

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420702

研究課題名(和文) 広禁制帯幅半導体と電極材の機能性ナノ界面構造制御

研究課題名(英文) Control of interfacial nanostructure between wide-gap semiconductors and their electrodes

研究代表者

前田 将克 (MAEDA, Masakatsu)

日本大学・生産工学部・准教授

研究者番号：00263327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、次世代パワーエレクトロニクス材料として優れた特性を有する広禁制帯幅化合物半導体のコンタクト電極形成に関する諸問題の中からp型Ga<sub>N</sub>とn型SiCの電極形成プロセスの制御に取り組んだ。p型Ga<sub>N</sub>においては電極直下のGa<sub>N</sub>中の有効正孔濃度を増加させるため、アクセプター元素を不活性化させている原因である水素原子を除去することを目的に、熱処理中に電極間に電圧を印加した。その結果、電気伝導度の向上に効果があることを実証した。n型SiCではNiを成膜して熱処理した電極が電気伝導特性に優れるが脆弱である問題を、Ni上にTiを積層して熱処理することによって改善できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：The present study was conducted to solve two issues related to contact electrode formation of wide band-gap semiconductors, which are the candidates for the next-generation power electronic devices. One was the formation of low resistance contact electrode on p-type Ga<sub>N</sub>. In order to activate acceptor dopants of Ga<sub>N</sub> in the vicinity of the electrodes, a method to enhance hydrogen-atoms evacuation by applying voltage during annealing was developed and its effect was demonstrated. The other issue was to improve the mechanical properties retaining the good electrical properties of Ni-based electrodes on n-type SiC. The mechanical properties are improved by suppressing the reaction producing free-carbon. The harmful reaction was successfully replaced by TiC formation reaction.

研究分野：界面制御工学

キーワード：界面構造制御 反応制御 炭化ケイ素 窒化ガリウム パワーエレクトロニクス ショットキー障壁  
電極材料 通電熱処理

## 1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素 (SiC) や窒化ガリウム (GaN) に代表される広禁制帯幅化合物半導体はパワー電子素子のエネルギー効率を飛躍的に高めることが可能な次世代材料として活発に研究開発が進められている。その主たる課題の一つに金属配線とのコンタクト形成技術がある。材料はその組成や化学結合状態に応じて異なるフェルミ準位を有しているため、異種材料が相互に接触すると、フェルミ準位の相違に応じた電荷移動が生じる。半導体と金属が接触する場合はこの電荷移動がショットキー障壁形成の原因となる。ショットキー障壁は界面を横断する電荷担体の移動を阻害する一種の抵抗 (コンタクト抵抗と称される) であるため、通電することで界面で局所的なジュール発熱を生じ、エネルギー効率や界面での接合強度の低下を招く。このため、コンタクト抵抗の低減は次世代パワー電子素子実現に向けて避けて通ることのできない課題である。

従来の研究では、ショットキー障壁の高さおよび厚さを低減することができる電極材料を半導体に接して形成することでコンタクト抵抗の低減が図られてきた。多くの場合、形成する電極材料の原料となる前駆体膜を半導体表面に成膜し、熱処理することで界面反応を誘起し、半導体と電極材料の整合界面を得るプロセスが提案されてきた。こうして適切な電極材料が半導体と界面を形成すると、ショットキー障壁の高さを抑制することができる。一方、ショットキー障壁の厚さを抑制するには、電極直下の半導体内電荷担体濃度を重ドーピング処理等によって局所的に上昇させることが有効である。電極直下の半導体は電極前駆体膜との界面反応によって消費されるので反応を適切に制御することが求められる。しかし、そのように半導体と電極の界面反応を制御しても、低抵抗コンタクトを得ることは難しい。以下に、本研究で取り組んだ p 型 GaN と n 型 SiC の低抵抗コンタクト電極を例に課題を抽出する。

p 型 GaN に対する低抵抗コンタクト電極として Ni 薄膜を形成後に熱処理する技術が報告されている。しかし、当グループで繰り返し試行しても良好な通電特性は得られなかった。抵抗の低下は 873 K 以上の高温熱処理において認められるが、これは GaN の熱分解によって生じる N 空孔がドナーとして作用し、主電荷担体が正孔から電子に変化したことによる。すなわち、p 型 GaN を維持したままで低抵抗コンタクトを形成することは実現できていない。

p 型 GaN はアクセプター元素である Mg を重ドーピングしても有効電荷担体濃度を効果的に上昇させることができない。近年、GaN を MOCVD プロセスで製造する際に混入する H 原子が Mg に電子を供給することによって Mg が不活性化することがその一因であることが明らかとなった。すなわち、有効電荷担

