

レーザーアニール法によるシリコンカーバイドへの 金属電極の形成

徳島大学 大学院理工学研究部

准教授 富田 卓朗

(平成 25 年度一般研究開発助成 AF-2013205)

キーワード：ワイドバンドギャップ半導体, 金属電極, アニール

1. 研究の目的と背景

現在、使いやすいエネルギー源である電気エネルギーが身近にあふれており、その消費量は増加の一途をたどっている。電気エネルギーを利用するときには、発電所から消費者まで電気を届けるため交流直流変換など電圧や周波数を変換するためのデバイスが必要とされている。また、電気エネルギーの使用においても電気・電子機器、家電製品、鉄道などの各方面で多数の半導体パワーデバイスが使われており、これらは電気エネルギーを使用する上で欠かせないものであり、これらの変換効率等の向上はエネルギー問題の解決の上で欠かせないものである。

これまで、半導体パワーデバイスのほとんどはシリコン (Si) 半導体で作製され、微細加工技術を駆使して高性能化が図られてきた。今や Si は物性に起因する性能限界に近づいているので、今後の飛躍的な発展は期待できないと考えられており、新規パワー半導体であるシリコンカーバイド (SiC) などのワイドバンドギャップ半導体への期待が大きい。さらに、近年、実際に鉄道車両用駆動システムや家庭用ルームエアコン等に SiC が用いられるようになっており、パワーデバイスは SiC の時代に近づいているのがはっきりしてきた。その一例として、最近量産が開始された山手線の新型車両には SiC が使用されている。しかし、まだすべてのパワーデバイスに置き換えるためにはコストダウン、品質改善、量産効率の改善、欠陥を前提とした素子の開発など技術的な問題を抱えている。また、既存プロセスの見直しで更なる高効率化も期待できる。

SiC は、ワイドバンドギャップ半導体の一種であり Si と C が 1:1 の化学組成で結合している共有結合性結晶である。そのため Si と C の原子間距離が 0.189 nm と短く、結合エネルギーが高い。この高い結合エネルギーは広い禁制帯幅や高い熱伝導性、大きな絶縁破壊電界をもたらしている。また SiC は禁制帯幅が Si の約 3 倍大きく、絶縁破壊電界も約 1 桁大きいので飛躍的なデバイス特性の向上が期待できるとともに、Si デバイスに比べ高温で動作することも期待できる。また、SiC はその化学的成分を保ったまま 200 種類以上のポリタイプをもつことが知られている。その中でも発生確率が高く応用上重要なのは、立方晶の 3C-SiC、六方晶の 4H-SiC や 6H-SiC である。(この表記法で、最初の数字は積層方向の 1 周期中に含まれる Si-C

単位層の数を意味し、後の C, H は結晶系の頭文字 (Cubic, Hexagonal) を表している。)

SiC のパワーデバイス特性を改善する上で必要とされる課題の一つに低抵抗オーミック接触を如何にして得るかという問題があげられる。SiC のオーミック電極作製法として、高濃度にドーピングした不純物領域に、n 型では Ni (ニッケル)、p 型では Al (アルミニウム) を含む金属材料を蒸着した後に 1000°C 程度の高温でアニール処理を行うことにより、オーミック電極を形成する方法が広く普及している。SiC デバイスへの応用においては、800°C 以上の高温で試料全体をアニール処理しているため必要のない部分まで熱が与えられており、周辺部材に悪影響がある。従って、新しいプロセスによる SiC 上オーミック電極作製法の確立が望まれている。

我々の研究グループは SiC 単結晶内部にフェムト秒レーザーを照射することで周期的な微細構造が発生することを明らかにした。さらに周期的な微細構造を顕微ラマン分光で分析した結果、最大数 GPa の残留応力が発生していることを明らかにした^{1,2)}。周期的な微細構造にはひずみが伴っていると考え、以降“ひずみ層”と呼ぶ。このような欠陥を Ni/SiC 界面に導入すれば Ni, Si および C が相互拡散しやすくなると考え、Ni を SiC 単結晶基板表面に蒸着させ、Ni/SiC 界面にフェムト秒レーザーを直線状に走査しながら照射しひずみ層を導入した。その後、300°C ~ 400°C の比較的低温での熱処理 (アニール) をすることにより Ni, Si および C が相互拡散していることを確認した。相互拡散はフェムト秒レーザー照射により導入されたひずみ層に沿って優先的に起こっていることを確認した。

