

## Al/n-6H SiC コンタクトの熱処理効果

佐治 学・村田年生・安田和人

電気情報工学科

(1987年9月5日受理)

## Annealing effects of Al/n-6H SiC contacts

Manabu SAJI • Toshio MURATA • Kazuhito YASUDA

Department of Electrical and Computer Engineering

(Received September 5, 1987)

Annealing effects of Al/n-type 6H SiC rectifying contacts have been studied on different surface polarities of Si- and C-faces by V-I, C-V, and AES measurements. Good rectification characteristics with low reverse leakage current were obtained by annealing above 660°C for 3 min. in argon. By annealing at 900°C, the electrodes without deep interface levels were fabricated on both Si- and C-faces, and the built-in voltages obtained were 1.7v. The preliminary reliabilities of the electrodes were examined at 300K in the dry air for 1000 hours, which showed promising results. At lower temperature annealing than 900°C, Si-faced samples showed smaller degradations of capacitance characteristics than C-faced samples. From the AES measurements at the Al/SiC interfaces, as the effects of heat treatment at 900°C, the isolation of adsorbed oxygen from the intermixed region of Al, Si, and C was clearly observed. The results also suggested the formation of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. These two mechanisms are considered to contribute to forming stable contacts. Larger amounts of oxygen adsorption were also observed on C-faced samples. This oxygen was considered as the key factor for the electrical degradations occurred on the C-faced samples.

## 1. 序

n-6H SiC は、ワイドバンドギャップを持ち、機械的にも、化学的にも安定で、耐熱性、熱伝導性が高いことなどから、高温で動作可能なデバイス用材料として研究されてきた<sup>1),2)</sup>。また、高い飽和電子速度をもち降伏電界が高いことから、高電界、高電流密度で動作するデバイス (IMPATT, FET) 用材料としても注目されている<sup>3),4)</sup>。これらのデバイスを実現させるためには、p-n 接合、ショットキー接触や MOS 構造などのエネルギーの不連続な部分を作る必要がある。ここでは、ショットキー接触に関して実験検討を行った。その理由としては、6H-SiC の p-n 接合を作製するには、拡散や成長のため、1600°C 以上の高温が必要となり、MOS 構造でも 1000°C 以上の高温が必要となること、ショットキー接触を用いることにより、プロセス温度の低温化が可能であること、デバイス特性の評価改善が容易であることなどである<sup>2),5)</sup>。

本研究では、Al/n-6H SiC 接触到熱処理を行うことにより、Al-SiC 界面の界面反応、相互拡散の機構と反応生成層の検討、熱処理温度及び面方位の違いによるショッ

トキー接触の電気的、構造的特性の検討を行い、Al/n-6H SiC ショットキーダイオードが良好なデバイス特性を示すことを報告する。

## 2. 試料作製

基板は、Acheson 法によって作られたキャリア密度が  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  の n 形 6H SiC の単結晶を用いた<sup>9)</sup>。基板はダイヤモンド・パッドとダイヤモンド・スラリーで厚さ 300 $\mu\text{m}$  程度に鏡面研磨した。次に研磨行程で生じた damage 層を取り除くために基板を 380°C の熔融 KOH で 1 分間エッチングした。金属の蒸着の直前に 15 分間フッ酸で表面の酸化膜を除去したあと、純水により洗じようした。

C 面と Si 面との判別は、熔融 KOH で 10 分間エッチングした場合に生じるエッチビットパターンを顕微鏡観察することによって判別した<sup>10)</sup>。このエッチングは試料の一部分を切り取って行った。

オーミックコンタクトは Al の蒸着前、Al 蒸着面の背面に形成した。形成条件は、Ni 蒸着の後、1200°C, Ar 雰囲気中で 3 分間熱処理を行うことにより形成した。

Al 電極は、C 面、Si 面をもつ試料全部を同時に真空

蒸着法により形成した。その時の真空度は $10^{-6}$  Torrであった。電極面積は、 $4.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ とし、蒸着膜厚は約100 nmとした。金属蒸着後の熱処理は、Ar 雰囲気中、3分間一定とし、熱処理温度をパラメータとして行った。このときの熱処理温度は、660°C、770°C、900°Cである。