体を増加させるには H 原子を除去して Mg を活性化させればよい。しかし、Mg の活性化には高温熱処理が必要と報告されており、これには GaN の熱分解による n 型化の懸念が伴う。すなわち、低温で H 原子を除去する技術が求められている。

また、n 型 SiC に対する低抵抗コンタクト電極材として NiSi が知られている。NiSi 電極層は、SiC 上に Ni を成膜してから熱処理することで SiC と Ni を界面反応させることによって形成される。しかし、SiC と Ni の界面反応では NiSi だけではなく Ni<sub>2</sub>Si や C も生成するため、電極界面での通電特性が安定せず、信頼性を損なう。中でも C の生成は電極膜を著しく脆化させることが問題となる。このため、NiSi を生成する界面反応を維持したまま Ni<sub>2</sub>Si や C の生成を抑える界面反応制御技術が求められる。

## 2. 研究の目的

本研究では、p 型 GaN および n 型 SiC に対する低抵抗コンタクト電極形成における上記の問題を解決するため、界面構造を制御する技術を確認することを目指す。

p 型 GaN は低温で H 原子を除去する必要がある。p 型 GaN 中の H 原子はアクセプター元素に電子を供給してイオン化し、H<sup>+</sup>として格子間原子位置を占める。このため、熱処理中に電極間に直流電圧を印加することによって H<sup>+</sup>イオンを負極側へ泳動させて除去することができると考えられる。電極材には仕事関数がほぼ等しく、水素透過能が大きく異なる Ni と Pd を用い、これらを比較することによって H 原子除去とそれによるコンタクト抵抗低減効果を検証する。

n 型 SiC は Ni との界面反応における C の生成を抑制するため、Ni に Ti を添加する。Ti は炭化物形成能に優れるだけでなく、TiC のフェルミ準位が n 型 SiC の伝導帯よりも高エネルギー側にあることから、SiC と TiC のコンタクトも低抵抗となることが期待される。しかし、SiC と Ti が直接反応すると脆弱相として知られる Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> も形成されることが知られているため、Ni 層を拡散させて SiC / 電極界面に Ti を供給することにより Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> の生成を抑制できるか試みる。これと TiC を直接形成した電極、Ni のみを成膜して熱処理した電極と直流通電特性および機械的特性を比較することにより、コンタクト抵抗低減効果と機械的強度改善効果を検証する。

## 3. 研究の方法

p 型 GaN は、サファイア単結晶の(0001)面ウェハ上に厚さ 2.4 μm の無ドーピング GaN 緩衝層を介して Mg ドーピング p 型 GaN を 2.0 μm エピタキシャル成長させた単結晶基板を用いた。表面の結晶方位および極性は(0001)、Ga 面である。この基板を[10 $\bar{1}$ 0]および[ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0]方向にそれぞれ 4 mm の長さとなるようカットし、実験に供した。この基板の上に Ni もしくは Pd

