

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

鹿児島山陽平

2019 年 2 月

筑波大学大学院博士後期課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

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

鹿児島山陽平

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

第 1 章	序論	1
1-1.	研究背景：パワーエレクトロニクスの重要性	1
1-2.	SiC パワーデバイス	2
1-2-1.	SiC の物性	2
1-2-2.	SiC パワーMOSFET のオン抵抗と界面準位	5
1-2-3.	界面欠陥の低減手法	6
1-3.	SiC/SiO <sub>2</sub> 界面欠陥を同定することの重要性	8
1-4.	SiC/SiO <sub>2</sub> 界面の欠陥あるいは微視的構造	9
1-5.	C 面 SiC/SiO <sub>2</sub> 界面の先行研究紹介	10
1-6.	本研究の目的と本論文の概要	11
第 2 章	研究手法：電子スピン共鳴 (ESR)	16
2-1.	電子スピン共鳴の基本原理	16
2-2.	g 値	19
2-3.	超微細相互作用 (hyperfine interaction)	22
2-4.	微細相互作用 (fine interaction)	28
2-5.	電流検出型電子スピン共鳴 (EDMR)	31
2-5-1.	EDMR の原理	32
2-5-2.	本研究で用いた EDMR のセットアップ	33
2-6.	スペクトルシミュレーション	37
2-6-1.	フィッティングシミュレーション	38
2-6-2.	EPR-NMR シミュレーション	38
第 3 章	C 面ドライ酸化 SiC/SiO <sub>2</sub> の界面欠陥同定	43
3-1.	測定試料：ドライ酸化とウェット酸化	43
3-2.	EDMR 測定および結果	47
3-2-1.	EDMR スペクトル	47
3-2-2.	EDMR 信号の $V_g$ 依存性	48
3-2-3.	g 値の角度依存性	50
3-2-4.	ドライ EDMR 信号の線幅広がり	51
3-2-5.	2D dipolar broadening のシミュレーション	55
3-2-6.	ドライの $\Delta B_{pp}$ 角度依存性 ( $[000\bar{1}] \rightarrow [1\bar{1}00]$ )	57
3-2-7.	スピン密度と $\Delta B_{pp}$ の関係	59
3-2-8.	EDMR 結果から導かれる欠陥の構造	60
3-3.	EELS 評価と結果	60
3-4.	炭素クラスタの疎密分布モデル	67
3-5.	炭素クラスタの発生機構に関する考察	71

3-6.	ドライ SiC/SiO <sub>2</sub> 界面の ESR 評価 .....	73
3-7.	ドライ酸化+H <sub>2</sub> POA.....	75
3-8.	第 3 章のまとめ.....	81
第 4 章	C-face defect の起源 .....	84
4-1.	C 面ウェット SiC/SiO <sub>2</sub> 界面欠陥 : C-face defect .....	84
4-2.	測定試料 .....	85
4-3.	ウェット N の EDMR 評価.....	86
4-3-1.	EDMR スペクトル .....	86
4-3-2.	<sup>13</sup> C 超微細分裂信号の検出 .....	90
4-3-3.	C-face defect の構造同定.....	94
4-3-4.	その他の信号 .....	99
4-4.	ウェット酸化+Ar アニール.....	107
4-5.	第 4 章のまとめ.....	111
第 5 章	本研究の結論.....	114
5-1.	まとめと結論.....	114
5-2.	今後の課題 .....	115

# 第1章 序論

## 1-1. 研究背景：パワーエレクトロニクス的重要性

照明や通信技術など、電気エネルギーの活用が私たちの生活に欠かせないものとなって久しい。さらに、ガスからオール電化、ガソリン自動車から電気自動車への移行などに表されるように、電気エネルギーへの依存度は年々増している。そして、増大する電力依存を支えるためには効率の良い送電・電力変換技術が必要不可欠である。

電力の変換・制御に関わる技術はパワーエレクトロニクスと呼ばれる。パワーエレクトロニクスは制御、パワー回路、パワー半導体素子（パワーデバイス）の3要素で構成される。このうち最も小さな要素であるパワー半導体素子は、回路における役割によってダイオードとトランジスタに大別される。ダイオードは電流の方向を決める整流素子として働き、トランジスタは外部からの入力によって電流のオン・オフを司るスイッチング素子として働く。ダイオードの例としてはショットキーバリアダイオード（schottky barrier diode: SBD）や pin ダイオードが、トランジスタの例としては MOS 型電界効果トランジスタ（metal-oxide-semiconductor field-effect transistor: MOSFET）や絶縁ゲートバイポーラトランジスタ（insulated-gate bipolar transistor: IGBT）などがそれぞれ挙げられる。パワー回路はこれら2種の素子にキャパシタやインダクタを組み合わせて作製される。パワー回路の基本動作は、スイッチング素子による電圧のパルス化と、ダイオードによる整流、キャパシタやインダクタによる電流変化の平滑化で説明される。電力の変換は昇圧降圧、AC-AC、DC-AC、AC-DC 変換など様々なものがあるが、どの変換を行うかは回路構成とスイッチングのオン時間で決定される。ゆえに、スイッチング素子がパワー回路の核と言える。

理想的なスイッチング素子は以下の3条件を満たすものを指す。オフ電流がゼロ（オフ時に抵抗が無限大）であること、オン抵抗がゼロであること、オン-オフのスイッチングに遅れが発生しないことである。この観点から考えると、MOSFET は IGBT よりも優れている。なぜなら、IGBT には pn ジャンクションがあるためにオン電圧が MOSFET よりも高く、また、少数キャリアを使うバイポーラ素子であるがゆえにスイッチングが遅いからである。ただし、実際にパワー回路を作製する際には、使用電力や電圧、周波数帯を想定して素子を選ぶ必要がある。すると、pn ジャンクションのおかげで耐圧の点では IGBT は MOSFET よりも優れており、低中耐圧領域では MOSFET が、中高耐圧領域では IGBT がそれぞれ用いられている。

これまで MOSFET や IGBT に使用されてきた半導体材料は主にシリコン（Si）であった。しかし、強まる電力依存を反映して、Si IGBT でもカバーできない高い耐圧領域でのパワー回路利用が始まっており、より高い耐圧を有する素子の開発が望まれている。さらに、パワーエレクトロニクスに頼る領域が広がったがゆえに、Si 素子では耐えられない高温環境や高濃度放射線環境での使用も望まれている。このような課題を解決するために、パワーデバイスの半導体材料は Si からワイドギャップ半導体へ変更されつつある。ワイドギャップ半導体とはその名の通りバンドギャップが広い半導体のことであり、その広いバンドギャップゆえに高い絶縁破壊電界強度を有する。半導体素子の耐圧の上限は半導体に固有な絶縁破壊電界強度で決まるので、Si からワイドギャップ半導体へ材料を変更すれば、MOSFET や IGBT の耐圧をさらに向上させることができる。現在、ワイドギャップ半導体として炭化ケイ素（SiC）、窒化ガリウム（GaN）、酸化ガリウム（Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、ダイヤモンドなどが大いに研究されている。このうち、SiC や GaN を使ったパワー回路はすでに市場へ出回っている。

## 1-2. SiC パワーデバイス

### 1-2-1. SiC の物性

この節では、ワイドギャップ半導体のうち、SiC を用いることのメリットを説明する。SiC は  $\text{Si}:\text{C} = 1:1$  で構成されるIV族化合物半導体であり、は Si 原子と C 原子の積み方によって異なる結晶構造（結晶多型、ポリタイプ）をとる。それらは立方晶（cubic）、六方晶（hexagonal）、菱面体晶（rhombohedral）に分けられ、同じ SiC であるが区別されている。SiC ポリタイプのうち代表的な 3C-, 4H-, 6H-SiC の構造を図 1-1 に示す。図上段の A,B,C は Si 原子と C 原子の積み方の違いを表している。Si-C 二層を ABCAB... の順に積み上げれば立方晶となるが、ABABA... のように折り返せば六方晶となる。図下段には、どのように積み上げれば 3 種の SiC ポリタイプが出来上がるかを示している。3C や 4H などの SiC の前に冠する記号は Si-C 層の周期と結晶構造を意味する。たとえば、3C-SiC は ABC の 3 層周期かつ結晶構造が立方晶であることを意味する。立方晶をとるのは 3C-SiC のみで、4H-, 6H-SiC は六方晶に分類される。4H と 6H の構造を見ると、立方晶的な構造

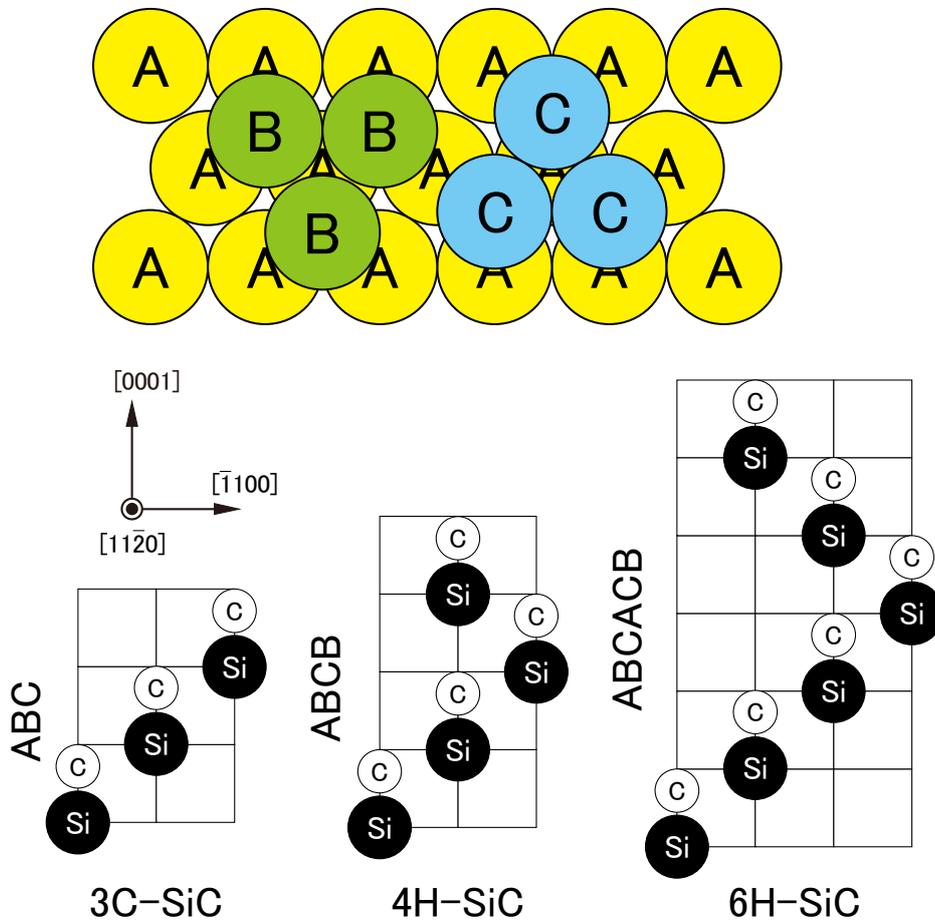


図 1-1 SiC の積層法と代表的な SiC ポリタイプ

(ABCA...)と六方晶的な構造(BCBまたはCAC、BAB)が含まれており、六方晶SiCは立方晶と六方晶の混合で成り立っていることがわかる。立方晶的な前者の構造をquasi-cubic、六方晶的な後者をhexagonalと呼び、それぞれの格子位置をkサイトとhサイトと表す。4H-SiCでは、ABCとCBAのBがkサイト、BABとBCBのA,Cがhサイトに当たる。つまり、4HではSi-C層がkk、hhの繰り返しで構成されている。一方、6H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層の積み方の違いは単純な構造の違いだけではなく、以下のように物性に影響を与えることが知られている。

Siと3C-, 4H-, 6H-SiCのパワーデバイス応用に関する物性を表1-1に示す[1]。表によると、いずれのポリタイプであっても、SiCはSiよりも広いバンドギャップを有している。中でも4H-SiCは最も広いバンドギャップを有し、その値はSiの3倍にも上る。また、4H-SiCの絶縁破壊電界強度がSiの10倍であることから、4H-SiCを用いればSiよりも高い絶縁破壊電圧を有するパワーデバイスが実現可能であることがわかる。さらに、熱伝導率と飽和ドリフト速度もSiと比べて大きい。これらの特性はそれぞれ高温環境下での動作可能性と高速スイッチングの実現可能性を示唆している。したがって、パワーデバイスの半導体材料をSiから4H-SiCへ変えることにより、高電圧高温環境下で使用可能な高速スイッチング素子を作製することが可能になる。また、4H-SiCを他のSiCポリタイプと比べると、3C-SiCよりも絶縁破壊電界強度が2倍程度あり、6H-SiCよりも電子移動度が高い。以上の点で、4H-SiCが3つのポリタイプの中でパワーデバイスとして最も高い適性を有していると言える。また、表1-1にはGaNの物性値も示してある。GaNを4H-SiCと比べると、熱伝導率以外では4H-SiCに匹敵する性能がある。しかし、SiC上には熱酸化でSiO<sub>2</sub>膜を作製することができ、MOSFETやIGBTといったMOS構造を有するデバイスへ応用しやすいという、プロセス上のメリットがある。この特徴はGaNだけでなく、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やダイヤモンドと比べたときにも大きなアドバンテージとなりうる。以下、断りが無い限り、SiCと表記した場合には4H-SiCを指すこととする。

表 1-1 代表的なSiCとSiの物性[1]

cはc軸<0001>を意味する。積層構造のABC...は図1-1のABCで定義した通りである。

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si	GaN
積層構造	ABC	ABCB	ABCACB	cubic	wurtzite
バンドギャップ (eV)	2.23	3.26	3.02	1.12	3.42
電子移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	1000	1000(⊥c) 1200(∥c)	450(⊥c) 100(∥c)	1350	1500
絶縁破壊電界強度 (MV/cm)	1.5	2.8	3.0	0.3	3
熱伝導率 (W/cmK)	4.9	4.9	4.9	1.5	1.3
飽和ドリフト速度 (cm/s)	2.7×10 <sup>7</sup>	2.2×10 <sup>7</sup>	1.9×10 <sup>7</sup>	1.0×10 <sup>7</sup>	2.4×10 <sup>7</sup>

ワイドギャップ半導体を使用するメリットとして、高い絶縁破壊電圧を有するデバイスが得られることを挙げた。しかしメリットには高い絶縁破壊電圧だけでなく、低いオン抵抗も数えられる。なぜなら、パワーデバイスのオン抵抗下限は半導体部分のドリフト抵抗で決まり、ドリフト抵抗はドーピング濃度に依存して絶縁破壊電界強度とトレードオフの関係になっているからである。Si と SiC の絶縁破壊電圧-特性オン抵抗トレードオフ関係を図 1-2 に示す[2]。理論曲線が右下にあるほどオン抵抗が低く、かつ絶縁破壊電圧が高いデバイスを作製することができる。Si と SiC の理論値はそれぞれ“Si limit”、“SiC limit”で表されており、SiC を用いた方が Si よりも高い絶縁破壊電圧、低いオン抵抗を達成できることがわかる。

ただし、この期待はあくまで理想的なものである。図 1-2 には、過去に報告された SiC junction FET (JFET) と MOSFET のオン抵抗-絶縁破壊電圧の関係もプロットしてある。どちらの性能も Si の理論値を超えて SiC の理論値に近づいてはいるが、届いてはいない。その傾向は SiC MOSFET の低オン抵抗側で顕著である。SiC MOSFET の性能は高耐圧側ではほとんど“SiC limit”に達しているが、オン抵抗が低くなるにつれて理論値から離れていく。これは MOSFET のオン抵抗が SiC のドリフト抵抗だけでは決まらず、デバイスに関連した抵抗成分を含むことに起因している。特に複数ある抵抗成分のうちチャンネル抵抗が MOSFET の低オン抵抗化を妨げている。

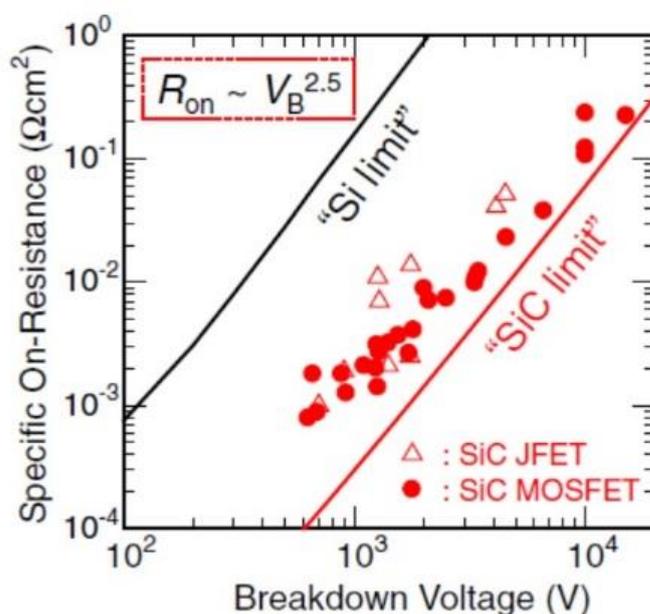


図 1-2 Si と SiC の特性オン抵抗-耐圧の関係、および SiC パワーデバイスの性能[2]

左上の  $R_{on}$  はオン抵抗を、 $V_B$  は絶縁破壊電圧を示している。

### 1-2-2. SiC パワーMOSFET のオン抵抗と界面準位

MOSFET のオン抵抗成分を図 1-3 に示す。(a)はチャンネルがデバイス表面にあるプレーナー型、(b)はチャンネルがデバイス内部に埋め込まれているトレンチ型で、どちらも n チャンネル MOSFET である。各 MOSFET の電流経路はおおよそ赤の実線の通りであり、その経路上にオン抵抗要素を示した[2]。プレーナー型 MOSFET の総オン抵抗は金属-半導体部分の接合抵抗 ( $R_c$ )、ソース領域の n+半導体のソース抵抗 ( $R_s$ )、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面のチャンネル抵抗 ( $R_{ch}$ )、ゲート電圧によって生じる蓄積抵抗 ( $R_{ac}$ )、pn ジャンクションの空乏層の JFET 抵抗 ( $R_{JFET}$ )、半導体の物性に依存するドリフト抵抗 ( $R_{drift}$ )、ソース領域の n+半導体のドレイン抵抗 ( $R_d$ ) の 8 つで構成される。このうち  $R_{ch}$ 、 $R_{drift}$  の 2 つがオン抵抗を決める支配的な要素である。ただし、デバイスのピッチが短くなり、p 領域から広がる空乏層が電流経路に重なる場合には  $R_{JFET}$  も大きな割合を占め始める[3]。また、トレンチ型 MOSFET には  $R_{JFET}$  がないので、必ず  $R_{ch}$  と  $R_{drift}$  の 2 つが支配的になる。つまり、図 1-2 で示した高耐圧側では  $R_{ch}$  を無視できるくらいに  $R_{drift}$  が高くなるので、デバイスの性能は”SiC limit”に近づくことができるが、オン抵抗を低く設計した場合には  $R_{ch}$  の占める割合が増えるため、理論曲線から離れてしまう。したがって、低オン抵抗側でも SiC MOSFET の性能が理論曲線に乗るためには、 $R_{ch}$  を小さくし、オン抵抗に占める割合を減らさなければならない。

$R_{ch}$  はチャンネルを流れるキャリアのチャンネル移動度で決定される。チャンネル移動度とはその名の通りチャネ

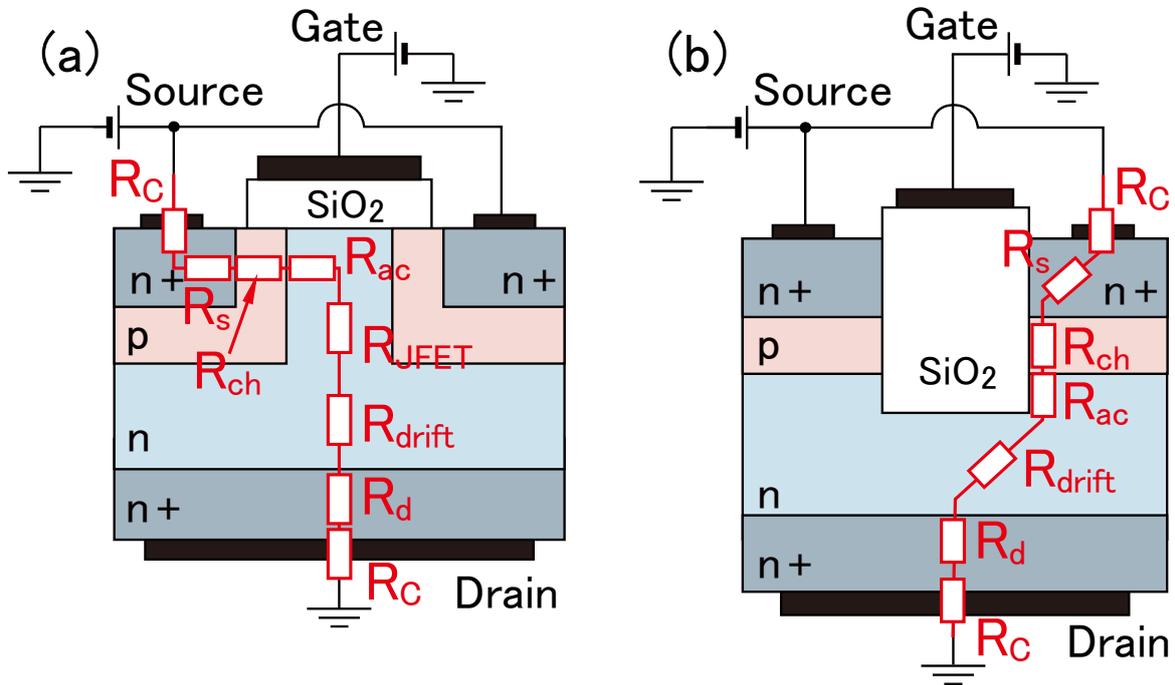


図 1-3 パワーMOSFET のオン抵抗の構成要素

(a)プレーナー型と(b)トレンチ型の n チャンネル MOSFET。赤い実線は電流の経路を表している。また、その実線上にはオン抵抗を構成する抵抗の要素を示した。図中の記号はそれぞれ接合抵抗 ( $R_c$ )、ソース抵抗 ( $R_s$ )、チャンネル抵抗 ( $R_{ch}$ )、蓄積抵抗 ( $R_{ac}$ )、JFET 抵抗 ( $R_{JFET}$ )、ドリフト抵抗 ( $R_{drift}$ )、ドレイン抵抗 ( $R_d$ ) を意味する。

ルを流れるキャリアの移動度であり、表 1-1 に示したバルクの移動度とは異なる。チャネル移動度には MOSFET のドレイン電流 ( $I_d$ ) -ゲート電圧 ( $V_g$ ) 特性から求められる電界効果移動度 ( $\mu_{FE}$ ) と、 $I_d$ -ドレイン電圧 ( $V_d$ ) から求められる実効移動度 ( $\mu_{eff}$ ) の 2 種があり、電界効果移動度の方が指標として多く使われる。 $\mu_{FE}$  は次の式を用いて求められる[4]-[6]。

$$\mu_{FE} = \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \frac{L}{W} \frac{1}{C_{ox} V_d} \quad (1-1)$$

ただし、 $L$ 、 $W$  はそれぞれチャネル長とチャネル幅、 $C_{ox}$  は MOS キャパシタの電気容量である。MOSFET の移動度を比較する際には、式(1-1)で得られた $\mu_{FE}$ - $V_g$ から最大値をとって議論する。 $\mu_{FE}$  が因数に( $\partial I_d / \partial V_g$ )を含むことから分かるように、 $R_{ch}$  は $\mu_{FE}$  に逆比例する。ゆえに、移動度の向上が叶えば  $R_{ch}$  のオン抵抗に占める割合を減らすことができ、低オン抵抗 MOSFET を実現できる。

しかし、SiC MOSFET の移動度は SiC の移動度  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  には程遠く、良いものでも  $30 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [2],[5],[7]-[19]、最も高くても  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  台である[4]。移動度が思うように向上しないのは、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に欠陥が発生し、高密度な界面準位を形成しているからである。たとえば、Si/SiO<sub>2</sub> 界面準位密度は高々  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  程度である[20]。それに比べて SiC/SiO<sub>2</sub> 界面では標準的な酸化プロセスで  $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 、低くても  $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  は下らない。その結果、SiC MOSFET の移動度は  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と低い[2],[10]。しかも、従来の評価法では高周波測定に追随する速い準位を評価することができておらず、真の界面準位よりも過小評価されていた。ゆえに、速い準位まで正確に評価すると、さらに 2~3 倍高い密度の界面準位が検出される[21]。また、チャネル移動度に最も大きな影響を与えうる  $E_c$  ごく近傍 (たとえば  $E_c - 0.02 \text{ eV}$  未満) の界面準位も重要視されており[17],[18]、そのエネルギー領域には  $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  を超える界面準位があることも報告されている[15],[18]。特に、 $E_c - 0.00 \text{ eV}$  の界面準位を横軸に、移動度を縦軸にとるとはっきりと負の相関があり[22]、界面準位の中でも特に浅い準位を低減することが喫緊の課題となっている。

したがって、移動度の向上には界面準位の低減が必要不可欠である。界面準位を低減する方策は様々なものが考案されており、その中でも面方位の変更および酸化雰囲気最適化が最も多く研究されている[2],[5],[7]-[19]。標準的な SiC MOSFET の MOS 界面は(0001)面を使用して作られる。しかし、(0001)以外にも MOS 界面利用に適した面として、(000 $\bar{1}$ )、(1 $\bar{1}00$ )、(11 $\bar{2}0$ )が挙げられる。(0001)と(000 $\bar{1}$ )は六方晶でいうところの c 面にあたり、それぞれの表面には Si 原子、C 原子の垂直ボンドが現れるため、Si 面、C 面と呼ばれている。これらの面に酸化膜を作製した場合、チャネルがデバイス表面に位置するプレーナー型 MOSFET となる。また、(1 $\bar{1}00$ )と(11 $\bar{2}0$ )はそれぞれ m 面、a 面と呼ばれている。これらの面はチャネルがデバイス内部に位置するトレンチ型 MOSFET に使用される。これらの面に、適切なプロセスで酸化膜を作製すると、界面準位は低減し、移動度の向上が達成される。

### 1-2-3. 界面欠陥の低減手法

一般的な SiC MOSFET は Si 面をドライ酸化して作製する。しかしこの界面には大量の界面準位が発生し、MOSFET の移動度は  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  未満と低い。これは Si 面だけでなく他の 3 面にも共通する特徴である。しかし、それぞれの面に適した酸化雰囲気を選び、酸化後アニール (post oxidation anneal: POA) を施すことによって界面準位は低減する。たとえば、Si 面の最適な酸化プロセスはドライ酸化+NO POA である[2]。このプロセスを施すと、ドライ酸化では  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  あった界面準位密度が  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  にまで低減し、移動度は

30 cm<sup>2</sup>/Vs 台まで向上する[2]。また、C 面では H<sub>2</sub>O 雰囲気や H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 混合雰囲気（ウェット酸化。H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 混合雰囲気はパイロジェニック酸化とも）が効果的である[5], [23], [24]。さらに、ウェット酸化ののちに H<sub>2</sub> POA を施すと界面準位は 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> まで低減し、移動度は 110 cm<sup>2</sup>/Vs まで向上する[5]。a 面と m 面ではドライ酸化 + NO POA もウェット酸化も同様に効力を発揮し[8], [12], [15]-[17]、a 面ではウェット酸化で 244 cm<sup>2</sup>/Vs[12]、ドライ酸化 + NO POA で 103 cm<sup>2</sup>/Vs、m 面ではウェット酸化+H<sub>2</sub> POA で 100 cm<sup>2</sup>/Vs、ドライ酸化+NO POA で 100 cm<sup>2</sup>/Vs が報告されている[16]。各面方位の移動度について、ドライ酸化+窒化 POA (NO、N<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 雰囲気の内いずれか)、ウェット酸化+H<sub>2</sub> POA について表 1-2 へまとめた。いずれの面でも窒化処理、ウェット処理で移動度 10 cm<sup>2</sup>/Vs から向上している。

ただし、移動度が高ければ良いわけではない。MOSFET の信頼性もまた重要である。たとえば、Si 面にドライ酸化ののちに POCl<sub>3</sub> POA を施すことで、界面準位は E<sub>c</sub>-0.2 eV で 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> まで低減し、移動度は 89 cm<sup>2</sup>/Vs へ向上する[13]。NO POA の 30 cm<sup>2</sup>/Vs よりも格段に移動度は高いが、その一方で経時絶縁破壊 (time dependent dielectric breakdown: TDDB) 特性やしきい値電圧変動は NO POA の方が良い傾向にある[25]。TDDB 特性としきい値電圧変動とは MOSFET の信頼性を表す指標である[26]-[30]。TDDB 特性は酸化膜の寿命を示す指標で、酸化膜の絶縁破壊が起こるまでに注入される電荷量を示し、絶縁破壊が起こる電荷量が大きいほど信頼性の高い MOSFET と言える。酸化膜中に欠陥が生じると、電荷が欠陥にトラップされて酸化膜の寿命が短くなるので、欠陥の少ない酸化膜が必要となる。TDDB 特性は NO や N<sub>2</sub>O POA などの窒化処理と H<sub>2</sub> POA の水素処理、あるいはその組み合わせによって改善する傾向にある[29]。これは酸化膜中の欠陥が N 原子や H 原子、OH 分子などで終端されるからと説明されている[29]。しきい値電圧変動は MOSFET の入力と出力の安定性を図る指標で、酸化膜中の欠陥あるいは SiC/SiO<sub>2</sub> 界面欠陥に電荷が注入されることで引き起こされる。使用中にしきい値電圧が変動しない MOSFET ほど信頼性が高いと言える。しきい値電圧変動は窒化処理で抑えられる一方で、水素処理では大きくなる[30]。また、同じ処理を施した界面を面方位で比べると、いずれの処理でも C 面の SiC/SiO<sub>2</sub> 界面で変動がもっとも大きく出る傾向にある。

表 1-2 移動度の面方位および酸化プロセス依存性

結晶面	酸化プロセス	移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	Ref.
Si 面	ドライ酸化+窒化 POA	30	[2]
	ウェット酸化+H <sub>2</sub> POA	50	[7]
C 面	ドライ酸化+窒化 POA	55	[15]
	ウェット酸化+H <sub>2</sub> POA	110	[5]
a 面	ドライ酸化+窒化 POA	133	[16]
	ウェット酸化+H <sub>2</sub> POA	244	[12]
m 面	ドライ酸化+窒化 POA	100	[16]
	ウェット酸化+H <sub>2</sub> POA	100	[16]

### 1-3. SiC/SiO<sub>2</sub> 界面欠陥を同定することの重要性

これまで論じたように、SiC MOSFET の移動度や信頼性の向上は欠陥の低減に強く結びついており、欠陥は面方位を変えた上で適切な酸化プロセスを施すことで低減できる。界面欠陥をより効率よく低減するためには、界面欠陥を同定して、欠陥発生の機構を理解することが重要である。たとえば Si MOSFET においては、移動度や信頼性に影響を及ぼす欠陥として Si/SiO<sub>2</sub> 界面の Si ダングリングボンドと酸化膜中の酸素空孔が同定されている[31]-[41]。図 1-4 にそれぞれの構造を示す。Si/SiO<sub>2</sub> 界面の Si ダングリングボンドのうち、Si(111)/SiO<sub>2</sub> 界面に発生するものは  $P_b$  センター[31],[32]、Si(100)/SiO<sub>2</sub> 界面に発生するものは  $P_{b0}$ 、 $P_{b1}$  センターと呼ばれており[33],[34]、電子スピン共鳴分光 (electron spin resonance: ESR) を用いて微視的構造が同定されている。SiO<sub>2</sub> 中の酸素空孔は  $E'$  と呼ばれており、こちらも ESR によって構造が同定されている。以降、 $P_b$ 、 $P_{b0}$ 、 $P_{b1}$  をまとめて  $P_b$  系欠陥と呼ぶこととする。

$P_b$  系欠陥はどちらの面でも Si/SiO<sub>2</sub> の界面準位の主な成分となり[37]-[39]、かつ電子もホールも捕獲するため、p チャネル n チャネルに関わらず Si MOSFET の移動度劣化の原因となる[32]。たとえば、n チャネル MOSFET においては、 $P_b$  系欠陥が電子を捕獲して負荷電状態になり、クーロン散乱によってキャリア電子の移動を阻害するのである[32]。一方、 $E'$  は酸化膜中に発生してホールトラップとして働く[40],[41]。 $E'$  がホールを捕獲するとしきい値電圧変動が生じるので MOSFET の信頼性に関わるものといえる。また、それぞれがどのようにして発生するのか、その機構も明らかになっている。 $P_b$  系欠陥は一般的な酸化プロセスにより低

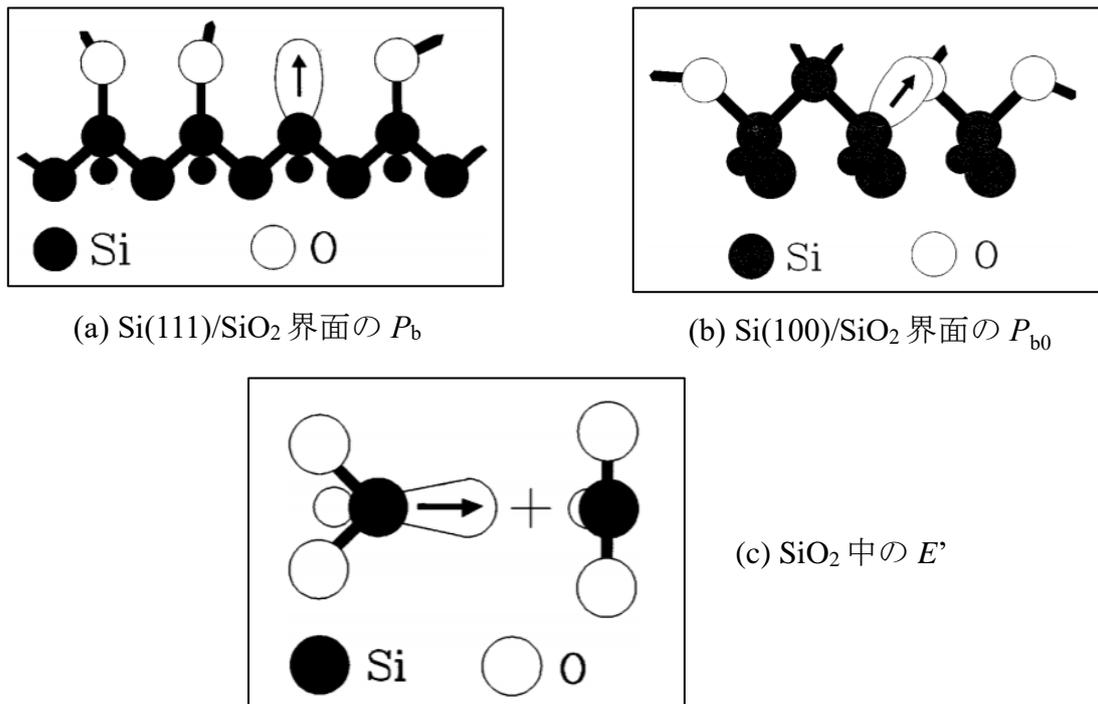


図 1-4 (a) $P_b$ 、(b) $P_{b0}$  と(c) $E'$  の微視的構造[35]

密度で発生する。、それぞれ Si(111)/SiO<sub>2</sub> 界面で  $P_b$  が  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup> 台、Si(001)/SiO<sub>2</sub> 界面で  $P_{b0}$  および  $P_{b1}$  が  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup> 以下が報告されている[34]。また、800°C以上の高温酸化で高密度に発生させることができる[34]。酸化プロセス後には放射線によるダメージ、酸化膜への電子注入、ホットキャリア注入などで増加し[35]、ウェット雰囲気のアニールによって水素終端される[36]。一方、 $E'$ は熱酸化で SiO<sub>2</sub> 内に  $10^{16} \sim 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> の密度で発生する。酸化温度を上げると減少し、 $P_b$ 系欠陥と同様に放射線ダメージで増加する[35]。このように、Si MOSFET の界面欠陥は、構造、MOSFET の電気特性への影響、発生条件まではっきりとわかっている。Si MOSFET の電気特性を欠陥に関連付けて説明することができるのは、界面欠陥の同定ができていればこそである。

#### 1-4. SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の欠陥あるいは微視的構造

SiC/SiO<sub>2</sub> 界面欠陥は、Si/SiO<sub>2</sub> 界面における  $P_b$ 系欠陥や  $E'$ のような固有の欠陥は同定されていないが、炭素に関連した欠陥であるという共通理解は得られている。たとえば、過去には SiC/SiO<sub>2</sub> 固有の欠陥として炭素クラスタモデルが Afanas'ev らによって提唱されていた[42]-[44]。これは 3C-, 4H-, 6H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の界面準位がすべて”graPhiti-like film”と”sp<sup>2</sup>-bonded carbon cluster”で説明されるというものである。しかし、今ではあまり支持されていない。ただし、表面増強ラマン分光 (surface enhancement Raman spectroscopy: SERS) を用いた評価でも、グラフェン小片 (あるいは微小炭素クラスタ) の存在が示唆されている[45],[46]ため、完全に否定されたわけでもない。また、別の欠陥では  $P_b$ によく似た界面炭素ダングリングボンド  $P_{bc}$ が ESR によって同定されている[47][48]。この欠陥はポーラス SiC を酸化して界面の面積を増やした試料から検出されたものである。 $P_{bc}$ は  $P_b$ と同様 H<sub>2</sub>アニールによって水素終端されるのも ESR で確認されている[48]。電流検出型 ESR (electrically detected magnetic resonance: EDMR) では n チャネル Si 面 MOSFET の SiC/SiO<sub>2</sub> 界面から Si 空孔が同定されている[49]。Si 空孔の信号は NO POA によって低減し、同時に移動度が向上していたため、n チャネル MOSFET の移動度を制限する欠陥であると報告されている[50]。Si 空孔という名称がつけられてはいるが、電氣的に活性なのは C 原子に局在した電子なのでこれもまた炭素関連欠陥と言える。また、理論計算による SiC 酸化シミュレーションからも炭素関連欠陥がいくつか報告されている[51]-[53]。様々な欠陥が同定あるいは予言されているため、あらゆる SiC/SiO<sub>2</sub> 界面をひとつの欠陥モデルで考えるのではなく、酸化プロセスそれぞれに合った欠陥のモデルを考えるのが重要である。

以上、SiC/SiO<sub>2</sub> の界面欠陥が炭素に関連していることは論を待たない。炭素が界面で欠陥を形成する理由としては、CO あるいは CO<sub>2</sub> として抜けるべき C 原子が十分反応しないために、余剰炭素として界面に残るのだと言われている。界面に残った余剰炭素は透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy: TEM) を組み合わせた電子エネルギー損失分光 (electron energy loss spectroscopy: EELS) によって確かめられている[54]-[56]。しかし、別の研究グループからは TEM/EELS を用いても、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に余剰炭素は見つからなかったとも報告されている[57]-[59]。

ここまで紹介した界面欠陥は界面準位が高密度で発生するドライ酸化 Si 面 SiC/SiO<sub>2</sub> のものであった。ドライ酸化で作製した界面の評価は、SiC の酸化機構を知るうえで重要である。しかし、ウェット酸化や窒化処理後の界面を評価して界面欠陥低減の機構を調べることも同様に重要である。たとえば、窒化処理後の界面は、上で挙げた EELS、二次イオン質量分析法 (secondary ion mass spectrometry: SIMS)、X 線電子分光 (X-ray Photoemission spectroscopy: XPS) などを用いて界面近傍の組成がよく観察されている[10],[54]-[61]。いずれの結果も NO POA ののちに界面に N 原子がたまっていることが報告されている。また、XPS は内殻電子の励起

エネルギーを観察しているため、各原子の結合状態も知ることができる。これによると、NO POA 後の界面には Si-N 結合が生じているので[14],[60],[62]、N 原子は C 原子を置換して界面に取り込まれる。また、H<sub>2</sub> POA 後の界面を SIMS で評価すると界面に H 原子のピークが見られるので[5]、H 原子も同様に界面に取り込まれている。P<sub>bc</sub>は H<sub>2</sub> 雰囲気のアニールで終端され[48]、SiC バルク中の欠陥にも水素終端されるものがいくつか報告されている[63],[64]ので、水素終端によって欠陥が電氣的に不活性になっているのだと考えられる。

以上をまとめると、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面欠陥は炭素に関連したものであり、ウェット酸化や窒化 POA によって H 原子や N 原子など異原子を導入することで抑制あるいは低減できる。したがって、SiC 酸化プロセスにおける C 原子のふるまいを調べるのは非常に重要である。

本研究では、酸化プロセスにおける C 原子の役割を調べるために、C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に注目した。現在市販されている SiC MOSFET は Si 面を使用しており、次世代の SiC MOSFET はトレンチ型なので C 面が出る幕はないように思われる。しかし、SiC の酸化および界面欠陥発生の機構を解明するために複数の面を比較する研究例は多い[11],[15]-[17],[22],[26],[30]。特に、C 面には①酸化速度が最も速い[65]、②ドライ酸化で特に多くの界面欠陥が発生する[11],[66]、③しきい値電圧変動が最も大きい[30]、という特徴があるため、C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の微視的構造の情報は SiC 酸化機構を理解するには欠かせない。

## 1-5. C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の先行研究紹介

この節では、先に挙げた C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の 3 つの特徴を紹介し、界面欠陥について判明していることを改めてまとめた。

まず、酸化速度について述べる。C 面の酸化速度は他の 3 面に比べると速く、具体的には Si 面の 10 倍、a 面の 2, 3 倍と言われている。酸化速度の違いは酸化機構の違いを意味する。たとえば、Si の酸化は Deal Grove モデル (D-G モデル) で記述される[67]。D-G モデルとは、酸化速度が初期には表面の Si と酸化種 (O<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O) の反応に律速され、酸化膜がある程度の厚みになると、酸化種が酸化膜中を拡散する速度に律速されるというモデルである。SiC にも D-G モデルを適用しようという試みはあり、それは C 原子の排出法を考慮することで達成された。2004 年には SiC 酸化時に CO が発生し、酸化膜を通して界面から排出されると言うモデルで、Si 面、C 面、a 面の 3 面の酸化を統一的に説明することに成功している[68]。そして、2016 年には "Si and C emission model" を導入することで SiC 酸化最初期の超高速酸化まで説明可能になった[69]。このモデルは、Si 原子と C 原子の排出が酸化膜側だけでなく SiC バルク側へも同時に起こるとしている。このモデルを定量化して実験値をフィッティングすると、SiC の酸化速度が表面 Si 原子のバックボンドの本数に依存することがわかった。つまり C 面の酸化が速いのは、Si 原子の 3 本の結合手が表面を向いているために O 原子が Si 原子と反応しやすくなるからであると説いている。これと同様の主張が古典分子動力学 (classical molecular dynamics: classical MD) を用いた理論計算の結果からも導き出されている[70]。一方、C 原子の排出は常に一定で面方位依存性はない。ただし、このモデルはドライ酸化のみに使用することができ、ウェット酸化の場合は全く D-G モデルに従わない[24]。

次に、界面欠陥の密度の高さについて述べる。ドライ酸化で SiC/SiO<sub>2</sub> を作製すると、 $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  をこえる界面準位が発生することはすでに説明した通りである。特に、C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面には MOS キャパシタあるいは MOSFET の電気特性を評価することができないほどの界面準位が発生することがたびたび報告されている[11], [71]。高密度な界面準位はウェット酸化および H<sub>2</sub> POA で低減してその結果移動度は大きく向上する

[5]。しかし、次はしきい値電圧変動に悩まされることになる[30]。ゆえに、移動度が低くても高くても C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面には必ず電氣的に活性な欠陥があると言える。また、ウェット酸化で作製した SiC/SiO<sub>2</sub> 界面はその後のアニール雰囲気敏感で、H<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O を含まないドライ雰囲気中でアニールを施すと MOSFET の移動度を大きく劣化させる[72]。H<sub>2</sub> 雰囲気中で再アニールすることでいくらかは回復するが、初期状態に戻ることはない。ゆえに、この電氣的な劣化は非可逆的なプロセスと言える。また、ウェット酸化ほどではないが、NO POA などの窒化処理も界面準位の低減に効果的である[15]。しかし、Si 面よりも倍以上 N 原子を界面に取り込んでいるにもかかわらず[56][60]、界面準位の低減は Si 面と比べても著しいわけではない。移動度の向上も 30 cm<sup>2</sup>/Vs にとどまる[15]。

最後に、分光手法を用いた C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の評価についてまとめる。EELS による評価では、Si 面でも C 面でもドライ酸化界面から余剰炭素が検出されている[54]-[56]。これらの界面に NO POA を施すと、Si 面の界面からは余剰炭素が消失して代わりに窒素の蓄積層が出現し、C 面では窒素の蓄積層が出現するも余剰炭素はほとんど消失していなかった[56]。これは NO POA で界面に入る程度の N 原子では分解あるいは終端しきれないほどの C 原子が存在していたと結論付けられている。似たような報告が SERS による界面評価でなされている[45], [46]。SERS ではドライ酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面から“graphite flake”の信号を検出しており、その信号強度は C 面 > Si 面であった[46]。つまり、C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> で大量に graphite flake が発生しているのである。また、C 面の界面に NO POA を施すと graphite flake の信号強度は小さくなるが、消えはしない。この点で、NO POA で導入される N 原子では界面の余剰炭素を取り除くのに不十分であることが支持される。ただし、C 面の界面であっても、界面に余剰炭素などないとする報告もあることに注意したい[58]。

C 面ウェット酸化界面の評価も様々な手法で行われており、SIMS を用いた界面の組成分析では、界面に H 原子が蓄積していることが明らかになっている[5],[73]。また、微視的構造はカソードルミネッセンス (cathode luminescence: CL) やフーリエ変換赤外分光 (Fourier transform infrared spectroscopy: FTIR)、EDMR で調べられている。CL では支配的な欠陥として nonbridging oxygen が検出されており[73]、酸化膜内でホールトラップとして働く[74]。FTIR では C≡O の信号が H<sub>2</sub> POA によって消失するのが確認された[75]。EDMR では大きな信号が検出され、C 面にのみ現れる信号であることから“C-face defect”と名付けられた[76]-[78]。ゲート電圧を負に振ると EDMR 信号強度が増大することからホールトラップだと結論付けられている[77]。この結論は、ガンマ線を照射すると、C-face defect の EDMR 信号と同時に負のしきい値電圧変動も起こることからも支持される[77]。また、C-face defect の信号が増大しても移動度の劣化は生じないことから、捕獲対象はホールのみで電子には影響を与えないと結論されている。その構造は水素および炭素に関連した欠陥だと言われているが[78]、完全同定はなされていない。C-face defect のそのほかの詳細は第 4 章の冒頭で述べる。

## 1-6. 本研究の目的と本論文の概要

C 面 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面を ESR/EDMR で評価して、界面欠陥の微視的構造を求める。特に大量の界面準位の基であるドライ酸化界面の欠陥と、移動度が向上しながらもしきい値電圧変動の原因となる C-face defect の同定を行う。

第 2 章では、本研究で用いる主な評価手法である電子スピン共鳴 (ESR) および電流検出型 ESR (EDMR) の原理と解析法について説明を行う。

第 3 章では、C 面ドライ酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面を EDMR で評価した結果について報告する。EDMR で検出した

信号は  $sp^2$  結合炭素クラスタを起源としており、本研究の EDMR では  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  だけ検出した。また、EDMR 信号の線幅の磁場角度依存性と界面に沿って取得した電子エネルギー損失分光 (EELS) プロファイルを合わせて  $sp^2$  結合炭素クラスタが界面に疎密に分布しているモデルを提示した。この結果は第一原理計算からも支持される。また、同様の界面を SiC エピタキシャル層に作製して、ESR でも評価した。ESR では EDMR よりも小さな密度で  $sp^2$  結合炭素クラスタの信号を検出できた。最後に、ドライ酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に H<sub>2</sub> POA を施した MOSFET を EDMR で評価し、界面付近の構造の変化について論じた。

第 4 章では、ウェット酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面を EDMR で評価し、C-face defect の同定を行った。同定は先行研究[76]-[78]と同じ界面ではなく、ウェット酸化後に N<sub>2</sub> 雰囲気での metallization anneal を施して電気特性を劣化させたもので行った。また、これとは別に Ar アニールで電気特性を大きく劣化させた界面についても EDMR 評価を行い、途中経過を報告した。

第 5 章では、本研究の総括を行った。

## 参考文献

- [1] 松波弘之、大谷昇、木本恒暢、中村孝：「半導体 SiC 技術と応用 第2版」、日刊工業新聞
- [2] T. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 040103 (2015).
- [3] J. A. Cooper, M. R. Melloch, R. Singh, A. Agarwal, J. W. Palmour, *IEEE Trans. Electron Devices*, **49**, 658 (2002).
- [4] D. Okamoto, H. Yano, K. Hirata, T. Hatayama, and T. Fuyuki, *IEEE Electron Device Lett.*, **31**, 710 (2010).
- [5] K. Fukuda, M. Kato, K. Kojima, and J. Senzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2088 (2004).
- [6] A. P.-Tomas, M. Placidi, X. Perpina, A. Constant, P. Godignon, X. Jorda, P. Brosselard, and J. Millan, *J. Appl. Phys.*, **105**, 114510 (2009).
- [7] L. A. Lipkin, J. W. Palmour, *J. Electron Mater.*, **25**, 909 (1996).
- [8] J. Senzaki, K. Kojima, S. Harada, R. Kosugi, S. Suzuki, T. Suzuki, K. Fukuda, *IEEE Electron device Lett.*, **23**, 13, (2002).
- [9] S. Harada, R. Kosugi, J. Senzaki, Won-Ju Cho, K. Fukuda, and K. Arai, *J. Appl. Phys.*, **91**, 1568 (2002).
- [10] T. Kimoto, Y. Kanzaki, M. Noborio, H. Kawano and H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1213 (2005).
- [11] H. Hashimoto, Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida, *Appl. Sur. Sci.*, **255**, 8648 (2009).
- [12] T. Endo, E. Okuno, T. Sakakibara, and S. Onda, *Mater. Sci. Forum*, **600–603**, 691 (2009).
- [13] D. Okamoto, H. Yano, T. Hatayama, and T. Fuyuki, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 203508 (2010).
- [14] R. Kosugi, T. Umeda, and Y. Sakuma, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 182111 (2011).
- [15] H. Yoshioka, J. Senzaki, A. Shimozato, Y. Tanaka, and H. Okumura, *AIP Advances*, **5**, 017109 (2015).
- [16] K. Ariyoshi, S. Hadara, J. Senzaki, T. Kojima, Y. Kobayashi, Y. Tanaka, R. Iijima, T. Shinohe, *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 721 (2015).
- [17] S. Nakazawa, T. Okuda, J. Suda, T. Nakamura, T. Kimoto, *IEEE Trans. on Electron Devices*, **62**, 309 (2015).
- [18] T. Hatakeyama, Y. Kiuchi, M. Sometani, S. Harada, D. Okamoto, H. Yano, Y. Yonezawa, and H. Okumura, *Appl. Phys. Express*, **10**, 046601 (2017).
- [19] D. Okamoto, M. Sometani, S. Harada, R. Kosugi, Y. Yonezawa, and H. Yano, *Appl. Phys. A*, **123**, 133 (2017).
- [20] M. A. Jupina, P. M. Lenahan, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **36**, 1800 (1989).
- [21] H. Yoshioka, T. Nakamura, and T. Kimoto, *J. Appl. Phys.*, **111**, 014502 (2012).
- [22] T. Kobayashi, S. Nakazawa, T. Okuda, J. Suda, and T. Kimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 152108 (2016).
- [23] M. Okamoto, Y. Makifuchi, M. Iijima, Y. Sakai, N. Iwamuro, H. Kimura, K. Fukuda, and H. Okumura, *Appl. Phys. Express*, **5**, 041302 (2012).
- [24] M. Okamoto, Y. Makifuchi, T. Araoka, M. Miyazato, Y. Sugahara, T. Tsutsumi, Y. Onishi, H. Kimura, S. Harada, K. Fukuda, A. Otsuki, and H. Okumura, *Mater. Sci. Forum*, **778-780**, 975 (2014).
- [25] R. Morishita, H. Yano, D. Okamoto, T. Hatayama, and T. Fuyuki, *Mater. Sci. Forum*, **717-720**, 739 (2012).
- [26] M. Sometani, D. Okamoto, S. Harada, H. Ishimori, S. Takasu, T. Hatakeyama, M. Takei, Y. Yonezawa, K. Fukuda, and H. Okumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 04ER11 (2016).
- [27] M. Sometani, M. Okamoto, T. Hatakeyama, Y. Iwahashi, M. Hayashi, D. Okamoto, H. Yano, S. Harada, Y. Yonezawa,

- and H. Okumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 04FA07 (2018).
- [28] M. Grieb, D. Peters, A. J. Bauer, P. Friedrichs, and H. Ryssel, *Mater. Sci. Forum*, **600-603**, 597 (2009).
- [29] J. Senzaki, A. Shimozato, and K. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 91 (2008).
- [30] J. Senzaki, A. Shimozato, K. Kojima, S. Harada, K. Ariyoshi, T. Kojima, Y. Tanaka, and H. Okumura, *Mater. Sci. Forum*, **778-780**, 521 (2014).
- [31] Y. Nishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 52 (1971).
- [32] Y. Nishi, T. Tanaka, and A. Ohwada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 85 (1972).
- [33] P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal, and R. R. Razouk, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5847 (1979).
- [34] E. H. Poindexter, P. J. Caplan, B. E. Deal, and R. R. Razouk, *J. Appl. Phys.*, **52**, 879 (1981).
- [35] P. M. Lenahan, and J. F. Conley, Jr., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**(4), 2134 (1998).
- [36] N.M. Johnson, D. K. Biegelsen, and M. D. Moyer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 390 (1982).
- [37] K. L. Brower, *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 970 (1989).
- [38] E.H. Poindexter, G.J. Gerardi, M.-E. Ruecket, P.J. Caplan, N.M. Johnson and D.K. Biegelsen, *J. Appl. Phys.*, **56**, 2844 (1984).
- [39] G. J. Gerardi, E. H. Poindexter, P. J. Caplan, and N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 348 (1986).
- [40] R. H. Silsbee, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1459 (1961).
- [41] F. J. Feigl, W. B. Fowler, and K.L. Yip, *Solid State Commun.*, **14**, 225 (1974).
- [42] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, M. Bassler, G. Pensl, M. J. Schulz, and C. I. Harris, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2141 (1996).
- [43] V. V. Afanas'ev, M. Bassler, G. Pensl, and M. Schulz, *Phys. Status Solidi A*, **162**, 321 (1997).
- [44] V. V. Afanas'ev, et al., *Material Science Forum*, **483-485**, 563 (2005).
- [45] Weijie Lu, C. Feldman, Y. Song, S. Dhar, W. E. Collins, W. C. Mitchel, J. R. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3495 (2004).
- [46] S. H. Choi, D. Wang, J. R. Williams, M. Park, W. Lu, S. Dhar, and L. C. Goldman, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 5411 (2007).
- [47] J. L. Cantin, H. J. von Bardeleben, Y. Shishkin, Y. Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 15502 (2004).
- [48] J. L. Cantin, H. J. von Bardeleben, Yue Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 092108 (2006).
- [49] C.J. Cochrane, P. M. Lehanan, and J. Lelis, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 023509 (2012).
- [50] C.J. Cochrane, P. M. Lehanan, and J. Lelis, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 193507 (2013).
- [51] S. Wang, S. Dhar, S. Wang, A. C. Ahyi, A. Franceschetti, J. R. Williams, L. C. Feldman, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 026101 (2007).
- [52] P. Deak, J. M. Knaup, T. Hornos, C. Thill, A. Gali, and T. Frauenheim, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40** 6242 (2007).
- [53] F. Devynck, A. Alkauskas, P. Broqvist, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B*, **83**, 195319 (2011).
- [54] K.C. Chang, N.T. Nuhfer, and L.M. Porter Q. Wahab, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2186 (2000).
- [55] K.-C. Chang, L. M. Porter, J. Bentley, C.-Y. Lu, and J. Cooper, *J. Appl. Phys.*, **95**, 8252 (2005).

