

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289105

研究課題名(和文) ウェットレーザープロセッシングにおける超高速ドーピング機構の研究

研究課題名(英文) Study on high-speed doping mechanism of wet laser processing

研究代表者

浅野 種正 (ASANO, Tanemasa)

九州大学・システム情報科学研究科(研究院・教授)

研究者番号：50126306

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：ワイドギャップ半導体である炭化シリコン(SiC)の電気伝導制御のための新しい不純物導入法として、不純物を含む液体中に浸したSiCにレーザーを照射する方法を開発した。リン酸、液体窒素、塩化アルミニウム水溶液中でレーザー照射を行うことで、リン、窒素、アルミニウムをそれぞれドーピングでき、n型、p型の制御が可能であることを示した。レーザーを照射して溶融アルミニウムを生成することで、溶液中よりも高濃度で深いドーピングができることを見出した。pn接合ダイオード、JBSダイオードを低エネルギーコストで作製できることを示した。さらに低抵抗の金属接触を形成するのにも有効であることを示した。

研究成果の概要(英文)：A new method to dope impurity atoms to silicon carbide (SiC), which is the most promising wide-band gap semiconductor, has been developed. The method uses laser irradiation to SiC immersed in a liquid which contain impurity atoms. Phosphorus, nitrogen, aluminum were found to be doped by irradiating laser in phosphoric acid, liquid nitrogen, and aqueous solution of aluminum chloride, respectively. Doping of Al from laser produce molten Al on the surface of SiC has also been found to effective to obtain a highly doped, deep junction p-type layer. The method has been demonstrated to be able to apply to fabrication of pn junction diode and JBS diode. Formation of low resistance contacts to SiC has been also demonstrated.

研究分野：電子デバイス工学

キーワード：炭化シリコン SiC レーザープロセッシング レーザードーピング 液中レーザー JBSダイオード
オーミック接触 パワーデバイス

1. 研究開始当初の背景

炭化シリコン(SiC)は、シリコン(Si)の約 10 倍の誘電破壊電界をもつ。そのため、図 1 に示すような DMOSFET と呼ばれる電力用半導体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とから、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、金属との接触部分の抵抗が大きい。この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不純物ドーピングする方法の開発が必要である。

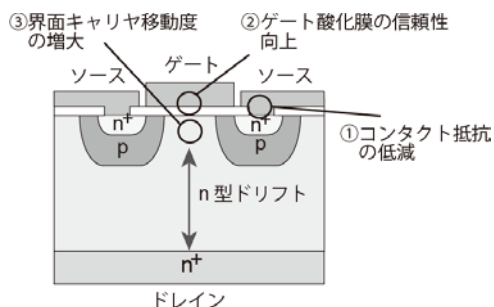


図 1: SiC 素子技術の 3 つの大きな課題

SiC への選択ドーピングの方法として、Si 半導体では確立されたイオン打ち込み法を転用する研究が行われている。しかし、Si では室温でイオンを打ち込み、1000°C以下の温度での加熱で良好な低抵抗性が得られるのに対し、SiC の場合、加速器内で SiC を 700°C 程度に昇温して打ち込み、さらに 1700°C 以上に加熱しないと利用可能な水準の特性が得られない。ところが、この高温の熱処理によって SiC 内部に結晶欠陥が発生してしまうという問題がある。したがって、より低温で選択的に高密度ドーピングできる新技術の登場が囑望されている。

申請者らは、リン(P)を含む溶液に SiC 結晶を浸し、それにレーザー光を照射して SiC の表面に溶液中から不純物をドーピングすることを試みた(図 2)。その結果、リンが SiC 中に高密度に導入され、電気的にも高密度 n 型になっていることを発見した。

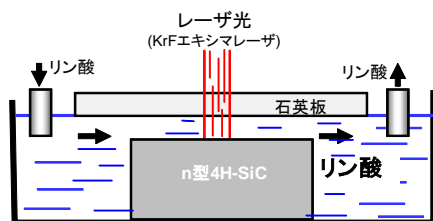


図 2: 新技術：化学溶液(リン酸)に浸した SiC にレーザー照射

2. 研究の目的

ガス中で SiC にレーザーを照射して窒素やホウ素などをドーピングすることの研究例はあったが、化学溶液に浸漬した SiC へのレーザー照射でリンをドーピングでき、しかも良好な pn 接合ダイオードを形成できることを示したのは我々の研究が初めてである。本研究は、この新しい手法の物理機構を解明し、SiC の新しいドーピングプロセスとしての基礎を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

