

X線異常透過を利用した酸化ガリウム結晶欠陥撮影

姚 永昭

Yao Yongzhao

1. はじめに

新規半導体材料β型酸化ガリウム（以下β-Ga₂O₃）は優れた物性を有するため、近年、次世代の高性能・高効率のパワーデバイス用材料として大きな注目を集めている。デバイスの信頼性を確保するには、高品位のβ-Ga₂O₃単結晶が必要であり、欠陥の少ない結晶の育成方法の開発が急務となっている。本稿では、動力学X線回折現象であるX線の異常透過現象を利用し、結晶開発に欠陥情報のフィードバックを提供する「欠陥検出技術」の開発について紹介する。

2. 研究背景と課題

近年、「第4の革命」と言われるように、化石燃料消費の抑制、電気自動車の普及、再生可能エネルギーの高度な利用等、エネルギーの消費と生産の構成が大きく変わってきた。あらゆる電子機器において電力の変換と制御を担うパワーデバイスは、従来シリコン（Si）を原料として作られていたが、更に高性能と低損失を実現するためには、β-Ga₂O₃のような広いバンドギャップと高い絶縁破壊電界強度を持つ半導体材料が必要である。ところが、Siに比べて結晶成長が難しいβ-Ga₂O₃においては、格子欠陥を含まない完全な結晶を作ることが未だにできておらず、結晶欠陥が存在すると、理論的な性能が実現できないだけでなく、デバイスの長期信頼性にも懸念が生じる。β-Ga₂O₃結晶の欠陥を低減するためには、欠陥分布情報を正確に知った上で成長条件を最適化することが必要不可欠であり、大面積にわたる欠陥を非破壊で検出・分類する手法の確立が重要

な課題となっている。

3. 研究方法

β-Ga₂O₃の欠陥分布を評価するために、様々な手法が検討されてきた。β-Ga₂O₃はバンドギャップが広く、結晶中に点欠陥の密度が高いため、フォトルミネッセンス（PL）やカソードルミネッセンス（CL）等欠陥の光りにくさを利用して欠陥分布を調べる手法は適用できない。また、化学エッチング（エッチピット欠陥検出法）¹⁾や透過型電子顕微鏡（TEM）法²⁾は、破壊的な評価手法であり、いずれも表面近傍の欠陥評価に限定されている。非破壊で大面積の結晶に適用可能な手法はX線トポグラフィ観察法しかないと言われている。X線トポグラフィ観察法は、欠陥周囲に生じた結晶面のわずかな湾曲によるX線回折方向の乱れを利用し、X線回折強度の分布画像から格子欠陥を検出する方法である。ところが、β-Ga₂O₃には原子番号の大きいGaが含まれるので、X線の吸収が強く、結晶の内部へ深く侵入できない。従来のX線トポグラフィ観察法では、結晶の最表面から深さ0.02 mmまでの欠陥しか観察できないため、結晶内部の格子欠陥の分布に関する知見は得られなかった。

この課題の解決に向けて、筆者は(株)ノベルクリスタルテクノロジー、兵庫県立大学、高エネルギー加速器研究機構の研究グループと共同で、動力学X線回折現象であるX線の異常透過現象を利用し、通常のデバイス作製に使用される厚さ約0.7 mmのβ-Ga₂O₃基板に含まれる欠陥を全数検出する手法の確立に取り組んだ。

