



化合物半導体デバイス開発における放射光分析の活用

Utilization of Synchrotron Analysis in the Development of Compound Semiconductor Devices

齋藤 吉広*
Yoshihiro Saito

上村 重明
Shigeaki Uemura

米村 卓巳
Takumi Yonemura

飯原 順次
Junji Iihara

化合物半導体は高機能デバイス実現に有用な材料的特長を有している。デバイス性能への影響が大きい半導体表面あるいは界面の状態を高精度で分析するため、本研究では放射光分析の一種であるX線光電子分光法（XPS）を活用した。まず無線通信用のGaN系高電子移動度トランジスタでは、O₂アッシュ処理の影響について調べた。この目的のためXPS励起エネルギーを600 eVまで下げ、分析深さを約2 nmに限定。フォトルミネセンス分析も併用し、不適切な処理条件では表面からのN抜けと酸化物の増加、及び、GaN結晶中の欠陥残留をもたらすことを見出した。また、光通信の受光素子に用いられるInP系フォトダイオードでは、絶縁膜に被覆されたInPの表面電位シフトを7940 eV励起の硬X線光電子分光で評価し、受光感度劣化をもたらす界面リーク電流を低減できる製膜条件の探索に成功した。放射光分析のタイムリーな活用は、製品開発期間の短縮に非常に有効と言える。

Compound semiconductors have beneficial features, enabling high performance devices. In this study, we utilized synchrotron radiation x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques to precisely analyze semiconductor surface and interface states, which significantly affect the device performance. Regarding gallium nitride high electron mobility transistor (GaN-HEMT) devices for wireless communication, the x-ray energy was lowered to 600 eV to study the effect of the O₂ ashing process, achieving a probing depth of approximately 2 nm. Combined with photoluminescence analysis, it was confirmed that inappropriate process conditions increased the escape of nitrogen atoms, surface oxidation, and defects in GaN crystals. For the InP-based photodiodes used as detectors in fiber optics, the surface potential of InP covered with dielectric films were evaluated, using hard x-ray photoemission spectroscopy with an excitation energy of 7940 eV. Based on the analysis, the film deposition condition was optimized and the leakage current at the interface was successfully reduced to obtain sufficiently high optical sensitivity. The timely utilization of synchrotron radiation analysis proved to be extremely effective in shortening the product development period of Sumitomo Electric Industries, Ltd.

キーワード：化合物半導体デバイス、GaN、InP、XPS、放射光分析

1. 緒言

窒化ガリウム（GaN）やリン化インジウム（InP）などの化合物半導体は、汎用のシリコン（Si）半導体にはないいくつかの特長を有し、無線通信や光通信デバイスにおいて不可欠の材料となっている。一方、半導体表面の組成ずれなど化合物特有の難しさも抱えており、高性能デバイスを高歩留まりで生産するには、半導体表面あるいは保護膜との界面の状態を高精度で分析できる技術が重要となる。

表面分析には種々の手法があるが、中でもX線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS）は組成や化学結合状態を定量的に評価できる技術として古くから用いられている。X線源としては、従来のX線管球に加え、目的とする分析深さに応じてX線のエネルギーを変えられる放射光^{*1}の利用が進んでいる。本稿では、各種の化合物半導体デバイスの製造プロセス条件改善において、軟X線及び硬X線の放射光XPS分析を活用した事例を報告する。

2. 化合物半導体デバイスの特徴と課題

当社では情報通信分野を中心に、各種の化合物半導体デバイスを提供している（図1）。例えば、GaN系高電子移動度トランジスタ（GaN High Electron Mobility Transistor, GaN-HEMT）は、3 GHz以上の高周波域で100 Wクラスの高出力を実現できるトランジスタとして、5G基地局用などの需要が拡大している^{(1)~(2)}。GaN系半導体はバンドギャップが広く、かつ、ヘテロエピタキシャル成長を用いたチャンネル構造の工夫により高い電子移動度を実現できることが、高出力と高速動作を両立できる鍵となっている。

