

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：83906

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17516

研究課題名(和文)次世代パワー半導体材料酸化ガリウムの結晶欠陥検出法の開発

研究課題名(英文)Development of crystal defect revelation technique for next-generation power semiconductor material Ga203

研究代表者

姚 永昭 (YAO, YONGZHAO)

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・上級研究員

研究者番号：80523935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高電圧且つ大電流のパワーデバイスにおいては、転位の存在がデバイス性能の低下や短寿命化の要因となる。新規パワー半導体材料Ga203の転位を低減するために必要な転位検出・分類技術を確立することを目的とした。本研究は、Ga203単結晶の結晶性を多面的に評価した上で、種々の転位を短時間で簡易且つ正確に検出・分類できる化学的エッチング手法を確立した。更に、X線回折技術や電子顕微鏡観察により、上記エッチング転位検出法の正しさを証明した。

研究成果の概要(英文)：In high voltage and high current power devices, the presence of dislocations can adversely affect device performance and device lifetime. The purpose of this study is to establish dislocation detection and classification technology necessary to reduce dislocations in power semiconductor material Ga203. In this study, we evaluated the crystallinity of Ga203 single crystals by using multiple techniques, such as XRD, XRT, Raman and FIB-TEM. Based on the results obtained, we established a chemical etching method that can quickly and accurately detect and classify various types of dislocations in a short period of time. Furthermore, the accuracy of the etching dislocation detection method was proved by X-ray crystallography technique and electron microscope observation.

研究分野：材料工学 半導体材料欠陥評価

キーワード：gallium oxide dislocation X-ray topography etch pit TEM

### 1. 研究開始当初の背景

電気自動車の普及、太陽光・風力など再生可能エネルギーによる電力供給の拡大を必要とする低炭素社会の実現に向け、電力変換・制御の高効率化が求められている。エネルギーを無駄なく使うために必須のパワーデバイスはSi半導体からSiCまたはGaNといったワイドバンドギャップ半導体による高効率化、高性能化を目指した動きが研究開始当初に活発となっていた。しかしながら、両材料とも未解決の技術的課題が多く残り、実用化が遅れていた。

一方、新半導体材料酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) はSiC、GaNよりも更に大きなバンドギャップを有する半導体 ( $E_{g,\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3}=4.8\sim 4.9\text{ eV}$ ) であり、材料物性から見て、SiC、GaNを含めた既存の半導体材料を大きく上回るパワーデバイス特性が見込まれる[1]。また、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶バルクは融液成長法により作製可能である点は、将来の実用化に向けて、大口径化やコストの面で大きなメリットとなる。2025年頃、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系パワー半導体の世界市場規模が1000億円を超えると予測されている[2]。

高電圧且つ大電流のパワーデバイスにおいては、転位の存在がデバイス性能の低下や短寿命化の要因となる。しかし、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の転位低減に必要な転位検出・分類技術はまだ確立されていなかった。

### 2. 研究の目的

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶に内在する転位の種類、密度、分布などの情報を簡易に得る方法はなかったため、結晶成長の条件最適化や $\text{Ga}_2\text{O}_3$ パワーデバイスの不良解析が大きく遅れている。本研究は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の結晶性を多面的に評価した上で、種々の転位を短時間で簡易且つ正確に検出・分類できる化学的エッチング手法の確立を目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、下記手法で結晶評価を行い、転位構造を調べた上で、転位を検出・分類するためのエッチング法を確立した。

①試料：(-201)面および(010)面方位で、ポリタイプが $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の単結晶基板を対象材料とした。それぞれ、不純物濃度の異なるUID (unintentional doping) とSnドーピングの二種類基板を使用した。

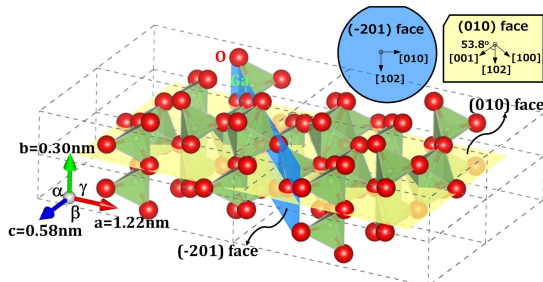


図1. 単斜晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶構造、および本研究で使用した基板の方位。