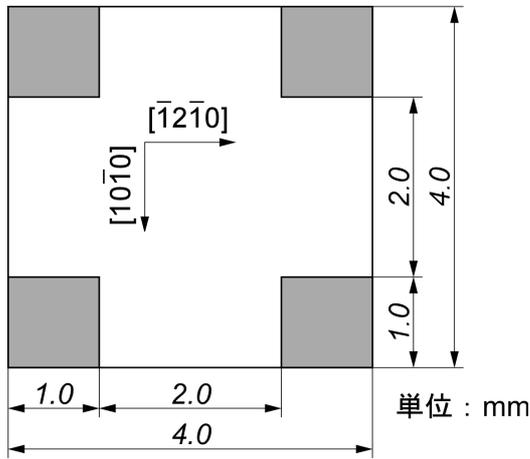


図1 p型 GaN 上の電極膜形成領域。

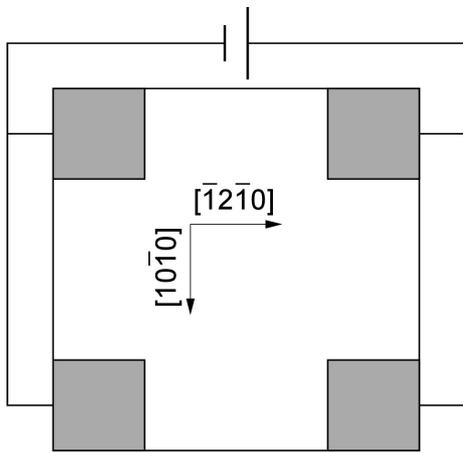


図2 通電熱処理における電圧印加方向。

を高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により蒸着マスクを用いて図1に灰色で示す領域に成膜した。NiとPdのターゲットの純度はそれぞれ99.99%および99.95%である。通電熱処理は高純度 $N_2$ フロー雰囲気中で673 Kに昇温した上で図2に示すように直流電圧を印加しながら3.6 ks保持した。通電熱処理を施した場合と電圧を印加しなかった場合を比較することにより、熱処理中の通電によるH原子除去の効果を検討した。また、通電熱処理後のGaNに対してホール効果測定を行い、主電荷担体が正孔から電子に変化していないか確認した。

n型SiCは厚さ360  $\mu m$ のNドープn型4H-SiC単結晶ウェハを $[10\bar{1}0]$ および $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向にそれぞれ5 mmの長さとなるようカットし、実験に供した。表面の結晶方位は(0001)から $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向に $8^\circ$ 傾斜しているが、大部分が(0001)ファセットで構成される。電極形成にはSi極性面を使用した。この基板にNiを100 nm、続いてTiを成膜した。Ti層の厚さは0~640 nmの範囲で変化させた。これとは別に、SiC上にTiCを電極として形成した試料も用意した。成膜後の基板を $3 \times 10^{-3}$  Paの真空中で1273 Kでごく短時間熱処理した。

電極膜の相同定はX線回折法により、通電特性は直流電気伝導試験により、機械的特性評価は定荷重スクラッチ試験によりそれぞれ評価した。定荷重スクラッチ試験は、ロックウェルC圧子を5.0 Nの荷重で電極側から圧入した状態で試料を荷重と垂直な方向に0.1 mm/sの速度で直線運動させ、形成された溝の深さを原子間力顕微鏡により計測した。評価指標として溝深さの逆数をスクラッチ強度指数として用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) p型 GaN の通電熱処理による H 原子除去とコンタクト抵抗低減

図3にp型GaNにNiを成膜したままの状態、Niを成膜して673 K、3.6 ks電圧を印加せずに熱処理した状態、Niを成膜して673 K、3.6 ks、30 Vの電圧を印加しながら熱処理した状態の各試料の通電特性を比較して示す。Niを成膜したままではほとんど電流が流れない。これに対して673 Kで熱処理することで電流が流れるようになるが、低電圧域では電気伝導度が低い。これはショットキー障壁による通電障害が生じていること、すなわち半導体と電極材のコンタクト抵抗が依然高いままであることを示唆している。一方、通電熱処理を施した場合は低電圧域でも電流が流れるようになり、半導体と電極材のコンタクト抵抗が低下したことがわかる。

図4はp型GaNにNiを成膜して673 K、3.6 ks、30 Vの通電熱処理を施した界面を断面方向から透過電子顕微鏡で解析した写真である。図4(a)に示す明視野像から、GaN/Ni界面では反応によって新たな相が生成されていないことがわかる。これは図4(b)に示す電子回折パターンがGaNの $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶帯軸ネットパターンとNiのデバイスエラーリングのみで

