



Title	TOF-SIMSによるSiCパワー半導体電極界面構造へ及ぼすアニール影響の解析
Author(s)	鮫島, 純一郎
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/73559
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

TOF-SIMS による SiC パワー半導体電極界面構造へ及ぼすアニール影響の解析

鮫 島 純 一 郎

2019 年 7 月

大阪大学大学院工学研究科
知能・機能創成工学

博士学位論文

TOF-SIMS による SiC パワー半導体電極界面構造へ
及ぼすアニール影響の解析

大阪大学大学院工学研究科
知能・機能創成工学専攻
菅沼研究室
鮫島 純一郎

目次

第 1 章	序論	1
1.1	SiC パワーデバイスの必要性と開発状況	2
1.2	SiC デバイスの動作原理と構造	6
1.2.1	SBD の動作原理と構造	7
1.2.2	MOS-FET の動作原理と構造	10
1.3	SiC-SBD コンタクト電極の課題および本研究の目的	14
1.4	SiC-MOSFET の SiO ₂ /SiC 界面に関する課題および本研究の目的	17
	参考文献	21
第 2 章	SiC-SBD の裏面オーミック電極のイメージング分析によるアニールの影響の調査	24
2.1	緒言	25
2.2	実験方法	27
2.2.1	試料作製	27
2.2.2	評価手法	28
2.3	結果と考察	33
2.3.1	アニールによる電極表面 Ag および Ag/Ni 界面の反応	34
2.3.2	アニールによる Ni,Ti 電極/SiC 基板の反応	40
2.4	結論	48
	参考文献	50
第 3 章	Dual-beam TOF-SIMS による SiO ₂ /SiC 構造の深さ方向分解能の最適化	52
3.1	緒言	53
3.2	実験方法	56
3.2.1	実験 1 Dual-beam のビーム照射比の最適化	57
3.2.1.1	試料作製	57
3.2.1.2	評価手法	58
3.2.2	実験 2 SiO ₂ エッチング条件の検討	61
3.2.2.1	試料作製	61
3.2.2.2	評価手法	63
3.2.3	実験 3 低エネルギースパッタリングビームの有効性の検証	63
3.2.3.1	試料作製	63
3.2.3.2	評価手法	63

3.3	結果と考察	65
3.3.1	Dual-beam のビーム照射比の最適化	65
3.3.2	SiO ₂ エッチング条件の検討	68
3.3.3	低エネルギースパッタリングビームの有効性の検証	69
3.3.4	シミュレーションの適用検討	76
3.4	結論	80
参考文献		82
第4章	総括	84
4.1	SiC-SBD の裏面オーミック電極のイメージング分析によるアニールの影響の調査	85
4.2	Dual-beam TOF-SIMS による SiO ₂ /SiC 構造の深さ方向分解能の最適化	86
4.3	本研究で導入した分析技術および将来展望	87
研究業績		89
謝辞		94

第 1 章 序論

第 1 章 序論

昨今、省エネルギーへの必要性の重要度が益々高まっている状況で、主要な役割を担うパワーデバイスの現状や、今後期待の大きいシリコンカーバイド (SiC) を用いたデバイスの特徴、役割、課題を述べる。電力変換に用いられる整流素子やスイッチング素子の動作原理や、各デバイスの特徴を述べた後、各素子の開発課題とそれに対する本研究の目的を述べる。特に、本研究は素子の物理評価に加えて、素子の研究・開発を促すための分析技術の開発についての取り組みを行ったため、その点も踏まえた研究の目的に言及する。

1.1 SiC パワーデバイスの必要性と開発状況

20 世紀は、それまでの長い歴史に比べて多くの重要な科学的な発見がなされ、またそれらを応用して驚くべきスピードで科学技術が発展し、人類の生活様式や価値観が大きく変化した時代であると言える。それらの科学技術の目覚ましい発展において、その技術を支える半導体デバイスの開発や進歩は重要な役割を果たしてきた。つまり、あらゆる分野の発展は、データ解析、実験系の構築・環境整備、情報を取り扱うネットワークなどの領域で、半導体技術や応用デバイスなしには成し遂げられなかったと言っても過言ではない。21 世紀に入ってから、半導体の電子、光の極限の制御を応用したデバイス開発により、データ処理能力は桁違いの進歩を遂げており、その結果ビッグデータの取り扱い、機械学習を用いた AI の活用などが、今後の世の中の生活に大きな影響を与える重要な要素となっている。

半導体デバイスは、60 年余り前に Bardeen, Brattain, Shockley らがバイポーラトランジスタを発明して以降[1]、今日まで飛躍的な進歩により世の中の技術革新を牽引してきた。半導体デバイスが、今日のほとんどすべての生活に影響を及ぼしており、コンピュータ、スマートフォン、家電製品、自動車から、発電、交通、建築物、農業に至るまで社会インフラのほぼすべてに適用されている。その主役を担ってきたのは、シリコン (Si) 材料を用いた半導体であり、一部の発光素子などを除くと Si 半導体が圧倒的な割合を占めてきた。その理由として資源として豊富に存在することや、材料として純度の高いデバイス用の基板が得られること、表面処理や加工が比較的容易であることなどが挙げられる。Si 半導体は、1965 年に Moore により発表された、「集積回路のトランジスタ数がおおよそ 1.5~2 年で 2 倍になる」という法則 (Moore の法則[2]) に従って、集積化とともに高速化、低消費電力化が進んできた。メモリ等の記録媒体、演算素子、センサーなどについては、最小で nm レベルの微細加工技術を駆使した高密度化により、記録密度、動作速度などにおいて目覚ましい発展を遂げ、今日の IoT 社会には欠かせないデバイスとなっている。一方、Si デバイスに比べるとその市場規模は 1/10 以下ではあるが、通信関連に用いられる高周波素子や発光

ダイオード (LED)、レーザーダイオード (LD) などについては、化合物半導体が用いられ、その特徴的な物性を利用して Si 半導体では達成できない優れたデバイス特性が得られている。無機材料以外では、有機膜を用いた発光素子やトランジスタも開発も盛んに行われており、例えば発光素子は、その輝度の高さや材料としてのフレキシブルな形状が可能であることを利用して、最近ではディスプレイ用途として期待されている。このように、Si 半導体を中心として、近年では多彩な半導体デバイスが開発されつつある状況である。これらの中で、将来の社会インフラにおいて不可欠な半導体素子として、パワーデバイスが挙げられる。以下にパワーデバイスの必要性について詳細に述べる。

20 世紀後半から 21 世紀に掛けて、世界の人口が爆発的に増加してきた一方で、化石燃料資源の枯渇や地球温暖化対策として、エネルギーの確保、あるいは省エネルギーが大きな課題となっており、代替エネルギーの確保のために、再生可能なエネルギー源としての太陽光、風力、地熱発電やバイオマスエネルギーなどの開発や[3]、リサイクル技術の向上が進められている。従来の火力、原子力エネルギーに加えて、再生可能エネルギーについても、最終的には最も扱いが容易な電気エネルギーとして取り出されることから、省エネを達成するためには電気エネルギーの変換工程の改善が、一つの重要な要素と考えられる。実際、主要なインフラ、交通網、家庭用電気製品として消費される際に、交流・直流変換、周波数変換、電圧変換などをそれぞれの対象に合わせて行う必要があり、これらの変換、制御をつかさどるデバイスがパワーデバイスと呼ばれ、世の中の多くのエネルギー変換に関与している。これまでほとんどのパワーデバイスは Si 半導体が採用され、その優れた特性を生かして、整流素子、スイッチング素子の開発が日々進められてきた。例えば、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ (Insulated Gate Bipolar Transistor : IGBT) などは、革新的な技術として電力変換の分野で大きな貢献を果たしている[4,5,6]。一方で、デバイスの動作時の抵抗や耐圧の点で、Si 半導体素子は限界まで来ているのも事実であり、これ以上の大きな技術的な進展が期待できない状況である。また、省エネルギーへの要請に対して、例えば Si を用いた一般的なインバーターであれば電力変換効率は約 85-95%と言われており、熱エネルギーとして多くのエネルギーを損失している、という現状がある。

Fig. 1.1 にパワー半導体の主な応用分野を示す[7]。半導体デバイスの定格電圧を横軸に、定格電流を縦軸に示しているが、分散電源、自動車、スイッチング素子、スマートグリッドなど、素子そのものや、電力の供給システムの変化に対するパワーデバイス回路の高度化に対して、今後益々パワー半導体の役割が重要であることが示されている。例えば、送電設備、鉄道、自動車から家庭用エアコンなどにおいては、これらの電力変換において、従来型のパワーデバイスはエネルギー損失が大きい問題や、その使用環境におけるデバイスの劣化、また高い電圧や大電流使用におけるデバイスの耐性に問題を抱えている。上記のように、従来の Si を用いたパワーデバイスでは物理的な限界に近づいてきており、Si に代わる新しい材料や高い特性のデバイスへの期待が高まっている中、シリコンカーバイト

(炭化ケイ素：SiC) やそれを用いたデバイスは非常に有効な材料として認識されてきている。

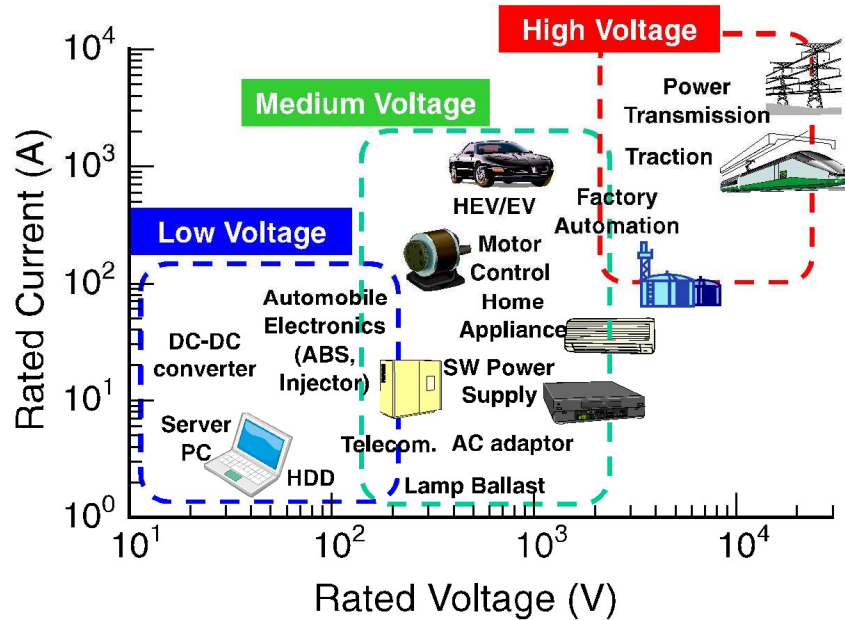


Fig. 1.1 Major application areas of Power devices plotted as a function of rated voltage [6].

Si と C からなる共有結合結晶である SiC は、半導体デバイスとして最も広く使われているシリコン (Si) に比べて、いくつかの優れた特性を有している。Table 1.1 に SiC、Si およびその他の主な半導体材料の物性値を示す。SiC の特徴の一つとして高い熱伝導度が挙げられる[8]。この特性を生かして SiC を半導体として用いる場合、禁制帯幅が非常に広いこと、高い絶縁破壊電界が得られるという長所を有する (Si の約 10 倍)。また熱伝導率も Si の約 3 倍で耐熱性に優れ、電子のドリフト速度も Si 比 2 倍である。同様の性質を持つ GaN に比べると、p,n 型両極性のドーパントのコントロールや、絶縁膜の品質が高いことがメリットである。高温での動作が可能であるため、Si デバイスでは不具合の生じるような高温環境下での動作や、熱伝導のよさを生かして実装の冷却部分を大幅に小型化することができ、これによるモジュールの小型化により消費エネルギーを抑制できる、などのメリットが挙げられる。

省エネという意味で SiC パワーデバイスの特徴を考えると、デバイス動作時の電力損失の低減で大きなメリットが得られる。主な電力損失としては、動作時のオン損失と、スイッチング損失に分けられる。オン損失としては、SiC と Si で同耐圧のデバイスを作製する場合、SiC は Si の 10 倍の絶縁破壊電圧を有するため、ドリフト層の厚みを 1/10 に、さらにドーピング濃度を 100 倍にすることができる。このことから SiC デバイスでは Si デバイスに比べてドリフト抵抗を大幅に低減することができ、電力損失の小さいデバイスを作製す

ることが可能となる。また、スイッチング損失については、高耐圧素子として用いられるバイポーラトランジスタにおいては、ターンオフ時の逆回復電流によりスイッチング速度の低下と損失が増加する。Si デバイスでこの現象が顕著であるため、Si バイポーラトランジスタに代わってユニポーラ型 SiC デバイスを用いると、スイッチング損失が小さい（さらにオン抵抗の小さい）動作が可能となる。絶縁破壊電圧やドリフト速度については、後述のデバイスの特徴の項目にて詳細を述べる。

SiC 以外のワイドバンドギャップ半導体では、GaN は結晶欠陥の少ない単結晶基板が開発段階であるが、Si、サファイア、SiC などの基板上へのヘテロエピタキシャル膜成長が可能であることから、横型デバイスの開発が先行している。特にトランジスタとして High Electron Mobility Transistor (HEMT) と呼ばれる素子は、パワーデバイスとして高周波動作や高温環境下での使用が期待されており[9,10]、また課題であるノーマリーオン動作である点についても解決のための開発が進められている[11,12]。ダイヤモンドは材料としては非常に優れた物性を有するが、バルク単結晶基板の大型化などに課題があるものの、張り合わせた小型基板を用いた p 型のショットキーダイオードの動作の報告がある[13]。近年パワーデバイスとして注目されているのが Ga_2O_3 である。 Ga_2O_3 の主な結晶構造として $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が挙げられるが、禁制帯幅が大きいため絶縁破壊電圧が高く、電子移動度も高く、また自立基板やエピタキシャル膜が容易に得られることから、両結晶構造とも有力な材料としてデバイスの開発が進んでいる[14,15]。 Ga_2O_3 の問題は熱伝導度が低いことと、p 型のドーパント制御が難しいことが挙げられる。熱伝導に関しては高熱伝導度の基板の採用が検討され、p 型ドーパントについては窒素などのドーパが検討されており、Schottky-Barrier-Diode (SBD)などの開発が意欲的に行われている[16]。

Table 1.1 Physical properties of SiC(4H-SiC), Si, GaN, Diamond and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

	4H-SiC	Si	GaN	Diamond	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
Band gap (eV)	3.26	1.12	3.39	5.47	4.5
Electron mobility (cm^2/Vs)	1000	1400	900	2200	300
Break-down voltage (MV/cm)	2.5	0.3	3.3	10	8
Thermal conductivity (W/cmK)	4.9	1.5	2	20	0.1-0.3
Baliga's Figure of Merit	470	1	850	13000	3400
Control of p-type dopant	○	○	△	△	×
Control of n-type dopent	○	○	○	×	○

このようにパワーデバイスとして有力な複数の材料が挙げられるものの、現実としては Si 以外の材料としては SiC 材料を用いたパワーデバイスが最も実用化が進んでいる。Fig. 1.2 に、Si および SiC パワーデバイスの種類や、定格電圧による分類、住み分けを示す[17]。Si ダイオードは比較的低電圧ではショットキー障壁ダイオード SBD、高電圧ではバイポーラダイオードである PIN ダイオードが用いられる。またスイッチングデバイスとしては、Si 材料の場合 1kV 付近までは、金属－酸化膜－半導体 電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor : MOS-FET) が、それより高電圧では絶縁ゲートバイポーラトランジスタ (Insulated Gate Bipolar Transistor : IGBT) が採用される。一方 SiC では、SBD やスイッチングデバイスとしての MOSFET が 5kV 付近まで用いられ、それより高圧対応として PIN(p-intrinsic-n)ダイオードや IGBT が検討されている。SBD と MOSFET については、1.2 以降で詳細に述べる。

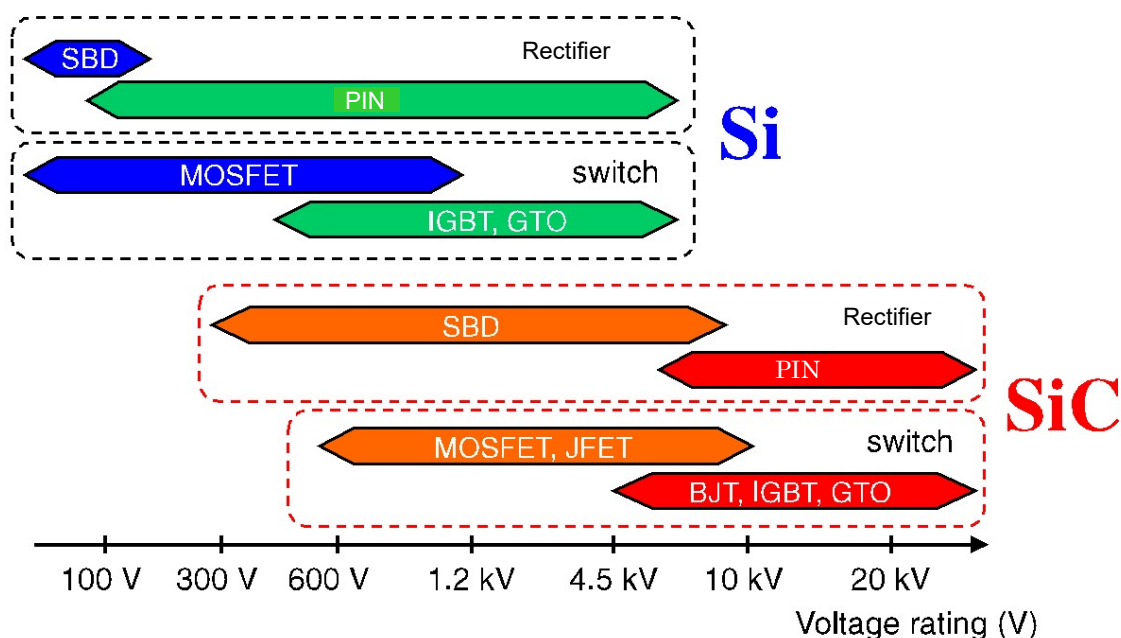


Fig. 1.2 Major territories of individual unipolar and bipolar power devices for Si and SiC in terms of rated blocking voltage [17].

1.2 SiC デバイスの動作原理と構造

半導体デバイスは、ドーパントと呼ばれる少量の不純物を特定の箇所に特定の濃度で精密に作り込んだ構造になっている。このデバイスに、電圧や電流を印加することで、電流や電圧の増幅や制御、発光・受光、情報の記録などを行う。また半導体に電圧、電流を印加したり、発生した電流・電圧を取り出すために、デバイスの各箇所に電極を接触させた

構造となっており、デバイスの用途、電流・電圧の大きさ、動作速度などにより、様々なサイズ・種類の電極構造が形成される。

大規模集積回路 (Large scale integrated circuit: LSI) やメモリとして用いられるデバイスでは、より高密度化するために nm レベルの集積化が進んでいるが、パワーデバイスとして用いられる素子は、比較的高い電流や電圧を制御する場合も多く、電流・電圧耐性や高温環境下における動作性などが重要視されており、そのサイズや構造は LSI やメモリとは異なる。前述の通り、パワーデバイスは、SiC, GaN, Ga₂O₃, ダイヤモンドなどの有力な材料の候補である。現状では SiC を用いたデバイスが先行しており、一部の分野では、既に Si パワーデバイスに置き換わっている。実用化されている SiC パワー半導体は、ダイオードとしての SiC-SBD や、スイッチング素子としての SiC-MOSFET などが挙げられる。本節では、SBD や MOSFET の動作原理や構造を述べる。

1.2.1 SBD の動作原理と構造

SBD は、金属と半導体とのショットキー (Schottky) 接合を利用したダイオードである。金属と半導体が接触すると、両者のフェルミ準位が一致することにより、半導体の伝導帯、価電子帯のバンドが曲がって接合するが、金属の仕事関数と半導体の電子親和力との関係によって、このバンドの曲がり具合が決定される。縦型デバイスの場合、半導体の表側にショットキー接合を裏側にオーミック接合を作製し、順方向電圧を印加すると大きな電流が流れ、逆方向電圧を印加すると電流が流れないため、整流素子として動作する。SBD は主に多数キャリアにより動作するため、比較的小さな印加電圧で電流を流すことが出来る、取り出し電流値が大きい、スイッチング時に少数キャリアの影響が少ないため PN 接合による整流素子に比べてスイッチング速度が大きく高速動作に優れるという利点がある。一方耐圧には限界があるため、Si-SBD であれば 200V 以上の耐圧が必要な場合は PIN ダイオードが用いられる。

ショットキー接合の整流作用についての詳細を以下に示す。金属と n 型半導体が接触する前、および接触後に平衡状態となった場合のバンド図を、Fig.1.3(a)および 1.3(b)に示す[18]。接触前の金属と半導体のフェルミ準位は異なっているが、接触すると電子が半導体から金属側に移動し、最終的には両者のフェルミ準位が揃ったところで平衡状態となる (Fig.1.3(b) は、 ϕ_m (金属の仕事関数) が χ_s (半導体の電子親和力) より大きい場合を示す)。半導体の接合面付近のエネルギーバンドは、 ϵ_c (伝導帯)、 ϵ_v (価電子帯) とともに真空準位に引っ張られ、このとき発生する障壁 ϕ_{Bn} は、

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi_s \quad - (1-1)$$

の式で表され、これが障壁の高さを意味し、金属から半導体に伝導電子が流入しようとする際のエネルギー障壁として働く。またエネルギーバンドの曲がりによって発生する内部電位 ϕ_{bi} は、

$$\phi_{bi} = \phi_{Bn} - (\epsilon_c - \epsilon_f) / q \quad - \quad (1-2)$$

で表される。 ϕ_{bi} は、半導体の伝導電子が金属へ流入する場合に障壁として働く。

Fig. 1.3(c)に金属側に正電圧を、Fig. 1.3(d)に金属側に負電圧を掛けた場合のバンド図を示す。Fig. 1.3(c)では、内部ポテンシャルが V_F だけ下がる結果、半導体側から金属側への電子の流出が容易に起こりうるようになり、(金属側から半導体側への伝導電子の移動は変わらないので) 金属側から半導体側へ電流が流れる。この状態を順バイアスと呼ぶ。Fig. 1.3(d)に示す逆バイアスを印加した場合、内部ポテンシャルは V_F だけ高くなり、半導体側から金属側への伝導電子の流入は困難になるため、電流は非常に少なくなる。このようにしてショットキー障壁を用いることで整流素子として動作させることができる。

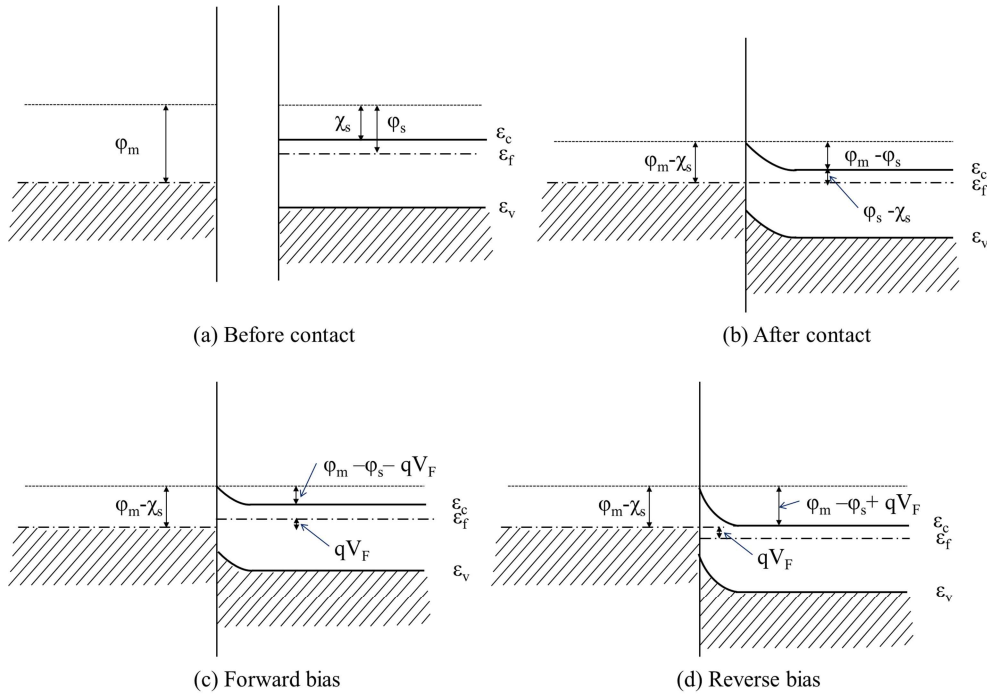


Fig. 1.3 Schematic figures of energy band of Schottky junction of (a) before contact, (b) after equilibrium state, (c) forward bias, (d) reverse bias [18].

Fig. 1.4 に金属側に印加した電圧と電流との関係を示す。順バイアスが図の右側、逆バイアスが図の左側に相当し、熱平衡状態は $x=0$ に相当する。なお、順バイアスの場合、厳密には半導体側から金属側へ流れる電子は、内部ポテンシャルを超えて流入する電子以外に、トンネル効果で流入する電子も存在しており、キャリア密度が高い場合はトンネル電子に

よる電流の割合が増加することや、低温では熱電子放出が少なくなるため相対的にトンネル電子の寄与が大きくなる。一方少数キャリア（n 型半導体の場合正孔）が金属側から半導体側に流入する寄与もあるが、多数キャリアである電子の量に比べるとはるかに小さいため、ショットキー接合は多数キャリアデバイス（ユニポーラーデバイス）とみなすことができる[18]。

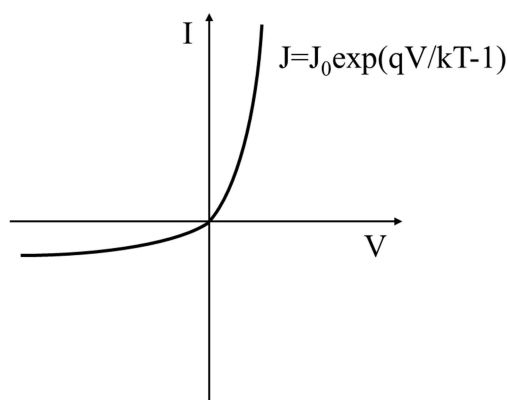


Fig. 1.4 Current - voltage curve of shottky baria diode.

Fig. 1.2 に示す通り、SiC-SBD は Si-SBD に比べて耐圧が著しく向上し、数 100V から数 kV 程度までの耐圧をカバーすることができる。同様の範囲でダイオードとして用いられる Si-PIN ダイオードは、スイッチング時に蓄積電荷が吐き出され、逆方向に大きな電流が流れてしまう。一方、SBD はユニポーラ動作であるためこのような蓄積電荷は存在せず、リカバリ電流はほぼゼロであるという長所がある。これらの特徴を生かして SiC-SBD は Si-PIN ダイオードに置き換わる形で実用化が進んでおり、市販デバイスが約 10 年前に上市されている。

Fig. 1.5(a)に典型的な SiC-SBD の構造を示す。n⁺型 SiC 基板上に n 型ドリフト層（エピタキシャル膜）が成膜された構造で、表面側にショットキー障壁を形成し、裏面側はオーミック電極を形成する。SiC 半導体とのショットキー電極材料としては、Ti、Mo、Ni などが使用される場合が多い。また、Fig. 1.5(b)に示すように、ショットキー電極の下部にストライプ状の p 型領域を形成して電界の集中緩和を図る工夫がされているものもある[7]。SiC-SBD の課題は、順方向電圧（V_F）が Si PIN ダイオードより高くなってしまうことである。特に、使用時に比較的大きな割合を占める低負荷（低電流動作）時の V_F が大きいことが課題である。ショットキー障壁を小さくすることで V_F を下げることが可能であるが、そのことで耐圧時のリーク電流が増加してしまう。そこで、ショットキー障壁部の n 型ドリフト層に p 型領域をトレンチ上に作製し、リーク電流の増加を抑えたまま V_F を下げる方法が採用されている（トレンチ SBD と呼ばれる）。

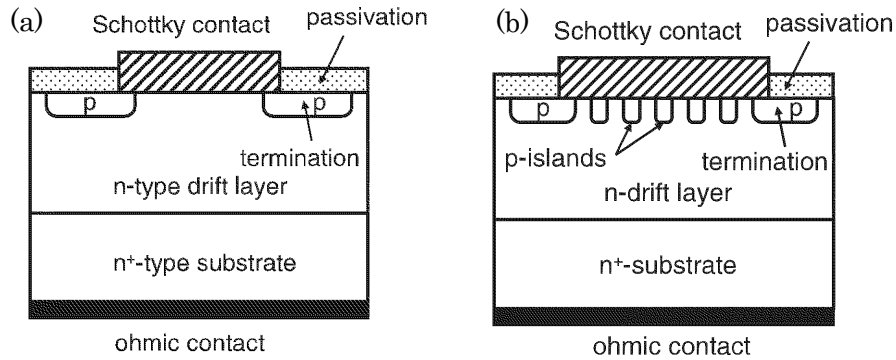


Fig. 1.5 Schematic structure of (a) typical schottky barrier diode (SBD), (b) junction barrier Schottky (JBS) diode[7].

