

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560746

研究課題名（和文） ナノスケール構造解析に基づく環境調和デバイス界面の高機能化

研究課題名（英文） Improvement of Interfacial Functions in Eco-devices Based on Control of Interfacial Nanostructure

研究代表者

前田 将克（MAEDA MASAKATSU）

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：00263327

研究成果の概要（和文）：本研究は、炭化珪素（SiC）、窒化ガリウム（GaN）、Zr 基金属ガラスと金属材料の異種材料界面の機能と構造を解析してその相関を解明することを目的として遂行された。SiC/Ti/Al 界面では、SiC に接する相が熱処理により $Ti \rightarrow TiAl_3 \rightarrow Ti_3SiC_2$ と変化するに伴って電気伝導特性が変化し、SiC/ Ti_3SiC_2 界面が形成されるとオーミック特性が得られることを解明した。GaN/Ti 界面では、界面反応により界面近傍の GaN 中に形成される N 空孔がオーミック特性発現を支配することを解明した。 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ /Al 界面では、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ の結晶化温度よりも低温で結晶化が始まることを解明した。

研究成果の概要（英文）：The present study aims to clarify the relation between functions and structures of three dissimilar materials interfaces. The interfacial structure of SiC/Ti/Al changes the phase adjacent to SiC from Ti to $TiAl_3$ and finally to Ti_3SiC_2 by annealing. Electrical properties also change corresponding to the change in the phase adjacent to SiC. Ohmic conduction is achieved by forming Ti_3SiC_2 adjacent to SiC. Development of ohmic properties of GaN/Ti interface is dominated by nitrogen vacancies in GaN sub-interface produced by the interfacial reaction. Devitrification of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ in the vicinity of the interface with Al starts at lower temperature than that of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ bulk.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：界面機能，異材界面構造，界面反応制御，広禁制帯幅化合物半導体，炭化珪素，窒化ガリウム，金属ガラス

1. 研究開始当初の背景

近年、優れた機能を発現する新素材が数多く創出されている。これらの新素材を実用化する上で共通して不可避の課題となるのが接合である。新素材の接合界面には、単に複数の物体をつなぎ合わせるだけでなく、個々の

材料機能を効果的に発現させられる界面機能が求められる。すなわち、接合は界面機能を付与する材料処理技術に進化せねばならない。次世代パワーエレクトロニクスデバイス材料として開発が進められている炭化珪素（SiC）や窒化ガリウム（GaN）は、回路を構

成するために金属材料との接続を必要とする。しかし、p型SiCやGaNに金属材料を直接接続すると、半導体と金属の界面にショットキ障壁に起因したコンタクト抵抗が生じるため、このままでは接続部でのジュール損失が問題となるだけでなく、ジュール熱が繰り返し界面近傍に集中して加えられるため、接続部の信頼性や寿命にも悪影響を及ぼす。従って、この金属/半導体界面に求められる機能はオーム性(印加電圧に対する通電電流の線形性)およびコンタクト抵抗低減であることがわかる。別の例としては、従来の結晶材料には見られない種々の特性を発現する金属ガラス材料と従来材料の界面が挙げられる。金属ガラス材料の特性は結晶化することによって失われてしまうため、結晶質材料である従来材料との界面は金属ガラス材料の結晶化を誘起しにくい構造・機能が求められる。

界面機能は材料界面近傍の原子配列・構造に基づいて発露するものであるから、異種材料界面近傍での各材料構成原子間相互作用(すなわち界面反応)を適切に制御して、求める機能を発現する界面構造を創出せねばならない。このとき、目標とする界面構造が明確でなければ、適切な界面反応制御ができない。しかし、界面構造とその機能の関係はほとんど解明されていない。

2. 研究の目的

本研究では、異種材料界面に求められる機能とそれを実現する界面構造の材料学的特徴を詳細に解析してその相関を解明することを目的として、以下に掲げる3つの次世代材料と金属材料の界面に求められる機能とそれを実現する界面構造の解明に取り組む。