②エッチング法による転位検出:170-650°Cの温度範囲で、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と反応性の高い熔融アルカリ (KOH、NaOH、KOH+NaOH、KOH+ $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) のエッチング効果を検討した。また、700-1200°Cの温度範囲で、高温熔融塩と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の反応を確認した。表面に形成されたヒロックの形状はレーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡を用いて観察した。

③放射光X線トポグラフィ (XRT) : 化学エッチングで検出した転位を分類するために、エッチング処理の前に、非破壊手法であるXRT観察を行った。放射光X線波長を0.6~2.4Å (可変)、入射角を1.2~35°にし、11種類の回折面を利用して広い範囲のXRT像を原子核乾板で撮影した。

④XRD評価: 転位密度と結晶性の関連を調べるために、高分解能X線回折装置 (HR-XRD) を使い、(-201)面基板および(010)基板の $\omega/2\theta$ 、 $\omega$ ローキングカーブ (XRC) と逆格子マッピング (RSM) を取得した。(-201)面基板においては、(-1005)対称回折および(-824)非対称回折を利用し、(010)面基板においては(020)対称回折を利用した。

⑤Raman評価: 転位密度と結晶内残存歪みや結合状態の関連を調べるために、Raman評価を行った。波長 $\lambda=532\text{nm}$ 、強度6.2mWのレーザーで励起し、波数分解能 $0.1\text{cm}^{-1}$ の光学系でRamanスペクトルを測定した。また、自動X-Yステージを用い、Ramanマップを取得し、ウエハ全面の歪み分布を評価した。

⑥FIB-TEM評価: エッチングで形成されたヒロックの直下に、転位が存在することを証明するために、集束イオンビーム加工 (FIB) を使い、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用サンプルを作製した。また、転位構造をTEMウィークビーム (WB) 観察により解析した。

### 4. 研究成果

本研究はポリタイプ $\beta$ を対象とする。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は単斜晶 (monoclinic) であるため、結晶のすべり面や転位のバーガースベクトル、転位線の方法などは六方晶であるSiCやGaNに比べて複雑である。図1は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶構造、および本研究で使用した(-201)面および(010)面基板の方位を示す。

エッチング処理する前に、非破壊評価であるXRT、XRDおよびRaman評価を行った。

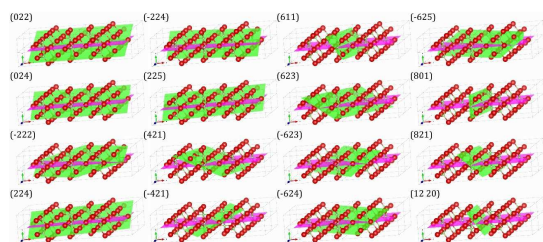


図2. (010)面基板のXRT観察に使用する回折面。紫色の面は(010)面を示し、緑色の面は各図左上の指数に対応する面を示す。

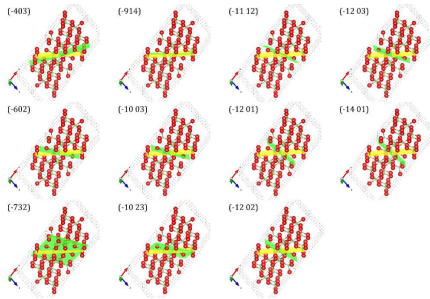


図3. (-201)面基板のXRT観察に使用する回折面。黄色の面は(-201)面を示し、緑色の面は各図左上の指数に対応する面を示す。

図2と図3はそれぞれ(010)面および(-201)面基板のXRT観察に使用する回折面を示す。回折面と結晶表面とのなす角度に従い、ブラッグ法則に必要なX線波長および入射角を算出した。また、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のすべり面を考慮し[3]、転位の可能なパーガースベクトル( $b$ )を想定した上で、一定な $b$ をもつ転位を検出するために必要な回折 $g$ ベクトルを決めた。その結果を表1に示す。

