

光電子ホログラフィーによる β -Ga₂O₃ 半導体ドーパント局所構造の解明

兵庫県立大学工学研究科

唐 佳藝

1 研究の背景と目的

高効率半導体パワーデバイスは、世界的な省エネルギーや温室効果ガス排出量削減に直接貢献できるため、社会からの要望が高まっている。シリコンベースのデバイス技術は、パワーエレクトロニクス、通信、デジタル信号処理の主流となっているが、多数のアプリケーション要件を同時に満たすことには不十分であることも認識されている。ワイドギャップ半導体材料である SiC および GaN は、大きなバンドギャップ (E_g) および大きな絶縁破壊電界強度を持つため次世代パワーデバイスの有力な候補になっているが、欠陥が少ない大型基板の作製が困難であり、唯一の候補ではないと思われる。最近、4.5~4.9 eV の広いバンドギャップを有する β 型 Ga₂O₃ (β -Ga₂O₃) は高耐圧、高出力、低損失 (高効率) で、n 型不純物のドーピングによって $10^{15} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の広い範囲で電子濃度の制御が可能になった。また、大口径高品質単結晶基板を熔融成長法により低コストで作製できるため、工業的に魅力的である。これらの特徴から、酸化ガリウムパワーデバイスを実用できれば、400V 程度の中耐圧領域から数 10 kV の超高耐圧領域までのあらゆる電気機器の低損失化を図ることができ、特に、SiC や GaN では損失が大きくなるために実現困難な耐圧 6kV 以上での実用化に期待が高まっている。

β -Ga₂O₃ 結晶基板の作製は、Edge-defined film-fed growth (EFG) 法を用いて、基板の大面积化が可能である。 β -Ga₂O₃ の結晶構造は、様々な Ga₂O₃ 構造の中でエネルギー的に最も安定な構造である。図 1 に示すように、 β -Ga₂O₃ 結晶構造は単結晶系ベータガリア構造であり、対称性が異なる 3 つの酸素サイト (O(1)、O(2)、O(3) で表記する) 及び対称性が異なる 2 つの Ga サイト (4 面体配位 Ga(1)、8 面体配位 Ga(2)) を含んでいる。これまでに、Si, Sn をドーピングすることにより、広い範囲においてドナーキャリア濃度の制御が可能であることが確認されている。しかし、ドナー構造と結晶品質や電気特性の関連性については、現在まで明確な報告が全く無い。最近の研究では、ドーパント濃度 ($N_d - N_a$) が熱アニール雰囲気の影響を強く受けることが報告されている [1, 2]。図 2 に示すように、Si ドープされた酸化ガリウムは、酸素雰囲気中 1100°C でアニール後に表面層のドーパント濃度が減少し絶縁化する。そして、窒素雰囲気中 1100°C でアニール後にドーパント濃度は初期濃度まで回復する [1]。従って、ドーパント濃度を精密的に制御するためには、 β -Ga₂O₃

