

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05981

研究課題名(和文) 顕微光応答法による金属/ワイドギャップ半導体界面の不均一な劣化機構の2次元評価

研究課題名(英文) Two-dimensional characterization of degradation mechanism in metal/wide-bandgap semiconductor contacts by scanning internal photoemission microscopy

研究代表者

塩島 謙次 (Shiojima, Kenji)

福井大学・学術研究院工学系部門・教授

研究者番号：70432151

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)：本研究では我々が独自に開発した2次元評価法(界面顕微光応答法)が、ワイドバンドギャップ半導体上に形成した電極の劣化機構の解明、欠陥評価に適応できることを実証した。GaN, 及びIGZO上の電極の高電圧印加劣化、GaN, SiC表面のイオン注入、エッチング損傷、更にGaN, SiC基板上の大きな構造欠陥(クラック、ヒロック、ドメイン粒界)の評価において、本手法が高感度に2次元評価できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated that our originally developed two-dimensional characterization method, scanning internal photoemission microscopy, is available to reveal degradation mechanism of metal contacts and surface defects on wide-bandgap semiconductors. We confirmed that this method sensitively characterized an initial stage of the degradation by high-voltage application for GaN, and IGZO Schottky contacts, surface damages induced by ion-implantation and dry etching on GaN and SiC, and large structural defects in GaN and SiC substrates.

研究分野：半導体表面、界面

キーワード：金属-半導体界面 ワイドバンドギャップ半導体 2次元評価 ショットキー接触 欠陥評価

### 1. 研究開始当初の背景

ワイドバンドギャップ半導体は Si, GaAs 等の従来半導体よりも、エネルギーバンドギャップが広く、絶縁破壊電界が大きいため、次世代パワーエレクトロニクスデバイス用材料として期待されている。ハイパワー電子デバイスは、高温、高電界下での動作を強いられるため、信頼性の確保が重要な検討課題である。SiC、及び GaN は 1000 以上の温度で成長されるため、結晶自体の熱的安定性は優れている。しかし、電子デバイス作製上不可欠な電極（金属/半導体 (M/S) 界面）は 1000 よりはるかに低い温度で、電極特性の変化や、界面反応による特性劣化が報告されている。また、Si はほぼ完全結晶であるが、SiC、GaN は結晶中に高い密度の欠陥を有しているため、電極の電気的特性と結晶欠陥との相関を明らかにする検討が必要である。

電極の電気的特性は電流-電圧 (I-V) 法、容量-電圧 (C-V) 法等を用いて数 100 μm 大の電極の平均値で評価されている。一方、半導体中の結晶欠陥は透過型電子顕微鏡、カソードルミネッセンス法等で微視的 (~10 μm 角の狭い範囲) に観察され、両者の結果を照らし合わせることで相関を求めている。実デバイス構造では更に要因が増加し、電極構造、デバイス内の電圧・電流・温度の分布、プロセス時に導入される損傷、表面汚染等の影響を受け、電極界面は不均一性を伴いながら特性変化、劣化する。このような不均一を伴う現象の解析には 2 次元評価が有効である。

応募者らは 1989 年に非接触で M/S 界面の電気的特性を 2 次元評価できる界面顕微光応答法を提案した。応募者はさらに H24-26 年度科研費基盤研究 (C) において、本手法の光学系、機械系をワイドバンドギャップ半導体用に再設計した装置を新たに構築し、GaN、SiC 電極から信号検出が可能であることを示した。

### 2. 研究の目的

本研究では我々が独自に開発した 2 次元評価法（界面顕微光応答法）が、ワイドバンドギャップ半導体上に形成した電極の劣化機構の解明に適応できることを実証することが目的である。従来法では電極の平均値で特性を評価しているが、本手法では非破壊で金属/半導体界面の光電流、ショットキー障壁高さの値が像として得られるため、不均一に起こる劣化現象を初期段階からその進展を同一電極で評価出来る。本研究では GaN、及び SiC 等のショットキー電極に高電圧印加、又は熱処理を行い、デバイスの実動作環境における劣化過程を評価する。素子動作条件の限界、電気的特性と劣化の原因となる結晶欠陥との相関を明らかにする。さらに、未結合