しかし、この方法では比較的低温ではあるが、試料全体を熱アニール処理しなければいけないという問題がまだ残ってしまう。そこで本研究では、局所的に熱を伝えることができる連続波 (Continuous Wave: CW) レーザー照射を界面に直接行うことにより、界面以外の部分への熱影響を極めて少なくし、改質したい部分のみを選択的にアニールする技術の開発を試みる。それに加え、CW レーザーを照射し部分的にアニールすることで、従来の熱アニール方法で発現するオーミック特性に影響を及ぼしていると考えられているニッケルシリサイドの形成、炭素原子の移動との関連についても明らかにする。

このCWレーザー照射によるアニール技術は、フェムト秒レーザー照射との組み合わせにより、フェムト秒レーザー後の低温アニールプロセスをCWレーザーに置き換える効果が期待できる。これによって光照射のみの全光学的手法によるSiCと金属電極間のアニール技術に展開することが期待できる。

具体的な研究項目としては、NiとSiCの界面にレーザー照射を行い、界面において生じる物性変化を透過型電子顕微鏡及び顕微ラマン分光法により界面の物性を評価するとともに、作製した電極の電流電圧特性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

本研究では4H-SiC及び6H-SiCの単結晶基板を用いて実験を行った。Ni膜を蒸着した面はいずれも試料のSi面(0001)である。この基板からNi膜蒸着用試料を10mm×10mm程度の長方形に切り出した。切断にはダイシングソー(東京精密社製A-WD-10A)を使用した。その後、Ni蒸着用SiC基板をシャーレに入れ、アセトン、メタノール、純水の順に3分間超音波洗浄を行った。さらに、基板表面の酸化膜を除去するために10%~15%のHFで2分間エッチングを行った。エッチングを行ったNi蒸着用基板を膜厚の成長速度0.3nm/s、目標膜厚500nm、圧力が 9.00×10^{-4} Paより低い値でNiの蒸着を行った。

Niを蒸着したSiC基板からレーザー照射用試料を2mm×6mmの長方形に切り出した。Niの損傷を防ぐため、Niを蒸着していない面からワイヤーが接触するようにワックスでガラスに試料を固定した。切断時に試料に亀裂を導入しないために、試料に負荷がかかりにくいステンレスワイヤーソーを低速で使用した。切断中にダイヤモンドペースト(粒径2~4μm)とグリセリンを混合したものを試料の切断部に付着させた。

2.2 レーザー照射の方法

使用した光学系の模式図を図1に示す。CWレーザー(Spectra Physics, Millennia Vs: 532nm)から出射したレーザー光は、エネルギーを調整するためのNDフィルタを介して、各ダイクロイックミラーにより垂直に倒立顕微鏡

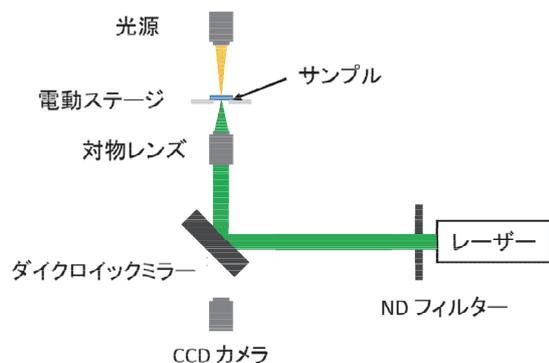


図1：レーザー照射光学系の概略図

(オリンパス社、IX-70)へ導入される。倒立顕微鏡内において、対物レンズ(NA=0.4)により集光され、電動走査ステージ(駿河精機、KS701-20LHD)上の試料に照射され、ステージの移動によって直線状や面状など任意のレーザー改質部をNi/SiC界面に作製することができる。レーザー照射の様子はCCDカメラを用いてモニターに出力しその場で観察することができる。

2.3 改質後の電極の評価

レーザー照射後、試料の元素結合状態を評価するため、レーザー照射領域に対してラマン分光測定をNi電極側から行った。測定条件は、Ni表面と、Ni/SiC界面において、励起光の波長532nm、照射エネルギー7.5mW、露光時間4秒、積算回数4回で行った。また、使用したラマン分光装置は顕微レーザーラマン分光装置(RENISHAW製inVia Reflex-Sフルオートラマン)である。加えて、電流電圧特性の評価をピコアンメーター(Keithley 6487)で2探針法を用いて行った。

3. 研究成果

レーザー照射の影響を議論する前に我々が行う金属の蒸着までの手順に大きな問題がないことを確認するために、1100°Cにおいて10分間熱アニールを行った試料を作製し、オーム性の接触が得られたかを確認した。熱アニール処理後のこの試料においてNi表面におけるラマンスペクトルを図2、電気伝導特性を図3に示す。

