

Влияние термообработки на электрофизические характеристики контактов Pt к гетероструктурам SiC/Si

М.В. ЛОБАНОК¹, Н.В. ПОЛОНСКИЙ¹, С.В. КОЗОДОВ², П.И. ГАЙДУК¹

В работе представлены результаты исследования влияния режимов термообработки на электрофизические характеристики контактов Pt к гетероструктурам SiC/Si и Si/SiC/Si. Термообработку образцов проводили в инертной среде (сухой N₂) при температуре в диапазоне от 350°C до 500°C в течение 10 минут. Установлено, что при температуре процесса термообработки 350°C на обоих типах структуры происходит формирование Pt₂Si, вызывающее резкое снижение слоевого сопротивления до ~ 90 Ом/кв. При дальнейшем увеличении температуры процесса термообработки до 500°C в структуре Si/SiC/Si сопротивление снижается до 38 Ом/кв. за счет формирования PtSi. Обратные токи утечки, высота барьера Шоттки сформированных контактов Pt₂Si к гетероструктурам SiC/Si и Si/SiC/Si составили $2,54 \cdot 10^{-8}$ и $4,50 \cdot 10^{-8}$ А, 0,79 и 0,77 эВ соответственно. Предполагается, что термообработка при 500°C структуры Pt/SiC/Si увеличивает токи утечки контакта, которые связаны с образованием углеродных кластеров.

Ключевые слова: гетероструктуры SiC/Si, диод Шоттки, силициды платины, тонкие пленки.

The paper presents the effect of heat treatment regimes on the electrical characteristics of Pt contacts to SiC/Si and Si/SiC/Si heterostructures. The heat treatment of the samples is carried out in an inert atmosphere (dry N₂) at a temperature in the range from 350°C to 500°C for 10 minutes. It is shown by a scanning electron microscopy that heat treatment of both types of structures at 350°C leads to the formation of Pt₂Si. At the same time, heat treatment of the Pt/SiC/Si and Pt/Si/SiC/Si structures at 500°C leads to the formation of Pt₂Si and PtSi, respectively. The reverse leakage currents, the height of the Schottky barrier of the formed Pt₂Si contacts to the SiC/Si and Si/SiC/Si heterostructures were $2,54 \cdot 10^{-8}$ and $4,50 \cdot 10^{-8}$ A, 0,79 and 0,77 eV, respectively. It is assumed that heat treatment at 500°C of the Pt/SiC/Si structure increases contact leakage current, which is associated with the formation of carbon clusters.

Keywords: SiC/Si heterostructures, Schottky diode, platinum silicides, thin films.

Введение. Карбид кремния (SiC) является широкозонным полупроводником с привлекательным набором электрофизических, химических, термических и механических характеристик, что позволяет создавать силовые полупроводниковые приборы с высокой температурной и радиационной устойчивостью [1], [2]. Вместе с тем, получение слитков и пластин монокристаллического SiC большого диаметра связано с определенными технологическими проблемами, что приводит к высокой стоимости приборов и интегральных схем, формируемых на их основе. Альтернативным решением могут стать гетероструктуры, включающие тонкие слои SiC, эпитаксиально выращенные на кремниевых подложках [3]. Такие гетероэпитаксиальные структуры позволяют не только интегрировать слои SiC в хорошо отработанную кремниевую технологию, но и создавать функциональные полупроводниковые приборы, например, газовые датчики [4], [5], МЭМС [6], вертикальные диодные структуры [7] и другие устройства. Гетероструктуры SiC/Si использованы также при создании гибридных силовых устройств, включающих первичный Si-IGBT с малым прямым током и вспомогательный SiC-MOS с большим прямым током. Сообщается [8], что в таких устройствах обеспечен компромисс между стоимостью силовых полупроводниковых приборов и их производительностью.

Важным условием нормальной работы полупроводниковых приборов и интегральных схем является создание воспроизводимых и надежных контактов с заданными параметрами. Среди различных типов контактов к слоям SiC особый интерес представляют контакты на основе силицидов металлов, которые способны функционировать при достаточно высоких температурах [2]. Вместе с тем, в настоящее время все еще не решен ряд проблемных вопросов, связанных с подбором способов нанесения металлизации и режимов формирования силицидов металлов при их последующей термообработке (ТО). В частности, в ряде исследований показано [9]–[12], что формирование омических и выпрямляющих контактов к слоям SiC сильно зависит от режимов ТО слоев металл/карбид кремния, что в ряде случаев связано с сегрегацией примеси и (или) присутствием окислов на межфазных границах или поверхности при нанесении металлов и силицидообразовании.

