

低損失パワーデバイス用半導体材料 β -Ga₂O₃ の転位評価技術の開発

一般財団法人 ファインセラミックスセンター 姚 永昭

Development of Dislocation Evaluation Technique for β -Ga₂O₃ Semiconductor Material
for Low-Loss Power Devices

Yongzhao Yao

Materials R&D Lab, Japan Fine Ceramics Center

新規ワイドギャップ半導体材料 β 型酸化ガリウム (β -Ga₂O₃) によるパワーデバイスの長期信頼性を見据えて、信頼性低下の要因である転位 (結晶中に含まれる線状の格子欠陥) を大面積にわたって検出・分類する技術の開発に取り組んだ。低コスト・簡易なエッチピット転位検出法を確立し、集束イオンビーム (FIB) を用いたマイクロサンプリングと透過型電子顕微鏡 (TEM) を利用することで、エッチピット直下にある転位の構造を解析し、エッチピット法の精度を検証した。また、非破壊で β -Ga₂O₃ の転位の 2 次元分布と転位種類を評価できる放射光 X 線トポグラフィ法を確立し、複数の回折条件を採用することにより、単斜晶系である β -Ga₂O₃ に内在する全種類の転位を観測した。本研究で開発した手法の利用により、 β -Ga₂O₃ パワーデバイスの転位評価の精度が大幅に向上された。

With a focus on the long-term reliability of power devices using β -type gallium oxide (β -Ga₂O₃), a new wide-bandgap semiconductor material, we developed several techniques to detect and classify dislocations (linear lattice defects) contained in the crystal over a large area. We established a low-cost and simple etch pit dislocation detection method, and confirmed the dislocations located directly beneath the etch pits using focused ion beam (FIB) micro-sampling and transmission electron microscopy (TEM). The results verified the accuracy of the etch pit method. In addition, we established a non-destructive method based on synchrotron radiation X-ray topography, which can evaluate the two-dimensional distribution and type of dislocations in monoclinic β -Ga₂O₃, by adopting multiple diffraction conditions. Using the techniques developed in this study, the accuracy of dislocation evaluation in Ga₂O₃ power devices has been significantly improved.

1. はじめに

新規半導体材料 β 型酸化ガリウム (β -Ga₂O₃) は、物性値から見て SiC と GaN を含めた既存の半導体材料を大幅に上回るパワーデバイス特性が見込まれる (表 1)。ところが、現行の β -Ga₂O₃ 単結晶基板には、 10^5 cm^{-2} 台の高密度で転位 (線状の結晶格子欠陥) が含まれており、これらの転位は、エピ成長時にエピ層に引き継がれ、パワーデバイスの性能と信頼性を大きく低下させる。単斜晶系である β -Ga₂O₃ の対称性の低さから、転位に関する研究は困難であり、転位の評価技術も未だに十分に確立されていない。転位情報の不足が

表1 β -Ga₂O₃と競合材料の物性値の比較¹⁾

材料の物性	Si	SiC	GaN	β -Ga ₂ O ₃
バンドギャップ E_g (eV)	1.1	3.3	3.4	4.8
電子移動度 μ_e (cm ² /V·s)	1400	1000	1200	300
絶縁破壊電界 E_C (MV/cm)	0.3	2.5	3.3	8.0
比誘電率 ϵ	11.8	9.7	9.0	10.0
バリガ性能指数 B_{FOM}^*	1	340	870	3444

* $B_{FOM} = \epsilon \mu_e E_C^3$ (低周波数)、大きいほど低損失

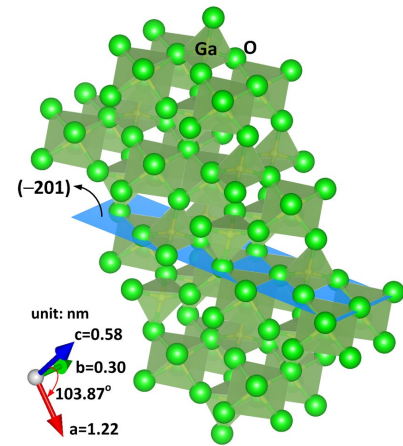
結晶高品質化やデバイス開発の障害要因となっており、大面積で転位を検出・分類する技術が強く求められている。

そこで本研究では、パワーデバイスにおいて転位の働きを大きく左右する2つの転位構造特性—転位バーガースベクトル b (転位の種類を決めるベクトル) と転位の伸展方向 ξ (転位線方向) を評価できる (1) 低コストで簡易に実施可能なエッチピット転位検出分類法、および (2) 非破壊手法である放射光 X 線トポグラフィー転位評価法、の2手法の確立を目的とした。

