

シリコンカーバイド(4H-SiC)中の格子欠陥の評価：電子スピン共鳴(ESR)法と、 第一原理計算の対応

梅田享英

筑波大学 数理物質系

umeda@bk.tsukuba.ac.jp

本講演ではシリコンカーバイド(4H-SiC)中の点欠陥について電子スピン共鳴分光(ESR)から得られた知見を中心に紹介したい。特に本稿では、ESRを通して見えてきたSiCの点欠陥の全体的な傾向と、理論計算(第一原理計算)との対応をまとめておく。また、簡単ながら文末に、SiC-SiO₂界面欠陥のESR研究についても現状と参考文献を紹介する。

ESR法はシリコンやダイヤモンドにおいて非常に多数の結晶欠陥や不純物を同定してきた実績をもつ。この特徴はESRスペクトルが欠陥の波動関数に極めて敏感なことに起因する。シリコンでは410種類ほど¹、ダイヤモンドでは160種類ほどが10年前のデータベースにまとめられている²。同様の有用性がSiCにおいても成り立ち、SiC中の多くの基本的な結晶欠陥がESRで同定されている。実際、SiCでは起源不明のものも含めて私の知る範囲で70種類ほどが2013年までに報告されている。ESRの結果を第一原理計算と比較し、さらにDLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)法やフォトルミネッセンス(PL)法によって観測された欠陥準位と比較することで、SiCの点欠陥の理解はかなり進んできた。

筆者も約10年間にわたってシリコンカーバイドのESRを測定してきた。測定に使用した試料のほとんどは4H-SiC単結晶基板(1~4インチ)である。4H-SiCはSiCの中で産業的に最も重要なので、結晶の高品質化が最も進んでいる。*n*型基板(窒素、リンドーパ)、*p*型基板(アルミ、ボロンドープ)、高純度半絶縁性(HPSI)基板、さらにそれらに様々な温度、強度で電子線照射やイオン照射をして、どのような欠陥が発生するかをESRで調べてきた。観測されたESR信号は実に種類が多く、いまだに手を付けていない信号も残っている。しかし多くの試料に共通して観測され、かつ高温でも生き残る熱安定性の高い欠陥、つまり応用上で問題となりそうな重要な欠陥はほとんど同定された感がある。文献3や文献4にまとめられているので参照されたい。ただし旧くなった記述も幾つかある。図1は文献3にも登場している4H-SiCの典型的なESRスペクトルで、(a)が*p*型、(b)が*n*型である。この中にはまだ同定されていない信号も写ってい