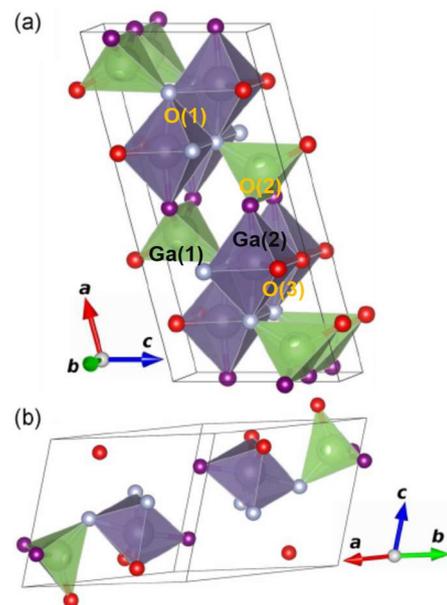


図 1 β 型酸化ガリウムの結晶構造。

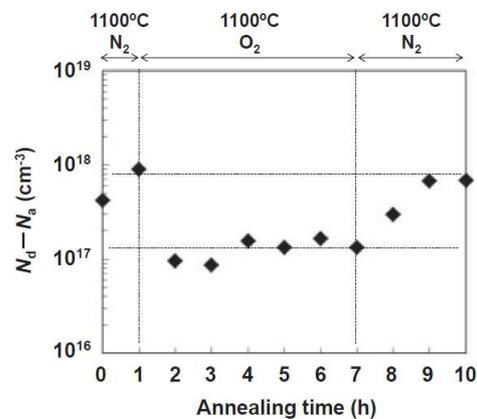


図 2 酸素と窒素雰囲気中での高温アニールによる β -Ga₂O₃ の $N_d - N_a$ の変化 [1]。

における電気伝導の起源、電氣的輸送機構、アニール中に生じるドーパント濃度変動の原因の解明は重要な課題である。また、 Ga_2O_3 結晶内の局所的なドーパント原子構造や電子構造の物性と電気特性の関係を解明し、それに基づいて制御することが重要である。本研究では、高輝度放射光を用いた X 線ホログラフィーを利用し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶中の n 型および p 型のドーパントの局所的な原子構造や電子構造を調べる。また、実験結果と第一原理計算の組み合わせにより、ドーパント構造モデルを提案し、酸素欠陥構造、電気輸送機構、ドーパントのアニール時の振る舞いを考察する。さらに、電気特性の測定により、ドーパント構造から電気特性への影響を明らかにし、構造的品質および電氣的特性の完全制御に繋げる。

2 研究方法・研究内容

2. 1 測定試料

測定試料は当研究グループと共同研究をしている株式会社 Novel Crystal Technology より提供されたものである。測定試料の詳細を表に示し、以下に説明を記載する。

No.	Specification date			Surface orientation	Dopant	Annealing
	Dimensions					
	A-B(mm)	C-D(mm)	Thickness(mm)			
T2869-1	5	10	0.68 ± 0.02	(-201)	Sn	O_2 1100°C-3h
T2869-2	5	10	0.68 ± 0.03	(-201)	Sn	N_2 1450°C-7h

2. 2 X線光電子分光法

X線光電子分光法測定は SPring-8 の BL23SU で行われた。測定試料は β 型酸化ガリウム Ga_2O_3 にスズ Sn をドーピングしその後酸素アニールをしたもの、と窒素アニールをしたもの、アニールなしのもの 3 種類の試料を用いた。

2. 3 X線光電子ホログラフィー

光電子ホログラフィー測定は SPring-8 の BL25SU で行われた。 β 型酸化ガリウム Ga_2O_3 にスズ Sn をドーピングしその後酸素アニールをしたものと窒素アニールをしたものの 2 種類の試料を用いた。それぞれの O1s、Ga3d の光電子回折パターンを測定した。解析は TmCoCa を用いて行った。

2. 4 蛍光 X 線ホログラフィー

本実験では、 β 型酸化ガリウム Ga_2O_3 にスズ Sn をドーピングしその後酸素アニールをしたものと窒素アニールをしたものの 2 種類の試料を用いた。蛍光 X 線ホログラフィー測定は SPring-8 の BL13XU で行われた。本測定では、酸素アニールについて Ga に入射 X 線を当て中心原子としたものと Sn に入射 X 線を当て中心原子としたもの、窒素アニールについては Sn に入射 X 線を当て中心原子としたものの各々について、入射 X 線のエネルギーを 34.0 keV から 37.5 keV まで 0.5keV 刻みで計 8 回測定を行った。蛍光 X 線ホログラフィー解析は 3D-AIR-IMAGE を用いて参照波である入射 X 線と物体波である蛍光 X 線を干渉させてホログラムを作成、そのホログラムより原子像を再生した。解析は理論値である β 型酸化ガリウムのシミュレーション計算と測定値（酸素アニールの Sn 中心）の 2 種類に対して行った。

3 研究成果

窒素、酸素アニール後、アニールなしの $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の O1s スペクトルを図 3 に示す。三つの試料とも二つの化学成分が測定された。それぞれ、結合エネルギーは 531.8eV にある