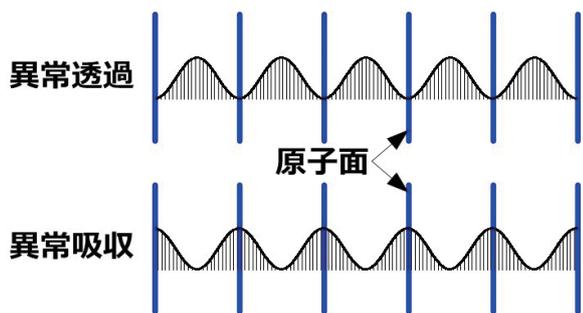


図1 入射波と回折波の干渉によって発生する定在波と原子面の位置関係

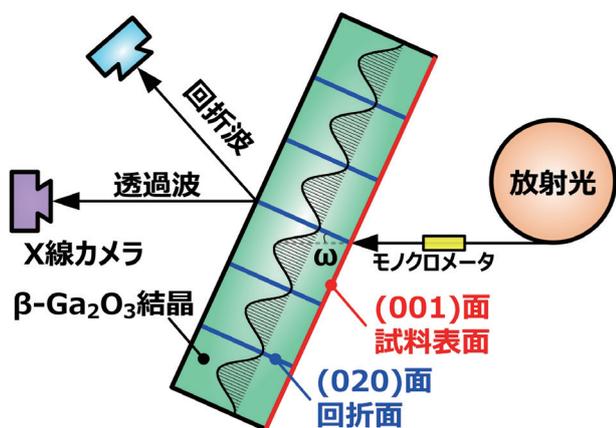


図2 異常透過 X線トポグラフィ観察法の光学系の模式図
(001) と (020) は結晶面の方向を示す指数

X線の異常透過現象は、1940年代にドイツの物理学者 G.Borrmann 博士によって発見され³⁾、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。このような特徴を持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」が発生する。図1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（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、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板のような本来 X線に対して不

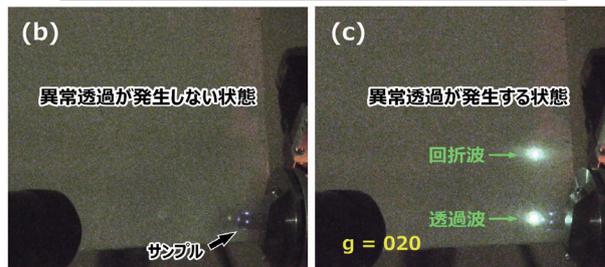
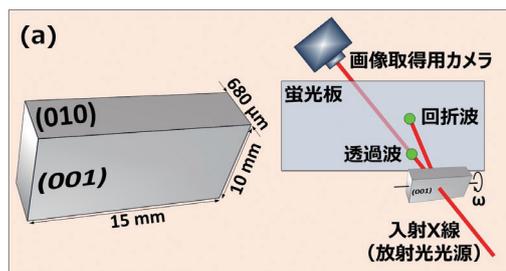


図3 (a) 透過波と回折波の強度を蛍光板で観測し異常透過発生の有無を判定する実験の模式図 (b) 異常透過が発生しない状態の写真 (c) 透過波と回折波の極めて強い2つのスポットが観測された異常透過が発生する状態の写真

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観察できる^{4,5)}。

この原理から分かるように、格子欠陥のように原子が理想的な位置からずれ、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。したがって、図2に示す光学系を利用し⁶⁾、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。

4. 異常透過を利用した結晶欠陥撮影

4.1 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ における X線異常透過の発生

図3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。異常透過が発生していない状態、すなわち、通常強い X線吸収が起こる状態では、透過波は極めて弱くなる（図3(b)）。一方、異常透過が発生している状態では、透過波と回折波の2つの極めて強いスポットを確認できる（図3(c)）。図3(c)の状態で蛍光板を退避させ、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、全面像の取得が可能である⁷⁾。

4.2 異常透過X線トポグラフィで撮影した β -Ga₂O₃ 基板の結晶欠陥

本研究で用いた β -Ga₂O₃単結晶基板は、ノベルクリスタルテクノロジーでedge-defined film-fed growth (EFG)法と呼ばれる融液成長方法で作製されたものである。単斜晶のb軸方向、すなわち[010]方向に沿って引き上げた板状のバルク結晶から、大きさ10 mm×15 mm、厚み約0.7 mmの(001)面基板を切り出した。機械研磨等の加工によって導入されたダメージ層の異常透過率に与える影響を最大限抑制するために、基板の両面に化学機械研磨(CMP)を施した。