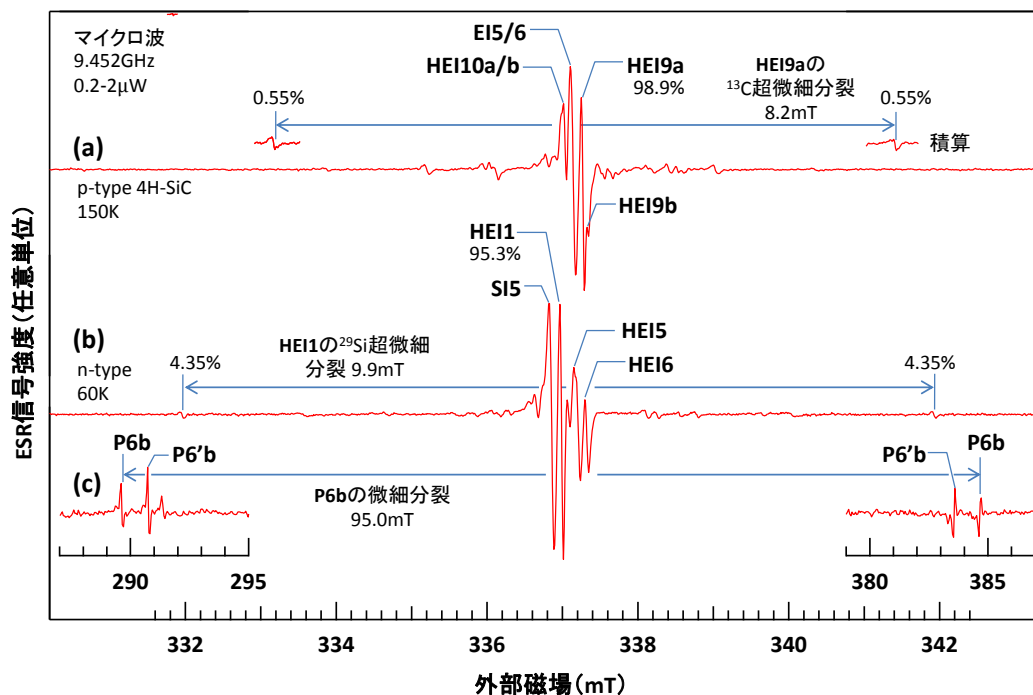


図1 4H-SiCの典型的なESRスペクトル³。(a) *p*型。正荷電の欠陥が観測されている。(b) *n*型。負荷電および中性の欠陥が観測されている。

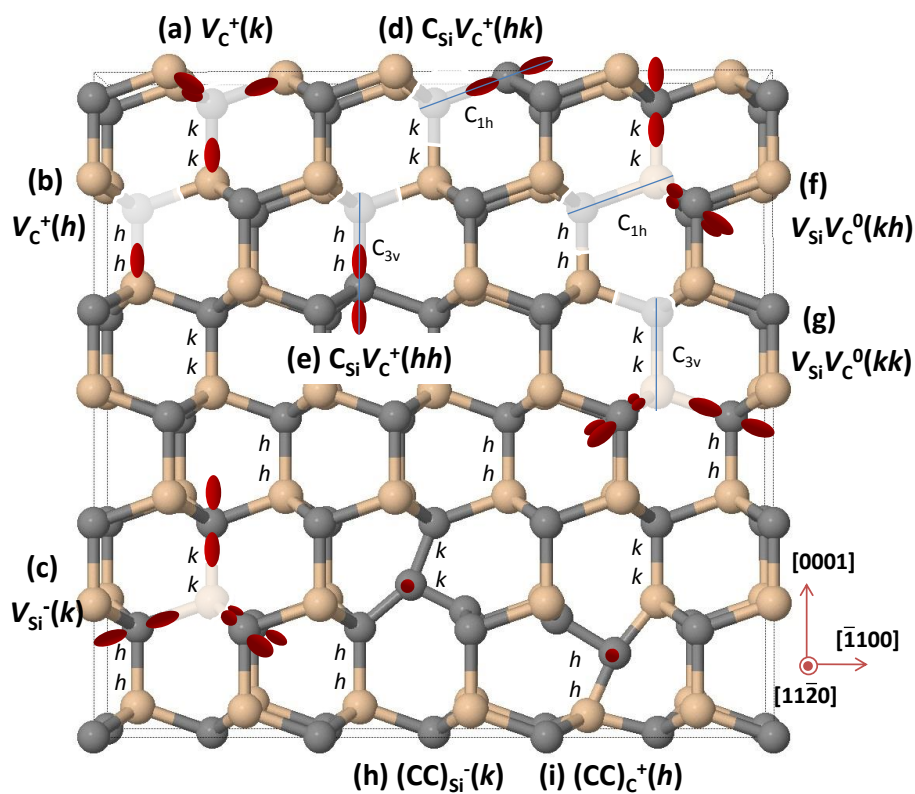


図2 4H-SiC結晶と、代表的な点欠陥およびその波動関数分布³。ESR信号と対応させると、(a) EI5、(b) EI6、(c) V_{Si}^- 、(d) HEI10a、(e) HEI9a、(f) P7'b、(g) P6'b、(h) HEI5、(i) EI1/3である。

るが、ラベルの付けられた信号強度の大きい主要な欠陥は同定が完了している。図 2 は 4H-SiC の結晶構造と代表的な点欠陥を模式的に描いたものである³。

点欠陥の密度は、市販の高品質・高純度ウェハで $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 台となる。シリコンには及ばないが、他のワイドギャップ半導体に比べれば優秀だと思われる。この水準でもドーピングはできるし、デバイスも作れるが、通常はさらに高品質のエピタキシャル成長層にデバイスを作る。エピタキシャル成長層の点欠陥密度は 10^{12} cm^{-3} 台まで下げることができる。逆に電子線やイオンの照射を行えば、 10^{18} cm^{-3} 台まで欠陥密度を上げることができる。

