

Nouveaux contacts électriques sur SiC-4H de type p : réalisation de phases MAX

T. Abi-Tannous^a, M. Soueidan^a, G. Ferro^b, M. Lazar^a, B. Toury^b, J.F. Barbot^c, J. Penuelas^d et D. Planson^a

^aUniversité de Lyon, CNRS, Laboratoire Ampère, INSA-Lyon, UMR 5005, F-69621, France

^bUniversité de Lyon, CNRS, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, F-69622, France

^cInstitut Pprime CNRS - Université de Poitiers - ENSMA - UPR 3346 Département Physique et Mécanique des Matériaux SP2MI - Téléport 2 Boulevard Marie et Pierre Curie - BP 30179 86962 FUTUROSCOPE CHASSENEUIL Cedex, France

^dUniversité de Lyon, Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), UMR CNRS 5270, 69134 ECULLY Cedex France

RESUME - Dans le but d'améliorer les contacts électriques sur 4H-SiC de type p, nous explorons la possibilité d'utiliser la phase MAX Ti_3SiC_2 . Dans ce but, un film mince de 200 nm d'un alliage $Ti_{20}Al_{80}$ a été déposé par co-pulvérisation ou dépôt multicouche sur SiC-4H (0001) 8°off et recuit entre 900°C à 1100°C. En jouant sur les conditions de recuit, nous avons réussi à stabiliser la phase MAX Ti_3SiC_2 recherchée. De plus, les analyses montrent que la couche se forme de manière épitaxiale par rapport au substrat. Des structures TLM (Transfer Length Method) ont été fabriquées sur des couches épitaxiales de SiC-4H de type p avec des concentrations de l'ordre de 2×10^{19} at/cm³, afin d'évaluer la résistance spécifique de contact du Ti_3SiC_2 obtenu.

Mots-clés—4H-SiC, contact ohmique, Alliage Ti-Al, Ti_3SiC_2 , TLM.

1. INTRODUCTION

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau semi-conducteur à large bande d'énergie interdite. Ce matériau a reçu une attention particulière car il permet de répondre aux nouvelles exigences de l'électronique de puissance, à savoir un fonctionnement à haute température, à forte puissance et à haute fréquence, alors que les semi-conducteurs traditionnels ont quasiment atteint leurs limites de performance. Par exemple, dans le cas des applications haute tension - haute température, lorsque la température dans le composant augmente, la concentration intrinsèque des porteurs croît avec la température et peut dépasser le dopage de la couche faiblement dopée qui assure la tenue en tension. Auquel cas le composant perd sa capacité à bloquer la tension et celui-ci se comporte comme un fusible. Ce problème d'emballage thermique est observé dans le cas du SiC pour des températures nettement supérieures.

Les technologies SiC sont donc appelées à jouer un rôle majeur au cours des années à venir. Pour atteindre ce but, il est devenu nécessaire de maîtriser toutes les étapes technologiques pour la fabrication des composants. Dans ce papier, nous développons une étape importante pour la fabrication des composants SiC : la maîtrise du contact ohmique de type-p.

La fabrication de contact ohmique stable, fiable et ayant une faible résistivité est essentielle. D'une manière générale, une faible résistance spécifique de contact peut généralement

être obtenue sur SiC-4H de type N (10^{-4} à 10^{-6} $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) et dans une moindre mesure sur SiC-4H de type P (10^{-3} à 10^{-5} $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) [5-7]. Le Ti et l'Al sont les métaux les plus utilisés pour la fabrication des contacts ohmiques sur le SiC de type N et P. De plus, le titane est utilisé pour la fabrication des diodes Schottky haute tension sur SiC dopé N et P [1-4].

Dans la littérature, on relève de nombreuses difficultés dans la réalisation de contacts ohmiques sur le SiC de type P. L'origine de ces problèmes est attribuée à son important travail de sortie (> 6 eV) [7] et à la difficulté de trouver un métal ayant un travail de sortie pouvant correspondre à celui du SiC [8]. Les publications reportent principalement sur la réalisation de contacts ohmiques formés à partir d'alliages de Ti-Al recuit à haute température [9-11]. Les raisons pour lesquelles les contacts deviennent ohmiques après recuit n'ont pas été complètement élucidées et plusieurs explications ont été proposées. S. Tsukimoto *et al.*, Z. Wang *et al.* expliquent que ce comportement ohmique résulte de la formation de carbure Ti_3SiC_2 à l'interface métal / SiC après recuit [12]. Cependant, la formation de ce carbure n'est pas systématique et il ne recouvre pas toujours la surface du SiC.

