様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　元 年　６ 月　６ 日現在

機関番号：１４６０３

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：１６Ｈ０４３３２

研究課題名（和文）超臨界水を活用したGaNパワー素子の高信頼性化技術

研究課題名（英文）Highly reliable GaN power device fabricated using supercritical water

研究代表者

浦岡　行治（URAOKA, Yukiharu）

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：２０３１４５３６

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　12,900,000円

研究成果の概要（和文）：SiO2/GaN界面における物性評価から高圧水蒸気処理の反応機構の検討を行った。その結果，SiO2膜中ではHPWVAにより膜中の酸素原子が高温高圧水蒸気中の酸素原子に置換され，Si-O-Si結合の歪みが緩和されることが明らかになった。これらの反応が酸素空孔の補填や歪みに起因するトラップを低減すると考えられる。SiO2/GaN界面では界面まで到達した高温高圧水蒸中の酸素原子が窒素空孔やGaの未結合手を補填することで界面欠陥を不活性化している可能性を示した。高圧水蒸気処理のような高圧状態では他の熱処理より拡散速度が上がるため，低温での絶縁膜/半導体界面の酸素欠損の改質に高圧水蒸気処理は有効である。

研究成果の学術的意義や社会的意義
近年，Siに代わるパワー半導体材料として窒化ガリウム(GaN)が期待されている。Siと比較すると，GaNのバンドギャップは約3倍，絶縁破壊電界は約10倍であり，高出力，高耐圧化が可能である。GaN MOS構造の問題点として絶縁膜/半導体界面に存在する電荷トラップが挙げられる。これまでの研究でSiO2/GaN MOS構造において，絶縁膜堆積後の熱処理として高温高圧の水蒸気を用いた高圧水蒸気処理を施すことで電気特性が改善することが明らかになっている。しかしながら，その反応機構は未だに明らかになっていない。そこで本研究では，物性評価からSiO2/GaN界面での高圧水蒸気処理の反応機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The reaction mechanism of high pressure steam treatment was studied from the physical property evaluation at the SiO2 / GaN interface. As a result, it was revealed that in the SiO2 film, oxygen atoms in the film were replaced by oxygen atoms in the high-temperature high-pressure steam by HPWVA, and distortion of the Si-O-Si bond was relieved. It is believed that these reactions reduce traps due to oxygen vacancy compensation and distortion. At the SiO2 / GaN interface, it was shown that the oxygen atoms in the high temperature and high pressure water vapor reached the interface may inactivate the interface defect by compensating for the nitrogen vacancies and Ga non-bonding hand. In high pressure conditions such as high pressure steam treatment, the diffusion rate is higher than that of other heat treatments, so high pressure steam treatment is effective for reforming oxygen vacancies at the insulating film / semiconductor interface at low temperatures.

研究分野：半導体工学

キーワード：窒化ガリウム　パワー半導体　高圧水蒸気処理　高信頼性　MOS接合

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９、ＣＫ－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

近年，Si に代わるパワー半導体材料として窒化ガリウム(GaN)が期待されている．Si と比較すると，GaN のバンドギャップは約 3 倍，絶縁破壊電界は約 10 倍であり，高出力，高耐圧化が可能である．GaN MOS 構造の問題点として絶縁膜中や絶縁膜/半導体界面に存在する電荷トラップが挙げられる．これまでの研究で SiO_2/GaN MOS 構造において，絶縁膜堆積後の熱処理として高温高圧の水蒸気を用いた高圧水蒸気処理(High Pressure Water Vapor Annealing, HPWVA)を施すことで電気特性が改善することが明らかになっている．しかしながら，その反応機構は未だに明らかになっていない．

２．研究の目的

SiO_2/n-GaN MOS 構造に対して，HPWVA を施すことで固定電荷や界面準位密度(Interface state density, D_{it})が減少するなどの電気的特性の改善に効果があることが明らかになっている．しかしながら，未だにその反応機構は明らかにされていない．そこで，本研究では従来の絶縁膜堆積後の HPWVA に加えて，絶縁膜堆積前，絶縁膜堆積前後に HPWVA を施した場合の電気的特性評価および物性評価を行うことで，従来の HPWVA との効果の違いを確認する．そこから絶縁膜堆積後の HPWVA の反応機構を明らかにしていく．

３．研究の方法

本実験には厚さ 4 μm のエピタキシャル層を有する n-GaN 自立基板(0001)を用いた．初めに GaN 基板に対してバッファードフッ酸と HCl による簡易洗浄を施した．洗浄後，TEOS および O_2 を用いたプラズマ CVD 法により SiO_2 (100 nm)を 300°Cで堆積した．最後にチャンバー内に試料および一定量の超純水を入れ, 加熱により一定圧力にした後, 温度 400°C，圧力 0.5 MPa，処理時間 30 min で HPWVA を施した．処理終了後はリークバルブを開放し，圧力を常圧に戻した後，チャンバーを 50 °C 以下まで冷却して試料を取り出した．また，比較用に HPWVA 無し試料(As-depo.)も作製した．本研究では，SiO_2 膜を二次イオン質量分析法(SIMS)，フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)および昇温脱離法(TDS)，SiO_2/GaN 界面を X 線光電子分光法(XPS)を用いて評価した．

