

平成 30 年 9 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K13955

研究課題名(和文) 高圧水中レーザーアニールによる窒化ガリウム超臨界水低温酸化手法の創出

研究課題名(英文) Low temperature oxidation of gallium nitride with super critical water by high-pressure underwater laser annealing

研究代表者

堀田 昌宏(Horita, Masahiro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50549988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：次世代半導体パワーデバイス用材料として有望視されている窒化ガリウム(GaN)において、良好な金属-絶縁体-半導体構造を形成すべく、GaNを酸化することにより酸化ガリウム(GaO)を形成する手法を検討した。GaNの直接酸化によりGaOを形成する手法に加えて、超臨界水処理によって形成する手法を検討した。超臨界水処理による直接酸化でGaOを形成するのは困難であるが、熱酸化により形成したGaOに対して超臨界水処理を行うことで、絶縁膜を改質できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Gallium nitride have attracted much attention as power semiconductor devices. Fabrication of metal-insulator-semiconductor structure is one of the key issues for GaN power devices. We investigated oxidation of gallium nitride (GaN) to form gallium oxide (GaO) insulator by super critical water oxidation as well as thermal oxidation. It was revealed that GaO formed by thermal oxidation was improved by the super critical water annealing while direct oxidation by super critical water was difficult.

研究分野：半導体工学

キーワード：窒化ガリウム 金属-絶縁体-半導体界面 超臨界水 レーザーアニール

1. 研究開始当初の背景

エネルギー消費量が増加の一途をたどる中、再生可能エネルギーの利用と省エネルギー技術の開発が急務となっている。制御性のよい電気エネルギーは、二次エネルギーの代表格であり、電力変換を担う半導体パワーデバイスには、大容量・低損失であることが求められている。現在、主流である Si パワーデバイスの限界を打開すべく、新材料を用いた次世代パワーデバイスの開発が急がれている。炭化ケイ素 (SiC) が、インフラなどの中高耐圧 (耐圧 1 kV 以上) 用途として目覚ましい発展を遂げている一方で、電気自動車やスマート家電などの普及に必要不可欠である 600 V 未満のパワーデバイス用材料として、同じくワイドギャップ半導体である窒化ガリウム (GaN, バンドギャップ 3.4 eV) が着目されている。

GaN を用いた電子デバイスとしては、窒化アルミニウムガリウム (AlGaN) を用いたヘテロ接合型電界効果トランジスタ (HFET) が用いられる。AlGaN/GaN ヘテロ接合は、高密度 ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)・高移動度 ($\sim 1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) の二次元電子ガス (2DEG) を形成可能であることから、FET のチャネル抵抗を低く抑えることができる。また、GaN デバイスは安価な Si ウェハ上に形成可能であり、これらの特長から、GaN パワーデバイスは、耐圧 600 V 未満の低損失デバイスに有用である。パワーデバイスとしての AlGaN/GaN HFET の実現において解決すべき課題として、ノーマリオン特性および電流コラプス現象がある。AlGaN/GaN HFET は、動作原理上ノーマリオンとなるが、パワーデバイス応用においては安全の観点からノーマリオフが望まれる。HFET のノーマリオフ化手法の 1 つとして、AlGaN とゲート電極の間に絶縁膜を形成した金属-絶縁体-半導体 (MIS)-HFET 構造が挙げられる。また、電流コラプス現象については、デバイス構造の基板界面や表面の準位が寄与していることは知られているものの、その原因について全容解明には至っていない。MIS 界面を導入するにあたっては、界面準位や界面近傍のトラップ準位を低減する必要があり、絶縁膜の材料選定や形成方法が極めて重要である。絶縁膜に関して数多くの報告がある中で、我々は、独自の手法として高圧水蒸気処理を用いた絶縁膜の形成方法に着目してきた。これまでに、原子層堆積法 (ALD) によって堆積したアルミナ (Al_2O_3) 絶縁膜に対して、高圧水蒸気処理を行うことで、 Al_2O_3 膜の絶縁特性改善および界面準位の低減が可能であることを報告してきた。本研究では、新たな絶縁膜形成手法として、より高温高圧の状態である超臨界水を用い、GaN の直接酸化を試みる。