本実験では、同一結晶から切り出した SiC 基板を使用することにより、SiC のバルクのキャリア密度などのバックグラウンドの条件をそろえて実験を行った。

### 3. 実験結果と考察

#### 3-1. Al-SiC 界面のオージェ分析

Si 面と C 面の間での Al/SiC 界面の構造的な違いを検討するため、種々の温度で熱処理をした試料のオージェ分析を行った。測定条件は、 $E_p = 10 \text{ kV}$ 、 $I_p = 0.4 \mu\text{A}$ 、真空度 $= 1.5 \times 10^{-9}$  Torr である。深さ方向の分析を行うため、2 keV で加速した  $\text{Ar}^+$  イオンによるスパッタリングを行い、スパッタリングは3分ごとに止め、オージェ分析を行った。

本実験では、Al と SiC に対するスパッタリングレートは、それぞれ 5 及び 2.5 nm/min であり、スパッタリングレートが界面で一様に変化するとして遷移領域の幅を計算すると、熱処理なしの場合には、約 13 nm であり、660°C で熱処理した場合には、約 25 nm と幅が増加する。660°C より高温で熱処理 (770°C、900°C) したときの界面の構造は、ほぼ 660°C で熱処理した場合と一致している。

SiC の C と Si のどちらの面方位においても、熱処理の有無に関係なく、酸素の蓄積が界面領域で見出されたことより、この酸素は蒸着以前に SiC 基板に吸着していたものと考えられる。また、酸素のオージェ信号強度よ

り、C 面の方が Si 面よりも信号が大きく、より多量の酸素が C 面の界面に存在していることを示した。この結果は、ディロンらにより発表されている結果と一致している<sup>11)</sup>。

次に界面構造を Fig. 1 より正確に調べるため、オージェスペクトルの C 及び Al のラインシェープの形状変化について検討する。熱処理なしの場合と 900°C で熱処理した場合との結果を Fig. 2 に示す。測定条件は、 $E_p = 3 \text{ kV}$ 、 $I_p = 0.4 \mu\text{A}$ 、 $V_{\text{mod}} = 2 \text{ V}$ 、真空度 $= 1.5 \times 10^{-9}$  Torr である。line (a) は Al 表面から 20 nm の位置におけるそれぞれの元素のラインシェープであり、line (b) 以下は界面領域におけるラインシェープを示している。ただし、熱処理なしの試料では 1 分おきに、スパッタリングを止めて測定し、900°C で熱処理した試料では、2 分おきにスパッタリングを止めてラインシェープを測定している。900°C で熱処理した場合の界面反応層 (Fig. 2(a) lineshape (g)(h)) では、Al のピーク値から 5 eV 低い位置に小さなショルダーが観測できる。このショルダーは、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  の形成により生じたと考えられる<sup>13)</sup>。これについては、次章で詳しく検討する。

#### 3-2. Al/SiC ショットキーダイオードの I-V 特性

Fig. 3 に熱処理前後の代表的な I-V 特性を示す。

裏面電極は Ni 蒸着膜を高温で熱処理を行い、Ni シリサイドを形成させて完全なオーム性接触をえている。ショットキーバリアを形成させる面に Al を蒸着しただけで整流性を示すが、逆方向もれ電流は大きく、順方向立ち上がり電圧も明確ではない。また、この場合の順方向電流の n 値は 3.2–10.0 と大きければつきを示すなど良好な整流性電極とは言い難い。

