

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420309

研究課題名(和文) ドーピング時の発光測定を用いたSiCへのウエットケミカルレーザドーピングの機構解明

研究課題名(英文) Investigation on mechanism of wet chemical laser doping of 4H-SiC by optical emission spectroscopy

研究代表者

池田 晃裕 (Ikeda, Akihiro)

九州大学・システム情報科学研究所・助教

研究者番号：60315124

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)：4H-SiCへのウエットケミカルレーザドーピングの機構解明を目指し、ドーピング時の発光測定を行った。塩化アルミニウム水溶液、リン酸水溶液をドーピング源とした場合、励起状態のAl原子、P原子からの発光スペクトルは検出できなかった。周囲の水溶液により、SiC表面に発生したプラズマが短時間で消滅する為であると推測している。

一方、大気中レーザ照射によって生成したSiC上の超高温溶融Alをドーピング源として用いた場合、Al原子、Alイオンからの発光ピークが観測された。Al原子の発光ピーク値の解析から、このAlプラズマの電子温度は2.1 eV、電子密度は $8.7 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上と判った。

研究成果の概要(英文)：Study on the mechanism of the wet-chemical laser doping of 4H-SiC has been carried out. Emission peaks related to excited Al atoms or P atoms can not be observed by optical emission spectroscopy during the laser doping with AlCl₃ solution or H₃PO₄ solution. Due to existence of the solution, the plasma generated by the laser irradiation on the 4H-SiC might be disappeared immediately before detecting the emission from the excited Al or P atoms.

While, emission peaks from the excited Al atoms or Al ions can be detected during laser Al doping in air with high-temperature molten Al on the 4H-SiC. The electron temperature and electron density in the Al plasma generated on the 4H-SiC are deduced as 2.1 eV and $>8.7 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ by analysis of the emission peak intensities of Al atoms.

研究分野：電子デバイス

キーワード：SiC レーザドーピング 発光スペクトル

1. 研究開始当初の背景

社会の電化が進む中、エネルギーの無駄を極力低減する低損失電力制御を実現するための、高性能のパワーデバイスが必要とされている。シリコン (Si) に変わる次世代のパワーデバイスの半導体材料として炭化シリコン (SiC) が期待を集めている。SiC は Si の約 10 倍の誘電破壊電界をもつ。そのため、DMOSFET と呼ばれるスイッチング素子を製造した場合、耐電圧を決定する部位(ドリフトと呼ばれる)の厚さを薄く、不純物密度を大きくできる。これにより、Si を用いた素子に比べて導通時の抵抗損失を数百分の一にできる可能性をもつ。一方、SiC はバンドギャップが大きく電子親和力が小さいために、金属電極との接触部分の抵抗が大きい。この接触抵抗を小さくしないと SiC がもつ物性を活かした高性能素子は実現し難い。それには、接触部分を選択的に高密度にドーピングする方法の開発が必要である。

現状では、SiC への選択的ドーピングには、イオン注入と高温での活性化アニール (~1700°C) が用いられている。しかし、この手法では、高温での活性化アニール中に、SiC 結晶中に格子欠陥が発生してしまうことが報告されている。例えば、高温アニールにより、SiC 結晶中の C 原子が結晶格子から外れて、SiC 表面に析出する現象が報告されている。また、イオン注入法では、特に高濃度 p 型ドーピングが難しく、金属電極との良好なオーミック接合が困難である。

2. 研究の目的

申請者らは、リン酸や塩化アルミニウム水溶液中で SiC に、あるいは SiC 上のアルミ薄膜にレーザー光を照射すると、n 型不純物であるリン (P) や、p 型不純物であるアルミニウム (Al) が SiC 内部にドーピングされ、n 型、p 型になることを発見した。この手法を用いて形成した pn ダイオードは、on/off 比が 7 桁と良好な pn 接合を形成できることを確認している。また、SIMS 測定より、SiC 表面で $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以上の高濃度に、リン、あるいは Al を導入出来ることを確かめている。

この新プロセスは、局所加熱 (低ダメージ) で高濃度のドーピングを可能とし、従来のドーピング法の課題を克服できる新しいドーピング技術として発展させ得る可能性がある。そのためには、ドーピングの機構を解明し、不純物濃度、深さの制御を可能にする必要がある。溶融を伴わず、短時間で内部にドーピング不純物が拡散している事実は、従来の機構では説明できない。本研究は、レーザー照射中に生じている SiC 表面付近の現象を