４．研究成果

SiO_2/Si 構造の SIMS 深さ方向プロファイルを図１に示す．SiO_2 膜における酸素原子は構成元素であるため, プラズマ CVD による成膜時の酸素原子と区別する必要がある. そこで, 本実験では HPWVA に用いる超純水を酸素同位体水($^1H_2{}^{18}O$)に変更した．また，100 nm では ^{18}O が膜中に飽和してしまう可能性があるため，800 nm 堆積した．^{18}O に着目すると，HPWVA 試料で拡散分布が確認できた. さらに, HPWVA 試料の ^{16}O と ^{18}O のカウント数の合計が As-depo 試料の ^{16}O と同程度であることから，膜中の ^{16}O が ^{18}O に置換されていると考えられる．最表面では約 60%が ^{18}O に置換されている．このことから SiO_2 膜が再酸化され，酸素空孔が低減している可能性が示唆された．

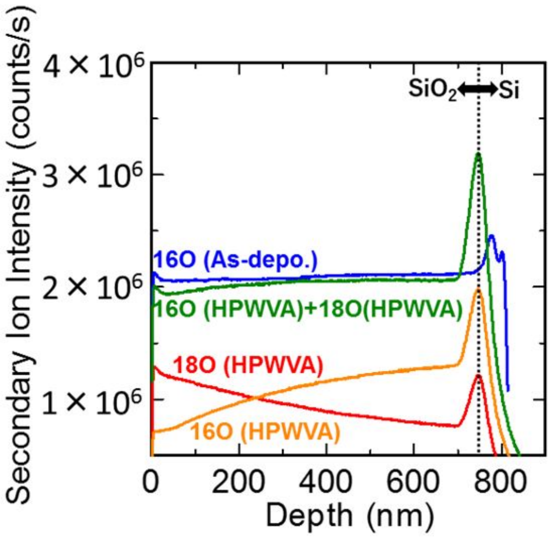

図 1 SiO_2 膜の深さ方向プロファイル

次に全反射測定法より評価した FT-IR **の結果を図** 2 **に示す．**HPWVA **を施すことで伸縮振動のスペクトルが高波数側へシフトした．これは** Si-O-Si **結合の結合角の広がりを意味している．また，熱酸化による** SiO_2 **膜の** Si-O-Si **結合の伸縮振動が** 1087 cm^{-1} **に対応する．したがって,** HPWVA **を施すことで** SiO_2 **膜が熱酸化による緻密な** SiO_2 **膜の構造に近づいているといえる．これは** HPWVA **により** Si-O-Si **結合の歪みが緩和されたためであると考えられる．この歪みの緩和による絶縁膜中の電荷トラップの低減が電気特性の改善に寄与していると考えられる．**

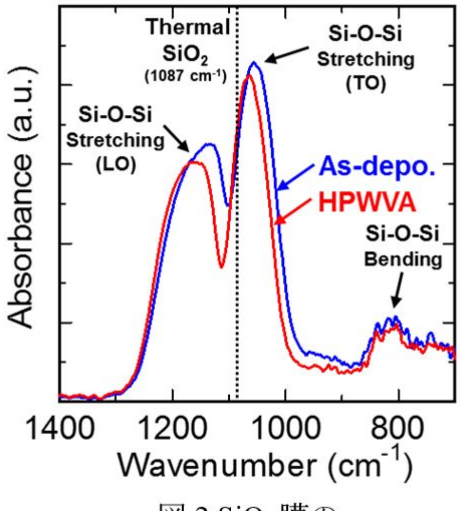

図 2 SiO_2 膜の
赤外線吸収スペクトル

最後に質量電荷比(*m/z***)が** 18 **の** TDS **の結果を図** 3 **に示す．***m/z* 18 **は** H_2O **の脱離を示している．** 600°C**付近までは** HPWVA **を施すことで脱離量が減少した．これは** HPWVA **処理後の降温時における吸着水および結合水の脱離であると考えられる．このことから,** HPWVA **により** SiO_2 **膜中の** Si-OH **結合は減少しており，過剰な** Si-OH **結合は形成されていないと考えられる．**

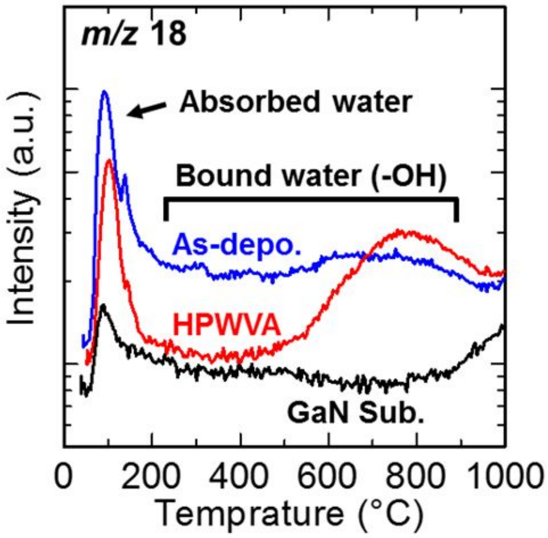

図 3 昇温過程における
SiO_2 膜中の脱離スペクトル

また，XPS から As-depo.試料と比較して，HPWVA 試料では SiO_2/GaN 界面がわずかに酸化していることが明らかになった．このことから HPWVA により SiO_2/GaN 界面における窒素空孔や Ga の未結合手が酸素原子で補填されることで，界面欠陥が不活性化している可能性が示唆される．

