

К. т. н. О. А. АГЕЕВ, к. т. н. А. М. СВЕТИЧНЫЙ,  
Н. А. КОВАЛЕВ, Р. Н. РАЗГОНОВ

Россия, Таганрогский гос. радиотехнический ун-т  
E-mail: ageev@tsure.ru

Дата поступления в редакцию  
20.10 2000 г.  
Оппонент к. ф.-м. н. Е. М. СЕМАШКО

## ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ И НАГРЕВА НА ВЫСОТУ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА КОНТАКТОВ К SiC

*Рассмотрено влияние обработки поверхности полупроводника до нанесения металла и термообработки сформированной системы «металл—SiC» на высоту барьера.*

Карбид кремния является одним из наиболее перспективных материалов в технологии электронного приборостроения. Большое значение ширины запрещенной зоны, величина которой для различных полупроводников может варьироваться от 2,4 эВ (3С) до 3,33 эВ (2Н), высокая температура Дебая, критическая напряженность поля лавинного пробоя и теплопроводность делают карбид кремния одним из основных материалов для изготовления электронных приборов, работающих в экстремальных условиях — при повышенных температуре и мощности, в агрессивных средах и в условиях повышенной радиации [1, 2].

В настоящее время ведутся интенсивные работы по структурному совершенствованию монокристаллов SiC и разработке приборов на его основе [1—4]. Одной из проблем карбидокремниевой технологии является качество контактно-металлизационной системы, от которой зависит быстродействие и максимальная температура работы разрабатываемых устройств. Особенно это актуально для таких приборов на SiC как фотоприемники, выпрямители, полевые транзисторы с затвором Шоттки, где контакт "металл—полупроводник" используется в качестве активной области.

Изучению свойств контакта "металл—SiC" в последние годы уделялось большое внимание. Недавно вышли несколько обзоров [5—7], в которых обобщены результаты исследований контактов к карбиду кремния различных полупроводников. В настоящем обзоре мы остановимся на более поздних работах, а также на работах, затрагивающих проблему влияния способов подготовки поверхности и режимов термообработки на высоту потенциального барьера контакта "металл—полупроводник".

В случае идеального контакта "металл—полупроводник" предполагается, что на границе раздела отсутствуют поверхностные состояния и выделения третьей фазы (оксиды и др. химические соединения). Если работа выхода у полупроводника  $n$ -типа ( $\Phi_s$ ) меньше, чем работа выхода у металла

( $\Phi_m$ ), то в случае приведения образцов в контакт происходит перенос носителей заряда из полупроводника в металл до установления термодинамического равновесия. Уровни Ферми в обоих материалах выравниваются и происходит формирование потенциального барьера.

Высота барьера ( $\Phi_b$ ), который преодолевает электрон, движущийся из металла в полупроводник, равна разности между работой выхода металла и электронным сродством полупроводника ( $\chi$ ) [5, 8, 9]. При этом в полупроводнике образуется обедненная область.

Анализ показывает, что  $\Phi_b$  зависит как от параметров полупроводника, так и от параметров металла. Этот случай называется пределом Шоттки [5] и на практике реализуется на поверхности полупроводника, полученной сколом в высоком вакууме с последующим нанесением на нее металла. При этом высота барьера прямо пропорциональна работе выхода металла, и получение выпрямляющих или омических контактов обусловлено выбором металла с соответствующей работой выхода.

На поверхности реальных полупроводниковых кристаллов всегда присутствуют дефекты кристаллической решетки. Кроме того, на границе раздела реальных контактов "металл—полупроводник" всегда имеется тонкий граничный слой, сформированный за счет остаточных загрязнений, окисных пленок и продуктов химического взаимодействия металла с полупроводником. По этим причинам в области контакта "металл—полупроводник" имеются поверхностные состояния, характеризующиеся плотностью  $D_s$  и энергетическим уровнем  $\Phi_0$ , а контактная разность потенциалов  $\Phi_m - \Phi_s$  будет компенсироваться зарядом поверхностных состояний. Следовательно,  $\Phi_0$  не будет зависеть от  $\Phi_m$ .

