

専攻名 ナノイェンス・ナテクノロジー専攻
 学籍番号 201630090
 学生氏名 鹿兒山陽平
 学位名 博士（工学）
 指導教員 梅田享英 印

博士論文題目 電子スピン共鳴分光による C 面 4H-SiC/SiO₂ 界面欠陥の起源解明

論文要約

1. 本研究の背景と、本研究の構成・要旨

炭化ケイ素（4H-SiC）を用いた MOS 型電界効果トランジスタ（4H-SiC MOSFET）は次世代パワーエレクトロニクスの主役デバイスとして期待されているが、その性能は 4H-SiC の理論限界に届いておらず、デバイスの信頼性にもまだ問題を抱えている。主な原因は 4H-SiC/SiO₂ 界面構造にあると言われている。例えば、大量の界面欠陥の存在によりトランジスタのチャネル移動度が大幅に劣化したり、トランジスタのしきい値が予定通りに揃わなかったり、時間変動したりする。そこで 4H-SiC/SiO₂ 界面を作り込む結晶面を変更したり、熱酸化に用いる雰囲気や後処理（酸化後アニール：Post Oxidation Anneal (POA)) を変更したりなどが世界中の研究機関で検討され、多くの界面形成プロセスが提案されている。しかし、肝心の 4H-SiC/SiO₂ 界面欠陥の正体が十分に分かっておらず、実験面、理論面からの起源探索が今も続いているのが現状である。

本研究では、4H-SiC 単結晶基板の代表的な結晶面である 4H-SiC(0001)、通称 C 面における 4H-SiC/SiO₂ 界面欠陥の起源同定を試みた。C 面は、4H-SiC MOSFET が実用化されているスタンダードな 4H-SiC(0001)面、通称 Si 面の裏面に相当し、その界面は 4H-SiC の他の結晶面と比べても奇妙な独特の性質を示すことで知られている。例えば以下のような特徴がある。(1)C 面の熱酸化速度は Si 面に比べて 1 桁近く速い。(2)ドライ O₂ による熱酸化（ドライ酸化）では最も顕著な移動度劣化が起こり、トランジスタが全く動なくなる（図 1 の点線）。(3)酸化雰囲気をウェット雰囲気（ドライ O₂+H₂O）に変えるだけでトランジスタ性能は劇的に変わり、Si 面をはるかに凌駕する高いチャネル移動度（正確には電界効果移動度）を示す（図 1 の実線）。(4)高い移動度の代わりに C 面 MOS 界

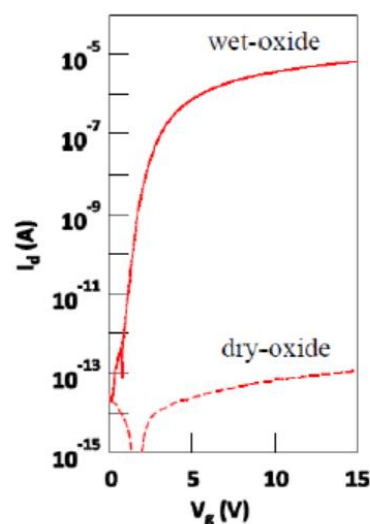


図 1 本研究で評価した C 面 4H-SiC MOSFET の電気特性[1]。縦軸はドレイン電流 I_d 、横軸はゲート電圧 V_g 。点線はドライ酸化、実線はウェット酸化。最大電界効果移動度 (μ_{FE}) はそれぞれ $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $67 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。標準的な市販 Si 面 4H-SiC MOSFET の μ_{FE} は $20 \sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。

面は負のしきい値変動が極めて大きくなる。これはホールをトラップする界面準位や酸化膜欠陥の大量発生を示唆している。これらのC面の性質は、発生している界面欠陥によるところが大きいと考えられるが、その起源については全くと言っていいほど分かっていない。(2)のドライ酸化で発生する欠陥とはどのようなものであろうか？なぜ最も顕著な移動度劣化が生じるのだろうか？(3)のウェット酸化で発生する欠陥とはどのようなものであろうか？C面そのものはデバイス信頼性の観点から実用化には向かないとは考えられているが、C面が示すドライ酸化/ウェット酸化の劇的な違いは、トレンチ型MOSFETに最適とされる4H-SiC(1120)面(通称a面)や(1100)面(通称m面)でも見られるため、C面での界面欠陥起源同定はa面やm面のMOS開発でも役に立つであろう。またスタンダードなSi面との比較対象としても重要な系であることは間違いない。