手をもたないグラフェン層を電極界面に保護膜として介在させた構造の有効性も明らかにする。

### 3. 研究の方法

図 1 に本研究のコアとなる界面顕微光応答法の原理を示す。M/S 界面に半導体側からエネルギーバンドギャップ以下の光子エネルギーをもつ光を入射し、光電流（入射光子数で規格化した光電流を収率  $\gamma$  とする）を測定する。異なる光子エネルギーで光電流を測定することによりショットキー障壁高さを決定できる。入射光を界面で集光・走査することにより光電流と障壁高さ ( $q \phi_b$ ) の 2 次元像が得られる。

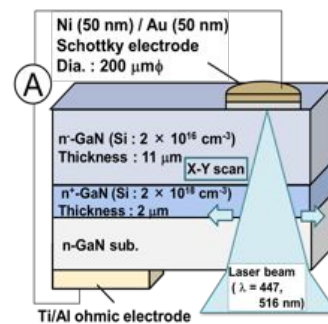


図 1, 界面顕微光応答法の原理

電圧印加による劣化評価の手法については、一般的な連続的に電圧を増加させる手法ではハードブレークダウンが起こり破壊のメカニズムが検証できないため、本検討では電流値に制限を設け、破壊の初期過程を観察する工夫を設けた。

結晶表面の損傷評価においては、GaN、及び SiC に対して N イオンの注入、又は誘導結合型プラズマエッチング (ICP) を行い、意図的に損傷を導入した。また、構造の大きな欠陥 (クラック、ヒロック等) を含む Si 基板上に成長した GaN 結晶、ポリタイプの異なる SiC 上に成長した 3C-SiC 結晶、及び表面モフォロジーの大きな GaN 結晶も用意した。

グラフェン/窒化物半導体構造の形成においては、従来まで検討してきた転写法では膜剥がれが頻出するため、今回は SiC 基板上に高品質の窒化物半導体原子層を形成した後グラフェン化を行うという従来にない新たな方法で界面形成を行い、良好な界面の形成が可能であるという基礎的な検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 劣化過程の評価

耐圧 1000V 仕様である低キャリア厚膜 n-GaN 上に形成した Ni ショットキー接触に対して、高電圧印加の劣化過程の評価を行った。図 2 は逆方向 I-V 特性であり、通常の電圧掃引では -500 V 程度で素子が完全に破壊する。

我々が提案した電流制限を設けて電圧を印加した後、界面顕微光応答測定を行った結果を図3に示す。(a)電流値が $10^{-9}$  Aまでは均一な像が得られたが、(b) $10^{-8}$  A以上の電流注入で電極の一部に $\gamma$ の大きな領域が発生した。この変化に対して、I-V特性も劣化しており、部分的な劣化の初期過程を可視化することに成功した。