ラマンスペクトルより 1350cm^{-1} と 1580cm^{-1} 付近にD、Gピークが確認できた。また、SiC基板によるものである

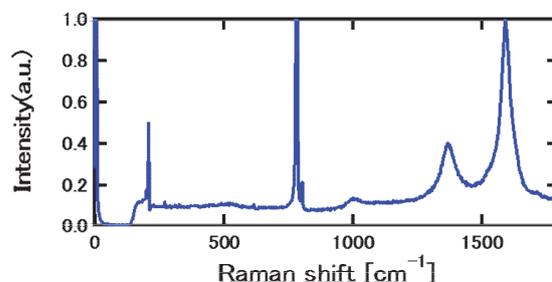


図2：1100°Cアニール処理後のラマンスペクトル

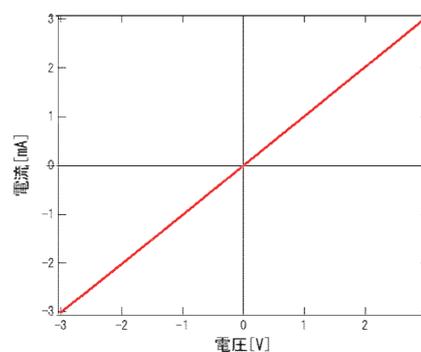


図3：1100°Cアニール処理後の電気伝導特性

と考えられる 800cm^{-1} 、 200cm^{-1} 付近のピークを確認でき

た。さらに、電気伝導特性の測定結果は、オーミック特性を示しており、蒸着までの作製手順の正しさを示した。

次に、レーザー照射による SiC と電極の界面のアニールを行った。実際のデバイス等を作製するには試料を保持しているステージを走査することで面状の改質部を作製する。しかし、連続的な改質部は照射フルエンスや走査速度の関係から照射条件が複雑になってしまう。そこで、まずはレーザー照射の最適条件を探るため、試料を走査せずに被照射点一点のみの物性を調べた。

まず、金属電極側からのレーザー光アニールによる効果を評価するために、SiC 側から Ni と SiC の界面 1 点に 700 mW の連続波レーザーで 1 分間照射を行った。1 点に照射したことにより、Ni 電極のどこに照射したか詳しく光学顕微鏡では確認できなかったため、Ni 側から $17 \times 13 \mu\text{m}$ で $1.5 \mu\text{m}$ 間隔にラマン分光測定を行うマッピング測定を行ったのでその結果を図 4 に示す。

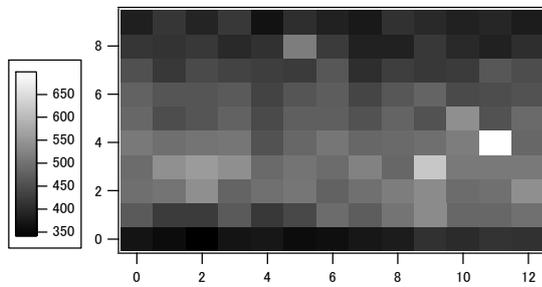


図 4 : G ピークにおけるピーク強度マッピング

ピーク強度マッピングを行うことにより、レーザー照射を行われたと推定できる場所、すなわち $(x,y)=(11,4)$ の G ピークの強度が強くなり、白い点としてマップ上に変化が現れていることが分かる。この結果より、レーザー照射を行ったと推定できた場所 $(x,y)=(11,4)$ におけるラマンスペクトルと非照射部の一例として点 $(x,y)=(4,4)$ におけるラマンスペクトルの比較を図 5 に示す。

1350 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} 付近に炭素に由来する D、G ピークと 520 cm^{-1} に Si 由来のピークをレーザー照射した試料で確認することができた³⁾。熱アニールでは Si の発現は確認されていなかったため Si 由来のピークの出現はレ