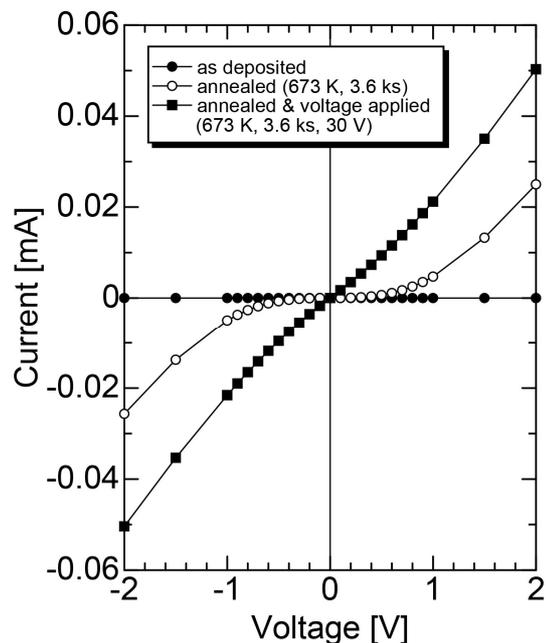


図3 p型 GaN/Ni 電極の通電特性に対する熱処理方法の影響。

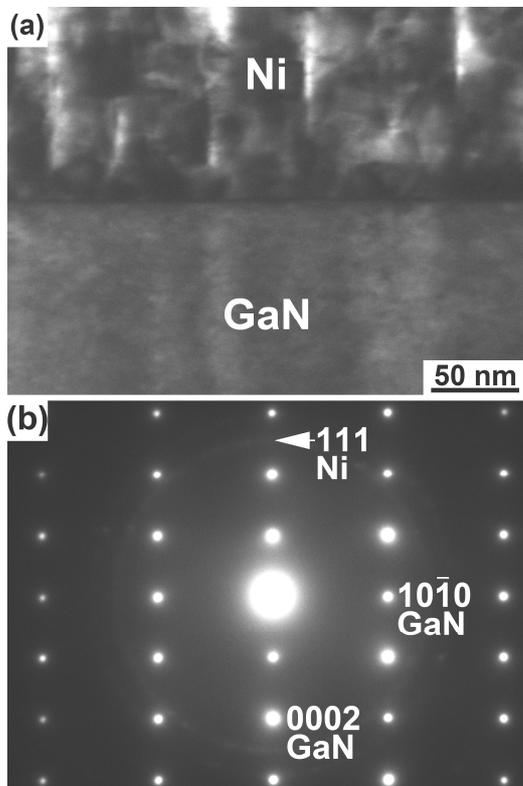


図4 673 K, 3.6 ks, 30 Vの通電熱処理を施した GaN/Ni 界面の透過電子顕微鏡組織。(a) 明視野像, (b) 同視野の電子回折パターン。

構成されていることから裏付けられる。

半導体に接する相が変化していないことから、半導体/電極界面のショットキー障壁の高さは通電熱処理前後でほとんど変化していないことがわかる。すなわち、図3に見られる通電特性の改善はショットキー障壁

