UNIVERSITÉ FRANÇOIS - RABELAIS

DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE SST

Laboratoire de Microélectronique de Puissance

THÈSE présentée par :

Olivier MENARD

soutenue le : **25 Novembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François - Rabelais**

Discipline/ Spécialité : ELECTRONIQUE

DEVELOPPEMENT DE BRIQUES TECHNOLOGIQUES POUR LA REALISATION DE DIODES SCHOTTKY SUR NITRURE DE GALLIUM

THÈSE dirigée par :

ALQUIER Daniel	Professeur, université François - Rabelais (Tours)

RAPPORTEURS :

CORDIER Yvon	Directeur de Recherche, CNRS (Valbonne)
MORANCHO Frédéric	Professeur, université Paul Sabatier (Toulouse 3)

JURY :

ALQUIER Daniel	Professeur, université François - Rabelais (Tours)
BRYLINSKI Christian	Professeur, université Claude - Bernard (Lyon 1)
CAYREL Frédéric	Maître de conférences, université François - Rabelais (Tours)
COLLARD Emmanuel	Docteur, STMicroelectronics
CORDIER Yvon	Directeur de Recherche, CNRS (Valbonne)
MORANCHO Frédéric	Professeur, université Paul Sabatier (Toulouse 3)
PLANSON Dominique	Professeur, INSA de Lyon
ROCCAFORTE Fabrizio	Chercheur, CNR-IMM Catane Italie

Résumé

Le marché des diodes Schottky de puissance est en plein essor depuis ces dernières années. Les demandes en termes de performances sont toujours réévaluées et les composants en silicium montrent leurs limites. Le nitrure de gallium (GaN), en raison de ses propriétés électriques, semble être un bon candidat pour réaliser des diodes Schottky capable de tenir des tensions élevées supérieures à 600V en inverse. En effet, le GaN est un semi-conducteur à large bande interdite (3,43eV à 300K) et il possède un champ critique très élevé (plus de 10 fois supérieur à celui silicium), ce qui permet d'envisager la réalisation de diodes avec une tension de claquage élevée. La croissance de ce matériau reste difficile et onéreuse et pousse les laboratoires ainsi que les industriels à s'orienter vers du GaN épitaxié sur substrats bas coût comme le silicium. La qualité des couches fabriquées permet aujourd'hui d'envisager la réalisation de composants de puissance comme la diode Schottky.

Dans ce travail, nous avons étudié deux briques technologiques entrant dans la réalisation d'une diode Schottky. Tout d'abord, nous avons réalisé des contacts ohmiques en titane-aluminium. Nous avons observé le comportement de ces contacts pour différentes conditions de réalisations comme le traitement de la surface, l'épaisseur des métaux ou les conditions du recuit du contact. Cette étude nous a permis de réaliser des contacts avec une excellente résistance spécifique de contact de l'ordre de $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ pour un contact TiAl (70/200nm) sur GaN de type n fortement dopé (*in-situ*) recuit à 650°C pendant 3min sous argon. Des études complémentaires ont également montré la faisabilité d'un tel contact sur du GaN de type n+, dopé localement par implantation ionique de silicium, ainsi que sur une couche résiduelle de GaN de type n fortement dopée mise à jour après gravure sèche. Enfin, une étude sur substrat silicium a également montré un bon comportement ohmique, ce qui est plutôt encourageant pour envisager la réalisation de diodes sur ce type de substrat.

Nous avons, ensuite, réalisé des contacts Schottky en nickel sur du GaN de type n faiblement dopé. Une première étude sur une structure simple (Schottky To Schottky) nous a permis de trouver un ensemble de paramètres de fabrication en s'attachant à l'étude du courant de

fuite et en s'affranchissant de la réalisation d'un dispositif complet. En effet, de faibles courants de fuite ont été observés pour un contact Ni de 300nm d'épaisseur recuit à 450°C-500°C pendant 3min sous Ar. Ces résultats nous ont permis de réaliser des premières diodes latérales simples avec des hauteurs de barrière de l'ordre de 0,86eV pour des facteurs d'idéalité autour de 1,13. Enfin, des démonstrateurs de diodes Schottky pseudo-verticales optimisées ont été construits et, grâce à l'utilisation de plaques de champ (« Field Plate ») et d'un anneau de garde résistif, des valeurs de hauteurs de barrière supérieures à 1eV, pour des facteurs d'idéalité de 1,12, ont été mesurées avec, pour certaines diodes, une tension de claquage en inverse supérieure à 600V. Ces résultats montrent clairement la possibilité de réaliser à l'heure actuelle des diodes performantes sur GaN

Mots clés : GaN, contact ohmique, TLM, résistance spécifique de contact, contact Schottky, hauteur de barrière, facteur d'idéalité, diode, grand gap.

Abstract

Power Schottky diode market is constantly increasing since the last years. Needs in terms of electrical performances are always reassessed and so on silicon devices seem to be limited. Due to its electrical properties, gallium nitride seems to be an interesting choice to carry out high voltage Schottky diodes. GaN is a wide band gap semiconductor (3,43eV at 300K) and its critical field is about 10 times higher than in silicon, though one can consider high breakdown voltage diodes fabrication. Nevertheless, growth of GaN is quite difficult and expensive. That's the reason why manufacturers and researchers have focused their attention on low-cost substrates, like silicon for GaN epitaxy. The quality of epitaxial layers obtained from recent works is good enough to consider power devices development, like the Schottky diodes.

In this work, we have studied two essential technological bricks that take place into a Schottky diode achievement. We have first carried out titanium-aluminum ohmic contacts. The ohmic behavior was observed for different conditions like surface treatment, metal thickness or annealing conditions. These contacts exhibited specific contact resistance of about $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ for a metal bi-layer, made of Ti(70nm) and Al(200nm) on *in-situ* highly doped n-type GaN, and annealed at 650°C during 3min under argon. Additional studies also show that such contacts could be carried out on Si ion implanted low doped n-type GaN, and also on dry-etch residual in-situ highly doped GaN surface. Another study made on GaN on silicon substrate also has shown a good ohmic behavior, which is encouraging to consider diode achievement on this kind of substrate.

Then, we have made Ni based Schottky contacts on low-doped n-GaN. A first study on a simple structure (Schottky To Schottky) has lead to the choice of a set of process parameters in order to carry out Schottky diodes. Low leakage currents have been observed on these structures for a 300nm thick Ni contact, annealed at 450°C-500°C during 3min under argon. From these results, simple planar diodes have been made and barrier heights of 0,86eV and ideality factors around 1.13 have been found. Finally, advanced mesa Schottky diodes have

been carried out using field plate metal edge termination and resistive unannealed guard-ring. On theses diodes, barrier heights greater than 1eV have been found with ideality factors of 1.12 with, for a few diodes, a reverse breakdown voltage higher than 600V.

Keywords: GaN, ohmic contact, TLM, specific contact resistance, Schottky contact, barrier height, ideality factor, diode, wide band gap

Table des matières

Résumé ..... - 3 -
Abstract ..... - 5 -
Introduction générale ..... - 19 -
I Chapitre 1 : Le nitrure de gallium : propriétés, élaboration et applications. ..... - 23 -
I.1 Propriétés du nitrure de gallium ..... - 23 -
I.1.1 Structure cristalline ..... - 23 -
I.1.2 Propriétés du nitrure de gallium ..... - 25 -
I.1.2.1 Propriétés électriques ..... - 25 -
I.1.2.2 Propriétés physico chimiques ..... - 30 -
I.2 Techniques de croissance et élaboration du GaN ..... - 33 -
I.2.1 Cristallogenèse du GaN ..... - 33 -
I.2.2 Epitaxie du GaN ..... - 34 -
I.2.2.1 Substrats pour la croissance du GaN ..... - 34 -
I.2.2.2 Procédés de croissance du GaN ..... - 37 -
I.2.2.2.1 L'épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE) ..... - 37 -
I.2.2.2.2 L'épitaxie VLS ..... - 38 -
I.2.2.2.3 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) ..... - 38 -
I.2.2.2.4 L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) ..... - 39 -
I.2.3 Problématiques sur les défauts dans le GaN ..... - 40 -
I.2.3.1 Les défauts ponctuels ..... - 40 -
I.2.3.2 Les défauts étendus ..... - 41 -
I.2.3.2.1 Les dislocations ..... - 42 -
I.2.3.2.2 Les fautes d'empilement ..... - 44 -
I.2.3.2.3 Autres défauts ..... - 45 -
I.3 Procédés technologiques ..... - 46 -
I.3.1 Dopage ..... - 46 -
I.3.1.1 Dopage in-situ ..... - 46 -
I.3.1.2 Par implantation ionique ..... - 48 -
I.3.2 Gravure du GaN ..... - 49 -
I.3.2.1 La gravure humide (chimique) ..... - 49 -
I.3.2.2 La gravure sèche (plasma) ..... - 50 -
I.3.3 Traitements de surface ..... - 51 -

I.3.3.1 Le nettoyage du GaN ..... - 52 -
I.3.3.2 La rétro-pulvérisation ..... - 52 -
I.3.4 Passivations et diélectriques ..... - 53 -
I.3.5 Contacts métalliques ..... - 54 -
I.3.5.1 Contacts ohmiques ..... - 54 -
I.3.5.2 Contacts Schottky ..... - 55 -
I.4 Les composants à base de GaN ..... - 58 -
I.4.1 Les composants pour l'opto-électronique ..... - 58 -
I.4.1.1 La Diode Electroluminescente (DEL) ..... - 58 -
I.4.1.2 La diode L.A.S.E.R ..... - 59 -
I.4.1.3 La Photodiode ..... - 60 -
I.4.2 Les composants pour l'électronique de puissance ..... - 60 -
I.4.2.1 Le transistor HEMT ..... - 61 -
I.4.2.2 La diode Schottky ..... - 62 -
I.5 Présentation de la problématique de la thèse ..... - 63 -
I.5.1 Structure latérale ..... - 64 -
I.5.2 Structure pseudo verticale ..... - 65 -
I.6 Conclusions du chapitre 1 ..... - 65 -
II Chapitre 2 : Réalisation et étude des contacts ohmiques sur GaN ..... - 69 -
II.1 Théorie du contact ohmique métal/semi-conducteur ..... - 70 -
II.1.1 Travail de sortie et affinité électronique ..... - 70 -
II.1.2 Le contact ohmique dans le cas $\Phi_M<\Phi_{SC}$ (cas idéal) ..... - 72 -
II.1.3 La conduction par effet tunnel ..... - 73 -
II.1.4 Le contact ohmique dans le cas du nitrure de gallium ..... - 73 -
II.2 Technique de caractérisation électrique des contacts ohmiques : mesure de la résistance spécifique de contact ..... - 74 -
II.2.1 Structures TLM linéaires ..... - 74 -
II.2.2 Structures TLM circulaires ..... - 80 -
II.3 Présentation et observation des substrats utilisés. ..... - 82 -
II.4 Etude des contacts ohmiques ..... - 87 -
II.4.1 Techniques de réalisation des contacts ..... - 87 -
II.4.2 Pré-étude sur les contacts ohmiques ..... - 88 -
II.4.2.1 Contacts en aluminium ..... - 89 -

II.4.2.2 Pré-étude sur l'empilement Ti-Al ..... - 92 -
II.4.2.3 Empilements TiAlNiAu et TiAlTiWAu ..... - 94 -
II.4.3 Contacts ohmiques TiAl sur GaN dopé n+ sur saphir ..... - 95 -
II.4.3.1 Impact du nettoyage de surface par voie chimique ..... - 95 -
II.4.3.2 Impact du nettoyage de surface par voie ionique ..... - 97 -
II.4.3.3 Impact de l'épaisseur de titane ..... - 99 -
II.4.3.4 Impact du traitement thermique ..... - 102 -
II.4.3.5 Impact d'une recharge sur le contact TiAl ..... - 110 -
II.4.4 Contacts ohmiques sur autres substrats ..... - 112 -
II.4.4.1 Sur GaN dopé n+ après gravure sèche ..... - 113 -
II.4.4.2 Sur GaN n- sur saphir ..... - 115 -
II.4.4.3 Sur GaN n- implanté silicium sur saphir ..... - 116 -
II.4.4.4 GaN homoépitaxié ..... - 117 -
II.4.4.5 GaN sur silicium ..... - 118 -
II.5 Conclusions du chapitre 2 ..... - 119 -
III Chapitre 3 : Fabrication et étude des contacts Schottky sur GaN ..... - 123 -
III.1 Théorie du contact Schottky métal/semi-conducteur ..... - 123 -
III.1.1 Hauteur de barrière ..... - 123 -
III.1.2 Modes de conduction ..... - 128 -
III.1.2.1 Le modèle thermoélectronique ..... - 129 -
III.1.2.2 L'effet tunnel ..... - 130 -
III.1.2.3 Génération-recombinaison ..... - 130 -
III.1.3 Double hauteur de barrière ..... - 130 -
III.2 Extraction des paramètres électriques du contact Schottky ..... - 132 -
III.2.1 Hauteur de barrière et facteur d'idéalité ..... - 132 -
III.2.2 Constante de Richardson ..... - 132 -
III.3 Etude des contacts Schottky ..... - 133 -
III.3.1 Structure « Schottky to Schottky » ..... - 133 -
III.3.1.1 Structure tête-bêche, présentation ..... - 134 -
III.3.1.2 Impact du nettoyage sur le courant de saturation ..... - 135 -
III.3.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de métal ..... - 138 -
III.3.1.4 Influence des conditions de recuit du contact ..... - 139 -
III.3.1.5 Choix d'une passivation. ..... - 143 -

III.3.1.6 Bilan sur les structures Schottky to Schottky ..... - 147 -
III.3.2 Structure diode latérale ..... - 148 -
III.3.2.1 Diode latérale sur substrat saphir ..... - 149 -
III.3.2.1.1 Première étude ..... - 149 -
III.3.2.1.2 Mesures en température ..... - 150 -
III.3.2.1.3 Impact de l'isolation pour des diodes latérales réalisées par lift-off.- 153 -
III.3.2.1.4 Structure latérale optimisée ..... - 155 -
III.3.2.1.5 Impact de l'ajout d'une couche d'or ..... - 158 -
III.3.2.2 Sur substrat silicium ..... - 160 -
III.3.2.3 Bilan sur la structure latérale ..... - 161 -
III.3.3 Structure diode pseudo-verticale ..... - 162 -
III.3.3.1 Première étude ..... - 163 -
III.3.3.2 Structure avec anneau de garde ..... - 168 -
III.3.3.3 Bilan sur les structures pseudo-verticales ..... - 171 -
III.4 Conclusions du chapitre 3 ..... - 172 -
Conclusion générale ..... - 177 -
Bibliographie ..... - 181 -

Liste des figures

Figure I-1 : Différences entre les polymorphes zinc-blende (cubique) et wurtzite (hexagonal) du GaN. (a) et (c) : structures cristallines et (b) et (d) conformations décalées et éclipsées, respectivement. ..... - 24 -

Figure I-2 : (a) Mailles primitives (premières zones de Brillouin) et (b) diagrammes E(k) des bandes pour le GaN cubique et hexagonal, calculées à partir de données expérimentales [3, 4]. ..... - 26 -

Figure I-3 : Champs critiques de différents matériaux semi-conducteurs pour une concentration de dopants de $1x10^{16}$ cm^{-3}, en fonction de leur gap (à 300 K)[6] [7] ..... - 28 -

Figure I-4 : Courbes de mobilité des électrons (a) et des trous (b) en fonction de leur concentration, pour des températures variant de 250K à 475K, calculées à partir de l'équation I-4. ..... - 29 -

Figure I-5 : Les différents plans dans le cristal de GaN ..... - 32 -

Figure I-6 : Cristaux de GaN obtenus par HPNSG [22], 1 carreau = 1mm x 1mm. ..... - 34 -

Figure I-7 : Schéma illustrant la croissance épitaxiale. ..... - 39 -

Figure I-8 : Représentations cristallines et images AFM de dislocations coins (surface 2µm x 2µm) (a) et d'une dislocation vis (surface 15µm x 15µm) (b) émergeant à la surface du GaN [41]. ..... - 42 -

Figure I-9 : Schématisation du principe de l'ELOG et image AFM de la surface d'un échantillon de GaN résultat d'une croissance par ELOG (13µmx13µm). *Université d'ULM.* ..... - 44 -

Figure I-10 : Photographie par microscopie électronique à balayage de fautes d'empilement « Stacking faults » (Image STMicroelectronics) ..... - 45 -

Figure I-11 : Photographies par microscopie optique de défauts à la surface du GaN en bordure de plaque (LMP Tours). ..... - 45 -

Figure I-12 : Liaisons atomiques dans le réseau cristallin du GaN (a) et position des dopants dans ce même réseau : (b) Mg, dopage de type p et (c) Si, dopage de type n ..... - 47 -

Figure I-13 : Image prise par microscopie à balayage (MEB) de GaN gravé à l'aide d'une solution de KOH assistée par UV [49]. ..... - 50 -

Figure I-14 : Images AFM (2µmx2µm) de GaN gravé (a) par KOH (2min à 210°C) et (b) par H_3PO_4 (6min à 160°C) [48] ..... - 49 -

Figure I-15 : Schéma en coupe d'une structure typique d'une diode LASER en GaN ..... - 60 -

Figure I-16 : Schéma en coupe d'une photodiode en GaN [120] ..... - 60 -

Figure I-17 : schéma en coupe d'un HEMT en GaN (Fujitsu 2009)..... - 61 -
Figure I-18 : Photo de deux alimentations à PFC, à gauche avec des diodes Schottky silicium, à droite avec des diodes Schottky à semi-conducteur grand-gap. ..... - 63 -
Figure I-19 : Schématisation de la structure latérale de la diode Schottky ..... - 65 -
Figure I-20 : Schématisation de la structure dite « pseudo-verticale » de la diode Schottky.- 65 -
Figure II-1 : Structure métal/semi-conducteur avant association..... - 71 -
Figure II-2 : Structure métal/semi-conducteur après association pour $\Phi_m<\Phi_{sc}$ ..... - 72 -
Figure II-3 : Conduction par effet tunnel dans la fine zone désertée (ZCE) à la surface du semi-conducteur. ..... - 73 -
Figure II-4 : Schéma d'un motif TLM linéaire. ..... - 75 -
Figure II-5 : Représentation électrique de la résistance totale mesurée. ..... - 76 -
Figure II-6 : Potentiel normalisé sous un contact métallique en fonction de la distance au bord du contact, pour différentes résistances spécifiques de contact. *L=300µm, ℓ=100µm, ρ_s=10Ω/□.* ..... - 77 -
Figure II-7 : Courbe représentant la résistance totale mesurée en fonction de la distance entre plots, permettant l'extraction des caractéristiques du contact. ..... - 78 -
Figure II-8 : Schématisation de quelques lignes de champ entre deux contacts TLM lors du passage d'un courant. ..... - 79 -
Figure II-9 : Image issue du logiciel Cadence Virtuoso du dessin de la structure. ..... - 79 -
Figure II-10 : Schéma d'un motif TLM circulaire ..... - 80 -
Figure II-11 : Courbe représentant la résistance mesurée en fonction de la distance entre les plots. ..... - 81 -
Figure II-12 : Images de structures cTLM issues des travaux de A.E.Bazin (a), puis du nouveau design (b). ..... - 82 -
Figure II-13 : Surface d'une plaquette 4 pouces de GaN sur saphir (a) au centre et (b) en périphérie (Microscope Nomarski) ..... - 83 -
Figure II-14 : Images AFM de la surface d'un substrat 4 pouces GaN sur saphir : (a) 50µmx50µm et (b) 5x5µm² (CNR-IMM, Catane). ..... - 83 -
Figure II-15 : Surface d'une plaquette 6 pouces de GaN sur silicium (a) au centre et (b) en périphérie (Microscope Nomarski) d'origine Aixtron. ..... - 84 -
Figure II-16 : Surface d'une plaquette 2 pouces de GaN massif face gallium, (a) au centre et (b) en périphérie (Microscope Nomarski) d'origine Lumilog. ..... - 85 -

Figure II-17 : Face arrière (azote) d'une plaquette 2 pouces de GaN (Microscope Nomarski) d'origine Lumilog ..... - 85 -
Figure II-18 : Images AFM (Veeco) des faces gallium (a) et azote(b) correspondant respectivement aux faces avant et arrière, d'un substrat 2 pouces de GaN massif (dimension 2µmx2µm)..... - 86 -
Figure II-19 : Structures des plaquettes utilisées ..... - 87 -
Figure II-20 : Courbe donnant les températures de la consigne ainsi que celles mesurées par le thermocouple et le pyromètre, en fonction du temps pour un recuit à 600°C de 1min.- 90 -
Figure II-21 : Caractéristique I-V sur plots TLM circulaires en aluminium recuits 1min sous N_2 de 550°C à 650°C..... - 91 -
Figure II-22 : Comparaison de la résistance totale (RT) calculée à partir des I-V pour une structure TLM linéaire (a) et circulaire (b) (cf. figures II-9 et II-12 a) en fonction de la distance entre plots. ..... - 91 -
Figure II-23 : Caractéristiques I-V de contacts ohmiques (Ti 50nm/Al 200nm), NR, 300, 600, 850°C 60s sous N_2 (motifs TLM circulaires). ..... - 93 -
Figure II-24 : Cliché pris au microscope optique montrant la différence de vitesses de gravure entre métaux pour des empilements de TiAlNiAu (gauche) et TiAlTiWAu (droite) en utilisant les solutions de gravure précédemment énoncées. ..... - 94 -
Figure II-25 : Résistances spécifiques de contact extraites de caractéristiques I-V pour différents nettoyages effectués sur GaN n+. ..... - 96 -
Figure II-26 : Evolution de la SCR en fonction de la température de recuit (RTA 1min) pour des échantillons avec et sans backsputtering..... - 98 -
Figure II-27 : Evolution de la SCR pour des contacts Ti /Al (200nm) recuits 1min à 650°C sous N_2 en fonction de l'épaisseur de la couche de Ti. ..... - 99 -
Figure II-28 : Photos de contacts Ti/Al (50nm/200nm) (a) non recuits, puis recuits à (b) 650°C et (c)850°C sous N_2. ..... - 100 -
Figure II-29 : Evolution de la rugosité des contacts ohmiques en fonction de la température, pour trois épaisseurs de Ti..... - 101 -
Figure II-30 : Evolution de la SCR en fonction de la température d'un recuit de 3min sous Ar variant entre 400°C et 650°C, pour des épaisseurs de Ti de 50nm et 70nm. ..... - 102 -
Figure II-31 : Diagramme de phase binaire pour Al et Ti en fonction du pourcentage atomique de chacune des espèces [139]..... - 104 -

Figure II-32 : Images SEM sur coupe transverse d'un contact Ti/Al (50/200nm) non recuit (a) et recuit 1min à 300°C (b) et image STEM en champ clair (Bright Field) du même contact après recuit 1min à 600°C (c), obtenues avec le Dual Beam-FIB-FEI..... - 105 -
Figure II-33 : (a, b) Image TEM en champ clair du contact ohmique (Ti/Al (50/200nm) recuit à 600°C pendant 1min) et (c) cliché de diffraction obtenu sur un grain. ..... - 106 -
Figure II-34 : Evaluation de l'impact du gaz ambiant sur la SCR en fonction de la température, pour deux types de recuits. ..... - 108 -
Figure II-35 : SCR en fonction de la durée d'un recuit à 650°C: RTA (30s à 10min) ou FA (15min à 1h). Contact Ti(70nm)/Al(200nm)..... - 109 -
Figure II-36 : Comparaison de la résistance totale en fonction de la distance entre les plots cTLM et de la SCR, pour des échantillons Ti/Al sur GaN, recuits 650°C pendant 1min sous N_2..... - 111 -
Figure II-37 : Schéma de l'étape de gravure sèche permettant de mettre découvrir la couche de GaN n+ ..... - 113 -
Figure II-38 : Photos SEM de la surface du GaN après gravure plasma de 35min. Masque TEOS PECVD. ..... - 114 -
Figure II-39 : Schéma en coupe de la structure latérale ..... - 115 -
Figure II-40 : SCR extraite de mesures I-V sur motifs cTLM en TiAl (50/200) recuits pendant 1min sous N_2 à 650°C et 750°C. ..... - 115 -
Figure II-41 : Energies et doses d'implantation du Si dans le GaN. Profil de concentration du Si calculé à partir du logiciel SRIM. ..... - 116 -
Figure II-42 : Contacts en TiAl sur GaN/Si avant recuit (a), après un recuit à 650°C (b), après un recuit à 900°C. ..... - 118 -
Figure II-43 : SCR en fonction de la température du recuit (3min sous Ar). Contacts Ti 70nm/ Al 200nm sur GaN hétéroépitaxié sur Si (OMMIC). ..... - 119 -
Figure III-1 : Schémas des diagrammes de bandes pour $\varphi_M > \varphi_{SC}$, (a) avant et (b) après réunion des deux matériaux. ..... - 124 -
Figure III-2 : Schémas des bandes du contact métal/semi-conducteur avec $\varphi_M > \varphi_{SC}$, pour une polarisation V (a) positive et (b) négative. ..... - 125 -
Figure III-3 : Schéma de bandes du contact métal/semi-conducteur d'après le modèle de Bardeen..... - 126 -
Figure III-4 : Modes de conduction dans la jonction métal/semi-conducteur (type n) polarisée en direct. ..... - 128 -

Figure III-5 : Diagramme de bande montrant l'effet Schottky dans un contact métal/semi-conducteur. ..... - 129 -
Figure III-6 : Schéma électrique du modèle à double hauteur de barrière et exemple de caractéristique électrique I(V) en direct [148]. ..... - 131 -
Figure III-7 : Schémas d'une structure Schottky to Schottky (a) vue de dessus et (b) la vue en coupe correspondante sur GaN. ..... - 134 -
Figure III-8 : Caractéristiques courant-tension et densité de courant-tension d'une structure Schottky to Schottky. ..... - 135 -
Figure III-9 : Caractéristique densité de courant-tension sur une structure Schottky to Schottky pour différents traitements de surface. ..... - 136 -
Figure III-10 : Densité de courant mesurée à -30V sur une structure Schottky to Schottky pour différents traitements de surface. ..... - 137 -
Figure III-11 : (a) Caractéristique densité de courant-tension pour différentes épaisseurs de nickel et (b) la densité de courant mesurée à -30V en fonction de l'épaisseur. ..... - 138 -
Figure III-12 : Caractéristiques densité de courant-tension de motifs Schottky to Schottky recuits à 450°C sous Ar pour différentes durées et types. ..... - 140 -
Figure III-13 : Photos prises au microscope optique de la surface d'un plot Schottky en nickel, après un recuit de 3min (de 400°C à 900°C) sous Ar et N_2. ..... - 141 -
Figure III-14 : Caractéristiques densités de courant-tension sur des motifs Schottky to Schottky en Ni (300nm) recuits 3min sous Ar, pour des températures comprises entre 400°C et 550°C. ..... - 143 -
Figure III-15 : Descriptif du processus de fabrication de la diode latérale. ..... - 144 -
Figure III-16 : Schéma en coupe de la structure Schottky to Schottky avec isolation. ..... - 146 -
Figure III-17 : Caractéristiques densité de courant-tension de motifs Schottky to Schottky sans isolation ..... - 147 -
Figure III-18 : Schéma en coupe de la diode latérale sans isolation. Contact Schottky réalisé par lift-off. ..... - 149 -
Figure III-19 : Caractéristiques J-V (a) en inverse et (b) en direct de la diode réalisée par lift-off. Ohmique Ti(50nm)Al(200nm) RTA 650°C Ar 60s, Schottky Ni (300nm) 450°C Ar 3min RTA. ..... - 150 -
Figure III-20 : Caractéristiques courant-tension d'une diode Schottky latérale (a) polarisée en inverse et (b) polarisée en directe, pour des températures variant de la température ambiante à 125°C. ..... - 151 -

Figure III-21 : Courbe de Richardson pour des mesures effectuées de 25°C à 125°C. .... - 152 -
Figure III-22 : Caractéristiques densité de courant-tension sur des diodes en Ni (300nm) réalisées par lift-off avec couche d'isolation TEOS PECVD. Recuit RTA 3min sous Ar de 400°C à 500°C. ..... - 154 -
Figure III-23 : Image microscope optique (a) et schéma en coupe correspondante (b) de la structure de diode latérale sur GaN. ..... - 155 -
Figure III-24 : Comparaison des caractéristiques courant-tension de deux diodes Schottky dont l'un est réalisée par lift-off. ..... - 156 -
Figure III-25 : Evolution de la hauteur de barrière et du facteur d'idéalité sur des diodes latérales en fonction de la température du recuit (Contact Ni 300nm, recuit 3min en RTA sous Ar) ..... - 157 -
Figure III-26 : Image au microscope optique(a) et schéma en coupe (b) de la structure de diode latérale réalisée avec un contact Schottky NiAu. ..... - 158 -
Figure III-27 : Caractéristiques courant-tension sur des diodes latérales dont le contact Schottky Ni/Au a été recuit de 350°C à 450°C. ..... - 159 -
Figure III-28 : Schéma de la structure d'une diode latérale. GaN épitaxié sur substrat silicium- 160 -
Figure III-29 : Comparaison des caractéristiques courant-tension en inverse (a) et en direct (b) sur une diode Schottky latérale sur GaN sur substrat saphir et silicium. ..... - 161 -
Figure III-30 : Schéma de la structure pseudo-verticale avec contact Schottky en nickel sans anneau de garde ni métal de recharge. ..... - 164 -
Figure III-31 : Caractéristiques J-V en inverse (a) et en direct (b) sur plusieurs diodes Schottky PV. (Contact Ni, sans anneau de garde)..... - 164 -
Figure III-32 : Schéma en coupe d'une diode pseudo-verticale avec recharge métallique sur les contacts ohmique et Schottky ..... - 165 -
Figure III-33 : Comparaison de caractéristiques J-V moyennes obtenues avant et après recharge métallique sur le contact Schottky nickel d'une diode pseudo-verticale en polarisation inverse (a) et directe (b)..... - 166 -
Figure III-34 : Caractéristiques inverses J-V obtenues sur des diodes pseudo-verticale avec et sans présence d'une recharge métallique. ..... - 167 -
Figure III-35 : (a) Schéma en coupe de la structure de la diode pseudo-verticale avec présence de l'anneau de garde et (b) le profil d'implantation simulé pour du magnésium. .... - 169 -

Figure III-36 : Caractéristiques J-V mesurées sur des diodes pseudo-verticales avec et sans anneau de garde, (a) en polarisation inverse et (b) en polarisation directe. ..... - 170 -
Figure III-37 : Densité de courant entre 0V et -600V, mesurée sur une diode Schottky pseudo-verticale avec ADG Mg non activé. ..... - 171 -

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Paramètres cristallins des deux structures du nitrure de gallium..... - 25 -
Tableau I-2 : Mobilités min et max des porteurs dans le GaN et les paramètres permettant d'estimer la mobilité de ces porteurs en fonction la température [6] ..... - 29 -
Tableau I-3 : Résumé des mobilités des porteurs dans plusieurs semi-conducteurs à 300K [9] ..- 30 -
Tableau I-4 : Valeurs théoriques des conductivités thermiques et coefficients de dilatation thermiques pour quelques semi-conducteurs [18-20]. ..... - 33 -
Tableau I-5 : Résumé des principaux substrats utilisés pour l'hétéro-épitaxie de GaN wurtzite. ..... - 35 -
Tableau I-6 : Dopants les plus fréquents dans le GaN [46]..... - 47 -
Tableau I-8 : Différents gaz et techniques de gravure utilisés avec le GaN ..... - 51 -
Tableau I-9 : Exemples de quelques solutions utilisées pour le nettoyage du GaN [68-80]... - 52 -
Tableau I-10 : Résumé des passivations utilisables sur le GaN. ..... - 53 -
Tableau I-11 : Liste des métaux les plus fréquemment utilisés comme contacts ohmiques sur GaN. ..... - 55 -
Tableau I-12 : Quelques métaux utilisés sur le GaN en tant que contact redresseur. ..... - 57 -
Tableau II-1 : Caractéristiques des plaquettes utilisées dans le cadre de ce travail ..... - 87 -
Tableau II-2 : Vitesses de dépôt des différents métaux utilisables dans le bâti. ..... - 88 -
Tableau II-3 : Liste et composition des solutions utilisées dans le cadre de ce travail pour les nettoyages. ..... - 96 -
Tableau III-1 : Liste et composition des solutions utilisées pour le nettoyage du GaN avant dépôt du nickel. ..... - 136 -
Tableau III-2 : Photos (Microscope optique) de la surface d'un contact métallique après différentes attaques chimiques pour deux types de passivations. ..... - 145 -
Tableau III-3 : Récapitulatif des différentes valeurs de φ_B et n obtenus sur les diodes latérales - 162 -
Tableau III-4 : Résumé des valeurs de hauteurs de barrière, facteur d'idéalité et tenions de claquage obtenus sur les diodes pseudo-verticales. ..... - 172 -

Introduction générale

Pour la première fois en 1873, l'effet thermoionique a été rapporté par le Pr. Frederick Guthrie. Cet effet correspond à un déplacement d'électrons émis par une cathode chargée négativement vers une anode chargée positivement, sous l'effet de la chaleur au voisinage d'un filament, créant ainsi un courant. Par la suite, il a été utilisé pour mettre au point ce que l'on a appelé les diodes à vide. Depuis, ces éléments ont été largement remplacées par les diodes à semi-conducteurs, souvent à base de silicium. Le silicium est à la base de l'électronique moderne et se retrouve dans une grande majorité des composants. Les besoins actuels du secteur de l'électronique de puissance sont si importants qu'ils confrontent l'industrie de la microélectronique aux limites du silicium. Si l'on veut satisfaire à l'augmentation de la puissance, il est aujourd'hui nécessaire en technologie silicium d'augmenter la taille des composants. De plus cette augmentation engendre des pertes énergétiques (notamment en commutation), ce qui va à l'encontre des démarches actuelles notamment guidé par les marchés, qui privilégient la miniaturisation et les hauts rendements énergétiques. Il devient alors impératif de remplacer le silicium par matériaux compatibles avec ces besoins. Parmi ceux-ci, les semi-conducteurs à large bande interdite comme le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de gallium (GaN) occupent une place de choix.

Parmi ces matériaux, le GaN est utilisé depuis de nombreuses années dans l'industrie optoélectronique. Or, il possède également un grand nombre de qualités requises pour être utilisé en électronique de puissance. En effet, le GaN possède une large bande interdite (3,43eV à 300K), un fort champ critique (~3MV/cm) ainsi qu'une vitesse de saturation des électrons élevée.

L'idée d'utiliser le GaN en électronique de puissance n'est pas récente. Cependant, on s'est heurté à de nombreuses difficultés en particulier quant à la synthèse de ce matériau. Ainsi, les monocristaux de GaN présentent encore des dimensionnels faibles pour des coûts très élevés. La solution alternative aux monocristaux est l'utilisation de matériau hétéroépitaxié.

Cependant, il a été longtemps difficile d'obtenir un matériau présentant une épaisseur raisonnable avec une bonne qualité cristallographique et dans des diamètres mécaniquement et économiquement compatibles avec l'industrie microélectronique, ce qui a repoussé d'autant son utilisation. Aujourd'hui, les progrès atteints dans l'industrie de la microélectronique et l'expérience acquise dans le domaine de l'optoélectronique sur le GaN, ont permis le développement de procédés de croissance du GaN compatible avec l'électronique de puissance. La majorité du GaN commercialement disponible aujourd'hui est le GaN hétéroépitaxié sur substrat saphir. Plusieurs études ont montré la faisabilité d'une couche de GaN de bonne qualité cristallographique sur des substrats silicium de grande taille (de 6 à 8 pouces) et ce, pour un coût réduit.

Conscients du potentiel du GaN, les sociétés STMicroelectronics, OMMIC, PICOGIGA et SILTRONIX, le Laboratoire de Microélectronique de Puissance (LMP) et le Centre De Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) ont mis en place le projet G^2REC soutenu par l'agence OSEO et qui a pour but de développer des diodes Schottky de puissance en GaN hétéroépitaxié sur des substrats silicium. Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans cet axe de recherche et a pour but de développer les briques technologiques élémentaires pour la réalisation d'un démonstrateur de diode Schottky 600V sur GaN.

Le chapitre I de ce mémoire présentera de façon générale le nitrure de gallium. Nous verrons ensuite les procédés de croissance de ce matériau ainsi que les difficultés rencontrées pour obtenir un matériau de bonne qualité cristallographique. Puis, une description des différents procédés technologiques, pour la réalisation de composants microélectroniques sur le nitrure de gallium, sera faite. Les différents dispositifs déjà existants sur nitrure de gallium seront présentés, suivis de la description des structures de diodes Schottky réalisées dans ce travail de thèse.

Le chapitre II sera consacré à l'étude de la première brique technologique, le contact ohmique. Après une présentation de la théorie du contact métal/semi-conducteur dans le cas précis du GaN, nous verrons une technique de caractérisation utilisée pour vérifier le bon comportement de ces contacts : la méthode TLM (Transfert Length Method). L'influence de différents paramètres technologiques (métaux, température de recuit….) sur la qualité du

contact constituera le cœur de ce chapitre. Cette étude sera menée sur du GaN avec différentes valeurs de dopages et sur différentes natures de substrats avec pour but l'obtention d'une valeur de résistance spécifique la plus faible possible.

Le troisième chapitre exposera l'étude sur le contact Schottky. Après une présentation de la théorie du contact métal/semi-conducteur redresseur, nous étudierons le comportement électrique de ce contact pour différents traitements de surface, épaisseurs de contacts, traitements thermiques et procédés de photolithographie. Après une étude préliminaire sur une structure simple (Schottky To Schottky), nous étudierons une première diode de structure latérale. Nous verrons s'il est possible d'obtenir un bon comportement redresseur et dans quelles conditions les valeurs de courant de fuite, hauteur de barrière et facteur d'idéalité sont optimum. Enfin, nous étudierons la structure la plus élaborée de cette thèse, la structure pseudo-verticale. Cette structure correspondant au démonstrateur Schottky sera composée des différentes briques technologiques développées dans le cadre de cette thèse, ainsi que dans d'autres travaux menés au sein de STMicroelectronics et du LMP.

Nous conclurons par le rappel des principaux résultats obtenus et proposerons des solutions pour optimiser la diode Schottky GaN afin d'obtenir les meilleures performances possibles.

I Chapitre 1 : Le nitrure de gallium : propriétés, élaboration et applications.

Dans la microélectronique actuelle, le silicium est le semi-conducteur roi, car il est utilisé dans la grande majorité des composants. L'évolution de ces composants est toujours dictée par les mêmes besoins. Il faut toujours concevoir des composants de moindre encombrement, consommant moins d'énergie, ayant des performances sans cesse croissantes. Dans cette course à la performance, le silicium a longtemps été le seul semi-conducteur. Dans le cadre d'applications où de fortes puissances sont requises, la taille des composants en silicium pouvant supporter ces contraintes devient trop importante et amplifie exponentiellement leur coût de fabrication. Des études ont donc été menées sur d'autres matériaux. Le carbure de silicium (SiC) a longtemps été considéré comme le candidat idéal pour succéder au silicium. Cependant, sa faible mobilité électronique et son coût élevé ont contraint chercheurs et industriels à se tourner vers un autre semi-conducteur. Pour les applications destinées à des milieux plus hostiles, le GaN s'est naturellement présenté comme le candidat idéal. Comme nous allons le voir au cours de ce chapitre, le GaN présente d'excellentes propriétés électriques, qui font de ce matériau la solution pour des applications de puissance. Dans un premier temps, nous aborderons les structures cristallines du GaN, ainsi que ses propriétés tant électriques que physiques. Puis, nous présenterons les nombreux défis technologiques nécessaires à la réalisation d'un composant de puissance sur GaN.

I.1 Propriétés du nitrure de gallium

I.1.1 Structure cristalline

Les nitrures d'éléments de la colonne III du tableau périodique de Mendeleiev, comme le gallium, l'aluminium ou l'indium se présentent essentiellement sous deux formes cristallines : la phase hexagonale et la phase cubique. Il existe aussi une structure dite NaCl,

mais son apparition ne se fait qu'à des pressions extrêmement élevées et, de fait, nous ne l'aborderons pas. Le polymorphe le plus stable thermodynamiquement est l'hexagonal ou h-GaN (structure wurtzite). La phase cubique ou c-GaN (zinc-blende), ne peut quant-à elle être obtenue que dans des conditions de croissance bien particulières. De surcroît, elle est thermodynamiquement instable. De par la difficulté à synthétiser la phase cubique, l'essentiel des études menées sur ces matériaux s'effectue sur la phase hexagonale. Les deux structures cristallines seront dans un premier temps présentées de façon à bien cerner ce qui les différencie et à mettre en avant les avantages du polymorphe hexagonal.

La structure zinc-blende est constituée de deux réseaux cubiques faces centrées, constitués chacun d'un atome différent, interpénétrés et décalés d'un quart de la diagonale de la maille, soit (¼ ¼ ¼). La structure wurtzite, elle, correspond à deux réseaux hexagonaux constitués chacun d'un type d'atome et décalés de 5/8e de la maille élémentaire suivant l'axe c. L'arrangement des atomes dans chacune des mailles est représenté dans la figure I-1. En définitive, les deux réseaux sont relativement proches lorsque l'on regarde la structure wurtzite dans la direction (0001). La principale différence avec l'orientation (111) de la maille cubique concerne la séquence d'empilement. Cette différence, visible sur la Figure I-1, se situe au niveau du troisième atome voisin.

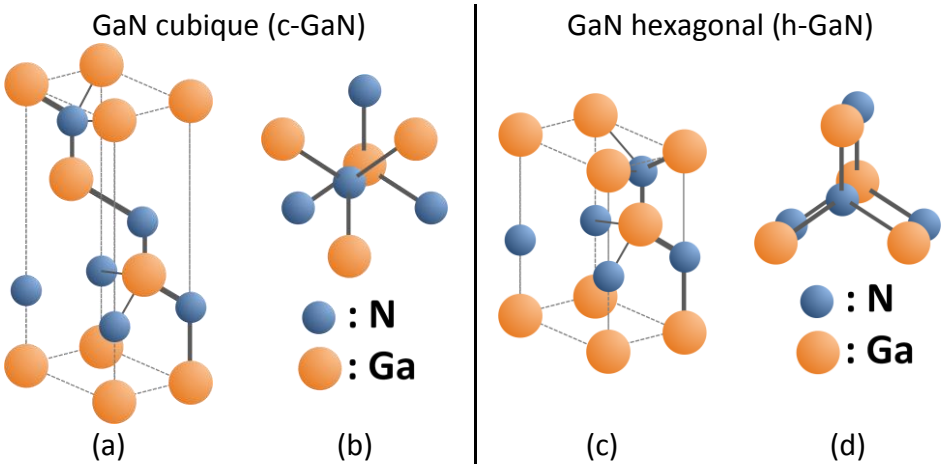


Figure I-1 : Différences entre les polymorphes zinc-blende (cubique) et wurtzite (hexagonal) du GaN. (a) et (c) : structures cristallines et (b) et (d) conformations décalées et éclipsées, respectivement.

Les paramètres cristallins de ces deux structures sont rapportés dans le tableau I-1 [1, 2].

Tableau I-1 : Paramètres cristallins des deux structures du nitrure de gallium

	Cubique (Zinc Blende)	Hexagonal (Wurtzite)
Paramètres de maille	a_{300K} = 4,511Å	a_{300K} = 3,188Å c_{300K} = 5,185Å

Le rapport c/a de la maille de GaN se rapproche de la valeur théorique pour une structure hexagonale parfaite qui est $\sqrt{8/3}$. On peut donc considérer que les atomes de gallium sont sur des sites tétraédriques peu distordus. Concernant la phase cubique, il est plus difficile d'avoir des valeurs sûres, car à l'heure actuelle, l'obtention des couches suffisamment épaisses de GaN cubique exemptes de défauts structuraux (défauts ponctuels ou inclusions parasites de phase hexagonale) est ardue, rendant les mesures particulièrement difficiles. La configuration et l'empilement des atomes dans le GaN confèrent à ce matériau différentes propriétés que nous allons aborder par la suite.

I.1.2 Propriétés du nitrure de gallium

I.1.2.1 Propriétés électriques

La structure de bande :

Le nitrure de gallium est un semi-conducteur qui présente un gap direct, ce qui signifie que le minimum de la bande de conduction (*Ec*) et le maximum de la bande de valence (*Ev*) se situent à une valeur presque identique de vecteur d'onde k sur le diagramme représentant l'énergie E en fonction du vecteur d'onde k. Pour le GaN, ce gap se situe au point Γ, centre de la zone de Brillouin (k=0). Les premières zones de Brillouin et les structures de bandes suivant les directions principales sont représentées dans la figure I-3.

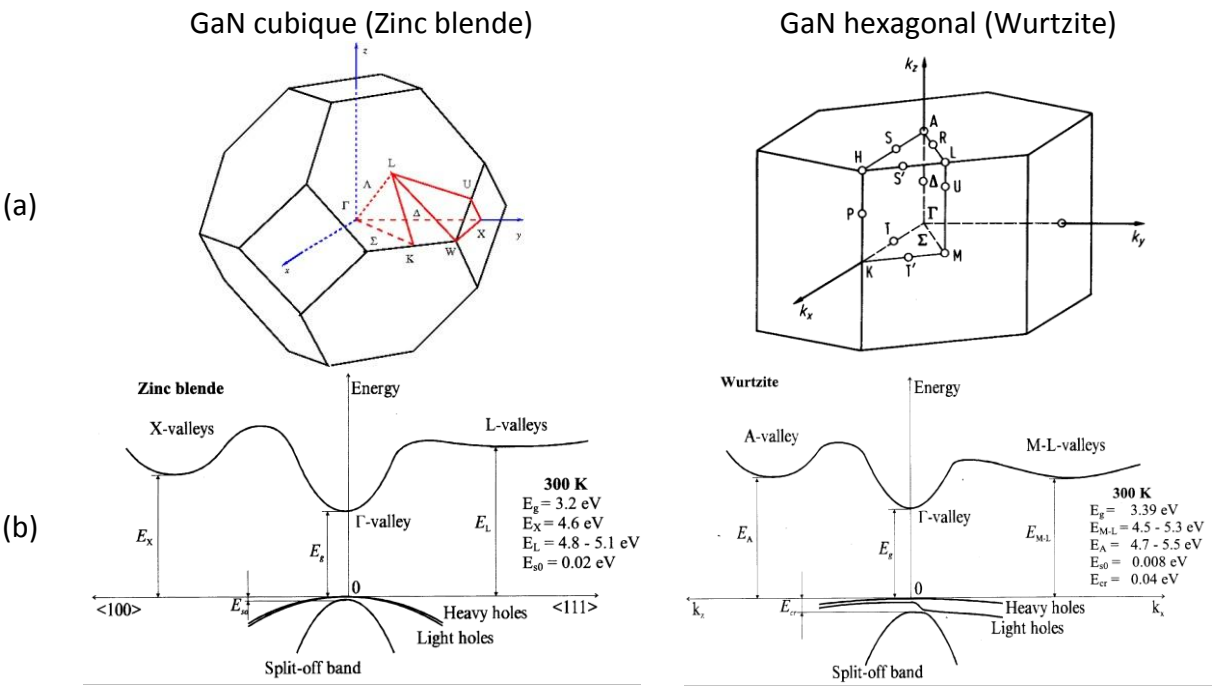


Figure I-2 : (a) Mailles primitives (premières zones de Brillouin) et (b) diagrammes E(k) des bandes pour le GaN cubique et hexagonal, calculées à partir de données expérimentales [3, 4].

Les structures hexagonales et cubiques présentent une largeur de bande interdite de 3,43eV et 3,20eV respectivement à 300K. Ces valeurs augmentent lorsque la température diminue, comme en témoigne cette équation établie par Y.P.Varshni à partir de données expérimentales [5] :

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$ Equation I-1

Où E_0 = 3,47 eV, α = 0,599meV.K^{-1} et β = 880K. Cette formule nous donne un gap de 3,424eV pour le GaN hexagonal à une température de 300K. Cette valeur est à comparer avec celle du 4H-SIC qui vaut 3,240eV et celle du Si calculée à 1,103eV à 300K (Toujours calculées à partir de l'Equation I-1). De cette valeur de gap dépend notamment le champ de claquage que nous aborderons juste après. Une large bande interdite va de pair avec une faible densité intrinsèque des porteurs. Le GaN NID (Non Intentionnellement Dopé) est en fait toujours dopé et de type n. La densité électronique peut varier de 10^{16} à 10^{19} at.cm^{-3} en fonction du type de croissance. Les valeurs mesurées sont peu fiables, car d'un côté les défauts du GaN vont contribuer à donner des valeurs plus élevées et de l'autre, des phénomènes de compensation des donneurs par des accepteurs, situés à des niveaux

profonds, peuvent avoir lieu contribuant à abaisser la valeur de densité électronique mesurée. Avec plus de réussite, les mesures par effet Hall permettent, en fonction de la température d'obtenir des valeurs plus fiables de densité et ainsi que l'énergie d'activation des donneurs. L'énergie d'activation dépend de la concentration des donneurs (Equation I-2) :

$$E_a(N_d) = E_a(N_d = 0) - \alpha N_d^{1/3} \qquad \text{Equation I-2}$$

Où α est la constante d'écran dans le GaN ($2{,}4 \times 10^{-8}$ eV.cm^{-1}). Pour le GaN non-intentionnellement dopé, l'énergie d'activation E_a ($N_d = 0$) est donnée pour 30meV. Pour un dopage de 3×10^{17} at.cm^{-3}, on trouve une énergie d'activation de 17meV. Au-delà de 10^{18} at.cm^{-3}, l'énergie d'activation s'annule. La densité électronique ne décroit plus avec la température, ce qui correspond à un comportement métallique (Semi-conducteur au-delà de la transition de Mott).

Champ de claquage

Une autre caractéristique qui a son importance lorsque l'on s'intéresse à l'électronique de puissance est le champ de claquage ou champ critique. De ce paramètre va dépendre la tension maximale de fonctionnement du composant. En effet, plus sa valeur sera élevée, plus il sera aisé de fabriquer des composants avec un fort dopage et de taille réduite, avec les conséquences bénéfiques que cela a sur les caractéristiques de ce dispositif, comme des résistances d'accès plus faibles. La valeur du champ de claquage théorique du GaN est mise en regard de celui d'autres semi-conducteurs dans la figure suivante :

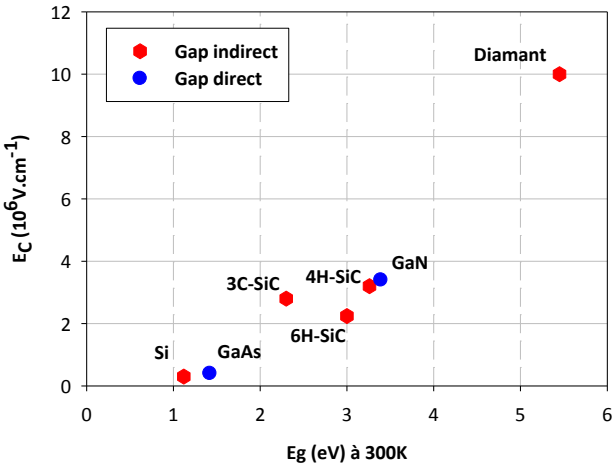


Figure I-3 : Champs critiques de différents matériaux semi-conducteurs pour une concentration de dopants de $1x10^{16}$ cm^{-3}, en fonction de leur gap (à 300 K)[6] [7]

On constate que les matériaux à large bande interdite possèdent un champ de claquage supérieur à celui d'autres matériaux comme le Si ou le GaAs. Le champ électrique critique du diamant (environ 10 MV.cm^{-1} à 300K) est théoriquement 30 fois plus élevé que celui du Si. Celui du GaN est de l'ordre de 3,4 MV.cm^{-1} à 300K soit 11 fois plus élevé que le champ critique du Si.

Comme dit précédemment, le champ de claquage et la largeur de bande interdite sont liés, notamment par la formule suivante :

$$E_C \propto Eg^{3/2} \qquad \text{Equation I-3}$$

Cette relation signifie que plus le gap est important, plus le champ de claquage théorique sera élevé, comme on peut le voir sur la Figure I-3. Cela signifie aussi que le champ critique diminue quand la température augmente (cf. Equation I-1).

Mobilité

Sous l'effet d'un champ, les porteurs de charge (électrons et trous) vont se déplacer dans le matériau. Le libre parcours moyen sans choc va conditionner le mouvement des porteurs dans le cristal. Or, toute modification dans ce réseau, comme l'élévation de la température ou le dopage, va modifier la mobilité des porteurs notée généralement µ. Ces dépendances de la mobilité sont calculables à l'aide de la formule suivante [8]:

$$\mu = \mu_{\min}\left(\frac{T}{300}\right)^{\beta} + \frac{\mu_{\max}\left(\frac{T}{300}\right)^{\alpha} - \mu_{\min}\left(\frac{T}{300}\right)^{\beta}}{1+\left(\frac{N_{tot}}{N_{ref}}\right)^{\gamma}}$$

Equation I-4

Où T est la température, N la concentration des porteurs, α, β et γ des paramètres propres à chaque semi-conducteur dont les valeurs sont reportées dans le tableau suivant dans le cas du GaN.

