

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06366

研究課題名(和文)断面SPM法を用いた結晶欠陥・転位の原子スケール解析：窒化ガリウムへの応用

研究課題名(英文) Atomic-scale characterization of defects and dislocations using cross-sectional SPM: Application to GaN

研究代表者

石田 暢之 (ISHIDA, Nobuyuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主任研究員

研究者番号：10451444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、窒化ガリウム(GaN)中に存在する欠陥や転位を高い空間分解能で評価するための手法を開発し、欠陥や転位がGaNデバイス性能に与える影響を考察することを目的とした。そのために、市販のGaN単結晶基板を劈開することで露出した断面を走査型プローブ顕微鏡で計測し、結晶中に存在する欠陥の評価を試みた。その結果、いくつかの原子スケールの欠陥構造を観察することに成功した。得られた結果は、欠陥の構造や電子状態を考察する上で重要な知見となる。今後、この手法をデバイスで使用されるエピタキシャル膜等の評価へ展開する予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、窒化ガリウム(GaN)を利用したデバイスの研究開発が盛んに行われている。これまでに、結晶中の欠陥や転位によってデバイス性能が大きく低下することが知られている。しかし、欠陥を評価する技術がほとんどないため「特性を劣化させる欠陥種は何か」など、基本的な知見が得られていない。本研究では、試料表面の物性を高い空間分解能で評価することができる走査型プローブ顕微鏡技術を応用し、原子スケールでGaN結晶中の欠陥を評価する技術を開発した。今後、この技術をデバイスで使用されるGaN結晶膜の評価へ応用することで、欠陥種の特定やその物性評価が可能となり、GaNデバイス性能向上への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to develop a method for evaluating defects and dislocations existing in gallium nitride (GaN) crystal with high spatial resolution, and to study the effect of defects and dislocations on performance of GaN devices. For that purpose, we attempted to evaluate the defects in a commercially available GaN single crystal substrate by measuring the cross section exposed by cleaving the substrate with several scanning probe microscopy techniques. As a result, we succeeded in observing some atomic scale defect structures. The obtained results are important findings when considering the structure and electronic state of defects. In the future, we plan to apply this method to the evaluation of epitaxial films used in the actual device structure.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：窒化ガリウム 欠陥 走査型トンネル顕微鏡 原子間力顕微鏡 ケルビンプローブフォース顕微鏡

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、電力変換時のエネルギー損失を低減するため、パワーエレクトロニクスに応用可能な次世代半導体技術が世界中で盛んに研究されている。これまで、シリコン (Si) デバイスが実用化されているが、これをワイドバンドギャップ半導体材料に置き換えることで、飛躍的な性能向上が期待されている。特に、「低抵抗化」や「高速スイッチング」といった点において優れた特性が期待される窒化ガリウム (GaN) が注目を集めている。

しかし、実用化に際しては解決すべき多くの課題がある。例えば、GaN パワーデバイス (スイッチング素子) を作製した際に、チャンネル層の移動度が材料特性から期待される値よりも極端に低くなる。これは、チャンネル層に存在する欠陥や転位によって生じていると考えられているが、欠陥や転位を評価する手法がないため、「どのような欠陥・転位が存在するのか」また、「特性を劣化させる欠陥種 (キラ欠陥) は何か」など重要かつ基本的な知見がほとんど得られていない。

そのため、欠陥や転位を原子スケールで評価するための技術を開発し、欠陥・転位に関する物性情報を蓄積することが産業界から強く求められている。実際、これまでの GaN デバイスの歴史を振り返っても、デバイス性能向上は欠陥や転位との戦いであり、今後の GaN デバイスの発展において解決すべき重要な課題である。

### 2. 研究の目的

これまで計測することが難しかった GaN 中の欠陥や転位、ドーパントを原子スケールで解析する技術を開発する。そのための手法として走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 技術を用いる。開発した手法により、欠陥の構造や電子状態、欠陥周辺のポテンシャル分布を高い空間分解能で評価し、欠陥や転位がデバイス性能に与える影響を考察する。これにより、欠陥の物理的理解に根ざした最適なデバイス作製技術を提案することを研究目的とする。

