



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes de formation des contacts ohmiques pour des transistors de puissance sur Nitrure de Gallium

Dimitri Bertrand

► **To cite this version:**

Dimitri Bertrand. Etude des mécanismes de formation des contacts ohmiques pour des transistors de puissance sur Nitrure de Gallium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI060 . tel-01592003

**HAL Id: tel-01592003**

**<https://theses.hal.science/tel-01592003>**

Submitted on 22 Sep 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

**Dimitri Bertrand**

Thèse dirigée par **Elisabeth Blanquet**

préparée au sein du **CEA-LETI**

et de l'**École Doctorale I-MEP2 (Ingénierie – Matériaux, Mécanique,  
Environnement, Energétique, Procédés, Production)**

## **Etude des mécanismes de formation des contacts ohmiques pour des transistors de puissance sur Nitrure de Gallium**

Thèse soutenue publiquement le **12 décembre 2016**,  
devant le jury composé de :

**M. Frédéric Morancho**

Professeur à l'Université Toulouse 3, LAAS-CNRS, Président

**M. Frédéric Sanchette**

Professeur à l'Université de Technologie de Troyes, Rapporteur

**M. Gabriel Ferro**

Directeur de recherche au LMI-CNRS de Lyon, Rapporteur

**Mme Elisabeth Blanquet**

Directrice de recherche au SIMAP-CNRS de Grenoble, Directrice de thèse

**Mme Murielle Fayolle-Lecocq**

Ingénieure de recherche au CEA-LETI, Co-encadrant de thèse



# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Frédéric Sanchette, professeur à l'Université de Technologie de Troyes, et M. Gabriel Ferro, directeur de recherche au LMI-CNRS de Lyon, pour avoir accepté de rapporter mon travail de thèse.

Je remercie également M. Frédéric Morancho, professeur au LAAS-CNRS de Toulouse, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Ensuite, je remercie chaleureusement Mme. Elisabeth Blanquet, directrice de recherche au SIMAP-CNRS de Grenoble, pour avoir dirigé l'ensemble de mes travaux. Je mesure quelle a été ma chance de travailler avec une directrice de thèse toujours présente pour m'aider et me conseiller sur des questions scientifiques, en particulier sur la thermodynamique, et qui a su me soutenir et venir me relancer dans les moments difficiles.

De même, je remercie chaleureusement Mme. Murielle Fayolle et M. Alphonse Torres, ingénieurs de recherche au CEA-Leti, pour avoir co-encadrés mes travaux. Ce manuscrit et moi-même doivent beaucoup à leurs conseils, leurs encouragements et nos nombreuses discussions au cours de mes trois années au CEA.

J'en profite pour remercier Marc, Erwan, Matthew, Gennie, René et globalement toute l'équipe du CEA/LETI/DCOS/SCPE/LC2E qui travaille sur la puissance GaN. Je feins d'oublier Damien, Rémi, Yannick et Richard pour mieux souligner leur apport à la super ambiance de travail durant mes années au CEA : un grand merci les gars !

Les travaux dans cette thèse ont fait appel aux compétences de nombreuses personnes, que ce soit côté fabrication en salle blanche ou côté caractérisations. Je vais sûrement en oublier mais je tiens vraiment à rendre hommage à tous ceux qui ont contribué à mes travaux. Je pense à Frédéric, Christophe, Marlène, Jean-Luc du côté de la PTA, à Sylvie ou François du côté du 40.01, à Vincent et Dominique pour tout le travail effectué en TEM, à Jonathan pour m'avoir souvent dépanné en caractérisation électrique... Je remercie aussi Fabien Volpi du SIMAP pour de nombreuses discussions fructueuses. Merci à tous.

Sur un plan plus personnel, je tiens à saluer tous mes amis grenoblois qui me supportent quotidiennement aux deux sens du terme ! Votre soutien pendant mon affreuse année 2015 ("il dit qu'il voit pas le rapport") a vraiment compté pour moi, plus que je ne l'admettrais publiquement. Un grand merci donc à Paulin, Manon, Olivier, Pimousse, Alex, Julien, Clément, Céline, Z, Julie, Bénou, Thomas, Heimanu, Larissa, Jacques, Pierre, Raphaël et j'en oublie quelques-uns... Un petit coucou d'ailleurs à l'association AITAP des doctorants du CEA et à tous les gens sympathiques que j'ai pu y croiser au cours de mes trois années sur le centre.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour leurs encouragements continuels malgré la distance (et oui j'essaierai de rentrer plus souvent désormais). Merci à ma courageuse maman, merci à mon affreux frangin Raphaël et mon affreuse frangine Sidonie, à mes grand-parents Roger et Micheline, à mes tantes, oncle, cousins et cousines. Au moment de finir les dernières lignes de ce manuscrit, j'ai une pensée émue pour ma Mamy Chat, partie en janvier dernier, qui m'a toujours encouragé dans mes études. Je sais combien elle aurait été fière de voir un de ses petits-enfants défendre son doctorat. Ce manuscrit lui est en quelque sorte dédié.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Table des Matières</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>vii</b>
<b>1 Contexte de l'électronique de puissance sur GaN et état de l'art du contact ohmique sur structure HEMT</b>	<b>1</b>
1.1 Contexte de l'électronique de puissance sur nitrure de gallium . . . . .	2
1.2 Propriétés du nitrure de gallium et du transistor HEMT AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> . .	4
1.2.1 Les propriétés du nitrure de gallium . . . . .	4
1.2.2 L'hétérostructure AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> . . . . .	7
1.2.3 Le transistor basé sur l'hétérostructure AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> . . . . .	10
1.2.4 Les contraintes d'une technologie industrielle de transistors GaN-HEMTs . . . . .	11
1.3 Bases théoriques de la formation d'un contact ohmique : contacts métal-semiconducteur et métal-hétérostructure . . . . .	12
1.3.1 Travail de sortie et affinité électronique . . . . .	13
1.3.2 Jonction idéale métal-semiconducteur . . . . .	14
1.3.3 Modes de conduction à travers une barrière Schottky . . . . .	17
1.3.4 Cas du contact métal-hétérostructure . . . . .	20
1.3.5 Analyse des paramètres influant la conduction dans un contact métal-hétérostructure . . . . .	21
1.3.6 La stratégie idéale pour créer un contact ohmique sur hétérostructure AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> . . . . .	25
1.4 Etat de l'art de la formation d'un contact ohmique sur hétérostructure AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> . . . . .	25
1.4.1 Les contacts ohmiques sur n-GaN et n-AlGa <sub>N</sub> . . . . .	27
1.4.2 Les contacts sur hétérostructure AlGa <sub>N</sub> /Ga <sub>N</sub> . . . . .	29
1.4.3 Autres traitements associés aux séquences de formation du contact ohmique . . . . .	42
1.5 Présentation de l'orientation des travaux de thèse . . . . .	46
<b>2 Sélection de matériaux métalliques pour la réalisation d'un contact ohmique sur une hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub></b>	<b>49</b>
2.1 Etudes thermodynamiques sur la formation des nitrures . . . . .	49
2.1.1 Critères pour la formation d'un contact ohmique . . . . .	50

2.1.2	Les métaux de transition candidats à la formation du contact ohmique et leurs phases nitrurées . . . . .	51
2.1.3	Stabilité relative des phases nitrurées . . . . .	52
2.2	Choix de la métallisation . . . . .	57
2.3	Données physiques, thermodynamiques et cinétiques autour du système Ti-Al . . . . .	59
2.3.1	Quelques données physiques des éléments Ti et Al . . . . .	59
2.3.2	Diagramme de phases binaire du système Ti-Al . . . . .	59
2.3.3	Cinétiques de formation dans le système Ti-Al . . . . .	61
2.4	Données thermodynamiques et cinétiques du système ternaire Ti-Al-N . . . . .	64
2.4.1	Systèmes binaires Ti-N et Al-N . . . . .	64
2.4.2	Diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-N . . . . .	66
2.4.3	Exemples de réaction de nitruration de composés Ti-Al . . . . .	66
2.5	Conclusions du chapitre . . . . .	69
<b>3</b>	<b>Réalisation d'échantillons et techniques de caractérisation</b>	<b>71</b>
3.1	Réalisation d'échantillons . . . . .	72
3.1.1	Epitaxie des plaques GaN . . . . .	72
3.1.2	Procédé de fabrication d'un contact ohmique . . . . .	74
3.1.3	Procédé de fabrication PTA . . . . .	75
3.1.4	Procédé de fabrication LETI . . . . .	77
3.2	Caractérisation électrique par la méthode TLM . . . . .	80
3.2.1	Mesure de la résistance de contact . . . . .	80
3.2.2	Mesure de la résistance spécifique de contact . . . . .	82
3.2.3	Mise en pratique de la méthode TLM . . . . .	84
3.3	Caractérisations physico-chimiques . . . . .	86
3.3.1	Diffraction de rayons X . . . . .	86
3.3.2	Imagerie MEB . . . . .	87
3.3.3	Caractérisation par analyse EDX . . . . .	88
3.3.4	Imagerie MET et mode MEBT . . . . .	89
3.3.5	Conclusions du chapitre . . . . .	90
<b>4</b>	<b>Etudes physico-chimiques des réactions de l'empilement Ti/Al sur substrats nitrurés</b>	<b>91</b>
4.1	Caractérisations des échantillons sur SiN <sub>x</sub> avant recuit . . . . .	93
4.2	Cas d'une métallisation riche en aluminium sur SiN <sub>x</sub> . . . . .	96
4.2.1	Caractérisations de la métallisation riche en aluminium après recuit de 300s à T=600°C sous N <sub>2</sub> . . . . .	96
4.2.2	Analyse des réactions de la métallisation Al-rich lors du recuit à T=600°C sous N <sub>2</sub> . . . . .	100
4.2.3	Caractérisations de la métallisation riche en aluminium après un recuit de 300s à T=600°C + 60s à 900°C sous N <sub>2</sub> . . . . .	104
4.2.4	Analyse des réactions de la métallisation Al-rich lors du recuit à 900°C sous N <sub>2</sub> . . . . .	109
4.2.5	Conclusion du cas de la métallisation riche en aluminium . . . . .	114
4.3	Cas d'une métallisation riche en titane sur SiN <sub>x</sub> . . . . .	115
4.3.1	Caractérisations de la métallisation riche en titane après recuit de 300s à 600°C . . . . .	116

4.3.2	Analyse des réactions de la métallisation Ti-rich lors du recuit à T=600°C . . . . .	122
4.3.3	Caractérisation de la métallisation riche en titane après recuit de 300s à T=600°C + 60s à 900°C . . . . .	130
4.3.4	Analyse des réactions de la métallisation Ti-rich lors du recuit de 600 à 900°C sous N <sub>2</sub> . . . . .	138
4.3.5	Schéma-bilan de la métallisation Ti-rich lors des deux étapes de recuit . . . . .	146
4.4	Comparaison entre les métallisations Ti/Al riche en aluminium et riche en titane sur substrat SiN <sub>x</sub> . . . . .	148
4.5	Etude de la métallisation Ti/Al riche en titane sur AlGaN . . . . .	149
4.5.1	Caractérisation de la métallisation Ti/Al sur AlGaN après recuit de 300s à T=600°C . . . . .	150
4.5.2	Analyse des réactions de la métallisation Ti/Al sur substrat AlGaN lors du recuit à T=600°C . . . . .	154
4.5.3	Caractérisation de la métallisation Ti/Al sur AlGaN après recuit de 300s à T=600°C + 60s à 900°C . . . . .	157
4.5.4	Analyse des réactions de la métallisation Ti/Al sur substrat AlGaN lors du recuit à T=900°C . . . . .	162
4.5.5	Conclusion de l'étude de la métallisation Ti/Al sur substrat AlGaN	166
4.6	Conclusions de l'étude des réactions entre la métallisation Ti/Al et les substrats nitrurés . . . . .	167
<b>5</b>	<b>Caractérisation de l'empilement Ti/Al sur hétérostructure AlGaN/-GaN en vue de former un contact ohmique</b>	<b>170</b>
5.1	Contact ohmique Ti/Al sur hétérostructure AlGaN/ GaN . . . . .	170
5.1.1	Présentation de l'échantillon . . . . .	171
5.1.2	Résultats électriques . . . . .	172
5.1.3	Caractérisation MEBT en coupe . . . . .	173
5.1.4	Bilan du contact Ti/Al sur hétérostructure AlGaN/GaN . . . . .	176
5.2	Etude de l'influence de la gravure partielle sur le contact ohmique . . . . .	178
5.2.1	Réalisation des échantillons . . . . .	178
5.2.2	Méthodologie de mesure et statistique des échantillons . . . . .	179
5.2.3	Etude électrique de la résistance de contact . . . . .	181
5.2.4	Etude MEBT de deux échantillons de faible résistance de contact ohmique . . . . .	186
5.2.5	Conclusion de l'étude sur la gravure partielle . . . . .	195
5.3	Etude de la résistance de contact en fonction des paramètres liés à l'épitaxie	197
5.3.1	Impact de l'épaisseur de la couche AlGaN . . . . .	199
5.3.2	Impact de la concentration en aluminium de la couche AlGaN . . . . .	200
5.3.3	Impact de l'épaisseur de l'espaceur en AlN . . . . .	202
5.3.4	Conclusion de l'étude de l'influence des paramètres liés à l'épitaxie	204
5.4	Conclusions des études de l'empilement Ti/Al sur hétérostructure AlGaN/GaN . . . . .	206
5.5	Recommandations technologiques . . . . .	207
	<b>Conclusion générale</b>	<b>210</b>

<b>Table des figures</b>	<b>214</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>218</b>
<b>Abréviations</b>	<b>219</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>220</b>
<b>Résumé</b>	<b>231</b>

# Introduction générale

Le défi imposé par le réchauffement climatique mondial est un des enjeux majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle. L'objectif fixé par l'Accord de Paris sur le climat d'atteindre la "neutralité carbone" oblige les acteurs socio-économiques à revoir les modèles de production et de consommation énergétiques. Le développement des énergies renouvelables comme le solaire et l'éolien ou le basculement vers des véhicules hybrides puis électriques sont des conséquences attendues du nouveau modèle énergétique non dépendant des énergies fossiles. Ces nouvelles technologies font toutes intervenir le secteur de l'électronique de puissance qui développe les solutions permettant de gérer et convertir l'énergie électrique.

De nos jours, la majorité du marché de l'électronique de puissance est occupée par des technologies basées sur le silicium, matériau abondant et peu coûteux, comme les transistors MOSFET et IGBT ou les thyristor GTO. Toutefois, ces technologies approchent plus que jamais de leurs limites intrinsèques et présentent aussi des inconvénients en terme de pertes électriques. Le monde de la recherche a en partie anticipé ces problèmes et s'est tourné depuis deux décennies vers le développement de nouveaux matériaux pour l'électronique de puissance : SiC, GaN, diamant. . . Depuis la fin des années 2000, les premiers composants à base de SiC sont ainsi apparus, principalement pour des applications en très hautes puissances, bien que cette technologie reste coûteuse.

Déjà utilisé dans des applications opto-électroniques (diodes électroluminescentes bleues) et hyperfréquences, le nitrure de Gallium (GaN) présente lui aussi des avantages pour des applications en électronique de puissance : meilleure efficacité énergétique que les technologies Si, fonctionnement possible à des fréquences élevées et à haute température, technologie moins coûteuse que SiC. . . La possibilité de réaliser des transistors à partir de l'hétérostructure AlGaN/GaN appelés HEMTs (High-Electron-Mobility Transistors) a notamment retenu l'attention. Les difficultés historiques à réaliser des épitaxies de GaN ont été peu à peu résolues et il est aujourd'hui possible de réaliser des substrats de GaN sur silicium de 200mm de diamètre. Cette avancée permet d'envisager le développement

rapide de filières de composants de puissance basés sur GaN. Le rapport de Yole Development 2014 annonçait ainsi une croissance annuelle du secteur de la “puissance sur GaN” de 80% d’ici la fin de cette décennie.

Dans ce contexte, le CEA-Leti a initié dès l’année 2009 un programme de recherche et développement de composants de puissance basés sur GaN. Un point clé de ce programme a été la mise en service en 2012 d’un premier réacteur d’épitaxie 200mm de la marque Aixtron. Celui-ci permet aux équipes du CEA-Leti de développer leurs propres substrats GaN/Si et tous les procédés de la chaîne d’intégration qui aboutissent à la fabrication d’une puce capable de travailler dans la gamme 600 V-100 A. Ce travail de thèse s’inscrit dans ce programme de développement et rapporte des études effectuées entre décembre 2011 et novembre 2014.

Le développement d’une nouvelle filière fait émerger plusieurs points cruciaux dans l’intégration des différentes briques technologiques. Cette thèse se concentre sur les problématiques liées aux contacts ohmiques de source et drain des HEMT. Le premier critère visé pour les contacts ohmiques est d’être peu résistifs. Les contraintes d’industrialisation de la filière imposent aussi des contacts reproductibles, compatibles avec les procédés les plus communs de la microélectronique (notamment l’absence d’or) et une température de recuit la plus faible possible.

De plus, la compréhension des mécanismes de formation du contact ohmique est souvent délaissée dans la littérature. L’objectif de cette thèse est d’approfondir cette compréhension en étudiant les réactions entre l’empilement métallique et l’hétérostructure AlGa<sub>x</sub>N/GaN. Nous avons mené de nombreuses études physico-chimiques dans ce sens, en particulier sur différentes couches nitrurées (SiN<sub>x</sub>/Si puis Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N/Si) sans hétérostructure afin de ne considérer que les mécanismes réactionnels. Ce n’est qu’ensuite que nous avons introduit les échantillons avec une hétérostructure AlGa<sub>x</sub>N/GaN, ce qui a permis de confronter les mécanismes réactionnels observés avec la mesure de la résistance du contact ohmique. Puis, nous avons entrepris plusieurs études parallèles pour abaisser la valeur de la résistance de contact en faisant varier des conditions du procédé technologique (gravure partielle, température de recuit) et des paramètres liés à l’épitaxie. La synthèse de nos caractérisations physico-chimiques et électriques permet de préciser les conditions de formation du contact ohmique sur une hétérostructure AlGa<sub>x</sub>N/GaN et de proposer plusieurs paramètres décisifs pour obtenir un contact ohmique optimal, de faible résistance et nécessitant une faible température de recuit.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre détaille la problématique du contact ohmique des HEMTs basés sur AlGa<sub>x</sub>N/GaN. Tout d’abord, nous présentons des généralités sur la technologie des HEMTs AlGa<sub>x</sub>N/GaN. Puis, nous introduisons les notions du contact métal-semiconducteur et détaillons notre cas d’étude, le contact

métal-hétérostructure, ce qui nous a permis d'identifier trois critères favorisant le contact ohmique. Enfin, une revue des solutions présentées dans la littérature en vue de la formation d'un contact ohmique sur AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> est effectuée.

Le deuxième chapitre est consacré au choix de notre empilement métallique grâce à une étude thermodynamique comparative sur l'utilisation de différents métaux de transition en vue de former un contact ohmique sur AlGa<sub>N</sub>. Nous avons étudié une dizaine de métaux de transition, choisis d'après la littérature scientifique, avant de retenir le titane couplé à l'aluminium. La fin de ce chapitre est consacrée à une revue des systèmes thermodynamiques Ti-Al et Ti-Al-N.

Le troisième chapitre présente nos procédés de fabrication d'échantillons et les techniques de caractérisations électriques et physico-chimiques que nous avons utilisés. Les conditions de fabrication de nos échantillons sont détaillées de la phase d'épitaxie au recuit final. Les méthodes de mesure électrique de la résistance de contact sont expliquées. Enfin, les différentes caractérisations physico-chimiques auxquelles nous avons souvent eu recours sont présentées.

Le quatrième chapitre consiste en l'étude des réactions entre l'empilement métallique et différents substrats nitrurés lors des différentes phases du recuit. Le but de ce chapitre est de comprendre et de détailler les mécanismes réactionnels qui se déroulent lors du recuit entre l'empilement métallique et une couche nitrurée. L'étude a d'abord été menée sur un substrat de SiN<sub>x</sub>/Si pour deux compositions différentes de l'empilement métallique Ti/Al puis sur un substrat de AlGa<sub>N</sub>/Si.

Le cinquième chapitre compile trois études sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> et associe donc des caractérisations électriques de la résistance de contact avec les analyses physico-chimiques. La première étude permet de relier la formation d'un contact ohmique sur AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> avec l'étude de sa microstructure. La deuxième étudie les effets de l'ajout d'une étape de gravure partielle sur la résistance de contact et sur la température de recuit nécessaire à sa formation. La troisième étude de ce chapitre compare l'impact de différents paramètres liés à l'épitaxie sur la résistance de contact. La synthèse de ces résultats permet de définir un contact ohmique optimal et de fournir quelques recommandations et perspectives sur ce sujet de recherche.

# Chapitre 1

## Contexte de l'électronique de puissance sur GaN et état de l'art du contact ohmique sur structure HEMT

Dans ce premier chapitre, nous allons introduire ce travail de thèse en présentant plusieurs principes utiles à la compréhension de la problématique du contact ohmique dans les transistors de type HEMT (“High-Electron Mobility Transistor”) sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> pour une application en électronique de puissance. Dans un premier temps, nous allons décrire le contexte de l'électronique de puissance qui justifie le développement de technologies basées sur de nouveaux semiconducteurs dont le Ga<sub>N</sub>. Puis, nous allons présenter les propriétés de ce matériau, de l'hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> et son application pour les transistors HEMTs. Ensuite, nous allons introduire quelques bases de la formation du contact ohmique entre un métal et un semiconducteur, en particulier dans le cas d'une hétérostructure. Puis, nous allons développer une revue bibliographique de la problématique du contact ohmique pour ces transistors. Enfin, nous définirons l'orientation de ce travail de thèse à la lumière de toutes ces informations.



## 1.1 Contexte de l'électronique de puissance sur nitrure de gallium

Depuis plusieurs années, le marché de l'électronique de puissance est en croissance constante poussée par des besoins de composants plus économes en énergie et des nouveaux marchés de la conversion énergétique comme celui des énergies alternatives (photovoltaïque et éolienne) ou des transports (véhicule électrique).

Ce dernier type d'application, comme d'autres champs de l'électronique de puissance, nécessite des spécifications caractéristiques : supporter des tensions supérieures à 600 V, transporter des courants de l'ordre de 100 A et fonctionner jusqu'à des températures d'environ 250°C. Les générations passées et actuelles de composants de puissance reposent sur des transistors à base de silicium avec deux technologies Si-IGBT ("Insulated Gate Bipolar Transistor") et Si-MOSFET ("Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor") qui tendent à s'approcher des limites de ce matériau. Par ailleurs, ces deux technologies présentent le désavantage d'engendrer des pertes énergétiques lors de la phase de commutation [1].

Pour surpasser les limites des composants à base de silicium, la recherche s'est tournée depuis quelques années vers d'autres matériaux, les semiconducteurs à large bande interdite, parmi lesquels le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de gallium (GaN) [2]. Cette famille de semiconducteurs présente des caractéristiques adaptées à une application en électronique de puissance comme un champ de claquage élevé ou une vitesse de saturation des électrons élevée. La figure 1.1 représente cinq paramètres clés pour l'application puissance pour les matériaux Si, SiC et GaN [3].

L'utilisation du GaN en vue de la conception de composants de puissance était limitée jusqu'ici par la réalisation de substrats de large diamètre ( $\geq 150\text{mm}$ ) et de couches d'épaisseurs suffisantes (de l'ordre de plusieurs microns). Au cours de la dernière décennie, les progrès dans le domaine de l'hétéroépitaxie du GaN ont permis d'atteindre l'objectif de fabrication de plaques élémentaires de 150mm puis de 200mm de diamètre avec l'épitaxie de couches épaisses de GaN de plusieurs microns sur des substrats de silicium (Si), saphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et carbure de silicium (SiC) [4]. Cette avancée permet d'envisager le développement de la fabrication de composants de puissance avec les équipements et les procédés de l'industrie de la microélectronique.

C'est pour s'inscrire dans cette dynamique que le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) et son Laboratoire d'Électronique et des Technologies de l'Information (LETI) ont mis en place une politique de recherche, de développement et d'industrialisation qui a pour objectif de concevoir des composants à base de GaN

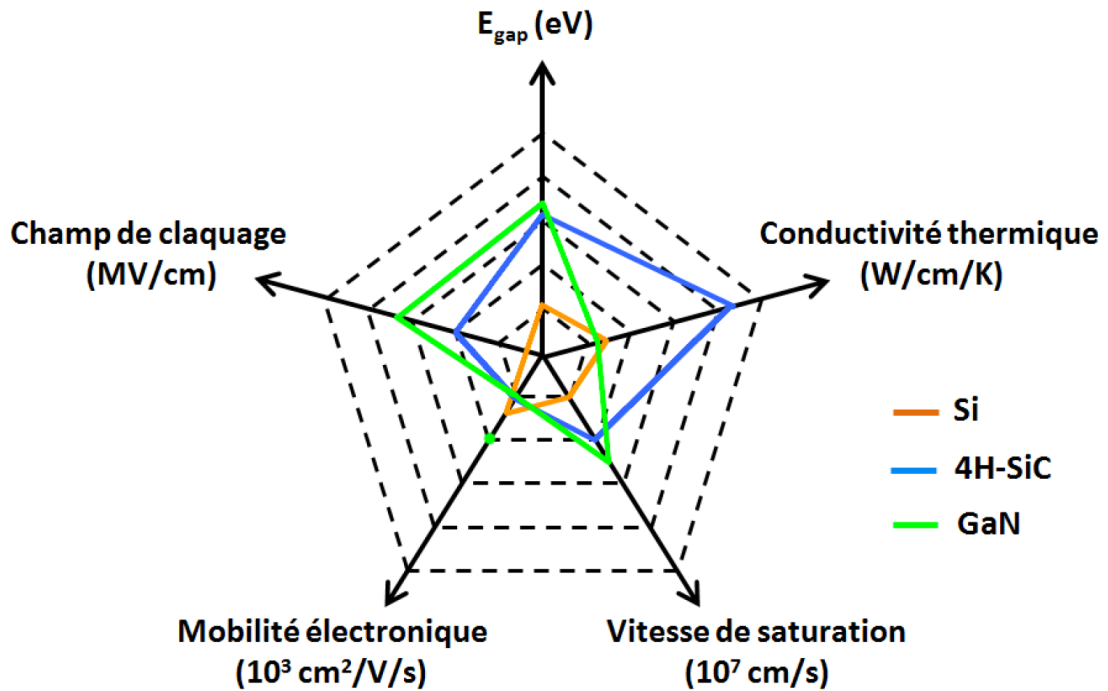


FIGURE 1.1: Graphique de comparaison entre les matériaux Si, 4H-SiC et GaN. Les pentagones représentent les iso-valeurs de 1 à 5 de chaque unité indiquée sous chacune des grandeurs. Le point vert est la valeur maximale de mobilité électronique mesurée dans le GaN dans le cas d'une hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ( $\simeq 2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les données sont extraites des travaux de Chow [3].

pour des applications d'électronique de puissance. Plusieurs partenaires industriels ont rejoint cette initiative permettant de financer plusieurs projets pluri-annuels. Le CEA-LETI s'appuie par ailleurs sur son expertise dans le domaine de la microélectronique et a investi pour acquérir un équipement d'hétéroépitaxie permettant de produire des plaques 200mm de GaN sur silicium. Ce travail de thèse s'inscrit dans le développement de la filière composants GaN au sein du CEA-LETI et se concentre sur une brique technologique en particulier, celle des contacts métalliques (source et drain) sur le transistor de type HEMT qui doivent être ohmiques et peu résistifs. Le contexte global de développement de la filière de composants GaN a donc des répercussions sur le cahier des charges imposé à cette brique technologique.

## 1.2 Propriétés du nitrure de gallium et du transistor HEMT AlGaN/GaN

### 1.2.1 Les propriétés du nitrure de gallium

Le nitrure de gallium (GaN) est un matériau semi-conducteur composé de gallium (Ga), un élément de la colonne III du tableau périodique, et d'azote (N), un élément de la colonne V. De fait, le GaN est souvent associé aux autres semi-conducteurs de la famille des III-V et plus particulièrement des III-N.

#### - Structure cristallographique

Les semiconducteurs III-N cristallisent selon deux structures distinctes : une structure cubique dite zinc-blende (ZnS) et une structure hexagonale dite wurtzite. Cette deuxième structure est la plus stable et la plus simple à synthétiser. La figure 1.2 représente le cristal de GaN dans la structure wurtzite. Les paramètres cristallins sont  $a = 3.189\text{\AA}$  et  $c = 5.185\text{\AA}$  [5].

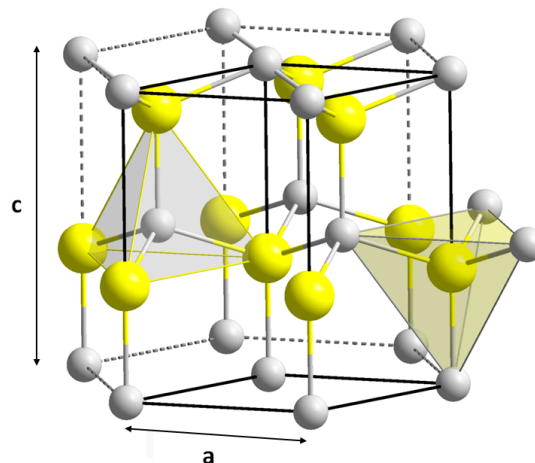


FIGURE 1.2: Structure hexagonale de GaN wurtzite. La structure consiste en une association de tétraèdres et fait apparaître les paramètres de maille  $a$  et  $c$  [6].

#### - Structure de bande

La figure 1.3 montre la structure de bande du GaN en structure wurtzite et fait apparaître le gap direct de ce semiconducteur [7]. Cela signifie que le maximum de la bande de conduction et le minimum de la bande de valence sont situés au même endroit, à savoir le point  $\Gamma$  au centre de la zone de Brillouin. A  $25^\circ\text{C}$ , la largeur de la bande interdite s'élève à  $3.43\text{ eV}$ .

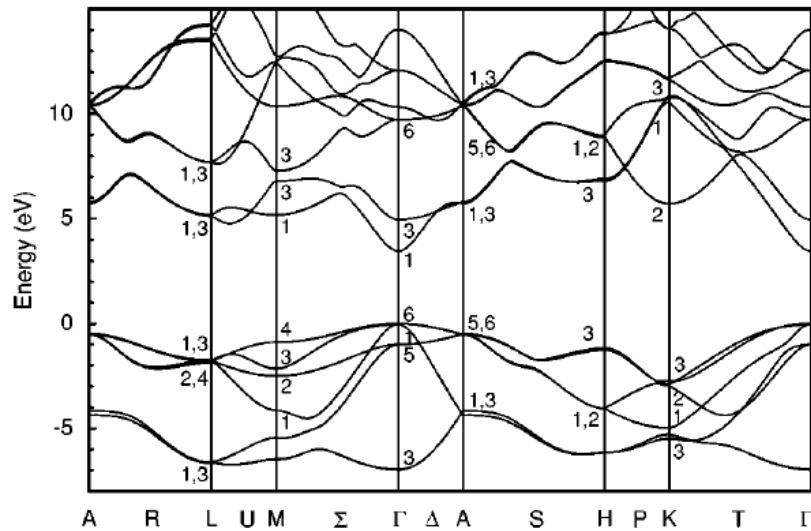


FIGURE 1.3: Structure de bande de GaN wurtzite le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Le gap direct apparaît au point  $\Gamma$  et s'élève à 3.43 eV à 25°C. La figure est extraite des travaux de Fritsch et al. [7]

L'énergie du gap du GaN correspond à celle d'un photon dont la longueur d'onde est dans le bleu ( $\lambda = 361nm$ ). Cette couleur a longtemps manqué dans la gamme couverte par les diodes électroluminescentes (DELs), ce qui explique le succès du GaN lorsque Nakamura et al. ont réalisé la première DEL bleue à base de GaN [8].

### - Porteurs de charges

La large bande interdite du GaN entraîne une très faible densité de porteurs intrinsèques. Toutefois, les observations montrent que le GaN est en fait toujours dopé et de type n. On parle ainsi de GaN non intentionnellement dopé (NID). Les porteurs proviennent alors d'états électroniques résultant des défauts liés à sa croissance (impuretés, lacunes, etc). La densité électronique du GaN NID est de l'ordre de  $10^{16}cm^{-3}$ .

### - Mobilité électronique

La mobilité électronique permet de caractériser le déplacement des électrons soumis à un champ électrique dans un matériau. Dans le cas du GaN, à 25°C, la mobilité  $\mu$  est d'environ  $1000cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ . La mobilité fait appel à la notion de libre parcours moyen des électrons. Elle dépend donc de la température et du taux d'impureté dans le cristal et décroît quand ces deux paramètres augmentent. Comme nous le verrons par la suite, la mobilité électronique dans l'hétérostructure AlGaIn/GaN peut atteindre le double de la valeur du GaN et ainsi dépasser celle dans Si ou SiC (cf.Fig.1.1).

### - Champ de claquage

Le grand gap du GaN se traduit aussi par un champ de claquage élevé. Il existe en effet une relation empirique entre la largeur de la bande interdite et le champ de claquage. A 25°C, le champ de claquage du GaN est d'environ  $3.4MV.cm^{-1}$ , une valeur plus de dix fois supérieure à celle du silicium ( $E0.3MV.cm^{-1}$ , [3]).

### - Effets de polarisation

Le GaN en structure wurtzite présente une polarisation spontanée. Cette polarisation résulte de l'absence de centre d'inversion dans cette structure cristalline (cf. Fig 1.2) et de la différence d'électronégativité entre azote et gallium dans la liaison Ga-N. Dans le tétraèdre cristallin, le barycentre des charges positives et celui des charges négatives est donc différent, ce qui se traduit par l'existence d'un moment dipolaire parallèle à l'axe z. La somme des moments dipolaires sur l'épaisseur du matériau correspond à la polarisation spontanée du GaN  $\vec{p}_{SP}$ .

Une conséquence de cette propriété est que les directions (0001) et (000 $\bar{1}$ ) du cristal ne sont pas équivalentes. Cette remarque prend son sens dans le cas des couches épitaxiées qui le sont généralement selon l'axe c de la Fig.1.2. On parle ainsi de polarité Ga pour les couches orientées selon (0001) et de polarité N pour celles selon (000 $\bar{1}$ ).

De plus, le GaN est un matériau piézoélectrique et peut donc présenter une polarisation supplémentaire notée  $\vec{p}_{PZ}$ . A la différence de la polarisation spontanée, la polarisation piézoélectrique nécessite l'application d'une contrainte qui déforme le cristal. Les contraintes sont justement inhérentes à la fabrication de GaN par épitaxie en raison des désaccords de maille entre le cristal de GaN et celui du substrat fait d'un autre matériau (silicium, saphire ou SiC).

Les polarisations spontanées et piézoélectriques sont donc alignées et la deuxième contribution peut renforcer ou atténuer la polarisation globale du matériau  $\vec{p}$  :

$$\vec{p} = \vec{p}_{SP} + \vec{p}_{PZ} \quad (1.1)$$

La polarisation globale est responsable de l'apparition d'une densité de charge sur chaque face de la couche de GaN et d'un champ électrique. Ces effets nécessitent d'être pris en compte lors de la réalisation de couches épitaxiées de GaN selon l'application visée. Si cette polarisation est redoutée pour les applications de diodes électroluminescentes, nous verrons par la suite que la polarisation des couches est utile pour les applications de puissance.

## - Dopage du matériau

Comme nous l'avons vu plus tôt, le GaN se présente sous une forme non-intentionnellement dopée avec une densité de porteurs de l'ordre de  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ . L'utilisation des semiconducteurs nécessite le recours à un dopage contrôlé pour augmenter cette densité de porteurs. Plusieurs atomes comme Si, Ge ou O ([9, 10]) permettent de doper de type n de manière reproductible et d'atteindre des valeurs de  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ . La formation de lacunes d'azote dans la structure GaN est aussi responsable d'un dopage de type n [11–13]. En ce qui concerne le dopage de type p, le principal candidat est le magnésium Mg ([14]) mais l'incorporation de cet élément entraîne des dégradations dans les couches de GaN pour des concentrations au delà de  $10^{20} \text{cm}^{-3}$ . Il en résulte des difficultés à développer des couches avec une densité de trous excédant les  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

Par ailleurs, si le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs dans le semiconducteur, il diminue dans le même temps la mobilité des porteurs. Il y a donc un optimum à trouver pour obtenir un transistor avec la densité de courant la plus élevée possible, ce qui est recherché pour une application puissance pour minimiser les pertes à l'état passant.

### 1.2.2 L'hétérostructure AlGaN/GaN

#### - Juxtaposition d'alliages de semiconducteurs III-N

L'un des intérêts du nitrure de gallium est la possibilité de former une hétérostructure avec d'autres semiconducteurs III-N. L'hétérostructure consiste à juxtaposer (dans les faits à épitaxier successivement) une couche de GaN et une couche d'un alliage III-N voisin. Dans le cas d'une application puissance, l'hétérostructure la plus intéressante est  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ , que nous noterons généralement AlGaN/GaN.

Les semiconducteurs AlN et InN possèdent les mêmes structures cristallographiques que GaN, à savoir la structure zinc-blende et la structure wurtzite. De plus, pour chacune des deux structures, ces trois semi-conducteurs sont entièrement miscibles et peuvent ainsi former des semi-conducteurs ternaires comme  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  où  $x$  correspond à la fraction molaire dans le matériau. Les paramètres physiques de ces matériaux peuvent être approximés linéairement par une loi de Vegard. Cette approche est notamment appliquée pour les paramètres de maille  $a$  et  $c$ . En ce qui concerne la largeur de la bande interdite, les modèles recommandent l'ajout d'une contribution quadratique (voire cubique) pour s'accorder aux valeurs mesurées. La figure 1.4 représente l'énergie du gap des trois semiconducteurs III-N et de leurs alliages ternaires en fonction de leur paramètre de maille  $a$ .

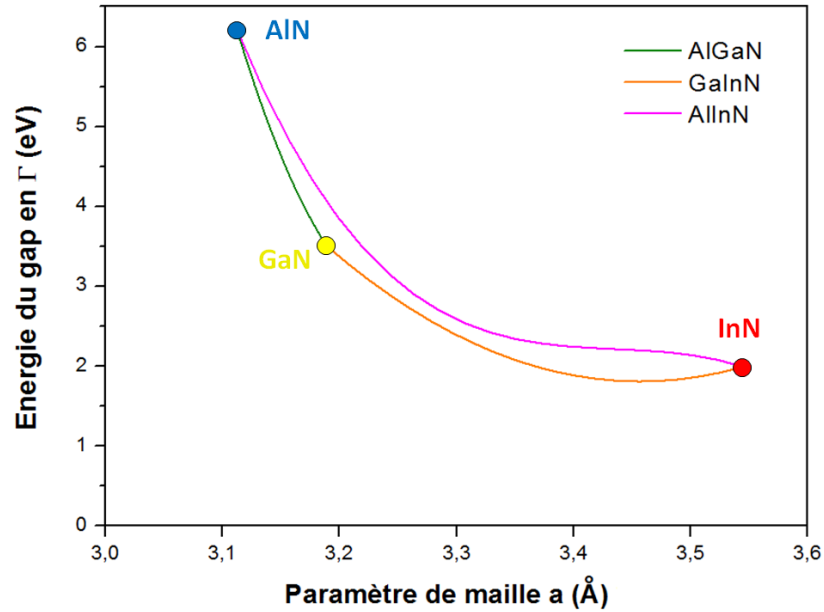


FIGURE 1.4: Energie du gap des semiconducteurs III-N et de leurs alliages en fonction du paramètre de maille  $a$ . Les calculs ont été effectués avec les valeurs recommandées par Vurgaftman et al. [15]

Comme le fait aussi apparaître la figure 1.4, les différents alliages III-N présentent des paramètres de maille différents. Cela entraîne l'apparition d'une contrainte lorsque deux couches différentes sont juxtaposées. Comme nous l'avons vu plus tôt, ces matériaux sont piézoélectriques, cela signifie la présence d'une polarisation piézoélectrique qui vient s'ajouter aux polarisations spontanées. [16]

#### - Formation d'un gaz bidimensionnel d'électrons

La figure 1.5 représente le bilan des polarisations pour une hétérostructure AlGa<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN. La couche de GaN est supposée relaxée (par rapport aux contraintes issues de la différence de maille avec le substrat) et seule sa polarisation spontanée intervient. La couche de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N est contrainte en tension, car le paramètre de maille  $a(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$  est inférieur à  $a(\text{GaN})$  (cf. Fig.1.4), ce qui implique une double polarisation. A l'interface entre les deux couches, côté AlGa<sub>x</sub>N, il y a formation d'une densité de charges positives. Celle-ci est compensée par des électrons libres ce qui donne naissance à un gaz bidimensionnel d'électrons (dénommé par la suite 2DEG pour Two-Dimensional Electron Gas) dans la zone de l'interface côté GaN. D'un point de vue structure de bandes, le 2DEG peut s'interpréter comme un puits de potentiel qui entraîne une accumulation d'électrons. Selon la littérature, ces électrons proviennent des défauts, impuretés et des états de surface [17, 18].

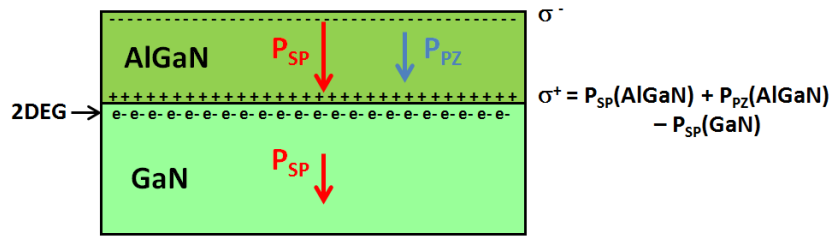


FIGURE 1.5: Schéma de formation du gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG) dans une hétérostructure AlGaN/GaN. Le bilan des polarisations entraîne la formation d'une densité de charges positives sur la face inférieure de AlGaN. Celle-ci est compensée par des électrons libres qui forme un 2DEG dans la partie supérieure du GaN.

La densité d'électrons dans le 2DEG dépend entre autres de la polarisation des couches, de l'épaisseur de la couche AlGaN et de sa fraction molaire d'aluminium (et de son rôle sur la contrainte). La figure 1.6, extraite des travaux de Zhang et al., représente la variation de densité du gaz bidimensionnel d'électrons en fonction de l'épaisseur de la couche AlGaN [19]. Elle montre qu'une épaisseur minimale de la couche AlGaN, environ 5 nm, est nécessaire à la formation d'un 2DEG. Les travaux de Ibbetson et al. et Vetury et al. donnent une épaisseur d'environ 3-5 nm [17, 20]. Après sa formation la densité électronique du 2DEG croît ensuite rapidement avec l'épaisseur de AlGaN avant de saturer à partir de 25 nm dans l'exemple de Zhang (cf. Fig.1.6).

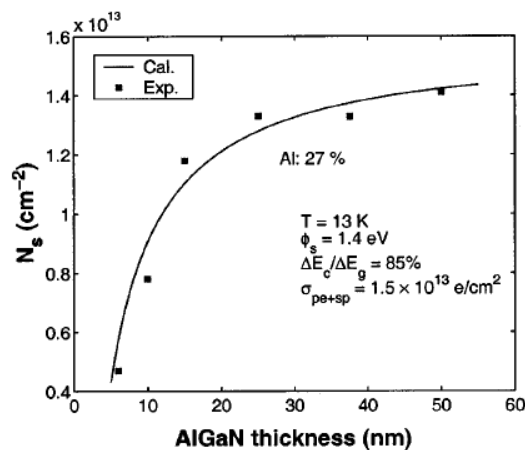


FIGURE 1.6: Densité électronique du 2DEG en fonction de l'épaisseur de la couche de AlGaN (avec 27% at d'aluminium). Une épaisseur minimale d'environ 5 nm est nécessaire à l'apparition du 2DEG dont la densité sature ensuite vers 25 nm. Cette figure est extraite des travaux de Zhang et al. [19]

Enfin, il convient de noter que la formation du 2DEG s'effectue uniquement par les phénomènes de polarisation sans dopage intentionnel. Contrairement à un cas usuel de dopage du semiconducteur, il n'y a donc pas d'introduction d'impuretés nuisibles à la mobilité des électrons. A l'inverse, la mobilité observée dans le 2DEG formé par



l'hétérostructure AlGaN/GaN peut atteindre  $1500 - 2100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit des valeurs supérieures à celle du GaN isolé [19, 21]. Cette haute mobilité électronique a ainsi donné son nom au HEMT (High-Electron Mobility Transistor). De plus, les études montrent que pour des concentrations d'aluminium inférieures à 30% dans la couche AlGaN, la mobilité dans le 2DEG reste constante. Au delà, la mobilité diminue en raison du meilleur confinement du 2DEG qui rapproche celui-ci de l'interface AlGaN/GaN et l'expose au désordre cristallographique qui y règne [19, 22].

### 1.2.3 Le transistor basé sur l'hétérostructure AlGaN/GaN

Comme nous venons de le voir, le gaz bidimensionnel d'électrons présente le double avantage d'une densité élevée et d'une mobilité maximale des porteurs dans le GaN. Le 2DEG est ainsi à la base d'un transistor particulier basé sur l'usage de l'hétérostructure : le HEMT.

La figure 1.7 présente la structure d'un transistor de type HEMT. Le principe du HEMT consiste à utiliser le 2DEG formé par l'hétérostructure AlGaN/GaN comme canal du transistor et à le relier par trois électrodes : deux pour les contacts et une pour piloter le canal. Par analogie avec le transistor à effet de champ (FET) classique, ces électrodes sont respectivement désignées source (S) et drain (D) pour les contacts et grille (G) pour la fonction interrupteur du canal.

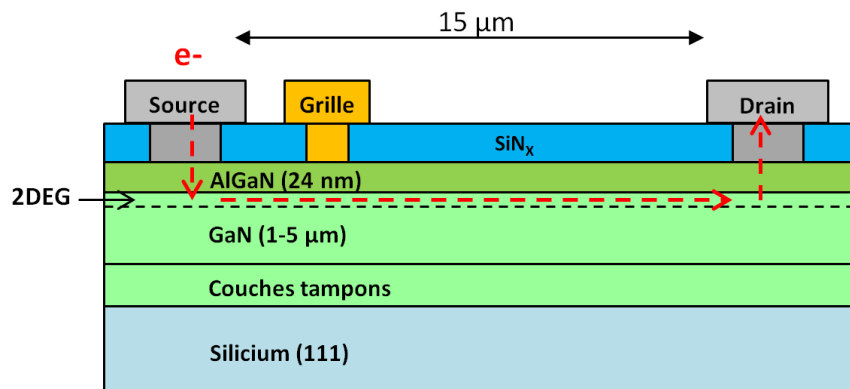


FIGURE 1.7: Schéma en coupe de la structure d'un transistor HEMT. Le 2DEG est utilisé comme canal du transistor auquel on accède par deux contacts métalliques de source et drain et qui est piloté par une électrode de grille. Les flèches rouges représentent le chemin des électrons dans le transistor. Le schéma fait aussi apparaître une couche de passivation en  $\text{SiN}_x$  et des extensions latérales sur les contacts.

Le fonctionnement du HEMT est similaire à celui d'un transistor à effet de champ mais présente quelques particularités. Nous allons ici en développer quelques unes sans vouloir être exhaustif.

Tout d'abord, le transistor de type HEMT est naturellement à l'état passant lorsque la tension de grille est nulle. On parle ainsi de transistor « normally-on ». Cette propriété peut poser des problèmes dans la conception du driver sensé piloter le composant et dans l'aspect sécurité électrique de tels composants. De nombreuses études sont engagées pour développer des transistors GaN-HEMT « normally-off ».

Ensuite, en raison des fortes tensions utilisées dans les applications de puissance, un soin particulier doit être apporté aux phénomènes de pics de champ électrique qui peuvent apparaître selon la géométrie des transistors et nuire à leur fiabilité. Dans le cas des contacts de source et drain du transistor, le recours aux extensions métalliques latérales (nommées “field-plate”) est ainsi généralisé pour prévenir ce problème. La figure 1.7 tient compte de cette géométrie particulière.

Par ailleurs, nous avons précisé que de nombreux travaux suggèrent que les états de surface alimentent le 2DEG [17, 18]. La qualité de la surface de la couche de AlGaN est donc un paramètre clé de la fabrication de HEMTs. Une couche de passivation est donc généralement utilisée pour protéger cette surface. Celle-ci est bien souvent composée de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Enfin, contrairement au cas d'un transistor planaire classique, le canal du HEMT ne se situe pas en surface mais sous la couche de AlGaN. Cette dernière est ainsi souvent désignée sous le terme de couche barrière. Il y a donc un challenge supplémentaire pour la réalisation des contacts de drain et de source par rapport à un transistor à effet de champ classique. Ce travail de thèse se concentre sur cette problématique de la réalisation des contacts métalliques sur une hétérostructure AlGaN/GaN. Ces contacts entre les électrodes de source et drain et le 2DEG enterré doivent être ohmiques et peu résistifs tout en présentant un caractère fiable et reproductible. Plus particulièrement, nous nous proposons de mieux comprendre la formation de ces contacts métalliques de drain et source, que nous appellerons “contacts ohmiques” par raccourci, et notamment ses réactions métallurgiques.

#### 1.2.4 Les contraintes d'une technologie industrielle de transistors GaN-HEMTs

Le transistor HEMT présente des avantages certains pour les applications en électronique de puissance. Comme nous l'avons dit, la maîtrise de l'hétéroépitaxie du GaN sur des substrats Si de 200mm a ouvert le champ des possibilités de développement de cette technologie. Face à la concurrence des technologies Si-IGBT et Si-MOSFET de puissance et leur faible coût, la technologie des composants sur GaN doit elle aussi minimiser ses coûts de développement et de production. Le CEA-LETI s'est engagé dans cette voie avec

l'objectif de développer une technologie compatible avec les procédés d'une technologie pilière de l'industrie des semi-conducteurs, celle du Si-CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor).

Ce choix stratégique a des conséquences sur les procédés disponibles au développement de la technologie. Le nombre de matériaux disponibles est ainsi restreint. Le cas emblématique est celui de l'or qui est banni des équipements CMOS en raison de son rôle néfaste dans le silicium qui réduit la durée de vie des porteurs [23, 24]. Comme nous le verrons par la suite, la littérature scientifique sur le contact ohmique sur AlGaN/GaN présente de nombreux empilements contenant de l'or. Pour permettre la pleine compatibilité avec la technologie CMOS, notre objectif principal est donc de développer un contact ohmique sans or.

Une deuxième contrainte liée aux procédés est celle de la température de recuit. Comme nous le verrons par la suite, le recuit est une étape nécessaire à la réalisation d'un contact ohmique. La montée en température affecte cependant toute la plaque et peut donc avoir des conséquences néfastes sur d'autres briques technologiques du transistor. Par exemple, le matériau isolant d'une grille MIS (métal-isolant-semi-conducteur) peut cristalliser au delà d'une certaine température (environ 800°C dans le cas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25]) et ainsi perdre ses qualités nécessaires au bon fonctionnement de la grille. Par ailleurs, un recuit à plus basse température limite la rugosité à la surface de l'empilement du contact ohmique, ce qui améliore la fiabilité du procédé global de fabrication [26]. Pour ces raisons, développer un contact ohmique dont la température de recuit reste limitée à la gamme 500-800°C est un objectif secondaire de ce travail de thèse.

### **1.3 Bases théoriques de la formation d'un contact ohmique : contacts métal-semi-conducteur et métal-hétérostructure**

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser au contact ohmique sur une hétérostructure AlGaN/GaN. Dans un premier temps, nous allons poser les bases théoriques du contact métal-semi-conducteur grâce au modèle Schottky-Mott. Ce modèle repose sur la structure de bande entre un métal et un semi-conducteur et fait apparaître une barrière de potentiel de type Schottky. Ensuite, nous détaillerons les différents modes de conduction qui permettent aux électrons de franchir cette barrière. Dès lors, nous établirons une stratégie qui permet de favoriser plusieurs modes de conduction pour obtenir un contact de type ohmique. Enfin, nous détaillerons le cas plus complexe du contact sur une hétérostructure AlGaN/GaN et ses conséquences vis-à-vis des modes de conduction.

### 1.3.1 Travail de sortie et affinité électronique

Dans un métal, les électrons qui ne participent pas aux liaisons cristallines sont dits libres et peuvent dès lors contribuer à la conduction électrique quand ils sont soumis à un champ électrique. Si l'énergie fournie par ce champ est suffisante, on peut même extraire l'électron du métal. Pour quantifier l'énergie nécessaire pour arracher un électron de son métal, on se réfère au niveau de Fermi. Le niveau de Fermi représente l'énergie maximale des électrons libres dans le métal à température nulle. Dans ce cas idéal, il existe une énergie minimale à fournir pour extraire un électron qui se trouve sur le niveau de Fermi. Cette énergie minimale est appelée le travail de sortie du métal, noté  $\Phi_m$ . L'électron extrait se trouve alors hors de portée des interactions du métal mais avec une énergie minimale, c'est-à-dire sans énergie cinétique. Ce niveau d'énergie particulier est appelé niveau du vide. La figure 1.8 représente la structure de bandes simplifiée d'un métal. Elle illustre les trois grandeurs précédemment décrites (niveau de Fermi, travail de sortie et niveau du vide) dans le cas d'un métal.

Dans le cas idéal d'un semiconducteur à température nulle, le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite. Aucun électron ne peut donc se trouver au niveau de Fermi et le travail de sortie  $\Phi_s$  comme défini précédemment dans le cas idéal d'un métal perd son sens figuratif. A température non nulle, la probabilité de peuplement des premiers états de la bande de conduction n'est plus nulle. On définit alors une seconde grandeur qui correspond à l'énergie nécessaire pour extraire un électron depuis le bas de la bande de conduction jusqu'au niveau du vide. Il s'agit de l'affinité électronique, notée  $\chi$ . La figure 1.8 illustre ces différentes grandeurs dans le cas d'un semiconducteur de type N. Les grandeurs décrites pour un semiconducteur, et notamment  $\chi$ , se retrouvent aussi dans le cas d'un isolant.

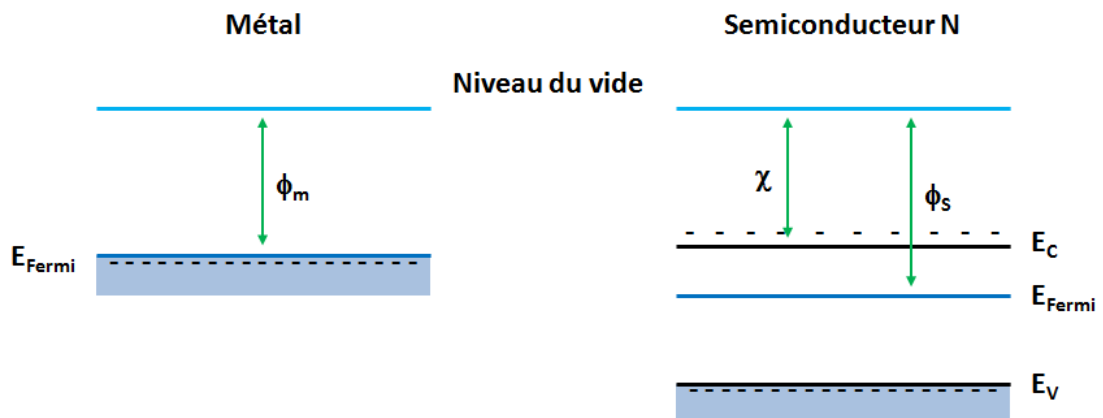


FIGURE 1.8: Schéma de bandes du métal et du semiconducteur de type N sans interaction et les grandeurs physiques associées à chacun.

Le contact métal/semiconducteur est décrit par le modèle Schottky-Mott. Deux comportements différents, redresseur (aussi appelé Schottky) ou ohmique, peuvent apparaître selon le signe de la différence entre les travaux de sortie du métal et du semiconducteur et/ou le type de dopage du semiconducteur considéré. Dans la suite, on se placera systématiquement dans le cas d'un semiconducteur de type n. Le niveau de Fermi est alors plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence.

### 1.3.2 Jonction idéale métal-semiconducteur

#### Contact de type Schottky : $\Phi_m > \Phi_s$

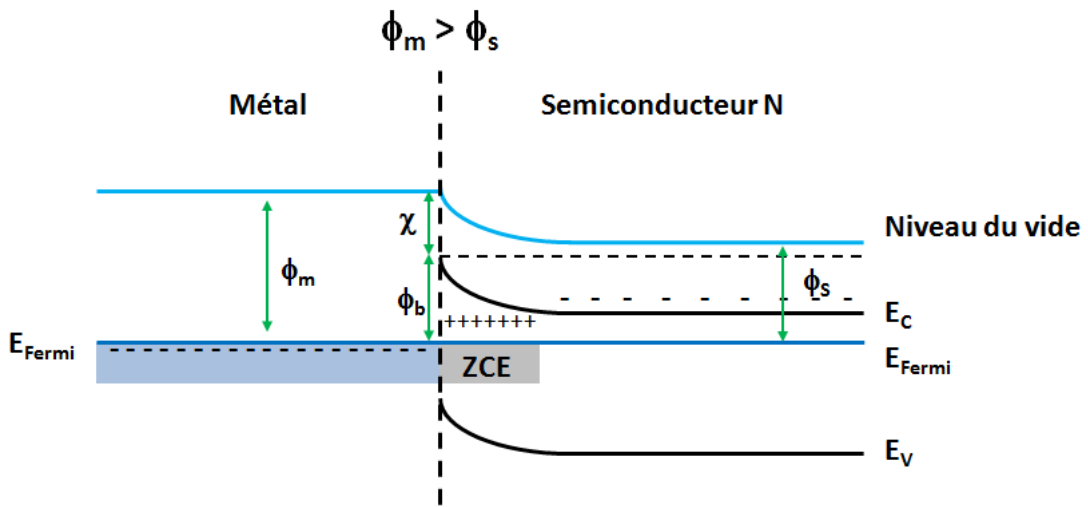


FIGURE 1.9: Schéma de bandes du métal et du semiconducteur en interaction où  $\Phi_m > \Phi_s$ . Une zone de déplétion (ou zone de charge d'espace, ZCE) et une barrière de potentiel  $\Phi_b$  apparaissent entre le métal et le semiconducteur.

La figure 1.9 illustre le cas où le travail de sortie du métal  $\Phi_m$  est supérieur à celui du semiconducteur de type n. La mise en contact des deux matériaux entraîne un échange de porteurs pour arriver à l'équilibre thermodynamique caractérisé par un niveau de Fermi constant dans le système. Ceci entraîne la création d'une zone de charge d'espace (notée ZCE) à l'interface entre le métal et le semiconducteur. La densité d'état électronique étant beaucoup plus forte dans le métal que dans le semiconducteur (environ  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , soit trois à quatre ordres de grandeur au dessus de celle d'un semiconducteur typique), cette zone s'étend principalement dans le semiconducteur. Le champ électrique induit par la zone de charge d'espace se traduit par une courbure des bandes de valence et de conduction et l'apparition d'une barrière de potentiel à l'interface nommée barrière Schottky et notée  $\Phi_b$ . Elle représente l'énergie nécessaire à un électron pour passer du métal au semi-conducteur et dépend du travail de sortie du métal et de l'affinité électronique du semi-conducteur.

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi \quad (1.2)$$

La hauteur de la barrière Schottky ne dépend donc pas du positionnement du niveau de Fermi. Elle n'est donc pas affectée par la polarisation imposée aux bornes de la jonction métal-semiconducteur. Dans le sens du semi-conducteur au métal, on identifie une seconde barrière de potentiel qui vaut  $\Phi_m - \Phi_s$ . Sa hauteur est moins élevée que la barrière Schottky mais celle-ci dépend de la polarisation aux bornes de la jonction. Les variations de la hauteur de cette seconde barrière expliquent ainsi le comportement électrique d'une telle jonction.

En considérant une différence de potentiel entre métal et semiconducteur  $V_{MS} > 0$ , le champ électrique créé dans la jonction va venir compenser celui créé par la zone de charge d'espace. Tout se passe comme si le niveau de Fermi dans le semiconducteur était relevé de  $eV_{MS}$ . La barrière de potentiel du semiconducteur vers le métal est alors abaissée et le flux d'électrons franchissant la barrière pour aller dans le métal augmente. On parle alors de polarisation en direct.

Dans le cas opposé, on impose une différence de potentiel  $V_{MS} < 0$  aux bornes de la jonction. Le champ électrique induit s'ajoute alors à celui déjà créé par la zone de charges d'espace. Le niveau de Fermi dans le semiconducteur baisse de  $e|V_{MS}|$  et la barrière de potentiel du semiconducteur vers le métal est relevé d'autant. Dans le sens métal-semiconducteur, les électrons font face à une barrière  $\Phi_b$  toujours constante. La jonction demeure dans un état bloqué au courant. On parle de polarisation inverse.

Le contact de type Schottky se manifeste donc par une caractéristique courant-tension  $I(V)$  non linéaire. En polarisation inverse, le courant est très faible. En polarisation directe, un effet de seuil est observé pour effacer la barrière, avant de retrouver une caractéristique linéaire.

### **Contact de type ohmique : $\Phi_m < \Phi_s$**

La figure 1.10 illustre le cas où le travail de sortie du métal  $\Phi_m$  est inférieur à celui du semiconducteur de type n. Lors de la mise en contact des deux matériaux, les électrons présents dans le métal passent dans le semiconducteur pour réaliser l'équilibre thermodynamique. Une zone d'accumulation d'électrons (ZAE) se forme donc dans le semiconducteur. Le champ électrique induit provoque la courbure des bandes vers le bas. Il n'y a donc aucune barrière de potentiel qui limite la circulation des électrons. Ceux-ci peuvent aisément passer du métal au semiconducteur, et vice-versa, sous l'effet d'une polarisation quelconque. Il en résulte un contact de type ohmique dont la caractéristique courant-tension est linéaire.

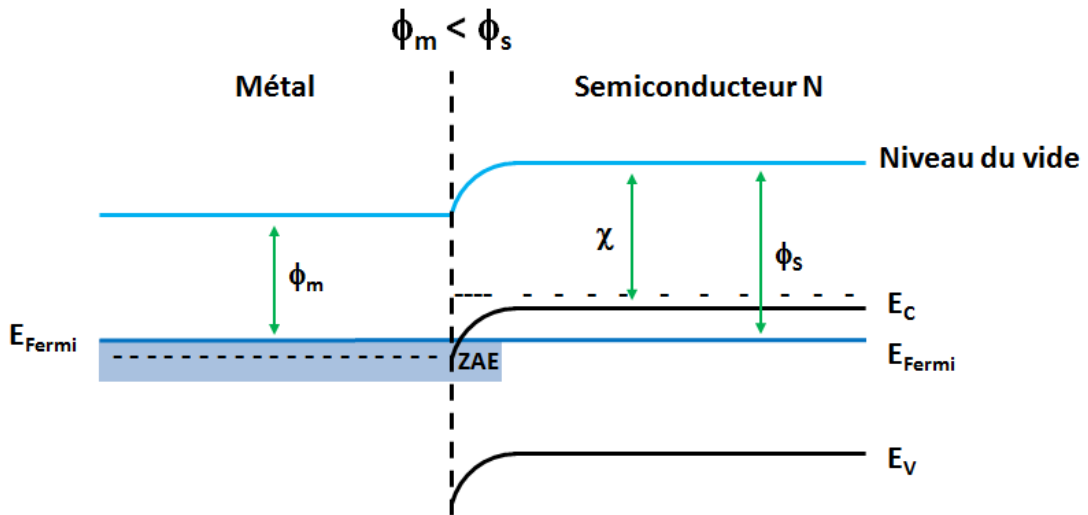


FIGURE 1.10: Schéma de bandes du métal et du semiconducteur en interaction où  $\Phi_m < \Phi_s$ . Une zone d'accumulation d'électrons (ZAE) apparaît dans le semiconducteur à l'interface avec le métal.

Dans le cas d'un semiconducteur p, les relations s'inversent. Le contact de type Schottky est observé pour  $\Phi_m < \Phi_s$  et le contact de type ohmique pour  $\Phi_m > \Phi_s$ .

### Limitations du modèle de Schottky-Mott

Le modèle Schottky-Mott présente l'avantage de prédire simplement le contact métal-semiconducteur. Pour promouvoir un contact ohmique, il faut déposer un métal de plus faible travail de sortie que le semiconducteur N. Par exemple, dans le cas d'une couche parfaite de GaN non intentionnellement dopé, nous pouvons estimer le travail de sortie à environ 5.8 eV. Cela laisse donc entrevoir la réalisation d'un contact ohmique en utilisant des métaux de plus faible travail de sortie, comme le titane ( $\Phi_S = 4.33\text{eV}$ ) ou l'aluminium ( $\Phi_S \leq 4.3\text{eV}$ ).

Dans les faits, le modèle Schottky-Mott n'est pas toujours vérifié. Ainsi, la réalisation d'un contact ohmique sur GaN par simple dépôt d'un métal de faible travail de sortie n'est pas observée. Pour la plupart des métaux conventionnels, les expériences mettent en évidence des contacts de type Schottky [27]. La figure 1.11, extraite des travaux de Rickert et al., montre ainsi que des contacts Schottky sont observés sur n-GaN avec Ti et Al à l'inverse de la conclusion précédemment établie. Ceci s'explique par plusieurs phénomènes parasites qui viennent perturber l'équilibrage théorique des bandes décrit par le modèle de Schottky-Mott. D'autres modèles tiennent compte de ce type d'effets. Par exemple, le modèle de Bardeen prend en compte l'influence des états de surface du semiconducteur introduits notamment par les liaisons pendantes [28]. Un autre modèle,

introduit par Kurtin, tient compte de l'effet résultant de la différence d'électronégativité dans le cas des semiconducteurs qui présentent des liaisons iono-covalentes [29].

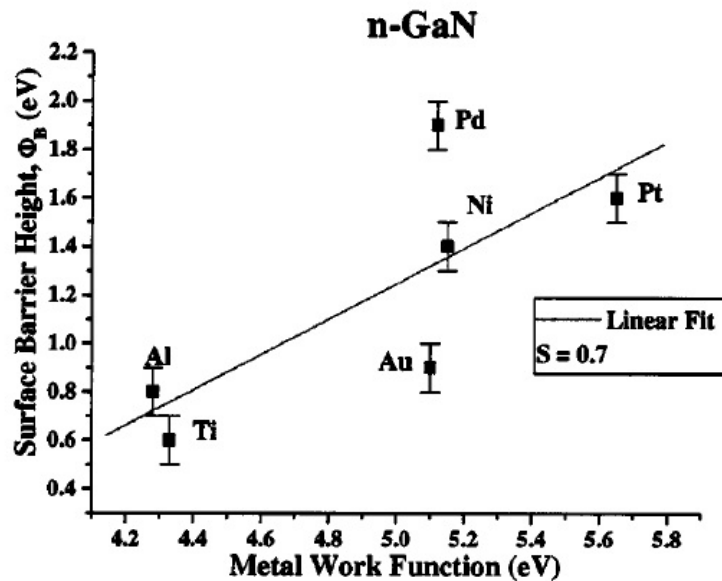


FIGURE 1.11: Mesures de la hauteur de différentes barrières de Schottky mesurées sur n-GaN à partir de différents métaux. Cette figure est extraite des travaux de Rickert et al. [27]

La prise en compte de ces phénomènes mène par exemple à l'observation de l'ancrage du niveau de Fermi (ou « Fermi pinning ») dans la bande interdite à un niveau indépendant du dopage du semiconducteur [24, 28, 29]. Dans ce cas, la hauteur de la barrière Schottky  $\Phi_b$  observée ne dépend pas du métal juxtaposé au semiconducteur. Il existe aussi un cas intermédiaire où la valeur de  $\Phi_b$  varie selon le métal choisi mais suivant un coefficient linéaire non unitaire. La figure 1.11 de Rickert et al. montre ainsi une dépendance avec un facteur de 0.7 sur n-GaN (au lieu de 1 dans le modèle Schottky-Mott) [27].

### 1.3.3 Modes de conduction à travers une barrière Schottky

La réalisation de contacts ohmiques est donc freinée par différents effets parasites qui limitent le modèle Schottky-Mott en maintenant une barrière de potentiel. Cela pose alors la problématique de l'obtention d'un contact de type ohmique dans ces conditions. La réponse réside dans les différents modes de conduction à travers une barrière Schottky, ce dont ce paragraphe est l'objet.

La figure 1.12 représente de façon simplifiée les différents modes de conduction pour les deux types de polarisation. Dans nos schémas, la barrière Schottky est représentée arbitrairement sous la forme d'un triangle de hauteur  $\Phi_b$  et d'épaisseur  $h$ .



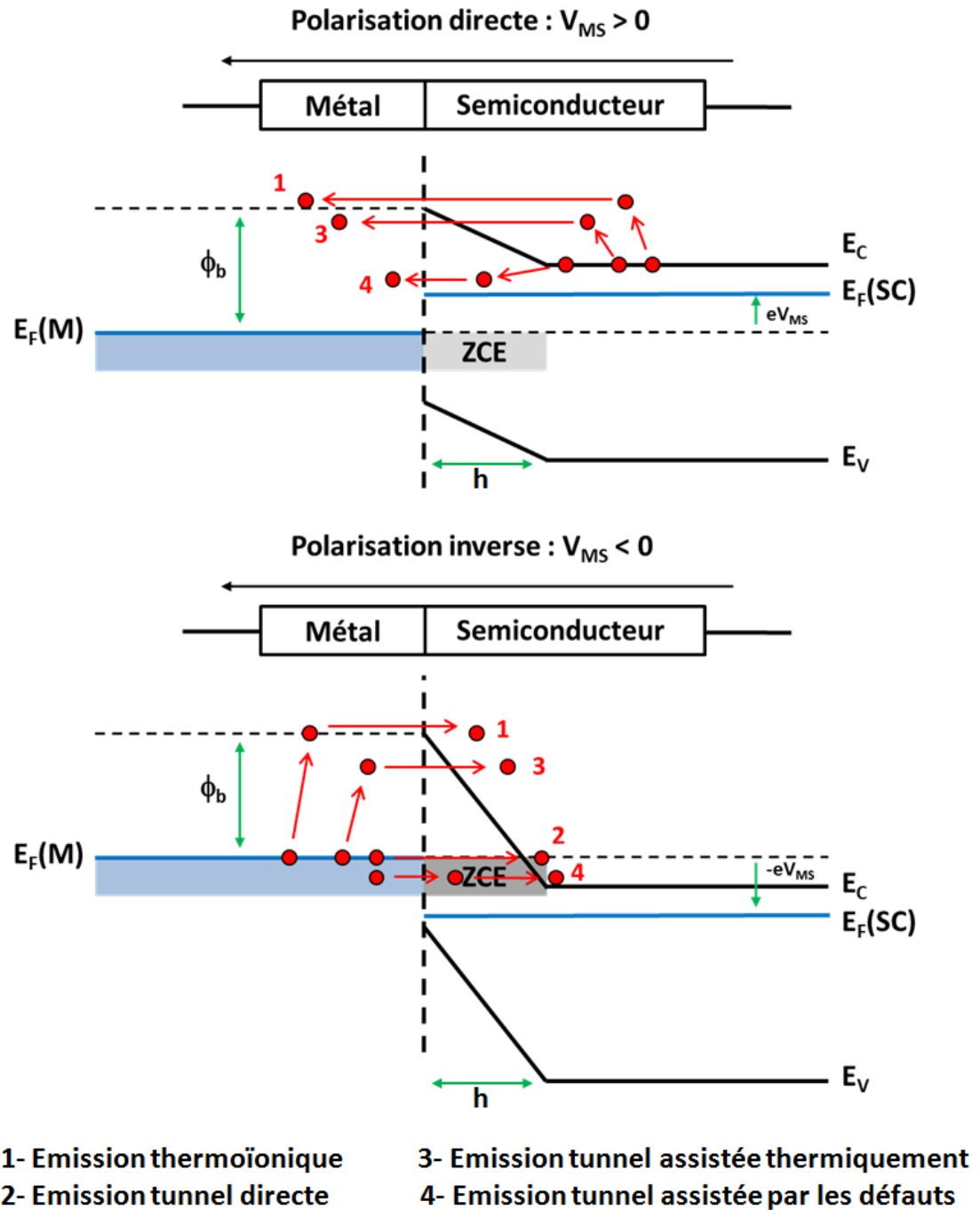


FIGURE 1.12: Schéma représentant les modes de conduction à travers une barrière de potentiel selon les polarisations direct (semiconducteur au métal) et inverse (du métal au semiconducteur).

Plusieurs modes de conduction co-existent dans un contact métal-semiconducteur :

- Emission thermoïonique** : A une température  $T$ , l'énergie thermique permet à l'électron d'acquérir une énergie cinétique supérieure à la barrière de potentiel

$\Phi$ , ce qui lui permet de la franchir. La densité de courant émise  $J_{th-io}$  est donnée par la loi de Richardson :

$$J_{th-io} \propto T^2 e^{-\frac{\Phi}{kT}} \quad (1.3)$$

2. **Emission tunnel directe** : Si la barrière est suffisamment fine (épaisseur  $h$  de l'ordre de 1 ou 2 nm), l'électron peut franchir la barrière de potentiel par effet tunnel. La densité de courant tunnel  $J_{tunnel}$  décroît exponentiellement avec l'épaisseur  $h$  de la barrière. Il prévaut donc dans le cas de la polarisation inverse puisque la courbure plus importante des bandes rend la barrière plus fine au niveau de l'énergie initiale des électrons ( $E_f(M)$  dans ce cas).

$$J_{tunnel} \propto e^{-h} \quad (1.4)$$

3. **Emission tunnel assistée thermiquement** : Il s'agit de la combinaison des deux effets précédents. La continuité des bandes impose que l'épaisseur de la barrière diminue pour les énergies croissantes. Un électron acquiert de l'énergie cinétique, insuffisante pour lui permettre de franchir la barrière, mais suffisante pour atteindre une zone où la barrière est assez fine pour être franchie par effet tunnel. La densité de courant correspondante dépend donc de la température, de la hauteur de la barrière et de son épaisseur.
4. **Emission tunnel assistée par les défauts ou « hopping »** : Les impuretés et autres défauts du cristal (lacunes, dislocations...) présents dans la barrière offrent des niveaux ponctuels d'énergies dans la bande interdite du semi-conducteur. En sautant successivement d'un de ces états localisés à un autre, l'électron peut traverser la barrière de potentiel. La densité de courant correspondante dépend du type d'impuretés donc des niveaux d'énergie induits et de leur concentration dans le semi-conducteur.

Il apparaît que plusieurs paramètres interviennent comme la hauteur de la barrière  $\Phi$ , son épaisseur  $h$ , la densité d'impuretés ou la température  $T$  de la jonction. Certains peuvent être reliés puisqu'un dopage bien choisi de la zone de contact a pour effet d'augmenter la densité d'impuretés, favorisant la conduction par hopping, et de réduire la taille de la zone de charge d'espace, favorisant les deux conceptions basées sur l'effet tunnel. Le dopage est d'ailleurs la solution la plus communément retenue pour établir un contact ohmique.

### 1.3.4 Cas du contact métal-hétérostructure

Le cas idéal métal-semiconducteur diffère cependant de notre cas d'étude qui est le contact ohmique sur une hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>. En effet, dans le cas d'un transistor HEMT, le canal ne se trouve pas à la surface du semiconducteur mais au niveau du gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG). Il apparaît donc comme enterré sous la couche supérieure de l'hétérostructure en AlGa<sub>N</sub> dont le gap est plus important que Ga<sub>N</sub>, ce qui lui confère un caractère plus isolant. Ceci n'est pas sans conséquence sur la façon d'établir un contact de type ohmique entre le métal et le canal puisqu'on constate une séparation physique entre ces deux zones. Deux façons d'imaginer la réalisation du contact se présentent. La figure 1.13 illustre ces deux types de contact.

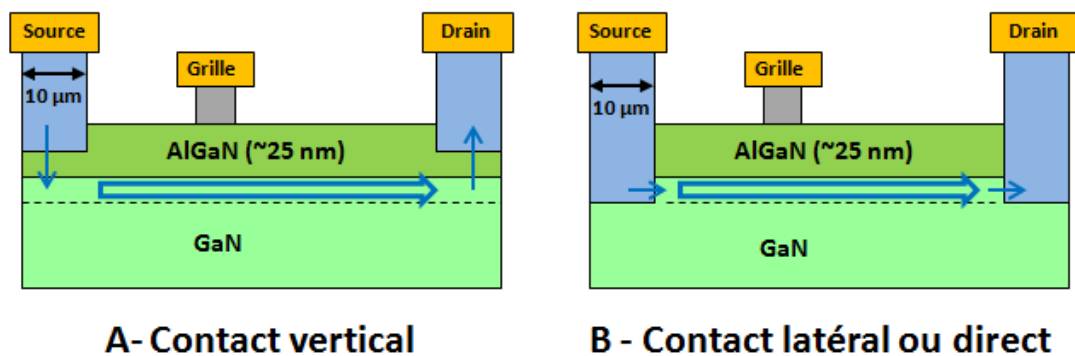


FIGURE 1.13: Schéma des deux types de contact possibles dans une structure HEMT : le contact vertical et le contact latéral ou direct. Les flèches représentent le chemin des électrons à travers le transistor. La dénomination verticale ou latérale du contact découle des flèches simples entre le métal et le 2DEG.

Le premier type de contact consiste à promouvoir la conduction verticalement, c'est-à-dire à travers la couche de AlGa<sub>N</sub>. L'avantage de cette méthode est de bénéficier de la grande surface des plots de drain et source. En effet, un plot est large d'une dizaine de microns et possède une longueur de développement bien plus grande. La structure électrique diffère du cas métal-semiconducteur puisque les électrons doivent passer à travers la couche de AlGa<sub>N</sub>, relativement isolante, pour rejoindre le 2DEG. Cela revient à considérer un contact métal-hétérostructure. Nous verrons par la suite que les modes de conduction nécessaires à ce type de contact sont notamment les différents mécanismes tunnels et que l'épaisseur de la couche AlGa<sub>N</sub> est un paramètre prépondérant.

Le second type de contact consiste à s'affranchir de la couche de AlGa<sub>N</sub> dans les zones de contact pour venir établir un contact latéral entre le métal de contact et le 2DEG. L'avantage de cette approche est de favoriser un contact direct métal/2DEG. Cependant, un tel contact latéral reste soumis à la conservation du 2DEG sur les flancs de la zone où la couche de AlGa<sub>N</sub> a été ôtée. Par ailleurs, la surface d'échange de ce contact est bien

plus faible que le contact vertical. Le développement du transistor étant le même dans les deux cas, la surface d'échange dépend de la largeur des contacts métalliques dans le cas du contact vertical et de l'épaisseur du 2DEG dans le cas du contact latéral. Cette seconde grandeur n'est que de quelques nanomètres contre une dizaine de microns pour la première (cf. Fig 1.13).

Dans la pratique, il est possible de former un contact ohmique sur une hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> grâce à ces deux approches, verticale [30–34] ou latérale [30, 35–39]. D'un point de vue théorique, le contact latéral s'apparente à un cas particulier de contact métal-semiconducteur. Il est cependant difficile à appréhender puisqu'il faut considérer le bord du 2DEG avec toutes les perturbations qui peuvent apparaître. Pour cette raison, nous allons plutôt nous concentrer sur l'approche verticale d'une conduction à travers l'hétérostructure. Par ailleurs, il s'agit du type de contact le plus souvent rencontré au cours de nos expériences.

Dans le cas d'un contact vertical, la présence de la couche barrière de AlGa<sub>N</sub> modifie la structure à considérer. La figure 1.14 représente la structure de bande 1D dans le cas d'un transistor HEMT. Le 2DEG apparaît sous la forme d'un puits de potentiel dont le minimum est inférieur au niveau de Fermi. La densité de porteurs dans cette zone est donc relativement élevée et peut être assimilée à un semiconducteur dégénéré. À l'inverse, la couche de AlGa<sub>N</sub> qui sépare le métal et le 2DEG apparaît comme une couche isolante.

De plus, l'hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> est soumise au phénomène d'ancrage du niveau de Fermi [40]. Celui-ci résulte de la modification des états de surface par les polarisations spontanée et piézoélectrique de la couche de AlGa<sub>N</sub>. Plusieurs études estiment la hauteur de la barrière de potentiel à environ 1.6 – 1.7eV [18, 40, 41].

En conclusion, le contact sur une hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> revient à considérer un système métal-barrière-semiconducteur dégénéré. La barrière constituée par la couche AlGa<sub>N</sub> est à la fois une barrière Schottky résultant de l'ancrage du niveau de Fermi mais aussi une barrière physique, épaisse de plusieurs nanomètres.

### 1.3.5 Analyse des paramètres influant la conduction dans un contact métal-hétérostructure

Le contact métal-hétérostructure nécessite donc de franchir les barrières de potentiel et physique formées par la couche de AlGa<sub>N</sub>. Les modes de conduction précédemment identifiés dans le cas d'une simple barrière Schottky restent présents. Nous pouvons toutefois s'attendre à ce que leurs contributions soient modifiées du fait de la nature de la barrière, à la fois électrique et physique.

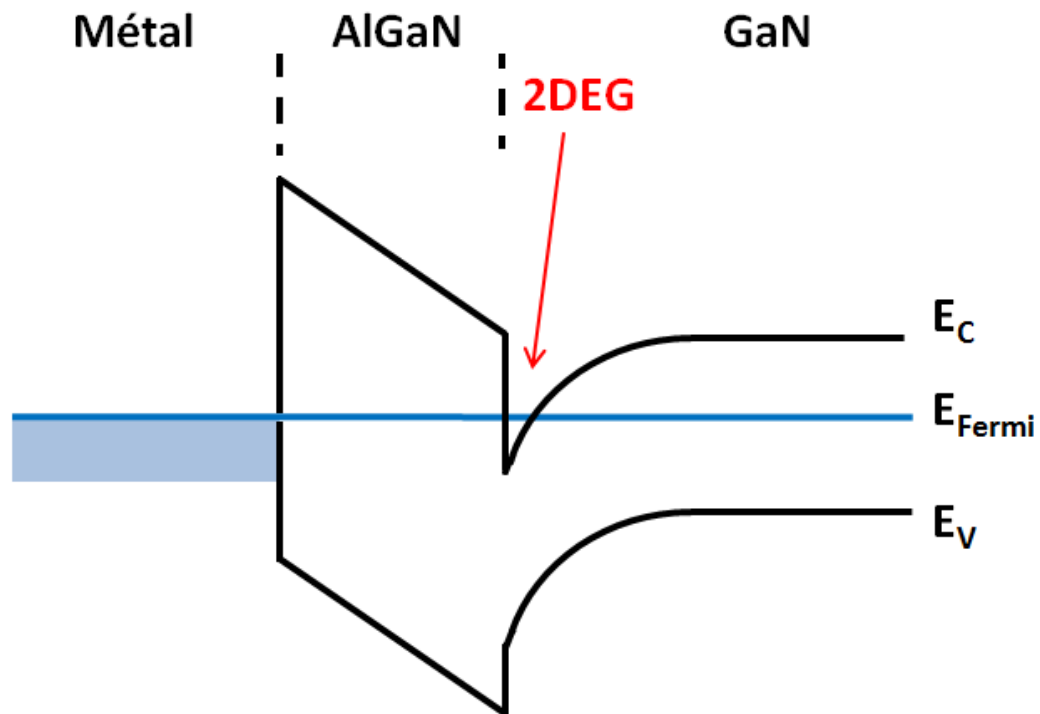


FIGURE 1.14: Schéma de la structure de bandes 1D de l'hétérostructure AlGaIn/GaN. Le 2DEG se situe dans le puits de potentiel formé à l'interface entre AlGaIn et GaN, côté GaN.

Comme nous l'avons décrit dans le cas idéal d'une barrière Schottky, les différents modes de conduction font intervenir plusieurs paramètres, certains communs à plusieurs modes, d'autres propres à un seul. Parmi ces paramètres, on retrouve la température, la hauteur de la barrière de potentiel, l'épaisseur de la barrière ou encore la densité d'impuretés dans le semiconducteur.

#### — La température de la jonction

La température de la jonction dépend des conditions d'utilisation du transistor et de l'évacuation de la chaleur créée par l'effet Joule. Une hausse de la température permet le gain d'énergie cinétique des électrons par chocs inélastiques successifs et favorise donc les conduction où intervient l'effet thermoionique. Cependant, une température croissante entraîne aussi des effets négatifs sur d'autres éléments du transistor tant en performances électriques (ex : baisse de la mobilité dans le canal) qu'en fiabilité (ex : vieillissement accéléré). Pour ces raisons, utiliser le paramètre température pour favoriser le contact ohmique est donc une idée à exclure.

#### — Le choix du métal

Comme nous l'avons vu, diminuer la hauteur de la barrière de potentiel permet de favoriser la conduction par effet thermoïonique. Dans le cas du GaN, la hauteur de barrière dépend du travail de sortie du métal et donc du choix de celui-ci. Il faut donc choisir un métal dont le travail de sortie est faible devant celui du GaN (rappel :  $\Phi_s = 5.8eV$  dans le cas du GaN NID). Le tableau 1.1 renseigne les travaux de sorties de plusieurs métaux élémentaires ainsi que de quelques nitrures métalliques. Plusieurs de ces métaux sont utilisés dans les contacts ohmiques sur hétérostructure AlGaN/GaN [32, 42, 43].

Il apparaît que de nombreux métaux sont favorables au contact sur GaN en raison de leur faible travail de sortie. Parmi eux, les métaux élémentaires Al, Ti et Ta présentent les plus faibles valeurs de travaux de sortie. Ces matériaux présentent aussi l'avantage d'être déjà utilisés dans l'industrie microélectronique.

Toutefois, comme nous l'avons dit précédemment, dans le cas de l'hétérostructure AlGaN/GaN, une barrière de potentiel demeure indépendamment de la nature du métal déposé.

Métal	Travail de sortie (eV)	Référence
Al	4.06-4.26	[44]
Ti	4.33	[12, 44]
Ta	4.25	[12]
V	4.3	[44]
Mo	4.36-4.95	[44]
Hf	3.9	[44]
Zr	4.05	[44]
Ni	5.15	[12]
Au	5.10	[12]
W	4.32-5.22	[44]
TiN	$\geq 3.74$	[12]
TaN	$\geq 3.4$	[45]
ZrN, VN, NbN	$\geq 4.00$	[12]

TABLE 1.1: Tableau récapitulatif des travaux de sortie de métaux élémentaires et nitrures métalliques [12, 44, 45]

#### — L'épaisseur de la couche de AlGaN

L'épaisseur de la barrière de AlGaN est un paramètre qui intervient dans les conceptions utilisant l'effet tunnel, directe ou "hopping". Plus l'épaisseur est faible, plus la probabilité de conduction tunnel augmente. D'après Singh et al., cette probabilité dépend aussi de la barrière Schottky et elle devient non-négligeable dans une gamme d'épaisseur de AlGaN de 3-5 nm environ [31]. Cependant, dans le cas d'une hétérostructure AlGaN/GaN, une telle diminution aurait aussi pour effet de faire disparaître le gaz bidimensionnel d'électrons et donc le canal du

transistor. En effet, le 2DEG commence à se constituer lorsque l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>x</sub>N est d'environ 3-5 nm [19, 46]. Il existe donc un compromis à trouver entre la réalisation d'un contact de faible résistance et l'augmentation de la résistance dans le canal. Le critère final reste le comportement global du transistor et donc la diminution de la résistance totale de celui-ci à l'état passant. Pour diminuer l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>x</sub>N, plusieurs méthodes ont été développées et nous les aborderons dans la suite de ce chapitre.

### — Le dopage dans le semiconducteur

Dans le cas de contacts planaires, qui illustrent le modèle simple de la barrière de Schottky (cf. Fig.1.12), l'épaisseur de la barrière de potentiel (soit la zone de déplétion) dépend du dopage dans le semiconducteur. Si le semiconducteur est fortement dopé, la courbure plus importante des bandes entraîne une zone de déplétion moins épaisse, ce qui favorise les conduction par effet tunnel et thermoionique. Cette stratégie intervient pour les contacts sur des matériaux n-GaN ou p-GaN. Le cas du contact métal-hétérostructure est plus complexe puisque la barrière à la conduction a aussi une dimension physique liée à l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>x</sub>N.

Dans un semiconducteur, le dopage est le plus souvent généré par des défauts induits dans le cristal dont les niveaux d'énergie se trouvent dans la bande interdite. Dans le cas de notre barrière, ces niveaux d'énergies sont des candidats potentiels pour le mécanisme de "hopping". Au delà de toute considération liée à l'épaisseur de la barrière de potentiel, l'augmentation du dopage peut donc avoir un effet positif sur la conduction tunnel assistée par les défauts. Dans notre cas, les porteurs de charges principaux sont les électrons. Nous allons donc considérer comme dopant favorable, tout défaut de type donneur, soit un dopage de type N. Les semiconducteurs GaN et Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N peuvent être dopés de type N en remplaçant certains atomes de Ga du cristal par des atomes de Si ou de Ge. Ceci peut être réalisé par une implantation à haute énergie et un recuit d'activation consécutif ou par transmutation radioactive [47]. D'après la littérature, un autre type de défaut agit comme un donneur d'électron : la lacune d'azote [11–13]. La formation de lacunes d'azote dans AlGa<sub>x</sub>N peut donc doper ce matériau de type n.

Ainsi, la formation de lacunes d'azote fait partie de la stratégie pour former un contact ohmique sur AlGa<sub>x</sub>N/GaN. Plusieurs méthodes ont été développées et présentées dans la littérature dans ce but, notamment la réaction chimique avec un empilement métallique.

### 1.3.6 La stratégie idéale pour créer un contact ohmique sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>

Trois critères favorables existent pour former un contact ohmique sur une hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> :

- diminuer l'épaisseur de la couche AlGa<sub>N</sub>
- utiliser un métal de faible travail de sortie
- doper de type n la couche de AlGa<sub>N</sub>, notamment par la formation de lacunes d'azote.

La réunion de ces trois critères aboutit à une stratégie idéale de formation du contact ohmique : la formation d'un nitrure métallique en surface de la couche d'AlGa<sub>N</sub> par réaction avec un métal déposé.