発光解析等の観測からつきとめ、ドーピングの機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

レーザードーピングのメカニズムの解明を目指し、KrF エキシマレーザー照射中のドーピング領域からの発光スペクトル測定を行った。また、高速 CCD とオシロスコープ、および特定波長の透過フィルタを組み合わせ、ドーピング時間内の発光強度の径時変化を測定した。

塩化アルミ水溶液中で SiC にレーザー照射したとき、あるいは SiC 上のアルミ薄膜にレーザー照射したとき、表面近傍にプラズマが発生する。このプラズマからの発光スペクトルを計測することで、どの様な励起種が SiC 表面に発生しているかわかる。このプラズマ中にドーパントである Al 原子が含まれていると考えられる。レーザー照射時に、急激な熱膨張や衝撃波により SiC 中に過剰な空孔が一時的に生成し、その空孔を介した増速拡散が起こっていると推察した。

一方、高速 CCD を用いた発光強度の測定は、ドーピング現象の経時変化について情報を得ることができる。レーザー照射後、どの程度の時間からプラズマ化した溶液からの発光が始まるのか、時間が経過するにつれて、発光強度はどの様に変化していくのか、といったドーピングメカニズムを解明する上で、非常に有益な情報が得られる。

さらに、本手法の有効性を示すため、素子 (Junction Barrier Schottky ダイオード) の試作と特性評価を行った。また、デバイスのマスクレイアウト設計を行うには、レーザー照射領域に対してどの程度の領域が p 型化しているか、あきらかにする必要がある。そこで、SEM の pn 接合コントラスト法を用いて照射面内、および深さ方向について p 型化している領域の評価を行った。

4. 研究成果

図 1 に塩化アルミ水溶液中で SiC にレーザードーピング中の発光スペクトルを示す。光ファイバの先端をドーピング領域の極近傍 (数 100 μm の距離) に近づけて測定した。期待したような Al 励起種からの発光ピークは観測されず、Cl や Si のピークのみが観測された。SiC 表面に発生したプラズマは、非常に短時間で周りの水分子により冷却され消滅するため、発光強度が十分に観測ができなかったためと考えている。

一方、図 2 は大気中で SiC 上の Al 膜にレーザーを照射してドーピングしたときの発光スペクトルである。こちらは、中性の、ある

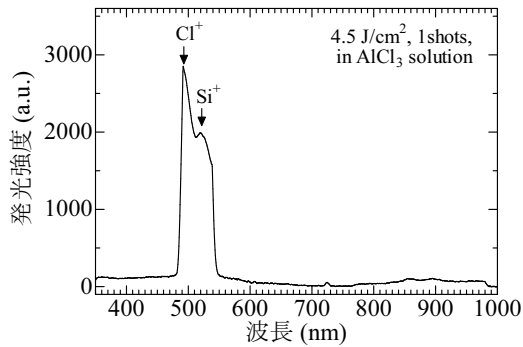


図 1. ドーピング時の発光スペクトル (塩化アルミ水溶液中)

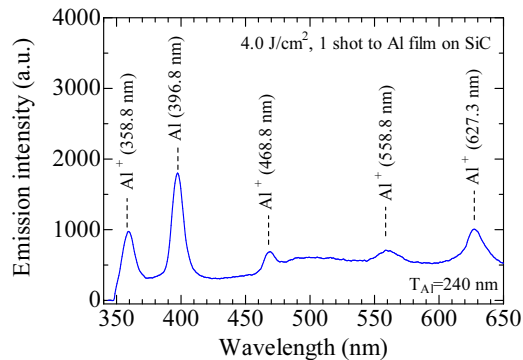


図 2. ドーピング時の発光スペクトル (SiC 上の Al 膜にレーザー照射)

いはイオンの Al 励起種によるピークが観測された。発光ピーク強度の理論解析より、この Al プラズマ中の電子温度は 2.1 eV, 電子密度は $8.7 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上であることが判った。