(1) SiCおよびGaNと金属材料のコンタクト界面の構造とオーミック特性：p型SiCとの界面がオーミック特性を示すコンタクト材料として Ti_3SiC_2 が知られており、これを形成するためにSiC上にTi/Al二層膜を形成した後熱処理する方法が一般に用いられている。しかし、この熱処理において生じる界面反応では $TiAl_3$ 、 Al_4C_3 、TiC、 $Ti_5Si_3C_x$ が副生成相として生じうる。これらの副生成相を含む界面の機能を正確に把握するとともに、副反応を抑制する界面反応制御技術が必要となる。一方、n型GaNに対するオーミックコンタクト材料にはTiNが用いられている。この相もGaNとTiを含む多層金属膜との界面反応により形成されているが、この界面反応により電極部は多様な金属間化合物相で構成されることとなり、脆弱で電気抵抗が高い問題がある。電極部に金属間化合物相を形成せずにGaNに接してTiNを選択的に形成する技術は確立されておらず、また、オーミック特性発現機構も明確になっていない。これらの問題に対して、本研究では界面構造の観点から界

面機能発現機構の解明を試みる。

(2) Zr基金属ガラスと金属材料の接合界面の構造と熱的安定性： $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスは過冷却液相温度幅が広く、熱的安定性に優れているが、結晶性金属材料との界面における結晶化をはじめとする挙動は解明されていない。本研究では、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ の構成元素のひとつであるAlとの界面を超音波接合法により創出し、その熱的安定性を界面構造の観点から論じる。

これら3つのテーマを通して、求められる界面機能から創出すべき界面構造を導出し、有望な新素材の実用化に資する。

3. 研究の方法

SiC基板にはBドープp型4H-SiC単結晶ウェハを用いた。このウェハを5.0 mm四方に切断後、幅1.00 mmのAlリボンをマスクとして用い、(0001)Si面上にTi、Alの順に真空蒸着法により成膜した。熱処理は 4.0×10^{-5} Paの真空中で873、973、1273 Kの各温度で600 s保持する多段ステップ昇温熱処理法を採用した。各ステップの意義については次節で述べる。マスクによって1.00 mm隔てて形成された電極間の電気伝導特性を直流法により評価した。界面構造は、収束イオンビーム加工法により作製した界面近傍の断面試料を透過電子顕微鏡(TEM)法により解析した。

GaN基板にはSiドープn型GaN単結晶ウェハおよびドープ処理を施していないGaN単結晶薄膜を用いた。これらのウェハを4.0 mm四方に切断後、(0001)Ga面上にTiあるいはTiNを高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により成膜した。放電ガスには純度99.9999%のArあるいは N_2 をさらにフィルターを通して用いた。成膜の直前に基板表面をスパッタクリーニング処理した。一部の試料では、Ti成膜前にCを成膜した。熱処理は真空中で773、873、973、あるいは1073 Kで300 s実施した。これらの試料を上記と同様の方法により電気伝導特性評価及び界面構造解析に供した。

$Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスは型締め鋳造法および単ロール急冷法で作製された合金を用いた。これらの基板に幅2.0 mm、厚さ0.2 mmの高純度Alリボンを超音波接合し、一部の試料を真空熱処理した。熱的安定性は示差走査熱量計(DSC)を用いて評価した。界面構造には電子プローブ微小領域分析(EPMA)法およびTEMを用いた。

4. 研究成果

(1) SiCと金属材料のコンタクト界面の構造とオーミック特性

SiC、Ti、Al混合粉末をAr雰囲気中でDSCおよび粉末X線回折(XRD)により解析した結果、TiとAlから $TiAl_3$ を生じる反応は959 K、SiCと $TiAl_3$ から Ti_3SiC_2 を生じる反応は1270

Kで開始されることを明らかにした。これらの反応開始温度の差を利用して界面反応を制御する方法として、TiAl₃形成反応開始温度よりも低い温度での均熱化ステップ(S1)、973 KでのTiAl₃形成ステップ(S2)、1273 KでのTi₃SiC₂形成ステップ(S3)で構成される多段階ステップ昇温熱処理法を開発した。この技術を用いてSiCに隣接して形成されている相をTi→TiAl₃→Ti₃SiC₂と変化させながら、それに伴う電気伝導特性の変化を調べた。図1にその直流電気伝導特性変化を示す。成膜したままの試料では電圧を印加してもほとんど電流は流れない。これは、SiC/Ti界面には非常に高いショットキ障壁が生じることと合致する。S1まで熱処理した試料でも同様で、これはSiCに隣接する相がTiから変化していないことを示している。S2まで熱処理すると、電気伝導特性曲線に変化が見られ、電流が流れるようになる。これは、SiCに隣接する相がTiからTiAl₃に変化したことと一致する。しかし、SiC/TiAl₃界面では電流と電圧の相関が線形となっておらず、オーミック特性は得られていない。これは、SiC/TiAl₃界面ではショットキ障壁低減が不十分であり、半導体と電極材料の界面を横断した電荷移動に整流作用が働いていることを意味している。一方、S3まで熱処理した試料ではさらに電流が流れるようになる。これは、SiCに隣接する相がTi₃SiC₂に変化し、オーミック特性を示す半導体/電極界面が得られたことを示している。