En effet, plusieurs nitrures métalliques présentent des travaux de sortie peu élevés donc intéressants (cf. Tab.1.1) ce qui permet de répondre à un des trois critères. Une idée simple est alors de déposer directement un nitrure métallique, par exemple TiN. Cependant, le fait que les semiconducteurs AlGa<sub>N</sub> et Ga<sub>N</sub> contiennent de l'azote offre la possibilité de former ce nitrure par réaction entre le métal élémentaire correspondant et la couche barrière de AlGa<sub>N</sub>. Cette réaction peut ainsi consommer une partie de la couche de AlGa<sub>N</sub>. Dans le même temps, elle prélève de l'azote de la partie restante de AlGa<sub>N</sub>, formant ainsi des lacunes d'azote dans le semiconducteur. La formation du nitrure fait donc bien intervenir les trois critères favorables à la création du contact ohmique.

La stratégie de formation d'un nitrure est au coeur du développement des contacts ohmiques sur AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>. Cette idée figure derrière une large majorité des solutions présentées dans la littérature pour former des contacts ohmiques sur AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>. Dans la suite, nous allons présenter un état de l'art de la formation du contact ohmique et donc illustrer les méthodes qui permettent de former des nitrures en vue de créer un contact ohmique.

## 1.4 Etat de l'art de la formation d'un contact ohmique sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux solutions développées par les différents groupes scientifiques pour former des contacts ohmiques sur des hétérostructures AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>. Nous allons ainsi dresser l'état de l'art du contact ohmique sur AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>.



L'analyse théorique du contact ohmique sur une hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> converge vers la formation d'un nitrure métallique à la surface de l'hétérostructure. Dans la pratique, cette solution est utilisée par une majorité de groupes d'étude qui développent des composants GaN-HEMTs. Ce procédé se résume souvent au dépôt d'un empilement de plusieurs métaux puis à un recuit rapide à haute température de type RTA ("Rapid Thermal Annealing") pour démarrer la réaction entre l'empilement métallique et la couche de AlGa<sub>N</sub> et permettre la formation du nitrure métallique. L'association du dépôt d'un empilement métallique donné et de son recuit, ainsi que l'ajout d'éventuels autres procédés de fabrication, est désignée par la suite comme une séquence de formation du contact ohmique.

Les différentes séquences de formation du contact ohmique font intervenir de très nombreux paramètres. L'épaisseur déposée de métal est le premier d'entre eux. Il détermine la quantité de métal impliquée dans la réaction avec AlGa<sub>N</sub>. Ensuite, l'empilement métallique déposé est rarement monoélémentaire, ce qui fait intervenir le ratio de composition entre les différents métaux choisis. Par ailleurs, la réaction de nitruration nécessite un recuit rapide à haute température. La température du recuit, la durée de celui-ci, les conditions d'atmosphère dans la chambre de recuit, voire le profil de la rampe en température ont également un impact sur la qualité du contact formé. Enfin, une séquence de formation reste très dépendante du substrat sur lequel elle est développée. Les paramètres de ce dernier, comme l'épaisseur de la couche barrière en AlGa<sub>N</sub>, sa composition en aluminium, son éventuel dopage ou la présence d'une fine couche de AlN, dit "espaceur" entre AlGa<sub>N</sub> et Ga<sub>N</sub>, induisent un biais quand on cherche à comparer des séquences de formations similaires entre des substrats épitaxiés différents. Conséquence de ces multiples paramètres, l'établissement d'une synthèse entre les différentes séquences de formation de contact ohmique est difficile à établir.

Pour évaluer la qualité des contacts, des caractérisations électriques sont employées. La méthode TLM ("Transmission Line Measurement") est la technique la plus employée. Nous présenterons en détail son principe dans le Chapitre III. La caractérisation électrique permet d'extraire deux grandeurs corrélées pour illustrer la qualité des contacts ohmiques. La première est la résistance de contact, notée  $R_C$  qui s'exprime usuellement en  $\Omega.mm$ . Cette grandeur intègre le développement en largeur du transistor et permet de comparer des contacts testés sur des plots de différents développements. La seconde grandeur est la résistance spécifique de contact, notée  $\rho_{sp}$  qui s'exprime généralement en  $\Omega.cm^2$ . Par rapport à la simple résistance de contact, la résistance spécifique n'intègre pas seulement la largeur du contact mais la surface utile de celui-ci ce qui fait appel à une variable nouvelle, la longueur de transfert. Plus de précisions sur ces différentes grandeurs sont données au chapitre III de ce manuscrit. A ce stade, il suffit de retenir que, pour obtenir un contact ohmique de bonne qualité, on cherchera à minimiser ces

deux valeurs. Pour une application de composants de puissance, des contacts ohmiques inférieurs à  $R_C = 0,5 \Omega.mm$  sont recherchés. En termes de résistance spécifique de contact, cela revient à obtenir des valeurs inférieures à  $3.10^{-5} \Omega.cm^2$  environ.

Par la suite, nous allons présenter l'état de l'art de la réalisation des contacts ohmiques sur les hétérostructures AlGaN/GaN. En raison de la grande variété des séquences de formation et des substrats, une simple comparaison des performances électriques des contacts ohmiques s'avère limitée du point de vue de la compréhension de la formation des contacts. Aussi, nous allons orienter cette revue de l'état de l'art sur les modes de conduction identifiés par les auteurs dans leurs contacts ohmiques et sur les analyses physico-chimiques des contacts. De plus, cet angle d'analyse correspond à celui que nous avons mis en oeuvre en étudiant les réactions physico-chimiques entre empilement et substrats dans nos échantillons.

Dans un premier temps, nous allons présenter le contact le plus répandu, basé sur un empilement Ti/Al/métal/Au, hérité des développements sur substrats GaN et AlGaN seuls. Ensuite, nous nous intéresserons aux variations apportées à cet empilement par l'introduction d'autres métaux de base (en remplacement de Ti) et/ou le retrait de l'or. Enfin, nous nous intéresserons aux traitements additionnels qui peuvent s'ajouter à la séquence de formation basique constituée d'un dépôt métallique et d'un recuit.

#### 1.4.1 Les contacts ohmiques sur n-GaN et n-AlGaN

Avant de développer les premiers HEMTs sur AlGaN/GaN, les développements de transistors ont été réalisés sur substrat III-N comme GaN ou AlGaN. Pour obtenir de bonnes propriétés électriques les semiconducteurs sont alors dopés. Le métal choisi pour le contact ohmique dépend alors du dopage du substrat [12]. Dans le cas d'un dopage de type n, les premiers essais sur n-GaN se sont orientés vers des métaux à faibles travaux de sortie comme Al et Ti (cf. Tab.1.1, [48, 49]). Un contact ohmique peut ainsi être obtenu par un simple dépôt métallique (Al, Ti ou Ti/Al) mais la résistance spécifique de contact mesurée est de l'ordre de  $10^{-3} \Omega.cm^2$ , ce qui est une valeur élevée [48, 49]. L'ajout d'un recuit à haute température (entre  $500^\circ C$  et  $900^\circ C$ ) permet cependant d'atteindre des valeurs plus conformes aux objectifs de faible résistance de contact ( $10^{-6} \Omega.cm^2$ , [49]). Cette amélioration de la qualité des contacts résulte selon les auteurs de la formation de TiN par réaction entre Ti et GaN et la formation de lacunes d'azote dopantes dans la zone du contact.

Dès lors, les empilements à base de titane accompagnés d'un recuit à haute température sont devenus les contacts de référence pour les transistors à base de GaN. Plus précisément,

la base Ti/Al s'impose en raison d'un meilleur comportement que le titane seul. En effet, dans ce dernier cas, Van Daele et al. ont montré que la réaction avec GaN entraîne la formation de porosités à l'interface métal-semiconducteur, ce qui est néfaste pour le contact ohmique [50].

Toutefois, le titane et l'aluminium présentent le défaut de s'oxyder à l'air pour former les oxydes  $TiO_2$ ,  $TiO$  ou  $Al_2O_3$ , ce qui diminue la qualité et la fiabilité du contact. Pour éviter toute oxydation lors du recuit à haute température (typiquement  $T > 500^\circ C$ ) - ou bien durant la phase d'attente avant recuit - une encapsulation imperméable à l'oxygène est nécessaire pour protéger les couches métalliques inférieures. Mohammad rapporte que l'or, métal noble inoxydable, est apparu comme une bonne solution pour encapsuler le dépôt de titane et d'aluminium [12]. Cependant, l'or et l'aluminium forment de nombreux composés intermétalliques, le plus stable étant  $AuAl_2$ . Ce composé, surnommé la "peste violette" en raison de sa fragilité et de sa couleur, peut entraîner la formation de porosités qui fragilisent les couches. Dans le but d'éviter ces problèmes, l'intégration de l'or s'accompagne donc de celle d'une autre couche de métal placée entre Al et Au et sensée empêcher la diffusion de ce dernier. Dans la littérature, ce rôle de "couche-barrière" peut être occupée par plusieurs métaux : Ni, Ti, Mo, Pd... [12].

En résumé, l'empilement le plus répandu pour réaliser des contacts sur n-GaN ou n-AlGaN est un empilement de quatre métaux, Ti/Al/X/Au, où X est un métal parmi Ni, Ti, Mo, Pd... Cet empilement, qui a été repris sur AlGaN/GaN, sera désigné par la suite comme le contact ou l'empilement standard. La figure 1.15 illustre cet empilement standard dans le cas d'une couche barrière en nickel, le cas le plus répandu.

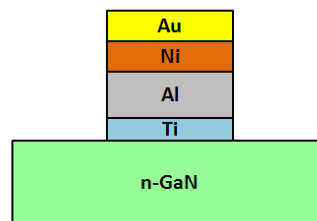


FIGURE 1.15: Schéma représentant l'empilement Ti/Al/Ni/Au, le plus répandu pour la réalisation d'un contact ohmique sur n-GaN.

D'un point de vue chimique, Wang et al. ont étudié l'empilement Ti/Al/Mo/Au sur n-GaN après recuit [35]. Leur étude de sa microstructure corrobore la formation d'une couche de TiN à l'interface avec GaN. Cette couche demeure uniforme et continue et il n'apparaît pas de dépendances liées à la présence de dislocations issues du substrat.

En conclusion, le développement des contacts ohmiques sur n-GaN s'est rapidement orienté vers l'utilisation d'une base de titane. Les améliorations successives apportées

par les différents groupes de recherche aboutissent à un empilement Ti/Al/métal/Au aujourd'hui très répandu. Le recuit à haute température entraîne la formation d'une phase TiN lors de la réaction avec GaN et donc de lacunes d'azote dans le semiconducteur. Ce type d'empilement a ensuite été transféré au cas des hétérostructures AlGaN/GaN.

### 1.4.2 Les contacts sur hétérostructure AlGaN/GaN

La littérature scientifique présente des centaines d'exemples de séquences de formation du contact ohmique sur une hétérostructure AlGaN/GaN [39]. Dans cette partie, nous allons détailler un certain nombre d'entre elles. Tout d'abord, nous allons présenter le cas du contact standard Ti/Al/métal/Au appliqué à l'hétérostructure AlGaN/GaN. Ce type de contact a été très étudié et plusieurs modes de conduction entre le métal et le 2DEG ont été présentés. Puis, nous allons présenter des empilements utilisant un autre métal de transition que le titane. Enfin, nous aborderons le cas des contacts sans or, qu'ils soient à base de titane ou d'autres métaux de transition.

#### Le contact le plus répandu : Ti/Al/métal/Au

Les premières hétérostructures AlGaN/GaN fonctionnelles ont été développées après la réalisation des premiers substrats de GaN. Les premières briques de contact ohmique utilisées sont donc héritées des technologies développées sur n-GaN. Depuis, l'empilement Ti/Al/métal/Au reste le plus étudié par les groupes de recherche [30, 32, 35, 36, 51–58].

La fonction des différents métaux de l'empilement n'est pas remise en cause par rapport au cas sur n-GaN. On notera toutefois l'élargissement de la palette des métaux utilisés comme barrière à la diffusion de Au. On retrouve ainsi toujours le nickel [30, 36, 51, 53–55], le titane [52, 55] et le molybdène [32, 35, 55–57] auxquels s'ajoutent le platine [55] ou encore le tantale [58].

Les contacts Ti/Al/métal/Au ont donné lieu à de nombreuses études et optimisations. Parmi celles-ci, nombreuses se concentrent sur l'étude des épaisseurs des différentes couches de métaux et de leur ratio. Ainsi, il apparaît que le ratio Ti/Al doit être bien défini pour diminuer la résistance de contact. Les différents empilements proposés dans la littérature présentent un ratio Ti/Al en épaisseur entre 1/6 et 1/4 [30, 35, 51, 55]. La présence de l'aluminium est rendue nécessaire par la forte réactivité du titane avec GaN et AlGaN, qui provoque la formation de porosités à l'interface métal-semiconducteur [50]. A l'inverse, une trop forte proportion d'aluminium peut faciliter la diffusion de l'or dans le contact [30]. Par ailleurs, la plupart des recuits d'empilements standards dépassent la température de fusion de l'aluminium ( $T_f(Al) = 660^\circ\text{C}$ ). En cas de trop grande proportion de cet élément, cela entraîne des phénomènes de bullage de l'aluminium et une forte rugosité en surface de l'empilement [26].

Le tableau 1.2 recense ainsi les performances électriques de contacts réalisés sur des hétérostructures AlGaN/GaN avec plusieurs empilements de type Ti/Al/métal/Au. Du point de vue électrique, la famille des contacts standards offre de très bonnes performances comme le montrent les valeurs recensées dans le tableau 1.2. Plusieurs séquences de formation permettent ainsi de remplir l'objectif de  $R_C \leq 0,5 \Omega.mm$ .

En l'absence de traitement additionnel (ex : gravure partielle), les contacts de type standard nécessitent toutefois une température de recuit supérieure à 700°C pour obtenir un contact ohmique. Plus généralement, la température optimale de recuit se situe généralement dans la gamme 800-900°C (cf. Tab.1.2).

Toutefois, à la lecture de ce tableau, il est difficile de faire émerger un consensus concernant les épaisseurs et les ratios idéaux des métaux permettant d'obtenir la résistance de contact la plus faible possible. Il convient de garder à l'esprit que chaque séquence de formation de contact ohmique reste étroitement liée aux propriétés du substrat sur lequel elle a été développée.

Empilement	$T_{rec}$ (°C)	$R_C$ ( $\Omega.mm$ )	$\rho_{sp}$ ( $\Omega.cm^2$ )	Remarques	Réf.
Ti/Al/Ni/Au 30/180/40/150 nm	900°C	0,2	$7,3.10^{-7}$	n-AlGaN ( $1.10^{19} cm^{-3}$ )	[51]
Ti/Al/Ni/Au 20/120/55/45 nm	870°C	0,24	$9,7.10^{-7}$	Traitement HCl avant dépôt	[30]
Ti/Al/Ti/Au	500°C	3,2	-	Gravure partielle	[52]
Ti/Al/...x3.../Ni/Au (5/40)/.../50/100 nm	900°C	0,17	$5,7.10^{-7}$	Ti/Al empilé en 4 séquences	[53]
Ti/Al/Ni/Au 30/220/40/50 nm	900°C	2,6	$10^{-5}$	Gravure partielle, contact 2 étapes	[54]
Ti/Al/Ni/Au 10/50/20/30 nm	830°C	0,37	-	n-AlGaN ( $3.10^{19} cm^{-3}$ )	[55]
Ti/Al/Mo/Au 10/50/40/30 nm	830°C	0,42	-	n-AlGaN ( $3.10^{19} cm^{-3}$ )	[55]
Ti/Al/Ti/Au 10/50/20/30 nm	830°C	0,50	-	n-AlGaN ( $3.10^{19} cm^{-3}$ )	[55]
Ti/Al/Pt/Au 10/50/20/30 nm	830°C	0,41	-	n-AlGaN ( $3.10^{19} cm^{-3}$ )	[55]
Ti/Al/Mo/Au 15/60/35/50 nm	850°C	0,26	$1,7.10^{-6}$	Gravure partielle	[56]
Ti/Al/Mo/Au 15/60/35/50 nm	800°C	0,38	$3.10^{-6}$	Traitement plasma	[32]
Ti/Al/Ni/Au 15/200/50/50 nm	850°C	-	$7.10^{-5}$	n-AlGaN ( $5.10^{17} cm^{-3}$ )	[36]
Ti/Al/Mo/Au 15/60/35/50 nm	850°C	-	$3.10^{-7}$	n-AlGaN ( $1.10^{18} cm^{-3}$ )	[35]

TABLE 1.2: Tableau de résistances de contact ( $R_C$  et/ou  $\rho_{sp}$ ) sur hétérostructure Al-GaN/GaN des empilements Ti/Al/métal/Au présentés dans la littérature.

Pour cette raison, nous allons donc plutôt détailler plusieurs études microstructurales qui témoignent de la réaction chimique entre l'empilement et l'hétérostructure AlGa<sub>0.3</sub>N/GaN et qui permettent l'identification des modes de conduction électrique.

### **Les modes de conduction observés dans les contacts Ti/Al/métal/Au**

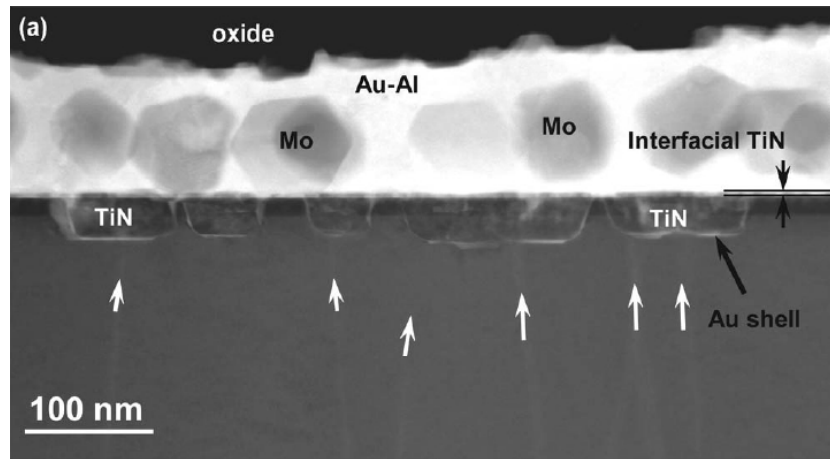
Les études microstructurales et les caractérisations électriques en température sont utilisées pour remonter aux mécanismes de conduction présents dans la zone du contact. Plusieurs types de conduction ont été identifiés par les groupes de recherche : la conduction par inclusions [30, 35, 36], la conduction thermoïonique [36] et les conductions par effets tunnel [30, 53].

#### **— La conduction par inclusions métalliques**

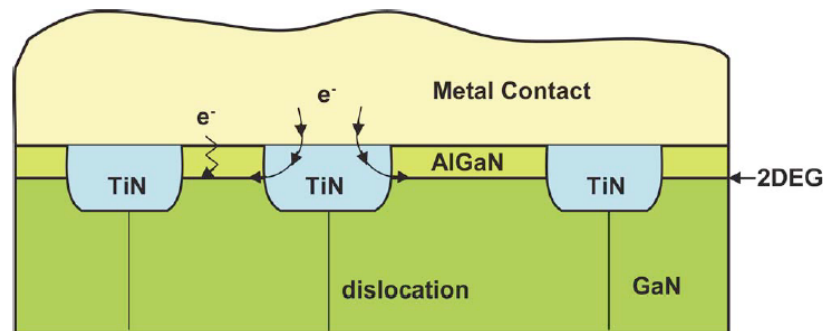
Le mécanisme de conduction par inclusions est un cas de conduction latérale entre le 2DEG et des inclusions métalliques qui se sont formées dans celui-ci après diffusion du titane.

Un exemple de ce mécanisme est détaillé par Wang et al. à partir d'un empilement Ti/Al/Mo/Au sur une hétérostructure n-AlGa<sub>0.3</sub>N(20 nm)/GaN après un recuit à T=850°C [35]. La figure 1.16a est extraite de ces travaux. La vue en coupe fait apparaître que le titane a diffusé dans AlGa<sub>0.3</sub>N et se trouve sous une forme nitrurée TiN. Cette phase se manifeste de deux façons dans la structure de l'échantillon. En premier lieu, on constate l'apparition d'îlots de TiN qui pénètrent sur toute la profondeur de AlGa<sub>0.3</sub>N et même dans la partie supérieure du GaN. En deuxième lieu, une couche de TiN est présente à l'interface métal-AlGa<sub>0.3</sub>N dans les zones où la couche de AlGa<sub>0.3</sub>N existe encore. L'épaisseur de AlGa<sub>0.3</sub>N est réduite à 13 nm, contre 20 initialement, ce qui permet de maintenir le 2DEG dans ces zones.

De ces observations, Wang et al. concluent en faveur d'un mécanisme de conduction par inclusions ("spike mechanism") déjà observé dans les dispositifs à base de GaAs ou InP. La figure 1.16b schématise ce type de conduction. A l'inverse du mécanisme tunnel où les électrons sautent à travers la barrière de AlGa<sub>0.3</sub>N, dans le mécanisme par inclusions le transfert des électrons est assuré par le contact direct et latéral entre les inclusions de TiN et le 2DEG. Il apparaît alors que la résistance de contact est très dépendante de la densité des îlots de TiN et qu'un enjeu de ce mécanisme de conduction est de maximiser la surface d'échange TiN-2DEG tout en maintenant les propriétés de ce dernier en terme de densité de porteurs et de mobilité.



(A) Image MET en coupe de la zone de contact d'un empilement Ti/Al/Mo/Au. Le TiN se trouve sous deux formes, une couche interfaciale et des inclusions pénétrant jusqu'au GaN. Ces dernières peuvent être corrélées avec la présence de dislocations repérées par les flèches blanches.



(B) Schéma des mécanismes de conduction associés à la morphologie du contact Ti/Al/Mo/Au. La contribution principale résulte du mécanisme de contact par inclusions (“spike mechanism”) qui a lieu directement entre les inclusions de TiN en profondeur et le gaz bidimensionnel d'électrons (noté 2DEG).

FIGURE 1.16: Mécanisme de conduction identifié par Wang et al. [35]

Par ailleurs, il convient de noter que la vue en coupe (Fig.1.16a) fait clairement apparaître la diffusion de l'or à travers l'empilement malgré la couche de molybdène. Une grande partie du contact se compose donc d'un mélange Au-Al tandis que le molybdène demeure au sein de cette matrice sous forme d'îlots. Le rôle théorique de la couche barrière métallique dans l'empilement standard Ti/Al/métal/Au n'est donc pas rempli. Cette remarque est confirmée par d'autres études utilisant d'autres métaux en guise de “barrière” [30, 43, 55, 59].

Enfin, le mécanisme de conduction par les inclusions est aussi observé par d'autres groupes scientifiques mais l'apparition de celles-ci dépend de paramètres de la séquence de formation du contact [30, 36], ce qui peut ainsi aboutir à une autre morphologie et un autre type de conduction.

— **Seuil de température entre les conduction latérale et thermoïonique**

Les travaux de Iucolano et al. permettent de relier l'apparition des inclusions de TiN à une température minimale de recuit [36]. Dans leurs travaux, un empilement Ti/Al/Ni/Au d'un faible ratio Ti/Al en épaisseur (inférieur à 1/13) recuit à  $T=750^{\circ}\text{C}$  ne présente pas d'inclusions - mais un front relativement uniforme riche en titane - au contraire du même empilement recuit à  $T=850^{\circ}\text{C}$ . Les mesures de résistance de contact en fonction de la température de l'échantillon permettent de relier ces différences microstructurales à un mécanisme de conduction. En effet, chaque mécanisme de conduction possède sa propre dépendance, ou non, avec la température. La figure 1.17 présente ces résultats pour les deux échantillons considérés dans l'étude de Iucolano et al. Il apparaît que le front uniforme de TiN obéit à un effet d'émission thermoïonique puisque la résistance décroît avec la température (cf.fig :iucolano, courbe bleue). A l'inverse, les profondes inclusions de TiN dans AlGaN montrent une résistance de contact qui croît avec la température selon une loi de puissance (cf.fig :iucolano, courbe rouge). Ce comportement se rapproche de celui d'un métal, ce qui indique un contact direct entre les inclusions de TiN et le 2DEG.

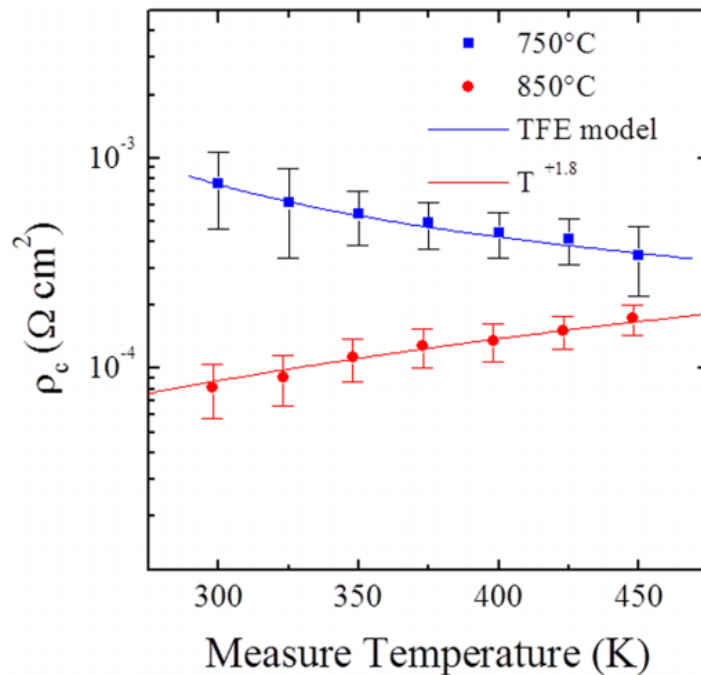


FIGURE 1.17: Mesures de  $\rho_C$  en fonction de  $T$  pour deux échantillons Ti/Al/Ni/Au développés par Iucolano et al. [36]. L'échantillon en bleu a été recuit à  $T=750^{\circ}\text{C}$ , sa microstructure ne montre pas d'inclusions de TiN et suit une loi d'émission thermoïonique (TFE pour "Thermoionic Field effect"). L'échantillon en rouge a été recuit à  $850^{\circ}\text{C}$ , sa microstructure montre la présence d'inclusions de TiN et sa résistance de contact suit une loi de type  $R_C \propto T^\alpha$  ( $\alpha = +1.8$ ).



— **Cohabitation de conductions par inclusions et par effet tunnel**

Les inclusions de TiN sont aussi observées par Kong et al. pour un empilement Ti/Al/Ni/Au dont le ratio Ti/Al en épaisseur est de 1/6 [30]. Leur emplacement est relié à la présence de dislocations. Dans le cas d'un contact plus riche en aluminium (ratio Ti/Al 1/9), aucune inclusion dans AlGa<sub>N</sub> n'est observée. Le mécanisme de conduction est à nouveau étudié grâce à des mesures de la résistance de contact en température, représentées à la figure 1.18. A la différence de l'étude précédente, Kong et al. associent à la microstructure de front uniforme qu'ils observent un mécanisme de conduction tunnel, en théorie invariant en température. Concernant la microstructure à inclusions, la signature thermique de la résistance de contact plaide bien pour un contact direct de type métal. Cependant, le fait que  $R_C$  reste faible à  $T=175^\circ\text{C}$  montre que le mécanisme par inclusions n'est probablement pas la seule contribution au contact et qu'il existe aussi une autre contribution, par exemple de type tunnel comme l'envisageaient Wang et al. [35]. Les auteurs précisent que la faible valeur de résistance de contact mesurée par rapport à l'autre échantillon (Ti/Al 1/9) s'expliquerait par un mécanisme tunnel plus efficace lié à une plus forte concentration de lacunes d'azote créées lors du recuit. Ce dernier résultat laisse donc entrevoir la réalisation d'un contact ohmique faiblement résistif sur AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> par le seul biais d'une interface de nitrure uniforme et du mécanisme tunnel associé.

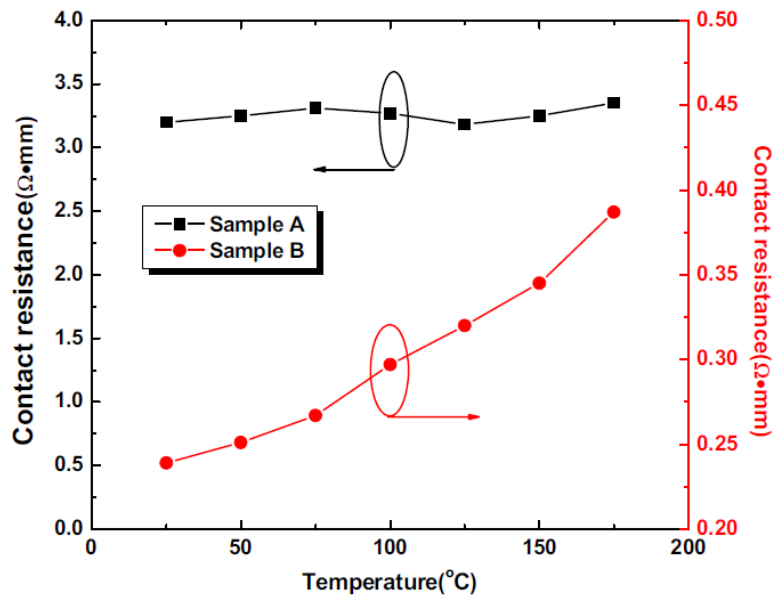


FIGURE 1.18: Mesures de  $R_C$  en fonction de la température pour deux contacts Ti/Al/Ni/Au développés par Kong et al. [30]. L'échantillon A a pour ratio Ti/Al en épaisseur 1/9 et ne présente pas d'inclusions de TiN. L'échantillon B a un ratio de 1/6 et présente des inclusions de TiN jusque dans la couche de Ga<sub>N</sub>.

— **La conduction par effets tunnel**

Ce type de contact basé sur les mécanismes par effets tunnel a pu être réalisé et démontré par Gong et al. [53]. Pour cela, l'empilement déposé présente une alternance de plusieurs couches fines de titane et d'aluminium à la base d'un contact Ti/Al/Ni/Au. Ce type d'empilement favorise une première réaction entre titane et aluminium pour former une phase Ti-Al qui réagit ensuite avec la couche de AlGa<sub>N</sub>. Cette réaction est plus uniforme que la réaction conventionnelle du titane seul avec AlGa<sub>N</sub>. Il en résulte une couche de TiN uniforme, sans inclusions, et le maintien du 2DEG sur toute la surface du contact, ce qui favorise l'efficacité globale des mécanismes de conduction tunnel.

En conclusion, plusieurs contacts ohmiques sur AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> parmi les moins résistifs obtenus à partir d'un empilement Ti/Al/métal/Au présentent un mécanisme de conduction par des inclusions de TiN ("spike mechanism"). Ce mécanisme est un exemple de conduction latérale et présente une caractéristique métal-métal illustrant un contact direct. Toutefois, des performances électriques similaires ont été obtenues par le biais d'une morphologie favorisant les mécanismes par effet tunnel. L'avantage de cette morphologie réside dans son uniformité, ce qui la rend plus facilement optimisable. Le contact par inclusions, par définition moins uniforme, est dépendant de la densité et de l'emplacement des dislocations. Ce facteur plutôt aléatoire est mal maîtrisé à l'heure actuelle et peut présenter des effets néfastes pour le 2DEG et donc le canal du transistor.

**Les contacts à base de métaux de transition autres que Ti : TM/Al/métal/Au**

Comme nous l'avons vu plus tôt, le titane et son nitrure TiN ne sont pas les seuls matériaux à présenter un travail de sortie de faible valeur. Ainsi de nombreux groupes de recherche ont développé des contacts ohmiques sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> avec un autre métal de base que le titane. Parmi les métaux étudiés on retrouve notamment le vanadium, le molybdène, le tantale, l'hafnium et le zirconium.

Comme le titane, tous ces métaux appartiennent à la famille des métaux de transition et proviennent même des colonnes IV à VI du tableau périodique des éléments. Dans une étude basée sur des calculs thermodynamiques, Schweitz et Mohny ont montré que la plupart des métaux de cette zone du tableau sont théoriquement intéressants pour la formation d'un contact ohmique sur un semiconducteur III-N [60]. Nous reviendrons plus en détail sur cette étude dans le chapitre 2 consacré à l'étude thermodynamique de la formation de nitrures métalliques.

Dans la pratique, plusieurs des métaux de transition proposés par l'étude de Schweitz et Mohney ont été testés avec succès. La plupart ont d'abord été intégrés en substitution du titane dans le schéma du contact standard qui devient alors TM/Al/métal/Au.

- **Le vanadium V** : Le vanadium est un métal de transition dont le nitrure VN est stable. Ce nitrure métallique présente un faible travail de sortie (4.3 eV, cf. Tab.1.1), ce qui semble favorable à la formation d'un contact ohmique peu résistif. Dans la foulée de l'étude thermodynamique précédemment évoquée, Schweitz et al. sont les premiers à tester ce métal de transition en tant que base d'un contact ohmique sur AlGaIn/GaN [61]. Si leur empilement V/Al/Pt/Au n'offre pas de meilleure performance qu'un contact Ti/Al/Pt/Au optimisé, il présente cependant l'avantage d'atteindre sa résistance de contact la plus basse sur une plage de température bien inférieure :  $T=650-750^{\circ}\text{C}$  contre  $T=850^{\circ}\text{C}$  pour le contact standard comparé. Cet avantage est confirmé par une étude de Selvanathan et al. qui ont testé un empilement V/Al/Mo/Au avec une température optimale de  $T=700^{\circ}\text{C}$  (cf. Figure 1.19, [32]) et une étude de Yafune et al. qui montre une plage optimale de température de  $T=550-650^{\circ}\text{C}$  pour un empilement similaire [43]. Ces derniers ont aussi étudié la microstructure du contact V/Al/Mo/Au et n'ont observé aucune inclusion de métal dans la couche de AlGaIn. L'interface demeure plane et uniforme. Par ailleurs, aucune preuve de la formation du nitrure VN n'est avancée par les auteurs.

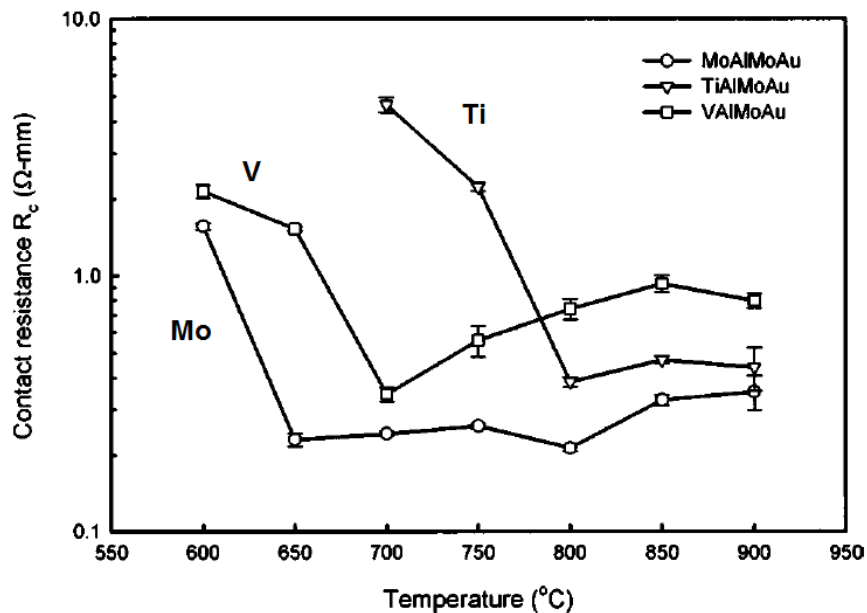


FIGURE 1.19: Comparaison des résistances de contact d'empilements Ti/Al/Mo/Au, V/Al/Mo/Au et Mo/Al/Mo/Au en fonction de la température de recuit. La figure est extraite des travaux de Selvanathan et al. [32]

- **Le molybdène Mo** : Le molybdène est un métal de transition réfractaire dont le nitrure  $\text{Mo}_2\text{N}$  est stable. Nous avons déjà cité le molybdène dans ce chapitre puisqu'il s'agit d'un des métaux proposés en tant que barrière à la diffusion de l'or dans le cas du contact standard. Ce rôle de "barrière" n'étant pas rempli (cf. Figure 1.16), son impact dans la formation du contact ohmique, notamment via la formation de composés  $\text{GaMo}_3$ , a été discuté dans la littérature [55]. Le molybdène a finalement fait l'objet de développement en tant que métal de base du contact [32, 62].

Les contacts à base de Mo démontrent les mêmes avantages que ceux à base de vanadium, à savoir une plage de température optimale plus large, qui couvre notamment des températures de recuits plus basses que les contacts en titane (cf. Figure 1.19). Les résistances des contacts à base de Mo en terme de résistance de contact apparaissent inférieures à celles des contacts à base de vanadium. En 2006, Basu et al. ont ainsi développé un empilement Mo/Al/Mo/Au recuit à  $T=500^\circ\text{C}$  et obtenu un  $R_C$  de  $0.11 \Omega.mm$  seulement [62]. Ce contact constituait à l'époque un record tant en terme de résistance que de faible budget thermique. Paradoxalement, peu de travaux ont porté sur les contacts à base de molybdène depuis cette publication.

- **Le zirconium Zr et l'hafnium Hf** : Le zirconium et l'hafnium sont deux métaux de transition qui présentent des phases nitrurées stables :  $\text{ZrN}$  et  $\text{HfN}$ . Ces deux éléments font l'objet d'une étude de Yafune et al. [43]. Les contacts à base de Zr réalisent leurs meilleures performances pour des températures de recuit dans la gamme  $800-900^\circ\text{C}$  tandis que les contacts à base de Hf couvrent une plage plus large de  $700$  à  $900^\circ\text{C}$ . Ces deux types de contact ne semblent cependant pas rivaliser avec le contact standard à base de titane. Le zirconium et l'hafnium semblent donc moins intéressants que le vanadium ou le molybdène.

- **Le tantale Ta** : Le tantale est un métal de transition dont les nitrures  $\text{TaN}$  et  $\text{Ta}_2\text{N}$  apparaissent stables. De tous les métaux de transition, le tantale est probablement le plus intéressant de tous. Comme le molybdène, le tantale a été utilisé en tant que barrière à la diffusion dans un contact standard [58]. En parallèle, il est l'un des premiers métaux alternatifs au titane à être testé en tant que métal de base du contact par Lim et al. [63].

Plus récemment, les travaux de Malmros et al. ont mesuré une résistance de contact de  $0.41 \Omega.mm$  à partir d'un empilement Ta/Al/Ni/Au [42]. Comme pour le vanadium et le molybdène, la gamme optimale de température de recuit est inférieure à celle du titane et se situe vers  $500-650^\circ\text{C}$ . La même étude présente

cependant un contact à base de tantale sans or encore plus performant que nous présenterons par la suite.

Le tableau 1.3 présente les résistances de contacts optimales mesurées pour des contacts à base de métaux de transition alternatifs. Il apparaît notamment que ceux-ci permettent d'atteindre de bonnes performances électriques ( $R_C \leq 0.5 \Omega.mm$ ) pour des températures de recuit moins élevées que celles nécessaires à un contact à base de titane.

Empilement	$T_{rec}(\text{°C})$	$R_C(\Omega.mm)$	$\rho_{sp}(\Omega.cm^2)$	Remarques	Réf.
V/Al/Pt/Au 15/85/50/50 nm	650°C	0,51	$5.10^{-6}$	-	[61]
V/Al/Mo/Au 15/60/35/50 nm	700°C	0,35	$2,7.10^{-6}$	Traitement plasma	[32]
V/Al/Mo/Au 15/60/35/60 nm	550°C	-	$1,6.10^{-6}$	-	[43]
Mo/Al/Mo/Au 15/60/35/50 nm	650-800°C	0,22–0,3	$9.10^{-7}$	Traitement plasma	[32]
Mo/Al/Mo/Au 10/40/20/30 nm	500°C	0,11	$2,6.10^{-7}$	Traitement plasma	[62]
Zr/Al/Mo/Au 15/60/35/50 nm	700°C	-	$3,3.10^{-5}$	-	[43]
Hf/Al/Mo/Au 15/60/35/60 nm	850°C	-	$1,4.10^{-5}$	-	[43]
Ta/Al/Ni/Au 10/140/40/40 nm	550°C	0,41	-	Traitement HCl avant dépôt	[42]

TABLE 1.3: Tableau de résistances de contact ( $R_C$  et/ou  $\rho_{sp}$ ) mesurées sur AlGaN/GaN des empilements TM/Al/métal/Au à base de métaux de transition (TM) alternatifs au titane (V, Mo, Zr, Hf et Ta) présentés dans la littérature.

### Les contacts ohmiques sans or

Le développement d'une filière de composants GaN compatible avec les procédés CMOS ("Complementary Metal Oxide Semiconductor") à base de silicium requiert l'absence d'utilisation de l'or. En parallèle du développement et de l'optimisation des empilements précédemment cités, plusieurs groupes de recherche se sont donc penchés sur le développement de contacts ohmiques à base d'empilements sans or. Dans la littérature, deux métaux de base sont étudiés : le titane et le tantale.

#### — Les contacts sans or à base de titane

Comme nous l'avons vu précédemment, le titane est le métal de transition à la base du contact standard Ti/Al/métal/Au qui contient de l'or. L'utilisation de

l'or y est justifié par la volonté de protéger de l'oxydation les couches inférieures du contact. Pour éviter l'or - et de la couche de métal "barrière" par la même occasion - une idée consiste à développer de nouvelles couches d'encapsulation. C'est notamment le cas pour les contacts sans or à base de titane où les solutions explorées sont les empilements Ti/Al/W ([33, 64]), Ti/Al/Ti/W [34], Ti/Al/TiN [65], Ti/Ta/Al [63, 66] et Ti/Al/TaN [67]. Par ailleurs, sur substrat n-GaN, on peut aussi noter un empilement Ti/Al/TiAl<sub>3</sub> [68] où cette dernière couche est directement déposée sous forme d'intermétallique par pulvérisation cathodique. Enfin, il ne s'agit pas d'omettre l'empilement sans encapsulation Ti/Al [38, 50, 69], lui aussi développé sur n-GaN [70, 71]. Certaines de ces solutions utilisent des matériaux réfractaires (W ou Ta) qui possèdent une température de fusion très élevée. D'autres se basent sur des matériaux réputés stables et donc plus inerte vis à vis de l'oxygène (TiN, TiAl<sub>3</sub>).

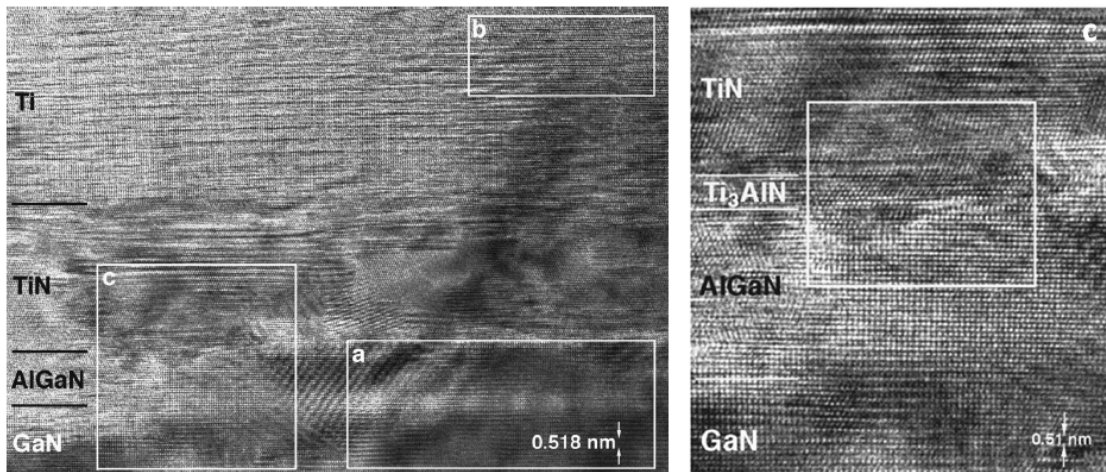


FIGURE 1.20: Images MET en coupe de l'interface d'un contact Ti/Ta/Al recuit à  $T=950^{\circ}\text{C}$  pendant 180s. L'image de droite correspond au rectangle C de celle de gauche. Ces images sont extraites des travaux de Lim et al. [66].

Au delà des performances des contacts ohmiques obtenus, la différence notable avec les contacts Ti/Al/métal/Au tient à la nature des nitrures formés. En effet, dans le cas du contact standard, le nitrure très majoritairement observé est TiN, qu'il soit directement observé [35, 36] ou déduit de mesures EDX [30, 53, 55]. Dans le cas des contacts à base de titane sans or, la présence de différents nitrures dans le contact après recuit a été rapportée : TiN [63], TiN/Ti<sub>3</sub>AlN [66] (cf. Fig.1.20), Ti<sub>2</sub>AlN [70] ou encore la mention d'une couche composée de Ti-Al-N [50]. L'apparition de phases ternaires Ti-Al-N pourraient s'expliquer par l'absence de l'or. En réagissant facilement avec Al, l'or limiterait ainsi les réactions entre Ti et Al. Sans or, tout l'aluminium de l'empilement est disponible pour réagir avec le titane et former des phases Ti-Al et des nitrures ternaires.



— **Les contacts sans or à base de tantale**

Le tantale est le deuxième métal de base étudié dans le cadre du développement de contacts ohmiques sans or. Lim et al. sont les premiers à utiliser ce métal de transition comme métal de base alternatif au titane [63]. Ils ont ainsi testé un empilement Ta/Ti/Al recuit à  $T=950^{\circ}\text{C}$  et ont alors obtenu une plus faible résistance spécifique de contact qu'un empilement Ti/Ta/Al à base Ti (cf. Tab.1.4).

La figure 1.21 montre une image MET en coupe de la microstructure du contact Ta/Ti/Al. Elle révèle la formation d'une couche interfaciale de TaN par réaction d'une partie du tantale avec AlGaIn. La meilleure performance de ce contact électrique est expliquée par les auteurs par le fait que cette réaction est cinétiquement moins rapide que celle du Ti avec AlGaIn. Ainsi, l'épaisseur de la couche de AlGaIn restante préserve le 2DEG tandis que dans le cas du Ti toute la couche de AlGaIn est consommée, entraînant la perte du 2DEG et un plus mauvais contact.



FIGURE 1.21: Images MET en coupe de l'interface d'un contact Ta/Ti/Al recuit à  $T=950^{\circ}\text{C}$ . Figure extraite des travaux de Lim, Qiao et al. [63].

Malmros et al. ont aussi développé des contacts à base de tantale et parmi eux des contacts sans or [42]. L'empilement Ta/Al/Ta développé dans leur étude présente ainsi une résistance de contact de  $0.06\Omega.mm$  pour un recuit à  $T=550^{\circ}\text{C}$ . Cette valeur se révèle inférieure à la plupart des résistances de contact obtenues avec des contacts standards à base de titane ou autres et comprenant une couche anti-oxydation en or. Par ailleurs, les fenêtres d'optimisation des contacts déterminées dans cette étude se révèlent plus larges que celles des contacts à base de titane, tant en température de recuit qu'en composition (ratio Ta/Al en épaisseur de 1/60 à 1/5).

La figure 1.22 présente une image MET en coupe de la microstructure d'un contact Ta/Al/Ta étudié par Malmros et al. [42] et la composition des couches de l'interface du contact mesurée par EDX. L'épaisseur de la couche de AlGaIn est de

25 nm, soit la valeur de la couche épitaxiée, ce qui semble indiquer l'absence de consommation de AlGa<sub>N</sub> lors du recuit. Une faible présence de Ta est tout de même mesurée dans cette couche (zone 2). A l'interface métal-semiconducteur, on retrouve une couche de 10 nm environ, relativement uniforme en épaisseur, de Ta-Al-Ga-N (zones 3-4), ce qui montre la diffusion d'éléments de la couche AlGa<sub>N</sub> vers les couches métalliques. Au dessus, on observe une couche plus rugueuse compatible avec TaAl<sub>3</sub> (zone 5). Loin de l'interface, on retrouve le reste de la couche d'aluminium initiale (zones 6-7). Contrairement à l'étude précédente, il n'y a donc pas de consommation de AlGa<sub>N</sub>, ni de formation d'une couche de TaN. Ces différences pourraient s'expliquer par la différence de température de recuit : T=950°C chez Lim et al. contre T=575°C chez Malmros et al. D'une manière similaire au cas de la formation de profondes inclusions avec le titane, il existerait un seuil thermique à partir duquel la réaction de Ta avec AlGa<sub>N</sub> gagne en avancement et entraîne la consommation de AlGa<sub>N</sub>.

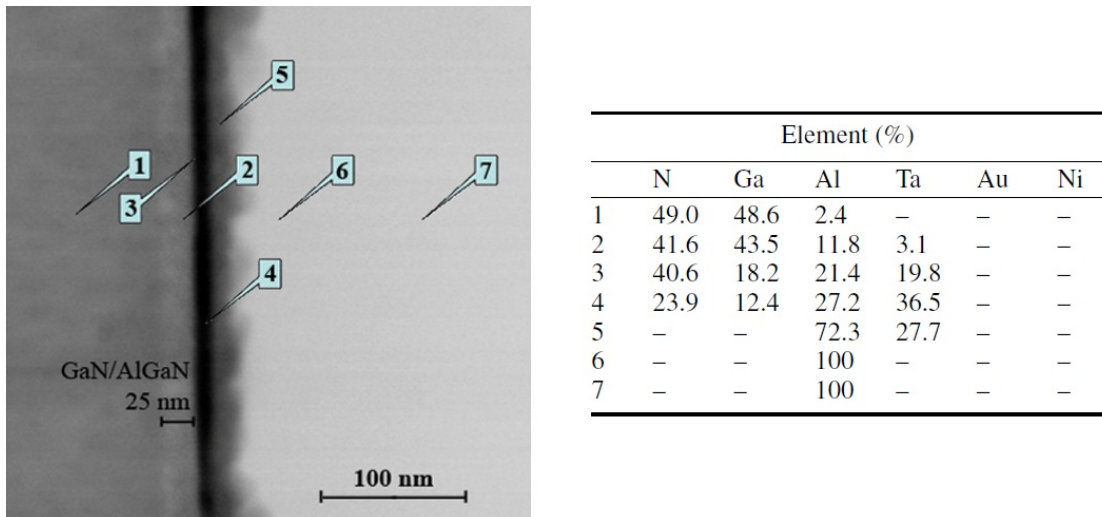


FIGURE 1.22: Images MET en coupe de l'interface d'un contact Ta/Al/Ta recuit à T=575°C et la composition calculée par EDX des points repérés. Les auteurs précisent un diamètre du spot de 6nm. La figure et le tableau correspondant sont extraits des travaux de Malmros et al. [42].

Le tableau 1.4 présente les résistances de contacts mesurées pour des contacts ohmiques formés sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/GaN à partir d'empilement sans or. Il apparaît que plusieurs empilements offrent de bonnes performances électriques ajoutées à une température de recuit plus faible que la norme du contact standard (*i.* 800°C, cf.1.2).



Empilement	$T_{rec}$ (°C)	$R_C$ ( $\Omega.mm$ )	$\rho_{sp}$ ( $\Omega.cm^2$ )	Remarques	Réf.
Ti/Al/W 160/100/30 nm	870°C	0,49	$6,5.10^{-6}$	Gravure partielle	[64]
Ti/Al/W 20/100/20 nm	600°C	0,65	-	-	[33]
Ti/Al/TiN* 5/100/60 nm	550°C	0,62	-	Gravure partielle, ratio Ti/Al 0.05	[65]
Ti/Ta/Al 50/50/50 nm	950°C	-	$5,1.10^{-4}$	n-AlGaN	[63]
Ti/Al 30/71 nm	950°C	-	$10^{-6} - 10^{-3}$	$\rho_{sp}$ croît avec %.Al	[70]
Ta/Ti/Al 50/50/50 nm	950°C	-	$5,3.10^{-7}$	n-AlGaN	[63]
Ta/Al/Ta 10/280/20 nm	550°C	0,06	-	Traitement HCl avant dépôt	[42]

TABLE 1.4: Tableau de résistances de contact ( $R_C$  et/ou  $\rho_{sp}$ ) mesurées sur hétérostructure AlGaIn/GaN de plusieurs empilements sans or présentés dans la littérature. (\*) Seul le ratio en épaisseur Ti/Al de 0.05 est indiqué par les auteurs dans le cas de l'empilement Ti/Al/TiN. Les épaisseurs 5/100/60 nm sont donc supposées par nos soins.

### 1.4.3 Autres traitements associés aux séquences de formation du contact ohmique

Dans les paragraphes précédents, nous avons détaillé différents empilements métalliques étudiés en vue de former un contact ohmique sur une hétérostructure AlGaIn/GaN. Si nous avons recensé les différentes résistances de contact offertes par ces empilements et les avons parfois mentionné directement, nous avons évité toute comparaison générale entre ces empilements. La première raison est la difficulté à synthétiser des données obtenues sur des substrats différents, qui “personnalisent” l’optimisation de chaque séquence de formation du contact ohmique tant par la composition de l’empilement que sa température de recuit. La seconde raison est que plusieurs des séquences de formation du contact ohmique citées dépassent le cas simple “dépôt métallique + recuit RTA” et font intervenir des traitements additionnels.

En effet, la formation d’un nitrure grâce à une réaction avec un métal de transition n’est pas la seule option disponible pour diminuer la résistance du contact. Si cette stratégie cumule les effets bénéfiques, il en existe d’autres qui ne jouent que sur un seul des trois critères favorables à la formation du contact (travail de sortie, épaisseur de AlGaIn, dopage de AlGaIn) mais de manière suffisamment efficace pour permettre la formation d’un contact ohmique peu résistif. Dans cette partie, nous allons présenter trois de ces traitements additionnels : le traitement plasma, la gravure partielle et le recuit intermédiaire.

### Le traitement par plasma

Le premier traitement additionnel présenté est le traitement par plasma de la surface du semiconducteur avant le dépôt des couches métalliques. L'exposition à un plasma est un traitement répandu pour améliorer la qualité des contacts ohmiques sur GaN et hétérostructure AlGaIn/GaN. Il permet en effet de créer des lacunes en surface en éliminant un atome depuis le cristal soit par les chocs, soit par la formation d'un complexe volatil. Dans le cas des semiconducteurs III-N, la formation de lacunes d'azote est bien entendu visée pour créer des zones dopées localement favorables à la formation d'un contact ohmique [11, 13].

Plusieurs types de plasmas ont été étudiés pour doper GaN et AlGaIn. Zhang et al. ont ainsi proposé un plasma couplé par induction (ICP, "Inductive Coupled Plasma") de  $N_2$  [72]. Ce même plasma est aussi utilisé par Jeon et al. [73]. Mais la principale famille de plasmas étudiée est celle des plasmas chlorés. Jang et Lee ont ainsi étudié l'impact des plasmas ICP à base de  $Cl_2$ ,  $BCl_3$  et du mélange de ces deux espèces [74]. Par ailleurs, Selvanathan et al. ont démontré des contacts de faibles résistances en utilisant un plasma  $SiCl_4$  lors de leur séquence de formation ([32, 57], cf. tableau 1.3). Basu et al. utilisent à nouveau ce procédé lors de leur étude des contacts à base de molybdène [62]. Enfin, Fujishima et al. ont montré les bénéfices d'un traitement avec un plasma  $BCl_3$  sur la résistance de contact et son uniformité sur plaque comparé à un plasma  $SiCl_4$  ou l'absence de traitement [75]. Toutefois, Kobelev et al. tempèrent cette observation en révélant que l'exposition à un plasma  $BCl_3$  peut aussi entraîner le dépôt de radicaux  $B_xCl_y$  en surface de AlGaIn et ainsi augmenter la résistance de contact [76].

Plusieurs études montrent donc les effets bénéfiques du traitement par plasma chloré pour réduire la résistance de contact. L'explication avancée par Fujishima et al. est que le traitement par plasma permet de former des états donneurs en surface de AlGaIn qui favorise le contact ohmique [75]. Dans le cas de  $SiCl_4$ , Wang précise tout de même qu'on ne peut écarter l'implantation additionnelle de Si [77], connu pour son rôle de donneur dans GaN et AlGaIn [10].

### La gravure partielle

Le deuxième traitement additionnel que nous présentons est la gravure partielle - ou "recess etching" dans la littérature anglophone - de la couche de AlGaIn [33, 34, 38, 39, 52, 54, 56, 64, 65].

Le principe de ce traitement est de diminuer l'épaisseur de la couche de AlGaIn dans la zone du contact avant le dépôt métallique et le recuit afin de se rapprocher du 2DEG. Ce traitement consomme donc une partie de la couche de AlGaIn et vient donc en complément de la consommation qui s'effectue lors de la réaction entre le métal et AlGaIn

au moment du recuit. Intuitivement, il convient de ne pas trop consommer de AlGa<sub>N</sub>, ce qui pourrait perturber le 2DEG puisque celui-ci nécessite une épaisseur minimale de AlGa<sub>N</sub> (environ 3-5 nm) pour exister. Il y a donc un optimum à trouver dans la profondeur de gravure pour assurer la résistance de contact la plus basse.

La gravure partielle est réalisée avant le dépôt métallique, généralement par voie sèche au moyen d'un plasma ICP et/ou RIE [65]. Les plasmas chlorés (Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub> [64], SiCl<sub>4</sub> [56], CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [52]) déjà présentés sont bien adaptés à la gravure de AlGa<sub>N</sub>. Du fait de la faible épaisseur initiale de la couche de AlGa<sub>N</sub> (de l'ordre de 20-30 nm) et de l'absence de couche d'arrêt (la gravure pouvant être arrêtée arbitrairement au milieu d'un matériau) des vitesses de gravures faibles doivent être mises en oeuvre pour contrôler au mieux celle-ci. Par ailleurs, du fait de l'utilisation de plasmas chlorés, la surface de AlGa<sub>N</sub> post-gravure est riche en états donneurs favorables au contact comme dans le cas du traitement par plasma [75]. Sa rugosité est aussi supérieure à celle en surface du matériau, ce qui peut favoriser la diffusion des métaux à travers la couche de AlGa<sub>N</sub>.

L'optimisation de la gravure partielle conduit à étudier la résistance de contact mesurée en fonction de la profondeur gravée. Le meilleur exemple d'une telle étude provient des travaux de Wang et al. [56]. La figure 1.23 présente la courbe de mesure de  $R_C$  en fonction du temps de gravure pour trois épitaxies différentes. Ces substrats diffèrent notamment par une épaisseur des couches barrières différentes, entre 21 et 34 nm. La vitesse de gravure étant d'environ 10 nm/min, la couche barrière est donc entièrement gravée pour des temps différents, de 2 à 3 min. Cette tendance est confirmée par une mesure indirecte par I-V avant le recuit qui établit le temps nécessaire à faire disparaître le 2DEG. Les flèches accompagnant chaque courbe de la figure 1.23 représente ainsi cette dernière estimation. Dans cette étude, il apparaît ainsi que la résistance de contact la plus basse est atteinte pour une gravure supérieure à la disparition du 2DEG, soit un cas de contact latéral (cf. Fig.1.13).

Wang et al. précise l'évolution du mécanisme de conduction tout au long de la gravure [56]. Initialement, la couche barrière trop épaisse nuit au mécanisme de conduction tunnel. Sa gravure améliore le contact jusqu'à ce qu'on atteigne l'épaisseur critique où le 2DEG voit sa densité de porteurs diminuer puis s'annuler. A cet instant, la gravure nuit donc au contact et  $R_C$  stagne ou augmente. La baisse reprend une fois que le 2DEG a disparu, puisque la gravure des derniers nanomètres de la barrière va finalement permettre d'établir un contact latéral et direct entre le métal (nitruré) et le 2DEG. Une résistance de contact minimale existe alors puisque dans le cas d'une gravure profonde, le 2DEG va être en contact avec les couches supérieures de l'empilement, moins favorable au contact (ex : les alliages de Ni et Au dans le cas d'un empilement standard), ce qui fait remonter la résistance de contact.

Les observations électriques de Wang et al. ne sont toutefois pas corroborés par tous les groupes de recherche. Plusieurs groupes utilisent une gravure partielle complète, voire une surgravure dans la couche GaN, pour obtenir un contact de type latéral [30, 35–38]. A l'inverse, d'autres groupes ont souligné des effets néfastes lors d'une gravure complète comme Zhang et al. [34] et se sont orientés vers le développement de contacts ohmiques de type vertical [30–34]. Une piste d'explication de ces différentes observations pourrait résider dans les travaux de Lee et al. qui insistent sur l'impact du profil de gravure de la zone du contact sur la résistance de celui-ci [38]. D'après ces auteurs, une gravure qui dessine un flanc en biais plutôt qu'abrupt permet d'améliorer la résistance de contact et son uniformité.

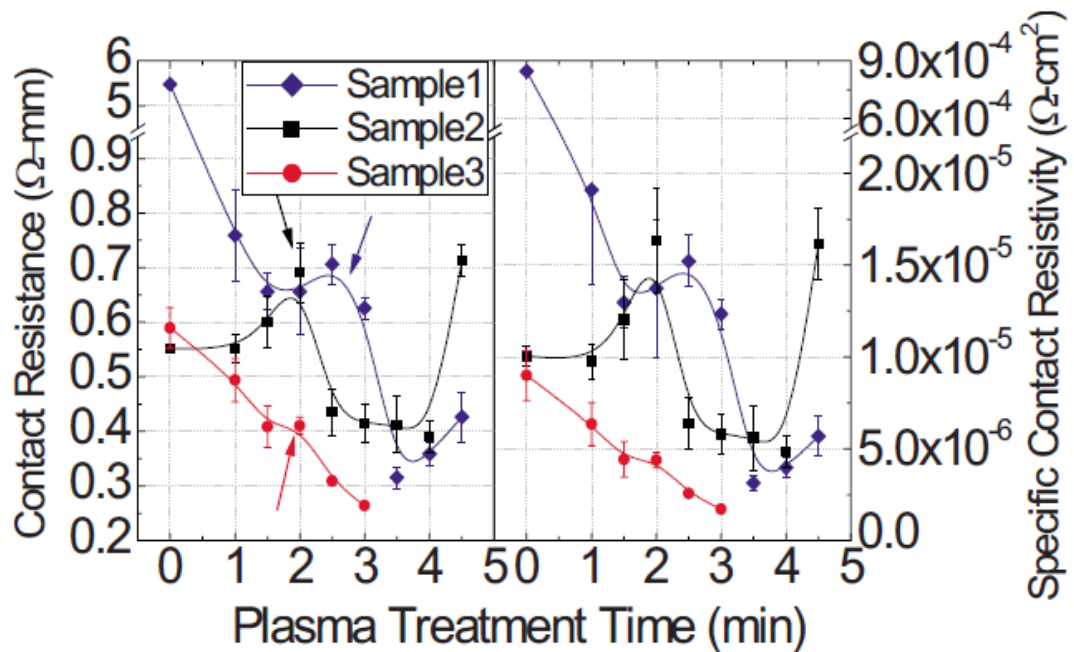


FIGURE 1.23: Mesures de  $R_C$  et  $\rho_{sp}$  en fonction du temps de gravure pour trois épitaxies différentes. les flèches représentent l'instant où le 2DEG disparaît, soit quand seulement 3 nm de la barrière demeure. Ces courbes sont extraites des travaux de Wang et al. [56].

La gravure partielle permet aussi de diminuer la température de recuit nécessaire pour obtenir une résistance de contact donnée. Lau et al. ont ainsi obtenu un contact ohmique moins résistif à  $T=500^\circ\text{C}$  à partir d'un empilement standard (Ti/Al/Ti/Au) [52]. Pour rappel, les contacts à base de titane nécessitent d'ordinaire des températures de recuits optimales supérieures à  $800^\circ\text{C}$ , comme le montrent l'exemple en figure 1.19 et le Tableau 1.2. Une explication possible tient au fait que la réaction entre le titane et AlGaN qui aboutit à la consommation de cette dernière couche nécessite probablement une température élevée - typiquement de l'ordre de celle pour laquelle on observe la formation d'inclusions profondes de TiN (soit  $T > 750^\circ\text{C}$  [36]). La gravure partielle permet

de fixer arbitrairement l'épaisseur d'AlGa<sub>N</sub> à la valeur (optimale) souhaitée, ce qui permet de limiter la température maximale du recuit. Celui-ci reste cependant nécessaire, notamment pour former des lacunes d'azote.

### **Le recuit intermédiaire**

Le troisième traitement présenté est le recuit intermédiaire, une méthode présentée pour la réalisation de contacts sur n-GaN [26]. Le principe du recuit intermédiaire est de déclencher les premières réactions dans l'empilement avant d'atteindre la température haute du recuit pour notamment améliorer la morphologie du contact.

Un bon exemple est le cas de l'aluminium dont le point de fusion à  $T=660^{\circ}\text{C}$  se situe bien souvent en dessous de la température de recuit. S'il est toujours sous sa forme métallique lors de la montée en température, l'aluminium peut alors buller, ce qui va affecter la morphologie en surface de l'échantillon [26]. En effectuant un premier recuit à une température inférieure mais proche de la température de fusion de l'aluminium l'objectif est de faire réagir ce dernier avec les autres éléments présents (or, titane...) et ainsi parer le problème du bullage lors du recuit à haute température. Fernandez et al. ont mis en pratique ce traitement (sur n-GaN) en effectuant deux recuits intermédiaires différents, de part et d'autre du point de fusion de l'aluminium ( $T=600^{\circ}\text{C}$  et  $T=680^{\circ}\text{C}$ ) [26]. Ils ont ainsi noté une amélioration de la rugosité de surface du contact mais aussi une légère diminution de la résistance de contact comparée aux échantillons recuits directement. Le recuit intermédiaire a donc le potentiel de diminuer la résistance du contact.

## **1.5 Présentation de l'orientation des travaux de thèse**

A la lumière des informations présentées dans ce chapitre, nous nous proposons d'effectuer un premier éclairage sur l'orientation donnée à ces travaux de thèse.

Sur le plan technologique, le but de cette thèse est de développer un empilement métallique compatible CMOS d'une résistance ohmique inférieure à  $0.5 \Omega.mm$ . Dans la littérature, plusieurs empilements permettent d'atteindre cet objectif dont certains utilisent le titane ou le tantale comme base sans le recours à l'or. Par ailleurs, d'autres métaux de transition comme le molybdène, le vanadium et le zirconium ont déjà été testés dans des empilements comprenant une encapsulation en or et pourraient donc être étudiés sans cette dernière. Nous débuterons ainsi l'exposé de nos travaux par une étude thermodynamique comparative de différents métaux de transition afin de retenir l'empilement qui sera étudié durant le reste du manuscrit.

Toujours dans l'optique de la performance électrique, l'ajout de traitements additionnels à la simple séquence de formation "dépôt métallique + recuit" semble être un passage obligé d'après la littérature. Nous avons donc intégré plusieurs d'entre eux dans les séquences de formation du contact ohmique développées au cours de ces travaux de thèse. Par exemple, l'ajout d'un palier de température intermédiaire, à  $T=600^{\circ}\text{C}$ , lors de l'étape du recuit RTA est généralisé dans nos différents procédés de fabrication. De plus, nous discuterons de l'impact de l'ajout d'une gravure partielle sur la résistance du contact ainsi que sur la température de recuit nécessaire à sa formation.

Sur le plan de la compréhension des mécanismes de formation du contact ohmique, les empilements développés dans la littérature reposent sur le principe de formation d'un nitrure métallique à partir d'une réaction entre l'empilement déposé et la couche AlGa<sub>3</sub>N. Malheureusement les études présentes dans la littérature se concentrent trop souvent sur les résultats électriques plutôt que sur l'étude des réactions responsables de la formation du contact ohmique.

Ces travaux de thèse s'appliquent à décrire les différentes réactions entre l'empilement métallique et la couche de AlGa<sub>3</sub>N, en particulier celles de nitruration. Nous avons ainsi pris le parti d'étudier les réactions qui se déroulent sur différents substrats nitrurés pour les différentes températures de notre recuit en deux paliers. Dans ce but, nous avons eu recours à des caractérisations capables de remonter aux informations physico-chimiques, comme des observations en coupe par microscopie électronique en transmission, des mesures de spectre en diffraction X ou de la spectroscopie par analyse dispersive en énergie (EDX, "Energy Dispersive X-Ray").

De plus, afin de mieux appréhender les enjeux de la formation des nitrures, l'analyse thermodynamique de ces systèmes est requise. Nous avons donc apporté un soin particulier aux calculs de diagrammes de phases binaires et ternaires grâce à l'utilisation du logiciel FactSage [78] et de la base de données SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [79]. Ces données thermodynamiques sont un rouage essentiel de la comparaison entre les différents métaux potentiels pour un empilement et la compréhension des réactions chimiques qui ont lieu pendant les différentes étapes d'un recuit de formation du contact ohmique. Nos discussions s'appuieront sur les informations données par les diagrammes de phases (à l'équilibre). Ceci correspond à une hypothèse forte qui peut-être remise en question pour des couches fines (inférieures à 100nm) et des procédés hors équilibre tel que le recuit rapide RTA.

Ce manuscrit se divise ainsi en cinq chapitres. Le premier chapitre, qui touche ici à sa fin, était consacré à la présentation du contexte de la technologie des HEMT basés sur AlGa<sub>3</sub>N/GaN et une revue des solutions présentées dans la littérature en vue de la formation d'un contact ohmique sur cette structure.

Le deuxième chapitre est consacré au choix de notre empilement métallique grâce à une étude thermodynamique comparative de différents métaux de transition. Le troisième chapitre présente nos procédés de fabrication d'échantillons et les techniques de caractérisations électriques et physico-chimiques que nous avons utilisés.

Le quatrième chapitre consiste en l'étude des réactions entre l'empilement métallique et différents substrats nitrurés lors des différentes phases du recuit. Le cinquième chapitre compile plusieurs études sur structure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> qui s'intéressent à la formation du contact ohmique, l'impact d'une étape de gravure partielle et de différents paramètres liés à l'épitaxie.

## Chapitre 2

# Sélection de matériaux métalliques pour la réalisation d'un contact ohmique sur une hétérostructure AlGaN/GaN

Dans ce chapitre, nous allons présenter le couple de matériaux Ti/Al retenu comme métallisation de contact ohmique et qui sera utilisé dans les études des chapitres suivants. Dans la première partie, nous décrirons comment le choix de cette métallisation s'est imposé notamment à l'aide d'une étude thermodynamique comparative de différents métaux de transition et de leur équilibre vis-à-vis de AlGaN.

Dans la seconde partie, nous détaillerons quelques propriétés du couple Ti/Al tant en termes physique, thermodynamique que cinétique. Nous nous pencherons notamment sur le système binaire Ti-Al. Puisque nous envisageons des réactions de nitruration, le cas du système ternaire Ti-Al-N sera aussi discuté.

### 2.1 Etudes thermodynamiques sur la formation des nitrures

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le procédé majoritairement retenu par la littérature pour obtenir un contact ohmique est la formation d'un nitrure métallique à l'interface avec la couche de AlGaN. Cette opération permet en effet de réunir trois facteurs qui permettent d'assurer le transfert des électrons du métal vers le canal du transistor situé dans le gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG). Tout d'abord, la réaction de formation du nitrure consomme en partie la couche de AlGaN, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de cette dernière et donc de promouvoir les mécanismes de conduction

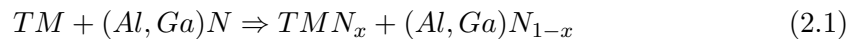


tunnel (direct et assisté par les défauts) à travers celle-ci. Ensuite, cette réaction crée aussi des lacunes d'azote dans la couche de AlGa<sub>1-x</sub>N restante qui agissent comme un dopage local de type n afin de promouvoir la conduction par effet tunnel. Enfin, le nitrure métallique formé présente généralement un faible travail de sortie, ce qui est favorable à la conduction thermoionique.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier comment un métal en contact avec AlGa<sub>1-x</sub>N peut former un nitrure métallique lors d'un recuit. Nous aborderons les aspects thermodynamiques et cinétiques.

### 2.1.1 Critères pour la formation d'un contact ohmique

La formation d'un contact ohmique sur une hétérostructure AlGa<sub>1-x</sub>N/GaN repose sur la formation d'un nitrure à partir d'un métal déposé et ensuite recuit à haute température (typiquement entre 500 et 1000°C). Idéalement, c'est-à-dire dans le cas où les éléments Ga et Al ne vont pas former de nouveaux intermétalliques, cette réaction chimique suit la formule globale suivante :



où TM est le métal déposé (TM pour métal de transition) et TMN sa forme nitrurée

Pour qu'une telle réaction ait lieu, il faut tout d'abord que la phase nitrurée TMN soit plus stable que AlGa<sub>1-x</sub>N. Ainsi les atomes d'azote de la solution solide AlGa<sub>1-x</sub>N se lieront aux atomes métalliques TM. Les diagrammes d'Ellingham qui donnent la stabilité (valeur de  $\Delta G$  de formation) des composés en fonction de la température T et de la pression  $P_{N_2}(g)$  (pour le cas des nitrures) se prêtent ainsi parfaitement à la comparaison de stabilité de composés issus de la famille "nitrure". Notre étude thermodynamique débutera donc par le calcul des diagrammes d'Ellingham de différents nitrures afin de déterminer quel métal peut former un nitrure métallique plus stable que AlGa<sub>1-x</sub>N.

L'existence d'une phase de nitrure plus stable que AlGa<sub>1-x</sub>N ne garantit cependant pas la réalisation de la réaction 2.1. L'azote n'est pas le seul élément contenu dans AlGa<sub>1-x</sub>N susceptible de former avec le métal TM une nouvelle phase qui abaisse l'énergie du système. Pour déterminer précisément l'état d'équilibre, il convient d'étudier les diagrammes de phases de ce système qui se révèle être quaternaire (TM, Al, Ga et N).

Dans la suite de cette section, nous allons commencer par étudier la stabilité relative de différentes phases nitrurées à l'aide de diagrammes d'Ellingham. Ensuite, nous nous

intéresserons à la stabilité de tels nitrures dans l'équilibre du système global à l'aide de diagrammes de phases.

### 2.1.2 Les métaux de transition candidats à la formation du contact ohmique et leurs phases nitrurées

Avant de calculer les diagrammes d'Ellingham, il nous faut tout d'abord fixer le champ de l'étude et en particulier des métaux qui seront étudiés. Dans le premier chapitre, nous avons mentionné plusieurs métaux utilisés comme base de l'empilement de contact ohmique comme Ti, Ta, V, Mo, Hf et Zr. Schweitz et Mohny ont élargi cette liste en menant une étude thermodynamique sur la stabilité des nitrures de métaux vis-à-vis de la phase AlN [60]. Leurs données permettent d'ajouter Y, Nb, Cr et Mn à notre liste de métaux candidats. Tous ces métaux appartiennent à la famille des métaux de transition et se situent entre les colonnes III-B et VI-B de la table périodique des éléments.

En résumé, nous avons retenu dix métaux de transition : Ti, V, Cr, Mn, Zr, Y, Nb, Mo, Hf et Ta. En plus de ces métaux, nous devons prendre en compte Al et Ga qui forment les deux nitrures constituant la solution solide de AlGaN dont nous détaillerons aussi le cas.

Nous avons ensuite recensé l'ensemble des phases nitrurées existantes pour les métaux sélectionnés. En effet, si AlN et GaN sont les seuls nitrures stables, respectivement de Al et Ga, certains métaux possèdent plusieurs nitrures stables. Le tableau 2.1 recense les différents nitrures de métaux de transition stables relevés sur les différents diagrammes binaires TM-N. Les recuits de contact ohmique n'excédant pas 1000°C, nous avons exclu les nitrures stables seulement au dessus de cette température.

Les phases nitrurées que nous considérons peuvent être des composés stoechiométriques ou des solutions solides. Parmi ces dernières, il existe notamment le cas des solutions solides très riches en métal qui ont la même structure cristalline que la phase métallique pure. Ces dernières sont notées TM(N) dans le tableau 2.1. Les autres solutions solides sont généralement nommées selon une composition moyenne et notées 'TM<sub>x</sub>N<sub>y</sub>'.

Il apparaît que tous les métaux de transition sélectionnés présentent au moins une phase nitrurée sauf l'yttrium pour lequel nous manquons de données. La plupart des métaux étudiés en comptent même plusieurs. Si on retrouve de nombreux composés de forme stoechiométrique ou solutions solide, certains des éléments étudiés révèlent l'existence d'une large solution solide de type TM(N). C'est le cas notamment du titane, du tantale, du vanadium et du zirconium. Cet aspect n'est pas à oublier quand il s'agit de considérer la création de lacunes d'azote dans la couche de AlGaN. En effet, plus la concentration

en N du composé  $TM(N)$  (ou  $TM_xN_y$ ) formé sera élevée, plus la probabilité de création de lacunes d'azote dans la couche de AlGaN sera élevée.

Métal M	Phase $M_xN_y$	Remarques
Al	AlN	Composé stoechiométrique
Ga	GaN	Composé stoechiométrique
Al, Ga	(Al,Ga)N	Solution solide (Al,Ga)
Ti	'TiN'	Solution solide
	Ti <sub>2</sub> N	Composé stoechiométrique
	Ti(N)	Solution solide qui s'élargit avec T croissante
V	'VN'	Solution solide
	V <sub>13</sub> N <sub>6</sub>	Solution solide
	V(N)	Solution solide qui s'élargit avec T croissante
Cr	CrN	Assimilable à un composé stoechiométrique
	Cr <sub>2</sub> N	Solution solide qui s'élargit vers T=400°C
Mn	Mn <sub>4</sub> N	Changement de phase en sol.sol à T=878°C
	Mn <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Composé stoechiométrique
	Mn <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	Composé stoechiométrique
Zr	ZrN	Solution solide qui s'élargit à T=370°C
	Zr(N)	Très large solution solide (N jusqu'à 23%) dès 25°C
Nb	'NbN'	Solution solide
	Nb <sub>2</sub> N	Solution solide qui s'élargit à T=290°C
Mo	'Mo <sub>2</sub> N'	Large solution solide
Ta	TaN	Composé stoechiométrique
	'Ta <sub>2</sub> N'	Solution solide
	Ta(N)	Solution solide qui s'élargit vers 330°C
Hf	HfN	Recensée mais absence de données
Y	?	Absence de données

TABLE 2.1: Recensement des phases nitrurées pour les différents métaux de transition retenus comme potentiels candidats pour le contact ohmique (Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta). Source base SGTE 2011 [79].

### 2.1.3 Stabilité relative des phases nitrurées

Une réaction chimique a lieu si les composés produits par cette réaction sont plus stables que les réactifs. Notre étude se concentrant sur une famille de composés, les nitrures, le

diagramme d'Ellingham offre une illustration simple des stabilités relatives des phases étudiées en permettant d'identifier visuellement quel composé possède l'enthalpie libre de formation ( $\Delta G$ ) la plus faible et est donc le plus stable. Le tracé d'un tel diagramme nécessite toutefois une normalisation par rapport à la quantité d'azote retenue dans la réaction. Pour cette raison, nous ne pouvons représenter les phases nitrurées de type  $\text{TM}(\text{N})$ . Dans le cas des autres solutions solides, comme  $\text{TiN}$ , nous avons traité ces composés comme s'ils étaient stoechiométriques.

### - Cas de la solution solide $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Dans le cas de la solution solide  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , les données des deux sous-composés  $\text{AlN}$  et  $\text{GaN}$  peuvent facilement être représentées car ce sont des composés stoechiométriques. Le diagramme d'Ellingham (cf. Figure 2.2) montre alors que  $\text{AlN}$  est plus stable que  $\text{GaN}$  sur toute la gamme de température considérée (0 à  $1000^\circ\text{C}$ ). La représentation de ces deux composés ne suffit pas en l'état à rendre compte de la solution solide  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

En supposant les deux sous-composés comme parfaitement miscibles, et faute de terme d'excès reporté dans la littérature, nous pouvons la considérer comme une solution idéale [80]. L'enthalpie libre de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  découle des valeurs de  $\text{AlN}$  et  $\text{GaN}$  selon la formule suivante :

$$\Delta G_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}(T) = x*\Delta G_{\text{AlN}} + (1-x)*\Delta G_{\text{GaN}} + RT*(x*\ln x + (1-x)*\ln(1-x)) \quad (2.2)$$

où  $x$  est la fraction molaire de  $\text{AlN}$  dans la solution,  $\mathbf{R}$  est la constante des gaz parfaits et  $\mathbf{T}$  est la température considérée (en K).

Le troisième membre de cette équation contient le facteur liée à l'entropie de mélange. Il est croissant avec la température et maximal pour une composition  $x = 0.5$ . La figure 2.1 représente l'enthalpie libre de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en fonction de la fraction molaire  $x$  de  $\text{AlN}$  pour la température maximale de notre étude,  $T=1000^\circ\text{C}$ , avec et sans prise en compte de l'entropie de mélange.

L'entropie de mélange est maximale pour  $x = 0.5$  et diffère de seulement 5.2% de la moyenne des enthalpies libre des deux composés purs. Quelque soit la composition, l'enthalpie libre de la solution solide  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est comprise entre celles de  $\text{GaN}$  et  $\text{AlN}$ . Cela signifie que, pour une température donnée, la phase  $\text{AlN}$  est toujours plus stable que la solution solide  $\text{AlGaN}$ , quelque soit la composition de cette dernière.

Par la suite nous représenterons la solution solide  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dans notre diagramme d'Ellingham pour une valeur  $x_{\text{AlN}} = 0.25$  qui est la valeur correspondant à la majorité des épitaxies utilisées au cours de cette thèse ( $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ ). Il convient de noter que

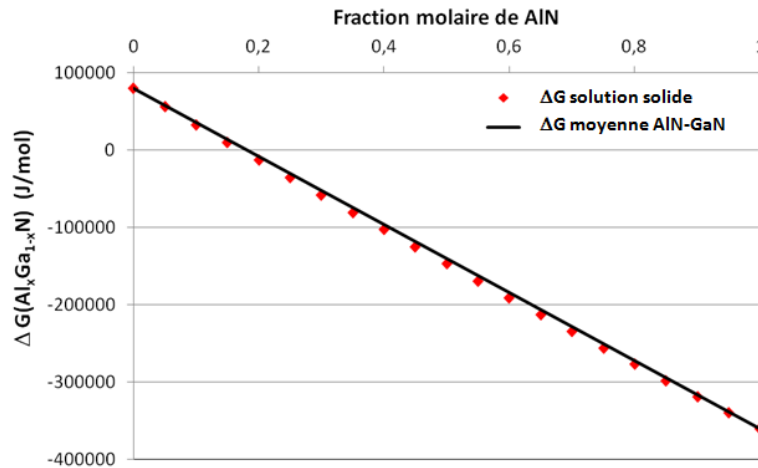


FIGURE 2.1: Représentation de l'enthalpie libre de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  à  $T=1000^\circ\text{C}$  par l'équation d'une solution idéale (points rouges) calculée à partir de l'équation 2.2 et par la pondération de ses sous-composés AlN et GaN (droite noire) qui ne tient pas compte de l'entropie de mélange.

cette valeur est certainement surestimée puisque nous n'avons pas pris en compte de terme d'excès.

### - Diagramme d'Ellingham des phases nitrurées

La figure 2.2 présente le diagramme d'Ellingham des composés nitrurés étudiés. Le diagramme est présenté en deux parties pour plus de clarté.

D'après notre diagramme d'Ellingham, plusieurs phases apparaissent plus stables que  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  sur l'ensemble de la gamme de température ( $0-1000^\circ\text{C}$ ). Il s'agit de TiN,  $\text{Ti}_2\text{N}$ , ZrN, NbN,  $\text{Nb}_2\text{N}$ ,  $\text{V}_{13}\text{N}_6$ , VN, TaN et  $\text{Ta}_2\text{N}$ . Les phases  $\text{Mn}_4\text{N}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$  et CrN apparaissent aussi plus stables mais seulement à partir d'une température seuil qui est propre à chaque composé (respectivement environ  $480^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  et  $840^\circ\text{C}$ ). Des empilements à base de Mn et Cr nécessiteraient donc un recuit à haute température pour former un nitrure. A l'inverse, quelle que soit la température, les métaux Ti, Zr, Nb, V et Ta doivent donc réagir avec  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  et former leurs nitrures respectifs en vue d'établir l'équilibre thermodynamique. Il faut noter que le diagramme établit le sens de réaction mais ne présume pas de la vitesse de celle-ci. La cinétique de ce type de réaction peut être très lente et dépend entre autres de la température à laquelle elle s'effectue. Dans l'hypothèse où la cinétique d'une réaction pourrait être corrélée à son gain énergétique, les nitrures  $\text{Ti}_2\text{N}$ , TiN et ZrN sont les phases les plus stables parmi celles que nous avons considérées.

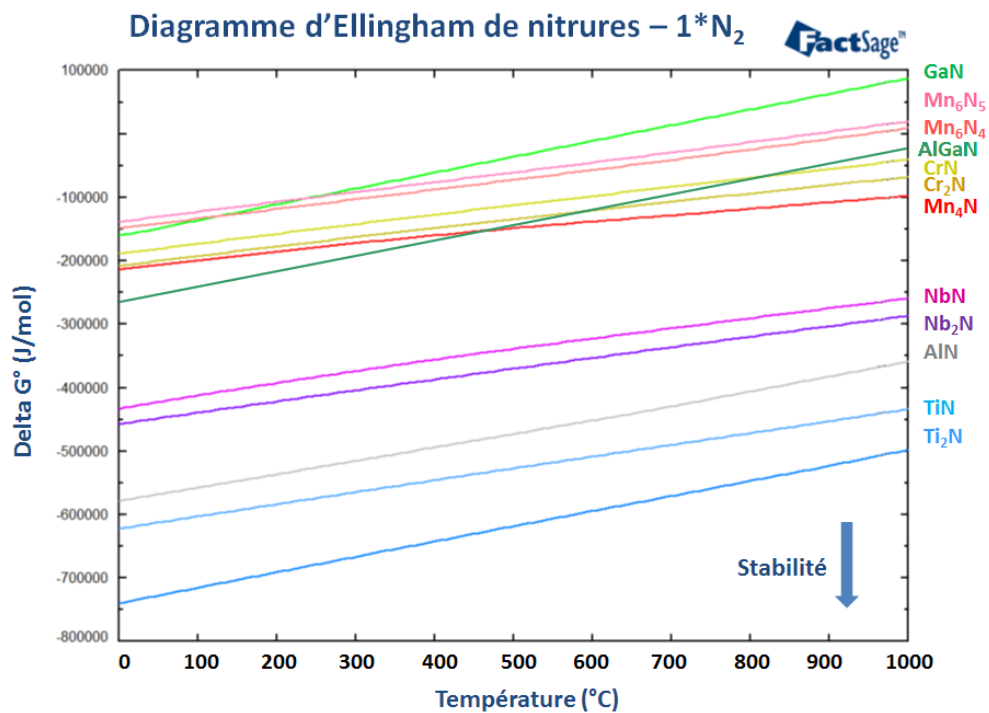
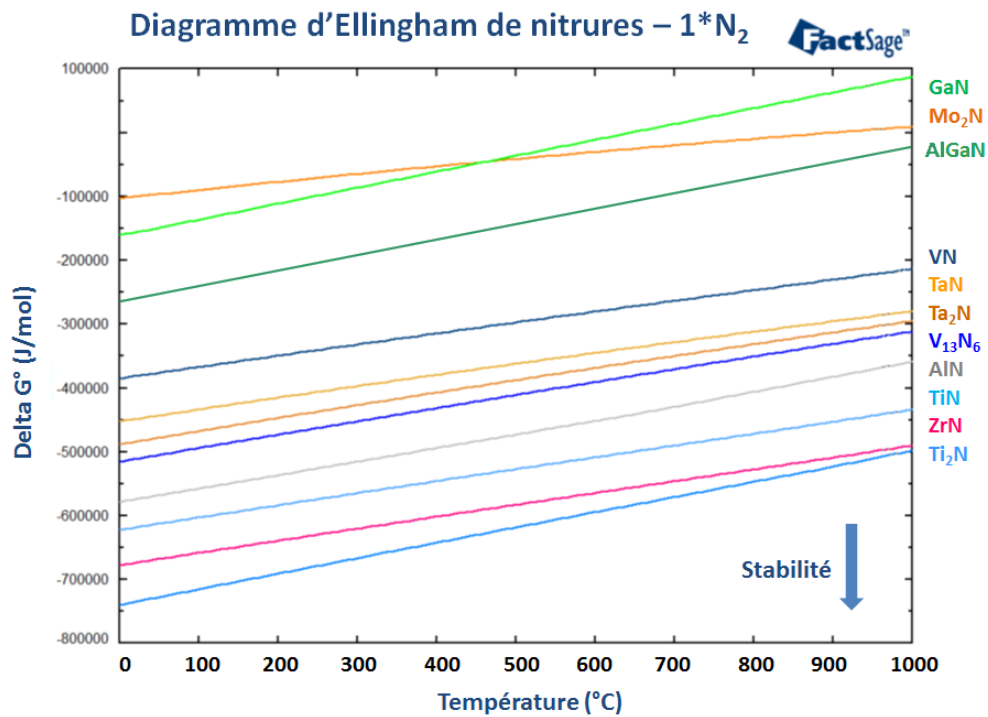


FIGURE 2.2: Diagramme d'Ellingham  $\Delta G(TMN)$  de différents nitrides de métaux de transition : Al, Ga, (Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>), Ti, Ta, V, Mo et Zr (haut) et Al, Ga, (Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>), Ti, Nb, Cr et Mn (bas). Le diagramme est présenté en deux parties pour plus de clarté. Les réactions considérées impliquent 1 mol de N<sub>2</sub> et le calcul de  $\Delta_f(G)$  a été effectué via le logiciel FactSage et les données de la base SGTE 2011.

Par ailleurs, parmi les phases moins stables  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  que nous retrouvons  $\text{Mo}_2\text{N}$ . Le molybdène a pourtant été étudié pour la formation de contact ohmique sur  $\text{AlGaN}/\text{AlN}$  [32, 62]. D'après notre référencement des phases nitrurées,  $\text{Mo}_2\text{N}$  est bien la seule phase nitrurée stable du système Mo-N. D'après le diagramme, le molybdène n'est pas susceptible de réagir avec  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ . La formation du contact ohmique doit donc s'expliquer avec un autre processus que la formation d'un nitrure et la création de lacunes d'azote dans  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Toutefois, la formation d'un nitrure métallique tel que décrit par l'équation 2.1 ne permet pas à elle seule de décrire l'équilibre obtenu lors de la formation d'un contact ohmique. En effet, le nitrure métallique est une phase qui permet au système d'abaisser son énergie totale mais ce point ne correspond peut être pas à l'ensemble des réactions mises en jeu pour obtenir le cas le plus stable, qui est décrit par l'équilibre thermodynamique du système complet.

