

博士学位論文

低速電子線チャネリング効果を用いた  
SiC 結晶表面の終端構造評価

2017年1月

関西学院大学 理工学研究科

芦田 晃嗣

## 目次

## 低速電子線チャネリング効果を用いた SiC 結晶表面の終端構造評価

第 1 章：研究背景と目的	1
§ 1-1. 研究背景：走査型電子顕微鏡コントラスト像の解釈	1
§ 1-2. 本研究の目的	1
§ 1-3. 本研究の特徴：SEM 標準試料の導入	2
1-3-1. 標準試料としての SiC	2
1-3-2. 標準試料作製上の課題	2
§ 1-4. 本研究の社会的意義	3
§ 1-5. 本論文の構成	3
第 2 章：SEM 像から得られる情報とその起源	4
§ 2-1. SEM 像を形成する電子の分類	4
2-1-1 二次電子・反射電子のエネルギー分布	4
2-1-2 二次電子の特徴	6
(a) SE の生成効率 $\delta$	6
(b) $\delta$ の加速電圧依存性	6
§ 2-2. SEM コントラストの生成機構	7
2-2-1. 形状コントラスト	7
2-2-2. 組成コントラスト	9
2-2-3. 結晶方位コントラスト	10
(a) 概要	10
(b) 電子線チャネリング効果	10
(c) 加速電圧効果および像解釈	13
§ 2-3. 第 2 章まとめ	16
第 2 章 参考文献	17

<b>第 3 章 : 炭化ケイ素 (SiC)</b>	<b>19</b>
§ 3-1. SiC 完全結晶表面の特徴	19
3-1-1. SiC の結晶構造	19
3-1-2. SiC 表面ステップテラス構造	22
§ 3-2. 結晶表面の不完全性	25
3-2-1. 欠陥・転位	25
3-2-2. 機械加工に伴い導入される加工歪み	27
§ 3-3. 第 3 章まとめ	31
第 3 章 参考文献	32
<b>第 4 章 : 実験</b>	<b>36</b>
§ 4-1. 試料作製プロセス	36
4-1-1. 単結晶 SiC 基板の切り出し	36
4-1-2. Si 蒸気圧下での表面処理 (熱エッチング)	38
(a) 超高温超高真空加熱炉 (EpiQuest KGX-2000)	38
(b) 高融点機能性部材: 浸炭 TaC	40
(c) Si 蒸気圧熱エッチング (SiVE) 法	41
4-1-3. 単結晶 SiC 基板へのレーザー加工による制限領域の作製	47
§ 4-2. 評価装置・プロセス	50
4-2-1. FE-SEM (Carl-Zeiss Supra40®, Merlin®)	50
(a) 光学系	50
(b) 検出器	51
(c) LE-ECC 強度の定量評価手法	51
4-2-2. 電子線後方散乱回折 (EBSD) 法	53
(a) EBSD パターンの生成機構	54
(b) Hough 変換によるバンド位置の認識	54
(c) EBSD パターンを用いた格子歪み解析 (HR-EBSD 法)	56
(d) 格子歪みの数学的表現	57
(e) HR-EBSD 測定の課題	58
(f) 装置構成	58
4-2-3. 放射光 X 線マイクロビーム回折 ( $\mu$ XRD) 法	59
§ 4-3. 第 4 章まとめ	60
第 4 章 参考文献	61

第 5 章 : SiC 標準試料の作製と LE-ECCI の定量評価	64
§ 5-1. HR-EBSD 法を用いた SiC 加工歪み領域の分布評価	64
5-1-1. 表面研磨工程で導入される加工歪み深さ	64
5-1-2. 基板破断工程で導入される加工歪み分布	71
§ 5-2. 制限領域を有する SiC テンプレート基板の作製と評価	74
§ 5-3. HR-EBSD / ECCI 法を用いた転位芯近傍の格子歪み分布評価	78
5-3-1. $c$ 軸方向に伝播する貫通転位の近傍に生じる歪み場の数学的記述	78
5-3-2. HR-EBSD 測定による TSD 近傍の格子歪み解析	79
5-3-3. TSD の歪みが LE-ECC 強度に与える影響	80
§ 5-3. 第 5 章まとめ	82
第 5 章 参考文献	83
第 6 章 : SiC 標準試料を用いた LE-ECCI の定量評価	84
§ 6-1. 表面酸化膜の影響	84
6-1-1. 自然酸化膜除去効果の検討	84
6-1-2. 熱酸化に伴う SiC 表面終端構造の変化	85
§ 6-2. LE-ECC の結晶多形依存性	87
6-2-1. 深さ分解能の検討	87
6-2-2. LE-ECC 強度の妥当性検討	89
§ 6-3. LE-ECC の極性面依存性	91
§ 6-4. 多重散乱理論に基づく LE-ECC 強度の検討	93
6-4-1. LE-ECC 生成に寄与する電子のエネルギー分布評価	93
6-4-2. 多重散乱理論との比較	95
§ 6-5. 第 6 章まとめ	103
第 6 章 参考文献	104
第 7 章 : 結論・展望	105
関連成果	107
謝辞	113

# List of Abbreviations

## ■ Characterization tools

**SEM:** Scanning Electron Microscope  
**ECCI:** Electron Channeling Contrast Imaging  
**ECP:** Electron Channeling Pattern  
**SACP:** Selective Area Channeling Pattern  
**EBSD:** Electron Backscatter Diffraction  
**HR-EBSD:** High angular Resolution EBSD  
**OIM:** Orientation Imaging Mapping  
**AFM:** Atomic Force Microscope  
**TEM:** Transmission Electron Microscope  
**DF:** Dark-Field  
**BF:** Bright-Field  
**STM:** Scanning Transmission Microscope  
**LEED:** Low Energy Electron Diffraction  
**MEED:** Medium Energy Electron Diffraction  
**RHEED:** Reflection High Energy Electron Diffraction  
**OM:** Optical Microscope  
**CDIC-OM:** OM with Confocal Differential Interference Contrast  
**PL:** Photo Luminescence  
**CL:** Cathode Luminescence  
**XRD:** X-Ray Diffraction  
 **$\mu$ XRD:** X-Ray Micro Diffraction  
**EDS:** Energy Dispersive Spectroscopy

## ■ SEM principles

**PE:** Primary Electron  
**SE:** Secondary Electron  
**BSE:** Backscattered Electron  
**AE:** Auger Electron  
**PhE:** Photo Electron  
 **$\delta$ :** SE yield  
 **$\delta_m$ :** Maximum SE yield  
 **$\eta$ :** BSE yield

**$\theta_B$ :** Bragg angle  
**HOLZ:** Higher Order Laue Zone  
**Z:** Material Number  
 **$d$ :** Lattice constant  
 **$E_F$ :** Fermi Energy  
**IMFP:** Inelastic Mean Free Path

## ■ SEM optics

**$E_p$ :** Primary Electron Energy  
 **$\theta$ :** Sample Tilting Angle  
 **$\varphi$ :** Sample Rotation Angle  
**FE:** Field-Emission  
**WD:** Working Distance  
**SED:** Secondary Electron Detector  
**ET:** Everhart-Thornley (SED)  
**BSD:** BSE detector  
**EsB:** Energy-selective Backscatter (detector)  
**AsB:** Angle-selective Backscatter (detector)  
 **$V_{ET}$ :** ET detector bias  
 **$V_{EsB}$ :** EsB detector bias  
**4Q-BSD:** Four Quadrants BSD

## ■ Defects in SiC crystals

**$\mu$ P:** Micro Pipe  
**TSD:** Threading Screw Dislocation  
**TED:** Threading Edge Dislocation  
**BPD:** Basal Plane Dislocation  
**SF:** Stacking Fault  
**SSF:** Shockley type Stacking Fault

## ■ SiC processing technology

**SiVE:** Si-Vapor thermal Etching  
**CMP:** Chemo-Mechanical Polishing  
**MP:** Mechanical Polishing  
**CVD:** Chemical Vapor Deposition

## 第1章 研究背景と目的

### § 1-1. 研究背景：走査型電子顕微鏡コントラスト像の解釈

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) は光学視野では実現困難な、ナノメートルスケールでの物質表面の観察を可能とする、最も汎用的な評価装置の一つである。SEM では、プローブである入射電子線と試料物質との相互作用により物質表面から放出される二次電子 (Secondary Electron: SE) や反射電子 (Back-Scattered Electron: BSE) を検出することで、試料表面の形状や試料内部の組成、結晶性材料の場合には結晶方位に関わる情報が白黒のコントラスト像として得られる。これらコントラストの生成機構に関しては SEM が商用化された 1965 年当時から詳細に研究、モデル化されてきた。中でも試料内での高速 ( $> 10\text{keV}$ ) 電子線の回折によって生じる、結晶構造・方位を反映した SEM コントラストの観察については、電子線チャネリングコントラスト撮像 (Electron Channeling Contrast Imaging: ECCI) 法と呼ばれ、金属や合金などの多結晶性バルク試料の方位分布評価に古くから用いられてきた。更に近年、適切な回折条件 (入射電子エネルギー  $E_p$ , 使用する回折面, 試料傾斜角度) を選択することで、単結晶性バルク試料中の貫通転位等を可視化できる機能が見出されたことから、半導体分野においても近年、高  $E_p$  での SEM-ECCI 法に注目が集まっている。その一方、低速 ( $E_p \leq 1\text{keV}$ ) 電子線を用いた ECCI (Low Energy ECCI: LE-ECCI) 法については報告がほとんどなされていない。低エネルギー領域では電子の侵入深さが極めて浅く ( $< \text{数 nm}$ ) なることから、近年注目されるグラフェンや  $\text{MoS}_2$  等の二次元層状薄膜の方位分布評価等にも応用が期待できる。しかし高  $E_p$  での ECCI も含め、像形成においてどの程度の深さからどの程度の強度のコントラストが得られるのか、形状コントラストや組成コントラストを分離したうえで定量的に議論された例はなかった。この要因として、①装置ごとの光学系 (採用されるレンズ方式や動作パラメータ) に依存して BSE や SE の検出特性とその再現性が異なることや、②コントラスト強度を定量的に議論する上で基準となるべき、深さ情報を実験的に検証可能とする試料が用いられてこなかったことが挙げられる。

### § 1-2. 本研究の目的

本研究では、原子レベルで制御された平坦な表面と、結晶内部の一定の位置に原子層レベルで制御された深さ検知用マーカー層をあわせもつ理想結晶を独自に作製することで、深さ情報に依存した LE-ECC 強度を定量的に評価することを目的とした。この理想結晶として、本研究では異なる積層周期 (結晶多形) を有する SiC 単結晶を用いた。装置の光学系に依存する要因については、使用する装置や検出器、動作条件を揃えることで最小化し、LE-ECC 強度の再現性特性についても検証した。また、電子線の多重散乱効果を考慮した

回折強度計算を実施し、LE-ECCの発現機構を定量的に議論した。

### § 1-3. 本研究の特徴：SEM標準試料の導入

#### 1-3-1. 標準試料としてのSiC

SiCは次世代パワー半導体材料として産業化に向けた大規模な研究開発が行われてきたことから、高品質な単結晶が比較的容易に入手できる。またSi-C分子層の積層配列のみが異なる結晶多形が作り分けられることから、組成コントラストの影響を考慮せず、積層周期のみをパラメータとしたLE-ECC強度の定量評価を可能とする極めて理想的な物理的・化学的特性を有する。代表的な多形である六方晶4H、6H-SiCの積層周期はそれぞれSi-C分子層（1層あたり0.25nm）換算で4層分（1nm）と6層分（1.5nm）に相当する。積層方向は半周期ごと（4Hでは0.5nm、6Hでは0.75nmごと）に折り返す特徴を有することから、(0001)表面からみた最初の折り返し位置が、深さを検知するためのマーカー層として機能することとなる。従って異なる積層周期のSiC多形を用いることで、マーカー層深さ（すなわち深さ情報）の1分子層単位での制御が可能となる。ただし、この理想的な特徴を実際に発現させるには、SiC単結晶に内在する不完全性（ウェハ作製に伴う加工歪み層や、結晶内の転位・欠陥）の影響を取り除いた上で、結晶成長や熱エッチングにより、表面を原子レベルで平坦化・清浄化するとともに、表面を終端する積層構造を1分子層単位で均一に制御することが求められる。

#### 1-3-2. 標準試料作製上の課題

SiCの表面制御手法としては、CVD炉内での外部ガス（水素）との化学反応を利用した水素エッチング法が主に用いられてきた。しかし、SiCの熱的安定性が高いことから、装置部材の耐熱性で制約されるプロセス上限温度（ $\sim 1650^{\circ}\text{C}$ ）では十分な加工能率が得られない（数nm/min）うえ、水素ガス流量の揺らぎによってSiC表面品質の再現性が担保されないなどの課題があった。また表面品質（積層構造の均一性）に対し影響を与える加工歪みが表面下のどの深さまで残留しているかを高分解能かつ高歪み感度で評価した例はなく、除去すべき表面層の厚みについて統一的な理解が得られていないのが現状である。

そこで本研究では外部ガスを用いず、水素エッチング法に比べより高温（ $> 1800^{\circ}\text{C}$ ）での高速（最大 $10\mu\text{m}/\text{min}$ ）熱エッチングを可能とするSi蒸気圧熱エッチング（Si-vapor thermal etching: SiVE）法を用いたSiC表面制御を試みた。本手法は、SiCを取り囲む耐熱性容器（坩堝）を構成する部材自身が、SiCから発生するSiC系ガスを吸蔵することで熱エッチング反応が自律的に進行する特徴を有する。この反応は部材とSiCとの相平衡環境にて進行することから、プロセスの再現性は極めて高い。SiCウェハ初期表面下に残留する加工歪み層の深さについては、高い空間分解能と歪み感度を実現可能な高角度分解能電

子線後方散乱回折 (High angular Resolution Electron Back-Scatter Diffraction: HR-EBSD) 法を用いて断面から初めて評価した。

### § 1-4. 本研究の社会的意義

本研究は、これまで定量化が困難であると考えられてきた (LE-) ECC 強度について、装置の機能特性ではなく、評価対象となる試料 (SiC) 自身に理想的な改変を加えることで、深さ情報に基づいた LE-ECC 強度を定量的に評価・解釈しようとする初の試みである。またこの SiC 標準試料を作製する上で解決すべき課題 (加工歪みの評価・除去プロセスや 1 分子層レベルの表面制御手法の確立) は、従来の SiC パワーデバイス作製プロセス技術のみでは解決が困難であったことから、産業的観点からも取り組む意義は大きい。さらに、LE-ECCI 法をもちいて SiC 標準試料 (理想表面) から得られる定量データは、従来プロセスにより作製された SiC 表面の品質を議論する上での基準を与えるものであり、SEM を用いた新たな SiC 表面検査技術として位置づけられる。

### § 1-5. 本論文の構成

本論文は計 7 つの章で構成される。本章 (第 1 章) では本研究の背景にある課題の概要、そして本研究の目的について述べた。第 2, 3 章ではそれぞれ、第 1 章で触れた SEM, SiC の基本特性や課題について補足する。特に第 2 章では、各種 SEM コントラストの生成モデルや本研究で明らかにされるべき課題について詳細に述べ、第 3 章では SEM コントラストを評価する上で理想的な結晶である SiC の物理的・化学的特性について概説するとともに、標準試料としての優位性について概説する。また加工歪みや転位など、結晶自身に内在する不完全性についても触れ、理想表面を得る上でのプロセス上の課題を明確化する。第 4 章では SEM 標準試料の作製に用いたプロセス装置やプロセス技術・原理について、現行の半導体プロセス技術と比較して述べるとともに、加工歪み評価や LE-ECC 強度の定量評価を実施するための評価装置の特性や、評価原理について概説する。第 5 章では HR-EBSD 法を用いた加工歪み評価の結果について述べ、SEM 標準試料となる無歪み SiC 表面を得るために除去すべき表面層の厚みを同定する。加えて、深さ情報に基づく LE-ECC 強度を定量評価する上で不可欠な最表面終端構造の制御に関して、SiC 表面に現れるステップテラス構造のテラス幅が表面終端構造の制御パラメータであることを示す。第 6 章では、第 5 章の知見をもとに作製した SEM 標準試料を用い、LE-ECC 強度の各種パラメータ依存性について定量的に評価する。また標準試料から得られる LE-ECC 強度 (標準データ) が、市販される SiC エピタキシャルウェハに内包される、積層周期の僅かにずれた積層欠陥領域の構造解析に適用可能であるか検討するとともに、多重散乱理論に基づく電子線回折強度の計算を実施し、LE-ECC 発現機構について考察する。最後に、第 7 章において本研究を総括し、結論及び今後の展望と課題について述べる。

## 第2章 SEM 像から得られる情報とその起源

### § 2-1. SEM 像を形成する電子の分類

SEM は入射電子 (Primary Electron: PE) が試料と相互作用した結果、試料表面から放出される電子を検出することで画像を得る。本節ではまず SEM 像を形成する電子の種類とそれらの特徴について概説する。入射電子と物質の相互作用の概略図を図 2-1 に示す。試料物質に入射電子が照射されると、電子線照射領域近傍から二次電子 (Secondary Electron: SE) と反射電子 (Back-Scattered Electron: BSE)、オージェ電子 (Auger Electron: AE) が放出される。また試料の内部からは電子以外にも光子として特性 X 線とルミネセンス光 (Cathode Luminescence: CL) が放出される[1]。本節では主に SEM コントラストに大きく寄与する SE と BSE に焦点を絞って、それぞれの特徴について記述する。

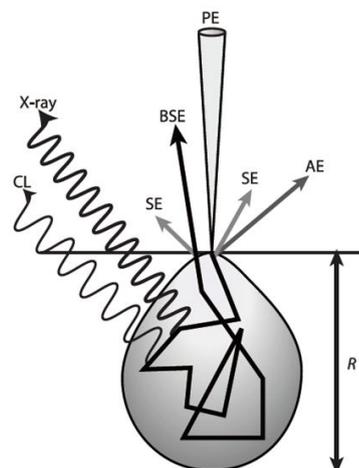


図 2-1. 電子線照射により物質から得られる情報 [1]

#### 2-1-1. 二次電子・反射電子のエネルギー分布

図 2-2 (a) に SEM で検出される電子のエネルギー分布図を示す[2]。試料にエネルギー  $E_p$  (Primary Electron Energy) を持って入射した電子は、試料内での電子線散乱によりエネルギーを一部失い、表面外へと放出される。これら電子は、放出時のエネルギーにより

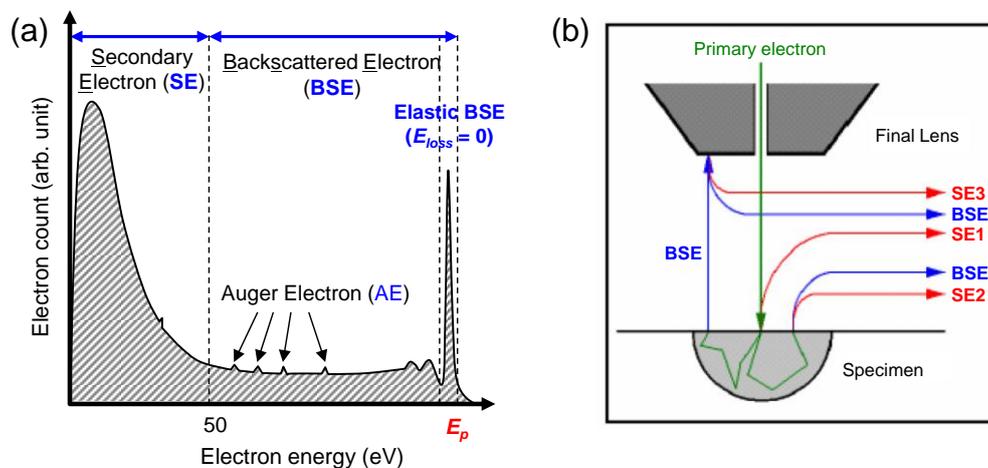


図 2-2. SEM 像を形成する電子のエネルギー分布とその分類および軌道 [2, 3]

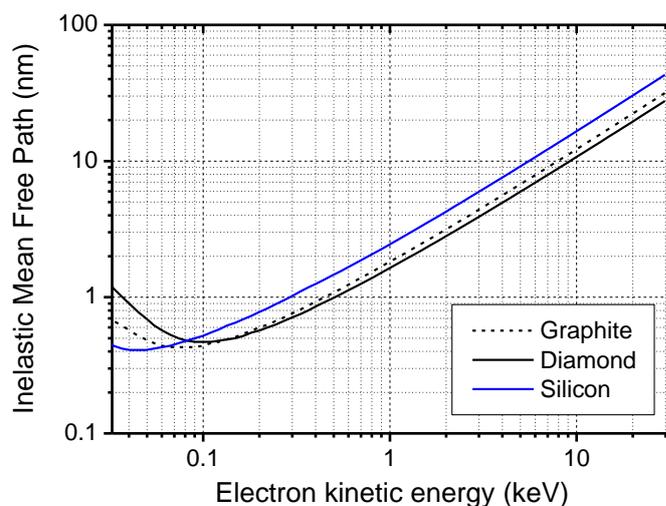


図 2-3. 試料内部における電子の平均自由行程の計算例 [5]

大まかに SE と BSE に分類される。具体的には、50eV 以下のエネルギーを持つ電子は SE、それより大きなエネルギーを持つ電子は全て反射電子として定義される[4]。電子のエネルギーは試料内での平均自由行程 (図 2-3) を決定する要因であり[5]、BSE のようにエネルギーが高い電子ほど試料内のより深い位置からでも脱出できることから、試料内部の組成や結晶構造・方位に関わる情報をもたらす (詳細は 2-2 節で述べる)。BSE は入射電子エネルギー  $E_p$  にもよるがエネルギーが SE に比べて非常に大きいため、試料内で複数回散乱されたのち、試料表面外へと脱出する。BSE のうち、ほんの一部は完全弾性散乱によりエネルギー損失なしに試料外へ放出されるが (Elastic BSE)、概ね散乱回数に応じたエネルギー損失を受け、結果として幅広いエネルギー分布を持つ。

SE は図 2-2 (b) に示すように、より詳細には SE1, SE2, SE3 に分類され<sup>(注釈 1)</sup>、それぞれ異なる物理的起源を有する[3, 6]。SE1 は試料表面に入射した電子線により励起される SE であり、電子線走査位置でのみ励起・放出される。SE の中でも特に運動エネルギーが低く (およそ 10eV 程度)、かつ試料のバンド構造に関わる情報が得られる (詳細は後述)。従って SE1 を選択的に検出することで最も表面敏感かつ試料表面の電子状態にかかわる情報を有した SEM 像を高分解能で得ることができる。SE2 は主に試料内で多重散乱された BSE によって励起される SE であることから、BSE に類似する情報を有する。SE2 は試料内部での BSE の散乱に伴い、電子線走査位置から離れた表面位置からも放出されるため、空間分解能を低下させる要因ともなりうる。SE は平均自由行程が短いことからとりわけ凹凸構造の端部から放出されやすく、形状に関わる情報は SE1 と SE2 により得られる (詳細は 2-2 節)。SE3 は BSE が SEM の鏡筒に衝突することで生じた SE であり、SEM コントラストを解釈する上では物理的な意味を持たないノイズとなる。

(注釈 1) 文献によっては SE5 まで分類しているものも存在するが、SE3 以降は試料以外から発生する SE をより詳細に分類したに過ぎず、本質的な試料情報を有する SE が SE1, SE2 のみである点では同じである。

### 2-1-2. 二次電子の特徴

SE (特に SE1) は概ね物質のバンド構造に関わる情報を有する。SE のエネルギー分布は次式で与えられる[7]。

$$\frac{dN}{dE} = k \cdot \frac{(E - E_F - \phi)}{(E - E_F)^4} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

$k$  は材料に依存する定数、 $E_F$  はフェルミ準位、 $\phi$  は仕事関数である。この式から、SE のエネルギー分布は試料の構成元素や材料表面の化学状態に依存することが分かる。この式から、生成される SE のエネルギーは絶縁性試料ほど小さく、金属試料ほど大きな値を取る。

#### (a) SE の生成効率 $\delta$

SE の生成効率  $\delta$  (= 発生した SE 数 ÷ 入射電子数) は入射電子に励起される SE (SE1) と反射電子により励起される SE (SE2) の総和で決定され、以下の式 (Eq. 2-1) で表される[7-9]。

$$\delta = \delta_{\text{SE1}} + \delta_{\text{SE2}} = \delta_{\text{PE}} + \eta \cdot \delta_{\text{BSE}} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

ここで第1項の  $\delta_{\text{PE}}$  は入射電子 (PE) による SE1 生成効率であり、概ね物質のバンド構造に関わる情報をもたらす。第2項の  $\delta_{\text{BSE}}$  は BSE による SE2 生成効率、 $\beta$ ,  $\eta$  はそれぞれ BSE による SE2 生成効率および PE による BSE 生成効率を表し、組成情報や結晶方位情報をも含む。SE は 50eV 以下の小さなエネルギーしか持たず、脱出深さが数 nm 程度しかないことから、入射電子エネルギー (SEM 加速電圧) が小さいほど放出されやすい。以下では SE 生成効率  $\delta$  の加速電圧依存性について説明する。

#### (b) $\delta$ の加速電圧依存性

SEM 加速電圧に依存した SE 生成効率  $\delta$  (および BSE 生成効率  $\eta$ ) はこれまで様々な材料から取得されてきた。これらデータは統一的な理解のために、材料に依らない形式で記述することが試みとしてなされてきた。具体的には SE 生成効率  $\delta$  が最大値  $\delta_m$  となる入射電子エネルギー  $E_{pm}$  を用い、材料によらない形式として次式のように記述される。

$$\left( \frac{\delta}{\delta_m} \right) = 1.11 \cdot \left( \frac{E_p}{E_{pm}} \right)^{-A} \cdot \left[ 1 - \exp \left\{ -2.3 \cdot \left( \frac{E_p}{E_{pm}} \right)^{1+A} \right\} \right] \quad (\text{Eq. 2-3})$$

ここで  $A$  は 0.35 もしくは 0.67 といった値が報告されている。ただし、先にも述べたように SE にはノイズ要因となる SE3 も含まれていることから、純粋な SE 生成効率を定量的に議論することは非常に難しい[10]、というのが現状である。

## § 2-2. SEM コントラストの生成機構

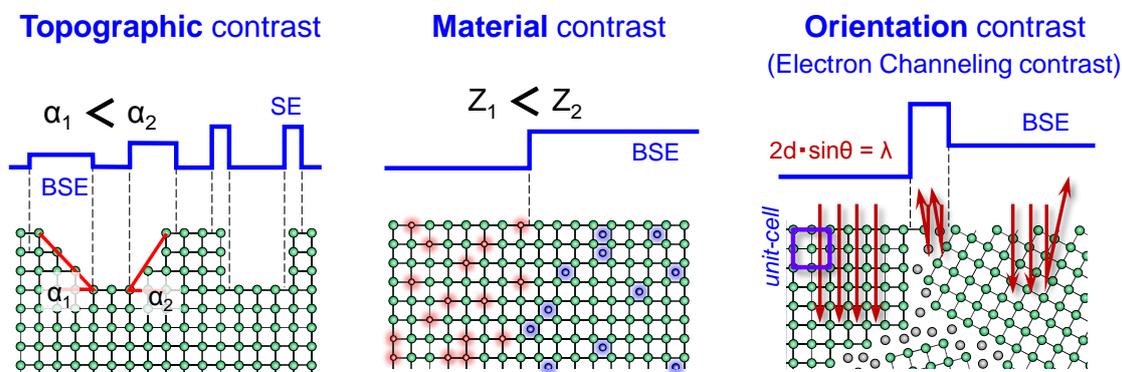


図 2-4. SEM コントラスト像から得られる主要な情報

SEM では主に物質表面の形状や物質（バルク）の構成組成、結晶方位に関わる情報がコントラスト像として得られる。ただし個別の情報のみを分離して得ることは難しく、すべての情報が混在したコントラスト像が得られるのが一般的である。従って SEM コントラスト像を正確に解釈する上では、各種コントラストの生成原理を理解することが重要となる。そこで本節では図 2-4 に示す主要な SEM コントラストの生成機構について概説するとともに、本研究において明らかにすべき事柄について述べる。

### 2-2-1. 形状コントラスト

形状コントラストは主に SE の傾斜効果やエッジ効果により説明される。これは SEM コントラスト像において凹凸構造の斜面部や端部では、表面からの実効的な電子線侵入深さが浅くなるため、平坦な領域と比べて SE が脱出しやすくなり、結果として SE 生成効率が高くなる（画像が明るく見える）ことからつけられた名称である。具体的には、ある深さ  $d$  で発生した  $N_0$  個の SE が平均自由行程  $\lambda$  の距離を等方的に伝播する間に指数関数的に減衰すると仮定した場合、深さ  $d$  から発生する SE 数は、入射電子線と試料表面から伸ばした法線のなす角度  $\alpha$  を用いて以下のように記述できる（図 2-5）。

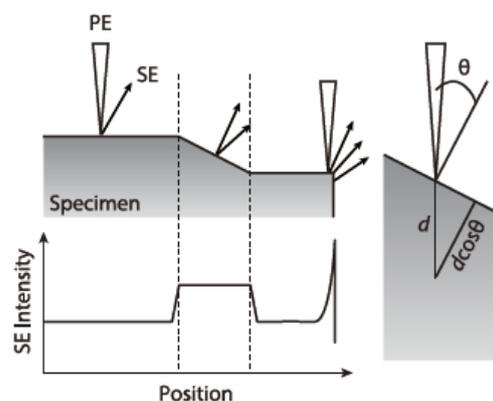


図 2-5. SE の傾斜効果およびエッジ効果（図は[1]より抜粋）

$$N(d) = N_0 \exp\left(-\frac{d \cos \alpha}{\lambda}\right) \quad (\text{Eq. 2-4})$$

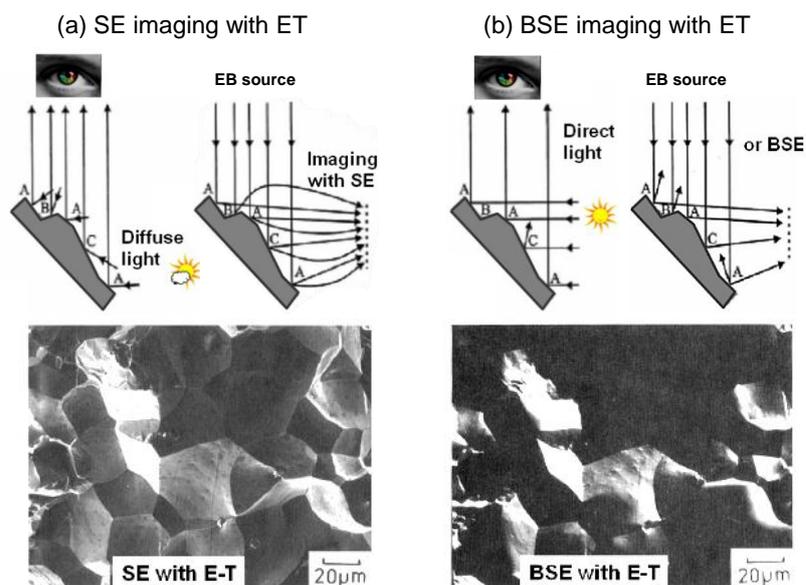


図 2-6. ET 検出器で見られる照明効果の例 (図は[11]を元に作成)

この (Eq. 2-4) を深さ方向に積分したものが検出される SE の総量  $N$  となり、 $1/\cos \alpha$  に比例する。なお実際にはこの効果に加え、検出器による照明効果[1, 11]が重畳したものが観察される。照明効果とは、検出器と試料表面の凹凸構造との幾何学的配置によって、表面で発生する SE の検出効率が変化する現象を指し、とりわけ試料室内に設置される SE 検出器 (Everhart-Thornley: ET 検出器) で顕著となる。この現象は図 2-6 のように検出器を光源、電子線源を人間の目とした場合の凹凸構造の見え方によく例えられる。ET 検出器には通常 SE 検出効率を向上させるために正のバイアス電圧が印加されていることから、障害物の影となる領域の SE もある程度検出され、間接光で照らされた物質を真上から観察したような凹凸を反映した画像が得られる (図 2-6 (a))。一方で ET 検出器に負のバイアス電圧を印加して SE を意図的に排斥した場合、エネルギーの高い BSE のみで画像が得られる。すると、図 2-6 (b) に示すように、SE の場合に比べて障害物の効果をより強く受け、直接光で照らされた物体を真上から観察したような、凹凸がより強調された画像となる。これは BSE が SE に比べて運動エネルギーが大きく、電子の指向性が高いことに由来する。いずれにしても、ET 検出器を用いて表面の凹凸構造を観察する場合には、検出器位置を把握しておかなければ凹凸判定を誤る要因となるため、注意が必要である。

### 2-2-2. 組成コントラスト

組成コントラストは BSE 生成効率  $\eta$  の (平均) 原子番号依存性に起因する (図 2-7) [12-13]。BSE 生成効率  $\eta$  は図 2-7 (b) に示すように入射電子エネルギーに依らず、原子番号  $Z$  の増加に伴って単調に増大する。これは、 $Z$  番号の大きな原子ほど電子線の阻止能 (Stopping power) が高いことから電子の実効的な侵入深さが浅くなり、結果として表面から脱出する BSE 量も増大するためと解釈される (図 2-7 (a))。BSE の生成効率  $\eta$  が増大すると、BSE に由来する SE の生成効率  $\delta_{BSE}$  もつられて増大していくことから (Eq. 2-2)、SE の生成効率  $\delta$  も組成番号依存性を示す。ET 検出器や InLens 型の SE 検出器を用いた場合に組成コントラスト像が観察されるのはこのためである。SE の場合は BSE と異なり、入射電子エネルギーが小さい ( $\sim 5\text{keV}$ ) ほど  $Z$  番号依存性が大きく、大きくなるに従って依存性は小さくなる (図 2-7 (c))。これは入射エネルギーの増大に伴って入射電子の侵入深さが増大し、SE の脱出深さ未満の領域における SE 生成量が飽和したことに起因すると考えられる。なお入射電子エネルギーが  $5\text{keV}$  よりも低い場合、SE の生成効率が  $Z$  に依存しない、異常コントラストを呈することもあるため [1]、解釈には注意を要する。このため、組成コントラストは概ね SEM の鏡筒先端に取り付けられる円環型半導体検出器 (4Q-BSD: 4 Quadrant Back-Scatter Detector) や負のバイアス電圧を印加できるグリッド (エネルギーフィルタ) が付属するシンチレータ検出器により、SE を排した条件下で評価するのが一般的である。

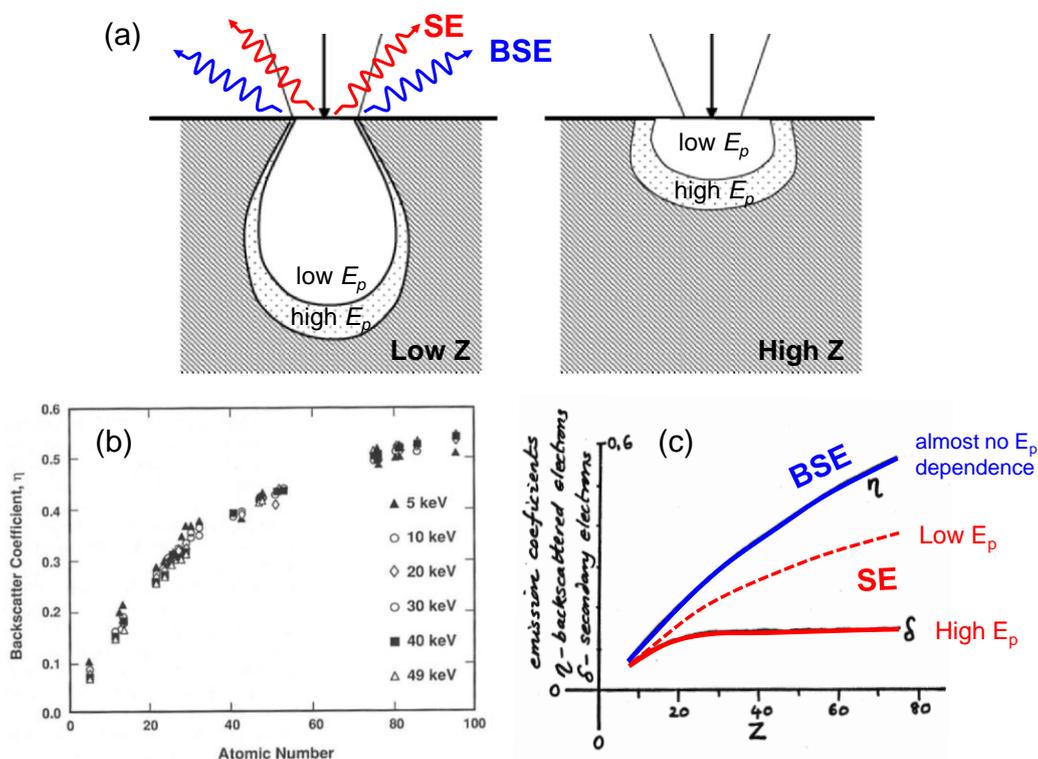


図 2-7. BSE および SE 生成効率の組成番号  $Z$  依存性 (図は [13, 14] を元に作成)

### 2-2-3. 結晶方位コントラスト

#### (a) 概要

結晶方位コントラストは電子線チャネリングコントラスト (Electron Channeling Contrast: ECC) と呼ばれ、結晶性試料内部での入射電子の回折現象に起因するものである。単結晶や多結晶など結晶性試料の観察に際し、特定の回折条件を満たす領域もしくは結晶粒において回折電子の強め合いが起きることで、SEM画像内で当該領域が周辺部に比べて明るく見える現象を指す。以下ではECCの発現に関わる電子線チャネリング効果の原理、および当該効果を応用した結晶性試料の観察技術とその課題について概説する。

#### (b) 電子線チャネリング効果

##### 歴史的背景

電子線チャネリング効果に関わる研究は1967年、CoatesがSEMを用い単結晶GaAs(110)表面を低倍率で観察した際、表面に結晶の実格子(回転対称性)を反映した擬似菊池パターンを見出したことに端を発する[15]。この擬似菊池パターンは当時報告されていた透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)で得られる透過電子の菊池パターンとコントラストが逆転関係にあったことから、当初”Inverse” Channeling Patternと呼ばれていたが[16]、現在では単にElectron Channeling Pattern (ECP)と呼ばれている。以下ではECPの生成原理および用途について概説する。

##### 原理

ECPの生成原理は、試料内におけるBloch波の伝播によって説明される[17]。Bloch波とは入射電子線が試料内で発生させる定在波であり、実格子を反映した周期をもち、定在

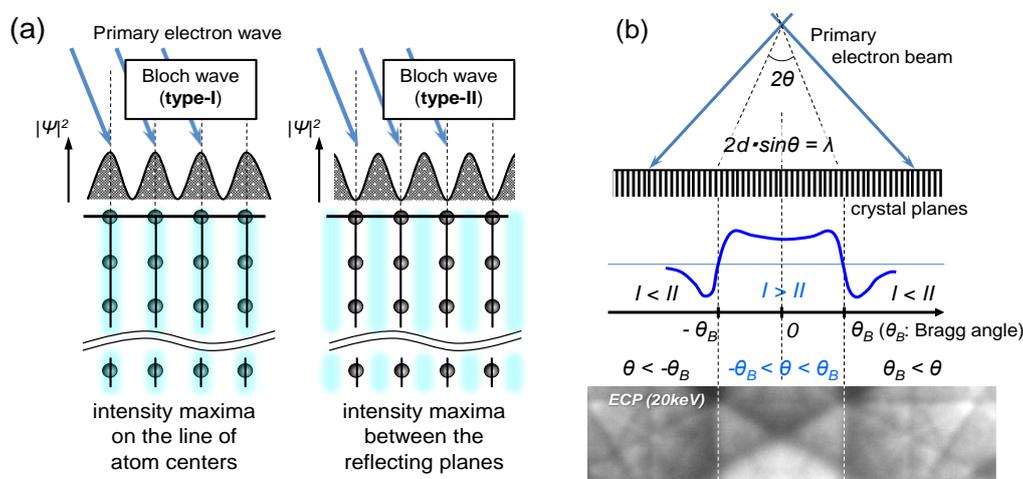


図 2-8. (a) Bloch 波の概念図および (b) ECP の生成原理. 挿入図には具体例として 4H-SiC (0001) 基板から  $E_p = 20\text{keV}$  にて取得した ECP を示す. (図は[17]を元に作成).

波の振幅の2乗が検出される回折強度に相当する。試料内で発生する Bloch 波は図 2-8 (a) に示すように 2 種類に区別され、タイプ I の Bloch 波は原子列の位置に、タイプ II の Bloch 波は原子列の中間にそれぞれ極大を持つ。特にタイプ I の Bloch 波は原子を構成する原子核近傍に立つことから高確率で後方散乱を起こす。このタイプ I、II の Bloch 波の割合は図 2-8 (b) に示すように、格子面に対する電子線の入射角度によって決定される。入射角が Bragg の式 ( $2d \cdot \sin \theta = \lambda$ ) を満たす角度 (Bragg 角  $\theta_B$ ) よりも小さな角度を持つ場合にはタイプ I の割合が高くなり、後方散乱強度が増大した結果として SEM 画像に幅  $2\theta_B$  のバンド (菊池バンド) が現れる。一方で電子線の入射角が  $\theta_B$  よりも大きい場合にはタイプ II の Bloch 波の割合が高くなり、後方散乱強度が低下するために菊池バンドの裾が暗くなる。従って SEM で ECP を取得するためには入射電子線の走査角度を検出したいバンド幅  $2\theta_B$  よりも大きくする必要があるので、低倍率 (観察倍率 100 倍未満) での観察が求められる。一例として図 2-8 (b) の下部に 4H-SiC (0001) 単結晶から  $E_p = 20\text{keV}$  で得られた SEM-ECP 像の一部を示す。ECP 中に示す白い破線上では (11-20) 面が Bragg 条件を満たしており、破線で挟まれた領域が明るくなっている ( $I > II$ ) のに対し、破線のすぐ外側は暗くなっている ( $I < II$ ) ことがわかる。

### 応用用途

こうした電子線チャネリング効果の特徴を活かし、ECP は主に 2 つの用途で用いられる [18]。1 つ目は実格子を反映したパターンの観察に基づく結晶性試料の方位解析である。ECP が発見された当時は特に多結晶粒界等の方位解析に注目が集まり、ECP 法を用いた方位解析の試みがなされてきた。しかし ECP 法では電子線走査角度の制約から、低倍率での観察が必要であり、空間分解能が 1mm 程度とよくなかった。そこで試料表面の 1 点でビームを収束・走査 (rocking) させることで局所領域 ( $\phi 5\sim 10\mu\text{m}$ ) から ECP を取得する SACP (Selective Area Channeling Pattern) 法が新たに考案され [19]、多結晶試料の粒界方位解析が盛んに行われた。しかし、この技術も 1990 年代後半に ECP 法や SACP 法に比べより高速かつ高精度、高空間分解能での結晶方位解析を可能とする EBSD 法が開発されたことで、表舞台に現れなくなった。電子線後方散乱回折 (Electron Back-Scatter Diffraction: EBSD) 法は図 2-9 (a) の下図に示すように、入射電子線に対して試料表面を大きく (概ね  $70^\circ$ ) 傾斜させ、ECP で得られるよりも広角の実格子情報が得られる点が特徴である [20]。EBSD 法を用いた方位解析は特に Orientation Imaging Mapping (OIM) と呼ばれ、現在では鉄鋼分野等で組成解析が可能な EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 法と組み合わせた結晶構造解析が行われている [21] (EBSD 法の詳細は第 4 章で述べる)。

2 つ目の用途は、高倍率で結晶方位コントラスト像を取得する手法である、電子線チャネリングコントラスト撮像 (Electron Channeling Contrast Imaging: ECCI) 法である。ECCI 法では異なる結晶方位をもつ結晶粒や結晶欠陥・転位など、回折を起こす結晶面の揺らぎやズレが明暗コントラストとして得られることから、鉄鋼材料などの結晶粒や転位網の観

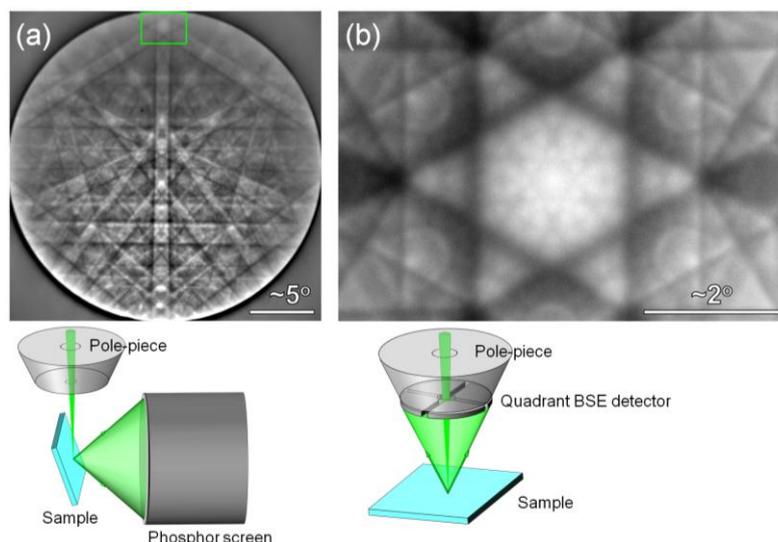


図 2-9. 4H-SiC (0001)基板表面から得られる (a) EBSD パターンおよび (b) ECP ( $E_p = 15\text{keV}$ ) の例. ECP 法では (a) の枠で囲われた領域のみの角度 (実格子) 情報が得られる.