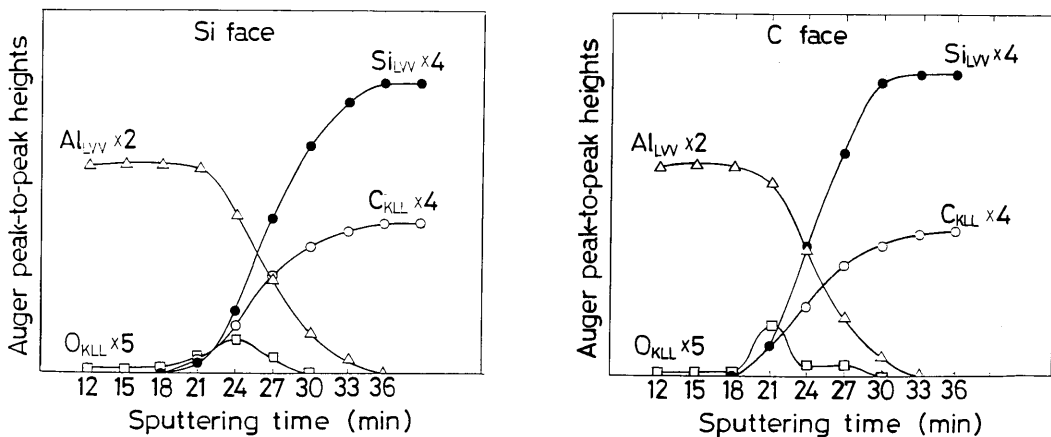


Fig. 1 AES depth profiles at the Al/n-SiC interfaces of Si-faced (a), and C-faced samples (b). The horizontal axis corresponds to the noise level of each element. The samples shown were annealed at 660°C.

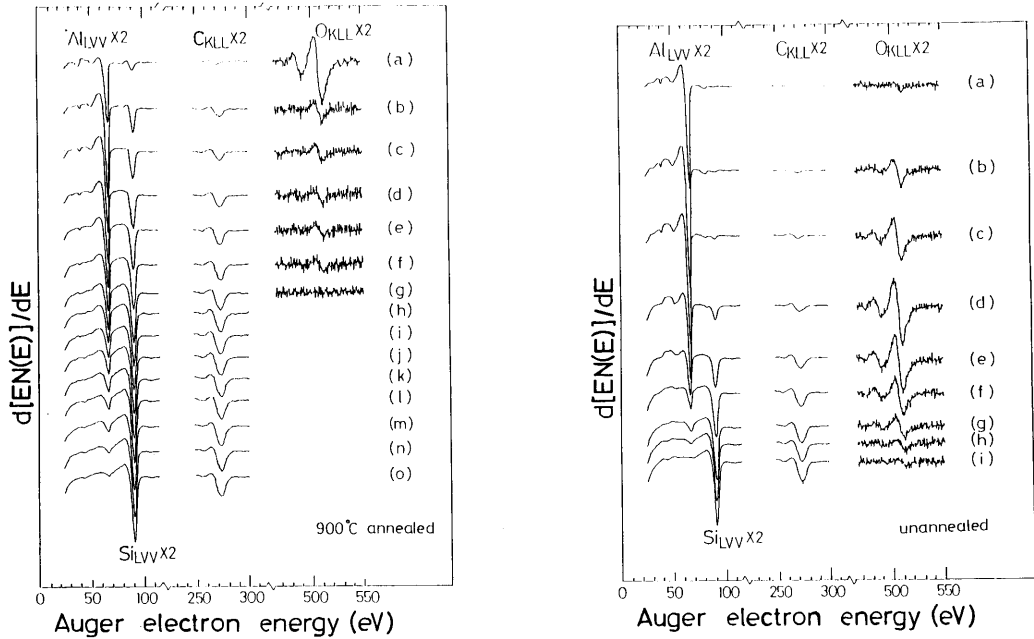


Fig. 2 Variations of Auger spectra for C-faced samples. Fig. (a) shows the results of 900°C annealed sample, and Fig. (b) the results of unannealed sample, respectively. The lines (a) were measured at about 20 nm from the Al surfaces, and lines following (b) were measured at the interface regions after a step sputtering duration of 2 min. for 900°C annealed sample, and 1min. for unannealed sample, respectively.

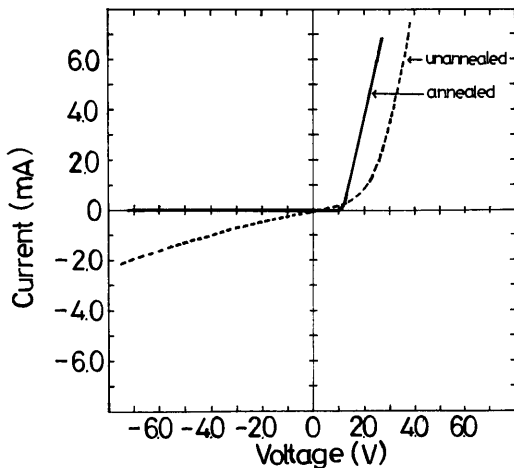


Fig. 3 Annealing effect on V-I characteristics of Al/n-type 6H SiC diodes. The broken-line shows the typical characteristics of as-deposited samples, and solidline the annealed above 660°C.