La réaction d'un métal de transition TM avec  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  relève d'un système quaternaire qui peut être illustré par un diagramme de phases quaternaire. Cependant le calcul d'un tel diagramme s'avère complexe notamment du fait du manque de données des phases contenant du gallium. Toutefois, en première approche, on peut déjà étudier la stabilité du nitrure formé avec  $\text{AlN}$ . En effet, les réactions d'échange d'azote ne sont pas les seules à devoir être considérées. Par exemple, le nitrure métallique TMN pourrait réagir avec  $\text{AlN}$  dans une réaction d'échange entre TM et Al. Pour étudier la stabilité entre les nitrures métalliques et  $\text{AlN}$ , on peut se contenter de l'étude des diagrammes ternaires de phases des systèmes TM-Al-N. Si les phases  $\text{AlN}$  et TMN sont stables ensemble alors un segment, aussi appelé conode, les reliera sur le diagramme ternaire.

Schweitz et Mohny ont précisément utilisé cette approche dans une étude thermodynamique sur la formation des contacts ohmiques [60]. La figure 2.3 présente leurs résultats de calculs de stabilité thermodynamique avec  $\text{AlN}$  pour  $T=600^\circ\text{C}$  et  $T=1000^\circ\text{C}$ . Les auteurs ont classé les métaux étudiés en trois classes : TMN, TM et TMAI. La classe TMN indique que le nitrure métallique est stable avec  $\text{AlN}$ . La classe TM indique que la forme métallique TM est stable avec  $\text{AlN}$ . La classe TMAI indique que c'est l'aluminium TMAI qui est stable avec  $\text{AlN}$ .

D'après cette étude, nos métaux candidats figurent tous dans la catégorie TMN à  $600^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , à l'exception du molybdène pour la deuxième température. Il convient de noter que les cas de Zr et Hf n'ont pas été étudiés par Schweitz et Mohny.

En conclusion, parmi les dix métaux sélectionnés, le titane, le zirconium, le tantale, le vanadium et le niobium peuvent permettre de former une phase nitrurée sur  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  quelle que soit la température du recuit. Si le système quaternaire TM-Al-Ga-N n'a pu



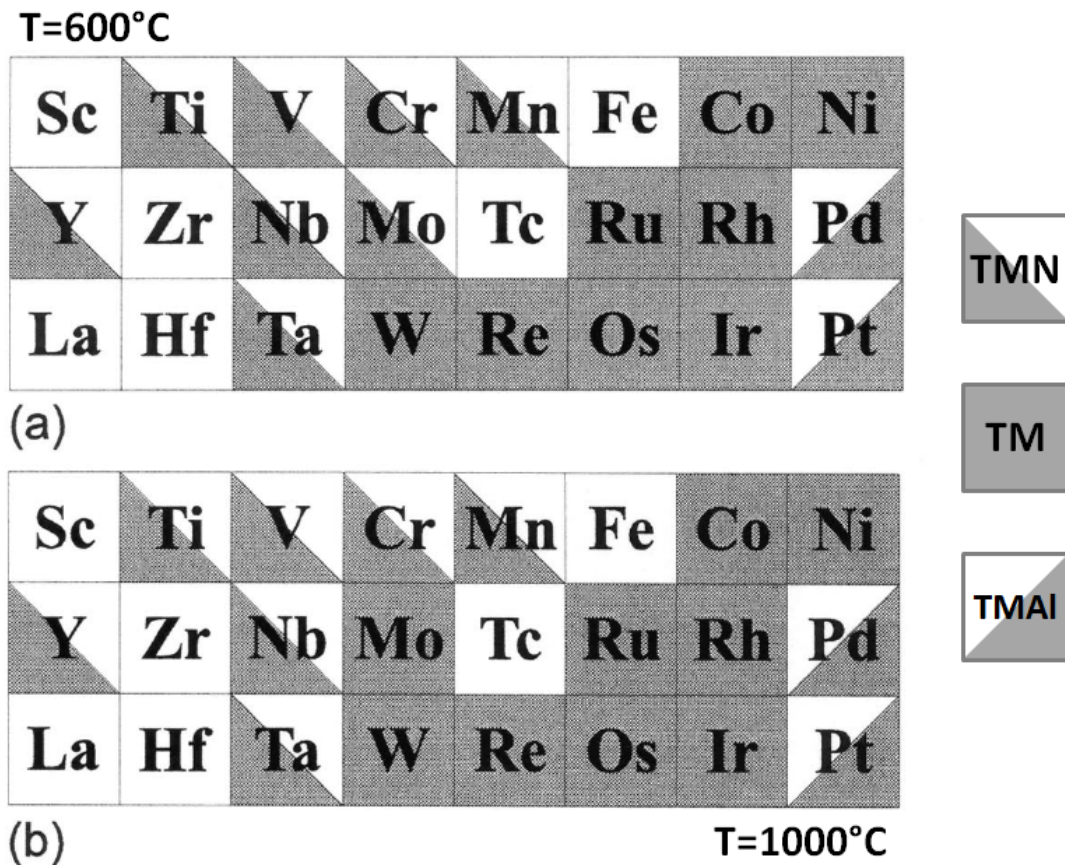


FIGURE 2.3: Classes de stabilité des métaux de transitions avec AlN à T=600°C (a) et T=1000°C (b) pour  $P(N_2)=1\text{atm}$  d'après les calculs de Schweitz et Mohny [60]. Les éléments figurant dans une case blanche n'ont pas été traités par les auteurs.

être étudié, les phases nitrurées ainsi obtenues sont stables avec AlN une fois formées. D'après ces analyses thermodynamiques, les cinq métaux Ti, Zr, Ta, V et Nb peuvent ainsi remplir le rôle de métal de base pour notre empilement de contact ohmique.

## 2.2 Choix de la métallisation

Au delà des conditions thermodynamiques, le choix de notre métallisation est aussi influencé par des critères technologiques. Comme nous l'avons développé dans le chapitre I, notre filière de développement devra être rapidement intégrée dans une ligne de production industrielle compatible Si-CMOS. Cela impose des contraintes comme le non-usage de l'or et la compatibilité avec les procédés communs de la microélectronique.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons sélectionné cinq métaux à partir des études thermodynamiques : Ti, Zr, Ta, V et Nb. Parmi ces éléments, le titane et le tantale sont déjà utilisés dans le monde de la microélectronique, notamment en tant qu'élément



de composition des barrières à la diffusion du cuivre. A l'inverse, les trois autres éléments (Zr, V et Nb) ne sont pas utilisés en microélectronique à l'échelle industrielle à notre connaissance. Le déploiement d'un de ses éléments nécessiterait la réalisation d'une étude d'impact en terme de contamination et d'absence d'effet néfaste pour d'autres filières qui partagent nos procédés [23]. Par ailleurs, dans la littérature, des contacts à base de titane et de tantale permettent de répondre à l'impératif sans or. Le choix du métal de base de l'empilement peut donc être réduit au titane ou au tantale.

Le tantale a pu être testé dans une salle blanche non-industrielle au début de ce travail de thèse - tout comme d'autres matériaux envisagés comme V, Nb ou Mo dont les résultats ne sont pas présentés dans cette thèse - mais les premiers résultats se sont révélés médiocres, sans doute en raison d'un manque de reproductibilité et d'optimisation de ces études. Par ailleurs, du côté de la ligne industrielle 200mm, le tantale n'était pas disponible en dépôt dans le même équipement que l'aluminium, deuxième métal des empilements considérés. Dans ces conditions, le dépôt d'un empilement Ta/Al aurait entraîné une exposition à l'air et donc la formation d'un oxyde à l'interface entre les deux métaux. Pour cette raison, l'étude de contacts à base de tantale n'a pas été poussée même si elle demeure une perspective intéressante en vue de contacts ohmiques obtenus avec un recuit à plus basse température [42].

En conséquence, le choix de notre métallisation s'est porté sur un empilement de Ti/Al. Comme nous l'avons vu dans les lignes précédentes, le titane possède les avantages thermodynamiques et technologiques pour constituer la base de l'empilement de contact ohmique. De plus, les contacts à base de titane sont les plus renseignés par la littérature scientifique. L'utilisation de l'aluminium (métal largement utilisé dans la technologie Si-CMOS) en tant que deuxième élément s'explique aussi par son utilisation rapportée dans la littérature. Van Daele et al. ont notamment montré dans leurs travaux que l'ajout d'aluminium permet d'éviter la formation des porosités observées dans le cas où le titane est seul présent [50].

L'absence d'encapsulation sur la couche Al présente un avantage en terme de simplicité du système considéré. En effet, comme nous l'avons vu dans le cas de l'empilement standard Ti/Al/métal/Au, tous les éléments présents dans l'empilement peuvent interagir lors du recuit. Toutefois, l'absence d'encapsulation dans notre empilement soumet celui-ci au risque d'oxydation dans l'air des couches superficielles. Pour limiter celle-ci, l'empilement développé sera plus épais (environ 300 nm) que la moyenne des empilements renseignés dans la littérature.

En conclusion, nous avons effectué une étude thermodynamique élargie sur une dizaine de métaux de transition cités dans la littérature scientifique comme métaux de base d'empilement de contact ohmique. Cette étude nous a permis de réduire à cinq le nombre

de métaux (Ti, Ta, V, Zr et Nb) susceptibles de réagir avec la couche AlGaN pour former un nitrure métallique stable. D'après une étude de Schweitz et Mohny, les nitrures de ces cinq éléments étaient aussi stables avec AlN après leur formation. Parmi ces cinq métaux de transition, le choix du titane comme métal de base s'est imposé en raison de critères technologiques et pratiques. L'aluminium est ajouté au titane comme la littérature le recommande. Notre choix de métallisation se porte donc sur un empilement bi-couche Ti/Al.

## 2.3 Données physiques, thermodynamiques et cinétiques autour du système Ti-Al

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons présenter quelques données et propriétés autour des éléments titane et aluminium. Ces données pourront être utilisées dans les chapitres suivants. Nous nous attarderons notamment sur le système binaire Ti-Al avec des données thermodynamiques et cinétiques avant de considérer l'ajout de l'azote avec les systèmes Ti-N, Al-N et Ti-Al-N.

### 2.3.1 Quelques données physiques des éléments Ti et Al

Le tableau 2.2 présente quelques données physiques du titane et de l'aluminium. Ces deux éléments sont bien connus de l'industrie microélectronique. L'aluminium est un métal très peu résistif (le quatrième après Ag, Cu et Au) mais présente le désavantage d'un point de fusion peu élevé ( $T_f = 660^\circ\text{C}$ ). Cette faible température de fusion peut être une source de rugosité (par bullage) puisque les recuits de formation du contact ohmique la dépassent généralement ( $T_{recuit} \approx 800 - 950^\circ\text{C}$ ). Le titane présente quant à lui une température de fusion bien supérieure à cette gamme de valeur. Au cours d'une montée en température, le titane subit cependant une transition allotropique à  $T=882^\circ\text{C}$ , passant d'une structure hexagonale compacte à une structure cubique centrée. Le titane est ainsi dénommé  $\alpha$ -Ti ou  $\beta$ -Ti (respectivement) pour illustrer cette différence de structure cristalline.

Les volumes molaires de Ti et Al permettent de faire le lien entre l'épaisseur déposée (sur une surface fixée) et la quantité de matière déposée (en nombre de mole) et qui pourra donc réagir.

### 2.3.2 Diagramme de phases binaire du système Ti-Al

La figure 2.4 montre le diagramme de phases binaire du système Ti-Al. Ce diagramme montre que le titane et l'aluminium réagissent pour former des alliages intermétalliques

Données	Aluminium	Titane
Numéro atomique	13	22
Rayon atomique (pm)	125	140
Phase cristalline	Cubique Faces Centrées	Hexagonal compact puis Cubique centré ( $T_{allo} = 882^{\circ}\text{C}$ )
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	2,7	42
Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	26,98	47,9
Masse volumique ( $g.cm^{-3}$ )	2,70	4,51
Volume molaire ( $cm^3.mol^{-1}$ )	10,00	10,64
Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	660 $^{\circ}\text{C}$	1668 $^{\circ}\text{C}$
Travail de sortie (eV)	4,06-4,26 [44]	4,33 [44]

TABLE 2.2: Quelques données physiques de l'aluminium et du titane [44].

selon leur composition relative. Le système Ti-Al présente ainsi cinq alliages stables. Lorsque la teneur en aluminium diminue, on retrouve  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{Ti}_8\text{Al}_{17}$ ,  $\text{TiAl}_2$ ,  $\text{TiAl}$  et  $\text{Ti}_3\text{Al}$ .

Les phases  $\text{TiAl}$  et  $\text{Ti}_3\text{Al}$  sont des solutions solides et sont stables dans une plage de composition où le ratio Ti/Al varie. Les bornes de cette plage de stabilité peuvent varier avec la température comme le représentent les délimitations sur le diagramme. Les phases  $\text{Ti}_8\text{Al}_{17}$  et  $\text{TiAl}_2$  sont deux composés stoechiométriques. Le composé  $\text{Ti}_8\text{Al}_{17}$  n'est stable qu'à partir de 997 $^{\circ}\text{C}$  environ jusqu'à sa fusion. Contrairement aux autres composés alliages, il n'est donc pas stable dans la gamme de température qui nous intéressera au cours de nos recuits. Enfin le composé  $\text{TiAl}_3$  a un comportement hybride : il apparaît d'abord comme composé stoechiométrique puis vers 750 $^{\circ}\text{C}$  la structure autorise une légère variation du ratio Ti/Al qui croît avec la température. Cette phase apparaît alors comme une solution solide, certes avec un domaine de stabilité plus fin que les deux solutions solides de  $\text{TiAl}$  et  $\text{Ti}_3\text{Al}$ .

Enfin, il faut noter qu'il existe trois solutions solides au voisinage des éléments purs : deux solutions d'aluminium dans chaque matrice de titane,  $\alpha\text{-Ti(Al)}$  et  $\beta\text{-Ti(Al)}$ , et la solution de titane dans une matrice d'aluminium  $\text{Al(Ti)}$ . Le domaine de stabilité de  $\text{Ti(Al)}$  apparaît bien plus large que celui de  $\text{Al(Ti)}$ . A température ambiante ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ), cette dernière est si fine qu'elle est presque assimilable à la phase monoélémentaire Al tandis que  $\text{Ti(Al)}$  admet jusqu'à  $x_{Al} = 5.7\%$  d'aluminium. A  $T=660^{\circ}\text{C}$ , soit au point de fusion de la phase  $\text{Al(Ti)}$  solide, cette dernière tolère jusqu'à 0,9% de titane tandis que le domaine de stabilité de  $\text{Ti(Al)}$  s'est élargi avec une fraction molaire maximale d'aluminium  $x_{Al} = 13.2\%$ .

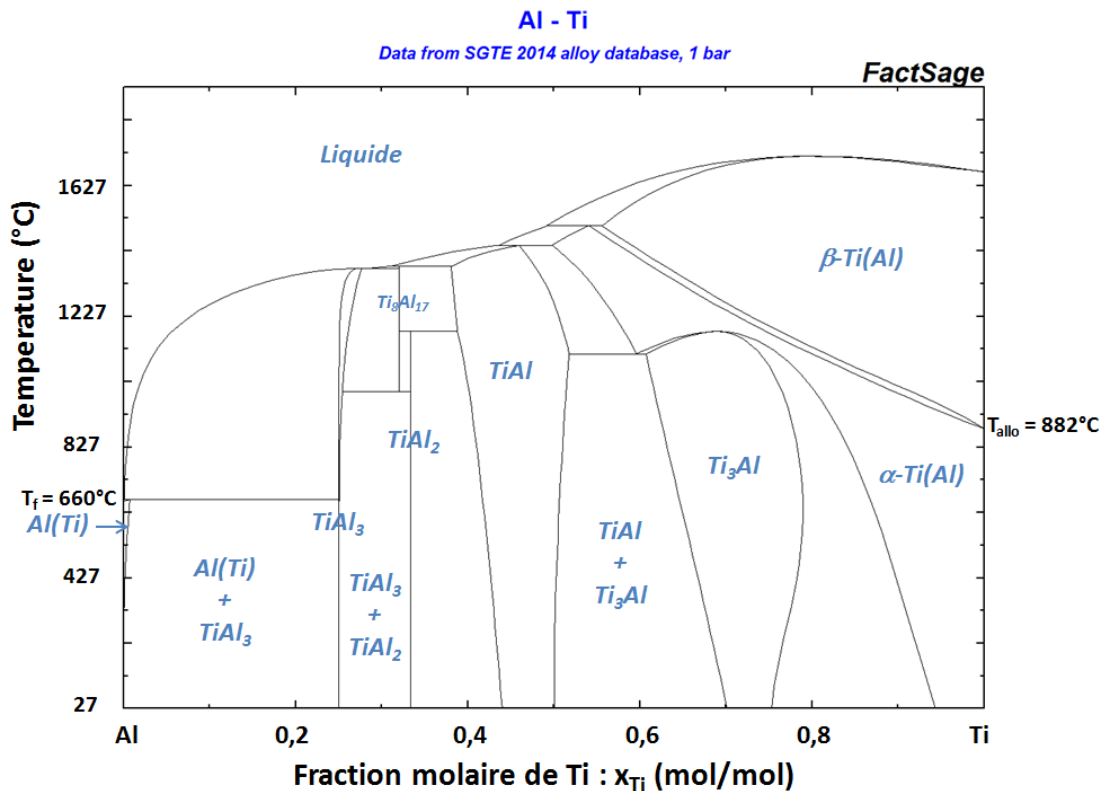


FIGURE 2.4: Diagramme de phases binaire du système Ti-Al. Les données sont issues de la base de données SGTE.

### 2.3.3 Cinétiques de formation dans le système Ti-Al

Si les diagrammes de phases thermodynamiques permettent d'établir l'état d'équilibre vers lequel doit se diriger le système après un temps infini, ils ne présument ni du temps nécessaire, ni du chemin suivi pour y arriver (chemin direct ou composés intermédiaires). Ce champ d'étude revient à la cinétique chimique. La cinétique du système Ti-Al a été largement étudiée, tant dans le cas de couples de diffusions massifs (films d'épaisseurs supérieures à la centaine de microns) que dans celui de couches minces (films nanométriques).

Dans le cas du système Ti-Al, plusieurs études montrent que le premier composé intermétallique à se former est la phase  $\text{TiAl}_3$ . Cette phase apparaît ainsi même dans les systèmes où elle ne fait pas partie de l'état d'équilibre attendu [71, 81–85]. La formation des autres intermétalliques Ti-Al stables requiert ainsi la formation préliminaire de la phase  $\text{TiAl}_3$ , une réaction rapide, puis la décomposition de celle-ci, ce qui peut prendre un temps bien plus long selon les conditions.

L'interdiffusion entre le titane et l'aluminium permet d'expliquer la germination première de grains de  $\text{TiAl}_3$ . La figure 2.5 montre l'évolution des coefficients de diffusion de Ti dans Al et de Al dans  $\alpha$ -Ti en fonction de la température. Il apparaît que Ti diffuse plus vite dans Al que l'inverse. De plus, le diagramme de phases binaire Ti-Al (cf. Fig.2.4) montre que la solution solide Al(Ti) est moins large que Ti(Al). Ces deux arguments expliquent que la solution solide Al(Ti) va être saturée en Ti bien avant son homologue Ti(Al). Il en résulte la germination de grains du premier alliage voisin stable, c'est-à-dire la phase  $\text{TiAl}_3$ .

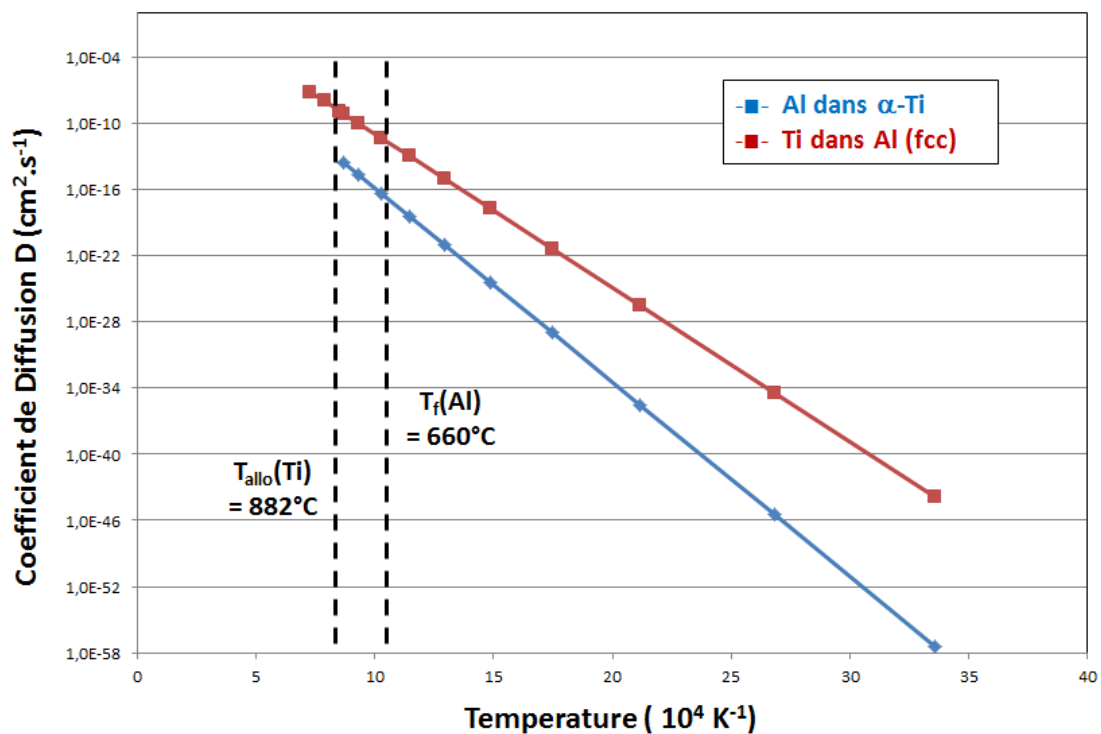


FIGURE 2.5: Coefficients de diffusions de Al dans Ti et Ti dans Al en fonction de l'inverse de la température. La courbe rouge représente le coefficient de diffusion de Ti dans Al [86] et la courbe bleue celui de Al dans  $\alpha$ -Ti [87].

Le fait que les alliages autres que le  $\text{TiAl}_3$  mettent plus de temps à se former peut s'expliquer à l'aide de différents arguments basés sur les forces motrices thermodynamiques. Federspiel explique la différence de cinétique de formation des divers alliages Ti-Al par la différence de force motrice  $\Delta H_m$  entre la formation de la phase  $\text{TiAl}_3$  à partir des réactifs métalliques purs Ti et Al ( $37 \text{ kJ/mol}$ ) et celle d'alliages comme  $\text{TiAl}_2$  ou  $\text{TiAl}$  à partir de la décomposition du  $\text{TiAl}_3$  préliminairement formée ( $1 - 3 \text{ kJ/mol}$ , cf. Tab.2.3, [88]). La force motrice moins élevée dans le second cas pourrait expliquer que le composé  $\text{TiAl}_3$  se forme plus vite qu'il ne disparaît. Ceci expliquerait donc le fait que seul cet alliage soit observé dans les premiers temps du recuit.

Phase	Ti	Ti <sub>3</sub> Al	TiAl	TiAl <sub>2</sub>	TiAl <sub>3</sub>	Al
%Al	0	25-33	52	67	75	100
$H_m$ (kJ/mol)	0	-25/-30	-38	-40	-37	0

TABLE 2.3: Enthalpie de mélange des alliages stables du système Ti-Al, exprimées en  $kJ/mol$ . Ce tableau a été réalisé par Federspiel d'après les données de Kubashevski et Dench [88, 89].

La réaction de formation du TiAl<sub>3</sub> est qualifiée de réaction par interdiffusion réactive. Federspiel détaille cette réaction par le mécanisme illustré dans la figure 2.6 [88]. Comme nous l'avons vu, la première phase de la réaction débute par l'interdiffusion de Ti et Al (étape B) qui mène la saturation de la solution Al(Ti) et la germination de grains de TiAl<sub>3</sub> (étape C). Ces germes grandissent jusqu'à former un film continu entre les couches de Ti et Al (étape D). Il n'y alors plus d'interface directe entre le titane et l'aluminium.

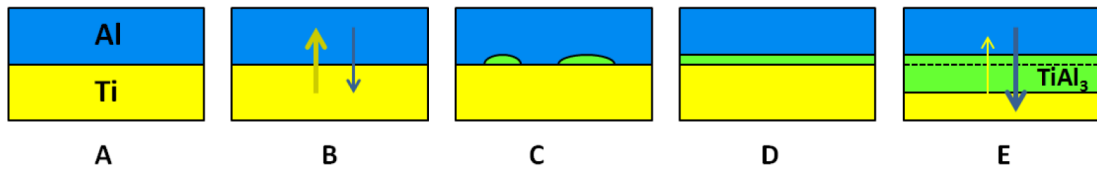


FIGURE 2.6: Schéma illustrant le mécanisme de formation du TiAl<sub>3</sub> par interdiffusion réactive. Le schéma est inspiré de celui de Federspiel [88].

La seconde étape de la réaction démarre alors. Du fait de l'interface de TiAl<sub>3</sub>, le régime de diffusion des éléments change. Les études montrent que la diffusion de l'aluminium à travers le TiAl<sub>3</sub> est plus rapide que celle du titane [81, 84, 85]. Le composé TiAl<sub>3</sub> vérifie ainsi la règle dite "Cu<sub>3</sub>Au" établie par d'Heurle et al. qui veut que dans un système A<sub>3</sub>B, l'élément A diffuse plus vite que l'élément B [90]. La diffusion de l'aluminium dans TiAl<sub>3</sub> se situe notamment au niveau des joints de grains pour des températures inférieures à 600°C et la diffusion massique serait activée à partir de 625°C [85]. Il résulte de ces considérations que le film de TiAl<sub>3</sub> croît plus vite à l'interface Ti/TiAl<sub>3</sub>.

Par ailleurs, Bresolin et Pirotta ont étudié la cinétique de réaction du TiAl<sub>3</sub> à partir de couches minces de Ti et Al, cette dernière pouvant contenir environ 0.5% de Cu [82]. Ils ont ainsi déterminé la constante de réaction  $\tau$  liée à la formation du TiAl<sub>3</sub>. D'après le modèle utilisé, la réaction peut être considérée comme complète à 99% lorsque le temps de réaction est de  $5\tau$ . Dans la gamme 450-500°C, l'énergie d'activation de la réaction de formation du TiAl<sub>3</sub> est de l'ordre de  $E_a = 1.5 - 2.0eV$  et la constante de réaction mesurée à T=500°C est  $\tau(500) = 48s$ . Cela signifie qu'il faut  $5 * 48 = 240s$ , soit 4min, pour former une couche de TiAl<sub>3</sub> vers 450-500°C. Comme nous le verrons par la suite, notre procédé de recuit débute par un palier de 300s (5min) à T=600°C. Il est donc

quasi certain que ce recuit est suffisant pour permettre une réaction de formation de  $\text{TiAl}_3$  complète.

En conclusion, le titane et l'aluminium réagissent et peuvent former plusieurs alliages. Toutefois, la réaction de formation du  $\text{TiAl}_3$  est favorisée par sa cinétique et ce composé apparaît donc en premier, même si il ne fait pas partie de l'équilibre attendu. Sa formation s'appuie d'abord sur une germination à partir de la saturation en titane de la solution  $\text{Al}(\text{Ti})$  puis sur la diffusion de l'aluminium aux joints de grains de la couche de  $\text{TiAl}_3$ .

## 2.4 Données thermodynamiques et cinétiques du système ternaire Ti-Al-N

L'objectif premier de l'empilement Ti/Al choisi est de former un nitrure métallique par réaction avec la couche de AlGaN. Il convient donc de présenter le système ternaire Ti-Al-N. Dans un premier temps, nous allons détailler les systèmes binaires Al-N et Ti-N. Puis nous présenterons le système ternaire Ti-Al-N. Enfin, nous nous intéresserons aux différentes cinétiques de réaction de nitruration de composés Ti-Al.

### 2.4.1 Systèmes binaires Ti-N et Al-N

Comme nous l'avons déjà vu plus tôt dans ce chapitre, le titane et l'aluminium peuvent former des alliages nitrurés (cf. tableau 2.1). Les deux diagrammes de phases binaires des systèmes Al-N et Ti-N sont présentés respectivement dans les figure 2.7 et 2.8.

Le système binaire Al-N (Figure 2.7) est plutôt simple. Une seule phase nitrurée stable existe (de 25°C à plus de 2500°C) et il s'agit de AlN. La solubilité de N dans la phase Al est très limitée et cette dernière est assimilable à un composé stoechiométrique monoélémentaire.

Le système binaire Ti-N (Figure 2.8) présente plusieurs phases nitrurées stables. Les deux principales sont TiN et  $\text{Ti}_2\text{N}$ , stables de 25°C à plus de 1000°C, mais d'autres composés stoechiométriques tels  $\text{Ti}_5\text{N}_2$  et  $\text{Ti}_{11}\text{N}_6$  apparaissent stables pour des températures supérieures à 1060°C. La phase TiN est une solution solide et tolère une surcomposition en titane par rapport à son appellation. La phase  $\text{Ti}_2\text{N}$  est un composé stoechiométrique. Enfin, deux solutions solides apparaissent,  $\alpha\text{-Ti}(\text{N})$  et  $\beta\text{-Ti}(\text{N})$ , et sont reliées aux phases allotropiques du titane. La phase  $\alpha\text{-Ti}(\text{N})$  tolère ainsi jusqu'à près de 17% d'azote en fraction molaire à la température de transition  $T=882^\circ\text{C}$ . Cette phase demeure au delà de la température allotropique sous forme de solution solide mais avec une concentration maximale de titane qui diminue.

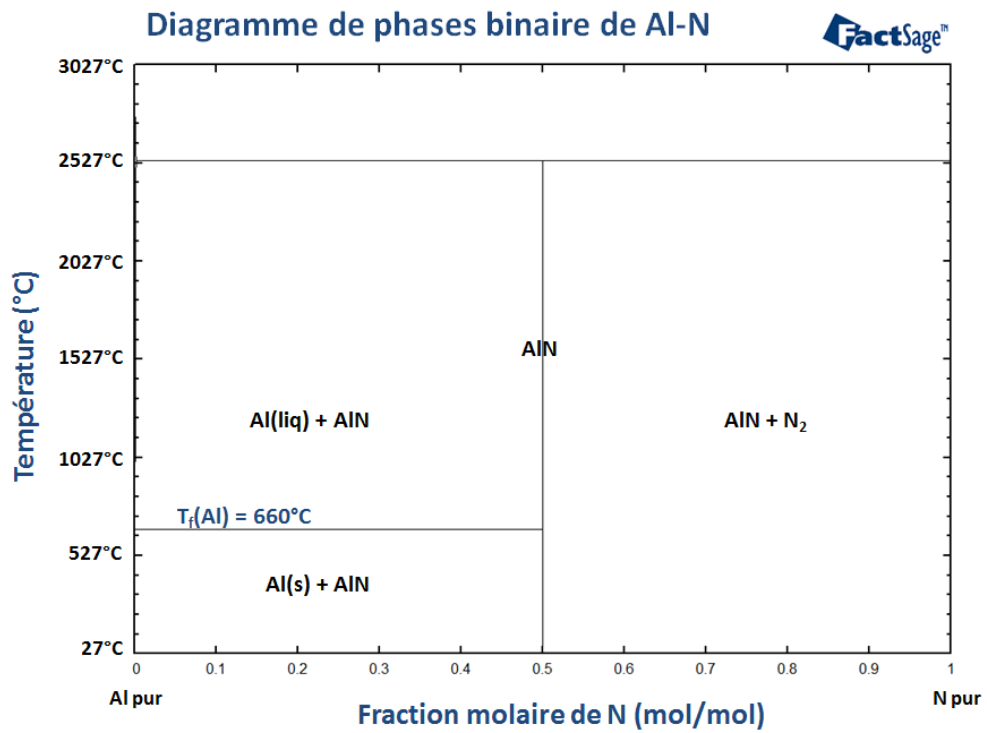


FIGURE 2.7: Diagramme de phases binaire du système Al-N calculé sous 1atm de N<sub>2</sub>.

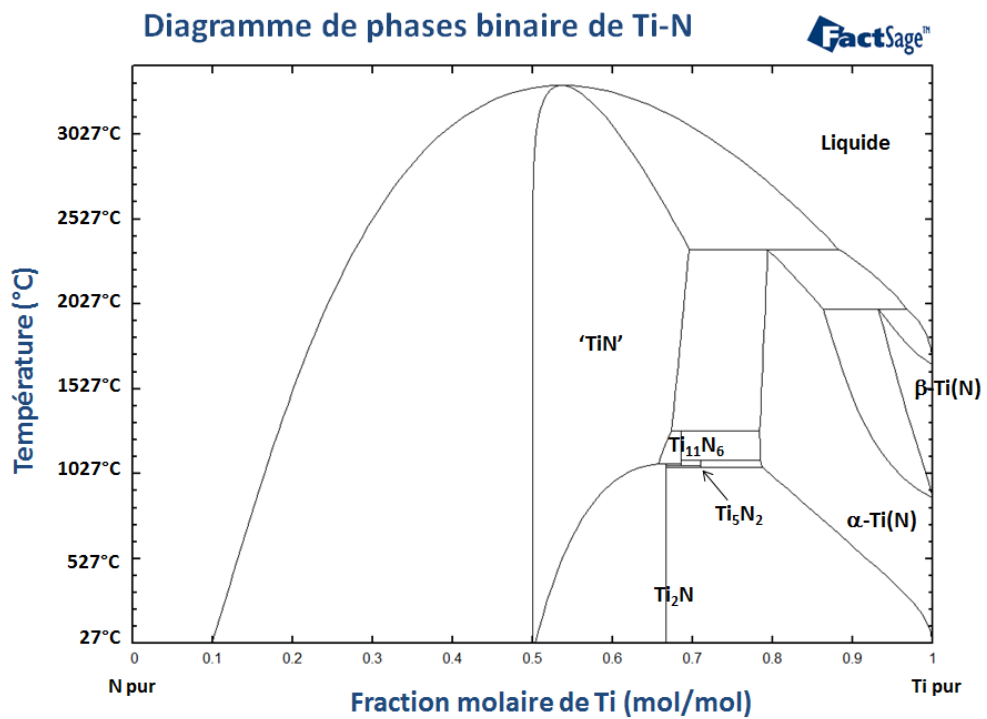


FIGURE 2.8: Diagramme de phases binaire du système Ti-N donné sans phase gazeuse.



### 2.4.2 Diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-N

Après avoir présenté les différents systèmes binaires, nous pouvons désormais étudier le système ternaire Ti-Al-N. Contrairement aux diagrammes binaires, la représentation nécessite ici de fixer la température. Dans la suite, nous avons donc calculé le diagramme de phases ternaire Ti-Al-N, à partir des données publiées par Chen [91], pour deux températures : 600°C et 900°C.

La figure 2.9 présente le diagramme de phase du système ternaire Ti-Al-N calculé à  $T=600^\circ\text{C}$ . A cette température, il existe un composé ternaire stable. Il s'agit de  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ , notée  $\tau_3$ . Plusieurs phases binaires demeurent stables dans des mélanges bi- ou triphasiques. On peut ainsi observer TiN,  $\text{Ti}_2\text{N}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , TiAl,  $\text{TiAl}_2$ ,  $\text{TiAl}_3$  et AlN. Nous constatons notamment la présence d'un large domaine triphasé où co-existent AlN,  $\text{TiAl}_3$  et TiN. Cela montre la stabilité de TiN avec AlN, un des sous-composés de AlGa<sub>3</sub>N, et  $\text{TiAl}_3$ , qui est la première phase à se former lors de la réaction entre Ti et Al. Ces remarques permettent de garantir la stabilité du TiN éventuellement formé.

La figure 2.10 présente le diagramme Ti-Al-N à  $T=900^\circ\text{C}$ . Nous observons à nouveau le composé ternaire  $\tau_3$  ainsi qu'une deuxième phase ternaire désormais stable :  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , notée  $\tau_2$ . Du côté des phases binaires, les mêmes composés qu'à  $T=600^\circ\text{C}$  sont présents. Le domaine triphasé AlN+TiN+ $\text{TiAl}_3$  identifié dans le diagramme précédent est toujours présent.

Par ailleurs, il existe un troisième composé ternaire stable dans le système Ti-Al-N. Il s'agit de la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ , notée  $\tau_1$ . Toutefois, cette phase ne se forme que pour des hautes températures, au dessus de  $1100^\circ\text{C}$  [91]. Les composés  $\tau_3$  et  $\tau_2$  sont donc les seuls stables dans le domaine de température traversé durant le recuit (500-900°C). Le calcul des diagrammes ternaires Ti-Al-N pour d'autres températures (non présentés ici) montre que les deux composés  $\tau_3$  et  $\tau_2$  apparaissent stables à partir d'une température située respectivement entre 500 et 600°C et 600 et 700°C et le demeurent jusqu'à plus de 1000°C.

### 2.4.3 Exemples de réaction de nitruration de composés Ti-Al

Les différents alliages Ti-Al sont régulièrement étudiés en raison de leurs avantages en terme de propriétés mécaniques et poids léger. La nitruration de ces composés a notamment été étudiée pour améliorer leurs propriétés ou tester leur fiabilité. Cette nitruration peut s'effectuer par l'exposition à un gaz contenant de l'azote, par exemple  $\text{NH}_3$  ou  $\text{N}_2$ . Cette exposition s'effectue à haute température :  $900^\circ\text{C}$  [92] ou  $1000^\circ\text{C}$  [93]. En effet, si la nitruration est thermodynamiquement possible pour des faibles températures, casser

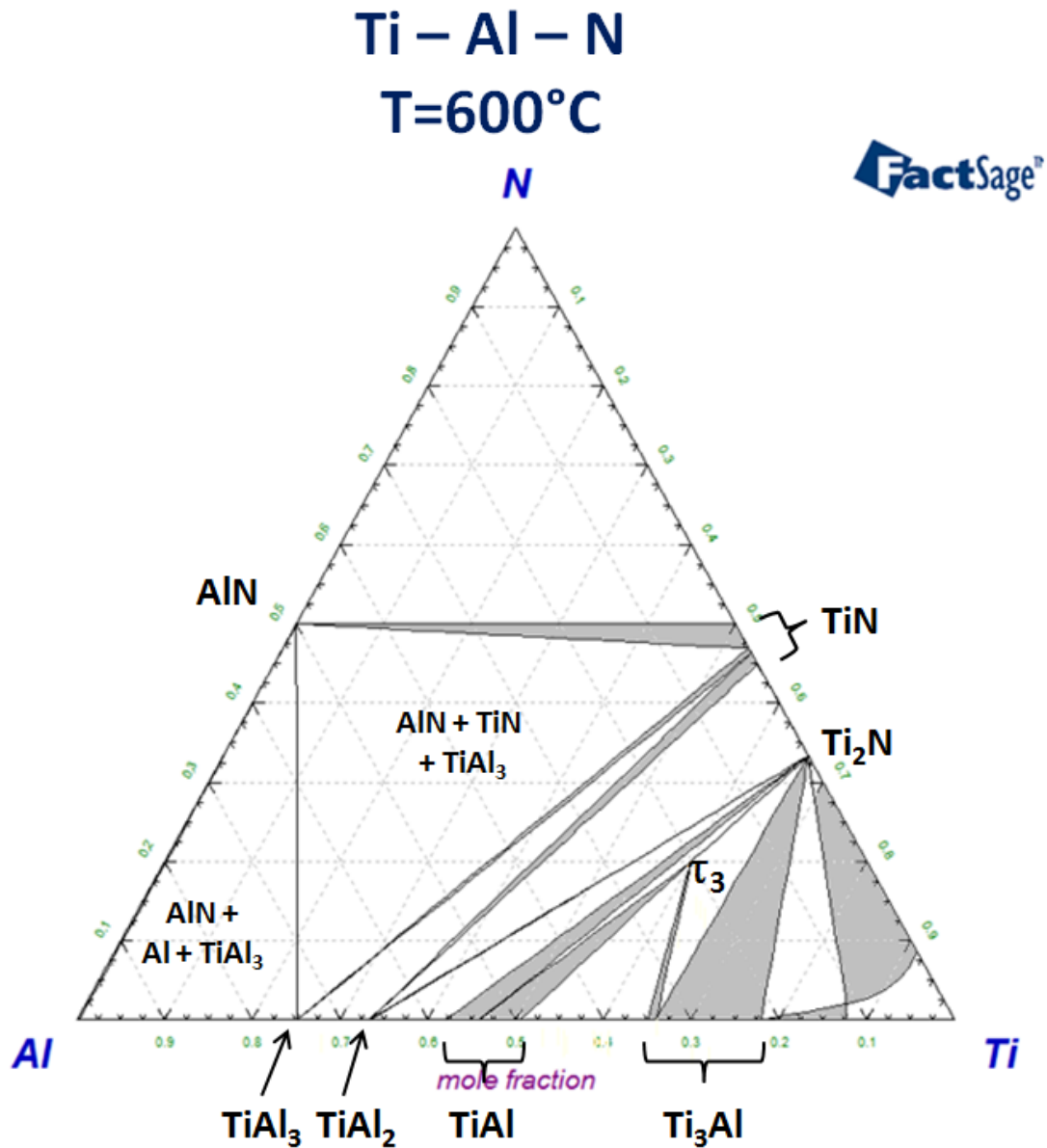


FIGURE 2.9: Diagramme de phases ternaire Ti-Al-N calculé à T=600°C et P=1 atm. Le composé  $\tau_3$  est  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ . Les sections grisées représentent des domaines biphasés.

les liaisons N-N ou N-H des gaz azotés  $\text{N}_2$  et  $\text{NH}_3$  requiert une énergie importante. Une température élevée est ainsi nécessaire pour démarrer ce type de réaction.

L'étude de réactions la plus complète sur la nitruration des alliages Ti-Al a été réalisée par Magnan et al [93]. Cette étude est réalisée sous  $\text{N}_2$  à T=1000°C. Notons qu'à cette température le diagramme de phases ternaire Ti-Al-N est quasi-identique à celui à T=900°C présenté en figure 2.10. Dans leurs travaux, Magnan et al. montrent que durant la nitruration, il se forme des composés ternaires ( $\tau_2$  ou  $\tau_3$ ), ce qui entraîne la libération d'aluminium et la formation d'une succession de couches intermétalliques. Par exemple

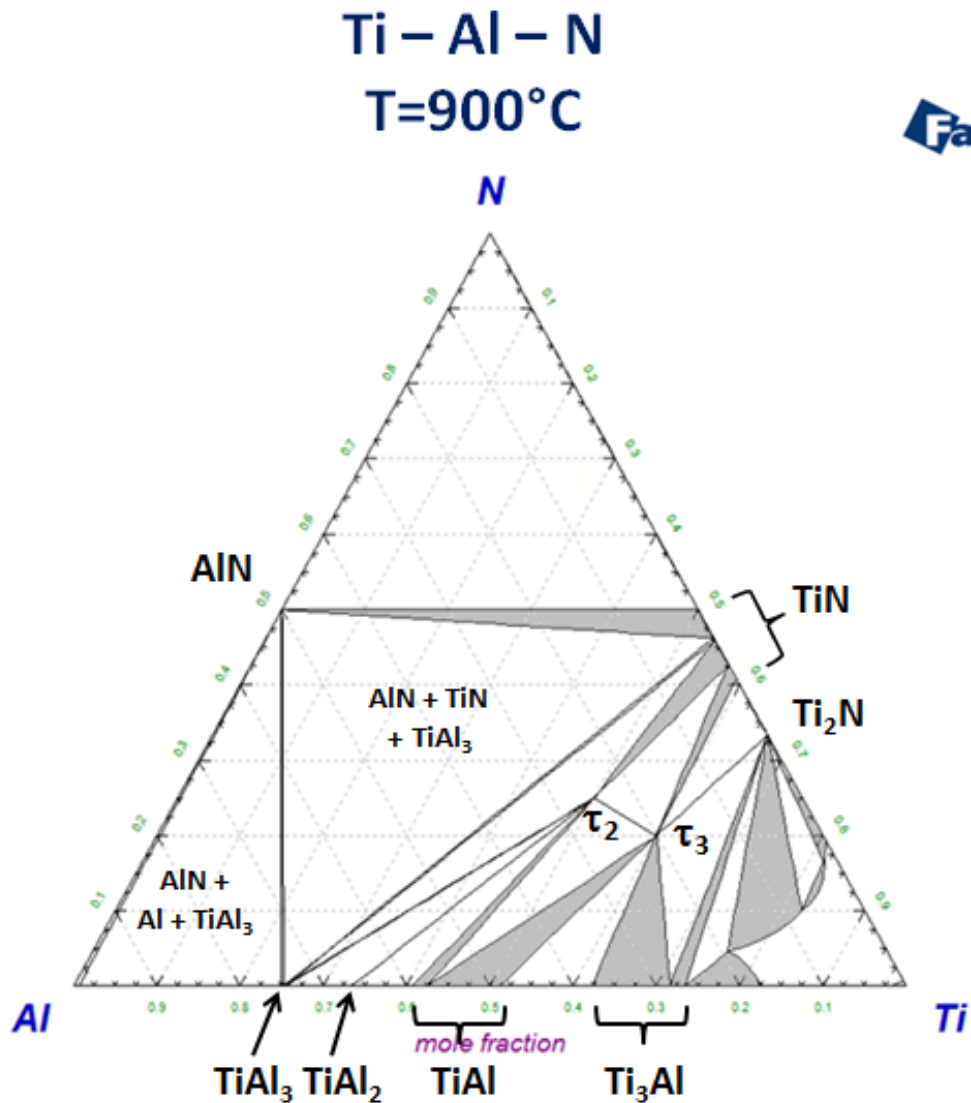


FIGURE 2.10: Diagramme de phases ternaire Ti-Al-N à T=900°C et P=1 atm. Les composés  $\tau_2$  et  $\tau_3$  sont respectivement  $Ti_2AlN$  et  $Ti_3AlN$ . Les sections grisées représentent des domaines biphasés.

dans le cas du  $TiAl$ , les premiers composés nitrurés à apparaître sont  $TiN$  et  $Ti_2AlN$ . Ces composés sont plus riches en  $Ti$  que  $TiAl$ , ce qui libère un excès d'aluminium. Ces atomes en excès diffusent alors dans la direction opposée à la surface et réagissent avec la couche de  $TiAl$  pour former des intermétalliques plus riches en aluminium. La succession de phases suivante est alors observée :  $TiN+Ti_2AlN/TiAl_3/TiAl_2/TiAl$ . Ce mécanisme se répète dans le cas de la nitruration de  $TiAl_2$  mais diffère dans le cas de  $TiAl_3$ .

Dans le cas de la nitruration de  $TiAl_3$ , les auteurs indiquent que l'excès d'aluminium provenant de la nitruration ne peut réagir avec  $TiAl_3$ , puisqu'il s'agit de l'intermétallique le plus riche en aluminium et qu'il est de composition stoechiométrique. L'aluminium en excès diffuse alors vers la surface pour réagir lui aussi avec  $N_2$ . Ce flux est compensé par

un flux de lacunes qui aboutit à la formation de porosités selon le mécanisme introduit par Kirkendall. La topologie de la surface est alors très rugueuse comme le montre la figure 2.11, extraite des travaux de Magnan et al [93].

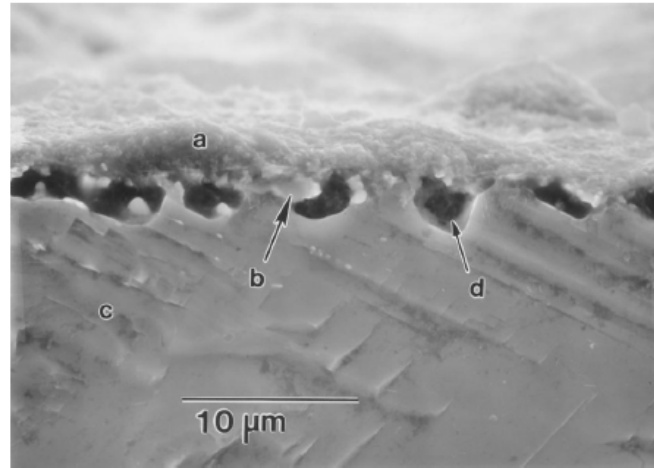


FIGURE 2.11: Image MEB en coupe d'un échantillon de TiAl<sub>3</sub> nitruré à T=1000°C sous N<sub>2</sub>. L'image provient des travaux de Magnan et al. [93]. Zones : (a) AlN, (b) Ti<sub>2</sub>AlN, (c) TiAl<sub>3</sub> et (d) porosité de type Kirkendall.

## 2.5 Conclusions du chapitre

En conclusion, ce chapitre nous a permis de sélectionner le couple Ti/Al que nous utiliserons en tant qu'empilement métallique dans la suite de nos travaux. Ce choix s'est effectué parmi une dizaine de métaux de transitions (Ti, Ta, Zr, Nb, V, Mo, Hf, Cr, Mn, Y), la plupart utilisés dans la littérature pour la formation du contact ohmique sur semiconducteur III-N. Une étude thermodynamique comparative basé sur les diagrammes d'Ellingham a permis de dégager cinq de ces métaux de transitions (Ti, Ta, Zr, Nb et V) susceptibles de réagir avec Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N quelle que soit la température du recuit. Le recoupement avec les travaux de Schweitz et Mohny permet par ailleurs d'affirmer que les différents nitrures formés par ces cinq métaux de transition sont stables avec la phase AlN, et donc probablement avec Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N. Les contraintes technologiques ne permettent d'envisager que l'utilisation de Ti et Ta, déjà connus dans les salles blanches compatibles CMOS. Le choix s'est finalement arrêté sur le titane, couplé à de l'aluminium comme recommandé dans la littérature, pour des raisons pratiques de disponibilités.

Une étude du système thermodynamique Ti-Al permet de montrer que ces matériaux élémentaires réagissent entre eux. Une grande variété d'alliages intermétalliques peuvent alors être théoriquement formés mais la phase TiAl<sub>3</sub> est usuellement la première à se

former, même hors-équilibre, pour des raisons cinétiques. Plusieurs études montrent ainsi la formation de  $\text{TiAl}_3$  dans la gamme de température 500-650°C. Les composés Ti-Al réagissent aussi en présence d'une source d'azote et plusieurs phases nitrurées peuvent être formées parmi lesquelles TiN et AlN mais aussi des composés ternaires comme  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ . En particulier, la nitruration de  $\text{TiAl}_3$  par des phases gazeuses nitrurées est observée dans la gamme de température 900-1000°C.

## Chapitre 3

# Réalisation d'échantillons et techniques de caractérisation

Au cours de ce travail de thèse, de nombreux échantillons ont été réalisés et leurs propriétés électriques et physico-chimiques ont été analysées par plusieurs techniques de caractérisations pour obtenir les résultats présentés dans les chapitres IV et V. Nous avons divisé les travaux présentés dans cette thèse en quatre grandes études (A, B, C et D) décrites ci-dessous :

- **Etude A** : étude physico-chimique des réactions entre l'empilement métallique (ratio Ti/Al variable) et une couche nitrurée ( $\text{SiN}_x$  et  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ ). Le but de cette étude est de comprendre les mécanismes de réaction de l'empilement Ti/Al avec le substrat nitruré durant le recuit. Ces échantillons sont réalisés sur pleine plaque et sans hétérostructure : il n'y a donc pas de caractérisation de la résistance de contact. L'étude A est présentée dans le chapitre 4.
- **Etude B** : étude électrique et physico-chimique du contact ohmique sur hétérostructure AlGaN/GaN sur un échantillon. Le but est d'étudier les réactions physico-chimiques dans le cas d'une hétérostructure AlGaN/GaN, les comparer à l'étude précédente et de croiser ces informations avec une mesure de la résistance de contact. L'étude B est présentée dans le chapitre 5.1.
- **Etude C** : étude électrique des effets de la gravure partielle sur le contact ohmique (résistance, température de recuit) sur une douzaine d'échantillons, puis étude physico-chimique des deux échantillons de plus faible résistance de contact. La microstructure de ces derniers est notamment comparée à l'échantillon de l'étude B pour déterminer des critères décisifs pour obtenir une faible résistance de contact. L'étude C est présentée dans le chapitre 5.2.
- **Etude D** : étude électrique et statistique de l'impact de plusieurs facteurs liés à l'épitaxie sur la résistance du contact ohmique. Les tendances observées dans

cette étude sont comparées au principal critère mis en évidence dans l'étude C. L'étude D est présentée dans le chapitre 5.3.

Dans la suite, nous allons présenter les différents procédés de fabrication et les techniques de caractérisations utilisés sur nos échantillons. La notation précédente nous permettra de préciser ce qui a été mis en oeuvre pour chaque étude. Tout d'abord, nous allons décrire la phase d'épitaxie des plaques de GaN utilisées dans nos études puis les deux procédés de fabrication d'échantillons que nous avons mis en oeuvre. Ensuite, nous allons présenter la méthode de caractérisation électrique TLM (Transmission Line Method). Enfin, nous allons brièvement décrire les différentes techniques de caractérisation physico-chimique utilisées.

### 3.1 Réalisation d'échantillons

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes étapes de fabrication de nos échantillons. Dans un premier temps, nous décrirons l'étape d'épitaxie qui permet de fabriquer les plaques de GaN utilisées par la suite. Dans un deuxième temps, nous présenterons les deux procédés d'intégration utilisés pour réaliser les échantillons à partir des plaques précédemment épitaxiées.

En effet, deux types d'échantillons ont été conçus durant cette thèse dans deux salles blanches du CEA-Grenoble : la Plateforme Technologique Amont (PTA) et la salle blanche 200mm du LETI. Les deux procédés d'intégrations seront par la suite dénommés selon la salle blanche d'origine (PTA et LETI).

#### 3.1.1 Epitaxie des plaques GaN

Dans le premier chapitre nous avons montré les avantages du matériau GaN pour les applications de puissance. Le développement de cette technologie passe par la réalisation de plaques de GaN par la technique de l'épitaxie. La maîtrise de cette étape est donc essentielle à la réalisation de transistors en GaN.

Une plaque de GaN se compose usuellement d'un substrat de base, de couches tampons en  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  qui permettent d'accomoder la différence de dilatation thermique entre GaN et substrat et de limiter les défauts comme les dislocations, d'une couche épaisse de GaN (de l'ordre de plusieurs microns) et de la couche barrière de  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  qui permet de former une hétérostructure. Il y a donc formation d'un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG) à l'interface AlGaN/GaN, côté GaN. Dans notre cas, les couches de GaN et AlGaN sont non intentionnellement dopées (NID). Cette structure basique peut

être enrichie de trois couches supplémentaires représentées sur le schéma de la structure épitaxiée en Fig.3.1.

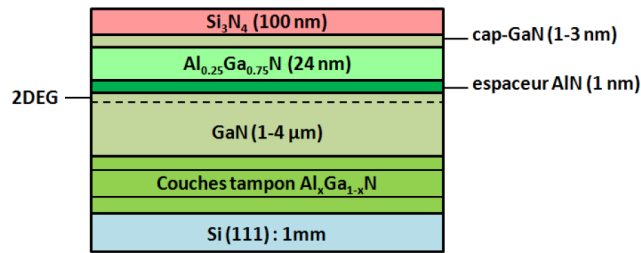


FIGURE 3.1: Schéma d'une plaque GaN épitaxiée au LETI. La ligne en tirets représente le 2DEG. Toute la structure épitaxiable sur une plaque Si (111) est représentée bien que dans les faits la couche passivation en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est déposée ex-situ.

La première est une fine couche en AlN entre GaN et AlGaN dont l'épaisseur est d'environ 1 nm. Cette couche est dénommée "couche espaceur" et elle a pour rôle d'améliorer la mobilité des électrons dans le gaz bidimensionnel [21, 94]. De plus, elle augmente la densité de porteurs dans le 2DEG. Les propriétés de transport dans le canal du HEMT sont ainsi améliorées.

La deuxième est une fine couche de GaN en surface de la couche barrière de AlGaN (appelé cap-GaN) dont l'épaisseur est d'environ 1-3 nm. Cette couche améliore elle aussi les propriétés du 2DEG [40]. Par ailleurs, cette couche n'est que rarement observée par imagerie MEB en raison de sa finesse voire d'une évaporation partielle en fin de cycle d'épitaxie.

La troisième couche additionnelle est une couche isolante en surface de AlGaN, généralement en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Cette couche dite de passivation doit protéger la surface de AlGaN dont les états électroniques sont impliqués dans la formation du 2DEG [95]. Elle préserve ainsi les propriétés du 2DEG lors de la fabrication de l'échantillon et lors de son fonctionnement. La couche de passivation peut être déposée in-situ durant l'épitaxie ou bien après celle-ci dans un équipement séparé. Les plaques utilisées au cours de cette thèse ont été réalisées avec la deuxième option (SiN ex-situ) présentée plus en détail dans le procédé de fabrication LETI (cf. §.3.1.4).

Le CEA-LETI possède son propre équipement d'épitaxie développé par l'entreprise Aixtron et dédié à l'épitaxie de couches de semiconducteurs III-N sur des plaques de diamètre 200mm. Parmi les différents substrats possibles (GaN, SiC, sapphire, Si...), le choix s'est arrêté sur un substrat Si orienté selon la direction (111) et d'une épaisseur de 1mm (contre  $750\mu\text{m}$  habituellement) afin de minimiser les déformations liées aux contraintes. Ce substrat en silicium présente l'avantage d'un coût raisonnable et de la compatibilité avec la technologie CMOS. En revanche, le silicium et le GaN présentent une différence



de coefficient de dilatation thermique, ce qui nécessite l'épitaxie de différentes couches tampons ( $\text{AlN}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) avant la couche épaisse de  $\text{GaN}$  pour s'accommoder de ce problème.

La croissance par épitaxie des différentes couches III-N s'effectue par un dépôt chimique en phase vapeur. Plus précisément, le substrat est porté à une température élevée de l'ordre de  $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$  avant que des précurseurs organométalliques en phase gazeuse soient introduits dans la chambre. Ces composés réagissent alors pour former les différents matériaux semiconducteurs de la structure de la plaque de  $\text{GaN}$ . On parle ainsi de croissance par MOCVD ("Metal-Organic Chemical Vapor Deposition").

L'épitaxie permet de faire varier plusieurs paramètres de la structure des plaques de  $\text{GaN}$  qui auront une incidence sur les propriétés électriques des transistors. Parmi ces paramètres, nous pouvons citer l'épaisseur des couches  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{AlN}$ -espaceur et cap- $\text{GaN}$  ou la composition de ces couches, notamment le pourcentage d'aluminium des couches  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . L'impact de ces paramètres liés à l'épitaxie sur la résistance du contact ohmique constitue notre étude D, présentée au chapitre 5.3.

### 3.1.2 Procédé de fabrication d'un contact ohmique

Dans le premier chapitre, nous avons noté que la séquence de formation d'un contact ohmique peut se résumer au dépôt d'un empilement métallique sur une hétérostructure  $\text{AlGaIn}/\text{GaN}$  puis à un recuit. Dans la pratique, le besoin de mesurer la résistance du contact ohmique nécessite la fabrication d'un motif dédié à cette mesure appelée TLM (présentée au §.3.2).

Le dessin du motif TLM requiert ainsi des étapes supplémentaires et en particulier le recours à la lithographie. Cette étape classique de fabrication en microélectronique permet de définir la zone souhaitée de la surface de l'échantillon qui sera ensuite soumise à un procédé (ex : le dépôt métallique). La réalisation d'un motif TLM nécessite ainsi deux étapes minimum de lithographie : une suivie du dépôt métallique et l'autre suivie d'une étape d'isolation électrique du motif qui consiste à couper le 2DEG autour de la zone de mesure. L'étape de recuit vient généralement conclure la séquence de formation.

Au cours de cette thèse, nous avons été amenés à réaliser plusieurs échantillons en vue de mesurer leurs résistances de contact. Deux procédés de fabrication, correspondant aux deux salles blanches différentes dans lesquelles nous avons travaillé, ont été utilisés et sont présentés dans la suite.

### 3.1.3 Procédé de fabrication PTA

Le procédé de fabrication PTA est nommé de par le nom de la salle blanche dans laquelle est réalisée cette technologie : la Plateforme Technologique Amont. Dans cette salle, les équipements disponibles permettent une grande souplesse dans le choix des matériaux et le développement rapide d'échantillons de petite taille. Une plaque AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> épitaxiée permet ainsi la fabrication de plus d'une trentaine d'échantillons différents, ce qui "rentabilise" l'utilisation de celle-ci dans un contexte de rareté des substrats AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>/Si. Cette salle est cependant plus éloignée des standards de l'industrie CMOS. Le procédé de fabrication PTA souffre ainsi de problèmes d'uniformité intra-échantillon et de reproductibilité entre échantillons.

Le procédé PTA a été utilisé pour réaliser les échantillons des études B et C, présentées dans le chapitre V. Les échantillons fabriqués avec le procédé PTA sont de petite taille, généralement des carrés de 2\*2 ou 3\*3  $cm^2$ . Ces échantillons sont obtenus à partir de la découpe d'une plaque AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 200mm.

La fabrication des échantillons utilise une succession de différents procédés de la microélectronique pour dessiner les motifs de mesure et former le contact ohmique. La figure 3.2 montre un schéma de la chaîne d'étapes de fabrication d'un échantillon avec le procédé PTA. Les grandes étapes sont le dépôt métallique selon le motif choisi (étapes 1 à 6), l'isolation des motifs par gravure (étapes 7 à 10) puis le recuit de formation du contact ohmique (étape 11).

Les premières étapes consistent en la réalisation d'une lithographie optique afin de définir les zones où l'empilement de contact sera déposé. Dans notre procédé, deux couches de résine (LOR puis AZ-5214) sont successivement déposées par centrifugation (étape 1) afin de faciliter l'opération de lift-off qui suivra. Les échantillons sont ensuite insolés avec une lampe ultraviolette ( $\lambda = 365nm$ ) à travers le masque choisi (étape 2). Le développement (étape 3) est réalisé dans une solution de MF-319 pendant 60s ce qui permet de dégager les zones non-insolées des deux couches de résines dite négatives.

Le dépôt des couches métalliques Ti puis Al est réalisé grâce à la technique de l'évaporation sous vide dans un équipement MEB550 de la marque PLASSYS. Juste avant le dépôt du métal, un nettoyage de la surface libre de AlGa<sub>N</sub> est réalisé par un faisceau d'ions Ar à 250V pendant 60s (étape 4). Ce nettoyage permet d'éliminer les résidus organiques (résine, contamination) et les oxydes natifs (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et composés N-O [96]) en surface de AlGa<sub>N</sub>. Les dépôts de titane et d'aluminium sont directement enchainés grâce à l'équipement qui possède plusieurs creusets métalliques (étape 5). Les épaisseurs déposées de Ti et Al varient entre 30 et 300nm avec des vitesses de dépôt de l'ordre de 0.5 à 2  $nm.s^{-1}$ . L'échantillon est ensuite nettoyé dans un bain de solvant NEP à

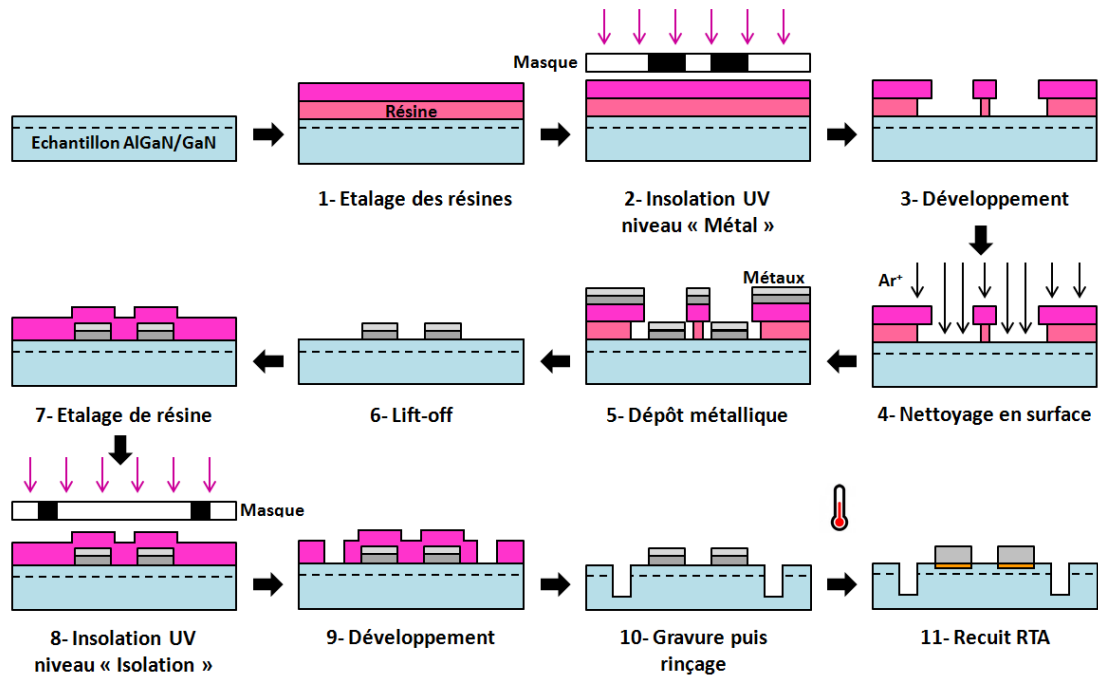


FIGURE 3.2: Schéma de fabrication d'un motif de mesure du contact ohmique sur AlGaIn/GaN avec le procédé PTA.

60°C afin d'enlever des zones non-souhaitées les couches de résine et de métal au dessus d'elles, ce qui permet d'obtenir les motifs désirés (lift-off, étape 6).

Ce cycle lithographie-procédé-nettoyage est répété (étapes 7-8-9) pour permettre la réalisation du niveau d'isolation de l'échantillon. Un seul niveau de résine (AZ-5214) est cette fois utilisé mais l'insolation nécessite un alignement préalable avec les motifs déjà déposés. L'isolation (étape 10) est réalisée ensuite grâce à une gravure profonde de 150 nm de la surface du substrat, ce qui coupe le gaz bidimensionnel d'électrons et minimise les courants de fuites à travers la couche de GaN du substrat. La gravure des couches AlGaIn et GaN est réalisée par une gravure ionique réactive assistée par plasma chloré (ICP-RIE au  $\text{BCl}_3$ ). Ce procédé de gravure a aussi été utilisé pour notre étude de gravure partielle de la couche AlGaIn (cf. Chapitre V).

Une fois ces deux niveaux de motifs métalliques et d'isolation électrique réalisés, les échantillons sont recuits (étape 11) dans un four thermique de recuit rapide (Rapid Thermal Annealing, RTA) pour permettre la formation du contact entre l'empilement métallique et le 2DEG. Ce type de four fonctionne grâce à des lampes halogènes contrôlées par un thermocouple ce qui permet d'appliquer une montée rapide en température (jusqu'à plusieurs dizaines de degré par seconde). Comme nous l'avons dit dans le chapitre I, nous avons retenu un recuit RTA en deux étapes. Le recuit le plus répandu par la suite consiste à maintenir l'échantillon pendant 300s à 600°C suivi de 60s à 900°C sous une

atmosphère de  $N_2$ . Nous avons ponctuellement fait varier la température du deuxième palier du recuit lors de notre étude sur la gravure partielle (étude C). Plusieurs équipements RTA ont été utilisés au cours de cette thèse, certains se révélant problématiques en raison d'un résidu d'oxygène suspecté dans la chambre malgré la phase de purification avant recuit qui consiste en plusieurs cycles de vide puis de purge sous  $N_2$ . L'équipement RTA finalement retenu est un JetFirst de la marque Jipelec.

### 3.1.4 Procédé de fabrication LETI

Le procédé LETI est réalisé dans la salle blanche 200mm du LETI. Ce procédé de fabrication correspond donc aux exigences de l'industrie de la microélectronique et en particulier de la filière Si-CMOS. Le procédé LETI est donc bien plus fiable et reproductible et réalise un "échantillon" par plaque. Le nombre de puces par échantillon et la meilleure uniformité du procédé de fabrication par rapport au procédé de fabrication PTA permet ainsi de meilleures études statistiques. Dans cette thèse, le procédé LETI a été utilisé pour réaliser les échantillons des études A (pleines plaques pour la compréhension des réactions entre empilement et substrat nitruré) et D (plaques à motifs électriques pour l'étude de paramètres liés à l'épitaxie vis-à-vis de la résistance de contact).

Dans le cas de l'étude D, où une étude électrique de la résistance de contact selon différents paramètres a été effectuée, le besoin de statistique et de reproductibilité nécessitait l'usage du procédé de fabrication LETI. Par rapport au procédé PTA, le procédé LETI se distingue par des étapes supplémentaires et/ou différentes.

Tout d'abord, après épitaxie de l'hétérostructure, les échantillons de l'étude D bénéficient d'une étape de passivation de la surface de AlGaIn qui permet de préserver les propriétés du 2DEG, sensibles aux états de surface de AlGaIn, lors des différentes étapes de la fabrication des puces. Cette passivation est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur sous faible pression (Low-Pressure CVD) à  $750^\circ\text{C}$  d'une couche de plusieurs dizaines de nanomètres de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans un équipement VT400 de la marque ASM. En conséquence, chaque étape de dépôt sur la couche de AlGaIn nécessite une étape supplémentaire de lithographie et de gravure pour graver le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et "ouvrir" la zone souhaitée.

Contrairement au procédé de fabrication PTA, la stratégie de définitions des motifs métalliques ne repose plus sur la méthode du lift-off mais sur un cycle dépôt/lithographie/-gravure plus traditionnel en microélectronique. Cette dernière étape de gravure permet d'éliminer le métal dans les zones non souhaitées. Ce type de stratégie est en effet plus fiable puisqu'elle limite le risque de laisser des résidus métalliques qui peuvent court-circuiter les puces, ce qui est plus probable dans le cas du lift-off. Le dépôt métallique de

Ti puis Al est réalisé par dépôt physique en phase vapeur (PVD) dans un équipement Endura-5500. Il faut noter que la source d'aluminium disponible dans cet équipement est un Al-Cu(0.5%) utilisé notamment pour le dépôt des interconnexions dans la technologie CMOS. Par la suite, nous ne détecterons aucune interférence liée à la présence du cuivre et nous parlerons donc d'une couche d'aluminium.

Une fois les briques de dépôt métallique et le cycle lithographie/gravure de ce métal terminés, le recuit de formation du contact est réalisé dans un four RTA en respectant deux paliers de température (le plus souvent 300s à 600°C suivi de 60s à 900°C) sous atmosphère N<sub>2</sub>. L'équipement Levitor a été utilisé dans ce procédé de fabrication.

L'étape d'isolation est elle aussi différente entre les deux procédés de fabrication. Dans le cas du procédé LETI, elle est réalisée par implantation ionique (Ar à 230 keV ou He à 80 keV). L'énergie élevée des ions permet de briser l'ordre cristallin des couches AlGa<sub>x</sub>N et GaN et ainsi de "détruire" le 2DEG, créant ainsi des zones isolantes dans la plaque.

Par ailleurs, les échantillons subissent ensuite des étapes additionnelles visant à ajouter un niveau de grille afin de réaliser des transistors complets et des interconnexions métalliques sur plusieurs niveaux afin de réaliser des transistors de fort calibre en courant (100 A). Ces dernières étapes n'ont a priori aucun impact sur les motifs d'étude de la résistance de contact mais permettent une étude plus complète de chaque plaque dans l'optique du développement de cette technologie pour des transistors GaN-HEMT 600V/100A.

Dans le cas de l'étude A, le procédé LETI a été utilisé pour la fabrication d'échantillons pleine plaque afin d'étudier les réactions physico-chimiques entre Ti/Al et des couches nitrurées. Le procédé de fabrication est alors différent et allégé. Les échantillons en pleine plaque sont réalisés à partir de deux substrats nitrurés différents : AlGa<sub>x</sub>N et SiN<sub>x</sub>. Le substrat AlGa<sub>x</sub>N est épitaxié dans l'équipement du LETI sans reprendre la structure complète (cf. Fig.3.1). Il se limite en effet aux couches tampons avec une couche supérieure composée de Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N d'une épaisseur de plus de 250 nm et réalisée dans les mêmes conditions d'épitaxie que la couche barrière de la structure AlGa<sub>x</sub>N/GaN de référence. Le substrat SiN<sub>x</sub> consiste lui en une plaque Si (100) sur laquelle est déposée une couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> selon le même procédé que pour l'étape de passivation (100 nm par LPCVD à 750°C) suivi d'un recuit de 10min à 900°C sous N<sub>2</sub> qui a pour but de stabiliser la couche nitrurée à la température maximale qu'elle subira lors du procédé de fabrication (deuxième palier du recuit RTA). Ce recuit est susceptible de modifier la composition de la couche, d'où l'appellation SiN<sub>x</sub>.

En l'absence de motifs électriques, le procédé LETI ensuite mis en oeuvre sur les échantillons de l'étude A est allégé. Il n'y a en effet aucune étape de passivation, de

lithographie et de gravure consécutive. Le procédé de fabrication se résume ainsi au dépôt métallique et au recuit RTA, effectués dans les mêmes équipements et conditions que décrits précédemment.

La figure 3.3 présente un schéma synthétique du procédé de fabrication LETI mis en oeuvre sur les échantillons des études A et D. Les différentes étapes de lithographie (dépôt de résine, insolation, développement, rinçage) ont été volontairement omises de ce schéma pour conserver la clarté du processus de fabrication. Il apparaît que les plaques à motifs électriques (étude D) nécessitent bien plus d'étapes de fabrication que les pleines plaques (étude A).

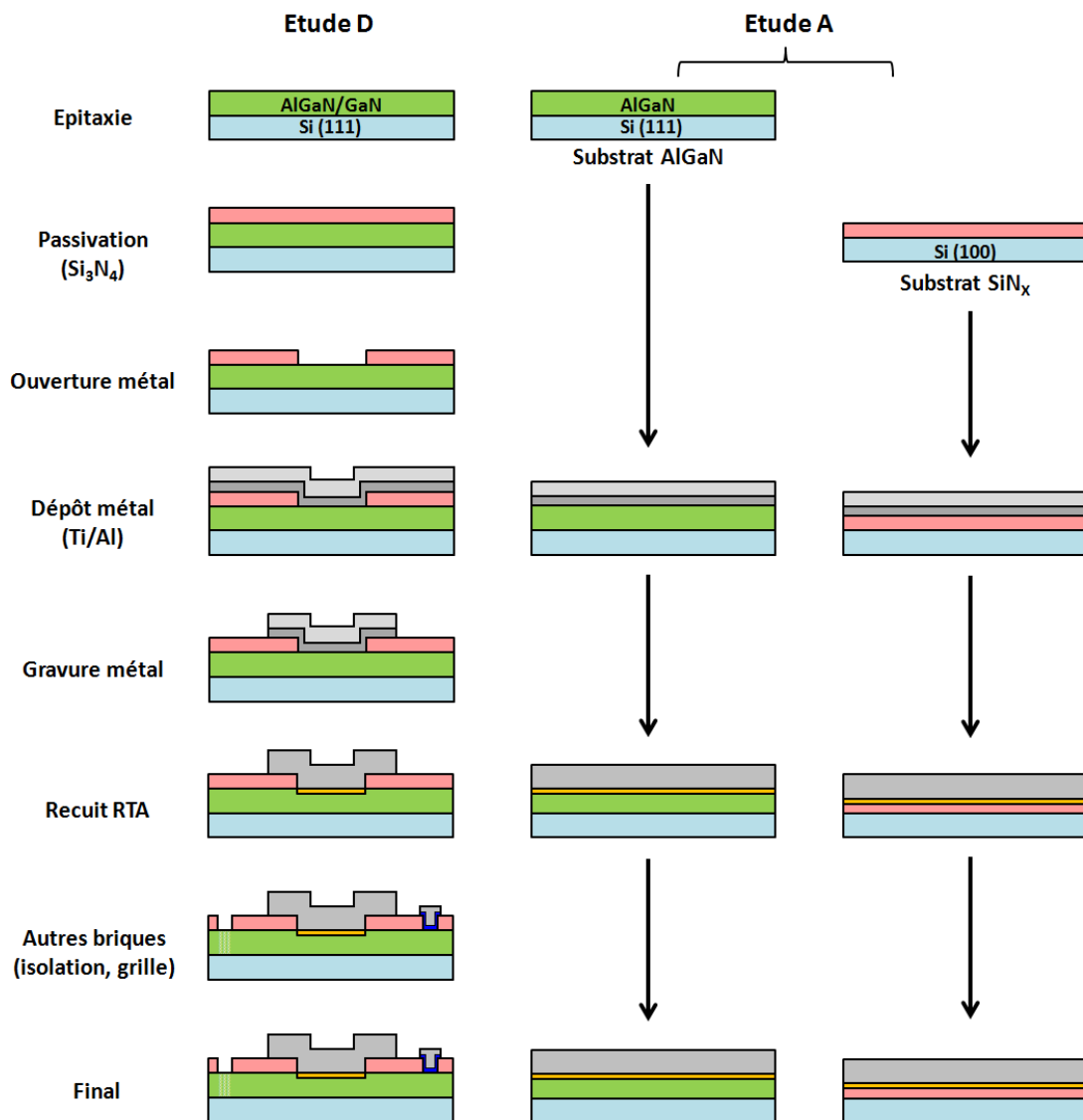


FIGURE 3.3: Schéma de fabrication des échantillon des études A et D avec le procédé LETI. Les différentes étapes de lithographie (dépôt de résine, insolation, développement, rinçage) ont été volontairement omises de ce schéma synthétique pour conserver la clarté du processus de fabrication.

Enfin, il faut noter que la salle blanche 200m du LETI permet d'utiliser en cours de fabrication des instruments de caractérisation, électrique ou physico-chimique. Ces mesures non-destructives permettent de contrôler/caractériser le déroulé de la fabrication après certaines étapes. Cette capacité a notamment été utilisée dans le cas des échantillons de l'étude A pour les caractériser entre deux étapes de recuits. Par exemple, nous avons pu mesurer les résistances de couches des plaques pour connaître leur résistivité et/ou épaisseurs et suivre l'uniformité sur la plaque du dépôt métallique puis des réactions.

## 3.2 Caractérisation électrique par la méthode TLM

La mesure de la ligne de transmission (Transmission Line Measurement ou Model, TLM) permet de mesurer la résistance de contact entre un métal et un semiconducteur dans le cas d'une structure planaire. Cette caractérisation électrique a été mise en oeuvre dans nos études B, C et D. Dans cette partie, nous allons exposer les principes de cette technique de caractérisation électrique introduite par Berger [97] dans son principe simple puis plus complet et enfin la façon dont nous l'avons mise en oeuvre.

La mesure TLM s'effectue sur un motif constitué de plusieurs plots métalliques de même géométrie espacés d'une distance  $L_N$  croissante. La figure 3.4 présente un schéma d'un tel motif TLM. Dans cet exemple, les plots métalliques font  $d=50 \mu\text{m}$  en longueur et  $d=200 \mu\text{m}$  en largeur.

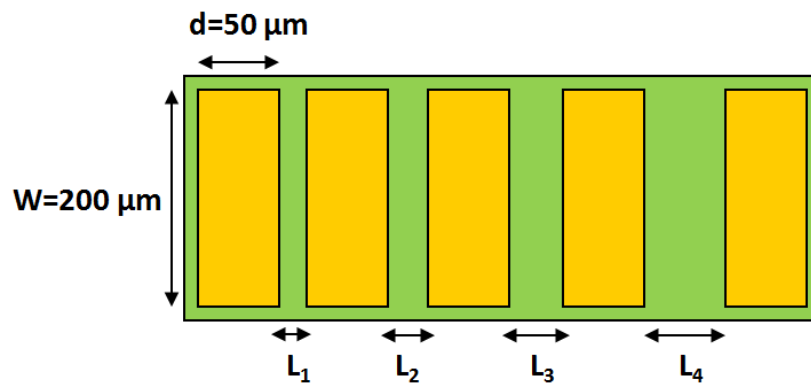


FIGURE 3.4: Schéma d'un motif de mesure TLM. Le motif est composé de cinq plots métalliques (en orange) au sein d'une zone active semiconductrice (en vert) espacés selon une distance  $L_N$  croissante.

### 3.2.1 Mesure de la résistance de contact

En appliquant un courant entre le premier et le dernier plot, il est possible de mesurer le potentiel entre chaque plot. Pour chaque paire de plots, une courbe  $I(V)$  est mesurée. Si

elle est linéaire, le contact métallique est dit ohmique et renvoie à une résistance notée  $R_T$ . Le schéma de la figure 3.5 montre que la résistance totale mesurée  $R_T$  dépend à la fois la résistance de contact  $R_C$  et la résistance dans le 2DEG, qui fait intervenir la résistance de couche  $R_{sh}$  et la distance  $L_N$  entre les deux plots, selon l'équation 3.1 :

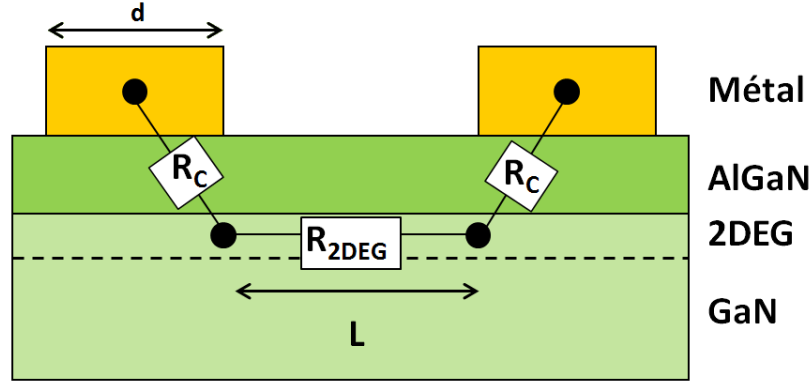


FIGURE 3.5: Schéma en coupe d'une paire de plots TLM. La résistance totale entre les deux plots est illustrée par l'équation 3.1 et dépend de la résistance de contact  $R_C$  et de la résistance dans le 2DEG  $R_{2DEG}$ .

$$R_T(L_N) = R_{2DEG} + 2 * R_C = \frac{R_{sh}}{W} * L_N + 2 * R_C \quad (3.1)$$

Les résistances totales des différentes paires de plots du motif TLM peuvent être tracées en fonction de la longueur  $L$  comme montré en figure 3.6. La courbe  $R_T = f(L)$  ainsi dessinée doit être linéaire selon l'équation 3.1. Par la suite, nous retiendrons comme critère un coefficient de corrélation linéaire  $R^2$  supérieur à 0.99 pour nous en assurer. Si la courbe  $R_T = f(L)$  est bien linéaire, elle permet d'accéder à la résistance de contact qui correspond à la moitié de la valeur de l'ordonnée de la courbe à l'origine (paire de plots infiniment proches,  $L=0$ ).

La grandeur mesurée sur la courbe s'exprime en  $\Omega$ . Cette valeur extensive n'a pas grande signification à l'échelle d'un transistor de puissance dont les dimensions peuvent varier. Ainsi, pour faciliter la comparaison entre les études, on préfère généralement exprimer la résistance de contact en  $\Omega.mm$ . Cette nouvelle grandeur s'obtient en multipliant la valeur mesurée en  $\Omega$  par la largeur des plots de mesure  $W$  :  $R_C(\Omega.mm) = R_C(\Omega) * W(mm)$ . Cette grandeur prend ainsi en compte la largeur de développement du transistor.



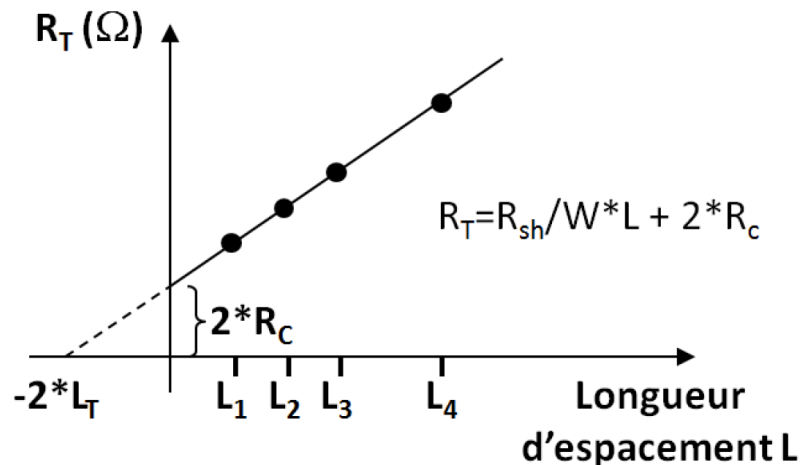


FIGURE 3.6: Courbe de mesure TLM :  $R_T = f(L)$ . La courbe se dessine en reportant les résistances mesurées entre chaque paire de plots du motif (cf. Fig.3.4) en fonction de sa longueur d'espace associée. L'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire dessinée correspond au double de la valeur de la résistance de contact.

### 3.2.2 Mesure de la résistance spécifique de contact

Afin de mieux tenir compte encore de la géométrie des transistors, la notion de résistance spécifique de contact, notée  $\rho_C$  généralement exprimée en  $\Omega.cm^2$ , a été introduite. Toutefois, ce changement de dimension ne peut être obtenu par simple multiplication par la surface du contact ( $L*W$ ) en raison du phénomène de “current-crowding”. La figure 3.7 représente le transport du courant entre deux motifs vu en coupe et illustre ce phénomène. Elle montre que le courant ne se distribue pas de façon homogène sur la surface sous le plot de métal, ce qui a un impact sur la résistance spécifique de contact.

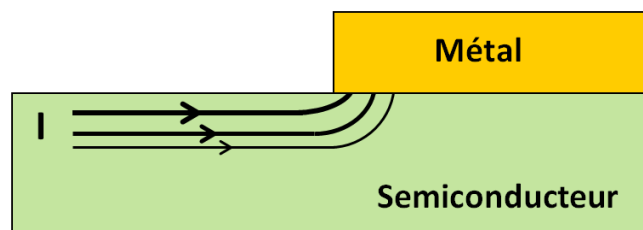


FIGURE 3.7: Schéma représentant le phénomène de “current crowding”

Comme l'a montré Berger [97], la zone de contact peut alors être modélisée comme une ligne de transmission avec une série de résistances horizontales et verticales. Le schéma de la figure 3.8 illustre ce modèle [98].

La résistance verticale dépend de la résistance spécifique de contact  $\rho_C$  tandis que la résistance horizontale tient compte de la résistance du semiconducteur sous le contact,

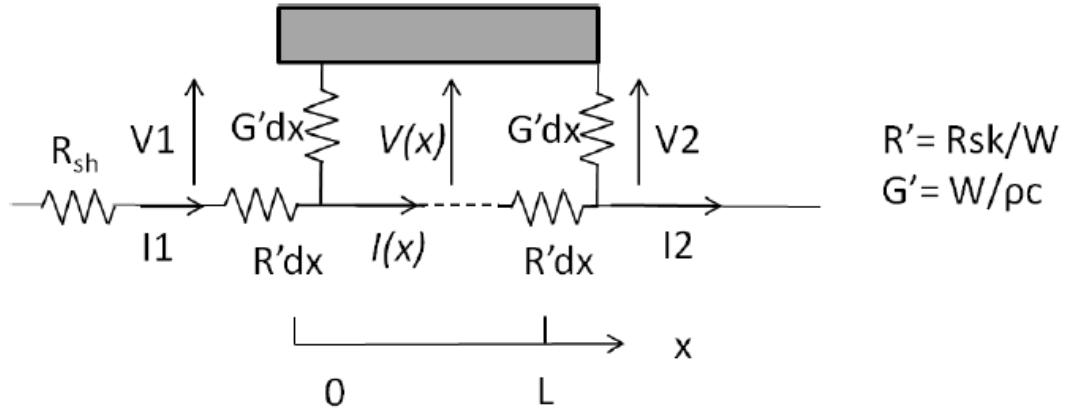


FIGURE 3.8: Schéma représentant la ligne de transmission sous un contact ohmique de largeur  $W$ . Ce schéma est extrait des travaux de Lehmann [98].

notée  $R_{sk}$ . L'analogie avec la ligne de transmission permet d'utiliser les équations suivantes.

$$\frac{dV(x)}{dx} = \frac{R_{sk}}{W} I(x) \quad (3.2)$$

$$\frac{dI(x)}{dx} = \frac{W}{\rho C} V(x) \quad (3.3)$$

La résolution du système d'équation 3.2 et 3.3 fait intervenir deux nouvelles grandeurs, la longueur de transfert  $L_T$  et l'impédance caractéristique  $Z$ .

$$V(x) = V_1 \cosh\left(\frac{x}{L_T}\right) - I_1 Z \sinh\left(\frac{x}{L_T}\right) \quad (3.4)$$

$$I(x) = I_1 \cosh\left(\frac{x}{L_T}\right) - \frac{V_1}{Z} \sinh\left(\frac{x}{L_T}\right) \quad (3.5)$$

$$\text{avec } Z = \frac{\sqrt{R_{sk}\rho C}}{W} \text{ et } L_T = \sqrt{\frac{\rho C}{R_{sk}}}$$

La mesure directe ne permet pas d'obtenir  $Z$  et  $L_T$  mais il est possible d'accéder à ces deux grandeurs par une mesure indirecte en plaçant les plots dans deux cas particuliers pour mesurer deux résistances notées  $R_C$  et  $R_E$ . La résistance  $R_C$  correspond à la résistance de contact telle que mesurée dans le paragraphe précédent et représente le ratio entre la chute de tension à travers l'interface du contact et le courant maximal passant. La résistance  $R_E$  représente la chute de tension à l'arrière du contact toujours par rapport à l'intensité entrante. Sa mesure nécessite l'usage d'une troisième électrode de mesure. Plus précisément,  $R_C$  et  $R_E$  sont définies comme :

$$R_C = \frac{V_1}{I_1} \quad \text{avec } I_2 = 0A \quad (3.6)$$

$$R_E = \frac{V_2}{I_1} \quad \text{avec } I_2 = 0A \quad (3.7)$$

Ces résistances mesurables peuvent s'exprimer en fonction de  $Z$  et  $L_T$  en tenant compte des équations 3.6.

$$R_C = Z \coth\left(\frac{d}{L_T}\right) \quad (3.8)$$

$$R_E = \frac{Z}{\sinh\left(\frac{d}{L_T}\right)} \quad (3.9)$$

La mesure de  $R_C$  et  $R_E$  permettent ainsi de calculer  $Z$  et  $L_T$  puis de remonter finalement à  $\rho_C$  et  $R_{sk}$  :

$$\rho_C = Z * L_T * W \quad (3.10)$$

$$R_{sk} = \frac{Z * W}{L_T} \quad (3.11)$$

Si on recoupe les équations 3.8 et 3.10, nous pouvons déduire la relation entre la résistance de contact et la résistance spécifique de contact :

$$\rho_C = R_C * W * L_T * th\left(\frac{d}{L_T}\right) \quad (3.12)$$

où  $R_C$  est la résistance de contact en  $\Omega$ ,  $W$  la largeur des plots de mesure,  $d$  la longueur des plots de mesures et  $L_T$  la longueur de transfert.