察に広く用いられている[22-24]。また単結晶試料においても貫通転位の観察に用いられている。この際、SEMの光軸中心をECPのバンド端(Bragg条件)に合わせ、特定の回折条件下でのチャネリングコントラスト像を得ることで、TEMの暗視野像に相当する画像が得られる。このECCI観察法は近年、Accurate-ECCI(aECCI)[24]やECCI under controlled diffraction condition(cECCI)[25]など、従来のECCI法とは区別して議論されるようになってきている。Crimpらは鉄鋼材料の観察においてa-ECCI法を用いた場合、TEMでの転位のバーガースペクトルの解析に用いられる $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析も可能であることを報告している[24]。単結晶試料についてはPicardやCowanらがSiCやGaN試料中の貫通転位の観察例を報告している[25-28]。またTwiggらは入射条件とコントラスト像を対応付けることで、貫通螺旋転位や貫通刃状転位、混合転位が判別可能であると報告しているが[26]、表面緩和の影響を考慮する必要があり[27]、像解釈には未だ時間を要すると考えられる。

ECCI法は結晶方位や転位・欠陥などのバルク情報の抽出を目的とすることが多いことから、通常10keV以上の入射電子エネルギーが用いられる。そのため低 $E_p$ 領域におけるECCI観察例については報告例が乏しい[31]<sup>(注釈2)</sup>。これは低 $E_p$ 化に伴いECPのバンド幅 $2\theta_B$ が増大し、SEMで走査可能な範囲を超えるために回折条件を指定することが困難であることが一因として挙げられる。またSEM光学系の特徴上、数keV未満の低 $E_p$ 領域においては画像の歪みがひどく、ECPを得ることが困難となることや、測定に用いる半導体検出器の低エネルギー電子の検出効率が悪いことなども要因として挙げられる。一例として、図2-10に4H-SiC(0001)表面から得られた $E_p = 20\text{keV}$ と $E_p = 1\text{keV}$ におけるECPを示す。 $E_p = 20\text{keV}$ においては高次のバンドまで含めた明瞭なパターンが確認できるのに対し、 $E_p = 1\text{keV}$ におけるECPは歪みがひどく、方位を決定することが困難であることが分かる。

(注釈2) 本文献ではFerralisらが、4H-SiC(0001)表面ステップ構造を観察する目的で $E_p = 1\text{keV}$ の条件下でのECCI法を行っているが、ステップに起因する凹凸構造が観察されているだけで、ECCI測定を行う優位性が発揮されているとは言い難い。

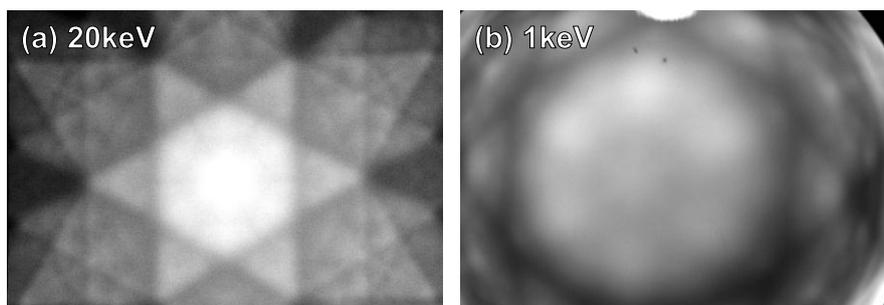


図 2-10. 4H-SiC (0001)基板から得られる ECCP の加速電圧依存性 (a) 20keV, (b) 1keV

### (c) 加速電圧効果および像解釈

入射電子エネルギー  $E_p$  は試料内への電子侵入深さを決定するパラメータであり、 $E_p$  を低下させるほど表面情報が、増大させるほどバルク情報が支配的になる。従って ECCI によって得られる情報は  $E_p$  に強く依存する。以下では 1keV から 30keV に渡る広範な  $E_p$  での ECCI 報告例について取り上げる。

#### $E_p > 5\text{keV}$ : Conventional ECCI (c-ECCI)

Kamaladasa らはサファイア基板上に成長させた GaN (0001) 基板を対象に、 $g = 11\text{-}20$  の条件下で発現する ECC の加速電圧依存性について報告している [32]。図 2-11 に示すように、加速電圧が 5kV, 10kV の場合においてはステップテラス構造並びに表面に付着した不純物（線状に並んだ白い斑点）がはっきりと観察されるのに対し、20kV ではそれらの特徴が薄れ、転位に起因するコントラストが強調されていることが分かる。文献中で Kamaladasa らは、ECCI 測定における  $E_p$  の重要性について強調しており、転位観察においてはバルク情報を増やすために高加速条件での観察が重要であると述べている。しかしながら、ECCI 像の有する具体的な情報深さについては分かっておらず、観察に用いる回折条件の影響も含めて検証すべき課題である、と述べている。

ECCI 測定に際しては、主に図 2-12 (a), (b) に示すような 2 つの全く異なる幾何学配置が用いられており、その配置の選択により、得られる情報深さに大きな差が生じることが報告されている。一つは EBSD 法のように試料を大きく傾斜させ、前方散乱した電子を試料前方に設置した半導体検出器 (Fore-Scatter Detector: FSD) で検出することで ECC 像を得る「前方散乱配置」、他方は試料をほぼ傾斜させず、後方散乱した電子を鏡筒に設置した半導体検出器 (Backscatter detector: BSD) で検出して ECC 像を得る「後方散乱配置」である (図 2-11 も後方散乱配置 [32])。前方散乱配置では後方散乱配置に比べ、情報深さは浅いものの、高い S/N 比の画像が得られ、結果として転位の視認性が向上する結果が得られる。Picard らは前方散乱配置を用いることで、20kV という高い加速電圧を用いているにもかかわらず、4H-SiC (0001) 表面に現れる厚み 0.5nm に相当する積層方位情報をコントラ

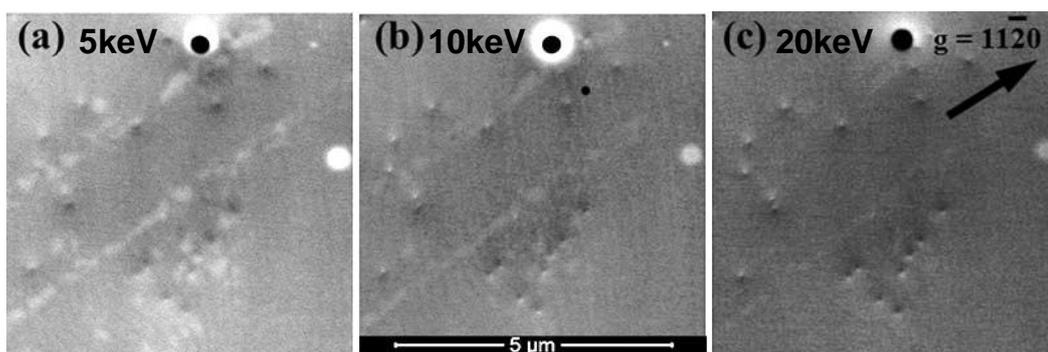


図 2-11. GaN (0001) 表面から得られる ECCI の加速電圧依存性 ([32]より抜粋)

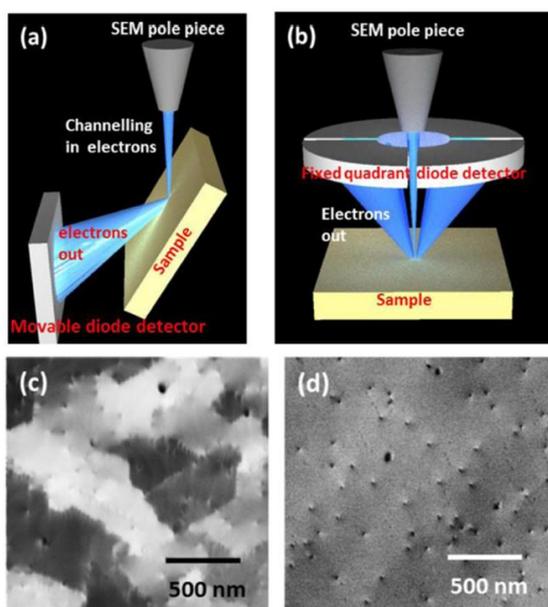


図 2-12. GaN でキャップされた GaN / AlGaN 試料から得られた ECCI 像 (同点観察ではない) (a, c) 前方散乱配置, (b, d) 後方散乱配置 ([33]より抜粋)

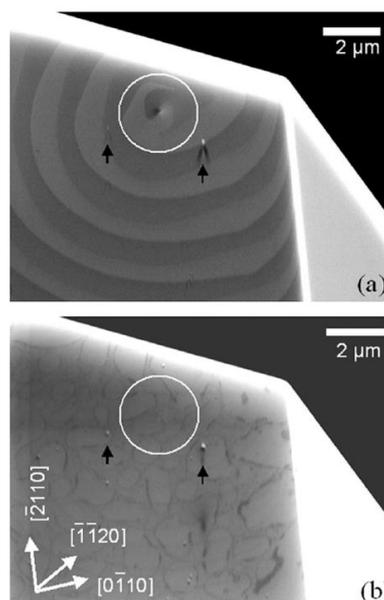


図 2-13. 前方散乱配置で取得した 4H-SiC (0001) 表面の (a) ECC 像, (b) SE 像 ([34]より抜粋)

スト像として得ることに成功している。また同時に、貫通螺旋転位の近傍にも、バーガースベクトルに由来するコントラストが確認されている。Picard らは最表面情報が抽出できている点に関し、試料傾斜角度が大きいため電子線の実効的な侵入深さが浅くなったためであるとしているが、転位のコントラスト可視化と両立している点には何も触れておらず、情報深さと得られる ECC 像の統一的な解釈が求められる。

### $E_p \leq 1\text{keV}$ : Low Energy ECCI (LE-ECCI)

著者の所属するグループでは 4H-SiC (0001) 表面を対象に、入射電子エネルギーを 1keV 以下まで低下させ、電子の侵入深さを浅くすることで、最表面層の厚み 0.5nm の積層方位情報が抽出可能であることを報告している[35-36]。4H-SiC の結晶構造は Si-C 分子が積層

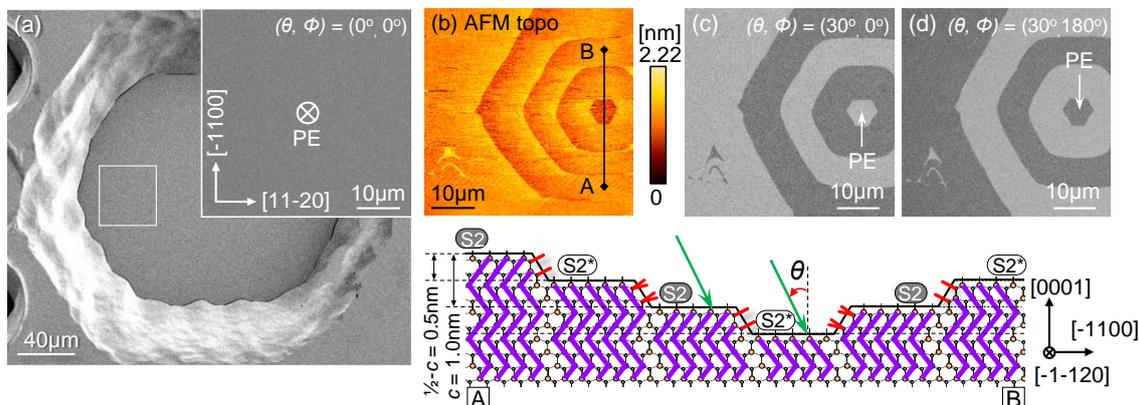


図 2-14. 4H-SiC (0001)基板表面から  $E_p = 1.0\text{keV}$  で得られる ECC 像 (ET 検出器像)

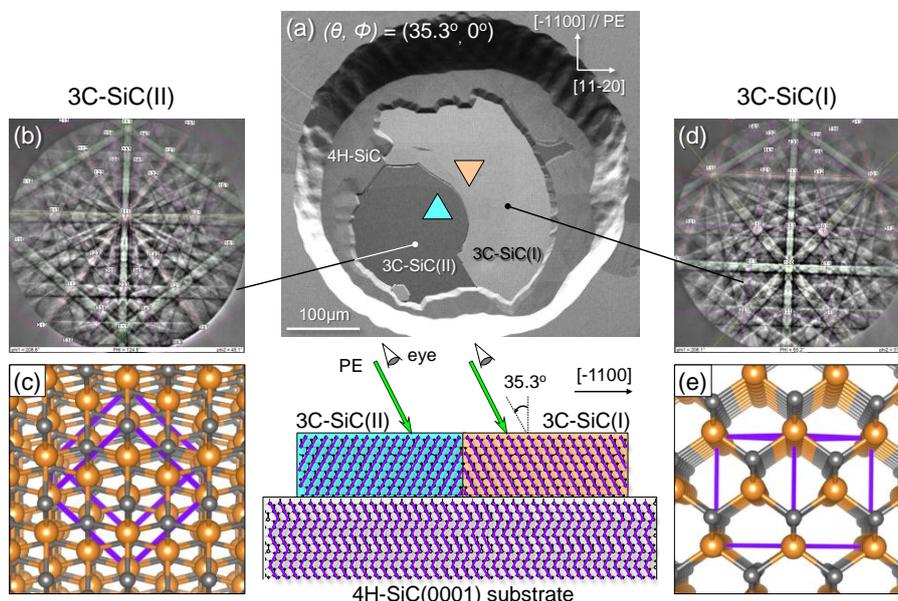


図 2-15. 3C-SiC (111) / 4H-SiC (0001) 表面から得られる(a) LE-ECC 像および (b), (d) 3C-SiC の双晶領域から得られた EBSD と, (c), (e) 対応する原子配列構造

半周期 (SiC 2 分子層, 0.5nm) ごとに折り返す特徴を有しており (第3章)、図 2-14 に示す模式図のように、高さ 0.5nm のステップが表面に現れた場合、ステップで区切られた 2 つのテラス直下の積層方向は逆転する。この表面直下の積層方位の違いは、図 2-14 (a) のように表面の垂線に対して平行に電子線を入射した場合には検出されないのに対し、最表面積層方向が入射電子線に平行に近づくよう試料を傾斜した場合、図 2-14 (c) のように明瞭な明暗コントラストを生じる。また、図 2-15 (a) に示すように、4H-SiC よりも積層周期の長い 3C-SiC (111) の双晶を LE-ECCI 法にて観察した結果、4H-SiC (0001) 表面よりも高い LE-ECC 強度が得られている。更に、EBSD パターンから類推される積層配向構造と入射電子の幾何学的配置を比較した結果、積層配向に対し、電子線を平行に入射した場

合に、高いBSE生成効率が得られる（SEM像が明るくなる）ことが明らかとなっている。これより、4H-SiC表面においても、表面下の積層配向構造に対し電子線が平行入射した場合に、BSE生成効率が增大するものと考察されているが、このモデルの妥当性を検討する上では理論的アプローチが必須となる。

cECCI法に対する本技術の優位性として、ECC像の取得に必要な試料傾斜角度が小さい（ $\theta \sim 30^\circ$ ）ことが挙げられる。cECCI法では試料傾斜が大きい（ $70^\circ$ ）ため、試料とSEM鏡筒の幾何学的配置の制約上、試料サイズは $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 程度に制約されるのに対し、LE-ECCI法では最大 $\phi 4$ インチまでの試料の観察が可能となる。その他、この観察手法の特筆すべき点として、使用する検出器として、cECCIに用いられるBSE検出器ではなく、試料室に付属するET検出器を用いる点が挙げられる。ET検出器では正のバイアスが印加されていることから、BSEに加えてSEや低エネルギーBSEの収率が高くなり、BSE検出器に比べS/N比の高い像が得られる。しかし同時に、コントラスト像の解釈にはSEや低エネルギーBSEの影響を考慮する必要があり、従来のBloch波モデルと、純粹に比較することは困難である。そもそも、入射電子エネルギーが $1 \text{ keV}$ 以下の場合のECCIの事例については報告されていない上、ET検出器を用いたECCIの報告例もない。従ってET検出器で得られる $E_p \leq 1 \text{ keV}$ におけるLE-ECC生成機構については、実験的・理論的側面からより詳細に検証する必要がある。

### §2-3. 第2章まとめ

本章ではSEM像を形成する電子の特徴やSEMコントラストの生成機構について概説した。特に本研究の主題となる電子線チャネリングコントラスト撮像（ECCI）法について、歴史的背景から最新の報告例まで紹介するとともに、本研究の対象である低エネルギー領域でのECCI（LE-ECCI）の可能性および検討課題について列挙した。

## 第2章 参考文献

- [1] 熊谷和博, *産総研計量標準報告* **9**, (2) 293-309 (2015).
- [2] 越川孝範, 大阪大学 博士論文 (1973).
- [3] Carl-Zeiss Microscopy GmbH, *Manual for the SUPRA (VP) and ULTRA Scanning Electron Microscopes*, p-14 (2005).
- [4] W. Zhou, Z. L. Wang (Eds), *Scanning Electron Microscopy for Nanotechnology, Technique and Applications*, Springer (2006).
- [5] S. Tanuma, 独立行政法人 物質・材料研究機構 “*Database for inelastic mean free path in solids*” (2012), <http://www.nims.go.jp/research/organization/akt-database.html>+
- [6] J. Cazaux, *J. Microsc.* **214** (3) pp. 341-347 (2003).
- [7] H. Seiler, *J. Appl. Phys.* **54**, R1 (1983).
- [8] D. C. Joy, *J. Microsc.* **147** (1987) pp. 51-64.
- [9] Yinghong Lin and David C. Joy, *Surf. Interface Anal.* **37**, 895–900 (2005).
- [10] 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会 (編), “マイクロビームアナリシス” (1985), 朝倉書店, 3.1.2, *走査電子顕微鏡*, 永谷 隆 (著).
- [11] C. Ducati, Natural Sciences Tripos part III, *Materials Science, T2: Electron Microscopy* at Cambridge University (2012).
- [12] L. Reimer, C. Tollkamp, *Scanning*, **3**, 35-39 (1980).
- [13] H. Niedrig, *J. Appl. Phys.* **53**, R15 (1981).
- [14] David Muller, *Scanning Electron Microscopy* (2008) [http://www.ccmr.cornell.edu/igert/modular/docs/3\\_Scanning\\_Electron\\_Microscopy.pdf](http://www.ccmr.cornell.edu/igert/modular/docs/3_Scanning_Electron_Microscopy.pdf).
- [15] D. G. Coates, *Phil. Mag.* **16**, 1179 (1967).
- [16] G. R. Booker, A. M. B. Shaw, M. J. Whelan, P. B. Hirsch, *Phil. Mag.* **16**, 1185 (1967).
- [17] D. C. Joy, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) R81, and references therein.
- [18] 杉山正章, 重里元一, *顕微鏡* **48** (2013) 216-220 and references therein.
- [19] C.G. Van Essen, E.M. Schulson, *J. Mater. Sci.* **4**, 336–339 (1969).
- [20] Angus J. Wilkinson, Peter B. Hirsch, *Micron* **28**, 279-308 (1997).
- [21] A.A. Salemb, M.G. Glavicic, S.L. Semiatina, *Mater. Sci. Eng. A* **494**, 350-359 (2008).
- [22] J. Ahmed, A. J. Wilkinson & S. G. Roberts, *J. Microsc.* **195**, (3) pp. 193-207 (1998).
- [23] I. Gutierrez-Urrutia, S. Zaeferrer and D. Raabe, *Scr. Mater.* **61**, 737-740 (2009).
- [24] H. Mansour, J. Guyon M.A. Crimp, N. Gey, B. Beausir, N. Maloufi, *Scr. Mater.* **84-85**, 11-14 (2014).
- [25] J. I. Zhang, S. Zaeferrer, D. Raabe, *Mater. Sci. Eng. A* **636**, 231-242 (2015).

- [26] M.E. Twigg, Y.N. Picard, J.D. Caldwell, C.R. Eddy Jr., M.A. Mastro, R.T. Holm, P.G. Neudeck, A.J. Trunek, and J.A. Powell, *J. Elec. Mater.* **39** (6) 743-746 (2010).
- [27] Y.N. Picard, K. X. Liu, R. E. Stahlbush, and M. E. Twigg, *Journal of Electronic Materials* **37** (2008) 655-661.
- [28] Y. N. Picard, M. E. Twigg, J. D. Caldwell, C. R. Eddy Jr, P. G. Neudeck, A. T, Trunek, J. A. Powell, *Journal of Electronic Materials* **37** (2008) 691-698.
- [29] Y. N. Picard, M. E. Twigg, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 124906.
- [30] Y. N. Picard, M. Liu, J. Lammatao, R. Kamaladasa, M. DeGraef, *Ultramicrosc.* **146**, 71-78 (2014).
- [31] Nicola Ferralis, Jason Kawasaki, Roya Maboudian, and Carlo Carraro, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 191916.
- [32] R. J. Kamaladasa, F. Liu, L. M. Porter, R. F. Davis, D. D. Koleske, G. Mulholland, K. A. Jones, Y. N. Picard, *J. Microsc.* **244**, Pt 3 (2011) pp. 311–319.
- [33] G. Naresh-Kumar, D. Thomson, M. Nouf-Allehiani, J. Bruckbauer, P. R. Edwards, B. Hourahine, *Materials Science in Semiconductor Processing* **55** (2016) 19–25.
- [34] Y. N. Picard, M. E. Twigg, J. D. Caldwell, C. R. Eddy, P. G. Neudeck, A. J. Trunek, J. A. Powell, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 234101.
- [35] K. Ashida, T. Kajino, Y. Kutsuma, N. Ohtani, T. Kaneko, *Mater. Sci. Forum* vol. **778-780**, p507 (2014).
- [36] K. Ashida, T. Kajino, Y. Kutsuma, N. Ohtani, T. Kaneko, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **33** (2015) 04E104.

## 第3章 炭化ケイ素 (SiC)

### § 3-1. SiC 完全結晶表面の特徴

SiC には量論的組成を有する 200 種以上もの結晶多形が存在するが[1]、これら結晶多形は全て Si-C 分子層の積層順序により決定される[2]。この特性 (polytypism) は前章で述べた SEM LE-ECCI 法を用いた最表面層の構造解析を実施する上で、組成に関わるパラメータ (平均原子番号) を固定したまま結晶構造のみをパラメータとした LE-ECC 強度の定量評価を実施する上で理想的な結晶構造を我々に与えてくれる。本節では、各種 SiC 多形の結晶構造および結晶表面を終端する Si-C 分子層の積層構造について概説する。

#### 3-1-1. SiC の結晶構造

SiC 多形のうち最も単純な SiC 結晶構造は Zinc-blende 構造と Wurtzite 構造の 2 種類に分類される。Zinc-blende 構造において Si-C 分子層は全て同一の方向へと直線的に積層する立方晶 (Cubic) の対称性を有するのに対し、Wurtzite 構造において Si-C 分子層は、積層方向に対し、隣り合う層同士が互いに  $60^\circ$  回転した関係を維持したまま積層する六方晶 (Hexagonal) の対称性を有する[2]。SiC の結晶多形は、構造の対称性を示す英語の頭文字とユニットセルを構成する Si-C 分子層の層数を用いて区別される (Ramsdell の表記法 [3])。この表記法に従えば、前述の Zinc-blende 構造と Wurtzite 構造を有する SiC 多形はそれぞれ 3C 多形、2H 多形と分類される。他の多形の結晶構造については Zinc-blende 構造と Wurtzite 構造との組み合わせで構成される。従って SiC の結晶多形の多くは六方晶もしくは菱面体晶 (Rhombohedral) となる (15R や 21R など) [4]。図 3-1 に代表的な SiC 多形の結晶構造およびそれらの積層周期を示す。4H-SiC 多形を例にとると、2H-SiC を構成する Hexagonal 層の間に Cubic 層が 1 層ずつ挿入された結果、2H-SiC に比べて積層周期がおよそ 2 倍となっている。6H, 8H 多形については Hexagonal 層間に挿入される Cubic 層がそれぞれ 2 層、3 層と増加することから、結果として 2H-SiC に対して積層周期はそれぞれ 3 倍、4 倍となる。いずれの場合においても、六方晶 SiC は積層周期のちょうど半周期の位置で積層が  $60^\circ$  回転する構造を有する。上述の構造的特徴により、六方晶 SiC は結晶全体で見れば 2H-SiC と同じ六回の回転対称性を示すが、半周期分のみに注目すると、3C-SiC (111) と同じ三回の回転対称性を示す。

SiC 結晶多形に含まれる Hexagonal 層の割合 (Hexagonal 層の層数 ÷ 単位格子を構成する Si-C 分子層の層数) は Hexagonality と呼ばれ、各多形の物性 (特にバンドギャップ) を比較する上での指標となる[5]。バンドギャップは Hexagonality = 0% の 3C 多形で 2.3eV、50% の 4H 多形で 3.2eV の値を有し、Hexagonality に対してほぼ線形に増大する。Hexagonality 100% の 2H 多形については前述の傾向から外れ、4H 多形と同程度の

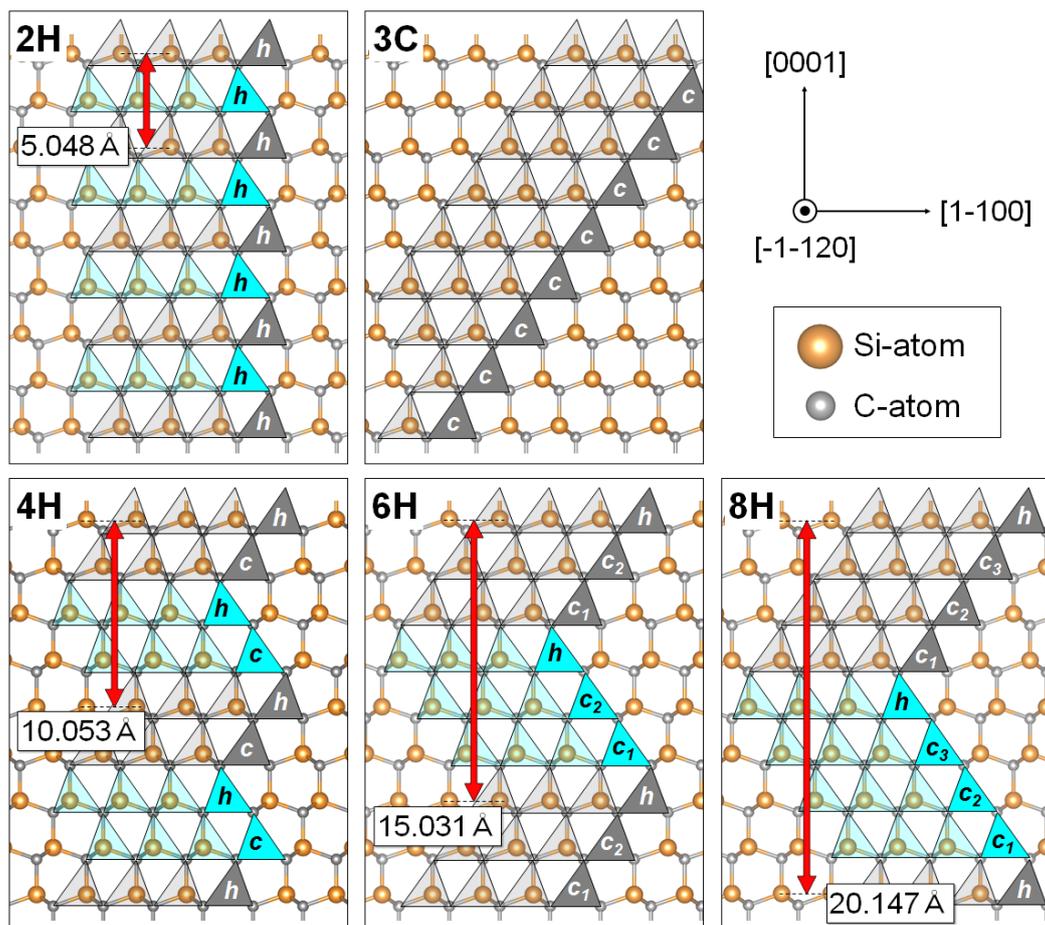


図 3-1. 代表的な SiC 多形の結晶構造. すべて[-1-120]方向から見た図. Si 原子を中心とした正四面体の色は積層方向の違いを表し、記号は積層構造 (*c*: cubic, *h*: hexagonal) を表す.

3.3eV[6]のバンドギャップを有する。Hexagonality は SiC の酸化速度とも相関があり、値の高いものほど高い酸化速度を示すことが報告されている[7]こうした SiC の構造多様性は多形間の生成エネルギー差が小さい（およそ 0.004eV/atom）ことに由来すると考えられている[8]。この特性は前章で述べた SEM LE-ECCI 法を用いた最表面層の構造解析を実施する上で、組成に関わるパラメータ（平均原子番号）を固定したまま結晶構造のみをパラメータとした方位コントラストの定量評価を実施する上で理想的な結晶構造を与える。しかし同時に、この積層構造の多様性は SiC を半導体産業に応用する上では単一多形のみを選択的にかつ安定的に取り出すことが困難であることをも意味する[9]。実際、SiC の結晶成長は 60 年近い歴史があるにもかかわらず、成長中の積層欠陥の混入や結晶多形の変化（異種多形の混入）を抑制する技術については最適化がなされたとは言い難く、今なお原理の探求やプロセス改善が進められている。

産業応用上の観点からは、高耐圧パワーデバイス応用に向けてバンドギャップが大きく、かつ安定的に生産が可能な 4H 多形が最も多く用いられている[1,12,13] (2H 多形は熱的に

不安定で析出しにくい[2])。4H 多形の他には 6H 多形や 3C 多形、15R 多形なども比較的析出しやすい。6H-SiC は窒化物 (GaN や AlN) のヘテロエピタキシャル成長用基板として用いられる[14-16]。3C 多形は 4H 多形に比べてバンドギャップでは劣るものの、飽和ドリフト速度が 4H 多形と比べて大きいことから (3C:  $2.7 \times 10^7$  cm/s, 4H:  $1.9 \times 10^7$  cm/s [17]) 中耐圧パワーデバイスへの応用が期待されている[18]。15R 多形は昇華法や溶液成長法による単結晶成長工程で導入される、望ましくないインクルージョンとして扱われている。

### SEM 標準試料としての優位性

六方晶 SiC を SEM 標準試料として用いることは、最表面層の情報と、深さ情報とが同時に得られるという点で他の試料に比べて優位性がある。従来、あらゆる評価装置の校正には完全結晶と位置づけられる Si が用いられてきた。Si は先に述べた 3C-SiC と同一の結晶構造を有することから、表面から試料内部に至るまで、同一の積層情報を有する。従って、実験的に得られる情報が試料のどの深さから検出されたものか判別することができなかった。一方で SiC の場合、Hexagonal サイトで終端された原子レベルで平坦な表面を露出させることができれば、結晶構造に含まれる積層の折り返し構造が表面から半周期の深さに位置することとなり (図 3-1 参照)、電子線の深さ情報を検出するためのマーカー層として機能させることができる。このマーカー層の深さは結晶多形の選択により SiC 一分子層 (約 0.25nm) 単位で制御可能であり、4H, 6H, 8H を用いた場合の理想的なマーカー層深さはそれぞれ 0.5nm, 0.75nm, 1.0nm となる。これらの多形から得られる結晶方位情報を、折り返し構造 (すなわちマーカー層) の無い 3C 多形と比較することにより、どの程度の深さ情報が SEM コントラストに寄与するのかを明らかにすることができる (図 3-2)。

ただし上述の機能を発現させる上では、SiC 表面が図 3-2 に示すような Hexagonal 構造で終端されている必要がある。実際の表面に現れる終端積層構造の安定性は、結晶表面のステップテラス構造の形成プロセスに依存する。従って所望の表面終端構造を得る上では、SiC 表面におけるステップテラス構造の精密制御が求められる。次項では、報告されている SiC 表面ステップテラス構造の形成を支配するステップカイネティクスと、実験的に検証さ

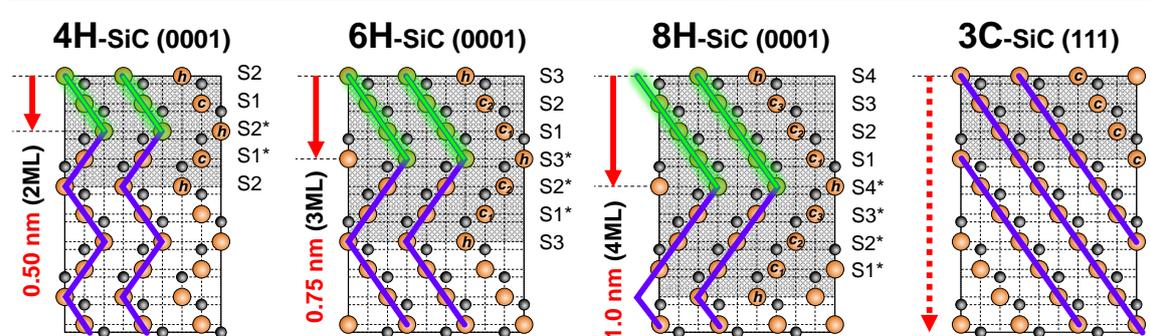


図 3-2. 本研究で用いる SiC 結晶多形がとりうる表面終端構造. すべて[11-20]方向から見た図であり、図中の網掛け部はユニットセルの厚みに対応する。

れている SiC 結晶多形の表面終端構造について概説する。

### 3-1-2. SiC 表面ステップテラス構造

#### ステップテラス構造形成モデル

SiC 結晶表面には結晶成長や熱エッチング等のプロセスを通して、原子レベルで平坦なテラスと数分子層高さのステップからなる、ステップテラス構造が形成される。このステップテラス構造は SiC 基板を処理するプロセスの温度や圧力、対峙する雰囲気ガス種に対して敏感に反応し、その形態を変える。より具体的には、プロセス環境において表面の自由エネルギーを最小化しようとする熱力学的な駆動力（ダイナミクス）[19,20]と、表面で最も吸着・脱離しやすいサイトから優先的に反応が進行する動力学的な駆動力（カイネティクス）[21-23]との競合によって表面形成過程は解釈される。特にステップで発現するカイネティクスはステップカイネティクスと呼ばれ、表面に吸着した付着原子の、ステップの上端と下端における取り込み効率差を反映した Schwoebel 効果[24]を用いて解釈される。SiC の場合にはそれに加え、ステップの端部に露出した、結晶自身と結合をもたない未結合手（ダングリングボンド）の数の差もカイネティクスを発現させる大きな要因となる[21-23]。一例として図 3-2 に、単分子層高さのステップを有する 4H-SiC (0001) 表面ステップテラス構造の鳥瞰模式図を示す。図 3-2 (a) に示すように、 $\langle 1-100 \rangle$  方向と  $\langle 11-20 \rangle$  方向のステップでは、ステップ端部に現れる C 原子のダングリングボンドの配置が異なる。中でも図 3-2 (b) に示す  $\langle 1-100 \rangle$  方向のステップ端部は、2 分子層ごとに C 原子のダングリングボンド数が 2 本、1 本、2 本、…と入れ替わる特徴を有する。一方で図 3-2 (c) に示す  $\langle 11-20 \rangle$  方向のステップ端部では、C 原子のダングリングボンド数は常に同一の値を有する。これらダングリングボンド数の差は結晶成長や熱エッチング工程において速度差を生む要因となり、SiC 表面ステップテラス構造の形成機構を議論する上でよく用いられる。

#### 表面終端構造

六方晶 SiC の (0001) 面は、複数の異なる表面終端構造をとりうる。この表面終端構造の違いは、最表面から積層の折り返し位置までの深さと、積層の向きとで区別され、4H-SiC (0001) の場合には図 3-2 (b), (c) に示すように、S1, S2, S1\*, S2\* の 4 種類の表面終端構造を有する[2]。記号に付属する数字は、表面から積層の折り返し位置までの深さを分子層単位で表したものであり、「\*」は積層方向の違いを表す。6H, 8H の場合についても同様に、それぞれ 6 種類、8 種類の表面終端構造を有する。ただし、3C-SiC (111) 面については、積層の折り返し構造を持たないことから、終端位置に依らず、すべて同一の表面終端構造を示す。実際の SiC 表面終端構造は低速電子線回折 (Low Energy Electron Diffraction: LEED) 法や走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) を用いた実験的な検討がなされてきたが[2,25,26]、4H-, 6H-SiC という限られた結晶多形での報告例し

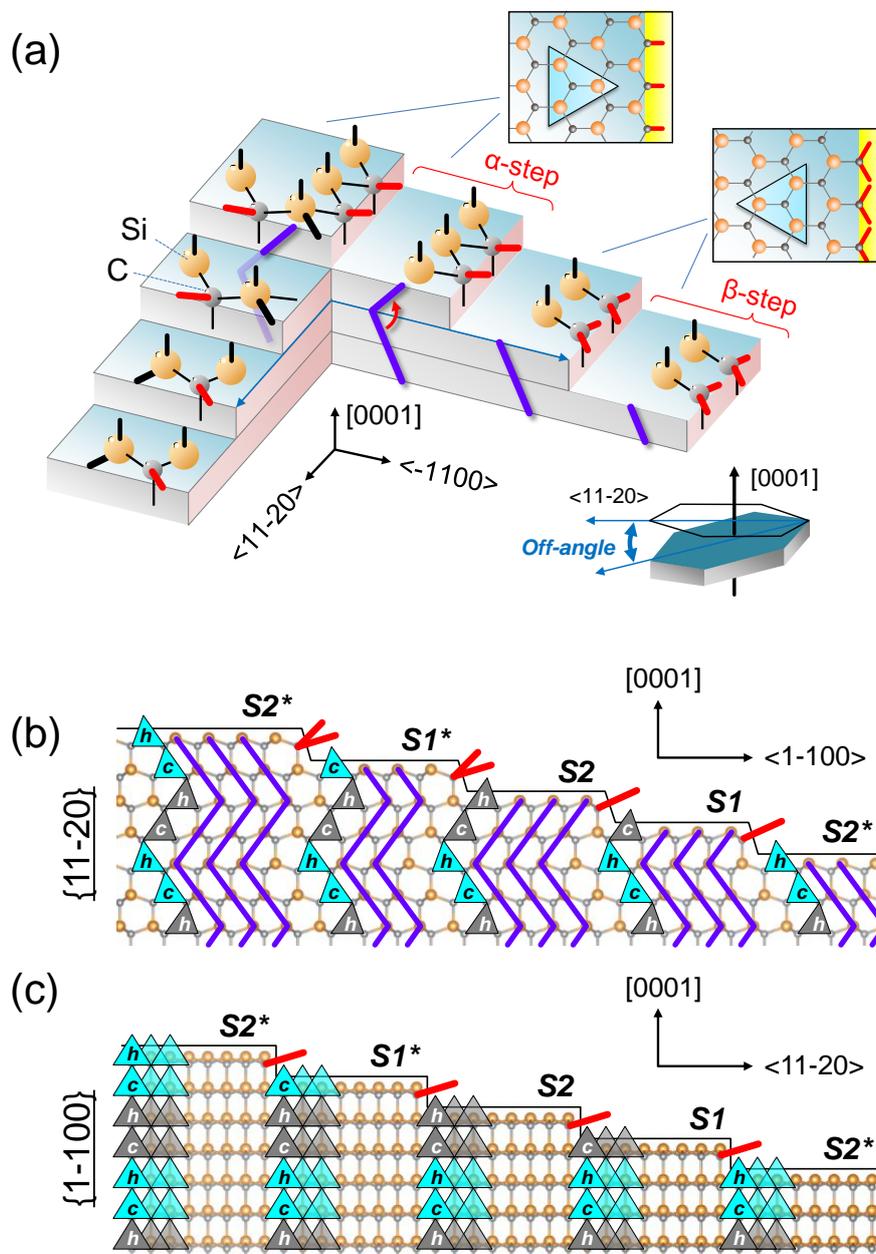


図 3-2. (a) 4H-SiC (0001) 表面に形成するステップテラス構造の鳥瞰模式図. (b) (1-100) 面からみた積層構造模式図. (c) (11-20) 面から見た積層構造模式図. Si-C 分子層の積層方向を正四面体と紫の実線で、ステップ端 C 原子のダングリングボンド配置を赤線で模式的に示した.

がなく、本研究で用いる 8H-SiC {0001} 表面における知見は無い。そこで以下では LEED を用いた SiC 表面終端構造の報告例について取り上げ、統一的な表面終端構造形成機構について現状をまとめるとともに、最表面の表面終端構造を制御する上での指針を提示する。

表 3-1 に 4H-/6H-SiC {0001} について、報告されている表面終端構造を示した。4H-SiC (0001) 表面では、基本的に積層半周期高さ (約 0.5nm) のステップが観察され、最表面は

表 3-1. 4H/6H-SiC {0001} 表面の終端構造

Sample	Charac. method	Surface termination	Ref.
on-axis 4H-SiC (0001) with $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ SR (SR: Surface Reconstruction)	LEED	S2/S2* S3/S3* as polytype inclusions	[27,28]
on-axis 4H-SiC {0001}	Theory (surface energy minimization)	S2 / S2* (Growth & Etching)	[21]
on-axis 6H-SiC (0001) with $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ SR	LEED	S2/S2* or S3/S3* (S3/S3* is preferred)	[27]
3.5° off-axis 6H-SiC (0001) with $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ SR	LEED	S3 / S3*	[31]
on-axis 6H-SiC {0001}	Theory (surface energy minimization)	S3/S3* (Growth) S2/S2* (Etching)	[21] [22]

S2 および S2\*構造で終端されることが報告されている[27]。ただし一部の広大な ( $\sim 1\ \mu\text{m}$ ) テラスでは、熱分解した Si, C 原子の表面拡散により再成長した SiC により、S3 もしくは S3\*で終端された領域も確認されている。これについて Starke らは、表面が  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  で覆われた表面においては、S3/S3\*構造を形成することで表面エネルギーが低下し、安定化すると述べている[28-29]。

6H-SiC {0001} 表面では、成長とエッチングで異なる表面終端構造をとることが Kimoto ら、Nakajima らによって理論的に予測されている[21,22]。具体的には、S1, S2, S3 構造で終端されたテラス上に、新たに SiC を 1 分子層付着させる場合 (成長) と、1 分子層除去する場合 (エッチング) に生じるエネルギー利得を計算することで[30]、成長時には S3/S3\* 構造が、エッチング時には S2/S2\*が安定化するという示唆が得られている。ただし、この理論モデルにはステップカイネティクスの効果は含まれていないことから、実際にはステップカイネティクスの寄与が小さくなるような、ある程度広大なテラスでのみ起こりうる現象であると予測される。実験的には Sun ら、Hayashi らが、 $\text{H}_2$ -etching 後の、ハーフユニットセル高さ (約 0.75nm) のステップが形成した表面において実施した LEED 観察結果から、理論とは異なる S3/S3\*構造が表面を終端していることを報告している[27,31]。Sun らは、LEED 測定における情報深さでは S2/S2\*と S3/S3\*を区別することは困難であると述べながらも、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  表面再構成 (Surface Reconstruction) を有する 4H-SiC (0001) 表面において S3/S3\*が形成しやすいことから、6H-SiC (0001) 表面においても S3/S3\*が安定であると推察している[27]。

以上より、4H-, 6H-SiC とともに、ステップカイネティクスの寄与が無視できない程度にテラス幅が小さい場合には、形成するステップの高さはハーフユニットセル単位となり、かつ表面終端が Hexagonal 構造 (4H では S2/S2\*, 6H では S3/S3\*) を有することが予想される。また、本研究で使用する 8H-SiC についても、上記の条件を満たすステップテラス構造を形成させることができれば、所望の S4/S4\*終端構造が得られると予想される。

## § 3-2. 結晶表面の不完全性

本節では、LE-ECC 強度を定量評価する上でノイズ要因となる結晶表面の不完全性について概説する。具体的には、結晶中に含まれる結晶欠陥や転位、ならびにウェハの機械加工工程で導入される加工歪みに着目し、これらが SiC の結晶構造、および結晶表面に与える影響について述べる。

### 3-2-1. 転位・欠陥

単結晶 SiC は製造技術の向上に伴い年々結晶品質が向上してきているが、単結晶 Si と比べると未だ多くの結晶欠陥（貫通転位や積層欠陥）を内包している。貫通転位近傍では結晶の格子面の歪みが、積層欠陥領域では基底面のすべりによって生じる積層構造のズレが、LE-ECC 強度を定量化する上でのノイズ要因となることが予想される。本項では SiC に内在する主要な結晶欠陥の結晶学的・構造的特徴について概説する。

表 3-2 に単結晶 SiC 中に含まれる主な転位・欠陥の分類およびその特徴を示す[13]。図

表 3-2. SiC 結晶中に含まれる転位・欠陥の分類 ([13] を元に作成)

Sample	Burgers vector	Major direction	Typical density (cm <sup>-2</sup> )
Micro-pipe (μP)	n<0001> (n>2)	<0001>	0 – 0.02
Threading Screw Dislocation (TSD)	n<0001> (n = 1, 2)	<0001>	300 – 1000
Threading Edge Dislocation (TED)	<11-20>/3	<0001>	2000 – 5000
Basal Plane Dislocation (BPD)	<11-20>/3	in {0001} plane predominantly <11-20>	100 – 1000 (substrate) 0.1 – 10 (epi-layer)
Stacking Fault (SF)	Shockley: <1-100>/3 Frank: <0001>/n	in {0001} plane	0.1 – 1 (epi-layer)

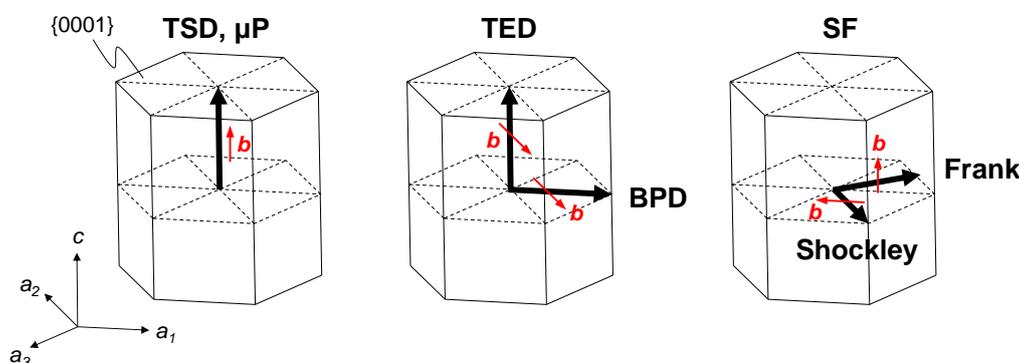


図 3-3. SiC 結晶中に含まれる代表的な転位のバーガースベクトルおよび伝播方向 (図は[13]を元に作成) .

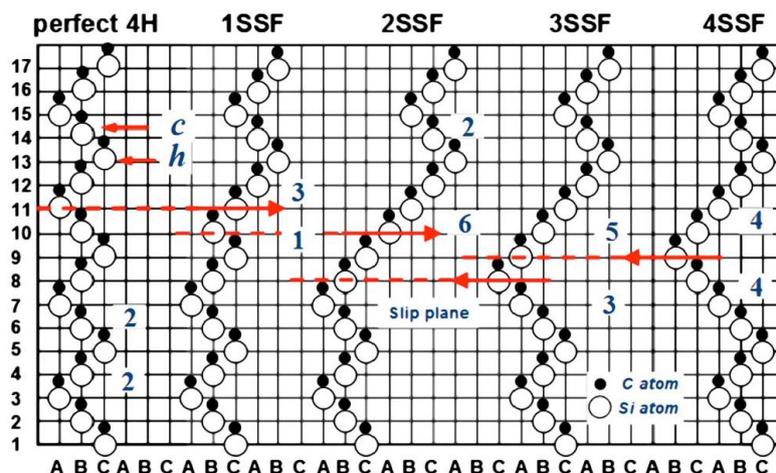


図 3-4. SiC 結晶中に含まれる代表的な積層欠陥の積層構造 (文献[33]より抜粋) .

