

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630132

研究課題名(和文) SiC/金属界面レーザーアニールプロセスの動的モニタリング

研究課題名(英文) Dynamic monitoring of the annealing processes between SiC/metal interface

研究代表者

富田 卓朗 (Tomita, Takuro)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：90359547

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：半導体と金属電極の合金化にはこれまで熱アニールが一般的に利用されてきており、ワイドバンドギャップ半導体にも同様のプロセスの適用が検討されている。しかし、ワイドギャップ半導体特有の強い結合のため、非常に高温の熱アニールが必要となり、その高温環境ゆえ、デバイスプロセスの制限等の様々な弊害を生じている。

そこで、本研究ではレーザー光照射を用いて金属とワイドバンドギャップ界面のアニールを行うことを目指した。具体的には、フェムト秒レーザー照射と、その後の比較的低温な熱アニールによって界面における原子移動が起きることを明らかにした。さらに、連続波レーザー照射によっても同様の現象を確認することができた。

研究成果の概要(英文)：Thermal annealing have been employed for the interface alloying between semiconductor and metal contact. Similar process trying to be applied also to wide bandgap semiconductors. However, extreme high temperature annealing is needed due to the strong bond peculiar to the wide bandgap semiconductors. Because of its high temperature environment, the high temperature annealing lead to the bad effects such as the restriction of the devices processes.

We tried to anneal the interface between metal and wide bandgap semiconductors by using the laser irradiation. It was found that the atomic migration was induced by the femtosecond laser irradiation associated with the relatively low temperature thermal annealing. In addition, similar phenomena was observed also by the continuous wave laser irradiation.

研究分野：光物質科学

キーワード：レーザーアニール モニタリング SiC 金属電極 合金化

1. 研究開始当初の背景

現在、半導体デバイス材料としてシリコン(Si)が広く使われている。しかし、近年における半導体の高性能化とともにデバイスの動作特性が Si の物性に起因する性能限界に近づいているため、今後の飛躍的な発展は期待できない。そこで、新規パワー半導体としてシリコンカーバイド(SiC)が注目されている。SiC は、ワイドバンドギャップ半導体の一種であり Si と C が 1:1 の化学組成で結合している共有結合性結晶である。そのため Si と C の原子間距離が 0.189 nm と短く、結合エネルギーが高い。この高い結合エネルギーは広い禁制帯幅や高い熱伝導性、大きな絶縁破壊電界をもたらしている。また SiC は禁制帯幅が Si の約 3 倍大きく、絶縁破壊電界も約 1 桁大きいので飛躍的なデバイス特性の向上が期待できるとともに、Si デバイスに比べ高温で動作することも期待できる。また、SiC はその化学的成分を保ったまま 200 種類以上のポリタイプをもつことが知られている。その中でも発生確率が高く応用上重要なのは、立方晶の 3C-SiC、六方晶の 4H-SiC や 6H-SiC である。(この表記法で、最初の数字は積層方向の 1 周期中に含まれる Si-C 単位層の数を意味し、後の C、H は結晶系の頭文字' Cubic、Hexagonal) を表している。)

しかし、半導体パワーデバイス製造上の課題の一つとして半導体デバイス本体と各種配線を連結する金属との接部において、低抵抗のオーム性接触(以下コンタクトと称する)を得ることが容易ではないという問題点がある。SiC のコンタクト形成法として広く普及している方法は、高濃度にドーピングした領域にキー元素(n 型では Ni や Co、p 型では Al や B)を含む接触材料を蒸着して、1000°C 近くの高温で成膜後熱処理(Post Deposition Anneal : PDA)する方法である。しかし、高温での熱処理はデバイス周辺部材に悪影響を及ぼし、デバイス設計の制限、デバイス製造の複雑化を招き、製造コスト高騰の要因となる。そのため、比較的低温でのコンタクト形成法の確立が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、Ni と SiC の界面にレーザー照射を行い、界面において生じる物性変化を透過型電子顕微鏡及び顕微ラマン分光法により界面の物性を評価するとともに、作製した電極の電流電圧特性の評価を行う。

