

# 修士論文

題目

イオンビーム照射によって引き起こされる

SiC 結晶の欠陥生成と隆起現象

Defect production and swelling phenomena induced by ion-beam  
irradiation on SiC crystal

指導教員

百田 佐多生

報告者

渡辺 みひろ

令和4年 3月15日

高知工科大学大学院

工学研究科基盤工学専攻

環境数理コース

# 目次

1. 序論.....	3
1.1 背景.....	3
1.2 SiC 加工の重要性.....	3
1.3 先行研究.....	4
1.4 本研究の目的.....	5
2. 原理.....	6
2.1 イオンビーム照射による表面の形状変化.....	6
2.2 RBS/C 法.....	7
2.3 Raman.....	8
3. 装置・器具.....	9
3.1 イオンビーム照射装置.....	9
3.1.1 生成系.....	9
3.1.2 分析系.....	10
3.1.3 照射系.....	10
3.2 段差測定器.....	11
3.3 RBS/C.....	12
3.4 Raman 分光器.....	12
4. 方法・手順.....	13
4.1 実験手順.....	13
4.2 照射条件.....	13
4.2 SRIM による深さ分布の予想.....	14
4.3 RBS/C 測定.....	15
4.4 Raman 測定.....	16
5. 結果.....	17
5.1 隆起高さの照射量依存性.....	17
5.2 2 回目の照射による隆起高さの照射量依存性.....	17

5.3	隆起高さが入射イオンの関係.....	18
5.4	RBS/C 測定結果 .....	18
5.5	Raman 測定結果.....	19
6.	考察.....	22
6.1	照射量とともに変化する隆起効果.....	22
6.2	照射イオンが隆起高さに及ぼす影響.....	24
6.3	2回照射部の隆起高さの予測.....	27
7.	結論.....	31
8.	展望.....	32
	謝辞.....	32
	参考文献.....	33
	付録.....	35
1	本研究で使用した実測値.....	35
1.1	Si(90keV,Ar)の照射量依存性.....	35
1.2	SiC(90keV,Ar)の照射量依存性 .....	35
1.3	2回照射(2回目の照射).....	35
1.4	イオン種と隆起高さ(4H-SiC, $20 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ).....	36
2	4Hと6Hの違い.....	36
3	本研究で使用した Raman スペクトルデータ.....	37
3.1	4H-SiC.....	37
3.2	SiCのポリタイプの比較.....	38
3.3	各イオン種の照射量依存性.....	38
3.4	対物レンズによる違い.....	39
4	誤差の算出.....	40

# 1. 序論

## 1.1 背景

イオンビームには運動エネルギーと電離エネルギーが共存するため、固体原子との相互作用に多様性を持つ。このことからイオンビームは工学的に利用価値の高い技術であり<sup>[1]</sup>、その応用先はイオンビームのエネルギーによって異なる。比較的小さいエネルギー(数 eV~数百 eV)では表面付着を利用した膜の形成、中エネルギー(数百 eV~数十 keV)ではスパッタリングという固体原子をはじきだす現象が利用される。高エネルギー(10keV~1MeV)ではイオン注入に利用される。半導体製造プロセスや材料の表面改質の分野で主に使用されており、低温や室温での注入が可能であり、注入量と飛程についても制御可能であることが利点である。また、イオンビームは分析ツールとしても利用されている。質量の軽いイオンを固体に照射すると固体原子との衝突により反跳(散乱)現象が起こる。反跳イオンのエネルギーには衝突した固体原子の情報が含まれていることから、RBS 法など物質の分析に利用できる。

近年、ナノテクノロジーと呼ばれる技術により、ナノサイズの微細構造を持つ材料の合成などが発達を遂げて製品の微細化が進んでいる。そこで本研究ではイオン注入による表面隆起現象を利用した新たな 3 次元微細構造の確立・制御を目指し研究を行ってきた。この研究では、隆起現象の詳細なメカニズムは十分明らかになっていないため、隆起現象の理解を深める必要がある。

## 1.2 SiC 加工の重要性

炭化ケイ素(SiC)は現在半導体材料として広く用いられている Si のおよそ 3 倍のバンドギャップを持つ次世代半導体材料として注目されている。SiC は物理的・化学的安定性にも優れ、高温などの過酷な環境下でも動作可能なデバイスへの応用が期待される。また、高融点で熱伝導率が高いことから原子炉や核融合炉の材料としても研究されている。一方で、高硬度かつ高耐熱などの特性から微細加工が困難であることが課題として挙げられる。

本研究ではイオンビーム照射による隆起現象を主に SiC に適用し、利用した新しい 3 次元微細構造の確立を目指している。Fig.1 に示すようなイオンビーム照射によって、SiC 表面でステンスルマスクのマスクパターンに対応する 3 次元構造の加工を実現する技術である。従来の技術では加工が困難であった SiC 基板の表面に 3 次元微細構造が形成可能になれば、NEMS・MEMS などへの応用や、高い機械強度を活かしてインクレスのプリント技術であるナノインプリント法<sup>[2,3,4]</sup>などに利用可能なナノ・マイクロスケールの構造体を量産する際の金型として応用が期待できる。

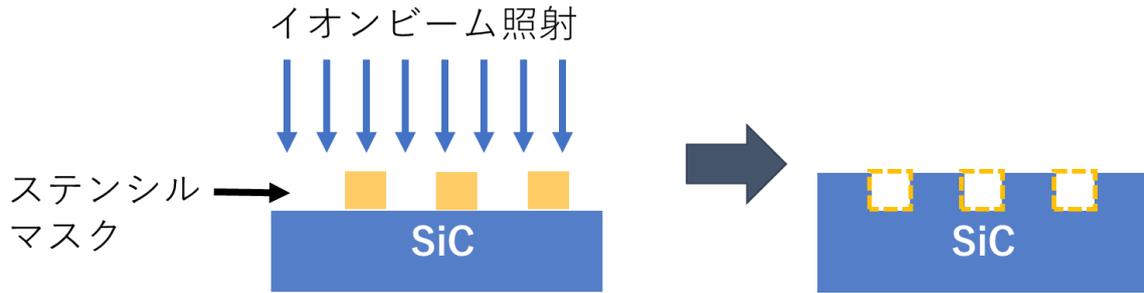


Figure. 1 イオンビーム照射による SiC 表面への 3 次元微細加工

### 1.3 先行研究

一般にイオンビーム照射された結晶材料の表面には隆起構造が形成され、特に SiC 基板については先行研究によって隆起高さは照射量、飛程によって変化することが分かっている。隆起高さは照射量とともに線形増加し、その後飽和を迎えることが分かっていた。我々の研究室でもこの現象に注目し、先行研究で<sup>[5,6]</sup>、Si や SiC 結晶材料にイオンビームを照射するとその表面が隆起し、その隆起高さが照射量と飛程に依存して変化することを明らかにしてきた (Figure. 2)。測定結果を解析し、4H-SiC 表面に生成した隆起高さを、飛程と照射量から予測できる予測式(1)を導出した。

$$f(n) = \begin{cases} v_s n & n \leq n_s \\ v_s = 0.024R_p \\ n_s = -0.0052R_p \end{cases} \quad (1)$$

- $v_s$ : 増加率
- $n$ : 照射量
- $n_s$ : 飽和照射量
- $R_p$ : 飛程

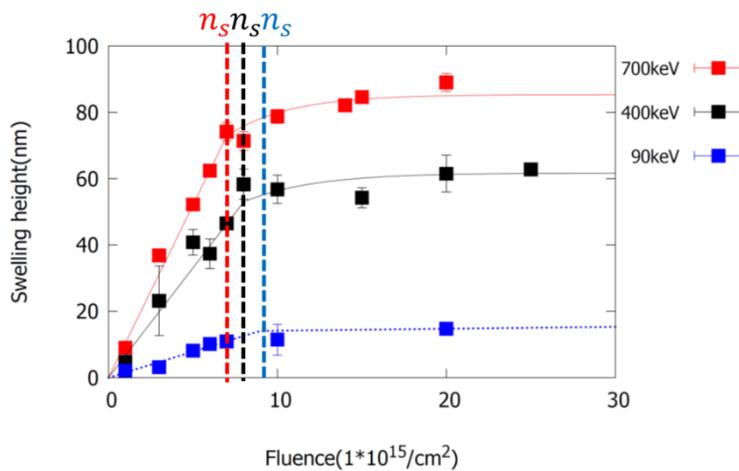
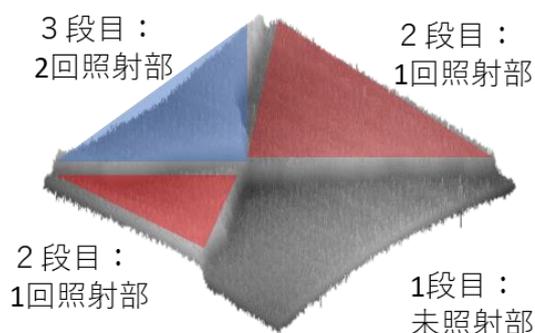


Figure. 2 4H-SiC における隆起高さの飛程・照射量依存性

また、同一サンプルに照射領域の異なる 2 回の照射を重ね合わせることで 3 段隆起構造の形成に成功している<sup>[7,8]</sup>(Figure. 3)。複数回照射で得られる隆起高さを正確に制御することが可能となれば、3 次元微細構造の複雑化を達成できる可能性が高まる。



**Figure. 3 6H-SiC 上に形成したイオンビーム 2 回照射による 3 段隆起構造**

#### 1.4 本研究の目的

本研究ではイオンビーム照射による SiC の隆起現象の理解と制御を目指し、以下の 3 点を目的とした。

- ① 飽和照射量以上の照射量における隆起高さの照射量依存性を定量的に明らかにすること
- ② 飛程の異なるビーム照射を 2 回行った SiC 表面の隆起高さの予測・制御
- ③ 入射イオンが隆起高さに及ぼす影響

本研究では、段差計による隆起高さの測定に加えて、イオンビーム照射による欠陥の分布を明らかにするため RBS/C 測定、また、欠陥の生成による原子間結合の変化を観測するために Raman スペクトル測定を行った。

## 2. 原理

### 2.1 イオンビーム照射による表面の形状変化

一般に結晶材料にイオンビームを照射すると、その表面に隆起現象が起こる<sup>[9,10,11]</sup>。これはイオン注入により発生する現象の1つである。結晶材料にイオンビームを照射した際、結晶材料表面から入射イオンが停止した位置までの深さを投影飛程( $R_p$ )と呼び、入射イオンのエネルギーに依存して変化する<sup>[1]</sup>。Figure. 4にイオンビーム照射による結晶の体積膨張現象と飛程を示す。この体積膨張現象は、結晶材料表面から飛程周辺までの深さ領域で発生し<sup>[12]</sup>、隆起高さに影響を及ぼす。よって、隆起高さを制御する上で飛程は重要である。

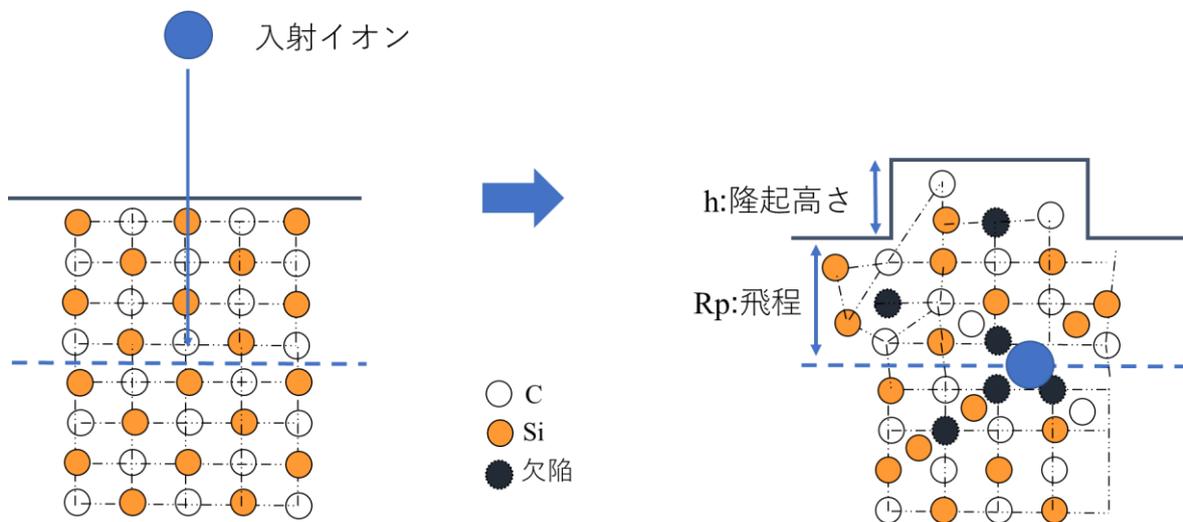
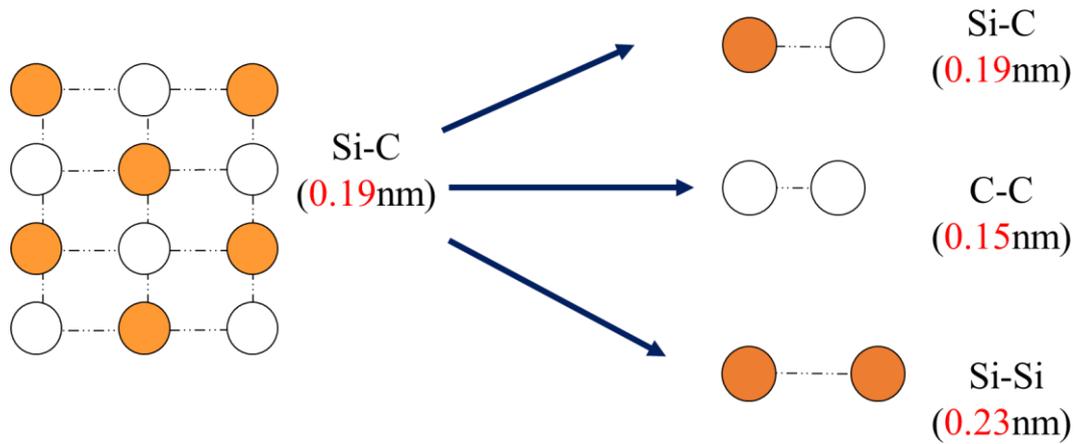