1.2.2 MOS-FET の動作原理と構造

MOS-FET の動作原理の前に、金属－酸化膜－半導体からなる MOS 構造において電圧を印加した場合の電荷の動きを述べる。MOS キャパシタの構造は絶縁膜が上下の電極に挟まれたコンデンサの構造に見立てられるため、ゲート電極に電圧を印加することで絶縁膜/半導体界面近傍の電荷量を制御することができる。ここで、MOS キャパシタの基本特性を説明するため、例として p 型半導体を用いた MOS キャパシタの容量-電圧

(Capacitance-Voltage: C-V) 曲線の模式図を Fig. 1.6 に示す[19]。なお、n 型半導体 MOS キャパシタは p 型と極性を反転させたものとなる。

[蓄積領域]

Fig. 1.6 において、ゲート電圧 (V_G) が負に印加された状態では、p 型半導体の多数キャリアである正孔が絶縁膜/半導体界面に引き寄せられ、界面に正孔が蓄積された状態になる (蓄積領域)。蓄積領域における容量 (C) の値は次式で与えられる。

$$C = \epsilon_0 k \frac{LW}{t_{ox}} \quad - \quad (1-3)$$

ϵ_0 は真空の誘電率、 k は絶縁膜の比誘電率、 L はゲート長、 W はゲート幅、 t_{ox} は絶縁膜厚である。加工寸法に依存する L や W を除くと、容量は絶縁膜の比誘電率や膜厚により決まるため、これらのパラメータを制御することが MOS キャパシタの高性能化のために必要である。

[空乏領域]

ゲート電極に正電圧を印加すると、絶縁膜/半導体界面から正孔は遠ざかる。蓄積されていた容量は減少し、界面付近にキャリアが存在しない状態となる（空乏領域）。絶縁膜や絶縁膜/半導体界面に欠陥または電荷をトラップする準位などが存在すると、空乏領域の C-V 曲線においてハンプ（こぶ）構造の形成や、負電圧から正電圧方向に電圧を掃引する場合と逆方向に掃引する場合で差（ヒステリシス）が見られる。そのため、空乏領域のスペクトル形状は、絶縁膜や絶縁膜/半導体界面における電荷トラップサイトの量など界面の品質を評価する指標となる。

[反転領域]

空乏領域から正電圧をさらに印加すると、p 型半導体のエネルギーバンドの曲がりが増大し、半導体の伝導帯下端がフェルミレベルに近づき、その結果、少数キャリアである電子が絶縁膜/半導体界面に蓄積される（反転領域）。反転領域において、高周波で電圧が印加されている状態では、反転層の電子が周波数に追従できず容量として観察されないが、低周波測定では電子が印加電圧に応答するため容量として観察される。反転領域の周波数応答も、絶縁膜/半導体界面の特性を敏感に反映するため、MOS キャパシタ特性の指標となる。なお、反転領域において、中性領域における正孔密度より電子密度を高くするために必要なゲート電圧の値をしきい値電圧（ V_{th} ）と呼ぶ。

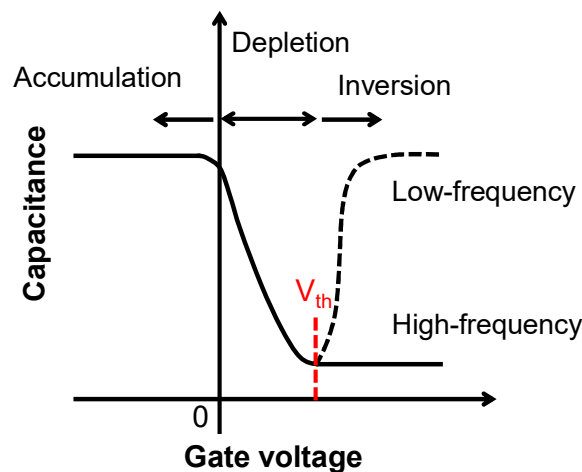


Fig. 1.6 C-V curve of MOS capacitor of p-type semi-conductor [19]

MOSFET は、トランジスタの動作部が、金属-絶縁膜-半導体の構造を有しており、絶縁膜がキャパシタとして上下の電極に挟まれたコンデンサの構造に見立てられる。金属部にゲート電極に電圧を印加することで絶縁膜/半導体界面近傍の電荷量を制御することで、トランジスタを動作させる。1 種類のキャリアで動作するユニポーラデバイスであり、電界効果

(field effect) を利用した電圧制御のデバイスである。Fig. 1.7 に、エンハンスメント型 nMOSFET のゲート電極に V_{th} 電圧以上の正電圧を印加した状態の模式図と、ドレイン電流-ゲート電圧 (I_D - V_G) 曲線を示す。MOS 部の半導体領域が p 型である場合、その両端に比較的濃度の高い n 型領域のソース部、ドレイン部を作りこむ。ゲート電圧が V_{th} 以下であった場合、ドレイン電圧 (V_D) に電圧が印加されていても、チャネル領域がソース (n 型) - チャネル (p 型) - ドレイン (n 型) 構造となっており電流は流れない。一方、ゲート電極に V_{th} 以上の正電圧が印加されると、チャネルに反転層が形成され、ソース-チャネル-ドレイン間の極性が揃うため、電流が流れるようになる。ゲート電圧のオン・オフにより電流を制御できるため、スイッチング素子として用いることができる。またドレイン電極に電圧を印加しておくと、ゲート電圧がオンの場合にドレイン電極に流れるキャリア (電流) を制御することができる。この意味では、増幅作用も有する。ここでは、ゲート電圧がゼロの時にドレイン電流が流れない素子 (ノーマリーオフ、normally off) のケースで説明したが、ゲート下の伝導形をあらかじめソース部、ドレイン部と同じ伝導形にしておく (チャネルドープと言われる)、ゲート電圧がゼロの時にドレイン電流が流れる (ノーマリーオン、normally on)。この素子の場合、ゲート電圧を負にするとドレイン電流が遮断される。このようなタイプをデプレッション形と呼んでいる。以上は電子をキャリアとする n 型のデバイス (nMOS) の場合の原理であるが、ホールをキャリアとする p 型デバイス (pMOS) の場合も基本的な動作原理は同様である。

ここで、 V_{th} は以下の式で表される [20]。

$$V_{th} = \frac{\varphi_{MS}}{q} + 2\varphi_F + \frac{\sqrt{2k\epsilon_0 N_A (2\varphi_F)}}{C} \quad - (1-4)$$

φ_{MS} はゲート電極とチャネル Si の仕事関数差、 q は電子の電荷、 φ_F はチャネル Si のフェルミレベルと真性 Si のフェルミレベルのエネルギー差、 N_A はアクセプタ濃度である。 V_{th} は MOSFET を動作させる上で極めて重要なパラメータである。 V_{th} が低くなりゲート電圧 0 V でも電流が流れてしまう場合はノーマリーオン動作と呼ばれ、LSI のような安全性や信頼性が求められるデバイスでは採用できない。すなわちノーマリーオフ動作が必須であるが、一方で、 V_{th} が高すぎるとスイッチング動作の効率が低下する。そのため、 V_{th} を決定している各種パラメータを精密に設計し最適値で動作するデバイスの開発が行われている。

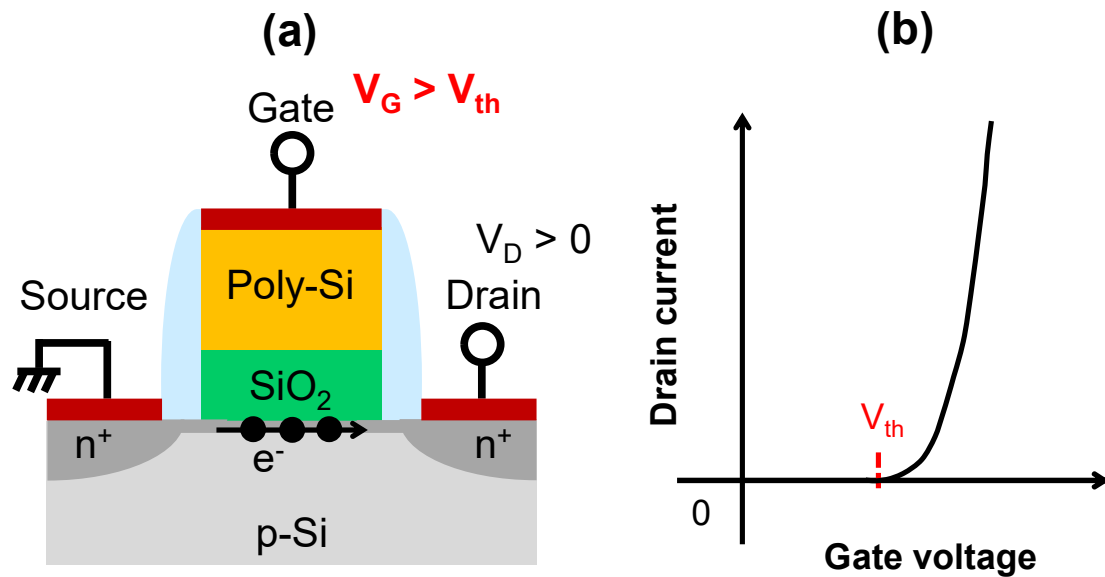


Fig. 1.7 (a) Schematic structure of n-MOSFET impressed V_G ($V_G > V_{th}$), (b) Drain current – Gate voltage (I_D - V_G) curve on n-MOSFET[19].

SiC パワーMOSFET は、高耐圧・低損失・高速・電圧駆動型という特徴を有しており、現在のパワーデバイスの中心的役割を担っている Si IGBT の置き換えと新分野への応用が期待されている。代表的な縦型 SiC-MOSFET の構造を Fig. 1.8 に示す。図中の(a)はいわゆる DMOSFET、(b)はトレンチ MOSFET である。DMOSFET はプレーナ構造であり、n 型ドリフト層の表面領域にイオン注入によって p 型ウェルと n 型ソースを形成し、表面に MOS チャネルを設ける。一方、トレンチ MOSFET ではエピタキシャル成長により n 型ドリフト層と p 型ボディ領域を形成した後、ドライエッチングにより U 字形のトレンチ溝を形成し、その側壁に MOS チャネルを設ける。酸化膜には通常、熱酸化あるいは化学気相堆積法により形成した SiO₂ (厚さ 40~70 nm) が用いられる。ゲート電極には低抵抗多結晶 Si が用いられ、ドレイン電極は n 型基板の裏面に設けられる。

SiC パワーMOSFET は 1990 年代から試作されてきたが、オン抵抗が高く、Si パワー MOSFET と同程度の特性に留まっていた。この理由は、通常の熱酸化により形成した SiO₂/SiC 界面のダングリングボンドや C 層により、MOS 界面におけるチャネル移動度が低くなり ($1\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、MOS チャネル抵抗が増大して SiC 特有の低いドリフト抵抗をキャンセルすると言われている[21, 22, 23]。これに対して、様々な酸化膜形成方法が提案されたが、有効な方法の一つとして SiO₂/SiC 界面への窒素の導入で欠陥を減少させる方法が開発された[24, 25]。例えば、従来のドライあるいはウェット酸化では移動度が $2\sim 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低い、N₂O 酸化を用いることで、Si 面で約 $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、C 面で約 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、a 面では約 $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の

比較的高い移動度が得られており[7]、酸化手法の違いにより電気特性が大きく改善できることが報告されている[26]。また、熱酸化膜ではなく CVD 法を用いた酸化膜作製[27]、界面にリンを導入して応力を緩和する方法[28,29]、などが開発されてきた。また近年では、縦型 MOSFET ではオン抵抗を下げるために、ドリフト層にスーパージャンクション構造を取り入れる方法がとられており、またさらにトレンチ MOSFET にスーパージャンクション (SJ) 構造を組み合わせた MOSFET も開発されており、1200 V クラスでオン抵抗 $0.63 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ という低抵抗を達成した例もある[30]。

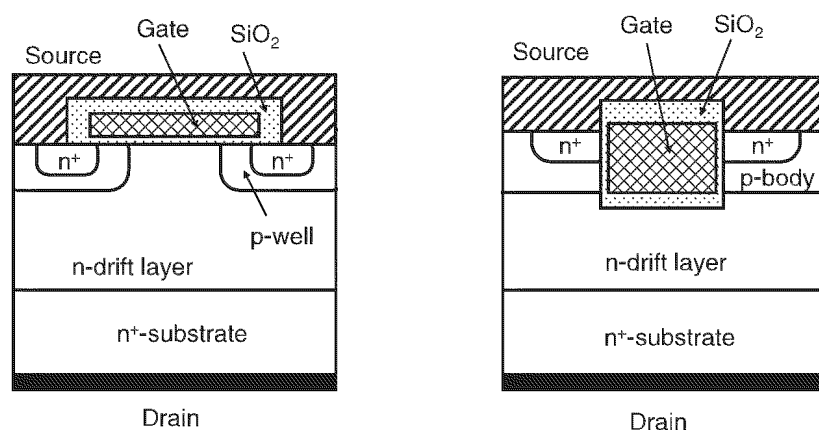


Fig.1.8 Schematic structure of (a) double-implanted MOS-FET (DIMOSFET), (b) trench MOSFET [7].

1.3 SiC-SBD コンタクト電極の課題および本研究の目的

上記の通り Si-SBD に比べて SiC-SBD は、耐圧、電力損失、高温環境下での使用などにおいて優れた特性を有するため、省エネルギーの観点やより高出力のパワー半導体としての期待は非常に大きい。SiC-SBD は、これらの優れた特性を生かして既に実用化されており、個別電源や鉄道車両のモーター、電気自動車のプラグインチャージャーなどその適用範囲は急速に広がりつつある。現段階では、Si-SBD に比べてエネルギー損失が少ない点が実用化の主な理由であるが、SiC 材料自体の高い熱伝導率により高温雰囲気下での動作が可能である点も SiC-SBD の優位性の一つであると考えられている (SBD のみならず SiC パワーデバイス全般に当てはまる)。一般的な Si パワーデバイスの動作温度 (ジャンクション温度) は最大で 175°C 程度に設定されることが多いのに対して、SiC パワーデバイスは将来的にはその温度が $250^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ に設定されることが想定される。高温部への搭載が可能な上、実装全体の冷却機構が簡略化でき、例えば Si デバイスであれば水冷が必要であるのに対して、SiC デバイスであれば空冷での対応や冷却機構の大幅な小型化ができる。また、モジュール

サイズを小さくすることが可能であることから、結果として移動体そのものの重量を低減でき、省エネルギー化にもつながる。一方で、高温環境下での使用については、SiC 半導体デバイスそのものよりも、高温に耐えうる接合材料や実装材料の開発が必要とされている。実装に関しては、SiC デバイスの動作温度である 250°C 以上における高耐熱実装技術が必要である。材料としての耐高温性は、接合材料の融点や封止材の熱分解温度などに対する課題であり、一方で熱疲労による界面の劣化の課題も克服が必要である。SiC デバイスのモジュールにおいて、材料そのものの劣化や、温度変化に対する熱疲労に耐えうる材料や構造の開発が重要となる。

チップ実装部（半導体チップと金属接合材料）に温度変化が生じるとチップと基板間の熱膨張係数のミスマッチにより大きな熱応力が発生するが[31,32]、接合材料層の塑性変形によって熱応力を緩和し、繰り返し変化に対する信頼性を確保している。現在の Si パワーデバイスの接合材料には、主に Sn-Ag-Cu はんだ合金（固相線温度：220°C 以下）が用いられているが、接合用はんだ合金は、温度が高いほど金属組織の劣化が進みやすい。従って、デバイスの動作温度よりも十分に高い固相線温度や融点を有するはんだ合金が必要である。一方で融点が高くなると接合温度が上がるため、実装工程中の部材に発生する応力や歪みが大きくなる。また融点が高くなるほど金属材料は硬くなるため、温度変化による繰り返し熱ストレスや歪による金属疲労の問題も生じる。これらの問題を解決するために、低温で接合可能でかつ高温に耐えうる接合材料の開発が進んでいる。

RoHS 指令により高温用 Pb はんだの代替材料としては、Au 系、Bi 系、Zn 系が用いられているが、SiC デバイスの稼働温度に対応できるのは、Au 系などの一部である。最近では Ag を用いた接合材料の研究が進んでおり、ナノ粒子や扁平状 Ag フレークを用いた接合により、低温で接合し、しかも高温に十分耐えうる材料の開発も行われている[33, 34]。SiC-SBD のリードフレームへのダイアタッチメタルの高温環境下での安定性について、パワーサイクル試験、高温放置試験など様々なストレスに対する耐性や安定性が報告されており、耐高温環境のはんだ技術には大きな進展が認められている [35-37]。

上記の金属接合材料としてのはんだと SiC チップの接合は、SiC 基板に形成されたボンディングや薄い電極を介して行われる。SiC チップの表面、裏面にデバイス駆動に関わる電流、電圧を制御または出力するための電極が形成されており、これらの電極ははんだ等で実装接合されることになる。デバイスの種類やチップの表裏面によってその材料や形状は異なるが、高温下で十分な性能を発揮し、かつ安定した動作を確保するためには、これらの半導体チップと電極との接合部の性能も非常に重要である。SiC 半導体チップと電極間のコンタクトには、主にショットキー接合とオーミック接合とが挙げられる。

ショットキー接合は、前節のショットキー障壁ダイオードの原理のところでも述べた通り、整流作用を示す金属-半導体接合のことである。金属と半導体の界面において、金属の仕事関数と半導体の電子親和力との関係によって形成される電氣的な障壁により、整流作

用を発現する。ショットキー障壁ダイオード (SBD) におけるショットキー接合を作製する際に本接合が必要であるが、半導体の種類や導電性の種類、不純物濃度によって適切な金属が決定される。SiC 半導体では主に比較的障壁の小さい Ti や、比較的障壁が高くリーク電流の小さい Ni₂Si が用いられる場合が多い。

一方オーミック接合は、オームの法則に従って線型の電流-電圧 (I-V) 曲線を持つ 2 つの導体の間の電氣的接合で、整流作用の無い接合である。抵抗の小さいオーミック接触は、電荷が 2 つの導体間のどちらの方向へも流れやすくし、整流による遮断や電圧しきい値による余剰電力損失を無くすために用いられる。SiC 半導体と金属とのオーミック接合としては、n 型 SiC であれば Ni、p 型 SiC であれば Ti や Al が用いられる場合が多い。n 型 SiC と Ni との接合ではアニールにより Ni₂Si 層を形成するが、Ni₂Si 中のカーボンの析出やラフネスが課題となっている[38]。これに対して、別の種類の金属とカーボンとの化合物を意図的に形成させることで、カーボンの析出を抑制する方法が考えられている[39]。p 型 SiC のオーミックコンタクトは、Ti/Al がベースとなっており、Ti₃SiC₂、Al₃Ti、TiC などの形成が関与していると言われている。また、Ni を加えた Ti/Al/Ni の提案もなされている[40-42]。また、オーミックコンタクトについては、SiC 基板表面の p 型、n 型領域に同時にコンタクト層を形成する研究もおこなわれている[43]。これは、Al/Ti あるいは Pt/Ti 金属を同時にスパッタ形成し、アニールすることで、p 型、n 型両コンタクトを一挙に作製しようとする技術で、電極形成プロセス工程を削減できるメリットがある。このように、SiC デバイスとショットキー、オーミック両コンタクトについては、非常に関心が高く精力的な研究開発が行われている。

SiC デバイスとオーミックコンタクトについては、SiC の動作温度である 250°C 以上の高温雰囲気下の実用を視野に入れて、熱的な安定性試験についての報告も行われている [44, 45]。しかしながら、これらは主に電気特性に関する内容であり、詳細な物性評価が行われているものではない。オーミックコンタクトについては非常に関心の高い分野であるものの、SiC 半導体チップと電極との界面や電極中の高温処理による影響について、詳細な物理的解析を行った事例は少ない。SiC チップとオーミック電極について、高温動作を想定した高温雰囲気下アニールによる影響について、詳細な物理的な解析を行うことは、SiC-SBD の高温雰囲気の使用における電気特性や信頼性の理解、耐高温動作のデバイス開発において非常に有意義であると考えられる。

本研究では、上記の背景を踏まえて、SiC-SBD のオーミックコンタクト電極について、電極表面、各電極層界面や電極中の構造、不純物の詳細な解析を行うこととした。動作環境を想定した高温アニール処理による構造変化のほか、電気特性に影響を及ぼしうる不純物やその分布についても詳細に調査することで、今後の電気特性評価への理解への手助けとなることを目標とする。アニール温度は、SiC デバイスの使用温度を考慮して 250°C とし、500 時間の大気中高温雰囲気中に晒した SiC-SBD を、高温処理を実施していない初期試料

と比較することにより、電極作製時に発現した性質と、高温処理によって発現した性質を明確に区別することにした。また、SiC-SBD が既に実用化され、市場で用いられていることを踏まえて、市販されている 1200V 耐圧 SiC-SBD により実験を実施した。分析手法としては、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) や走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy :SEM) などの比較的汎用的な手法に加えて、本研究では、飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry : TOF-SIMS) を用いた評価を行った。本手法は、高感度な元素イメージング測定が可能であり、電子顕微鏡に付随する X 線検出器などでは検出できない低い濃度の不純物の分析が可能あり、かつ一般的なダイナミック SIMS に比べてイオンビームの絞りに優れるため、高い空間分解能でのイメージング測定が可能であることが長所である。これまでに TOF-SIMS などによる電極の物理解析例は報告されておらず、初めての実施例と考えられる。また、局所的な構造解析については、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron spectroscopy: TEM) や、Scanning-TEM (STEM)、および、付随するエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) を用いて、その構造解析や元素分析を行うこととした。これらの手法を組み合わせることで、高温アニール処理が SiC-SBD に与える影響を詳細に調べ、本デバイスの電気特性の理解の手助けとなりうる物理解析を目指した報告を行う。

1.4 SiC-MOSFET の SiO_2/SiC 界面に関する課題および本研究の目的

前述の通り SiC 材料はパワーデバイスの非常に有力な候補の一つであり、その高い耐圧や低消費電力、スイッチング速度などの特性を生かして、SiC-SBD は既に実用化されている。一方、SiC-MOSFET も各メーカーから様々な仕様のデバイスが市場に投入されており、同領域の耐圧を有する Si-IGBT に置き換わりつつある。一方で、SiC-MOSFET は現在も研究開発への取り組みも盛んであり、その重要な一つの課題として、前節で述べた SiO_2/SiC 界面の制御が挙げられる。 SiO_2/SiC 界面特性を悪化させる原因として、ダングリングボンドのような欠陥や、熱酸化による SiO_2 膜形成時に副次的に形成される薄い C 層、界面の凹凸が報告されている。このような SiO_2/SiC 基板界面の劣化に対して、前節で述べた様々な研究開発がなされているが[24-29]、チャネル移動度にはまだ改善の余地が残されている。また SiC エピ膜はオフセット面 (4° オフ基板が主流) を使用するため、その表面はステップテラス構造を取っており、幾らかの凹凸が存在する。また SiC エピ膜に酸化膜を形成する際のラフネスは、例えば熱酸化膜時に、SiC 結晶の面方位による SiO_2 膜成長速度に影響を与えるため、ラフネスの存在によりゲート SiO_2 膜厚にムラを生じる可能性がある。この膜厚ム

ラにより、耐圧に影響を与えるという報告もなされている[46, 47]。このように、 SiO_2/SiC 界面特性の改善や同界面の物性の理解は道半ばであると言え、 SiC -MOSFET の特性向上のためには、 SiO_2/SiC 界面特性の改善は今後も重要な研究開発課題であると考えられる。

主な SiO_2/SiC 界面の分析評価技術を Table 1.2 にまとめた。得たい情報、分析対象のサイズ、深さにより最適な分析手法を選択したり、あるいはそれらを組み合わせることによって、必要な物性評価が可能である。一方で各手法とも長所と短所を有しており、分析対象によっては限界があるとも言える。 SiO_2 膜や SiO_2/SiC 界面、 SiC 中の局所的な観察手法としては、直接断面や界面を TEM で観察する方法や、元素分析手法として TEM に付随する EDX 法、透過電子のエネルギー損失による元素や状態分析が可能な EELS 法が挙げられる。これらは高い空間分解能で原子像レベルでの観察が可能であることが特徴である。化学結合情報を調べるには、表面敏感な X 線光電子分光 (XPS) 法が有効であるが、 SiO_2/SiC の界面に注目する場合、 SiO_2 膜厚が大きすぎるため適切な膜厚に SiO_2 を薄膜化する必要がある。またフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法も化学結合情報を得る有力な手法であり、特に Attenuated Total Reflection (ATR) 法は屈折率の高いプリズムを用いることで試料表面近傍の情報を効果的に得ることができる手法である。また標準試料を用いることなく高い確度で組成の深さ方向分析が可能なラザフォード後方散乱 (Rutherford Backscattering Spectrometry : RBS) 法、不純物の検出感度が極めて高く深さ方向分析が可能な SIMS などが挙げられる。前述の EDX 法や EELS 法は、TEM 像と同程度の空間分解能で元素分析が可能であるという面で非常に有力な手法である一方、試料作製に時間を要するほか、感度の限界により主成分元素レベルでないと検出できない、などのデメリットがある。一方、XPS、RBS、SIMS などの表面分析は、断面加工などが不要であり比較的容易に分析を行うことができ、かつ比較的広い領域の情報を得ることができる。

Talbe 1.2 List of analytisis techniques for SiO₂/SiC interface.

Analysis techniques	Obtained information	Characteristic
Transmission Electron Microscopy (TEM)	Crystallinity, Structure,	High lateral resolution
TEM-Transmission Electron Microscopy (EDX) TEM-Transmission Electron Microscopy (EELS)	Composition, Chemical structure	High lateral resolution
X-ray Photoelectron Spectroscopy) (XPS)	Chemical structure, Composition	Surface sensitive
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) - Attenuated Total Reflection (ATR)	Functional group, Chemical structure	Chemical structure and functional group including hydrogen
Raman Spectroscopy	Chemical structure, Sress, Crystallinity,	High sensitivity, Lateral resotution of 1 μ m
Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	Composition, Crystallinity	High accuracy, Depth profiling
Secondary Ion Mass spectormetry (SIMS)	Impurity	High sensitivity, Depth profiling

これらの中でも、SIMS は最も高感度であることや、スパッタリングを用いることで深さ方向の分析が容易である、という特徴を有する。これらの特徴は、XPS や RBS が、EDX 等と同様に主成分元素レベルの検出にとどまることや、XPS は SiO₂/SiC 界面を分析するにはエッチングイオンの併用や、事前のエッチングが必要であること、RBS はその原理上の理由で分析深さや深さ分解能に制限があることに対して、SIMS が有利であると言える。SIMS は、1900 年当初の J.J.Thomson による電磁場中の荷電粒子の振る舞いを原理として[48]、1960 年代に初代の市販装置が上市されて以来、装置開発が進んできたが、特に 1980-1990 年代の半導体デバイスの急速な開発には不可欠な手法であった。以来、長年に渡って半導体中のドーパントや不純物分析には不可欠な手法となっている。SIMS の特徴の詳細は第 3 章でも述べるが、表面分析の中では極めて高感度な手法であり、元素や分析の条件にも依存するが、ppm レベル～ppb レベルの濃度の不純物の検出が可能である、水素を含むすべての元素分析が可能である、などの特徴を有している。一方で、スパッタリングをその原理とするため、あるエネルギー以上でイオンビームを試料に照射する必要があるため、イオンビームによる試料のダメージが発生する。半導体などの固体材料を分析すると、イオンビームによるミキシングや押し込みの影響により、測定により得られたデプスプロファイルは、試料本来の分布とは異なった形（深さ方向に広がった形）になる。SiO₂/SiC 界面という局所的な深さに分布する元素分析を行う場合、SIMS における測定条件や、それに先立って行う試料前処理を最適化する必要がある。Si 半導体については、これまでに多数の分析条件に

関する研究結果が報告されており[49-53]、特に Si 基板の最表面近傍の分析や極浅のイオン注入分を調べるために、様々な取り組みがなされてきた。これらは、装置自体の開発や測定条件（主にイオンビームの照射条件）の最適化に関するものである。

本研究では、SiC-MOSFET において重要な SiO_2/SiC 界面の SIMS 分析に焦点を当てた。SiC-MOSFET の特性向上のために実施される同界面へ導入される窒素や水素、同界面近傍の元素の拡散、意図せぬ不純物の確認のためには SIMS 分析が必須であり、正確な深さ分布を得るには、測定条件の最適化が必要である。正確な深さ分布を得るためには、定量方法の確立や深さ分解能の確保が必要であるが、本研究では後者の深さ分解能の向上を目指した分析方法の検討と最適化を主眼においた。さらに本研究では、dual-beam TOF-SIMS によるデプスプロファイル測定を想定して検討を行った。dual-beam TOF-SIMS は、一般的に深さ方向分析に用いる SIMS（ダイナミック SIMS と呼ぶ）に比べていくつかのメリットがあり、 SiO_2/SiC 界面の分析に非常に有効である。具体的な実験方法は第 3 章に譲るが、 SiO_2/SiC 構造におけるサブ nm レベルの高い深さ分解能を得るための分析条件の最適化として、1) TOF-SIMS の dual-beam 条件の最適化、2) SiO_2 膜のエッチング条件の最適化、3) SiO_2/SiC 構造の測定における低エネルギースパッタリングイオンの有効性確認の 3 段階で実施した。また、シミュレーションの提供により、実験結果の妥当性の確認や真のプロファイルの推測も実施した。なお、dual-beam TOF-SIMS による検討による成果の一部は、ダイナミック SIMS へも適用することができる。

参考文献

- [1] J. Bardeen and W. H. Brattain, “The Transistor, a Semiconductor Triode” Phys. Rev. 71, 230 (1948)
- [2] G. E. Moore, “Cramming More Components onto Integrated Circuits”, Electronics **38**, 114 (1965)
- [3] 経済産業省 “第5次エネルギー基本計画” (2018)
- [4] D. A. Grant and J. Gowar, Power MOSFETs: Theory and Applications (Wiley, New York, 1989)
- [5] B. J. Baliga, Fundamentals of Power Semiconductor Devices (Springer, Berlin, 2008)
- [6] 世界を動かすパワー半導体 (児玉浩憲 著) , 株式会社オーム社(2008)
- [7] T. Kimoto, “Material science and device physics in SiC technology for high-voltage power devices”, JPN J. Appl. Phys. 54, 040103 (2015)
- [8] G. L. Harris, Properties of Silicon Carbide (Inspec, London, 1995)
- [9] 馬場良平, 町田修, 金子信男, 岩淵昭夫, 矢野浩司, 松本俊, 電源用AlGaIn/GaN FETの開発, 電学論C, Vol.130, No.6 pp.924-928 (2010)
- [10] 金村雅仁, 多木俊裕, 吉川俊英, 今西健司, 原直紀, ノーマリーオフ型高電流密度 GaN-HEMT, 電学論C, Vol.130, No.6 pp.929-933 (2010)
- [11] E. Sonmez, M. Kunze, I. Daumiller, Power Electronisc Europe 4, 25 (2011)
- [12] Y. Uemoto, M. Hikita, H. Ueno, H. Matsuo, H. Ishida, M. Yanagihara, T. Ueda, T. Tanaka, D. Ueda, IEEE Trans. Electron Devises 54, 3393 (2007)
- [13] T. Funaki, M. Hirano, H. Umezawa, S. Shikata, IEICE ELEX, Vol. 9, No.24, 1835-1841 (2012)
- [14] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, “ Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films,” Applied Physics Letters, vol.77, no.25, pp.4166-4168 (2000)
- [15] E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, and K. Aoki, “ Electrical conductivity, and carrier concentration control in β -Ga₂O₃ by Si doping,” Applied Physics Letters, vol.92, pp.202120 (2008)
- [16] Man Hoi Wong, Ken Goto, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, and Masataka Higashiwaki, Current Aperture Vertical β -Ga₂O₃ MOSFETs Fabricated by N⁻ and Si⁻ Ion Implantation Doping, IEEE Electron Device Letters (2018)
- [17] T. Kimoto, Tech. Dig. VLSI Technology Symp., 2010, p. 9.
- [18] 現代半導体デバイスの基礎 (岸野 正剛 著) , 株式会社オーム社 (1995)
- [19] 電子デバイス工学 (宮尾 正信, 佐藤 泰造 著) , 株式会社朝倉書店 (2007)
- [20] プロセスインテグレーション (谷口 研二, 鳥海 明, 財満 鎮明 編著) , 丸善出版株式会社 (2010)
- [21] H. Yano, T. Kimoto, H. Matsunami, Appl. Phys. Lett. 81, 301 (2002)

- [22] M. Noborio, J. Suda, S. Beljakowa, M. Krieger, and T. Kimoto, *Phys., Status Solidi A* 206, 2374 (2009)
- [23] T. P. Chow, H. Naik, and Z. Li, *Phys. Status Solidi A* 206, 2478 (2009)
- [24] J. Senzaki, T. Suzuki, A. Shimozato, K. Fukuda, K. Arai, and H. Okumura, *Mater. Sci. Forum* 645–648, 685 (2010)
- [25] M. Noborio, J. Suda, and T. Kimoto, *IEEE Trans. Electron Devices* 56, 1953 (2009)
- [26] T. Kimoto, Y. Kanzaki, M. Noborio, H. Kawano, and H. Matsunami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1213-1217 (2005)
- [27] T. Akagi, H. Yano, T. Hatayama, T. Fuyuki, *Mater. Sci. Forum* 740-742, 695 (2013)
- [28] D. Okamoto, H. Yano, K. Hirata, T. Hatayama, T. Fuyuki, *IEEE Electr. Device. L.* 31, 710 (2010)
- [29] H. Yano, N. Kanafuji, A. Osawa, T. Hatayama, T. Fuyuki, *IEEE Trans. Electron Devices* 62, 324 (2015)
- [30] T. Masuda, Y. Saito, T. Kumazawa, T. Hatayama, and S. Harada, 0.63 mΩcm² / 1170 V 4H-SiC Super Junction V-groove trench MOSFET, IEDM 2018 (IEEE International Electron Devices Meeting)
- [31] S. Sumi, K. Ohga, K. Shirai, “Thermal fatigue failures of large scale package type power transistor modules”, *Proc. Intl. Symposium for Testing and Failure Analysis*, 309-322 (1989)
- [32] R. Chanchani, P. M. Hall, “Temperature dependence of thermal expansion of ceramics and metals for electronic packages”, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. 13(4), 743-750 (1990)
- [33] K. Suganuma, S. Sakamoto, N. Kagami, D. Wakuta, K. S. Kim, M. Nogi, “Low-temperature low-pressure die attach with hybrid silver particle paste”, *Microelectronics Reliability*, 52, 375-380 (2012)
- [34] S. Sakamoto, S. Nagao, K. Suganuma, “Thermal fatigue of Ag flake sintering die-attachment for Si/SiC power devices”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*
- [35] T. Sugioka, S. Nagao, S. Ogawa, T. Fujibayashi, Y. Sumida, Z. Hao, K. Suganuma, 2016 IEEE 16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY (IEEE-NANO) 184 (2016)
- [36] S. Seki, A. Shimoyama, H. Zhang, S. Kurosaka, T. Sugioka, H. Fujita, K. Yamamura, T. Muramatsu, T. Sugahara, S. Nagao, K. Suganuma, 2017 INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRONICS PACKAGING (ICEP) 101 (2017)
- [37] K. Suganuma, S. Kim, *IEEE Electron Device Letters*, 31, 12, 1467 (2010)
- [38] L. Calcagno, F. Roccaforte, et al. *Mat. Sci Forum* 433-4 36, 721 (2003)
- [39] T. Kimoto, J. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications*, John Wiley & Sons (2014)

- [40] M. Vivona, G. Greco, C. Bongiorno, R. Lo Nigro, S. Scalese, F. Roccaforte, *Appl. Surf. Sci.* 420, 331 (2017)
- [41] S. Tsukimoto, T. Sakai, T. Onishi, K. Ito, M. Murakami, *Journal of Electronic Materials* 34, 10, 1310-1312 (2005)
- [42] K. Ito, T. Ohnishi, H. Takeda, K. Kohama, S. Tsukimoto, M. Konno, Y. Suzuki, M. Murakami, *Journal of Electronic Materials* 37, 11, 1674-1680 (2008)
- [43] Z. Wang, W. Liu, C. Wang, *J. Electron. Mater.* 45, 267 (2016)
- [44] M. Vivona, G. Greco, R. Lo Nigro, C. Bongiorno, and F. Roccaforte, *J. Appl. Phys.* 118, 035705 (2015)
- [45] M. Vivona, G. Greco, F. Giannazzo, R. Lo Nigro, S. Rascuna, M. Saggio, and F. Roccaforte, *Semicond. Sci. Technol.* 29, 075018 (2014)
- [46] T. Hosoi, K. Kozono, Y. Uenishi, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, T. Shimura and H. Watanabe, *Materials Science Forum Vols. 679-680*, 342-345 (2011)
- [47] J. Sameshimaa, O. Ishiyamaa, A. Shimozatob, K. Tamuraa, H. Oshimaa, T. Yamashitaa, T. Tanakaa, N. Sugiyamaa, H. Sakoa, J. Senzakia, b, H. Matsuhataa, b, M. Kitabatakea, *Materials Science Forum Vols. 740-742*, 745-748 (2013)
- [48] J.J. Thomson, "Rays of positive electricity". *Phil. Mag.* 20: 752–767 (1910)
- [49] K. Wittmaack, E. Hammerl, I. Eisele, S. B. Patel. Peak or centroid - which parameter is better suited for quantifying apparent marker locations in low-energy sputter depth profiling with reactive primary ion beams?. *Surface and Interface Analysis*, 9,32, 893-896 (2001) DOI: 10.1002/sia.1117
- [50] A. Takano, Y. Homma, Y. Higashi, H. Takenaka, S. Hayashi, K. Goto, M. Inoue, R. Shimizu, Evaluation of SIMS depth resolution using delta-doped multilayers and mixing-roughness-information depth model. *Applied Surface Science*, 203-204, 294-297 (2003)
- [51] S. Hayashi, A. Takano, H. Takenaka, Y. Honma, SIMS study of depth profiles of delta-doped boron/silicon alternating layers by low-energy ion beams. *Applied Surface Science*, 201-204, 298-301 (2003)
- [52] GR Mount, SP Smith, CJ Hitzman, VKF Chia, CW Magee, Ultra-shallow junction measurements: A review of SIMS approaches for annealed and processed wafers 1998; AIP Conference Proceedings, 449, 757-765 (1998) DOI: 10.1063/1.56862
- [53] A. Murase, T. Mitsuoka, M. Tomita, H. Takenaka, H. Morita, An effect of measurement conditions on the depth resolution for low-energy dual-beam depth profiling using TOF-SIMS, *Surf. Interface Anal.*, 45, 1261-1265 (2013) DOI: 10.1002/sia.5266