表1. 単斜晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の代表的転位種類[3]とXRT観察回折 $g$ ベクトルによる各種転位のコントラスト( $|g \cdot b|/|g| \cdot |b|$ )

転位のすべり面	転位の $b$	XRT観察の回折ベクトル $g$									
		-623	-603	-1200	006	-1003	-1112	-1201	-602	10010	-90-4
{-201}	<-010>	72%	0%	0%	0%	34%	0%	0%	0%	0%	0%
	<-112>/2	15%	0%	79%	75%	30%	41%	68%	25%	93%	98%
{101}	<-010>	72%	0%	0%	0%	34%	0%	0%	0%	0%	0%
	<-10-1>	67%	95%	81%	38%	100%	91%	90%	100%	0%	29%
{-3-10}	<001>	56%	81%	0%	97%	59%	36%	18%	63%	81%	60%
	<-1-30>/2	86%	61%	78%	0%	74%	95%	80%	72%	31%	51%
	<-1-32>/2	38%	0%	69%	65%	26%	60%	59%	21%	81%	85%
{-310}	<001>	56%	81%	0%	97%	59%	36%	18%	63%	81%	60%
	<-130>/2	0%	61%	78%	0%	74%	54%	80%	72%	31%	51%
	<-132>/2	38%	0%	69%	65%	26%	24%	59%	21%	81%	85%

例えば、 $\{-3 \pm 10\}$  面内のすべりにより形成された  $b = \langle 001 \rangle$  転位を観察するために、 $g = -1200$  と  $g = 006$  回折で撮影すれば、転位の相対的なコントラストがそれぞれ0%と97%になる。

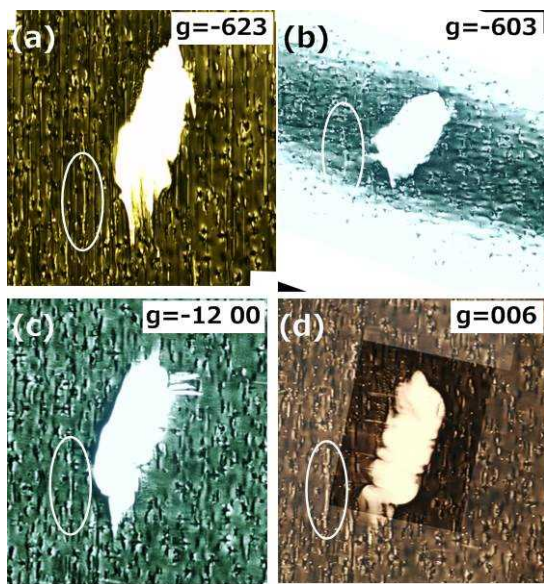


図4. 複数の回折 $g$ ベクトルで撮影した(-201)面基板の同一場所のXRT像。画像中央にある白い領域は位置特定用マーカである。

図4は複数の回折 $g$ ベクトルで撮影した(-201)面基板の同一場所のXRT像を示す。 $b$ の判別については、白色楕円マークに囲まれる部分を例とする。この転位は全ての $g$ ベクトルで検出されているので、表1でわかるように $\langle 10-1 \rangle$   $\{101\}$ 系列の転位の可能性が高い。その理由は、他の $b$ を持つ転位であれば、4つの $g$ ベクトルの中で、いずれかの画像で転位が消える(コントラスト=0%)はずである。ただし、複雑な $b$ を持つ混合転位の場合は、表1のコントラストのみで判別できない可能性がある。以上のように、複数の $g$ ベクトルで撮影したXRT画像において、転位コントラストの変化を調べることで、転位の $b$ を推定でき、転位を $b$ で分類することを可能とした。

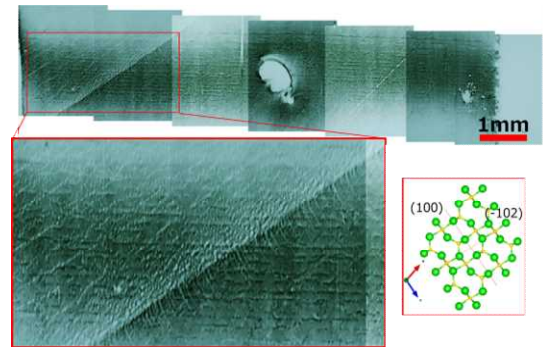


図5.  $g = -623$ で撮影した(010)面基板のXRT像。白いスポットまたはスポットの列は  $b = \langle 010 \rangle$ 成分を持つ貫通転位と対応する。