Tableau I-2 : Mobilités min et max des porteurs dans le GaN et les paramètres permettant d'estimer la mobilité de ces porteurs en fonction la température [6]

Porteurs	μ_{min} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	μ_{max} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	N_{ref} (cm^{-3})	α	β	γ
Electrons	55	1000	$2x10^{17}$	-2	-3,8	1
Trous	30	170	$3x10^{17}$	-5	-3,7	2

L'Equation I-4 nous permet de tracer l'évolution des mobilités en fonction de la concentration de porteurs pour des températures variant de 250K à 475K. Ces courbes sont représentées sur la Figure I-4 :

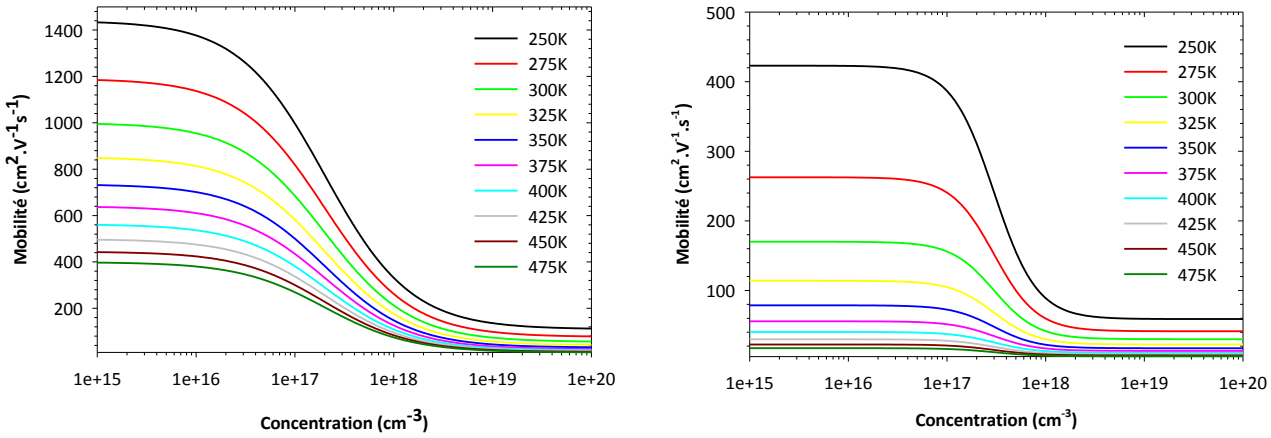


Figure I-4 : Courbes de mobilité des électrons (a) et des trous (b) en fonction de leur concentration, pour des températures variant de 250K à 475K, calculées à partir de l'équation I-4.

On constate donc que plus le dopage du matériau est élevé, plus la mobilité va chuter, ce qui est le cas de tous les semi-conducteurs. On constate également que l'impact de la température sur la mobilité des porteurs est fort à faible concentration. La mobilité des électrons dans le GaN est du même ordre de grandeur que celle dans 3C-SiC, plus

précisément autour de 900 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 300K, pour une concentration de porteurs de l'ordre de 10^{16} cm^{-3}. En revanche, la mobilité des trous, de l'ordre de 170 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 300K est 4 fois plus importante que dans le 3C-Sic, mais également 4 fois plus faible que dans le Si. Ces valeurs, ainsi que celles d'autres semi-conducteurs sont reportées dans le Tableau I-3 :

Tableau I-3 : Résumé des mobilités des porteurs dans plusieurs semi-conducteurs à 300K [9]

Semi-conducteur	Mobilité des électrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) à 300K	Mobilité des trous ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) à 300K
GaN	900	170
3C-SiC	900	40
4H-SiC	750	115
Si	1360	600
GaAs	8500	400

La différence importante entre les mobilités du GaN et du GaAs est notamment liée à la différence des masses effectives des porteurs de charge, plus importantes pour le GaN. Cette « supériorité » du GaAs par rapport au GaN n'est cependant plus valable sous un fort champ électrique. En effet, les semi-conducteurs III-V présentent une structure de bandes particulière. Sous l'effet d'un fort champ électrique, la loi de variation de la mobilité n'est pas continument croissante, comme pour les autres semi-conducteurs, mais est non-linéaire. A 200kV/cm pour le GaN, il se produit un pic de survitesse (5kV/cm pour le GaAs). Ce pic a pour conséquence une vitesse des porteurs plus élevée pour le GaN sous fort champ électrique. En conséquence, la vitesse de saturation est atteinte beaucoup plus tard, ce qui permet l'utilisation du GaN à de fortes tensions.

I.1.2.2 Propriétés physico chimiques

La polarité du GaN

Une particularité du cristal du GaN, lorsque celui-ci croît dans une direction perpendiculaire au plan c, direction (0001) (cas le plus répandu), est qu'il présente une polarisation. En effet, la structure ne possède pas de centre d'inversion, ce qui fait que les directions (0001) et

$(000\bar{1})$ ne sont pas identiques. Ces deux directions définissent des surfaces de type différent, qui sont la face Ga (0001) et la face N $(000\bar{1})$.

A cette polarisation macroscopique spontanée, s'ajoute une polarisation piézoélectrique. Si l'origine et l'orientation de ces deux polarisations sont identiques, le sens de la polarisation piézoélectrique varie en fonction des contraintes présentes dans la couche épitaxiée.

Le champ électrique créé par cette polarité globale va être problématique pour les composants optoélectroniques, car le taux de recombinaison des porteurs dans les puits quantiques est diminué et fait chuter l'efficacité des DELs (Diodes ElectroLuminescentes). En revanche, pour des composants comme les FETs (Field Effect Transistors) ou les HEMTs (High Electron Mobility Transistors), le fort champ électrique va être bénéfique, notamment par la création d'un gaz d'électrons, nous y reviendrons par la suite. D'un point de vue procédé de fabrication, les faces de natures différentes vont être à l'origine de comportements différents face aux traitements thermiques, nettoyages ou encore vis-à-vis de l'adhérence de certains métaux.

Ce GaN (dit « c-plane » ou plan c-) représente la grande majorité du GaN présent sur le marché. Les plaquettes que nous avons utilisées, en provenance de Velox Semiconductors, sont de polarité gallium.

Il est possible de changer la polarité, suivant l'orientation c, par l'ajout d'une forte concentration en Mg lors de la croissance, ce qui va provoquer l'inversion de la polarité du GaN, indépendamment de la polarité du substrat (saphir) [10].

D'autres travaux récents ont également mis en évidence une polarité moindre du GaN, lorsque celui-ci était épitaxié suivant les plans m- et a-. La Figure I-5 représente le plan c- dans le cristal de GaN comparé aux plans a- et m-.

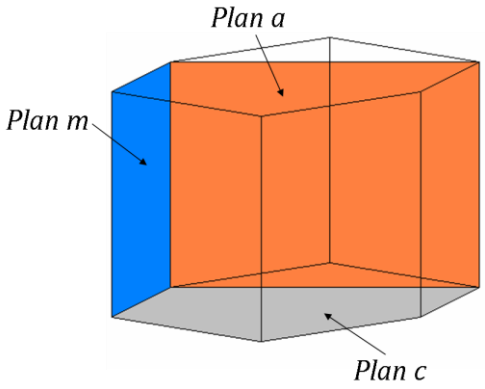


Figure I-5 : Les différents plans dans le cristal de GaN

En effet, il est possible de choisir l'orientation de la croissance grâce au dépôt de couches tampons (AlN, GaN) à basse température qui vont ensuite être recuites. La possibilité de choisir une orientation suivant les plans m et a intéresse les laboratoires et les industriels travaillant sur les DELs ou les diodes laser. Même si ces expériences sont aujourd'hui encore majoritairement à l'état de recherche, quelques fabricants proposent tout de même des substrats de GaN épitaxié suivant ces plans, sur substrats saphir pour l'épitaxie de GaN non polaire. Cependant, les densités de dislocations restent élevées, entre 10^9 et 10^{11} cm^{-2}. C'est le cas de Ammono[11], Crystal Systems [12], Oxford Instruments [13], Kyma Technologies [14], Mitsubishi [15, 16] ou Matsushita [17].

Propriétés thermiques

La conductivité thermique du GaN est de 1,3 $W.K^{-1}.cm^{-1}$. Ce paramètre, en électronique de puissance où de fortes dissipations de chaleur sont nécessaires, représente la capacité du matériau à transférer une quantité de chaleur par unité de temps ($1W=1J.s^{-1}$) et par unité de surface sous un gradient de température. La conductivité thermique du GaN est assez proche de celle du silicium (1,5 $W.K^{-1}.cm^{-1}$). En revanche, elle est trois fois supérieure à celle du GaAs et du saphir, mais trois à quatre fois plus faible que celle du SiC (selon le polytype). Idéalement, il faut que cette valeur soit la plus élevée possible pour les applications d'électronique de puissance, car la chaleur non dissipée va entraîner une élévation de la température du composant qui va se traduire comme on l'a vu dans le paragraphe I.1.2.1 par une diminution de la mobilité et donc des performances électriques des composants.

L'autre paramètre important est le coefficient de dilatation thermique. Il varie de 5,59x10^{-6} K^{-1} à 5,11x10^{-6} K^{-1} entre 300K et 900K suivant l'orientation a et de 3,17x10^{-6} K^{-1} à 4,47x10^{-6} K^{-1} suivant l'orientation c. Ce coefficient va donner une information sur la façon dont le matériau se dilate ou se contracte avec la température. Il sera à prendre en considération notamment lors du choix du substrat pour l'hétéro-épitaxie, comme nous le verrons plus tard. Coefficients de dilatation thermique et conductivité thermique sont répertoriés dans le Tableau I-4 pour le nitrure de gallium ainsi que pour d'autres semi-conducteurs.

Tableau I-4 : Valeurs théoriques des conductivités thermiques et coefficients de dilatation thermiques pour quelques semi-conducteurs [18-20].

	Conductivité thermique (W.K^{-1}.cm^{-1})	Coefficients de dilatation thermique (x10^{-6} K^{-1})	
		$\Delta a/a_{(300K)}$	$\Delta a/a_{(900K)}$
h-GaN	1,3	5,59	5,11
Si	1,5	2,6	4,2
3C-SiC	4,9	3,8	4,8
GaAs	0,5	5,73	6

I.2 Techniques de croissance et élaboration du GaN

Nous avons vu qu'il existe plusieurs polymorphes du GaN, la phase cubique et la phase hexagonale étant les plus répandues. L'élaboration de la phase cubique étant sujette à des problèmes d'instabilité, il n'est pas rare de trouver des inclusions de GaN hexagonal (plus stable) dans du matériau cubique. De plus, les caractéristiques électriques du GaN cubique étant moins intéressantes, le GaN hexagonal représente la majorité du GaN disponible sur le marché.

I.2.1 Cristallogenèse du GaN

Il est possible de fabriquer des cristaux massifs de GaN. Malheureusement, leur élaboration nécessite des températures pouvant atteindre 2500°C et des pressions de quelques dizaines de kbar. Les techniques utilisées par quelques compagnies et laboratoires, pour la croissance de cristal de GaN sont peu nombreuses. On peut citer la HPNSG (High Pressure Nitrogen Solution Growth) [21, 22] ou la cristallogenèse par flux de sodium [23], de potassium [24] ou de

lithium [25]. Leszczynski et al. [26] ont réussi à faire croître des cristaux jusqu'à 1cm^2 à des températures de l'ordre de 1800K sous 15kbar pendant 50h, avec des épaisseurs de 100µm environ par la technique HPNSG, comme on peut le voir sur la Figure I-6. Ces conditions de fabrication difficiles à atteindre font des monocristaux de GaN des substrats encore peu répandus. De plus, ils sont de taille trop réduite pour envisager une industrialisation.

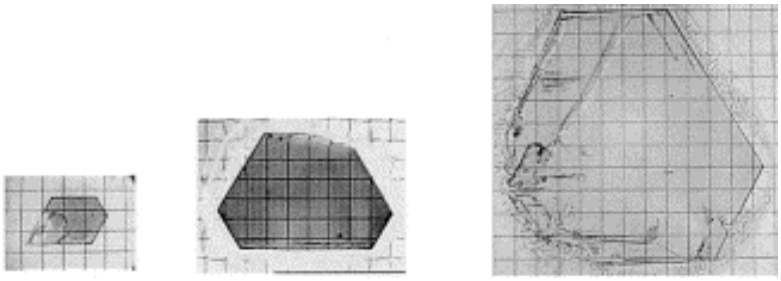


Figure I-6 : Cristaux de GaN obtenus par HPNSG [22], 1 carreau = 1mm x 1mm.

I.2.2 Epitaxie du GaN

Face à ce verrou, la solution consiste à faire croître le GaN sur un support (substrat). Les caractéristiques importantes à prendre en compte, lorsque l'on parle de croissance sur un substrat, sont les paramètres de maille et les coefficients de dilatation thermique. En effet, pour maximiser les chances d'avoir un matériau avec le moins de défauts et de contraintes possibles, il est nécessaire de faire croître le GaN sur un substrat doté d'une structure cristallographique la plus « compatible » possible avec celle du nitrure de gallium.

I.2.2.1 Substrats pour la croissance du GaN

Le premier choix pourra se porter sur les substrats en GaN épitaxié. Effectivement, la croissance de GaN sur un substrat de même nature (homo-épitaxie) semble la plus simple, elle est aussi la plus chère. Plusieurs fabricants proposent aujourd'hui du GaN homo-épitaxié en fortes épaisseurs (~300µm) sur substrat saphir à leur catalogue, c'est le cas de Lumilog. Récemment, InLustra, une entreprise californienne a démarré la production de substrats GaN (EPVH) et annoncé des densités de dislocations (fautes d'empilement) inférieures à 5x10^5 cm^{-2} pour les couches épitaxiées sur ses substrats.

L'autre solution réside dans le choix d'un substrat de nature différente du nitrure de gallium, mais avec des caractéristiques cristallographiques proches de celles du GaN. Plusieurs

matériaux sont actuellement utilisés avec plus ou moins de réussite. Le tableau suivant reprend les principaux substrats utilisés pour l'hétéro-épitaxie [27] :

Tableau I-5 : Résumé des principaux substrats utilisés pour l'hétéro-épitaxie de GaN wurtzite.

Substrat	Structure cristalline	Désaccord de maille avec le GaN	Coefficients de dilatation thermique ($x10^{-6}$ K^{-1}) à 300K	
			Δa/a	Δc/c
GaN	Hexagonale	-	5,59	3,17
Saphir (Al_2O_3)	Hexagonale	16% (rotation de 30°)	7,5	8,5
6H-SiC	Hexagonale	3,36%	4,2	4,68
ZnO	Hexagonale	1,9%	2,9	4,75
Si (111)	Cubique	17%	2,6	4,2
GaAs	Cubique	20%	5,73	6

On voit notamment dans ce tableau que les substrats en oxyde de zinc (ZnO) présentent le désaccord de maille le plus faible. Cependant, ce matériau supporte très mal les hautes températures. De même, le SiC sous sa forme hexagonale (6H) présente un désaccord relativement faible (3,36%) et une bonne conductivité thermique, identique à celle du 3C-SiC ($4,9 W.K^{-1}.cm^{-1}$ cf. Tableau I-4), il permet une épitaxie de GaN de bonne qualité et il est également utilisé en optoélectronique, mais il reste très cher.

Ensuite, on retrouve des matériaux, certes avec un désaccord de maille plus important, mais qui présentent l'avantage d'être moins chers à produire et dans des dimensions pouvant aller jusqu'à 6 pouces. C'est le cas du saphir (Al_2O_3) utilisé par l'industrie optoélectronique depuis les années 90, pour sa transparence sur l'ensemble du spectre visible et dont l'utilisation s'est généralisée à tous les domaines de la microélectronique. Ce substrat présente un désaccord de maille de près de 16% avec le GaN (30% au départ, réduit de moitié lors de la croissance grâce à une rotation de la maille de GaN d'environ 30° par rapport au saphir). Il souffre d'un coefficient de dilatation thermique assez éloigné du GaN suivant l'axe a ($7,5x10^{-6}$ K^{-1} pour le saphir contre $5,59x10^{-6}$ K^{-1} pour le GaN). Ces quelques inconvénients ont pour conséquence des films de GaN épitaxiés sur saphir avec des densités de défauts élevées, entre 10^6 et 10^9 cm^{-2}. Enfin, sa conductivité thermique relativement

basse (0,5W.cm^{-1}.K^{-1}) fait que le saphir se comporte comme un isolant thermique lors d'une utilisation à de fortes puissances.

Le silicium est lui aussi un très bon candidat, de par son faible coût et de part la maturité des technologies sur silicium à l'heure actuelle. On utilise généralement l'orientation (111) du silicium car celle-ci présente une symétrie de surface hexagonale. Cependant, la limitation en température et son fort désaccord avec le GaN rend la croissance très complexe et limite la croissance du GaN à de faibles épaisseurs, sous peine de voir apparaitre une quantité trop importante de défauts (dislocations) ou pire de voir la couche se craquer rendant le matériau inutilisable pour tout dispositif électronique. Plus récemment, des étude menées par la société Sanken Electric sur l'épitaxie de GaN sur substrat silicium a permis de faire croître 2µm de GaN sur un substrat de diamètre 5 pouces (125mm) [28]. L'université de Magdeburg en collaboration avec la société AZZURO a obtenu des couches de GaN sans crack sur des substrats de 4 à 6 pouces (100mm à 150mm) et étudient actuellement la croissance du GaN dans des réacteurs MOCVD sur substrats 8 pouces (200mm) [29]. Enfin, l'IMEC (Interuniversity MicroElectronics Center), en collaboration avec Micron Technology, Applied Materials et Ultratech, dans le cadre du programme IIAP (IMEC Industrial Affiliation Program), travaille également sur des plaques de GaN de 4µm d'épaisseur épitaxié sur silicium de diamètre 8 pouces [30].

Enfin le GaAs présente une alternative intéressante comme substrat en raison de la maturité de la filière technologique, mais la qualité des films de GaN obtenus sur ce substrat reste en deçà de celle obtenue avec un substrat saphir.

De façon plus anecdotique mais potentiellement intéressante, d'autres substrats ont été étudiés pour la croissance du GaN comme l'AlN, le MgO ou encore le $LiGaO_2$.

De manière générale, l'élaboration de GaN par hétéro-épitaxie nécessite une amorce de la croissance par adjonction d'un film qui va faire office de tampon entre le substrat et le GaN, de façon à absorber au maximum le désaccord entre les réseaux cristallins. Les premières expériences concernant l'ajout d'une couche tampon datent du début des années 80. Cette couche tampon était de l'AlN. Cet usage s'est ensuite généralisé et d'autres méthodes sont apparues, comme des dépôts basse température de fines couches d'AlN et de GaN, suivies

d'une couche de GaN déposée à haute température, ou les couches tampons en $Al_{1-x}Ga_xN$ à gradient de concentration en Ga/Al croissant (Graded Buffer en Anglais) [31]. Cet usage du gradient de concentration en gallium permet un passage en « douceur » du paramètre de maille du saphir (Al_2O_3) vers celui du GaN.

Le silicium poreux et le GaN poreux ont aussi été envisagés comme candidats pour la croissance de GaN en tant que couche tampon [32-34]. Il a été montré que ces couches, de par leur structure permettaient de réduire de façon significative les défauts présents dans la couche finale.

En termes de qualité de couches obtenues, le substrat de 6H-SiC permet d'obtenir la meilleure qualité de couche de part son faible désaccord de maile avec le GaN. Ensuite viennent les substrats de saphir et silicium qui présentent à peu près le même désaccord de maille. Cependant la structure hexagonale du saphir, plus en adéquation avec la structure du GaN, permettra théoriquement l'obtention de couches de meilleure qualité que sur substrat silicium. Cependant, la qualité des dernières épitaxies réalisées sur silicium par l'équipe du projet G_2REC semble infirmer cette hypothèse.

I.2.2.2 Procédés de croissance du GaN

Comme nous venons de le voir, la solution la plus raisonnable économiquement est l'épitaxie. Nous allons donc aborder quelques techniques de croissance comme la HVPE pour « Hydrid Vapor Phase Epitaxy », la VLS pour « Vapor-Liquid-Solid », la MBE pour « Molecular Beam Epitaxy » et la MOCVD « MetalOrganic Chemical Vapor Deposition ».

I.2.2.2.1 L'épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE)

La technique généralement utilisée pour fabriquer les substrats de GaN destinés à l'homoépitaxie (de GaN) ou certaines couches tampons, est l'HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) soit l'épitaxie en phase vapeur aux hydrures. Cette technique, la plus ancienne mise en place [35, 36], fait intervenir de l'ammoniac (NH_3) comme précurseur de l'élément V et pour l'élément III, un chlorure, le GaCl, obtenu par passage du gallium liquide dans de l'acide chlorhydrique. Le GaCl réagit à température ambiante avec l'ammoniac pour former du GaN qui va condenser et se déposer sur l'échantillon porté à 1100°C:

$$GaCl + NH_3 \Rightarrow GaN + HCl + H_2$$ Equation I-5

Cette technique de croissance plutôt rapide comparée à d'autres, est parfaitement adaptée à l'élaboration de pseudo-substrats de GaN pour l'homo-épitaxie car elle permet d'atteindre des vitesses de croissance de l'ordre de 100µm/h. Il en résulte un qualité de matériau moins bonne. Par conséquent, d'autres méthodes sont utilisées pour la croissance du matériau destiné à recevoir le composant.

I.2.2.2.2 L'épitaxie VLS

La méthode VLS (Vapor-Liquid-Solid) consiste à faire croître le GaN autour de germes de GaN existants ou sur un substrat de GaN pour reprendre une épitaxie. La croissance se fait autour de 1000°C par adsorption des espèces gazeuses (précurseurs possibles de l'azote : DMHy, NH_3) par un alliage liquide contenant du gallium jusqu'à sursaturation de celui-ci. La présence de germes de GaN ou d'un substrat de GaN en contact avec le liquide sursaturé va permettre la cristallisation du GaN.

Cette technique présente l'avantage d'un dépôt en phase vapeur, c'est-à-dire qu'il est possible de contrôler la croissance et l'avantage d'un dépôt en phase liquide, c'est-à-dire une vitesse de croissance élevée.

Cependant, cette technique est difficile à contrôler sur des substrats de grande taille. En effet, des problématiques concernant la phase liquide (volume, mouillabilité) rendent difficile la croissance de couches de plusieurs centimètres de diamètre. Par conséquent elle n'est pas encore utilisée pour la fabrication de plaquettes de GaN. En revanche, cette solution semble être une alternative intéressante en remplacement du dopage localisé par implantation ionique (nous y reviendrons plus tard), en réalisant une croissance localisée sur de petites surfaces. Ce point est actuellement à l'étude au Laboratoire de Multimatériaux et Interfaces (LMI) de Lyon.

I.2.2.2.3 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE)

La croissance par jets moléculaires est une méthode qui consiste à envoyer les éléments constituant le matériau par jets de molécules sur un substrat chauffé entre 450°C et 850°C,

en les évaporant (à partir de sources liquides) ou en les sublimant (à partir de sources solides) pour le cas du gallium. Cette technique s'effectue sous un vide très poussé (<10^{-6} mbar). De la qualité de ce vide dépendra la qualité des films déposés. Les atomes arrivent avec une certaine énergie sur la surface du substrat. Si la température est trop élevée, ils ne vont pas adhérer à la surface (

Figure I-7-A). Mais pour une température optimisée, ils se fixent dans les lacunes du substrat

Figure I-7-B) ou, par nucléation, à d'autres atomes déjà incorporés sur le substrat (Figure I-7 C).

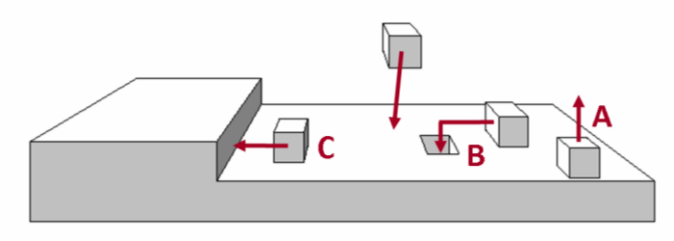


Figure I-7 : Schéma illustrant la croissance épitaxiale [37].

Le matériau va ainsi croître couche atomique par couche atomique. Ce type de croissance est donc beaucoup plus lent, environ 1µm/h. On va pouvoir ainsi contrôler parfaitement l'épaisseur déposée. Pour cela on utilise généralement une sonde RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction) installée dans le bâti de dépôt qui va contrôler en temps réel la quantité d'éléments incorporés.

Pour le dopage du nitrure de gallium, on utilise aussi des sources solides de magnésium (dopage type p) et de silicium (type n). A ce sujet, nous verrons plus tard que les dopants incorporés lors de la croissance du matériau vont être sources de contraintes à l'origine de défauts dans la couche, pouvant mener à la destruction de ce film.

La MBE est reconnue pour donner de bons résultats concernant la croissance des matériaux III-V comme GaAs, InP, GaP. On préférera cependant la MOCVD pour la croissance des nitrures d'éléments III essentiellement pour des raisons de vitesse de croissance.

I.2.2.2.4 L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD)

Cette technique, introduite à la fin des années 60 par H. Manasevit, consiste à injecter un composé organique contenant l'atome métallique, du TMGa (Triméthylgallium) ou du TEGa (Triéthylgallium) pour le gallium, puis un gaz vecteur (dihydrogène H_2), pour véhiculer les composés vers le réacteur sur un substrat chauffé à 1000°C. Le TMGa va se décomposer avec le H_2 pour former du gallium (Equation I-6). Puis le gallium va s'associer par pyrolyse avec l'azote, provenant d'une source comme l'ammoniac (NH_3), pour former du GaN qui va se condenser sur le substrat selon l'Equation I-7 :

$$(CH_3)_3Ga + \frac{3}{2}H_2 \Rightarrow Ga + 3CH_4 \qquad \text{Equation I-6}$$

$$Ga + NH_3 \Rightarrow GaN + \frac{3}{2}H_2 \qquad \text{Equation I-7}$$

Il a été mentionné que les composés carbonés obtenus lors de la réaction provenant de l'utilisation des organométalliques, peuvent être une source de contamination en créant des défauts électriquement actifs [38, 39]. En définitive, cette méthode de croissance permet des vitesses de croissance de l'ordre de 30µm/h.

I.2.3 Problématiques sur les défauts dans le GaN

La finalité de ces croissances étant la réalisation d'un dispositif, il faut que les couches épitaxiées (dopées ou non) soient de la meilleure qualité possible. Il est donc nécessaire de bien connaître les défauts que l'on peut rencontrer et dans quelle mesure ceux-ci peuvent nuire au bon fonctionnement du dispositif.

Comme mentionné précédemment, l'usage de couches tampons est largement répandu quand il s'agit de réduire le désaccord de maille entre le substrat et la couche de GaN épitaxiée. Malheureusement, malgré tous ces efforts, des contraintes résiduelles subsistent et entraînent la formation de nombreux défauts présentés ci-dessous.

I.2.3.1 Les défauts ponctuels

Les premiers défauts ponctuels que l'on peut rencontrer sont des lacunes de gallium ou d'azote. Celles-ci apparaissent lorsque les conditions expérimentales défavorisent la

concentration de l'un ou l'autre des éléments dans l'enceinte de dépôt. Ces « manques » ou vides dans la structure cristalline vont générer ce que l'on appelle un dopage résiduel, de type n dans le cas de lacunes d'azote (niveaux donneurs) et de type p pour les lacunes de gallium (niveaux accepteurs). Ces niveaux sont plus ou moins profonds comme ont pu le montrer des études utilisant des calculs *ab initio* [40, 41] (0,8eV en dessous de la bande de conduction pour les lacunes d'azote et 0,3eV au dessus de la bande de valence pour celles de gallium). Ces mêmes calculs ont montré que les lacunes d'azote apparaissaient préférentiellement dans les couches de GaN de type p et que celles de gallium se formaient plutôt dans les couches de type n. Ceci peut expliquer les phénomènes de compensation présents dans le nitrure de gallium.

Une autre possibilité est d'avoir des atomes situés en sites interstitiels. Cependant, les énergies nécessaires à leur formation sont trop importantes pour que la probabilité qu'ils soient présents soit assez grande.

Le troisième type de défauts ponctuels rencontré concerne les atomes situés en sites substitutionnels. Les impuretés que l'on rencontre le plus souvent dans les couches épitaxiées sont le silicium, l'oxygène et le carbone. Le silicium et l'oxygène proviennent de la silice présente sur certains éléments des bâtis d'épitaxie. Certains gaz vecteurs peuvent amener de la contamination par l'oxygène. Quant au carbone, il provient, comme dit précédemment, des sources organométalliques utilisées lors d'une croissance du type EPVOM. Ces impuretés ont également un impact sur le dopage résiduel en créant des pièges à électrons.

Le dopage résiduel et les phénomènes de compensation induits par ces défauts vont se révéler problématiques notamment pour la mesure de concentration des porteurs. D'autre part, ce dopage résiduel va rendre l'élaboration de GaN type p encore plus difficile.

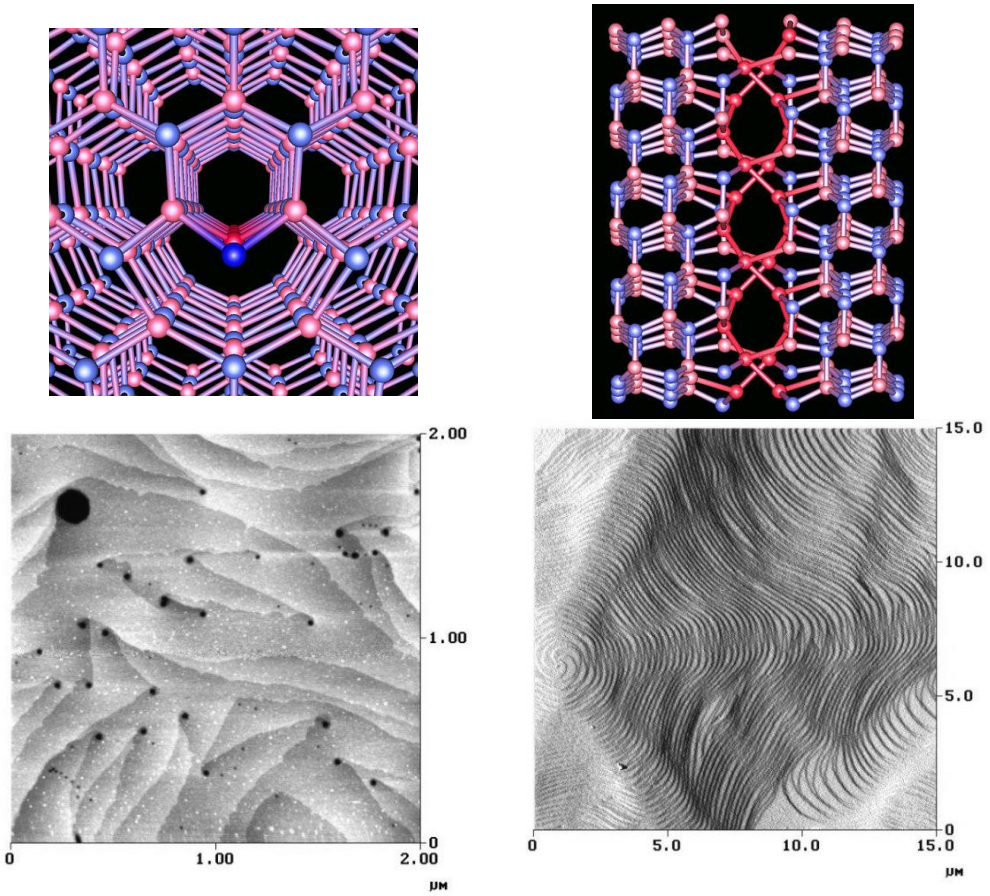
I.2.3.2 Les défauts étendus

Le désaccord de maille entre substrat et couche épitaxiée étant très important, l'épaisseur critique d'épitaxie est atteinte dès les premières couches déposées. Les contraintes se relaxent alors pendant le processus de croissance, donnant naissance à des dislocations ou à

des fautes d'empilement. De plus, la différence de coefficients de dilatation thermique entre substrat et couche épitaxiée provoque la propagation de ces dislocations, voire la création de nouvelles, à la fin du processus de croissance, lors de la rampe en température descendante. Sur le GaN hétéro-épitaxié, la densité de dislocations est en général de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} mais elle diminue dans le cas d'un GaN homo-épitaxié pour atteindre une densité de l'ordre de quelques centaines de dislocations par cm^2 [22].

I.2.3.2.1 Les dislocations

Dans le GaN, on rencontre deux types de dislocations. Il s'agit des dislocations coins et des dislocations vis qui sont présentées dans la figure suivante :



(a) (b)

Figure I-8 : Représentations cristallines et images AFM de dislocations coins (surface 2µm x 2µm) (a) et d'une dislocation vis (surface 15µm x 15µm) (b) émergeant à la surface du GaN [42].

Electriquement parlant, à chaque dislocation correspond une fluctuation du potentiel d'environ 1eV, correspondant à un champ local de $10^4 V.cm^{-1}$. Ce champ va séparer les

électrons et les trous appariés. De plus, ces dislocations vont agir comme des centres de recombinaisons non-radiatives et donc pénaliser le bon fonctionnement des composants [27]. Elles vont aussi induire des niveaux situés au milieu de la bande interdite, qui sont des niveaux accepteurs à l'origine de dispersion des porteurs et faisant chuter la mobilité de ces derniers [43, 44]. Enfin, si ces dislocations sont conductrices, elles vont faire chuter de façon dramatique la tenue en tension des dispositifs situés sur celles-ci.

Outre les couches tampons dont le rôle est de diminuer et d'absorber les contraintes, d'autres solutions existent non pas pour minimiser l'apparition de ces dislocations, mais pour stopper leur propagation ou encore pour les diriger suivant une orientation bien particulière. Leurs noms: ELO(G), FACELO, PENDEOEPITAXIE. Derrière ces acronymes se cachent en fait des procédés quasiment identiques dont le but est de créer un masquage partiel de la couche de GaN avec un oxyde et de faire une reprise de l'épitaxie par les ouvertures restantes, en favorisant la croissance selon une orientation précise, latéralement en l'occurrence. Cette croissance s'effectue soit en MOCVD soit en HVPE. Les dislocations sont une première fois stoppées par le masquage partiel, celles restantes suivent la croissance latérale. Une fois celles-ci suffisamment écartées, il est possible de reprendre une croissance verticale, théoriquement avec un minimum de défauts. La Figure I-9 représente une schématisation du procédé de croissance latérale, ainsi qu'une image AFM de la surface de l'échantillon, sur lequel une révélation au HCl (Acide Chlorhydrique) à 600°C a été effectuée.

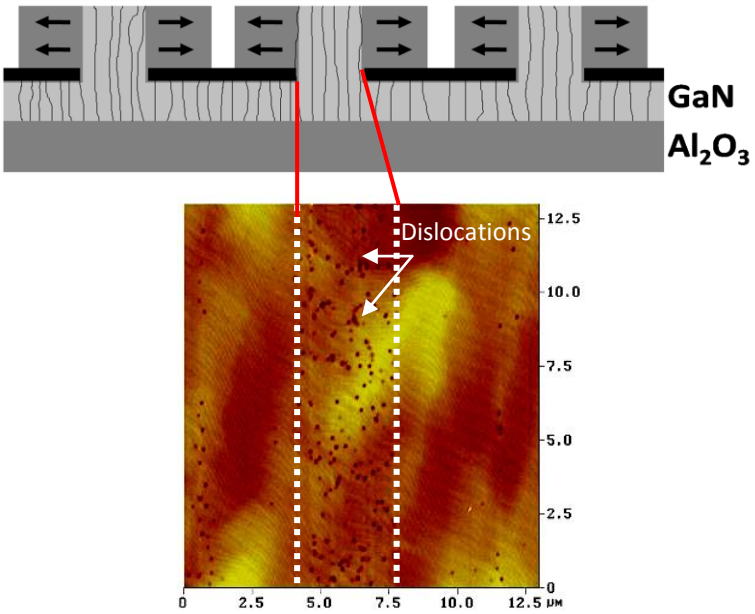


Figure I-9 : Schématisation du principe de l'ELOG et image AFM de la surface d'un échantillon de GaN résultat d'une croissance par ELOG (13µmx13µm). *Université d'ULM.*

On remarque bien la présence de dislocations au niveau des zones non masquées (reprise d'épitaxie), ainsi qu'au niveau des zones de coalescence.

Cette méthode, bien qu'intéressante, ne se destine pas à l'électronique de puissance. En effet, les dimensions des dispositifs sont importantes et une partie du composant se trouvera obligatoirement sur une zone riche en dislocations qui, en cas de forte densité, seront destructrices pour le composant.

I.2.3.2.2 Les fautes d'empilement

Les fautes d'empilement correspondent à une erreur dans la séquence d'empilement des atomes dans le matériau. L'erreur est ensuite conservée et répercutée sur les couches suivantes. Leur densité est en général importante au voisinage de l'interface substrat-nitrure. Leur propagation jusqu'à la surface va générer des défauts et facettes plus macroscopiques et peu propices à la création d'un composant comme le montre la photographie MEB de la Figure I-10.

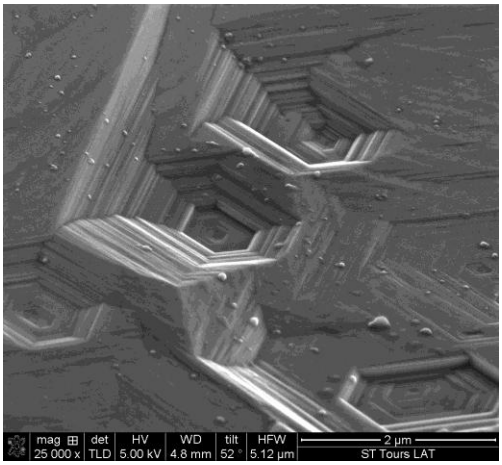


Figure I-10 : Photographie par microscopie électronique à balayage de fautes d'empilement « Stacking faults » (Image STMicroelectronics)

Dans la phase cubique du GaN, on peut constater l'annihilation des fautes d'empilement situées dans les plans (111) [45], qui permet une amélioration de la structure pour les couches épaisses, phénomène qu'on ne retrouve malheureusement pas dans la phase hexagonale.

I.2.3.2.3 Autres défauts

Parmi les autres défauts que l'on peut rencontrer lors de la croissance du GaN, on retrouve les motifs de la Figure I-11. Ces défauts semblent provenir de la croissance d'un germe initial de GaN, suivie d'une croissance latérale du GaN suivant chacune des faces de l'hexagone. Ces défauts peuvent s'apparenter à des macles, qui sont une interpénétration de deux cristaux ou plus.

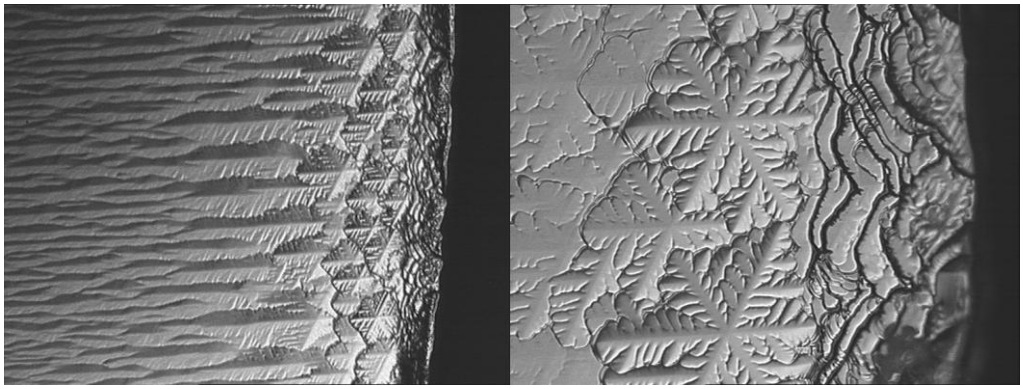


Figure I-11 : Photographies par microscopie optique de défauts à la surface du GaN en bordure de plaque (LMP Tours).

I.3 Procédés technologiques

I.3.1 Dopage

Pour la réalisation d'un composant complet, la maîtrise du dopage est primordiale. Il faut non seulement incorporer les espèces dopantes dans le matériau, mais aussi pouvoir contrôler le niveau de dopage car, dans ce type de matériau, le dopage résiduel est de 10^{16} cm^{-3} du fait du nombre important de défauts (lacunes d'azote, présence d'impuretés type oxygène et carbone).

Nous présentons ci-dessous les deux méthodes les plus utilisées pour le dopage des nitrures d'éléments de la colonne III.

I.3.1.1 Dopage in-situ

Cette première méthode consiste à incorporer les impuretés dopantes lors de la croissance du matériau, par l'intermédiaire de sources solides ou gazeuses, suivant la technique utilisée (MOCVD, MBE ou VLS). De manière générale, pour le dopage des nitrures, on utilise des éléments de la colonne VI en substitution des atomes de la colonne V (dopage de type n) et des atomes de la colonne II en substitution des atomes de la colonne III (dopage de type p). Ceci s'explique par la valeur des rayons atomiques, la substitution s'effectue de façon optimale lorsque les rayons atomiques du dopant et de l'atome à substituer sont proches.

Les atomes de la colonne IV, comme le silicium, sont dits amphotères car ils peuvent prendre la place des atomes de l'un ou l'autre type d'atomes, offrant un comportement soit donneur soit accepteur. Cependant, concernant le silicium, il a été montré que celui-ci, de par son rayon atomique proche du gallium, allait préférentiellement prendre la place de ce dernier [46].

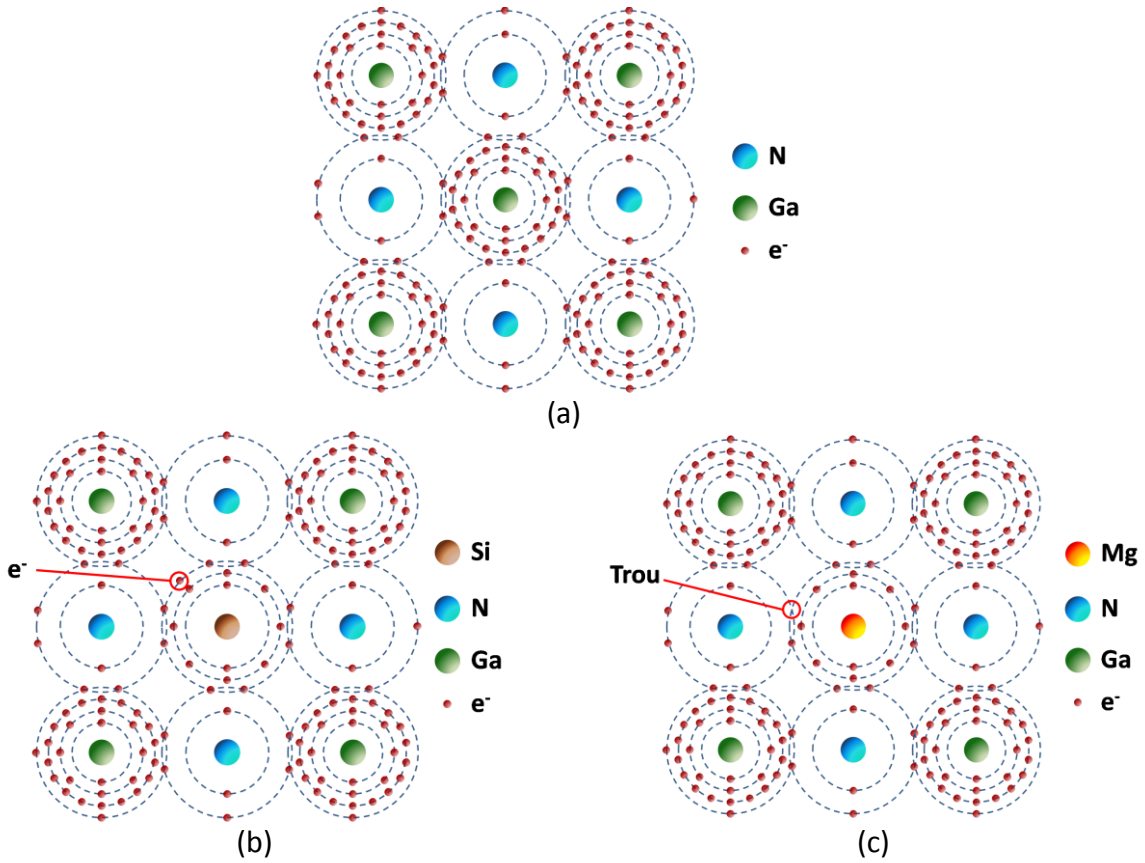


Figure I-12 : Liaisons atomiques dans le réseau cristallin du GaN (a) et position des dopants dans ce même réseau : (b) Mg, dopage de type p et (c) Si, dopage de type n

Pour le dopage de type n, l'élément le plus utilisé est le silicium entre autres pour sa solubilité qui est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} dans le GaN.

Les dopants créant des niveaux accepteurs dans le GaN sont plus difficiles à activer. Le plus utilisé est le magnésium. Sa limite d'incorporation dans le GaN est de l'ordre de $5x10^{18}$ cm^{-3}, au-delà, la morphologie du GaN se dégrade. Le Tableau I-6 reprend quelques-uns des dopants du GaN et leurs niveaux d'énergie.

Tableau I-6 : Dopants les plus fréquents dans le GaN [47]

Dopant	Type de dopage	Site préférentiel	Energie des niveaux (meV)
Si	n	Ga	12-27
O	n	N	29
C	n	Ga	110-140
S	n	N	48
Be	P	N	700
Mg	P	Ga	160-210
Zn	P	Ga	210-340

Pour doper le GaN pendant la croissance par MOCVD par exemple, on va utiliser du biscyclopentadienyl (Cp_2Mg) pour le dopage de type p et du silane (SiH_4) ou méthyle de silane ($MeSiH_3$) pour le dopage de type n.

I.3.1.2 Par implantation ionique

La réalisation de composants microélectroniques impose très souvent le recours à un dopage localisé par implantation. Nous avons vu qu'il était possible de doper le matériau lors de sa croissance (in-situ). Cependant, malgré l'existence de techniques permettant un dopage localisé par masquage, ce dopage s'effectue sur toute la plaquette. L'implantation ionique se présente alors comme une solution pour ce dopage localisé.

Le dopage par implantation ionique a fait l'objet de nombreux travaux et reste encore aujourd'hui assez difficile à effectuer. Comparées à celles utilisées en technologie silicium, les énergies nécessaires pour faire pénétrer les dopants à quelques centaines de nm sont très importantes (plusieurs centaines de KeV). De telles énergies sont nécessaires à cause d'une densité atomique supérieure ($8{,}79 \times 10^{22}$ cm^{-3} pour le GaN [48], contre $5{,}02 \times 10^{22}$ cm^{-3} pour le Si) et de liaisons atomiques très fortes, engendrant des pouvoirs d'arrêt très élevés et des profondeurs d'implantation de seulement quelques centaines de nanomètres avec les implanteurs industriels classiques. Lorsque l'on implante du silicium dans le GaN, il faut donner aux ions une énergie deux fois supérieure pour atteindre une profondeur deux ou trois fois moins importante.

La phase d'implantation est suivie d'un recuit qui va permettre aux espèces dopantes de se positionner en sites substitutionnels (activation) et au GaN de se recristalliser après les dégâts engendrés par le bombardement ionique. La diffusion généralement observée lors d'un recuit post implantation dans le Si est quasiment inexistante dans le GaN.

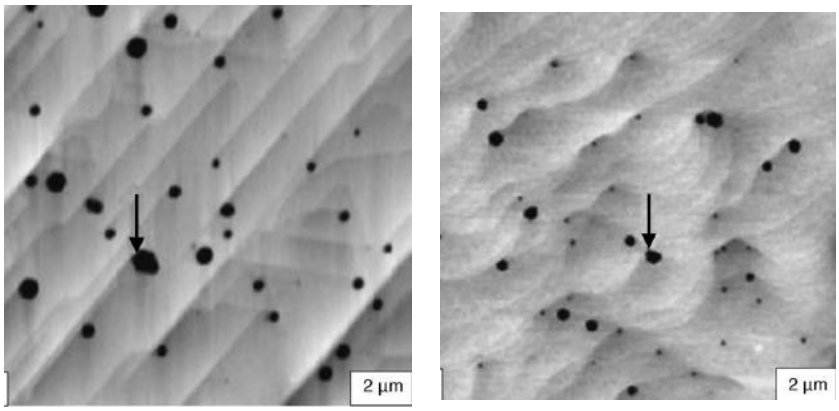
La température de ce recuit doit être suffisamment élevée (>1000°C) pour espérer activer un pourcentage intéressant des dopants. A ce stade apparaît un des problèmes majeurs rencontrés avec le GaN. En effet, l'activation des dopants dans le GaN nécessite une température de recuit élevée. Or, la surface du GaN est très sensible à la température et devient instable dès 850°C. L'azote des couches supérieures du GaN va s'échapper

entraînant la formation de gouttes de gallium et de trous augmentant considérablement la rugosité de la surface, rendant celle-ci impropre à la réalisation d'un composant. La solution consiste alors à déposer sur le GaN une couche de protection souvent appelée « cap-layer ». Nous y reviendrons un peu plus tard dans ce chapitre.

I.3.2 Gravure du GaN

I.3.2.1 La gravure humide (chimique)

Le GaN est un matériau inerte chimiquement parlant (ainsi que les alliages dérivés), donc peu sensible aux attaques par des produits chimiques. Il existe, cependant, dans certaines conditions quelques solutions capables de graver le GaN. En premier, une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) chauffée permet une légère attaque du matériau. Cette attaque est malheureusement dépendante de la quantité de défauts à la surface du GaN, zones préférentielles de l'attaque chimique. On utilisera cette solution notamment pour révéler les défauts du GaN comme les dislocations émergentes (cf. Figure I-13).



(a) (b)

Figure I-13 : Images AFM (2µmx2µm) de GaN gravé (a) par KOH (2min à 210°C) et (b) par H_3PO_4 (6min à 160°C) [49].

Il est aussi possible d'attaquer le GaN de type n par électrochimie, à l'aide d'une électrode de platine plongée dans une solution de KOH. Cette technique permet d'atteindre des vitesses de gravure de l'ordre de 0,4 µm/h lorsqu'elle est effectuée sous ultraviolets (énergie supérieure à celle du gap du GaN), avec une rugosité du fond de gravure de l'ordre de 1,5µm [49]. La photo sur la Figure I-14 représente du GaN gravé par cette technique à l'aide d'un masque contenant des motifs circulaires.

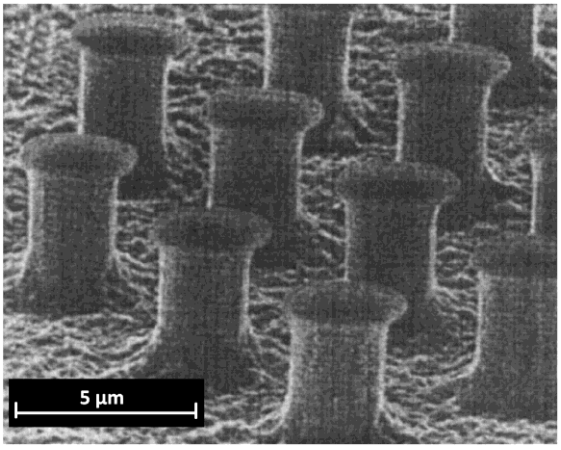


Figure I-14 : Image prise par microscopie à balayage (MEB) de GaN gravé à l'aide d'une solution de KOH assistée par UV [50].

Même si cette technique semble intéressante, elle reste néanmoins trop contraignante pour une utilisation industrielle.

I.3.2.2 La gravure sèche (plasma)

Au regard des vitesses d'attaque faibles de la gravure humide, des problématiques de sélectivité et de l'allure des flancs de gravure, il était nécessaire, pour des couches épaisses, de passer par d'autres méthodes de gravure, avec des vitesses d'attaque plus élevées. La gravure plasma répond à ce critère.

La gravure RIE (Reactive Ion Etching) consiste à créer un plasma gazeux à l'aide d'une source RF (13.56 MHz) appliquée entre deux électrodes et de polariser le porte substrat par un fort potentiel de façon à accélérer les ions vers l'échantillon à graver. Cette technique combine une attaque chimique due à la nature des espèces présentes dans l'enceinte, et une attaque physique obtenue grâce au bombardement des ions accélérés par le champ statique. On distingue plusieurs modes de couplage des sources RF avec le plasma : ECR (Electron Cyclotron Resonance), IC (Inductively Coupled) ou magnétron.

Les sources gazeuses utilisées sont en général des produits chlorés. Le Tableau I-7 reprend les gaz les plus répandus pour la gravure sèche du GaN, ainsi que les vitesses de gravure obtenues avec les paramètres correspondants. Les énergies de liaisons atomiques du GaN étant assez élevées (8.92eV), il est nécessaire d'apporter une grande quantité d'énergie aux

ions présents lors de la gravure pour casser ces liaisons. Il est possible aujourd'hui d'atteindre des vitesses de plusieurs centaines de nm/min avec un mélange Cl_2/Ar.

Tableau I-7 : Différents gaz et techniques de gravure utilisés avec le GaN

Mélange de gaz	Technique	Vitesse de gravure	Polarisation	Ref.
SF_6	RIE	17 nm/min	-400 V	[51]
BCl_3 / Ar	ECR-RIE	30 nm/min	-250 V	[52]
HBr / H_2	ECR-RIE	70 nm/min	-150 V	[53]
$SiCl_4$ / Ar	ECR-RIE	95 nm/min	-280 V	[54]
HCl	RIBE	130 nm/min	Ø	[55]
Cl_2	RIBE	150 nm/min	Ø	[55]
BCl_3	M-RIE	350 nm/min	-100 V	[56]
Cl_2 / Ar	ICP-RIE	980 nm/min	-450 V	[57]

En général, un compromis est à faire. Une vitesse de gravure élevée est souvent synonyme de fond de gravure endommagé [58]. De nombreuses études ont été menées et le sont encore aujourd'hui pour essayer d'enrayer les problèmes de qualité de fond et de flancs de gravure sur le GaN (problématiques habituelles en gravure sèche). D'autres travaux ont montré que le courant inverse de diodes Schottky réalisées en structure "mesa" était fortement lié à la quantité de défauts créés sur les flancs lors de la gravure plasma [59, 60].