- [56] K.-C. Chang, Y. Cao, L. M. J. Bentley, S. Dhar, L. C. Feldman, and J. R. Williams, *J. Appl. Phys.*, **97**, 104920 (2005).
- [57] E. Pippel, J. Woltersdorf, H. O. Olafsson, and O. Sveinbjornsson, *J. Appl. Phys.*, **97**, 034302 (2005).
- [58] T. Kimoto, Y. Kanzaki, M. Noborio, H. Kawano, and H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **3**, 1213 (2005).
- [59] T. Hatakeyama, H. Matsuhata, T. Suzuki, T. Shinohe, and H. Okumura, *Mater. Sci. Forum*, **679-680**, 330 (2011).
- [60] K. Hamada, A. Mikami, H. Naruoka, and K. Yamabe, *Surf. Sci. Nanotech.*, **15**, 109 (2017).
- [61] T. Kobayashi and T. Kimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 062101 (2017).
- [62] D. Mori, Y. Oyama, T. Hirose, T. Muro, and F. Matsui, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 201603 (2017).
- [63] K. Mrakami, S. Tanai, T. Okuda, J. Suda, T. Kimoto, and T. Umeda, *Mater. Sci. Forum*, **858**, 318 (2016).
- [64] T. Okuda, T. Kimoto, and J. Suda, *Appl. Phys. Express*, **6**, 121301 (2013).
- [65] K. Ueno, *Phys. stat. sol. (a)*, **162**, 299 (1997).
- [66] Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida, *J. Appl. Phys.*, **100**, 053710 (2006).
- [67] B. E. Deal, A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).
- [68] Y. Song, S. Dhar, L. C. Feldman, G. Chung, and J. R. Williams, *J. Appl. Phys.*, **95**, 4953 (2004).
- [69] D. Goto, and Y. Hijikata, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 225103 (2016)
- [70] S. Takamoto, T. Yamasaki, T. Ohno, A. Hatano, and S. Izumi, *J. Appl. Phys.*, **123**, 185303 (2018).
- [71] M. Okamoto, M. Iijima, K. Fukuda, and H. Okumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 046504 (2012).
- [72] S. Harada, M. Kato, T. Yatsuo, K. Fukuda, and K. Arai, *Mater. Sci. Forum*, **600-603**, 675 (2009).
- [73] H. Shiomi, H. kitai, M. Tsujiura, Y. Kikuchi, D. Nakata, S. Ono, K. Kojima, K. Fukuda, K. Sakamoto, K. Yamasaki, and H. Okumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 04ER19 (2016).
- [74] M. Yoshikawa, K. Inoue, H. Seki, Y. Nanen, M. Kato, T. Kimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 05612 (2013).
- [75] H. Hirai and K. Kita, *Appl. Phys. Express*, **8**, 021401 (2015).
- [76] T. Umeda, M. Okamoto, R. Kosugi, S. Harada, R. Arai, Y. Sato, T. Makino, and T. Ohshima, *ECS Trans.*, **58**, 55 (2013).
- [77] G. W. Kim, R. Arai, S. J. Ma, M. Okamoto, H. Yoshioka, S. Harada, T. Makino, T. Ohshima, and T. Umeda, *Mater. Sci. Forum*, **858**, 591 (2016).
- [78] T. Umeda, M. Okamoto, H. Yoshioka, G. W. Kim, S. Ma, R. Arai, T. Makino, T. Ohshima, and S. Harada, *ECS Trans.*, **80**, 147 (2017).

## 第2章 研究手法：電子スピン共鳴 (ESR)

### 2-1. 電子スピン共鳴の基本原理

電子スピン共鳴 (electron spin resonance: ESR) とは物質中の電子スピンを外部磁場と電磁波を使って検出する評価法である[1]-[4]。磁気的評価法あるいは分光法に分類される。評価対象は気相液相固相に限らず幅広く、有機分子のラジカル検出に使用されることが多い。半導体の評価に使用される場合には、結晶欠陥の微視的構造の同定で活躍する。過去には Si/SiO<sub>2</sub> 界面において P<sub>b</sub> 系欠陥の起源同定に大きく貢献し[5]-[8]、SiC バルク中の結晶欠陥同定にも多大な威力を発揮した[9]-[20]。そして、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面欠陥の評価にも使われており[21]、[22]、本研究でも起源同定に大いに役立つと期待できる。

以下に電子スピン共鳴の原理を説明する。まず、外部磁場中に置かれた電子スピンのハミルトニアンを導出する。スピン角運動量  $\mathbf{S}$  を有する電子スピンを磁気モーメント  $\boldsymbol{\mu}_S$  として扱うために、次の式で変換を行う。

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g\mu_B\mathbf{S} \quad (2-1)$$

$\mu_B$  はボーア磁子、 $g$  は比例定数で  $g$  値と呼ばれる。磁気モーメントが磁場  $\mathbf{B}$  の中に置かれているとき、磁気モーメントのエネルギー  $U$  は以下の式で表される。

$$U = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} \quad (2-2)$$

古典論ではエネルギー  $U$  は磁気モーメントと磁場の内積で表される連続的な値をとるが、量子論ではとびとびの値をとる。とびとびの値は、式(2-1)を式(2-2)に代入することで電子スピン演算子  $\mathbf{S}$  の量子数  $m_s$  で決まることがわかる。よって、ハミルトニアンは以下の式で表される。

$$\mathcal{H} = Sg\mu_B B \quad (2-3)$$

すると、量子数  $m_s$  を使ってエネルギーは

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

で表される。電子スピン 1 個、すなわち  $S=1/2$  の場合には、 $m_s = S, S-1, \dots, -S+1, -S$  より、

$$E = \pm \frac{1}{2} g\mu_B B \quad (2-5)$$

である。これは、外部磁場の印加によって  $m_s = \pm 1/2$  の縮退が解かれることを意味する。このような外部磁場による電子スピンのエネルギー分裂をゼーマン分裂、式(2-3)のハミルトニアンをハミルトニアンの電子ゼーマン項と呼ぶ。ゼーマン分裂の模式図を図 2-1 (a)に示した。ここで、準位間のエネルギー差を  $\Delta E$  とすると、

$$\Delta E = g\mu_B B \quad (2-6)$$

となる。これをゼーマンエネルギーと呼ぶ。また、ゼーマン分裂を定性的に説明すると、電子スピンの外部磁場中に置かれたとき、電子スピンの向き方向に対応して 2 値のエネルギーをとる、と表現できる。

外部磁場が印加されているとき、電子スピンは外部磁場を中心として歳差運動をしている。そこに電磁波が照射され、かつ歳差運動の角振動数と電磁波の振動磁場の周波数が一致するとき、電子スピンは電磁波のエネルギーを吸収して励起する。電子スピンの歳差運動と振動磁場の共鳴によって引き起こされるところが、電子スピン共鳴と呼ばれる所以である。この励起は図 1-2(b)に示すようなゼーマン分裂した準位間の遷移で、許容遷移  $\Delta m_s = 1$  に従う。このような遷移は単純に、「ESR によって電子スピンの反転する」と言い換えることができる。

また、以上の現象を単純に電子スピンの電磁波のエネルギーを吸収して遷移すると表現できるため、プラ

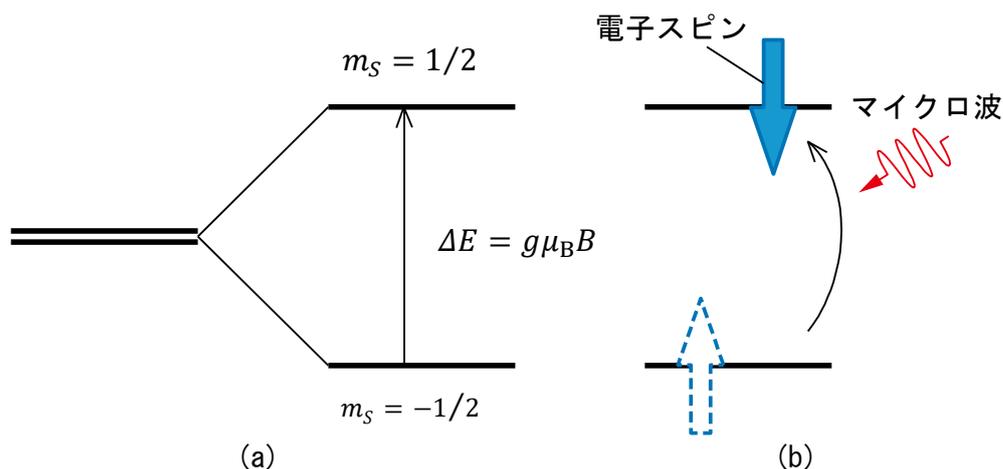


図 2-1 ESR の原理

(a)電子スピンの準位が外部磁場によってゼーマン分裂する様子。(b)電子スピンはマイクロ波のエネルギーを吸収して準位間遷移をする。

プランク定数  $h$  と電磁波周波数  $\nu$  を用いて、電子スピンの遷移条件は次の式で表される。

$$h\nu = g\mu_B B \quad (2-7)$$

この式は共鳴条件式と呼ばれ、共鳴が起きる磁場を特に共鳴磁場と呼ぶ。この式に従ってスピンの遷移が起こるのは、 $S \neq 0$  の場合に限る。なぜなら、電子スピが存在しない場合には当然遷移は起こらず、パウリの排他原理により遷移先にすでに電子スピが存在している場合にはスピンの遷移は起こらないからである。

以上が ESR の基本原理である。次に、ESR の測定手法と ESR スペクトルの特徴について説明する。式(2-7)の  $h$  と  $\mu_B$  は物理定数、 $g$  は電子スピに固有の値である。ゆえに、ESR スペクトルは電磁波の周波数  $\nu$  と外部磁場  $B$  によって決まる。ただし、ESR スペクトルは  $\nu$  を固定し、磁場を掃引することで得られる。なぜなら、ESR 信号は光学共振器（キャビティ）を用いて共振器の  $Q$  値の変化として検出されるからである。キャビティを用いると、内部で電磁波が共振して定常波を作る。このとき電磁波の周波数は固定されるため、ESR スペクトルの横軸は外部磁場の大きさとなるのである。

ESR 信号の出現位置（共鳴磁場）は電磁波の周波数、ひいては使用するキャビティに依存する。キャビティによく使われる周波数帯はマイクロ波の X-band（約 10 GHz）で、このときの共鳴磁場は約 330 mT である。X-band のほかには K-band（約 20 GHz）、Q-band（約 30 GHz）などが使用される。いずれもマイクロ波帯である。

マイクロ波をキャビティ内で共振させると、周波数を横軸、キャビティのインピーダンスを縦軸にとって、図 2-2 のような共振曲線（ $Q$  ディップ）が現れる。このとき共振器の  $Q$  値は次の式で表される。

$$Q = \Delta\nu/\nu_0 \quad (2-8)$$

ただし、 $\nu_0$  はキャビティに固有の共振周波数、 $\Delta\nu$  は図 2-2 のように定義される半値幅である。キャビティの  $Q$  値は一般的に  $10^3 \sim 10^4$  であるが、伝導度の高い試料を測定する場合には誘電損失が起こって  $Q$  値が下がる。

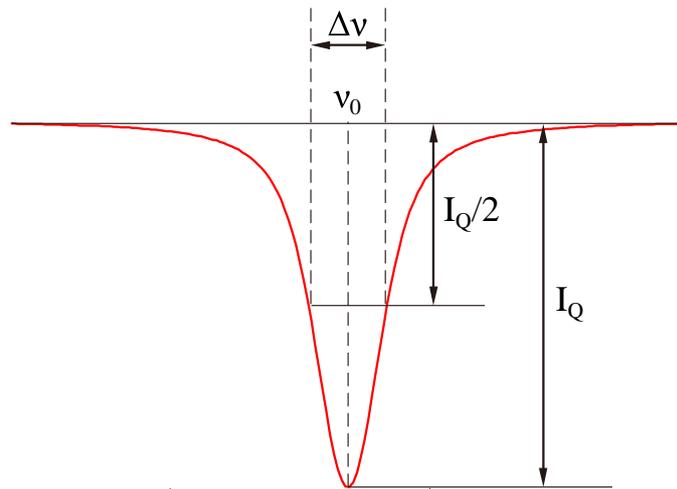


図 2-2 キャビティの Q ディップ

$\nu_0$  は共振周波数、 $\Delta\nu$  は Q ディップの半値幅である。半値幅は Q ディップの強度  $I_Q$  から求められる。

ほかにも Q 値に影響を与える要素はあるが、測定前にチューニングをしておけば測定中には変動しない。測定中には、電子スピンに関わる Q 値が変動する。この変動が ESR 信号として検出される。

ESR 信号の検出には、高感度検出と高い信号-ノイズ比 (S/N) を目的にロックイン検出を使う。通常の ESR では磁場変調で Q 値の変化をとらえる。変調周波数は 100 kHz にすることがほとんどである。ロックイン検出で得られる ESR 信号は、一般的な分光法で見られる吸収形ではなく、図 2-3 のような一次微分形となる。吸収形の場合には信号の頂点、一次微分形の場合にはベースラインと信号の交点が共鳴磁場となる。また、ロックイン検出は磁場変調に応じた変化（交流変化）を捨てるため、検出位相が合っていないと信号強度が著しく下がる。ロックイン検出で求めた信号を最大化するためには、標準試料を使って信号検出に適した位相を特定するか、90°遅れた位相も同時に検出する 2 相検出法を使う必要がある。

ESR は電子スピンを検出しているため、吸収形の信号の面積は試料中のスピンの個数に比例する。ゆえに、標準試料を用いて信号の面積を比較することで、電子スピンの定量が可能である。標準試料には液相の硫酸銅五水和物 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) が使用される。この物質は 1 分子あたり 1 つの電子スピンを有するため、質量から物質量を計算すれば試料中に含まれる電子スピンの個数  $N_{\text{spin},0}$  を求めることができる。実際の測定で得られる ESR 信号は一次微分形なので、これを 2 回積分すると吸収系の信号面積を得ることができる。また、ESR 信号強度はゼーマン分裂した電子スピンの準位の状態密度の差に比例する。状態密度の差は温度  $T$  に反比例するので、密度を求める際には信号強度を温度で規格化する必要がある。また、ロックイン検出の際には交流磁場を用いて信号を抽出するのだが、交流磁場の振幅（変調幅、modulation amplitude） $MA$  も信号強度を増大させる。最後に、信号強度はマイクロ波パワー  $MP$  の平方根に比例することが知られている。これらの要素も考慮すると、ある ESR 実験で検出した電子スピンの個数  $N_{\text{spin}}$  は次の式で表される。

$$N_{\text{spin}} = \frac{I}{I_0} \left( \frac{MR_0}{MP} \right)^{1/2} \frac{MA_0}{MA} \frac{T}{T_0} \times N_{\text{spin},0} \quad (2-9)$$

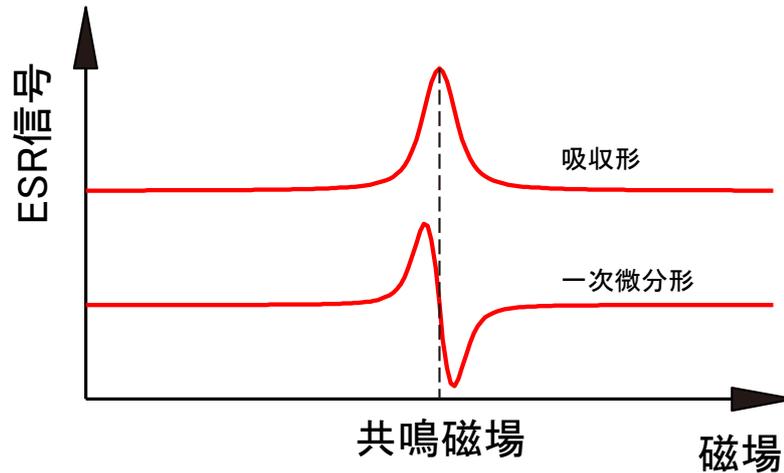


図 2-3 吸収形と一次微分形の ESR スペクトル

ただし、 $I$  は一次微分形 ESR 信号の 2 回積分値を意味する。下付きで 0 が付いている記号は標準試料を測定したときの条件を示す。

以上、ESR の基本原理と測定手法について簡単に述べた。次の節からは、ESR 信号から得られる情報である、 $g$  値や超微細結合定数について詳しく述べる。

## 2-2. $g$ 値

式(2-7)に表される共鳴条件には  $g$  値 (gyromagnetic factor) という因子が入っている。式(2-1)によると、 $g$  値とは電子スピンを磁気モーメントに変換するときの比例定数であった。 $g$  値はディラック方程式から導出される値で、量子電磁力学まで考慮すると 2 からわずかにずれた値をとる。その値は、自由電子の場合 2.00231930436183 (小数点以下 14 桁まで) であると実験で正確に求められている。解析には小数点 3~5 桁までがよく使われる。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 からさらにずれる。そのずれは欠陥の結晶対称性を反映して、外部磁場の印加方向に依存する。 $g$  値が外部磁場の印加方向によって値を変える時、 $g$  値は異方性を有すると言う。 $g$  値の異方性を考慮すると、式(2-3)のハミルトニアンは次のように変更される。

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} \quad (2-10)$$

ただし、 $\mathbf{g}$  はテンソル表記された  $g$  値である。スピンハミルトニアンと言ったとき、普通はテンソル表記されたこちらのハミルトニアンを指す。

$g$  テンソルは、任意の XYZ 座標系で外部磁場を決めると次のように表される。

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{XX} & g_{XY} & g_{XZ} \\ g_{YX} & g_{YY} & g_{YZ} \\ g_{ZX} & g_{ZY} & g_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (2-11)$$

このままでは解析が煩雑になるので、 $g$  テンソルを対角化して解析に用いるのが一般的である。ESR 実験において対角化は、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、 $g$  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  $g$  テンソルは次のように表される。

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_x & & \\ & g_y & \\ & & g_z \end{pmatrix} \quad (2-12)$$

SiC のような六方晶の ESR 実験では一般的に $[11\bar{2}0]$ を X 軸、 $[\bar{1}100]$ を Y 軸、 $[0001]$ を Z 軸に選び、主軸座標系  $xyz$  をオイラー角 $(\alpha, \beta, \gamma)$ で定義する。式(2-12)のように  $g$  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。

$$g = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_z^2 \cos^2 \theta} \quad (2-13)$$

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、 $g_z = g_{\parallel}$ かつ $g_x = g_y = g_{\perp}$ として次のように  $g$  テンソルを変形する。

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & & \\ & g_{\perp} & \\ & & g_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2-14)$$

また、式(2-13)は次のように変形される。

$$g = \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta} \quad (2-15)$$

式(2-13)および(2-15)を見ると、有効  $g$  値は  $\theta$  方向に  $90^\circ$ 周期を有することがわかる。ゆえに、 $xyz$  座標系において回転実験を  $\theta = 0^\circ$ から  $90^\circ$ まで行うことで、 $g$  テンソルの対角成分を得ることができる。ただし、欠陥の構造が回転対称でない場合には、 $\varphi$  を  $90^\circ$ 変えて回転実験 ( $z \rightarrow x$  と  $z \rightarrow y$ ) を行わなければ正確な  $g$  テンソルは得られない。

SiC のような六方晶結晶は $\langle 0001 \rangle$  ( $c$  軸) に対して 3 回回転対称である。ゆえに、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、必ず 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、信号位置に角度パターンが現れる。信号位置の角度依存性を角度マップと呼ぶこともある。 $g$  値が異方性となる様子を、 $P_{bc}$  センターを例に挙げて説明する[21],[22]。

$P_{bc}$  センターはポーラス SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に発生する界面炭素ダングリングボンドである。SiC 中の C 原子には、六方晶を反映して 7 通りのボンドが存在するため、 $P_{bc}$  も 7 通り出現する。そのうち一本は六方晶の  $c$  軸に平行である。 $c$  軸に平行なボンドに出現した  $P_{bc}$  センターを axial 型、平行でない他の 6 本を basal 型と呼んで区別することとする。このとき、axial 型は  $c$  軸を回転軸とした  $C_{3v}$  対称で、basal 型はダングリングボンドと  $c$  軸を含む面を鏡面とした  $C_{1h}$  対称である。ゆえに、axial 型  $P_{bc}$  の  $g$  テンソルは式(2-14)で表され、basal 型の  $g$  テンソルは式(2-12)で表される。先行研究によると、 $P_{bc}$  の  $g$  値は axial 型で $g_{\parallel} = 2.0023, g_{\perp} = 2.0032$ 、basal 型で $g_x = 2.0028, g_y = 2.0023, g_z = 2.0031$ である[21]。ただし、basal 型の主軸はオイラー角で $(0, 19.23^\circ, 0)$ と定義される。これらの  $g$  テンソルから得られた共鳴磁場の角度依存性を図 2-4(a)に示す。図を見ると、

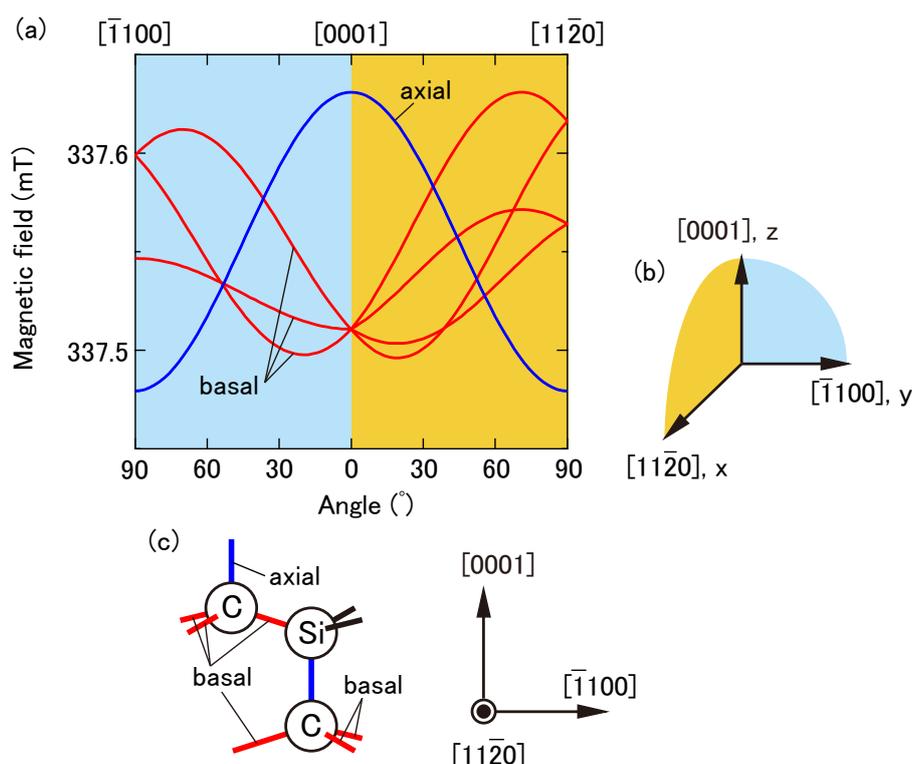


図 2-4 信号位置の磁場角度依存性例

(a)  $P_{bc}$  センターの axial 型 (青の実線) と basal 型 (赤の実線) の磁場角度依存性。横軸は  $[0001]$  と外部磁場のなす角である。  $[0001] \rightarrow [11\bar{2}0]$  の回転実験は橙色、  $[0001] \rightarrow [\bar{1}100]$  は水色の領域で表されている。(b) に回転方向の具体例を示した。シミュレーションはマイクロ波周波数を 9.462 GHz に設定し、EPR-NMR (2-6-2 項で説明) を用いて行った。(c) SiC 結晶の一部を  $[11\bar{2}0]$  方向から見たときの断面図。axial と basal は(a)の角度依存性に対応している。

axial 型  $P_{bc}$  の場合には、 $z$  方向から  $x$  方向 ( $[0001] \rightarrow [11\bar{2}0]$ )、 $y$  方向 ( $[0001] \rightarrow [\bar{1}100]$ ) のどちらの方向へ回転実験を行っても角度依存性が等しい ( $g_x = g_y$ ) ことがわかる。一方  $C_{1h}$  対称の basal 型では、 $g_x \neq g_y$  であるため、回転方向によって角度依存性が異なる。また、図 2-4(c) に示すように basal 型  $P_{bc}$  は SiC 結晶中の 6 通りの C 原子ボンドに出現するため、6 本の信号が出現する。図 2-4(a) の角度依存性に 6 本すべてが現れないのは、磁場の回転方向に対して等価なボンドは全く同じ磁場角度依存性を見せるからである。たとえば、 $\theta = 0^\circ$  では外部磁場と 6 本の basal 型  $P_{bc}$  とのなす角はすべて等しいので、1 本に集約している。

$g$  値の異方性はスピン-軌道相互作用によって生じるものであった。スピン-軌道相互作用は一般的に原子番号と軌道角量子数が大きいほど大きくなる傾向にある。したがって、 $g$  値の異方性からは電子スピンの局在している原子の種類を推測することができる。たとえば、炭素空孔 ( $V_C$ ) とシリコン空孔 ( $V_{Si}$ ) は同じ空孔でこそあれ、電子スピンの局在している原子がそれぞれ Si と C 原子である点で異なる。 $V_C$  の  $g$  値は角度に応じて 2.002 ~ 2.005 の異方的な値をとるが[13]-[15]、 $V_{Si}$  の  $g$  値は角度によらず等方的である[17]-[19]。Si の方が C よりも原子番号が大きいため  $V_C$  で異方性が生じているのである。したがって、SiC においては  $g$  値

の異方性が強ければ Si 関連の欠陥、異方性が小さい、あるいは等方的であれば C 関連の欠陥であると推測できる。

以上 ESR 測定では、外部磁場を結晶軸に対して回転させることで欠陥の対称性を知ることができ、その異方性の大きさから欠陥に関連する原子が Si か C か判別することができる。ただし、これだけでは欠陥の微視的構造の同定には至らない。同定には次に紹介する超微細構造や微細構造を求めることが重要である。特に、超微細構造を示す A テンソルを決定できれば、欠陥の同定を完璧に行うことができる。

### 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、近くに別の磁気モーメント、たとえば電子スピンや核スピンのあれば相互作用を起こす。本節では核スピンによる相互作用である、超微細相互作用について説明する。超微細相互作用は、原子核の種類とそこに局在する電子の波動関数を包括しているため、欠陥同定に必要不可欠な要素である。

電子スピンの近くに核スピンの存在し、磁氣的相互作用が生じる場合、式(2-10)のハミルトニアンに次の項が追加される。

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (2-16)$$

ただし、 $\mathbf{A}$  は超微細結合定数あるいは A テンソル、 $\mathbf{I}$  は核スピン演算子である。超微細相互作用に関わるハミルトニアンは式(2-10)のゼーマン項と区別して超微細項と呼ぶ。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の準位はさらに分裂する。 $S = 1/2$  かつ  $I = 1/2$  の場合を図 2-5 に示す。電子スピンの量子数  $m_s = \pm 1/2$  と核スピンの量子数  $m_I = \pm 1/2$  に対応して 4 つの準位が形成されている。このような超微細相互作用による準位の分裂を、超微細分裂あるいは超微細構造と呼ぶ。4 つある準位のうち、マイクロ波との共鳴によって電子スピンの遷移するのは許容遷移  $\Delta m_s = 1$  のみである。したがって、 $I = 1/2$  の場合には式(2-6)のゼーマンエネルギーは次のように修正される。

$$\Delta E = \mu_B g B \pm m_I A = \mu_B g B \pm \frac{1}{2} A \quad (2-17)$$

あるいは、共鳴磁場に注目すると、

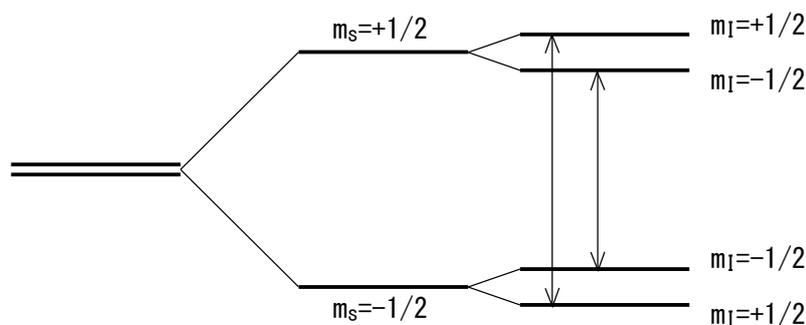


図 2-5 超微細相互作用による電子スピンの準位分裂

図 2-1(a)に超微細相互作用を追加した。 $I = 1/2$  の場合。矢印は電子スピンの許容遷移を表している。

$$B' = B \pm \frac{1}{2} \frac{A}{\mu_B g} \quad (2-18)$$

である。 $B'$ は超微細相互作用がある場合の共鳴磁場で、 $B$ はゼーマン項のみを考えた場合の共鳴磁場である。この式によれば、核スピン  $I = 1/2$  に由来する超微細相互作用が生じると、信号は2本に分裂する。2本の信号の共鳴磁場の差をとると、信号の分裂幅は  $A/\mu_B g$  であり、マイクロ波の周波数に寄らないことがわかる。ゆえに、ESR 信号の角度依存性は図 2-4 のように、 $g$  値ではなく共鳴磁場で求めた方が解析しやすい。その場合には、 $A/\mu_B g$  (mT) を超微細結合定数として扱う。

上で述べた超微細相互作用は  $I = 1/2$  の場合である。半導体プロセスでよく使われる  $I = 1/2$  の核スピンを有する原子には  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{29}\text{Si}$ 、 $^{31}\text{P}$  などが挙げられる。また、 $I = 1/2$  以外の原子としては、 $I = 1$  である  $^{14}\text{N}$  もよく使用される。核スピン  $I$  に対して  $m_I$  は  $m_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I$  の値をとるので、 $I = 1$  の場合、 $m_I = +1, 0, -1$  に対応して合計6つ(3対)の準位が生じる。ゆえに、信号の本数は3本となる。その様子を図 2-6 (a) に示した。これを一般化すると、核スピン  $I$  による超微細相互作用を受けると、ESR 信号は  $2I+1$  本に分裂すると説明できる。

また、核スピンを有する原子が複数ある場合には、分裂した準位がまたさらに分裂し、信号の本数も増える。このとき、式(2-16)のハミルトニアンは次のように書き換えられる。

$$\mathcal{H} = \sum_k \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_k \cdot \mathbf{I}_k \quad (2-19)$$

ただし、 $k$  というラベルが貼られた核スピンのスピン演算子を  $\mathbf{I}_k$ 、 $\mathbf{A}$  テンソルを  $\mathbf{A}_k$  とした。このとき、電子スピンの遷移は、核スピンの遷移と同様に  $\Delta m_{I_k} = 0$  の条件で生じる。たとえば、 $A_1 = A_2$  である2つの等価な核スピン  $I_1, I_2$  を考える。電子スピンが遷移するとき、そのエネルギー差は次の式で表される。

$$\Delta E = g\mu_B B + A_1(m_{I_1} + m_{I_2}) \quad (2-20)$$

$I_1 = I_2 = 1/2$  だとすれば、 $\Delta E$  のとりうる場合の数は4通りだが、そのうち  $m_{I_1} + m_{I_2} = 0$  となる組み合わせは2通りある。したがって、ESR 信号は4本の等強度な信号ではなく、強度比 1:2:1 の3本の超微細分裂信号と

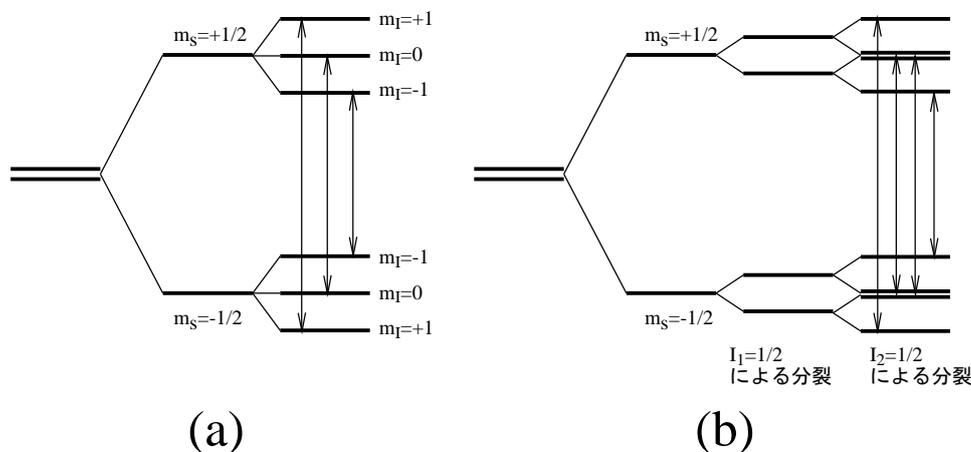


図 2-6 (a) $I=1$  核スピンによる超微細相互作用と(b) $I=1/2$  核スピンの2個ある場合の超微細相互作用  
矢印は電子スピンの許容遷移を表している。

して出現する。その様子を図 2-6(b)に示した。等価な核スピン  $I=1/2$  が 3 個ある場合の超微細分裂信号の強度比は 1:3:3:1、4 個の場合は 1:4:6:4:1 であり、信号の本数と強度比はパスカルの三角形に従う。ただし、あくまで分裂信号であるので、分裂した分だけ各々の信号強度は小さくなる。これを一般化すると、等価な  $n$  個の核スピン  $I$  由来の超微細相互作用を受けるとき、ESR 信号は  $2nI+1$  本に分裂すると説明できる。

また、核スピンを有している同位体の自然存在比が 100%でない場合には、ESR 信号の本数は  $2nI+1$  本に一致しない。たとえば、 $^{29}\text{Si}$  や  $^{13}\text{C}$  は  $I=1/2$  の核スピンを有する原子なので、ESR 信号は 2 本に分裂する。しかし、これらの同位体の自然存在比はそれぞれ 4.67%、1.11%なので、信号のすべてが分裂するわけではない。Si を例にとると、 $^{28}\text{Si}$  ( $I=0$ 、自然存在比 95.3%) を起源とする信号を中心として、両脇に  $^{29}\text{Si}$  ( $I=1/2$ 、自然存在比 4.67%) を起源とした小さな超微細分裂信号 2 本が出現する。これらの信号の強度比は 2.3 : 95.3 : 2.3 である ( $2.3=4.67/2$ )。  $^{13}\text{C}$  に起因する超微細分裂信号の強度比はさらに小さく、0.55 : 98.9 : 0.55 である。 $^{29}\text{Si}$  および  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号例を図 2-7 に示す。このように、超微細分裂信号の強度比と分裂本数より、電子スピンの局在している原子の種類を決定することが可能になる。ただし、SiC の結晶欠陥には Si か C 関連の欠陥が多いため、同定には  $^{29}\text{Si}$  や  $^{13}\text{C}$  など小さな超微細分裂信号の検出が必須である。

超微細分裂信号の検出に成功したのちは、超微細分裂信号の角度依存性を求める。超微細結合定数  $\mathbf{A}$  は  $g$  値同様、テンソル量で表され、主軸座標系をうまく選ぶと次の式のように対角成分のみで表せる。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_x & & \\ & A_y & \\ & & A_z \end{pmatrix} \quad (2-21)$$

また、 $\mathbf{A}$  テンソルは波動関数分布を反映しているため、波動関数分布の対称性が高いときには、 $g$  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。

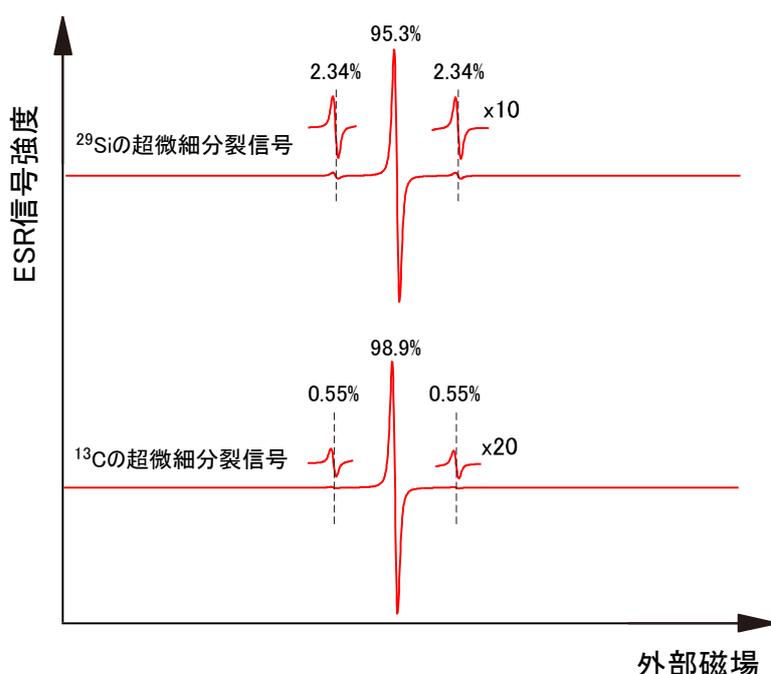


図 2-7  $^{29}\text{Si}$  と  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & & \\ & A_{\perp} & \\ & & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2-22)$$

A テンソルが式(2-22)で表されるのは、波動関数が  $s$  軌道と  $p_z$  軌道あるいは  $d_z$  軌道の線型結合のみで与えられる場合である。一方、波動関数に  $p_z$  だけではなく、 $p_x$  や  $p_y$  など混ざっている場合（波動関数が  $x$  方向か  $y$  方向のどちらかに偏って広がっている場合）には、 $A_x \neq A_y$  となるので A テンソルは式(2-21)で表される。SiC に関していえば、欠陥の対称性が  $C_{3v}$  のときには式(2-22)を、 $C_{1h}$  のときには式(2-21)をそれぞれ用いる。以下に、波動関数が  $s$  軌道と  $p_z$  軌道の線型結合のみで与えられる場合に、式(2-22)の A テンソルを用いる理由を説明する。

超微細相互作用は、核スピンと  $s$  軌道の電子スピン間の相互作用からなる等方性項と、核スピンと  $p$  軌道・ $d$  軌道の電子スピン間の相互作用からなる異方性項の和で表される。等方性項と異方性項は超微細分裂幅の角度依存性に反映される。すなわち、ある核スピンに局在する電子スピンの密度（ $s$  軌道と  $p$  軌道の合計）が大きいほど分裂幅は大きくなり、かつ異方性項の寄与が大きい（ $p$  軌道に強く局在している場合）ほど分裂幅の角度依存性は大きくなる。ゆえに、超微細分裂信号の角度依存性から A テンソルを求め、波動関数の  $s$  軌道と  $p$  軌道の局在率を定量することができれば、電子スピンの波動関数を決定することができる。また、各項の大きさは各相互作用の大きさに対応しているので、原子核に局在する電子スピンの密度や軌道混成比も知ることができる。今回は、SiC 中の欠陥起源同定にとって重要な  $s$  軌道と  $p$  軌道の電子の超微細相互作用について説明する。

まず、異方性項（ $p$  軌道の電子スピンと核スピンの超微細相互作用）について説明する。波動関数の  $p$  軌道は図 2-8(a)(b)の黄色の領域で示されるような空間分布をしている。まず、外部磁場が  $p$  軌道と平行な方向に印加されている場合を考える。核磁気モーメントは外部磁場と同じ方向か逆方向を向くため、核スピンが作る局所磁場と  $p$  軌道の関係は図 2-8(a)のようになる。このとき、核スピンから出る磁力線は  $p$  軌道の中で最も密になる。ゆえに、電子スピンは核スピンによる局所磁場の影響を最も強く受け、超微細相互作用は最大

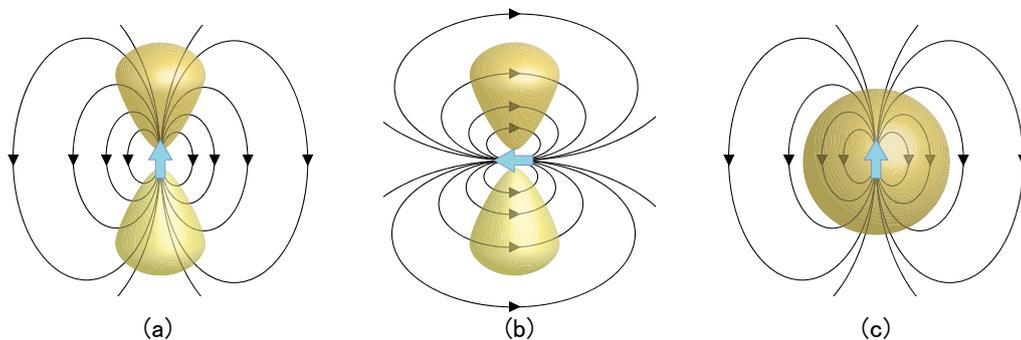


図 2-8 超微細相互作用が角度依存性を有する理由

水色の矢印は核スピンの磁気モーメントで、矢印付きの実線は核磁気モーメントが作る磁力線を示す。黄色の領域は原子核に局在する波動関数を示している。(a)と(b)で  $p$  軌道、(c)で  $s$  軌道の場合を表している。(a)と(b)ではそれぞれ、核磁気モーメントが  $p$  軌道に対して平行と垂直になっている。

となる。超微細相互作用が大きいと超微細分裂も大きくなるため、超微細分裂信号の分裂幅が最大になると言い換えてもよい。次に、外部磁場を  $p$  軌道の垂直方向へ倒していくと、 $p$  軌道と外部磁場のなす角度が  $54.7^\circ$  で双極子磁場はゼロになる。これは双極子磁場が因数に  $(1 - 3\cos^2\theta)$  を含むことによる。ただし、このときの  $\theta$  は核磁気モーメントと任意の空間ベクトルのなす角度を示す。 $\theta = 54.7^\circ$  からさらに外部磁場を倒すと再び超微細相互作用が生じ始める。ただし超微細結合定数の符号は反転している。このまま外部磁場を  $p$  軌道に垂直になるまで倒し続けると、核スピンモーメントも  $p$  軌道と垂直になる。その様子を図 2-8(b) に示す。このとき、磁力線の最も疎な部分が  $p$  軌道と重なるようになるため、超微細相互作用は最小 (=超微細分裂信号の分裂幅が最小) となる。以上をまとめると、外部磁場が  $p$  軌道に平行な時に超微細相互作用が最も大きく、垂直な時に超微細相互作用が最も小さくなる。

次に、等方性項 ( $s$  軌道電子スピンと核スピンの超微細相互作用) について説明する。 $s$  軌道の波動関数は図 2-8(c) に示すように球状であるため、外部磁場の印加方向によらず超微細相互作用の大きさは一定である。ただし、 $s$  軌道の電子は原子核の位置にまで広がっているため、その相互作用の大きさは  $p$  軌道と比べて非常に大きい。

以上、 $p$  軌道と  $s$  軌道それぞれの電子スピンの超微細相互作用について説明した。等方性項と異方性項をそれぞれ  $A_{iso}$ 、 $A_{aniso}$  と表記すると、超微細結合定数は次の式で表される。

$$A = A_{iso} + A_{aniso}(3\cos^2\theta - 1) \quad (2-23)$$

ただし、 $\theta$  は  $p$  軌道と磁場のなす角である。異方性項にかかる  $(3\cos^2\theta - 1)$  は核磁気モーメントが作る双極子磁場に由来している。ゆえに、異方性項を双極子項と呼ぶこともある。 $\theta = 0^\circ$  および  $90^\circ$  の時の超微細結合定数  $A_{\parallel}$  と  $A_{\perp}$  は次の式で表される。

$$A_{\parallel} = A_{iso} + 2A_{aniso} \quad (2-24)$$

$$A_{\perp} = A_{iso} - A_{aniso} \quad (2-25)$$

欠陥の対称性が  $C_{3v}$  の場合には、波動関数は回転対称になって式(2-22)の  $A$  テンソルで表される。axial 型  $P_{bc}$  センターの  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号を例として、超微細分裂信号の角度依存性を図 2-9 に示す。使用した超微細結合定数は、 $A_{\parallel} = 7.81 \text{ mT}$ 、 $A_{\perp} = 3.74 \text{ mT}$  である[21]。図を見ると、 $\theta = 0^\circ$  で分裂は最大になり、 $\theta = 90^\circ$  で最小となっていることがわかる。 $p$  軌道の寄与が大きいほど分裂値の最大最小の差は大きくなり、寄与が小さいほど角度依存性は等方的になり、寄与がゼロになると図中に破線で表した角度依存性に一致する。

欠陥が  $C_{3v}$  対称の場合、 $A$  テンソルの  $z$  軸は  $g$  テンソルと同様に  $\text{SiC}$  の  $c$  軸に一致するので、 $A$  テンソルを求めるためには外部磁場を  $c$  軸から  $90^\circ$  だけ回転実験すればよい。一方、波動関数に  $p_z$  だけではなく、 $p_x$  や  $p_y$  も混ざっている場合 (波動関数が  $x$  方向か  $y$  方向のどちらかに偏って広がっている場合) には  $A_x \neq A_y$  となり、 $A$  テンソルは式(2-21)で表される。この場合には、やはり 2 方向へ回転実験を行う必要がある。

超微細結合定数は、等方性項  $A_{iso}$  と異方性項  $A_{aniso}$  の和で表された。これらの値はそれぞれに局在する電子密度に比例するので、実験値と理論値を比較することで  $s$  軌道、 $p$  軌道の電子密度 (局在率) を得られる。電子密度を求めるためには、等方性項と異方性項の実験値を  $a$ 、 $b$  とし、式(2-23)と式(2-24)を次のように変形する。

$$a = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3 \quad (2-26)$$

$$b = (A_{\parallel} - A_{\perp})/3 \quad (2-27)$$

この式中の  $A_{\parallel}$  と  $A_{\perp}$  は実験から得られた超微細結合定数である。 $A_x \neq A_y$  の場合には、 $A_{\perp} = (A_x + A_y)/2$  とし

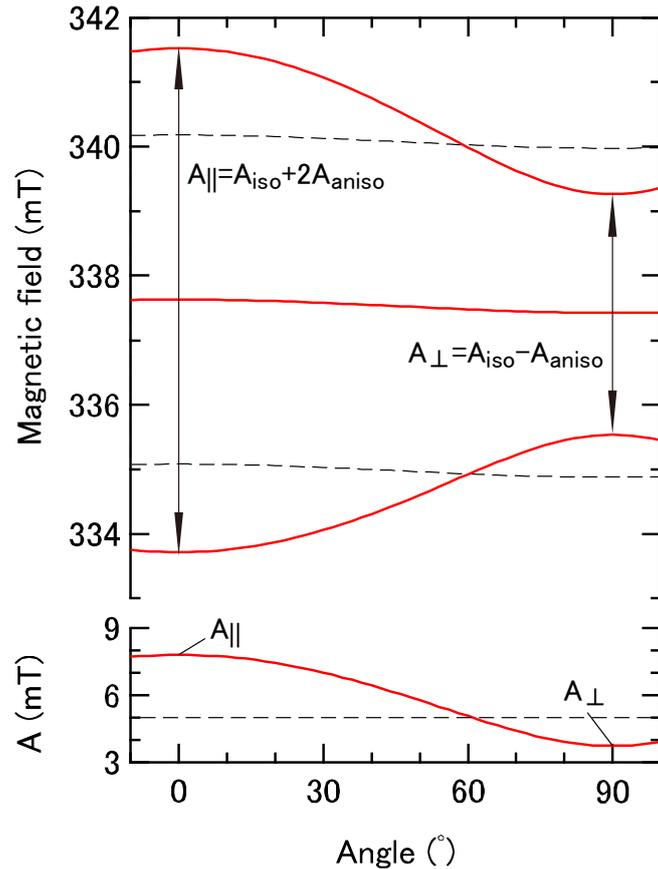


図 2-9 超微細分裂信号の角度依存性例[21]

上段に Ref.22 の A テンソルから作成した axial 型  $P_{bc}$  センターの  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の角度依存性を示す。3 本の赤い実線のうち中心の 1 本は図 2-4 で示したゼーマン分裂由来の信号、残りの 2 本は超微細分裂信号の共鳴磁場を示す。下段には超微細分裂値の角度依存性を示した。破線は超微細結合定数の等方性項の成分を意味する。

計算する。ただし、 $A_x$  と  $A_y$  の値が近い場合に限る。そして、超微細結合定数の理論値を  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $s$  軌道と  $p$  軌道の電子密度をそれぞれ  $\eta^2\alpha^2$  と  $\eta^2\beta^2$  とすると、

$$\eta^2\alpha^2 = a/a_0 \quad (2-28)$$

$$\eta^2\beta^2 = b/b_0 \quad (2-29)$$

となる。 $\alpha$  と  $\beta$  には  $\alpha^2 + \beta^2 = 100\%$  の関係があり、 $\eta^2$  は原子核に局在する電子密度の総量を示す。合計で 50% の電子スピンを補足できれば欠陥の同定は可能である。SiC の加工プロセスでよく使われる核スピンの超微細結合定数の理論値を表 2-1 に示す。

ESR から得られる波動関数分布は第一原理計算によるシミュレーションと非常に相性がよく、A テンソルの実験値と第一原理計算から得られた値を比較することで欠陥の同定は完全なものとなる[9]-[20]。

また、欠陥がダングリングボンドである場合には、 $\eta^2\alpha^2$  と  $\eta^2\beta^2$  から以下の式を用いて  $p$  軌道とバックボンドのなす角度  $\xi$  (図 2-10) を求めることができる。

表 2-1 主な核スピンの超微細相互作用に関わるパラメータ[3]

核種	自然存在比 (%)	核スピン	軌道	$a_0$ (mT)	$b_0$ (mT)
$^1\text{H}$	100	1/2	1s	50.7	--
$^{13}\text{C}$	1.11	1/2	2s, 2p	134.8	3.83
$^{14}\text{N}$	100	1	3s, 3p	64.6	1.98
$^{29}\text{Si}$	2.34	1/2	3s, 3p	163.9	4.07
$^{31}\text{P}$	100	1/2	3s, 3p	474.8	13.1

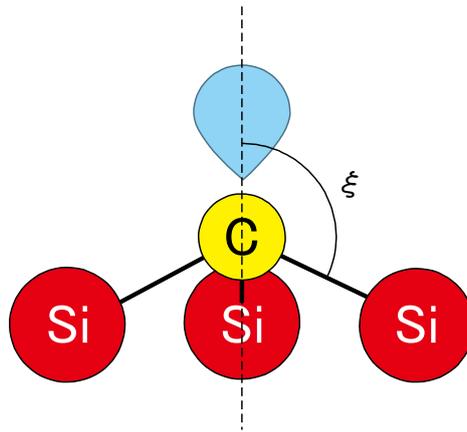


図 2-10 ダングリングボンドとバックボンドのなす角度

図は  $P_{bc}$  の場合

$$\tan \xi = -\sqrt{2\left(1 + \frac{\eta^2 \beta^2}{\eta^2 \alpha^2}\right)} \quad (2-30)$$

以上、超微細相互作用を求めることで原子の種類と波動関数を決定することができ、結晶欠陥の構造を具体的に同定することができる。超微細分裂信号の検出こそが ESR による欠陥同定の核と言える。

#### 2-4. 微細相互作用 (fine interaction)

超微細相互作用は電子スピンと核スピンの磁氣的相互作用であった。本項では、電子スピン同士の磁氣的相互作用である、微細相互作用について説明する。2つの相互作用の違いは相互作用の大きさに現れる。すなわち、電子スピンと核スピンとでは、電子スピンの作る局所磁場の方が大きな作用をもたらす。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。

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、A テンソルを微細結合

定数である  $D$  テンソル  $\mathbf{D}$  に変更することで得られる。

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2-31)$$

ただし、 $S \geq 1$  である。このハミルトニアンは微細項と呼ばれる。スピン  $S_1$  と  $S_2$  が合成された  $S = 1$  の場合を考えると、 $m_{S_1} = \pm 1, 0$  より電子スピンは図 2-11 のように 3 つの準位に分裂する。スピンの遷移は  $\Delta m_S = 1$  に従うので、ゼーマンエネルギーは次の式で表される。

$$\Delta E = g\mu_B B \pm D \quad (2-32)$$

共鳴磁場に注目すると、

$$B'' = B \pm \frac{D}{\mu_B g} \quad (2-33)$$

となる。ゆえに、超微細相互作用と同様に ESR 信号の分裂が生じる。共鳴磁場の差をとって、微細相互作用による分裂値は  $2D/\mu_B g$  と求められる。

微細分裂の分裂幅は超微細分裂と同様に磁場の印加方向に依存して変化する。 $D$  テンソルも主軸座標を選ぶことによって次のように対角化できる。

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_x & & \\ & D_y & \\ & & D_z \end{pmatrix} \quad (2-34)$$

$D$  テンソルの主軸は、 $S = 1$  の場合には 2 つの電子スピンを結ぶ空間ベクトル  $\mathbf{r}$  に平行な方向を  $z$  軸にとる。これは、2 つの磁気双極子の磁気モーメントと空間ベクトル  $\mathbf{r}$  が平行になったときに磁気的エネルギーが最大になることから理解できる。また、双極子磁場中における電子スピンを考えているので、超微細結合定数の異方性項と同様に、 $i = x, y, z$  として  $D_i$  は  $(1 - 3l_i^2)$  を含む。ただし、 $l_i$  は  $i$  の方向余弦である。ゆえに、 $D$  テンソルの主値には次の関係がある。

$$\text{Tr}[\mathbf{D}] = 0 \quad (2-35)$$

つまり、 $D$  テンソルの主値は従属であるので、独立な 2 つの変数で表すことができる。2 つの変数を  $D$ 、 $E$  と

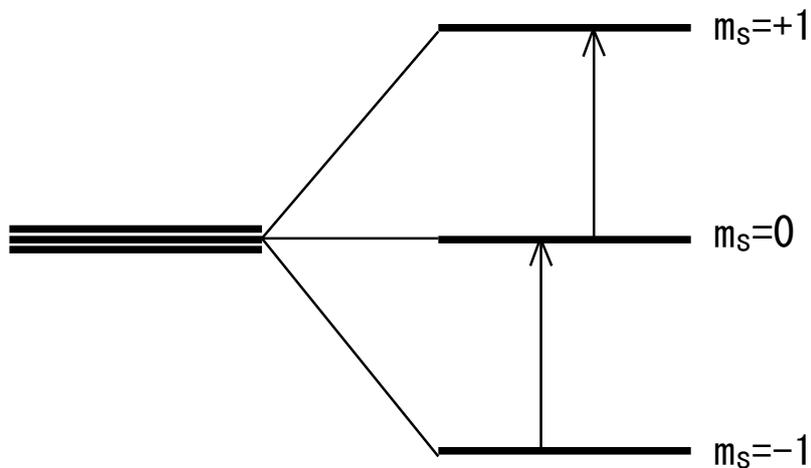


図 2-11 微細分裂相互作用による電子スピンの準位分裂

すると、式(2-34)の D テンソルは次のように書き換えられる。

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mp \left( \frac{1}{3} D + E \right) & & \\ & \mp \left( \frac{1}{3} D - E \right) & \\ & & \pm \frac{2}{3} D \end{pmatrix} \quad (2-36)$$