(1) 照射に用いるレーザーは非熱加工が可能とされるフェムト秒レーザーを主に用いる。フェムト秒レーザー照射によって SiC 内部に周期的なひずみ構造が生成されることが明らかになっている。そこで、本研究ではフェムト秒レーザー照射によって Ni/SiC 界面にひずみを誘起することで界面のアニールを行う。

(2) 光照射による熱アニールを行うことで電極のオーミック化を図り、フェムト秒レーザー

アニールの結果と比較するため連続波(Continuous Wave: CW)レーザー照射を行う。

(3) (1)、(2)の照射によって得られた電極に対して必要に応じて比較的低温での熱アニールを追加で行う。

(4) (1)、(2)、(3)で作製した試料に対し、透過型電子顕微鏡観察、顕微ラマン分光計測、電気伝導特性評価を行い、レーザー照射や熱アニールのプロセスにフィードバックをかけることで、レーザー照射によるオーミック電極の形成を目指す。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製

本研究では 4H-SiC 及び 6H-SiC の単結晶基板を用いて実験を行った。Ni 膜を蒸着した面はいずれも試料の Si 面(0001)である。この基板から Ni 膜蒸着用試料を 10 mm×18 mm 程度の長方形に切り出した。切断にはダイシングソー(東京精密社製 A-WD-10A)を使用した。その後、Ni 蒸着用 SiC 基板をシャーレに入れ、アセトン、メタノール、純水の順に 3 分間超音波洗浄を行った。さらに、基板表面の酸化膜を除去するために 10%~15% の HF で 2 分間エッチングを行った。エッチングを行った Ni 蒸着用基板を膜厚の成長速度 0.3 nm/s、目標膜厚 500 nm、圧力が 9.00×10^{-4} Pa より低い値で Ni の蒸着を行った。

Ni を蒸着した 6H-SiC 基板からレーザー照射用試料を 2 mm×6 mm の長方形に切り出した。Ni の損傷を防ぐため、Ni を蒸着していない面からワイヤーが接触するようにワックスでガラスに試料を固定した。切断時に試料に亀裂を導入しないために、試料に負荷がかかりにくいステンレスワイヤーソーを低速で使用した。切断中にダイヤモンドペースト(粒径 2~4 μm)とグリセリンを混合したものを試料の切断部に付着させた。

(2) レーザー照射の方法

使用した光学系の模式図を図 1 に示す。各種レーザーから出射したレーザー光は、エネルギーを調整するための ND フィルタを介して、各レーザーの波長に対応したダイクロイックミラーにより垂直に倒立顕微鏡(Olympus 社、IX-70)へ導入される。倒立顕微鏡内において、対物レンズ(NA=0.4)により集光され、電動走査ステージ(駿河精機、KS701-20LHD)上の試料に照射され、ステージの移動によって直線状や面状など任意のレーザー改質部を Ni/SiC 界面に作製することができる。レーザー照射の様子は CCD カメラを用いてモニターに出力しその場で観察することができる。照射に用いたレーザーはフェムト秒レーザーとして、1kHz フェムト秒再生増幅器(spectra physics, Spitfire)を用いた。このレーザーの波長は 800 nm であり、パルス時間幅はおおよそ 120 fs であった。一方、CW レーザーには半導体レーザー