既設の KrF エキシマレーザー(波長 248nm、パルス幅 55ns)を用いて、図 3 に示す実験系を構築し、調査を進めた。レーザー照射時の発光を分光器で計測して照射領域の状態の変化を調査した。導入された不純物の深さ方向分布を二次イオン質量分析法によって計測した。また、pn ダイオード特性などの測定を行い、電気特性の評価を行った。

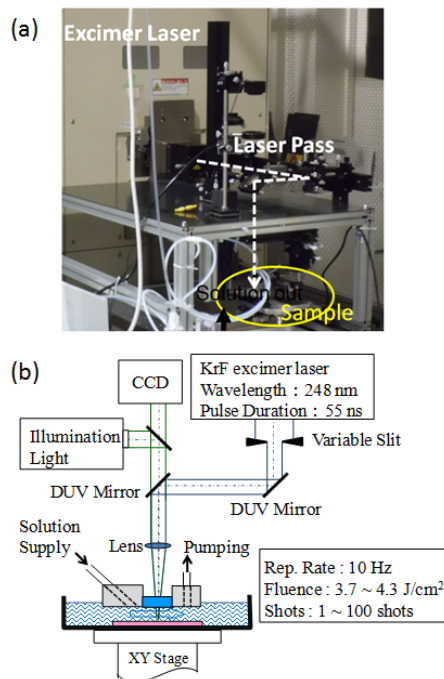


図 3: (a)構築した実験系の写真 (b)実験系の構成

4. 研究成果

4-1. n 型と p 型のドーピング

半導体素子の作製に利用するためには、n 型、p 型を作り分けるドーピング技術が必要である。予備実験でリン酸中でレーザーを照射することで P をドーピングできて n 型にできることがわかっていった。本研究では、P のドーピング特性をより詳細に調査するとともに、p 型を作成するために Al のドーピングを試みた。用いた溶液は、塩化アルミニウムの飽和水溶液である。その結果、図 4 に示すように、Al も P と同様に本手法でドーピングが可能であることがわかった。p 型層が形成されることはホール効果測定によっても確

認できた。さらにこれらの手法で作製したダイオードは、pn 型、np 型ともに優れた整流性を示すことがわかった。

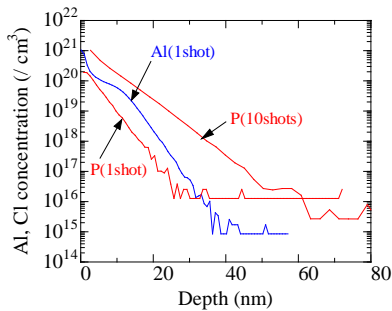


図 4: リン酸および塩化アルミニウム水溶液中でレーザーを照射した場合の P と Al の分布

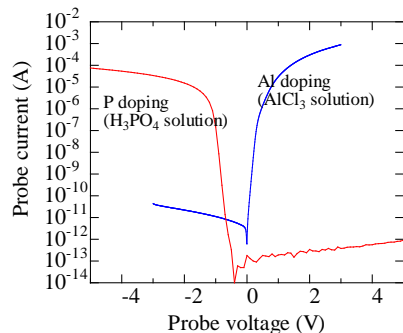


図 5: 溶液中でのレーザー照射で P または Al をドーピングして作製した pn 接合ダイオードの電流-電圧特性

4-2. 窒素(N) のドーピング

リン酸中での照射による P のドーピングが可能であることはわかったが、ドーピングできる深さが数十 nm 程度にとどまり、素子作製手法としての応用が制限される。より深い接合を作るために、N のドーピングを調査した。P や Al のドーピング結果から、ドーピングは表面からの基本的には熱拡散によって進行すると理解できる。それならば、原子半径の小さい N は P よりも拡散しやすいのではないかと考えた。液体窒素中に SiC 試料を浸し、そこにエキシマレーザーを照射する方法で実験を行った。その結果、図 6 に示すように、N は奥深くまでドーピングできることを見出した。