今までのテンソルの議論より、欠陥の構造が  $C_{3v}$  対称の場合には  $E=0$  であることがわかる ( $D_x = D_y$ )。一方、 $C_{1h}$  対称の場合には  $E \neq 0$  となる。ゆえに、 $D$  は欠陥構造の軸対称性に、 $E$  は斜方対称性にそれぞれ関係する。欠陥が  $C_{3v}$  対称の場合には、 $\mathbf{r}$  と外部磁場のなす角度を  $\theta$  として微細結合定数は  $(1 - 3\cos^2\theta)$  に比例する。ただし、微細結合定数に等方性項はないため  $\theta = 54.7^\circ$  で相互作用は消失し、信号は一本に集約する。SiC 中の divacancy P6b/P7b について[16]、微細分裂信号の角度依存性を図 2-12 に示す。P6b は SiC の  $hh$  サイト、P7b は  $hk$  サイトを占める空孔である。P6b と P7b の  $g$  値と D テンソルには、それぞれ  $g = 2.006$ ,  $D = 43.6$  mT,  $E = 0$  と、 $g = 2.003$ ,  $D = 40.8$  mT,  $E = 1.0$  mT を用いた[16]。図より、分裂幅が 80 mT 以上と、 $P_{bc}$  で見せた超微細分裂幅（最大で約 8.0 mT）と比べると非常に大きな分裂が生じていることがわかる。また、P6b の微細分裂信号の角度依存性では  $\theta = 54.7^\circ$  で信号が一本に集約する（微細相互作用がゼロになる）のが観察できる。一方、P7b は 12 本の信号で構成されている。これは 2-2 項でも説明したように、欠陥が占めるサイトが 6 通りあることに起因している。すなわち、6 本の信号それぞれが 2 本に分裂して 12 本現れるのである。

微細結合定数からは、電子スピン間の距離を求めることができる。スピン同士の距離からは欠陥の大きさがわかる。まず、 $D$  と  $E$  の成分を書き下すと、次のようになる。

$$D = \frac{3}{2} D_z = \frac{3}{2} \frac{\mu_0}{8\pi} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{1 - 3l_z^2}{r^3} \right\rangle \quad (2-37)$$

$$E = \frac{1}{2} (D_x - D_y) = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0}{8\pi} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{3l_x^2 - 3l_y^2}{r^3} \right\rangle \quad (2-38)$$

ただし、 $\mu_0$  は真空の透磁率である。ここで、外部磁場を  $\mathbf{r}$  と同じ方向に向けると、 $E=0$  となり、 $D$  は次のように変更される。

$$D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3}{2} g^2 \mu_B^2 \frac{1}{r^3} \quad (2-39)$$

電子の広がりを無視した点双極子近似で微細相互作用を考えると、式(2-37)の  $r$  は電子スピン間の距離を表す。検出した ESR 信号から  $g$  値を求めて、その他の定数を代入すると電子スピン間の距離が得られる。 $r$  を nm 単位で表すと、

$$\left| \frac{D}{g\mu_B} \right| = 1.391 \frac{g}{r^3} \quad (2-40)$$

$$r = \left( 1.391 \frac{g}{|D/g\mu_B|} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-41)$$

である。この式を用いて P6b と P7b のスピン間距離を求めると、それぞれ 0.40 nm と 0.41 nm である。

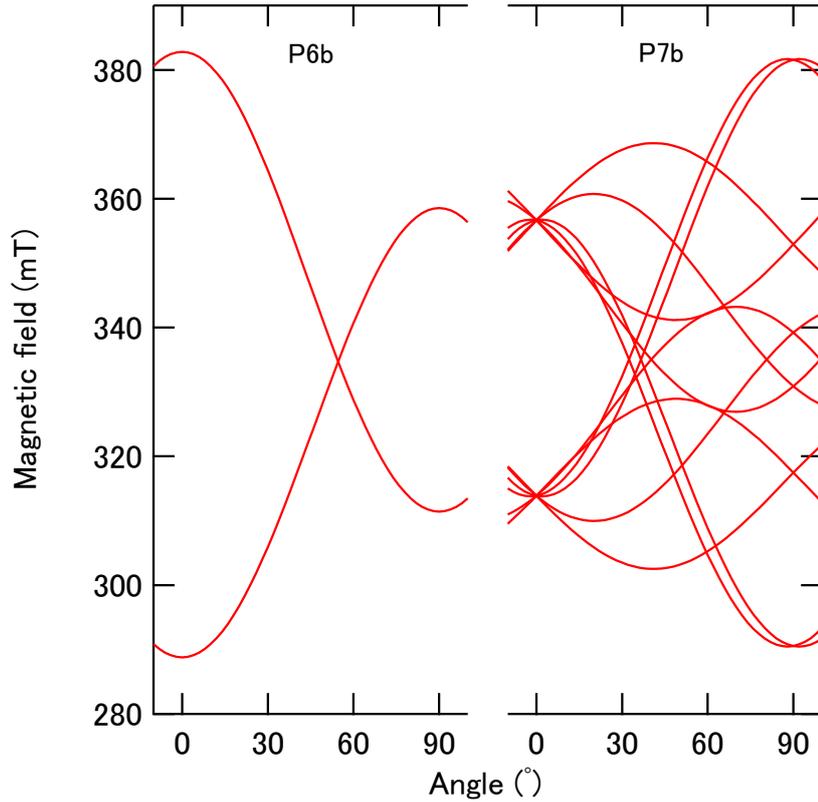


図 2-12 微細分裂信号の角度依存性の例[16]

Ref.16 の D テンソルから作成した divacancy, P6b/P7b の微細分裂信号の角度依存性を示す。

以上、ESR に関わる主なハミルトニアンをまとめると、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Ze} + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_{SS} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \sum_k \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_k \cdot \mathbf{I}_k + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2-42)$$

となる。ただし、 $\mathcal{H}_{Ze}$  はゼーマン項、 $\mathcal{H}_{hf}$  は超微細項、 $\mathcal{H}_{SS}$  は微細項である。 $S = 1/2$  かつ  $I = 0$  であればゼーマン項のみを扱う。そして、 $I \neq 0$  のときには超微細相互作用項を、 $S \geq 1$  のときには微細相互作用項を含めて扱う。この中で欠陥の同定に最も重要な項は超微細分裂項である。

## 2-5. 電流検出型電子スピン共鳴 (EDMR)

ESR 測定では試料全体にマイクロ波が照射されるため、界面や表面など、試料の領域を選んで測定するには工夫が必要となる。たとえば、酸化やエッチングなどの処理前後で ESR スペクトルの差分をとる、できるだけバルク部分を薄く削って試料を積むことで界面・表面を増やす、などが挙げられる。また、検出限界はスピン  $10^{10}$  個程度であるため、欠陥が低密度である場合には電子線やガンマ線照射などで欠陥を発生させた

り、できるだけ体積の大きな試料を用いたりといった工夫も必要である。しかし、評価したい領域を選択的に検出できない、感度が足りないといった問題は、電流検出型 ESR (electrically detected magnetic resonance: EDMR) を使えば同時に解決することができる。EDMR は試料に電流を流した状態で ESR を起こすことによって、ESR を電流変化として検出するという測定手法である。つまり、界面に流れる電流を ESR で変化させれば選択的に界面欠陥を評価することが可能となる。また、電氣的評価法は一般的に感度が高いため、欠陥の総数が少ない、微小なデバイスでも評価することができるという長所も有する。そればかりか、欠陥がデバイスの電気特性に与える影響についても考察することが可能である。まずは EDMR の原理を示す。

### 2-5-1. EDMR の原理

EDMR の原理は Read Shockley モデル[23]やドナー-アクセプタペアの再結合モデルなど様々なものが提案されているが、ひとつの原理に統一されていない。しかし、いずれにしても伝導電子が ESR に誘起されて欠陥の電子スピンと再結合するという点では共通している。このような電流の ESR 変化を spin dependent recombination (SDR) と呼ぶ。また、ESR に誘起されて極薄膜内の欠陥と再結合し、トンネル電流を発生させる spin dependent tunneling (SDT) もある[26],[27]。MOS 界面における EDMR は SDR で説明できる。以下にその原理を紹介する。

まず、図 2-13 のようにギャップ中に 1 電子占有状態の欠陥準位が存在し、伝導帯下端を自由電子が流れている状態を考える。ここに外部磁場が印加されると、自由電子のスピンと欠陥のスピンとの向きが平行になる。パウリの排他則によると同じ量子状態の電子は同じ準位に入ることができないので、平行なままだと自由電子は欠陥に捕獲されることはない。この状態で ESR を起こして欠陥中のスピンを反転させると、自由電子と欠陥のスピンは反平行になるので、自由電子は欠陥に捕獲される。すると、電流に係るキャリアの総量が減るので、電流値が変化する。この電流変化が EDMR 信号となる。ただし、ある状態のエネルギーを  $E$ 、ボルツマン定数と温度を  $k$ 、 $T$  とすると状態数は  $\exp(E/kT)$  に比例するので、磁場を印加してもすべての電子スピ

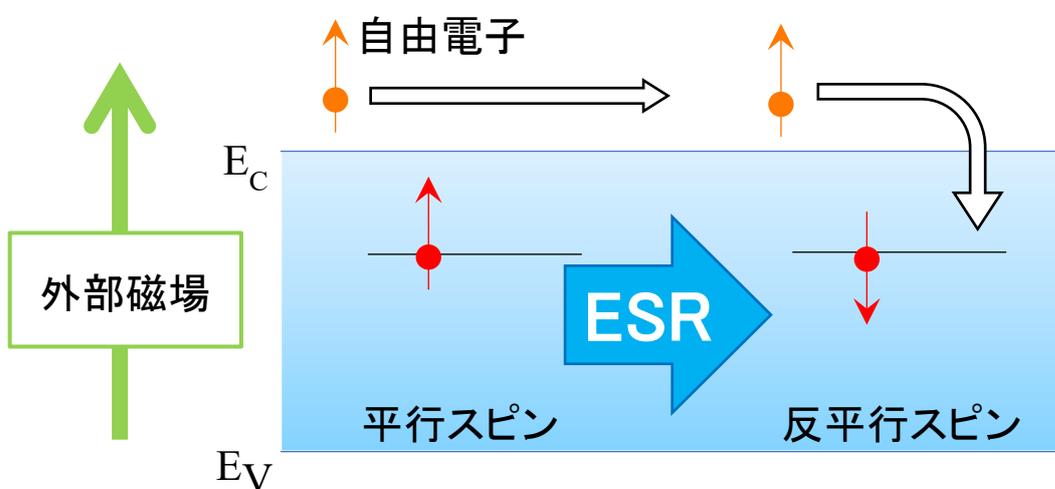


図 2-13 EDMR の原理

ンが同じ量子状態（同じ向き）になるわけではない。上記の原理で重要なのは、磁場を印加して作った平衡状態が ESR 変化によって乱されることにある。また、EDMR 信号強度は通常、検出用の電流で電流変化を割って百万分率（parts per million: ppm）で表記する。

欠陥中のスピンの反転はすべて前節で説明したような共鳴条件に従う。ゆえに、EDMR であっても得られる情報とその解析手法は ESR と同じである。

### 2-5-2. 本研究で用いた EDMR のセットアップ

本項では、研究で用いた EDMR 装置の概要と、MOSFET を評価するための EDMR セットアップの紹介をする。

EDMR 装置は市販の ESR 装置に電流検出用の外部ユニットをつけたものとなる。概要を図 2-14 に示す。ESR 装置は大まかに電磁石、マイクロ波ブリッジ、キャビティで構成されており、外部ユニットとして電流検出用のソースメジャーユニット（source measure unit: SMU）、電流プリアンプ、ロックインアンプを追加す

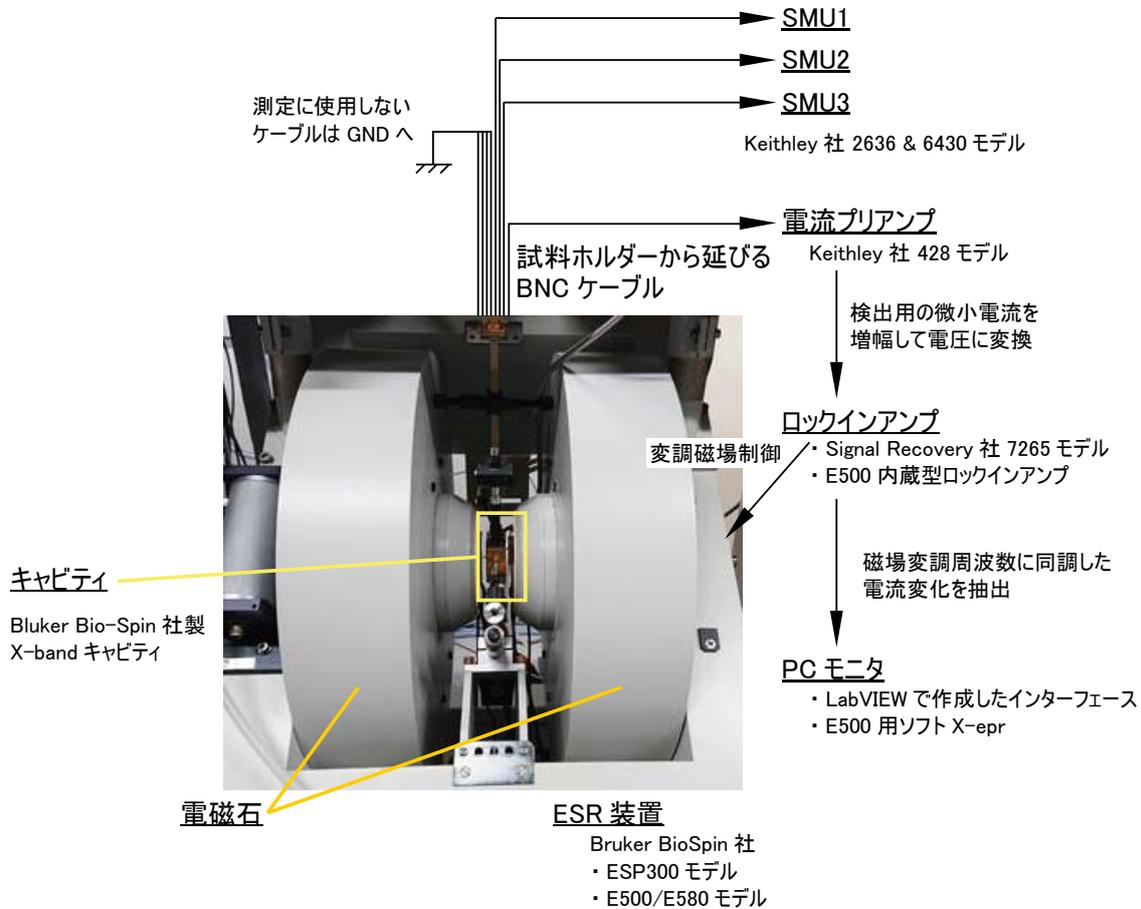


図 2-14 EDMR 装置のブロック図

黒い矢印は BNC ケーブルとケーブルを伝う信号の入力方向を示している。

ること EDMR 装置となる。これら外部ユニットの制御および EDMR スペクトルのモニタは PC で行う。以下に詳しく説明する。まず、EDMR 装置の根幹となる ESR 装置は Bruker BioSpin 社の ESP300、E500、E580 のいずれかを使った。ESP300 を使う場合には Signal Recovery 社製のロックインアンプ 7265 モデルを外付けして EDMR スペクトルを測定し、外部ユニットの制御・スペクトルのモニタリングを PC 上のインターフェースから行う。インターフェースは National Instruments 社の LabVIEW で作成した。EDMR 測定用のインターフェースを図 2-15 に示す。一方、E500 および E580 を使う場合には ESR 装置に内蔵されているロックインアンプを使って信号の検出を行う。また、スペクトルモニタは E500/E580 と紐づいている X-EPR というソフトで行う。ESR 装置のキャビティは Bruker BioSpin 社製の TE<sub>102</sub> モード光学窓付き X-band キャビティである。TE<sub>102</sub> というのは、キャビティ内部でマイクロ波の共振が起こったときに振動磁場成分がキャビティの中心で最大になるような構造であることを示している。EDMR で評価したい試料は図 2-16 のような試料ホルダーとプレートを使ってキャビティに挿入される。

試料は test element group (TEG)からダイシングマシンで 1 mm 角程度の大きさに切り出したチップを用い、ESR 信号が出ない接着剤で図 2-16(b)の試料プレートにマウントする。チップ上の MOSFET とプレートはワイヤボンディングで電氣的に接続する。ワイヤボンディングは小橋技研に依頼して行っていた。プレートは図中に示した「接続部」にて、専用のアタッチメントを使って図 2-16(a)のホルダーに接続される。ホルダー接続部の反対側からは BNC ケーブルが 8 本出ており、接続部の 8 本の楕状電極に対応している。したがって、EDMR 評価用 MOSFET は専用のプレートとホルダーを用いて BNC ケーブル 8 本で測定する。BNC ケーブルは SMU か電流プリアンプ、GND のどれかにつながる。基本的には電圧を印加したい MOSFET の電極を SMU へ、評価に不要なケーブルは GND に落とし、EDMR 評価に使いたい電流を電流プリアンプに入力する。SMU、電流プリアンプとも Keithley 社製で、SMU には 6430 と 2636 モデル、電流プリアンプには 428

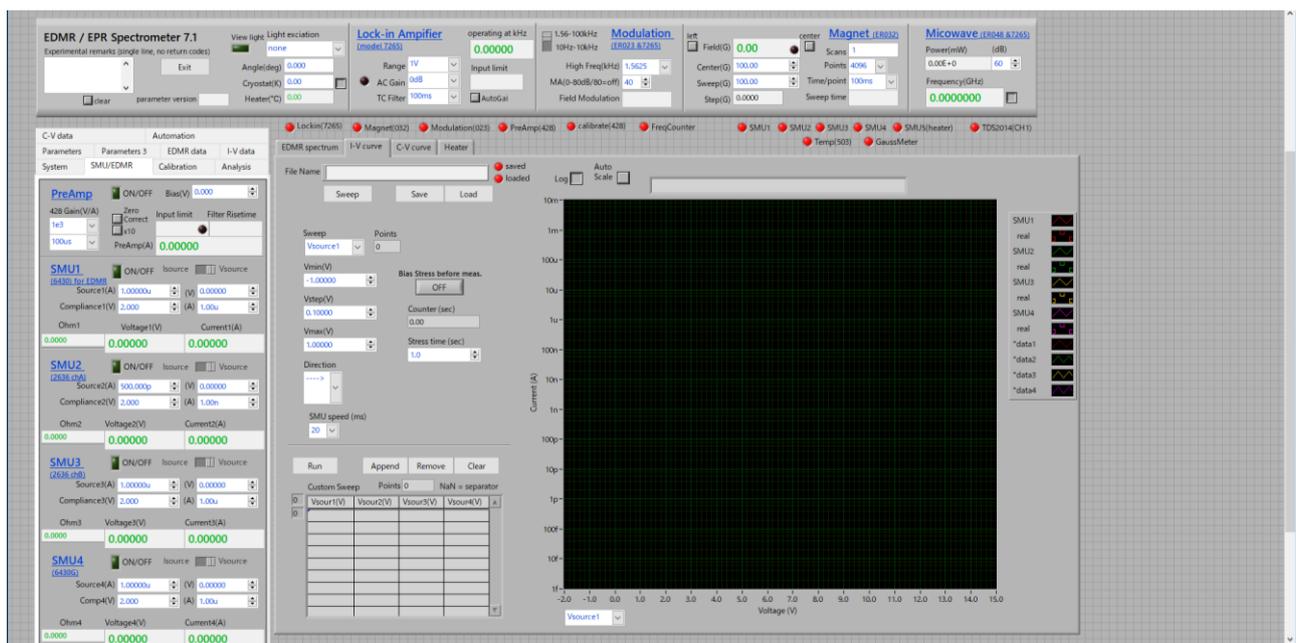


図 2-15 LabVIEW で作成した EDMR 測定用インターフェース

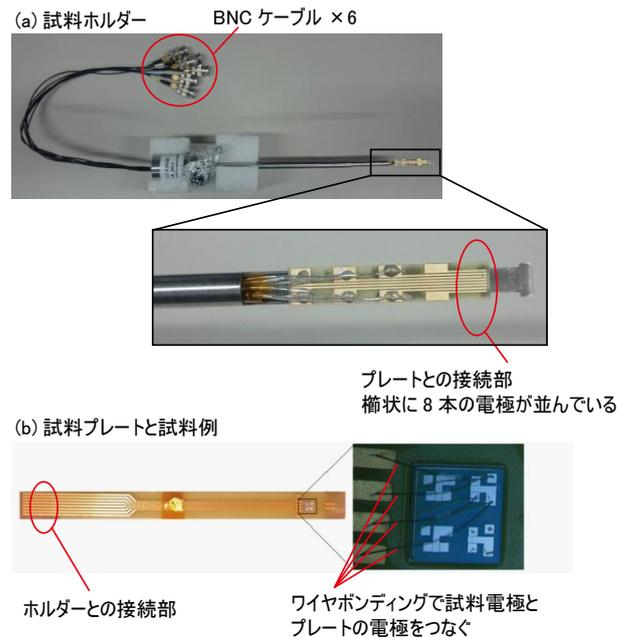


図 2-16 EDMR 測定に用いた(a)試料ホルダーと(b)試料プレート

モデルを用いた。電流プリアンプに入力された微小電流は増幅して電圧として出力される。この出力電圧がロックインアンプに入力され、磁場変調周波数に同調した電圧（もとは電流）の変化が抽出される。ロックイン検出には Signal Recovery 社の 7265 モデルか E500/580 内蔵のロックインアンプを用いた。ロックインアンプの出力が EDMR スペクトルとなる。

EDMR はマイクロ波の周波数やパワーといった ESR の条件に加え、電圧や電流量など電気測定の条件（バイアス条件）を振って評価に最適な値を見つけなければならない。バイアス条件は評価に用いる手法や試料によって異なるが、ESR に関してはほぼすべての測定で次のような条件を使った。まず、マイクロ波のパワーは 200 mW、周波数は 9.462 GHz である。ロックイン検出のための変調周波数は 1.56 kHz、変調幅(modulation amplitude: MA)は測定はじめには 1.0 mT で、信号を見つけたのちには EDMR 信号のピーク間線幅よりも小さな値に設定し直した。なぜなら、ESR 信号強度は MA に比例して大きくなる一方で、MA を過剰に大きな値に設定すると、ピーク間線幅は MA で決定され、信号の形が歪んでしまうからである。これは over modulation と呼ばれている。

次に EDMR 測定の手法について説明する。本研究の評価対象は MOSFET の SiC/SiO<sub>2</sub> 界面である。界面を評価するには、図 1-3 に示したような縦型 MOSFET よりも横型 MOSFET を用いた方が都合がよい。また、横型 MOSFET の EDMR 測定手法には 3 つの異なるセットアップが存在する。その 3 つは手法の違いから gate controlled diode (GCD)法[28]、bipolar amplification effect (BAE)法[29]、charge pumping (CP)法[30]と呼ばれている。本研究ではこのうち GCD 法と BAE 法を用いて EDMR 測定を行った。以下、この 2 つの手法について説明を行う。

まず、GCD 法について説明する。GCD 法のセットアップを図 2-17 に示す。ドレイン-ウェル間にダイオード電流を流し、ゲート電圧によってその電流値を制御する。界面欠陥に捕獲されたホールまたは電子とダイ

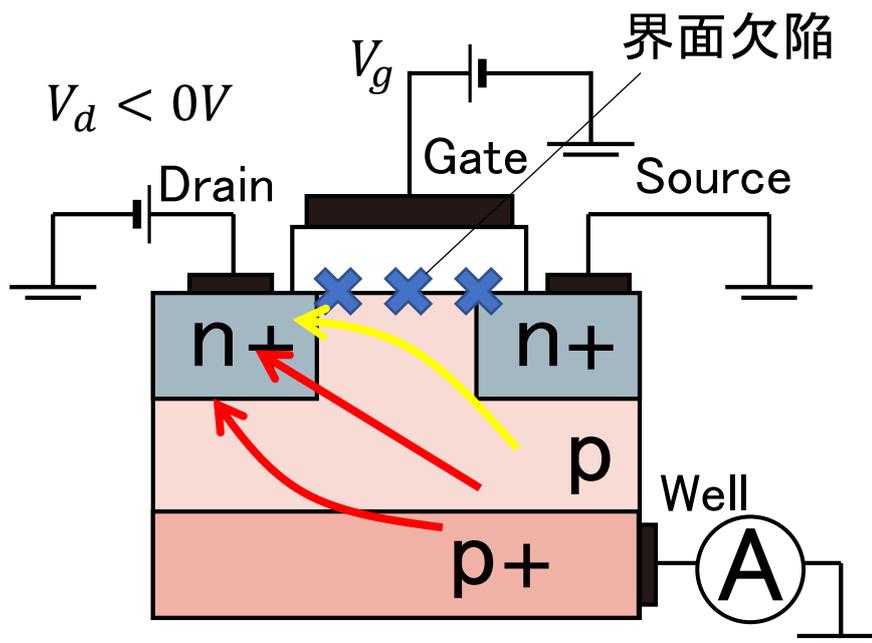


図 2-17 GCD 法のセットアップ

MOS 界面のバツ印は界面欠陥、赤と黄色の矢印は負のドレイン電圧によって流れるダイオード電流を表している。黄色の電流が界面欠陥とスピンの依存した再結合を起こして EDMR 信号となる。Well につながっているのは EDMR 検出器である。図ではダイオード電流を流すために電圧を印加しているが、定電流源でもよい。

オード電流の一部が再結合することで EDMR 信号となる。ゲート電圧でドレイン電流を制御することから、GCD と呼ばれるようになった。図ではダイオード電流を流すために電圧を印加しているが、定電流源でもよい。GCD 法では、EDMR 信号はゲート電圧に依存してピークをとることが知られている。これは、ゲート電圧を印加すると界面のフェルミレベルが変動し、ギャップ内の準位の電子スピン占有状態が変わることで説明できる。たとえば、初期状態で準位がフェルミレベルよりも高いエネルギー位置にあった場合には、準位は空であるため ESR 変化は起こらず、電流変化も生じない。または、エネルギーがフェルミレベルより低く位置にあっても準位は 2 電子占有状態となるため、やはり ESR 誘起の電流変化は生じない。フェルミレベルが準位の近くにあるときのみ準位は 1 電子占有状態となって EDMR 信号は検出される。その結果として EDMR 信号強度はゲート電圧依存性を有する。あるいは Read-Shockely によると[23][28]、ゲート電圧によって界面に電子と正孔が同じ密度で誘起されたときに EDMR 信号は最大値をとると説明されている。

次に、BAE 法について説明する。こちらのセットアップは図 2-18 に示した。BAE 法は、簡単に言えば ESR 誘起で MOSFET をオンにする測定手法である。GCD 同様ドレイン-ウェルに順方向電流を流しながらゲート電圧をかけるのであるが、EDMR 信号の検出はドレイン-ソース電流を使って行う。検出用の電流を図 2-18 に黄色の矢印で表した。BAE 法でも EDMR 信号強度はゲート電圧に依存して変化する。しかし、GCD とは少し異なり、以下のように説明される。まず理想的な MOSFET は、ゲート電圧がしきい値電圧  $V_{th}$  を超えると電流が急峻に流れ始める。しかし、実際には  $V_{th}$  の前にサブスレッショルド領域と呼ばれるゲート電圧領域

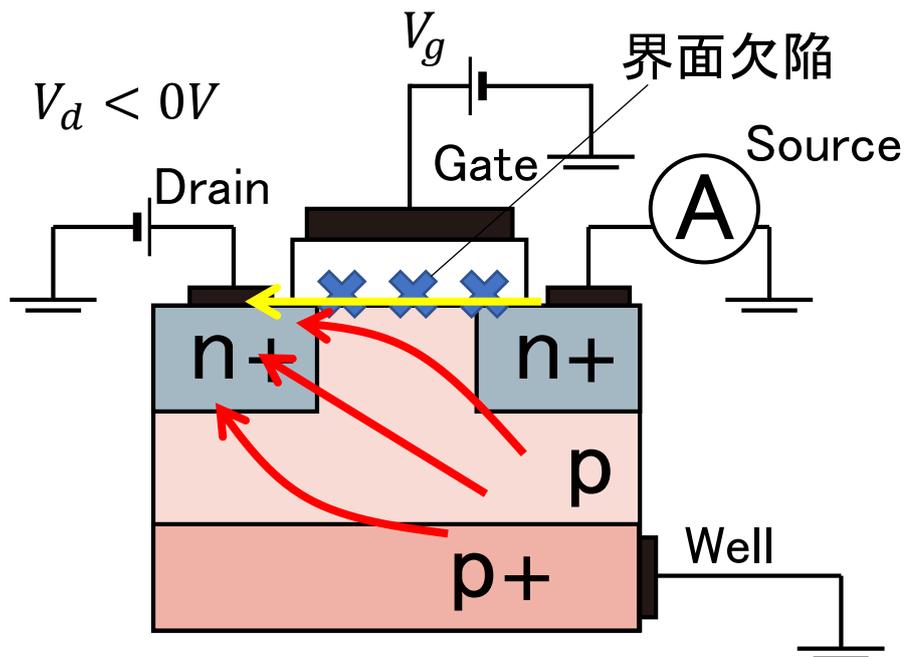


図 2-18 BAE 法のセットアップ

MOS 界面のバツ印は界面欠陥、赤と黄色の矢印は負のドレイン電圧によって流れるダイオード電流を表している。黄色の電流が界面の欠陥とスピンに依存した再結合を起こして EDMR 信号となる。GCD 法と異なり、EDMR 検出器は Source につながっている。図ではダイオード電流を流すために電圧を印加しているが、定電流源でもよい。

があり、微小な電流が流れ始めている。ゲート電圧が小さく微小なチャネル電流が流れている状態で ESR を起こすと、界面欠陥を介して電子とホールの再結合が起こるため、チャネル電流が増大する。ゲート電圧が小さすぎれば電流は全く流れないし、大きすぎれば大きなチャネル電流によって電流変化は隠れてしまう。ゆえに、BAE 法でも EDMR 信号強度はゲート電圧依存性を有する。また、BAE 法で評価する MOSFET はチャネル長の短いものを使った方が高感度で EDMR 信号を検出することができるようである。

BAE、GCD とどちらの測定手法を用いても、界面欠陥は検出可能である。界面欠陥かどうかはゲート電圧依存性があるか否かで判断する。

## 2-6. スペクトルシミュレーション

最後に、ESR/EDMR 信号の解析法について説明する。得られた ESR あるいは EDMR スペクトルには、異なる欠陥由来の信号が複数交じっていることがよくある。また、ESR 信号の解析では 2-1 から 2-4 節で説明したような  $g$  値や超微細信号、微細分裂信号だけでなく、信号強度はもちろん線幅や線型も重要な情報となりうる。ゆえに、入り混じった信号をフィッティングシミュレーションによって分離することが重要となる。以下に、本研究で用いたシミュレーションについて説明する。

### 2-6-1. フィッティングシミュレーション

ESR 信号は電子スピンの置かれている状況によって信号の線型が異なる。電子スピンすべてが同じ環境であれば、それは均一系であるといい、信号はローレンツ型 (Lorentzian) となる。一方、欠陥の構造のわずかな違いや他のスピンとの相互作用などでスピン一つ一つの環境が異なれば、それは不均一系であるといい、信号はガウス型 (Gaussian) となる。一般的には、ESR 信号はガウス型とローレンツ型の間であるフォークト型 (Voigt) となる。図 2-19 にガウス型、フォークト型、ローレンツ型 3 つの ESR 信号を示す。ガウス型とローレンツ型を比べると、ガウス型の方では信号の立ち上がりが急峻で、ローレンツ型の方では信号の裾に広がりが見られる。フォークト型はガウス型とローレンツ型の中間的な値を連続的にとる。図には 2 つの信号線型がちょうど 1:1 で混ざっている状態を示した。

ここに信号位置、信号強度、線幅を加えてスペクトルシミュレーションを行う。信号強度を変更すると信号が相似なまま縦方向に拡大縮小し、線幅を変更すると横方向に拡大縮小する。これを、角度を変えて取得したスペクトルに対して行って、信号位置の角度依存性を決定する。また、得られた信号の強度を比較することで  $^{13}\text{C}$  や  $^{29}\text{Si}$  の超微細分裂信号を判別することができる。線幅の絶対値や角度依存性からは、スピンの置かれている状態や相互作用を推測することができる。

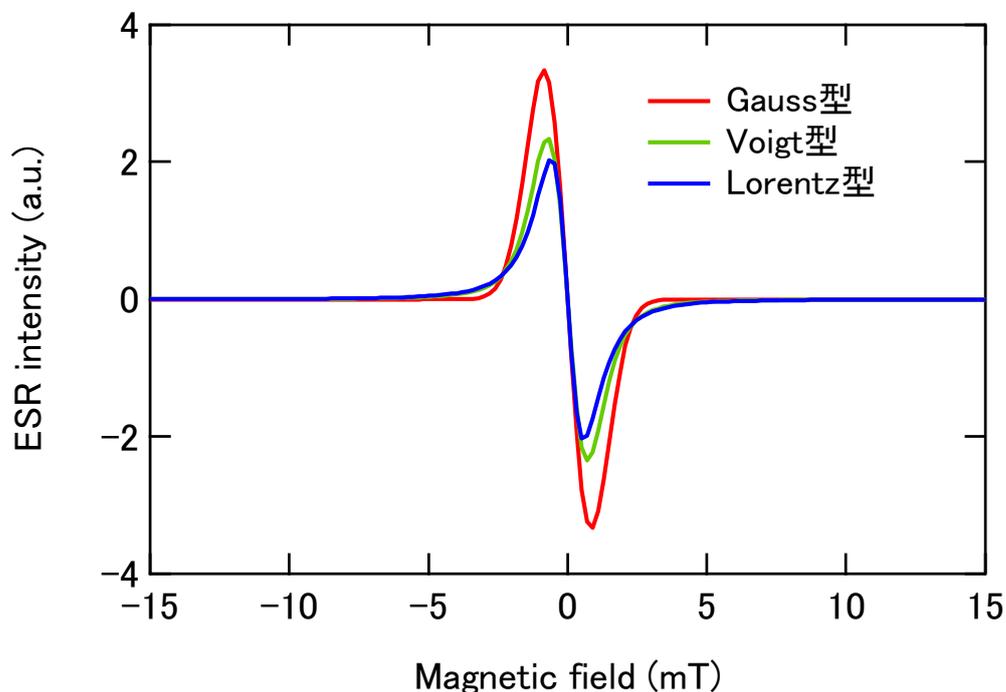


図 2-19 ガウス型、ローレンツ型、フォークト型の ESR 信号

### 2-6-2. EPR-NMR シミュレーション

前述の通り、 $g$  値や超微細結合定数の角度依存性には欠陥の起源同定につながる非常に重要な情報が潜ん

でいる。ゆえに、スペクトルだけでなく、これらの角度依存性もシミュレーションで正確に再現する必要がある。シミュレーションには EPR-NMR というソフトを用いた。このソフトを使えば、 $g$  テンソル、 $A$  テンソル、 $D$  テンソルを入力し、マイクロ波周波数と回転実験に関するパラメータを設定することで、各要素の角度依存性をシミュレーションすることができる。2-2 から 2-4 節の図 2-4、図 2-9、図 2-12 は EPR-NMR を用いてシミュレーションしたものである。

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` ファイルが入力・実行用のファイルであり、`out` ファイルが結果の出力、`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。

`inp` ファイルは EPR-NMR 専用のファイルではあるものの、メモ帳などテキストエディタで作ったファイルの拡張子を `.inp` に変えるだけで作成できる。ただし、EPR-NMR で読み取れるようなフォーマットでなければならない。`inp` ファイル例を図 2-20 に示す。図に示した `inp` ファイルは  $g$  テンソル用のものであるが、 $A$  テンソルや  $D$  テンソルに関しても同じようにして `inp` ファイルを作成することができる。作成した `inp` ファイルを EPR-NMR で実行すると、`out` ファイルと `plt` ファイルが生成される。`plt` ファイルには ESR 信号の角度依存性 12 本が生成されて保存される。このデータはタブ区切りの数値ファイルで保存されているため、エクセルなどの汎用ソフトで開くことが可能である。本研究では、HULINKS 社製の解析ソフト *Igor Pro* 上で作成した ESR 信号解析用プログラムに出力して、角度マップを表示している。

以上、ESR/EDMR 結果の解析手法をまとめる。まず試料に対して回転実験を行う。回転実験は少なくとも  $90^\circ$  にわたって行う必要がある。そののちに、信号を分離するためにスペクトルシミュレーションを行って信号位置の角度依存性を得る。最後に、得られた角度依存性を再現するように、EPR-NMR でシミュレーションして  $g$ ,  $A$ ,  $D$  テンソルを決定する。得られたテンソルをまとめてスピンハミルトニアンパラメータと呼ぶ。

```

ROADMAP, ECHO, PRPPROPAR, PLTFMT=1, GRAIN=4
EPRFD, FREQ=9462, NN=0,
NSITE=6, NPLANE=1, EULER=1

```

```

Label:PbC c-axial-type(g)
0.5
2.0032 2.0032 2.0023
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

-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
90.0 90.0 0.0 0.0
0.0 90.0 2.0
1
1, 2
1
1, 2
1
1, 2
1
1, 2
1
1, 2
1
1, 2
1
1, 2

```

マイクロ波周波数  
 電子スピン演算子  $S$ 。0.5 は 1/2 のこと  
 $g$  テンソルの主値 ( $g_x, g_y, g_z$ )。主軸は次の行で定義される  
 オイラー角表示の主軸方向の定義 ( $\alpha, \beta, \gamma$ )  
 rotation axis の定義 ( $\theta, \phi$ )  
 start axis の定義 ( $\theta, \phi$ )。磁場角度依存性における  $\theta = 0^\circ$  にあたる  
 回転条件の定義。start axis を基準として、左から順に開始角度、終了角度、ステップ

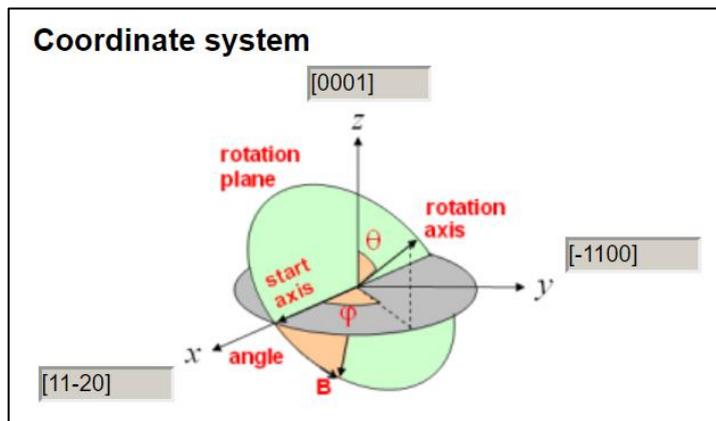


図 2-20 inp ファイル例

$g$  テンソルのシミュレーション例。挿入された画像は SiC 結晶における実験系座標の定義を示している (<http://esrlab.bk.tsukuba.ac.jp/div-media/EPR/inplist.Php?category=SiC> より引用)。重要な要素は図中で説明してある。

## 参考文献

- [1] 伊達宗行「電子スピン共鳴」培風館
- [2] 桑田敬治、伊藤公一「電子スピン共鳴入門」南江堂
- [3] J. A. Weil, J. R. Bolton, and J. E. Wertz, "Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Applications," WILEY-INTERSCIENCE
- [4] 山内淳「磁気共鳴-ESR —電子スピンの分光学」サイエンス社
- [5] Y. Nishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 52 (1971).
- [6] Y. Nishi, T. Tanaka, and A. Ohwada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 85 (1972).
- [7] P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal, and R. R. Razouk, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5847 (1979).
- [8] E. H. Poindexter, P. J. Caplan, B. E. Deal, and R. R. Razouk, *J. Appl. Phys.*, **52**, 879 (1981).
- [9] N. T. Son, A. Henry, J. Isoya, M. Katagiri, T. Umeda, A. Gali, and E. Janzen, *Phys. Rev. B*, **73**, 075201 (2006).
- [10] P. Carlsson, N. T. Son, A. Gali, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, B. Magnusson, and E. Janzen, *Phys. Rev. B*, **82**, 235203 (2010).
- [11] P. G. Baranov, I. V. Ilyin, A. A. Soltamova, and E. N. Mokhov, *Phys. Rev. B*, **77**, 085120 (2008).
- [12] T. Umeda, J. Isoya, T. Ohshima, N. Morishita, H. Itoh, and A. Gali, *Phys. Rev. B*, **75**, 245202 (2007).
- [13] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, T. Kamiya, A. Gali, P. Deak, N. T. Son, and E. Janzen, *Phys. Rev. B*, **70**, 235212 (2004).
- [14] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, and T. Kamiya, *Phys. Rev. B*, **69**, 121201 (2004).
- [15] T. Umeda, Y. Ishitsuka, J. Isoya, N. T. Son, E. Janzen, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, A. Gali, *Phys. Rev. B*, **71**, 193202 (2005).
- [16] N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, E. Janzen, T. Umeda, J. Isoya, A. Gali, M. Bockstedte, N. Morishita, T. Ohshima, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 055501, (2006).
- [17] E. Sorman, N.T. Son, W.M. Chen, O. Kordina, C. Hallin, and E. Janzen, *Phys. Rev. B*, **61**, 2613 (2004).
- [18] N. Mizuoichi, S. Yamasaki, H. Takizawa, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, and J. Isoya, *Phys. Rev. B*, **68**, 165206 (2003).
- [19] N. Mizuoichi, S. Yamasaki, H. Takizawa, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, and J. Isoya, *Phys. Rev. B*, **66**, 23202 (2002).
- [20] X. T. Trinh, K. Szesz, T. Hornos, *Phys. Rev. B*, **88**, 235209 (2013).
- [21] J. L. Cantin, H. J. von Bardeleben, Y. Shishkin, Y. Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 15502 (2004).
- [22] J. L. Cantin, H. J. von Bardeleben, Yue Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 092108 (2006).
- [23] N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, E. Janzen, T. Umeda, J. Isoya, A. Gali, M. Bockstedte, N. Morishita, T. Ohshima, and H. Itoh, *Phys. Rev. B*, **96**, 055501 (2006).
- [24] P. M. Lenahan and M. A. Jupina, *Col. and Surf.*, **45** 191 (1990).
- [25] 上浦洋一「シリコン結晶欠陥の基礎物性とその評価法」REALIZE INC.

- [26] J. H. Stathis, Appl. Phys. Lett., **68**, 1669 (1996).
- [27] J. T. Ryan, P. M. Lenahan, A. T. Krishnan, and S. Krishnan, J. Appl. Phys., **108**, 064511 (2010).
- [28] R.L. Vbranch, B. Henderson, and M. Pepper, Appl. Phys. Lett., **52**, 1161 (1988).
- [29] T. Aichinger and P. M. Lenahan, Appl. Phys. Lett., **101**, 083504 (2012).
- [30] B. C. Bittel, P. M. Lenahan, J. T. Ryan, J. Fronheiser, and A. J. Lelis, Appl. Phys. Lett., **99**, 083504 (2011).

### 第3章 C 面ドライ酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> の界面欠陥同定

この章ではC面ドライ酸化 MOSFET の EDMR 評価を中心に、界面欠陥の起源について述べる。EDMR 以外には、ESR、電子エネルギー損失分光 (EELS) などを用いた。また、本論文に載っている第一原理計算の結果は共同研究者である物質・材料研究機構所属の大野隆央様、山崎隆浩様から提供していただいたものである。許可を戴いたのでここに掲載する。

#### 3-1. 測定試料：ドライ酸化とウェット酸化

測定試料には n チャネル横型 MOSFET を用いた。酸化膜は p 型 4°-off 4H-SiC エピタキシャル層の(000 $\bar{1}$ )C 面上に 1200°C のドライ酸化で 60 nm になるまで成長させてある。その後、Ar POA を 1100°C で 20 分間施した。また、比較のために 1100°C のウェット酸化で酸化膜を 60 nm まで成長させ、H<sub>2</sub> POA を同じく 1100°C で施した MOSFET も評価した。このウェット酸化 MOSFET は先行研究で C-face defect が見つかったもの [1], [2] と同一である。ドライ酸化、ウェット酸化で酸化膜を作製した MOSFET をそれぞれドライ、ウェットと呼ぶこととする。2 つの試料の作製法はゲート酸化膜を除けば同じである。ドレイン、ソース領域はリンのイオン注入で [P] ~ 3 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> までドーピングし、電極には Al を用いてある。また、チャンネル長と幅はそれぞれ 2 μm と 150 μm のものを使用した。ただし、電気特性評価にはチャンネル長が 100 μm のものを使用した。作製は産総研先進パワーエレクトロニクス研究センターで行われた。

ドライ、ウェットの電気特性を図 3-1 に示す。測定は室温でドレイン電圧 (V<sub>d</sub>) を 0.1 V にして負→正→負の往復スイープで行った。ドライでは全く電流が立ち上がっていないが、ウェットでは MOSFET のオン・オフ特性がはっきり見えており、その電流量の向上は 9 桁に上っている。それぞれの移動度を求めると、ドライでは 0 cm<sup>2</sup>/Vs で、ウェットでは 84 cm<sup>2</sup>/Vs だった。このことから、ドライの界面には大量の界面準位が発

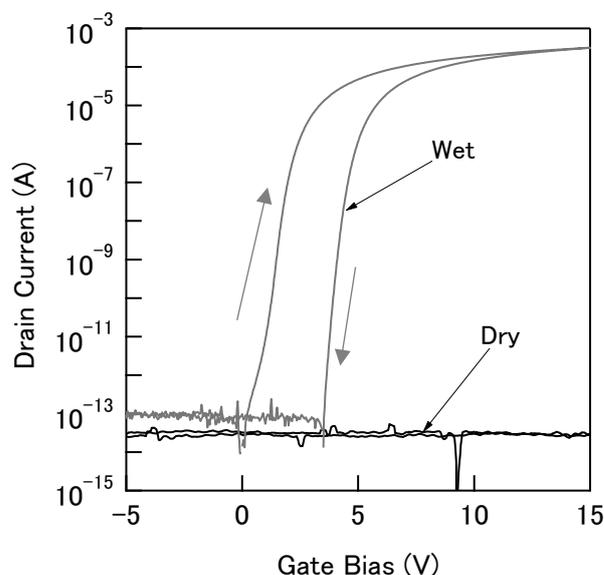


図 3-1 ドライおよびウェット試料の  $I_d$ - $V_g$  特性

生しており、それゆえにフェルミレベルピンギが生じて電流が全く立ち上がらないことがわかる。また、ウェットには正のヒステリシスが観察される。先行研究によると、ウェット界面に発生する C-face defect はホールを捕獲して負のしきい値電圧変動を引き起こす。ゆえに、この界面には C-face defect 以外にも正のヒステリシスの原因となる欠陥が発生していると言える。

また、ドライに関しては室温だけではなく高温条件でも電気特性を評価した。温度は 230°C から始めて 250、260、270、280、290、300°C まで上げ、各温度で  $V_d = 4, 10 \text{ V}$  に設定し  $I_d$ - $V_g$  特性を取得した。図 3-2 にその結果を示す。上段に対数表示、下段に線形表示で結果を示してある。どちらの測定でも室温では電流が全く立ち上がらなかったが、230°C を超えるあたりで電流が流れ始めていることがわかる。このような昇温に対する電流の増加は電子密度の増加に関わっていると考えられる。n チャンネル MOSFET の反転層の電子はゲート電圧によって誘起される。これはバンド理論においては、 $V_g$  によってフェルミレベル  $E_F$  が伝導帯下端  $E_C$  に近づくことで、電子密度  $n$  が増大すると説明できる。ゆえに、キャリア密度  $n$  と  $E_F$  には

$$n(V_g) \propto \exp\left(\frac{E_C - E_F(V_g)}{kT}\right) \quad (3-1)$$

の関係がある。ここで  $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。MOSFET のオン電流  $I_d$  はキャリア密度に比例するため、

$$I_d(V_g) \propto \exp\left(\frac{E_C - E_F(V_g)}{kT}\right) \quad (3-2)$$

と書ける。ゆえに、 $V_g$  を固定して電流をアレニウスプロットすると、 $E_C - E_F$  が得られる。 $V_g = 5-15 \text{ V}$  における

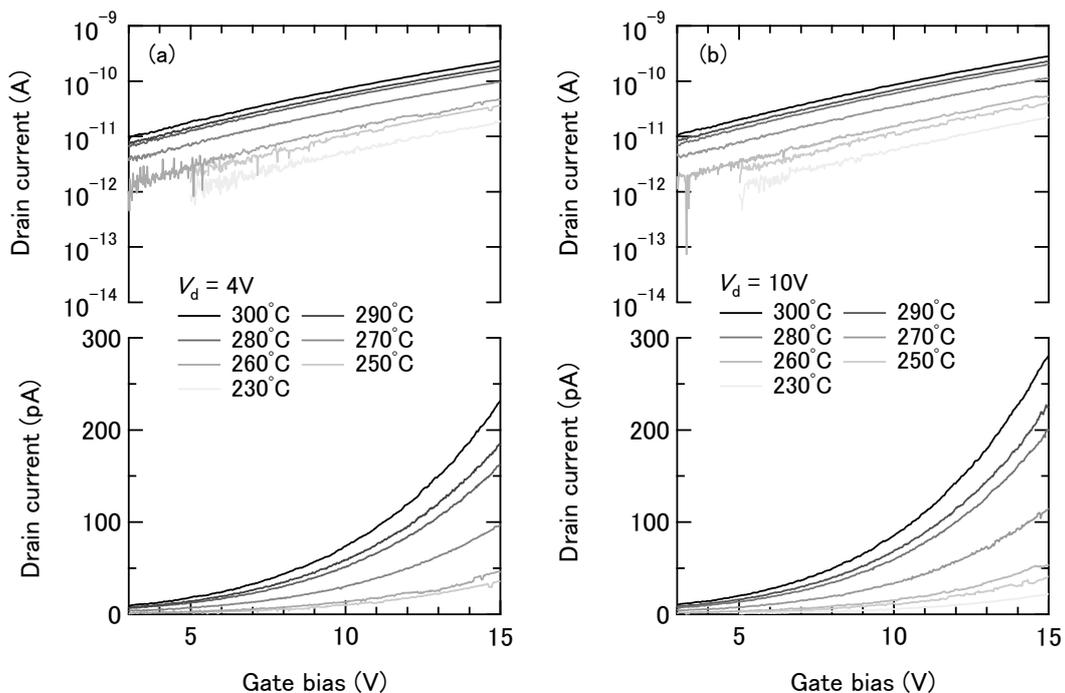


図 3-2 ドライ酸化 MOSFET の高温  $I_d$ - $V_g$  特性

(a)  $V_d = 4 \text{ V}$  と (b)  $V_d = 10 \text{ V}$  における測定結果を示す。上段と下段は同じ結果であるが、縦軸をそれぞれ対数表示と線形表示で表している。

$I_d$ のアレニウスプロットを図 3-3 に示す。図には一次関数で  $\ln(I_d)-(1000/T)$  をフィッティングした結果も表示してある。式(3-2)より、これらフィッティング直線の傾きを  $kT$  で割れば、各  $V_g$  における  $E_C-E_F$  が得られる。各  $V_g$  の  $E_C-E_F$  を図 3-4 に示した。 $V_g$  の増加とともに緩やかに  $E_F$  が  $E_C$  へ近づいていることがわかる。また、 $V_d = 4\text{ V}, 10\text{ V}$  のどちらでも  $\Delta V_g = 10\text{ V}$  に対して  $0.1\text{ eV}$  程度しか動いていないので、フェルミレベルピンギングが起きていることは間違いない。なお、 $V_d=10\text{ V}$  のグラフでは  $V_g = 11\text{ V}$  あたりでへこみが見られるが、これは高温環境で試料のソース/ドレイン電極に用いた Al が柔らかくなり、プローバの針の接触が不安定になった結果、電流値が不安定になったことに起因する。

フェルミレベルピンギングが生じているということは、この電気測定においては常にフェルミレベルと界面欠陥の準位は等しい。また、図 3-4 のように  $V_g$  に応じてフェルミレベルが  $E_C$  に近づいているのは、界面準位に電子が注入されている結果と言える。ゆえに、 $\Delta V_g$  あたりに注入される電子密度を、同じく  $\Delta V_g$  あたりに変化する  $E_F$  で割ることで界面準位密度が得られる。すなわち、

$$D_{it} = \frac{C_{ox}\Delta V_g/e}{\Delta E_F} \quad (3-3)$$

によって界面準位密度  $D_{it}$  を求めることができる。ただし、 $C_{ox}$  は MOS キャパシタの電気容量、 $e$  は電気素量である。図 3-4 と式(3-3)を使って求めた  $D_{it}$  分布を図 3-5 に示す。 $E_C-1.1\text{ eV}$  付近の深いレベルに  $4\sim 5 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}\text{ eV}^{-1}$  程度の界面準位が存在している。SiC のバンドギャップは  $3.3\text{ eV}$  であるから、 $E_C-1.1\text{ eV}$  はほとんどミッドギャップである。そして、今回観察できているエネルギー幅は  $0.15\text{ eV}$  程度と、high-low 法やコンダクタンス法で得られるエネルギー幅 (概ね  $0.4\text{ eV}$  以上) よりも非常に狭い。ゆえに  $E_C$  付近における界面準位密度は推量するほかない。過去の C 面ドライ酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> では  $E_C-0.2\text{ eV}$  で  $10^{14}\text{ cm}^{-2}\text{ eV}^{-1}$  を超える界面準位が報告されており [3]-[5]、一般的には界面準位密度分布は  $E_C$  に近づくほど高密度となる [6]-[9]。したがって、ミッドギャップ付近で  $4\sim 5 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}\text{ eV}^{-1}$  の界面準位が存在するのであれば、 $E_C-0.2\text{ eV}$  では  $10^{14}\text{ cm}^{-2}\text{ eV}^{-1}$  を超えるのは想像に難くない。この結論は過去の報告とも合致するため、高温  $I_d-V_g$  測定から得られた界面準位密度分布の