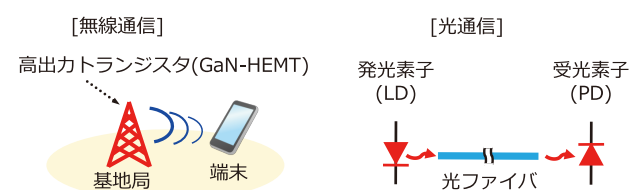


図1 当社の化合物半導体デバイス製品の例

光通信分野では、発光及び受光素子である InP 系レーザーダイオード (Laser Diode, LD) とフォトダイオード (Photo Diode, PD) が挙げられる^{(3)~(5)}。伝送路である光ファイバでは波長 1.55 μm 付近で伝送損失が最小となるが、この波長帯において高効率の発光あるいは受光できるように、InP 基板にエピタキシャル成長させた InGaAsP などの混晶が用いられている。

このように材料的特長は高機能デバイス実現において大きな武器となっているが、同時に化合物半導体には特有の難しさがある。最大の問題は、**図2**に例示するような酸化や組成ずれなどの表面状態の変化である⁽⁶⁾。また、Si では表面の熱酸化により良質な SiO₂ 絶縁保護膜を形成できるのに対し、化合物半導体ではプラズマ励起化学気相堆積 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) など堆積プロセスに頼らざるを得ない。堆積条件が不適切な場合、絶縁膜/半導体の界面状態が変化してしまう。表面あるいは界面の状態は、最終的なデバイス特性や信頼性に大きな影響を与えるため、これらを高精度で分析できる技術が重要となる。



図2 InP表面状態の例 (模式図)

3. 放射光XPS分析について

XPS分析では、試料に励起X線を照射し、光電効果により発生する光電子の運動エネルギー (E_k) を測定する。X線エネルギー ($h\nu$) から E_k を差し引いたものは束縛エネルギー (E_b) と呼ばれ、試料内の原子の化学結合状態を反映している。例として、約 1 nm 厚の表面酸化膜が存在する InGaAsP 混晶試料の P2p の光電子スペクトルを**図3**に示す。半導体よりも高 E_b 側に酸化物 (P-O) のピークが存在するが、これは酸素のような電気陰性度の高い原子と結合すると、当該原子から光電子が飛び出しにくくなるためである。このような E_b の変化は“化学シフト”と呼ばれている。

XPSの分析深さ (d) は、平均自由行程 (λ) と光電子取出し角 (θ) を用いて、 $d = 3\lambda \cdot \sin \theta$ と表される⁽⁷⁾。 λ は光電子が試料内を通過する際の非弾性散乱による減衰の目安であり、励起X線エネルギー $h\nu$ が大きいほど λ は大きく、従って d も大きくなる。取出し角 θ は試料表面と光電子運動方向のなす角であり、90° に近いほど d も増加する (cf. 試料通過距離が短く、非弾性散乱が減るため)。要するに、所望の分析深さに応じて、最適な $h\nu$ と θ を選択する必要がある。

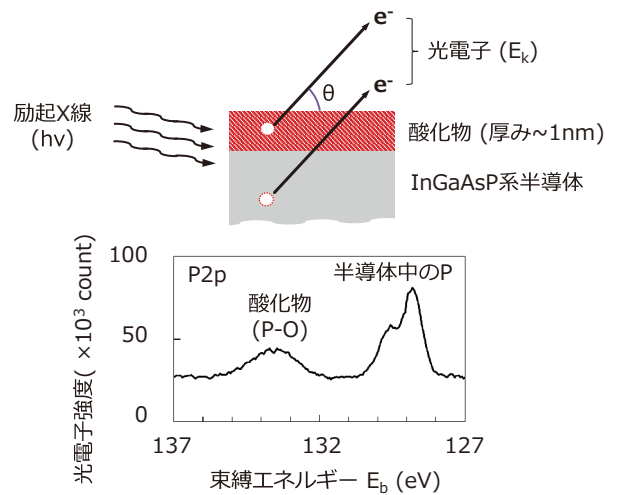


図3 InGaAsP試料のP2pスペクトル (cf. 横軸は左側の方が高 E_b になることに注意)