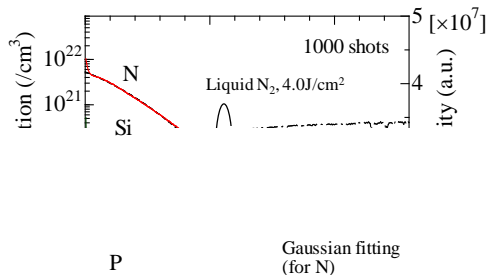


図 6: 液体窒素中での照射によってドーピングした N の分布とリン酸中での照射でドーピングした P の分布の比較

N のこの高速拡散の原因を調査するため、Si および C の組成の変化を同じく二次イオン質量分析で測定した結果を図 6 中に併せて示す。この測定結果から、表面付近で C が欠乏する傾向にあることがわかる。このことから、レーザー照射によって SiC 内部から C が外向拡散し、その C の抜けた位置を N が置き換えるようにして内部に高速で侵入していくものと推察できる。

なお、N のドーピングによって高密度の n 型層を形成でき、良好な pn 接合ダイオードを作製できることを実験で確認した。

4-3. パルス幅の伸長による Al ドーピング深さの増大

塩化アルミニウム水溶液中での照射により Al のドーピングの場合も、Al のドーピング深さは数十 nm に留まり、応用が制限される。Al をより深くまでドーピングすることを目的に、照射するレーザーパルスのパルス幅(時間)を伸長することを試みた。パルス幅の伸長は、専用のエキスパンダー(伸長器)を用いて行った。その結果、パルス幅を 55ns から約 2 倍の約 100ns に伸長することによって、深さ 100nm 近くまで Al をドーピングできることがわかった。

4-4. 熔融 Al からのドーピング

パルス幅の拡大は、拡散深さの増大に有効であることがわかったが、一方で、表面の Al 密度が低下するという問題が併せて発生した。表面のドーピング密度の低下は、金属との接触抵抗を増大してしまい、余分な電力損失を招いてしまうため、避けなければならない。この問題を解決することを目的に、SiC 表面に Al 薄膜を形成し、それにレーザーを照射して熔融し、その熔融 Al から Al を SiC 内部に拡散する方法を試みた。図 7 にこの手法の概念図を、図 8 にこの方法でドーピングした Al の分布を示す。Al 薄膜の厚さを最適化すると、100nm を超える深さまでドーピングできることがわかる。また、表面の Al の密度も約 $10^{21}/\text{cm}^3$ と極めて高くできることがわかる。

発光分光解析を行った結果、照射した Al の近傍には Al のプラズマが生成されている

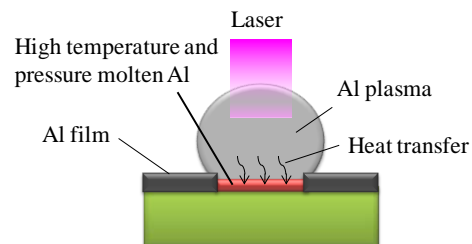


図 7: 熔融 Al 膜からのドーピングの模式図

こと、その電子温度は 2.1eV と高温で、密度は約 $10^{16}/\text{cm}^3$ と極めて高いことがわかった。レーザーのエネルギーを吸収したこのプラズマが Al 表面を加熱し、熔融 Al を生成していると考えている。