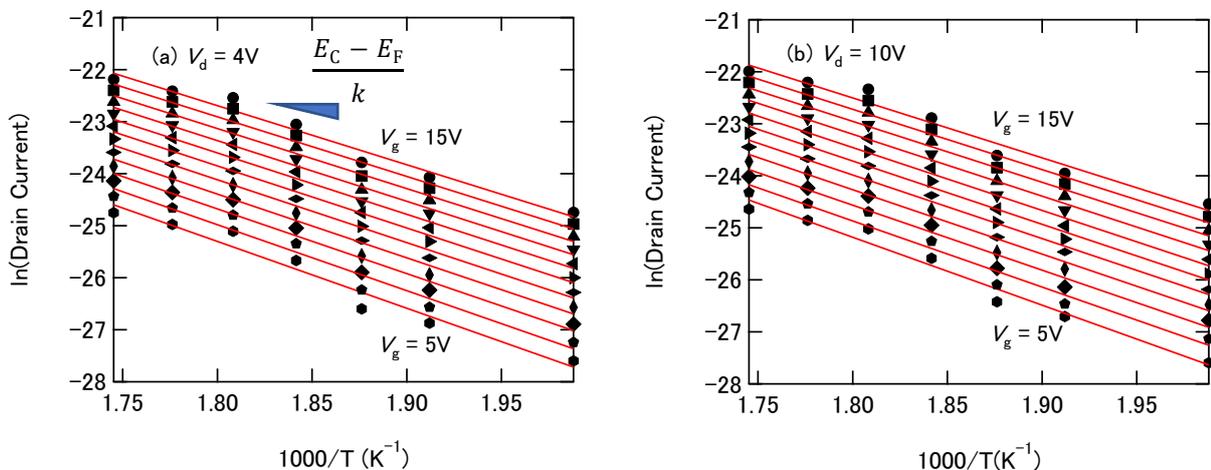


図 3-3 ドレイン電流  $I_d$  のアレニウスプロット

黒いマーカはある  $V_g$  におけるドレイン電流を、赤い実線は電流の温度依存性を直線でフィッティングした結果を示している。プロットには  $V_g = 5-15\text{ V}$  における  $I_d$  を用いた。

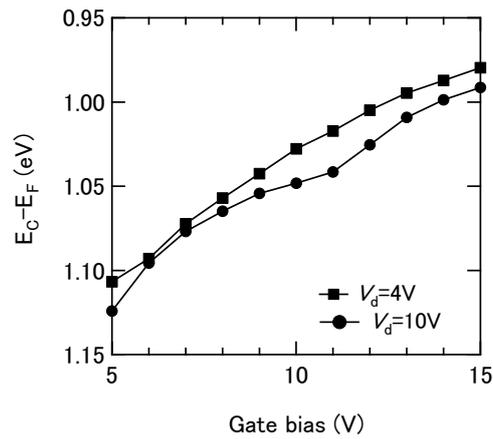


図 3-4 高温測定から求めたドライ試料の  $E_C - E_F$  の  $V_g$  依存性

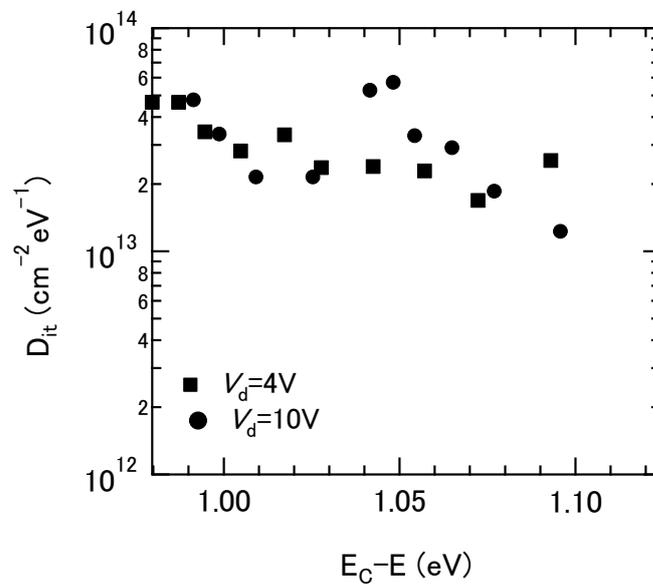


図 3-5 高温測定から求めたドライ試料の  $D_{it}$  分布

結果は妥当と言える。また、このような高密度の界面準位が C 面ドライ酸化 MOSFET の移動度向上を妨げていると考えられているが、高温環境であればフェルミレベルが  $E_C - 1.0 eV$  程度にあっても電流は流れることを示している。

このような大量の欠陥の起源を確かめるべく、EDMR 測定を行った。

## 3-2. EDMR 測定および結果

### 3-2-1. EDMR スペクトル

EDMR 測定には、GCD 法と BAE 法の双方を使用した。EDMR 信号の探索の際には、信号の増幅を狙って modulation amplitude (MA) を 1.0 mT に設定し、測定を室温で行った。この MA では over modulation が起こるが、信号の形を大きく歪ませるほどの値ではない。まず、2つの手法から得られた EDMR スペクトルを比較する。図 3-6 に GCD および BAE で取得した EDMR スペクトルを示す。これらのスペクトルは最大の信号-ノイズ比 (S/N) が得られるようなバイアス条件で得られたものである。それぞれのバイアス条件は、GCD ではゲート電圧 ( $V_g$ ) を -5 V、ドレイン電圧 ( $V_d$ ) を -2.23 V に設定し、その結果検出電流  $I$  は 46.5 nA であった。また、BAE では  $V_g = 15$  V、 $I_d = -100$   $\mu$ A で、その結果  $I = 824$  nA であった。ただし、測定時間は全く異なる。図 3-6 のスペクトルを得るために要した測定時間はそれぞれ、GCD で 167 時間、BAE で 800 秒であった。BAE を用いることで飛躍的な S/N の向上が見られ、かつ信号強度も約 3 倍増大している。このような S/N の改善および信号強度の増大の理由を次のように考えた。GCD ではドレイン-ウェル間のダイオード電流がチャンネルに入り込むことで EDMR 信号を検出する。しかし、あまりに高密度に界面欠陥が発生しているためにチャンネル部分が高抵抗になっているので入り込む電流量が非常に少なく、ゆえに欠陥と反応する電流量も少なくなってしまう。一方、BAE では検出に使用する電流にドレイン-ソース電流を選び、かつチャンネル長 2  $\mu$ m の短チャンネル MOSFET を使用しているため、界面欠陥とキャリアが結合しやすく微小な電流変化でも高感度に検出することができる。以下、解析は信号強度、S/N とも優れている BAE EDMR の結果を用いて行う。ゆえに、今後この節では、ドライについて EDMR と表現した場合 BAE EDMR を指す。

次に、ドライとウェットの EDMR スペクトルの比較を図 3-7 に示す。ウェットの EDMR スペクトルは先行研究[1],[2]と同じもので、C-face defect と名付けられた信号が検出されている。なお、C-face defect は GCD

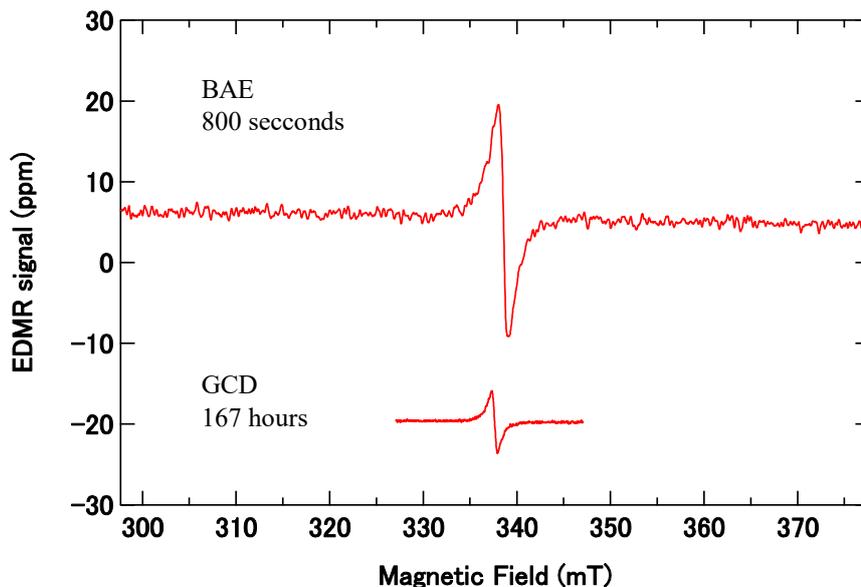


図 3-6 GCD と BAE で取得したドライ MOSFET の EDMR スペクトル

図上のスペクトルは BAE で、下のスペクトルは GCD で取得した。各スペクトルの注記は測定に費やした時間を示している。

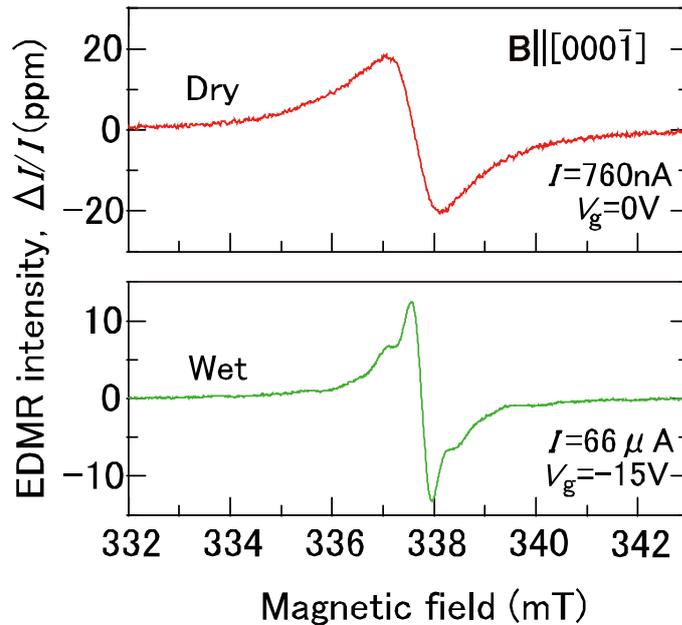


図 3-7 ドライおよびウェットの EDMR スペクトル[10]

法で検出された。2つのスペクトルは外部磁場が $[000\bar{1}]$ と平行な状態 ( $\theta=0^\circ$ ) で、over modulation が起こらない MA に設定して測定された。図 3-7 には、ドライとウェットのそれぞれ最も S/N の高いスペクトルを示してある。2つのスペクトルを比較すると、まずドライの EDMR スペクトルには信号がひとつしか検出されておらず、その線幅が広いことがわかる。一方ウェットの EDMR 信号は、ドライの信号よりも線幅の狭い複数の信号で構成されている。ドライとウェットの EDMR 信号のピーク間線幅  $\Delta B_{pp}$  をとると、ドライで  $\Delta B_{pp} = 1.0$  mT、ウェットで  $\Delta B_{pp} = 0.6$  mT であった。ただし、ウェットの  $\Delta B_{pp}$  はフィッティングシミュレーションで抽出した中心の信号のものである。また、ドライの信号をフィッティングシミュレーションで再現すると、その線型はローレンツ型であった。次に、ドライとウェットで信号位置が異なっていた。ベースラインと EDMR スペクトルの交点を信号位置として  $g$  値を求めると、ドライで  $g = 2.0024$ 、ウェットで  $g = 2.0016$  であった。以上の特徴から、ドライに発生している界面欠陥は明らかに C-face defect ではない。ただし、どちらも微細分裂信号が検出されていないので、 $S = 1/2$  の信号である。

以下にドライの EDMR スペクトルの解析を行う。解析の対称は信号強度の  $V_g$  依存性、信号の  $g$  値、線幅  $\Delta B_{pp}$  の角度依存性である。場合に応じてウェットのスペクトルも活用する。次の項では、EDMR 信号強度の  $V_g$  依存性について前節で考察した  $D_{it}$  分布を基に解析と報告を行う。その次に  $g$  値の角度依存性から欠陥の構造を考察し、最後の項で線幅広がりについて報告する。

### 3-2-2. EDMR 信号の $V_g$ 依存性

まず、検出した欠陥の界面密度を  $V_g$  依存性から考察する。図 3-8 にドライとウェットの EDMR 信号強度

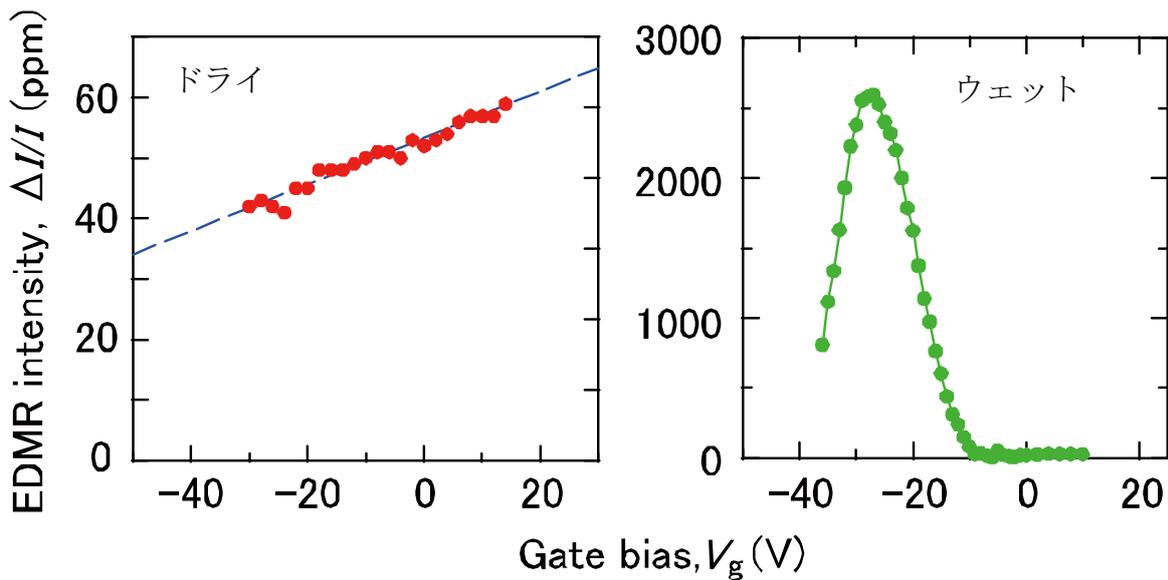


図 3-8 ドライおよびウェットの ED MR 信号強度の  $V_g$  依存性[10]

の  $V_g$  依存性を示す。2つの  $V_g$  依存性を比べると、ドライの方では直線的な変化が、ウェットの方ではピークが見られる。MOSFET の一般的な ED MR 測定では、ED MR 信号の強度は  $V_g$  に対してピークをとる。これは、2-5-1 項で説明したように、フェルミレベルが  $V_g$  印加によって SiC ギャップ中を動き、欠陥の準位とフェルミレベルが一致すると ESR active になるからである。C-face defect の信号強度は  $V_g < 0$  V でピークをとることから、先行研究[2]では C-face defect はホールを捕獲するドナー型欠陥であると結論されていた。また、デバイスシミュレーションと合わせて、C-face defect の準位が  $E_v + 0.5$  eV であるという仮定の下で密度を  $4 \sim 13 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  と見積もられていた。

その一方で、ドライの ED MR 信号強度の  $V_g$  依存性は異常である。 $\Delta V_g = 45$  V という広い範囲で、信号強度は 20%ほどしか変化しておらず、しかも変化は線型変化である。これは以下のように考えることができる。まず 3-1 節の解析通り、ドライの SiC/SiO<sub>2</sub> 界面には高密度な界面準位が発生し、フェルミレベルピンングを起こしている。つまり、ウェット MOSFET とは異なりフェルミレベルの変動は起っていないので、信号強度が  $V_g$  に対してピークをとりえない。ただし、ドライの界面準位が高密度かつ広く存在しているとはいえ、さらに  $V_g$  を正に振ることができればピークをとる可能性はある。この場合、ED MR 信号強度は  $V_g$  に対して線型変化ではなく非常にブロードなピークをとっていると考えることができる。

ドライの ED MR 信号強度が  $V_g$  に対して線形であると近似して、検出した欠陥の密度を外挿で求める。信号強度を  $V_g$  の一次関数として最小二乗法でフィッティングを行うと、 $V_g = -140$  V で信号強度はゼロになることがわかった。単純に考えれば、 $V_g = 15$  V における測定では  $V_g = -140$  V から 15 V までの  $\Delta V_g = 155$  V 分の電子スピンを検出していることになる。 $\Delta V_g$  によって MOS 界面に誘起された電子の密度は  $C_{ox} \Delta V_g / e$  で表されるので、検出した電子スピンの密度は  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  である。もちろん、ドライの  $V_g$  依存性が線型近似ではなくピークで説明される場合には -140 V よりもゼロに近い値で信号強度がゼロになることもありうる。ただし、ピ

ークはブロードになり、ブロードピークと線形近似で大きく値が異なることはないと考えている。また、グラフの様子から、 $V_g$  を 15 V よりもさらに正に振っても信号強度はまだ大きくなることが予想される。ということは、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  よりも多い界面欠陥が存在するとも考えられる。

EDMR 信号強度の  $V_g$  依存性から求めた  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  という値は、図 3-5 に示した  $D_{it}$  分布をエネルギー幅 0.1 eV で積分して得られる密度  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  よりも一桁大きい。EDMR が 0.1 eV よりも広い範囲の準位を検出していると考えれば矛盾はないが、一桁の違いを埋めるためには 1 eV の範囲を検出していなければならない。準位が 1 電子占有準位であるかどうかはフェルミ関数に従い、室温でフェルミレベルから 1 eV 離れたエネルギー準位が 1 電子占有になる確率は著しく低い。ゆえに 1 eV の範囲を EDMR で検出するというのはありえない。

### 3-2-3. $g$ 値の角度依存性

ドライ EDMR の  $g$  値の角度依存性を図 3-9 に示す。横軸の磁場角度は  $[000\bar{1}]$  と  $[11\bar{2}0]$  を向いた時をそれぞれ  $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  としてある。ウェットの  $g$  値は先行研究で求められたもの ( $g_{\parallel} = 2.0016, g_{\perp} = 2.0024$ ) を引用した[2]。ドライとウェットの  $g$  値を比べると、ドライの  $g$  値は異方的なウェットの  $g$  値とは明らかに異なり、異方性が見えない。その値は 2.0024 で等方的、または異方性が著しく小さい。線幅が広いためにどちらか判別することは不可能なので、ここでは等方的な信号として扱うこととする。等方的な  $g$  値は炭素系の欠陥によくみられる特徴である。たとえば、等方的な  $g$  値はアモルファスダイヤモンド中の炭素ダングリングボンド[11]-[14]、Si 空孔 ( $V_{Si}$ ) [15]-[19]などで、小さな異方性は SiC 中では  $P_{bc}$  センター[20],[21]や炭素アンチサイト空孔ペア[22]で見られる。したがって、ドライの EDMR 信号も炭素系欠陥由来の信号であると考えられ

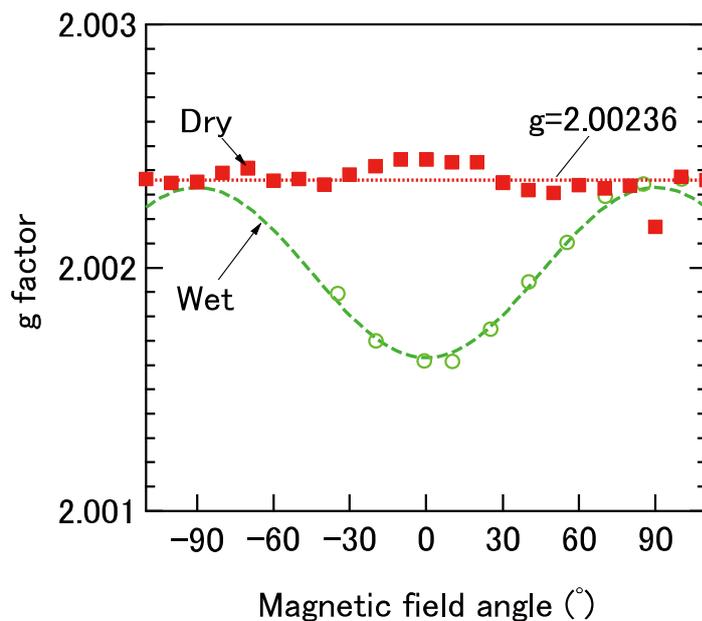


図 3-9 ドライおよびウェットの  $g$  値の角度依存性[10]

赤いプロットはドライの EDMR 信号位置を、緑のプロットはウェットのものを示している。ウェットの角度依存性をなぞる破線は先行研究[1]の  $g$  値を用いてシミュレーションしたものである。

る。

しかし、 $g$  値に異方性がなく超微細分裂信号も観察できていない現状では、この結果から欠陥の起源に関する情報を得ることができない。たとえば、 $P_{bc}$  センターの ESR 実験では小さな  $g$  値の異方性を観察するために、Q-band マイクロ波を使用し、共鳴磁場の角度依存性がはっきり観察できるような工夫がなされた[20]。しかし、本研究で用いたセットアップでは Q-band を用いた測定は困難であった。そこで、過去の SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の ESR 研究から欠陥の構造を見積もった。ESR あるいは EDMR で報告のある界面欠陥には、炭素クラスター[11][12]と  $V_{Si}$ [18][19]がある。炭素クラスターも  $V_{Si}$  も界面準位の主成分となって移動度劣化に関わるものと報告されているので、今回検出した信号の起源になりうる。しかし、 $V_{Si}$  からは 1.5 mT や 7.0 mT の超微細分裂信号が検出されている。その一方、本研究の信号では超微細分裂信号は全く見つからなかった。そこで、ドライ EDMR 信号の起源を仮に炭素クラスターとした。この結論は後に続く電子エネルギー損失分光 (EELS) や第一原理計算によっても支持される。

#### 3-2-4. ドライ EDMR 信号の線幅広がり

次に、ドライの EDMR 信号線幅について説明する。図 3-7 に示した通り、ドライの EDMR 信号の線幅はウェットと比べて広がっていった。さらに、この線幅広がりには外部磁場の角度によって変化していた。 $\theta = 0^\circ$  および  $90^\circ$  で取得した EDMR スペクトルを図 3-10 に示す。明らかに  $90^\circ$  よりも  $0^\circ$  の方が広線幅である。それぞれの  $\Delta B_{pp}$  をとると、 $\theta = 0^\circ$  で 1.02 mT、 $90^\circ$  で 0.68 mT であった。 $\Delta B_{pp}$  の磁場印加角度性を図 3-11 に示す。図にはウェットの EDMR 信号の中心信号をフィッティングシミュレーションで抽出し、その  $\Delta B_{pp}$  の値もプロットしてある。ドライではウェットに比べて全体的に線幅が広く、最大値を比べると 3 倍近くも線幅が異なる。また、ドライの  $\Delta B_{pp}$  は  $0^\circ$  で最大値をとり、 $50^\circ$  付近で最小値を、そして  $90^\circ$  で第二の最大値をとっている。一方、ウェットの  $\Delta B_{pp}$  は  $0^\circ$  と  $90^\circ$  でほぼ同じ値 (最大値) をとり、 $50^\circ$  付近で最小値をとっている。

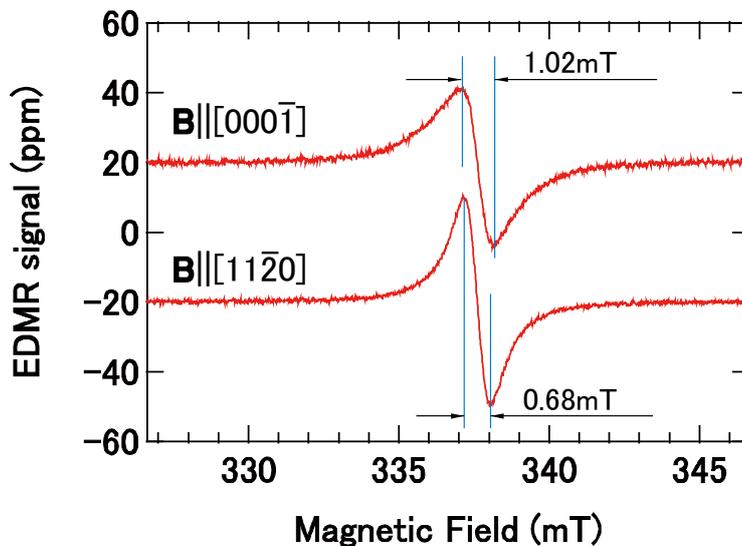


図 3-10 ドライの  $B \parallel [000\bar{1}]$  および  $B \parallel [11\bar{2}0]$  における EDMR 信号各スペクトルに  $\Delta B_{pp}$  の取り方とその値を示してある。

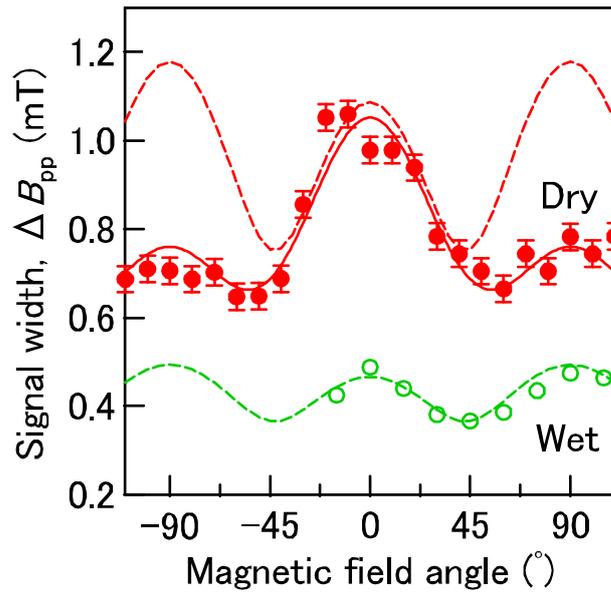


図 3-11 ドライおよびウェット EDMR 信号線幅 ( $\Delta B_{pp}$ ) の角度依存性[10]

赤丸のプロットがドライの、緑の中抜き丸がウェットの  $\Delta B_{pp}$  である。破線は dipolar broadening のみを考慮した場合の角度依存性で式(3-4)、(3-5)、(3-7)と図 3-14 のような 2 次元スピン分布でシミュレーションして得られたものである。また、実線は exchange interaction を考量した場合の dipolar broadening で、式(3-6)に  $A = 0.99$  mT、 $B = 0.66$  mT を代入したものである。

このように、ドライとウェットでは  $\Delta B_{pp}$  の角度依存性が観察されるものの、特徴が大きく異なっていることから、それぞれの線幅広がりには異なる機構で生じていることがわかる。今回は、どちらの角度依存性も二次元電子分布における dipolar broadening (2D dipolar broadening) で説明されるとした。ただし、ドライの方では dipolar broadening に加えて exchange interaction も生じている。以下に詳細を紹介する。

dipolar broadening はスピン同士の磁氣的相互作用によって線幅が広がる現象である。その式は一般的に

$$\Delta B_{pp}^2 = \sum_j B_{jk}^2 \quad (3-4)$$

$$B_{jk} = \frac{3 g \mu_B}{2 \cdot 2\pi} \times \frac{(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)}{r_{jk}^3} \quad (3-5)$$

で表される[23][24]。ただし、 $g$  は電子スピンの  $g$  値、 $\mu_B$  はボーア磁子、 $r_{jk}$  は電子スピン  $j$  と  $k$  を結ぶ空間ベクトル、 $\theta_{jk}$  は  $r_{jk}$  と外部磁場のなす角である。 $r_{jk}$  と  $\theta_{jk}$  の具体的な定義を図 3-12 に示す。この式によると、電子スピンの 1 次元あるいは 2 次元に分布している場合には  $\Delta B_{pp}$  は外部磁場角度依存性を有し、3 次元分布の場合には一定の値をとる。なぜなら、電子スピンの 3 次元に分布している場合には磁場の印加方向に対してスピンの分布が等方的であるが、2 次元、1 次元と対称性が下がると異方性が出現するからである。また、1 次元や 2 次元と言ってもまったくの直線や平面に分布している必要はなく、直方格子にスピンの分布する擬 2 次元、擬 1 次元構造でも dipolar broadening による  $\Delta B_{pp}$  の角度依存性は報告されている[25]-[30]。

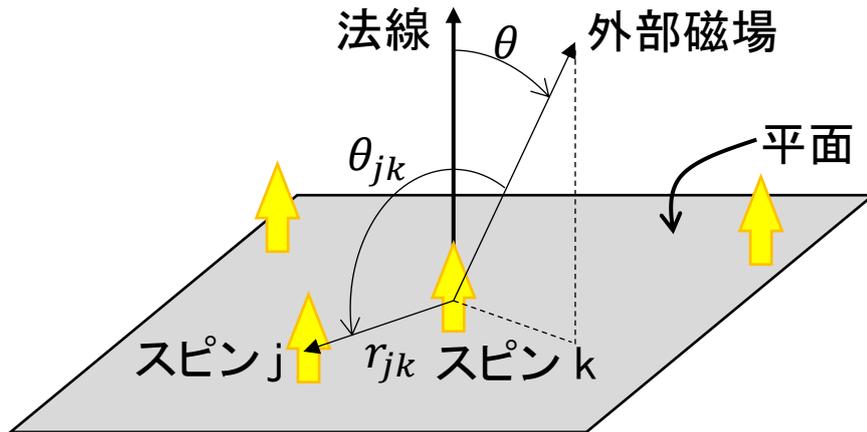


図 3-12 二次元電子スピン系で定義される座標

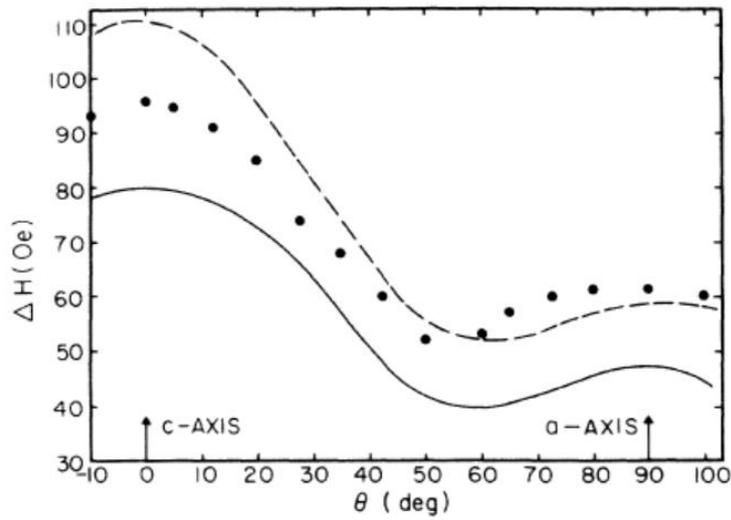
図中の記号は式(3-4)から式(3-7)に使われているものと同じものである。

以上、電子スピンの2次元に分布している場合には dipolar broadening (2D dipolar broadening)の影響を受けて ESR/EDMR の  $\Delta B_{pp}$  の角度依存性は式(3-4)と(3-5)で表される。しかし、スピン密度が高くなり、スピン同士の距離が近づくと交換相互作用 (exchange interaction) が顕著に現れてくる。交換相互作用は電子スピンの波動関数同士が重なり、波動関数の間でスピンの交換が起こりうる環境下で生じる。交換相互作用が顕著に表れると双極子磁場は平均化され、 $\Delta B_{pp}$  の角度依存性は式(3-4)および(3-5)に従わなくなる。2D dipolar broadening に交換相互作用が入ったときの角度依存性は次の式で表される[26]。

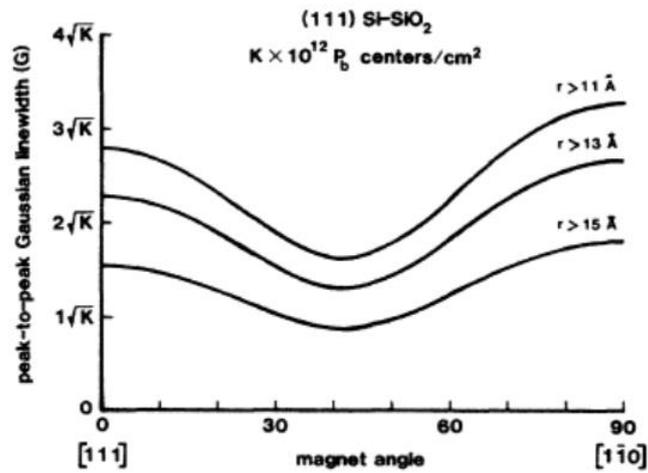
$$\Delta B_{pp} = A + B(1 - 3\cos^2\theta)^2 \quad (3-6)$$

ただし、 $A$  と  $B$  は比例定数、 $\theta$  は電子スピンの2次元分布している平面の法線と外部磁場のなす角度 (図 3-12を参照) である。本研究のセットアップでは外部磁場が(0001)面に垂直な方向を向いた時を  $\theta=0^\circ$  としていたため、 $\theta$  の扱いはこれまで通りで変わらない。2D dipolar broadening のうち、交換相互作用が入らない系は Si(111)/SiO<sub>2</sub> 界面に高密度で発生させた  $P_b$  の ESR 実験で報告されている[29][30]。一方、交換相互作用が入る系はペロブスカイト構造[25][26]や超格子[28]などの擬2次元強磁性体や金属原子を液体表面に2次元に並べて作成した“literally two-dimensional magnet” [27]の ESR 実験で報告されている。

2D dipolar interaction の交換相互作用が入っている場合と入っていない場合の角度依存性例を図 3-13 に示した。入っている場合の角度依存性には高密度  $P_b$  のもの[30]を、入っている場合の角度依存性には K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub> のペロブスカイト構造のもの[26]を引用した。どちらのグラフも横軸の角度は図 3-12 の  $\theta$  と同じように決定されており、 $P_b$  の方では Si(111)に垂直な状態が  $\theta=0^\circ$ 、K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub> の方では擬平面に垂直な状態が  $\theta=0$  である。図(a)の交換相互作用が発生している場合では、 $0^\circ$ で最大、 $50^\circ$ 付近で最小、 $90^\circ$ で第二の最大をとる。この特徴は図 3-11 のドライの角度依存性にも見られていた。一方、(b)の交換相互作用が発生していない場合では、 $0^\circ$ と  $90^\circ$ とでほぼ同じ値を、 $50^\circ$ 付近で最小値をとる。こちらはウェットで確認された特徴とよく似ている。したがって、ドライでは 2D dipolar broadening に加えて交換相互作用が発生しており、ゆえにその角度依存性は式(3-6)でフィッティング可能である。一方、ウェットでは 2D dipolar broadening のみが発生しており、式(3-4)



(a) 交換相互作用が含まれる場合



(b) 交換相互作用が含まれない場合

図 3-13 2D dipolar broadening 例[26][30]

(a) Ref.26 より、交換相互作用が入っている場合の線幅の角度依存性。試料はペロブスカイトの  $K_2MnF_4$  である。(b) Ref. 30 より、交換相互作用が入っていない場合の線幅の角度依存性。試料は Si (111)/ $SiO_2$  界面に発生した高密度  $P_0$  センターである。

および式(3-5)を解析的に計算することでフィッティングすることが可能となる。

### 3-2-5. 2D dipolar broadening のシミュレーション

まず、ドライの角度依存性を、式(3-6)を用いてフィッティングした。フィッティングパラメータは  $A=0.99$  mT、 $B=0.66$  mT である。結果は図 3-11 に赤い実線で示されており、ドライの実験値をよく説明できることがわかる。したがって、ドライの線幅広がりには交換相互作用を含む 2D dipolar broadening で説明できる。一方、ウェットの線幅角度依存性は式(3-6)でうまくフィッティングすることはできなかった。しかし、 $\Delta B_{pp}$  に角度依存性があるのは間違いないので、交換相互作用を含まない 2D dipolar broadening の式を用いて、以下のような解析的なフィッティングを試みた。

数値解析は高密度  $P_b$  に関する 2D dipolar broadening の先行研究[29]を参考にした。 $P_b$  が占めうる格子サイトは Si(111)面には  $7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  だけ存在する。最近接サイト間距離は  $3.84 \text{ \AA}$  である。これらのサイトに  $P_b$  を割り振るのだが、 $P_b$  同士は第六近接位置（距離にして  $1.3 \text{ nm}$ ）よりも近い距離で存在してはならない。なぜなら、 $P_b$  つまり電子スピン同士が第六近接位置よりも近くに存在する場合には、微細相互作用が生じて  $S=1$  の ESR 信号が出現するからである。 $S=1/2$  の ESR 信号のまま dipolar broadening を扱うためにスピン同士の距離を十分にとる必要があるのである。ゆえに、 $P_b$  同士を  $1.3 \text{ nm}$  以上離して Si(111)面に分布させ、電子スピン一つ一つに対して式(3-4)および(3-5)を計算する。Si(111)と SiC(000 $\bar{1}$ )では格子サイトの密度は異なるが、微細相互作用が働くか否かはスピン同士の距離によるので、本研究でも電子スピン同士を  $1.3 \text{ nm}$  以上離して分布させてシミュレーションを行った。

まず、スピンを点で近似した 2 次元電子スピン分布を作成する。パラメータはスピン密度  $N_{\text{distri}}$ 、分布させる平面の面積  $S_{\text{distri}}$ 、スピン同士の最小距離  $r_{\text{distri}}$  である。スピン密度と平面の面積を決定すると、全体に分布させるスピンの総数が決定される。それをひとつずつランダムに置いていくのだが、 $n$  番目のスピンの置かれたときに、1 から  $n-1$  番目のスピンいずれかとの距離が  $r_{\text{distri}}$  よりも小さい場合、 $n$  番目のスピンの配置をリセットする。これを繰り返してスピン同士が一定以上の距離をとるような分布を作成した。その様子を図 3-14 に示す。図はスピンの分布している面を上から見た図であり、スピンを赤い点で近似している。このようなスピン同士が一定以上の距離をとる分布を孤立スピン分布と呼ぶこととする。比較のために、 $r_{\text{distri}}$  を設定しないランダム分布も図 3-14 に載せておいた。孤立分布とランダム分布を比較すると、明らかに分布の様子が異なっている。この分布と式(3-4)および(3-5)を用いて  $\Delta B_{pp}$  の角度依存性を求めた。ただし、計算速度を簡易にするためにウェットの EDMR 信号固有の線幅を  $\Delta B_{pp,0}$  として、式(3-4)を次のように修正した。

$$\Delta B_{pp} = \Delta B_{pp,0} + \sqrt{\sum_j B_{jk}^2} \quad (3-7)$$

しかし、 $\Delta B_{pp,0}$  の値はわからないので、単純なオフセットとして処理している。すると、図 3-13(b)に示す角度依存性を再現することができた。例のいくつかを図 3-15 に示す。このようにして得られた角度依存性は、 $N_{\text{distri}}^{-1/2}$  が  $r_{\text{distri}}$  に近づくほど分布によるばらつきが小さくなる。これは、 $r_{\text{distri}} \rightarrow 0$  とすると孤立分布がランダム分布に近づくことで理解できる。たとえば図 3-15 には、 $N_{\text{distri}} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、 $r_{\text{distri}} = 3 \text{ nm}$  として孤立スピン分布を 10 個作成し、それぞれを式(3-7)で計算して角度依存性を求めた。このとき、 $N_{\text{distri}}^{-1/2} = 4.5 \text{ nm}$  である。図中の(1)-(10)の分布を見ると、それぞれに部分的にスピンのない疎な領域が存在している。これがバラつきの原因となっている。しかし、いずれの  $\Delta B_{pp}$  も角度依存性の形は同じであり、 $0^\circ$  と  $90^\circ$  とで値が異なるが、

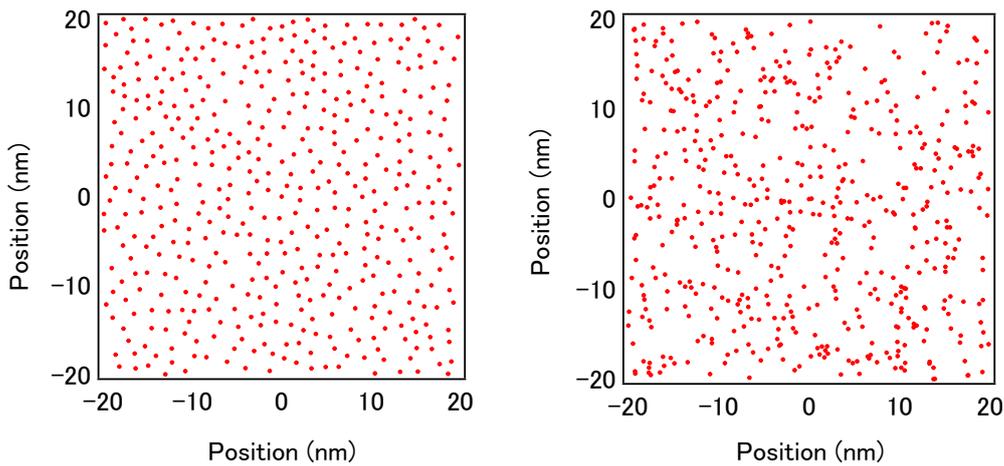


図 3-14 孤立スピン分布 (左) とランダムスピン分布 (右)

2次元スピン分布の俯瞰図。電子スピンを赤い点で近似している。どちらも  $N_{\text{spin}} = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  で作成した。孤立スピン分布ではスピン間の距離を  $r_{\text{spin}} = 0.2 \text{ nm}$  に設定してある。

概ね図 3-13 上段と同じような特徴を有している。

このようにして作成した孤立スピン分布とこの分布から計算して得られる  $\Delta B_{\text{pp}}$  でウェットの  $\Delta B_{\text{pp}}$  の角度依存性を説明できるかどうか試みた。先行研究によると、C-face defect の密度は  $4\text{-}13 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  である[2]。この値の範囲で  $r_{\text{distri}} > 1.3 \text{ nm}$  の孤立スピン分布を作成した。その中から実験値とよく合うものを選んで図 3-11 に破線で示した。シミュレーションに用いた分布の条件は  $N_{\text{distri}} = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  かつ  $r_{\text{distri}} = 3 \text{ nm}$  で、 $\Delta B_{\text{pp},0}$  を調整してオフセットをかけてある。ドライ用に  $N_{\text{distri}} = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  かつ  $r_{\text{distri}} = 1.3 \text{ nm}$  で作成したものも破線で示してある。こちらにも適宜  $\Delta B_{\text{pp},0}$  でオフセットをかけた。ウェットでは孤立スピン分布モデルで  $\Delta B_{\text{pp}}$  をよくフィッティングできているが、ドライではやはり交換相互作用を含む系の方がよく合っていることがわかる。また、ウェットは点近似した2次元電子の孤立スピン分布で説明できることがわかった。

この結果から、C-face defect について2つのことがわかる。1つ目は、C-face defect の電子スピンは  $P_b$  センターと同様に点近似しうるということである。 $P_b$  が点近似しうるのは、電子スピスがひとつの Si 原子に 50% の密度で強く局在しているからである。つまり、C-face defect も電子スピスがひとつの原子に強く局在するような構造となるべきである。SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に発生しうる欠陥で点近似しうるものといえば、ポーラス SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の  $P_{bc}$  が挙げられる[20]。 $P_{bc}$  ではひとつの C 原子に電子スピスが 50%以上局在している[20]。ゆえに、C-face defect の起源は  $P_b$  や  $P_{bc}$  のようなダングリングボンドであるとも考えられる。構造の詳細は、第4章で紹介する。2つ目は、C-face defect が高密度で発生しているわけではないという点である。ウェット  $\Delta B_{\text{pp}}$  の角度依存性は  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  の密度でよく再現できた。そして、密度を一桁大きくした場合はドライ用の  $\Delta B_{\text{pp}}$  の角度依存性に表されている。2つを比べると、スピン密度が高いほど線幅の角度依存性の変化量は大きくなることがわかる。したがって、C-face defect のスピン密度は  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  程度かつ  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  未満でなければならない。この結論は先行研究の結果 ( $4\text{-}13 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) とよく一致する[2]。

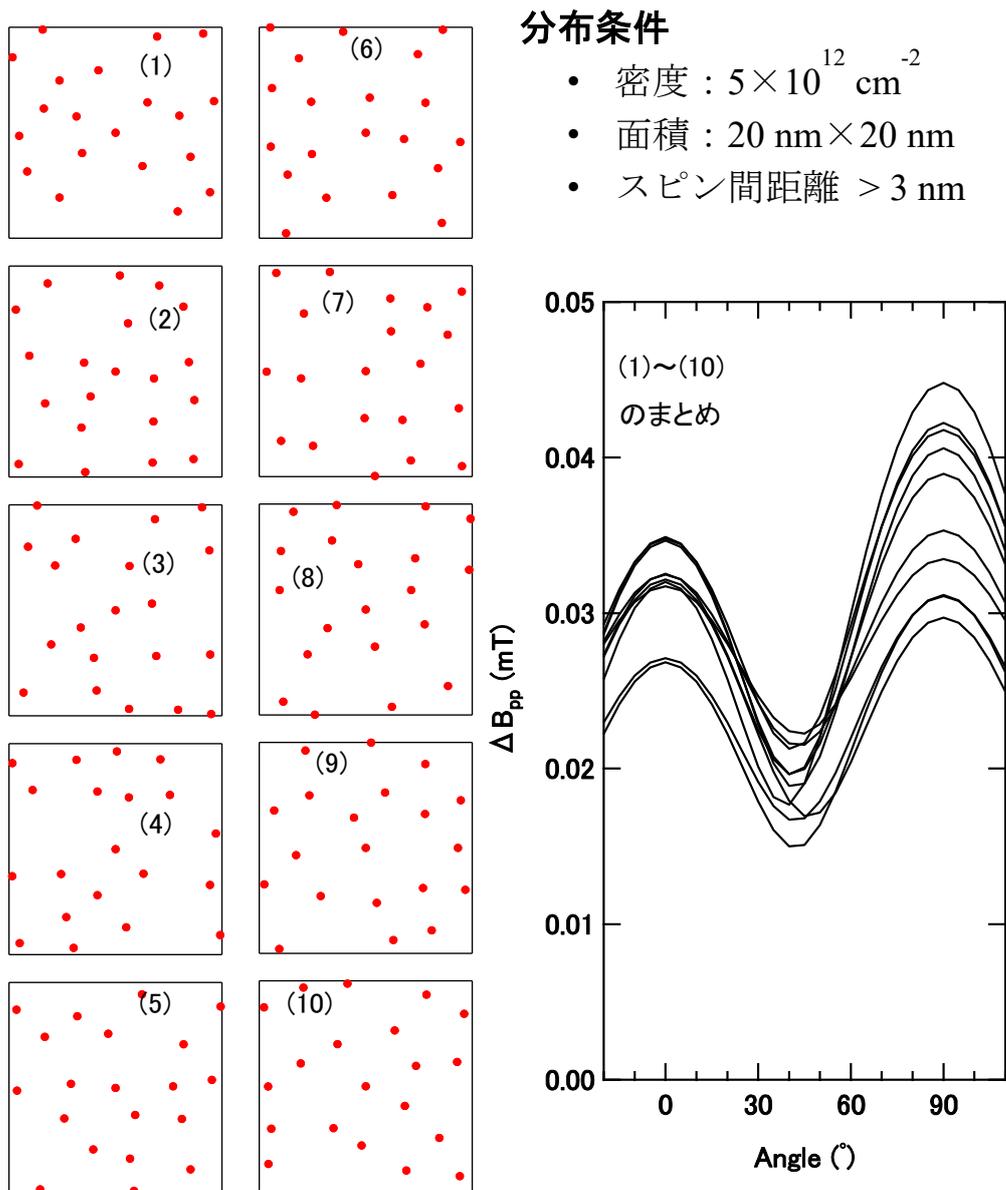


図 3-15 孤立スピン分布から求められる  $\Delta B_{pp}$  角度依存性のバラつき

(1)~(10)に示した分布はすべて図中の「分布条件」で作製した孤立分布である。

### 3-2-6. ドライの $\Delta B_{pp}$ 角度依存性 ( $[0001] \rightarrow [1\bar{1}00]$ )

次に、ドライの  $\Delta B_{pp}$  の角度依存性が本当に交換相互作用によって決まっているのかどうかを、回転方向を変えることによってチェックした。式(3-6)によると、2D dipolar interaction に加えて交換相互作用が生じている場合には、 $\Delta B_{pp}$  は平面の法線と外部磁場のなす角度によってのみ決まる。また、図 3-15 によると、交換相

相互作用が生じていない場合にはスピンの分布による  $\Delta B_{pp}$  角度依存性のズレは  $90^\circ$  で最も大きくなる。しかし、交換相互作用が生じている場合には双極子磁場は平均化されるので、角度依存性は式(3-6)に収束する。ゆえに、 $\theta = 90^\circ$  に相当する  $B \parallel [1\bar{1}00]$  と  $B \parallel [1\bar{1}\bar{2}0]$  で EDMR スペクトルが一致していれば角度依存性の形も一致すると言っても良い。そこで、新たに外部磁場が  $[1\bar{1}00]$  と平行な状態で EDMR 測定を行った。ただし、使用した MOSFET には  $[1\bar{1}\bar{2}0]$  方向の  $4^\circ$  オフ角があるので、正確な  $[1\bar{1}00]$  方向ではない。

測定結果を図 3-16 に示す。図上段には外部磁場が  $[1\bar{1}\bar{2}0]$  と  $[1\bar{1}00]$  と平行な状態で取得した EDMR スペクトルを、下段にはどちらも外部磁場が  $[000\bar{1}]$  に平行な状態で取得した EDMR スペクトルを示した。ただし、片方は  $[000\bar{1}] \rightarrow [1\bar{1}\bar{2}0]$  回転用のセットアップで、もう片方は  $[000\bar{1}] \rightarrow [1\bar{1}00]$  回転用のセットアップで取得したものである。図上段を見ると  $\Delta B_{pp}$  にほとんど変わりはなく、スペクトルはほとんど一致している。したがって、交換相互作用が含まれる 2D dipolar broadening であると結論できる。一方図下段を見ると、外部磁場はどちらも  $[000\bar{1}]$  と平行であるはずなのに、 $\Delta B_{pp}$  が異なる。これは、 $[000\bar{1}] \rightarrow [1\bar{1}00]$  回転用のセットアップでは、前述の  $4^\circ$  オフ角が原因で MOS 界面の法線が  $[000\bar{1}]$  に一致しないことに起因している。また、交換相互作用を含む場合の 2D dipolar broadening は  $\theta = 0^\circ$  周辺で微分係数が最大になるので、わずかな角度のズレが大きな  $\Delta B_{pp}$  のズレを生む。このことから、ドライの欠陥の電子スピンの交換相互作用が生じていることがわかる。

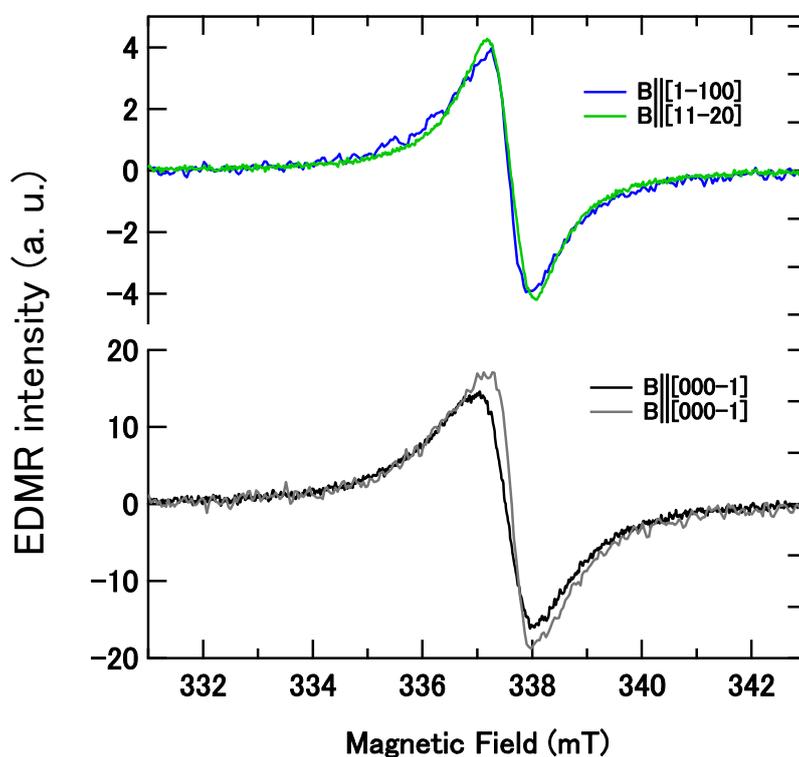


図 3-16  $B \parallel [1\bar{1}00]$  におけるドライの EDMR スペクトル

上段には外部磁場が  $[1\bar{1}00]$  と  $[1\bar{1}\bar{2}0]$  と平行な条件で取得した EDMR スペクトルを示した。下段は  $[1\bar{1}00]$  用のセットアップと  $[1\bar{1}\bar{2}0]$  用のセットアップでプレートに取り付けた場合の  $B \parallel [000\bar{1}]$  EDMR スペクトルである。

### 3-2-7. スピン密度と $\Delta B_{pp}$ の関係

最後に、ドライの欠陥密度で交換相互作用が生じるかどうかを検証する。3-2-2 項の議論によると、EDMR で検出した電子スピン密度は  $5.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  であった。過去に 2D dipolar broadening および交換相互作用が同時に発生している電子スピン系について、横軸をスピン密度、縦軸を  $\Delta B_{pp}$  として図 3-17 にまとめた。ただし、 $\Delta B_{pp}$  はマイクロ波周波数を 9.462 GHz に規格化してある。プロットに用いたデータは表 3-1 の通りである。

図 3-17 のうち、high-density  $P_b$  center の  $\Delta B_{pp}$  角度依存性は交換相互作用が生じない程度のスピン密度で、ultra-high-density spin system では交換相互作用が生じている。この図によると、スピン密度が  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  を超え

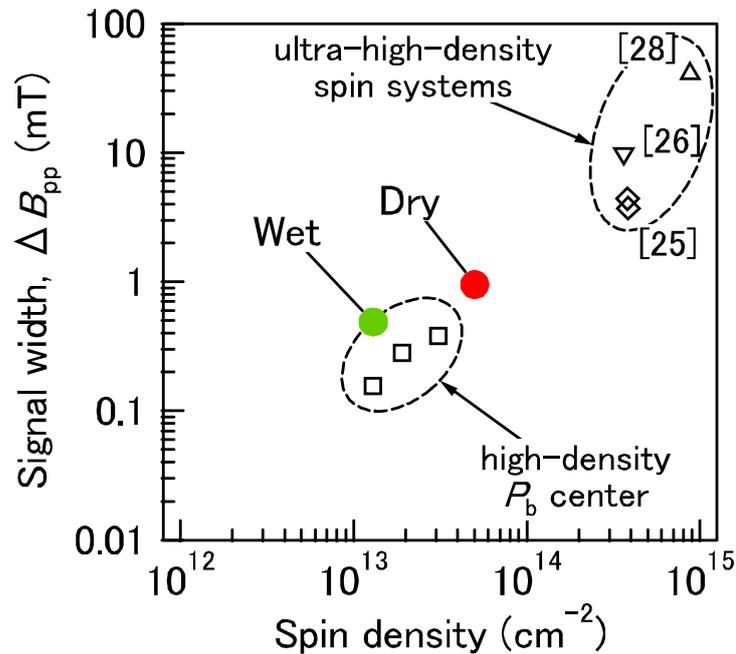


図 3-17 電子スピン密度と  $\Delta B_{pp}$  の関係 (Ref. 10 の Fig. 4 を加工したもの)