次に、塩化アルミ水溶液中でドーピング時の SiC 表面の発光強度の時間変化をフォトダイオードを用いて計測した結果を図 3 に示す。測定においては、UV カットフィルタを挿入することで、SiC 表面でのレーザー反射光がフォトダイオードへ侵入することを防いだ。レーザー光強度の経時変化に比べて、SiC 表面での発光は発光時間が長く、また 3 本ある強度ピークのうち、発光時間内の最後のピークが最大となっている。一方、レーザー光自体の強度ピークは、照射時間内の最初がもっとも高い。このように、SiC 表面の発光強度は、発光している時間や、強度が最大となる時刻が異なっており、プラズマが発生してそれが光っている可能性があることを示唆している。

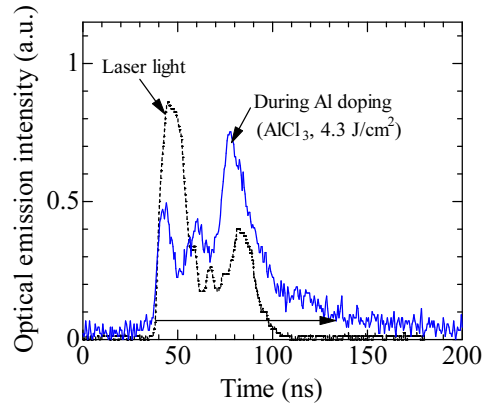


図 3. ドーピング時のドーピング領域からの発光強度の時間変化。

図 4 に塩化アルミ水溶液中で Al をドーピングしたサンプルの SiC 中の Al, Si, C の深さ分布を示す。通常用いているレーザー光のパルス幅よりも幅が長く、かつパルス時間内でもより均一な強度をもつレーザーを用いている。ショット数は 100 ショットである。測定器の検出限界に到達する Al の侵入深さは $\sim 130 \text{nm}$ であった。また表面濃度は $\sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ であった。

図 5 に SiC 上の Al 膜にレーザーを照射してドーピングしたサンプル中の Al, Si, C の分布を示す。ショット数は 1 ショットである。レーザー照射後は Al の剥離と SiC 表面の残留物のプラズマ、ふっさん水溶液洗浄を行っている。レーザーの照射は室温、あるいは 500°C で行った。室温よりも 500°C でレーザー照射したほうが、より深く Al が入っている。これは、昇温することで、レーザー照射終了後の SiC の温度低下が緩やかになり、より長時間高温状態を維持したためと考えている。Al の侵入深さや表面濃度は図 4 に示した塩化アルミ水溶液中と大差なかった。

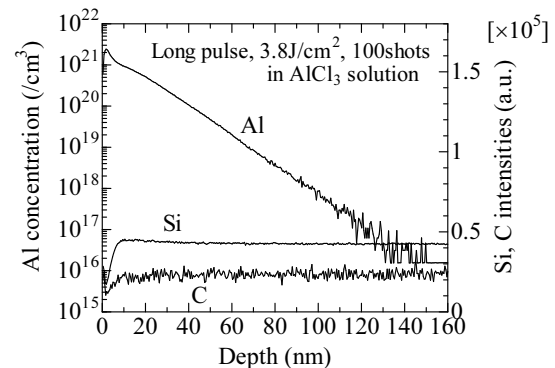


図 4. Al, Si, C の SiC 中の深さ分布 (塩化アルミ水溶液中でドーピング)。

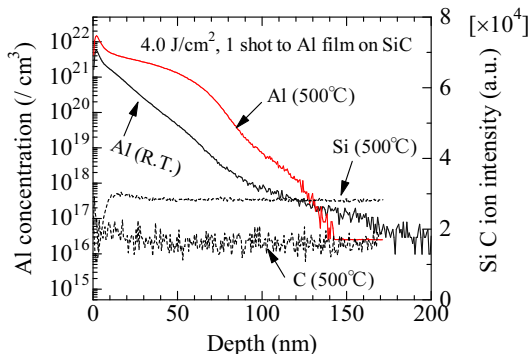


図 5. Al, Si, C の SiC 中の深さ分布 (SiC 上の Al 膜にレーザー照射してドーピング).