2. 実験方法

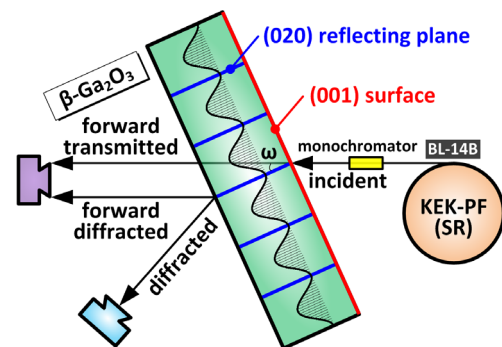
2.1 エッチピットを形成するための化学エッチング

β -Ga₂O₃ は単斜晶系に属し、その結晶構造を図1に示す²⁾。Edge-defined film-fed growth 法 (EFG 法) によって成長された (-201) 面 n 型 β -Ga₂O₃ ($2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 基板を $7 \times 10 \text{ mm}^2$ の長方形に切断し、エッチング実験に使用した。この基板は、X線トポグラフィー (XRT) によって見積もった転位密度は 10^4 cm^{-2} のオーダーであり、比較的に高い結晶品質を有している。表面ダメージや凹凸によるエッチピットの形成を抑制するために、サンプルの表面に化学機械研磨 (CMP) 加工を施した。化学エッチングは、KOH と NaOH (重量比 1.3 : 1) の共晶溶液を用い、200°C で2分間処理した。レーザー顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い表面観察を行った後、FIB を用いエッチングピットの直下から2つの平面試料 (plan-view TEM specimen) を抽出した。TEM 転位観察は、 $g/3g$ weak beam (WBDF) 法を用いた³⁾。比較として、 H_3PO_4 による化学エッチングも実施した。

図1 β -Ga₂O₃の結晶構造²⁾

2.2 放射光光源を利用したX線トポグラフィー

放射光 X 線トポグラフィー観察は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトンファクトリー (PF) および SPring-8 で実施した。ここでは、KEK の実験配置で測定原理を説明する。図2に KEK-PF のビームライン BL-14B で使用される光学系の概略図を示す⁴⁾。5軸ゴニオメーターに固定された試料に単色化した X 線ビームを照射し、対称ラウエ反射 $g=020$ を利用して前方回折波

図2 光学系の概略図⁴⁾

(forward diffracted wave)でXRT像を撮影した。撮影に使用した検出器はシンチレータ、リレーレンズ、およびCMOSカメラによって構成される⁵⁾。後述する動力学X線回折現象である「異常透過」の条件を満たすために、次の2つのステップで試料の位置と入射角度を精密に調整した。(1)入射X線と検出器を所定の入射面(図2の紙面)に合わせる。(2)前方回折X線の最大強度を得るために ω 角度を調整する。回折強度は、CCD検出器またはPiN光子カウンターを使用した。非対称反射、即ち、回折面が入射面および出射面に垂直でない $g=022$ においても異常透過XRTを撮影し、対称ラウエ反射である $g=020$ と比較した。

3. 結果と考察

3.1 エッチピットによる転位評価

エッチピットの形成、およびFIB-TEMによる評価に使用した結晶の抽出位置を図3(a)の模式図に示す³⁾。図3(b)および3(c)は、KOH+NaOH共晶用融液でエッチングした表面の光学像である。(−201)面に形成されたエッチングピットは、その形状によって下記3つのグループに分類できる。(1)明確なピットコアとファセットで構成される深いピラミッド状ピット(D1-D5およびD3'-D5')(2)ピットコアを有するが、ファセットは深いピラミッド状ピットほど明確ではない浅いピット(「p」で示すピット)(3)ピットコアのないシャベル形の浅いくぼみ。深いピラミッド状ピットは成長中に形成された転位と対応し、浅いピットは研磨によって導入された表面ダメージに起因する。また、表面の粗さや析出物などがタイプ(3)くぼみの形成原因であると考えられる。

図3(b)と(c)に示される領域から、[010]方向での対称性に基づいて代表的なピットを選定し、FIBを用いてエッチピットの直下にある転位を抽出した。これにより、2つのplan-view TEM試料AとBを作製した。試料A(図4)にはD1とD2が含まれ、試料BにはD3-D5とD3'-D5'が含まれた。それぞれのTEM観察の結果を図5と図6に示す。対称係数³⁾ $S=0.83$ の対称エッチピットの下にある転位D1は、直線状の転位線を持ち(図5