В этом случае высота барьера не зависит от параметров металла и определяется параметрами полупроводника и граничного слоя. Необходимо отметить также, что параметры граничного слоя зависят от метода и режима обработки поверхности перед нанесением контакта. Этот случай называется пределом Бардина [5]. Результирующая величина  $\Phi_b$  реального контакта "металл—полупроводник" определяется как пределом Шоттки, так и пределом Бардина.

Граничный слой характеризуется диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_i$  и толщиной  $\delta$ . При этом в отсутствие приложенного напряжения (в состоянии плоских зон) высота барьера определяется из выражения [5]

$$\Phi_b^0 = \gamma(\Phi_m - \chi) + (1 - \gamma)(E_g - \Phi_0), \quad (1)$$

где  $\gamma = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + qD_s\delta}$ ;  $q$  – заряд электрона.

Безразмерный параметр  $\gamma$  изменяется от 0 до 1 и зависит от плотности поверхностных состояний. Если  $qD_s\delta \gg \epsilon_i$ , то  $\gamma \ll 1$ , и реализуется предел Бардина. Если  $qD_s\delta \ll \epsilon_i$ , то  $\gamma \approx 1$ , и реализуется предел Шоттки. Большинство граничных слоев имеют  $\delta \approx 1$  нм,  $\epsilon_i \in [3...9]$ , а значит, наличие поверхностных состояний с плотностью  $D_s > 10^{11}$  см<sup>-2</sup> эВ приводит к тому, что закономерности предела Шоттки нарушаются.

Необходимо отметить, что точно установить природу атомов граничного слоя достаточно сложно, поскольку необходимо учитывать предысторию поверхности. Кроме того, на параметры граничного слоя оказывают влияние структура металлической пленки и поверхности полупроводника, а значит, способы и режимы осаждения пленки.

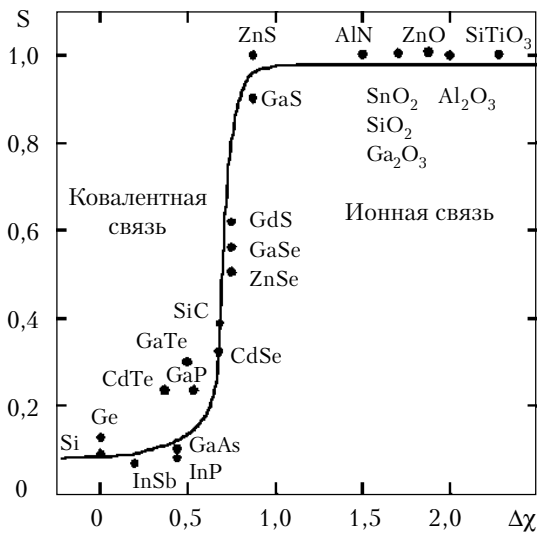


Рис. 1. Зависимость  $S$  для различных полупроводников от разности электроотрицательностей компонент  $\Delta\chi$

Поскольку после нанесения металла структура подвергается отжигу, необходимо также учитывать процессы взаимодиффузии и химического взаимодействия металла и полупроводника. Важной особенностью взаимодействия металла с полупроводником является наличие нескольких метастабильных фаз, которые могут преобразовываться одна в другую при нагреве. Особенно эти процессы сложны в бинарных полупроводниках. Например, SiC с различными металлами может формировать несколько метастабильных фаз как карбидов, так и силицидов. Поэтому обычно при интерпретации результатов эксперимента используют соотношение

$$\Phi_b = S\chi + C, \quad (2)$$

где  $S = \frac{d\Phi_b}{d\chi}$  – безразмерный параметр, определяющий наклон зависимости  $\Phi_b = f(\Phi_m)$ ;  
 $C$  – константа.

Если  $S \approx 1$ , контакт ведет себя как барьер Шоттки, если  $S \approx 0$  – как барьер Бардина.

Для бинарных материалов  $S$  зависит от разности электроотрицательностей компонент и определяется видом связи (ковалентной или ионной) (рис. 1) [5].

Таким образом, необходимо отметить, что  $\Phi_b$  контакта "металл – карбид кремния" будет сильно зависеть от методов и режимов обработки поверхности SiC (как механических, так и химических), методов, режимов нанесения и работы выхода металла, а также режимов отжига структуры.

