

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06466

研究課題名(和文) フェムト秒レーザー誘起ひずみを応用したSiC上の低温電極形成法の提案

研究課題名(英文) A proposal for electrode formation at low annealing temperatures via the application of femtosecond-laser-induced modifications on silicon carbide

研究代表者

岡田 達也 (OKADA, Tatsuya)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授

研究者番号：20281165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒レーザー照射によりシリコンカーバイド(SiC)表面に改質を導入し、その後、ニッケル(Ni)薄膜を蒸着してアニールを行った。アニール温度400℃において、フェムト秒レーザー照射誘起改質がSiCを分解するNiの触媒作用を高め、NiとSiの相互拡散およびNiとSiの反応を促進し、Ni/SiC界面にNiシリサイド(NiとSiの化合物)が形成することが分かった。従来、SiC上にNi電極を形成する際には900℃以上のアニール温度が必要とされていたことに比べ、プロセスの大幅な低温化につながる可能性のある成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Modifications were introduced on the surface of silicon carbide (SiC) by the irradiation of femtosecond laser. A thin nickel (Ni) film was deposited on the modified SiC surface and subsequently annealed. At the annealing temperature of 673 K, femtosecond laser-induced modifications enhanced the catalytic action of Ni to dissolve the atomic bonding of SiC. It was found that the inter-diffusion between Ni and Si was also promoted, forming Ni-silicide at the Ni/SiC interface. Comparing with the conventional annealing process at 1173 K or higher temperatures to form Ni electrode on SiC, the present results show the possibility to dramatically reduce the annealing temperature in the electrode forming process.

研究分野：材料科学

キーワード：シリコンカーバイド フェムト秒レーザー

1. 研究開始当初の背景

研究対象であるシリコンカーバイド（炭化ケイ素）は化学式 SiC が示すとおり、ケイ素（Si）と炭素（C）が 1 対 1 の割合で強固に化学結合した化合物である。SiC は従来、その硬さを応用した研磨材粉末や、粉末を焼結したセラミックスとして、工具材料や高温下で使用する耐熱材料として利用されてきた。一方、単結晶化された高純度 SiC はワイドギャップ半導体としての優れた特性を有するため、パワーデバイスへの応用が期待されており、実用化が進みつつある。

パワーデバイスとは、機械式スイッチングでは達成できない電氣的な高速スイッチングを行うことにより、交流・直流変換などの電力変換を行う電子デバイスであり、家電製品や電車、工作機械やロボットなどの各種産業用途、太陽光や風力発電で発生させた電力の変換・制御など、社会生活の様々な用途に幅広く用いられている。従来、パワーデバイスを構成する材料としては、Si が用いられてきた。パワーデバイスの効率向上が省エネルギーに直結することから、Si を基板とするパワーデバイスの改良が精力的に行われてきたが、近年、Si そのものの物理的性質に基づく限界に近づいているとされ、更なる効率向上や、より高電圧、高周波数領域への応用など、新たな展開が望めない状況にある。そこで、SiC や窒化ガリウム、ダイヤモンドなど、Si よりもバンドギャップが広く、高電圧用途への適性に優れたワイドギャップ半導体に対して注目が集まっている。それらの中でも SiC は、表面に強固な酸化膜 SiO₂ を容易に形成できる点や、p 型、n 型両方について広い範囲でドーピング制御ができる点から、実用化に最も近い材料として期待されており、最近、実機への採用も始まっている。

上記の様に、順調に実用化が進みつつあるように見える SiC であるが、技術的な問題点がいくつか残されている。その一つが、SiC 半導体への電流の出入り口となる高品質な電極の形成が容易ではない点である。従来、n 型 SiC 上に電極を形成する際には、SiC 上にニッケル（Ni）またはニッケル合金の薄膜を蒸着した後、900℃を超える高温でアニールする方法が用いられてきた。Ni は高温において SiC の原子結合を破壊する触媒として作用し、Ni と Si が相互拡散した後に反応して Ni シリサイド（Ni と Si の化合物）を形成する。これが高品質な電極を得るためのカギとなる。しかしながらこのアニール工程は、SiC デバイス製造のほぼ最終段階で行われるため、高温での長時間アニールはデバイスの他の部分に悪影響を及ぼす可能性が高く、デバイス設計を複雑化させ、歩留まりを低下させるなどの問題点が指摘されている。