Таким образом, формирование надежных контактов к слоям SiC на Si-подложке требует проведения систематических исследований влияния режимов термообработки на структуру и морфологическое состояние контактных областей, а также на электрофизические характеристики структур металл (силицид)/SiC.

Методика эксперимента. В качестве исходных подложек использованы высокоомные (1000 Ом·см) пластины кремния n-типа проводимости с ориентацией поверхности вдоль (111). Структуры SiC/Si или Si/SiC/Si выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке VG Semicon V80. Толщина слоев SiC составляла около 100 нм в структуре SiC/Si или около 90 нм в структуре Si/SiC/Si. Такой выбор обеспечил приблизительно одинаковую толщину слоя SiC после формирования силицида с учетом расхода материала SiC слоя при синтезе силицида. Толщина верхнего слоя Si в структуре Si/SiC/Si составляла около 100 нм. После разделения структур на образцы наносили пленки Pt методом ионного распыления на установке RMC-Eiko IB-5. Процесс проводили при токе 6 мА, длительностью 20 минут в вакууме не хуже 33 Па, что обеспечило нанесение слоев платины толщиной около 23 нм. Наконец, для формирования силицидов платины проводили термообработку (ТО) в инертной среде (сухой N₂) в температурном интервале 350–500°C длительностью 10 минут.

Исследования морфологических и структурных характеристик сформированных контактов и границ разделов образцов проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S-4800 при ускоряющем напряжении 10 кВ. Регистрация РЭМ микрофотографий выполнялась в режиме вторичных электронов.

Слоевое сопротивление было определено с помощью прибора ИУС-3. Величины удельного сопротивления ρ (Ом·см) пленок рассчитывались по формуле

$$\rho = R_s \cdot h, \quad (1)$$

где R_s – слоевое сопротивление, Ом/квадрат, h – толщина пленки, см.

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на всех образцах были сформированы мезоструктуры, как представлено на рисунке 1, с помощью фотолитографии и селективного травления в HF + HNO₃ в пропорции 1:5. Площадь сформированных контактов варьировалась от 0,006 см² до 0,01 см². На тыльной стороне образцов формировались омические контакты путем нанесения галлий-алюминиевой пасты. Измерения ВАХ проведено с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1.



Рисунок 1 – Мезоструктуры образцов использованных для измерения ВАХ

Результаты и обсуждение. На рисунке 2 приведены РЭМ-микрофотографии структур Pt/SiC/Si и Pt/Si/SiC/Si, отожженных при 350°C и 500°C. В Si-подложке видны поры, формирование которых при высокотемпературном молекулярно-лучевом синтезе карбида кремния подробно исследовано в нашей работе [13]. Далее, хорошо различается трехслойная (а, б) или двухслойная (в, г) структура пленок, сформированных на Si-подложке. Первым слоем (считая от Si-подложки) является карбид кремния. Толщина этого слоя во всех случаях составляет около 83–90 нм. Вторым слоем на микрофотографиях (а, б) является слой кремния. Его толщина составляет ~83 нм после отжига при 350°C и ~65 нм после отжига при 500°C. Меньшая толщина слоя Si после отжига при 500°C связана, вероятно, с потреблением большего количества атомов кремния при формировании силицида платины. Наконец, верхний (более светлый) слой, в зависимости от типа исходной структуры и температуры отжига, имеет толщину от ~40 до ~60 нм.