В работе [10] исследовались диоды Шоттки, сформированные на контактах металлов (Au, Mo, Cr и Al) с  $n$ -6H – SiC. Было обнаружено, что  $\Phi_b$  для всех исследованных металлов приблизительно одинакова, соответствует половине ширины запрещенной зоны 6H – SiC и определяется присутствием в области контакта локализованных состояний, образованных дефектами, т. е. уровень Ферми фиксируется при энергиях, соответствующих состояниям дефектов  $\Phi_0$ .

Необходимо отметить, что значения  $\Phi_b$ , полученные различными авторами [11 – 13], имеют различия, обусловленные сильной зависимостью поверхностных свойств карбида кремния от метода обработки поверхности и технологии изготовления металлического контакта. Так, при изучении барьеров Шоттки наблюдались различные зависимости  $\Phi_b$  от  $\Phi_m$ . В одном случае ( $\Phi_b \approx 1,45$  эВ для золота, алюминия и серебра) зависимости не наблюдалось, в другом – высота барьера увеличивалась от 0,35 эВ для магния ( $\Phi_m = 3,6$  эВ) до 1,4 эВ для золота ( $\Phi_m = 5,1$  эВ) [11]. Подготовка поверхности SiC в этих работах включала предварительное окисление с последующим удалением окисла химическим травлением, отмывку и отжиг в высоком вакууме.

Авторами работы [11] при экспериментальном исследовании зависимости высоты барьера от работы выхода электрона из металла были использованы барьерные структуры на основе металлов с сильно различающимися значениями работы выхода (от 4,28 эВ у алюминия до 5,1 эВ у золота).

На рис. 2 показаны зависимости барьера от работы выхода электрона из металла, построенные по данным различных авторов и представленные в [11]. Различный наклон зависимостей отражает сильное влияние на поверхностные свойства карбида кремния различных методов подготовки поверхности перед нанесением контактов. Горизонтальная линия  $\Phi_b \approx 1,45$  эВ описывает предел Бардина – высота барьера полностью определяется высокой плотностью состояний на границе "металл – полупроводник". Пунктирные линии соответствуют пределу Шоттки.

В работе [14] исследовались контакты к эпитаксиальным слоям 6H – SiC  $n$ -типа, полученным методом сублимации и газофазной эпитаксии (CVD). Для эпитаксиальных слоев 6H – SiC, полученных методом сублимации, было обнаружено, что  $\Phi_b$  слабо зависит от вида напыляемого металла и определяет

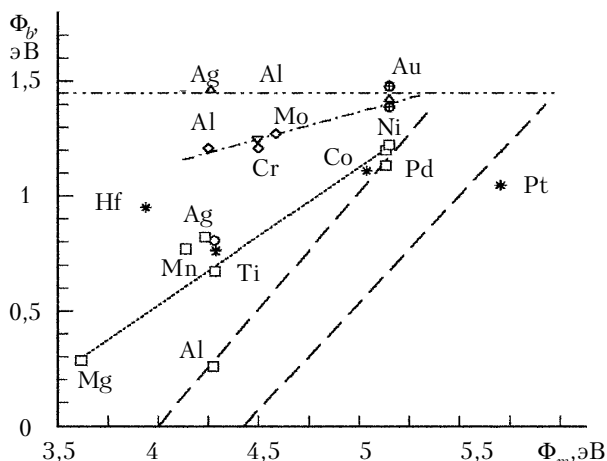


Рис. 2. Зависимость высоты барьера от работы выхода электрона из металла

ся, главным образом, плотностью поверхностных состояний, кроме того, влияние метода обработки слабо сказывается на величине  $\Phi_b$ . В то же время при исследовании эпитаксиальных слоев SiC, полученных газофазной эпитаксией, было обнаружено сильное (более чем на 3 порядка) изменение обратных токов в зависимости от способа обработки полупроводника до напыления металла [14]. В этой работе также было исследовано влияние метода обработки поверхности эпитаксиальных слоев 6H-SiC, выращенных методом газофазной эпитаксии, на параметры контакта. Результаты представлены на рис. 3. Все эпитаксиальные слои были выращены на грани (0001) Si подложки 6H-SiC n-типа. Исследова-

