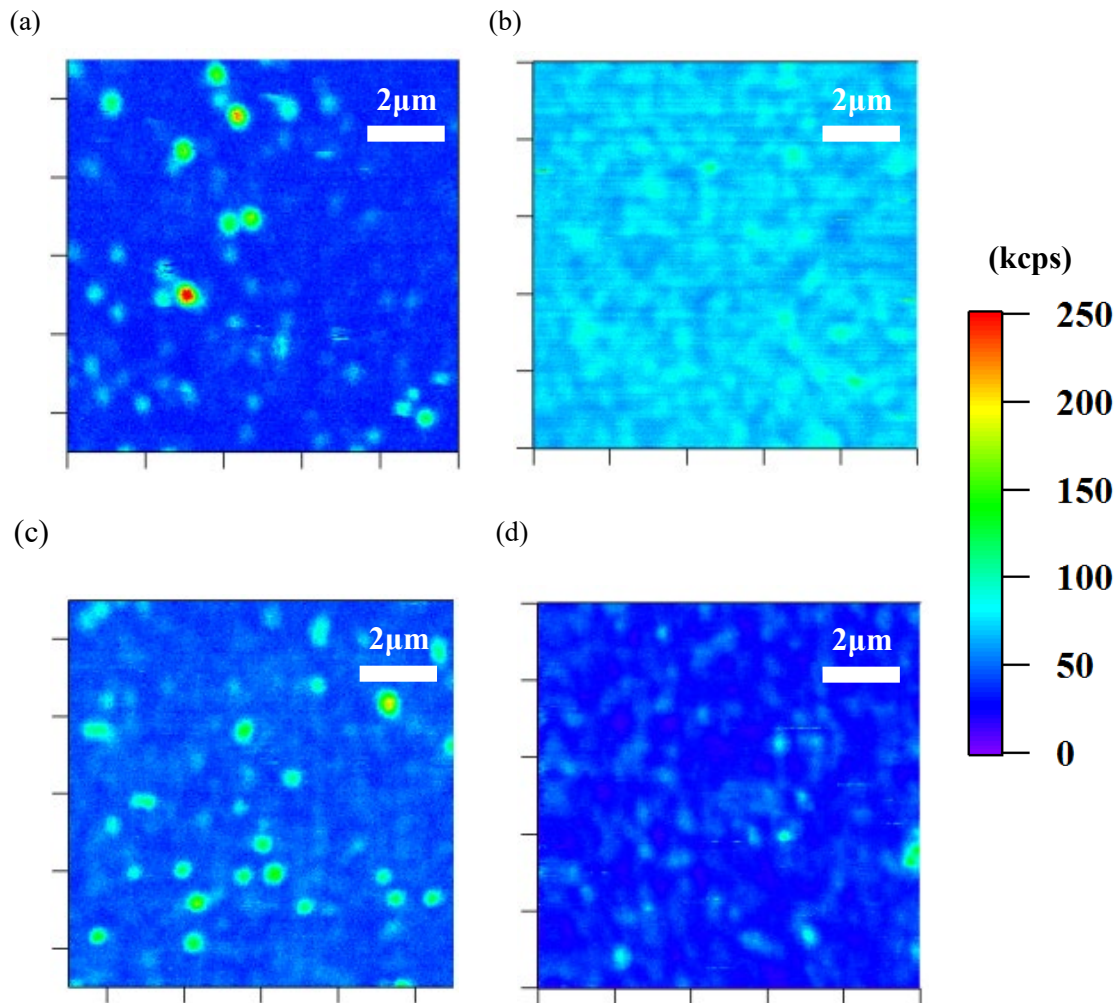


図 3-7. 4H-SiC MOSFET チャンネルストッパー領域の CFM マッピング。(10  $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ )  
 (a)から(d)はそれぞれ、(a) C 面 wet (b) C 面 dry (c) Si 面窒化 (d) Si 面 dry の MOSFET のチャンネルストッパー領域に対して CFM マッピングを行ったものである。

表 3. 各 MOSFET チャンネルストッパー領域の CFM 測定まとめ

	(a)C 面 wet	(b)C 面 dry	(c)Si 面窒化	(d)Si 面 dry
面密度 [ $\times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ]	0.13	2.3	0.3	1.0
輝点の発光強度 [kcps]	160~	100~120	160	80
バックグラウンド発光強度 [kcps]	20~30	60	30~40	20~30

前節で C 面 wet のチャンネル領域に発生する輝点はアンチバンチングにより SPS であると判定できたが、チャンネルストッパー領域に発生する輝点および、他の 3 種の MOSFET から観測された数々の輝点が SPS であるかを確認するために、これらの輝点に対してもアンチバンチング測定を行った。図 3-8(a)~(d)は各 MOSFET のチャンネル領域中の輝点に対してアンチバンチング測定をして得られた 2 次の規格化自己相関関数  $g^{(2)}(\tau)$  である。結論から言うと SPS であると確認できたのは C 面 wet 中の輝点のみであった。C 面 wet の輝点はチャンネル、チャンネルストッパー領域の両方で SPS であることが確認された。

他方、図 3-7(c)に示した Si 面窒化のチャンネルストッパーにも C 面 wet の SPS に匹敵するほどの発光強度を持つ輝点があったが、アンチバンチング測定によって SPS ではないことが判明した。つまり、単一の欠陥準位からの発光ではなく、輝点の中に複数の発光センターが含まれているということになる。

C 面 wet 以外の MOSFET 中の輝点でアンチバンチング挙動が検出されなかった原因として、輝点が SPS ではないこと以外にも実験的な要因が考えられる。輝点の密度が高い場合には、たとえアンチバンチング測定中にフォーカスしている輝点が SPS であったとしても、それに隣接している輝点からのフォトンも検出してしまい、正しいアンチバンチング挙動が得られないことが NV センターでも起こりうる。C 面ドライや Si 面ドライの場合がこれに該当すると考えられる。または輝点に対してバックグラウンド発光が強い場合には、輝点の発光がよほど強くない限り、アンチバンチング測定自体がうまくいかない。しかし、Si 面窒化のチャンネルストッパー領域については、輝点の発光強度と面密度どちらも C 面 wet の SPS と同レベルであったため、輝点が単一の欠陥ではなく、複数の欠陥が重なっている状態ではないかと考えられる。以上を鑑みて、界面 SPS は C 面 wet でのみ発生していることが確認できる。

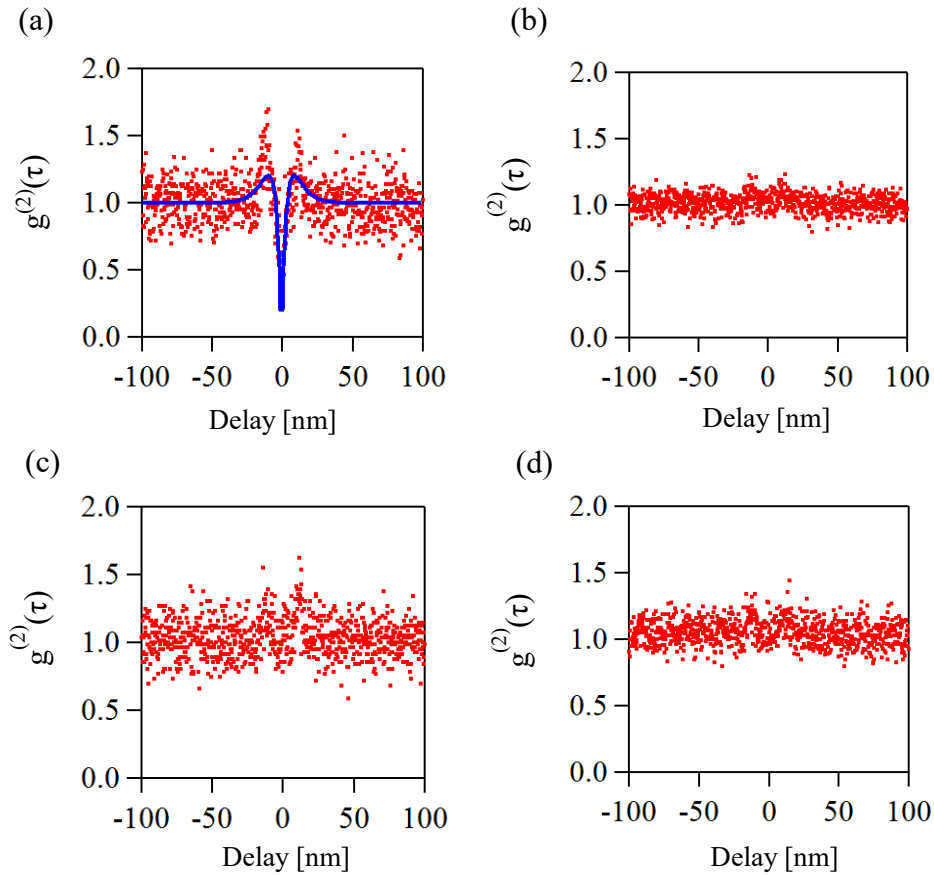


図 3-8. 各種 MOSFET チャンネル領域の輝点におけるアンチバンチング測定結果。  
 (a)C 面 wet (b)C 面 dry (c)Si 面窒化 (d)Si 面 dry (a)の青の実線は数式 (2-3) によって数学的にフィッティングした曲線である。

### 3-4. 界面 SPS の PL スペクトル測定

C 面 wet でのみ界面 SPS を確認できたが、同じ C 面でも界面 SPS が確認できなかった C 面 dry の輝点との起源の違いを探るべく各 MOSFET 中の輝点に対して室温 PL スペクトル測定を行った。本来ならば PL 測定は低温で実施できれば非輻射再結合による信号強度の減少を抑えられるし、フォノンレプリカによる信号のブロードニングも抑えられるので詳しい分光解析できるが、CFM 光学系と超低振動低温測定の両立が技術的に難しいことから、本研究では室温で測定した。図 3-9 は C 面 wet と C 面 dry のチャンネル領域の代表的な輝点に対して PL スペクトル測定して得られたスペクトルである。黒の実線で示したのは輝点のない領域でのバックグラウンド PL スペクトルである。共通して 580 nm 付近に最もシャープなピークが出現しているが、これは 532 nm の励起光に対する 4H-SiC の 2 次のラマン散乱に起因するピークである[2]。両者を比べると C 面 wet の SPS の PL スペクトルは複数のシャープなピークから構成され、C 面 dry では 600~750 nm の範囲でブロードなスペクトル

になっていることが分かる。この違いから C 面 dry の輝点と C 面 wet の SPS とは根本的に起源が異なると考えられる。

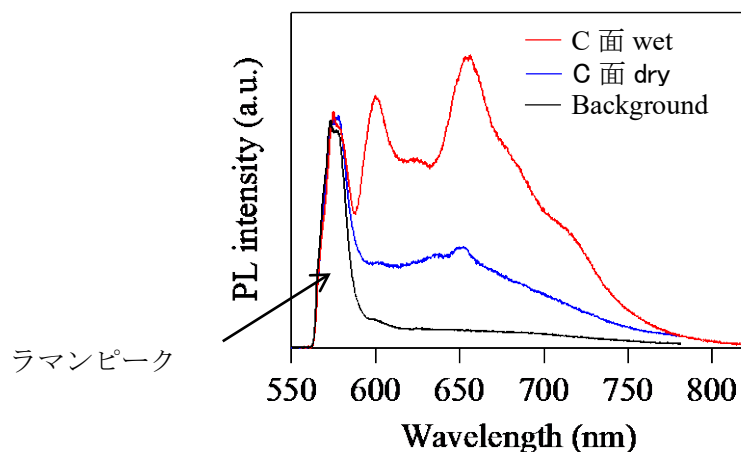


図 3-9. C 面 wet と C 面 dry の輝点の PL スペクトル比較。580 nm 付近の共通のピークは 4H-SiC に見られる 2 次ラマン散乱によるピーク。PL スペクトル測定では、このピーク強度を参照してピーク強度が等しくなるように規格化している。

C 面 wet の SPS の正体を探るために多数の SPS に対して PL スペクトル測定を実施した。図 3-10 に C 面 wet のチャンネル領域の界面 SPS に対して取得した PL スペクトルフィッティング解析した結果を示す。580 nm 付近の 2 次ラマンピーク（グレーの実線）の他に最低でも 6 つのピークが現れていることが分かった。これは界面 SPS の PL の一例にすぎず、多数の SPS の PL スペクトルを並べてみると、PL ピークの出現位置も強度もピークの個数も界面 SPS ごとに違うことが分かった。したがって、複数のピーク持ち、そのポジションも強度も幅広い分布を持つ SPS の界面 PL スペクトルを統一的に解析するにあたって以下のような仮説を立てた。(1)複数のピークは界面 SPS にごく近傍に位置する結合に由来する局所振動モードによるものである。(2)PL ピークのポジション（発光波長）のばらつきは PL スペクトルのゼロフォノンライン（Zero phonon line: ZPL）のシフトによるものである。これらの仮説をもとに PL スペクトルの解析をおこなったが、まず、その妥当性について考察する。

仮説(1)について、フォノンサイドバンドを考える際に複数あるピークのうち最も短波長のピーク（仮に Peak0 と呼ぶことにする）を ZPL とみなす。すると、PL スペクトル全体に占めるサイドバンド構造が ZPL よりも大きいという特徴が今回の界面 SPS では見られた。これはあり得ることで、よく研究されているスピン欠陥であるダイヤモンドの NV センターも室温での PL スペクトルは大部分がフォノンサイドバンドで占められており（ZPL は室温 PL スペクトル全体の 4% に留まる）[3]、SiC 中の界面 SPS についても同様に大きなフォノンサイドバンドが確認されている[4]。したがって仮説(1)は極めて妥当ではないかと考えら



れる。更なる検証は低温 PL スペクトル測定を待たなければならない。

次に仮説(2)について検証する。本研究で測定した 40 個の界面 SPS の PL スペクトルをすべてフィッティングした結果、図 3-11 にも示したように ZPL を表す Peak0 は 550~650 nm の範囲に出現していた。これをエネルギーに換算すると 0.35 eV に相当する。過去の研究におけるスピン欠陥の PL スペクトルを振り返ってみると、SiC で 0.17 eV[5]、0.34 eV[6]、ダイヤモンドで 0.23 eV[7]の ZPL のシフトが発生していることが報告されている。本研究の 0.35 eV はこの中でも最大値を示しているが、上記の欠陥は全て“バルク点欠陥”ある。それに対して本研究の界面 SPS は MOS 界面欠陥であり、バルクと比べてより大きな原子構造の揺らぎや強い応力を受けていること、図 3-7 で提示した欠陥の配向軸が歪んでいる可能性も含めて考えると、極めて妥当なレベルのシフトではないかと考えられるとともに、界面で結晶構造が大きく歪んでいるからこそその ZPL の大きなシフトであるといえるかもしれない。以上により 0.35 eV にも及ぶ PL ピーク位置のシフトは同一種の欠陥で起こり得る ZPL シフトとみなしてよいと判断した。

この 2 つの仮説をもとに表 3-4 に示す 7 つのピーク (Peak0=ZPL、Peak1~Peak6=6 つのフォノンサイドバンド) を用いて界面 SPS の PL スペクトルのフィッティング解析を行った。ピーク線幅は表 3-4 に示したように peak0~6 でそれぞれ独立に調整を行う。その結果、どの界面 SPS の PL スペクトルでもこのモデルで統一的にフィッティングすることに成功した。そのフィッティング結果を ZPL シフトが異なる 6 つの代表的な界面 SPS でまとめたのが図 3-11(a)である。赤で表示されるのが実験で得られたスペクトル、青で表示されるのがフィッティング結果及びフィッティングに使用した各ピークである。(b)はそれぞれのフィッティングに用いたピーク強度と波長をプロットしたものであり、SPS の界面 PL スペクトルの ZPL シフトに合わせて PL スペクトルに含まれる各ピーク成分の波長がシフトしている様子がわかる。どのピークが強いかは界面 SPS 毎に異なっているが、いずれの界面 SPS でも表 3-4 の 7 つのピーク (ZPL+6 つのフォノンサイドバンド) を考えれば全てフィッティングは可能であった。また、各ピークがどのような局所振動モードに相当するかをラマン分光・赤外吸収分光の文献値をもとに割り当てたところ、Peak1 は SiH<sub>2</sub>や Si-O、Peak2 は C-H や C-O、さらに Peak5 には-C≡C-や Si-H の局所振動モードが該当することが分かった(表 3-4)。これらの結合は C 面のウェット酸化によって形成される SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に存在してもおかしくない結合ばかりで、特に水素原子が絡む結合が含まれることは、界面 SPS がウェット酸化 MOSFET 中でしか発生しなかったことと整合性の取れる結果であるといえる。

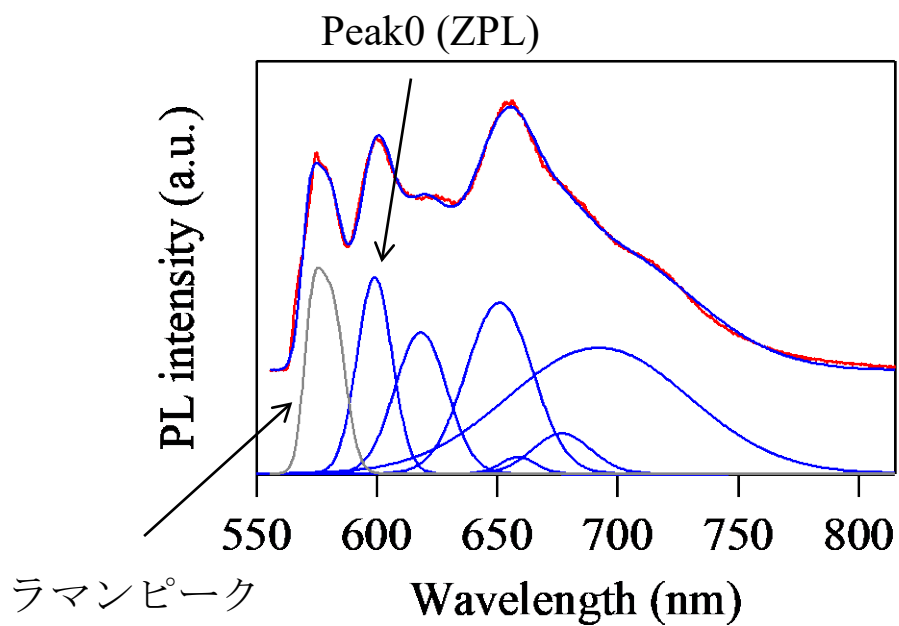


図 3-10. 界面 SPS ひとつから取得した PL スペクトル

表 4. SPS の PL スペクトルフィッティングモデル

	Peak0	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6
$\Delta E^a$ (cm <sup>-1</sup> )	0	515	1330	1510	1920	2240	2630
FWHM (nm)	25	40	40	20	35	75	100
Assignment of local vibration modes	—	SiH <sub>2</sub> Si-O [8]	C-H, C-O [8]	—	—	-C≡C-, Si-H [8,9]	—

<sup>a</sup> Peak0 からのエネルギーのシフト量(cm<sup>-1</sup>)

Highest-energy peak (Peak0)