例として、GaN中のN1sの分析深さの計算結果を**図4**に示す (cf. λ は密度など試料の物性値から TPP-2M 理論⁽⁸⁾を基に計算)。酸化や組成ずれが発生する極表面領域を高感度で分析するには、 $h\nu = 600$ eV, $\theta = 30 \sim 85^\circ$ が最適な条件といえる。ちなみに、市販装置のX線源として用いられることが多い Al-K 線 ($h\nu = 1487$ eV) の場合、 $\theta = 30 \sim 85^\circ$ では深い領域からの光電子の寄与が大きくなり、極表面を精度よく分析することは難しい。また、 $\theta = 10^\circ$ 程度まで小さくした場合、実効的な分析深さは**図4 (a)**の理論計算値よりも大きくなるということが知られている⁽⁹⁾。これは計算値より深い領域からの光電子が弾性散乱されて混入するためであり、やはり極表面領域の正確な分析は困難となる。

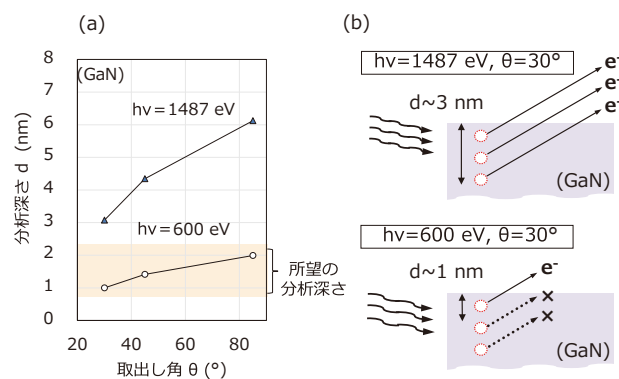


図4 GaN中N1sの分析深さ (右側は $\theta=30^\circ$ の場合)

絶縁膜に被覆された半導体界面の分析には、逆に $h\nu$ を大きくする必要がある (**図5**)。例えば、PECVDで形成した窒化ケイ素 (SiN_x) 膜の厚みとして 10 nm を想定すると、

$h\nu = 1487 \text{ eV}$ では $\theta = 85^\circ$ でろうじて半導体層からの光電子を検出できるレベルであるが、測定時の帯電シフト抑制のため数 nm 厚の金属膜を上乗せする必要があり、半導体層からの光電子検出は困難となる。このようなケースでは 6000 eV 以上の高エネルギーで励起する硬 X 線光電子分光 (Hard x-ray photo emission spectroscopy, HAXPES) が威力を発揮する⁽¹⁰⁾。

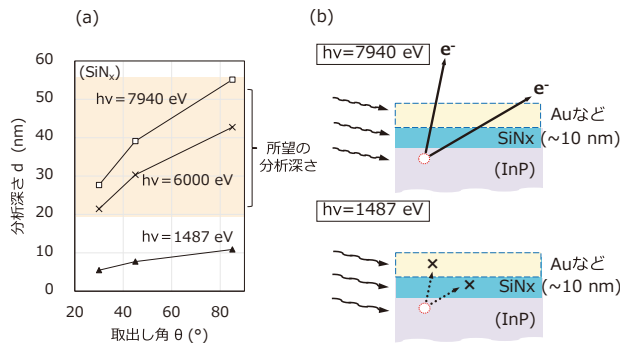


図5 SiNx/InP 試料でのIn3d_{3/2}の分析深さ

4. 実験と結果

4-1 GaN表面の分析

図6は、GaN-HEMTゲート電極形成プロセスの例を簡略化して示したものである。まず、半導体表面を被覆するSiNx膜上にレジストパターンを形成し、開口部のSiNx膜を反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching, RIE) で除去する。次に、O₂アッシャ^{*2}で有機物汚染を除去し、更に塩酸 (HCl) 洗浄でGaN表面の酸化物を除去した後、電極金属が蒸着される。RIEとO₂アッシャはプラズマを用いるプロセスであるが、不適切な条件では半導体表面にダメージが生じ、HEMT性能を低下させる可能性がある。