図5は(010)面基板のXRT像を示す。(010)面基板からは、 $b = \langle 010 \rangle$ 成分を持つ貫通転位が高密度で検出され、図5拡大像に示すように小傾角粒界と考えられる転位バンドも観察された。

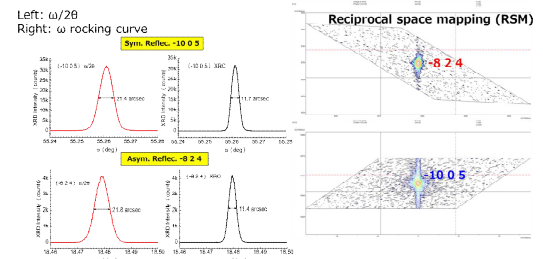


図6. (-201)基板のXRD測定結果。

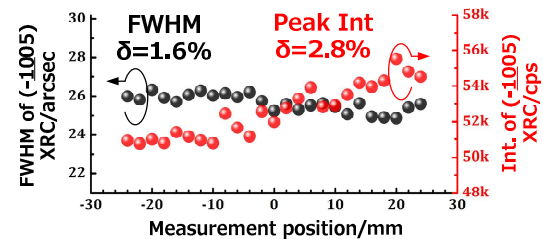


図7. (-201)基板のXRD測定結果。2インチウエハ結晶性の場所依存性。

図6と図7は(-201)面2インチ基板のXRD測定結果を示す。(-1005)対称反射および



(-824) 非対称反射の  $\omega/2\theta$ 、XRC、RSM を測定した結果、ピークの半値幅 FWHM はいずれも 10~20arcsec 程度で、非常に高い結晶性が示唆された。また、2 インチウエハにおける結晶性の場所依存性を評価した結果、(-10 0 5) 反射の FWHM とピーク強度の偏差値がそれぞれ 1.6%と 2.8%であり、全面にわたり結晶性が均一であることが確認された。

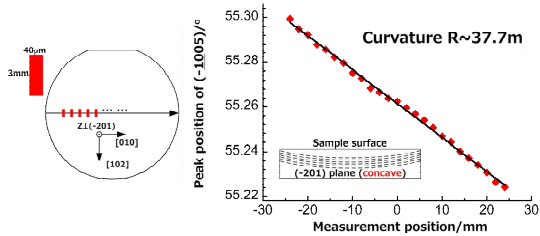


図 8. XRD による 2 インチ(-201)面基板のそり測定。

図 8 は 2 インチ(-201)面基板のそりの測定結果を示す。単結晶成長においては、熱分布の不均一や、昇降温過程などで結晶面のそりが生じる。結晶面の曲率半径の値は XRT 測定が可能か否かを判断する重要な指標である。本研究に使用した基板は曲率半径が約 30~40m であり、XRT 測定の際に比較的広い範囲の XRT 像を同時に取得することが可能となっている。

