

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420071

研究課題名(和文) SiC結晶表面に機械加工で導入された結晶欠陥の形成メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of formation mechanism of crystal defects induced by machining at the surface of single crystal SiC

研究代表者

石川 由加里 (ISHIKAWA, Yukari)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主席研究員

研究者番号：60416196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：砥粒の動きを制御したモデル加工を4H-SiC結晶に施し、結晶に導入された欠陥の構造と加工条件の対応を調べた。砥粒の平行移動のみの固定砥粒ワイヤーソー切断では、欠陥は均一に分布し、高密度欠陥層、転位ハーフループ、積層欠陥が形成されるが、砥粒の転動運動を含む遊離砥粒ワイヤーソー切断では欠陥は不均一に分布し、積層欠陥に加え、逆三角形のダメージ領域とその下に伸びる転位ハーフループ束が観察された。

研究成果の概要(英文)：We investigated the defect structures in 4H-SiC single crystal induced by the model machining under control of abrasive motion. Wiresawing with fixed abrasive i.e. machining with abrasive translation uniformly introduced defects: high density defective layer, dislocation half loops, and stacking faults. On the other hand, distributed defects: stacking fault and triangular defective area with dislocation half-loop bundle were formed after wiresawing with loose abrasive i.e. machining with abrasive translation and rotation.

研究分野：材料工学

キーワード：材料工学 単結晶 加工 潜傷 転位 積層欠陥

1. 研究開始当初の背景

パワーデバイス材料として注目を集める単結晶 4H-SiC には、Si の様な適切なエッチング液がないため、機械加工で表面に入った欠陥の除去が難しく、ウエハに加工する際に導入される欠陥の削減が課題であった。加工導入欠陥の多くは表面から 1 μ m 位の深さに分布し、密度も低いが、デバイスを作製するために結晶上に積むエピタキシャル膜中に進展すると拡張した積層欠陥に変換しやすくデバイスキラーとなる。本欠陥はエピタキシャル膜中に進展・変換・拡張することによって初めて顕わとなる。M.Dudley[①]らがエピタキシャル膜中の転位列は潜傷によるものと指摘したほか、研究代表者らも三角欠陥や三角積層欠陥も加工導入欠陥を起源としていることを指摘[②]している。

しかし、加工導入欠陥を直接検出することは難しく、構造解析が進んでいなかった。

2. 研究の目的

加工の中でも、砥粒の動きを制御したモデル加工を行い、結晶に導入された欠陥の正確な構造と加工条件の対応を明らかにすることで 4H-SiC 単結晶への欠陥導入メカニズムを理解し、その科学的根拠に基づいて加工導入欠陥を低減する指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

①砥粒の動きを制御したモデル加工として、固定砥粒と遊離砥粒切断を選択した。前者は切断面に平行な砥粒の移動のみであるが、後者は平行移動に加え転動が生じる。対照加工法としては放電加工を選択した。これは、ワイヤーと SiC の間で生じる放電現象による SiC の分解を利用した切断法であるため、原理的には機械的な欠陥導入は生じない。直径 2 inch の 4H-SiC 単結晶を遊離砥粒ワイヤソー、固定砥粒ワイヤソー、放電可能な 3 種類の方法で切断した。

切断面の形状は AFM, STM, レーザ顕微鏡で観察した。加工ダメージは Raman 散乱法、CL マッピング法で評価した。また、加工で導入された欠陥構造は電子顕微鏡を用いて観察した。

②加工法の改良によって加工導入欠陥を低減するだけでなく、加工導入欠陥を除去する方法として、エッチング法を検討した。SiC と同じ IV 族半導体でワイドバンドギャップをもつダイヤモンドをモデル材料として機械加工で表面に入ったダメージを除去するエッチング液および条件の検討を実施した。エッチング液として KCl と KOH の混合融液を選択した。(001) ダイヤモンド単結晶のエッチング前後の表面形状や

サイズの変化をレーザー顕微鏡で観察した。

4. 研究成果

①固定砥粒で切断した場合、SiC 結晶に導入された欠陥は、表面側から深くなるに従って表面と平行な高欠陥密度層、転位ハーフループ、分散した積層欠陥に変化した。表面側の高密度欠陥層は基底面転位もしくは積層欠陥からなる。転位ハーフループは 2 種類あり、c 軸から 30° 傾いた U 字型のものは刃状成分をもち、c 軸と平行な V 字型のものは螺旋成分を持っていた。積層欠陥はショックレータイプと推定された。上記欠陥は面内方向において分布の粗密は少なかった(図 1)。一方、遊離砥粒で切断した場合に SiC 結晶表面近傍には高密度欠陥層はなく、分散した逆三角形のダメージ領域と積層欠陥が観察された。三角の頂点からは c 軸と平行な U 字型の転位ハーフループ束が伸びていた。ハーフループには刃状成分、螺旋成分、その両方をもつものがあつた(図 2)。