使用したデータ (ultra-high-density spin systems や high-density  $P_b$  center) の詳細は表 3-1 を参照のこと。

表 3-1 図 3-17 のプロットに用いたデータ

試料	$\Delta B_{pp}$	スピン密度	参考文献
$K_2MnF_4$	9.6 mT	$3.64 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	[26]
$MnF_2\text{-CaF}_2$ on Si sub.	41.0 mT	$8.78 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	[28]
$(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$	4.4 mT	$3.82 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	[25]
$(CH_3NH_3)_2MnCl_4$	3.7 mT	$3.86 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	[25]
$P_b$ center at Si(111)/SiO <sub>2</sub>	0.16 mT	$1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	[29]
	0.28 mT	$1.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	
	0.38 mT	$3.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	

たあたりで交換相互作用が発生し始めるようである。ウェットの  $\Delta B_{pp}$  とスピン密度の関係は、high-density  $P_b$  center とほとんど同じであり、3-2-5 項の結論と非常によく合う。一方ドライの位置はこの 2 つの中間地点ではあるものの、スピン密度も  $\Delta B_{pp}$  もどちらかと言えば high-density  $P_b$  center に近い。ゆえに、密度と  $\Delta B_{pp}$  だけで考えればドライの界面欠陥も孤立スピン分布で説明するべきである。しかし、図 3-11 で示したように線幅の角度依存性は交換相互作用抜きでは説明できない。この矛盾を解決するには、点近似されるような電子スピンではなく、電子スピンの広がりを考えるべきである。あるいは、全体としては  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  に届かない程度のスピン密度であろうとも、個々の電子スピンは非常に近い距離に発生するようなモデルを考えればよい。

たとえば、炭素ダングリングボンドに現れる電子の強い局在度は波動関数が  $sp^3$  混成軌道で表されることによる。そこで、ドライで検出した電子スピンの有機分子ラジカルのような  $\pi$  軌道を運動する場合を考える。例として有機分子 FET における ESR 評価[31]を挙げる。この先行研究では、電子スピンの  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  未満という低密度でありながら、 $\Delta B_{pp}$  の角度依存性には交換相互作用を含んだ 2D dipolar interaction が現れていた。これは電子スピンの 10 分子にまたがる非常に広い波動関数を有してことによる。この先行研究のように全くの有機分子だけで構成されるスピン系ではなくとも、 $\pi$  電子が発生し、なおかつ電子が局在している欠陥同士の距離が近ければ、交換相互作用は発生するはずである。

### 3-2-8. EDMR 結果から導かれる欠陥の構造

これまでの議論により、ドライの EDMR 信号の起源には炭素構造物に局在した  $\pi$  軌道電子を考えなければならぬことがわかった。過去には internal electron photoemission (IPE)によって“ $\pi$ -states of small carbon clusters”が[32]、また、表面増強ラマン分光 (surface enhancement Raman spectroscopy: SERS) によって“the carbon clusters consist of two-dimensional graphitic flakes less than 2 nm and one-dimensional polyenes”が[33]報告されている。これに倣い、ドライの EDMR 信号の起源を  $sp^2$  結合炭素クラスタと結論付けた。 $sp^2$  結合炭素クラスタの電子はクラスタ中に  $\pi$  軌道で広がっている。有機分子には匹敵しないと考えられるが、ごく近くに  $sp^2$  結合炭素クラスタが存在すると染み出した波動関数同士が重なって交換相互作用を生じうる。このような欠陥 (電子スピン) 同士が近い距離で発生するようなモデルを疎密分布と呼ぶこととする。 $sp^2$  結合炭素クラスタと疎密分布を組み合わせるすることにより、交換相互作用を説明することができそうだが、EDMR 信号の線幅広がり著しいので検出した信号が  $sp^2$  由来かどうかは確定できない。ゆえに、別の手段で  $sp^2$  結合炭素クラスタの存在を確かめる必要がある。

## 3-3. EELS 評価と結果

この節では、電子エネルギー損失分光 (electron energy loss spectroscopy: EELS) を用いたドライ界面の評価について報告する。EELS とは電子線を試料に照射して、電子線が試料を透過するまでに失ったエネルギーから組成元素や電子構造を分析することが可能な分光法である。半導体の評価においては電子線の照射位置を掃引して、組成元素のプロファイルを得るために使われることが多い。また、その際にエネルギー損失のうち各原子の内殻電子励起を反映するエネルギー領域を観察する。内殻電子励起に必要なエネルギーは原子と電子の占める軌道によって固有な値であるため、組成分析だけでなく原子の結合が  $\sigma$  軌道か  $\pi$  軌道かを調べることができる。

EELS は SiC/SiO<sub>2</sub> 評価にも使われており[34]-[37]、界面に対して垂直な方向に掃引して EELS プロファイルを取得し、Si、C、O の組成分析を行う事が多い。電子の軌道を分析する場合には、原子ごとに固有のエネルギー領域に注目する。たとえば、炭素系材料を評価するときには C-K 端というエネルギー領域を観察する。この領域では、*sp*<sup>3</sup> 結合炭素と *sp*<sup>2</sup> 結合炭素をそれぞれ  $\pi^*$ 、 $\sigma^*$  という信号で区別することができる。図 3-18 に炭素系材料の EELS 例を示す。285 eV と 290 eV に引いた破線はそれぞれ  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  の信号位置を示す。ダイヤモンドやグラフェンのような純粋な *sp*<sup>3</sup>、*sp*<sup>2</sup> 炭素材料では、それぞれ急峻な  $\sigma^*$ 、 $\pi^*$  ピークが見られる。その一方で、a-C のような *sp*<sup>2</sup> と *sp*<sup>3</sup> が入り混じっている材料では、 $\pi^*$  と  $\sigma^*$  は同時に現れ、かつ信号が全体的にブロードになる。また、Si や O を EELS で分析したい場合には、Si-L 端、O-K 端と呼ばれる領域を観察する。

もしドライ界面に *sp*<sup>2</sup> 結合炭素クラスタがある場合、その EELS スペクトルの C-K 端には  $\pi^*$  が現れるはずである。ただし、前項で述べたモデルでは、炭素クラスタは疎密に分布しているため、電子線照射の掃引を界面に垂直な方向で行うと、「疎」な領域を通ってしまい、炭素クラスタを検出できない可能性も考えられる。実際に、先行研究では SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に垂直な方向に EELS プロファイルをいくつか取得し、C/Si が場所によって異なることを報告している[36]。そこで、EELS プロファイルは界面に沿ってとることとした。これには、界面に分布する炭素クラスタの疎密を評価する意義もある。

EELS 用試料の準備と評価は JFE テクノリサーチに依頼して行って戴いた。まず、EDMR 評価に用いた MOSFET をフォーカスイオンビームで 40 nm の厚さに加工し、界面付近を走査透過型電子顕微鏡 (scanning

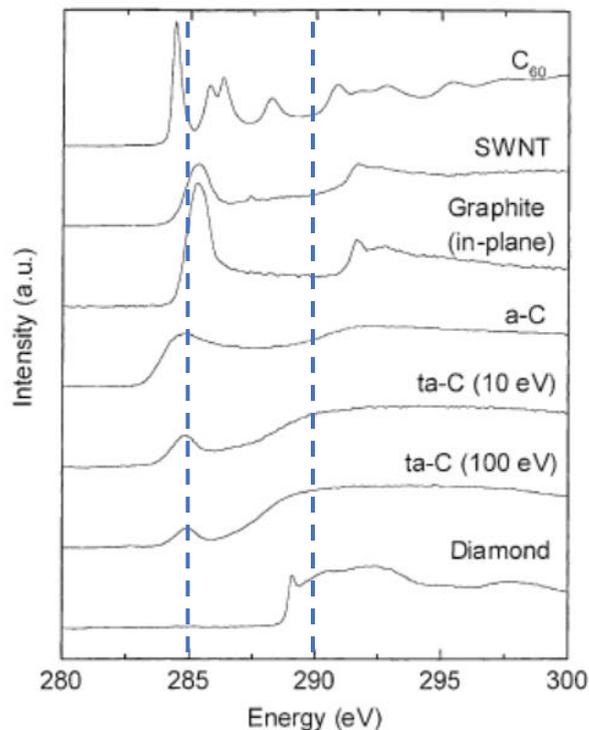


図 3-18 炭素系材料の EELS スペクトル例[38]

破線は  $\pi^*$  (285 eV) と  $\sigma^*$  (290 eV) の信号位置を示す。

transmission electron microscope: STEM) で観察した。STEM の取得には JEOL HEM-ARM 200F を用い、電子の加速電圧を 60 kV に設定した。通常、加速電圧には 100 kV 以上を用いるが、その条件では電子線が界面を壊してアモルファスカーボン (a-C) を発生させてしまう。a-C からは  $\pi^*$  が検出されるので、ドライ界面の  $sp^2$  結合炭素クラスタを覆ってしまう可能性がある。ゆえに、ダメージを与えないように低加速電圧を用いた。実際に、60 kV で加速した EELS では目視できるようなダメージが現れず、 $sp^2$  炭素の発生を抑えられていることがわかった。

図 3-19 にドライ SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の STEM 画像を示す。STEM は[1100]に平行な方向に電子線を照射して取得した。SiC からは結晶の周期的な様子が、SiO<sub>2</sub> からはアモルファスイメージがそれぞれ得られている。界面を拡大すると (図 3-19 の挿入図)、黒い靄のようなものが 1 nm ほどの厚みで存在していた。これは遷移層、あるいは界面の歪みに由来していると考えられる。炭素クラスタが発生しているとするれば、この領域にあるので、1 nm スポット径の電子線を、この領域に沿って掃引して EELS プロファイルを取得した。その際に、測定箇所が重なると SiC を破壊する恐れがあるので、電子線が重ならないように測定点を 2 nm 間隔にし、150 nm にわたって合計 76 点の測定を行った。照射する電子線のイメージを図 3-19 の黄色い点で示してある。また、比較のために SiC/SiO<sub>2</sub> に対して全く同じ条件で EELS 測定を行った。

以上の条件で EELS スペクトルを 76 点取得したところ、すべてのスペクトルの Si-L 端、C-K 端、O-K 端にて Si、C、O 由来の信号が見られた。その一方で、同じ条件で EELS 評価を行った SiC と SiO<sub>2</sub> のプロファイ

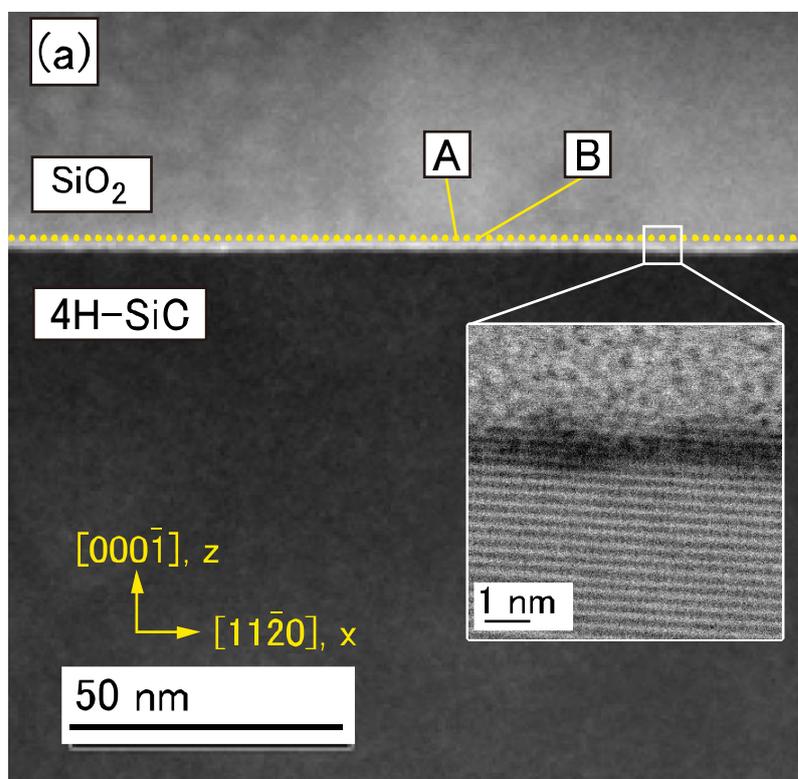


図 3-19 ドライ SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の STEM 画像[10]

EDMR 評価に用いたのと同じ MOSFET から取得した SiC/SiO<sub>2</sub> 画像。結晶方位は図中黄色矢印の通り。界面に沿った黄色の点は EELS プロファイルに使った電子線のスポット (直径 1 nm) を表している。A、B の EELS スペクトルは図 3-22 に示した。挿入画像は界面近傍を拡大したものである。

ルでは、それぞれ Si-L 端と C-K 端、Si-L 端と O-K 端からのみ信号が検出された。この意味するところは、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に沿って行った電子線掃引は、間違いなく界面をとらえていたということである。また、EELS 測定と同時に取得したエネルギー分散型 X 線分析 (extended dispersive X-ray spectroscopy: EDX) でも、界面の 76 点すべての測定点で Si、C、O が同時に存在することが確認できた。EDX の元素組成プロファイルを図 3-20 に示す。図によると、150 nm にわたって Si の組成比は一定だが、C と O には大きな変動が見られる。これは 1 nm 径の電子線が通過する領域では、SiC と SiO<sub>2</sub> の割合が変動していると言い換えることもできる。つまり、界面のラフネスを観察していることになる。したがって、76 点の電子線はすべてドライの界面をとらえていることがわかる。

76 点分の EELS C-K 端を図 3-21 に示す。いずれのスペクトルでも  $\sigma^*$  が見えていることから、 $sp^3$  結合炭素、つまり SiC 側の炭素原子を検出していることがわかる。その一方で、図 3-21 中の丸で囲った部分のように一部のスペクトルには  $\pi^*$  が出現していた。そのほかにも、わずかに 285 eV でふくらみが確認できるものがある。そのため、76 点のうち何点で  $\pi^*$  が見えているか、また、その強度の推移を明らかにするために、 $\pi^*$  ピークを抽出してその強度を測定位置に対してプロットした。抽出の手法を図 3-22 に示す。図中に示している EELS スペクトルは図 3-19 における A 点、B 点の EELS スペクトル C-K 端である。フィッティングは次のようにして行った。まず、同一試料の SiC バルク部分から取得した EELS スペクトルをすべて足し合わせて参照スペクトルとする。このスペクトルは SiC 中の  $sp^3$  結合 C 原子のみを検出しているため、C-K 端には  $\sigma^*$  のみが出現する。このスペクトルの強度を調整し、ドライ界面から得られた EELS スペクトルの  $\sigma^*$  部分と合わせる。また、このままでは  $\pi^*$  を再現できていないので、別途  $\pi^*$  をガウス関数で作成して参照スペクトルと足し合わせる。これにより、 $\pi^*$  を含む EELS スペクトルを再現できる。このようにして手動でフィッティングを行い、ベースラインから参照スペクトルの  $\sigma^*$  までの高さおよび、同じくベースラインから  $\pi^*$  頂点までの高さを信号強度とした。

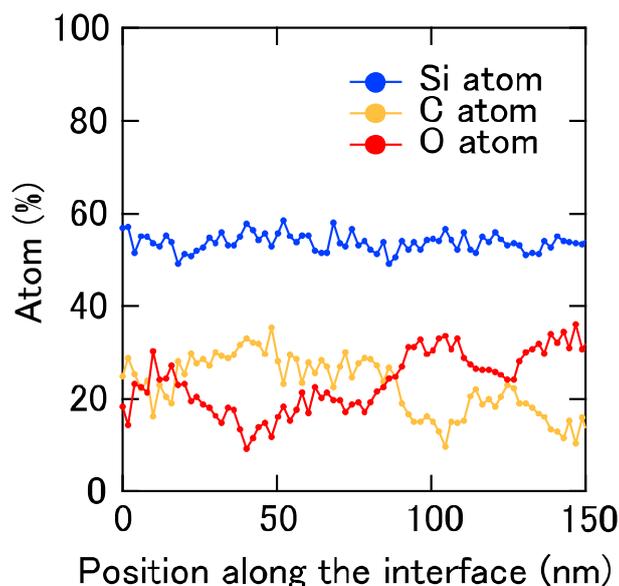


図 3-20 ドライ界面の EDX プロファイル

EELS 同様界面に沿って EDX を取得し、信号強度を元素組成比に変換してある。

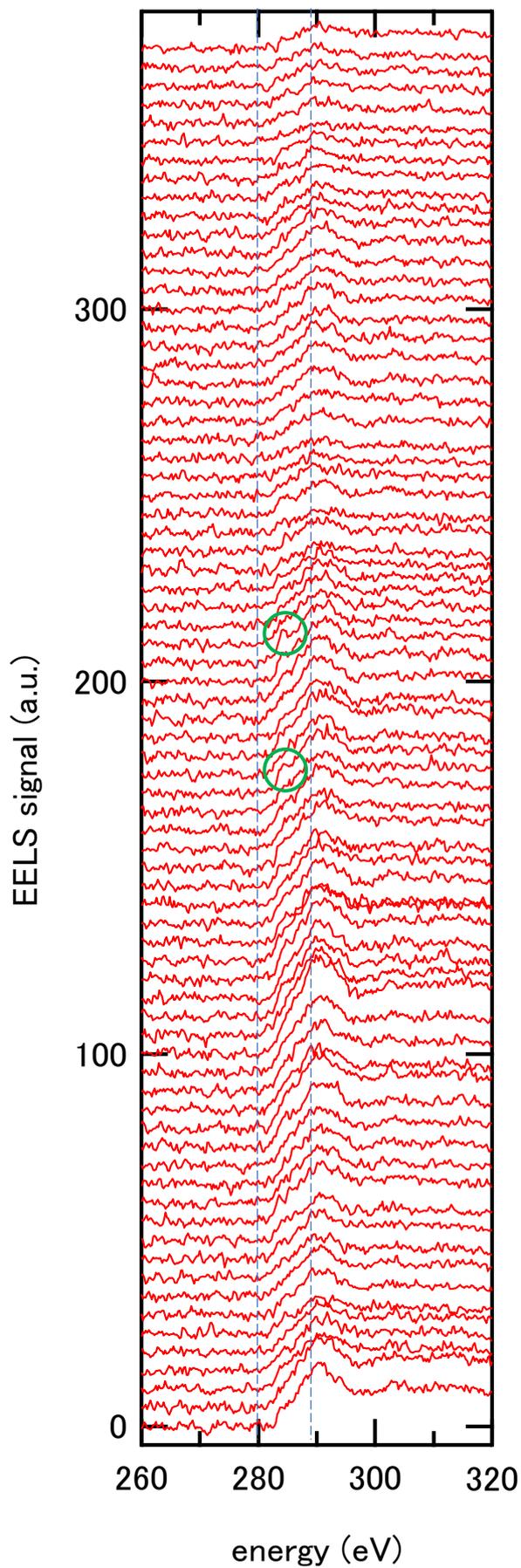


図 3-21 ドライ SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に沿って取得した EELS スペクトル (76 点)

破線は  $\pi^*$ (285 eV)と  $\sigma^*$ (290 eV)の信号位置を示している。はっきりと視認できる  $\pi^*$ を緑丸で囲った。

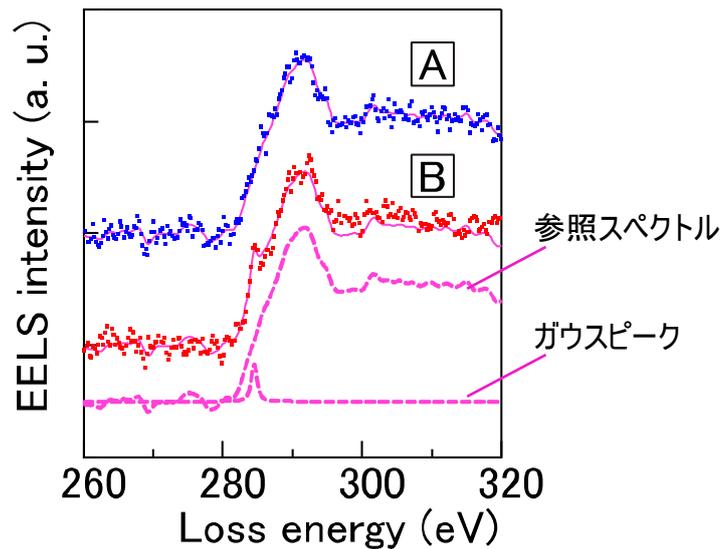


図 3-22 EELS スペクトルから  $\pi^*$  を抽出する手法[10]

図 3-19 の A 点、B 点のスペクトルを例にフィッティング手法を示す。B 点のスペクトルに重なる実線は図中下部にある破線で表されたスペクトルの和である。破線のスペクトルは SiC バルクから得られた EELS スペクトルの合計（参照スペクトル）とガウス関数で作成した  $\pi^*$  を表す。

$\sigma^*$  と  $\pi^*$  の信号強度を電子線の照射位置に対してプロットしたものを図 3-23 に示す。比較のために SiC バルクから取得したプロファイルと並べて載せた。ただし、信号強度はバルク、ドライ界面の  $\sigma^*$  の平均強度でそれぞれ規格化してある。バルクのプロファイルを見ると、 $\sigma^*$  はほぼ一定の値をとっており、その値は平均値に等しい。これは SiC 結晶の  $sp^3$  結合 C 原子がどの測定点においても均一に存在していることを反映している。また、 $\pi^*$  はほとんど出現しておらず、SiC 中の炭素が  $sp^3$  結合で構成されていることを示している。つまり、電子線照射は SiC 結晶にダメージを与えておらず、測定条件は SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の評価に適していたと言える。一方、ドライ界面のプロファイルを見ると、まず  $\sigma^*$  が大きく変動していることがわかる。これは EDX からわかるように界面のラフネスを反映している。また、ドライ界面の  $\pi^*$  を見ると、 $\pi^*$  は多くの測定点で出現していることがわかる。ただし、すべての測定位置で出現しているわけではなく、その信号強度もまちまちである。

このようなドライ界面の  $\pi^*$  プロファイルを次のように解釈した。まず、バルク SiC にはなかった  $\pi^*$  の出現は、ドライ SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に発生した  $sp^2$  結合炭素クラスタによるものである。次に、 $\pi^*$  の信号強度が測定位置に対してまちまちで、 $\pi^*$  が見えない領域さえあることは、 $sp^2$  結合炭素クラスタは界面を覆うように高密度で存在しているのではなく、ムラのある分布で存在していることを意味する。すなわち、炭素クラスタの疎密分布である。

以上、C 面ドライ酸化界面には  $sp^2$  結合炭素クラスタが発生し、かつ疎密分布をとりうるということがわかった。この構造が C 面のドライ酸化界面に固有のものであるかどうかを確かめるために、Si 面ドライ酸化および C 面ウェット酸化の EELS プロファイルも取得した。測定条件はドライ界面と同様に 60 kV の加速電圧で 1 nm 直径の電子ビームを 2 nm 置きに 150 nm にわたって、76 点取得するというものである。その結果を図 3-24

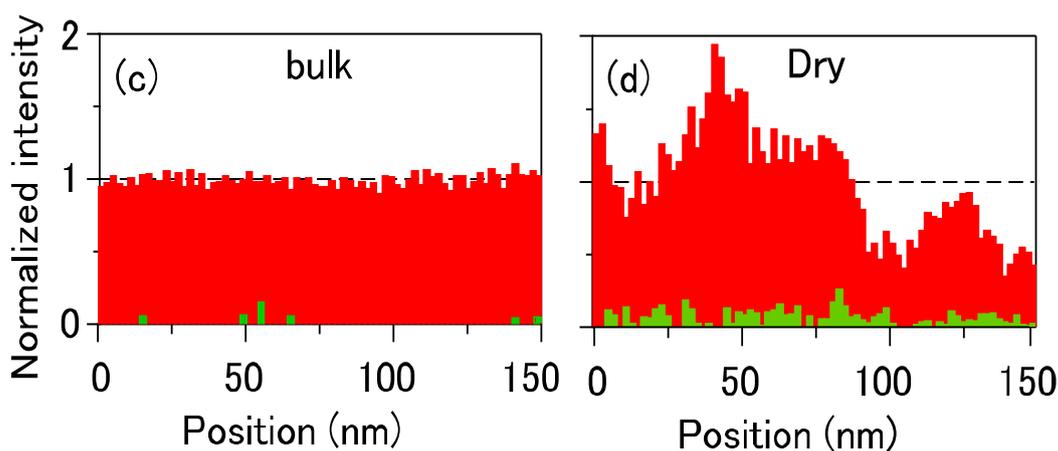


図 3-23 (c)SiC バルクと(d)ドライ界面の EELS プロファイル[10]

赤い柱は  $\sigma^*$  の、緑の柱は  $\pi^*$  の信号強度を示している。横軸は図 3-19 の x 軸方向である。信号強度はバルクとドライ界面それぞれの  $\sigma^*$  の信号強度の平均値で規格化してある。

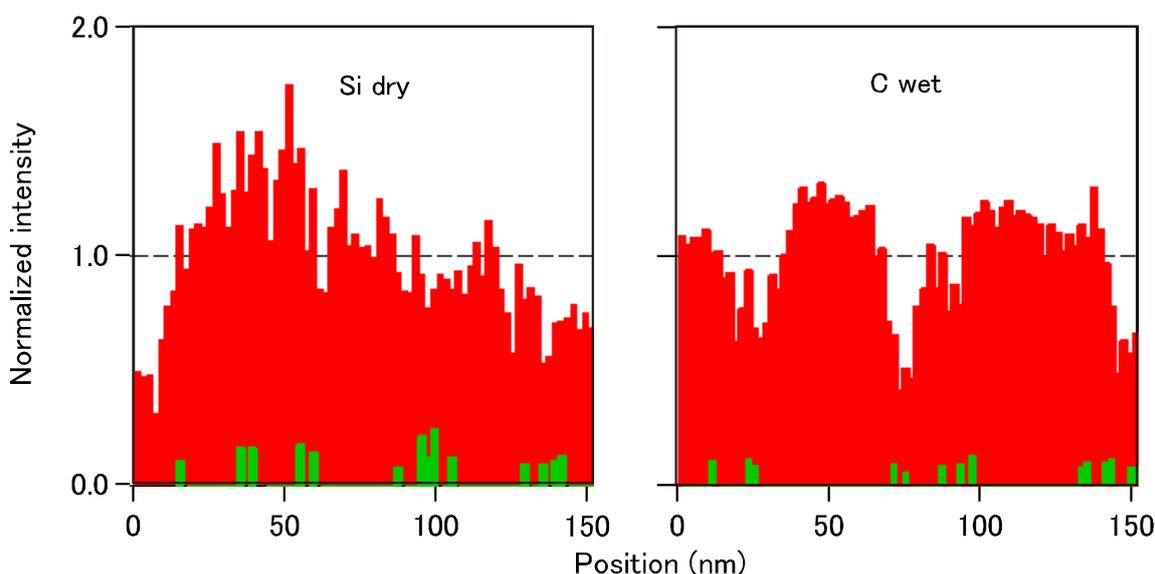


図 3-24 Si 面ドライと C 面ウェットの界面 EELS プロファイル

に示す。Si 面ドライ界面でも C 面ウェット界面でも、ラフネスによる  $\sigma^*$  の変動は見られる。一方、 $\pi^*$  は図 3-23(a) に示した SiC バルクよりも高い頻度では出現しているが、ドライ界面よりは低い。したがって、 $sp^2$  結合炭素クラスタは C 面ドライ酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面においてメジャーな欠陥であり、Si 面ドライおよび C 面ウェット界面ではマイナーな欠陥と言える。この結論は、Si 面ドライ界面よりも C 面ドライ界面の方で“nano graphitic flake”が発生するという SERS の先行研究[33],[39]ともよく合っている。また、ウェットの試料は C-face defect が検出されたものと同様であるため、C-face defect が多く発生している。C-face defect は 3-2-5 項で

述べたように炭素ダングリングボンドのような欠陥であり、ダングリングボンド欠陥は  $sp^3$  結合で構成されているため、 $\pi^*$ の起源にはならない。

### 3-4. 炭素クラスタの疎密分布モデル

EDMR と EELS の結果から、ドライ界面に  $sp^2$  結合炭素クラスタが発生しており、かつそれが疎密分布をしていることが示された。一方でウェット界面には孤立スピン系で説明できるような電子スピンのひとつの原子に強く局在した欠陥が発生している。この項では、ドライ界面の炭素クラスタが本当に疎密分布で説明しうるのか、簡易なモデルを以て検証したい。

3-2-5 項では、孤立スピン分布を作成してウェットの 2D dipolar broadening の角度依存性をシミュレーションした。今回は孤立スピン分布に加えて疎密分布を作成し、EELS の  $\pi^*$ プロファイルの正当性を確かめる。孤立スピン分布を作成する際には、パラメータとしてスピン間距離を決めたうえで、ランダムにスピンを置きながら  $n+1$  番目のスピンの位置が  $n$  番目までのスピンと  $r_{\text{distri}}$  よりも近ければ置き直すというプログラムを使った。疎密分布では、 $r_{\text{distri},1}$  と  $r_{\text{distri},2}$  というパラメータを使って、 $n+1$  番目のスピンと 1 から  $n$  番目のスピンの距離  $r$  が  $r_{\text{distri},1} < r < r_{\text{distri},2}$  になれば置き直すという手法を用いた。スピン配置の簡略図を図 3-25 に示す。電子スピン間の距離を 2 つのパラメータで表したのは、炭素クラスタ同士が近づきすぎると合体してひとつの大きな炭素クラスタになってしまうこと、遠すぎると波動関数が重なりえないことを反映している。このような条件で疎密分布を作成し、孤立分布と比較を行った。

同じスピン密度と面積を使って作成した疎密分布と孤立分布を図 3-26 に示す。図 3-14 と同様にスピンの分布されている平面図で、スピンは赤い点で表されている。疎密分布では、ほとんどスピンの存在しない「疎」な領域と、スピンの集まっている「密」な領域がはっきりと観察される。交換相互作用は図中の丸で囲ってあるような「密」な領域で特に生じやすいと考えられる。一方、孤立分布ではスピン同士が必ず一定以上の距離だけ離れているので交換相互作用は発生しえない。作成した疎密分布および孤立分布は電子スピンを点

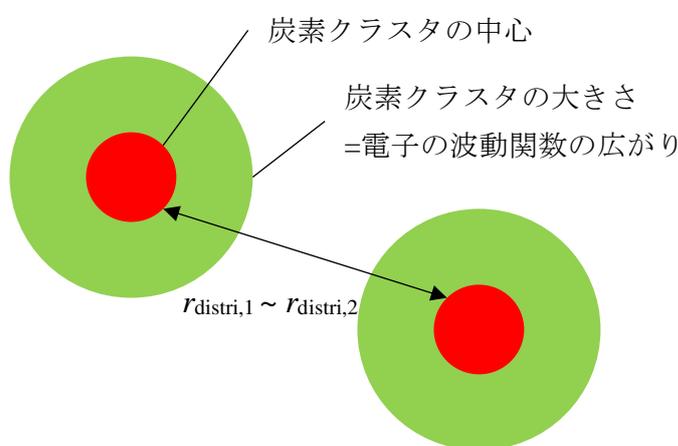


図 3-25 炭素クラスタの疎密分布の簡略図

赤色の点は炭素クラスタの中心（重心）位置を、緑色の同心円は炭素クラスタの大きさを示す。

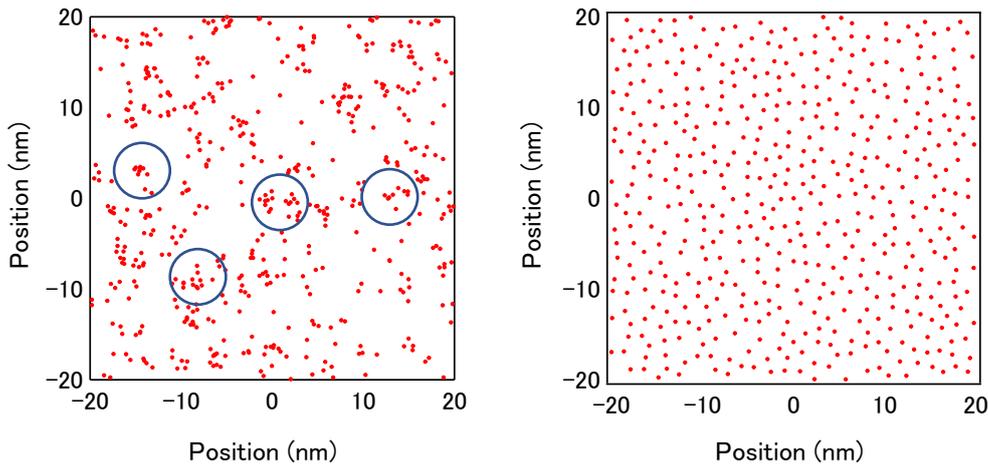


図 3-26 疎密分布 (左) と孤立分布 (右)

どちらの分布も  $N_{\text{spin}} = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ m}^{-2}$ 、 $S_{\text{spin}} = 40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$  で作成した。ほかのパラメータは疎密分布で  $r_{\text{distri},1} = 0.2 \text{ nm}$ 、 $r_{\text{distri},2} = 1 \text{ nm}$ 、孤立分布で  $r_{\text{distri}} = 3 \text{ nm}$  に設定した。疎密分布の丸で囲った部分が疎密の「密」な部分を示している。

近似したものであるので、さらに炭素クラスタに広がる  $\pi$  電子を導入する。

まず、 $sp^2$  炭素クラスタの大きさを決定する。炭素クラスタが純粋に  $sp^2$  結合のみで成り立っているとすると、炭素クラスタの大きさは含有する C 原子の数で決まる。また、炭素クラスタは様々な大きさを取りうる。したがって、横軸に炭素クラスタを構成する C 原子の数 (炭素クラスタサイズ)、縦軸に各サイズの炭素クラスタの発生個数をプロットしたサイズヒストグラムが必要になる。ヒストグラムは第一原理計算の助力を得て作成した。第一原理計算の結果は物質・材料研究機構の理論計算グループ所属、山崎隆浩様が計算したものを戴いた (計算結果の詳細は後述する)。図 3-27 に炭素クラスタのサイズヒストグラムを示す。緑の柱状図は第一原理計算から得られたクラスタのサイズヒストグラムで、これを、ガウス関数を変形させた  $y = a + b * \exp(c * (x - 2)^d)$  でフィッティングして、フィッティング結果から再作成したサイズヒストグラムをスピ分布に適用した。炭素クラスタサイズを考慮した疎密スピ分布および孤立スピ分布を図 3-28 に示す。分布条件は  $N_{\text{distri}} = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、 $S_{\text{distri}} = 150 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$  は共通しており、孤立スピ分布には  $r_{\text{distri}} = 1.3 \text{ nm}$ 、疎密分布には  $r_{\text{distri},1} = 0.2 \text{ nm}$ 、 $r_{\text{distri},2} = 0.5 \text{ nm}$  を用いた。ただし、図 3-28 には分布図中心の  $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$  領域を拡大したものを示している。赤い点で炭素クラスタの位置を示し、緑の円は面積で炭素クラスタの大きさあるいは電子の広がりを示している (図 3-25)。疎密分布における緑の円同士の重なりは波動関数の重なりでもあるので、交換相互作用が視覚化されている。これらの分布を用いて、EELS の  $\pi^*$  プロファイルを説明できるか解析を行った。

図 3-29 に分布条件  $N_{\text{distri}} = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、 $S_{\text{distri}} = 150 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$  を共通とし、孤立スピ分布には  $r_{\text{distri}} = 1.3 \text{ nm}$ 、疎密分布には  $r_{\text{distri},1} = 0.2 \text{ nm}$ 、 $r_{\text{distri},2} = 0.5 \text{ nm}$  で作成したスピ分布を示す。分布条件の面積は EELS に用いた試料 (厚さ  $40 \text{ nm}$  の薄膜) と EELS 測定条件 ( $150 \text{ nm}$  にわたって電子線を掃引) を反映している。さらに、 $2 \text{ nm}$  ステップで 76 点の EELS 測定を反映するために、この面を  $40 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$  の 75 領域に分割し、各領域の中に含まれる炭素原子数を数え上げた。 $40 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$  の領域は EELS 実験における電子線が貫く領域

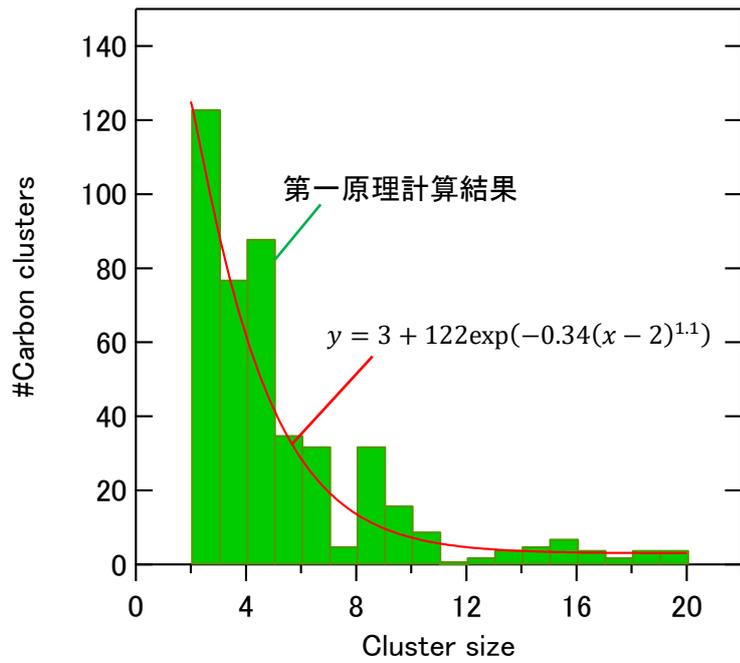


図 3-27 炭素クラスタサイズのヒストグラム

緑の柱は第一原理計算、赤い実線は計算結果を  $y = a + b * \exp(c * (x - 2)^d)$  でフィッティングしたものである。

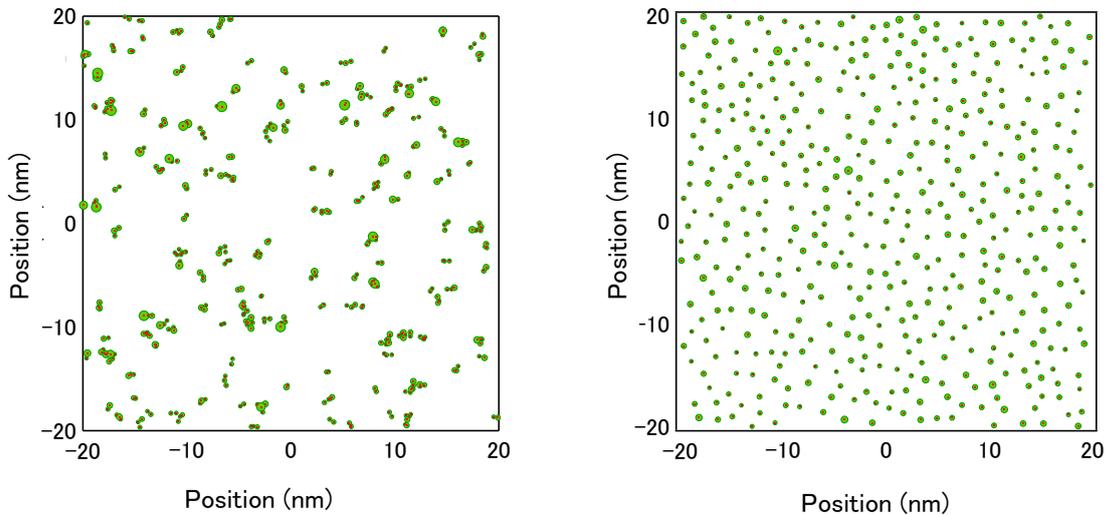


図 3-28 クラスタの大きさを考慮した疎密分布 (左) と孤立分布 (右)

図 3-29 の中心領域から 20 nm × 20 nm を切り取って拡大したもの。赤い点は炭素クラスタの中心を、緑の円は炭素クラスタの大きさ、あるいは電子の広がりを示す。

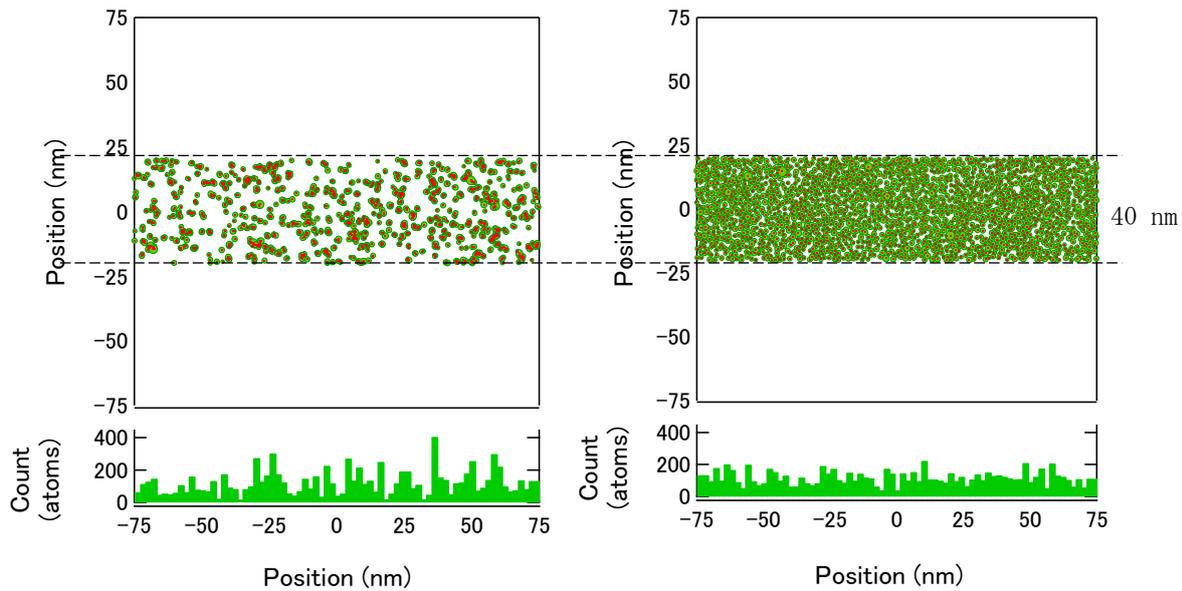


図 3-29 炭素クラスタの大きさを考慮した疎密分布（左）と孤立分布（右）および炭素ヒストグラム

$S_{\text{distri}}$  は EELS 評価を反映している（150 nm にわたる EELS プロファイル、40 nm の試料厚み）。下段のプロファイルは、上段の 150 nm × 40 nm の領域を 2 nm × 40 nm に分割し、各領域の C 原子数（単位：atoms）をプロファイルしたものである。

に相当し、この領域に含まれる  $sp^2$  結合 C 原子が  $\pi^*$  となりうる。スピン分布図中の炭素クラスタをすべて  $sp^2$  結合炭素クラスタであると仮定すると、この領域に含まれる C 原子の個数は  $\pi^*$  の強度に相当することになる。このように作成したプロファイルは図 3-29 の分布図の下に示してある。疎密分布も孤立分布も電子スピン密度、分布面積、炭素クラスタのサイズの割り当ては全く同じで、異なるのはスピン間距離パラメータ  $r_{\text{distri}}$ 、 $r_{\text{distri},1}$ 、 $r_{\text{distri},2}$  だけである。

2 つのプロファイルを比べると、疎密分布の方でより大きなムラが見られている。定量的な解析をするために、統計データをとった。結果を表 3-2 に示す。疎密分布でも孤立分布でも最小値は 0 で、平均値も 121 と 117 と、近い値をとっている。しかし、最大値は疎密分布の方で 406、孤立分布の方で 224 と 2 倍の差がある。さらに、標準偏差を見ても疎密分布で 77、孤立分布で 44 と大きな違いがあり、疎密分布の方で炭素プロファイルにムラがあるのは間違いない。プロファイルの C 原子数は  $sp^2$  結合炭素クラスタを作る C 原子であるので、数え上げた炭素原子はすべて  $\pi^*$  の起源となる。したがって、炭素プロファイルのムラはそのまま  $\pi^*$  の信号強度のムラとなり、よりムラの大きな疎密分布こそが EELS の  $\pi^*$  プロファイルを説明できるモデルと結論できる。ただし、このシミュレーションを実験値と直接比較することはできない。なぜなら、実験値は装置の検出感度やノイズなどによって  $\pi^*$  の信号強度が影響を受け、 $sp^2$  結合 C 原子がいくつを検出できるのか、感度がわからないからである。ただし、測定感度を考慮するのは図 3-29 の炭素ヒストグラムにしきい値を設けることに相当する。具体的な値はわからないが、しきい値を設けると孤立分布の炭素プロファイルはより平坦なものとなる。ゆえに、定量的な評価が不可能であっても、孤立分布では EELS の  $\pi$  プロファイルを説明できず、疎密分布ならば可能であるということが結論される。

表 3-2 図 3-29 で作成した炭素プロファイルの統計データ

単位は atoms。

	最大値	最小値	平均値	標準偏差
疎密分布	406	0	121	77
孤立分布	224	0	117	44

### 3-5. 炭素クラスタの発生機構に関する考察

以上、ドライ酸化 C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の主要な欠陥は  $sp^2$  結合炭素クラスタであった。この節では、炭素クラスタがどのようにして発生するのか、第一原理計算結果と併せて考察する。

炭素クラスタが発生するためには、酸化中に C 原子が CO や CO<sub>2</sub> として界面から抜けていくことなく、蓄積する必要がある。SiC の酸化機構を説明するために導入された”Si and C emission model”[40]では、C 原子や Si 原子が SiC 側へ格子間原子として放出されることで SiC の酸化速度を高い精度で再現していた。そこで、SiC の酸化と C 原子の放出が同時に起これば炭素クラスタも発生しやすいのではないかと考えた。しかし、酸化中に C 原子が放出される様子を実際に観察した報告例はない。そこで、第一原理計算で C 面 SiC の酸化プロセスをシミュレーションし、 $sp^2$  炭素クラスタの疎密分布モデルの妥当性を検証した。

第一原理計算結果は物質・材料研究機構の理論グループの山崎隆浩様、大野隆浩様によるものである。酸化シミュレーションはダングリングボンドのない SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に O<sub>2</sub> 分子を入れるところから始めて、O<sub>2</sub> 分子を 22 個入れたところで止めた。O<sub>2</sub> 分子は 11 分子入るまでは 1 ps のインターバルを置いて、12 分子以降は 2 ps のインターバスを置いてひとつずつ導入された。また、O<sub>2</sub> 分子を入れていく際に、計算結果を枝分かれさせて最終的に 14 系統のシミュレーション結果を取得した。そのうちのひとつを図 3-30 に示す。C 原子が 2 つ以上結合しているものをまとめて炭素クラスタとすると、図 3-30 (a)の界面には 4 つの炭素クラスタが発生している。C 原子 x 個で構成されている炭素クラスタを C<sub>x</sub> と表すと、C<sub>2</sub> が 2 つ、C<sub>5</sub> と C<sub>15</sub> である。その構造は図 3-30(c)に示した通りで、C<sub>2</sub> は  $sp^3$  構造をしているが、C<sub>5</sub> と C<sub>15</sub> は平面的な構造 ( $sp^2$  あるいは  $sp$ ) をしている。この特徴は先行研究で報告されていた EELS や IPE の  $sp^2$  結合炭素クラスタ[32]-[39]はもちろん、本研究の EDMR と EELS の実験結果から導き出した  $sp^2$  結合炭素クラスタと合致する。ほかの 13 系統で発生したすべての炭素クラスタのサイズと数のヒストグラムを図 3-31(a)に示す。炭素クラスタの大きさはまちまちであり、最も小さなもので C<sub>2</sub>、最も大きなもので C<sub>20</sub>、中央値は C<sub>5.4</sub> であった。また、図 3-30 (a)には炭素クラスタとは別に-Si=O<sub>2</sub> のダングリングボンドも発生しているのが確認された。

次に、界面に発生した炭素クラスタが界面準位の起源たり得るかを検証する。図(a)の破線で囲った領域の状態密度 (density of states: DOS) を(b)に示した。これによると、SiC ギャップ中に欠陥由来の準位が 3 つ発生している。準位の起源は、 $E_c$  に近い方から C<sub>5</sub> と C<sub>15</sub> と C<sub>2</sub> に広がった不對電子、C<sub>15</sub> の不對電子、Si=O<sub>2</sub> に含まれるダングリングボンドである。このうち、 $E_c$  近傍に発生している準位である C<sub>5</sub>、C<sub>15</sub>、C<sub>2</sub> に広がった不對電子の密度分布は図 3-30 (a)に等密度面で表してある。まず、炭素クラスタが SiC ギャップ中に準位を有することから、炭素クラスタが C 面ドライ MOSFET の電気特性を劣化させる界面準位の起源になりうるということがわかる。さらに、図 3-30 には示していない他の 13 系統では様々なサイズ、構造の  $sp$  あるいは  $sp^2$  結合炭素クラスタの発生が確認できており、それぞれが異なるエネルギー位置に準位を有していた。これは高

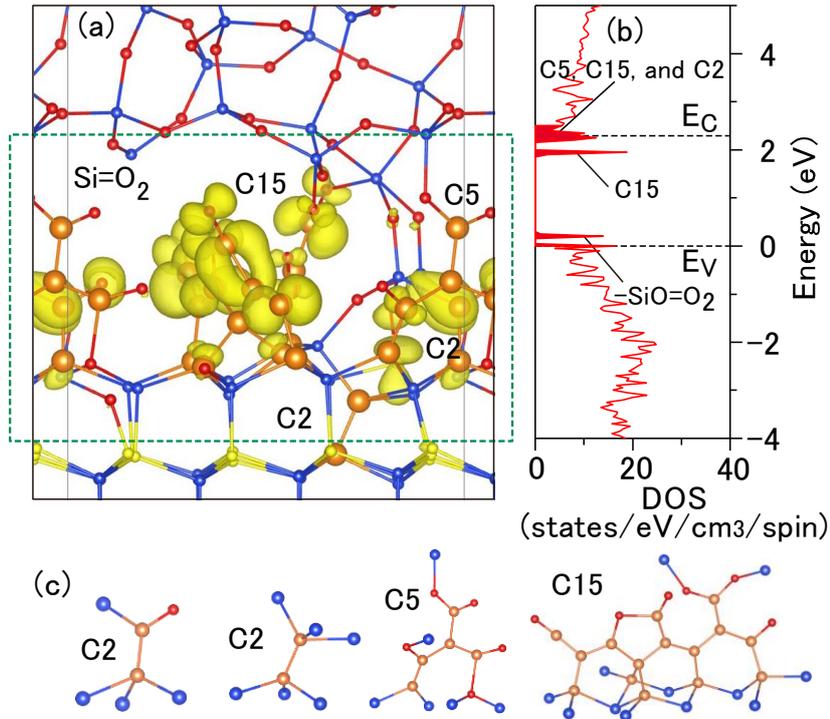


図 3-30 第一原理計算によるドライ酸化 C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の炭素クラスター例[10]

(a) O<sub>2</sub> 分子を 22 個入れて安定したところで得られた SiC/SiO<sub>2</sub> 界面。青い球が Si 原子、黄色が C 原子、オレンジが炭素クラスターを作っている C 原子、赤が O 原子である。(b)は(a)の破線で囲った部分の DOS を示している。(c)に(a)で観察される炭素クラスターを抜き出して並べた。

密度に広く分布する C 面ドライ SiC/SiO<sub>2</sub> 界面準位の特徴にも合致する。また、図 3-30(b)の C5、C15、C2 を起源とする準位および(a)の電子密度からわかるように、炭素クラスター同士がごく近くに発生したとき、その波動関数は重なりうるので、交換相互作用も生じる。この点で、EDMR 実験結果との整合性もとれている。

最後に、これら炭素クラスターと界面準位の対応を検証する。図 3-30(a),(b)を見ると、2 つある C2 のうち片方はギャップ中に準位を作っていない。すなわち、炭素クラスターが発生したとしても必ず界面準位になるわけではない。また、Si=O<sub>2</sub> のダングリングボンドのような、炭素クラスターとは無関係の欠陥も発生して準位を作りうる。そこで、炭素クラスターではない欠陥も含めて、欠陥の数とギャップ中に現れる準位の数に相関があるかどうか、14 系統すべての SiC/SiO<sub>2</sub> 界面構造と DOS を調べた。その結果を図 3-31(b)に示す。この図によると、準位の数と欠陥の数には正の相関があり、比例定数は 0.73 であった。したがって、炭素クラスターがひとつ発生すれば、高い確率で準位がひとつ形成される。このことから、炭素クラスターがドライ界面の欠陥であることが支持される。

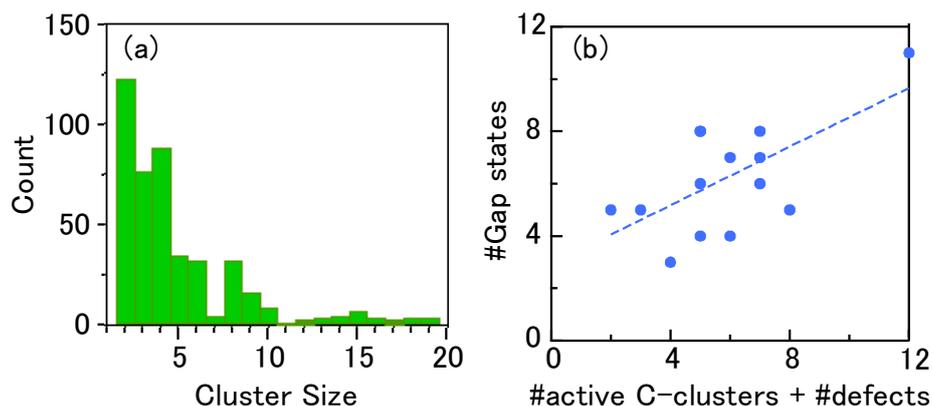


図 3-31 (a)炭素クラスタのサイズヒストグラムと(b)界面欠陥と界面準位の数の相関[10]

### 3-6. ドライ SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の ESR 評価

基本的に SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の ESR 研究は MOSFET を作製して EDMR を用いて行われることが多い。それは EDMR の方が ESR よりも高感度であることと、界面を選択的に評価できることに起因する。特に、SiC 基板には SiC 固有の欠陥が存在していることを考えると、界面を選択的に評価できることは非常に大きなメリットと言える。しかし EDMR には基本的に定量性はない。3-2-2 項で求めた欠陥密度も信号強度の  $V_g$  依存性が直線近似できるという仮定の下で行った。そこで、基板よりも欠陥が少ないエピタキシャル層上に酸化膜を作製し、定量を目的に ESR 実験を行った。通常、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面欠陥の ESR 信号は SiC 基板に発生した欠陥由来の信号に隠れて検出することができないが、エピタキシャル層を使用すれば ESR でも界面欠陥を検出することは可能である。実際に、SiC エピタキシャル層の上に作製した SiC/SiO<sub>2</sub> 界面から“interface carbon defect”を検出したという報告もある[41]。この報告によると、エピタキシャル層上に作製した SiC/SiO<sub>2</sub> 界面からは  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  未満の低密度の界面欠陥でも検出可能である。したがって、 $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  を超える密度の炭素クラスタが発生している C 面ドライ酸化界面であれば、ESR を用いて界面欠陥の信号を検出することができるはずである。