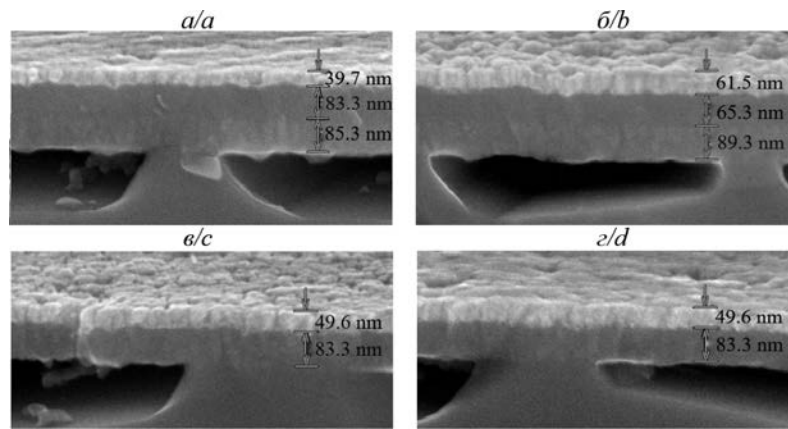


Рисунок 2 – Микрофотографии РЭМ: (а) структура типа Pt/Si/SiC/Si при отжиге 350°C; (б) структура типа Pt/Si/SiC/Si при отжиге 500°C; (в) структура типа Pt/SiC/Si при отжиге 350°C; (г) структура типа Pt/SiC/Si при отжиге 500°C

Факт, что верхний слой на всех образцах имеет более светлый контраст (рисунок 2), очевидно обусловлен содержанием тяжелых атомов (Pt) в составе слоя: атомы платины эффективнее рассеивают электроны и, следовательно, приводят к более светлому контрасту на микрофотографиях при регистрации РЭМ-изображений в режиме вторичных электронов. Необходимо отметить, что толщина верхнего слоя (40–60 нм) во всех случаях существенно превышает толщину исходной (после нанесения) пленки Pt (23 нм), поэтому логично предположить, что термообработка приводит к формированию силицидов платины. А именно, приток атомов кремния в слой платины приводит к химической реакции силицидообразования и тем самым увеличивает толщину верхнего слоя. Одновременно уменьшается толщина оставшегося (непрореагировавшего) слоя кремния (60–80 нм) (рисунок 2а, б) по сравнению с толщиной исходного (после нанесения) слоя Si (100 нм). Как это следует из анализа рисунка 2, толщина слоя силицидов платины существенно зависит от типа структуры и температуры ТО. С учетом различия ковалентных размеров атомов кремния и платины, а также молекулярной плотности силицидов, были проведены оценки толщин слоев Si и Pt, необходимых для формирования различных силицидов платины [9]. Из оценок следует, что ТО структур Pt/Si/SiC/Si приводит к формированию силицида платины, обогащенного металлом (Pt₂Si) при T = 350°C или моносилицида платины (PtSi) при T = 500°C, что хорошо коррелирует с известными литературными данными по пороговым температурам формирования силицидов платины [14]. Толщина оставшегося (непрореагировавшего) слоя Si пропорционально уменьшается с увеличением температуры с 350 до 500°C, что также указывает на различное количество кремния, инкорпорированного в состав силицидов.

Несколько отличается поведение морфологии слоев и процесса формирования силицида в случае непосредственного контакта слоев платины и карбида кремния (рисунок 2в, г). Термообработка образцов структур Pt/SiC/Si как при 350°C, так и при 500°C приводит к формированию поверхностного слоя силицида платины с толщиной несколько больше, чем ожидаемая для силицида Pt₂Si, но меньше, чем для моносилицида платины. Вероятно, этот результат можно объяснить захватом атомов углерода в силицидный слой, а также процессами сегрегации на границе раздела силицид/SiC (см. обсуждение ниже).

Установлено, что различия толщины, фазового состава и морфологии силицидов платины влияют на их электрофизические свойства (таблица 1, рисунок 3).

Таблица 1 – Среднее значение слоевого сопротивления образцов до ТО и после ТО при 350°C и 500°C в течение 10 минут

Термообработка	Структура	Слоевое сопротивление, Ом/квadrat
–	Pt/SiC/Si	196
	Pt/Si/SiC/Si	248
350°C	Pt ₂ Si/SiC/Si	98
	Pt ₂ Si/Si/SiC/Si	91
500°C	Pt ₂ Si/SiC/Si	80
	PtSi/Si/SiC/Si	38

Из таблицы 1 видно, что слои сопротивления пленок Pt, Pt₂Si и PtSi зависят от типа исходной структуры и режима последующей ТО. До проведения ТО слои сопротивление пленки Pt меняется в зависимости от структуры. Проведение ТО при 350°C приводит к снижению слои сопротивления у обоих типов структур. При этом значение слои сопротивления в обоих структурах практически одинаковы. После ТО при 500°C слои сопротивления начинают не совпадать друг с другом. В структуре PtSi/Si/SiC/Si слои сопротивления принимает значение вдвое меньше, чем слои структуры Pt₂Si/SiC/Si.