2. 研究の目的

本研究では、GaN に対して、超臨界水あるいは亜臨界水を用いた処理を行うことで、GaN の直接酸化を試みる。GaN の直接酸化によってガリウム酸化物 (GaO_x) を形成する手法として、熱酸化がある。しかしながら、熱酸化によって形成した GaO_x/GaN 界面は、平坦性や電気的特性の点から課題が多く存在する。本研究では、新たな酸化手法として、超臨界水/亜臨界水による GaN の直接酸化処理を検討する。図 1 に、水の状態図を示す。これまで、GaN 上 Al_2O_3 に対して取り組んできた高圧水蒸気処理は、圧力 0.5 MPa、温度 350°C であり、この領域では、水のイオン積が常温常圧と比較して高く、 H_3O^+ や OH^- のイオン種が多く存在する。一方で、さらに圧力を上昇させ、圧力約 22 MPa、温度 $200\sim 300^\circ\text{C}$ とした領域は、亜臨界水と呼ばれ、さらに H_3O^+ や OH^- のイオン種が多く存在する状態となる。また、臨界点である圧力 22.1 MPa、温度 374°C を超える領域は、超臨界水と呼ばれ、この領域では、イオン積が急激に低下し、イオン種が減少するとともに、 H^* や OH^* などのラジカル種が増加することが知られている。本研究では、これらの亜臨界/超臨界状態にある水を用いて、GaN の直接酸化を試みる。実際に GaO_x が形成可能かどうか、また、形成された GaO_x の絶縁特性や GaO_x/GaN の界面物性に着目して、この手法の実現可能性を検討することを目的とする。

3. 研究の方法

これまでの高圧水蒸気処理装置で実現できる最高温度および圧力は、 350°C 、0.6 MPa であり、水の超臨界あるいは亜臨界状態を実現することは不可能であった。そこで、まず、水の超臨界/亜臨界状態を実現する装置の作製から取り組んだ。図 2 に作製した装置の概略を示す。本装置は、ステンレス

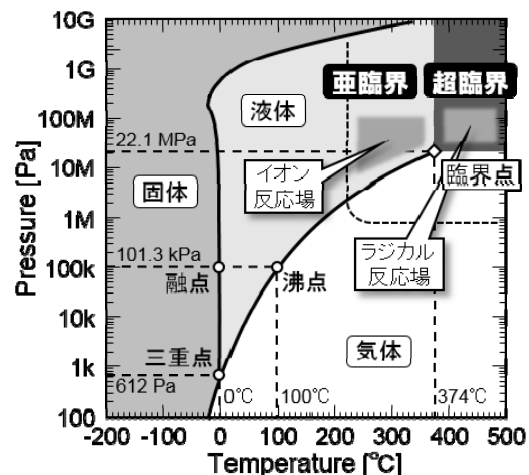


図 1 水の状態図と反応場

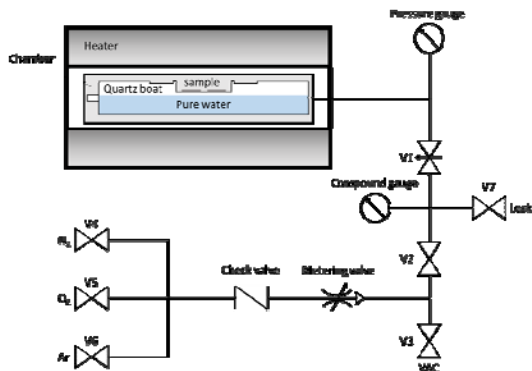


図2 超臨界水処理装置の概略図

製のチャンバー内に処理を行う試料および処理雰囲気形成のための水を導入し、チャンバー全体を所望の温度に加熱することにより、アニール処理を行うものである。専用の石英製ボートを使用し、チャンバー内部に試料および水を設置している。本装置には、最大 30 MPa の圧力において処理を行うことが可能である。水は、温度 374°C、圧力 22.1 MPa において超臨界状態となることから、十分な量の水を導入し、温度 374°C 未満として、処理を行うと、気相中に設置した試料は、亜臨界水蒸気による処理、液相中に設置した試料は、亜臨界水による処理を行うことが可能である。また、温度を 374°C 以上とすることで、気相中に設置した試料は、亜臨界水蒸気→超臨界水のプロセスを、液相中に設置した試料は、亜臨界水→超臨界水のプロセスを経て処理を行うことが可能である。

用いた試料は、Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長した GaN であり、GaN の膜厚は 2 μm である。有機溶媒による洗浄を行った後、硫酸および過酸化水素水の混合溶液、フッ酸、塩酸の順で洗浄を行った。その後、試料をチャンバーに導入し、超臨界水あるいは亜臨界水、亜臨界水蒸気による処理を行った。また、従来の熱酸化により形成した GaO_x と比較するために、一部の実験において、GaN の熱酸化を実施した。熱酸化は、管状炉内において O₂ 雰囲気、温度 900°C で 12 時間行った。また、処理を行った試料は、原子間力顕微鏡 (AFM) や X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光 (XPS) を用いて、表面モフォロジーや組成の評価を行った。