本研究は、C面MOS界面欠陥の起源同定のために、電流検出型電子スピン共鳴(Electrically Detected Magnetic Resonance: EDMR)分光法を2つのC面4H-SiC MOSFET(ドライ酸化およびウェット酸化)に適用した。EDMR分光法は、電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance: ESR)分光をデバイス試料に対して実施できる超高感度測定法である。ESRは半導体中の欠陥や不純物の起源同定に定評のある分光法で、実際に4H-SiCの代表的な結晶欠陥・不純物はESR法で同定されているし、シリコンMOS界面欠陥として有名な P_b センター(界面Siダングリングボンド欠陥)を同定したのもESR法である。EDMR分光を用いることで、本研究はC面ドライ酸化界面とC面ウェット酸化界面の主要な界面欠陥の同定に成功し、ドライ酸化界面では sp^2 結合を主とした炭素クラスター欠陥が、ウェット酸化界面では炭素空孔の1種(炭素空孔-炭素アンチサイトペア)が起源であることを突きとめた。以下、それぞれの系での同定について説明する。

2. C面ドライ酸化界面欠陥の同定(sp^2 結合炭素クラスター)[2]

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(以下産総研)で作製されたC面ドライ酸化4H-SiC MOSFET(ゲート長/幅=5/150 μm 、酸化膜厚50nm)で測定したEDMRスペクトルを図2(a)に示す。参考のために同型のC面ウェット酸化MOSFETのスペクトルも下に示した。両者とも電子スピン1/2のESR信号が見られるが、信号は別の種類のものであり、つまり界面欠陥の種類が変わって

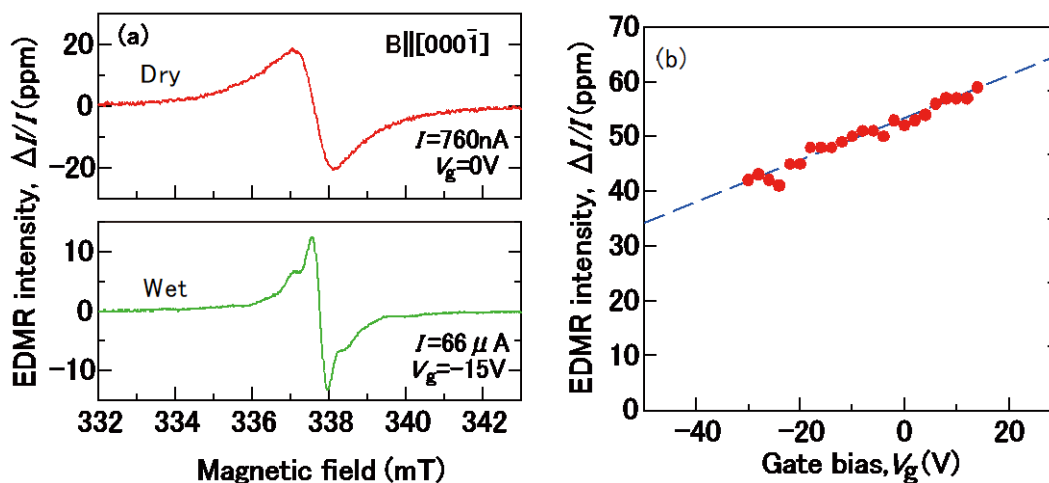


図2 (a) C面ドライ酸化(上)およびウェット酸化(下)4H-SiC MOSFETで得られた界面欠陥EDMRスペクトル[2]。(b)ドライ酸化界面のEDMR信号のゲート電圧依存性[2]。

ることが分かる。ウェット酸化界面の信号は”C-face defect”と名前が付けられており、その起源の解析は第2節で行う。図2(b)には、ドライ酸化界面のEDMR 信号の V_g 依存性を示した。このような V_g 依存性が見られるのは検出しているのがMOS 界面欠陥であることの1つの証左になる。 V_g を負にバイアス（界面にホールを供給）するとEDMR 信号強度はゼロに向かって小さくなっていく。これはホールトラップにより界面準位が電子スピンを失っていく様子を示している。EDMR 信号がゼロになる V_g は外挿で-140V になり、そこから界面準位密度は $5.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ は存在すると見積られた。

ドライ酸化界面のEDMR 信号の電子スピン g 値（gyromagnetic factor）は、外部磁場の角度によらず2.0024 という一定の値をとっていた。この等方的2.0024 という g 値は、炭素材料では普遍的に見られる炭素ダングリングボンドのESR 信号の g 値と一致している。したがって、ドライ酸化界面の界面欠陥も炭素ダングリングボンドの1種という考え方が最初に思い浮かぶが、更なる詳しい解析から本研究では炭素ダングリングボンドではなく「 sp^2 炭素クラスタに内包される炭素 π 電子」と同定した。その緯を以下に述べる。

ドライ酸化界面のEDMR 信号の最大の特徴は、その線幅の異常な広さと異方性である。 g 値は等方的であるものの、信号線幅には周期的な磁場角度依存性が見られた。このような磁場角度依存性はSi(111)/SiO₂ 界面の P_b センターが高密度（ $> 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ）に発生した時にも見られ”2D dipolar broadening”の名前で知られている。これは、スピン密度が高くなることで2次元電子スピン間の距離が縮まり、近傍の電子スピンからの局所磁場のばらつきを感じて信号線幅が広がってしまう現象である。試しに実験的に得られているスピン密度を用いてドライ酸化、ウェット酸化の信号線幅をシミュレーションしてみるとウェット酸化では良い一致が得られた（図3(a)の点線）。しかしドライ酸化では特に $\square 90^\circ$ における不一致が顕著であった。そこで、 $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上の超高密度2次元スピン系でのみ観測されているexchange interaction を伴った2D dipolar broadening を仮定したところ（図3(b)参照）、図3(a)の実線のように良い一致を得ることができた。この結果は、C面ドライ酸化界面において電子スピン間の距離が $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上のケースに匹敵する近さになっていることを示している。他方、電子スピンの密度はたかだが $5.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ なので、電子スピンの密度が密に集合している領域と疎になっている領域に分かれてい

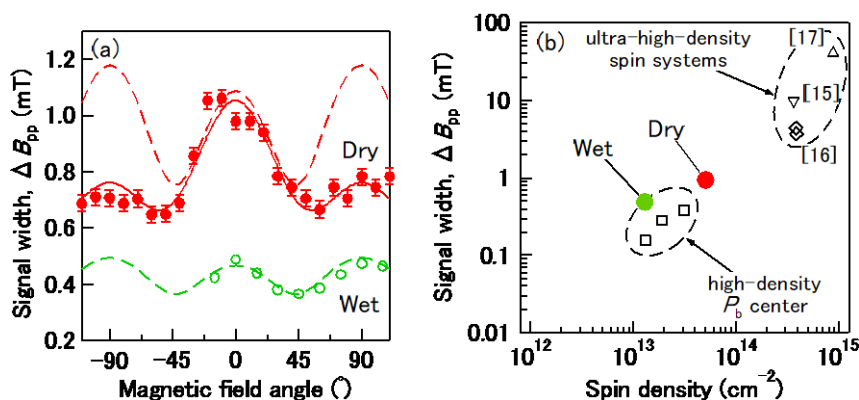


図3 (a) C 面ドライ酸化およびウェット酸化4H-SiC MOSFET の界面EDMR 信号の線幅の磁場角度依存性 [2]。 (b) ESR 信号線幅とスピン密度との関係[2]。中央の”high-density P_b center”や”Wet”（C 面ウェット酸化界面）では2D dipolar broadening が観測され、右上の”ultra-high-density spin systems”や”Dry”（C 面ドライ酸化界面）ではexchange interaction を伴った2D dipolar broadening が観測された。

ることを示唆している。これを上手く説明するのが「 sp^2 結合炭素クラスタ」モデルである。まず、ドライ酸化界面に熱酸化過程で生じた過剰な炭素が蓄積して炭素クラスタを作る。この炭素クラスタに複数の電子スピンの内包されており exchange interaction を起こすか、あるいは、炭素クラスタ同士が近づいていて炭素クラスタ間で電子スピン間に exchange interaction を発生させている。実験ではその違いは区別できないが、後述する第一原理計算によって後者のケースと同定された。さらに炭素クラスタは sp^2 結合を主としており、そこに発生した電子スピンは、炭素クラスタの炭素ダングリングボンドではなく、炭素クラスタ上に非局在化した π 電子であると考えた。この非局在化のために exchange interaction がさらに起こりやすくなっていると予想した。実際に、第一原理計算によってそのような描像が成立することが確められた。

以上のように、EDMR 分光の結果から「 sp^2 結合炭素クラスタモデル」が提案されたが、それをさらに実証するために透過型電子顕微鏡観察 (TEM) による電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いて sp^2 炭素クラスタの直接検出と、第一原理計算との比較検討を実施した。TEM/EELS 観察は分析会社外注 (JFE テクノリサーチ社) で行い、第一原理による分子動力学 (MD) シミュレーションは物

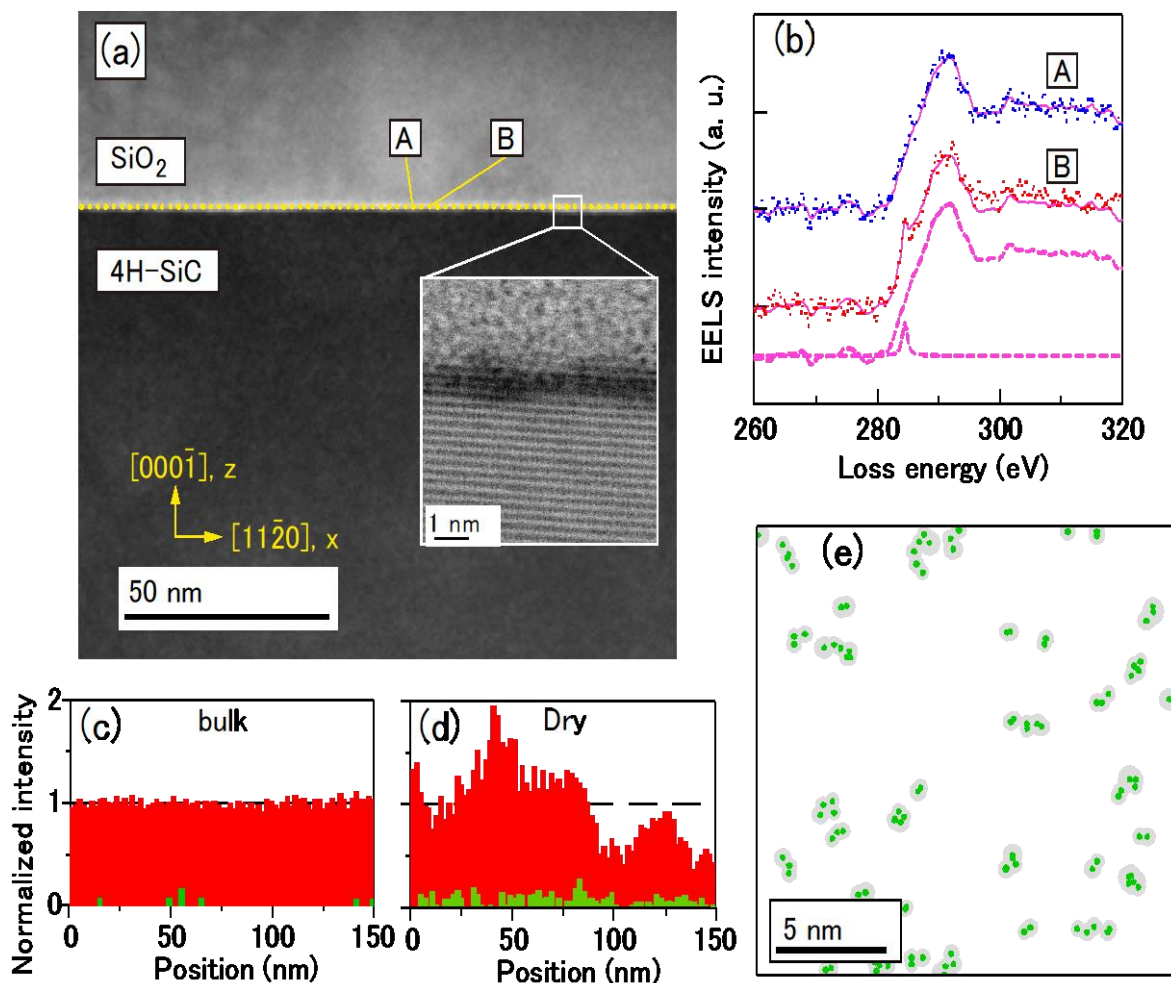


図 4 走査型透過電子顕微鏡による sp^2 炭素クラスタ観察[2]。詳細は概要本文および文献[2]。

質・材料研究機構（NIMS）の大野隆央研究グループの山崎隆浩氏を中心に実施された（以下NIMS）。以下にその要点と実験結果との整合性について述べる。

図4 はC 面ドライ酸化界面のTEM/EELS 観察結果のまとめである。まず(a)の断面TEM 観察像上に記したように、界面に沿って2 nm ステップで1 nm 径にデフォーカスした60 kV 電子ビームを当てて75点（長さ150 nm）でEELS スペクトル（C-K コアスペクトル、Si-L コアスペクトル）とEDX（エネルギー分散型X 線分析）を行った。観察条件は界面原子構造をできるだけ破壊しないように細心の注意で最適化されている。EDX によって観察点からSi、C、O の3 成分が常に検出される（つまりジャスト界面である）ことを確認している。EELS のC-K コアスペクトルには、 sp^2 結合の場合は π^* ピーク（285 eV）、 sp^3 結合の場合は σ^* ピーク（290 eV）が検出される。この原理により sp^2 結合炭素の検出が可能になる。同様の測定を SiO_2 サイド、4H-SiC サイドに電子ビームを移して行っている。当然、 SiO_2 サイドではC は全く検出されず、4H-SiC サイドでは炭素は検出されるが sp^3 結合の σ^* ピークだけが観測された。一方で、界面では場所によって σ^* だけのスペクトル（図4(a)(b)のA）や、 π^* を含むスペクトル（図4(a)(b)のB）が観測された。これは本研究が予想した sp^2 炭素クラスタ（ sp^2 炭素の疎密分布）モデルと一致する結果である。実際に π^* の出現プロファイル界面方向で見ると（図4(c)）、界面では明らかに π^* が不規則に出現していることが分かった。炭素の分布や電子スピンの分布を予想してみると図4(e)のようになる。