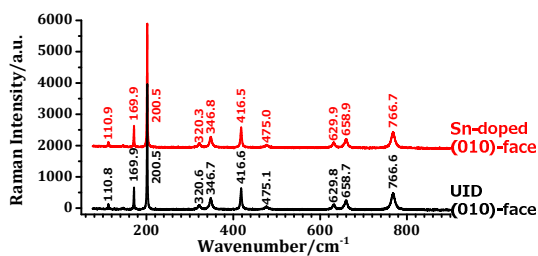


図 9. Sn ドーピングと UID(-201)面基板の Raman スペクトルの比較。

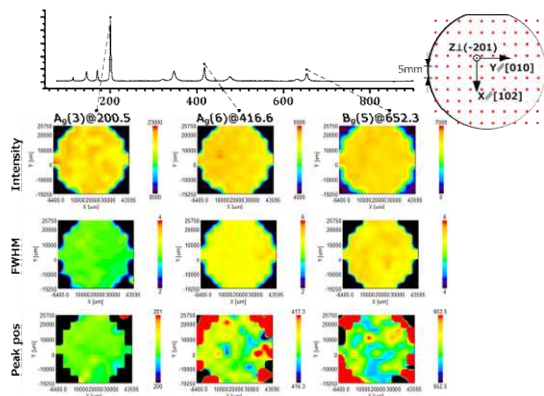


図 10. UID(-201)面基板の Raman マップ。

図 9 と図 10 は Raman 評価の結果を示す。Sn ドーピングと UID 基板の Raman ピーク位置を比較した結果、Sn ドーピングによるピークシフトが確認できず、この程度のドーピングでは顕著な格子歪みが発生しないと推察し

た。この結果から、Sn ドーピング基板の転位密度は UID 基板と同等であることを推測できる。また、2 インチ基板の全面を 5mm 間隔で Raman スペクトルを測定し、各ピークの強度や FWHM、ピークシフトで Raman マップを作成した。図 10 に示すように、Raman ピーク (Ag(3), Ag(6), Bg(5)) のシフトは 2 インチにわたり  $1\text{cm}^{-1}$  以下であることが確認され、面内の残存歪み分布が非常に均一であることがわかった。

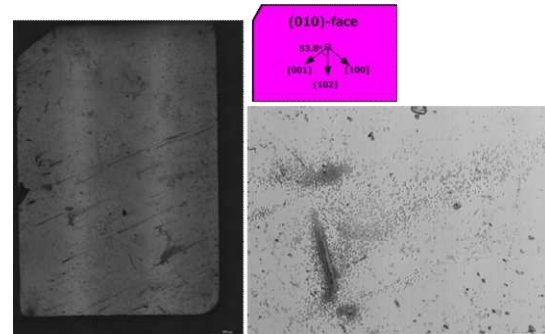


図 11. エッチング処理後 UID(010)面基板表面の光学顕微鏡像。

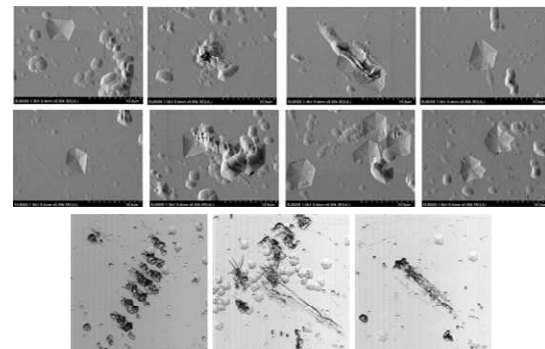


図 12. UID(010)面基板において、エッチングにより形成されたヒロックやピットの特徴。

エッチング処理は KOH をベースとしたアルカリ性溶解液で、5~10 分間実施した。転位周囲の歪み場や結合状態の影響で、転位箇所のエッチング反応が完全結晶とは異なる速度で進行する。完全結晶より速い場合はエッチピット、遅い場合はヒロックが形成される。図 11 と 12 はエッチング処理後の (010) 面基板表面を示す。SiC や GaN のような六方晶の場合は、貫通転位がほぼ c 軸と平行に延びているので、転位箇所に六角形のエッチピットが形成される。一方、単斜晶である  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の場合は、a 軸と c 軸が直交しておらず、格子 a と c の長さも異なるため、転位線の延び方が複雑である。(010)面基板表面から、非対称六角形、五角形、菱形、“花びら形”など、多種多様な形状を有するヒロックが観察された。これは転位の伸展方向と  $b$  の方向および  $b$  の大きさで決められたと推測する。ヒロックの密度から推定した転位密度は  $10^3\text{cm}^{-2}$  の後半から  $10^4\text{cm}^{-2}$  の前半である。