### 3. 研究の方法

市販の GaN 単結晶基板を試料とし、結晶中に存在する欠陥や転位、ドーパントの評価を行うために断面 SPM の手法を用いた。これは、試料基板を超高真空中で劈開することで清浄かつ平坦な断面を作製し、測定を行う手法である (図 1)。使用する SPM として、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) を用いた。AFM、KPFM 測定には自己検知型の力センサ (Q-plus センサ) を用いた。SPM 計測はすべて液体窒素温度 (78K) で行った。

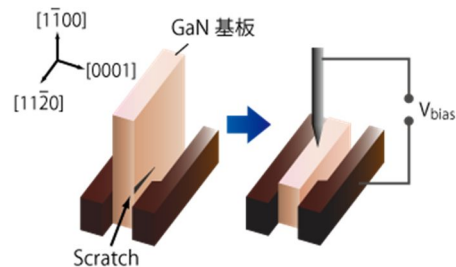


図 1: 劈開法による断面 SPM 計測の模式図

### 4. 研究成果

#### (1) STM/STS 計測

まず、劈開法による GaN(1-100) 表面作製の最適化に取り組んだ。独自の劈開器を超高真空中に導入することで、再現良く原子レベルで平坦な表面の作製が可能となった。作製した表面にて、STM による原子分解能観察に成功し、GaN(1-100) 清浄表面の性質として以下のことが分かった。正バイアスでは、これまでの III-V 族化合物半導体(110)表面の観察例と同様 Ga 原子列(III 族元素)が観察された、一方、負バイアスでは N 原子列(V 族元素)や表面構造に由来する原子配列は観察されなかった。このことは、負バイアスで観察される状態は、自由電子的に広がった電子状態であることを示唆している。その要因として、GaN では探針誘起バンドベンディングが大きく、負バイアスであっても、伝導帯に蓄積した電子のトンネル電流への寄与が大きいと解釈できる。実際、STS 計測から、伝導帯電子からの寄与と考えられる成分が大きいことがわかった (図 2)。GaAs(110) 表面では、伝導帯下

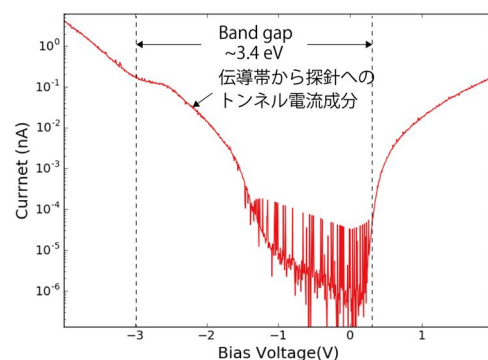


図 2: GaN(1-100) 清浄表面で得られたトンネル電流-電圧特性

端に存在する表面準位がバンドベンディングを抑制し（ピニング効果）、これにより、伝導帯に蓄積した電子のトンネル電流の寄与が小さくなることが知られているが、GaN ではこの効果が小さい可能性がある。今後、STS 測定の詳細な解析から表面準位のエネルギー位置を特定し、考察を深める必要がある。その他に、STS で得られたスペクトルから、清浄な表面ではバンドギャップ中に表面準位が見られないことが分かった。このような清浄表面の特徴に加えて、広い範囲でスキャンした STM 像では不純物や欠陥に由来すると思われるいくつかの局所的な構造が観察された。