Используя данные РЭМ (рисунок 2) и слои сопротивления (таблица 1), были рассчитаны удельные сопротивления образцов всех типов структур. Для образцов структур Pt/Si/SiC/Si после ТО при 350°C и 500°C удельное сопротивление пленок Pt₂Si и PtSi составило около 36 мкОм·см и 24 мкОм·см соответственно. Для образцов структур Pt/SiC/Si после ТО при 350°C и 500°C удельное сопротивление составило около 48 мкОм·см и 40 мкОм·см соответственно. Полученные значения удельного сопротивления образцов хорошо коррелируют с известным литературным данным для фаз Pt₂Si и PtSi [14].

На рисунке 3 представлены ВАХ исследованных структур. Видно, что ТО при 350°C приводит к уменьшению обратных токов до уровня 40 нА у всех типов структур. Однако, в случае структуры Pt/SiC/Si, дальнейшее увеличение температуры ТО до 500°C сопровождается увеличением тока утечки до 195 нА.

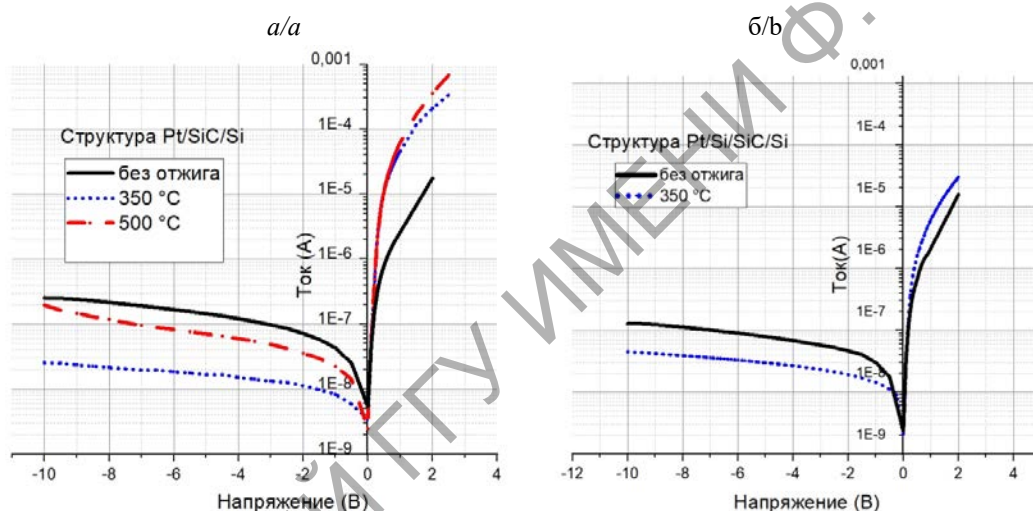


Рисунок 3 – Вольт-амперные характеристики структур металл-карбид кремния до и после ТО при 350°C и 500°C: а – структура типа Pt/SiC/Si; б – структура типа Pt/Si/SiC/Si

Параметры контактов Шоттки (фактор идеальности и высота барьера Шоттки) рассчитаны применяя следующую формулу:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (2)$$

где I_0 – обратный ток, n – фактор идеальности, T – температура измерения.

Обратный ток насыщения выражается формулой:

$$I_0 = A^{**} S T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right), \quad (3)$$

где A^{**} – модифицированная постоянная Ричардсона, S – площадь контакта, ϕ_B – высота барьера.

Результаты сравнительного анализа высоты барьера Шоттки и фактора идеальности, сформированного на двух типах структур с использованием ТО и без нее, представлены в таблице 2.

Из анализа данных приведенных в таблице 2 следует, что в результате ТО при 350°C в обоих типах структур увеличивается высота барьера Шоттки, которая коррелирует с уменьшением тока утечек. Также наблюдается уменьшение фактора идеальности, что возможно связано с улучшением токопрохождения через границу раздела. В свою очередь ТО при 500°C приводит к уменьшению высоты барьера в структуре Pt/SiC/Si и как следствие увеличению то-

ков утечек.