ESR で発見されている SiC の真性欠陥をまとめると、(1)単空孔（炭素空孔^{5,6,7,8}、シリコン空孔^{9,10,11}）、(2)空孔集合（divacancy¹²、trivacancy¹³ など）、(3)格子間原子（格子間炭素^{14,15}）、(4)アンチサイト（炭素アンチサイト^{16,17}）に分類される。(1)~(3)はシリコンやダイヤモンドでも普遍的に見つかる欠陥で、その中間体とも言える SiC で同じような欠陥が見つかるのは自然な話である。実際、同種の欠陥であれば欠陥構造もよく似ており、例えばシリコンの単空孔 V^{\pm} と SiC の炭素空孔 V_C^{\pm} 、ダイヤモンドの単空孔 V と SiC のシリコン空孔 V_{Si}^{-} には共通性が見られる（図 3）。バンドギャップが大きく異なるため、欠陥準位の発生位置は三者で異なるが、空孔を囲む 4 つの最近接原子上の波動関数分布はかなりよく似ている。その意味でシリコン、ダイヤモンド、SiC は互いに無関係ではなく、三者をうまく比較することで格子欠陥の本質の理解がさらに進むのではないだろうか。また、現在は SiC で見つかっていなくても、シリコンやダイヤモンドで一般的に存在する欠陥は SiC でも探索する価値があると思われる。

ただしシリコンやダイヤモンドとは違って、SiC では炭素とシリコンの電気陰性度の差を考慮する必要がある。Pauling の電気陰性度は Si は 1.8、C は 2.5 で、同じ IV 族と言えども明らかに炭素の方が高い。電子は常にシリコンから炭素の方に偏っていると考えられる。例えば、シリコン空孔はマイナス荷電で見出され、炭素空孔はプラス荷電で見出されるが、それぞれ負荷電になりやすい炭素、正荷電になりやすいシリコンが空孔に面してむき出しになっているためと理解することができる。他方、SiC を一種のイオン結晶と見立てれば、イオン結晶の「着色中心」のような考え方もできる。着色中心の代表である「F 中心」（負イオンの空孔に電子がトラップされた欠陥）は、SiC で言えばマイナス荷電の炭素空孔であるが、実際に SiC 中で非常に安定な欠陥として存在する。

2 元化合物である SiC ならではの欠陥と言え(4)のアンチサイトである。SiC では Si アンチサイトと炭素アンチサイトが考えられる。2 元化合物でストイキオメトリーか

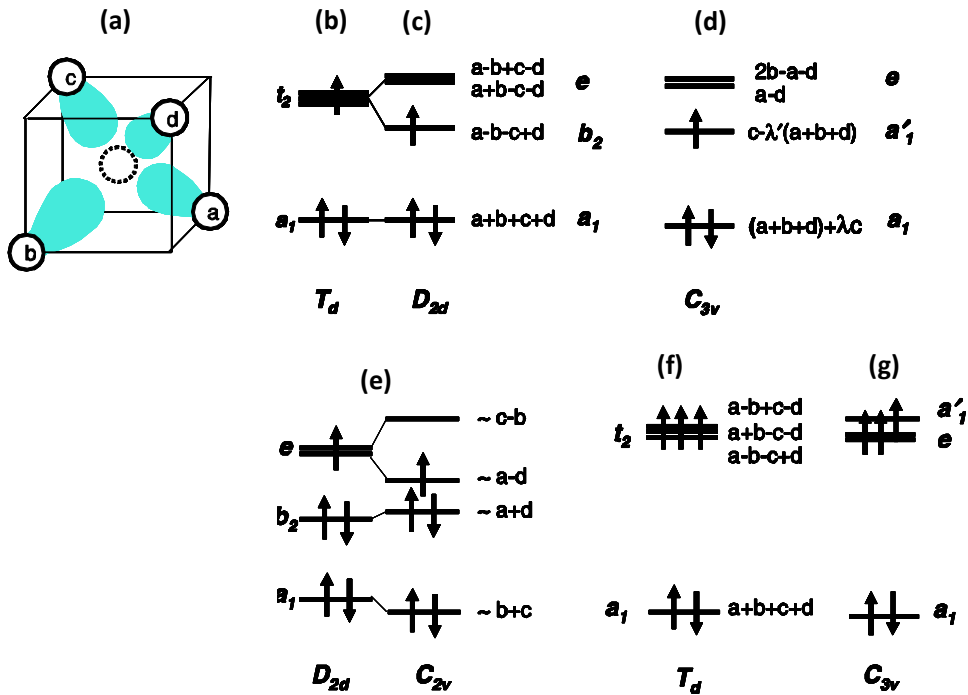


図 3 シリコン、ダイヤモンド、SiC の単空孔の共通性⁴。(a) 4 個の最近接原子 abcd のみを考えるシンプルな単空孔モデルで基本的性質が説明できる。(b) 原子構造をそのままに (T_d 対称のまま)、4 つのダングリングボンド軌道の線形結合から成る欠陥の波動関数を考えると、正四面体結晶場によって a_1 軌道と 3 重縮重の t_2 軌道が導かれる。(c) 正荷電 (電荷 +1、電子 3 個) の時は、縮重した t_2 軌道に電子が 1 個入るので、Jahn-Teller (JT) 効果により空孔が歪んで t_2 軌道の縮重を解く。不對電子が b_2 軌道に発生して電子スピンは 1/2 となる。この状態は、シリコンの V^+ (G1 センター、 D_{2d} 対称) と 4H-SiC の k サイト V_C^+ (EI5 センター、 C_{1h} 対称) に共通で見られる。電子スピンは abcd の 4 つの Si 原子に等価に (SiC の場合は対称性がやや低いのでほぼ等価に) 分布する。(d) 4H-SiC の h サイト V_C^+ (EI6 センター) では k サイトとは違った JT 歪み (c を abd から引き離すような歪み) が見られ、 C_{3v} 対称となる。(e) 負荷電 (電荷 -1、電子 5 個) の時は、さらに JT 歪みが入って 2 重縮重の e 軌道の縮重が解ける。この電子状態はシリコンの V^- (G2 センター、 C_{2v} 対称) と 4H-SiC の負荷電の V_C^- (C_{1h} 対称) に共通して見られる。電子スピンは 1/2 となり、2 つの Si 原子に優先的に波動関数が分布する。(f) ダイヤモンドの V と 4H-SiC の負荷電の k サイトシリコン空孔 V_{Si^-} では、 T_d 対称性を維持したまま t_2 軌道に電子が 3 つ入る電子状態が見られる。Hund 則により電子スピン 3/2 の状態になる。4 つの炭素原子 abcd に等価に電子スピンの強く局在する。(g) h サイトの V_{Si^-} も電子スピン 3/2 であるが、わずかに c 軸方向に歪んで C_{3v} 対称となる。

ら外れた結晶成長を行えば、このような欠陥は簡単に発生し得る。特に炭素アンチサイト (C_{Si}) は、C リッチでなくても SiC の欠陥の中で生成エネルギー (formation energy) が最も低い、つまり最も発生しやすい点欠陥であると予想されている^{18,19,20}。この予想は数値的には若干の相違があるものの、異なる第一原理計算グループの一致した意見である。しかし、エネルギーギャップ中に準位をもたないので ESR はおろか電氣的、光学的に検出することができない^{18,19,20}。見ることはできないが SiC 中には高濃度で存在

していると推測され、他の欠陥とくつついた形で見出されたり^{16,17}、あるいは間接的にその存在が見出されている^{15,21}。一方、Si アンチサイトは Si リッチな環境下では生成エネルギーは低いと予想されているものの^{18,19}、ESR ではそれらしき信号は見出されていない。次に説明する炭素空孔と競合している可能性がある[†]。実際、炭素空孔は最もポピュラーな点欠陥として様々な基板に見られる。

炭素アンチサイトの次に生成エネルギーが低い欠陥の代表者は炭素空孔で^{18,22}、この欠陥は熱安定性も高く (1200~1500°C)、*n* 型領域でライフタイムキラー (Z1/Z2 センター^{23,24}) となることが分かっている⁷。デバイス応用上、非常に重要な点欠陥である。炭素空孔には負の実効相関エネルギー (negative-*U*) も観測されるので^{7,8}、SiC を代表する点欠陥と言えよう。

当然、(1)~(4)のような基本的欠陥を構成要素として、その複合体というのにも考えられる。しかし SiC では以下のような事情で調べるのがとても難しい。4H-SiC は図 2 のような 4 層スタッキング (ABAC ABAC...) から成る六方晶で、局所原子配置が異なる「*k* サイト (quasi-cubic site)」「*h* サイト (hexagonal site)」という 2 つの非等価サイトが存在する。結果、全ての欠陥は *k* サイト型と *h* サイト型の 2 種類をもつことになる。*k* サイトは cubic の名の通り、局所的な構造はシリコンやダイヤモンドのような立方晶と同じで、*k* サイト型の欠陥はシリコンやダイヤモンドの同種の欠陥にかなり類似する。一方、*h* サイトの局所構造は六方晶を反映しているので、*k* サイト型とは対称性の違う原子構造が見られる。図 2 の(a)と(b)、図 3 の(c)と(d)、(f)と(g)はその例である。ESR 信号も異なる。これが 2 サイトにまたがる複合欠陥ならば、*kk*、*hh*、*kh*、*hk* の 4 種類が自動的に発生する。図 2(d)~(g)がその例となる。このようなバリエーションの豊富さにより、複合欠陥を調べるのは非常に複雑な作業になる。さらに、4H-SiC のバンドギャップは 3.26 eV と大きいので、欠陥から発生するエネルギー準位がギャップ中に数多く配置される。そのために荷電状態のバリエーションも大きい。最大で-2~+2 に及ぶ範囲の荷電状態が実際に観測される。したがって SiC では ESR 単独で多数のバリエーションの中から正解を選び出すのは難しく、第一原理計算のサポートが必要になっている。代表的な ESR の結果は第一原理計算とセットで報告されている。その点がシリコンやダイヤモンドと違うところで、シリコンやダイヤモンドでは ESR 単独で欠陥同定がよく

[†] 逆のパターンとして、C リッチ環境下で炭素アンチサイトとシリコン空孔の競合も考えられるが、シリコン空孔の生成エネルギーは炭素アンチサイトよりも 2 倍近く高いので、炭素アンチサイトが圧倒的に優先されると考えられる。

行われている。

ESR と第一原理計算を比較する時に、対象として最も適しているのは「超微細分裂」である。これは原子核スピンの作る局所磁場によって ESR 信号がシフトする現象で、そのシフト量は純粋に原子の種類と欠陥の波動関数で決まる。したがって、第一原理計算によって精密に計算できる。しかも、このパラメータはテンソル量なので、テンソルの主値と主軸の両方を比較することができる。第一原理計算による超微細分裂の計算のベンチマークになるのは正荷電の炭素空孔 V_C^+ である。ESR では k サイトが EI5 センター、 h サイトが EI6 センターとラベルされている。2003 年時点の計算規模²⁵で実験値と驚くほどの一致が達成されている。表 1 は、ESR による超微細分裂測定値と、計算規模や手法の異なる 2 つの第一原理計算（2003～2004 年）の見事な一致を示したものである。その後、計算機パワーの向上に伴ってスーパーセルの巨大化が図られ、2013 年の第一原理計算では 576 個の原子のスーパーセルを用いて計算されている⁸。この規模になると、SiC 中の浅いドナー準位（炭素置換の N ドナー、シリコン置換の P ドナー）についても、ESR 実験と十分に一致する計算結果が得られている²⁶。

$V_C^+(h)$ or EI5 center	ESR ⁶				第一原理計算 ^{6,25}			
	A_x (mT)	A_y (mT)	A_z (mT)	A_z 主軸 θ ϕ	A_x (mT)	A_y (mT)	A_z (mT)	A_z 主軸 θ ϕ
Si ₁ atom	4.44	4.36	6.46	7.7° 0°	4.17 (4.35)	4.11 (4.07)	6.13 (7.03)	5.4° 0°
Si ₂ atom	3.25	3.19	4.74	121.5° 180°	3.74 (3.32)	3.69 (3.10)	5.44 (5.53)	117.0° 180°
Si _{3,4} atom	3.85	3.81	5.52	103.2° ±67.4°	3.80 (3.89)	3.75 (3.68)	5.51 (5.74)	105.7° ±61.0°

表 1 4H-SiC の炭素空孔における ESR 実験値と第一原理計算の一致^{6,25}。正荷電の k サイト炭素空孔 V_C^+ (EI5 センター) の 4 つの最近接 Si 原子 (Si₁, Si₂, Si_{3,4}) で ²⁹Si 超微細分裂テンソルを比較した。 $A_{x,y,z}$ が超微細分裂テンソルの主値を表す。X,Y,Z 軸は同テンソルの主軸を表し、そのうち Z 主軸方向を極座標角度で示した。理論値のうち、() 内は 128 個の原子で計算した 2003 年の文献 25 の値で (主軸は計算されていない)、後に発表された ESR 実験値と見事な一致を示している。2004 年の文献 6 では 216 個の原子が用いられ、主軸もよく一致することが確かめられている。 h サイトの炭素空孔でも同様の一致が確認できる。

以上はバルクの点欠陥の話であるが、SiC では SiC-SiO₂ 界面の欠陥も大きな話題になっている。よく知られているように Si-SiO₂ 界面の欠陥 (P_b センター) は ESR によって同定された経緯がある²⁷。したがって、SiC-SiO₂ 界面に対しても多くの ESR 研究が

Si-SiO₂ 研究の高名な専門家も交えて 2000 年代前半に試みられた。しかしバルクと違って大きな成果は得られていない。未解明の部分が多い界面のため、なぜ ESR が界面に対してうまく通用しないのかはきちんと分かっていないが、私達が考えている理由の 1 つはバルク ESR 信号の妨害である。先に述べたように、高品質の 4H-SiC ウェハであっても $10^{14}\sim 10^{15}$ cm⁻³ 台のバルク欠陥や不純物が含まれている。基板の厚さを 100 μ m としてもバルク信号は面密度で $10^{12}\sim 10^{13}$ cm⁻² となり、界面の信号と競合してしまう。もう 1 つの理由は界面欠陥の荷電状態にあると推察している。これらの問題を解決して SiC-SiO₂ 界面の ESR 観察と界面欠陥同定を行うために、私達は電流検出 ESR (EDMR : Electrically Detected Magnetic Resonance) 法を使っている²⁷。EDMR 法は試料電流を使って ESR 信号を測定するので、4H-SiC MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) を測定試料とし、測りたい MOS 界面に電流を流せばバルクの欠陥を気にせずに界面からの ESR 信号を得ることができる。荷電状態のコントロールも MOS ゲートによって可能である。界面からの EDMR 信号は数種類検出されており、界面の種類や処理方法によって大きく変化する。少なくとも SiC-SiO₂ 界面には複数の種類の界面欠陥が存在することを示している。現時点での具体的な結果については文献 28~30 に記載されており、そこでは他の方の MOS 界面研究についても文献を挙げて紹介をしているので興味のある方は参照されたい。

参考文献

- 1) C. A. J Ammerlaan: Landort-Börnstein New Series III/22b, pp. 365-381 (Springer-Verlag).
- 2) C. A. J Ammerlaan: Landort-Börnstein New Series III/41A2 α , pp. 6-76 (Springer-Verlag).
- 3) 梅田享英 : 「半導体 SiC 技術と応用 第 2 版」 6.2.4 節、pp. 236-245、松波弘之・大谷昇・木本恒暢・中村孝編著 (日刊工業新聞社 2011).
- 4) J. Isoya, T. Umeda, N. Mizuochi, N. T. Son, E. Janzén, and T. Ohshima, *phys. stat. sol. (b)* **245**, 1298-1314 (2008).
- 5) T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, and T. Kamiya, *Phys. Rev. B* **69**, 121201(R) (2004).
- 6) T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, T. Kamiya, A. Gali, P. Deák, N. T. Son, and E. Janzén, *Phys. Rev. B* **70**, 235212 (2004).
- 7) N. T. Son, X. T. Trinh, L. S. Løvlie, B. G. Svensson, K. Kawahara, J. Suda, T. Kimoto, T. Umeda, J. Isoya, T. Makino, T. Ohshima, and E. Janzén, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 187603 (2012).
- 8) X. T. Trinh, I. K. Szász, T. Hornos, K. Kawahara, J. Suda, T. Kimoto, A. Gali, E. Janzén, N. T. Son, *Phys. Rev. B* **88**, 235209 (2013).