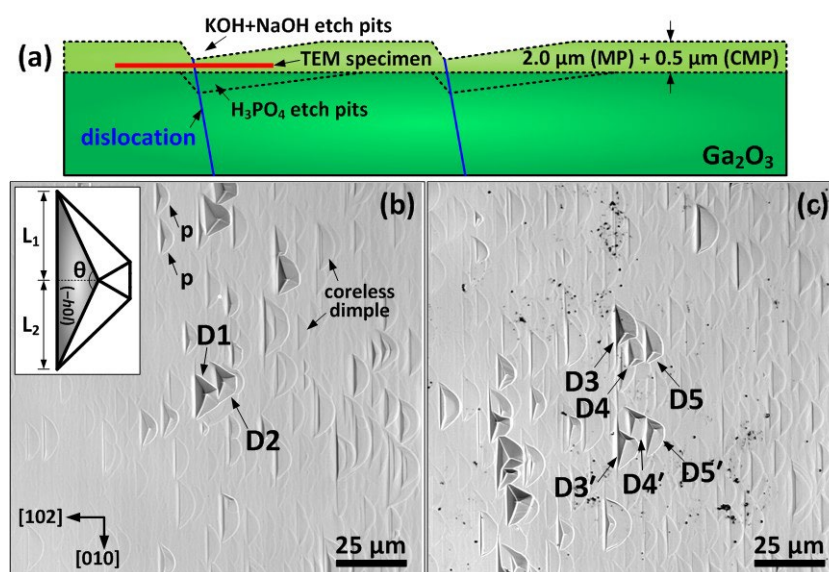


図3 (a)エッチピットの形成、およびFIB-TEM評価のサンプリング位置の模式図。(b)(c)KOH + NaOHエッチングにより形成されたエッチピットのレーザー顕微鏡像³⁾