Le Ti_3SiC_2 peut s'avérer un matériau clé pour des applications haute température (entre 300°C et 600°C) car il est stable chimiquement avec SiC jusqu'à $\sim 1100^\circ\text{C}$, combiné à une bonne conductivité électrique et thermique ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation et au choc thermique [13].

Dans cet article, nous présentons une étude portant sur la fabrication d'un contact ohmique à base de Ti_3SiC_2 sur SiC-4H de type P. L'effet du type de dépôt (co-dépôt et multicouche) et de la température du recuit sur la stabilisation du Ti_3SiC_2 ont été étudiés. Des analyses DRX et TEM ont été réalisées pour connaître la composition de la couche interfaciale après recuit. Et enfin pour confirmer l'ohmicité de notre dépôt, des caractérisations électriques courant-tension ont été réalisées sur des motifs de test électrique TLM (Transfer Length Method) linéaires. Ces motifs TLM ont été fabriqués sur des substrats SiC-4H de type P avec des concentrations de l'ordre de 2×10^{19} at/cm³.

2. LES PHASES MAX

Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique : $M_{n+1}AX_n$ où M est un métal de transition (titane, chrome, zirconium...), A un élément du groupe A (Silicium,

aluminium, étain, germanium...) et X représente soit le carbone, soit l'azote ou soit les deux. L'indice n varie de 1 à 3 et les structures M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 correspondantes sont nommées respectivement 211, 312 et 413. Il existe plus de 50 composés stables dans cette famille. Toutes n'ont pas encore été synthétisées à ce jour. Pour plus de détails sur les phases MAX, lire la ref [14].

Ces matériaux ont la particularité de conjuguer certaines propriétés des métaux avec les caractéristiques des céramiques. Ainsi, elles sont rigides tout en présentant une faible dureté et en étant étonnamment tolérantes aux dommages, réfractaires et résistantes aux chocs thermiques, conductrices de la chaleur et de l'électricité et usinables avec les outils traditionnels pour les aciers (scies, perceuses, etc.) sans apport de lubrifiant.

Parmi ces phases MAX, on trouve le composé ternaire Ti_3SiC_2 très étudié pour des applications composites de hautes performances. C'est le matériau que nous avons sélectionné pour cette étude car son énergie de sortie est proche de celle nécessaire pour le SiC type P et son coefficient de dilatation thermique est proche de celui du SiC.

3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les échantillons utilisés pour cette étude sont des substrats SiC-4H (0001) désorientés de 8° . Avant métallisation, les échantillons subissent un nettoyage chimique afin d'éliminer toute pollution de la surface. Ce nettoyage comprend :

- un dégraissage aux ultrasons dans un bain d'acétone pendant 5 minutes,
- un dégraissage aux ultrasons dans l'éthanol pendant 5 minutes,
- un nettoyage dans un bain acide $H_2SO_4:H_2O_2$ (75:25) pendant 10 minutes pour éliminer toute particule métallique à la surface de l'échantillon,
- un nettoyage dans de l'acide HF dilué à 5% pendant 4 min pour éliminer la formation d'oxyde, suivi d'un rinçage à l'eau désionisée.

Après nettoyage, les échantillons sont placés directement dans le bâti de dépôt pour éviter une éventuelle oxydation de la surface. Deux types d'empilement différents ont été étudiés pour la formation de Ti_3SiC_2 sur SiC. D'une part, un film de $Ti_{20}Al_{80}$ a été co-déposé (200 nm d'épaisseur) sur SiC-4H (0001) 8° off. Ce dépôt a été réalisé au laboratoire Pprime à Poitiers par pulvérisation cathodique simultanée à partir de deux cibles Ti et Al sous vide poussé et sous une pression d'argon constante ($1,5 \times 10^{-3}$ mbars) à température ambiante. D'autre part, nous avons déposé un empilement plus complexe [Al (20nm)/Ti (5nm)] x2 / [Al (40nm)/Ti (10nm)] x3 sur SiC-4H (0001) 8° off par évaporation sous vide dans un canon à électron. Les compositions finales des deux dépôts sont identiques ; à savoir **20 at% Ti et 80 at% Al**. Les échantillons ont ensuite été recuits dans un four de type RTA (Rapid Thermal Annealing) sous flux d'argon. La rampe de montée en température a été fixée à $20^\circ C/s$ et la durée de recuit à 10 min. La température de recuit, mesurée par pyrométrie, a été variée de $900^\circ C$ à $1100^\circ C$ (voir tableau 1). A savoir que la température du recuit est mesurée par un pyromètre.