酸素空孔成分と 530.6 eV にある β -Ga₂O₃ 結晶の Ga-O 結合である。酸素アニール後試料の酸素空孔の量は一番多く、アニールなしの試料は酸素空孔が殆どない。それは、結晶構造が窒素ガス雰囲気中アニールによって大きく影響を受け、バルクに多くの空孔が生成されたことが考えられる。

図 4 は窒素、酸素アニール後、アニールなしの β -Ga₂O₃ の Sn 3d スペクトルを示している。酸素アニール後試料の Sn 3d は低結合エネルギー側にシフトすることが分かった。結果によると、アニールなしおよび酸素アニール後の β -Ga₂O₃ の主な酸化状態は Sn²⁺ であり、窒素アニール後の β -Ga₂O₃ の主な酸化状態は Sn⁴⁺ であることが明らかになった。

図 5、6 の(a)は β -Ga₂O₃ を窒素、酸素アニールした試料の(100)面の O1s を中心に光電子回折パターンを示している。図 5、6 の(b)は実験のシミュレーション結果を示す。図 5、6 の(c)は実験結果およびシミュレーションを示す。緑色のマークは理論的な原子の位置を示している。原子像再生をシミュレーション結果と比較すると原子の位置がずれることがわかった。また、窒素アニール試料より酸素アニールのパターンの原子位置のずれが大きいことが見える。酸素アニールは構造に大きい影響を与えたと考えられる。

図 7、8 のように、シミュレーションと蛍光 X 線ホログラフィーの実験で検出した蛍光 X 線の信号を 3D-AIR-IMAGE で処理し二次元原子像を再生する。原子像の色の濃い部分は信号が強い場所であり、原子が存在することを示している。両試料とも Sn 中心の原子像はシミュレーションによる原子像と全く違ったものとなり、Ga 中心の原子像はシミュレーションと比較的に似たものとなることわかる。シミュレーションクラスターを読み込むことで表れる原子像に示した緑のマークは、 β -Ga₂O₃ (-201) 面の理論構造において、ある Ga 原子を中心としその周り