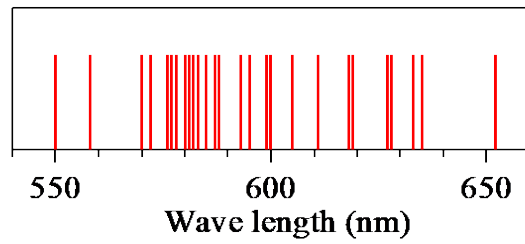


図 3-11. 界面 SPS の ZPL の分布

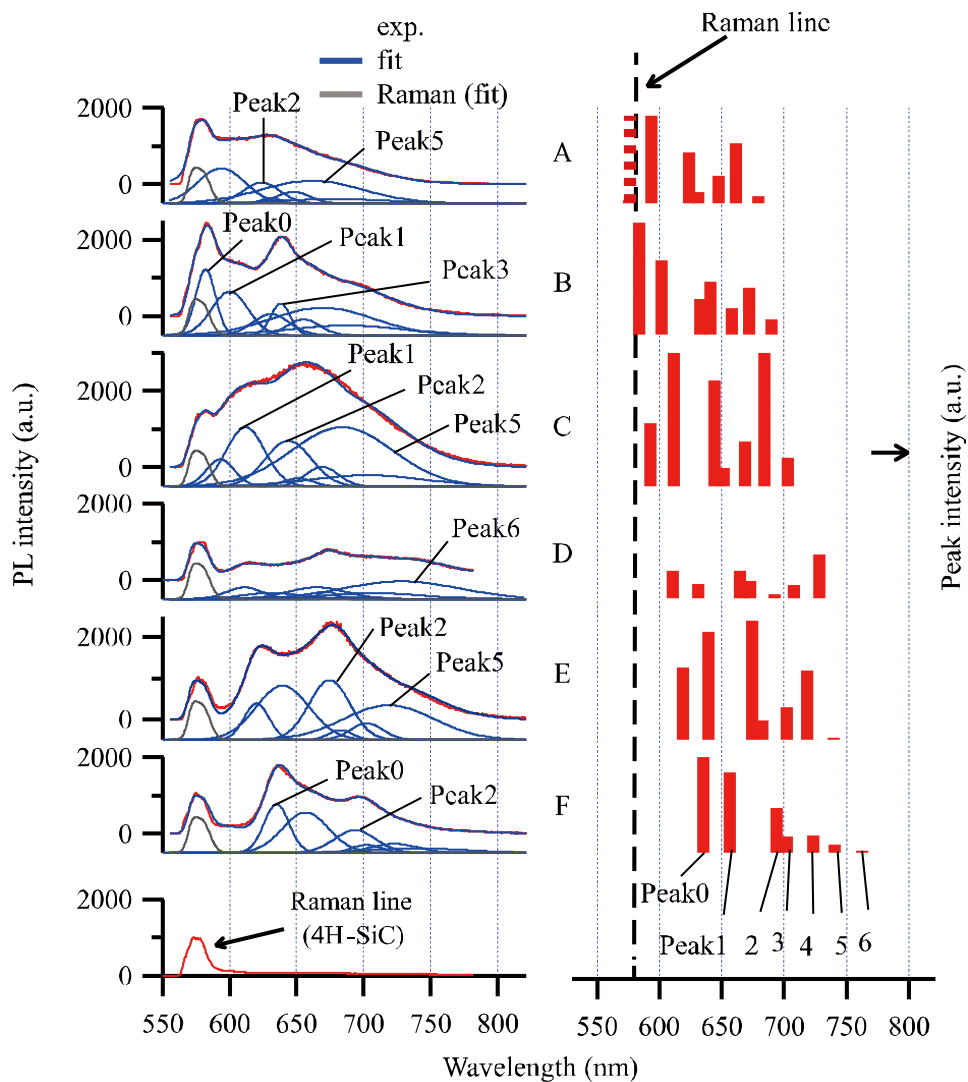


図 3-12. (a)PL スペクトルのフィッティング結果 (b)フィッティングに使用したピークの波長と強度プロファイル

### 3-5. 界面 SPS に対するガンマ照射実験

前節で示した界面 SPS の PL スペクトルには、多くの局所振動モードが含まれ、そのうち水素原子を含んだ結合からなる振動モードも確認できた。このことから、界面 SPS の発生に水素原子が大きくかかわっている可能性が十分に考えられる。そこで、本節では C 面 wet の MOSFET に対して、ガンマ線照射を行い、その前後で界面 SPS にどのような変化が起きるのか CFM で観察した。ガンマ線照射は Si/SiO<sub>2</sub> 界面では水素原子由来の結合を切断する効果があるため[10]、PL スペクトルに水素原子による局所振動モードが含まれる界面 SPS の発生あるいは発光に何かしらの変化をもたらすことが期待できる。本研究では C 面 wet の MOSFET に対してガンマ線を 10 kGy および 50 kGy 照射してそれぞれ界面 SPS を CFM で観察した。

図 3-13(a)は 50 kGy 照射後のチャネル領域内の界面 SPS の CFM マッピングである。界面 SPS の発光強度は照射前からほとんど変化がなく 160-250 kcps 程度であった。10 kGy 照射後の場合でも同様の結果を示した。10 kGy、50 kGy のガンマ線照射後の界面 SPS に対してアンチバンチング測定も実施した。図 3-13(b)は各試料中の界面 SPS に対してアンチバンチング測定を行った結果の一例である。ガンマ線照射前の界面 SPS に対しては 25 点、ガンマ線照射後の界面 SPS に対しては各 10 点でアンチバンチング測定を行った。その結果得られた 2 次の規格化自己相関関数  $g^{(2)}(\tau)$  に対して(2-3)式によるフィッティング解析を行い、励起キャリア寿命の平均を取って見たところ、表 3-5 のような結果になった。表からみてわかるとおり、キャリア寿命や発光強度に変化はほとんど見られなかった。

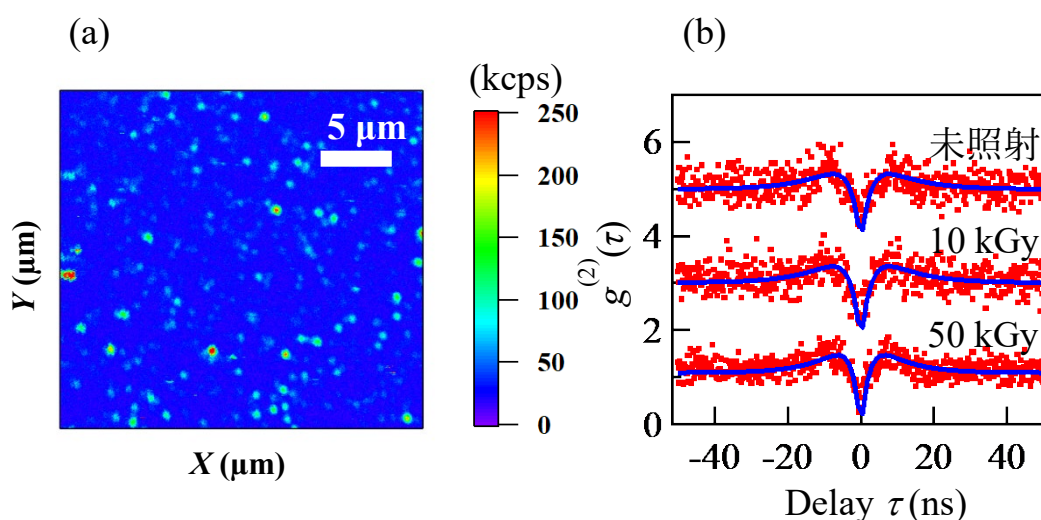


図 3-13. (a)ガンマ線照射後のチャネル領域内の界面 SPS (b)ガンマ線照射前後の界面 SPS に対するアンチバンチング測定

表 3-5. 界面 SPS のガンマ線照射前後の発光特性比較

Sample	$\tau_1$ (ns)		$\tau_2$ (ns)		発光強度 (kcps)	
	Avg.	$\sigma$	Avg.	$\sigma$	Avg.	$\sigma$
照射前	2.56	0.71	12.9	6.86	197.0	41.8
10 kGy	2.65	0.59	8.94	3.13	199.9	62.2
50 kGy	2.39	0.57	9.93	3.16	195.2	38.6

アンチバンチング測定の解析結果から、界面 SPS の発光そのものには変化が見られなかった一方で、界面 SPS の発光の安定性については変化が見られた。図 3-14(a)および(b)は C 面 wet の MOSFET に対してガンマ線を 50 kGy 照射した前後で、S/D 領域からチャンネル領域にかけて CFM マッピングをしたものである。(a)と(b)を比較するとガンマ線を照射した直後は発光点が明らかに増加していることがわかる。しかしながら CFM で測定を続けて励起光を当てたまま 1 日経過後に再度同一領域の CFM マッピングを取得すると、発光点が目に見えて減少していた。ガンマ線照射は界面 SPS の発生量増加効果があるが、その効果は一時的なものであることがわかる。

また、界面 SPS に焦点を当て続け、経過時間に対する界面 SPS の発光強度の変化を観察すると、図 3-15 のように大きく 4 パターンが観測された。パターン A は長期にわたって安定して発光する界面 SPS である。これを安定発光する界面 SPS だとすると、他の 3 パターンは発光が不安定であり、時間経過で発光が消失してしまうもの (パターン B)、発光がオン/オフを不規則に繰り返すもの (パターン C)、そして時間経過で発光が減少するもの (パターン D) が観測された。パターン C と D について、これは発光強度が減少する際に、完全に消失するのではなく、バックグラウンドよりわずかに高い発光強度を示していることから、パターン A と B が 1 つずつ重なっており、パターン B の界面 SPS が消失 (もしくはオン/オフを繰り返す) した、という状況が考えられる。これらパターン B、C、D に対してアンチバンチング測定が実施できれば、 $g^{(2)}(0)$  の値から複数の界面 SPS が重なっているのか確認することができたが、アンチバンチング測定の実施最中に発光強度が変化してしまうために正しく計測できなかった。この安定な発光を示すパターン A 以外の界面 SPS の割合はガンマ線照射量で変化しており、ガンマ線照射前で 10%未満、10kGy で 30%程度、50kGy で 80%以上の界面 SPS の発光が不安定であった。以上のことから、ガンマ線照射の効果として、界面 SPS の発光が不安定化することが確認できた。

このガンマ線照射実験を行った当時は分光器が使えない状態だったために、ガンマ線照射実験後の界面 SPS の PL スペクトル測定は実施できていない。もし測定できればガンマ線照射前後での PL スペクトルの変化、特にスペクトルに含まれる局所振動モードに変化が見られれば、ガンマ線照射によって水素原子の結合を切ったことによる影響か否かを議論できるであろう。

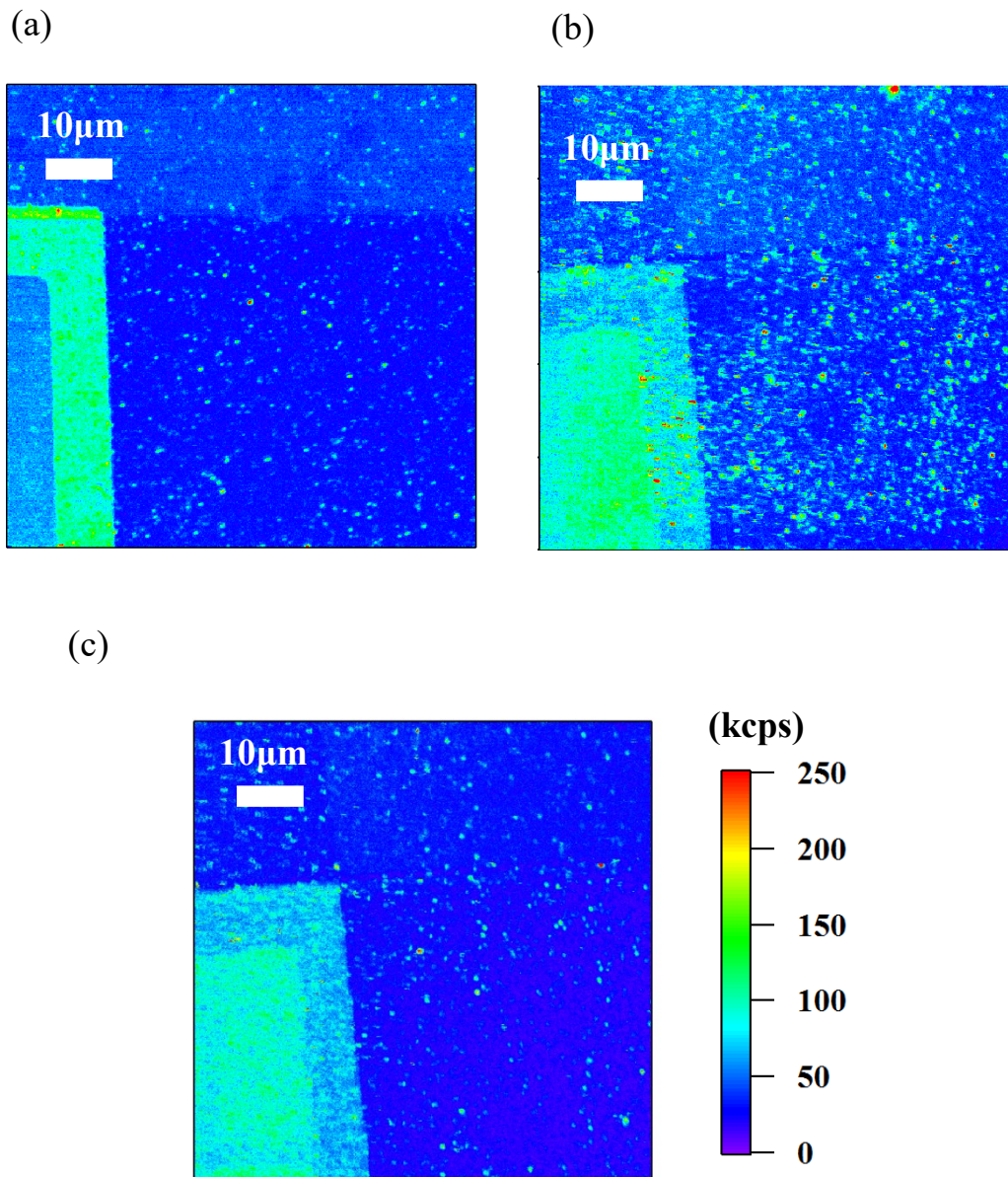


図 3-14. S/D 領域からチャンネル領域にかけて取得した CFM マッピング(a)ガンマ線照射前 (b)50 kGy 照射後 (c)励起光を 1 日当て続けた後。カラースケールはすべて(c)と共通である。

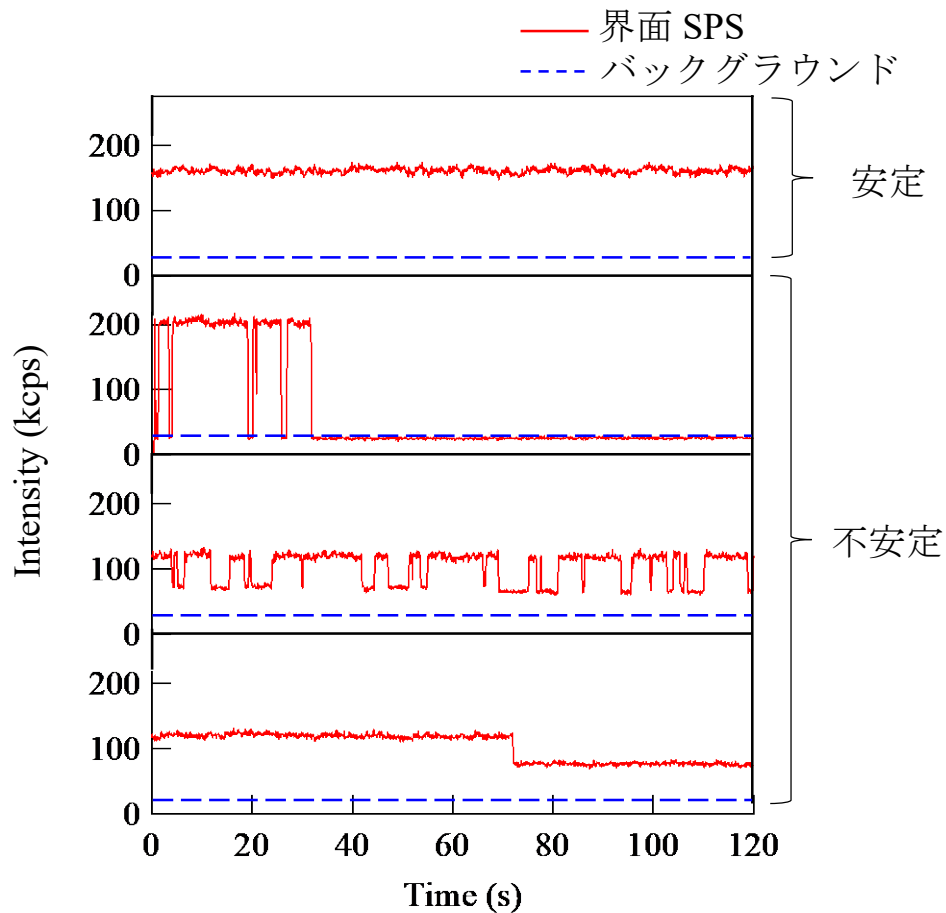


図 3-15.ガンマ線照射後の界面 SPS の発光の安定性

### 3-6. 界面 SPS の ODMR 測定

#### 3-6-1. ODMR 測定トライアル

これまで界面 SPS の発生や発光について CFM を用いた光学的な評価について述べてきた。そもそもこの界面 SPS はスピン欠陥の候補として注目された欠陥であり、最重要課題は「界面 SPS は電子スピンをもつのか (ESR を観察できるのか)」である。本節では界面 SPS がスピン欠陥たり得るのかを調べるために ODMR 測定を実施した。

図 3-16(a)に示すように C 面 wet の MOSFET の表面を這うように金 (Au) ワイヤーが張ってある。この Au ワイヤーはマイクロ波照射用に設置しており、ODMR 測定を行う際にはこのワイヤー近傍に位置する界面 SPS に対してマイクロ波の周波数を掃引しながら、界面 SPS の発光の変化を観察した (図 3-16(c))。マイクロ波はパワー1 mW、周波数は 1000 MHz

から 2000 MHz の範囲で掃引し、界面 SPS に対して ODMR 測定を試したが、図 3-16(c)に示す一例だけ ODMR 信号と思われる信号が確認できた。しかし、信号を取得できたのはこの一例のみであり、他の界面 SPS では一切発光の変化が見られなかった。このことから、ODMR 信号が取得できた界面 SPS は偶発的に電子スピンをもつ荷電状態だったのではないかと考えられる。スピン欠陥で知られる  $V_{Si}$  も  $V_{Si}V_C$  も特定の荷電状態でのみ ODMR が観察できるということを踏まえて、界面 SPS も現行の荷電状態（起源がいまだ不明なためどういった荷電状態かはわからない）では ODMR は観察されず、特定の荷電状態に制御しなくてはならない可能性があると考えられる。そこで、MOSFET のゲート電圧によって界面 SPS の荷電状態の制御をしながら ODMR 測定を行う、という着想に至った。

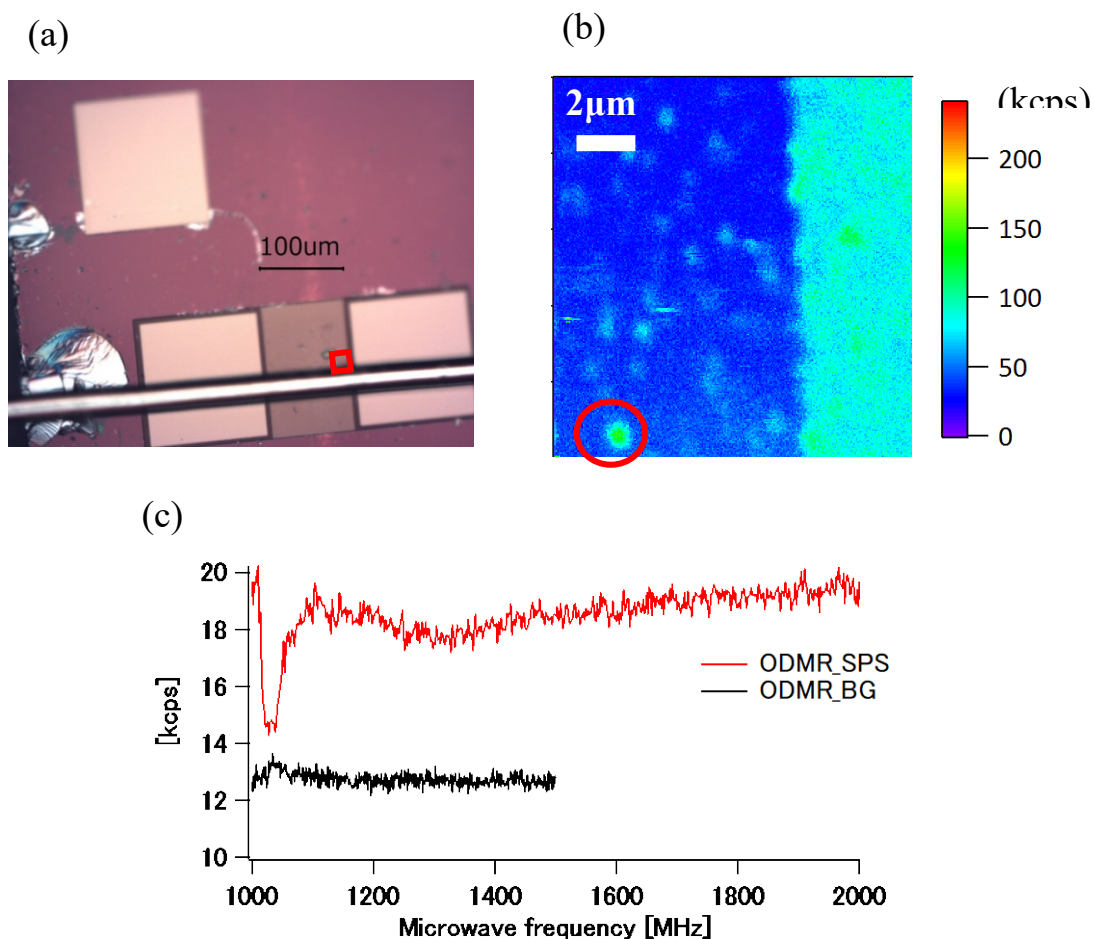


図 3-16. 界面 SPS に対する ODMR トライアル (a) C 面 wet MOSFET の光学顕微鏡写真 (b) Au ワイヤ近傍の CFM マッピング (c)ODMR 信号の検出成功例