ここでは特にO₂アッシャの影響に着目し、GaN表面をXPSで分析した結果について述べる。サンプルには、未処

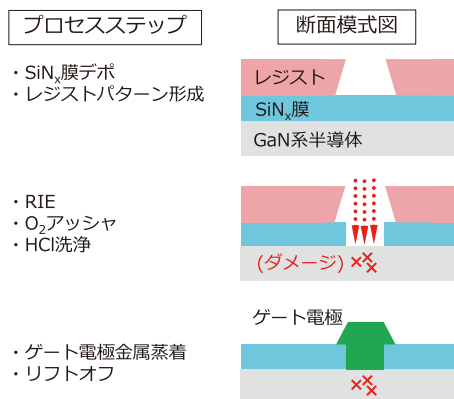


図6 GaN-HEMTゲート電極形成プロセスの例

理品 (レファレンス)、アッシング処理品、更に、酸化物除去のためのHCl洗浄を実施したものを用意した。アッシング装置は、通常のパレル式、及び、より酸化力の高い枚葉式の2種類を用いている。

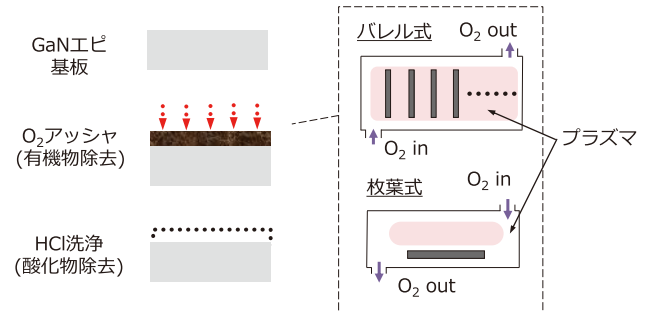


図7 GaN表面分析試料の作製フロー

XPS測定は、佐賀県の放射光施設 (SAGA-LS^{*3}) に設置した住友電工ビームライン (BL17) にて、励起エネルギー 600 eVで実施した。測定結果の例として、取出し角45°でのGa3dとN1sの実測スペクトルを図8 (a) に示す。まず、N抜きの指標となるN1s/Ga3dピーク強度比については、枚葉式<パレル式<未処理品の順に小さくなっていることがわかる。特に、枚葉式アッシャではN1sピーク強度がほぼゼロとなり、極表面領域ではほぼ完全にN抜けていることがわかる。

GaN表面の酸化物については、Ga-N/Ga-Oのピーク分離は困難であった。これは生成する酸化物がGa₂O₃ではなくGa₂Oに近い状態であるためと考えられる。しかし、酸化物が多いほどGa3dピーク全体の半値幅が大きくなることに着目し、これを酸化物量の指標とした。結果として、半値幅は枚葉式>パレル式>未処理品の順に大きくなり、この順に酸化物が多いことが確認された。図8 (b)は、試料間の表面状態の差を把握するため、Ga3d半値幅とN/Gaピーク強度比をプロットしたものであるが、今回のプロセス条件では、HCl洗浄後も未処理品と同レベルには回復し