De cette dernière équation 3.12, on retient généralement le critère de simplification suivant. Si  $d \gg 2L_T$ , c'est-à-dire si les plots de mesures sont suffisamment longs par rapport à la longueur de transfert, la valeur du facteur lié à la tangente hyperbolique tend vers 1. La résistance spécifique de contact correspond alors à la résistance de contact en  $\Omega.mm$  multipliée par la longueur de transfert. Cette dernière grandeur peut alors être obtenue par la mesure du  $R_E$  ou, dans l'hypothèse où  $R_{sk} = R_{sh}$ , comme la moitié de l'abscisse pour laquelle la courbe  $R(L)=0$  (cf. Fig.3.6).

### 3.2.3 Mise en pratique de la méthode TLM

Les deux modèles TLM présentés plus haut sont ceux développés pour un cas simple de contact métal/semiconducteur et de transistor planaire [97]. Dans cette thèse, le cas

d'étude est différent. En effet, dans nos structures AlGaIn/GaN, le canal ne se trouve pas en surface du semiconducteur mais enterré sous la couche de AlGaIn. Cette couche devrait donc être considérée dans le modèle électrique. Des modèles plus complets ont été avancés dans la littérature [99, 100]. Toutefois, le protocole de mesures et de calcul de la résistance de contact apparaît alors plus complexe. Nous avons donc conservé le modèle de base de Berger [97] et limité celui-ci à la mesure de  $R_C$  en raison du protocole plus complexe pour obtenir  $\rho_C$  (mesure supplémentaire de  $R_E$ , calculs de  $Z$ ,  $L_T$  et  $R_{sk}$ ).

Durant nos travaux, nous avons utilisé plusieurs masques différents. Dans le cas de l'étude B, les espacements entre les plots de mesure TLM étaient de 14, 19 et 24  $\mu\text{m}$  (l'espacement de 9  $\mu\text{m}$  n'a pas été utilisé). Dans le cas de l'étude C, un autre masque a été utilisé avec des plots espacés de 2.5, 4, 8, 16 et 32  $\mu\text{m}$ . Enfin, dans le cas de l'étude D, le masque utilisé au cours du procédé de fabrication LETI permet de dessiner un motif TLM avec les espacement suivants : 2, 4, 8, 16 et 32  $\mu$ . Ces différents masques sont représentés en figure 3.9.

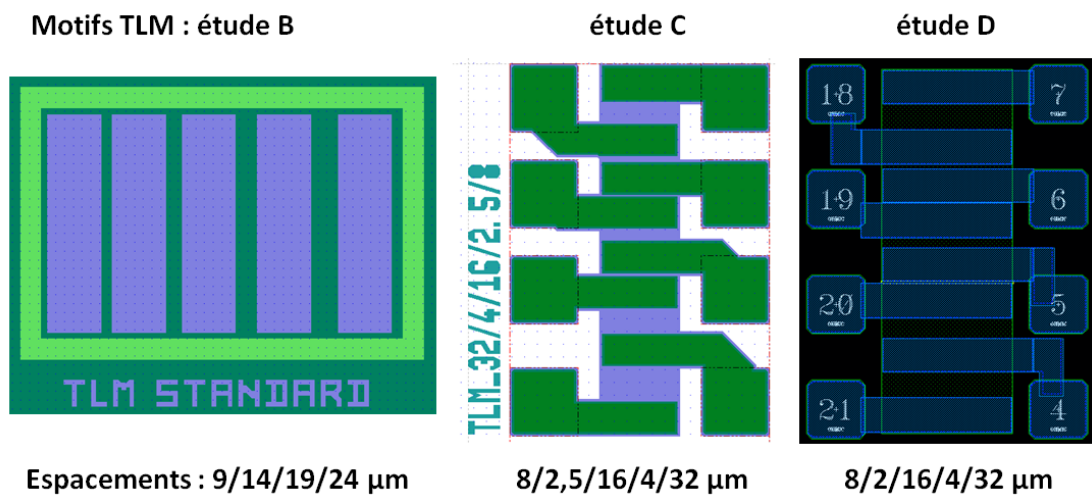


FIGURE 3.9: Schéma des motifs TLMs sur chacun des trois masques de lithographie utilisés au cours de cette thèse : de gauche à droite, études B, C et D. Les différents espacements sont précisés, de haut en bas ou de gauche à droite selon les cas.

Notre protocole de mesure vérifie deux critères essentiels permettant de déterminer la résistance de contact  $R_C$ . Le premier critère consiste à vérifier le caractère ohmique du contact par une première mesure de la courbe I-V, qui doit être linéaire, entre les paires de plots du motif TLM.

Le deuxième critère consiste à tracer la courbe  $R_T = f(L)$  pour les contacts ohmiques. Nous appliquons alors un coefficient de régression linéaire  $R^2$  supérieur à 0.99 sur cette courbe pour retenir la valeur de la résistance de contact. Ce coefficient est le même pour toutes nos études électriques (B, C et D). La mise en oeuvre de ce deuxième critère

explique pourquoi par la suite nous avons écarté certains échantillons dont le contact est pourtant bien de type ohmique en I-V. Nous parlerons ainsi de contact ohmique linéaire pour les puces qui ont validé nos deux critères de sélection, la linéarité I-V et la linéarité R-L.

Enfin, dans la suite, nous exprimerons nos mesures de résistance de contact en  $\Omega.mm$ . Les longueurs de transferts ont parfois été mesurées mais principalement pour vérifier que les plots de mesures étaient suffisamment longs et ne sont donc pas renseignées.

### 3.3 Caractérisations physico-chimiques

Durant ce travail de thèse, de nombreuses techniques de caractérisation physico-chimique ont été utilisées pour analyser les différents échantillons réalisés. Le but de ces caractérisations était d'obtenir des informations sur la nature chimique des phases présentes, l'identification des phases cristallines, la mesure de leur taille, la rugosité de la surface des échantillons... Dans cette section, nous présentons brièvement les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées et quelques remarques sur leur mise en oeuvre.

#### 3.3.1 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (X-Ray Diffraction, XRD) est une technique de caractérisation des phases cristallines. Nous avons utilisé cette technique lors de notre étude A afin d'étudier les phases cristallines formées avant et après les différents recuits et ainsi tenter de comprendre les réactions chimiques qui ont lieu entre l'empilement métallique et les substrats nitrurés.

Durant la caractérisation, l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique qui va diffracter sur le réseau cristallin en suivant la Loi de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (3.13)$$

où  $d$  est une distance inter-réticulaire,  $\theta$  l'angle d'incidence par rapport au plan,  $n$  un nombre entier et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau.

Durant cette thèse, nous avons utilisé la méthode de caractérisation  $\theta - 2\theta$ . En faisant tourner l'échantillon autour du faisceau laissé fixe, il est possible d'obtenir un spectre de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle d'incidence (en réalité  $2\theta$ ). D'après l'équation 3.13, ces pics correspondent à des familles de plans réticulaires. La

comparaison du spectre expérimental avec les données recensées des phases cristallographiques permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon (et leur orientation). La présence d'une phase est d'autant plus avérée que plusieurs pics peuvent être indexés avec cette dernière.

Ces analyses ont été réalisées en salle blanche sur l'équipement X'Pert Pro. La source utilisée dans nos études est une anode de cuivre et sa raie K- $\alpha$  de longueur d'onde 1.5405Å.

### 3.3.2 Imagerie MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir des images d'une surface d'un échantillon. La technique repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons qui va balayer la surface de l'échantillon et interagir avec celle-ci. Le produit de cette réaction (électrons, photons) est mesuré par des capteurs, ce qui permet de reconstituer l'image correspondante point par point.

La figure 3.10 montre les différents types de produits résultants de l'interaction électron-matière dans le cas d'une observation par MEB [101]. Etant donné la variété de ces produits (électrons secondaires, électrons rétro-diffusés, rayonnement X, etc), l'imagerie MEB permet d'obtenir plusieurs types d'images, chacune correspondant à un type de particule et un capteur différent. Les renseignements donnés par les images MEB dépendent ainsi de la nature de la technique d'acquisition utilisée.

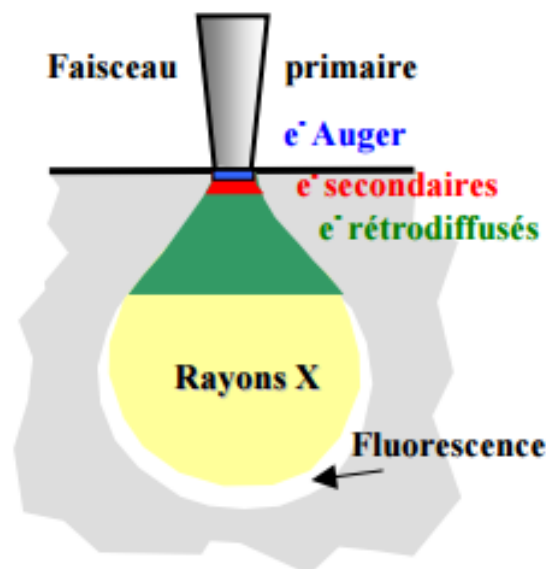


FIGURE 3.10: Schéma illustrant l'interaction électron/matière en imagerie MEB. Les différents électrons et rayonnements produits peuvent être détectés par des capteurs de la chambre. Ce schéma est issu des travaux de Billi [101].

Par exemple, les électrons secondaires proviennent des couches de la surface et sont statistiquement très répandus ce qui permet de les utiliser pour former des images de bonne résolution qui indiquent la topologie de l'échantillon. A l'inverse, les électrons rétro-diffusés peuvent provenir de zones plus profondes dans l'échantillon et ont la particularité d'être sensible au numéro atomique  $Z$  des atomes rencontrés. Le contraste de l'intensité du signal selon les zones correspond ainsi à un contraste chimique dans les compositions de ces dernières.

### 3.3.3 Caractérisation par analyse EDX

La spectroscopie par analyse dispersive en énergie des rayons X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDX, parfois abrégée EDS) est une technique de caractérisation complémentaire de la microscopie électronique. Elle se base sur le rayonnement X émis par la matière lors de l'interaction électron-matière comme l'illustre la figure 3.11 [102]. Le faisceau électronique incident parvient en effet à ioniser les atomes présents dans l'échantillon. Lors de la désexcitation, des photons X sont émis avec une énergie correspondant aux niveaux d'énergie de l'atome et donc caractéristique de ce dernier. La caractérisation par EDX permet de mesurer cette énergie et ainsi d'identifier les différents éléments chimiques en présence dans l'échantillon. La prise en compte des intensités du spectre permet aussi de remonter au ratio de composition entre les différents éléments.

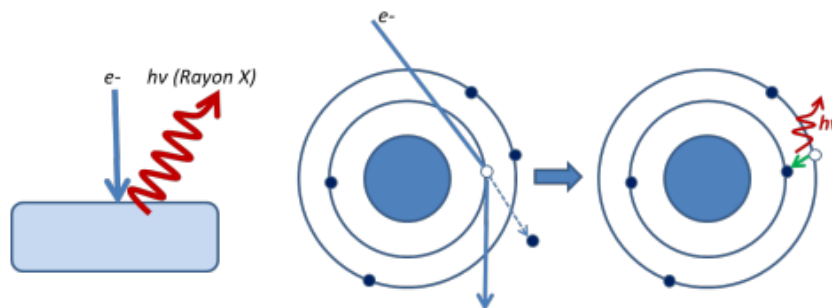


FIGURE 3.11: Schéma de principe de l'analyse EDX illustrant l'ionisation d'un atome de l'échantillon par le faisceau électronique puis la libération d'un photon X lors de la désexcitation. Ce schéma est issu des travaux de Lepinay [102].

Durant cette thèse, nous avons souvent utilisé la caractérisation EDX pour réaliser des cartographies chimiques des éléments et des profils de composition en pourcentage atomique des coupes de nos échantillons. Elle permet ainsi de faire un pont entre l'information topologique obtenue par la microscopie électronique et la composition cristalline mesurée par diffraction X.

La technique EDX étant basée sur le rayonnement X, sa résolution est toutefois restreinte par la poire d'interaction liée à ce signal. De plus, l'estimation de  $N$  est perturbée en

présence de Ti puisque ces deux éléments possèdent des raies très proches ( $K-\alpha-1(N) = 0.3924keV$  et  $L-\alpha-1(Ti) = 0.4522keV$ ). La mesure de la quantité de N nécessite ainsi de soustraire la contribution d'intensité liée au Ti après calcul de celle-ci à partir de la quantité mesurée sur la raie  $K-\alpha-1(Ti)$ .

### 3.3.4 Imagerie MET et mode MEBT

La microscopie électronique en transmission (MET) est la deuxième grande technique de microscopie électronique. Elle utilise un faisceau d'électrons plus fin que celui utilisé en imagerie MEB. Ce faisceau est généralement transmis à travers l'échantillon observé et son image électronique est reconstituée grâce à un système de lentilles magnétiques. La résolution des images MET est donc bien supérieure à celle des images MEB.

Cette technique d'observation nécessite toutefois la fabrication d'une lame amincie d'environ 100 nm d'épaisseur (voire moins) à même d'être traversée par le faisceau. Cette lame MET est prélevée puis affinée grâce à un faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam, FIB), généralement à base d'ions Ga. Cet élément faisant partie de ceux que nous étudierons, il convient de garder cette information à l'esprit et son impact sur une éventuelle contamination de nos échantillons.

L'imagerie MET permet aussi d'observer les phases cristallines en diffraction et ainsi d'identifier leurs structures cristallographiques et donc leur phase. Nous avons eu recours à la diffraction MET au cours de notre étude A sur des lames très amincies ( $\leq 30nm$ ).

Toutefois, nous avons principalement utilisé le mode de microscopie électronique à balayage en transmission (MEBT). Cette technique de caractérisation consiste à associer la résolution du faisceau de la technique MET au principe de balayage de la technique MEB. L'imagerie MEBT permet ainsi d'utiliser les mêmes sources de signal que l'imagerie MEB comme les électrons secondaires ou le rayonnement X et de reconstruire une image après balayage. La résolution est cependant bien meilleure que dans le cas de l'imagerie MEB. Par ailleurs, la poire d'interaction se trouve aussi réduite du fait de la faible épaisseur de la lame ( $\leq 100nm$ ).

La technique MEBT nous a ainsi permis d'obtenir de nombreuses images en coupe de nos échantillons. Cela nous permet de visualiser la morphologie de nos échantillons et de mesurer la taille des grains et l'épaisseur des couches observées. Ces informations sont utiles pour identifier les transformations physiques qui ont lieu au cours des différents recuits et effectuer des bilans de consommation des réactifs.



### 3.3.5 Conclusions du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons pu présenter les différentes étapes de fabrication et de caractérisations des échantillons réalisés pour nos quatre études qui seront présentées dans les deux chapitres suivants. Nous avons ainsi détaillé l'étape d'épitaxie qui permet la formation des couches et notamment quelques paramètres dont nous étudierons par la suite l'impact sur la résistance de contact. Les deux procédés de fabrication de nos échantillons et des motifs de mesure électrique ont aussi été présentés dans le détail.

Ces motifs permettent de mettre en oeuvre la méthode TLM qui permet de mesurer la résistance de contact. Deux modèles de mesure TLM ont été présentés ainsi que notre protocole de mesure qui repose sur deux critères : la linéarité I-V (contact ohmique) et la linéarité de la courbe R(L) (contact ohmique linéaire).

Enfin, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées sur nos échantillons pour déterminer les composés qui se forment lors des recuits. Ces techniques sont mises en oeuvre dès le prochain chapitre pour comprendre les différentes réactions entre l'empilement métallique Ti/Al et différentes couches nitrurées.

## Chapitre 4

# Etudes physico-chimiques des réactions de l'empilement Ti/Al sur substrats nitrurés

La création d'un contact ohmique sur une structure AlGaN/GaN passe par la formation d'un nitrure métallique durant un recuit. Notre choix de métallisation s'est porté sur le couple Ti/Al pour les raisons avancées dans le chapitre II. Le recuit mis en oeuvre est constitué de deux paliers : 300s à 600°C puis 60s à 900°C. Dans ce chapitre, nous allons étudier les réactions qui amènent à la formation d'un nitrure métallique à partir de cet empilement et de ce recuit.

Au cours de cette thèse, nous avons dans un premier temps étudié l'empilement métallique Ti/Al sur des substrats nitrurés :  $\text{SiN}_x/\text{Si}$  et  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}/\text{Si}$ . L'objectif est d'identifier les réactions entre matériaux et notamment les éventuelles réactions de nitruration. Dans un deuxième temps (études B, C et D présentées dans le chapitre V) nous introduirons des structures de type HEMT avec des substrats AlGaN/GaN permettant des caractérisations électriques sur des structures de test. Ce chapitre IV ne concerne donc que l'étude des réactions sur des substrats nitrures massifs (aussi appelés "bulk") avec des dépôts en pleine plaque. Cette étude est référencée comme l'étude A dans le chapitre précédent.

L'utilisation de substrats  $\text{SiN}_x/\text{Si}$  résulte d'une économie nécessaire des substrats AlGaN/Si de diamètre 200mm. Le nitrure de silicium  $\text{SiN}_x$  est un matériau répandu dans les filières de fabrication CMOS. Il constitue donc une alternative pratique pour notre étude des réactions de nitruration. Le substrat consiste en une plaque classique de Si(100) sur laquelle est déposée une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) à une température de 750°C. L'épaisseur déposée est d'environ 100nm. Les plaques  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  ont ensuite subi un recuit de 900°C pendant 10min sous une atmosphère

de  $N_2$  pour stabiliser la couche à cette température. En effet, après le dépôt métallique certaines plaques seront recuites jusqu'à  $T=900^\circ C$ , une température supérieure à celle du dépôt LPCVD. Cette étape de stabilisation est susceptible de modifier la composition du nitrure de silicium amorphe d'où l'appellation  $SiN_x$ . Par la suite, nous appellerons « substrat  $SiN_x$  » l'empilement  $SiN_x/Si$ . Les plaques ont ensuite suivi le procédé de fabrication LETI présenté au chapitre III. Plusieurs couples d'épaisseur Ti/Al ont été évalués et seront explicités dans la suite.

Le recuit de contact ohmique par RTA (Rapid Thermal Annealing) utilisé se déroule en deux étapes. Dans cette étude, nous allons évaluer les réactions qui surviennent lors de chacune de ces étapes. Deux variantes de recuit ont donc été testées : un recuit partiel (300s à  $T=600^\circ C$ , abrégé en  $T=600^\circ C$ ) et un recuit complet (300s à  $T=600^\circ C$  suivi de 60s à  $T=900^\circ C$ , abrégé en  $T=600+900^\circ C$ ). Dans les deux cas, le recuit RTA se déroule sous une atmosphère  $N_2$ .

Peu d'études préalables existent sur les recuits RTA imposés à des films minces de Ti/Al. Parmi elles, notons les travaux de Bresolin et Pirotta [82] et ceux de Thierry-Jebali [71] qui montrent l'apparition du composé  $TiAl_3$ . La formation prioritaire de ce composé s'explique par le mécanisme de cette réaction déjà abordé au cours du chapitre II (cf. Fig.2.6).

Dans cette étude, nous avons sélectionné deux empilements proches de la stoechiométrie  $TiAl_3$  : Ti/Al 75/245 nm et 95/200 nm (cf. Fig.4.1). Le premier empilement (Ti/Al 75/245nm) est une métallisation riche en aluminium par rapport à la stoechiométrie du  $TiAl_3$  et désigné Al-rich. Selon le même principe, le second empilement (Ti/Al 95/200 nm) correspond à un système riche en titane, désigné Ti-rich. Les différents écarts à la stoechiométrie  $TiAl_3$  sont résumés dans le tableau 4.1. Le calcul réalisé est donné pour une surface arbitraire de l'empilement de  $1cm^2$ , la variable volumique se résumant ainsi à l'épaisseur des couches. Les volumes molaires utilisés de l'aluminium et du titane sont respectivement de  $10,00 cm^3.mol^{-1}$  et  $10,64 cm^3.mol^{-1}$ .

Empilement	Ti (nm - %.mol)	Al (nm - %.mol)	Élément en excès	Excès (nm)
$TiAl_3$	71 - 25%	200 - 75%	aucun	0
Al-rich	75 - 22%	245 - 78%	Al	33
Ti-rich	95 - 31%	200 - 69%	Ti	24

TABLE 4.1: Stoechiométrie des deux empilements déposés par rapport au composé  $TiAl_3$ .

Ces deux empilements ont été testés sur un substrat de nitrure de silicium  $SiN_x$ . Les échantillons ont d'abord été caractérisés avant tout recuit puis après des recuits à  $T=600^\circ C$  et  $T=600+900^\circ C$ . Ces caractérisations doivent permettre d'identifier les réactions

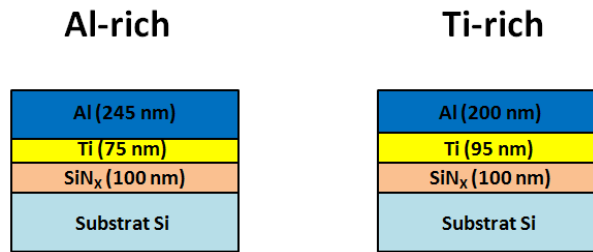


FIGURE 4.1: Schéma des deux empilements Ti/Al testés sur substrat SiN<sub>x</sub> : Ti/Al (75/245 nm) dit Al-rich et Ti/Al (95/200 nm) dit Ti-rich.

entre le titane et l'aluminium et d'éventuelles réactions de nitruration, avec le gaz N<sub>2</sub> du recuit et/ou le substrat SiN<sub>x</sub>. Le scénario réactionnel pour chaque empilement et chaque palier de recuit pourra ainsi être décrit et analysé dans le détail. De plus, les discussions s'appuient sur les informations données par des diagrammes de phases, qui renseignent les phases présentes à l'équilibre thermodynamique. Ceci correspond à une hypothèse forte qui peut être remise en question pour des couches fines (inférieures à 100nm) et des procédés hors-équilibre tels que le recuit RTA. L'empilement jugé le plus favorable pour l'application de contact ohmique sera ensuite transféré sur un substrat AlGaN/Si.

#### 4.1 Caractérisations des échantillons sur SiN<sub>x</sub> avant recuit

Les échantillons ont d'abord été caractérisés avant tout recuit, principalement pour s'assurer que la composition du dépôt a bien été respectée. Trois types de caractérisations ont ainsi été effectués. Une mesure de spectre en diffraction-X (XRD) d'un échantillon avant recuit est présentée à la figure 4.2. Des images de microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe sont observables à la figure 4.3. Enfin, les mesures de résistance de couche métallique réalisées sur tous les échantillons avant recuit sont données dans le tableau 4.2.

Un empilement Ti/Al 50/50nm a été spécialement réalisé afin de pouvoir détecter par diffraction X les deux couches Ti et Al. Le spectre de cet échantillon est présenté en figure 4.2. Cet empilement présente l'avantage d'une quantité similaire de titane et d'aluminium.

Sur le spectre de diffraction X avant recuit, un pic principal apparaît à  $2\theta = 38.5^\circ$ . Ce pic peut être attribué à la fois à l'aluminium dans sa direction (111) et au titane en (002). Des pics secondaires correspondant au titane dans les directions (100) et (101) sont aussi observables. Le titane est présent sous forme polycristalline et l'aluminium de façon plus texturée. Cela corrobore les observations usuelles faites lors d'autres dépôts

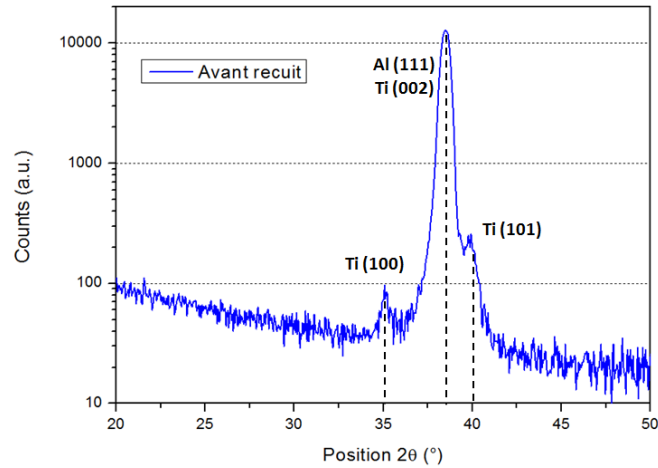


FIGURE 4.2: Spectre de diffraction-X d'un échantillon Ti/Al 50/50 nm avant recuit avec  $\lambda(K_{\alpha,Cu})$

de ces métaux avec l'équipement utilisé. Le spectre de diffraction X servira aussi de référence comparative pour les analyses XRD effectuées après recuit.

La figure 4.3 présente les images MEB en coupe des deux empilements après dépôt. Les épaisseurs estimées de titane et d'aluminium sont renseignées pour chacun des empilements. Même s'il existe une marge d'erreur liée à la mesure par imagerie MEB, il apparaît que les deux empilements Ti/Al sont très proches des épaisseurs visées. Ils respectent donc bien les deux différentes compositions définies par rapport au  $TiAl_3$ .

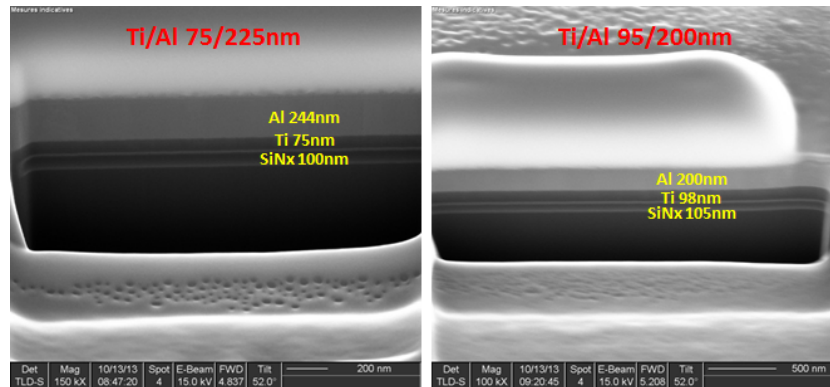


FIGURE 4.3: Images MEB en cross-section des deux empilements avant recuit : à gauche l'empilement Al-rich (Ti/Al 75/245 nm) et à droite l'empilement Ti-rich (Ti/Al 95/200 nm).

Le tableau 4.2 montre les résistances de couche mesurées sur les différents échantillons étudiés dans cette étude et la non-uniformité calculée à partir des 49 points mesurés sur chaque plaque, qui est exprimée par l'écart-type  $1\sigma$ . Cette mesure a été réalisée par une méthode 4 points. L'ensemble des valeurs de non-uniformité est inférieur à 4%,

ce qui montre la bonne reproductibilité des dépôts Ti/Al à la fois sur l'ensemble de la surface de la plaque et entre plaques. Les trois plaques Ti/Al 75/245 nm présentent une valeur moyenne semblable ( $\sim 137m\Omega$ ), de même que les plaques avec l'empilement Ti/Al 95/200 nm ( $\sim 178m\Omega$ ).

Plaque n°	Empilement Ti/Al	$R_{couche}$ ( $m\Omega/\square$ )	Non-uniformité $1\sigma$ (%)
1	75/245 nm	137	1.8%
2	75/245 nm	135	3.7%
3	75/245 nm	139	2.1%
4	95/200 nm	178	2.1%
5	95/200 nm	177	3.5%
6	95/200 nm	180	1.9%

TABLE 4.2: Valeurs moyennes des résistance de couche et leurs non-uniformités associées pour les différents empilements Ti/Al sur substrats  $SiN_x$  avant recuit

La résistance de couche permet de remonter à l'épaisseur de la couche mince dans le cas où celle-ci n'est composée que d'un élément ou matériau. Dans le cas présent, où deux éléments (aluminium et titane) sont présents, plusieurs couples d'épaisseurs et de résistivités peuvent renvoyer à la même résistance de couche. Cependant, l'aluminium est un métal beaucoup moins résistif que le titane comme le montrent les valeurs de leur résistivité électrique respective :  $\rho_{Al} = 2.7 \mu\Omega.cm$  et  $\rho_{Ti} = 42 \mu\Omega.cm$ . Au premier ordre, on peut donc considérer que la résistance de couche se rapporte à la contribution seule de l'aluminium.

Le tableau 4.3 présente les résistivités de l'aluminium calculées à partir des résistances de couche mesurées sur les différents empilements et de leurs épaisseurs mesurées par MEB. On obtient ainsi deux résistivités différentes - une pour chaque empilement - toutes deux supérieures à la valeur de résistivité volumique de l'aluminium  $2.7\mu\Omega.cm$ . Dans le cas des couches minces, la résistivité dépend en effet de l'épaisseur du film [103]. Cela s'explique par la réduction de l'épaisseur du film qui devient voisine du libre parcours moyen des électrons dans le matériau (ex :  $\lambda_{Al} = 15$  nm à  $25^\circ C$  [104]). De plus, une épaisseur plus fine se corrèle à la présence de grains plus petits, et donc plus fréquents, dont les joints de grains peuvent diffuser les électrons. Les résistivités extraites de nos mesures ( $3.3$  et  $3.6 \mu\Omega.cm$  pour  $244$  et  $200$  nm d'aluminium respectivement) sont donc cohérentes avec ces explications.

En conclusion de ces premières caractérisations, nous pouvons confirmer que le dépôt des couches de titane et d'aluminium est satisfaisant. Les épaisseurs et donc les compositions Al-rich et Ti-rich visées sont respectées de manière homogène ( $1\sigma < 4\%$  sur plaque). De même, les orientations observées dans les couches correspondent à celles habituellement constatées pour ces couches (Al (111) et Ti (001), (101) et (200)).

Empilement	$R_{couche}$ ( $m\Omega/\square$ )	$h_{Al}$ (nm)	$\rho_{exp}(Al)$ ( $\mu\Omega.cm$ )
Ti/Al 75/245nm	137	244	3.3
Ti/Al 95/200nm	178	200	3.6

TABLE 4.3: Valeurs des résistivités (en  $\mu\Omega.cm$ ) de l'aluminium calculées pour chaque empilement Ti/Al à partir de la résistance de couche mesurée (tableau 4.2) et l'épaisseur de la couche d'aluminium constatée en imagerie MEB (figure 4.3).

## 4.2 Cas d'une métallisation riche en aluminium sur $SiN_x$

Le premier empilement testé est celui riche en aluminium : Ti/Al 75/245nm. Deux plaques sur substrat  $SiN_x$  ont été réalisées et ont subi deux recuits différents : 300s à 600°C et 300s à 600°C+ 60s à 900°C. Dans ce paragraphe, nous allons détailler les réactions que subissent cette métallisation lors des deux étapes du recuit. Pour cela, nous présenterons d'abord le résultat des différentes caractérisations effectuées sur les plaques : diffraction-X, résistance de couche, imagerie MEB et AFM, analyse EDX, etc. Dans un second temps, nous développerons le scénario lors de chaque recuit en mettant en perspective ces résultats avec les données thermodynamiques et cinétiques.

### 4.2.1 Caractérisations de la métallisation riche en aluminium après recuit de 300s à T=600°C sous $N_2$

#### - Analyse de diffraction X

La figure 4.4 montre le spectre en diffraction-X de la métallisation riche en aluminium après un recuit à T=600°C. Par rapport au spectre avant recuit plusieurs nouveaux pics apparaissent à  $2\theta = 25.5^\circ$ ,  $39.2^\circ$  et  $42.0^\circ$ . Ces trois pics se rattachent à la phase  $TiAl_3$ . Celle-ci se trouve sous forme polycristalline avec une direction principale selon (112). Un quatrième pic est observé à  $2\theta = 38.6^\circ$ . Ce pic est très proche de celui observé avant recuit et attribué à la fois à Ti et Al. L'une de ces deux phases est donc toujours présente à T=600°C. L'empilement étant riche en aluminium, ce pic peut vraisemblablement être attribué à de l'aluminium incomplètement réagi.

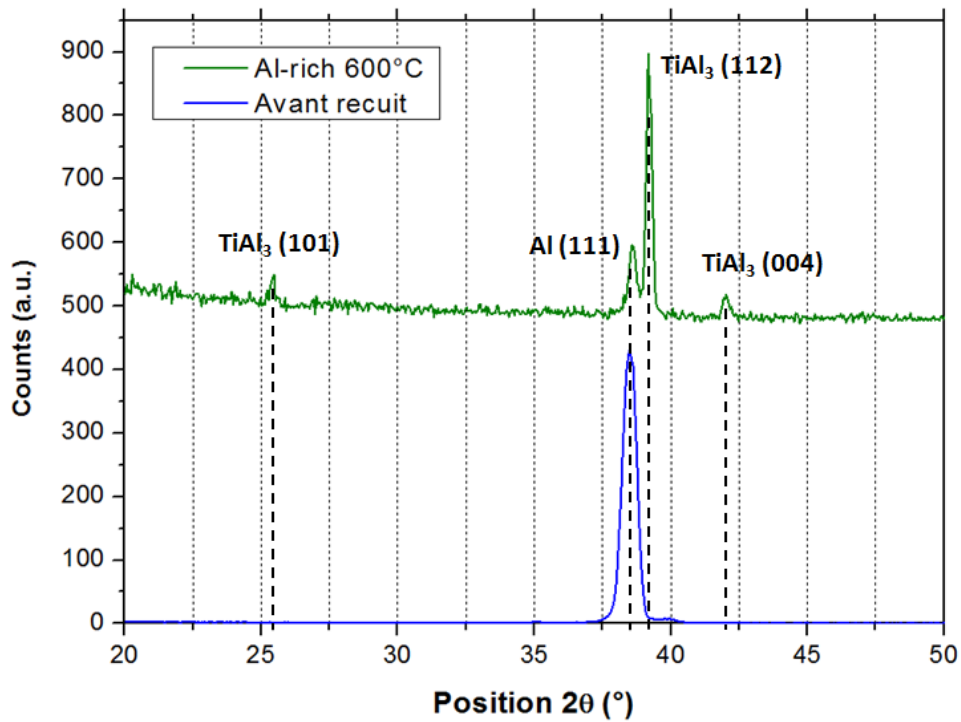


FIGURE 4.4: Spectre de diffraction-X de l'échantillon Al-rich (Ti/Al 75/245nm) sur  $\text{SiN}_x$  recuit à  $T=600^\circ\text{C}$  en vert. La référence avant recuit est présente en bleue. Les amplitudes sont arbitraires.

#### - Imagerie MEB en coupe

La figure 4.5 présente des images MEB en coupe de la métallisation riche en aluminium après recuit à  $T=600^\circ\text{C}$ . Au dessus du substrat de  $\text{SiN}_x$ , on distingue une couche polycristalline. Le contraste observé avec les électrons secondaires fait ressortir la topologie de la surface de coupe. Ce contraste s'atténue fortement lors d'une observation aux électrons rétrodiffusés ce qui indique que tous ces grains sont de la même composition chimique. Cette couche est donc désignée sous le nom de  $\text{TiAl}_3$ , phase principale identifiée en diffraction-X (Fig 4.4). Son épaisseur mesurée est d'environ 285 nm tandis que celle de la couche  $\text{SiN}_x$  reste d'environ 100 nm. Enfin, aucun grain d'aluminium n'a pu être mis en évidence par l'observation. Le caractère local de l'imagerie MEB peut expliquer cette absence.



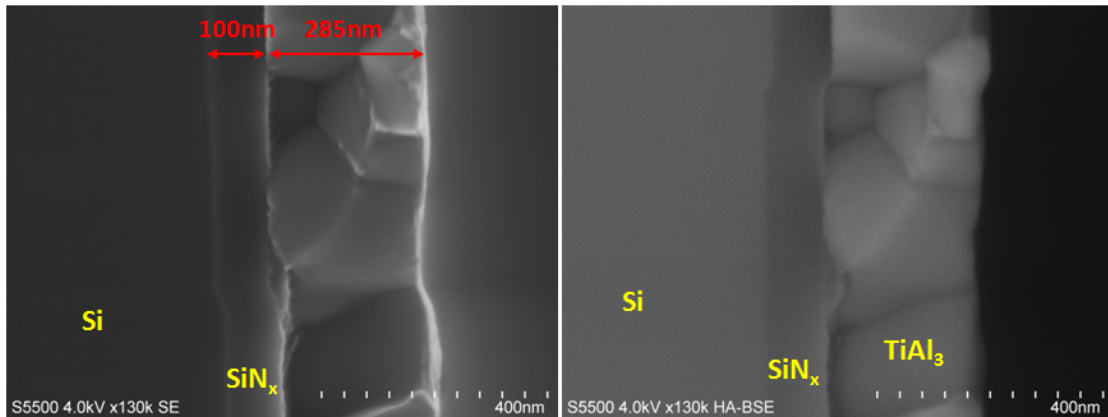


FIGURE 4.5: Images MEB en coupe de l'échantillon Ti/Al (75/245 nm) après recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . L'image de gauche correspond aux électrons secondaires (SE, sensibilité à la topologie) et celle de droite aux électrons rétrodiffusés (BSE, sensibilité chimique).

#### - Mesure de la résistance de couche

Après le recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ , la résistance de couche mesurée sur l'échantillon est de  $569 \text{ m}\Omega/\square$  avec une non-uniformité  $1\sigma$  de 4.9%. Cette dernière valeur reste basse, ce qui semble indiquer une réaction plutôt homogène sur la plaque. En utilisant l'épaisseur de couche mesurée précédemment sur l'image MEB ( $h=285 \text{ nm}$ , cf. Fig.4.5), nous obtenons une résistivité expérimentale d'environ  $16 \mu\Omega.\text{cm}$ . Cette valeur est proche de la résistivité du matériau massif  $\text{TiAl}_3$  qui s'élève à  $17 \mu\Omega.\text{cm}$  [82].

#### - Analyse EDX en coupe

La figure 4.6 montre le signal EDX normalisé mesuré pour deux points de la couche métallique, un grain  $\text{TiAl}_3$  et un joint de grains. Ces deux points sont à une distance similaire du substrat de  $\text{SiN}_x$ . Le signal est normalisé selon le signal Si, présent de par la paire d'interaction du signal X, qui se doit donc d'être d'intensité équivalente. Il apparaît alors que le signal lié au titane est similaire pour les deux points tandis que le signal lié à l'aluminium est plus intense dans le joint de grains que dans le grain de  $\text{TiAl}_3$ . Cette observation peut aller dans le sens d'une présence de l'aluminium en excès aux joints de grains de la matrice de  $\text{TiAl}_3$ .

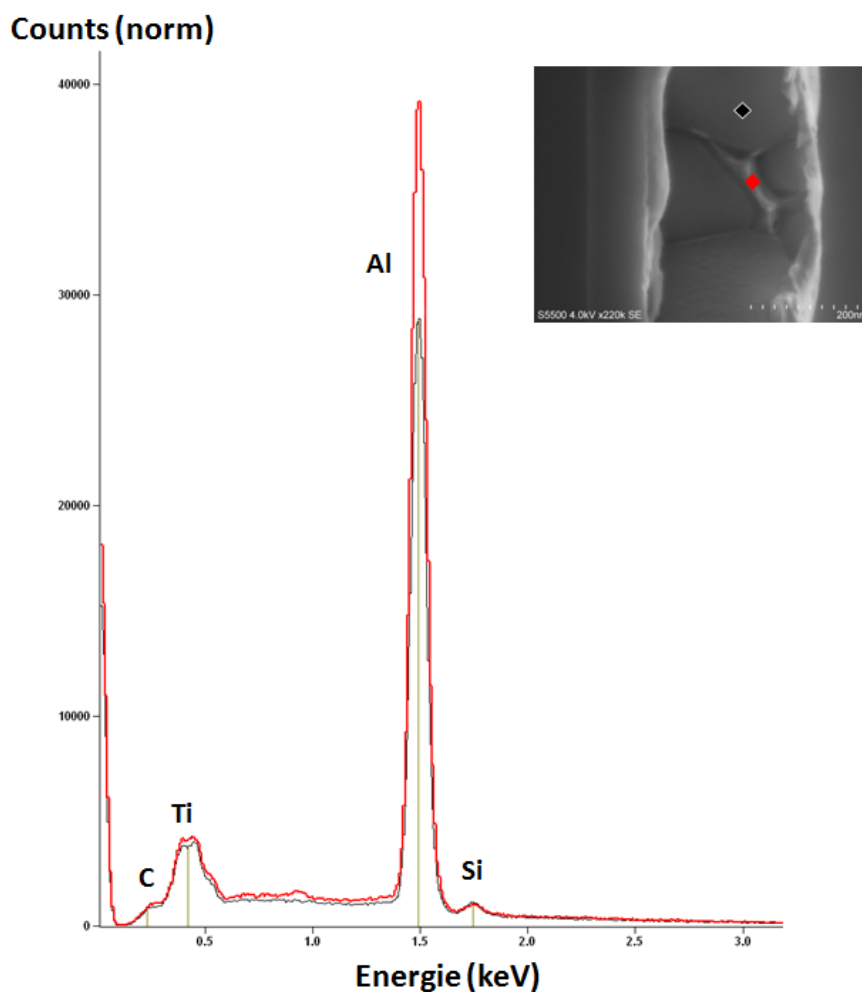


FIGURE 4.6: Analyse EDX en coupe de l'échantillon Ti/Al (75/245 nm) après recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Le point noir est pris dans un grain de  $\text{TiAl}_3$  et le point rouge dans un joint de grains. Le signal est normalisé selon le pic Si.

#### - Bilan des caractérisations

Le schéma de la figure 4.7 représente une vue schématique en coupe de l'échantillon et de la répartition des différents matériaux déduits de la synthèse des différentes caractérisations effectuées sur l'échantillon recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

Les caractérisations montrent que les deux couches initiales de titane et d'aluminium réagissent pour former une couche polycristalline de leur alliage  $\text{TiAl}_3$ . Les grains de  $\text{TiAl}_3$  sont principalement dans la direction (112) mais les directions (101) et (004) sont aussi observées.

Toutefois, l'analyse en diffraction X montre que le pic d'aluminium reste présent à  $T=600^{\circ}\text{C}$  et donc que des grains d'aluminium doivent subsister localement, ce qui est

# Ti/Al 75/245nm

## T=600°C

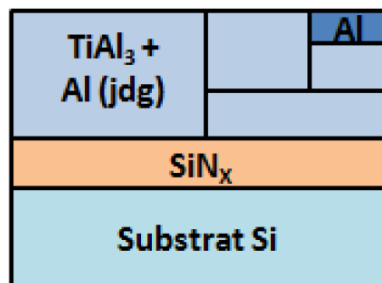


FIGURE 4.7: Schéma en coupe de l'échantillon Ti/Al (75/225 nm) recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$  établi à partir des différentes caractérisations. Les traits bleus dans la couche de  $\text{TiAl}_3$  indiquent les joints de grains où de l'aluminium est présent. La localisation de l'aluminium dans un grain isolé et aux joints de grains de  $\text{TiAl}_3$  résulte des hypothèses émises après son observation en XRD et en EDX.

représenté dans le schéma. Par ailleurs, la présence d'aluminium aux joints de grains de  $\text{TiAl}_3$  peut être supposée d'après une analyse EDX.

Enfin, aucune caractérisation n'indique une réaction notable entre la métallisation Ti/Al et la surface de la couche de  $\text{SiN}_x$  qui conserve son épaisseur initiale et dont l'interface avec le  $\text{TiAl}_3$  demeure très plane.

#### 4.2.2 Analyse des réactions de la métallisation Al-rich lors du recuit à $T=600^{\circ}\text{C}$ sous $\text{N}_2$

La figure 4.8 montre l'état initial et l'état final de l'échantillon de métallisation riche en aluminium après la première étape du recuit de 300s à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'analyser les transformations constatées à la lumière de données thermodynamiques et cinétiques. Nous allons notamment discuter de la réaction entre les couches de titane et d'aluminium ainsi que de l'absence de réaction entre ces couches et le substrat  $\text{SiN}_x$ .

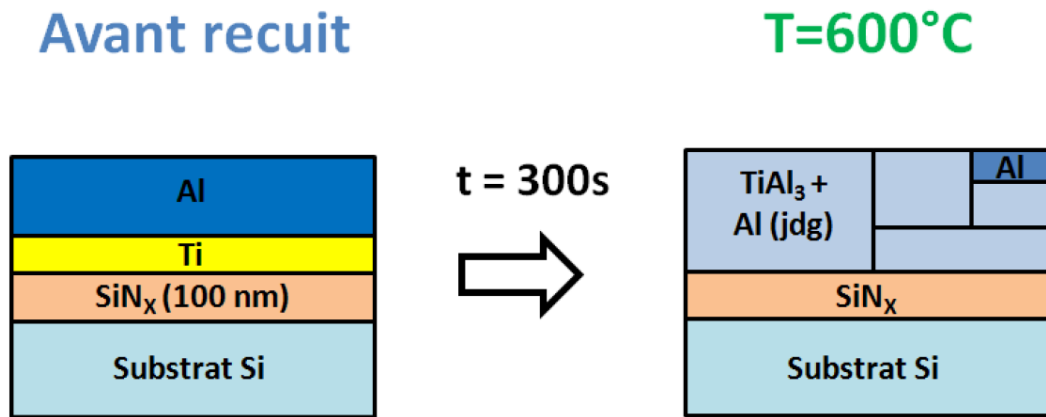


FIGURE 4.8: Schéma-bilan en coupe des transformations subies par l'échantillon Ti/Al (75/225 nm) recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

#### - Réaction entre les couches Ti et Al à $600^{\circ}\text{C}$

À  $T=600^{\circ}\text{C}$ , nous observons la formation d'une couche polycristalline de  $\text{TiAl}_3$  à partir des deux couches initiales de titane et d'aluminium. La phase aluminium subsiste et la présence de cet élément aux joints de grains de la couche de  $\text{TiAl}_3$  ne peut être exclue. Dans la suite, nous allons établir si les données thermodynamiques et cinétiques justifient bien l'état obtenu.

Du point de vue thermodynamique, l'état final observé correspond à l'état d'équilibre attendu pour un mélange binaire Ti-Al avec  $x_{\text{Ti}} = 0.22$  porté à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . La figure 4.9 montre ce point dans le diagramme de phases binaire du système Ti-Al. La composition attendue est une majorité (88%) de  $\text{TiAl}_3$  et un peu (12%) de Al(Ti) qui correspond à la phase solution solide riche en Al où Ti se trouve en substitution. Le mélange que nous observons,  $\text{TiAl}_3$  et Al aux joints de grains, est donc bien stable.

Du point de vue cinétique, plusieurs études montrent que le composé  $\text{TiAl}_3$  est la première phase à se former parmi les alliages Ti-Al, même lorsqu'elle ne correspond pas à l'état d'équilibre attendu [81–85]. Deux raisons expliquent cette observation. La première tient à une diffusion plus rapide de Ti dans Al que Al dans Ti (cf. Fig. 2.5). La seconde se base sur le fait que la solution solide Al(Ti) est plus étroite en terme de solubilité que celle de Ti(Al) et sature donc plus vite (cf. Fig. 4.9). Ces deux effets résultent en la germination de grains de  $\text{TiAl}_3$  près de l'interface Ti/Al côté aluminium.

Les scénarios établis pour les réactions entre Ti et Al font apparaître deux étapes dans la croissance du film de  $\text{TiAl}_3$ . La première étape voit croître les grains jusqu'à obtenir un film continu de  $\text{TiAl}_3$ . La seconde étape démarre alors et repose sur la diffusion de

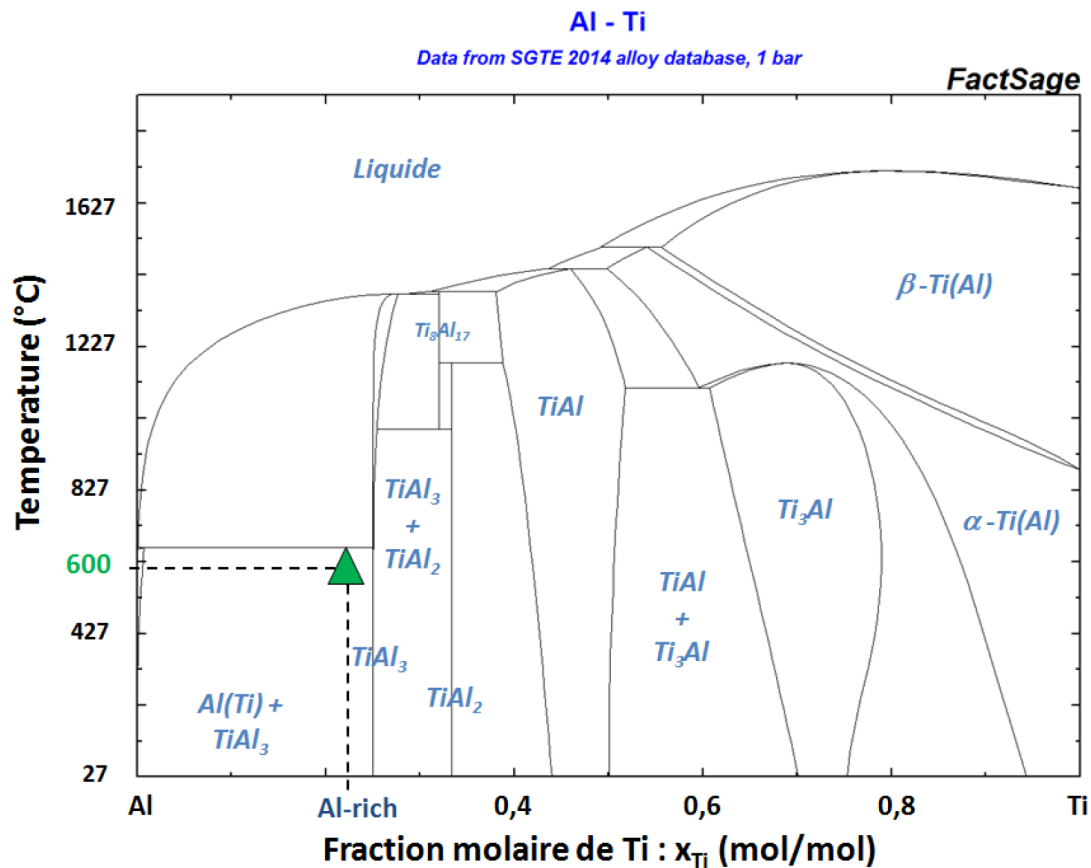


FIGURE 4.9: Diagramme de phases binaire du système Ti-Al à P=1 atm. Le triangle vert représente la stoechiométrie Al-rich à T=600°C. Les principaux domaines monophasés et biphasés sont indiqués.

l'aluminium à travers  $TiAl_3$ , qui est plus rapide que celle du titane [81, 84, 85]. Cette diffusion se produit notamment au niveau des joints de grains de  $TiAl_3$  [85].

En conclusion, la formation d'une couche de  $TiAl_3$  à partir de la métallisation Ti/Al riche en aluminium est soutenue par des arguments thermodynamiques, cinétiques et expérimentaux. La possibilité de présence d'aluminium aux joints de grains de la couche de  $TiAl_3$  apparaît aussi comme une hypothèse probable.

#### - Absence de réaction avec la couche $SiN_x$

Le système physico-chimique ne saurait se résumer au seul système binaire Ti-Al. L'empilement Ti/Al est en effet déposé sur une couche de  $SiN_x$  et le recuit à T=600°C a lieu sous une atmosphère de  $N_2$ . Nos caractérisations montrent cependant l'absence de réaction d'ampleur avec le substrat de  $SiN_x$ .

Du point de vue thermodynamique, étudier les réactions possible entre la métallisation Ti-Al et la couche de  $SiN_x$  revient à étudier le système quaternaire Ti-Al-Si-N, ce qui

est complexe. Par simplification, nous pouvons tout d'abord regarder les réactions de nitruration de façon indépendante. Le diagramme d'Ellingham des nitrures présenté au Chapitre II montre que TiN et AlN sont plus stables que le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (cf. Fig.2.2). Nous avons considéré ce dernier composé car il est proche du  $\text{SiN}_x$  de notre substrat et qu'il s'agit de la seule phase condensée du système Si-N dont les données sont disponibles. La phase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sert donc de nitrure de silicium dans toutes nos simulations thermodynamiques. La différence de stabilité signifie que le titane et l'aluminium sont susceptibles de réagir au contact de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et donc de  $\text{SiN}_x$ . Cela ne présume toutefois pas de la stabilité entre un intermétallique Ti-Al, comme  $\text{TiAl}_3$ , et  $\text{SiN}_x$  qui dépendent du système quaternaire.

Ensuite, nous pouvons analyser les diagrammes de phases ternaires qui recourent le système étudié. La figure 4.10 présente le diagramme du système Ti-Si-N à  $T=600^\circ\text{C}$ . Ce système réduit à trois éléments correspond à la situation au début de réaction où l'aluminium n'a pas encore atteint l'interface entre les couches de titane et de  $\text{SiN}_x$ . Le diagramme montre que le titane n'est pas stable ni avec  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ni avec  $\text{SiN}_x$  (représenté en  $x(N) = 70\%$  comme nous l'avons plusieurs fois mesuré par la suite). En considérant la flèche jaune qui relie Ti à " $\text{SiN}_x$ ", nous constatons qu'une grande variété de composés est susceptible de se former lors de la réaction entre la couche de titane et le substrat : TiN,  $\text{TiSi}_2$ , TiSi,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$  et  $\text{Ti}_3\text{Si}$ .

Nos données thermodynamiques indiquent donc que l'empilement Ti/Al doit réagir avec la couche de  $\text{SiN}_x$  lors du recuit. Cette prédiction thermodynamique n'est toutefois pas vérifiée dans notre échantillon. Cette divergence s'explique sans doute par la cinétique des réactions possibles.

Le titane a en effet la possibilité de réagir avec l'aluminium (pour former du  $\text{TiAl}_3$ ) ou avec la couche de  $\text{SiN}_x$ . Ces deux réactions sont encouragées thermodynamiquement mais seule la première est mise en évidence. L'explication la plus plausible est que la cinétique de réaction de formation du  $\text{TiAl}_3$  est plus rapide que les réactions potentielles entre la couche de titane et celle de  $\text{SiN}_x$ .

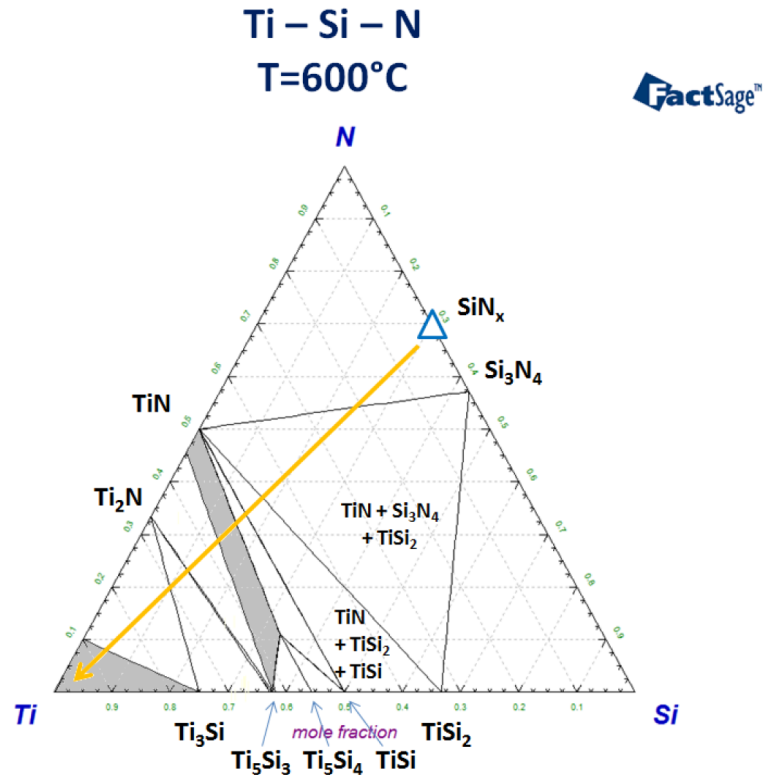


FIGURE 4.10: Diagramme de phases ternaire du système Ti-Si-N à  $T=600^{\circ}\text{C}$  et  $P=1\text{ atm}$ . Les principaux domaines triphasés et leurs phases condensées sont indiqués.

### 4.2.3 Caractérisations de la métallisation riche en aluminium après un recuit de 300s à $T=600^{\circ}\text{C}$ + 60s à $900^{\circ}\text{C}$ sous $\text{N}_2$

#### - Mesure de la résistance de couche

La résistance de couche mesurée sur l'échantillon recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$  est de  $8300\text{ m}\Omega/\square$ , une valeur quatorze fois supérieure à celle mesurée à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Elle est aussi très dispersée avec une non-uniformité  $1\sigma$  de 91%. Ces deux valeurs témoignent d'un bouleversement majeur sur la plaque lors de la deuxième étape du recuit.

#### - Analyse de diffraction X

La figure 4.11 montre le spectre en diffraction-X de la métallisation riche en aluminium après un recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . Trois pics de diffraction sont observés à  $2\theta = 20.7^{\circ}$ ,  $36.1^{\circ}$  et  $42.1^{\circ}$ . Le premier et le troisième pic se rattachent à la phase  $\text{TiAl}_3$ . Cette phase a déjà été observée après le premier recuit à  $600^{\circ}\text{C}$  mais l'orientation indiquée par les pics est ici différente. La direction principale (112) précédemment observée laisse place à des directions parallèles (002) et (004). A  $T=900^{\circ}\text{C}$ , la phase  $\text{TiAl}_3$  semble ainsi s'être recristallisée et texturée selon la direction (001). Le troisième pic observé ( $2\theta = 36.1^{\circ}$ ) correspond lui à la phase  $\text{AlN}$  hexagonale. Enfin, le pic  $2\theta = 38.5^{\circ}$  détecté avant recuit

et à  $T=600^{\circ}\text{C}$  et attribué notamment à l'aluminium en excès a disparu après le recuit à  $900^{\circ}\text{C}$ .

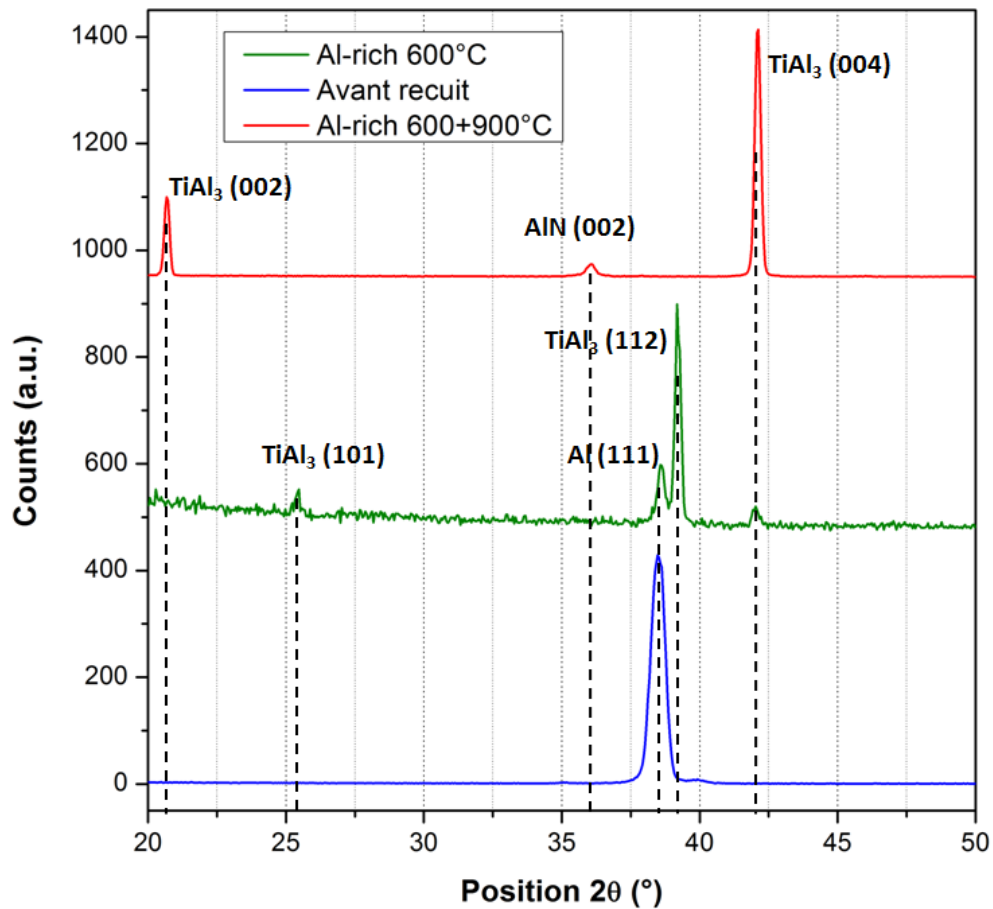


FIGURE 4.11: Spectre de diffraction-X de l'échantillon Al-riche (Ti/Al 75/245nm) sur substrat  $\text{SiN}_x$  recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$  en rouge. La référence avant recuit est présente en bleue et le spectre mesuré à  $600^{\circ}\text{C}$  en vert. Les amplitudes ont été normalisées.

#### - Imagerie AFM

La figure 4.12 montre la surface de la métallisation riche en aluminium après le recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . L'image révèle de nombreuses fissures à la surface de l'échantillon. La profondeur moyenne mesurée de ces fissures est de 250-300 nm. Cela suggère que la couche métallique n'est plus continue ce qui peut expliquer les valeurs importantes de résistance de couche.



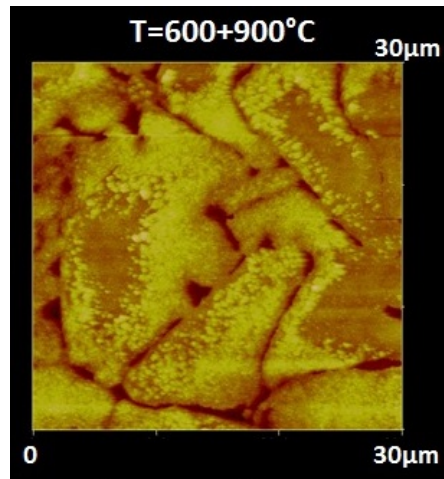


FIGURE 4.12: Image AFM de la surface ( $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ ) de l'empilement Ti/Al 75/245 nm sur substrat  $\text{SiN}_x$  après recuit à  $T=600+900^\circ\text{C}$ . L'image fait apparaître un relief constitué de terrasses et de fissures dont la fréquence d'intervalle est de l'ordre de la dizaine de microns. La profondeur des fissures est d'environ 250-300nm.

#### - Imagerie MEB en coupe

La figure 4.13 présente deux images MEB en coupe de la métallisation riche en aluminium après recuit à  $T=600+900^\circ\text{C}$ . L'image de gauche est centrée sur une des terrasses identifiées en AFM et révèle deux couches au dessus de la couche de  $\text{SiN}_x$ . La couche inférieure notée 1 se distingue par des stries obliques liées au clivage de la plaque. Son épaisseur est plutôt uniforme et s'élève à environ 260 nm. En comparaison, la couche supérieure notée 2 est beaucoup plus rugueuse. Son épaisseur varie de 0 à 250 nm. Cette couche est constituée de multiples grains de 50 nm de taille moyenne et de porosités.

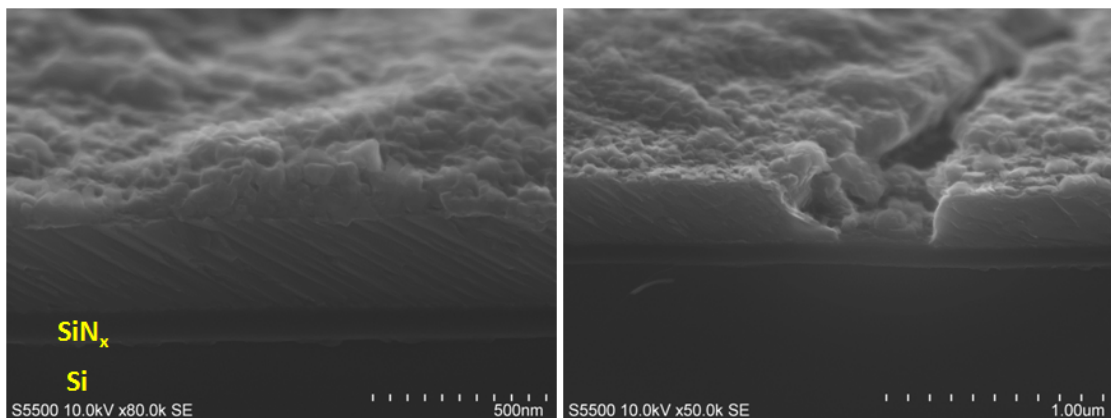


FIGURE 4.13: Images MEB en coupe aux électrons secondaires de l'échantillon Ti/Al (75/245 nm) après recuit à  $T=600+900^\circ\text{C}$ . L'image de gauche montre une vue en coupe d'une terrasse tandis que l'image de droite est centrée sur une des fissures.

L'image de droite de la figure 4.13 est centrée sur l'une des nombreuses fissures qui entaillent la surface de l'échantillon. Cette vue en coupe révèle que la fissure pénètre

l'intégralité de l'épaisseur des couches métalliques et s'arrête sur le substrat  $\text{SiN}_x$ . Nous notons la présence de grains d'aspect semblable à ceux de la couche 2 au fond de la cavité. L'origine de ces fissures sera discuté par la suite.

La figure 4.14 présente deux images MEB en coupe de l'échantillon prises au même endroit avec deux signaux, donc deux contrastes, différents. L'image de gauche est formée à partir du signal correspondant aux électrons secondaires (SE) comme sur la figure précédente (Fig 4.13). L'épaisseur de la couche 1 est de 260 nm et celle de la couche de  $\text{SiN}_x$  demeure à 100 nm. Cette dernière valeur indique que la couche de  $\text{SiN}_x$  n'a pas eu de réaction d'ampleur avec les couches supérieures. L'image de droite correspond au signal des électrons rétrodiffusés (BSE), sensibles à la chimie de l'échantillon. La couche inférieure apparaît uniforme à l'exception d'un défaut très probablement lié au clivage de la plaque. La couche supérieure laisse apparaître un contraste chimique plus important qui pourrait indiquer une constitution multi-phasique.

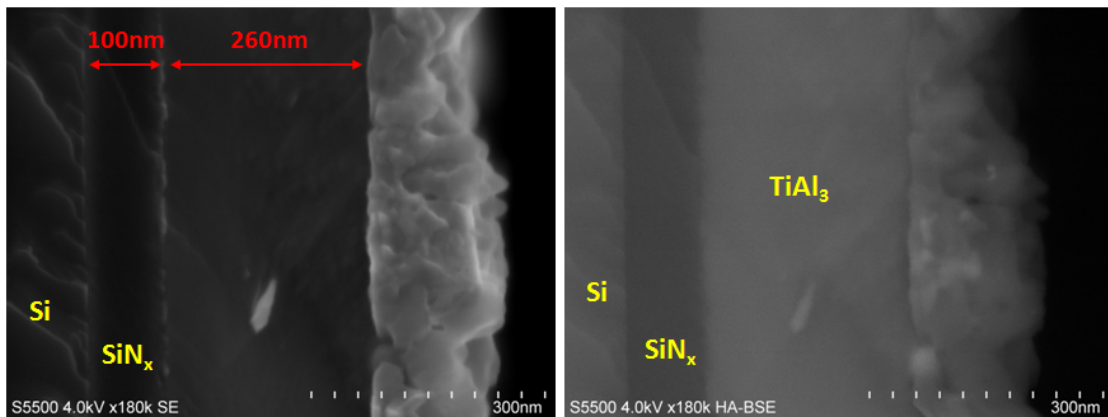


FIGURE 4.14: Images MEB en coupe de l'échantillon Ti/Al (75/245 nm) après recuit à  $T=600+900^\circ\text{C}$ . L'image de gauche correspond aux électrons secondaires (SE, sensibilité à la topologie) et celle de droite aux électrons rétrodiffusés (BSE, sensibilité chimique).

#### - Analyse EDX en coupe

La figure 4.15 montre le signal EDX normalisé mesuré en deux points : un dans la couche inférieure #1 et un dans la couche supérieure #2. Le signal est normalisé selon l'intensité du pic Al. A taux d'aluminium constant, nous pouvons ainsi constater que l'intensité des pics Ti et Si est plus forte dans la couche inférieure et celle du pic N dans la couche supérieure. La différence d'intensité des pics Si s'explique par la largeur de la sonde EDX et les distances différentes du substrat  $\text{SiN}_x$ . La couche inférieure en étant plus proche, l'intensité du pic Si y est plus forte. La comparaison des deux autres éléments indique que la couche supérieure est une couche plus riche en azote et que la proportion d'aluminium comparée au titane y est plus élevée que dans la couche inférieure. La phase AlN détectée par diffraction-X (cf. Fig 4.11) peut donc tout à fait appartenir à la couche

supérieure. La couche inférieure serait alors plus proche d'un mélange Ti-Al, compatible avec un composé intermétallique comme  $TiAl_3$ .

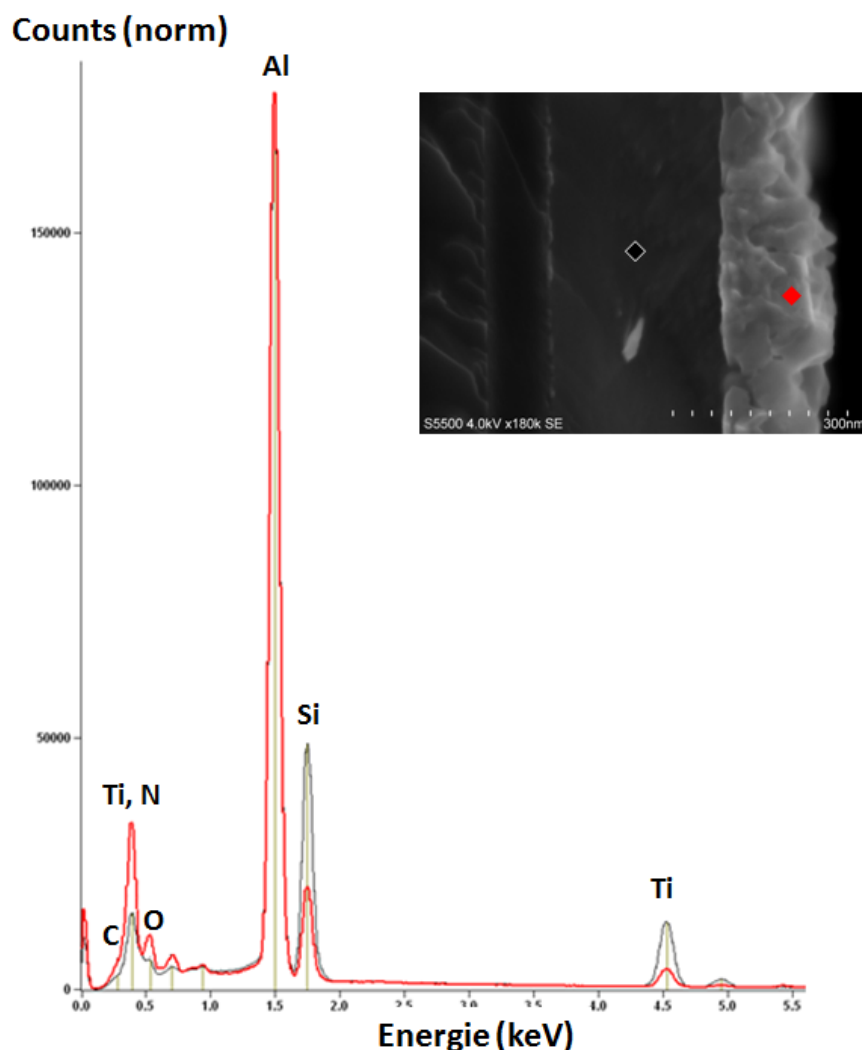


FIGURE 4.15: Analyse EDX en coupe de l'échantillon Ti/Al (75/245 nm) sur substrat  $SiN_x$  après recuit à  $T=600+900^{\circ}C$ . Le point noir se situe dans la couche inférieure de  $TiAl_3$  et le point rouge dans la couche supérieure. Le signal est normalisé selon le pic Al.

#### - Bilan des caractérisations

Le schéma de la figure 4.16 représente une vue en coupe schématique des différents matériaux identifiés au cours des différentes caractérisations effectuées sur l'échantillon recuit à  $T=600+900^{\circ}C$ .

Plusieurs caractérisations effectuées sur l'échantillon révèlent la présence des composés  $TiAl_3$  et  $AlN$  (cf. Fig.4.11) dans l'échantillon. La phase aluminium qui est encore présente à  $T=600^{\circ}C$  a disparu.

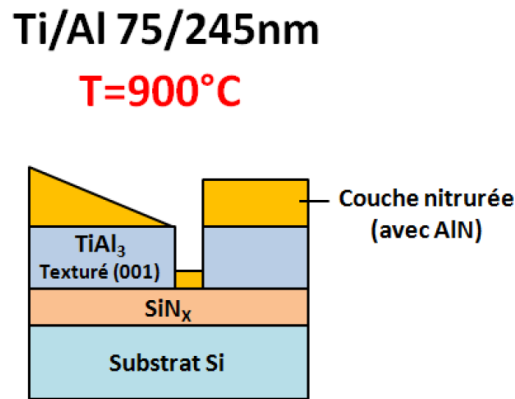


FIGURE 4.16: Schéma en coupe de l'échantillon Ti/Al (75/225 nm) recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$  établi à partir des différentes caractérisations

Les caractérisations témoignent aussi d'un changement topologique majeur : la formation de fissures traversant la couche de  $\text{TiAl}_3$ . Cette dernière couche s'est par ailleurs recristallisée passant d'une couche polycristalline majoritairement orientée (112) à  $T=600^{\circ}\text{C}$  à un film texturé selon (001) à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . Son épaisseur est désormais d'environ 260 nm contre 285 nm à  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

Une deuxième couche très rugueuse et poreuse s'est aussi formée en surface de l'échantillon. Cette couche apparaît comme nitrurée et contient de l'AlN comme en témoigne le spectre de diffraction-X. La localisation en surface de cette couche laisse supposer que c'est l'atmosphère  $\text{N}_2$  du recuit qui est responsable de cette nitruration.

Enfin, la couche de  $\text{SiN}_x$  semble toujours intacte, son interface avec le  $\text{TiAl}_3$  apparaissant toujours lisse et son épaisseur étant inchangée.

#### 4.2.4 Analyse des réactions de la métallisation Al-rich lors du recuit à $900^{\circ}\text{C}$ sous $\text{N}_2$

La figure 4.17 montre l'état initial et l'état final de l'échantillon de métallisation riche en aluminium après la deuxième étape du recuit de 60s à  $T=900^{\circ}\text{C}$ . Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'analyser les transformations de matériaux constatées à la lumière de données thermodynamiques et cinétiques. Nous allons notamment discuter des réactions de nitruration en surface de l'échantillon, la formation de fissures verticales sur l'échantillon et l'absence de réaction avec la couche de  $\text{SiN}_x$ .

##### - Réactions de nitruration en surface avec $\text{N}_2$

Le principal changement physico-chimique est l'apparition d'une couche nitrurée à la surface de l'échantillon. Cette couche apparaît comme très rugueuse, composée de petits

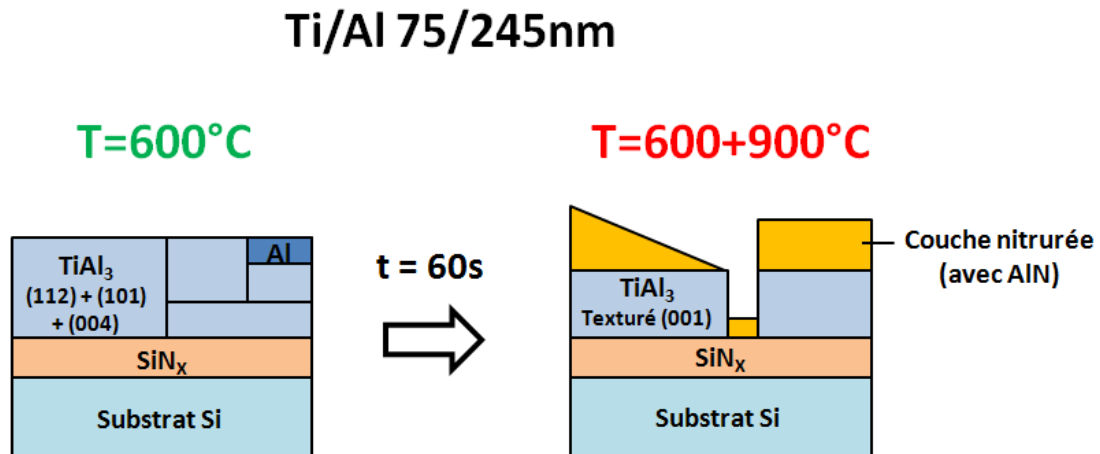


FIGURE 4.17: Schéma-bilan en coupe des transformations subies par l'échantillon Ti/Al (75/225 nm) dans la deuxième partie du recuit à T=900°C.

grains et de nombreuses porosités. Les grains sont certainement composés de AlN même si la présence d'autres phases est suspectée.

L'atmosphère N<sub>2</sub> du recuit est probablement la source d'azote à l'origine de cette réaction de nitruration. Dans la littérature scientifique, plusieurs exemples de nitruration de films Ti-Al par des gaz azotés (N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>) existent dans la gamme de température 900-1000°C [92, 93].

Nos caractérisations montrent que la formation d'AlN est corrélée à la disparition de la phase aluminium. Parmi les données thermodynamiques, le diagramme de phases binaire Al-N montre que l'aluminium n'est pas stable avec N<sub>2</sub> gazeux et réagit pour former le composé AlN (cf. l'arête Al-N sur la Fig 4.18). Le calcul d'équilibre thermodynamique de la réaction de Al avec la phase N<sub>2</sub> gazeuse à 900°C montre la formation de AlN et une pression d'équilibre en N<sub>2</sub> très faible ( $0.9 \times 10^{-18} atm$ ). De plus, d'un point de vue cinétique, lors du recuit à 900°C l'aluminium devient liquide et est par conséquent très réactif. La formation de AlN en surface de l'échantillon résulte sans doute de la nitruration de l'aluminium en excès observé à T=600°C.

Toutefois, une deuxième réaction pourrait contribuer à la formation de la couche nitrurée. La quantité d'aluminium en excès étant limité, il convient en effet de considérer la réaction entre l'atmosphère N<sub>2</sub> et TiAl<sub>3</sub>, autre phase présente à T=600°C.

La figure 4.18 montre le diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-N à T=900°C. Le chemin thermodynamiquement stable, que nous pouvons qualifier d'idéal, de la nitruration de la métallisation riche en aluminium ( $x_{Ti} = 0.22$ ) y est représenté par une flèche orange. Il fait apparaître que la nitruration de TiAl<sub>3</sub> produit les composés AlN puis TiN si elle suit l'équilibre.

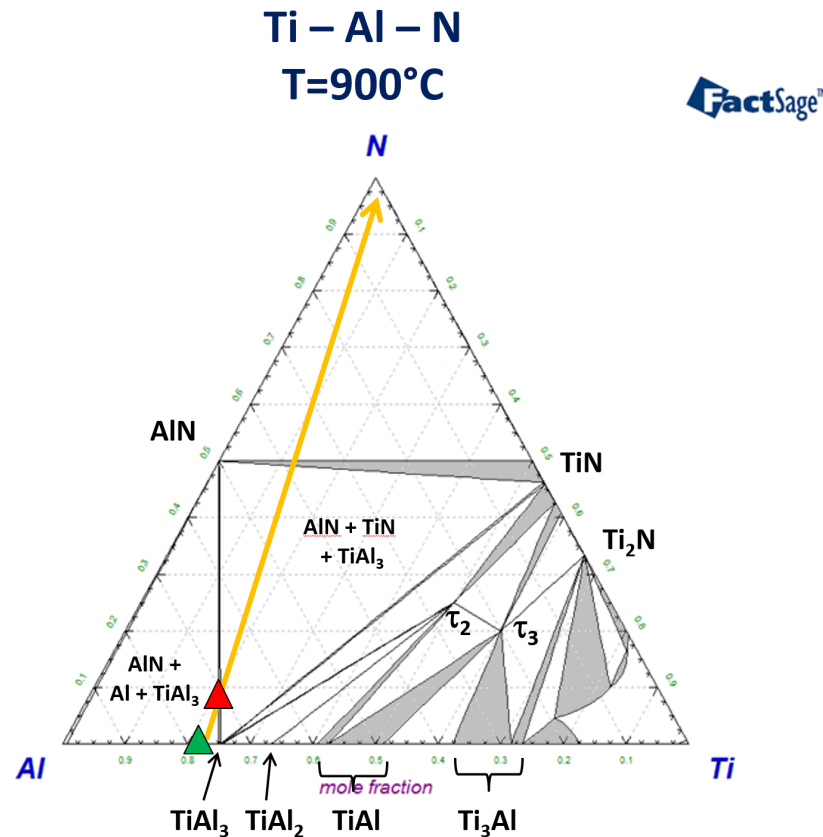


FIGURE 4.18: Diagramme ternaire Ti-Al-N à T=900°C illustré avec les phases observées lors du recuit complet de l'empilement riche en aluminium. Les composés  $\tau_2$  et  $\tau_3$  désignent respectivement les phases  $Ti_2AlN$  et  $Ti_3AlN$ . Le point  $\blacktriangle$  ( $TiAl_3+Al$ ) représente le point atteint lors du recuit intermédiaire à T=600°C et qui correspond à l'équilibre thermodynamique à cette température. La flèche orange représente le chemin thermodynamique idéal à suivre si on incorpore de l'azote dans le mélange et le point  $\blacktriangle$  correspond aux phases observées à T=900°C ( $TiAl_3+AlN$ ).

D'un point de vue expérimental, Magnan et al. ont étudié la nitruration de  $TiAl_3$  par  $N_2$  à T=1000°C [93]. Les auteurs mettent en évidence la formation de  $Ti_2AlN$ , noté  $\tau_2$  dans le diagramme, et de  $AlN$  lors de la nitruration de  $TiAl_3$ . De plus, la couche nitrurée qu'ils observent est une couche rugueuse, constituée de grains allongés et de nombreuses porosités. Cette morphologie n'est pas sans rappeler celle de notre couche nitrurée.

Les données thermodynamiques ou expérimentales sur la nitruration de  $TiAl_3$  indiquent donc la formation de divers nitrures de titane comme  $TiN$  ou  $Ti_2AlN$ . Dans le cas de nos échantillons, aucune de ces deux phases n'a pu être mise en évidence.

Par ailleurs, il est difficile d'effectuer un bilan de matière et de volume de la couche de  $TiAl_3$  en raison des transformations constatées. L'épaisseur de la couche de  $TiAl_3$  est inférieure à celle mesurée à T=600°C : 260 nm contre 285 nm. Mais dans le même

temps la couche de  $\text{TiAl}_3$  à  $T=900^\circ\text{C}$  est désormais striée de fissures et texturée selon la direction (001) ce qui n'était pas le cas à  $T=600^\circ\text{C}$ .

Les limitations de la diminution d'épaisseur de la couche de  $\text{TiAl}_3$  et l'absence d'observation de produits de la nitruration du  $\text{TiAl}_3$ , hormis la rugosité de la couche produite, ne permettent pas de confirmer la consommation partielle de  $\text{TiAl}_3$ . En l'état, cette nitruration partielle du  $\text{TiAl}_3$  reste une hypothèse.

#### - Formation de fissures verticales

Durant le recuit à  $T=900^\circ\text{C}$ , des fissures se forment sur toute l'épaisseur des couches métalliques. Dans ce paragraphe, nous discutons des causes supposées de la formation de ces fissures.

Une des premières hypothèses tient à la fusion de l'aluminium présent à  $600^\circ\text{C}$  lors de la deuxième partie du recuit à  $900^\circ\text{C}$ . En effet, celui-ci porte la plaque au delà de la température de fusion de l'aluminium ( $T_f = 660^\circ\text{C}$ ). L'aluminium potentiellement présent aux joints de grains de la couche de  $\text{TiAl}_3$  creuserait des fissures au cours de sa fusion (avant de réagir en  $\text{AlN}$ ). L'observation des intervalles moyens de répartition des grains de  $\text{TiAl}_3$  à  $T=600^\circ\text{C}$  et des fissures à  $T=900^\circ\text{C}$  semble cependant infirmer cette hypothèse. Les grains de  $\text{TiAl}_3$  ont une taille latérale moyenne de 100-150 nm (cf. Fig 4.5) tandis que les fissures apparaissent tous les 5 à 10  $\mu\text{m}$  (cf. Fig 4.12).

Une deuxième hypothèse tient à l'influence de la couche nitrurée sur la couche de  $\text{TiAl}_3$ . La présence de grains du même aspect que ceux de la couche nitrurée au fond des fissures pourrait indiquer que ces dernières se sont formées après la couche nitrurée. La formation de fissures pourrait alors s'expliquer par un phénomène de contraintes exercées par la couche nitrurée formée en surface sur celle de  $\text{TiAl}_3$ .

Une modélisation numérique a été réalisée par Thomas Coughlan, au cours d'un stage au laboratoire SIMAP, sur les structures de nos échantillons recuits à  $600^\circ\text{C}$  et  $600+900^\circ\text{C}$  pour vérifier cette deuxième hypothèse. La modélisation reprend les équations publiées par Klein et Miller [105] :

$$\sigma_i(z) = \frac{E_i}{1 - \nu_i} \epsilon_i \quad (4.1)$$

$$\epsilon_i = \int_{T_\infty}^{T_{dep.}} \alpha_i(T) dT \quad (4.2)$$

où  $\sigma_i$  représente la contrainte biaxiale dans la couche  $i$ ,  $E_i$  et  $\nu_i$  le module de Young et le coefficient de Poisson de la couche  $i$  et  $\alpha_i$  le coefficient de dilatation thermique du matériau  $i$  selon l'axe considéré.

Les coefficients de dilatation thermique utilisés dans cette modélisation sont présentés dans le Tableau 4.4 et proviennent de plusieurs travaux [106–108].

Matériau	$\alpha(600^\circ\text{C})$ ( $10^{-6}/\text{K}$ )	$\alpha(900^\circ\text{C})$ ( $10^{-6}/\text{K}$ )	Réf.
Si	3-5	3-5	[106]
$\text{SiN}_x$	3-5	3-5	[106]
$\text{TiAl}_3$	24.3	26.9	[107]
AlN	-	$\approx 6.77$	[108]

TABLE 4.4: Coefficients de dilatation thermique des matériaux Si,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{TiAl}_3$  et AlN pour les deux températures considérées  $600^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$

Dans ce modèle, nous supposons que les couches se relaxent lors du recuit et que les contraintes apparaissent lors du refroidissement de la plaque. La figure 4.19 présente les structures modélisées et les contraintes calculées après refroidissement. Après le recuit à  $T=600^\circ\text{C}$ , les couches de  $\text{SiN}_x$  et  $\text{TiAl}_3$  sont toutes les deux mises en tension. Toutefois, l'ampleur de la contrainte dans la couche  $\text{TiAl}_3$  reste supportable. Dans le cas  $T=900^\circ\text{C}$ , la couche nitrurée en surface est représentée par une couche en AlN qui vient s'ajouter à la structure au dessus de celle de  $\text{TiAl}_3$ . La modélisation montre que la couche AlN est en compression, ce qui accroît la contrainte en tension dans la couche  $\text{TiAl}_3$  par rapport au cas précédent. L'ampleur de cette contrainte dépasse probablement la limite mécanique du matériau, ce qui entraîne sa rupture et la formation de fissures verticales dans la couche  $\text{TiAl}_3$ .

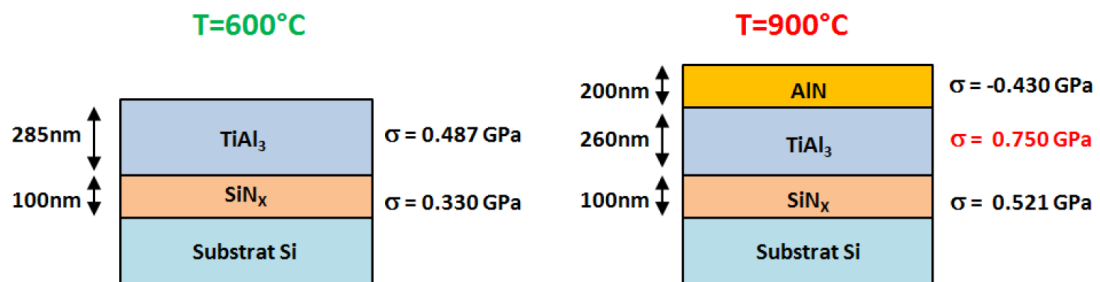


FIGURE 4.19: Schémas de modélisation des contraintes pour les deux échantillons riche en aluminium à  $T=600^\circ\text{C}$  et  $T=600+900^\circ\text{C}$ . Les contraintes ont été calculées à partir des coefficients de dilatation thermique de Si,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{TiAl}_3$  et AlN présentés dans le tableau 4.4.

En conclusion, la formation de fissures sur toute l'épaisseur de la couche  $\text{TiAl}_3$  peut s'expliquer par la rupture du matériau lors de la phase de refroidissement en raison d'une trop forte contrainte en tension consécutive à la formation d'une couche nitrurée en AlN en surface.