熱処理を行うことにより、逆方向もれ電流は 5 V 程度のバイアス電圧に対し、10 $\mu$ A 以下となり、順方向においては 1 V 付近から急激に立ち上がり、ショットキーバリアダイオードの特性を示す。

I-V 特性の熱処理温度依存性 (660°C, 770°C, 900°C) 及び、面方位依存性 (Si 面, C 面) は明確には見られなかった。

### 3-3. Al/SiC ショットキーダイオードの容量-電圧特性

I-V 特性において、良好な整流性を示した試料について、拡散電位の熱処理温度依存性及び面方位依存性を検討するため、容量-電圧特性を測定した。Fig. 4 に熱処理温度及び面方位による容量-電圧特性の測定結果を示す。ただし、測定周波数は 1 MHz である。

いずれの結果も、バイアス電圧に対して直線的に変化している。Si 面の試料の実験は、容量変化の熱処理温度依存性が小さく、拡散電位は 1.7 $\pm$ 0.1V の範囲で一致し、安定で良好な界面が形成されていることを示す。C 面については、Si 面とは違い、接合部のキャリア濃度や拡散

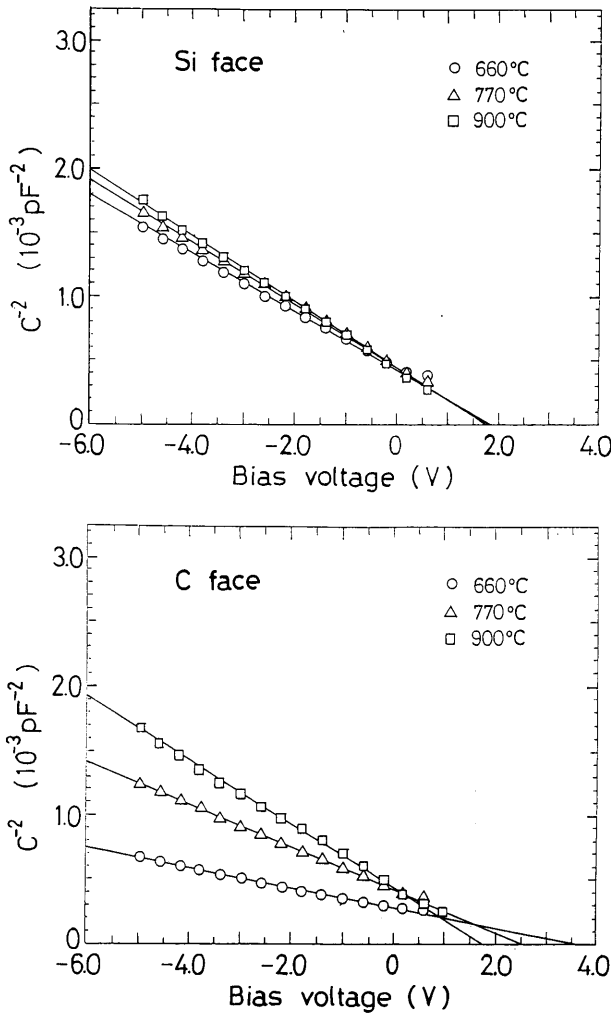


Fig. 4 Typical  $C^2-V$  characteristics of the annealed Al/n-SiC contacts measured at 1MHz, where the Si-faced samples are shown in (a), and C-faced in (b), respectively. The open-square indicates the annealing temperature for 900°C, the open-triangle for 770°C, and the open-circle for 660°C, respectively.