Des solutions ont été apportées pour supprimer certains de ces défauts, notamment par des traitements thermiques [61-65], par des passivations [60, 66], des traitements chimiques [67] ou en modifiant les conditions de la gravure [59, 68].

I.3.3 Traitements de surface

La préparation de la surface est une étape primordiale dans la fabrication d'un composant micro-électronique. En effet, il faut éliminer les impuretés présentes sur la surface avant la création des contacts ou le dépôt de passivations diélectriques. Pour y parvenir, il est possible d'effectuer un nettoyage chimique à l'aide de solutions ou un nettoyage physique à l'aide d'un bombardement ionique (plasma). Une de ces deux méthodes est parfois combinée à un traitement thermique en présence d'oxygène.

I.3.3.1 Le nettoyage du GaN

Poussières, résidus métalliques ou organiques doivent être éliminés lors de la fabrication du composant. On retrouve dans la littérature beaucoup de nettoyages issus de la technologie silicium, entre autres des solutions à base d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique, ces solutions étant particulièrement efficaces pour l'élimination de l'oxyde de gallium [69-75]. D'autres nettoyages sont aussi utilisés, généralement composés d'un cycle de dégraissage à l'acétone et propanol ou méthanol, puis d'un passage soit dans une solution d'acide chlorhydrique [76], soit une solution d'eau régale bouillante [77], de KOH [78], ou encore une solution d'acide fluorhydrique tamponnée [79-81], toujours dans le but d'éliminer la présence d'oxygène et de carbone (liaisons C-O ou C-H) à la surface du GaN. Il faut cependant noter qu'un nettoyage efficace sur la face gallium ne le sera pas obligatoirement sur la face azote, à cause de la différence de réactivité chimique de chacune des faces. Le Tableau I-8 reprend différentes solutions envisageables pour le nettoyage du GaN.

Tableau I-8 : Exemples de quelques solutions utilisées pour le nettoyage du GaN [68-80].

Solutions	Concentrations	Température	Durée
$HCl : H_2O$	1 :1	« Chaud »	1min
$NH_4OH : H_2O_2 : H_2O$	1 :1 :5	85°C	Ø
$HCl : H_2O_2 : H_2O$	1 :1 :5	85°C	Ø
$H_2SO_4 : H_2O_2$	1 :1	110°C	Ø
$HF : NH_4F$	1 :10	Ø	10min
H_3PO_4	85%	125°C	Ø
KOH	5.86%	Ø	Ø
$HNO_3 : HCl$	1 :3	« bouillant »	10min
$NH_4OH : H_2O$	1 :10	Ø	Ø

I.3.3.2 La rétro-pulvérisation

Nous allons ici aborder une autre méthode pour préparer la surface, la rétro-pulvérisation ou backsputtering. Il s'agit en fait de créer un plasma d'argon à l'aide d'une source RF (13.56 MHz). La polarisation appliquée sur le porte-substrat va accélérer les ions qui vont venir arracher les premières couches atomiques présentes sur l'échantillon. En général, ce « backsputtering » va permettre la gravure de l'oxyde natif (quelques nm) et des impuretés présentes en surface du GaN. Ensuite sous le même vide, on pourra procéder au dépôt des

métaux. Cette méthode est cependant à utiliser avec soin, la surface du GaN étant très sensible aux plasmas et au bombardement ionique. Il faut donc trouver un compromis entre puissance, durée et efficacité du nettoyage pour ne pas dégrader irrémédiablement la surface du matériau.

I.3.4 Passivations et diélectriques

La passivation des surfaces est une étape cruciale pour assurer la protection du GaN vis-à-vis des étapes technologiques (photolithographie, implantation ionique, gravures chimiques et plasma, nettoyages ou encore traitements thermiques). Elle sert également à l'isolation électrique entre les contacts, à la fiabilité du composant de puissance. Il est donc nécessaire de faire un choix de diélectrique adapté au champ critique élevé du GaN, minimisant les effets de charges d'interface, adapté à la physico-chimie de surface du GaN. On doit pouvoir maîtriser son élaboration, son intégrité, la conformité aux passages de marche et le retrait lors des différentes étapes technologiques.

Beaucoup d'études ont été menées sur les semi-conducteurs III-V pour trouver un candidat facile à mettre en œuvre [82-87], à l'instar du SiO_2 pour le silicium. Le Tableau I-9 reprend les différentes passivations candidates pour le GaN.

Tableau I-9 : Résumé des passivations utilisables sur le GaN.

	Structure	Désaccord de maille avec le GaN	Constante diélectrique	Champ de claquage (MV/cm)
SiO_2	Amorphe	-	3.9	10
Si_3N_4	Amorphe	-	7	10
Ga_2O_3	Mono./Hex.	56%	10-11.4	1-3
AlN	Amorphe	-	8.5	10-15
Al_2O_3	Amorphe	-	9-10	>10
Ta_2O_5	-	-	10-20	>10
Gd_2O_3	Bi_x.	20%	14	1,2
Sc_2O_3	Bi_x.	9.2%	9.8	1,5
MgO	NaCl	-6.5%	8-9	5

Bien que ne présentant pas les meilleurs champs critiques, les oxydes Al_2O_3 et Ga_2O_3 sont potentiellement des candidats intéressants, car ils font partie des oxydes natifs du GaN. Hong et al. [88] ont montré que les oxydes Ga_2O_3 et Gd_2O_3 réduisaient sensiblement la

densité des états d'interface. Gaffey et al. [89] ont rapporté de bonnes propriétés d'interface entre le GaN et le SiO_2 déposé par jet vapeur. Enfin, Luo et al. [90] ont étudié les effets des films de MgO et Sc_2O_3 en remplacement du nitrure de silicium comme diélectriques de grille dans les HEMTs. Il ont montré que ces deux diélectriques réduisaient la densité des états de surface à l'interface diélecrique/GaN par rapport au SiN_x, qui lors son dépôt en PECVD, introduit de l'hydrogène. Ces oxydes ont également un désaccord de maille plus réduit avec le GaN comparativement au Gd_2O_3 ou au Ga_2O_3.

En dépit de tous ces efforts, les propriétés de l'interface GaN / passivation ne sont pas encore complètement connues et il est encore difficile de parvenir à effectuer une passivation efficace sur GaN.

I.3.5 Contacts métalliques

I.3.5.1 Contacts ohmiques

Pour réaliser des composants électroniques, il est nécessaire de créer un contact ohmique. En effet, il faut pouvoir récupérer ou injecter un courant dans la zone d'intérêt, sans apporter de résistance à la circulation de ce courant.

Un bon contact ohmique sur un semi-conducteur de type n nécessite que ce dernier soit suffisamment dopé, et que le travail de sortie du métal (caractéristique intrinsèque à chaque métal) soit faible pour ne générer aucune barrière face à la circulation des électrons. Les contacts ohmiques sur le GaN ont fait l'objet de nombreuses études [78, 79], souvent autour d'un même couple de métaux, en général une association de titane et d'aluminium. Les épaisseurs utilisées se situent en général autour de 20nm pour le Ti et une à plusieurs centaines de nanomètres pour l'Al.

Tableau I-10 : Liste des métaux les plus fréquemment utilisés comme contacts ohmiques sur GaN.

Métal	Type de GaN	Epaisseurs (nm)	Recuit (°C), atmosphère	Durée recuit	Résistance spécifique de contact ($\Omega.cm^2$)	Ref.
TiAl	N	300/700	600	Ø	Ø	[91]
TiAl	N	20/100	900, N_2	30s	$8x10^{-6}$	[92]
TiAl	N	Ø	600, N_2	60s	$5\text{-}8x10^{-5}$	[93]
TiAlReAu	N	15/60/20/50	750, N_2	60s	$1.3x10^{-6}$	[94]
TiAlTiAu	N	20/100/40/100	750-900, N_2	60s	$3x10^{-5}$	[76]
TiAlTiWAu	N	20/100/40/100	750-900, N_2	60s	$2.3x10^{-5}$	[76]
NiAu	P	5/5	500, N_2 O_2	10min	$4x10^{-6}$	[74]
NiAu	P	10/40	500, N_2	20min	$7x10^{-3}$	[79]
AuNiAu	P	4/2/4	500, N_2	10min	$1.2\text{-}1.4x10^{-1}$	[78]
PtAu	P	50/50	Ø	Ø	$5x10^{-4}$	[75]
PtAl	P	2/150	Ø	Ø	$1x10^{-3}$	[75]
Pt	P	150	Ø	Ø	$2.8x10^{-4}$	[75]

De manière générale, la résistance spécifique de contact obtenue oscille entre $1x10^{-4}$ et $1x10^{-6}\Omega.cm^2$, pour des recuits s'échelonnant de 400°C à 900°C. Ces valeurs nous permettent d'envisager la réalisation de composants avec un contact ohmique de bonne qualité et les paramètres expérimentaux s'accordent parfaitement avec les procédés standards utilisés dans l'industrie micro-électronique.

Les quelques travaux effectués sur le contact ohmique sur GaN dopé p ont rarement abouti à des résistances de contacts inférieures à $1x10^{-4}\Omega.cm^2$ (cf. Tableau I-10), ce qui posera problème pour la réalisation de composants performants et de tailles réalistes, ou plus simplement lors de l'optimisation de structures de diodes Schottky avec anneaux de garde.

I.3.5.2 Contacts Schottky

Le contact Schottky est le cœur de notre structure. C'est ce contact qui va définir la hauteur de la barrière faisant face aux porteurs de charge. Ce contact devra laisser passer les porteurs dans un sens, pour une tension de polarisation donnée, en opposant le moins de

résistance possible à leur passage. Dans l'autre sens, cette barrière devra être suffisamment imperméable à la circulation des porteurs, pour une polarisation la plus élevée possible.

Les hauteurs de barrières rapportées dans la littérature prennent des valeurs variant assez fortement. Ces variations semblent être liées à plusieurs mécanismes de conduction, mais aussi à des facteurs concernant le matériau et les procédés de fabrication, comme les défauts de la couche épitaxiée, la qualité des nettoyages ou la rugosité. Les études menées ont permis d'obtenir des hauteurs de barrières plus ou moins fortes. De manière générale, les métaux choisis comme candidats pour une barrière Schottky sont ceux possédant un travail de sortie important ($q\Phi_m$>4.5eV). Binari et al. ont mentionné un hauteur de barrière de 0.59eV [95] pour un contact en titane qui présente un travail de sortie plutôt bas ($q\Phi_m$=4.3eV) donc inexploitable pour un composant Schottky 600 V. Mohammad et al. ainsi que d'autres équipes de recherche ont travaillé sur la barrière platine, qui d'après son travail de sortie élevé ($q\Phi_m$=5.65eV) est censée engendrer de fortes valeurs de barrières Schottky, et rapporté des hauteurs de barrières de l'ordre de 1.1eV [96-99]. La barrière or ($q\Phi_m$=5.1eV) a été étudiée par Khan et al. [100] avec une hauteur à 0.91eV. De manière moins récurrente, d'autres barrières comme le rhodium ($q\Phi_m$=5eV), le ruthénium ($q\Phi_m$=4.7eV), le palladium ($q\Phi_m$=5.12eV), le cobalt ($q\Phi_m$=5eV), le chrome ($q\Phi_m$=4.5eV), l'iridium ($q\Phi_m$=5.46eV), le molybdène ($q\Phi_m$=4.6eV), le cuivre ($q\Phi_m$=4.65eV), l'argent ($q\Phi_m$=4.26eV), le tungstène ($q\Phi_m$=4.5eV) ou encore le plomb ($q\Phi_m$=4.25eV) ont été étudiés [97, 101-106]. Les principales valeurs obtenues ont été reportées dans le Tableau I-11. Concernant le nickel ($q\Phi_m$=5.15eV), plusieurs travaux ont été réalisés avec comme résultats, des hauteurs de barrière s'échelonnant de 0,6 à 1.15eV [101, 107-109]. Plus récemment, il a été établi que les nitrures ou les siliciures de W, Ni, Ta ou TiW pouvaient être de bons candidats pour une barrière Schottky sur GaN [104, 110-113].

Tableau I-11 : Quelques métaux utilisés sur le GaN en tant que contact redresseur.

Métal	Type de GaN	Epaisseurs (nm)	Recuit (°C), atmosphère	Durée recuit	Hauteur de barrière (eV)	Facteur d'idéalité n	Ref.
Cr	n	100-150	Ø	Ø	0.53	1.05	[101]
Au	n	100-150	Ø	Ø	1.03	1.15	[101]
Ni	n	100-150	Ø	Ø	1.15	1.17	[101, 107, 108]
Ti	n	50	Ø	Ø	0.59	Ø	[95]
Au	n	65	300-500, N_2	60s	0.73-0.83	1.29-1.84	[114]
Au	n	Ø	Ø	Ø	0.91	1.04	[100]
Pt	n	Ø	Ø	Ø	1.03-1.13	1.10-1.21	[96, 97, 103]
Pd	n	Ø	Ø	Ø	0.91-1.11	1.10-1.14	[97, 103]
Rh	n	50	300-500, N_2	60s	0.51-0.56	1.20-1.25	[115]
Rh/Au	n	25/25	300-500, N_2	60s	0.62-0.84	1.12-1.73	[115]
Ni/Au	n	10/330	500, N_2	5min	0.88	1.18	[109]
Ni/Pt/Au	n	10/30/300	500, N_2	5min	1.09	1.12	[109]
Ni/Pd/Au	n	10/30/300	500, N_2	5min	0.78	1.14	[109]
Ni/Mo/Au	n	10/30/300	500, N_2	5min	0.54	1.02	[109]
Ni/Ir/Au	n	10/30/300	500, N_2	5min	1.05	1.13	[109]
Ru/Au	n	25/25	300, N_2	60s	0.99	1.28	[77]
Cu/Au	n	50/25	300, N_2	60s	0.77	1.20	[114]
W/Pt/Au	n	70/20/80	600, N_2	Ø	Ø	Ø	[116]
$TiWN_x$	n	200	650-850, N_2	10s	0.62-0.76	1.14-1.54	[111]
WN_x	n	200	650-850, N_2	10s	0.8	1.09	[111]
WN	n	Ø	300-800	60s	1.07-1.21	1.24-1.42	[104]
NiSi	n	Ø	600	1h	0.8-1	1.15	[112]
Pd/Mo	n	30/30	300-600, N_2	60s	0.78	1.4	[105]
Pd/Au	n	30/30	(-)183-(+)137	Ø	0.23-0.97	3.5-1.9	[106]
Pt/Au	n	80/120	300-500, N_2	60s	0.79-0.96	1.80-1.16	[98]
Pt/Au	n	30/100	300	Ø	1.05	1.01	[99]
Pt/Ti/Au	n	30/5/100	300	Ø	1.18	1.02	[99]
Ag	n	150	Ø	Ø	0.7	1.57	[102]
Pb	n	150	Ø	Ø	0.72	1.28	[102]
TaN	n	Ø	400-800, N_2	10min	0.67-0.81	1.79-2.66	[110]

I.4 Les composants à base de GaN

I.4.1 Les composants pour l'opto-électronique

Les propriétés du GaN et les procédés de fabrication abordés, nous allons maintenant voir quelques applications optoélectroniques utilisant entre autres le GaN. La réalisation de couches de GaN, AlGaN, InGaN de bonne qualité, par l'intermédiaire de nouveaux procédés de croissance comme l'EPVOM, a permis le développement d'un marché des DELs (Diodes Electroluminescentes), diodes Laser et photodiodes en GaN.

I.4.1.1 La Diode Electroluminescente (DEL)

Une diode électroluminescente est un dispositif qui va émettre de la lumière lorsqu'il va être parcouru par un courant. Cette lumière est constituée de photons émis lors de la recombinaison d'électrons avec des trous dans le semi-conducteur. L'énergie de ce photon créé correspond au gap du semi-conducteur E_g et la longueur d'onde du rayon lumineux émergent λ s'exprime en fonction de cette énergie selon la formule suivante :

$$\lambda = \frac{h\,c}{E_g} \qquad \text{Equation I-8}$$

Où h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

En prenant le gap du GaN à 3.43eV à 300K, c'est-à-dire à température ambiante, la longueur d'onde d'un photon issu d'une transition radiative dans le GaN est de 360nm environ, soit un rayonnement ultraviolet en limite du spectre visible. Par suite, en alliant le GaN avec d'autres métaux, comme l'aluminium, le phosphore ou l'indium, on va pouvoir modifier le gap du semi-conducteur et par conséquent la longueur d'onde du rayonnement émis. C'est notamment l'alliage InGaN qui permet d'obtenir un rayonnement bleu.

Chaînon manquant dans la restitution complète de la gamme spectrale du visible, la première DEL bleue en GaN à jonction P-N a été présentée en 1989 par Amano et al.[117]. Par la suite, la société Nichia fut la première à commercialiser des DELs bleues avec une

luminosité supérieure à 1cd [118]. Ont ensuite suivi des DELs haute luminosité bleues (>10cd) à puits quantique unique (InGaN) [119].

Si quelques travaux de recherche sont menés pour obtenir des DEL avec des longueurs d'onde inférieures à 300nm, l'enjeu majeur aujourd'hui est de concevoir des DEL hautes luminosité blanches. Celles-ci sont notamment obtenues soit par l'ajout de matériaux phosphorescents à la DEL bleue, mais avec des problèmes de rendu des couleurs plutôt froid à cause d'un bleu trop présent, soit par la combinaison de DEL de trois couleurs : rouge, vert, bleu, ce qui en synthèse soustractive donne du blanc. Cette dernière solution affiche une certaine instabilité de la longueur d'onde moyenne qui doit être d'environ 555nm, face à la température et au vieillissement.

I.4.1.2 La diode L.A.S.E.R

En 1996, Nakamura et al.ont reporté les premières diodes laser à base de GaN [120]. La diode laser en GaN est un composant courant dans les lecteurs et graveurs optiques dernières génération (Blu-ray), car il permet d'obtenir de faibles longueurs d'ondes (<400nm). C'est l'élément émetteur de la lumière qui va se réfléchir sur le support réfléchissant (surface du disque) pour être ensuite détectée par une photodiode. La Figure I-15 montre une vue en coupe d'une diode LASER en GaN. Le faisceau lumineux est transmis dans le puits quantique, composé d'une couche active en InGaN. Cette couche doit être d'une qualité exemplaire, c'est-à-dire avec le moins de dislocations possibles pour ne pas faire chuter la durée de vie des porteurs. C'est en partie pour ce genre de composant qu'ont été développées les techniques de croissance latérale ELO décrites plus tôt dans ce chapitre. Les couches de GaN de part et d'autre de la couche active sont utilisées comme guides d'onde.

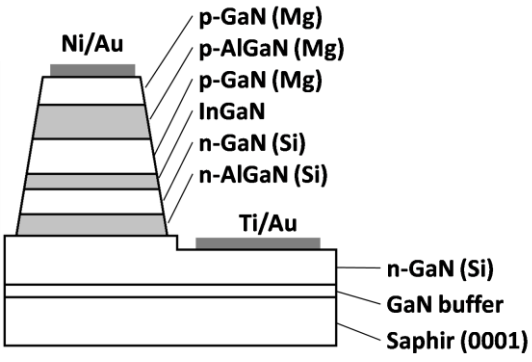


Figure I-15 : Schéma en coupe d'une structure typique
d'une diode LASER en GaN

Les diodes laser avec des longueurs d'onde plus faibles sont à l'étude, avec comme domaines d'applications le secteur médical (dermatologie, ophtalmologie ou traitement des cellules cancéreuses) ou la microélectronique (photolithographie haute résolution).

I.4.1.3 La Photodiode

La photodiode est un composant qui va transformer un rayonnement lumineux en signal électrique. Selon le principe inverse de la DEL, pour qu'un courant circule, il faut qu'un photon génère une paire électron-trou en faisant passe un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. L'énergie nécessaire pour faire passer cet électron d'une bande à l'autre doit au moins être égale au gap du semi-conducteur, soit en accord avec l'équation $\lambda=hc/E$ (où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide et E le gap du semi-conducteur), seule une source lumineuse de longueur d'onde inférieure à 360nm (UV) pourra générer un courant dans une photodiode GaN. La Figure I-16 montre une coupe de photodiode en GaN. Elle est composée d'une jonction p-n en GaN et de contacts métalliques. Le contact Schottky est semi-transparent pour laisser passer la lumière.

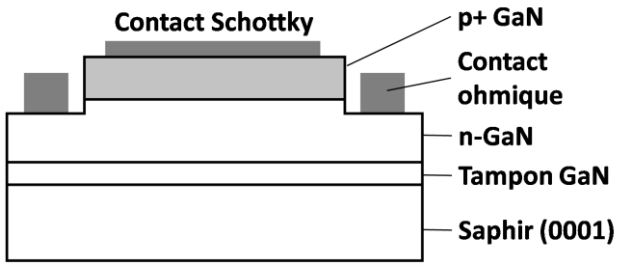


Figure I-16 : Schéma en coupe d'une photodiode en GaN [121]

Les domaines d'application de la photodiode comptent la médecine, l'environnement ou le militaire.

I.4.2 Les composants pour l'électronique de puissance

Les avancées obtenues grâce au développement de la filière GaN dans l'optoélectronique, comme l'amélioration de la qualité des films épitaxiés sur saphir, des procédés de dopage ou

de gravure, ont permis aux chercheurs et industriels d'envisager le GaN comme matière première pour d'autres familles de composants, notamment les composants de puissance comme les HEMTs ou les diodes Schottky, qui nous intéressent plus particulièrement ici. Comme on l'a vu au cours de ce chapitre, le GaN présente des propriétés électriques et physiques intéressantes comparées aux semi-conducteurs les plus usuels, comme une mobilité d'électrons et un champ de claquage adaptés pour la puissance.

I.4.2.1 Le transistor HEMT

Les premiers transistors HEMT (High Mobility Effect Transistor) ou transistor à haute mobilité d'électrons sont apparus en 1980 chez Thomson-CSF [122] et Fujitsu [123] sous la forme de MESFETs (MEtal Semiconductor Field Effect Transistor). Ces derniers ont ensuite été remplacés par les HEMTs dans les années 1990. Les premiers HEMTs GaN sur saphir datent du milieu des années 90 [124].

On retrouve souvent les HEMTs sous une autre appellation, les TEGFETs (Two dimensional Electron Gas Field Effect Transistor). A l'origine de cette dénomination, la présence d'un gaz 2D (bidimensionnel) d'électrons à l'interface AlGaN/GaN. Ce gaz d'électrons présente une mobilité très élevée.

La structure d'un HEMT est représentée sur la Figure I-17.

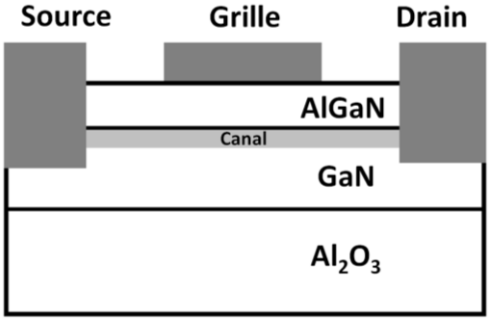


Figure I-17 : schéma en coupe d'un HEMT en GaN [7]

La couche d'AlGaN est dopée de type n. Son gap est plus grand que celui du GaN (Il l'est d'autant plus que la proportion en aluminium est importante) [37]. La grille, constituée d'un métal créant un contact Schottky, va permettre de dépléter complètement la couche d'AlGaN lorsqu'une forte polarisation est appliquée. Les électrons issus des donneurs sont

transférés vers le GaN non dopé, augmentant ainsi leur densité à l'interface AlGaN/GaN (hétérojonction). C'est le canal du transistor. Cette couche fait seulement quelques nanomètres d'épaisseur. La mobilité des électrons dans cette région est très grande, à cause de l'absence d'ions donneurs dans le GaN non dopé. Le comportement des porteurs dans ce puits de potentiel peut être décrit par des modèles quantiques (Equation de Schrödinger) que nous ne détaillerons pas ici.

Comme précisé juste avant, la couche d'AlGaN est en déplétion totale (recouvrement des zones de charge d'espace dues au contact Schottky et à l'hétérojonction), ce qui la rend isolante. Par analogie avec un transistor MOS, il est alors possible de commander la densité d'électrons par la tension de grille.

Les HEMTs sont utilisés pour des applications de puissance et d'amplification en hautes fréquences, plus spécialement dans le domaine des télécommunications.

I.4.2.2 La diode Schottky

Les travaux menés sur les transistors HEMTs, ainsi que les travaux sur les composants optoélectroniques ont permis de développer la filière technologique sur le GaN. Les progrès accomplis notamment en matière de croissance de couches (épaisseur, dopage et qualité cristalline) permettent d'envisager aujourd'hui la fabrication de composants de puissance comme la diode Schottky.

La diode Schottky est un composant incontournable dans les applications de puissance et on la retrouve dans une forte proportion de convertisseurs. En silicium et dans le domaine des basses tensions (< 200 V), elle a l'avantage de présenter moins de pertes de puissance que la diode bipolaire (PN), grâce à sa faible tension de seuil à l'état passant et à son absence de pertes en commutation. Ces propriétés sont primordiales lorsqu'on est confronté à des problématiques de gain de place et de consommation électrique. De faibles pertes se traduisent par moins de chaleur à dissiper, donc des radiateurs plus petits. Les diodes Schottky 600 V élaborées sur matériau semi-conducteur à large bande interdite trouvent leur application dans les convertisseurs à Correction de Facteur de Puissance (PFC Power Factor Corrector) qui induisent pour la diode des régimes de commutations état passant-état

bloqué très sévères. On conçoit donc l'intérêt d'utiliser un composant unipolaire comme la diode Schottky pour minimiser les pertes dues aux commutations et favoriser l'intégration de puissance (réduction de la taille des dissipateurs thermiques et des composants de filtrage) (cf Figure I-18).

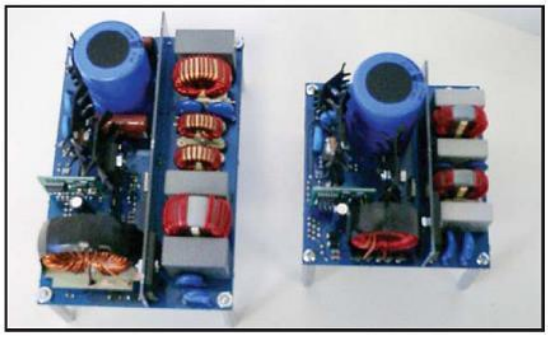


Figure I-18 : Photo de deux alimentations à PFC, à gauche avec des diodes Schottky silicium, à droite avec des diodes Schottky à semi-conducteur grand-gap (SiC).

Comme vu précédemment, les propriétés du GaN, dont son aptitude à supporter un champ électrique élevé (~100 V/µm), permettent d'envisager la conception d'un composant Schottky 600 V performant et compétitif vis-à-vis du silicium et du carbure de silicium.

A ce jour, on ne trouve pas encore de diodes Schottky en GaN sur le marché mais quelques industriels ont commencé à s'y intéresser. Parmi eux on compte les entreprises Emcore et Velox (spin-off de Emcore), International Rectifiers (IR) et STMicroelectronics. Si Velox dispose à ce jour de démonstrateurs fonctionnels de diodes Schottky 600V, leur fiabilité demeure insuffisante.

I.5 Présentation de la problématique de la thèse

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet qui a pour but de développer une filière complète de diodes Schottky construites en GaN épitaxié sur silicium. Dans ce projet, nommé G^2REC pour « Grand Gap RECtifiers », plusieurs industriels et laboratoires ont pour but de fournir des plaques de diamètre 150 mm de GaN hétéro-épitaxié à STMicroelectronics, dont la mission est de développer les briques technologiques sur GaN.

Mon travail a été focalisé sur le développement des briques technologiques essentielles que sont le contact ohmique et le contact Schottky sur GaN. Les autres briques comme la gravure, la passivation ou l'implantation ionique ont conjointement été développées et les résultats obtenus seront abordés lors du dernier chapitre.

La diode Schottky est le véhicule test idéal pour caractériser le matériau. Elle permet de corréler les caractérisations électriques à la qualité du matériau et au rendement de chaque étape de fabrication du composant. Le contact Schottky, via sa hauteur de barrière et son facteur d'idéalité, est sensible à la qualité du matériau et les performances de la diode dépendent étroitement des caractéristiques des couches épitaxiées (dopage, épaisseur, qualité cristalline).

Le travail présenté dans les chapitres suivants aboutira à la fabrication d'une diode Schottky sur GaN. Compte tenu des substrats en notre possession et de l'avancement du développement des différentes étapes technologiques, l'étude s'est effectuée en plusieurs temps, au travers de plusieurs structures de diode. La première consiste en une structure latérale, la seconde, dite pseudo-verticale est une déclinaison en structure mesa de la précédente. Ces structures seront décrites pour un substrat en saphir, l'étude ayant été faite principalement sur du matériau de cette nature, en provenance de la société Velox Semiconductors.

I.5.1 Structure latérale

La première structure est conçue latéralement, c'est-à-dire que les contacts constituant le composant sont placés sur la même face du matériau et que la circulation du courant se fait latéralement. Cette structure est représentée Figure I-19. Elle est composée d'une première couche de GaN de type n faiblement dopée avec du silicium, d'une couche enterrée de type n également, fortement dopée, épitaxié sur saphir (Al_2O_3) avec une couche tampon à base d'AlN.

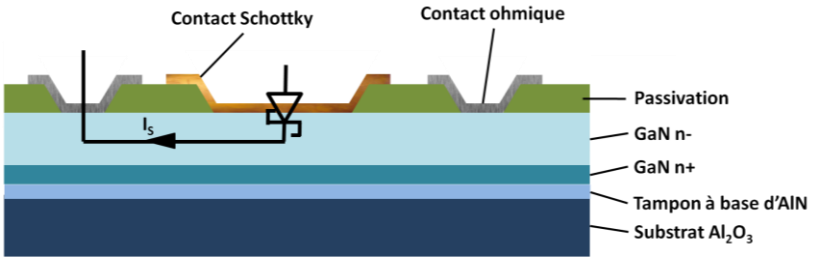


Figure I-19 : Schématisation de la structure latérale de la diode Schottky

I.5.2 Structure pseudo verticale

La seconde structure que l'on nomme pseudo-verticale est toujours une structure fabriquée sur une seule face du matériau, avec comme étape supplémentaire une gravure du GaN, afin d'avoir une circulation verticale du courant et par suite de profiter des propriétés du GaN dans l'orientation cristalline adéquate. La Figure I-20 représente cette structure en coupe avec, comme on peut le voir, les contacts ohmiques déportés.

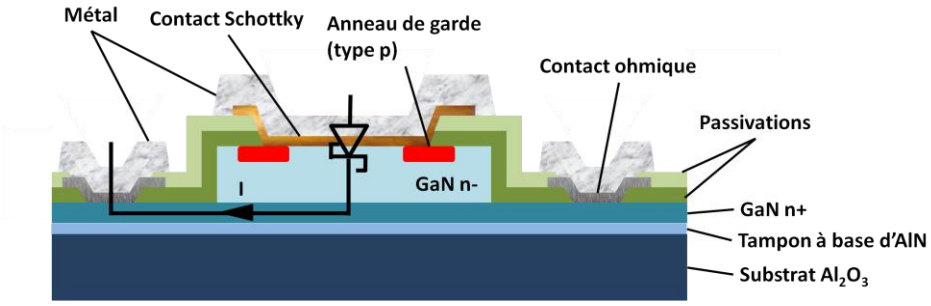


Figure I-20 : Schématisation de la structure dite « pseudo-verticale » de la diode Schottky.

I.6 Conclusions du chapitre 1

Au cours de ce chapitre, les propriétés du GaN ont été énoncées. Nous avons comparé ses deux polymorphes et mis en avant les avantages de la structure hexagonale sur la phase cubique. Ces propriétés ont montré le potentiel du GaN pour des applications de hautes fréquences et forte puissance par rapport aux semi-conducteurs à gaps inférieurs.

La suite du chapitre était consacrée aux techniques de croissance du GaN. On en retiendra que ce matériau est très difficile à synthétiser et surtout très (trop) cher dans sa forme massive. On retiendra aussi les efforts accomplis depuis presque 20 ans concernant les techniques de croissance par homo- et hétéro-épitaxie, qui ont permis le développement de nouvelles filières en GaN, et ce malgré des densités de défauts encore importantes et somme toute peu maîtrisées.

Puis, nous nous sommes arrêtés sur les procédés technologiques applicables au GaN. Nous avons vu que malgré les progrès considérables effectués ces dernières années, hormis le contact métal-semi-conducteur, peu de ces procédés sont totalement contrôlés. Le cas le plus probant est l'implantation de type p, qui fait encore aujourd'hui l'objet de nombreux travaux, car c'est une brique indispensable notamment pour la réalisation des anneaux de garde des diodes Schottky.

L'éventail des propriétés et procédés technologiques autour du GaN étant défini, nous avons pu présenter succinctement quelques dispositifs optoélectroniques, qui comme mentionnés plusieurs fois, ont permis de développer la filière technologique, d'aboutir à des matériaux épitaxiés de qualité grandissante et surtout dans des dimensions (prioritairement l'épaisseur) permettant d'envisager la fabrication de composants de puissance en GaN.

Enfin, la dernière partie abordait réellement le sujet de ce travail de thèse, c'est-à-dire la conception et le développement d'une diode Schottky en GaN.

Dans le second chapitre, nous aborderons le développement de la première brique technologique (le contact ohmique) avec, pour commencer, la description des substrats de GaN sur lesquels vont être préparés les premiers contacts ohmiques. Puis, après un bref retour sur la théorie du contact métal-semi-conducteur, nous décrirons la méthode utilisée pour caractériser les contacts ohmiques. Enfin, nous aborderons directement la phase de fabrication et caractérisation des contacts.

II Chapitre 2 : Réalisation et étude des contacts ohmiques sur GaN

La fabrication de composants électroniques comme les diodes Schottky, sur nitrure de gallium, nécessite la mise au point de nouvelles briques technologiques ou l'adaptation de briques existantes pour la technologie silicium. La première de ces briques est le contact ohmique, indispensable à la réalisation de tout composant électronique. L'obtention d'un bon contact ohmique passe avant tout par la maîtrise des étapes technologiques (type de métal, épaisseur, traitement thermique, …) et par le design du contact en lui-même (forme du motif, dimensions). Ce chapitre, centré sur l'obtention de ce contact et son intégration dans le flot des étapes technologiques, se décompose en trois parties.

Dans une première partie, la théorie du contact ohmique sur les semi-conducteurs ainsi qu'une méthode de caractérisation de ce contact (TLM : Transfert Length Method) seront abordées.

La partie suivante sera consacrée à la description des différentes plaquettes de GaN utilisées, étant donnée la diversité des substrats disponibles (dimensions, empilements, défauts cristallins, …), ainsi qu'à la présentation des différents outils à notre disposition (bâti de pulvérisation, four de recuit, …) et nécessaires à la réalisation de ces contacts.

Ensuite, la partie principale de ce chapitre sera consacrée à l'étude proprement dite des contacts ohmiques. Une étude préliminaire portant sur différents métaux et empilements permettra de définir une première fenêtre pour plusieurs paramètres expérimentaux (métaux, épaisseurs et conditions de recuit). Cette pré-étude présentée, la suite du chapitre abordera dans le détail le cas du contact ohmique titane-aluminium. L'impact d'une étape de nettoyage ou de backsputtering, du niveau de dopage de la couche de GaN, des paramètres majeurs que sont les épaisseurs respectives des métaux, des conditions de recuit ainsi que la nature du substrat, sera étudié. Cette étude permettra de conclure sur une combinaison de paramètres favorables à l'obtention d'un bon contact et permettant au procédé d'être répétable.

Enfin, une partie sera consacrée à l'étude de ce contact validé sur d'autres substrats, avec des couches de dopages et de natures différents. Ceci nous permettra de conclure sur la faisabilité d'un tel contact sur les structures envisagées dans le cadre de ce travail de thèse.

II.1 Théorie du contact ohmique métal/semi-conducteur

Dans le cadre de l'étude d'une hétéro-structure, il est nécessaire de déterminer la valeur de la barrière de potentiel existant à l'interface entre les différents matériaux. C'est cette barrière qui va conditionner le passage des porteurs de charge d'un matériau vers l'autre. Pour obtenir un bon contact ohmique, cette barrière doit être la plus faible possible pour que les porteurs puissent librement circuler du métal vers le semi-conducteur et inversement, tout en présentant une faible résistance à leur circulation. Cela se traduit alors par une caractéristique courant-tension linéaire et présentant la pente la plus élevée possible. Pour déterminer la valeur de cette barrière, il faut comprendre la théorie du contact métal/semi-conducteur et le processus de mise en équilibre thermodynamique, consécutif à l'association des deux matériaux.

II.1.1 Travail de sortie et affinité électronique

Premièrement, il convient d'observer la structure énergétique de chaque matériau pris indépendamment. L'énergie potentielle des électrons dans le vide (Niveau du Vide ou NV) étant la même au voisinage de tous les matériaux (si on néglige la force de rétention de l'électron par le matériau), elle est prise comme référence lors de l'étude théorique. Dans chacun des matériaux, le niveau du vide est situé à une énergie Φ du niveau de Fermi. Cette énergie est appelée le travail de sortie du matériau et permet pour chaque matériau de définir la position relative du niveau de Fermi. Dès lors, nous allons pouvoir comparer les diagrammes énergétiques de la structure, avant contact et après réunion des deux matériaux.

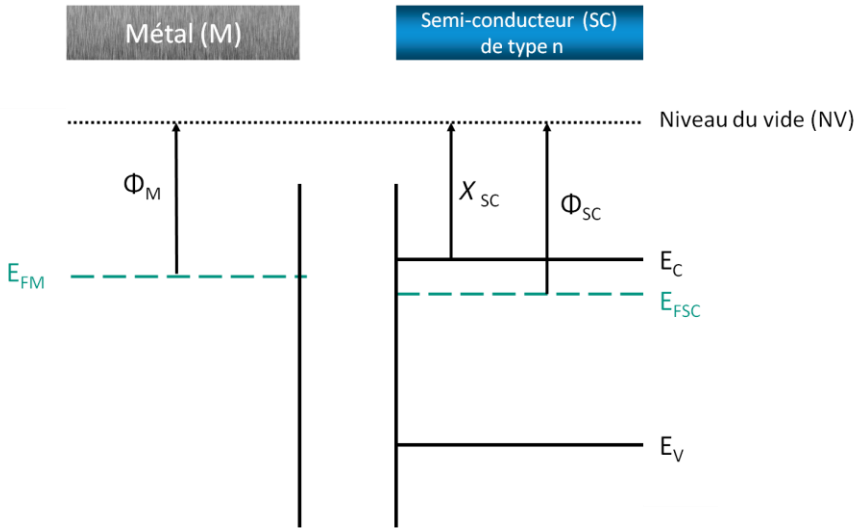


Figure II-1 : Structure métal/semi-conducteur avant association

Sur la Figure II-1, sont représentés les diagrammes énergétiques des deux matériaux pris individuellement à gauche un métal, à droite un semi-conducteur de type n. Avant mise en contact, nous pouvons voir les niveaux de Fermi répartis par rapport aux travaux de sortie Φ_M et Φ_{SC} propres à chacun des matériaux (le métal M et le semi-conducteur SC). Après la mise en contact, les électrons du matériau présentant le plus faible travail de sortie vont migrer vers le matériau présentant le plus grand travail de sortie, jusqu'à ce qu'un équilibre thermodynamique soit obtenu. Il se produit alors ce que l'on appelle l'ancrage des niveaux de Fermi à l'interface métal/semi-conducteur (M-SC). La barrière de potentiel Φ_B observée est donnée par la relation suivante [7] :

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi_{SC} \qquad \text{Equation II-1}$$

Où χ_{SC} est l'affinité électronique du semi-conducteur, qui correspond à la différence énergétique entre le niveau du vide et la bande de conduction du matériau semi-conducteur pris indépendamment. C'est donc la différence entre les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur qui va conditionner la structure des bandes à l'interface et au voisinage de cette interface. Nous allons, en premier aborder le cas du contact ohmique idéal dans lequel $\Phi_M < \Phi_{SC}$.

II.1.2 Le contact ohmique dans le cas $\Phi_M<\Phi_{SC}$ (cas idéal)

Pour obtenir un contact ohmique sur un semi-conducteur de type n, il est nécessaire d'avoir un métal ayant un travail de sortie inférieur à celui du semi-conducteur, soit $\Phi_M < \Phi_{SC}$. Lors de l'association des deux matériaux dont les structures sont représentées sur la Figure II-1, l'alignement des niveaux de Fermi provoque alors la courbure des bandes d'énergie du semi-conducteur à l'interface, comme le montre la Figure II-2.

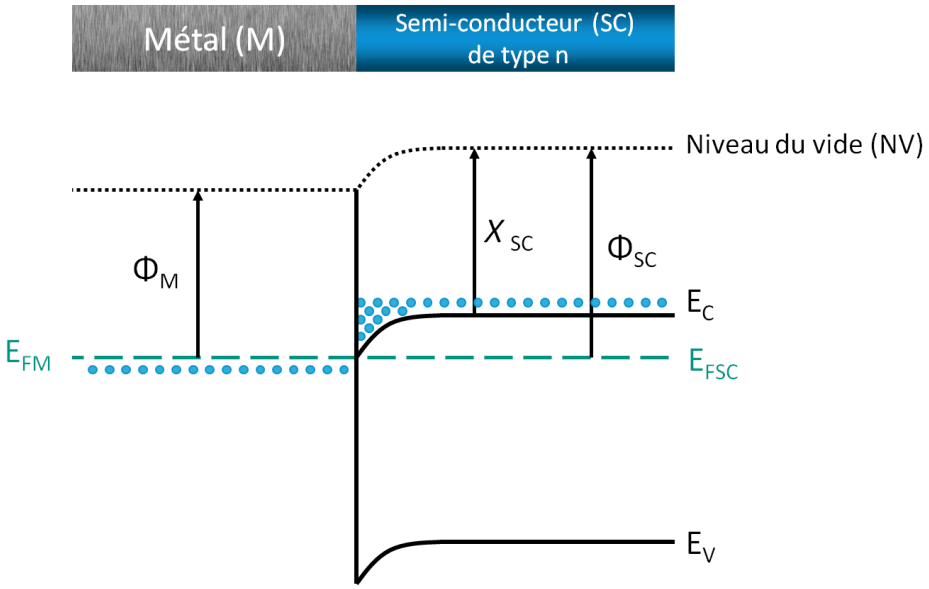


Figure II-2 : Structure métal/semi-conducteur après association pour $\Phi_m<\Phi_{sc}$

Le métal ayant un travail de sortie plus faible que celui du SC, les porteurs majoritaires vont migrer du métal vers le semi-conducteur. Il se produit alors une accumulation de porteurs majoritaires à l'interface. Il n'existe pas de zone de désertion à cette interface qui peut empêcher les porteurs de circuler dans la structure lorsque l'on appliquera un potentiel. Le contact est ohmique.

Dans le cas de semi-conducteurs à faible travail de sortie (comme le silicium qui présente une affinité électronique χ_{SC} de 4,05eV à 300K), il est difficile de trouver des métaux avec un travail de sortie plus faible. Par conséquent, les bandes énergétiques vont se courber vers le haut, introduisant une barrière de potentiel empêchant le passage des électrons et créant une zone de charge d'espace (ZCE). Afin de contourner ce phénomène, on peut favoriser un autre phénomène de conduction : l'effet tunnel.

II.1.3 La conduction par effet tunnel

De manière générale, la solution consiste à surdoper le semi-conducteur au niveau de la zone de contact. Le surdopage va avoir pour effet de réduire suffisamment la zone de charge d'espace pour que les électrons puissent la traverser. On appelle ce phénomène la conduction par effet tunnel. C'est ce qu'illustre la Figure II-3:

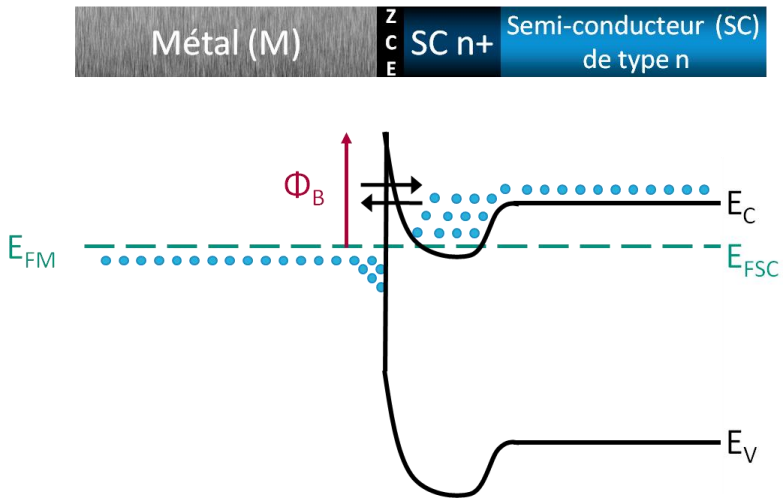


Figure II-3 : Conduction par effet tunnel dans la fine zone désertée (ZCE) à la surface du semi-conducteur.

Cette solution est largement adoptée en technologie silicium.

II.1.4 Le contact ohmique dans le cas du nitrure de gallium

Dans le cas du nitrure de gallium, l'affinité électronique χ_{SC} est de 4.1eV à 300K. Les métaux généralement utilisés pour la réalisation d'un contact ohmique sur nitrure de gallium (cf Chapitre I, § I.3.5.1) présentent un travail de sortie de l'ordre de 4.2-4.3eV [125]. De fait, le travail de sortie du métal n'est que très légèrement supérieur à celui du semi-conducteur. Lors de la mise en contact, on observe une courbure des bandes d'énergie vers le haut, mais la hauteur de barrière résultante est faible par rapport à un semi-conducteur comme le silicium. On se retrouve alors à la limite des deux modes de conduction précédemment décrits. Il est donc nécessaire d'avoir du GaN de type n fortement dopé (autour de $1x10^{18}$ $at.cm^{-3}$) si l'on veut obtenir un contact ohmique de bonne qualité. Cependant, il est tout à fait possible d'obtenir un comportement quasi-ohmique sur du GaN de type n faiblement

dopé (autour de $1x10^{16}$ $at.cm^{-3}$). Cette propriété nous permettra par la suite de faire une étude sur le contact ohmique sur du GaN faiblement dopé.

II.2 Technique de caractérisation électrique des contacts ohmiques : mesure de la résistance spécifique de contact

Un bon contact ohmique est donc un contact présentant une caractéristique courant-tension linéaire et une résistance faible. Cette valeur témoigne du comportement du contact et fournit un ordre de grandeur concernant la conduction. En effet, cette résistance correspond à une valeur de résistance totale, mais elle ne donne pas suffisamment d'informations sur la qualité du contact. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'introduire la notion de résistance spécifique de contact (SCR pour Specific Contact Resistance). Elle traduit l'homogénéité du contact. Cette valeur nous permet de vérifier, par exemple, si le courant circule plutôt via la périphérie ou par toute la surface des contacts.

La méthode couramment utilisée pour l'extraction de la résistance spécifique de contact a été introduite par Shockley en 1964 [126] et est appelée TLM pour « Transfert Length Method ». Elle se base sur une structure composée de plots métalliques disposés linéairement et présente quelques inconvénients que nous aborderons.

Une seconde méthode, dite circulaire (cTLM), a été donc été introduite et plusieurs structures ont été imaginées pour extraire une valeur de résistance spécifique de contact plus réaliste. Marlow et Das [127] ont d'ailleurs établi des modèles électriques et étudié l'impact de la taille des contacts sur les approximations des modèles d'extraction.

II.2.1 Structures TLM linéaires

La structure linéaire, introduite par Shockley, consiste en une série de plots métalliques rectangulaires (longueur « L » et largeur « ℓ ») espacés d'une distance « d » croissante et disposés comme indiqué sur la Figure II-4.

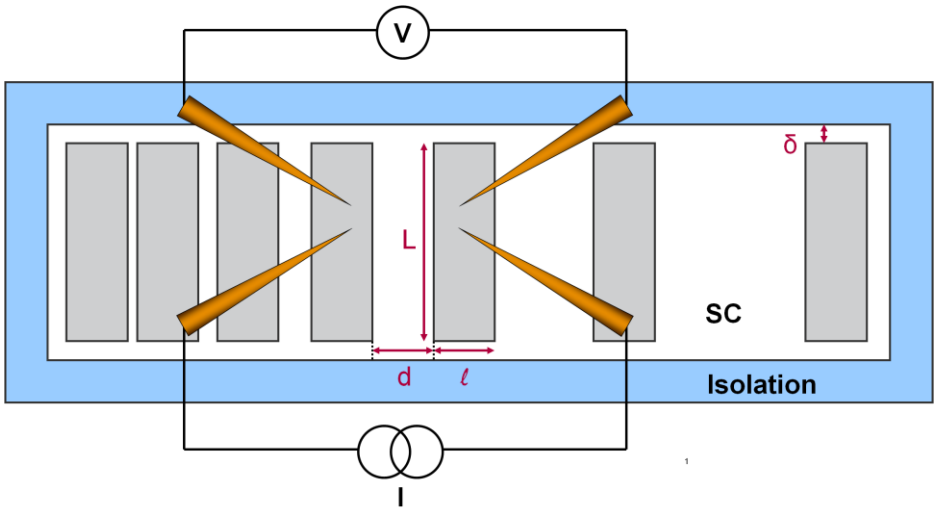


Figure II-4 : Schéma d'un motif TLM linéaire.

Il faut noter que la dimension δ correspond à la distance entre le bord de la couche active et la terminaison de la métallisation. Dans un premier temps, nous allons considérer cette valeur comme nulle.

La procédure de caractérisation consiste en une mesure dite « quatre pointes ». Pour cela, on injecte un courant entre deux pointes posées sur deux contacts voisins et on mesure ensuite la différence de potentiel à l'aide des deux autres pointes positionnées à proximité des premières, comme indiqué sur la Figure II-4.

La manière la plus rigoureuse pour l'extraction de la résistance spécifique de contact « ρ_C » consiste à effectuer un balayage en tension et à mesurer le courant correspondant pour toutes les valeurs de d. Si l'on considère que le contact est ohmique, on obtient alors plusieurs courbes linéaires. Le coefficient directeur de ces droites est inversement proportionnel à la résistance totale du système composée de plusieurs résistances. En effet, la résistance mesurée par cette technique peut être considérée comme la somme de la résistance de chaque contact (R_C) et de la résistance entre les contacts (R_S), comme représenté sur la Figure II-5:

$$R_T = 2\,R_C + R_S \qquad \text{Equation II-2}$$

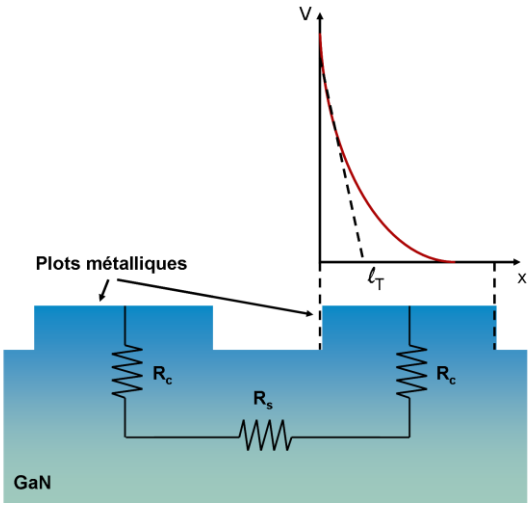


Figure II-5 : Représentation électrique de la résistance totale mesurée.

Pour un courant donné, on observe que le potentiel sous le contact évolue en fonction de la distance par rapport au bord du contact, comme cela est représenté sur la Figure II-5. Ce phénomène est pris en compte au travers d'une distance appelée longueur de transfert (ℓ_T).

Si l'on reprend l'équation du potentiel définie par Berger et al. [128] (cf. Equation II-3), on peut tracer l'évolution du potentiel V(x) sous le contact pour différentes valeurs de SCR.

$$V(x) = I\ \rho_S \frac{\ell_T \cosh\left(\left(\ell - x\right)/\ell_T\right)}{L \sinh\left(\ell/\ell_T\right)} \qquad \text{Equation II-3}$$

Où *I* est le courant circulant entre les plots, ρ_s la résistivité du substrat, L et ℓ respectivement la longueur et la largeur du plot métallique.

Ce potentiel est représenté sur la Figure II-6, pour des SCR échelonnées de $1x10^{-3}$ Ω.cm^2 (contact de qualité moyenne) à $1x10^{-8}$ Ω.cm^2 (contact presque parfait), sur des contacts ayant pour dimensions 100µm de largeur et 300µm de longueur.