- Absence de réaction avec le substrat  $\text{SiN}_x$



A  $T=600^{\circ}\text{C}$ , nous avons insisté sur l'absence de réaction entre les couches Ti-Al et la couche de  $\text{SiN}_x$ . A  $T=900^{\circ}\text{C}$ , cette dernière couche apparaît toujours intacte. Nous remarquons que la couche de  $\text{TiAl}_3$  formée à  $T=600^{\circ}\text{C}$  n'a pas réagi avec la couche de  $\text{SiN}_x$ .

La stabilité de  $\text{TiAl}_3$  avec  $\text{SiN}_x$  peut être étudiée thermodynamiquement par le calcul d'équilibres complexes. Le matériau  $\text{SiN}_x$  est alors simulé comme le composé  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Notre calcul montre que le mélange  $\text{TiAl}_3 + \text{Si}_3\text{N}_4$  sous une atmosphère neutre (Ar) à  $T=900^{\circ}\text{C}$  doit réagir pour former les composés  $\text{TiSi}_2$  et  $\text{AlN}$ . Cette prédiction thermodynamique ne correspond pas à l'état que nous observons après le recuit à  $900^{\circ}\text{C}$ .

L'absence de réaction ne peut alors être expliquée que par des considérations cinétiques. Le temps du recuit ( $t=60\text{s}$ ) semble trop court pour déclencher la réaction entre les couches de  $\text{TiAl}_3$  et de  $\text{SiN}_x$ . L'étude de l'échantillon de la métallisation riche en titane (paragraphe 4.3) montrera que la présence d'une autre couche à l'interface modifie la cinétique de cette réaction.

En conclusion, bien que les données thermodynamiques prédisent une réaction de la couche  $\text{TiAl}_3$  avec le substrat  $\text{SiN}_x$ , cette réaction n'est pas observée en raison d'une cinétique probablement lente.

#### 4.2.5 Conclusion du cas de la métallisation riche en aluminium

La figure 4.20 illustre le bilan des réactions et des transformations morphologiques que subit l'empilement riche en aluminium dans le cas d'un recuit en deux étapes à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$  sous une atmosphère  $\text{N}_2$ .

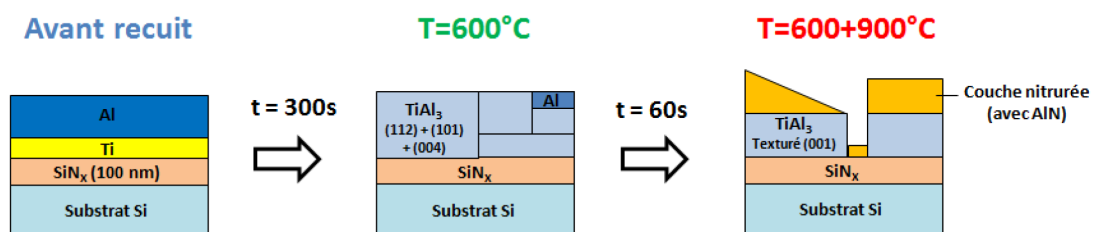


FIGURE 4.20: Schéma-bilan des réactions dans le cas de la métallisation Ti/Al (75/245nm) sur substrat  $\text{SiN}_x$  lors des deux phases de recuits 300s à  $T=600^{\circ}\text{C}$  puis 60s à  $T=900^{\circ}\text{C}$ .

A  $T=600^{\circ}\text{C}$ , les données thermodynamiques et cinétiques expliquent la formation d'une couche polycristalline de  $\text{TiAl}_3$ . La présence supposée d'aluminium, réactif en excès, aux joints de grains de la couche de  $\text{TiAl}_3$  est soutenue par le mécanisme de cette réaction. L'aluminium subsiste aussi ponctuellement dans des grains observés par diffraction mais

non localisés. L'absence de réaction entre le titane et la couche  $\text{SiN}_x$  peut s'expliquer par la cinétique plus lente de cette réaction comparée à celle entre le titane et l'aluminium.

A  $T=900^\circ\text{C}$ , l'aluminium en excès se nitrure en surface de l'échantillon en réagissant avec l'atmosphère  $\text{N}_2$  du recuit pour former le composé  $\text{AlN}$ . La nitruration partielle de la couche  $\text{TiAl}_3$  ne peut être formellement exclue. La couche nitrurée qui résulte de ces réactions est très rugueuse et poreuse.

La couche de  $\text{TiAl}_3$  est toujours la phase la plus importante présente (260 nm d'épaisseur) mais ce matériau s'est recristallisé. Le recuit à  $900^\circ\text{C}$  entraîne aussi la formation de fissures sur la totalité de l'épaisseur des couches métalliques. Celles-ci apparaissent probablement au refroidissement de l'échantillon sous l'effet d'une trop forte contrainte en tension résultant de la formation de la couche nitrurée en surface.

Enfin, aucune réaction entre les couches de  $\text{TiAl}_3$  et de  $\text{SiN}_x$  n'est observée lors des deux étapes du recuit. Il n'y a donc pas de formation d'une couche métallique nitrurée à l'interface entre la métallisation et le substrat.

D'un point de vue plus technologique, la métallisation riche en aluminium semble déjà présenter deux inconvénients majeurs. Le premier défaut est l'absence de réaction avec le substrat  $\text{SiN}_x$  et donc de formation d'un nitrure métallique à l'interface avec celui-ci. Certes le substrat ici choisi diffère de la structure  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  pour laquelle nous développons cette métallisation, mais le fait que pour les couches métalliques la nitruration par l'atmosphère  $\text{N}_2$  soit prépondérante vis-à-vis d'une nitruration par le substrat n'est pas favorable.

Le deuxième défaut est le bouleversement physico-chimique et topologique qui se produit à  $T=900^\circ\text{C}$ . La formation d'une couche supérieure rugueuse et potentiellement très résistive, voire isolante, de par sa teneur en  $\text{AlN}$  et en porosités est un frein à un contact faiblement résistif. L'apparition de fissures régulières qui font augmenter substantiellement la résistance de couche apparente du contact est aussi un désavantage majeur.

### 4.3 Cas d'une métallisation riche en titane sur $\text{SiN}_x$

Le deuxième empilement testé est celui riche en titane :  $\text{Ti}/\text{Al}$  95/200nm, soit  $x_{\text{Ti}} = 0.31$ . Trois plaques sur substrat  $\text{SiN}_x$  ont été réalisées et ont subi trois recuits différents :  $600^\circ\text{C}$ ,  $600+900^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . Dans ce sous-chapitre, nous allons détailler les réactions que subissent cette métallisation lors des deux étapes du recuit. Pour cela, nous présenterons d'abord le résultat des différentes caractérisations effectuées sur les plaques : diffraction-X, résistance de couche, imagerie TEM et AFM, analyse EDX, etc. Dans un second

temps, nous développerons le scénario lors de chaque recuit en mettant en perspective ces résultats avec les données thermodynamiques et cinétiques.

### 4.3.1 Caractérisations de la métallisation riche en titane après recuit de 300s à 600°C

#### - Mesure de la résistance de couche

Après le recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ , la résistance de couche mesurée sur l'échantillon est de  $1046 \text{ m}\Omega/\square$  avec une non-uniformité de 5.2% à  $1\sigma$ . Cette dernière valeur indique une réaction plutôt homogène sur toute la plaque.

#### - Analyse de diffraction X

La figure 4.21 révèle le spectre en diffraction-X de la métallisation riche en titane après un recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Par rapport au spectre avant recuit plusieurs nouveaux pics apparaissent à  $2\theta = 38.0^{\circ}$ ,  $39.1^{\circ}$  et  $42.1^{\circ}$ . Ces deux derniers pics se rattachent à la phase  $\text{TiAl}_3$  déjà mise en évidence dans le cas de la métallisation riche en aluminium. Ce matériau est à nouveau présent sous forme polycristalline avec une direction majoritaire selon (112). Le pic le plus intense à  $2\theta = 38.0^{\circ}$  correspond à la phase  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  dans la direction (111).

La présence du pic observé avant recuit à  $2\theta = 38.5^{\circ}$ , en lien avec les phases Ti et Al déposés, ne peut être totalement confirmée. La position et l'intensité du pic lié à la phase  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  complique son observation. Si le pic Ti-Al est encore présent après recuit, son intensité est cependant bien plus faible qu'avant recuit.

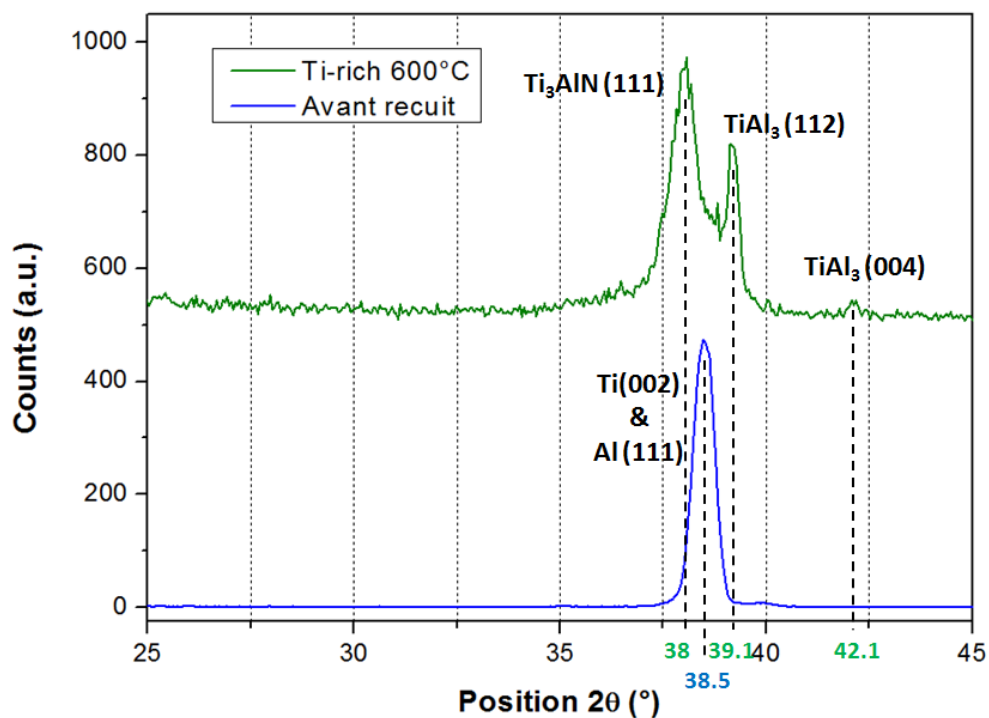


FIGURE 4.21: Spectre de diffraction-X de l'échantillon Ti-rich (Ti/Al 95/200nm) recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . La référence avant recuit est présente en bleue. Les amplitudes sont arbitraires.

#### - Imagerie MEBT en coupe

La figure 4.22 présente des images MEBT en coupe de la métallisation riche en titane après recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Au dessus du substrat de  $\text{SiN}_x$ , on distingue une structure polycristalline. L'interface entre les couches métalliques et le  $\text{SiN}_x$  demeure plane. L'épaisseur de cette dernière couche est d'environ 100 nm. Au dessus de l'interface  $\text{SiN}_x$ /métal, nous observons une couche d'une quinzaine de nanomètre d'épaisseur (repère #1). Au dessus, la zone est composée de grains d'une taille d'environ 50 nm (#2 et #3). Toute la partie supérieure de la métallisation (zone #4) est occupée par des grains plus gros encore, d'environ 150 à 200 nm d'épaisseur.

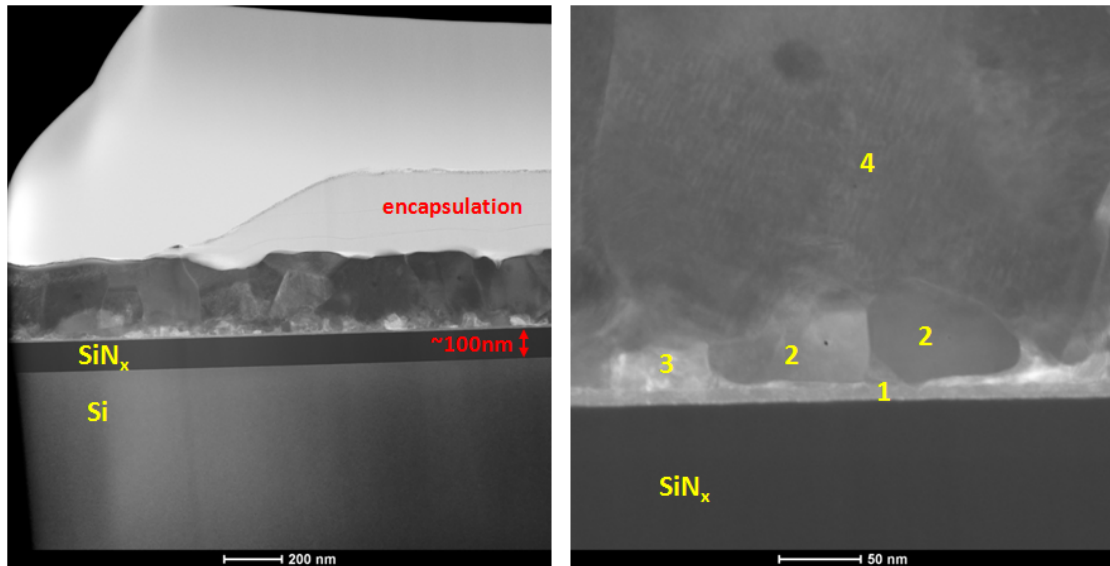


FIGURE 4.22: Images MEBT en coupe de l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) après recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . L'image de gauche montre les différentes couches de l'échantillon et celle de droite est centrée sur l'interface avec le substrat  $\text{SiN}_x$ .

#### - Cartographie et profilométrie EDX

La figure 4.23 présente la cartographie physico-chimique acquise par signal EDX de la métallisation riche en titane après le recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Les différentes cartographies des éléments montrent que les deux couches métalliques initiales sont mélangées et que de l'azote (représenté en rouge) est présent dans ces couches.

Dans le détail, la couche #4 apparaît comme la zone la plus riche en aluminium (violet). A l'opposé, la partie la plus riche en titane (bleu) se situe dans la partie inférieure à proximité de l'interface avec la couche  $\text{SiN}_x$  (zones #1, #2 et #3). La cartographie de l'élément N indique une diffusion de cet élément dans les couches métalliques. De plus, nous observons une corrélation entre la quantité de titane et la présence d'azote. L'élément N est ainsi plus présent dans les zones #1, #2 et #3 qui sont riches en titane. Enfin, la cartographie de l'élément Si (vert) montre que la couche #1 est en partie constituée de cet élément.

La cartographie fait apparaître une différence entre les zones #2 et #3. Au niveau du grain identifié #2, on retrouve les éléments titane, aluminium et azote. Dans le cas du grain #3, l'aluminium semble par contre absent, la composition se limitant au titane et à l'azote.

La figure 4.24 présente un profil de composition en pourcentage atomique du même échantillon. Celui-ci a été calculé à partir du signal EDX recueilli selon la flèche jaune représentée sur la figure précédente. Ces données permettent de préciser la composition

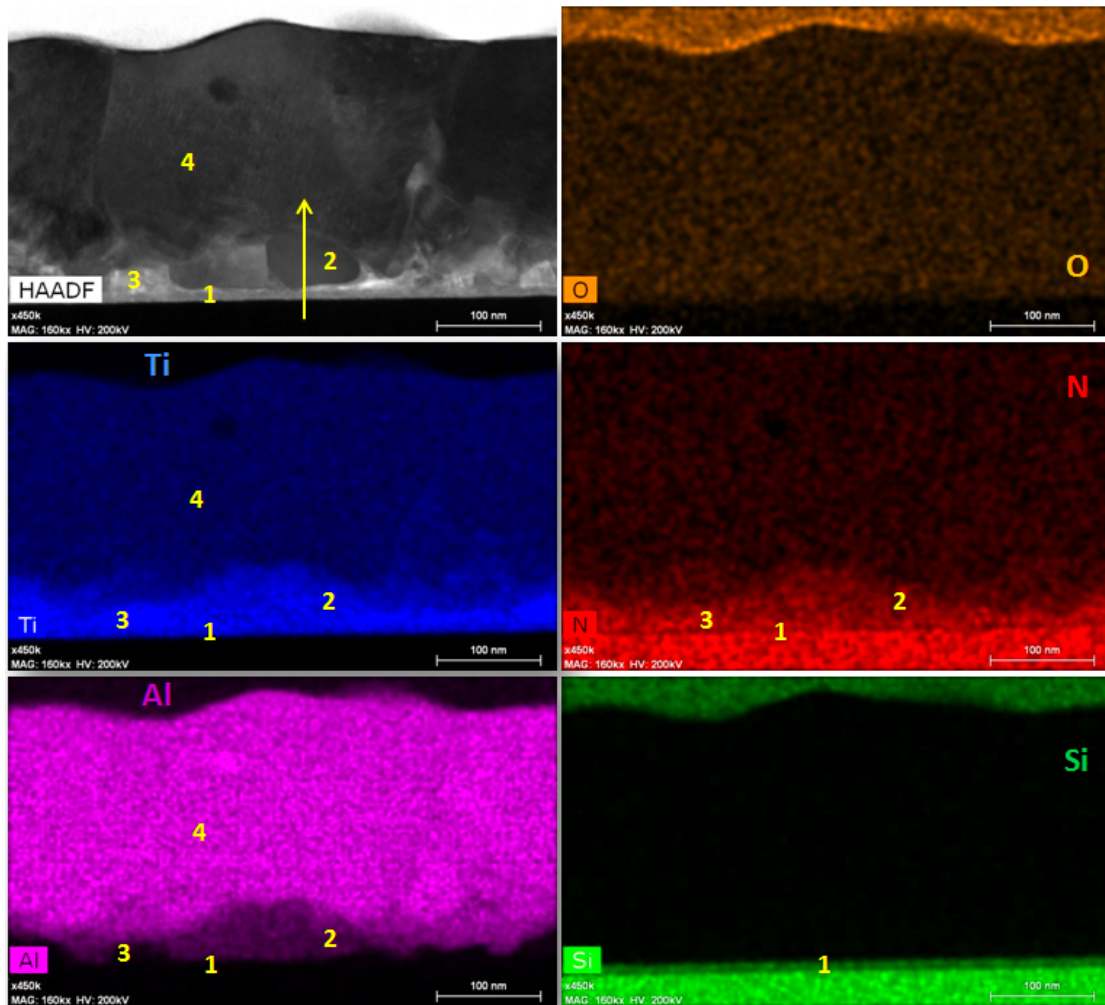


FIGURE 4.23: Cartographie METB-EDX réalisée sur une coupe de l'échantillon Ti/Al (95/200nm) recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

des différentes zones identifiées. Le profil traverse ainsi de bas en haut : la couche de  $\text{SiN}_x$ , la couche interfaciale #1, un grain de type #2 et un grain de type #4. Ces zones sont représentées sur le profil en accord avec l'image MEBT en coupe.

D'après ce profil, la couche de  $\text{SiN}_x$  présente un rapport Si :N de 30:70 %. La couche interfaciale, notée #1, est composée de Ti, N et Si. Dans cette couche, nous constatons une augmentation de la concentration en titane jusqu'à plus de 50% et une diminution de celle d'azote jusqu'à 15%. Dans le même temps, la concentration d'aluminium reste proche de 0%. Enfin, la concentration en silicium au sein de cette couche n'est pas homogène. La partie inférieure est ainsi moins riche en silicium que la partie supérieure. Il semble dès lors plus juste de parler d'une double couche interfaciale présente dans la région notée #1.

Entre les zones #1 et #2 on relève une zone de transition de quelques nanomètres.

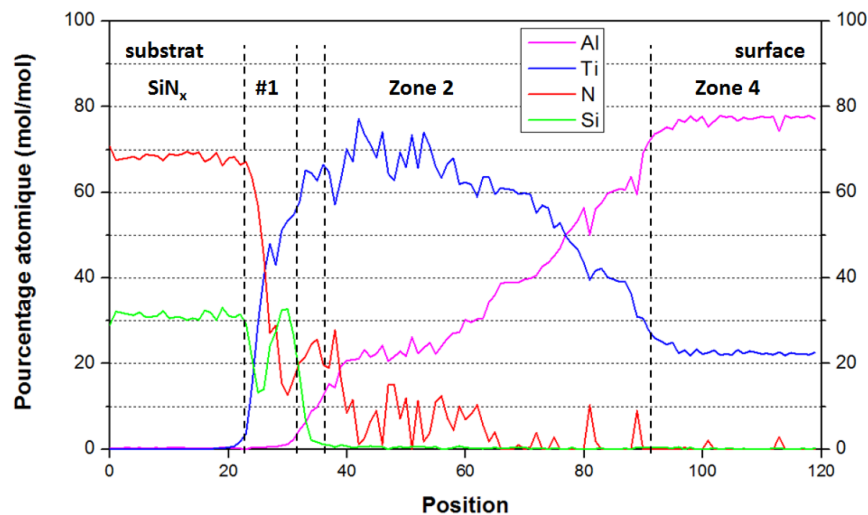


FIGURE 4.24: Profil en pourcentage atomique quantifié à partir du signal EDX collecté selon la flèche représentée sur la figure 4.23.

La concentration en silicium y diminue pour devenir proche de zéro tandis que celle d'aluminium augmente.

La zone correspondant au grain de type #2 est composée de titane, aluminium et azote. Le profil est plutôt homogène dans la partie inférieure mais des gradients de concentration en titane et aluminium sont présents de façon opposée dans la partie supérieure jusqu'à la zone #4. Ces gradients peuvent s'expliquer par le fait que le signal collecté ne correspond pas au seul plan de coupe mais à toute l'épaisseur de la lame (environ 100 nm). Il est probable que le signal collecté dans la partie supérieure de cette zone correspond à une superposition des zones #2 et #4. Dans la partie inférieure de la zone #2, les concentrations sont suffisamment homogènes pour être relevées. La composition Ti:Al:N est ainsi proche de 70:25:5 %. Ce ratio se rapproche de la phase  $Ti_3Al$  avec un peu d'azote dissous, ce qui correspondrait à un composé  $Ti_3Al(N)$ . Il convient de noter que cette phase est différente du  $Ti_3AlN$  mis en évidence en diffraction X.

Enfin, le profil de la zone #4 montre une composition en titane et aluminium. L'azote et le silicium ne sont présents que sous forme de traces. La composition est très homogène et le ratio Ti:Al mesuré est de 25:75 %. Il s'agit donc de la phase  $TiAl_3$  observée en diffraction X (cf. Fig 4.21).

Par ailleurs, un autre profil (non présenté ici) a été mesuré dans la zone du grain de type #3. Il apparaît que ce grain est composé de titane, d'azote et de très peu d'aluminium (moins de 3%.at). La composition Ti:N mesurée est d'environ 40:60 %. Cela se rapproche du composé  $TiN$  avec un excès d'azote.

### - Diffraction MET

La lame réalisée pour l'observation MEBT a aussi été caractérisée en diffraction MET. L'analyse a porté sur la même zone que celle déjà observée (cf. Fig 4.23). Les différents cristaux ont été caractérisés un par un et chaque figure de diffraction a été automatiquement confrontée à celles de différentes phases susceptibles d'être présentes.

La caractérisation a permis d'identifier deux types de grains. Les grains de type #4 sont attribués à la phase  $\text{TiAl}_3$ . Les diverses orientations observées mènent à la conclusion qu'il s'agit d'une couche polycristalline. Les grains de type #2 sont identifiés comme la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Les deux grains observés présentent une orientation similaire, ce qui laisse supposer une texture. La figure 4.25 présente les clichés de diffraction mesurés pour les grains #4 et #2.

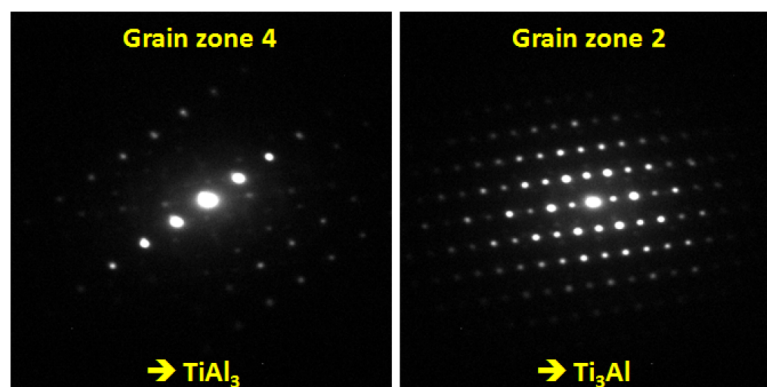


FIGURE 4.25: Clichés de diffraction TEM de la métallisation riche en titane sur substrat  $\text{SiN}_x$  après recuit à  $T=600^\circ\text{C}$ . Les phases ont été indexées automatiquement.

A contrario, les zones #1 et #3 n'ont pas reçu d'identification. Cela peut être lié à la finesse des grains et/ou à une superposition de plusieurs phases dans l'épaisseur de la lame (réduite à 30 nm avant observation).

### - Bilan des caractérisations

Le schéma de la figure 4.26 représente une vue en coupe schématique des différents matériaux identifiés au cours des différentes caractérisations effectuées sur l'échantillon de métallisation riche en titane recuit à  $T=600^\circ\text{C}$ .

Dans la partie supérieure de l'échantillon, on observe la phase  $\text{TiAl}_3$ . Sa présence est attestée par différentes caractérisations (diffraction X, profilométrie EDX et diffraction MET). Elle présente un caractère polycristallin.

En dessous du  $\text{TiAl}_3$ , on distingue une zone plus riche en titane et qui contient aussi de l'azote. Nos caractérisations indiquent plusieurs phases pouvant correspondre aux différents grains observés :  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  et  $\text{TiN}$ .



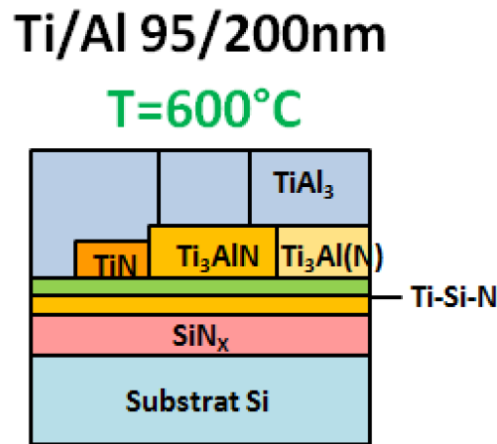


FIGURE 4.26: Schéma en coupe de l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$  établi à partir des différentes caractérisations

A l'interface avec le substrat  $\text{SiN}_x$ , la cartographie EDX met en évidence une double couche interfaciale composée de Ti-Si-N. La partie supérieure de cette couche est riche en silicium et la partie inférieure présente une plus grande quantité d'azote.

Enfin, l'épaisseur de la couche  $\text{SiN}_x$  est toujours d'environ 100 nm et son interface avec la double couche Ti-Si-N demeure plane. La profilométrie EDX indique enfin que la composition du  $\text{SiN}_x$  est d'environ Si:N 30:70 %, c'est-à-dire riche en azote.

#### 4.3.2 Analyse des réactions de la métallisation Ti-rich lors du recuit à $T=600^{\circ}\text{C}$

La figure 4.27 montre l'état initial et l'état final de l'échantillon riche en titane après la première étape du recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'analyser les réactions constatées à la lumière de données thermodynamiques et cinétiques. Nous allons notamment explorer les réactions entre le titane et l'aluminium, celles entre le titane et la couche  $\text{SiN}_x$  et proposer un mécanisme de réaction qui explique la présence des différentes phases observées après le recuit.

##### - Formation de $\text{TiAl}_3$ et $\text{Ti}_3\text{Al}$

A  $T=600^{\circ}\text{C}$ , nous observons la formation d'une couche de  $\text{TiAl}_3$  et de grains de  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$ . Cette dernière phase partage la structure cristalline du  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . L'apparition de ces deux phases résulte certainement de la réaction entre les couches de titane et d'aluminium que nous n'observons plus.

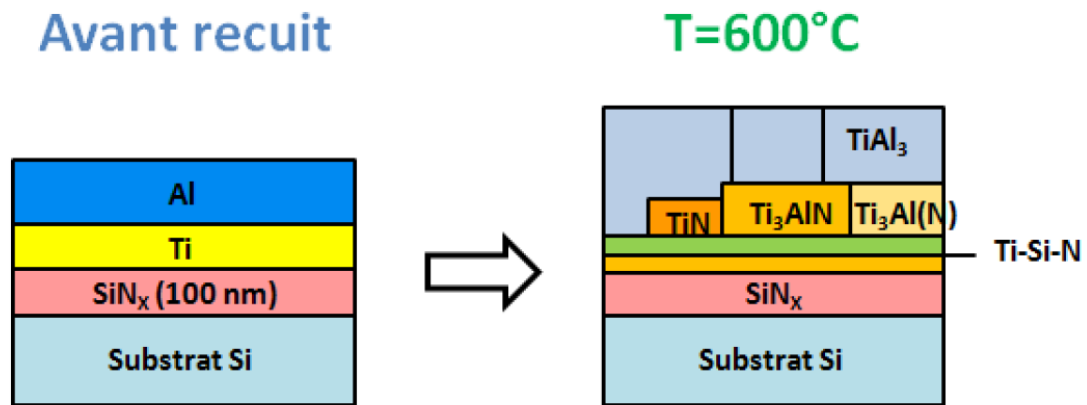


FIGURE 4.27: Schéma-bilan en coupe des transformations subies par l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

Dans ce paragraphe, nous allons faire abstraction de l'azote pour expliquer la formation de ces deux phases. Dans les prochaines lignes, la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$  observée sera ainsi réduite au composé  $\text{Ti}_3\text{Al}$ .

L'analyse thermodynamique du système Ti-Al considéré se fait par l'intermédiaire du diagramme de phases binaire présenté en figure 4.28. La composition globale attendue de l'empilement riche en titane ( $x_{\text{Ti}} = 0.31$ ) porté à  $T=600^{\circ}\text{C}$  y est indiquée par le carré vert. L'état d'équilibre devrait correspondre à un mélange des deux phases  $\text{TiAl}_3$  et  $\text{TiAl}_2$ . La présence de la phase  $\text{TiAl}_3$  observée dans notre échantillon est donc en accord avec les données thermodynamiques. Toutefois, la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$  n'appartient pas à cet équilibre et sa présence doit donc s'expliquer cinétiquement.

Du point de vue cinétique, la formation du  $\text{TiAl}_3$  s'explique avec les mêmes raisons déjà avancées dans le cas de la métallisation riche en aluminium recuite à  $T=600^{\circ}\text{C}$  (cf. paragraphe 4.2.2). La réaction de formation du  $\text{TiAl}_3$  est celle qui possède la meilleure cinétique parmi les différents alliages de Ti-Al de telle sorte que cette phase se forme en premier. L'apparition de la phase  $\text{TiAl}_3$  laisse alors du titane en excès. Ce titane en excès ne reste cependant pas sous cette forme mais réagit pour former la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$ .

La formation de  $\text{Ti}_3\text{Al}$  peut s'expliquer grâce à deux arguments empruntés au cas du  $\text{TiAl}_3$  que nous avons développé dans le chapitre II. En premier lieu, la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$  est le premier alliage Ti-Al stable côté titane du diagramme à la manière de  $\text{TiAl}_3$  côté aluminium. Cette phase apparaît donc lorsque la saturation de Ti(Al) est atteinte, ce qui est susceptible de se produire dans la couche de titane durant la réaction.

En deuxième lieu, la formation de  $\text{Ti}_3\text{Al}$  à partir de Ti(Al) présente une force motrice supérieure à la formation de  $\text{TiAl}_2$  à partir du  $\text{TiAl}_3$  ( $25\text{kJ/mol}$  contre  $3\text{kJ/mol}$ ) d'après

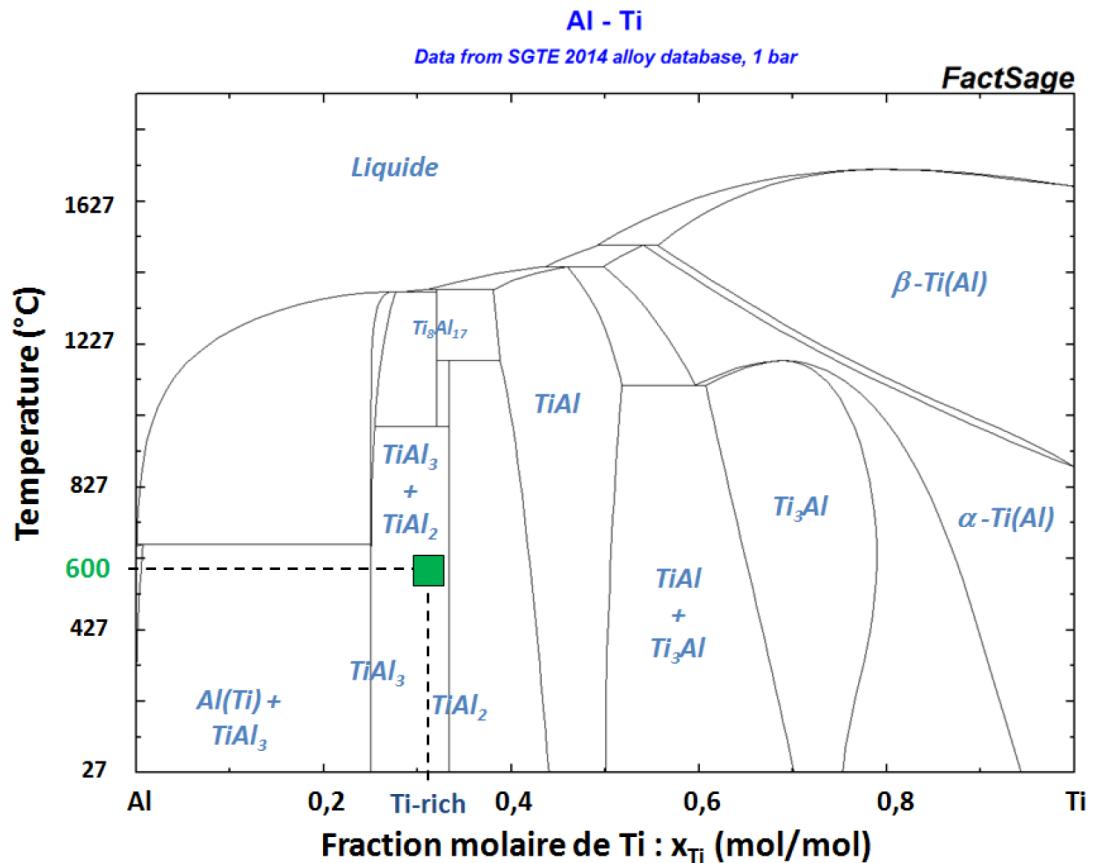


FIGURE 4.28: Diagramme de phases binaire du système Ti-Al à  $P=1$  atm. Le carré vert représente la stoechiométrie Ti-rich à  $T=600$  °C. Les principaux mélanges et leurs phases sont indiqués.

le tableau 2.3. Il est donc logique de voir apparaître la phase  $Ti_3Al$ , cinétiquement favorisée, plutôt que la phase  $TiAl_2$ .

En conclusion, nous observons la formation de deux phases  $TiAl_3$  et  $Ti_3Al$  à partir des couches métalliques de titane et d'aluminium. La formation de  $TiAl_3$  s'explique thermodynamiquement et cinétiquement. La phase  $Ti_3Al$  n'est pas stable dans les proportions initiales mais sa formation impliquant le titane en excès s'explique cinétiquement.

#### - Réaction entre le titane et le substrat $SiN_x$

Nos caractérisations mettent en évidence la présence de plusieurs phases contenant de l'azote dans l'échantillon :  $Ti_3AlN$ ,  $Ti_3Al(N)$  et  $TiN$ . La question de l'origine de cette azote se pose alors. Deux sources d'azote existent : l'atmosphère  $N_2$  du recuit et la couche  $SiN_x$  riche en azote ( $x_N = 0.7$ ). La cartographie EDX montre que les zones riches en azote sont localisées à proximité de la couche  $SiN_x$ . A l'inverse, la concentration en azote proche de zéro de la couche de  $TiAl_3$  semble exclure le rôle de l'atmosphère  $N_2$ . Pour ces raisons, nous pouvons affirmer que l'azote provient de la couche  $SiN_x$ .

Cet azote pourrait avoir été libéré après une réaction entre l'empilement métallique Ti/Al et la couche  $\text{SiN}_x$ . L'observation d'une couche de Ti-Si-N (#1) à l'interface avec le substrat témoigne d'une telle réaction. L'ampleur de celle-ci reste cependant limitée. En effet, l'épaisseur de la couche de  $\text{SiN}_x$  demeure proche des 100 nm initialement déposés. Nous ne pouvons exclure la contribution d'une diffusion de l'azote liée au caractère très riche en azote de la couche  $\text{SiN}_x$  (Si:N 30:70%.at) et à la faible stabilité de cette sur-saturation par rapport à  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Dans la suite, nous allons nous concentrer sur la réaction entre la métallisation et la couche  $\text{SiN}_x$ . La double couche qui en résulte est composée de titane, d'azote et de silicium. Pour rappel, nous parlons d'une double couche car la partie inférieure est riche en titane et azote (côté Ti-N) et la partie supérieure en titane et silicium (côté Ti-Si). L'absence d'aluminium dans cette double couche laisse supposer que seule la couche de titane a réagit avec la couche  $\text{SiN}_x$ .

Cette réaction peut être étudiée thermodynamiquement grâce au diagramme de phases ternaire du système Ti-Si-N à  $T=600^\circ\text{C}$  présenté en figure 4.29 [109]. Plusieurs phases binaires de ce système sont stables à cette température. La flèche orange représente le chemin théorique suivi par un composé  $\text{SiN}_x$  (Si:N 30:70%.at) représenté par le triangle bleu qui s'enrichit en titane. Si la réaction entre le titane et le substrat  $\text{SiN}_x$  suit l'équilibre thermodynamique, les premières phases stables à se former sont TiN et  $\text{TiSi}_2$ . Le domaine de stabilité de ces deux phases est par ailleurs très large.

La littérature expérimentale présente des exemples de réactions entre le titane et le nitrure de silicium [110–112]. Orent et Wagner ont observé la formation de TiN dès  $T=400^\circ\text{C}$  et celle de TiSi dès  $T=500^\circ\text{C}$  [110]. Cette dernière phase réagit ensuite pour former du  $\text{TiSi}_2$  pour des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, ces travaux mettent chacun en évidence une séparation de phases entre siliciure et nitrure de titane. Après réaction l'interface se présente sous la forme  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}/\text{TiSi}$  ou  $\text{TiSi}_2/\text{Ti}$ .

En raison de la faible épaisseur de la double couche, notre profil en pourcentage atomique ne nous permet pas de connaître avec exactitude la composition des deux couches, celle côté 'Ti-Si' et celle côté 'Ti-N'. Un mélange de deux phases TiN et TiSi ou  $\text{TiSi}_2$  est tout à fait compatible avec notre observation. Notre profil de composition fait clairement apparaître la même ségrégation de phases que dans les travaux précités.

En conclusion, nous observons la formation d'une double couche Ti-Si-N par la réaction entre une partie de la couche de titane et la couche de  $\text{SiN}_x$ . Les produits de cette réactions sont probablement le nitrure TiN et un siliciure TiSi ou  $\text{TiSi}_2$ . La phase TiN se situe dans la partie inférieure de la couche à l'interface avec le  $\text{SiN}_x$  tandis que la phase siliciurée se localise dans la partie supérieure. Cette réaction libère de l'azote qui va

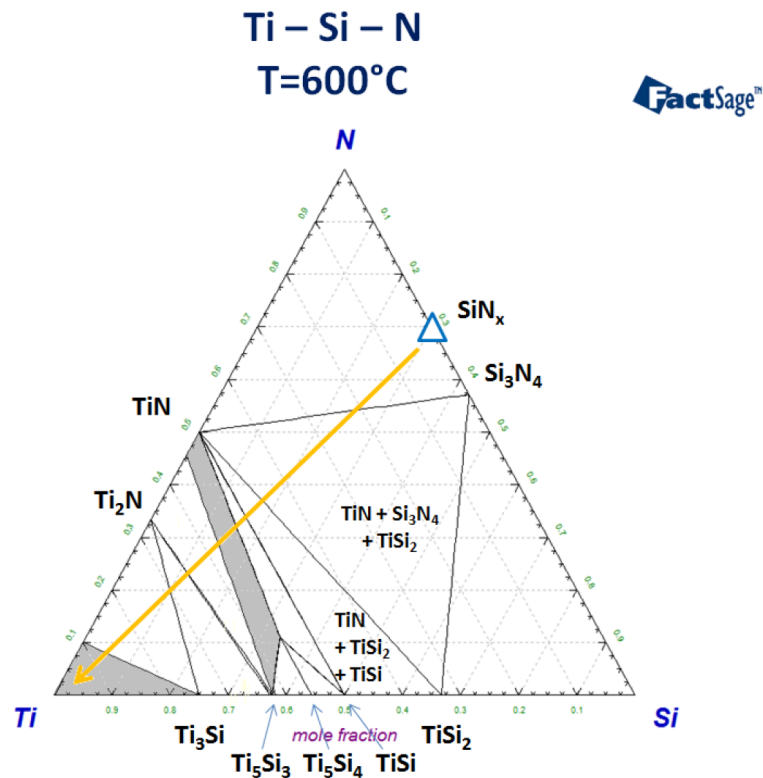


FIGURE 4.29: Diagramme de phases ternaire du système Ti-Si-N à  $T=600^{\circ}\text{C}$  et  $P=1\text{ atm}$  [109]. Les principaux mélanges et leurs phases sont indiqués. Le triangle bleu représente la composition de notre substrat  $\text{SiN}_x$  (Si:N 30:70%.at).

ensuite diffuser dans les couches supérieures de la métallisation. Nous avons donc montré que sur substrat  $\text{SiN}_x$  la réaction de l'empilement Ti/Al riche en titane avec le substrat remplit l'objectif technologique de formation d'un nitrure métallique à l'interface avec celui-ci dès  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

#### - Effets de la diffusion d'azote dans les couches supérieures

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence la diffusion d'azote depuis le substrat  $\text{SiN}_x$ . Par ailleurs, nous avons discuté de la formation de la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$  en faisant appel à une simplification puisque la phase observée est en réalité  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$ . La formation des grains de  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  (#2) et  $\text{TiN}$  (#3) n'a pas encore été analysée. Dans ce paragraphe, nous allons relier et compléter ces éléments afin de dégager un scénario réactionnel qui explique les transformations observées à  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

Les différents composés présents dans les couches supérieures ( $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  et  $\text{TiN}$ ) peuvent être représentés dans le diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-N à  $T=600^{\circ}\text{C}$  présenté en figure 4.30. La composition globale de l'empilement initial riche en titane y est aussi représentée par le triangle vert. La flèche orange indique le chemin théorique que suit la nitruration de ce mélange.

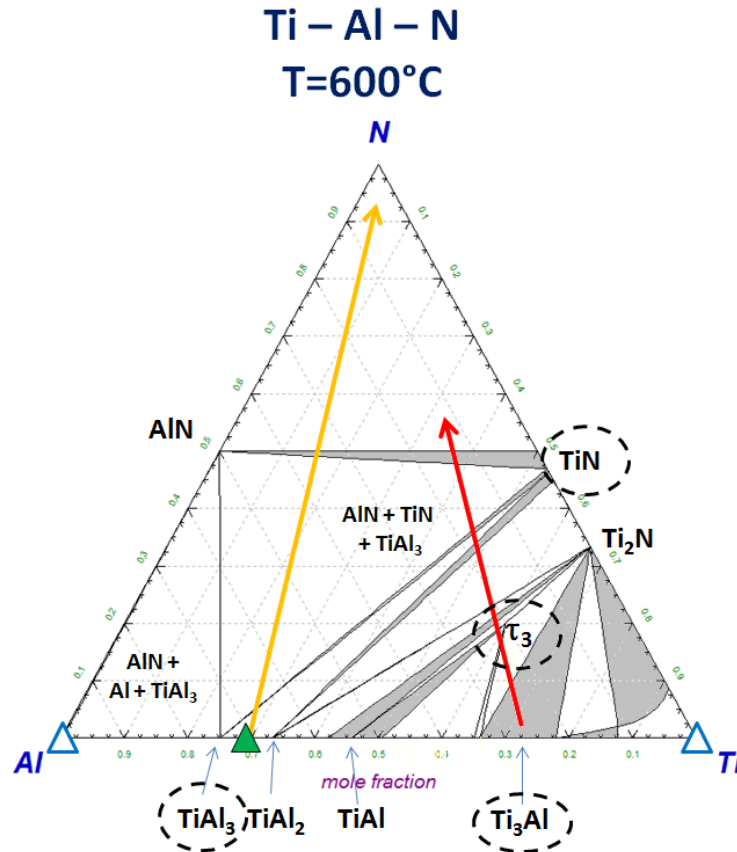


FIGURE 4.30: Diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-N à  $T=600^{\circ}\text{C}$  et  $P=1\text{ atm}$ . Le composé  $\tau_3$  est  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ . Le triangle vert représente la stoechiométrie de la métallisation riche en titane ( $\text{Ti}/\text{Al}$ ,  $x_{\text{Al}} = 0.69$ ). Les phases entourées sont détectées par les différentes caractérisations.

Il apparaît clairement que notre système observé ne correspond pas à l'équilibre thermodynamique. La nitruration progressive de la métallisation riche en titane devrait former des composés comme AlN et TiN. Si nous observons bien TiN, l'éventuelle présence de AlN n'est attestée par aucune caractérisation. Les autres phases observées,  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  ( $\tau_3$ ), appartiennent plutôt au domaine riche en titane du diagramme ternaire.

Toutefois, nous avons déjà constaté le non respect de l'équilibre thermodynamique en nous limitant au seul système binaire Ti-Al. Les arguments cinétiques permettent d'expliquer la formation de la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . La profilométrie EDX précise que cette phase contient de l'azote à hauteur d'environ 5 %at d'où l'appellation  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$ . La phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$  est une solution solide dont la structure cristallographique tolère des variations de composition en aluminium, un atome plus large que celui d'azote. Elle doit donc en théorie tolérer une certaine concentration d'azote. Les quelques données disponibles dans la littérature suggèrent un maximum de solubilité de N dans  $\text{Ti}_3\text{Al}$  de 3.5 %at [113].

Après sa formation, la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$  est soumise à la diffusion d'azote provenant de la

zone interfaciale. Elle peut en dissoudre une partie. Au delà du maximum de solubilité (par exemple 3.5 at.%), une nouvelle phase doit se former. Le diagramme ternaire Ti-Al-N suggère alors deux phases,  $Ti_2N$  et  $Ti_3AlN$  (appelée  $\tau_3$ ), telle qu'elles apparaissent sur le chemin modélisé par la flèche rouge (cf. Fig 4.30).

La phase  $Ti_3AlN$  est mise en évidence par notre analyse en diffraction X (cf. Fig.4.21). L'intensité du pic (111), plus forte que ceux de la phase  $TiAl_3$ , laisse à penser que cette phase est statistiquement bien représentée dans notre échantillon.

La phase  $Ti_2N$  n'a pas été observée durant nos caractérisations. L'analyse EDX indique la présence de grains contenant du titane et de l'azote mais leur composition se rapproche d'un TiN riche en azote (environ 60 at.%). A partir des informations discutées, nous pouvons émettre deux mécanismes supposés qui expliquent la formation de tels grains. Dans le premier cas,  $Ti_2N$  a pu se former dans une phase transitoire à partir de la saturation en azote des grains de  $Ti_3Al(N)$ , avant de rapidement se transformer en TiN avec l'azote qui diffuse. Dans le second cas, des grains de titane subsistent après la formation du  $TiAl_3$  et du  $Ti_3Al$ . Ces grains ont ensuite été nitrurés sous forme de TiN par le flux d'azote provenant des couches inférieures. Cette réaction pourrait être facilitée par la présence de germes de TiN dans la double couche interfaciale.

En conclusion, les phases  $Ti_3Al(N)$ ,  $Ti_3AlN$  et TiN sont observées entre le  $TiAl_3$  et la double couche interfaciale Ti-Si-N. L'apparition de ces phases est la conséquence d'un apport d'azote libéré par le substrat  $SiN_x$  lors de la réaction à l'interface empilement métallique/substrat  $SiN_x$ . Cet azote diffuse puis réagit avec les grains  $Ti_3Al$  déjà apparus pour former ces différentes phases. La réaction d'éventuels grains de titane subsistants peut aussi expliquer la formation de la phase TiN.

#### - Bilan des transformations observées à $T=600^\circ C$

A  $T=600^\circ C$ , plusieurs réactions chimiques ont eu lieu entre les différentes couches d'aluminium, de titane et de  $SiN_x$ . Le schéma de la figure 4.31 illustre ces différentes réactions et le scénario que nous proposons pour expliquer les phases caractérisées dans l'échantillon après le recuit à  $T=600^\circ C$ . Dans ce schéma, le scénario proposé a été découpé arbitrairement en différentes étapes pour illustrer les différents mécanismes en jeu mais cela ne présuppose pas que certaines d'entre elles se déroulent en même temps ou dans un autre ordre.

Le mécanisme réactionnel débute par la diffusion des éléments de l'empilement métallique Ti/Al (étape 1). Il y a ainsi interdiffusion entre le titane et l'aluminium mais aussi une diffusion du titane, présent en excès, vers le substrat  $SiN_x$ , riche en azote. Une diffusion d'azote en excès dans la couche  $SiN_x$  ne peut être exclue.

Ces diffusions aboutissent aux premières réactions qui voient la formation d'une couche de  $TiAl_3$  selon le mécanisme par interdiffusion réactive (cf. chapitre II) et d'une double couche de Ti-Si-N à l'interface avec le substrat  $SiN_x$  (étape 2). La partie inférieure de cette couche est probablement composée de TiN et sa partie supérieure d'un siliciure, TiSi ou  $TiSi_2$ .

La réaction entre les couches de titane et d'aluminium se poursuit jusqu'à consommation totale de cette dernière. Elle aboutit à la formation d'une couche épaisse de  $TiAl_3$  en surface au dessus d'une couche constituée de grains de  $Ti_3Al$  (étape 3). Parallèlement, la réaction avec le substrat  $SiN_x$  entraîne la diffusion d'azote en excès vers les couches métalliques supérieures.

Il est probable que ce flux d'azote ascendant est capté par les grains de  $Ti_3Al$  qui deviennent  $Ti_3Al(N)$ , phase que nous observons dans notre analyse EDX (étape 4). De même, d'éventuels grains subsistants de Ti sont alors transformés en TiN. La saturation des grains de  $Ti_3Al(N)$  en azote aboutit enfin à la formation du composé  $Ti_3AlN$  (étape 5).

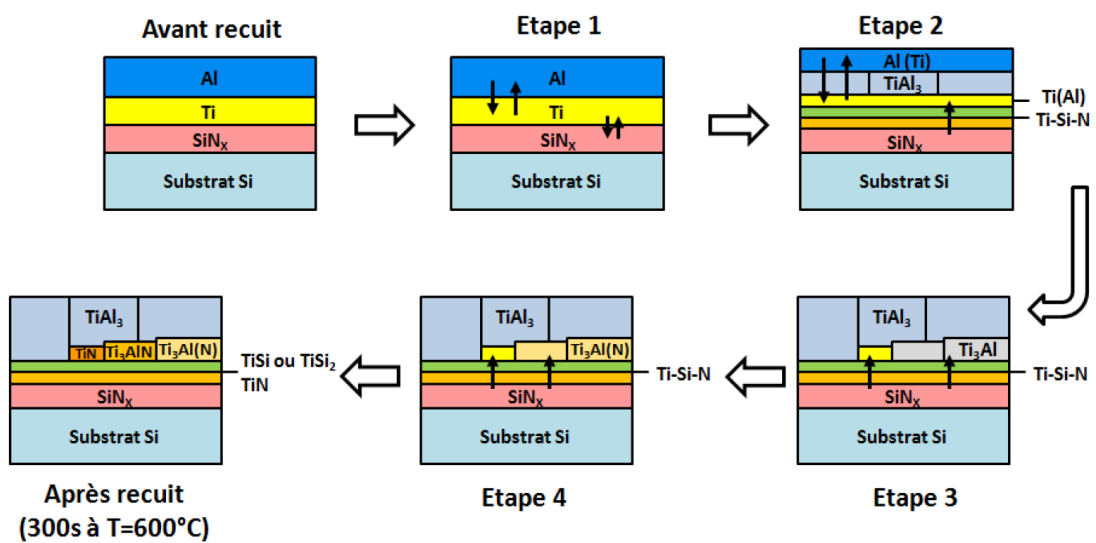


FIGURE 4.31: Schéma proposé du mécanisme réactionnel subi par l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) recuit à  $T=600^\circ C$ . Ce schéma reprend le scénario développé dans les paragraphes précédents et tient compte de l'hypothèse que des grains de Ti soient toujours présents après la formation du  $Ti_3Al$ .



### 4.3.3 Caractérisation de la métallisation riche en titane après recuit de 300s à T=600°C + 60s à 900°C

L'empilement Ti/Al (95/200 nm) a ensuite été étudié dans le cas d'un recuit complet de 300s à T=600°C puis 60s à T=900°C sous atmosphère N<sub>2</sub>. L'échantillon T=600+900°C - réalisé a subi le même cycle de caractérisations que celui recuit à T=600°C.

#### - Mesure de la résistance de couche

La résistance de couche mesurée sur l'échantillon recuit à T=600+900°C est de 754 mΩ.sq avec une non uniformité de 3.9%, ce qui indique une réaction plutôt homogène sur la plaque. La valeur de résistance de couche est inférieure à celle mesurée à T=600°C (rap- pel 1046 mΩ.sq).

#### - Analyse de diffraction X

La figure 4.32 présente le spectre en diffraction X de la métallisation riche en titane après un recuit à T=600+900°C. Ce spectre révèle la présence de plusieurs phases cristallines. Tout d'abord, la phase TiAl<sub>3</sub> est à nouveau observée avec plusieurs pics ( $2\theta = 25.4^\circ$ ,  $39.2^\circ$  et  $42.1^\circ$ ). Contrairement au cas de la métallisation riche en aluminium, nous ne constatons pas de recristallisation de ce matériau qui demeure polycristallin avec la même orientation majoritaire selon la direction (112) que dans le cas 600°C. Par ailleurs, le pic de Ti<sub>3</sub>AlN ( $2\theta = 38.0^\circ$ ) présent à T=600°C a disparu, laissant place à une large « bosse » légèrement plus intense que le bruit de la mesure.

Les deux pics restants en  $2\theta = 34.9^\circ$  et  $2\theta = 39.9^\circ$  nous ont posé plus de difficultés d'attribution. Ces deux pics présentent l'avantage de s'accorder avec la phase TiN<sub>0.26</sub> dont le spectre de référence contient deux pics en  $2\theta = 35.0^\circ$  et  $2\theta = 40.0^\circ$ . Cependant, cette phase est très peu référencée dans la littérature scientifique et peut ainsi être qualifiée d'exotique. D'après les diagrammes de phases et nos calculs thermodynamiques, elle n'est pas stable. Enfin, la formation de cette phase ne va pas dans le sens attendu d'une nitruration de l'empilement puisque cette phase est plus pauvre en azote que les éventuels réactifs responsables de sa formation observés à T=600°C (Ti<sub>3</sub>AlN par exemple). Pour ces trois raisons, nous avons donc rejeté l'indexation de la phase TiN<sub>0.26</sub>.

A cette hypothèse, nous avons préféré celle qui consisterait en la présence de deux phases distinctes. Cette analyse repose sur l'hypothèse de deux phases texturées dont la présence se traduit par un seul pic de diffraction pour chacune. Dans cette hypothèse, nous relierions le premier pic  $2\theta = 34.9^\circ$  à la phase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dont l'orientation (002) produit un pic en  $2\theta = 34.74^\circ$ . Le décalage constaté pourrait s'expliquer par une légère perturbation de la maille cristalline de la phase. Les données calculées par Thom et al. indiquent un

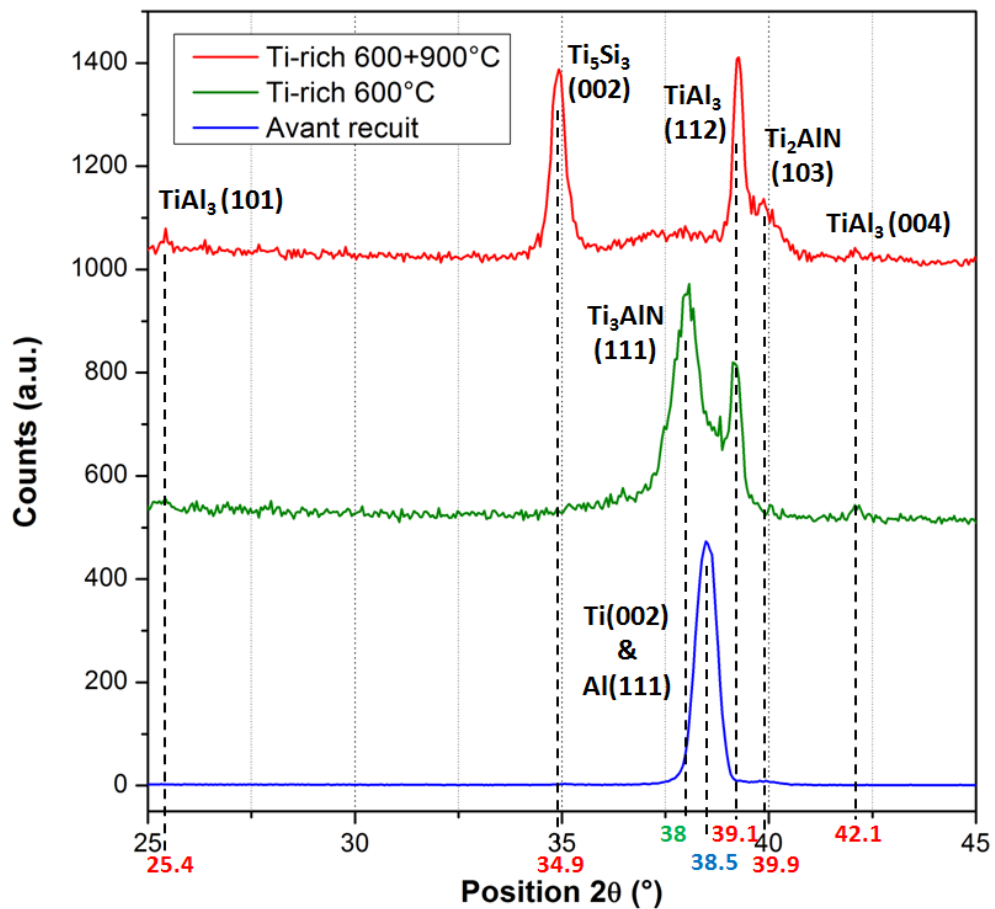


FIGURE 4.32: Spectre de diffraction-X de l'échantillon Ti-rich (Ti/Al 95/200nm) recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$  en rouge. La référence avant recuit est présente en bleue et celle à  $T=600^{\circ}\text{C}$  est en verte. Les amplitudes ont été normalisées.

décalage progressif vers les angles  $\theta$  plus importants des pics de la phase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$  quand  $x$  augmente [114].

Enfin, nous attribuons le second pic  $2\theta = 39.9^{\circ}$  à la phase  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ . Le spectre de cette dernière possède un pic en  $2\theta = 40.04^{\circ}$ . Un autre pic existe en  $2\theta = 34.6^{\circ}$ , une position proche de celui attribué à la phase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ . Son éventuelle présence pourrait expliquer la non-symétrie du pic mesuré.

En conclusion, l'analyse du spectre de diffraction X de l'échantillon recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$  révèle la présence de  $\text{TiAl}_3$  polycristallin,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$  et  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ . Présente à  $T=600^{\circ}\text{C}$ , la phase  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  a disparu.

#### - Imagerie MEBT en coupe

La figure 4.33 présente des images MEBT en coupe de la métallisation riche en titane après recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . La première information renseignée par ces images est que

l'interface entre le substrat  $\text{SiN}_x$  et les couches supérieures n'est plus plane. De nombreuses inclusions dans la couche de  $\text{SiN}_x$  peuvent être observées (repère #1), certaines jusqu'à 25 nm de l'interface. De plus, l'épaisseur maximale de la couche est de 95 nm. Il y a donc eu une ou plusieurs réactions qui ont consommé une partie de la couche  $\text{SiN}_x$ .

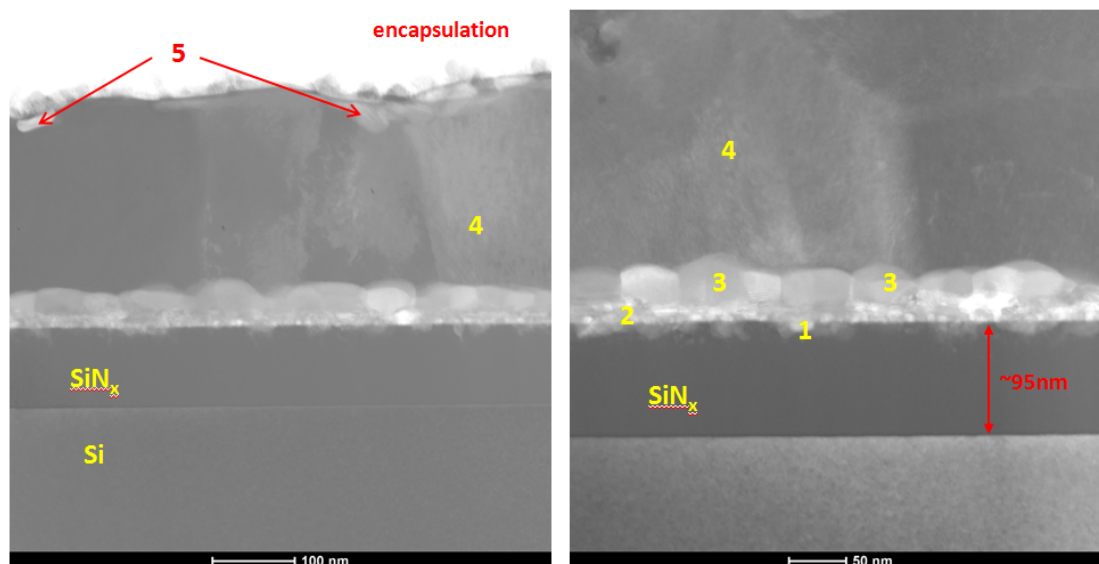


FIGURE 4.33: Images MEBT en coupe de l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) après recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . L'image de gauche montre les différentes couches de l'échantillon et celle de droite est centrée sur l'interface avec le substrat  $\text{SiN}_x$ .

Au dessus de ce qui reste de l'interface, nous distinguons une zone d'une quinzaine de nanomètres d'épaisseur peuplée de nombreux petits grains (zone #2). La taille de ces grains est similaire à celle des inclusions. Au dessus, nous observons une rangée de grains plus volumineux (grains #3). Leur taille moyenne est de 30 à 40 nm d'épaisseur et jusqu'à 60 nm de dimension latérale.

La couche #4 est la plus épaisse de l'empilement. Ses grains s'étendent sur une hauteur de l'ordre de 180-240 nm. L'aspect et la localisation de cette couche correspondent à la phase  $\text{TiAl}_3$  que nous avons déjà identifiée dans les échantillons précédents. Par ailleurs, aucune trace de fissure n'a été observée sur l'échantillon, contrairement à celui de l'empilement riche en aluminium.

Enfin, en surface de l'échantillon, nous distinguons plusieurs grains notés #5 qui forment une couche non continue. L'aspect et la taille de ces grains diffèrent de ceux de  $\text{TiAl}_3$ , ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'une phase différente. Ce pourrait être le résultat d'une réaction de la couche  $\text{TiAl}_3$  avec l'atmosphère  $\text{N}_2$  durant la deuxième partie du recuit. Le volume total de ces grains n'atteint cependant pas l'ampleur observée dans le cas de la métallisation riche en aluminium.

En conclusion, lors de la deuxième partie du recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ , la couche de  $\text{SiN}_x$  est partiellement consommée et son interface avec les couches supérieures n'est plus plane mais est marquée par de nombreuses inclusions. Au dessus, trois couches se distinguent successivement avec une taille moyenne des grains croissante. La dernière de ces couches s'apparente à la couche de  $\text{TiAl}_3$ . En surface de l'échantillon, la présence de grains d'aspect différent de ceux  $\text{TiAl}_3$  pourrait correspondre au résultat de réactions impliquant l'atmosphère  $\text{N}_2$ . Dans la suite nous avons concentré nos caractérisations sur l'interface avec le substrat  $\text{SiN}_x$ , ce qui masque les informations liées aux réactions en surface.

#### - Cartographie et profilométrie EDX

La figure 4.34 présente la cartographie physico-chimique acquise par signal EDX de la métallisation riche en titane après le recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . Ces images sont centrées sur l'interface avec le substrat  $\text{SiN}_x$  et montrent les zones #1, #2 et #3 ainsi que le bas de la couche #4. La ligne en tirets jaunes représente l'interface entre les couches métalliques et la couche de  $\text{SiN}_x$ . Elle tient compte de l'évolution de l'interface initiale " $\text{SiN}_x/\text{Ti}$ " puisqu'il y a eu réaction lors du recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . Cette interface délimite arbitrairement les couches supérieures et les inclusions dans le  $\text{SiN}_x$  (zones de type #1).

La cartographie de l'élément Ti (représenté en bleu) montre que cet élément est principalement présent dans les couches proches de l'interface (#2 et #3) et dans certaines inclusions. L'élément aluminium (violet) est surtout présent dans la couche #4 mais il se retrouve aussi plus proche de l'interface avec le  $\text{SiN}_x$  dans les inclusions (zone #1). Par ailleurs, en plus de sa présence dans le substrat  $\text{SiN}_x$ , le signal lié à l'azote (rouge) se corrèle à la présence de titane (zones #2 et #3) mais semble également présent dans la zone #1. La cartographie du silicium (vert) apparaît par contre comme complémentaire à celle de l'aluminium : quand un élément est présent à un endroit, l'autre en semble absent.

Dans le détail, la couche #4 est une zone riche en aluminium et contient du titane et de l'azote. En dessous, la rangée de grains de type #3 est plus riche en titane et contient de l'azote et du silicium. L'aluminium semble absent de cette zone.

La couche #2 identifiée dans les images MEBT (cf. Fig.4.33) apparaît très inhomogène du point de vue chimique. Dans la partie supérieure de cette couche, nous distinguons plusieurs zones, qui pourraient être des grains, composées de trois éléments : titane, azote et silicium ou aluminium selon les zones. Dans la partie inférieure de la couche, le silicium semble absent et la composition se limite à titane, azote et aluminium. Il est donc plus juste de séparer ces deux parties. La partie supérieure peut alors être vue comme une zone de mélange entre les grains de la couche #3 et ceux de la partie inférieure de

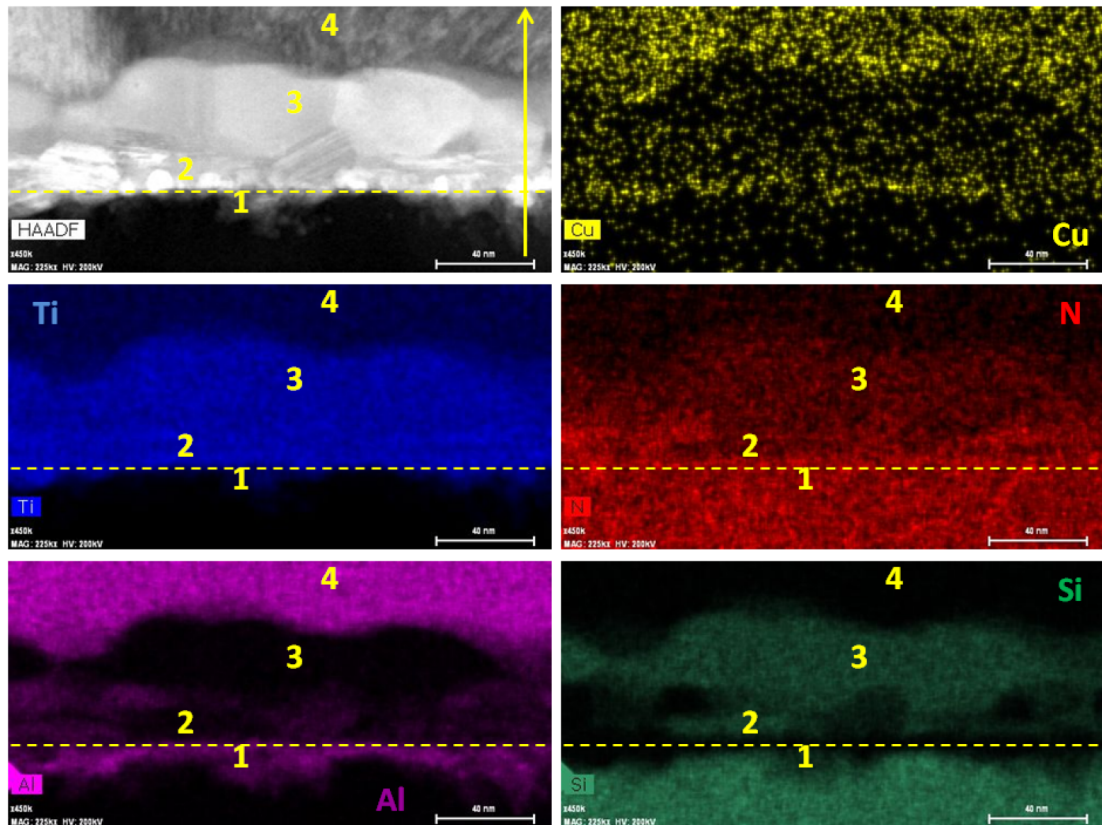


FIGURE 4.34: Cartographie MEBT-EDX réalisée sur une coupe de l'échantillon Ti/Al (95/200nm) recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . La zone imagée est centrée sur l'interface entre métallisation et substrat  $\text{SiN}_x$  qui est représentée par la ligne en tirets jaunes.

la couche #2. Par ailleurs, la composition de la partie inférieure se rapproche de celle des inclusions (#1).

Les inclusions dans la couche de  $\text{SiN}_x$  correspondent à des zones moins riches en silicium, ce qui laisse supposer l'absence de cet élément dans leur composition qui se limiterait à titane, aluminium et azote. Toutefois, dans certaines inclusions le signal de titane apparaît très faible comparé à celui d'aluminium. Certaines inclusions seraient ainsi uniquement composées d'aluminium et d'azote.

La figure 4.35 présente un profil de composition en pourcentage atomique de l'échantillon de composition riche en titane recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . Celui-ci a été calculé à partir du signal EDX recueilli selon la flèche représentée sur la figure précédente. Ces données permettent de préciser la composition des différentes zones identifiées. Le profil traverse ainsi de bas en haut : la partie supérieure de la couche de  $\text{SiN}_x$ , une inclusion de type #1, la ligne d'interface définie comme précédemment, la double couche polycristalline #2, un grain de type #3 et la partie inférieure de la couche #4.

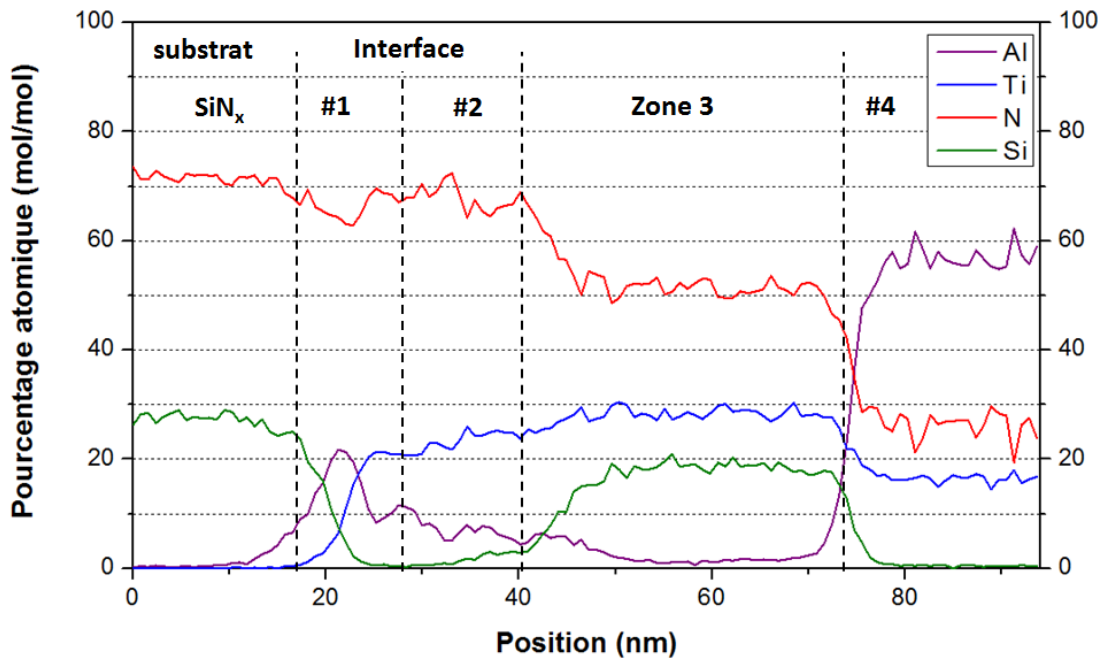


FIGURE 4.35: Profil en pourcentage atomique quantifiés à partir du signal EDX collecté selon la flèche représentée sur la figure 4.34.

D'après ce profil, la couche de  $\text{SiN}_x$  présente un rapport Si:N de 28:72%.at, proche de celui déjà mesuré à  $T=600^\circ\text{C}$ . Cela confirme la forte teneur en azote du substrat. Cet élément est aussi présent dans les couches supérieures dans des concentrations supérieures à celles observées à  $T=600^\circ\text{C}$  (cf. Fig.4.24).

La zone #1 est définie assez peu précisément sur le profil. Cela s'explique par la taille limitée de la zone, l'effet de poire de l'acquisition et celui de superposition dans l'épaisseur de la lame. Toutefois, nous constatons que la concentration en aluminium augmente avant celle du titane. L'azote étant l'autre élément majoritaire en présence, cela pourrait refléter la présence de grains en AlN. Le signal de Si diminue lui rapidement dans cette zone.

Le passage de la ligne d'interface marque le bord inférieur de la couche #2. Celle-ci est composée principalement de titane et d'azote et d'une plus faible quantité d'aluminium. Le silicium en est quasiment absent : dans la partie inférieure, la concentration en Si est proche de zéro puis augmente légèrement dans la partie supérieure. Dans cette zone polycristalline, les compositions (Ti, Al, Si) évoluent avec l'épaisseur, nous ne pouvons mesurer de ratio de composition fiable.

Dans la zone #3, le profil montre que l'aluminium est très peu présent. La composition tient principalement au titane, à l'azote et au silicium. Dans la partie inférieure de la zone, nous observons des gradients probablement reliés à un phénomène de superposition



des grains dans l'épaisseur de la lame. Dans la partie supérieure, la composition est plus homogène. Nous mesurons ainsi un ratio Ti:Si:N de 27:18:55%.at.

Enfin, la zone #4 est composée de titane, d'aluminium et d'azote. Ce dernier élément constitue près de 25%.at de la composition. En faisant fi de cet azote, nous mesurons un ratio Ti:Al légèrement inférieur à 1:3 qui est celui du composé  $\text{TiAl}_3$ . Cette couche correspond donc bien à du  $\text{TiAl}_3$  avec de l'azote probablement en solution.

#### - Diffraction MET

Comme lors de l'étape de recuit à  $T=600^\circ\text{C}$ , l'échantillon de métallisation riche en titane recuit à  $T=600+900^\circ\text{C}$  a été caractérisée en diffraction MET. L'analyse a porté sur l'épaisseur totale de l'échantillon, de sa surface à la couche de  $\text{SiN}_x$ . Les différents cristaux ont été caractérisés un par un et chaque figure de diffraction a été automatiquement confrontée à celles de différentes phases susceptibles d'être présentes.

La caractérisation n'a permis d'indexer qu'un seul type de grain. Les grains de la couche #4 sont ainsi identifiés comme la phase  $\text{TiAl}_3$ . L'analyse de leurs diverses orientations observées mènent à la conclusion qu'il s'agit d'une couche polycristalline sans direction privilégiée.

Dans les autres zones de l'échantillon, les clichés sont révélateurs de zones polycristallines. Dans les zones #1, #2 et #5, la taille des grains n'est pas suffisante pour pouvoir extraire une information de diffraction sur un grain. Dans la zone #3, la signature polycristalline persiste bien que la lame soit affinée à 30 nm, ce qui empêche d'identifier la phase en présence. La figure 4.36 présente les différents clichés de diffraction mesurés pour des grains issus des zones #1, #2 et #3.

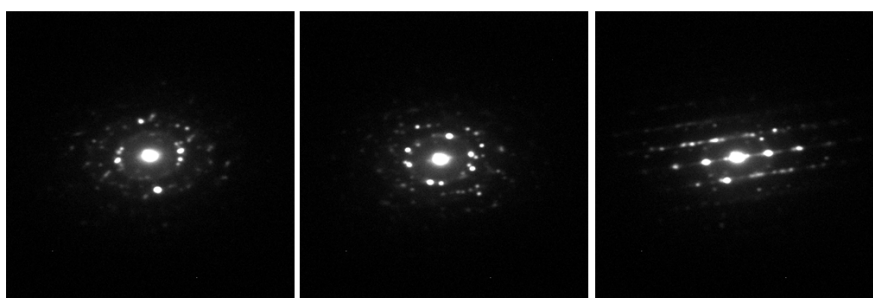


FIGURE 4.36: Clichés de diffraction TEM de la métallisation riche en titane sur substrat  $\text{SiN}_x$  après recuit à  $T=600+900^\circ\text{C}$ . Les clichés ont été réalisés dans les zones #1, #2 et #3.

#### - Bilan des caractérisations à $T=600+900^\circ\text{C}$

Le schéma de la figure 4.37 représente une vue en coupe schématique des différents matériaux identifiés au cours des différentes caractérisations effectuées sur l'échantillon de métallisation riche en titane recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ .

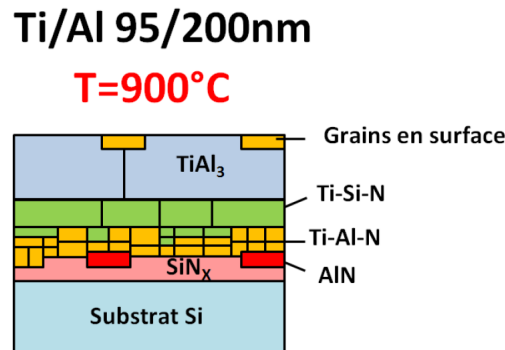


FIGURE 4.37: Schéma en coupe de l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$  établi à partir des différentes caractérisations

Les caractérisations montrent que l'épaisseur de la couche de  $\text{SiN}_x$  a diminué, de 100 à 95 nm maximum. Du silicium et de l'azote ont diffusé dans les couches supérieures. L'interface entre le  $\text{SiN}_x$  et les couches supérieures n'est plus plane mais est parsemée d'inclusions. Une partie des inclusions présentes dans la couche de  $\text{SiN}_x$  semble constituée de la phase AlN. Au dessus de l'interface, on retrouve une couche constituée de petits grains et composée de titane, aluminium et azote (nommée couche Ti-Al-N dans le schéma).

En poursuivant vers la surface, nous observons une couche constituée de grains plus massifs (30-60 nm) composés de titane, silicium et azote (couche Ti-Si-N). Ces grains présentent une composition homogène Ti:Si:N de 27:18:55%.at mais leur structure cristallographique n'a pu être établie. L'appartenance de la phase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$  observée en diffraction X à cette couche sera discutée dans la suite. Par ailleurs, l'interface entre les deux couches Ti-Al-N et Ti-Si-N est très rugueuse si bien que les grains de ces deux phases sont tous deux présents dans une zone intermédiaire.

Au dessus de la couche Ti-Si-N, la couche de  $\text{TiAl}_3$  est toujours la principale phase présente dans l'échantillon. L'épaisseur de cette couche est comparable à celle mesurée à  $T=600^{\circ}\text{C}$  avec une épaisseur qui varie autour de 200nm. Par ailleurs, la partie inférieure de cette couche contient une concentration d'azote non négligeable d'environ 25%. Contrairement au cas de la métallisation riche en aluminium, aucune recristallisation du  $\text{TiAl}_3$  et aucune formation de fissures ne sont observées dans cet échantillon à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ .

Enfin, en surface de l'échantillon, les images en coupe révèlent la présence de grains isolés qui pourraient être le produit d'une éventuelle nitruration de la couche de  $\text{TiAl}_3$



par l'atmosphère  $N_2$ . Ces grains ne forment pas une couche continue et leur volume est moins élevé que ce que nous avons observé dans le cas de la métallisation riche en aluminium. Le lien entre ces grains et la phase  $Ti_2AlN$  observée en diffraction X sera discuté par la suite.

#### 4.3.4 Analyse des réactions de la métallisation Ti-rich lors du recuit de 600 à 900°C sous $N_2$

La figure 4.38 montre l'état initial et l'état final de l'échantillon riche en titane après la deuxième étape du recuit à  $T=600+900^\circ C$ . Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'analyser les réactions et transformations constatées à la lumière de données thermodynamiques et cinétiques. Dans un premier temps, nous allons discuter des composés présents dans les couches Ti-Al-N et Ti-Si-N. Ensuite, nous allons proposer un mécanisme réactionnel qui explique la formation de ces couches et des inclusions dans le substrat. Enfin nous allons revenir sur l'éventuelle nitruration en surface de l'échantillon.

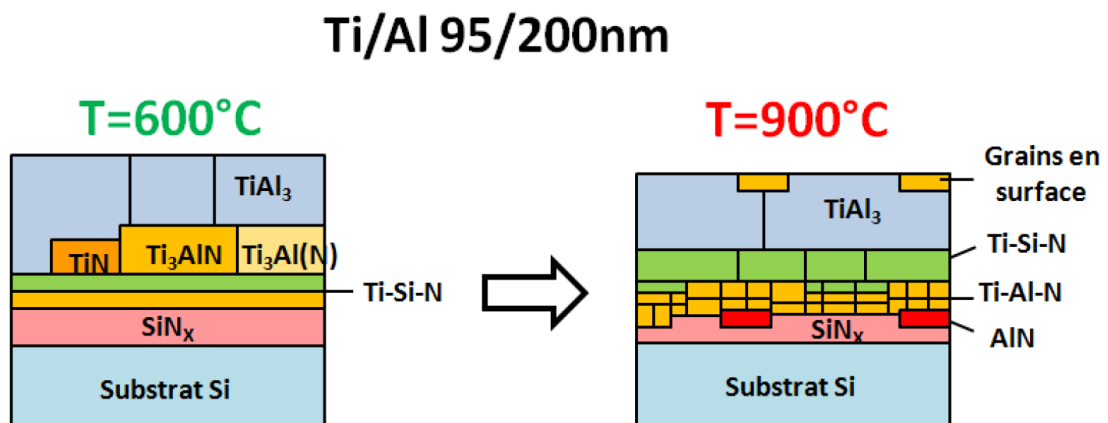


FIGURE 4.38: Schéma-bilan en coupe des transformations subies par l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) recuit à  $T=600+900^\circ C$ .

#### - Composition des couches Ti-Al-N et Ti-Si-N

Les caractérisations de l'échantillon riche en titane recuit à  $T=600+900^\circ C$  révèlent notamment la présence de deux couches de Ti-Al-N et Ti-Si-N. Toutefois, les composés précis qui constituent ces deux couches n'ont pu être établis. D'après l'analyse en diffraction X, nous suspectons cependant la présence des phases  $Ti_2AlN$  et  $Ti_5Si_3N_x$  dans l'échantillon. Dans ce paragraphe, nous allons tenter d'éclaircir la composition précise des couches Ti-Al-N et Ti-Si-N et notamment l'éventuel lien avec les deux phases citées.

Les différentes images de la couche Ti-Al-N montrent que cette couche est constituée de nombreux petits grains et qu'il est donc vraisemblable que plusieurs phases y coexistent.

La figure 4.39 présente le diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-N à  $T=900^{\circ}\text{C}$ . Plusieurs phases nitrurées peuvent potentiellement être présentes dans la couche Ti-Al-N : TiN,  $\text{Ti}_2\text{N}$ , AlN,  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  et  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ . Le cas du composé  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ , dont de larges grains ont été identifiés à  $T=600^{\circ}\text{C}$ , semble pouvoir être exclu. De même, la présence de  $\text{Ti}_2\text{N}$ , une phase moins riche en azote, ne va pas dans le sens d'une couche de plus en plus nitrurée.

La couche Ti-Al-N pourrait donc être composée de TiN, AlN et  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ . Toutefois, nous relierons aussi le  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  aux grains observés en surface, ce qui sera discuté plus loin dans ce chapitre.

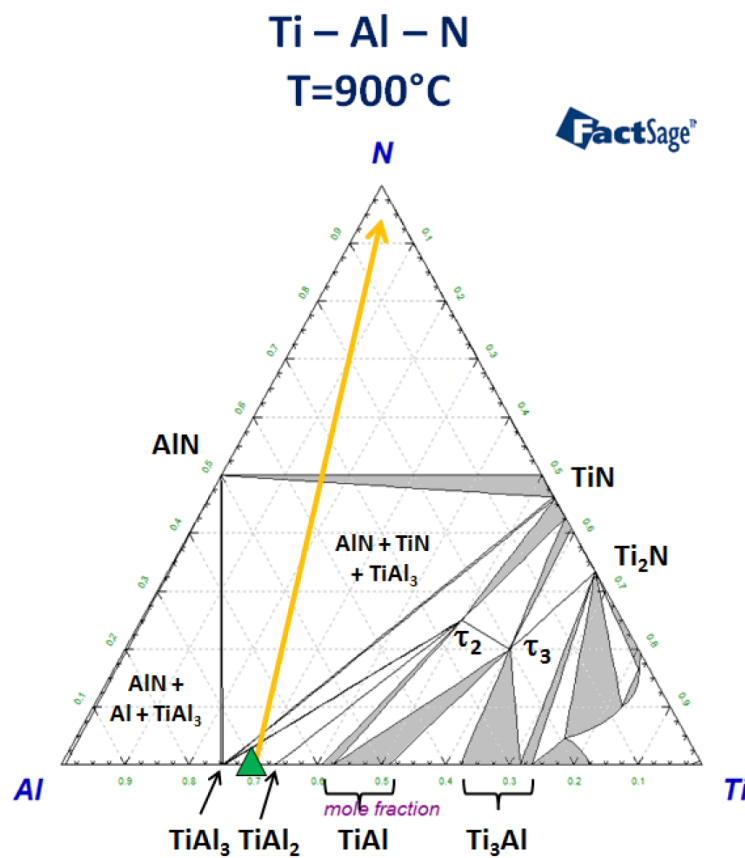


FIGURE 4.39: Diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-N à  $T=900^{\circ}\text{C}$  et  $P=1\text{ atm}$ . Le triangle vert représente la stoechiométrie de la métallisation riche en titane. Les phases  $\tau_2$  et  $\tau_3$  correspondent au  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ . La flèche orange représente le chemin idéal de nitruration du mélange riche en titane.

Dans le cas de la couche de Ti-Si-N, les images font apparaître des grains plus massifs et la profilométrie EDX donne une composition homogène avec un ratio Ti:Si:N de 27:18:55%.at. Dans le diagramme de phases ternaire du système Ti-Si-N à  $900^{\circ}\text{C}$ , présenté dans la figure 4.40, cette composition correspond à un mélange TiN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  avec un peu d'azote en excès. L'analyse par diffraction X montre la présence de la phase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$  dans l'échantillon. Cette phase se situe nécessairement dans la couche Ti-Si-N

puisque cette zone est la seule composée de ces trois éléments. Toutefois, elle n'appartient pas à l'équilibre attendu. Par ailleurs, les données de Thom et al. sur la phase  $Ti_5Si_3N_x$  correspondent à  $0 < x < 1$ , ce qui correspond à une solubilité maximale de l'azote de 11 % at [114]. Cette valeur est bien inférieure à la valeur de 55% mesurée par la profilométrie EDX (bien que le pourcentage d'azote ne soit pas très précis dans notre mesure). Pour respecter les proportions mesurées, il faut donc imaginer un mélange avec des phases riches en azote comme  $TiN$  ou  $Si_3N_4$ . Du fait de la forte teneur en azote, plus de 50%, la ou les phases nitrurées du mélange en serait la ou les phases principales. Nos caractérisations n'ont pas permis de mettre en évidence la nature de cette deuxième (voire troisième) phase.

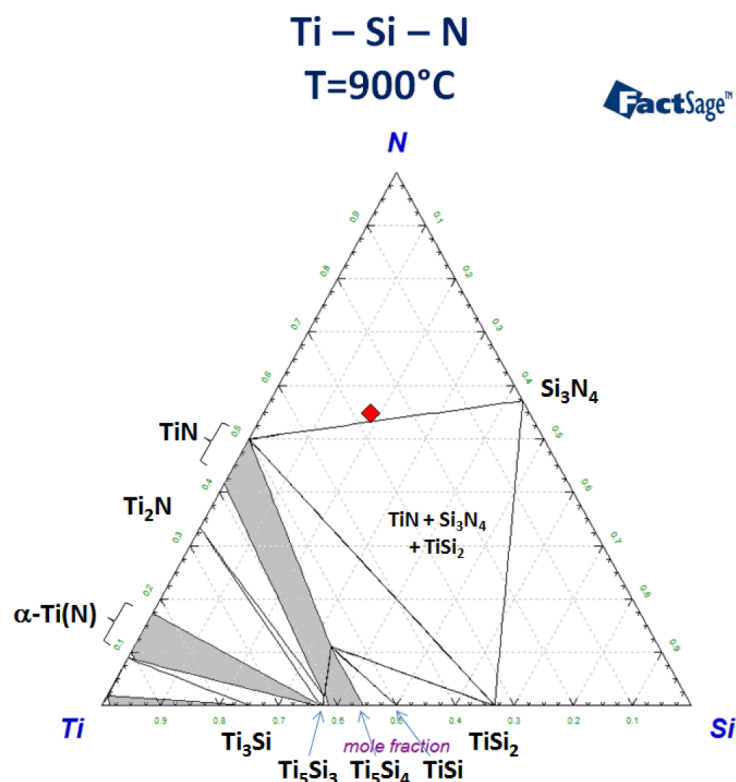


FIGURE 4.40: Diagramme de phases ternaire du système Ti-Si-N à  $T=900^{\circ}C$  et  $P=1$  atm calculé avec la base de données SGTE. Le losange rouge représente la composition mesurée dans les grains Ti-Si-N (cf. Fig 4.35, zone#3)

#### - Formation des couches Ti-Si-N, Ti-Al-N et des inclusions en AlN

A  $T=900^{\circ}C$ , nous observons la disparition des phases  $Ti_3Al(N)$  et  $Ti_3AlN$ , identifiées à  $T=600^{\circ}C$ , et une consommation accrue du substrat de  $SiN_x$ . Le produit de ces transformations est la formation de deux couches de Ti-Si-N et de Ti-Al-N ainsi que l'apparition d'inclusions de AlN dans le substrat.

