

## 「低損失パワーデバイス実現に向けたパワー半導体/金属界面の精密構造評価」

公益財団法人高輝度光科学研究センター産業利用推進室

小金澤 智之

## 1 研究の背景と目的

パワー半導体はコンバータやインバータといった電力変換器の構成部品であり、鉄道・ハイブリット車・太陽光発電システムなど電動機器には不可欠な部材である。現行材料のSiより省エネルギー効果の大きいワイドギャップ半導体であるSiCやGaN等に大きな期待が寄せられている。一方、その大きなバンドギャップのため金属電極との間に高いショットキー障壁を生じるという課題がある。安定的で低損失なコンタクト、すなわちパワー半導体/金属界面制御が求められており、それらの実現には金属界面評価が重要な役割を担っている。本研究課題では次世代ワイドギャップ半導体材料として盛んに研究開発がなされているSiCに着目した。SiCは高破壊電圧・高熱伝導・高移動度・高い化学安定性を有するワイドバンドギャップ半導体材料であり、高温・高周波数・ハイパワーデバイス応用を目指した研究開発がなされている<sup>[1,2]</sup>。しかしながらこのような優れた特性は電極金属とSiC間のオーミックコンタクトで制限されることがある。数多くの研究によりオーミックコンタクトは改善されている<sup>[3]</sup>が、高温かつ長時間安定性と低抵抗の両立にはさらなる研究開発が望まれている<sup>[4]</sup>。n型4H-SiCではNiなどの金属を成膜後、高温熱処理によってsilicide化することでオーミック特性を発現させるが、界面反応層の状態や結晶配向性については十分な理解がなされていない。そこで本研究では、非破壊で界面の評価が可能な硬X線光電子分光法(HAXPES: Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)<sup>[5,6]</sup>と、2次元検出器を用いたX線回折法<sup>[7,8]</sup>を相補的に活用し、界面反応層を多面的に評価した。

## 2 研究方法・研究内容

基板にはn型4H-SiCバルク基板を用いた。BHF (Buffered Hydrogen Fluoride)により洗浄した後、DCスパッタでSiCのSi面にNi薄膜(20 nm)およびTi薄膜(10 nm)を成膜し、RTA (Rapid Thermal Annealing)処理を施した。RTA処理温度は室温から100 °C刻みで1000 °Cまで、処理時間は30 secとした。RTA処理中の真空度は約 $1.0 \times 10^{-3}$  Paであった。作製した試料は大型放射光施設SPring-8 BL46XUに設置されているHAXPES装置と多軸X線回折計を用いて、化学結合状態と結晶構造の評価を行った。

HAXPES測定は入射X線のエネルギーを7.94 keVとし、Si444面を用いたチャンネルカット分光器により高分解能化を図っている。試料からの光電子を検出する電子アナライザーにはVG-Scienta製R4000を用い、試料法線方向に対して光電子の取り出し角度は10°、入射角80°の条件で、C1s, Si1s, Ni2p<sub>3/2</sub>, Ti2p<sub>3/2</sub>などの内殻スペクトルを室温で測定した。膜厚20 nmの金属Niが成膜されていても、十分にSiC基板からの光電子を検出しており、HAXPESが従来のXPSと比