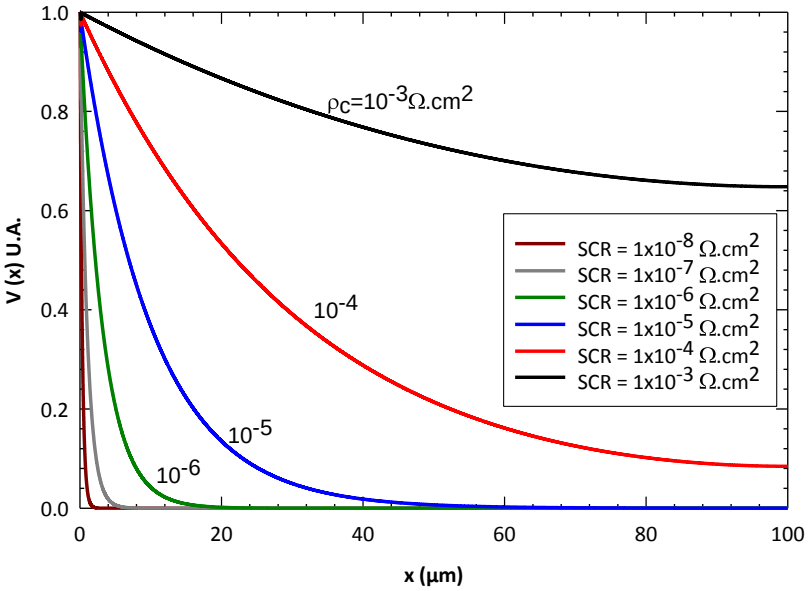


Figure II-6 : Potentiel normalisé sous un contact métallique en fonction de la distance au bord du contact, pour différentes résistances spécifiques de contact. *L=300µm, ℓ=100µm, ρ_s=10Ω/□.*

On observe que plus la valeur de ρ_c est grande, plus la surface nécessaire à la circulation du courant est importante. Ainsi, pour un ρ_c de $1x10^{-3}$ $\Omega.cm^2$, on obtient une longueur de transfert largement supérieure à 100µm (la longueur de transfert étant le point d'intersection de la tangente à la courbe de potentiel en x=0 avec l'axe des abscisses). Un plot de 100µm de large ne suffirait donc pas à absorber totalement la différence de potentiel. De manière générale, on considère qu'un contact ohmique est de bonne qualité, dès lors que sa résistance spécifique de contact est égale ou inférieure $1x10^{-5}\Omega.cm^2$, ce qui correspond à une longueur de transfert inférieure à 20µm. De fait, pour des SCR de cet ordre de grandeur, un contact de 100µm de largeur sera tout à fait acceptable. Cependant, la circulation se faisant sur une faible largeur, il sera nécessaire d'augmenter la longueur du contact pour diminuer la densité surfacique du courant et éviter ainsi la dégradation du contact.

Afin d'estimer les valeurs de résistance de contact et de longueur de transfert qui vont nous permettre de remonter à la SCR, il faut mesurer les résistances totales en fonction de la distance entre les plots. La valeur de cette résistance est alors reportée sur un graphe en fonction de la distance entre les plots et, dans le cas d'un contact ohmique, le résultat obtenu est similaire à celui présenté sur la Figure II-7 et peut être décrit par l'Equation II-4.

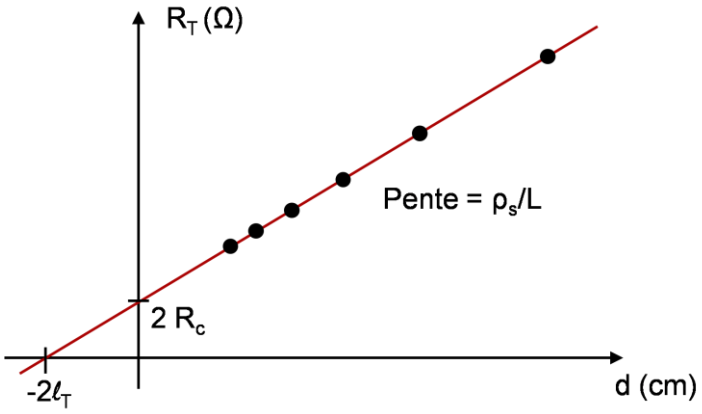


Figure II-7 : Courbe représentant la résistance totale mesurée en fonction de la distance entre plots, permettant l'extraction des caractéristiques du contact.

$$R_T = \frac{\rho_S}{L} d + 2R_C \qquad \text{Equation II-4}$$

La pente de cette droite vaut ρ_S/L. L'ordonnée à l'origine nous donne une valeur correspondant à deux fois la valeur de la résistance de contact R_C. L'abscisse à l'origine, quant à elle, correspond à 2 fois la longueur de transfert ℓ_T.

Toujours en considérant δ proche de zéro, la résistance spécifique de contact ρ_C peut s'écrire [129]:

$$\rho_C = R_C L \ell_T \tanh\left(\frac{\ell}{\ell_T}\right) \qquad \text{Equation II-5}$$

Où L et ℓ sont respectivement la longueur et la largeur d'un plot métallique. Deux cas particuliers se présentent alors :

$$1)\ Pour\ \ell \le 0{,}5\ell_T,\ \tanh\left(\ell/\ell_T\right) \approx \ell/\ell_T \qquad \text{Equation II-6}$$
$$donc\ \rho_C \approx R_C L \ell$$
$$2)\ Et\ \ pour\ \ell \ge 1{,}5\ell_T,\ \tanh\left(\ell/\ell_T\right) \approx 1 \qquad \text{Equation II-7}$$
$$soit\ \rho_C \approx R_C L \ell_T$$

La surface utile du contact sera la surface réelle du contact dans le premier cas, alors qu'elle sera plus petite dans le second.

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré que la longueur des plots (L) était identique à la largeur de la zone à caractériser, autrement dit que « δ » était nul. En réalité cette distance

n'est pas nulle. Cela peut devenir problématique si jamais sa valeur devient non négligeable devant la longueur des plots. En effet, si entre les plots la conduction se fait de manière linéaire, en périphérie de la structure il en est autrement. Le courant n'est pas confiné entre les contacts, il se disperse tout autour de ceux-ci, ce qui augmente la résistance mesurée :

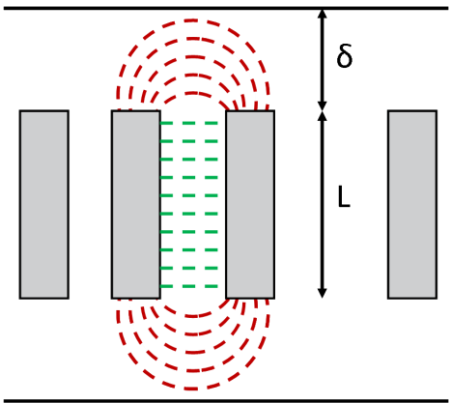


Figure II-8 : Schématisation de quelques lignes de champ entre deux contacts TLM lors du passage d'un courant.

Par conséquent, une résistance supplémentaire s'ajoute aux autres et entraîne une mesure de SCR anormalement élevée. Il faudra donc concevoir des motifs avec une distance « δ » la plus faible possible.

Dessin des structures :

Pour les raisons énoncées ci-dessus (densité de courant élevée sur le bord des contacts, dispersion du courant de part et d'autre des contacts), nous avons dessiné une structure avec un rapport L/δ de 60 : δ= 10µm, L = 600µm et ℓ=100µm.

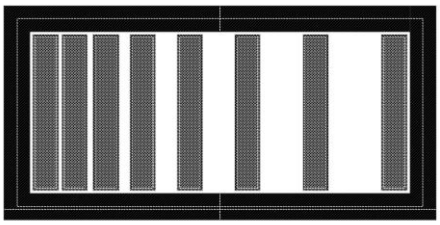


Figure II-9 : Image issue du logiciel Cadence Virtuoso du dessin de la structure.

Cette structure permet de mesurer une résistance de contact plus proche de la réalité. Cependant, afin de réaliser l'isolation de la couche active, elle nécessite une étape de gravure supplémentaire contraignante.

C'est pourquoi, d'autres types de structures comme les TLM circulaires ont été mises au point. Le paramètre δ n'étant plus présent, elles permettent de s'affranchir de cette étape de gravure comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

II.2.2 Structures TLM circulaires

Plusieurs études ont été menées sur les structures TLM circulaires (cTLM) par Marlow et Das [127], ainsi que par Reeves [130] ou encore Willis et al. [131]. Cette géométrie circulaire permet aux lignes de courant de s'établir entre le plot central et le plan de masse, en évitant ainsi leur dispersion observée dans le cas des TLM linéaires. La méthode des cTLM permet donc une détermination de la SCR plus proche de la réalité.

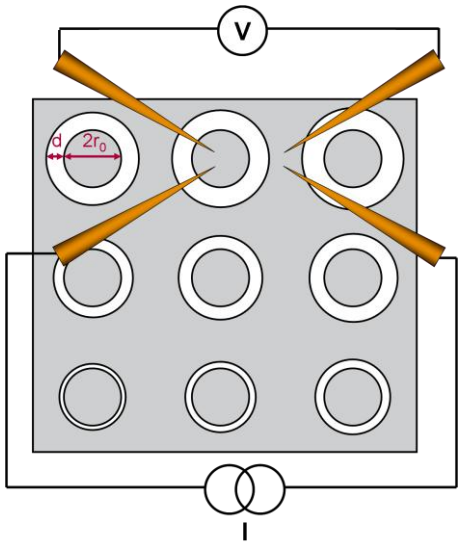


Figure II-10 : Schéma d'un motif TLM circulaire

Comme on peut le voir sur la Figure II-10, la procédure de mesure est semblable à celle utilisée sur les structures linéaires. Les résistances totales mesurées pour chaque espacement sont reportées sur un graphe en fonction de la distance d entre les plots et le plan de masse. Cependant, ces points ne sont pas alignés, contrairement aux mesures sur motifs linéaires, comme on peut le voir sur la Figure II-11.

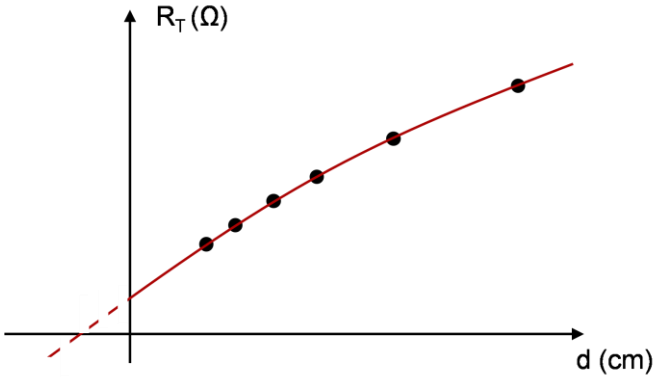


Figure II-11 : Courbe représentant la résistance mesurée en fonction de la distance entre les plots.

Pour l'extraction des paramètres nécessaires au calcul de la SCR, il faut effectuer une régression logarithmique. L'équation qui décrit cette variation de la résistance en fonction de la distance est présentée ci-dessous [129]:

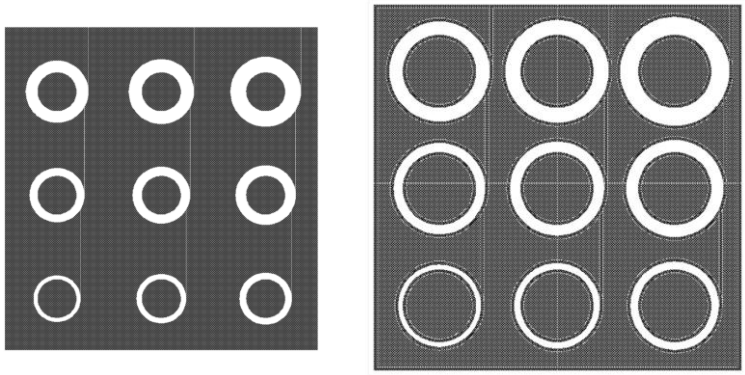
$$R_T = \frac{\rho_S}{2\pi}\left[\ln\left(\frac{r_0 + d}{r_0}\right) + \ell_T\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_0 + d}\right)\right] \qquad \text{Equation II-8}$$

Où r_0 représente le rayon constant des plots circulaires et d la distance croissante entre les plots et le plan de masse. La régression à partir de cette courbe nous permet de calculer la longueur de transfert ℓ_T et la résistivité du substrat ρ_S. Ces valeurs nous permettent directement de remonter à la valeur de la SCR en utilisant la formule suivante :

$$\rho_C = \rho_S \cdot \ell_T{}^2 \qquad \text{Equation II-9}$$

Dessin des structures :

Un premier design a été conçu dans le cadre des travaux de thèse de A.E.Bazin [132]. Ce design a été utilisé lors des premières expériences. Cependant, il présente un inconvénient car pour obtenir une extraction correcte des paramètres, il faut que $2\pi (r_0 + d) >> d$ (cf. Equation II-8), ce qui n'était pas le cas sur ce premier design. De nouvelles structures ont donc été définies, de façon à satisfaire à cette condition.



(a) (b)

Figure II-12 : Images de structures cTLM issues des travaux de A.E.Bazin (a), puis du nouveau design (b).

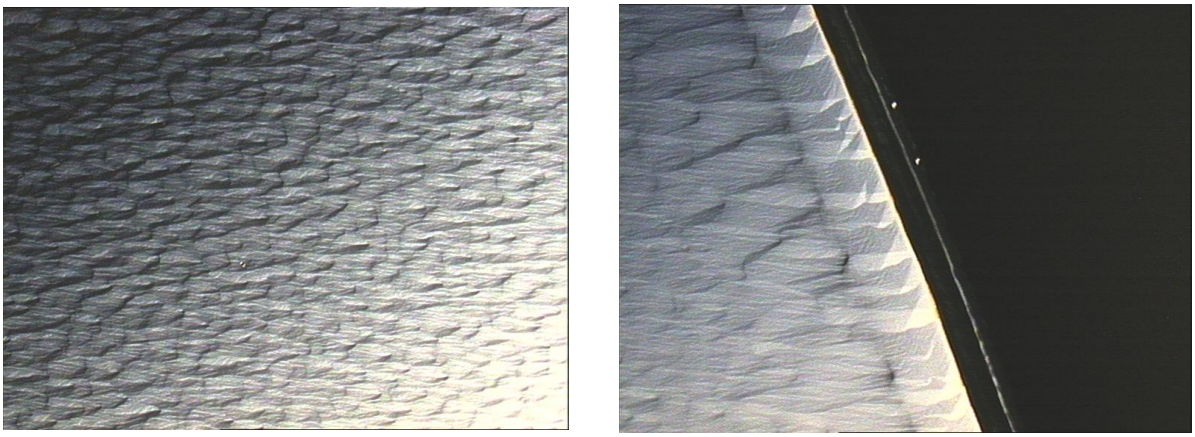
Sur la première version du design (a), les plots ont un diamètre de 120µm pour une distance d s'échelonnant de 12 à 48µm. Sur la seconde version (b), le diamètre est passé à 200µm pour une distance d inchangée.

La procédure et les structures ayant été définies, nous allons maintenant aborder les matériaux utilisés ainsi que les mesures effectuées sur les contacts fabriqués au cours de ce travail de thèse.

II.3 Présentation et observation des substrats utilisés.

Au cours de ce travail, nous avons obtenu des substrats de GaN de plusieurs fournisseurs. Tout d'abord, dans le cadre d'un partenariat avec STMicroelectronics, la société Velox Semiconductors nous a fait parvenir des plaquettes 2 pouces obtenues par MOCVD, basées sur un empilement de GaN n- sur GaN n+, avec une couche tampon d'AlN épitaxiée sur substrat saphir. Des plaquettes 4 pouces, basées sur le même empilement, nous ont ensuite été fournies. Sur certaines de ces plaques, la dernière couche de GaN n- n'est pas présente.

Ces premières plaques ont été observées au microscope optique.

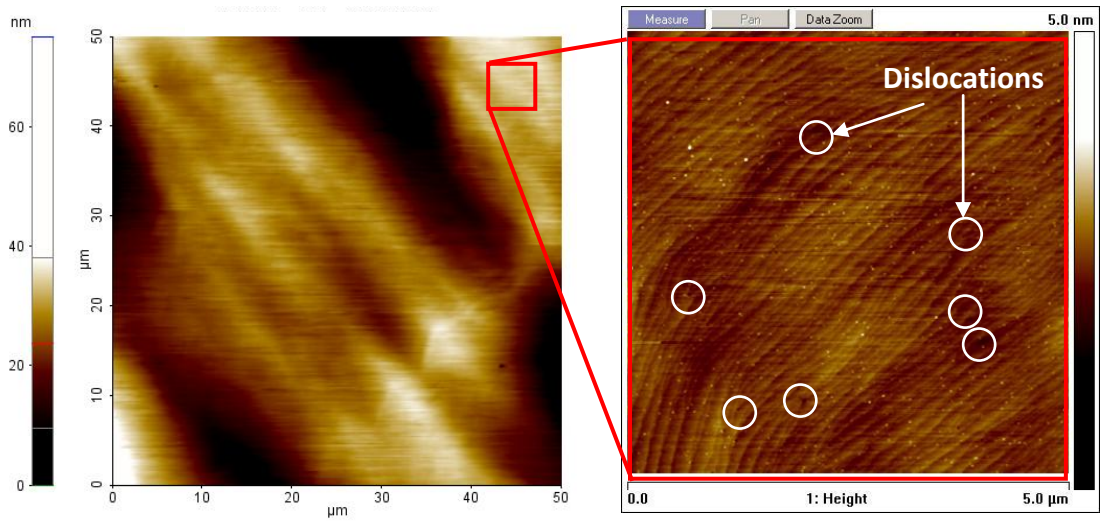


(a) (b)

Figure II-13 : Surface d'une plaquette 4 pouces de GaN sur saphir (a) au centre et (b) en périphérie (Microscope Nomarski)

Comme on peut le voir sur les photos de la Figure II-13, la rugosité des plaques de GaN est relativement élevée, non seulement en bordure de plaquette, mais également au centre.

La Figure II-14 représente une mesure de la rugosité de surface, effectuée au moyen d'un Microscope à Force Atomique (AFM) sur une plaquette de GaN sur saphir et révèle une valeur RMS (Root Mean Square) de la rugosité de l'ordre de 4,5nm sur une surface de 50x50µm^2. La valeur pic à pic est de l'ordre de 23nm. Les mesures prises sur une surface plus petite (5x5µm²) présentent des valeurs de rugosité bien plus faibles, de l'ordre de 0,2nm, soit l'équivalent de la rugosité sur un substrat de silicium après polissage.

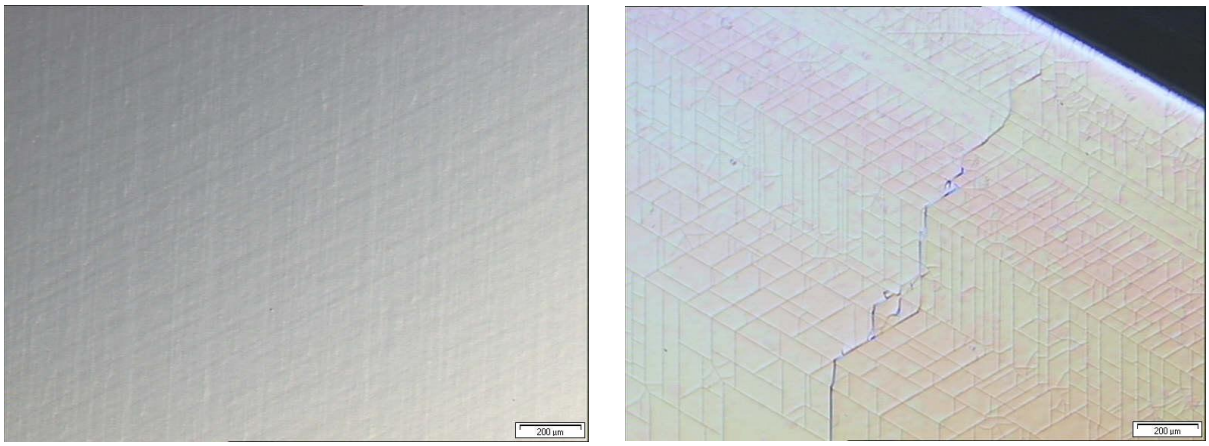


(a) (b)

Figure II-14 : Images AFM de la surface d'un substrat 4 pouces GaN sur saphir : (a) 50µmx50µm et (b) 5x5µm² (CNR-IMM, Catane).

Sur la Figure II-14 (b), on observe une grande densité de dislocations émergeant en surface. Cependant, bien que la rugosité soit faible sur des petites surfaces, il faut garder à l'esprit que la taille d'un composant de puissance est de l'ordre de quelques centaines de μm^2. C'est par conséquent la rugosité et le nombre de défauts sur une grande surface qui importeront. Nous devrons donc en tenir compte lors de l'exploitation de nos futurs résultats.

Dans le cadre du projet G^2REC (Grand Gap RECtifiers) sur l'élaboration de composants de puissance sur GaN hétéroépitaxié sur substrats bas coût silicium, nous avons obtenu des plaquettes de diamètres 2, 4 et 6 pouces. Les sociétés Ommic, Picogiga ainsi que le laboratoire CRHEA-CNRS (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications) nous ont fournis respectivement des plaquettes 6 pouces avec une épaisseur de 1,5µm de GaN non intentionnellement dopé (nid) obtenues par MOCVD, des plaquettes 4 pouces avec 1 à 2µm de GaN n- obtenues par MBE et enfin des plaquettes 2 pouces de 1 à 2µm de GaN n- obtenues par MBE. Des images d'une de ces plaques sont visibles sur la Figure II-15 :



(a) (b)

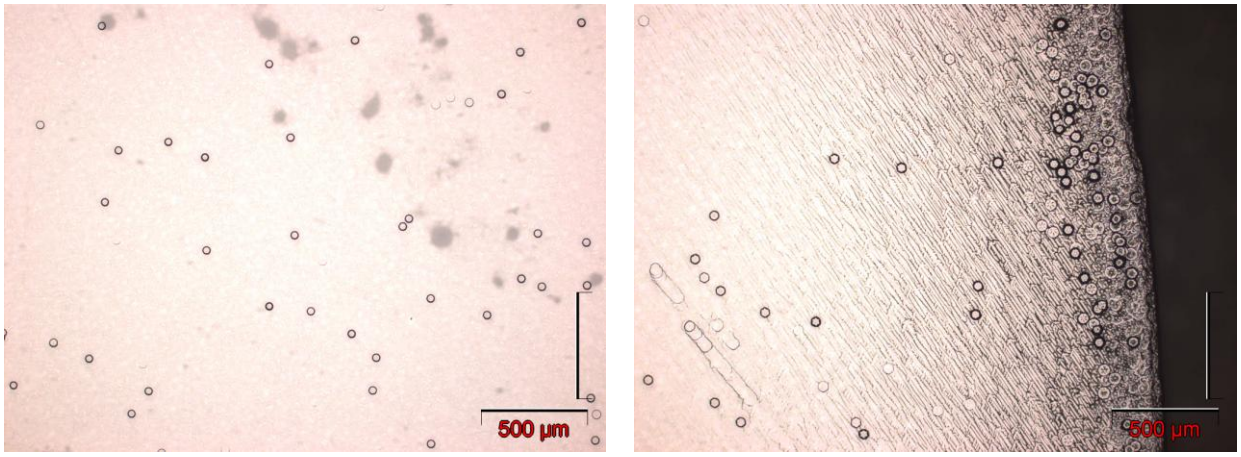
Figure II-15 : Surface d'une plaquette 6 pouces de GaN sur silicium (a) au centre et (b) en périphérie (Microscope Nomarski) d'origine Aixtron.

Comme on peut le voir sur la Figure II-15 (a), la couche de GaN est intègre au centre, mais sur la périphérie (Figure II-15 b), elle présente de nombreuses fissures. Elles se sont révélées difficiles à traiter, notamment à cause de la propagation de ces fissures vers le centre, ceci sans même avoir commencer à traiter ces plaques.

Enfin, nous nous sommes procuré quelques plaquettes 2 pouces de GaN massif auprès de la société Lumilog. Ces plaquettes sont constituées d'un substrat de GaN de 300µm d'épaisseur

et de faible résistivité (< 30mΩ.cm) issu d'une croissance par HVPE, sur lequel a été épitaxié par MOCVD une couche dopée n+ de 1à 2µm d'épaisseur, plus une couche de 3 ou 4µm de GaN nid.

Si la face avant (Figure II-16) est plutôt de bonne qualité et présente une faible rugosité (en dehors des macro-défauts), la face arrière (Figure II-17) présente une rugosité très supérieure.



(a) (b)

Figure II-16 : Surface d'une plaquette 2 pouces de GaN massif face gallium, (a) au centre et (b) en périphérie (Microscope Nomarski) d'origine Lumilog.

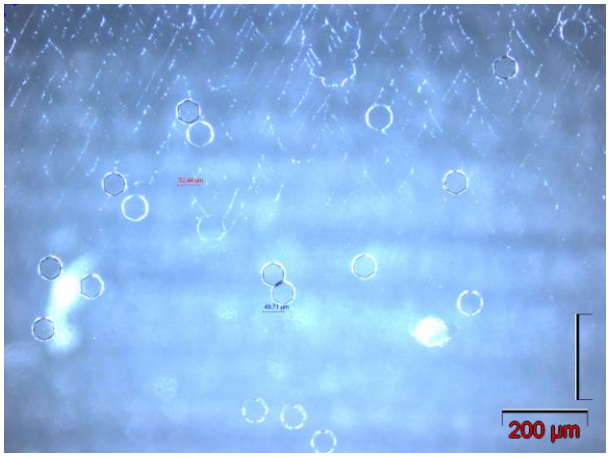
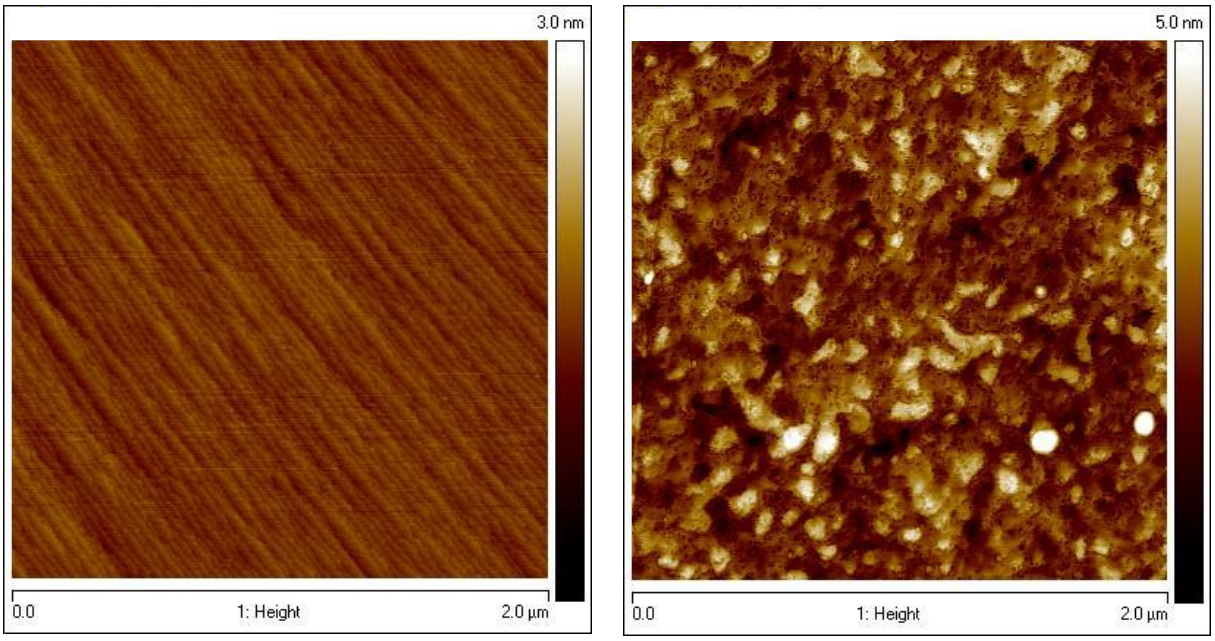


Figure II-17 : Face arrière (azote) d'une plaquette 2 pouces de GaN (Microscope Nomarski) d'origine Lumilog

Des mesures de rugosité effectuées par AFM (cf. Figure II-18) confirment cette différence de rugosité. En effet, les rugosités RMS mesurées sont de l'ordre de 0.113nm pour la face Ga (Figure II-18 a) et de 0.669nm pour la face N (Figure II-18 b). Cependant, ces rugosité restent

bien inférieures à celles présentées pour les précédents substrats (silicium, saphir) et restent compatibles avec les procédés de fabrication d'un composant microélectronique.



(a) (b)

Figure II-18 : Images AFM (Veeco) des faces gallium (a) et azote(b) correspondant respectivement aux faces avant et arrière, d'un substrat 2 pouces de GaN massif (dimension 2µmx2µm).

Dans le Tableau II-1 les caractéristiques détaillées de ces substrats ont été reprises. Ce tableau est suivi de la Figure II-19 représentant des schémas simplifiés des différents substrats utilisés lors des expériences.

Tableau II-1 : Caractéristiques des plaquettes utilisées dans le cadre de ce travail

Fabricant	Taille (pouces) (1 pouce= 25.4 mm)	Substrat	Couche tampon	Epaisseur couche épitaxiée (µm)	Procédé de croissance	Rugosité RMS (nm)	Dopage couche (at.cm^{-3})
VELOX	2	Saphir (Al_2O_3)	AlN	n+ : 3 n- : 9	MOCVD	1.5-4.1	n+ : $5x10^{18}$ n- : $1x10^{16}$
VELOX	2	Saphir	AlN	n+ : 2	MOCVD	2.5	n+ : $8x10^{18}$
VELOX	4	Saphir	AlN	n+ : 0.8-3.3	MOCVD	2.8	n+ : $5.8x10^{18}$
VELOX	4	Saphir	AlN	n+ : 3 n- : 2.9-10.7	MOCVD	2.5-5.2	n+ : $5.8x10^{18}$ n- : $2x10^{15}$- $1.7x10^{16}$
Picogiga	4	Silicium	AlGaN-AlN	1-2	MBE	1-7	$2x10^{16}$- $2x10^{17}$
Ommic	6	Silicium	AlGaN-AlN	1.5-2	MOCVD	-	$1x10^{13}$- $1x10^{18}$
CRHEA	2	Silicium	AlN	1-2	MBE-MOCVD	6.24	nid
Lumilog	2	GaN	Sans	n+ : 1-2 n- : 3-4	MOCVD	0.113 (Ga) 0.669 (N)	N+ : 2- $4x10^{18}$ n- : 2-$4x10^{16}$

nid: non intentionnellement dopé.



VELOX Semiconductors | G2REC (Pigogiga, Ommic, CRHEA) | Lumilog

Figure II-19 : Structures des plaquettes utilisées

II.4 Etude des contacts ohmiques

II.4.1 Techniques de réalisation des contacts

Tous les contacts métalliques ont été réalisés sur la plateforme technologique CERTeM qui dispose de tous les équipements nécessaires (bâti de dépôt, ligne de photolithographie, hottes de gravure et nettoyage et fours de recuits classiques ou rapides).

Les dépôts métalliques ont été réalisés par pulvérisation cathodique. Cet équipement est constitué de 4 porte-cibles (cathodes) interchangeables. Parmi les différents métaux disponibles, on trouve l'aluminium (Al), le titane (Ti), le nickel (Ni), le platine (Pt), l'or (Au), le

tungstène (W), le silicium (Si) ou encore un mélange de titane (10% en poids) et de tungstène (90%) (TiW). Les paramètres que l'on peut contrôler sont la puissance de la source (RF ou DC), le débit des gaz (N_2, Ar, O_2) et la pression de la chambre (5mTorr en général). Il est aussi possible d'effectuer des pulvérisations dites réactives par ajout d'azote (N) pendant le processus de dépôt à température ambiante pour des matériaux du type TiN, NiN, WN ou TiWN, avec cependant peu de contrôle de la stœchiométrie.

Les vitesses de dépôts obtenues pour une puissance de 500W avec une pression de 5mTorr dans l'enceinte sont reportées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Vitesses de dépôt des différents métaux utilisables dans le bâti.

Métal	Al	Au	Ni	Pt	Si	Ti	TiW	W
Vitesse de dépôt ($nm.s^{-1}$)	1.74	5.01	1.51	3.77	3.62	0.86	1.13	0.97

Ce bâti de dépôt permet également d'effectuer une rétro-pulvérisation (backsputtering en anglais) qui peut servir de décapage ionique de la surface de l'échantillon. L'impact de ce backsputtering sera étudié plus tard. Notons enfin que toutes les étapes de photolithographie ont été réalisées en technologie positive.

II.4.2 Pré-étude sur les contacts ohmiques

Comme cela a été présenté dans le premier chapitre, de nombreuses études ont été menées sur le contact ohmique sur GaN dopé n+. Les empilements étudiés ont pour la majorité comme point commun une base en Ti et Al. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des empilements du type TiAlReAu [94] ou TiAlTiAu [76].

Dans un premier temps, nous nous sommes basés sur ces empilements et une pré-étude a été démarrée sur des contacts aluminium (Al) et sur des empilements constitués de titane et d'aluminium (TiAl), d'autres constitués de titane, d'aluminium, de nickel et d'or (TiAlNiAu) ainsi que des contacts en titane, aluminium, titane-tungstène, or (TiAlTiWAu).

II.4.2.1 Contacts en aluminium

Les premiers contacts ohmiques en aluminium ont tout d'abord été réalisés et caractérisés sur des échantillons de GaN type n+ (5.8-8x10^{18} cm^{-3}) sur saphir. Tous ces échantillons ont préalablement subi une étape de nettoyage de type RCA très largement utilisé dans la filière silicium. Ce nettoyage est composé d'une succession de bains : SC1 (NH_4OH + H_2O_2 + H_2O, en proportions [1 :1 :20]) à 85°C pendant 10min, rinçage à l'eau dé-ionisée pendant 5min, SC2 (HCl + H_2O_2 + H_2O, en proportions [1 :1 :20]) à 85°C pendant 10min, rinçage à l'eau dé-ionisée pendant 5min, HF 25% (Acide Fluorhydrique + H_2O, en proportions [1 :1]) à température ambiante pendant 1min. Une couche d'aluminium de 200nm d'épaisseur a ensuite été déposée par pulvérisation cathodique sous une pression de 5mTorr à 500W pendant 100s (§ II.4.1). Les contacts ont été définis par un procédé de photolithographie en résine positive, au travers d'un masque constitué du design issu du travail de thèse d'A.E.Bazin [132] (cf. Figure II-12 a) afin de réaliser les motifs TLM. Les contacts ont ensuite ont ensuite subi un recuit thermique rapide (RTA). Cette technique de recuit, basée sur un principe d'éclairement par lampes halogènes, permet une montée en température très rapide de l'échantillon, contrôlée par un thermocouple ou un pyromètre selon la gamme de température. De plus, il est possible de contrôler la pression et l'atmosphère en injectant différents gaz (N_2, O_2, Ar).

Dans notre cas, en accord avec les données de la littérature [91, 93], nous avons choisi un traitement thermique à une température comprise entre 550 et 650°C pendant 1 minute sous N_2 dont le profil est indiqué sur la Figure II-20.

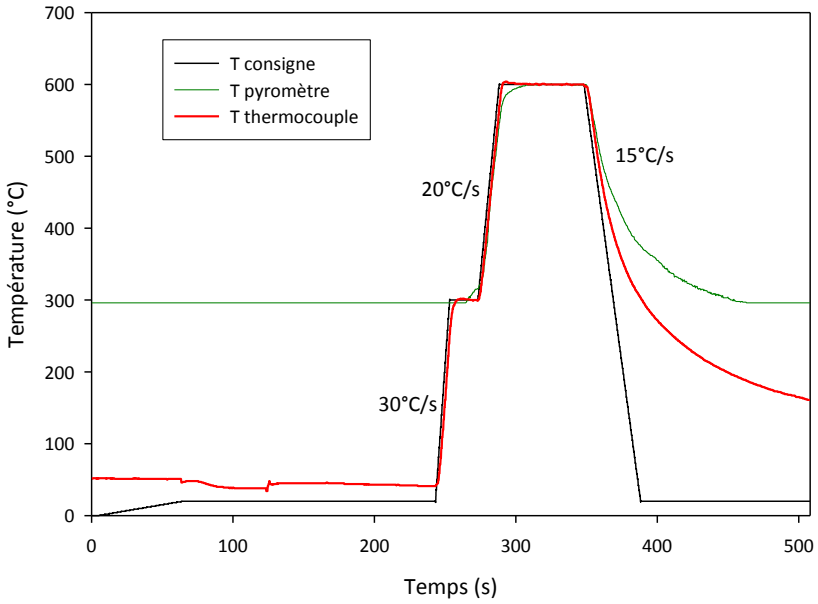


Figure II-20 : Courbe donnant les températures de la consigne ainsi que celles mesurées par le thermocouple et le pyromètre, en fonction du temps pour un recuit à 600°C de 1min.

La température souhaitée est atteinte en deux temps. La rampe de montée en température est d'environ 30°C/s dans un premier temps, puis de 20°C/s ensuite. On remarque la présence d'un palier à environ 300°C. Ce palier correspond à la température d'accroche du pyromètre, il permet également un préchauffage des lampes qui vont être plus réactives lors de la deuxième rampe et limiter un dépassement de la consigne (*overshoot*) à la température du recuit. Enfin, la chute de température en fin de procédé s'effectue à 15°C/s (limite due à l'inertie du four).

Ces contacts ont été caractérisés électriquement au travers de mesures courant-tension (I-V) sur les motifs TLM. Le résultat de ces mesures est représenté sur la figure suivante :

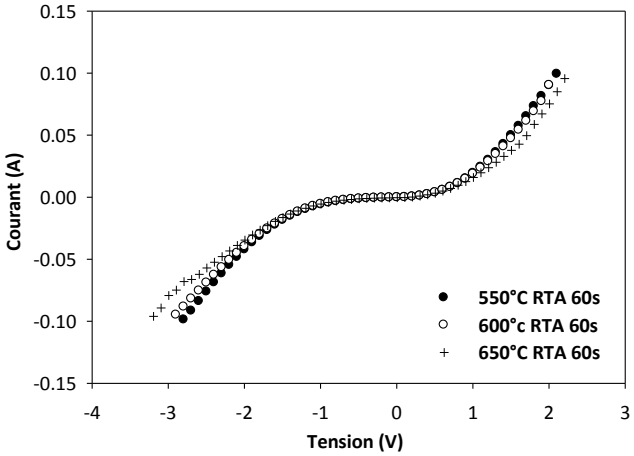
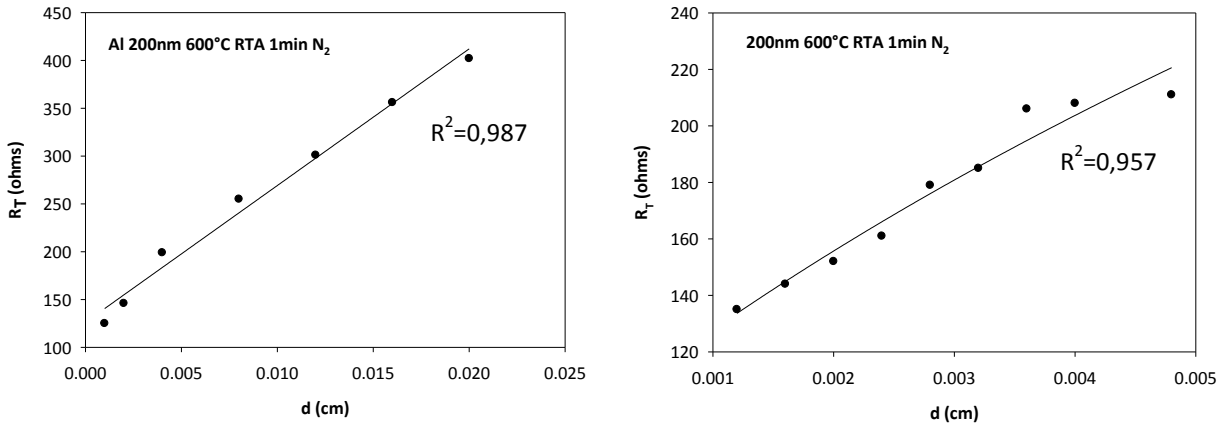


Figure II-21 : Caractéristique I-V sur plots TLM circulaires en aluminium recuits 1min sous N_2 de 550°C à 650°C.

On constate qu'aucune des trois courbes n'est linéaire. Ceci signifie que le contact aluminium seul sur GaN n+, dans cette gamme de température, ne permet pas d'obtenir un contact ohmique. Des mesures de résistances totales ont tout de même été effectuées afin d'estimer une valeur de SCR indicative pour la suite de nos expériences. Les mesures sont représentées en fonction de la distance d entre les plots sur la Figure II-22, pour des motifs TLM linéaires (a) et circulaires (b) :



(a) (b)

Figure II-22 : Comparaison de la résistance totale (RT) calculée à partir des I-V pour une structure TLM linéaire (a) et circulaire (b) (cf. figures II-9 et II-12 a) en fonction de la distance entre plots.

On obtient une résistance spécifique de contact de l'ordre de 5.3×10^{-3} Ω.cm^2 pour la mesure sur motif linéaire et une résistance spécifique de contact de l'ordre de 2.3×10^{-3} Ω.cm^2 pour les cTLM. La valeur obtenue sur les cTLM est légèrement plus faible que celle obtenue sur les

TLM linéaires, ce qui est en accord avec les différences existantes entre ces deux structures décrites précédemment (paragraphes II.2.1 et II.2.2). Cependant, ces valeurs sont trop élevées pour espérer obtenir un contact de bonne qualité sur GaN dopé n+.

D'autre part, le caractère non ohmique (ainsi que la valeur élevée de la SCR qui en découle) des contacts aluminium peut s'expliquer par un problème d'adhérence de l'aluminium sur le GaN. En effet, un phénomène de délaminage après recuit contact a pu être observé sur certains échantillons.

Pour ces raisons et en accord avec la littérature, une couche de titane a été déposée avant celle d'aluminium qui reste cependant un métal intéressant de par son faible travail de sortie.

II.4.2.2 Pré-étude sur l'empilement Ti-Al

Les premiers essais de contacts ohmiques en Ti/Al ont été menés sur des substrats de GaN dopé n+ hétéroépitaxié sur saphir (cf. Tableau II-1). Les couches ont une épaisseur variant de 0,8 à 3,3µm et sont dopées en silicium de 5,8 à $8x10^{18}$ $at.cm^{-3}$.

Le titane et l'aluminium ont tous deux un travail de sortie faible, respectivement de 4,3eV et 4,28eV. Le fait de les associer sur un semi-conducteur comme le GaN d'affinité électronique du même ordre de grandeur (4,1 eV) doit théoriquement permettre de réaliser un contact ohmique de qualité. De plus, une étude menée par Kowalczyk et al. [133] a montré que le Ti agissait sur l'oxyde de gallium (Ga_2O_3). L'oxygène s'allie avec le titane pour former une fine couche de Ti_2O_3 en surface, car l'énergie de formation de celui-ci est plus faible que celle du Ga_2O_3 ($\Delta H°_f$=-1520.9 $kJ.mol^{-1}$ pour Ti_2O_3 contre -1086.4 $kJ.mol^{-1}$ pour Ga_2O_3) [134, 135]. Les lacunes d'oxygène (donneurs peu profonds) dans le semi-conducteur vont augmenter la concentration de porteurs dans cette zone et permettre de réduire la résistance de contact en favorisant l'effet tunnel.

Une première étude sur cet empilement a été menée afin de déterminer rapidement une première gamme de température pour laquelle cet empilement donne un contact ohmique de bonne qualité.

Cette pré-étude porte sur des contacts Ti/Al avec une couche de Ti de 50nm d'épaisseur recouverte de 200nm d'Al déposées par PVD. Ces échantillons ont été recuits pendant 1min (RTA) à des températures comprises entre 300°C et 850°C sous azote. Les caractéristiques courant-tension sont reportées dans la figure suivante et comparées à celle obtenue sur un échantillon non recuit.

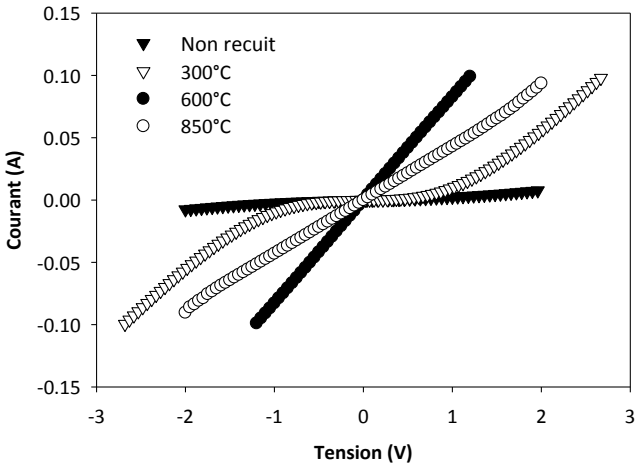


Figure II-23 : Caractéristiques I-V de contacts ohmiques (Ti 50nm/Al 200nm), NR, 300, 600, 850°C 60s sous N_2 (motifs TLM circulaires).

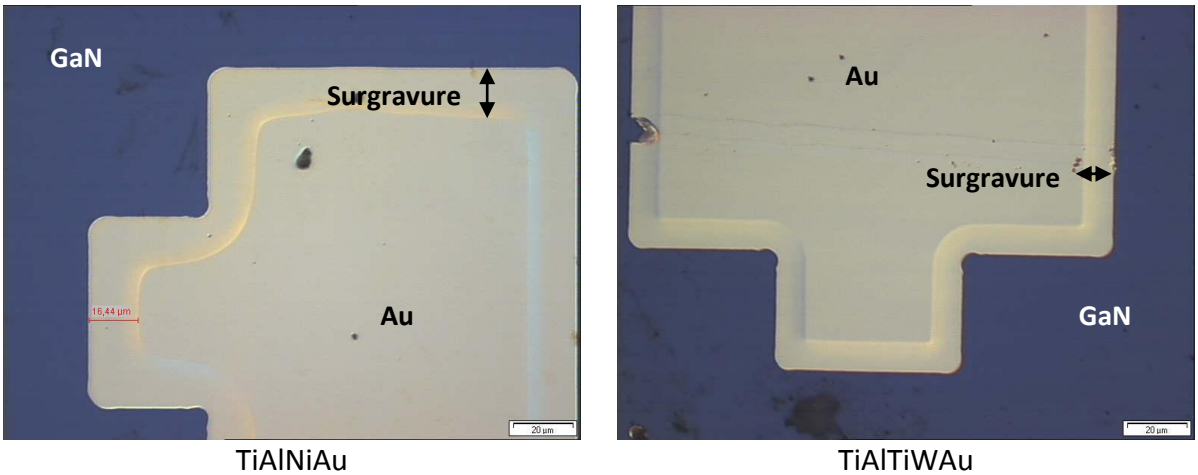
On observe tout d'abord que trois des quatre caractéristiques courant-tension ne sont pas linéaires. En effet, on observe seulement une caractéristique linéaire pour le contact TiAl recuit à 600°C. Ensuite, on remarque que pour l'échantillon non recuit, la pente de la caractéristique est très faible, ce qui signifie une résistance très élevée. Dès lors que l'on recuit les échantillons, cette pente augmente (donc R diminue), à 300°C, puis à 600°C, température à laquelle la caractéristique I-V est linéaire (contact ohmique). Cette pente diminue par la suite. On voit effectivement qu'à 850°C, la pente a diminué et cette diminution s'accompagne d'une perte de la linéarité de la caractéristique courant-tension. Le contact n'est plus ohmique.

Contrairement à l'aluminium, nous sommes parvenus à réaliser des contacts ohmiques en TiAl. Cependant, il faudra travailler à une température au-delà de 300°C, tout en restant à des températures inférieures à 850°C.

II.4.2.3 Empilements TiAlNiAu et TiAlTiWAu

Comme on l'a dit au début de cette partie, les meilleurs résultats de contacts ohmiques ont été obtenus pour des empilements TiAlNiAu ou TiAlTiWAu. C'est pourquoi, dans cette pré-étude, nous avons également regardé comment se comportaient de tels contacts.

Pour cela, nous avons réalisé les contacts suivants : Ti(20)Al(200)Ni(50)Au(50) et Ti(20)Al(200)TiW(50)Au(50), déposés par PVD sous N_2. Ces échantillons ont été recuits ont été recuits pendant 60s sous N_2 pour des températures variant de 650°C à 850°C. Si le dépôt de ces empilements ne présente aucun problème, la gravure de ces derniers est en revanche une étape plus délicate. En effet, et il n'existe pas de solution permettant de graver en une fois tous les métaux, ni de solution suffisamment sélective pour graver chacun d'entre eux indépendamment. C'est ainsi que l'empilement TiAlNiAu sur GaN a été gravé dans l'ordre par de l'eau régale (mélange d'acide chlorhydrique HCl, d'acide nitrique HNO_3 et d'eau [3:3:1]) pour l'or et le nickel, par de l'ANPE à 50°C (mélange d'acides acétique $C_2H_4O_2$, nitrique HNO_3, phosphorique H_3PO_4 et d'eau [5:5:85:5]) pour l'aluminium, puis par du HF (acide fluorhydrique à 1%) pour le titane. Cependant, le nickel gravé par l'eau régale l'est également par l'ANPE. Par conséquent, comme on peut le voir sur la Figure II-24, on constate une surgravure de la couche de nickel sur le contact. On observe le même phénomène avec l'empilement TiAlTiWAu pour lequel le TiW est gravé par H_2O_2 (Eau oxygénée à 30%). En effet, la solution de gravure du Ti (HF) attaque aussi le TiW.



TiAlNiAu TiAlTiWAu

Figure II-24 : Cliché pris au microscope optique montrant la différence de vitesses de gravure entre métaux pour des empilements de TiAlNiAu (gauche) et TiAlTiWAu (droite) en utilisant les solutions de gravure précédemment énoncées.

La disparité entre les vitesses d'attaque des ces différents métaux conduit à des contacts non uniformes présentant des marches et parfois à un décollement des contacts.

Suite à ces premiers résultats, nous avons donc décidé de recentrer notre travail sur l'étude du contact ohmique TiAl. Pour cela, nous avons focalisé notre attention sur les différents paramètres essentiels à la réalisation d'un bon contact.

II.4.3 Contacts ohmiques TiAl sur GaN dopé n+ sur saphir

Comme nous venons de le voir, le contact TiAl semble donner des résultats encourageants. Nous avons donc cherché à optimiser les conditions de réalisation de ce contact sur des couches de GaN n+ (épaisseur 3,3µm et dopage $5{,}8 \times 10^{18}$ at.cm^{-3}) épitaxiées sur saphir. Pour cela, nous avons étudié différents paramètres incluant la préparation de surface comme le nettoyage ou le backsputtering, l'épaisseur des couches de métal déposées, les conditions de recuit (temps, température, atmosphère) ou bien encore la présence d'une métallisation épaisse (recharge).

Dans chaque cas, les conditions amenant à une résistance spécifique de contact (SCR) suffisamment faible, c'est-à-dire permettant d'envisager la fabrication d'un dispositif complet sans que ce contact ne vienne perturber le bon fonctionnement global du composant ont été retenues.

II.4.3.1 Impact du nettoyage de surface par voie chimique

Comme cela a été précisé dans le premier chapitre, le nettoyage de la surface est une étape importante dans la mesure où il conditionne l'adhérence du métal mais aussi l'état de l'interface entre GaN et métal (présence d'oxyde, impuretés…). D'autre part, il assure la répétabilité de l'état de surface du GaN et par conséquent du contact réalisé sur celui-ci. Un substrat non nettoyé a été pris pour référence. Pour cette étude, des contacts ohmiques ont été réalisés à partir d'un empilement de Ti et d'Al de 50nm et 200nm respectivement. Les échantillons ont été recuits à 650°C pendant 1min sous N_2. La SCR de cet échantillon de référence a été comparée à celles obtenues sur des échantillons ayant subi des nettoyages à

base de solutions contenant un produit ou un mélange de produits présentés dans le tableau suivant :

Tableau II-3 : Liste et composition des solutions utilisées dans le cadre de ce travail pour les nettoyages.

Nom	Composition	Durée	Température
SC1	NH_4OH (25%): H_2O_2 : H_2O [1 :1 :20]	15 min	85°C
SC2	HCl (37%): H_2O_2 : H_2O [1 :1 :20]	15 min	85°C
HF (25%)	HF (50%) : H_2O [1 :1]	1 min	TA
HF (1%)	HF (1%)	1min	TA
HCl bouillant	HCl (37%)	5 min	85°C
Acide de Caro	H_2SO_4 (97%): H_2O_2 [1 :1]	5 min	110°C
NH_4OH bouillant	NH_4OH (29%)	10 min	37°C

(TA : Température ambiante)

Les SCR ont été extraites de caractéristiques I-V mesurées sur des motifs TLM circulaires et sont représentées dans la figure suivante :

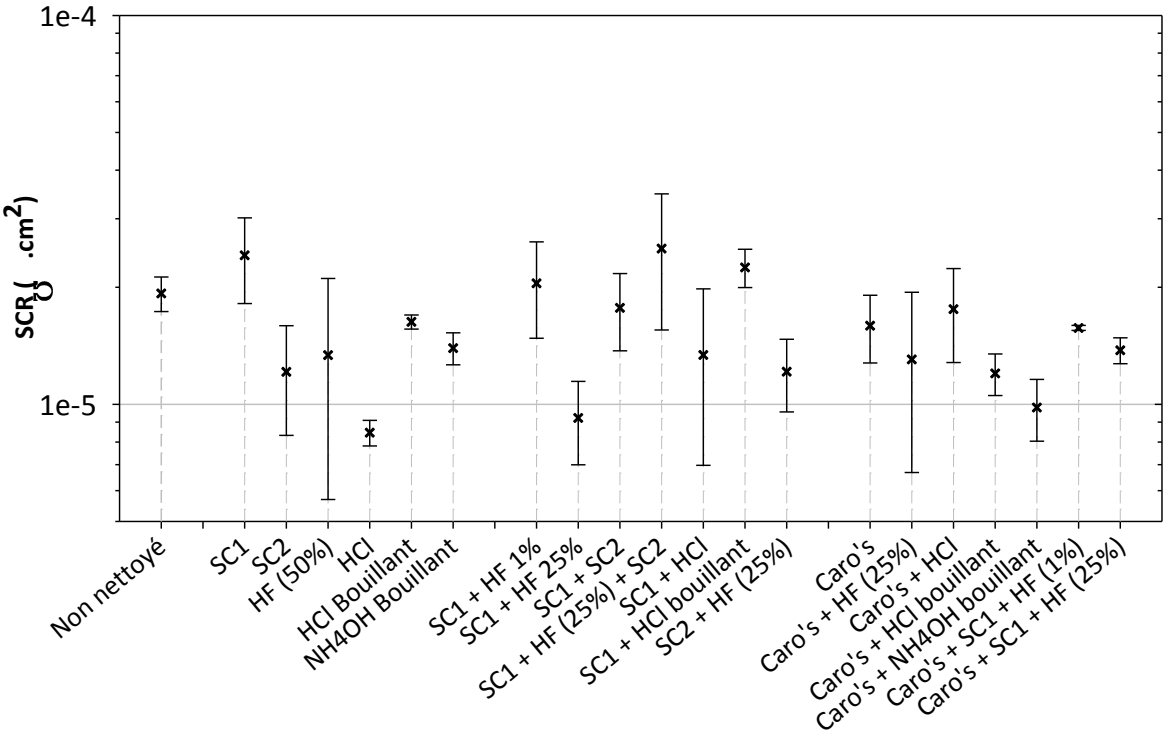


Figure II-25 : Résistances spécifiques de contact extraites de caractéristiques I-V pour différents nettoyages effectués sur GaN n+.