4. 研究成果

まず、超臨界水および亜臨界水による GaN の直接酸化について検討を行った。図 3 は、温度 380°C、圧力 23 MPa の超臨界水雰囲気において 15 分間の処理を行った試料の XPS による分析結果である。図 3(a) は、試料表面の XPS スペクトルである。試料表面においては、Si のピークが検出されており、Ga のピークは検出されなかった。よって、表面は、GaO_x ではなく、SiO_x が形成されていると

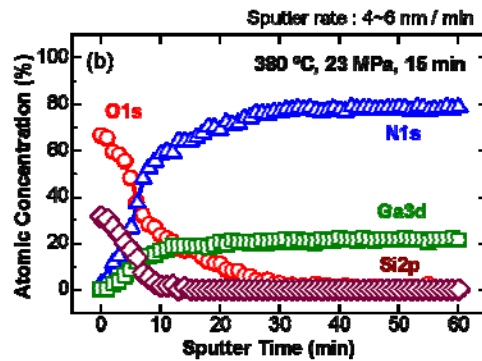
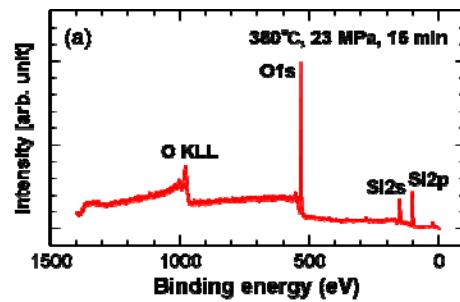


図3 超臨界水処理後の GaN の XPS 測定；
(a) 試料表面の XPS スペクトル、
(b) 組成の深さ方向プロファイル。

考えられる。また図 3(b) は、Ar イオンによるスパッタリングを行いながら、各深さにおける XPS スペクトルを測定し、算出した組成の深さ方向プロファイルである。スパッタ時間 10 分 (深さ約 50 nm) にかけて、SiO_x 成分が減少し、GaN 成分が増加する様子が観測された。以上のことから、GaN の超臨界水処理では、GaN 表面には GaO_x ではなく、SiO_x が形成されていると考えられる。SiO_x が形成される原因としては、基板として用いている Si やボート材料である石英の溶出が考えられるが、詳細は検討中である。本実験の条件 (温度 380°C、圧力 23 MPa の超臨界水雰囲気) 以外に、亜臨界水雰囲気や亜臨界水蒸気雰囲気の条件など、いくつかの条件について実験を行ったが、GaO_x の形成は観測されなかった。今後、さらに実験条件範囲の拡大や装置構成の変更を検討することにより、現条件において GaO_x が形成されないことの原因を究明するとともに、GaO_x 形成条件の探索を試みる。

上述の通り、直接酸化による GaO_x 形成において、困難が予測されたことから、熱酸化により形成した GaO_x に対する、超臨界水あるいは亜臨界水/水蒸気の雰囲気でのアニールによる改質効果を検討する研究にも取り組んだ。まず、熱酸化により GaN 上に GaO_x を形成した。図 4 に熱酸化前後の光学顕微鏡 (OM) 像および形成した GaO_x の XRD パターンを示す。従来報告されているように、熱酸化による表面荒れが観察された。また、XRD パターンより、形成した薄膜は、β-Ga₂O₃ であることが分かった。この β-Ga₂O₃ に対して温度 350°C、圧力 16.5 MPa においてアニール処理を行った。2 つの β-Ga₂O₃/GaN/Si 試料に

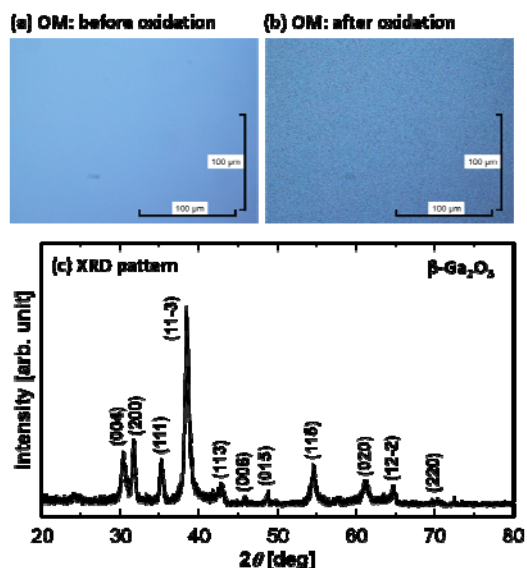


図4 熱酸化前後における試料表面のOM像；(a) 熱酸化前，(b) 熱酸化後．(c) 熱酸化後のXRDパターン．

対して，一方の試料は，液相に設置し，他方は気相に設置して，アニールを行った．アニール条件が，亜臨界状態であることから，液相中の試料は亜臨界水雰囲気，気相中の試料は亜臨界水蒸気雰囲気でのアニール処理が行われる．アニール処理前後の表面モフォロジを図5に示す．処理前(a)と比較すると，気相中(b)および液相中(c)のいずれにおいても，表面粗さが改善されることが分かった．また，図6にアニール処理前後の試料のXRDパターンを示す．気相中処理では，アニール前後において結晶構造に違いはほとんど見られなもののに対して，液相