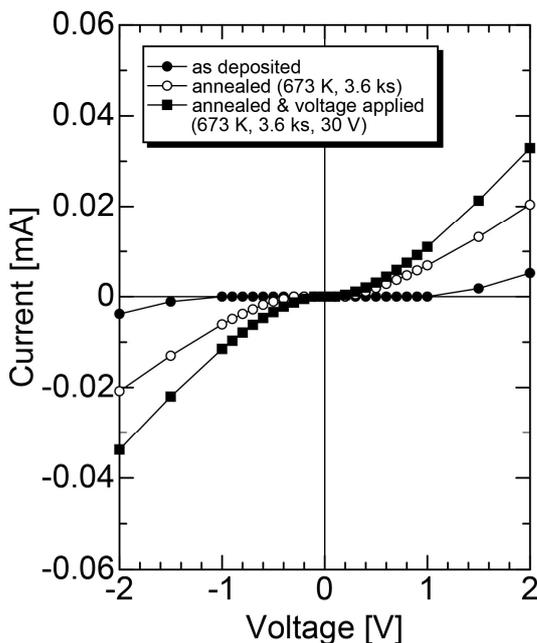


図5 p型 GaN/Pd 電極の通電特性に対する熱処理方法の影響。

の厚さが減少したことによるものであり、電極直下の半導体中の有効電荷担体濃度が上昇していることを示している。ホール効果測定の結果から主電荷担体が正孔であることも判明した。以上のことから、通電熱処理によって H 原子を除去し、電極直下の GaN 中有効正孔濃度を上昇させることができ、これによってコンタクト抵抗を低減できることが明らかとなった。

図5に電極材を Pd とした場合の成膜したままの状態、電圧を印加せずに熱処理した状態、通電熱処理を施した状態の各試料の通電特性を比較して示す。Pd を電極材として用いた場合も Ni の場合と同様に、成膜したままの状態よりも熱処理した状態の方が通電特性が改善し、さらに通電熱処理を採用することで通電特性がさらに向上する。しかし、Pd 電極では通電熱処理後も低電圧域での電気伝導度が低く、ショットキー障壁の厚さを十分に減少させることができていないことがわかる。

Ni を電極として用いた場合、H 原子は Ni 中にほとんど固溶することができないため、通電熱処理によって負極近傍に集まった H 原子は GaN と Ni の界面を通して雰囲気中に放出される。一方、Pd を電極として用いると、H 原子は界面だけでなく Pd 中を拡散して系外へ出ることが可能となる。このため、Pd を電極として使用することによってより効果的に GaN から H 原子を除去し、通電特性を改善することが期待される一方で、Pd は H 原子を透過するだけでなく、大量に貯蔵することも可能な材料であるため、通電熱処理終了後の冷却過程や常温保管中の Pd 内に蓄積された H 原子の挙動が懸念された。すなわち、Pd 内の H 原子が冷却過程に GaN へ逆戻り拡散し、負極界面近傍の GaN 中有効正孔濃度が回復しないことが考えられる。

## (2) n 型 SiC と Ni-Ti 電極の界面反応制御によるコンタクト抵抗低減と機械的特性向上

図6は 1173 K における Ni-Si-C 三元系化学ポテンシャル図である。Ni と SiC を直接界面反応させると、図中の破線で示す反応経路が選択されることにより、 $Ni_2Si+C$ 、 $Ni_{31}Si_{12}$ 、 $Ni_3Si$  が生成され、コンタクト抵抗低減に有効な NiSi を SiC に接して形成することが困難であることがわかる。NiSi を SiC に接して形成するためには C の活量を低下させる必要がある。C の活量を低下させるには電極材に炭化物形成元素を添加して炭化物相に変態させることが有効であり、これは電極材の機械的特性向上においても有効となる。本研究ではこの炭化物相が SiC と接して形成された場合もショットキー障壁の高さを低減できる TiC に着目した。一方、Ti も SiC との界面反応により  $Ti_3SiC_2$  や  $Ti_5Si_3C_x$  などが副生成相として形成されることが知られており、そのような副反応を抑制するには Ti の活量を低く制御することが求められる。以上の検討の結果、