これらの電気伝導特性曲線からショットキ障壁高を求めたところ、SiCにTiが接する成膜したままおよびS1まで熱処理した界面ではそれぞれ0.74, 0.58 eV, SiCにTiAl₃が接する界面では0.50 eV, SiCにTi₃SiC₂が接して形成された界面では0.47 eVとなった。これらの結果から、オーミック特性を示すSiC/Ti₃SiC₂界面でも高いショットキ障壁が残っていること、それに比べてわずかなショット

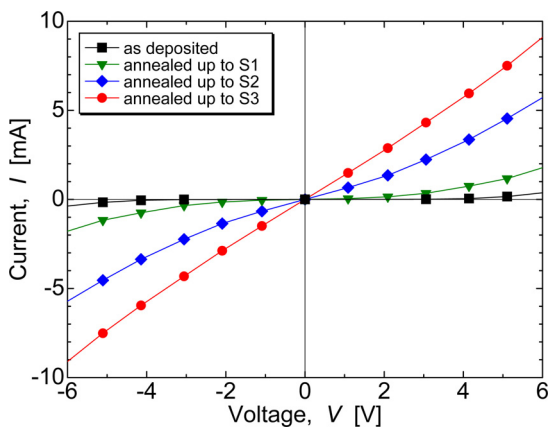


図1 多段階ステップ昇温熱処理における各ステップまで熱処理したp型SiC/電極試料の直流電気伝導特性。

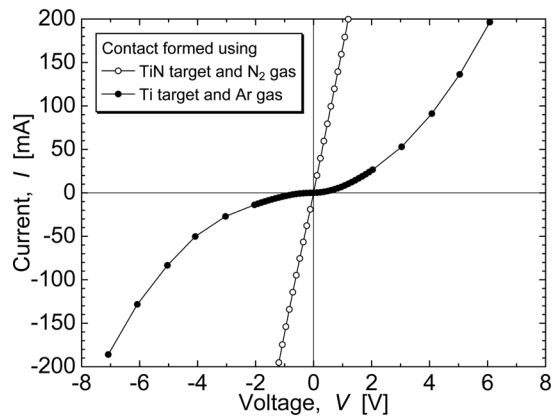


図2 GaN基板との界面反応を抑制してTiNを成膜した試料およびGaN基板にTiを成膜して界面反応を促進させた試料の直流電気伝導特性。

キ障壁の高さの差異によって電気伝導特性曲線が線形となるか否かが支配されている。

以上のように、SiCに隣接して形成される相によって、コンタクト界面の電気伝導特性が変化することを明らかにした。p型SiCに対して良好なオーミック特性を得るには、SiCと電極の界面全体で一様にTi₃SiC₂を形成する必要があり、その形成プロセスとして、Ti/Al二層膜を成膜後に多段階ステップ昇温熱処理する方法が有効であることを示した。

(2) GaNと金属材料のコンタクト界面の構造とオーミック特性

図2は、TiNターゲットとN₂ガスを用いてGaN基板との界面反応を抑制しつつ直接TiNを成膜した試料およびTiターゲットとArガスを用いてTiを成膜することによりGaN基板と蒸着膜の界面反応を促進した試料の直流電気伝導特性である。基板との界面反応を抑制した場合は低電圧域ではほとんど電流が流れない非線形な電気伝導特性を示すのに対し、基板との界面反応を促進した場合は低電圧域でも非常によく電流が流れる線形な電気伝導特性を示す。前者の試料ではGaNに接してTiNが形成されているにもかかわらず、オーミック特性が得られていない。この結果は、TiNをGaNに接して形成することがn型GaNと電極の界面がオーミックとなるための必要条件ではないことを示している。対照的に、界面反応を促進させた後者の試料では良好なオーミック特性が得られている。この界面反応によってGaNに接して形成された相を同定するため、界面近傍をTEMにより解析した。その結果を図3に示す。図3(a)の明視野像から、GaNに接して約30 nmの膜が形成されていることがわかる。図3(b)に示す電子回折パターンを解析した結果、この相はTiではなく、Ti₂Nであることが判明した。すなわち、