La SCR obtenue sur l'échantillon de référence est de l'ordre de $2x10^{-5}\Omega.cm^2$. Si l'on observe la Figure II-25, on constate que la SCR présente des valeurs allant de $2,5x10^{-5}\ \Omega.cm^2$ pour la

plus élevée (SC1 ou SC1+SC2) jusqu'à $8x10^{-6}$ Ω.cm^2 pour la plus faible (HCl pur), c'est-à-dire moins d'une demie décade d'écart. On voit donc que la résistance de contact semble peu affectée par le type de nettoyage. Cependant, l'étape de nettoyage est indispensable tant pour obtenir le meilleur contact possible que pour avoir un état de surface identique d'un échantillon à l'autre.

La littérature fait état le plus souvent de nettoyages du type SC1 + HF, SC1 + HCl, Caro's + HCl ou encore Caro's + SC1 + HF [70, 72-76]. Les solutions à base d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique (HCl) sont particulièrement efficaces combinées à de l'acide fluorhydrique sur le GaN, pour supprimer l'oxyde de gallium (Ga_2O_3), le monoxyde d'azote (NO) ou encore les traces de carbone [136]. Les solutions à base de HCl ont aussi la propriété de restaurer un équilibre stœchiométrique à la surface du GaN [76].

On dispose donc d'une large fenêtre de procédé, qui nous permettra, en fonction des résultats à venir, concernant la résistance des passivations vis-à-vis de ces solutions ou encore du nettoyage nécessaire avant le dépôt du contact Schottky, d'envisager le meilleur nettoyage. Cependant, on peut d'ores et déjà, dans le souci d'optimiser le procédé complet de fabrication du composant en termes de temps de réalisation ou de coût, écarter les solutions chimiques devant être montées à haute température (HCl bouillant et NH_4OH bouillant) ou bien éviter les nettoyages utilisant des solutions pures et donc peu économiques (HF à 50%, HCl), même si celles-ci donnent de meilleurs résultats.

II.4.3.2 Impact du nettoyage de surface par voie ionique

Avant le dépôt des métaux constituant les contacts, il est possible d'effectuer un autre type de traitement de surface. Comme expliqué dans le paragraphe I.3.3.2, un léger décapage de la surface du matériau peut être réalisé par un traitement plasma ou backsputtering. Pour cela, les échantillons ont d'abord subi un nettoyage de type Caro's + SC1 + HF. Le traitement plasma a ensuite été appliqué pendant 30 secondes, à une puissance de 60W sous une pression d'Ar de 15mTorr.

La valeur de la SCR a été estimée via des motifs TLM circulaires Ti/Al (50/200nm) sur GaN n+ dopé à $5,8x10^{18}$ at.cm^{-3} sur saphir. Les échantillons ont été recuits pendant 1min (RTA) sous

N_2 à des températures comprises entre 650°C et 950°C afin d'élargir vers les hautes températures la gamme précédemment étudiée. Ces valeurs sont présentées dans la Figure II-26 et comparées aux valeurs obtenues pour des échantillons n'ayant pas subi ce traitement plasma.

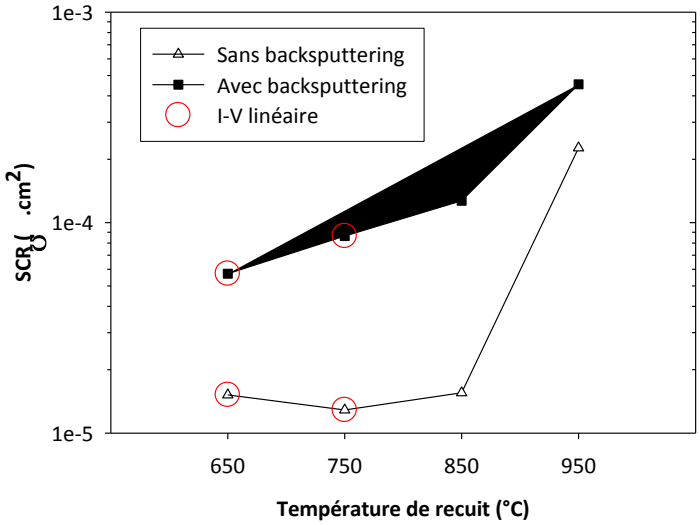


Figure II-26 : Evolution de la SCR en fonction de la température de recuit (RTA 1min) pour des échantillons avec et sans backsputtering.

Sur les courbes de la Figure II-26, plusieurs tendances sont observables. Tout d'abord, on constate que le traitement plasma augmente largement la valeur de la SCR et ce, quelle que soit la température du recuit effectué. Ensuite, pour des températures de recuit entre 650°C et 750°C, avec ou sans backsputtering, les contacts obtenus sont ohmiques et présentent des valeurs autour de $7x10^{-5}$ Ω.cm^2 et $1,5x10^{-5}$ Ω.cm^2 respectivement. Au-delà, les contacts ne sont plus ohmiques et l'on constate à 950°C une forte augmentation dans les deux cas de la SCR. Ces valeurs sont présentées ici à titre indicatif étant donnée la non ohmicité des contacts.

On peut supposer que le plasma entraine une légère dégradation de la surface et donc l'apparition d'états d'interface entre le métal et le semi-conducteur à l'origine de l'augmentation de la valeur de la SCR.

L'augmentation de la température de recuit du contact ne permet pas une réparation de la surface du GaN et donc une amélioration de cette interface. De plus, les résultats obtenus sur l'échantillon n'ayant pas subi de traitement plasma montrent que la température de

recuit du contact est déjà un facteur dégradant pour la qualité du contact. En effet, la surface du GaN devient instable au-delà de 850°C [73, 82, 137]. L'azote a tendance à s'échapper de la surface du GaN en laissant apparaître des trous, et révélant aussi certains défauts enterrés (dislocations), augmentant ainsi la rugosité de la surface. On constate d'ailleurs qu'à 950°C, l'écart entre les SCR des deux échantillons diminue. Ceci s'explique par le fait qu'à cette température, la dégradation de surface générée par le recuit contact est prépondérante sur celle créée par le traitement plasma.

On peut donc maintenant s'intéresser à d'autres paramètres que sont l'épaisseur du titane ainsi que les conditions du recuit.

II.4.3.3 Impact de l'épaisseur de titane

Dans le cadre de cette étude sur l'impact de l'épaisseur de Ti dans l'empilement TiAl, plusieurs contacts ohmiques sur GaN de type n+ ($5{,}8\times10^{18}$ at.cm^{-3}), d'épaisseur 3µm épitaxié sur saphir, ont été réalisés en faisant varier l'épaisseur de Ti de 20nm à 150nm et en maintenant l'épaisseur d'aluminium à 200nm. Un recuit RTA d'une minute a été effectué sous N_2 pour une température de 650°C. Les valeurs des SCR obtenues sont reportées dans la Figure II-27.

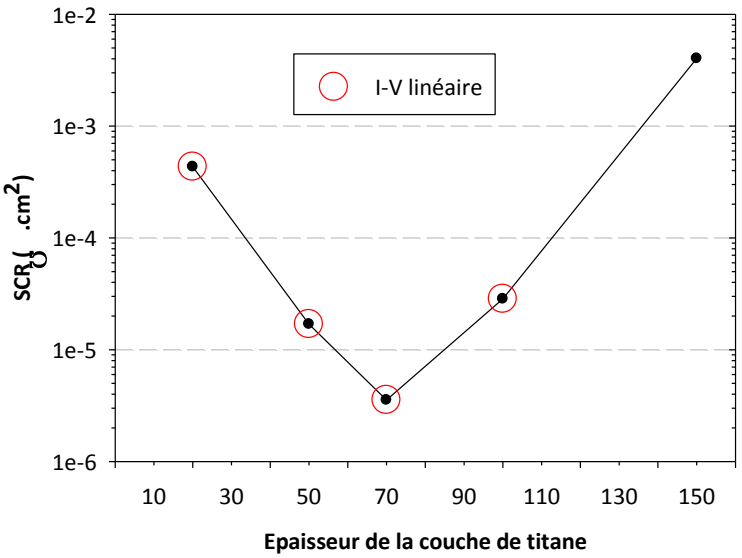


Figure II-27 : Evolution de la SCR pour des contacts Ti /Al (200nm) recuits 1min à 650°C sous N_2 en fonction de l'épaisseur de la couche de Ti.

Sur cette figure, on observe tout d'abord que la SCR diminue lorsque l'épaisseur du Ti passe de 20nm à 50nm puis à 70nm, avec des valeurs variant de $4,3x10^{-4}$ pour 20nm à $1,7x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ à 50nm pour atteindre un minimum de $3,5x10^{-6}$ $\Omega.cm^2$ pour une épaisseur de 70nm. Cette valeur reste la plus faible que nous ayons obtenue à ce jour avec ce type de contact. Ensuite, on remarque que la valeur de la SCR augmente pour 100nm ($2,8x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$) et 150nm de Ti (SCR supérieure à $4x10^{-3}$ $\Omega.cm^2$). Il est nécessaire de rappeler que la caractéristique I-V du contact doit être linéaire s'il on veut parler de contacts ohmiques. Or, dans la Figure II-27, l'échantillon constitué d'une épaisseur de titane de 150nm ne présente pas de caractéristique courant-tension linéaire. Il n'est donc pas ohmique et la valeur de SCR est donnée à titre indicatif.

A l'origine cette expérience a été effectuée pour plusieurs températures de recuit, de 650°C à 850°C. Seulement, les caractéristiques courant-tension n'étant pas toutes linéaires, nous avons choisi de ne pas les représenter sur la figure précédente. Pour comprendre les raisons de cette non-linéarité, nous avons observé la surface de contacts au microscope optique. Lorsqu'on observe la surface d'un contact Ti/Al avant et après recuit, on remarque un changement d'aspect de la surface comme on peut l'observer sur les photos de la Figure II-28 :

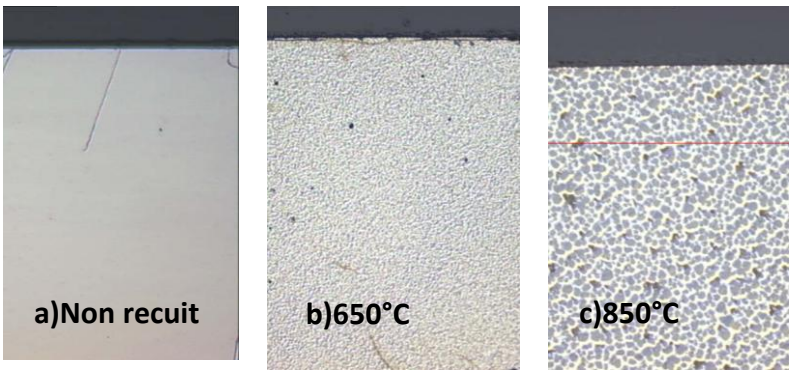


Figure II-28 : Photos de contacts Ti/Al (50nm/200nm) (a) non recuits, puis recuits à (b) 650°C et (c)850°C sous N_2.

Les contacts non recuits sont d'aspect uniforme. A 650°C, la surface des contacts commence à se modifier. A 850°C, nous voyons apparaître des grains. Des mesures de rugosité de surface des contacts ont été réalisées en AFM pour des empilements TiAl avec une couche de Ti de 20, 50 et 100nm recuits 1min sous N_2 à des températures de 650, 750 et 850°C.

A partir de 650°C, l'apparition de grains s'accompagne également d'un changement de l'état de surface du contact. En effet, la rugosité du contact évolue avec la température.

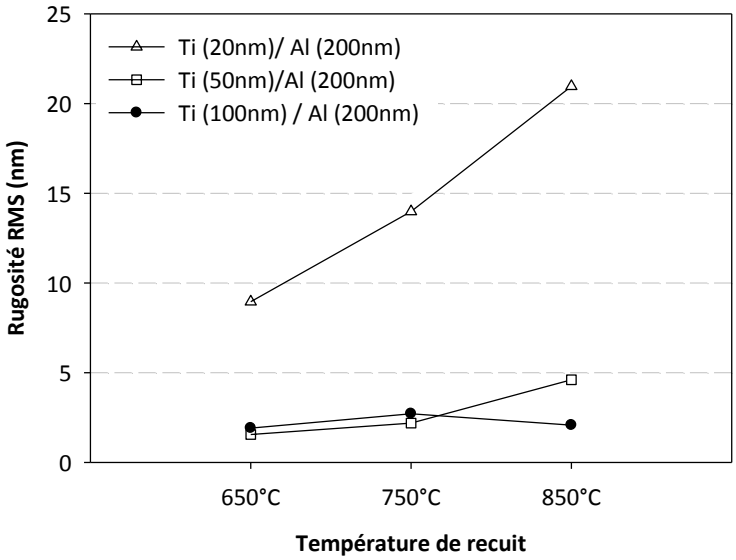


Figure II-29 : Evolution de la rugosité des contacts ohmiques en fonction de la température, pour trois épaisseurs de Ti.

Comme on peut le voir sur la Figure II-29, plus l'épaisseur de titane est faible, plus l'augmentation de la rugosité avec la température est importante. Ainsi pour une couche de 20nm, la rugosité passe de 8nm à près de 22nm RMS entre 650°C et 850°C. Pour une épaisseur de Ti de 50nm, l'augmentation de rugosité reste plus faible, environ 3nm. Enfin, la rugosité ne semble pas évoluer pour une épaisseur de Ti supérieure à 50nm. Ce phénomène a également été observé par Pelto et al. et Gasser et al. [138, 139]. Ils ont attribué cette augmentation de rugosité, lorsque le rapport Al/Ti augmentait, à l'excès d'aluminium restant après l'utilisation complète du titane lors du traitement thermique.

Suite à cette étude, nous avons donc pu faire ressortir une épaisseur de Ti (entre 50 et 70nm) pour laquelle le contact offre une résistance spécifique de contact faible, autour de $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$, pour une température de l'ordre de 650°C. Nous avons également pu remarquer qu'à cette température, la surface du contact ne se dégradait pas et qu'avec cette épaisseur de 50 à 70nm de Ti pour 200nm d'Al, la rugosité n'augmentait pas.

II.4.3.4 Impact du traitement thermique

a) Température

Etant donné les résultats précédents sur l'impact de l'épaisseur de Ti, une nouvelle étude a été réalisée en se focalisant sur les deux épaisseurs donnant les meilleurs résultats (50 et 70nm). Cette étude a aussi été l'occasion d'étudier des températures de recuit de contact plus basses. Les échantillons de GaN sur Saphir ont été nettoyés suivant le cycle : Acide de Caro, SC1, HF (1%). 50 et 70nm de Ti ont été déposés par pulvérisation à 500W sous une pression de 5mTorr. Enfin, les contacts ont été recuits entre 400°C et 650°C pendant 3min sous Ar.

L'extraction de la SCR a été effectuée à partir des motifs TLM circulaires définis sur la Figure II-12 (b). Les différentes valeurs obtenues sont représentées en fonction de la température sur la Figure II-30.

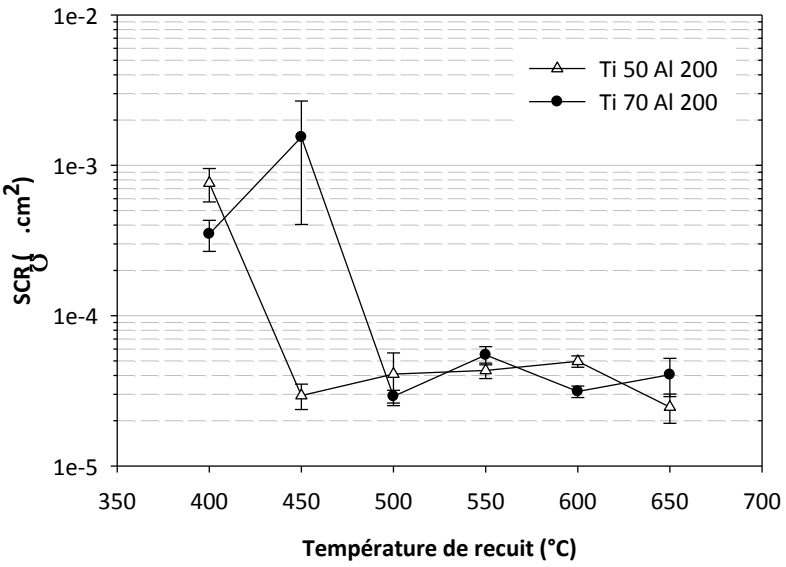


Figure II-30 : Evolution de la SCR en fonction de la température d'un recuit de 3min sous Ar variant entre 400°C et 650°C, pour des épaisseurs de Ti de 50nm et 70nm.

A une température de recuit de 400°C les courbes caractéristiques courant-tension ne sont pas linéaires et entraînent des valeurs de SCR élevées. Au-delà (excepté pour le 70nm à 450°C, qui présente une valeur de SCR élevée accompagnée d'une forte dispersion à cause d'une caractéristique courant-tension non linéaire), on obtient une SCR à peu près similaire, comprise entre $2{,}5\text{x}10^{-5}\ \Omega.\text{cm}^2$ et $5{,}5\text{x}10^{-5}\ \Omega.\text{cm}^2$ quelle que soit l'épaisseur de Ti. Ce qui nous

donne une large fenêtre de procédés pour l'intégration de cette étape dans la réalisation globale d'un composant. Les valeurs obtenues à 650°C sont plus élevées que lors de l'expérience menée sur l'impact de l'épaisseur de titane (cf. Figure II-27). Il y a deux raisons possibles à cela. Tout d'abord, d'une plaquette à l'autre, il est difficile d'avoir exactement le même dopage, ce qui entraîne des différences de résistivité. Ensuite le nettoyage est différent (ici Caro's + SC1 + HF contre SC1 + HF 25% pour l'autre expérience). Effectivement, si l'on regarde le graphe de la Figure II-25, on voit que ce nettoyage donne de moins bons résultats, tout en restant acceptables pour un contact ohmique.

Cette étude a aussi été complétée par une analyse DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), menée au LMI (Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces) à Lyon par N.Thierry – Jebali. Les résultats de cette analyse ont montré qu'à partir de 500°C on observait un pic exothermique typique d'une réaction entre Ti et Al alors que pour des températures inférieures, les deux phases restent bien séparées.

Plusieurs phénomènes peuvent être attendus en présence d'une couche intermédiaire de Ti. Outre le fait que le titane permette de réduire la concentration de Ga_2O_3 à la surface du GaN [133], à partir de 500°C, la formation de plusieurs alliages est possible comme on peut le voir sur la Figure II-31 [140]. Le rapport des épaisseurs de TiAl étant de l'ordre de 30%, le pourcentage atomique de l'Al se situe entre 0,233 et 0,327 respectivement pour les épaisseurs de Ti de 50nm et 70nm. Ce qui nous place dans une zone du diagramme de phase binaire où plusieurs espèces d'alliage peuvent être formées. On peut citer parmi les plus probables Al_2Ti, Al_3Ti, Al_5Ti_2.

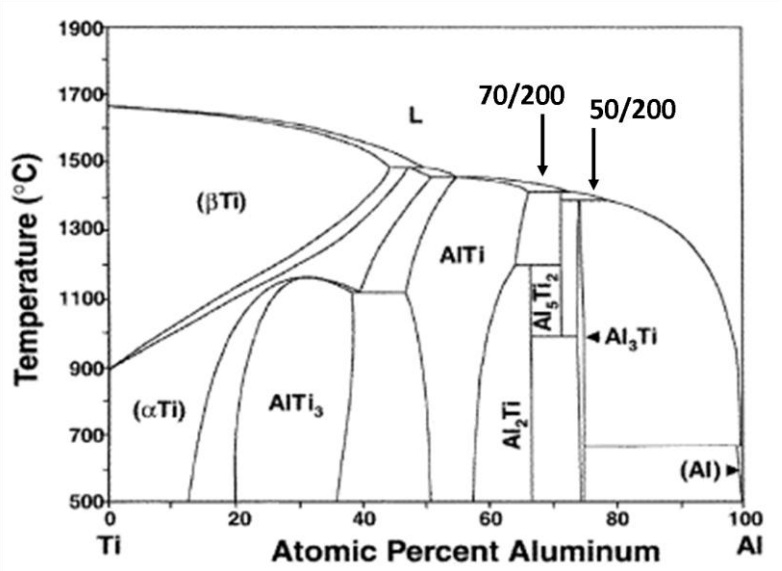


Figure II-31 : Diagramme de phase binaire pour Al et Ti en fonction du pourcentage atomique de chacune des espèces [140].

Des coupes transverses et des lames ont été préparées par polissage par faisceau d'ions focalisés (Dual Beam, Focused Ion Beam FEI). Les échantillons ainsi obtenues ont été observés en STEM et analysés directement par spectroscopie X par dispersion en énergie (EDX) au sein même du bâti de préparation (faisceau électronique 30keV maximum, détecteur STEM) mais aussi en TEM/STEM et EDS à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM–JEOL 2100F). Les résultats de ces observations sont présentés sur les Figure II-32 et Figure II-33 :

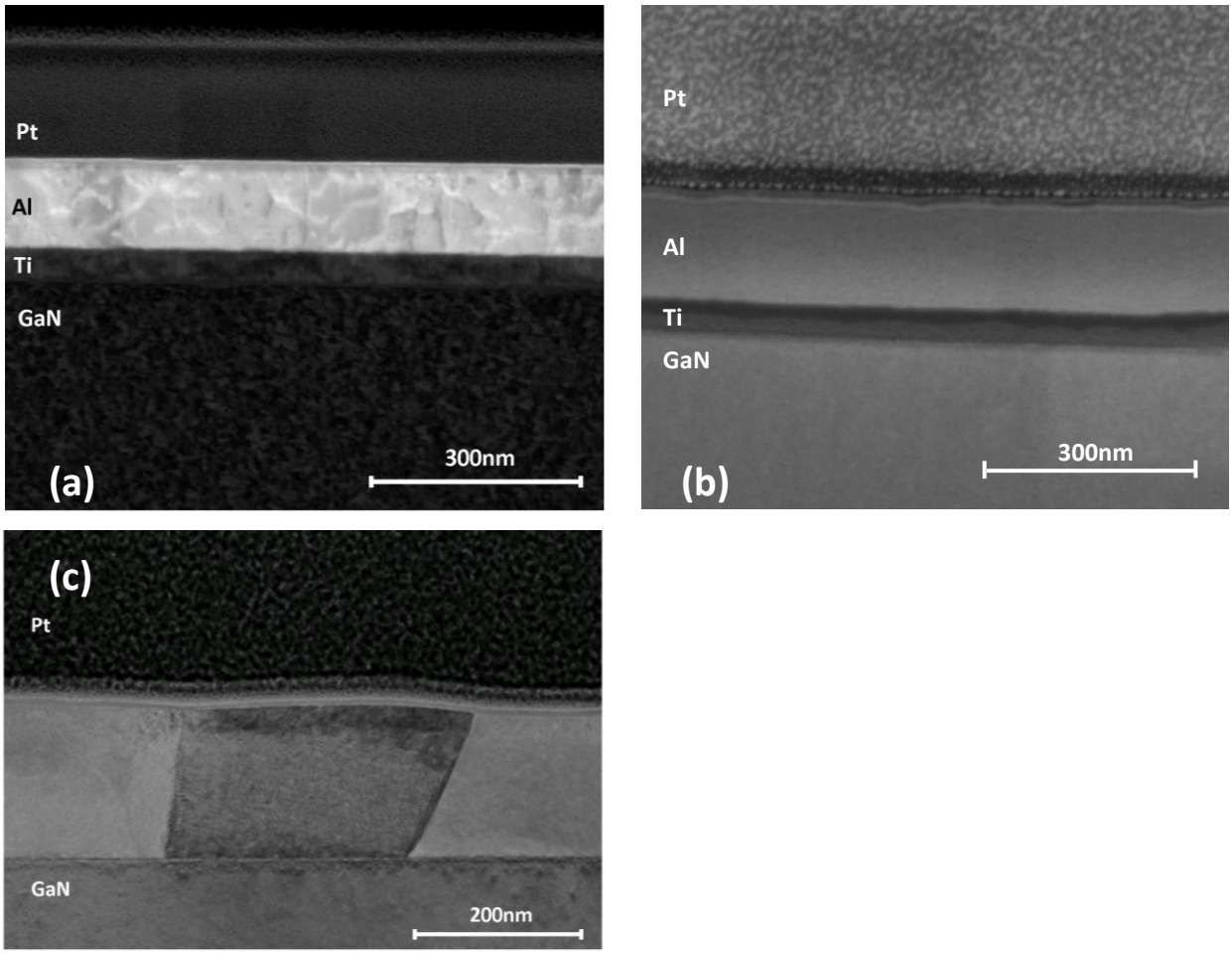


Figure II-32 : Images SEM sur coupe transverse d'un contact Ti/Al (50/200nm) non recuit (a) et recuit 1min à 300°C (b) et image STEM en champ clair (Bright Field) du même contact après recuit 1min à 600°C (c), obtenues avec le Dual Beam-FIB-FEI.

La Figure II-32a montre l'empilement Ti Al dans le cas d'un échantillon non recuit avec les deux métaux clairement séparés. Après un traitement thermique de 60s à 300°C, on observe 3 zones dans la couche métallique qui ont été analysées en EDX : une couche de Ti de 30nm environ à la surface du GaN, une couche d'Al de 185nm environ en haut du contact et une zone intermédiaire d'interdiffusion Ti et Al de 20-30nm. Ce résultat montre donc une diffusion de l'aluminium dans le titane mais ne permet pas de parler d'une réaction ce que confirment les résultats de DSC qui montrent qu'avant 500°C, aucune réaction entre le Ti et l'Al n'est observée. Ceci explique l'allure des courbes I-V (Figure II-23) obtenue après un traitement thermique à 300°C (non linéarité et forte résistance). Enfin, après un recuit d'une minute à 600°C, on observe (Figure III-32c) un contact composé de grains de plusieurs

centaines de nanomètres de large sur 200nm environ de haut et d'une interface de quelques nanomètres.

Ce dernier échantillon a été observé au microscope électronique à transmission et les résultats de l'étude sont présentés sur la figure suivante :

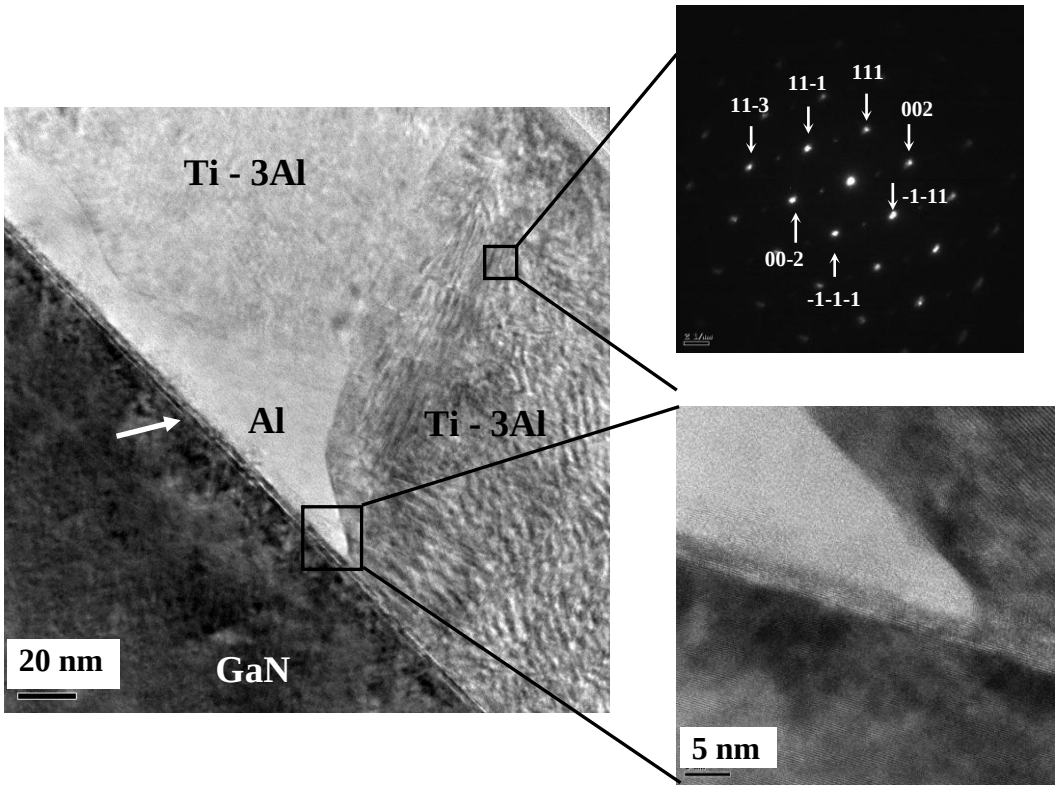


Figure II-33 : (a, b) Image TEM en champ clair du contact ohmique (Ti/Al (50/200nm) recuit à 600°C pendant 1min) et (c) cliché de diffraction obtenu sur un grain.

On observe sur le cliché STEM (a) des grains pris dans une matrice ainsi qu'une interface de 3-4nm entre le contact et le GaN (indiquée par une flèche). Les observations TEM (b) faites sur ce contact, montrent que les grains sont polycristallins et le cliché de diffraction (c) effectué sur ce grain présente une structure cubique face centré. Après analyse EDS, il s'avère que ces grains contiennent de l'aluminium et du titane dans des proportions 3 pour 1. On est donc en présence de grains de $TiAl_3$. De tels résultats ont déjà été observés lors de mesures en diffraction des rayons X sur des contacts Ti/Al (40/160nm) à partir de 400°C [139]. La matrice dans laquelle sont pris les grains est constituée d'aluminium majoritairement qui présente soit des phases amorphes soit des phases cristallines. Enfin, on observe une

interface qui présente elle aussi une structure cristalline et qui semble constituée d'aluminium et d'azote et qui pourrait être une interface d'AlN. Une telle interface a déjà été observée après un recuit à 600°C pendant 15s sous Ar (35/115nm Ti/Al) par B.P. Luther et al. [141] et à 700°C pendant 60s sous Ar (20/200nm Ti/Al) par A.N. Bright et al. [142].

Pour des températures de recuit de 650°C, les analyses ont montré encore une fois la présence de grains. Mais les mesures EDS révèlent de plus en plus de grains dont la composition évolue vers un mélange d'aluminium et de titane dans des proportions 2 pour 1.

Ces analyses permettent de comprendre l'évolution de la SCR en fonction du rapport en épaisseur entre titane et aluminium. En diminuant la quantité de titane dans le contact (ratio 20/200nm Ti/Al par exemple), la quantité de titane disponible pour former les phases $TiAl_3$ ou $TiAl_2$, qui semblent à l'origine de la bonne qualité du contact ohmique, diminue fortement. On se trouve alors en présence d'un contact très riche en aluminium et les mesures TLM confirment cet impact sur la valeur de la SCR. Lorsque la quantité de titane augmente (pour des ratios compris entre 50/200 à 100/200 Ti/Al), à partir de 400°C, on se trouve dans les conditions favorables à la formation des phases $TiAl_3$ et $TiAl_2$. La figure II-27 montre alors que les SCR les plus basses ont été obtenues pour ces ratios là. Enfin au-delà d'une certaine quantité de titane, les phases s'appauvrissent en Al (AlTi, $AlTi_3$) comme l'indique le diagramme binaire et le contact ohmique se dégrade. C'est le cas de nos contacts avec 150nm de titane pour 200nm d'aluminium.

b) Atmosphère :

Dans la littérature, les recuits sont majoritairement effectués sous N_2 [92-94]. C'est pourquoi, afin d'améliorer la qualité du contact, une étude a été réalisée sur l'influence de l'atmosphère de l'enceinte lors du recuit. Pour cette expérience, différents recuits sous argon, azote ou dans le vide ont été effectuées pour des durées de 60s et 30min. Les recuits sous un vide primaire ne pouvant être effectués que dans le four à recuit rapide, aucun résultat sous vide n'est présenté pour une durée de 30min (Four conventionnel). Les résultats de cette expérience sont regroupés dans la Figure II-34.

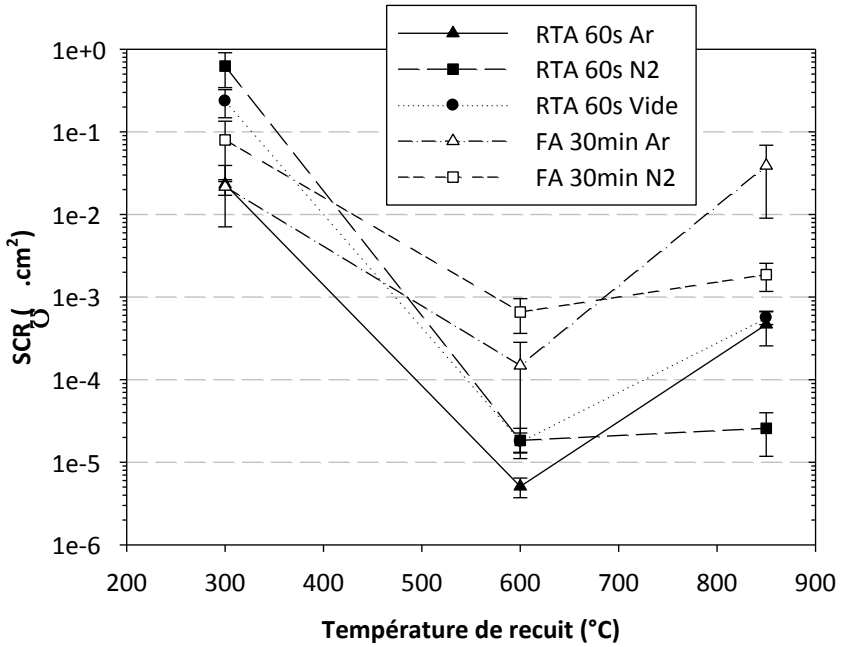


Figure II-34 : Evaluation de l'impact du gaz ambiant sur la SCR en fonction de la température, pour deux types de recuits.

Ces courbes confirment tout d'abord qu'un optimum pour la valeur de la SCR se situe autour de 600°C, quelle que soient l'atmosphère ou le temps de recuit, comme cela a déjà été démontré dans les paragraphes précédents.

Si l'on exclut le traitement à 300°C pour lequel les mesures courant-tension sur les motifs TLM ne montrent aucune tendance ohmique, on constate que le traitement rapide est globalement favorable à l'amélioration de la SCR. Ensuite, à 600°C, un recuit (rapide ou classique) sous Ar donne de meilleurs résultats que sous N_2 ou sous vide. A 850°C, cette tendance s'inverse, puisque le recuit (rapide ou classique) sous N_2 présente la SCR la plus faible. Des recuits sous argon ou sous vide donnent quant à eux des résultats identiques. On voit donc que l'utilisation de l'azote est justifiée pour des températures de l'ordre de 850°C. Cela peut s'expliquer en partie par l'instabilité du GaN à partir de 850°C. En effet, l'azote a tendance, à cette température à exodiffuser et à laisser un état de surface dégradé et don à entrainer un mauvais contact ohmique. En effectuant un recuit sous N_2, on minimise le gradient d'azote entre l'échantillon et la surface et donc l'exodiffusion du gaz.

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la plage de températures idéales pour réaliser un contact ohmique de bonne qualité se situe entre 500 et 650°C, c'est-à-dire bien

en dessous de la température critique, pour le GaN, qui est de 850°C. C'est la raison probable pour laquelle, à 600°C, l'utilisation d'un gaz neutre comme l'argon donne de meilleurs résultats.

c) Durée :

Après la préparation de la surface, la température et l'atmosphère du recuit, des expériences ont été réalisées sur un autre paramètre qui est la durée du recuit et portant sur des contacts TiAl (70nm/200nm). Ces contacts ont subi des recuits rapides à 650°C pour des durées inférieures ou égales à 10 minutes. Au-delà, de 15min à 1h, les recuits ont été effectués dans un four conventionnel. Les valeurs de SCR mesurées ont été reportées dans la Figure II-35.

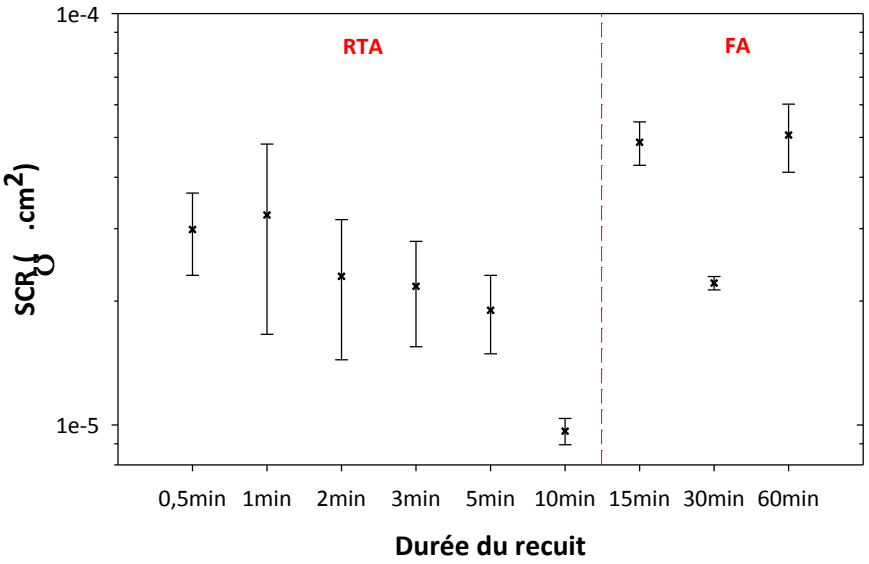


Figure II-35 : SCR en fonction de la durée d'un recuit à 650°C: RTA (30s à 10min) ou FA (15min à 1h). Contact Ti(70nm)/Al(200nm).

On peut observer tout d'abord que pour les recuits RTA la SCR diminue à partir d'1min. Cette diminution, de 2 dixièmes de décade, permet d'atteindre une valeur autour de $1x10^{-5}$ Ω.cm^2 pour un recuit de 10min. Concernant les recuits effectués dans un four conventionnel, il n'est pas évident d'extraire une tendance pour l'évolution de la SCR, dont la valeur oscille entre $2x10^{-5}$ Ω.cm^2 et $5x10^{-5}$ Ω.cm^2. Ces valeurs, en moyenne supérieures à celles obtenues en recuit rapide, peuvent s'expliquer par le contrôle difficile de l'atmosphère dans un tel

four (présence possible d'oxygène lors du recuit), mais également par la non-uniformité de la qualité du matériau d'une zone à l'autre de la plaquette.

Si l'épaisseur de titane dans le contact ou la température et l'atmosphère de recuit pouvaient induire une variation de la SCR de plusieurs décades (cf. Figure II-26 et Figure II-34) on constate ici que l'impact de la durée du recuit n'est que de quelques dixièmes de décade. Il semble donc que les trois paramètres majeurs pour obtenir un bon contact ohmique soient le rapport d'épaisseur entre Ti et Al, la température et l'atmosphère du recuit. Ce sont en effet des paramètres qui influent entre autres sur la formation des alliages de Ti et Al (une température seuil et des proportions adéquates de métaux qui réagissent dans un gaz neutre).

Dans cette partie, nous avons mis en évidence des conditions et des paramètres favorables à la réalisation d'un bon contact ohmique sur du GaN de type n+. Dans le souci d'une industrialisation où le facteur temps a un impact non négligeable, notre choix s'est donc porté sur un recuit rapide (RTA) d'une durée de 3 minutes maximum pour une température comprise entre 600°C et 650°C sous Ar.

II.4.3.5 Impact d'une recharge sur le contact TiAl

L'intégration de la diode Schottky dans son boîtier nécessite de connecter les broches de ce dernier aux plots de contact du composant. Afin d'accéder aux plots du composant, il faut alors ajouter une couche supplémentaire de métal, dite recharge, pour assurer la protection de ce dernier lors de la soudure, tout en introduisant une résistance la plus faible possible. Cette couche peut être de l'or, mais ce métal est cher (épaisseurs importantes déposées) et difficile à graver sans dégrader le reste de la structure. Concernant cette étude, nous avons choisi l'aluminium comme métal de recharge.

Une expérience a été réalisée afin d'apprécier dans quelle mesure l'ajout de cette recharge pouvait altérer la SCR. La SCR de référence, mesurée sur des contacts en Ti/Al (50nm/200nm) sur GaN de type n dopé à $5x10^{18}$ cm^{-3} sur saphir, recuits à 650°C pendant 1min sous N_2, a été comparée à celle mesurée sur ces mêmes contacts après une recharge d'Al de 1µm d'épaisseur déposée par pulvérisation cathodique. Certains de ces échantillons

ont subi au préalable un traitement plasma (backsputtering) de 30s à 60W sous une pression de 15mTorr, avant la recharge. Il faut préciser que la couche d'Al ajoutée n'est pas recuite.

Les résistances mesurées sur les structures cTLM, ainsi que les SCR extraites, sont reportées sur la Figure II-36 :

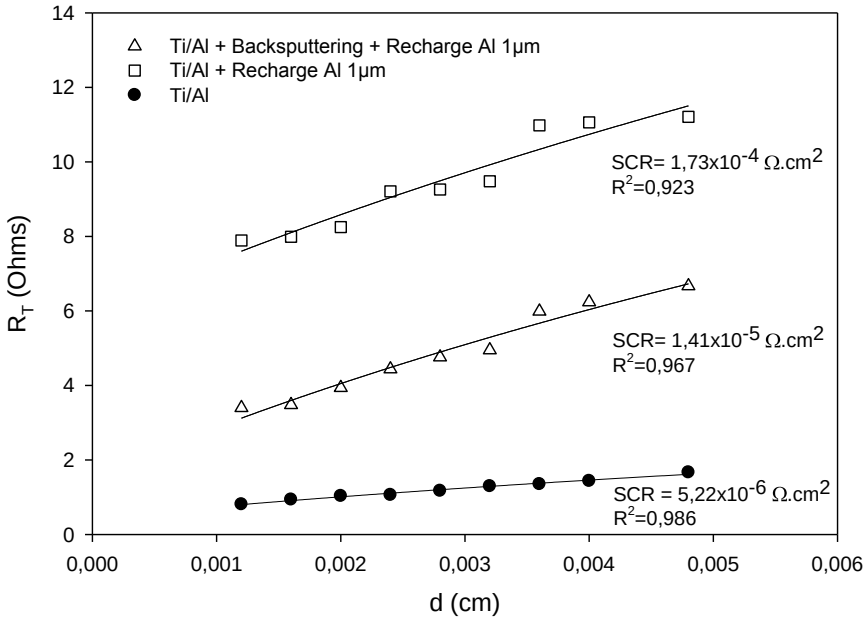


Figure II-36 : Comparaison de la résistance totale en fonction de la distance entre les plots cTLM et de la SCR, pour des échantillons Ti/Al sur GaN, recuits 650°C pendant 1min sous N_2.

On observe d'abord une faible valeur de SCR pour le contact de référence ($5{,}2\text{x}10^{-6}\Omega.\text{cm}^2$). Ensuite, on remarque que l'ajout de la couche d'Al dégrade la SCR de presque deux décades ($1{,}7\text{x}10^{-4}$ $\Omega.\text{cm}^2$). Cette augmentation de la SCR peut être réduite d'une décade par la présence d'un backsputtering avant la recharge.

L'augmentation de la SCR suite à la recharge sans backsputtering peut s'expliquer par au moins deux phénomènes. D'une part, la recharge ajoute une résistance supplémentaire qui se répercute sur la valeur de la SCR. D'autre part, cette augmentation peut s'expliquer par l'oxydation du contact TiAl suite au recuit contact et donc par la présence d'un oxyde d'aluminium. En effet, cet oxyde isolant s'intercale entre le contact et la recharge, introduisant une résistance série supplémentaire défavorable.

L'introduction d'une étape de backsputtering avant la recharge permet d'éroder légèrement la surface du contact vraisemblablement oxydée et donc de diminuer ou d'éliminer cette

résistance supplémentaire à l'interface. Ce phénomène est possible uniquement si le décapage et le dépôt (recharge) sont effectués dans la même chambre, c'est-à-dire sans « casser » le vide, car en présence d'air l'oxyde se forme très rapidement.

Si la valeur de SCR obtenue après traitement plasma et recharge ($1{,}4x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$) est acceptable, pour le bon fonctionnement du dispositif, elle reste cependant supérieure à celle de l'échantillon de référence. La première cause de cette remontée de la SCR est bien entendu la résistance supplémentaire introduite par la couche d'aluminium. Mais, elle peut s'expliquer aussi par la dégradation, lors du traitement plasma, de la surface du GaN non protégée entre les plots des motifs cTLM, et ce sur plusieurs couches atomiques . Cette dégradation introduit une résistance supplémentaire qui affecte les lignes de courant dans cette zone.

Il faudra donc veiller à ce que la recharge n'apporte pas une résistance trop importante et à minimiser la dégradation de surface introduite par le backsputtering. Il est également possible qu'un recuit de densification autour de 200-300°C puisse améliorer l'interface entre la recharge et le contact, diminuer la résistance série liée aux 1µm d'Al et faire chuter la SCR sous une valeur plus acceptable.

II.4.4 Contacts ohmiques sur autres substrats

Jusqu'à maintenant, nous avons étudié le contact TiAl sur du GaN de type n très dopé (supérieur à $1x10^{18}$ $at.cm^{-3}$) épitaxié sur substrat saphir. Cependant, dans le cadre de cette thèse et du projet G^2REC, l'obtention du composant final (Diode Schottky) passe par la validation d'une ou plusieurs structures d'empilements de couches ainsi que par l'utilisation d'autres substrats dans un souci technologique (développement de procédés de croissance) et économique (coût du matériau et des procédés).

Nous avons pu obtenir quelques substrats de différentes natures avec différentes couches de GaN (cf. tTableau II-1), afin de réaliser des contacts et observer leur comportement ohmique.

II.4.4.1 Sur GaN dopé n+ après gravure sèche

Les plaquettes de GaN que nous avons utilisées sont constituées d'une couche n- ($1x10^{16}$ $at.cm^{-3}$) de 9µm à 10µm d'épaisseur sur une couche de 3µm de GaN n+ ($1x10^{18}$ $at.cm^{-3}$) puis d'une couche tampon (buffer) à base d'AlN d'environ 1,5µm, le tout sur un substrat saphir.

Comme on peut le voir sur la figure suivante, la couche n+ n'est pas accessible pour effectuer le contact. Par conséquent, une étape de gravure doit être effectuée de façon à enlever la couche de GaN de type n- et s'arrêter dans la couche de type n+:

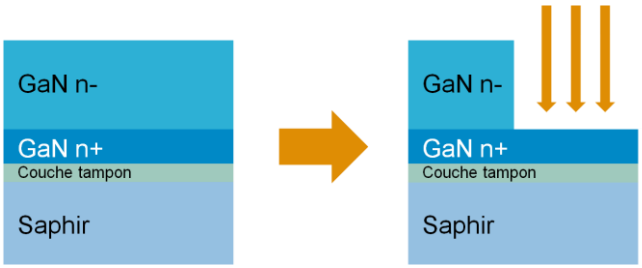
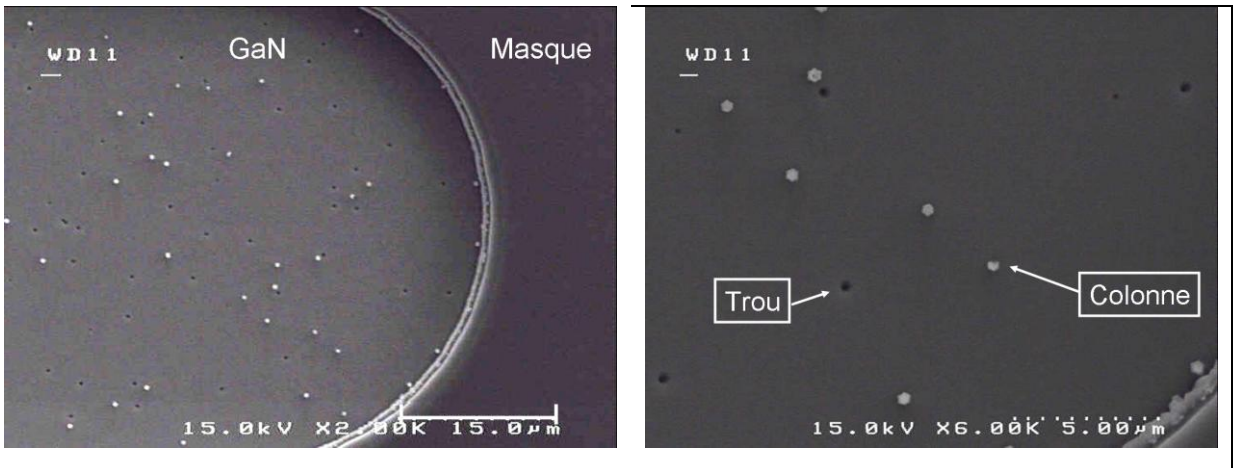


Figure II-37 : Schéma de l'étape de gravure sèche permettant de mettre découvrir la couche de GaN n+

Si la gravure est trop courte, le contact se fera dans la couche n- et nous avons vu précédemment que la qualité du contact ohmique sur ce type de couche n'est pas optimale. Ensuite, si la gravure est trop profonde, deux cas de figures peuvent se présenter. Soit la couche n+ résiduelle est trop fine (résistance R_{sh} du matériau trop élevée) soit la couche n+ est complètement gravée, le contact se fait alors sur les couches tampon qui sont isolantes.

Une partie du travail a porté sur le masque de gravure ainsi que pour le support permettant le traitement de plaques 4" dans un équipement configuré pour du 6" (compatibilité équipement 6 pouces avec plaquette 4 pouces). En effet, certains matériaux de support utilisés vont entraîner la formation de colonnes ou favoriser la création de trous sur la surface de GaN gravée.



(a) (b)

Figure II-38 : Photos SEM de la surface du GaN après gravure plasma de 35min. Masque TEOS PECVD.

Ce travail, effectué de la cadre de la thèse de J. Ladroue (STMicroelectronics / GREMI : *Groupe de Recherches sur L'Energétique des Milieux Ionisés*), a permis d'arrêter notre choix sur l'oxyde de silicium déposé par PECVD.

Comme présenté dans le paragraphe I.3.2.2, la gravure du GaN s'effectue en chimie chlorée. Plus précisément, la gravure a été effectuée avec du dichlore (Cl_2) et de l'argon (Ar) sur plaques entières. Après une étape d'environ 50min, les 10µm de la couche n- sont gravés. Nous avons par la suite reporté notre contact Ti/Al (70/200nm) recuit à 650°C pendant 3min sous Ar. En complément de la mesure de SCR, nous nous sommes également intéressés à la résistance de la couche de GaN n+ restante, qui nous indique directement si la gravure a été stoppée à temps. Les références que nous avons sont la résistance d'une couche n- à $1x10^{16}$ $at.cm^{-3}$ (~45-50$\Omega/_{\square}$) et celle d'une couche n+ à $1x10^{18}$ $at.cm^{-3}$ (R_{sh} autour de 10$\Omega/_{\square}$).

Les mesures effectuées sur les motifs cTLM ont donné une résistance de couche à 11,1$\Omega/_{\square}$ et une SCR à $5,6x10^{-6}$ $\Omega.cm^2$. Ces résultats, homogènes sur toute la surface de la plaquette, permettent d'affirmer que la gravure a été stoppée à la bonne profondeur (11µm contrôlés au profilomètre). De plus, les SCR mesurées sont très bonnes et permettent d'envisager la poursuite du processus de fabrication de la diode.

II.4.4.2 Sur GaN n- sur saphir

Il est également possible de réaliser une structure dite latérale comme présentée sur la Figure II-39. Cette structure nécessite la création de zones n+ sous les contacts ohmiques. Cette couche peut être obtenue soit par implantation ionique soit par épitaxie localisée. Souhaitant réaliser ce type de diode mais ne possédant pas encore les briques technologiques du dopage localisé, une étude du contact ohmique sur couche faiblement dopée (n-, ~1x10^{16} cm^{-3}) a été faite.

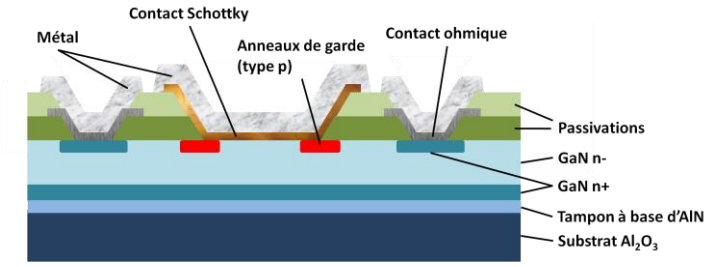


Figure II-39 : Schéma en coupe de la structure latérale

Un contact Ti/Al (50nm/200nm) a été réalisé sur un substrat de GaN de type n, faiblement dopé. Ce contact a été recuit à 650°C et 750°C pendant une minute sous N_2. Les mesures en courant-tension effectuées sur ces échantillons ont montré des caractéristiques non-linéaires, traduisant un comportement non ohmique. Les valeurs des SCR mesurées sur motifs cTLM sont reportées dans la figure suivante :

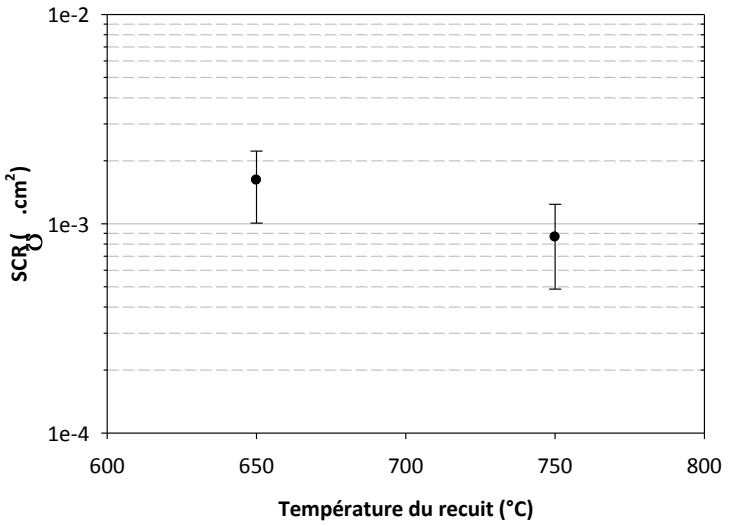


Figure II-40 : SCR extraite de mesures I-V sur motifs cTLM en TiAl (50/200) recuits pendant 1min sous N_2 à 650°C et 750°C.

Les SCR de la Figure II-40 sont très élevées (autour de $1x10^{-3}$ Ω.cm^2). Il ne sera donc pas évident d'obtenir de bons contacts ohmiques sur du GaN avec ce niveau de dopage. Pour une structure latérale efficace, il faudra nécessairement passer par une étape d'implantation.

II.4.4.3 Sur GaN n- implanté silicium sur saphir

Comme précisé dans le paragraphe I.3.1.2, le dopant de type n le plus utilisé dans le GaN est le silicium. Au sein du LMP et de STMicroelectronics, l'implantation fait actuellement l'objet de plusieurs études.

Des implantations à différentes énergies ont été effectuées sur la même plaquette. Les doses et les énergies ont été sélectionnées à partir de simulations issues du logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter). La figure suivante illustre un profil de concentration issu d'une simulation pour une tri-implantation afin d'obtenir un dopage uniforme (Box like).

E (keV)	Dose (cm^{-2})
160	$1.5x10^{15}$
80	$4x10^{14}$
40	$2.5x10^{14}$

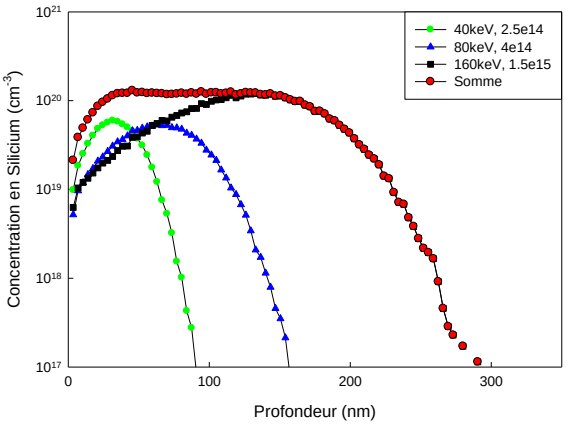


Figure II-41 : Energies et doses d'implantation du Si dans le GaN. Profil de concentration du Si calculé à partir du logiciel SRIM.

Des études menées au LMP sur les couches de protection pour les recuits post-implantation ont mis en avant les avantages de l'oxyde de silicium (SiO_x) par rapport à d'autres couches comme le nitrure de silicium (SiN_x) ou le nitrure d'aluminium (AlN). Cette couche protège non-seulement la surface du GaN, mais elle laisse également celle-ci plus propre avec une faible rugosité après retrait, proche de la rugosité du GaN implanté avant recuit. Des SCR tout à fait satisfaisantes ont été obtenues pour le SiO_x recuit à 1150°C pendant 2min sous N_2. Une valeur a été obtenue autour de $8x10^{-5}$ Ω.cm^2 pour un contact TiAl (70/200nm) recuit à

650°C pendant 3min sous N_2. Cette valeur est proche de celle obtenue avec un contact TiAl équivalent sur matériau dopé *in-situ*. Cela peut nous permettre d'envisager la fabrication de composants suivant cette structure latérale.

II.4.4.4 GaN homoépitaxié

Enfin, nous avons tenté de réaliser un contact ohmique sur du GaN massif (homoépitaxié) en provenance de la société Lumilog (Saint-Gobain Crystals). Cette expérience devait servir de référence. En effet, la qualité du matériau étant a priori la meilleure à notre disposition (GaN homoépitaxié : nombre de défauts < 10^7 cm^{-2}), le but étant de connaître la valeur de SCR optimale sur ce matériau. Notons, cependant, dans le cadre de la réalisation d'une structure verticale avec le GaN massif, le contact Schottky se retrouve sur la face gallium et le contact ohmique à l'opposé, sur la face azote. Or, nous avons vu dans le paragraphe II.2.3 que les deux faces du GaN présentaient une topographie très différente (0,113nm de rugosité pour la face Ga et 0,669nm pour la face N) et surtout une polarisation piézoélectrique spontané (cf. chapitre I) de sens opposé sur chacune des faces. En effet, plusieurs études ont montré que la formation d'une fine couche d'AlN à l'interface métal-GaN crée une hétéro-jonction qui engendre une courbure des bandes de valence et de conduction différente d'une face à l'autre [141, 143]. Ces différences changent donc le comportement du contact.

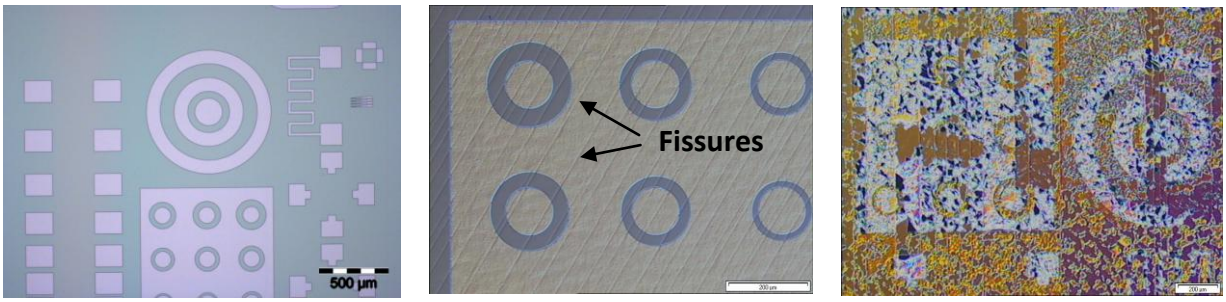
Par conséquent, le contact ohmique optimisé sur la face Ga ne l'est plus sur la face N. Il présente même un comportement redresseur. Ce comportement a d'ailleurs été observé par Kwak et al. [144], avec des hauteurs de barrière supérieures à 1eV pour un contact TiAl recuit à 700°C pendant 30s. Une étude menée par Kim et al. [145] a également observé que l'ohmicité du contact TiAl sur la face N après dépôt disparaissait avec un recuit dès une température de 400°C. D'après des analyses XPS effectuées par ces derniers, il semblerait qu'un recuit fasse diminuer le nombre de défauts donneurs et donc la concentration en électrons, ce qui fait augmenter la hauteur de barrière.

La solution va consister à réaliser une structure pseudo-verticale (mesa) comme sur les autres substrats, de façon à ce que le contact ohmique s'effectue face Ga. Cette solution est actuellement à l'étude au laboratoire.

II.4.4.5 GaN sur silicium

Dans le cadre du projet G2REC, dont la finalité est de développer une filière GaN sur silicium, nous avons reçu quelques premières plaques de 6 pouces. Ces plaques sont constituées d'une couche de GaN de 1.6µm de GaN épitaxié par MOCVD.

Un contact ohmique Ti/Al (50nm/200nm) a été réalisé sur ces plaques (cf. Figure II-42 (a)). Cependant, la couche de GaN étant trop contrainte, des fissures sont apparues dès les premiers recuits (Figure II-42 (b)). La couche de GaN se décolle même par endroits lorsque la température du recuit atteint 900°C comme en atteste la Figure II-42 (c).



(a) (b) (c)

Figure II-42 : Contacts en TiAl sur GaN/Si avant recuit (a), après un recuit à 650°C (b), après un recuit à 900°C.

Par conséquent, il n'a pas été possible de mesurer la SCR sur ces plaques. Sur l'échantillon recuit à 650°C, les fissures présentes sur toute l'épaisseur de la couche ne permettent pas au courant de circuler.

Plus récemment, d'autres substrats ont permis d'obtenir des résultats bien plus intéressants. Les substrats Si 6'' sont fournis par la société Siltronix (Epaisseur : 800µm, Float Zone, orientation <111>, désorientation 0.2°, haute résistivité). La croissance du GaN a été effectuée par l'équipe d'épitaxie G^2REC basée sur le site d'OMMIC en MOCVD. La couche de GaN épitaxiée mesure 1µm d'épaisseur pour un dopage de $4x10^{18}$ cm^{-3} (Si *in-situ*). La Figure II-43 représente les mesures de SCR effectuées sur ce substrat, pour des contacts Ti/Al (70nm/200nm) recuits de 450°C à 650°C pendant 3 minutes sous Ar.

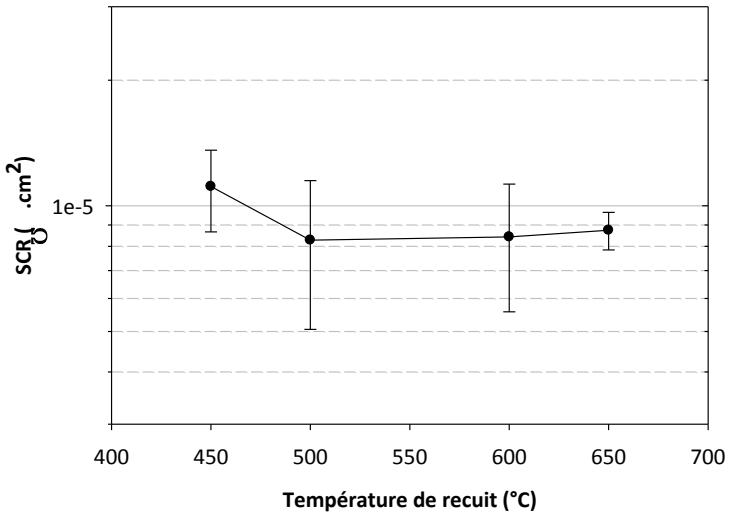


Figure II-43 : SCR en fonction de la température du recuit (3min sous Ar).
Contacts Ti 70nm/ Al 200nm sur GaN hétéroépitaxié sur Si (OMMIC).

Sur cette figure, on observe que pour toutes les températures de recuit, la SCR se situe autour de $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ (résistance de la couche mesurée autour de $190\Omega/_{\square}$). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue sur GaN hétéroépitaxié sur saphir (même si elle reste inférieure), ce qui laisse envisager dans un cas comme dans l'autre la possibilité de fabriquer un dispositif complet sur GaN. Cependant, les substrats de GaN sur silicium présentent un stress encore trop important pouvant engendrer des fissures dans la couche. De plus, les plaquettes de GaN sur Si proposées ne possèdent pour l'instant qu'une couche de GaN fortement dopée. Une couche additionnelle plus épaisse et plus faiblement dopée de type n sera nécessaire pour la réalisation d'une diode sur ce type de substrat. Cette problématique est actuellement à l'étude dans le cadre du projet G^2REC.

II.5 Conclusions du chapitre 2

Le contact ohmique est présent dans la majorité des composants microélectroniques. Dans le cas de la diode Schottky, ce contact ohmique assure la bonne conduction du courant du métal vers le semi-conducteur et inversement, du semi-conducteur vers le métal. Au cours de la première partie de ce chapitre 2, nous avons vu quelles étaient les conditions nécessaires en théorie pour obtenir un contact ohmique. Les structures ont été décrites et nous avons abordé une méthode utilisée pour la mesure de l'ohmicité des contacts, au travers d'un indicateur, la résistance spécifique de contact (SCR).

Cependant, on ne peut pas obtenir un bon contact si le matériau sur lequel celui est réalisé est de mauvaise qualité. C'est ce que nous avons vu dans la seconde partie consacrée à l'observation des substrats ainsi qu'à l'inventaire de ceux-ci. Des observations au microscope optiques et à l'AFM ont permis de vérifier l'intégrité de nos couches en surface (présence ou non de cracks) et également de noter la présence de nombreuses dislocations.

La troisième partie a été consacrée à l'étude proprement dite des contacts ohmiques réalisés. L'objectif était de trouver un compromis permettant d'obtenir un contact ohmique avec une faible SCR (typiquement autour de $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$), en utilisant les métaux à disposition sur du GaN épitaxié sur saphir ou sur silicium. Cet objectif a été rempli. En effet, cette étude a montré la faisabilité d'un contact ohmique avec une telle SCR sur un substrat de GaN de type n fortement dopé à $5x10^{18}$ cm^{-3}. Un compromis a été obtenu pour des échantillons nettoyés suivant un cycle Caro's + SC1 + HF, avec un contact composé d'une couche de titane d'épaisseur 70nm et d'une couche d'aluminium d'épaisseur 200nm. Ce contact montre un bon comportement ohmique pour un recuit rapide (RTA) effectué autour de 600-650°C durant 3min sous N_2, avec une SCR évaluée autour de $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$.

Dans la dernière partie, les conditions de réalisation des contacts ont été reproduites sur d'autres substrats de GaN.

Tout d'abord, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir un contact ohmique sur une couche n+ résiduelle après gravure sèche, dans le but de réaliser une structure pseudo-verticale. Les SCR mesurées pour les contacts sur cette couche résiduelle ont donné des valeurs autour de $5.6x10^{-6}$ $\Omega.cm^2$. Cette très bonne valeur est d'autant plus encourageante qu'elle correspond à la configuration qui sera vraisemblablement utilisée plus tard pour la réalisation du dispositif complet.

Nous avons également vu, dans cette partie, qu'il était possible d'obtenir des contacts ohmiques de bonne qualité (SCR autour de $8x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ pour un contact TiAl 70/200nm recuit à 650°C pendant 3min sous N_2), sur un substrat de GaN de type n faiblement dopé, sur lequel du silicium a été implanté localement. Sans cette implantation, les valeurs des SCR restent trop élevées, autour de $1x10^{-3}$ $\Omega.cm^2$. Ce résultat est intéressant si l'on envisage de réaliser une structure latérale par la suite.

Ensuite, la réalisation d'un contact ohmique en TiAl sur GaN massif a été abordée. Nous avons vu que sur la face N du matériau, il était très difficile d'obtenir un contact ohmique en utilisant les paramètres que l'on a développés sur face Ga. Il semblerait même que le contact ait un comportement redresseur avec ces conditions. De nombreuses études sont en cours actuellement, dont certaines au LMP, pour essayer de mieux comprendre les mécanismes régissant le contact métal/semi-conducteur sur cette face et ainsi trouver un contact valide.

Enfin, nous avons également étudié quelques contacts sur du GaN hétéroépitaxié sur silicium, sur lequel des valeurs de SCR légèrement inférieures à $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ ont été obtenues. Ces valeurs sont aussi très encourageantes, mais la présence de nombreux défauts nécessite l'amélioration des procédés de croissance du matériau avant d'envisager la réalisation complète de la diode.

Au cours de ce chapitre, nous avons vu qu'un contact métallique avec un comportement ohmique pouvait être obtenu sur du GaN fortement dopé (in-situ ou par implantation localisée) de type n, hétéroépitaxié sur saphir et sur silicium. Les conditions de fabrication de ce contact seront reproduites lors de la réalisation de la diode Schottky. A ce sujet, le chapitre suivant sera consacré à l'étude d'une autre brique technologique : le contact métal/semi-conducteur redresseur ou Schottky.

III Chapitre 3 : Fabrication et étude des contacts Schottky sur GaN

Nous avons étudié, au cours du chapitre précédent, le contact ohmique qui constitue une des briques élémentaires de la diode Schottky. Dans ce troisième chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude du contact redresseur également appelé contact Schottky. Ce contact est l'autre brique élémentaire rentrant dans la réalisation de notre diode Schottky. La première partie de ce chapitre portera sur la théorie du contact métal/semi-conducteur commencée dans le chapitre précédent. En effet, le contact redresseur sera abordé ainsi que les différents modes de conduction au sein de ce contact. Une deuxième partie sera consacrée à la description de méthodes d'extraction des paramètres du contact. Ensuite, nous aborderons la partie concernant l'étude proprement dite du contact Schottky. Pour cette étude, nous avons choisi de travailler tout d'abord sur une structure dite tête-bêche. Cette structure nous a permis d'optimiser le contact Schottky (choix du métal et des paramètres (nettoyage, épaisseur de métal, traitement thermique)) indépendamment du contact ohmique, en se focalisant sur la problématique du courant de fuite. Nous utiliserons ensuite ce contact Schottky ainsi que le contact ohmique développé dans le cadre du premier chapitre pour réaliser une première diode Schottky, tout d'abord dans une configuration simple, la structure latérale, puis dans le cadre d'une structure plus optimisée, la structure pseudo-verticale.

III.1 Théorie du contact Schottky métal/semi-conducteur

III.1.1 Hauteur de barrière

Dans le chapitre II, nous avons vu que lors de la création de la jonction entre métale et semi-conducteur, les niveaux de Fermi s'alignaient (ancrage). Dans un semi-conducteur de type n, lorsque le travail de sortie du métal est inférieur à celui du semi-conducteur ($\phi_M<\phi_{SC}$), nous avons vu que le contact était ohmique. Ici, nous allons nous placer dans le cas $\phi_M>\phi_{SC}$. Cette configuration est représentée dans la figure suivante [125] :

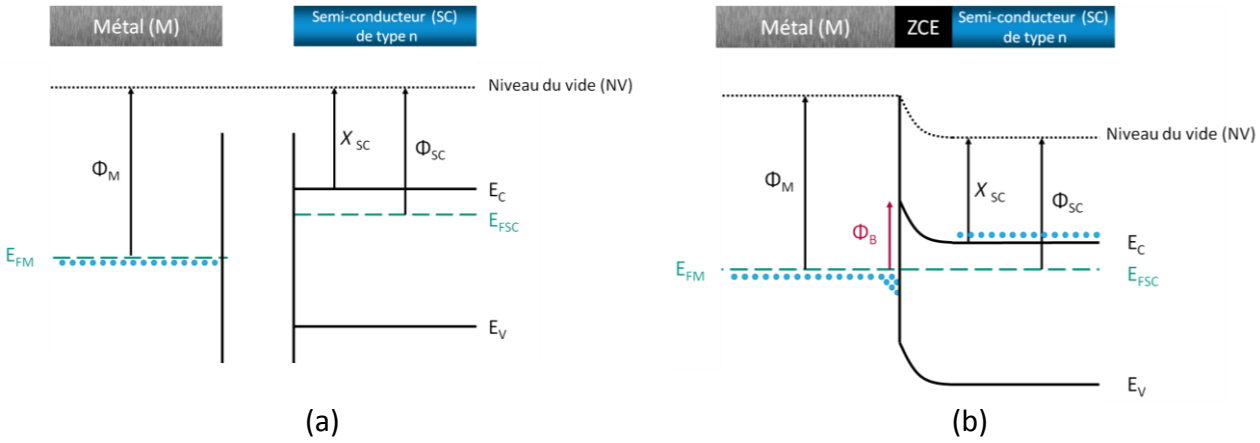


Figure III-1 : Schémas des diagrammes de bandes pour $\phi_M > \phi_{SC}$, (a) avant et (b) après réunion des deux matériaux.

Lors de la création du contact, les électrons du semi-conducteur, de plus grande énergie, vont se déplacer vers le métal, laissant derrière eux des donneurs ionisés qui ne sont plus compensés. A l'équilibre thermodynamique, l'ancrage des niveaux de Fermi provoque une courbure des bandes vers le haut à l'interface, du côté semi-conducteur. Apparaît alors une zone dépourvue d'électrons ou zone de charge d'espace (ZCE). La densité d'états présents dans le métal étant très importante, la ZCE créée par les charges négatives en provenance du semi-conducteur est très fine (quelques Å) comparée à la ZCE dans le semi-conducteur. Elle sera donc négligée.

Nous avons vu que la hauteur de barrière ϕ_B s'évaluait par la différence entre le travail de sortie du métal ϕ_M et l'affinité électronique du semi-conducteur χ_{SC} (cf. équation II-1). Si on applique un potentiel V positif entre le métal et le semi-conducteur, les bandes de conduction et de valence remontent, diminuant la courbure à l'interface d'une valeur qV comme sur la Figure III-2 (a). Cette diminution de la courbure s'accompagne d'une diminution de la hauteur de barrière du côté semi-conducteur (pas du côté métal). Les électrons du semi-conducteur peuvent circuler plus facilement, ce qui crée un courant direct qui va croître exponentiellement avec la polarisation.

En revanche, si on applique un potentiel négatif, la courbure des bandes va s'accentuer, les bandes vont s'abaisser d'une valeur qV, comme le montre la Figure III-2 (b). L'augmentation de la hauteur de barrière côté semi-conducteur provoque une diminution du nombre d'électrons diffusant vers le métal.

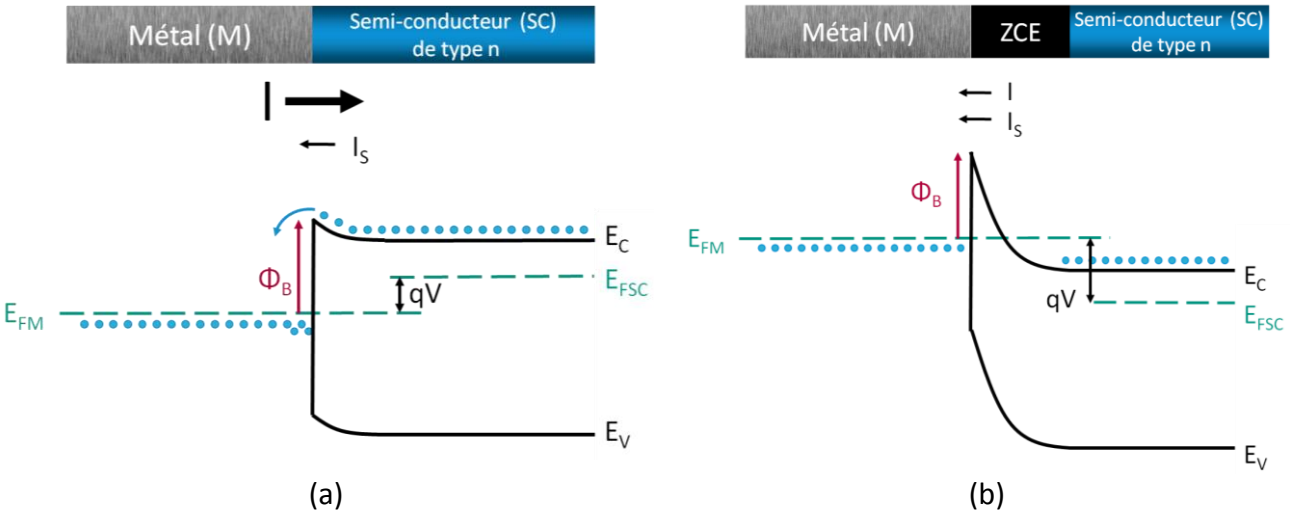


Figure III-2 : Schémas des bandes du contact métal/semi-conducteur avec $\phi_M > \phi_{SC}$, pour une polarisation V (a) positive et (b) négative.

La barrière du métal vers le semi-conducteur étant inchangée, le courant d'émission thermoélectronique (ou thermoïonique) I_s est donc identique dans les deux cas.

Jusqu'à présent, nous avons considéré que l'interface entre le métal et le semi-conducteur était exempte de défauts, ce qui est une vision théorique du contact. Ceux-ci viennent en fait perturber la circulation des porteurs. Bardeen et al. [146] ont montré que, lorsque le nombre d'états d'interface entre le métal et le semi-conducteur est important, la hauteur de barrière ϕ_B devenait indépendante du travail de sortie du métal ϕ_M.

Ces états sont localisés à la surface du semi-conducteur. Ceux-ci peuvent être occupés ou vides, suivant leur position énergétique par rapport au niveau de Fermi. Lorsqu'un état est occupé, il est neutre, mais lorsqu'il est vide, il est soit donneur (chargé positivement), soit accepteur (chargé négativement). La distribution de ces états par rapport au niveau de Fermi dépend de la composition chimique de l'interface.

On définit un niveau neutre ϕ_0 comme étant le niveau d'énergie le plus haut des états occupés, pour une surface neutre. Connaissant la valeur de ϕ_0, qui dépend de la surface considérée, on va pouvoir déterminer la nature des états d'interface présents. En effet, si le niveau d'énergie des états occupés est supérieur à ϕ_0, alors la surface est chargée négativement et les états d'interface présents en majorité sont accepteurs. Au contraire, si

les états sont occupés jusqu'à un niveau d'énergie inférieur à ϕ_0, la surface est chargée positivement et les états d'interface majoritaires sont donneurs.

On peut aussi améliorer le modèle en considérant la présence d'une fine couche isolante (oxyde natif, couche amorphisée) d'épaisseur δ très fine (≈10Å) entre le métal et le semi-conducteur laissant circuler librement les électrons. Si la densité d'états d'interface est importante, alors les électrons circulant du semi-conducteur vers le métal ne vont pas déplacer significativement la position du maximum des états occupés (ϕ_0) et le niveau de Fermi E_{FSC} va se positionner près de ϕ_0. Le modèle de Schottky spécifie que la hauteur de barrière dépend de la différence entre le travail de sortie du métal ϕ_M et l'affinité électronique du semi-conducteur χ_{SC}. Ici, la forte densité d'états d'interface présente dans la couche interfaciale va compenser la différence de potentiel nécessaire à l'équilibre thermodynamique. Lors du contact entre le métal et le semi-conducteur, les électrons ne vont plus se déplacer pour aligner les niveaux de Fermi afin d'équilibrer les charges dans la zone déplétée du semi-conducteur. Le travail de sortie du métal n'agit plus sur la courbure des bandes, mais l'alignement des niveaux de Fermi est présent comme le montre la figure suivante :

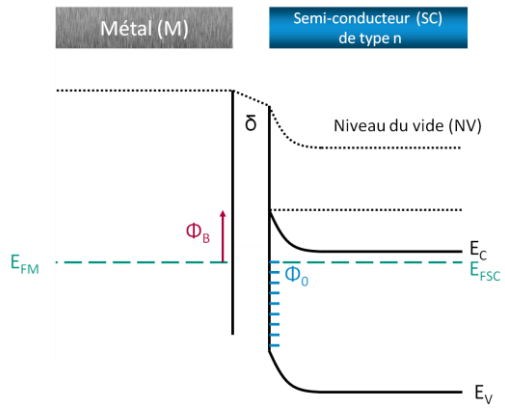


Figure III-3 : Schéma de bandes du contact métal/semi-conducteur d'après le modèle de Bardeen

Dans cette configuration, la hauteur de barrière dépend de la valeur de ϕ_0 :

$$\Phi_B = \frac{E_g}{q} - \Phi_0 \qquad \text{Equation III-1}$$

Le niveau de Fermi est dit bloqué par les états d'interface à une énergie ϕ_0. Cette limite est appelée limite de Bardeen.

De manière générale, les valeurs expérimentales de ϕ_B se situent entre la valeur issue du modèle de Schottky et celle extraite du modèle de Bardeen.

Considérons un semi-conducteur avec des états d'interface accepteurs (niveau de Fermi au dessus du niveau neutre ϕ_0) dont la densité D_e est constante entre $q\phi_0+E_V$ et E_{FSC}. La hauteur de barrière s'écrira de cette façon, comme une combinaison des modèles de Schottky et Bardeen [146, 147]:

$$\Phi_B = C\left(\Phi_M - \chi_{SC}\right) + \left(-C\left(\frac{E_g}{q} - \Phi_0\right)\right) \qquad \text{Equation III-2}$$

Avec

$$C = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_i + q^2 \delta D_e} \qquad \text{Equation III-3}$$

ε_i : permittivité diélectrique de la couche d'épaisseur δ (oxyde, vide ou couche amorphe). Le paramètre C, qui varie entre 0 et 1, dépend essentiellement de la densité D_e.

- Lorsque $D_e \rightarrow \infty$, alors $C \rightarrow 0$ donc :

$$q\Phi_B = E_g - q\Phi_0 \qquad \text{Equation III-4}$$

Dans ce cas, le niveau de Fermi est bloqué par les états d'interface à une valeur $q\phi_0$ au dessus de la bande de valence. La hauteur de barrière est indépendante du travail de sortie du métal. On se trouve dans le cas de l'équation de Bardeen.

- Lorsque $D_e \rightarrow 0$, alors $C \rightarrow 1$ donc :

$$q\Phi_B = q\left(\Phi_B - \chi_{SC}\right) \qquad \text{Equation III-5}$$

Ici, on retrouve l'équation du modèle idéal établi par Schottky dans lequel on néglige les états de surface.

Cette théorie a été largement utilisée et permet d'estimer plus précisément la hauteur de barrière du contact réalisé sur un semi-conducteur. Cependant, comme précisé juste avant,

nous avons considéré une densité d'états constante alors que d'une surface à l'autre, on aura une distribution différente entre la bande de valence et le niveau de Fermi. Il sera donc nécessaire de comparer des surfaces ayant subi les mêmes traitements.

III.1.2 Modes de conduction

La barrière de potentiel peut être traversée par les électrons de plusieurs façons. On compte cinq modes de conduction que l'on retrouve sur la figure suivante :

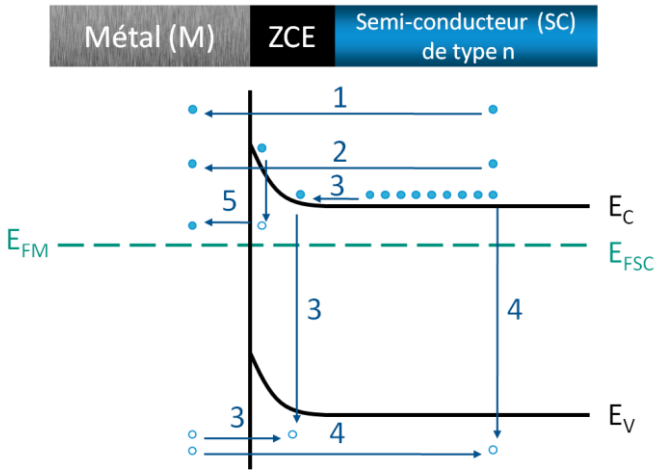


Figure III-4 : Modes de conduction dans la jonction métal/semi-conducteur (type n) polarisée en direct.

Le principal mode de conduction est décrit par le modèle thermoélectronique (1). Il correspond au passage des électrons au-dessus de la barrière du semi-conducteur vers le métal. Ce mode peut être complété par une conduction par effet tunnel (2), qui correspond au passage des porteurs au travers de la barrière. Ensuite, un courant de génération-recombinaison (3), correspondant à l'association d'un électron et d'un trou dans la ZCE, peut venir s'ajouter au courant thermoélectronique (En polarisation directe, l'électron vient du semi-conducteur et le trou vient du métal). Cette recombinaison électron-trou peut également se produire dans la zone quasi neutre du semi-conducteur: injection de porteurs minoritaires (4). Enfin, le dernier mode de conduction correspond au courant de recombinaison à l'interface (5) entre les deux matériaux. Les électrons du semi-conducteur sont piégés à l'interface et la franchissent par effet tunnel. Nous introduirons également un autre modèle concernant les doubles barrières.

III.1.2.1 Le modèle thermoélectronique

La majeure partie des porteurs suivent ce mode de conduction. Le courant I issu du passage des électrons au dessus de la barrière Schottky ϕ_B est donné par l'équation :

$$I = I_S\left[\exp\left(\frac{q(V - R_S I)}{nk_B T}\right) - 1\right] \qquad \text{Equation III-6}$$

Avec I_S le courant de saturation inverse qui s'écrit :

$$I_S = SA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \qquad \text{Equation III-7}$$

Où S est la surface du contact, q la charge de l'électron, T la température, k_B la constante de Boltzmann, R_S la résistance série de la diode, A* la constante de Richardson effective et n le facteur d'idéalité de la diode. Ce dernier tend vers 1 au fur et à mesure que la conduction devient majoritairement thermoélectronique.

Dans ce mode thermoélectronique, la hauteur de barrière effective ϕ_{Be} est plus faible que ϕ_B définie dans l'Equation III-5. L'effet Schottky, qui se manifeste par une force qu'exercerait une charge *+e* sur un électron émis par le matériau, vient abaisser cette dernière d'une énergie $\Delta\phi_B$ comme le montre la Figure III-5 :

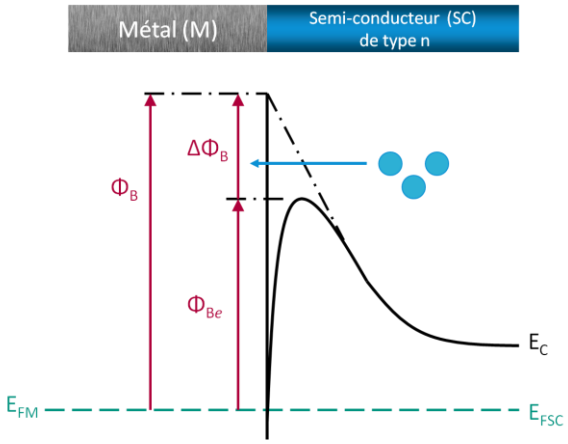


Figure III-5 : Diagramme de bande montrant l'effet Schottky dans un contact métal/semi-conducteur.

Cet abaissement rend difficilement atteignables des hauteurs de barrière théoriques de 1,1eV ou 1,15eV prévues par l'Equation III-5 pour des contacts sur GaN (χ_{SC}= 4,1eV) en nickel et en or respectivement.

III.1.2.2 L'effet tunnel

Nous avons vu dans le chapitre précédent, l'effet tunnel pour le contact ohmique. Lorsque le dopage en surface d'un semi-conducteur de type n est très élevé (supérieur à quelques 10^{18} at.cm^{-3}), les électrons de la couche active traversent la barrière de potentiel au lieu de passer par dessus. Dans le cadre d'un contact Schottky, donc pour un semi-conducteur moins dopé, on retrouve également cet effet. En polarisation directe, l'effet tunnel est quasiment inexistant car la zone de charge d'espace est trop grande et le champ électrique trop faible pour permettre aux électrons de traverser. En revanche, il a été montré par Crofton et al. [148] qu'en polarisation inverse la probabilité d'observer un courant tunnel augmentait avec de fortes tensions pour les semi-conducteurs à grand gap, de part l'importance des champs électriques régnant à ces fortes tensions. Ce courant vient alors s'ajouter au courant d'émission thermoélectronique, ce qui donne des courants de fuites en inverse, à tension élevée, bien supérieurs à ceux prédits par le modèle thermoélectronique.

En résumé, dans le cas du contact Schottky, l'effet tunnel n'intervient qu'en polarisation inverse. Dans ce cas, le courant de saturation est la somme du courant thermoélectronique et du courant tunnel, avec une prédominance du courant thermoélectronique par rapport au courant tunnel à faible tension et inversement au fur et à mesure que la tension augmente.

III.1.2.3 Génération-recombinaison

Comme précisé plus haut, il existe également un courant dit de génération-recombinaison, correspondant à l'association d'une paire électron-trou dans la zone de déplétion. Ce mode peut être présent dans un contact Schottky à faible tension. En effet, pour un semi-conducteur présentant de nombreux défauts, on peut observer le réarrangement de charges dans la ZCE à l'origine d'un faible courant en direct.

III.1.3 Double hauteur de barrière

Lorsque les diodes sont inhomogènes, comme par exemple lorsque le contact Schottky est constitué de plusieurs phases métalliques ou lorsqu'une fine couche d'oxyde natif de gallium est présente à l'interface métal/semi-conducteur, on peut observer ce que l'on appelle une

« double barrière » en polarisation directe. Ce comportement ne correspond pas toujours aux modèles mentionnés juste avant. Ces modèles ont donc été modifiés, rendant compte plus fidèlement du comportement du contact [149-151].

Les problématiques de préparation de l'interface métal/semi-conducteur ou encore la présence de plusieurs phases métalliques à cette interface après le traitement thermique entraînent la formation d'un contact hétérogène dont la valeur de la hauteur de barrière résulte de la combinaison de plusieurs hauteurs de barrières. Dans une de ces études [149], les modèles précédemment cités ont été repris en considérant deux diodes indépendantes en parallèle. La première diode (D_b) possède une hauteur de barrière plus basse et l'autre (D_h) une barrière plus haute. En polarisation directe, ce modèle est utilisé pour extraire les valeurs de ϕ_B et de n. Le schéma électrique équivalent de ce modèle est donné dans la figure suivante :

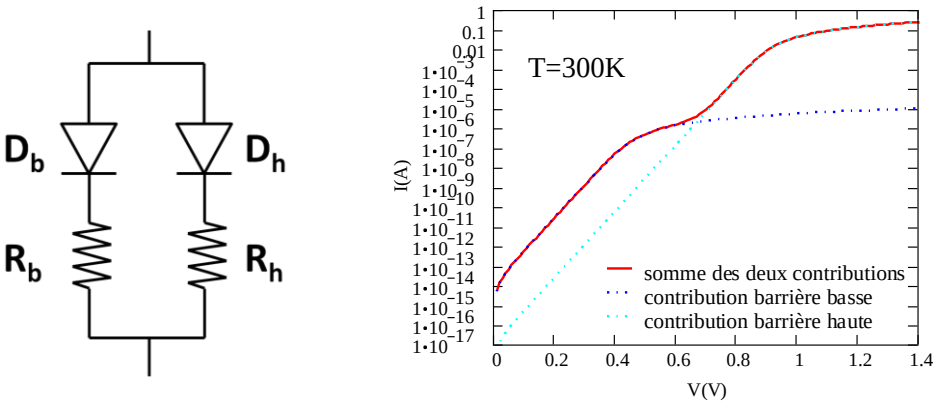


Figure III-6 : Schéma électrique du modèle à double hauteur de barrière et exemple de caractéristique électrique I(V) en direct [149].

La Figure III-6a montre les deux diodes en parallèle, qui sont chacune en série avec une résistance. La Figure III-6b nous montre une caractéristique I-V présentant une double barrière. On y voit notamment, que la contribution du courant de la barrière basse est plus importante à faible tension. A plus forte tension, la résistance série de celle-ci entraîne une limitation du courant, celui-ci devient alors essentiellement dû à la contribution de la diode haute.

III.2 Extraction des paramètres électriques du contact Schottky

La qualité d'un contact Schottky et donc les performances d'une diode Schottky peuvent se mesurer grâce à plusieurs paramètres électriques. Parmi ceux-ci, nous avons choisi de porter notre étude sur la hauteur de barrière, le facteur d'idéalité et la constante de Richardson.

III.2.1 Hauteur de barrière et facteur d'idéalité

Si l'on représente cette densité de courant J en fonction de la tension appliquée V, la hauteur de barrière ϕ_B et le facteur d'idéalité n peuvent être extraits.

La hauteur de barrière peut être obtenue pour V=0 :

$$\phi_B = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2}{J_0}\right) \qquad \text{Equation III-8}$$

Le facteur d'idéalité est obtenu avec la pente de la droite, pour *V>3kT/q* :

$$n = \frac{q}{k_B T} \frac{dV}{d(\ln J)} \qquad \text{Equation III-9}$$

Ce facteur nous apporte une information sur le comportement de la diode. Un facteur d'idéalité de 1 nous indique que la caractéristique courant-tension de la diode suit parfaitement la caractéristique théorique d'une diode Schottky, dans laquelle le mode de conduction prioritaire est le courant thermoélectronique. A l'opposé, un facteur d'idéalité de 2 signifie que le courant de génération recombinaison est prédominant.

III.2.2 Constante de Richardson

Un autre paramètre que nous avons choisi d'estimer sur nos diodes est la constante de Richardson. Cette constante nous permet de calculer plus précisément la hauteur de barrière d'une diode. La valeur théorique de cette constante peut se calculer pour le GaN à l'aide de cette équation :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k_B^{\ 2}}{h^3} \qquad \text{Equation III-10}$$

Avec h correspondant à la constante de Planck (h=6,6261x10^{-34} J.s) et m* à la masse effective des électrons dans le GaN (m*=0,22m_0) où m_0 est la masse d'un électron

(m_0=9,1094x10^{-31}kg). L'application numérique de cette équation nous permet d'estimer la constante de Richardson à 26,438 A.cm^{-2}.K^{-2}. C'est à partir de cette valeur théorique que l'on extrait la hauteur de barrière. Cependant, nous verrons plus tard que la valeur réelle de cette constante diffère de la théorie. La valeur de la hauteur de barrière calculée à partir de la constante de Richardson théorique sera donc corrigée en conséquence.

III.3 Etude des contacts Schottky

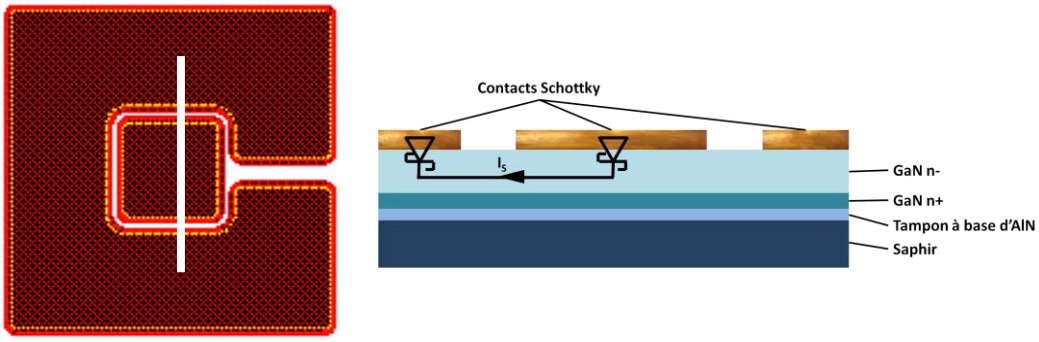
Dans cette partie, nous verrons quels sont les paramètres de fabrication (préparation de la surface, épaisseur du métal ou conditions du traitement thermique) influant sur le comportement du contact Schottky. A cet effet, nous avons utilisé plusieurs structures différentes. Nous aborderons tout d'abord l'étude du contact redresseur au travers d'une structure dite tête-bêche. Cette structure nous permettra de commencer l'étude sur le contact Schottky, indépendamment des autres briques technologiques. Ensuite, nous étudierons le contact Schottky dans le cas d'une diode latérale pour laquelle nous utiliserons le contact ohmique défini dans le chapitre 2. Cette structure, bien que non-optimisée (pas de dopage localisé pour les contacts ohmiques et absence d'anneaux de garde), nous permettra d'extraire des informations supplémentaires sur notre contact Schottky (hauteur de barrière, facteur d'idéalité, constante de Richardson). Enfin, nous aborderons le cas de la structure dite pseudo-verticale, qui est la plus proche de la structure finale du composant. Elle nous permettra de vérifier que le contact Schottky obtenu sur les autres structures est reproductible.

III.3.1 Structure « Schottky to Schottky »

Comme précisé plus haut, nous souhaitions optimiser le contact Schottky indépendamment des autres briques technologiques. Tout comme les structures TLM pour l'étude du contact ohmique, nous avons utilisé une structure de diodes Schottky tête-bêche (ou en Anglais « *Schottky to Schottky »* : STS) pour caractériser les contacts.

III.3.1.1 Structure tête-bêche, présentation

Cette structure est, en fait, composée de deux contacts Schottky positionnés en série et se faisant face. La structure la plus simple est obtenue par la réalisation de deux plots métalliques situés côte à côte. Cependant, pour les mêmes raisons qui nous ont conduits à passer des TLM linéaires aux TLM circulaires, nous nous sommes orientés vers une structure avec un plot central et un autre contact l'entourant comme représenté sur la Figure III-7a. Le schéma en coupe présent en Figure III-7b, représente la même structure avec le sens du courant indiqué.



(a) (b)

Figure III-7 : Schémas d'une structure Schottky to Schottky (a) vue de dessus et (b) la vue en coupe correspondante sur GaN.

L'intérêt d'une telle structure est de pouvoir observer uniquement le courant de saturation dans le contact Schottky qui est polarisé en inverse. En effet, lorsque l'on fait circuler un courant dans cette structure, l'un des deux contacts sera polarisé en direct, il laisse donc passer le courant à partir d'une certaine tension V_d. Cependant, l'autre contact étant polarisé en inverse, le courant sera limité par ce contact qui laisse passer au maximum un courant correspondant au courant de fuite ou courant de saturation. De plus, la différence de surface des deux contacts (cf. Figure III-7a) entraîne une différence de courant traversant le composant. C'est ce que l'on observe sur la Figure III-8a, lorsqu'on polarise le contact central de la structure par une tension positive, le grand contact limite le courant. A l'inverse, pour des tensions négatives, le courant est limité par la petite surface du plot central. Nous travaillerons donc par la suite avec les densités de courant J (courant par unité de surface), ce qui nous amène à une caractéristique symétrique (en théorie).

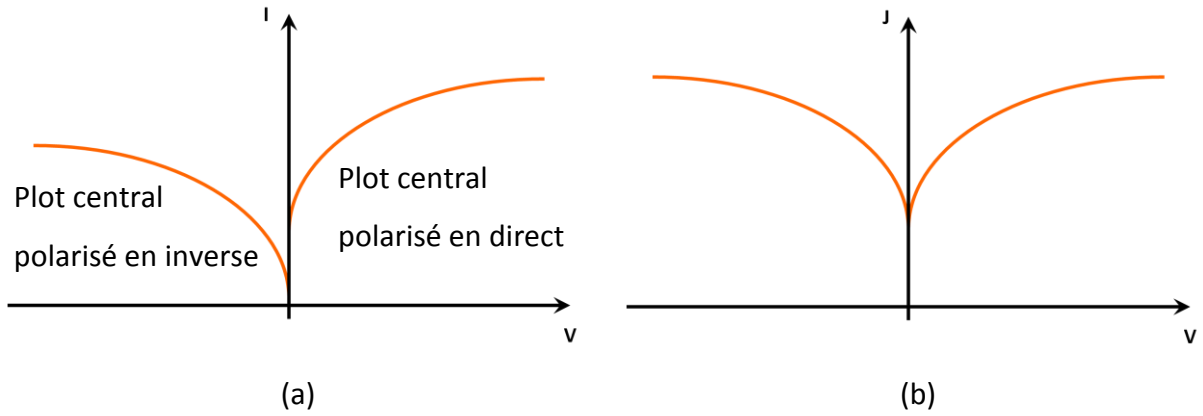


Figure III-8 : Caractéristiques courant-tension et densité de courant-tension d'une structure Schottky to Schottky.

III.3.1.2 Impact du nettoyage sur le courant de saturation

Dans la littérature, les métaux principalement utilisés pour un contact Schottky sur GaN sont ceux présentant le travail de sortie le plus élevé [97, 99-101, 103, 107, 108, 114]. On peut citer l'or (ϕ_M=5.10eV), le platine (ϕ_M=5.65eV), le palladium (ϕ_M=5.12eV) ou encore le nickel (ϕ_M=5.15eV). Nous avons utilisé ce dernier en priorité (faible cout, vitesse de dépôt plus rapide, gravure humide mieux maîtrisée). La gravure du nickel est possible à l'aide de différentes solutions. La première, l'eau régale (HNO_3 + HCl), également utilisée pour l'or et le platine offre une vitesse de gravure élevée, mais elle est peu sélective envers les autrse métaux. La seconde solution est un composé d'acides, déjà mentionné dans le précédent chapitre puisqu'il peut également graver l'aluminium. Cette solution est l'ANPE (Acétique Nitrique Phosphorique Eau [5:5:85:5]) et à 50°C, la vitesse de gravure du nickel est de l'ordre de 5nm.s^{-1}.

La première étape critique pour la fabrication du contact Schottky concerne la préparation de la surface. Le but de l'expérience qui suit est de dégager une ou plusieurs solutions ou combinaisons de solutions permettant d'obtenir une surface idéale pour recevoir un contact Schottky. En effet, le nettoyage permet d'obtenir une meilleure accroche du métal, de diminuer la densité des états d'interface qui modifient la hauteur de barrière, en éliminant les impuretés, ainsi que les éventuelles couches d'oxydes présentes à la surface du matériau.

Pour cette expérience, nous avons réalisé des contacts en nickel sur GaN de type n faiblement dopé ($1.7x10^{16}$ $at.cm^{-3}$). Les échantillons ont ensuite été nettoyés à l'aide de différentes solutions présentées dans le Tableau III-1 :

Tableau III-1 : Liste et composition des solutions utilisées pour le nettoyage du GaN avant dépôt du nickel.

Nom	Composition	Durée	Température
SC1	NH_4OH (25%): H_2O_2 : H_2O [1 :1 :20]	15 min	85°C
SC2	HCl (37%): H_2O_2 : H_2O [1 :1 :20]	15 min	85°C
HF (25%)	HF (50%) : H_2O [1 :1]	1 min	TA
HF (1%)	HF (1%)	1min	TA
HCl bouillant	HCl (37%)	5 min	85°C
Acide de Caro	H_2SO_4 (97%): H_2O_2 [1 :1]	5 min	110°C
NH_4OH bouillant	NH_4OH (29%)	10 min	37°C

(TA : Température Ambiante)

Certaines de ces solutions ont été utilisées seules, alors que d'autres nettoyages consistaient en une succession de plusieurs bains. Nous avons déposé le nickel, immédiatement après ces nettoyages, par PVD avec une épaisseur de 300nm. Les contacts ont été recuits sous argon pendant 1min à 400°C avant d'être caractérisés. Il n'y a pas de couche d'isolation entre les plots métalliques. Les densités de courant mesurées ont été reportées dans la Figure III-9 pour des tensions variant de 0V à -30V.

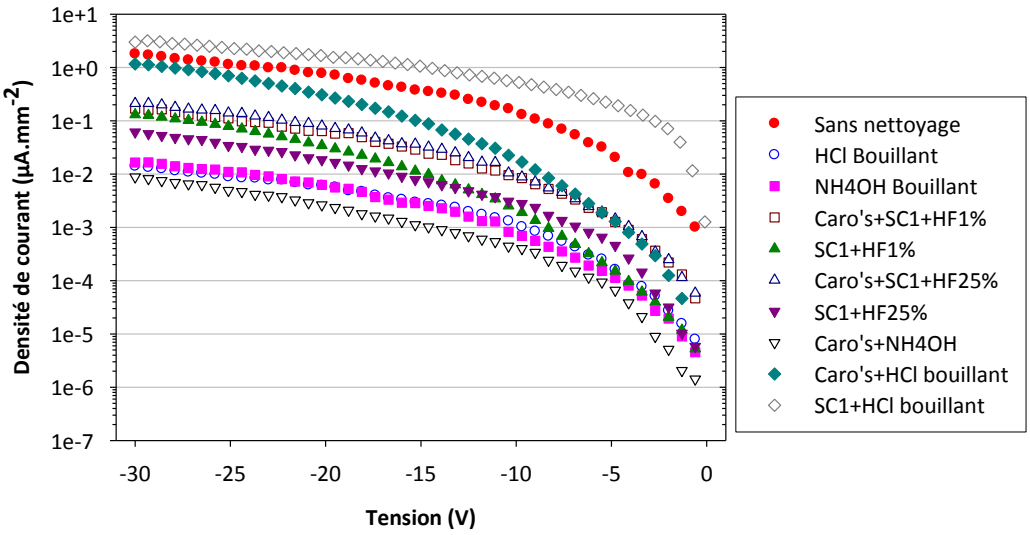


Figure III-9 : Caractéristique densité de courant-tension sur une structure Schottky to Schottky pour différents traitements de surface.

Sur cette figure, on observe tout d'abord, que la densité de courant augmente lorsque la polarisation négative augmente, comme le prédit le modèle thermoélectronique. Ensuite, à -30V, on remarque que ces densités sont dispersées sur un peu plus de deux décades en fonction du nettoyage appliqué. Cela signifie que le nettoyage est une étape très influente sur le courant de saturation du contact Schottky. L'échantillon non nettoyé fait partie des moins bons résultats avec une densité de courant mesurée d'environ 2 µA.mm^{-2} pour une tension de -30V. Hormis le nettoyage composé des solutions SC1 + HCl bouillant, tous les autres nettoyages permettent de réduire le courant de saturation. Afin d'observer plus précisément quels sont les nettoyages les plus intéressants, les valeurs de densité de courant à -30V ont été extraites et reportées sur la Figure III-10 pour les différents nettoyages testés.

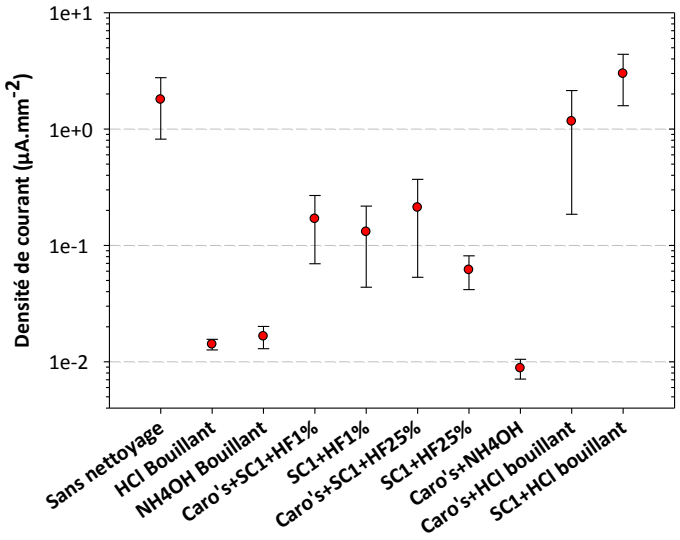


Figure III-10 : Densité de courant mesurée à -30V sur une structure Schottky to Schottky pour différents traitements de surface.

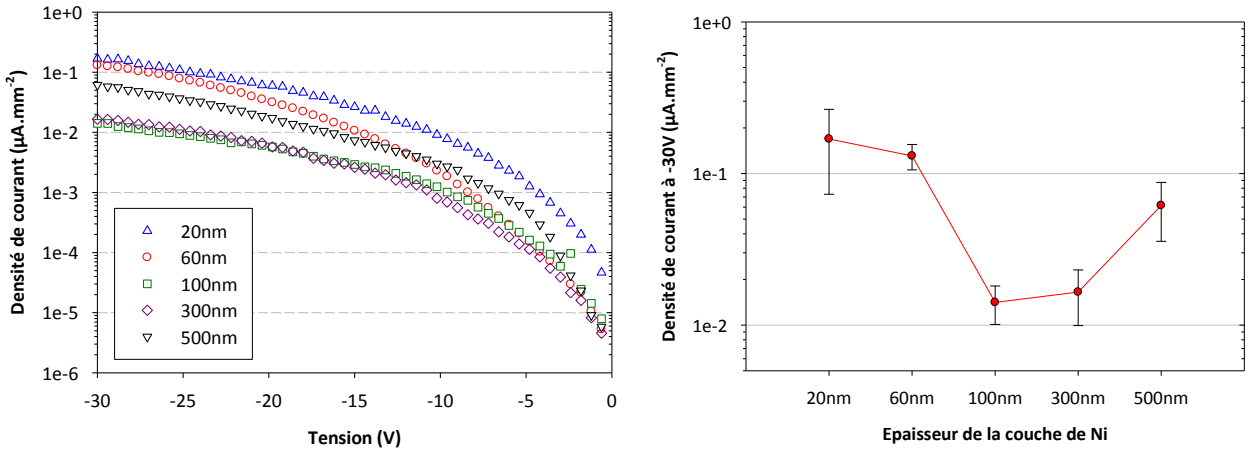
Sur cette figure on observe plus facilement que plusieurs nettoyages donnent des densités de courant faibles (inférieures à 1x10^{-1} µA.mm^{-2}). Les nettoyages à base d'ammoniaque (NH_4OH) permettent d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 1x10^{-2} µA.mm^{-2}. Le nettoyage à l'acide chlorhydrique pur donne lui aussi des résultats du même ordre de grandeur. Ces nettoyages sont souvent mentionnés dans la littérature [76, 136], qui mentionne leur propriétés intéressantes sur le GaN pour l'élimination de l'oxyde de gallium et rétablir la stœchiométrie de surface.

Notons aussi que le nettoyage SC1 + HF (1% et 25%) est un candidat intéressant car dans l'étude faite sur les contacts ohmiques dans le chapitre précédent, celui-ci permettait d'atteindre des résistances spécifiques de contact faibles. Le fait de pouvoir utiliser le même nettoyage pour tous les contacts (ohmique et Schottky) est un avantage non négligeable du point de vue industriel. C'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons conservé ce nettoyage pour la suite de ce travail.

III.3.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de métal

Les quelques études menées sur le Ni font état d'épaisseurs de métallisations utilisées autour de 100-150nm [101, 107, 108]. Nous sommes partis de ces études pour réaliser les structures Schottky to Schottky sur lesquelles nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de nickel de 20nm jusqu'à 500nm.

Après un nettoyage de la surface des échantillons (GaN de type n faiblement dopé à $1.7x10^{16}$ $at.cm^{-3}$ sur substrat saphir) avec SC1 et HF à 1%, nous avons déposé la couche de métal par PVD. Les contacts ont ensuite été recuits pendant 30min sous N_2 à 400°C. Ces contacts sont toujours réalisés sans couche d'isolation entre eux (cf. Figure III-7 b). Nous avons observé le courant de saturation du plot central (polarisé en inverse de 0V à -30V). Les caractéristiques densité de courant-tension (J-V) et les valeurs de densités de courant pour -30V sont représentées ci-dessous pour différentes épaisseurs de nickel :



(a) (b)

Figure III-11 : (a) Caractéristique densité de courant-tension pour différentes épaisseurs de nickel et (b) la densité de courant mesurée à -30V en fonction de l'épaisseur.

Sur la Figure III-11a, on observe que le courant de saturation varie sur environ une décade. Le nettoyage étant déjà optimisé, la marge de réduction du courant de fuite s'en trouve réduite. Par conséquent, la possibilité d'abaisser le courant de fuite d'une décade déjà est intéressante. Ensuite sur la Figure III-11b on observe que la densité de courant à -30V est plus élevée pour les faibles épaisseurs (20 et 60nm) et les fortes épaisseurs (500nm). Les plus faibles valeurs de courant de fuite, autour de $1.5x10^{-2}$ $\mu A.mm^{-2}$, ont été obtenues pour des épaisseurs de Ni de 100 et 300nm, ce qui concorde avec les différentes études menées sur le sujet. On dispose donc d'une fenêtre assez large pour l'épaisseur de Ni à déposer. Cependant, dans la perspective de la réalisation d'une diode de puissance complète, de telles épaisseurs sont faibles (fragilité pour la reprise de contacts) et sujettes à une oxydation qui peut s'avérer négative. Il est donc nécessaire d'envisager une recharge. D'autre part, lors de cette étude, l'utilisation de pointes posées directement sur les contacts lors des caractérisations, nous a poussé à utiliser, par la suite, le contact avec 300nm de Ni.

III.3.1.4 Influence des conditions de recuit du contact

Notre étude sur le contact Schottky sur GaN a essentiellement été menée sur le contact nickel. Nous nous sommes intéressés aux paramètres qui nous paraissaient essentiels : la durée du recuit, la température et l'atmosphère. Leur influence a été estimée par l'observation de l'évolution du courant de saturation, toujours sur des structures Schottky tête-bêche.

Durée et type du recuit

Pour cette expérience, nous avons réalisé des contacts Schottky en nickel de 300nm d'épaisseur sur du GaN de type n dopé à $1x10^{16}$ $at.cm^{-3}$ que nous avons recuits sous Ar à 450°C pendant 1min ou 3min pour ceux recuits en RTA et 30min ou 2h pour ceux recuits dans un four conventionnel (FA), sous Ar également. Des mesures de courant ont été effectuées sur les contacts pour des tensions comprises entre 0V et -30V. La Figure III-12 reprend les résultats de ces mesures :

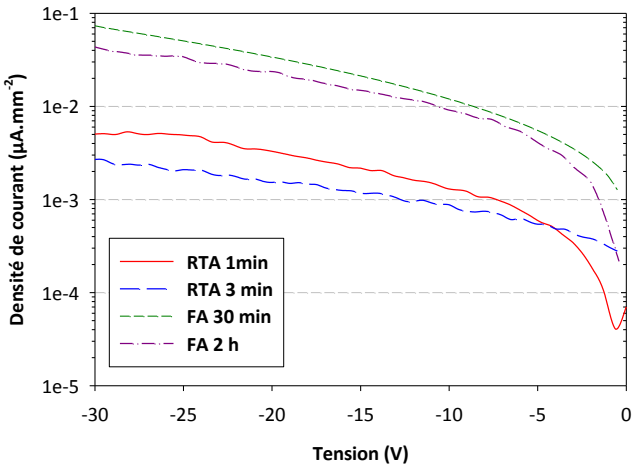


Figure III-12 : Caractéristiques densité de courant-tension de motifs Schottky to Schottky recuits à 450°C sous Ar pour différentes durées et types.

Sur cette figure, on observe que les densités de courant s'étalent sur environ une décade à faible tension (vers -5V) et que cette différence s'accroit lorsque la polarisation augmente, passant à 1,5 décade à -30V. On remarque que, par rapport aux recuits longue durée, les recuits rapides (RTA) permettent de réduire d'une décade environ le courant de saturation, avec une densité de courant inférieure à $3x10^{-3}$ µA.mm^{-2} à -30V pour le recuit de 3min à 450°C. En RTA, la rampe de température est plus rapide qu'en FA et, la formation des alliages métalliques se déroulant dans les premiers instants du recuit, il est possible qu'une montée en température rapide soit favorable à l'obtention d'un contact homogène. De plus, pour le recuit RTA, les échantillons sont placés dans le four à température ambiante. Ce n'est qu'après avoir fait un pseudo-vide que l'on commence à monter en température. Dans le four conventionnel, la montée en température s'effectue pendant la phase d'introduction de l'échantillon car le tube est déjà à la température de consigne, il est donc difficile de contrôler l'atmosphère pendant cette phase de chargement.

Atmosphère du recuit

Avant de procéder à une étude sur l'évolution du courant de saturation en fonction de la température, nous avons souhaité regarder si la surface du contact métallique se dégradait avec la montée en température pour deux atmosphères de recuit différentes.

Des contacts en Ni (300nm) ont été réalisés sur du GaN (n- ~$1x10^{16}$ at.cm^{-3}, substrat saphir). Les échantillons ont subi des recuits RTA de 3min allant de 400°C à 900°C sous Ar et sous N_2.

Les photos de ces échantillons prises par microscope optique sont reportées dans la Figure III-13 :

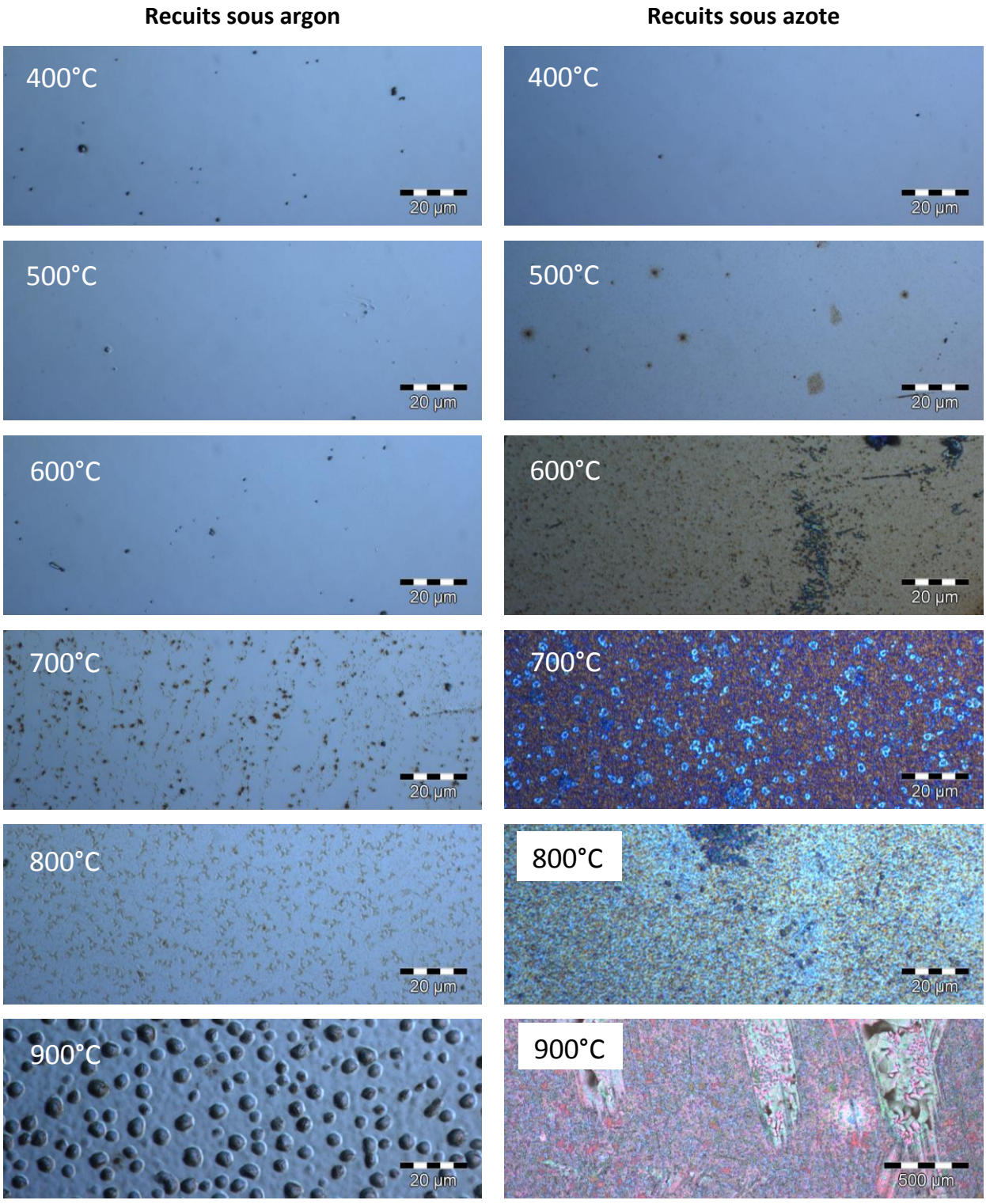


Figure III-13 : Photos prises au microscope optique de la surface d'un plot Schottky en nickel, après un recuit de 3min (de 400°C à 900°C) sous Ar et N_2.

Sur ces photos, ont voit que, indépendamment de l'atmosphère de recuit, l'augmentation de la température modifie l'état de surface de l'échantillon. On remarque également que pour une température de recuit de 400°C, l'atmosphère de recuit ne semble pas modifier la surface des contacts. A 500°C on voit apparaître des taches brunes sur l'échantillon recuit sous N_2 contrairement à celui recuit sous Ar qui ne présente pas de dégradation de surface. A 600°C, toute la surface de l'échantillon recuit sous N_2 est brune. A cette même température l'échantillon recuit sous Ar n'a apparemment pas subi de dégradation. En revanche, à 700°C, on commence à voir apparaître quelques taches à la surface de l'échantillon recuit sous argon. L'état de surface de l'échantillon recuit sous N_2 continue de se dégrader. A 800°C et 900°C, tous les échantillons sont dégradés et à 900°C on observe une augmentation importante de la rugosité. Les aspérités que l'on observe ressemblent à des bulles sous la couche de métallisation. Comme nous l'avons vu précédemment, à cette température, la surface du GaN devient instable et l'azote, ainsi que d'autres espèces comme l'oxygène ont tendance à s'échapper de la surface du semi-conducteur.

Suite à ces observations, il est préférable de rester à de faibles températures de recuit pour un contact en nickel sur le GaN, c'est-à-dire entre 400°C et 600°C pour un recuit sous argon et moins de 500°C sous azote.

Température du recuit

Conformément aux précédents résultats et en accord avec la littérature, nous avons décidé d'observer le comportement électrique du contact Schottky pour une température de recuit comprise entre 400°C et 550°C.

Pour cela, nous avons réalisés des contacts en Ni de 300nm déposés par PVD, sur du GaN de type n ($1,7x10^{16}$ $at.cm^{-3}$) préalablement nettoyé selon le cycle SC1 puis HF 1%. Ces contacts ont subi des recuits de type RTA d'une durée de 3min sous Ar. Les résultats des mesures courant-tension sont présentés dans la Figure III-14 :

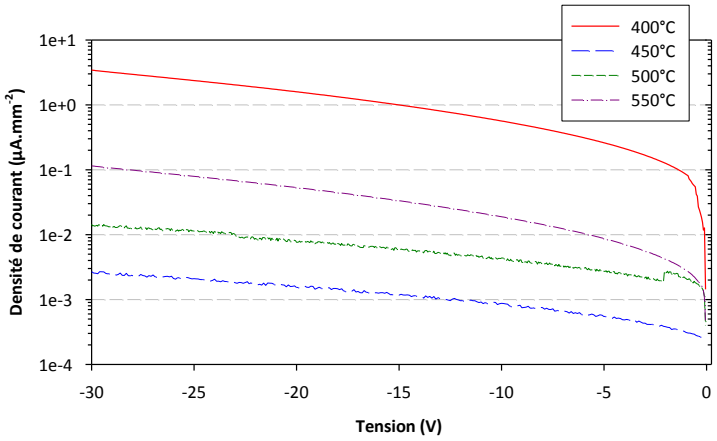


Figure III-14 : Caractéristiques densités de courant-tension sur des motifs Schottky to Schottky en Ni (300nm) recuits 3min sous Ar, pour des températures comprises entre 400°C et 550°C.

Sur la Figure III-14, on observe une très grande disparité entre les caractéristiques. En effet, lorsque la température du recuit passe de 400°C à 450°C, le courant de saturation diminue de près de 3 décades pour atteindre une valeur de l'ordre de $3x10^{-3}$ µA.mm^{-2} à -30V. Au-delà de 450°C, ce courant augmente de nouveau pour dépasser $1x10^{-1}$ µA.mm^{-2} à cette même valeur de tension de -30V. Une température de recuit de 450°C semble donc être le meilleur choix pour cette barrière nickel. Cependant, la valeur de $3x10^{-3}$ µA.mm^{-2} devrait pouvoir être sensiblement améliorée, notamment par l'ajout d'une passivation entre les contacts Schottky.

III.3.1.5 Choix d'une passivation.

La structure présentée dans la Figure III-7 (b), utilisée lors des expériences d'optimisation d'épaisseur de couche métallique et des conditions de recuit, ne comprend pas de couche d'isolation entre les contacts. Cette passivation est censée diminuer le nombre d'impuretés et donc de faire chuter le courant de fuite. Elle sert également de protection physique et chimique. En effet, comme nous l'avons vu jusqu'à présent, la réalisation des contacts passe par l'utilisation de solutions chimiques, entre autres pour le nettoyage et la gravure. Il est donc nécessaire de vérifier comment réagissent les passivations face à ces solutions. Le détail de la fabrication d'une diode latérale est présenté Figure III-15 afin de comprendre le choix des solutions à tester.

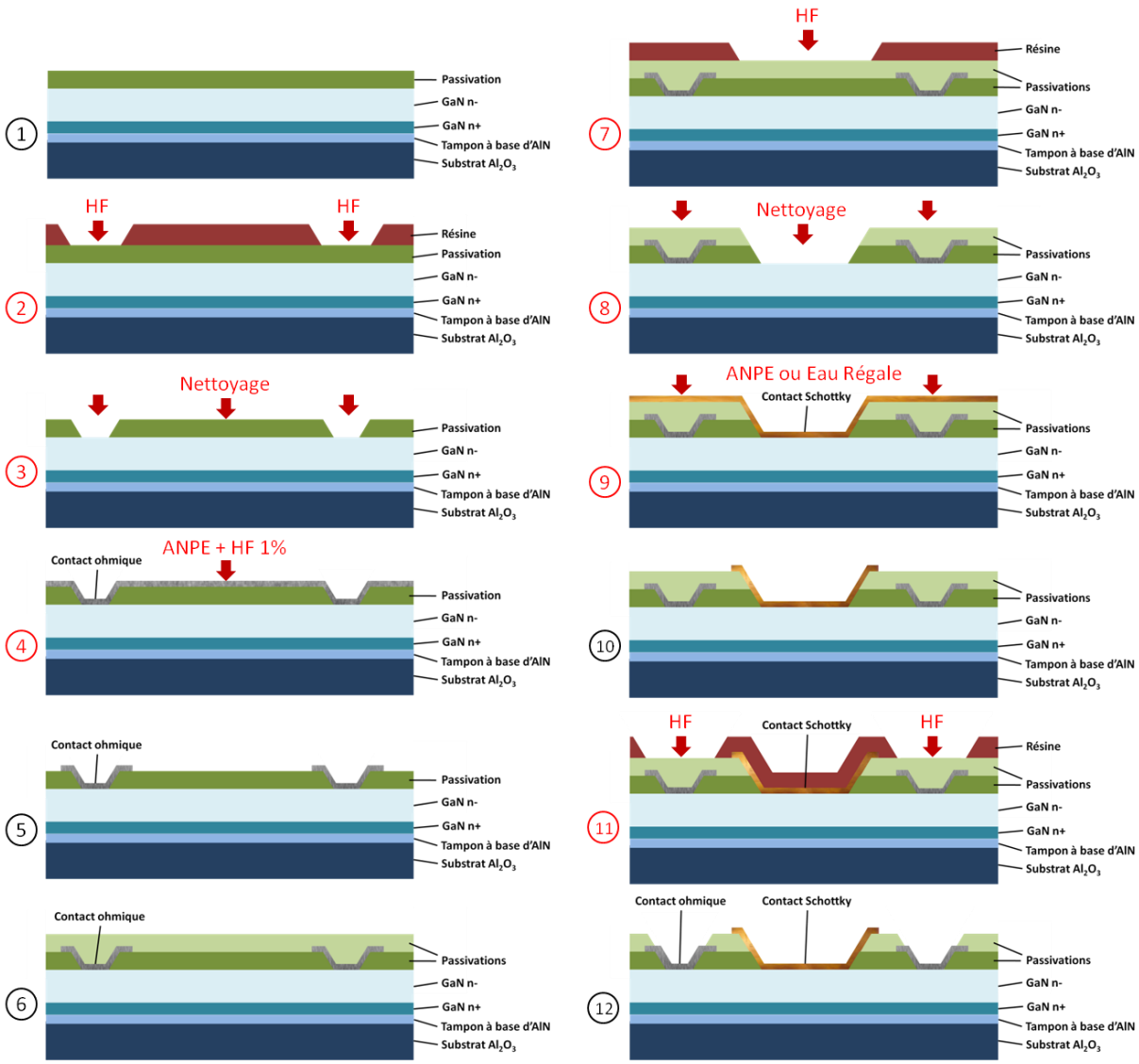


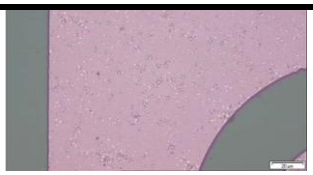
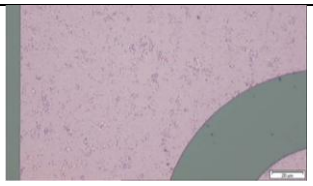
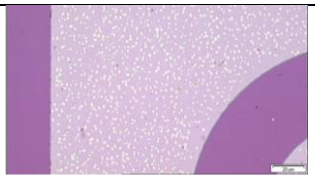
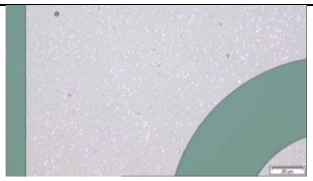
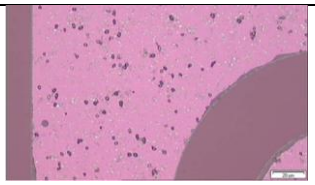
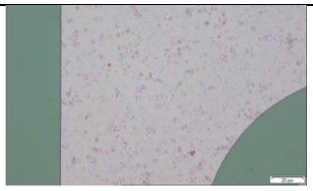
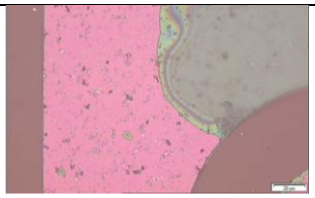
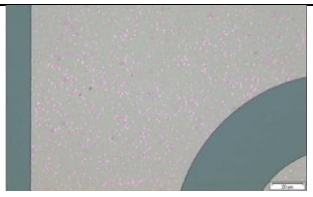
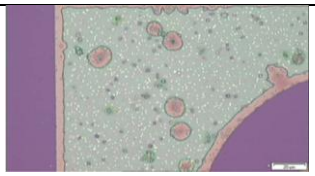
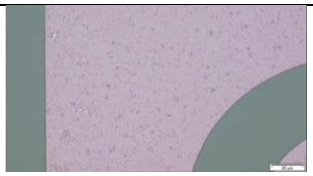
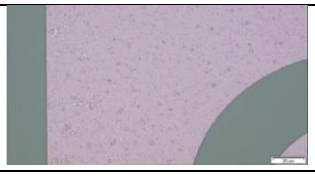
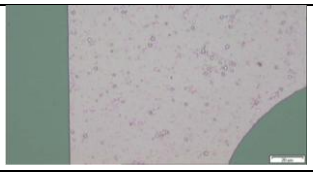
Figure III-15 : Descriptif du processus de fabrication de la diode latérale.

Sur cette figure, les étapes au cours desquelles une passivation est en présence de solutions chimiques sont en rouge (étapes 2, 3, 4, 7, 8, 9 et 11). Parmi ces étapes, les numéros 2, 7 et 11 concernent la gravure d'une passivation par une solution de HF tamponnée (HF + NH_4F). Les reste de la passivation étant protégée par de la résine, nous n'avons par conséquent pas étudié l'impact du HF. Les solutions que nous allons donc étudier sont les solutions de gravure des métaux : l'eau régale et l'ANPE. Nous étudierons également l'impact des solutions de nettoyage parmi lesquelles l'acide de Caro, ainsi que les solutions SC1 et SC2.

Nous avons testé deux passivations classiquement utilisées en microélectronique : le SiO_2 déposé par PVD à température ambiante et le TEOS (TétraEthOxySilane $Si(OC_2H_5)_4$) déposé

par PECVD à 400°C. Une moitié des échantillons a reçu un dépôt de SiO_2 PVD et l'autre moitié du TEOS PECVD. Les épaisseurs des deux oxydes sont données à 400nm. Les échantillons ont ensuite subi les procédés classiques de gravure et nettoyage généralement utilisés en microélectronique. Des photos de ces échantillons après attaque chimique sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau III-2 : Photos (Microscope optique) de la surface d'un contact métallique après différentes attaques chimiques pour deux types de passivations.

	SiO_2 PVD	TEOS PECVD
Avant attaque		
Eau Régale, 2min à température ambiante.		
ANPE chauffée à 50°C pendant 2 min		
SC1 chauffée à 80°C pendant 15 min		
SC2 chauffée à 80°C pendant 15 min		
HCl chauffée à 80°C pendant 5 min		
Acide de Caro à 110°C pendant 5 min		

Dans ce tableau, on remarque que pour toutes les solutions testées, le TEOS PECVD ne présente pas d'altération apparente. En revanche, le SiO_2 déposé par pulvérisation ne résiste qu'à une attaque à l'acide de Caro. Par conséquent, il semble peu probable que le SiO_2 déposé par PVD soit un bon candidat pour la passivation comme barrière chimique.

L'autre point important pour le choix de la passivation concernait l'impact de celle-ci sur le courant de fuite entre deux contacts. Nous avons pris trois échantillons de GaN faiblement dopé de type n ($1x10^{16}$ $at.cm^{-3}$). Ceux-ci ont été nettoyés selon le nettoyage suivant : SC1 + HF 1%. Un échantillon n'a reçu aucune passivation. Une couche de SiO_2 PVD ou de TEOS PECVD (400nm) a été déposée sur les deux autres échantillons. Des contacts Ni de 300nm d'épaisseur ont ensuite été déposés par PVD pour réaliser des structures Schottky to Schottky. Ces contacts ont été recuits à 400°C pendant 30min sous argon. La structure avec isolation est présentée dans la Figure III-16 b.

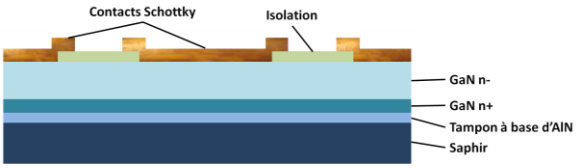


Figure III-16 : Schéma en coupe de la structure Schottky to Schottky avec isolation.

Les caractéristiques courant-tension mesurées sur des structures isolées par TEOS et SiO_2 ont été comparées à celles obtenues sur une structure non-isolée et ont été reportées dans la Figure III-17.

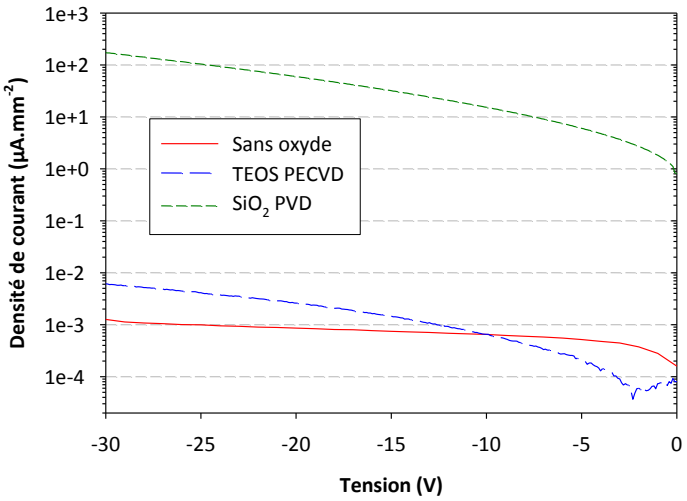


Figure III-17 : Caractéristiques densité de courant-tension de motifs Schottky to Schottky sans isolation

Sur cette figure, on observe la variation du courant entre -30V et 30V. On observe que par rapport à un échantillon dépourvu de passivation, l'ajout d'un oxyde PVD augmente la densité de courant de quatre à cinq décades. On remarque la présence d'une couche de TEOS PECVD n'entraîne par l'augmentation du courant de fuite par rapport à l'échantillon sans isolation.

Le fait que cet oxyde PVD soit moins bon isolant dans cette expérience vient de sa plus faible densité. En effet, le procédé de dépôt par pulvérisation à température ambiante ne permet pas d'obtenir un oxyde de bonne qualité, par opposition à l'oxyde PECVD qui est déposé à plus haute température et présente une densité plus élevée. De plus, cet oxyde est réalisé dans un bâti servant également pour le dépôt de métaux. Par conséquent, il n'est pas impossible que des particules métalliques se soient retrouvées sur la cible et donc sur l'échantillon lors du dépôt de l'oxyde, augmentant ainsi le courant de fuite. Enfin, nous avons vu que la résistance de cet oxyde PVD face aux diverses solutions chimiques était mauvaise. Ces observations nous ont donc naturellement conduits à utiliser le TEOS comme passivation.

III.3.1.6 Bilan sur les structures Schottky to Schottky

Dans cette partie, nous avons essayé de définir un contact Schottky à l'aide de caractérisations électriques sur des motifs simples de Schottky tête-bêche. A cet effet,

l'impact de différents paramètres de fabrication du contact ont été étudiés. Nous avons tout d'abord observé l'impact de la préparation de la surface (nettoyage) et il s'est avéré que les nettoyages à base d'ammoniaque ainsi que la séquence de nettoyage SC1 + HF (1% et 25%) permettaient d'obtenir des résultats répétables ainsi que des densités de courant contenues. De plus, ce nettoyage est parfaitement compatible avec le contact ohmique. Puis, nous avons vu que l'épaisseur de la couche influait légèrement sur la courant de saturation et que le meilleur compromis, entre valeur du courant de saturation, caractérisation et processus de fabrication, correspondait à une épaisseur de nickel de 300nm. Ensuite, l'étude des conditions de recuits a montré l'impact plus important de celles-ci. En effet, des écarts de plusieurs décades ont été observés par exemple entre différentes températures de recuit. Suite à ces expériences, nous avons choisi de conserver ces paramètres comme référence : recuit RTA de 3min sous Ar à 450°C-500°C. Enfin, nous avons vu que l'ajout d'une couche d'isolation de type TEOS PECVD entre les contacts ne dégradait que très légèrement le courant inverse comparativement à un oxyde pulvérisé.

Ces structures nous ont donc permis de réduire plus rapidement les fenêtres de procédé que si nous avions réalisé directement des diodes complètes. Cependant, les paramètres électriques qui vont nous permettre de vérifier plus en détail la qualité de notre contact redresseur (hauteur de barrière et facteur d'idéalité) ne peuvent pas être extraits à l'aide de ces structures. Il est par conséquent nécessaire de poursuivre notre étude en réalisant des diodes, par l'assemblage des contacts ohmiques et Schottky issus des études menées jusqu'ici.

III.3.2 Structure diode latérale

Au cours du chapitre précédent, nous avons obtenu des contacts ohmiques sur GaN de plusieurs façons. Parmi les cas étudiés, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir un contact ohmique de qualité correcte sur GaN de type n faiblement dopé in-situ. Dans le cadre d'une première approche, nous avons choisi de travailler sur une structure nécessitant peu d'étapes. Puis, au fur et à mesure des expériences et des résultats, nous ferons évoluer cette structure vers une diode latérale plus élaborée.

III.3.2.1 Diode latérale sur substrat saphir

III.3.2.1.1 Première étude

La première structure que nous avons réalisée est une diode latérale sur GaN faiblement dopé, sans couche de passivation. Le contact Schottky a été réalisé par lift-off, afin de réduire le nombre d'étapes technologiques et de pouvoir valider rapidement plusieurs paramètres. Cette structure est représentée dans la Figure III-18 :

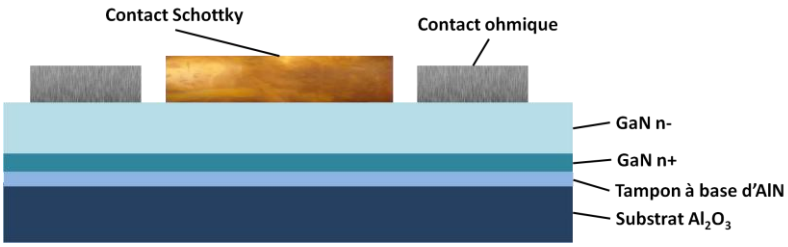
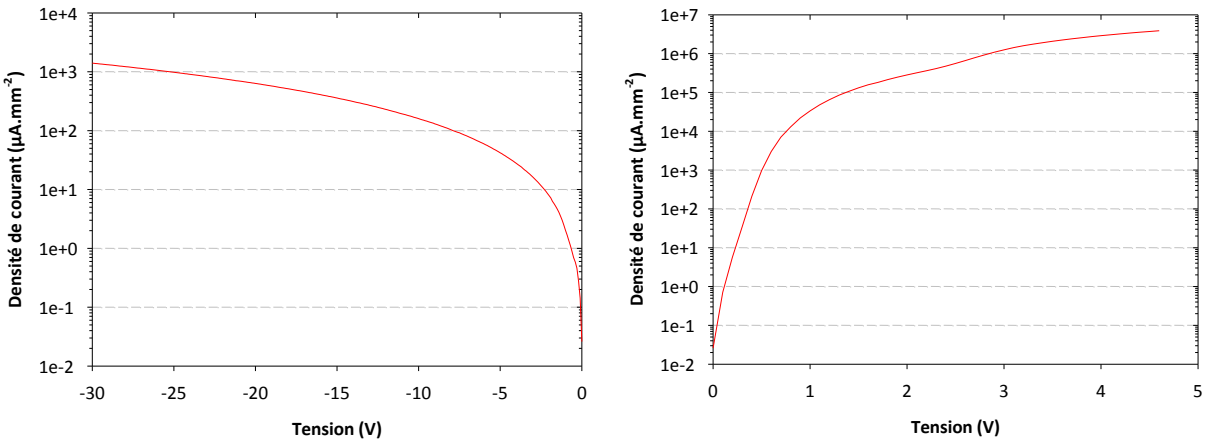


Figure III-18 : Schéma en coupe de la diode latérale sans isolation. Contact Schottky réalisé par lift-off.

Cette diode, réalisée sur du GaN de type n- (épitaxié sur saphir), est composée d'un contact ohmique, constitué d'un empilement TiAl (50nm/200nm) déposés par PVD, recuit à 650°C sous argon pendant 60s. Le contact Schottky a été réalisé par lift-off, en nickel (300nm), et recuit sous argon pendant 3min à 450°C. La diode a ensuite été caractérisée en courant-tension (I-V). Si la caractéristique obtenue correspond bien à celle d'une diode, c'est-à-dire qu'elle laisse passer le courant au dessus d'un certain seuil pour une polarisation positive, alors qu'elle bloque en partie celui-ci pour une polarisation négative. En revanche, si l'on regarde en détail cette caractéristique, on remarque que les performances de celle-ci sont mauvaises comme en atteste les courbes de la Figure III-19 :



(a) (b)

Figure III-19 : Caractéristiques J-V (a) en inverse et (b) en direct de la diode réalisée par lift-off. Ohmique Ti(50nm)Al(200nm) RTA 650°C Ar 60s, Schottky Ni (300nm) 450°C Ar 3min RTA.

En effet, sur la caractéristique inverse, on observe une densité de courant élevée, autour de $1{,}5x10^{3}$ µA.mm^{-2} pour une tension de -30V, là où nous avons mesuré une densité de courant inférieure à $3x10^{-3}$ µA.mm^{-2} sur les structures Schottky to Schottky dans les mêmes conditions de réalisation (cf. Figure III-14). De même, la caractéristique en direct présente une double barrière Schottky dont la hauteur de barrière basse vaut ϕ_B=0,42eV pour un facteur d'idéalité n de 5,31. Ces valeurs sont assez mauvaises pour une diode Schottky sur GaN. En effet, la hauteur de barrière théorique pour un contact Schottky en nickel sur du GaN est de 1,05eV. De même, un facteur d'idéalité au dessus de 2 nous indique une prédominance du courant de génération-recombinaison par rapport au courant d'émission thermoélectronique, ce qui n'est pas souhaité.

Afin d'avoir une estimation plus précise de la hauteur de barrière, ainsi qu'une estimation de la constante de Richardson pour notre GaN, nous avons effectué des mesures en température.

III.3.2.1.2 Mesures en température

Jusqu'à présent, pour calculer les hauteurs de barrières à partir des caractéristiques courant-tension, nous utilisions une constante de Richardson théorique. Or la valeur de 26,4 A.cm^{-2}.K^{-2} (calculée à partir de l'équation III-10) ne peut être obtenue que si le contact réalisé est parfait.

Il est possible d'obtenir une valeur de cette constante de Richardson ainsi que de la hauteur de barrière par l'expérience. Ces valeurs correspondront alors vraiment au contact réalisé en tenant compte des imperfections de celui-ci. Pour y parvenir, il est nécessaire de caractériser la diode pour différentes températures.

Nous avons caractérisé ces contacts pour des températures allant de la température ambiante jusqu'à 125°C. Les résultats de ces mesures sont reportés sur la Figure III-20 ci-dessous :

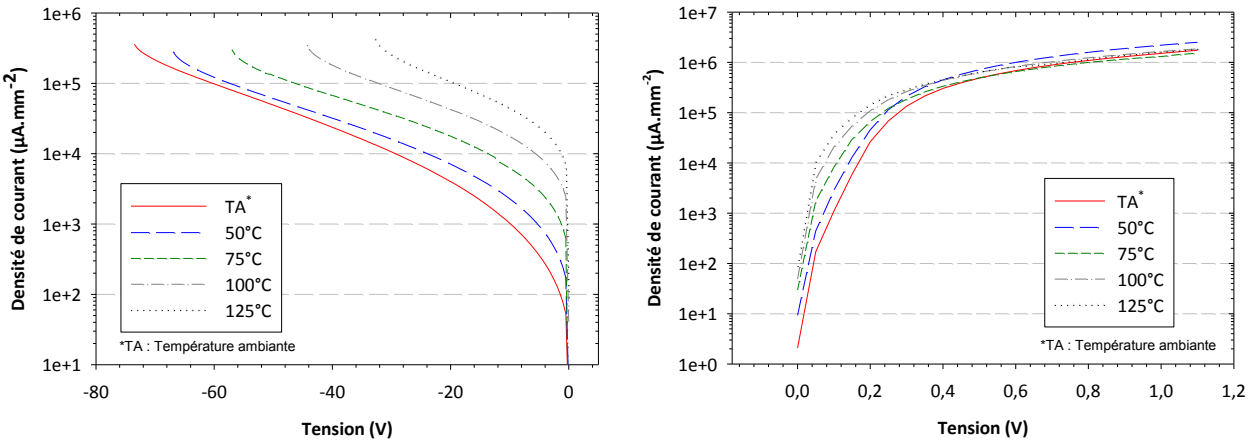


Figure III-20 : Caractéristiques courant-tension d'une diode Schottky latérale (a) polarisée en inverse et (b) polarisée en directe, pour des températures variant de la température ambiante à 125°C.

Sur la Figure III-20a, on constate que le courant de saturation augmente continuellement avec l'augmentation de la température. Les valeurs de densité de courant passent d'environ $4x10^3$ µA.mm^{-2} pour la mesure à température ambiante à environ $1x10^5$ µA.mm^{-2} pour la mesure effectuée à 125°C à -20V. En polarisation directe (Figure III-20b), on constate également une augmentation constante du courant quand la température de mesure augmente. Cette variation est mieux visible pour les faibles tensions. Les hauteurs de barrières, bien que faibles, augmentent avec la température (ϕ_B=0,48eV pour la température ambiante et ϕ_B=0,50eV à 125°C) en adéquation avec le modèle thermoélectronique (cf. Equation III-8). Les facteurs d'idéalité obtenus augmentent également pour passer de n=1,53 à température ambiante à n=3,66 pour 125°C.

Pour extraire la constante de Richardson de ces mesures, nous allons représenter le courant de saturation *ln(Is/T²)* en fonction de la température *1/(kT).*

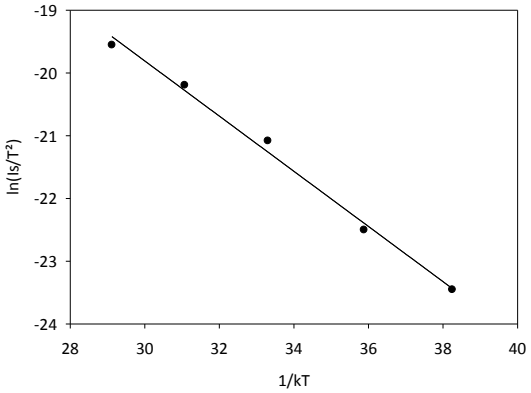


Figure III-21 : Courbe de Richardson pour des mesures effectuées de 25°C à 125°C.

L'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet d'extraire une constante de Richardson de 5,24 $A.cm^{-2}.K^{-2}$. Cette valeur, plus faible que la constante théorique de 26,4 $A.cm^{-2}.K^{-2}$, peut s'expliquer par l'hétérogénéité du contact Schottky (présence de plusieurs phases, défauts ou couche isolante à l'interface métal/semi-conducteur [146, 152, 153]) mais également par l'erreur faite sur l'extrapolation de la courbe à cause de notre plage d'étude en température réduite. Les études menées par Schmitz et al. [154] sur le contact Ni (de 25°C à 95°C), avec comme résultat une valeur de la constante de Richardson calculée à 17,3 $A.cm^{-2}.K^{-2}$, vont dans ce sens.

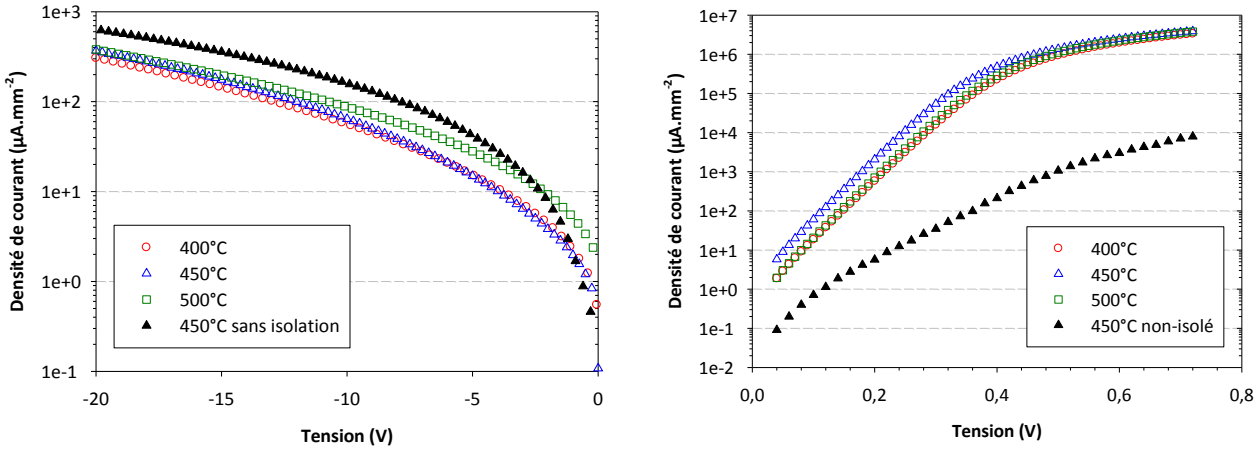
La hauteur de barrière que nous avons pu extraire de cette expérience en température est de l'ordre de 0,44eV. Deux raisons principales peuvent expliquer ces résultats. Comme cela a été mentionné au début de l'expérience, nous avons volontairement écarté plusieurs étapes lors de la réalisation de cette structure. L'absence d'une étape d'isolation entre les contacts peut être à l'origine du courant de fuite élevé en inverse. La réalisation du contact Schottky par un procédé de lift-off peut également être une des causes de la faible hauteur de barrière et du facteur d'idéalité élevé. Effectivement, le procédé de lift-off est une technique qui permet de s'affranchir d'une étape de gravure chimique. Cependant, plusieurs problèmes peuvent apparaître. Tout d'abord, lors de l'ouverture, il est possible qu'il reste un peu de résine sur la zone de contact. Ensuite, lors du dépôt par PVD, le plasma peut arracher quelques particules de résine qui peuvent se retrouver noyées dans le métal ou à l'interface

entre le métal et le GaN. Il est également possible que le retrait du métal soit difficile par endroits. Ce métal peut également partir dans les zones où celui-ci devait rester, se redéposer dans des zones non souhaitées. Enfin, l'utilisation d'une résine positive entraîne que les bords de contacts sont moins bien définis qu'en photolithographie classique, à cause de la faible pente des flancs de la résine dans les zones ouvertes. Ce dernier point n'a cependant qu'une incidence très faible sur le comportement électrique. En revanche, il posera problème lors des tests en fiabilité du composant.

Nous allons donc étudier dans quelle mesure les performances de la diode peuvent être améliorées en agissant sur ces deux paramètres. Tout d'abord nous allons étudier l'impact de l'ajout d'une couche d'isolation entre les contacts métalliques sur la valeur du courant de fuite de la diode, comme cela a été précédemment étudié sur les structures Schottky to Schottky.

III.3.2.1.3 Impact de l'isolation pour des diodes latérales réalisées par lift-off.

Afin de réaliser cette structure, nous avons déposé 800nm de TEOS PECVD sur un substrat de GaN de type n faiblement dopé ($1x10^{16}$ $at.cm^{-3}$) sur saphir. L'ouverture pour le contact ohmique a été effectuée à l'aide d'une solution de HF à 1%. Le contact ohmique, constitué d'un empilement Ti(50nm)/Al(200nm), a été recuit à 650°C sous Ar pendant 1min. Nous avons ensuite ouvert l'oxyde pour le contact Schottky, effectué un nettoyage SC1 + HF 25% et déposé 300nm de nickel que nous avons recuit entre 400°C et 500°C pendant 3min sous Ar. La caractéristique courant-tension obtenue sur ces échantillons a été comparée à celle obtenue sans isolation pour une température de recuit de 450°C pour le contact Schottky, dans la Figure III-22 :



(a) (b)

Figure III-22 : Caractéristiques densité de courant-tension sur des diodes en Ni (300nm) réalisées par lift-off avec couche d'isolation TEOS PECVD. Recuit RTA 3min sous Ar de 400°C à 500°C.

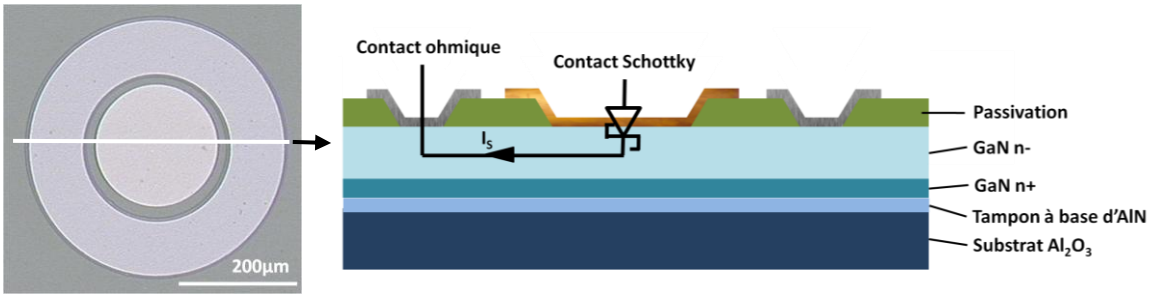
Sur cette figure, on observe que l'impact d'une couche de passivation sur le courant de fuite reste faible. De plus, même si le courant de fuite est diminué de quelques dixièmes de décade avec l'isolation, on ne constate aucun effet de la température du recuit sur l'évolution de ce dernier. Cependant, en direct, on remarque un comportement redresseur avec une faible variation en fonction de la température. Quelque soit la température de recuit du contact Schottky, la double hauteur de barrière observée sans passivation disparait et les hauteurs de barrières obtenues sont supérieures à celle obtenue sans passivation. Elles varient entre 0,62eV et 0,64eV pour des facteurs d'idéalité légèrement inférieurs à 1,25. Nous avons également noté un comportement similaire suite à une étude sur la durée du recuit. En effet, nous avons mesuré des densités de courant et des caractéristiques en direct ne variant que très peu avec la durée du recuit.

Si l'effet attendu de la présence d'une couche de passivation n'a pas été observé, c'est certainement que nous avons atteint les limites du procédé lift-off qui introduit de nombreux artefacts qui masquent les effets positifs d'une passivation. En effet, comme mentionné précédemment, le contact Schottky réalisé en lift-off, l'a été en utilisant une résine positive non destinée à ce genre de procédé. D'ordinaire, on utilise une résine négative pour ce genre de procédé. Les flancs d'ouverture de celle-ci sont étudiés pour permettre un retrait plus facile de cette résine. En utilisant une résine positive, nous nous exposions, en toute connaissance de causes à toutes les conséquences évoquées plus haut, à

savoir, à des risques de redépôts métalliques, de mauvais retraits de métal ou encore la présence de résine à l'interface métal/semi-conducteur. C'est pourquoi, dans l'étape suivante, nous nous sommes intéressés à la différence entre une structure obtenue par procédé lift-off et une structure obtenue par un procédé classique de photolithographie et de gravures chimiques.

III.3.2.1.4 Structure latérale optimisée

Afin de vérifier le gain apporté par l'utilisation d'un procédé classique de photolithographie, nous avons comparé les caractéristiques de deux diodes Schottky sur du GaN de type n- (sur saphir) composées toutes deux d'un contact ohmique en TiAl (50/200nm) recuit 3min à 650°C sous Ar. La nouvelle structure latérale envisagée pour cette étude est décrite dans la Figure III-23 :



(a) (b)

Figure III-23 : Image microscope optique (a) et schéma en coupe correspondante (b) de la structure de diode latérale sur GaN.

Elle est constituée d'un plot central de 200µm de diamètre, le contact Schottky et d'une couronne métallique de 100µm de largeur, le contact ohmique. Dans cette structure, le courant circule du contact central vers l'extérieur lorsque la polarisation est positive sur le contact Schottky comme indiqué sur la Figure III-23b.

Le contact Schottky réalisé, pour l'une en lift-off, pour l'autre par procédé photolithographique et gravure chimique, sont identiques : 300nm de Ni, recuit 450°C 3min sous Ar. Les résultats sont présentés dans la Figure III-24 :

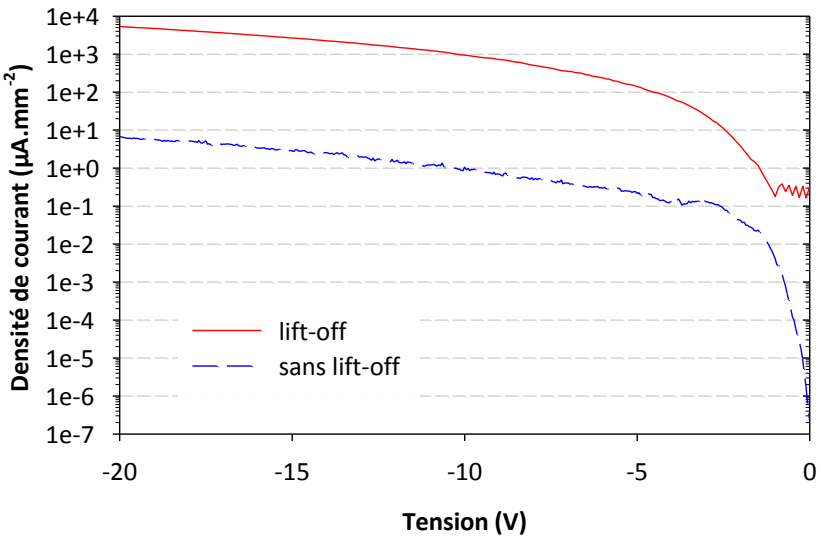


Figure III-24 : Comparaison des caractéristiques courant-tension de deux diodes Schottky dont l'un est réalisée par lift-off.