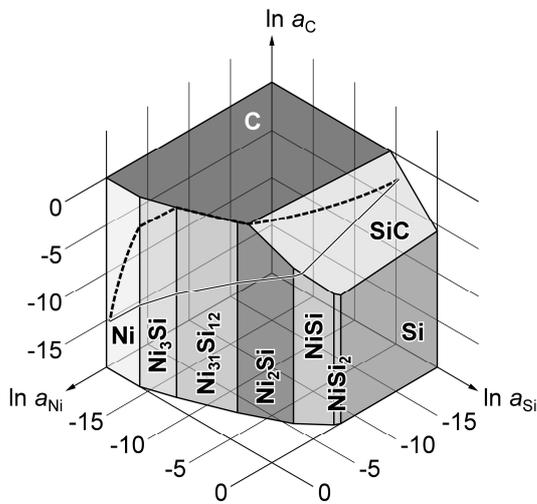


図6 1173 KにおけるNi-Si-C三元系化学ポテンシャル図。

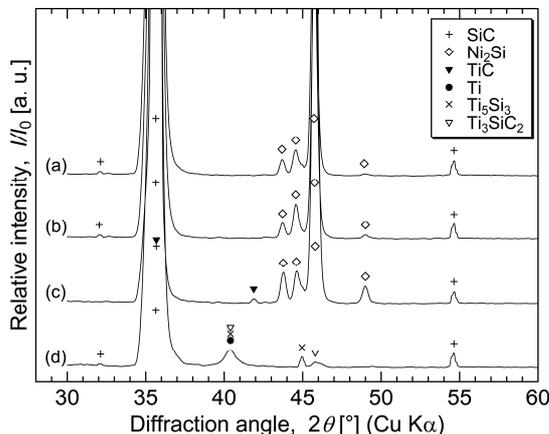


図7 SiCとNi/Ti積層電極を1273 Kでごく短時間熱処理した後の電極構成相同定結果。Ti層厚さは (a) 0, (b) 16, (c) 80, (d) 640 nm。

Ni/Ti 積層構造を有する電極前駆体を SiC 上に成膜し、1273 K での熱処理によって NiSi 形成を試みることにした。

図7はTi層の厚さを0~640 nmの範囲で変化させたときの電極構成相をX線回折法により同定した結果である。Ti層を形成しなかった場合、図7(a)の回折パターンとなり、界面反応による生成相としてNi<sub>2</sub>Siしか同定されない。これはCがアモルファス構造を有するためである。このように珪化物相が同定される一方で炭化物相が同定されない場合はC相の生成を抑制できていないことを意味する。Ti層厚さが16 nmの場合、図7(b)の回折パターンとなる。これはTi層がない場合とほぼ同じ相構成であることがわかる。Ti層厚さを80 nmまで増加させると、熱処理後の回折パターン(図7(c))にTiCの回折ピークが新たに出現し、C相生成を抑制できるようになっていることがわかる。しかしTi層厚さを640 nmまで増加させた場合、Ni<sub>2</sub>Siが生成されなくなるとともに、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>やTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>が電極構成相に加わり、SiCとの界面反応においてTi

が主たる反応相手となっていることがわかる。このように、TiはSiCとの間に厚さ100 nmのNi層を介在させてもSiCとの界面まで拡散し、反応する活性元素である一方、Niとの間でNi-Ti系金属間化合物を形成することによって効果的に活量を制御することができ、厚さ100 nmのNi層に対して80 nmのTiの層厚が必要となることが明らかとなった。

図8にこれらの電極を形成したn型SiCの通電特性を示す。いずれの電極を形成した場合も低電圧域から電流が流れ、電流と電圧が比例関係にあるオーミック特性が得られている。また、Ni単層のみとした場合の通電特性が優れていることが再確認された。これにTi層を16 nm積層した場合、電気伝導度が低下する。これはTiとNiの金属間化合物生成による電気抵抗増大が寄与しているものと考えられる。しかし、Ti層厚さを80 nmまで増加させると、Ni単層の場合に匹敵する非常に優れた通電特性が得られる。ここで注目されるのが、Ti層厚さ80 nmの場合もTi-Ni金属間化合物が生成していることである。これに伴う電気抵抗増大が、半導体/電極界面のコンタクト抵抗減少によって相殺されたと解釈される。TiCを直接SiC表面に形成した場合もオーミック特性が得られるが、Ni-Ti系電極よりも電気伝導度が低い。しかしTiCはNi-Ti系電極において有害なC相の生成を抑制するために不可欠な相であり、低抵抗コンタクト電極として十分な特性を有することが理解される。