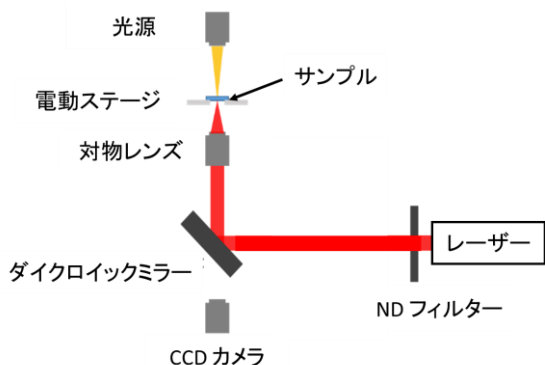


図1：レーザー照射光学系の概略図

(spectra physics, Millenia Vs)を用い、その波長は 532 nm であった。

(3) 改質後の電極の評価

アニール後、試料の元素結合状態を評価するため、フェムト秒レーザー照射領域に対してラマン分光測定を Ni 電極側から行った。測定条件は、Ni 表面と、Ni/SiC 界面において、励起光の波長 532nm、照射エネルギー 7.5mW、露光時間 4 秒、積算回数 4 回で行った。また、使用したラマン分光装置は顕微レーザーラマン分光装置 (RENISHAW 製 inVia Reflex-S フルオートラマン)である。加えて、電流電圧特性の評価もピコアンメーター (Keithley 6487)で 2 探針法を用いて行った。

さらに、これらの非破壊評価を行った後、透過型電子顕微鏡観察を行った。試料の作製に用いた集束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 加工観察装置は液体 Ga をイオン源としている。フィラメントの先端にエミッターチップを取り付け、液体 Ga が配してある。そこに強電界を印加することで Ga イオンビームが発生する。Ga イオンビームに加速電圧を印加し加速させ、コンデンサレンズ、対物レンズを用いることで試料表面に集束させる。これにより、微細加工、観察、成膜 (デポジション) が可能になる。

ガスをデポジション用のノズルから吹き付けながら、Ga イオンビームを照射すると任意の形に成膜ができる。成膜材料として多いのは Pt、W、C、Au などである。FIB 加工時の試料表面保護のため、加工領域中心に Pt デポジションを行う。15 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 、厚さ 1 $\mu\text{m} \sim 2.5 \mu\text{m}$ の Pt デポジションを行った。

最後に、試料を基板から切り離し、プローブで持ち上げるピックアップを行った。プローブを試料端に接近させ、Pt デポジションを行い、試料とプローブを接着した。この際、試料とプローブを接触させると試料に応力が加わる。この状態で試料を基板から切り離すと応力が解放され、試料損傷等のトラブルの原因になるので注意を要する。試料とプローブを接着した後、プローブを持ち上げ試料をピックアップし、試料厚さ 100 nm 程度に

なるまで薄片化した。

4. 研究成果

最初に、フェムト秒レーザー照射後の試料に低温アニールを行った結果について述べる。本研究においては種々の照射条件下でフェムト秒レーザー照射部の物性変化を調べたが、フェムト秒レーザー照射によって Ni と SiC の界面にひずみ構造等の欠陥は誘起できるものの、界面における相互拡散については現時点では確認できていない。代わりに、フェムト秒レーザー照射後の試料に 400 $^{\circ}\text{C}$ から 550 $^{\circ}\text{C}$ 程度の熱アニールを行い、照射条件と熱アニール条件を色々と組み合わせるところ、オーム性接触が期待できるラマンスペクトルや透過型電子顕微鏡像が得られたので、その代表的な結果について述べる。

Ni を膜厚 400 nm 蒸着した試料を 20 倍の対物レンズでフェムト秒レーザーを中心波長 800 nm、パルス幅 130 fs、繰り返し周波数 1 kHz の条件で集光照射した。照射中に試料を走査させることにより、ライン間隔 10 μm 、スキャン速度 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ (1 μm あたり約 100 pulse)、照射エネルギー 2 μJ で改質部を作製した。

照射後、400 $^{\circ}\text{C}$ において 30 分間アニールした試料を Ni 電極側から計測したラマン

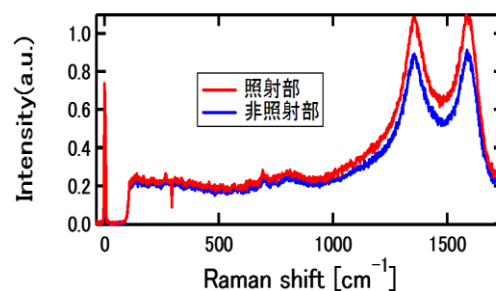


図2：フェムト秒レーザー照射後 400 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間アニールした試料におけるラマンスペクトル (Ni 表面側から観察)