- 9) T. Wimbauer, B. K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, and H. Overhof, Phys. Rev. B **56**, 7384 (1997).
- 10) N. Mizuochi, S. Yamasaki, H. Takizawa, N. Morishita, T. Ohshima, H. Itoh, T. Umeda, and J. Isoya, Phys. Rev. B **72**, 235208 (2005).
- 11) E. Janzén, A. Gali, P. Carlsson, A. Gällström, B. Magnusson, and N. T. Son, Mater. Sci. Forum **615-617**, 347 (2009).
- 12) N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan, E. Janzén, T. Umeda, J. Isoya, A. Gali, M. Bockstedte, N. Morishita, T. Ohshima, and H. Itoh, Phys. Rev. Lett. **96**, 055501 (2006).
- 13) W. E. Carlos, N. Y. Garces, E. R. Glaser, and M. A. Fanton, Phys. Rev. B **74**, 235201 (2006).
- 14) N. T. Son, P. N. Hai, and E. Janzén, Mater. Sci. Forum **353-356**, 499 (2001)
- 15) T. Umeda, J. Isoya, N. Morishita, T. Ohshima, E. Janzén, and A. Gali, Phys. Rev. B **79**, 115211 (2009).
- 16) T. Umeda, N. T. Son, J. Isoya, E. Janzén, T. Ohshima, N. Morishita, H. Itoh, A. Gali, and M. Bockstedte, Phys. Rev. Lett. **96**, 145501 (2006).
- 17) T. Umeda, J. Isoya, T. Ohshima, N. Morishita, H. Itoh, and A. Gali, Phys. Rev. B **75**, 245202 (2007).
- 18) L. Torpo, S. Pöykkö, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **57**, 6243 (1998).
- 19) T. A. G. Eberlein, C. J. Fall, and R. Jones, P. R. Briddon, S. Öberg, Phys. Rev. B **65**, 184108 (2002).
- 20) A. Gali, P. Deák, P. Ordejón, N. T. Son, E. Janzén, and W. J. Choyke, Phys. Rev. B **68**, 125201 (2003).
- 21) J. W. Steeds, W. Sullivan, S. A. Furkert, G. A. Evans, and P. J. Wellmann, Phys. Rev. B **77**, 195203 (2008).
- 22) L. Torpo, T. E. M. Staab, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **65**, 085202 (2002).
- 23) J. Zhang, L. Storasta, P. Bergman, N. T. Son, and E. Janzén, J. Appl. Phys. **93**, 4708 (2003).
- 24) T. Hiyoshi and T. Kimoto, Appl. Phys. Express **2**, 091101 (2009).
- 25) M. Bockstedte, M. Heid, and O. Pankratov, Phys. Rev. B **67**, 193102 (2003).
- 26) N. T. Son, A. Henry, J. Isoya, M. Katagiri, T. Umeda, A. Gali, and E. Janzén, Phys. Rev. B **73**, 075201 (2006).
- 27) 梅田享英：“ESR/EDMR 測定と界面構造解析”、ナノ材料研究者のための表面・界面の評価技術の基礎と動向（第40回薄膜・表面物理基礎講座）、ISBN:978-4-86348-207-4、応用物理学会（2011）。
- 28) T. Umeda, K. Esaki, J. Isoya, R. Kosugi, K. Fukuda, N. Morishita, and T. Ohshima, Mater. Sci. Forum **679-680**, 370-375 (2011).
- 29) T. Umeda, R. Kosugi, Y. Sakuma, M. Okamoto, S. Harada, and T. Ohshima, ECS Transactions **50**, pp.305-311 (2012).
- 30) T. Umeda, R. Kosugi, Y. Sakuma, M. Okamoto, S. Harada, and T. Ohshima, ECS Transactions **58**, pp.55-60 (2013).