本研究は、SiC 表面にフェムト秒レーザー照射を行うことにより、改質層を SiC に導入し、Ni の触媒作用や、Ni と Si の相互拡散およびシリサイド形成を促進することを目指

したものである。これにより、アニール温度を 300℃～400℃程度まで低下させることを目指している。フェムト秒レーザーとは、100 fs (fs=10⁻¹⁵ s) 程度のパルス幅を有する超短パルス高強度レーザーであり、パルスの持続時間が極めて短いため、レーザーのエネルギーが照射部位周辺の結晶格子の熱振動に緩和される時間が無く、レーザー光の電場が、結晶を構成する原子から周囲の電子を直接引きはがす反応を起こす。残された陽イオン同士が瞬間的に反発して電氣的爆発（クーロン爆発）を起こすため、照射部位に熱的な影響を及ぼさずに加工が行われる、極めてユニークな特性を持っている。

2. 研究の目的

SiC 基板表面にフェムト秒レーザーを照射することにより改質を導入した後、表面に Ni を蒸着し、低温（400℃）で短時間（600 s）アニールを行った。アニール前後の Ni/SiC 界面の様相を透過電子顕微鏡（TEM）観察して拡散の様相を捉えるとともに、アニール後に Ni/SiC 界面に形成される Ni シリサイドの同定を行うことを主な目的とした。

また、本研究の手法は、拡散が容易に起こらない他の材料にも適用できると考えられたため、ダイヤモンド表面をフェムト秒レーザー照射して改質を導入した後、アルミニウム（Al）を蒸着した系においても同様の実験を行った。

3. 研究の方法

SiC 単結晶表面をフェムト秒レーザー照射した。照射は図 1 に示すように、ジグザグ状のパターンを描いて行った。照射後、SiC 表面に Ni 薄膜を蒸着した。蒸着後に 400℃で

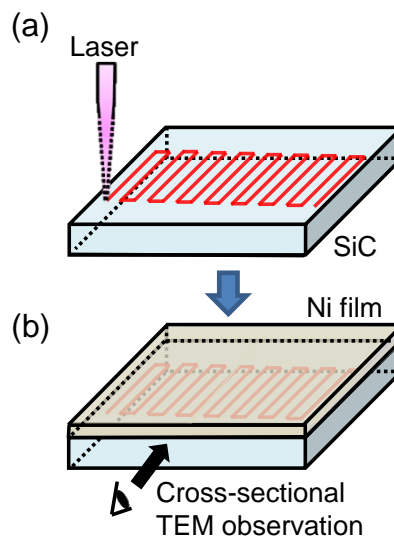


図 1 (a) SiC 表面にジグザグ状のパターンを描いてフェムト秒レーザーを照射した。(b) 照射後、SiC 表面に Ni 薄膜を蒸着した。断面 TEM 観察の方向（視線方向）を模式的に示す。

600 s アニールした。Ni/SiC 界面を観察するために、Ni 薄膜蒸着後およびアニール後に集束イオンビーム (FIB) 加工装置を用いて、断面 TEM 観察試料を作製した。TEM 試料の表面はレーザー照射ラインに垂直であるので、照射ラインの断面を観察していることになる。観察方向についても、図 1 中に模式的に示している。

ダイヤモンド単結晶についても、同様にフェムト秒レーザー照射を行い、Al 薄膜を蒸着し、アニール前後の Al/ダイヤモンド界面の断面 TEM 観察を行った。

4. 研究成果

(1) SiC 表面にフェムト秒レーザー誘起改質層を導入することにより、Ni/SiC 界面において、低温アニールにより Ni シリサイドを形成させることに成功した。改質は SiC 表面近傍にのみ導入されるので、SiC の結晶性の低下や、それによる電気抵抗悪化への懸念もない。以下にこの成果の詳細を述べる。

SiC 表面を 2 種類のパルスエネルギー (35 nJ および 25 nJ) でライン照射した後、断面 TEM 観察を行った。その結果を図 2 に示す。図 2 (a) は Ni/SiC 断面の低倍率像を示す。レーザー照射した SiC 表面に蒸着した Ni 薄膜の厚さは 100 nm であり、低倍率像においては Ni 膜はほとんど見えず、FIB 加工を行う前に Ni 薄膜上に蒸着したプラチナ (Pt) 保護膜が目立っている。35 nJ で照射したライン断面において表面に凹みが生じ、その下に半円状の改質領域が形成していることが分か