エピ層には CREE 製の n 型基板上 n 型エピを使用した。基板厚みは  $370 \mu\text{m}$  で、その上に n 型高濃度エピ層（不純物濃度  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ） $8 \mu\text{m}$  を成長させており、さらにその上に  $200 \mu\text{m}$  の低濃度エピ層（不純物濃度  $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ）を成長させてある。低濃度エピ層を  $100 \sim 150 \mu\text{m}$  だけ残すようにして両面研磨を行った。研磨は株式会社齊藤光学製作所で行っていただいた。その後、 $3 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$  に切り出し、先行研究[41]と同様の表面処理を行って表面の炭素残留物を除去し、ESR 測定で SiC 中の信号が検出限界以下にまで減っていることを確認した。ESR 測定はマイクロ波周波数を  $9.462 \text{ GHz}$ 、変調磁場を周波数  $100 \text{ kHz}$ 、幅  $0.1 \text{ mT}$  にし、n 型エピ基板をガラス製の試料棒にとりつけて行った。この試料棒からは E' が検出される。また、ESR 信号はマイクロ波のパワーによって検出の可否が変わるので、マイクロ波を  $2 \text{ mW}$  と  $20 \text{ mW}$  で測定した。その結果を図 3-32 に示す。n 型エピ基板と試料棒の測定と試料棒のみの測定とで、スペクトルが一致していることがわかる。これは、エピ基板由来の信号が検出されなかったことを意味する。したがって、この試料を使って酸化膜界面を評価すれば、界面欠陥のみを検出することができる。

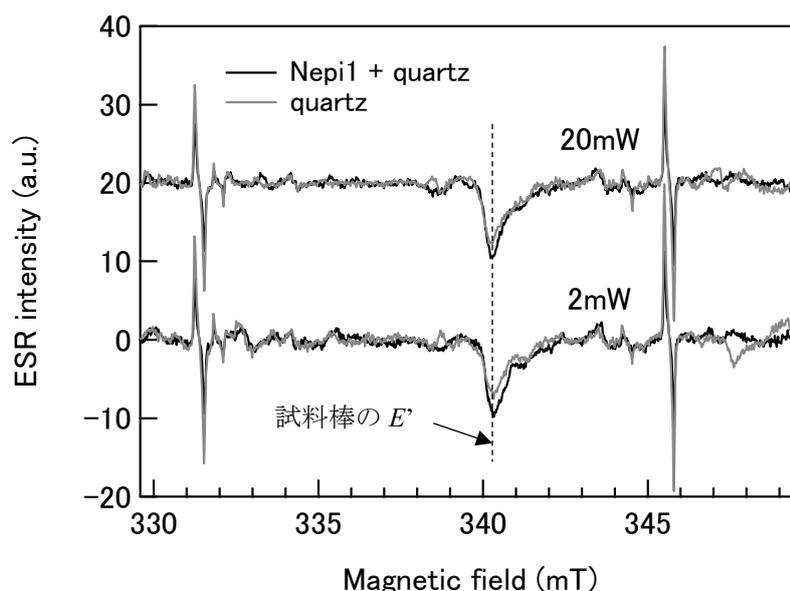


図 3-32 n 型 SiC エピタキシャル基板の ESR 信号

黒い実線はガラス製の試料棒に n 型 SiC エピタキシャル基板を取り付けて ESR 測定したもので、灰色の実線はガラス製の試料棒のみで ESR 測定したものである。上下に並んだスペクトルはマイクロ波のパワーをそれぞれ 20mW、2mW で測定したものである。

ドライ試料と全く同じプロセスで酸化膜を作製し、室温、暗状態で ESR 測定を行った。試料の酸化は筑波大学蓮沼研究室で行っていただいた。ESR 測定結果を図 3-33 に示す。ESR 信号はマイクロ波パワー (MP) に依存して強度が変わり、0.2 mW よりも小さな MP で飽和していた。また、 $g$  値は 2.003 で角度依存性はなかった。エピタキシャル層からは信号は出現していないため、この信号は界面欠陥であると結論できる。そして、 $g$  値が等方的で 2.003 で表すことができることを考慮すると、今回検出した ESR 信号の起源は炭素系欠陥であり、かつ EDMR 結果と同じく炭素クラスタである可能性が高い。しかし、EDMR 信号の線幅は  $\theta = 0^\circ$  で 1.1 mT だったが、今回検出した信号の線幅は 0.5 mT 程度で、かつ角度依存性は確認されなかった。この信号の起源を EDMR と同じように  $sp^2$  結合炭素クラスタであるとする、線幅の違いの原因を次のように考えられる。EDMR では界面に電圧を印加しているうえに電流も流している。これにより、界面の炭素クラスタは熱平衡状態で測定する ESR よりも多い電子を捕獲し、より多くの準位が ESR 活性になる。つまり、電子が過剰供給されている状態なのである。この状態では相互作用する電子スピンの近くにはいないため、dipolar broadening が起らず、ゆえに線幅が 0.5 mT と狭くても同一の欠陥とすることができる。これは ESR 結果から求められたスピン密度からも支持される。ESR 信号強度が最大になるマイクロ波パワー 0.2mW の結果を用いて、式(2-9)と試料面積 (3 mm × 7 mm) からスピンの面密度を求めると、 $2.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  であった。この値は EDMR で見積もった密度と比べると半分の値である。そのため、dipolar broadening が起こるほどの電子スピンの ESR 活性にならなかったのだと考えられる。

以上、ESR でも EDMR と同じく炭素クラスタを検出することはできたが、EDMR ほどに高感度ではなく、しかも  $sp^2$  結合炭素クラスタの特徴である交換相互作用を含んだ dipolar broadening は観察できなかった。

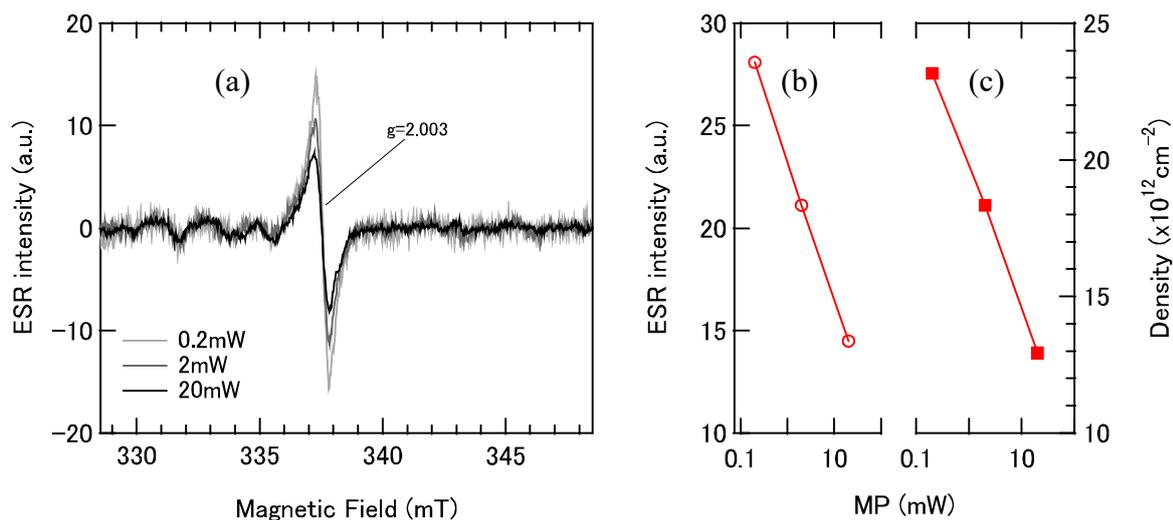


図 3-33 n 型 SiC エピ基板に作製したドライ酸化 C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の ESR 結果

(a)マイクロ波パワーを変えて取得した ESR スペクトル。(b)信号強度（ピーク間強度）のマイクロ波パワー（MP）依存性。(c)検出した欠陥の面密度。

### 3-7. ドライ酸化+H<sub>2</sub> POA

この節では、ドライ酸化 C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に H<sub>2</sub> POA を施すことによって炭素クラスタがどのように変化するか議論する。C 面に作製した MOSFET はウェット酸化で酸化膜を成長させたのちに H<sub>2</sub> POA を施すことで移動度が向上する[7]。これは H 原子が欠陥を終端して電氣的に不活性にするためと言われている。そこで、ドライ酸化界面の炭素クラスタも H<sub>2</sub> POA で終端されるか調査した。

評価する MOSFET は 3-1 節で紹介したドライ試料の Ar POA を H<sub>2</sub> POA に変更して作製したものである。作製は産総研先進パワーエレクトロニクス研究センターにて行っていただいた。この試料をドライ H と呼ぶこととする。

ドライ H の電気特性を図 3-34 に示す。実線と破線はそれぞれ測定初期と 2 回目の電気特性を示している。電流が全く立ち上がらなかったドライとは明らかに異なり、ドライ H では正の  $V_g$  を印加すると電流の立ち上がりが認められ、移動度の改善がみられる。しかし依然として、最大移動度が  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度と非常に低いままであった。また、その特性は  $V_g=0\text{V}$  で MOSFET がオン状態になるノーマリーオンであり、負のしきい値電圧変動が見られた。ゆえに、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面はドライの状態からウェットの状態へ近づいていると考えられる。これが単純に炭素クラスタの分解あるいは水素終端で説明されるものかどうかを調べるために、EDMR 評価を行った。

図 3-35 に GCD および BAE で取得したドライ H の EDMR スペクトルを示す。どちらも modulation amplitude (MA)=1.0mT に設定して測定したものである。バイアス条件は、GCD では  $I_d=-30\mu\text{A}$ 、 $V_g=-6\text{V}$  で、BAE では  $I_d=-950\text{nA}$ 、 $V_g=-6\text{V}$  である。それぞれの検出用電流  $I$  は、GCD で  $I=858\text{nA}$ 、BAE で  $I=939\text{nA}$  であった。2 つの信号の S/N を比べると GCD で 2.8、BAE で 236 であり、BAE の方が 100 倍以上の S/N が得られ

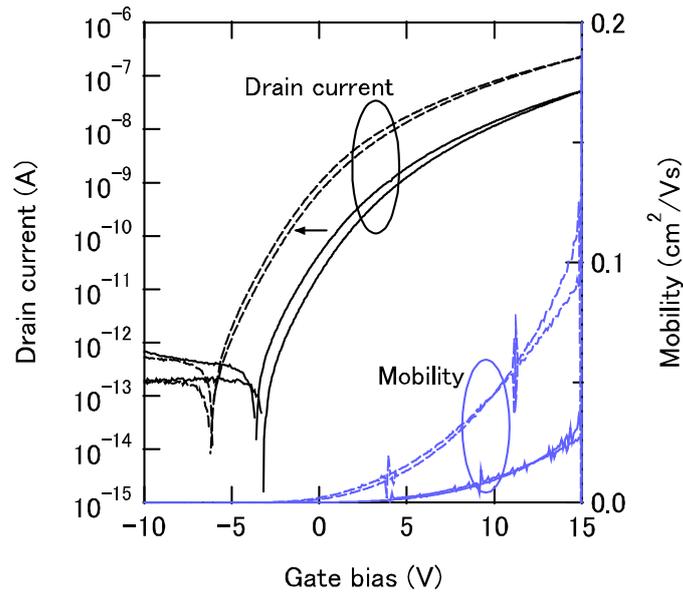


図 3-34 ドライ H とドライの電気特性および電界効果移動度

黒い線で  $I_d$ - $V_g$  特性を、青い線で電界効果移動度を示した。実線は初期の電気特性で、破線は 2 回目に測定したときの電気特性である。

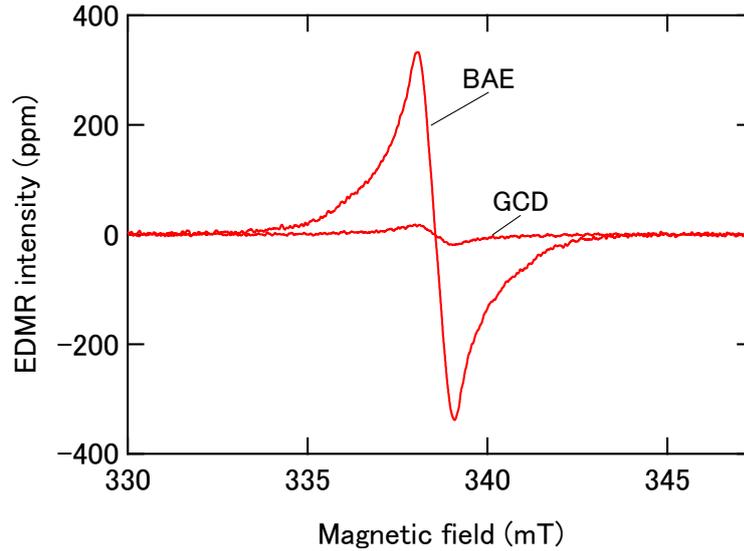


図 3-35 ドライ H の BAE および GCD EDMR スペクトル

る。しかも、GCD の測定時間は 74 分、BAE の測定時間は約 1 分なので、時間で規格化すると BAE で 725 倍の S/N が得られたことになる。さらに、BAE では GCD と比べて信号強度が 20 倍になっている。つまり、感度と S/N の点で GCD よりも BAE の方が測定に適している。これはドライの EDMR 結果にも同様に表れた特徴であり、移動度の低い MOSFET ほど GCD よりも BAE を用いた EDMR 評価が適しているようである。

GCDでもBAEでも、EDMR信号強度は $V_g$ で大きく変わった。ゆえに、どちらの手法でも界面欠陥を検出したと断言することができる。信号強度の $V_g$ 依存性を図3-36に示す。どちらもドライと異なり、ある $V_g$ でピークをとっている。3-2-2項にてドライのEDMR信号強度の $V_g$ 依存性がピークを示さないのは、炭素クラスタが界面準位( $D_{it}$ )に広く高密度で存在しているからであると説明した。ゆえに、ドライH界面では $H_2$ POAによって炭素クラスタひいては $D_{it}$ が低減したので、 $V_g$ 依存性がピークを示すようになったと考えられる。ピークはBAEで $V_g=-10$ V、GCDで $V_g=-6$ Vで出現し、負の値である点では共通している。ピークを示す $V_g$ が異なる理由は、BAEとGCDとで異なる機構でEDMR信号を検出しているからだと考えられる。しかしその機構には不明点が多く、ピーク $V_g$ の違いがどのような物理現象を反映しているかは不明である。この信号の起源を同定するため、over modulationが起きないようにMAを0.25 mTに設定し直し、BAE EDMRで実験・解析を行った。以下、本項におけるEDMRはすべてBAE EDMRを指す。

ドライHのEDMRスペクトルの角度依存性を図3-37に示す。 $\theta=0^\circ$ は外部磁場 $B$ がc軸と平行な状態( $B \parallel [0001]$ )を意味する。図を見ると、各スペクトルはほとんど同じ形をしているが、ドライとは異なり複数の信号が交じっていることがわかる。これらを抽出するためにスペクトルフィッティングを行ったところ、4つの信号でうまくフィッティングすることができた。フィッティング結果を図3-38に示す。4つの信号の内訳は、ブロードな信号、シャープな信号、それらを挟むような位置にある小さな2本の信号である。ブロードな信号は $g = 2.0024$ であったことから、ドライ界面に存在していた炭素クラスタが起源であると考えるのが妥当である。そして、シャープな信号と2本の信号には次のような特徴があったために、これらを合わせてC-face defectを起源とするものと考えた。まず、2つの小信号は合同な信号でフィッティングできるため、doublet信号である。そして、その分裂中心がシャープな信号と一致しているので、doublet信号はシャープな信号の超微細分裂信号である。その分裂幅は1.1 mTであり、C-face defectの $^1H$ 核スピン( $I = 1/2$ , 自然存在比100%)由来の1.0-mT doublet[2]とよく似ている。ゆえに、シャープな信号はC-face defectの中心信号で、doublet信号はC-face defectの1.0-mT doubletであると考えられる。まとめると、ブロードな信号は炭素クラ

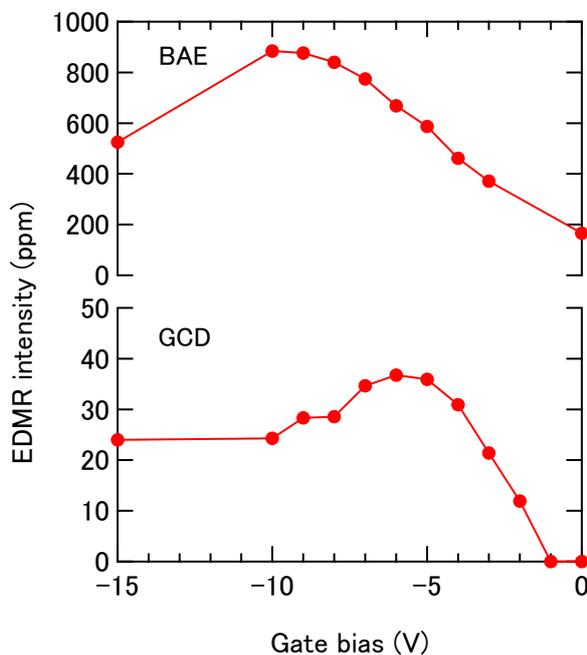


図 3-36 ドライ H の BAE および GCD EDMR 信号強度の  $V_g$  依存性

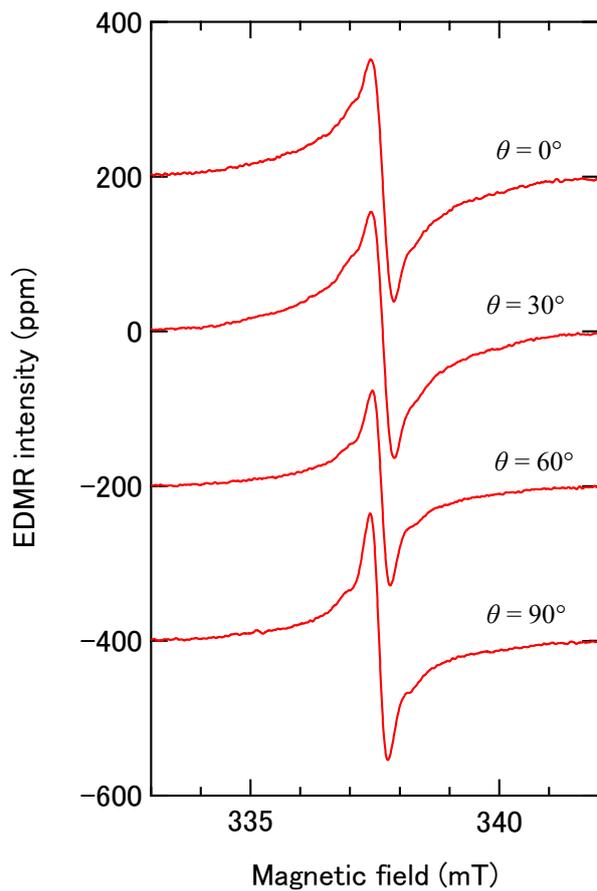


図 3-37 ドライ H の EDMR スペクトル  
 $\theta$  は外部磁場 B と c 軸のなす角を示す。ただし、 $\theta = 90^\circ$  は [11 $\bar{2}$ 0] 方向を意味する。

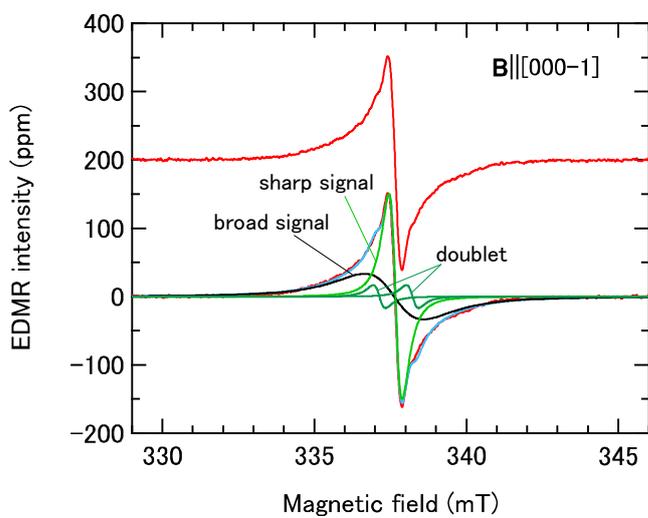


図 3-38 ドライ H の EDMR 信号のスペクトルフィッティング

図の上段に元スペクトルを、下段にフィッティングに使ったスペクトルを示す。

スタ、シャープな信号と doublet 信号は C-face defect を起源としたものである。

以上の実験結果から図 3-34 に示したドライ H の電気特性を考察する。まず、移動度が向上したのは炭素クラスタが H<sub>2</sub> POA によって低減したことによると考えられる。ただし、水素終端によって電氣的に不活性になっただけか、構造が変化して炭素クラスタが消失したかどうかは不明である。しかし移動度の向上は 0.1 cm<sup>2</sup>/Vs 程度にとどまっていることから、いまだに炭素クラスタが界面に存在していることがわかる。また、ドライ H の電気特性からは負のしきい値電圧変動も確認されている。C-face defect はホールを捕獲して負のしきい値電圧変動を引き起こす[2]ので、ドライ H のしきい値電圧変動も C-face defect と関連付けることができる。全く異なる欠陥が発生しており、それらがしきい値電圧変動に関わっているとも考えられるが、EDMR ではそれらの信号を検出することができていないので、マイナーな欠陥と結論した。

また、炭素クラスタと C-face defect の存在を角度依存性からも確認した。 $\theta = -30^\circ$ から  $120^\circ$ まで EDMR 測定を行い、得られたスペクトルにフィッティングシミュレーションを行った。シミュレーションから得られた信号位置の角度依存性を図 3-39 に示す。プロット点が信号位置を表しており、その大きさと濃さは信号強度（ピーク間強度）を反映している。最も大きな黒いプロット点は C-face defect の中心信号を、そのプロット点に見え隠れしている灰色のプロット点は炭素クラスタを、上下に弱くもお互い等強度で出現しているプロット点は doublet 信号を表している。また、参考のために C-face defect ( $g_{\parallel} = 2.0016, g_{\perp} = 2.0023$ および  $A = 1.0$  mT) [2]と  $sp^2$  結合炭素クラスタ ( $g = 2.0024$ ) の角度マップも実線にて示してある。

ブロードな信号の角度依存性は等方的であり、かつ炭素クラスタの  $g = 2.0024$  に一致している。したがって、この信号はドライの EDMR 信号と同じ  $sp^2$  結合炭素クラスタを起源とするものであると結論できる。次

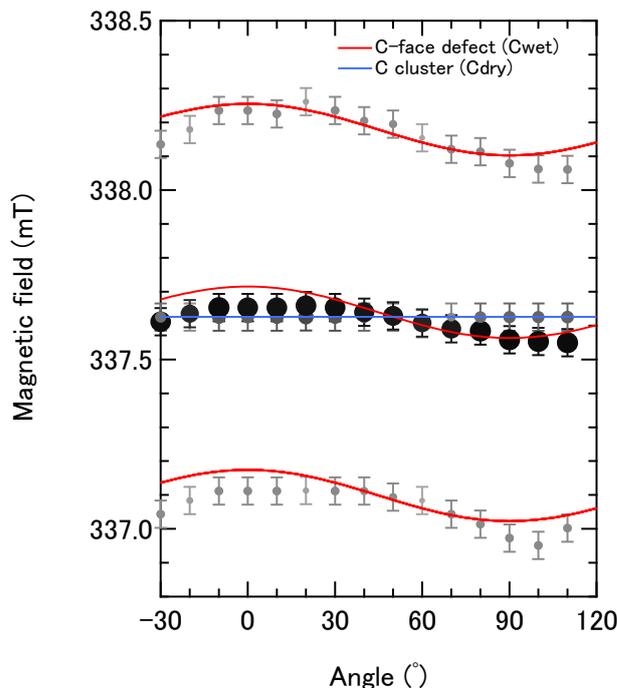


図 3-39 ドライ H の角度マップ

プロット点の大きさと黒色の濃度は信号強度を反映している。実線は C-face defect の中心信号と 1.0-mT doublet (赤)、 $sp^2$  結合炭素クラスタ (青) の角度依存性を示している。

に、シャープな信号と doublet 信号を見ると、明らかに磁場印加角度に対して異方性を有しており、図 3-39 に示すように C-face defect の角度依存性はドライ H のシャープな信号および doublet 信号と角度依存性とよく一致しているため、C-face defect と結論できる。シャープな信号の g 値は、 $g_{\parallel} = 2.0022, g_{\perp} = 2.0028$ であった。一方で、C-face defect の g 値は $g_{\parallel} = 2.0016, g_{\perp} = 2.0023$ であり、 $\theta = 0^{\circ}$ で特にずれが大きい。これは、どの信号も炭素クラスタの信号との重なりが大きく、信号の抽出を正確に行えていないこと、測定誤差による信号位置のズレなどが原因であると考えられる。また、doublet 信号は先行研究の C-face defect の 1.0-mT doublet 信号と比べると非常に小さな値となっている。1.0-mT doublet は  $^1\text{H}$  核スピン由来だと考えられており、ゆえに C-face defect には(1)H 原子と結合しているタイプと(2)H 原子 1 つと結合しているタイプの 2 種類があると考えられている[2]。ゆえにドライ H の界面では C-face defect のタイプ(1)が優勢で、タイプ(2)はあまり発生しなかったものと考えられる。

以上、ドライ H 界面には  $sp^2$  結合炭素クラスタと C-face defect が発生していることが分かった。この結果から、 $\text{H}_2$  POA でドライ界面に何が起きたのか考察する。まず、ドライ界面では炭素クラスタが大量に発生し、界面準位も広く高密度で分布していた。しかし、 $\text{H}_2$  POA によって炭素クラスタは低減し、新たに C-face defect が発生した。その結果として移動度が向上し ( $0 \rightarrow 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )、MOSFET はスイッチング特性を見せるようになった。C-face defect は  $C_{3v}$  対称を保った点欠陥であるので、結晶性のない炭素クラスタからは生じえない。ゆえに、界面が再酸化あるいは再構成されたことで C-face defect が発生したと考えるべきである。再酸化では  $\text{SiO}_2$  中の酸素原子が酸化剤となると仮定する。この考察の概要を図 3-40 に示す。 $\text{H}_2$  POA 前の界面には炭素クラスタが大量に発生しており、これに電子が捕獲されて MOSFET はオンしない。しかし、 $\text{H}_2$  POA 後には再酸化あるいは再構成により界面位置が SiC 側に動き、同時に C-face defect が生成される。界面からは炭素クラスタが減ったために、界面準位の実測値は減り、移動度が向上したのである。しかし、界面準位は減

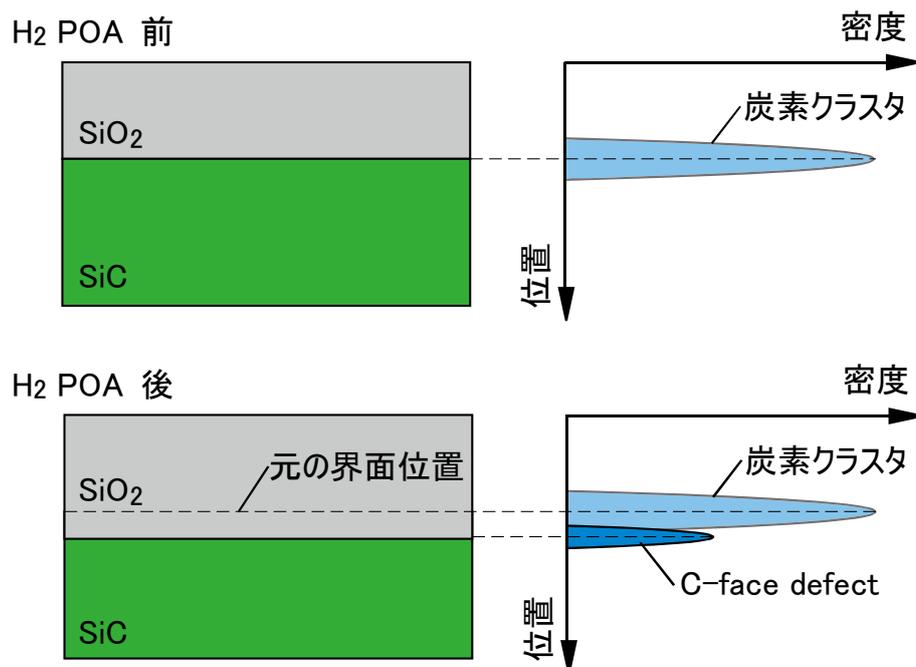


図 3-40 ドライ界面における  $\text{H}_2$  POA の効力予想

ってもなお高いままであるため、移動度の向上はわずかなものであった。

### 3-8. 第3章のまとめ

ドライ酸化で作製した C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面を EDMR、ESR、EELS で評価した。この界面にはフェルミレベルピンギが生じるほどの界面準位が発生していた。高温  $I_d$ - $V_g$  特性によると、界面準位は  $E_c$ -1.0 eV 周辺に  $10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  を超える密度で存在していた。このような界面を EDMR で評価したところ、線幅の広い 1 本の信号が得られた。この信号の起源を  $sp^2$  結合炭素クラスタとし、線幅広がりの原因に交換相互作用を含んだ 2 次元 dipolar broadening を求めた。また、この炭素クラスタが平面上に疎密分布していることを EDMR と EELS の結果から導き出した。以上の結果は第一原理計算によっても支持されている。

その一方でウェット酸化界面から得られた C-face defect の EDMR 信号にも線幅の角度依存性が見られた。こちらの角度依存性は交換相互作用を含まない 2 次元 dipolar broadening を解析的に計算することで説明することができた。この解析手法では電子スピンを点近似して計算するため、C-face defect がダングリングボンドのような局在度の高い欠陥であることもわかった。

また、SiC エピタキシャル基板を用いて酸化膜界面の ESR 評価も行った。こちらでも炭素クラスタと思われる信号が観測されたが、ESR 活性な電子スピンの EDMR で検出されたほど多くはなかったため、dipolar broadening は観測されなかった。

また、ドライ酸化界面に H<sub>2</sub> POA を施したのも EDMR で評価した。こちらの試料からは炭素クラスタだけではなく、ウェット酸化界面に現れる“C-face defect”の信号も得られた。C-face defect は結晶対称性を保存しているため、炭素クラスタから C-face defect が生じることはありえない。ゆえに、H<sub>2</sub> POA の効果は再酸化あるいは界面の再構成だと考えられる。

以上、C 面ドライ酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> に発生する大量の界面欠陥の正体を突き止め、その特異な性質を報告した。

## 参考文献

- [1] T. Umeda, M. Okamoto, R. Kosugi, R. Arai, Y. Sato, S. Harada, T. Makino, and T. Ohshima, *ECS Trans.*, **58**, 55 (2013).
- [2] T. Umeda, M. Okamoto, H. Yoshioka, G.-W. Kim, S. Ma, R. Arai, T. Makino, T. Ohshima, and S. Harada, *ECS Trans.*, **80**, 147 (2017).
- [3] G.-W. Kim, R. Arai, S. J. Ma, M. Okamoto, H. Yoshioka, S. Harada, T. Makino, T. Ohshima, and T. Umeda, *Mater. Sci. Forum*, **858**, 591 (2015).
- [4] H. Hashimoto, Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida, *Appl. Sur. Sci.*, **255**, 8648 (2009).
- [5] Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida, *J. Appl. Phys.*, **100**, 053710 (2006).
- [6] H. Yoshioka, J. Senzaki, A. Shimozato, Y. Tanaka, and H. Okumura, *AIP Advances*, **5**, 017109 (2015).
- [7] K. Fukuda, M. Kato, K. Kojima, and J. Senzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2088 (2004).
- [8] H. Yoshioka, T. Nakamura, and T. Kimoto, *J. Appl. Phys.*, **111**, 014502 (2012).
- [9] S. Harada, M. Kato, T. Yatsuo, K. Fukuda, and K. Arai, *Mater. Sci. Forum*, **600-603**, 675 (2009).
- [10] Y. Kagoyama, M. Okamoto, T. Yamasaki, N. Tajima, J. Nara, T. Ohno, H. Yano, S. Harada, T. Umeda, *J. Appl. Phys.*, **125**, 065302 (2019).
- [11] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, and M. O. Andersson, *Phys. Rev. B*, **54**, 10820 (1996).
- [12] V. V. Afanas'ev, et al., *Material Science Forum*, **483-485**, 563 (2000).
- [13] Y. Mori, Y. Show, M. Deguchi, H. Yagi, H. Yagyu, N. Eimori, T. Okada, A. Hatta, K. Nishimura, M. Kitabatake, T. Ito, T. Hirao, T. Izumi, T. Sasaki, and A. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L987 (1993).
- [14] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R*, **37**, 129-281 (2002).
- [15] N. Mizuoichi, S. Yamasaki, H. Takizawa, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, and J. Isoya, *Phys. Rev. B*, **66**, 23202 (2002).
- [16] N. Mizuoichi, S. Yamasaki, H. Takizawa, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, and J. Isoya, *Phys. Rev. B*, **68**, 165206 (2003).
- [17] E. Sorman, N.T. Son, W.M. Chen, O. Kordina, C. Hallin, and E. Janzen, *Phys. Rev. B*, **61**, 2613 (2004).
- [18] C. J. Cochrane, P. M. Lehanan, and A. J. Lelis, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 014506 (2011).
- [19] C.J. Cochrane, P. M. Lehanan, and J. Lelis, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 023509 (2012).
- [20] J. L. Cantin, H. J. von Bardeleben, Y. Shishkin, Y. Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 15502 (2004).
- [21] J. L. Cantin, H. J. von Bardeleben, Yue Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 092108 (2006).
- [22] T. Umeda, J. Isoya, T. Ohshima, N. Morishita, H. Itoh, and A. Gali, *Phys. Rev. B*, **75**, 245202 (2007).
- [23] 伊達宗行「電子スピン共鳴」培風館
- [24] J. H. Van Bleek, *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).
- [25] H. R. Boesch, U. Schmocker, F. Waldner, K. Emerson, and J. E. Drumheller, *Phys. Lett.*, **36A**, 461 (1971).
- [26] P. M. Richard, M. B. Salamon, *Phys. Rev. B* **9**, 1 (1974). K. L. Brower and T. J. Headley, *Phys. Rev. B*, **34**, 3610

(1986).

- [27] M. Pomerantz, F. H. Dacol, and Armin Segmiller, *Phys. Rev. B*, **40**, 4 (1978)
- [28] S. Kuroda, K. Marumoto, H. Kihara, H. Ofuchi, M. Tabuchi, Y. Takeda, A.G. Banskchikov, N.S. Sokolov, and N.L. Yakovlev, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1151 (2001).
- [29] A. Stesmans and B. Nouwen, *Phys. Rev B*, **61**, 23 (2000).
- [30] K. L. Brower and T. J. Headley, *Phys. Rev. B*, **34**, 3610 (1986).
- [31] M. Tsuji, Y. Takahashi, Y. Sakurai, Y. Yomogida, T. Takenobu, Y. Iwasa, and K. Marumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 133301 (2013).
- [32] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, F. Ciobanu, G. Pensl, K. Y. Cheong, and S. Dimitrijevic, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 568 (2003).
- [33] Weijie Lu, C. Feldman, Y. Song, S. Dhar, W. E. Collins, W. C. Mitchel, J. R. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3495 (2004).
- [34] K.C. Chang, N.T. Nuhfer, and L.M. PorterQ. Wahab, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2186 (2000).
- [35] E. Pippel, J. Woltersdorf, H. O. Olafsson, and O. Sveinbjornsson, *J. Appl. Phys.*, **97**, 034302 (2005).
- [36] K.-C. Chang, L. M. Porter, J. Bentley, C.-Y. Lu, and J. Cooper, *J. Appl. Phys.*, **95**, 8252 (2005).
- [37] T. Hatakeyama, H. Matsuhata, T. Suzuki, T. Shinohe, and H. Okumura, *Mater. Sci. Forum*, **679-680**, 330 (2011).
- [38] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R*, **37**, 129-281 (2002).
- [39] S. H. Choi, D. Wang, J. R. Williams, M. Park, W. Lu, S. Dhar, and L. C. Goldman, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 5411 (2007).
- [40] D. Goto, and Y. Hijikata, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 225103 (2016).
- [41] T. Umeda, G.-W. Kim, T. Okuda, M. Sometani, T. Kimoto, and S. Harada, *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 061605 (2018).

## 第4章 C-face defect の起源

### 4-1. C 面ウェット SiC/SiO<sub>2</sub> 界面欠陥：C-face defect

第3章ではC面ドライ酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の欠陥として  $sp^2$  炭素クラスタを同定した。本章ではウェット酸化界面の欠陥として報告されている C-face defect の同定について報告する。C-face defect はC面ウェット酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面から EDMR を用いて検出されている[1]-[3]。先行研究で報告されている C-face defect の EDMR 信号例を図 4-1 に示す。図 4-1(b)によると C-face defect は  $g_{\parallel} = 2.0016, g_{\perp} = 2.0023$  の異方性を有する  $C_{3v}$  対称な点欠陥であり、同じく(c)によるとその信号は中心信号と 1.0-mT splitting で構成されている。<sup>29</sup>Si あるいは <sup>13</sup>C 超微細分裂信号が見えていないので欠陥構造は未同定のままだが、g 値の異方性が小さいことから炭素関連欠陥だと考えられている。また、1.0-mT splitting の起源は、その分裂値が角度に対して等方的でありかつ界面がウェット酸化を施されていることから、<sup>1</sup>H 超微細分裂信号であると考察されている。

C-face defect の EDMR 信号は試料にガンマ線照射を施すことで増大する[3]。また、ガンマ線を照射すると MOSFET のしきい値電圧変動も大きくなる。その一方で MOSFET の移動度は劣化しない。このことから、C-

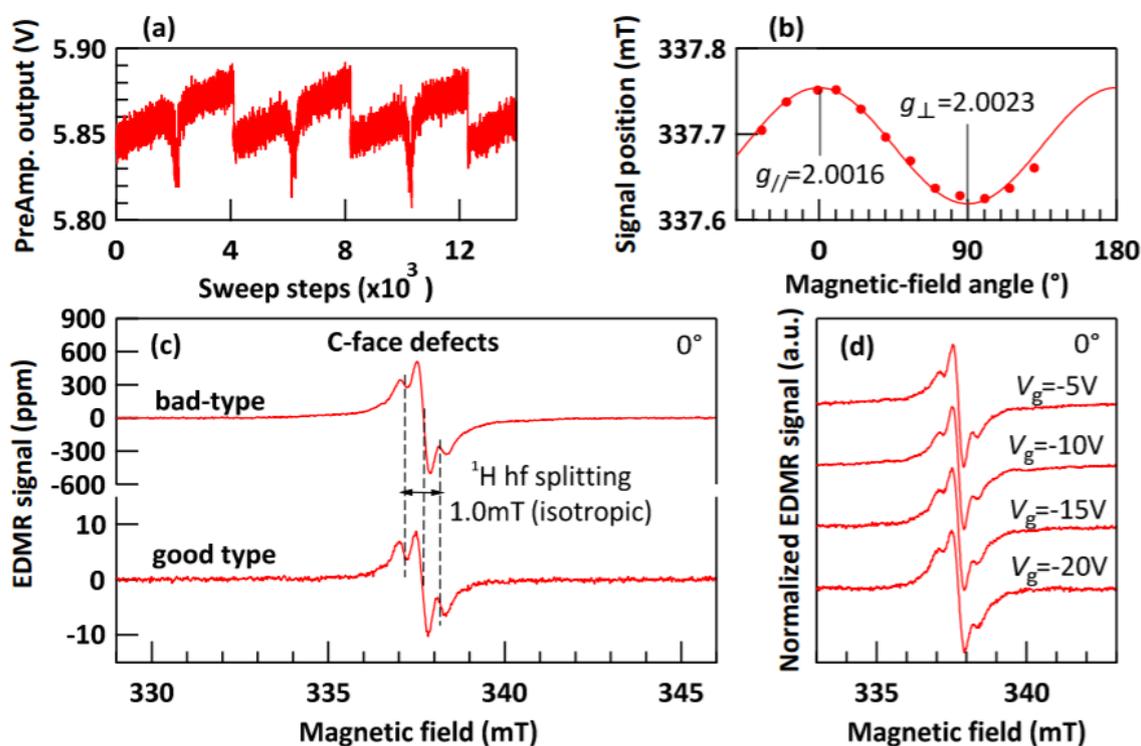


図 4-1 過去に報告された C-face defect の EDMR 信号[2]

(a) ESR 変化に応じて電流値が減少している (=EDMR 信号) 様子。ただし、電流値は電流プリアンプで増幅され、電圧に変換されている。(b) 信号の角度依存性。  $\theta = 0^\circ$  は外部磁場  $B$  が  $[000\bar{1}]$  方向に平行な状態を表し、 $90^\circ$  は  $[11\bar{2}0]$  と平行な状態を表す。(c) EDMR スペクトル。この先行研究では“bad type”と“good type”と呼ばれる2つのC面ウェット酸化 MOSFET を評価していた。(d) C-face defect の EDMR 信号のゲート電圧依存性。

face defect はしきい値電圧変動に関わる欠陥ではあるが、移動度には影響を与えない欠陥であると結論されている。また、EDMR 信号強度は負のゲート電圧  $V_g$  を印加することで大きくなる。これは C-face defect がホールを捕獲して ESR 活性な欠陥となることを意味している。つまり、C-face defect は+1 荷電で  $S = 1/2$  となる。

以上、C-face defect について判明していることをまとめると、C 面ウェット酸化界面から検出される欠陥で、炭素および水素に関連した欠陥である。その構造の詳細は不明だが、 $C_{3v}$  対称な点欠陥であり、+1 荷電で  $S = 1/2$  となる。また、ホールを捕獲してしきい値電圧変動を引き起こし、移動度には悪影響を与えない。本章では C-face defect の完全同定を目的として以下の実験を行った。

## 4-2. 測定試料

C-face defect が同定されていないのは  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号が検出されていないためである。 $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号のような微小な信号を検出するには、欠陥密度を意図的に増やした試料がよく用いられる。たとえば、Si/SiO<sub>2</sub> 界面の  $P_b$  系欠陥や SiC 中の炭素空孔は電子線照射によって発生、増大する。そして、C-face defect はガンマ線照射によって増えると報告されている。これはガンマ線が C-H の水素終端を切ることで、ESR 活性な欠陥が増えるからと説明されている。しかしそれでも C-face defect の  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の検出には至っていない。そこで、本章では異なる手法を用いて C-face defect が大量に発生しているような界面を作製、評価し、 $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の検出および欠陥の同定を行った。

評価には 2 種類の MOSFET を用いた。どちらも n チャネル C 面 SiC MOSFET であるが、ウェット酸化ののちに酸化膜に異なる雰囲気アニールを施してある。C 面ウェット酸化 MOSFET は酸化後のアニール雰囲気に依存して電気特性が大きく変わる。たとえば、ウェット酸化ののちに H<sub>2</sub> POA を施すと移動度は 110 cm<sup>2</sup>/Vs まで向上するが、そうでなければ移動度は 80 cm<sup>2</sup>/Vs にとどまる[4]。一方で、ウェット酸化後には metallization anneal も H<sub>2</sub> 含有雰囲気であれば MOSFET の電気特性を劣化させてしまう[5]。これらはウェット雰囲気中の H 原子が欠陥を水素終端し、ドライ雰囲気アニールによって H 原子が脱離してしまうことで説明されている。ゆえに、本章では、H<sub>2</sub> を含まない雰囲気ウェット酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面をアニールすることで C-face defect の水素終端を外して欠陥密度を増大させ、 $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の検出を狙った。

以下に作製法を説明する。まず、ひとつは p 型エピタキシャル層 ( $N_A - N_D = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) に 1000°C のウェット雰囲気酸化膜を 26 分成長させたのちに、N<sub>2</sub> 雰囲気の metallization anneal を 900°C で施した MOSFET である。ソース、ドレイン領域は P イオン打ち込みで作製し、ゲート電極には n 型ポリシリコンを、ソース/ドレイン電極には Al と Ni を使用した。もうひとつは先行研究および第 3 章で用いたウェット試料に、H<sub>2</sub> POA ののちに Ar 雰囲気で rapid thermal anneal (RTA) を 1000°C で 2 分施したものである。前者をウェット N、後者をウェット Ar と呼ぶこととする。作製はどちらも産総研先進パワーエレクトロニクス研究センターで行われた。

ウェット N およびウェット Ar のドレイン電流 ( $I_d$ ) -ゲート電圧 ( $V_g$ ) 特性を図 4-2 に示す。どちらもドレイン電圧 ( $V_d$ ) を 0.1 V に設定して測定した。ウェット N ではスイッチング特性が確認でき、その移動度は  $V_g = 19 \text{ V}$  で最大値 28 cm<sup>2</sup>/Vs であった。その一方で、ウェット Ar では  $V_g$  を +15 V まで印加しても電流はオンしなかった。ウェット N の移動度を計算すると、最大値はゲート電圧 ( $V_g$ ) が 19 V で 28 cm<sup>2</sup>/Vs であった。この値は第 3 章で紹介したウェット MOSFET や過去に報告されているウェット酸化 C 面 SiC MOSFET[1]-[5]と

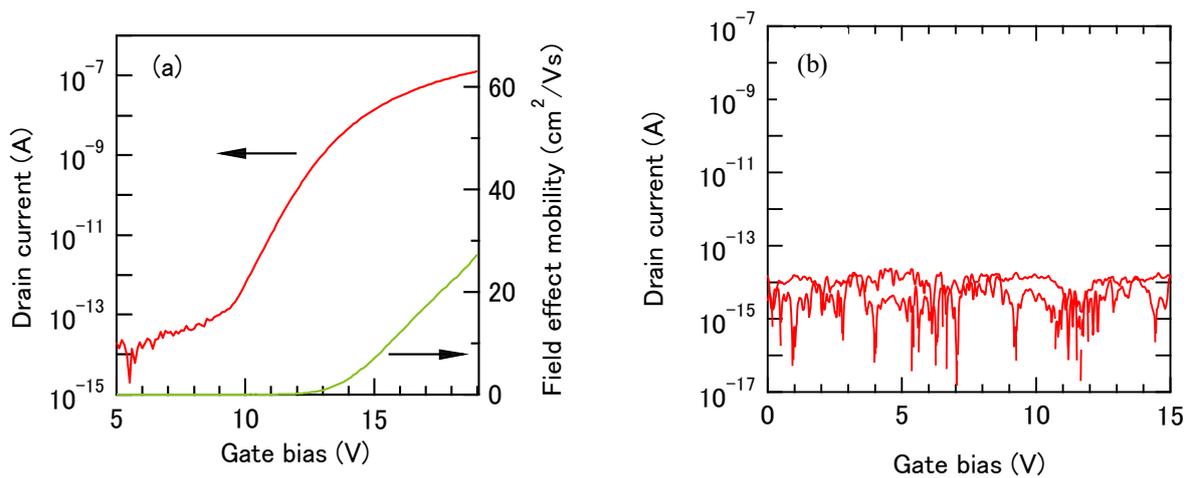


図 4-2 (a)ウェット N および(b)ウェット Ar の  $I_d$ - $V_g$  特性

どちらも  $V_d = 0.1 \text{ V}$  で測定した。

比較すると低い。この移動度の劣化は  $\text{N}_2$  アニールによって C-face defect 以外の欠陥が発生したことに起因する。なぜなら、C-face defect は電子移動度に影響を与えることはないからである[2][3]。また、ウェット Ar の界面には C-face defect 以外の欠陥がウェット N 以上に発生している。これらの試料を EDMR で評価した。どちらの測定も、ゲート長/幅が  $2/150 \mu\text{m}$  のものを用いた。まず、ウェット N の EDMR 結果から紹介する。

### 4-3. ウェット N の EDMR 評価

#### 4-3-1. EDMR スペクトル

図 4-3 に GCD と BAE 双方の EDMR 信号強度の  $V_g$  依存性を示す。 $V_g$  依存性の測定は modulation amplitude (MA) を  $1.0 \text{ mT}$  にして行った。どちらの評価法でも  $V_g$  に応じて信号強度が変化していることから、界面欠陥を検出していることがわかる。また、それぞれの信号強度（ピーク間強度）の最大値を比べると、BAE の方が 5 倍ほど大きい。ピークをとる  $V_g$  が 2 つの評価法で異なる理由は不明である。一方、最大 S/N は GCD で 619、BAE で 507 と驚異的な値であった。第 3 章のドライやドライ H では BAE の方が GCD よりも感度、S/N とも圧倒的に優れていたのとは対照的である。移動度がある程度高くなると BAE よりも GCD の方が効果的になる傾向があるようである。これを定性的に一般化するならば、BAE では短チャネル MOSFET を用いてソース-ドレイン間に高電界を印加することで強制的に電流を流す一方で、GCD ではドレイン-ウェル間のダイオード電流が自然と界面へ流入することを狙うことに違いがあると説明できる。しかし、3-7 項でも示したように BAE と GCD とで  $V_g$  依存性が異なることから、界面欠陥を評価する原理が異なることがうかがえるため、上記の説明以外に様々な要因が存在すると考えている。

また、over modulation が起きないように MA を調整した EDMR スペクトルを GCD、BAE とも図 4-4 に示す。このスペクトルは外部磁場と  $[000\bar{1}]$  の角度  $\theta$  を  $60^\circ$  にして測定したものである。2 つのスペクトルを見る

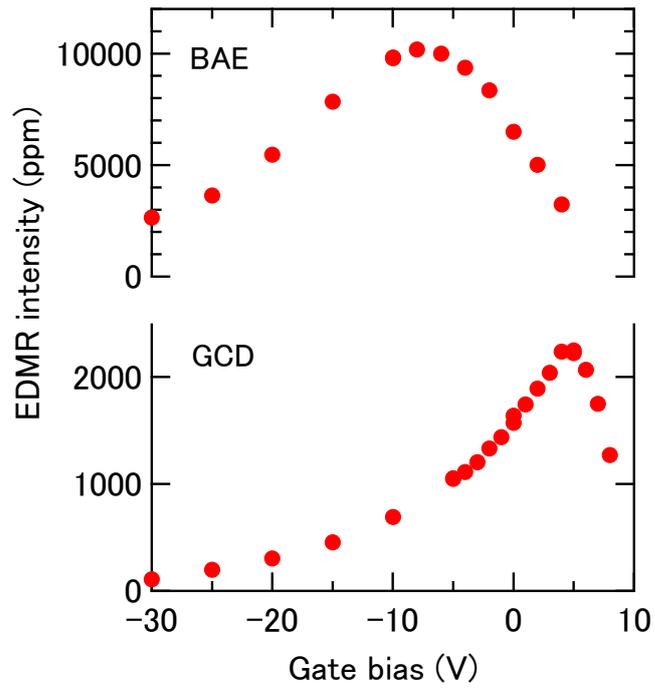


図 4-3 ウェット N の EDMR の  $V_g$  依存性

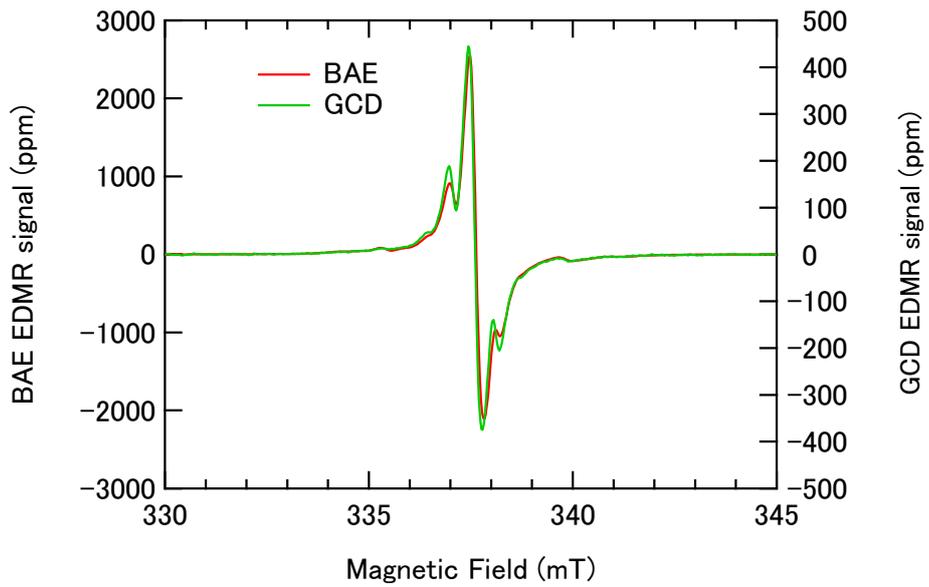


図 4-4 BAE と GCD で取得したウェット N の EDMR の比較

と、ほとんど重なっていることから、同一の欠陥を検出していることもわかる。わずかなズレは手動で行った角度合わせのズレを反映しているものと思われる。また、広い磁場範囲で測定を行っても微細分裂信号は検出されなかったため、 $S = 1/2$  の信号である。どちらの測定でも非常に大きな信号強度と高い S/N を得られており、かつ全く同じ信号が検出されている。この項では、より S/N の高い GCD EDMR を使って角度依存性を取得し、解析を行った。以降、単純に EDMR と表記したとき、GCD EDMR を指すものとする。

$\theta = 0^\circ$  で取得した EDMR スペクトルを図 4-5 に示す。EDMR スペクトルには図中の矢印に表されるように大小様々な信号が出現していた。(a) の低倍率では大きな信号が中心に一本、それを挟むように 2 本出現している様子がうかがえる。次に高倍率な (b) に示された信号のすそ野を見ると、小さな信号が複数本出現していた。この中に C-face defect の  $^{13}\text{C}$  あるいは  $^{29}\text{Si}$  の超微細分裂信号があり、かつその角度依存性を観察することができれば欠陥の同定が可能になる。そこで、フィッティングシミュレーションを行って信号の抽出を行った。

まず、図 4-5(a) の大きな 3 つの信号について述べる。中心の信号を挟むように出現している 2 つの信号は合同な信号でフィッティングすることができたので、doublet 信号である。そして、その分裂中心は中心信号に一致していたため、この doublet 信号は中心信号の超微細分裂信号と結論することができる。分裂幅は約 1.1 mT であり、C-face defect の EDMR 信号から検出されている 1.0-mT doublet の値とほとんど同じである [1]-[3]。ただし、今回検出した信号のピーク間線幅 ( $\Delta B_{pp}$ ) にはほとんど角度依存性がなく、 $\Delta B_{pp} = 0.35$  mT で一定であった。

今回検出した信号が C-face defect かどうか詳細を検証するために、信号位置の磁場角度依存性を調べた。その結果を図 4-6 に示す。図の上段には  $\theta = 0^\circ$  における中心信号 (central signal) と 1.1-mT doublet の信号位置を、下段にはフィッティングシミュレーションで求めた信号位置の角度依存性をそれぞれ示した。図の通