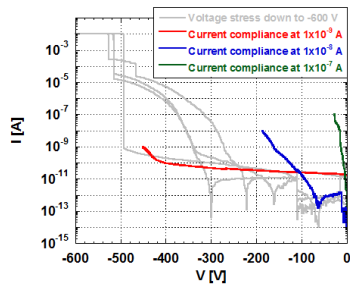


図2, Ni/n-GaN 接触の逆方向耐压評価。

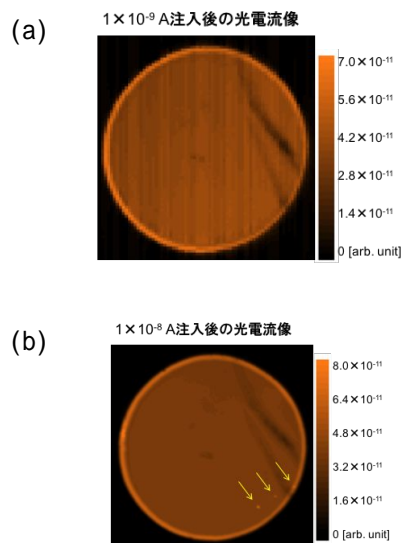


図3, 電流注入後の $\gamma$ 像。

次にAu/IGZOショットキー電極に対して、耐压試験をした結果を図4に示す。30Vの逆方向電圧印加後、金属顕微鏡観察では変化がみられないが、(a) $\gamma$ 像では電極のエッジで電流の増加、(b)障壁高さ像では約0.1 eVの低下が検出された。

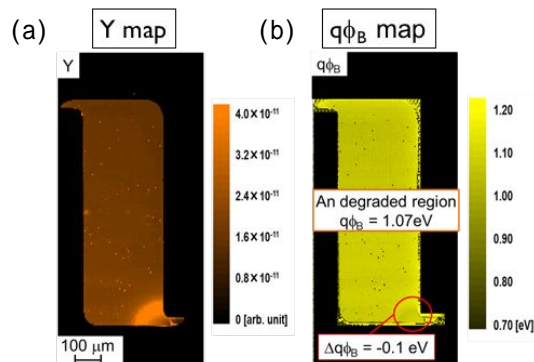


図4, Au/IGZOの電圧印加劣化の評価。

また、Ti,Pt,Fe/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>電極の熱劣化過程も界面顕微光応答評価し、400 °Cの熱処理で、Ti電極は均一、Pt電極は電極周辺部、Fe電極は電極周辺部から内部に浸食するような界面反応が発生することを明らかにした。

(2) 表面損傷、欠陥の評価

図5はGaN表面に選択的にNイオンを $1 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>で注入し、その部分を含む形でNiショットキーダイオードを形成したサンプルを2次元評価したものである。注入領域では $\gamma$ が減少しており、GaNの高抵抗化が可視化できた。また、注入領域、及びそれに付随する損傷に広がりがないことも検証できた。また、同様な実験をSiC結晶を用いて行い、欠陥の可視化に成功した。

Y map implanted at  $1 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>

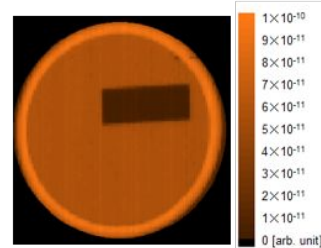


図5, 選択イオン注入Ni/n-GaN 接触の評価。

次にイオン注入より損傷が少ないICPエッチング後のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面を評価した。図6は深さ20 nmエッチング後の $\gamma$ 像である。エッチングパターンが明瞭に現れ、本手法は表面損傷に対して高感度であることが実証出来た。さらに700-800 °Cの熱処理を行うことにより損傷が回復することも明らかにした(図7)。

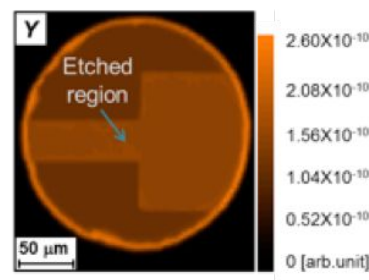


図6, 選択ICPされたNi/n-GaN 接触の評価。

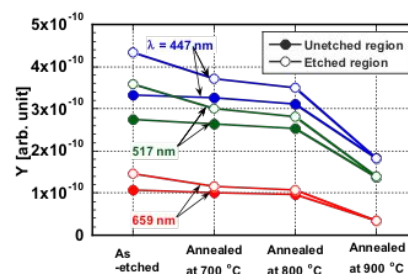


図7, 光電流の熱処理回復過程。



図 8 は Si 基板の上に成長した AlGaIn/GaN 結晶上に形成した Ni ショットキー接触の Y 像である。結晶の亀裂であるクラックが特徴的な 2 本の平行線が横切るパターンで観察された。他に、異常成長領域であるヒロックも可視化することが出来た。