電位が熱処理温度に大きく依存していき、即ち、熱処理温度が高くなるにつれて、 $C^2-V$  直線の勾配が急になり、拡散電位は660°Cでの3.5Vから900°Cでの1.7Vへと熱処理温度の上昇にともない、見掛上のバリア高さが減少していることを示している。また、900°Cでの結果はSi, C両面で、キャリア濃度、拡散電位とも一致した。熱処理なしの試料についても  $C-V$  測定を行っているが、この場合、 $I-V$  特性のばらつきと共に  $C^2-V$  特性の直線の傾き、拡散電位とも、試料間でのばらつきが大きい。

次に作製した Al 電極の安定性を検討するため、熱処理後、常温で1000時間、空气中に放置した試料について容量の変化を測定した。Fig. 5 に 1 MHz で測定した代表的な  $C^2-V$  特性を示す。Si 面については、 $C^2-V$  特性の直線の傾き、拡散電位ともに熱処理直後の状態と一致し、1000時間経過した場合にも、劣化は見られなかった。C 面については、900°Cで熱処理した場合、Si 面の結果と同様、熱処理直後の状態とほとんど変わらない。しかし、660°Cで熱処理した場合、時間の経過とともに容量の値が全体的に減少し、 $C^2-V$  特性の直線の傾きが大きくなる。また、660°Cで熱処理した場合の容量特性は試料間でのばらつきが大きい。

さらに、接触の安定性を調べるため、極性面の違いによる拡散電位の周波数依存性について Fig. 6 に示し検討する。900°Cで熱処理した試料については、Si 面、C 面とも周波数依存性はなく、データの再現性も高い。770°C, 660°Cで熱処理した場合、Si 面では周波数が低くなると拡散電位は大きくなり、ばらつきも900°Cの場合に比べて大きくなっている。C 面については、ばらつきがSi 面の場合よりさらに大きく、拡散電位は1.7Vから2V近くまで高くなる。また、周波数による依存性も大きくなっている。

以上のことから、C 面より Si 面の方が、より安定な電極形成ができ、さらに900°Cの熱処理を行うことにより、面方位の違いによらず、界面の反応層の特性によって安定な電極形成が行われている。

### 3-4. 考 察

面方位の違いによる容量特性の変化について検討する。容量特性の違いを起す要因としては、不純物濃度、不純物レベル等の影響と界面領域の影響の2つが考えられる。本実験では、試料は全て同一基板から切り出しており、バルク内部からの影響は、どの試料についても同じとみなすことができる。よって、Fig. 4, Fig. 5 での面方位の違いによる容量特性の差は界面領域からの影響であると考えられる。そこで次に界面構造について考察する。

熱処理を700°C以上で行うことにより、Al/SiC 界面に  $Al_4C_3$  が形成されることが Bermudez によって報告されている<sup>13)</sup>。この温度は本研究での熱処理温度と一致しており、また、オージェ分析の Al のピークに付随したショルダーの観測より、我々の試料においても  $Al_4C_3$  が形成されていると考えられる。Bermudez によると、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>