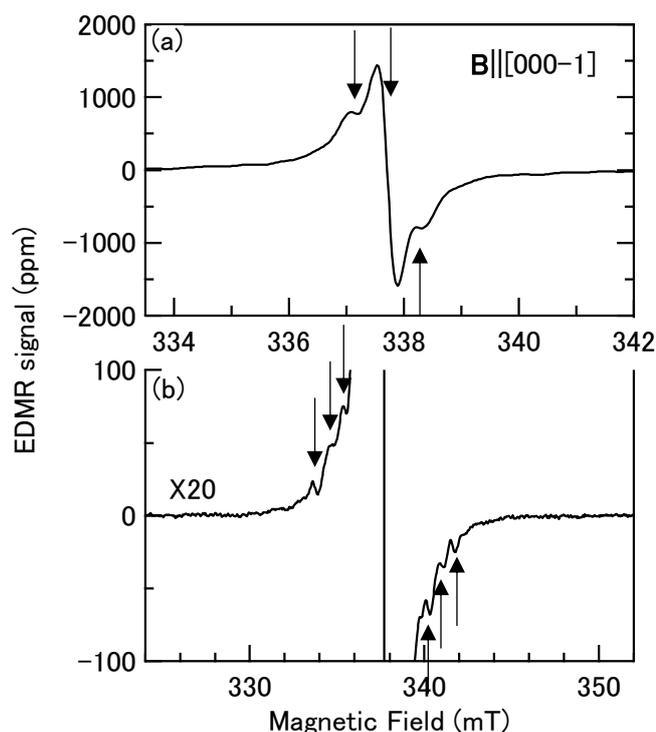


図 4-5 ウェット N の EDMR スペクトル

(a) 大きな信号に注目した低倍率と (b) 裾野の小さな信号に注目した高倍率で表した。視認できる信号には矢印をつけておいた。

り、中心信号と 1.1-mT doublet は同じ角度依存性を見せており、その対称性は  $C_{3v}$  であることがわかる。この角度依存性を説明できるようにパラメータを設定して EPR-NMR シミュレーションを行い、その結果を図 4-6 下段に実線で示した。用いたパラメータは表 4-1 にまとめた。シミュレーションで得られた角度依存性は実験値とよく合っているため、 $g$  値と超微細分裂値は表 4-1 の通りで間違いない。また、表には比較のために C-face defect のパラメータもまとめた。今回の信号と C-face defect とを比べると、非常によく似ていることがわかる。ゆえに、今回検出した信号を C-face defect 由来のものであると結論した。次に、図 4-5(b)の小信号群から C-face defect の  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号を見つけられるかどうか検証した。

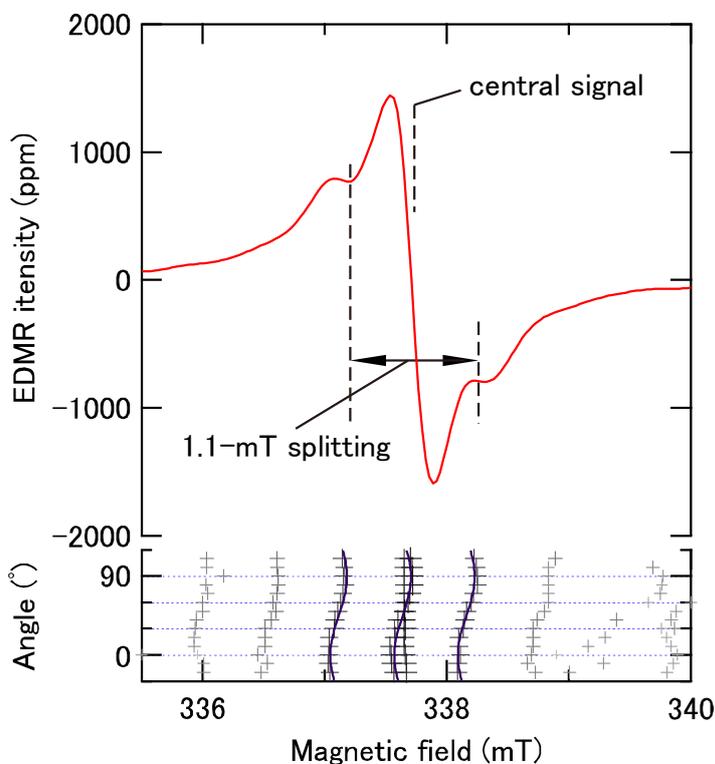


図 4-6 ウェット N の EDMR スペクトルと角度依存性

上段は図 4-5(a)を横方向に引き伸ばしたものである。下段にはスペクトルフィッティングから得られた角度マップを示している。十字が信号位置を示しており、実線は表 4-2 のテンソルを EPR-NMR でシミュレーションした結果である。

表 4-1 図 4-6 の角度依存性シミュレーションに用いたスピンハミルトニアンパラメータ

主軸( $\theta, \varphi$ )は $[000\bar{1}]$ を基準としてオイラー変換を実効したのちの、 $g$  値の主軸座標の  $z$  軸方向を示している。

	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	主軸( $\theta, \varphi$ )	A	Ref.
今回の信号	2.0027	2.0018	$0^{\circ}, 0^{\circ}$	1.08 mT	
C-face defect	2.0023	2.0016	$0^{\circ}, 0^{\circ}$	1.0 mT	[2]

#### 4-3-2. $^{13}\text{C}$ 超微細分裂信号の検出

超微細分裂信号は第2章で述べた通り、核スピンを有する同位体の自然存在比  $p$  と核スピンの  $I$  によって強度が決まる。 $^{13}\text{C}$  ならば  $p = 1.11\%$  と  $I = 1/2$  を反映して中心信号に対して強度比 0.55% の doublet が、 $^{29}\text{Si}$  ならば  $p = 4.67\%$  と  $I = 1/2$  を反映して 2.34% の doublet が、それぞれ出現する。C-face defect の  $^{13}\text{C}$  あるいは  $^{29}\text{Si}$  超微細分裂信号を見つけるために、前項で述べた中心信号と 1.1-mT doublet から強度比 2.34% と 0.55% に複製した信号を1組ずつ作成し、小さな信号に当てて一致するものがないか調べた。すると、2.34% の複製と合うものはなかったが、0.55% の複製にはよく一致する信号があった。その様子を図 4-7 に示す。図を見ると、中心信号からそれぞれ約 4.0 mT 離れたところに、0.55% の複製でうまくフィッティングできる信号があることがわかる。また、中心信号だけでなく 1.1-mT doublet まで含めてよく一致していた。通常は、 $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号を見つけられたとしてもサイドピークまで含めて検出することは難しい。しかし、ウェット試料と比べて信号強度が増大し、かつ驚異的なまでに S/N が改善したことで検出が可能になった。

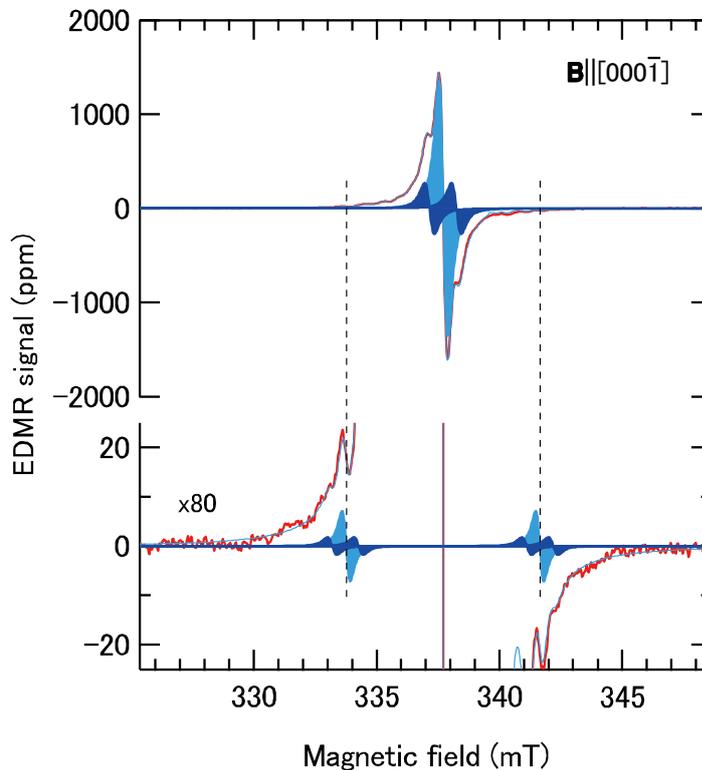


図 4-7 C-face defect の  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号発見

図下段には上段と同じスペクトルを、80 倍の倍率で載せてある。赤い実線は実験で得られたスペクトル、薄い青の実線はスペクトルシミュレーションを合算した結果である。上段の水色と濃い青の単一 EDMR 信号はそれぞれ中心信号と 1.1-mT doublet を表している。下段にも同じ図形があるが、こちらは  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号を模して強度比 0.55% で複製したものである。破線は複製信号の信号位置を示している。

C-face defect は微細分裂信号のない  $S = 1/2$  の信号で、かつ  $^1\text{H}$  核スピン ( $I = 1/2$ ) の超微細分裂信号を含んだ信号であった[1]-[3]。そして、本研究で新たに  $^{13}\text{C}$  核スピン ( $I = 1/2$ ) による超微細分裂信号を検出したので、スピンハミルトニアンは次の式で表される。

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot (\mathbf{A}_C + \mathbf{A}_H) \cdot \mathbf{I} \quad (4-1)$$

ただし、 $\mu_B$  はボーア磁子、 $\mathbf{g}$  は電子スピンの  $\mathbf{g}$  テンソル、 $\mathbf{S}$  は電子スピン演算子、 $\mathbf{B}$  は外部磁場ベクトル、 $\mathbf{A}_C$  と  $\mathbf{A}_H$  はそれぞれ  $^{13}\text{C}$  と  $^1\text{H}$  超微細分裂信号の  $\mathbf{A}$  テンソル、 $\mathbf{I}$  は核スピン演算子である。正確には核スピン演算子は  $^{13}\text{C}$  核スピンと  $^1\text{H}$  核スピンそれぞれに固有のものを使用するべきだが、どちらも  $I = 1/2$  なので、式の上では共通とした。 $\mathbf{g}$  および  $\mathbf{A}_H$  は表 4-1 にまとめた通りすでに求められているので、 $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の角度依存性を観察することで  $\mathbf{A}_C$  を求め、欠陥の同定を試みた。

図 4-8 に各角度の EDMR スペクトル ( $\theta = -20^\circ$  から  $110^\circ$ ) と角度マップを示す。 $\theta = -20^\circ$  においては、 $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の位置を図中に「 $^{13}\text{C hf}$ 」で示してある。スペクトルから  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の角度推移を観察しようとする、信号は  $-20^\circ$  から  $60^\circ$  まででははっきりと見えるが、 $70^\circ$  から  $110^\circ$  では他の大きな信号と重なって見えなくなってしまう。しかし、 $-20^\circ$  から  $60^\circ$  までの角度依存性を見ると、 $0^\circ$  で分裂幅が最大値  $8.0 \text{ mT}$  をとることがわかる。 $\theta = 0^\circ$ 、つまり外部磁場が  $[0001]$  を向いた状態で超微細分裂値が最大となるのは、波動関数の  $p$  軌道が  $c$  軸を向いている証拠である。また、超微細分裂信号の強度比が  $0.55\%$  であるのはこの信号が  $^{13}\text{C}$  核スピンひとつを起源とすることを示すので、C-face defect は  $c$  軸に平行な炭素ダングリングボンドを起源とすると結論される。

微視的構造の詳細を決定するためには  $\mathbf{A}$  テンソルが必要となる。 $\mathbf{A}$  テンソルを決定するために、EPR-NMR を用いて  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の角度依存性シミュレーションを試みた。前述の通り  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号は  $\theta > 70^\circ$  からは別の信号に隠れてしまって角度依存性を観察することはできないが、 $-20^\circ$  から  $60^\circ$  までの信号位置を得られれば十分に  $\mathbf{A}$  テンソルを決定することができる。シミュレーション結果を図 4-8 の下段に実線で示す。また、図 4-8 には他の小信号も含まれていて見づらいので、中心信号、 $1.1\text{-mT doublet}$ 、 $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号のみを抜き出して作成した角度依存性を図 4-9 に示す。これらの図を見ると  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の角度依存性をよく再現できていることが分かる。また、 $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号だけでなく、中心信号および  $1.1\text{-mT doublet}$  もよく再現できている。これにより、C-face defect のスピンハミルトニアンパラメータを決定することができた。得られたスピンハミルトニアンパラメータを表 4-2 にまとめた。

このパラメータを過去に報告された SiC 欠陥のものと比較して、具体的な欠陥の構造について考察する。

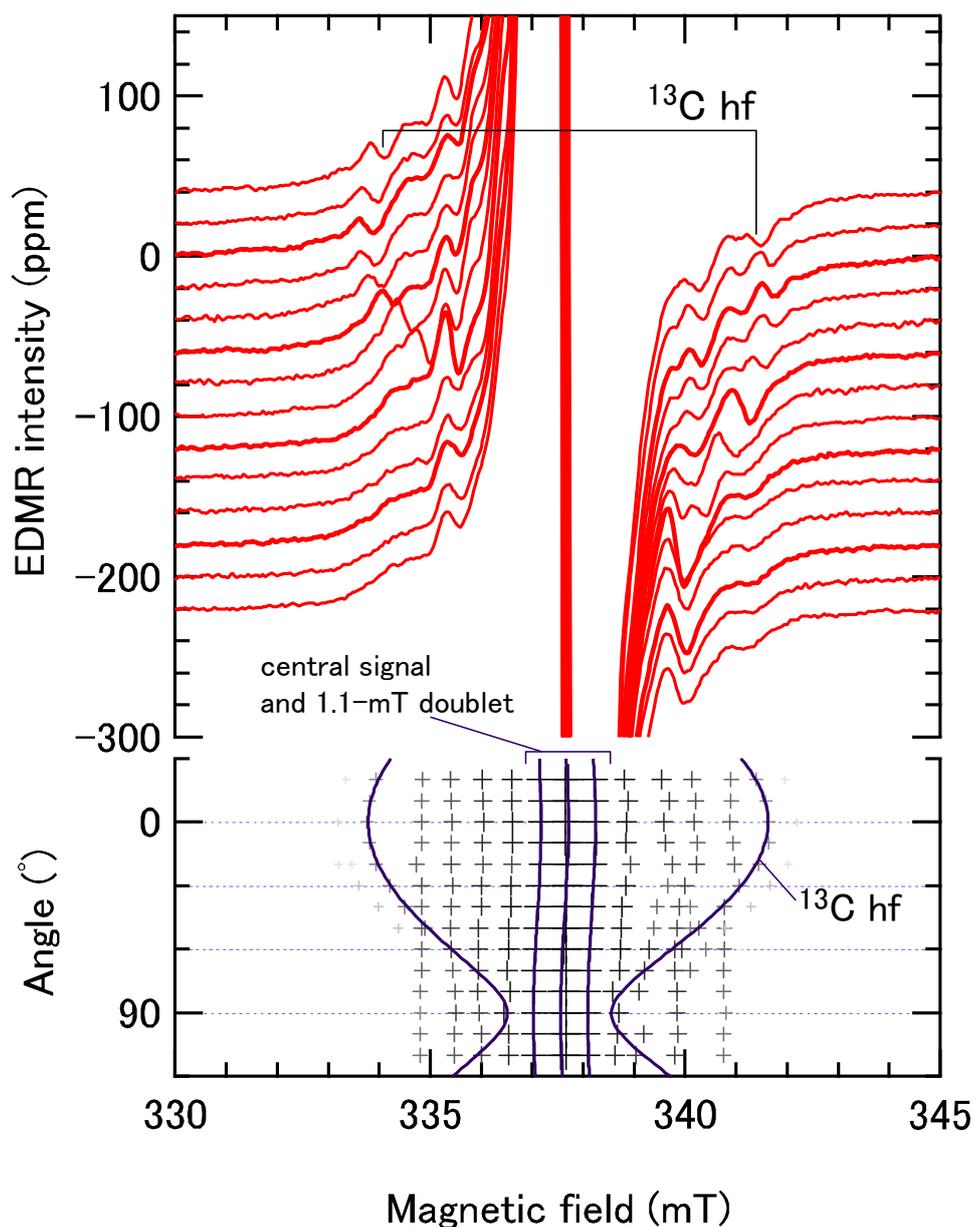


図 4-8 C-face defect の  $^{13}\text{C}$  超微細分裂の角度依存性

上段には測定した EDMR スペクトルを全角度にわたって示した。最上部のスペクトルは  $\theta = -20^\circ$  のもので、ひとつ下になぜと  $\theta$  は  $10^\circ$  ずつ増えていき、最下部のスペクトルは  $\theta = -120^\circ$  である。  $0^\circ$ 、  $30^\circ$ 、  $60^\circ$ 、  $90^\circ$  のスペクトルは他のものよりも太く表示し、  $\theta = -20^\circ$  の EDMR スペクトルの  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号がある位置に「 $^{13}\text{C}$  hf」と表示した。下段には角度マップを示した。十字は信号位置を示しており、その大きさと色の濃さは信号強度に対応している。信号強度が大きいほど、十字も大きく濃い。実線は  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号の角度依存性を EPR-NMR でシミュレーションした結果である。使用したテンソルは表にまとめてある。また、図 4-6 に示した中心信号と 1.1-mT doublet のシミュレーション結果も同時に示した。

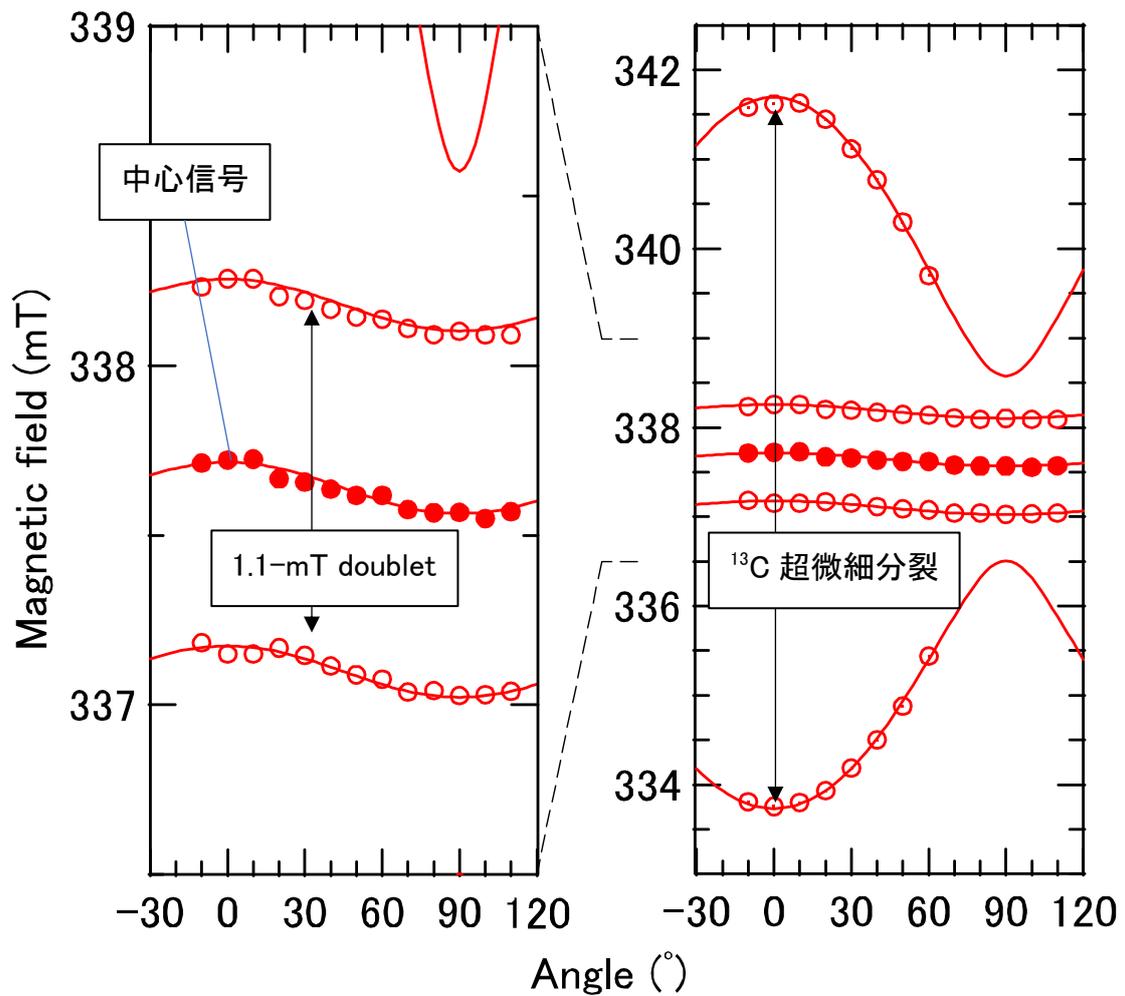


図 4-9 C-face defect の角度マップ

図 4-8 に示した角度マップから C-face defect 由来の信号のみ抽出した。左は中心信号と 1.1-mT doublet の角度依存性をはっきりと見えるように拡大した図で、右は全体図である。赤丸は中心信号を、中抜き丸は 1.1-mT doublet と  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号を示す。実線はスピンハミルトニアンパラメータから求めた各信号の角度依存性シミュレーション結果である。使用したパラメータは表 4-2 にまとめた。

表 4-2 C-face defect の g および A テンソル

炭素ダングリングボンドを含み、SiC の c 軸を回転軸とした  $C_{3v}$  対称な欠陥のみ集めた。ゆえに、主軸は c 軸に平行な方向である。⊥と∥はそれぞれ c 軸に垂直、平行な主値を意味する。 $\eta^2\alpha^2$ と $\eta^2\beta^2$ は式(2-28)および式(2-29)と表 2-1 に表示した  $^{13}\text{C}$  のパラメータ ( $a_0 = 134.8 \text{ mT}, b_0 = 3.83 \text{ mT}$ ) を用いて導出した。また、 $p \text{ fraction} = \eta^2\beta^2 / (\eta^2\alpha^2 + \eta^2\beta^2)$ である。

		⊥	∥	$\eta^2\alpha^2$	$\eta^2\beta^2$	$p \text{ fraction}$	Ref.
C-face defect	g	2.0027	2.0018				
	A( $^{13}\text{C}$ )	2.07	7.96	3.0%	51.3%	94.5%	
	A( $^1\text{H}$ )	1.08	1.08	2.2%	0%	0%	
$P_{bc}$ (interfacial C dangling bond at porous 4H-SiC/SiO <sub>2</sub> )							[6]
	g	2.0032	2.0023				
	A( $^{13}\text{C}$ )	3.73	7.81	3.8%	35.5%	90.0%	
HEI9a (carbon antisite vacancy pair at $hh$ site)							[7]
	g	2.00408	2.00227				
	A( $^{13}\text{C}$ )	2.27	8.25	3.1%	52.0%	94.4%	
HEI9b (carbon antisite vacancy pair at $kk$ site)							[7]
	g	2.00379	2.00195				
	A( $^{13}\text{C}$ )	3.71	9.95	4.3%	54.3%	92.7%	
$\text{C}_{\text{Si}}$ in 6H-SiC							[8]
	g	2.0055	2.0045				
	A( $^{13}\text{C}$ )	3.0	8.11	3.5%	44.5%	92.7%	

#### 4-3-3. C-face defect の構造同定

g テンソル、A テンソルを求めることで、C-face defect は  $C_{3v}$  対称な炭素ダングリングボンドであることがわかった。そこで、過去に SiC 中で報告された  $C_{3v}$  対称な炭素関連欠陥のスピンのハミルトニアンパラメータも表 4-2 にまとめた。まとめた欠陥は、 $P_{bc}$  センター[6]、HEI9a および HEI9b[7]、6H-SiC 中の置換炭素 ( $\text{C}_{\text{Si}}$ ) [8]である。

$P_{bc}$  センターはポーラス SiC/SiO<sub>2</sub> 界面から検出された界面炭素ダングリングボンドで、C 原子に 3 つのバックボンド Si 原子が結合した構造をしている。また、4H-SiC の 7 本のボンドを反映した  $p$  軌道が c 軸に平行な axial 型 ( $C_{3v}$ ) と平行ではない basal 型 ( $C_{1h}$ ) の 2 種が確認されている[6]。そのうち、axial 型を表に載せた。axial 型  $P_{bc}$  は C 面 SiC の再表面炭素ボンドが切れることによって現れるので、C-face defect の有力候補と言える。HEI9a および HEI9b は SiC バルクで発見された炭素アンチサイト空孔ペア ( $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$ ) である。 $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$  は Si

空孔と相補的な欠陥であり、空孔になった Si サイトに隣接サイトから C 原子が移動することによって発生する。移動した C 原子はバックボンドで 3 つの C 原子と結合し、移動した C 原子に電子スピンの強く局在することで炭素ダングリングボンドが発生する。このダングリングボンドの電子スピンの ESR 信号として検出される。p 型 4H-SiC においては正荷電状態 (+1) で ESR 活性となる[7]。また、 $C_{Si}V_C$  は 2 原子欠陥なので、占める格子サイト ( $hh$ ,  $kk$ ,  $hk$ ,  $kh$ ) の違いにより 4 種類の ESR 信号を出す。図 4-10 に HEI9/10 の構造を示した。4 種の構造のうち、 $hh$  と  $kk$  が  $C_{3v}$  対称な HEI9a と HEI9b で、 $kh$  と  $hk$  が  $C_{1h}$  対称な HEI10a と HEI10b である。表には HEI9a と HEI9b を載せた。 $C_{Si}$  は Si サイトを置換した C 原子である[8]。その C 原子が 3 つの C 原子に引き付けられることで、c 軸方向の C 原子との結合を切り、ダングリングボンドが発生する。このダングリングボンドが ESR 信号として検出される。図 4-10 にその構造を示した。C-face defect と同じく  $C_{3v}$  対称ではあるが、6H-SiC で見つかったものであること、置換サイトが h か k のどちらであるかは判明していないことに注意したい。以上の 4 つと C-face defect のスピンハミルトニアンパラメータを比較して構造の同定を行う。また、これら 5 つのスピンハミルトニアンパラメータから EPR-NMR でシミュレーションした角度マップを図 4-11 に示す。

表 4-2 には、各欠陥の A テンソルから得られた  $\eta^2\alpha^2$  と  $\eta^2\beta^2$  も示した。また、 $\eta^2\alpha^2 + \eta^2\beta^2$  は炭素原子ひとつに局在する電子の密度を表しているため、この値で  $\eta^2\beta^2$  を割ることで波動関数の p 軌道の割合 (p fraction) を求めることができる。この値も表 4-2 に示してある。 $\eta^2\alpha^2$ 、 $\eta^2\beta^2$ 、p fraction を比較すると、HEI9a の値が C-face defect に最も近いことがわかる。また、最も遠い値であるのは  $P_{bc}$  である。したがって、C-face defect は単純な界面炭素ダングリングボンドではなく、界面に発生した  $C_{Si}V_C$  の炭素ダングリングボンドであると考えられる。また、 $P_{bc}$  は以下の議論からも C-face defect の候補から排除できる。 $\eta^2\beta^2$  および p fraction を  $P_{bc}$  とその他の欠陥とで比較すると、どちらも  $P_{bc}$  だけ明らかに小さいことがわかる。これは、 $P_{bc}$  が他の欠陥とは異なり炭素ダングリングボンドがバックボンドで Si 原子と結合していることに起因していると考えられる。C-C は C-Si よりも結合長が短いため、SiC の中においては歪んで平面構造を作りやすい。したがって、C-C 結合を有する HEI9a/b や  $C_{Si}$  は C-Si 結合を有する  $P_{bc}$  よりも p 軌道への局在度が高まり、超微細分裂の異方性も大きくなると説明できる。ゆえに、C-face defect の構造は  $P_{bc}$  ではありえず、界面  $C_{Si}V_C$  が正体であると結論した。

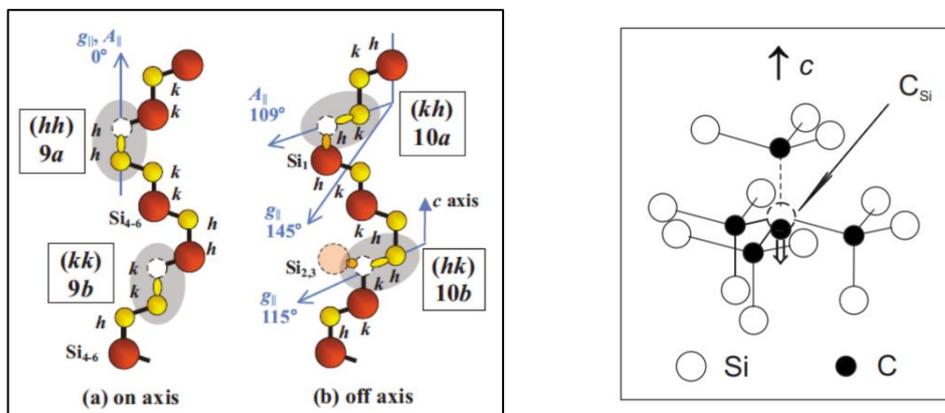


図 4-10 HEI9/10 と  $C_{Si}$  の構造[7] [8]

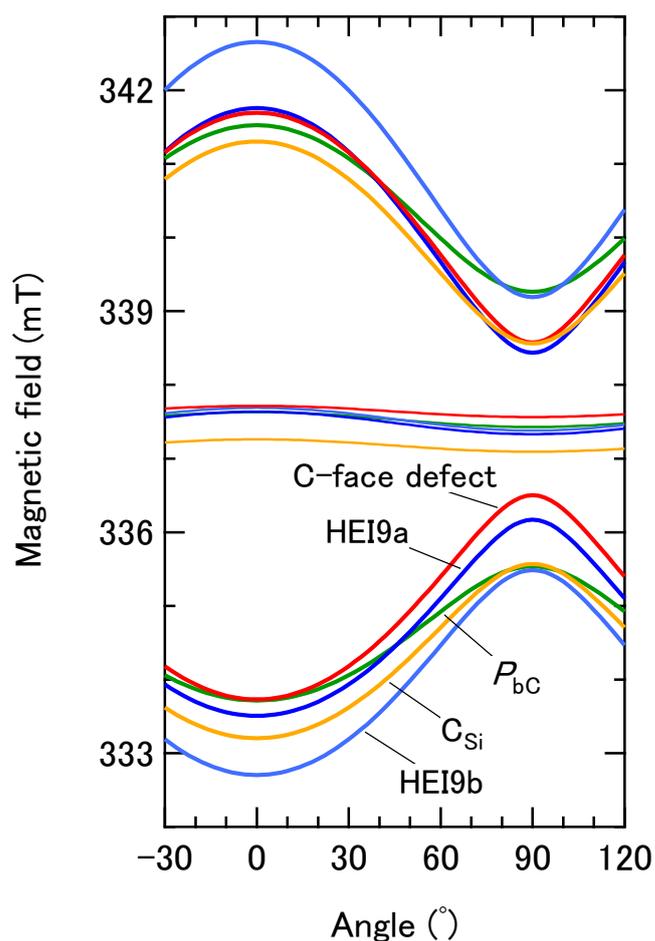


図 4-11 C-face defect、HEI9a/b、 $P_{bc}$  センターの角度マップ

表 4-2 のパラメータを使って EPR-NMR でシミュレーションした結果。C-face defect は赤い実線、HEI9a は濃い青、HEI9b は薄い青、 $P_{bc}$  は緑で示してある。また、それぞれの中心信号は細い実線で示してある。

また、C-face defect の C-C 結合に起因する歪みは式(2-30)によって評価できる。C-face defect の  $\eta\alpha^2$  と  $\eta\beta^2$  を式(2-30)に代入してダングリングボンドとバックボンドの角度  $\zeta$  を求めると、 $\zeta = 99^\circ$  であった。SiC 完全結晶のボンドのなす角が  $109.5^\circ$  であることを考えると、かなり平面に歪んでいると言える。

C-face defect は、 $V_g < 0$  V で信号強度が増大することが先行研究で報告されており、つまり中性状態では 2 電子占有状態、 $V_g$  でホールを注入する (+1 荷電状態になる) ことで 1 電子占有状態になる。そして、p 型 4H-SiC バルク中の  $C_{Si}V_C$  は +1 荷電状態で  $S = 1/2$  になると報告されている[7]。このような荷電状態の観点からも  $C_{Si}V_C$  が C-face defect の正体であると考えるのは妥当と言える。また、HEI9 は  $H_2$  アニールによって水素終端され、Ar アニールによって水素の脱離が起こることが、ESR で報告されている[9]。そして、ウェット界面の C-face defect もガンマ線照射によって密度が増大する[3]。ゆえに、C-face defect の増加は  $N_2$  アニールによる水素脱離によって説明できる。

ただし、C-face defect と HEI9a には 2 点の相違点がある。一点目は、g 値が全く異なっていることである。

これは、SiC バルクと SiC/SiO<sub>2</sub> 界面という全く異なる結晶構造に起因するものと考えられる。なぜなら、ESR の  $g$  値はわずかな結晶構造の違いに対して敏感に変動するからである。たとえば、同じ 4H-SiC 中の点欠陥であっても、占有サイトが異なれば  $g$  値も必ず異なっている。表 4-2 に示した HEI9a と HEI9b も、同じ C<sub>SiVc</sub> でありながら  $g$  値が異なっている[7][11]。また、ポリタイプの違いによっても  $g$  値が異なることが、SiC 中の P ドナーや N ドナーの ESR 評価で報告されている[12],[13]。したがって、バルクと界面で  $g$  値が異なっても結論に影響を与えない。

二点目は HEI9a に対する HEI9b、HEI10a/b のようなサイト違いの構造が見つかっていないことである。特に C<sub>SiVc</sub> は二原子欠陥であるので界面であっても 4 種の信号が検出されるべきである。1 種類の信号しか見つからない理由は、C<sub>SiVc</sub> がいかにして発生するかを考えればよい。まず、C<sub>SiVc</sub> は V<sub>Si</sub> と相補的な欠陥である。C<sub>SiVc</sub> は、空孔サイトを囲む 4 つの C 原子のひとつが空孔サイトへ移動することによって発生する。すなわち、HEI9 は c 軸方向の炭素原子が、HEI10 は basal 方向の C 原子が空孔サイトへ移動することによって発生するのである。そこで、HEI10 が出現しない理由を c 軸方向の C 原子の移動が支配的になるからと言い換えることができる。原子の移動がある方向に偏るのは、格子緩和や分極などエネルギーの利得がかかわると考えられるが、現時点では推測の域を出ない。たとえば、ここでは次のような仮説を提案したい。C<sub>SiVc</sub> は C-C 結合ゆえに結合角がひずんで平面的 ( $\xi = 99^\circ$ ) になっていた。仮に 3 つの C-C 結合が全くの平面上にある場合 ( $\xi = 90^\circ$ ) を考える。すると、C 原子が c 軸方向に動いた時にはこの面は界面に平行になる。一方、C 原子が basal 方向へ動いたとき、この面は界面に対して  $109.5^\circ$  傾いている。その様子を図 4-12 に示す。図中の構造はそれぞれ C 原子が basal 方向と axial 方向に動いて生成された 2 種の C<sub>SiVc</sub> である。この 2 種の C<sub>SiVc</sub> が生成されたとき、3 つの C-C ボンドが作る平面によって応力がかかる方向を矢印で示した。axial 型では応力は界面に平行な方向に加わり、basal 型では界面を交差する方向に加わる。界面に平行な応力は格子不整合を緩和しうるが、界面を交差し SiC 基板にも加わる応力は SiC 結晶を歪ませるため、結晶はエネルギーに不安

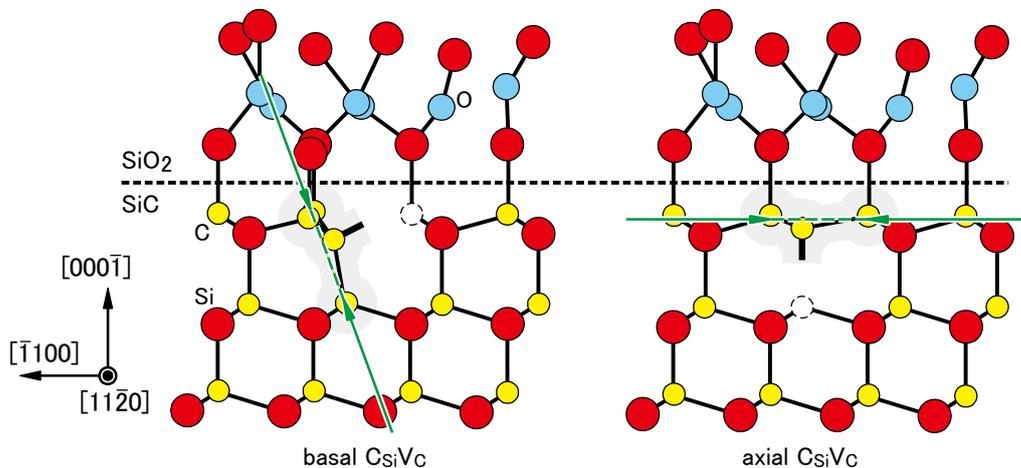


図 4-12 界面に発生した basal 型および axial 型 C<sub>SiVc</sub> の模式図

左に basal 型、右に axial 型を示す。図中の矢印は C<sub>SiVc</sub> が発生したことにより生じうる応力の方向を示している。

定となる。これを避けるために、axial型が選択的に発生するのである。

また、C-face defectにHEI9aとHEI9bのようなサイト違いが発生しない現象は、Nドナーや $V_{Si}$ など他の界面欠陥からも報告されている[14]-[16]。サイト違いの欠陥がないという事実は、界面には決まった格子サイトが現れると言い換えることができる。SiC/SiO<sub>2</sub>界面をdensity function theory (DFT)で計算すると、界面の積層構造によって界面近傍のバンドギャップはわずかに変化し、界面はエネルギー的に得をする[17]。具体的には、 $kk$ サイトよりも $hh$ サイトのSi-Cを切ってSi-O結合を構成した方が、エネルギー利得がある。これはSi面の場合、つまりSi-O結合が $c$ 軸を向いている場合であるが、Si-O結合がbasal方向であるC面にも同様に生じやすいSi-O結合があってもおかしくはない。

以上、C-face defectの構造をaxial型界面 $C_{Si}V_C$ であると同等とした。ただし、C-face defectのEDMR信号は中心信号、1.1-mT doublet、<sup>13</sup>C超微細分裂信号（および<sup>13</sup>C超微細分裂信号の1.1-mT doublet）で構成されており、 $C_{Si}V_C$ はこのうち中心信号と<sup>13</sup>C超微細分裂信号のみを説明するモデルである。先行研究では1.1-mT doubletは<sup>1</sup>H超微細分裂信号と説明していた[2]。したがって、C面ウェット酸化界面には水素と結合していないC-face defect（中心信号と<sup>13</sup>C超微細分裂信号の起源）と結合しているC-face defect（1.1-mT doubletと<sup>13</sup>C超微細分裂信号の1.1-mT doubletの起源。図4-7を参照）の2種が共存している。その構造を図4-13に示す。水素の結合位置はC-face defectと同じく1.0 mTのdoubletが出現している水素複合型 $E'$ の構造を参考にした[18]。図4-13(a)がH原子と結合しているタイプ、(b)がしていないタイプである。この2つの構造が共存して、C-face defectのEDMR信号が発生する。

上では1.1-mT doubletの起源を天狗り的に<sup>1</sup>Hとしてしまった。ここで、他に起源の候補となるものがないか検証する。まず、1.1-mT doubletはHEI9aでは報告のない信号である。C-face defectのC原子に局在した電子の波動関数はHEI9aに非常に近い、周りの原子への波動関数分布も似ると考えられる。仮にC-face defectの波動関数のうち、C原子への局在がHEI9aよりも小さい場合には、その分だけ周りの原子へ波動関数が広がるため、異なる信号が出現する可能性はある。しかし、表4-2を見るとHEI9aとC-face defectのC原子への局在度はほぼ等しい。ゆえに、1.1-mT doubletの起源を単純な $C_{Si}V_C$ に求めるべきではない。以上の推論か

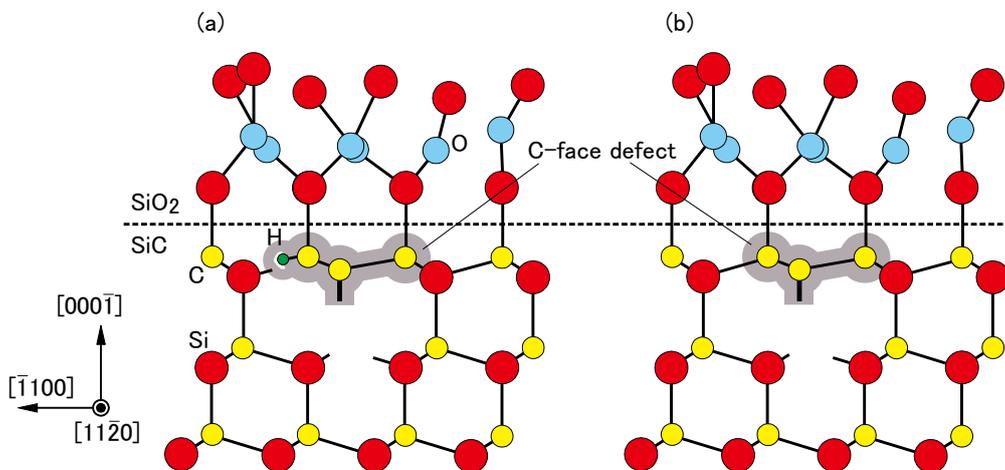


図 4-13 C-face defect の構造

(a)H原子複合型C-face defect（1.1-mT doubletの起源）と(b)C-face defect（中心信号および<sup>13</sup>C超微細分裂信号の起源）

ら、1.1-mT doublet の起源を単純な  $C_{Si}V_C$  には含まれない H 原子に求めるのは妥当な結論と言える。また、3-7 節のドライ H の EDMR スペクトルにはウェット N のものとは全く異なる強度の 1.1-mT doublet が出現していた。もし 1.1-mT doublet の起源を  $C_{Si}V_C$  そのものに求める場合、1.1-mT doublet の強度は中心信号に対して一定でなければならない。このことから、1.1-mT doublet の起源が  $^1H$  超微細分裂信号であると結論される。

#### 4-3-4. その他の信号

4-3-3 項では C-face defect に関わる中心信号、1.1-mT doublet、 $^{13}C$  超微細分裂信号のみを解析の対象としたが、ウェット N の EDMR スペクトルを見ると他にも信号は検出されている。本項では、前項で触れなかった信号について述べる。ただし、フィッティングシミュレーションを用いても信号の分離が難しく、unknown のままの信号もある。

図 4-14 に C-face defect 以外の信号も載せたウェット N の角度マップの完全版を示す。C-face defect 以外の信号として、角度依存性をはっきり観察できたものを center 1, center 2, center 3, center 4 と名付けた。また、これら 4 つの信号のうちスピンハミルトニアンを得られた信号に対しては、EPR-NMR でシミュレーションを行った。シミュレーション結果は図 4-14 に、各信号に対応した色の実線で示してある。また、ハミルトニアンパラメータは表 4-3 にまとめた。以下、各信号に関して順番に説明を行う。

まず、center 0 について説明する。center 0 は  $^{13}C$  超微細分裂信号を除けば中心信号から最も離れたところに出現している doublet 信号である。角度依存性は等方的で、 $g = 2.001, A = 6.0$  mT というスピンハミルトニアンパラメータを得られた。center 0 に注目した  $\theta = 0^\circ$  と  $90^\circ$  のスペクトルシミュレーション結果を図 4-15 に示す。この信号は C-face defect と比べて線幅が広く ( $\Delta B_{pp} = 0.7 \sim 1.0$  mT)、 $g$  値も全く異なるため、C-face defect を起源とする信号ではないと考えられる。この信号の起源を次のように考えた。まず、6.0 mT の超微細分裂は  $^1H$  核スピン ( $I = 1/2$ ) によるものである。H 原子ができるだけ電子スピンに近い位置 (たとえば第一近接位置など) にあると 6.0 mT に届く大きな超微細分裂が観察される。たとえば、水素複合型  $E'$  からは水素の結合位置によって 1.0 mT と 7.4 mT の超微細分裂が報告されている[18]。1.0 mT は電子スピンから第二近接位置に結合した H 原子を、7.4 mT は第一近接位置に結合した H 原子をそれぞれ起源としている。ゆえに、6.0 mT の超微細分裂は第二近接位置の核スピンではありえず、第一近接相当の核スピンによるものだと考えるべきである。しかし、超微細分裂値が等方的であるため構造同定に至る情報は得られなかった。

次に、center 1 について説明する。center 1 に注目したスペクトルシミュレーション結果を図 4-16 に示す。まず、ウェット N の EDMR スペクトルの実験値を  $\theta = 0^\circ$  と  $90^\circ$  で比較すると、 $90^\circ$  の方でスペクトルが左右非対称になっていることが分かる。超微細分裂信号は必ず中心信号を挟んで左右対称となるため、この非対称なスペクトルは C-face defect と起源を違える信号が存在していることを意味する。center 1 はこの左右非対称性を説明するために導入した信号である。center 1 は center 0, 2-4 と比べて大きな信号で、等方的な角度依存性 ( $g = 2.002$ ) を有している。信号の線幅は C-face defect の中心信号よりもわずかに広い程度 ( $\Delta B_{pp} = 0.44$  mT) である。ただし、すべての測定角度のスペクトルからフィッティングで center 1 を抽出するのは困難であった。なぜなら、center 1 は C-face defect と重なり合っているため、center 1 の強度や線幅などのフィッティングパラメータが C-face defect のパラメータによって制限されるからである。それゆえに、各角度で異なる強度、線幅の center 1 を抽出することとなった。たとえば、図 4-16 を見ると  $\theta = 0^\circ$  と  $90^\circ$  とで center 1 の信号強度が大きく異なっており、どちらのパラメータが適しているかは判明していない。したがって、center 1

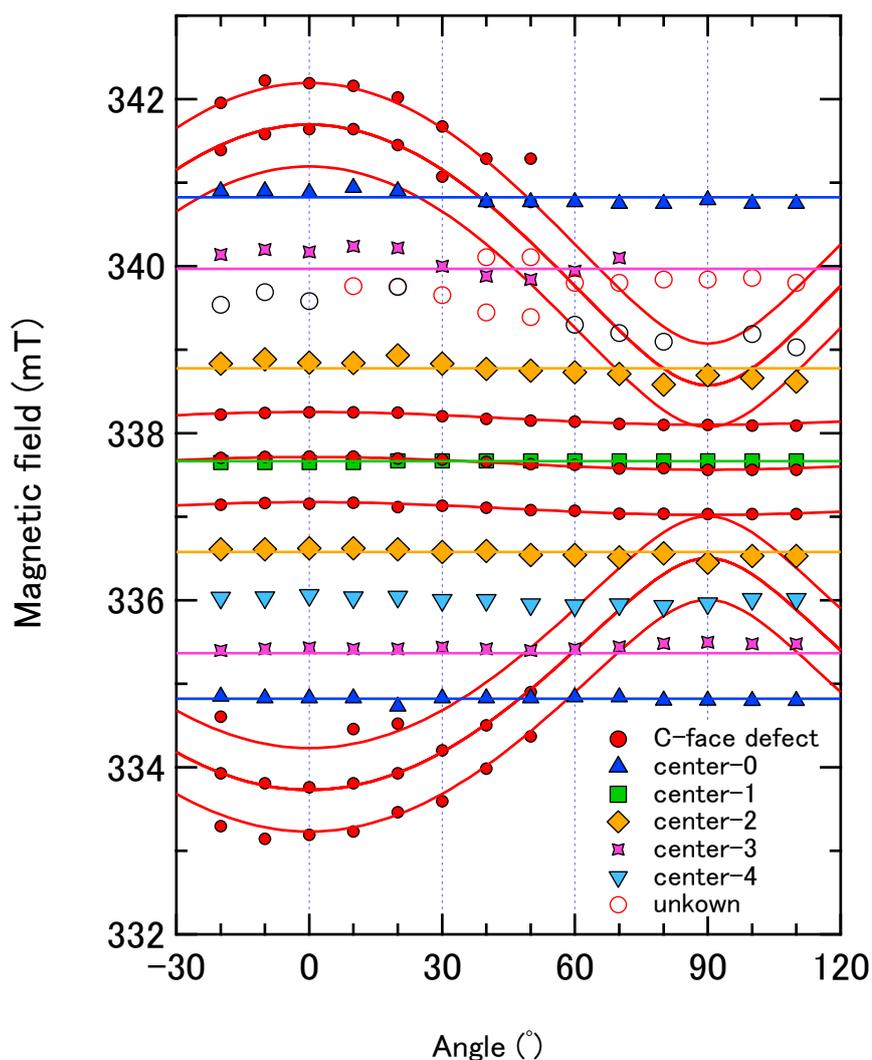


図 4-14 ウェット N の EDMR スペクトルに現れた信号すべての角度マップ

C-face defect 以外に角度依存性を明確に観察できた信号を青い三角形 (center 0)、緑の四角形 (center 1)、オレンジのひし形 (center 2)、紫の星形 (center 3)、水色の逆三角形 (center 4) で表した。また、角度依存性が不明瞭な信号は中抜き丸で表した。実線は表 4-2 および表 4-3 のスピンハミルトニアンを用いて作成したシミュレーション結果である。

表 4-3 C-face defect 以外の信号のスピンハミルトニアンパラメータ

A の単位は mT である。

	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$
center 0	2.001	2.001	6.0	6.0
center 1	2.002	2.002	--	--
center 2	2.002	2.002	2.2	2.2
center 3	2.002	2.002	4.6	4.6

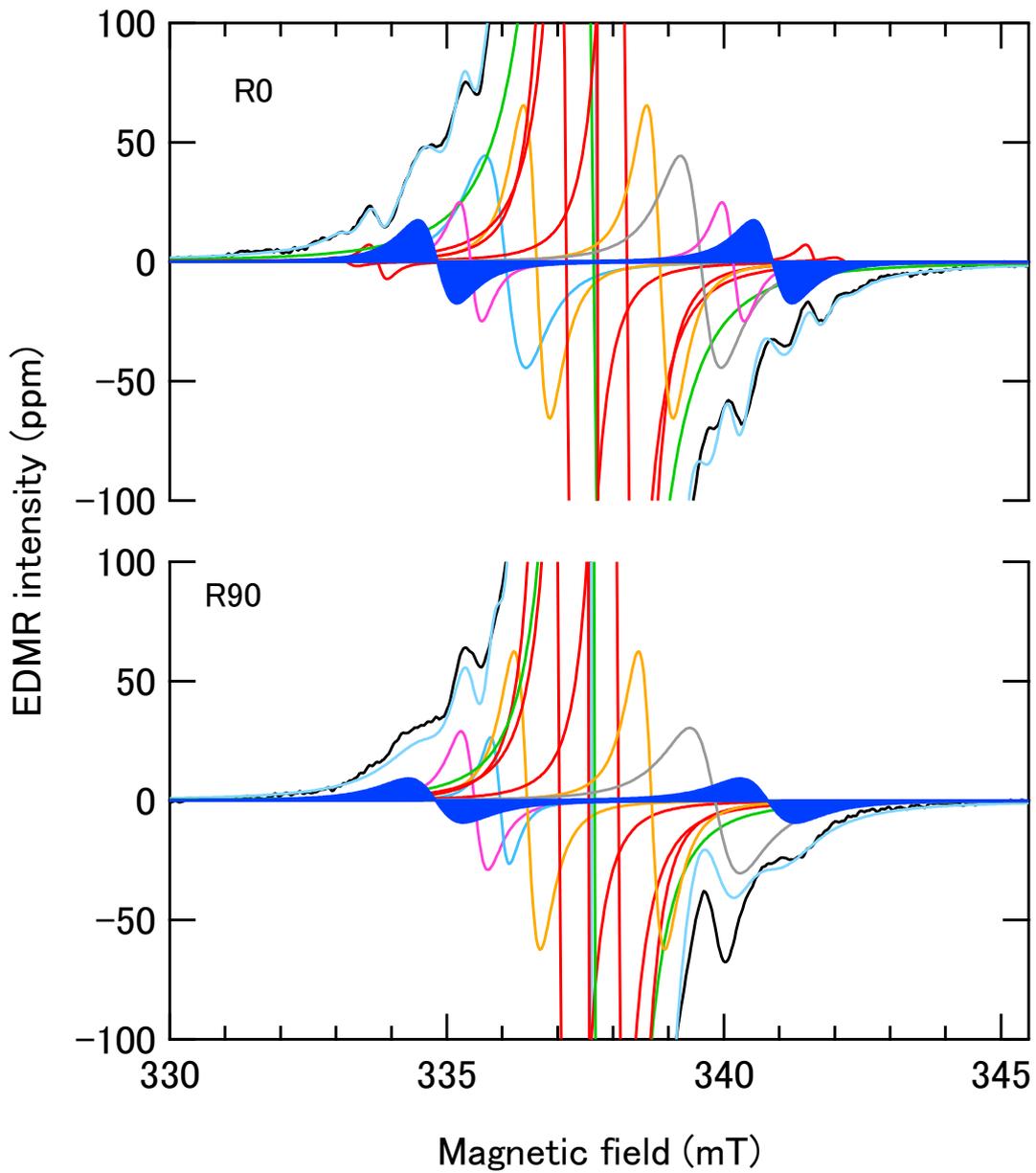


図 4-15 center 0 に注目したスペクトルシミュレーション結果

各実線の色分けは図 4-14 に従う。center 0 の信号のみ“ゼロから塗り”状態で示してある。上段に  $\theta = 0^\circ$ 、下段に  $\theta = 90^\circ$  のシミュレーション結果を示してある。