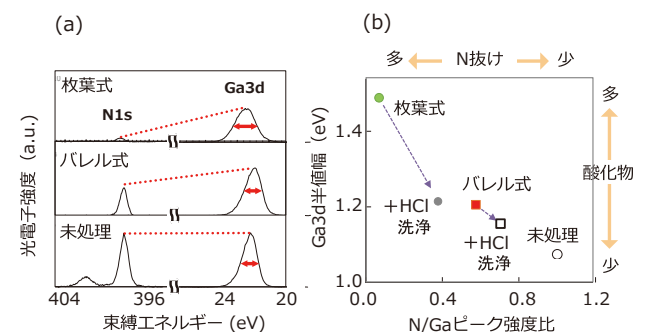


図8 (a) GaNのXPS測定例と (b) 各試料の分析結果

ていないことが明らかとなった。

更に GaN 結晶中の欠陥生成とプロセス条件の関係を調べるため、フォトルミネッセンス (Photoluminescence, PL) による分析も実施した。図9に示すように、波長325 nmの励起光では、360 nmのバンド端発光 (I_{band}) の他に600 nm付近に Yellow Luminescence (YL) と呼ばれる結晶欠陥に起因するブロードなピークが現れる⁽¹¹⁾。これらのピーク強度比 (I_{YL}/I_{band}) を用いて、各試料の欠陥量を比較したものを図9 (b) に示す。欠陥量は枚葉式 > バレル式 > 未処理品の順に大きく、HCl 洗浄後も未処理品と同レベルには回復していないことがわかる。

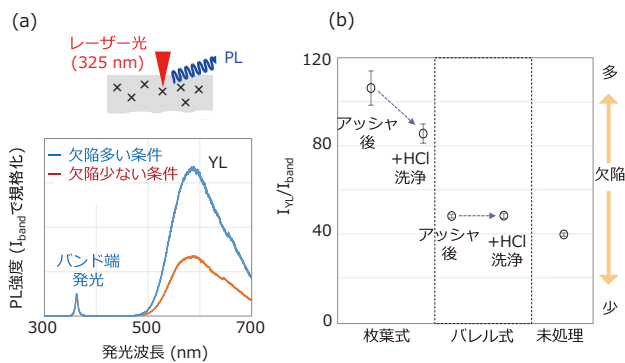


図9 (a) GaNのPL実測例と(b) 各試料の測定結果

図10はXPS及びPLの結果をまとめたものである。横軸はXPSによるN/Ga強度比であり、GaN表面領域のN抜けの指標である。縦軸はPLによる I_{YL}/I_{band} であり、深さとしては数10 nmの領域の欠陥量の指標である。両者の相関係数は $R^2=0.94$ となり、非常に高い相関があることがわかる。

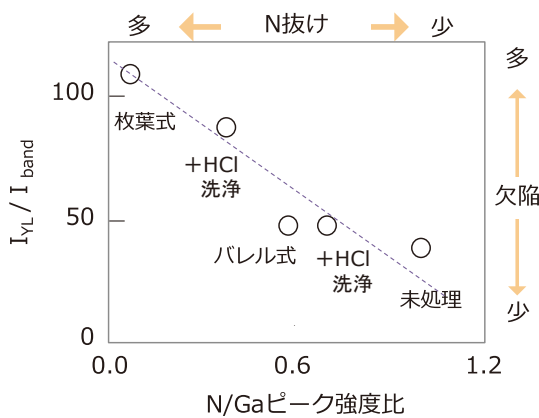
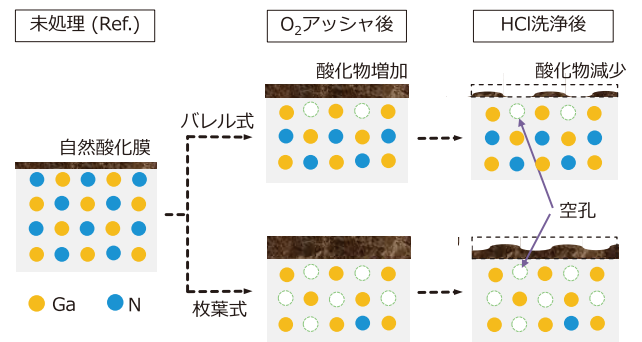