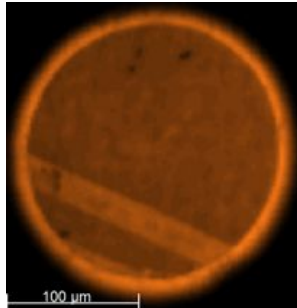


図 8, Si 基板の上に成長した AlGaIn/GaN 結晶のクラックの観察。

図 9(a) は 4H-SiC 上に結晶成長した 3C-SiC の金属顕微鏡像である。幅 100 μm 程度のドメインが並んでいる。この上に形成した Ni ショットキー電極の Y 像を (b) に示す。ドメインのパターンを再現している。粒界の部分で電流値が高く、障壁高さが低いことを示唆している。

また、6H-SiC 上に 3C-SiC を成長した場合、3C と 6H が混在することも明らかにした。

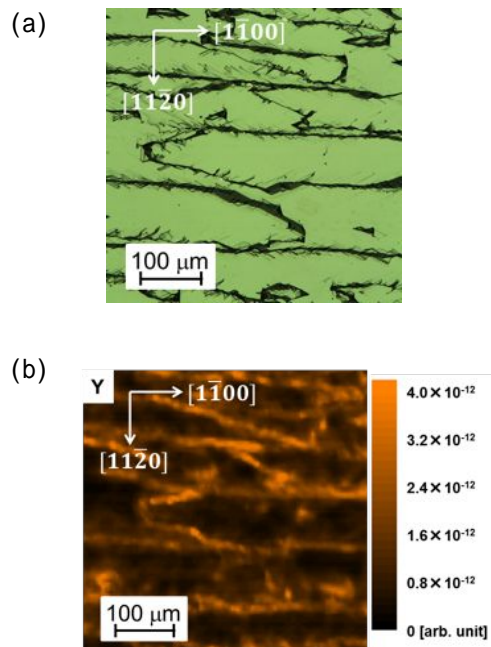


図 9, 4H-SiC 上に成長した 3C-SiC 膜の (a) 顕微鏡像、(b) Y 像。

図 10(a) は大きな表面モフォロジーをもつ低キャリア GaN の金属顕微鏡像である。この試料は GaN 自立基板に成長されており、SiC、

サファイア基板と異なる波状のモフォロジーが観察された。この表面に形成した Ni 電極の Y 像では (b)、モフォロジーに対応したパターンがみられた。結晶成長中の C の取り込み量が c 面からの傾き (オフ角) の影響を受けて、アクセプターである C の量が多い部分では Si ドナーが補償され高抵抗化して、光電流が減少しているものと思われる。従来技術では高抵抗層の電気的特性の評価は難しく、本手法の新たな特徴を見出した。