蒸着過程において、基板に飛来した Ti 原子は基板と直ちに反応を開始することがわかる。

Ti₂N は TiN よりも Fermi 準位が約 2 eV も深いため、ショットキー障壁高を低減する効果は期待できない相である。このことから、オーミック特性が得られるとは考え難い。しかし、このような界面構造であっても、図 2 に示すように、低抵抗のオーミック特性が得られている。これは、オーミック特性発現に不適な相が GaN に接して形成されている場合でもオーミック特性が得られることを示している。ここで着目されるのが、GaN に接して形成されている相が Ti ではなく Ti₂N である点である。この成膜プロセスでは N₂ 分圧は非常に低く抑えられているため、雰囲気からの N 原子供給はない。すなわち、Ti₂N 形成のための N 原子は全て GaN から供給されたと考えられる。この界面反応により、電極直下の GaN 中に N 原子空孔が高濃度で生成され、これがドナーとして働いていることがオーミック特性発現に寄与していると考えられる。

これを検証するため、ドナー元素をドーピングしていない GaN 基板に対して、同じ条件で Ti を蒸着して直流電気伝導特性を調べた。このようなキャリア濃度の低い基板では、トンネル機構による導通は困難となる。ところが、図 4 に示すように、この基板でもオーミック特性が得られている。すなわち、成膜過程での Ti と GaN の界面反応によって電極直下の GaN にキャリアが生成され、これがオーミッ

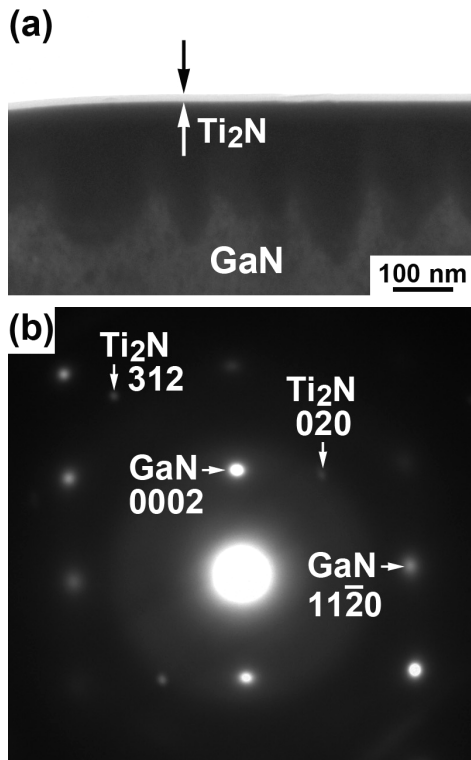


図 3 GaN 上に Ti を Ar ガスを用いて成膜することにより形成された界面組織。(a) 明視野像、(b) 電子回折パターン。

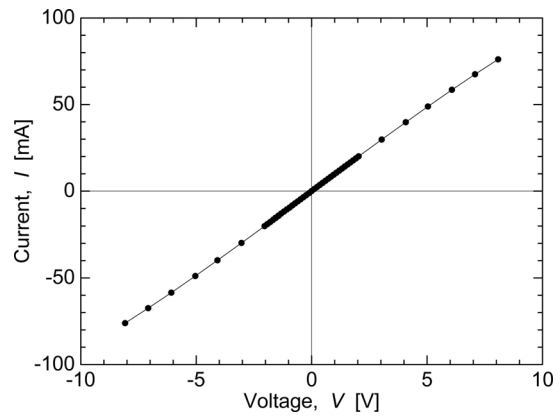


図 4 ドープ元素を含まない GaN 基板に Ti を成膜して界面反応を促進させた試料の直流電気伝導特性。

ク特性発現に寄与していると考えられる。

以上の結果は、いずれも n 型 GaN のオーミック特性発現に対して支配的に寄与しているのは TiN 相の形成ではなく、それに伴って電極直下の GaN 中に形成される N 原子空孔のドナーとしての作用、すなわちキャリア密度の上昇であることを示している。このことから、TiN は単に GaN に接して形成されるのではなく、GaN との界面反応を通して形成されねばならないことがわかる。しかし、GaN と Ti の界面反応によって直接 TiN のみを形成することは困難である。これは、Ti 中の N 溶解度が非常に高いこと、Ti 中の N の拡散速度が高いために反応の潜伏期間が長いこと、さらにこの界面反応においては図 3 にも示したように TiN に先んじて副生成相である Ti₂N が形成されることが主たる原因である。

この問題に対し、GaN と Ti の間に薄い C 層を介在させることにより、TiN よりもはるかに形成容易な TiC をまず形成した後、これを前駆体として利用して GaN との界面反応を誘起し、TiC と TiN の全率固溶体 Ti(C,N) とする技術を開発した。TiC および Ti(C,N) はいずれも TiN と非常に近い格子定数と仕事関数を有する材料であり、n 型 GaN に対するオーミックコンタクトとしては Ti₂N よりも優れることが期待される。さらに、この方法では従来技術の問題点であった電極中の金属間化合物形成が全く生じない利点もある。

図 5 は GaN/C/Ti 試料を 873 K, 300 s での熱処理による電気伝導特性変化である。蒸着したままの状態、既に低抵抗のオーミック特性が得られている。これは Ti の成膜過程において C と Ti の反応により TiC が GaN に接して形成されていることを示している。電気伝導性は 873 K, 300 s の熱処理によりさらに改善される。これは、界面反応によりコンタクト直下の GaN 中に N 空孔が形成され、キャリア密度が上昇したためであると考えられる。熱処理した後の界面構造を図 6 に示す。GaN

に接して厚さ 34 nm の Ti(C,N) 層が観察される。電子回折パターンの解析から Ti(C,N) の格子定数を求め、TiC と TiN の全率固溶体が Vegard の法則に従うと仮定すると、この膜の組成は $\text{TiC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$ と求まる。Ti(C,N) は多結晶組織となっており、その平均粒径は 27 nm である。これは、GaN/Ti 試料を 1073 K, 300 s 熱処理した場合よりも大きいことから、Ti(C,N) 生成の潜伏期間が TiN 形成の潜伏期間よりも短く、結晶成長に充てられる時間が長くなったことがわかる。

(3) Zr 基金属ガラスと金属材料の接合界面の構造と熱的安定性

$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスと Al の超音波接合において、接合部が形成されるような接合条件（超音波出力と接合荷重）では、接合界面の温度履歴は接合条件に対して鈍感であり、いかなる条件を選択しても界面温度が 400 K

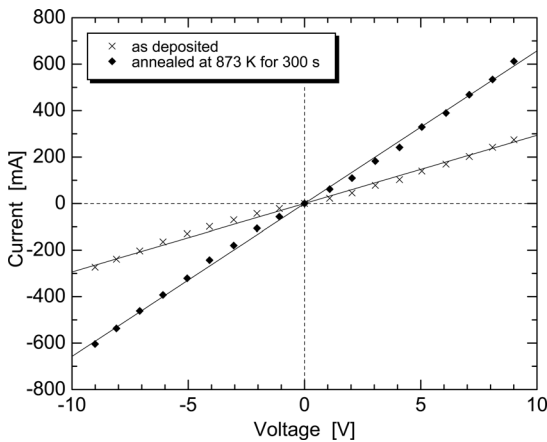


図 5 GaN/C/Ti 試料の熱処理による直流電気伝導特性変化。

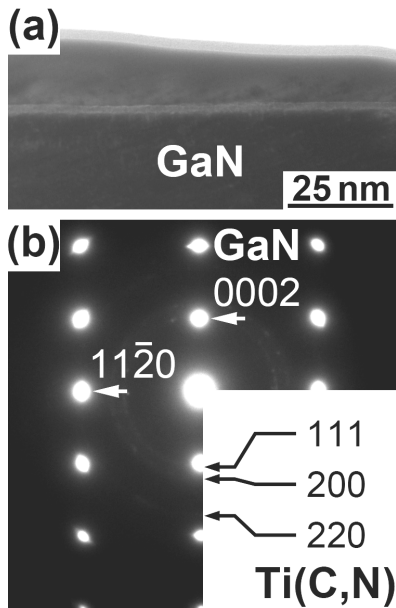


図 6 GaN/C/Ti 試料の 873 K, 300 s 熱処理後の界面組織。(a) 明視野像, (b) 電子回折パターン。

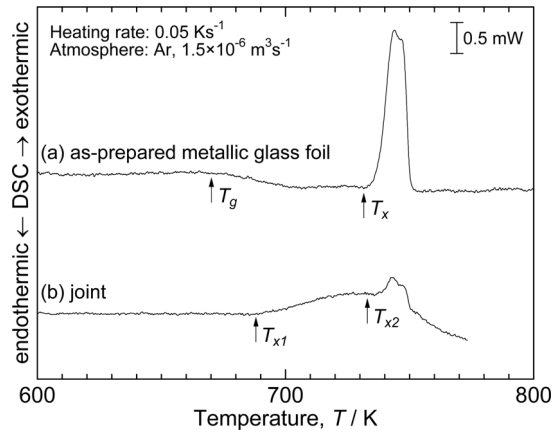


図 7 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスと Al の超音波接合部および金属ガラス母材の DSC 曲線。

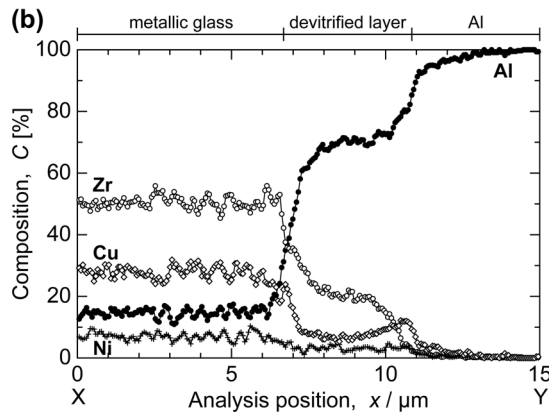
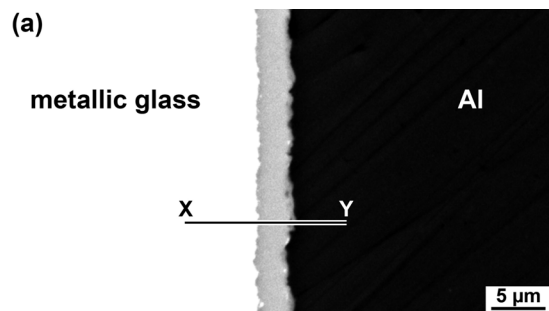


図 8 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスと Al の接合体を 700 K, 900 s 熱処理した後の界面組織。(a) SEM 反射電子像, (b) X-Y 線上の組成分布。

を超えない。この温度は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスのガラス遷移温度 (T_g) や結晶化温度に比べて十分に低いことから、超音波接合プロセスに伴う熱履歴は $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスと Al の界面近傍の構造緩和をじめとする熱的安定性低下を誘起しないことがわかる。しかし、図 7 に示す接合部の DSC 曲線では、金属ガラス母材と異なり、2 つの発熱ピーク T_{x1} , T_{x2} が現れ、これらのうち T_{x1} は母材の結晶化温度よりも低い。すなわち、熱的安定性が低下している。これら T_{x1} , T_{x2} の間の温度である 700 K で 900 s 熱処理後の接合界面組織を図 8 に示す。この熱処理条件では金属ガラ

ス母材は結晶化しないが、 T_{x1} から始まる発熱過程は十分に進行する。図 8(a)の SEM 反射電子像には金属ガラスと Al の間に結晶化層が観察される。このことから、 T_{x1} 以上の温度では Al 中への金属ガラス成分の拡散溶出と化合物形成により結晶化が進行することがわかる。また、図 8(b)の組成プロファイルには、界面近傍の金属ガラスの組成が周期的に揺らいでいる様子が見られる。金属ガラス母材領域にはこのような揺らぎは見られない。

このように、金属ガラスと結晶質金属の異種材料界面では、接合における熱履歴が金属ガラスの結晶化プロセスにほとんど影響を及ぼさない程度であっても、異種材料界面を形成すること自体によって金属ガラスの熱的安定性が低下することが明らかとなった。

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 9 件)

① M. Maeda and Y. Takahashi: “Control of Interfacial Properties in Power Electronic Devices,” Int. J. Nanotechnol., in press, 査読有.

② M. Maeda, T. Yamasaki and Y. Takahashi: “Effect of interfacial reaction on electrical conduction across the interface between n-type gallium nitride and contact materials,” J. Phys.: Conf. Ser., in press, 査読有.

③ Aiman b. M. H., M. Maeda, Y. Takahashi: “Electrical properties and structure of contact interface between Ti_3SiC_2 and p-type GaN,” J. Phys.: Conf. Ser., in press, 査読有.

④ M. Higuchi, K. Nonomura, M. Maeda, Y. Takahashi: “Change in electrical properties by the evolution of interfacial structure between p-type 4H-SiC and Ti/Al bilayer,” Proc. Int. Symp. Materials Science and Innovation for Sustainable Society (ECO-MATES 2011), Vol. 2 (2011), 149-150, 査読有.

⑤ 前田将克, 高橋康夫: 「金属ガラスの接合」まてりあ, Vol. 50 (2011), 439-445, 査読有.

⑥ 前田将克, 松本倫幸, 高橋康夫: 「n 型窒化ガリウムとチタンの界面反応制御によるオーミックコンタクト層形成」エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム講演論文集 (Mate 2011), 横浜, Vol. 17 (2011), 201-204, 査読有.

⑦ M. Maeda, N. Matsumoto and Y. Takahashi: “Formation of ohmic contact layer on n-type gallium nitride by controlling interfacial reaction with titanium,” Proc. Materials Science and Technology 2010 (MS&T'10), Houston, Texas, 2732-2742, 査読有.

⑧ M. Maeda, Y. Takahashi and A. Inoue: “Thermal stability of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_{15}Al_{10}$ metallic glass in contact with aluminum,” Ceram. Trans.,

Vol. 219 (2010), 67-72, 査読有.

⑨ M. Maeda, T. Yamasaki, Y. Takahashi and A. Inoue: “Interfacial microstructure and thermal stability of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_{15}Al_{10}$ metallic glass joints formed by ultrasonic bonding,” Mater. Trans., Vol. 50 (2009), 1263-1268, 査読有.

[学会発表] (計 6 件)

① 前田将克, 高橋康夫: 「n 型窒化ガリウムへのオーミックコンタクト形成とそのメカニズム」溶接学会界面接合研究委員会, 2012 年 5 月 18 日, 東京工業大学.

② 児玉拓己, 前田将克, 高橋康夫: 「ジルコニウム基金属ガラスとアルミニウムの異材界面の構造と安定性」溶接学会, 2010 年 9 月 8 日, 日本大学.

③ 樋口真之, 前田将克, 高橋康夫, 森本純司: 「炭化ケイ素半導体のオーミックコンタクト形成機構と特性評価」溶接学会, 2010 年 9 月 8 日, 日本大学.

④ 木村義孝, 前田将克, 高橋康夫: 「p 型 4H-SiC 半導体へのオーミックコンタクト形成と特性評価」溶接学会, 2009 年 9 月 11 日, 徳島大学.

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

①

名称: 半導体装置、及び、半導体装置の製造方法

発明者: 杉本雅裕, 関章憲, 川橋憲, 高橋康夫, 前田将克

権利者: 大阪大学, トヨタ自動車

種類: 特許

番号: 特願 2009-229381

出願年月日: 平成 21 年 10 月 1 日

国内外の別: 国内

②

名称: オーミック電極およびその製造方法

発明者: 関章憲, 杉本雅裕, 川橋憲, 高橋康夫, 前田将克

権利者: 大阪大学, トヨタ自動車

種類: 特許

番号: 特願 2009-182541

出願年月日: 平成 21 年 8 月 5 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 将克 (MAEDA MASAKATSU)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号: 00263327

(2) 研究分担者

高橋 康夫 (TAKAHASHI YASUO)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号: 80144434