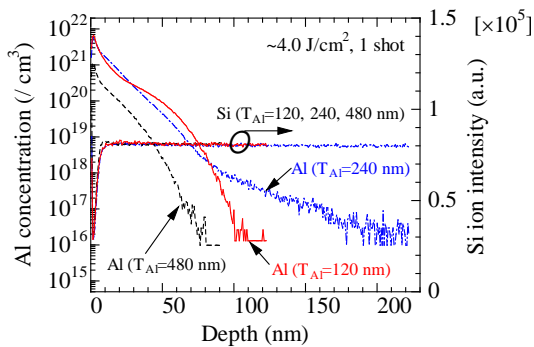


図 8: 堆積 Al 薄膜へのレーザー照射によってドーピングした Al の濃度分布

4-5. 選択ドーピングと JBS ダイオード作成への応用

本手法を素子作製に応用するには、必要な領域にのみドーピングする選択ドーピング技術も併せて開発する必要がある。本研究では、熔融 Al からのドーピングにおける選択ドーピングについて調査した結果、化学気相堆積した二酸化シリコン (SiO_2) 薄膜によって拡散を阻止でき、選択ドーピングが可能であることを見出した。 SiO_2 膜は、そのまま素子の保護膜として利用できることから、種々の素子構造に利用できるものと期待できる。

熔融 Al からの選択ドーピング技術を利用して JBS (Junction Barrier Schottky) ダイオードを試作した。図 9 に試作した JBS ダイオードの写真を、図 10 に電気特性を示す。ショットキー障壁型ダイオードよりも逆方向の漏れ電流を小さくでき、期待通りの動作をすることがわかった。

この新しいドーピング技術を用いることで、JBS 作製に要する工程数を従来の半分以下にすることができ、省エネルギー、低コスト製造に貢献できる可能性を示せた。

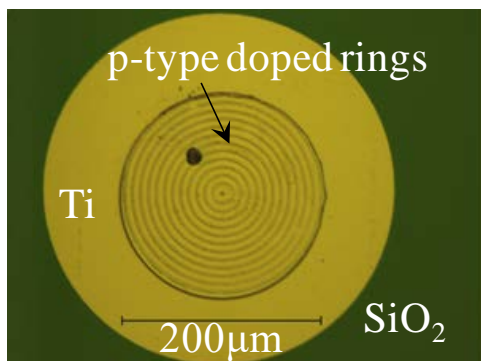


図 9: Al 薄膜へのレーザー照射を用いた選択ドーピングを利用して作製した JBS ダイオード

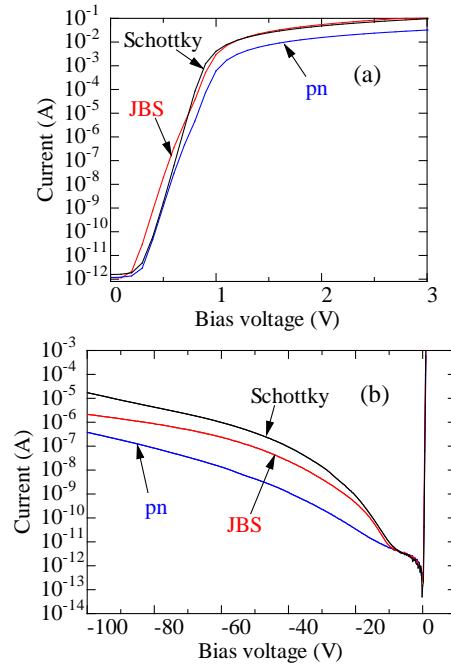


図 10: 試作した JBS ダイオードの特性と pn 接合ダイオードおよびショットキー障壁ダイオードの特性との比較

4-6. オーミック接触特性

本手法の特長が生かせる応用の一つに低抵抗の金属接触の形成がある。この点を調査するため、本手法で Al をドーピングした領域に TLM (Transmission Line Modeling) 法による評価ができる金属膜パターンを形成して接触抵抗を評価した。イオン注入で形成した p 型層への接触では $10^{-3} \Omega\text{cm}^2$ 台の抵抗を示したのに対し、本手法で Al をドーピングした p 型層に対しては $10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ まで接触抵抗を低減できることがわかった。この値は、実用的な値であり、今後の展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

① K. Nishi, A. Ikeda, H. Ikenoue, T. Asano, Phosphorus Doping into 4H-SiC by Irradiation of Excimer Laser in Phosphoric Solution, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 52, pp. 06GF02-1-4, (2013). doi:10.7567/JJAP.52.06GF02

② K. Nishi, A. Ikeda, D. Marui, H. Ikenoue, T. Asano, n- and p-type doping of 4H-SiC by wet-chemical laser processing, Materials Science Forum, Vol. 778-780, pp. 645-648, (2014). doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.778-780.645