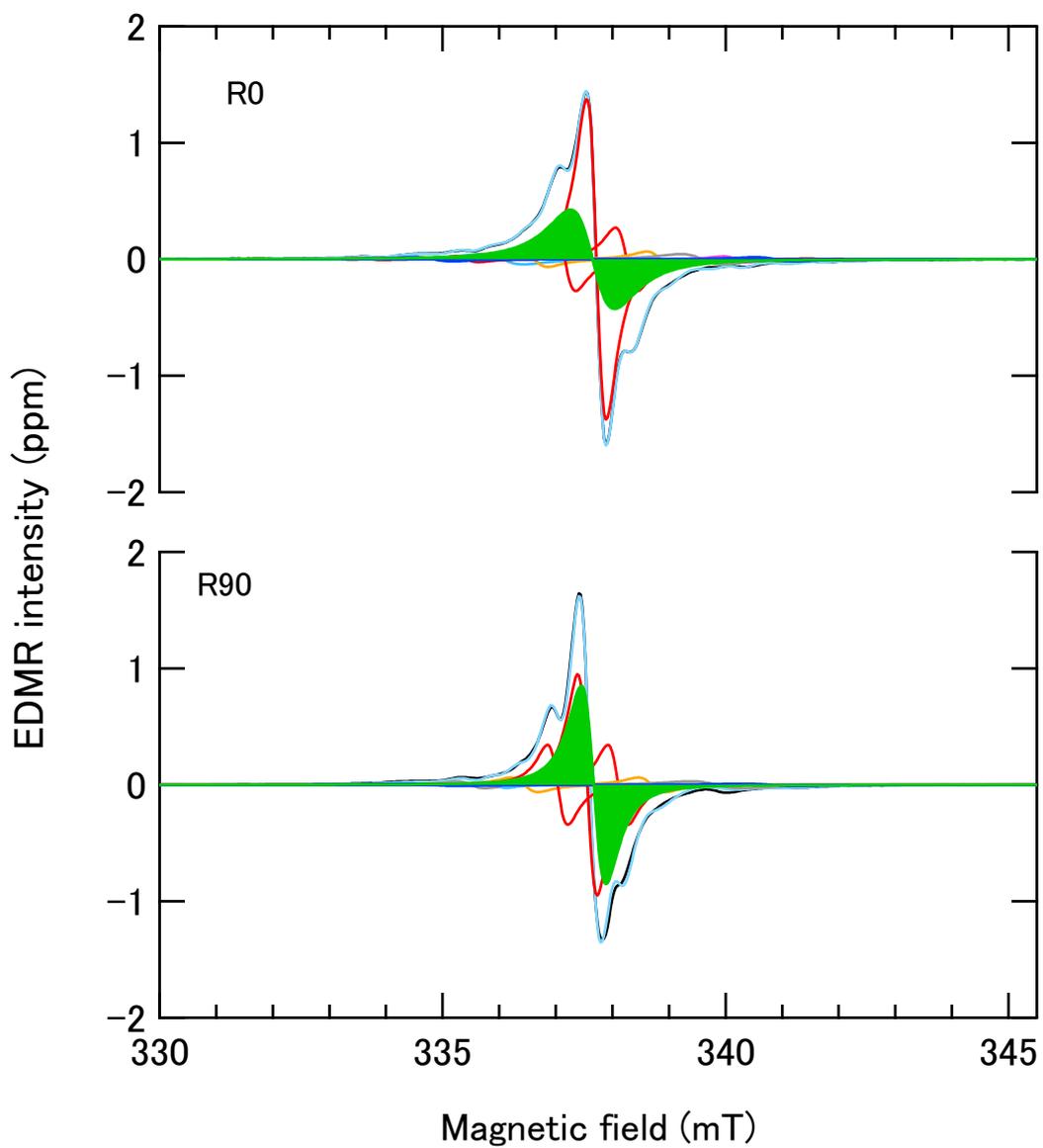


図 4-16 center 1 に注目したスペクトルシミュレーション結果

各実線の色分けは図 4-14 に従う。center 1 だけ“ゼロから塗り”状態で示してある。上段に  $\theta = 0^\circ$ 、下段に  $\theta = 90^\circ$  のシミュレーション結果を示してある。

についてわかっていることは、 $g = 2.002$  と C-face defect の信号を左右非対称にするほど大きな信号であるということだけである。

C-face defect の存在によって信号の抽出が困難になるのは center 1 だけの問題ではなく、center 2~4 の抽出も困難にしている。ただし、C-face defect から離れるほど信号の重なる部分は小さくなるので、分裂幅の大きな center 0 のパラメータは一意に決定することができた。また、C-face defect のパラメータは先行研究[2]を参考にすることができたことや  $^{13}\text{C}$  超微細分裂信号のような異方的な信号が存在していたことによって一意に決めることができた。

次に、center 2 について説明する。center 2 は center 0 と同様に超微細分裂信号であり、 $g = 2.002$ かつ $A = 2.2$  mTである。 $g = 2.002$ は center 1 と共通しており、信号の線幅も center 2 の方がわずかに広い程度 ( $\Delta B_{pp} = 0.5$  mT) であるため、center 1 の超微細分裂信号と捉えることが可能である。また、2.2 mT という値は C-face defect の 1.1-mT doublet のちょうど 2 倍なので、 $g$  値を  $g_{\parallel} = 2.0018, g_{\perp} = 2.0027$  と修正して C-face defect 由来の超微細分裂信号とすることも可能である。center 2 の信号強度は C-face defect の中心信号に対して 4-6% となっていた。単独で 4-6% という自然存在比を有する核スピンは存在しないので、center 2 を C-face defect の超微細分裂信号と考えるためには等価な核スピン複数個が必要となる。たとえば  $^{29}\text{Si} (2.34\%) \times 3 = 7.02\%$  が最も近い。しかし、図 4-13 の C-face defect の構造を見ても電子スピンから等価な 3 つの Si 原子は見つからない。電子スピンから第二近接位置に Si 原子が 9 つあるが、これに起源を求めたときにも 4-6% という値は存在しなかった。ゆえに、center 2 は center 1 の超微細分裂信号あるいは単独で存在する等方的な欠陥である。

次に、center 3 について説明する。center 3 は center 2 と分裂中心を同じくする超微細分裂信号で、 $A = 4.6$  mT である。ただし、図 4-14 を見てわかる通り、高磁場側の信号位置は等方的とは言い難い。これは、最後に説明する unknown 信号が原因である。unknown 信号が異方的な角度依存性を見せているため、スペクトルシミュレーションによる center 3 の抽出が阻害されるのである。そこで、低磁場側の center 3 と  $g = 2.002$  を中心とした doublet を作れるように、 $A = 4.6$  mT と決定した。4.6 mT という値は center 2 の 2.2 mT のほぼ 2 倍である。また、center 3 の信号強度は C-face defect の中心信号に対して 1-2% であった。中心信号に対する center 2 の強度比は 4-6% であったので、center 2 に対する center 3 の信号強度比は 30 - 40% である。したがって、center 2 と center 3 を合わせると 1:3:3:1 の強度比となる。これは等価な 3 個の核スピン  $I = 1/2$  による超微細分裂信号で説明可能である。しかし、 $I = 1/2$  の核スピンの起源としては  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{29}\text{Si}$  が挙げられるが、 $^{29}\text{Si}$  や  $^{13}\text{C}$  の超微細分裂信号が center 2 や center 3 のような大きな信号として現れることはありえない。また、 $^1\text{H}$  核スピンを起源に求める場合には、H 原子が電子スピンから等しい距離に 3 つ結合していなければならない。たとえば、1.0-mT doublet 信号の起源となる水素複合型  $E'$  は図 4-19 のような構造をしている[18]。H 原子の結合位置には図の破線の丸を含めて 6 通りの自由度があるため、構造だけ見れば 3 つの等価な H 原子はあり得る。しかし、密度の小さなアモルファス  $\text{SiO}_2$  内からも H 原子が 3 つ結合した  $E'$  の ESR 信号は見つからないため、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面では等価な 3 つの  $^1\text{H}$  核スピンによる超微細分裂信号などさらにありえない。また、center 3 は  $\theta = 70^\circ$  までは doublet としてシミュレーションできていたが、 $80^\circ$  以降では低磁場側と高磁場側で合同な信号でシミュレーションをすることが困難になり、doublet 信号としてシミュレーションすることは不可能であった。これは後述する unknown 信号が原因である。

最後に、center 4 と分類できなかった unknown 信号について説明する。center 4 は C-face defect の中心信号に対して 2 - 3.5% の強度比を有する信号である。線幅は center 2, 3 とほとんど同じであるため、これらの信号と分裂中心を共有する何かの超微細分裂信号だと推測している。しかし、center 4 の信号位置を定めることが

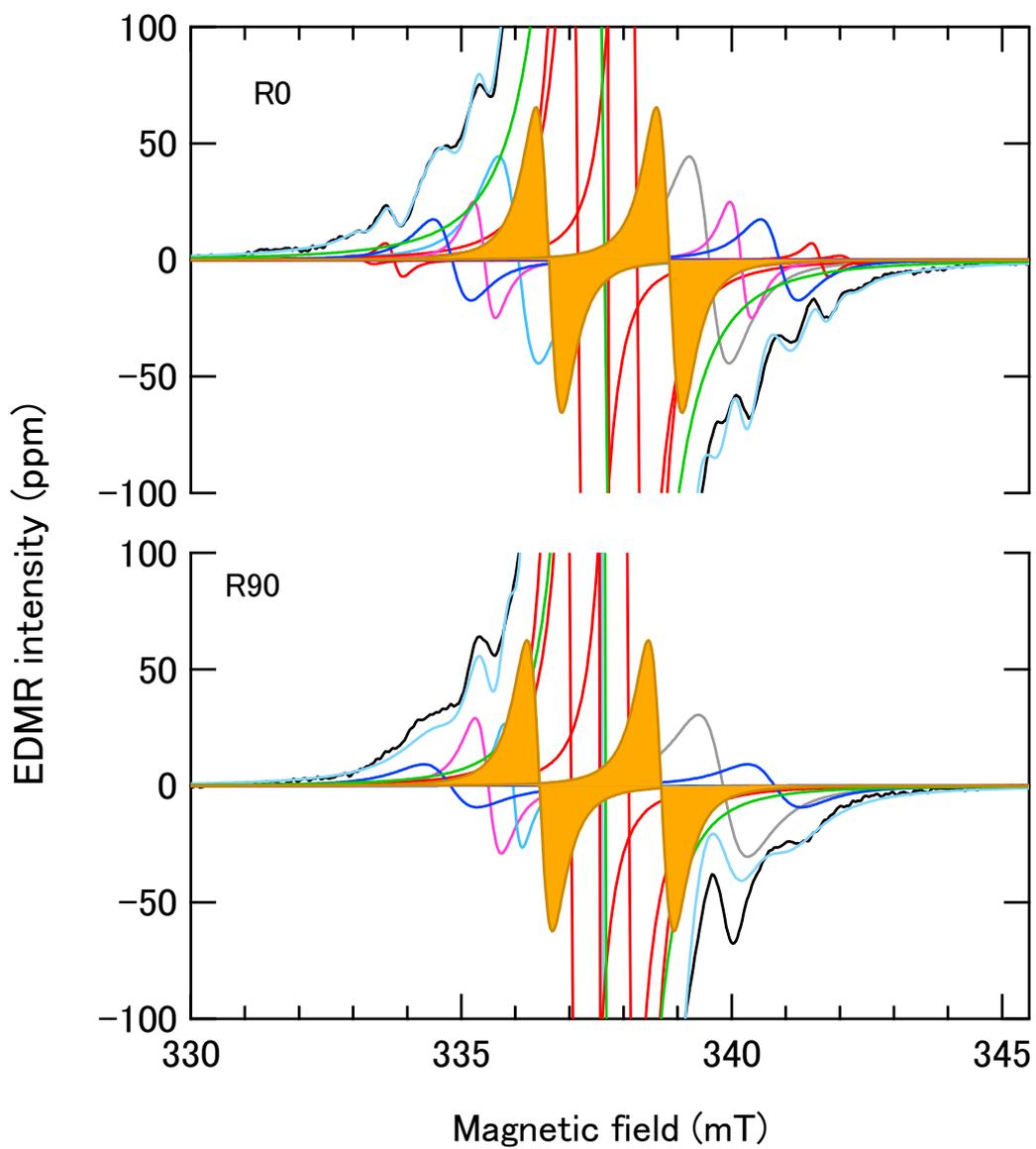


図 4-17 center 2 に注目したスペクトルシミュレーション結果

各実線の色分けは図 4-14 に従う。center 2 だけ “ゼロから塗り” 状態で示してある。上段に  $\theta=0^\circ$ 、下段に  $\theta=90^\circ$  のシミュレーション結果を示してある。

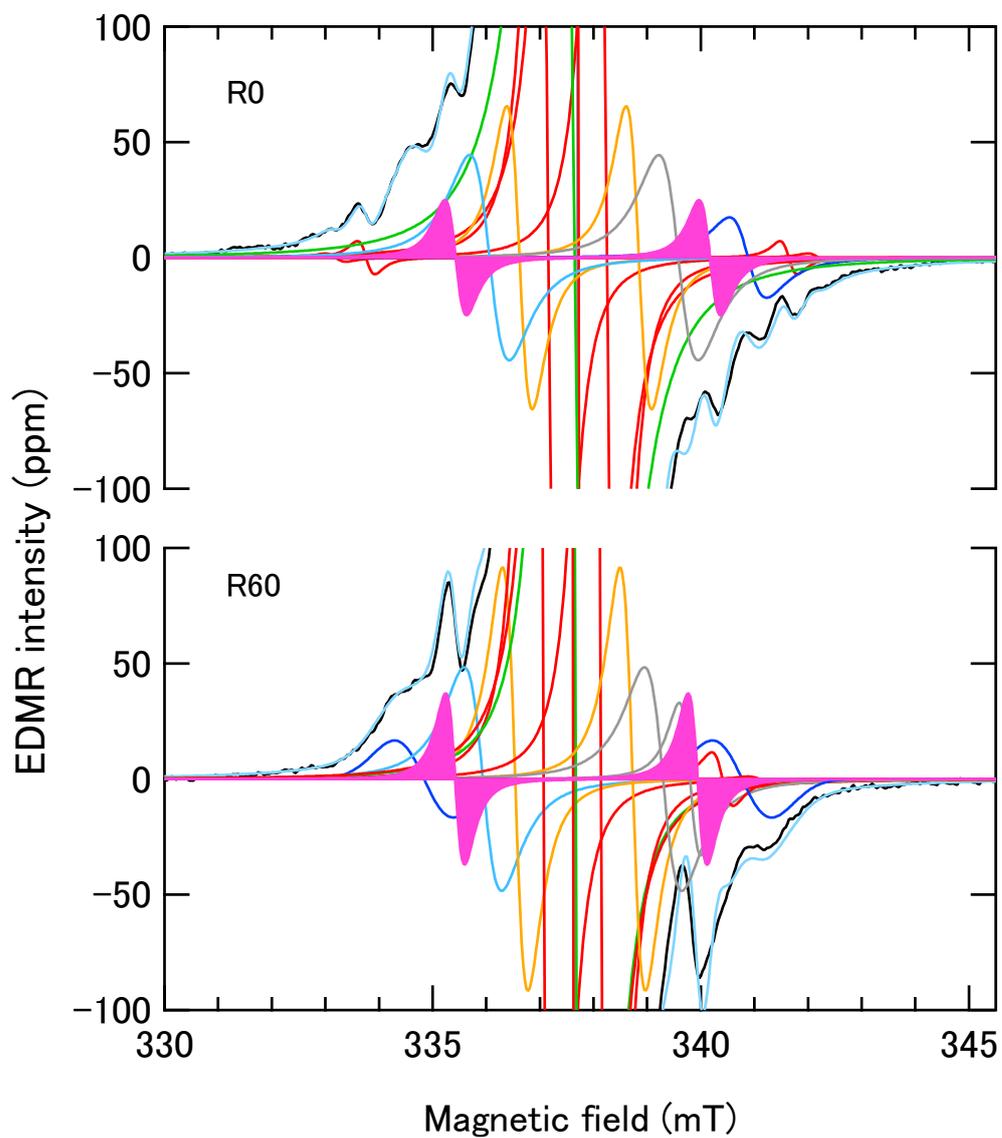


図 4-18 center 3 に注目したスペクトルシミュレーション結果

各実線の色分けは図 4-14 に従う。center 3 だけ“ゼロから塗り”状態で示してある。上段に  $\theta=0^\circ$ 、下段に  $\theta=90^\circ$  のシミュレーション結果を示してある。

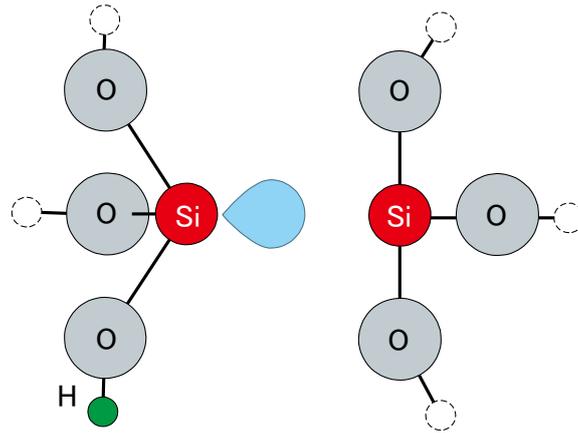


図 4-19 1.0-mT 超微細分裂信号を出現させうる水素複合型  $E'$  の構造

破線の丸は H 原子が結合しうるサイトを示している。

できない。なぜなら、異方的な unknown 信号との切り分けが難しく、doublet でスペクトルシミュレーションすることができなかつたからである。しかし、低磁場側では center 4 が center 2 と center 3 の間にあることから、高磁場側にも center 2 と center 3 の間に center 4 とすべき信号があると推測している。

unknown 信号を含む高磁場側の角度マップを図 4-20 に示す。unknown 信号の位置が角度とともに変わっていく様子がわかる。unknown 信号はおおよそ 339~340 mT にあるので、その  $g$  値は  $g \approx 1.99$  である。 $g$  値が自由電子の  $g$  値 2.0023 から大きくずれるのは、SiC においてはその起源が Si 関連欠陥であることを意味する。しかし、これまで同定された SiC 中の Si 関連欠陥は  $g$  値が 2.0023 よりも大きくなる傾向にあり、 $g$  値が 1.99 にまで小さくなるものはなかった。ゆえに、unknown 信号も何かの超微細分裂信号である可能性がある。なぜなら、unknown 信号強度は概して center 4 程度の小さなものであり、C-face defect や center 2 などの大きな信号と重なる部分に doublet や triplet 信号が隠れている可能性があるからである。しかし、仮に doublet や triplet が存在していたとしてもその角度依存性を観察することはできず、やはり信号の起源を同定することは困難と言える。

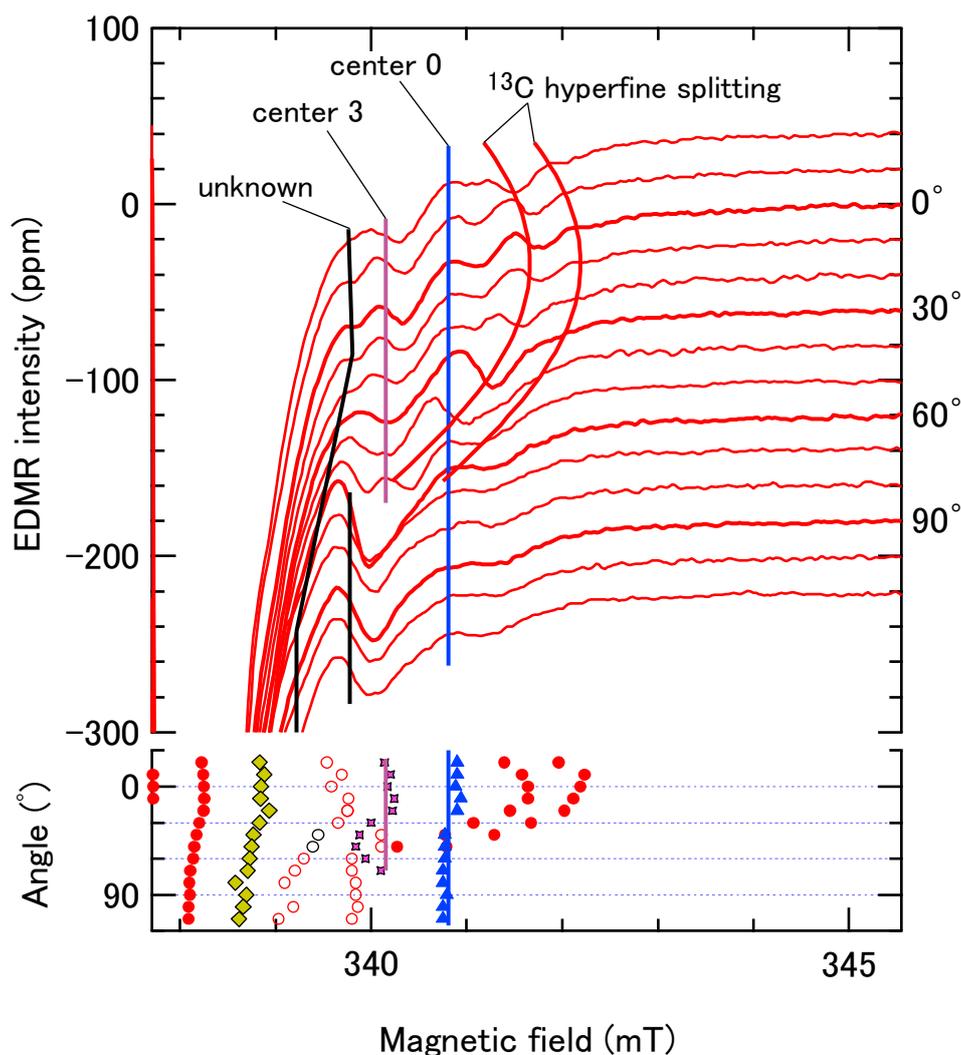


図 4-20 ウェット N の EDMR 信号の高磁場側の角度依存性

#### 4-4. ウェット酸化+Ar アニール

この節ではウェット Ar の EDMR 測定結果を紹介する。ウェット Ar の EDMR 評価は BAE でしか行っておらず、かつ測定角度も少ない。ゆえに、多くの課題が残されたままではあるが、C-face defect とは全く異なる界面欠陥を発見したと確信したので報告しておきたい。

図 4-21 に  $\theta = 0^\circ$  と  $90^\circ$  で測定したウェット Ar の BAE EDMR スペクトルを示す。測定条件は  $V_g = 0 \text{ V}$ ,  $V_d = -2.8 \text{ V}$  である。320 ~ 350 mT の範囲に大小様々な信号が出現している一方で、100 mT 近い非常に大きな範囲で信号が見られる。このような大きな信号の分裂は微細分裂信号以外にあり得ない。また、微細分裂と超微細分裂は同時に起こることもあり、その場合には微細分裂信号を中心に超微細分裂信号が出現する。今回のケースでは微細分裂信号の強度が非常に小さく、超微細分裂信号があるかどうか判別できない。そこで、超微細項を無視して微細分裂信号のハミルトニアンを次の式で扱うこととした。

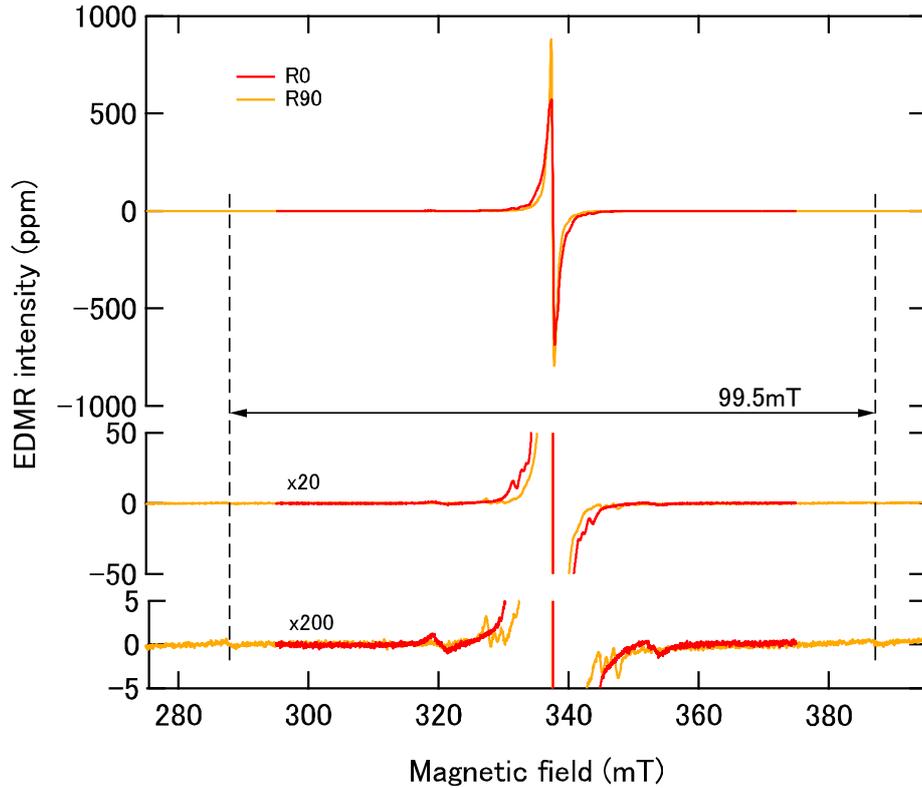


図 4-21 ウェット Ar の EDMR スペクトル

赤い実線は  $\theta = 0^\circ$  の、オレンジの実線は  $\theta = 90^\circ$  の EDMR スペクトルである。

$$\mathcal{H}_1 = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (4-2)$$

ただし、 $\mathbf{D}$  は  $\mathbf{D}$  テンソルで、 $S \neq 1/2$  である。微細分裂信号は必ず等強度の  $2S+1$  本の信号として現れるので、320~350 mT 範囲の信号は微細分裂信号とは無関係である。しかし、図 4-21 の中段、下段を見ると、左右対称な信号が出現しているため、超微細分裂信号が発生している可能性はある。ゆえに、320~350 mT 範囲の信号のスピンのハミルトニアンを仮に次の式で表されるとした。

$$\mathcal{H}_2 = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{I}_{\mathbf{k}} \quad (4-3)$$

したがって、ウェット Ar 界面には  $S = 1$  の欠陥と  $I \neq 0$  かつ  $S = 1/2$  の欠陥が共存している。それぞれのハミルトニアン  $\mathcal{H}_1$ 、 $\mathcal{H}_2$  を決定して欠陥の構造を求めるために、角度依存性を測定した。しかし、測定点が少なく、十分な解析をすることはできなかった。

図 4-22 にウェット Ar の EDMR 信号の角度依存性を示す。ただし、測定角度は回転方向  $[000\bar{1}] \rightarrow [11\bar{2}0]$  に対して  $\theta = -0^\circ, -10^\circ, -60^\circ, -80^\circ, -90^\circ$  のみである。微細分裂信号に注目すると、 $\theta = -80^\circ, -90^\circ$  で信号の位置が明らかに変わっており、微細分裂が  $90^\circ$  で最大値をとることがわかる。しかし、測定点が少ないので微細分裂信号の角度依存性を明確に観察することができない。そこで、すでに同定が済んでいる SiC 中の  $S = 1$  の ESR 信号の角度依存性と比較して、新しいタイプの欠陥であるかどうか検証した。

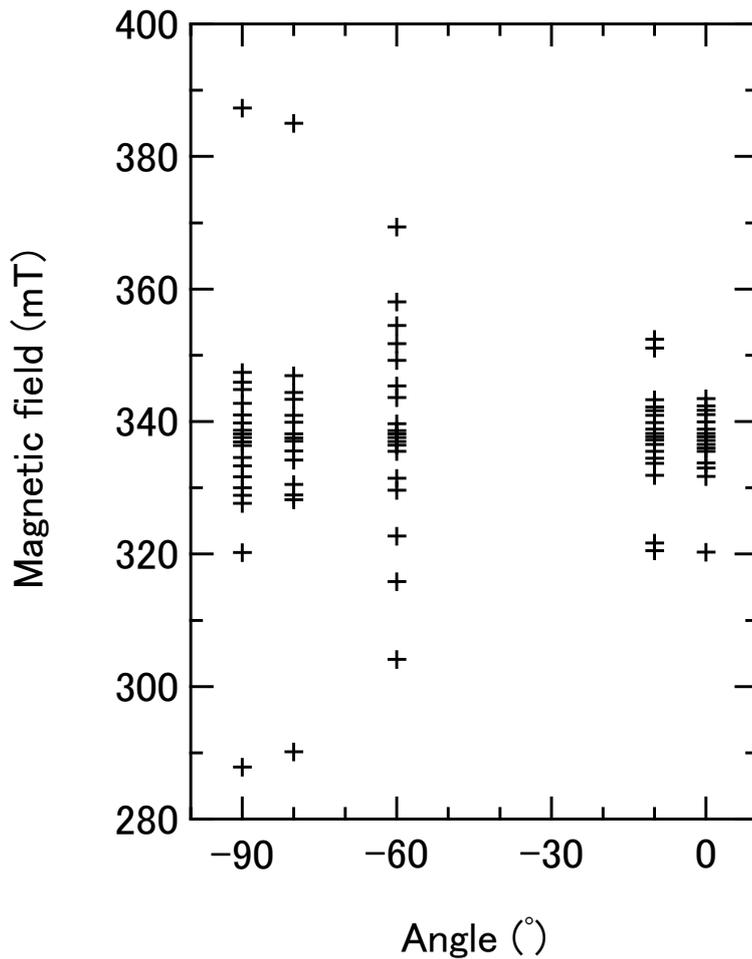


図 4-22 ウェット Ar の EDMR 信号の角度依存性

十字は信号位置を示す。

SiC で同定されている  $S=1$  の欠陥には複空孔 ( $V_cV_{Si}$ ) がある。二原子欠陥なので占有するサイトの違いで  $P6b, P6'b, P7b, P7'b$  の 4 種が存在する[20]。それぞれの角度依存性を、EPR-NMR を用いて作成した。使用したスピンハミルトニアンパラメータを表 4-4 に、 $P6b/P6'b$  と  $P7b/P7'b$  の結果をそれぞれ図 4-23 と図 4-24 に示す。

図 4-23 と図 4-24 を見ると、今回検出した信号の角度依存性は  $P6b/P6'b$  と  $P7b/P7'b$  の角度依存性とは全く異なる。ゆえに、今回検出した  $S=1$  欠陥は SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に固有な新しい欠陥だと結論できる。また、その角度依存性は  $P6b/P6'b$  と  $P7b/P7'b$  の中では、 $P7b/P7'b$  のものに最も近い。したがって、今回検出した  $S=1$  の EDMR 信号は  $C_{1h}$  対称の構造をとることが分かる。図 4-24 の通り、 $S=1$  の欠陥が  $C_{1h}$  対称の場合には、 $P7b/P7'b$  と同様に信号がいくつにも分裂する。その一部は  $S=1/2$  の信号にオーバーラップしている可能性があるため、 $S=1/2$  の信号の角度依存性を決定することも、現段階では不可能である。また、微細分裂信号を抽出しない限り、 $S=1/2$  の信号に超微細分裂信号が出現しているかどうかは断定することはできない。

表 4-4  $P6b, P6'b, P7b, P7'b$  のスピンハミルトニアンパラメータ[20]

$D, E$  の単位は mT である。

	$g$	$D$	$E$	主軸 ( $\theta, \varphi$ )
$P6b$	2.006	44.7	0	0, 0
$P6'b$	2.006	43.6	0	0, 0
$P7b$	2.003	44.7	9.0	70, 0
$P7'b$	2.003	40.8	1.0	71, 0

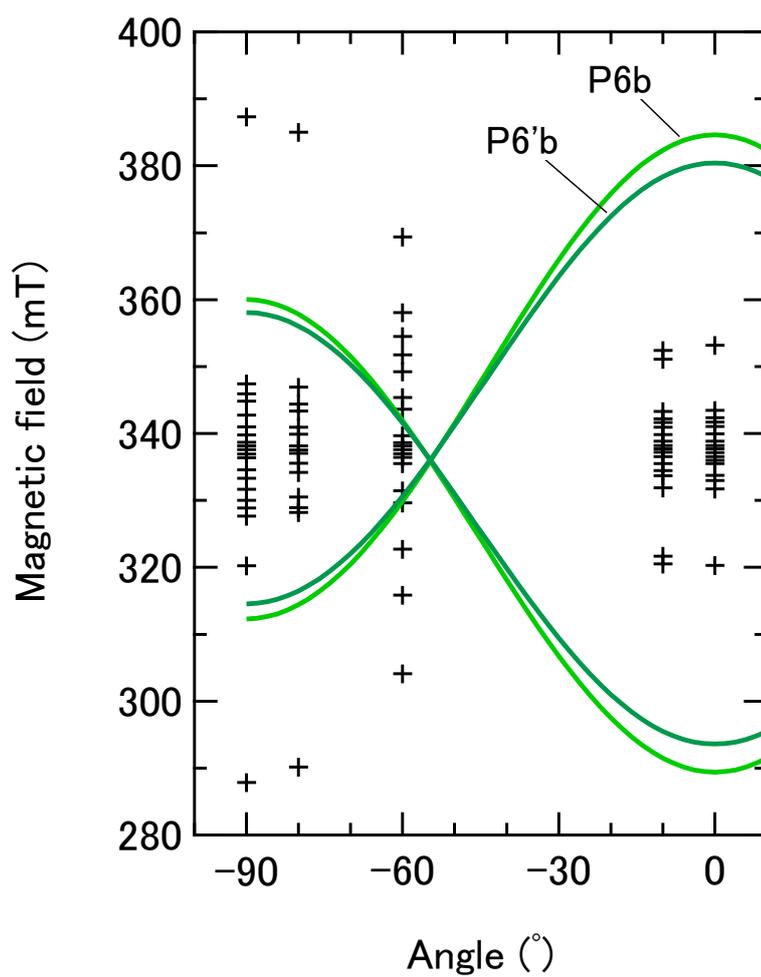


図 4-23 ウェット Ar の EDMR 信号および  $P6b/P6'b$  の角度依存性

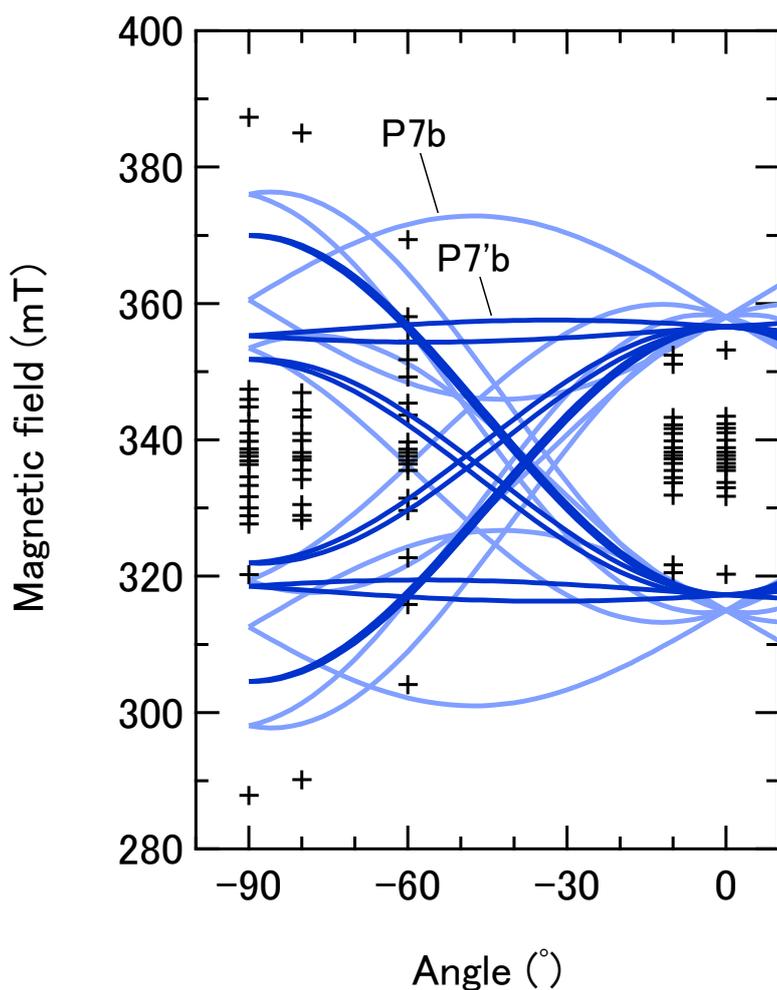


図 4-24 ウェット Ar の EDMR 信号および P7b/P7'b の角度依存性

#### 4-5. 第 4 章のまとめ

ウェット酸化で作製した SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に N<sub>2</sub> 雰囲気での metallization anneal を施した MOSFET (ウェット N) と Ar 雰囲気での rapid thermal anneal を施した MOSFET (ウェット Ar) をそれぞれ EDMR で評価した。

ウェット N からは複数の欠陥を起源とする信号が出現しており、その中のひとつは過去に報告されていた “C-face defect” と同一の信号であった。そして、これまで達成されていなかった C-face defect の <sup>13</sup>C 超微細分裂信号を検出することに成功し、かつその角度依存性からスピンハミルトニアンパラメータを決定することができた。そのパラメータを過去に報告されている SiC 中の欠陥と比較することで、C-face defect は界面炭素アンチサイト空孔ペアであると同定することができた。しかし、C-face defect 以外の信号は十分に解析することができず、起源は不明なままである。

ウェット Ar からは微細分裂信号 ( $S=1$ ) が観察された。また、同時に微細分裂信号とは関係のない信号 ( $S$

=1/2) も検出されており、ウェット Ar の界面には異なる種類の欠陥が同時に存在していた。しかし、測定点が不十分でどちらの信号も角度依存性を観察することができず、起源は判明していない。ただし、 $S=1$  欠陥に関しては SiC 中の複空孔である  $P6b/P6'b$  と  $P7b/P7'b$  の角度依存性との比較から、 $C_{1h}$  対称の欠陥であるらしいことのみわかった。

最後に、C-face defect が他の 3 面の SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に発生しうるかどうかについて述べる。先行研究によると、(0001)Si 面酸化界面からは  $P_{bc}$  や  $V_{Si}$  が ESR で検出されており、C 面と Si 面とで全く異なる欠陥が生じていることがわかる。ただし、 $C_{Si}V_C$  と  $V_{Si}$  は 4-3-3 項で述べたように互いに相補的な欠陥であり、ゆえに Si 面酸化界面でも  $C_{Si}V_C$  が発生してもおかしくはない。しかし、見つかってはいない。この理由を次のように考えた。4-3-3 項では、 $C_{Si}V_C$  の発生機構を  $V_{Si}$  が形成したのちに 1 つの C 原子が c 軸方向に空孔サイトを埋めるように移動するからだとして説明した。これは、C 面酸化界面においては空孔サイトに対して c 軸方向の C 原子が SiC 基板側にあることが重要であると言える。Si 面酸化界面の場合には、c 軸方向に C 原子があるとすれば SiC 側ではなく SiO<sub>2</sub> 側である。しかし、Si 面の表面 Si 原子は Si-O 結合を作りやすいので、SiO<sub>2</sub> 側に C 原子が残っているとは考えにくい。ゆえに、 $V_{Si}$  が発生して  $C_{Si}V_C$  を作る際には C 原子は basal 方向に移動するほかないが、4-3 節の EDMR 結果や 4-3-3 項の考察によると basal 型の  $C_{Si}V_C$  は発生しえない。これが Si 面酸化界面において  $V_{Si}$  は発生しても  $C_{Si}V_C$  は発生しない理由である。

また、(11 $\bar{2}$ 0)a 面や(1 $\bar{1}$ 00)m 面酸化界面に界面型  $C_{Si}V_C$  は発生しうるだろうか。上記の考察によれば、界面型  $C_{Si}V_C$  の形成は  $V_{Si}$  が発生したのちに最近接 C 原子が空孔サイトへ移動することが可能かどうかで決定される。また、C 面でこの欠陥が発生する理由として界面に垂直な方向に C ボンドがあることが重要であると考察した。a 面や m 面には面に対して垂直なボンドは存在しないため、 $V_{Si}$  が発生したとしても C-face defect のような欠陥は発生しないと考えられる。

したがって、C-face defect は C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に固有の界面欠陥であると言える。

## 参考文献

- [1] T. Umeda, M. Okamoto, R. Kosugi, R. Arai, Y. Sato, S. Harada, T. Makino, and T. Ohshima, *ECS Trans.*, **58**, 55 (2013).
- [2] T. Umeda, M. Okamoto, H. Yoshioka, G.-W. Kim, S. Ma, R. Arai, T. Makino, T. Ohshima, and S. Harada, *ECS Trans.*, **80**, 147 (2017).
- [3] G.-W. Kim, R. Arai, S. J. Ma, M. Okamoto, H. Yoshioka, S. Harada, T. Makino, T. Ohshima, and T. Umeda, *Mater. Sci. Forum*, **858**, 591 (2015).
- [4] K. Fukuda, M. Kato, K. Kojima, and J. Senzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2088 (2004).
- [5] S. Harada, M. Kato, T. Yatsuo, K. Fukuda, and K. Arai, *Mater. Sci. Forum*, **600-603**, 675 (2009).
- [6] J. L. Cantin, H. J. von Bardeleben, Y. Shishkin, Y. Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 15502 (2004).
- [7] T. Umeda, J. Isoya, T. Ohshima, N. Morishita, H. Itoh, and A. Gali, *Phys. Rev. B*, **75**, 245202 (2007).
- [8] P. G. Baranov, I. V. Ilyin, A. A. Soltamova, and E. N. Mokhov, *Phys. Rev. B*, **77**, 085120 (2008).
- [9] K. Murakami, S. Tanai, T. Ouda, J. Suda, T. Kimoto, and T. umeda, *Mater. Sci. Forum*, **858**, 318 (2016).
- [10] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, and T. Kamiya, *Phys. Rev. B*, **69**, 121201 (2004).
- [11] X. T. Trinh, K. Szs, T. Hornos, *Phys. Rev. B*, **88**, 235209 (2013).
- [12] N. T. Son, A. Henry, J. Isoya, M. Katagiri, T. Umeda, A. Gali, and E. Janzen, *Phys. Rev. B*, **73**, 075201 (2006).
- [13] S. Greulich-Weber, *Phys. Stat. sol. (b)*, **210**, 415 (1998).
- [14] T. Umeda, K. Esaki, T. Kosugi, K. Fukuda, T. Ohshima, N. Morishita, and J. Isoya, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 142105 (2011).
- [15] C.J. Cochrane, P. M. Lehanan, and J. Lelis, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 023509 (2012).
- [16] M. A. Anders, P. M. Lenahan, C. J. Cochrane, A. J. Lelis, *IEEE Trans. Electron Devices*, **62**, 301 (2015).
- [17] Y. Matsushita and A. Oshiyama, arXiv: 1704.07094v1 (2017).
- [18] P. M. Lenahan and J. F. Conley, Jr. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**(4), 2134 (1998).
- [19] T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, and T. Kamiya, *Phys. Rev. B*, **69**, 121201 (2004).
- [20] N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, E. Janzen, T. Umeda, J. Isoya, A. Gali, M. Bockstedte, N. Morishita, T. Ohshima, and H. Itoh, *Phys. Rev. B*, **96**, 055501 (2006).

## 第5章 本研究の結論

### 5-1. まとめと結論

本研究では SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の欠陥同定を目的に、電流検出型電子スピン共鳴 (EDMR) を用いて SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面の評価を行った。

第3章ではドライ酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の評価に関して報告した。電気特性評価によると、この界面には  $E_c - 1.0$  eV に  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> を超える界面準位が発生しており、フェルミレベルピンニングを引き起こしていた。このように大量に発生した界面欠陥の起源は  $sp^2$  結合炭素クラスタであると結論した。この結論は EDMR、電子エネルギー損失分光 (EELS)、第一原理計算に支持されている。

まず、EDMR を用いた界面評価では 2.0024 の等方的な  $g$  値を有し、かつ線幅の広い信号が 1 本だけ検出された。この  $g$  値は炭素関連欠陥によくみられる値で、過去に炭素クラスタやシリコン空孔で報告されたものと近い。しかし、シリコン空孔に見られるような超微細分裂信号は発見されなかったため、信号の起源を炭素クラスタであると考えた。また、信号には線幅広がりが見られ、かつその線幅は外部磁場の印加方向によって変化していた。これは交換相互作用を含んだ 2 次元 dipolar broadening でよくみられる特徴であるので、本研究でも同様の現象が起こっているものと結論した。ただし、交換相互作用が生じるためには電子スピンの波動関数が互いに重なっている必要があり、信号強度のゲート電圧依存性から求めた  $sp^2$  結合炭素クラスタの密度は高々  $5 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> で、交換相互作用が生じるには少々小さな値であった。そこで、小さな密度でも波動関数が互いに重なるように、炭素クラスタ同士が近い距離に発生する疎密分布モデルを提案した。また、ウェット酸化界面から得られた C-face defect の EDMR 信号の線幅についても解析を行い、こちらには欠陥同士が互いに距離をとって存在するような孤立分布モデルを提案した。

EELS を用いてドライ酸化界面を評価したところ、 $sp^2$  炭素由来の  $\pi^*$  ピークが SiC バルクよりも多く検出された。これは界面に  $sp^2$  結合炭素クラスタが発生することを支持している。また、 $\pi^*$  ピークは界面を覆うように均等には発生しておらず、炭素クラスタの疎密分布をも支持していることがわかった。 $\pi^*$  ピークの発生頻度とピーク強度は、Si 面ドライ酸化界面や C 面ウェット酸化界面を比べても多いものであり、炭素クラスタが C 面ドライ酸化界面でより多く発生するものであることを示唆している。

以上の結果は第一原理計算結果からも支持されている。C 面 SiC の O<sub>2</sub> 雰囲気酸化をシミュレーションすると、 $sp^2/sp$  で結合した graphitic な炭素クラスタが発生するのである。それらを構成する炭素原子の個数は 2 個から 20 個まで様々であった。また、炭素クラスタ以外にも欠陥はいくつか発生しており、炭素クラスタとそれらの欠陥の合計個数と SiC ギャップ内に発生した準位の数には正の相関があった。ただし、炭素クラスタの構造 (構成原子数や周りの結晶の環境) は様々な形をとり、ゆえに準位は一定の位置には発生しなかった。これらの事実は炭素クラスタが高密度かつ広くギャップ中にある界面準位の起源となることを示している。

ドライ酸化ののちに H<sub>2</sub> post oxidation anneal (POA) を施した試料も EDMR で評価した。この試料はドライ酸化 MOSFET とは異なり、ゲート電圧を印加することでオン電流が流れるようになる。ただし、移動度はまだ低く 0.1 cm<sup>2</sup>/Vs 程度であった。これは、H<sub>2</sub> POA によって炭素クラスタが低減するも完全には消失しないことを意味している。EDMR スペクトルにはドライ酸化界面から得られた炭素クラスタの信号とウェット酸化界面に発生する C-face defect の信号が出現していた。C-face defect の EDMR 信号は結晶対称性を反映して異方的な  $g$  値 ( $g_{\parallel} = 2.0016, g_{\perp} = 2.0023$ ) を示していたので、結晶性のない炭素クラスタからは発生しえない。つまり、H<sub>2</sub> POA によって界面が再構成されて C-face defect が新しく発生していると考えられる。したがって、

H<sub>2</sub> POA には界面の再構成を行う効力がある。

第 4 章ではウェット酸化 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の評価に関して報告した。先行研究では、ウェット酸化 C 面の SiC/SiO<sub>2</sub> 界面からは C-face defect と名付けられた EDMR 信号が検出されている。しかし、その起源はわかっていなかった。本研究ではウェット酸化ののちに N<sub>2</sub> 雰囲気中で metallization anneal が施された界面を評価し、その結果 C-face defect の <sup>13</sup>C 超微細分裂信号を検出することに成功した。<sup>13</sup>C 超微細分裂信号を解析することで、C-face defect が界面型炭素アンチサイト空孔ペアであると同定することができた。また、この試料の EDMR スペクトルには C-face defect 以外にも複数の信号が出現していたが、これらの起源はわかっていない。

ウェット酸化ののちに Ar 雰囲気中で rapid thermal anneal (RTA) を施した試料も EDMR で評価した。この試料からは C-face defect とは全く異なる S=1 の信号を検出した。SiC における S=1 欠陥には divacancy (P6/P7) があるが、検出された信号とは角度依存性が全く異なるため、S=1 信号の起源は新種の欠陥であることがわかった。しかし、測定点が少なく角度依存性の詳細を観察することができなかつたため、起源同定には至らなかつた。ただし、C<sub>3v</sub> 対称な P6 と C<sub>1h</sub> 対称な P7 とそれぞれ角度依存性を比較すると、P7 に似ていたことから、C<sub>1h</sub> 対称の欠陥であると推察した。また、S=1 とは別に S=1/2 の信号も検出した。その信号には微細分裂が見えていないことから S=1/2 と判断はしたが、S=1 信号と重なる位置に出現していたため、超微細分裂信号があるか否かはわからなかつた。ゆえに、こちらも起源は不明である。

## 5-2. 今後の課題

ウェット酸化界面から検出された EDMR 信号のうち、いくつかは未同定のままである。N<sub>2</sub> metallization anneal を施された界面では、異方性のある小さな信号と複数の doublet 信号が未同定である。ただし、複数の doublet 信号は等価な核スピンの超微細分裂信号である可能性があるため、考えうる核スピンを網羅的に調べてスペクトルシミュレーションを行えば、信号強度比から起源に迫る可能性はある。また、異方性のある小さな信号は C<sub>3v</sub> と C<sub>1h</sub> のパターンでいくつか角度依存性をシミュレーションすることで g 値をおおよそ決めることが可能であると考えている。しかし、どちらの信号にも <sup>13</sup>C あるいは <sup>29</sup>Si 超微細分裂信号のような欠陥の構造同定に必要な不可欠な要素が現れていないため、上記の解析を行っても候補を絞り込む程度にしかならない。

Ar RTA を施した界面から得られた EDMR 信号の起源を同定できなかった理由は、測定点が少なく角度依存性がはっきりしないからである。しかし、解析により C<sub>1h</sub> 対称の欠陥であることがわかった。ゆえに、測定点を十分多くとれさえすれば、角度依存性を決定することができ、角度依存性から求めた D テンソルを基に欠陥の配向を知ることができる。ただし、微細分裂信号のみで超微細分裂信号は検出されていないので、信号の起源を同定することはできない。また、D テンソルと求めることで S=1/2 信号と S=1 信号を分離することができるので、S=1/2 信号の角度依存性も同様に解析可能となる。この信号から超微細分裂が検出されれば、C-face defect 同様に欠陥の同定も可能になると考えられる。

C-face defect は C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に固有の欠陥であると結論した。しかし、他の欠陥が検出されている Si 面を除き、a 面や m 面では ESR 実験がなされていないため、この結論は考察による部分が大きい。ゆえに、a 面と m 面の SiC/SiO<sub>2</sub> 界面を ESR あるいは EDMR で評価し、この結論の真偽を確かめなければならない。また、C-face defect がウェット酸化した C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に固有かどうか重要なポイントである。C-face defect は SiC MOSFET においてしきい値電圧変動の原因となる。これは C 面 SiC MOSFET のしきい値電圧変

動が他の面と比べると最も大きいことと相性が良い。しかし、C-face defect はホールを捕獲して負のしきい値電圧変動を引き起こすので、正のしきい値電圧変動を説明することはできない。これを C-face defect で説明するためには、 $C_{Si}V_C$  が-1 荷電状態になるかどうかを確認すればよい。しかし、先行研究から本研究までそのような状態の C-face defect は見つかっておらず、かつ検出も困難である。なぜなら、EDMR で検出する場合には  $V_g > 0V$  で C-face defect を検出しなければならないが、この条件では MOSFET がオンしてしまい、EDMR 検出できないからである。 $C_{Si}V_C$  が-1 荷電状態になるかどうかは第一原理計算を用いて理論的な方面から探ることに可能性があると考えている。

また、窒化処理を施した C 面 SiC MOSFET でもしきい値電圧変動は大きなままである。C-face defect には水素複合型と非複合型の 2 つのモデルを提案した。非複合型であれば、窒化処理を施した C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面でも発生の可能性はある。また、 $C_{Si}V_C$  の発生が  $V_{Si}$  の有無によることから、窒化処理でも  $V_{Si}$  さえ発生すれば  $C_{Si}V_C$  は発生しうる。このような界面でも C-face defect の発生が確認できさえすれば、C 面に固有な界面欠陥“C-face defect”で C 面 SiC MOSFET のしきい値電圧変動を統一的に説明することができる。これを確かめるためには当然窒化処理を施した C 面 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の ESR あるいは EDMR 評価が必須である。

## 研究業績

- [1] Y. Kagoyama, M. Okamoto, S. Harada, R. Arai, and T. Umeda, “Microscopic difference between dry and wet oxidations of C-face 4H-SiC MOSFETs studied by electrically magnetic resonance,” *Materials Science Forum* **858**, 619-622 (2016). 国際会議プロシーディングス、査読有.
- [2] Y. Kagoyama, M. Okamoto, T. Yamasaki, N. Tajima, J. Nara, T. Ohno, H. Yano, S. Harada, T. Umeda, “Anomalous carbon clusters in 4H- SiC/SiO<sub>2</sub> interface,” *Journal of Applied Physics*, **125**, 065302 (2019).
- [3] Y. Kagoyama, M. Sometani, T. Hatakeyama, H. Yano, S. Harada, and T. Umeda, “Identification of an interfacial carbon antisite-carbon vacancy pair at 4H-SiC(000 $\bar{1}$ )/SiO<sub>2</sub> interface studied by electrically detected magnetic resonance,” *Applied Physics Letter* 誌に投稿予定、準備中.

## 謝辞

学群時代から6年間も根気よく指導を続けてくださいました、梅田享英准教授に深い感謝の意を表します。先生は私に研究の場と時間を作って下さり、感謝の念に堪えません。そして、梅田先生からは私を人間的にも成長させてくださいました。たとえば、「私は学生の発言なんかいちいち覚えていないんですよ」というお言葉からは、大事なことは1週間前に話したばかりであっても何度でも伝える習慣を身に着けました。また、「前に教えましたよね。もう忘れたんですか」というお言葉からは、重要なことはたとえ2年前のことであろうとも即座に引き出せるように訓練する習慣を身に着けました。また、先生の予測とは異なる実験結果を出した時には「こんな汚い結果が出てくるのは君の実験が下手だからです」と叱責されました。三回実験を繰り返し、やっとのことで予測と異なるのが結論であると認めてくださることで、人を説得することの難しさを教えてくださいました。また、私の学会発表用資料に度を超えて実験・解析結果を入れるよう指示されたときには、入れきらないままに「私も頑張っているのですが」と弱音を吐いてしまい、それに対して「君の努力なんて関係ないですよ」と机をたたきながら強い口調で激励して下さったことは一生忘れません。

課程修了が近くなってきてはぶつかることもありましたが、非常に良好な関係を保ったまま研究室を去ることができて本当にうれしいです。これからも、引き続き強くご自愛ください。

測定試料の提供や研究内容のディスカッションをして下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、吉岡裕典様、原田信介様、染谷満様、畠山哲夫様（現富山大学教授）、山崎聡様に感謝の意を表します。特に岡本様には測定試料をいくつも提供していただき、岡本様がいなければ研究を無事に終了することはできませんでした。山崎様には博士論文の審査にも参加していただきました。本当にありがとうございます。

物質・材料研究機構理論計算グループの山崎隆浩様（現住友電気工業株式会社）、奈良純様、田島暢夫様、金子智昭様、大野隆央様に感謝の意を表します。山崎様には投稿論文を仕上げるにあたって長い期間、大変お世話になりました。大野様には博士論文の審査にも参加していただきました。本当にありがとうございます。

測定試料を提供して下さった京都大学奥田貴史助教に感謝の意を表します。急な依頼をしたにも関わらず、丁寧な対応をしてくださり、救われました。本当にありがとうございます。

筑波大学の末益崇教授、蓮沼隆准教授、矢野浩准教授に感謝の意を表します。末益先生、矢野先生は博士論文の審査にも参加していただきました。蓮沼先生には測定試料の作製をしていただきました。本当にありがとうございます。

測定試料作製のためにワイヤボンディングを行って下さった小橋技研の小橋広志様に感謝の意を表します。

SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の EELS 評価を行ってくださり、測定条件や解析手法の決定など様々場面でお世話になりま

した、JFE テクノリサーチの青木大空様、橋本哲さまに感謝の意を表します。

ともに励まし合い、実験のアシストからディスカッションに至るまで快く付き合ってくださいました、梅田研究室所属の学生の皆様に感謝の意を表します。特に、博士課程最後の1年には真栄力様、阿部裕太様、露木知裕様、中野佑汰様、大橋一成様、比嘉栄斗様、茶園彬史様には様々な場面でお世話になりました。