La première remarque que nous pouvons faire est que, grossièrement, la structure Ti-Si-N/Ti-Al-N/SiN<sub>x</sub> observée à T=900°C n'est pas sans rappeler la structure Ti-Si/Ti-N/SiN<sub>x</sub> observée à T=600°C, notamment de par l'absence du silicium dans la couche centrale (cf. Fig.4.38). Cette remarque laisse imaginer que la double couche interfaciale observée à T=600°C est un embryon des deux couches Ti-Al-N et Ti-Si-N observées après la deuxième partie du recuit. Toutefois, la structure à T=900°C se différencie par la présence d'aluminium dans la couche Ti-Al-N et les inclusions en AlN. Cet aluminium provient probablement des composés Ti<sub>3</sub>Al(N) et Ti<sub>3</sub>AlN qui ont disparu.

Par ailleurs, il faut noter que dès l'état initial, la couche de SiN<sub>x</sub> d'un côté et les composés Ti<sub>3</sub>Al(N) et Ti<sub>3</sub>AlN sont physiquement séparés les uns des autres par la double couche interfaciale (cf. Fig.4.38). Cela signifie que la réaction globale se déroule en fait sur deux interfaces distinctes de part et d'autre des couches intermédiaires. Au niveau de l'interface supérieure, il y a consommation des phases Ti<sub>3</sub>Al(N) et Ti<sub>3</sub>AlN et formation de grains de la couche Ti-Si-N. Au niveau de l'interface inférieure, il y a consommation de la couche de SiN<sub>x</sub> et formation des grains qui composent la couche Ti-Al-N, probablement TiN et AlN comme nous en avons discuté précédemment. Il nous faut donc étudier séparément chacune de ses interfaces et les réactions qui s'y produisent.

Il convient de noter que, d'un point de vue thermodynamique, le système à T=900°C est difficile à étudier car il est de type quaternaire avec la présence des quatre éléments Ti, Al, Si et N. Dans ces conditions, les diagrammes de phase binaires et ternaires ne sont pas suffisants. En complément, nous avons donc eu recours à des calculs d'équilibres complexes pour étudier les réactions possibles.

Dans la suite, nous allons discuter des réactions qui se produisent à chacune des deux interfaces à l'aide de données thermodynamiques. Cette analyse nous conduit à proposer un mécanisme réactionnel qui explique la composition et la morphologie des couches observées après le recuit à T=900°C. Ce mécanisme est illustré par la figure 4.42 présentée en conclusion de cette discussion.

#### **- Réactions à l'interface supérieure : formation de la couche Ti-Si-N**

A l'interface supérieure, Ti<sub>3</sub>Al(N) réagit et nous pensons qu'une couche contenant Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>x</sub> se forme. En faisant abstraction de l'azote en solution dans ces phases, c'est-à-dire en considérant Ti<sub>3</sub>Al et Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, cela revient à étudier localement un système Ti-Al-Si. La figure 4.41 montre le diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-Si à T=900°C. Il apparaît que la phase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> est stable avec l'ensemble des alliages Ti-Al dont Ti<sub>3</sub>Al. Cependant, Ti<sub>3</sub>Al n'est pas stable avec TiSi, TiSi<sub>2</sub> et Si isolé. D'après le diagramme, les réactions entre Ti<sub>3</sub>Al et TiSi, TiSi<sub>2</sub> ou Si peuvent notamment former la phase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

Par ailleurs, notre calcul d'équilibre complexe de la réaction entre  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  et Si montre la formation de  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , TiN et TiAl.

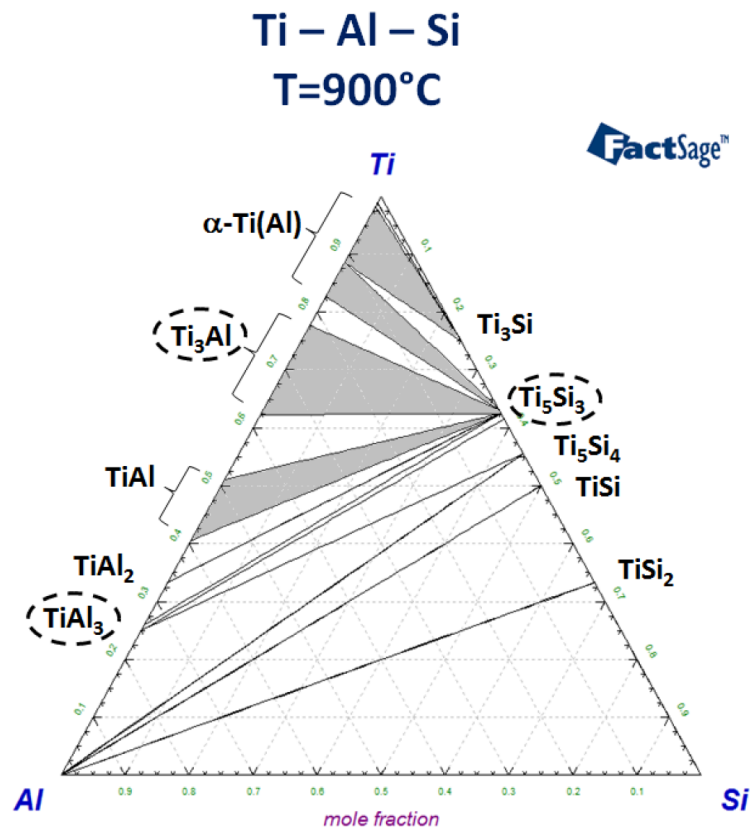


FIGURE 4.41: Diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-Si à  $T=900^\circ\text{C}$  et  $P=1\text{ atm}$  calculé avec la base de données SGTE. Les phases observées dans notre échantillon sont encadrées.

D'après les données thermodynamiques, l'apparition de  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$  et la disparition des composés  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  peuvent s'expliquer par la réaction entre ces dernières phases et les composés TiSi,  $\text{TiSi}_2$  ou du silicium. Pour rappel, les composés TiSi et  $\text{TiSi}_2$  seraient des composants initiaux de la couche Ti-Si-N, formés à  $T=600^\circ\text{C}$ . Ils sont donc directement en contact avec les grains de  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  au début de la deuxième partie du recuit (Fig.4.42, étapes 1 et 2). Dans le cas d'une réaction avec du silicium isolé, la source de cet élément pourrait être une diffusion depuis le substrat  $\text{SiN}_x$ .

Enfin, il faut noter que la décomposition des réactifs  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  libère plus de titane que d'aluminium (ratio 3 pour 1). D'après les calculs thermodynamiques, le titane entre ensuite dans la composition des grains de la couche Ti-Si-N mais nous pouvons supposer qu'une partie demeure en excès. Etant absent de la couche Ti-Si-N formée, l'aluminium libéré ne réagit pas sur place. L'aluminium et le titane éventuellement en excès sont donc libres de diffuser dans l'échantillon (Fig.4.42, étape 3).

### - Réactions à l'interface inférieure : formation de la couche Ti-Al-N et d'inclusions

A l'interface inférieure, l'aluminium et le titane qui diffusent dans l'échantillon peuvent réagir avec la couche  $\text{SiN}_x$  (Fig.4.42, étape 4). Le calcul d'équilibre complexe de la réaction de Al avec le composé référence  $\text{Si}_3\text{N}_4$  montre la formation de AlN et la libération de Si. Le cas de la réaction impliquant le titane peut être illustré avec le diagramme ternaire Ti-Si-N à  $T=900^\circ\text{C}$  (cf. Fig.4.40). Cette réaction entraîne l'apparition de composés TiN et  $\text{TiSi}_2$ .

Toutefois, nous n'observons pas de silicium dans la couche Ti-Al-N formée à cette interface. Nous avons déjà abordé une réaction de ce type à  $T=600^\circ\text{C}$  et la littérature montre alors que la cinétique est plus favorable à l'apparition du TiN que des siliciures Ti-Si [111, 112]. Nous pouvons donc supposer que le silicium libéré par la réaction du titane sur le  $\text{SiN}_x$  est libre de diffuser.

En résumé, les données thermodynamiques montrent que les réactions du titane et de l'aluminium avec la couche  $\text{SiN}_x$  entraînent la formation de phases TiN et AlN, celles que nous supposons être les constituants de la couche Ti-Al-N et des inclusions, ainsi que la libération de silicium qui est ensuite libre de diffuser (Fig.4.42, étapes 5 et 6).

La diffusion du silicium vers l'interface supérieure permet d'y entretenir la réaction puisque nous avons montré dans le paragraphe précédent que Si peut réagir avec les composés  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ . Il y a ainsi formation d'un cycle qui permet d'entretenir tout le mécanisme réactionnel (cf. Fig.4.42, étapes 7 et 8).

Par ailleurs, la couche  $\text{SiN}_x$  étant très riche en azote, les réactions à l'interface inférieure doivent libérer de l'azote en excès comme lors des réactions à  $T=600^\circ\text{C}$  (Fig.4.42, étape 5). Cet excès d'azote diffuse ensuite vers les couches supérieures, ce qui peut expliquer la teneur élevée en azote (environ 25%.at) observée dans la partie inférieure de la couche  $\text{TiAl}_3$  (cf. Fig.4.42, étapes 6 et 7).

### - Mécanisme réactionnel de formation des couches Ti-Al-N et Ti-Si-N

Le schéma de la figure 4.42 illustre le mécanisme réactionnel de formation des couches Ti-Al-N et Ti-Si-N. Les différentes étapes de ce mécanisme peuvent se résumer comme suit :

1. Réaction entre  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  (ou  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ ) et TiSi ou  $\text{TiSi}_2$ .
2. Formation de  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$  et libération de Ti (●) et Al (●)
3. Diffusion de Ti et Al vers l'interface inférieure
4. Réaction de Ti et Al avec  $\text{SiN}_x$

5. Formation probable de TiN et AlN et libération de Si (●) et N (●)
6. Diffusion de Si et N vers l'interface supérieure
7. Réaction de Si avec  $Ti_3Al(N)$  (ou  $Ti_3AlN$ ) et diffusion de N dans les couches supérieures
8. Formation de  $Ti_5Si_3N_x$  et libération de Ti et Al
  - Répétitions en cycle des étapes 3 à 8 pendant 60s

Le mécanisme réactionnel ici présenté se poursuit en réalité jusqu'à la consommation totale des phases  $Ti_3Al(N)$  et  $Ti_3AlN$ . Nous pouvons cependant émettre l'hypothèse que ce mécanisme se poursuive avec  $TiAl_3$  comme nouveau réactif à l'interface supérieure.

Du point de vue thermodynamique, le diagramme de phases ternaire Ti-Al-Si (cf. Fig 4.41) montre que  $TiAl_3$  est stable avec  $Ti_5Si_3$  mais pas avec Si. Comme dans le cas de la phase  $Ti_3Al$ , le silicium doit réagir avec  $TiAl_3$ .

Toutefois, à la différence du  $Ti_3Al(N)$ , la décomposition du  $TiAl_3$  produit plus d'aluminium que de titane. L'hypothèse précédemment faite que du titane demeure en excès après formation des grains de la couche Ti-Si-N apparaît ici bien moins évidente. Le flux d'éléments qui peuvent diffuser dans l'échantillon, notamment vers l'interface inférieure avec le substrat, est donc beaucoup plus riche en aluminium que dans le cas de la réaction avec  $Ti_3Al(N)$ . A l'interface inférieure, ce déséquilibre se traduirait alors par une formation accrue d'AlN. Cette hypothèse pourrait ainsi expliquer la présence d'inclusions en AlN dans la couche  $SiN_x$ .

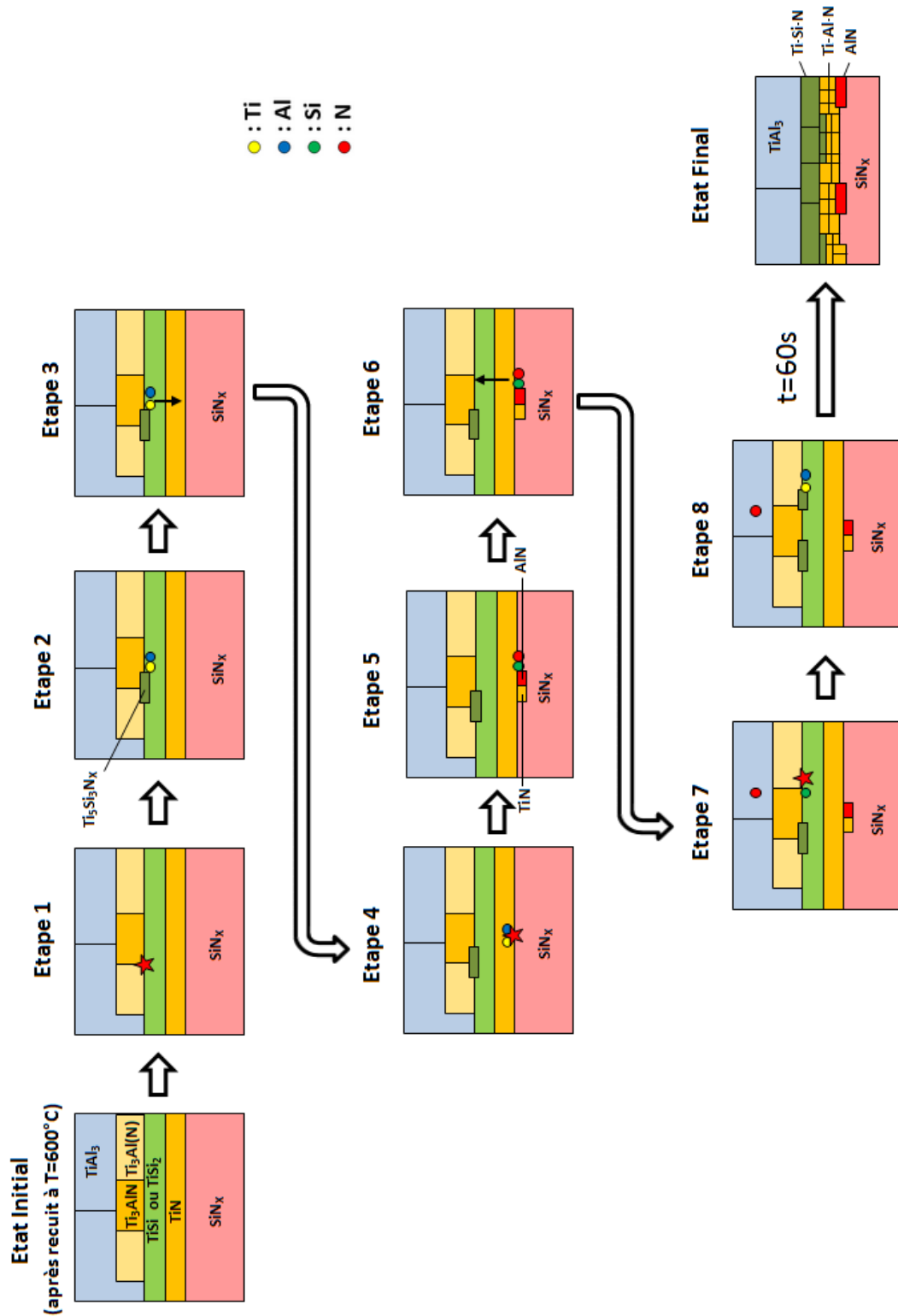


FIGURE 4.42: Schéma du mécanisme réactionnel de formation des couches Ti-Al-N et Ti-Si-N dans l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) recuit à T=600-900°C. Le mécanisme repose sur un cycle schématisé où chaque réaction à une interface libère un élément qui diffuse à l'autre interface pour y réagir. Les atomes libres de titane, aluminium, silicium et azote sont représentés respectivement par une bille de couleur jaune, bleue, verte et rouge.



### - Nitruration en surface

En surface de l'échantillon ; nous avons observé des grains d'aspect et de taille différente de ceux reliés à la phase  $\text{TiAl}_3$ . Ces grains pourraient être le signe d'une nitruration en surface de l'échantillon par l'atmosphère  $\text{N}_2$ . Cette hypothèse est aussi soutenue par la diminution d'épaisseur de la couche de  $\text{TiAl}_3$  après le recuit à  $T=900^\circ\text{C}$ . Pour rappel dans le cas de la métallisation Al-rich, nous avons observé une telle nitruration, certes de plus grande ampleur encore en raison de la présence de l'aluminium en excès à  $T=600^\circ\text{C}$ .

Sur la figure 4.39, le chemin idéal de la nitruration de la métallisation riche en titane y est représenté par une flèche orange. Le diagramme indique qu'une réaction de nitruration qui suit l'équilibre produit du  $\text{TiN}$  et de l' $\text{AlN}$ . Nos caractérisations sur la surface de l'échantillon ne permettent pas de confirmer la présence de ces deux phases. Par exemple, notre analyse en diffraction X n'indique pas la présence de la phase  $\text{AlN}$ , qui serait par ailleurs aussi présente dans d'autres régions de l'échantillon.

D'un point de vue expérimental, Magnan et al. ont étudié la nitruration du  $\text{TiAl}_3$  sous  $\text{N}_2$  pour une température de  $T=1000^\circ\text{C}$  [93]. Leurs travaux montrent la formation des phases  $\text{AlN}$  et  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  (notée  $\tau_2$  dans le diagramme de la figure 4.39) en surface. Notre analyse en diffraction X montre la présence de  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  dans l'échantillon qui pourrait être reliée à cette nitruration. Cette phase n'avait pas été identifiée dans le cas de la métallisation riche en aluminium.

En conclusion, une nitruration d'une partie de la couche de  $\text{TiAl}_3$  par l'atmosphère  $\text{N}_2$  est probable. La phase  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  identifiée lors de l'analyse en diffraction X pourrait être un produit de cette réaction. Cette nitruration explique en partie la diminution d'épaisseur de la couche  $\text{TiAl}_3$  constatée.

#### 4.3.5 Schéma-bilan de la métallisation Ti-rich lors des deux étapes de recuit

La figure 4.43 illustre le bilan des réactions et des transformations morphologiques que subit l'empilement riche en titane dans le cas d'un recuit en deux étapes à  $T=600+900^\circ\text{C}$ . En comparaison avec celle riche en aluminium, la métallisation riche en titane présentent plus de réactions et de transformations. Dans la suite, nous faisons le bilan de ces réactions avec les deux scénarii réactionnels proposés pour chacune des étapes du recuit à  $T=600^\circ\text{C}$  et  $T=900^\circ\text{C}$ .

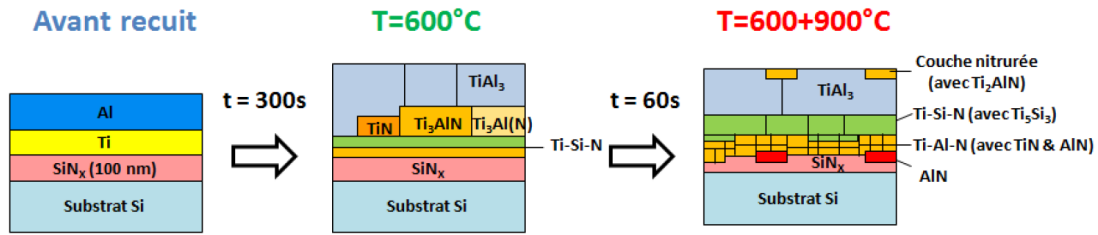


FIGURE 4.43: Schéma-bilan des réactions dans le cas de la métallisation Ti/Al (95/200nm) lors des deux phases de recuits à  $T=600^{\circ}\text{C}$  et  $T=900^{\circ}\text{C}$ .

A  $T=600^{\circ}\text{C}$ , les couches de titane et d'aluminium réagissent pour former du  $\text{TiAl}_3$  et du  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Le  $\text{TiAl}_3$  appartient à l'équilibre thermodynamique attendu tout en étant cinétiquement favorable. Le  $\text{Ti}_3\text{Al}$  n'est pas stable thermodynamiquement mais du point de vue cinétique, il offre un compromis entre vitesse de formation et gain énergétique.

Dans le même temps, la partie inférieure de la couche de titane réagit avec le substrat  $\text{SiN}_x$  pour former une double-couche interfaciale Ti-Si-N. Dans cette couche, la partie supérieure est composée d'un siliciure de titane,  $\text{TiSi}$  ou  $\text{TiSi}_2$ , et la partie inférieure est composée d'un nitrure de titane (probablement  $\text{TiN}$ ). La couche  $\text{SiN}_x$  étant riche en azote (70 at.%), cette réaction libère de l'azote en excès qui diffuse vers les couches supérieures.

Cet azote rencontre alors les grains de  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , dans lesquels il va se dissoudre pour former la phase  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$ . Cela se poursuit jusqu'à saturation en azote, ce qui entraîne l'apparition de phases  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  et  $\text{TiN}$ . La phase  $\text{TiN}$  pourrait aussi résulter de la réaction entre l'azote et d'éventuels grains de titane subsistant à la formation initiale de  $\text{TiAl}_3$  et de  $\text{Ti}_3\text{Al}$ .

A  $T=900^{\circ}\text{C}$ , la réaction de consommation du substrat  $\text{SiN}_x$  se poursuit. Cette réaction s'établit à travers l'interface formée par la double couche de Ti-Si-N identifiée à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Les autres réactifs sont alors les phases  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  qui sont consommées à l'interface supérieure. Cette première réaction entraîne la formation d'une couche de Ti-Si-N dans laquelle on retrouve la phase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$  et probablement du  $\text{TiN}$ . Elle libère aussi de l'aluminium qui peut diffuser vers l'interface inférieure avec le titane en excès. Ces éléments réagissent avec la couche de  $\text{SiN}_x$ , ce qui contribue à former  $\text{TiN}$  et  $\text{AlN}$ , probables constituants de la couche Ti-Al-N caractérisée. Le silicium libéré diffuse vers l'interface supérieure où il entretient la première réaction déjà citée.

Ce mécanisme réactionnel se poursuit jusqu'à consommation totale du  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ . Il pourrait se poursuivre avec le relais de la phase  $\text{TiAl}_3$  en tant que nouveau réactif à l'interface supérieure. Cette hypothèse expliquerait en partie la diminution

d'épaisseur de la phase  $\text{TiAl}_3$  et la présence d'aluminium plutôt que de titane dans les inclusions du  $\text{SiN}_x$  les plus profondes.

En parallèle de ces réactions, la surface de la couche de  $\text{TiAl}_3$  subit une probable nitruration de la part de l'atmosphère  $\text{N}_2$ . Cette réaction forme du  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  et peut-être de l' $\text{AlN}$ . L'ampleur de cette nitruration reste bien inférieure à celle observée dans le cas de la métallisation riche en aluminium.

D'un point de vue plus technologique, dans la perspective de la formation d'un contact ohmique sur  $\text{AlGaN}$ , la métallisation riche en titane présente l'avantage d'avoir réagi avec la couche nitrurée du substrat (ici  $\text{SiN}_x$ ). Cette réaction provoque une diffusion d'azote vers les couches supérieures et la formation de  $\text{TiN}$  dans la zone interfaciale. Ces phénomènes sont observés dès  $T=600^\circ\text{C}$  mais gagnent en ampleur à  $T=900^\circ\text{C}$  où le substrat  $\text{SiN}_x$  est partiellement consommé. Toutefois, dans ce dernier cas, la réaction aboutit aussi à la formation de la phase  $\text{AlN}$  qui n'est pas électriquement favorable. Notre scénario de réaction insiste cependant sur le rôle clé joué par le silicium dans le mécanisme réactionnel.

#### 4.4 Comparaison entre les métallisations Ti/Al riche en aluminium et riche en titane sur substrat $\text{SiN}_x$

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié la métallisation Ti/Al sur le substrat  $\text{SiN}_x$  avec deux empilements de compositions distinctes en ratio Ti/Al par rapport à la stoechiométrie du composé  $\text{TiAl}_3$ . Ainsi, un empilement présente, par rapport à  $\text{TiAl}_3$ , un excès d'aluminium (Ti/Al 75/245 nm) et l'autre un excès de titane (Ti/Al 95/200 nm). Dans les deux cas, la formation attendue de  $\text{TiAl}_3$  a bien été observée dès  $T=600^\circ\text{C}$ . L'étude de ces deux empilements métalliques a aussi révélé d'autres transformations à  $600^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . Il convient désormais de comparer ces deux empilements dans la perspective de notre objectif de développement d'un contact ohmique sur  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  et de choisir la composition la plus adaptée.

Nous avons déjà présenté dans le chapitre I les trois facteurs qui favorisent la formation d'un contact ohmique sur une hétérostructure  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$  : la formation de lacunes d'azote dans  $\text{AlGaN}$ , la consommation partielle de cette couche et la présence d'un matériau de faible travail de sortie à l'interface avec la couche  $\text{AlGaN}$ . Ces trois facteurs peuvent être obtenus simultanément par la formation d'un nitrure métallique à partir d'un métal déposé en surface de la couche  $\text{AlGaN}$  suivi d'un recuit. La formation de composés métalliques nitrurés à la surface de  $\text{AlGaN}$  est donc décisive pour la formation d'un contact ohmique et un critère de sélection entre différents empilements métalliques.

Dans le cas de nos deux empilements, la formation de couches métalliques nitrurées à la surface du substrat  $\text{SiN}_x$  n'est observée que dans le cas de l'empilement riche en titane pour les deux températures étudiées. Plus précisément, à  $T=600^\circ\text{C}$  la diffusion de l'azote depuis la couche  $\text{SiN}_x$  vers les couches métalliques supérieures est mise en évidence dans la formation d'une couche Ti-Al-(N). A  $T=900^\circ\text{C}$  une réaction de plus grande ampleur a lieu et aboutit à la consommation partielle de la couche  $\text{SiN}_x$  et à la formation de plusieurs couches interfaciales dont une couche Ti-Al-N.

Il se forme donc probablement des lacunes d'azote dès  $T=600^\circ\text{C}$ , ce qui correspond au premier critère. Le deuxième critère, la consommation partielle du substrat, n'apparaît qu'à  $T=900^\circ\text{C}$  dans le cas du  $\text{SiN}_x$ . Enfin, en ce qui concerne le troisième critère, ni le travail de sortie, ni la composition exacte des couches Ti-Al-N observées n'ont pu être mesurés. Nous suspectons toutefois la présence de TiN, un matériau de faible travail de sortie favorable à un contact ohmique, dans ces couches mais aussi de AlN, un semi-conducteur à large bande interdite défavorable à un contact électrique. Pour toutes ces raisons, l'empilement riche en titane (Ti/Al 95/200 nm) est le candidat naturel pour un essai sur un substrat AlGaN. L'étude de cet échantillon figure dans la deuxième partie de ce chapitre.

Par ailleurs, l'empilement riche en aluminium ne se distingue pas seulement par l'absence de réaction avec le substrat mais aussi par un changement topologique majeur avec la formation de fissures verticales dans les couches Ti/Al à  $T=900^\circ\text{C}$ . Ces fissures apparaissent probablement durant le refroidissement de l'échantillon en raison de la contrainte de dilatation thermique ajoutée par la formation de la couche nitrurée contenant AlN en surface. Cette dernière se forme à partir de l'atmosphère  $\text{N}_2$  du recuit. Réaliser un recuit sous une autre atmosphère, comme Ar, pourrait permettre d'éviter ces transformations néfastes et serait donc une amélioration à évaluer dans le futur. Toutefois, dans le cas de l'échantillon sur AlGaN, nous avons maintenu le recuit sous  $\text{N}_2$  pour des raisons d'indisponibilité d'autres sources gazeuses sur l'équipement de recuit RTA utilisé.

## 4.5 Etude de la métallisation Ti/Al riche en titane sur AlGaN

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons étudier les transformations de l'empilement Ti/Al (95/200 nm) riche en titane sur un substrat AlGaN. Par la suite, nous oublierons la mention Ti-rich, de même que les comparaisons au cas du substrat  $\text{SiN}_x$  signifient implicitement à l'empilement Ti-rich sur  $\text{SiN}_x$ .

Comme nous l'avons déjà dit plus tôt, nous appelons substrat AlGaN le substrat AlGaN/Si utilisé dans cette étude. Dans le détail, plusieurs couches de nitrures ont été

épitaxiées sur un substrat Si(111). Plusieurs couches de AlN et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  de composition variable font office de couches tampons avant une dernière couche  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  épaisse de plus de 250 nm. Cette couche a été épitaxiée dans les mêmes conditions que la couche AlGaN de l'hétérostructure AlGaN/GaN des plaques utilisées pour la fabrication de transistors.

A la différence du substrat  $\text{SiN}_x$ , aucun recuit de stabilisation des couches n'a eu lieu pour le substrat AlGaN puisque l'épitaxie s'effectue à des températures supérieures aux  $900^\circ\text{C}$  du recuit. La suite du flow d'intégration est la même que celle utilisée pour les échantillons sur substrat  $\text{SiN}_x$ . Après le dépôt de l'empilement Ti/Al, le recuit RTA sous atmosphère  $\text{N}_2$  a ainsi eu lieu en deux étapes : 300s à  $T=600^\circ\text{C}$  et 60s à  $T=900^\circ\text{C}$ . L'échantillon est caractérisé après chaque étape de recuit.

#### 4.5.1 Caractérisation de la métallisation Ti/Al sur AlGaN après recuit de 300s à $T=600^\circ\text{C}$

##### - Mesure de la résistance de couche

La résistance de couche mesurée sur l'échantillon recuit à  $T=600^\circ\text{C}$  est de  $1220 \text{ m}\Omega/\square$  avec une non-uniformité de 3.5%. Cette dernière valeur est l'une des plus basses obtenues au cours de notre étude et elle indique une réaction homogène sur la plaque. La valeur de résistance de couche est légèrement supérieure à celle mesurée pour la même métallisation sur substrat  $\text{SiN}_x$  à  $T=600^\circ\text{C}$  (rappel  $1046 \text{ m}\Omega/\square$ ).

##### - Analyse de diffraction X

La figure 4.44 présente le spectre en diffraction-X de l'échantillon après un recuit à  $T=600^\circ\text{C}$ . Par rapport aux différents cas sur substrat  $\text{SiN}_x$ , nous pouvons constater l'apparition de nombreux pics. Autour de  $2\theta = 28.4^\circ$  un large pic est présent et correspond au substrat de silicium orienté selon (111). De même plusieurs pics sont présents pour  $2\theta$  entre  $34.5^\circ$  et  $36.1^\circ$ . Nous avons représenté en bleu la position théorique des pics correspondant aux phases GaN (002) et AlN (002), respectivement en  $34.5^\circ$  et  $36.1^\circ$ . Cela permet de montrer que les nombreux pics entre  $34.5^\circ$  et  $36.1^\circ$  correspondent aux différentes couches tampons de AlN et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  présentes dans le substrat.

En dehors des pics liés à ce nouveau substrat, nous observons deux pics liés à la phase  $\text{TiAl}_3$  en  $2\theta = 25.4^\circ$  ( $\text{TiAl}_3$  (101)) et  $39.2^\circ$  ( $\text{TiAl}_3$  (112)), comme sur substrat  $\text{SiN}_x$  à  $600^\circ\text{C}$ . La phase  $\text{TiAl}_3$  est donc présente sous forme polycristalline. Aucun autre pic n'a pu être identifié même si le pic principal de  $\text{TiAl}_3$  ( $2\theta = 39.2^\circ$ ) présente un léger épaulement à gauche, qui pourrait s'interpréter comme la présence d'un pic de plus faible intensité. La présence du pic de Ti/Al avant-recuit ( $2\theta = 38.5^\circ$ ) ne peut donc

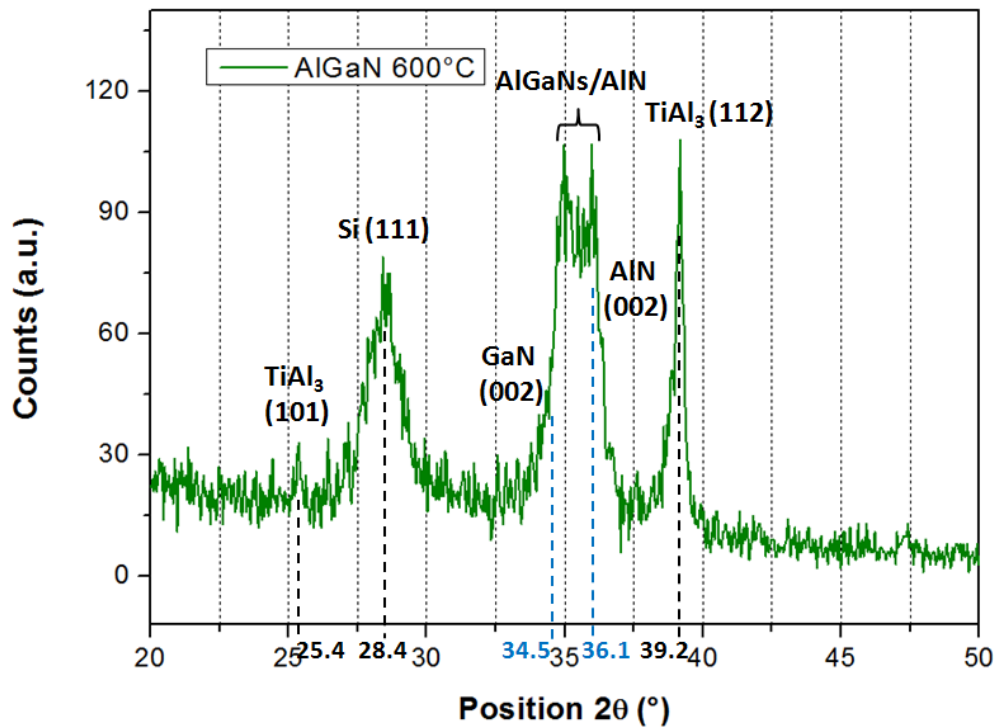


FIGURE 4.44: Spectre de diffraction-X de la métallisation Ti/Al 95/200nm sur substrat AlGaN recuit à  $T=900^{\circ}\text{C}$ . Les amplitudes ont été normalisées.

être totalement exclue. En dehors de cette remarque, nous n'observons pas la présence de pics déjà identifiés dans le cas de la métallisation riche en titane sur substrat  $\text{SiN}_x$  comme la phase  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  ( $2\theta = 38.0^{\circ}$ ).

En résumé, l'analyse en diffraction X révèle la présence de nombreux pics liés aux matériaux du substrat (Si(111), AlN et divers  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) ainsi que celle du composé  $\text{TiAl}_3$  sous forme polycristalline. La phase  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  n'est pas détectée et la consommation totale de Ti et Al déposés ne peut être pleinement confirmée.

#### - Imagerie MEBT en coupe

La figure 4.45 présente une image MEBT en coupe de la métallisation sur substrat AlGaN après recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Il apparaît que les couches de titane et d'aluminium ont réagi pour former de nombreux grains. Ceux-ci se répartissent sur deux couches rugueuses. La première (#1) est en contact avec la couche de AlGaN et est moins épaisse que la couche supérieure (#2) dont les grains occupent environ deux tiers de l'épaisseur totale. Par ailleurs, l'interface entre les couches issues de la métallisation et le substrat AlGaN demeure lisse.

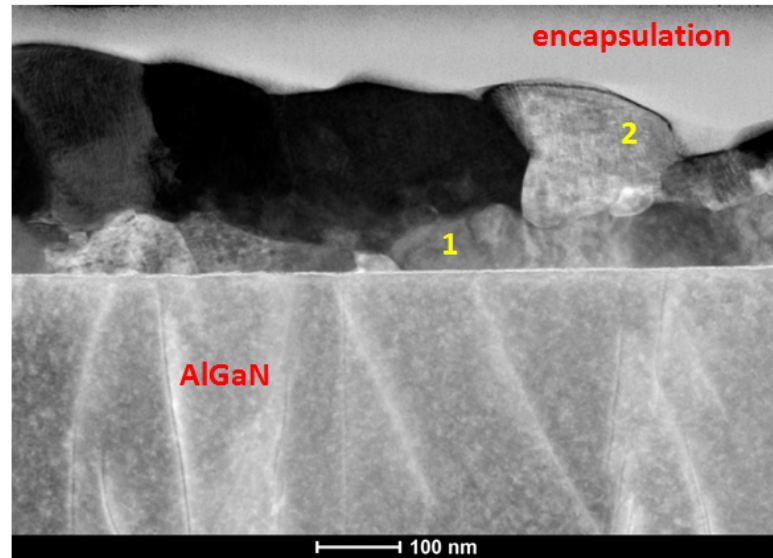


FIGURE 4.45: Image MEBT en coupe de la métallisation Ti/Al (95/200 nm) sur substrat AlGaN après recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

#### - Cartographie et profilométrie EDX

La figure 4.46 présente la cartographie physico-chimique acquise par signal EDX de la métallisation sur substrat AlGaN après le recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . Par rapport aux études sur le substrat  $\text{SiN}_x$ , l'élément Ga est désormais identifié. De plus, il convient de noter que l'élément Al entre dans la composition du substrat AlGaN.

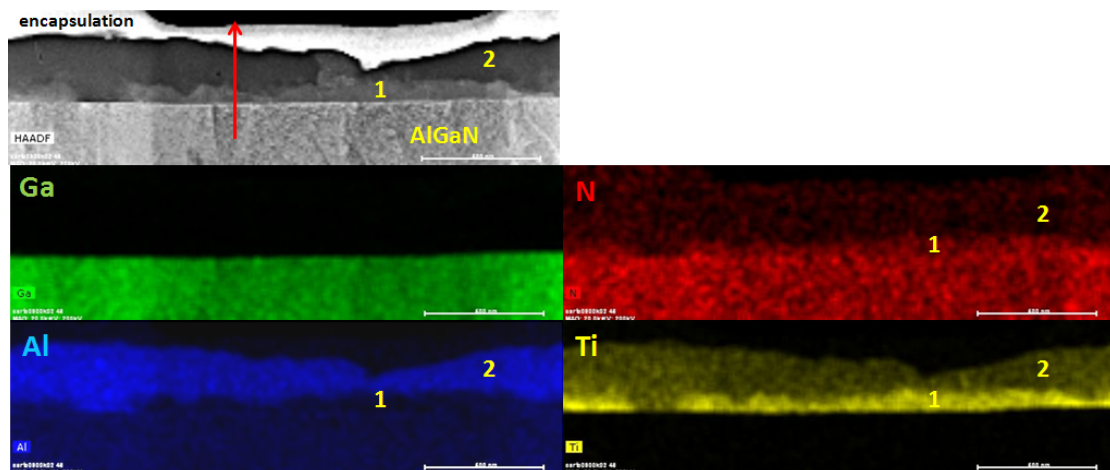


FIGURE 4.46: Cartographie MEBT-EDX réalisée sur une coupe de la métallisation Ti/Al (95/200nm) sur substrat AlGaN après un recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

La cartographie des éléments Al (représenté en bleu) et Ti (jaune) confirme que les deux couches déposées ont réagi. La couche inférieure, notée #1, est la zone la plus riche en titane tandis que la couche supérieure, notée #2, est la zone la plus riche en aluminium et pourrait donc correspondre au composé  $\text{TiAl}_3$  mis en évidence par diffraction X.

L'autre information révélée par la cartographie est la présence d'azote (rouge) dans les couches au dessus de AlGa<sub>x</sub>N. Comme dans le cas du substrat SiN<sub>x</sub>, la présence de cet élément semble corrélée à celle du titane car celui-ci est principalement présent dans la couche #1. La cartographie de l'élément Ga (vert) montre l'interface nette et lisse entre le substrat AlGa<sub>x</sub>N et la couche #1 de la métallisation. Aucune diffusion notable de cet élément vers les couches issues de la métallisation Ti-Al n'est constatée.

La figure 4.47 présente un profil de composition en pourcentage atomique de l'échantillon recuit à T=600°C. Celui-ci a été calculé à partir du signal EDX recueilli selon la flèche représentée sur la figure 4.46. Ces données permettent de préciser la composition des différentes zones identifiées. Le profil traverse ainsi de bas en haut : la partie supérieure de la couche AlGa<sub>x</sub>N, un grain de la couche #1, un grain de la couche #2 et l'encapsulation composée de tungstène (W).

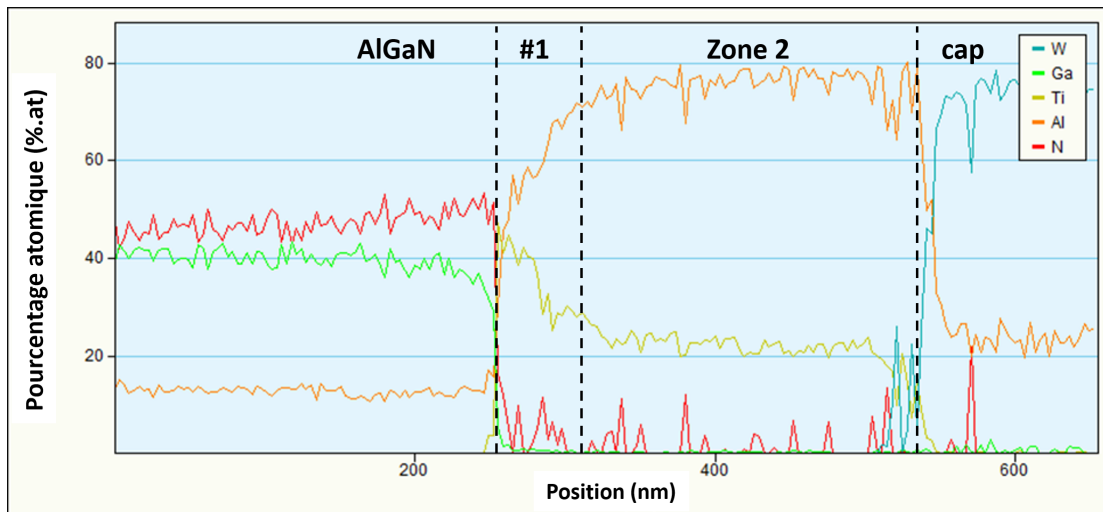


FIGURE 4.47: Profil en pourcentage atomique quantifié à partir du signal EDX collecté selon la flèche représentée sur la figure 4.46.

D'après le profil, la couche #1 est composée de titane, aluminium et d'une faible quantité d'azote. Cette couche sera ainsi nommée Ti-Al-(N). Sa faible épaisseur et les gradients de concentration qui y figurent ne permettent pas d'établir un ratio de composition précis. La couche #2 est composée de titane et d'aluminium et de traces d'azote. Le ratio Ti:Al mesuré est d'environ 25:75 %.at, celui du composé TiAl<sub>3</sub>.

#### - Bilan des caractérisations à T=600°C

Le schéma de la figure 4.48 représente une vue en coupe schématique des différents matériaux identifiés au cours des multiples caractérisations effectuées sur l'échantillon recuit à T=600°C.



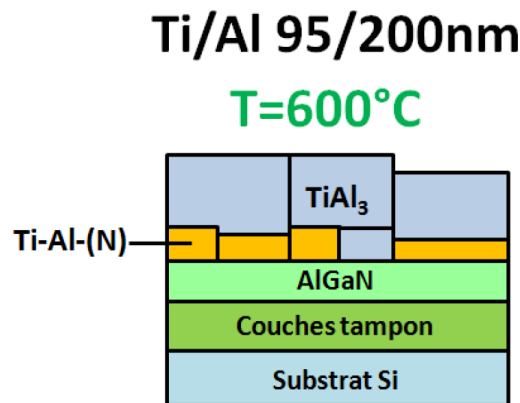


FIGURE 4.48: Schéma en coupe de l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) sur AlGaN recuit à T=600°C établi à partir des différentes caractérisations

En résumé, Les caractérisations effectuées sur l'échantillon recuit à T=600°C montrent que les couches déposées de titane et d'aluminium réagissent pour former deux couches polycristallines : une couche supérieure de TiAl<sub>3</sub> et une couche inférieure de Ti-Al(N). La couche de TiAl<sub>3</sub> est observée par diffraction X et par profilométrie EDX. La ou les phases composant la couche Ti-Al(N) n'ont pu être déterminées mais Ti<sub>3</sub>AlN observé dans le cas des substrats SiN<sub>x</sub> semble exclu. L'interface entre les couches AlGaN et Ti-Al-N demeure lisse, ce qui indique l'absence de réaction d'ampleur entre celles-ci.

#### 4.5.2 Analyse des réactions de la métallisation Ti/Al sur substrat Al-GaN lors du recuit à T=600°C

La figure 4.49 montre l'état initial et l'état final de la métallisation Ti/Al sur substrat AlGaN après la première étape du recuit à T=600°C. Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'analyser les réactions constatées à la lumière de données thermodynamiques et cinétiques. Nous allons notamment discuter de la formation du composé TiAl<sub>3</sub>, de la diffusion de l'azote depuis le substrat et de la formation d'une couche Ti-Al(N) .

Cependant, il nous faut noter que du point de vue thermodynamique l'étude de réactions avec le substrat AlGaN est plus complexe que le cas du SiN<sub>x</sub> puisque il faut considérer le système quaternaire Ti-Al-Ga-N. En l'absence de données sur un diagramme quaternaire, il faut recourir à plusieurs diagrammes ternaires. De plus, contrairement au cas du SiN<sub>x</sub> qui possédait un composé de référence proche (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), nous ne possédons pas de telles données thermodynamiques pour le composé solution solide Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. La détermination des grandeurs thermodynamiques qui y sont associées, notamment en tenant compte du paramètre x et de la température, n'est pas reportée et nécessiterait une étude dédiée à cette problématique.

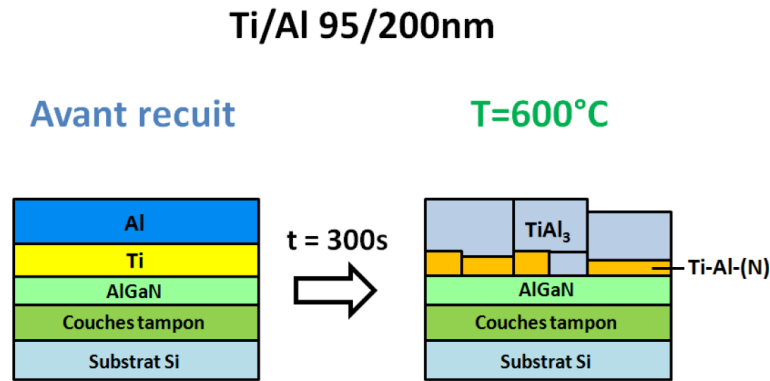


FIGURE 4.49: Schéma-bilan en coupe des transformations subies par la métallisation Ti/Al sur AlGaN dans la première partie du recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ .

#### - Formation du composé $\text{TiAl}_3$ (#2)

Comme dans le cas du substrat  $\text{SiN}_x$ , la principale phase à se former à  $T=600^{\circ}\text{C}$  est le composé  $\text{TiAl}_3$  sous forme polycristalline (zone #2). Les mêmes arguments thermodynamiques et cinétique avancés précédemment s'appliquent toujours dans ce cas. Sur le plan thermodynamique,  $\text{TiAl}_3$  appartient à l'équilibre thermodynamique attendu ( $\text{TiAl}_3 + \text{TiAl}_2$ ). Sur le plan cinétique, sa formation est favorisée par rapport aux autres composés intermétalliques Ti-Al. La réaction de formation du  $\text{TiAl}_3$  était attendue et ne dépend donc pas du substrat utilisé ( $\text{SiN}_x$  ou AlGaN).

#### - Diffusion de l'azote

Les caractérisations mettent en évidence la présence d'azote dans les couches issues de l'empilement métallique après le recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . L'azote est surtout présent dans la couche Ti-Al-(N) qui est la zone la plus riche en titane. Cette localisation dans la couche inférieure de l'empilement indique que l'azote provient très probablement du substrat AlGaN.

Du point de vue thermodynamique, l'étude de réactions avec AlGaN est complexe pour les raisons déjà avancées. Nous avons calculé ponctuellement certaines données, notamment quand nous avons établi notre diagramme d'Ellingham des nitrures (cf. Fig.2.2). Dans ce dernier, il apparaît par exemple que les composés AlN et TiN sont plus stables que  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  avec  $x = 0.25$  à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . En conséquence, une réaction est donc attendue entre le titane déposé et AlGaN lors du recuit.

Toutefois, nous n'observons pas de couches qui pourraient directement résulter de cette réaction à la manière de la double couche Ti-Si-N dans le cas du substrat  $\text{SiN}_x$ . L'ampleur de cette réaction reste donc limitée et se résume à la diffusion de l'azote dans les couches supérieures.

Par ailleurs, la comparaison des deux profils de composition sur substrat  $\text{SiN}_x$  (Figure 4.35) et  $\text{AlGaN}$  (Figure 4.47) révèle qu'une quantité plus élevée d'azote a diffusé dans le premier cas. Cette remarque peut s'expliquer par la plus grande quantité d'azote de la couche de  $\text{SiN}_x$  (environ 70%.at) par rapport à la couche de  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  (50%.at). Une différence de cinétique de réaction entre les deux matériaux peut aussi être avancée.

Enfin, d'un point de vue technologique, la mise en évidence de la diffusion de l'azote depuis le substrat  $\text{AlGaN}$  dès  $T=600^\circ\text{C}$  est une information capitale. La diffusion d'azote depuis le substrat  $\text{AlGaN}$  signifie en effet la formation de lacunes d'azote dans cette couche. Cette formation de lacunes est connue comme un des trois facteurs favorisant le contact ohmique dans un transistor de type HEMT. Toutefois, dans la littérature scientifique, une majorité des procédés de formation du contact ohmique font appel à un recuit à une température qualifiée d'élevée (supérieure à  $800^\circ\text{C}$ ). L'obtention de contacts ohmiques de qualité avec un budget thermique moins élevé fait partie des objectifs de développement de cette brique technologique. Notre étude montre que le pompage de l'azote de la couche  $\text{AlGaN}$  peut être obtenu dès  $T=600^\circ\text{C}$ . Une température dite basse n'est donc pas un facteur limitant à la création de lacunes d'azote dans  $\text{AlGaN}$ . Il convient alors de réfléchir à des technologies et procédés qui permettent d'exploiter pleinement une température de recuit de  $600^\circ\text{C}$  pour former un contact ohmique sur une structure  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$ . Cette problématique sera en partie explorée dans le chapitre V.

#### - Composition de la couche Ti-Al-(N) (#1)

La couche de  $\text{TiAl}_3$  n'est pas le seul produit de la réaction entre le titane et l'aluminium à  $T=600^\circ\text{C}$ . Entre les couches de  $\text{TiAl}_3$  et de  $\text{AlGaN}$ , une autre couche notée #1 se forme. Cette couche est composée de Ti-Al-(N) sans que nos caractérisations ne permettent d'identifier ses composés précis. Dans ce paragraphe, nous allons discuter de ses constituants potentiels et de l'analogie avec le cas sur substrat  $\text{SiN}_x$ .

La morphologie de cette couche, formée de grains qui peuvent faire jusqu'à 100 nm d'épaisseur, n'est pas sans rappeler celle de la couche Ti-Al-(N) observée dans le cas du substrat  $\text{SiN}_x$  (cf. Fig.4.21). Cette couche est constituée des composés  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  et  $\text{TiN}$  et nous avons proposé un mécanisme de formation de ces phases en deux parties. Pour rappel, dans un premier temps il se forme la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$  qui capte ensuite l'azote qui diffuse depuis le substrat pour former les phases  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  et  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  (cf. Fig.4.31). La ressemblance entre les couches des deux échantillons laisse imaginer que leur mécanisme de formation est similaire.

Toutefois, il existe une différence entre ces deux échantillons. Dans le cas du substrat  $\text{AlGaN}$ , l'analyse du spectre de diffraction X (cf. Fig.4.44) révèle l'absence de la phase  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ . Nous sommes cependant en mesure de proposer une explication de

cette différence qui s'accorde avec le mécanisme de réaction proposé pour le recuit à 600°C.

Comme nous l'avons discuté plus tôt, la quantité d'azote qui diffuse depuis le substrat AlGa<sub>x</sub>N apparaît inférieure à celle dans le cas du substrat SiN<sub>x</sub>. Or, cette diffusion de l'azote est un facteur nécessaire dans la formation du composé Ti<sub>3</sub>AlN dans le mécanisme réactionnel proposé. Si la quantité d'azote disponible est limitée, la saturation en azote ne peut-être atteinte et le mécanisme de réaction peut alors être bloqué au stade de la phase Ti<sub>3</sub>Al(N) seule. La diffusion de l'azote moins élevée dans le cas du substrat AlGa<sub>x</sub>N pourrait donc expliquer l'absence de la phase Ti<sub>3</sub>AlN. Par corollaire de cette hypothèse, la couche Ti-Al-(N) serait alors composée de Ti<sub>3</sub>Al(N) et peut-être de TiN, cette phase déjà observée sur substrat SiN<sub>x</sub> pouvant avoir plusieurs origines.

En conclusion, la couche Ti-Al-(N) observée sur substrat AlGa<sub>x</sub>N à T=600°C pourrait s'apparenter à la couche Ti-Al-(N) observée dans le cas du substrat SiN<sub>x</sub>. Leur morphologie semblable va dans le sens de cette hypothèse. Le mécanisme de formation serait alors le même et la plus faible quantité d'azote diffusant depuis le substrat AlGa<sub>x</sub>N expliquerait l'absence de Ti<sub>3</sub>AlN dans cette couche qui serait donc constituée de Ti<sub>3</sub>Al(N) et peut-être de TiN.

#### 4.5.3 Caractérisation de la métallisation Ti/Al sur AlGa<sub>x</sub>N après recuit de 300s à T=600°C + 60s à 900°C

##### - Mesure de la résistance de couche

La résistance de couche mesurée sur l'échantillon recuit à T=600+900°C est de 1163 mΩ/□ avec une non uniformité de 4.4%. Une nouvelle fois, nous pouvons conclure à une réaction plutôt homogène sur la plaque. La valeur de résistance de couche est légèrement inférieure à celle mesurée à T=600°C (rappel 1220 mΩ/□). Une baisse de la résistance de couche lors du recuit à T=900°C avait déjà été observée avec la même métallisation sur le substrat SiN<sub>x</sub>. L'ampleur n'est cependant pas la même : une baisse d'environ 5% ici contre 28% dans le cas précité.

##### - Analyse de diffraction X

La figure 4.50 présente le spectre en diffraction-X de l'échantillon après un recuit à T=600+900°C. Comme lors de l'étape de recuit précédente à T=600°C, plusieurs pics peuvent être reliés au substrat. C'est le cas du large pic Si(111) en  $2\theta = 28.4^\circ$ . Les différents pics de AlN et Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N peuvent toujours être observés dans la zone entre  $34.5^\circ$  et  $36.1^\circ$ . Ces pics correspondent aux différentes couches de AlN et Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N présentes dans le substrat. Pour s'en assurer, nous avons représenté en bleu les pics

correspondant aux phases GaN (002) et AlN (002), respectivement en  $34.5^\circ$  et  $36.1^\circ$ . La forme de ce groupe de pics change légèrement et la présence d'un pic vers  $2\theta = 35.0^\circ$  peut être envisagée. Par ailleurs, les deux pics de  $\text{TiAl}_3$  observés à  $T=600^\circ\text{C}$  sont toujours présents en  $2\theta = 25.4^\circ$  (103) et  $39.2^\circ$  (112). Aucune recristallisation de la couche de  $\text{TiAl}_3$  n'est à signaler.

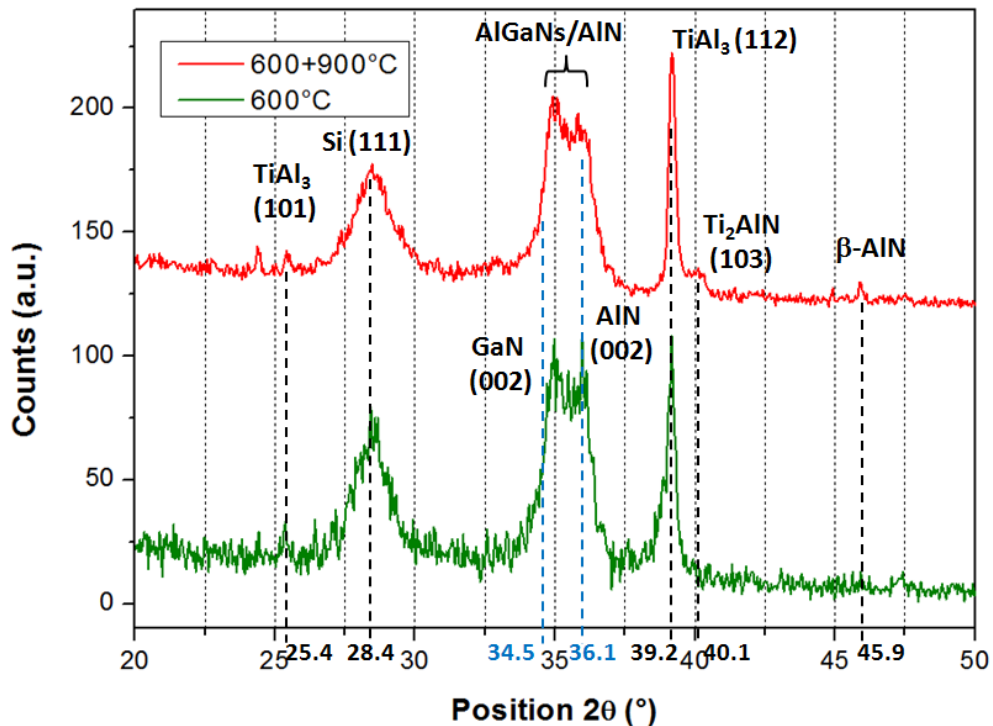


FIGURE 4.50: Spectre de diffraction-X de la métallisation Ti/Al 95/200nm sur substrat AlGaIn recuit à  $T=600+900^\circ\text{C}$  en rouge. Le spectre mesuré à  $T=600^\circ\text{C}$  est présenté en vert. Les amplitudes ont été normalisées.

Deux nouveaux pics de faible intensité sont recensés en  $2\theta = 40.1^\circ$  et  $45.9^\circ$ . Le premier de ces pics pourrait être indexé avec la phase  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  (103), déjà observée dans le cas du substrat  $\text{SiN}_x$  (cf. Fig. 4.32). Le second pic pourrait correspondre à une phase AlN de structure cubique ( $\beta$ -AlN) d'après la fiche (01-072-2714). Cette structure métastable diffère de la structure hexagonale compacte AlN épitaxié sur le substrat et qui correspond au pic  $2\theta = 36.1^\circ$ . La présence de cette phase a été confirmée par une deuxième analyse en diffraction X aux grands angles (non présentée ici) et l'observation d'un deuxième pic  $\beta$ -AlN en  $2\theta = 80.4^\circ$ . Enfin, un troisième pic de faible intensité est observé en  $2\theta = 24.4^\circ$  mais nous n'avons pu l'indexer de façon satisfaisante.

En résumé, l'analyse en diffraction X révèle la présence de plusieurs pics liés au substrat ( $\text{Si}(111)$ , AlN et divers  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ), de la phase  $\text{TiAl}_3$  polycristalline, de la phase  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  et d'une phase  $\beta$ -AlN de structure cubique.

### - Imagerie MEBT en coupe

La figure 4.51 présente une image MEBT en coupe de la métallisation sur substrat AlGa<sub>N</sub> après recuit à T=600+900°C. Nous constatons la présence d'une fine couche (#1) d'environ 10 nm à l'interface avec la couche AlGa<sub>N</sub>. Au dessus de cette couche interfaciale, de larges grains peuvent être observés (#2). Cette couche correspond probablement au composé TiAl<sub>3</sub> identifié en diffraction X. En surface de l'échantillon (couche #3), plusieurs grains de plus petite taille moyenne peuvent être observés.

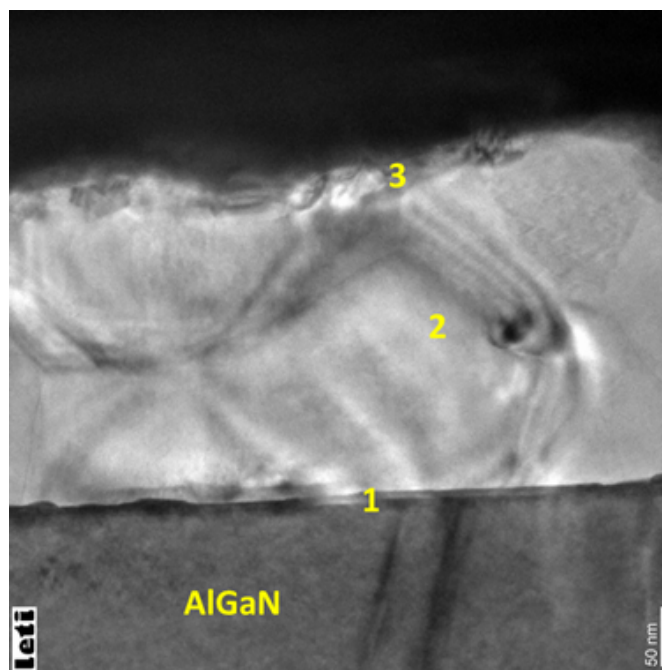


FIGURE 4.51: Image MEBT en coupe de la métallisation Ti/Al (95/200 nm) sur substrat AlGa<sub>N</sub> après recuit à T=600+900°C.

### - Cartographie et profilométrie EDX

La figure 4.52 présente la cartographie physico-chimique acquise par signal EDX de la métallisation sur substrat AlGa<sub>N</sub> après le recuit à T=600+900°C.

La cartographie des différents éléments confirme la formation des trois couches identifiées précédemment. Les éléments Ti, Al et N sont présents dans ces trois couches tandis que le gallium ne semble pas avoir diffusé.

De bas en haut, la couche #1 est une zone riche en titane et azote et contenant une peu d'aluminium. La couche #2 est la zone la plus riche en aluminium et contient du titane et un peu d'azote. Enfin, la couche #3 présente une composition similaire à celle de la couche #1, c'est-à-dire riche en titane et en azote, moins en aluminium.

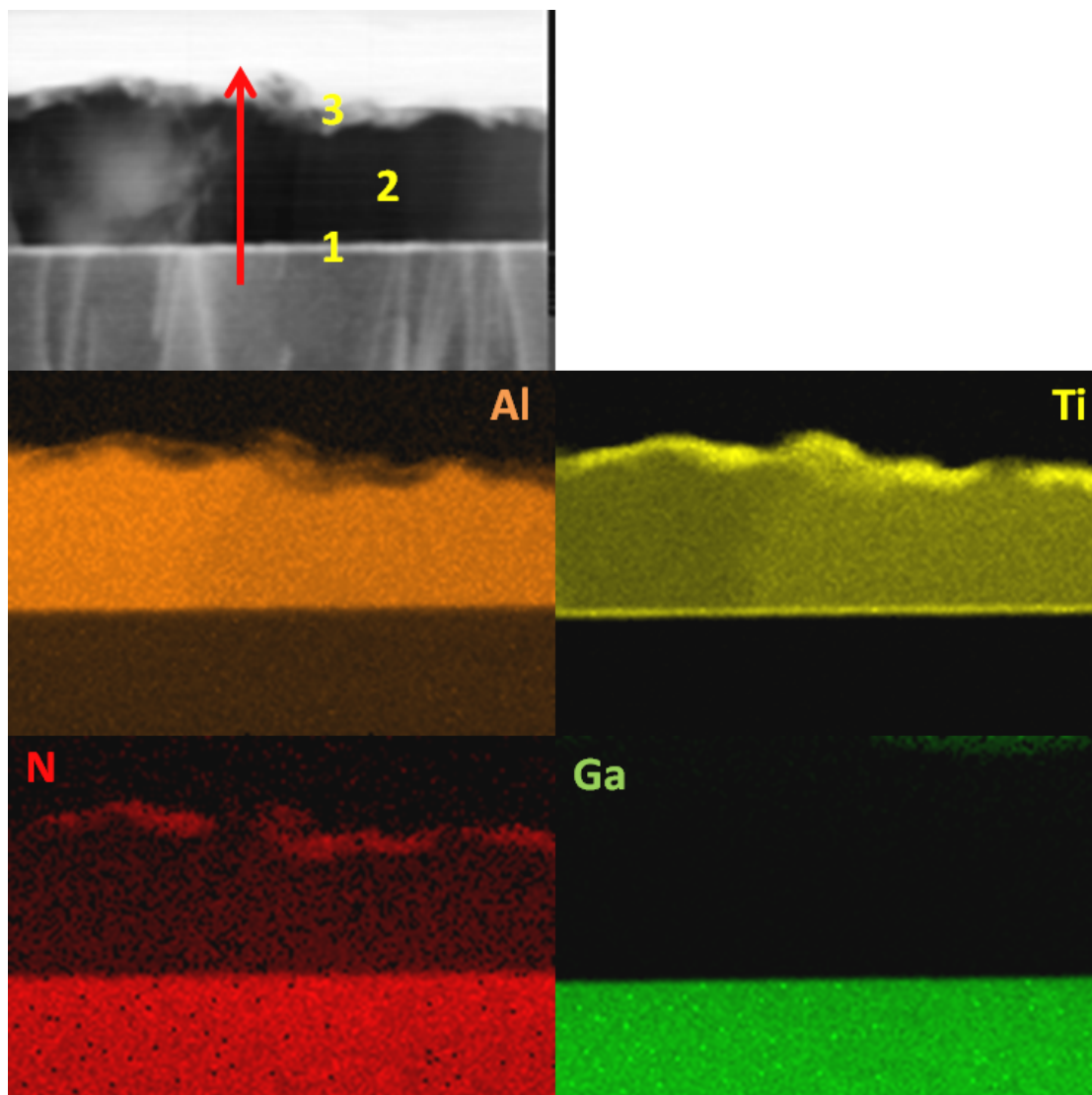


FIGURE 4.52: Cartographie METB-EDX réalisée sur une coupe de la métallisation Ti/Al (95/200nm) sur substrat AlGaN après un recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ .

La figure 4.53 présente un profil de composition en pourcentage atomique de l'échantillon recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ . Celui-ci a été calculé à partir du signal EDX recueilli selon la flèche représentée sur la figure 4.52.

Tout d'abord, nous remarquons que sur toute l'épaisseur de la couche AlGaN la concentration d'azote calculée est inférieure à 40%.at contre 50%.at pour le matériau  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  théorique. Cette différence ne peut s'expliquer par la seule diffusion de l'azote et nous supposons donc que la concentration de l'azote calculée est sous-estimée dans ce profil.

Le profil permet de compléter les informations données par la cartographie précédente. La couche interfaciale #1 est composée de titane, aluminium et azote mais aussi de



gallium dont la concentration chute très rapidement. Cette couche sera nommée Ti-Al-N interfaciale par la suite. Dans la couche #2, on retrouve de l'aluminium, du titane et de l'azote. Le ratio entre Ti et Al est proche du 1:3 du composé  $TiAl_3$ . De plus, cette couche de  $TiAl_3$  contient entre 5 et 10%.at d'azote, selon que l'on compense ou non la sous-estimation supposée de cet élément.

Ce profil ayant été réalisé à proximité d'une discontinuité de la couche #3, le profil de la zone de surface ne semble pas totalement représentatif de cette couche. Sur le profil, la concentration d'azote ne varie pas dans cette zone alors que la cartographie de l'élément azote fait apparaître une distinction claire entre la couche de  $TiAl_3$  (#2) et la zone #3 (cf. Fig.4.52). Cependant, nous observons une augmentation de la concentration en titane dans cette zone et une diminution de celle d'aluminium.

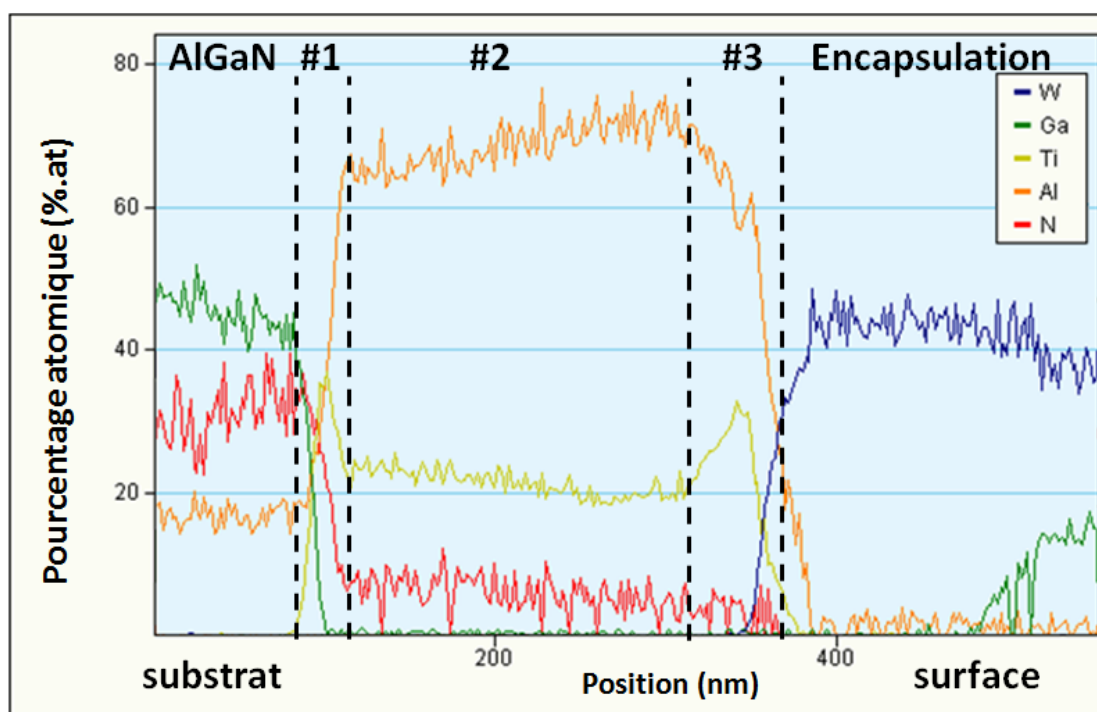


FIGURE 4.53: Profil en pourcentage atomique quantifié à partir du signal EDX collecté selon la flèche représentée sur la figure 4.52.

#### - Bilan des caractérisations à $T=600+900^{\circ}C$

Le schéma de la figure 4.54 représente une vue en coupe schématique des différents matériaux identifiés au cours des multiples caractérisations effectuées sur l'échantillon recuit à  $T=600+900^{\circ}C$ . Il fait apparaître les trois couches présentes au dessus du substrat AlGaIn.

A l'interface avec AlGaIn, on observe une couche composée principalement de titane, d'aluminium et d'azote. Nous la désignons sous l'appellation Ti-Al-N. Toutefois la couche



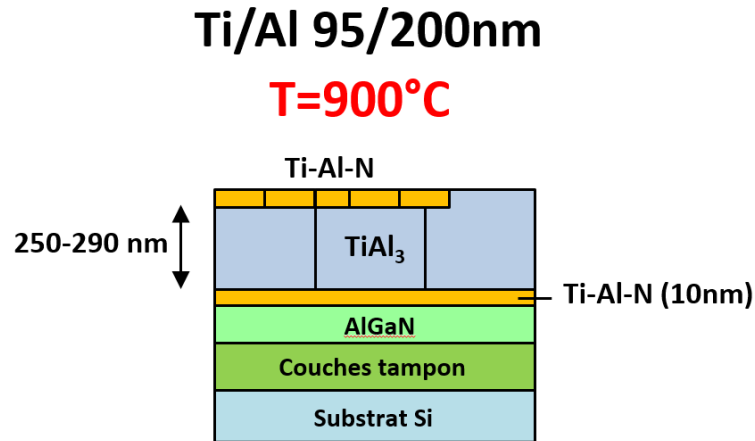


FIGURE 4.54: Schéma en coupe de l'échantillon Ti/Al (95/200 nm) sur AlGaN recuit à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$  établi à partir des différentes caractérisations

contient aussi une faible concentration de gallium. Cette couche est continue et uniforme en épaisseur (environ 10 nm). Les composés constituant la couche n'ont pu être identifiés par les caractérisations. Nous pouvons cependant supposer la présence de phases déjà suspectées lors des réactions sur le substrat  $\text{SiN}_x$  comme TiN ou AlN dans sa phase hexagonale.

Au dessus de la couche Ti-Al-N interfaciale, la couche composée de  $\text{TiAl}_3$  est toujours présente et contient jusqu'à environ 10% at d'azote en solution. Cette couche conserve son caractère polycristallin. En surface, une couche non-continue s'est formée et elle est aussi composée de Ti-Al-N.

Par ailleurs, deux phases supplémentaires sont détectées dans l'échantillon :  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  et  $\beta\text{-AlN}$ . Nous pensons que ces deux phases peuvent davantage être reliées à la nitruration en surface de l'échantillon. Cette problématique est discutée plus loin.

#### 4.5.4 Analyse des réactions de la métallisation Ti/Al sur substrat AlGaN lors du recuit à $T=900^{\circ}\text{C}$

La figure 4.55 montre l'état initial et l'état final de la métallisation Ti/Al sur substrat AlGaN après la deuxième étape du recuit à  $T=900^{\circ}\text{C}$ . Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'analyser les réactions constatées à la lumière de données thermodynamiques et cinétiques. Nous allons notamment discuter de la transformation de la couche interfaciale et des réactions de nitruration en surface.

##### - Transformation de la couche interfaciale en Ti-Al-N

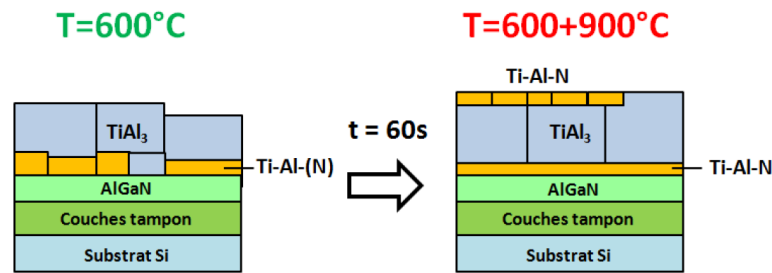


FIGURE 4.55: Schéma-bilan en coupe des transformations subies par la métallisation Ti/Al sur AlGaN dans la deuxième partie du recuit à  $T=900^{\circ}\text{C}$ .

A l'interface entre la couche de  $\text{TiAl}_3$  et du substrat AlGaN, on observe une couche uniforme en épaisseur (environ 10 nm) composée de Ti-Al-N. Cette couche diffère de celle de Ti-Al-(N) à  $T=600^{\circ}\text{C}$  qui était plus épaisse mais aussi plus rugueuse et non continue. La concentration en azote de la couche Ti-Al-N est aussi plus élevée à  $T=900^{\circ}\text{C}$ . Cette concentration en azote plus élevée des couches supérieures et la présence de gallium dans la couche Ti-Al-N indiquent que la couche AlGaN a réagi. La couche Ti-Al-N observée à  $T=900^{\circ}\text{C}$  résulte donc de la réaction entre la couche Ti-Al-(N) observée à  $T=600^{\circ}\text{C}$ , probablement constituée de  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$  et  $\text{TiN}$ , et de la couche AlGaN.

Comme nous l'avons dit en préambule, les données thermodynamiques de AlGaN sont limitées. Toutefois, nous avons montré que les composés AlN et TiN sont plus stables à  $900^{\circ}\text{C}$  que  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  avec  $x = 0.25$  (cf. Fig.2.2). Cependant dans le cas de la réaction étudiée, le réactif à considérer est plutôt la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$ . Le manque de données thermodynamiques ne nous permet pas de réaliser le calcul d'équilibre complexe d'une telle réaction. Toutefois, nous pouvons raisonner à partir de la décomposition de AlGaN, c'est-à-dire en prenant chacun des trois éléments à part.

Tout d'abord, nous allons évoquer le cas du gallium. Nos caractérisations n'ont pas mis en évidence la présence de nouveaux composés alliages contenant du gallium. Le système Ti-Ga présente pourtant plusieurs composés  $\text{Ti}_x\text{Ga}_y$  stables à  $900^{\circ}\text{C}$  comme  $\text{TiGa}_3$  ou  $\text{Ti}_3\text{Ga}_5$ . La phase  $\text{TiGa}_3$  ainsi que la phase ternaire  $\text{Ti}_2\text{GaN}$  ont déjà été recensés dans la littérature dans un cas de réaction entre Ti et GaN [115]. Dans notre cas, il semble plus probable que le gallium soit libre et diffuse dans la couche Ti-Al-N.

Les cas de l'aluminium et de l'azote peuvent alors être illustrés avec le diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-N présenté en Figure 4.56. L'aluminium et l'azote ne sont tous deux pas stables avec la phase  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Cela explique que les grains de  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{N})$  soient consommés lors de la réaction avec AlGaN. Nous avons représenté le chemin direct de nitruration du  $\text{Ti}_3\text{Al}$  dans le diagramme ternaire par une flèche orange. Si la réaction suit l'équilibre, les phases  $\text{Ti}_3\text{AlN}$  et  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  ou  $\text{Ti}_2\text{N}$  devraient être les premières à être

formées avant l'apparition de TiN. Nos caractérisations révèlent la présence de  $Ti_2AlN$  dans l'échantillon mais comme dans le cas du substrat  $SiN_x$ , cette phase pourrait être reliée aux grains en surface. Cela est discuté plus loin dans ce chapitre.

Dans la littérature scientifique, la formation de TiN à l'interface avec AlGaN est souvent relevée dans le cas des contacts à base de titane avec or [30, 35, 36, 53, 55] mais aussi sans or [63]. Dans ce dernier cas, d'autres compositions des couches d'interface avec AlGaN ont été renseignées comme TiN/ $Ti_3AlN$  [66] ou  $Ti_2AlN$  [70]. Notre observation d'une couche Ti-Al-N se rapproche finalement de celle de Van Daele et al. qui mentionne une couche composée de ces trois éléments [50] et de celle de Lee et al. qui pointe la formation d'une phase (Al,Ti)N non identifiée [64].

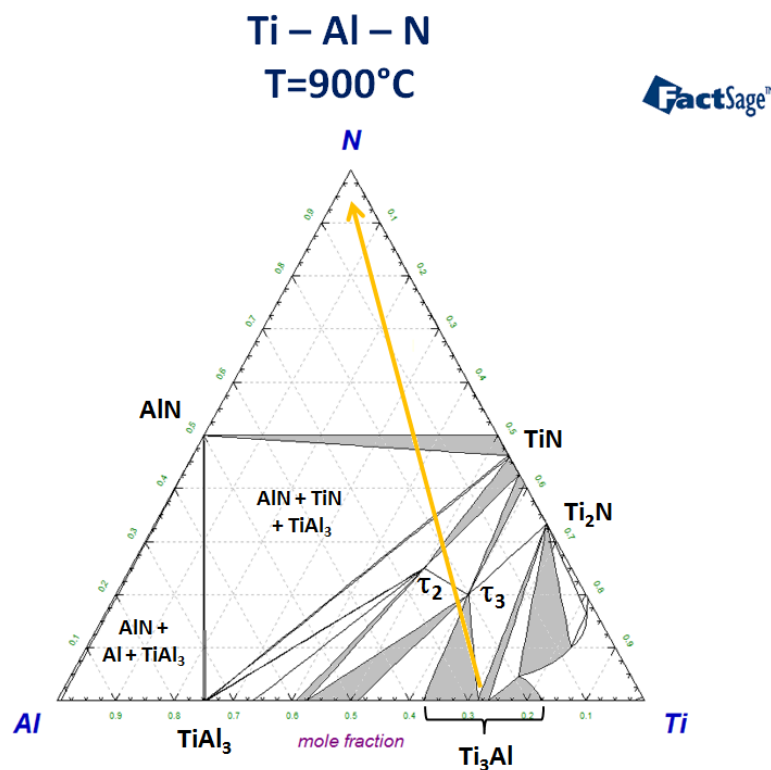


FIGURE 4.56: Diagramme de phases ternaire du système Ti-Al-N à  $T=900^{\circ}C$  et  $P=1$  atm. Les phases  $\tau_2$  et  $\tau_3$  correspondent au  $Ti_2AlN$  et  $Ti_3AlN$ . La flèche orange représente le chemin idéal de nitruration du  $Ti_3Al$ .

D'un point de vue plus technologique, nos différentes observations montrent que le recuit à  $T=600+900^{\circ}C$  a un potentiel supérieur à celui qui se limite à 300s à  $T=600^{\circ}C$ . Le recuit permet de pomper plus d'azote depuis le substrat et donc d'y augmenter la concentration en lacunes d'azote. De plus, la présence de gallium dans la couche Ti-Al-N laisse supposer qu'une certaine épaisseur de AlGaN a été consommée. Dans le cas d'une structure AlGaN/GaN, cela permet ainsi de diminuer l'épaisseur de la barrière AlGaN entre le métal et le canal du transistor. Enfin, la formation supposée de TiN

dans la couche de Ti-Al-N interfaciale permet de bénéficier du faible travail de sortie de ce matériau. La topologie de la couche Ti-Al-N formée, continue, uniforme en épaisseur et qui forme une interface lisse avec AlGa<sub>0.5</sub>N est aussi intéressante dans l'optique de la formation d'un contact uniforme et fiable. En résumé, le recuit à T=600+900°C permet de mettre en oeuvre les trois facteurs favorisant la création d'un contact ohmique par la formation d'un nitrure métallique à l'interface avec AlGa<sub>0.5</sub>N.

#### - Nitruration du TiAl<sub>3</sub> en surface

En surface de l'échantillon, plusieurs grains peuvent être observés. Ils forment une couche non-continue composée de Ti-Al-N. Comme dans le cas du substrat SiN<sub>x</sub>, il s'agit certainement du produit d'une nitruration de la surface du TiAl<sub>3</sub> par l'atmosphère N<sub>2</sub>.

La localisation de la réaction, à la surface de la couche de TiAl<sub>3</sub> et dans l'atmosphère N<sub>2</sub>, rend peu probable l'influence de la nature du substrat sur celle-ci. Dans le cas du substrat SiN<sub>x</sub> à T=600+900°C, nous avons relié le pic de diffraction attribué à la phase Ti<sub>2</sub>AlN aux grains en surface de l'échantillon. Ce pic est à nouveau observé sur substrat AlGa<sub>0.5</sub>N. Il apparaît donc logique de le relier à nouveau à la nitruration en surface.

Les remarques sur le composé Ti<sub>2</sub>AlN déjà développés dans la discussion de cette réaction sur substrat SiN<sub>x</sub> s'appliquent à nouveau ici. Du point de vue thermodynamique, la nitruration du TiAl<sub>3</sub> doit produire les composés TiN et AlN si la réaction suit l'équilibre (cf. Fig.4.56). Toutefois, Magnan et al. observent expérimentalement la formation de Ti<sub>2</sub>AlN et AlN, ce qui va dans le sens de notre identification [93].

Outre le Ti<sub>2</sub>AlN, l'analyse du spectre de diffraction X à T=600+900°C indique l'apparition d'une deuxième phase identifiée comme β-AlN. La différence est que cette phase n'est pas présente dans le spectre équivalent sur substrat SiN<sub>x</sub> (cf. Fig.4.32). Le matériau AlN fait partie des phases susceptibles d'apparaître durant la nitruration mais c'est la phase mise en évidence ici qui interpelle. Il s'agit en effet de β-AlN, une structure cubique métastable différente de la phase AlN (ou α-AlN) usuelle qui est hexagonale et qui est présente dans les couches inférieures du substrat.

La localisation des cristaux de β-AlN de structure cubique est sujette à discussion. La première hypothèse est que cette phase est un produit de la nitruration en surface. Cependant, cela ne corrobore pas les précédents cas sur substrat SiN<sub>x</sub>. Dans le cas de la métallisation riche en titane, l'analyse en diffraction X n'avait pas révélé la présence d'AlN. Dans le cas de la métallisation riche en aluminium, c'est la phase hexagonale qui avait été mise en évidence. La seconde hypothèse situe les cristaux de β-AlN dans la couche interfaciale de Ti-Al-N. Cette couche se forme au contact de la couche de AlGa<sub>0.5</sub>N qui possède la structure hexagonale de AlN (et GaN). La phase α-AlN hexagonale étant

la plus stable, il serait contraire au sens thermodynamique de voir apparaître la phase  $\beta$ -AlN métastable à son contact.

En conclusion, à  $T=900^\circ\text{C}$ , la couche de  $\text{TiAl}_3$  subit une réaction de nitruration avec l'atmosphère  $\text{N}_2$  qui résulte probablement dans la formation de composés  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  et  $\beta$ -AlN. Cette dernière phase est isolante et pourrait perturber la reprise du contact ohmique durant l'intégration.

#### 4.5.5 Conclusion de l'étude de la métallisation Ti/Al sur substrat AlGaN

La figure 4.57 illustre le bilan des réactions et des transformations morphologiques que subit la métallisation Ti/Al (95/200 nm) sur substrat AlGaN le cas d'un recuit en deux étapes à  $T=600+900^\circ\text{C}$  sous atmosphère  $\text{N}_2$ . En comparaison avec le cas du substrat  $\text{SiN}_x$ , la métallisation subit des réactions similaires à  $T=600^\circ\text{C}$  et différentes dans la deuxième partie du recuit à  $T=900^\circ\text{C}$ . Dans la suite, nous faisons le bilan de ces réactions pour chacune des étapes du recuit à  $T=600^\circ\text{C}$  et  $T=900^\circ\text{C}$ .

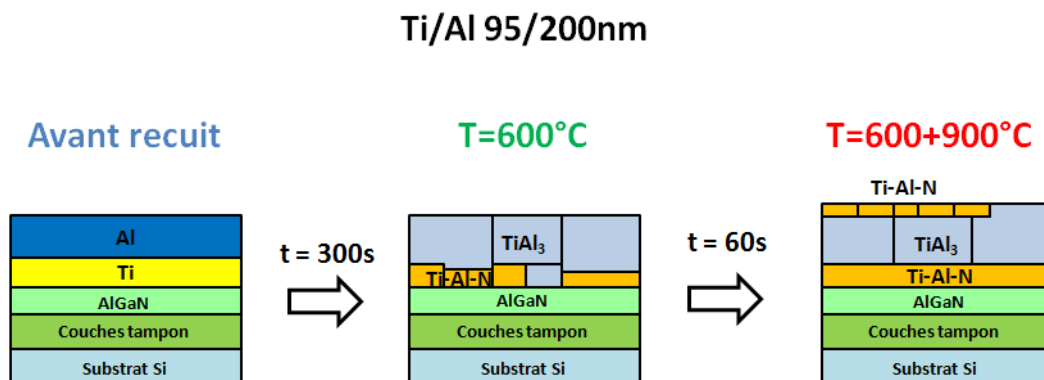


FIGURE 4.57: Schéma-bilan des réactions dans le cas de la métallisation Ti/Al (95/200nm) sur substrat AlGaN lors des deux phases de recuits à  $T=600^\circ\text{C}$  et  $T=900^\circ\text{C}$ .

A  $T=600^\circ\text{C}$ , les couches de titane et d'aluminium réagissent pour former principalement du  $\text{TiAl}_3$ . Cette phase appartient à l'équilibre thermodynamique attendu tout en étant cinétiquement favorable. Le titane en excès est utilisé dans la formation d'une couche de Ti-Al-N à l'interface avec la couche AlGaN. Nous supposons que cette couche est un temps formée du composé  $\text{Ti}_3\text{Al}$  comme dans le cas sur substrat  $\text{SiN}_x$ . Ce composé n'est pas prédit thermodynamiquement mais du point de vue cinétique, il offre un compromis entre vitesse de formation et gain énergétique.

La diffusion de l'azote depuis le substrat AlGa<sub>0.5</sub>N est mise en évidence dès T=600°C. Le flux d'azote est cependant moins élevé que dans le cas sur substrat SiN<sub>x</sub>. Nous supposons qu'il permet de former une phase Ti<sub>3</sub>Al(N) mais que la plus faible intensité du flux empêche la saturation en azote de cette phase et la formation de Ti<sub>3</sub>AlN.

A T=900°C, la couche Ti-Al-N réagit avec la couche de AlGa<sub>0.5</sub>N. Il en résulte une consommation partielle de la couche de AlGa<sub>0.5</sub>N et la disparition des grains identifiés comme du Ti<sub>3</sub>Al(N). Le mécanisme de cette réaction n'a pu être clairement établi. La nouvelle couche Ti-Al-N est plus fine, continue, uniforme en épaisseur et plus riche en azote qu'à T=600°C.

Par ailleurs, en surface de l'échantillon, la couche de TiAl<sub>3</sub> a partiellement réagi avec l'atmosphère N<sub>2</sub>. Les composés Ti<sub>2</sub>AlN et β-AlN font probablement partis des produits de cette réaction et forme une couche Ti-Al-N non continue.

Du point de vue technologique, les réactions observées entre la métallisation et la couche AlGa<sub>0.5</sub>N aux deux étapes du recuit peuvent être analysées dans le contexte de la formation d'un contact ohmique. Notre étude met en évidence la diffusion de l'azote depuis le substrat AlGa<sub>0.5</sub>N dès T=600°C. Il en résulte la création de lacunes d'azote favorable à la formation d'un contact ohmique, ce qui offre des perspectives dans l'optique d'un procédé de "basse" température. Toutefois, la formation de lacunes ne s'accompagne pas de la consommation de AlGa<sub>0.5</sub>N ou de la formation d'un composé nitrure à faible travail de sortie à l'interface.

A T=900°C, la réaction entre la métallisation et la couche AlGa<sub>0.5</sub>N permet la formation de lacunes d'azote dans AlGa<sub>0.5</sub>N, la consommation d'une partie de cette couche et peut-être la formation de TiN au faible travail de sortie à l'interface. L'ensemble des trois facteurs favorables à la formation d'un contact ohmique est ainsi acquis. Cela explique l'usage répandu de cette gamme de température dans les recuits de formation du contact ohmique.

## 4.6 Conclusions de l'étude des réactions entre la métallisation Ti/Al et les substrats nitrurés

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les réactions physico-chimiques entre plusieurs empilements Ti/Al, différents substrats nitrurés et deux recuits différents : 300s à 600°C et 300s à 600°C + 60s à 900°C. Les deux empilements métalliques étudiés sont Ti/Al (75/245 nm), dit Al-rich, et Ti/Al (95/200 nm), dit Ti-rich.