ペクトルを図 2 に示す。

その結果、1350 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} 付近に炭素由来と考えられる D (disorder) バンドと G (graphite) バンドを確認することができた。他のアニール条件の試料と比較すると、この数 10 分程度のアニール条件であれば、アニール時間が長くなればなるほど D バンドと G バンドの強度が強くなることが明らかになった。このことから、アニール保持時間を増加すると、炭素の移動距離は促進されることが明らかになった。

さらに、これらの原子移動の空間分布、特に電極部分における炭素の原子移動を明らかにするため、この試料の光学顕微鏡像と G バンドのピーク強度マッピングを比較した結果を図 3 に示す。

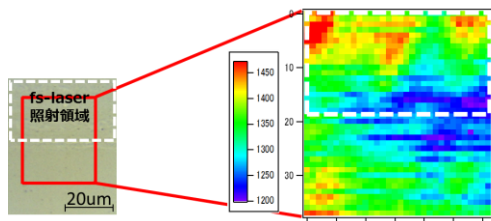


図3：フェムト秒レーザー照射後、400℃において30分間アニールした試料の光学顕微鏡像（左）とGバンドのピーク強度マップ

この結果から、若干の強度の空間不均一性は認められるものの、全体的な傾向としてGバンドの強度は電極部分で高くなっていることが明らかになった。この結果より、レーザー照射領域において炭素の移動が促進される傾向にあることが明らかになった。

さらに、これらの原子移動過程を直接的に観察するために、透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行った。電子ビーム蒸着装置を用いて厚さ500nmのNi膜をSiC基板上に蒸着させた後、Ni/SiC界面に焦点を合わせ、直線走査しながらフェムト秒レーザー照射を行った。照射エネルギーは2µJ/pulseであり、これはNi/SiC界面においてフルエンス30J/cm²に相当する。その後、真空中でアニールを行い、アニール後の試料をTEM試料に加工し、Ni/SiC界面付近を断面TEM観察した。なお、TEM試料作製にはArイオンミリング法、および集束イオンビーム（FIB）法を用いた。

300℃で10分間アニールを行った試料からArイオンミリング法により作製した試料の断面TEM観察結果を図4に示す。像観察は、

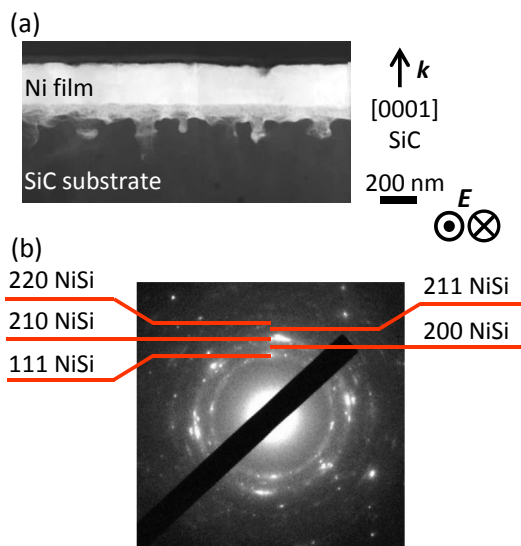


図4：フェムト秒レーザー照射後、300℃で10分間アニールを行った試料の断面観察結果。観察方向はレーザー照射方向およびレーザー光の偏光方向（図中Eで示す）と平行である。(a) STEM暗視野像、(b)相互拡散層およびSiC基板から取得された制限視野回折図形。