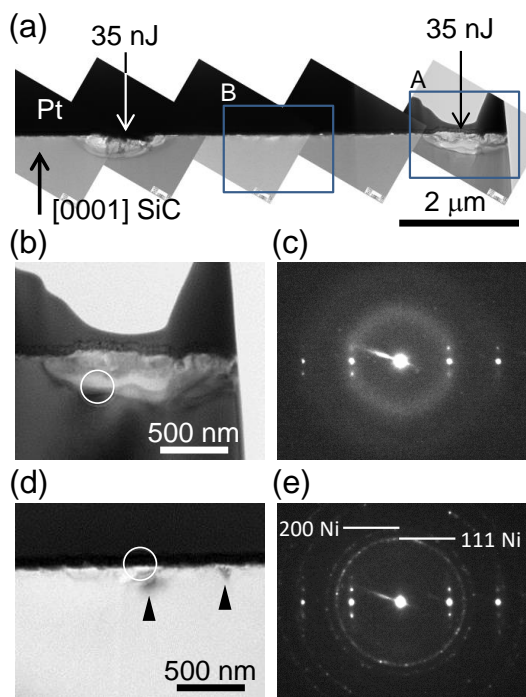


図 2 (a) フェムト秒レーザー照射後の Ni/SiC 界面低倍率像 (b) (a) 中の領域 A の拡大像 (c) (b) 中の円領域からの SADP (d) (a) 中の領域 B の拡大像 (e) (d) 中の円領域からの SADP

る。一方、25 nJ で照射したライン断面は 2 つの 35 nJ 断面の間に存在しているが、低倍率像ではほとんど分からない。35 nJ ライン断面 (図 2 (a) 中の領域 A) と 25 nJ ライン断面 (図 2 (a) 中の領域 B) の拡大像を図 2 (b) および (d) にそれぞれ示す。改質部の結晶性を評価するために、図 2 (b) および (d) 中に円で示した領域から制限視野回折図形 (SADP) を取得した。その結果を図 2 (c) および (e) に示す。35 nJ ライン断面から得られた SADP である図 2 (c) において、SiC 単結晶からの回折斑点に加えて、アモルファス相に特有のハローリングが現れている。これは、図 2 (b) 中の改質部中で最も明るく見えている板状の領域が、フェムト秒レーザー照射によりアモルファス化を起こしたためである。一方、25 nJ ライン断面から得られた SADP (図 2 (e)) からは、アモルファス化が起こっていないことが分かった。(この SADP 中に見られるリングパターンは、SiC 上に蒸着した Ni 薄膜由来である。)

400°C-600 s アニールを行った後に得られた断面 TEM 像を図 3 に示す。図 3 (a) が低倍率像である。35 nJ ライン断面の領域 A および 25 nJ ライン断面の領域 B の拡大像を図 3 (b) および (d) にそれぞれ示す。図 3 (b) から分かるように 35 nJ ライン断面においては、照射に伴う改質部が半円状に現れているが、

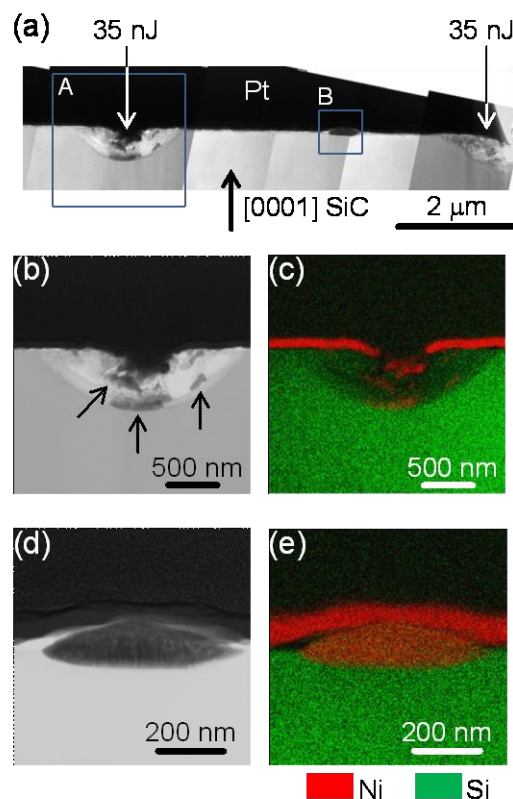


図 3 (a) アニール後の Ni/SiC 界面低倍率像 (b) (a) 中の領域 A の拡大像 (c) (b) の元素マップ (d) (a) 中の領域 B の拡大像 (e) (d) の元素マップ