Tableau 1. Conditions de recuit des différents échantillons de cette étude.

Echantillon	Type de dépôt	Température ($^\circ C$)
A1	Co-dépôt $Ti_{20}Al_{80}$	900
A2	Co-dépôt $Ti_{20}Al_{80}$	1000
A3	Co-dépôt $Ti_{20}Al_{80}$	1100
B1	Empilement (Al/Ti...)	900
B2	Empilement (Al/Ti...)	1000
B3	Empilement (Al/Ti...)	1100

4. RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Analyse physico-chimique

La figure 1 représente les diffractogrammes des rayons X (θ - 2θ) du co-dépôt $Ti_{20}Al_{80}$ après recuit à différentes températures (série échantillons A). Le recuit à $1000^\circ C$ conduit à la formation de Ti_3SiC_2 hexagonal pur et épitaxial par rapport au substrat. A plus basse température ($900^\circ C$), ce composé est également obtenu toujours épitaxial mais mélangé à d'autres phases (Al, Al_3Ti , Al_4C_3 , Ti_2AlC). Enfin, à plus haute température ($1100^\circ C$), Ti_3SiC_2 disparaît totalement pour être remplacé par une phase unique TiC, elle-même épitaxiale.

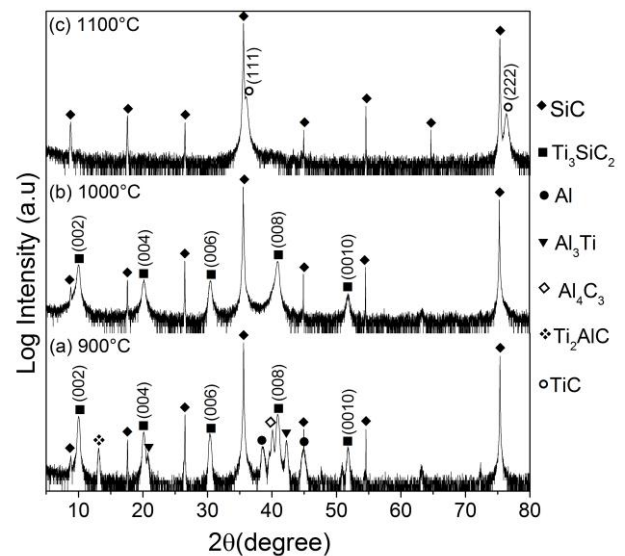


Figure 1 : Diffractogrammes des rayons X du co-dépôt $Ti_{20}Al_{80}$ recuit 10 minutes à (a) $900^\circ C$ (b) $1000^\circ C$, et (c) $1100^\circ C$

Concernant la série d'échantillons B (empilement Al/Ti/Al/Ti...), les tendances observées sont assez similaires à $900^\circ C$ et $1100^\circ C$, excepté le fait que la phase Ti_3SiC_2 n'a pas pu être obtenue pure. En effet, à $1000^\circ C$, elle apparaît mélangée avec du TiC épitaxial (figure 2). Ainsi, il apparaît que la nature du dépôt (co-dépôt ou multi-couches) a une influence significative sur l'obtention exclusive de la phase de Ti_3SiC_2 . Les meilleurs résultats sont donc obtenus sur l'échantillon préparé en co-dépôt.