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計　3　件）

1. Mary Clare, Joel T. Asubar, Zenji Yatabe, Melanie Y. David, Mutsunori Uenuma, Hirokuni Tokuda, Yukiharu Uraoka, Masaaki Kuzuhara, and Masahiko Tani, “On the presence of Ga2O sub-oxide in high-pressure water vapor annealed AlGaN surface by combined XPS and first-principle methods”, Applied Surface Science, Volume 481, p.1120-1126, 2019. DOI: 10.1016/japsusc.2019.03.196.
2. Yuta Fujimoto, Mutsunori Uenuma, Tsubasa Nakamura, Masaaki Furukawa, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, “Physical and electrical properties of ALD-Al_2O_3/GaN MOS capacitor annealed with high pressure water vapor”, Japanese Journal of Applied Physics 58, 40902-1 ～ 6 (2019). https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab09a2.
3. Mutsunori Uenuma, Kiyoshi Takahashi, Sho Sonehara, Yuta Tominaga, Yuta Fujimoto, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, “Influence of carbon impurity and oxygen vacancies in Al_2O_3 film on Al_2O_3/GaN MOS capacitor characteristics, AIP ADVANCES 8, 05103 -1～6 (2018). https://doi.org/10.1063/1.5041501.

〔学会発表〕（計　10　件）

1．Yuta Fujimoto, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, “Analyses of Electronic and Atomic Structures of Insulator/GaN Interface by

Photoelectron Diffraction and Spectroscopy", International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, TuP-CR-13, Kanazawa, Nov.13, 2018.

2. Masaaki Furukawa, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka," Improvement of SiO_2/GaN Interface Characteristics by High Pressure Water Vapor Annealing, International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, MoP-CR-24, Kanazawa, Nov.12, 2018.
3. Juan Paolo Bermundo, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Analysis of Mg-implanted GaN films after rapid activation via excimer laser annealing", International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, CR8-4, Kanazawa, Nov.13, 2018.
4. Lin Tengda, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka," Leakage reduction of SiO_2/GaN MOS structure by high pressure water vapor annealing", International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, ThP-CR-23, Kanazawa, Nov.15, 2018.
5. Tsubasa Nakamura, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka," Effects of Annealing Time in High Pressure Water Vapor Annealing for ALD-Al_2O_3/GaN MOS", International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, TuP-ED-1, Kanazawa, Nov.13, 2018.
6. Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Effects of ALD-Precursor on Al_2O_3/GaN MOS Characteristics", International Workshop on Nitride Semiconductors 2018, TuP-ED-1, Kanazawa, Nov.13, 2018.
7. 上沼睦典、石河泰明、浦岡行治、"SiO2/GaN 界面の固定電荷に対する GaN 表面状態の影響"、2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会、9a-M121-3、東工大、2019 年 3 月
8. Lin Tenda，上沼睦典、石河泰明、浦岡行治、"Trapping reduction of SiO2/GaN MOS structure by high pressure water vapor annealing"、2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会、11p-PB3-1、東工大、2019 年 3 月
9. 中村翼、上沼睦典、石河泰明、浦岡行治、"ALD-Al_2O_3/GaN MOS における高圧水蒸気処理の時間依存性"、2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、18p-PA6-17、東工大、2019 年 3 月
10. 安藤領汰、上沼睦典、石河泰明、浦岡行治、"高圧水蒸気処理を用いた GaOx 層形成による SiO2/GaN 界面の特性評価"、2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、18p-PA6-21、名古屋、2018 年 9 月

〔その他〕
ホームページ等

http://mswebs.naist.jp/LABs/uraoka/PUBLIC/top/top.html

６．研究組織

(1)研究協力者
連携研究者氏名：石河　泰明
ローマ字氏名：Yasuaki Ishikawa
所属研究機関名：奈良先端科学技術大学院大学

部局名：先端科学技術研究科

職名：准教授
研究者番号（8 桁）：70581130

研究分担者氏名：上沼　睦典

ローマ字氏名：Mutsunori Uenuma

所属研究機関名：奈良先端科学技術大学院大学

部局名：先端科学技術研究科

職名：助教
研究者番号（8 桁）：20549092

研究分担者氏名：藤井　茉美

ローマ字氏名：Mami Fujii

所属研究機関名：奈良先端科学技術大学院大学

部局名：先端科学技術研究科

職名：助教
研究者番号（8 桁）：30731913

※科研費による研究は。研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため。研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。