次に、NIMS において実施されたMD シミュレーション（図5）との一致について説明する。C 面に対して行われたMD シミュレーションでは図に示したような炭素クラスタが予想された。その形や大きさはまちまちであったが、共通の性質を抽出すると (1) sp^2 結合を主体とする、(2) クラスタ上に広がった波動関数に対応するギャップ準位（ π 電子状態と呼んで差し支えない）を発生させる、などであった。さらに (3) 炭素クラスタ間の距離がexchange interaction を発生させるのに十分なほど近いクラスタも

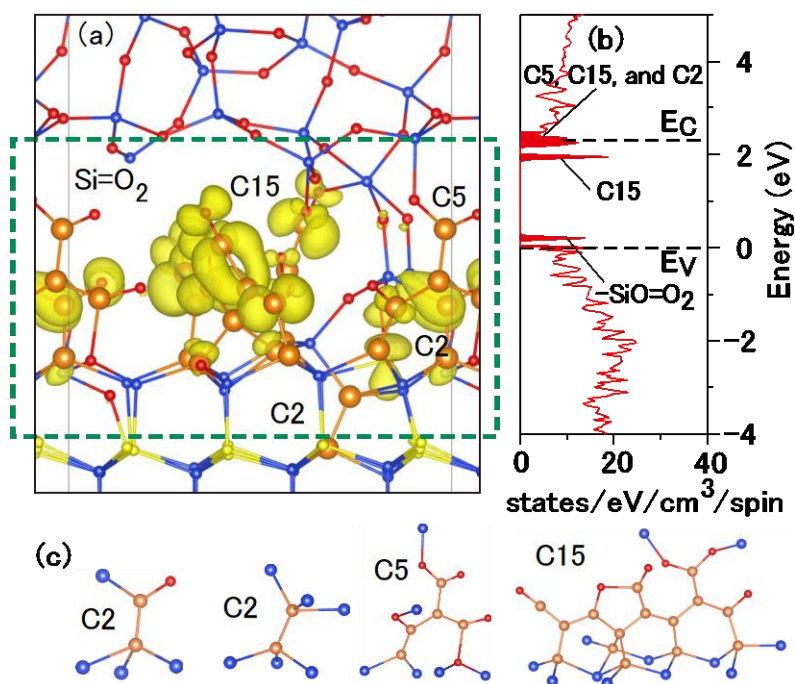


図5 第一原理分子動力学シミュレーションで予想された sp^2 炭素クラスタ[2]。計算はNIMS 山崎隆浩様による。本研究の基本的な結果を良く説明できるモデル。詳細は文献[2]。

予想された (図5)。これらのシミュレーション結果は実験結果の基本的な特徴を上手く説明してくれる。炭素クラスタが発生するギャップ準位は平均1個なので、exchange interaction は近接した炭素クラスタ間で発生していると見られる。そのギャップ準位の位置は、クラスタの形やサイズでまちまちであるが、逆に言えば、価電子帯側から伝導帯側までクラスタの π 電子ギャップ準位が満遍なく発生し、そこに下位のエネルギーから電子が収容されることで、C面ドライ酸化界面に見られる強力なフェルミレベルピンニング現象 (図1 参照) や、図2(b)のような V_g 依存性を起こしていることが説明できる。