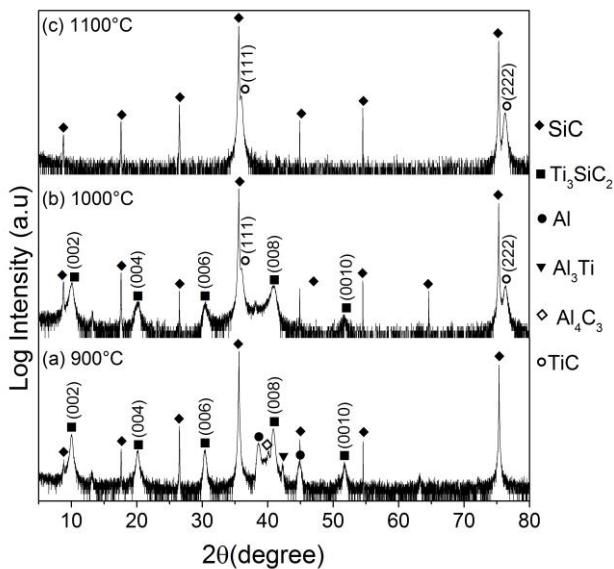


Figure 2 : Diffractogrammes des rayons X du dépôt $Ti_{20}Al_{80}$ recuit 10 minutes à (a) 900°C (b) 1000°C, et (c) 1100°C

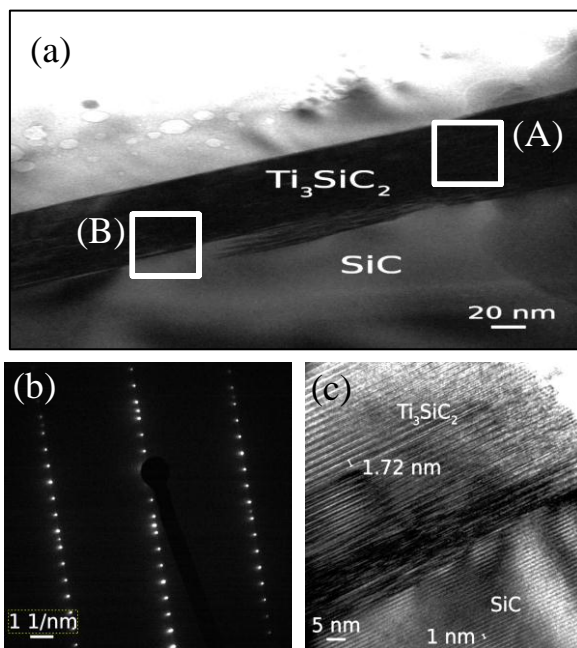
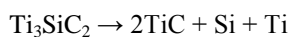


Figure 3 : (a) Image MET montrant une vue générale du dépôt de Ti_3SiC_2 sur 4H-SiC (0001) de l'échantillon A2. (b) Diffraction électronique de la zone (A) sélectionnée, cette diffraction correspond à la phase Ti_3SiC_2 . (c) image HRTEM réalisée sur la région (B)

Le caractère épitaxial des phases Ti_3SiC_2 et TiC suggère un mécanisme de formation autocontrôlé partant de l'interface liquide-solide. De plus, l'apparition de TiC à plus haute température semble se faire au détriment de Ti_3SiC_2 tout en conservant le caractère épitaxial. Tout semble se passer comme si l'augmentation de la température favorisait la réaction apparente suivante :



La perte en Si et Ti pourrait se faire par évaporation ou dissolution dans la phase restante à base d'Al. Notons que l'obtention de la phase TiC pure et épitaxiale n'est pas si négatif qu'il n'y parait car ce composé pourrait être un bon candidat alternatif pour le contact ohmique sur SiC de type P [15,16].

Afin d'obtenir des informations sur la microstructure de la couche Ti_3SiC_2 sur SiC, des mesures MET (Microscopie Electronique en Transmission) ont été réalisées sur le **co-dépôt** $Ti_{20}Al_{80}$ recuit à 1000°C durant 10 min. La figure 3-a montre une image MET basse résolution d'une région caractéristique de la couche obtenue sur 4H-SiC. Le substrat semble entièrement recouvert par la couche de Ti_3SiC_2 , identifiée par le spectre SAED (Selected Area Electron Diffraction) de la figure 3b. Ce spectre permet également de confirmer la seule présence de Ti_3SiC_2 au contact de SiC, en bon accord avec les résultats de DRX. Enfin, l'analyse de l'interface par MET haute résolution (figure 3c) confirme le caractère épitaxiale du dépôt avec une interface un peu rugueuse et perturbée.