第 2 章 SiC-SBD の裏面オーミック電 極のイメージング分析によるアニール の影響の調査

第2章 SiC-SBD の裏面オーミック電極のイメージング分析によるアニールの影響の調査

SiC-SBD は既に実用化されており、一部の領域で Si-IGBT などに代わって用いられ、今後その範囲は益々広がるものと考えられる。SiC デバイスの長所は、高耐圧、低損失に加えて、高温雰囲気下でも使用できる場所にあるものの、高温雰囲気下での動作には安定性に課題が残っていることも事実である。そこで、本研究では高温雰囲気に晒した市販の SiC-SBD の裏面オーミック電極について詳細な物理解析を行った。アニール処理前後の裏面電極について、その表面や各層の界面における構造、不純物、形状の変化を、様々な分析手法により明らかにした。本解析結果が、今後のデバイス特性向上の手助けとなることを目指して行った研究となる。

2.1 緒言

近年の地球温暖化防止や省エネルギー対策の一環として、様々なエネルギー政策や環境保全に見合ったエネルギー開発が進んでいる。これらの中で最も利用規模の大きい電気エネルギーに関しては、発電自体の従来型エネルギーから再生エネルギーへのシフトが進む中、発電した電気の電圧、周波数、直流・交流の形態を変換する過程における省エネルギーのために、パワー半導体の特性向上が強く望まれている[1]。この課題に対して、Si に比べて高い耐圧、低い損失、高い移動度といった優れた特性を生かすことのできる SiC デバイスへの期待は大きく、近年のデバイス性能の向上に伴い、様々な分野での実用化が進みつつある。さらに SiC デバイスの大きなメリットとして、高温雰囲気下での安定した動作が挙げられる。これは SiC 材料自体の高い熱伝導率（Si に比べて約 3 倍）により半導体チップの昇温が抑えられるため、例えば自動車などの高温部への搭載が可能うえ、実装全体の冷却機構の簡略化が可能である（例えば Si デバイスであれば水冷が必要であるのに対して、SiC デバイスなら空冷で済む）。このためモジュールサイズの小型化により、移動体においては重量の抑制による省エネルギー化にもつながる。SiC デバイスで実用化が最も進んでいる SiC-SBD については、その特性を生かしてエアコンの室外機での利用を皮切りに、現在では地下鉄車両のモーターや電気自動車のオンボードチャージャーなどへの適用も進んでいる。しかしながら、今後の SiC-SBD のさらなる普及のためには、高温雰囲気下での品質、安定稼働において課題が残されていることも事実である。これは、SiC チップ自身の高温耐性はクリアできたとしても、チップと周辺実装とのコンタクト電極や、チップを保護するための周辺樹脂の安定使用に問題が生じるためであると言われており、これらの課題を克服するための研究開発が精力的に進められている。電極と SiC 半導体とのコンタク

ト（主にショットキー接合とオーミック接合に分けられる）については、電気特性や構造解析が多数報告されている[2-5]。最近 Roccaforte らは、ショットキー、オーミック両接合について、n 型、p 型両方の SiC と金属とのコンタクト材料、構造、アニール温度、電気特性についての課題や解決方法をレビューしている[6]。

また、近年高温雰囲気下での実装、接合の安定性についても、多数の報告がなされている[7-11]。これらのうち、SiC-SBD のダイアタッチのメタルについては、新たな接合材料など有力な方法が報告されている。またオーミックコンタクトの高温サイクル試験と電気特性の関連の研究も行われており[10,11]、非常に関心の高い分野であるものの、SiC 半導体チップと電極との界面や電極中の高温処理による影響について、詳細な物理的解析を行った事例は少ない。SiC チップとオーミック電極について、高温動作を想定した高温雰囲気下アニールによる影響について詳細な物理的な解析を行うことは、SiC-SBD の高温雰囲気における使用時の電気特性の理解や、耐高温動作のデバイス開発において非常に有意義であると考ええる。

本研究では、高温アニールが SiC-SBD のオーミックコンタクトに及ぼす影響について、実験により物性を調査した。SiC-SBD が実用化していること踏まえて、市販の 1200V 耐圧の SiC-SBD を分析の対象とした。250°C、500 時間の大気中高温雰囲気中に晒した SiC-SBD について、裏面電極の金属/金属界面や金属/SiC 界面について、詳しく調査を行った。また高温処理未実施の試料と比較することにより、電極作製時に発現した性質と、高温処理によって発現した性質を明確に区別することとした。分析手法としては、AFM や SEM などの比較的汎用的な手法に加えて、本研究では、TOF-SIMS を用いた。この手法は、高感度な元素イメージング測定が可能であり、電子顕微鏡に付随する X 線検出器などでは検出できない低い濃度の不純物の分析が可能あり、かつ一般的なダイナミック SIMS に比べてイオンビームの絞りに優れるため、高い空間分解能でのイメージング測定が可能である点が長所である。これらの手法についての詳細は後述する。また、局所的な構造解析については、TEM、STEM、および付随するエネルギー分散型 X 線分光法（EDX）を用いて、その構造解析や元素分析を実施した。これらの手法を組み合わせることで、高温処理アニールが SiC-SBD に与える影響を詳細に調査し、本デバイスの電気特性の理解の手助けとなる物理解析を目指して報告を行うことにする。

2.2 実験方法

2.2.1 試料作製

試料は、市販の 1200V 耐圧の SiC-SBD を用いた。Table 2-1 に SiC-SBD の特性を示す。SiC-SBD チップのサイズは約 3 x 3 mm で、アノード電極が Al、カソード電極が Ni/Ag である。本実験では裏面に相当するカソード電極（オーミック電極）の詳細な物理分析を実施した。カソード電極は、実際には後述するように Ag, Ti, Ni から構成されており、Ni と SiC 基板の界面には、Ni(Si)-C 層も存在する。なお、本 SiC 基板は n 型ドーパントである窒素が高濃度でドーピングされており、Ni と n 型 SiC との接合であると言える。チップの定格ジャンクション温度は 175°C で、最大プロセス温度は 325°C である。本実験では、この SiC-SBD を大気雰囲気中で、250°C、500 時間アニール処理を行った。この温度は SiC-SBD の保存温度や最大ジャンクション温度を超えているが、将来的なデバイスに流す電流の増加による発熱や使用環境温度の常用により、高温環境下での高温保持試験やパワーサイクル試験が一般的になっており、SiC ダイと基板を接合するはんだやパッケージ樹脂においても耐高温性の研究開発が進んでいることを考慮して決定した温度である。本実験では、アニールによる物理的な性質の変化を明確にするために、アニールを実施していない入手状態の試料の分析も実施した。これにより、アニールによる変化と、裏面オーミック電極の作製により生成された状態（アニール前の状態）を明確に区別することができる。また実施した一連の分析において、アニール試料については、同時に処理されたチップを用いて行った。

Talbe 2.1 Characteristic of SiC-SBD.

Part Number	CREE CPW4-1200-S020B
Repetitive Peak Reverse Votage (V_{RRM})	1200 V
Continuous Forward Current $I_{F(AVG)}$	20 A
Operating Junction and Storage Temprerature (T_J, T_{stg})	-55 to +175 °C
Maximum Processing Temperature (T_{Proc})	325 °C
Die Size	3.08 x 3.08 mm ²
Anode	Al
Cathode	Ni/Ag

2.2.2 評価手法

本章で用いた分析手法を以下にまとめた。裏面オーミック電極は複数の金属膜から成る多層膜構造となっており、その表面、各層、および各層界面の分析を目的として、適切な分析手法を用いた。

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy :SEM)

SEM は、試料に電子線を照射した際に生成される二次電子を検出する手法で、数 10nm～数 mm に渡る広い観察範囲をカバーできる汎用性の高い手法である。空間分解能は数 nm～10nm と高く、観察面の組成などを反映した二次電子像のほか、オプションで EDX を併用することで、観察面の元素分析を行うことができる（ただし検出できるのは主成分構成元素のみ）。最近では、不活性雰囲気下にてサンプル作製から分析を一連で行える装置や、クライオ SEM といった液体窒素温度下での分析が可能な装置も開発されている。本研究では、FEI 社製の Dual-beam Focused-Ion-Beam (FIB) -SEM、Starata DB235 を用いて、電極表面と電極断面の観察を行った。断面の観察は、FIB を用いた加工により観察に適した電極断面を作製してから実施した。いずれの SEM 観察も、室温にて加速電圧 2kV の電子線の条件にて実施した。

原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM)

裏面電極表面のモフォロジーの観察には AFM を用いた。AFM の概念図を Fig. 2.1 に示す。AFM は鋭角に削り込まれた探針を試料表面に近付け、探針と試料表面の間の原子間力を感知しながら探針を走査させることで、試料表面の原子レベルでの凹凸をマッピングする手法である[12]。超高真空中で試料表面と探針の間に流れるトンネル電流を計測することで原子像マッピングを取得する走査型トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling microscope: STM) と比べて、AFM は空間分解能では劣るものの、絶縁物の測定も可能であり、加えて大気下または液中でも測定できることから、半導体デバイス材料だけでなく、あらゆる固体表面の凹凸評価に適用されている。例えば半導体デバイス用途の Si ウエハ表面は、原子 1 層レベルでの平坦性が求められるため、AFM による評価が広く普及している。本章では、探針を試料表面に周期的に接触させ、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定するタッピング（ダイナミック）モードで裏面電極表面の凹凸を評価した。タッピングモードは試料に接触させる探針の圧力を極めて低くすることができ、試料表面へのダメージを抑制できる方式である。マッピング測定の走査範囲は 20×20 μm とし、アニール前後の電極表面の凹凸の形状確認を目的として測定を実施した。また、得られた 2 次元像を基にラインプロファイルによる確認も行った。測定は、Bruker AXS 社製の NanoScope V Dimension Icon を用いて、大気中、室温で実施した。

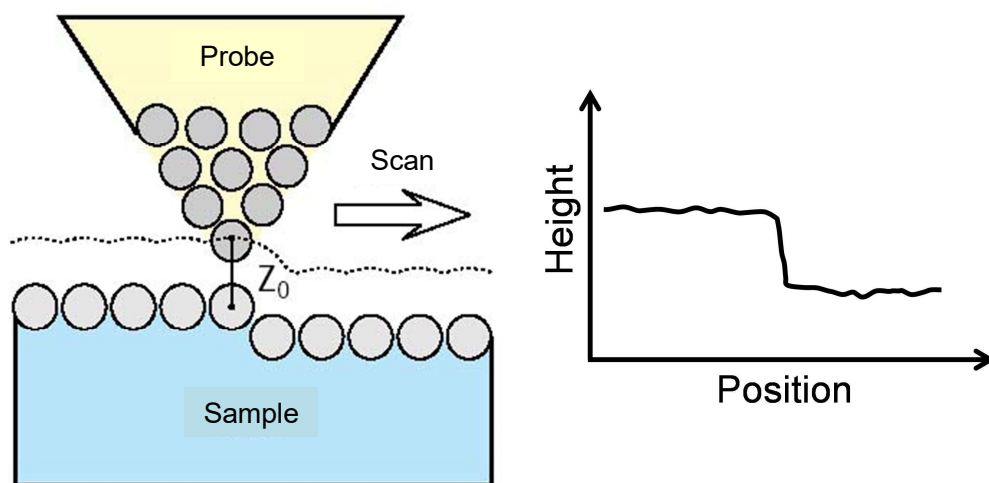


Fig. 2.1 Schematic figure of Atomic force microscope: AFM

飛行時間型 2 次イオン質量分析法 (Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: TOF-SIMS)

裏面オーミック電極の元素分析に TOF-SIMS を用いた。TOF-SIMS は、Fig. 2.2 の概念図に示すように、試料表面に低ドーズ量 (約 10^{12} ions/cm²) の一次イオンを照射する際に放出された二次イオンを飛行時間型の質量検出器で検出し、試料表面に存在する元素または分子種を評価する手法である[13]。近年の市販装置では一次イオンとして Bi^+ を用いる場合が多いが、TOF-SIMS で照射する一次イオンのドーズ量は、試料表面に存在する原子の総数 (約 10^{15} atoms/cm²) より数桁以上小さいため、発生する二次イオンは、部分的に元の分子構造を保ったまま検出器に到達する。イオンの検出感度が高いことに加えて、飛行時間型質量検出器の質量分解能が高い特徴があるため、TOF-SIMS は表面 (検出深さは数 nm 程度) に存在する分子種を高感度、高質量分解能で定性できる特徴を有する。また、空間分解能が比較的高い (数百 nm～数 μm) 手法であるため、表面に存在する異物などの定性にも利用される。以上が一般的な TOF-SIMS の特徴であるが、本研究では上記特徴に加えて、別途深さ方向に掘り進めるためのスパッタリングイオンを併用し、深さ方向分析の元素分析を行った。低ドーズ量の一次イオンビームに対して、スパッタリングイオンビームは一次イオンビームの 3 桁以上のドーズ量であることから、深さ方向に掘り進めることができる。両イオンビームを交互に照射することで結果的に深さ方向の元素情報が得られる。本研究の分析対象である裏面オーミック電極は無機物の多層構造であるため、スパッタリングイオンとしては Cs^+ イオンビームと O_2^+ イオンビームの使用が可能であるが、本実験では負イ

オンの検出感度に優れる Cs^+ イオンビームを用いた。これは、イオン化エネルギーの小さい Cs^+ ビームを用いることで、スパッタリングにより試料の表面近傍に打ち込まれた Cs 原子が電子を容易に放出するため、試料を構成する元素や試料に含まれる不純物がその電子を受け取る確率が高くなるため、結果として負イオンの検出感度が大幅に向上する、という考え方である。なお、 Cs^+ (や O_2^+) イオンビームによるスパッタリングはダイナミック SIMS と同様に、試料構成原子の結合を切断しながら掘り進めるため、本分析結果には分子種の情報は含まれず、あくまで元素の情報のみを得ることとなる。このような深さ方向の不純物元素の分析には、元来一次イオンのドーズ量が高く、連続的に照射される一次イオンによるエッチングと二次イオンの検出を並行して行うダイナミック SIMS を用いる場合が多いが、本研究では高い空間分解能でイメージング測定を行うために、スパッタリングイオンビームを併用した TOF-SIMS を用いることとした（以降 dual-beam TOF-SIMS と呼ぶ）。本研究で用いた装置は、IONTOF GmbH 社製の TOF-SIMS V で、一次イオンとして 25 kV に加速された Bi^+ イオンを、スパッタリングイオンとして 2 kV に加速された Cs^+ イオンを用いた。2 次イオンは負イオン（陰イオン）を検出した。測定の空間分解能は 1 次イオンのビームサイズにより規定されるが、本条件ではおよそ数 100nm 程度である。TOF-SIMS は分析面の二次元イメージングを深さ方向に取得した場合、三次元イメージングデータとして保存されており、分析後にこのデータから二次元、三次元表示のイメージングを構築したり、深さ方向の元素分析プロファイルを得ることができる。

なお、本研究の分析対象外であるが、TOF-SIMS では有機物のスパッタリングにはアルゴンなどの巨大分子イオンを用いたガスクラスターイオンビーム（Gas cluster ion beam:GCIB）を用いることで、低ダメージのスパッタリングが可能であり、GCIB と一次イオンビームの併用により有機構造の深さ方向分析を行うこともできる。

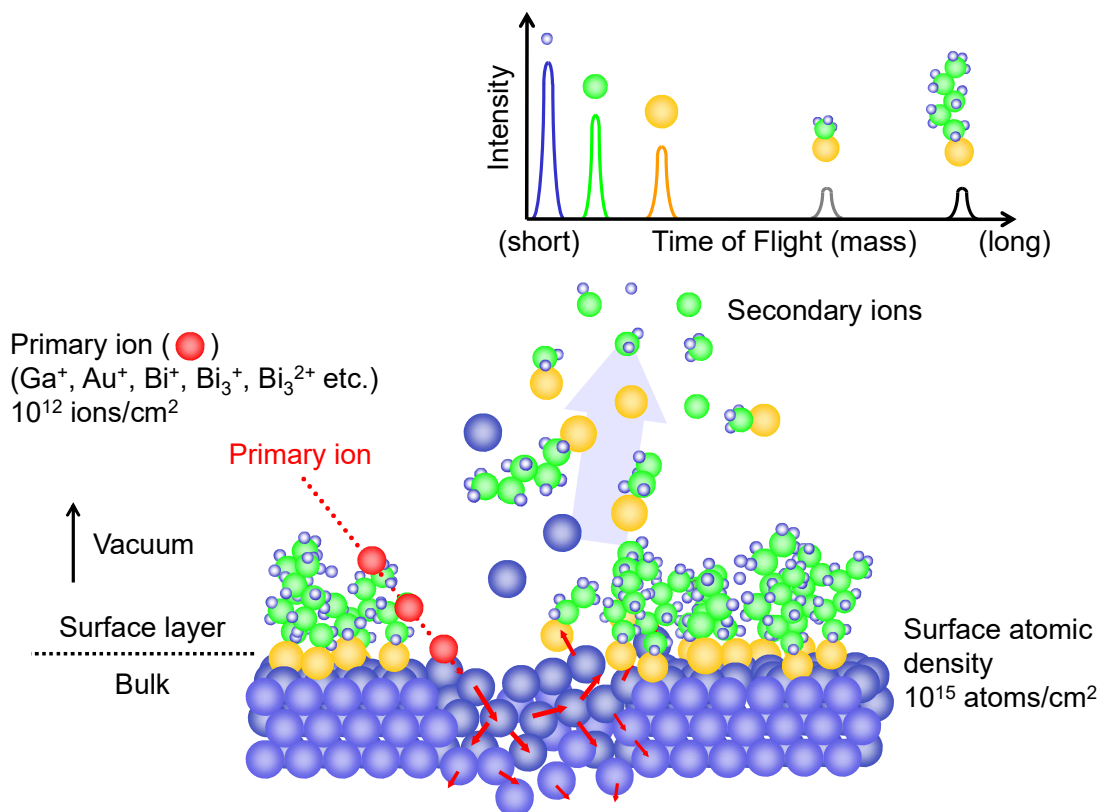


Fig. 2.2 Schematic figure of Time-of-flight secondary ion mass spectrometry:
TOF-SIMS

透過型電子顕微鏡 (Transmission electron spectroscopy: TEM)

TEM は、形態観察手法（顕微鏡）の中で、サブ nm レベルの最も高い分解能を実現し得るものであることから、近年のナノテクノロジー関連の材料の評価には不可欠なものとなっている。原理は Fig. 2.3 に示すように、観察対象の試料を薄膜化し、プローブである電子線と観察対象との相互作用、主に散乱、回折および干渉現象を利用して対象物の観察を行うというものである[14]。透過電子のほかに、弾性散乱電子、非弾性散乱電子、広角散乱電子などを検出することで、拡大像としての情報だけでなく、結晶情報（結晶性、結晶構造等）や組成情報（元素マップ、化学状態）も得ることができる。TEM で材料を観察するためには、対象となる材料を電子線が透過する程度（通常 100nm 程度：ただし加速電圧により異なる）以下まで薄膜化する必要がある。サンプリング技術が TEM 観察を実施する上で非常に重要な位置付けとなっており、材料、目的に応じたサンプリング手法を選択することが重要である。半導体試料の加工によく用いられる方法に FIB が挙げられる。この前処理方法は、半導体などのデバイス中の特定部位（欠陥領域等）の試料加工に適しているが、

試料によっては加工面にダメージが入るため、イオンミリングを併用するなどの追加処理を行う場合がある。

TEM には、以下の 2 種類の観察方法がある。一般的な TEM 法は、対象とするサンプルを電子線が透過するレベルまで薄膜化し（一般的には 100 nm 程度）、その薄膜の投影像としてイメージを取得する方法である。試料に平面波を入射させ、試料によって散乱された電子線をフーリエ変換、フーリエ逆変換することによって像を観察する (Fig. 2.4(a))。一度フーリエ変換することによって、様々な結晶情報を選択した像として取得することが出来る。TEM によって、試料の形態や原子周期などのイメージングや結晶構造による電子回折パターンを取得などが可能である。一方、Fig. 2.4(b)に示す STEM は細く絞った電子線プローブで試料面上を走査し、試料を透過した電子を下部に配置した検出器で受け、像を取得する。STEM によって、局所領域の元素や結合状態を反映したスペクトルの取得が可能である。また本研究においては用いていないが、Fig. 2.4(c)に示すような DPC-STEM という手法も開発されており、試料中の局所的な磁場や電場を検出することで、磁区構造やドーパントによる p-n ジャンクションを検出する方法も開発されている。本実験では、断面 TEM の観察には、Hitachi H-9000UHR を、STEM 観察には JEOL JEM-ARM200F Dual-X を用いた。電子線の加速電圧は、TEM 観察時は 300kV、STEM 観察時は 200kV で、いずれも室温にて測定を行った。

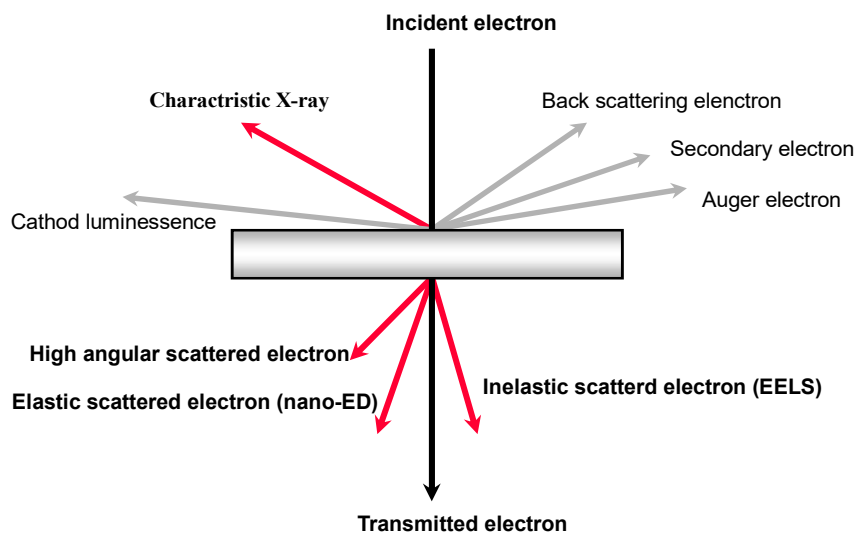


Fig. 2.3 Schematic figure of Transmission electron spectroscopy: TEM and related techniques.

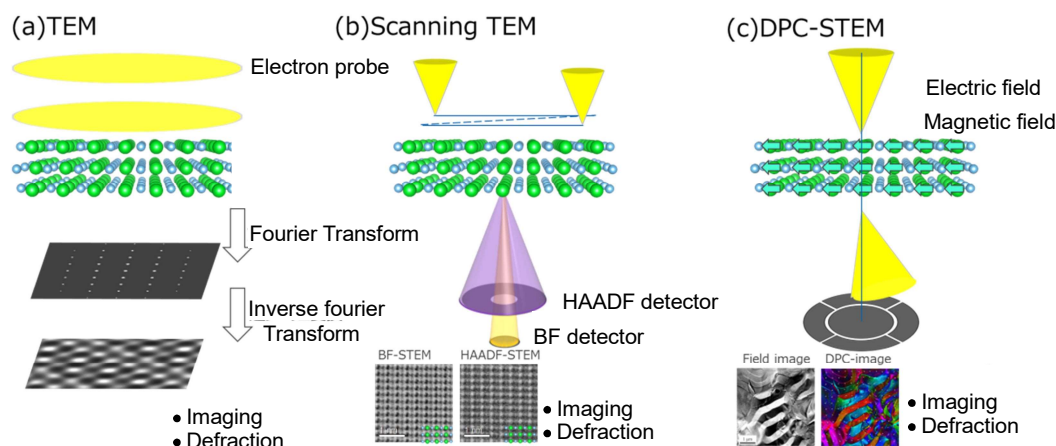


Fig. 2.4 Schematic figures of (a) TEM, (b) STEM, and (c) DPC-STEM.

分析電子顕微鏡 (Analytical Electron Microscopy: AEM)

分析電子顕微鏡の原理を以下に述べる。高速電子を試料に入射すると Fig. 2.3 に示すように、固体中の原子との相互作用により、透過電子の他に、弾性散乱電子、非弾性散乱電子、二次電子、オージェ電子、特性 X 線などが放出される。これらは全て固体の物性や構造に関する有力な情報を含んでいる。このうち特性 X 線を検出する方法に、EDX[14]という手法があり、エネルギー損失を受けて透過する非弾性散乱電子のスペクトルを得る方法である EELS[15,16]と共に、広く用いられる手法である。

EDX に用いられている X 線検出器は、高純度のシリコン単結晶に微量のリチウム (Li) をドーブした半導体検出器 (Solid State Detector : SSD) であり、X 線を電荷に変換して検出する。EDX で利用する信号は、それぞれの元素に特有の特性 X 線であり、特性 X 線のエネルギーは入射電子によって励起される電子の順位 (K, L, M...系列) と、その空孔へ落ち込む電子の順位の組み合わせで決まる。EDX 分析の空間分解能は、発生する X 線の広がりによって決定され、1-2 nm と考えられている。

2.3 結果と考察

本節では、SiC-SBD の裏面オーミック電極について行った実験結果とその考察について述べる。オーミック電極は、SiC 基板上に複数の金属膜の多層膜により形成されている。そこで、2.3.1 では電極表面 (Ag 層表面) および表面近傍 (Ag/Ni 界面付近) に注目した分析結果について述べる。ここでは、主に SEM、AFM、dual-beam TOF-SIMS を用いて評価を実施した。続いて、2.3.2 では、電極深部 (SiC 基板側) に形成された Ni/Ti/Ni(Si)-C/SiC 付近

についての結果を述べる。ここでは dual-beam TOF-SIMS、TEM、STEM などを用いて評価を行った。

2.3.1 アニールによる電極表面 Ag および Ag/Ni 界面の反応

本節では、電極表面（Ag 層表面）および表面近傍（Ag/Ni 界面付近）に注目した分析結果について述べる。アニール前とアニール後の SiC-SBD の表面の光学顕微鏡像を Fig. 2.5(a), Fig. 2.5 (b) に示す。アニール前の試料表面は濃淡がほとんどなく均一であるのに対して、アニール後の試料では、1 μ m 弱から数 μ m のサイズの黒っぽいコントラスト部位が確認できた。Fig. 2.5(c), Fig. 2.5 (d)は、両試料の裏面電極表面の平面 SEM 像を示す。光学顕微鏡像と同様に、アニール後の試料においては様々な不定形の突起状形状が観察されており、これらは凹凸を伴っている形状と思われた。そこで、アニール後の試料表面を、AFM 観察した結果を Fig. 2.6 に示す。AFM 観察から、試料表面には 100 nm \sim 1 μ m の凸状の形態が観察され、これは光学顕微鏡像の黒っぽい形状や SEM 像で確認された突起構造と一致すると考えられる。このように、250 $^{\circ}$ C のアニールによって、電極表面の形状が大きく変化していることが確認できた。

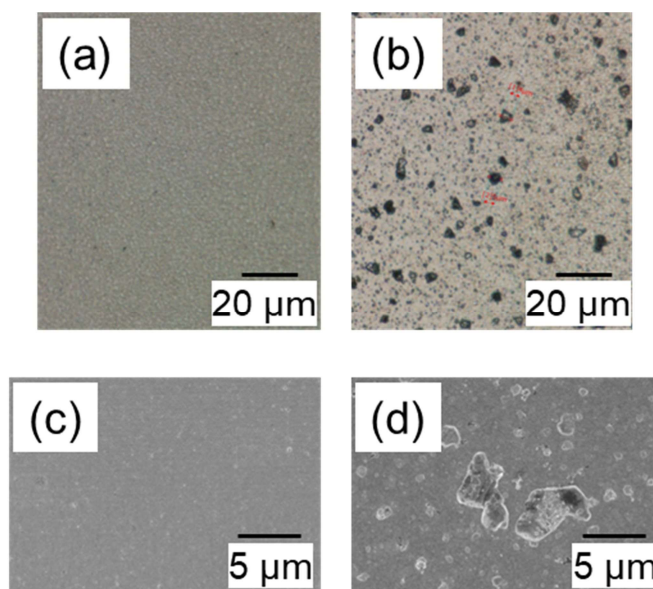


Fig. 2.5 Optical images of (a) non-annealed and (b) annealed samples and Plain SEM of (c) non-annealed and (d) annealed samples.

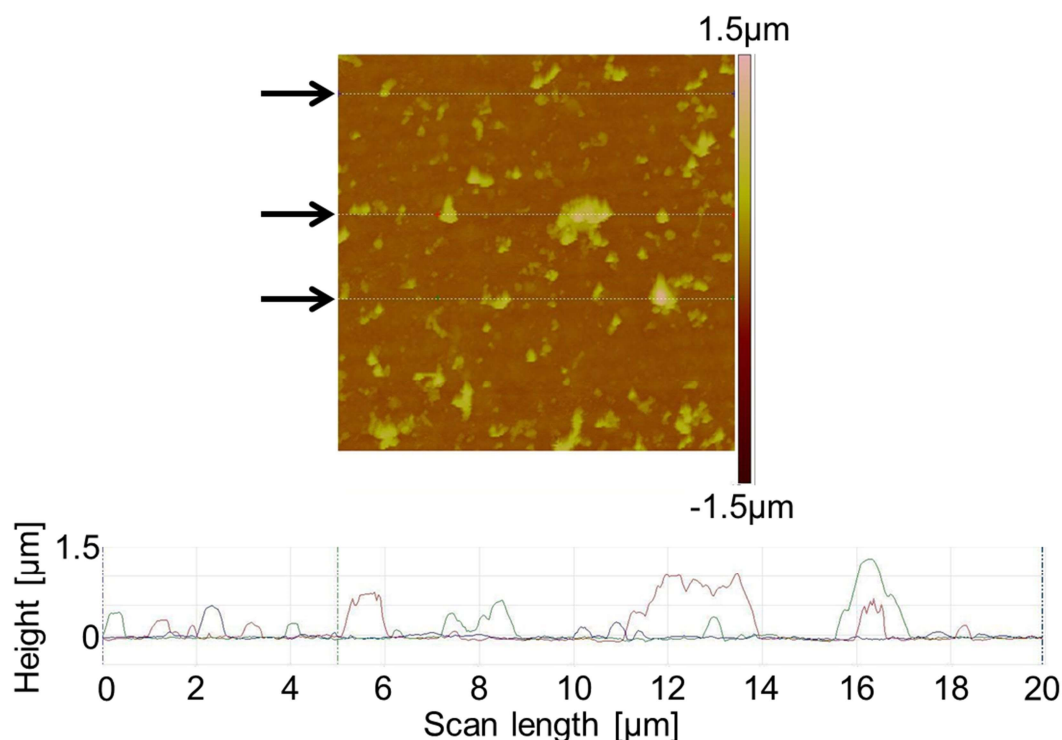


Fig. 2.6 AFM image at the surface of annealed sample of 20 μm square, and line-profiles obtained along with arrowhead shown the image.