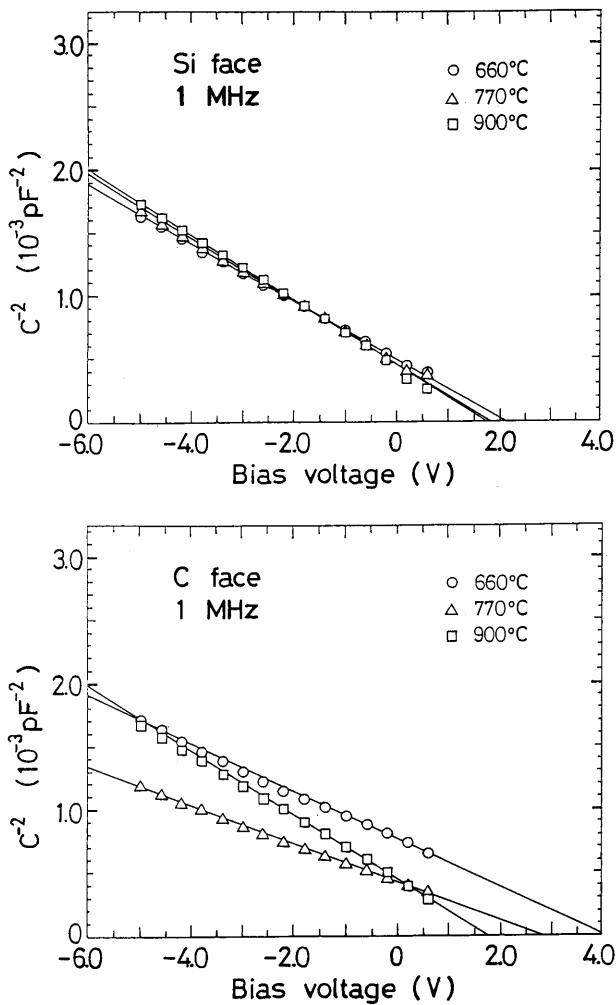


Fig. 5 Typical  $C^{-2}-V$  characteristics of the Si-faced (a) and C-faced (b) samples measured at 1MHz, after 1000 hours straging at 300k in the dry air. Open-square indicates the sample annealed at 900°C, open-triangle at 770°C, and open-circle at 660°C, respectively.

$C_3$  の形成は面方位の違いにはよらないと述べていることから、検討している容量特性の面方位依存性に  $Al_4C_3$  の存在は関係ない。次に、界面に存在する酸化層が上記の面方位依存性に与える影響を考察する。考えうる酸化層としては  $Al_2O_3$  と  $SiO_2$  が挙げられる。Al は常温でも酸化しやすく、熱処理なしの Al 電極表面でさえ、 $Al_2O_3$  に対応するオーージェビークのケミカルシフトが検出される<sup>12)</sup>。また、 $SiO_2$  については、Si 面よりも C 面で熱酸化しやすいことが報告されている<sup>14),15),16)</sup>。本実験のオーージェ分析では、Al/SiC 界面で酸化物が形成されている明らかな証拠 (ケミカルシフト等) は観測できな

かったが<sup>12),17)</sup>、これら 2つの酸化物が面依存性に影響を与える大きな要素であると考えられる。まず、反応の初期段階での酸化層として、 $SiO_2$  が支配的であれば、C 面の方が Si 面より厚い  $SiO_2$  層が形成される。そして、この  $SiO_2$  は熱処理により  $Al_2O_3$  へと変化していく<sup>18),19)</sup>。また、 $Al_2O_3$  が支配的であるならば、やはり、層の厚さは界面の酸素量に依存するため、C 面の方が、より厚い  $Al_2O_3$  層を形成する。いずれの場合でも、界面では、Si 面より C 面の方に厚い  $Al_2O_3$  層が形成されていると考えられる。

900°C の高温で熱処理した場合、蒸着された Al は、ともに十分上記の酸化層内を拡散して、SiC 表面に到達してしまうと考えられる。これは、Al の酸化層を拡散する割合が高温になるほど大きいということによっている。また、この場合、界面付近の温度は 700°C 以上であることから、SiC 表面に到達した Al は SiC 中の C と反応し、 $Al_4C_3$  を形成している。900°C で熱処理した場合の  $C^{-2}-V$  特性の結果が、面方位の違いに関係なく、安定した特性を示すことがわかる。

これに対し、660°C の低温で熱処理した場合、酸化層の厚い C 面では、Al は完全には拡散していないため、残存している酸化層の膜厚及び特性の再現性が乏しいため、 $C^{-2}-V$  特性のばらつきが生じる。

次に、安定な  $C^{-2}-V$  特性から得た拡散電位を考慮して、再び整流性について検討する。安定な試料 (Si 面の試料, C 面を 900°C で熱処理した試料) から得た拡散電位 1.7V は、p-n 接合の拡散電位 2.8V よりも明らかに小さい<sup>20)</sup>。これは、本実験の熱処理では、Al が充分厚い p 層を形成するほどは拡散していないことによると考えられる。Al/n-6H SiC ショットキーバリアの拡散電位は、Mead<sup>6)</sup>, Spitzer<sup>7)</sup>, Hargen<sup>8)</sup>らによっても報告されている。Mead と Spitzer は、化学エッチング