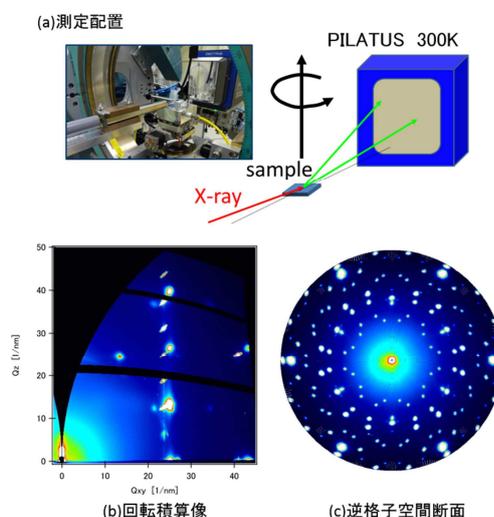


図1 2次元検出器を用いたX線回折測定概要

べて分析深さが大きいことが分かる。

X線回折測定は入射X線のエネルギーを12.4 keVとし、HUBER社製多軸X線回折計を用いた。回折計検出器軸に設置した二次元検出器PILATUS 300Kを検出器とした。測定配置を図1(a)に示す。試料へのX線入射角は0.2°から2.0°の範囲で選択し、試料-検出器間距離は約80 mmとした。測定は試料アライメント後に試料法線方向( $\phi$ 軸)を回転軸として、回転速度0.4 %/secで360°連続的に回転させながら、0.5 sec周期で回折像を取得した。トータルの測定時間は900 secで、その間に1800枚の回折像を取得した。すべての画像を逆格子空間に座標変換することで3次元逆格子空間マッピングとなる。3次元逆格子空間データを試料法線方向を回転軸として回転積算した回折積算像にすると観測されたすべての回折点がこの積算像に現れる。この回折積算像(図1(b))からは基板も含めたすべての結晶相の同定(格子定数)と基板法線方向の配向状態を評価することができる。また3次元逆格子空間データから任意の逆格子空間断面を切り出すことができるが、例えば基板法線方向から見た逆格子空間断面(図1(c))からは面内ドメインやエピタキシャル方位関係の評価が可能となる。

### 3 研究成果

#### 3-1 Ni (20 nm) / SiC

図2(a)にas-depo試料と、400、600、1000 °CでRTA処理を施した試料のNi<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>のHAXPESスペクトルを示す。Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>スペクトルにおいて結合エネルギー852.6 eVのピークは金属Niであり、RTA温度400 °CまではNiは金属状態である。600 °Cを超えると高結合エネルギー側にピークがシフトするが、これはsilicide化反応の結果生じたNi-Si結合と考えられる。C1sスペクトルでは、400 °Cまでの試料ではSiC基板からのピークと表面吸着物と考えられるピークが観測されている。600 °C以上ではgraphite由来のピークが出現するが、これはsilicide化反応により余剰となったcarbonが凝集しgraphiteが生成したと考えられる。600 °C以上でSiC基板からのピークも強度が増加しているが、これはsilicide化により表面ラフネスが増加し、膜厚の薄い部分(あるいはSiC基板が剥き出しになっている部分)が生じているためと考えられる。この表面ラフニングはAFM観察の結果とも一致している。

次に生成したNi-silicideの組成決定や結晶状態を評価するためにX線回折測定を行った。as-depo試料においてNiはSiC基板上でエピタキシャル成長していることが分かった。エピタキシャル方位関係は

面外方向 : [111]Ni // [0001]SiC

面内方向 : [1-10]Ni // [10-10]SiC

であり、面内方向に60°回転したドメインが存在する。900 °CでRTA処理を施した試料の回折積算像を図2(b)に示す。左下に原点があり、右方向は試料面内方向、上方向は試料面外方向である。数多くの回折線が記録されており、これらはSiC基板とNi-silicide由来の反射である。デバイリン

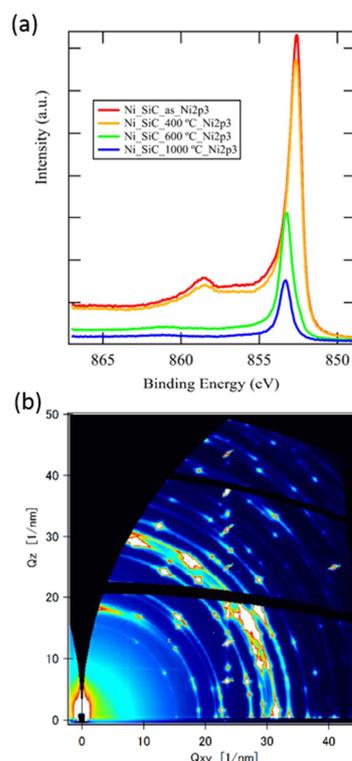


図2 RTA処理をしたNi/SiCの(a)Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>HAXPESスペクトルと(b)XRD回折積算像