異常透過を利用し、透過波の強度分布で撮影した基板の全面転位像を図4に示す(転位は線状の格子欠陥)。画像の取得には逆空間の回折ベクトル $g=020$ を用いたため、 $b=[uvw]$ ($v \neq 0$)を持つ転位が検出される(b は転位のバーガスベクトル)。図4から結晶成長方向である[010]に伸展する直線状の転位が高密度に確認され、その中の大部分が基板の端から端まで伸びており、[010]がEFG成長中に最も安定な転位伸展方向であることが示唆された。一方、[010]方向以外の(001)面内の転位はほとんど曲線状となっている。図4の拡大像から分かるように、曲線状の転位の中で、コントラストが鮮明で細く映る転位線がある一方、不鮮明で太く映る転位線もある。動力学X線回折理論によれば、異常透過が発生した場合、透過波と回折波の2つの波が干渉し合い、X線のエネルギーは2つの波の間に行ったり来たりしながら、原子面に沿って伝播する。その

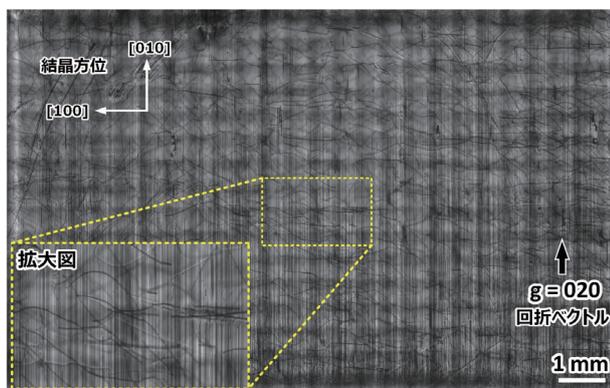


図4 10 mm×15 mmの(001)面 β -Ga₂O₃単結晶基板の異常透過X線トポグラフィ像

格子欠陥が縦線又は曲線状の暗線として検出される。(撮影条件: 波長0.124 nm, 回折ベクトル $g=020$, ビームライン BL24XU @ SPring-8)

ため、異常透過X線トポグラフィ像においては、入射面付近の転位に比べて、出射面に近い転位のほうが鮮明になる。よって、前述した曲線状転位の線幅とコントラストの鮮明さは基板内の転位の深さを示唆している。

4.3 転位バーガスベクトルの特定—異常透過X線トポグラフィによる転位の $g \cdot b$ 解析

β -Ga₂O₃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ベクトル g と格子欠陥の種類(バーガスベクトル b)との相対関係によって、欠陥のコントラストが変化する。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