図 6 に走査型静電容量顕微鏡法で、レーザードーピング領域の境界を測定した結果を示す。走査型静電容量顕微鏡法では、p 型 n 型領域で正負逆の測定結果が得られるため、pn 接合が形成されているかどうかの判定が行える。ドーピングは SiC 上の Al 膜を用いて室温で行った。測定結果より、ドーピング領域は p 型化していることが判った。ドーピング領域内で所々 n 型領域を示す青い点があるが、これは n 型であることを示すのではなく、サンプル表面の凹凸による誤差によるものである。

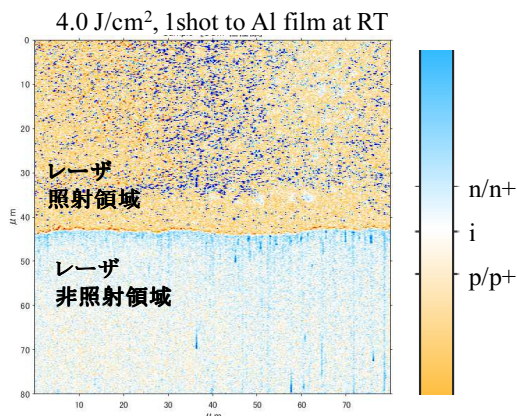
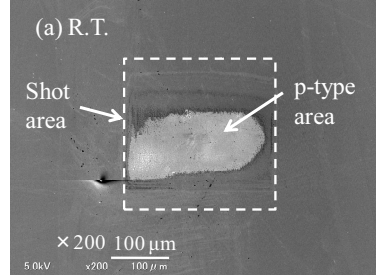


図 6. 走査型静電容量顕微鏡法によるドーピング領域の境界の測定結果。

図 7 に SEM のコントラストによる p 型化領域の観察結果を示す。pn 接合が形成されていると、その接合電位により p 型領域は n 型領域よりも電位が低くなる。その結果、p 型領域の表面には下向きの電気力線が発生し、表面から飛び出した 2 次電子が上向に加速されるため、明るいコントラストが得られる。ドーピングは SiC 上の Al 膜を用いて行った。また、ドーピング時のサンプル温度を室温、500°C の 2 条件で行った。室温ドーピングでは、レーザーのショット領域に対して中央部の

みが p 型化していることが判った。これはショット領域内でビーム強度に面内分布があり、中央部に比べて端部が 85% の強度に低下しているためである。一方、500°C に昇温したサンプルは、ショット領域の端のほうまで p 型化している。これは、昇温することで、より長い時間 SiC が高温状態を維持し、Al の拡散時間も増加したためと考えている。

4.0 J/cm², 1 shot to Al film at RT



4.0 J/cm², 1 shot to Al film at 500°C

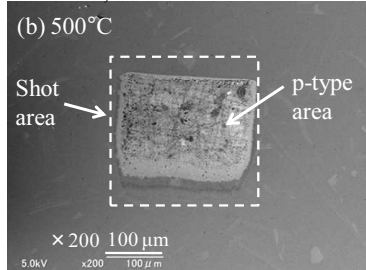


図 7. SEM コントラストによる p 型化領域の確認 (SiC 上の Al 膜にレーザー照射)

図 8 に SiC 上の Al 膜をドーピング源としたサンプルの SiC 断面の SEM 像を示す。ドーピングは 500°C のチップ温度で行った。SiC 表面近傍の右側が明るい領域が見える。この領域が p 型化していると考えられる。その深さはおよそ 100nm であり、図 5 の SiC 中の Al 侵入深さとほぼ一致する。

4.0 J/cm², 1 shot to Al film at 500°C

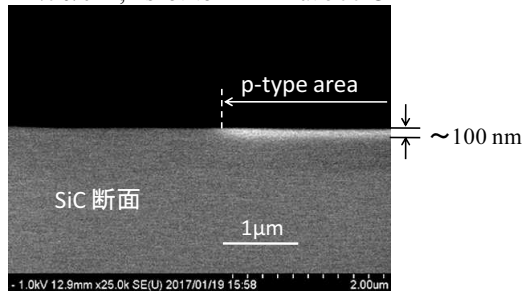


図 8. Al ドーピング SiC チップの断面 SEM 像. SiC 上の Al 膜をドーピング源として使用. ドーピング時のチップ温度は 500°C.