矢印で示す位置において、周囲に比べて暗く見える粒子が形成していることが分かる。暗いコントラストはより重い元素、すなわち Ni を多く含んでいることを示唆している。一方、25 nJ ライン断面においては、図 3 (d) に示すように 600 nm 幅の凸レンズ状の単一粒子が形成している。図 3 (b) および (d) における元素分布を調べるために、同一領域から特性 X 線を取得し、エネルギー分散 X 線分光法 (EDS) による元素マップを作成した。その結果を図 3 (c) および (e) に示す。改質部に形成する粒子は Ni-Si 合金であることが分かった。すなわち、これらの粒子は、Ni が触媒として作用して SiC の原子結合が分断された後、Ni と Si が相互拡散して反応を起こし、形成されたと考えられる。以上の結果から、フェムト秒レーザー改質が低温 (400°C) アニールに伴って Ni の触媒作用や Ni と Si の相互拡散を促進することが明らかとなった。なお、低温アニール後に形成する粒子の化学組成は Ni-10~12mass%Si であったが、粒子から得られた SADP を解析したところ、Ni₃₁Si₁₂ という複雑な Ni シリサイド相である可能性が高いことが示された。

照射パルスエネルギー 35 nJ と 25 nJ を比較した場合、SiC へのダメージが小さい 25nJ の方が適切であることが分かった。

以上の結果は、Applied Physics Express 誌に論文として掲載された。(雑誌論文①)

(2) Ni/SiC 界面に全面的に Ni シリサイドを形成させるためのフェムト秒レーザー照射条件を見出した。以下にこの成果について述べる。

Ni/SiC 界面に電極を形成することを目的とした場合、界面全体に Ni シリサイドを形成させる必要がある。上記(1)の結果から、パルスエネルギー 35 nJ では、アモルファス相の形成など SiC に対するダメージが大きいので不可であることが分かる。一方、パルス

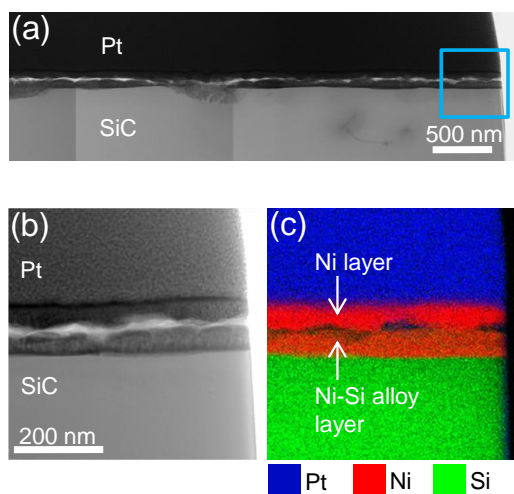


図 4 (a) アニール後の Ni/SiC 界面低倍率像 (b) (a) 中の正方形領域の拡大像 (c) (b) の元素マップ

エネルギー 25 nJ では、照射ラインに沿って形成する Ni シリサイドの幅が 600 nm であり、SiC へのダメージがほとんど無いことから、エネルギー的には適切である。本研究では全面的な形成を目指して、パルスエネルギーを 30 nJ に設定し、ライン間隔 2 μm で高密度照射を行った。

400°C-600 s アニール後の Ni/SiC 断面 TEM 像を図 4 に示す。図 4 (a) は低倍率像であり、(a) 中の正方形領域の拡大像を (b) に、EDS 元素マップを (c) に示す。SiC 上に 3 層からなる層状構造が形成していることが分かる。元素分析の結果から、層状構造の一番上の層は Ni であり、真ん中の層は C、一番下の層は Ni-10~12mass%Si であることが分かった。この化学組成は上記(1)において 25 nJ ライン断面で得られた数値と全く同じであり、照射に用いたパルスエネルギーが 20%異なるにも関わらず、アニールにより同一の反応が起こったことを示している。元素分布から、Ni がアニールに伴って SiC を分解し Ni と Si が反応して Ni シリサイドを形成すると同時に、SiC から遊離した C 原子が Ni 薄膜表面に向かって拡散している様相を明瞭に捉えることができた。