4.2. Caractérisation électrique

Afin d'évaluer les résistances spécifiques de contact, des structures TLM (Transfer Length Method) linéaires ont été fabriquées avec un espace entre les plots variant de 25 à 75 μm . Ces motifs géométriques ont été obtenus par une étape de photolithographie. Les couches SiC de type P+ ont été isolées latéralement par des mesas gravées et la conduction bidimensionnelle est rendue négligeable en utilisant des plots très larges. Les couches de type P sont également isolées verticalement par la jonction p-n. La solution d'attaque de l'aluminium (Al-etch) à 60° C a été utilisée pour la gravure des plots métalliques.

Les caractéristiques I-V sous pointes sont tracées en fonction des distances entre les plots pour l'échantillon A2 présentant une phase unique et épitaxiale de Ti_3SiC_2 (voir figure 4). Ces mesures ont été réalisées sous pointe. Pour toutes les distances entre les plots, les courbes I-V sont parfaitement linéaires montrant le caractère ohmique du contact à base de Ti_3SiC_2 pour 4H-SiC de type P. On constate de plus que la pente diminue lorsque la distance entre deux contacts augmente.

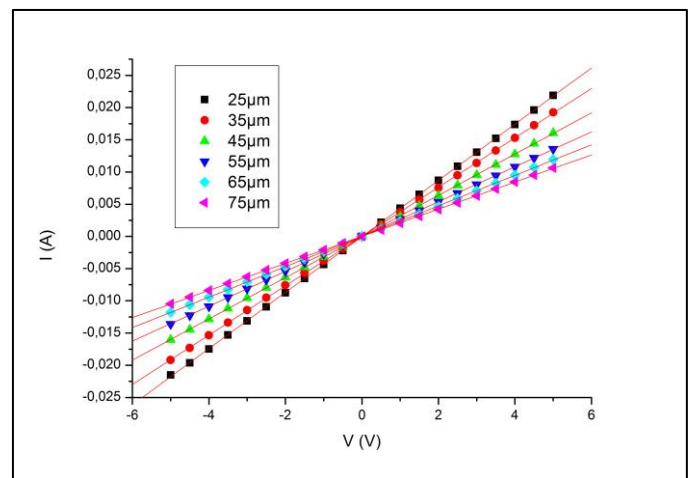


Figure 4 : Caractéristiques électriques I-V effectuées sur l'échantillon A2 pour différentes distances entre les plots de contact de la structure TLM.

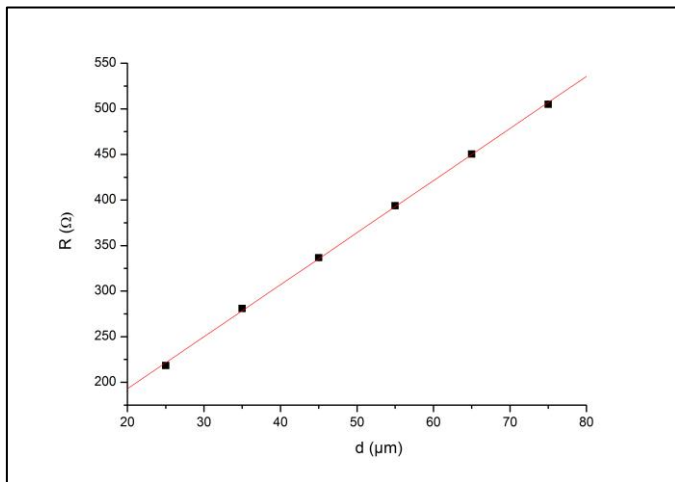


Figure 5 : Evolution de la résistance en fonction de la distance entre les plots pour le même échantillon que celui de la figure 4.

Les résistances totales, déduites à partir des courbes de la figure 4, sont tracées en fonction de la distance entre les plots métalliques (voir figure 5). Ces résistances totales sont de l'ordre de quelques centaines d'ohms. Dans la configuration utilisée, la courbe donnant la résistance totale en fonction de la distance entre les plots métalliques est linéaire. D'après la figure 5, on peut en déduire que la résistance spécifique de contact est de l'ordre de $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle rapportée dans la littérature [17-28]. Cette résistance de contact peut être due au fait que les espacements entre les plots métalliques du motif TLM sont assez étroits. Dans le but d'obtenir une valeur plus précise de la résistance de contact, des nouveaux motifs TLM vont être fabriqués avec des espacements entre les plots variant de 5 à 120 μm .