裏面電極 Ag 層表面のモフォロジーに加えて、この Ag 電極の表面からやや深部に掛けての組成、構造、不純物を調べた。アニール前後の試料について、dual-beam TOF-SIMS で深さ方向分析を行った結果を、それぞれ Fig. 2.7(a), Fig. 2.7(b)に示す。これらの結果は、裏面電極が表面側から Ag/Ni から成ることを示す。Ag 層の膜厚は、アニール前試料では約 500nm であった。これは、別途 Ag/Ni 界面まで dual-beam TOF-SIMS でスパッタした後、表面粗さ計にてそのクレーター深さを実測した結果から求めた。TOF-SIMS の結果から、最表面が Ag 層であることを確認しが、先に述べた、光学顕微鏡像や SEM 像、AFM 像で観察された表面の凸状の形状は、アニールによって電極表面に形成されており、過去に報告されている Ag 層表面のヒロックであると推測される[17-19]。ヒロックは、250°Cのアニール中にストレスマイグレーションにより形成されたと考えられる。Oh らは、Ag の粒界の三重点において選択的にヒロックが発生すると報告している[17]。本研究で分析した試料の Ag 層表面の SEM 像においてはこの粒界は観察されておらず、本研究試料 Ag 層表面のヒロックが比較的高いことが原因の一つと考えられるが、Ag 電極の作製プロセスの違いによるものと推測される。いずれにしても、250°Cのアニールによって、オーミック電極 Ag 層表面の形状が大きく変化したことが確認された。

Fig. 2.7 の結果から得られる知見として、Ag 層や Ag/Ni 界面において、酸素や水素の二次イオン強度が、アニール前の試料に比べてアニール後の試料では 1-2 桁高いという点である。この結果は、250°C のアニールによって、酸素や水素が表面から Ag 層中や Ag/Ni 界面に拡散し、その結果アニール前に比べて著しく増加したことを示す。一方で、アニール前の試料においても、酸素、水素やフッ素などの不純物が検出された。これは、TOF-SIMS の検出感度が表面分析の中では格段に優れるため、主成分構成元素だけでなく低濃度の不純物も検出していると考えられる。大気中に晒すことによる表面の汚染 (Ag 層表面で検出) や、裏面電極を作製する際に取り込まれた不純物 (Ag/Ni 界面などで検出) などの低い濃度レベルの元素が検出されたものと推測される。アニールの有無にかかわらず、裏面オーミック電極の形成過程で、これらの不純物が界面に取り込まれることが確認された。

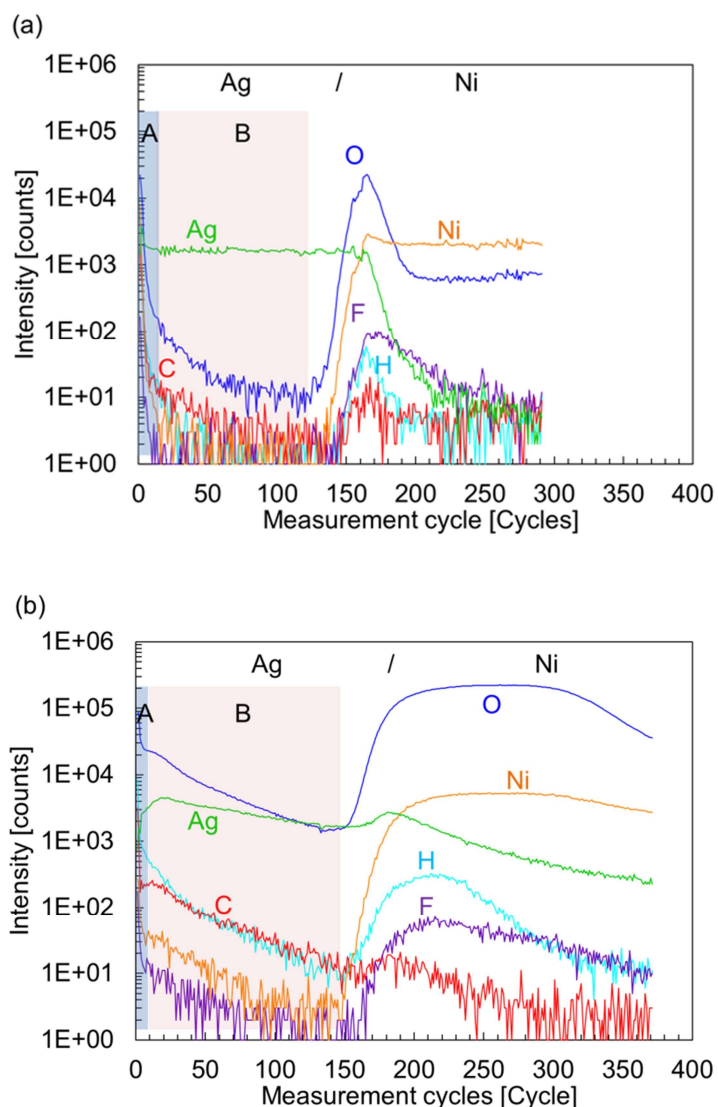


Fig. 2.7 Depth profiles of Ag/Ni layer of (a) non-annealed and (b) annealed sample by TOF-SIMS.

アニール前、アニール後の試料について、水素および酸素の 2 次元イメージングをそれぞれ Fig. 2.8(a), Fig. 2.8(b)に示す。このイメージは、Fig. 2.7 のデプスプロファイル内の、Ag 電極中の比較的浅い深さ (Fig. 2.7 のハッチング位置“A”) におけるイメージングである。同様に、両試料の水素、酸素について、Fig. 2.8 (c), Fig. 2.8 (d)に、Ag 層の中央付近 (Fig. 2.7 のハッチング位置”B”) に示す深さ) の二次元イメージングの結果を示す。これらの 2 次元イメージは、異なる二つの特定深さにおける $50 \times 50 \mu\text{m}$ の面内 (x-y 面) の不純物の分布を示していると言える。Fig. 2.8(a)から、アニール前の試料では、一部の表面汚染はあるものの、酸素と水素の二次元分布は x-y 平面内で均一であった。同様に、Fig. 2.8(c)の Ag 層中央部の分布も均一である。一方で、Fig. 2.8(b), Fig. 2.8(d)に示すアニール後の試料の Ag 層表面および Ag 膜中央付近では、酸素や水素が不均一に分布していた。これらの酸素や水素の強度が高い箇所は、Ag 層表面の SEM 観察で確認されたヒロックを反映していると考えられる。Fig. 2.8(b)より、表面付近では、ヒロックの箇所でわずかに強度が低いものの、全体的に非常に高い強度の酸素が検出されていることが確認できた。また、Fig. 2.8(d)に示すように、Ag 層中ではヒロックに対応するであろう箇所で、酸素や水素の強度が強くなっており、特に酸素は数 100 カウントに及ぶ高い強度を示しており、酸素が高い濃度で分布している結果であった。Fig. 2.7 (b)に示す酸素や水素のデプスプロファイルでは、これらのヒロック部分における酸素や水素の寄与が大きいと考えられる。

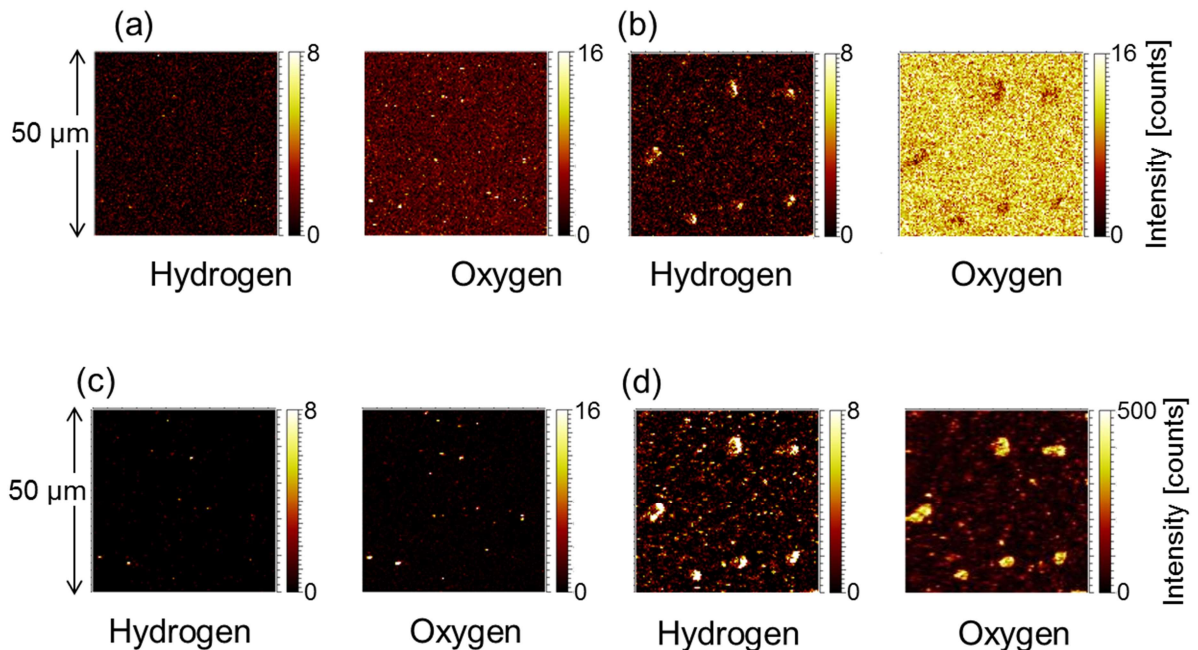


Fig. 2.8 2D image of hydrogen and oxygen at the surface (integrated at the depth range of “A” in Figure 2.7) of (a) non-annealed and (b) annealed samples, and those in Ag layers (integrated at the depth range of “B” in Figure 2.7) of (c) non-annealed and (d) annealed samples.

アニール前、アニール後の両試料の三次元イメージングを、それぞれ Fig. 2.9(a), Fig. 2.9(b) に示す。x-y 面は TOF-SIMS の分析面 (x,y 方向は互いに直行する方向) に対応しており、Fig. 2.8 の二次元イメージと同等である。また、z 軸は深さに相当し、Fig. 2.7 に示すデプスプロファイルの横軸と同等である。言い換えると、Fig. 2.7 のデプスプロファイルは、三次元イメージの全 x-y 面の深さ方向分布であるとみなされる。アニール前の試料 (Fig. 2.9(a)) では、酸素は Ag 層表面や Ag/Ni 界面で x-y 面内において均一な分布を示しており、また深さ方向には、Ag 層表面や Ag/Ni 界面に相当する深さで狭い分布をしていることがわかる。表面で検出されている酸素は試料表面の付着成分で、界面で検出されている酸素は裏面電極製造プロセスにおいて混入したものと推測される。アニール後の試料 (Fig. 2.9(b)) では、Ag/Ni 界面付近の酸素の分布がかなり厚くなっていることがわかる。また、前述の二次元イメージングと同様に表面近傍では酸素が不均一に検出されていることも確認できる。ここで、アニール後の試料は表面に凹凸が存在しているが、Fig. 2.9(b) に示す三次元イメージにおいてその凹凸は補正されていない。三次元イメージではヒロックの有無にかかわらず分析した表面を z 軸方向の基準 ($z=0$) に取って表示されているため、ヒロック部分 (凸部) と、ヒロックが存在していない部分では、三次元イメージの深さにずれが生じていることに注意が必要である。

アニール後の試料については、酸素が Ag 層表面と Ag/Ni 界面近傍で検出された。これは 250°C のアニールによって Ag 電極表面で Ag と O の反応が起こり、また酸素が表面から深部に拡散した結果であると推測される [20]。酸素は、Ag グ레인界面から深部に拡散し、Ag/Ni 界面付近に蓄積されたものと考えられる。ここで、Fig. 2.7(b) のデプスプロファイルを詳細に確認すると、アニール後の試料の酸素は、図の横軸 200-300 cycles 付近で高い強度で検出されているが、この深さは、Ag/Ni 界面 (200 cycles 程度と推測される) よりも深い領域に相当すると言える。Fig. 2.9(c) に、酸素、ニッケル、およびその重ね合わせの三次元イメージを示すが、酸素の高い強度で検出されている深さは、Ni の分布の一部とよく重なる結果であり、Ag/Ni 界面よりも深部においてニッケル酸化層が形成されている可能性が高いことが判明した。おそらく、Ag 中に比べて Ni 中の酸素の拡散速度が小さいため、表面から拡散してきた酸素が、Ag/Ni 界面から Ni 層で蓄積され、厚いニッケル酸化層を形成したものである。また、Fig. 2.7(a), Fig. 2.7(b) をより詳細に見ていくと、フッ素や炭素の強度は、アニール前後でほとんど変化していないのに対して、酸素と水素の強度がアニール後の試料で増加していることがわかる。酸素については上述の通りであるが、水素も酸素と同様の傾向が認められることから、水素も酸素と同様に Ag 層表面から Ag 粒界を通して拡散した可能性が高いと考えられる。これらの Ag/Ni 界面付近での水素や酸素の増加 (特に Ni 酸化物の厚い層) は、今度の実験が必要ではあるが、オーミックコンタクトの電気特性や剪断強度に影響を及ぼす可能性がある。分析という観点では、dual-beam TOF-SIMS は高

い検出感度で二次元、三次元イメージング測定が可能であり、他の分析では得られない新たな知見を得ることが可能で、電極作製やアニールなどのプロセスとの相関を調べることが可能であった。

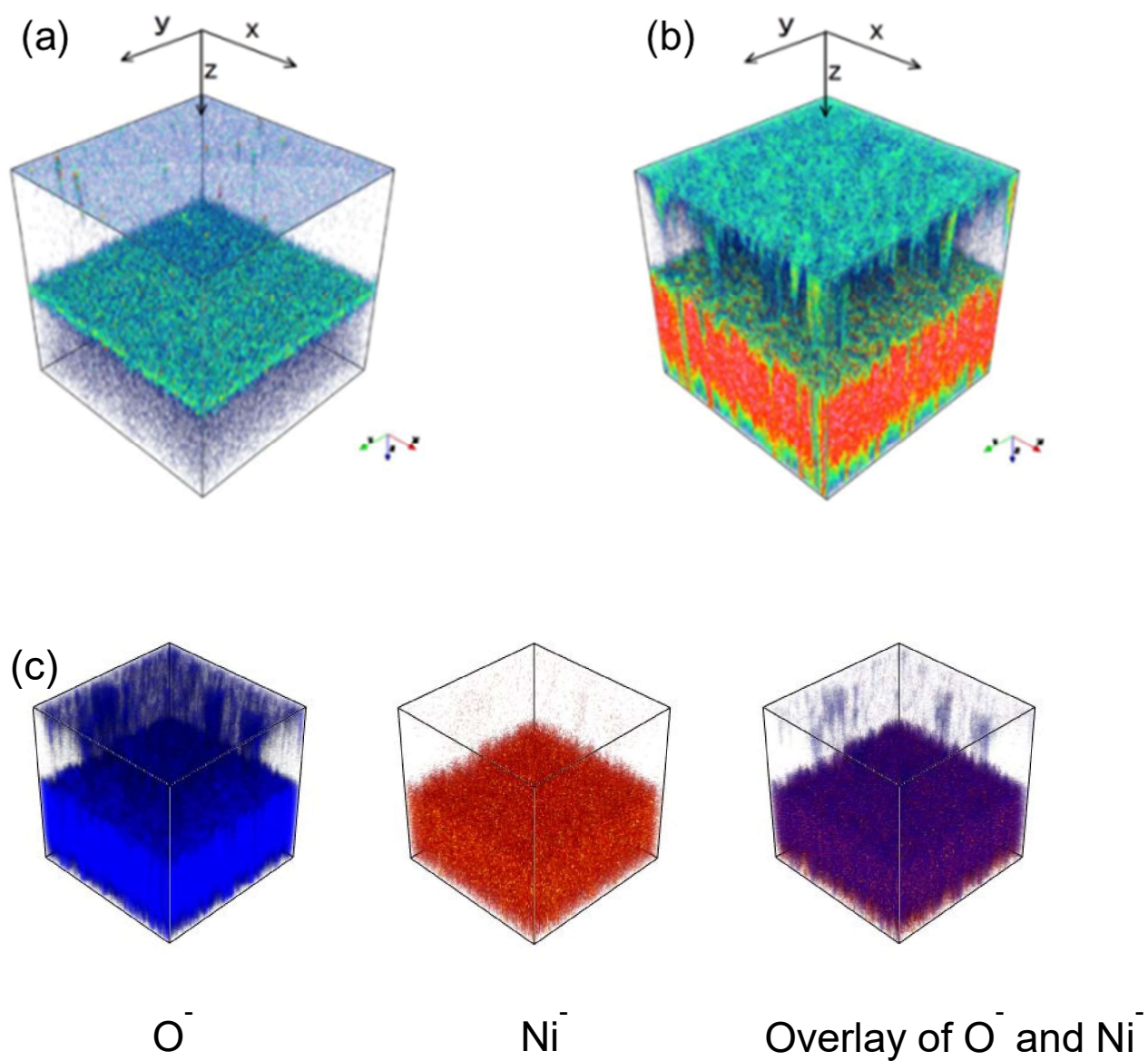


Fig. 2.9 3D images of oxygen of (a) non-annealed sample, (b) annealed sample and (c) those of oxygen, nickel and overlay of oxygen and nickel of annealed sample by TOF-SIMS.

2.3.2 アニールによる Ni,Ti 電極/SiC 基板の反応

Fig. 2.10 に、アニール前後の試料について、表面から SiC エピ膜までの dual-beam TOF-SIMS によるデプスプロファイルを示す。これらのデプスプロファイルは、各層を構成する元素および各層やそれらの層の界面に存在する不純物元素を含む。不純物の深さ分布を感度よく検出できるのが SIMS（ここでは dual-beam TOF-SIMS）の特徴である。Fig. 2.10 の横軸は測定サイクルで表示されているが、デプスプロファイル測定において、各層のスputタ速度が異なるため、その横軸は距離としては誤差を含んでいる。Ag 層は相対的に膜厚が薄く、逆に Ni 層、Ni(Si)-C 層や SiC 層の膜厚は相対的に厚く表示されている。これは一般的に Ag 層が Ni 層、Ni(Si)-C 層、SiC 層に比べてスputタ速度が大きい、つまり単位時間当たり（単位サイクルあたり）に掘れる深さが深いからである。従って、各層の膜厚については、断面 SEM、断面 TEM の値を参照すべきである。

両試料とも、概要としては、Ag / Ni / Ti / Ni(Si)-C / SiC の構成になっていることが分かる。Fig. 2.10(a)に示す通り、SiC 中では N が検出されており、n 型基板であることが確認できる。アニール後の試料 (Fig. 2.10(b)) は、アニール前の試料 (Fig. 2.10(a)) に比べて、全体的に各元素の分布がブロードである。250°C のアニールによって Ag の Ni 層中への拡散や Ni の Ti 層以下への拡散が示唆されるが、本デプスプロファイルは凸状のヒロック箇所を含んだ分析結果であり、ヒロック部とそれ以外の箇所の深さのずれによる寄与が含まれている可能性がある。また両試料とも、Ti 層と SiC 基板との間に、Ni、Si、C が比較的高い強度で検出されていることが分かる。これは、アニールの有無にかかわらず確認できることから、裏面電極の作製プロセスにおいて生成されたものであると推測される。（後程議論する通り、Ni(Si)-C アロイが形成されたものと推測される）。不純物元素については、本測定は負イオンを検出しているため、主成分構成元素以外の元素では、酸素、水素、フッ素などが高い感度で検出されている（本研究では、正イオンを検出する条件の測定は実施していないため、金属不純物についての詳細は述べない）。アニール前の試料において Ni/Ti 界面 (320 cycles 付近) で水素が検出されているが、アニール後の試料においては水素が界面付近 (420 cycle 付近) で消失している。同界面の酸素やフッ素については、アニール前、アニール後で変化が小さいが、水素はアニール処理により拡散し、抜けてしまった結果であると推定される。

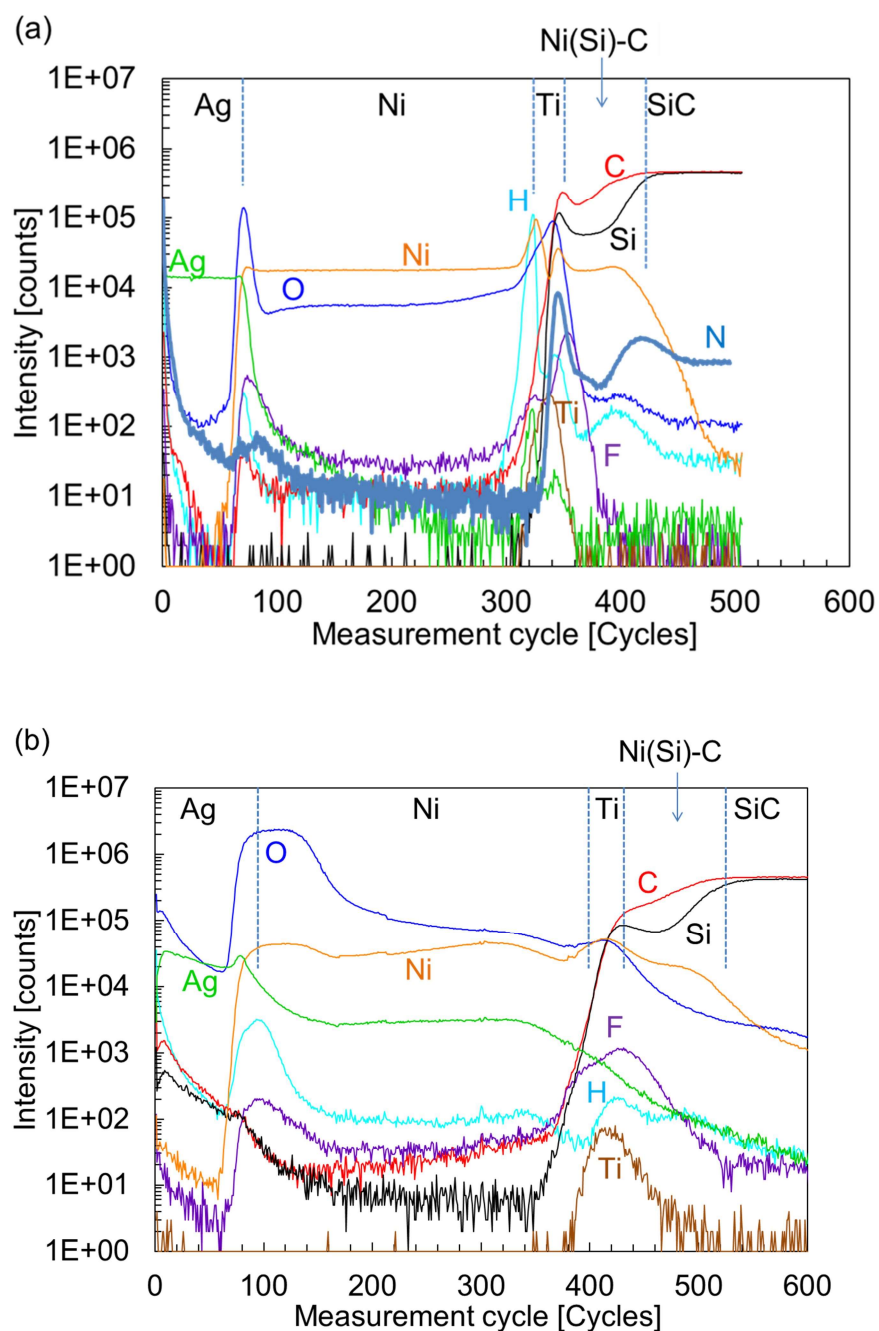


Fig. 2.10 Depth profiles of (a) non-annealed and (b) annealed samples by TOF-SIMS.

Fig. 2.11 に、アニール前後の試料の電極全体を含む断面 SEM 観察結果を示す。本 SEM 像は in-lens タイプの検出器を用いているため、表面や凹凸のコントラストがより強調されている。最上層の明るいコントラストの層が Ag 層に相当し、以下 Ni, Ti, Ni(Si)-C, SiC 基板と続いている。これらの断面 SEM 像の層構成は、膜厚の違いを除き Fig. 2.10 の dual-beam

TOF-SIMS のデプスプロファイルとよく一致した結果であった。SEM 観察像では、Ag や Ni 層の粒径は、アニール前の試料に比べてアニール後の試料の方が大きくなっていた。これは熱の影響による粒成長によるものと考えられる。アニール後の試料について TOF-SIMS の三次元イメージで認められた Ni 酸化物層については、断面 SEM 観察像 (Fig. 2.11(b)) において、Ni 層の上層付近で Ni/Ag 界面と平行に、うっすらとコントラストが認められた (Fig. 2.11(b)内に矢印で示す)。

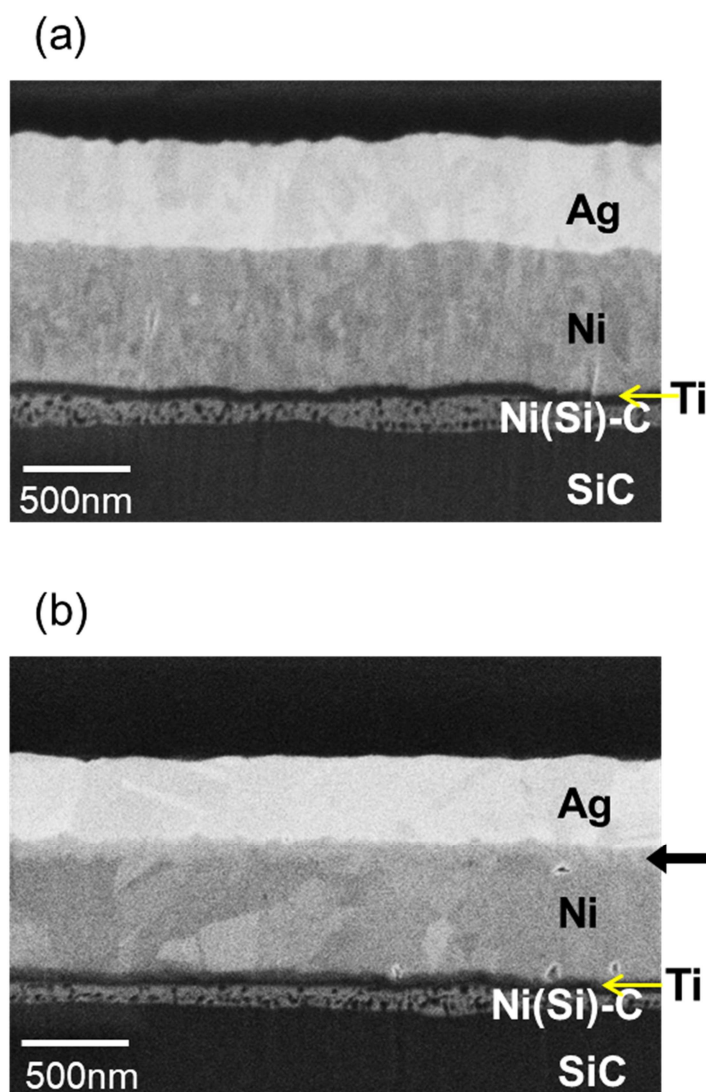


Fig. 2.11 Cross-sectional SEM images of (a) non-annealed and (b) annealed samples.

Fig. 2.12 に、アニール前の試料の断面 TEM 観察像を示す。これは、Ti / Ni(Si)-C / SiC 基板付近に注目して観察した結果である。この観察結果では、Ni(Si)-C 層中に、アモルファス状の塊が複数観察されている (図中に矢印で示す)。後に示す追加の TEM 観察像も考慮すると、これらはグラッシーカーボンであることが確認できた。これらのグラッシーカーボ

ンの塊は、Fig. 2.11 の断面 SEM 像においては、黒いコントラストで観察されていることが分かる。断面 TEM は透過電子像であるが、断面 SEM 観察は、反射電子や二次電子を検出しているため、各層やグラッシーカーボンの見え方は異なっていることが分かる。

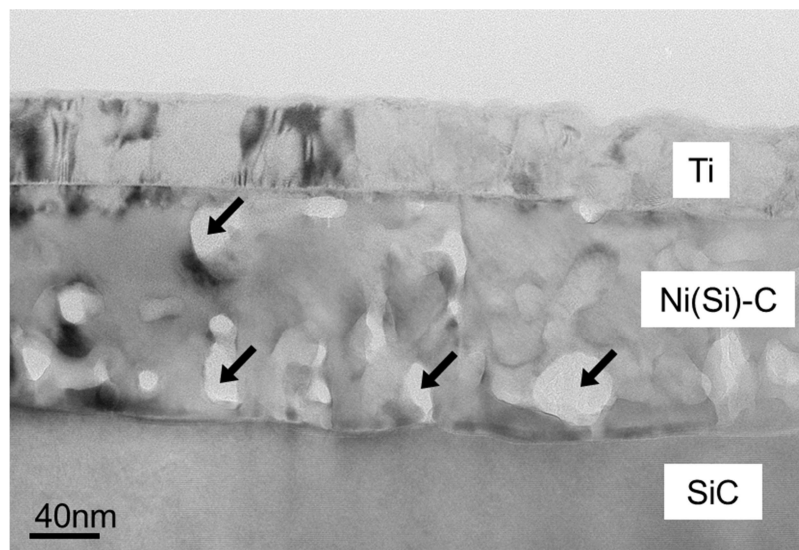


Fig. 2.12 Cross-sectional TEM image through Ti/Ni(Si)-C/SiC layers of non-annealed sample. Glassy carbon islands are indicated by arrows.

Fig. 2.13(a), (b)にそれぞれ、アニール前後の Ni / Ti / Ni(Si)-C 層に注目した断面 TEM 観察結果を示す。両試料間でもっとも顕著な差異は、アニール後の試料では、Ni 層と Ti 層との間に、40-50 nm 程度の厚みのアモルファス層と推測される層が検出されていることである。(アニール前の試料ではこのような層は確認できない)。この層の高倍の TEM 観察像を Fig. 2.14 に示す。このアモルファスと推測される層は、250°C のアニールによって形成されたものと推測される。同層の組成を調べるために、走査型 TEM (STEM)-EDX 分析を実施した。Ti, Ni, Si, C の EDX マッピングの結果を Fig. 2.15 に示す。この結果より、アニール前の試料は、Ti / Ni(Si)-C / SiC の層構成を示した(アニール前の試料では、EDX 分析前に、その上層の Ni 層を除去してから測定を行ったため、Ni 層は検出されず、Ti 層の上には試料作成時に用いた樹脂の炭素が検出されている)。一方アニール後の試料では、Ni / Ti-Ni / Ti / Ni(Si)-C / SiC の層構成を示した。両試料の顕著な違いは、アニール後の試料では、Ni 層と Ti 層の間に、Ni と Ti からなる層が存在することである。層構成や膜厚から、この層が Fig. 2.13(b)のアモルファスと推測される層に対応すると推測される。同層では、EDX の結果から Ni と Ti が均一に分布していることが確認できた。この結果を、過去の報告と比較検証した結果を次に述べる。M. A. Hollanders らは、多結晶 Ni/Ti 周期構造の 250 °C のアニールによって、その界面がアモルファス化することを報告している[21]。また A.J. Cavaleiro らは、Ni/Ti 多層構造を 287 °C でアニールすると X 線回折における結晶性が減少することを報告している[22]。Gupta らは、300 °C のアニールによって Ti/Ni 多層膜間で、比較的動しやすい Ni が動

きずらい Ti 層側へ拡散するというメカニズムを報告している[23]。我々の実験結果は、これらの過去の報告と類似した現象であるとする、Ti-Ni アモルファス層であると推測されるが、アニール温度が若干異なることや、Ti/Ni の成膜条件が異なっている可能性もあることから、拡散の詳細なメカニズムについてはさらに検討が必要である。Fig. 2.14 の EDX マッピングでは、アニール後の試料の方がアニール前の試料よりわずかに界面近傍のコントラスト分布が鈍い結果であった。これはアニールによりわずかに各元素が拡散していることを示唆している。これらの結果から、アニールによる最も顕著な変化である Ti-Ni アモルファス層の形成が、オーミックコンタクトの電気的な特性に影響を与える可能性も考えられる。

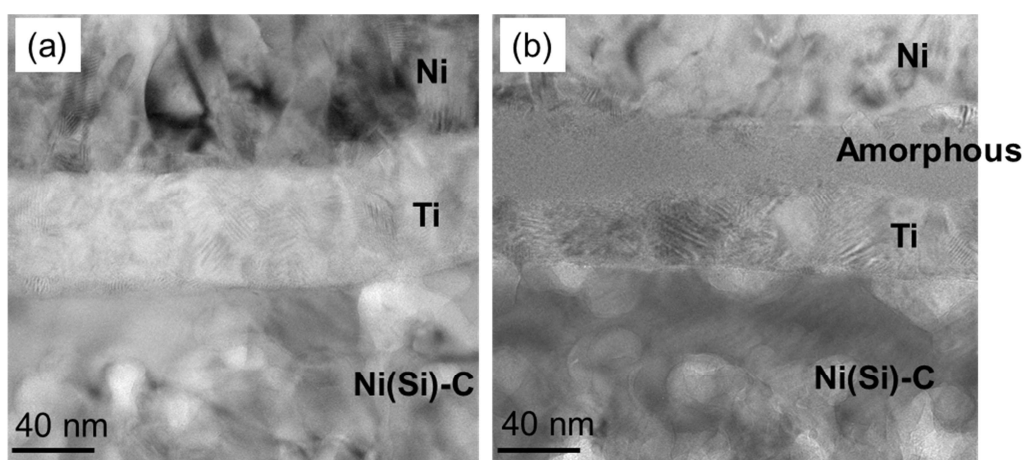


Fig. 2.13 Cross-sectional TEM image through Ni/Ti/Ni(Si)-C layers of (a) non-annealed and (b) annealed sample.

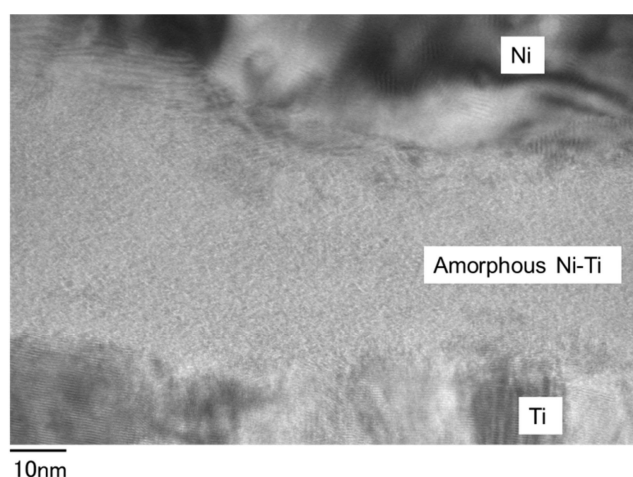


Fig. 2.14 Cross-sectional TEM image of Ni/amourphous Ni-Ti/ Ti layers of the annealed sample.