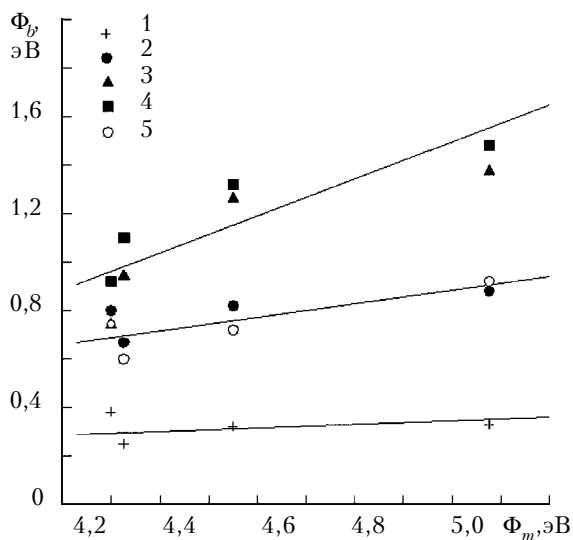


Рис. 3. Зависимость высоты барьера от работы выхода электронов из металла на образцах 6H-SiC n-типа с различной обработкой поверхности: 1 — после травления в KOH; 2, 5 — без специальной обработки; 3, 4 — после плазменного травления

лись следующие виды обработки поверхности: травление в плазме SF<sub>6</sub>, очистка органическими растворителями, травление в KOH. До создания барьера образцы промывались в деионизованной воде, затем

отжигались в вакууме 10<sup>-4</sup> Па при 500°C в течение 1–1,5 мин. Напыление было выполнено при температуре образца 100°C резистивным (Au, Al, Cr) или электронно-лучевым (Mo) методами.

Анализ показывает, что после травления в KOH поверхность эпитаксиальных слоев характеризуется большой плотностью поверхностных состояний, при этом реализуется предел Бардина, и  $\Phi_b$  не зависит от  $\Phi_m$ . Травление в плазме снижает плотность поверхностных состояний и приводит к усилению влияния  $\Phi_m$  на  $\Phi_b$  [14].

В работах [15–17] исследовались образцы 6H-SiC n-типа с контактами из Ti, Mo и Ni. Все образцы предварительно были обработаны в 5%-ном растворе HF в течение 60 с. После этого на части образцов электронно-лучевым испарением были созданы контакты без дополнительной обработки 6H-SiC, другую часть образцов обрабатывали в деионизованной воде при температуре 100°C, третью подвергли многоступенчатой очистке, сочетающей последовательное окисление при температурах 1100, 300 и 800°C с обработкой в 5%-ном растворе HF и стандартную очистку [18, 19] после каждого окисления. После этого образцы промывались в горячей воде и на них формировались контакты.

На рис. 4 изображена зависимость  $\Phi_b$  от  $\Phi_m$  для трех типов обработки поверхности образцов 6H-SiC n-типа с концентрацией примеси  $N_D=5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. В зависимости от вида обработки коэффициент наклона  $S$  имеет различные значения: без обработки (а) —  $S=0,2$ , при окислении и последующем травлении в HF (б)  $S=0,8$  и при кипячении в деионизованной воде (в)  $S=1$ , при этом уровень Ферми никак не привязан к уровню поверхностных состояний  $\Phi_0$ .

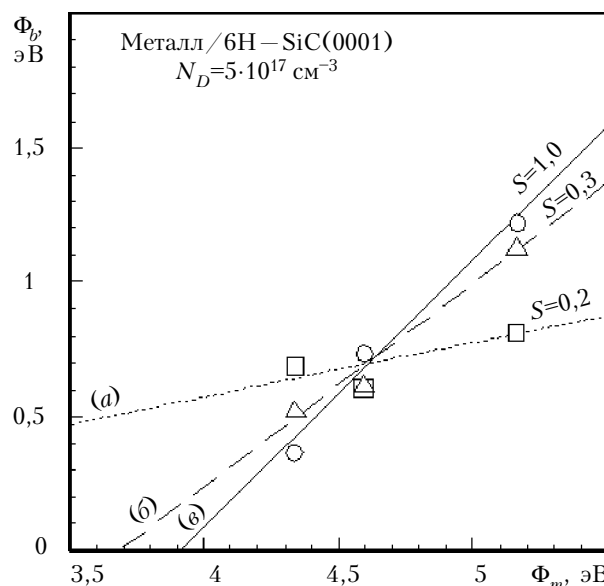


Рис. 4. Зависимость высоты барьера Шоттки от работы выхода электронов из металла для SiC с различной обработкой поверхности:

а — без обработки; б — окисление с последующим травлением в HF; в — погружение в кипящую деионизованную воду

Контакты Ni – SiC для всех методов обработки формируют барьер Шоттки, и  $\Phi_b$  увеличивается при изменении метода обработки от (а) к (в). У контактов Ti – SiC  $\Phi_b$  уменьшается при изменении метода обработки от (а) к (в). У контактов Mo – SiC  $\Phi_b$  для всех методов обработки остается почти неизменной. Точка пересечения трех графиков определяется энергией привязки уровня Ферми, т. к. в этой точке  $\Phi_b$  не зависит от метода обработки поверхности и равна 0,70 эВ при  $\Phi_m = 4,6$  эВ [15]. Экстраполяцией прямой линии с  $S=1$  можно получить значение работы выхода металла, при котором достигается нулевое значение высоты барьера Шоттки; оно составляет 3,9 эВ.

В работе [15] было проведено исследование влияния температуры отжига на параметры выпрямляющих и омических контактов к SiC. Были рассмотрены омические Ti-контакты на образцах 6H – SiC(0001) *n*-типа, обработанных погружением в кипящую воду, и Ti-контакты с барьером Шоттки на образцах, обработанных в 5%-ном растворе HF.

Две партии образцов были отожжены в атмосфере аргона, при этом Ti-контакты были закрыты Ni, чтобы предохранить поверхность от окисления. У омических контактов до температуры ( $T$ ) 400°C значение сопротивления контакта ( $\rho_c$ ) не изменялось (рис. 5). Начиная с температуры 450°C  $\rho_c$  резко возрастает и достигает максимума при 600°C, затем уменьшается. Ухудшение омических свойств контакта в диапазоне температур между 450 и 600°C

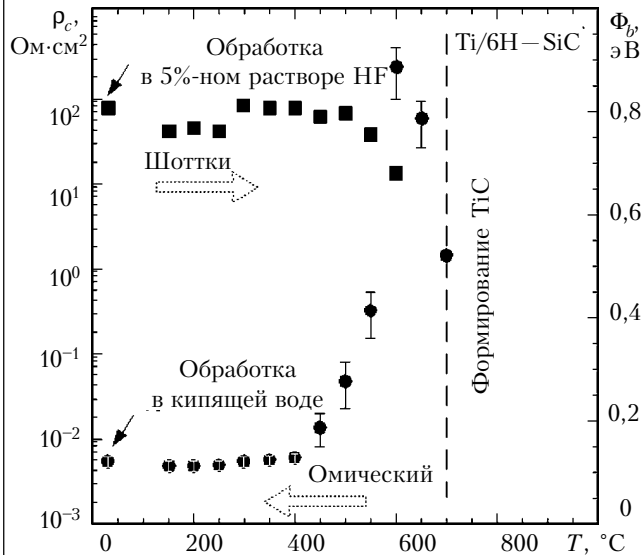


Рис. 5. Влияние температуры отжига на параметры контактов Ti/6H – SiC(0001) с поверхностью, обработанной различными методами

авторы связывают с нарушением химических связей между атомами на границе раздела и увеличением плотности поверхностных состояний. При нагреве более 650°C плотность поверхностных состояний уменьшается из-за восстановления межатомных связей и формирования на границе раздела TiC. Выпрямляющие свойства барьеров Шоттки ухудшаются при температуре более 550°C.