## （ 2 ） AFM 計測

表面電子状態に敏感な STM 観察だけでは、欠陥構造を特定することが難しいため、より表面構造に敏感な AFM による原子分解能観察ができるシステムの構築に取り組んだ。まず、水晶振動子型センサを組み込んだ探針ホルダを作製し、良好な振動特性が得られることを確認した。その後、超高真空中での探針清浄化法の最適化を行った。タングステン探針をアルゴンスパッタリングすることで、電気伝導性があり、かつ、先端径の小さい良好な探針が得られることが分かった。まず、超高真空中での AFM 計測で最も良く用いられる周波数変調方式の AFM 測定を試みたが、STM で観察された欠陥箇所でフィードバックが不安定になり、探針状態が変化してしまうため、画像取得が難しいことが分かった。そこで、様々な AFM 測定条件を検討した結果、フィードバックを用いずに高さ一定で探針をスキャンさせ、周波数シフトを画像化する「Constant Height Mode」が、表面構造を安定して測定するために最も有効であることが分かった。また、Constant Height Mode にて、欠陥構造周辺にて探針 - 試料間距離を変化させ測定を行うと、探針 - 試料間距離が小さくなると欠陥内の第 2 層目に存在する原子が引き上げられる現象が観察された。これは欠陥内部で比較的不安定な原子配列が形成されていることを示唆する結果である。この構造変化が通常の AFM 測定でフィードバックが不安定になる要因と考えられる。

AFM 測定の最適化を行った後、STM で観察された代表的な欠陥（もしくは不純物）構造周辺にて、Constant Height Mode による AFM 測定を行い、原子分解能像の取得に成功した。得られた AFM 像は、STM 像と大きく異なるコントラストを有しており、より表面原子配列を反映したコントラストが得られていると思われる（例えば、STM では明るく画像化される構造において、AFM 像では凹みとして観察され、その構造が欠陥であることを示唆する結果が得られた。）

本研究提案では得られた STM・AFM 像を理論計算と合わせて考察し、詳細な欠陥構造を決定するところまで行う予定であったが、残念ながら期間内に理論計算まで行うことはできなかった。今後、第一原理計算を行って、検証を行う予定である。

## （ 3 ） KPFFM 計測

STM、AFM 計測に加え、原子スケールで欠陥周辺の電位分布を評価するために、KPFFM 計測を試みた。KPFFM 計測は欠陥の荷電状態を評価するために有効であると考えられる。測定手法として、像の各点において周波数シフトのバイアス依存性を測定することで、静電気力が最小となるバイアス点を算出する Kelvin probe force spectroscopy (KPFS) の手法を用いた。まず、技術を習得するために、先行研究のある Si(111)(7x7) 表面にて測定を行った。しかし、78K での測定ではデータの信号雑音比が小さく、明瞭な電位コントラストの変化を観察することができなかった。そこで、多変量解析（探索的因子分析）の手法を応用したノイズ除去法を応用したところ、大幅にノイズを低減することに成功し、これまでの報告と同様の原子スケールの接触電位差像を取得することに成功した（図 3）。また、KPFS 法は測定に時間がかかるため、ドリフトによって像が歪んでしまう課題があった。そこで、ドリフトを補償して測定を行うための計測プログラムを作成し、この課題を解決することができた。これら 2 つの技術的課題を解決し、原子分解能 KPFFM 計測を行うための技術を習得できたが、当初の予定より時間がかかってしまい、GaN 表面へ応用する時間を取ることができなかった。今後、STM・AFM 測定を行った欠陥において、原子スケールの KPFFM 測定を試み、欠陥の特性を総合的に評価する予定である。

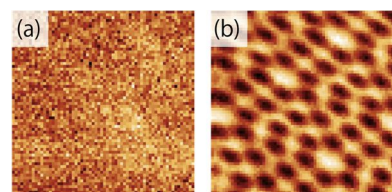


図 3: Si(111)(7x7) 表面で得られた (a) ノイズ除去前、および (b) ノイズ除去後の接触電位差像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Junsuke Yamanishi, Shigeru Iwase, Nobuyuki Ishid, and Daisuke Fujita	4. 巻 428
2. 論文標題 Multivariate analysis for scanning tunneling spectroscopy data	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 186-190
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2017.09.124	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Nobuyuki Ishida and Daisuke Fujita
2. 発表標題 Characterization of carrier separation in perovskite solar cells using Kelvin probe force microscopy
3. 学会等名 平成30年度大阪大学国際合同会議 “次世代機能性材料・表面/界面物性の解明と機能探索の動向”（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nobuyuki Ishida and Daisuke Fujita
2. 発表標題 Operando Characterization of Energy Conversion and Storage Devices using Scanning Probe Microscopy
3. 学会等名 First International Conference on 4D Materials and Systems（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----