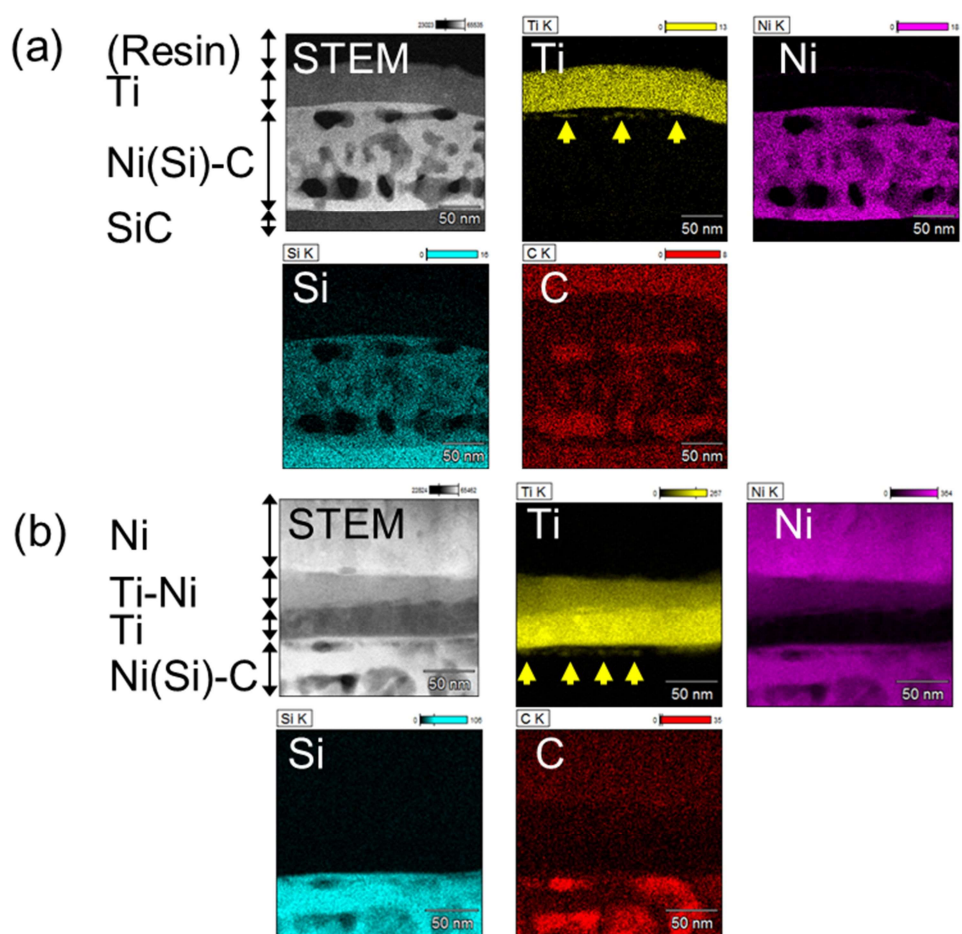


Fig. 2.15 STEM-EDX images of Ti, Ni, Si and C of (a) non-annealed sample and (b) annealed samples.

Fig. 2.15 における Ni, Si, C から構成される層は、Ni(Si)-C 層であると考えられる。この層中で、アニール前後の両試料においてグラッシーカーボンが観察され、オーミック電極作製時に Ni が SiC へ拡散して形成されたと推測される。Fig. 2.15 の EDX マッピングの結果から、Ni(Si)-C 層のグラッシーカーボンの塊は、同層中央部より Ti 層側および SiC 基板側において比較的大きなサイズで存在している。さらに、Ti 層側と SiC 基板側を比べると、SiC 層側の方がグラッシーカーボンの存在頻度やサイズが大きいことが分かった。Fig. 2.10 の dual-beam TOF-SIMS によるデプスプロファイルにおいても、Ni(Si)-C 層中の C 強度が、Ti 層側より SiC 側で高くなっており、EDX の結果と矛盾しない結果であった（デプスプロファイルの場合、深さ分解能の優れるアニール前の試料の方がこの傾向を容易に確認できる）。Ni/SiC によるオーミックコンタクト電極の形成において、Ni と SiC の反応の結果カーボンが析出すること、この過剰なカーボンがオーミックコンタクトの安定性の問題となっていることが既に報告されている。一方で、過剰なカーボンを抑制するための方策も報告され

ており、その一つとしては、過剰なカーボンと金属との反応化合物による方法が提案されている[4,24]。NiSi については、NiSi, NiSi₂, Ni₂Si などの可能性が考えられるが、オーミックコンタクトとして Ni₂Si が最も安定であるという報告がある[4]。本実験では、Ni と Si についての構造についての知見は得られていない。なお、アニール前後でのグラッシーカーボンを STEM-EDX 像で比較すると、アニール後の試料の方が、Ni(Si)層中の C よりグラッシーカーボンに対応する C 強度が強いことから、より C が凝集している可能性もある。以上の結果より、Ni(Si)-C 層中のグラッシーカーボンは、アニール前後の両試料で確認されており、電極作製時に形成されたものと推測される。その後の 250 °C のアニールによって、Ni(Si)-C 層中のグラッシーカーボンに大きな変化は認められないものの、若干ではあるがグラッシーカーボンの凝集などが起きている可能性がある。

STEM-EDX で得られたもう一つの知見は、Ni(Si)-C 層中の Ti 層側において局在した Ti が存在していたことである（これらを Fig. 2.15 中に黄色の矢印で示した）。この Ti はグラッシーカーボンに隣接してアニール前後の両試料で認められており、上述のグラッシーカーボンと同様に電極の形成過程で生じたものと考えられる。これらの Ti はアニール前の試料に比べてアニール後の方がわずかに EDX マッピングでにじみがあることから、アニールの影響を多少受けていると推測される。この Ti の構造を調べるために、さらに高い分解能の TEM 観察を、アニール前の試料において実施した結果を Fig. 2.16 に示す。Fig. 2.15 の TEM 観察像において、グラッシーカーボンに隣接する Ti 領域にて First Fourier Transform (FFT) 解析を実施した。この結果を Fig. 2.16 内に示す。本 TEM 観察が[110]方から行われているという仮定の下に FFT 解析を行ったが、その結果 Ti は cubic 構造であることを確認した。これは、各面間隔が TiC の面間隔と同等であることから TiC 構造と同一であると推測され、Ti/SiC 界面に TiC 構造が形成されるという過去の報告と一致していると考えられる[25-27]。本実験における局在 Ti は、裏面電極の作製過程において、Ti 層から Ni 層へ拡散した Ti が、Ni(Si)中のグラッシーカーボンに隣接する箇所においては、よりエネルギー的に安定な cubic 構造を形成したものと推測される。Fig. 2.17 にはアニール前の試料について、Ni(Si)-C/SiC 界面近傍断面の高分解能 TEM 観察像を示す。上述のグラッシーカーボンについて、Fig. 2.17 の観察像においても典型的なアモルファス構造が観察された。

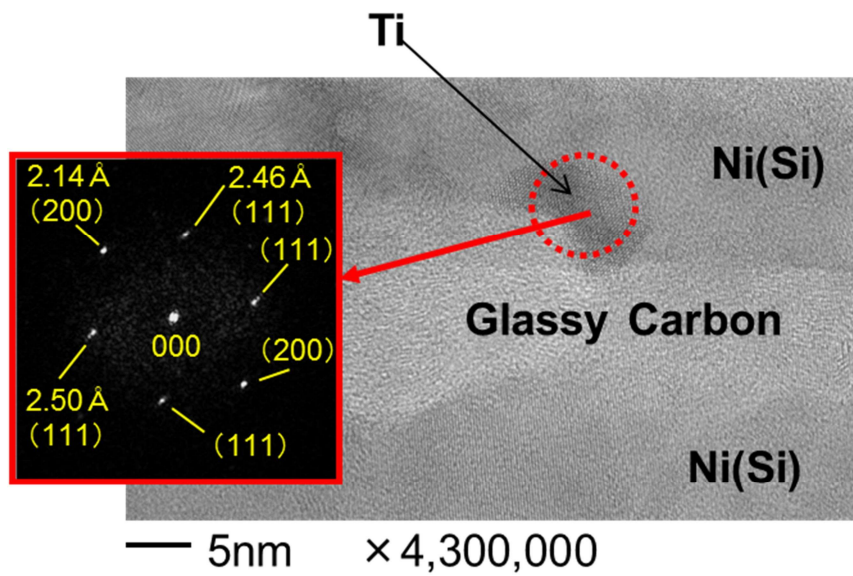


Fig. 2.16 A TEM image of the Ti-rich area at glassy-carbon/Ni(Si) interface in the Ni(Si)-C layer of of a non-annealed sample, and a FTT image obtained in the Ti-rich area.

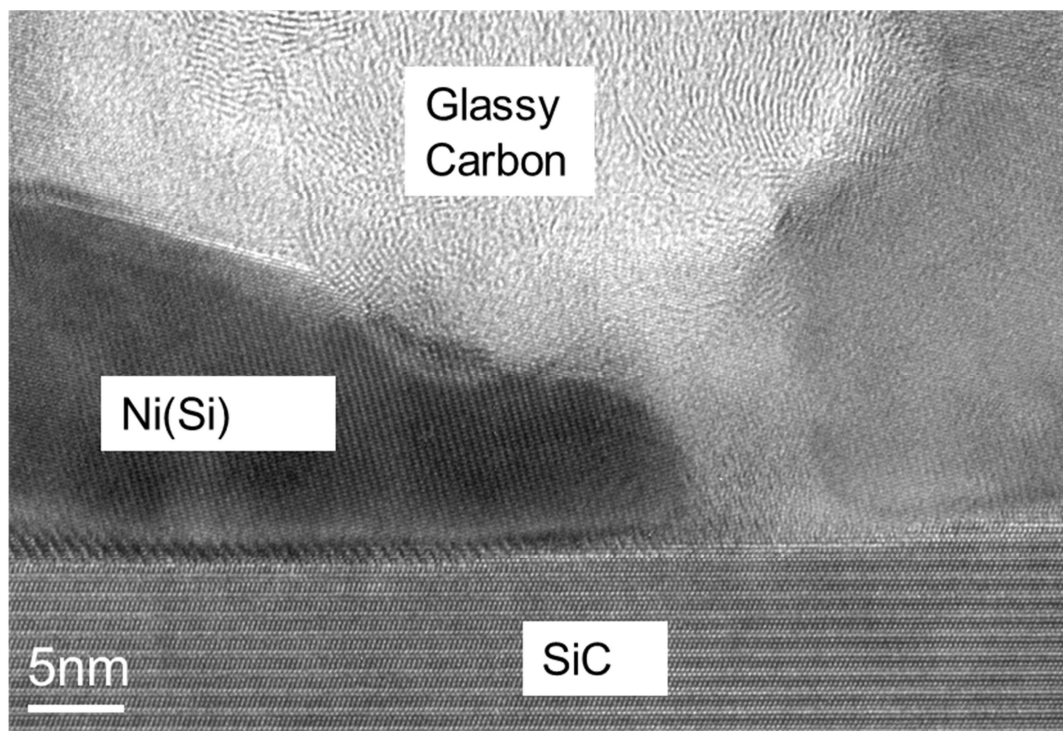


Fig. 2.17 A high-resolution TEM image at Ni(Si)-C/SiC interface of a non-annealed sample.

2.4 結論

本章では、SiC-SBD の裏面オーミック電極の大気中 250 °C、500 時間のアニールによる影響について、様々な分析手法にて物理解析を行った。、高温動作に優れる SiC デバイスではあるが、高温動作時の信頼性に課題が残っており、高温環境下に晒したデバイスの物理解析は今後の電気特性の理解の手助けになると考えたからである。SiC-SBD が既にパワーデバイスとして実用化されている点を踏まえて、本実験では市販の SiC-SBD を用いた。また、アニール前後の両試料を同様に分析することによって、オーミック電極の作製時に発現した現象と、アニールによって発現した現象とを明確に区別することができた。分析手法として、平面および断面 SEM、AFM による表面形状や断面組成の評価に加えて、本実験ではこれまでに報告のない dual-beam TOF-SIMS を用いた分析を実施した。dual-beam TOF-SIMS の、高い検出感度でイメージング測定が可能であること、スパッタリングビームを併用することで深さ方向分析が可能であること、などの特徴を生かして、不純物に関する知見やその分布の議論を行うことができた。また、局所的な構造については、TEM や STEM-EDX を用いて詳細な解析を行った。得られた知見および成果を以下にまとめた。

Ag 電極表面および Ag/Ni 界面のアニールによる影響

オーミックコンタクト電極の表面近傍は、dual-beam TOF-SIMS により Ag/Ni であることが確認できた。アニールにより Ag 表面には凹凸を伴うヒロックが多数形成されており、酸素が高い濃度で検出された。また、Ag/Ni 界面近傍でも高濃度の O が検出され、比較的厚い Ni 酸化物が形成されていることが分かった。これらは、アニールによる Ag 表面の酸化と、Ag 粒界を伝った酸素の拡散およびその酸素の Ag/Ni 界面近傍への蓄積が原因と考えられる。アニールによるこれらの物理的な変化は、オーミックコンタクト電極の電気特性や機械強度に影響を与える可能性がある。また、本評価においては、高感度で不純物イメージング測定が可能である dual-beam TOF-SIMS による深さ方向分析や二次元、三次元イメージング測定が非常に有効であることが確認された。

オーミック電極深部側の Ni/Ti 界面付近の構造評価

裏面オーミックコンタクト電極の深部側は、Ni, Ti, Ni(Si)-C などから形成されていることが dual-beam TOF-SIMS や TEM-EDX で確認された。アニールによる最も顕著な変化は、アニール後の試料では、Ni 層と Ti 層の間にアモルファス構造と推測される Ni-Ti 層が形成されていたことである。本層は Ni と Ti が均一に分布しており、アニールにより比較的動きやすい Ni 原子が、比較的動きにくい Ti 層へ拡散して形成された可能性がある。そのほか、アニールにより、Ni/Ti 層界面付近にもともと存在していた水素が抜けた可能性があること、各構成元素がわずかに相互拡散している可能性があること、などの知見が得られた。アニールによるこれらの変化は、電気特性に影響を与える可能性がある。

Ni(Si)-C 層中のカーボンの析出

アニール前後の両試料ともに、Ti 層と SiC 基板との間に Ni(Si)-C 層が形成されていた。Ni(Si)-C 層中には、グラッシーカーボンが偏析しており、同層中内で偏析の頻度に偏りが認められた。カーボンの析出は Ni 電極と SiC 基板とのオーミックコンタクト形成時の課題として報告されているが、本実験においてはグラッシーカーボンがアニール前の試料で認められることから、電極形成時に生成していることが推測された。また 250 °C の大気中アニールにより、わずかにカーボンが凝集している可能性があるものの、大きな変化は認められなかった。また、グラッシーカーボンに隣接して局所的な Ti が存在しており、TiC と同等の cubic 構造を取っていることが確認された。局在 Ti はアニール前の試料でも確認されており、オーミック電極作製時に生成したものと考えられる。

参考文献

- [1] T. Kimoto, JPN J. Appl. Phys. 54, 040103 (2015)
- [2] L. M. Porter, R. F. Davis, Materials Science and Engineering B34, 83 (1995)
- [3] F. Roccaforte, F. La Via, V. Raineri, International Journal of High Speed Electronics and Systems 15, 4, 781 (2001)
- [4] F. Roccaforte, F. La Via, V. Raineri, Ohmic Contacts to SiC in “SiC Materials and Devices”, ed By M.S. Shur, M. Levinshtein, S. Rumyantsev World Scientific, Shingapore 71 (2006)
- [5] F. Roccaforte, F. La Via, V. Raineri, R. Pierobon, E. Zanoni, J. Appl. Phys. 93, 11, 9237 (2003)
- [6] F. Roccaforte, M. Vivona, G. Greco, R. L Nigro, F. Giannazzo, S. Rascuna. M. Saggio, Materials Science Forum 924, 339 (2017)
- [7] T. Sugioka, S. Nagao, S. Ogawa, T. Fujibayashi, Y. Sumida, Z. Hao, K. Suganuma, 2016 IEEE 16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY (IEEE-NANO) 184 (2016)
- [8] S. Seki, A. Shimoyama, H. Zhang, S. Kurosaka, T. Sugioka, H. Fujita, K. Yamamura, T. Muramatsu, T. Sugahara, S. Nagao, K. Suganuma, 2017 INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRONICS PACKAGING (ICEP) 101 (2017)
- [9] K. Suganuma, S. Kim, IEEE Electron Device Letters, 31, 12, 1467 (2010)
- [10] M. Vivona, G. Greco, R. Lo Nigro, C. Bongiorno, and F. Roccaforte, J. Appl. Phys. 118, 035705 (2015)
- [11] M. Vivona, G. Greco, F. Giannazzo, R. Lo Nigro, S. Rascuna, M. Saggio, and F. Roccaforte, Semicond. Sci. Technol. 29, 075018 (2014)
- [12] 走査型プローブ顕微鏡 最新技術と未来予測（森田 清三 編著），丸善株式会社 (2005)
- [13] 新訂版・表面科学の基礎と応用（日本表面科学会編），株式会社エヌ・ティー・エス (2004)
- [14] 日本電子顕微鏡学会編集「TEM による電子デバイス材料の解析ー基礎編ー」（1998）
- [15] 奥西栄治“分析電顕(透過型と走査型)” 第11回電顕サマースクール 学際企画(2000)
- [16] 進藤大輔、及川哲夫共著“材料評価のための分析電子顕微鏡法” 共立出版 (1999)
- [17] C. Oh, S. Nagano, T. Kunimune, K Suganuma, Appl. Phys. Letters 104, 161603 (2014)
- [18] D. K. Kim, W. D. Nix, R. P. Vinci, M. D. Deal, and J. D. Plumer, J. Appl. Phys. 90, 781 (2001)
- [19] C. Oh, S. Nagano, K Suganuma, J. Electronic Materials 43, 12, 4406 (2014)
- [20] SK. Lin, S. Nagao, E. Yokoi, C. Oh, H. Zhang, YC. Liu, SG. Lin, K. Suganuma, SCIENTIFIC REPORTS 6, 34769 (2016)
- [21] M. A. Hollanders, B.J. Thijsse, D.J. Mittemeijer, Phys. Rev. B 42, 5481 (1990)
- [22] A.J. Cavaleiro, A.S. Ramos, R.M.S. Martins, F.M. Braz Fernandes, J. Morgiel, C. Baetz, M.T. Vieira, Journal of Alloys and Compounds 646, 1165 (2015)

- [23] R. Gupta, M. Gupta, S.K. Kulkarni, S. Kharrazi, A. Gupta, S.M.Chaudhari, Thin Solid Films 515, 2213 (2006)
- [24] S. Y. Han, K. H. Kim, J. K. Kim, H. W. Jang, K. H. Lee, N. K. Kim, E. D. Kim, J. L. Lee, Appl. Phys. Lett. 79, 12 (2001)
- [25] S. TSUKIMOTO, K. NITTA, T. SAKAI, M. MORIYAMA, and MASANORI MURAKAMI, J. Electron. Mater. 33, 5 (2004)
- [26] M Vivona, G. Greco, C. Bongiorno, R. Lo Nigro, S Scalese, F. Roccaforte, App. Surf. Sci. 420, 331 (2017)
- [27] S-K-. Lee, C.-M. Zetterling, M. Osling, J.-P. Palmquist, H. Hogberg, U. Jansson, Solid-State Electron 44, 1179 (2000)

第 3 章 dual-beam TOF-SIMS による SiO₂/SiC 構造の深さ方向分析における 分解能の最適化

第3章 dual-beam TOF-SIMS による SiO_2/SiC 構造の深さ方向分析における分解能の最適化

SiC -MOSFET のデバイスにおいて、その特性を決定づける重要なファクターとして、ゲート絶縁膜/半導体界面 (SiO_2/SiC 界面) の物性が挙げられる。 SiO_2/SiC 界面はチャンネル層を含んでおり、チャンネル移動度のほか絶縁破壊電圧や信頼性にも影響を及ぼすが、 SiC -MOSFET においては同界面の欠陥やラフネスの影響で、 SiC 材料そのものが有する優れた物性を生かし切れていないのが実情である。 SiO_2/SiC 界面の物性評価のために、様々な分析手法が用いられるが、それらの中で SIMS は、高い感度で不純物を含む元素の深さ方向の元素分布が得られることが特徴的である。比較的容易に深さ分布が得られる手法である一方、イオンビームによるスパッタリングを用いるため深さ方向分解能の向上が一つの課題である。本研究では、dual-beam TOF-SIMS を用いた深さ方向分析において、深さ分解能を向上させるための分析手法の検討、開発を行った。分析条件の最適化 (dual-beam 条件最適化および低エネルギースパッタイオンビームの採用) と前処理方法 (エッチング方法) の検討により、 SiO_2/SiC 界面のサブ nm 程度のわずかな差異を検出することが可能となった。今後デバイス特性や TEM などの他の手法との紐付けにおいて、より詳細な議論が可能となると考える。

3.1 緒言

高い耐圧、低い消費電力、高い移動度などの優れた特性を有する SiC デバイスは、パワーデバイス用途として非常に有力な候補の一つである。 SiC -SBD は既に個別電源や地下鉄車両のモーターをはじめ、最近では電気自動車のオンボードチャージャーへの適用も開始されている。一方 SiC -MOSFET も各メーカーから様々な仕様が市場に投入されており、 Si-IGBT に置き換わりつつある。一方で、 SiC -MOSFET は現在も研究開発の取り組みが盛んであり、その重要な一つの課題として SiO_2/SiC 界面の制御が挙げられる。 SiO_2/SiC 界面の物性は、チャンネル移動度や耐圧、信頼性に大きな影響を与えるが、 SiO_2/SiC 界面にはダングリングボンドなどの欠陥や薄い C 層の存在、界面のラフネスが存在すると言われている[1-3]。界面の特性を上げるために、界面に窒素を導入する方法[4-7]、熱酸化膜ではなく CVD 法を用いた酸化膜作製[8]、界面にリンを導入して応力を緩和する方法[9,10]、などが開発されてきた。特に界面への窒素の導入は、界面のダングリングボンドを終端し、界面欠陥を減らしていると言われており、界面改善のための有力な方法であると言われている。これらの方法により、チャンネル移動度は大きな改善をみたが、バルク SiC から期待される移動度に

比べると SiC-MOSFET における移動度は十分とは言えず、界面特性の改善は今後も重要な研究開発課題であると考えられる。

SiO₂/SiC 界面の物理的な評価も重要な位置付けとされており、SiO₂ 膜や SiO₂/SiC 界面、SiC 基板について、直接 TEM で観察する方法や、付随する EDX 法、EELS 法 [11,12]、化学結合情報を調べる XPS 法、水素を含めた有用な結合情報が得られる FT-IR 法-ATR [13,14]などの分析手法を用いた研究結果が報告されている。また元素分析手法としては、標準試料を用いることなく高い確度で組成の深さ方向分析が可能な RBS 法、不純物の検出感度が極めて高く深さ方向分析が可能な SIMS などが挙げられる。

これらの中で、SIMS は最も検出感度が高いことや、スパッタリングを用いることから深さ方向の分析が容易である、という特徴を有する。これは、SIMS が試料にイオンビーム（一次イオンと呼ばれる）を照射した際のスパッタリング現象に伴って、試料表面から真空中に放出されるイオン化した粒子（二次イオンと呼ばれる）を直接検出するため、不純物元素も含めて高い感度で容易に深さ方向分析を行うことができる。SIMS で得られる深さ方向分布は、SIMS の装置の種類や測定条件に大きく依存する。SiO₂/SiC 界面のような局所的な深さに分布している元素を正確に分析し、また試料間のわずかな差異を検出、議論するためには、高い深さ分解能が求められる。深さ分解能を向上するには、一般的には低エネルギーの一次イオンを用いる、あるいは一次イオンを試料に対して斜め方向から（試料法線方向から大きな角度で）入射することで、一次イオンによる深さ方向への押し込みやミキシングの影響を最小化することができる[16-18]。しかしながら、極端に低いエネルギーの一次イオンを用いた場合、スパッタリングに伴い分析表面に生成するラフネスが問題となる。スパッタリングにより、一次イオンと固体試料との相互作用で分析表面にラフネスが生じることは一般的なことであるが、極端にエネルギーの低い一次イオン照射では、分析開始直後の浅い深さにおいてラフネスが生成することが懸念される[18-20]。ラフネスの生成は、得られた深さ方向分布の深さ分解能の悪化に直結するため、ラフネス生成後の深部のデプスプロファイルは、深さ分解能の劣った分布になってしまう。したがって、極端に低いエネルギーの一次イオンを用いる場合には、注目の深さが分析表面からある程度の浅い深さ領域におさまるように、試料の厚みを工夫する必要がある。つまり、スパッタリングにより凹凸が生成する深さよりも浅い領域に注目深さがあれば、凹凸生成による深さ分解能の悪化を逃れ、深さ分解能のよいデプスプロファイルを得ることができる。

本研究では、第 2 章でも用いた dual-beam TOF-SIMS を用いた深さ方向分析において、深さ分解能を極限まで高めた分解能の最適化を実施した。ダイナミック SIMS に対する TOF-SIMS のメリットの一つに、深さ分解能と質量分解能を両立できることが挙げられる。これは、低エネルギーのスパッタリングイオンの使用と、TOF-SIMS が本来有する高い質量分解能を組み合わせることによって達成できるが、スパッタリングと分析部分（パルスビームと飛行時間型分析系によって構成される）を独立に設定できることに依るものである。

ダイナミック SIMS は、Fig. 3.1 に示す通りその装置は二種類に分類されるが[15]、深さ分解能と質量分解能の両立が一般的には難しい。Fig. 3.1(a)に示す二重収束型（セクター磁場型）の SIMS 装置は、検出感度の高さ、質量分解能の高さ、空間分解能の高さが特徴であるが、一次イオンのエネルギーを下げるできないため、深さ分解能には限界がある。一方、Fig. 3.1(b)に示す四重極型の SIMS 装置では、一次イオンのエネルギーを低く設定でき、かつ一次イオンの入射角も独立で設定できるため、高い深さ分解能で測定できる特徴がある。そのため、数十 nm 以下の薄膜材料の評価には、四重極型 SIMS 装置を用いることが多い。しかしながら、四重極 SIMS は質量分解能が著しく低いという制約がある。質量分解能が低いということは、注目の元素に対して他の元素からなる分子イオン等が干渉し、注目元素の正しい分布が得られない、ということを意味する。それゆえに、高い深さ分解能を必要とする薄膜、界面、表面近傍などに注目して、かつ質量干渉の影響のない正しい分析を行うためには、dual-beam TOF-SIMS による分析が不可欠となる。SiO₂/SiC 界面に関しては、例えば窒素(N)、リン(P)、硫黄(S)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)などの分析では質量干渉の可能性が高いため、dual-beam TOF-SIMS が有効であると考えられる。さらに、本研究においては直接関係しないが、TOF-SIMS を用いた深さ方向分析のメリットとして、微小領域の分析（一次イオンの絞りを上げることができる）や飛行時間型の質量分析計を用いることによる定性分析も挙げられる。dual-beam TOF-SIMS を用いた絶縁体薄膜/基板界面の分析としては、SiON/Si[21-23]、High-k film/Si[24]、Al electrode/SiC[25]などの報告がある。これらはそれぞれの対象材料について有効な知見が得られているものの、分析条件の最適化に関する検討には注力されていない。本研究では、SiC-MOSFET において重要となる SiO₂/SiC 界面において、サブ nm レベルの高い深さ分解能を得るための分析条件の最適化を検討した。検討は、（実験 1）TOF-SIMS の dual-beam 条件の最適化、（実験 2）SiO₂ 膜のエッチング条件の最適化、（実験 3）SiO₂/SiC 構造の測定における低エネルギースパッタリングイオンの有効性検証の 3 段階で実施した。実験 1 は、dual-beam TOF-SIMS において薄膜を分析する際に、極めて基礎的で、かつ重要なパラメータの決定に関するものである。本検討は今回最終的な目的とした SiO₂/SiC 構造における深さ分解能の最適化のみならず、一般的な半導体材料についても応用できることを目指した。実験 2 は、実験 3 において極低エネルギーのスパッタリングビームを採用するための SiO₂ 膜薄膜化の検討で、SiO₂/SiC 界面に注目した測定を実施するために、SiO₂ 膜（成膜直後の厚みは 55-65 nm）を適切に薄くする必要性に対応するものである。実験 3 は、実験 1、実験 2 の結果を踏まえて、低エネルギーのスパッタリング条件で、SiO₂/SiC 界面の深さ分解能を追求するために実施された。これら 3 段階の実験により、SiO₂/SiC 界面の高深さ分解能測定方法を導いた。次項で、それぞれの実験の詳細を述べる。

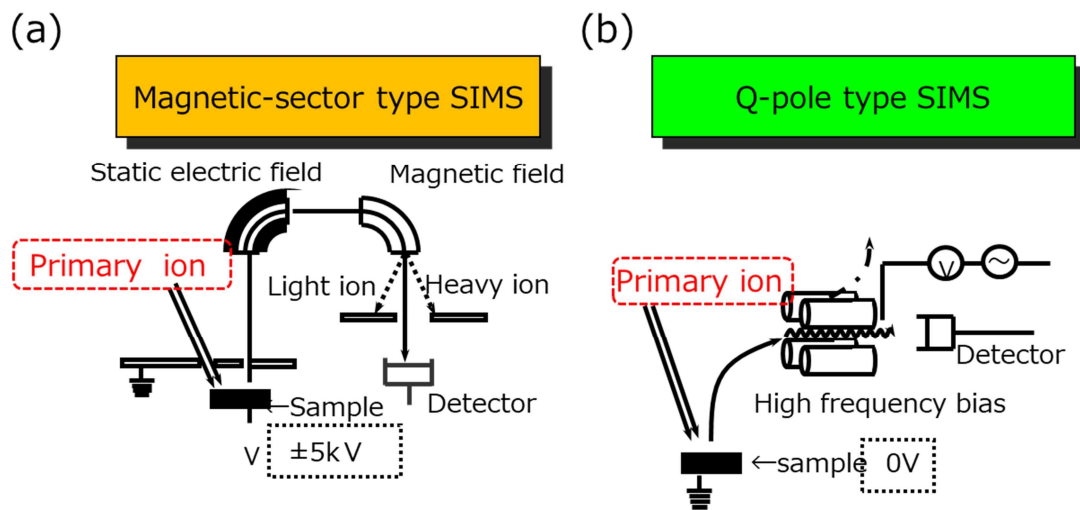


Fig. 3.1 Schematic illustrations of mass analysis using (a) double-sector-type, (b) quadrupole type dynamic-SIMS.

3.2 実験方法

本研究で行った実験は、(実験 1) TOF-SIMS の dual-beam の条件の最適化、(実験 2) SiO_2 膜のエッチング条件の最適化、(実験 3) $\text{SiO}_2 / \text{SiC}$ 構造の測定における低エネルギースパッタリングイオンの有効性の検証である。実験 1 は、一次イオンとスパッタリングイオンの照射量の最適化である。dual-beam TOF-SIMS では、一次イオンとスパッタリングイオンを交互に照射することで測定とエッチングを繰り返し、結果的に深さ方向プロファイルを得ることができる。基本的には、一次イオンに比べてドーズ量が 3 桁以上大きいスパッタリングイオンの条件によって深さ分解能は規定されるが、特にスパッタレートが比較的小さい場合 (スパッタリングイオンの照射密度が小さい、あるいはエネルギーが低い場合) には、一次イオンの照射条件が深さ分解能に影響を与える可能性がある。これは、TOF-SIMS における一次イオンのエネルギーが一般的に高いためで、一次イオンの照射密度をスパッタリングイオンのそれに比べて、ある閾値より小さくする必要がある。この閾値は材料や分析深さによって異なるが、本研究では最終的な目的である SiO_2/SiC 界面の分析に近い試料を用いて閾値を求めた。また、エネルギーの異なるスパッタリングイオンでは、電流密度が同一であってもスパッタ収率が異なるため、本閾値はスパッタリングイオンのそれぞれのエネルギーにおいて調査した。実験 2 においては、55-60 nm の SiO_2 膜を薄くする方法を検討した。前述の通り、極低エネルギーのスパッタリングイオンを用いる場合、ラフネスの生成を抑えるために注目深さ (本研究では SiO_2/SiC 界面) が分析表面からある程度の深さに収まっていることが必要であり、また低エネルギーのスパッタリングイオンの場合、スパッタ速度が小さいため現実的な時間で掘り進めるためにも、膜厚を小さくす

る必要がある。エッチングにより SiO_2 膜を薄くすること、かつエッチング後の表面凹凸を抑制することを目標として、ウェットエッチング、イオンエッチングについて検討を行い比較した。実験 3 においては、実験 1、実験 2 の結果を踏まえて、 SiO_2/SiC (SiO_2 膜厚は、実験 2 の方法により薄膜化済み) の試料において低エネルギーイオンによるスパッタリングを適用し、エネルギーと深さ分解能の関係を調査した。この際に、実験 2 において、エッチング方法の違いによって結果的に SiO_2 表面に凹凸の差異が認められたため、デプスプロファイルに反映される凹凸の影響を比較することで、深さ方向分解能を評価した。また、得られたデプスプロファイルを用いてシミュレーションを適用することで、妥当性の確認や真のプロファイルの推定も行った。

3.2.1 実験 1 dual-beam のビーム照射比の最適化

3.2.1.1 試料作製

本実験で用いた試料は、Fig. 3.2 に示す通り、シリコン (Si) 基板の上に Si 層と窒化ホウ素 (BN) δ ドープ層が交互に積層構造になった平坦な試料 (以下 BN δ ドープ試料と述べる) である。本試料は、ISO 23812 にて認証されており、Si 層/BN 層の 1 周期は X 線回折にて 8.24nm であることが確かめられている。深さ方向に極めて狭い分布をしている BN 層のデプスプロファイルを、以下に示す通り様々な測定条件下で調べることで、dual-beam の照射量比と深さ分解能の関係を調査した。

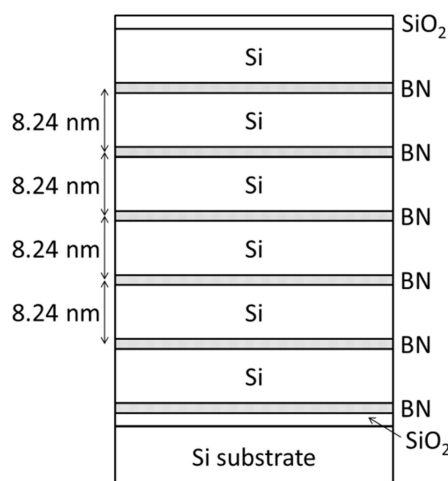


Fig. 3.2 A schematic illustration of the multilayer structure composed of silicon and delta-doped boron layers.