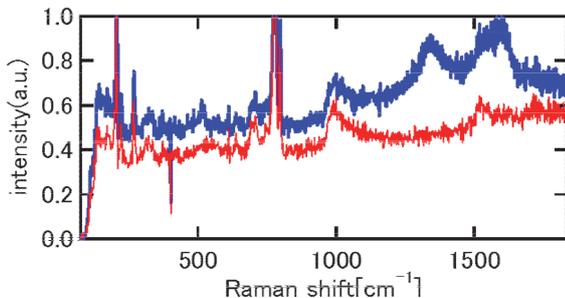


図 5 700 mW、1 分間照射後のラマンスペクトル (青) と非照射部 (赤) との比較

ーザー照射に伴う変化であると考えられる。しかし、シリコンが存在していれば生成されると予想していたニッケルシリサイドのピークは確認できなかった。この原因については現時点では明確になっていないが Ni と SiC の界面で最もよく検出される Ni_2Si のピークが我々の測定系ではノッチフィルターでレーザーの散乱光を除去している波長領域内に存在するため、これが検出できなかったのではないかと考えられる。さらに、 NiSi や NiSi_2 のピークは熱アニールでもその強度は微弱なため、我々の検出系の測定限界を下回っていた可能性は否定出来ない⁴⁾。そのため、この測定でニッケルシリサイドのピークが検出されなかったことで、ニッケルシリサイドが生成されなかったと断定することは困難に思われる。

ここで、Si が発現した理由を考察する。熱アニールを用いると Ni と SiC は炭素とシリコンに分離し、分離したシリコンはニッケルシリサイドを形成すると考えられる。熱アニールの場合、図 6 のような変化が起きているものと予想できる。

次に、レーザー照射による変化について考察を行う。図 5 のラマンスペクトルで見られたような変化を引き起こすのに必要なレーザーパワーは 700 mW であり、かなり

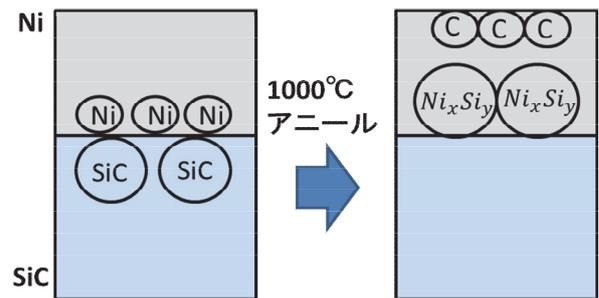


図 6 : 熱アニールによる変化のモデル図

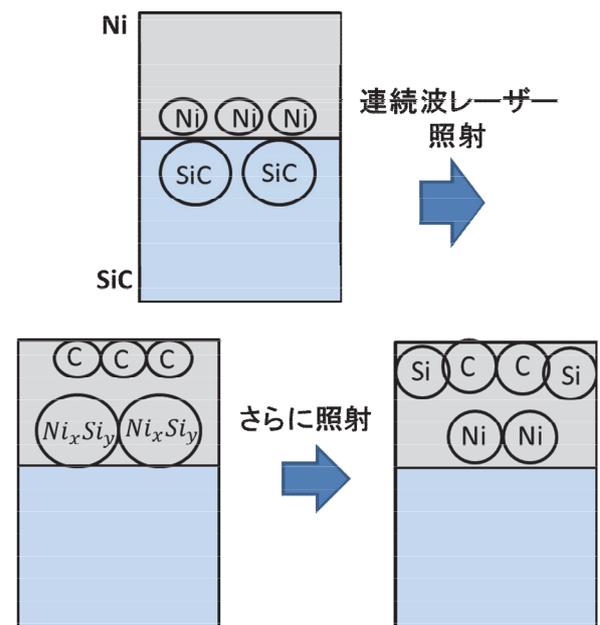


図 7 : CW レーザー照射による変化のモデル図

大きな値になっている。そのため図7のような熱アニールを用いた場合と似た状態から更に余ったエネルギー分でニッケルシリサイドの結合を切り、ニッケルとシリコンに分離したと考える。このように考えると、700 mWの連続波レーザーの1分間照射で炭素の移動が確認できた原因を推定することができる。

次に、より弱い強度で長時間の照射を行った。SiCとNiの界面の一箇所に300 mWのレーザー照射を1時間行い、照射を行わなかった部分との比較を確認した。そのラマンスペクトルを図8に示す。

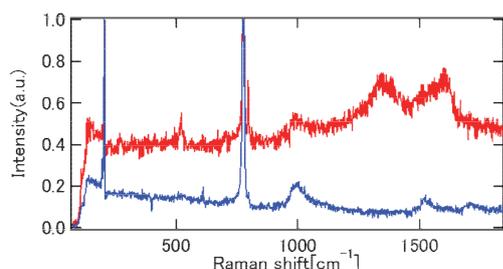


図8 300 mW、1時間照射後のラマンスペクトル(赤)と非照射部(青)との比較

ラマンスペクトルより、レーザー照射を行った部分からDピーク、Gピークが確認できる。そして700 mWの強度での照射時と同様にSiのピークが確認できた。しかし、700 mWでの照射時と同様にニッケルシリサイドのラマンスペクトルを確認することはできなかった。