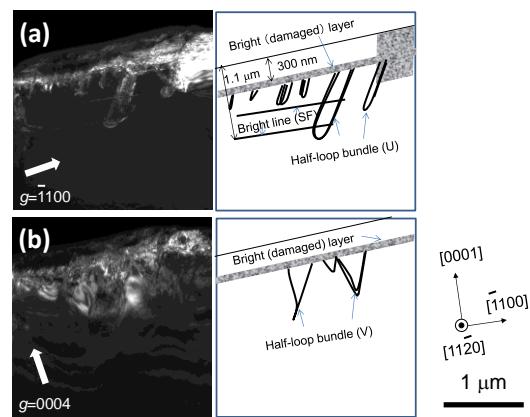


図 1 固定砥粒切断面の断面 TEM 観察像^③

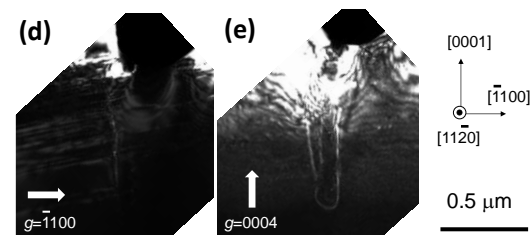


図 2 遊離砥粒切断面の断面 TEM 観察像^③

表面の結晶性を Raman 散乱で測定すると、固定砥粒、遊離砥粒ともに観察場所によってスペクトル形状に差があつた。結晶性の良い場所では、ダメージを除去した結晶と同じスペクトル(半値幅が狭い)を有するが、結晶性の悪い場所では、779 cm^{-1} 付近にピークが発生しメインピーク(777 cm^{-1})の半値幅が増大した。また、40 x 40 μm エリア 100 点のメインピークのピーク波数

および半値幅の平均値と分散を比較すると、固定砥粒の方が、ピーク波数の分散、半値幅、半値幅の分散ともに小さいことから、固定砥粒切断では加工面のダメージは一樣だが、遊離砥粒切断は場所依存性が大きいことがわかった(図3)。この結果は上述の欠陥分布とも整合する。

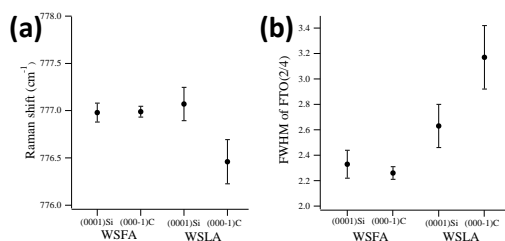


図3 Ramanスペクトル(777 cm⁻¹)の(a)平均ピーク波数、(b)平均ピーク半値幅の切断方法依存性^③

放電加工で切断した面には、SiCの分解によって生じたと考えられる炭素とシリコンが表面を覆っていた。付着した炭素とシリコンを除去した後の表面にはクレター状の穴が多く観察された。切断面を断面TEMやRaman散乱法で観察すると、クレター状の穴の周辺に3C-SiCを検出した。これらは、SiCの分解後にSiCが再生成する際に低温で最も安定な3C構造をとったためと推定された。遊離砥粒、固定砥粒切断で観察されたような欠陥分布はなく、歪コントラストも弱かった。

以上の結果から、固定砥粒切断では砥粒の平行移動で結晶を切断するため、ダメージ(結晶欠陥)の入り方も一樣で場所依存性が少ないが、遊離砥粒切断では砥粒の平行移動に加えて転動が加わる為、ダメージ分布に分散が生じると解釈した。また、砥粒がその場で転動した際に遊離砥粒切断に特有な逆三角形のダメージ領域とその下に伸びる転位ハーフループ束が生じると推定した。ウエハ加工の場合、最も深い欠陥に合わせて次の加工時の取り代を決める。固定砥粒加工の方が遊離砥粒加工よりも加工ダメージ層の制御が容易と推定した。

上記の結果から発展して、固定砥粒加工にあたる2000番および3000番の砥石で研削加工した4H-SiC結晶(0001)Si面の加工ダメージを検出する方法を検討した。切断に比べ、導入される加工ダメージが浅く小さくなるため、正確に潜傷を検出・評価することが難しい。潜傷を検出するエッチング法や電子線後方散乱法等の検討を実施した。面内方向(XY)の歪解析では、砥粒の移動方向に起因していると思われる異方性が検出された。また、砥粒の粒度が大きい場合はXY方向歪の深さ方向への分布より、Z方向歪の深さ分布の方が深くなる傾

向があるが、砥粒の粒度が小さくなるとその分布差が小さくなる傾向があることがわかった。電子線後方散乱法で検出された歪量と転位・積層欠陥発生閾値の紐付と電子線後方散乱法検出感度の向上が今後、解決すべき課題である。

②1100℃のKClとKOHの混合融液に5時間(001)ダイヤモンドを浸漬した。その結果、{001}面は2.0 μm/h、{101}面は20 μm/h、{111}面では26 μm/hのエッチング速度を得ることができた。

本結晶の裏面はエッチング前には加工時に導入された凹凸が激しく、特に深さ数十nmから数μm程度の波打った筋状の傷が数多く観察された。上記エッチングで表面を10 μm程除去した後に観察すると波打った筋はなくなり表面の平坦性が向上した。また、表面には[100]方向にのびた密度0.16 μm⁻¹のステップがあった。このステップ高さは3-5 μmあった。この表面はエッチング後にはミラー状になり、表面粗さRa=0.087 μmに改善した。

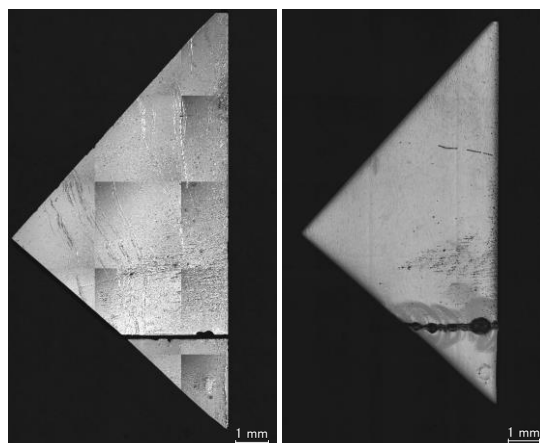


図4 ダイヤモンド結晶裏面 左:エッチング前、右:エッチング後^④

この結果は、今回検討したエッチング法には加工変質層のみならず、ステップバンチングを減らして平坦化する効果があり、有用な方法であることを示唆する。但し、転位のある場所に逆ピラミッド型のピットが形成されるため、エッチングの選択性を弱めることが今後の課題となる。

引用文献

- ① M. Dudley, et al., Materials Science Forum, 645-648, 2010, 298-303.
- ② Y. Ishikawa, et al., Materials Science Forum, 717-720, 2012, 383-386.
- ③ Y. Ishikawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 53, 2014, 071301.
- ④ Y. Yao, Y. Ishikawa, et al., Diamond and Related Materials, 63, 2016, 86-90.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Yukari Ishikawa, Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Koji Sato, Yoshihiro Okamoto, Noritaka Hayashi, Benjamin Dierre, Kentaro Watanabe, and Takashi Sekiguchi, Comparison of slicing-induced damage in hexagonal SiC by wire sawing with loose abrasive, wire sawing with fixed abrasive, and electric discharge machining, Japanese Journal of Applied Physics、査読有、Vol. 53、No. 7 , 2014、071301

DOI : 10. 7567/JJAP. 53. 071301

② Yongzhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Hideaki Yamada, Akiyosi Chayahara, Yoshiaki Mokuno, Fast removal of surface damage layer from single crystal diamond by using chemical etching in molten KCl + KOH solution, Diamond and Related Materials、査読有、Vol. 63、2016、86-90

DOI:10. 1016/j. diamond. 2015. 10. 003

[学会発表] (計 2 件)

① 石川由加里、姚永昭、佐藤功二、菅原義弘、岡本好弘、林紀孝、遊離砥粒ワイヤーソーと放電加工で切断表面に導入された欠陥の比較、先進パワー半導体分科会 第1回研究会、2014年11月19~20日、「ウイנק愛知(名古屋)」

② Yongzhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Hideaki Yamada, Akiyosi Chayahara, Yoshiaki Mokuno, Fast removal of surface damage layer from single crystal diamond by using chemical etching in molten KCl + KOH solution, The 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons、2015年5月24

~28日、「静岡グランシップ(静岡)」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 由加里 (ISHIKAWA, Yukari)
一般財団法人ファインセラミックスセンター・材料技術研究所機能性材料 G・主席研究員
研究者番号 : 6 0 4 2 6 1 9 6

(2) 研究分担者

菅原 義弘 (SUGAWARA, Yoshihiro)
一般財団法人ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所電池材料解析 G・上級研究員
研究者番号 : 7 0 4 6 6 2 9 1

姚 永昭 (YAO, Yong-Zhao)
一般財団法人ファインセラミックスセンター・材料技術研究所機能性材料 G・上級研究員
研究者番号 : 8 0 5 2 4 9 3 5