グ状ではなく概ねスポットで観察されていることから、Ni-silicide は無配向の多結晶状態ではなく SiC 基板に対して配向していることが分かる。SiC 基板からの反射が観測されていない領域で画像データを 1 次元プロファイルに変換し、データベースと比較することで、生成した Ni-silicide はほぼ Ni<sub>2</sub>Si であることが明らかになり、今回の試料では過去に報告<sup>9)</sup>されているような NiSi や Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>は観察されなかった。図 2(b)において Q<sub>z</sub>=18 nm<sup>-1</sup> 付近に観測されている回折ピークはグラファイトシートの層間からの回折であり、Q<sub>z</sub> 方向に強く出現していることから基板法線方向にシート状に生成していると考えられる。また 3C-SiC 由来と考えられるピークも観察されており、4H-SiC から 3C-SiC への転移が生じていることも明らかになった。熱酸化により 4H-SiC から 3C-SiC への転移が報告されており<sup>10)</sup>、同様のことが生じていると考えられる。

### 3-1 Ti (10 nm) / SiC

RTA 処理を施した試料の HAXPES スペクトル (Si1s, C1s) には Ti-Si 結合と Ti-C 結合に由来したピークが観察され、これらは Ti-silicide および Ti-carbide と推察される。HAXPES スペクトルにおいてピークフィッティングから積分強度を算出し、RTA 処理温度依存性を示したのが図 3(a)である。Ni/SiC では 500-600 °C の間で急峻に silicide 反応が開始したが、Ti/SiC では 200 °C 付近から徐々に反応が進行していることが分かる。Ti-silicide のピーク強度は 700 °C で最大になり、その後 1000 °C で消失するが、Ti-carbide は単調に増加している。

次に生成した Ti-silicide と Ti-carbide の組成決定や結晶状態を評価するために X 線回折測定を行った。as-depo 試料において Ti は SiC 基板上で 2 種類の方位関係でエピタキシャル成長していることが分かった。エピタキシャル方位関係は

- (1) 面外方向 : [0001]Ti // [0001]SiC  
面内方向 : [10-10]Ti // [10-10]SiC
- (2) 面外方向 : [10-10]Ti // [0001]SiC  
面内方向 : [0001]Ti // [10-10]SiC

である。(1)は六方晶系 SiC の上に素直に六方晶系 Ti がのっており、(2)は Ti が 90 °倒れた配向である。これは Ti の d0002(=0.234 nm) と d10-10(=0.255 nm)の値が近いからこのような 2 種類の配向をとると考えられる。HAXPES の結果で最も Ti-silicide のピーク強度が大きかった 700 °C で RTA 処理を施した試料の回折積分像を図 3(b)に示す。複数の回折点が観察されているが、これらは基板である 4H-SiC と試料法線方向が[0001]配向の

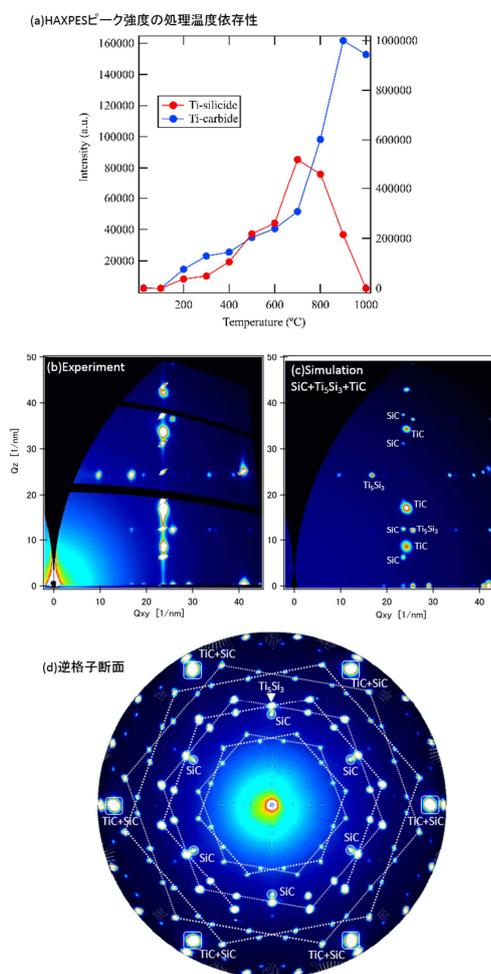


図 3 RTA 処理をした Ti/SiC の(a)HAXPES ピーク強度の温度依存性(b,c,d)700 °C で RTA 処理をした試料の XRD 回折積分像と逆格子断面

Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>と[111]配向のTiCで説明できること分かった。図3(c)にはこれら3つの結晶構造を仮定してシミュレーションした回転積算像であり、実験データである図3(b)を概ね再現できていることから仮定した結晶構造が正しいことが分かった。面内の方位関係を明らかにするために基板法線方向から見た $Q_z=0 \text{ nm}^{-1}$ 付近の逆格子断面を作成した(図1(c)、図3(d))。白丸で囲っている反射は6つのSiCの等価反射{10-10}である。逆格子断面高角側において丸四角で囲っている6つの反射はTiCの等価反射{2-20}である。このTiCの反射はSiC{20-20}反射と重なっている。これらからTiCとSiCのエピタキシャル関係は

面外方向：[111]TiC // [0001]SiC

面内方向：[1-10]TiC // [10-10]SiC

であり、面内方向に60°回転したドメインが存在する。図3(d)でSiCとTiC以外の反射はTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>と考えられる。Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の結晶系・格子定数から図中点線で描いた逆格子ネットですべての反射が説明できることが分かった。点線で描いた方位の異なる2種類の六角形上に行っている反射はTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>由来の反射である。白丸で囲ったSiCの反射のわずかに高角側に観測される反射はTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>由来の反射であるが、この反射は面間隔が等しく方位が異なる2つの反射12-30、21-30が重なっている。この反射面の面間隔がSiC(10-10)と近いため、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>は面内方向に約21°回転した2種類のドメインを形成してSiCと方位を揃えていると考えられる。以上からTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>とSiCのエピタキシャル関係は

面外方向：[0001]Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> // [0001]SiC

面内方向：[12-30]Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> // [10-10]SiC

：[21-30]Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> // [10-10]SiC

であることが明らかになった。1000°CでRTA処理を施した試料においては、TiCの反射は観測されたが、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の反射はすべて消失していた。これはHAXPESの結果とも一致しており、700°C以上でTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>は分解し、TiはCと結合してTiCを生成したと考えられる。このようにTiCが優先的に生成されることでgraphite化は抑えられている。Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の分解により余剰となるSiあるいはSi化合物はHAXPESとXRDから検出できておらず、Siは蒸発している可能性が高い<sup>[11]</sup>。

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究課題ではパワー半導体として期待されているSiCとその電極界面に生じる界面反応層の化学状態および結晶状態を非破壊かつ詳細に評価できることを示した。この評価手法は、大幅な省エネ効果が期待されるパワーデバイスの大きな課題である「電極部での接触抵抗低減」を実現するために、大きな貢献ができると期待できる。半導体/金属界面はあらゆる半導体デバイスの重要構成要素である。パワー半導体材料もSiCのみならず、GaN・ダイヤモンド・Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など新しい材料が提案され、研究開発が進んでいる。本研究課題において確立した半導体/金属界面評価法は、次世代デバイス材料の界面評価への展開が期待できるとともに、放射光分析の利用促進と新たな利用者層の拡大に貢献する可能性は大きい。

[1] T. Kimoto and J.A. Cooper, Fundamentals of Silicon Carbide Technology (Singapore: Wiley, 2014) 11-33.

[2] T. Kimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 54 (2015) 040103.

[3] L. M. Porter and R. F. Davies, Mater. Sci. Eng., B34 (1995) 83.

[4] Z.Wang et al, J. Electron. Mater., 45 (2016) 267.

[5] K. Kobayashi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 601 (2009) 32.

[6] 陰地 宏ら, Journal of Surface Analysis, 21 (2015) 121.

[7] S. Gaudet et al, J. Vac. Sci. Technol. A31 (2013) 021505.

[8] B. De Schutter et al, Appl. Phys. Rev., 3 (2016) 031302.

[9] S.Y. Han et al, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 1816.

[10] R. S. Okojie et al, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 3056.

- [11] T. Abi-Tannous et al, Appl. Surf. Sci., 347 (2015) 186.