次に、SiC 上の Al 膜をドーピング源とした Al ドーピング技術を用いて、JBS(Junction Barrier Schottky)ダイオード、および pn 接合ダイオードの試作を行った。図 9 にその素子の光顕像と局所ドーピングの模式図を示す。JBS ダイオードはショットキーコンタクトと pn 接合がストライプ状に形成されたダイオードで、順方向は低 ON 電圧、逆方向は低リーク電流 (pn 接合から伸びる空乏層でショットキーコンタクト部分がピンチオフされるので) という特徴を持つ。パワー素子として広く使われている。また比較として、レーザドーピングせずに全面ショットキーコンタクトの素子も作製した。

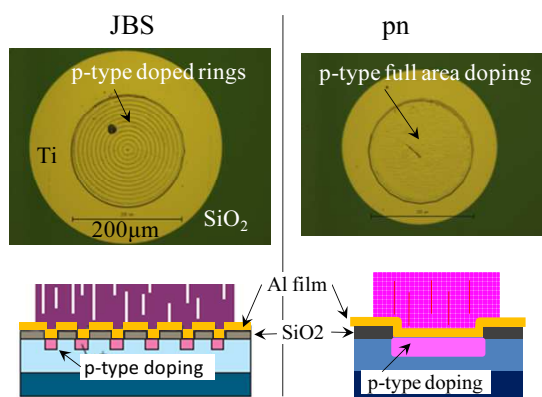


図 9. 試作した JBS, pn ダイオードの写真, 及びレーザドーピングの模式図

図 10 に各ダイオードの順方向、逆方向の電流電圧特性を示す。JBS ダイオードは、順方向では pn 接合よりも低い立ち上がり電

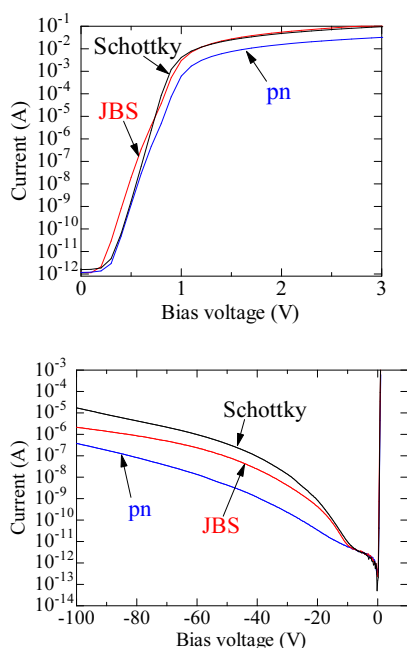


図 10. JBS, pn 接合, ショットキーダイオードの電流-電圧特性 (順方向, 逆方向).

圧、逆方向では、ショットキーダイオードよりも低いリーク電流の特性を示している。これは、JBS ダイオードの特徴と一致する。

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 6 件)

1. A. Ikeda, D. Marui, R. Sumina, H. Ikenoue, T. Asano, Increased Doping Depth of Al in Wet-chemical Laser Doping of 4H-SiC by Expanding Laser Pulse, Material Science in Semiconductor Processing, now printing, <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.11.036>.
 2. A. Ikeda, R. Sumina, H. Ikenoue, T. Asano, Al Doping from Laser Irradiated Al Film Deposited on 4H-SiC, Materials Science Forum, 858, 527-530, 2016.05, 10.4028/www.scientific.net/MSF.858.527
 3. A. Ikeda, R. Sumina, H. Ikenoue, T. Asano, Al doping of 4H-SiC by laser irradiation to coated Al film and its application to junction barrier Schottky diode, Jpn. J. Appl. Phys., 55, 04ER07-1-6, 2016.04 <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.04ER07>.
 4. A. Ikeda, D. Marui, H. Ikenoue, T. Asano, Extremely Enhanced Diffusion of Nitrogen in 4H-SiC Observed in Liquid-Nitrogen Immersion Irradiation of Excimer Laser, Materials Science Forum, 821-823, 448-451, 2015.05, 10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.448.
 5. A. Ikeda, D. Marui, H. Ikenoue, T. Asano, Nitrogen doping of 4H-SiC by KrF excimer laser irradiation in liquid nitrogen, Jpn. J. Appl. Phys., 54, 04DP02-1-4, 2015.04, <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.04DP02>.
 6. D. Marui, A. Ikeda, K. Nishi, H. Ikenoue, T. Asano, Aluminum Doping of 4H-SiC by Irradiation of Excimer Laser in Aluminum Chloride Solution, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 06JF03-1-4, 2014.06, <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.06JF03>.
- [学会発表] (計 10 件)
1. A. Ikeda, R. Tsutsui, R. Sumina, T. Asano, Effects of Substrate Heating on Al Doping Performed by Irradiating Laser Beam to Al Film on 4H-SiC, European Conference on Silicon Carbide & Related Materials, Halkidiki Greece, 2016.09