図10 GaN表面のN抜けと欠陥量の関係

以上の結果から示唆されるメカニズムの例を図11に示す。未処理品では表面に薄い自然酸化膜が存在するだけであるが、 O_2 アッシャ処理により酸化物が増加する。HCl 洗浄後に酸化物は減少するが、完全にはゼロにならない。また、アッシャ処理により GaN 結晶内の欠陥も増加する (cf. 欠陥の候補としてはN空孔などが考えられるが、同定には別の分析が必要)。アッシャ装置については、バレル式よりも枚葉式の方が酸化物量あるいは欠陥量が多い。メカニズム全容の解明には更なる解析が必要だが、プロセスの出来栄については、今回のXPSとPL分析により、かなり定量的に評価できることが明らかとなった。



HCl洗浄後も完全回復せず→GaN結晶中の欠陥生成を示唆

図11 O_2 アッシャによるGaN表面状態変化の推定メカニズムの例

4-2 絶縁膜/InP界面の分析

InP系デバイスでは、光通信用PDの受光感度に影響する絶縁膜/InP界面の状態について調べた結果を述べる。図12はPDの感度と界面リーク電流の関係を模式的に示したものである。光信号がPDに吸収されると電子-正孔対が発生して電気抵抗が下がり、PD内部に電流が流れることで、電気信号に変換される。仮に理想的な絶縁膜/InP半導体の

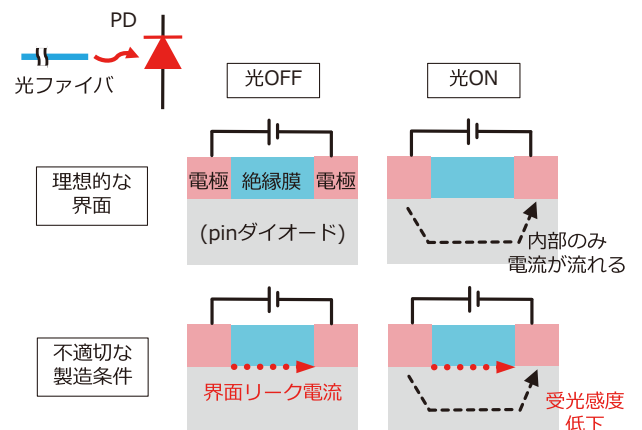


図12 InP-PD界面リークによる受光感度低下

界面状態が実現されていれば、光信号OFFのときPDを流れる電流はほぼゼロになる。しかし、製造条件が不適切な場合、光信号OFFでも界面にリーク電流が流れる。この界面リークが多いほど、受光感度は低下することになる。

界面リークに対しては、洗浄などの前処理と絶縁膜堆積の両方のプロセスが影響するが、今回は後者に着目して実験を行った。分析サンプルとしては、InP基板上にSiN_x膜を堆積し、更に帯電シフト抑制のためにAuを蒸着したものを用意した (cf. SiN_xとAuの厚みは各10 nm)。SiN_x膜は汎用的な平行平板型PECVDを用い、3種類の異なる条件で形成した (cf. #1のみ堆積速度が#2,#3より1桁以上大きい)。

HAXPES測定は兵庫県にある大型放射光施設SPRING-8^{*4}のサンビームID (BL16XU) にて、 $h\nu=7940$ eV、 $\theta=85^\circ$ で実施した。各試料とも若干の帯電シフトが見られたが、表面のAu4f_{7/2}ピーク位置が84 eVになるように全体を補正している。結果は図13に示すように、堆積速度が大きい#1のみ、In3d_{3/2}及びP1sのピーク位置が高エネルギー側に約0.2 eVのシフトすることがわかった。これは界面付近のInPのバンドシフトによるものであり、リーク電流としては増加する方向と予測された。