3-3 には代表的な転位のバーガスベクトルおよび伝播方向を模式的に示した。これら欠陥の中でも、特に LE-ECC 定量化において大きなノイズ要因となりうるのはバーガスベクトルの大きいマイクロパイプおよび貫通螺旋転位 (Threading Screw Dislocation: TSD)、そして積層構造そのものに改変をもたらす積層欠陥 (Stacking Fault: SF) の 3 つである。

貫通転位については、弾性理論を用いて転位芯近傍での歪みテンソルの数学的記述がなされているが[32]、実際の歪み場が転位芯からどの程度の広がりを持って分布しているかについては測定法および測定条件等によって異なる値を示す。これは検出され得る歪み場の範囲が、評価法に固有の歪み感度によって制約されているためである。従って LE-ECC 強度の定量評価における転位の影響については、LE-ECCI 法の歪み感度を他の歪み解析手法との比較によって実験的に検証した上で議論する必要がある。

積層欠陥については基底面のすべる位置によって様々な構造をとる。中でもよく報告される積層欠陥の原子配列構造を図 3-4 に示す[33]。これらは Shockley 型積層欠陥 (Shockley type Stacking fault : SSF) と呼ばれるもので、パワーデバイス動作においても耐圧低下や電気特性の劣化を誘発する要因となることが知られている[34,35]。2SSF は部分的に見れば 3C-SiC の、4SSF は 8H-SiC の積層構造を有する。これらの積層欠陥はウェハ表面に露出する転位や傷等を起点として、結晶成長中に導入されるものであることから[36]、結晶内部に内包されるものがほとんどであるが、一部は表面に露出した形態をとる。従って、異なる積層周期を有する SiC 標準試料を用いて LE-ECC 強度の定量評価を実施する上では、こうした積層欠陥が表面に露出した領域を排した上で測定を実施することが求められる。その一方で、SF の積層構造の多様性は、SiC 標準試料から得られる定量的な LE-ECC 強度 (標準データ) の妥当性を検討する上では、モデル材料として最適である。そこで本研究では、市販の 4° オフ 4H-SiC (0001) エピタキシャルウェハに内在する SF 領域から得られる

LE-ECC 強度についても定量的に評価し、標準データと比較することで、SF 領域の構造解析が可能かどうかについても検討した。標準データに基づき、SF 領域の積層構造解析を実施することができれば、従来の光学顕微鏡視野での測定では検出であった数十 nm オーダーの局所領域の結晶品質評価が可能となることから、更なるウェハ品質の向上に貢献できるものと期待される。

#### 3-2-2. 機械加工に伴い導入される加工歪み

##### 概要

SiC はダイヤモンド、ボロンカーバイド (B<sub>4</sub>C) に次ぐ高硬度の難加工材料あり、ウェハからの切り出しやその後の研削・研磨工程においては、自身よりも硬いダイヤモンドや B<sub>4</sub>C などの高硬度砥粒を用いた機械加工が一般的に用いられる[37]。しかし高硬度材料であるとともに脆性も高く、これら機械加工工程における研磨ダメージが加工歪み層として加工面近傍に残留してしまう[38]。加工歪み層は SiC 表面終端構造を歪ませるほか、前項で述べた積層欠陥 (SF) を発生させる要因となり、SEM LE-ECC 強度の定量評価における大きなノイズ要因となることが予想される。従って、加工に伴い導入される歪み層の分布を正確に把握するとともに、歪み層を完全除去することが求められる。こうした課題は、生産技術上の観点からも、パワーデバイスの動作特性や歩留りの向上に向けて解決すべき課題である。従って、SEM 標準試料作製に求められる歪み評価技術、ならびに歪み除去技術を実現すること自体が、生産技術上解決すべき課題を克服する上で求められる重要な知見を与える。本項では、加工歪みの導入過程や加工歪みが表面に与える影響、既存の加工歪み層評価・除去手法の現状およびその課題について、おもに産業的な観点から述べる。

##### 加工歪みの導入過程とその影響

加工歪み層は、図 3-4 に示すデバイス作製過程の複数工程で導入される。大まかには、ウェハ作製工程 (図 3-4 上段) と、デバイス構造作製工程 (図 3-4 下段) の二工程に大別される。ウェハ作製工程においては、インゴットからのウェハ切り出しと、その後のウェハ鏡面化工程での、高硬度砥粒を用いた研削・研磨に伴って歪み層が導入される[39]。デバイス構造作製工程においては、イオン注入[40]や電極作製[41]においてイオン・プラズマ照射に伴う歪み層が、チップの切り出しの過程では機械加工に伴う歪み層が導入される。以下では本研究に直接関係のあるウェハ作製工程において導入される加工歪みに特化して議論を行う。

ウェハ作製工程で導入される加工歪み層は、後の熱プロセス (水素エッチングや CVD エピタキシャル成長) 工程においてマクロステップバンチングなどの表面欠陥[42,43]や貫通転位 [44,45]、積層欠陥や 3C インクルージョン[46-47]等を生成し、最終的なデバイスの歩留りを低下させる大きな要因となる。特に低抵抗化に向けて開発が進められている高窒素

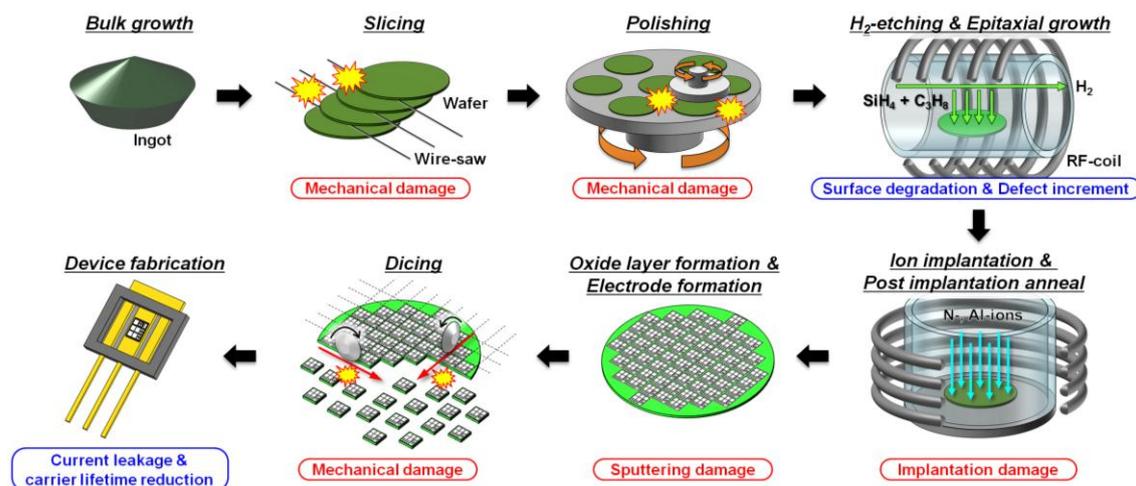


図 3-4. SiC デバイス作製工程における格子歪み導入要因と予想される影響

濃度 ( $N > 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) の  $n^+$  基板においては加工歪み層を起点として、基板加熱 ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) 時に Shockley 型の積層欠陥が拡張することから[48,49]、従来の  $n$  基板 ( $N$  濃度:  $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) に比べ、より高精度の歪み除去が求められる。

### 加工歪み除去手法の現状

高硬度砥粒を用いた機械加工 (研削・研磨) に伴い、SiC に導入される加工歪み層を除去する手法として、従来、薬液を用いた化学機械研磨 (Chemo Mechanical Polishing: CMP) 法が用いられてきた。CMP は機械研磨のようにダイヤモンド砥粒を用いて SiC を物理的に除去するのではなく、薬液により SiC 表面に形成される酸化層 ( $\text{SiO}_2$ ) を、SiC に比べ低硬度のコロゲルシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 砥粒で除去する、という化学的作用と機械的作用を組み合わせることで SiC の表面層を除去する手法である。低硬度砥粒を用いることから加工速度が毎分数 nm と極めて遅いものの[50]、 $R_a < 0.1 \text{ nm}$  という高い平坦性を維持しつつ加工歪み層を除去できることから、加工傷 (スクラッチ) や加工歪みのない Epi-ready 表面を形成するための最終工程として位置づけられてきた。しかしながら、近年、偶発的に起きる SiC のチップング (欠け) によって発生した SiC の小片が巻き込まれることにより、CMP 工程においても新たな傷 (加工歪み層) が導入されてしまうことが明らかとなった[43]。この CMP 工程で導入される傷は幅が非常に小さく深さも浅いため、従来から生産管理に用いられてきた共焦点微分干渉顕微鏡 (CDIC-OM: Optical Microscope with Confocal Differential Contrast) を用いた光学視野での評価では検出が困難であり、CMP 加工プロセスの改善も困難であった。そこで CMP 後の水素エッチング ( $\sim 1650^\circ\text{C}$ ) や CVD エピタキシャル成長 ( $\sim 1600^\circ\text{C}$ ) の条件を最適化することにより加工歪み層の影響を最小化する試みがなされてきたが[51]、イオン注入後の活性化アニール ( $1800 \sim 1900^\circ\text{C}$ ) 工程のような、成長温度を超える熱が印加された場合、基板/エピ界面に蓄積された歪みが表面まで伝播し、

表面荒れを引き起こすことが知られている[52]。これらの結果は機械的接触作用による SiC の歪み除去手法の限界を示すものであり、SiC 表面近傍に残留する加工歪み層を完全に除去しない限り、根本的な基板品質の向上にはつながらないことを示唆するものである。

非接触の歪み除去手法としては熱エッチングが挙げられるが、一般的に用いられる水素エッチング法ではプロセス温度が CVD 装置に用いられる部材の耐熱温度で制約されるため、表面層の除去速度が遅く (1600°C でおよそ 20-30nm/min)、またプロセス時間の増加に伴ってマクロステップバンチングが形成し、表面粗さを増大させる要因となることが知られている[47]。従って、より高温 (>1800°C) での高速エッチングを可能とし、かつマクロステップバンチングを抑制可能とする熱エッチング技術の確立が求められる。

#### 加工歪み層分布評価の現状

SiC 加工面近傍に内在する加工歪み層を除去する上では、どの程度の歪み (格子定数  $d$  の変化:  $\Delta d/d$ ) が、どの程度の空間的な広がりを持って分布しているかを、高精度で検出する必要がある。歪み評価にも様々な手法が存在するが、手法ごとに一長一短があるため、目的に応じた評価法の選択が必須となる。

表 3-3 に SiC の加工歪み評価に用いられる代表的な手法の特徴についてまとめた[53]。SiC の加工歪み層の深さはこれまで、光学顕微鏡視野での高速評価が可能なラマン分光法や、原子レベルの空間分解能でバーガースペクトルの同定までを可能とする透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた評価が一般的であった。これらの評価では、図 3-5 に示すように、概ね 0.5  $\mu\text{m}$  未満の歪み層深さが報告されていた[54,55]。しかし、これまでに実施された評価では、測定の高速度や空間分解能にのみ重点が置かれ、最も重視すべき格子歪みの検出感度に関する議論がなされてこなかったのが実情である。実際には、現実のプロセス (熱エッチングや結晶成長) において表面に影響を与えうる格子歪みが果たして検出されているのか否か、判断する方法が求められる。Yao らは CMP 後の表面に対し、熔融塩エッチングによる表面層除去を実施した表面に対してエピタキシャル成長を行い、エピ層に導入される拡張欠陥の密度を表面層の除去量に対してプロットした。結果として、CMP 後の表面層を追加で 4  $\mu\text{m}$  程度除去することで、拡張欠陥の生成が抑制されることを見出した[39]。この結果は、CMP 後の表面下に残留し、実際の結晶成長において悪影響を及ぼす加工歪み層が、TEM やラマン分光法では十分に検出できていないことを示唆している。TEM やラマン分光法でこうした格子歪みが検出できない要因として、TEM では試料薄片化に伴う歪みの緩和が、ラマン分光法では歪みのスカラー近似が挙げられる[56,57]。また TEM は極めて高い空間分解能 (> 数 Å) を特徴とするものの、観察可能な視野が狭い (< 1  $\mu\text{m}$  程度)。一方で、ラマン分光法の場合には、ウェハ全面での高速測定を可能とするものの、空間分解能は 1  $\mu\text{m}$  程度と低い。

表 3-3. SiC の加工歪み層評価に用いられる代表的な歪み評価手法の特徴

	TEM	Raman	XRD	HR-EBSD
Spatial resolution	⊙ (~ 1 Å)	△ (~1μm)	× (~1mm)	○ (10~20nm)
Strain sensitivity (Δd/d: %)	△ (> 0.1%)	△ (> 0.1%)	⊙ (> 0.001%)	○ (> 0.03%)
Merit	Highest spatial resolution	Easy and Fast evaluation	Highest strain sensitivity	high spatial resolution and strain-sensitivity
De-merit	Strain relaxation during specimen fabrication (thinning)	Consider uni- or bi-axial strain	Poor spatial resolution	Comparative evaluation with respect to the reference point

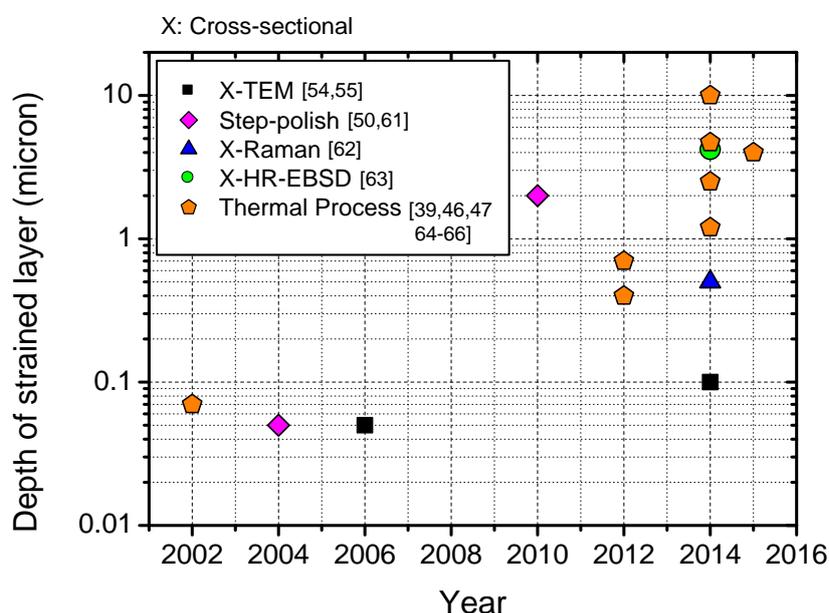


図 3-5. 機械研磨および化学機械研磨後の表面近傍に残留する加工歪み深さ報告例 (文献[39, 46, 47, 50, 54-55, 61-66]を元に作成)

そこで近年注目が集まっているのが、高角度分解能電子線後方散乱回折 (High angular Resolution Electron Back-Scatter Diffraction: HR-EBSD) 法[58]である。HR-EBSD 法は SEM をベースとした歪み解析技術であり、Si や SiGe、GaN 等の半導体材料においては既に用いられている評価技術である[59,60]。HR-EBSD 法の特徴としては、比較的広視野 (数十 μm<sup>2</sup>) での高空間分解能 (~10nm) 測定と、TEM やラマン分光法に比べておよそ 1 桁高い歪み感度である。さらに、ラマン分光法と異なり、歪みをテンソルとして検出することが可能である。そこで本研究では、HR-EBSD 法を中心とした加工歪み評価を実施した (HR-EBSD 法の詳細は第 4 章で述べる)。

### § 3-3. 第3章まとめ

本章では、SEM を用いた LE-ECC 定量評価を実施する上での、SiC の結晶学的優位性について述べるとともに、標準試料として用いる場合に留意すべき点について議論した。以下に本章における結論をまとめる。

#### SiC の結晶学的優位性

- (1) 同一の組成でありながら、*c* 軸方向の積層周期のみが SiC 分子層単位で異なる複数の結晶多形を有する。
- (2) SiC の有する、積層半周期ごとの分子層の折り返し構造が、入射電子線の深さ情報を抽出するためのマーカー層として機能する。

#### SEM 標準試料として SiC が満たすべき要請

- (1) 多形に依らず、Hexagonal 構造で終端されたテラスと、ハーフユニット高さの分子層ステップからなるステップテラス構造を有する。
- (2) 加工や欠陥・転位に由来する歪みの影響を排した領域を有する。

次章では、上記の要請を満たす試料を作製するプロセス、および当該プロセスを用いて作製した SiC 標準試料を用いた SEM LE-ECC 定量評価手順について述べる。

### 第3章 参考文献

- [1] 松波弘之, 大谷昇, 木本恒暢, 中村孝 (編) “半導体 SiC 技術と応用” 第2版, 日刊工業新聞社 p-2 (2011).
- [2] U. Starke, J. Schardt, M. Franke, *Appl. Phys. A* **65**, 587–596 (1997).
- [3] L.S. Ramsdell, *Am. Mineral.* **32**, 64 (1947).
- [4] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, Lyle Patrick, *Phys. Rev.* **133**, A1163 (1964).
- [5] A. Fissel, *Phys. Rep.* **379**, 149-255 (2003).
- [6] W. J. Choyke, “Optical and electronic properties of SiC”, in: R. Freer (Ed.), “The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides”, NATO ASI, Series B Physics, Kluwer, Dordrecht, 1990, p. 563.
- [7] M. Katsuno, N. Ohtani, J. Takahashi, H. Yashiro, M. Kanaya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, pp. 4661–4665 (1999).
- [8] S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **57**, 12017 (1998).
- [9] 猪股吉三, 井上善三郎, 三友護, 田中広吉, 窯業協会誌 **77**, 84-88 (1969).
- [10] 猪股吉三, 三友護, 井上善三郎, 田中広吉, 窯業協会誌 **77**, 130-135 (1970).
- [11] 三友護, 猪股吉三, 熊埜御堂真士, 窯業協会誌 **78**, 224-228 (1970).
- [12] H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, pp. 6835-6847 (2004).
- [13] T. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, pp. 040103 (2015).
- [14] T. W Weeks, Jr., M. D. Bremser, K. S. Ailey, E. Carlson, W. G. Perry, R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 401 (1995).
- [15] P. Vermaut, P. Ruterana, G. Nouet, H. Morkoç, *Phil. Mag. A* **75**, 239-259 (1997).
- [16] H. Okumura, M. Horita, T. Kimoto, J. Suda, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7858-7860 (2008).
- [17] 松波弘之, 大谷昇, 木本恒暢, 中村孝 (編) “半導体 SiC 技術と応用” 第2版, 日刊工業新聞社 p-12 (2011).
- [18] A. Schoner, M. Krieger, G. Pensl, M. Abe, and H. Nagasawa, *Chem. Vap. Deposition* **12**, 523 (2006).
- [19] H. Nagasawa, S. Tanaka, I. Suemune, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 226107 (2003).
- [20] M. Camarda, A. Canino, P. Fiorenza, A. Severino, R. Anzalone, S. Privitera, A. La Magna, F. La Via, C. Vecchio, M. Mauceri, G. Litrico, A. Pecora, D. Crippa, *Mater. Sci. Forum* Vols. **740-742**, pp 229-234 (2013).
- [21] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* **81**, 3494 (1997).
- [22] A. Nakajima, H. Yokoya, Y. Furukawa, and H. Yonezu, *J. Appl. Phys.* **97**, 104919 (2005).
- [23] V. Borovikov, A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **79**, 245413 (2009).
- [24] R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).

- [25] J. Schardt, J. Bernhardt, U. Starke, K. Heinz, *Phys. Rev. B* **62**, 10335 (2000).
- [26] M. Naitoh, J. Takami, S. Nishigaki, N. Toyama, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 650 (1999).
- [27] J. Sun, J. B. Hannon, R. M. Tromp, K. Pohl, *IBM J. RES. & DEV.* **55**, (7) 1-6 (2011).
- [28] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, and K. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2107 (1999).
- [29] K. Heinz, J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke, *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, S1705-S1720 (2004).
- [30] F. R. Chien, S. R. Nutt, W. S. Yoo, T. Kimoto, and H. Matsunami, *J. Mater. Res.* **9**, 940 (1994).
- [31] K. Hayashi, K. Morita, S. Mizuno, H. Tochiyama, S. Tanaka, *Surf. Sci.* **603**, 566-570 (2009).
- [32] T. J. Teutonico, *Mater. Sci. Eng.* **6**, 27-47 (1970).
- [33] G. Feng, J. Suda, T. Kimoto, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 091910 (2009).
- [34] M. S. Miao, Sukit Limpijumnong, and Walter R. L. Lambrecht, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4360 (2001).
- [35] J. Q. Liu, M. Skowronski, C. Hallin, R. Soderholm, H. Lendenmann, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 749 (2002).
- [36] S. Ushio, T. Fujimoto, H. Tsuge, M. Katsuno, S. Sato, K. Tani, H. Hirano, T. Yano, *Mater. Sci. Forum Vols. 778-780*, pp 390-393 (2014).
- [37] 長屋正武, 河田研治, 貴堂高德, 加藤智久, 2014 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, L8 (2014).
- [38] 石川 由加里, 佐藤 功二, 岡本 好弘, 林 紀孝, 姚 永昭, 菅原 義弘, SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第20回講演会 予稿集 (2011) P-18.
- [39] Y. Z. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, K. Sato, *Mater. Sci. Forum Vols. 821-823*, pp 541-544 (2015).
- [40] V. Heera, D. Panknin, W. Skorupa, *Appl. Surf. Sci.* **184**, 307-316 (2001) and references therein.
- [41] For example, M. Finetti, *Solid-State Electron.*, **27**, pp. 617-623 (1984). & L. E. Halperin, M. Bartur, E. Kolawa, M.-A. Nicolet, *IEEE Electron Device Lett.*, **12**, pp. 309-311 (1991).
- [42] 田村 謙太郎, 大島 博典, 杉山 直之, 松畑 洋文, 北畠 真, 児島 一聡, 大野 俊之, SiC および関連半導体研究会 第21回講演会 予稿集 (2011) P-12.
- [43] M. Sasaki, K. Tamura, H. Sako, M. Kitabatake, K. Kojima, H. Matsuhata, *Mater. Sci. Forum vols. 778-780*, pp 398-401 (2014).
- [44] M. Dudley, N. Zhang, Y. Chen, E. K. Sanchez, in: *Proceedings of 5<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials*, p.154 (2008).

- [45] M. Dudley, N. Zhang, Y. Zhang, B. Raghathamacher, E. K. Sanchez, *Mater. Sci. Forum* vols. **645-648**, pp 195-298 (2010).
- [46] Y. Ishikawa, K. Sato, Y. Okamoto, N. Hayashi, Y. Yao, Y. Sugawara, *Mater. Sci. Forum* vols. **717-720**, pp 383-386 (2012).
- [47] K. Masumoto, H. Asamizu, K. Tamura, C. Kudou, J. Nishio, K. Kojima, T. Ohno, H. Okumura, *Materials* **7**, 7010-7021 (2014).
- [48] T.A. Kuhr, J. Liu, H.J. Chung, M. Skowronski, F. Szmulowicz, *J. Appl. Phys.* **92**, 5863 (2002).
- [49] K. Irmscher, M. Albrecht, M. Rossberg, H.-J. Rost, D. Siche, G. Wagner, *Physica B* **376-377**, 338 (2006).
- [50] 新田 浩士, 博士論文, 次世代デバイス基板および配線の高速、高精度 CMP 技術の研究開発, 高知工科大学 (2010).
- [51] G. Feng, Y. Q. Sun, W. N. Qian, Y. Y. Li, K. X. Li, L. P. Lv, J. Huang, Z. X. Chen, J. H. Zhao, Abstract book of European Conference of Silicon Carbide and Related Materials 2016 (Halkidiki, Greece) MoP.06 (2016).
- [52] レーザーテック株式会社, SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第 20 回講演会 予稿集, IS2-2 (2011).
- [53] D. J. Dingley, A. J. Wilkinson, G. Meaden, P. S. Karamched, *J. Elec. Microsc.* **59** (supplement): S155-S163 (2010).
- [54] J. R. Grim, M. Benamara, M. Skowronski, W. J. Everson, V. D. Heydemann, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 1709-1713 (2006).
- [55] H. Sako, T. Yamashita, K. Tamura, M. Sasaki, M. Magaya, T. Kido, K. Kawata, T. Kato, K. Kojima, S. Tsukimoto, H. Matsuhata, M. Kitabatake, *Mater. Sci. Forum* vols. **778-780**, pp 370-373 (2014).
- [56] L. Clément, R. Pantel, L. F. Tz. Kwakman, J. L. Rouvière, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 651 (2004).
- [57] M. Tomita, D. Kosemura, M. Takei, K. Nagata, H. Akamatsu, A. Ogura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 010111 (2011).
- [58] A. J. Wilkinson, G. Meaden, D. J. Dingley, *Ultramicrosc.* **106**, 307-313 (2006).
- [59] 石堂輝樹, 松尾尚慶, 片山琢磨, 上田哲三, 井上薫, 上田大助, 電子情報通信学会技術研究報告. ED, 電子デバイス 108(321), 145-148 (2008).
- [60] Y. Shao, L. Zhang, X. Hao, Y. Wu, Y. Dai, Y. Tian, Q. Huo, *Sci. Rep.* **4**, 5934 (2014).
- [61] C. Martin, T. M. Kerr, W. Stepko, T. Anderson, *MANTECH Conference Proceedings*, (May 2004) pp291-294.
- [62] 長屋正武, 貴堂高德, 中山智浩, 河田研治, 加藤智久, 先進パワー半導体分科会第 1 回講演会 (2014, 愛知) P-25.

### 第3章 炭化ケイ素 (SiC)

- [63] 梶野智規, 芦田晃嗣, 久津間保徳, 大谷昇, 金子忠昭, 先進パワー半導体分科会第1回講演会 (2014, 愛知) P-30.
- [64] E. K. Sanchez, S. Ha, J. Grim, M. Skowronski, W. M. Vetter, M. Dudley, R. Bertke, W. C. Mitchel, *J. Elec. Chem. Soc.* **149**, G131-136 (2002).
- [65] 鳥見聡, 矢吹紀人, 篠原正人, 寺元陽次, 野上暁, 金子忠昭, 先進パワー半導体分科会第1回講演会 (2014, 愛知) P-29.
- [66] 高橋正樹, 清水秀樹, 芦田晃嗣, 久津間保徳, 大谷昇, 金子忠昭, 先進パワー半導体分科会第1回講演会 (2014, 愛知) P-33.

## 第4章 実験

### §4-1. 試料作製プロセス

本節では試料作製に用いたプロセス技術の特徴や原理に加え、試料作製装置の機能や実験手順について概説する。以下に、試料作製までのプロセスフローを示す。

- ① 単結晶 SiC ウェハからの試料切り出し（破断法・劈開法）
- ② 基板洗浄（RCA 洗浄）
- ③ 加熱炉での処理（熱エッチング）
- ④ 単結晶 SiC 基板へのレーザー加工による制限領域の作製

以下で、主要なプロセス工程について詳細に述べる。

#### 4-1-1. 単結晶 SiC の切り出し

##### 破断法

SiC はダイヤモンド、ボロンカーバイドに次ぐ硬度を有する高硬度材料である。従って本研究で用いる単結晶 SiC チップはすべて、ダイヤモンドコーティングを施したタングステンカーバイド WC 製ブレードを備えたウェハ破断装置（APCO AMC-8000）にて所定の荷重（およそ 0.8kgf~1.3kgf）を印可することでケガキ線（圧痕）を導入し、ケガキ線の位置を支点として、基板の両端に力を印加することで SiC 基板を破断した（図 4-1(a)）。本研究では特に記載のない限り、破断法により SiC ウェハからチップサイズの試料を切り出した。なお、破断面は図 4-1 (b) に示すように非常に凹凸が激しくなるため、光学顕微鏡や電

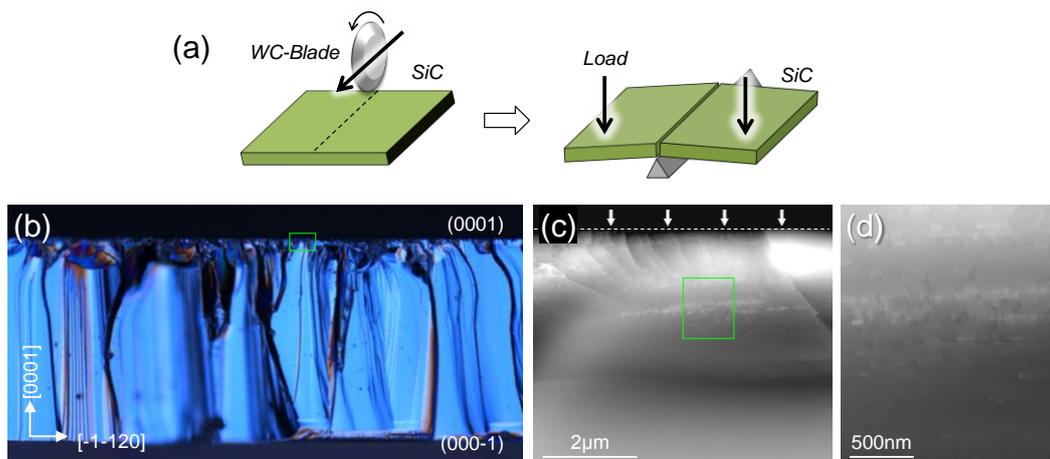


図 4-1. (a) 破断法による SiC 基板の切り出しプロセスと代表的な劈開面の (b) 光学顕微鏡および(c), (d) SEM ECC 像 ( $E_p = 20\text{keV}$ )

子顕微鏡等での断面観察には適さない。ラマン分光法や、HR-EBSD法を用いてウェハ断面から歪み評価を実施する場合、断面には高い平坦性が求められることから、後述の劈開法の適用が必須となる。なお、破断法を用いた場合、ケガキ線の表面下にはダイヤモンド砥粒を押し付けたことにより、図4-2(c)、(d)のSEM c-ECC像に見られるような高密度ハーフループ転位を伴うダメージ層が不均一に分布してしまう。この破断ダメージ層は結晶成長を行う際には拡張欠陥や異種多形の混入を誘発するため、事前に除去することが望ましい。SiC基板の破断に伴い導入されるダメージ層厚みについては第5章にて議論する。

### 劈開法

単結晶材料は自身の対称性を反映したある特定の面で割れやすい特徴を有する。この特徴を活かし、ある特定の結晶面を露出させる手法を劈開と呼ぶ。劈開のしやすさは結晶面の原子面密度に依存し、密度が高い面ほど露出しやすい。六方晶SiCの場合には{0001}系の面、もしくは{1-100}系、{11-20}系の面が劈開面として知られている[1]。劈開面の安定性は以下の順となる。

$$\{0001\} > \{1-100\} > \{11-20\}$$

本研究では{0001}基板を対象とするため、劈開面には{1-100}面を選択した。具体的な劈開手法を図4-2(a)に示す。まず、ダイヤモンドコーティングを施したWC製ブレードにてSiC基板の端部に対し、数mm程度のケガキ線を導入する[2]。その後は、破断法と同様、ケガキ線を支点とし、基板両端に対し力を印加することで劈開が完了する。図4-2(b)、(c)に4H-SiC(0001)単結晶基板を{1-100}、および{11-20}面で劈開した場合の断面光学顕微鏡像を示した。{1-100}面では光学顕微鏡レベルで再現性良く平坦な面が得られているのに対し、{11-20}面ではうねりのある面が露出しやすい。なお、{1-100}面の劈開の場合においても、

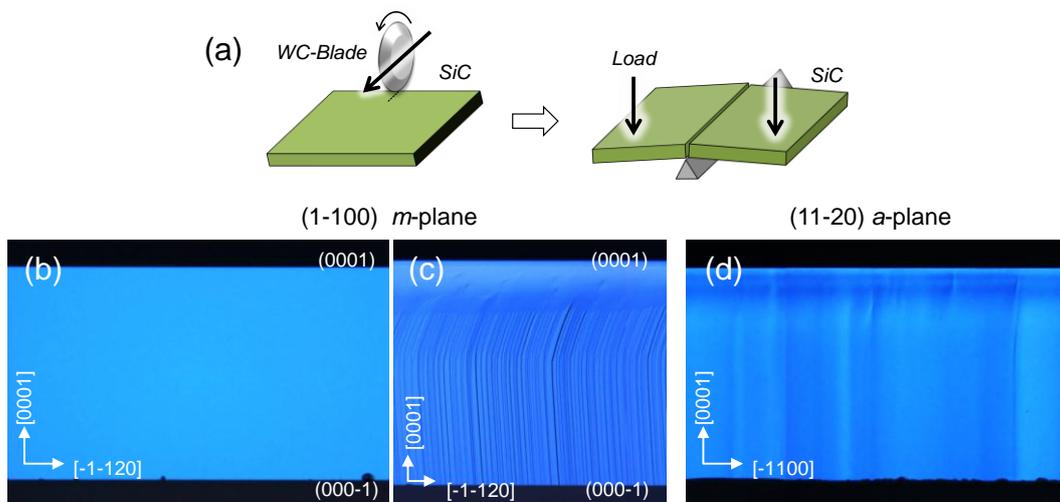


図4-2. (a) 劈開法によるSiC基板の切り出しプロセスと代表的な劈開面の光学顕微鏡像 (b), (c) (1-100) m面, (d) (11-20) a面

ケガキ線が理想的な結晶方位からずれている場合や、SiC 試料自体に研磨等で導入される加工ダメージ層が極めて多量に内在している場合においては理想的な平坦面が露出しにくい傾向にある。場合によっては劈開面に数 $\mu\text{m}$ 程度の巨大な凹凸を生じる。こうした凹凸を有する劈開面においては、複数の結晶面からなるステップテラス構造のような巨大な段差や、緩やかな湾曲面が観察されることがある。こうした“望ましくない”劈開面には積層欠陥や格子面の湾曲などが導入される恐れがあり、HR-EBSD 測定の際には注意を要する。

### 4-1-2. 加熱炉での処理（熱エッチング）

SiC を用いた SEM 標準試料を作製する上で、SiC ウェハに内在する機械加工由来の加工歪み層を完全に除去するとともに原子レベルで平坦かつ清浄な表面を得ることは極めて重要である。更に加工歪み層を完全に除去する上では、非接触方式の加工（表面層除去）が好ましい。半導体産業においても、高品質な SiC エピタキシャルウェハを得る上ではこの要請を満たす必要がある。そこで従来の SiC ウェハプロセスにおいては、CVD 炉でのエピタキシャル成長前に、キャリアガスとして用いる水素と SiC との熱化学反応を利用した水素エッチング法（プロセス温度：1600°C）が実施されてきた。しかし、水素エッチング法ではプロセス装置の制約（耐熱性）上、十分な加工速度が得られない（数 nm/min 程度）うえ、表面状態は導入ガスの流量やその比率（すなわち Si/C 比）に強く依存することから、加工歪みの無い清浄表面を再現よく得ることは困難である。そこで本研究では、CVD 法に比べより高温（> 1800°C）での高速熱エッチングを可能とする、Si 蒸気圧熱エッチング（Si-vapor thermal etching: SiVE）法を用いた。SiVE 法は、SiC を収容する耐熱性容器（坩堝）自身が、SiC から発生する SiC 系ガスを吸蔵することでエッチング反応が進行するという特徴を有しており、既存のプロセスのような温度差や外部ガスの導入を必要としない、近熱平衡プロセスとして位置づけられる。以下では、本プロセスを実現・制御する上で重要な役割を果たす、超高温真空加熱炉、および高融点機能性部材（浸炭 TaC）の特徴について概説した上で、SiVE 法の原理、および気相環境の特徴について述べる。

#### （a）超高温超真空加熱炉（EpiQuest KGX-2000）

本装置は超高温（2000°C）での大面積かつ高純度のプロセスを実現する目的で、EpiQuest 社と共同開発された。本加熱炉の特徴を以下に列挙する。

- ・不純物（N, B, O 等）の混入要因となる炭素部材を使用しない（オールメタル製）
- ・超高温環境でのプロセスを実現（最高到達温度：2100°C）
- ・超真空環境でのプロセスを実現（背圧： $10^{-7}$  Pa, 高温搬送時： $\sim 10^{-4}$  Pa）
- ・不活性ガス（Ar, N<sub>2</sub>）雰囲気導入（圧力制御範囲： $10^0 \sim 10^4$  Pa）
- ・大面積での均熱性（ $\Phi 165\text{mm}$ , H80mm, 面内温度分布： $\pm 10^\circ\text{C}$  @1500°C）
- ・急速昇温/降温（最高昇降温速度： $\sim 1000^\circ\text{C}/\text{min}$ ）

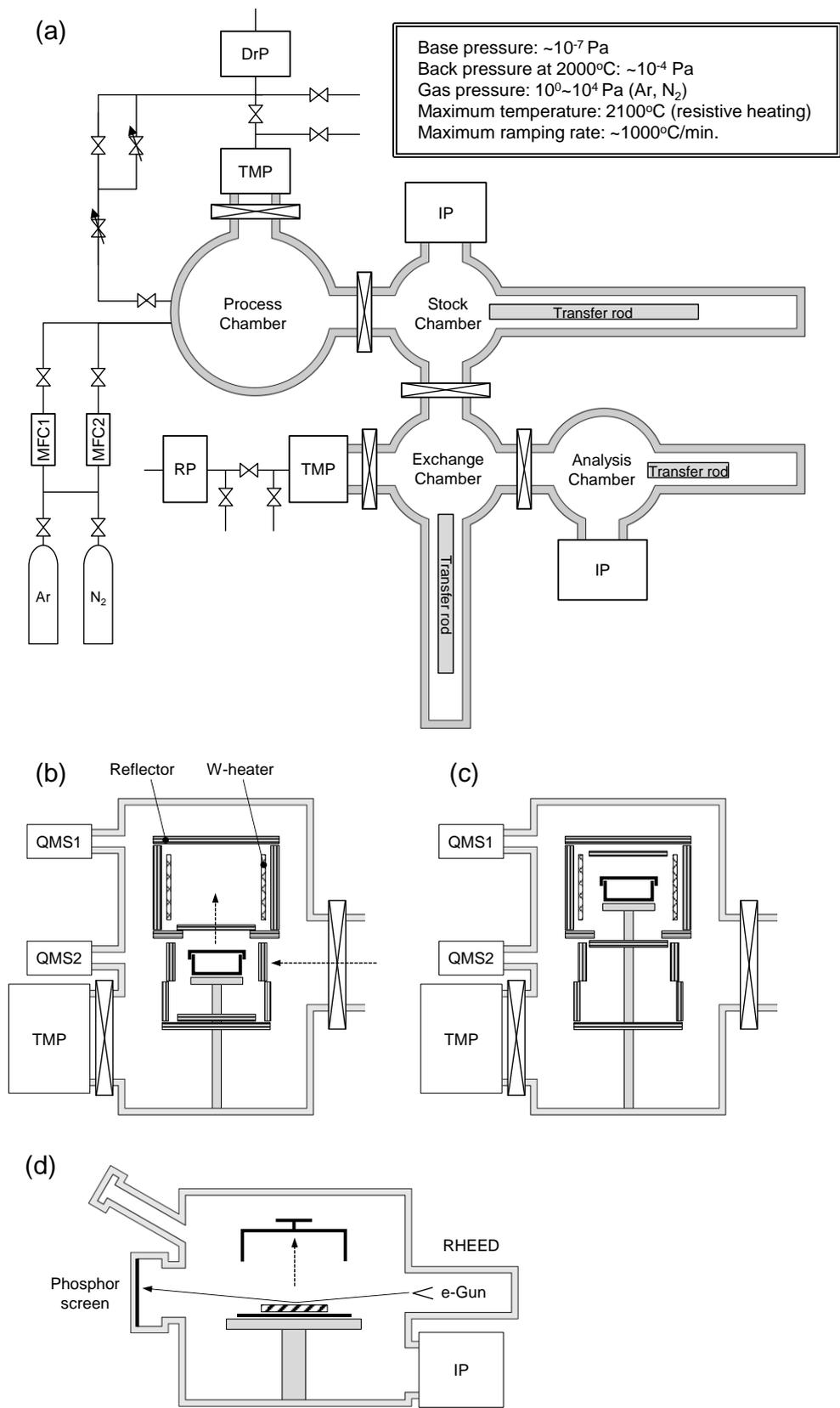


図 4-3. KGX-2000 の装置構成. (a)排気系, (b)-(c) 加熱室構成, (d) 分析室構成

図 4-3 に加熱炉の構成を示す。KGX-2000 は導入室、ストック室、加熱室、分析室の 4 つのチャンバーからなる。加熱室は TMP で排気され、背圧は 2000°C においておよそ  $10^{-4}$  Pa 程度である（室温では  $\sim 10^{-7}$  Pa）。不活性ガス（Ar または  $N_2$ ）も導入可能であり、 $10^0 \sim 10^4$  Pa の範囲で圧力制御が可能である。加熱室は複数枚のタングステン製、モリブデン製の反射板で覆われており、タングステンメッシュヒータによる抵抗加熱機構と熱輻射により加熱される。導入室およびストック室にはそれぞれ直径 165mm、高さ 80mm の TaC 製の容器（坩堝）が最大 5 つまで収容可能であり、導入室から加熱室の下段に設置された予備加熱室まで自動搬送される。その後、上段の本加熱室を所定の温度に昇温する際に発生する余熱（1000°C 程度）により TaC 坩堝の脱ガス処理を行い（図 4-3 (b)）、本加熱室の昇温が完了した後、1 分間で搬送を行う（図 4-3 (c)）。加熱室が 2000°C の場合、昇温速度はおよそ 1000°C/min となる。加熱室温度は反射板間に設けられた熱電対温度を元に PID 制御され、TaC 坩堝の温度を放射温度計（輻射率 0.35）によりモニタする構成となっている。放射温度計の輻射率については 1500°C まで実測した TaC 坩堝内の熱電対表示温度と、放射温度計表示温度が一致するよう設定している [3]。また加熱室には四重極型質量分析計（Quadrupole Mass Spectrometer: QMS）が備わっており、加熱中に炉内で発生している気相種の質量分析が可能である。分析室では反射高速電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED）法による表面分析が可能であり、加熱後の SiC 表面再構成を確認することができる。RHEED 観察の際には電子線を低角入射可能な構造を有する TaC 坩堝を使用する（図 4-3 (d)）。

### (b) 高融点機能性部材: 浸炭 TaC

超高真空下で 2000°C を超える過酷な熱環境でも不純物の発生を抑制する部材として、本研究室では炭化タンタル（TaC）の開発を行ってきた。高融点遷移金属材料である Ta（融点 2985°C）は炭素蒸気下で加熱し、TaC 化させることで、融点を 3890°C まで向上させることができる。TaC は C 原子を内部に蓄積する C 吸蔵機能を有することから、SiC 結晶成長プロセスにおいて気相中の C/Si 比を低下させる目的で一部用いられている [4-6]。本研究で使用する TaC 部材は従来の TaC 部材とは異なり、Ta 母材全体をカーバイド化させるのではなく、図 4-4 (a) に示すように部材表面近傍にのみ厚さ数百  $\mu\text{m}$  程度の C 濃度傾斜を有する  $\text{Ta}_x\text{C}_y$  層を形成したものである（これ以降、従来の TaC 部材と区別するため、“浸炭” TaC 部材と記載する）。この C 濃度傾斜を設けることにより、浸炭 TaC 坩堝表面に吸着した C 原子が C 濃度の低い部材内部へと拡散する駆動力を高めることができると考えられている。実際には浸炭 TaC 部材からなる容器の内面に Si を付与することで  $\text{Ta}_x\text{Si}_y$  層を形成させ、容器内部での気相中 Si 蒸気の循環を促進し、より能動的な気相環境制御を行っている。詳細については後述する。

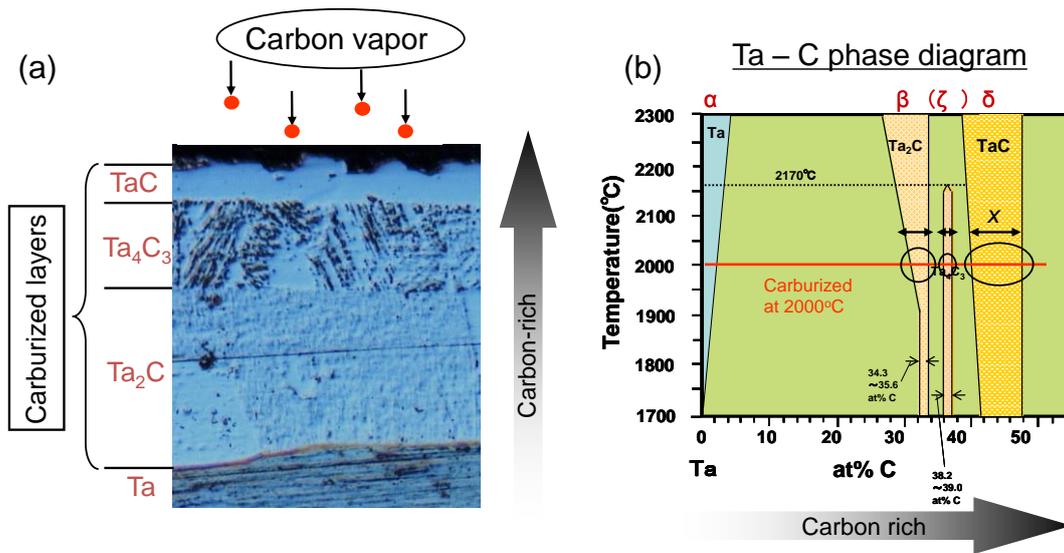


図 4-4. (a)炭素濃度傾斜 TaC 部材の断面光学顕微鏡画像および(b) Ta-C 系の相図

### (c) Si 蒸気圧熱エッチング (SiVE) 法

本技術は、内壁に  $Ta_xSi_y$  層を形成した浸炭 TaC 部材からなる坩堝（準閉鎖環境）内に SiC 基板を配置し、真空中で均熱加熱するだけで、SiC の熱エッチング反応を誘起することができる。通常、真空中で SiC を加熱 ( $>1000^{\circ}C$ ) すると、表面での優先的な Si 昇華・熱脱離反応に伴い、表面には炭化層（グラファイト）が形成してしまうが[7,8]、SiVE 法では、 $1400\sim 2100^{\circ}C$  までの広範な温度領域において、SiC 表面に炭化層もしくは Si ドロップレットを形成させることなく、安定的に熱エッチングを進行させることが可能となる[9,10]。これは、SiC と TaC 部材、更には TaC 坩堝内壁に付与した  $Ta_xSi_y$  層との間で、相平衡に近い状態が維持されるために、表面上に余剰な Si, C 原子が発生しない環境が自律的に構築されていることに由来する。従って、SiC と対峙させる部材（ここでは  $Ta_xSi_y$  組成）を変更させるだけで、坩堝内部の平衡蒸気圧（Si/C 比）、すなわち熱エッチング速度、および表面に形成するステップテラス構造を原子レベルで精密に制御することが可能となる。以下では、実際に TaC 坩堝内で起きていると想定される熱エッチング反応の素過程について記述する。

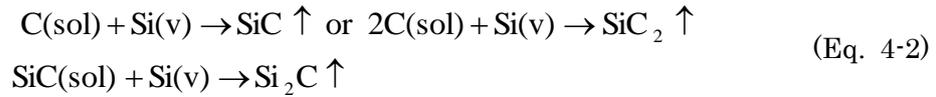
### 反応素過程

SiVE の反応素過程は以下のように考えられている[9,10]。

- ①加熱に伴い SiC 表面から Si が優先的に昇華・脱離し、表面に C が残留する。



- ②浸炭 TaC 坩堝内壁の  $Ta_xC_y$  層から昇華した Si が坩堝内を循環し、SiC および SiC 表面に残留する C と反応し、SiC 系ガス ( $Si_2C$ ,  $SiC_2$ ,  $SiC$ ) として脱離する。



③SiC系のガスがTa<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>層と反応し、C原子のみがTaC部材内部へと内方拡散し、Si原子だけが坩堝内を再度循環する（以下、①～③を繰り返す）。

SiVE法で実現可能なエッチング速度については、③の過程に律速されており、TaC坩堝内壁に付与するTa<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>層の組成を変調することで、エッチング速度を制御することが可能となる。次項では、Ta<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>組成に依存した熱エッチング機構について概説する。

### 相平衡蒸気圧に基づくSiVE機構の熱力学的解釈

浸炭TaC坩堝の内壁に形成したTa<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>の組成については、XRDのθ-2θ測定により、Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相が支配的であることが分かっている[11]。Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相は図4-5に示すTa-Si-Cの三元系の相図から、TaSi<sub>2</sub>やTa<sub>2</sub>Si、Ta<sub>2</sub>C、TaC相と共存することが報告されており[12-15]、SiCとこれらTa<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>相とTa<sub>x</sub>C<sub>y</sub>相、SiCとの間で起こる化学反応がSi蒸気圧エッチングの駆動力であると考えられる[16]。

具体的な化学反応については、JANAFデータベースから得られる平衡定数を応用した熱力学計算ソフト（科学技術社、MALT）を用い、Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>とSiCとの化学反応によって生成される化合物

（生成物）の割合を算出することで推定できる（ただし、TaC部材内へのC原子の内方拡散については計算で再現できない）。図4-6に、1400℃から2200℃の温度範囲において、体積一定の条件下でαSiC(X mol)とTa<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(10 mol)が反応した場合に、Helmholtzの自由エネルギーを最小化させる生成物（凝集相種）の割合を計算した結果を示す（上段）。また、反応に伴って生成されるSiC系の気相種の分圧についても併せて記載する（下段）。結果として、SiCの投入量Xに依存して、最終的に系に残存する凝集相、および系内の分圧が大きく変化している。X < 10 molの場合、SiCからEq(4-2)を介して発生したSiC系の気相種は、Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、および混在するTa系化合物と以下の化学反応によって気相中から排気される。

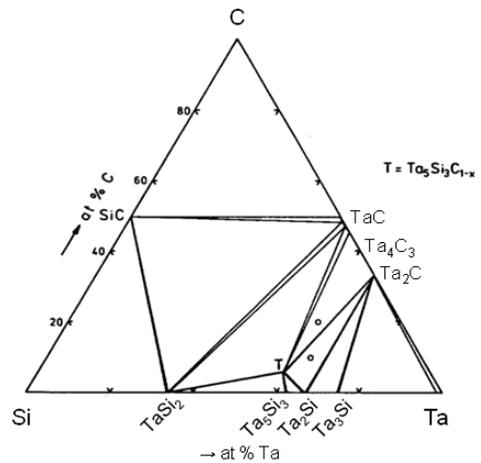


図4-5. 1000℃等温環境におけるTa-Si-C三元系の相図 [13]

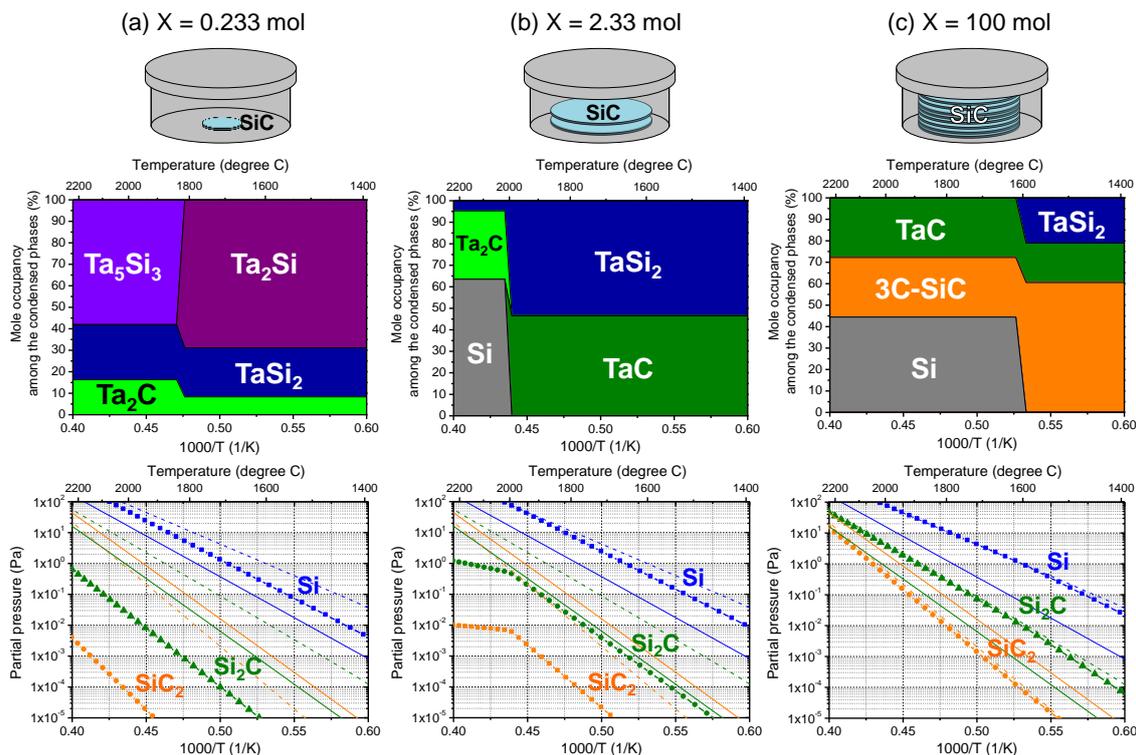
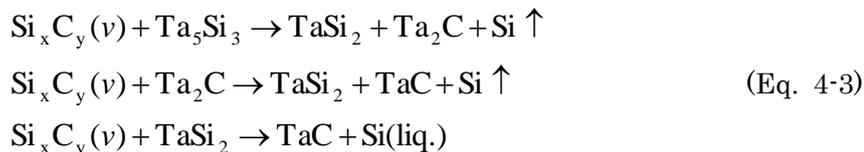


図 4-6. SiC-Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>系において安定化する (a) 凝縮相の相図 および (b) SiC 系気相種の分圧 (JANAF データベースから抽出した平衡定数をもとに算出). 蒸気圧曲線中の実線, 破線はそれぞれ SiC-C 系, SiC-Si 系における相平衡蒸気圧曲線を示す.