3. C面ウェット酸化界面欠陥の同定(炭素空孔-炭素アンチサイトペア)[3]

次いで、C面ウェット酸化MOSFETのEDMR分光測定を行った。このMOSFETでのEDMR信号はすでに報告されており”C-face defect”と命名されている。この名前の由来は”Si面では見られない欠陥”という点にある。ドライ酸化界面とは違ってEDMR信号には異方性があり、界面の4H-SiC側に発生した点欠陥であることが本研究の指導教員でもある梅田享英らによって報告されている。この信号には水素核スピンと見られる1.1 mTの等方的 ^1H 超微細分裂が見られ、また、欠陥の一部が水素終端されており、ガンマ線照射(水素結脱離効果がSi/SiO₂界面で確認されている)による水素脱離によって信号強度が増大する。スピン密度はガンマ線照射後に $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ にまで増えるが、この界面欠陥はチャンネル移動度に影響しないためにC面ウェット酸化MOSFETは高い移動度を示す(図1)。C-face defectはホール捕獲をした+1荷電状態でのみ電子スピン1/2を示すドナー準位で、EDMR分光ではゲート負バイアス下(ホール供給下)で観察される。 ^{29}Si 核スピン(自然存在比4.7%)による超微細分裂が観測されないことから”炭素上に電子スピンをもつ欠陥”であると推測されているが、 ^{13}C 核スピン(自然存在比1.1%)による超微細分裂は信号強度が足りなくて検出できず、同定に至る最後のピースとして残されていた。

本研究は、C面ウェット酸化MOSFETをアニール処理(水素脱離)することでC-face defect信号の大幅な増強を狙い、 ^{13}C 超微細分裂の検出に成功した。そして、この欠陥の起源同定に至った。解析の末に明らかになったC-face defectの ^{13}C 超微細分裂は、4H-SiCバルク点欠陥としてすでに同定されている炭素空孔-炭素アンチサイト欠陥のものに酷似しており、+1荷電状態で電子スピン1/2といった点もぴったり一致したため、C-face defectは界面に発生した炭素空孔-炭素アンチサイト欠陥であると結論した。以下、その経緯を説明する。

図6(a)はアニール処理後のC面ウェット酸化の界面欠陥のEDMRスペクトルである。図2(a)に示したアニール前のC-face defect信号と共通の等方的 ^1H 超微細分裂(1.1 mT)が確認された。g値の一致も同様に確認した。ただし信号強度は大幅に増えている。そのため図6(a)に示したように、著しく強度が弱い ^{13}C 超微細分裂をはっきりと観測することができ、その磁場角度依存性を図6(b)の実線のように捉えることに成功した。その結果、今まで不明だったC-face defectの ^{13}C 超微細分裂テンソル(Aテンソル)が、主値は $A_{//} = 8.0 \text{ mT}$ と $A_{\perp} = 2.1 \text{ mT}$ で、 $A_{//}$ 主軸はc軸と一致すると求められた。このAテンソルはバルク欠陥として同定されている電子スピン1/2の炭素空孔-炭素アンチサイトペアの+1荷電状態、 $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}(+)$ のAテンソル($A_{//} = 8.25 \text{ mT}$ 、 $A_{\perp} = 2.27 \text{ mT}$ 、 $A_{//}$ 主軸=c軸)と酷似していた。したがって、電子スピン、荷電状態、 ^{13}C 超微細分裂の一致から、C-face defect信号の起源を「界面型の $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}(+)$ 欠陥」と結論した。

この $\text{C}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{C}}$ 欠陥を模式的に示すと図7中央のようになる。この欠陥はc軸方向に並んだ炭素アンチサイト C_{Si} と炭素空孔 V_{C} のペアであり、 C_{Si} 上のc軸平行な炭素ダングリングボンド軌道から ^{13}C 超微細