### 3-6-2. 界面 SPS の起源候補：P8 センター

前節で界面 SPS が現行の荷電状態では ODMR が観測できない (ESR が起こらない) ことについて言及したが、このことからある欠陥が界面 SPS の起源候補に浮上した。その欠陥とは「P8 センター」と呼ばれる EDMR 信号の起源となっている、界面型  $V_{Si}V_C^0$  である [11]。P8 センターは C 面ウェット酸化によってゲート酸化膜が形成された MOSFET に対して EDMR 測定を行った際に検出された EDMR 信号である。図 3-17 は P8 センターの室温で観測された EDMR 信号とその P8 センターの角度マップである。測定に使用された MOSFET は本研究で使用した C 面 wet と同じく、C 面のウェット酸化によってゲート酸化膜を成長させた 4H-SiC MOSFET である。EDMR スペクトルの中央に出現している巨大な信号は「C-face defect」と呼ばれ、起源は界面型の  $C_{Si}V_C$  であるとされている。これについては梅田研究室卒業生の鹿見山洋平の博士論文にて詳しく解説されている [12]。この C-face defect の EDMR 信号に対して極めて小さい EDMR 信号と一緒に検出されており、これが P8 センターである。この P8 センターは C 面ウェット酸化界面に固有の EDMR 信号であり、その起源はバルクではよく知られた欠陥である  $V_{Si}V_C^0$  が界面に発生したものであると考えられており、ゲート電圧を負に印加した場合に検出できる。ゲート電圧を負にして EDMR 測定を行っており、ゲート電圧なしの条件下では全く検出できない (図 3-18)。つまり、ゲート電圧を負に印加してはじめて荷電状態が中性になり、EDMR で検出されていることになる。また、P8 センターの密度について、スペクトル中央に出現している C-face defect は面密度が  $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  程度であることがわかっており [11]、P8 センターの信号強度から考えると P8 の密度はそれよりも数桁少ない、きわめてマイナーな欠陥といえる。図 3-19 に P8 センター (界面型  $V_{Si}V_C^0$ ) と C-face defect の構造を示す [11]。どちらもバルクではスピン欠陥として知られている欠陥であり、通常バルクでは 4 通りの構造 ( $kk$ ,  $hh$ ,  $hk$ ,  $kh$  型) をとる。しかし、界面においては P8 センターは  $kh$  型と  $hk$  型のみが、C-face defect は  $kk$  型と  $hh$  型のみが検出されている。この現象について詳しい原因はわかっていないが、C 面のウェット酸化膜の界面に特有の欠陥となっている。

一方で界面 SPS も C 面ウェット酸化界面に固有であり、かつ面密度も  $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$  とかなりマイナーな欠陥である。室温で観察できることや、ゲート電圧をかけない状態では ODMR が検出されない点も含めて P8 センターと類似点が多い。このことから界面 SPS と P8 センターは同一の起源である可能性があり、ともすると界面型  $V_{Si}V_C^0$  が界面 SPS の起源候補ではないかと考えられる。ここで注目したいのがバルクの  $V_{Si}V_C^0$  と界面の  $V_{Si}V_C^0$  の違いについてである。バルク  $V_{Si}V_C^0$  は低温で ESR (室温ではほとんど観測できない) が観察される [13] のに対して界面型  $V_{Si}V_C^0$  (P8 センター) は室温で EDMR が観察できる。またバルク  $V_{Si}V_C^0$  は近赤外での発光であるのに対して界面 SPS は可視での発光である。バルクであるか界面であるかで両者にこれらの違いが生じているのであるとするならば、点欠陥が界面に発生するとその性質が大きく変化することが示唆される。

ここまで述べたことを踏まえて、界面 SPS はゲート電圧を負に印加することによって

ODMR 信号を検出することが期待できる。

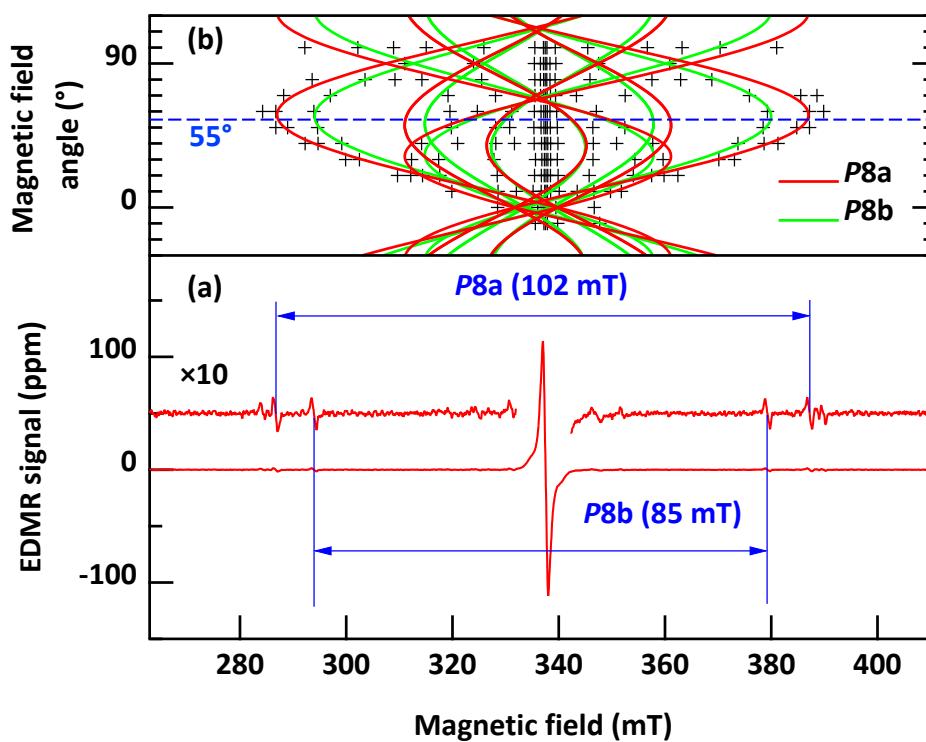


図 3-17. (a) P8 センターの EDMR スペクトル (b) P8 センターの角度マップ[11]

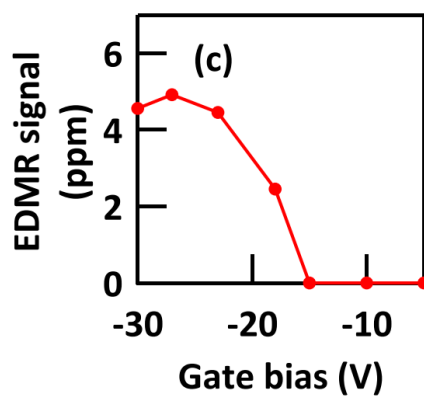


図 3-18. P8 センターの EDMR 信号強度のゲート電圧依存性[11]

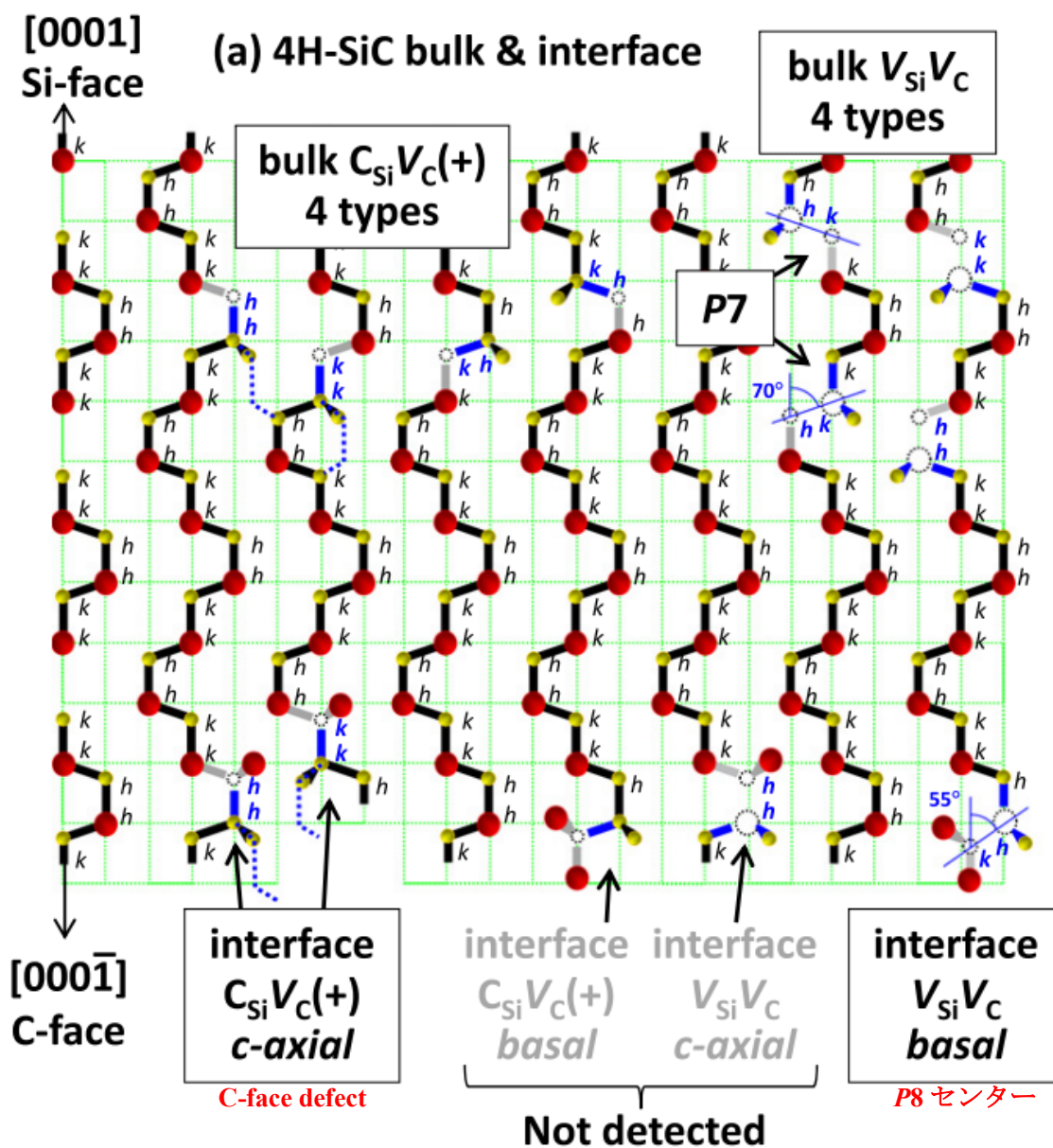


図 3-19. P8 センターおよび C-face defect の構造[11]。P8 センターは界面型  $V_{Si}V_C^0$  であり、C-face defect は界面型  $C_{Si}V_C$  である。どちらもバルクではスピン欠陥としてふるまうことで知られている。バルクでは 4 通りの構造をとるが、界面では P8 センターは  $kh$  型と  $hk$  型のみが、C-face defect は  $kk$  型と  $hh$  型のみが検出されている。これは C 面ウェット酸化膜界面に特有の現象である。

### 3-7. 界面 SPS のゲート電圧印加実験

3-6-1 節では、界面 SPS はゲート電圧なしでの ODMR 信号の検出ができないことを、3-6-2 節では界面 SPS の起源候補に考えられる界面型  $V_{Si}V_C^0$  (P8 センター) はゲート電圧を負に印加することではじめて EDMR 信号が得られることについてそれぞれ述べてきた。本節で界面 SPS にゲート電圧を印加しながら行った ODMR 測定について説明する。

#### 3-7-1. 光学窓付 MOSFET の作成

これまでは界面 SPS を CFM で評価する都合上、MOSFET の電極はすべて除去して励起光を入射できるようにしていた。しかし当然ながら、電極を剥離してしまえばゲート電圧印加しながら測定との両立は不可能である。そこで界面 SPS を CFM で観察とゲート電圧の印加を両立できるように試料の改良を行った。図 3-20(a)は実際に試作した MOSFET の光学顕微鏡写真である。ゲート電極部分は一部を ITO 膜に置き換えてある。ITO 膜とは透明電極やディスプレイに使用される電極素材で酸化インジウムが主原料である[14,15]。ゲート電極の一部をこの ITO 膜に置き換えることによって、この領域内は励起光の入射が可能になりゲート電極直下を CFM で観察できる(図 3-20(b))。以降、この MOSFET を光学窓付 MOSFET と呼ぶこととする。

図 3-20(c)から(f)は ITO 膜置き換えプロセスの概要である。使用した MOSFET はこれまで界面 SPS を観測してきたものと同じく C 面 wet である。まず Al ゲート電極のフォトレジストを塗布し、ITO に置き換えたい領域に露光することで Al 電極を残す領域を保護する(図 3-20(c))。その後むき出しになった Al 電極は酸によるウェットエッチングを施し、電極を除去する(図 3-20(d))。この時、側面方向からもわずかに酸によってエッチングされてしまうので、再度フォトレジストによるパターニングで今度は電極を剥離した領域よりやや広めに穴をあける。その上から ITO 膜をスパッタリングによって製膜し(図 3-20(e))、最後にレジスト膜を除去することによって光学窓付 MOSFET が完成する(図 3-20(f))。なお、本プロセスの全工程は産業技術総合研究、ナノプロセッシング施設にて行われた。この光学窓付 MOSFET の電気特性を図 3-21 に示す。しきい値電圧のシフトや飽和領域での電流値が下がっているなど、多少の劣化は見られるが MOSFET としては十分機能していることがわかる。次節ではこの MOSFET での観察した界面 SPS について説明する。

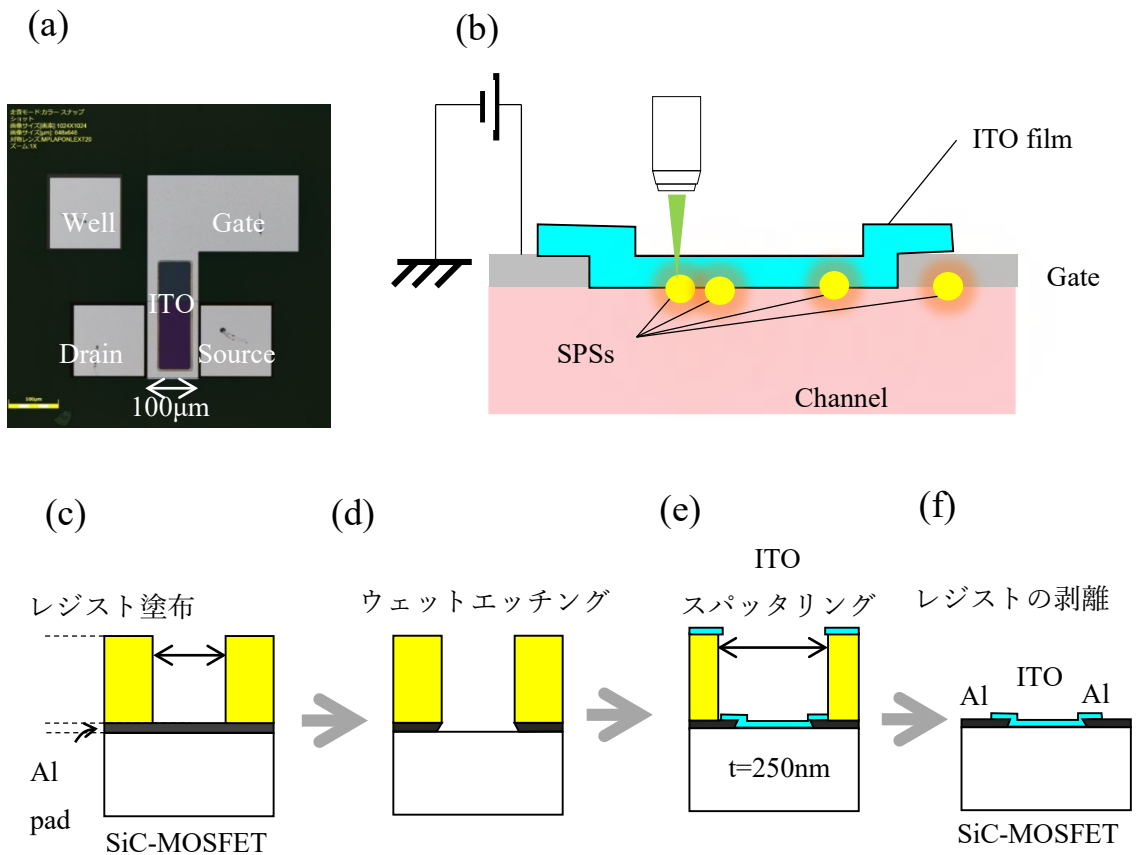


図 3-20. 光学窓付 MOSFET (a)光学顕微鏡写真 (b)ゲート電圧印加しながら界面 SPS を観察する際のイメージ図。(c, d, e, f) 光学窓付 MOSFET 作成プロセス。本プロセスは産業技術総合研究、ナノプロセッシング施設にて行われた。

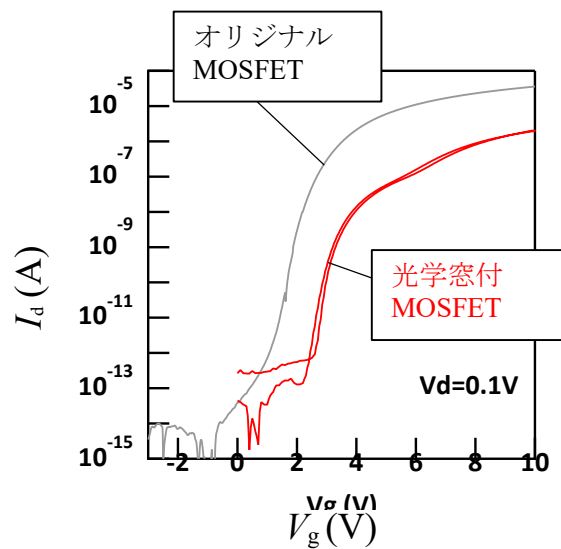


図 3-21. 光学窓付 MOSFET の  $I_d$ - $V_g$  特性

### 3-7-2. ゲート電圧印加時の界面 SPS

光学窓付 MOSFET の作成によって界面 SPS のゲート電圧印加と CFM によるマッピング測定の両立が可能になった。まず初めにゲート電圧の印加によって界面 SPS の発光に変化がみられるか観察した。図 3-22(a)と(b)はそれぞれ、光学窓付 MOSFET のチャネル領域内の同一領域をゲート電圧が 0 V および 10 V の時に CFM でマッピングしたものである。両者を見比べると、界面 SPS はゲート電圧 0 V から 10 V への変化を通して、発光強度が上昇するもの (赤丸)、減少しているもの (青丸)、変化しないもの (黄丸) の 3 通り確認できた。図 3-23 はこのうち発光強度が上昇する界面 SPS (図 3-22 の赤丸で示した発光点) について、ゲート電圧を 0 V と 10 V を繰り返しスイッチングしながら発光強度の変化を観察したものである。これによると、ゲート電圧に応じて発光強度の変化を再現することから、界面 SPS はゲート電圧印加によって荷電状態の変化を起こして発光が変化したものと考えるのが妥当である。また、この発光強度の変化がどのゲート電圧で起きるものなのかゲート電圧を 1 V ずつ変えながら観察したところ、発光強度が上昇するものと減少するものいずれも 4 V 付近で発光が変化していた (図 3-24)。これに加えて、発光強度が変化しないものも確認され、これらの違いについて、どういう原理でこの 3 パターンが起り得るのか、あるいは界面 SPS には 3 種類の欠陥があるのか、理由はわかっていないが、少なくとも、界面 SPS はゲート電圧に対して応答して荷電状態の変化が起きることは示唆された。

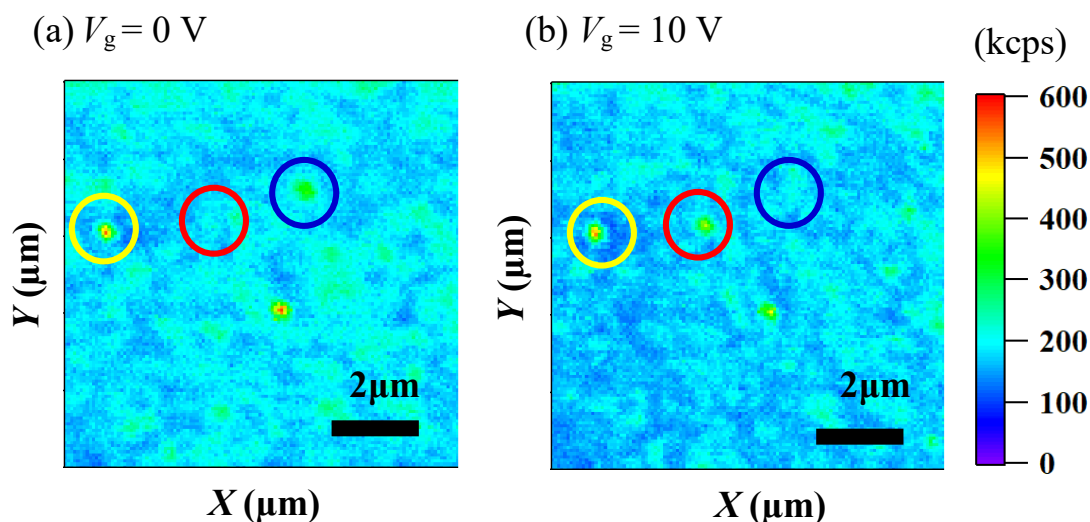


図 3-22. 界面 SPS のゲート電圧印加時の CFM マッピング(a)  $V_g = 0\text{ V}$  (b)  $V_g = 10\text{ V}$ 。ゲート電圧の印加に対して発光強度が増加 (赤)、減少 (青) するものと変化を示さない (黄) ものの全部で 3 種類確認された。

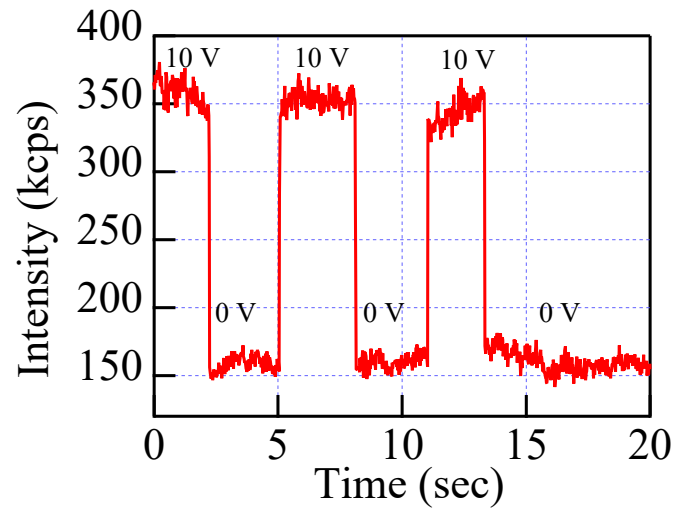


図 3-23. ゲート電圧を変えながら界面 SPS の発光強度観察。図 3-21 の赤で囲った界面 SPS に対して行った結果である。

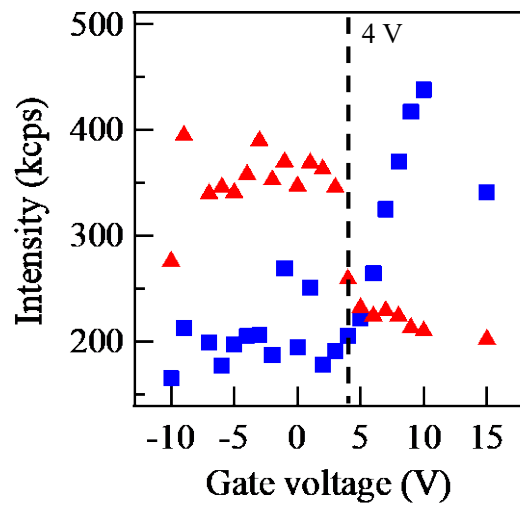


図 3-24. 発光強度が増加/減少する界面 SPS のゲート電圧依存性。

### 3-7-3. 界面 SPS のゲート電圧印加 ODMR 測定

界面 SPS はゲート電圧に応じて荷電状態の変化を起こすことがわかったので、この光学窓付き CFM であれば界面 SPS の ODMR 信号を取得することが期待できる。図 3-25 は界面 SPS の電圧印加 ODMR 測定時のセットアップである。マイクロ波ジェネレータ (Agilent、E4428C ESG アナログ信号発生器) から発信されたマイクロ波をアンプ (Mini Circuits、ZHL-16W-43-S+) によって増幅して試料に照射している。3-6 節では試料表面に Au ワイヤを這わせてマイクロ波の照射をしていたが、光学窓付 MOSFET では試料表面を這わせてしまうと表面電極との接触によりデバイスとしての動作を阻害してしまう恐れがある。そのため、本測定では、マイクロ波はソース電極から入力した。マイクロ波の周波数は界面 SPS の起源候補である P8 センターを参考に選んだ。図 3-26 は P8 センターのエネルギー準位である。3-6-2 節で紹介した P8 センターの EDMR 信号の解析から得られた P8 のスピンハミルトニアンをもとに EPR-NMR でシミュレーションしたものである。シミュレーションに使用したスピンハミルトニアンにおいて  $g$  テンソル、 $D$  テンソルはそれぞれ以下に示すとおりである[11]。なお、 $D$  テンソルの各要素の単位は Gauss である。

$$g = \begin{pmatrix} 2.006 & & \\ & 2.006 & \\ & & 2.006 \end{pmatrix}$$
$$D = \begin{pmatrix} 176 & & \\ & 176 & \\ & & -352 \end{pmatrix}$$

このシミュレーション結果 (図 3-26) により P8 センターは 1480 MHz のゼロ磁場分裂をすることがわかるので、界面 SPS の ODMR 測定はこの周波数帯を含むようにマイクロ波を掃引する。

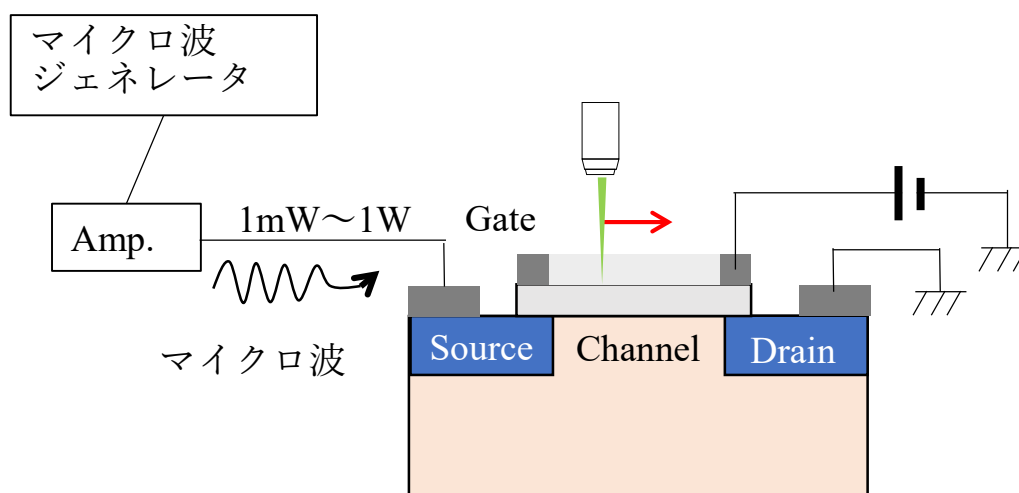


図 3-25. 界面 SPS のゲート電圧印加 ODMR の測定セットアップ。ソース電極からマイクロ波を照射した。



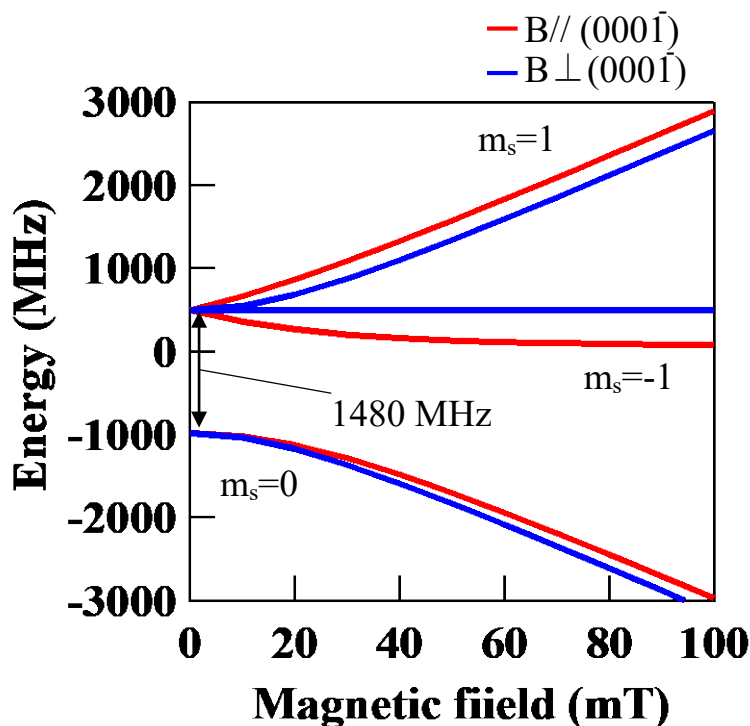


図 3-26. P8 センターのエネルギー準位。1480 MHz のゼロ磁場分裂を示す。

図 3-27(a)は測定に使用した光学窓付き MOSFET の光学顕微鏡写真である。この図中の赤枠内で CFM マッピングを取得したものが(b)である。マッピングからはソース電極、ゲート (Al)、ゲート (ITO) とそれぞれの境界線と思わせる線がうっすらと観察できる。ODMR 測定用のマイクロ波はソース電極(図中左端の領域)から照射するので ODMR を行う界面 SPS はこのソース電極に極力近いほうが望ましい。そのため、ゲート (ITO) 領域内で限りなくソース電極寄りの領域内で界面 SPS を探索し、それに対して ODMR 測定を行った。図 3-28(a)は実際に ODMR 測定を実施した界面 SPS である。この時ゲート電圧は-15 V 印加しており、マイクロ波パワーは 10 mW で周波数は前述の通り 1480 MHz を含むように掃引した。その結果が図 3-28(b)である。外部磁場をかけない場合と、20 mT だけ[0001]方向にかけた場合とで ODMR 測定を実施したが、いずれも ODMR 信号らしきものが一切見られない。これについてはマイクロ波のパワーが足りなかったか、もしくはゲート電圧をさらに負に印加しなくてはならなかったかが考えられる。特に図 3-21 の電気特性から見ると、電気特性に劣化が見られているため、測定の設定上は  $V_g = -15$  V ではあるものの、実効電圧としては足りてなかったことは可能性として考えられる。今後さらにゲート電圧を振ったりマイクロ波の強度を変えたりするなど、条件の最適化を図る必要がある。

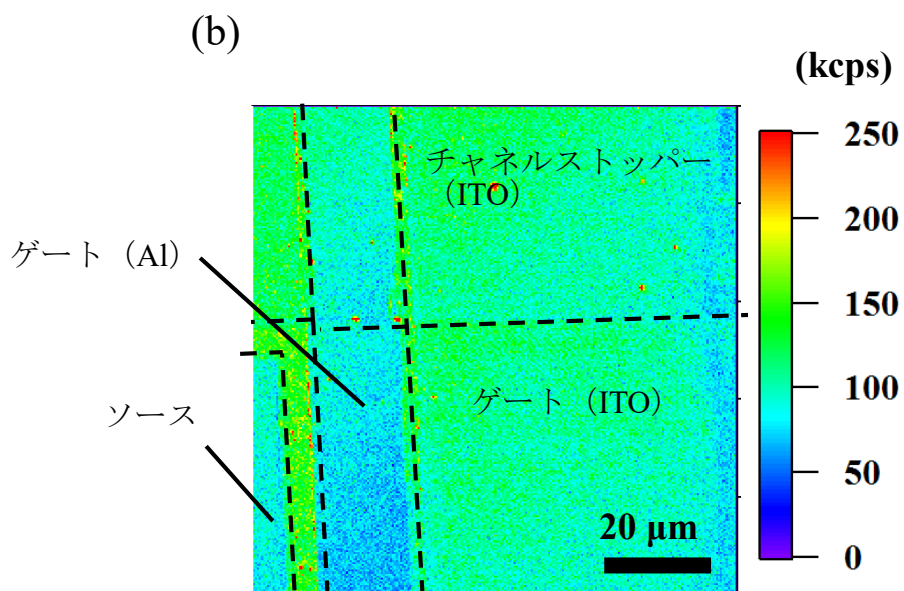
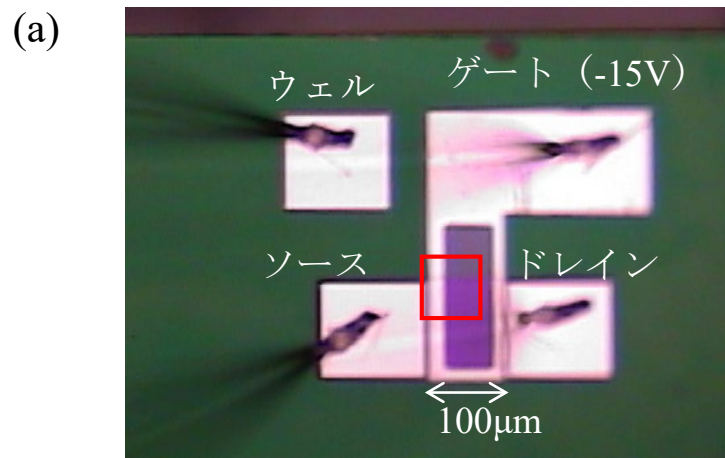


図 3-27. (a)光学窓付き MOSFET の光学顕微鏡写真。 (b)ソース電極からチャンネル領域にかけての CFM マッピング。

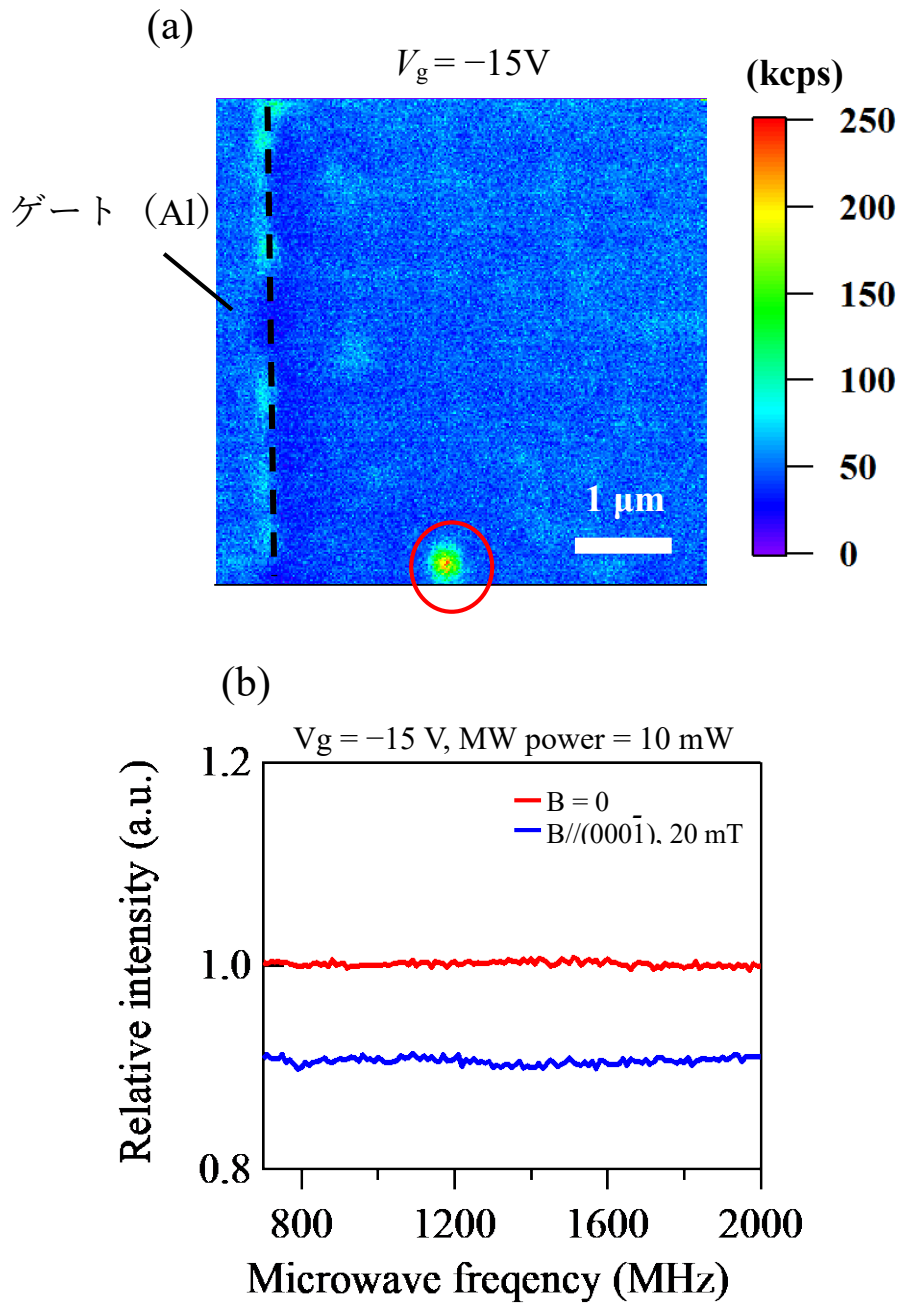


図 3-28. (a)チャンネル領域内の界面 SPS (b)ゲート電圧印加 ODMR スペクトル  
 (a)は図 3-26(b)中の ITO 直下のチャンネル領域内でソース電極に近い側で探索した。

### 3-8. 第3章まとめ

SiC/SiO<sub>2</sub> 界面には界面 SPS と呼ばれる起源が不明でありながらもスピン欠陥候補として挙げられる発光欠陥が発生する。この界面 SPS を、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面を有する代表的なデバイスである 4H-SiC MOSFET のチャンネル領域に発生することを見出した。この界面 SPS の特徴は室温での発光強度の高さである。アンチバンチング測定から得られた界面 SPS の励起キャリア寿命は NV<sup>-</sup>センターよりも短く、これが高輝度発光の理由となっていると考えられる。また、励起光の直線偏向角を変えながら界面 SPS の発光強度を観察すると、4H-SiC のような六方晶に見られる C<sub>3v</sub> 対称性を示した。しかし、その配向は多少のばらつきが見られ、界面に位置するが故の構造的に歪みが大きな系であることが予想される。

また、界面欠陥の発生について、酸化膜プロセス依存性を評価したところ、C 面のウェット酸化界面にのみ SPS であることが確認できた。他のプロセス・面方位では密度が高いため独立した発光点として視認できなかつたり（C 面ドライ酸化）、アンチバンチング測定結果から、複数の発光点が重なった輝点であったり（Si 面）といった理由で SPS としてふるまわないようであった。しかし、界面 SPS の先行研究では SiC 表面を熱酸化するのみで界面 SPS が形成されると報告されているので[1]、本研究で C 面ウェット酸化界面以外で界面 SPS を発見できなかった原因については議論の余地が残る。

また、界面 SPS の PL スペクトルを取得すると、7つのピーク（ZPL+6つのフォノンサイドバンド）から構成されたスペクトルを示した。ZPL の波長は個々の界面 SPS でばらつきが大きく、0.35 eV の幅をもつ分布となった。ただし、バルクでの点欠陥でも 0.17 eV や 0.22 eV のばらつきがある例も存在し、界面欠陥である界面 SPS ではそれ以上のばらつきが生じても不思議ではないだろう。また、PL スペクトルに含まれるピークの一部は水素原子や酸素原子に由来する局所振動モードによるピークであることが示唆される。特に水素原子はウェット酸化で形成された界面だからこそ発生しているものと考えられる。

そこで界面において水素原子の結合を切断する効果をもつガンマ線を照射して界面 SPS の発光特性を評価したところ、発光が不安定になる（時間経過で発光の消失や、オン/オフを繰り返すようになる）以外は発光強度、励起寿命といった特性には変化が見られなかった。