③ 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.*, Vol. 53, pp. 06JF03-1-4 (2014).
doi:10.7567/JJAP.53.06JF03

④ 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.*, Vol. 54, pp. 04DP02-1-4 (2015).
doi:10.7567/JJAP.54.04DP02

⑤ A. Ikeda, D. Marui, H. Ikenoue and T. Asano, Extremely Enhanced Diffusion of Nitrogen in 4H-SiC Observed in Liquid-Nitrogen Immersion Irradiation of Excimer Laser, *Materials Science Forum*, Vols. 821-823, pp. 448-451 (2015).
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.448

⑥ A. Ikeda, R. Sumina, H. Ikenoue and T. Asano, Al Doping from Laser Irradiated Al Film Deposited on 4H-SiC, *Materials Science Forum*, Vol. 858, pp 527-530 (2016).
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.858.527

⑦ A. Ikeda, R. Sumina, H. Ikenoue and T. Asano, Al doping of 4H-SiC by laser irradiation to coated Al film and its application to junction barrier Schottky diode, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, Vol. 55, pp. 04ER07-1-6 (2016).
http://doi.org/10.7567/JJAP.55.04ER07

[学会発表] (計 16 件)

① A. Ikeda, K. Nishi, D. Marui, H. Ikenoue, T. Asano, Characteristic of pn Junction Formed in 4H-SiC by using Excimer-laser Processing in Phosphoric Solution, *Ext. Abst. the 13th International Workshop on Junction Technology 2013*, pp.63-65, (2013).

② K. Nishi, A. Ikeda, D. Marui, H. Ikenoue, T. Asano, Formation of pn junction in 4H-SiC by irradiation of excimer laser in phosphoric solution, *Workshop digest of 2013 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices*, pp. 341-343, (2013).

③ K. Nishi, D. Marui, A. Ikeda, H. Ikenoue, T. Asano, n- and p-type doping of 4H-SiC by wet-chemical laser processing,

Technical Digest of the 2013 International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, (2 pages), (2013).

④ D. Marui, K. Nishi, A. Ikeda, H. Ikenoue, T. Asano, Aluminum Doping of 4H-SiC using Chemical Wet Laser Processing, *Digest of Papers, 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference*, (2 pages), (2013).

⑤ 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, *Ext. Abs. 2014 European Conference on Silicon Carbide and Related Materials*, M0-P-51, (2 pages), (2014).

⑥ A. Ikeda, D. Marui, H. Ikenoue and T. Asano, Nitrogen Doping of 4H-SiC by Excimer Laser Irradiation in Liquid Nitrogen, *Ext. Abs. 2014 Int. Conf. Solid State Devices and Materials*, pp. 996-997, Tsukuba (2014).

⑦ 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, *Ext. Abs. 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials*, (2 pages), (2015).

⑧ A. Ikeda, R. Sumina, H. Ikenoue, T. Asano, Al doping from laser irradiated Al film deposited on 4H-SiC, *Ext. Abs. 2015 Int. Cnnf. Silicon Carbide and Related Materials, Mo-B-2* (2 pages) (2015).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

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：富士電機，九州大学

種類：特許

番号：特願 2014-174567

出願年月日：2014/8/28

国内外の別：国内

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：富士電機，九州大学

種類：特許
番号：特願 2015-35615
出願年月日：2015/2/25
国内外の別： 国内

名称：レーザードープング装置及びレーザードープング方法
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：ギガフォトン，九州大学
種類：特許
番号：PCT/JP2015/
出願年月日：2015/3/
国内外の別： 国際

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K002917/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅野 種正 (ASANO, Tanemasa)
九州大学大学院システム情報科学研究
院・教授
研究者番号：50126306

(2) 研究分担者

なし.

(3) 連携研究者

池上 浩 (IKENOUE, Hiroshi)
九州大学大学院システム情報科学研究
院・准教授
研究者番号：70413862

池田 晃裕 (IKEDA, Akihiro)
九州大学大学院システム情報科学研究
院・助教
研究者番号：60315124