その結果、系内で発生する SiC 系ガスの分圧は、SiC-C 系で発生する分圧 (図 4-6 下段グラフ中の実線) に比べて低下し、気相中の Si/C 比が増大する。なお、安定相として Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> を有する系 (左図) では、TaSi<sub>2</sub> を有する系 (中図) に比べて分圧の低下が大きく、SiC 系気相種の排気速度 (すなわちエッチング速度) が大きく、より Si/C 比が増大することが予想される。一方で、X > 10 mol の場合、SiC 系の気相種が Ta 化合物に比べて十分多くなることから、系内に 3C-SiC が再成長し、安定に存在できるようになる。この場合、系内で発生する分圧は、SiC-Si 系で発生する平衡蒸気圧に類似した傾向を示し、エッチング反応はほとんど進行しない。

SiC のエッチング速度は、SiC-Si 系で発生する SiC 系気相種の平衡蒸気圧と、安定相として Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TaSi<sub>2</sub> を有する系で発生する SiC 系気相種の平衡蒸気圧との差分で表現できる。従って、エッチング速度  $ER$  は SiC 系気相種の分圧  $p^i$ 、気体定数  $R$ 、各気相種の分子量  $M$ 、および脱離係数  $\alpha_{\text{des}}$  を用いて次のように記述できる [17]。

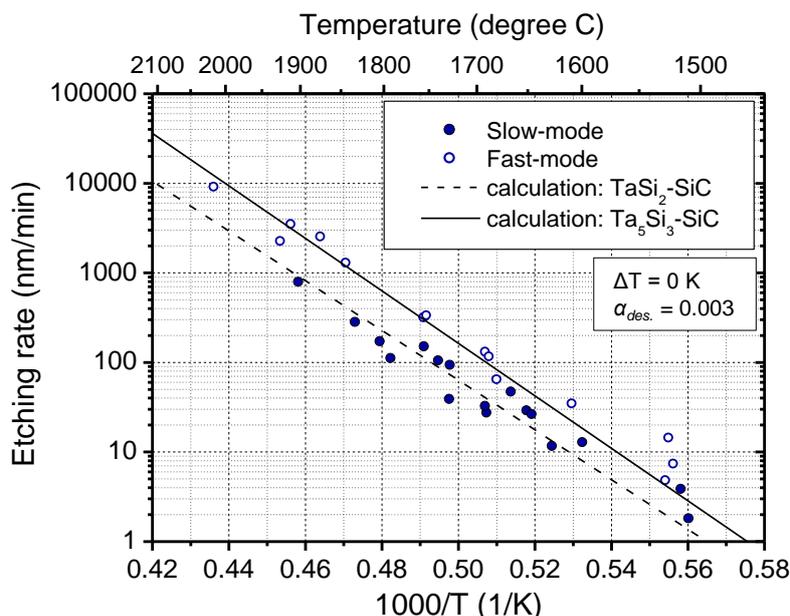


図 4-7. 熱力学計算に基づく SiC 熱エッチング速度の算出

$$ER = \alpha_{des} \left( \sum_i \frac{P_{SiC-Si}^i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} - \sum_i \frac{P_{SiC-Ta_xSi_y}^i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \right) \quad (\text{Eq. 4-4})$$

図 4-7 では、組成の異なる 2 種類の  $Ta_xSi_y$  層を固着させた TaC 坩堝を用いて実験的に得られた SiC エッチング速度と、Eq. 4-4 を用いて算出した計算値を比較した。結果、 $\alpha_{des}$  を 0.003 にすることで概ね一致する傾向が得られた。 $\alpha_{des}$  の値については、表面で起きる吸着・脱離に関わる因子であり、表面拡散などのカイネティクスを理解する上で重要な因子となる。

### SiVE 後 SiC 表面の表面再構成

表面再構成は、気相環境中の Si/C 比を類推するための重要な指標となるうえ、結晶表面での原子の吸着・拡散、更には核形成時の SiC 多形等に対し、大きな影響を与えることが知られている[18]。従来、こうした表面再構成構造は、低エネルギー電子線回折 (LEED) や反射高速電子線回折 (RHEED) を用いたその場観察技術によって研究されてきた[19,20]。ただし装置の制約上、その場観察が可能な温度範囲は 1400°C 未満に限定されており[21]、1600°C 近傍でのプロセスを行う CVD 法などでは、室温に戻した直後の試料を真空中で分析用チャンバーに搬送し、RHEED 観察や XPS 評価を行うのが一般的である[22]。ただし、プロセス後の表面には炉内の残留酸素に起因する酸化膜層が形成しており、実際のプロセス中表面に関する推察を得るのが困難となっている。

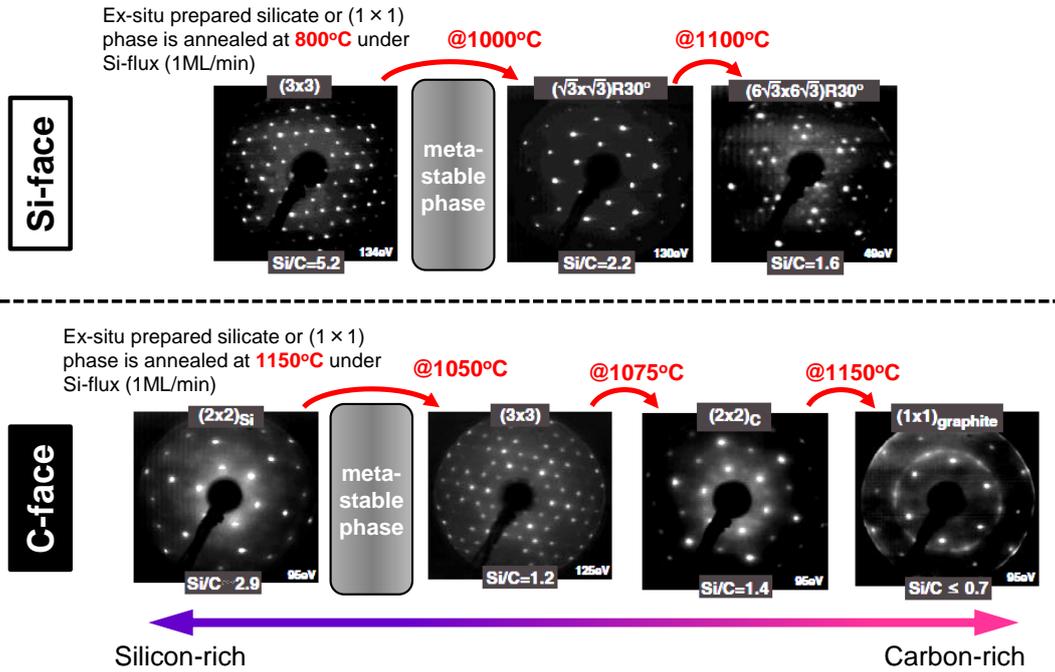


図 4-8. LEED を用いた 4H-SiC {0001} 表面再構成の報告例 ([24] を元に作成)

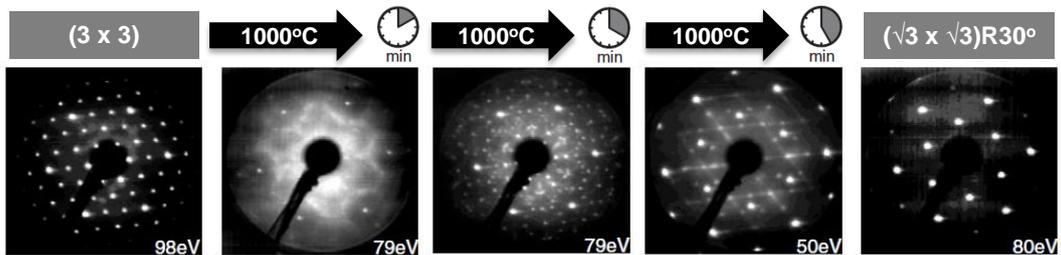


図 4-9. On-axis 4H-SiC {0001} 表面上の (3×3) → (√3×√3)R30° 遷移過程で見られる不安定準安定な表面再構成。 ([24] を元に作成)

一方、本研究で用いる加熱炉 (KGX-2000) の場合、装置全体が超高真空に保たれていることから、プロセス終了後の試料を分析室に搬送する際、残留酸素の影響を極めて受けにくく、SiVE 直後の表面の表面再構成を観察でき、プロセス中の気相環境に関する知見を得ることができる。本項では、これまで報告されている SiC {0001} 面の表面再構成構造について軽く触れたのち、SiVE 後の SiC 表面再構成、およびそこから類推される浸炭 TaC 坩堝内の気相環境について記述する。

SiC 表面の表面再構成構造については Starke[22-24]や Fissel[18]らが精力的に研究を行っており、極性面によって全く異なる特徴を示すことが知られている。図 4-8 に、Si フラックス供給下の 4H-SiC {0001} 表面で見られる、表面再構成の低エネルギー電子線回折 (LEED) 像を示す。(0001) Si 面においては、表面 Si/C の減少に伴い、以下のように表面

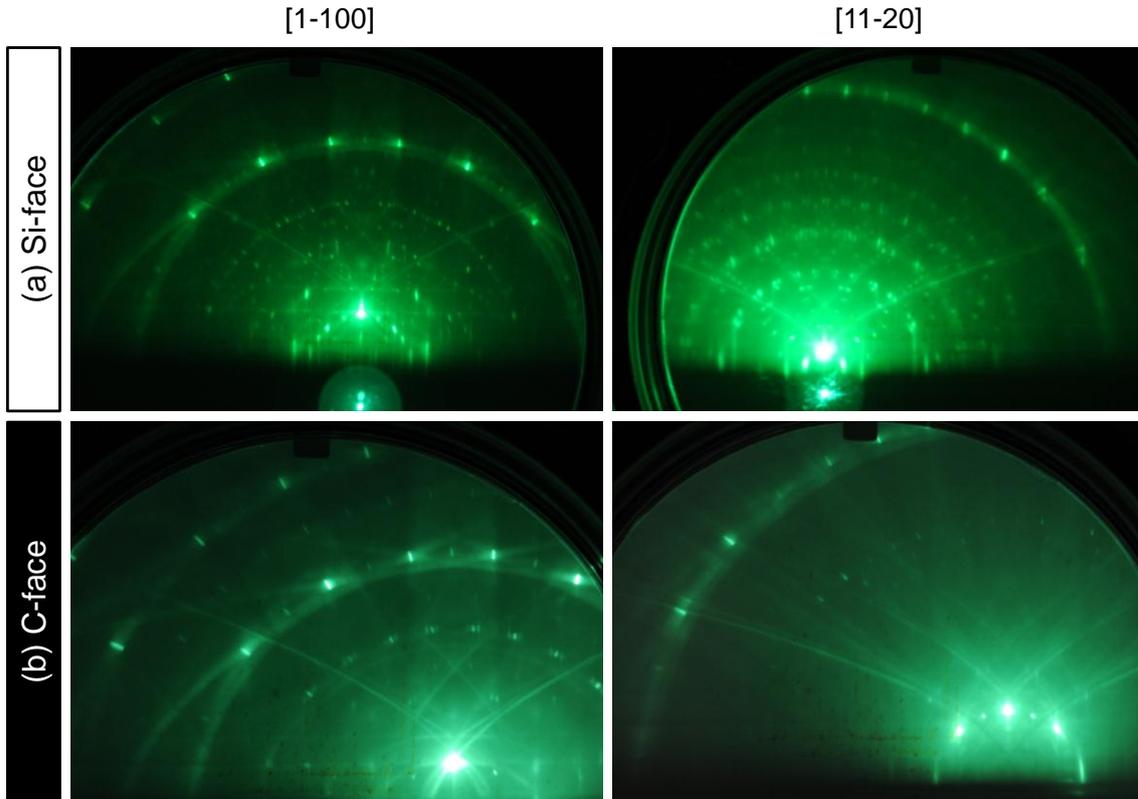
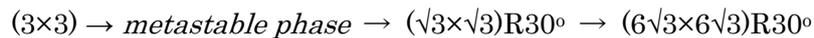
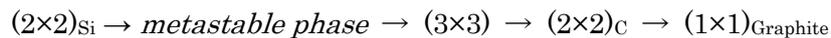


図 4-10. SiVE 後 On-axis 4H-SiC 基板表面の RHEED 像 (20keV) . (a) Si 面 (1950°C 15min の SiVE 後) . (b) C 面 (1700°C 1h の SiVE 後)

再構成が遷移する[24]。



なお  $(3 \times 3)$  から  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  まで吸着種は Si であり、 $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  は吸着種が C となっている。また  $(3 \times 3)$  よりも Si-rich になると表面には Si のドロップレットが形成し、 $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  よりもさらに C-rich になると表面にはグラファイトが形成する。なお、準安定相においては、実験条件等にも依存するが、 $(2 \times 2)$  や  $(4 \times 4)$  に加え、より長周期構造が形成することが知られている。Naitoh らは STM 観察により、 $(3 \times 3)$  から  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  への構造相転移の過程で、 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{13})R30^\circ$  や、 $(2\sqrt{3} \times \sqrt{7})$  の対称性を有する表面再構成構造が  $(3 \times 3)$  と混在して観察されることを報告している[25]。これら長周期の表面再構成構造は、図 4-9 の中心に示す LEED 像とよく一致する。一方、 $(000-1)$  C 面において表面再構成は、



のように遷移する[24]。著者の知る限り、C 面で見られる準安定な表面再構成構造については報告がなされておらず、詳細は不明である。

図 4-10 には、SiVE 後の on-axis 4H-SiC  $\{0001\}$  表面から得られた RHEED パターン ( $E_p = 20\text{keV}$ ) を示した。Si 面については、図 4-9 の中心に示す LEED 像に近い対称性を有す

ることから、 $(3 \times 3)$ 構造と $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{13})R30^\circ$ 構造、もしくは $(3 \times 3)$ 構造と $(2\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ 構造とが混在した状態であると推察される。既存の報告例から類推すると[18]、この表面の Si 原子被覆率は概ね 0.75 原子層 (Mono Layer: ML) 以上である。

一方で、C 面については 2 倍の周期が見られることから、 $(2 \times 2)$ 構造と、何らかの長周期構造とが混在した構造を有すると考えられる。また Si 面で見られる再構成構造が Si-rich 環境下で安定であることを考慮すると、吸着原子種は Si であると推察される。

### 4-1-3. 単結晶 SiC 基板へのレーザー加工による制限領域の作製

#### 目的・概要

第3章で述べたとおり、SiC バルク結晶中には単結晶 Si に比べ高密度 (概ね  $10^2 \sim 10^4$  個/cm<sup>2</sup>) の結晶欠陥 (主に貫通転位) が内在している。転位芯近傍には、それぞれの転位に固有のバーガスベクトルに応じた歪み場が分布しており、理想的な結晶構造からわずかにずれた原子配列構造を有する。LE-ECC 強度を定量評価する際、これら転位芯近傍での原子配列の揺らぎがノイズとして検出される可能性を危惧し、予め試料中に内在する貫通転位の位置を可視化したうえで、転位芯近傍の歪み場の影響を受けない表面領域 (“理想”表面) からのデータ取得が求められる。本研究では理想表面からのデータ取得を実施するため、事前に転位芯近傍での格子歪みが LE-ECC 強度に与える影響について定量的に評価した。具体的には、前述の Si 蒸気圧熱エッチング法と、可視光レーザーを用いた SiC 局所加工技術[26,27]とを組み合わせることで、特定の転位に由来する表面モフォロジーを指定した領域内に表出させ、転位芯近傍での格子歪みを HR-EBSD 法により評価するとともに、転位芯近傍での LE-ECC 強度の揺らぎを定量的に評価した。

#### 実験手法

結晶表面の熱分解 (熱化学エッチング) 反応においては、エネルギー的に不安定な転位芯近傍から優先的に反応が進行し、その進行速度はバーガスベクトルが大きいほど速い。すると結晶表面を終端するステップテラス構造は、自ずとバーガスベクトルの大きな転位 (SiC の場合には MP や TSD) を起点としたステップテラス構造が表面を支配することとなる[28]。この場合、TED などのバーガスベクトルの小さな転位に由来するステップテラス構造は TSD 起因のステップに飲み込まれ、熱エッチング後の表面形状のみから転位

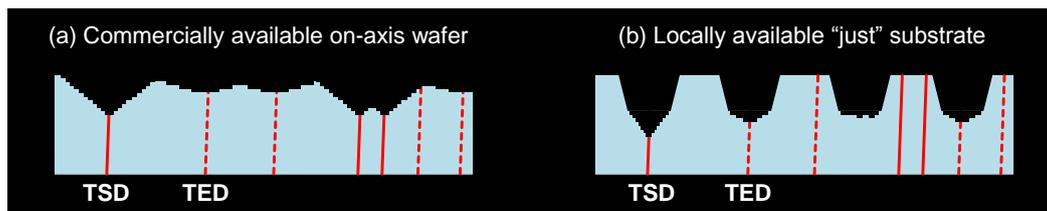


図 4-11. 制限領域内包基板の基本概念図

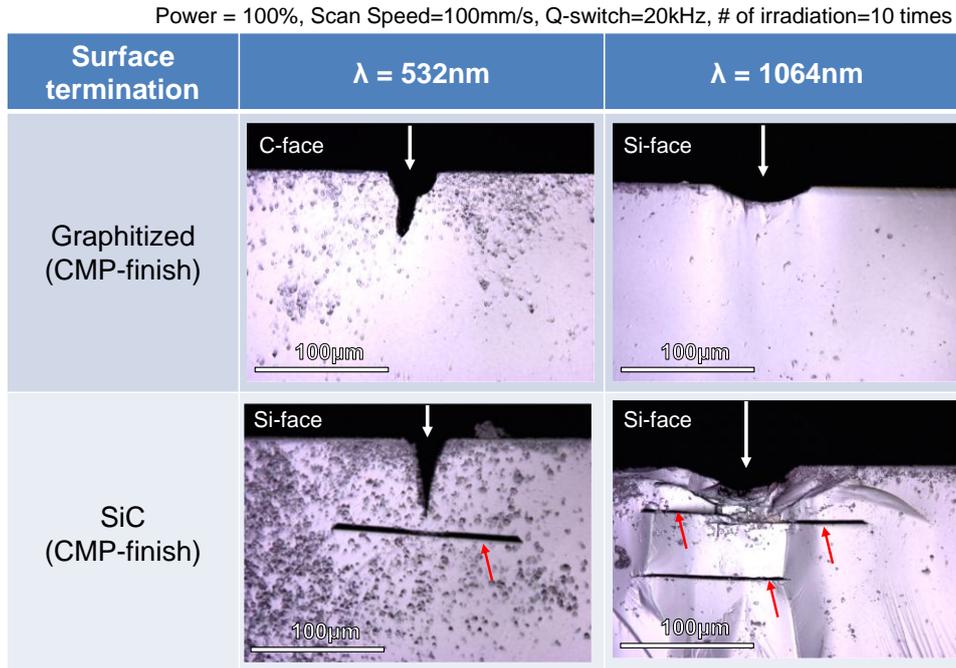


図 4-12. SiC 基板表面への炭化被膜形成によるレーザー照射ダメージ低減効果を示す{11-20}劈開面のレーザー顕微鏡像。画像はレーザー照射後 KOH + NaOH エッチング (500°C 15min) を施したのちに取得した。(上段) SiC 表面に炭化被膜を形成したのちレーザーを照射した場合、(下段) SiC 表面に直接レーザーを照射した場合。

位置を特定することは困難となる (図 4-11 (a))。こうした見えない転位芯を“見える化”するため、著者の所属するグループでは図 4-11 (b) に示すように単結晶 SiC 基板に対し特定サイズ (概ね  $\phi 100 \sim 300 \mu\text{m}$ ) の窪みをレーザー加工により設けることで、面内に分布する転位の一部を確率的に制限領域に閉じ込め、転位芯の位置を把握することが可能であることを示してきた。同様に、制限領域内には転位の存在しない領域も含まれ、転位の影響のない SiC 表面のダイナミクスを観察することも可能となる。この転位フリー表面はまさに LE-ECC 強度の校正に不可欠な理想表面であるとともに、転位やステップの影響が少ない、テラス自身の安定性に支配された表面ダイナミクスを可視化し、議論しうる唯一の表面であると言える。このような転位フリー表面での表面形状の形成機構を理解することは今後、SiC 結晶品質が向上し、転位の影響が低減するとともに低オフ角化が進行し、ステップよりもテラスの影響が大きくなった場合における表面形状制御を実施する上でも非常に有用な知見となると期待される。

なお、レーザー加工により単結晶 SiC 表面に制限領域を設ける上では、レーザー照射ダメージを考慮する必要がある。本研究において使用したレーザー加工機 (Keyence MD-T1010, MD-V9900) には、1064nm もしくは 532nm の波長のレーザー光源が用いられる。これら波長はエネルギー換算してもそれぞれ 1.17eV と 2.33eV にしか相当せず、4H-SiC のバンドギャップである 3.2eV を超えられないため、レーザー光は SiC を一部透過

し、加工は確率的となる。確率的な加工を高能率で行うにはレーザー出力を増加させる必要があるが、出力の増大に伴い SiC へのダメージ導入確立も高くなる。著者らのグループでは、単結晶 SiC 基板を真空中で加熱 (>1800°C) し、Si を優先的に昇華させ、残留 C からなる炭化被膜 (グラファイト層) を形成させた表面に対してレーザーを照射することで、低ダメージかつ高効率の加工が実施できることを明らかにしてきた。これは炭化層がレーザー光を効率よく吸収することで、レーザーのエネルギーが表面近傍層にのみ集中したことが一因であると推察される。レーザーを用いた SiC 局所加工における表面炭化層の付与効果の一例を図 4-12 に示す。図 4-12 は SiC 表面に対し異なる波長のレーザーを照射した後、劈開法により {11-20} 面を露出させ、更に熔融塩エッチングを施した後の断面レーザー顕微鏡像である。SiC 基板表面に対し直接レーザーを照射した場合 (図 4-12 下段)、レーザー照射領域直下に複数のクラックが導入されているのに対し、グラファイト層を形成した SiC 基板表面にレーザーを照射した場合 (図 4-12 上段)、クラックの導入が抑制されていることが分かる。このレーザー照射に伴うダメージ層の導入については、Watanabe が検討を行っている[29]。具体的には、レーザー加工+SiVE により作製した凸状テンプレート基板に対して SiC 溶液成長を実施し、成長層に発生する積層欠陥の密度を、SiVE 工程で除去した SiC 表面層厚みに対してプロットすることで、歪み領域厚みを評価した。結果として、レーザー加工に伴うダメージ層はおよそ 20  $\mu\text{m}$  程度であることが明らかとなっている。

## § 4-2. 評価装置

### 4-2-1. FE-SEM (Carl-Zeiss Supra40®, Merlin®)

#### (a) 光学系

本研究では SEM コントラストを定量評価する側面上、入射電子ビームには高い安定性が求められる。またテラス幅が数 nm となる 4° オフ SiC 基板表面のコントラスト像の評価も実施するため、高い空間分解能が求められる。そこで本研究では Carl-Zeiss 社製ショットキー電界放出型 SEM (Field-Emission) SEM の Supra40 ならびに Merlin を用いた。両機の特性を以下の表 4-1 に、光学系を図 4-13 に示す。Supra40 と Merlin では搭載される電子銃のカラムが異なる (Gemini I, II)。Gemini I カラムではプローブ電流を絞り (アパーチャ) 径で制御することから電流値が離散的に変動 (プローブ電流はアパーチャ径の 2 乗に比例) するのに対し、Gemini II カラムではアパーチャ径を変更することなくプローブ電流をシームレスに変更することができる。アパーチャ径の増大は空間分解能の低下につながるため、EBSD 測定や ECCI 測定においては Gemini II カラムに優位性がある。

表 4-1: Supra40 と Merlin の装置構成と空間分解能 [30]

	Supra40	Merlin
EB Column	Gemini I (multi-hole aperture)	Gemini II (single-hole aperture)
Detectors	<ul style="list-style-type: none"> <li>• In-lens type SED (InLens)</li> <li>• In-chamber type ET-SED (SE2)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• In-lens type SED (InLens)</li> <li>• In-chamber type ET-SED (SE2)</li> <li>• In-lens type BSD (EsB)</li> <li>• Annular type BSD (AsB)</li> </ul>
Spatial resolution	2.8nm @1keV 1.5nm @15keV	1.4nm @1keV 0.8nm @15keV

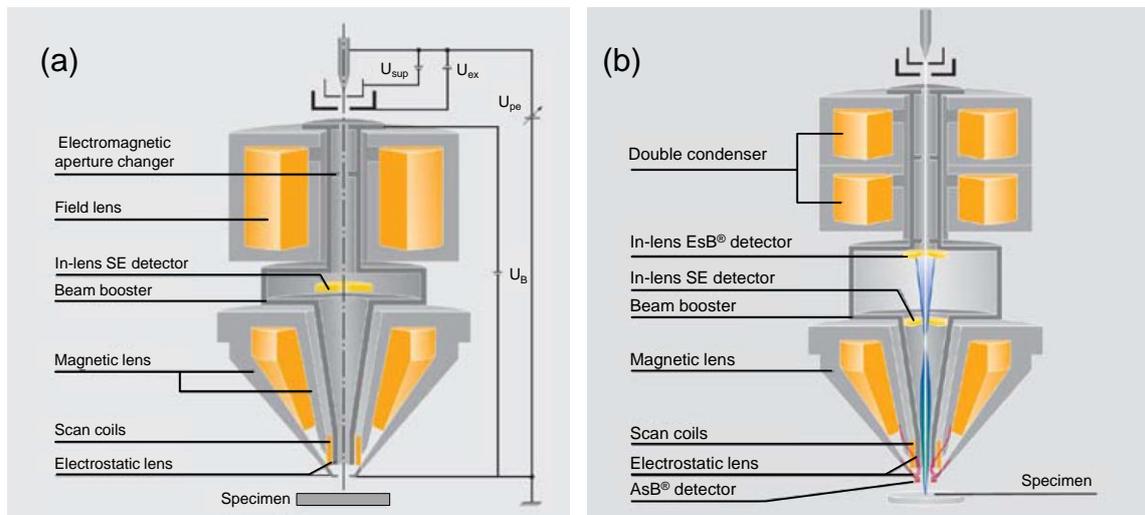


図 4-13. Carl-Zeiss FE-SEM (a) Supra40®, (b) Merlin®の光学系 [30]

## (b) 検出器

検出器については、両機ともインレンズ型の SE 検出器 (InLens<sup>®</sup>検出器) と Everhart-Thornley (ET) 型試料室 SE 検出器 (SE2<sup>®</sup>検出器) を備える。InLens 検出器、SE2 検出器共に SE を中心に検出されるが、InLens 検出器ではより低エネルギーの電子 (主に SE1) が検出される。SE2 検出器には検出効率を高めるために正のバイアスが印加されており (通常+300V)、SE2 の他にも低エネルギーの BSE が検出される<sup>(注釈1)</sup>。SiC 表面で観察される LE-ECC 像の解析には主に SE2 検出器を用いる。この SE2 のバイアス電圧 (ET バイアス電圧) は-240V から+400V まで変更可能であり、負のバイアスを印加した場合には SE を排斥し、BSE のみの画像を得ることができる。本研究では LE-ECC 像の生成における SE の寄与を検証する目的で LE-ECC 強度の ET バイアス電圧依存性を定量的に評価した。

Merlin には InLens 検出器と SE2 検出器に加え、エネルギー選択型反射電子検出器 (Energy-selective Backscatter: EsB<sup>®</sup>検出器) と角度選択型反射電子検出器 (Angle-selective Backscatter: AsB<sup>®</sup>検出器) が備わっている。EsB 検出器は鏡筒内の InLens 検出器の更に上部に設置されており、検出器前面にはエネルギーフィルタとして機能するグリッドが付属している。このグリッドには-1500V までのバイアス電圧が印加でき、この印加バイアスよりも高い運動エネルギーを有する電子がシンチレータで検出される [31]。EsB 検出器は Rutherford 散乱した BSE の検出を得意とすることから、概ね組成コントラストを観察する目的で使用される [32]。本研究では LE-ECC 生成に寄与する電子のエネルギーを調査する目的で、グリッドバイアス電圧に依存した LE-ECC 強度の定量解析を行った。AsB 検出器は電子銃の鏡筒先端に付属する円環型の半導体検出器であり、試料-検出器間の動作距離 (Working Distance: WD) を変更することで試料から様々な角度で放出される BSE、特に ECC の生成に寄与する Mott 散乱した低角の BSE を積極的に検出することができる [32]。この AsB 検出器は Si ダイオードからなり、SE などの低エネルギー電子では励起されず、電子線チャネリングに寄与する高エネルギーの BSE のみが検出される。多結晶の結晶方位観察や ECCI 測定は主に AsB 検出器を用いて行われる。ただし、WD や入射電子エネルギーに依存して組成コントラストや形状コントラストも混入することから [33-38]、観察条件の選択、および像解釈には注意を要する。

## (c) LE-ECC 強度の定量評価手法

LE-ECC 強度を定量評価する上で最も基本的な観察パラメータは入射電子エネルギー  $E_p$  および試料傾斜角度  $\theta$ 、回転角度  $\phi$  である (図 4-14 (a))。これら基本的な観察パラメータに対する LE-ECC 強度の依存性を、マーカー層深さ (Hexagonal サイトの深さ) が SiC 分子 1 層 (0.25nm) 厚み単位で異なる SiC 結晶多形ごとに定量的に評価することで、LE-ECC 強度の深さ分解能を評価する。また ET 検出器で見られる LE-ECC の生成機構を調査する上では、SE の寄与を考慮する必要がある。そこで特定の LE-ECC 観察条件下にお

(注釈 1) バイアス電圧により引き寄せられた低エネルギー-BSE や SE に加え、バイアス電圧よりも高いエネルギーを有する高エネルギー-BSE についても、幾何学的な条件を満たした場合には検出される。

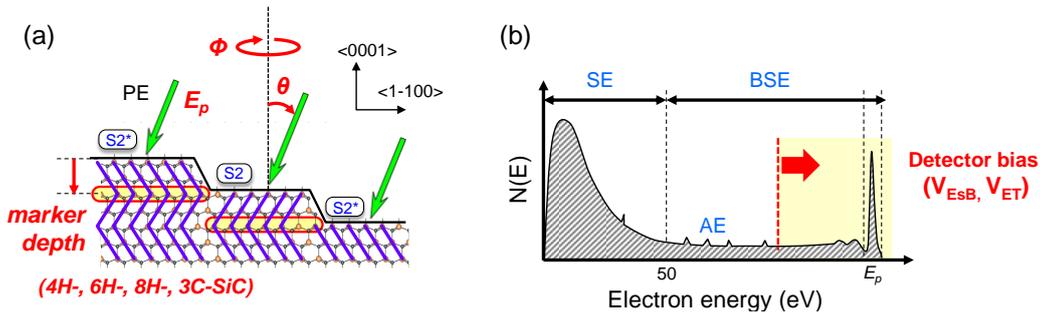


図 4-14. LE-ECC 定量評価における実験パラメータ

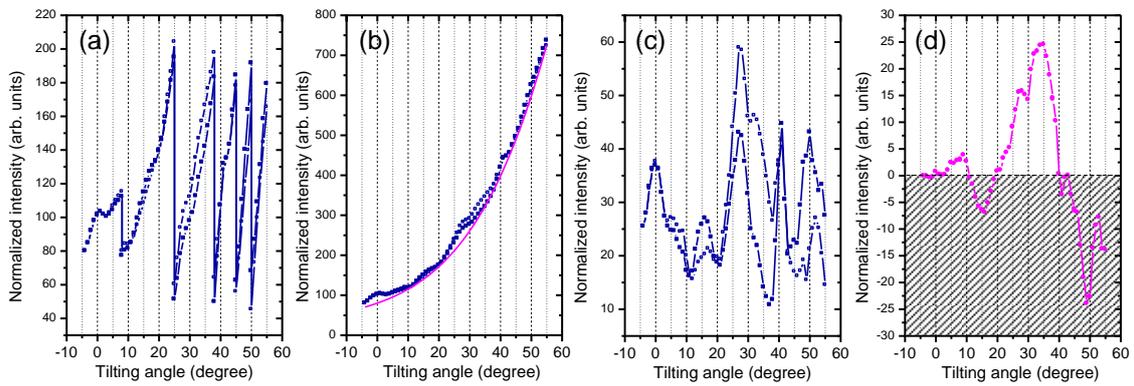


図 4-15. 試料傾斜角度に依存した LE-ECC 強度の評価手順 (4H-SiC (0001) 試料を対象に  $E_p = 0.65\text{keV}$  で計測した場合). (a) 生データ. (b) オフセットの補正とベースラインの決定. (c) ベースラインの減算. (d) コントラストの算出

いて、ET 検出器に印加されるバイアス電圧をパラメータ (+300V から -240V) とした LE-ECC 強度を評価、LE-ECC 強度に対する SE の寄与を検討した。また検出電子の大まかなエネルギー分布を得る目的で、より広いエネルギーレンジのバイアスを印加できる EsB 検出器においても同様の測定を行った (図 4-14 (b)) [34]。ただし検出器が鏡筒内に設置されている関係上、ET 検出器の場合と立体角が異なることを考慮しておく必要がある。

LE-ECC 強度の傾斜角度依存性を検討する上では、SEM のダイナミックレンジを考慮する必要がある。本研究において SEM 画像は 8 ビットで取得しているため、画像のグレースケールは 0 から 255 までの 256 段階でしか表示されない。一定のブライトネス・コントラスト (B/C) 設定条件下において試料を傾斜していくと、傾斜効果の影響を受けて画像輝度は徐々に上昇していき、画像輝度は検出上限に達してコントラストを評価することが不可能となる。その一方でコントラスト設定を著しく低下させた場合には十分な S/N 比が確保できないことが予想される。そこで SEM のダイナミックレンジを擬似的に増大させる試みとしてブライトネス設定を用いたオフセットの補正を行った。具体的な手順を図 4-15 に示す。試料傾斜角の増大に伴い、ある角度  $\theta$  において SEM 画像輝度が閾値を超えた場合、当該角度にてブライトネス設定のみを低下させて新たに画像を取得する。SEM の画像輝度は

ブライトネス設定に対し、一定の範囲内では直線的に変化する。従ってこの一定の範囲内でのブライトネス設定の変更は LE-ECC 強度の傾斜角度依存性に対し、単なるオフセットを与えるものとなる (図 4-15 (a))。この前提に基づき、SEM 画像から抽出した輝度データに対してオフセットの補正を加えたものが図 4-15 (b) となる。更に角度依存性をより顕著にするため、傾斜効果の成分をフィッティングにより求めたベースラインを減算することで図 4-15 (c) のように LE-ECC 強度の角度依存性を得る。コントラスト強度については図 4-15 (a) に示す  $S2/S2^*$ それぞれから得られた LE-ECC 強度の差分とした。

#### 4-2-2. 電子線後方散乱回折 (EBSD) 法

EBSD 法は SEM をベースとした材料の微細組織観察技術の一つであり、多結晶材料の結晶方位分布や結晶相 (多形) 分布を高い空間分解能 ( $\sim 10\text{nm}$ )、角度分解能 ( $\sim 0.01^\circ$ ) で評価可能であることから、鉄鋼材料分野では頻繁に用いられている[39,40]。TEM と比べて試料作製が容易であることや SEM をベースとしていることから、比較的容易に結晶方位の分布を評価することができる。EBSD 法では図 4-16 に示すように試料表面を大きく ( $60\sim 70^\circ$ ) 傾け、試料表面で前方散乱された電子がスクリーンに映す EBSD パターンを CCD カメラで読み取ることで結晶方位に関する情報を得る。EBSD パターンは TEM のスポットパターンと異なり実格子をそのまま投影したパターンであり、バンドは結晶格子面を忠実に表す。つまり、この EBSD パターンの対称性や回折強度を詳細に解析することで結晶方位や対称性、多形に関わる情報を得ることができる。また、結晶中に導入された歪みによる格子の変化も EBSD パターンの変化として表れることから、このパターン変化を解析することで格子歪みに関する情報も得ることが可能である。以下では本研究で用いた装置の構成に加え、EBSD パターンの生成機構やパターン認識、方位解析、格子歪み解析の概要について述べる。

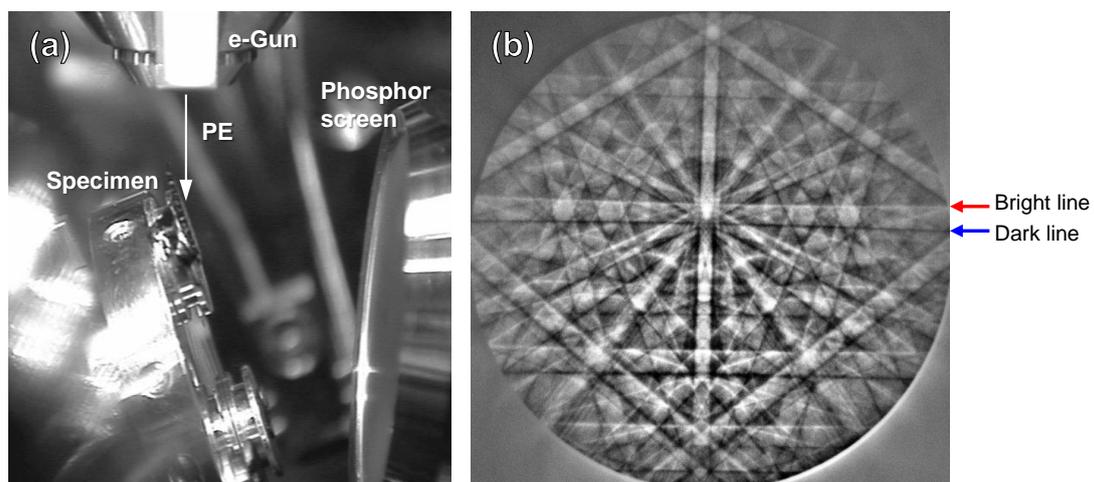


図 4-16. EBSD 測定時の試料配置および得られる EBSD パターンの例 (3C-SiC, 20keV)

(a) EBSD パターンの生成機構

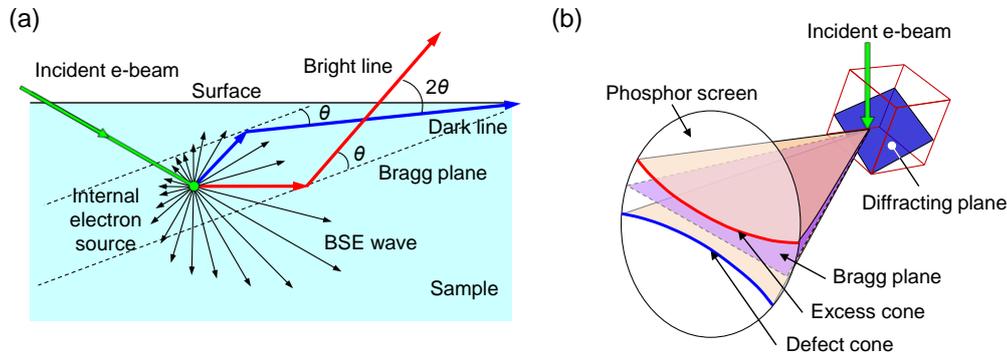


図 4-17. EBSD パターンの生成機構 ([41]を元に作成).