一方、(-201)面基板をエッチング処理した

結果、ヒロックは四角錐の形となり、転位密度は(010)面基板と一致する(図13)。また、両基板ともにヒロックの密度はXRTで観察した転位スポット密度と一致する。

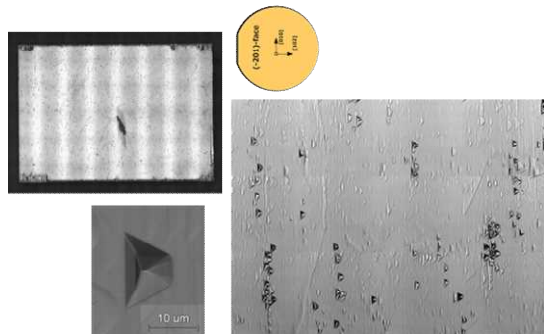


図13. UID(-201)面基板のエッチング後の表面光学顕微鏡像。

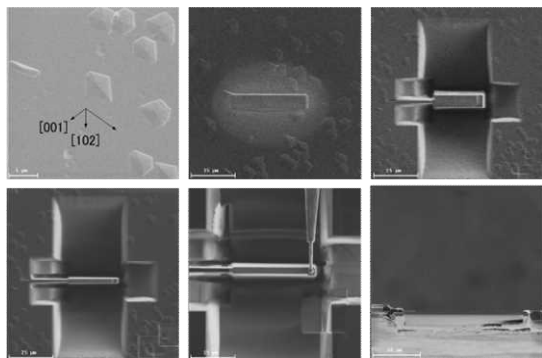


図14. FIBを用いたヒロック直下にある転位箇所の断面TEM試料抽出。

ヒロックの直下にある転位を抽出するために、図14のようなFIB工程で、厚さ約150nmの薄片TEM断面サンプルを作製した。図14の場合は、画像中央にある五角形のヒロックがターゲットとなっている。また、複数のヒロックの直下にある転位を一括に抽出するためには、平面サンプル(Plan-view TEM サンプル)を作製した。

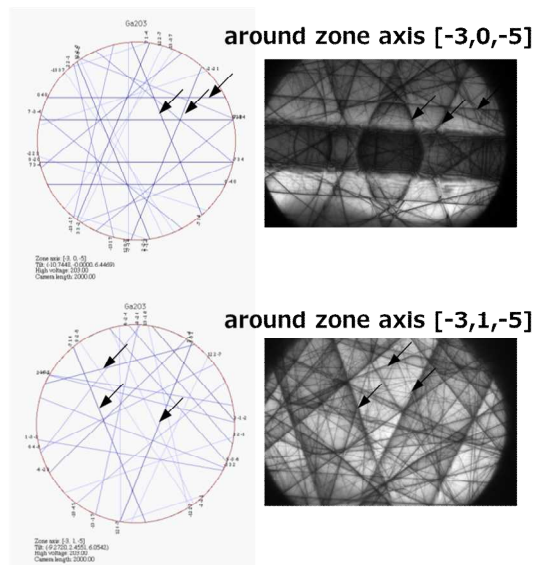


図15. 完全結晶部分のHOLZ反射パターン。左: シミュレーション、右: TEM観察。

図15と図16はTEM観察の結果を示す。転位 $b$ の方向および $b$ の大きさを決定するために、大角度収束電子線回折(LACBED)とウィークビーム(WB)観察を試みた。図15は完全結晶部分の高次ラウエ帯反射(HOLZ反射)パターンのシミュレーションと観察結果を示す。我々の研究グループは以前SiC転位のバーガスベクトルを正確に同定するためのLACBED手法を確立した[4]。この手法を $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に適用する際に、図15のようなHOLZパターンに転位線を重ね、HOLZ線の割れを観察すれば $b$ を算出できる。しかし、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が対称性の低い単斜晶であるため、HOLZ線が非常に密集しており、HOLZ線のわずかの割れ(節の数)を正しく数えることが極めて困難である。これは今後の課題として残っている。