3.2.1.2 評価方法

本節の実験は、TOF-SIMS を用いて行った。TOF-SIMS の原理は前章で述べたとおりである。dual-beam TOF-SIMS の分析は、ION-TOF GmbH 社製、TOF SIMS.5 を用いて行った。本実験の目的は、一次イオンとスパッタイオンの照射量（厳密には照射密度）の比を変えて測定した BN δ ドープ試料の深さ方向プロファイルから、深さ方向分解能を調べることである。本実験では、 Bi^+ イオンビームを一次イオンとして、 Cs^+ イオンビームをスパッタリングイオンとして用いた。両イオンの入射角は、試料法線方向から 45° である（ Bi^+ イオンビームと Cs^+ イオンビームは直交の関係にある）。一般的に、ION-TOF 社製の TOF-SIMS には、インターレースモードとノンインターレースモードの 2 種類がある[26,27]。dual-beam を用いる際のインターレースモードは、スパッタリングと分析（一次イオン照射から二次イオン検出まで）の両者をマイクロ秒～数 10 マイクロ秒単位の短い周期で繰り返すモードである。スパッタリングと分析の時間の比率はほぼ固定であるが、両時間についての厳密な算出は難しい。一方、ノンインターレースモードは、スパッタリングと測定を 0.1 秒～数秒単位で繰り返すモードであり、両者の比率を比較的自由に変更でき、また両時間を厳密に算出することができるメリットがある。本検討では、スパッタイオンと分析に用いる一次イオンの照射比率を詳しく調べる目的であるため、ノンインターレースモードを用いて実験を行った。ここで、各イオンビームの照射密度は、単位面積当たりの照射イオン数と定義する。1 keV, 0.5 keV, 0.25 keV のエネルギーのスパッタリングビームにおいて、それぞれ照射密度を変えて、Si/ δ -BN 試料の分析を行った。これは、スパッタリングイオンのエネルギーによってスパッタリング収率が変化するため、照射密度の検証はエネルギー毎に実施する必要があるからである。一次イオンビーム Bi^+ の加速エネルギーは、25 keV で固定とした。スパッタリングイオンのエネルギー、ラスターサイズ（イオン照射サイズ）、照射密度、1 サイクルあたりの照射時間、およびこれらの値から算出した 1 サイクルあたりの照射密度を Table 3.1 に示す。Table 3.2 には、一次イオンについて、Table 3.1 と同様の項目を示すと共に、両イオンの「1 サイクルあたりの照射密度」の比（一次イオンの照射密度に対するスパッタリングイオンの照射密度の比）を併せて示す。本実験では、全ての測定で負イオンを検出した。また測定時の分析チャンバーの真空度は、 $2 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-9}$ Torr であった。深さ分解能の指標として、Si/ δ -BN 層試料の BN^- および BO^- の強度からピーク部と谷部との強度比を採用した。この点については、結果の項で詳細を述べる。

Table 3.1 Analytical conditions of sputtering beam (Cs^+).

#	Energy [keV]	Raster size (x,y) [μm]	Ion current [pA]	Fluence [ions/sec cm^2]	Irradiation time per 1 cycle [sec]	Fluence per 1 cycle [ions/ cm^2]
1	1	300	32	2.22E+14	5	1.11E+15
2	1	300	32	2.22E+14	5	1.11E+15
3	1	300	32	2.22E+14	2.5	5.55E+14
4	1	300	32	2.22E+14	1	2.22E+14
5	1	300	32	2.22E+14	0.5	1.11E+14
6	0.5	300	32.8	2.27E+14	5	1.14E+15
7	0.5	300	32.8	2.27E+14	5	1.14E+15
8	0.5	300	32.8	2.27E+14	5	1.14E+15
9	0.5	300	32.8	2.27E+14	2.5	5.69E+14
10	0.5	300	32.8	2.27E+14	1	2.27E+14
11	0.5	300	32.8	2.27E+14	0.5	1.14E+14
12	0.25	350	13.8	7.03E+13	5	3.51E+14
13	0.25	350	13.8	7.03E+13	5	3.51E+14
14	0.25	350	13.8	7.03E+13	10	7.03E+14
15	0.25	300	11.6	8.04E+13	5	4.02E+14
16	0.25	300	11.6	8.04E+13	10	8.04E+14
17	0.25	300	11.6	8.04E+13	7	5.63E+14
18	0.25	300	11.6	8.04E+13	3	2.41E+14
19	0.25	300	11.6	8.04E+13	1	8.04E+13

Table 3.2 Analytical conditions of analysis beam (Bi^+) and the fluence ratio of Cs/Bi per 1 cycle.

#	Energy [keV]	Raster size (x,y) [μm]	Ion current [pA]	Fluence [ions/sec cm^2]	Irradiation time per 1 cycle [sec]	Fluence per 1 cycle [ions/ cm^2]	Fluence ratio of Cs/Bi per 1 cycle
1	25	100	1.66	1.04E+11	0.8192	8.49E+10	13073
2	25	25	1.66	1.66E+12	0.8192	1.36E+12	817
3	25	25	1.66	1.66E+12	0.8192	1.36E+12	409
4	25	25	1.66	1.66E+12	0.8192	1.36E+12	163
5	25	25	1.66	1.66E+12	0.8192	1.36E+12	82
6	25	100	1.52	9.48E+10	0.8192	7.77E+10	14634
7	25	50	1.52	3.79E+11	0.8192	3.11E+11	3659
8	25	25	1.52	1.52E+12	0.8192	1.24E+12	915
9	25	25	1.52	1.52E+12	0.8192	1.24E+12	457
10	25	25	1.52	1.52E+12	0.8192	1.24E+12	183
11	25	25	1.52	1.52E+12	0.8192	1.24E+12	91
12	25	50	1.49	3.72E+11	0.8192	3.05E+11	1154
13	25	25	1.49	1.49E+12	0.8192	1.22E+12	288
14	25	100	1.49	9.3E+10	0.8192	7.62E+10	9229
15	25	100	1.63	1.02E+11	0.8192	8.33E+10	4826
16	25	100	1.63	1.02E+11	0.8192	8.33E+10	9652
17	25	100	1.63	1.02E+11	0.8192	8.33E+10	6757
18	25	100	1.63	1.02E+11	0.8192	8.33E+10	2896
19	25	100	1.63	1.02E+11	0.8192	8.33E+10	965

3.2.2 実験 2 SiO₂ エッチング条件の検討

3.2.2.1 試料作製

本節の実験では、SiO₂/SiC の構造を有する試料において、SiO₂ 膜を薄くするための方法を検討した。SiO₂ 膜は、SiC-MOSFET として用いられる場合、一般的にはデバイスの耐圧の要請によりその膜厚は 50 nm 程度である。一方、前述の通り SiO₂/SiC 界面に注目した測定を極低エネルギーのスパッタリングイオンで行う場合、スパッタリングにより生成される凹凸を抑制する意味で、注目深さ (SiO₂/SiC 界面) が分析表面からある程度の深さに収まっていることが必要であり、また極低エネルギーのスパッタリングイオンのスパッタ速度が極端に小さいため、現実的な時間で掘り進めるためにも膜厚を薄くする必要がある。エッチングにより SiO₂ 膜を薄くすること、かつエッチング後の表面凹凸を極力小さくすることを目標として、エッチングについて検討を行い比較した。実験に用いた試料は、4°オフ 4H(0001 面)の SiC エピタキシャル膜付きの SiC 基板上に、SiO₂ を成膜したものをを用いた。SiO₂ 膜は、ドライ酸化 (N₂O ガス雰囲気、1300°C) で作製した SiO₂ 膜と、ウェット酸化 (1200°C) で作製した 2 種類である。両酸化膜の作成プロセスを Fig. 3.3 に示す。SiO₂ 膜の厚みは、ドライ酸化が 65 nm、ウェット酸化が 55 nm であった。本膜厚は、界面まで SIMS にてスパッタリングした試料について、分析後に触針式の表面粗さ計を用いてクレーター深さを実測して求めた。当膜厚は、SiC-MOSFET の実デバイスにて、デバイス使用時の耐圧などを考慮したうえで決定される標準的な膜厚であると言える。SiO₂ 膜のエッチング方法として、ここでは、希フッ酸 (HF) 水溶液を用いたウェットエッチング および TOF-SIMS のスパッタリングに用いられるイオンビームを用いたイオンエッチングを検討した (当イオンビームは、実験 3 のエッチングそのものに用いたものと同一である)。希 HF 水溶液は、ダメージを小さくするために 2 %に希釈し、希 HF 水溶液処理後、1 時間以内に試料を分析チャンバー内に導入した。また、イオンエッチングは、エネルギー 2 keV の Cs⁺イオンビームを用いた。Cs は、エネルギーが低すぎるとエッチング時のラフネス生成を生じるため、その影響が少ないとされる 2 keV に設定した。ウェットエッチングおよびイオンエッチングにより、SiO₂ の残り膜厚が約 10 nm となるように調整した。10 nm より厚いと実験 3 における低エネルギーのスパッタイオン使用時に、ラフネスの生成等において問題が生じることが予想される。また 10 nm より薄いと、SIMS 分析の初期過程 (深さ分析における最表面付近) で生じるスパッタ収率やイオン化率の非平衡な領域 (Transient 領域と呼ばれる) に、注目の SiO₂/SiC 界面が重なるおそれがある。これらの理由より、残り膜厚は約 10 nm を目指すことにした。

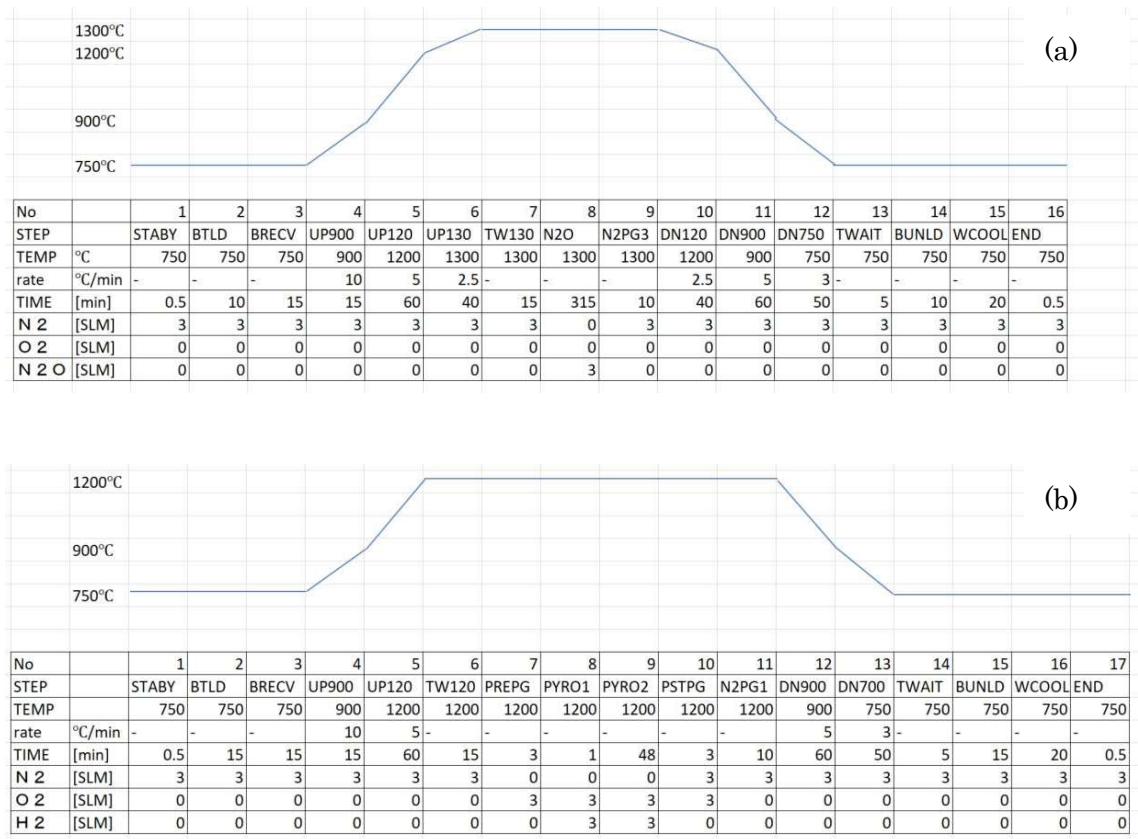


Fig. 3.3 Fabrication processes of (a) dry oxidation with N_2O gas at $1300^\circ C$, (b) wet oxidation at $1200^\circ C$.

3.2.2.2 評価方法

エッチング後の表面のラフネス評価には、AFM を用いた。AFM の原理については、前章でその詳細は述べたとおりである。本章では、探針を試料表面に周期的に接触させ、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定するタッピングモードで SiO_2 層表面の凹凸を評価した。タッピングモードは試料に接触させる探針の圧力を極めて低くすることができ、試料表面へのダメージを抑制できる方式である。マッピング測定の走査範囲は $5 \times 5 \mu\text{m}$ とし、エッチング前後の SiO_2 膜表面のラフネス、および SiO_2 を完全に除去した SiC 表面のラフネスの評価を目的として測定を実施した。測定は、Bruker AXS 社製の NanoScope V Dimension Icon を用いて、大気中、室温で実施した。

3.2.3 実験 3 低エネルギースパッタリングビームの有効性の検証

3.2.3.1 試料作製

実験 3 で用いた試料は、実験 2 の試料（ドライ酸化（ N_2O ガス雰囲気、 1300°C ）で作成した SiO_2 膜と、ウェット酸化（ 1200°C ）で作成した SiO_2 膜を、実験 2 において SiO_2 膜厚が約 10 nm になるように薄くした試料）である。実験 2 において、結果的にドライ酸化（ N_2O ガス雰囲気、 1300°C ）の試料において、ウェットエッチングとイオンエッチングにより、試料表面にわずかなラフネスの差異が生じた。イオンエッチング後の方がウェットエッチング後よりわずかに SiO_2 表面のラフネスが小さい結果となった。後述の通り、この差異を検出することを一つの指標として、実験 3 では低エネルギーのスパッタイオンによる深さ分解能の検証を行った。

3.2.3.2 評価方法

実験 1 および実験 2 で得られた知見を用いて、実験 3 では、 SiO_2/SiC 界面のプロファイルの詳細な分析を実施した。dual-beamTOF-SIMS にて、ウェットエッチングおよびイオンエッチング後の SiO_2/SiC 構造のデプスプロファイル測定を実施し、 SiO_2/SiC 界面の分布を比較した。具体的には、ドライ酸化（ N_2O ガス雰囲気、 1300°C ）試料を実験 2 においてイオンエッチングおよびウェットエッチングした試料と、ウェット酸化（ 1200°C ）試料を実験 2 にてウェットエッチングした試料の評価を行った。ドライ酸化（ N_2O ガス雰囲気、 1300°C ）試料をイオンエッチングおよびウェットエッチングした両試料は、当然ではあるが、エッチング方法の違いを除いては同一の試料である。従って SiO_2/SiC 界面の分布は同一とみな

することができる。これらの試料をイオンおよびウェットエッチングすると、結果的にエッチング後の表面にサブ nm 程度の小さなラフネスの差異が生じた。両試料を TOF-SIMS のデプスモードで実施すると、得られた SiO_2/SiC 界面のプロファイルに、表面のラフネスの差異を反映した元素分布の差が得られると考えた。実験 3 において、スパッタイオンビームのエネルギーを変えて SiO_2/SiC 界面の元素分布を測定する際に、両試料間のサブ nm の微小な差異（同界面分布に反映される）の検出の可否を調査した。スパッタイオンのエネルギーが高いと、当イオンビームによる押し込みやミキシングの影響により微小な差異は検出しづらいが、エネルギーを十分に下げるとイオンビームの押し込みやミキシングの影響が小さくなり（言い換えると高い深さ分解能での測定が可能となり）、プロファイルの差異が検出しやすくなる、という仮説に基づいている。この実験により、低エネルギーのスパッタリングイオンの能力を検証することで、実際に SiO_2/SiC 界面の元素分布が異なるような試料に適用することが可能であると考えた。

実験 3 は、実験 1 と同じ TOF-SIMS V を用いた。分析イオンビームは、25 keV Bi^+ で、スパッタイオンビームは Cs^+ である。スパッタイオンビームのエネルギーは、2, 1, 0.5, 0.25 keV の 4 条件で行った。スパッタリング領域（ Cs^+ イオンの照射領域）は $400\text{ }\mu\text{m} \times 400\text{ }\mu\text{m}$ 、分析領域（ Bi^+ イオンの照射領域）は $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ である。 SiO_2/SiC 界面における深さ分解能を評価するために、同界面で強度が大きく変化する二次イオンである、 C^- , SiC^- , SiO_2^- , CN^- を検出した。酸素について SiO_2^- を採用したのは、 $^{16}\text{O}^-$ は強度が高すぎて検出器の上限を超えており、逆に $^{18}\text{O}^-$ と SiO^- は強度が不十分であり、いずれも精密な比較を行う分析には適していなかったためである。すべての測定は高質量分解能測定で行った。また、実験 1 と同様に、ノンインターレースモードにて測定を実施した。これは、一次イオンとスパッタリングイオンとの比率を実験 1 と合わせる上で実験 1 と同一モードの方が好ましいためである。分析中のメインチャンバーの真空度は、 $1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-9}$ Torr であった。イオンエッチング後の低エネルギーのスパッタイオンの検討（実験 3）は、エッチングと分析の間大気にさらすことなく、同一チャンバー内で連続して実施した。

深さは、それぞれのスパッタリング条件（それぞれのスパッタイオンビームのエネルギー）ごとに、実験 1 で用いた $\text{Si}/\delta\text{-BN}$ 試料（主成分構成元素は Si）を測定し、これらの結果から求めた一定のスパッタ速度を用いて換算した。 $\text{BN } \delta$ ドープ試料の B デルタ層の間隔が 8.24 nm（Fig1 に示す）であると仮定して算出された値である。 SiO_2/SiC 試料の深さ換算値は、 SiC 部分の換算値は真値に比べて見かけ上大きくなってしまっている。これは、 SiC のスパッタ速度は Si のそれに比べてかなり小さいためである。一方、 SiO_2 と Si のスパッタ速度比は本条件ではほぼ一致するため、 SiO_2 部分の誤差は小さいと考えられる。各スパッタイオンビームのエネルギー（2, 1, 0.5, 0.25 keV）とも同一の方法で換算しているため、これら 4 条件の深さ分解能を比較することが可能である。

3.3 結果と考察

3.3.1 dual-beam のビーム照射比の最適化

Table 3.1 および 3.2 に示す dual-beam の条件において、BN δ ドープ試料の測定を行った。Fig. 3.4 に、その一例として 0.5 keV のスパッタイオンビームで (condition#7 の条件にて) 測定した深さ方向分析結果を示す。深さ換算は、3.2.3.1 で述べた通りスパッタイオンビームごとに求めたスパッタ速度を用いて実施した。深さ分解能を示す定量的な指標として、Fig. 3.4 に示す BN⁻ および BO⁻ の表面から一つ目のピークと一つ目のくぼみ (peak-to-valley) の強度比を用いた。BN⁻ および BO⁻ 以外の強度で、B⁻, SiB⁻, BN₂⁻, B₂N⁻ などとも検討したが、イオン強度が低い、または peak-to-valley の強度比が小さい、という理由で、強度比の見積もりに不十分であったことから、これらのイオン種の採用は見送った。また、表面から一つ目の peak-to-valley を採用したが、これは深部の peak-to-valley においては、スパッタリングに伴い徐々に生成するラフネスの影響で深さ分解能が悪化することが懸念されるため、特に低エネルギーの場合にこれが顕著であったためである。これは過去の実験においても報告されている [10]。また、実際に表面から一つ目の peak-to-valley の深さは、実験 3 で用いる SiO₂/SiC 構造の注目深さ (10 nm 程度) と最も近いことも、一つ目の peak-to-valley を採用した理由の一つである。

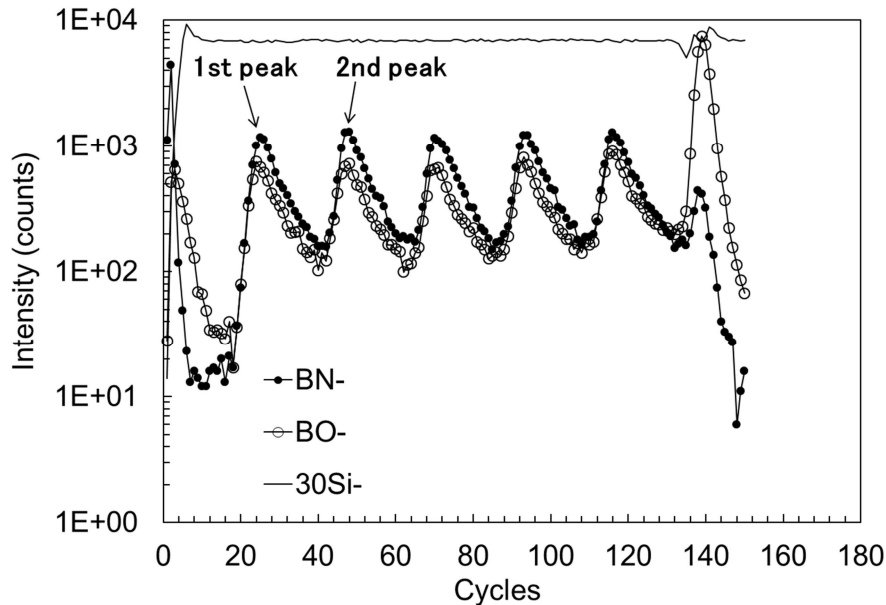


Fig. 3.4 Depth profiles of BN⁻, BO⁻ and Si⁻ of the delta-doped-boron-nitride/Si multilayer sample sputtered by Cs⁺ with an energy level of 0.5 keV.

BNおよびBO⁻の表面から一つ目の peak-to-valley 値を、分析イオンビーム (Bi) に対するスパッタリングビーム (Cs) の照射比率に対してプロットした結果をそれぞれ Fig. 3.5(a),(b) に示す。照射密度は Table 2 に示した値であり、peak-to-valley 値は、スパッタリングイオンビームのエネルギー (1, 0.5, 0.25 keV) ごとにプロットしている。これらの結果より、照射密度比がある値より小さくなると、急激に peak-to-valley 値は小さくなることがわかる。これは、スパッタリングイオンの照射密度に対して一次イオン (Bi⁺) の照射密度が大きくなると、エネルギーの高い一次イオンビームによるダメージが、スパッタリングビームにより除去しきれなくなり、結果としてデプスプロファイルの深さ方向分解能が悪化したと考えられる。従って、高い深さ分解能の測定は、照射密度が、分析イオンによるダメージの表れる閾値よりも大きい値の範囲で実施する必要があると言える。

スパッタリングビームのエネルギーが 1, 0.5 keV の場合、Fig. 3.5 よりスパッタイオンビーム/一次イオンビーム (Cs/Bi) 照射密度比が 500 以上ではほぼ同一の値を示すことから、その閾値は 500 より小さい値であるとみなすことができる。後述する実験 3 においては、1, 0.5 keV の場合、閾値より十分に大きい値 (2750) に設定した。スパッタリングビームのエネルギーが 0.25 keV の場合、peak-to-valley は 1154 と 965 の間で急激に変化していることから、閾値はこの間であると考えられる。スパッタリングビームのエネルギーが低くなるほど、同一の照射量でもスパッタ収率が小さくなるため、0.25keV の閾値が、0.5 keV や 1 keV の場合に比べて大きくなるのは妥当な結果であると考えられる。実験 3 における 0.25 keV の場合、閾値より十分に大きい値 (4063) に設定した。BO⁻の強度は、1154~5000 の間で徐々に増加しているものの、閾値よりは十分に大きな値であることと、現実的なスパッタ速度を考慮して決定した値である。以上に示した通り、Cs/Bi 照射密度/一次イオンビーム照射密度比の最適化を実施した。この結果を踏まえて、後述の実験 3 を行った。

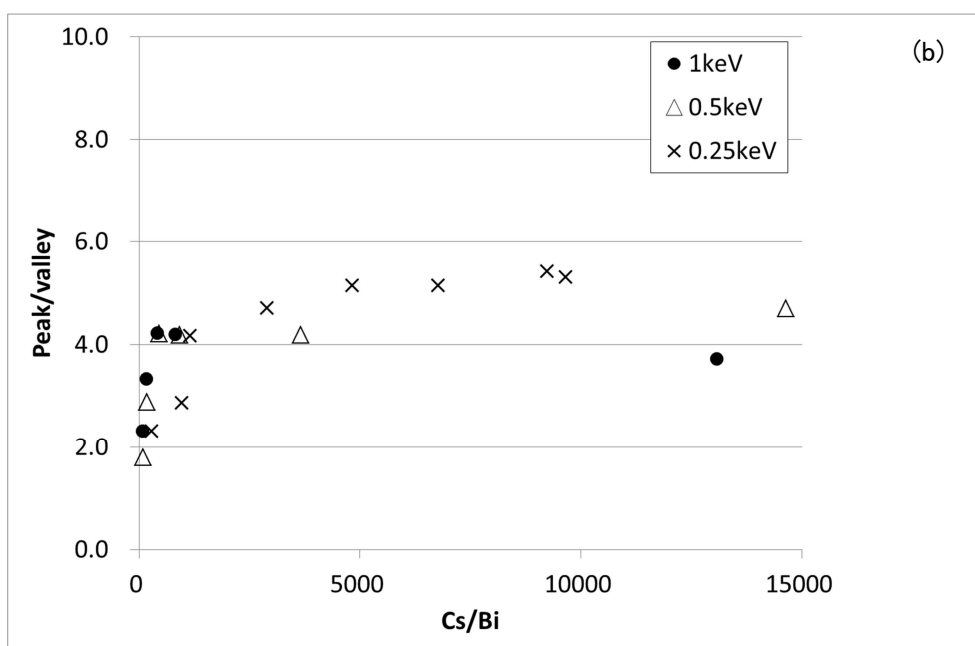
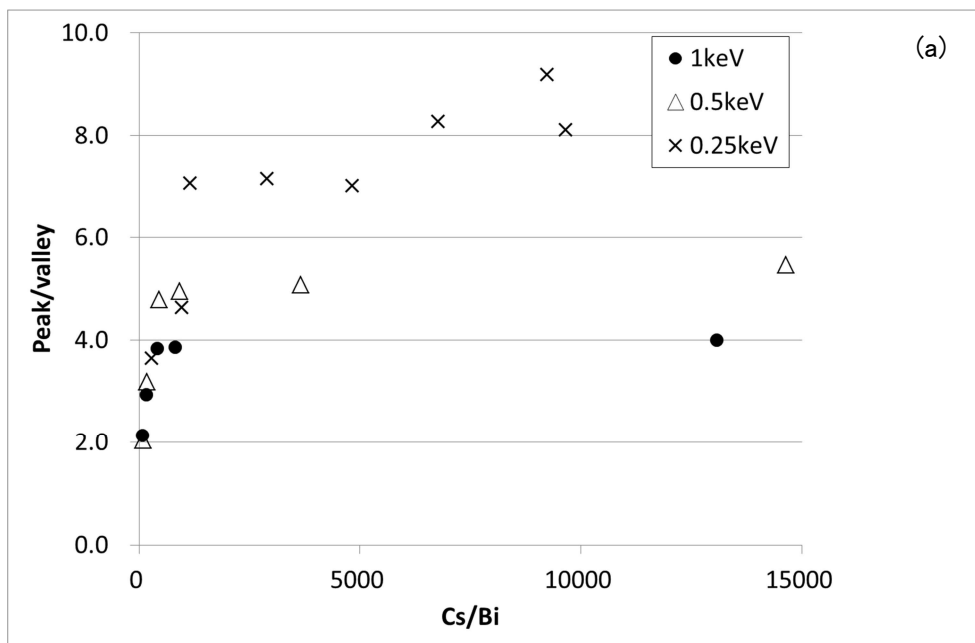


Fig. 3.5 Plots of the ratios of peaks to valleys of (a) BN^- and (b) BO^- as a function of the fluence ratios of Cs to Bi.

3.3.2 SiO₂ エッチング条件の検討

3.2.2 で述べた試料（ドライ酸化（N₂O ガス雰囲気、1300°C）で作成した SiO₂ 膜 および ウェット酸化（1200°C）で作製した SiO₂ 膜）について、エッチング前後の SiO₂ 膜表面のラフネス、および SiO₂ を完全に除去した SiC 表面のラフネスを、その残り膜厚と共に Table 3.3 に示した。エッチングは、イオンエッチングおよびウェットエッチングにて実施した。ドライ酸化（N₂O 酸化）によって作られた試料で、イオンエッチングで SiO₂ を薄くした試料を“N₂O-Ion”、ウェットエッチングで薄くした試料を“N₂O-Wet”と表記することにする。また、ウェット酸化により SiO₂ 膜を作製した試料を“Pyro”と表記することにする。SiO₂ 膜の薄膜化については、ドライ酸化試料はイオンエッチング、ウェットエッチングの両方を、ウェット酸化試料はイオンエッチングのみを実施した。エッチング前の SiO₂ 表面のラフネスは、“Pyro”の方が“N₂O”よりラフネスが大きくなっていた。また SiC 表面のラフネスも同様の傾向であった。これは、“Pyro”の試料は、酸化膜形成前に、SiC エピタキシャル膜に Al をイオン注入したため、イオン注入時に生成したラフネスが SiC 表面のラフネスの結果に表れており、またその影響を引き継いで SiO₂ 膜表面のラフネスにも表出していると考えられる。“N₂O-Wet”と“N₂O-Ion”を比較すると、エッチング後の SiO₂ 膜表面のラフネスは、“N₂O-Ion”の方が“N₂O-Wet”よりもわずかに小さいことが分かった。エッチング後のラフネスは、一般的にはエッチング前のラフネスやエッチング方法、試料自体に依存すると考えられるが、ここではエッチング方法によって生じた差異と考えられる。Si 基板上のさまざまな種類の SiO₂ について、ウェットエッチング後の表面状態が調べられているが、SiO₂ の種類によってラフネスの変化の程度は異なっている[28]。本実験では、ウェットエッチング前よりエッチング後でラフネスが増大しているが、これは過去の研究でも報告されており、妥当な結果といえる。一方、イオンエッチングによる表面ラフネスについては報告がなく、今回の実験においてイオンエッチング前後でラフネスが増大しなかったという結果は、分析前の前処理としては、奨励される方法であると考えられる。SiO₂ の成膜方法などによりこの傾向は異なる可能性があるが、本実験で用いた SiO₂ のエッチング方法としては、ウェットエッチングよりもイオンエッチングの方がラフネスの生成を抑制できているという点で、優れた方法であると言える。

本実験において、“N₂O-Ion”と“N₂O-Wet”のエッチング後の表面ラフネスにわずかな差異が生じたが、この差異を利用して以下の通り深さ分解能の検討を行った。実験の項目でも述べたが、両試料を dual-beam TOF-SIMS を用いて、高い深さ分解能の条件で分析すると、表面のラフネスの差異を反映した分布が得られる可能性がある。実験 3 においては、スパッタイオンビームのエネルギーを変えて、SiO₂/SiC 界面の分布を精密に測定し、両試料間のサブ nm の微小な差異（同界面分布に反映される）の検出の可否を調査した。両試料の SiO₂/SiC の膜厚さ分布は本来同一であるはずなので、SIMS のプロファイルに現れる差異は、

試料表面のラフネスの差異を反映しているはずである。スパッタイオンのエネルギーが高いと、当イオンビームによる押し込みやミキシングの影響により、微小な差異は検出しづらいが、エネルギーを十分に下げるとイオンビームの押し込みやミキシングの影響が小さくなり、プロファイルの差異の検出能力が上がる（言い換えると高い深さ分解能での測定が可能となる）と予想される。この実験により、低エネルギーのスパッタリングイオンの深さ分解能を検証することで、実際に SiO_2/SiC 界面の分布が異なるような試料（逆にこの場合は表面のラフネスが同一である必要がある）に適用することが可能であると考えた。

Table 3.3 Sample description including etching methods and roughness of each surface.