最後に、この界面 SPS が電子スピンをもつのかを調べるために ODMR 測定を実施したが、ゲート電圧を印加しない場合の荷電状態では 1 例を除いて ODMR 信号の検出はできなかった。このことから、界面 SPS は荷電状態を MOSFET のゲート電圧で制御したうえでないと電子スピンをもたない可能性が考えられ、また、C 面ウェット酸化界面に発生する低密度な欠陥、室温検出が可能な点、といった類似点から界面 SPS の起源候補として P8 センター（界面型  $V_{Si}V_C^0$ ）があることを踏まえ、ゲート電圧を印加した状態で P8 センターの共鳴周波数付近で ODMR 測定を実施したが、こちらも ODMR 信号の検出には至らなかった。これについてはマイクロ波のパワーやゲート電圧の条件の探索が不十分であったと推測される。そのため、更なる探索によって ODMR の検出ができることに期待する。本研究では

界面 SPS の ODMR 信号取得には至らなかったものの、界面 SPS の発光が MOSFET のゲート電圧に応じて変化することは観察できたので、MOSFET とスピン欠陥という組み合わせのポテンシャルの高さは示せた。次章では既知のスピン欠陥と MOSFET という組み合わせによってもたらされた研究成果を報告する。

## 参考文献

- [1] A. Lohrmann, S. Castelletto, J. R. Klein, T. Ohshima, M. Bosi, M. Negri, D. W. M. Lau, B. C. Gibson, S. Prawer, J. C. McCallum and B. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 021107 (2016).
- [2] J. C. Burton, L. Sun, F. H. Long, Z. C. Feng, I. T. Ferguson, *Phys. Rev. B.* **59**, 7282 (1999).
- [3] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, A. D. Greentree and S. Prawer. *Science*, doi:10.1126/science.1259464 (2014).
- [4] B. Lienhard, T. Schröder, S. Mouradian, F. Dolde, T. T. Tran, I. Aharonovich, D. Englund, *Optica* **3**, 768 (2016).
- [5] S. Castelletto, B. C. Johnson, V. Ivády, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali and T. Ohshima. *Nature Materials* **13**, 151 (2013).
- [6] A. Lohrmann, N. Iwamoto, Z. Bodrog, S. Castelletto, T. Ohshima, T. Karle, A. Gali, S. Prawer, J. McCallum and B. C. Johnson. *Nat. Commun.* **6**, 7783 (2015).
- [7] N. Mizuochi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, M. Nothhaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and S. Yamasaki, *Nat. Photon.* **6**, 299 (2012).
- [8] David R. Lide: *Handbook of Chemistry and Physics*, 86th EDITION (CRC PRESS, 2005-2006).
- [9] C. Tsai, K.-H. Li, D. S. KinoSky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. M. White, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1700 (1992).
- [10] P. M. Lenahan, and J. F. Conley Jr. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, 2134-2153(1998).
- [11] T. Umeda, Y. Kagoyama, K. Tomita, Y. Abe, M. Sometani, M. Okamoto, S. Harada and T. Hatakeyama, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 151602 (2019).
- [12] 鹿児島山洋平「電子スピン共鳴分光による C 面 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面欠陥の起源解明」(2019).
- [13] N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, B. Magnusson, and E. Janzén, *Phys. Rev. B*, **75**, 155204(2007).
- [14] M. Bendera, W. Seeliga, C. Daubeb, H. Frankenbergerb, B. Ockerb and J. Stollenwerk, *Thin Solid Films* **326**, 67 (1998).
- [15] Y. S. Park, E. Kim, B. Hong and J. Lee, *Mater. Res. Bulletin*, **48**, 5115(2013).

## 第4章 $V_{\text{Si}}^-$ の電氣的検出 (EDMR)

前章では起源が未知のスピソ欠陥候補である界面 SPS について、CFM を用いることで光学的に評価してきた。本章では SiC 中のスピソ欠陥として最も知られている  $V_{\text{Si}}^-$  に対して、MOS 界面に作り込むことでゲート電圧による荷電状態の制御をしながら EDMR による電氣的な検出を試みた。1-6 節でも述べたように、 $V_{\text{Si}}^-$  は  $k$  サイト型と呼ばれる  $T_{V_{2a}}$  センターと  $h$  サイト型の  $V_{\text{Si}}^-$  センターの 2 種類の ESR 信号のうち後者しか電氣的な検出に成功していない[1,2]。本章前半では  $T_{V_{2a}}$  センターの電氣的検出を目指して 4H-SiC MOSFET のチャネル領域に  $V_{\text{Si}}^-$  を発生させ、EDMR 測定での検出を行うまでの過程を説明する。また、本章後半では、 $V_{\text{Si}}^-$  の荷電状態制御のデモンストレーションとして、 $T_{V_{2a}}$  センターの EDMR 信号強度のゲート電圧依存性を評価し、その結果について考察を行った。

### 4-1. 測定試料

$T_{V_{2a}}$  センターの EDMR 検出には、AIST で作製された Si 面 SiC  $n$  チャネル横型の 4H-SiC MOSFET を使用した。この MOSFET は界面準位低減のためにゲート酸化膜形成後に NO ガス雰囲気 (1250°C) 下でのアニールが 60 分間施されている。同プロセスは Si 面 4H-SiC MOSFET では標準的なプロセスとして採用されており、以前よりこの MOSFET の電氣特性や界面に発生する欠陥については調べられている[3,4]。図 4-1 は実際に測定に使用した MOSFET の光学顕微鏡写真である。ゲート酸化膜厚は 50 nm、ゲート幅は 200  $\mu\text{m}$  で共通しており、ゲート長が 1, 3, 5, 10, 100  $\mu\text{m}$  の MOSFET が連結されている。その中から適切な電極に配線することで任意のゲート長の MOSFET を測定に使用可能になっている。また、ゲート酸化膜 (50 nm) の直上には電極は厚さ 450 nm のポリシリコンが積んであり、さらにその上から保護目的で厚さ 150 nm の堆積酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) が積んである。

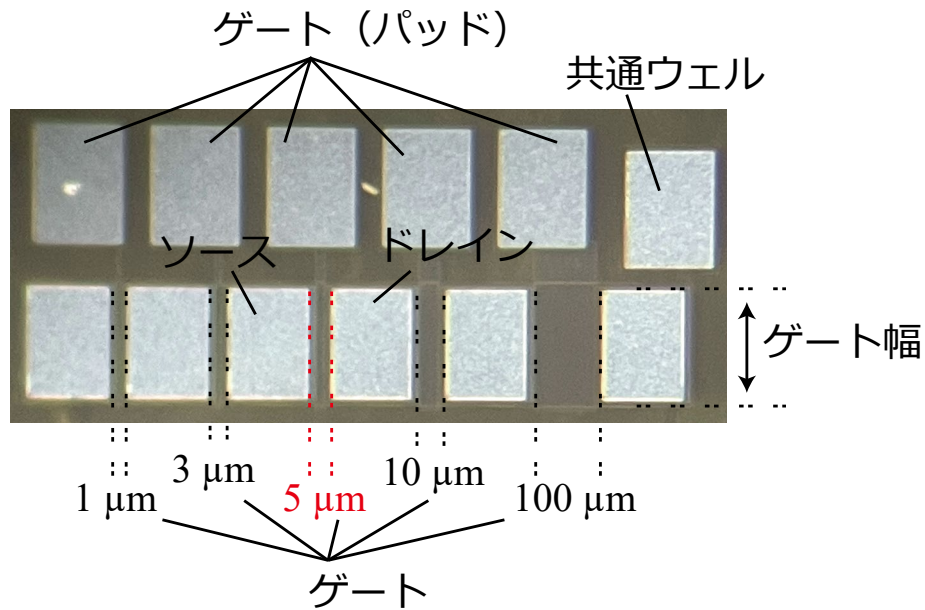


図 4-1. EDMR 測定に使用した MOSFET の光学顕微鏡写真。ゲート長の異なる MOSFET が連結しており、このうちゲート長 5 $\mu\text{m}$  の MOSFET を EDMR 測定に使用した。

#### 4-2. $V_{\text{Si}}$ の MOSFET への埋め込み

EDRM はデバイス中を流れる電流量の変化を検出する測定手法であるため、EDMR で  $T_{V2a}$  センターの検出をするためにはチャンネル領域に  $V_{\text{Si}}$  を作り込まなくてはならない。 $V_{\text{Si}}$  は電子線や陽子線に代表される、粒子線照射によって容易に形成する[5]。ただし、700°C以上の高温にさらされてしまうと  $V_{\text{Si}}$  がアニールされてしまう[6,7]。そのため、既成品の MOSFET に対して陽子線照射を行うことによって  $V_{\text{Si}}$  を作り込む。ここで、MOSFET のチャンネル領域付近に  $V_{\text{Si}}$  を効率よく発生させるため、電子線ではなく陽子線を照射することにした。理由としては陽子線であれば照射する際のエネルギーを選択することで  $V_{\text{Si}}$  が形成される深さを制御できるからである。本研究で使用した MOSFET に対して、MOS 界面の深さちょうどに  $V_{\text{Si}}$  が多数発生させる条件をシミュレーションしてから照射を行った。シミュレーションには TRIM と呼ばれるシミュレーションプログラムを使用した。TRIM は、照射するイオンの核種とエネルギー、照射する対象の構成元素と厚さや密度といった情報からイオン照射後にイオンが到達する深さや照射後に発生する空孔の分布を計算することが可能であり、イオン照射で欠陥を発生させる際には TRIM を用いたシミュレーションが広く用いられる[8]。

図 4-2 は実際に MOSFET に照射する際の空孔と陽子の深さ分布を TRIM でシミュレーション結果である。陽子の照射エネルギーは 70 keV から 90 keV にかけて 5 keV 刻みでシミュレーションした。図の上段は発生する Si 原子空孔の、下段は照射した陽子の深さ分布である。ここで注意したいのが Si 原子空孔の深さ分布である。この MOSFET のゲート構造は表面から順に保護酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ )、ポリシリコン、熱酸化膜、SiC 基板という構造になっている。



すべての層において Si 原子が含まれているため Si 原子空孔はすべての層に発生する。そのうち本研究で議論の対象となる  $V_{\text{Si}}$  は SiC 中の Si 原子空孔を指す。そのため、図 4-2 の分布図で重要なのはゲート酸化膜界面の SiC 側での Si 原子空孔密度である。この図を見ると MOS 界面付近の深さまで陽子が侵入し、深さ分布が MOS 界面付近にピークをもつことがわかる。同様に Si 原子空孔密度も陽子の深さ分布におおよそ一致しており、MOS 界面付近に深さ分布のピークを持っている。図左上には MOS 界面付近の深さでのグラフの拡大図を掲載しているが、これを参照すると、80 keV が最も MOS 界面に  $V_{\text{Si}}$  を作る条件として適切であることがわかった。また、TRIM を用いたシミュレーションでは、Si 原子空孔と同様に C 原子空孔や、格子点の Si 原子や C 原子が陽子にはじき出されたことによって生じた格子間原子の深さ分布も得られた。図 4-3 は 70 keV から 90 keV の照射エネルギーで陽子線照射したときの C 原子空孔分布である。また、図 4-4 は Si 原子および C 原子の格子間原子の深さ分布である。これらの図によると、C 原子空孔も、格子間原子も MOS 界面付近に多く発生していることがわかる。

図 4-2 を踏まえて実際に MOSFET に対して陽子線照射を実施した。照射実験には国立研究開発法人量子科学研究開発機構・高崎両応用研究所が所有するイオン照射装置を使用した。陽子線は、エネルギー 80 keV で、照射量は  $1 \times 10^{10}$ 、 $1 \times 10^{11}$ 、 $3 \times 10^{11}$ 、 $1 \times 10^{12}$ 、 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  の 5 通りの条件で MOSFET に照射した。本研究ではこれらのうち、最も照射量の多い MOSFET、つまり最も多数の  $V_{\text{Si}}$  が発生しているであろう、照射量  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  の MOSFET を EDMR 測定に使用した。陽子線に限らず、高エネルギーの照射実験は試料に多量の欠陥を発生させるために、デバイスの破壊が心配される。本試料は EDMR 測定では MOSFET のチャネル電流の使用するため、チャネル領域に正しく電流が流れることを確認しなくてはならない。図 4-5 に EDMR 測定を行った MOSFET の  $I_{\text{d}}-V_{\text{g}}$  特性を示す。ドレイン電圧 ( $V_{\text{d}}$ ) は 0.1 V のままゲート電圧を -5 V から 15 V までの間を往復し MOSFET のチャネルを流れるドレイン電流 ( $I_{\text{d}}$ ) をプロットした。これによると陽子線の照射前後では電流値の減少、またはドレイン電流の立ち上がりがなだらかになってしまっている。 $I_{\text{d}}-V_{\text{g}}$  曲線から計算されるチャネルにおける電子の電界効果移動度も  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  あり、照射前の  $32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に比べて劣化が見られるものの[2]、MOSFET としての動作は正しく行われていることがわかる。次節ではこの MOSFET で行った EDMR 測定の結果について説明する。