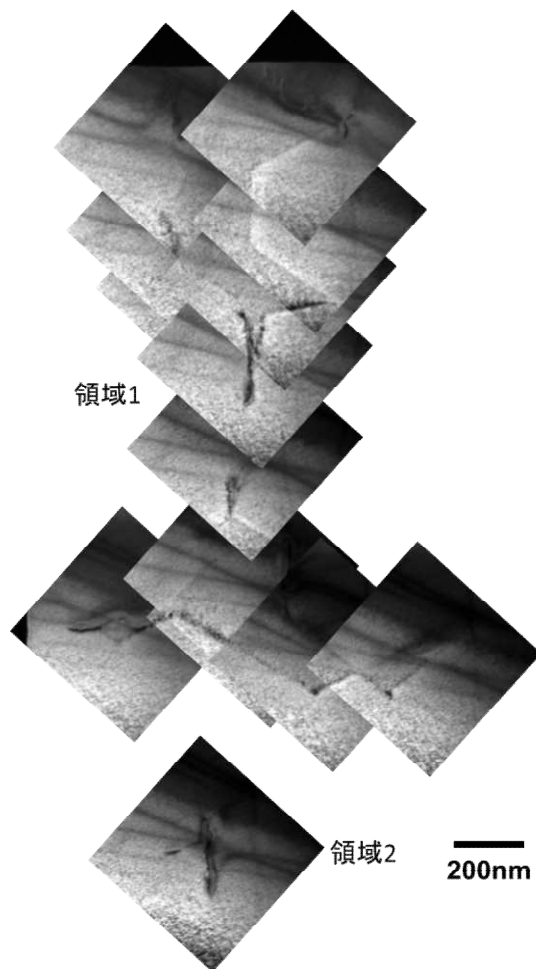


図16. UID(010)面基板の複数のヒロックの直下から抽出したTEM平面試料の明視野像。

一方、WB観察では、転位とヒロックの相関が確認された。図16には複数の転位コントラストが観察され、線状コントラストの長さから、転位が $[010]b$ 軸から $30\sim 70^\circ$ 程度傾斜していることがわかった。ヒロックの頂点位置に対応する場所のTEM観察を行うことで、ヒロックと貫通転位の相関が明らかになった。

まとめ. 本研究は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を対象材料とし、XRTで転位分布を観察し、XRDとRaman

で結晶性と残存歪みを評価した。この情報に基づき、KOH をベースとしたアルカリ性溶液を選定し、基板の化学エッチングを行い、転位と対応するヒロックの形成に成功した。最後に、FIB を用いて転位箇所を抽出し、TEM 観察を行った。TEM の観察結果はヒロックの直下に転位が存在することを証明した。

本研究で開発したエッチング手法を利用することにより、大面積にわたり  $Ga_2O_3$  の転位情報を簡易に低コストで得ることができ、 $Ga_2O_3$  結晶の成長条件最適化や  $Ga_2O_3$  パワー素子の不良解析に役立てることが期待される。

#### <引用文献>

- [1]東脇ら、第 27 回フジサンケイビジネスアイ 先端技術大賞 特別賞 受賞論文
- [2]日刊工業新聞 2018 年 3 月 13 日
- [3]山口博隆ら、Superlattice Microst., 99 (2016) 99.
- [4]菅原義弘、中森みちお、姚永昭、APEX., 5 (2012) 081301.

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

- ①【国際招待】姚永昭、菅原義弘、石川由加里、高橋由美子、平野馨一、2nd International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials、2017/9/13~15、イタリア。
- ②姚永昭、菅原義弘、石川由加里、高橋由美子、平野馨一、先進パワー半導体分科会第 4 回講演会、2017/11/1~2、名古屋。

[その他]

[http://www.jfcc.or.jp/23\\_develop/2018index.html](http://www.jfcc.or.jp/23_develop/2018index.html) (2018 年 7 月公開する予定)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

姚 永昭 (YAO, Yongzhao)  
ファインセラミックスセンター・  
材料技術研究所・上級研究員  
研究者番号： 8 0 5 2 3 9 3 5

##### (2) 研究協力者

石川 由加里 (ISHIKAWA, Yukari)  
ファインセラミックスセンター・  
材料技術研究所・主席研究員

菅原 義弘 (SUGAWARA, Yoshihiro)  
ファインセラミックスセンター・  
ナノ構造研究所・上級研究員

高橋 由美子 (TAKAHASHI, Yumiko)  
高エネルギー加速器研究機構・  
物質構造科学研究所・研究員

平野 馨一 (HIRANO, Keiichi)  
高エネルギー加速器研究機構・  
物質構造科学研究所・准教授