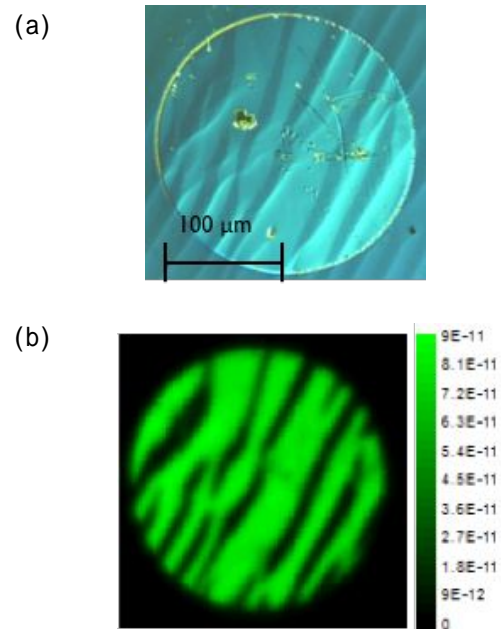


図 10, GaN 自立基板の上の成長した大きな表面モフォロジーをもつ厚膜低キャリア n-GaN 層の (a) 顕微鏡像、(b) Y 像。

(3) グラフェン / 窒化物半導体構造の形成  
SiC 基板の上に高品質の窒化物半導体原子層を形成した後、昇華法によりグラフェン化を行うという従来にない新たな方法で界面形成を行った。昇華法により原子層窒化物半導体薄膜 / グラフェン構造の形成は、RHEED その場観察、グラフェン形成後 AES 深さ方向組成解析及び AFM による表面構造解析により確認することができた。この結果、従来よりも高品質な金属 / グラフェン / 窒化物半導体構造を形成できる見通しを得た。

このように本手法は電極界面の劣化、半導体表面の損傷を高感度に 2 次元像として捉えることが実証出来た。これらの結果は業界誌、新聞記事に掲載されるという評価を頂いた【参考文献 1, 2】。この技術はワイドバンドギャップ半導体の研究開発、特に信頼性評価に大きく貢献するものと思われる。

#### 参考文献

【1】業界誌掲載 “ Probing buried interfaces in Schottky contacts ”,

Compound semiconductor, 21, Issue 3, Research review, pp. 69-69 (2015)  
[http://www.compoundsemiconductor.net/pdf/magazines/2015/cs\\_may\\_2015.pdf](http://www.compoundsemiconductor.net/pdf/magazines/2015/cs_may_2015.pdf).

【2】新聞掲載 “レーザーで非破壊測定 電極界面評価 福井大が新手法”、日刊工業新聞、2018年5月15日。

#### 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12件)

1. Kenji Shiojima, Naoki Mishina, Naoto Ichikawa, and Masashi Kato, “Observations of inhomogeneity of 3C-SiC layers grown on 6H-SiC substrates by using scanning internal photoemission microscopy”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, **57**, (2018), 04FR06-1 -4, DOI:10.7567/JJAP.57.04FR06.

2. Kenji Shiojima, Hiroaki Konishi, Hiroyoshi Imadate, Yuya Yamaoka, Kou Matsumoto, and Takashi Egawa, “Defect observations of Ni/AlGaIn/GaN Schottky contacts on Si substrates using scanning internal photoemission microscopy”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, **57**, (2018), 04FG07-1 -5, DOI:10.7576/JJAP.57.04FG07.

3. Kenji Shiojima, Takanori Hashizume, Fumimasa Horikiri, Takeshi Tanaka, and Tomoyoshi Mishima, “Mapping of n-GaN Schottky contacts with wavy surface morphology using scanning internal photoemission microscopy”, physica status solidi B, 査読有り, **255**, (2017), on line, DOI:10.1002/pssb.201700480.

4. Kenji Shiojima, Masato Shingo, Naoto Ichikawa, and Masashi Kato, “Two-dimensional characterization of 3C-SiC layers using scanning internal photoemission microscopy: Mapping of electrical characteristics and crystal quality in domain boundary regions”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, **56**, (2017), 04CR06-1 -4, DOI:10.7567/JJAP.56.04CR06.

5. Masato Shingo, Jianbo Liang, Naoteru Shigekawa, Manabu Arai, and Kenji Shiojima, “Mapping of Si/SiC p-n

heterojunctions using scanning internal photoemission microscopy”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, **55**, (2016), 04ER15-1 -4, DOI:10.7567/JJAP.55.04ER15.

6. Kenji Shiojima, Shingo Murase, Shingo Yamamoto, Tomoyoshi Mishima, and Tohru Nakamura, “Two-dimensional characterization of ion-implantation damage in GaN Schottky contacts using scanning internal photoemission microscopy”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, **55**, (2016), 04EG05-1, -4, DOI: 10.7567/JJAP.55.04EG05.