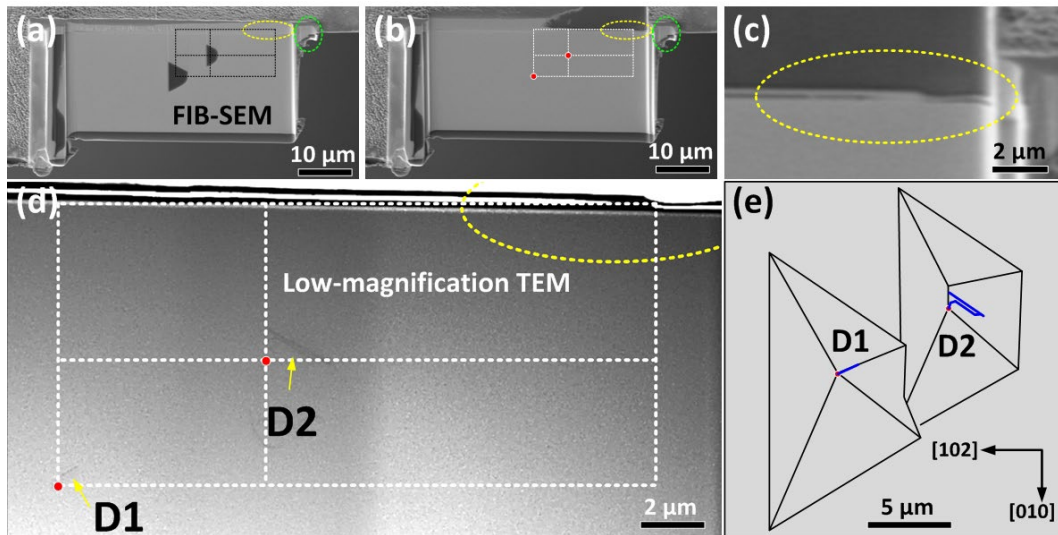


図4 FIBによる転位抽出(D1とD2の直下にある転位)³⁾

(a)、その左端がピット中心の位置と一致する。観察された転位の長さは約 $1.3\mu\text{m}$ であり、 300nm 厚の TEM 試料に貫通し、 (-201) 面と約 14° の角度を成す。この結果から、D1は (-201) 面に平行な基底面転位ではなく、表面法線に対する大きな傾斜角度をもつため、六方晶系で一般的に見られる貫通転位でもない。ここでは、ピラミッド面転位と名付ける。単斜晶構造は低い空間対称性をもつため、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ には、同様の原子密度を持つ複数の稠密面が存在し、ピラミッド面転位がこれらの面に位置することができる。D1のバーガスベクトルを解析するために、 $g=020$ および $g=201$ の2つの直交する g ベクトルを用いて、 $g/3g$ WBDF 観察を行った。それぞれの選択領域回折パターン(SADP)を図5(c)および5(d)に示す。転位の $g\cdot b$ 解析により、 $g=020$ で鮮明な転位コントラストが観察されるため、D1のバーガスベクトルには、 $[010]$ 軸成分が必ず含まれることが明らかになった(図5(e))。同様に、 $g=201$ で転位コントラストが消失しないため(図5(f))、上記転位のバーガスベクトルには、 a 軸または c 軸の少なくとも1つの成分が含まれる。一方、図6に示す転位D5のTEM観察では、

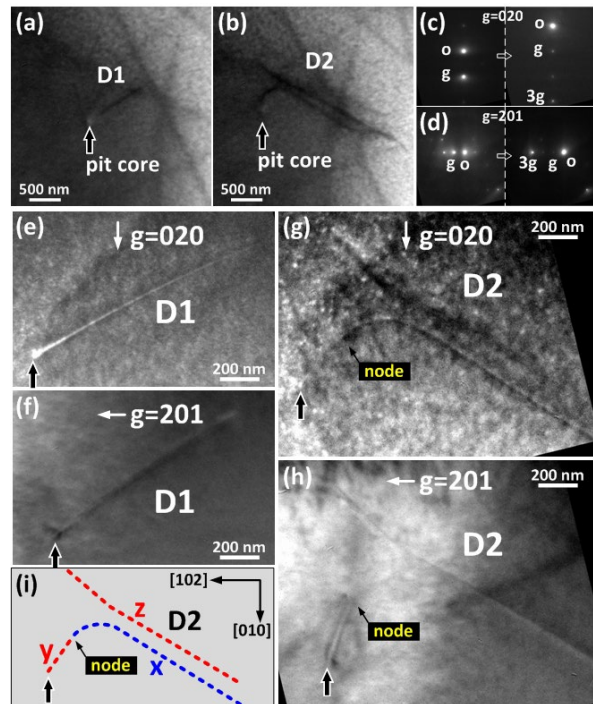


図5 D1とD2の直下にある転位のTEM観察³⁾

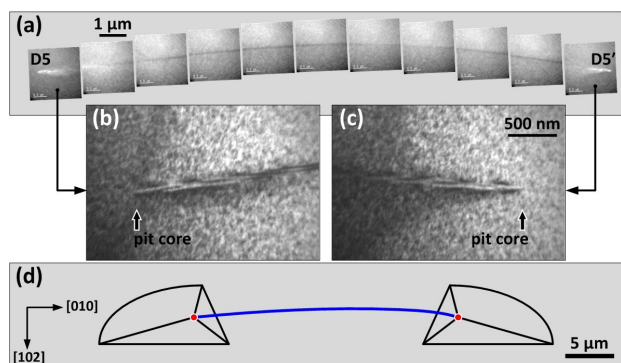


図6 D5の直下にある転位のTEM観察³⁾

基底面にほぼ平行な転位線が確認され、その両端がエッチピットの芯の位置と一致することがわかった。以上のように、エッチピット直下から抽出した転位の TEM 観察を行い、ピットと転位の 1 対 1 の相関を検証した上で、転位のバーガスベクトルも同定した。以上の結果より、KOH+NaOH を用いたエッチピット法は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の転位を正しく検出することがわかった。

3.2 異常透過X線トポグラフィーによる転位評価

X線の異常透過現象は、1940年代ドイツの物理学者 G. Borrmann 博士によって発見され、高い完全性を持つ厚い結晶でしか起こらないX線の回折現象である⁶⁾。このような特徴をもつ結晶にブラッグの法則を精密に満たすようなX線が入射すると、結晶内部では入射X線に対応する「入射波」と原子面によって反射される「回折波」の2つのX線の波が生じる。この2つの波が互いに干渉して重なり合う結果、波形が進行せずその場に止まって振動しているように見える「定在波」が生まれる。図7に示すように、原子面間隔と同じ周期を持つ定在波は、その腹あるいは節が必ず原子面の位置と一致する。物質のX線に対する吸収は、X線と原子の相互作用によって生じるので、原子面を腹とする定在波は、急速に吸収される(異常吸収)。一方、原子面を節とする定在波が発生している状態では、X線の吸収が急激に減少するため、透過するX線(以下、透過波)の強度が著しく増大する(異常透過)。その結果、本来X線に対して不透明な厚い結晶が、あたかもX線と相互作用をしない透明な物質であるかのように見える。この原理からわかるように、格子欠陥のように原子が理想的な位置からずれて、ブラッグの法則を満たさない領域があると、そこでは異常透過が起こらなくなり、局所的に透過波の強度が低下する。従って、図2に示す光学系を利用して、結晶全体として異常透過を発生させた状態で透過波の強度分布を観測すれば、X線の弱いところに格子欠陥があると判断できる。