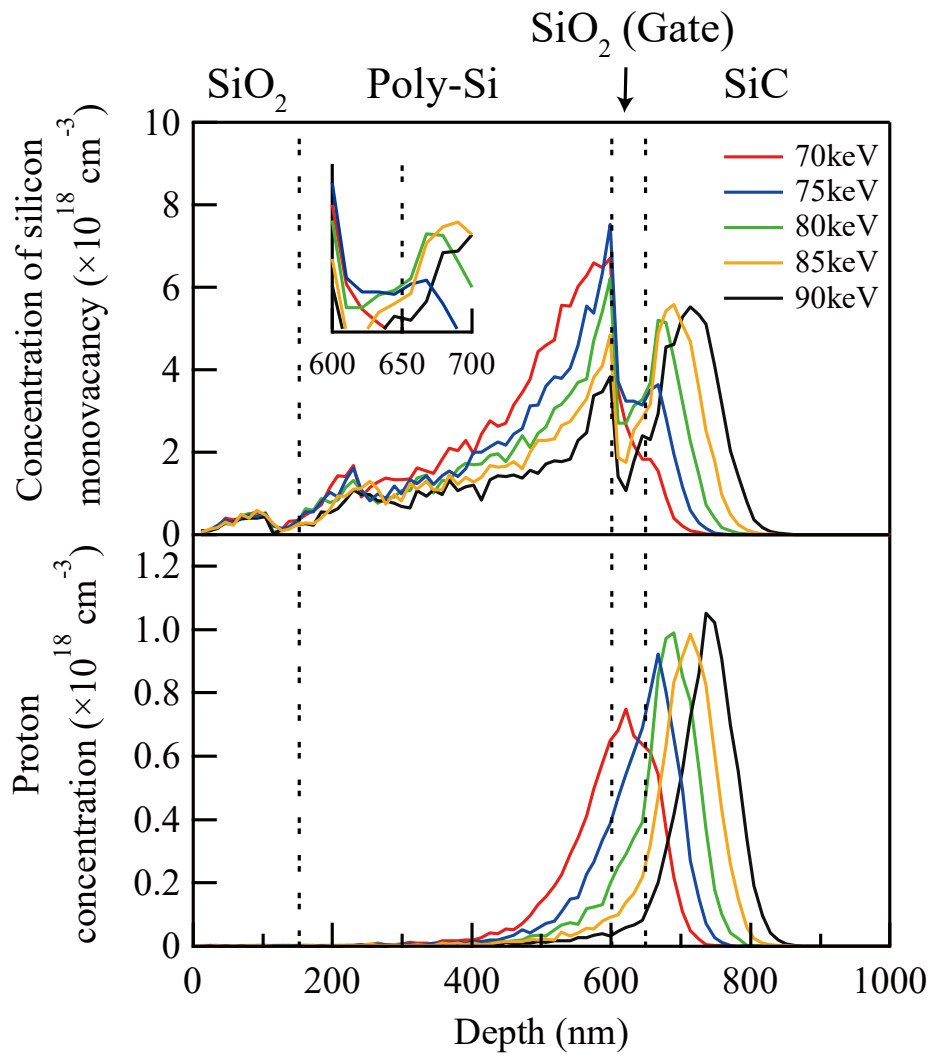


図 4-2. 照射した陽子および Si 原子による空孔の深さ分布の TRIM シミュレーション

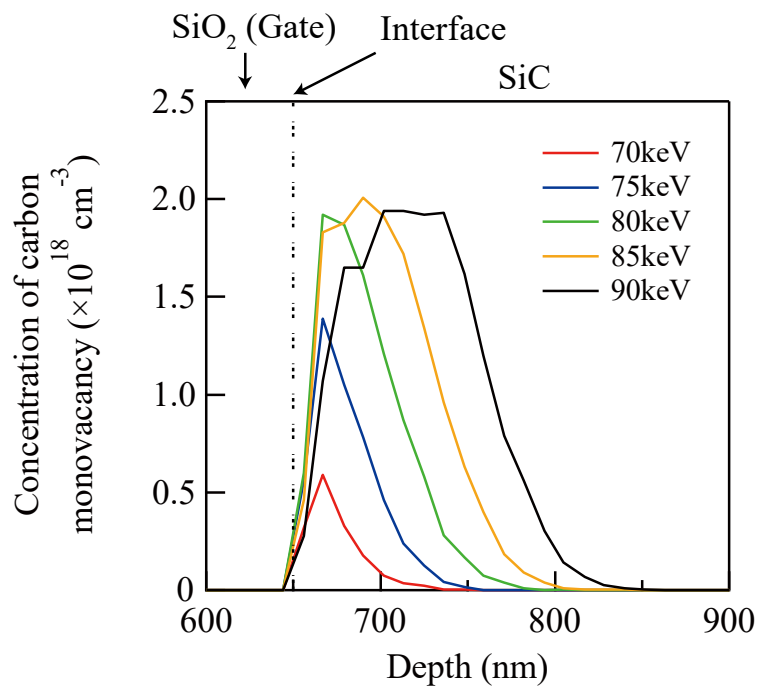


図 4-3. 陽子線照射後の C 原子空孔の深さ分布の TRIM シミュレーション

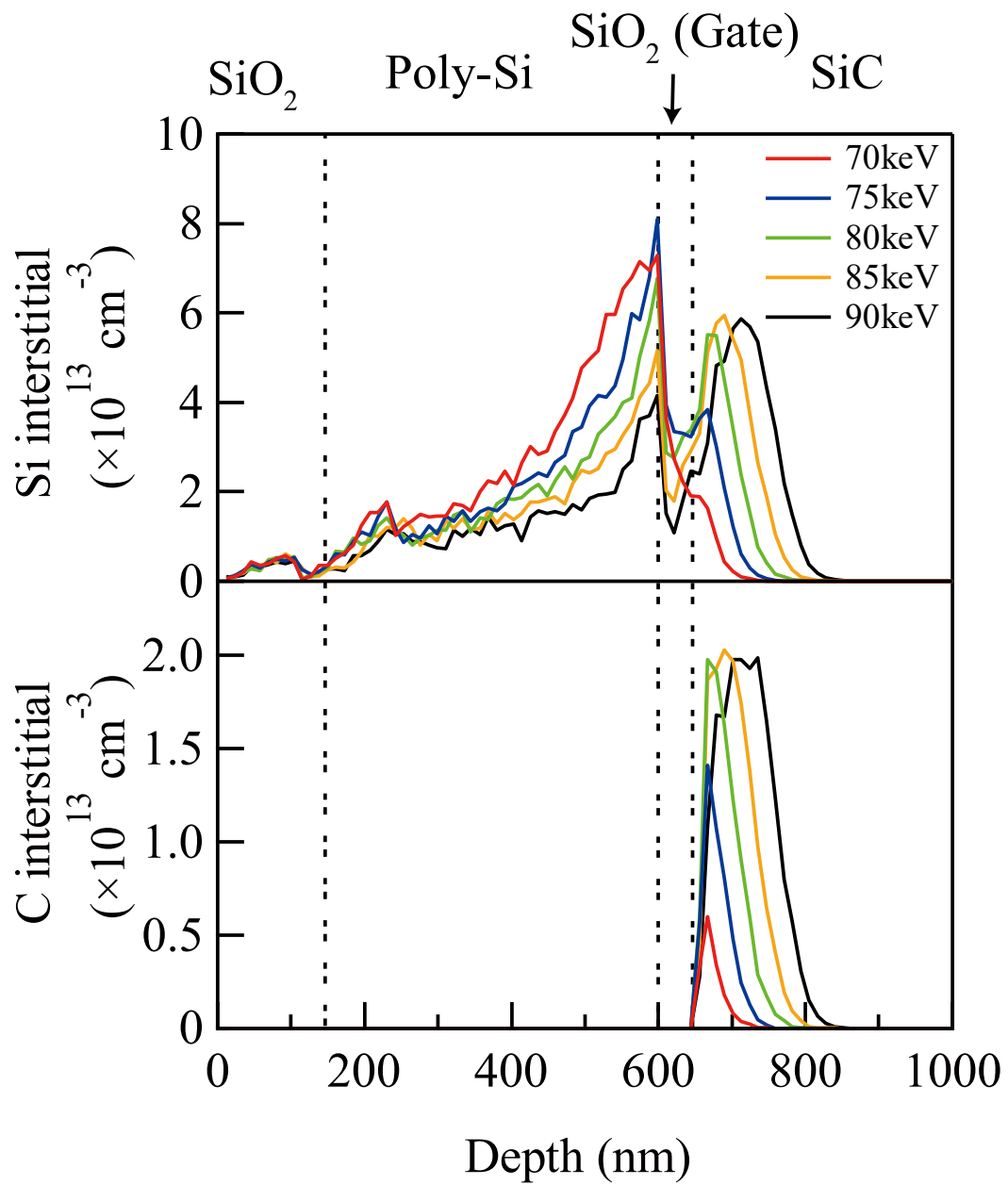


図 4-4. 陽子線照射によって生じる Si 原子および C 原子の格子間原子の分布。上段は Si 原子の、下段は C 原子の格子間原子分布を示す。

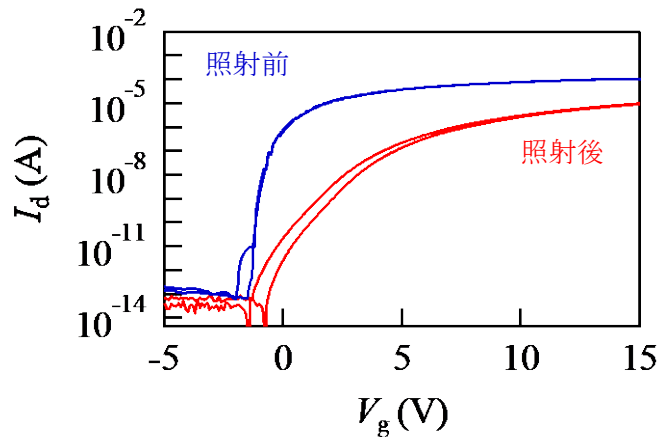


図 4-5. 陽子線照射前後の MOSFET の  $I_d$ - $V_g$  特性。  $-5 \leq V_g \leq 15$  の範囲で室温測定した。

#### 4-3. $V_{Si}$ 埋め込み MOSFET の EDMR スペクトル

前節で用意した MOSFET に対して EDMR 測定を室温で実施した。EDMR 測定は 2-4 節の BAE 法のセットアップで行った。ゲート長が異なる MOSFET の中からゲート長  $5 \mu\text{m}$  のものを使用した。BAE はゲート長が短い MOSFET に対して特に効果的であるということと、なるべく多くの  $V_{Si}$  が発生している（ゲートの面積が大きい）条件で測定したいという双方の理由から選択した。図 4-6 は実際に BAE で取得した EDMR スペクトルである。マイクロ波周波数は  $9.462 \text{ GHz}$ 、外部磁場角度は  $[0001]$  方向にかかっている。比較用に、陽子線照射前の MOSFET から取得した EDMR 信号も並べてある。縦軸の EDMR signal (ppm) は、EDMR 信号の検出に用いた  $I_{EDMR}$  で電流変化量を割って算出された百万分率 (parts per million: ppm) で表示された EDMR 信号強度を意味する。中央に大きな信号が発生しているが、これは Si 面の窒化処理した酸化膜界面に発生する界面欠陥の信号で照射前後ともにこの信号が発生している[2]。EDMR の測定条件は照射前ではゲート電圧 ( $V_g$ ) を  $-5 \text{ V}$  に設定し、検出電流 ( $I_{EDMR}$ ) が  $500 \text{ nA}$  の条件で測定した。一方照射後の MOSFET は  $V_g = 0 \text{ V}$  に設定し、 $I_{EDMR}$  が  $600 \text{ nA}$  であった。この測定条件の違いは MOSFET の電気特性によって最適な条件が異なっているため、中央部の界面欠陥の EDMR 信号の信号ノイズ比 (S/N 比) が最もよくなる条件で測定したためである。照射後の EDMR スペクトルをよく見ると  $335 \text{ mT}$  と  $340 \text{ mT}$  付近に小さな EDMR 信号が発生しているのがわかる。この信号は陽子線照射前の EDMR スペクトルには含まれていない信号であるため、照射によって発生した欠陥由来の信号であると判断できる。

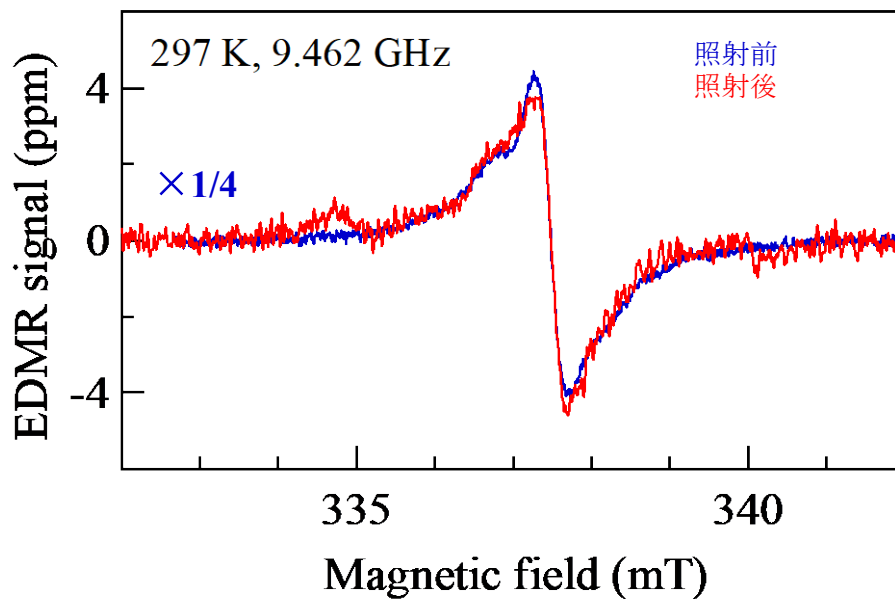


図 4-6. 陽子線照射前後の MOSFET から取得した EDMR 信号。外部磁場は[0001]方向に印加しており、マイクロ波周波数は 9.462 GHz、室温で測定した。

次にこの新たな EDMR 信号の磁場角度依存性を調べるため、[0001]方向を  $0^\circ$  として(1120)方向に向かって磁場角度を変えながら EDMR 測定を実施した (図 4-7)。新たに出現した EDMR 信号は磁場角度に依存して信号位置が変化しているのがわかる。この MOSFET は陽子線照射によって  $V_{SI}$  をはじめとして多数の空孔がチャンネルに発生していることから、新たに出現した EDMR 信号は  $V_{SI}$  由来である可能性が考えられる。

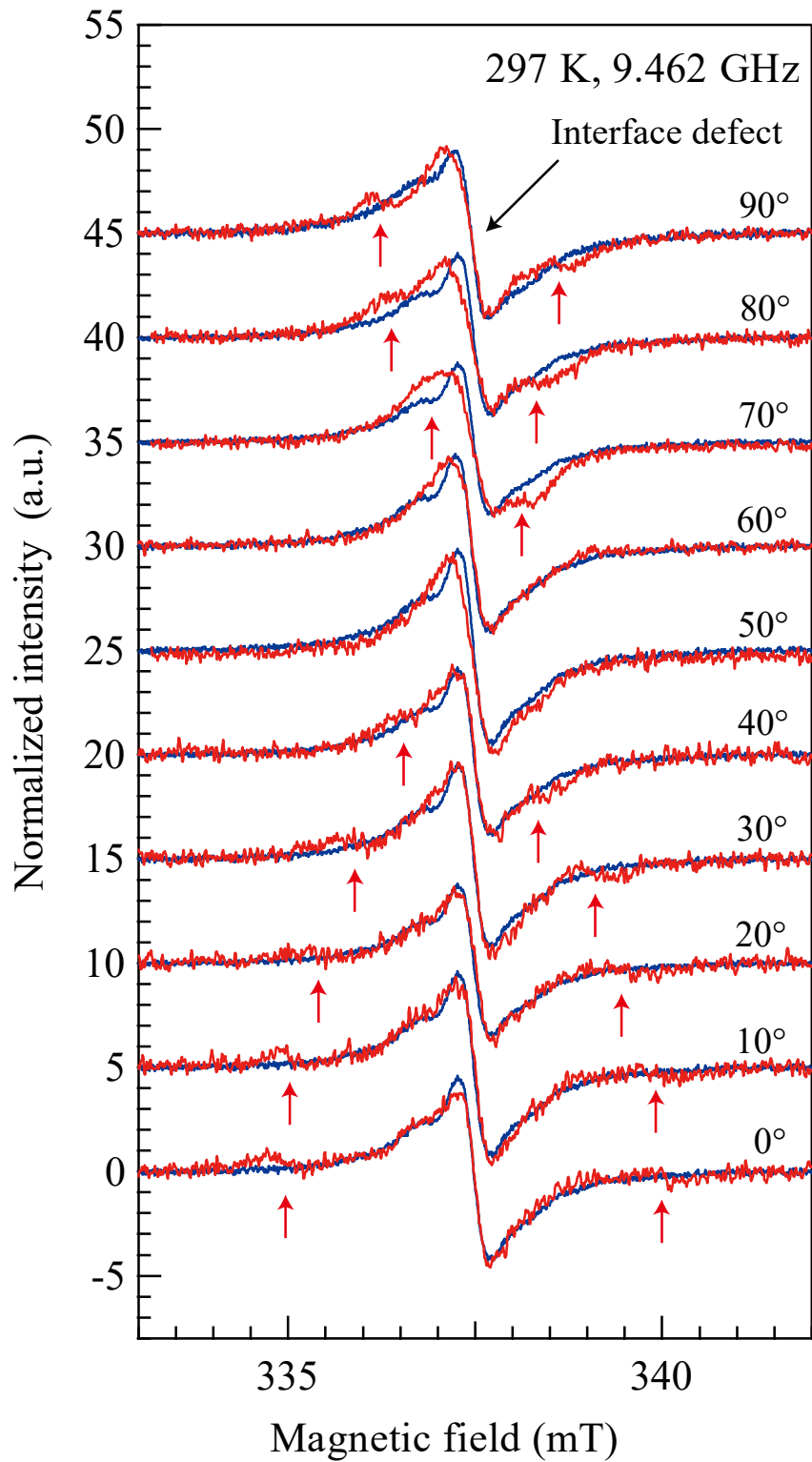


図 4-7. 陽子線照射後に発生した EDMR 信号の磁場角度依存性。青と赤のスペクトルはそれぞれ陽子線照射前と後の EDMR スペクトルである。

実際にこれが  $T_{V_{2a}}$  センターであるか判別するために、 $T_{V_{2a}}$  センター角度マップと検出された EDMR 信号の出現位置と比較した (図 4-8)。 $T_{V_{2a}}$  センターのスピンのハミルトニアンは既知であり、EPR-NMR を用いての角度マップをシミュレーションした。これを見ると EDMR で検出された新たな信号は  $T_{V_{2a}}$  センターとよく一致していることから EDMR で  $T_{V_{2a}}$  センターを検出したと断言できる。

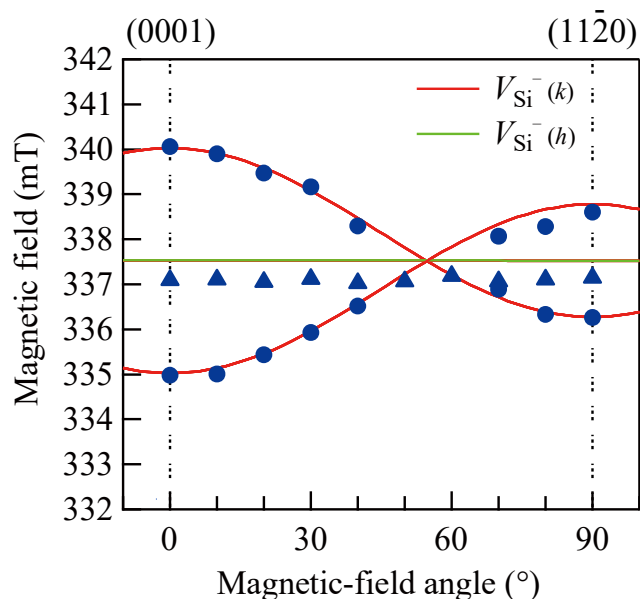


図 4-8.  $T_{V_{2a}}$  および  $V_{Si}^{-}$  センターの角度マップシミュレーションと検出された EDMR 信号位置。赤と緑の実線が  $T_{V_{2a}}$  および  $V_{Si}^{-}$  センターの角度マップシミュレーション結果、●のプロットが検出された  $T_{V_{2a}}$  センターの EDMR 信号位置である。▲のマーカは図 4-9 の手法で抽出した  $V_{Si}^{-}$  センターの信号位置をプロットしたものである。

図 4-6、4-7 に示すように、 $k$  サイト型  $V_{Si}^{-}$  である  $T_{V_{2a}}$  センターが EDMR で検出された。本研究では  $V_{Si}^{-}$  は陽子線照射によって形成されたものなので、 $h$  サイト型である「 $V_{Si}^{-}$  センター」も検出されるのが自然である。しかし  $V_{Si}^{-}$  センターの信号位置はもともと発生している界面欠陥の信号位置と被っているため、見た目からは  $V_{Si}^{-}$  センターが検出されているのか判断できない。そこで、照射前後の EDMR スペクトルの差分を見ることで残った信号から  $V_{Si}^{-}$  センターの有無が確認できる。各磁場角度での EDMR 信号の差分を取り、その代表として磁場角度  $60^\circ$  と  $90^\circ$  の時の EDMR スペクトル差分を図 4-9 に示す。磁場角度  $60^\circ$  は  $V_{Si}^{-}$  センターと界面欠陥の信号位置が被る磁場角度で、 $90^\circ$  は両者の信号位置が被らない角度ある。照射前と後では EDMR 信号の強度が異なるために直接差分をとるのではなく、界面欠陥の信号強度で規格化したうえで差分をとった。これによると界面欠陥の EDMR を差し引いた後にも信号が残っているのがわかる。図 4-8 に  $T_{V_{2a}}$  センターとは別に  $B = 337$  mT 付近に  $V_{Si}^{-}$



ロットされているのは、各磁場角度に対しても同様に差分をとって残った信号の位置である。これを  $V_{Si^-}$  センターのシミュレーション結果と比べると、信号位置にわずかにずれが生じているもののシミュレーションに近い位置であることから、この残った信号が  $V_{Si^-}$  センターであると考えられる。

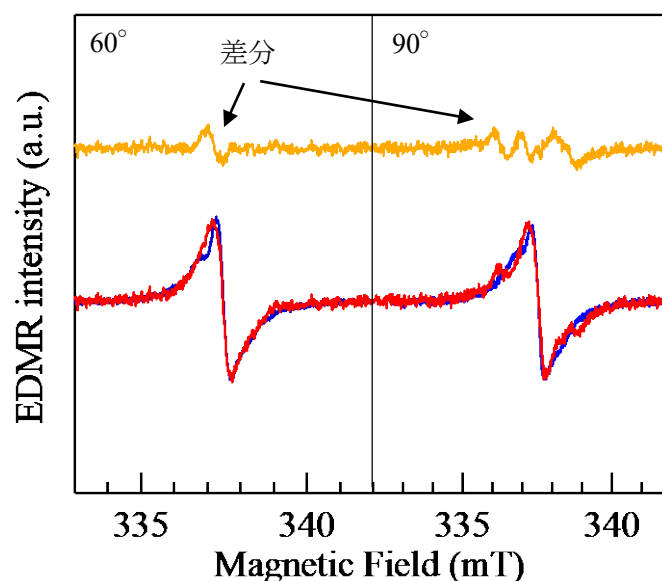


図 4-9.  $V_{Si^-}$  センターの EDMR 信号の抽出。青と赤のスペクトルはそれぞれ陽子線照射前と後の EDMR スペクトルである。この両者の差分をとることで  $V_{Si^-}$  センターの EDMR 信号を抽出できる。ここでは代表して磁場角度  $60^\circ$  と  $90^\circ$  の例を示す。

この信号位置のずれについては以下のように考える。もともと  $V_{Si^-}$  センターの信号位置は照射前から生じている界面欠陥の信号位置に近い。この界面欠陥の起源についてはすでに同定されており、起源は「 $K$  センター」と「incomplete  $K$  センター」の組み合わせで説明される[2]。 $K$  センターとは、窒化シリコン ( $Si_3N_4$ ) 結晶内に形成される Si ダングングボンド欠陥 ( $N_3 \equiv Si \cdot$ 、“ $\cdot$ ”は不対電子を表す。) である[9,10]。図 4-10 は  $K$  センターと incomplete  $K$  センターの構造を示す[2]。本研究で使用している MOSFET はゲート酸化膜に窒化処理が施されており、酸化膜界面には多量の窒素原子が含まれた系をなしている。そのために界面では部分的に  $Si_3N_4$  結晶と似た構造をとり (図中の赤で示している領域)、そこに  $K$  センターが発生しているといわれている[2]。一方で incomplete  $K$  センターは不完全な構造をした  $K$  センターともいえる構造をもつ。Si ダングングボンド欠陥である点では共通しているが、Si 原子に最近接の原子が 3 つの N 原子である  $K$  センターに対して、incomplete  $K$  センターは N 原子ひとつと 2 つの炭素原子 ( $C_2N \equiv Si \cdot$ ) である。これは SiC 中に多量に窒素が含まれる系であるがゆえに発生しうるユニークな欠陥である[2]。図 4-11 は界面欠陥の EDMR 信号

を  $K$  センターと incomplete  $K$  センターの組み合わせでフィッティング解析したものである [2]。NO10、NO60、NO120 のラベリングされた 3 種類の試料に対して EDMR 測定がなされているが、これらの NO に続く数字は、酸化膜に対して NO ガスアニール (1250°C) を行った時間 (min) を意味する。本研究で使用した MOSFET はこのうち NO60 と同一プロセスのものである。グレーの点線は  $K$  センター由来の信号で、3 本の等強度の信号は incomplete  $K$  センターに含まれる  $^{14}\text{N}$  による超微細分裂によって 3 本に分裂した信号である。

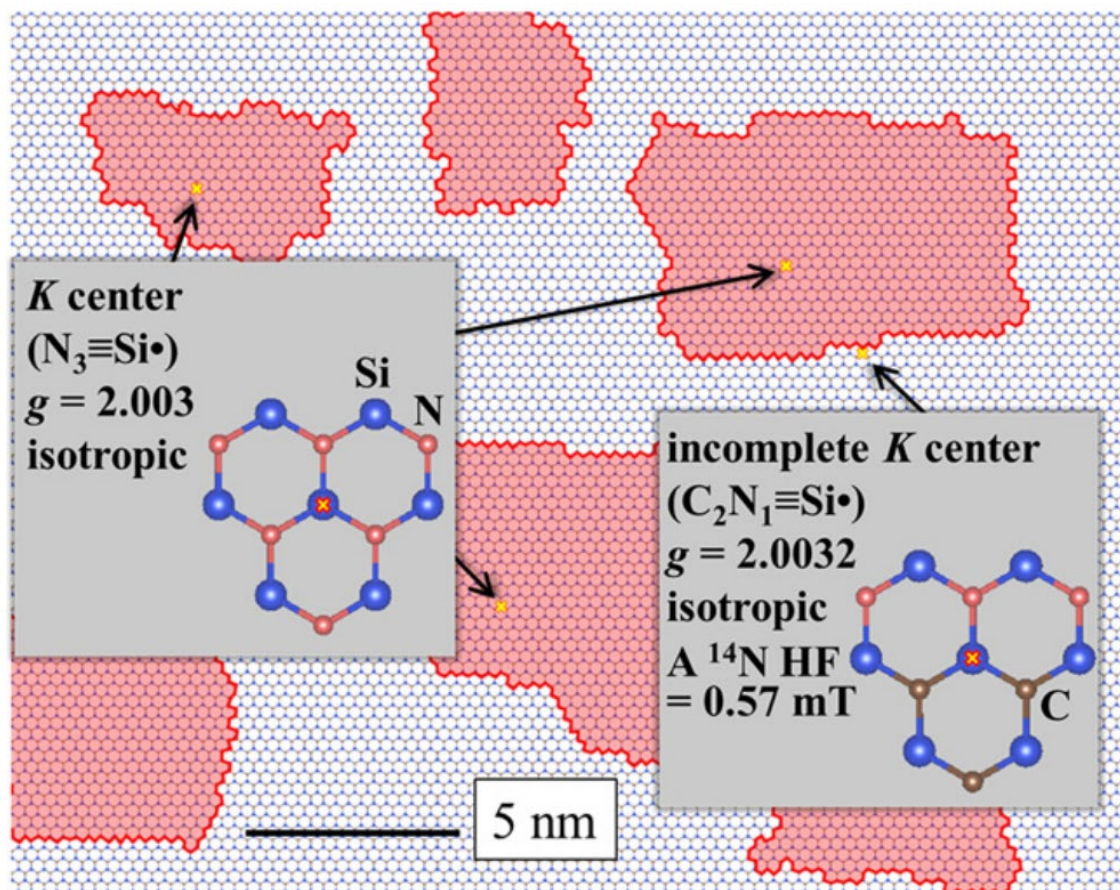


図 4-10.  $K$  センターおよび incomplete  $K$  センターの構造 [2]。赤で囲った領域は SiC-MOS 界面にて窒化処理によって窒素原子を豊富に含む領域を示し、部分的に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶と似た構造をとっている。 $K$  センターはこの内部に生じる Si ダングリングボンドである。また、この領域の境界付近に incomplete  $K$  センターが形成される。