EBSD パターンは入射電子が試料内で弾性・非弾性散乱することで発生する。図 4-17 (a) に EBSD パターン生成機構の模式図を示す[41]。入射電子が試料内で非弾性散乱を起こすと、散乱位置を新たな光源として反射電子 (BSE) が異方的に伝播する。この BSE はブラッグ条件

$$2d \cdot \sin \theta = \lambda \quad (\text{Eq. 4-5})$$

を満たす格子面で弾性散乱を起こし、試料外へと脱出する。この際、同一の格子面でブラッグ回折を起こした BSE はスクリーンにブラッグ角の 2 倍 ( $2\theta$ ) の幅を持ったバンドを映し出す。バンド幅は回折面の面間隔と電子線波長 (すなわち入射電子エネルギー) で決定され、面間隔が大きい、もしくは入射電子エネルギーが大きいほどバンドは狭くなる。BSE は試料内を異方的に伝播しているため、バンドの両端では図 4-16 (b) に示すように明暗のコントラストが生じる (明線・暗線)。また BSE は試料内を 3 次元的に伝播することから、明線・暗線はブラッグ反射面を起点とした円錐を描く (Excess cone, Defect cone)。図 4-17 (b) に示すようにスクリーン上には各コーンの一部が投影されることから、バンドは直線ではなく、弧を描くこととなる。

(b) Hough 変換によるバンド位置の認識

CCD カメラで取り込んだ EBSD パターンの 2 次元画像からバンドの位置を高速かつ安定的に検出する手法として、直線 (バンド) を点に変換する Hough 変換と呼ばれる手法が用いられる。Hough 変換に用いられる計算式は次式の通りである[42]。

$$\rho = x \cdot \cos \theta + y \sin \theta \quad (\text{Eq. 4-6})$$

ここで (x, y) は EBSD パターン像を構成する各ピクセルの座標値 (原点はスクリーン中心) であり、Eq. 4-6 は各座標のピクセル 1 点 1 点それぞれ 1 本の三角関数へ変換されることを意味する。図 4-18 (a), (b) に Hough 変換の様子を模式的に示した。スクリーン上に 4 本

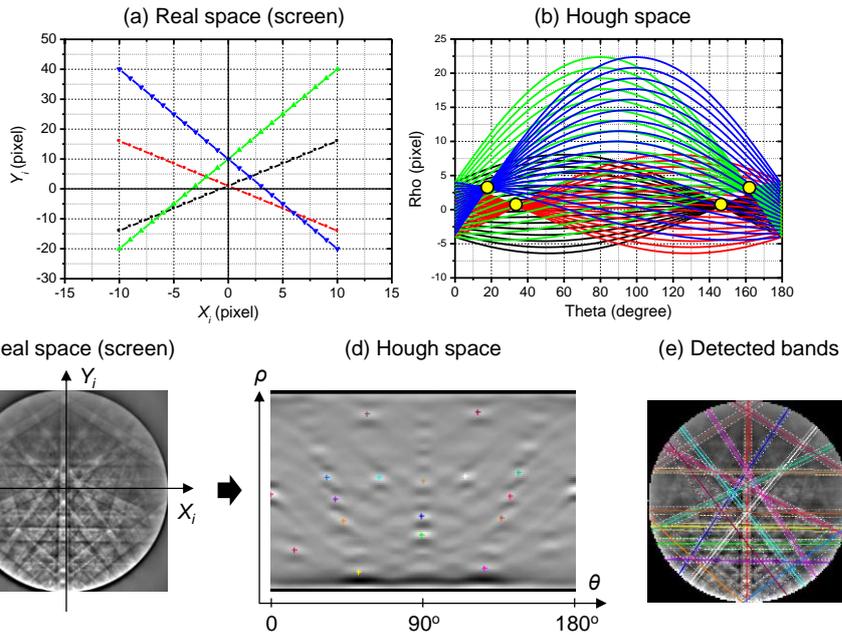


図 4-18. Hough 変換によるバンド位置の検出

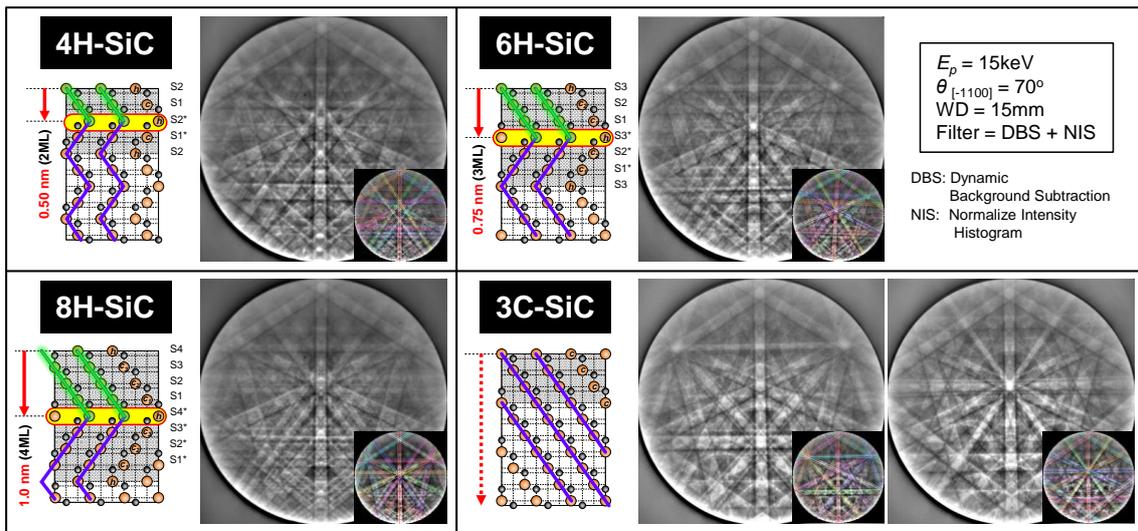


図 4-19. SiC 主要多形から取得した EBSD パターン ( $E_p = 15\text{keV}$ )

のバンドが投影されている場合、これら 4 本の直線を構成するピクセルを Hough 変換すると、実空間における直線は Hough 空間上では三角関数の交点として表れる (図 4-18 (b) 中の丸印位置に相当)。実際には、図 4-18 (c) のようなスクリーン上のすべてのピクセルを Hough 変換し、図 4-18 (c) に示すようにスクリーン上の強度 (グレースケール) を Hough 空間上にプロットする。するとスクリーン上で明るいバンドは Hough 空間上では明るい点として認識される。この Hough 空間上で明るい点の中心をバンド位置として認識し、データベースの面間角度とのズレを最小とする指数の組み合わせが割り振られ、結晶方位情報を得る。通常、正方晶や六方晶などの対称性の高い結晶については 8-10 本程度のバンドを

検出し、データベースと比較することで結晶方位や相を精度よく決定することができる。ただし、4H, 6H, 8H-SiCのように同一の対称性を持ちながら積層周期がわずかしか異なる場合、正確な指数付を行うには17-18本程度のバンドを検出する必要がある。例として図4-19に各種SiC多形から取得したEBSDパターンを示す。この場合、17本のバンドを検出することで多形の分類および方位を決定することができた。

(c) EBSDパターンを用いた歪み解析 (HR-EBSD法)

EBSDパターンはパターン発生領域内の実格子を直接投影していることから、測定領域から得られた比較することで詳細な歪み情報を得ることも可能である。EBSDパターンを用いた歪み解析は1990年代後半から研究が始まり[40]、近年ではHigh-Resolution EBSD (HR-EBSD)法とも呼ばれ、単純な方位解析を行うEBSD測定やOIM (Orientation Image Mapping) 測定と区別されている。図4-20は他の歪み解析手法に対するHR-EBSD法の位置づけを示すグラフであり、歪み感度と空間分解能を基準とした比較がなされている[43]。

従来の歪み解析技術であるラマン分光法や透過型電子顕微鏡 (TEM)、X線回折法と比べると、空間分解能の点ではHR-EBSD法に優位性がある。

表 4-2. 他の歪み解析手法に対する HR-EBSD 法の位置づけ ([43]を元に作成)

	TEM	Raman	XRD	HR-EBSD
Spatial resolution	⊙ (~1 Å)	△ (~1 μm)	× (~1 mm)	○ (10~20 nm)
Strain sensitivity (Δd/d: %)	△ (0.1% <)	△ (0.1% <)	⊙ (0.0001% <)	○ (0.001% <)
Merit	Highest spatial resolution	Easy and Fast evaluation	Highest strain sensitivity	high spatial resolution and strain-sensitivity
De-merit	Strain relaxation during specimen fabrication (thinning)	Consider uni- or bi-axial strain	Poor spatial resolution	Comparative evaluation with respect to the reference point

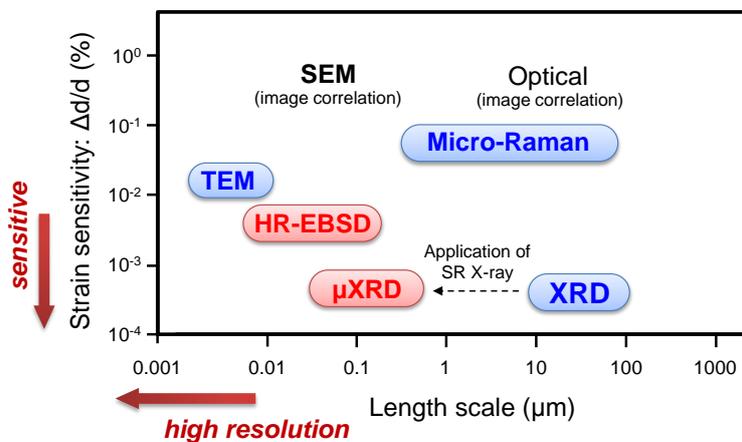


図 4-20. 他の歪み解析手法に対する HR-EBSD 法の位置づけ ([43]を元に作成)

(d) 格子歪みの数学的表現 [41]

図 4-21 (a) に示すような、実格子における点  $p(\mathbf{r})$  が変位ベクトル  $\mathbf{Q}$  により点  $p'(\mathbf{r}')$  に変位した状況を仮定する。このとき、結晶格子の変位  $\mathbf{Q}$  は  $\mathbf{r}$  に作用する変形マトリックス  $\mathbf{A}$  を用いて以下のように記述できる。

$$\bar{\mathbf{Q}} = \mathbf{A} \cdot \bar{\mathbf{r}}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. 4-7})$$

なお、変形マトリックスの各要素につく添え字のうち 1 つ目は変位の作用する軸、2 つ目は変位の方向を表す (例:  $e_{xx}$  は X 軸の X 軸方向への変位、 $e_{xy}$  は X 軸の Y 軸方向への変位を表す)。なお、2 つの添え字が一致するもの ( $e_{xx}$ ,  $e_{yy}$ ,  $e_{zz}$ ) については垂直歪み (引張り・圧縮歪み)、一致しないもの ( $e_{xy}$ ,  $e_{xz}$ ,  $e_{yx}$ ,  $e_{yz}$ ,  $e_{zx}$ ,  $e_{zy}$ ) についてはせん断歪みに対応する。歪みは対称テンソルであるため、対称成分は同一の値を持つが、実際の測定においては剛体回転に伴い非対称成分が混在する。この非対称成分は  $\mathbf{A}$  の転置行列  $\mathbf{A}^T$  を用いて以下の式により対象成分と分離することができる。

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{A} + \mathbf{A}^T) + \frac{1}{2}(\mathbf{A} - \mathbf{A}^T) = \mathbf{e} + \mathbf{w} \quad (\text{Eq. 4-8})$$

ここで  $\mathbf{e}$  は変形マトリックス (歪みテンソル)、 $\mathbf{w}$  は回転マトリクスに対応する。

実際の EBSD パターンは実格子をそのままスクリーンに投影することから、歪みの無い領域から得られた EBSD パターンと、変位の加わった領域から得られた EBSD パターンとの比較からパターンのシフトを算出することで格子歪みを決定することができる。スクリーンの断面方向からこの様子を描いた図を図 4-21 (b) に示す。スクリーンの位置を点  $p'$  位置に固定した場合、歪みのない領域で生成されるパターンはスクリーン上の点  $p_s$  に投影され、歪みによる EBSD パターンのシフトは  $\mathbf{q}$  で表されることとなる。この  $\mathbf{q}$  は実格子の変位ベクトル  $\mathbf{Q}$  を用いて以下のように書き表される。

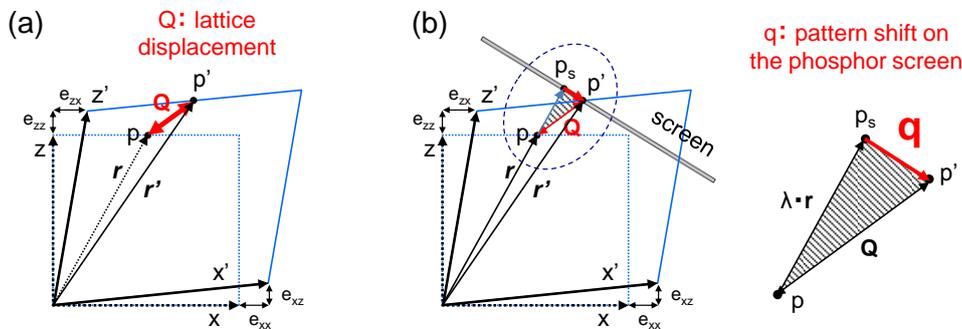


図 4-21. HR-EBSD 法による歪み解析の概念 (図は[41]を元に作成)

$$\vec{q} = \vec{Q} - \lambda \vec{r} \quad (\text{Eq. 4-9})$$

さらに Eq. 4-7 を用いて Eq. 4-9 を書き下すことで次式

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q(x) \\ q(y) \\ q(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} xe_{xx} + ye_{xy} + ze_{xz} - \lambda x \\ xe_{yx} + ye_{yy} + ze_{yz} - \lambda y \\ xe_{zx} + ye_{zy} + ze_{zz} - \lambda z \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. 4-10})$$

を得る。この式から  $\lambda$  を含む項を消去すると

$$\begin{aligned} zq_y - yq_z &= (yz[e_{yy} - e_{zz}] + xze_{yx} + z^2e_{yz} - xye_{zx} - y^2e_{zy}) \\ zq_x - xq_z &= (xz[e_{xx} - e_{zz}] + yze_{xy} + z^2e_{xz} - x^2e_{zx} - xye_{zy}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4-11})$$

が得られる。この連立方程式には  $[e_{yy} - e_{zz}]$ ,  $[e_{xx} - e_{zz}]$ ,  $e_{yx}$ ,  $e_{yz}$ ,  $e_{xz}$ ,  $e_{zy}$ ,  $e_{xy}$ ,  $e_{zx}$  の8つの未知数が含まれており、同一パターン上の異なる4か所以上の領域で局所的なパターンのシフト ( $q_x$ ,  $q_y$ ,  $q_z$ ) を代入することでその解が得られることとなる。

### (e) HR-EBSD 測定 of 課題

HR-EBSD 法は空間分解能、歪み感度ともに高い値を有することから、サブミクロンスケールの格子歪みを評価する手法として非常に有用である。しかしながら歪み計算の制約上、歪みの無い領域から得られる任意の EBSD パターンを「参照点」とし、参照点に対するズレが格子歪みとして検出されることとなる。従って HR-EBSD 測定によって得られる格子歪みはあくまで相対的なものとなってしまふ。これは歪みの残留する領域を参照点とした場合、算出される格子歪みが過小評価されることを意味する。この課題を克服する目的で近年、運動学的回折理論もしくは動力的回折理論を用いて計算された EBSD パターンを参照点とした歪み計算の試みがなされているが[44]、実現にはまだ時間を要する。

本研究では、測定対象となる格子歪みを取り除いた「無歪み参照試料」を作製し、面内の歪み分布を評価することで計測におけるノイズを評価するとともに、断面試料の作製(劈開操作)に伴う加工歪みの程度について評価した。

### (f) 装置構成

測定には TSL-Solution 社製 OIM-Data collection system を用いた。本研究では高精度な格子歪み測定を目的とするため、検出器には画像の最大ピクセル数の大きな高解像度型 Digi-View V 検出器を使用した(表 4-3) [45]。データ取得には OIM Data collection ver.7 を用いた。また格子歪み解析には Cross court ver.3.2e を用いた。

表 4-3. TSL 社製 EBSD 検出器の特性

	Hikari Super	DigiView V
Maximum image pixel size	480 x 480 pix	1024 x 1024 pix
Maximum image capturing rate	1500 fps (30 x 30 pix)	154 fps (80 x 80 pix)
Practical image capturing rate	700 fps (96 x 96 pix)	120 fps (120 x 120 pix)

### 4.2.3 放射光 X 線マイクロ回折 (Synchrotron Radiation X-ray micro diffraction: $\mu$ XRD) 法

本研究では、SiC 基板表面下に残留する加工歪み層を高精度かつ高空間分解能で評価し、HR-EBSD 測定の妥当性を検討する目的で、サブミクロン径の放射光 X 線マイクロビームを用いた X 線回折測定[46,47]を実施した。原理については既存の XRD 測定と同一である。詳細については文献[48,49]を参照されたい。実験では、単結晶 4H-SiC (0001) ウェハを対象に、加工による歪み領域を内包した試料、および熱エッチングにより加工歪み領域を除去した無歪み試料から逆格子マップ (Reciprocal Space Mapping : RSM) を取得し、結晶性を比較した。結晶性の指標としては、RSM から  $\omega$  方向ないし  $2\theta$  方向に対し、一次元

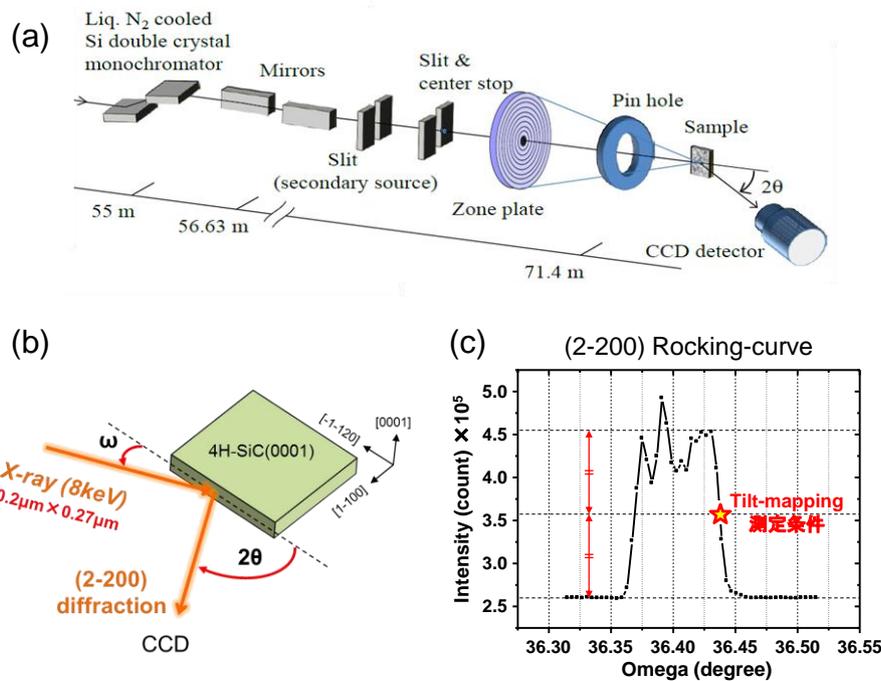


図 4-22.  $\mu$  XRD 測定の概要 (a) 測定光学系 (b) 試料配置 (c) SiC (2-200)回折のロッキングカーブ ( $E = 8\text{keV}$ ) (図(a)は文献[50]から抜粋) .

## 第4章 実験

的に抽出した X 線反射強度プロファイル（それぞれ  $\omega$  スキャン、 $2\theta$  スキャンに相当）をガウス関数でフィッティングすることで得られる半値幅（Full Width at Half Maximum : FWHM）を用いた。

実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU にて実施した。実験に使用した光学系を図 4-22 (a) に示す[50]。入射 X 線のエネルギーは集光の都合上、8keV（波長 1.550 Å）とした。放射光 X 線マイクロビームの典型的なスポットサイズは  $0.20\ \mu\text{m} \times 0.27\ \mu\text{m}$  であった。測定に使用した回折面は、断面測定の際には (2-200)、表面測定の際には (0008) であった。図 4-22 (b) には、一例として断面評価における試料配置を模式的に示した。測定に際しては、RSM 測定を実施する前に、ロックンクカーブの肩部（図 4-22 (c) ☆印部）での X 線反射強度の 2 次元マッピング像を取得し、測定領域内での試料の均一性を評価した。なお、測定領域については事前に HR-EBSD 測定を実施した領域と同一箇所とした。

### 4-3. 第4章まとめ

本章では標準試料の作製に使用したプロセス装置の特徴とプロセス原理、ならびに LE-ECCI 定量評価に用いた SEM 評価装置と加工歪み評価装置、およびその評価原理について概説した。次章以降では標準試料の作製および標準試料を用いた LE-ECCI 定量評価の結果について述べる。

## 第4章 参考文献

- [1] M. Syvajarvi, R. Yakimova, E. Janzen, *J. Cryst. Growth* **208** (2000) 409-415. and references therein.
- [2] Y. Qiusheng, C. Senkai, P. Jisheng, *AIP Conf. Proc.* **1653** (2015) 020091.
- [3] 塩崎博嗣, 関西学院大学 修士論文 (2014年3月), un-published work.
- [4] Yu. A. Vodakov, A. D. Roenkov, M. G. Ramm, E. N. Mokhov, Yu. N. Makarov, *Phys. Stat. Sol. (B)* **202**, 177 (1997).
- [5] S.Yu. Karpov, A.V. Kulik, I.A. Zhmakin, Yu.N. Makarov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, M.S. Ramm, A.D. Roenkov, Yu.A. Vodakov, *J. Cryst. Growth* **211**, 347-351 (2000).
- [6] M Syväjärvi, , R Yakimova, R.R Ciechonski, E Janzén, *Diam. Relat. Mat.* **12**, 1936-1939 (2003).
- [7] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, A. V. Tooren, *Surf. Sci.* **48**, 463-472 (1975).
- [8] M.A. Kulakov, P. Heuell, V. F. Tsvetkov, B. Bullemer, *Surf. Sci.* **315**, 248-254 (1994).
- [9] S. Ushio, T. Karaki, K. Hagiwara, N. Ohtani, T. Kaneko, *Mater. Sci. Forum*, vols **717-720**, pp 573-576 (2012).
- [10] 竹川大輔, 東剛, 松田一宏, 森田駿佑, 長田淳仁, 大谷昇, 金子忠昭, SiC および関連ワイドギャップ半導体研究会 第17回講演会, P-12 (2008, 東京).
- [11] 金子忠昭, 芦田晃嗣, 久津間保徳, 鳥見聡, 篠原正人, 寺元陽次, 矢吹紀人, 野上暁, SiC 基板の表面処理方法, 公告番号: WO2016079984 A1, 公開日: 2016年5月26日.
- [12] L. Brewer, O. Krikorian, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 38-50 (1956).
- [13] J. C. Schuster, *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials* **12**, 173-177 (1993-1994).
- [14] J. S. Chen, E. Kolawa, M.A. Nicolet, R. P. Ruiz, L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar, *J. Appl. Phys.* **76**, 2169 (1994).
- [15] J. C. Feng, M. Naka, J. C. Schuster, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 1116-1117 (1997).
- [16] 吉田奈都紀, 関西学院大学 卒業論文 (2016年2月), un-published work.
- [17] 木藤泰男, 牧野英美, 池田圭, 永久保雅夫, 恩田正一, *デンソーテクニカルレビュー* **12**, 151-154 (2006). (reprint of *Mater. Sci. Forum* vols. **527-529** (2006) pp. 107-110.)
- [18] A. Fissel, *Phys. Rep.* **379**, 149-255 (2003), and references therein.
- [19] X. N. Xie, K. P. Loh, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3361 (2000).
- [20] X. N. Xie, H. Q. Wang, A. T. S. Wee, K. P. Loh, *Surf. Sci.* **478**, 57-71 (2001).
- [21] J. Sun, J. B. Hannon, R. M. Tromp, K. Pohl, *IBM J. RES. & DEV.* **55**, (7) 1-6 (2011).
- [22] J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke, K. Heinz, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1084 (1999).
- [23] U. Starke, J. Schardt, M. Franke, *Appl. Phys. A* **65**, 587-596 (1997).

- [24] K. Heinz, J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke, *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, S1705-S1720 (2004).
- [25] M. Naitoh, J. Takami, S. Nishigaki, N. Toyama, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 650 (1999).
- [26] S. Ushio, Y. Kutsuma, A. Yoshii, N. Tamai, N. Ohtani, T. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 070104 (2011).
- [27] S. Ushio, K. Nakanishi, N. Ohtani, T. Kaneko, *Mater. Sci. Forum* vols. **717-720**, pp. 577-580 (2012).
- [28] J. Hassan, J. P. Bergman, A. Henry, E. Janzen, *J. Cryst. Growth* **310**, 4430 (2008).
- [29] 渡辺諒, 関西学院大学 卒業論文 (2015 年 2 月), un-published work.
- [30] Carl-Zeiss Microscopy GmbH. HP (2017. 1. 10 閲覧)
- [31] H. Jaksch, M. Steigerwald, V. Drexel, H. Bühr, *Microsc. Microanal.* **9(Suppl. 3)**, 106-107 (2003).
- [32] H. Jaksch, *Proceedings of 14<sup>th</sup> European Microscopy Congress* (2008) 533.
- [33] M. Itakura, N. Kuwano, K. Sato, S. Tachibana, *J. Elec. Microsc.* **59 (supplement)**: S165-173 (2010).
- [34] M. Nagoshi, T. Aoyama, K. Sato, *Ultramicrosc.* 124 (2013) 20-25.
- [35] 青山朋弘, 名越正泰, 永野英樹, 佐藤馨, 立花繁明, *鉄と鋼* 96 (2010) 654.
- [36] T. Aoyama, M. Nagoshi, H. Nagano, K. Sato, S. Tachibana, *ISIJ International* **51**, pp. 1487-1491 (2011).
- [37] T. Aoyama, M. Nagoshi, K. Sato, *Surf. Interface Anal.* **46**, 1291-1295 (2014).
- [38] T. Aoyama, M. Nagoshi, K. Sato, *Microscopy* **64**, 319-325 (2015).
- [39] A. J. Wilkinson, *Ultramicrosc.* **62**, 237-247 (1996).
- [40] A. J. Wilkinson, P. B. Hirsch, *Micron* **28**, 279-308 (1997).
- [41] 鈴木清一, D. J. Dingley, *顕微鏡* Vol. 42 (2007) P 89-93.
- [42] 鈴木清一, *EBSD 読本 改訂第 3 版* (2009).
- [43] D. J. Dingley, A. J. Wilkinson, G. Meaden, P. S. Karamched, *J. Elec. Microsc.* **59 (supplement)**: S155-163 (2010).
- [44] B. E. Jackson, J. J. Christensen, S. Singh, M. De Graef, D. T. Fullwood, E. R. Homer, R. H. Wagoner, *Microsc. Microanal.* **22** (2016) pp. 789-802. and references therein.
- [45] 鈴木清一, 第 14 回 OIM-Academy 講演会資料 (2016, 神奈川).
- [46] D. T. Khan, S. Takeuchi, Y. Nakamura, K. Nakamura, T. Arauchi, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Imai, S. Kimura, A. Sakai, *J. Cryst. Growth* **411**, 38-44 (2015)
- [47] G. Colston, S. D. Rhead, V. A. Shah, O. J. Newell, I. P. Dolbnya, D. R. Leadley, M. Myronov, *Mater. Des.* **103**, 224-248 (2016).
- [48] P. Kidd, “*XRD of gallium nitride and related compounds: strain, composition and layer thickness*”, Chapter 3, PANalytical, ISBN: 978-90-809086-7-3 (2013).

## 第 4 章 実験

- [49] 田渕雅夫, 応用物理学会結晶工学分科会 結晶工学スクールテキスト第 8 版 (2006).
- [50] Y. Imai, S. Kimura, O. Sakata, A. Sakai, *AIP conf. Proc.* **1221**, 30 (2010).

## 第5章 SiC を用いた SEM 標準試料の作製

### §5-1. HR-EBSD 法を用いた SiC 加工歪み領域の分布評価

LE-ECC 強度の定量評価に用いる、無歪みかつ理想的な表面終端構造を有する単結晶 SiC 表面を作製する上では、機械加工に伴いウェハ表面近傍に導入される歪み領域を熱エッチング (SiVE) 法により除去する必要がある。本節では、各加工工程 (表面研削・研磨・基板の破断) において表面近傍に残留する除去すべき加工歪み領域の分布を HR-EBSD 法および HR-EBSD 法により高精度で評価した結果について述べる。

#### 5-1-1. 表面研磨工程で導入される加工歪み深さ

##### 実験概要

研磨工程で導入される加工歪みの大きさ、深さ、および分布は、研削・研磨条件に大きく依存するが、こうした加工条件はメーカーごとに異なる上、一般に公開されることはまずない。本研究では SEM LE-ECC 強度の校正、および深さ情報取得のため、複数の SiC 多形を用いた (第1章)。中でも 4H, 6H, 8H-SiC については複数のウェハメーカーから購入したため、それぞれ異なる研磨条件で処理された表面を有することが予想される。そこで、各結晶多形に最適な表面層除去厚みを推定するため、研削・研磨の各工程における表面状態 (形状・粗さ) と、HR-EBSD 測定により評価した残留歪み層深さとを対応付けた。本節では、すべての SiC 多形で弾性定数は同程度であると仮定し (4H, 6H-SiC は同程度との報告あり [1])、4H-SiC のみを対象とした評価を実施した。表 5-1 に評価対象の試料一覧

表 5-1. 加工歪み評価を実施したウェハおよび実施試験内容

Sample: 4°off-axis 4H-SiC (0001) substrate		
Sample treatment	Processing Manufacturer	Thickness
① Grinding	Engis Japan Corp. (wafer from NSSMAT* co., ltd., <i>As-slice</i> )	250 μm
② Grinding + Rough MP (MP: Mechanical Polishing)	"	120 μm
③ Grinding + Rough MP + Final MP	"	150 μm
④ CMP, As-purchased (Chemical Mechanical Polishing)	N/A (wafer from Cree inc.)	367 μm
⑤ CMP + Thermal etching (1850°C)	Kwansei Gakuin Univ. (author's group) (wafer from Cree inc.)	~300 μm

\*NSSMAT: Nippon Steel & Sumikin Materials

を示す。

①～③の試料についてはHR-EBSD法を用い、断面から加工歪み評価を実施した。④については、残存する加工歪みが最も小さいと予想されることから、HR-EBSD測定に加えて、最も歪み感度の高い評価法であるXRD測定も併せて実施し、HR-EBSD法の測定精度を評価した。なお、実験室系でのXRD測定では空間分解能が極めて低い(～1mm)ため、本測定では高輝度X線光源を利用可能な放射光X線施設(SPring-8 BL-13XU)でのマイクロ回折( $\mu$ XRD)法[2-3]を適用した。高輝度光源を利用することで、ビーム径を細く絞った場合においても、現実的な時間スケールでの実験が可能となる。また断面試料作製工程での劈開ダメージの影響を考慮するため、熱エッチングにより表面層をおよそ60 $\mu$ m除去した⑤も併せて評価した。

### 結果①：仕上げ研磨工程までで導入される加工歪み層の分布評価

図5-1の上段に、①～③の各工程を施した4°off-axis 4H-SiC(0001)基板の{1-100}劈開面近傍から取得した鳥瞰SEM像(InLens-SED像)を示す。SEM像の右上には、AFMにて10 $\mu$ m×10 $\mu$ mの領域から取得した表面粗さ(算術平均粗さ:Ra)を記載した。鳥瞰SEM像、およびRa値からは、工程が①→②→③と進行するにつれて表面粗さが改善されていく様子が見られた。高倍率画像(SEM像下段)に注目すると、①の研削工程においては表面からおよそ2 $\mu$ m、②の粗研磨工程においては表面からおよそ0.3 $\mu$ m程度の深さでクラックが見られた。これは加工面直下に高密度の積層欠陥やハーフループが集中して発生した結果、極めて大きな歪みが蓄積されたことで、当該領域が剥離したものと考えられる(注釈1)。また②の粗研磨工程後の方が剥離層の厚みが薄いことから、①の研削段階で導入された歪み層の一部が機械的に除去されたことを示唆している。③の仕上げ研磨工程では、前述のような剥離層は見られないことから、マクロクラックを誘発する重度の加工歪み層が機械的に除去されたことを示唆している。次に述べる断面HR-EBSDの測定結果からも、同様の示唆が得られている。

図5-1中段と下段はそれぞれ(0001)面に働く垂直歪み( $E_{11}$ )成分とせん断歪み( $E_{12}$ )成分の分布を示すHR-EBSD歪みマップであり、正の符号(赤)が引張歪み( $\Delta d/d > 0$ )、負の符号(青)が圧縮歪み( $\Delta d/d < 0$ )に対応する。 $E_{11}$ 成分に注目すると、①～③の工程まで、どの試料にも圧縮歪みが印加されていることが分かる。これは研削・研磨工程における加工圧の印加によって導入されたものと考えられる[4]。なお、①、②工程で見られる $E_{11}$ マップの表面(上部破線)近傍に見られる波打った形状は、表示範囲( $\pm 0.1\%$ )を超える大きな圧縮歪みが局所的に印加されていることを示している。こうした不均一な歪みの導入は、砥粒の摩耗によりプロセス中に生じる砥粒径のバラつきに起因するものと考えられる[5]。③の段階では、圧縮歪みは概ね均一に導入されており、①、②までで導入されていた大きな歪み層は大部分が除去されたものと推察される。

せん断歪み( $E_{12}$ )成分についても概ね同様の傾向が見られる。 $E_{12}$ 成分は引張と圧縮ど

(注釈1) 実際、粗研磨処理を施したSiC試料において、表面層の剥離により基底面が一部露出した領域をSEM c-ECCI法(20keV)で観察すると、高密度のハーフループ転位の存在が確認された。

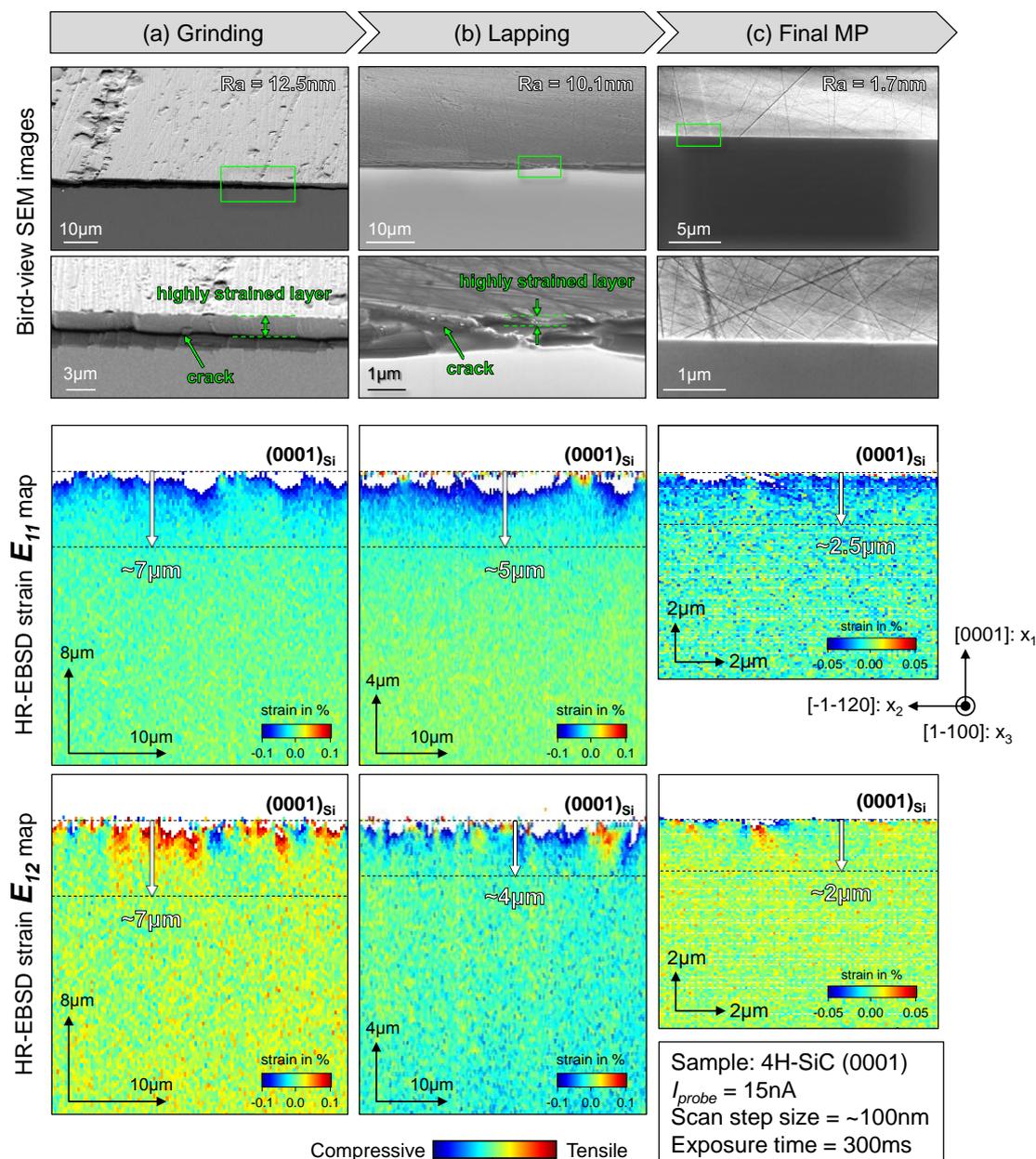


図 5-1. HR-EBSD 測定によるウェハ表面の研削・研磨工程ごとの加工歪み層残留深さ評価結果 ( $E_{11}$  および  $E_{12}$  成分)。(a) 研削後 (b) 粗研磨加工後 (c) 仕上げ機械研磨後。HR-EBSD 像の上部に示す破線は表面位置に対応する。白とびを起している領域は、当該領域に、表示範囲を超える歪みが導入されていることを意味する。

これらの成分も有するが、これは砥粒が (0001) 面を押し込んだ (圧縮歪みを導入した) 結果、結晶の一部が  $\langle 11-20 \rangle$  方向へとすべり変形したことを意味する。特筆すべき点として、①、②工程後の試料では加工面全体にせん断歪みが導入されていたのに対し、③工程後は、スクラッチが全面に分布しているにもかかわらず、HR-EBSD 法で検出可能なせん断歪みが一部にしか導入されていない点が挙げられる。これは、仕上げ研磨工程で導入される傷す

べてがマイクロメートルオーダーの歪みを誘発する訳ではなく、とりわけ深い歪みの導入をもたらす個別の要因があることを示唆している。この要因に関しても、砥粒径のバラつきに起因するものと考えられる。

以上の結果から、研削・粗研磨・仕上げ研磨工程における加工歪み層深さはおよそ、 $7\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ であることが分かった。またすべての工程において(0001)表面に対し、加工圧の印加に伴う圧縮歪みが導入されており、特に研削・粗研磨工程では砥粒の粒径分布に起因すると思われる不均一な歪み分布が見られた。仕上げ研磨工程においては、前記2工程で導入された加工歪み層が概ね除去されたものの、局所的なせん断歪みの導入を誘発する要因が存在することが明らかとなった。本実験で得られたような、加工工程ごとに、加工歪みの局所分布を調査した例はこれまでに報告されておらず、当該結果はSiCの加工工程(特に仕上げ研磨工程)をより改善するための新たな知見を与えるものと考えられる。

### 結果②：CMP工程後に残存する加工歪み層の分布評価

図5-2(a), (e)に、CMP加工基板、および同スペックの基板から表面層を $60\mu\text{m}$ 熱エッチングにて除去した4H-SiC(0001)基板表面から得られたレーザー顕微鏡像およびAFM形状像( $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 視野)を示す。両試料とも、光学顕微鏡視野での観察ではスクラッチに相当するモフォロジーを観察することはできなかった。AFMを用いた表面観察からも、スクラッチに相当するモフォロジーを得ることは困難であった。これはCMP加工基板表面に残存するスクラッチが微小であり、かつ面内に離散的に分布していることに起因する。実際、CMP加工基板表面を、1kV-SEMのInLens-SED像で広域観察すると、図5-2(b), (c)で見られるようなスクラッチが集中する領域が確認された。このスクラッチのうち、特に幅が広いものに注目しても、傷の幅はおよそ $200\text{nm}$ 程度であり、Sakoらが報告している、CMP工程で導入されるスクラッチ[6]と同等のものであると推察される。図5-2(c)でスクラッチの右側に見られる、明るい筋状の模様についても、TEMで確認されているハーフグループ群に形状が類似しており、当該スクラッチがCMP工程で導入されたものであることを示唆している。なお、スクラッチのない平坦領域をLE-ECCI法を用いて高倍率で観察すると、およそ $7\text{nm}$ の周期を有する明暗の帯状コントラストが確認された。この周期は $4^\circ$ オフ基板にハーフユニットセル( $0.5\text{nm}$ )高さのステップが形成された場合のテラス幅と同程度であることから、最表面の積層終端構造の違いを反映したSEMコントラストが得られているものと推察される。一方で表面層( $60\mu\text{m}$ )を熱エッチングにて除去した基板表面については、全面で図5-2(f)・(h)で見られるような、マクロステップバンチングのない、比較的平坦なステップテラス構造で表面全体が終端されており、スクラッチは確認されなかった。

次に、このスクラッチの表面下に分布する加工歪み層の深さ分布を評価するため、HR-EBSD測定および $\mu\text{XRD}$ 測定を実施した。図5-3(a)に(1-100)面で劈開した

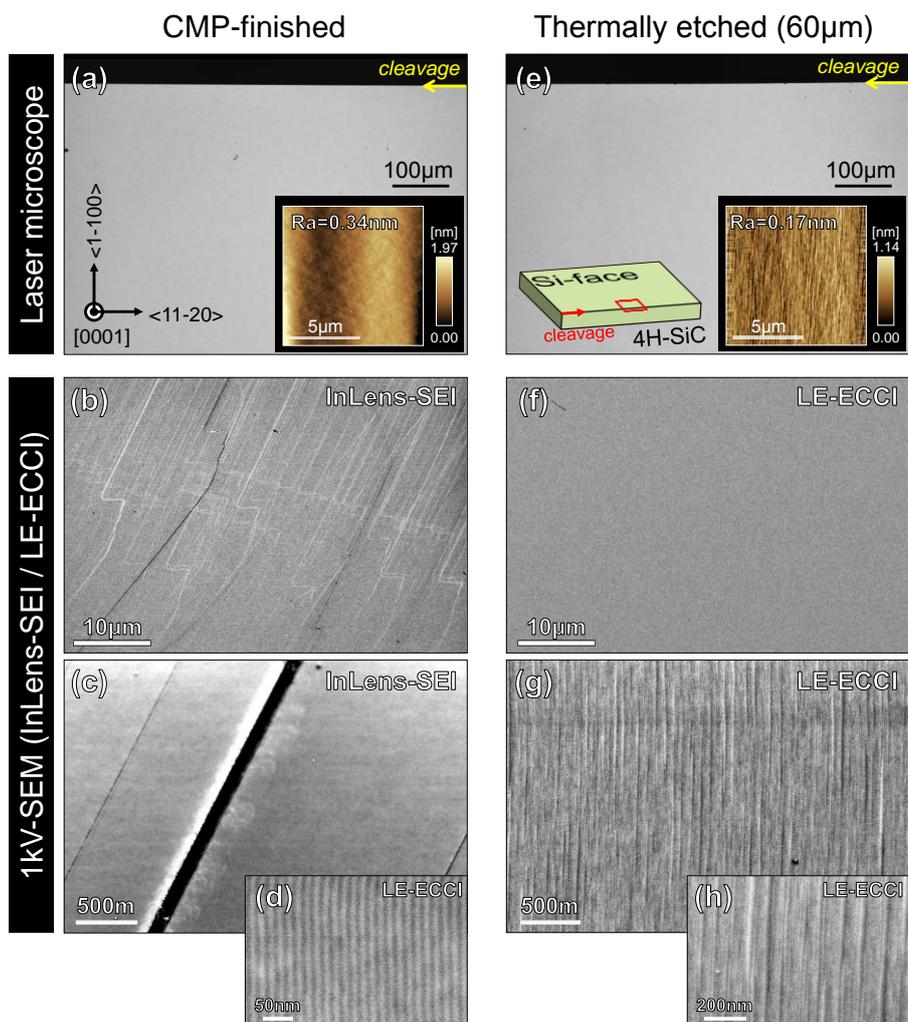


図 5-2. (a-d) CMP 処理および (e-h) 熱エッチング (60 $\mu\text{m}$ ) を施した 4H-SiC (0001) 基板の表面観察結果. (a),(e) レーザー顕微鏡像. (b),(c) スクラッチを有する領域から得られた 1kV-SEM InLens-SED 像. (d) スクラッチの無い領域の高倍率 LE-ECC 像. (f-h). 熱エッチング後表面から得られた代表的な LE-ECC 像. LE-ECCI 条件:  $E_p = 1.0\text{keV}$ ,  $\theta = 30^\circ$ .

CMP 加工基板の鳥瞰 SEM 像を示す。(0001) 表面に見られるスクラッチについては、図 5-2 (b) で見られたものと同等のものであり、CMP 工程で導入されたものと考えられる。このスクラッチを含む領域 (図 5-3 枠線内) から得られた、(0001) 面の垂直歪み  $E_{11}$  および剪断歪み  $E_{12}$  の分布に対応する HR-EBSD 歪みマップを図 5-3 (b), (c) に示す。HR-EBSD 歪みマップに示す矢印の位置は、鳥瞰 SEM 像で見られる、とりわけ太い ( $\sim 200\text{nm}$ ) スクラッチの位置に対応している。この太いスクラッチの直下では、断面 TEM を用いた Sako らの報告とは大きく異なり、(0001) 表面からおおよそ  $2.5\mu\text{m}$  程度の深い位置まで、圧縮歪みと剪断歪みが導入されていることが分かった (断面 TEM では約  $100\text{nm}$ )。一方で、その他の細いスクラッチの直下、およびスクラッチのない表面下については、加工歪み層らしき領域は検出されなかった。この微小スクラッチ下の歪みについては、HR-EBSD 測定時の

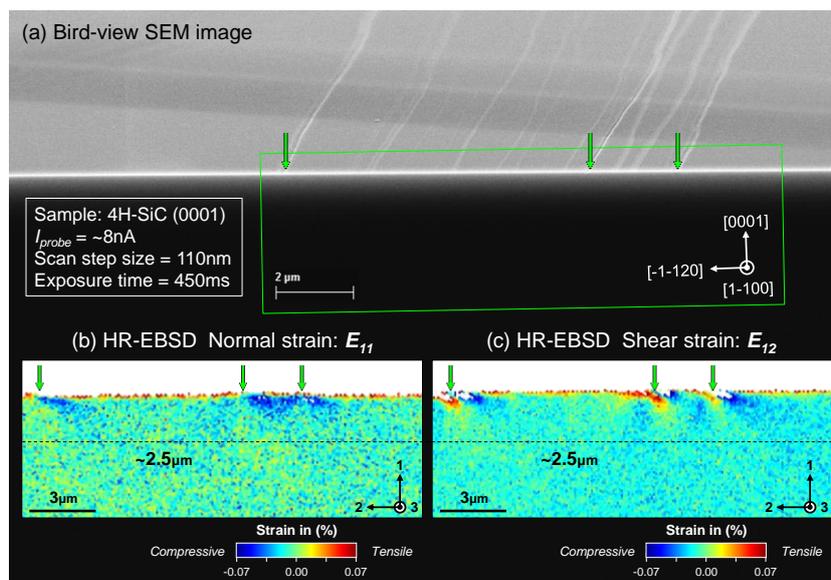


図 5-3. CMP 基板上的のスクラッチ残留領域から取得した鳥瞰 SEM 像および断面 HR-EBSD 像. (a) 鳥瞰 SEM 像. (b) (0001) 面の垂直歪み  $E_{11}$ , および (c) 剪断歪み  $E_{12}$

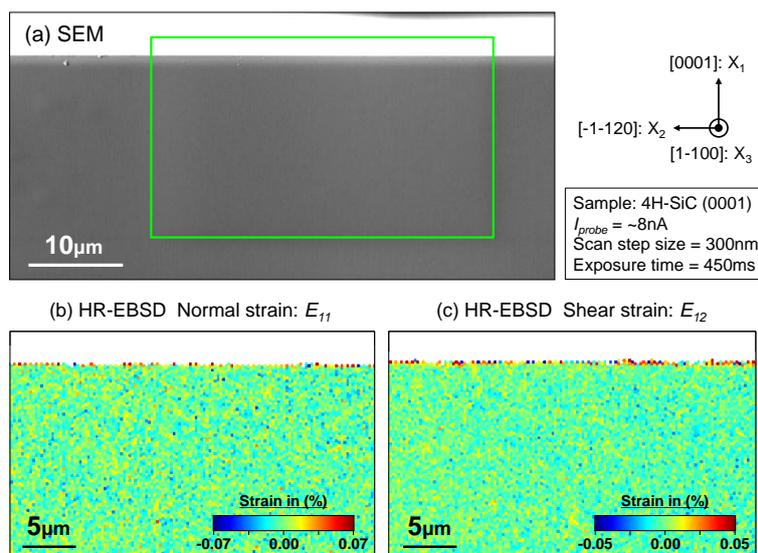


図 5-4. 熱エッチング基板から取得した断面 SEM 像および断面 HR-EBSD 像. (a) 断面 SEM 像. (b) (0001) 面の垂直歪み  $E_{11}$ , および (c) 剪断歪み  $E_{12}$

ステップサイズをより細かくすることで検出できると予想される。ただし試料端部では、入射電子線が試料端部から透過することで後方散乱強度に揺らぎが生じ、Hough 変換過程でノイズが混入する要因になることが予想されることから、注意が必要である。図 5-4 に示す、熱エッチングを施した試料についても、加工歪み層の存在は確認されなかった。この結果から、今回の HR-EBSD 測定において劈開に伴うダメージは無視できる程度に小さいことが分かった。

次に HR-EBSD の測定精度を検証するため、両試料を対象とした断面  $\mu$ XRD 測定を実施

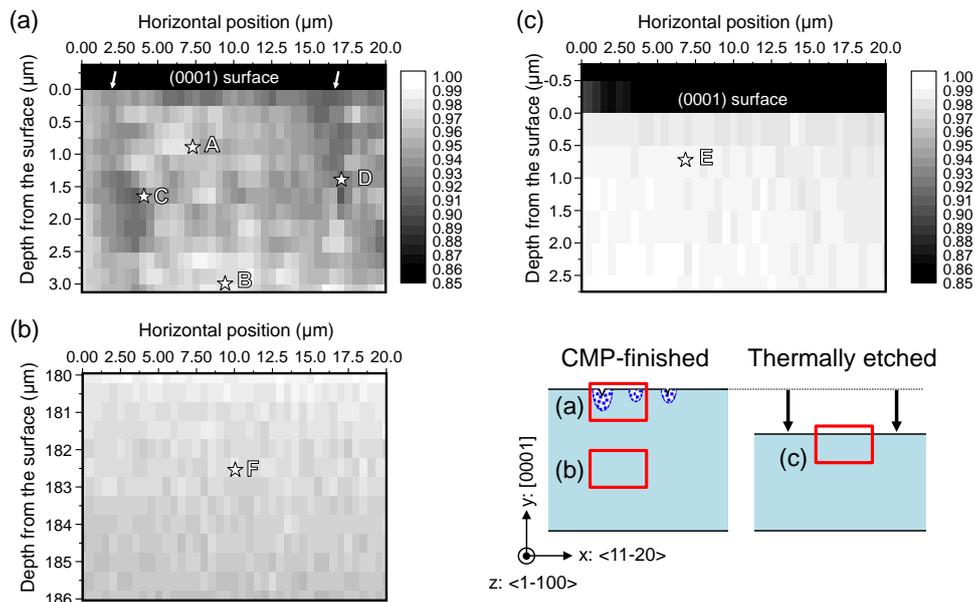


図 5-5. CMP 基板および熱エッチング基板断面から取得した $\{2\cdot200\}$  回折のロックンクカーブ肩部の強度マッピング像（相対的な格子面の傾きに相当，強度は最大値で規格化）. (a) CMP 基板の表面近傍，および (b) 中心部から取得. (c) 熱エッチング基板表面近傍から取得. ビームサイズ：縦  $0.20\ \mu\text{m}$  × 横  $0.27\ \mu\text{m}$ ，ステップサイズ：縦  $0.25\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ，横  $1\ \mu\text{m}$ .

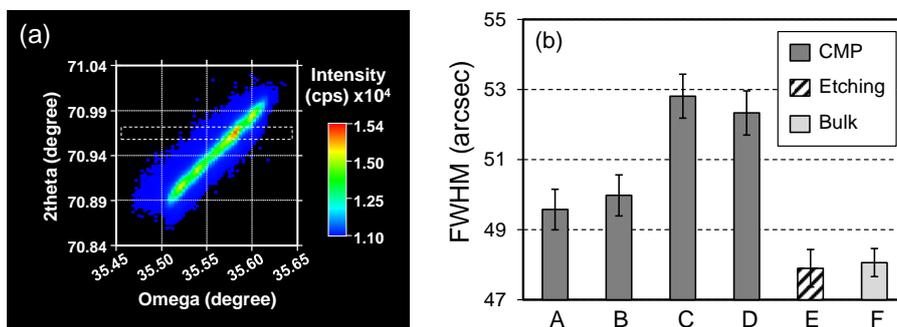


図 5-6. (a) 代表的な  $\{2\cdot200\}$  回折の逆格子マップ (RSM). (b) RSM 内の破線枠で囲った領域から抽出した強度プロファイル ( $\omega$ -scan) を Gauss-fit することで得られた半値幅 (FWHM) の比較. A-F は図 5-5 の強度マップ中に示す点に対応.