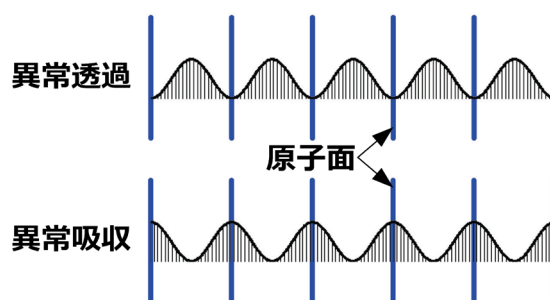


図7 入射波と回折波の干渉によって発生する定在波と原子面の位置関係

図8に透過波と回折波の強度を蛍光板で観測し異常透過発生の有無を判定する実験の模式図と観測結果を示す⁷⁾。異常透過が発生していない状態、即ち、通常の強いX線吸収が起こる状態では、透過波は極めて弱くなる(図8(b))。一方、異常透過が発生している状態

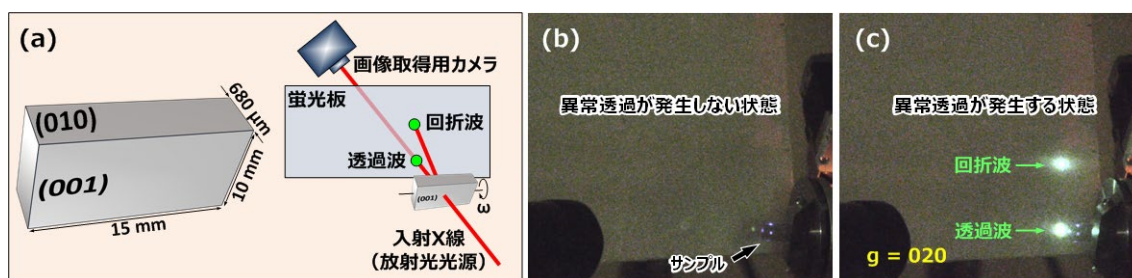


図8 (a)透過波と回折波の強度を蛍光板で観測し異常透過発生の有無を判定する実験の模式図。(b)異常透過が発生しない状態の写真。(c)透過波と回折波の極めて強い2つのスポットが観測された異常透過が発生する状態の写真⁷⁾

では、透過波と回折波の2つの極めて強いスポットが現れた(図8(c))。図8(c)の状態では蛍光板を退避させ、カメラで透過波の強度分布を撮影すれば、X線照射領域内の欠陥分布が得られる。また、結晶を走査すれば、結晶全面像を得ることができる(図9)。

結晶に含まれるすべての種類の格子欠陥を満遍なく減らす方法より、悪影響の大きい欠陥を優先的に無くす方法がデバイスの性能向上には効率的である。そのため、結晶内部の欠陥評価は、欠陥の空間分布だけでは不十分で、欠陥の種類を識別することも重要である。X線トポグラフィ観察法

では、画像取得に用いる回折条件と格子欠陥の種類との相対関係によって、欠陥のコントラストが変わる。この現象を利用し、複数の回折条件で同一場所の欠陥のコントラストを解析すれば、欠陥の種類を把握することが可能である。図10に様々な回折条件で撮影した結晶の一部の拡大像を示す。1番の矢印で示す欠陥は全ての画像において観察されるのに対し、2~5番の矢印で示す欠陥はある回折条件で現れてほかの回折条件で消えることがわかる。このような観察結果をもとに、それぞれの暗線がどのような種類の欠陥と対応するのか解析することができる。本実験に用いたEFG法で育成された結晶においては、成長方向と平行に伸びた、原子ズレの方向が異なる2種類の直線状の欠陥(縦方向の暗線)、および結晶表面と平行な面に存在し、成長方向の原子ズレをもつ曲線状の欠陥が主な欠陥種類であることがわかった。