[学会発表](計78件(うち招待講演8件、うち国際会議31件))

1. (招待講演) 塩島 謙次、 “GaNショットキー接触の黎明期からのふり返り”、日本学術振興会 産学協力研究委員会半導体界面制御技術第154委員会第107回研究会、2018年。

2. (招待講演) 塩島 謙次、 “界面顕微光応答法による金属/半導体、半導体/半導体界面の2次元評価”、応用物理学会結晶工学分科会第147回研究会、2017年。

3. K. Shiojima, S. Murase, Y. Watamura, T. Suemitsu, “In-Situ Mapping of Degradation of AlGaIn/GaN MIS-HEMTs Using Video-Mode Scanning Internal Photoemission Microscopy”, International conference on Solid State Devices and Materials 2017 (SSDM2017), 2017年。

4. K. Shiojima, N. Ichikawa, and M. Kato, “Development of dual-focus scanning internal photoemission microscopy for mapping of both top and rear surfaces of 3C-SiC layers”, Compound Semiconductor Week 2017 (CSW2017), 2017年。

5. (招待講演) 塩島 謙次、 “金属/GaNショットキー接触の評価 - 黎明期からの振り返り - ”、電子情報通信学会電子デバイス研究会、2017年。

6. Kenji Shiojima, Masato Shingo, Naoto Ichikawa, Masashi Kato, “2-Dimensional Characterization of 3C-SiC Layers Using Scanning Internal Photoemission Microscopy”, International conference on Solid State

Devices and Materials 2016 (SSDM2016),  
2016年.

7. (招待講演) Kenji Shiojima, "Role of C Doping in Low-Carrier n-GaN Epitaxial Layers for High-Power Schottky Diode Development", 2016 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2016), 2016年.

8. (招待講演) 塩島 謙次, "GaN系デバイスにおける結晶欠陥の影響", 金属学会セミナー、2015年.

9. Kenji Shiojima, Shingo Yamamoto, Yuhei Kihara, and Tomoyoshi Mishima, "Non-destructive imaging of buried interfaces of SiC and GaN Schottky diodes by scanning internal photoemission microscopy", 42nd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS), 2015年.

[図書](計 2件)

1. 伊藤利道 編著、吉門進三、尾崎雅則、鷲尾勝由、塩島謙次、斗内政吉、オーム社、"電気電子材料", 2016, 総239ページ(第5章 化合物半導体 66-77ページ, 第11章 光エレクトロニクス材料, 12章 ワイドバンドギャップ半導体材料 46-171ページを執筆) ISBN 978-4-274-21678-7

2. J. Murota, C. L. Claeys, H. Iwai, M. Tao, S. Deleonibus, A. Mai, K. Shiojima, P. Chin, The Electrochemical Society, 65 South Main Street, New Jersey, USA, "Semiconductor Process Integration 10", ECS Transactions, **80(4)** 2017, 309 pages, ISBN 978-1-62332-464-3(CD-ROM), 978-1-62332-473-5(Softcover)

[産業財産権]

出願状況(計 1件)

名称: 顕微光応答法による結晶成長層の界面評価方法

発明者: 塩島 謙次

権利者: 塩島 謙次

種類: 特許

番号: 特願 2016-145940

出願年月日: 2016年07月26日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0件)

[その他]

ホームページ等

福井大学学術研究院工学系部門電気・電子工学分野半導体表面界面(塩島)研究室のホームページ

<http://fuee.u-fukui.ac.jp/~shiojima/integrated.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩島 謙次 (SHIOJIMA Kenji)

福井大学・学術研究院工学系部門・教授  
研究者番号: 70432151

(2) 研究分担者

橋本 明弘 (HASHIMOTO Akihiro)

福井大学・学術研究院工学系部門・教授  
研究者番号: 10251985

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

無し