以上の結果は論文としてまとめ、Japanese Journal of Applied Physics 誌に投稿を行い、現在審査中である。

(3) Ni/SiC について成功した、結晶表面へのフェムト秒レーザー照射と低温アニールにより拡散を促進する方法は、低温で拡散が起こりにくい他の材料にも適用できると考えられたため、Al/ダイヤモンドについても同様の研究を行った。以下にその結果の概略を述べる。

ダイヤモンド単結晶表面にパルスエネルギー 70 nJ でジグザグパターンを描きながら、フェムト秒レーザーをライン照射した。ダイヤモンド表面に Al 薄膜を蒸着し、400°C-600 s アニールを行った。アニール前後の照射ライン断面を TEM により観察した。アニール後の照射ライン断面における Al の分布を示す電子エネルギー損失分光法 (EELS) による元

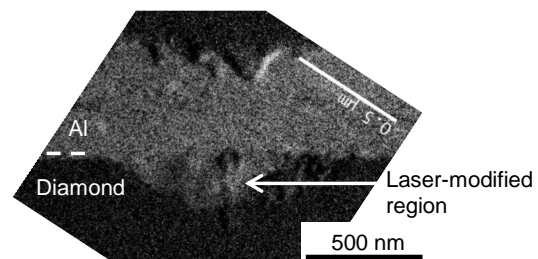


図 5 ダイヤモンド表面をフェムト秒レーザー照射後、Al 薄膜を蒸着し、アニールを行った状態における照射ライン断面の EELS による Al 元素マップ。レーザー改質部に Al が拡散浸透している。

素マップを図5に示す。Alは半円状の改質ライン断面内に分布しており、拡散が促進されたことが分かる。

この成果および、これに先だって行われた研究(ダイヤモンド単結晶上にAl薄膜を蒸着した後、Al/ダイヤモンド界面をダイヤモンド側からフェムト秒レーザー照射した実験)の成果は、Japanese Journal of Applied Physics 誌に2編の論文として掲載された。(雑誌論文②, ③)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① Tatsuya Okada, Takuro Tomita, Tomoyuki Ueki, Takuya Hashimoto, Hiroki Kawakami, Yuki Fuchikami, Hiromu Hisazawa and Yasuhiro Tanaka: Low-temperature diffusion assisted by femtosecond laser-induced modifications at Ni/SiC interface, Applied Physics Express, 査読あり, Vol.11, 2018, 016502-1-4.

DOI: 10.7567/APEX.11.016502

② Tatsuya Okada, Takuro Tomita, Tomoyuki Ueki, Yuki Masai, Yota Bando and Yasuhiro Tanaka: Femtosecond-laser-induced modifications on the surface of a single-crystalline diamond, Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり, Vol.56, 2017, 112701-1-5.

DOI: 10.7567/JJAP.56.112701

③ Tatsuya Okada, Takuro Tomita, Tomoyuki Ueki, Yuki Masai, Yota Bando and Yasuhiro Tanaka: Femtosecond laser-induced modification at aluminum/diamond interface, Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり, Vol.56, 2017, 026601-1-5.

DOI: 10.7567/JJAP.56.026601

[学会発表] (計3件)

① 瀧上 裕暉, 橋本 拓哉, 川上 博貴, 植木 智之, 富田 卓朗, 岡田 達也, 田中 康弘: フェムト秒レーザー誘起改質を応用したNi/SiC界面における低温拡散, 第65回応用物理学会春季学術講演会講演会, 19p-A404-9, 2018年3月.

② 二村 大, 川上 博貴, 植木 智之, 富田 卓朗, 岡田 達也, 田中 康弘: フェムト秒レーザー照射によるダイヤモンド単結晶表面への改質導入とアニールに伴う変化, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 7p-S45-12, 2017年9月.

③ 政井 勇輝, 植木 智之, 田中 康弘, 富田 卓朗, 岡田 達也: Al/ダイヤモンド単結晶界面におけるフェムト秒レーザー照射誘起改質, 第77回応用物理学会秋季学術講演会,

14p-C31-6, 2016年9月.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 達也 (OKADA, Tatsuya)
徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授
研究者番号: 20281165

(2) 連携研究者

富田 卓朗 (TOMITA, Takuro)
徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授
研究者番号: 90359547