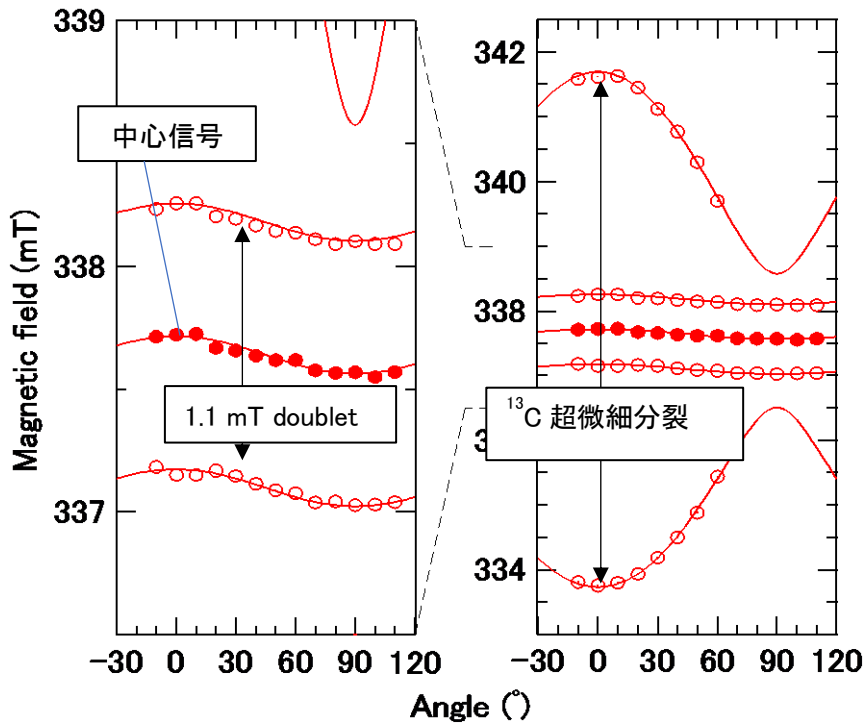
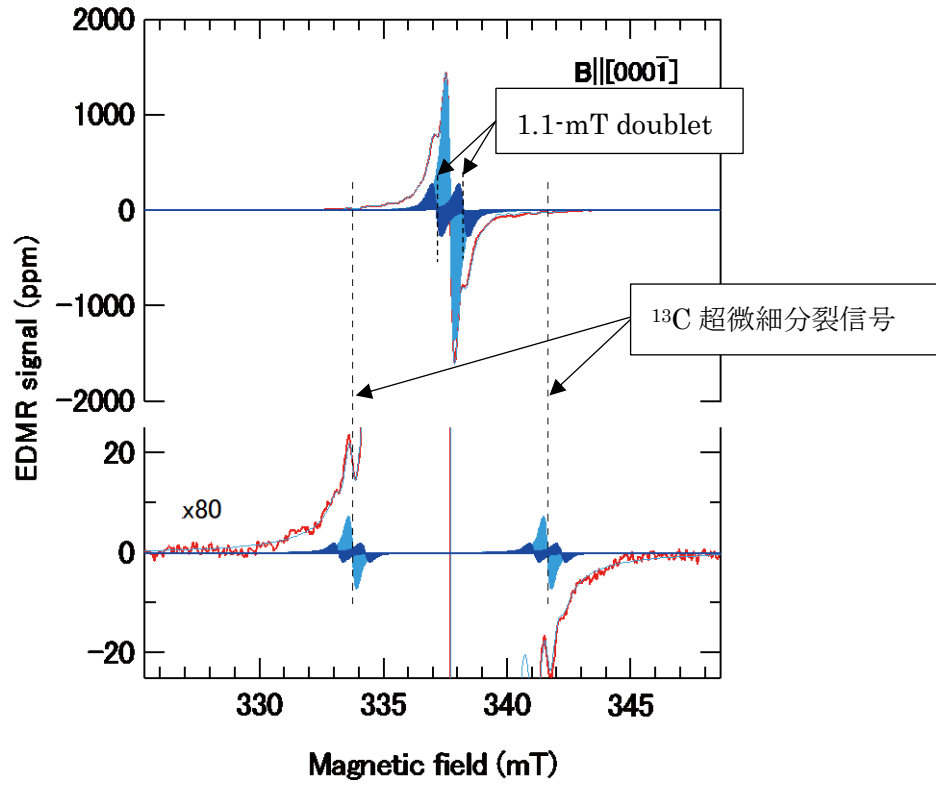


図 6 C 面ウェット酸化界面の EDMR スペクトルと、 ^{13}C 超微細分裂解析[3]。

分裂が発生している。 V_c 側の Si ダングリングボンド軌道は C_{Si} の軌道の上方または下方にエネルギー準位を発生させ、それぞれ未占有、2 電子占有となっていることがバルクでの研究で分かっている。+1