像のコントラストが存在する元素の原子番号の大小にほぼ対応する、走査透過電子顕微鏡（STEM）暗視野モードで行った。一例を図4(a)に示している。存在するNi、Si、Cの中で最も大きな原子番号を持つ（重い）Ni膜が最も明るく観察されており、軽い元素から成るSiC基板との明るさの差は明瞭である。最も明るいNi膜と最も暗いSiC基板に挟まれた厚さ100nm程度の領域が両者の中間程度の明るさを示しており、これがNi、Si、Cの相互拡散層である。相互拡散層はSiC基板側に200nm程度の周期で伸びており、300℃という低温アニールに伴う拡散が、フェムト秒レーザー照射により導入されたSiC基板の周期的ひずみ層に沿って優先的に起こったことを示している。相互拡散層とSiC基板を含む直径300nm程度の領域から、図4(b)に示す制限視野回折図形（SADP）を取得した。SADPにはSiC単結晶基板からの回折斑点に加えて、同心円を描く回折リングが明瞭に認められる。リング半径から対応する面間隔を求め、各種Niシリサイドの面間隔と比較した結果、NiSiの{111}、{200}、{210}、{211}、{220}と誤差5%以内で一致した。すなわち、相互拡散領域は、微細な多結晶NiSiで構成されていることが明らかになった。他の研究グループによるNi/Si系の熱的アニールに伴う相互拡散の研究により、NiSiは最終的な安定化合物ではなく、Ni₂Siへの前駆体であることが知られている。本研究におけるNiSiの存在は、更に長時間アニールを行うことで、安定なNi₂Siが得られる可能性を示唆している。

ここまでは、フェムト秒レーザー照射と低温アニールによるNi/SiC界面の合金化について議論を行ってきた。これらの研究の中でCWレーザーによる熱アニールが可能であれば、フェムト秒レーザー照射後の低温アニールにCWレーザーを用いることができ、全光プロセスによる電極が可能になることが期待できる。加えて、CWレーザー単独での電極アニールに関する先行研究も極めて少なく、新しい知見が得られるものと考えCWレーザー照射の実験も行った。

CWレーザーの波長532nmに対してSiCは透明なため、電極を傷つけないためにもSiC側からレーザーを照射した。従来のアニール方法として試料全体を加熱する方式が用いられているのに対し、本研究では蒸着した金属電極とワイドギャップ半導体の界面にSiC側からレーザー光を照射し界面をアニールする。これはレーザー光を界面に直接照射するため、界面以外の部分への熱影響は極めて少ないという利点がある。Ni/SiC界面に焦点を合わせ、直線状に走査しながらCWレーザー照射を行った。

700mWのCWレーザーで1分間照射を行った部分をNi側から観測したラマンスペクトルと非照射部におけるラマンスペクトルを図5に示す。

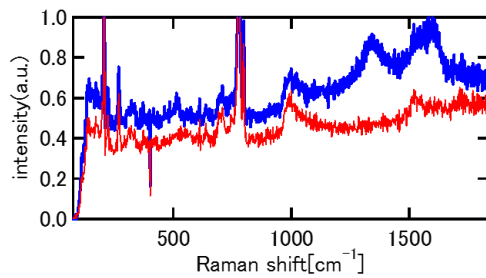


図5：700 mW、1分間照射後、Ni側から観測したラマンスペクトル（青線）と非照射部（赤線）との比較

1350 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} 付近に D、G バンドと 520 cm^{-1} に現れている Si のピークを確認することができた。フェムト秒レーザー照射の場合では Si 由来のピークは確認されていなかったため CW レーザー照射による変化であると考えられる。しかし、ニッケルシリサイドの形成は見られなかった。

ここで、Si のピークが発現した理由を考察する。熱アニールを用いると Ni/SiC は炭素とニッケルシリサイドを形成する。今回のレーザーのパワーは 700mW とかなり大きな値であるため熱アニールを用いた場合と似た高温状態になり、余剰エネルギーでニッケルシリサイドの結合を切り、ニッケルとシリコンに分離したと考える。