Таблица 1

Выпрямляющие контакты на 6H – SiC *n*-типа

Металлизация	Условия отжига	$\Phi_b$ , эВ	Поверхность SiC
Al	900°C, 3 мин	~1,7	(0001)
Al	Без отжига	0,84–0,89 0,26–0,30	(0001̄) (0001)
Al	600°C, 30 с	1,36–1,66 0,82–1,12	(0001̄) (0001)
Ti	700°C, 40–60 мин	0,86–1,04	(0001)
Ti	Без отжига	1,0–1,03 0,73	(0001̄) (0001)
Ti	400°C	0,98 0,93–0,97	(0001̄) (0001)
Ni	Без отжига	1,54–1,68 1,24–1,29	(0001̄) (0001)
Ni	400°C, 30 с	1,51–1,66 1,23–1,25	(0001̄) (0001)
Ni	600°C, 30 с	1,16–1,39	(0001)
Cr	Без отжига	0,82–0,85 ~1,22	(0001̄) (0001)
Cr	400°C	1,07–1,43	(0001)
Mo	Без отжига	~1,30	(0001)
W	Без отжига	0,79	(0001)

Таблица 2

Выпрямляющие контакты на 6H – SiC *p*-типа

Металлизация	Условия отжига	$\Phi_b$ , эВ	Поверхность SiC
Al	Без отжига	2,22 2,47	(0001̄) (0001)
Al	600°C, 30 с	1,04 1,58	(0001̄) (0001)
Ti	Без отжига	1,79 2,16	(0001̄) (0001)
Ti	400 °C, 30 с	1,76 1,94	(0001̄) (0001)
Ni/Al	Без отжига	~1,37	(0001)
Ni	Без отжига	~1,36	(0001)

Таблица 3

Выпрямляющие контакты на 3C – SiC *n*-типа

Металлизация	Условия отжига	$\Phi_b$ , эВ	Поверхность SiC
Al	Без отжига	0,16	(100)
Ti	Без отжига	0,53	(100)

Таким образом, для создания термически стабильных выпрямляющих контактов к SiC необходимо проводить детальные исследования закономерностей токопрохождения и изменения фазового состава на границе раздела "металл – SiC", а также формировать многослойные контактно-металлизационные системы, включающие диффузионный барьер, проводящий и защитные слои [20, 21].

В табл. 1–3 представлены сводные данные [5–7, 11, 14, 22], отражающие влияние типов контактирующих поверхностей, условий отжига и методов обработки на высоту барьера в контакте "металл – SiC". Большинство этих данных получены при анализе вольтамперных, вольтфарадных характеристик и измеренных с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Предварительная обработка поверхности SiC состояла из нескольких стадий, включающих окисление, травление в HF, удаление органических загрязнений нагревом в вакууме.

\*\*\*

Анализ экспериментальных результатов показывает, что высота барьера металлических контактов к SiC сильно зависят от предыстории образца, в том числе от метода обработки поверхности перед нанесением контактов. В частности, плазменное травление позволяет значительно снизить плотность поверхностных состояний на границе раздела "металл – карбид кремния" по сравнению с поверхностями, травленными в растворах щелочей. Тот же эффект может быть достигнут при окислении поверхности карбида кремния и последующей обработке в HF, а также при кипячении в деионизованной воде.

Высота барьера сформированных контактов существенно зависит от температуры отжига. В частности, нагрев образцов до температур начала формирования химических соединений на границе раздела (карбидов или силицидов металлов) приводит к нивелированию влияния метода обработки поверхности карбида кремния.

Для изучения заданных переходных характеристик металлических контактов к SiC необходимо учитывать степень дефектности исходного карбида кремния. Наличие дислокаций, микротрещин может быть источником микроплазменных эффектов на границе Me/SiC. Необходимо также учитывать влияние методов обработки поверхности перед нанесением контактов и режимы отжига после их изготовления. Для стабилизации параметров изготовленных контактов следует отдать предпочтение импульсным режимам отжига, таким как лазерный, электронно-лучевой и фотонным потоком лучистой энергии [23, 24], не приводящим к изменению фазового состава в процессе отжига контактно-металлизационной системы.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Лучинин В. В., Таиров Ю. М. Карбид кремния – перспективный материал электронной техники // Изв. вузов. Электроника. – 1997. – № 1. – С. 10–37.
2. Лучинин В. В., Корляков А. В. Композиция «карбид кремния – нитрид алюминия» – основа микросистемной техники для экстремальных условий эксплуатации // Петербургский журнал электроники. – 1999. – № 3. – С. 20–42.
3. Иванов П. А., Челноков В. Е. Полупроводниковый карбид кремния – технология и приборы. Обзор // Физика

и техника полупроводников. – 1995. – Т. 29, вып. 11. – С. 1421–1443.