荷電状態のときに C_{Si} のダングリングボンド軌道準位が1 電子占有となり、ESR/EDMR 検出可能になる。これがC-face defect 信号である。中性状態では C_{Si} のダングリングボンド軌道準位が2 電子占有となって検出できなくなる。これらはC-face defect 信号が示す V_g 依存性と一致している。SiC 中で、 $C_{Si}V_C$ 欠陥はシリコン空孔 (V_{Si}) と相補的な関係にある欠陥であることが知られており、図7 のa サイトに発生した V_{Si} にb サイトの炭素原子を移動させれば $C_{Si}V_C$ が発生する。欠陥の生成エネルギーの第一原理計算によれば、 V_{Si} はn 型で安定化し、p 型では $C_{Si}V_C$ の方が安定化する。これが相補的と言われる所以である。本研究のn チャネルMOSFET (チャネルはp 型) では、もしも V_{Si} が界面に発生すれば自動的にそれは $C_{Si}V_C$ に転換されることが予想される。理想的なC 面では炭素原子が最表面にあるため、 SiO_2 とのSi-O-Si 結合を作るためには炭素原子の上にSi 原子を持ち上げる (あるいは炭素原子とSi 原子を交換する) 必要がある。Si 原子を上方に持ち上げる過程でシリコン空孔がもしも発生したとすれば $C_{Si}V_C$ の発生へとつながることが期待できる。

EDMR の観察結果からは、界面型 $C_{Si}V_C$ 欠陥には1.1 mT の 1H 超微細分裂を伴うものと伴わないものの2 種類が存在していることが明らかであるが、図7 のように、 1H 超微細分裂を伴うタイプでは C_{Si} の第2 近接位置に水素が結合しているのではないかと考えている。第2 近接位置に水素が結合した点欠陥 (SiO_2 中のE'センター) で似たような約1 mT の 1H 超微細分裂が観測されているからである。E'センターのケースでは第1 近接位置に水素が結合した場合は7 mT の 1H 超微細分裂が観測されているので、本研究でも第1 近接位置は除外していいと判断している。

界面型 $C_{Si}V_C$ の発生メカニズムや水素の結合位置については、本研究の結果をベースとした定量的な第一原理計算の実施が待たれるところである。また最後に、最近流行の量子センシング・量子暗号通信との関連について一言言及する。 $C_{Si}V_C$ 欠陥は4H-SiC の室温動作Quantum defect あるいは室温動作Single photon source (SPS) の1つとしても知られている。特にC 面ウェット酸化MOSFET には超高輝

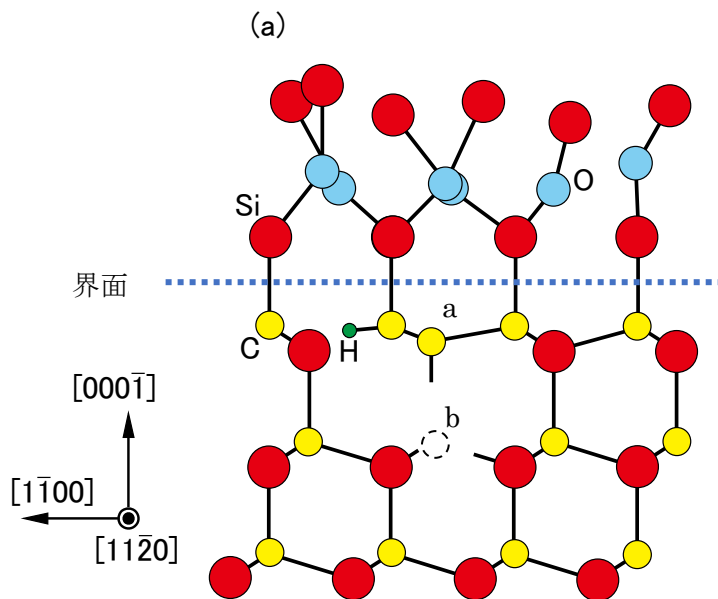


図7 C 面ウェット酸化界面欠陥モデル：界面型 $C_{Si}V_C$ 欠陥[3]。

度の室温動作SPS が存在することが最近実証されている。そういう点でも本研究の界面型 $C_{Si}V_C$ の同定はインパクトがあるのではないかと考えている。

本研究の内容を発表した論文：

- [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/SiO₂ 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 $\bar{1}$)/SiO₂ interface studied by electrically detected magnetic resonance,” *Applied Physics Letter* 誌に投稿予定、準備中.