Dans un premier temps ces deux empilement ont été testés sur un substrat SiN<sub>x</sub>/Si pour chaque température de recuit. A T=600°C, nous avons mis en évidence la formation du

composé  $\text{TiAl}_3$  pour les deux empilements. Dans le cas de l'empilement Al-rich, l'aluminium en excès demeurait sous cette forme, probablement aux joints de grains de  $\text{TiAl}_3$ . Aucune réaction avec le substrat  $\text{SiN}_x$  était observée. Dans le cas de l'empilement Ti-rich, le titane en excès réagit pour former une fine double-couche de Ti-Si-N à l'interface avec le substrat et une couche plus épaisse composée de  $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  et de  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ . L'azote présent dans ces phases provient du substrat  $\text{SiN}_x$ .

A  $T=900^\circ\text{C}$ , l'empilement Al-rich voit la formation d'une épaisse couche nitrurée en surface. Cette couche résulte de la nitruration par l'atmosphère  $\text{N}_2$  du recuit de l'aluminium en excès présent à  $600^\circ\text{C}$  (et probablement d'une partie de la couche de  $\text{TiAl}_3$ ). L'apparition de cette couche nitrurée augmente la contrainte en tension de la couche de  $\text{TiAl}_3$  résultant des différences de dilatation thermique entre matériaux, ce qui provoque la rupture de  $\text{TiAl}_3$  lors du refroidissement et la formation de fissures sur toute son épaisseur. Par ailleurs, aucune réaction avec la couche de  $\text{SiN}_x$  n'est observée.

Dans le cas de l'empilement Ti-rich, une réaction se produit entre la couche riche en titane ( $\text{Ti}_3\text{Al(N)}$  et de  $\text{Ti}_3\text{AlN}$ ), observée à  $600^\circ\text{C}$ , et le substrat  $\text{SiN}_x$ . Cette réaction fait apparaître une couche de Ti-Al-N côté substrat et une couche de Ti-Si-N côté  $\text{TiAl}_3$  (cette dernière phase étant toujours présente). Nous avons pu proposer un scénario expliquant la formation de ces deux couches par diffusion et réaction du titane/aluminium et silicium sur chacune des deux interfaces de la réaction. Par ailleurs, en surface de l'échantillon, une légère nitruration du  $\text{TiAl}_3$  par l'atmosphère  $\text{N}_2$  du recuit est observée.

La comparaison entre les empilements Al-rich et Ti-rich sur substrat  $\text{SiN}_x$  montre que seul l'empilement Ti-rich a réagi avec la couche  $\text{SiN}_x$  lors des recuits. Cet empilement est donc le plus intéressant dans l'optique de la formation d'un nitrure à l'interface avec le substrat, qui est la stratégie de formation du contact ohmique sur une hétérostructure  $\text{AlGaN/GaN}$ .

Nous avons donc poursuivi l'étude dans le cas de l'empilement Ti/Al (95/200 nm), riche en titane, sur un substrat  $\text{AlGaN/Si}$ . A  $T=600^\circ\text{C}$ , la formation de  $\text{TiAl}_3$  est observée au dessus d'une couche Ti-Al-(N). L'azote présent dans cette couche provient du substrat  $\text{AlGaN}$ . Nous avons ainsi montré que l'azote pouvait diffuser de  $\text{AlGaN}$  vers l'empilement métallique pour une température aussi basse que  $600^\circ\text{C}$ . La formation de lacunes d'azote dans  $\text{AlGaN}$  est donc probablement possible dès cette température. Ce résultat ouvre des perspectives en terme de contact ohmique à basse température (inférieure à  $800^\circ\text{C}$ ).

A  $T=900^\circ\text{C}$ , la couche de Ti-Al-(N) réagit avec la couche de  $\text{AlGaN}$  pour former une couche de Ti-Al-N moins épaisse, plus uniforme et plus riche en azote. L'interface avec la couche de  $\text{AlGaN}$  restant plane, nous n'avons pu conclure à une consommation de

cette dernière. Toutefois, l'augmentation de la quantité d'azote ayant diffusé dans l'empilement signifie probablement une concentration accrue de lacunes d'azote dans AlGaN par rapport à  $T=600^{\circ}\text{C}$ . D'après la littérature, les contacts ohmiques à base de titane nécessitent des températures de recuits élevées ( $T \geq 800^{\circ}\text{C}$ , cf. Tab.1.2) en l'absence de traitement additionnel. La probable plus forte concentration en lacunes d'azote à  $900^{\circ}\text{C}$  comparé à  $600^{\circ}\text{C}$  explique en partie cette nécessité de recuit à haute température.



## Chapitre 5

# Caractérisation de l'empilement Ti/Al sur hétérostructure AlGaN/GaN en vue de former un contact ohmique

Dans ce dernier chapitre, nous allons étudier la formation du contact ohmique sur l'hétérostructure AlGaN/GaN qui est celle des transistors HEMT. Ce chapitre réunit trois études distinctes qui font appel à des caractérisations électriques et/ou physico-chimiques. Il s'agit des études B, C et D d'après la nomenclature du chapitre III. Les caractérisations électriques font notamment appel à la mesure TLM présentée dans le même chapitre.

Dans un premier temps, nous allons analyser un contact Ti/Al sur une hétérostructure AlGaN/GaN (étude B). Ensuite, nous étudierons l'ajout d'une étape de gravure partielle de la couche AlGaN et son impact sur la résistance de contact et la température de recuit (étude C). Enfin, nous présenterons une étude statistique de la résistance de contact par rapport à divers paramètres de l'épitaxie AlGaN/GaN réalisée (étude D).

### 5.1 Contact ohmique Ti/Al sur hétérostructure AlGaN/GaN

Dans le chapitre IV, nous avons étudié les réactions de différents empilements Ti/Al sur des substrats nitrurés  $\text{SiN}_x$  et AlGaN. Dans ce dernier cas, nous avons mis en évidence la formation à  $T=900^\circ\text{C}$  d'une couche uniforme de Ti-Al-N à l'interface avec la couche AlGaN. Dans ce paragraphe, nous allons étudier la formation du contact ohmique sur

l'hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>. Cette étude correspond à l'étude B mentionnée dans les chapitres précédents.

### 5.1.1 Présentation de l'échantillon

Le substrat AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> utilisé dans la fabrication de l'échantillon est une plaque destinée à la fabrication de composants de puissance à base de Ga<sub>N</sub>. Elle est donc représentative des standards de l'industrie de la microélectronique. Dans le détail, il s'agit d'une plaque de silicium orienté (111) sur laquelle a été épitaxiée différentes couches de Al<sub>N</sub>, Ga<sub>N</sub> et Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. Les couches finales de la plaque sont une couche épaisse de Ga<sub>N</sub> ( $\geq 1\mu\text{m}$ ) et une couche de Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N de 24nm d'épaisseur, ce qui permet la formation d'un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG). Par rapport à l'étude physico-chimique précédente sur Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N (étude A), il s'agit donc du même matériau en surface, seule son épaisseur change (24nm contre plusieurs centaines de nanomètres précédemment).

L'empilement Ti/Al utilisé dans l'échantillon étudié diffère de celui retenu dans le chapitre précédent. Il s'agit d'un empilement plus fin : Ti/Al 44/56 nm. Ce choix a été motivé par l'idée de développer un contact moins épais pour des raisons technologiques.

La composition Ti/Al 44/56 nm correspond à une fraction molaire de titane de 42% (cf. Tab.5.1), ce qui se traduit dans le diagramme binaire de phases par un équilibre thermodynamique TiAl + TiAl<sub>2</sub> à 600°C (cf. Fig.2.4). Bien que sa composition soit en surplus de titane par rapport à la stoechiométrie de TiAl<sub>3</sub>, l'équilibre de cet empilement est donc différent de celui du Ti/Al 95/200 nm (noté Ti-rich, étude A) présenté dans le chapitre précédent.

La modification de la composition, et donc de l'état d'équilibre de cet empilement, a pour origine le choix de conserver la même quantité de titane en excès par rapport à la stoechiométrie de TiAl<sub>3</sub> que Ti/Al 95/200 nm comme l'illustre le tableau 5.1. Ce choix arbitraire a été effectué au début de ce travail de thèse, en parallèle de l'étude A présentée dans le chapitre précédent. Il convient de conserver ces différences à l'esprit pour l'analyse des résultats physico-chimiques de cet empilement.

Empilement	Ti (nm - %.mol)	Al (nm - %.mol)	Excès de Ti (nm)
TiAl <sub>3</sub>	71 - 25%	200 - 75%	0
Ti-rich (études A, C & D)	95 - 31%	200 - 69%	<b>24</b>
Ti-rich (étude B)	44 - 42%	46 - 58%	<b>24</b>

TABLE 5.1: Stoechiométrie des deux empilements déposés par rapport au composé TiAl<sub>3</sub>.

L'échantillon a été réalisé en suivant le procédé PTA (cf. Chapitre III) et a subi un recuit RTA en deux étapes : 300s à 600°C puis 60s à 900°C. Il a ensuite été caractérisé par la méthode TLM afin d'évaluer le comportement électrique du contact. Enfin, une analyse en imagerie MEBT a été réalisée sur un des plots du motif TLM où un contact ohmique avait été établi.

### 5.1.2 Résultats électriques

L'échantillon a été caractérisé par la méthode TLM avec le protocole présenté dans le chapitre III. Le motif TLM utilisé est large de 200  $\mu\text{m}$  et propose trois distances d'écartement : 14, 19 et 24  $\mu\text{m}$ . L'échantillon contenait 36 de ces motifs et 21 d'entre eux démontrent un caractère ohmique et une courbe  $R=f(L)$  linéaire (rappel  $R^2 \geq 0.99$ ). La figure 5.1 présente les 21 courbes  $R(L)$  retenues.

Pour rappel, la courbe de tendance calculée a pour équation  $R(L) = R_{sh} * L + 2 * R_C = 359 * L + 31\Omega$ . La résistance de contact mesurée s'élève à environ 15.5 $\Omega$ . En tenant compte de la largeur du motif de 200  $\mu\text{m}$ , on obtient ainsi une valeur de 3.1 $\Omega.mm$ . La dispersion est d'environ 16% à 1 $\sigma$ .

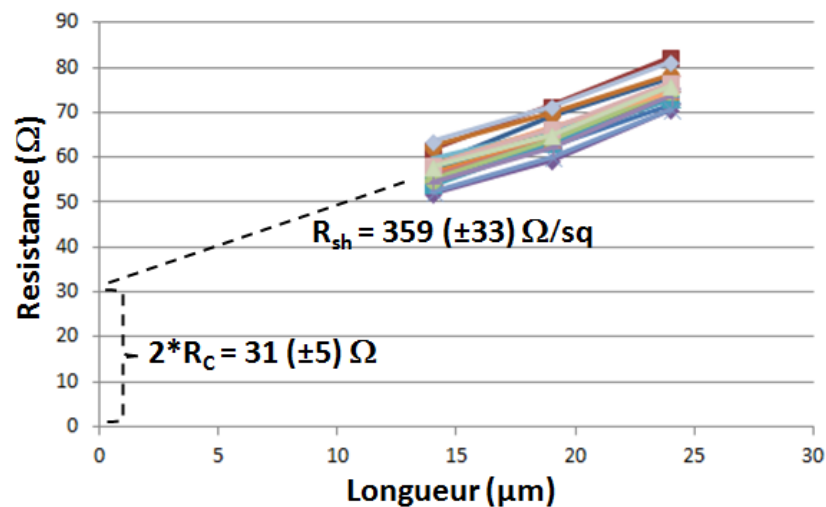


FIGURE 5.1: Mesure TLM de l'échantillon Ti/Al (44/56 nm) sur structure AlGaIn/GaN. Les courbes  $R(L)$  des 21 motifs ohmiques sont représentées.

Le but de la réalisation de cet échantillon était d'obtenir un contact ohmique, ce qui a été atteint. Il nous faut toutefois noter que la résistance de contact moyenne mesurée se révèle plus élevée que l'objectif souhaité pour une utilisation industrielle (0.5  $\Omega.mm$ ). Cette différence peut s'expliquer par la finesse de l'empilement qui amplifie les risques liés à l'oxydation lors du recuit. La réalisation de l'échantillon par le procédé PTA, plus exposé au risque de contamination d'oxygène notamment lors du recuit RTA, peut aussi

expliquer des performances électriques moindres et la dispersion observée. Cette dernière (16%) reste élevée par rapport à un objectif d'industrialisation ( $\leq 5\%$ ).

### 5.1.3 Caractérisation MEBT en coupe

L'échantillon a été analysé par imagerie MEBT et cartographie EDX. La lame MET réalisée pour cette observation est issue d'un des plots des 21 motifs TLM qui présente un comportement ohmique. Sa réalisation nécessite une étape d'encapsulation dans du SiO<sub>2</sub>. La figure 5.2 présente les résultats de cette observation MEBT avec une image en coupe de l'échantillon et la cartographie EDX correspondante.

L'image MEBT en coupe de l'échantillon montre que l'interface entre la couche AlGa<sub>N</sub> et les couches supérieures n'est plus plane. De plus, la comparaison avec l'empilement avant recuit révèle que l'épaisseur de la couche de Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N a diminué, passant de 25nm à 15nm environ. Ces deux remarques montrent qu'il y a eu réaction entre l'empilement Ti/Al et la couche de Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N, et notamment une consommation partielle de cette dernière. Ce dernier point fait notamment partie des trois facteurs favorisant le contact ohmique.

A la différence de l'étude sur substrat AlGa<sub>N</sub> précédente, la réaction semble ici moins uniforme latéralement. L'épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub> restante sur l'échantillon varie avec un maximum à 15nm et un minimum à 6nm. Cette valeur reste supérieure à la valeur minimum nécessaire au maintien du gaz bidimensionnel d'électrons (3 à 5 nm [17, 19, 20]).

La cartographie EDX révèle la présence de six zones dans l'échantillon. La zone notée 1 correspond à la couche de Ga<sub>N</sub> qui est intacte après le recuit. La zone 2 correspond à la couche de Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N dont nous avons déjà remarqué la réduction d'épaisseur. Au dessus de cette couche, nous observons une couche riche en Ti et N (zone 3). La zone 4 est la principale couche issue du mélange Ti-Al et est riche en aluminium. En surface, la couche 5 est riche en titane et en azote. Enfin, nous distinguons une zone 6 où de l'oxygène est présent.

Cette dernière zone pourrait correspondre à une oxydation de la surface de l'échantillon lors du recuit. Celle-ci n'avait pas été observée dans l'étude précédente sur substrat AlGa<sub>N</sub>. Cette différence peut s'expliquer par le recours à un équipement de recuit RTA différent dans le cas présent et à la présence d'oxygène résiduel dans l'atmosphère du recuit.

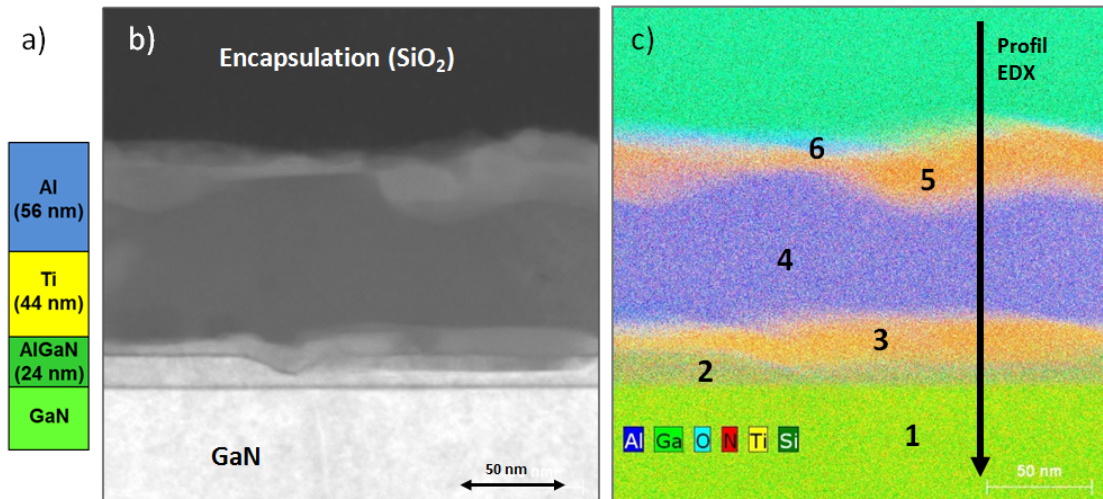


FIGURE 5.2: Caractérisation MEBT-EDX de l'échantillon Ti/Al (44/56 nm) sur structure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> après un recuit à 600+900°C. (a) Schéma à l'échelle de l'empilement avant recuit. (b) Image MEBT en coupe de l'échantillon après recuit. (c) Cartographie EDX correspondant à l'image précédente pour les éléments Al, Ga, O, N, Ti et Si.

La figure 5.3 montre le profil de composition en pourcentage atomique mesuré selon la flèche de la figure 5.2. Le profil traverse ainsi les couches notées de 1 à 5 mais ne passe pas dans la zone oxydée notée 6.

Dans la zone 1 qui correspond au Ga<sub>N</sub>, on mesure une composition quasi-équivalente des deux éléments Ga et N. Dans la zone 2, le profil confirme la présence de Al, Ga et N. La faible épaisseur de la couche ne permet pas d'en établir une composition précise. Dans la zone 3, les éléments Ti, N, Al, Ga et O sont présents. Cette observation est compatible avec la couche Ti-Al-N déterminée lors de l'étude sur substrat AlGa<sub>N</sub> (cf. chapitre IV). Dans la zone 4, les éléments en présence sont Al, Ti, O, N et Ga. Le ratio Ti:Al est proche du 1:3, celui du composé TiAl<sub>3</sub>. Les concentrations d'azote et de gallium sont d'environ 5%.at tandis que celle de l'oxygène s'élève à 13%.at. Enfin, dans la zone 5, la composition comprend les éléments Ti, N, Al, O et Ga.

Les couches observées sur l'échantillon sont similaires à celles mises en évidence lors de l'étude sur substrat AlGa<sub>N</sub>. Dans les deux cas, une couche Ti-Al-N est présente à l'interface avec la couche AlGa<sub>N</sub> et au dessus d'elle se trouve la couche principale de TiAl<sub>3</sub> et une couche de Ti-Al-N en surface. Une légère différence tient à la composition de la couche Ti-Al-N interfaciale qui apparait plus riche en azote et moins en aluminium que dans l'échantillon caractérisé lors de l'étude A sur substrat AlGa<sub>N</sub>.

La formation des différentes couches de cet échantillon suit donc probablement le mécanisme décrit dans le chapitre IV. La formation d'une couche nitrurée à l'interface avec la couche

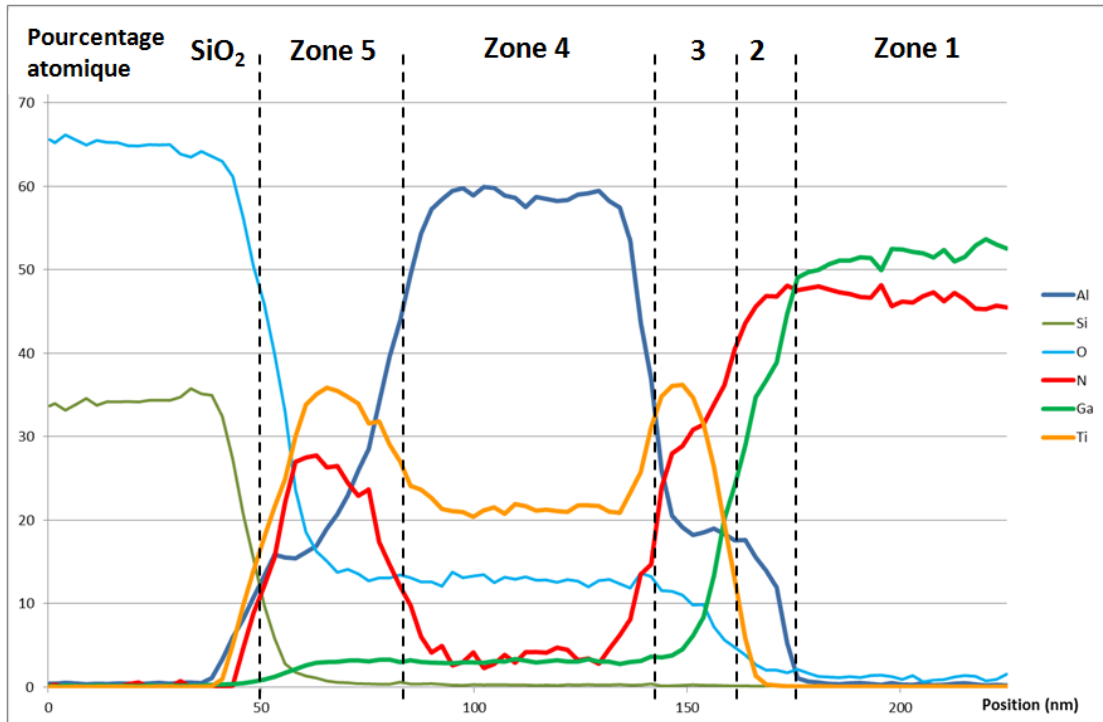


FIGURE 5.3: Profil en pourcentage atomique quantifié à partir du signal EDX de l'échantillon Ti/Al (44/56 nm) sur structure AlGa<sub>0.25</sub>N/GaN après un recuit à 600+900°C.

AlGa<sub>0.25</sub>N doit permettre la formation de lacunes d'azote dans cette dernière. La consommation partielle de la couche AlGa<sub>0.25</sub>N permet de réduire l'épaisseur de la barrière physique et électrique au contact.

Toutefois, l'analyse physico-chimique révèle quelques différences avec l'étude précédente notamment dans le cas du profil de Ga. Le profil de composition montre que le gallium a diffusé jusque dans la couche Ti-Al-N en surface, soit à plus de 100nm de la couche AlGa<sub>0.25</sub>N. Cette diffusion n'était pas apparue si flagrante lors de l'étude A. Le profil en composition permet d'estimer la quantité totale de gallium présente entre la couche de GaN et la surface en intégrant le signal entre l'interface AlGa<sub>0.25</sub>N/GaN et la surface. Ce calcul donne une quantité de gallium équivalente à celle contenue dans une couche de Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N de 26nm. Ce chiffre est proche de la valeur de 24 nm déposée lors de l'épitaxie du substrat. Le gallium qui a diffusé provient donc sans doute de la consommation partielle de la couche AlGa<sub>0.25</sub>N.

Enfin, le profil met en évidence une quantité élevée d'oxygène dans les couches 3, 4 et 5 (15%.at en moyenne). Cet oxygène provient très probablement de l'atmosphère lors du recuit. L'équipement de recuit RTA utilisé dans cette étude (procédé PTA) est en effet moins performant en terme de pompage et donc de purification de la chambre que celui utilisé dans l'étude sur substrat AlGa<sub>0.25</sub>N (procédé LETI). Cette forte concentration peut

en partie expliquer la résistance de contact élevée mesurée. Elle ne remet cependant pas en cause le caractère ohmique du contact formé et observé.

En conclusion, l'analyse de l'échantillon par imagerie MEBT et cartographie EDX révèlent la présence de trois couches Ti-Al-N, TiAl<sub>3</sub> et Ti-Al-N au dessus d'une couche de AlGa<sub>N</sub> réduite de 24 nm à 15 nm environ (mais avec de la rugosité). La composition et la topologie des trois couches supérieures sont similaires au cas observé sur substrat AlGa<sub>N</sub>, présenté en chapitre IV. La formation de la couche de Ti-Al-N interfaciale entraîne la consommation partielle de la couche AlGa<sub>N</sub>. Cette réaction n'est pas uniforme puisque un creux où l'épaisseur de AlGa<sub>N</sub> n'est plus que de 6nm a été mise en évidence. Cette rugosité favorise probablement le contact ohmique dans ce cas mais pourrait constituer un problème pour d'autres développements. Le gallium libéré par la réaction avec AlGa<sub>N</sub> diffuse dans toutes les couches supérieures. Enfin, nous notons la présence d'oxygène dans les couches supérieures de l'échantillon qui provient probablement de l'atmosphère imparfaitement purifiée du recuit.

#### 5.1.4 Bilan du contact Ti/Al sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>

L'empilement Ti/Al 44/56nm testé a permis de créer un contact ohmique avec la structure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>. La résistance de contact moyenne mesurée est de  $3.1\Omega.mm$ . Cette valeur est plus élevée que l'objectif visé dans le cadre du développement d'une filière industrielle et que de nombreux contacts ohmiques optimisés présentés dans la littérature (cf. Tab.1.4). Elle peut s'expliquer par différents facteurs comme la réduction de l'épaisseur du contact (100 nm de Ti/Al au lieu de 295 nm de notre contact référence), la présence d'oxygène attestée par le signal EDX et reliée à un procédé de fabrication perfectible.

La zone du contact d'un plot TLM ohmique a pu être étudiée par imagerie MEBT et cartographie EDX. L'analyse montre la formation de couches Ti-Al-N interfaciale, TiAl<sub>3</sub> et Ti-Al-N de surface comme nous les avons déjà identifiées lors de l'étude physico-chimique sur substrat AlGa<sub>N</sub>. Il y a donc probable formation de lacunes d'azote dans la couche de AlGa<sub>N</sub>, lors du recuit à  $T=600+900^{\circ}C$ .

La formation de la couche de Ti-Al-N interfaciale entraîne la consommation partielle de la couche de AlGa<sub>N</sub>. Cette dernière est ainsi réduite de 24 à 15nm. Cette diminution a pour conséquence de réduire l'épaisseur de la barrière physique et électrique au passage des électrons du métal vers le 2DEG et donc de favoriser la conduction notamment par les mécanismes tunnels.

Avec la formation de lacunes d'azote et la réduction de l'épaisseur de AlGa<sub>N</sub>, ce sont deux des trois facteurs favorisant la formation d'un contact ohmique qui sont ainsi identifiés sur cet échantillon. Il convient de noter que le troisième facteur, la formation d'une

couche métallique de faible travail de sortie comme TiN, n'a pu être mis en évidence au cours de nos différentes études.

Toutefois, il nous faut nous attarder sur la rugosité de la couche de AlGa<sub>N</sub> qui est réduite principalement à 15 nm mais dont un "creux" d'épaisseur minimale de 6nm est identifié. La cause de cette morphologie n'a pu être identifiée formellement. Elle pourrait être liée à une réaction non-uniforme avec l'empilement métallique durant le recuit et/ou à la présence d'une dislocation émergente de la couche de Ga<sub>N</sub>. Le caractère très local de l'imagerie ME<sub>BT</sub> ne permet pas en tout cas pas d'évaluer la fréquence de ce type de creux dans la couche AlGa<sub>N</sub> et donc leur origine. Quelle qu'en soit la cause, cette morphologie en creux n'est pas sans conséquence sur le contact en ohmique.

En effet, la zone du creux correspond au minimum d'épaisseur de AlGa<sub>N</sub> tout en maintenant la présence du 2DEG. Il y a donc à un maximum des probabilités de conduction par les effets tunnels à cet endroit. Dans ce cas, le "creux" favorise donc sans doute le contact ohmique. Cependant, si la couche de AlGa<sub>N</sub> avait été plus fine initialement, cette rugosité aurait pu nuire au contact ohmique en coupant le 2DEG dans de larges zones sous le contact. De plus, une distribution non-uniforme du courant dans le transistor de puissance peut aussi poser des problèmes en terme de fiabilité.

Enfin, d'un point de vue technologique, cet empilement offre des marges de progrès pour abaisser la valeur de la résistance de contact moyenne. Nous pouvons ainsi penser à diminuer la présence d'oxygène en utilisant une atmosphère de recuit mieux purifiée et améliorer le procédé global de fabrication. Dans la suite, nous allons présenter des procédés technologiques supplémentaires pour favoriser la formation d'un contact ohmique peu résistif comme la gravure partielle de AlGa<sub>N</sub> ou les variations des paramètres d'épithaxie de la couche de AlGa<sub>N</sub>.



## 5.2 Etude de l'influence de la gravure partielle sur le contact ohmique

Dans cette section, nous allons tester et étudier une nouvelle étape dans le procédé de réalisation des contacts ohmiques : la gravure partielle de la couche de AlGa<sub>N</sub>. Cette étape consiste à graver une partie de la couche de AlGa<sub>N</sub> sur quelques nanomètres avant le dépôt usuel des couches métalliques et le recuit de formation du contact ohmique. Cette étude correspond à l'étude C mentionnée dans les chapitres précédents.

Dans le chapitre I, nous avons détaillé quelques travaux présentant cette technique et montré qu'elle avait un double impact [34, 37, 38, 56]. D'après la littérature, la gravure partielle permet en effet d'abaisser la résistance de contact [34, 56] mais elle permet aussi de diminuer la température de recuit du contact ohmique [37, 56]. Dans cette partie, nous allons discuter de ces deux impacts.

Notre étude se découpe en deux parties. Dans la première, nous allons étudier l'influence de la gravure partielle sur la résistance de contact d'un point de vue électrique par la méthode de caractérisation TLM. Dans la deuxième partie, nous étudierons plus en détail les deux échantillons qui ont montré les résistances de contact moyennes les plus faibles avec de l'imagerie MEBT.

### 5.2.1 Réalisation des échantillons

Deux séries de six échantillons ont été réalisées dans cette étude. Les échantillons sont des carrés de 2.5cm de côté, découpés sur une plaque AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> épitaxiée dans l'équipement du LETI et dont la couche supérieure de Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N s'élève à 24nm. Deux plaques ont été utilisées pour cette étude, une par série. Après leur découpe, les échantillons ont subi le procédé PTA afin de dessiner les motifs de mesure du contact électrique. L'empilement métallique déposé est Ti/Al 95/200 nm, celui déjà utilisé dans l'étude A du chapitre précédent. Ce dépôt est immédiatement précédé de l'étape de gravure partielle. En fin de procédé, un recuit RTA permet la formation du contact électrique.

L'étape de gravure partielle est réalisée par une gravure ionique réactive assistée par plasma (ICP-RIE). L'étape est présentée plus en détail dans le chapitre III. Le procédé de gravure développé par Nicolas Herbecq a une vitesse de gravure de 7 nm/min. La phase de gravure est rapidement suivie du dépôt des couches métalliques puis du recuit RTA. Dans la suite, les épaisseurs renseignées sont les épaisseurs gravées au cours du procédé. Par exemple, la notation 0 nm correspond à une couche AlGa<sub>N</sub> intacte de 24 nm d'épaisseur et la notation 24 nm à une couche entièrement gravée.

L'étape de recuit RTA est réalisée dans un four Jipelec JetFirst sous une atmosphère  $N_2$ . Le recuit se décompose en deux paliers de températures : 300s à  $T=600^\circ C$  et 60s à une température  $T_{max}$ , qui dépend des échantillons, sauf dans le cas des échantillons recuits à  $600^\circ C$  où seul le premier palier a été appliqué. Dans la suite, les échantillons sont identifiés selon la température  $T_{max}$ .

Deux séries d'échantillons ont donc été réalisées dans cette étude. Dans la première série de six échantillons, référencés selon la lettre H, la profondeur de gravure varie de 0 à 30 nm. Le cas 24nm correspond donc à une gravure totale de la couche AlGaIn et le cas 30nm à une surgravure de la couche GaN de 6nm. Chaque échantillon a ensuite été recuit 300s à  $T=600^\circ C$ , caractérisé électriquement une première fois puis recuit 60s à  $T=900^\circ C$  avant une deuxième campagne de mesure TLM. Chaque échantillon de cette première série a donc été exploité deux fois à deux températures différentes à l'exception de l'échantillon H38 (0 nm,  $900^\circ C$ ) qui n'a pas été mesuré à  $600^\circ C$ . Cet échantillon peut être considéré comme la référence du procédé PTA. En effet, il correspond aux conditions étudiées dans l'étude A, à savoir un recuit complet de 300s à  $600^\circ C$  puis 60s à  $900^\circ C$  et l'absence de gravure partielle.

Dans la deuxième série, référencée selon la lettre Z, les six échantillons ont subi la même profondeur de gravure (14 nm) avant des recuits à différentes  $T_{max}$ , de 600 à  $900^\circ C$ . Le tableau 5.2 résume les différents paramètres associés aux échantillons.

### 5.2.2 Méthodologie de mesure et statistique des échantillons

Après la phase de recuit, les échantillons ont été caractérisés électriquement par la méthode TLM. Le motif TLM utilisé dans cette étude présente cinq espacements différents : 2.5, 4, 8, 16 et 32  $\mu m$ . Les espacements de 2.5 et 4 $\mu m$  sont parfois exclus de la caractérisation en raison d'un défaut de fabrication dû à un lift-off incomplet. Chaque échantillon possède plus d'une trentaine de motifs TLM. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre III, notre protocole de mesure TLM s'applique dans un premier temps à constater le comportement ohmique du contact. Dans un second temps, nous effectuons la mesure de la courbe  $R(L)$  et si le coefficient de régression linéaire vérifie  $R^2 \geq 0.99$ , la mesure de la résistance de contact est retenue.

Durant nos mesures, nous avons plusieurs fois rencontré la situation où les caractérisations I-V montrent un contact de type ohmique mais où le deuxième critère de la linéarité des courbes  $R(L)$  n'était pas rempli. Dans cette situation, aucune résistance de contact moyenne ne peut être extraite. Dans la suite, nous ferons ainsi une distinction entre un contact ohmique, où seul le premier critère est rempli, et un contact ohmique dit "linéaire", où nos deux critères sont remplis.

Echantillon	Profondeur de gravure (nm)	Recuit (300s à 600°C + 60s à $T_{max}$ )	Taux de puces fonctionnelles
H38	0	600+900	38%
H51	6	600	0%
H51	6	600+900	76%
H52	12	600	63%
H52	12	600+900	0%
H53	18	600	47%
H53	18	600+900	0%
H54	24	600	0%
H54	24	600+900	0%
H56	30	600	36%
H56	30	600+900	0%
Z05	14	600	12%
Z06	14	600+650	4%
Z02	14	600+700	94%
Z08	14	600+750	73%
Z07	14	600+800	0%
Z04	14	600+900	37%

TABLE 5.2: Descriptif des échantillons étudiés en gravure partielle avec la profondeur de gravure, le recuit et le taux de puces fonctionnelles (avec un contact ohmique “linéaire” comme discuté au §5.2.2).

Le tableau 5.2 montre le taux de puces fonctionnelles, c’est-à-dire celles qui présentent un contact ohmique “linéaire”, et donc une résistance de contact mesurable, pour chaque échantillon. Nous constatons une grande disparité entre les échantillons avec un taux qui navigue entre 0 et 94%. Cela témoigne de la difficulté de réaliser un contact ohmique reproductible au sein d’un même échantillon. Une explication réside dans l’utilisation du procédé PTA qui diffère des standards de l’industrie microélectronique. Plus généralement cela témoigne aussi de la forte sensibilité de la résistance des contacts ohmiques à de nombreux paramètres et donc de la nécessité de comprendre les mécanismes de formation du contact et de développer des procédés qui ont une fenêtre d’action la plus large possible.

Dans la suite, nous avons exclu les mesures sur l’échantillon Z06 (14nm, 650°C) dont le taux de puces fonctionnelles s’élevait à 2/49 (4%). La résistance de contact mesurée sur ces deux puces est d’environ 6.4-6.7  $\Omega.mm$ , soit une valeur légèrement supérieure à celle mesurée sur l’échantillon Z05 (14nm, 600°C, 5.8  $\Omega.mm$ ) que nous maintenons dans notre étude malgré sa faible statistique (6/49, 12%).

### 5.2.3 Etude électrique de la résistance de contact

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la gravure partielle et de la température de recuit sur la résistance de contact.

#### - Cas de l'échantillon de référence

L'échantillon H38 (0 nm, 900°C) est le seul échantillon de cette étude à ne pas avoir subi de gravure partielle. Cet échantillon fait donc figure de référence sans gravure. (cf. Fig.5.4). La résistance de contact moyenne mesurée est de 3.0  $\Omega.mm$ .

Cette valeur est similaire à celle mesurée sur l'échantillon Ti/Al 44/56nm (rappel 3.1  $\Omega.mm$ ) présenté dans l'étude B. Cela va dans le sens de l'hypothèse alors formulée que les deux compositions sont bien équivalentes du point de vue de la formation du contact ohmique et que la quantité de titane en excès, 24nm dans les deux cas, est un paramètre important de l'empilement (cf. Tab.5.1). Il convient toutefois de noter que les deux échantillons ont été réalisés à partir de plaques différentes (mais avec une couche Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N de 24nm dans les deux cas) et n'ont pas subi le recuit dans le même four RTA. Par ailleurs, la valeur de cette résistance de contact reste bien supérieure à l'objectif souhaité en vue d'une industrialisation.

Dans la suite, nous allons considérer la valeur de 3.0  $\Omega.mm$  comme la référence du procédé PTA sans utilisation de la gravure partielle.

#### - Influence de la profondeur de gravure

La figure 5.4 montre les valeurs de résistances de contact moyennes mesurées par la méthode TLM pour les différents échantillons de la première série en fonction de la profondeur de gravure pour les deux températures de recuit (T=600°C et T=600+900°C).

A 600°C, nous mesurons des résistances de contact ohmique pour les gravures de 12, 18 et 30 nm. Dans le détail, aucune courbe R(L) linéaire n'a pu être mesurée dans le cas d'une gravure 6nm. Dans les cas 12 et 18 nm, la valeur de la résistance de contact moyenne est d'environ 3  $\Omega.mm$ . Dans le cas 24 nm, qui correspond à la gravure totale de la couche AlGa<sub>N</sub>, le contact est légèrement Schottky ( $V_{th} \approx 0.1V$ ) mais les courbes R(L) ne sont pas linéaires. Dans le cas 30 nm, où il y a une surgravure de 6 nm de la couche Ga<sub>N</sub>, le contact est ohmique et la résistance de contact est mesurée et s'élève à 4.1  $\Omega.mm$ .

A 900°C, outre l'échantillon référence de 0 nm, nous mesurons une résistance de contact ohmique sur l'échantillon 6 nm. La résistance de contact moyenne est abaissée à 1.4  $\Omega.mm$ . Il s'agit de la valeur la plus basse de cette première série d'échantillons. L'échantillon 12 nm présente encore un comportement ohmique mais n'a pu être retenu tandis que les

échantillons suivants ont un comportement Schottky de plus en plus prononcé ( $V_{th} \geq 0.5V$  pour l'échantillon 30 nm).

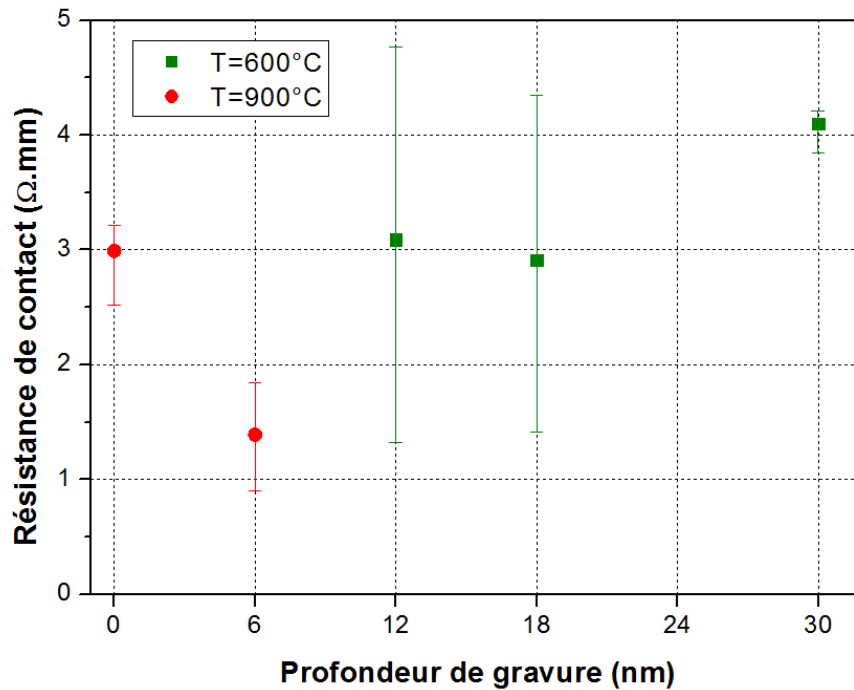


FIGURE 5.4: Résistance de contact en fonction de la profondeur de gravure. La série recuite à  $T=600^{\circ}\text{C}$  est représentée en vert et celle recuite à  $T=900^{\circ}\text{C}$  en rouge. Les barres représentent les premiers et derniers quartiles.

Ces résultats peuvent s'interpréter à l'aide de nos études précédentes et de la littérature.

A  $600^{\circ}\text{C}$ , nous constatons qu'il faut graver au minimum 12 nm pour établir un contact ohmique fiable. A cette température notre étude sur substrat AlGa<sub>N</sub> a montré que la réaction entre la couche AlGa<sub>N</sub> et l'empilement métallique n'entraîne pas plus qu'une consommation superficielle de la couche AlGa<sub>N</sub> et se traduit surtout par la diffusion d'azote depuis AlGa<sub>N</sub>. La gravure partielle permet ainsi de diminuer l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub> et le recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$  permet la formation de lacunes d'azote dans cette dernière. Il nous faut noter que les résistances de contact moyennes mesurées dans les cas 12 et 18 nm sont de l'ordre de celle mesurée dans le cas référence sans gravure, bien que la dispersion soit supérieure. Cela démontre l'obtention d'un contact ohmique de même performance électrique mais à plus basse température.

Dans le cas de la gravure de 24 nm, où la couche AlGa<sub>N</sub> est totalement gravée, le contact ohmique n'est plus linéaire. Cela peut s'expliquer par la disparition du gaz bidimensionnel d'électrons qui constitue le canal du transistor. La littérature donne quelques exemples de gravure totale de la couche AlGa<sub>N</sub>. Firincieli et al. utilisent ce procédé dans leur fabrication de contact ohmique de faible température [65]. Dans leur

étude sur l'impact de la gravure partielle, Wang et al. constatent une augmentation de la résistance de contact dans cette zone selon les épitaxies [56]. Les auteurs indiquent une épaisseur critique de AlGa<sub>N</sub> de 3nm pour permettre une bonne conduction par les effets tunnel.

Dans le cas de la gravure de 30 nm, c'est-à-dire la gravure totale des 24 nm de AlGa<sub>N</sub> et une surgravure de 6 nm de la couche Ga<sub>N</sub>, notre mesure TLM montre un contact ohmique linéaire et peu dispersé. La littérature scientifique contient plusieurs exemples de contacts avec suppression de la couche de AlGa<sub>N</sub>. Dans l'étude déjà citée, Wang et al. observent des cas de contacts ohmiques peu résistifs dans le cas de légère surgravure [56]. Lee et al. utilisent aussi la surgravure dans leur procédé de fabrication de contacts sans or [64], tout comme Lau et al. [52], Liu et al. [37] ou Lee et al. [38]. L'obtention d'un contact ohmique par surgravure est expliqué par une conduction établie de façon latérale entre les couches métalliques et les zones où le 2DEG est toujours présent [39]. Dans les exemples cités, cette conduction latérale se révèle très efficace puisque les résistances de contact mesurées sont inférieures à celles mesurées dans un cas de contact vertical avec la présence d'un 2DEG en dessous du contact [56]. Dans notre cas, nous notons une différence sur ce point puisque la résistance de contact mesurée à 30 nm est supérieure à celles des cas 12 et 18 nm. De même, le taux de puces fonctionnelles diminue à 30nm. Notre observation soutient donc les remarques de Zhang et al. sur la dégradation du contact ohmique quand le contact passe d'un type vertical à un type latéral [34]. La difficulté d'obtenir un contact latéral reproductible pourrait s'expliquer par les conditions de gravure et notamment le flanc de cette dernière [38].

A 900°C, il apparaît que seul l'échantillon avec une légère gravure partielle (6 nm) présente un contact ohmique linéaire. Cela peut s'expliquer par la consommation supplémentaire de la couche de AlGa<sub>N</sub> qui se produit lors du recuit à 900°C. Dans le cas de l'échantillon Ti/Al 44/56 nm, équivalent à la référence, nous avons montré que environ 12 nm de AlGa<sub>N</sub> en moyenne avait réagi après un recuit à 900°C (cf. Fig.5.2). Dans le cas de la gravure partielle, cette consommation par réaction vient s'ajouter à l'épaisseur gravée avant le dépôt métallique. D'ailleurs, nous retrouvons cette profondeur de 12 nm entre les échantillons qui présentent des contacts ohmiques linéaires à 600°C (gravure de 12 et 18 nm) et ceux à 900°C(0 et 6nm).

Pour les profondeurs de gravure supérieures, à partir de 12 nm, l'ajout de la consommation réactionnelle lors du recuit aboutit probablement à des cas de consommation totale de l'AlGa<sub>N</sub> et/ou d'une partie la couche Ga<sub>N</sub>. Comme nous l'avons vu dans le cas de l'échantillon H54 (24nm, 600°C), la disparition de la couche AlGa<sub>N</sub> nuit au contact ohmique sur nos substrats. Toutefois, contrairement à l'échantillon H56 (30nm, 600°C),

nous n'observons pas d'échantillons qui pourraient correspondre à un mécanisme de contact latéral à 900°C.

### - Influence de la température du recuit

La figure 5.5 montre les résistances de contact moyennes mesurées par la méthode TLM pour différents échantillons en fonction de la température du recuit. Pour rappel, tous les échantillons de cette série ont subi une gravure partielle d'une profondeur de 14 nm.

A 600°C, la résistance de contact s'élève à 6.6  $\Omega.mm$ , une valeur élevée, supérieure à celles mesurées pour des échantillons comparables dans la série précédente (rappel environ 3.0  $\Omega.mm$  pour 12 et 18 nm de gravure). L'échantillon 650°C a quant à lui été écarté pour les raisons déjà avancées (statistique trop faible). A 700°C, nous mesurons une résistance de contact de 0.7  $\Omega.mm$ . Il s'agit de la plus faible résistance de contact tous échantillons confondus dans cette étude. A 750°C, la résistance de contact s'élève à 2.7  $\Omega.mm$ . A 800°C, aucune puce n'a donné un contact ohmique linéaire. Enfin, à 900°C, la résistance de contact moyenne est d'environ 2.2  $\Omega.mm$ .

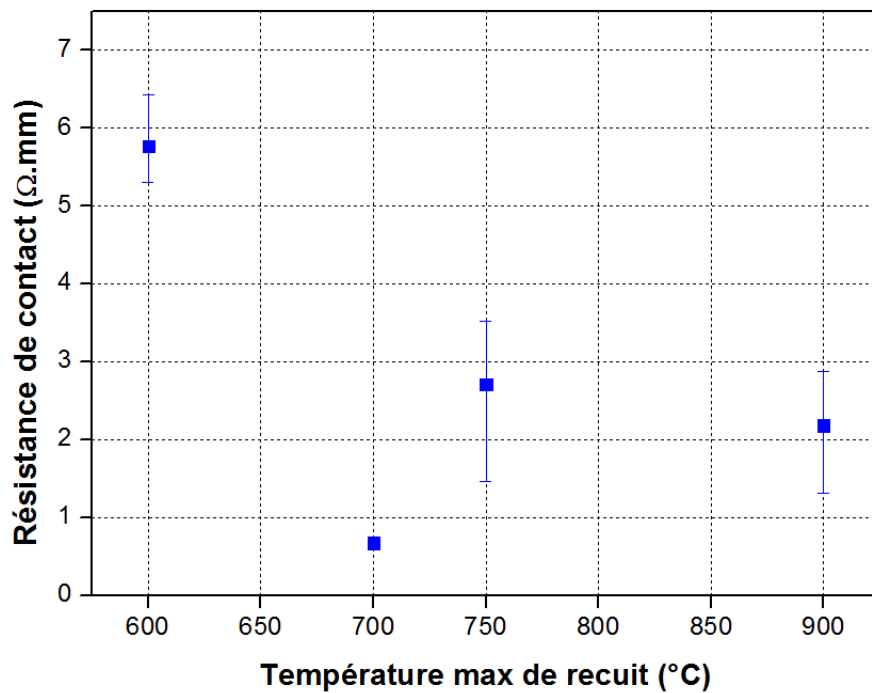


FIGURE 5.5: Résistance de contact en fonction de la température maximale de recuit. Les échantillons ont subi une gravure partielle de 14nm. Les barres représentent les premiers et derniers quartiles.

Deux échantillons de la série précédente recuits à 600°C avaient permis de montrer que l'obtention d'un contact ohmique linéaire était possible à plus basse température que les standards usuels (rappel 850-950°C) avec des performances électriques similaires à notre contact référence ( $R_C \approx 3\Omega.mm$ ). Les résultats de l'échantillon recuit à 700°C de cette

série montrent à nouveau cette faisabilité mais également que d'excellentes performances électriques ( $R_C = 0.7 \Omega.mm$ ) peuvent être atteintes. La résistance de contact moyenne mesurée est en effet proche de l'objectif visé de  $0.5 \Omega.mm$  pour une filière industrielle de composants sur GaN. Il convient de noter que cet échantillon a été fabriqué avec le procédé PTA que nous savons moins performant que le procédé LETI, compatible avec une industrialisation.

La faible résistance de contact moyenne de l'échantillon (14nm, 700°C) peut s'expliquer par les mêmes arguments que dans la série d'échantillon précédente. Les paramètres de cet échantillon se situe en effet entre ceux des meilleurs points déjà cités (6nm, 900°C) et (12-18 nm, 600°C). Dans cette hypothèse, le recuit à 700°C doit consommer une partie de la couche AlGaIn mais une quantité moindre que celui à 900°C. Cet échantillon a été par la suite caractérisé en imagerie MEBT pour étayer cette explication.

A l'inverse, les deux échantillons extrêmes de cette série (14 nm, 600°C) et (14 nm, 900°C) apparaissent en désaccord avec les conclusions de la première série. Cela apparaît clairement dans la figure 5.6 qui illustre la résistance de contact moyenne en fonction de la profondeur de la gravure et de la température maximale de recuit pour les deux séries d'échantillon. L'échantillon (14 nm, 600°C) montre une résistance de contact moyenne plus élevée que pour les échantillons similaires de la série précédente (12 & 18 nm, 600°C) :  $6.6 \Omega.mm$  contre  $3.0 \Omega.mm$ . L'échantillon (14 nm, 900°C) présente un comportement linéaire mesurable avec une bonne résistance de contact ( $2.2 \Omega.mm$ ) tandis que dans la série précédente les échantillons voisins ne présentaient pas de contacts ohmiques linéaires.

Ces différences pourraient être liées à la différence entre les deux plaques dont proviennent les échantillons de chaque série. Les plaques sont en effet différentes bien que le substrat ciblé lors de l'épitaxie soit le même dans les deux cas. Une autre explication pourrait provenir des procédés de réalisation des contacts ohmiques, qui pourraient varier au cours du temps. Ceci illustre qu'il est complexe d'obtenir des résultats reproductibles en matière de contact ohmique, a fortiori avec le procédé PTA, et donc de déterminer la "fenêtre" optimale de formation du contact.

La figure 5.6 résume les résistances de contacts moyenne mesurées dans ces deux séries d'échantillons. Les deux échantillons entourés, (6nm, 900°C) et (14nm, 700°C), présentent les plus faibles résistances de contact avec respectivement  $1.4 \Omega.mm$  et  $0.7 \Omega.mm$ . Ces deux échantillons ont été étudiés par la suite en imagerie MEBT.



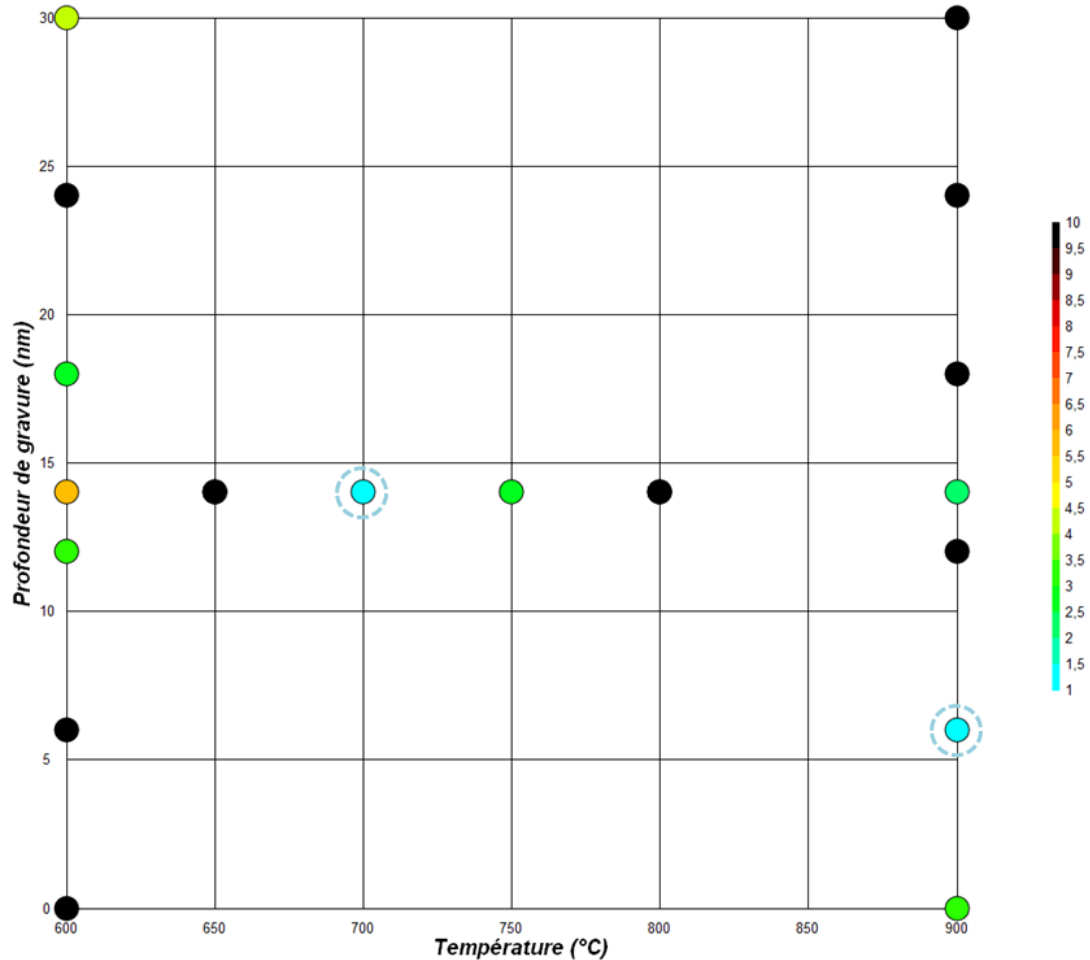


FIGURE 5.6: Résistance de contact en fonction de la température maximale de recuit (abscisse) et de la profondeur de gravure (ordonnée) . La résistance de contact moyenne est représentée par une échelle de couleur du bleu (faible valeur) au rouge (forte valeur). La valeur 10 et la couleur noire ont été arbitrairement attribuées aux échantillons qui ne présentent pas de contacts ohmiques linéaires.

#### 5.2.4 Etude MEBT de deux échantillons de faible résistance de contact ohmique

Après l'étude électrique précédente, nous avons sélectionné les deux échantillons présentant les deux plus faibles résistances de contact pour une étude par imagerie MEBT. Les deux échantillons retenus sont le H51 (6nm, 900°C) issu de la première série et le Z02 (14nm, 700°C) issu de la seconde. Pour rappel, les résistances de contact moyennes mesurées pour ces deux échantillons sont respectivement  $1.4 \Omega.mm$  et  $0.7 \Omega.mm$ .

Dans la suite, nous allons présenter les résultats de la caractérisation MEBT-EDX de ces deux échantillons et les analyser notamment en les comparant à nos études précédentes sur substrat AlGaIn (étude A) et à l'échantillon Ti/Al 44/56 nm (étude B)..

**- Echantillon de gravure partielle de 6 nm et recuit à 900°C**

La figure 5.7 présente la cartographie physico-chimique acquise par signal EDX de l'échantillon H51 (6nm, 900°C). La zone imagée est centrée sur la couche AlGa<sub>N</sub> et ne fait pas apparaître la partie supérieure de la métallisation, limitée à la seule zone notée 5.

L'image MEBT en coupe permet d'identifier cinq zones dans la zone du contact. La zone 1 est la couche de Ga<sub>N</sub> du substrat. La zone 2 est la fine couche de AlGa<sub>N</sub> encore présente après la gravure partielle et le recuit. Une zone notée 3 se distingue sur l'image MEBT mais la cartographie des éléments montre que cette zone contient du gallium. Il s'agit probablement d'une superposition dans la profondeur de la lame de la couche de AlGa<sub>N</sub> et de la zone 4. Cette "sur-épaisseur" correspond sans doute à des zones de la couche AlGa<sub>N</sub> qui ont réagi à des vitesses différentes lors de la gravure et/ou du recuit.

La zone 4 est identifiée comme la couche de Ti-Al-N interfaciale qui se forme lors du recuit comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. La zone 5 est la plus riche en aluminium et contient aussi du titane et de l'azote. Il doit s'agir de la couche de TiAl<sub>3</sub>, comme nous le verrons plus loin.

Cela est encore confirmé par l'analyse du profil de composition en pourcentage atomique de l'échantillon H51, présenté en Figure 5.8. Il convient de noter que la concentration en azote est sous-estimée dans le profil comme en témoigne le déséquilibre constaté dans la zone 1 (Ga<sub>N</sub>) avec environ 63% de Ga et 37% de N au lieu du ratio 50-50 attendu.

Le profil montre ainsi que la couche Ti-Al-N (zone 4) contient plus de 17% d'azote. Cette valeur est comparable à celles mesurées sur le substrat AlGa<sub>N</sub> (cf. Chapitre IV) ou sur l'échantillon Ti/Al 44/56nm (de 20 à 40%.at). Cette concentration témoigne de la diffusion d'une grande quantité d'azote lors du recuit, ce qui rend probablement compte de la formation de lacunes d'azote dans la couche AlGa<sub>N</sub>. Par ailleurs, le profil montre un ratio Ti:Al d'environ 1:3 dans la zone 5, ce qui confirme une nouvelle fois la présence de TiAl<sub>3</sub>.

La succession des couches observées dans l'échantillon est donc semblable à ce que nous avons déjà observé lors de l'étude sur substrat AlGa<sub>N</sub> et sur l'échantillon Ti/Al (44/56 nm) sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>.

La principale différence avec nos études précédentes est liée à l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub>. D'après l'image MEBT, la couche de AlGa<sub>N</sub> (zone 2) possède une épaisseur après recuit d'environ 6 nm avec quelques zones (zones 2+3) plus épaisse d'environ 11 nm (cf. Fig.5.7). Comparativement à l'échantillon Ti/Al (44/56 nm) - équivalent à notre référence - et ses 15 nm restants de AlGa<sub>N</sub> après formation du contact, l'épaisseur

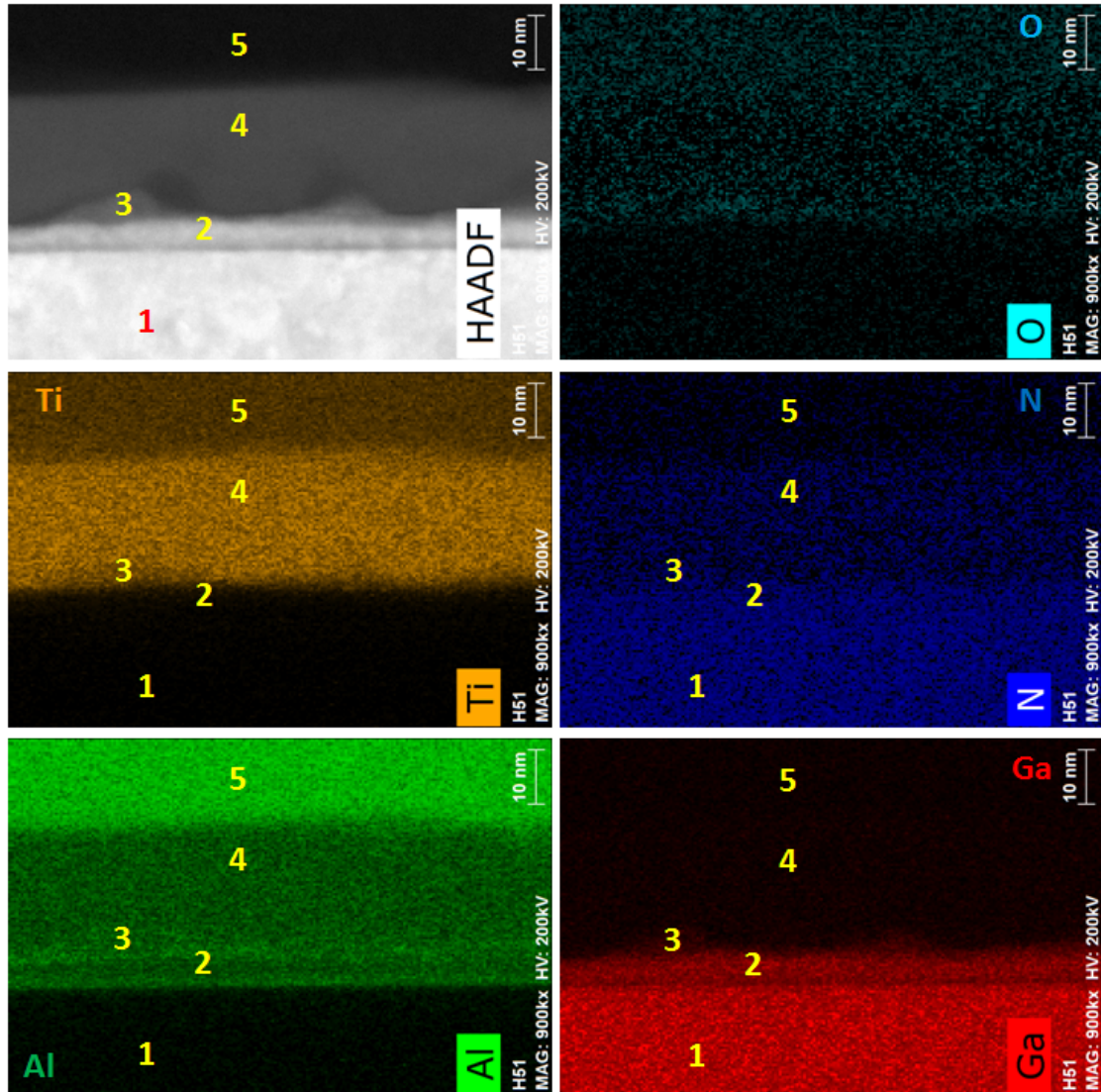


FIGURE 5.7: Cartographie MEBT-EDX réalisée sur une coupe de l'échantillon H51 (6nm, 900°C). La zone imagée est centrée sur la zone du contact avec la couche AlGa<sub>N</sub>.

moyenne de la couche AlGa<sub>N</sub> est ainsi plus faible. La valeur de 6 nm mesurée reste aussi compatible avec la présence du 2DEG sous le contact d'après la littérature [17, 19, 20]. Ces deux raisons expliquent la meilleure performance électrique de cet échantillon par rapport à la référence.

La rugosité observée diffère de celle de l'échantillon Ti/Al 44/56nm (étude B) puisque nous observons ici une “bosse” et non plus un “creux”. L'origine de cette rugosité est donc plus vraisemblablement une réaction non-uniforme que l'impact des dislocations émergentes. L'épaisseur moyenne de la couche de AlGa<sub>N</sub> est plus proche de la valeur minimale (6 nm), ce qui favorise le contact ohmique et limite les risques pour la fiabilité soulignés dans le cas précédent.

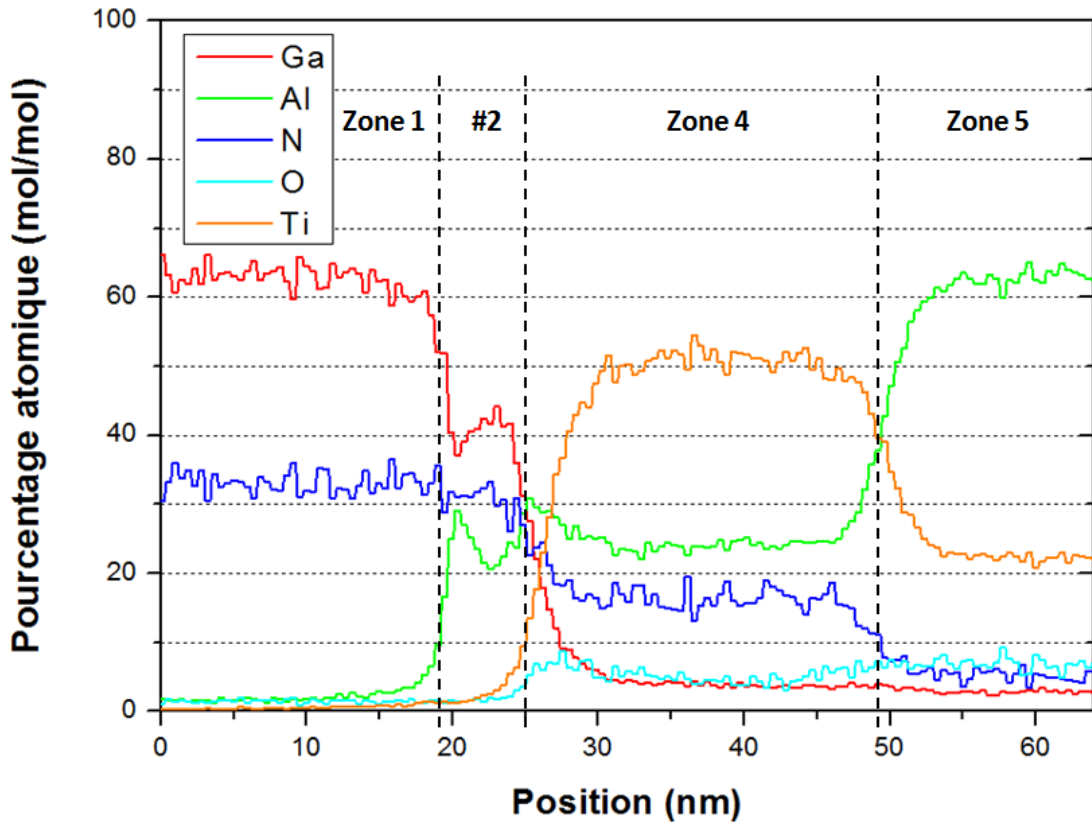


FIGURE 5.8: Profil en pourcentage atomique quantifié à partir du signal EDX collecté sur l'échantillon H51 (6nm, 900°C).

Par ailleurs, l'écart entre l'épaisseur de la couche AlGa<sub>N</sub> avant procédé (24 nm) et celle après recuit (6 nm) s'élève à 18 nm et ne peut s'expliquer par la seule étape de gravure partielle de 6 nm. Cela confirme que la couche AlGa<sub>N</sub> est consommée lors de la gravure et puis lors du recuit de formation du contact ohmique. Nous pouvons ainsi estimer à  $18-6 = 12$  nm, l'épaisseur de AlGa<sub>N</sub> consommée lors du recuit à 900°C. Dans le cas de l'échantillon Ti/Al (44/56 nm), nous avons mesuré une différence d'épaisseur inférieure de 9 nm après recuit. Il apparaît donc que le recuit est plus efficace en terme de vitesse de consommation de AlGa<sub>N</sub> après une gravure partielle. Une hypothèse pour expliquer cette observation serait que l'étape de gravure permet l'élimination de la surface de la couche AlGa<sub>N</sub> d'oxydes inhibiteurs à la réaction lors du recuit.

En résumé, il apparaît que dans le cas de l'échantillon H51 (6nm, 900°C) la couche de AlGa<sub>N</sub> a été réduite à environ 6 nm d'épaisseur après l'étape de gravure partielle et le recuit à 900°C. Ce dernier se traduit aussi par des couches métalliques de composition similaires à celles observées dans le cas proche de la référence et donc par la probable formation de lacunes d'azotes dans la couche de AlGa<sub>N</sub> restante. La réduction de l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub> permet d'expliquer la plus faible résistance moyenne de contact mesurée sur cet échantillon par rapport à la référence.

**- Echantillon de gravure partielle 14 nm et recuit à 700°C**

L'échantillon Z02 (14nm, 700°C) est intéressant à double titre puisqu'il s'agit de celui qui présente la plus faible résistance de contact de l'étude ( $R_C = 0.7\Omega.mm$ ) mais aussi puisque c'est le premier échantillon caractérisé après un recuit à une température différente de 600 ou 900°C. Pour cette raison, nous allons détailler l'analyse des données MEBT-EDX.

La figure 5.9 présente la cartographie physico-chimique acquise par signal EDX de l'échantillon Z02 (14nm, 700°C). Comme pour l'échantillon précédent, la zone imagée est centrée sur la couche de AlGa<sub>N</sub> et ne fait donc pas apparaître la partie supérieure de la métallisation et se limite au bas de la couche notée 4.

La confrontation entre l'image MEBT et les cartographies de chaque élément permet d'identifier quatre zones dans l'échantillon. La zone 1 est composée de gallium et d'azote et correspond donc à la couche de Ga<sub>N</sub> du substrat. Au dessus, nous distinguons une fine couche notée 2 et composée de gallium, aluminium et azote. Il s'agit du reste de la couche de AlGa<sub>N</sub>. La couche notée 3 est une zone riche en titane et qui contient aussi de l'aluminium et de l'azote que nous notons donc Ti-Al-N. La zone 4 est une zone riche en aluminium et qui contient du titane.

D'après l'image MEBT, l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub> (zone 2) est plus uniforme que dans le cas des échantillons Ti/Al (44/56 nm) et H51 précédemment analysés. Cette épaisseur s'élève à environ 3 nm, une valeur très faible sur laquelle nous reviendrons dans la suite. Par ailleurs, la couche Ti-Al-N (zone 3) est relativement uniforme et présente une épaisseur d'environ 7 nm.

La figure 5.10 présente un profil de composition en pourcentage atomique de l'échantillon Z02 (14nm, 700°C). Ce profil permet de préciser la composition des différentes zones identifiées. Le profil traverse ainsi de bas en haut : la partie supérieure de la couche Ga<sub>N</sub> (zone 1), la couche AlGa<sub>N</sub> (zone 2), la couche Ti-Al-N interfaciale (zone 3) et la partie inférieure de la couche notée #4. Comme dans le cas de l'échantillon précédent, nous notons que la composition d'azote est sous-estimée comme cela est visible dans la couche de Ga<sub>N</sub> (zone 1).

Le profil confirme que la zone 3 correspond à une couche de Ti-Al-N. La composition en azote de cette couche s'élève à plus de 12%.at en moyenne. Par ailleurs, dans la zone 4, le ratio Ti:Al est proche de 1:2, celui de TiAl<sub>2</sub>. Il s'agit d'une différence avec l'ensemble des échantillons caractérisés jusqu'à présent qui comprenaient du TiAl<sub>3</sub> après des recuits à T=600°C ou T=600+900°C. Nous n'avons pas réalisé de caractérisation supplémentaire pour éclaircir ce point.



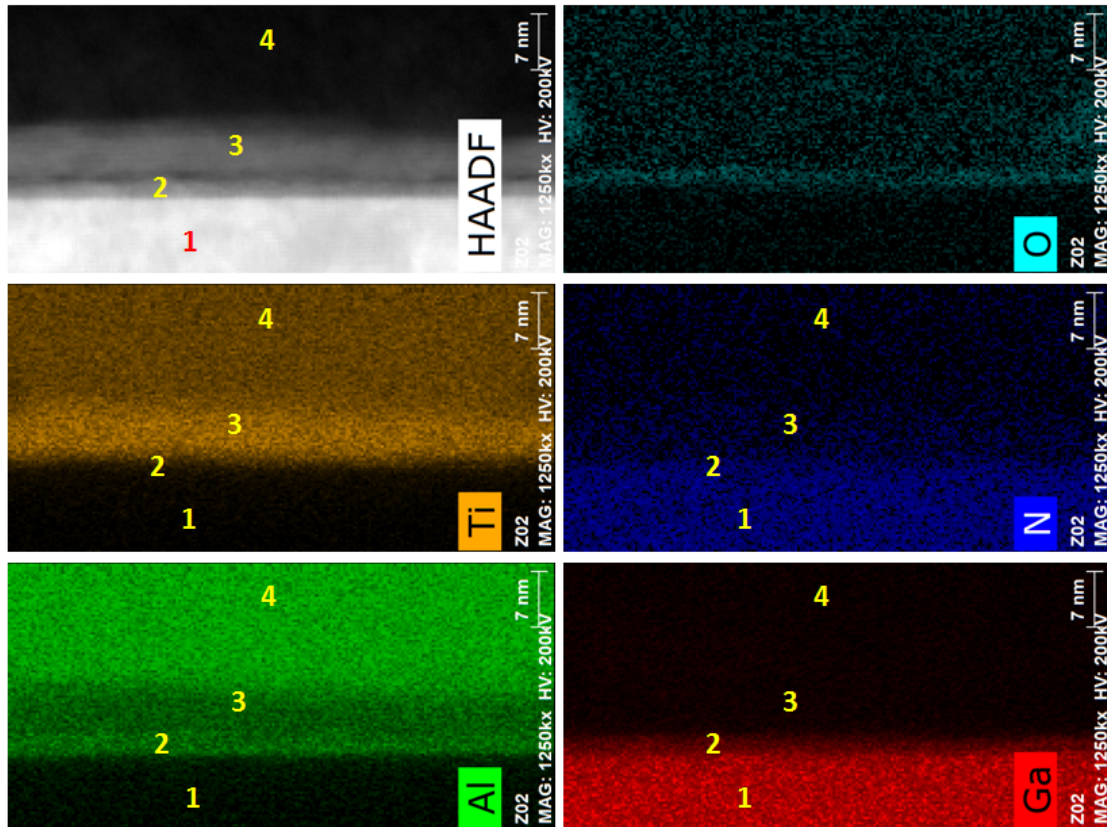


FIGURE 5.9: Cartographie MEBT-EDX réalisée sur une coupe de l'échantillon Z02 (14nm, 700°C). La zone imagée est centrée sur la zone du contact avec la couche AlGa<sub>N</sub>.

Enfin, le profil met en évidence la présence d'oxygène dans l'échantillon, notamment dans la zone 3 à l'interface avec la couche AlGa<sub>N</sub> (zone 2). Cela pourrait être dû à la courte exposition à l'air libre entre la gravure partielle et le dépôt métallique. La présence d'oxygène, et donc d'oxydes, est réputée défavorable au contact ohmique. La limitation de l'oxydation peut donc constituer une piste d'amélioration pour cet échantillon pourtant déjà performant.

La caractérisation de l'échantillon Z02 (14nm, 700°C) présente plusieurs indices permettant d'expliquer sa faible résistance de contact. Tout d'abord, l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub> est réduite à 3 nm après le recuit. Cette valeur est inférieure à celle mesurée sur l'échantillon H51. Une épaisseur aussi faible de la couche AlGa<sub>N</sub> (rappel 25% de Al dans la couche de AlGa<sub>N</sub>) pose la question de la présence du 2DEG sous le contact. La littérature scientifique fournit plusieurs estimations de l'épaisseur critique de AlGa<sub>N</sub> nécessaire à la formation du 2DEG. Dans leurs travaux, Zhang et al. montrent que le 2DEG est toujours présent pour une épaisseur de 6 nm (27% de Al) [19]. Une autre étude de Ibbetson et al. évaluent à 3.5 nm l'épaisseur critique de AlGa<sub>N</sub> (34% de Al) [17]. Enfin, une publication de Vetury conclut à l'absence de 2DEG pour une épaisseur

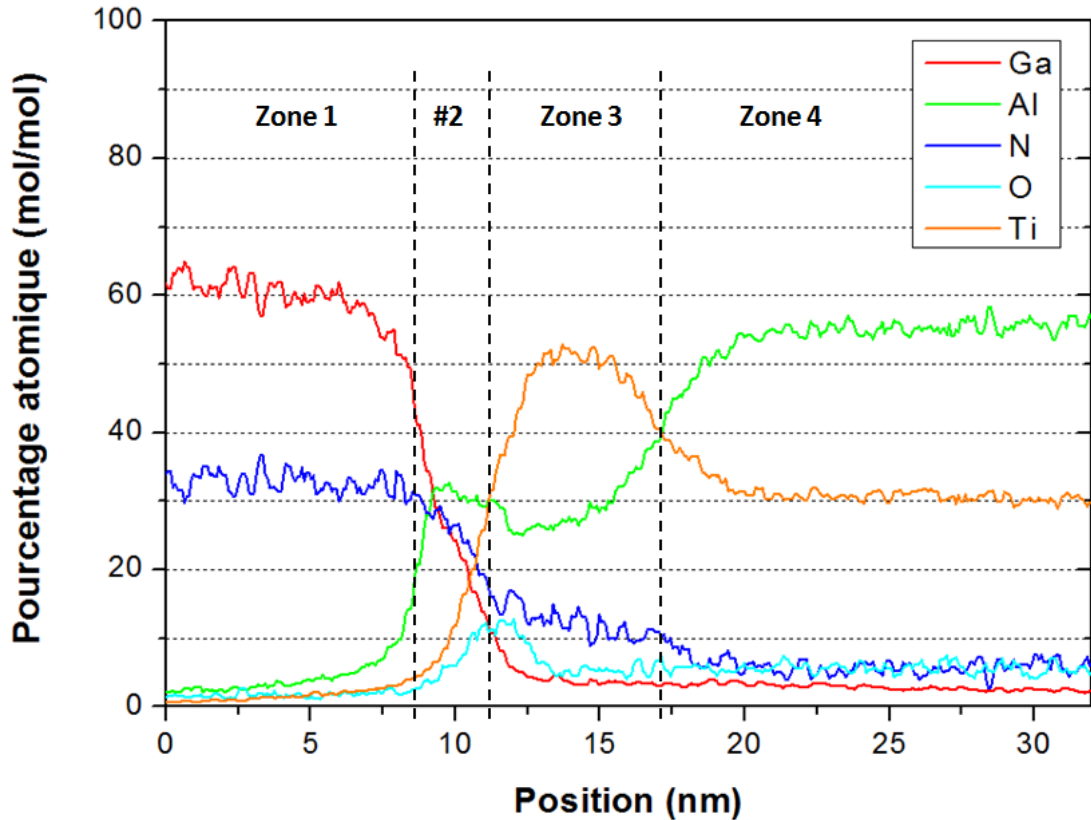


FIGURE 5.10: Profil en pourcentage atomique quantifié à partir du signal EDX collecté sur l'échantillon Z02 (14nm, 700°C).

de 3 nm (27% de Al) [20]. D'après la littérature, l'épaisseur de 3nm que nous mesurons est donc inférieure à l'épaisseur critique.

Toutefois, la disparition du 2DEG sous le contact ne peut expliquer la faible résistance de contact que nous mesurons. D'après Wang et al., la disparition du 2DEG alors qu'une fine épaisseur de AlGa<sub>N</sub> demeure entraîne une augmentation de la résistance de contact [56]. Nous supposons donc que le 2DEG est toujours présent dans notre échantillon, ce qui signifie que nous sommes proche du cas optimal. Il convient de noter que sur leurs échantillons Wang et al. estiment l'épaisseur optimale de la couche AlGa<sub>N</sub> à 3 nm. Dans cette situation, la fine couche de AlGa<sub>N</sub> maintient un 2DEG de faible densité sous le contact mais sa finesse permet une meilleur efficacité des mécanismes de conduction tunnel et donc une plus faible résistance de contact. Cet effet est aussi décrit par Singh et al. dans la gamme 3.5-5.0 nm [31].

Ensuite, outre sa finesse, la couche de AlGa<sub>N</sub> de l'échantillon Z02 est plus uniforme en épaisseur que les échantillons recuits à 900°C précédemment caractérisés. Dans le cas du Ti/Al (44/56 nm) nous avons observé des "creux" dans la couche de AlGa<sub>N</sub> de 15 nm et dans le cas du H51 des "bosses" dans la couche de AlGa<sub>N</sub> de 6 nm. Une

meilleure uniformité favorise probablement l'exploitation de toute la surface du contact et diminue donc sa résistance. Ruvimov et al. ont eux aussi identifié une augmentation de la résistance de contact avec la rugosité à l'interface métal-AlGa<sub>N</sub> dans le cas de contacts sur n-AlGa<sub>N</sub> [70]. L'origine de la meilleure uniformité de l'échantillon Z02 pourrait être le recuit à une température moins élevée, 600+700°C contre 600+900°C. Une température moins élevée entraîne en théorie une diffusion et une réaction moins rapide des éléments. Les caractéristiques du recuit à T=700°C seront discutés plus en détail par la suite.

A l'inverse, la couche de Ti-Al-N interfaciale qui se forme au dessus de la couche de Al-GaN est moins épaisse et surtout moins concentrée en azote par rapport aux échantillons recuits à 900°C. Cela pourrait signifier une plus faible concentration de lacunes d'azote dans la couche AlGa<sub>N</sub>, ce qui serait donc défavorable au contact ohmique. Ce point illustre le fait que la formation du contact ohmique est affaire de compromis entre plusieurs phénomènes, ce qui sera discuté par la suite.

#### **- Analyse du recuit à 700°C sur la réaction avec la couche AlGa<sub>N</sub>**

Pour le moment nous souhaitons profiter de la caractérisation de l'échantillon Z02 pour préciser plusieurs caractéristiques du recuit à 700°C. Dans le chapitre IV, nous avons étudié les effets des recuits de 300s à 600°C puis de 60s à 900°C sur la réaction entre AlGa<sub>N</sub> et les couches métalliques Ti/Al. Les données MEBT-EDX de l'échantillon Z02 permettent d'étudier cette réaction lors d'un troisième type de recuit : 60s à T=700°C. Avant tout, il nous faut souligner que l'état initial de ce recuit est celui après un recuit de 300s à 600°C (cf. étude A).

Comme nous l'avons vu la couche de Ti-Al-N interfaciale présente une épaisseur fine (7 nm) et relativement uniforme. Si on compare cette description à celles des recuits à 600°C (couche de Ti-Al(N) épaisse et peu uniforme) et 900°C (couche de Ti-Al-N fine et uniforme), le cas 700°C se rapproche du deuxième nommé. Dans cette hypothèse, une réaction similaire à celle qui transforme la couche Ti-Al(N) lors du recuit à 900°C doit donc se produire à 700°C.

D'après l'image MEBT, 24-3 = 21nm de la couche AlGa<sub>N</sub> ont été consommé. La gravure partielle étant de 14 nm, cela signifie que la réaction avec les couches métalliques a consommé environ 7 nm de la couche AlGa<sub>N</sub> à 700°C. Cette valeur est inférieure à celles observées dans le cas des recuits à 900°C, à savoir 9 nm mesurés sur l'échantillon Ti/Al (44/56 nm) et 12 nm estimés sur l'échantillon H51. Cela signifierait que la réaction de consommation de AlGa<sub>N</sub> est moins prononcée à 700°C qu'à 900°C.

D'autres indices en faveur de cette hypothèse sont données par la caractérisation MEBT-EDX. La couche de Ti-Al-N formée est elle-aussi moins épaisse (7 nm contre 10 à 22nm



selon les échantillons) et moins concentrée en azote (12% contre 17% dans le cas H51). Enfin, les couches AlGa<sub>N</sub> et Ti-Al-N semblent plus uniforme en épaisseur après le recuit à 700°C qu'à 900°C.

En conclusion, le recuit à 700°C permet la formation de couches comparables à celles obtenues lors du recuit à 900°C. Il y a donc disparition de la couche composée de Ti<sub>3</sub>Al(N), Ti<sub>3</sub>AlN et TiN formée à 600°C et apparition d'une fine couche de Ti-Al-N. Toutefois, l'ampleur de la réaction est inférieure au cas 900°C, ce qui se traduit notamment par une épaisseur de AlGa<sub>N</sub> consommée plus faible et une meilleure uniformité des couches. Ces deux propriétés peuvent être utilisées pour favoriser le contact ohmique.

#### - Analyse des paramètres favorisant un contact ohmique peu résistif

A la lumière de l'analyse de l'échantillon Z02 (14nm, 700°C), il apparaît plusieurs différences avec les échantillons précédemment caractérisés. Le tableau 5.3 propose un résumé de plusieurs paramètres mesurés sur les échantillons Ti/Al (44/56 nm), H51 (6nm, 900°C) et Z02 (14nm, 700°C). Les différents paramètres recensées peuvent être reliés aux trois facteurs qui favorisent le contact ohmique et sa faible résistance.

Echantillon	Ti/Al (44/56 nm)	H51	Z02
$R_C$	3.1	1.4	0.7
$T_{recuit}$ (°C)	600+900	600+900	600+700
Epaisseur de AlGa <sub>N</sub> restante	15 nm	6 nm	3 nm
Uniformité de AlGa <sub>N</sub>	+	+	+++
%at(N) dans Ti-Al-N	20-40%	≥ 17%	≥ 12%

TABLE 5.3: Tableau comparatif de différents paramètres en lien avec la résistance de contact ohmique.

L'épaisseur de AlGa<sub>N</sub> restante apparaît comme le paramètre qui a le plus d'impact sur la résistance de contact. La diminution de cette épaisseur entraîne une diminution nette de la résistance de contact. Cette dépendance illustre que la conduction est principalement assurée par les mécanismes de conduction tunnel. Cette conclusion rejoint celle établie par Qiao et al. à partir de mesures de la résistance en fonction de la température appliquée [116].

Comme l'ont montré nos différentes études, l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub> peut être réduite par gravure partielle et par un recuit supérieur à 600°C. Une température élevée (à temps de recuit fixe, ici 60s) augmente la vitesse de consommation de AlGa<sub>N</sub>. Le temps du recuit pourrait aussi être augmenté dans ce but, ce que ne nous n'avons pas testé. Enfin, l'épaisseur initiale de la couche de AlGa<sub>N</sub> peut être revue à la baisse lors de la fabrication par épitaxie, ce que nous avons étudié dans la dernière partie de ce chapitre.

L'uniformité de l'interface est aussi un paramètre favorable au contact. Comme nous l'avons vu dans le cas de l'échantillon Z02, une interface uniforme permet d'utiliser toute la surface du contact au bénéfice de celui-ci. Le tableau montre que l'uniformité dépend de la température du second palier du recuit. Un recuit de haute température (900°C) entraîne une uniformité médiocre, au contraire de celui d'une température plus faible (700°C).

A l'inverse, la concentration d'azote dans la couche métallique (dans ce cas Ti-Al-N) n'apparaît pas comme un paramètre de premier ordre. Cela ne signifie pas que la formation de lacunes d'azote n'est pas nécessaire à la formation d'un contact mais plutôt qu'elle ne le favoriserait plus au dessus d'un certain seuil. Pour rappel, les lacunes d'azote favorise le contact de deux façons, en réduisant la barrière électrique par effet de dopage et en offrant des états d'énergie qui permettent à l'effet tunnel d'être assisté par les défauts (hopping).

### 5.2.5 Conclusion de l'étude sur la gravure partielle

Dans cette partie, nous avons testé l'ajout d'une étape de gravure partielle dans la fabrication des échantillons et étudié son impact sur la résistance de contact. L'étude électrique par la méthode TLM de la résistance de contact des différents échantillons montre que la gravure partielle permet d'abaisser la résistance de contact et/ou la température maximale du recuit. Nous avons ainsi obtenu des contacts ohmiques de performances similaires ou supérieures pour des températures de recuit de 600, 700 et 750°C.

Plus précisément, il apparaît qu'une gravure partielle de faible épaisseur (6 nm) améliore les contacts recuits à 900°C et qu'à l'inverse une gravure partielle plus profonde (12-18 nm) est nécessaire pour observer des contacts ohmiques à 600°C. Cette tendance qui corrèle faible profondeur de gravure/haute température et vice-versa est confirmée par l'obtention de la plus faible résistance de contact mesurée dans cette étude dans le cas d'une gravure de profondeur moyenne (14 nm) et d'une température maximale intermédiaire (700°C).

Les deux échantillons de plus faible résistance ont été analysés par imagerie MEBT et cartographie EDX. L'analyse sur l'échantillon (6 nm, 900°C) montre l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub> a été réduite à 6 nm environ. Cette valeur est obtenue grâce à l'étape de gravure partielle puis à la consommation de la couche AlGa<sub>N</sub> lors du recuit. Elle permet d'expliquer la plus faible résistance de contact (1.4  $\Omega.mm$ ) comparée à un échantillon sans gravure partielle (3.0  $\Omega.mm$ ).

L'analyse du deuxième échantillon caractérisé (14 nm, 700°C) révèle une couche de AlGa<sub>N</sub> réduite à seulement 3 nm. Cette valeur est proche de l'optimale où le 2DEG est toujours présent sous la couche dont la finesse permet une bonne conduction par les mécanismes tunnels. La couche de AlGa<sub>N</sub> est aussi plus uniforme en épaisseur que dans l'échantillon précédent, ce qui maximise la surface du contact ohmique. Cette morphologie proche de l'optimum explique la faible résistance de contact mesurée (0.7  $\Omega.mm$ ).

Dans les deux cas, il apparaît que la faible épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub> est le critère décisif qui explique la faible résistance moyenne mesurée. Le développement de contacts ohmiques peu résistifs doit donc viser ce critère. L'étape de gravure partielle peut donc s'avérer très utile d'autant qu'elle permet alors d'utiliser un recuit à des températures moins élevées (environ 700°C) ce qui garantit une meilleure uniformité du contact et offre des avantages en terme d'intégration dans une filière industrielle (cf. Chapitre I).

Enfin, cette étude offre quelques perspectives comme une recherche plus précise du point minimal de la résistance de contact en fonction de la profondeur de gravure partielle et de la température maximal de recuit ou une exploration plus poussée des cas de contacts ohmiques à T=600°C.

### 5.3 Etude de la résistance de contact en fonction des paramètres liés à l'épitaxie

Dans cette partie nous allons étudier la résistance de contact sous l'angle des paramètres de l'épitaxie. Cette étude correspond à l'étude B mentionnée dans les chapitres précédents.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, de nombreux paramètres influent sur la résistance de contact. Plus tôt dans ce chapitre, nous avons relié la diminution de la résistance de contact mesurée à celle de l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>x</sub>N restante après la formation du contact ohmique. La gravure partielle et le recuit sont deux moyens de contrôler cette diminution mais celle-ci peut aussi être définie en amont lors de l'épitaxie du substrat. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à trois paramètres du substrat définis lors de l'épitaxie : l'épaisseur de la couche de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, la composition en aluminium de cette couche et l'épaisseur de l'espaceur en AlN.