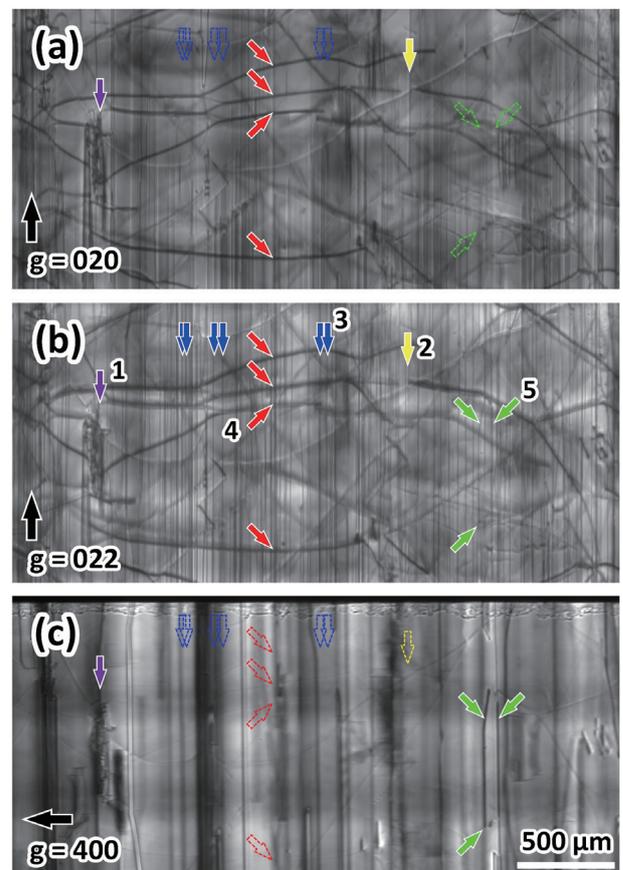


図5 複数の回折ベクトル g で撮影した転位の比較

(a) $g=020$, (b) $g=022$, (c) $g=400$ 。スケールバーはすべての画像に適用される

る。この方法は電子顕微鏡や X 線トポグラフィの分野では欠陥の $g \cdot b$ 解析と呼ばれる⁸⁾。

図5に数 mm 角領域にわたり、複数の回折ベクトル g で撮影した転位コントラストの比較を示す。各 g ベクトルに対応する回折に用いた結晶面を図6に示す。図5の1番の矢印で示す転位はすべての画像において観察されるのに対し、2~5番の矢印で示す転位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分かる。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可能である。本実験に用いた EFG 法結晶においては、成長方向と平行に伸びた、原子ズレの方向がそれぞれ $b = [010]$ の螺旋転位、 $b = [001]$ の刃状転位、 $b = [10-1]$ の刃状転位の、異なる3種類の直線状の欠陥（縦方向の暗線で、詳細を図7に示す）が存在する。また、結晶表面（001）面と平行な面に位置し、成長方向 $b = [010]$ の原子ズレを持つ曲線状の転位も存在する。異常透過 X 線トポグラフィ像から検出した主な転位種類を表1にまとめる。