Figure. 4 照射効果によるSiC結晶の膨張効果と飛程

結晶材料にイオンが注入されると、結晶中に空孔や格子間原子などの点欠陥が生成される<sup>[13]</sup>。生成された欠陥が結晶構造を変化させ原子間の結合距離が広がる<sup>[13]</sup>。これにより、照射された領域で体積が膨張し、隆起現象が起きる。Ishimaru氏らの分子動力学シミュレーションに基づく研究<sup>[16]</sup>で示された、イオンビーム照射による原子間結合の変化からも説明できる。Figure. 5にイオンビーム照射によるSiCの結合の変化を示す。イオンビーム照射前のSiCはSi-C結合のみが存在する。照射後はSi-C結合に加えて、C-C結合、Si-Si結合を加えた3種類の結合が存在する。イオンビーム照射に生成されるSi-Si結合は元の結合よりも結合距離が長い。この現象が体積膨張の原因の一つであると考えられる。



**Figure. 5** イオンビーム照射による SiC の結合の変化

富永らの研究<sup>[17]</sup>にでも、隆起現象を欠陥の生成による体積膨張に基づいて説明している。欠陥の生成密度はビーム照射量と共に増加し、ある照射量に達すると欠陥密度が飽和し始める。このとき結晶はアモルファス化する。これに対応して体積膨張の進展が止まり、隆起高さの増加も飽和し始める。高照射量での隆起高さの飽和現象は、先行研究<sup>[2,3,11]</sup>で確認されている。

## 2.2 RBS/C 法

RBS は Rutherford Backscattering Spectroscopy (ラザフォード後方散乱分光法) の略称である。RBS 法は、固体試料に MeV 領域の水素や He のような軽いイオンビームを入射し、ラザフォード散乱によって試料表面から後方散乱されるイオンのエネルギーを測定し、試料中の組成を定量する分析方法である<sup>[19]</sup>。チャネリング(channeling)条件で測定された RBS は、イオン注入により混入した不純物原子の活性度、すなわち格子位置への置換率決定が可能である。このことから、RBS/C(channeling)法は、結晶中の格子欠陥の構造決定に利用することができる。以下に RBS の特徴をまとめた。

特徴

- ① 材料の組成を表面からの深さの関数として分析
- ② 非破壊的
- ③ 分析に必要な試料のサイズが小さい、時間も短い
- ④ 高い検出感度、標準試料不要
- ⑤ 結晶中の原子の格子位置や配列の決定が可能

照射されたイオンの物質中での運動は、標的物質の原子配列の影響を受ける。標的物質が結晶構造を持つ場合、結晶構造を持つ物質をいろいろな角度から見ると原子配列に規則性のない(ランダム)方向と、規則的な隙間が見られる(アライン)方向がある。このような隙間を結晶内のチャンネルと呼び、イオンがチャンネルに閉じ込められたまま進むことをチャネリングと呼ぶ。イオンがチャネリングを起こした場合、イオンと標的元素がラザフォード散乱する確率が大きく低下する<sup>[10,11]</sup>。

## 2.3 Raman

Figure. 6に Raman 分光法の原理を簡単に示す。物質にレーザー光を照射するとその一部は散乱（レイリー散乱）するが、この散乱光のほとんどは入射光と同波長である。この他に、物質との相互作用により、入射光の波長が変化した微弱な散乱光（ラマン散乱光）が発生し、これを測定することでラマンスペクトルが得られる。測定したスペクトルから、物質の化学構造や結晶構造の決定、未知物質の同定ができる<sup>[24,25]</sup>。顕微鏡と組み合わせてレーザーを収束させることで微小部のラマン測定ができる。固体物質だけでなく水溶液の測定も容易に行うことができる。

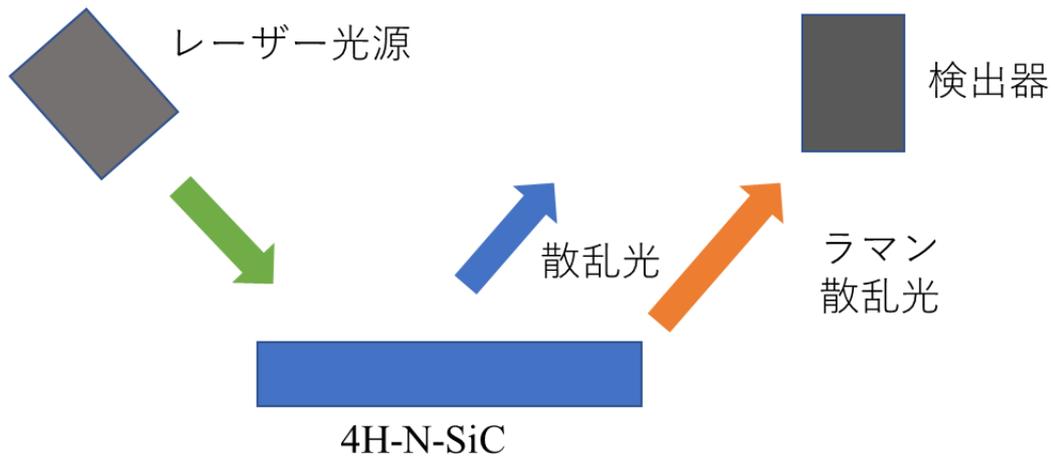


Figure. 6 Raman 分光法原理

### 3. 装置・器具

#### 3.1 イオンビーム照射装置

本研究では、高知工科大学に設置した多価重イオンビーム照射装置<sup>[7]</sup>を用いてイオンビームを SiC 基板に照射した。Figure. 7 に本研究で使用したイオンビーム照射装置を示す。この装置は、①イオンビーム生成系、②分析系、③照射系の3つの部分から構成される。

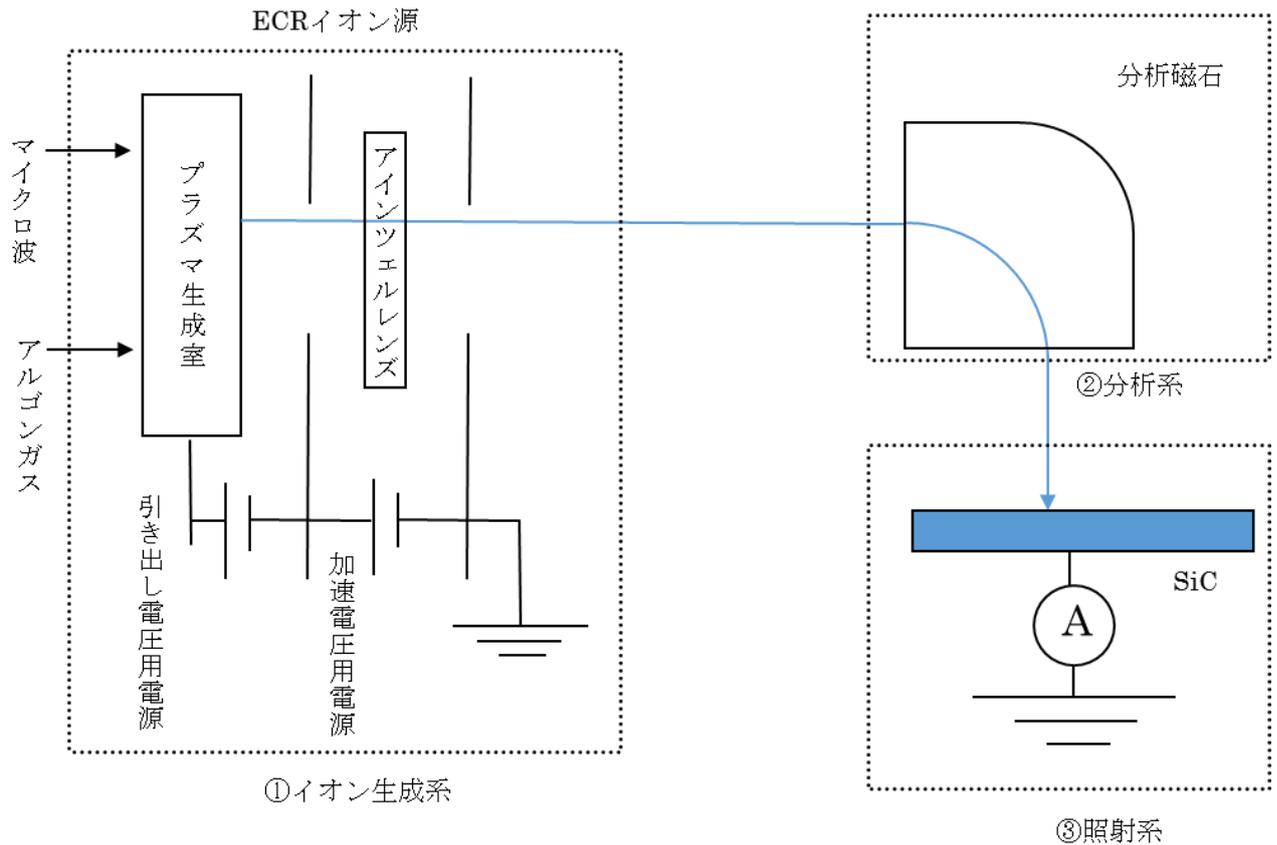


Figure. 7 高知工科大学の多価重イオン照射装置

##### 3.1.1 生成系

ECR イオン源を用いて多価重イオンを生成した<sup>[13]</sup>。まず、Ar ガスとマイクロ波をプラズマ生成室に導入し、マイクロ波によって導入ガスを電離して Ar イオンを生成した。生成した Ar イオンは引き出し用電圧がかかった引出電極を用いて引き出され、加速電極によって加速された。引出電極と加速電極には、それぞれ、高圧電源 PS/EH30P03,0-10(GLASSMAN HIGH VOLTAGE, INC)と HVα-30K2N/100 (GLASSMAN HIGH VOLTAGE, INC)によって電圧がかけられた。加速された Ar イオンは以下の式①に示す運動エネルギーを得る。

$$E = qV \cdots \text{式①}$$

$E$ :運動エネルギー[keV]

$q$ :イオンの価数

$V$ :加速電圧[kV]

### 3.1.2 分析系

生成されたイオンは Fig.4 に示すように分析磁石によって偏向され、照射系へと輸送される。生成系で生成されたイオンビームには多種類の価数の Ar イオンに加えて、大気中に含まれる原子・分子のイオンも混入する。目的の価数、イオン種を選択するために、分析電磁石とスリットを用いた。分析電磁石で磁場を生成し、ローレンツ力によってビームを偏向させる。磁場中でのビームの軌道半径は質量  $A$  と電荷  $q$  の比  $\frac{A}{q}$  によって決定するため、磁場を変化させることで目的のイオンのみスリットを通過させることができる。

### 3.1.3 照射系

分析系で選択された目的のイオンビームは照射系(Figure. 8)へ輸送され、試料へ照射される。それぞれの部分の役割は以下の通りである。

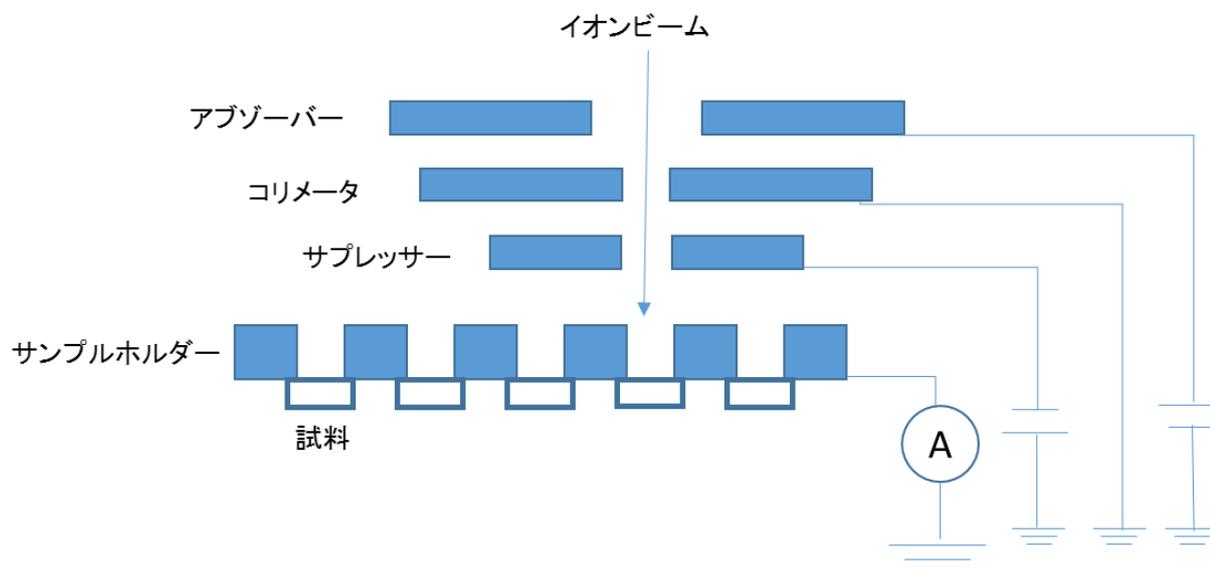


Figure. 8 イオンビーム照射部

#### ① アブゾーバ

定圧電源(NOSIC DC POWER SUPPLY MSA 250-02)正の電位を付与し、上流でイオンビームによって発生した電子を吸収させる。

#### ② コリメータ

直径1mmの穴が開いたコリメータを用いて、イオンビームのビーム径を決定した。

#### ③ サプレッサー

イオンビーム照射時、試料から2次電子が放出される。これを抑えるためにサプレッサー (KENWOOD REGULATED DC POWER SUPPLY PA250-0.25A) に負の電位を付与し、放出された2次電子を試料に戻し正確なビーム電流を測定する。

#### ④ サンプルホルダー

試料を最大5つ取り付け、照射部を大気圧に戻さずに連続してビームを照射することができる。試料の固定には導電性に優れている銅テープを用いた。

### ⑤ X-Z 軸テーブル

コリメータで決定した直径約 1mm のビームを用いて、目的の領域内で一様にビーム照射を行うためラスタースキャン法を用いた。ラスタースキャン法は高い照射均一性と照射面積拡大の両立を実現させる照射プロセスで、イオンビームの照射領域内で円状のビームスポットをビーム軸に対して垂直な X,Z 各軸に駆動させる。Figure. 9 にイオンビームスポットの軌跡を示す。

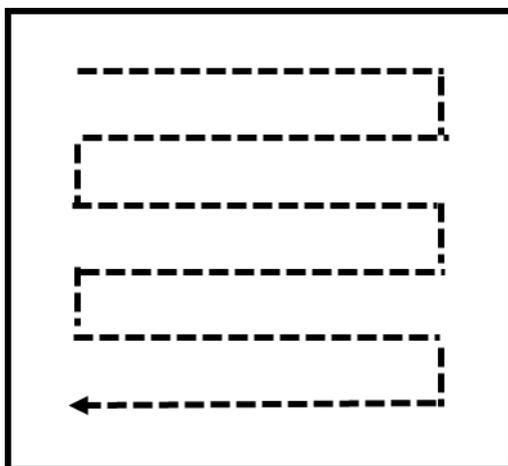


Figure. 9 X-Z 軸テーブルによるイオンビームの軌跡

## 3.2 段差測定器

接触式段差計(KLA Tencor 社, Alpha-Step IQ, Table. 1)を用いて、SiC 結晶表面の照射部の段面形状を測定した。Figure. 10 (a)にイオンビームを照射した SiC の光学顕微鏡写真を示す。黒く色のついている部分が照射痕である。段差計の探針を X 方向に走査し、Figure. 10 (b)に示す段差図を得た。Figure. 10 (b)に示す矢印部分を隆起高さとして定義、1 サンプル当たり 8 か所で同様の測定を行い、平均値を算出し、隆起高さ(段差高さ)とした。

Table. 1 KLA Tencor 社, Alpha-Step IQ の測定条件

Scan length[ $\mu$ m]	500,1 times
Scan speed[ $\mu$ m]	20
Sampling rate[Hz]	50
Sensor range	400 $\mu$ m/23.8 $\mu$ m
Contact speed	3
Required radius	5
Analysis	Step hight
ajustment	Center bias

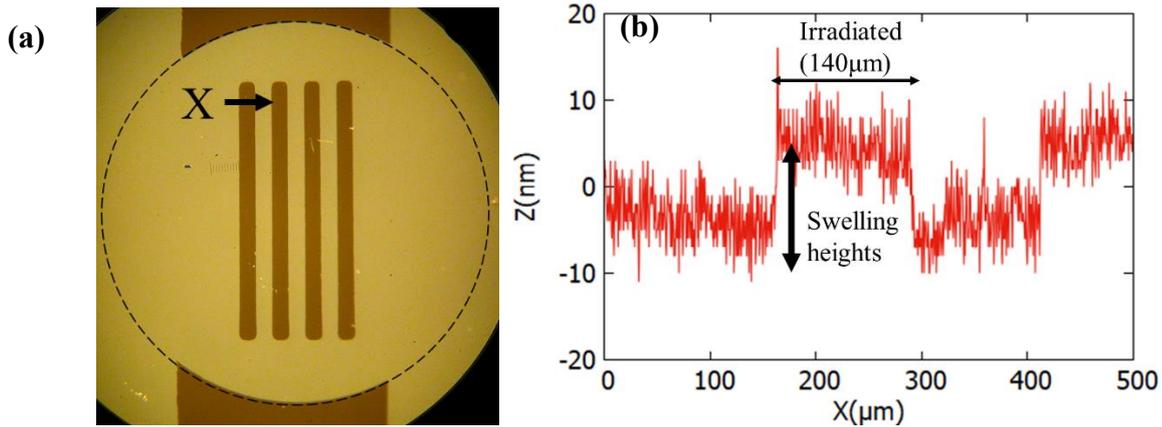


Figure. 10 (a)イオンビームを照射サンプル表面の照射痕 (b)隆起構造の段面図

### 3.3 RBS/C

測定は広島大学のRBS/C測定装置(日新ハイボルテージ, AN-2000H)を用いた。日新ハイボルテージ, AN-2000Hの詳細をTable. 2に記載する。

Table. 2 日新ハイボルテージ, AN-2000Hの仕様

Ion	H,D,He <sup>+</sup> ,He <sup>2+</sup> ,N.etc
Voltage[MV]	Max2.4
Beam intensity[μ A]	3~50
Analysis	RBS,PIXE,ERDA,NRA,Channelig 測定

### 3.4 Raman 分光器

高知工科大学の顕微ラマン分光器 (HORIBA HR800) を用いて測定を行った。HORIBA HR800の詳細をTable. 3に記載する。

Table. 3 HORIBA HR800の仕様

Laser[nm]	532.08
Hole[μ m]	~1000
Slit[μ m]	~100
Object lens	×10,50,100
Filter	D0.3~D4

## 4. 方法・手順

### 4.1 実験手順

4H-N SiC 結晶として、新日鉄住金マテリアルズ株式会社製の SiC ウェハ(厚さ  $360 \pm 50 \mu\text{m}$ , 結晶方向  $\langle 0001 \rangle$ )と CREE 社製の SiC ウェハ(厚さ  $495.78 \mu\text{m}$ , 結晶方向  $\langle 0001 \rangle$ )を用いた。Si 結晶としては KSTworld 社製の酸化膜付き Si ウェハを用いた。

まず、ウェハをダイヤモンドペン(オグラ宝石精機工業株式会社製)を用いて切断し  $1 \times 1\text{cm}$  サイズの試料を得た。

次に、以下の手順で試料表面の酸化膜の除去を行った。

- ① 濃度 18%の BHF 溶液に 90 秒浸して表面をエッチング
- ② 純水で 5 分間洗浄
- ③  $\text{N}_2$  ガスを吹き付けて試料表面の水滴を除去

次にエッチングを行った試料表面に Figure. 11 に示す 4 つのスリット孔のあるステンシルマスク (応研商事株式会社#09-10724 スリット SUS 厚さ  $25 \sim 30 \mu\text{m}$ ) を銅テープで貼り付けた。マスクの上からイオンビームを照射すると穴の開いたスリット領域のみにビームが注入され、イオンビーム照射部と非照射部を分けることができる。

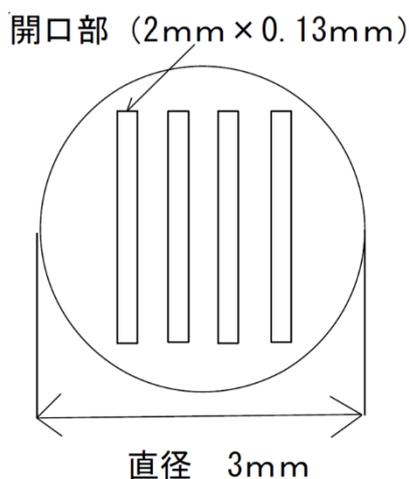


Figure. 11 ステンシルマスクの形状

### 4.2 照射条件

本研究では 3 つの目的に合わせて以下の条件でビーム照射を行った。

- ① 結晶材料による隆起高さの照射量依存性の違いを調査するために、Si と SiC に対して同一のエネルギーでビーム照射を行った。照射条件を Table. 4 に記載する。飛程( $R_p$ )欄中の土に続く数値は、横方向のストラグリング ( $\Delta R_p$ ) である。

Table. 4 Si と SiC の隆起高さの照射量依存性の比較のための照射条件

Sample	Ion	$R_p$ [nm]	E[keV]	Fluence[ions/cm <sup>2</sup> ]
--------	-----	------------	--------	--------------------------------

Si	Ar <sup>1+</sup>	96±32	90	1~200×10 <sup>15</sup>
SiC	Ar <sup>1+</sup>	63±18	90	1~200×10 <sup>15</sup>

② SiC に対して条件の異なる照射を 2 回実施し、隆起高さの飽和現象について 1 回照射の場合と比較を行った。

本条件では、1 回目の照射で隆起高さが飽和を迎える 50×10<sup>15</sup> ions/cm で照射を行い、その後の 2 回目照射による隆起高さの照射量依存性を調査した。

**Table. 5 4H-SiC への照射条件**

Irradiation	Sample	Ion	Rp[nm]	E[keV]	Fluence[ions/cm <sup>2</sup> ]
1 st	4H-SiC	Ar <sup>1+</sup>	63±18	90	50×10 <sup>15</sup>
2 nd	4H-SiC	Ar <sup>7+</sup>	450±73	700	3~18×10 <sup>15</sup>

③ 4H-SiC に対して 5 種類のイオンを照射し、隆起高さの照射量依存性について調査した。

**Table. 6 4H-SiC の隆起現象の入射イオン依存性を明らかにするための照射条件**

Sample	4H-SiC				
Angle[°]	3.5				
Rp[nm]	115.2				
Fluence[ions/cm <sup>2</sup> ]	20×10 <sup>15</sup>				
Ion	H <sup>1+</sup>	C <sup>1+</sup>	N <sup>1+</sup>	O <sup>1+</sup>	Ar <sup>2+</sup>
Voltage[kV]	13	60	70	75	85

この実験ではチャネリング現象を防ぎ、飛程を一定にそろえるためにアルミホイルを用いてサンプルをイオンビームに対して 3.5° 傾けて照射を行った。また、加速電圧は SRIM シミュレーションを用いて飛程が同一になるように設定した。

## 4.2 SRIM による深さ分布の予想

SRIM シミュレーションを用いて欠陥の深さ分布、飛程、阻止能を予測し、照射条件の設定や測定結果の解析に使用した。照射データは付録に示す。Table. 7 に SRIM によるシミュレーションの条件を記載する。

**Table. 7 SRIM シミュレーション条件**

Ion	H,C,N,O,Ar	
Target	SiC	
Total number of ion	20000	
Angle[°]	3.5	
Displacement energy[eV] <sup>[29]</sup>	C:20	Si:35

Figure. 12 に 5 種類のイオンの飛程分布のシミュレーション結果を示す。この結果を用いて飛程をそろえた。

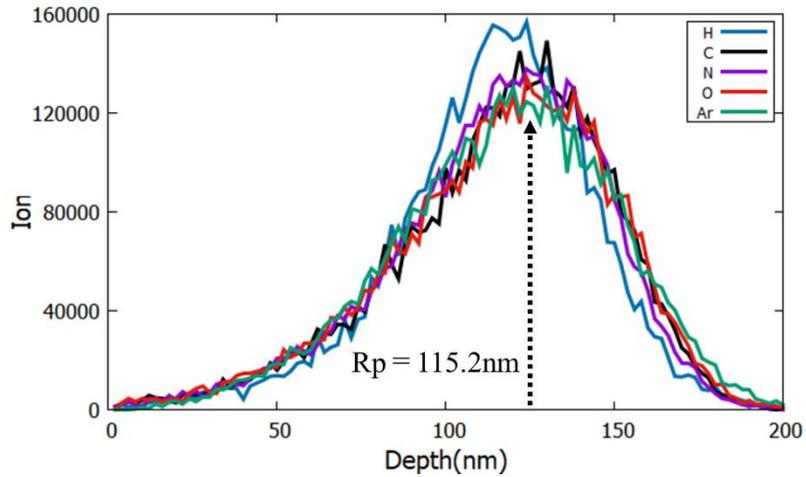


Figure. 12 SRIM で予想される入射イオンの深さ分布

次に 5 種類のイオン照射による欠陥の深さ分布を予測した(Figure. 13)。RBS/C 測定によって得られた結果と比較、考察を行った。

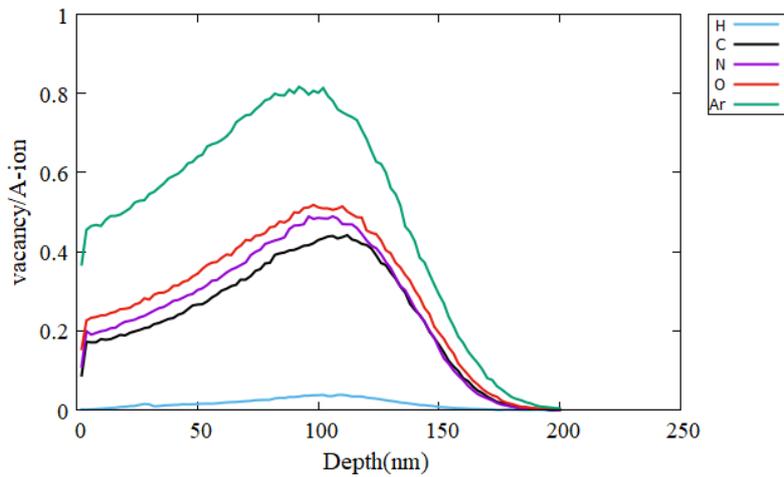


Figure. 13 SRIM による欠陥の深さ分布の予測

### 4.3 RBS/C 測定

本研究で用いた RBS/C 測定の条件(Table. 8)を示す。

Table. 8 RBS/C 測定条件

Ion	He
Energy[MeV]	2
Recoil Angle[° ]	165
fluence[ $\mu$ C ]	20
$\phi$ [mm]	1.4
Beam intensity[nA]	20

## 4.4 Raman 測定

今回の測定では本研究で使用した 4H-SiC が無色透明なサンプルであることを考慮して Table. 9 に示す条件で測定を行った。

**Table. 9 Raman スペクトル測定条件**

<b>Laser</b>	532.08
<b>Hole</b>	1000
<b>Slit</b>	100
<b>Object lens</b>	×50
<b>N.A.</b>	0.75

レーザー波長 532nm に対する SiC の吸収係数は  $1.59\text{cm}^{-1}$  で非常に小さい<sup>[29]</sup>。この時の侵入深さは約 2mm である。

今回の測定では対物レンズは 50 倍(N.A.=0.75)を用いた。50 倍の対物レンズを選択した理由としては、Ying Song 氏らの研究<sup>[28]</sup>を参考にした。Ying Song 氏らの研究によると共焦点ラマン顕微鏡の深さ方向の分解能は対物レンズとピンホールで決まる。3 種類の対物レンズ (50 倍、50 倍長距離、100 倍) で測定し、その結果を比較した際 50 倍長距離レンズで測定したものが最も測定精度が高いことが判明した。以上の結果をもとに本研究でも 3 種類の対物レンズ(10 倍、50 倍、100 倍)で測定を行い、その結果を比較した。付録にそれぞれの対物レンズで測定した Raman スペクトルを示す。今回は 50 倍長距離レンズに最も N.A.が近い 50 倍レンズを用いた。

4H-SiC のラマンスペクトルには 4 つの可視モードが存在する<sup>[26]</sup>。まず  $204.5\text{cm}^{-1}$  の  $E_2(\text{TA})$ 横波音響フォノン、 $612.0\text{cm}^{-1}$  の  $A_1(\text{LA})$ 縦波音響フォノン、 $778.3\text{cm}^{-1}$  の  $E_2(\text{TO})$ 横波光学フォノン、これは結晶欠陥に起因する<sup>[27]</sup>。最後に  $966\text{cm}^{-1}$  の  $A_1(\text{LO})$ 縦波光学フォノンである。本研究においても以上 4 つのピークが未照射 4H-SiC のスペクトルから確認されると予想できる。

## 5. 結果

### 5.1 隆起高さの照射量依存性

Figure. 14 に Ar イオンビームを 90keV で照射した際の Si と SiC の隆起高さの照射量依存性を示す。

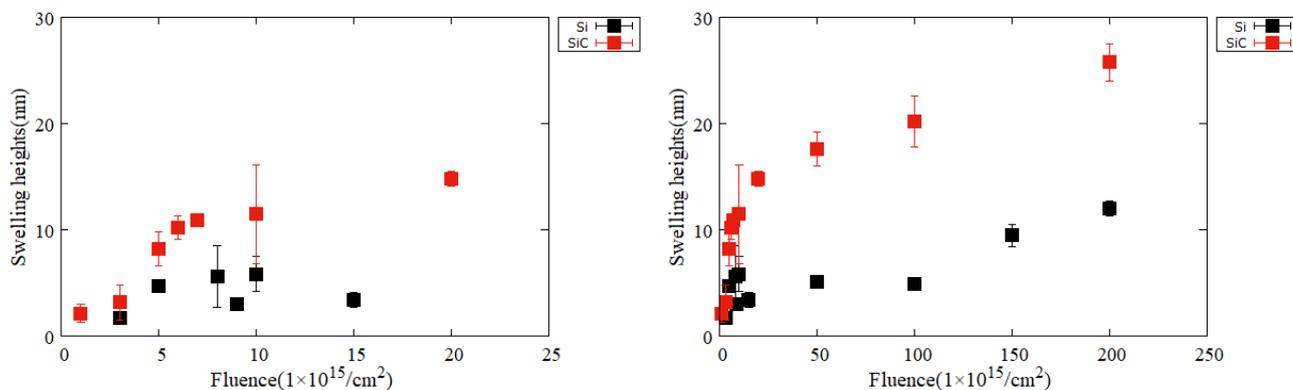


Figure. 14 Si と SiC の隆起高さの照射量依存性

先行研究と同様に隆起高さは飽和照射量までは線形増加し、その後一定、あるいは緩やかに増加することが分かった。

### 5.2 2 回目の照射による隆起高さの照射量依存性

Figure. 15 に SiC に条件の異なる 2 回のビーム照射を行った際の隆起高さの照射量依存性を示す。縦軸は 2 回照射部の隆起高さ、横軸は 2 回目の照射の照射量を示し、照射量 0 の測定結果は (□) は、1 回目の照射で得られた隆起高さを示す。2 回照射を行った場合も隆起高さはある照射量で飽和を迎えることが分かる。

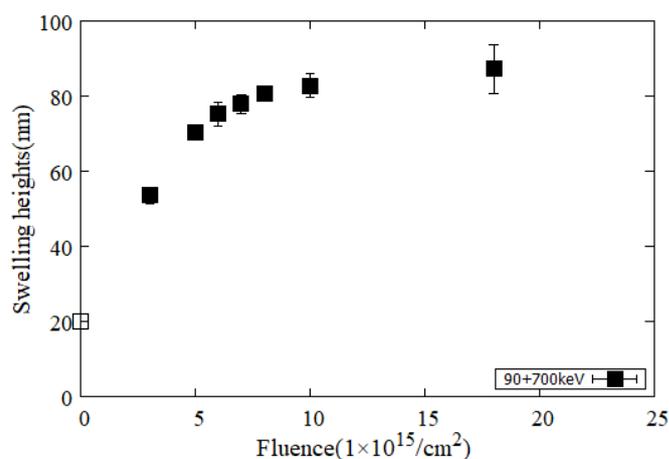


Figure. 15 2 回目の照射の照射量と隆起高さの関係

### 5.3 隆起高さが入射イオンの関係

Figure. 16 に 4H-SiC に 5 種類(H,C,N,O,Ar)のイオンを同一の飛程・照射量で照射したときの隆起高さを示す。縦軸は隆起高さ、横軸は入射イオンの原子番号である。Figure. 16 から入射イオンの原子番号の増加に応じて隆起高さも単調増加していることが分かる。

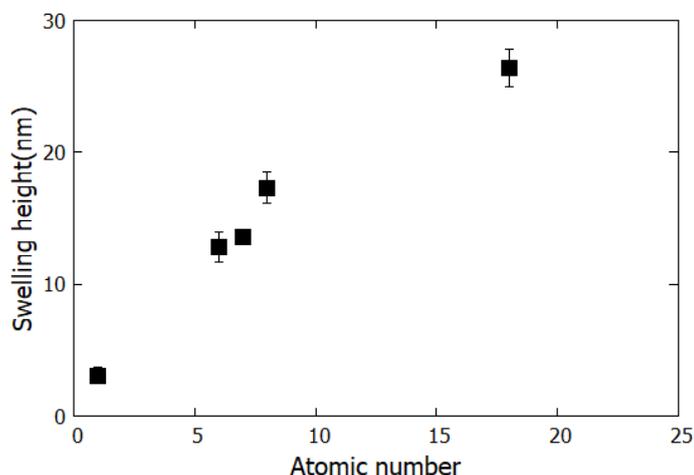


Figure. 16 照射イオン種の隆起高さへの影響

### 5.4 RBS/C 測定結果

隆起現象の主な原因である欠陥生成の調査のため、RBS/C 測定を行った。H,C,N,O,Ar の 5 種類のイオンを同一の飛程・照射量で照射した 4H-SiC の RBS/C スペクトルを示す(Figure. 17)。横軸は反跳角度 165 度の検出器で観測された He のエネルギーで、縦軸はそのカウント数である。

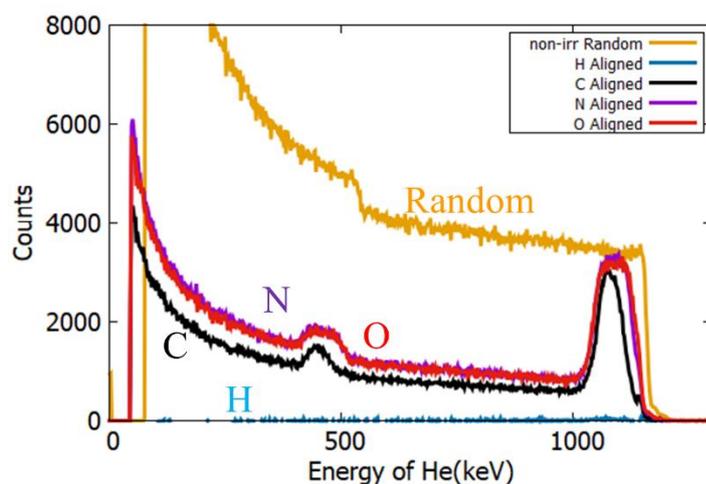


Figure. 17 各イオンを照射した SiC の RBS/C スペクトル

Figure. 18 は Si-signal C-signal で欠陥が生成される震度領域周辺を拡大したスペクトルである。

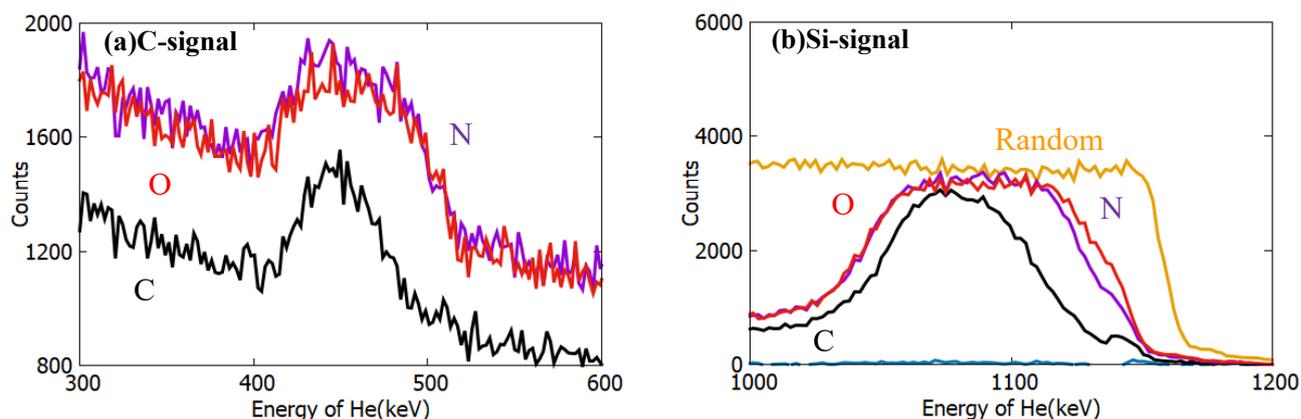


Figure. 18 RBS/C スペクトルの(a)C-signal (b)Si-signal

N,O イオンを照射した SiC のアライン条件で測定したスペクトルとランダム条件で測定した未照射 SiC のカウント数が一致していることから、欠陥の飽和を確認することができる。この N,O イオンを照射した SiC で観測された欠陥の飽和の様子は C-signal、Si-signal のどちらのスペクトルでも同じように確認できた。一方で、C イオンを照射した SiC 欠陥の生成数が N,O イオンを照射したサンプルと比較して小さい、これは C イオンが SiC を構成する原子と同一の元素であるため、Si は C イオンと共有結合する<sup>[15]</sup>。これにより欠陥の消滅が起こる可能性がある。また、GaN に対して N イオンを照射すると点欠陥に加えてボイドを形成することが分かっている<sup>[16]</sup>。SiC でも同様の現象が起こっているため、C イオンを照射したサンプルと比較して、欠陥の生成数が大きい可能性がある。

## 5.5 Raman 測定結果

イオンビーム照射によって生成された欠陥の影響による原子間結合の変化を観察するため、Raman スペクトルの測定、解析を行った Figure. 19 に本研究で使用した未照射 4H-SiC の Raman スペクトルを示す。縦軸は  $E_2$  (TO) ピークを用いて規格化した値である。横軸は波数を示す。ピークが検出された波数は Ying Chang 氏ら<sup>[23]</sup>による測定と一致した。結晶ピークの波数を確認することができた。

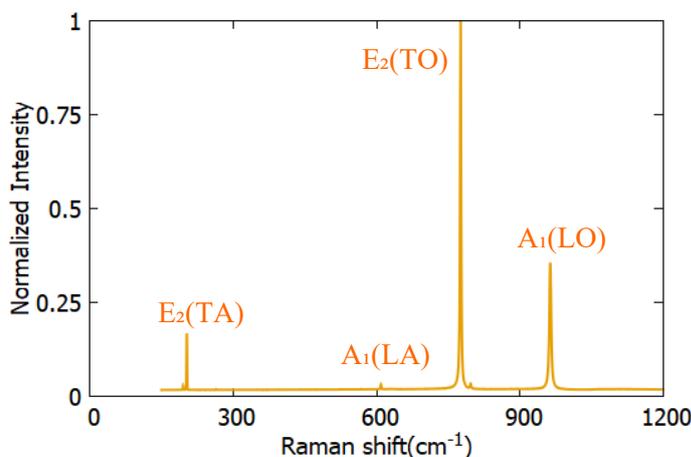


Figure. 19 未照射 4H-SiC の Raman スペクトル

Figure. 20 に H,C,N,O,Ar の 5 種類のイオンを同一の飛程・照射量で照射した 4H-SiC の Raman スペクトルを示す。Z=8 までのイオン種の場合、ピークの位置は照射イオンによらず一定で、未照射の 4H-SiC で観測されたピーク位置とほぼ一致する。Figure. 20 (b)は欠陥の生成と相関を持つピークであることから今回着目した<sup>[27]</sup>。結晶ピークの強度は Figure. 20 (b)より入射イオンの原子番号の増加とともに指数関数的に減少していることが分かる。Table. 10 に波数の変化をまとめた。

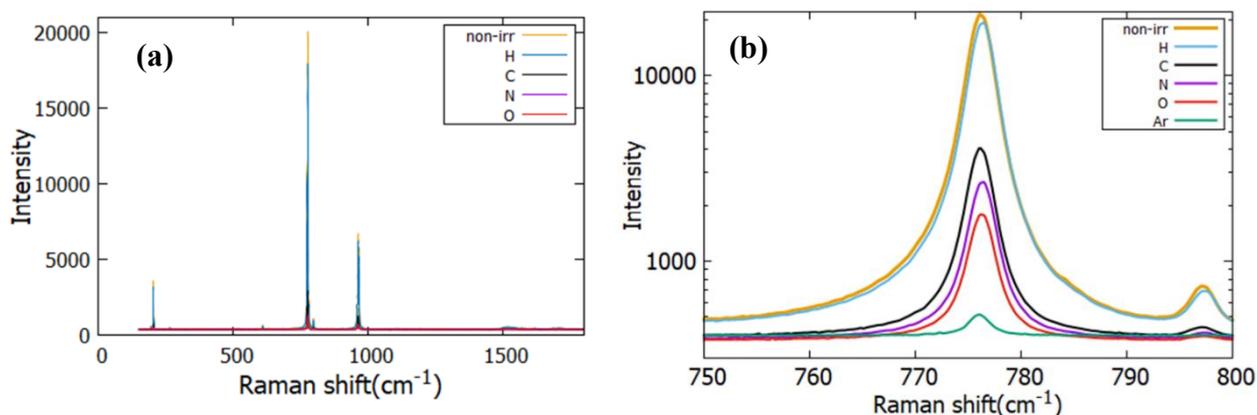


Figure. 20 イオンビームを照射した 4H-SiC の Raman スペクトル  
(a)は測定領域全体で、(b)E<sub>2</sub>(TO)ピークに着目し拡大した

Table. 10 結晶ピークの波数の変化

Ion	E <sub>2</sub> (TA) [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>1</sub> (LA) [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>2</sub> (TO) [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>1</sub> (LO) [cm <sup>-1</sup> ]
Non-irr	203.04092	609.35974	776.0799	963.62244
H	203.4757	609.3049	776.4713	964.0025
C	203.0362	609.3049	776.1783	963.563
N	203.622	609.3049	776.4713	964.0025
O	203.4757	609.4514	776.1783	963.856
Ar	203.0362	610.3304	776.0318	963.856

Ar イオンを照射したサンプルのラマンスペクトルを Figure. 21 に示す。この結果から、Ar ビームでは軽いイオン種では見られなかったアモルファスピークを確認した。470cm<sup>-1</sup>のピークが Si-Si 結合<sup>[34]</sup>、1420 cm<sup>-1</sup>が C-C 結合由来のアモルファスピークである<sup>[31,32]</sup>。このピークは sp<sup>2</sup>軌道(D バンド)と sp<sup>3</sup>軌道(G バンド)が混生して存在することを示す。

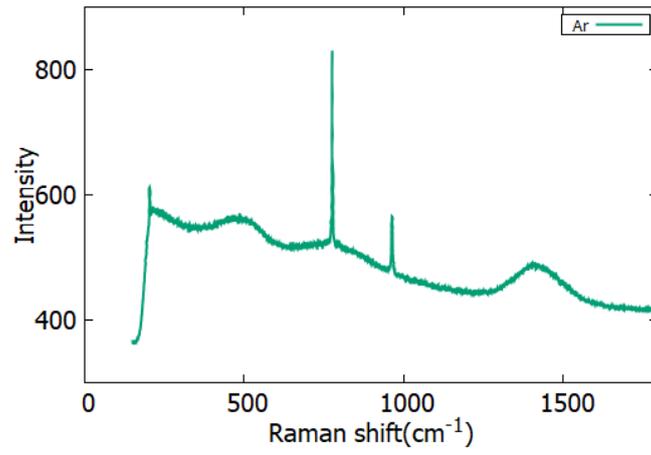


Figure. 21 Ar イオンビームを照射した 4H-SiC の Raman スペクトル

## 6. 考察

### 6.1 照射量とともに変化する隆起効果

5.1 章で得た隆起高さの照射量依存性(Figure. 14)を解析した結果を Figure. 22 に示す。SiC と Si の測定結果をそれぞれ式(1),(2)用いて fitting し、その結果を Table. 11 にまとめた。飽和照射量は fitting から算出した。SiC では、飽和照射量の前後で場合分けした。Si は、飽和照射量を迎えたとき、隆起高さの増加は一時停止し、その後再び増加するという 3 段階で隆起高さは照射量に依存して変化するモデルを使用した。スパッタリング率が Si は 6.5、SiC は 2.8 で 2.3 倍大きいことから、Si には隆起高さの増加が一定になる照射量の区間があると考え、このようなモデルを用いた。

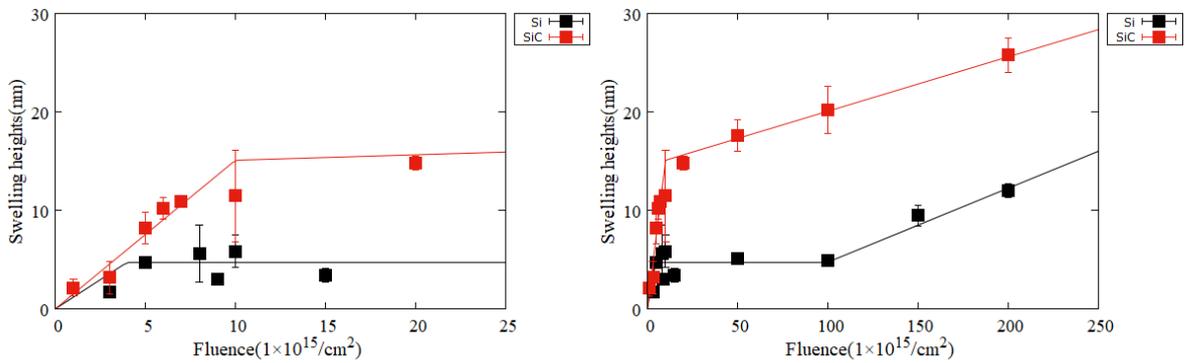


Figure. 22 Si と SiC の隆起高さの Fitting 結果

$$f(n) = \begin{cases} v_s n & n \leq n_s \\ an + b & n > n_s \end{cases} \quad (1)$$

$$g(n) = \begin{cases} v_s n & n \leq n_s \\ c & n_s < n \leq n'_s \\ dn + c & n > n'_s \end{cases} \quad (2)$$

Table. 11 Si と SiC で測定した隆起高さの照射量依存性の fitting 結果

SiC		Si	
A	0.062	d	0.0749
B	13.6	c	4.7
$v_s$	1.57	$v_s$	0.94
$n_s$	9	$n_s$	5

隆起高さの増加率 ( $v_s, a$ ) は飽和照射量 ( $n_s$ ) を境にして大きく変化する。 $(n_s)$  以上の照射量領域では Si(d)、SiC(a) で同程度の増加率となり、隆起現象は不純物注入効果であると考えられる。

Si と SiC の隆起高さの増加率の違いは原子間の結合距離と結晶構造の違いに起因すると考えられる。

Figure. 23 に Si と SiC の原子間の結合の違いを図示する。Si 結晶内に存在する Si-Si 結合の結合距離は 0.23nm と、SiC 結晶内に存在する Si-C 結合の 1.2 倍長い。不純物注入効果は結合距離が短い方がその効

果はより大きいと考えられるため、このことから Si と比較して SiC の方に隆起高さが一定な照射量が存在しないのは、より小さい照射量で不純物注入効果が隆起高さに現れると考える。

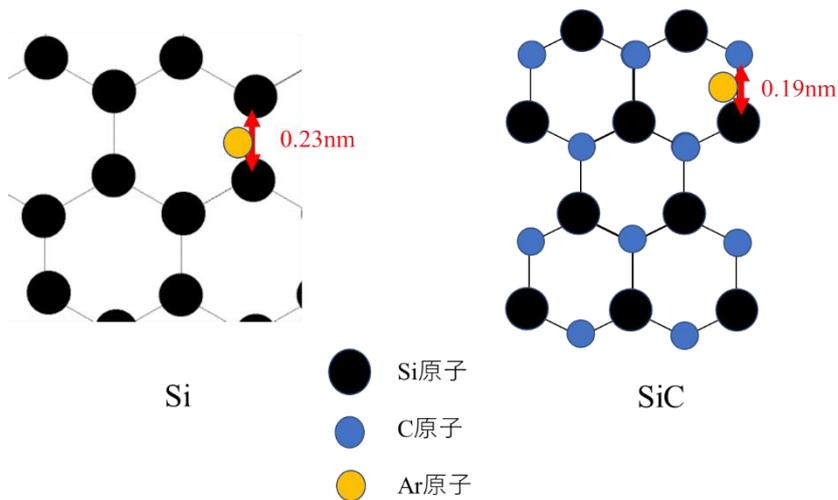


Figure. 23 Si と SiC の結合距離の違い

Figure. 24 に Si と SiC の結晶構造の違いを示す。Si は立方晶、4H-SiC は六方晶である。Table. 12 に示す原子数密度と充填率で比較を行うと、SiC は Si のおおよそ 2 倍の原子数密度をもち充填率も Si よりも約 1.2 倍大きい。このことから、結合の距離に加えて原子数密度についても SiC が大きいことが

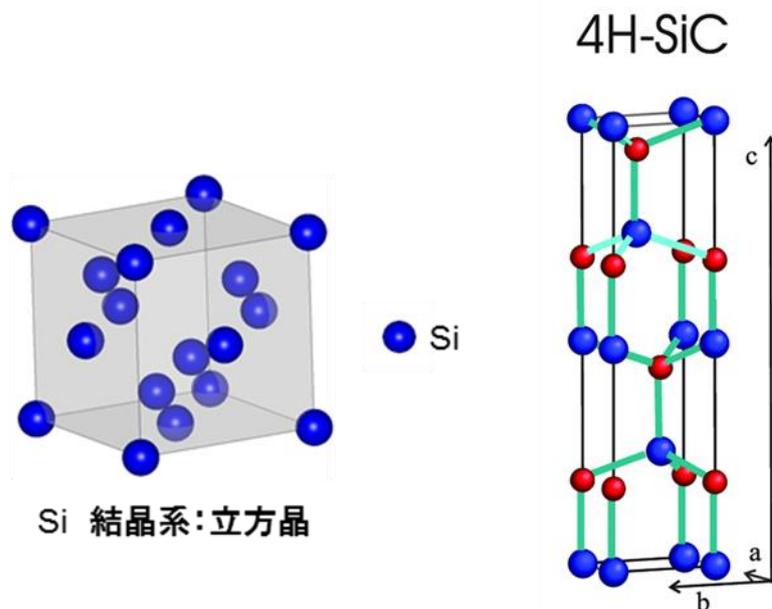


Figure. 24 Si と SiC の結晶構造の違い

Table. 12 Si と SiC の原子数密度と充填率の比較

	Si	SiC
Atomic number density [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$5.0 \times 10^{22}$	$9.6 \times 10^{22}$
Fillig rate	0.29	0.34

## 6.2 照射イオンが隆起高さに及ぼす影響

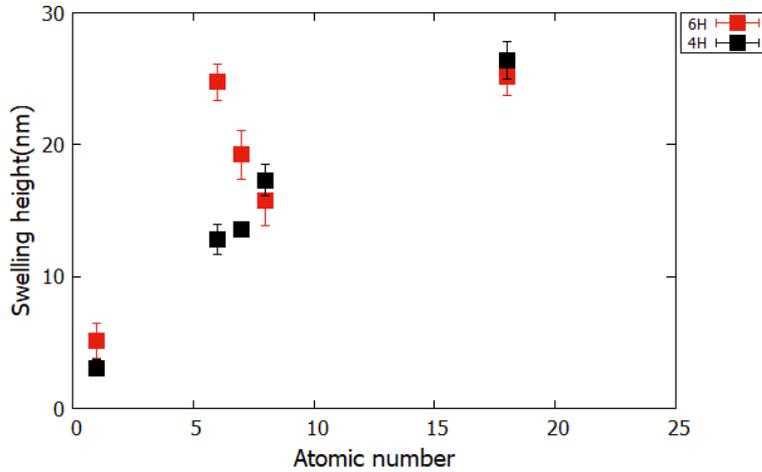


Figure. 25 イオン種が隆起高さに及ぼす影響のポリタイプによる比較

ポリタイプによる影響を明らかにするため、4H と 6H で比較を行った(Figure. 25)。どちらも同様に入射イオンの原子番号の増加に応じて隆起高さも単調増加する。しかし、C,N,O を照射した際は 4H と 6H で異なる挙動を示した。こちらは同一の条件で実験を行い、再現性を確認する必要がある。

次に、入射イオンの原子半径から算出した不純物注入効果を Figure. 26 に示す。これより本条件における隆起現象は主に欠陥の生成に起因するものであることが確認できる。

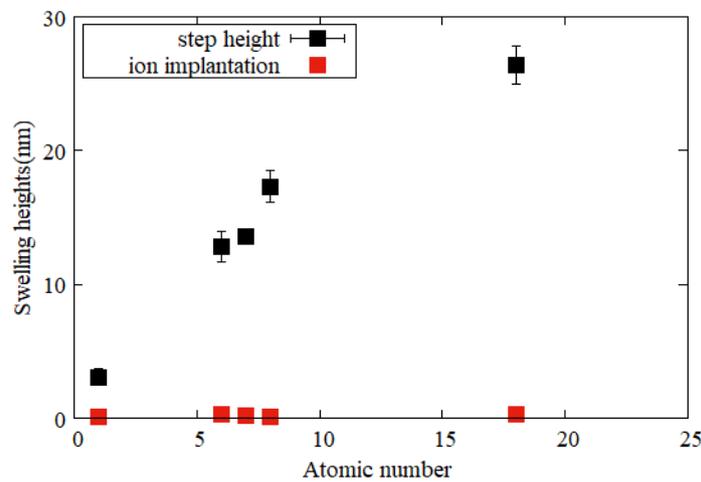
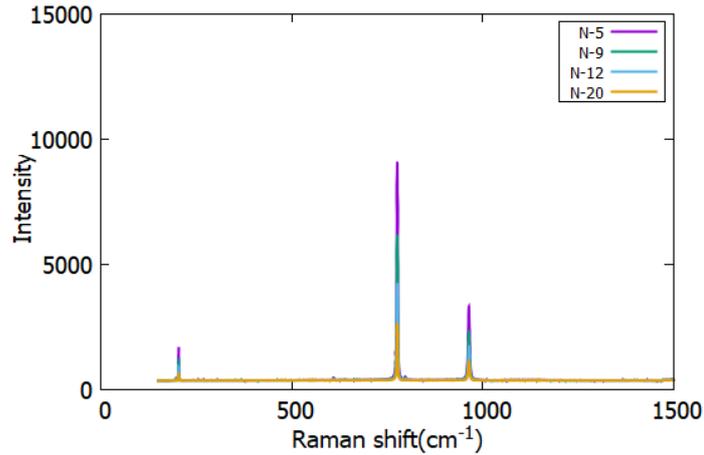


Figure. 26 各イオン種の不純物注入効果と隆起高さ

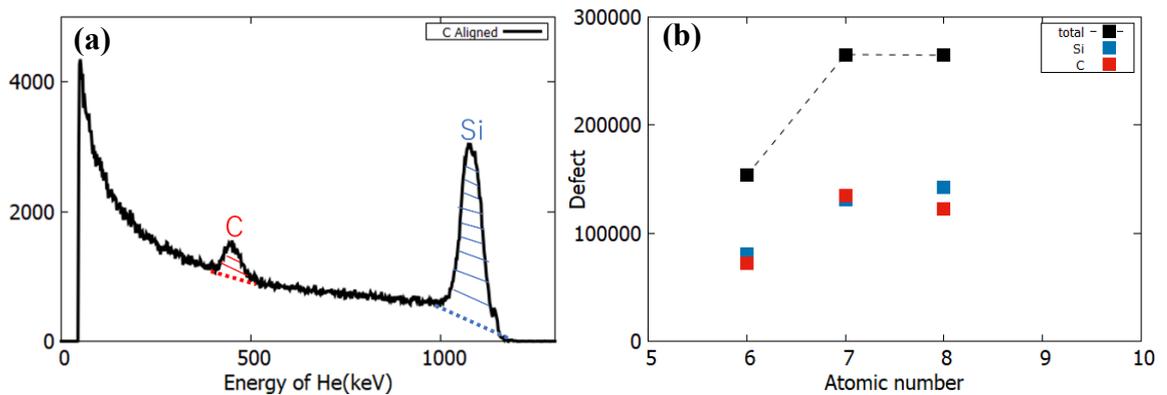
また、Figure. 20 に示した Raman スペクトルで欠陥能勢正と相関を持つ  $E_2(TO)$  ピーク強度の低下が顕著なこと、アモルファスなピークが確認されていないことの 2 点からも、本条件では不純物注入効果ではなく欠陥の生成が主に隆起の原因であることが分かる。

Figure. 27 に H-SiC に N イオンを照射したときの Raman スペクトルによる結晶ピークの照射量依存性を示す。照射量とともにピーク強度は低下することが確認でき、どのイオン種でも同様である。(付録に H,C,N,O の Raman スペクトルによる結晶ピークの照射量依存性を示す。)



**Figure. 27** 4H-SiC に N イオンを照射したときの Raman スペクトルによる結晶ピークの照射量依存性

Figure. 28 (a)に C イオンを照射したサンプルの RBS/C スペクトルを示す。それぞれ斜線部の赤が C-signal,青が Si-signalを示す。斜線部の面積を欠陥の生成数とした。横軸を入射イオンの原子番号縦軸を欠陥の生成数としたときのグラフを示す。このグラフより欠陥の生成数と入射イオンの原子番号の大きさは比例関係にあること、N,O イオンを照射した SiC では欠陥の生成数は飽和を迎えていることが確認できる。ここから縦軸を (3) に示す式を用いて欠陥の面積密度としたグラフを Figure. 29 に示す。欠陥の面積密度は  $4 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  で飽和を迎えることが分かった。



**Figure. 28** 生成された欠陥の総数と飽和

$$D = \frac{A}{\sigma \times \Omega \times Q} \quad (3)$$

$D$ : 欠陥密度 [ $\text{cm}^{-2}$ ]

$\sigma$ : 散乱断面積 [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{sr}}$ ]

$\Omega$ : 立体角 [ $\text{sr}$ ]

$Q$ : He の fluence [ions]

$A$ : count 数

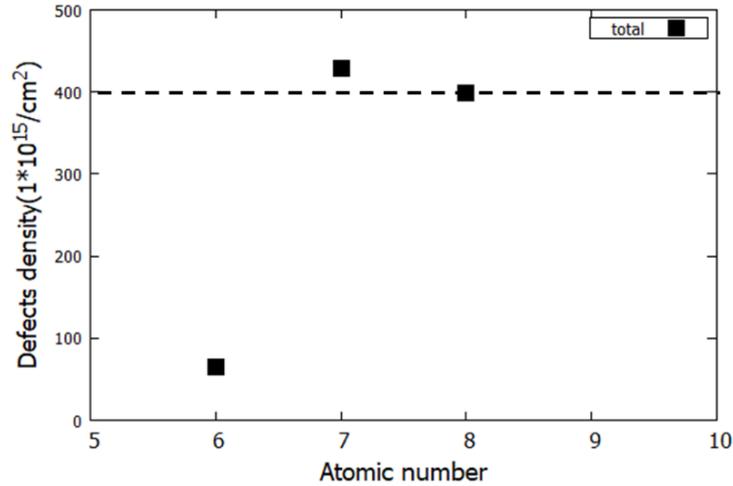


Figure. 29 欠陥の飽和面積密度

欠陥が飽和を迎え、隆起高さが飽和を迎えた場合の結合の変化を確認するため、4H-SiCにArイオンを400,700,800keVで照射量  $10, 20 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  照射したときのラマンスペクトルを示す(Figure.30)。このとき隆起高さは飽和を迎えており、Raman スペクトルからもアモルファスピークを確認できる。また照射量が  $20 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  のとき  $600 \sim 900 \text{cm}^{-1}$  の領域の結晶ピークはさらに低下し、アモルファスのC-Cピークが増加していることが確認できる。

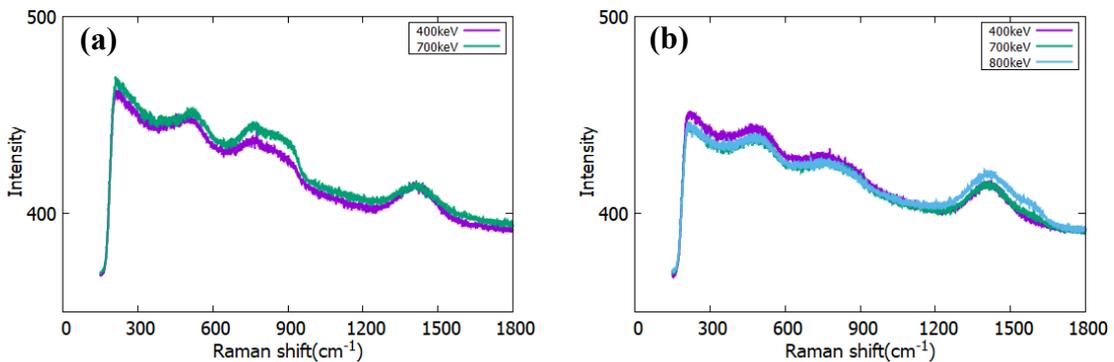


Figure.30 4H-SiCにArイオンを400,700,800keVで照射量  $10, 20 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  照射したときのラマンスペクトル

(a)照射量  $10 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  のとき (b)照射量  $20 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  のとき

以上のことを踏まえて、イオンビーム照射による損傷には複数の段階があると考えられる。以下に今回の結果から考えられる損傷モデルを示す。

- ① 欠陥の生成
- ② 欠陥の飽和
- ③ 結合の変化
- ④ アモルファス化
- ⑤ 隆起高さの飽和
- ⑥ 不純物注入効果

Figure. 31 に上の①～⑥に示した損傷モデルを図示した。①イオンビーム照射によって欠陥が生成される。これにより隆起が起こる。この時、ビーム照射は室温で行われたため、欠陥の移動性や欠陥

の相互作用は制限される。②生成された欠陥は Figure. 29 から予測されるある密度に達すると飽和を迎える。しかし、ここではまだ結合の変化は生じていない。このことは Figure. 20 に示す Raman スペクトルが結晶性を示していることから予測される。③欠陥の密度が飽和を迎えると原子間結合の変化が起こる。④原子間結合の変化が主に飛程までの範囲で起こるとアモルファス化する。⑤ここで隆起高さは飽和を迎える。⑥そしてこれ以降の隆起高さの増加は不純物注入効果、つまり、注入されたイオンの体積分膨張すると考える。

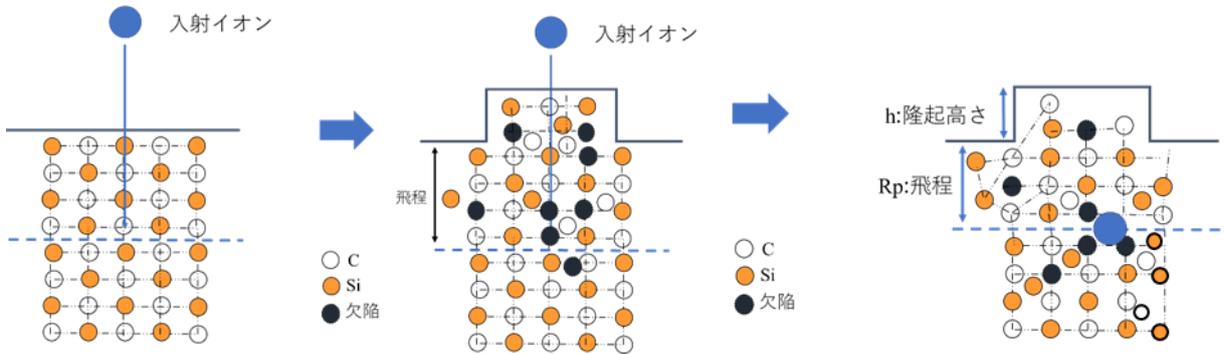


Figure. 31 イオンビーム照射に損傷効果と隆起現象

最後に、Figure. 32 で SRIM による欠陥の深さ分布と実測した欠陥の深さ分布の比較を行った。Figure. 32 (b)より実際の欠陥は飛程よりも浅いところを中心に広がりを持つことが分かる。また、実際の欠陥の総数は N,O イオンを照射した SiC では欠陥の深さ分布は同様な形状を確認、欠陥のカウンタ数も一致していることから飽和していることが確認できる。一方で、Figure. 32 (a)に示すシミュレーション結果では飽和現象は考慮されないことが分かる。

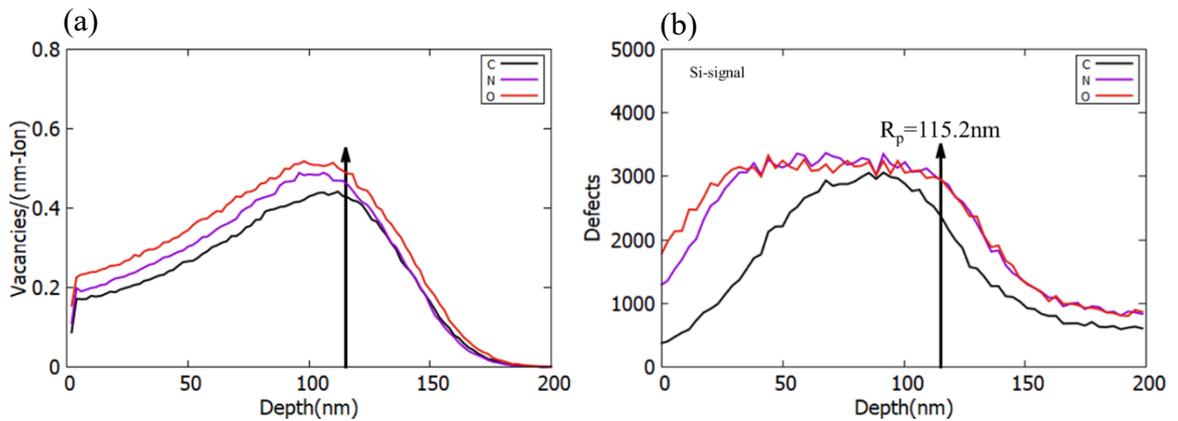


Figure. 32 欠陥の深さ分布

(a)SRIM を用いてシミュレーションした欠陥の深さ分布(b)実測された欠陥の深さ分布

### 6.3 2 回照射部の隆起高さの予測

飛程の異なるビーム照射を 2 回行った SiC 表面の隆起高さの予測・制御を試みた。まず初めに、飽和照射量以下の照射量であれば、2 回照射を行った SiC の 2 回照射部の高さは先行研究で算出した単照射の隆起高さの予測式から算出されると予測した。そこで、先行研

究で算出した隆起高さの予測式を用いて Figure. 33 (b)に示す S.Momota 氏らの先行研究<sup>[8]</sup>の 2 回照射部の隆起高さ (H) を予測した。Table. 13 に照射条件を示す。先行研究では 6H-SiC を使用しているため補正值で修正した。



Table. 13 6H-SiC に対する 2 回照射を行った際の照射条件

1st			2nd		
E	Rp	fluence	E	Rp	Fluence
90	63	$2.5 \times 10^{15}$	90	63	$2.5 \times 10^{15}$
			400	265	
			700	450	

予測した結果を Figure. 33 に示す。横軸が 2 回目の照射の際の飛程、縦軸が 2 回照射部の隆起高さ H である。予測した H は実際の高さよりも小さく、1 回照射の予測式では過小評価であることが分かる。 $\chi^2$  値は 2.59 であった。

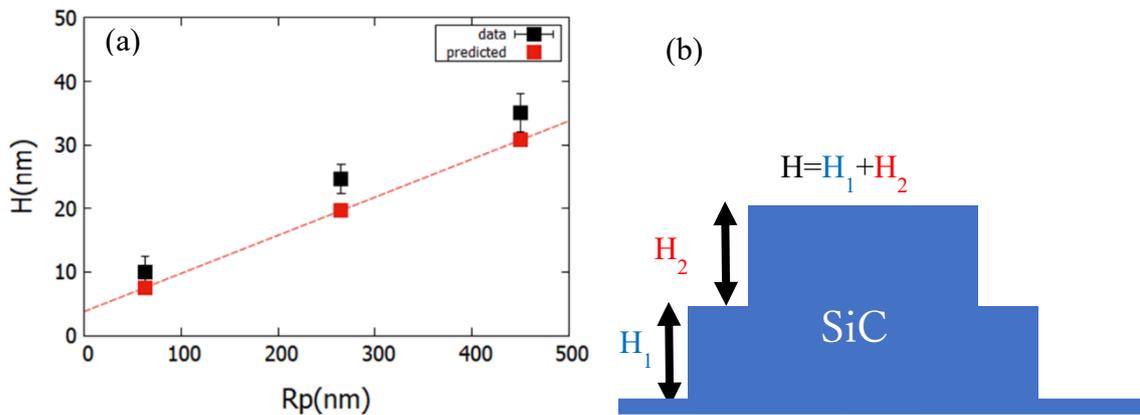


Figure. 33 2 回照射部の隆起高さの予測

(a) 2 回照射部の隆起高さを予測したグラフ (b) 2 回照射による 3 段構造

次に SiC に対して 2 回照射を行い、隆起高さの飽和現象について 1 回照射の場合と比較を行った。本条件では、1 回目の照射で隆起高さが飽和を迎える  $50 \times 10^{15}$  ions/cm で照射を行い、その後の 2 回目照射による隆起高さの照射量依存性を定量的に調査した。