図9は、これらの電極で得られる電気伝導度と電極のスクラッチ強度指数の相関を示す。Ni単層を成膜し、熱処理した電極は電気伝導度に優れるが機械的強度が著しく低いことがわかる。TiC電極は、電気伝導特性こそ本研究で試験した電極材の中では最も低いが、機械的特性に優れていることがわかる。Ni層上のTi層厚さを16 nmとすると、Ti-Ni金属間化合物生成によって電気伝導度が低下するだけでなく、C相の生成を抑制できないために機械的特性も低いままになってしまう。しかし、Ti層厚さを80 nmとすることでC相の生成を抑制して機械的特性を大きく

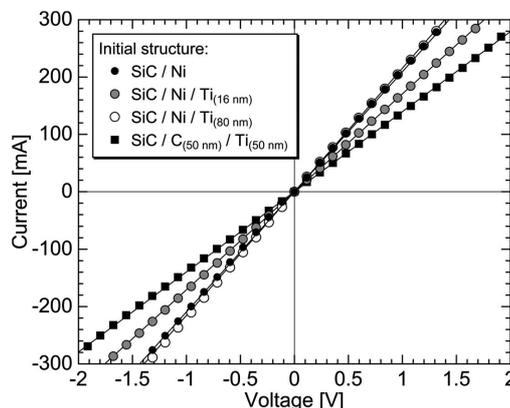


図8 Ni-Ti系およびTiC電極を形成したn型SiCの通電特性。

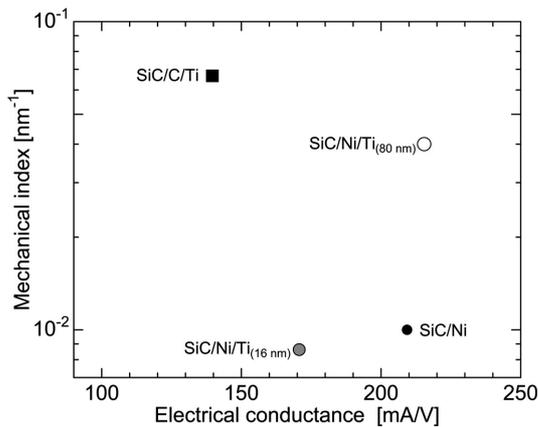


図 9 本研究で試験した各種電極を形成した n 型 SiC の電気伝導特性と電極のスクラッチ強度指数の相関。

向上させることができるだけでなく、電気伝導度も Ni 単層の場合とほぼ等しい優れた特性が得られる。

## 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 5 件)

土田啓介, アイマンビンモハマドハリル, 高橋康夫, 前田将克: 「p 型 GaN 中の水素除去促進のための通電熱処理と電気特性改善効果」, エレクトロニクスにおけるマイクロ接合および実装技術に関するシンポジウム論文集, 22 (2016), pp. 193-198, 査読有 .

Aiman bin M.H., K. Tsuchida, M. Maeda, Y. Takahashi: “Ni nano level thin film formation on p-GaN and improvement of electrical properties by hydrogen release enhancement,” J. Smart Process. Soc., 4 (2015), pp. 109-114, URL [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jspmee/4/2/4\\_109/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jspmee/4/2/4_109/_pdf), 査読有 .

Aiman bin M.H., K. Tsuchida, M. Maeda, Y. Takahashi: “Improvement of electrical properties of p-type GaN and Au contact interface,” Quart. J. Jpn. Weld. Soc., 33 (2015), pp. 84s-87s, URL [https://www.jstage.jst.go.jp/article/qjjws/33/2/33\\_84s/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/qjjws/33/2/33_84s/_pdf), 査読有 .

Aiman bin M.H., K. Kimura, M. Maeda, Y. Takahashi: “Microstructures observation of n-type GaN contacts and the electrical properties,” Trans. JWRI, 44 (2015), 19-22, URL <http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/publication/trans-jwri/pdf/441-04.pdf>, 査読無 .

Aiman bin M.H., M. Maeda, Y. Takahashi: “Effect of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formation on p-type GaN by vacuum annealing on the contact properties,” IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 61 (2014), doc. 12034, DOI: 10.1088/1742-6596/379/1/012021, 査読有 .

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

前田 将克 (MAEDA, Masakatsu)  
 日本大学・生産工学部・准教授  
 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・名誉教授  
 研究者番号: 80144434