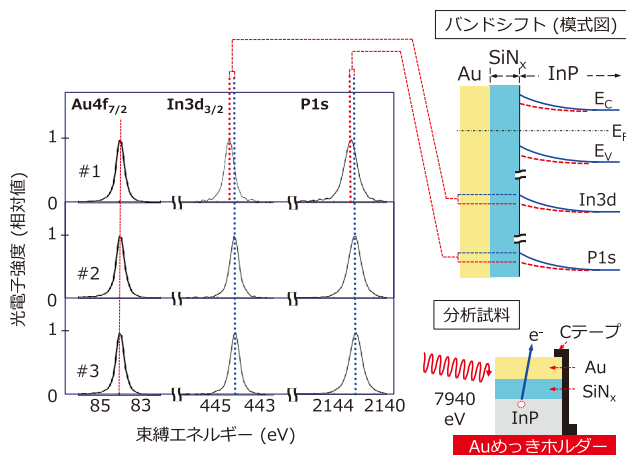


図13 SiN_x/InP界面のHAXPES分析結果

本実験はPDデバイスの試作に先立ってPECVD条件を絞り込むために実施したものであったが、上記の結果からリーク低減には#2と#3が有望と考えられた。実際に試作してリーク電流を評価した結果を表1に示す。#1に比べて#2と#3ではリーク電流が2桁低減され、HAXPES分析による予想が妥当であることが確認された。

表1 InPピークシフトとPDリーク電流

試料	HAXPES : In3d _{3/2} 及びP1sピークシフト*	PDリーク電流** (μA)
#1	+0.2 eV	39.15 (15.00)
#2	0.0 eV	0.69 (0.24)
#3	0.0 eV	0.75 (0.34)

*) #3を基準としたときのシフト量

**) 面内140点の平均 (括弧内は標準偏差)

5. 分析の活用による開発期間の短縮

多くのデバイス製品は製造リードタイムが非常に長く、1か月以上かかる場合も多い。そのため、個々のプロセス条件の最適化において、デバイスを試作して特性を評価するというサイクルの繰り返しでは、膨大な開発期間を要してしまう。しかし、分析を活用してプロセス条件と最終的なデバイス特性との関係を紐づけることで、図14に示すように開発期間を短縮することができる。

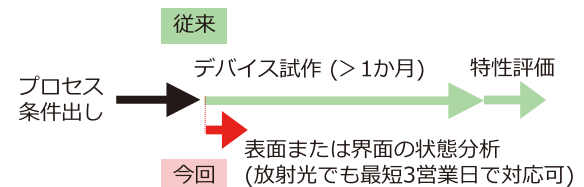


図14 分析の活用による開発期間短縮効果

今回の場合、GaN表面あるいは絶縁膜/InP界面の評価に、放射光を活用した。放射光分析では市販の装置では得難い知見が得られるため、極めて強力な評価ツールと言える。一方、放射光利用には加速器施設内に設置されたビームラインが必要である。通常は共用のビームラインへ課題申請し、受理された後に測定実施となるため、実施まで数か月程度を要することもある。

既に触れたように、当社ではSAGA-LS内に住友電工ビームライン^{*5}を設置し、XPSを初めとする各種分析の利用時間を確保している (cf. 2016年11月から運用開始)。また、SPRING-8のサンビームにも建設当初からメンバーとして参画し、HAXPESなどの硬X線を用いた分析が可能になっている。これら放射光分析のタイムリーな活用は、デバイス以外も含めた当社製品の開発期間短縮に大きく寄与している。

6. 結 言

化合物半導体の表面及び界面の状態を放射光XPSにより分析した。GaN-HEMTではO₂アツシャ処理の影響について調べるためXPS励起エネルギーを600 eVまで下げ、

GaN表面の分析深さを約2 nmに限定し、フォトルミネセンスも併用した。その結果、不適切な処理条件による表面のN抜けと酸化物増加、及び、GaN結晶中の欠陥残留を確認できた。InP系フォトダイオードでは、SiN_x絶縁膜に被覆されたInPの表面電位シフトを7940 eV励起のHAXPESで評価し、界面リーク電流を低減できる製膜条件の探索に成功した。放射光を含めた各種分析のタイムリーな実施は、製品開発の期間短縮に極めて有効である。