5. CONCLUSION

Nous avons démontré qu'il était possible de former du Ti_3SiC_2 pur et épitaxial sur 4H-SiC (0001) 8°off à partir d'un dépôt à base de Ti et Al, préparé par co-dépôt et recuit dans un four RTA à 1000°C durant 10 min. En augmentant la température, il est possible de transformer Ti_3SiC_2 en TiC tout en conservant le caractère épitaxial du matériau. Pour caractériser électriquement les couches de Ti_3SiC_2 obtenues sur SiC, des motifs TLM préliminaires ont été réalisés sur des couches épitaxiales de SiC-4H de type P avec des concentrations de l'ordre de $2 \times 10^{19} \text{at}/\text{cm}^3$. Ces mesures TLM ont donné une résistance spécifique de contact de l'ordre $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

6. REFERENCES

- [1] D. Defives, O. Noblanc, c. Dua, C. Brylinski, M. Barthula, and F. Mayer, "Electrical characterization of inhomogeneous Ti:4H-SiC Schottky" contacts mater. Sci. Eng. B 61-62, (1999), 395-401.
- [2] A. Itoh, T. Kimoto, and H. Matsunami, "Excellent reverse blocking characteristics of high-voltage 4H-SiC Schottky rectifiers with boron-implanted edge termination" IEEE Electron Device Lett. 17, (1996), 139-141.
- [3] K. Vassilevski, A. Horsfall, C-M. Johnson, N. Wright and a. O'Neil, "4H-SiC rectifiers with dual metal planar Schottky contacts" IEEE Trans. Electron Devices, 49, (2002), 947-949.
- [4] R. Raghunathan and B-J. Baliga, "P-type 4H and 6H-SiC high-voltage Schottky barrier diodes" IEEE Electron Device Lett. 19, (1998), 71-73.
- [5] L.M. Porter, R.F. Davis, "A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide" Mater. Sci. Eng. B34 (1995) 83-105.
- [6] J. Crofton, L. Beyer, J.R. Williams, E.D. Luckowski, S.E. Mohney, J.M. Delucca, "Titanium and aluminum-titanium ohmic contacts to p-type SiC" Solid State Electron. 41 (1997) 1725-1729.
- [7] F. La via, F. Roccaforte, A. Makhtari, V. Raineri, P. Musumeci and L. Calcagno, "Structural and electrical characterisation of titanium and nickel silicide contacts on silicon carbide" Microelectronic Engineering 60, (2002), 269-282.
- [8] Roccaforte Fabrizio, LA VIA Francesco, Raineri Vito, "Ohmic contacts to SiC" International journal of high speed electronics and systems, 2005, vol. 15, no4, pp. 781-820
- [9] F. A. Mohammad, Y. Cao, K.-C. Chang, and L. M. Porter, "Comparison of Pt-Based Ohmic Contacts with Ti-Al Ohmic Contacts for p-Type SiC" Jpn. J. Appl.Phys. 44, 5933 (2005).
- [10] R. Konishi, R. Yasukochi, O. Nakatsuka, Y. Koide, M. Moriyama, and M. Murakami, "Development of Ni/Al and Ni/Ti/Al ohmic contact materials for p-type 4H-SiC" Mater. Sci. Eng., B 98, 286 (2003).
- [11] S. Tsukimoto, K. Nitta, T. Sakai, M. Moriyama, and M. Murakami, "Correlation between the electrical properties and the interfacial microstructures of TiAl-based ohmic contacts to p-type 4H-SiC" J. Electron. Mater. 33, 460 (2004).
- [12] Z. Wang, S. Tsukimoto, M. Saito, K. Ito, M. Murakami, and Y. Ikuhara, "Ohmic contacts on silicon carbide: The first monolayer and its electronic effect" Phys. Rev. B 80, 245303 (2009).
- [13] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, and L. Hultman, "The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: Materials science and thin-film processing" Thin Solid Films 518, 1851 (2010).
- [14] M.W. Barsoum, "The $\text{M}(n+1)\text{AX}(n)$ phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates", Prog. Solid State Chem., 28 (2000) 201-281.
- [15] S.-K. Lee, C.-M. Zetterling, M. Ostling, J.-P. Palmquist, U. Jansson, "low resistivity ohmic contacts on 4H-silicon carbide for high power and high temperature device applications", Microelectronic Engineering 60 (2002) 261-268.
- [16] Mingsheng Xu, Xiaobo Hu, Yan Peng, Kun Yang, Wei Xia, Guojian Yu, Xiangang Xu, "Fabrication of ohmic contact on the carbon-terminated surface of n-type silicon carbide", Journal of Alloys and Compounds 550 (2013) 46-49.
- [17] K. Buchholt, R. Ghandi, M. Domeij, C.-M. Zetterling, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman and A. Lloyd Spetz, "Ohmic contact properties of magnetron sputtered Ti_3SiC_2 on n- and p-type 4H-silicon carbide" Applied Physics Letters, 98, 042108 (2011).
- [18] H. Vang, M. Lazar, P. Brosselard, C. Raynaud, P. Cremillieu, J.-L. Leclercq, J.-M. Bluet, S.Schamholz, D. Planson, "Ni-Al ohmic contact to p-type 4H-SiC", Superlattices and microstructures, 40 (2006) 626-631.
- [19] F. Laariedh, M. Lazar, P. Cremillieu, J.-L. Leclercq and D. Planson, "Investigations on Ni-Ti-Al Ohmic Contacts Obtained on P-Type 4H-SiC" Materials Science Forum, (Volume 711) 169 (2012).
- [20] R. Konishi, R. Yasukochi, O. Nakatsuka, Y. Koide, M. Moriyama, M. Murakami, Materials, "Development of Ni/Al and Ni/Ti/Al ohmic contact materials for p-type 4H-SiC", Science and Engineering B98 (2003) 286-293.
- [21] S.K. Lee, C. M. Zetterling, M. Ostling, J. P. Palmquist, and U. Jansson, "Low resistivity ohmic contacts on 4H-silicon carbide for high power and high temperature device applications", Microelectronic Engineering, vol.60, pp. 261-268, 2002.
- [22] K.V. Vassilevski, G. Constantinidis, N. Papanicolaou, N. Martin, K. Zekentes, "Study of annealing conditions on the formation of ohmic contacts on p+ 4H-SiC layers grown by CVD and LPE", Materials Science and engineering B61-62 (1999) 296-300.