4. Lebedev A. A. SiC-electronics in new century / Proc. of ISSCRM-2000, III International seminar on silicon carbide and related materials. – 2000, May 24–26. – P. 111–112.

5. Bozack M. J. Surface studies on SiC related to contacts // Phys. Stat. Sol.(b) – 1997. – Vol. 202. – P. 549–580.

6. Itoh A., Matsunami H. Analysis of Schottky barrier heights of Metal/SiC contacts and its possible application to high-voltage rectifying devices // Phys. stat. sol. (a). – 1997. – Vol. 162. – P. 589–608.

7. Porter L. M., Davis R. F. A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide // Materials Science and Engineering. – 1995. – Vol. B34. – P. 83–105.

8. Родерик Э. Х. Контакты металл–полупроводник. – М.: Радио и связь, 1982.

9. Стриха В. И. Теоретические основы работы контакта металл–полупроводник. – М.: Радио и связь, 1982.

10. Давыдов С. Ю., Лебедев А. А., Тихонов С. К. О барьере Шоттки на контакте металла с карбидом кремния // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 597–599.

11. Андреев А. Н., Лебедев А. А., Растегаева М. Г. и др. Высота барьера в диодах Шоттки, сформированных на основе *n*-SiC–6H // Там же. – 1995. – Т. 29, № 10. – С. 1833–1843.

12. Skromme B. J., Luckowski E., Moore K. et al. Fermi level pinning and Schottky barrier characteristics on reactively ion etched 4H–SiC / Materials Science Forum, 2000. – Vol. 338–342. – P. 1029–1032.

13. Ishida Y., Takahashi T., Okumura H. et al. Schottky barrier characteristics of 3C–SiC epilayers grown by low pressure chemical vapor deposition / Ibid. – P. 1235–1238.

14. Лебедев А. А., Давыдов Д. В., Зеленин В. В., Корогодский М. Л. Исследование влияния обработки поверхности полупроводника на характеристики 6H–SiC диодов Шоттки // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, № 8. – С. 959–961.

15. Hara S., Teraji T., Okushi H., Kajimura K. Control of Schottky and ohmic interfaces by unpinning Fermi level // Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 117–118. – P. 394–399.

16. Hara S. Characterization of the 6H–SiC0001 surface and the interface with Ti layer with the Schottky limit // Ibid. – 2000. – Vol. 162–163. – P. 19–24.

17. Teraji T., Hara S., Okushi H., Kajimura K. Ideal ohmic contact to *n*-type 6H–SiC by reduction of Schottky barrier height // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71, N 5. – P. 689–691.

18. Cooper J. A., Jr. Advances in SiC MOS-technology // Phys. Stat. Sol. (a). – 1997. – Vol. 162. – P. 305.

19. Miki K., Sakamoto K., Sakamoto T. Surface preparation of Si substrates for epitaxial growth // Surface Science. – 1998. – Vol. 406. – P. 312–327.

20. Afanasjev A.V., Il'in V.A., Petrov A.A. Silicon carbide Schottky barriers wide temperature range electron transport theoretical analysis and its experimental verification // Proc. of ISSCRM-2000, III International seminar on silicon carbide and related materials, May 24–26, 2000. – P. 119.

21. Достанко А. П., Баранов В. В. Пленочные токопроводящие системы СБИС. – Мн.: Выш. шк., 1989.

22. Kamimura K., Okada S., Ito H. et al. Characterization of Schottky contacts on *p*-type 6H–SiC // Materials Science Forum, 2000. – Vol. 338–342. – P. 1227–1230.

23. Светличный А. М., Сеченов Д. А., Агеев О. А. и др. Локальный лазерный нагрев кремниевых структур. – Таганрог: Изд-во ТРТУ, 1999.

24. Касимов Ф. Д., Сеченов Д. А., Агаев Ф. Г. и др. Активируемые процессы микроэлектронной технологии. – Баку: ЭЛМ, 2000.