Les échantillons étudiés dans cette partie sont des plaques 200mm épitaxiées dans l'équipement Aixtron du LETI. L'épitaxie est décrite au paragraphe 3.1.1. La figure 5.11 illustre le substrat épitaxié et les différentes couches considérées dans cette étude. De bas en haut, on retrouve la couche de GaN du substrat puis la couche espaceur en AlN dont nous ferons varier l'épaisseur. Ensuite, il s'agit de la couche Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N contrôlée par deux variables, l'épaisseur et la composition en aluminium. Enfin, on retrouve une fine couche de GaN dite de capping.

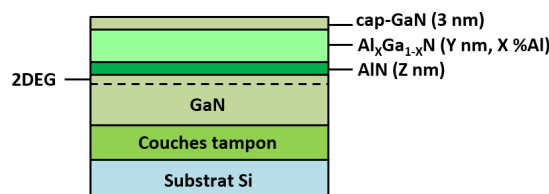


FIGURE 5.11: Schéma de l'empilement des couches du substrat qui fait apparaître la localisation des trois paramètres de l'étude : l'épaisseur de la couche AlGa<sub>x</sub>N, sa composition en Al et l'épaisseur de l'espaceur en AlN.

Dix plaques ont été développées pour cette étude avec le procédé de fabrication LETI. Le tableau 5.4 présente les valeurs choisies pour les trois paramètres étudiés pour l'ensemble des plaques. L'empilement métallique déposé est le même pour toutes les plaques : Ti/Al 95/200nm. Les plaques ont ensuite été recuites pendant 300s à 600°C puis 60s à 900°C. Les plaques ont enfin été caractérisées électriquement par la méthode TLM, avec un coefficient de linéarité  $R^2 \geq 0.99$ . Pour se prémunir des effets de bords de plaque liés à l'épitaxie ou aux procédés de fabrication, les mesures ne concernent que les 33 puces

du disque de demi-rayon de chaque plaque. La mesure TLM permet ainsi d'extraire les valeurs de résistance de contact  $R_C$  et de résistance de couche dans le canal  $R_{sh}$ . Le taux de puces fonctionnelles sur le demi-rayon était de 100% pour chacune des 10 plaques mesurées.

Plaque	Épaisseur Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N (nm)	Composition Al (%)	Épaisseur AlN (nm)
P06	24	25	1
P07	24	12	2
P09	24	25	0.5
P10	17	25	1
P11	24	25	2
P12	24	25	0
P13	24	18	1
P14	10	25	2
P16	10	25	1
P17	24	12	1

TABLE 5.4: Descriptif des plaques réalisées lors de l'étude des trois paramètres d'épitaxie : l'épaisseur de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, la composition en Al de la barrière et l'épaisseur de l'espaceur en AlN.

Dans la suite, nous avons représenté les résultats électriques avec la courbe  $R_C = f(R_{sh})$ . Cette représentation permet d'observer simultanément les dépendances de la résistance de contact  $R_C$  et de la résistance de couche  $R_{sh}$  en fonction des paramètres de l'épitaxie. De plus, la résistance du transistor à l'état passant dépend à la fois de ces deux résistances qu'il faut donc minimiser simultanément.

Un autre avantage de la représentation  $R_C = f(R_{sh})$  est de pouvoir représenter sur un même graphique l'ensemble des dix plaques de cette étude. Nous avons d'ailleurs opté pour la représentation en nuage de points de nos données. La complexité des échantillons nous a cependant obligé à adopter une légende illustrée par la figure 5.12. Les variations d'épaisseur de la couche Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N sont illustrées par un code couleur, celles de la composition en aluminium par le remplissage du motif et celles de l'épaisseur de l'espaceur en AlN par différents motifs. Le détail des plaques est cependant renseigné dans les différents graphiques.

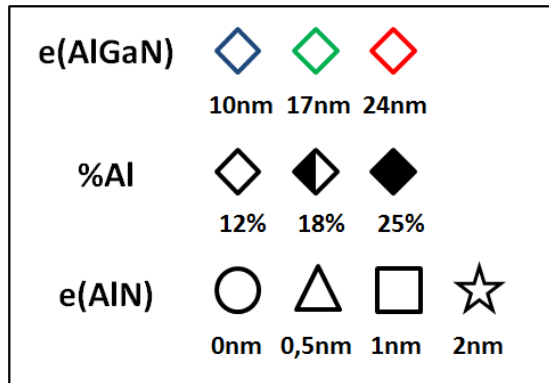


FIGURE 5.12: Légende utilisée pour les graphiques  $R_C vs R_{sh}$ . L'épaisseur de  $Al_xGa_{1-x}N$  est illustrée par un code couleur, la composition en Al par le remplissage du motif et l'épaisseur de AlN par le motif.

### 5.3.1 Impact de l'épaisseur de la couche AlGa<sub>x</sub>N

La figure 5.13 représente la courbe  $R_C = f(R_{sh})$  pour les cinq plaques qui permettent d'illustrer les effets de la variation de l'épaisseur de la couche  $Al_xGa_{1-x}N$  (10/17/24 nm). Toutes ces plaques possèdent la même composition en aluminium de la couche AlGa<sub>x</sub>N (25%.at). L'épaisseur de l'espaceur en AlN varie selon les plaques : trois d'entre elles sont à 1nm (carré), les deux autres à 2nm (étoile).

Il apparaît que la résistance de contact  $R_C$  diminue rapidement avec la diminution de l'épaisseur de la couche AlGa<sub>x</sub>N. La valeur mesurée à 10 nm (0.5 à 1.5  $\Omega$ .mm) est cinq fois plus basse par rapport à celle à 24 nm (3.5 à 7.5  $\Omega$ .mm). Cela confirme la forte dépendance de la résistance de contact avec l'épaisseur de la couche AlGa<sub>x</sub>N que nous avons déjà constaté lors de notre étude sur la gravure partielle. Cela rejoint aussi les conclusions des travaux déjà présentés de Wang et al. [56]. L'explication avancée par Wang et al. tient à une diminution d'épaisseur de la barrière électrique à franchir et donc un meilleur transfert par les mécanismes de conduction tunnel [56]. Dans une autre étude, Takei et al. ont démontré la même tendance sur une série de substrats avec différentes épaisseurs de AlGa<sub>x</sub>N [117]. Ces derniers indiquent une épaisseur optimale de la couche AlGa<sub>x</sub>N de 11 nm avant un recuit qui peut varier de 600 à 950°C.

Dans le même temps, la résistance de couche du canal  $R_{sh}$  n'est que peu modifiée par la variation d'épaisseur de AlGa<sub>x</sub>N puisque l'ensemble des valeurs mesurées demeurent en dessous de 400 $\Omega/\square$ . Ce résultat est conforme avec les observations faites dans la littérature. En effet, comme nous avons déjà pu l'aborder, le 2DEG nécessite une épaisseur minimale de 3-5 nm pour se former. La densité de porteurs croit ensuite rapidement avant d'atteindre un palier entre 10 et 25 nm d'épaisseur [17, 46].

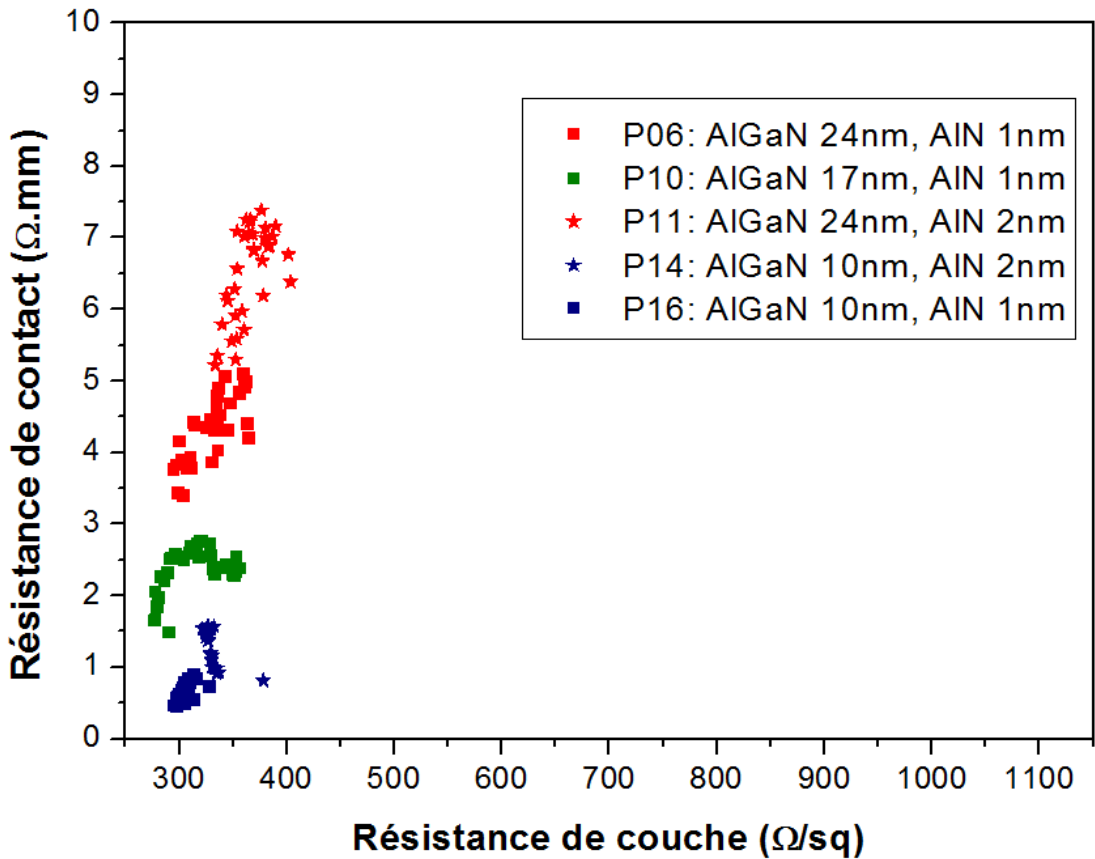


FIGURE 5.13: Courbe  $R_C = f(R_{sh})$  illustrant les effets de la variation de l'épaisseur de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pour cinq plaques étudiées.

En résumé, la diminution de l'épaisseur de la couche AlGa<sub>x</sub>N apparaît comme une bonne solution pour abaisser la résistance de contact. Par ailleurs, elle présente l'avantage de ne pas dégrader la résistance de couche.

### 5.3.2 Impact de la concentration en aluminium de la couche AlGa<sub>x</sub>N

La figure 5.14 représente la courbe  $R_C = f(R_{sh})$  pour cinq plaques qui permettent d'illustrer les effets de la variation de la composition  $x$  en aluminium de la couche  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (12/18/25 %). Toutes ces plaques possèdent la même épaisseur de la couche AlGa<sub>x</sub>N (24 nm). L'épaisseur de l'espaceur en AlN varie selon les plaques : trois d'entre elles sont à 1nm (carré), les deux autres à 2nm (étoile).

La courbe indique une légère augmentation de la résistance de contact  $R_C$  quand le pourcentage en aluminium diminue. L'ampleur de cette variation est toutefois bien inférieure à celle observée précédemment avec la variation de l'épaisseur de la couche  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . A l'inverse, la résistance de couche du canal  $R_{sh}$  augmente quand la couche  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

est appauvrie en aluminium. Mais plus que les valeurs moyennes des deux résistances, il nous faut surtout constater l'augmentation de la dispersion avec la diminution du pourcentage d'aluminium.

Dans le cas de la résistance de contact, la littérature indique l'opposé de ce que nous observons. Dans leur étude sur les contacts ohmiques à base de tantale, Malmros et al. ont ainsi mesuré les résistances de contacts les moins élevés sur les substrats dont la couche de AlGa<sub>x</sub>N était la plus pauvre en aluminium : 0.06  $\Omega$ .mm pour 14% de Al, 0.28  $\Omega$ .mm pour 25% de Al [42]. Lu et al. ont observé le même effet avec des contacts à base de titane sur la gamme 20-35% de Al [118]. Ces derniers avancent que l'augmentation de Al dans la couche barrière augmente la hauteur de la barrière Schottky puisque l'alliage se rapproche alors de AlN, matériau à grand gap. De plus, Gerbedoen et al. avancent une raison plus chimique en lien avec la réaction entre Ti et AlGa<sub>x</sub>N. Selon eux, le titane vient permuter avec un atome gallium et l'augmentation d'aluminium dans la couche barrière vient donc réduire la réactivité du titane, ce qui entraîne un contact ohmique moins performant [119].

L'augmentation de la résistance de contact avec la diminution de la concentration d'aluminium telle que nous l'observons est donc difficile à interpréter. Il nous faut cependant constater que cette augmentation est de faible ampleur et qu'elle est observée sur des échantillons que nous pouvons qualifier de très résistif ( $R_C \geq 3 \Omega$ .mm). Dès lors, il s'agit probablement d'un phénomène de second ordre. Une hypothèse explicative tient à la dégradation du 2DEG, notamment de sa densité de porteurs, avec la diminution de la composition en aluminium [118]. La baisse du nombre de porteurs pourrait signifier une baisse du nombre d'états dans le 2DEG, ce qui en terme de contact ohmique se traduit par un taux de transfert d'électrons du métal vers le 2DEG moins élevé et une résistance accrue.

L'hypothèse de la dégradation du 2DEG explique en tout cas l'augmentation de la résistance de couche de canal. Lorsque la couche barrière est plus riche en Al, le 2DEG est en effet mieux confiné, ce qui se traduit par une meilleure densité de porteurs et une meilleure mobilité [118].

En conclusion, le pourcentage en aluminium de la couche Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ne semble pas un paramètre décisif pour la résistance du contact ohmique mais influe sur la résistance de couche et la dispersion sur la plaque. Une valeur élevée de 25%.at est donc recommandée pour confiner au mieux le 2DEG.



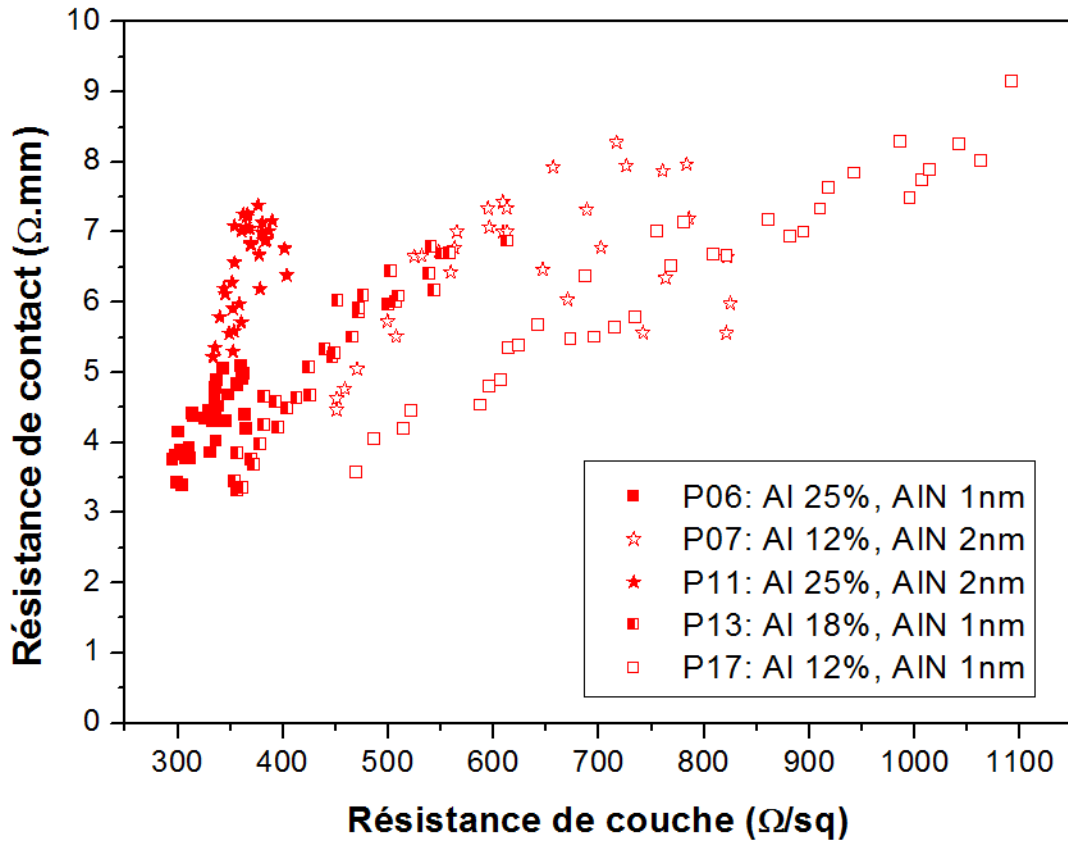


FIGURE 5.14: Courbe  $R_C = f(R_{sh})$  illustrant les effets de la variation de la concentration de Al dans la couche de AlGa<sub>x</sub>N pour cinq plaques étudiées

### 5.3.3 Impact de l'épaisseur de l'espaceur en AlN

La figure 5.15 représente la courbe  $R_C = f(R_{sh})$  pour huit plaques qui permettent d'illustrer les effets de la variation de l'épaisseur de la couche espaceur en AlN (0/0.5/1/2 nm). Les plaques étudiées peuvent être réparties en trois séries selon les valeurs communes des deux autres paramètres. La première série est composée de deux plaques avec une couche Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N épaisse de 24nm et composée à 12% d'aluminium (motifs rouges et vides). La deuxième série est composée de quatre plaques dont la couche de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N est épaisse de 24nm et composée à 25% d'aluminium (motifs rouges et pleins). La troisième série est composée de deux plaques où la couche Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N est épaisse de 10nm et composée à 25% d'aluminium (motifs bleus et pleins).

Dans le cas des trois séries, nous constatons une augmentation de la résistance de contact quand l'épaisseur de la couche AlN augmente. Cet effet a déjà été observé après l'insertion de la couche espaceur en AlN [94, 119]. Cette augmentation s'explique aisément puisque une couche de AlN plus épaisse augmente à la fois la largeur et la hauteur de la barrière électrique à franchir pour les électrons. La probabilité de transfert des

électrons est ainsi plus faible et se traduit par une résistance de contact accrue. Nous constatons cependant que l'ampleur de l'augmentation de la résistance de contact liée à l'épaississement de l'espaceur en AlN est inférieure à celle liée à l'épaisseur de la couche AlGaIn.

Concernant la résistance de couche du 2DEG, l'analyse des résultats est plus complexe. Deux tendances opposées sont en effet observées. Dans le cas de la première série (motifs rouges et vides), l'augmentation de l'épaisseur de AlN entraîne une diminution de la résistance moyenne de couche et de la dispersion. Dans le cas de la troisième série (motifs bleus et pleins), une augmentation de la résistance de couche est observée. Enfin, dans le cas de la deuxième série (motifs rouges et pleins), les deux tendances sont présentes avec d'abord une diminution de la résistance de couche puis une augmentation. La valeur minimale est ainsi observée pour l'épaisseur de AlN valant 1nm.

Ces deux tendances peuvent toutefois s'expliquer par les observations faites dans la littérature. En effet, l'augmentation de l'épaisseur couche AlN permet d'augmenter la densité de porteurs dans le 2DEG avec une tendance quasi-logarithmique : plus l'épaisseur de AlN augmente, moins celle de la densité de porteurs est prononcée [21, 94]. Au niveau de la mobilité, celle-ci augmente dans un premier temps en raison d'un déplacement en profondeur du 2DEG ce qui diminue les effets de diffusion des électrons qui se produisent à l'interface entre GaN (2DEG) et les couches supérieures (AlGaIn ou AlGaIn/AlN) [19, 94, 120]. En d'autres termes, le 2DEG est mieux confiné et bénéficie d'une meilleure mobilité. Toutefois, ce gain lié à la position est ensuite atténué si l'épaisseur de AlN augmente encore. La mobilité diminue alors puisque les probabilités de diffusion augmentent à nouveau. L'épaisseur de AlN qui donne la mobilité maximale est estimée à 0.5 nm par Man Shrestha et al. (simulation, [94]) et 1.3 nm par Wosko et al. (mesure, [120]).

Dans nos échantillons, nous observons la diminution de la résistance de couche avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche en AlN dans le cas de valeurs plutôt élevées. Dans ces cas, la densité de porteurs est probablement faible, notamment dans le cas des plaques de la première série, pauvres en aluminium (12%). L'augmentation de la densité de porteurs est probablement suffisante pour améliorer la résistance de couche, même si la mobilité se dégrade légèrement.

A l'inverse, dans les cas où la résistance de couche diminue avec une augmentation de AlN, les valeurs mesurées sont proches de l'optimale. Cela signifie que la densité de porteurs est déjà élevée et la mobilité proche de son maximum. L'augmentation de la couche espaceur de 1 à 2 nm entraîne alors une légère augmentation de porteurs et une diminution de la mobilité, cette dernière étant plus néfaste globalement pour la résistance de couche. Plus d'informations sur les dépendances de la résistance de couche

des structures développées au CEA-Leti sont disponibles dans les travaux de thèse de Lehmann [98].

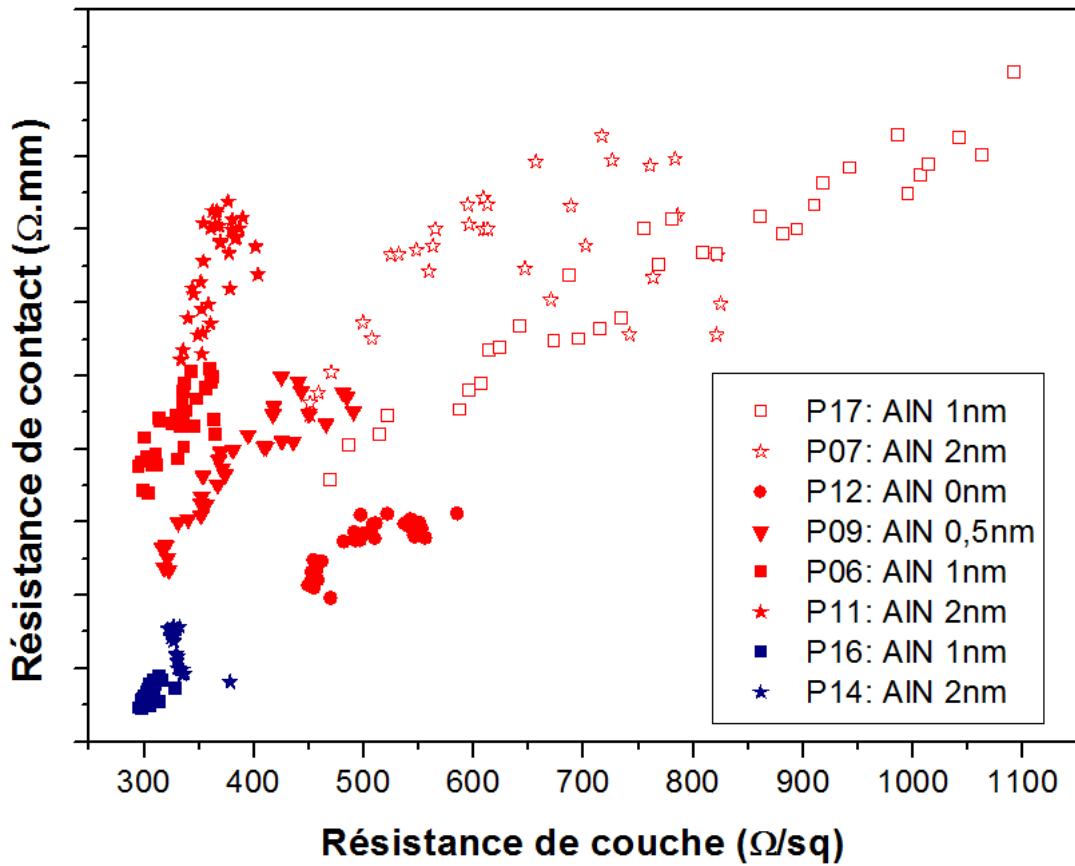


FIGURE 5.15: Courbe  $R_C = f(R_{sh})$  illustrant les effets de la variation de l'épaisseur de l'espaceur en AlN pour huit plaques étudiées, réparties en trois séries.

### 5.3.4 Conclusion de l'étude de l'influence des paramètres liés à l'épitaxie

Dans cette partie nous avons étudié l'influence sur la résistance de contact et la résistance de couche de trois paramètres liés au substrat épitaxié : l'épaisseur de la couche de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, sa composition en aluminium et l'épaisseur de l'espaceur en AlN.

Dans un premier temps, nous avons à nouveau constaté que l'épaisseur de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N a une forte influence sur la résistance de contact. Celle-ci est plus dépendante de ce paramètre que des deux suivants. En comparaison, une diminution de la composition en aluminium ou une augmentation de l'épaisseur de AlN entraînent une élévation plus mesurée de la résistance de contact.

L'étude a aussi permis d'établir les influences sur la résistance de couche. Cette grandeur intervient dans la résistance à l'état passant du transistor et ne doit donc pas être

négligée au profit de la résistance de contact la plus basse possible. La résistance de couche dépend peu de l'épaisseur de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N et plus de la composition en aluminium de cette couche. Un taux de 25% est plus favorable qu'un taux de 12%. L'épaisseur de la couche de AlN a aussi un impact et il semble que la valeur 1nm soit un optimum pour différentes configurations.

Le couple résistance de contact et résistance de couche peut ainsi être optimisé par un recours à un substrat dont la couche de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N est fine (10 nm dans cette étude), la composition en aluminium élevée (25%) et l'espaceur en AlN épais de 1 nm. La figure 5.16 présente l'ensemble des mesures retenues sur les dix plaques de cette étude. Nous constatons que la plaque optimale est la P16 ( $R_C = 0.61\Omega.mm$  et  $R_{sh} = 299\Omega/\square$ ) et qu'elle correspond bien à la description établie ci-dessus (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N : 10 nm, Al 25%, AlN : 1 nm).

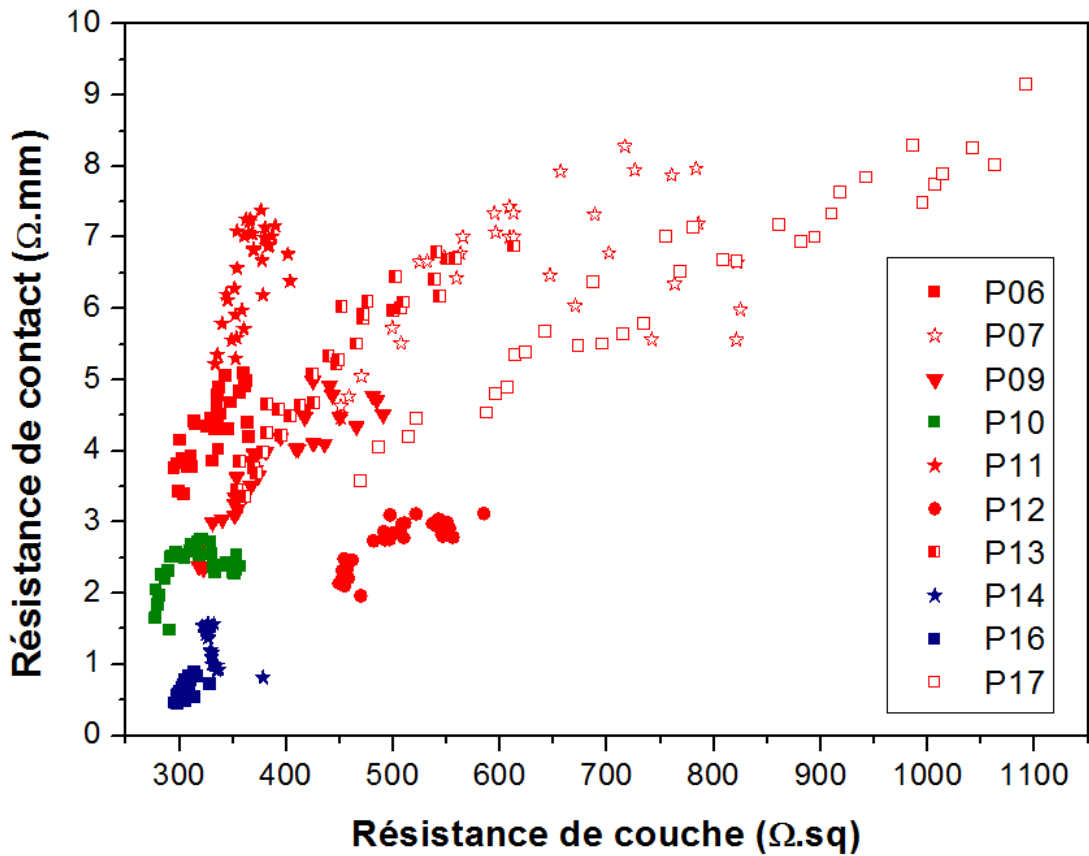


FIGURE 5.16: Courbe  $R_C = f(R_{sh})$  pour les dix plaques étudiées. La légende des motifs est donnée en Figure 5.12.

## 5.4 Conclusions des études de l'empilement Ti/Al sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>

Dans ce chapitre, nous avons étudié la formation du contact ohmique sur hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> à partir d'un empilement Ti/Al. Trois études différentes ont été menées pour caractériser de manière physico-chimique un contact ohmique mesuré électriquement, étudier l'impact d'une étape de gravure partielle de la couche AlGa<sub>N</sub> sur la résistance de contact et la température de recuit nécessaire à la formation du contact et enfin examiner l'impact de plusieurs paramètres liés à l'épitaxie sur les résistances de contact et du 2DEG de l'hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>.

La principale conclusion de ces trois études est le rôle clé joué par **l'épaisseur de la couche AlGa<sub>N</sub>** de l'hétérostructure sur la résistance de contact.

- Dans la première étude (étude B), basée sur un empilement Ti/Al (44/56 nm), le recuit à T=600+900°C aboutit à la consommation d'une partie de la couche de AlGa<sub>N</sub>. La couche épitaxiée de 24nm est ainsi réduite à 15nm environ (6nm au minimum). La résistance de contact mesurée est alors de 3.1 Ω.mm.
- Dans la deuxième étude (étude C), l'ajout d'une étape de gravure partielle nous a permis de diminuer arbitrairement l'épaisseur de la couche de AlGa<sub>N</sub> avant le recuit et d'ainsi abaisser la résistance de contact à 1.4 Ω.mm dans le cas d'un recuit à T=900°C. L'épaisseur de la couche AlGa<sub>N</sub> restante après recuit est alors d'environ 6 nm. La technique de gravure partielle couplée à un recuit à 700°C, nous a permis de développer un deuxième échantillon qui présente une résistance de contact encore plus basse, à 0.7 Ω.mm, et une couche AlGa<sub>N</sub> réduite à 3 nm seulement après recuit. Cette valeur est très proche de la valeur optimale pour un contact vertical si on se réfère à la littérature (optimum entre maintenir le 2DEG et maximiser les conceptions tunnel).
- Dans la troisième étude de ce chapitre (étude D), la plus faible résistance de contact de 0.6 Ω.mm a été mesurée sur une plaque avec la structure épitaxiée suivante : cap-GaN de 3nm, couche AlGa<sub>N</sub> de 10 nm et un espaceur en AlN de 1 nm. Les plaques dont la couche de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N était plus épaisse (17 ou 24 nm) ont révélé des résistances de contact supérieures.

La diminution de l'épaisseur de la couche AlGa<sub>N</sub> joue donc un rôle clé dans la diminution de la résistance de contact. Cet objectif peut être atteint en combinant plusieurs méthodes parmi la consommation par réaction avec l'empilement métallique, l'ajout d'une étape de gravure partielle et l'épitaxie d'une couche d'épaisseur judicieuse.

Les études B et D ont aussi indiqué le rôle potentiel joué par **la rugosité de l'interface** entre AlGa<sub>N</sub> et la couche de nitrure métallique sur la résistance de contact. Ce paramètre peut aussi être corrélé à **la température de recuit** :

- Dans le cas des recuits à  $T=600+900^{\circ}\text{C}$ , les deux échantillons caractérisés ( $3.1 \Omega.\text{mm}$ , étude B) et ( $1.4 \Omega.\text{mm}$ , étude C) présentent tous les deux une non-uniformité de l'épaisseur de la couche AlGa<sub>N</sub> après recuit. Ceci pourrait s'expliquer par l'ampleur de la réaction entre AlGa<sub>N</sub> et l'empilement métallique à  $T=900^{\circ}\text{C}$ .
- Dans le cas du recuit à  $T=600+700^{\circ}\text{C}$ , l'échantillon mesuré à  $0.7 \Omega.\text{mm}$  présente une couche restante de AlGa<sub>N</sub> très uniforme après recuit. Cela est d'autant plus important que la couche restante est très fine ( $3\text{nm}$ ) et au niveau de la valeur critique en dessous de laquelle le 2DEG disparaît. Cette absence de rugosité à l'interface peut s'expliquer par le fait que la réaction entre AlGa<sub>N</sub> et l'empilement métallique est plus douce à  $700^{\circ}\text{C}$  qu'à  $900^{\circ}\text{C}$ , ce que semble indiquer les vitesses d'avancement que nous avons estimés ( $7 \text{ nm/min}$  contre  $9-12 \text{ nm/min}$ ).

Du côté des autres paramètres, l'étude C tempère le rôle joué par les lacunes d'azotes pour diminuer la résistance du contact ohmique. Si celles-ci ont probablement un rôle dans l'établissement du contact ohmique, comme nous l'avions vu dans le chapitre IV, la comparaison des deux échantillons caractérisés dans l'étude C montre que l'augmentation de la diffusion d'azote vers la couche métallique nitrurée n'entraîne pas forcément une plus faible résistance de contact.

Enfin, l'étude D a montré que la diminution de l'épaisseur de l'espaceur en AlN favorisait le contact ohmique. Toutefois, le compromis nécessaire avec l'obtention d'une faible résistance de couche du 2DEG nous pousse à recommander d'utiliser une couche AlN de  $1\text{nm}$ . De même, le pourcentage en aluminium de la couche barrière  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  a peu d'effets sur la résistance moyenne du contact mais un pourcentage d'aluminium de  $25\%$  favorise le meilleur confinement du 2DEG et diminue ainsi la dispersion des valeurs de résistances de couche.

## 5.5 Recommandations technologiques

A la lumière des différents résultats présentés dans ce chapitre, nous nous proposons d'émettre plusieurs recommandations technologiques pour le développement des contacts ohmiques sur une hétérostructure AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> et plus généralement le développement des transistors de puissance Ga<sub>N</sub>-HEMT.

Comme nous l'avons montré, une faible résistance de contact nécessite une couche de AlGa<sub>N</sub> de faible épaisseur après recuit. Trois grandes stratégies se dessinent pour obtenir cette fine couche de AlGa<sub>N</sub>. La première consiste à utiliser des plaques où la couche barrière de AlGa<sub>N</sub> est d'épaisseur standard (20-30 nm) et de consommer une partie de AlGa<sub>N</sub> avec un recuit à haute température (850-950°C). La deuxième stratégie consiste à travailler sur des plaques épitaxiées avec une couche barrière plus fine (10-15 nm) et les combiner avec le recuit (basse ou haute température). La troisième stratégie consiste à utiliser des plaques avec une couche AlGa<sub>N</sub> épaisse (20-30nm) et introduire une étape de gravure partielle permettant de ramener celle-ci à l'épaisseur souhaitée dans les zones de contact et utiliser un recuit basse température (600-700°C).

Les deux dernières stratégies sont plus intéressantes que la première car elles offrent un paramètre supplémentaire pour optimiser le contact ohmique. Nos travaux tendent à privilégier la troisième stratégie via la gravure partielle puisque nous avons mis en évidence la possibilité de développer des contacts à basse température. Toutefois, il est fort probable qu'il soit possible de développer des contacts à basse température à partir d'une couche AlGa<sub>N</sub> finement épitaxiée. Un autre inconvénient de la stratégie par l'épitaxie est que l'ensemble du transistor est affecté par le choix des paramètres, dont le canal et la zone de grille, alors que la gravure partielle ne concerne que les zones de contacts métalliques. De notre étude sur les paramètres d'épitaxie, nous recommandons de choisir un pourcentage d'aluminium élevée (25%) et d'intégrer un espaceur en AlN de 1 nm d'épaisseur.

L'ajout d'une étape de gravure partielle nécessite toutefois des efforts d'optimisation puisque cette étape vient se coupler avec la température de recuit. Dans nos travaux, nous avons atteint une épaisseur de AlGa<sub>N</sub> optimale de 3 nm avec une interface métal/AlGa<sub>N</sub> plane. Cet objectif morphologique semble correspondre à celui électrique d'une faible résistance de contact. Cet échantillon présentait aussi une faible dispersion, ce qui reste un paramètre trop souvent oublié en recherche/développement alors qu'il est nécessaire à l'échelle industrielle. Sur le plan des perspectives, il conviendrait d'étudier si la morphologie idéale peut-être atteinte avec des recuits de plus basse température encore ( $T_{recuit} \leq 600^\circ\text{C}$ ).

Le développement des contacts ohmiques sur AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> et les travaux entrepris dans cette thèse laissent d'ailleurs plusieurs axes d'études inexplorés que nous souhaitons évoquer ici.

Durant nos travaux, nous avons mis en place un recuit en deux paliers de 300s à  $T=600^\circ\text{C}$  puis 60s à  $T_{max}$  et souvent insisté sur le mécanisme des réactions rencontrées et les phénomènes cinétiques. Par exemple, nous avons constaté que les recuits à  $700^\circ\text{C}$  et

900°C étaient similaires mais que le second entraînait logiquement une réaction plus rapide. Dans cette optique, il serait intéressant de s'intéresser à la durée du recuit autant qu'à la température de celui-ci. Par ailleurs, le recuit à 600°C semble laisser intact l'interface métal/AlGa<sub>N</sub> tout en permettant la diffusion de l'azote depuis AlGa<sub>N</sub> vers l'empilement métallique. Il s'agit donc peut-être d'une température intéressante pour étudier différentes durées de recuit et ses conséquences sur la formation de lacunes d'azote.

A ce sujet, le rôle des lacunes d'azote agissant comme dopants dans AlGa<sub>N</sub> et favorables au contact ohmique est souvent avancé dans la littérature scientifique mais n'a jamais été "quantifié". La technique PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) permet d'identifier les défauts et lacunes dans les matériaux et pourrait permettre d'étudier la formation du contact ohmique sur AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> d'une manière originale.

Ensuite, nos travaux nous ont principalement dirigés vers un contact de type vertical entre métal et 2DEG. Nous n'avons observé qu'un seul cas de contact latéral, certes à 600°C, mais plutôt résistif. De nombreux groupes de recherche ont développé des contacts ohmiques qui aboutissent à un contact latéral/direct, avec là aussi des avantages en terme de faible résistance de contact et de basse température de recuit (ex : 0.3 Ohm.mm à T=450°C par Liu et al. [37]). Il serait intéressant de développer ce type de contact et de les étudier notamment du point de vue de la sensibilité aux fenêtres de procédés (gravure, recuit), étant donné la géométrie particulière de ce type de contact.

Enfin, dans le chapitre II de ce manuscrit, nous avons retenu deux métaux de base compatibles avec la technologie Si-CMOS : le titane et le tantale. Les études menées dans ce travail de thèse se sont concentrées sur un empilement métallique à base de titane mais le potentiel du tantale ne doit pas être oublié [42]. Il conviendrait donc d'effectuer le même type d'études, physico-chimiques et électriques, avec un empilement Ta/Al.



# Conclusion générale

A travers ce travail de thèse, nous avons pour objectif d'approfondir la compréhension des mécanismes de formation du contact ohmique sur une hétérostructure AlGa<sub>0.3</sub>N/GaN.

Dans ce but, nous avons tout d'abord mené une étude théorique du contact métal-hétérostructure. L'analyse des différents modes de conduction à travers la couche-barrière de AlGa<sub>0.3</sub>N nous a permis d'identifier trois facteurs favorisant l'apparition d'un contact ohmique :

- La diminution de l'épaisseur de la couche AlGa<sub>0.3</sub>N
- L'utilisation d'une électrode métallique de faible travail de sortie
- Le dopage de la zone du contact, notamment par les lacunes d'azote

La formation d'un nitrure conducteur par réaction avec un métal déposé en surface de AlGa<sub>0.3</sub>N (puis recuit) apparaît alors comme une solution permettant de réunir ces trois facteurs.

L'étude bibliographique des différents contacts ohmiques développés par les groupes de recherches internationaux a confirmé que la formation d'un nitrure métallique était une solution répandue. Cette étude a aussi permis d'introduire des solutions pour le développement de contacts ohmiques sans or et/ou de basses températures.

Notre première étude a consisté à comparer thermodynamiquement une dizaine de métaux de transition TM (Ti, Ta, Zr, Nb, V, Mo, Hf, Cr, Mn, Y) retenus d'après la revue bibliographique. Une étude de stabilité des divers nitrures TM-N avec AlGa<sub>0.3</sub>N a permis de déterminer les métaux susceptibles de réagir avec AlGa<sub>0.3</sub>N pour former un nitrure métallique quelle que soit la température du recuit. Cinq métaux ont été retenus : Ti, Ta, Zr, Nb et V. Parmi ces métaux, seuls le titane et le tantale se prêtent à une utilisation dans un environnement compatible CMOS. Notre choix s'est finalement arrêté sur un contact à base de titane, auquel est associé l'aluminium comme le recommande la littérature. L'empilement que nous avons utilisé durant cette thèse est donc Ti/Al.

L'objectif technologique était de développer un contact ohmique peu résistif ( $R_C < 0.5\Omega\cdot\text{mm}$ ) et fabriqué à une température de recuit basse ( $T < 800^\circ\text{C}$ ). Divers problèmes

ont entraîné un manque de reproductibilité et d'uniformité des échantillons produits. Cependant, nous avons ponctuellement approché les objectifs fixés avec notamment des échantillons dont les résistances de contact s'élève à 0.6-0.7  $\Omega$ .mm et surtout une température de recuit de 700°C dans le second cas.

Pour appréhender la compréhension des mécanismes de formation du contact ohmique, nous avons ainsi mené une étude conséquente sur les réactions entre l'empilement Ti/Al et des couches nitrurées (d'abord sur SiN<sub>x</sub> puis sur AlGaN) durant le recuit de formation du contact métallique (300s à 600°C + 60s à 900°C sous N<sub>2</sub>). Au cours de cette étude, deux compositions de l'empilement ont été utilisées, ce qui a fait apparaître des différences selon la composition par rapport à la phase TiAl<sub>3</sub>.

Dans le cas d'un empilement plus riche en aluminium (Ti/Al 75/245 nm) sur SiN<sub>x</sub>, nous avons observé la formation de TiAl<sub>3</sub> à 600°C puis la probable nitruration de l'aluminium en excès à 900°C. Aucune réaction avec le substrat nitruré n'a été mise en évidence au contraire du cas de l'empilement riche en titane (Ti/Al 95/200 nm) sur SiN<sub>x</sub>. Dans ce cas, la formation de TiAl<sub>3</sub> à 600°C s'accompagnait de la formation de couche Ti-Al-(N) et Ti-Si-N à l'interface avec la couche SiN<sub>x</sub>. A 900°C, ces couches réagissaient à nouveau pour former une structure interfaciale complexe composée d'inclusions et de couches de Ti-Al-N et Ti-Si-N. Nous avons pu proposer un mécanisme réactionnel expliquant ces réactions.

L'empilement riche en titane ayant été le seul à réagir avec la couche SiN<sub>x</sub>, nous l'avons testé sur un substrat AlGaN. A 600°C, il y a formation de TiAl<sub>3</sub> au dessus d'une couche de Ti-Al-(N). L'azote présent dans cette couche provient du substrat AlGaN. Nous avons ainsi montré que l'azote pouvait diffuser du substrat de AlGaN vers l'empilement métallique pour une température aussi basse que 600°C. La formation de lacunes d'azote dans AlGaN est donc probablement possible dès cette température. Ce résultat est intéressant dans la perspective de la réalisation d'un contact ohmique à basse température (inférieure à 800°C).

A 900°C, la réaction avec la couche AlGaN prend de l'ampleur et la couche Ti-Al-(N) laisse sa place à une couche de Ti-Al-N plus fine et uniforme. La composition accrue en azote de la couche à l'interface avec AlGaN indique sans doute une plus grande concentration en lacunes d'azotes dans la couche semiconductrice. Cette observation peut être reliée à la nécessité décrite dans la littérature d'un recuit à haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) pour former un contact ohmique à partir d'un empilement à base de titane (en l'absence de traitements additionnels). La deuxième étude de compréhension des mécanismes de formation du contact ohmique a permis de considérer l'hétérostructure AlGaN/GaN et la mesure de la résistance de contact, tout en conservant notre méthodologie de caractérisation de la microstructure du contact. Une résistance

de contact de  $3.1 \Omega \cdot \text{mm}$  a été mesurée. Le caractère ohmique du contact a été associé à la diminution de l'épaisseur de la couche AlGa<sub>x</sub>N qui intervient lors du recuit et des réactions avec l'empilement. La température élevée nécessaire aux contacts à base de titane peut alors être vue comme celle nécessaire à initier la réaction de consommation de AlGa<sub>x</sub>N. Cette réaction n'est toutefois pas uniforme et entraîne une interface AlGa<sub>x</sub>N/couche métallique nitrurée rugueuse.

La troisième étude sur la formation du contact ohmique s'est intéressée à l'ajout d'une étape de gravure partielle de la couche AlGa<sub>x</sub>N avant le dépôt métallique et son impact sur la résistance du contact ohmique et sur la température nécessaire à la formation de celui-ci. La résistance de contact d'échantillons recuits à  $T=900^\circ\text{C}$  a pu être diminuée (de  $3.0$  à  $1.4 \Omega \cdot \text{mm}$ ) par l'ajout d'une légère gravure de AlGa<sub>x</sub>N ( $6 \text{ nm}$ ). A plus basse température, des contacts ohmiques ont aussi pu être obtenus dans la gamme  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  avec la valeur la plus faible ( $0.7 \Omega \cdot \text{mm}$ ) mesurée après un recuit à  $700^\circ\text{C}$ .

Les caractérisations physico-chimiques réalisées sur les deux échantillons de plus faibles résistances de contact ( $1.4$  et  $0.7 \Omega \cdot \text{mm}$ ) ont révélé une épaisseur de AlGa<sub>x</sub>N restante de  $6 \text{ nm}$  et  $3 \text{ nm}$ . Cette dernière valeur se révèle très proche de la valeur optimale pour un contact vertical d'après la littérature. Dans cette configuration, la couche de AlGa<sub>x</sub>N est suffisamment épaisse pour permettre la présence d'un 2DEG primitif sous-elle, tout en étant suffisamment fine pour promouvoir au maximum les mécanismes de conduction tunnel.

Ces observations ont confirmé l'intérêt de l'étape de gravure partielle dans le développement de contacts ohmiques peu résistifs et nécessitant une faible température de recuit. En diminuant arbitrairement l'épaisseur de la couche AlGa<sub>x</sub>N avant recuit, il est possible d'obtenir des contacts ohmiques pour des températures plus faibles. De plus, l'étude physico-chimique de nos deux échantillons a mis en évidence qu'une température de recuit plus basse diminuait la rugosité de l'interface AlGa<sub>x</sub>N/couches métalliques, un autre effet favorable au contact ohmique.

La quatrième étude sur la formation des contacts ohmiques explore les effets de plusieurs paramètres liés à l'épitaxie sur la résistance de contact ohmique et la résistance de couche du 2DEG. La diminution de l'épaisseur de la couche Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (avant recuit) est à nouveau apparue comme un paramètre clé pour diminuer la résistance de contact. L'épaisseur de l'espacateur en AlN suit la même tendance, moins prononcée du fait de sa plus faible épaisseur global. Enfin, le pourcentage d'aluminium dans la couche Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N est moins influant sur la résistance de contact même si sa diminution tend à augmenter la dispersion des mesures de  $R_C$ . Cette étude a permis de montrer que le développement de contacts ohmiques de faible résistance devait aussi tenir compte de la résistance de couche du 2DEG, qui influe sur celle du canal du transistor.

A la lumière de nos différentes études, il apparaît que la formation d'un nitrure conducteur par réaction avec un métal déposé sur AlGaN est bien une solution permettant de former un contact ohmique dans le cas d'un HEMT. En particulier, c'est l'effet de consommation de la couche de AlGaN qui influence principalement le contact ohmique. La création de lacunes d'azote, mise en évidence dès le recuit à 600°C, semble aussi nécessaire pour obtenir un contact ohmique mais influe moins sur la résistance du contact. L'ajout d'une étape de gravure partielle permet de fixer arbitrairement l'épaisseur de la couche de AlGaN dans la zone des contacts et le développement de contact ohmique à basse température. Il s'agit alors de bien avoir appréhendé les mécanismes de réactions entre l'empilement et la couche AlGaN pour s'approcher de l'épaisseur optimale d'un contact ohmique vertical.

De nombreuses perspectives de développement et de recherche peuvent s'inscrire dans la suite de ce travail comme une nouvelle diminution de la température de recuit, l'étude du paramètre de durée des recuits ou bien l'application de cette méthodologie de recherche à un empilement Ta/Al.

# Table des figures

1.1	Comparatif entre Si, SiC et GaN . . . . .	3
1.2	Structure hexagonale de GaN wurtzite . . . . .	4
1.3	Structure de bande de GaN wurtzite . . . . .	5
1.4	Energie du gap des semiconducteurs III-N . . . . .	8
1.5	Schéma de formation du gaz bidimensionnel d'électrons . . . . .	9
1.6	Densité du 2DEG en fonction de l'épaisseur de la couche AlGaN . . . . .	9
1.7	Schéma de la structure d'un transistor HEMT . . . . .	10
1.8	Schéma de bandes du métal et du semiconducteur sans interaction . . . . .	13
1.9	Schéma de bandes du métal et du semiconducteur où $\Phi_m > \Phi_s$ . . . . .	14
1.10	Schéma de bandes du métal et du semiconducteur où $\Phi_m < \Phi_s$ . . . . .	16
1.11	Mesures de la hauteur de barrières de Schottky mesurées sur n-GaN à partir de différents métaux . . . . .	17
1.12	Modes de conduction à travers une barrière de potentiel selon la polarisation	18
1.13	Schéma des deux types de contact possibles dans une structure HEMT . . . . .	20
1.14	Schéma de la structure de bandes 1D de l'hétérostructure AlGaN/GaN . . . . .	22
1.15	Schéma du contact standard Ti/Al/Ni/Au . . . . .	28
1.16	Image MET de la zone de contact d'un empilement Ti/Al/Mo/Au et le schéma associé représentant le mécanisme de conduction par inclusions . . . . .	32
1.17	Mesures de $\rho_C$ en fonction de T pour deux contacts Ti/Al/Ni/Au recuits à température différente . . . . .	33
1.18	Mesures de $R_C$ en fonction de T pour deux contacts Ti/Al/Ni/Au de composition différente . . . . .	34
1.19	Comparaison des résistances de contact d'empilements Ti/Al/Mo/Au, V/Al/Mo/Au et Mo/Al/Mo/Au en fonction de la température de recuit . . . . .	36
1.20	Images MET en coupe d'un contact Ti/Ta/Al recuit à T=575°C . . . . .	39
1.21	Images MET en coupe d'un contact Ta/Ti/Al recuit à T=950°C . . . . .	40
1.22	Images MET en coupe d'un contact Ta/Al/Ta recuit à T=575°C . . . . .	41
1.23	Evolution de la résistance de contact en fonction du temps de gravure . . . . .	45
2.1	Enthalpie libre de la solution solide AlGaN . . . . .	54

2.2	Diagramme d'Ellingham de différents nitrures de métaux de transition . . .	55
2.3	Stabilité des métaux de transition avec AlN . . . . .	57
2.4	Diagramme de phases binaire Ti-Al . . . . .	61
2.5	Coefficients de diffusion de Ti et Al . . . . .	62
2.6	Mécanisme de formation du TiAl <sub>3</sub> par interdiffusion . . . . .	63
2.7	Diagramme de phases binaire du système Al-N calculé sous 1atm de N <sub>2</sub> . . .	65
2.8	Diagramme de phases binaire du système Ti-N donné sans phase gazeuse. . .	65
2.9	Diagramme de phases ternaire Ti-Al-N à T=600°C . . . . .	67
2.10	Diagramme de phases ternaire Ti-Al-N à T=900°C . . . . .	68
2.11	Nitruration de TiAl <sub>3</sub> vue en coupe . . . . .	69
3.1	Schéma d'une plaque GaN épitaxiée au LETI . . . . .	73
3.2	Schéma de fabrication d'un échantillon avec le procédé PTA . . . . .	76
3.3	Schéma de fabrication des échantillons avec le procédé LETI . . . . .	79
3.4	Schéma d'un motif de mesure TLM . . . . .	80
3.5	Schéma en coupe d'une paire de plots TLM . . . . .	81
3.6	Courbe de mesure TLM $R = f(L)$ . . . . .	82
3.7	Schéma du phénomène de current crowding . . . . .	82
3.8	Schéma de la ligne de transmission sous un contact ohmique . . . . .	83
3.9	Masques utilisés et leurs motifs TLM avec différents espacements . . . . .	85
3.10	Schéma de l'interaction électron/matière en imagerie MEB . . . . .	87
3.11	Schéma de principe de l'analyse EDX . . . . .	88
4.1	Schéma des deux empilements Ti/Al testés sur substrat SiN <sub>x</sub> . . . . .	93
4.2	Spectre de diffraction X avant recuit d'un échantillon Ti/Al . . . . .	94
4.3	Image MEB en coupe des empilements Ti/Al avant recuit . . . . .	94
4.4	Spectre de diffraction X de la métallisation Al-rich recuite à 600°C . . . . .	97
4.5	Images MEB en coupe de l'empilement Al-rich à 600°C . . . . .	98
4.6	Analyse EDX de l'empilement Al-rich à 600°C . . . . .	99
4.7	Schéma Al-rich à T=600°C . . . . .	100
4.8	Bilan des transformations - Cas Al-rich à T=600°C . . . . .	101
4.9	Diagramme de phases binaire Ti-Al : Al-rich à T=600°C . . . . .	102
4.10	Diagramme de phases ternaire Ti-Si-N à T=600°C . . . . .	104
4.11	Spectre de diffraction X de la métallisation Al-rich recuite à 600+900°C . .	105
4.12	Images AFM de la surface de l'empilement Al-rich recuit à T=600+900°C	106

4.13	Images MEB en coupe de l'empilement Al-rich à 600+900°C . . . . .	106
4.14	Images MEB SE et BSE de coupes de l'empilement Al-rich à T=600+900°C	107
4.15	Analyse EDX de l'empilement Al-rich à T=600+900°C . . . . .	108
4.16	Schéma Al-rich à T=600+900°C . . . . .	109
4.17	Bilan des transformations - Cas Al-rich à T=900°C . . . . .	110
4.18	Diagramme de phases Ti-Al-N à T=900°C . . . . .	111
4.19	Modélisation des contraintes dans les échantillons riches en Al . . . . .	113
4.20	Schéma-bilan des réactions - Cas Al-rich . . . . .	114
4.21	Spectre de diffraction X de la métallisation Ti-rich recuite à 600°C . . . . .	117
4.22	Images MEBS en coupe de l'empilement Ti-rich à 600°C . . . . .	118
4.23	Cartographie EDX de la métallisation Ti-rich à T=600°C . . . . .	119
4.24	Profil EDX de la métallisation Ti-rich à T=600°C . . . . .	120
4.25	Diffraction TEM de la métallisation Ti-rich à T=600°C . . . . .	121
4.26	Schéma de l'empilement Ti-rich à T=600°C . . . . .	122
4.27	Bilan des transformations - Cas Ti-rich à T=600°C . . . . .	123
4.28	Diagramme de phases binaire Ti-Al : Ti-rich à T=600°C . . . . .	124
4.29	Diagramme de phases ternaire Ti-Si-N à T=600°C . . . . .	126
4.30	Diagramme de phases ternaire Ti-Al-N à T=600°C . . . . .	127
4.31	Schéma du mécanisme réactionnel - Cas Ti-rich à T=600°C . . . . .	129
4.32	Spectre de diffraction X de la métallisation Ti-rich recuite à T=600+900°C	131
4.33	Images MEBS en coupe de l'empilement Ti-rich à T=600+900°C . . . . .	132
4.34	Cartographie EDX de la métallisation Ti-rich à T=600+900°C . . . . .	134
4.35	Profil EDX de la métallisation Ti-rich à T=900°C . . . . .	135
4.36	Diffraction TEM de la métallisation Ti-rich à T=600+900°C . . . . .	136
4.37	Schéma de l'empilement Ti-rich à T=600+900°C . . . . .	137
4.38	Bilan des transformations - Cas Ti-rich à T=600+900°C . . . . .	138
4.39	Diagramme de phases ternaire Ti-Al-N à T=900°C . . . . .	139
4.40	Diagramme de phases ternaire Ti-Si-N à T=900°C . . . . .	140
4.41	Diagramme de phases ternaire Ti-Al-Si à T=900°C . . . . .	142
4.42	Schéma du mécanisme réactionnel de l'empilement Ti-rich à T=600+900°C	145
4.43	Schéma-bilan des réactions - Cas Ti-rich . . . . .	147
4.44	Spectre de diffraction X de la métallisation sur AlGa <sub>0.5</sub> N recuite à T=600°C	151
4.45	Image MEBS en coupe de la métallisation sur AlGa <sub>0.5</sub> N à T=600°C . . . . .	152
4.46	Cartographie EDX de la métallisation sur AlGa <sub>0.5</sub> N à T=600°C . . . . .	152
4.47	Profil EDX de la métallisation sur substrat AlGa <sub>0.5</sub> N à T=600°C . . . . .	153

4.48	Schéma de l'échantillon AlGa <sub>N</sub> à T=600°C . . . . .	154
4.49	Bilan des transformations - Substrat AlGa <sub>N</sub> à T=600°C . . . . .	155
4.50	Spectre de diffraction X de Ti/Al sur AlGa <sub>N</sub> recuit à T=600+900°C . . . . .	158
4.51	Image MEBT en coupe de la métallisation sur AlGa <sub>N</sub> à T=600+900°C . . . . .	159
4.52	Cartographie EDX de la métallisation sur AlGa <sub>N</sub> à T=600+900°C . . . . .	160
4.53	Profil EDX de la métallisation sur substrat AlGa <sub>N</sub> à T=600+900°C . . . . .	161
4.54	Schéma de l'échantillon AlGa <sub>N</sub> à T=600+900°C . . . . .	162
4.55	Bilan des transformations - Substrat AlGa <sub>N</sub> à T=900°C . . . . .	163
4.56	Diagramme de phases ternaire Ti-Al-N à T=900°C . . . . .	164
4.57	Schéma-bilan des réactions - Substrat AlGa <sub>N</sub> . . . . .	166
5.1	Mesure TLM de l'échantillon Ti/Al sur HEMT . . . . .	172
5.2	Caractérisation MEBT-EDX de l'échantillon Ti/Al sur HEMT . . . . .	174
5.3	Profil EDX de l'échantillon Ti/Al sur HEMT . . . . .	175
5.4	Résistance de contact en fonction de la profondeur de gravure . . . . .	182
5.5	Résistance de contact selon la température de recuit pour une gravure fixée	184
5.6	Résistance de contact en fonction de la gravure et la température de recuit	186
5.7	Cartographie EDX du premier échantillon de gravure partielle . . . . .	188
5.8	Profil EDX du premier échantillon de gravure partielle . . . . .	189
5.9	Cartographie EDX du second échantillon de gravure partielle . . . . .	191
5.10	Profil EDX du second échantillon de gravure partielle . . . . .	192
5.11	Schéma de l'empilement des couches du substrat . . . . .	197
5.12	Légende utilisée pour les graphiques $R_C$ vs $R_{sh}$ . . . . .	199
5.13	Courbe $R_C = f(R_{sh})$ - Variation de l'épaisseur de AlGa <sub>N</sub> . . . . .	200
5.14	Courbe $R_C = f(R_{sh})$ - Variation de la concentration de Al . . . . .	202
5.15	Courbe $R_C = f(R_{sh})$ - Variation de l'espaceur en AlN . . . . .	204
5.16	Courbe $R_C = f(R_{sh})$ des dix plaques étudiées . . . . .	205



# Liste des tableaux

1.1	Travaux de sortie de différents métaux et nitrures métalliques . . . . .	23
1.2	Exemples de $R_C$ des empilements Ti/Al/métal/Au . . . . .	30
1.3	Exemples de $R_C$ des empilements TM/Al/métal/Au . . . . .	38
1.4	Exemples de $R_C$ des empilements sans or . . . . .	42
2.1	Recensement des phases nitrurées pour différents métaux de transition. . .	52
2.2	Données physiques de l'aluminium et du titane . . . . .	60
2.3	Enthalpie de mélange des alliages stables Ti-Al . . . . .	63
4.1	Stoechiométrie des empilements Ti/Al . . . . .	92
4.2	Résistances de couche des plaques Ti/Al sur $SiN_x$ avant recuit . . . . .	95
4.3	Résistivités de l'aluminium pour chaque empilement Ti/Al avant recuit . .	96
4.4	Coefficients de dilatation thermique des matériaux à 600°C et 900°C . . .	113
5.1	Stoechiométrie de l'empilement Ti/Al . . . . .	171
5.2	Résumé des échantillons étudiés en gravure partielle . . . . .	180
5.3	Comparaison de paramètres favorisant le contact ohmique . . . . .	194
5.4	Descriptif des plaques réalisées lors de l'étude des paramètres d'épitaxie .	198

# Abréviations

<b>2DEG</b>	Two Dimension Electron Gas (gaz bidimensionnel d'électrons)
<b>AlGaN</b>	notation abrégée de (Al,Ga)N et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , le plus souvent avec $x=0.25$
<b>HEMT</b>	High-Electron-Mobility Transistor (transistor à haute mobilité électronique)
<b>CMOS</b>	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
<b>IGBT</b>	Insulated Gate Bipolar Transistor
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MET</b>	Microscopie Electronique en Transmission
<b>MEBT</b>	Microscopie Electronique à Balayage en Transmission
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray spectrometry (analyse dispersive en énergie des rayons X)
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction (Diffraction aux Rayons X)
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy (Microscopie à force atomique)

# Bibliographie

- [1] A. Tuysuz, R. Bosshard, and J. W. Kolar, “Performance comparison of a GaN GIT and a Si IGBT for high-speed drive applications,” in *Power Electronics Conference*, pp. 1904–1911, IEEE, May 2014.
- [2] Yole, “Technical report on GaN power market,” tech. rep., Yole Development, 2014.
- [3] T. P. Chow, “Progress in High Voltage SiC and GaN Power Switching Devices,” *Materials Science Forum*, vol. 778-780, pp. 1077–1082, Feb. 2014.
- [4] S. Kukushin, A. Osipov, V. Bessolov, B. Medvedev, V. Nevolin, and K. Tcarik, “Substrates for epitaxy of gallium nitride : new materials and techniques,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 17, pp. 1–32, 2008.
- [5] V. Darakchieva, B. Monemar, A. Usui, M. Saenger, and M. Schubert, “Lattice parameters of bulk GaN fabricated by halide vapor phase epitaxy,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 959–965, Mar. 2008.
- [6] WikiCommons, “GaN wurtzite crystal structure.” [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Wurtzite\\_polyhedra.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png).
- [7] D. Fritsch, H. Schmidt, and M. Grundmann, “Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN,” *Physical Review B*, vol. 67, June 2003.
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S.-i. Nagahama, “High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 13, p. 1868, 1995.
- [9] W. J. Moore, J. A. Freitas, S. K. Lee, S. S. Park, and J. Y. Han, “Magneto-optical studies of free-standing hydride-vapor-phase epitaxial GaN,” *Physical Review B*, vol. 65, Feb. 2002.

- [10] P. Boguslawski and J. Bernholc, "Doping properties of C, Si, and Ge impurities in GaN and AlN," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 9496–9505, Oct. 1997.
- [11] D. C. Look, G. C. Farlow, P. J. Drevinsky, D. F. Bliss, and J. R. Sizelove, "On the nitrogen vacancy in GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 17, p. 3525, 2003.
- [12] S. N. Mohammad, "Contact mechanisms and design principles for alloyed ohmic contacts to n-GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 12, p. 7940, 2004.
- [13] Y.-J. Lin, Q. Ker, C.-Y. Ho, H.-C. Chang, and F.-T. Chien, "Nitrogen-vacancy-related defects and Fermi level pinning in n-GaN schottky diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 3, p. 1819, 2003.
- [14] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, "Highly P-Typed Mg-Doped GaN Films Grown with GaN Buffer Layers," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, pp. L1708–L1711, Oct. 1991.
- [15] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, p. 5815, 2001.
- [16] J. C. Freeman, *Basic equations for the modeling of Gallium nitride (GaN) high electron mobility transistors (HEMTs)*. NASA Glenn Research Center, 2003. OCLC : 934660095.
- [17] J. P. Ibbetson, P. T. Fini, K. D. Ness, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, "Polarization effects, surface states, and the source of electrons in Al-GaN/GaN heterostructure field effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 2, p. 250, 2000.
- [18] G. Koley and M. G. Spencer, "On the origin of the two-dimensional electron gas at the AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure interface," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 4, p. 042107, 2005.
- [19] Y. Zhang, I. P. Smorchkova, C. R. Elsass, S. Keller, J. P. Ibbetson, S. Denbaars, U. K. Mishra, and J. Singh, "Charge control and mobility in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> transistors : Experimental and theoretical studies," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 11, p. 7981, 2000.
- [20] R. Vetury, I. Smorchkova, C. Elsass, B. Heying, S. Keller, and U. Mishra, "Polarization induced 2DEG in MBE grown AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HFETs : On the origin, DC and RF characterization," *MRS Proceedings*, vol. 622, Jan. 2000.

- [21] M. Miyoshi, A. Imanishi, T. Egawa, H. Ishikawa, K.-i. Asai, T. Shibata, M. Tanaka, and O. Oda, "DC characteristics in high-quality AlGaN/AlN/GaN high-electron-mobility transistors grown on AlN/sapphire templates," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 6490–6494, Sept. 2005.
- [22] A. Asgari, M. Kalafi, and L. Faraone, "Effects of partially occupied sub-bands on two-dimensional electron mobility in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  heterostructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 3, p. 1185, 2004.
- [23] Y. Borde, *Gestion de la contamination en microélectronique avancée*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [24] S. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., Oct. 2006.
- [25] S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, M. Gutsche, H. Seidl, and J. W. Bartha, "Crystallization behavior of thin ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  films," *Thin Solid Films*, vol. 425, pp. 216–220, Feb. 2003.
- [26] S. Fernandez, R. Pena, M. T. Rodrigo, M. Verdu, F. J. Sanchez, and M. T. Montojo, "Optimization of surface morphology and electrical properties of Ti/Al/Ti-W/Au ohmic contacts to n-GaN by two-step annealing method," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 23, p. 045021, Apr. 2008.
- [27] K. A. Rickert, A. B. Ellis, J. K. Kim, J.-L. Lee, F. J. Himpsel, F. Dwikusuma, and T. F. Kuech, "X-ray photoemission determination of the schottky barrier height of metal contacts to n-GaN and p-GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 11, p. 6671, 2002.
- [28] J. Bardeen, "Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact," *Physical Review*, vol. 71, pp. 717–727, May 1947.
- [29] S. Kurtin, T. McGill, and C. Mead, "Fundamental transition in the electronic nature of solids," *Physical Review Letters*, vol. 22, pp. 1433–1436, June 1969.
- [30] X. Kong, K. Wei, G. Liu, and X. Liu, "Role of Ti/Al relative thickness in the formation mechanism of Ti/Al/Ni/Au ohmic contacts to AlGaN/GaN heterostructures," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45, p. 265101, July 2012.
- [31] M. Singh, Y. Zhang, J. Singh, and U. Mishra, "Examination of tunnel junctions in the AlGaN/GaN system : Consequences of polarization charge," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 12, p. 1867, 2000.

- [32] D. Selvanathan, F. M. Mohammed, A. Tesfayesus, and I. Adesida, "Comparative study of Ti/Al/Mo/Au, Mo/Al/Mo/Au, and V/Al/Mo/Au ohmic contacts to AlGaIn/GaN heterostructures," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 22, no. 5, p. 2409, 2004.
- [33] M. Van Hove, S. Boulay, S. R. Bahl, S. Stoffels, X. Kang, D. Wellekens, K. Geens, A. Delabie, and S. Decoutere, "CMOS process-compatible high-power low-leakage AlGaIn/GaN MISHEMT on silicon," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 33, pp. 667–669, May 2012.
- [34] J. Zhang, S. Huang, Q. Bao, X. Wang, K. Wei, Y. Zheng, Y. Li, C. Zhao, X. Liu, Q. Zhou, W. Chen, and B. Zhang, "Mechanism of Ti/Al/Ti/W Au-free ohmic contacts to AlGaIn/GaN heterostructures via pre-ohmic recess etching and low temperature annealing," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 262109, Dec. 2015.
- [35] L. Wang, F. M. Mohammed, and I. Adesida, "Differences in the reaction kinetics and contact formation mechanisms of annealed Ti/Al/Mo/Au ohmic contacts on n-GaN and AlGaIn/GaN epilayers," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 013702, 2007.
- [36] F. Iucolano, G. Greco, and F. Roccaforte, "Correlation between microstructure and temperature dependent electrical behavior of annealed Ti/Al/Ni/Au ohmic contacts to AlGaIn/GaN heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 20, p. 201604, 2013.
- [37] Z. Liu, M. Heuken, D. Fahle, G. I. Ng, and T. Palacios, "CMOS-compatible Ti/Al ohmic contacts ( $R_C < 0.3\Omega.mm$ ) for u-AlGaIn/AlN/GaN HEMTs by low temperature annealing ( $< 450^\circ C$ )," in *72nd Annual Device Research Conference (DRC)*, pp. 75–76, IEEE, June 2014.
- [38] J.-G. Lee, H.-S. Kim, D.-H. Kim, S.-W. Han, K.-S. Seo, and H.-Y. Cha, "Au-free AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistor with recessed overhang ohmic contacts using a Ti/Al bilayer," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, p. 085005, Aug. 2015.
- [39] G. Greco, F. Iucolano, and F. Roccaforte, "Ohmic contacts to Gallium Nitride materials," *Applied Surface Science*, vol. 383, pp. 324–345, Oct. 2016.
- [40] S. Heikman, S. Keller, Y. Wu, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, "Polarization effects in AlGaIn/GaN and GaN/AlGaIn/GaN heterostructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 12, p. 10114, 2003.
- [41] H. W. Jang, C. M. Jeon, K. H. Kim, J. K. Kim, S.-B. Bae, J.-H. Lee, J. W. Choi, and J.-L. Lee, "Mechanism of two-dimensional electron gas formation in

- AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 7, p. 1249, 2002.
- [42] A. Malmros, H. Blanck, and N. Rorsman, “Electrical properties, microstructure, and thermal stability of Ta-based ohmic contacts annealed at low temperature for Ga<sub>N</sub> HEMTs,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, p. 075006, July 2011.
- [43] N. Yafune, M. Nagamori, H. Chikaoka, F. Watanabe, K. Sakuno, and M. Kuzuhara, “Low-resistivity V/Al/Mo/Au ohmic contacts on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> annealed at low temperatures,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 49, p. 04DF10, Apr. 2010.
- [44] D. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics : 2008-2009*. Boca Raton : CRC Press, 2008.
- [45] C. S. Kang, H.-J. Cho, Y. H. Kim, R. Choi, K. Onishi, A. Shahriar, and J. C. Lee, “Characterization of resistivity and work function of sputtered-Ta<sub>N</sub> film for gate electrode applications,” *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 21, no. 5, p. 2026, 2003.
- [46] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, “Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 6, p. 3222, 1999.
- [47] H. Cho and S. Kang, *Procédé de dopage de substrats au nitrure de gallium (Ga<sub>N</sub>) et substrats Ga<sub>N</sub>) dopés ainsi obtenus*. Google Patents, Oct. 2003. WO Patent App. PCT/US2003/001,538.
- [48] J. S. Foresi and T. D. Moustakas, “Metal contacts to gallium nitride,” *Applied Physics Letters*, vol. 62, no. 22, p. 2859, 1993.
- [49] M. E. Lin, Z. Ma, F. Y. Huang, Z. F. Fan, L. H. Allen, and H. Morkoç, “Low resistance ohmic contacts on wide band-gap Ga<sub>N</sub>,” *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 8, p. 1003, 1994.
- [50] B. Van Daele, G. Van Tendeloo, W. Ruythooren, J. Derluyn, M. R. Leys, and M. Germain, “The role of Al on ohmic contact formation on n-type Ga<sub>N</sub> and AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 6, p. 061905, 2005.
- [51] B. Jacobs, M. Kramer, E. Geluk, and F. Karouta, “Optimisation of the Ti/Al/-Ni/Au ohmic contact on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> FET structures,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 241, pp. 15–18, May 2002.

- [52] W. Lau, J. Tan, and B. Singh, "Formation of Ohmic contacts in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT structures at 500°C by Ohmic contact recess etching," *Microelectronics Reliability*, vol. 49, pp. 558–561, May 2009.
- [53] R. Gong, J. Wang, Z. Dong, S. Liu, M. Yu, C. P. Wen, Y. Hao, B. Shen, Y. Cai, B. Zhang, and J. Zhang, "Analysis on the new mechanisms of low resistance stacked Ti/Al ohmic contact structure on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, p. 395102, Oct. 2010.
- [54] D.-H. Cho, M. Shimizu, T. Ide, B. Shim, and H. Okumura, "Improvement of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure field effect transistor characteristics by using two-step ohmic contact process," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, pp. 2309–2312, Apr. 2003.
- [55] N. Chaturvedi, U. Zeimer, J. Würfl, and G. Trankle, "Mechanism of ohmic contact formation in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistors," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 21, pp. 175–179, Feb. 2006.
- [56] L. Wang, D.-H. Kim, and I. Adesida, "Direct contact mechanism of ohmic metalization to AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures via ohmic area recess etching," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 172017, 2009.
- [57] D. Selvanathan, L. Zhou, V. Kumar, and I. Adesida, "Low resistance Ti/Al/Mo/Au ohmic contacts for AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure field effect transistors," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 194, pp. 583–586, Dec. 2002.
- [58] C. Wang and N.-Y. Kim, "Electrical characterization and nanoscale surface morphology of optimized Ti/Al/Ta/Au ohmic contacts for AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, no. 1, p. 107, 2012.
- [59] R. Gong, J. Wang, S. Liu, Z. Dong, M. Yu, C. P. Wen, Y. Cai, and B. Zhang, "Analysis of surface roughness in Ti/Al/Ni/Au Ohmic contact to AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 6, p. 062115, 2010.
- [60] K. O. Schweitz and S. E. Mohny, "Phase equilibria in transition metal Al-Ga<sub>N</sub> systems and thermal stability of contacts to AlGa<sub>N</sub>," *Journal of Electronic Materials*, vol. 30, pp. 175–182, Mar. 2001.
- [61] K. O. Schweitz, P. K. Wang, S. E. Mohny, and D. Gotthold, "V/Al/Pt/Au ohmic contact to n-AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 11, p. 1954, 2002.



- [62] A. Basu, F. M. Mohammed, S. Guo, B. Peres, and I. Adesida, "Mo/Al/Mo/Au ohmic contact scheme for AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistors annealed at 500°C," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 24, no. 2, p. L16, 2006.
- [63] S.-H. Lim, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, and D. Qiao, "Microstructural evidence on electrical properties of Ta/Ti/Al and Ti/Ta/Al ohmic contacts to n-AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 24, p. 3797, 2001.
- [64] H. Lee, D. Lee, and T. Palacios, "AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high-electron-mobility transistors fabricated through a Au-free technology," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32, pp. 623–625, May 2011.
- [65] A. Firrincieli, B. De Jaeger, S. You, D. Wellekens, M. Van Hove, and S. Decoutere, "Au-free low temperature ohmic contacts for AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> power devices on 200 mm Si substrates," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, p. 04EF01, Jan. 2014.
- [66] S.-H. Lim, W. Swider, J. Washburn, and Z. Liliental-Weber, "Structural analysis of interfacial layers in Ti/Ta/Al ohmic contacts to n-AlGa<sub>N</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 11, p. 6364, 2000.
- [67] O. Seok and M.-W. Ha, "AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MOS-HEMTs-on-Si employing sputtered Ta<sub>N</sub>-based electrodes and HfO<sub>2</sub> gate insulator," *Solid-State Electronics*, vol. 105, pp. 1–5, Mar. 2015.
- [68] C. M. Pelto, Y. A. Chang, Y. Chen, and R. S. Williams, "Thermally stable, oxidation resistant capping technology for Ti/Al ohmic contacts to n-Ga<sub>N</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 8, p. 4283, 2002.
- [69] D. Bertrand, M. Fayolle, A. Torres, E. Blanquet, and F. Volpi, "Study of Ti-Rich and Al-Rich Contact Metallization for AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT Power Devices," *ECS Transactions*, vol. 64, pp. 263–272, Aug. 2014.
- [70] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, D. Qiao, S. S. Lau, and P. K. Chu, "Microstructure of Ti/Al ohmic contacts for n-AlGa<sub>N</sub>," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 18, p. 2582, 1998.
- [71] N. Thierry-Jebali, *Caractérisations et modélisations physiques de contacts entre phases métalliques et Nitrure de Gallium semi-conducteur*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2011.
- [72] A. P. Zhang, G. T. Dang, F. Ren, J. M. Van Hove, J. J. Klaassen, P. P. Chow, X. A. Cao, and S. J. Pearton, "Effect of N<sub>2</sub> discharge treatment on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistor ohmic contacts using inductively coupled

- plasma,” *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, no. 4, p. 1149, 2000.
- [73] C. M. Jeon, H. W. Jang, K. J. Choi, S.-B. Bae, J.-H. Lee, and J.-L. Lee, “Fabrication of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure field effect transistor using room-temperature ohmic contact,” *Solid-State Electronics*, vol. 46, pp. 695–698, May 2002.
- [74] H. W. Jang and J.-L. Lee, “Effect of Cl<sub>2</sub> plasma treatment on metal contacts to n-type and p-type Ga<sub>N</sub>,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 9, p. G513, 2003.
- [75] T. Fujishima, S. Joglekar, D. Piedra, H.-S. Lee, Y. Zhang, A. Uedono, and T. Palacios, “Formation of low resistance ohmic contacts in Ga<sub>N</sub>-based high electron mobility transistors with BCl<sub>3</sub> surface plasma treatment,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 8, p. 083508, 2013.
- [76] A. A. Kobelev, Y. V. Barsukov, N. A. Andrianov, and A. S. Smirnov, “Boron trichloride plasma treatment effect on ohmic contact resistance formed on Ga<sub>N</sub>-based epitaxial structure,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 586, p. 012013, Jan. 2015.
- [77] L. Wang, *Ohmic Metallizations to Aluminum Gallium Nitride/gallium Nitride High Electron Mobility Transistors : Electrical and Microstructural Studies*. p.239, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2008.
- [78] C. W. Bale, B. E., P. Chartrand, S. A. Deckerov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen, “Factsage thermochemical software and databases - recent developments,” *Calphad*, vol. 33, pp. 295–311, 2009. <http://www.factsage.com/>.
- [79] “Scientific Group Thermodata Europe.” <http://www.crct.polymtl.ca/sgte/>.
- [80] G. Guisbiers, D. Liu, Q. Jiang, and L. Buchailot, “Theoretical predictions of wurtzite III-nitride nano-materials properties,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 12, pp. 7203–7210, July 2010.
- [81] F. van Loo and G. Rieck, “Diffusion in the titanium-aluminium system : I. Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al alloys,” *Acta Metallurgica*, vol. 21, pp. 61–71, Jan. 1973.
- [82] C. Bresolin and S. Pirotta, “TiAl<sub>3</sub> formation kinetic in sputtered Ti/AlCu(0.5%) thin films,” *Microelectronic Engineering*, vol. 64, pp. 125–130, Oct. 2002.

- [83] A. Ramos and M. Vieira, "Kinetics of the thin films transformation Ti/Al multilayer to  $\gamma$ -TiAl," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 326–329, Oct. 2005.
- [84] L. Xu, Y. Cui, Y. Hao, and R. Yang, "Growth of intermetallic layer in multilaminated Ti/Al diffusion couples," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 435-436, pp. 638–647, Nov. 2006.
- [85] M. Mirjalili, M. Soltanieh, K. Matsuura, and M. Ohno, "On the kinetics of TiAl<sub>3</sub> intermetallic layer formation in the titanium and aluminum diffusion couple," *Intermetallics*, vol. 32, pp. 297–302, Jan. 2013.
- [86] D. Bergner, "Diffusion von fremdelementen in aluminium," *Neue Hutte*, vol. 29, no. 6, pp. 207–210, 1984.
- [87] Y. Mishin and C. Herzig, "Diffusion in the Ti-Al system," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 589–623, Feb. 2000.
- [88] X. Federspiel, *Contribution à l'étude des réactions interfaciales et des contraintes mécaniques dans les couches minces aluminium - titane*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.
- [89] O. Kubashevski and W. Dench *Acta Metallurgica*, vol. 3, pp. 339–346, 1955.
- [90] F. M. d'Heurle, P. Gas, C. Lavoie, and J. Philibert, "Diffusion in intermetallic compounds : the ordered Cu<sub>3</sub>Au rule, its history," *Zeitschrift fur Metallkunde*, vol. 95, pp. 852–859, Oct. 2004.
- [91] Q. Chen and B. Sundman, "Thermodynamic assessment of the Ti-Al-N system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 19, pp. 146–160, Apr. 1998.
- [92] B. Zhao, J. Sun, J. Sheng Wu, and Z. Xin Yuan, "Gas nitriding behavior of TiAl based alloys in an ammonia atmosphere," *Scripta Materialia*, vol. 46, pp. 581–586, Apr. 2002.
- [93] J. Magnan, G. C. Weatherly, and M. C. Cheynet, "The nitriding behavior of Ti-Al alloys at 1000°C," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30, pp. 19–29, Jan. 1999.
- [94] N. Man Shrestha, Y. Li, and E. Y. Chang, "Simulation study on electrical characteristic of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistors with AlN spacer layer," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, p. 04EF08, Jan. 2014.
- [95] W. Lu, V. Kumar, R. Schwindt, E. Piner, and I. Adesida, "A comparative study of surface passivation on AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs," *Solid-State Electronics*, vol. 46, pp. 1441–1444, Sept. 2002.

- [96] R. Sohal, P. Dudek, and O. Hilt, “Comparative study of  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{HCl}$  etching behaviours on  $\text{AlGaIn}$  surfaces,” *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 2210–2214, Jan. 2010.
- [97] H. Berger, “Models for contacts to planar devices,” *Solid-State Electronics*, vol. 15, pp. 145–158, Feb. 1972.
- [98] J. Lehmann, *Caractérisation électrique d’hétérostructures  $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$  pour des applications de puissance*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, EEATS, 2015.
- [99] H. Harrison, “Characterising metal semiconductor ohmic contacts,” *Proceedings of IREE*, vol. 41, no. 3, pp. 95–100, 1980.
- [100] G. Reeves and B. Harrison, “An analytical model for alloyed ohmic contacts using a trilayer transmission line model,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 42, pp. 1536–1547, Aug. 1995.
- [101] E. Billi, *Développement de capteurs de gaz électro-chimiques pour le contrôle de la pollution de l’air*. PhD thesis, INSA Lyon, 2003.
- [102] K. Lepinay, *Développement et applications de la tomographie chimique par spectroscopie EDX*. PhD thesis, INSA Lyon, 2013.
- [103] J. De Vries, “Temperature and thickness dependence of the resistivity of thin polycrystalline aluminium, cobalt, nickel, palladium, silver and gold films,” *Thin Solid Films*, vol. 167, pp. 25–32, Dec. 1988.
- [104] W. Zhang, S. Brongersma, O. Richard, B. Brijs, R. Palmans, L. Froyen, and K. Maex, “Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films,” *Microelectronic Engineering*, vol. 76, pp. 146–152, Oct. 2004.
- [105] C. A. Klein and R. P. Miller, “Strains and stresses in multilayered elastic structures : The case of chemically vapor-deposited  $\text{ZnS}/\text{ZnSe}$  laminates,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 5, p. 2265, 2000.
- [106] M. Martyniuk, J. Antoszewski, C. Musca, J. Dell, and L. Faraone, “Stress Response of Low Temperature PECVD Silicon Nitride Thin Films to Cryogenic Thermal Cycling,” pp. 381–384, IEEE, 2004.
- [107] H. Yu, A. K. Tieu, C. Lu, and C. Kong, “Abnormally high residual dislocation density in pure aluminum after  $\text{Al}/\text{Ti}/\text{Al}$  laminate annealing for seven days,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 94, pp. 732–740, Nov. 2014.
- [108] R. R. Reeber and K. Wang, “Lattice Parameters and Thermal Expansion of Important Semiconductors and Their Substrates,” *MRS Proceedings*, vol. 622, Jan. 2000.

- [109] E. Blanquet, A. Dutron, C. Bernard, G. Llauro, and R. Hillel, "Different applications of the CVD thermodynamic simulations in the Ti-Si-N system : Oxidation and microelectronics materials," *Chemical vapor deposition : proceedings of the Fourteenth International Conference and EUROCV D-11*, pp. 23–30, 1997.
- [110] T. W. Orent and R. A. Wagner, "Investigation of the chemical bonding of Cr and Ti to silicon nitride," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 1, no. 3, p. 844, 1983.
- [111] A. E. Morgan, E. K. Broadbent, and D. K. Sadana, "Reaction of titanium with silicon nitride under rapid thermal annealing," *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 19, p. 1236, 1986.
- [112] J. C. Barbour, A. E. T. Kuiper, M. F. C. Willemsen, and A. H. Reader, "Thin-film reaction between Ti and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *Applied Physics Letters*, vol. 50, no. 15, p. 953, 1987.
- [113] N. Durlu, U. Gruber, M. Pietzka, H. Schmidt, and J. Schuster, "Phases and phase equilibria in the quaternary system ti-cu-al-n at 850°C," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 97, no. 5, pp. 390–400, 1997.
- [114] A. J. Thom, V. G. Young, and M. Akinc, "Lattice trends in Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Z<sub>x</sub> (Z=B,C,N,O and  $0 \leq x \leq 1$ )," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 296, pp. 59–66, Jan. 2000.
- [115] C. J. Lu, A. V. Davydov, D. Josell, and L. A. Bendersky, "Interfacial reactions of Ti/n-GaN contacts at elevated temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 1, p. 245, 2003.
- [116] D. Qiao, L. S. Yu, L. Jia, P. M. Asbeck, S. S. Lau, and T. E. Haynes, "Transport properties of the advancing interface ohmic contact to AlGaN/GaN heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 6, p. 992, 2002.
- [117] Y. Takei, M. Okamoto, W. Saito, K. Tsutsui, K. Kakushima, H. Wakabayashi, Y. Kataoka, and H. Iwai, "Ohmic Contact Properties Depending on AlGaN Layer Thickness for AlGaN/GaN High Electron Mobility Transistor Structures," *ECS Transactions*, vol. 61, pp. 265–270, Mar. 2014.
- [118] W. Lu, V. Kumar, E. Piner, and I. Adesida, "DC, RF, and microwave noise performance of AlGaN-GaN field effect transistors dependence of aluminum concentration," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 50, pp. 1069–1074, Apr. 2003.

- 
- [119] J. Gerbedoen, A. Soltani, M. Mattalah, A. Telia, D. Troadec, B. Abdallah, E. Gautron, and J. De Jaeger, “Study of ohmic contact formation on algan/gan hemt with aln spacer on silicon substrate,” *Microwave Integrated Circuits Conference, 2009. EuMIC 2009. European*, pp. 136–139, 2009.
- [120] M. Wosko, B. Paszkiewicz, R. Paszkiewicz, and M. Tlaczala, “Influence of growth process scheme on the properties of AlGaN/AlN/GaN heterostructures,” *Physica Status Solidi (c)*, vol. 10, pp. 306–310, Mar. 2013.

---

## Etude des mécanismes de formation des contacts ohmiques pour des transistors de puissance sur Nitrure de Gallium

---

**Résumé :** Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement d'une filière de transistors de puissance à base de nitrure de Gallium au CEA-LETI. Ces transistors, en particulier les HEMTs utilisant l'hétérostructure AlGaN/GaN, présentent des propriétés très utiles pour les applications de puissance. L'essor de cette technologie passe notamment par le développement de contacts ohmiques peu résistifs. Cette thèse a pour objectif d'approfondir la compréhension des mécanismes de formation du contact ohmique sur une structure AlGaN/GaN. Dans un premier temps, une étude thermodynamique sur une dizaine de métaux de transition utilisables comme base de l'empilement métallique du contact a été menée, ce qui a permis de retenir une métallisation Ti/Al. Puis, les différentes réactions physico-chimiques de cet empilement avec des substrats nitrurés ont été étudiées en faisant varier la composition et les températures de recuit de formation du contact ohmique. Enfin, plusieurs études sur structure AlGaN/GaN couplant caractérisations électriques et physico-chimiques ont permis d'identifier des paramètres décisifs pour la réalisation d'un contact ohmique, peu résistif et nécessitant une faible température de recuit.

**Mots clés :** Nitrure de Gallium, HEMT, AlGaN/GaN, contact ohmique, formation

---

## Study of the mechanisms involved in the formation of ohmic contacts on power electronics transistors based on Gallium nitride

---

**Abstract :** This PhD is part of the development of Gallium nitride based power transistors at the CEA-LETI. These transistors, especially those based on AlGaN/GaN heterostructure, are very promising for power electronics applications. The goal of this PhD is to increase the knowledge of the mechanisms responsible for the ohmic contact formation on a AlGaN/GaN structure. First, a thermodynamic study of several transition metals has been performed, leading us to select Ti/Al metallization. Then, the multiple physico-chemical reactions of this stack with nitride substrates have been studied depending on the stack composition and the annealing temperature. Finally, several studies on AlGaN/GaN structure coupling both physico-chemical and electrical characterizations reveal different decisive parameters for the formation of an ohmic contact with a low-resistance and a low annealing temperature.

**Keywords :** Gallium nitride, High-Electron-mobility Transistor, AlGaN/GaN, ohmic contact, formation