- [23] B. Pécz, L. Tóth, M.A. di Forte-Poisson, J. Vacas, "Ti₃SiC₂ formed in annealed Al/Ti contacts to p-type SiC", *Applied Surface Science*, 206 (2003) 8-11.
- [24] L. Kassamakova, R. Kakanakov, N. Nordell, S. Savage, A.Kakanakova-Georgieva, and Ts Marinova, "Study of the electrical, thermal and chemical properties of Pd ohmic contacts to p-type 4H-SiC: dependence on annealing conditions", *Materials Science And Engineering: B*, 61-62: 291-295, 1999.
- [25] S. Tsukimoto, T.sakai and M. Murakami, "Electrical properties and microstructure of ternary Ge/Ti/Al ohmic contacts to p-type 4H-SiC", *Journal of Applied Physics*, vol.96 N°9 (2004).
- [26] S.Y. Han, K.H Kim, J. K. Kim, H. W. Jang, K. H. Lee, N.-K. Kim, E.D. Kim and J.-L. Lee, "Ohmic contact formation mechanism of Ni on n-type 4H-SiC", *Applied Physics Letters*, 79(12): 1816-1818 (2001).
- [27] Shu-Cheng Chang, Shui-Jinn Wang, Kai-Ming Uang, and Bor-Wen Liou, "Investigation of Au/Ti/Al ohmic contact to N-type 4H-SiC". *Solid-State Electronics*, 49(12):1937-1941, 2005.
- [28] Y.Gao, Y. Tang, M. Hoshi, and T.P. Chow, "Improved ohmic contact on n-type 4H-SiC", *Solid-State Electronics*, 44(10):1875-1878, 2000.