ここで、 $V_{Si}^-$ センターの信号位置がシミュレーション結果とずれが生じていた理由を考察する。界面欠陥の EDMR 信号が  $K$ センターと incomplete  $K$ センターの欠陥の組み合わせから説明できると前述したが、これが陽子線照射によって若干変化しているのではないかと予想している。本研究で使用した MOSFET は陽子線照射によって  $V_{Si}^-$ を作り込んだが、これは高エネルギーで加速された陽子が SiC 結晶中の Si 原子をはじき出すことで  $V_{Si}^-$ が発生している。当然 Si 原子だけを選択的にはじき出していることは考えられないため、C 原子や N 原子も同様にはじき出していると考えるのが妥当である。であれば、界面に発生している  $K$ センターや incomplete  $K$ センターの個数比や構造がわずかに変化して、これが界面欠陥の信号の位置、幅にわずかな変化をもたらしてしまっているのではないかと考えられる。 $V_{Si}^-$ センターの抽出するうえで、界面欠陥の信号が全く同一のものであることを前提としているが、陽子線照射による界面欠陥のわずかな変化が、差分をとった時の  $V_{Si}^-$ センターの信号位置ずれとして現れたと考えられる。信号位置のずれに関してはまだ議論の余地は残されているものの、EDMR 信号には  $V_{Si}^-$ センターも含まれていることが確認できた。

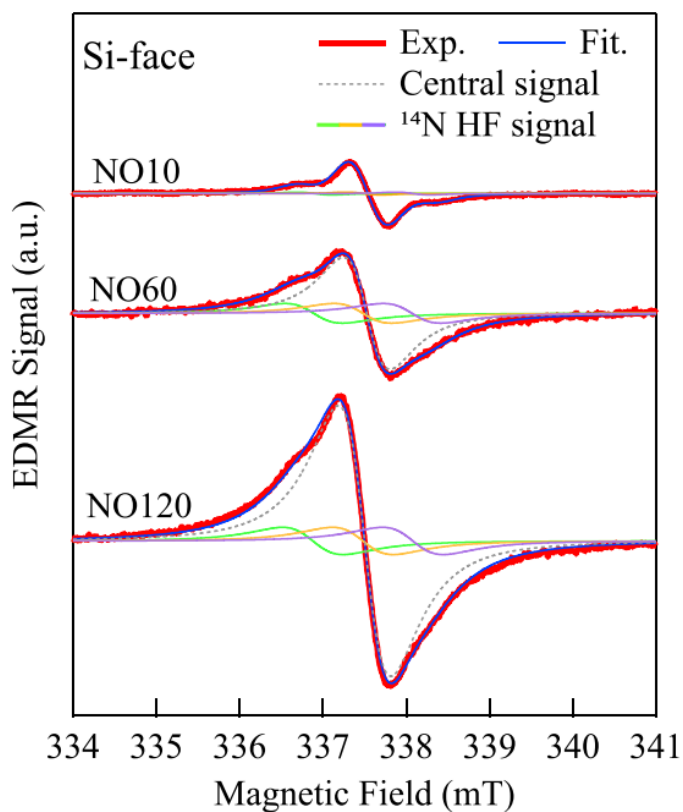


図 4-11. 界面欠陥の EDMR 信号の fitting 解析[2]。3 種の試料で測定されているが、このうち NO60 とラベリングされた試料が、本研究で使用した MOSFET と同一プロセスのものである。グレーの点線で示される  $K$ センター由来の信号と、緑・黄・紫の 3 色で示される incomplete  $K$ センターの信号の組み合わせで界面欠陥の EDMR 信号をよく再現している。

#### 4-4. 検出した $V_{Si}$ の個数

図 4-6 で検出された  $T_{V2a}$  センターの EDMR 信号から本測定で検出した  $V_{Si}$  の個数を見積もった。手順は以下の通りである。EDMR は ESR が起こったに伝導電子が欠陥準位に散乱されることで生じる電流変化を EDMR 信号として検出している。よって EDMR 信号強度比にスピンの数が比例するという仮定で計算をすることによって、界面欠陥と  $T_{V2a}$  センターの信号強度比から検出された  $V_{Si}$  のスピンの数を見積もることができる。

もともとゲート酸化膜界面に生じている界面欠陥の密度は  $K$  センターと incomplete  $K$  センター合わせて  $2.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  である[2]。本研究で使用した MOSFET のゲートの面積はゲート長/幅がそれぞれ  $5 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$  であるから  $1 \times 10^5 \text{ cm}^2$  となる。よって、陽子線照射後も界面欠陥の密度が変わらないと仮定すれば、界面欠陥のスピンの数は  $2.6 \times 10^5$  個程度になる。

次に界面欠陥と  $T_{V2a}$  センターの信号強度比を求めたところ、界面欠陥の信号強度が  $T_{V2a}$  センターおよそ 18 倍であった。以上を踏まえて検出された  $T_{V2a}$  のスピンの数は  $1.4 \times 10^5$  個と見積られる。

#### 4-5. $V_{Si}$ の荷電状態制御

ここまで  $T_{V2a}$  信号の EDMR 信号を検出したことについて述べてきた。本研究で MOSFET を使用した意図として、ゲート電圧による荷電状態の制御の可能性を期待していたという側面もある。本節では EDMR 測定によって得られたスペクトルから  $V_{Si}$  のもうひとつの課題である荷電状態について議論する。

##### 4-5-1. $T_{V2a}$ センターの EDMR 信号のゲート電圧依存性

陽子線照射後の MOSFET のゲート電圧を変えて EDMR 測定を行った。図 4-11 はゲート電圧を変えて測定した EDMR スペクトルに含まれる  $T_{V2a}$  センターの信号強度 (peak-to-peak) をゲート電圧に対してプロットしたものである。同様に各ゲート電圧での EDMR 信号のノイズレベルもプロットしている。ノイズレベルは EDMR 信号のベースライン (信号強度 0 ppm) からの差分の平均値である。図から  $T_{V2a}$  センターの信号強度は  $V_g$  が  $-3 \text{ V}$  から  $1 \text{ V}$  にかけて強くなっていることがわかる。つまりこのゲート電圧の範囲内では  $V_{Si}$  の荷電状態が  $-1$  になっているものと考えられる。 $V_{Si}$  の荷電状態はフェルミ準位の位置によって決定される。MOSFET のゲート電圧印加によって MOS 界面のフェルミ準位がどこに位置するのを見積もることで  $V_{Si}$  の荷電状態と図 4-11 のような  $T_{V2a}$  センターの信号強度のゲート電圧依存性の関係について議論する。

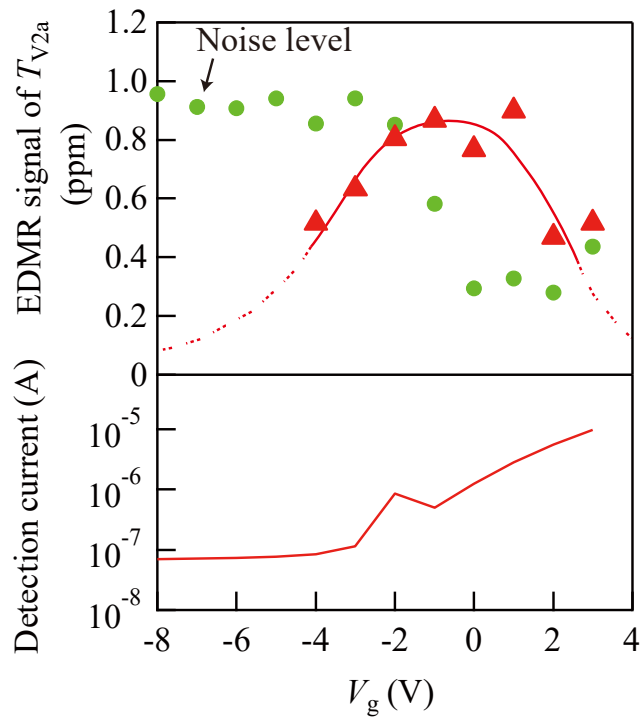


図 4-11.  $T_{V2a}$  センターのゲート電圧依存性。 $T_{V2a}$  センターの EDMR 信号強度をゲート電圧ごとにプロットした。下段にはそのゲート電圧時の検出電流 ( $I_{EDMR}$ ) である。

#### 4-5-2. CV測定による MOS 界面のフェルミ準位測定

本研究で使用した MOSFET の界面におけるフェルミ準位を見積もるために CV 測定を実施した。CV 測定は MOSFET に対しても行うことができるが、本研究で使用した MOSFET はゲート面積が小さいために MOS ゲートの静電容量が小さく、精度よく CV 測定を行うのが難しい。より正確に静電容量を計測するために、 $p$  型の MOS キャパシタを使用した (図 4-12)。この MOS キャパシタは EDMR 測定を実施した MOSFET と同一の TEG (Test Element Group) から取り出したものであり、そのゲートスタック構造も MOSFET と同一である。また、同一 TEG 内の素子であるため、ゲートに係っているプロセスも MOSFET と同一である。この MOS キャパシタに対して、MOSFET と同条件 ( $80 \text{ keV}$ 、 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) で陽子線照射して、MOS 界面に  $V_{Si}$  を作り込んだ。これにより MOSFET と MOS キャパシタとで、MOS 界面においては同一の系になっている。この MOS キャパシタを用いて CV 測定を実施した。その結果得られた CV カーブを図 4-13 に示す。CV 測定は  $V_g$  を  $-20 \text{ V}$  から  $20 \text{ V}$  の方向に掃引 (青の実線) した後、逆方向にも掃引 (赤の実線) して計 2 回測定した。その結果ゲート電圧の印加を通して、界面に固定電荷が生じて 2 回目の CV カーブは正の方向へのシフトが見られる。また、この CV カーブの  $-10 \leq V_g \leq 0$  の範囲において静電容量が変化せず停滞している。これはゲート電圧によって界面に生じる正孔が MOS 界面にできている界面準位に

捕獲されているためであり、界面準位に正孔が溜まりきったことで  $V_g = -10$  V からまた正孔が界面に貯まり始めて静電容量が再び変化し始める。

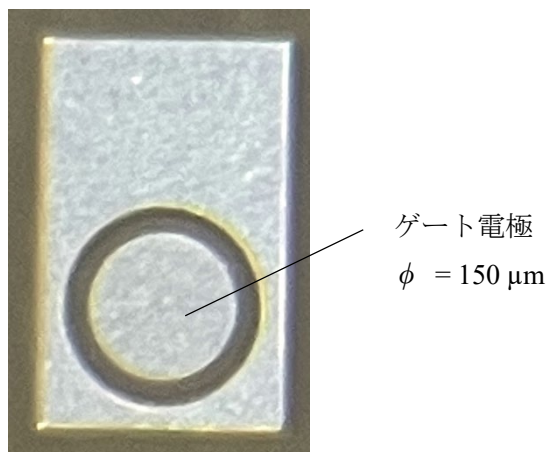


図 4-12.  $p$  型 MOS キャパシタの光学顕微鏡写真。ゲート電極の直径は  $150 \mu\text{m}$ 。

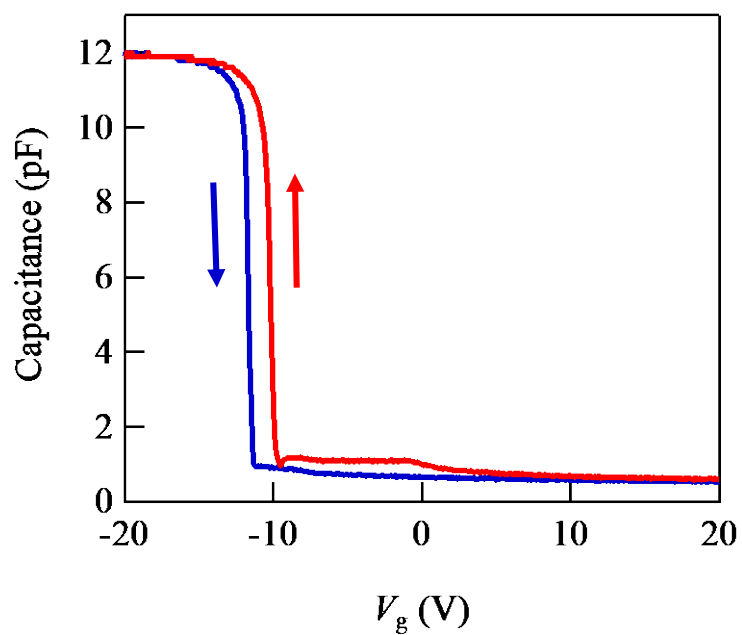


図 4-13. MOS キャパシタの  $CV$  カーブ。ゲート電圧を  $-20$  V から  $20$  V にかけて掃引した（青の実線）。また、その後逆方向に電圧を掃引した（赤の実線）。

得られた  $CV$  カーブからこの MOS キャパシタの MOS 界面でのフェルミ準位を計算する。フェルミ準位の計算には図 4-13 の赤の実線の方を用いた。理由は、EDMR 測定やその前の電気特性の測定を通して何度もゲート電圧を印加しており、MOS キャパシタの  $CV$  測定における赤の実線の状態に近いためである。MOS 界面のフェルミ準位は以下の(4-1)式から算出できる[11]。

$$E_F - E_V = \int \left[ 1 - \frac{C(V_g)}{C_{ox}} \right] dV \quad \dots (4-1)$$

式中の  $C_{ox}$  はゲート酸化膜の静電容量であり、ゲート酸化膜の面積  $A$  と膜厚  $d$ 、真空誘電率  $\epsilon_0$ 、比誘電率  $\epsilon_{SiC}$  を用いて以下のように表せる。

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{SiC} A}{d} \quad \dots (4-2)$$

以上の2式を用いて MOS 界面におけるゲート電圧ごとのフェルミ準位を見積もった結果が図 4-14 である。これも  $CV$  カーブ同様、 $-10 \leq V_g \leq 0$  の範囲においてフェルミ準位が停滞しているが、これはゲート電圧によって界面に生じる正孔が MOS 界面にできている界面準位に捕獲されているためであり、界面準位に正孔が貯まりきるまでの間、フェルミ準位がピンングされていることを意味する。

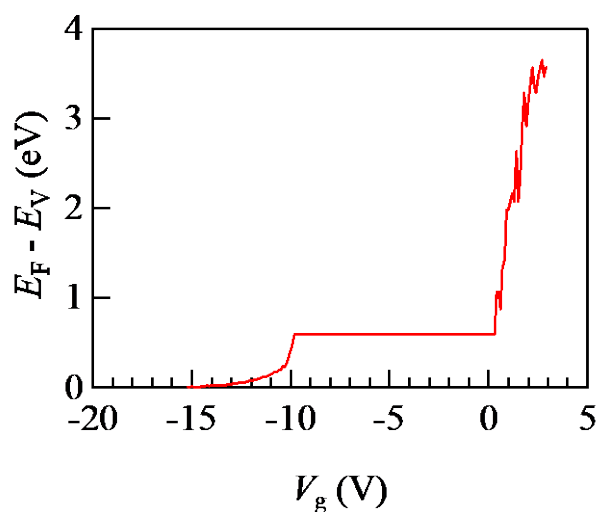


図 4-14.  $CV$  カーブから見積もられた MOS 界面のフェルミ準位。

$V_{Si}$  の荷電状態はフェルミ準位によって変化し、そのフェルミ準位依存性は理論的に求められている[12,13]。 $k$  サイトと  $h$  サイトでわずかに異なっており、表 4-1 に示すとおりである。これと見積もったフェルミ準位を照らし合わせてみると、ゲート電圧と MOS 界面でのフェルミ準位と  $V_{Si}$  の荷電状態の関係は図 4-15 のようになる。

図 4-11 は  $V_{Si}$  の生成エネルギー (Formation energy) の模式図である。横軸は 4H-SiC のフェルミ準位を示し、図の上部にはそのフェルミ準位に対応するゲート電圧を表示している。

これによると、 $0.7V \leq V_g \leq 1.6V$  の範囲の時に  $V_{Si}^-$  の状態をとる。それより大きなゲート電圧だと  $V_{Si}^2$  もしくは  $V_{Si}^3$  の状態で、小さなゲート電圧では  $V_{Si}^0$  の状態で MOS 界面に存在することになる。ここで、前節の EDMR 信号のゲート電圧依存性 (図 4-7) から  $-3V \leq V_g \leq 1V$  の範囲で  $V_{Si}^-$  の状態をとると予想されたが、フェルミ準位の推定をもとに考えると実際にはもっと狭い範囲であった。この  $V_{Si}^-$  の状態をとるゲート電圧の範囲のずれはどこから来るのか、現時点では正確にはわからないが、これは EDMR とフェルミ準位の推定での議論の対象が厳密には一致していないからではないかと予想する。

EDMR はデバイス中を流れる電流の変化をもってして ESR を検出するため、EDMR の測定対象は電流が流れている領域になる。MOSFET の場合、チャンネル領域がそれに該当する。一方で CV 測定から見積もったフェルミ準位については、(4-1)式を元に算出したが、これは MOS 界面での、極端に言えば界面ちょうどでのフェルミ準位を記述している。MOSFET のチャンネル領域は一言に MOS 界面といっても電流が流れている領域に厚さがあり、反転層の厚さの分 (最大 9 nm) だけ電流が流れている領域 (EDMR の測定領域) があり、MOS 界面ちょうどの深さから距離が生じる。図 4-2 で示した Si 原子空孔の分布では、 $V_{Si}^-$  は MOS 界面ちょうどのみならず、界面からおおよそ 200 nm の深さにまで分布していた。そのため EDMR では界面ちょうどのみならずそこから反転層の厚さ分だけの深さに位置する  $V_{Si}^-$  も検出しているものと考えられる。そして、MOS 界面から深い位置になるほどゲート電圧を印加する際のバンド曲がり小さい。CV 測定から算出されたフェルミ準位は界面について記述しており、EDMR の結果とフェルミ準位の計算とで生じた違いは界面よりも深い位置に生じた  $V_{Si}^-$  も検出している分も反映していることを示唆している。しかしながら、EDMR 測定から予想された  $V_{Si}^-$  の状態をとるゲート電圧帯はフェルミ準位の推定から考えられる範囲とおおよそでは一致が見られた。このことから、MOSFET のゲート電圧を用いた  $V_{Si}^-$  の荷電状態の制御を実証できたといつてよいと考えられる。

表 4-1.  $V_{Si}$  の荷電状態が変化するフェルミ準位[12,13]

荷電状態の遷移	$V_{Si}(k)$ ( $T_{V2a}$ )	$V_{Si}(h)$
(0 -)	1.3 から 1.5 eV	1.3 から 1.5 eV
(- 2-)	2.66 eV	2.66 eV
(2- 3-)	2.86 eV	2.96 eV