した表面から得られた  $C^{-2}-V$  特性により、2.0V という値を報告しており、Hargen は超高真空中で劈開面 (1100) の光応答から、1.44V という値を示している。Hargen は、また化学エッチングした面から得られた  $C^{-2}-V$  特性からも拡散電位を求めているが、その値は不正確で再現性がないと報告している。これに対し、本実験で熱処理を行った試料の実験結果は、再現性よく、値のばらつきも非常に小さくなっている。このように化学エッチングをしているにもかかわらず再現性がよく、拡散電位の値が他の報告と異なる値となったことは、700°C 以上で熱処理をしたことにより、 $Al_4C_3$  が形成さ

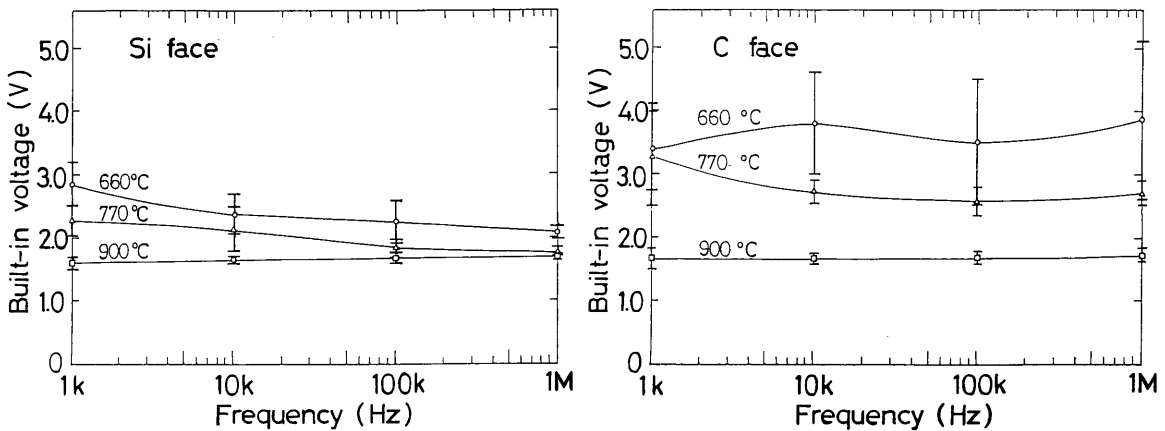


Fig. 6 Variations of the built-in voltages with respect to the measured frequency, where the Si-faced samples are shown in (a), and the C-faced in (b).

れ、Al/SiCではなく、 $Al_4C_3$ /SiCショットキーバリアとなっているためだと考えられる。拡散電位に影響を与える要因としては、界面での $Al_4C_3$ 層、AlとSiCとの混合物層、界面での残留酸化層などが考えられる。これらのうち、SiCとAlの混合物層、界面での残留酸化層は、界面準位を形成し、キャリア濃度や、拡散電位に影響を与える。しかし、Fig. 6からもわかるように、900°Cで熱処理した場合には、界面準位の影響は見あたらないことから、SiCとAlの混合物層、界面での残留酸化層などはあまり重要な振舞をしていない。よって、界面での $Al_4C_3$ 層の形成が、1.7Vという拡散電位を与えている原因であると考えられる。

#### 4. ま と め

面方位の違いによるAl/n-6H SiC整流性接触の熱処理効果について検討した。Ar雰囲気中、3分間660°C以上の熱処理によって、逆方向もれ電流の低い整流性接触が得られる。オージェ分析より、SiC結晶のSi面よりC面のAl/SiC界面により多くの酸素の吸着を検出した。また、Alのオージェラインシェープのショルダーより、 $Al_4C_3$ の存在を示唆した。900°C以下の熱処理では、C面よりもSi面で、より安定であり、熱処理温度による容量特性の依存性が小さい。C面の試料の容量特性の温度依存性は、Al/SiC接触の界面領域に形成された酸化層の影響である。900°Cの熱処理によって、界面での深いトラップレベルのない安定した電極がSi面、C面で形成された。拡散電位は1.7Vを得た。この1.7Vという拡散電位は、 $Al_4C_3$ /SiCショットキーバリアの形成によって生ずるものと結論する。