上記実験から、異常透過を利用したX線トポグラフィ観察法は厚い結晶の内部に存在する欠陥の検出と分類に有効であることがわかった。この手法を更に高度化するために、X線を波動として扱う動力学回折理論を用いた計算を行うことで、異常透過発生によるX線吸収の抑制効果を複数の回折条件で定量的に評価し、異常透過が最も顕著に現れる条件を厳密に決めた。その結果から、通常より約10,000倍強い透過波が得られる最適な回折条件を見出し、様々な面方位の結晶の欠陥分布をより高い面内分解能と短い露光時間で撮影することが可能になった。

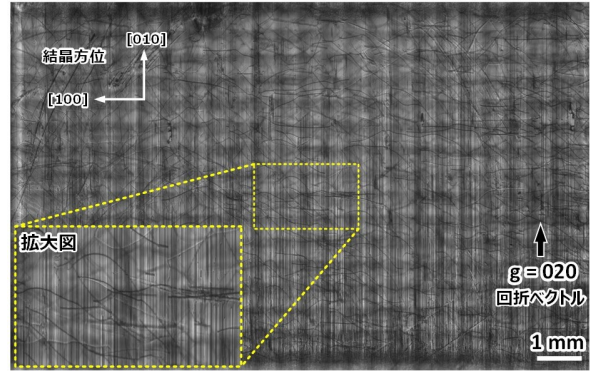


図9 10mm×15mmの(001)面 β - Ga_2O_3 単結晶基板の異常透過X線トポグラフィ像。格子欠陥が縦線または曲線状の暗線として検出される⁷⁾。

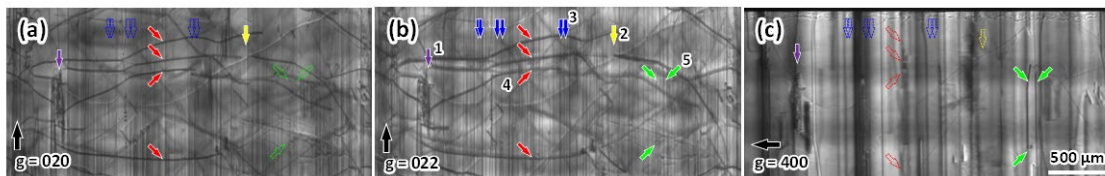


図10 複数の回折条件で撮影した同一場所のX線トポグラフィ像⁷⁾。

4. 結論

本研究は β - Ga_2O_3 パワーデバイス用単結晶基板における転位を大面積にわたって正確に検出・分類する技術の確立を目的とし、エッチピット法とX線トポグラフィ法を中心に転位評価法の開発に取り組んだ。エッチピット法は低コスト、簡易といった特長があ

り、結晶開発の初期段階において、生長条件の最適化に欠陥情報のフィードバックを短いサイクルで提供できる。FIB-TEMによりピットと転位の1対1の相関を検証し、KOH+NaOHの共晶溶解液を用いたエッチングが転位を正しく検出することがわかった。一方、X線トポグラフィー法は非破壊で転位の2次元分布を取得した上で、転位のバーガースベクトルを評価することが可能である。異常透過を利用したX線トポグラフィーを用いることで、厚い結晶の内部に含まれる欠陥の全数検出に成功した。本研究で得られる高精度の欠陥情報を結晶開発企業側にフィードバックすることで、結晶高品質化の一層の加速が期待できる。

5. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものです。同助成会に心より感謝致します。放射光X線トポグラフィー実験は、SPring-8 兵庫県ビームラインBL24XU(課題番号2021B3055)、および高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー(課題番号2018G501、2020G585、2022G503)にて実施しました。ご指導・ご協力頂いた兵庫県立大学・津坂佳幸先生、高エネルギー加速器研究機構・平野馨一先生に深く感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Lett.* 100, 013504 (2012).
- 2) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1272 (2011).
- 3) Y. Yao, Y. Sugawara, K. Sato, D. Yokoe, K. Sasaki, A. Kuramata, and Y. Ishikawa, *J. Alloys Compd.* 910, 164788 (2022).
- 4) Y. Yao, K. Hirano, Y. Sugawara, K. Sasaki, A. Kuramata, and Y. Ishikawa, *APL Mater.* 10, 051101 (2022).
- 5) Y. Yao, Y. Sugawara, Y. Ishikawa, and K. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 60, 010908 (2021).
- 6) G. Borrmann, *Z. Phys.* 127, 297 (1950).
- 7) Y. Yao, Y. Tsusaka, K. Sasaki, A. Kuramata, Y. Sugawara, and Y. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* 121, 012105 (2022).