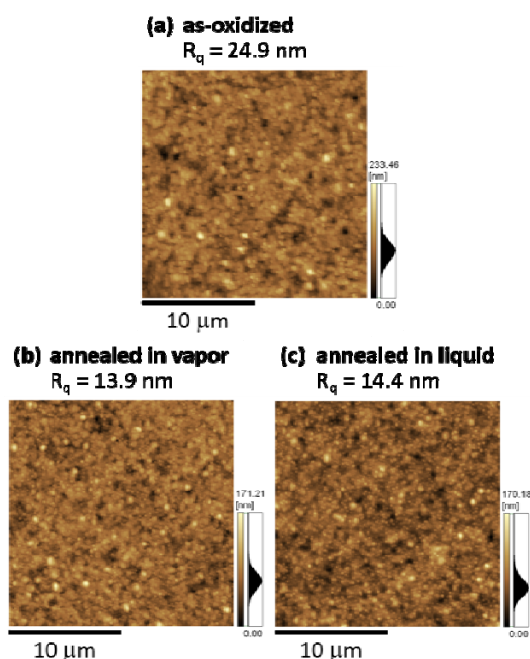


図5 亜臨界水/水蒸気雰囲気でのアニール処理によるGa₂O₃表面モフォロジの変化；(a) 処理前(b) 気相中(亜臨界水蒸気雰囲気)処理後，(c) 液相中(亜臨界水雰囲気)処理後．

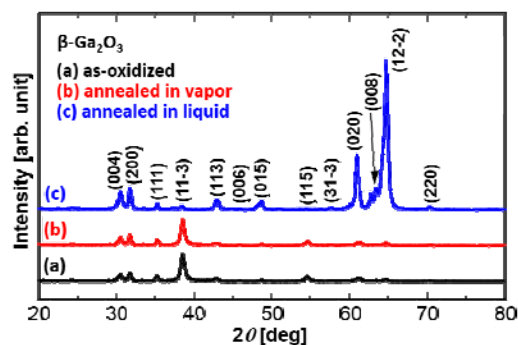


図6 亜臨界水/水蒸気雰囲気でのアニール処理によるGa₂O₃XRDパターンの変化；(a) 処理前(b) 気相中(亜臨界水蒸気雰囲気)処理後，(c) 液相中(亜臨界水雰囲気)処理後．

中処理では，アニールによって結晶構造が変化する様子が観察された．液相中処理および気相中処理いずれにおいても表面平坦性が変化していることから，処理によってβ-Ga₂O₃に対して何らかの変化が生じていると考えられる．一方で，液相中処理でのみ結晶構造が変化することから，亜臨界水特有の効果もあると推測され，興味深い結果であると考えている．今後もβ-Ga₂O₃/GaN界面構造や物性や，液相中と気相中での処理の違いのメカニズムについて詳しく調べていく予定である．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

① K. Yoshitsugu, M. Horita, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, “Leakage Current Reduction in ALD-Al₂O₃ Dielectric Deposited on Si by High Pressure Deuterium Oxide Annealing”, ECS Transactions, vol. 67, (2015), pp. 205-210.

DOI:10.1149/06701.0205ecst

〔学会発表〕(計3件)

① 吉岡晃治, 堀田昌宏, 多田雄貴, 石河泰明, 浦岡行治 GaN MIS 界面特性における高圧水蒸気処理の効果, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, (2015), 15a-4C-8

② 吉岡晃治, 堀田昌宏, 多田雄貴, 富永雄太, 石河泰明, 浦岡行治, “高圧水蒸気を用いて熱処理したGaN MIS構造の電気的特性評価”, 先進パワー半導体分科会第2回講演会, (2015), P-89

③ Y. Tada, M. Horita, K. Yoshitsugu, Y. Ishikawa, and Y. Uraoka, “Reforming of Thermally Oxidized Film on GaN by Annealing with High-Temperature and High-Pressure Water”, International Workshop on Gallium Oxide and Related

Materials, (2015), E54.

[図書] (計0件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

なし

○取得状況 (計0件)

なし

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀田 昌宏 (HORITA, Masahiro)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号： 50549988

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし