

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月13日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760622

研究課題名（和文）局在構造計測による炭素系ワイドギャップ半導体の電極界面構造と電流輸送特性の相関

研究課題名（英文）Structure and carrier transport property of electrode interfaces in wide-gap semiconducting carbides by using atom-resolved characterization

研究代表者

着本 享 (TSUKIMOTO SUSUMU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・講師

研究者番号：50346087

研究成果の概要（和文）：

半導体素子の高性能化に向けてプロセス技術で形成される格子欠陥やヘテロ界面構造を把握することは、電子輸送など特性や構造を制御する上で不可欠である。本研究は電子顕微鏡技術を用いてシリコンカーバイド素子化に伴うイオン注入技術で導入される格子欠陥やコンタクト電極における原子構造を計測した。特に電極界面の原子構造と輸送特性との相関を明らかにし、原子分解構造計測技術と定量的な理論計算との併用が素子の研究開発に有用であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

The atomic structure of the lattice defects and hetero-interfaces in electronic devices is required to understand for control of the electron transport property and technological manipulation. Using advanced electron microscopy, we characterize qualitatively the atomic structure of the ion-implanted defects and contact electrode interfaces in silicon carbide semiconductor. Theoretical calculations predict quantitatively that this interface enable lowered Schottky barrier and enhance carrier transport. The combined experimental and theoretical studies performed provide insight into the complex electronic and electric effects in the devices, which are fundamental for improving the properties in the electronics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：電極界面、原子構造、電気特性

1. 研究開始当初の背景

次世代デバイス用半導体として、耐圧性や耐熱性に優れた禁制帯(バンドギャップ)が大きな炭素系ワイドギャップ半導体のシリコンカーバイド(SiC)が注目されている。近年、電力制御デバイスの実用化に向けて各種要素プロセス技術について研究開発が行われ

ている。半導体素子のプロセス技術は、基板成長、エピタキシー膜成長、素子構造作製(酸化膜形成やイオン注入)、電極(コンタクト)形成、などに大別される。素子機能特性は、各プロセスによって形成される格子欠陥や異相接合(ヘテロ)界面などの原子レベルの構造や電子状態の不連続性が存在する部位と密

接に関連している。半導体素子の高性能化に向けた材料設計やプロセス技術は、これらヘテロ界面構造や格子欠陥の制御が重要である。とりわけ半導体より電気信号を注出入する箇所デバイス性能を左右する金属電極の形成技術は重要となる。しかしながら、ワイドギャップ半導体への電極形成には、この半導体特有であるコンタクト電極界面(金属/半導体界面)の高接触抵抗(高ショットキー障壁形成)の低減化が必須であるが、学術的な理解に乏しく電極界面の低抵抗化は経験的な手探り状態である。

2. 研究の目的

電極界面における物理的・化学的性質について不明な点が多く、原子構造や電子状態の観点からどのように半導体と電極が原子レベルで制御・接合し、電流輸送が生じるかの基礎的知見が求められている。

本研究では、セラミックス半導体であるシリコンカーバイドの電力素子技術に着目して、「伝導性制御のためのイオン注入技術」や「素子への電気信号の注出入を担う電極形成技術」に関する微構造(格子欠陥やヘテロ界面)を先進電子顕微鏡技術によって原子分解能で計測し、理論計算を組み合わせ格子欠陥やコンタクト電極界面の微構造と電流輸送特性との相関について理解することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) イオン注入法によるドーピング技術で導入される格子欠陥構造：

ドーパント(不純物)原子の拡散係数が小さいSiC半導体へのドーピング技術に対してイオン注入法が用いた。本研究では、SiCにおけるp型伝導性制御のためにキャリア(ホール)を生成するドーパント原子としてイオン化エネルギーEがホウ素B(E=285meV)よりも小さいアルミニウムAl(E=183meV)を用いた。n型4H-SiC(0001)基板に対して、多段階に加速電圧を変化させたイオン注入法(加速電圧：30kV~300kV)を用いて、Alイオンを基板表面から内部(約400nm深さ)までドーパント濃度の均一化を図った。その後、高温熱処理によりキャリアの活性化を行った。

(2) コンタクト電極形成法：

コンタクト電極作製には、Alドーピングしたp型4H-SiC基板を用いた。基板洗浄後、ドライ酸素雰囲気中での熱処理(1150°Cで1時間)を施し、犠牲酸化膜を形成した。電極界面の電流-電圧特性評価のためにフォトリソグラフ法を用いて円形パターンを作製し、チタン層(Ti)およびAl層を真空蒸着で作製した。その後、高温真空熱処理(1000°Cで2分間)を行い、コンタクト電極を金属/SiC界面における化学反応によって作製した。

(3) 原子構造計測と電子状態の理論計算：

イオン注入によるドーピング領域およびコンタクト電極界面の構造解析には、主に透過電子顕微鏡(TEM)を用いた。断面TEM観察用試料はイオン研磨法を用いて作製し、汎用型TEMを用いて低倍率の組織観察から高分解能(HRTEM)によるナノスケール観察まで行った。さらに電極界面の原子構造解析は、レンズ収差補正装置を搭載して電子線プローブサイズが0.1nm以下に収束可能な走査透過電子顕微鏡(STEM)が有用である。本研究では、STEMに装備された広角環状暗視野検出器(HAADF)によって構成元素の原子番号に起因したコントラスト強度変化による原子構造観察を行った。電子状態や安定緩和構造モデルは、密度汎関数理論に基づく理論計算(第一原理)により取得した。

4. 研究成果

(1) イオン注入による格子欠陥構造：

イオン注入技術は高エネルギーイオンを基板に叩き込むために結晶中の構成原子は本来の格子位置からはじき出され、多数の格子間原子(変位原子)や空孔などの一次欠陥および非晶質層が形成される傾向にある。図1(a)は、二波回折条件によって断面方向から観察したTEM像であり、表面キャップ層の直下より約400nm深さまで均一かつ高密度で黒い点コントラスト層が観察できる。この層はイオン注入によってAlイオンがドーピングされ、高温熱処理によって二次欠陥が形成した領域に対応している。二次欠陥やその近傍では、格子ひずみを伴ってTEM結像(回折)条件が局所的に変化するために黒いコントラストを呈している。図1(b)は、この二次欠陥部を高分解能観察したHRTEM像である。4H-SiC(0001)面に平行に二次欠陥(矢印)が板状(~20nm幅)に形成しており、TEM像のコントラスト強度の変化から二次欠陥近傍で大きく結晶格子がひずみ、イオン注入した領域全体に広がっていることがわかる。

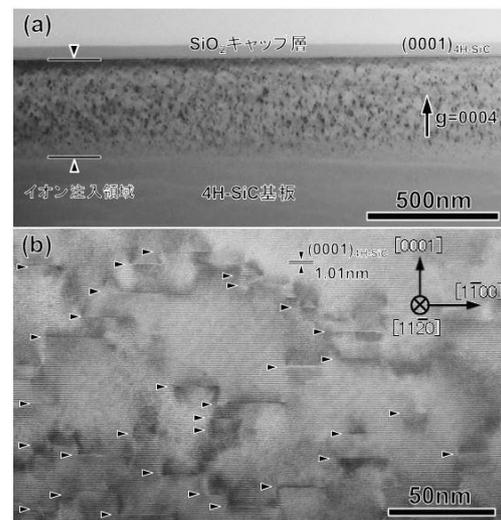


図1 イオン注入によって形成した二次欠陥

さらに図 2(a)はこの二次欠陥を拡大した HRTEM 像であり、イオン注入によって弾き出された原子が (0001) 面に平行に局所的に凝集し、余分な Si-C 層(矢印)が一層分のみ円板状に基板中に過剰に形成した積層欠陥となっている。さらに HRTEM 像中の格子縞(配列)より中央部にある余分な Si-C 層からなる二次欠陥を起点に凸レンズ状に格子が大きくひずんでいることがわかる。この結果、ドーピング領域において活性化した伝導キャリアは、二次欠陥以外にもその周囲に広がる格子ひずみ領域においても散乱されるために、高キャリア移動度(低抵抗)が得られないと考えられる。さらにコンタクト電極/イオン注入層界面はコンタクト(接触)抵抗が高く、「二次欠陥によるドーパント活性率やキャリア移動度の低下」や「電極界面において欠陥に由来する界面欠陥準位の形成」も要因と考えられる。図 2(b)は、二次欠陥の終端部を拡大した TEM 像である。[0001]方向に沿って Si-C 層はジグザグパターン(右側)を示しており、正常な積層構造をとっている。しかし、余分な層(矢印)が正常な格子間に導入されて積層パターン(左側)が変化している。これは積層欠陥であり、余分な円板状 Si-C 層の外周にバーガースベクトル(変位のベクトル) $b=1/4[0001]$ 成分をもつ転位ループが存在する。この格子間原子型の転位ループは、格子欠陥(転位)論において「フランク型(積層欠陥)の転位ループ」と定義されており、バーガースベクトル b が SiC の原子すべり面である (0001) 面上にのっていない特徴を有する。そのため、この転位はすべり運動では動くことができず、高温熱処理しても完全に消失させることが困難となる。この結果、いかに二次欠陥の発生を抑制してイオン注入によるドーピング技術を確立するかが重要な技術的な課題と言える。

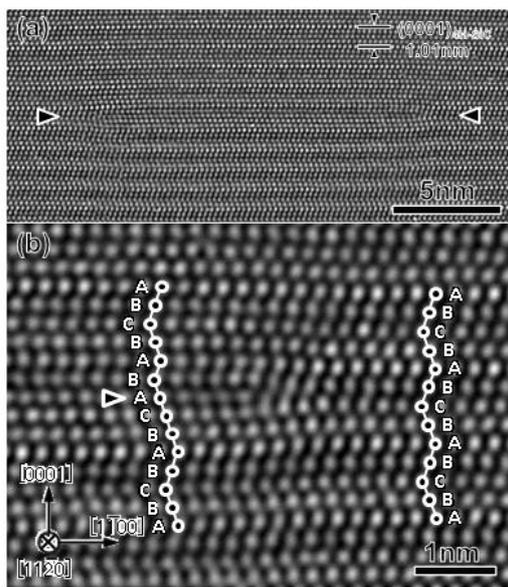


図 2 二次欠陥(転位ループ)の高分解能 TEM 像

(2) コンタクト電極界面の原子構造と物性:

コンタクト電極は、素子特性を発現させるために接触界面抵抗を低くし電力損失を抑える必要がある。そのため、電極界面のショットキー障壁の低減化、不純物層や格子欠陥の形成抑制、つまりは電極ヘテロ界面における構造制御が求められており、電極界面に対する原子構造計測や理論計算が重要となる。

本研究の Al 系合金コンタクト電極は実用的な材料系である。図 3 は、電極パターン表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像であり、電極部分の SiC 基板上に階段状に成長した層状生成物が観察される。この層状生成物は化合物 Ti_3SiC_2 (以下、TSC) であり、ヘテロエピタキシー成長していた。さらに SiC と TSC との電極界面においても原子レベルでテラス-レッジ構造が観察され、TSC 層は SiC (0001) 面上を Lateral 成長したと考えられる。

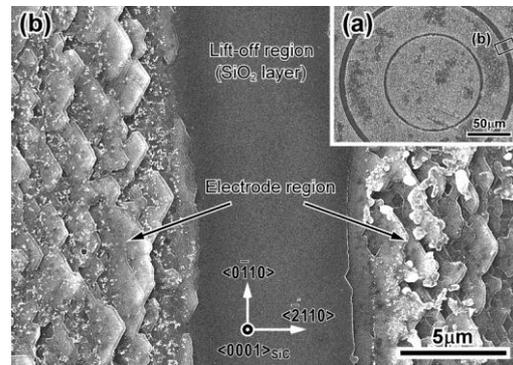


図 3 コンタクト電極の表面形態 (SEM 像)

図 4 は、TSC 層/SiC 界面に対する「(a) 汎用 TEM による高分解能 (HRTEM) 像」と「(b) 原子分解 STEM による高角環状暗視野 (HAADF) 像」である。両者は異なるコントラストを呈しており、得られる情報は結像原理に起因して異なる。HRTEM 像は界面における格子欠陥の有無や平坦性など定性的な情報はただちに得られる。一方、HAADF 像は HRTEM 像で得られる情報に加えて、原子配列を直接観察しており、そのコントラスト強度は構成元素の原子番号 Z (Z の約 2 乗に比例) に対応している。そのため、物質の構成元素が既知であれば原子種も容易に判別できる手法であり、HAADF 像から TSC 層領域において層状コントラストが観察できる。TSC 層を構成元素が Ti ($Z:22$) と Si ($Z:14$) と C ($Z:6$) から、強い 3 層と弱い 1 層からなる積層コントラストがそれぞれ Ti 層と Si 層であり、[0001] 方向に層状構造の結晶構造に対応していることがわかる。さらに TSC 層/SiC 界面の位置(矢印部)も容易に同定することができる。しかし、HAADF 像は炭素のような原子番号 Z が小さい軽元素原子からのコントラスト強度が弱いために、界面における炭素の有無を含めた原子構造を決定することは容易ではない。

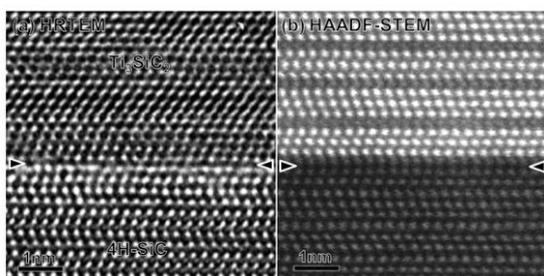


図4 コンタクト電極/SiC界面の原子構造：
(a)高分解能TEM像、(b)原子分解HAADF-STEM像

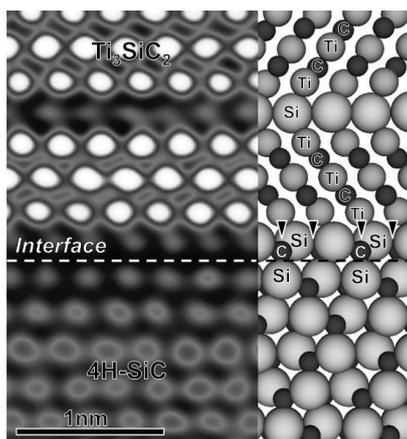


図5 電極界面の原子構造モデル：
(a)HAADF-STEM像、(b)理論計算による構造モデル

そこで理論計算によって、TSC(0001)面とSiC(0001)面に対して可能性のある結合モデルを抽出して、最もエネルギー的に安定な界面原子構造モデル(図5)を求めた。「TSC側のSi原子」と「SiC側のSi原子」との間に炭素1層(矢印部)を介して結合した構造(Si-C-Si結合)は、炭素層が存在しない構造(Si-Si結合)に比べて界面における密着エネルギーが高く安定であることがわかった。計算により抽出した界面原子構造モデルとHAADF像における原子同士の結合距離や角度等を計測し両者は互いに一致した。Si-C-Si結合をもつTSC層/SiC界面は化学反応(相互拡散)を介して形成しており、わずかに存在する格子ミスマッチ(0.4%)は弾性的に安定緩和して高い格子整合性をもった安定な構造であった。さらにTSC/SiC界面における化学結合状態と電流輸送特性(ショットキー障壁)との相関について、界面構造モデルを計算より構築して電流-電圧特性を計算した結果、Si-Si結合界面ではバイアス電圧に対して「ショットキー特性」を示す一方で、Si-C-Si結合界面では僅かなバイアス電圧に対して電流が流れる「オーミック特性」を示した。コンタクト電極の特性は、界面反応層形成の有無や界面原子構造、化学結合状態が大きく寄与することを明らかにした。

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2件)

① Z.C. Wang, M. Saito, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, Terraces at ohmic contact in SiC electronics: Structure and electronic states, Journal of Applied Physics, 査読有、111巻、2012、113717 (1-8)
DOI : 10.1063/1.4729074

② Z.C. Wang, M. Saito, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, Heterointerface : atomic structures · electric states and related properties, Journal of the Ceramics Society of Japan, 査読有、119巻、2011、783-793
DOI : 10.2109/jcersj2.119.783

〔学会発表〕(計6件)

① 着本享(他8名)、デラフォサイト型CuScO₂薄膜における微細構造及び欠陥構造、第151回日本金属学会秋期大会、2012年9月18日、愛媛大学

② S. Tsukimoto(他6名)、Atomic and electronic structures in perovskite-related LaTiO_{3,41}, The 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3)、May 9 (2012)、Gifu (Japan)

③ S. Tsukimoto、Insulating-layer-induced insulator-metal transition in La-doped STO ceramics, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Society, July 14(2011)、Cairns (Australia)

④ S. Tsukimoto、Atomic-scale characterization of Ti₃SiC₂ MAX phase grown on SiC, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Society, July 12(2011)、Cairns (Australia)

〔図書〕(計1件)

① 着本享, 他(2名)、エヌ・ティー・エス出版、「ポストシリコン半導体—ナノ成膜ダイナミクスと基板・界面効果—」編、分担：半導体薄膜およびヘテロ界面の原子構造評価～SiCを例に～、2013年、405～423

[産業財産権]

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

着本 享 (TSUKIMOTO SUSUMU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・講師

研究者番号：50346087