Sample ID	Etching method	Thickness of SiO_2 after etching	Surface roughness (RMS)		
			SiO_2 surface	Etched SiO_2 surface	SiC surface
N_2O -Ion	Ion etching	9-10 nm	0.40 nm	0.40 nm	0.35 nm
N_2O -Wet	Wet etching	7-8 nm		0.57 nm	
Pyro	Ion sputtering	11 nm	0.59 nm	0.46 nm	0.675 nm

3.3.3 低エネルギースパッタリングビームの有効性の検証

Fig. 3.6 に、0.5 keV のスパッタリングイオンで測定した(a) " N_2O -Ion"および(b) " N_2O -wet"の炭素(C), 酸素(SiO_2), 窒素(CN)の分布を示す。これらの深さプロファイルは、スパッタリング条件（エネルギー）や表面のラフネスによって変化する。例えば、スパッタリングイオンのエネルギーが高い場合や、表面のラフネスが大きい場合には、分布は深さ方向にブロードになると予測される。これらの界面のプロファイルから、深さ分解能を定量的に導き出すために、 Δd および full-width half maximum (FWHM)を以下のように定義した。 Δd は、同界面で Cや SiO_2 の強度が一桁変化する際の分布幅と定義した。また FWHM は、 SiO_2/SiC 界面の CNのピークの強度が半分になる際のピーク幅と定義した（それぞれ Fig. 3.6 中に該当箇所を表示した）。 Δd や FWHM の絶対値については、誤差を含んでいると考えられる。その理由は、 SiO_2 と SiC からなる界面に対して、これらのデプスプロファイルが Si の平均スパッタ速度を用いて深さ換算されているが、Si と SiC のスパッタ速度は大きく異なる可能性が高いためである（ SiO_2 と Si のスパッタ速度は、本測定条件ではほぼ同等であると考えられることから、デプスプロファイルの SiO_2 部分の誤差は小さいと考えられる）。絶対値に上記の誤差を含むものの、 Δd や FWHM を用いることで試料間の比較は可能であり、またスパッタイオンのエネルギー毎のスパッタ速度を用いて換算しているため、異なるエネルギーのスパッタイオンでの比較も可能であると考えられる。

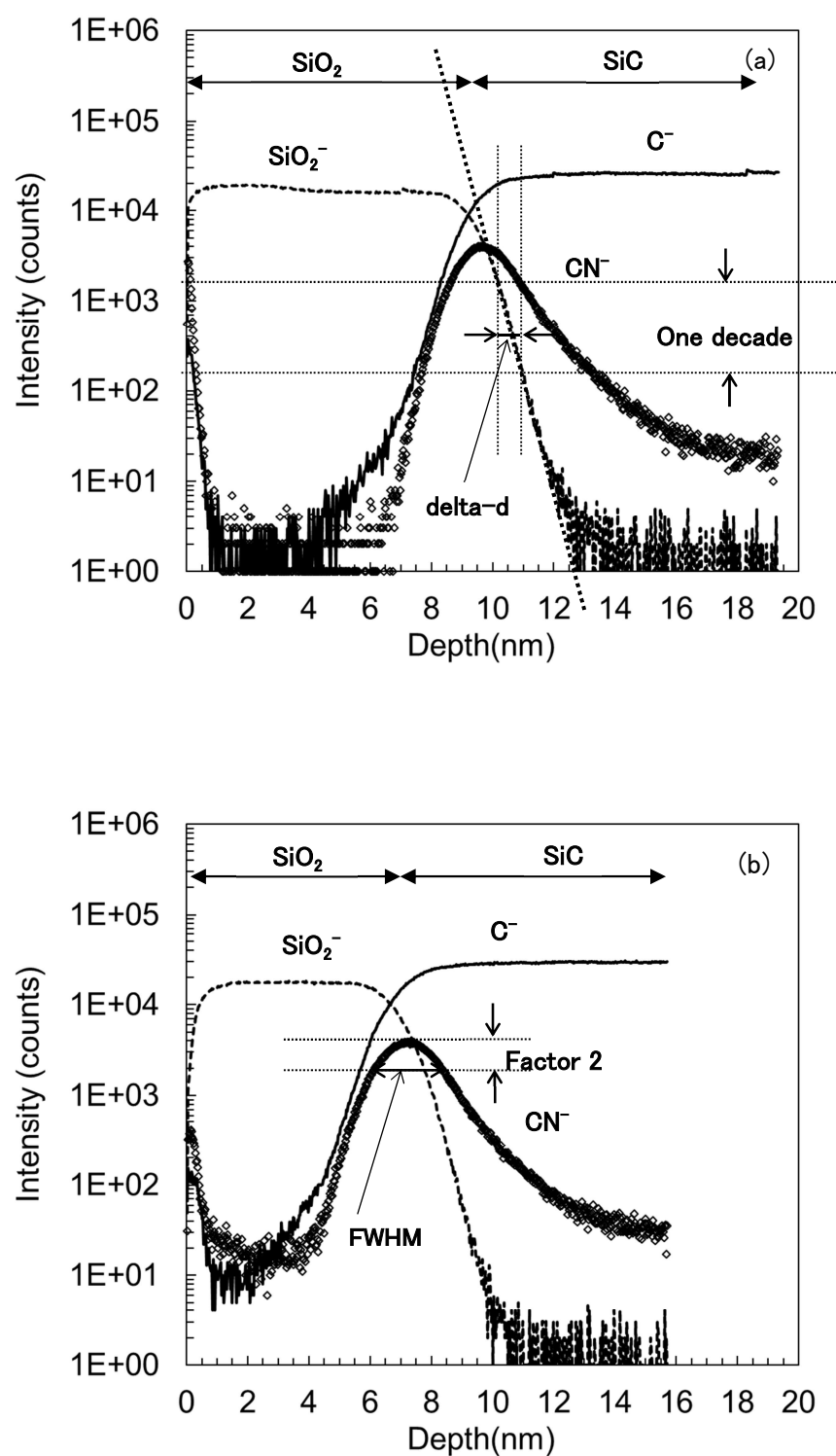


Fig. 3.6 Depth profiles of C^- , SiO_2^- and CN^- of (a) N_2O -ion and (b) N_2O -wet samples obtained by dual-beam TOF-SIMS with a sputtering beam of 0.5 keV.

Fig. 3.7 に、エネルギーの異なるスパッタリングイオンで測定した “N₂O-Ion” および “N₂O-Wet” の CN のプロファイルを示す。スパッタイオンのエネルギーは、(a) 2 keV, (b) 1 keV, (c) 0.5 keV, (d) 0.25 keV である。分析イオンビームとスパッタリングイオンビームの照射量は、実験 1 における検討に基づいて決定した。すなわち、各スパッタイオンのエネルギーに対して、一次イオン照射量に対するスパッタリングイオン照射量の比率が、閾値より十分に大きくなるような条件に設定した。照射量の比率は、2 keV で 2797, 1 keV、0.5 keV で 2750, 0.25 keV で 4063 である。実験 1 において、2 keV の場合の照射量の比率の検討は実施していないため、1 keV の場合の照射量比を参考にした。スパッタリングイオンのイオン種、イオン照射量、イオンビームの入射角度などが等しい場合、一般的には 2 keV の方が 1 keV の場合よりもスパッタ収率は大きい。従って、同じ一次イオン照射量に対して、ダメージの少ない分析を行う場合、1 keV のスパッタリングイオンの照射量比は、少なくとも 2 keV の場合であれば十分であると考えてよいと考え、2 keV の場合の照射量比は 1 keV の場合とほぼ同等とした。Fig. 3.7 のデプスプロファイルは、SiO₂/SiC 界面付近を拡大しており、横軸の原点が同界面になるように調整している。縦軸は、規格化されたイオン強度で、CN の強度を SiO₂/SiC 界面におけるピーク強度で規格化している。2 keV と 1 keV の条件で分析した CN のプロファイルは、両試料で良く一致している。これに対して、0.5 keV と 0.25 keV の条件で分析した CN のプロファイルは、“N₂O-Wet” の方が “N₂O-Ion” よりややブロードな結果となっている。この結果は、SiO₂/SiC 界面の CN のプロファイルが、表面凹凸の度を反映しているためであると考えられる (“N₂O-Wet” のエッチング後の SiO₂ 表面のラフネス (0.57 nm) に対して、“N₂O-Ion” のそれは 0.50 nm である)。スパッタリングイオンのエネルギーを下げるにより、試料間の差異の検出が可能となったことを示している。

Fig. 3.8, Fig. 3.9 は、“N₂O-Wet”、“N₂O-Ion”、“Pyro” の 3 試料について、それぞれ SiO₂⁻、C⁻ の分布を示しており、スパッタリングイオンのエネルギーは (a) 2 keV, (b) 1 keV, (c) 0.5 keV, (d) 0.25 keV である。SiO₂⁻ の強度は SiO₂ 中の強度で、C⁻ の強度は SiC 層中の強度で規格化されている。SiO₂⁻、C⁻ とともに、“N₂O-Wet”、“N₂O-Ion” に比べて “Pyro” ではブロードな結果となった。これは、“Pyro” が SiO₂/SiC そのものおよびエッチング後の SiO₂ 表面に大きなラフネスを有するためであると考えられる。“N₂O-Wet” と “N₂O-Ion” の比較では、スパッタリングイオンのエネルギーが 2 keV、1 keV の場合、SiO₂⁻、C⁻ の分布に差異は認められなかった。一方、0.5 keV と 0.25 keV の場合は、SiO₂⁻、C⁻ とともに “N₂O-Wet” の方が “N₂O-Ion” よりわずかにブロードであり、これは CN の場合の傾向と一致した。

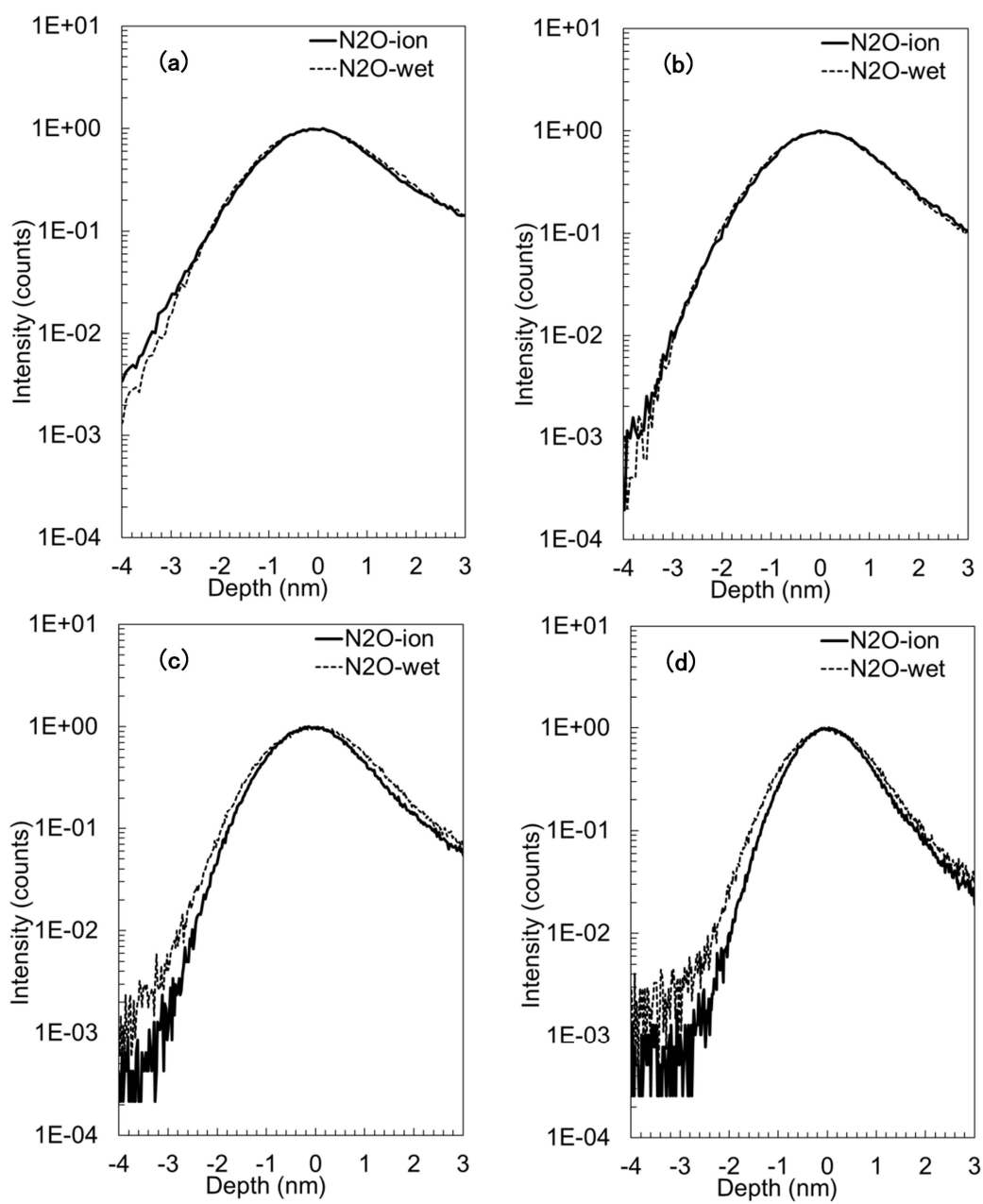


Fig. 3.7 Depth profiles of CN^- sputtered by (a) 2 keV, (b) 1 keV, (c) 0.5 keV and (d) 0.25 keV Cs^+ beams.

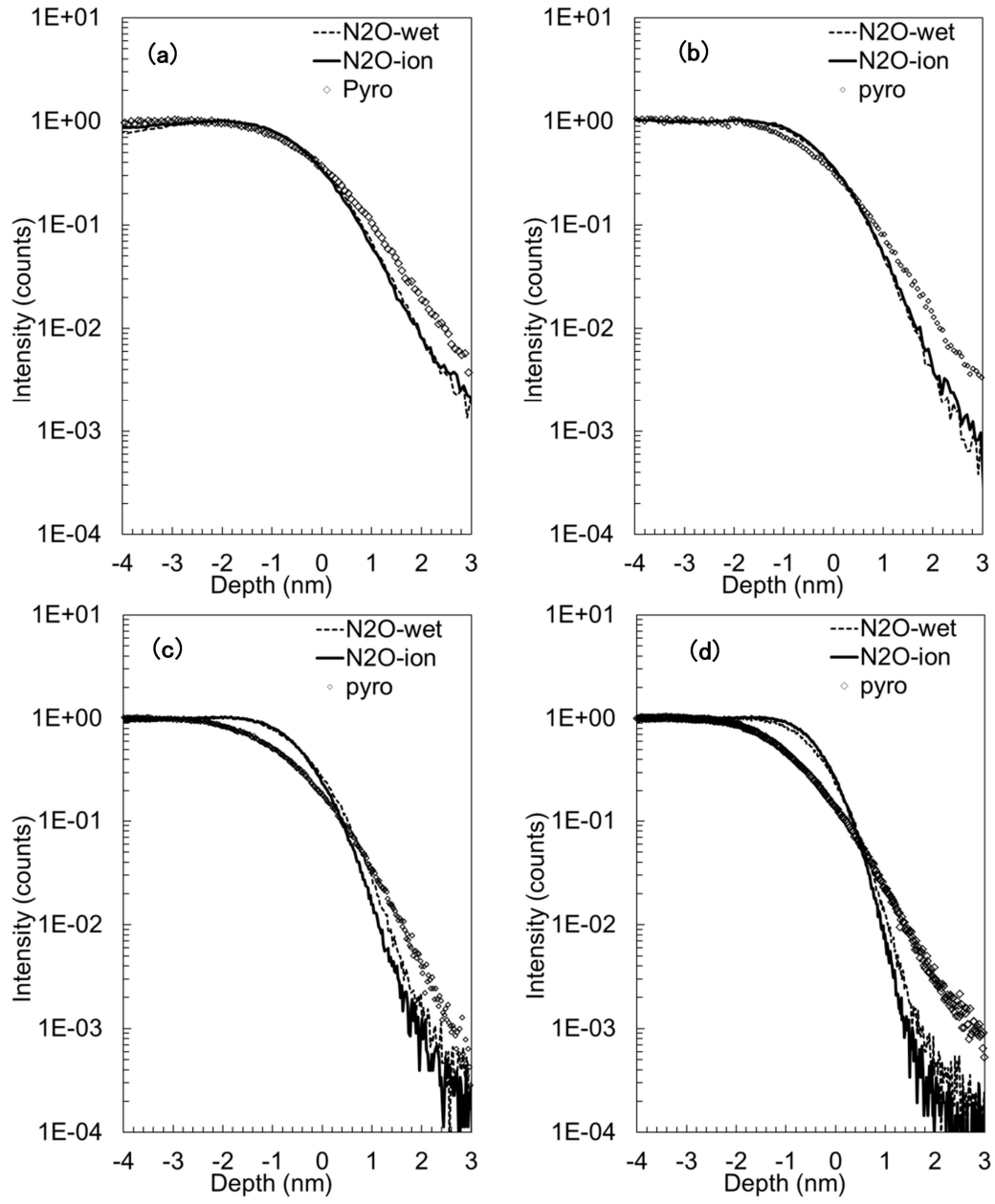


Fig. 3.8 Depth profiles of SiO_2^- sputtered by (a) 2 keV, (b) 1 keV, (c) 0.5 keV and (d) 0.25 keV Cs^+ beams.

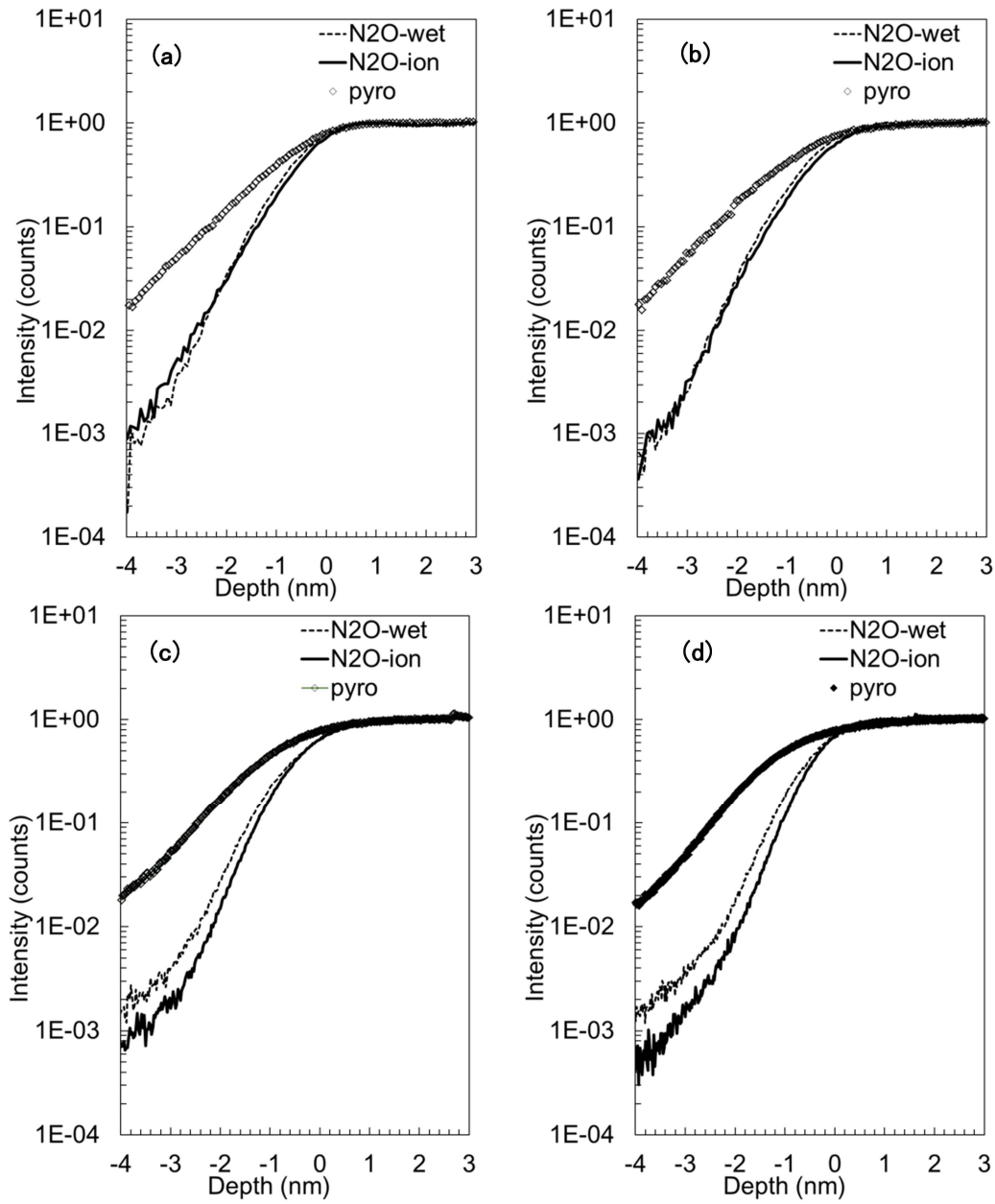


Fig. 3.9 Depth profiles of C^- sputtered by (a) 2 keV, (b) 1 keV, (c) 0.5 keV and (d) 0.25 keV Cs^+ beams.

深さ分解能について定量的な議論をするために、先に定義した Δd と FWHM をスパッタリングイオンのエネルギーに対してプロットしたのが Fig. 3.10 である。C については、C に加えて SiC で検出した場合の Δd も Fig. 3.10(d) に追加した。すべての測定において、 Δd と FWHM は、 $n=2$ または $n=3$ で測定した結果の平均値である。“ N_2O -Wet”, “ N_2O -Ion”

の δ -d については、スパッタリングイオンのエネルギーが 2 keV および 1 keV の条件では、両試料の δ -d はほぼ同じ値を示すのに対して、0.5 keV と 0.25 keV の場合は、明らかに両試料間で差異が認められる。これらの結果は、2 keV と 1 keV の場合、スパッタリングイオンによるミキシングや深部への押込みの影響によって深さ分解能が悪化しており、両試料の SiO₂ 表面の微小なラフネスを検出できていないと解釈できる。一方で、0.5 keV、0.25 keV の条件では、ロックオンやミキシングの影響を抑制できるため、表面ラフネスの差異を δ -d として検出できたと考えられる。CN⁻の FWHM については、全てのスパッタリングエネルギーの条件において、“N₂O-Wet”の方が“N₂O-Ion”よりも大きな値を取った。Fig. 3.7(a), Fig. 3.7(b)の 2 keV および 1 keV のプロファイルでは大きな差異は認められなかったが、複数回の測定の平均値ではわずかな差異を検出した結果となった。

0.25 keV のスパッタリングイオンの条件の δ -d と FWHM は、0.5 keV のそれらに比べて小さい値を示す。これは、0.25 keV の方がより深さ分解能が改善された結果であると解釈される。2 keV および 1 keV のスパッタリングイオンの条件を比較すると、SiC⁻と C⁻の δ -d はほぼ同じ値を示すのに対して、SiO₂⁻の δ -d と CN⁻の FWHM は、2 keV の場合に比べて 1 keV の場合の方が小さい値を示す。これは、検出するイオン種の違いによるものと考えられる。CN⁻は、SiO₂/SiC 界面に存在する N と、同界面より深部に存在する C が二次イオン形成に関わっている。SiO₂/SiC 界面において主成分と非主成分が切り替わる C と、SiO₂/SiC 界面にのみ存在する N との組み合わせで形成される CN⁻は、深さ方向分解能に対して大きな変化を示す方向にあると推測される。一方、C⁻は同界面での C 分布のみを反映し、SiC⁻は分子イオンではあるが、SiO₂ および SiC の両方に主成分元素として存在する Si と、C との組み合わせであるため、実質は C 分布のみを反映する。これらの理由から、深さ分解能の検出としては、CN⁻よりも緩やかになると推測される。なお、SiO₂⁻に関しては、SiC⁻と同様にも思えるが、Si 原子と O の 2 原子が寄与していることから、SiC⁻（およびここでは示していないが SiO⁻）と比べて、深さ分解能の違いをより感度よく検出できると予想される。

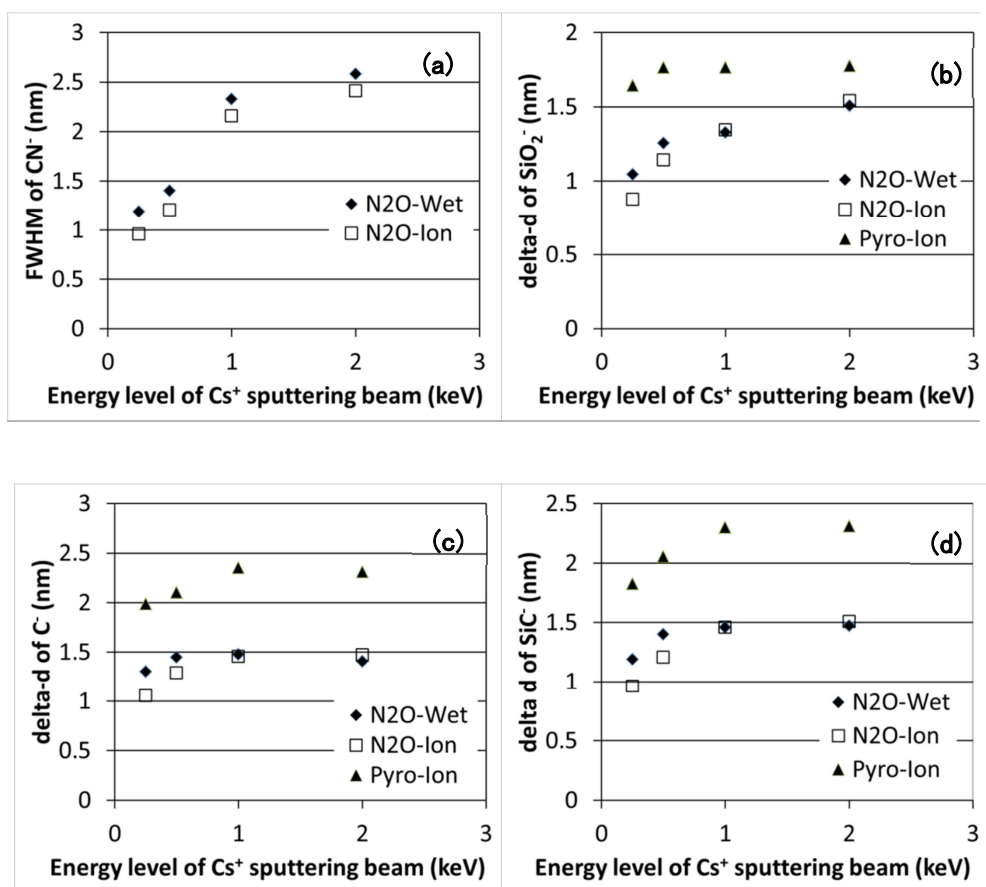


Fig. 3.10 (a) FWHM of CN^- and Δd of (b) SiO_2^- , (c) C^- and (d) SiC^- as a function of the energy level of the sputtering beam.

3.3.4 シミュレーションの適用検討

上記の通り、実験的には限界近くまで深さ分解能を改善することにより、わずかな深さ分布の差異を検知できることを確認したが、Fig. 3.6～3.9 に示す各元素のプロファイルは、表面や界面の凹凸や、スパッタリングイオンによるミキシングの影響を含んでおり、真の分布を示しているとは言えない。そこで、上記の実験結果を踏まえて、シミュレーションにより真の分布を求めることや、“ N_2O -Wet”と“ N_2O -Ion”の差異がシミュレーションによって再現可能かどうかについて検討を行った。

シミュレーションモデルとして、Mixing-Roughness-Information depth (MRI) モデル[29-31]を採用した。本モデルは、オージェ電子分光 (Auger electron spectroscopy : AES) や SIMS で十分実績があり、スパッタリングを用いる分析手法において関与する深さ分解能のパラメータを網羅していることで知られている。この方法は、ある測定条件における応答関数を決定するが、その関数は次の式で定義される 3 つのパラメータを含む。

$$\text{atomic mixing: } g(w) = \exp[-(z-z_0+w)/w] \quad - \quad (3-1)$$

$$\text{surface roughness: } g(\sigma) = \frac{1}{(2\pi\sigma)^{1/2}} + \exp\left(\frac{-(z-z_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad - \quad (3-2)$$

$$\text{information depth: } g(\lambda) = \exp[-(z-z_0+w)/\lambda] \quad - \quad (3-3)$$

ここで、 z は深さ、 z_0 は基準となる深さである。**atomix mixing** は、スパッタリングイオンによる元素の深さ方向への広がり、スパッタリングイオンのイオン種、エネルギー、角度に依存する。**Surface roughness** は、分析前の試料表面に存在するラフネスやスパッタリングにより生じるラフネスに対応する。**Information depth** は、二次イオンが検出される深さに相当する。 w 、 σ 、 λ はそれぞれの関数におけるミキシング、ラフネス、インフォメーションデプスを決定するパラメータである。以下に示す式 3-4 に従って手順を述べると、

$$I(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(z') g(z-z') dz' \quad - \quad (3-4)$$

真の分布が既知である試料のプロファイル（式3-4において $X(z')$ で表され、プロファイルは仮想的に定める場合が多い）と、式3-1～3-3のパラメータを含む応答関数（式3-4において $g(z-z')$ で表される）とをコンボリューション（フィッティング）した結果が式3-4の右辺に相当するが、これが測定により得られたデプスプロファイル（式3-4の左辺： $I(z)$ ）と一致するように、応答関数の3つのパラメータを決定する。これにより、ある測定条件における応答関数が決定されることになる。次に、真の分布を求めたい試料について、応答関数を求めた測定条件と同一の条件で測定する。この実験結果に対して応答関数を用いてデコンボリューションすることで、真の分布を求めることができる。

本研究では、上記 3.3 項で述べた実験結果に対して MRI モデルシミュレーションを実施した。応答関数の決定には、Fig. 3.2 に示した BN δ ドープ試料の BN $^+$ のデプスプロファイルを用いた。このパラメータを用いて、“N₂O-Wet”および“N₂O-Ion”の CN $^+$ のデプスプロファイルのデコンボリューションにより、真の分布を求めた。3.3 項では、スパッタリングイオンのエネルギーを、2, 1, 0.5, 0.25 keV の 4 種類にて実験を行ったが、本シミュレーションでは最も深さ分解能の優れる 0.25 keV の条件で実施した。

BN δ ドープ試料（BN の真の分布を 1 nm 幅のステップ関数分布と仮定）の BN $^+$ の実験から得られたプロファイル、フィッティング結果を Fig. 3.11 に示す。両プロファイルはピーク強度で規格化してある。ステップ関数分布の深さは、BN $^+$ の分布とは深さ方向に任意の深さだけずらして表示した。本シミュレーションでは、Fig. 3.11 に示す **Leading edge** が合うよ

うに行った。本来は、Leading edge、Trailing edge の両方を合わせこむべきであるが、BN⁻や CN⁻などの軽元素から成る二次イオンについては、Trailing edge 部が元素により大きな差異を生じることが分かっていること、“N₂O-Wet”および“N₂O-Ion”の CN⁻の分布が SiO₂ と SiC との界面に位置しているため、スパッタリングレートの違いにより SiO₂/SiC 界面の SiC 側では深さが大きくずれることを考慮して、Leading edge のみでフィッティングを実施した。このフィッティングにより、ミキシング、ラフネス、インフォメーションデプスの各パラメータは、それぞれ 0.7 nm、0.5 nm、0.5 nm と求まった。

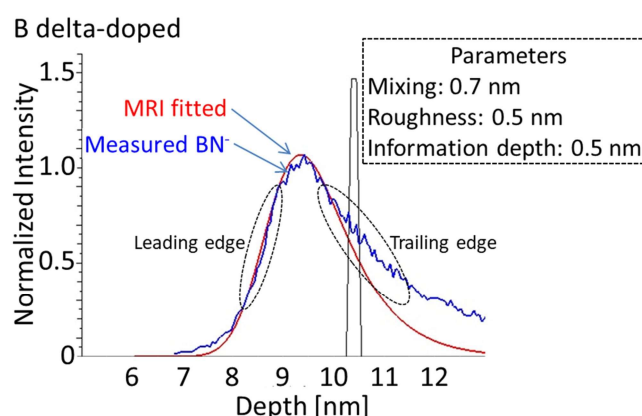


Fig. 3.11 Measured-BN⁻ and MRI-fitted profiles of a BN delta-doped sample.

上記のパラメータを用いて、“N₂O-Wet”および“N₂O-Ion”の CN⁻の実験によるプロファイル (Fig. 3.7(d)に示す) に対してデコンボリューションを行った結果を、Fig. 3.12 に示す。ただし、両試料の表面ラフネスは AFM 測定により確かめられているため、ラフネスパラメータには、AFM の実験値を用い、ミキシングおよびインフォメーションデプスのパラメータは、上記 BN δ ドープ試料から得られたものを用いた。実験により得られた CN⁻のプロファイルと一致するような (ただし上記の通り Leading edge のみ) フィッティングプロファイルが得られた場合のデコンボリューションによる分布は、“N₂O-Wet”と“N₂O-Ion”で同一の結果が得られており、これは表面のラフネスの差異 (3.2 項で述べたエッチング方法により生じた差異) を除いては同一の試料であることから、矛盾のない結果となった。両試料の 0.2 nm 弱の差異を考慮した深さ方向分布の再現が可能であることが確認できた。また、デコンボリューションによる CN⁻分布の最大強度は、実験で得られた CN⁻のそれと比べて約 3 倍の結果が得られた。つまり、表面ラフネスやミキシングの影響を除いた真の分布は、おおよそ 3 倍程度であると考えることができる。一方で、本研究ではミキシングパラメータを AFM による二乗平均粗さを用いたが、定量的にその値を用いることの妥当性や、Leading edge による合わせこみによる誤差については、今後の検討が必要である。

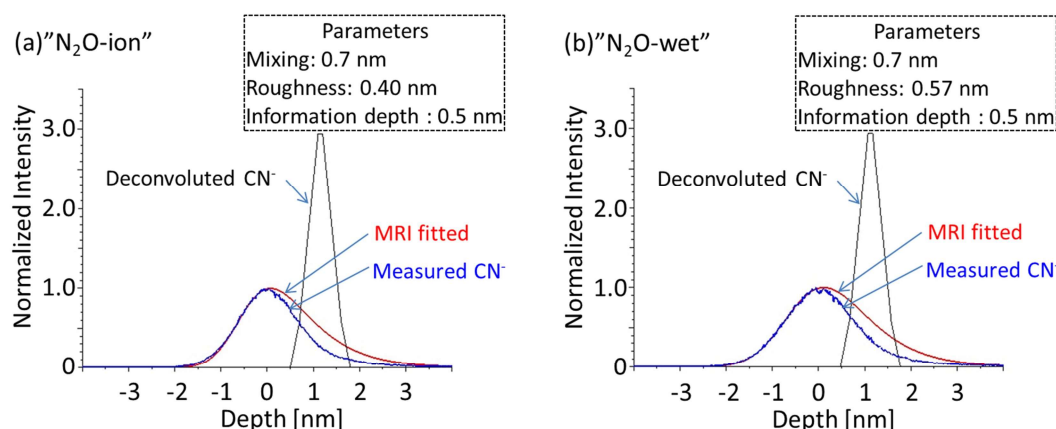


Fig. 3.12 Measured CN^- , MRI-fitted and deconvoluted profiles of (a) " $\text{N}_2\text{O-ion}$ " and (b) " $\text{N}_2\text{O-wet}$ " samples.