Таблица 2 – Контактные свойства сформированных структур при различных режимах термообработки

Структура	Режим ТО, °С	Высота барьера, эВ	Фактор идеальности	Обратный ток, А ($V_R = 10$ В)
Pt/SiC/Si	–	0,75	2,88	$2,53 \cdot 10^{-7}$
Pt/Si/SiC/Si	–	0,76	2,92	$1,27 \cdot 10^{-7}$
Pt/SiC/Si	350	0,79	1,76	$2,54 \cdot 10^{-8}$
Pt/SiC/Si	500	0,78	1,92	$1,95 \cdot 10^{-7}$
Pt/Si/SiC/Si	350	0,77	2,12	$4,50 \cdot 10^{-8}$

Таким образом, процессы формирования омических и выпрямляющих контактов к слоям SiC сильно зависят от режимов ТО, что хорошо коррелирует и с данными других исследований [5], [9]. При анализе результатов исследования контактных характеристик и слоевого сопротивления сформированных структур (таблицы 1 и 2) необходимо учитывать возможные процессы захвата атомов углерода растущим слоем силицида, процессов сегрегации и кластерообразования при формировании силицидов на слоях SiC, а также отжига рекомбинационных центров при термообработке [15]. В частности, термообработка структур Pt/SiC приводит к формированию силицидов платины [10], при этом приток атомов кремния обеспечивается распадом молекул SiC. Однако, в этом процессе на границе раздела PtSi/SiC образуется неравномерная концентрация атомов углерода. Поскольку растворимость углерода в слоях Si и SiC является низкой, эти атомы углерода могут встраиваться в слой силицида платины или аккумулироваться на границе раздела силицид/SiC, что может оказывать негативное влияние на выпрямляющие свойства диода Шоттки. Диффузионная подвижность атомов углерода сильно зависит от температуры, поэтому отжиг при более низкой температуре (350°C) затрудняет процесс сегрегации и приводит к преимущественному захвату атомов углерода в слой силицида платины. Напротив, увеличение температуры отжига до 500°C обеспечивает большую диффузионную подвижность примесных атомов и, как следствие, более эффективное отеснение атомов углерода на границу раздела силицид/SiC и формирование углеродных преципитатов.

В литературе сообщалось, что слой углеродных преципитатов между силицидом и SiC может приводить к деградации контактов при нагревании приборной структуры до определенной температуры [11]. В работе [12] для формирования силицидов платины использовали промежуточные тонкие слои Pt и Si, нанесенные между SiC и Pt. В этом случае предполагалось предотвращение сегрегации углерода на границе раздела силицид/SiC. Однако, вольт-амперные характеристики таких контактов оказались хуже ожидаемых из-за образования нестабильной фазы Pt₃Si и присутствия на поверхности и границе раздела островков оксида, устойчивых даже после высокотемпературного отжига при 750°C.

Согласно данным структурных исследований [10], отжиг образцов Pt/SiC/Si при 500°C приводит к образованию углеродных кластеров на границе раздела платина карбид кремний. При этом углерод может служить в качестве дополнительных донорных уровней, и тем самым увеличивать обратные токи. Таким образом, можно предположить, что ухудшение токов утечки в структурах Pt/SiC/Si при изменении режима ТО связано с образованием углеродных кластеров на границах раздела Pt/SiC/Si.

Заключение. Сформированы контакты Pt к структурам SiC/Si и Si/SiC/Si, обладающие выпрямляющими характеристиками, с коэффициентом идеальности, лежащем в интервале 2,92–1,76, высотой барьеров от 0,79 до 0,75 эВ.

По результатам исследования методом растровой электронной микроскопии и измерения слоевого сопротивления четырехзондовым методом установлено формирование PtSi толщиной 61,5 нм на структуре Si/SiC/Si после термообработки при 500°C, а также формирование Pt₂Si толщиной порядка 40 нм на структурах SiC/Si и Si/SiC/Si после термообработки при 350°C.