さらに、この照射条件下で炭素由来の D、G バンドを確認することが出来たことから、炭素が Ni と SiC の界面から SiC の結合を切り、Ni 表面へと移動してきたものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

① Yusuke Takidani, Kazuki Morimoto, Kenta Kondo, Tomoyuki Ueki, Takuro Tomita, Yasuhiro Tanaka and Tatsuya Okada: Low-Temperature Diffusion at Ni/SiC Interface with the Aid of Femtosecond Laser-Induced Strain, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 査読有, Vol. 10, pp. 314-319, 2015.
DOI: 10.2961/jlmm.2015.03.0014

② Tomoyuki Ueki, Kazuki Morimoto, Hiroki Yokota, Takuro Tomita and Tatsuya Okada: Application of femtosecond laser irradiation to low-temperature diffusion at the Ni/SiC interface, *Applied Physics Express*, 査読有, Vol. 8, pp. 026503 (1-4), 2015.
DOI: 10.7567/APEX.8.026503

〔学会発表〕(計12件)

① 滝谷 悠介, 近藤 健太, 直井 美貴, 富田 卓朗, 岡田 達也: レーザー支援アニールによる Ni/SiC 界面でのニッケルシリサイド形成及び炭素拡散, 公益社団法人 応用物理学会 先進パワー半導体分科会 第2回講演会, 大阪国際交流センター(大阪府大阪市), 2015年11月9日.

② 富田 卓朗: フェムト秒レーザー照射による SiC 上へのオーミック電極作製の可能性, 日本金属学会中四国支部 第54回材質制御研究会 -材料と光科学の接点-, 徳島大学(徳島県徳島市), 2015年9月25日.(招待講演)

③ 滝谷 悠介, 近藤 健太, 植木 智之, 田中 康弘, 富田 卓朗, 岡田 達也: Ni/SiC 界面におけるフェムト秒レーザー照射誘起ひずみ及び低温アニールによる Ni シリサイド形成, 日本金属学会 2015 年秋期講演大会, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市), 2015年9月17日.

④ 滝谷 悠介, 近藤 健太, 植木 智之, 田中 康弘, 富田 卓朗, 岡田 達也: フェムト秒レーザー照射による Ni/SiC 界面へのひずみ導入と低温アニール, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2015年9月13日.

⑤ 滝谷 悠介, 近藤 健太, 植木 智之, 田中 康弘, 富田 卓朗, 岡田 達也: Ni/SiC 界面におけるフェムト秒レーザー照射誘起ひずみを応用した低温拡散, 日本金属学会中国四国支部第55回講演大会講演概要集, 広島工業大学(広島県広島市), 2015年8月19日.

⑥ Y. Takidani, K. Morimoto, K. Kondo, T. Ueki, T. Tomita, Y. Tanaka and T. Okada: Low-Temperature Diffusion at Ni/SiC Interface with the Aid of Femtosecond Laser-Induced Strain, *The 16th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2015)*, Kitakyushu International Conference Center (Fukuoka Kitakyushu), 27th May 2015.

⑦ 近藤 健太, 柳田 栄造, 板東 洋太, 出来 真斗, 岡田 達也, 富田 卓朗: フェムト秒レーザー照射による Ni/SiC 界面反応の物性解析, 第75回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 北海道大学(北海道札幌市), 2014年9月17日.

[その他]
研究室ホームページ
[https://cms-ldap.db.tokushima-u.ac.jp/DAV/
person/S10703/WEB/index.html](https://cms-ldap.db.tokushima-u.ac.jp/DAV/person/S10703/WEB/index.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富田 卓朗 (TOMITA, Takuro)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・准教授
研究者番号： 9 0 3 5 9 5 4 7

(2) 研究分担者

岡田 達也 (OKADA Tatsuya)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・教授
研究者番号： 2 0 2 8 1 1 6 5

山口 誠 (YAMAGUCHI Makoto)
秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授
研究者番号： 9 0 3 2 9 8 6 3