した。図 5-5 に  $\{2\cdot200\}$  面内の相対的な格子面の傾きに対応する、 $\{2\cdot200\}$  回折のロックンクカーブ肩部（高角側）の強度マッピング像を示す（4.2.3 項を参照）。このマップにおける強度の揺らぎは、ロックンクカーブのシフト（格子面の傾き）、もしくはロックンクカーブの半値幅（Full Width at Half Maximum: FWHM）の増減（結晶性の優劣）に由来するものである。CMP 基板についてはスクラッチを含む表面近傍領域（図 5-3 の観察位置と同点ではない）と、加工歪みの影響がないと考えられる基板中心部（バルク領域）から強度マップを取得した。熱エッチング基板については、表面近傍領域のみから強度マップを取得した。CMP 基板の表面近傍から得られた強度マップでは、面内においてサブミクロンス

ケールでの強度揺らぎが確認されたのに対し、機械加工の影響のない、基板中心部から得られた強度マップでは強度の揺らぎが見られなかった。また熱エッチング基板表面近傍から取得した強度マップにおいても強度の揺らぎは見られなかった。これら強度マップの比較から、CMP基板表面近傍には、格子面の傾きや結晶性の揺らぎを有する領域がサブミクロンオーダーの広がりを持って分布していることが分かった。

次に、観測された強度揺らぎの起源を明らかにするため、図5-5の強度マップ中に点A-Fで示した箇所から逆格子マップ (Reciprocal Space Mapping: RSM) を取得し、各点の結晶性<sup>(注釈2)</sup>を定量的に比較した。代表的なRSMを図5-6(a)に示す。図5-6(b)は各点から取得したRSMのうち、図5-6(a)に示す破線枠内から抽出した強度プロファイル ( $\omega$  スキャン) のFWHMを比較したものである。結果的に、スクラッチを有するCMP基板表面近傍から取得した強度マップ中で、強度が低下している箇所(点C, D)では周辺部(点A, B)に比べてFWHMがやや広く、結晶性が悪化していることが分かった。なおCMP基板中心部(点F)と、熱エッチング基板表面近傍(点E)に関しては、点A, Bに比べてFWHMがより狭い値を示した。以上の結果より、スクラッチを有するCMP基板表面下には少なくとも $3\mu\text{m}$ 程度の深さまで、バルク領域に比べて部結晶性が低下した領域が分布していることが明らかとなった。これは図5-3に示すHR-EBSD測定結果と類似した値であり、HR-EBSD測定の妥当性を示唆している。また熱エッチング基板表面近傍のFWHMがバルク領域と同程度の値を示したことから、 $\mu\text{XRD}$ 測定においてもHR-EBSD測定と同様に、基板の劈開に伴うダメージの導入は無視できる範囲内であると考えられる。

以上の結果より、CMP工程で新たに導入されるスクラッチの表面下に分布する加工歪み層の深さは、断面TEMを用いた評価で報告されている $100\text{nm}$ とは大きく異なり、HR-EBSD法でおよそ $2.5\mu\text{m}$ 、 $\mu\text{XRD}$ 法でおよそ $3\mu\text{m}$ 程度であることが分かった(ただし、同点観察ではない)。本測定で検出された歪み深さは、前述の仕上げ研磨工程で導入される歪み層深さと概ね同程度であった。一方で、スクラッチの無い表面下からは、加工歪みらしき分布は見られなかった。また熱エッチング基板表面下からも、加工歪みに相当する分布が見られなかったことから、本測定における劈開ダメージは無視できる範囲であったと推察される。HR-EBSD測定と $\mu\text{XRD}$ 測定の整合性は、HR-EBSD法の妥当性を示唆しており、今後サブミクロンスケールでの歪み解析に大いに役立つことが期待される。

### 5-1-2. 基板破断工程で導入される加工歪み分布

#### 実験概要

単結晶SiCをチップ化する際、機械的破断によりウェハ端面にも加工に伴い歪み領域が導入される。この破断ダメージを評価する上では、破断法に依存して破断面の平坦性が異なることから、定量的な比較が困難になると予想される。従って本項では、断面からではなく、(0001)表面側からHR-EBSD法、 $\mu\text{XRD}$ 法によって単結晶SiCの破断ダメージの

(注釈2) RSM測定では本来、逆格子点のシフトによって格子定数の変化量を見積もることができるが、本測定においては、空間分解能を向上させるためにX線を細く収束しており、結果として角度分解能がやや低下していることから、結晶性を表すFWHMの議論のみに留めた。

表 5-2. 破断ダメージ評価を実施したウェハおよび実施試験内容

Sample: 4°off-axis 4H-SiC (0001) substrate wafer from NSSMAT* co., ltd. / 80μm etched by SiVE (1800°C 1h)	
Sample treatment	Processing Manufacturer
① SiVE + Dicing	Saito Optical Science Manufacturing Ltd.
② SiVE + Cleavage	Kwansei Gakuin (author's group) indentation load: 1.3kgf x 3 times
③ SiVE + Cleavage + SiVE	Kwansei Gakuin (author's group) indentation load: 1.3kgf x 3 times 40μm etched by SiVE (1800°C 30min)

\*NSSMAT: Nippon Steel & Sumikin Materials

評価を実施した。なお、(0001) 表面側から測定を実施する場合、前項で調査した研磨由来の歪み領域との判別が困難となると予想される。そこで本研究では、研磨に由来する加工歪み領域を SiVE 法により事前に除去した上で SiC 基板の破断を実施することで、破断に由来する歪み領域のみの評価を試みた。また、前項同様、破断操作の後に熱エッチングを印加した試料から得られたデータを基準とすることで測定の妥当性を検討した。下記の表 5-2 に、本実験で評価した試料一覧を記載する。

## 実験結果

図 5-7 (a) に HR-EBSD 法を用いて測定した、(0001) 面に作用するせん断歪みの一次元プロファイルを示す。また図 5-7 (b) には、 $\mu$  XRD 法により測定した (0008) 回折の FWHM (結晶性に対応) の一次元プロファイルを示す。すべてのグラフにおいて、横軸は破断面を原点とした<sup>(注釈 3)</sup>。まず基準となる「劈開+SiVE」試料 (赤色のプロット点) に注目すると、せん断ひずみ成分 (HR-EBSD)、結晶性 ( $\mu$  XRD) とともにほぼ均一な値を示した。HR-EBSD 法により求めたせん断ひずみ成分については、劈開後の SiVE により試料端面近傍で生じた形状ダレを反映した僅かな数値変動が見られたものの、概ね誤差の範囲内であった。劈開試料 (黒色のプロット点) においても、ともに SiVE 後の試料と同程度の均一性が確認された。これより、劈開に際し導入される加工ダメージは極めて小さいものと推察される。一方でダイシングにより破断した試料 (青色のプロット点) については大幅な加工ダメージの導入が確認された。HR-EBSD 測定の結果からは、SiVE 試料と同程度の歪みレベルの数値を示す領域が基板端から約 30~35  $\mu$  m 程度も離れていることが明らかになった。 $\mu$  XRD 法による評価においても類似した傾向が確認された。ただし、HR-EBSD 法での測定結果に比べ、基板端から 35  $\mu$  m 以上離れた領域においても (0008) 回折の FWHM は SiVE 試料と同程度には至っておらず、未だわずかに加工に起因する歪みが内包されているものと推察される。

(注釈 3) HR-EBSD 法を用いた評価に際しては、Image Quality 像から基板端の位置を決定し、原点とした。

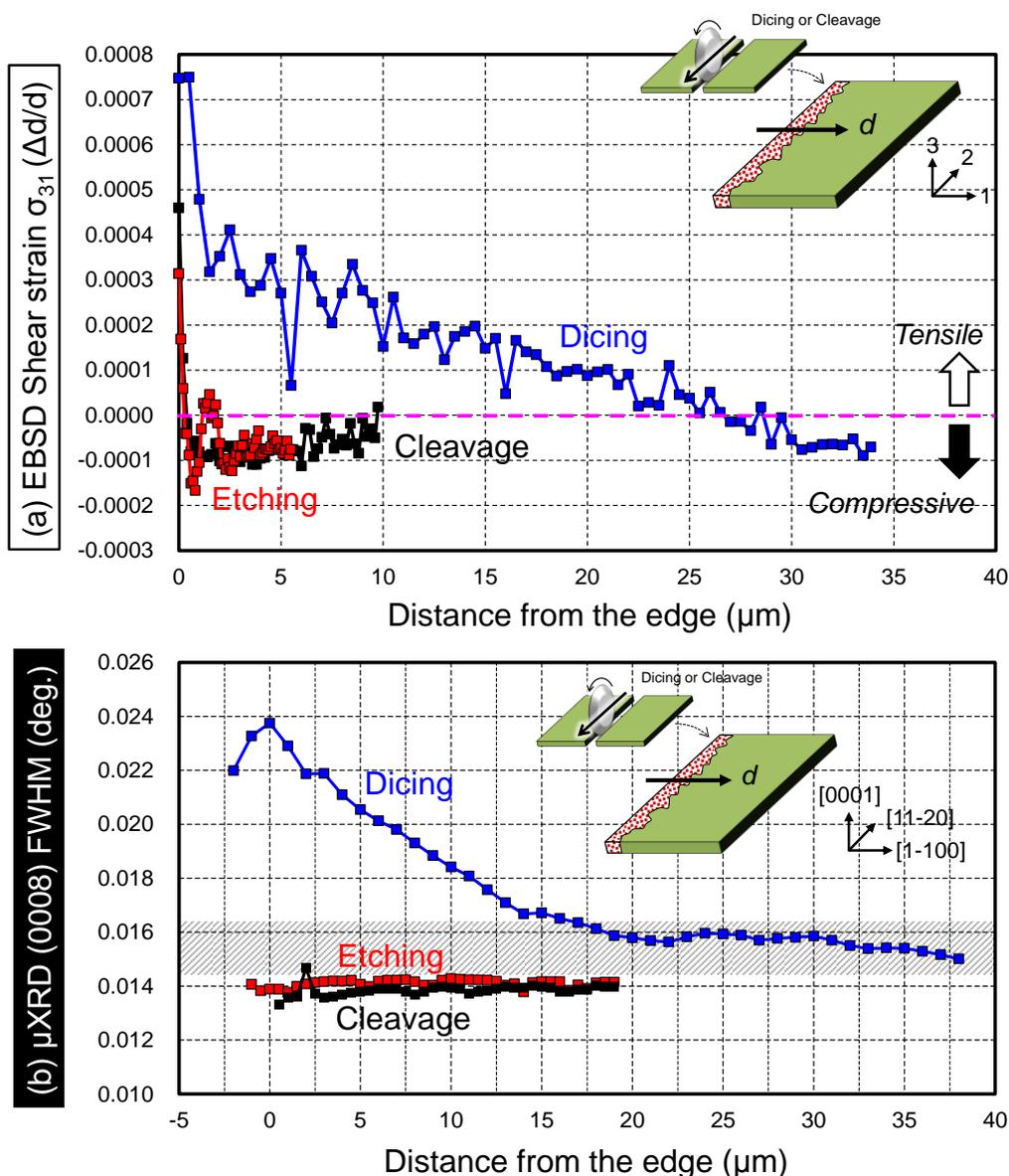


図5-7. HR-EBSD,  $\mu$ XRD法を用いたSiCの基板破断ダメージ評価結果. (a) EBSDせん断歪み $\sigma_{31}$ 成分 [(0001)面に働くせん断歪み成分], (b) X線(0008)回折の逆格子マップ(RSM)から抽出した $2\theta$ スキヤンの半値幅. (EBSD測定条件:  $E_p = 15\text{keV}$ ,  $I_p \sim 1\text{nA}$ , Exposure time = 450msec.  $\mu$ XRD測定ステップサイズ:  $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ )

以上の結果より、単結晶SiC基板の破断に際し、一般的に用いられるダイシングを利用した場合、基板端部から $40\mu\text{m}$ 以上に渡り、加工歪み層が分布していることが明らかとなった。一方で劈開により基板を破断した場合には、 $\mu$ XRD法で検出が困難なほど加工歪みは小さいことが、SiVE試料との比較から明らかとなった。

## § 5-2. 制限領域を有する SiC テンプレート基板の作製と評価

前項までの評価では、購入した SiC ウェハに残存しうる加工由来の歪み層、およびチップ試料の切り出しに伴い導入される恐れのある歪み層の分布評価を行った。SEMを用いた定量測定を実施する上では、測定の効率および再現性を考慮すると、S2, S2\*構造で終端された均一な幅を有するテラスが交互に配列した表面が望ましい。本項では、基板面内の任意の箇所に制限領域を設けることで、所望のステップテラス構造が得られることを示す。

図 5-8 に、平坦な（レーザー加工を施していない）On-axis 4H-SiC (0001) 基板の熱エッチング後表面から得られた広域 LE-ECC 像の一例を示す。この表面では、TSD や TED に由来するモフォロジーの他、一部 S3/S3\*構造で終端されていると予想されるコントラストの極めて高い領域が混在していた。こうした表面パターンの形成は、転位や微小なオフ角のズレに起因して面内で生じる、ステップ密度（テラス幅）の揺らぎ、およびそれを反映したステップカイネティクスによるものと推察される。特にテラス幅は表面終端構造に大きな影響を与える（後述）。こうしたテラス幅や表面終端構造の揺らぎは、測定における測定精度や測定効率を低下させる要因となることから、均一化されていることが望ましい。

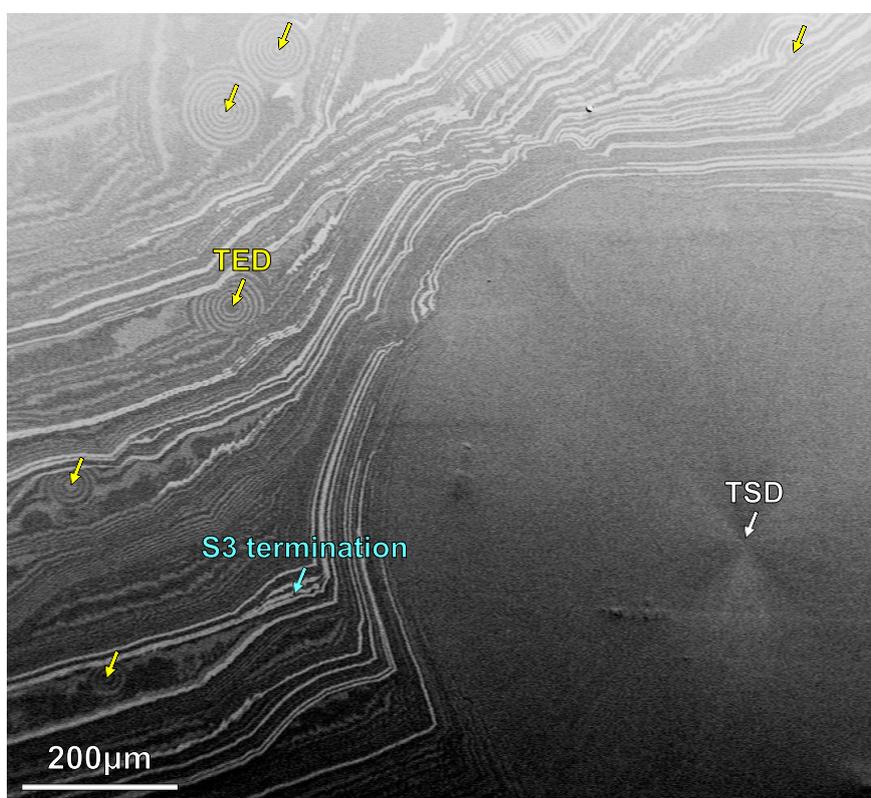


図 5-8. on-axis 4H-SiC (0001) 表面から得られる代表的な広域 LE-ECC 像 ( $E_p = 1\text{keV}$ ).

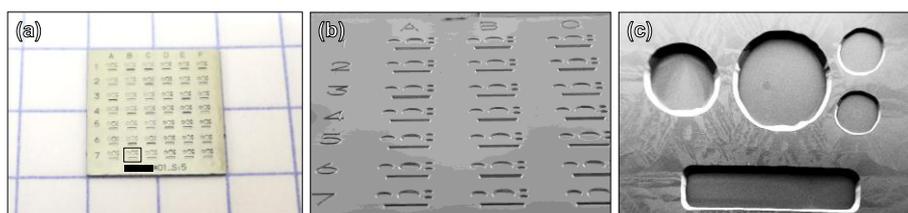


図 5-9. 作製した SiC 標準試料の外観および鳥瞰 SEM 像と低倍 LE-ECC 像

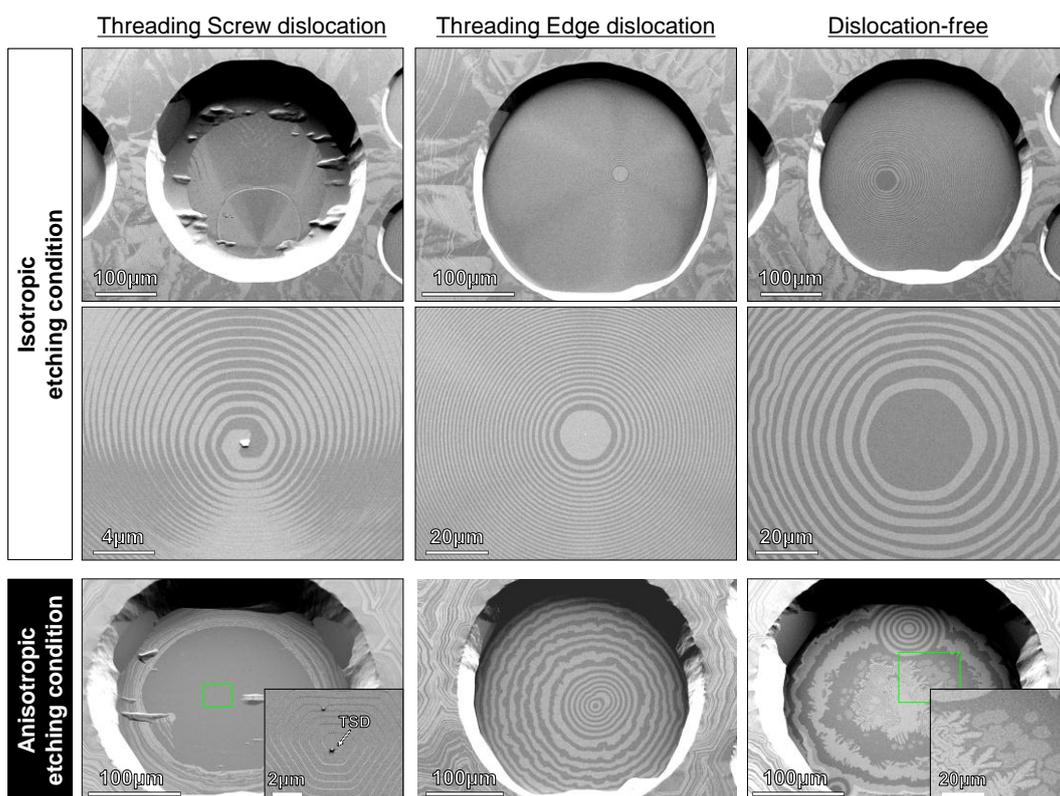


図 5-10. 転位種/プロセス条件に起因した SiVE 後 4H-SiC (0001) 表面モフォロジー

図 5-9 にレーザー加工と Si 蒸気圧エッチングにより作製した、制限領域を有する SiC 標準試料の外観および表面 LE-ECC 像を示す。制限領域内で観察されるモフォロジー（テラス長）は、領域内に確率的に導入される転位の種類および熱エッチング条件（温度やエッチング速度）に依存する。以下では、転位種やプロセス条件に依存した Si 蒸気圧エッチング後の 4H-SiC (0001) 表面モフォロジーの特徴について述べる。

制限領域内に TSD が含まれる場合には、図 5-10 の左列に見られるようなスパイラル状のモフォロジーが観察される。TSD に起因するスパイラルステップは、フルユニットセル高さのステップからなる一巻のスパイラル（Single spiral: 異方的エッチング条件にて発現）と、ハーフユニットセル高さのステップからなる二巻のスパイラル（Double spiral）の 2 種類に大別される[7]。これらは同一のバーガスベクトルを有するにもかかわらず、異なる表面モフォロジーを有することが知られているが、その形成機構は未だ明らかでは

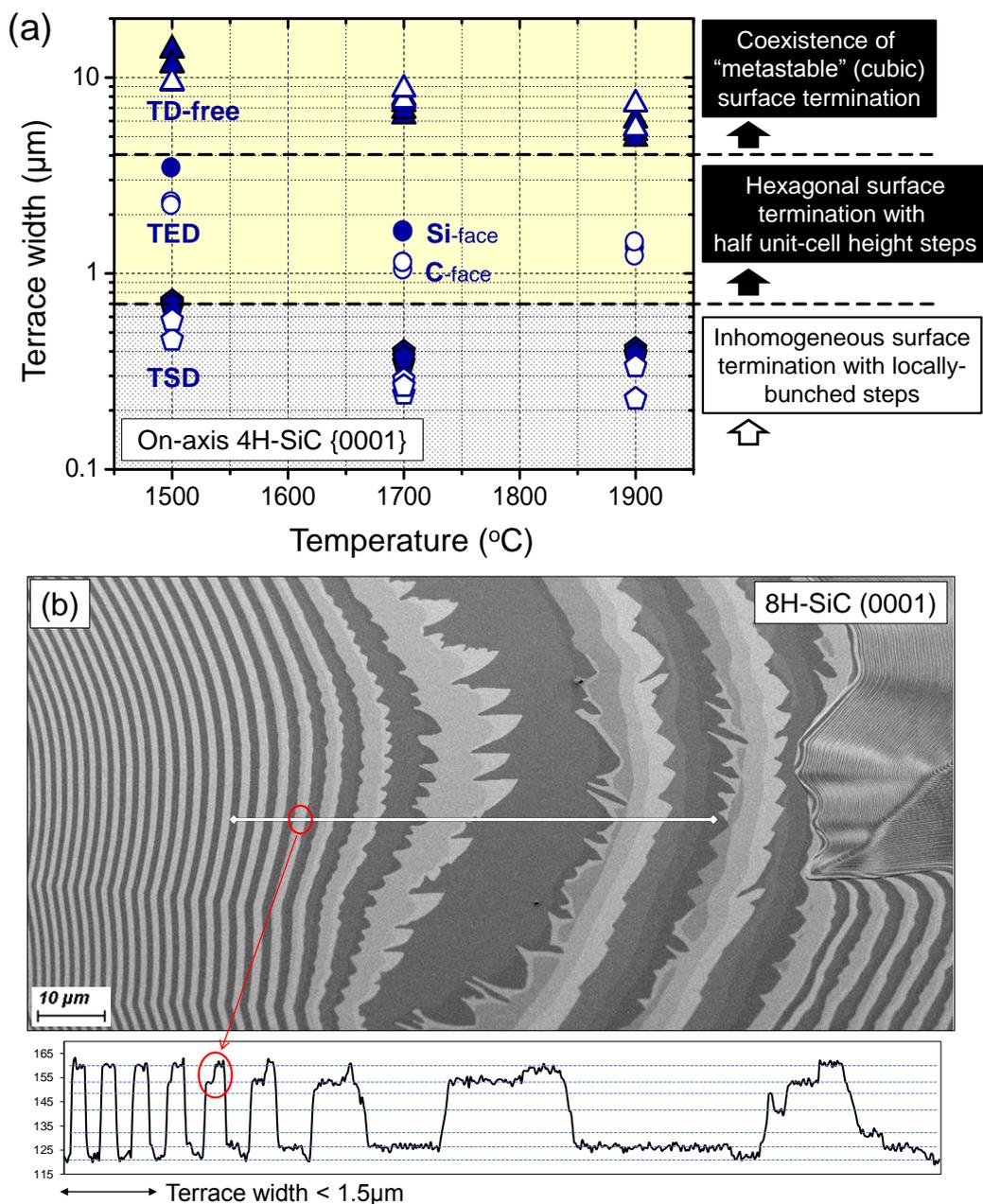


図 5-11. (a) 4H-SiC {0001} 基板表面に現れるテラス幅の温度依存性および (b) 8H-SiC (0001) 表面で見られる表面終端構造のテラス幅依存性 (SiVE 条件: 1800 $^{\circ}\text{C}$  10min, SEM 観察条件:  $E_p = 1.0\text{keV}$ ,  $\theta = 30^{\circ}$ )

ない。Double spiral はエッチング速度が極めて遅い、もしくは速い場合にフルユニットセル高さのステップを形成し、LE-ECC 像では 3 回対称性を有するパターンが見られる。制限領域内に TED が含まれる場合には、TED の芯を起点とした同心円状のモフォロジーが観察される。このモフォロジーは、エッチング速度の速い等方性エッチングモードにおいて、制限領域内全面を支配する。一方で、エッチング速度の遅い異方的エッチングモード

においては転位芯から数巻程度の同心円のみが観察され、その他のモフォロジーと混在したパターンを呈する。制限領域内に転位が存在しない場合には、Si 蒸気圧エッチング条件に極めて強く依存した (0001) 基底面からの自発的な熱分解現象および表面拡散現象が観察される。等方的エッチング条件下においては、TED の場合と類似した、同心円状のモフォロジーが見られる。ただし、TED の場合と異なり、常に表面の過飽和度が最小となる制限領域の中心がステップの生成位置となる。一方で異方的エッチング条件下においては、広大な基底面テラスでの局所的な熱昇華に伴い、単分子層、ないしハーフユニットセル深さの 2 次元クレーターが高密度で形成したモフォロジーが観察される。このモフォロジーの形状発展については、Ushio, Nakanishi らが詳細に検討を行っている[8]。

SiC 表面におけるテラス幅の制御については、転位種とエッチング条件の組み合わせにより大幅に変調することが可能である。これにより、ウェハのオフ角度、もしくは TSD 起因のステップ密度で規定されるテラス長よりも長い、マイクロメートルオーダーのテラスを得ることが可能となる(図 5-11 (a))。表面終端構造については、テラス長に大きく依存し、テラス幅が狭い場合には SEM コントラストの定量評価に望ましい、Hexagonal サイトで終端された表面が現れる。一方でテラス幅が一定値よりも広くなった場合、前記構造で終端された表面に加え、Cubic サイトで終端された“準安定”な表面終端構造も表出する。例として、1800°Cでの等方性 SiVE 処理を施した 8H-SiC (0001) 表面で得られる SEM LE-ECC 像を図 5-11 (b) に示す。図中に示す白色の実線部から抽出した強度プロファイルに注目すると、テラス幅の狭い左側の領域では明暗の 2 色のみが見られるのに対し、テラス幅が広くなるにつれ、中間色を示す領域が多数表出していることが分かる。この中間色を示す領域は 8H-SiC の S4/S4\*領域以外の構造で終端されていると推察される。理想的な S4/S4\*領域で表面が終端される臨界テラス幅は、統計的な値については未検証であるが、概ね 1.5 $\mu\text{m}$  程度であった。この臨界テラス幅の物理的な意味合いとしては、表面終端構造の決定に際し、(0001) テラスの主張 (熱力学的安定性) が<1-100>方向のステップよりも強くなる境界と解釈される。4H, 6H についても臨界テラス幅は同程度の値を示す。こうした表面終端構造に関する議論はオン基板に特有のものであり、パワーデバイスに用いられる 4 $^\circ$  オフ基板ではテラス長が数 nm~数十 nm 程度と極めて短いことから、こうした問題が顕在化することが無かった。また SiC オン基板上のグラフェン成長においても、下地テンプレートとしての SiC の表面終端構造に関わる評価が詳細に実施された例はなく、本知見は SiC 表面制御におけるテラス幅の寄与を明確にした初めての報告である。

以降の議論においては、すべての多形について、臨界テラス幅よりも狭いテラスを対象とした測定を実施した。

### § 5-3. HR-EBSD / ECCI 法を用いた転位芯近傍の格子歪み分布評価

本項では SEM LE-ECC 強度の定量評価における貫通転位の影響を検証するため、貫通螺らせん転位 (TSD: Threading Screw Dislocation) 近傍での HR-EBSD 歪み解析、および cECCI, LE-ECCI 観察を行った。試料には 4H-SiC (0001) オン基板を用いた。HR-EBSD で得られる歪み分布を解釈するため、Teutonico の報告した六方晶系での弾性歪みモデルを用いた計算を行い[9]、結果と比較した。以下ではまず貫通転位が生み出す歪み分布の数学的記述について概説した後、HR-EBSD 測定結果、そして転位芯近傍の歪み場が ECCI に与える影響について記述する。

#### 5-3-1. c 軸方向に伝播する貫通転位の近傍に生じる歪み場の数学的記述 [9]

##### 貫通螺旋転位 (TSD)

TSD のバーガースベクトルは  $\vec{b} = (b_1, b_2, b_3) = (0, 0, \pm nc) = \pm n \cdot [0001]$  ( $n=1,2$ ) で与えられる。転位芯近傍の歪み場は以下の式で表される。

$$\text{Screw component} \quad \begin{cases} \sigma_{13} = -\frac{c_{44}b_3x_2}{2\pi(x_1^2 + x_2^2)} \\ \sigma_{23} = \frac{c_{44}b_3x_1}{2\pi(x_1^2 + x_2^2)} \end{cases} \quad (\text{Eq. 5-1})$$

TED 近傍の歪み場は以下の式で与えられる。

$$\text{Edge component} \quad \begin{cases} \sigma_{11} = \frac{(c_{11}^2 - c_{12}^2)}{4\pi c_{11}} \cdot \frac{[-b_1x_2(3x_1^2 + x_2^2) + b_2x_1(x_1^2 - x_2^2)]}{(x_1^2 + x_2^2)^2} \\ \sigma_{22} = \frac{(c_{11}^2 - c_{12}^2)}{4\pi c_{11}} \cdot \frac{[-b_1x_2(x_1^2 - x_2^2) + b_2x_1(x_1^2 + 3x_2^2)]}{(x_1^2 + x_2^2)^2} \\ \sigma_{33} = \frac{c_{13} \cdot (c_{11} + c_{12})}{2\pi c_{11}} \cdot \frac{(-b_1x_2 + b_2x_1)}{(x_1^2 + x_2^2)} \\ \sigma_{12} = \frac{(c_{11}^2 - c_{12}^2)}{4\pi c_{11}} \cdot \frac{(b_1x_1 + b_2x_2) \cdot (x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} \end{cases} \quad (\text{Eq. 5-2})$$

なお、 $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$  は 4H-SiC の弾性定数であり、それぞれ次の値を取る[1]。

$$\begin{aligned}
 c_{11} &= 501 \pm 4 \text{ (GPa)} \\
 c_{33} &= 553 \pm 4 \text{ (GPa)} \\
 c_{44} &= 163 \pm 4 \text{ (GPa)} \\
 c_{12} &= 111 \pm 5 \text{ (GPa)} \\
 c_{13} &= 52 \pm 9 \text{ (GPa)}
 \end{aligned}$$

以下では HR-EBSD 法により実験的に得られる TSD 近傍の歪みテンソルを Eq. 5-1, 5-2 と比較し、HR-EBSD 測定で検出される歪み場の空間的広がりを評価する。

### 5-3-2. HR-EBSD 測定による TSD 近傍の格子歪み解析

図 5-12 (a) に TSD 近傍から取得した HR-EBSD 歪みマップを示す。図 5-12 (a) の中段左の Geometric mean of XCP Pk height は参照点に対する Image Quality 値 (EBSD の回折強度に相当) であり、表面形状を反映する (破線はステップ位置を反映)。その他のマップについては垂直歪み成分および剪断歪み成分である。対象とする貫通転位が純粋な TSD の場合、バーガースベクトルは

$$\vec{b} = (b_1, b_2, b_3) = (0, 0, \pm nc) = \pm n \cdot [0001]$$

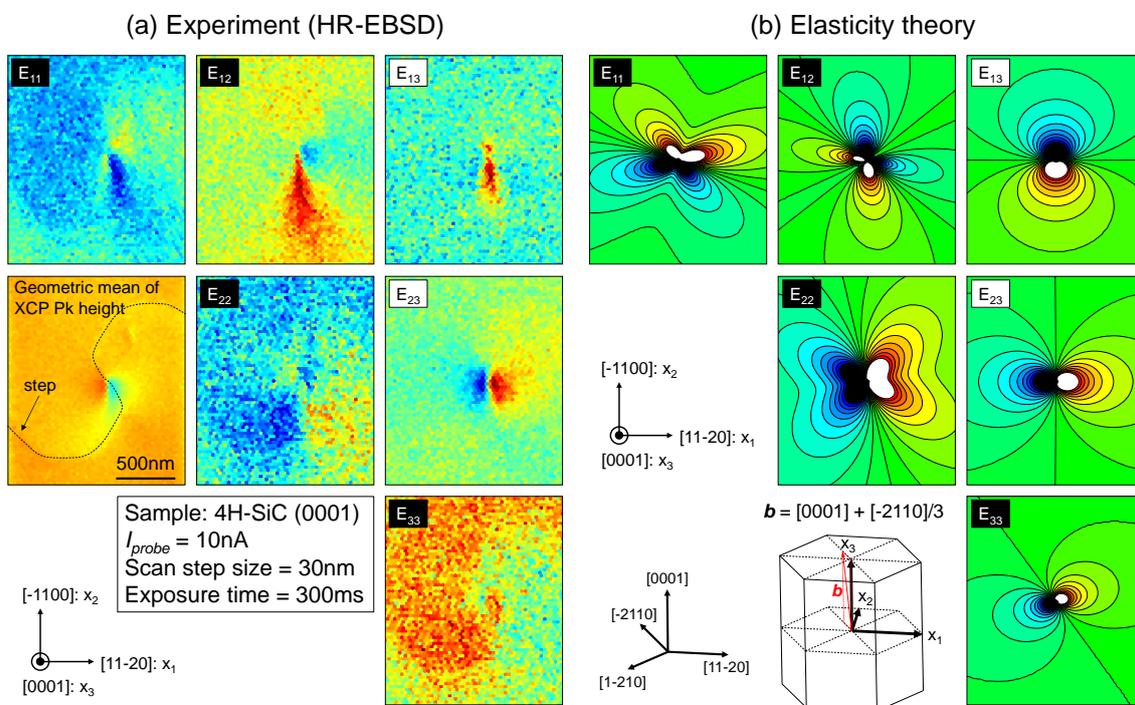


図 5-12. 4H-SiC (0001) オン基板に内在する TSD の転位芯近傍における格子歪み分布. (a) HR-EBSD 測定結果 (条件は図中に記載), (b) 弾性理論を用いた歪み分布計算結果

となり Eq. 5-1, 5-2 において、剪断成分の  $E_{13}$  および  $E_{23}$  成分だけが値を持つこととなる。しかしながら今回の測定では、 $E_{13}$ ,  $E_{23}$  以外の成分も検出されており、 $b_1$ ,  $b_2$  成分も値を有する可能性を示唆している。そこで測定結果を再現するように  $b_1$ ,  $b_2$  成分も混入させた結果、バーガスベクトルを以下のように設定した場合に HR-EBSD 結果に類似するような歪み分布が得られた。

$$\vec{b} = [0001] + \frac{1}{3}[-2110]$$

ただし計算結果に比べ、実際の測定結果においては歪み分布の空間的な対称性が低い。また垂直歪み成分 ( $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{33}$ ) において、計算結果には見られないようなテラス領域全体に渡る歪み分布が確認されている。これは歪みの表面緩和効果や、LE-ECCI の起源である最表面積層配向の違いが測定に影響を与えているものと考えられる。ECCI における表面緩和効果については Picard らが詳細に検討しており [10]、HR-EBSD 測定においても同様の影響があるものと推察される。最表面積層配向の違いが測定結果に反映されている点については、積層配向の向きに依存するわずかな BSE 生成効率差が Hough 変換を施した際のバンド検出位置にシフトをもたらしたと考えられる。

### 5-3-3. TSD の歪みが LE-ECC 強度に与える影響

図 5-13 (a), (b) に 4H-SiC (0001) オン基板の TSD 近傍から得られた LE-ECC 像および転位芯中心部から得られた HR-EBSD 剪断歪み  $E_{23}$  像を示す。HR-EBSD 測定の結果からは、転位芯を中心とした直径約  $1.2\mu\text{m}$  程度の領域に圧縮・引張応力が対称的に分布する歪み場の存在が明らかとなった。次に図 5-13 (c), (d) には当該測定領域から得られた cECCI 像および LE-ECCI 像を示す。観察時の回折条件についてはそれぞれの図中に示した。cECCI 像においては、TSD の転位芯近傍に突起状の明暗コントラストが確認された。第 3 章で述

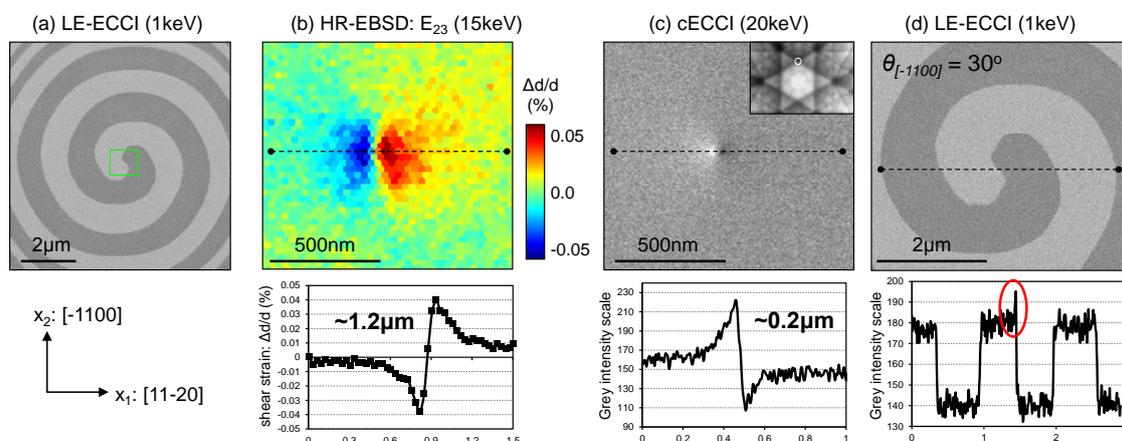


図 5-13. 4H-SiC (0001) 基板に内在する TSD が SEM-ECCI に与える影響

べたようにこの明暗コントラストはTSDのバーガースベクトルを反映しており、バーガースベクトルが逆向きの場合コントラストも反転し、くぼみ状の明暗コントラストが得られる。この突起状明暗コントラストが確認された領域は転位芯から直径約 $0.2\mu\text{m}$ 程度であった。一方でLE-ECC像においては転位芯近傍に突起状の明暗コントラストは観察されず、最表面積層配向の違いを反映した明暗コントラストのみが観察された。転位芯近傍から抽出したラインプロファイルからは(図5-13(d)下図)、転位芯に相当する箇所(プロファイル中に赤丸で示した)わずかに強度が増大していることが読み取れるが、強度変化が急激であることから形状を反映したものであると考えられる。以上の結果から、LE-ECC像コントラストを定量化する場合には、転位芯を含むエッジコントラストが発現しうる領域からのデータ取得を避ける程度で問題ないことが示された。

### §5-3. 第 5 章まとめ

本章では LE-ECC 強度の定量評価に用いる、無歪みかつ理想的な表面終端構造を有する単結晶 SiC 表面を作製する上で、事前に除去すべき加工歪み領域を HR-EBSD 法、並びに  $\mu$  XRD 法にて評価するとともに、Si 蒸気圧エッチング法により SiC 表面を所望の積層構造にて終端するプロセス条件の探索を行った。更に LE-ECCI の定量評価に際し、転位（特に貫通螺旋転位:TSD）が与える影響について検討した。本章で得られた結果について以下でまとめる。

- (i) HR-EBSD 測定より、ウェハのスライス時に導入された加工歪み層は、概ね (0001) 面への圧縮歪みとせん断歪みに分類され、表面研削・研磨の工程が進行するごとに（研削→粗研磨→仕上げ研磨）、 $7\ \mu\text{m}$ ,  $5\ \mu\text{m}$ ,  $2.5\ \mu\text{m}$  と減少する傾向が見られた。
- (ii) 仕上げ研磨および CMP 後に残留する加工歪み層は、砥粒径のバラつきや、チップングした SiC 小片の巻き込みを反映して面内で不均一に分布しており、概ね  $2\sim 3\ \mu\text{m}$  程度の深さを示した。
- (iii) HR-EBSD 測定に際し実施する劈開操作は、HR-EBSD 測定ならびに  $\mu$  XRD 測定における測定誤差を誘発する要因とはならない程度であった。
- (iv) ダイシング法による SiC 基板の破断に際し、基板端部に導入される加工歪み層の分布はおよそ  $40\ \mu\text{m}$  程度と極めて大きな値を示した。
- (v) SiC 表面を終端する積層配列構造 (Sn/Sn\*) の構造安定性はテラス長と表面エネルギーによって規定されるが、テラス長が概ね  $1.5\ \mu\text{m}$  未満の場合には、Hexagonal サイトで終端された表面が安定に形成しうる可能性が示唆された。なお、当該テラス長は、TSD を起点とする渦巻き状ステップのテラス長と概ね一致することも明らかとなった。
- (vi) TSD 近傍に生じる歪み場の空間的広がり、HR-EBSD 測定で約  $1.2\ \mu\text{m}$ 、c-ECCI 法で約  $0.2\ \mu\text{m}$  であり、HR-EBSD 測定の歪み感度が c-ECCI 法に比べて 1 桁大きいことが実験的に確認された。また転位芯近傍の歪み場は、LE-ECCI 法では無視できるほど小さく、LE-ECC 強度の定量化に際しては無視できるレベルであった。

次章では、本章で確立した理想表面形成プロセスを用いて作製した各種結晶多形の SiC 標準試料を対象とした LE-ECCI の定量評価を実施し、1 分子層の深さ情報に依存したコントラスト強度の測定、および理論に基づくコントラスト強度の定量的な解釈を試みる。

## 第5章 参考文献

- [1] K. Kamitani, M. Grimsditch, J. C. Nipko, C.-K. Loong, M. Okada, and I. Kimura, *J. Appl. Phys.* **82**, 3152 (1997).
- [2] D. T. Khan, S. Takeuchi, Y. Nakamura, K. Nakamura, T. Arauchi, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Imai, S. Kimura, A. Sakai, *J. Cryst. Growth* **411**, 38-44 (2015)
- [3] G. Colston, S. D. Rhead, V. A. Shah, O. J. Newell, I. P. Dolbnya, D. R. Leadley, M. Myronov, *Mater. Des.* **103**, 224-248 (2016).
- [4] S. Tsukimoto, T. Ise, G. Murayama, S. Hashimoto, T. Sakurada, J. Senzaki, T. Kato, K. Kojima, H. Okumura, *Abstract book of ECSCRM 2016*, Mo2b.06 (2016, Greece).
- [5] 山口桂司, 熊本大学大学院自然科学研究科, 博士論文 (2011年3月).
- [6] H. Sako, T. Yamashita, K. Tamura, M. Sasaki, M. Magaya, T. Kido, K. Kawata, T. Kato, K. Kojima, S. Tsukimoto, H. Matsuhata, M. Kitabatake, *Mater. Sci. Forum* vols. **778-780**, pp 370-373 (2014).
- [7] Martin Seiss, *Characterisation of the elementary growth processes of silicon carbide on-axis crystals*, Grenoble University, France (2013) Doctoral thesis, Chapter 3., and the reference [70] therein.
- [8] S. Ushio, K. Nakanishi, N. Ohtani, T. Kaneko, *Mater. Sci. Forum* vols. **717-720**, pp. 577-580 (2012).
- [9] T. J. Teutonico, *Mater. Sci. Eng.* **6** (1970) 27-47.
- [10] Y. N. Picard, M. Liu, J. Lammatao, R. Kamaladasa, M. DeGraef, *Ultramicrosc.* **146** (2014) 71-78.