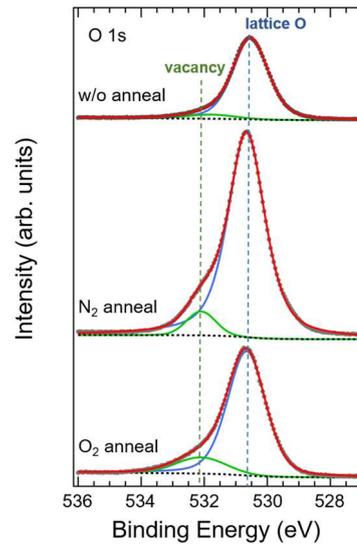


図 3 酸素、窒素アニール後、アニールなし β -Ga₂O₃ の O 1s スペクトル

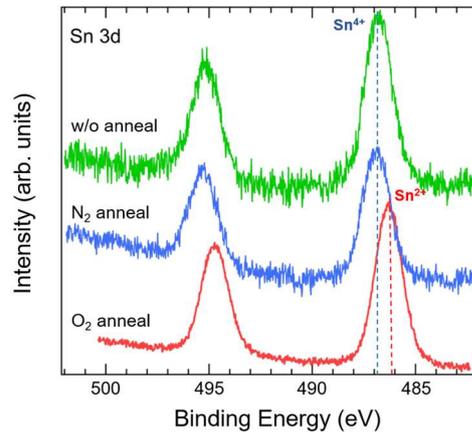


図 4 酸素、窒素アニール後、アニールなし β -Ga₂O₃ の Sn 3d スペクトル

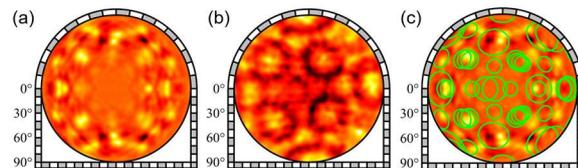


図 5 窒素アニール後 β -Ga₂O₃ の O 1s 光電子回折パターン

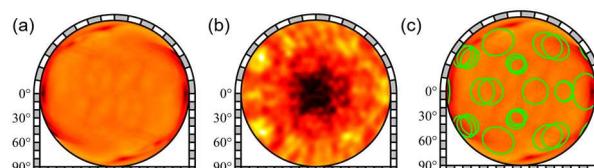


図 6 酸素アニール後 β -Ga₂O₃ の O 1s 光電子回折パターン

を見た時、周辺の Ga 原子の構造が異なる三種類の構造を組み合わせたものである。その三種類の構造を図9に示す。Ga2(1)とGa2(2)は、Ga1の構造を含んでおり、またGa2(1)とGa2(2)は左右対称である。Ga中心の原子像はシミュレーションによる原子像と比較して構造は似ていた。またクラスターを読み込んだ原子像に対しても信号が強い部分と緑のマークが重なる部分が中央と両端の列に多いことより理論的な構造と似ていることがわかる。これらのことより、測定は成功したことがわかる。また緑のマークと重ならない信号の強い部分があることから、アニールによって結晶構造が変化したと考えられる。Sn中心の原子像は両試料ともGa2の周辺構造を示すマークに強い信号が見られることから、ドーパしたSnドーパントはGa2に置換されていることがわかった。また酸素アニールと窒素アニールを比較して、窒素アニールの信号が強く出ていることがわかった。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究では、 β -Ga₂O₃における電気伝導の起源、電氣的輸送機構、アニール中に生じるドーパント濃度変動の原因を解明、ドーパント電子構造、局所構造等を比較し、ドーパント構造、電気特性に与える影響を検討する。さらに、ドーパント構造と電氣輸送機構の関連性の解明およびドーパント活性化の評価による、構造的品質および半導体パワーデバイスの電氣的特性を完全改善することができる。人々の暮らしを支えるエネルギー社会システムの発展・充実のために貢献すると期待される。

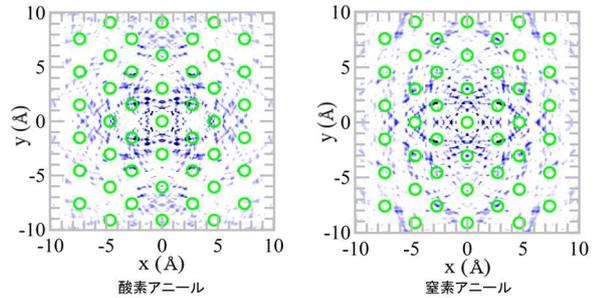


図7 酸素、窒素アニール後 β -Ga₂O₃(-201)面 Sn 中心の蛍光X線ホログラムとシミュレーションの比較

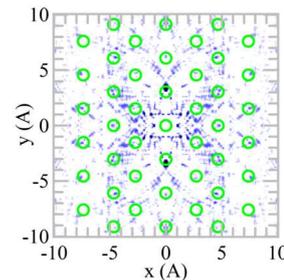


図8 酸素アニール後 β -Ga₂O₃(-201)面 Ga 中心の蛍光X線ホログラムとシミュレーションの比較

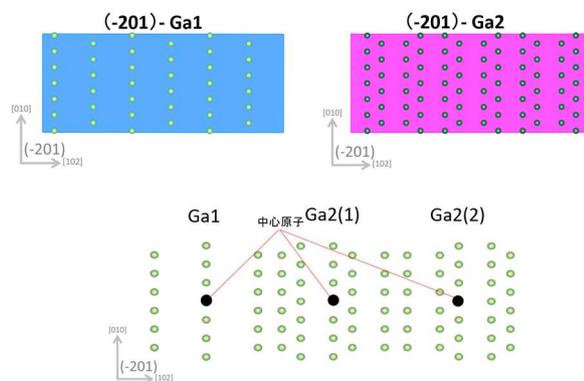


図9 β -Ga₂O₃(-201)面の Ga 原子周辺の Ga 原子の配列