さらに、試料を照射しながら連続的な改質部を作製した際の効果を調べるために、300 mWの強度でレーザーを照射しながら、試料ステージを10 $\mu\text{m/s}$ で走査させて改質させた試料のラマンスペクトルを図9に示す。

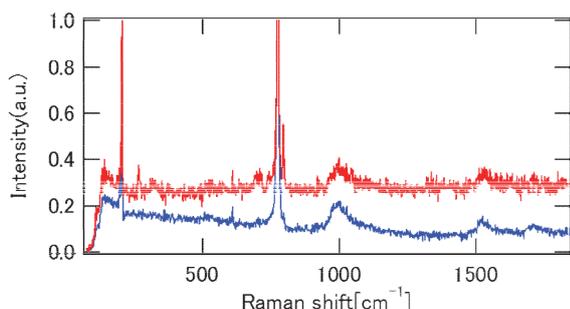


図9 300 mWの強度で試料を走査(10 $\mu\text{m/s}$)しながらレーザー照射を行った照射部(赤)と非照射部(青)のラマンスペクトルの比較

この結果より試料を走査しながらの300 mWレーザー照射部と照射なしの部分で、ラマンスペクトルに大きな変化は見られなかった。また、この試料での電気伝導特性を測定したが非オーム性の電気伝導で照射部と非照射部の間で有意差は見られなかった。これについて以下で、考察する。1点照射を1分間行くと変化が見られたので1点における照射時間を多くすることによって炭素の移動が起

こると考えられる。走査を行って照射した試料へは、1点あたりの照射時間は1秒も満たない時間で照射している。この短い照射時間が、界面における反応を誘起する上で不十分であったものと考えられる。しかし、実際にレーザー照射の手法をシリコンカーバイドの電極作製技術に展開する上では、大面積の照射が必要であり、そのためにも多焦点照射等の照射手法の改善が必要になると考えている。

4. 結論

連続波レーザー照射によってニッケルとシリコンカーバイドの界面をアニールし、良好なオーム性電極を作製することを試みた。一般的な熱アニールの方法ではオーム性電極が確認されたため、試料の蒸着などのプロセスに問題がないことが確認できた。700 mWで1分間照射した場合には炭素に由来するD、Gピークと520 cm^{-1} にSi由来のピークが確認されたが、オーム性接触の目安となるニッケルシリサイドのピークを確認することが出来なかった。この傾向は300 mW、1時間照射の試料や、走査しながらの照射結果でも大きく違わなかった。今後、ラマンスペクトルの検出感度の向上や測定範囲の拡大などを通じ、最適な照射条件の確立を行っていくことが必要である。

謝辞

本研究は、川上博貴、近藤健太、滝谷悠介、橋本拓哉、植木智之、直井美貴、岡田達也(以上、徳島大学)、及び山口誠(秋田大学)の各氏との共同研究である。ここに記すとともに深く御礼申し上げる。

また、本研究は平成25年度公益財団法人天田財団一般研究開発助成(AF-2013205)の支援を受けて行われた。ご支援に対し深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Okada, T. Tomita, S. Matsuo, S. Hashimoto, Y. Ishida, S. Kiyama and T. Takahashi: Formation of periodic strained layers associated with nanovoids inside a silicon carbide single crystal induced by femtosecond laser irradiation, *Journal of Applied Physics*, Vol. 106, pp. 054307 (1-4), 2009.
- 2) M. Yamamoto, M. Deki, T. Takahashi, T. Tomita, T. Okada, S. Matsuo, S. Hashimoto, M. Yamaguchi, K. Nakagawa, N. Uehara and M. Kamano: Raman Spectroscopic Stress Evaluation of Femtosecond-Laser-Modified Region Inside 4H-SiC, *Applied Physics Express*, Vol. 3, pp. 016603 (1-3), 2010.
- 3) I. P. Nikitina, K. V. Vassilevski, N. G. Wright, A. B. Horsfall, A. G. O'Neill, and C. M. Johnson: Formation and role of graphite and nickel silicide in

nickel based ohmic contacts to n-type silicon carbide, *Journal of Applied Physics*, 97, 083709 (1-7), 2005.

interface reaction, *Journal of Applied Physics*, 91, 10215-10217, 2002.

4) E. Kurimoto, H. Harima, T. Toda, M. Sawada, M. Iwami, S. Nakashima: Raman study on the Ni/SiC