2. R. Sumina, A. Ikeda, H. Ikenoue, T. Asano, Thickness dependence of doping characteristic in Al doping into 4H-SiC by laser irradiation to deposited Al film, Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices, Hakodate, 2016.07.
3. A. Ikeda, D. Marui, R. Sumina, H. Ikenoue, T. Asano, Increased Doping Depth of Al in Wet-chemical Laser Doping of 4H-SiC by Expanding Laser Pulse, International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces and International SiGe Technology and Device Meeting 2016, Nagoya, 2016.06.
4. R. Kojima, H. Ikenoue, M. Suwa, A. Ikeda, D. Nakamura, T. Asano, T. Okada, Improvement in contact resistance of 4H-SiC by excimer laser doping using silicon nitride films, SPIE 9738 Laser 3D Manufacturing III, San-Francisco USA, 2016.04
5. A. Ikeda, R. Sumina, H. Ikenoue, T. Asano, Al doping from laser irradiated Al film deposited on 4H-SiC, International Conference on Silicon Carbide & Related Materials, Giardini Naxos Italy, 2015.10
6. A. Ikeda, R. Sumina, H. Ikenoue, T. Asano, Al doping of 4H-SiC by Laser Irradiation to Coated Film and Its Application to Junction Barrier Schottky Diode, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials, Sapporo, 2015.09
7. A. Ikeda, R. Sumina, R. Yoshida, H. Ikenoue, T. Asano, Doping of 4H-SiC by laser irradiation with liquid chemical source, International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation (INC11), Fukuoka, 2015.05
8. R. Kojima, H. Ikenoue, Y. Watanabe, A. Ikeda, D. Nakamura, T. Asano, T. Okada, Local nitrogen doping in 4H-SiC by laser irradiation in atmospheric-pressure plasma, SPIE Photonics West LASE, San-Francisco USA, 2015.02
9. A. Ikeda, D. Marui, H. Ikenoue, T. Asano, Extremely Enhanced Diffusion of Nitrogen in 4H-SiC Observed in Liquid-Nitrogen Immersion Irradiation of Excimer Laser, European Conference on Silicon Carbide & Related Materials, Grenoble France, 2014.09
10. A. Ikeda, D. Marui, H. Ikenoue, T. Asano, Nitrogen Doping of 4H-SiC by Excimer Laser Irradiation in Liquid Nitrogen, 2014

International Conference on Solid State Devices and Materials, Tsukuba, 2014.09

[産業財産権]

○取得状況 (計 3 件)

1. 名称: レーザドーピング装置及びレーザドーピング方法
 発明者: 大久保智幸, 池上浩, 池田晃裕, 浅野種正, 若林理
 権利者: 九州大学, ギガフォトン (株)
 種類: 特許
 番号: WO2016151723 A1
 取得年月日: 2016.09.29
 国内外の別: 国際
 2. 名称: 不純物導入装置、不純物導入方法及び半導体素子の製造方法
 発明者: 池田晃裕, 池上浩, 浅野種正, 井口研一, 中澤治雄, 関康和
 権利者: 九州大学, 富士電機 (株)
 種類: 特許
 番号: 特開 2016-157911
 取得年月日: 2016.09.01
 国内外の別: 国内
 3. 名称: 不純物導入方法及び半導体素子の製造方法
 発明者: 池上浩, 池田晃裕, 浅野種正, 井口研一, 中澤治雄, 関康和, 松村徹
 権利者: 九州大学, 富士電機 (株)
 種類: 特許
 番号: 特開 2016-51737
 取得年月日: 2016.04.11
 国内外の別: 国内
6. 研究組織
- (1)研究代表者
池田 晃裕 (IKEDA, Akihiro)
 九州大学・システム情報科学研究院・助教
 研究者番号: 60315124
 - (3)連携研究者
 浅野 種正 (ASANO, Tanemasa)
 九州大学・システム情報科学研究院・教授
 研究者番号: 50126306