7. 謝 辞

本研究のXPS測定は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターに設置した住友電工ビームライン BL17（課題番号：SEI2020B-006, SEI2021B-006）にて実施しました。また、HAXPES測定では、SPRING-8のBL16XU（課題番号：2019B5030）を利用しました。ご協力頂いた関係各位に感謝申し上げます。

用語集

※1 放射光

ほぼ光速まで加速された電子の軌道を電磁石で曲げることで接線方向に発生する高輝度の白色電磁波。

※2 O₂アツシャ

酸素プラズマの照射により、レジスト残査など有機物を酸化して除去するプロセス。

※3 SAGA-LS

SAGA Light Sourceの略。正式名称は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター。佐賀県が鳥栖市に設置した放射光施設で、(公財)佐賀県産業振興機構が運営。蓄積電子エネルギー1.4 GeV、2006年2月供用開始。

※4 SPRING-8

Super Photon ring-8 GeVの略。兵庫県佐用郡にある世界最大級の大型放射光施設。蓄積電子エネルギー8 GeV、1997年10月供用開始。

※5 住友電工ビームライン

当社がSAGA-LS内に設置した軟X線及び硬X線のビームライン。2016年11月より稼働。2本のビームラインで年間約3000時間の放射光分析を実施中。

参考文献

- (1) 井上和孝、佐野征吾、館野泰範、八巻史一、蛭原要、宇井範彦、川野明弘、出口博昭、「携帯電話基地局用窒化ガリウム電力増幅器 (GaN HEMT) の開発」、SEIテクニカルレビュー第177号、pp 97-102 (2010)
- (2) 佐野征吾、蛭原要、山本高史、佐藤富雄、宮澤直行、「無線通信用GaN HEMTの開発」、SEIテクニカルレビュー第192号、pp 69-74、(2018)
- (3) 勝山造、「通信用半導体レーザの開発」、SEIテクニカルレビュー第175号、pp 19-26 (2009)
- (4) 本田昌寛、田村彰、高田幹、櫻井謙司、金森宏徳、山路和宏、「データセンタ向け 53GBaud変調器集積レーザ」、住友電工テクニカルレビュー第202号、pp 19-23 (2023)
- (5) 沖本拓也、海老原幸司、山崎功一朗、岡本悟、八木英樹、米田昌博、「800Gbit/sコヒーレント通信向け InP系光ミキサ集積受光素子」、住友電工テクニカルレビュー第199号、pp 6-11 (2021)
- (6) Y. Saito, S. Uemura, T. Kagiya, R. Toyoshima, "XPS and HAXPES analyses for pre-sputtered InP surface and InP/Pt interface," Jpn. J. Appl. Phys., vol.35, pp31005(1)-(5) (2022)
- (7) 田中敬二、「X線光電子分光法 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)」、https://www.spsj.or.jp/equipment/news/news_detail_73.html
- (8) H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full Penn algorithm", Surf. Interface Anal., vol 47, pp871-888 (2015)
- (9) Thermo Fisher Scientific, [Angle Resolved XPS], Application Note: 31014, p7, (2008), <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/D16069.pdf>
- (10) 小島雅明、小林啓介、「硬X線光電子分光による酸化膜の評価」、J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 58, No. 2, pp43-49 (2015)
- (11) M. Reshchikova and Hadis Morkoç, J. Appl. Phys., vol97, 061301 (2005)

執筆者

齋藤 吉広* : シニアスペシャリスト
解析技術研究センター 主幹
博士 (工学)



上村 重明 : 解析技術研究センター 主席
博士 (理学)



米村 卓巳 : 解析技術研究センター 主査



飯原 順次 : 解析技術研究センター グループ長
博士 (理学)



*主執筆者