#### 謝 辞

本研究の一部は第3回(62年度)「財団法人村田学術振興財団」の助成を受けた事を記し、感謝します。

#### References

- 1) C. Goldberg and J. W. Ostroski: "Silicon Carbide "Silicon Carbide Rectifiers" (R. O'Corner and J. Smiltons ed., Pergamon Press, Oxford, 1960) p. 453.
- 2) Hung-Chi Chang, Charlotte Z. Le May and L. Frank Wallace; "Use of Silicon Carbide in High Temperature Transistors" (J. R. O'Corner and J. Smiltons ed., Pergamon Press, Oxford, 1960) p. 496.
- 3) W. v. Muench and E. Pettenpaul; "Saturated Electron Drift Velocity in 6H Silicon Carbide" J. Appl. Phys. 48 (1977) 4823-4825.
- 4) W. v. Muench and I. Pfaffeneder; "Breakdown field in vapor-grown silicon carbide p-n junctions" J. Appl. Phys. 48 (1977) 4831-4833.
- 5) A. Suzuki, M. Ikeda, N. Nagao, H. Matsunami, and T. Tanaka; "Liquid-phase epitaxial growth of 6H-SiC by the dipping technique for preparation of blue-light-emitting diodes" J. Apply. Phys. 47 (1976) 4546-4550.
- 6) C. A. Mead, and W. G. Spitzer; "Fermi Level Position at Metal-Semiconductor Interfaces" Phys. Rev. 134 (1964) A713-A716.

- 7) C. A. Mead ; "Metal-Semiconductor Surface Barriers" *Solid State Electron.* 9 (1966) 1023-1033.
- 8) S. H. Hagen ; "Surface-Barrier Diodes on Silicon Carbide" *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1458-1461.
- 9) E. G. Acheson ; "Improvement in and connected with Cagonaceous Compounds" U. K. patent No. 17911 (1892).
- 10) S. Nishino, H. Matsunami and T. Tanaka ; "Growth and Morphology of 6H-SiC Epitaxial Layers by CVD" *J. Crystal Growth* 45 (1978) 144-149.
- 11) J. A. Dillon Jr.; "Silicon Carbide" (J. R. O'Corner and J. Smiltons ed., Pergamon Press, Oxford, 1960) p. 235.
- 12) H. H. Madden and D. W. Goodman ; "An AES Investigation of Aluminum, Al Oxide, and Al Nitride Thin Films" *Surface Sci.* 150 (1985) 39-46.
- 13) V. M. Bermudez ; "Auger and Electron Energy-loss Study of the Al/SiC Interface" *Appl. Phys. Letters* 42 (1983) 70-73.
- 14) R. B. Campbell and H. Chang ; "Semiconductors and Semimetals" vol. 7 part B (Willardson and Beer ed.; Academic Press, New York and London, 1971) P. 639
- 15) A. Suzuki, H. Ashida, N. Furui, K. Mameno and H. Matsunami ; "Thermal Oxidation of SiC and Electrical properties of Al-SiO<sub>2</sub>-SiC MOS Structure" *Jpn. J. Appl. phys.* 21 (1982) 579-585.
- 16) L. Muehlhoff, M. J. Bozack, W. J. Choyke and J. Y. Yates, Jr ; "Comparative Oxidation Studies of SiC (0001) and SiC(0001) Surfaces" *J. Appl.* 60 (1986) 2558-2563. See also. *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 2842-2853.
- 17) J. Derrien and M. Commandre : "SiO<sub>2</sub> Ultra Thin Film Growth Kinetics as Investigated by surface Techniques" *Surface Sci.* 118 (1982) 32-46.
- 18) R. J. Blattner and A. J. Braundmeier, Jr.; "Solid Phase Reduction of SiO<sub>2</sub> in the presence of an Al layer" *J. Vac. Sci. Technolo.* 20 (1982) 320-323.
- 19) M. H. Hecht, R. P. Vasquez, F. J. Grunthner, N. Zamani and J. Maserjian ; "A Novel X-ray Photoelectron spectroscopy study of the Al/SiO<sub>2</sub> Interface" *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 5256-5261.
- 20) H. Matsunami, M. Ikeda, A. Suzuki and T. Tanaka ; "SiC Blue LED's by Liquid-Phase Epitaxy" *IEEE Trans. Electron Devices* ED-24, (1977) 958-961.