## 第 6 章 SiC 標準試料を用いた LE-ECCI の定量評価

### §6-1. 表面酸化膜の影響

結晶表面は大気中に晒されると大気中の酸素との化学反応により最表面から分解し、酸化膜で覆われる。これは化学的に安定な SiC にとっても例外ではなく、大気中での表面酸化反応に伴う最表面でのアモルファス SiO<sub>2</sub> の形成を抑制することは困難である。本研究では SiC 最表面層に現れる僅か数分子層分の SiC 積層構造を反映した低加速 SEM 方位コントラストを定量化することを目的にしていることから、表面酸化によって SEM 方位コントラスト強度にどの程度の影響が出るか把握しておくことは重要である。特に SiC の C 面については Si 面と比べて酸化速度が 10 倍速いことが報告されており[1]、表面酸化の影響を受けやすいことが予想される。そこで本項では 4H-SiC {0001} 表面を対象として、自然酸化膜もしくは熱酸化膜の形成と薬液（希釈フッ化水素酸, Diluted HF: DHF）による酸化膜の除去を複数回繰り返し、最表面の酸化反応が SEM 方位コントラスト強度（すなわち最表面積層構造）に与える影響について調査した。

#### 6-1-1. 自然酸化膜除去効果の検討

##### 実験概要

まず ex-situ 測定において不可避である表面の自然酸化が LE-ECC 強度に与える影響について検証した。本実験においては、自然酸化膜の形成に伴う表面数分子層の結晶構造の深さ方向の変化を敏感に検知する目的で、入射電子エネルギーをパラメータとし（試料傾斜角度  $\theta$  は 30° に固定）、深さ情報に依存した LE-ECC 強度を測定した。測定に際しては、SEM のブライトネスおよびコントラストの設定（B/C 設定）は一定とした。試料には数か月～1 年程度大気中で保管した 4H-SiC {0001} オン基板を用いた。LE-ECCI 測定を行った後、当該試料に対し DHF 溶液中での超音波洗浄（5～30 分）および超純水置換を行い、2 分以内に SEM 試料室へと導入した。なお LE-ECCI 測定には ET-SED を用いた。

##### 結果・考察

図 6-1 (a), (c) に大気暴露で自然酸化膜が形成した 4H-SiC の Si 面および C 面オン基板から  $\theta = 30^\circ$ , 入射電子エネルギー  $E_p = 0.45\text{keV}, 0.75\text{keV}, 1.0\text{keV}, 1.5\text{keV}$  で得られた LE-ECC 像を示す。どの  $E_p$  においても Si 面では C 面に比べ高い LE-ECC 強度が確認された。次に、図 6-1 (b), (d) に示す DHF 洗浄後に得られた Si 面、C 面の LE-ECC 像に注目すると、自然酸化膜脱離に伴い、低  $E_p$  領域（0.4～1.0keV）での LE-ECC 強度の増大が見られた。この傾向は特に Si 面で顕著であった。この DHF 洗浄前後で取得した LE-ECC 像を解析し、LE-ECC 強度を  $E_p$  に対してプロットしたグラフを図 6-1

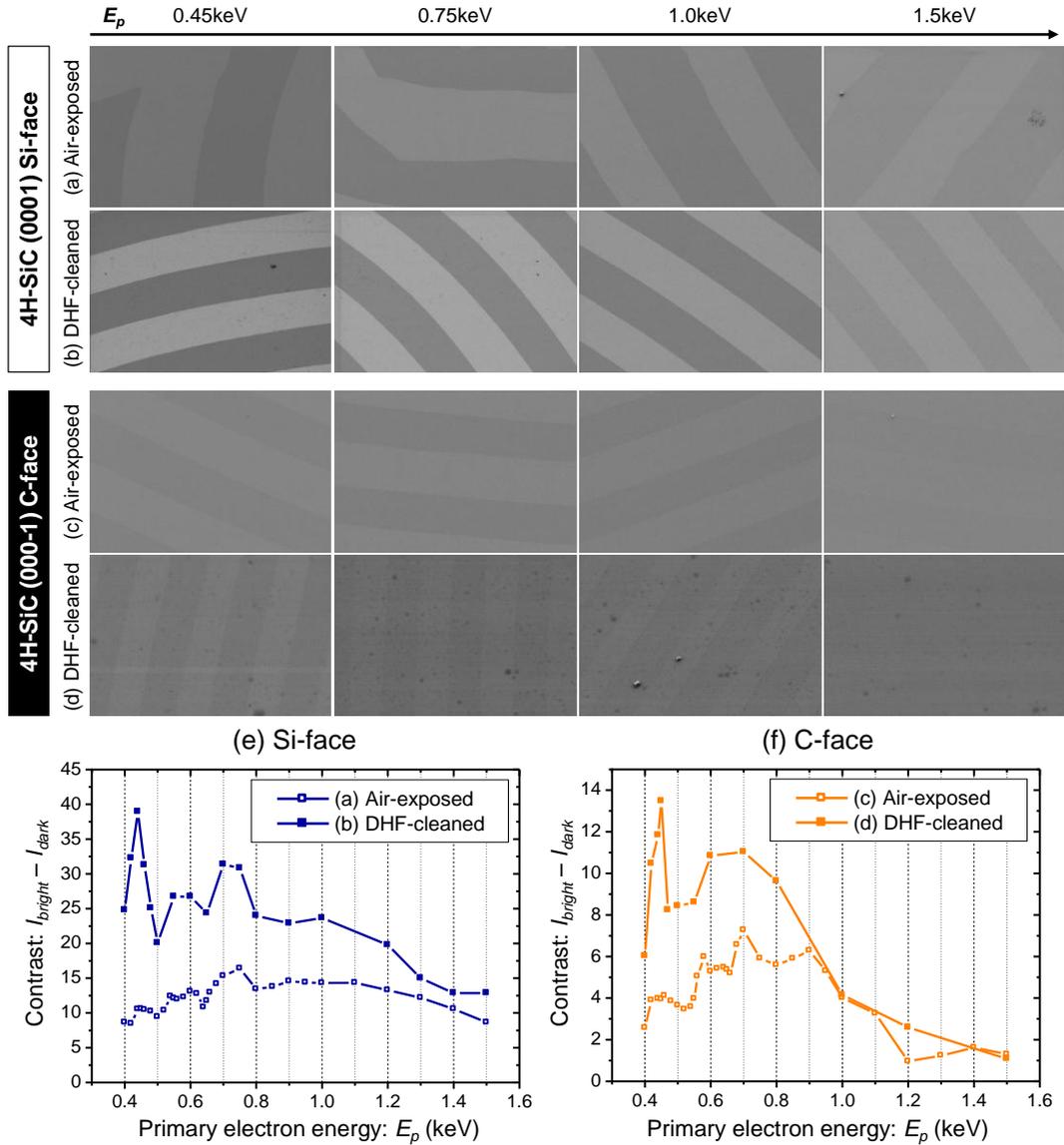


図 6-1. LE-ECC 強度に対する自然酸化膜除去効果

(e), (f) に示す。Si 面、C 面に共通する特徴として、自然酸化膜で覆われた試料では  $E_p$  の増大に対して LE-ECC 強度が複数のピークを持ちながら緩やかに増大した後、また緩やかに減衰していくのに対し、自然酸化膜を除去した試料では低  $E_p$  領域において高い LE-ECC 強度が確認された後、 $E_p$  の増大に伴って強度が低下していく傾向を示す。この低  $E_p$  領域における LE-ECC 強度の増大は、酸化膜除去前後でピーク位置が概ね一致していることから酸化膜の除去（もしくは厚みの減少）に伴い、純粋な SiC 表面積層情報を含む BSE および SE の生成効率が増大したことに起因すると推察される。LE-ECC 強度の極性面依存性については 6-3 項でより詳細に検討する。SiC 表面に形成される酸化膜は Si 面においておよそ 1~2nm 程度と報告されているが、これによりどの程度表面終端構造が破壊されるかについては分かっていない。そこで次に、4H-SiC

試料に対し意図的に熱酸化を行うことで、表面形状と SEM 方位コントラストとの関係を調査した。

### 6-1-2. 熱酸化に伴う SiC 表面終端構造の変化

#### 実験概要

先の実験で SiC 表面に形成する自然酸化膜が LE-ECC 強度を低下させる要因となることが明らかとなった。本実験では、SiC 表面の酸化に伴い表面形状および LE-ECC 強度がどの程度変化するかを定性的に評価した。実験ではまず先と同様の手順で DHF 洗浄を施した 4H-SiC (0001) オン基板から LE-ECC 像を取得した後、AFM にて表面形状を評価した。その後、試料を大気中にて 1100°C で 5 時間加熱し、表面に熱酸化膜を形成させた後に DHF にて熱酸化膜を取り除き、同様の測定を実施した。その後更に追加で 5 時間の熱酸化および熱酸化膜の除去を行い、結果を比較した。

#### 結果・考察

図 6-2 に  $E_p = 1.0\text{eV}$ ,  $\theta = 30^\circ$ にて取得した各工程後の LE-ECC 像 (上段) および AFM 形状像 (中段) を示す。DHF 洗浄後の LE-ECC 像では、明瞭な明暗コントラストが見られるとともに、AFM 視野で極めて平坦な表面が確認された。この表面に対し、1100°C で 5 時間の熱酸化および DHF 洗浄による熱酸化膜の除去を行うと、得られる LE-ECC 像の明暗コントラストが低下するとともに、画像上部の領域においてコントラストの反転 (すなわ

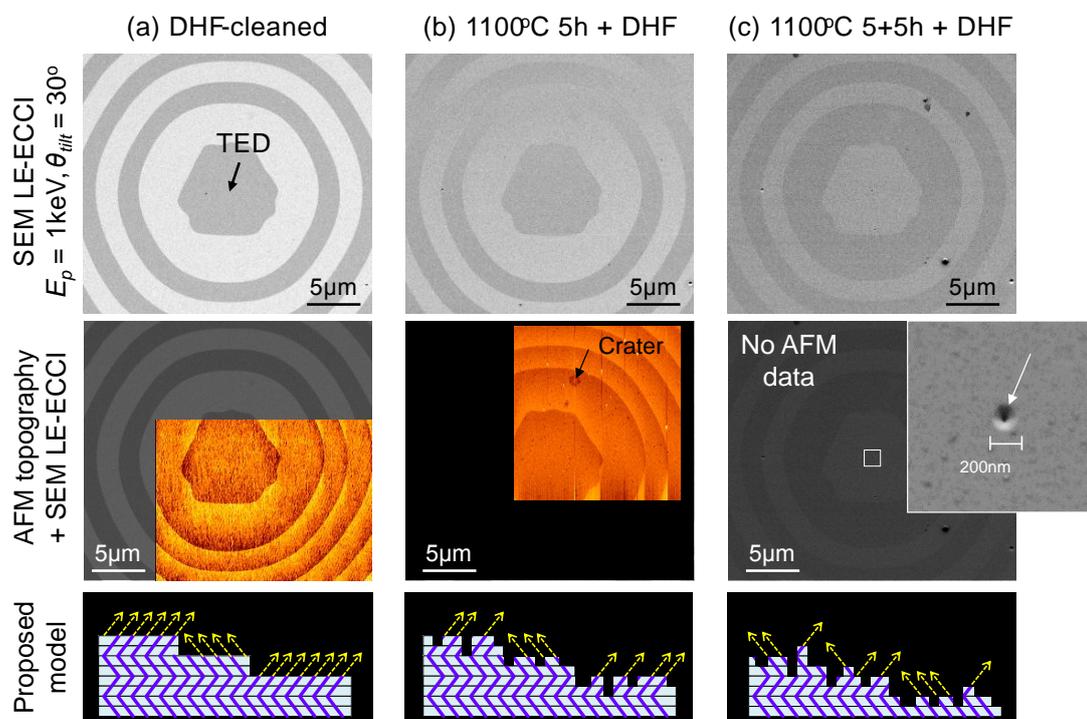


図 6-2. 表面酸化に伴う LE-ECC 強度および表面形状の遷移 (SEM の B/C 設定は統一)

ち最表面を終端する積層構造の反転)が見られた。その一方で、AFM 形状像においてはモフォロジーやステップ高さの変化は見られなかった。ただし、深さ 0.25~0.75nm (SiC 分子 1~3 層) 程度の微小なピットやクレーターが多数確認されたことから、酸化反応が layer-by-layer に類似するモード[2]で進行していたと推察される。実際、追加熱酸化と DHF 洗浄を行うと、同心円上モフォロジーを維持したまま LE-ECC 像のコントラストが完全に反転しており、この仮説の妥当性を示唆している。酸化の進行に伴って LE-ECC 強度が低下していく原因については図 6-2 の下段に示すように、酸化膜厚の増大とともに酸化膜-SiC 界面のラフネスが原子レベルで増大し[3]、最表面の積層配向情報が徐々に失われていくものと解釈できる。

以上の結果より、SiC 結晶多形に依存した LE-ECC 強度を校正する上では試料の酸化を極力抑制する、もしくは試料の酸化状態を揃えておくことが好ましいと考えられる。特に SiC の C 面では Si 面と比べて酸化速度が 10 倍速いことから[1]、試料作製から評価までの時間を極力短くすることが重要と考えられる。実際、C 面では 500°C1h の酸化処理によってコントラストが完全に反転した。また SiC の結晶多形のうち、Hexagonality が高いものほど (4H > 6H > 8H > 3C) 酸化速度が速い[4]ことも結果を正しく解釈する上で考慮すべき事柄として挙げられる。

## § 6-2. LE-ECC の結晶多形依存性

### 6-2-1. 深さ分解能の検討

#### 実験概要

本項では、SEM ET-SED 像で得られる LE-ECC 強度が 1 分子層の深さ分解能を示す観察条件を探索する目的で、各種多形の SiC 標準試料を対象に、試料傾斜角度  $\theta$ <sup>(注釈 1)</sup>、入射電子エネルギー  $E_p$  を変化させた場合の LE-ECC 強度を定量的に測定した。本測定に際しては、前記の結果を考慮し、全ての試料を SiVE 処理後直ちに (15 分以内に) SEM 試料室内へと導入し、酸化条件を統一した。また SEM 画像取得時のブライトネス・コントラストの設定および動作距離 (Working Distance: WD) の設定についても統一し、 $\theta$ 、 $E_p$  のみに依存した LE-ECC 強度および SEM 画像輝度 (BSE+SE に相当) の測定を実施した。SEM 画像輝度の具体的な解析法については 4-2-1 (c) 項を参照されたい。

#### 結果・考察

図 6-3 (a), (b) に各結晶多形の Si 面から複数の  $E_p$  で得られた LE-ECC 強度の傾斜角度依存性を示す。 $E_p = 1.0\text{keV}$  の場合、最表面積層方位と入射電子線が平行となる  $\theta = 35.3^\circ$  近傍において LE-ECC 強度が積層周期の長い順に高くなるという (3C > 8H > 6H > 4H)、直感的に理解しやすい結果が得られた。図 6-3 (c) に示す SEM 画像輝度に注目すると、 $\theta =$

(注釈 1) 傾斜角度  $\theta$  の定義については 4 章に示す通り、入射電子線が表面下の積層配向構造 Sn に対し、平行入射となりうる <1-100> 方向への試料傾斜を正とした (すなわち、 $\theta = 35.3^\circ$  において Sn テラスは明るく、Sn\*テラスは暗くなる)。

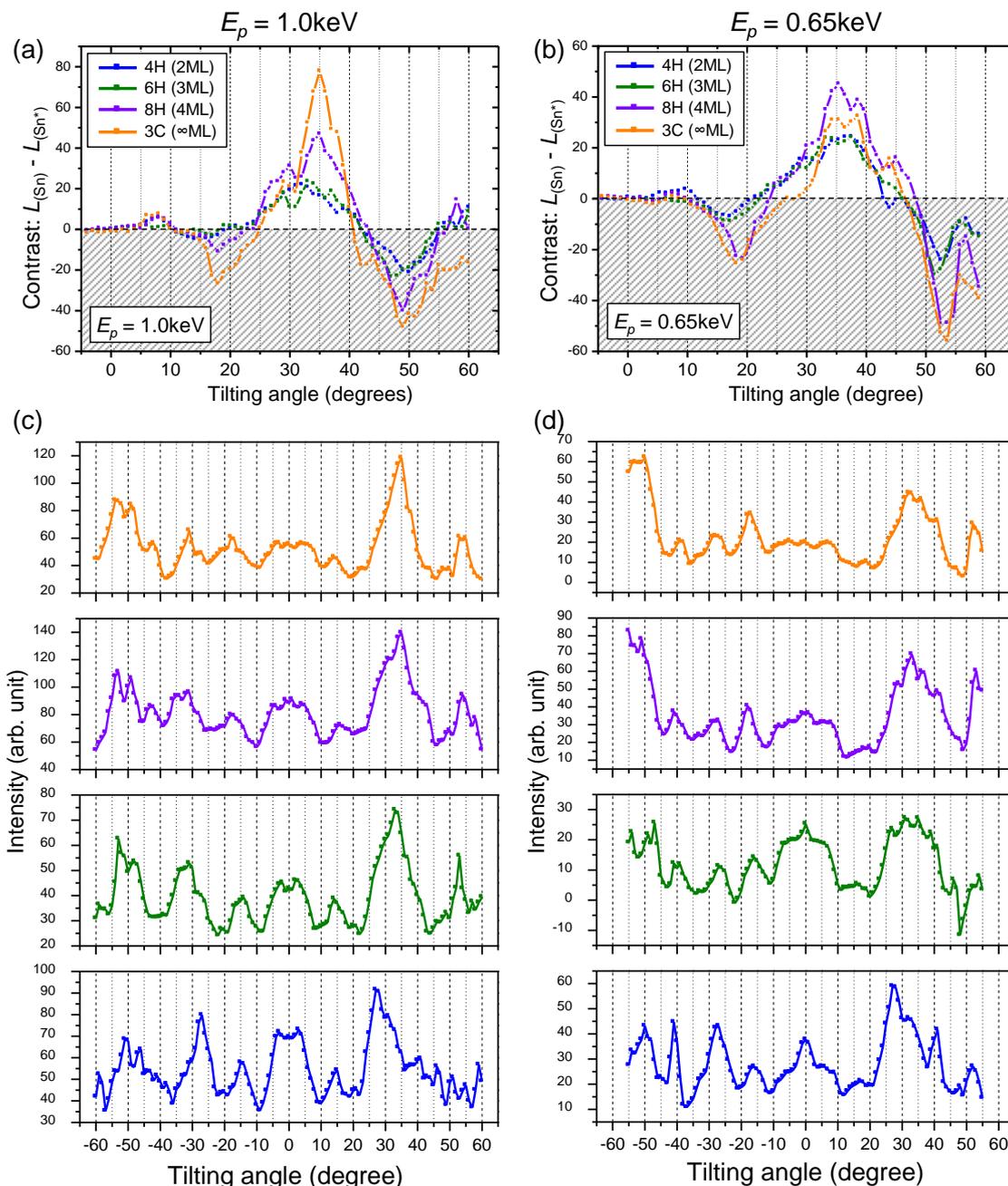


図 6-3. 各種結晶多形 (Si 面) から複数の入射電子エネルギーで取得した, (a), (b) LE-ECC 強度および (c), (d) SEM 画像輝度の傾斜角度依存性 (ベースライン減算後) .

35° における画像輝度が 3C > 8H > 6H > 4H となっており、 $E_p = 1.0\text{keV}$  では最表面積層方位に対し電子線が平行に入射する場合、積層周期が長いほど (Si-C 分子層からなる鎖が長いほど) BSE が強く励起されていることを示唆している。この際、各多形から得られる LE-ECC 強度は概ね有意な差を有しており、当該観察条件が 1 分子層の深さ分解能を得る上で最適な観察条件であることが明らかとなった。得られた LE-ECC 強度の妥当性について

ては次項で実験的に検証する。

一方で  $E_p = 0.65\text{keV}$  の場合においては、LE-ECC 強度と積層周期の間に一定の相関関係は見られたものの、8H と 3C の間で LE-ECC 強度の大小関係に反転が見られた ( $8\text{H} > 3\text{C}$ )。図 6-3 (d) に示す SEM 画像輝度プロファイルでは、8H と 3C は概ね似通った概形を示しており、観測される BSE と SE の絶対値にのみ差があるものと推察される。本測定の妥当性については、6.4 節で多重散乱理論に基づく回折強度計算を実施した上で比較・検討する。

## 6-2-2. LE-ECC 強度の妥当性検討

### 実験概要

本項では、前項で取得した  $E_p = 1.0\text{keV}$  において SiC 標準試料から取得した LE-ECC 強度が実際の SiC 結晶構造評価に適応できるだけの再現性を有しているかを検証する目的で、市販の  $4^\circ$  オフエピタキシャルウェハに内包されている、積層周期が 4H からわずかに外れた構造を有する積層欠陥領域から LE-ECC 強度を取得し、標準試料から得られたデータとの比較を行った。標準試料との比較においては、4H-SiC から得られる LE-ECC 強度を 1 として規格化を行い、積層欠陥領域のコントラスト値を評価した。なお、市販されている  $4^\circ$  オフ基板は表面垂線に対し、 $c$  軸が  $[11\cdot20]$  方向に傾いている。LE-ECC 観察において試料を傾斜する方向は  $\langle 1\cdot100 \rangle$  方向であるため、このオフ角度の成分を傾斜角度によって補正することは装置上困難である。そこで本測定では、 $4^\circ$  オフ基板においてもオン基板と同一の観察条件を実現するため、オフ角度の成分を補正する  $4^\circ$  のプレチルト角度を有する治具（プレチルト治具）を用いて測定を行った。このプレチルト治具を用いることで、 $4^\circ$  オフ基板に現れる 7nm の極めて狭いテラス領域で発現する LE-ECC までも高精度で検出できる。

### 結果・考察

図 6-4 に、本実験で対象とした積層欠陥の共焦点微分干渉顕微鏡（Optical Microscope with Confocal Differential Interference Contrast : CDIC-OM）像および PL（Photoluminescence）像を示す。CDIC-OM では数 nm 程度の高さを反映した凹凸像が [5, 6]、PL では試料内部に含まれる欠陥に関する情報 [7, 8] が得られる。図 6-5 には図 6-4 中の枠線で示した領域内から取得した LE-ECC 像を示す。矢印で示した 2 つの台形状の領域が積層欠陥からなる領域であり、その外周はバンチングした 4H-SiC の S2/S2\* 領域である。積層欠陥の形成した領域で得られるコントラストは LE-ECCI の観察条件を変化させることで劇的に変化した。 $E_p = 1.0\text{keV}$ ,  $\theta = 28^\circ \sim 35.3^\circ$  にて取得した画像において、黒破線部から抽出した SEM 画像輝度プロファイルを図 6-5 (a) に示す。 $\theta = 28^\circ$  の場合に比べ、 $\theta = 28^\circ$  では積層欠陥領域のコントラストが極めて大きいことが分かる。この積層欠陥領域（“X” と記載する）から得られたコントラストを外周の 4H 領域のコントラストで規格化した数値を標準試料から得られたコントラスト強度（標準データ）と比較したグラフを

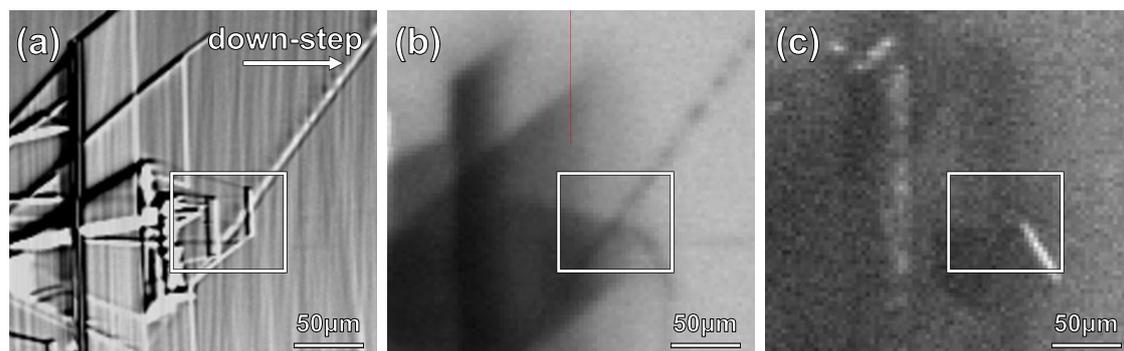


図 6-4. 市販のエピタキシャルウェハ ( $4^\circ$  オフ 4H-SiC Si 面) に内包される積層欠陥領域から取得した (a) 共焦点微分干渉顕微鏡像, (b) PL 可視光波長像 (c) PL 赤外波長像.

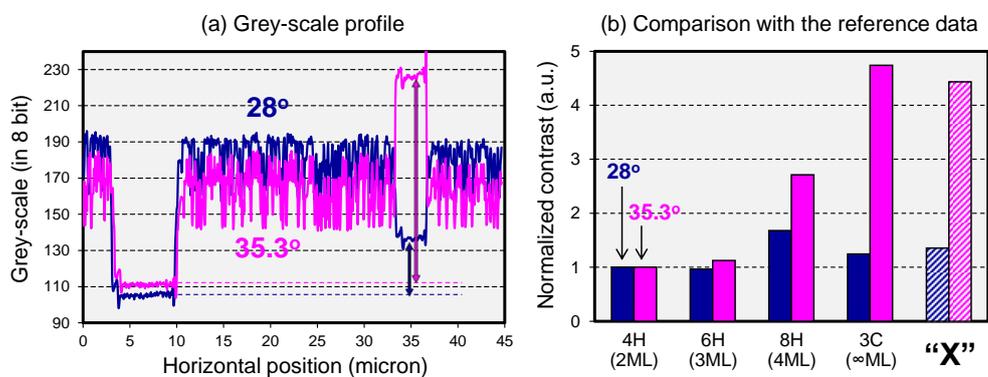
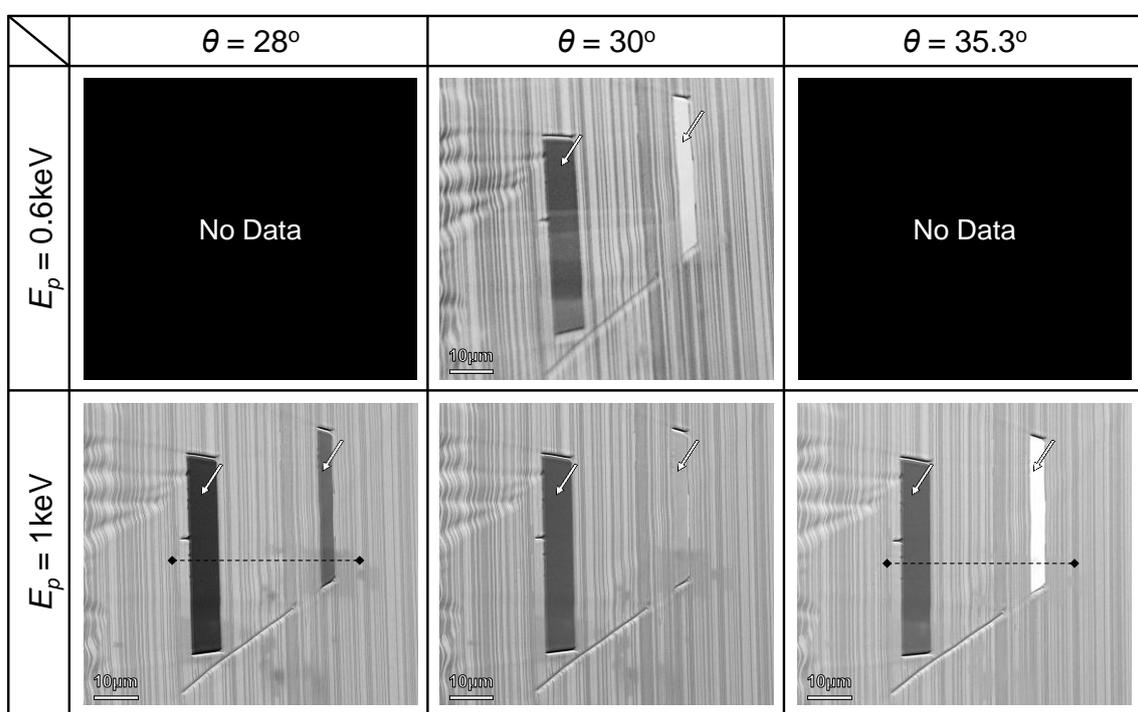


図 6-5. 図 6-4 の枠内から複数観察条件で取得した SEM LE-ECC 像.  $E_p = 1.0\text{keV}$ ,  $\theta = 28^\circ$ ,  $35.3^\circ$  で取得した LE-ECC 像に示す黒破線部から抽出した (a) SEM 画像輝度プロフィールおよび (b) 4H-SiC で規格化し, 標準試料と比較した LE-ECC 強度も併せて示す.

図 6-5 (b) に示す。試料傾斜角に対するコントラスト強度変化の傾向は、極めて 3C-SiC に類似しており、X が 3C-SiC と同一の構造を有しており、その厚みが SiC5 分子層以上であることを示唆している。この仮説を検証する目的で積層欠陥領域 X から EBSD パターンを取得・解析したところ、領域 X が互いに 60° 回転の関係にある 3C-SiC であることが明らかとなり、仮説の妥当性が検証された。以上の結果から、標準試料から得られた LE-ECC 強度は実サンプルでの評価に耐えうる十分な再現特性を有することが明らかとなった。

本成果は、LE-ECCI 法を用いることで、従来の CDIC-OM や PL 等での評価が困難であった、ナノメートルオーダーの局所領域における非破壊の積層欠陥構造解析が実現可能であることを示唆しており、本手法を従来評価法 (CDIC-OM, PL) と相補的に用いることでウェハの表面品質をより厳密に評価できるものと期待される。

### § 6-3. LE-ECC の極性面依存性

#### 実験概要

本項では、LE-ECC 生成において最表面終端原子種が与える影響について検証する目的で、LE-ECC 強度プロファイルの極性面依存性を評価した。具体的には、前項において、Si 面から取得した傾斜角度に依存した LE-ECC 強度プロファイルを C 面でも取得し、両者を比較した。C 面では酸化の影響が大きく、Si 面と比べて LE-ECC 強度が極めて小さいため、測定結果は最大値で規格化したものを比較した。また 4H-SiC については DHF 洗浄により酸化膜を除去した上で測定を実施した。なお、6-1-1 項での結果より、酸化膜除去によるピーク位置の変化はないものと仮定した<sup>(注釈 2)</sup>。

#### 結果・考察

C 面から入射電子エネルギー 0.40keV, 1.0keV で得られた LE-ECC 強度プロファイルを図 6-6 に示す。Si 面から得られたプロファイルも比較のため記載した。2つの面から得られたプロファイルを比較したところ、結晶構造および最表面積層配向構造自身は同一の構造を有しているにもかかわらず、 $E_p = 0.40\text{keV}$  で得られたプロファイルには極性面の差が顕著に表れた。また、同  $E_p$  にて 3C, 8H, 6H-SiC の C 面から得られた LE-ECC プロファイルはピーク位置や強度比が似通っていたのに対し、4H 多形では主要なピーク構造の強度比が異なっていた。この結果から、 $E_p = 0.40\text{keV}$  における情報深さは SiC 分子 2~3 層程度に相当すると推察される。LE-ECC 強度のピーク位置については、概ね Si 面と類似した角度に現れたものの、高角側に見られる  $\theta = 37\text{-}39^\circ$  のピーク強度が Si 面と比べて高くなる傾向が見られた。この極低エネルギー領域で見られた LE-ECC 強度の極性面依存性は、LE-ECC の情報深さが SiC 数分子層程度しかないために、最表面の積層配向情報に加え、表面を終端する原子種の違いが現れたものと考えられる。

一方で  $E_p = 1.0\text{keV}$  においては Si 面、C 面ともに LE-ECC 強度プロファイルの概形は類

(注釈 2) 酸化膜が形成した試料でも同一の測定を実施した結果、ピークの明瞭性 (S/N 比) は低下したものの、ピーク強度比の変化は無視できる程度であった。 91

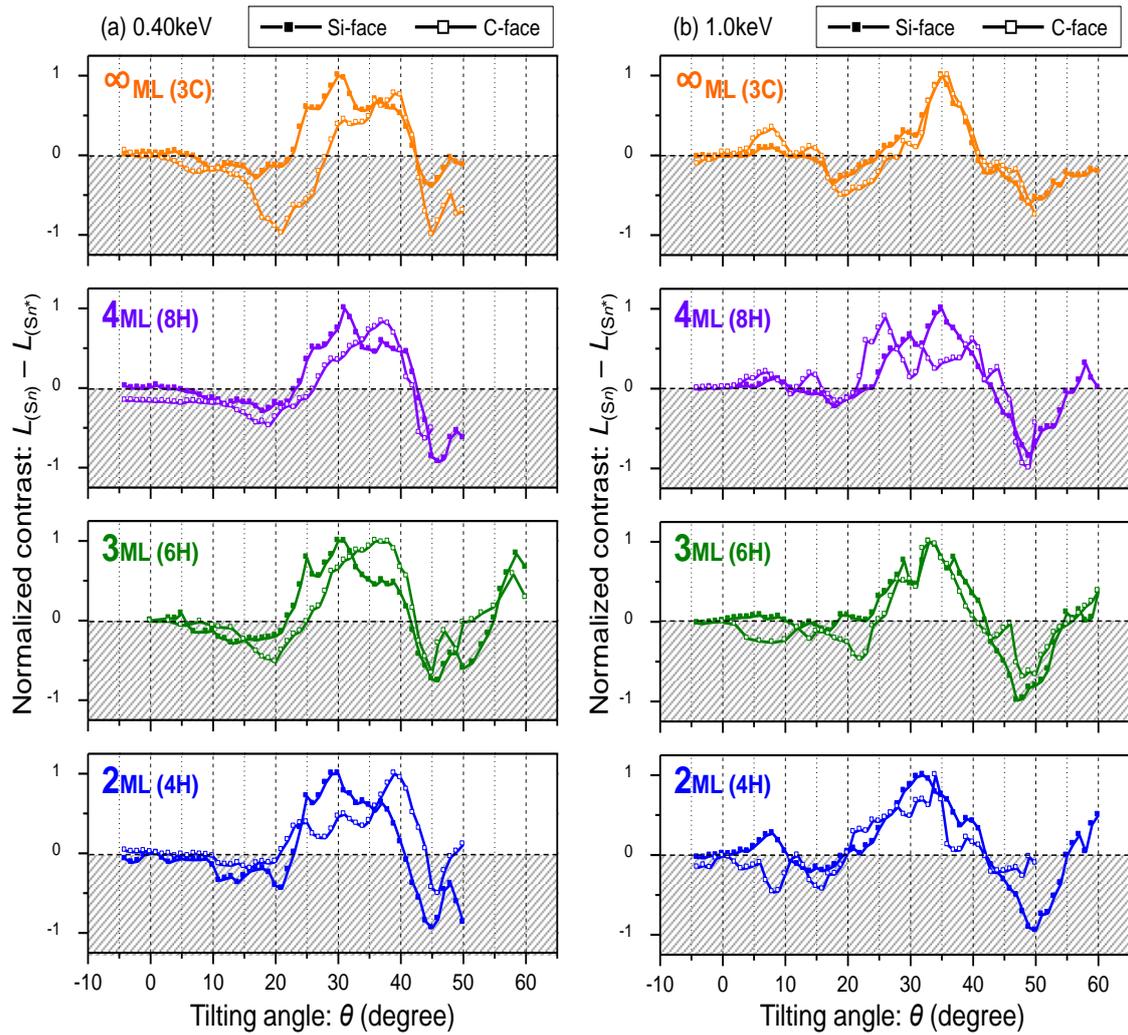


図 6-6. 各種結晶多形 (C 面) から複数の入射電子エネルギーで取得した, SEM 画像輝度の傾斜角度依存性 (ベースライン減算後). 右列は Si 面から取得 (図 6-3 を一部再掲)

似した特徴を示した。これは情報深さの増大に伴い、最表面の原子種の差がキャンセルされ、最表面積層構造に関わる情報が支配的になっていることを示している。

以上の結果から、情報深さの浅い  $E_p = 0.40\text{keV}$  においては、最表面積層構造情報に加え、最表面終端原子種に関わる情報までも得られることが明らかとなった。これは、SiC 表面の局所領域における極性面の評価が可能であることを意味する結果である。この極性面依存性をもたらす Si, C 原子それぞれが LE-ECC 回折強度に与える影響については、BSE 生成効率も考慮した上で、次項で理論的に検討する。

## § 6-4. 多重散乱理論に基づく LE-ECC 強度の検討

### 実験背景と目的

高  $E_p$  領域における ECC の生成は、完全結晶と仮定した試料内における、入射電子の動力的回折（多重散乱）によって解釈されてきた（第 2 章）。この多重散乱の過程では、弾性散乱だけでなく、非弾性散乱も生じる。そのため、ECC を生成する電子のエネルギーは低エネルギー側へとシフトするとともに、一定の広がりを持つこととなる。非弾性散乱の効果は、試料の物理化学的特性（結晶構造や化学組成）だけでなく、入射電子エネルギーにも依存することから、LE-ECC 像の形成に際し、どの程度のエネルギー損失が生じているのか、検証する意義は大きい。また、LE-ECC 像は ET-SED で得られることから、ET バイアス電圧により収集される非弾性散乱により発生した SE や低エネルギー-BSE の寄与も含まれることが予想される。

本節ではまず、LE-ECC の生成に寄与する検出電子のエネルギー分布を大まかに評価するとともに、LE-ECC 強度に対する SE、および低エネルギー-BSE の寄与を定性的に評価した。次に、得られた検出電子エネルギー分布に基づき、多重散乱理論を用いた回折強度の計算を実施し、6-2 節および 6-3 節で得られた結果との比較を行った。

### 6-4-1. LE-ECC 生成に寄与する電子のエネルギー分布評価

#### 実験概要

LE-ECCI 法に用いる ET-SED には通常、+300V のバイアス電圧（ET バイアス電圧）が印加されている。本実験ではまず 4H-SiC (0001) 試料を対象に、ある特定の LE-ECC 条件下において、ET-SED に印加されるバイアス電圧を変更（+300V~240V）することで、SE 収率を低下させた場合の LE-ECC 強度を定量的に評価し、SE および低エネルギー-BSE の寄与を定性的に検証した。次に、240eV 以上のエネルギーを有する BSE の寄与を検証するため、エネルギーフィルタ（負のバイアス電圧を印加可能なグリッド）が付属する EsB 検出器を用い、同様の測定を実施した。本測定においては 4H-SiC (0001) 試料に加え、積層周期の異なる 8H-SiC (0001) を用いた測定も併せて実施し、5-2-2 項の結果で見られた結晶多形依存性の起源が BSE によるものか、もしくは SE によるものかを検討した。なお、EsB 検出器と ET-SED では幾何学的配置や検出効率が異なるため、WD 設定およびプローブ電流を変更して測定を行った。

#### 結果・考察

図 6-7 は 4H-SiC (0001) 表面を対象に、 $E_p = 1.0 \text{ keV}$ ,  $\theta = 30^\circ$  という固定条件のもとで得られた、コントラスト強度の ET バイアス電圧 ( $V_{ET}$ ) 依存性である。+100V よりも高い  $V_{ET}$  を印加している場合には、コントラストは一定の値を取っている一方、 $V_{ET} < 100V$  に

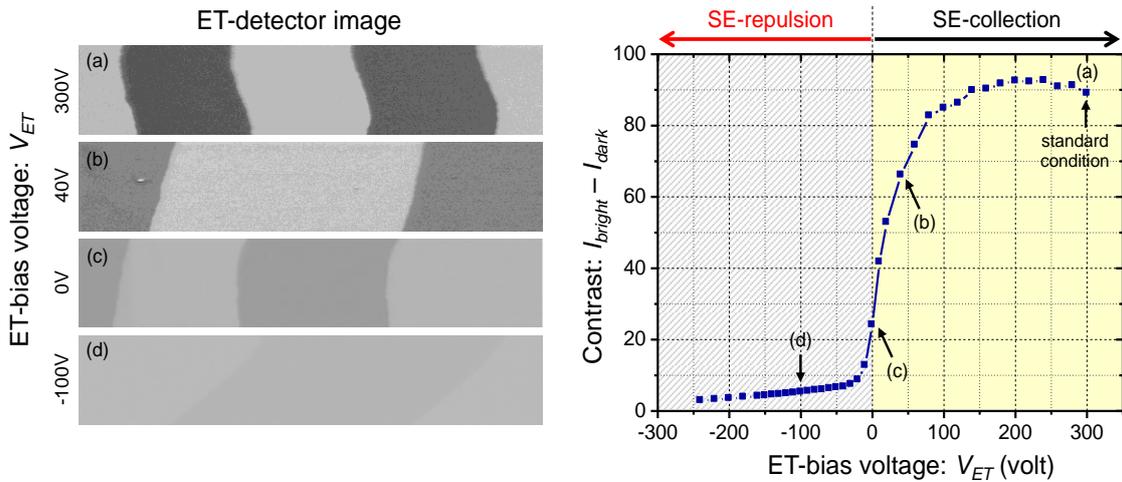


図 6-7. (a)-(d)  $E_p = 1.0\text{keV}$ ,  $\theta = 30^\circ$  の条件下で  $V_{ET}$  のみを変更して取得した 4H-SiC (0001) の LE-ECC 像. (右図) 画像から取得した LE-ECC 強度の ET バイアス電圧依存性.

なるとコントラストは急激に低下していることがわかる。この急激なコントラストの低下は  $V_{ET} = -30\text{V}$  まで継続し、その後は  $V_{ET}$  の低下に伴い一定の割合で緩やかに低下するが、ET-SED で印加可能なバイアス電圧範囲内 ( $V_{ET} \geq -240\text{V}$ ) ではコントラストの消失は確認されなかった。また ET バイアス電圧の値に依らず、4H-SiC (0001) 表面で観察されるコントラストが反転することはなかった。これらの結果は LE-ECC 像の生成において、 $240\text{eV}$  以上の運動エネルギーを有する BSE の生成効率差  $\Delta\eta$  が LE-ECC の起源であるとともに、SE および低エネルギー-BSE には  $\Delta\eta$  を増幅させる効果があることを示唆している。

次に、EsB 検出器を用いたエネルギー分布評価の結果について述べる。図 6-8 (a) に 4H-, 8H-SiC (0001) 表面から  $E_p = 1.0\text{keV}$ ,  $\theta_{tilt} = 30^\circ$  の固定条件下で得られた、LE-ECC 強度の EsB バイアス電圧 ( $V_{EsB}$ ) 依存性を示す。ET 検出器を用いた測定と同様、 $V_{EsB}$  を増大させる (低エネルギー電子を排斥する) に従ってコントラスト強度が低下し、4H, 8H 多形のコントラスト差までもが減少する傾向が見られた。ただし、この 4H, 8H 間のコントラストの大小関係が逆転することはなかった。このことから、エネルギー損失が小さく、 $E_p$  と同程度のエネルギーを有する BSE (Low-Loss Electron: LLE) が多形間のコントラストを生む起源であると推察される。 $V_{EsB}$  の増大に伴うコントラストの減少は、 $V_{EsB} = 100\text{V}$  までの傾きが大きいことから、SE や  $100\text{eV}$  未満の低エネルギー-BSE の寄与が大きいことが予想される。なお、 $V_{EsB}$  が入射電子エネルギーを超えても画像が得られている点については、EsB グリッドのフィルタリングから漏れた成分が検出されているものと推察される[9]。低エネルギー側の電子の寄与をより詳細に検討するため、 $V_{EsB}$  に対して SEM 画像輝度の変化の割合 ( $\Delta L_{SEM} / \Delta V_{EsB}$ ) を図 6-8 (b) に示す。この図は検出電子のエネルギー分布に相当し[10]、縦軸の値が大きいほど、SEM 画像の形成における寄与が大きいことを意味する。

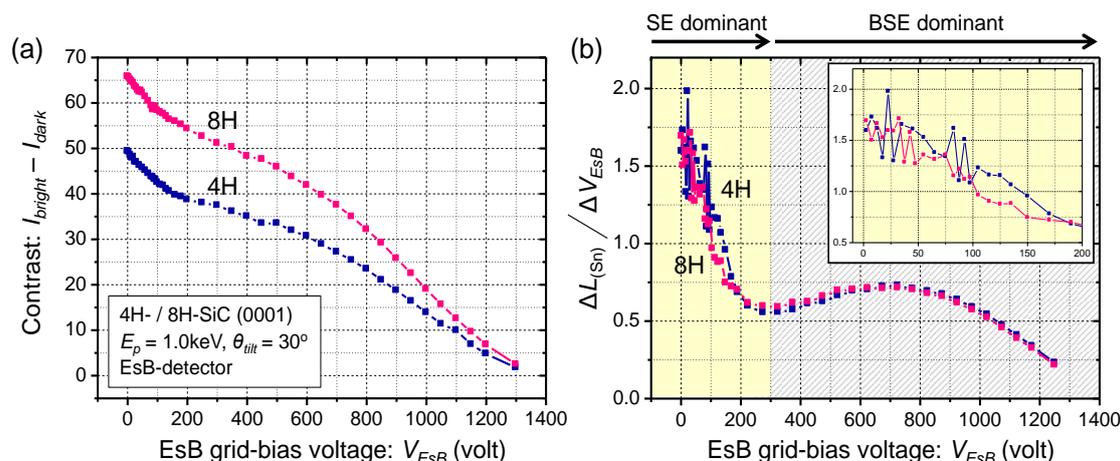


図 6-8. 4H および 8H-SiC (0001) 表面から得られる LE-ECC 強度の EsB グリッドバイアス電圧依存性. (a) コントラスト強度 (b) 検出電子のエネルギー分布

このエネルギー分布図から、SE を含む 100~150eV よりも低エネルギー側の電子の分布が BSE に比べて大きいことが分かる。この低エネルギー領域の中でも、4H 多形については 90eV 前後にピークらしき構造が見られる。このピークらしき構造は、異なる  $E_p$  での測定 ( $E_p = 0.50\text{keV}, 1.5\text{keV}$ ) においても 70~100eV のエネルギー範囲で見られており、特に  $E_p$  が低いほど大きくなる傾向があった。90eV 前後のエネルギーを有する電子としては、92eV にピークを持つ Si 原子の LVV オージェ電子 (Auger Electron: AE) [11] が挙げられる。なお、C 原子の KLL-AE は 271eV にピークを持つが、本測定においてその片鱗は見られなかった。AE や SE は BSE と同様に回折を起こし、原子の結合方向に回折ピークを生じることが報告されており<sup>(注釈 3)</sup>[12, 13]、後述の多重散乱計算において検討してみる価値があると考えられる。

#### 6-4-2. 多重散乱理論との比較

##### 多重散乱計算 [14]

従来、高  $E_p$  における ECCI は、電子線の侵入深さが深いことから、バルクの情報が支配的であると考えられてきた。そのため、ECC 強度 (ECP や EBSP) を再現する上では、図 6-9 右図 に示すような、表面から奥行き方向無限遠方までの半無限の周期性を仮定した上で、Bloch 波を用いた回折強度の計算が行われてきた (Bloch 波モデル)。一方で低  $E_p$  における LE-ECC 強度を計算する上では、表面から数分子層程度の結晶最表面層のみで起こる回折を考慮することから、原子数個程度の周期性を仮定した多重散乱モデルを採用する必要がある。そこで本研究では、上記要請を満たす計算方式としてクラスターモデル (図 6-9 左図) を採用した。以下では、クラスターモデルを用いた多重散乱計算の概要、および当該モデルの妥当性について述べた後、LE-ECC 強度計算を実施し、実験結果と比較する。

(注釈 3) 低エネルギー-BSE や SE, AE, PhE (Photo Electron) などの回折現象については 1960 年代から 2000 年前半まで、表面構造解析手法として盛んに研究されており、それぞれ Medium Energy Electron Diffraction (MEED), Secondary Electron Holography (SEH), Auger Electron Diffraction (AED), X-ray Photoelectron Diffraction (XPD) などの名称で呼ばれていた。

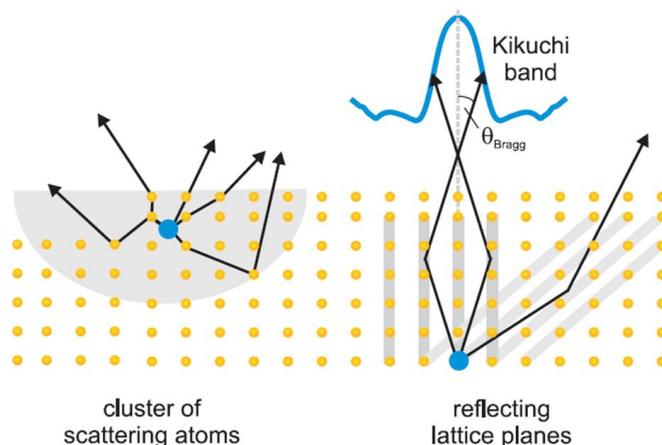


図 6-9. 電子線回折強度計算に用いられる構造モデル. (左図) クラスタモデル. (右図) Bloch モデル (図は[14]より抜粋) .

### クラスタモデルを用いた多重散乱計算

Bloch 波モデルでは異なる指数をもつ結晶面からの回折強度の総和を計算する方式をとるのに対し、クラスタモデルでは原子 1 つ 1 つが起こす回折強度の総和を計算する方式をとる[15-17]。クラスタ内のある原子 (Emitter) を中心として発生した電子波 (球面波) は表面外へ到達するまでに、2 つの経路を取りうる。1 つは他の原子 (Scatter) による散乱を受ける場合 (回折波)、もう 1 つは他の原子による散乱を受けない場合 (直接波) であり、ソフト上では直接波と回折波の干渉まで含めた計算がなされる。このような散乱計算を行うことで、電子波が原子の結合方向に強めあう (原子鎖に沿って電子波が収束する)、前方散乱効果をうまく再現することができる。この効果は、光電子やオージェ電子、低エネルギー BSE の回折において支配的な機構であり、本検討にも適していると考えられる。計算には、JASRI (Japan Synchrotron radiation Research Institute) の松下智裕博士らが開発した TMSP (Total-analysis Multiple Scattering Program) TmCoCa (ver. 2.1.69) [18, 19] を用いた。

本研究で計算に用いた各 SiC 結晶多形のクラスタ構造を図 6-10 に示す。各クラスタの表面はそれぞれ Hexagonal 構造で終端されていると仮定した。クラスタのサイズは、 $E_p = 1.0\text{keV}$  における電子の平均自由行程に相当する 2nm 程度とした。

まず、本プログラムの妥当性を検討するため、3C-SiC (111) から得られる  $E_p = 5\text{keV}$  での EBSP (Electron Backscattered Pattern) の計算を行った。図 6-11 (a) は  $\langle 111 \rangle$  方向を中心とした電子線回折強度の半球方位マップ (正距方位投影) である。図 6-11 (b)-(e) では、実験的に得られた EBSP との比較を行った。計算した強度マップ中には菊池パターンや HOLZ (Higher Order Laue Zone) リングなど、EBSP に見られる特徴が再現されていることから、クラスタサイズは十分な大きさである[20]と推察される。一方で、算出され

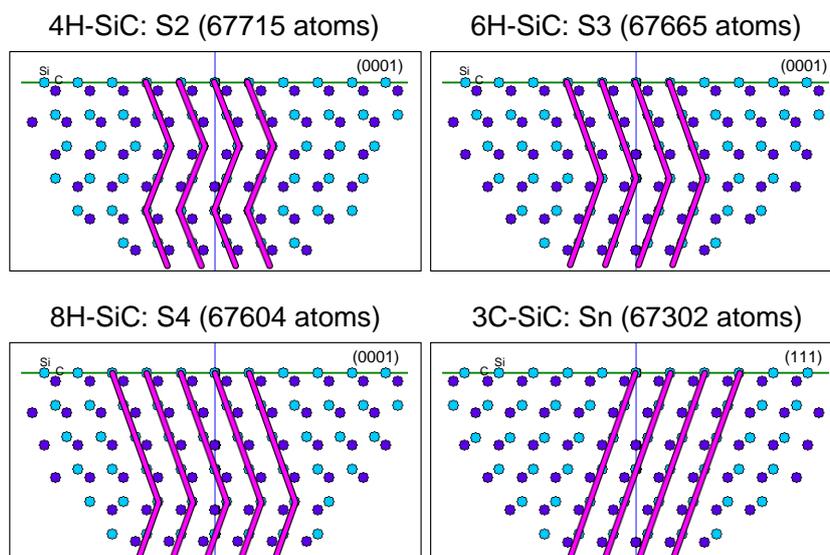


図 6-10. LE-ECP の計算に用いた各種 SiC 結晶多形のクラスター構造

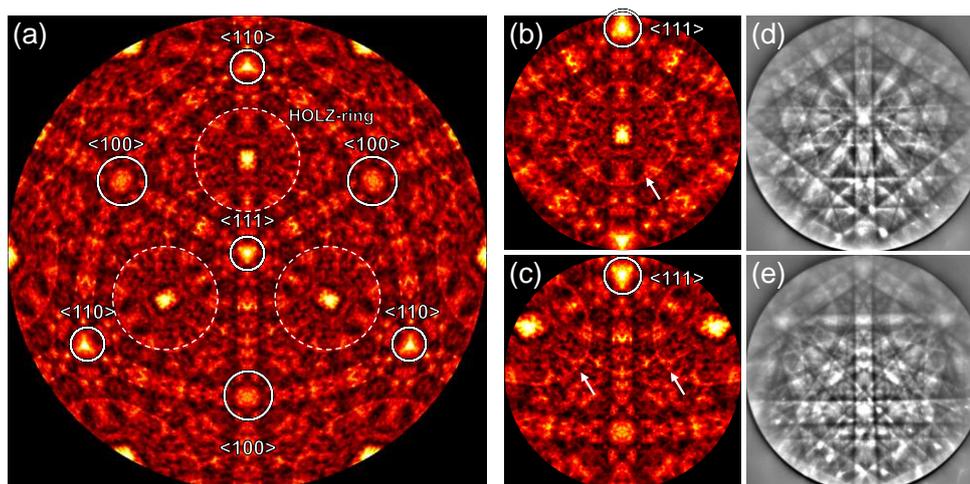


図 6-11. クラスターモデルを用いて計算した  $E_p = 5.0\text{keV}$  での 3C-SiC (111) の回折パターンと EBSD パターンの比較. (a) 正距方位投影図, (b)-(c) ノーマン投映図, (d)-(e) Experiment. EBSD パターンは 3C-SiC の双晶それぞれから取得した.