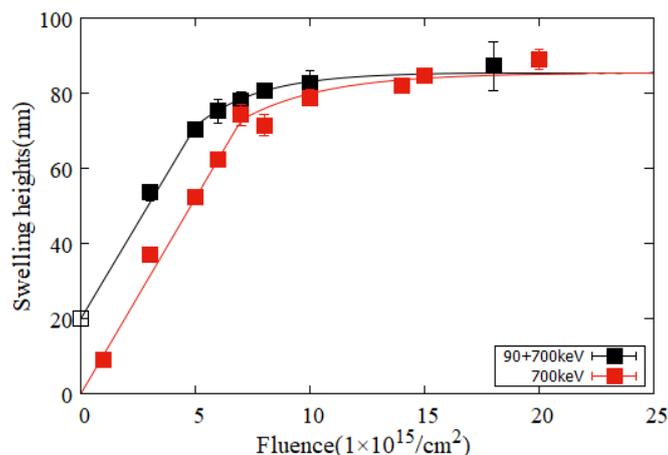


Figure. 34 2回目の照射部の隆起高さの照射量依存性と1回照射の場合の比較

Figure. 34 は Figure. 15 の Fitting 結果である。今回の fitting に用いた式を(4)に示す。赤線は 4H-SiC に  $\text{Ar}^{7+}$  を 1 回だけ照射したときの隆起高さの照射量依存性を fitting した結果である。Table. 14 に fitting 結果の詳細を記載する。隆起高さは 2 回照射を行った場合も 700keV で単照射の場合も同じおおよそ 85nm で飽和を迎えることが確認できる。飽和照射量は 2 回照射を行った場合の方が小さい、 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  である。

$$f(n) \begin{cases} v_s n & n \leq n_s \\ a(1 - \exp(-bn)) & n \geq n_s \end{cases} \quad (4)$$

Table. 14 単照射と 2 回照射の場合の fitting 結果

単照射		2 回照射	
$v_s$	$10.4 \pm 0.28$	$v_s$	$10.2 \pm 3.9$
$n_s$	7	$n_s$	5
a	$85.4 \pm 2.4$	a	$85.5 \pm 1.9$
b	$0.274 \pm 0.04$	B	$0.357 \pm 0.030$

このような結果が得られた理由として、2 回照射において 2 回目の照射は 1 回目の照射よりも飛程が大きいことが挙げられる。2 回目に照射されたイオンが 1 回目の照射によって損傷した範囲を通過していく中で損傷の回復と損傷とが同時に起こっていたと考える。そのため、1 回目の照射で飽和照射量以上のイオンを照射しても 2 回目の照射による隆起高さは線形増加しその後飽和を迎えたと考える。二回目の照射による隆起高さの飽和は、アモルファス領域の結合によって起こったと考える。Figure. 35 にモデルを示した。まず 1 回目の照射によって①の範囲 (1 回照射の飛程) がアモルファス化する。次に②の範囲に 2 回目の照射によるイオンが注入される。このとき損傷と回復が同時に起こる。最後に③の領域もアモルファス化されると隆起高さは飽和を迎える。この時、隆起高さは飛程によって決定されるため、単照射の場合も 2 回照射の場合もアモルファス化される範囲は同じであるため、隆起高さは同じ値で飽和を迎える。一方で飽和照射量については 2 回照射を行った場合は単照射の場合と比べて、アモルファス化する領域が小さいため小さくなると考えられる。

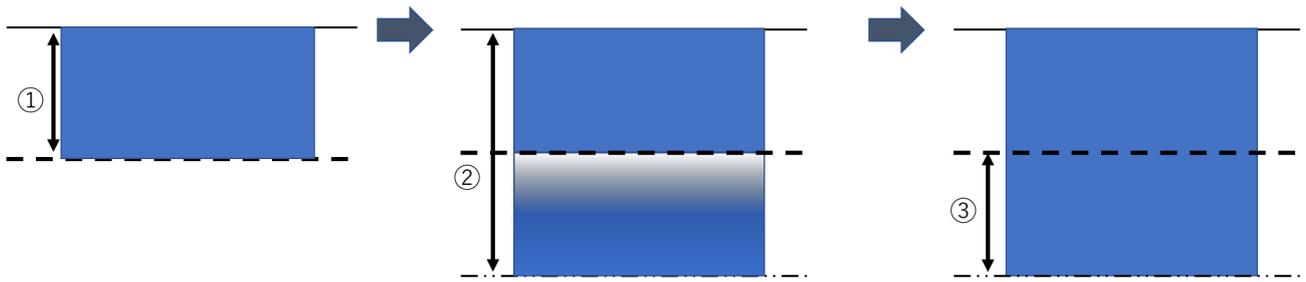


Figure. 35 ビームの2回照射による材料中の損傷モデル

今後の課題として、RBS/C 測定を行って欠陥の深さ分布を確かめ、欠陥が2回の照射で生成される単純和であるかどうかを明らかにする必要がある。また、明らかにした2回照射による欠陥の分布から、本研究で算出した飽和欠陥密度との相関をとることで2回照射と単照射による損傷効果の違いをより深く理解することができると思う。

## 7. 結論

イオンビーム照射による SiC の隆起現象の理解と制御を目的として研究し、結論として以下のことが分かった。

① 飽和照射量以降の隆起現象は不純物注入効果である可能性が示唆された。

飽和照射量以上の領域で観測された隆起高さの増加率は、Si と SiC で結晶材料に違いによらずほぼ一致したことから、飽和照射量以上の領域での隆起現象は不純物注入を原因とする可能性がある。

② 多段隆起構造の隆起高さの予測・制御は単照射の場合と同様に可能である。

イオンビーム照射を 2 回行い形成した 3 段隆起構造の高さは、それぞれの照射の飛程から予測が可能である。隆起高さの飽和現象は単照射の場合と比較して、小さい照射量で迎える。一方で、複数回照射を行った際の欠陥の生成、欠陥の生成による原子間結合の変化等は十分明らかになっていない。

③ 隆起高さは照射量、飛程に加えて入射イオン種でも制御可能である

隆起高さは入射イオン種の原子番号と比例関係にあることが分かった。これは入射イオン種が欠陥生成に影響を及ぼすことに起因する。Ar のような重イオンは欠陥の生成速度が速く、H,C,N,O などの軽いイオンの場合と同一の照射量であってもアモルファス化することが分かった。ここから、入射イオン種でも隆起高さを制御できる可能性がある。

以上のことからイオンビーム照射による損傷効果への理解が深まった。

## 8. 展望

今後の展望として、損傷の深さ方向への解析を行う必要があると考える。そのために、まず TEM での観察を行うことで損傷の厚さを明らかにし、Raman スペクトルの解析を深めることが可能である。ここから、密度について詳細が判明する可能性があると考え。イオンビームの入射方向と損傷効果への影響についても考慮し、ビーム照射時の角度による変化も依存性をとる必要があると考える。加えて、2 回照射サンプルに対する RBS/C 測定・深さ方向に解析を行うことで 1 回目の照射と 2 回目の照射の間の損傷について明らかになり、隆起高さの予測精度向上につながる。また、隆起高さの照射イオンの影響として、今回得られた結果と Si と C イオンの自己イオン注入効果との比較を行うことで適切な条件の設定につながる。

## 謝辞

本研究を行うにあたって、ご協力・ご助言をくださった皆様に感謝いたします。研究活動・論文執筆にあたって多くのアドバイス・ご協力・ご指導を賜りました百田佐多生准教授に大変感謝いたします。そして、RBS/C 測定をしていただいた広島大学の西山文隆助手に感謝いたします。α-step 段差計、ラマン分光装置の使用について指導をくださった古田寛准教授に感謝いたします。また、Si、SiC サンプルのエッチング処理にあたってご協力して頂いた古田守研究室の皆様に感謝いたします。最後に、本研究にご協力して頂いた百田研究室の皆様に感謝いたします。

## 参考文献

- 1). 石川順三, 荷電粒子ビーム工学
- 2). Renilkumar Mudachathi & Takuo Tanaka *Scientific Reports* volume 7, Article number: 1199 (2017) Up Scalable Full Colour Plasmonic Pixels with Controllable Hue, Brightness and Saturation
- 3). Masahiko Ogino, Hitachi (JP); Akihiro Miyauchi, Hitachi (JP); Shigehisa Motowaki, Hitachi (JP); Kosuke Kuwabara, Hitachi (JP) United States Patent US 7,341,441 B2 NANOPRINT EQUIPMENT AND METHOD OF MAKING FINE STRUCTURE
- 4). Peng-Fei Fu, Midland, MI (US); Lingjie Jay Guo, Ann Arbor, MI (US) United States Patent US 8,293,354 B2 UVCURABLE SILSESQUOXANE RESINS FOR NANOPRINT LITHOGRAPHY
- 5). 佐藤法幸, 平成 29 年度修士論文, Ar ビーム照射によって 6H-SiC 結晶表面に形成される隆起高さの飛程・照射量による制御
- 6). 十川恭平, 平成 30 年度卒業論文 Ar イオンビームによる 4H-SiC の表面隆起高さの制御
- 7). 本多慶太, 令和元年度修士論文, Ar ビーム照射による SiC 表面の 3 次元隆起構造の微細加工
- 8). S. Momota, N. Sato, K. Honda, *Vacuum* 170 (2019) 108963 Fabrication of multi-step swelling structures on 6H-SiC by using highly-charged Ar beam
- 9). G. L. Destefanis and J. P. Gailliard *Appl. Phys. Lett.* 36, 40 (1980); Very efficient void formation in ion implanted InSb
- 10). D. G. McCulloch et al. *PHYSICAL REVIEW B VOLUME 50*, NUMB Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon
- 11). Yuying Zhou a, d, Shimin Li d, e, Ying Wang b, c, \*\*, Qing Huang a, Wei Zhang a, Yao Yao e, Jiaming Hao e, Yan Sun e, Ming Tang f, Bin Li b, c Yi Zhang b, Jun Hu b, c Long Yan *Carbon* 148 (2019) One-step ion beam irradiation manufacture of 3D micro/nanopatterned structures in SiC materials with tunable work functions
- 12). 奈尾紘太朗, 平成 28 年度卒業論文, RBS-c 法による Ar ビームを照射した Si 結晶と SiC 結晶の欠陥分布の比較
- 13). 富永大輔, 平成 28 年度卒業論文, RBS-c 法による Ar ビームを照射した SiC 結晶の欠陥分布の測定
- 14). Manabu Ishimaru *et al.*, *PHYSICAL REVIEW B* 72, 024116 (2005)
- 15). 吉村優輝, 令和 2 年度卒業論文, 6H-SiC 結晶と 4H-SiC 結晶におけるイオンビーム照射による欠陥分布の比較
- 16). 藤本文範, 小牧研一郎” イオンビームによる物質分析・物質改質”, 内田老鶴圃(2000)
- 17). 西村光平, 平成 19 年度修士論文, 多価イオンビームによって生成される Si の欠陥
- 18). R. Nipoti, a) E. Albertazzi, M. Bianconi, R. Lotti, G. Lulli, and M. Cervera) *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 25, 23 June 1997 Ion implantation induced swelling in 6H-SiC
- 19). Ying Chang, et al *Crystals* 2021, 11(6), 626; <https://doi.org/10.3390/cryst11060626>
- 20). [顕微レーザーラマン分光装置 \(tus.ac.jp\)](http://tus.ac.jp)
- 21). 手槌聡, 平成 26 年度卒業論文, Ar イオンビームによる Si と SiC 結晶の表面隆起
- 22). 前田一樹, 平成 25 年度修士論文, X-Z 軸テーブルを用いた多価イオンビームによる加工技術の開発
- 23). Ying Song 1, Zongwei Xu 1,\* , Tao Liu 1, Mathias Rommel 2,\* , Hong Wang 3, Yufang Wang 4 and Fengzhou

- Fang 1,\*Depth Profiling of Ion-Implanted 4H-SiC Using Confocal Raman Spectroscopy Crystals 2020, 10, 131;  
doi:10.3390/cryst10020131
- 24). Uchimaru, T.; Ohmori, N.; Abe, Y.; Komiyama, J. Evaluation of Stacking Faults in Single-Crystalline 3C-SiC Films by Polarized Raman Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2013, 52, 075501
  - 25). ラマン分光法 (分光法シリーズ 1) <https://elib.maruzen.co.jp/elib/html/BookDetail/Id/3000028302>
  - 26). Calabretta, C.; Agati, M.; Zimbone, M.; Boninelli, S.; Castiello, A.; Pecora, A.; Fortunato, G.; Calcagno, L.; Torrisi, L.; La Via, F. Laser Annealing of P and Al Implanted 4H-SiC Epitaxial Layers. *Materials* 2019, 12, 3362.
  - 27). Jean-Marc Costantini et Transmission electron microscopy study of extended defect evolution and amorphization in SiC under Si ion irradiation *Journal of the American Ceramic Society* Volume 104, Issue 4 p. 1863-1873
  - 28). S.O. Kucheyeva,\* , J.S. Williamsa, S.J. Peartonb Ion implantation into GaN *Materials Science and Engineering*, 33 (2001) 51±107
  - 29). [S. Leclerc](#), [M. F. Beaufort](#), [A. Declémy](#), and [J. F. Barbot](#)<sup>©</sup>, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 122101 (2008)
  - 30). S Sorieull, J-M Costantini1, L Gosmain2, L Thomé3 and J-J Grob4 Published 19 May 2006 • IOP Publishing Ltd Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated  $\alpha$ -SiC *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 18, Number 22
  - 31). Zwick A.,Carles R. Multiple-order Raman scattering in crystalline and amorphous silicon *Physical Review B* Volume 48, Issue 9, Pages 6024 - 6032 1993
  - 32). 山田洋平ら SiC のレーザスライシング加工における剥離面性状 2017 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集
  - 33). A Debelle1, L Thomé1, D Dompoin2, A Boulle2, F Garrido1, J Jagielski3 and D Chaussende4 Characterization and modelling of the ion-irradiation induced disorder in 6H-SiC and 3C-SiC single crystals Published 27 October 2010 • 2010 IOP Publishing Ltd [Journal of Physics D: Applied Physics](#), [Volume 43](#), [Number 45](#)
  - 34). *Physical Review* 72(2005) P024116
  - 35). Michael Bauer,a,b Alexander M. Gigler,a,b Andreas J. Huber,b,c Rainer Hillenbrandb,c and Robert W. Stark Temperature depending Raman line-shift of silicon carbide .*J Raman Spectrosc.* (2009) DOI:[10.1002/jrs.2334](https://doi.org/10.1002/jrs.2334)

## 付録

### 1 本研究で使用した実測値

#### 1.1 Si(90keV,Ar)の照射量依存性

Fluence[ $\times 10^{15}/\text{cm}^2$ ]	Swelling Heights[nm]	Standard deviation
3	1.745	0.499
5	4.659	0.073
8	5.63	2.88
9	3	0.513
10	5.855	1.662
15	3.38	0.677
50	5.105	0.115
100	4.895	0.445
150	9.485	1.035
200	12.02	0.685

#### 1.2 SiC(90keV,Ar)の照射量依存性

Fluence[ $\times 10^{15}/\text{cm}^2$ ]	Swelling Heights[nm]	Standard deviation
1	2.122	0.859
3	3.161	1.620
5	8,181	1.620
6	10.18	1.101
7	10.91	0.4567
10	11.45	4.664
20	14.76	0.6927
50	17.63	1.594
100	20.21	2.384
200	25.76	1.764

#### 1.3 2回照射(2回目の照射)

Fluence[ $\times 10^{15}/\text{cm}^2$ ]	Swelling Heights[nm]	Standard deviation
3	53.61	2.189
5	70.33	1.717
6	75.17	3.255

7	77.93	2.445
8	80.73	2.009
10	82.76	3.232
18	87.23	6.428

#### 1.4 イオン種と隆起高さ(4H-SiC, $20 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ )

Ion	Atomic number	Swelling Heights[nm]	
H	1	3.06	0.6273
C	6	12.8	1.112
N	7	13.6	0.4093
O	8	17.3	1.180
Ar	18	26.4	1.421

## 2 4H と6H の違い

4H-N-SiC と 6H-N-SiC はポリタイプが異なる。ポリタイプは同一化学組成でありながら、原子配列の異なる結晶多形のことである。Figure. 36 に示すように 4H-N-SiC と 6H-N-SiC では積層配列が異なる。以下に 4H-N-SiC と 6H-N-SiC の機械的特性の違いを示した。4H-N-SiC の方がバンドギャップが大きいのでパワーデバイス向き材料となっている。

	6H	4H
結晶系	六方晶	六方晶
バンドギャップ(ev)	2.93	3.26
比誘電率 $\epsilon$	9.7	9.7
熱伝導率(W/cmK)	4.9	4.9
飽和速度(cm/s)	$2.0 \times 10^7$	$2.2 \times 10^7$
硬度(Gpa)	$33 \pm 2$	$36 \pm 2$
分解温度( $^{\circ}\text{C}$ )	2830	2830
用途	GaN基板	パワーデバイス

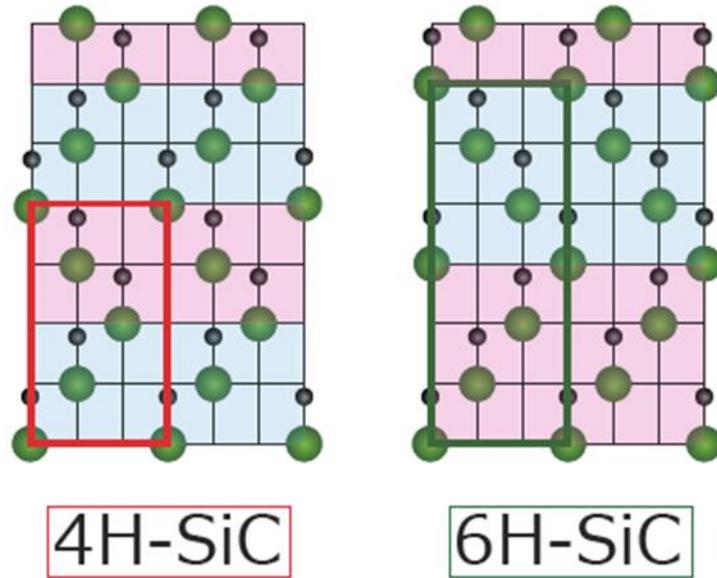


Figure. 36 4H と 6H の積層周期の違い

### 3 本研究で使用した Raman スペクトルデータ

#### 3.1 4H-SiC

4H-N SiC 結晶として、新日鉄住金マテリアルズ株式会社製の SiC ウェハ(厚さ  $360 \pm 50 \mu\text{m}$ , 結晶方向  $\langle 0001 \rangle$ 、緑色で透明)と CREE 社製の SiC ウェハ(厚さ  $495.78 \mu\text{m}$ , 結晶方向  $\langle 0001 \rangle$ 、無色透明)を用いて測定を Raman 測定を行った。

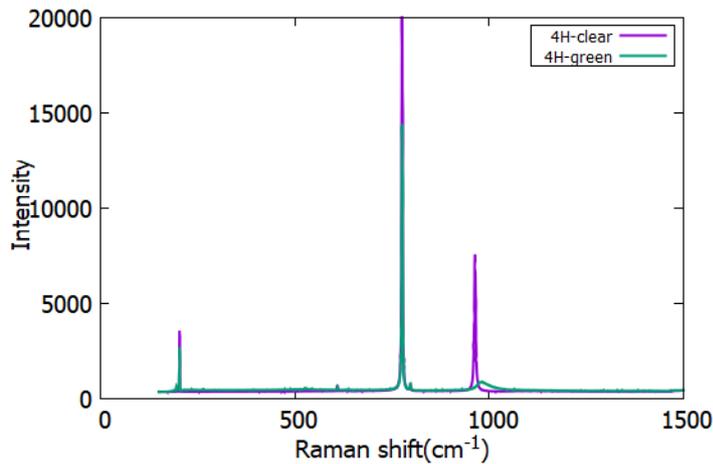


Figure. 37 未照射 4H-SiC の Raman スペクトルの比較

### 3.2 SiC のポリタイプの比較

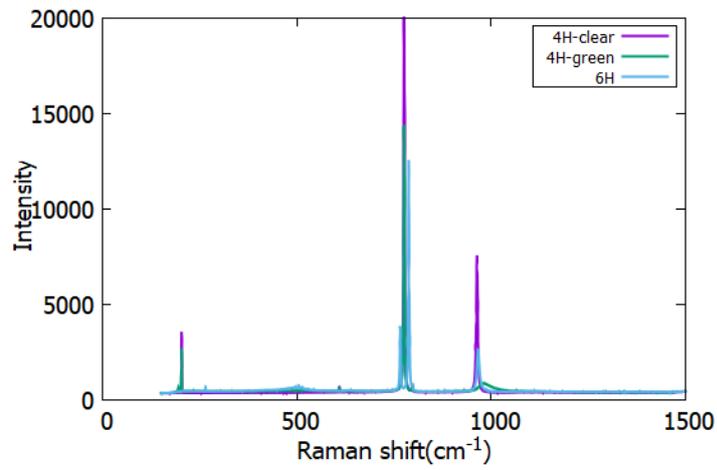


Figure. 38 未照射さサンプルのポリタイプによる比較

### 3.3 各イオン種の照射量依存性

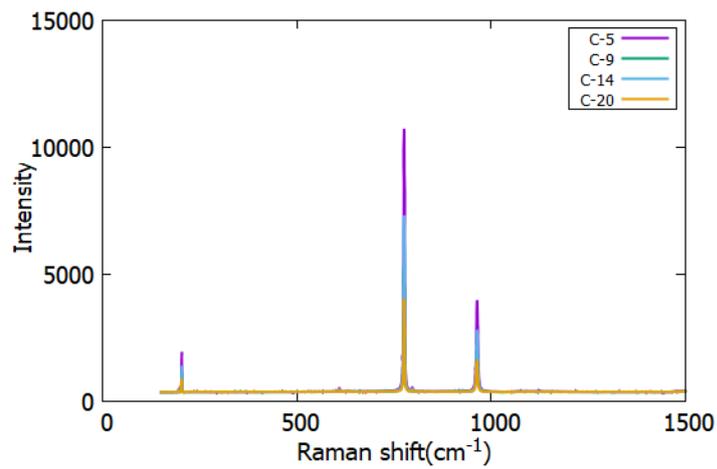


Figure. 39 4H-SiC に C イオンを照射したときの照射量量依存性

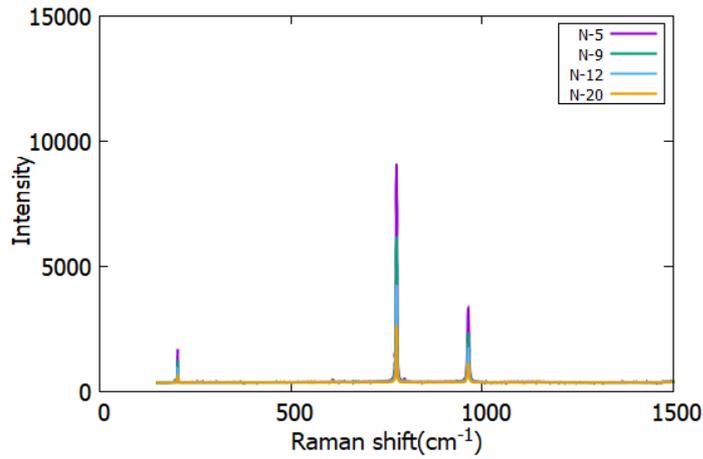


Figure. 40 4H-SiC に N イオンを照射したときの照射量量依存性

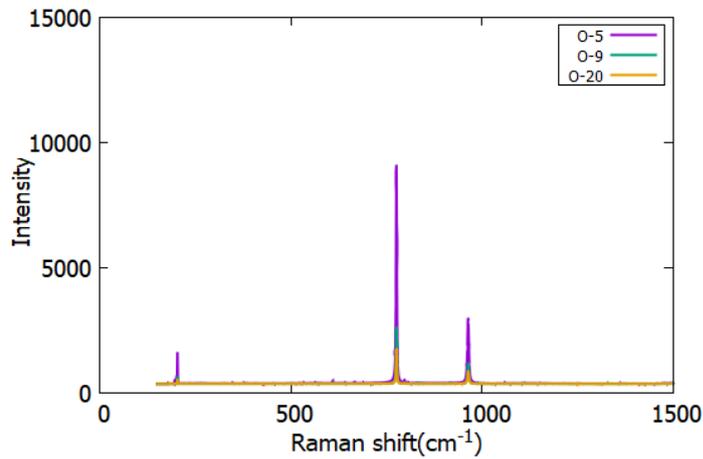


Figure. 41 4H-SiC に O イオンを照射したときの照射量量依存性

### 3.4 対物レンズによる違い

4H-SiC に N イオンを照射した際のサンプルを用いて、対物レンズがそれぞれ 10 倍、50 倍、100 倍のときの Raman スペクトルを測定した。Figure. 42 にスペクトルを示す。測定結果より、50 倍が最も測定に適していると判断した。

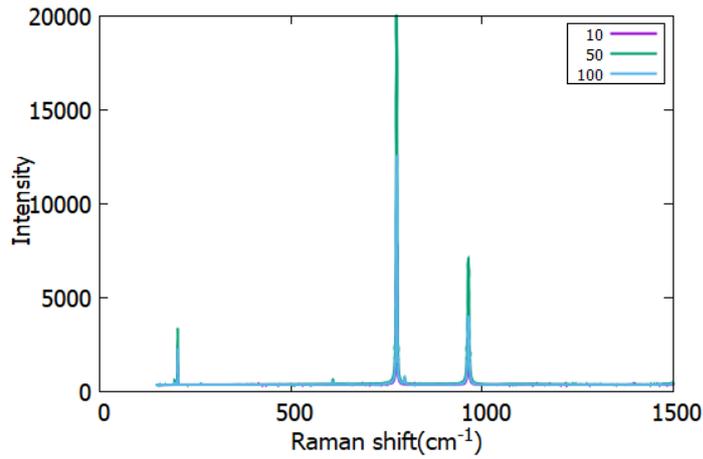


Figure. 42 Raman スペクトルの対物レンズによる比較

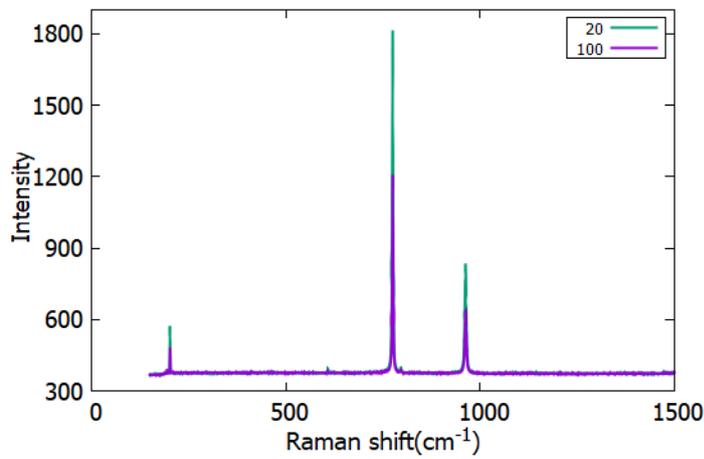


Figure. 43 H-SiC に Ar90keV を照射した際の飽和照射量以上での Raman スペクトル

#### 4 誤差の算出

複数回のビーム照射による隆起高さの予測式としての精度の比較、fitting の評価は以下の式を用いた。隆起高さが飽和を迎える飽和照射量は場合分けを行った際の標準偏差で判断した。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(h_i - h)^2}{\sigma}}$$

$s$ : 標準偏差  
 $n$ : データ数  
 $h_i$ : 実測値  
 $h$ : 予測値  
 $\sigma$ : 誤差