以上のように、dual-beam TOF-SIMS における両イオン条件の最適化、および SiO_2 膜を薄膜化するためのエッチング条件の最適化を実施した上で、低エネルギーのスputタリングイオンを用いることで、高い深さ分解能の測定を実現することができた。本実験では、エッチング後の表面ラフネスがわずかに異なる試料において、その差異を明らかにできることを確認した。また、シミュレーションの併用により、その妥当性の検証や、真の分布の構築を行うことができた。深さ方向プロファイルに顕在化する表面または界面のラフネスを検出するという本方法の応用として、 SiO_2/SiC 界面のラフネスがわずかに異なる（ただし、表面のラフネスは同一である）ような試料において、本方法を用いることで、界面のわずかな分布の違いを検出できると考えられる。 SiO_2/SiC 界面のラフネスは SiC-MOSFET の特性（特にチャネル移動度）へ大きな影響を与える因子であり、断面 TEM 観察に比べて比較的容易に、また TEM 観察に比べて局所的な情報ではなく平均情報を得られる点がメリットであると考えられる。また今後の検証が必要ではあるが、同界面の C リッチ層の検出や不純物の微量な拡散の議論にも適用できる可能性がある。また分析手法という観点では、本研究の結果はダイナミック SIMS にも適用できる。ダイナミック SIMS では、一つのイオンビームで分析とスパッタリングを行うため、本研究の実験 1 は不要であるが、実験 2 および実験 3 およびシミュレーションの結果は応用することができる。さらに、ダイナミック SIMS は、装置によってはイオンビームの入射角度を自在に変えることも可能であり、さらなる高深さ分解能測定を成し遂げられる可能性もある。本研究で用いた TOF-SIMS 装置では、一次イオンとスパッタリングイオンの両イオンビームの入射角度は、自在に変更することは難しい。

3.4 結論

SiC-MOSFET デバイスにおいて、 SiO_2/SiC 界面はその特性を決める重要な要素であり、電気特性との関連を含め、断面形態観察や分光法による欠陥、ひずみ、化学状態などの分析による報告がなされている。界面の不純物や組成分析には一般的にはダイナミック SIMS が用いられることが多いが、本研究ではいくつかの点でダイナミック SIMS より秀でている dual-beam TOF-SIMS を用いて、 SiO_2/SiC 界面の高深さ分解能測定を目的として、前処理および測定条件の最適化を行った。具体的には、1) dual-beam (一次イオンビームとスパッタリングイオンビーム) のイオン照射条件の最適化、2) 低加速スパッタリングイオンビームを適用するための SiO_2 エッチング条件の最適化、3) 極低加速スパッタリングイオン条件の最適化によるサブ nm レベルの深さ分布の検出の検討を行った。得られた知見は以下のとおりである。

dual-beam のビーム照射比の最適化

dual-beam TOF-SIMS は、一次イオンとスパッタリングイオンの両ビームを交互に照射することで深さ方向分析を行うが、高い深さ分解能を達成するには、比較的エネルギーの高い一次イオンの照射量に対して、スパッタリングイオンの照射量を閾値以上に設定することが重要である。またこの閾値は、スパッタリングイオンのエネルギーによって異なる。本研究では、BN δ ドープ試料を用いて、各スパッタイオンビームのエネルギーに対して、スパッタイオンビームと一次イオンビームの照射量を変えた場合の深さ分解能を評価した。この実験により、スパッタイオンビームの各エネルギーにおける閾値を決定することに成功した。

SiO_2 膜エッチング条件の最適化

高い深さ分解能の測定を行うには、低エネルギーのスパッタリングイオンビームを用いることが肝要であるが、極低エネルギーのスパッタイオンビームを用いると、スパッタ過程の初期でラフネスが生じる問題がある。一般的な SiC-MOSFET における SiO_2 膜は 50 nm 程度であるため、 SiO_2/SiC 界面を極低エネルギーのスパッタイオンビームを用いて深さ方向分析を行うには、 SiO_2 膜を薄くする必要がある。このために、エッチング後のラフネスを抑制したエッチング方法を検討した。ウェットエッチングおよびイオンエッチングを検討したところ、イオンエッチングの方がエッチング後の表面のラフネスを若干小さくできることを確認できた。また、結果的にわずかなラフネスの差異が生じた両エッチング後の試料を用いて、以下に結論を述べる実験において、 SiO_2/SiC 界面のプロファイルを比較することで、深さ分解能の評価を行った。これは、元来同一の試料において、 SiO_2/SiC 界面のプロファイルにわずかな表面ラフネスの差異が反映されることを利用したものである。

低エネルギースパッタリングビームの有効性の検証

同一試料に対して、上記 2 種類の異なるエッチング方法の検討により作製した表面ラフネスの異なる試料を用いて、スパッタリングイオンビームのエネルギーを変えた場合の、プロファイルの差異 (SiO_2/SiC 界面の各デプスプロファイルに反映される両試料の表面ラフネスの差異) の検出を試みた。また、一次イオンとスパッタイオンの照射量の比は、冒頭の実験により決定した閾値を参考とした。0.25 keV、0.5 keV の低いエネルギーのスパッタイオンビームを用いることで、1 nm 以下の微量な差異を検出することに成功した。一方で、1 keV や 2 keV のエネルギーの場合は、イオンビームによる押込みやミキシングの影響により微量な差異は検出できなかった。検出の指標として、各プロファイルから得られる Δd や FWHM をスパッタリングエネルギーに対してプロットしたところ、検出するイオン種によっても傾向がわずかに異なることが確認された。本方法の応用として、界面のわずかな分布の違いを検出することで、 SiO_2/SiC 界面のラフネス (表面ラフネスは同じという前提) の評価が考えられる。同界面の元素分布は SiC-MOSFET の特性 (特にチャネル移動度) へ大きな影響を与える因子であり、断面 TEM 観察に比べて比較的容易に、また平均的な情報を得られる点がメリットであると考えられる。また今後の検証が必要ではあるが、同界面の C リッチ層の検出や、不純物の微量な拡散の議論にも適用できる可能性がある。またこれらの結果は、dual-beam TOF-SIMS のみならずダイナミック SIMS にも応用することができる。

シミュレーションの適用による検証

実験で得られた深さ方向分布に対して、MRI モデルを用いたシミュレーションを実施した結果、上記 2 種類の異なるエッチング方法によって得られた SiO_2/SiC 界面の CN の分布の差異を再現することができた。また、シミュレーションによって、ラフネスやイオンミキシングの影響を除くことで、誤差は含むものの界面の CN の分布を明らかにすることができた。

参考文献

- [1] H. Yano, T. Kimoto, H. Matsunami, Appl. Phys. Lett. 81, 301 (2002)
- [2] M. Noborio, J. Suda, S. Beljakowa, M. Krieger, and T. Kimoto, Phys. Status Solidi A 206, 2374 (2009)
- [3] T. P. Chow, H. Naik, and Z. Li, Phys. Status Solidi A 206, 2478 (2009)
- [4] J. Senzaki, T. Suzuki, A. Shimoza, K. Fukuda, K. Arai, and H. Okumura, Mater. Sci. Forum 645–648, 685 (2010)
- [5] M. Noborio, J. Suda, and T. Kimoto, IEEE Trans. Electron Devices 56, 1953 (2009).
- [6] MA Anders, PM Lenahan, AJ Lelis, The Effect of Nitrogen on the 4H-SiC/SiO₂ Interface Studied with Variable Resonance Frequency Spin Dependent Charge Pumping. Materials Science Forum, 924, 469-472 (2018)
- [7] S. Asaba, T. Shimizu, Y. Nakabayashi, S. Fukatsu, T. Ito, R. Iijima, Novel Gate Insulator Process by Nitrogen Annealing for Si-Face SiC MOSFET with High-Mobility and High-Reliability. Materials Science Forum, 924, 457-460 (2018)
- [8] T. Akagi, H. Yano, T. Hatayama, T. Fuyuki, Mater. Sci. Forum, 695, 740-742 (2013)
- [9] D. Okamoto, H. Yano, K. Hirata, T. Hatayama, T. Fuyuki, IEEE Electr. Device. L. 31, 710 (2010)
- [10] H. Yano, N. Kanafuji, A. Osawa, T. Hatayama, T. Fuyuki, IEEE Trans. Electron Devices 62, 324 (2015)
- [11] T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, I. Levin, and M. Das, Appl. Phys. Lett. 93, 022108 (2008)
- [12] T. Hatakeyama, H. Matsuhata, T. Suzuki, T. Shinohe, and H. Okumura, Mater. Sci. Forum, 330, 679–680 (2011)
- [13] M. Yoshikawa, K. Kosaka, H. Seki, T. Kimoto, Stress Characterization of 4H-SiC Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (MOSFET) using Raman Spectroscopy and the Finite Element Method. *Applied Spectroscopy*;70(7), 1209-1213 (2016)
- [14] H. Seki, M. Yoshikawa, T. Kobayashi, T. Kimoto, Y. Ozaki, Characterization of Thermal Oxides on 4H-SiC Epitaxial Substrates using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 0(0), 1-8 (2016)
- [15] 二次イオン質量分析法（日本表面科学会編），丸善株式会社（1999）
- [16] K. Wittmaack, E. Hammerl, I. Eisele, S. B. Patel. Peak or centroid - which parameter is better suited for quantifying apparent marker locations in low-energy sputter depth profiling with reactive primary ion beams?. *Surface and Interface Analysis*, 9,32, 893-896 (2001) DOI: 10.1002/sia.1117
- [17] A. Takano, Y. Homma, Y. Higashi, H. Takenaka, S. Hayashi, K. Goto, M. Inoue, R. Shimizu, Evaluation of SIMS depth resolution using delta-doped multilayers and

- mixing-roughness-information depth model. *Applied Surface Science*, 203-204, 294-297 (2003)
- [18] S. Hayashi, A. Takano, H. Takenaka, Y. Honma, SIMS study of depth profiles of delta-doped boron/silicon alternating layers by low-energy ion beams. *Applied Surface Science*, 201-204, 298-301 (2003)
- [19] GR Mount, SP Smith, CJ Hitzman, VKF Chia, CW Magee, Ultra-shallow junction measurements: A review of SIMS approaches for annealed and processed wafers 1998; AIP Conference Proceedings, 449, 757-765 (1998) DOI: 10.1063/1.56862
- [20] A. Murase, T. Mitsuoka, M. Tomita, H. Takenaka, H. Morita, An effect of measurement conditions on the depth resolution for low-energy dual-beam depth profiling using TOF-SIMS, *Surf. Interface Anal.*, 45, 1261-1265 (2013) DOI: 10.1002/sia.5266
- [21] A. Budrevich, A. Gladkikh, E. Kaganer, M. Sokolovsky, Nitrogen depth profiling in thin oxynitride layers on silicon. *Surf. Interface Anal.*, 38, 267–271 (2005) DOI: 10.1002/sia.2303
- [22] L. Zhu, HW. Teo, K. Ong, YH Huang, YN Hua, Time-of-flight secondary ion mass spectroscopic characterization of the nitrogen profile of shallow gate oxynitride thermally grown on a silicon substrate., *Surf. Interface Anal.*, 44, 1558–1564 (2012) DOI: 10.1002/sia.5058
- [23] E. Ravizza, S. Spadoni, S. Grasso, ME Vitali, CD Marco, G Ghidini, ToF-SIMS nitrogen profiles in oxynitride thin films: correlation with XPS bonding configurations, *Surf. Interface Anal.*, 45, 398-401 (2013) DOI: 10.1002/sia.5153
- [24] A. Lamperti, E. Cianci, O. Salicio, L Lamagna, S Spiga, M. Fanciullia, Thermal stability of high-k oxides on SiO₂/Si or Si_xN_y/SiO₂/Si for charge-trapping nonvolatile memories, *Surf. Interface Anal.*, 45, 390–393 (2013) DOI: 10.1002/sia.5053
- [25] J. Rogowski, A Kubiak, Time-of-Flight SIMS depth profiling and imaging of the interface of Al contact to n-type 4H silicon carbide, *Surf. Interface Anal.*, 45, 381–385 (2013) DOI: 10.1002/sia.5051
- [26] Z. Wang, K Jin, Y. Zhang, F Wang, Z. Zhu, ToF-SIMS depth profiling of insulating samples, interlaced mode or non-interlaced mode?, *Surface and Interface Analysis*, 46(S1), 257-260 (2013)
- [27] JC Vickerman, D. Briggs(Eds), *ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry* 2nd Edition. West Sussex: SurfaceSpectra, 617 (2013)
- [28] Y. Muraji, K. Yoshikawa, M. Nakamura, Y. Nakagawa, Evaluation of SiO₂ films and SiO₂/Si interfaces by graded etching, *Jpn J Appl Phys.*, 41, 805-809 (2002)
<https://doi.org/10.1143/JJAP.41.805>
- [29] S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.*, 1994, 21,p. 673.
- [30] S. Hofmann, J. Schubert, *J. Vacuum Science & Technology A*, 1998, 16, 3, p. 1096-1102.
- [31] S. Ootomo, H. Maruya, S. Seo, F. Iwase, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252, 19, p. 7275-7278.

第 4 章 総括

第4章 総括

以下、各章で得られた成果のまとめを示す。

4.1 SiC-SBD の裏面オーミック電極のイメージング分析によるア

ニールの影響の調査

第2章では、SiC-SBD の高温動作時の信頼性に関連して、市販の SiC-SBD を大気中 250 °C、500 時間アニールした際の裏面オーミック電極の物性評価を行った。アニール前、アニール後の両試料を分析することで、オーミック電極の作製時に発現した現象と、アニールによって発現した現象とを明確に区別することができた。分析手法として、平面および断面 SEM、AFM による表面形状や断面組成の評価に加えて、本実験ではこれまでに報告のない dual-beam TOF-SIMS を用いた分析を実施し、高い検出感度でイメージング測定が可能であること、スパッタリングビームを併用することで深さ方向分析が可能であること、などの特徴を生かして、不純物を含む元素情報に関する知見やその分布の議論を行うことができた。また、局所構造解析を TEM や STEM-EDX を用いて実施した。得られた知見および成果を以下にまとめた。

Ag 電極表面および Ag/Ni 界面のアニールによる影響

オーミックコンタクト電極の Ag 表面には、アニールにより凹凸を伴うヒロックが多数形成されており、酸素が高い濃度で検出された。またアニール後の試料では Ag/Ni 界面近傍に比較的厚い Ni 酸化物が形成されていることが分かった。これらは、アニールによる Ag 表面の酸化と、Ag 粒界を伝った酸素の拡散およびその酸素の Ag/Ni 界面近傍への蓄積が原因と考えられ、オーミックコンタクト電極の電気特性や機械強度に影響を与える可能性がある。これらの分析において、dual-beam TOF-SIMS による深さ方向分析や二次元、三次元イメージング測定が非常に有効であることが確認された。

オーミック電極深部側の Ni/Ti 界面付近の構造評価

裏面オーミックコンタクト電極の深部側は Ni, Ti, Ni(Si)-C などから構成されていたが、アニール後の試料では、Ni 層と Ti 層の間にアモルファス構造と推測される Ni-Ti 層が形成されていた。Ni と Ti が均一に分布しており、アニールによって比較的動きやすい Ni 原子が Ti 層へ拡散して形成された可能性がある。そのほか、アニール後の試料では Ni/Ti 層界面付近の水素の抜けや、構成元素の若干の相互拡散が確認された。

Ni(Si)-C 層中のカーボンの析出

アニール前、アニール後の両試料ともに、Ti 層と SiC 基板との間に Ni(Si)-C 層が形成されていた。Ni(Si)-C 層中には、グラッシーカーボンが偏析しており、これらはアニール前の試料で存在していることから電極形成時に生成していることが推測された。また 250 °C の大気中アニールによる変化はほとんど見られず、安定であることが確認された。また、グラッシーカーボンに隣接して局所的な Ti が存在しており、TiC と同等の cubic 構造を取っていることが判明した。局在 Ti についても、アニール前の試料でも確認されており、オーミック電極作製時に生成したものと考えられる。

4.2 dual-beam TOF-SIMS による SiO₂/SiC 構造の深さ方向分解能の最適化

第 3 章では、SiC-MOSFET デバイスにおいて重要とされる SiO₂/SiC 界面の不純物分析手法の開発を行った。界面の不純物や組成分析には一般的にはダイナミック SIMS が用いられることが多いが、本研究では dual-beam TOF-SIMS を用いて、SiO₂/SiC 界面の高深さ分解能測定を目的として前処理および測定条件の最適化を行った。具体的には、1) dual-beam（一次イオンビームとスパッタリングイオンビーム）のイオン照射条件の最適化、2) 低加速スパッタリングイオンビームを適用するための SiO₂ エッチング条件の検討、3) 極低加速スパッタリングイオンによる深さ分解能の検証を行った。得られた知見は以下のとおりである。

dual-beam TOF-SIMS のイオン照射条件の最適化

dual-beam TOF-SIMS は、一次イオンとスパッタリングイオンの両ビームを交互に照射することで深さ方向分析を行うが、高い深さ分解能を得るための両イオンの照射条件を検討した。スパッタリングイオンの異なるエネルギーの条件ごとに、BN δ ドープ試料を用いて深さ分解能を実験的に確認し、深さ分解能が維持される両イオンビームの照射比の閾値を決定した。

SiO₂ エッチング条件の最適化

SiC-MOSFET における SiO₂/SiC 界面を極低エネルギーのスパッタイオンビームを用いて高い深さ方向分析を行うために、SiO₂ 膜を薄くするための方法を検討した。ウェットエッチングおよびイオンエッチングを検討したところ、イオンエッチングの方が若干エッチング後の表面のラフネスを抑制できることが確認できた。また、結果的にわずかなラフネスの差異が生じた両エッチング後の試料を用いて、以下に述べる低エネルギースパッタリン

グイオンの検証を行った。これは、 SiO_2/SiC 界面のデプスプロファイルに現れるエッチング後の表面ラフネスの差異の検出により、低エネルギースパッタリングイオンの有効性を確認した。

低エネルギースパッタリングイオンビームによる微量な深さ分布の差異の検出検証

同一試料に対して上記 2 種類の異なるエッチング方法の検討により作製した、表面ラフネスの異なる試料を用いて、スパッタリングイオンビームのエネルギーごとに、プロファイルの差異 (SiO_2/SiC 界面の各デプスプロファイルに反映される両試料の表面ラフネスの差異) の検出を試みた。また、一次イオンとスパッタイオンの照射量の比は、冒頭の実験により決定した閾値を参考とした。この検証の結果、0.25 keV、0.5 keV の低いエネルギーのスパッタイオンビームを用いることで、1 nm 以下の微量な差異を検出することに成功した。

シミュレーションの適用による検証

実験で得られた深さ方向分布に対して、MRI モデルを用いたシミュレーションを実施した結果、上記 2 種類の異なるエッチング方法によって得られた SiO_2/SiC 界面の CN^- の分布の差異を再現することができた。また、シミュレーションによって、ラフネスやイオンミキシングの影響を除くことで、誤差は含むものの界面の CN^- の分布を明らかにすることができた。

4.3 本研究で導入した分析技術および将来展望

飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) の SiC-SBD オーミック電極分析への適用

SiC-SBD のショットキー、オーミック電極の物理評価には、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折などが比較的良好に用いられているが、本研究では TOF-SIMS を用いることで、高い検出感度で、サブ μm 程度の空間分解能の元素イメージング測定を実施し、またスパッタイオンビームを併用することで深さ方向の分布 (および三次元イメージング) を得ることが出来た。このことにより、主成分構成元素だけではなく不純物についての情報や、面内および深さ方向への分布に関する知見を得ることができた。これらは、ショットキー、オーミック電極のみならず、 SiC 半導体チップそのものや、はんだ接合断面などへも適用できる可能性がある。また、本研究では使用していないが、TOF-SIMS よりさらに空間分解能の高い NanoSIMS を用いることで、最小で 50nm 程度の高いイメージング測定が可能であり、より詳細な元素分析で新たな知見が得られる可能性がある。

イオンビームによる SiO_2 膜のエッチング方法、および TOF-SIMS における極低エネルギースパッタイオンビームによる高深さ分解能測定方法の確立

SiO_2 膜のエッチングにおいて、比較的行われるウェットエッチング以外に、イオンビームを用いたエッチングにより、ウェットエッチングよりも処理後の凹凸を抑制することが可能であることを示した。本イオンビームは、dual-beam TOF-SIMS の装置に付属のイオンガンを使用しており、連続して分析も可能である。また、分析を行いながらエッチングをすることが可能であるため、エッチング深さを非常に精密に制御することができるメリットがある。

また、 SiO_2/SiC 界面の分析においては、本エッチングと組み合わせることで、極低エネルギーのスパッタイオンビームを用いた深さ方向分析が可能で、250eV のスパッタイオンビームを用いることでサブ nm のごくわずかな凹凸の差異を検出できることを示した。本方法の応用として、 SiO_2/SiC 界面のラフネス (表面ラフネスは同じという前提) の評価が考えられ、断面 TEM 観察に比べて比較的容易に、平均的な情報を得られるメリットがある。また今後同界面の C リッチ層の検出や、不純物の微量な拡散の議論、あるいは SiO_2/SiC 界面に限らず高い深さ分解能が必要とされるデプスプロファイル測定に適用することができる。TOF-SIMS の分析条件としては、本研究では一次イオンビームに Bi^+ を用いたが、将来的にはよりダメージを抑えた高深さ分解能測定の可能性を持つ Bi_3^{++} ビームの使用により、さらに高い深さ分解能分析を実施できる可能性がある。

本研究の結果の一部は、dual-beam TOF-SIMS のみならずダイナミック SIMS にも応用することができる。

研究業績

◆学術論文

Junichiro Sameshima, Tohru Sugahara, Toshiyuki Ishina, Shijo Nagao, Katsuaki Sukanuma, 3D Imaging of Backside Metallization of SiC-SBD Influenced by Annealing, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019-4-29 accepted.

Junichiro Sameshima¹, Aya Takenaka¹, Yuichi Muraji¹, Shingo Ogawa¹, Masanobu Yoshikawa¹, Katsuaki Sukanuma², Optimization of the depth resolution for profiling SiO₂/SiC interfaces by dual-beam TOF-SIMS combined with etching, Surf Interface Anal. 2019;1–11., 2019-3-14 accepted

Junichiro Sameshima, Masanobu Yoshikawa

An effect of residual gas component on detected secondary ions during TOF-SIMS depth profiling and a method to estimate contained component, Surf Interface Anal. 2018;1–5., 2018-5-7 accepted

(共著)

Masanobu Yoshikawa, Keiko Inoue, Junichiro Sameshima, Hirohumi Seki, Characterization of Inhomogeneity in Thermal Oxide SiO₂ Films on 4H-SiC Epitaxial Substrates by a Combination of Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Cathodoluminescence Spectroscopy, Materials Science Forum Submitted: 2017-09-05, ISSN: 1662-9752, Vol. 924, pp 273-276,

◆国際学会における発表

◇口頭発表

Junichiro Sameshima^{1,2}, Harumi Yamamoto¹, Yoshihiko Nakata¹, Seishi Akahori¹, Takanori Naijo¹, Jun Kato¹, Masanobu Yoshikawa¹ and Katsuaki Sukanuma², Imaging Applications for Semi-conductor Device Using Nano SIMS and Dual-beam Time-of-flight SIMS, ¹ Toray Research Center, Inc. JAPAN, ² Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University JAPAN
Annual World Congress of Smart Materials 2019, Pome, Italy, 2019.3.7

(共著)

Daichi Shirakura, Aki Suzuki, Shinji Okamura, Tsuyoshi Akiyama, Takahiro Shibamori, Takashi Miyamoto, Junichiro Sameshima, Examination in Application of TOF-SIMS with MS/MS to a Degradation Analysis of OLED, SID' s Display 2019 symposium, San Jose, USA, 2019.5.14

◇ポスター発表

Junichiro Sameshima, Aya Takenaka, Yuichi Muraji, Shingo Ogawa and Masanobu Yoshikawa, Optimization of depth resolution on profiling of SiO₂/SiC interface by dual-beam TOF-SIMS combined with etching, ECSCRM 2018 (12th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials), Birmingham, British, 2018.9.3

Junichiro Sameshima, Shigenori Numao, Masanobu Yoshikawa, Secondary Ion Behavior of Residual Gas Components during TOF-SIMS Depth Profiling with Low Sputtering Rate, The Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS) -20, Tokyo, Japan, 2018.6.28

Junichiro Sameshima, Yoshikatsu Nakagawa, An effect of residual gas component on detected secondary ions during TOF-SIMS depth profiling and a method to estimate contained component, 21st International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, Krakow, Poland, 2017.9.12

An effect of residual gas components on detected secondary ions during TOF-SIMS depth profiling

Junichiro Sameshima, Yoshikatsu Nakagawa, SISS-19 (The Scientific International symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions-19), Kyoto, Japan, 2017.5.11

(以下共著)

Ryuichi Sugie, Tomoyuki Uchida, Yusaku Tanahashi, and Junichiro Sameshima, Luminescence from thin β -Ga₂O₃ layer on GaN by low-energy electron excitation, International workshop on nitride semiconductors (IWN2018) , Niigata, Japan, 2018.11.12

Yuichi Muraji and Junichiro Sameshima, AFM Measurement of Anionic Liposome in Aqueous Solution and Evaluation of the Distribution of Liposome-Diameters, ACSIN-14&ICSPM26, Sendai, Japan, 2018.10.23

Masanobu Yoshikawa, Yasuhiko Fujita, Masataka Murakami, Keiko Inoue, Junichiro Sameshima, and Hirohumi Seki, Stress characterization of 4H-SiC epitaxial substrates by scanning near-field optical Raman microscope, with 250-nm spatial resolution, ECSCRM 2018 (12th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials), Birmingham, British, 2018.9.3

Masanori Kunisu, Shingo Ogawa, Junichiro Sameshima, Masanobu Yoshikawa, Atomic coordination analysis of nitrogen interoduced in SiO₂/SiC interface and SiO₂ layer by XAFS measurement, ECSCRM 2018 (European Conference on Silicon Carbide and Related Materials) ,Birmingham, British, 2018.9.2

Daichi Shirakura, Takahiro Shibamori, Junichiro Sameshima, Degradation analysis of OLEDs model samples by GCIB-TOF-SIMS and TOF-SIMS with MS/MS system, The Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS) -20, Tokyo, Japan, 2018.6.28

L. Zheng, Noriyuki Fujiyama, Toshio Nishitani, Kengo Ogawa, Junichiro Sameshima, Quantitative Depth Profiling of Hydrogen in Metals by Cryogenic Secondary Ion Mass Spectrometry, The Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS) -20, Tokyo, Japan, 2018.6.28

Yuichi Muraji, Junichiro Sameshima, AFM Measurement of Anionic Liposome in Aqueous Solution and Evaluation of the Distribution of Liposome-Diameters, ICSPM26, Sendai, Japan, 2018.6.1

Masanobu Yoshikawa, Keiko Inoue, Junichiro Sameshima, Hirohumi Seki, Characterization of inhomogeneity in thermal oxide SiO₂ films on 4H-SiC epitaxial substrates by a combination of Fourier transform infrared spectroscopy and cathodoluminescence spectroscopy, 17th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Washington, USA, 2017.9.18

Takashi Miyamoto, Shigenori Numao, Junichiro Sameshima, Yoshikatsu Nakagawa, K. Mizoguchi, Masanobu Yoshikawa, Simultaneous measurement of impurities and composition by SIMS-OES, 21st International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, Krakow, Poland, 2017.9.12

A Novel Method for Evaluating Water Permeability in Sealants by Secondary Ion Mass Spectrometry, Tatsuru Nakamura, Tsuyoshi Akiyama, Takashi Miyamoto, Junichiro Sameshima, Yoshikatsu Nakagawa, SID Display Week 2017, Los Angeles, USA, 2017.5.25

Tatsuru Nakamura, Tsuyoshi Akiyama, Takashi Miyamoto, Junichiro Sameshima, Yoshikatsu Nakagawa, Evaluation of moisture permeation properties in sealants by secondary ion mass spectrometry, The Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS-19) , Kyoto, Japan, 2017.5.11

Masanobu Yoshikawa, Hirohumi Seki, Kenichi Kosaka, Ryuichi Sugie, Junichiro Sameshima, Tsunenobu Kimoto, Characterization of stress around 4H-SiC metal-oxide semiconductor field-effect transistor (MOSFET) using Raman spectroscopy, 16th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Giardini Naxos, Italy, 2015.10.4

◆国内学会における発表

◇口頭発表

鮫島純一郎, 「表面における SIMS」, 日本学術振興会第 141 委員会 研修セミナー 「イオン利用分析法 -SIMS-」, 東京, 2018 年 4 月 19 日

(共著)

中村立, 秋山毅, 宮本隆志, 鮫島純一郎, 中川善嗣, 赤堀誠至, 二次イオン質量分析を用いた封止材中の水分拡散評価 (14p-B5-6), 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016 年 9 月 14 日

◇ポスター発表

鮫島純一郎，武中彩，村司雄一，小川慎吾，吉川正信，Dual-beam TOF-SIMS を用いた SiO_2/SiC 界面のデプスプロファイル測定における深さ分解能の最適化，先進パワー半導体 第 5 回講演会，京都，2018 年 11 月 7 日

(以下共著)

角田治哉，鮫島純一郎，熊沢亮一，川口佳奈子，徳岡麻里子，アルキドメラミン塗膜の耐候劣化分析，マテリアルライフ学会第 23 回春季研究発表会，大阪，2019 年 1 月 25 日

角田治哉，鮫島純一郎，熊沢亮一，川口佳奈子，徳岡麻里子，TOF-SIMS によるアルキドメラミン塗膜の耐候劣化分析、日本分析化学会 第 67 年会，仙台，2018 年 7 月 4 日

国須正洋，森田直威，小川慎吾，安居麻美，鮫島純一郎，吉川正信，XAFS による SiC における窒素の配位環境評価，先進パワー半導体分科会 第 4 回講演会，名古屋，2017 年 11 月 2 日

キャリア寿命分布を決める構造要因の分析、森田 直威，小坂 賢一，鮫島 純一郎，中川 善嗣，吉川 正信、先進パワー半導体分科会 第 3 回講演会、大阪、2016 年 11 月 8 日

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始一貫して懇切なるご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 産業科学研究所 菅沼克昭教授に深甚なる謝意を表します。菅沼教授に興味深いテーマをご提案いただき、実験結果について節目節目での確なご指導、ご助言を頂くことで、研究を推進し結果についてより深く洞察することを学ぶことが出来ました。研究を進めるに当たり、結果を踏まえた次の方針を的確にご指導いただき、本研究を進めるに当たって研究に対する考え方や考察の仕方、論文のまとめ方を身に着けることが出来ました。また社会人としての活動であることへのご配慮を頂いたことについても、深く感謝いたします。

また、本論文をまとめるにあたり有益なご指摘、ご助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 接合科学研究所 伊藤和博教授に、深甚なる謝意を表します。博士論文作成に当たり、本質的なご指摘や細部に渡るご指導を頂きましたおかげで、論文を完成させることが出来ました。深く感謝いたします。

本研究を推進するにあたり、有益なご助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 産業科学研究所 長尾至成准教授、菅原徹准教授、石名 敏之特任助教に厚く御礼申し上げます。長尾至成准教授、菅原徹准教授には、発表に当たり有意義なご指摘を頂いたおかげで、より考察を深めることができました。また菅原准教授には論文提出に当たりご助言を頂き大変感謝しております。事務的な面で丁寧なご対応とご支援をいただきました加賀美宗子様、キーナン直美様、奥田聖洋様、森部幸子様にも深謝致します。特にキーナン様には論文の英語の添削や、論文提出作業におきまして、大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。

本研究の一部は、JST の先端的低炭素化技術開発(ALCA)プロジェクトによって実施されました。関係者の方に深く御礼申し上げます。

本研究において分析評価を行う上で、筆者の所属する株式会社東レリサーチセンターの関係者の皆様に多くのご協力を賜りました。この場を借りて御礼申し上げます。本研究の機会を与えていただきました代表取締役社長 川村 邦昭様、研究部門長 吉川 正信博士をはじめ、ご協力いただきました皆様に厚く御礼申し上げます。また、多忙な中有益な分析結果を提供していただきました形態科学研究部 形態科学第1研究室 迫秀樹様、橋本愛様、表面科学研究部第1研究室 村司雄一様、武中彩様、表面科学研究部第2研究室 小川慎吾様には深く感謝申し上げます。また表面科学研究部第1研究室 中田由彦様には、シミュレーションに関して適切なご助言を頂き、深く感謝しております。さらに筆者が所属する職場において、日々の業務および実験を直接あるいは間接的にサポートしていただきました表面科学研究部の皆様にこの上ない謝意を表します。

最後に、研究生生活を続けるにあたり献身的に支えていただきました妻 恵理子および笑顔で支えてくれた娘 美結および両親に心からの感謝の意を捧げます。

令和元年 7 月
大阪大学大学院工学研究科
知能・機能創成工学専攻