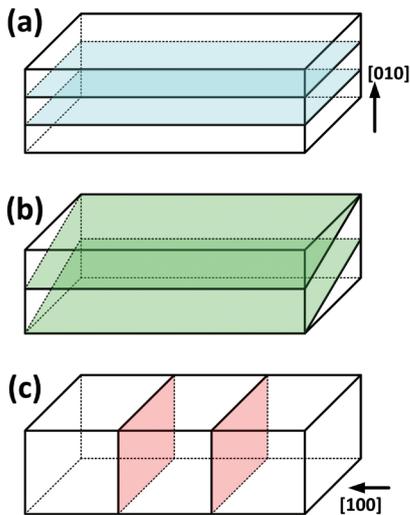


図6 各 g ベクトルに対応する回折に用いた結晶面
(a) $g = 020$, (b) $g = 022$, (c) $g = 400$

5. まとめ・今後の展開

以上の実験結果から、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分かった。

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

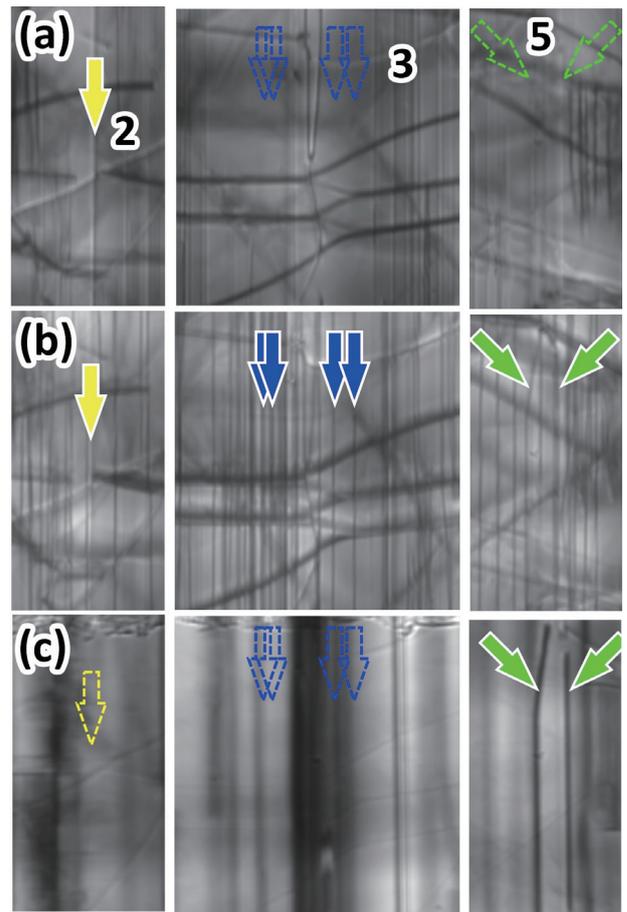


図7 各 g ベクトルで撮影した $[010]$ 方向直線状転位のコントラストの詳細

(a) $g = 020$, (b) $g = 022$, (c) $g = 400$ 。転位番号 2, 3, 5 は図5と対応する

表1 異常透過 X 線トポグラフィ像から観察した主な転位種類 (○=検出, ×=非検出)

転位番号	g ベクトル			バーガースベクトル, b	転位線方向, ζ	転位分類
	020	022	400			
1	○	○	○	—	—	マクロ欠陥
2	○	○	×	$[010]$	$[010]$	b 軸螺旋転位
3	×	○	×	$[001]$	$[010]$	b 軸刃状転位
4	○	○	×	$[010]$	曲線状 $\in (001)$	(001) 面内混合転位
5	×	○	○	$[u0w]$, $[10-1]$ 可能性高い	概ね $[010]$	b 軸刃状転位

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⁷⁾。

今後の展開について、本手法で得られる高精度の欠陥情報を結晶開発企業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。本実験に用いた EFG 法で成長した結晶のほかに、様々な成長方法で育成された β -Ga₂O₃ 結晶を評価し、成長方法に依存する欠陥の特徴を把握した上で、 β -Ga₂O₃ 結晶の作製に最適な育成方法を見出すための指針を構築できる。また、単結晶作製にとどまることなく、本手法をデバイスの評価にも展開する予定である。特に、非破壊かつ高速応答といった X 線回折の特徴を生かし、動作中のデバイスにおける欠陥の挙動をリアルタイムで観察する方法を開発する。結晶開発に役立てると共に、欠陥のデバイスに及ぼす影響とその機構を解明することで、 β -Ga₂O₃ パワーデバイスの高性能と高信頼性の同時実現に貢献する。

謝辞

本研究は、(株)ノベルクリスタルテクノロジーの

佐々木公平氏、倉又朗人氏、兵庫県立大学の津坂佳幸先生、高エネルギー加速器研究機構の平野馨一先生、ファインセラミックスセンターの石川由加里氏、菅原義弘氏と共同で実施したものである。筆者は、JSPS 科研費 20K05355、(公財)村田学術振興財団、(公財)日本板硝子材料工学助成会、(公財)大倉和親記念財団、(公財)住友財団基礎科学研究助成、(公財)日立財団倉田奨励金、(公財)池谷科学技術振興財団より支援を受けて本研究を遂行した。放射光実験の一部は、SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XU (課題番号 2021B3055)、及び高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題 (2018G501, 2020G585) にて行った。

参考文献

- 1) K. Hanada, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1202BG (2016)
- 2) O. Ueda, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1202BD (2016)
- 3) G. Borrmann, *Z. Phys.*, **127**, 297 (1950)
- 4) B. Batterman, *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 681 (1964)
- 5) A. Authier, *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*, **1**, 186 (2001)
- 6) Y. Yao, *et al.*, *APL Mater.*, **10**, 051101 (2022)
- 7) Y. Yao, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **121**, 012105 (2022)
- 8) D. Hull, *et al.*, *Introduction to dislocations*, 5th edition, 24–27 (2011)

((一財) ファインセラミックスセンター)