たパターンには、EBSP では確認できない微細な模様も数多くみられた。これは直接波と回折波の干渉によって形成したものである。これら干渉パターンは電子線のエネルギー損失が無視できるほど小さく、コヒーレンスが高い場合見られる。実際の系においては非弾性散乱の効果を受け、パターンがぼやけることとなる。本項ではこの事実を考慮し、計算によって得られた弾性散乱回折強度の半球方位マップに対し、Gaussian を重畳させ、パターンを意図的にぼかす (Defocus する) ことで、近似的に非弾性散乱の効果を付与した[21]。また AE の寄与を考慮する場合にも同様の処理を行った。以下ではまず、回折強度計算における Defocus の効果を検証した後、6-2 節および 6-3 節で検討した LE-ECC 強度の結晶多

形依存性、および極性面依存性について計算を実施し、実験値との比較を行う。なお、実験的に得られるプロファイルと、計算で算出されるプロファイルとは投映法の違いから角度スケールが異なる（実験ではノーモン投映法、計算では正距方位投映法の角度スケールが与えられる）。本検討では、理論側に角度スケールを併せることで実験的に得られるピーク位置と、SiC 結晶内の原子の幾何学的配置とを対応付けることができることを期待し、実験的に得られるプロファイルの横軸（傾斜角度）に対し、 $1/\cos^2\alpha$  [22]を乗ずることで計算値との一致を試みた。この角度補正パラメータ  $\alpha$  の値としては概ね  $15^\circ$  前後の値が最適であった。

### 結果・考察①：3C-SiC (111) を用いた Defocus 効果の検証

図 6-12 に  $E_p = 650\text{eV}$  の条件下で 3C-SiC (111) 基板表面から取得した LE-ECC 強度プロファイル、および Si-emitter, C-emitter に起因する LE-ECC 強度の計算値を示す。Si-, C-emitter とともに Defocus 値を  $2^\circ$  以上に設定することで、干渉に由来すると考えられる鋭いピークが打ち消されることが分かった。ただし、Defocus 値を大きくしすぎた場合にはピーク構造がつぶれてしまい、実験結果を再現できなくなった。なお、Defocus 値  $2^\circ$  における Si-emitter 由来の LE-ECC 強度は、C-emitter 由来のものに比べ、実験的に得られた LE-ECC 強度プロファイルに近い特徴を示した。これは Si 原子の BSE 生成効率が C 原子に比べ 2 倍近く大きいことに起因する[23]と考えられる。これより、当該実験条件下で得られる LE-ECC 強度は、Si 原子起因の BSE のみで再現可能であると推察される。以下では Defocus 値を  $2\sim 3^\circ$  程度に設定した上で、SiC 多形から得られる電子線回折強度の計算を行い、マーカー層深さの増大に伴う LE-ECC 強度の増大機構について考察する。

### 結果・考察②：結晶多形依存性の検証

$E_p = 650\text{eV}$  において各結晶多形から得られた LE-ECC 強度および SEM 画像輝度の角度プロファイルを、計算結果と合わせて図 6-13 に示す。本検討では、Si 原子に由来する弾性

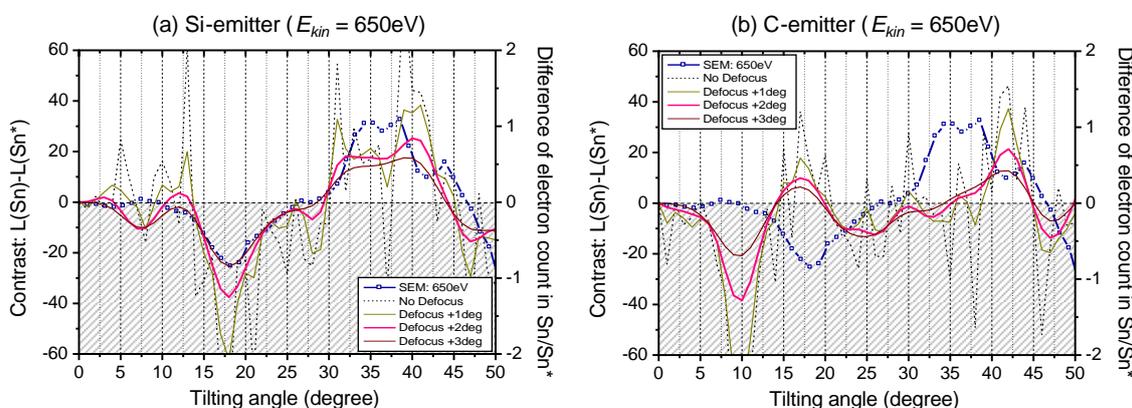


図 6-12. 多重散乱計算における Gaussian の重畳機能を用いた“ぼかし”効果。

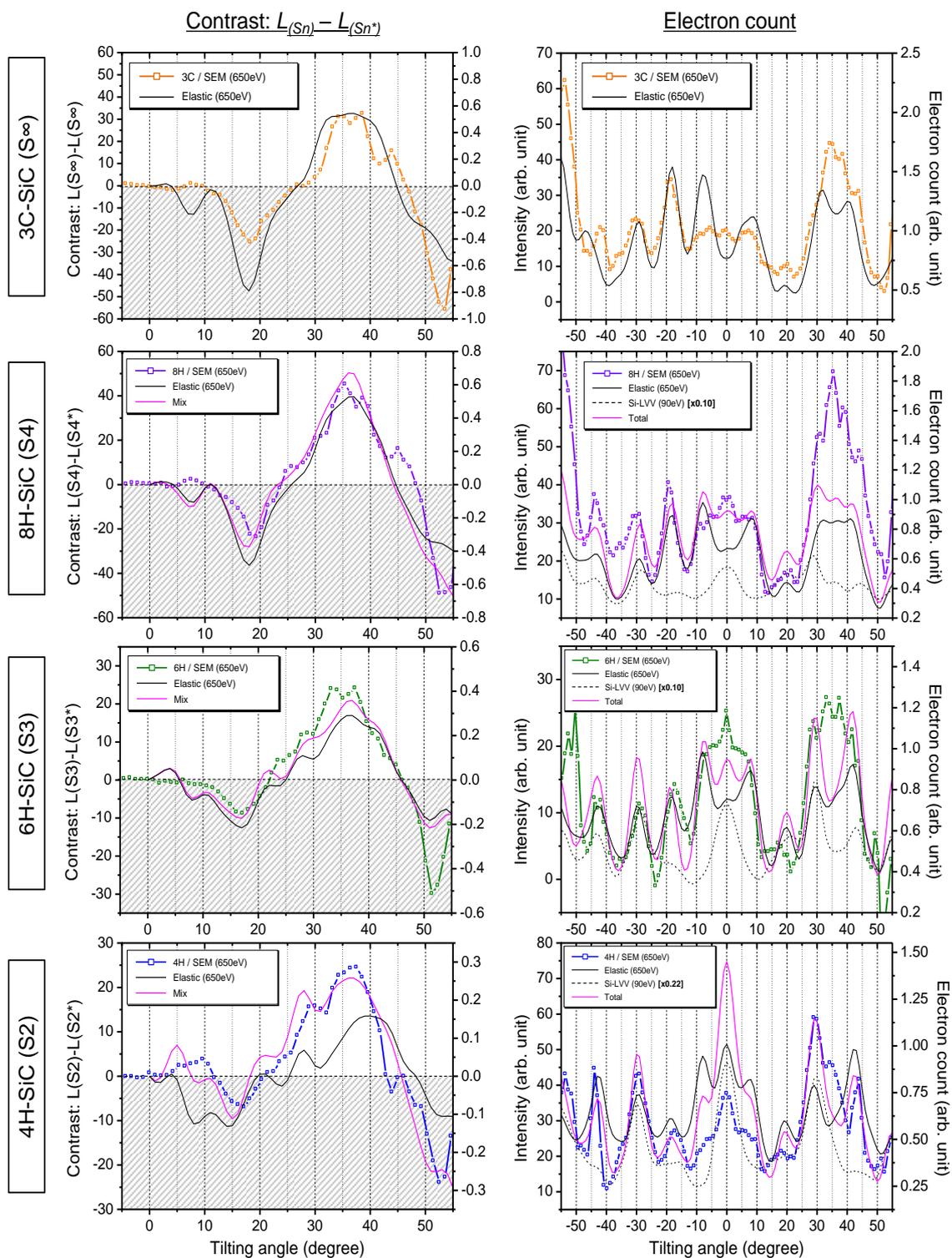


図 6-13. 各 SiC 多形から  $E_p = 0.65\text{keV}$  にて取得した SEM 画像輝度プロファイル (左図) および LE-ECC 強度プロファイル (右図). プロット点は実験値. 左図のうち, 黒の実線は弾性散乱成分 ( $E_{kin} = 650\text{eV}$ ), 黒の破線は AE 成分 ( $E_{kin} = 90\text{eV}$ ), 深紅色はその総和を表す. なお計算にはすべて  $+2^\circ$  の Defocus 操作を行っている. Si-LVV については寄与率を凡例内に示した.

散乱成分 (650eV) と Si-LVV の AE (90eV) に由来する回折強度をそれぞれ算出し、その総和を実験結果と比較した。なお、本計算では 8 分子層の SiC からなるクラスターを使用し、結果にはすべて  $2.5^\circ$  の Defocus 処理を行ったものを用いた。3C-SiC (111) については、結果①で述べたように、Si 原子に由来する弾性散乱成分のみで LE-ECC 強度プロファイル (左図) を概ね再現することができた。その一方、8H, 6H, 4H と、積層周期が短くなる (すなわちマーカー層の深さが浅くなる) につれて、弾性散乱成分のみでは実験結果と計算結果のズレが大きくなった。この実験結果からのズレは、AE 由来の回折強度成分を弾性散乱成分に対し、4H では 22%, 6H と 8H では 10%程度足し合わせることで改善された。これは、4H 積層の折り返し位置 (深さ) が電子の侵入深さに比べて浅いことから、折り返し位置での非弾性散乱が多く生じ、結果的に AE の生成量も増大したものと推察される。次に、LE-ECC 強度の絶対値に注目すると、計算においても実験同様、積層周期が長いほど LE-ECC 強度が増大する傾向が見られた。回折強度の一次元プロファイル (右図) についても、AE を加えた場合の方が、弾性成分のみを考慮した場合に比べ、概ね実験結果を再現する結果が得られた。この計算条件下で得られた回折強度の半球方位マップ (すなわち LE-ECP に対応) を図 6-14 (a) に示す。4H 多形に比べ、6H, 8H, 3C と積層周期が長くなるにつれて LE-ECP の 3 回対称性が明瞭になっていくことが分かる。この LE-ECP を  $180^\circ$  回転させ、元の画像との差を取ることで、図 6-14 (b) に示すような LE-ECC 強度の方位マップも得られる。このマップを作成することで任意の電子線入射条件下における LE-ECC 強度 (および符号) を予測することが可能となる。

以上の結果から、積層周期が最も短い 4H 多形での LE-ECC 生成には、AE の寄与が無視できない程度含まれていることが明らかとなった。これは、4H 積層の折り返し位置 (深さ)

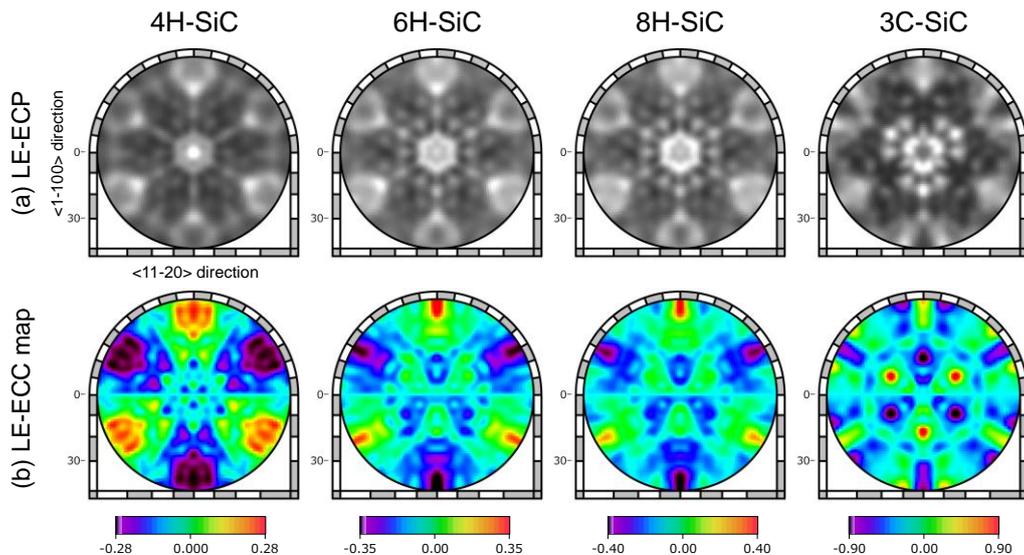


図 6-14. 多重散乱計算結果から得られた (a) 回折強度の方位マップ (LE-ECP に相当) および (b) LE-ECC 強度方位マップ。どちらもノーモン投映法で描図。

が電子の侵入深さに比べて浅いことから、折り返し位置での非弾性散乱が多く生じ、結果的に AE の生成量も増大したものと推察される。SEM 画像輝度プロファイルについては、概ね再現できたものの、入射電子が積層配向に対し平行となる  $\theta = 35^\circ$  近傍で実験的に得られた強度の高いピークについては、計算でうまく再現することができなかった。このズレについては SE 成分 (20eV) に起因する回折強度の成分を加えても、これ以上の改善は見られなかった。従って実験的に観測される SE は、BSE 生成効率の高い領域において優先的に励起されたのち、試料内部で回折を起こすことなく表面外へと放出されているものと予想される。

### 結果・考察③：極性面依存性の検証

次に、極低エネルギー領域 ( $E_p = 0.40\text{keV}$ ) で見られた LE-ECC 強度プロファイルの極性面依存性の物理的起源について、多重散乱計算の結果に基づき、図 6-15 にて議論する。本計算においては、電子線の侵入深さが  $E_p = 0.65\text{keV}$  の場合に比べて浅いことを考慮し、4 分子層の SiC からなるクラスターを用いて計算を実施した。Si 面については、前述の結果から、Si-emitter からの弾性散乱成分および AE 成分の寄与が予想される。実際、図 6-15 (a) に示す LE-ECC 強度プロファイル (左図) に注目すると、Si-emitter からの弾性散乱成分だけの場合に比べ、AE 成分を加えた場合の方が  $\theta = 30^\circ$  近傍に現れるピークの再現性が高まっていることが分かる。さらに、C-emitter 由来の弾性散乱成分を加えると、LE-ECC 強度プロファイル自身にはあまり変化はないが、画像輝度プロファイル (右図) 中の  $\theta = \pm 30 \sim 40^\circ$  に現れるピークの再現性がやや向上した。これより、 $E_p = 0.40\text{keV}$  においては、 $E_p = 0.65\text{keV}$  の場合とは異なり、C 原子からの寄与もわずかに含まれる可能性が示唆された。

次に、C 面から得られた LE-ECC 強度および SEM 画像輝度プロファイルを図 6-15 (b) に示す。まず輝度プロファイル (右図) に注目すると、 $\theta = 26 \sim 33^\circ$  に現れるピークについては Si-emitter 由来の弾性散乱成分および AE 成分が、 $\theta = 37 \sim 39^\circ$  に現れるピークについては C-emitter 由来の弾性散乱成分によるものであることが分かった。これらの成分を凡例に示す比率で混成することで、輝度プロファイルについては大まかな特徴を再現することができた(注釈 4)。Si 面での検討結果に比べ、C 面では C-emitter の弾性散乱成分の割合が大きいことから、この Si-, C-emitter からの弾性散乱成分の寄与率の差こそが極性面依存性の起源であると考えられる。この C 原子の AE 成分の寄与については  $\theta = 43 \sim 45^\circ$  でのエネルギー分布評価を実施することで検証可能であると考えられる。LE-ECC 強度プロファイルに関しては、C 原子の弾性散乱成分だけで計算した場合 (黒色の実線) と、Si 原子の寄与を含めて計算した場合とでは特徴が大きく異なることが分かった。輝度プロファイルの特徴が再現できた混成比率で計算した結果 (深紅色の実線)、実験的に得られるプロファイルとは反転した特徴を示した。これは、Si 面における LE-ECC 発現機構と真逆であり、

(注釈 4)  $\theta = 43 \sim 45^\circ$  に見られるピーク構造については、C 原子の KLL-AE (272eV) 成分によって再現することができたが、エネルギー分布評価結果からは寄与が認められなかったため、結果には 101 記載していない。

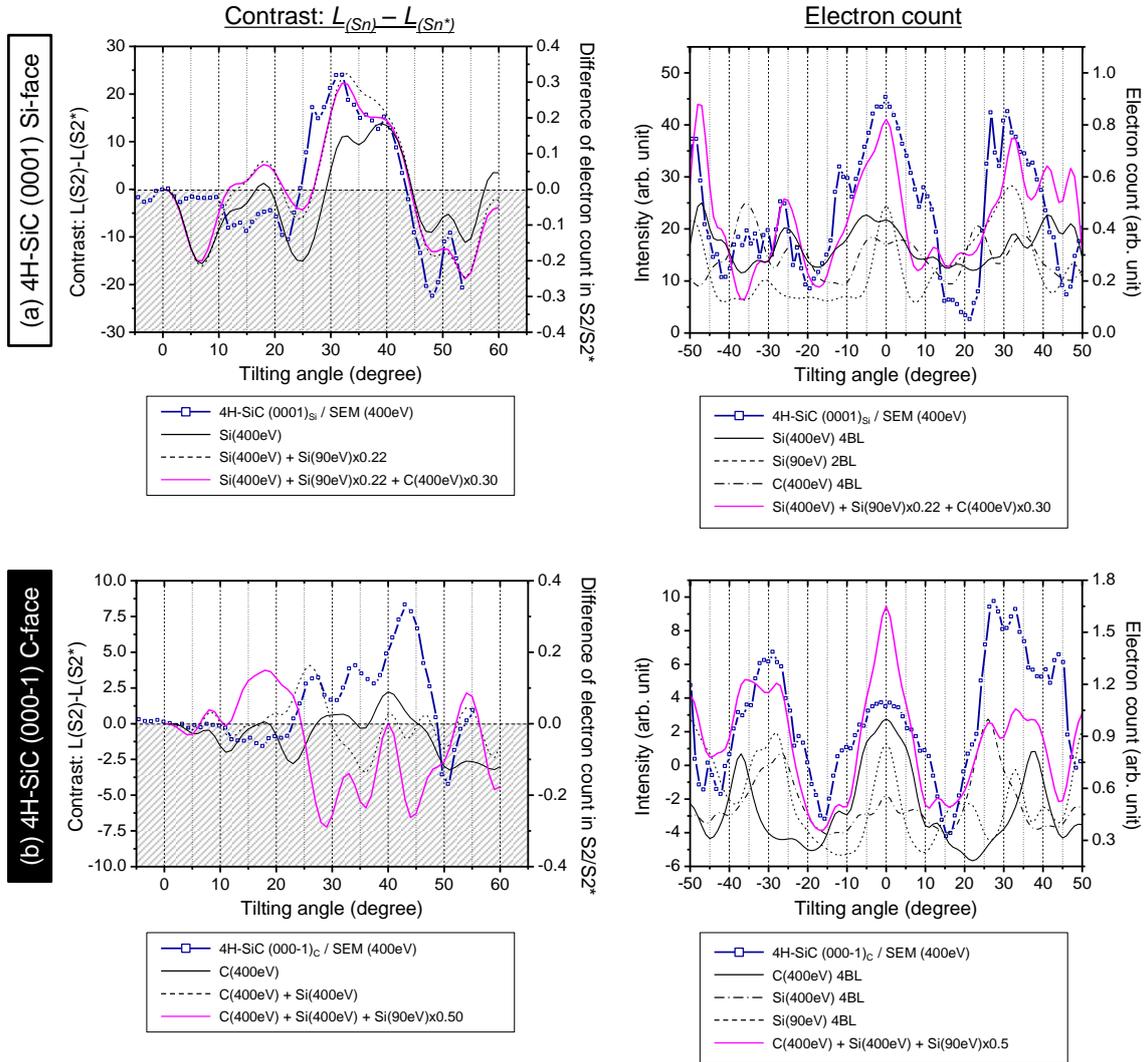


図 6-15.  $E_p = 0.40\text{keV}$  にて 4H-SiC オン基板 (a) Si 面, (b) C 面から取得した LE-ECC 強度プロファイル (左図) および SEM 画像輝度プロファイルと多重散乱計算結果 (クラスター層数: 4 層) との比較

電子線が最表面積層配向に対し平行に入射した場合に、当該テラスが暗くなることを示唆している。これら計算結果の妥当性については、異なる  $E_p$  で取得した LE-ECC 強度プロファイルおよび画像輝度プロファイルの計算によって検証されると期待される。

## §6-5. 第 6 章まとめ

本章では、前章で作製した各 SiC 多形の SEM 標準試料を用いて LE-ECC 強度の定量評価を実施することで、当該試料から得られる定量データ（標準データ）が実際の SiC 表面構造解析に適用可能かを検証するとともに、多重散乱理論に基づくクラスターモデルを用いて LE-ECC の発現機構を検討した。本章で得られた結果を以下にまとめる。

- (i) LE-ECC 強度の  $E_p$  依存性 ( $\theta = 30^\circ$ ) に対し SiC 表面自然酸化膜（酸化期間 < 1 年）が与える効果としては、低エネルギー領域 ( $E_p < 1\text{keV}$ ) における LE-ECC 強度の低下が支配的であった。一方で、ピーク位置に大きな変化は見られなかった。
- (ii) 表面酸化が過度に進行した場合には、酸化膜/SiC 界面のラフネスが原子レベルで徐々に増大し、最終的に LE-ECC が反転する現象が確認された。この LE-ECC 反転現象は特に C 面で生じやすいため、試料表面の鮮度は LE-ECC 強度の定量化において極めて重要な意味を持つことが明らかとなった。
- (iii)  $E_p = 1.0\text{keV}$  のエネルギーにおいて、LE-ECC 強度の試料傾斜角 ( $0 \sim 60^\circ$ ) 依存性を定量的に評価したところ、入射電子線と最表面積層構造が平行となる  $\theta = 35^\circ$  の条件下において、積層周期が長いほど ( $3\text{C} > 8\text{H} > 6\text{H} > 4\text{H}$ ) LE-ECC 強度が強くなる傾向が得られた。なお、この傾向は、市販される SiC エピタキシャルウェハに内在する積層周期がわずかにずれた積層欠陥の構造評価に耐えうるだけの再現性を示した。
- (iv)  $E_p = 0.40\text{keV}$  の極低エネルギー領域において、LE-ECC 強度の試料傾斜角 ( $0 \sim 60^\circ$ ) 依存性を定量的に評価したところ、LE-ECC 像から最表面積層配向情報に加え、表面を終端する原子種の化学特性 (SiC 性面) に関する情報までも取得可能であることが明らかとなった。
- (v) 実験的に得られた LE-ECC 強度の加速電圧・試料傾斜角依存性は、電子線多重散乱理論に基づくクラスターモデルを適用することにより、SiC 結晶内の Si 原子サイトにより非弾性散乱された入射電子の弾性多重散乱により概ね再現できること、また Si 原子から放出されるオージェ電子についても一部が LE-ECC の生成に寄与する可能性が示唆される結果が得られた。

## 第 6 章 参考文献

- [1] Y. Song, S. Dhar, L. C. Feldman, G. Chung, J. R. Williams, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 4953.
- [2] K. Kouda, Y. Hijikata, S. Yagi, H. Yaguchi, S. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 024502.
- [3] P. Petrik, E. Szilágyi, T. Lohner, G. Battistig, M. Fried, G. Dobrik, L. P. Biró, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 123506.
- [4] Masakazu Katsuno, Noboru Ohtani, Jun Takahashi, Hirokatsu Yashiro and Masatoshi Kanaya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) pp. 4661–4665.
- [5] Electric Journal 特集：パワーデバイス測定・評価・分析, p 73 (2010 年 10 月).
- [6] Electric Journal 特集：SEMICON Japan 2011, p 8 (2011 年 11 月).
- [7] C. Kawahara, J. Suda, and T. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 020304 (2014).
- [8] N. Thierry-Jebali, C. Kawahara, T. Miyazawa, H. Tsuchida, and T. Kimoto, *AIP-Advances* **5**, 037121 (2015).
- [9] Dr. Anke Dutschke and Dr. Alexander Thesen (Carl-Zeiss Microscopy, GmbH), *Private communication* (2014, 2016).
- [10] M. Nagoshi, T. Aoyama, K. Sato, *Ultramicrosc.* **124**, (2013) 20-25.
- [11] R. Kosiba, J. Liday, G. Ecke, O. Ambacher, J. Breza, *J. Elec. Eng.* **55**, 269-272 (2004).
- [12] A. B. Laponsky, N. R. Whetten, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 510-512 (1959).
- [13] S. A. Chambers, T. R. Greenlee, C. P. Smith, and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **32**, 4245 (1985).
- [14] A. Winkelmann, C. S. Fadley, F. Garcia de Abajo, *New Journal of Physics* **10**, 113002 (2008)
- [15] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **16**, 261-331 (1992).
- [16] Y. Gao, K. T. Park, *Phys. Rev. B* **46**, 1743 (1992).
- [17] I. I. Pronin, M. V. Gomoyunova, *Prog. Surf. Sci.* **59**, pp. 53-65 (1998).
- [18] T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, K. Hayashi, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **178-179**, 195-220 (2010).
- [19] TmCoCa Download site, <https://ja.osdn.net/projects/tmcooca/releases/> (2014. 1. 23 閲覧)
- [20] M. V. Gomoyunova, I. I. Pronin, N. S. Faradzhez, D. A. Valadaitsev. *Phys. Solid State* **41**, 369-374 (1999).
- [21] TmCoCa HP, <https://sites.google.com/site/speamem/tmcooca> (2016. 12. 30 閲覧)

- [22] J. P. Snyder, *Map Projections – A Working Manual*, p 164-168, U. S. Geological Survey Professional Paper 1395, United States Government Printing Office (1987).
- [23] J. Cazaux, *J. Appl. Phys.* **112**, 084905 (2012).

## 第7章 結論・展望

### §7-1. 結論

本研究では SEM を用い、1 分子層レベルの深さ情報に依存した LE-ECC 強度を定量化することを目的に、異なる積層周期を有する単結晶 SiC 多形 (4H, 6H, 8H, 3C) を母材とする SEM 標準試料を熱化学エッチング法により作製した。更に、SEM の光学特性に由来するオフセットやノイズを最小化するための新たな解析手法を確立することで、LE-ECC 強度の定量評価を可能とした。以下に、SEM 標準試料の作製および LE-ECC 強度の定量評価の過程で得られた知見についてまとめる。

#### 【SiC 標準試料の作製過程で得られた知見】

- (i) HR-EBSD 法を用いることで、SiC 基板に内在する機械加工や転位に起因する歪み領域が、これまで一般的に用いられてきたラマン分光法や TEM 法に比べ、約 10 倍の感度 (歪み感度:  $\Delta d/d > 0.03\%$ ) で検出可能となることを明らかにした。
- (ii) 超高温 (2000°C) 熱化学エッチング法である SiVE 法を用いることで、加工に由来する歪み領域を、一般的に用いられてきた水素エッチング法 (1600°C) に比べ、最大約 1000 倍の速度 (2000°C でのエッチング速度: 約 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ ) で除去可能であることを示した。
- (iii) SiVE 法により加工歪みを取り除いた SiC 多形表面 (4H, 6H, 8H) に現れるステップテラス構造のうち、テラス最表面を終端する Si-C 分子層の積層配列構造は、テラス幅がおよそ 1.5 $\mu\text{m}$  よりも短い場合に Hexagonal サイトで終端されることが明らかとなった。

#### 【SEM コントラストの定量評価で得られた知見】

- (i) 4H, 6H, 8H, 3C 多形からなる SEM 標準試料に対して、加速電圧 0.4-1.8kV、試料傾斜角 0-60°を用いて深さ分解 LE-ECC 観察を行ったところ、異なる積層周期の折り返し位置 (ヘキサゴナル・サイト) が深さ情報マーカーとして機能し、LE-ECC 強度に再現性良く差が現れることを初めて明らかにした。特別な観察条件 (1kV, 35°) では、積層周期が長さに比例して (4H < 6H < 8H < 3C)、LE-ECC 強度が増大することを見出した。なお、この条件では、デバイス応用上重要なオフ角の大きな基板上の極狭テラス (7nm 程度) に対しても十分な再現性が得られた。
- (ii) 加速電圧 0.4kV においては、前記深さ情報に加え、最表面を終端する原子種の差 (極

性面) を反映した LE-ECC 強度が再現良く得られることが明らかとなった。

- (iii) 実験的に得られた LE-ECC 強度の加速電圧・試料傾斜角依存性は、電子線多重散乱理論に基づくクラスターモデルを適用することにより、SiC 結晶内の Si 原子サイトにより非弾性散乱された入射電子の弾性多重散乱により概ね再現できること、また Si 原子から放出されるオージェ電子についても一部が LE-ECC の生成に寄与する可能性が示唆される結果が得られた。

## §7-2. 展望

市販される SiC ウェハの更なる品質向上に向けては、製造プロセスのみならず、品質評価技術の高精度化が求められる。従来は高効率化の観点から、光学顕微鏡をベースとしたマクロな表面検査が一般的であった。本研究で確立した SEM 評価技術は、高倍率観察によるミクロ領域での SiC 表面構造の高精度評価を特徴としていることから、既存の表面検査法と組み合わせることで、これまで検出・判別が困難であった欠陥や表面構造等を新たに検出・分類でき、製造プロセスの更なる改善に貢献できるものと期待される。

本技術の実用化に向けては、ウェハ試料等のより広域な評価での定量性や再現性を検証するとともに、既存の評価技術との比較により、表面品質を定義しうる基準を設けることが求められる。また本研究で主に検証した Si 面に加え、C 面での追加の定量評価や理論的検討が求められる。

更に本技術は、Hexagonal 構造を有するあらゆる結晶に対し、原理的に適用可能であることから、GaN や AlN, Graphene 等の他材料への展開も期待される。これら材料系においても本研究と同様、理想表面を有する標準試料を作製することで定量的な評価が実施可能となるものと期待される。

■ 国際会議・掲載論文

1. *Crystallographic orientation dependence of SEM contrast revealed by SiC polytypes*

Authors: Koji Ashida, Tomonori Kajino, Yasunori Kutsuma, Noboru Ohtani, Tadaaki Kaneko

Journal: *Journal of Vacuum Science & Technology B* **33**, 04E104 (2015)

Conference: The 42th Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces

2. *Evaluation of Polishing-Induced Subsurface Damage of 4H-SiC (0001) by Cross-Sectional Electron Backscattered Diffraction and Synchrotron X-Ray Micro-Diffraction*

Authors: Koji Ashida, Daichi Dojima, Yasunori Kutsuma, Satoshi Torimi, Satoru Nogami, Yasuhiko Imai, Shigeru Kimura, Jun-ichiro Mizuki, Noboru Ohtani, Tadaaki Kaneko

Journal: *MRS Advances* (DOI: 10.1557/adv.2016.433)

Conference: 2016 Materials Research Society Spring Meeting

3. *Low energy electron channeling contrast imaging from 4H-SiC surface by SEM and its comparison with CDIC-OM and PL imaging*

Authors: Koji Ashida, Toru Aiso, Manabu Okamoto, Hirokazu Seki, Makoto Kitabatake, Tadaaki Kaneko

Journal: *Materials Science Forum*, Vols. **897**, pp 193-196 (2017).

Conference: European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM2016)

4. *Analysis of crystallographic orientation dependence of low energy SEM contrast associated with the hexagonality of silicon carbide*

Authors: K. Ashida, Y. Kutsuma, N. Ohtani, and T. Kaneko

Conference: Microscopy Conference 2015 (MS2. P044), Gottingen, Germany (2015/9/8)

5. *Quantitative observation of low energy electron channeling contrast from sub-nanometer thick surface layers using hexagonal Silicon Carbide single crystal*

Authors: Koji Ashida, Yasunori Kutsuma, Tadaaki Kaneko

Conference: European Microscopy Congress 2016 (MS03-674), Lyon, France (2016/8/29-30)

■ 国内学会・研究会

1. SiC 結晶表面積層配向を反映した SEM コントラスト発現機構

著者：苮田晃嗣，金子忠昭

学会：日本顕微鏡学会「SEM の物理学」講演会（招待講演），大阪，大阪工業大学うめきたナレッジセンター

2. シンクロトロンX線マイクロビーム回折を用いた4H-SiC(0001)基板断面の加工歪み深さ分布評価~電子線後方散乱回折(EBSD)法との比較~

著者：苮田晃嗣，堂島大地，久津間保徳，鳥見聡，野上暁，今井康彦，木村滋，水木純一郎，大谷昇，金子忠昭

学会：第2回 先進パワー半導体分科会 講演会(P-28)，大阪，大阪国際交流センター

3. EBSD法を用いた4H-SiC単結晶中の弾性歪み解析の試み

著者：苮田晃嗣，金子忠昭

学会：第14回 OIM-Academy（招待講演），神奈川，サンエールさがみはら

4. SiC標準試料を用いたLE-ECCI法の確立とSiC表面積層情報の定量評価

著者：苮田晃嗣，小出和典，堂島大地，久津間保徳，北畠真，金子忠昭

学会：第3回 先進パワー半導体分科会 講演会(P-59)，茨城，つくば国際会議場

■ 競争的資金

1. 低加速走査型電子顕微鏡を用いた単結晶SiC三次元原子配列構造の直接評価

財源：（独）日本学術振興会特別研究員奨励費（課題番号：15J12318）

2. マイクロビームX線回折法を用いた4H-SiC(0001)基板断面の加工歪み層の深さ分布評価

財源：（SPring-8）大学院生提案型課題（課題番号：2015A1840）

3. マイクロビームX線回折法を用いた4H-SiC(0001)エピタキシャル成長層/基板界面の加工歪み分布評価

財源：（SPring-8）大学院生提案型課題（課題番号：2015B1767）

4. マイクロビームX線回折法を用いた4H-SiC(0001)基板の研磨/劈開ダメージの分布評価

財源：（SPring-8）大学院生提案型課題（課題番号：2016A1657）

## 関連成果

### ■ 発明特許（連名）

1. 走査型電子顕微鏡観察コントラスト校正用標準試料及び走査型電子顕微鏡を用いた結晶性基板の検査方法

特願 2015-036074, 2015 年 02 月 26 日

発明者：金子忠昭, 芦田晃嗣, 久津間保徳, 梶野智規

2. SiC 基板のエッチング方法及び収容容器

PCT/JP2015/005742, 2015 年 11 月 17 日

発明者：金子忠昭, 芦田晃嗣, 久津間保徳, 他

3. SiC 基板の表面処理方法

PCT/JP2015/005743, 2015 年 11 月 17 日

発明者：金子忠昭, 芦田晃嗣, 久津間保徳, 他

4. 傾斜支持台付き標準試料、走査型電子顕微鏡の評価方法、及び SiC 基板の評価方法

出願日：2016 年 4 月 27 日（特願 2016-089094）

発明者：金子忠昭, 芦田晃嗣

5. 気相エピタキシャル成長方法及びエピタキシャル層付き基板の製造方法

出願日：2016 年 4 月 28 日（特願 2016-092073）

発明者：金子忠昭, 久津間保徳, 橋本遼, 芦田晃嗣

6. 窒化アルミニウム結晶及びその製造方法

出願日：2017 年 2 月 17 日（特願 2017-028170）

発明者：金子忠昭, 芦田晃嗣, 他

### ■ 共著論文

1. *Tip-enhanced Raman spectroscopic measurement of stress change in the local domain of epitaxial graphene on the carbon face of 4H-SiC (000-1)*

Authors: Toshiaki Suzuki, Tamitake Ito, Sanpon Vantasin, Satoshi Minami, Yasunori Kutsuma, Koji Ashida, Tadaaki Kaneko, Yusuke Morisawa, Takeshi Miura, Yukihiro Ozaki

Journal: *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 20236-20240 (2014).

2. *Tip-Enhanced Raman Scattering of the Local Nanostructure of Epitaxial Graphene Grown on 4H-SiC (000 $\bar{1}$ )*

Authors: Sanpon Vantasin, Ichiro Tanabe, Yoshito Tanaka, Tamitake Ito, Toshiaki Suzuki, Yasunori Kutsuma, Koji Ashida, Tadaaki Kaneko, Yukihiro Ozaki

Journal: *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 25809-25815 (2014).

3. *Improving mechanical strength and surface uniformity to prepare high quality thinned 4H-SiC epitaxial wafer using Si-vapor etching technology*

Authors: S. Torimi, K. Ashida, N. Yabuki, M. Shinohara, T. Sakaguchi, Y. Teramoto, S. Nogami, M. Kitabatake, T. Kaneko

Journal: *Materials Science Forum*, Vols. **897**, pp 375-378 (2017).

Conference: European Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2016.

4. *SEM and ECC imaging study of step-bunched structure on 4H-SiC epitaxial layers*

Authors: Yuki Tabuchi, Masashi Sonoda, Koji Ashida, Tadaaki Kaneko, Noboru Ohtani, Masakazu Katsuno, Shinya Sato, Hiroshi Tsuge, Tatsuo Fujimoto

Journal: *Materials Science Forum*, Vols. **897**, pp 205-208 (2017).

Conference: European Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2016.

5. *Investigation of the surface morphology and stacking fault nucleation on the (000-1) C facet of heavily nitrogen-doped 4H-SiC boules*

Authors: Kohei Ohtomo, Nana Matsumoto, Koji Ashida, Tadaaki Kaneko, Noboru Ohtani, Masakazu Katsuno, Shinya Sato, Hiroshi Tsuge, Tatsuo Fujimoto

Journal: *Materials Science Forum*, Vols. **897**, pp 189-192 (2017).

Conference: European Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2016.

■ 共著発表 (国際会議)

1. *Step flow like graphene growth controlled by crystallographic step alignment during thermal decomposition of 4H-SiC (000-1) C-face*

Authors: Yasunori Kutsuma, Daichi Dojima, Hidefumi Shigemasa, Koji Ashida, Noboru Ohtani, Naoto Tamai, Tadaaki Kaneko

Conference: 42nd Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces (We1730), Snowbird, USA.

5. *The basic mechanism of anisotropic graphene growth on 4H-SiC{1-10n} for large and uniform graphene wafer*

Authors: Yasunori Kutsuma, Daichi Dojima, Koji Ashida, Naoto Tamai, Tadaaki Kaneko

Conference: Graphene Canada 2015 (Abstract P-249-250), Montreal, Canada.

6. *The role of dangling bonds at {1-100} step in fabricating ribbon-shaped ( $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ )  $R30^\circ$  graphene precursor layer on 4H-SiC (0001)*

Authors: Daichi Dojima, Yasunori Kutsuma, Koji Ashida, Tadaaki Kaneko

Conference: 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (12P-7-113L), Toyama, Japan.

7. *Locally pinned free standing graphene growth on C-face 4H-SiC {1-10n}*

Authors: Yasunori Kutsuma, Daichi Dojima, Koji Ashida, Tadaaki Kaneko

Conference: 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (11P-11-101L), Kyoto, Japan.

8. *Kinetically controlled growth of uniform ( $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ )  $R30^\circ$  graphene precursor layer on 4H-SiC (0001)*

Authors: D. Dojima, Y. Kutsuma, K. Ashida, T. Kaneko

Conference: European Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2012 (LN.25), Halkidiki, Greece.

■ 共著発表（国内学会・研究会）

1. *EBSD 法を用いた 4H-SiC(0001)基板断面の加工歪み層の深さ分布評価*

著者：梶野智規, 芦田晃嗣, 久津間保徳, 大谷昇, 金子忠昭

学会：第1回 先進パワー半導体分科会 講演会(P-30), 愛知, ウィンクあいち.

2. *SiC 表面に対する熱化学エッチング法を用いた研磨加工歪領域の除去と深さ評価*

著者：高橋正樹, 清水秀樹, 芦田晃嗣, 久津間保徳, 大谷昇, 金子忠昭

学会：第1回 先進パワー半導体分科会 講演会(P-33), 愛知, ウィンクあいち.

3. *Si 蒸気圧環境における 4H-SiC(0001)熱分解表面ステップ・カイネティックスの発現機構*

著者：清水 秀樹, 高橋正樹, 久津間 保徳, 芦田 晃嗣, 大谷 昇, 金子 忠昭

学会：第1回 先進パワー半導体分科会 講演会(P-34), 愛知, ウィンクあいち.

16. SiC 溶液成長における自発形成二次元核の 4H 多形安定性

著者：花房 絢乃、樋口雅之、芦田晃嗣、久津間保徳、金子忠昭

学会：第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (11p-P2-2), 神奈川, 東海大学 湘南キャンパス

17. SiC 溶液成長法を用いた転位フリー加工基板上への選択成長と接合機能

著者：樋口雅之, 渡辺諒, 芦田晃嗣, 久津間保徳, 金子忠昭

学会：第 3 回 先進パワー半導体分科会 講演会(P-11), 茨城, つくば国際会議場.

18. 高品質薄板化 4H-SiC エピウェハ作製に向けた Si 蒸気圧エッチング法によるウェハ機械的強度及び表面均一性の改善

著者：鳥見聡, 芦田晃嗣, 矢吹紀人, 篠原正人, 坂口卓也, 寺元陽次, 野上暁, 北畠真, 金子忠昭

学会：第 3 回 先進パワー半導体分科会 講演会(P-64), 茨城, つくば国際会議場.

## 謝辞

本論文は修士課程 2 年次から博士課程 3 年次までの 4 年間の研究成果をまとめたものです。配属から 6 年間、研究活動のみならず、社会面、精神面においても多大なるご助言、ご支援いただきました金子忠昭教授に心より感謝申し上げます。日夜を問わず、常に技術を社会へと展開する為に全力を傾けられてきた先生の熱意と責任感に心から敬服いたします。また SiC の欠陥・転位、ならびプロセス技術等に関しまして数々のご助言を賜りました大谷昇教授に深謝致します。そしてお忙しい中、本論文の審査をご快諾いただきました日比野浩樹教授に感謝致します。

本学での研究活動を円滑に進めるにあたり、陰ながらも多大なるご支援を頂きました芦崎重也様、河内和子様、宮崎有様、佐藤大樹様に深謝致します。また科研費の執行に関し、ご指導ご支援いただきました、富永真美子様、本村茉奈様をはじめとする研究推進社会連携機構の皆様に厚く御礼申し上げます。

実験装置である超高温超高真空加熱炉の改良およびメンテナンスにご尽力いただきました山本高稔様、砂田英範様、浅井兼典様はじめ(株)エピクエストの皆様に感謝致します。また、TaC 坩堝の浸炭や SiC 表面制御プロセスに関し、多大なるご支援・ご助言を賜りました北畠真様、野上暁様、鳥見聡様、須藤悠介様をはじめとする東洋炭素(株)の皆様に深謝致します。

SEM のメンテナンスおよび SEM を用いた SiC 表面評価に関しまして、多大なるご支援を賜りました松島潤様、河野一郎様をはじめとするカールツァイスジャパンの皆様、山下泰久様、岡本学様、末次健太郎様、相蘇亨様をはじめとする(株)東陽テクニカの皆様に心より感謝申し上げます。SICA, PL の測定にご協力いただきました関寛和様、山村英瑠様をはじめとするレーザーテック(株)の皆様にも感謝致します。また像解釈に際し、ご助言を頂きました Dr. Fang Zhou, Dr. Anke Dutschke 氏をはじめとする Carl-Zeiss Microscopy, GmbH の皆様にも深謝いたします。理論面では(公財)高輝度光科学研究センター(JASRI)の松下智裕博士に有益なご助言、ご支援を多数賜りましたこと、お礼申し上げます。また松下博士をご紹介いただくとともに、数々の激励のお言葉を頂きました水木純一郎教授にも心より感謝申し上げます。

本論文を作成するに当たり、SEM 評価、および画像の解釈に多大なるご協力を頂きました梶野智規君に心から感謝致します。梶野君の緻密さと、最後まで絶対に諦めない強い精神力に何度も励まされたこと、非常に印象に残っています。また SiC 表面制御技術に関して活発なご議論を頂くとともに、試料作製にご協力いただきました牛尾昌史氏、久津間保徳氏、萩原健太氏、塩崎博嗣君、清水秀樹君、堂島大地君、高橋正樹君、橋本遼君、井原知也君、小出和典君、吉田奈都紀さんをはじめとする金子研究室の皆様に感謝致します。特に久津間保氏と堂島君には研究室の運営においても、わずかな綻びを見逃さない素晴ら

しいサポート力で陰から力強く支えていただきました。心から感謝申し上げます。お二方の今後の益々のご健闘をお祈りいたします。その他の金子研究室の皆様につきましても、皆書くことはできませんが、実験面、生活面ともに見習うべき点が多々ありました。今の研究室があるのは皆様の血の滲むような努力と研鑽の賜物だと断言できます。今後も直面する課題は大きいとは思いますが、皆様のご多幸を心よりお祈りいたします。本当にありがとうございました。

最後になりましたが、6年に渡る研究室生活に理解を示し、陰ながらご支援・ご協力いただきました両親と兄、舌古裕美子さんに深謝致します。

2017年3月31日 芦田晃嗣

本研究の一部は（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構による助成事業「戦略的省エネルギー技術革新プログラム」（申請者：東洋炭素）、「中堅・中小企業への橋渡し研究開発促進事業」（申請者：東陽テクニカ）、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「SPring-8を利用した量子制御に基づくグリーンイノベーション」並びに、（独）日本学術振興会特別研究員奨励費（課題番号：15J12318）の成果です。また $\mu$ XRD測定に関してはSPring-8による「大学院生提案型課題（旧名：萌芽的研究支援課題）」（課題番号：2015A1840, 2015B1767, 2016A1657）の承認を得て行われました。感謝致します。