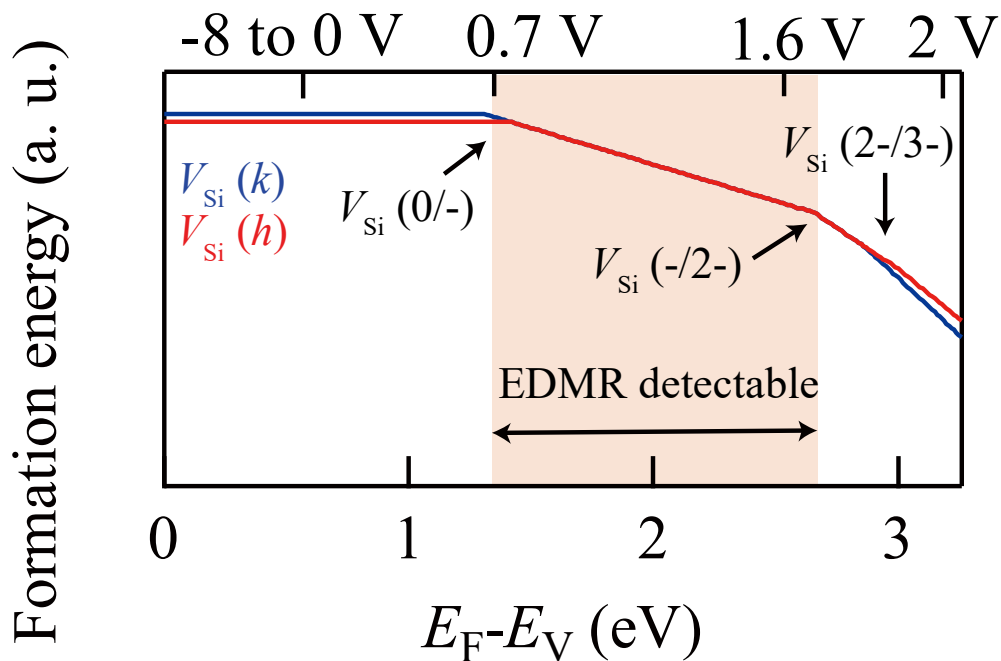


図 4-15. MOS 界面のフェルミ準位と  $V_{Si}$  の荷電状態およびゲート電圧の関係。横軸の bottom はフェルミ準位、top は EDMR 測定時に印加したゲート電圧を示す。

#### 4-6. 第 4 章まとめ

SiC 中の有力なスピン欠陥として知られる  $V_{Si}^-$  は、これまで EDMR では  $V_{Si}^-$  センター ( $h$  サイト  $V_{Si}^-$ ) のみ検出例があるものの、もうひとつの ESR 信号である  $T_{V2a}$  センターは EDMR での検出例がなかった。 $T_{V2a}$  センターは CFM を用いた光学的な手法では、単一での検出ができており、これを用いた ODMR によるスピン制御も実証済みである。本研究ではこの  $T_{V2a}$  センターの検出をこれまでの光による検出 (ODMR) ではなく、EDMR での検出を試みた。まず EDMR 測定を行うにあたって、陽子線照射によって  $V_{Si}^-$  を 4H-SiC MOSFET のチャネル領域に作り込んだ。陽子線照射は、TRIM シミュレーションによって MOS 界面付近に多く分布する条件を見積もったうえで行った。本研究ではこの MOSFET を用いて EDMR 測定を行った。

得られた EDMR スペクトルには  $T_{V2a}$  センターも含まれており、 $T_{V2a}$  センターの電気的な検出の初めての成功例となった。また、EDMR 信号強度を既知の欠陥の EDMR 信号と比較することで検出された  $V_{Si}^-$  の個数を見積もったところ、およそ  $1 \times 10^5$  個程度であった。

また、ゲート電圧を変えながら EDMR 測定を実施したところ、 $T_{V2a}$  センターの信号強度に変化が見られ、その結果から  $-3V \leq V_g \leq 1V$  の範囲で  $V_{Si}^-$  の状態をとることが予想できた。これに対して各ゲート電圧での MOS 界面のフェルミ準位を  $CV$  カーブから算出し、そのフェルミ準位ととるべき荷電状態と照らし合わせると、範囲の幅にわずかな違いはあるもの

の EDMR 測定から予想された範囲と近い結果を示した。これは  $V_{Si}$  が MOS 界面にのみ発生しているのではなく、その分を反映した結果であることが考えられる。以上の結果から、本研究では MOSFET のゲート電圧を用いた  $V_{Si}$  の状態の制御も実証できたといえる。

最後に、 $V_{Si}^-$  の EDMR 測定での課題について言及する。4-4 節では検出された  $V_{Si}$  の個数を見積もったが  $1 \times 10^5$  個ものスピンを検出してはいるものの、その割に EDMR 信号が弱すぎる。そもそも EDMR はデバイスの電気特性に大きく依存してしまうので、陽子線照射によって意図的に欠陥を作り出したデバイスでの EDMR 測定では高感度での検出は容易ではないことが予想される。そこで、今後の改善案をいくつか提案する。

ひとつめはゲート幅のより大きな MOSFET を使用することである。チャネル領域に流れる電流はゲート幅に比例して大きくなる。EDMR 信号は電流値の変化量をモニタしているため、おおむねの電流が大きくなれば EDMR 信号もより検出しやすくなるであろうというアイデアである。ふたつめは、低温でかつ光照射下で EDMR 測定を行うことである。 $V_{Si}^-$  は低温で光を当てることによってスピン分極が起こり、ESR 信号を大幅に増幅させることができる[14]。低温での EDMR 測定は測定手法という意味では可能だが、デバイスの電気特性の室温と低温とでの違いにより EDMR の測定最適条件も室温とは異なることが予想されるため、改めて測定条件の洗い出しが必要になるとと思われる。また、3 つ目の方法として、Proton Beam Writing (PBW) を用いて  $V_{Si}$  を形成することである。本研究では MOSFET 全面に陽子線照射して  $V_{Si}$  の形成を行っていたが、その理由として多数の  $V_{Si}$  があるほうが検出しやすいただろう、という理由からである。しかし全面に照射していることもあり、デバイスへのダメージが大きく電気特性の劣化も顕著にみられた。一方 PBW であれば照射領域を選択できるため、MOSFET へのダメージは最小限に抑えられる。前述した 2 つの案は EDMR 信号を大きくするというアプローチであったのに対して、3 つ目の案はデバイスへのダメージを抑えて EDMR 測定のノイズを低減するといった方面でのアプローチになる。また、ダメージを最小限に、ということであれば今回測定に使用した MOSFET より照射量が少ない試料を測定するというのも選択肢である。照射量が少ないために  $V_{Si}$  の総量は減るが、デバイスの電気特性の劣化も少なくなるため、EDMR 測定の条件面でこちらのほうが有利である可能性がある。そして最後の案として、照射後の MOSFET を  $300^\circ\text{C}$  程度の比較的低い温度でアニールすることも挙げられる。 $300^\circ\text{C}$  程度のアニールでも結晶の回復効果はあり、マイナーな欠陥であれば除去可能である。これによって EDMR 測定時のノイズ低減させるのが狙いである。実際、 $V_{Si}^-$  の ODMR では  $600^\circ\text{C}$  付近までのアニールによって ODMR 信号の感度改善が報告されている[15]。ただし本研究のように電極を含んだ試料ではそこまでの温度でのアニールは不可能なため、比較的温度の低い  $300^\circ\text{C}$  程度のアニールが限度であろう。

ここまで EDMR の感度について改善案を複数挙げてきたが、現状でも感度はともかくとして、 $T_{V_{2a}}$  センターの電氣的検出に初めて成功したことと、 $V_{Si}^-$  の荷電状態を MOSFET のゲート電圧で制御できることを実証したことの 2 点の成果は、スピン欠陥の将来的な応用の幅を広げるのに大いに貢献できるだろう。

## 参考文献

- [1] T. Hatakeyama, Y. Kiuchi, M. Sometani, S. Harada, D. Okamoto, H. Yano, Y. Yonezawa, and H. Okumura, *Appl. Phys. Exp.* **10**, 046601 (2017).
- [2] E. Higa, M. Sometani, H. Hirai, H. Yano, S. Harada and T. Umeda, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 171602 (2020).
- [3] J. Cochrane, P. M. Lenahan, and A. J. Leis, *J. Appl. Phys.* **109**, 014506 (2011).
- [4] J. Cochrane, J. Blacksberg, M. A. Anders and P. M. Lenahan, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).
- [5] M. Widmann, S.-Y. Lee, T. Rendler, N. Tien Son, H. Fedder, S. Pirk, L.-P. Yang, N. Zhao, S. Yang, I. Booker, A. Denisenko, M. Jamali, S. A. Momenzardeh, I. Gerhardt, T. Ohshima, A. Gali, E. Janzén, and J. Warchtrup, *Nat. Mater.* **14**, 164 (2015).
- [6] M. Rühl, C. Ott, S. Götzinger, M. Krieger and H. B. Webe, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 122102(2018).
- [7] Y. Chiba, Y. Yamazaki, S. Sato, T. Makino, N. Yamada, T. Satoh, Y. Hijikata and T. Ohshima, *Mater. Sci. Forum*, **1004**, 337(2020).
- [8] S. Sato, T. Narahara, Y. Abe, Y. Hijikata, T. Umeda and T. Ohshima, *J. Appl. Phys.* **126**, 083105(2019).
- [9] W. L. Warren and P. M. Lenahan, *Phys. Rev. B* **42**, 1773 (1990).
- [10] W. L. Warren, F. C. Rong, E. H. Poindexter, G. J. Gerardi and J. Kanicki, *J. Appl. Phys.* **70**, 346 (1991).
- [11] E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, M.-E. Rueckel, P. J. Caplan, N. M. Johnson and D. K. Biegelsen, *J. Appl. Phys.* **56**, 2844 (1984).
- [12] M, E. Bathen, A. Galeckas, J. Müting, H. M. Ayedh, U. Grossner, J. Coutinho, Y. K. Frodason and L. Vines, *npj Quantum Information* **5**:1 (2019).
- [13] T. Hornos, A. Gali, and B. G. Svensson. *Mater. Sci. Forum.* **679**. 261 (2011).
- [14] J. Isoya, T. Umeda, N. Mizuochi, and T. Ohshima, *Materials Science Forum.* **615**, 353 (2009).
- [15] Y. Chiba, Y. Yamazaki, S. Sato, T. Makino, N. Yamada, T. Satoh, Y. Hijikata and T. Ohshima, *Mater. Sci. Forum*, **1004**, 337(2020).

## 第5章 本研究の結論

### 5-1. まとめと結論

本研究では「未知のスピン欠陥（候補）」である界面 SPS と「既知のスピン欠陥」である  $V_{Si}^-$  のふたつに大きく分けて取り上げて研究を行ってきた。

第3章では、未知のスピン欠陥である界面 SPS について、室温でも極めて明るく発光するという特徴から新たなスピン欠陥候補と目されているものの、具体的にどのような条件で発生するのか、起源が何であるか、電子スピンを有する欠陥なのかなど、未解明な点が多い。本研究ではそれらの解明に向けて、界面 SPS について CFM を用いた様々な評価を行った。

C 面ウェット酸化で形成された 4H-SiC MOSFET のチャネル領域（MOS 界面）に界面 SPS が  $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  の密度で発生しており、その発光強度は室温で高輝度発光することで知られるダイヤモンドの NV センターをもしのぐ発光強度を示した。この界面 SPS の形成は界面におけるプロセスに依存性があり、本研究で評価した中では C 面のウェット酸化界面でのみ SPS としてふるまうことがわかった。

また、界面 SPS の PL スペクトル測定では、ZPL とは別に局所振動モード由来と考えられるピークを含んだスペクトルを有しており、その振動モードの中には水素原子や酸素原子によるものも含まれていた。界面 SPS は MOS 界面に、さらに言えば C 面でのウェット酸化界面に発生するものであることを踏まえても水素原子や酸素原子が含まれることについては不思議ではない。一方 ZPL は幅広い範囲の分布をしており（0.35 eV）、このことから界面 SPS 周りは非常に構造上歪んでいる可能性について言及した。

PL スペクトルから水素原子由来の局所振動モードが見られたことから、界面において水素原子の結合を切断する効果をもつ、ガンマ線照射をして界面 SPS の発光の変化を観察した。しかし、界面 SPS の発光が不安定化するのみで、それ以外の大きな変化は見られなかった。

次に界面 SPS がスピン欠陥として活用可能かの分かれ道となる「電子スピンをもつのか？」という課題について応えるべく、ODMR 測定を実施した。しかし、界面 SPS は現状の荷電状態では ODMR の取得はほとんどできず 1 件それらしき信号を検出しだけに終わった。よって界面 SPS の ODMR 信号の検出には荷電状態を変える必要がある可能性があることがわかった。また、このことと、C 面ウェット酸化界面に発生するマイナーな欠陥であること、そして室温で検出可能なことなどの類似性から、界面 SPS の起源候補に P8 センターが浮上した。P8 センターは界面型の  $V_{Si}V_C$  であることがすでにわかっている。しかも  $V_{Si}V_C$  はバルクであれば有力なスピン欠陥であることが知られていることから、界面 SPS の起源が P8 センターだとすれば ODMR 検出の期待も高まる。そこで P8 センターの EDMR 検出と同様にゲート電圧を印加しながら ODMR 測定を実施するために、ゲート電極を一部透明電極（ITO 電極）に置き換えて光学窓付 MOSFET を作製した。この光学窓付 MOSFET を使用し

てゲート電圧印加 ODMR を実施したが、本研究では界面 SPS の ODMR の検出に至っていない。しかしながら、界面 SPS の発光制御がゲート電圧によって可能であることを示したことは、MOS デバイスとスピン欠陥という組み合わせの将来的なポテンシャルを伺わせる成果であったといえる。

第 4 章では、既知のスピン欠陥である  $V_{Si^-}$  について取り上げた。 $V_{Si^-}$  は、 $h$ 、 $k$  サイトの 2 種類あるうちの  $h$  サイトの方のみが電氣的検出がなされており、光学的手法では単一のスピンすらも検出・スピン制御できている  $k$  サイトの方 ( $T_{V2a}$  センター) は電氣的には検出ができていなかった。そこで本研究では  $V_{Si^-}$  を 4H-SiC MOSFET のチャネル領域に作り込み界面 SPS と同じようにゲート電圧での制御を伴っての EDMR 検出を試みた。その結果、これまで EDMR での検出例がなかった  $T_{V2a}$  センターの EDMR 検出に成功した。さらに MOSFET のゲート電圧を変えながら  $T_{V2a}$  センターの検出をすることで、 $V_{Si^-}$  の荷電状態の変化を観測することもできた。現状では検出感度自体は低いものの、デバイスに埋め込んでデバイス動作で荷電状態の制御、さらには ODMR と異なり、励起から検出に至るまでを電氣的手法で完結させたことは、スピン欠陥の更なる応用に向けて意義のある進展だと考えている。

## 5-2. 今後の課題

界面 SPS の CFM 評価や  $V_{Si^-}$  の EDMR 測定を通して、本研究でやりきれなかった課題について述べる。

まず界面 SPS について、結局のところ依然として起源が不明な点が最大の課題である。本研究の過程で  $P8$  センターが起源の候補に挙げられることについて述べたが、あくまでも候補どまりであり、起源についてはわかっていないことの方が多い。実際本研究ではゲート電圧印加 ODMR も検出できなかったが、起源わかってしまえば ESR 遷移の共鳴条件も理論的に求めることもできるだけに起源の解明が待たれる。しかしゲート電圧印加 ODMR 測定ではまだ試していないゲート電圧条件も多く残されているので、本測定で使用した光学窓付き MOSFET で引き続きゲート電圧印加 ODMR 測定を続けていけばいずれ ODMR 検出可能になるゲート電圧、共鳴マイクロ波周波数にたどり着ける可能性もあると考えている。

これとは別に、本研究では界面 SPS が C 面ウェット酸化界面でのみ発現していたが、界面 SPS の先行研究では Si 面でも発生している。本研究で取り上げた界面 SPS と先行研究の界面 SPS とが同一のものなのか、あるいは異なるものなのか、更なる追及が必要である。

最後に、 $V_{Si^-}$  の EDMR での課題について述べる。これについての課題はいかに検出感度を上げるかの一言に尽きる。その方策としては低温での EDMR を試す。電流量の増幅による信号強度増大を狙って、ゲート幅の大きな MOSFET を使用する。陽子線照射によるデバイスへのダメージを最小限に抑えるための PBW、照射後の低温 (300°C 程度) アニール、あるいは照射量の少ない試料でならばデバイス特性の劣化が少ないから EDMR の検出感度が高い可能性があるなど、様々な改善案が挙げられる。

## 研究業績

- [1] Y. Abe, T. Umeda, M. Okamoto, R. Kosugi, S. Harada, M. Haruyama, W. Kada, O. Hanaizumi, S. Onoda, and T. Ohshima, “Single photon sources in 4H-SiC metal-oxide-semiconductor field-effect transistors”, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 031105 (2018).
- [2] Y. Abe, T. Umeda, M. Okamoto, S. Onoda, M. Haruyama, W. Kada, O. Hanaizumi, R. Kosugi, S. Harada, and T. Ohshima, “Oxidation-Process Dependence of Single Photon Sources Embedded in 4H-SiC MOSFETs”, *Mater. Sci. Forum*, **924**, 281 (2018). 国際会議プロシーディングス、査読あり。
- [3] T. Umeda, Y. kagoyama, K. Tomita, Y. Abe, M. Sometani, M. Okamoto, S. Harada and T. Hatakeyama, “Electrically detected-magnetic-resonance identifications of defects at 4H-SiC(0001)/ SiO<sub>2</sub> interfaces with wet oxidation” *Appl. Phys. Lett.* **115**, 151602 (2019).
- [4] S. Sato, T. Narahara, Y. Abe, Y. Hijikata, T. Umeda and T. Ohshima, “Formation of nitrogen-vacancy centers in 4H-SiC and their near infrared photoluminescence properties”, *J. Appl. Phys.* **126**, 083105 (2019).
- [5] Y. Abe, T. Umeda, M. Okamoto, S. harada, Y. yamazaki and T. Ohshima, “The Effect of  $\gamma$ -Ray Irradiation on Optical Properties of Single Photon Sources in 4H- SiC MOSFET”, *Mater. Sci. Forum*, **924**, 281 (2019).
- [6] Y. Abe, A. Chaen, M. Sometani, S. Harada, Y. Yamazaki, T. Ohshima, T. Umeda, “Electrical detection of  $T_{V2a}$ -type silicon vacancy spin defect in 4H-SiC MOSFET” *Appl. Phys. Lett.* **120**, 064001 (2022).

## 謝辞

まず初めに、学群4年生から7年間、研究面で手厚くご指導をしてくださった、指導教員の梅田享英准教授に心より感謝申し上げます。思えば7年、こんなに長い付き合いになるとは思ってもみませんでした。先生には私自信の能力不足、仕事の遅さで多くの手をかからせてしまいました。にもかかわらず最後まで熱心にご指導してくださいました。また、論文投稿の際には論文の内容について丸二日つきっきりでご指導してくださいましたこともありました。ご多忙のなか私へのご指導に時間を割いていただき、たいへん感謝しております。私自身企業勤めになり研究の場から身を離れることになりましたが、これまでの7年間で得た経験はかけがえのない財産になりました。本当にありがとうございました。

また、本研究において、CFMを使用した測定量や陽子線照射実験等、ほとんどの実験は量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所にて行われました。実習生としての活動や装置の利用、ディスカッションなど、研究の場で共にする機会が多かったプロジェクト半導体照射効果研究のPL大島武様、上席研究員の小野田忍様、主幹研究員の佐藤真一郎様、山崎雄一様に感謝の意を表します。なかでもディスカッションに何度も付き合ってくださいました大島様、メルボルン滞在時に現地での活動を支えてくださった佐藤様には特にお世話になりました。より一層深い感謝の意を表します。

また、同プロジェクト秘書の五十嵐優子様には、筑波大と高崎を何度も往復する都合、事務的な部分で大変お世話になりました。ありがとうございました。

本研究において測定試料の提供や研究内容のディスカッションなど、多くのご支援をしてくださった、産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター所属の岡本光央様、染谷満様、原田信介様、小杉亮二様に感謝の意を表します。特に岡本様染谷様の両名には試料に関する問い合わせなどでやり取りする機会が多く、お二方の多大なるご支援が本研究の完遂には不可欠でした。心より感謝申し上げます。

量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所大島グループにて、私と同じく当時実習生をしていた春山盛善様、本多智也様、山野颯様、常見大樹様、千葉陽二様、檜原拓真様に感謝申し上げます。

筑波大学の櫻井岳暁教授、武内修准教授、並びに埼玉大学の土方泰斗准教授に感謝の意を表します。また、博士論文の審査にもご協力いただき感謝申し上げます。

RMIT 大学の Brant Gibson 教授、Andrew Greentree 教授、両教授の研究グループの学生一同、並びにメルボルン大学の Jeffery McCallum 教授、Brett Johnson 博士には急な訪問・滞在にもかかわらず、ご丁寧に対応してくださいました。心より御礼申し上げます。

EDMR 用の測定試料作製のためにワイヤボンディングを受注してくださった小橋技研小橋広志様に感謝の意を表します。

最後に、普段の研究生活においてともに過ごす時間が多かった梅田研究室の学生の皆様に感謝の意を表します。特に私の上に立って多くのご指導をしてくださいました卒業生の鹿見山洋平様、真栄力様、ともに実験をする機会が多く、私が筑波と高崎を行き来する合間にサポートをしてくださった茶園彬史様には特にお世話になりました。