Установлено, что при температуре процесса термообработки 350°C на структурах SiC/Si и Si/SiC/Si происходит формирование Pt₂Si с удельным сопротивлением 48 мкОм·см и 36 мкОм·см соответственно, а также токами утечки порядка 40 нА. При дальнейшем увеличении температуры процесса термообработки до 500°C в структурах удельное сопротивление пленок Pt₂Si и PtSi снижается до 40 мкОм·см и 24 мкОм·см соответственно. При этом, изменение токов утечек в структуре Pt₂Si/SiC/Si при увеличении температуры термообработки свя-

зано с образованием углеродных кластеров на границах раздела силицид-карбид кремния.

Благодарности. Исследования выполнены в рамках проекта T22-030 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ ГР 20221052), а также, частично, проекта государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

Литература

1. Ferro, G. 3C-SiC Heteroepitaxial Growth on Silicon : The Quest for Holy Grail / G. Ferro // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2015. – № 76. – P. 40–56.
2. Shenai, K. Optimum semiconductors for high-power electronics / K. Shenai, R. S. Scott, B. J. Baliga // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 1989. – Vol. 9, № 36. – P. 1811–1823.
3. Лобанок, М. В. Формирование эпитаксиальных слоев 3C-SiC на Si методом быстрой вакуумно-термической обработки / М. В. Лобанок, С. Л. Прокопьев, М. А. Моховиков [и др.] // *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. – 2022. – №2. – P. 79–86.
4. Kim, C. K. Pd- and Pt-SiC Schottky diodes for detection of H₂ and CH₄ at high temperature / C. K. Kim, J. H. Lee, S. M. Choi [et al.] // *Sensors and Actuators. B: Chemical*. – 2001. – Vol. 77, № 1–2. – P. 455–462.
5. Bourenane, K. Electrical properties of Schottky diode Pt/SiC and Pt/porous SiC performed on highly resistive p-type 6H-SiC / K. Bourenane, A. Keffous, G. Nezza // *Vacuum*. – 2007. – Vol. 81, № 5. – P. 663–668.
6. Chung, G. S. Electrical characterization of Au/3C-SiC/n-Si/Al Schottky junction / G. S. Chung, K. S. Kim, F. Yakuphanoglu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 507. – P. 508–512.
7. Shenoy, P. Vertical Schottky Barrier Diodes on 3C-SiC Grown on Si / P. Shenoy, A. Moki, B. J. Baliga [et al.] // *IEEE International Electron Devices Meeting*. – San Francisco, 1994. – P. 411–414.
8. Fu, Y. A Low-Cost Compact SiC/Si Hybrid Switch Gate Driver Circuit for Commonly Used Triggering Patterns / Y. Fu, Z. Ma, H. Ren // *IEEE Transactions on Power Electronics*. – 2022. – Vol. 37, № 5. – P. 5212–5223.
9. Агеев, О. А. Проблемы технологии контактов к карбиду кремния / О. А. Агеев. – Таганрог : Изд. ТРТУ, 2005. – 250 с.
10. Erikson, J. Nanoscale characterization of electrical transport at metal/3C-SiC interfaces / J. Erikson, F. Roccaforte, S. Reshanov [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol. 6. – P. 120.
11. Chou, T. C. Solid state reactions of SiC with Co, Ni, and Pt / T. C. Chou, A. Joshi, J. Wadsworth // *Journal of Materials Research*. – 1991. – Vol. 6. – P. 796–809.
12. Constantinidis, G. Improvements in Pt-based Schottky contacts to 3C-SiC / G. Constantinidis, B. Pecz, K. Tsagaraki [et al.] // *Materials Science and Engineering*. – 1999. – Vol. 61-62. – P. 406–410.
13. RaoJuluri, R. Impact of a SiGe interfacial layer on the growth of a SiC layer on Si with voids at the interface / R. RaoJuluri, P. I. Gaiduk, J. L. Hansen [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2018. – Vol. 662. – P. 103–109.
14. Мьюрарка, Ш. П. Силициды для СБИС / Ш. П. Мьюрарка ; пер. В. В. Баранов ; под ред. Ю. Д. Чистякова. М. : Мир, 1986. – 176 с.
15. Papanicolaou, N. A. Pt and PtSix Schottky contacts on n-type β -SiC / N. A. Papanicolaou, A. Cristou, M. Gipe // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 65. – P. 3526–3530.

¹Белорусский государственный университет

²ОАО «Интеграл»

Поступила в редакцию 30.09.2022