Nous observons, sur la Figure III-24, que la densité de courant à -20V diminue de 3 décades lorsque l'on abandonne la technologie lift-off. La caractéristique courant-tension de la diode réalisée en lift-off présente une densité de courant plus importante que celles obtenues sur des diodes identiques réalisées dans les mêmes conditions (cf. Figure III-22a). Cette différence peut s'expliquer par l'hétérogénéité d'un substrat à l'autre.

Suite au gain observé lors du passage à la structure latérale par procédé photolithographique « classique », nous avons effectué une étude plus complète sur ce type de structure. En effet, nous avons essayé de trouver un nouveau point optimal offrant les meilleures performances pour une diode latérale. Nous avons donc réalisé des diodes latérales sur GaN de type n faiblement dopé (substrat saphir). Le contact ohmique est toujours le même (TiAl, 50/200nm, recuit à 650°C pendant 3min sous Ar) et le contact Schottky est en nickel de 300nm d'épaisseur que nous avons recuit sous Ar pour différentes durées et types de recuits ainsi qu'à différentes températures. Nous avons ensuite extrait les hauteurs de barrière et les facteurs d'idéalité des caractéristiques courant-tension en direct pour chaque cas, les valeurs sont représentées dans la figure suivante :

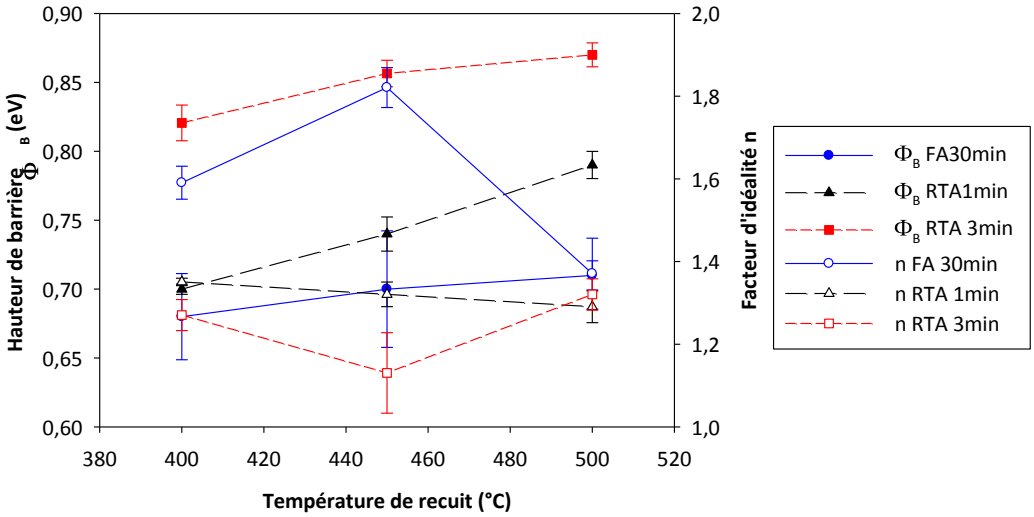


Figure III-25 : Evolution de la hauteur de barrière et du facteur d'idéalité sur des diodes latérales en fonction de la température du recuit (Contact Ni 300nm, recuit 3min en RTA sous Ar)

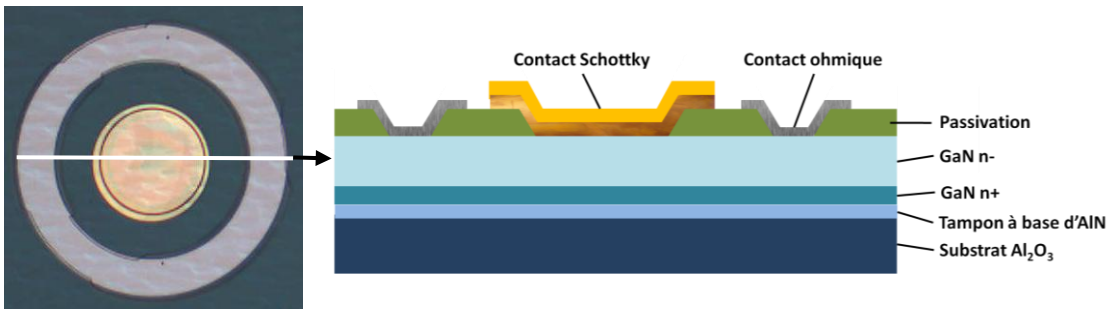
Comme nous pouvons le voir sur la Figure III-25, quelle que soit la durée du recuit, la hauteur de barrière augmente avec la température de recuit du contact. Les plus basses hauteurs de barrière ont été obtenues pour le recuit classique de 30min, quelle que soit la température. D'autre part, ces moins bons résultats s'accompagnent d'une double hauteur de barrière qui exclut de fait ce type de recuit. Ce résultat confirme celui obtenu sur les structures Schottky to Schottky qui montraient que ce recuit entrainait aussi les plus fortes densités de courant de fuite. En revanche le RTA 3min permet d'obtenir les plus hautes hauteurs de barrière, entre 0,8eV et 0,9eV selon la température de recuit. La tendance n'est pas aussi évidente concernant l'évolution du facteur d'idéalité. En effet, pour le recuit de 30min, le facteur d'idéalité augmente entre 400°C et 450°C puis diminue à 500°C, alors que pour le recuit RTA de 3min, cette évolution s'inverse. L'évolution du facteur d'idéalité pour le recuit de 1min semble suivre quant à lui une diminution constante entre 400°C et 500°C. Si l'on souhaite obtenir à la fois une hauteur de barrière la plus proche de la valeur théorique pour le nickel (1,05eV) tout en conservant un facteur d'idéalité proche de 1, il semble que le meilleur compromis soit obtenu pour un recuit rapide de 3min à 450°C avec un ϕ_B de 0,86eV et un n de 1,13, ce qui vient encore confirmer les résultats obtenus sur les structures Schottky to Schottky (Figure III-14) et sur les structures latérales lift-off (Figure III-22). Des valeurs du même ordre de grandeur ont été mesurées par Sun et al. [155] avec une hauteur de barrière maximum de 0,86eV et un facteur d'idéalité légèrement plus élevé (1,19), pour un contact

NiAu recuit à 600°C pendant 5min sous N_2. Le fait d'obtenir des performances équivalentes pour une température de recuit plus faible et sans la présence d'une couche supplémentaire nous permet de nous poser une question : Est-il possible d'améliorer notre contact Schottky en nickel (sensible à l'oxydation) par l'ajout d'une couche d'or ?

III.3.2.1.5 Impact de l'ajout d'une couche d'or

L'or est peu sensible à l'oxydation et il présente un travail de sortie élevé (5,1eV). Il est d'ailleurs souvent utilisé à cet effet, en protection et recharge sur les contacts métalliques. Miura et al. ont travaillé sur des empilements à base de Ni/Au et ont obtenu des valeurs proches de celles que nous obtenons sans l'ajout de la couche d'or (ϕ_B=0,86eV et n=1,13). En effet, cette équipe a obtenu des hauteurs de barrières de l'ordre de 0,88eV avec des facteurs d'idéalité autour de 1,18 pour des conditions proches de celles que nous utilisons (500°C, 5min RTA) [109].

Pour cette étude, nous avons réalisé une diode latérale sur GaN (type n-, sur saphir), composée du contact ohmique précédemment validé (TiAl, recuit à 650°C pendant 3min sous Ar) et d'un contact Schottky en Ni (300nm) recouvert d'une couche d'or de 100nm. Cette structure est représentée sur la Figure III-26, ainsi qu'une image vue de dessus.

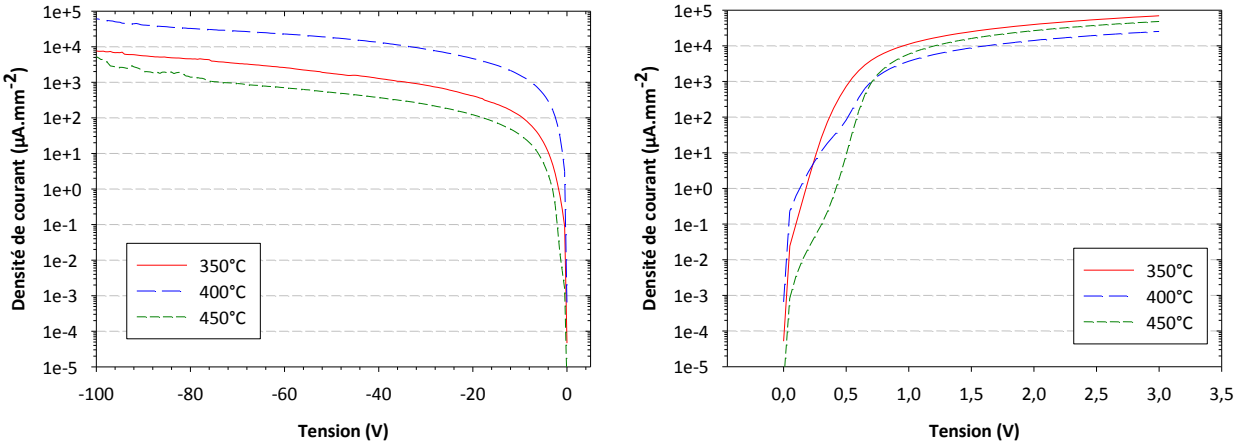


(a) (b)

Figure III-26 : Image au microscope optique(a) et schéma en coupe (b) de la structure de diode latérale réalisée avec un contact Schottky NiAu.

Nous avons observé l'évolution des caractéristiques de la diode (courant de saturation, hauteur de barrière et facteur d'idéalité) pour un recuit du contact NiAu compris entre 350°C et 450°C. Les densités de courant ont été mesurées entre 0V et -100V en inverse et

entre 0V et 3V en direct. Les courbes issues de ces mesures sont présentées dans les figures suivantes :



(a) (b)

Figure III-27 : Caractéristiques courant-tension sur des diodes latérales dont le contact Schottky Ni/Au a été recuit de 350°C à 450°C.

Les densités de courant que l'on observe à -20V sur la Figure III-27a sont légèrement supérieures aux valeurs obtenues précédemment. Ceci est encore une fois du à l'absence d'uniformité des dopages ou aux différences de densités de défauts entre les plaques de GaN utilisées d'un test à l'autre. Cependant, on observe tout d'abord que la densité de courant de fuite la plus faible dans la plage de tensions analysée est minimale pour une température de recuit de 450°C, ce qui est en adéquation avec les précédentes expériences. Enfin, on peut voir que pour une polarisation de -100V, aucun phénomène d'avalanche n'a été observé sur les diodes testées. Cette donnée est encourageante pour la suite de l'étude, car pour l'instant, la diode réalisée ne présente pas de protection périphérique ni d'anneau de garde.

Ensuite, sur la Figure III-27b, le courant en polarisation directe est représenté en fonction de la tension. Sur cette figure, nous observons un comportement semblable en fonction de la température pour des tensions de polarisation supérieures à 1V. En deçà de 1V, seule la caractéristique à 350°C semble ne pas présenter de double barrière. A cette température, l'extraction de la hauteur de barrière et du facteur d'idéalité a donné respectivement 0,75eV et 1,35. Ces valeurs, même si elles sont moins intéressantes que celles obtenues pour le contact Schottky en nickel seul, sont du même ordre de grandeur.

III.3.2.2 Sur substrat silicium

Suite aux résultats intéressants obtenus dans le chapitre précédent avec le contact ohmique sur les plaquettes de GaN sur silicium, nous avons également essayé de transférer le contact Schottky Ni développé ici sur substrat saphir vers les plaquettes de GaN sur silicium. La structure est identique à celle réalisé sur le substrat GaN et est représentée sur la Figure III-28. Elle a été réalisée sur une plaquette fournie par la société Picogiga, constituée d'une couche de GaN de 1µm d'épaisseur dopée n à $2x10^{17}$ $at.cm^{-3}$. La diode réalisée est constituée des mêmes contacts que pour les précédentes expériences sur GaN sur substrat saphir, c'est-à-dire un nettoyage SC1 + HF 1%, une passivation de type TEOS de 800nm d'épaisseur déposé par PECVD, un contact ohmique en TiAl (70/200nm, recuit 650°C 3min sous Ar) et un contact Schottky en Ni réalisé par lift-off (300nm, recuit 450°C 3min sous Ar):

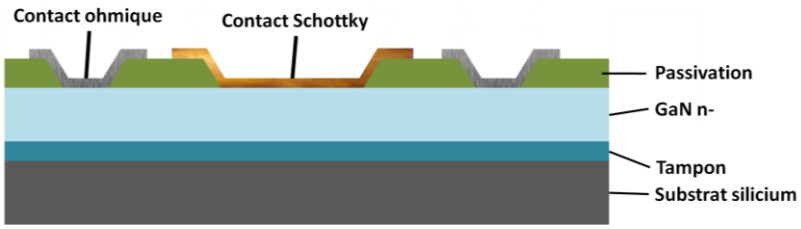
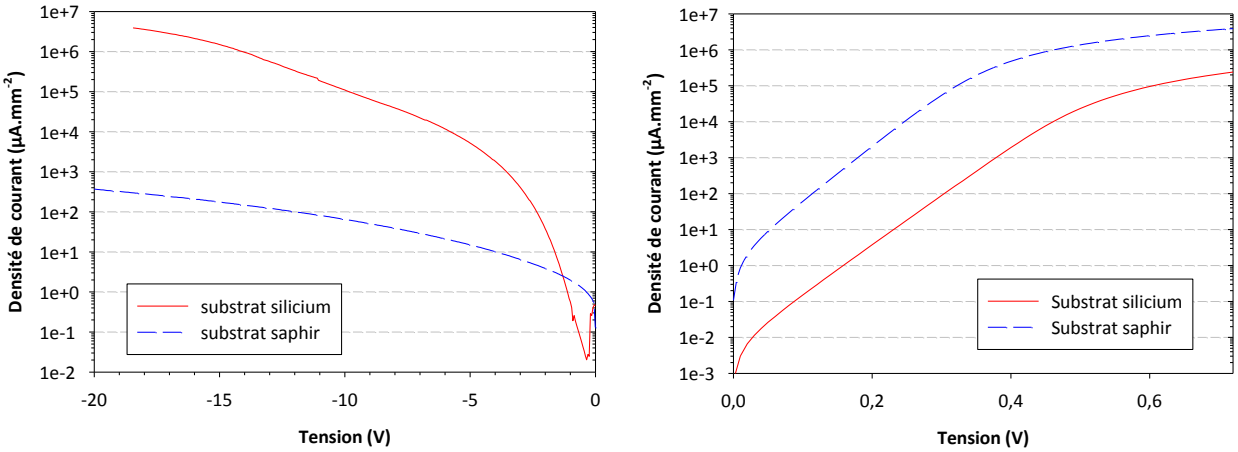


Figure III-28 : Schéma de la structure d'une diode latérale. GaN épitaxié sur substrat silicium

Les diodes que nous avons réalisées selon la structure de la Figure III-28 ont été caractérisées en courant en polarisation directe et inverse. Ces mesures ont ensuite été comparées à celles obtenues précédemment avec une diode latérale sur GaN hétéroépitaxié sur saphir. Les courbes représentatives de ces résultats sont reportées dans la Figure III-29 :



(a) (b)

Figure III-29 : Comparaison des caractéristiques courant-tension en inverse (a) et en direct (b) sur une diode Schottky latérale sur GaN sur substrat saphir et silicium.

Sur la Figure III-29a, on observe le courant traversant la diode en inverse. On constate que ce courant est bien plus élevé que pour le substrat saphir. Cette différence est proche de 4 décades à -20V. En direct (Figure III-29b), on observe également une différence. La hauteur de barrière mesurée est de 0,74eV contre 0,64eV pour la diode sur substrat saphir, avec cependant un facteur d'idéalité plus élevé 1,34 sur silicium contre 1,25 sur saphir. La faible épaisseur de la couche de GaN sur le substrat silicium (1µm) peut être à l'origine de l'augmentation du courant en inverse. En effet, la densité importante de dislocations qui sont des sites donneurs, vont faciliter le passage du courant [156]. Une couche épitaxiée d'épaisseur plus importante (au moins 3µm) avec un dopage plus faible pourrait permettre d'atteindre de meilleures performances.

III.3.2.3 Bilan sur la structure latérale

Au cours de cette partie, nous avons vu que l'on pouvait obtenir des diodes Schottky avec de bonnes performances. Les premières diodes latérales que nous avons réalisées ont montré un comportement redresseur avec des hauteurs de barrière autour de 0,4eV pour des facteurs d'idéalité supérieurs à 5. Nous avons attribué ces mauvaises performances à la réalisation du contact par lift-off. Cette conclusion nous a amenés à la réalisation de diodes latérales avec une isolation, dont le contact Schottky en nickel était réalisé par un procédé de photolithographie plus conventionnel et surtout permettant un meilleur contrôle de

l'état de surface du GaN et de la qualité des motifs des contacts. Nous avons pu extraire sur cette structure des hauteurs de barrière jusqu'à 0,86eV pour un facteur d'idéalité de 1,13, des valeurs très encourageantes. Les tests en température menés sur cette structure ont montré une dégradation des performances de la diode et ont permis une estimation plus précise des paramètres de celle-ci. Ensuite, l'oxydation observée sur les contacts en nickel pur nous a conduits à ajouter une couche métallique supplémentaire en or. Les diodes ainsi réalisées ont montré des caractéristiques légèrement inférieures à celles obtenues en nickel pur mais cependant avec une tenue en tension inverse au-delà de -100V. Enfin, une étude menée sur des plaques de GaN sur silicium a montré des performances moins bonnes que sur les substrats saphir.

Les résultats obtenus sur GaN sur substrat saphir étant très encourageants, nous avons pu continuer l'optimisation de notre diode, notamment en introduisant une structure que nous avons mentionné précédemment, la diode pseudo-verticale. Cette structure devrait nous permettre d'atteindre de meilleures performances, notamment en hauteur de barrière et facteur d'idéalité. C'est ce que nous allons voir dans la prochaine partie.

Pour terminer cette partie, un tableau reprend les hauteurs de barrières et les facteurs d'idéalité obtenus avec les différentes diodes latérales réalisées.

Tableau III-3 : Récapitulatif des différentes valeurs de ϕ_B et n obtenus sur les diodes latérales

Paramètres	Diode Ni avec lift-off sans isolation	Diode Ni lift-off + isolation	Diode Ni lift-off + isolation **sur substrat silicium**	Diode Ni avec isolation	Diode NiAu avec isolation
Hauteur de barrière ϕ_B (eV)	0,42	0,64	0,74	0,86	0,75
Facteur d'idéalité n	5,31	1,25	1,34	1,13	1,35

III.3.3 Structure diode pseudo-verticale

L'étude précédente était basée sur la fabrication de diodes Schottky sur du GaN faiblement dopé de type n. La possibilité de d'obtenir un contact ohmique sur ce type de dopage a été

abordée dans le second chapitre et a permis la réalisation de cette structure latérale. Cependant, nous savons qu'un contact ohmique sur un matériau peu dopé donne des résultats moins intéressants que sur un matériau fortement dopé. Or, toujours dans le chapitre II, nous avons vu qu'un bon contact ohmique pouvait être obtenu sur une couche de GaN n+ dopée in-situ et mise à jour après une étape de gravure sèche. Ce résultat nous permet d'envisager une structure plus optimisée que nous avons nommée pseudo-verticale. Nous n'avons pas disposé de la brique implantation ionique au début de l'étude sur les diodes pseudo-verticales (PV). Par conséquent, nous aborderons dans un premier temps l'étude d'une diode Schottky PV réalisée selon les mêmes conditions que la diode latérale, à l'exception de l'étape de gravure ionique. Nous verrons si l'ajout d'une recharge métallique sur les contacts dégrade les performances de la diode comme cela avait été le cas avec la recharge « or » sur la diode latérale. Ensuite, nous évaluerons la possibilité de remplacer le nickel du contact Schottky par de l'or. Puis nous aborderons les structures incluant un anneau de garde.

III.3.3.1 Première étude

Nous avons tout d'abord commencé par la réalisation d'une structure simple sur du GaN de type n faiblement dopé ($5{,}2 \times 10^{15}$ at.cm^{-3}). Cette couche faiblement dopée a été gravée par ICP (Inductively Coupled Plasma) en chimie chlorée, jusqu'à atteindre la couche fortement dopée située à 10µm de profondeur. Ensuite une couche d'isolation de 1µm d'épaisseur (TEOS PECVD) a été déposée. Des contacts ohmiques constitués de 70nm de Ti et 200nm d'Al ont été réalisés et recuits à 450°C pendant 3min sous Ar. Le contact Schottky, constitué de 200nm de nickel déposé par PVD, a été recuit 3min sous Ar à 450°C. Le schéma correspondant à cette structure est représenté sur la Figure III-30 :

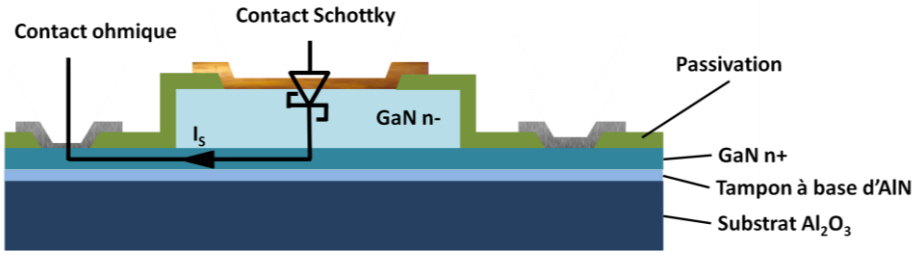
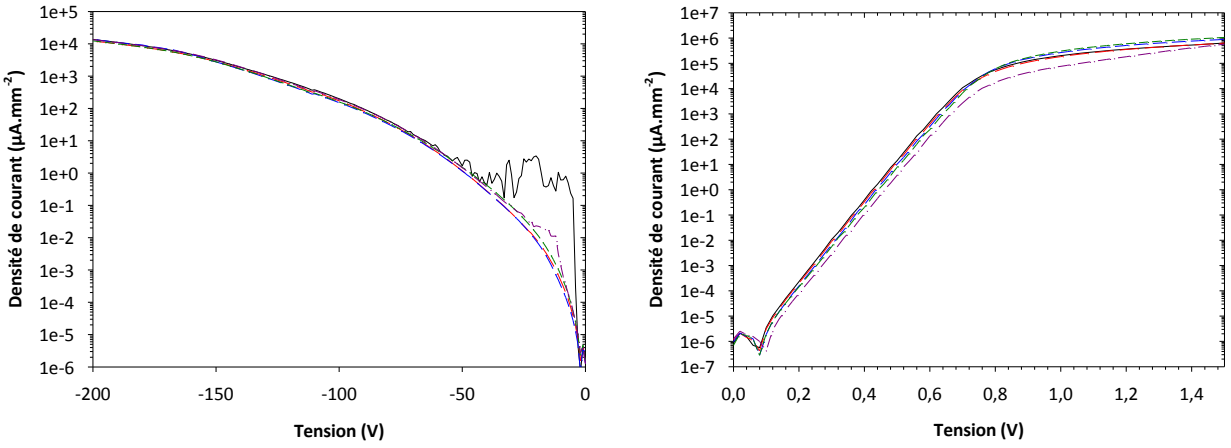


Figure III-30 : Schéma de la structure pseudo-verticale avec contact Schottky en nickel sans anneau de garde ni métal de recharge.

On voit sur cette structure que le contact ohmique est effectivement réalisé sur la couche de GaN n+ résiduelle, qui sert seulement à acheminer le courant de la zone active vers les contacts ohmique en apportant le moins de résistance possible. Cette structure doit théoriquement apporter une meilleure tenue en tension du fait de l'utilisation du semi-conducteur sur toute l'épaisseur de la couche n-. Les diodes ont ensuite été caractérisées en courant pour une polarisation directe (de 0V à 1,5V) et une polarisation inverse (de 0V à -200V). La Figure III-31 reprend les mesures effectuées sur plusieurs diodes localisées sur une même zone de la plaque :



(a) (b)

Figure III-31 : Caractéristiques J-V en inverse (a) et en direct (b) sur plusieurs diodes Schottky PV. (Contact Ni, sans anneau de garde)

Comme on peut le voir sur la Figure III-31a, la mesure est répétable pour les fortes polarisations. On mesure une densité de courant de l'ordre de $1x10^4$ µA.mm^{-2} à -200V pour toutes les diodes mesurées. A faible tension (moins de 50V), nous remarquons un problème

de reproductibilité de la mesure pour certaines diodes. Cependant, on observe que par rapport à la structure latérale dans sa forme la plus optimisée qui permettait d'atteindre des densités de courant de fuite de l'ordre de 3-4x10^2 µA.mm^{-2}, on est ici capable d'atteindre des valeurs de l'ordre de quelques 10^{-3} µA.mm^{-2} ce qui correspond à des courants de fuite de l'ordre de 1x10^{-10}A. Ce problème de reproductibilité est difficile à expliquer étant donné les faibles valeurs de courant mesurées. On peut cependant avancer une hypothèse physique, qui s'ajoute aux limites de la machine. En effet, après observation au microscope, on a pu constater que certaines ouvertures de contacts Schottky avaient été incomplètes, laissant ainsi une très fine couche d'oxyde entre le nickel et le GaN susceptible de perturber les mesures. En direct (Figure III-31b), les caractéristiques des diodes sont similaires. En moyenne, la hauteur de barrière ϕ_B vaut 1,04eV pour un facteur d'idéalité autour de 1,06. Ces valeurs sont très intéressantes puisqu'on approche la valeur théorique d'un tel contact sur GaN (ϕBth = 1,05eV) et meilleures que celles obtenues pour des diodes latérales.

Impact d'une recharge métallique

Nous avons réalisé une diode identique à celle de l'expérience précédente (passivation TEOS, contact Schottky Ni 200nm recuit 450°C 3min Ar), à laquelle nous avons ajouté une couche métallique non recuite composée de 200nm de Ti et de 500nm d'Au, afin d'obtenir une structure comme présentée ci-dessous :

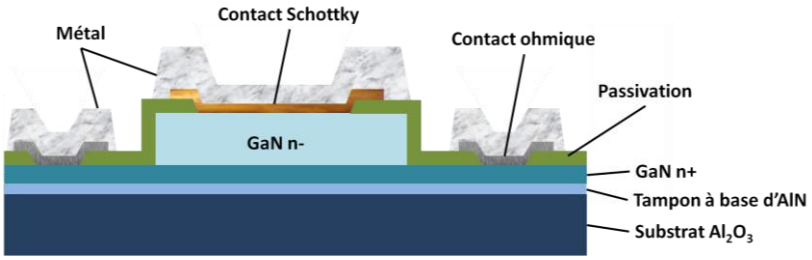


Figure III-32 : Schéma en coupe d'une diode pseudo-verticale avec recharge métallique sur les contacts ohmique et Schottky

L'importante épaisseur de cette couche métallique devrait permettre des mesures moins sensibles à l'enfoncement des pointes et empêcher l'oxydation du nickel et donc la dégradation de la barrière. Afin de vérifier l'impact de cette couche, nous avons comparé les caractéristiques obtenues juste avant avec celles obtenues après dépôt de la recharge

métallique. Les courbes représentatives de ces mesures sont présentées dans la Figure III-33 :

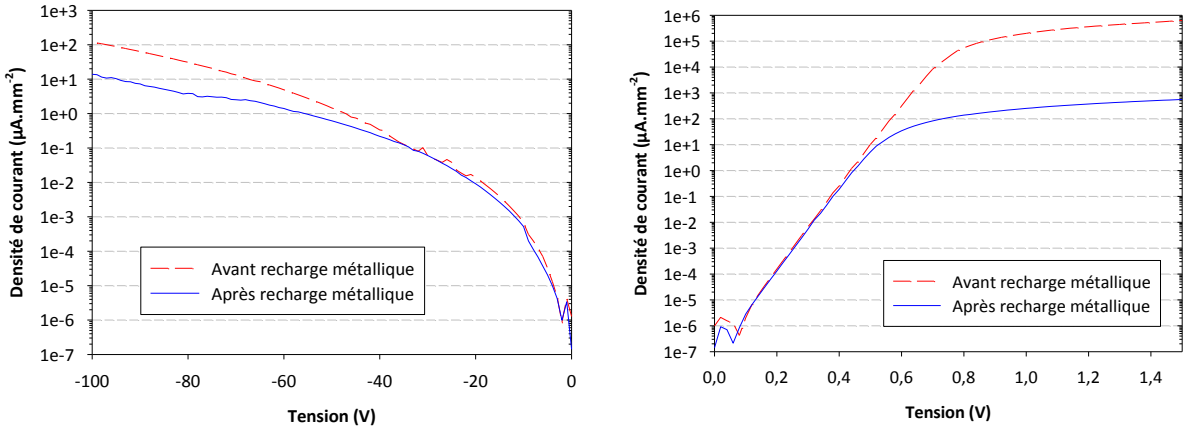


Figure III-33 : Comparaison de caractéristiques J-V moyennes obtenues avant et après recharge métallique sur le contact Schottky nickel d'une diode pseudo-verticale en polarisation inverse (a) et directe (b).

Sur la Figure III-33a, la densité de courant est représentée pour une polarisation inverse variant de 0V à -100V. Nous observons que l'ajout d'une couche métallique TiAu permet la diminution du courant de fuite dans la structure. En effet, avant la recharge, nous observons sur un total de 25 diodes mesurées, des valeurs de densité de courant comprises entre 10 et $5x10^{2}$ µA.mm^{-2} à -100V, alors qu'après recharge, ces valeurs sont comprises entre $6x10^{-2}$ et $1x10^{2}$ µA.mm^{-2}, toujours pour une polarisation négative de -100V. Ensuite, la Figure III-33b nous montre les densités de courant en direct. On observe tout d'abord qu'à faible tension, les caractéristiques sont similaires, ce qui laisse présager des hauteurs de barrières assez proches. En effet, la hauteur de barrière obtenue après recharge est de 1,04eV en moyenne, soit exactement la même valeur que sans cette couche. L'étude en température sur les diodes pseudo-verticales avec recharge métallique a donné une hauteur de barrière de 0,97eV pour une constante de Richardson de 1,23 A.cm^{-2}.K^{-2}. Soit une valeur plus faible que la valeur théorique (26,4 A.cm^{-2}.K^{-2}) et donc une hauteur de barrière effective plus basse.

Les facteurs d'idéalité sont quasiment identiques (n=1,07 avec recharge contre n=1,06 sans recharge). A plus forte tension en direct, on observe tout de même une différence entre les deux caractéristiques, on trouve des valeurs de R_{ON} de l'ordre de 30mΩ.cm^2 et de 15mΩ.cm^2

sans recharge et avec recharge, respectivement. Ces différences peuvent être dues notamment à des problèmes d'ouverture de la passivation sous le contact Schottky.

La recharge métallique n'a donc pas d'effet sur la hauteur de barrière et le facteur d'idéalité. En revanche, le courant de saturation est significativement réduit par l'ajout de cette couche. Cette réduction est d'autant plus importante que la polarisation inverse augmente, comme en atteste les courbes de la Figure III-34.

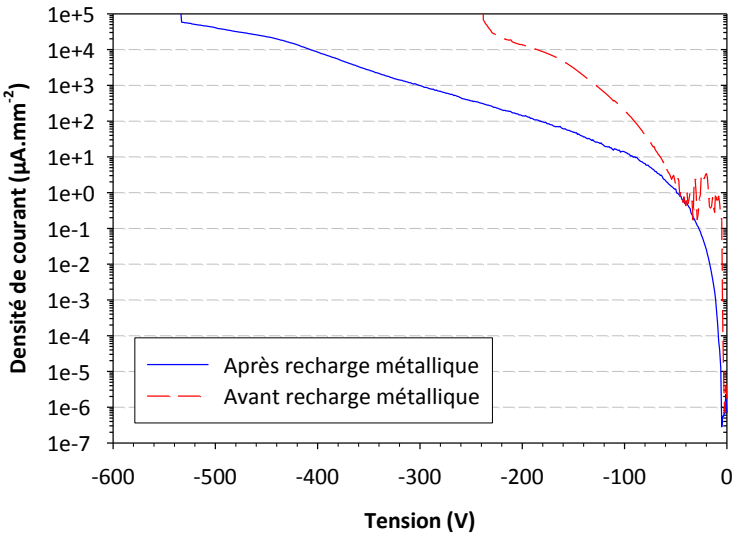


Figure III-34 : Caractéristiques inverses J-V obtenues sur des diodes pseudo-verticale avec et sans présence d'une recharge métallique.

Sur cette figure, nous avons souhaité observer les tensions de claquage des deux structures. Nous avons effectivement observé une nette diminution du courant de saturation avec l'ajout de cette couche TiAu. La couche métallique que l'on a déposée ici, de par son débordement (« Field Plate ») au dessus de la passivation va permettre de repousser les lignes de champs dans le semi-conducteur et ainsi permettre d'étaler la différence de potentiel sur une plus grande épaisseur de GaN, déplaçant la tension de claquage vers des valeurs plus élevées. En effet, avec la diode sans recharge, des densités de $1x10^4$ µA.mm^{-2} sont atteintes dès -200V et le claquage V_{br} apparaît vers -238V, alors que pour l'autre diode, les densités de courant restent inférieures à $1x10^4$ µA.mm^{-2} jusqu'à une tension de -400V. Sur ces diodes, nous avons observé des V_{br} allant jusqu'à -540V.

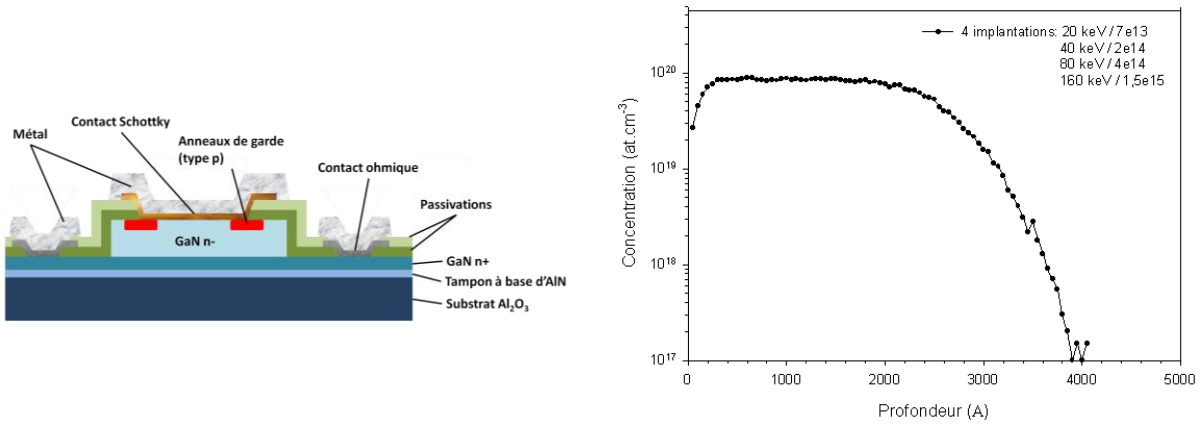
Cette valeur de -540V est encourageante car du même ordre de grandeur, voire même supérieure aux résultats obtenus dans d'autres études. Ainsi, Bandic et al. obtiennent des

tensions de claquage de l'ordre de -450V pour une épaisseur de GaN semblable et un dopage légèrement plus important (8-10µm, type n à $2x10^{16}$ at.cm^{-3}) [157]. Zhu et al. ont également réussi à obtenir des tensions de claquage de -450V sur du GaN de type n moins épais (5µm) mais de dopage équivalent au nôtre ($4x10^{15}$ at.cm^{-3}) [158]. Avec un V_{br} de -540V sur une épaisseur de 9µm, nous sommes certes loin des 300V.µm^{-1} théoriques du GaN avec un niveau de dopage de $5x10^{15}$ at.cm^{-3} [6], mais cette valeur reste encourageante d'autant plus qu'il nous reste encore une étape que nous n'avons pas étudiée : l'ajout d'un anneau de garde (ADG) flottant.

III.3.3.2 Structure avec anneau de garde

L'anneau de garde est un élément indispensable dans la diode Schottky. En effet, il permet de repousser les lignes de champ au-delà de la zone de terminaison du contact métallique, zone où le champ électrique est le plus fort. Ces anneaux de garde sont obtenus pas implantation de dopants de type p dans un matériau de type n et par activation et diffusion thermique de ces dopants. Or, le GaN a une forte densité et la diffusion des dopants (Si ou Mg pour le type n et p respectivement) est quasi inexistante. Il en résulte que des implantations dans la gamme habituelle des implanteurs industriels (jusqu'à quelques centaines de keV) ne permettent pas d'atteindre des profondeurs supérieures à quelques centaines de nm. D'autre part, le traitement thermique nécessaire à la réactivation du dopant et à la reconstruction du réseau cristallin dans le GaN nécessite des températures bien supérieures à 1000°C et ces traitements entraînent l'apparition de défauts à la surface (malgré l'utilisation de couches de protection lors des traitements thermiques). Ces problématiques sont actuellement à l'étude au sein du laboratoire. Mais dans notre cas, afin d'éviter de détériorer la surface du matériau, nous n'avons pas pratiqué de traitement thermique suite aux implantations. Par conséquent la zone implantée ne peut pas jouer pleinement son rôle (d'un point de vue électrique), mais doit déjà pouvoir, de part sa résistivité élevée due à l'endommagement du réseau cristallin lors de la phase d'implantation, permettre une diminution du champ électrique dans cette région et ainsi diminuer le courant de fuite et augmenter la tension de claquage.

Des diodes pseudo-verticales ont donc été réalisées sur du GaN faiblement dopé de type n. Les anneaux de garde ont été réalisés suivant une multi-implantation de magnésium dont le profil est donné dans la Figure III-35b.

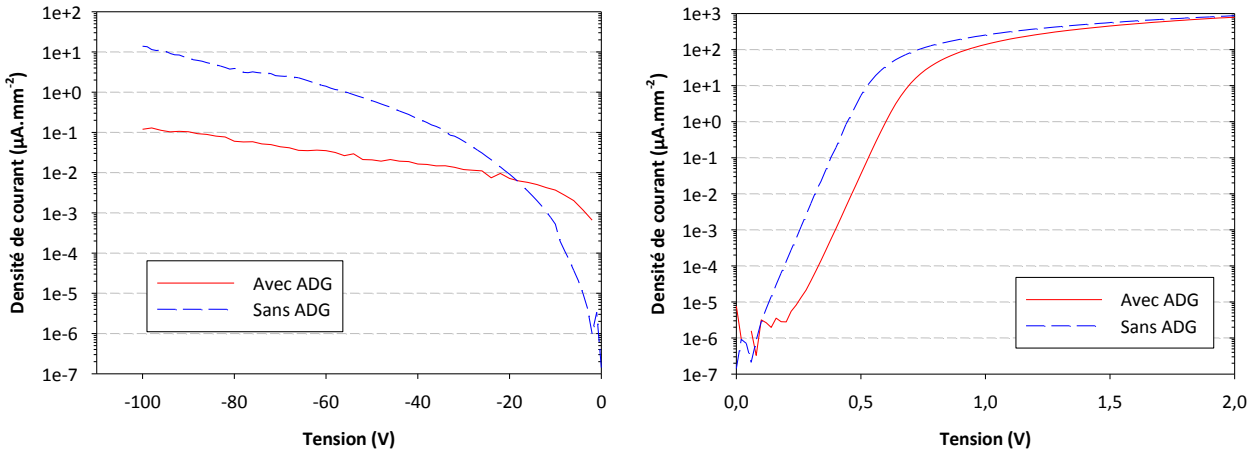


(a) (b)

Figure III-35 : (a) Schéma en coupe de la structure de la diode pseudo-verticale avec présence de l'anneau de garde et (b) le profil d'implantation simulé pour du magnésium.

La structure de la Figure III-35a est constituée d'une passivation de 1µm d'épaisseur, d'un contact ohmique TiAl 20/70nm recuit à 650°C pendant 3min sous Ar et d'un contact Schottky en nickel, de 200nm d'épaisseur, recuit à 450°C pendant 3min sous Ar. La métallisation du contact Schottky passe sur l'anneau de garde et permet ainsi de repousser les lignes de champs au-delà de la terminaison du contact. Sur la Figure III-35b, nous voyons le profil d'implantation simulé. Ce profil correspond à la somme de 4 implantations effectuées avec des énergies de 20keV, 40keV, 80keV et 160keV pour des doses respectives de $7x10^{13}cm^{-2}$, $2x10^{14}cm^{-2}$, $4x10^{14}cm^{-2}$ et $1,5x10^{15}cm^{-2}$.

Des caractéristiques issues des mesures sur ces diodes ont été reportées dans la figure suivante et comparées au meilleur cas obtenu sans anneau de garde :



(a) (b)

Figure III-36 : Caractéristiques J-V mesurées sur des diodes pseudo-verticales avec et sans anneau de garde, (a) en polarisation inverse et (b) en polarisation directe.

Sur la Figure III-36a, on observe immédiatement que la présence de l'anneau de garde permet de réduire le courant inverse dans la structure. A -100V, la densité de courant baisse de 10 µA.mm^{-2} à 1x10^{-1} µA.mm^{-2}. En direct, on observe une légère différence (décalage en tension) entre les caractéristiques. Si la hauteur de barrière ne semble pas varier (ϕ_B=1,04eV sans ADG contre ϕ_B=1,05eV avec ADG), le facteur d'idéalité, lui, se dégrade, il passe de 1,07 sans l'anneau de garde à 1,12 avec l'anneau de garde. Mais cela s'explique par la nature de l'anneau de garde qui, comme cela a été dit précédemment, n'est pas encore maîtrisé. En effet, l'absence d'un recuit spécifique permettant de stabiliser les propriétés électriques (zone p+) de cet anneau et le fait de s'appuyer sur la forte résistivité de ce dernier, liée aux défauts engendrés par la simple implantation, explique cette augmentation du facteur d'idéalité.

Enfin, nous avons, sur une des diodes testées, réussi à atteindre une tension inverse de -600V sans destruction du dispositif. Ce résultat, montrant cependant l'efficacité de l'implantation Mg non activée, est visible sur la courbe de la Figure III-37 :

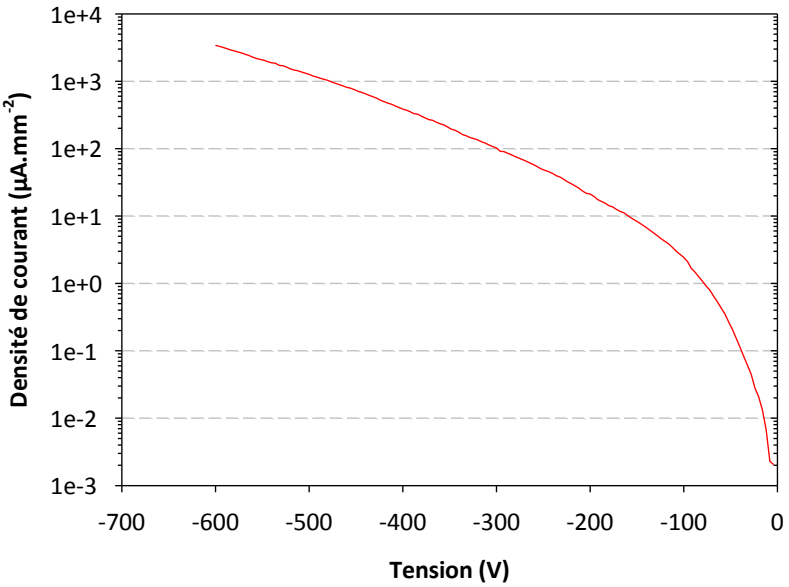


Figure III-37 : Densité de courant entre 0V et -600V, mesurée sur une diode Schottky pseudo-verticale avec ADG Mg non activé.

Comme précisé dans le paragraphe (III.3.3.1), dans la partie sur l'impact de la recharge métallique, nous n'exploitons pas encore tout le potentiel du matériau en proposant un V_{BR} de -600V pour une couche de GaN de près de 10µm. Néanmoins, compte-tenu de notre anneau de garde non-activé, nous pouvons espérer dans un avenir proche obtenir des performances bien meilleures.

III.3.3.3 Bilan sur les structures pseudo-verticales

Dans cette dernière partie, nous avons abordé la structure de diode que nous visions dans le cadre de ce travail de thèse concernant la réalisation d'une diode Schottky du GaN hétéroépitaxié sur saphir.

Nous sommes partis d'une structure composée d'un contact Schottky en nickel (200nm, recuit à 450°C sous Ar pendant 3min) que nous avons cherché à optimiser. Nous avons vu que l'ajout d'une couche métallique de type TiAu sur le contact Ni permettait de diminuer le courant inverse présent dans la structure et ainsi de repousser la tension de claquage jusqu'à une valeur que nous n'avions jamais obtenue : -540V. Enfin, nous avons également observé le bénéfice de l'ajout d'un anneau de garde en Mg implanté (mais non activé). Celui-

ci nous a effectivement permis d'atteindre, pour quelques diodes, une tension de claquage de l'ordre de -600V.

Les résultats marquants de cette étude ont été reportés pour information dans le tableau ci-dessous :

Tableau III-4 : Résumé des valeurs de hauteurs de barrière, facteur d'idéalité et tenions de claquage obtenus sur les diodes pseudo-verticales.

	Diode PV contact Ni sans recharge	Diode PV contact Ni + recharge TiAu	Diode PV contact Ni + recharge TiAu + ADG non activé
ϕ_B (eV)	1,04	1,04	1,05
ϕ_B (eV) étude en température	-	0,97	-
A* ($A.cm^{-2}.K^{-2}$)	-	1,23	-
n	1,06	1,07	1,12
$V_{br\ max}$ (V)	-238	-540	>-600
R_{ON} ($m\Omega.cm^2$)	30	15	8,5

III.4 Conclusions du chapitre 3

Pour parvenir à réaliser une diode Schottky pseudo-verticale, il nous a été nécessaire de valider plusieurs points, c'est ce que nous avons vu dans ce chapitre. L'obtention d'un bon contact Schottky sur du GaN de type n a nécessité l'utilisation d'un métal avec un fort travail de sortie. Compte-tenu de l'étude bibliographique,des métaux et des procédés dont nous disposions, le nickel s'est présenté être un bon candidat comme base du contact Schottky.

Nous avons donc construit notre étude autour de ce métal. Les premières structures que nous avons réalisées, les « Schottky To Schottky », nous ont permis d'étudier indépendamment le contact Schottky à travers le courant de fuite. Les résultats obtenus sur ces structures nous ont menés à choisir des conditions de fabrication que nous avons utilisées pour la suite de l'étude. En particulier, nous avons défini des nettoyages offrant un état de surface réduisant les fuites en courant (nettoyages à base de NH_4OH ou à base de

SC1 + HF 1% ou 25%). Nous avons également vu qu'un contact en nickel d'épaisseur comprise entre 200 et 300nm, recuit dans les conditions suivantes : 450°C, 3min sous Ar, offrait des résultats intéressants pour envisager la réalisation d'une diode complète. Enfin nous avons dégagé un candidat pour la couche nécessaire à l'isolation entre les contacts et à la protection de la surface (TEOS PECVD).

Dans la seconde partie de l'étude, nous avons réalisé des diodes Schottky latérales sur les plaques de GaN sur saphir ou sur silicium. On a montré que, même en l'absence d'une couche de type N fortement dopée sous les contacts ohmiques, il était possible d'obtenir des diodes avec un comportement redresseur. Les premières structures latérales réalisées ont montré le comportement typique d'une diode, avec cependant des hauteurs de barrière faibles, de l'ordre de 0,42eV pour des facteurs d'idéalité supérieurs à 5,31. Du fait de la simplicité d'une telle structure, plusieurs raisons peuvent expliquer ces résultats : l'absence d'une zone fortement dopée sous le contact ohmique, l'absence d'une couche de passivation, l'oxydation du contact Ni et enfin le choix du lift-off comme technique de réalisation. De ces études, nous en avons conclus que le lift-off était la cause principale des mauvaises performances des première diodes. En effet, les diodes réalisées par un procédé classique de photolithographie ont montré des hauteurs de barrières parfois au-delà de 0,85eV avec des facteurs d'idéalité inférieurs à 1,2, pour un contact en nickel de 300nm recuit à 450°C pendant 3min sous argon. Concernant l'oxydation du nickel, nous avons procédé à l'ajout d'une couche supplémentaire d'or sur le contact. Nous avons pu observer que l'ajout de cette couche ne dégradait que très légèrement les performances de la diode, avec un léger abaissement de la hauteur de barrière à 0,75eV et une dégradation du facteur d'idéalité à 1,35. Enfin, nous avons complété l'étude sur les diodes latérales par la réalisation de structures sur des plaquettes de GaN hétéroépitaxiées sur substrat silicium. De cette étude, il est ressorti que, de part la faible épaisseur et la forte densité de défauts de cette couche épitaxiée, les performances obtenues n'étaient pas à la hauteur de ce que l'on pouvait espérer. Néanmoins, à procédés de fabrication équivalents, les paramètres extraits se sont avérés être du même ordre de grandeur que sur substrat saphir, ce qui laisse envisager de bons comportements sur les prochaines générations de plaques, qui seront constituées de couches de GaN plus épaisses et de meilleure qualité cristalline.

La dernière partie de ce chapitre portait sur le résultat de plusieurs études menées conjointement sur le GaN. En effet, les travaux menés dans le laboratoire sur le dopage localisé par implantation ionique, ainsi que l'étude sur la gravure sèche du GaN menée dans le cadre d'une autre thèse, combinés avec les résultats de cette étude sur les contacts, ont mené à la réalisation d'une structure de diode pseudo-verticale. Ces diodes, plus abouties, combinent plusieurs des facteurs favorables à l'obtention d'une diode de bonne qualité et qui sont l'aboutissement de ce travail : contact ohmique sur GaN fortement dopé pour diminuer la résistance spécifique de contact, passivation des surfaces de GaN pour réduire la densité d'états de surface et abaisser le courant de fuite, débordement des contacts sur la passivation pour créer un effet de plaque de champ (« field plate »), recharges métalliques pour une meilleure reprise de contact et éviter l'oxydation des contacts et enfin présence d'anneaux de garde pour repousser les lignes de champ au-delà de la zone de terminaison du contact. Dans cette partie, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des diodes avec des hauteurs de barrières supérieures à 1eV pour des facteurs d'idéalité inférieurs à 1,1. Des tensions de claquage ont même été observées jusqu'à 600V pour la structure avec un anneau de garde en Mg non activé. Des améliorations peuvent cependant être encore apportées afin d'exploiter pleinement les propriétés du GaN et obtenir de plus faibles courant de fuite, des tensions de claquage plus élevées (1200V) et des résistances à l'état passant plus faibles (R_{ON}<1mΩ.cm^2). Cela passera tout d'abord par la réalisation d'un véritable anneau de garde de type p, la maîtrise de l'état de surface de la couche n+ résiduelle en fond de gravure ou encore par l'utilisation de la gravure ionique pour l'ouverture des passivations et la gravure des métaux.

Conclusion générale

Les propriétés du GaN intéressent depuis longtemps l'industrie de la microélectronique de puissance et des dispositifs hautes fréquences. Depuis plusieurs années, grâce à l'essor des dispositifs optoélectroniques (diodes électroluminescentes), le développement la filière technologique a permis le développement des premiers composants hautes fréquences et forte puissance en nitrure de gallium. De nombreux laboratoires et industriels travaillent aujourd'hui sur la recherche et le développement de nouveaux dispositifs destinés à remplacer en partie les composants en silicium aux propriétés limitées pour un usage en hautes fréquences ainsi qu'en forte puissance. Parmi ces études, le point le plus important concerne la croissance du GaN. La difficulté réside dans le choix d'un substrat permettant la croissance d'un GaN de bonne qualité tout en restant à un coup acceptable. Sur substrat saphir, cette croissance est à peu près maîtrisée. On note cependant la présence de nombreux « pipes » et dislocations dûs au désaccord de maille entre saphir et GaN. Les plaquettes restent encore assez onéreuses. En homoépitaxie, il est possible d'obtenir une très bonne qualité de matériau avec peu de défauts. Cependant, cette technique est la plus chère et les ressources naturelles en GaN ne permettent pas d'envisager ce genre de croissance très consommatrice. Depuis quelques années, il semblerait que l'épitaxie sur silicium se présente comme une solution intéressante. Cependant, si les substrats sont peu onéreux, le désaccord de maille avec le GaN est important. Néanmoins, certains industriels et laboratoires comme l'IMEC, AZZURO, ainsi que l'équipe d'épitaxie du projet G^2REC ont montré la faisabilité de couches épitaxiées de GaN sur silicium de bonne qualité et dans des épaisseurs permettant d'envisager la réalisation de composants de puissance. Ce travail de thèse a été défini autour de ce point. Il devait être possible de réaliser un démonstrateur de diode Schottky 600V sur du GaN hétéroépitaxié sur saphir puis sur silicium. Le Laboratoire de Microélectronique de Puissance (LMP) et la société STMicroelectronics Tours ont collaboré pour l'obtention d'un démonstrateur. Cette réalisation passe par le développement de plusieurs briques technologiques et dans ce travail, nous avons présenté plus particulièrement la faisabilité des contacts ohmiques et Schottky, principalement sur substrat saphir.

Dans une première partie, nous avons présenté le nitrure de gallium au travers de ses propriétés électriques. Nous avons ensuite passé en revue les différentes techniques de croissance du GaN ainsi que les défauts pouvant apparaître lors de ces élaborations. Puis, les différentes étapes technologiques nécessaires à la réalisation d'un composant microélectronique en nitrure de gallium ont été abordées. Parmi ces étapes, les contacts ohmiques et Schottky ont fait l'objet d'une étude bibliographie plus complète. Cette étude nous a permis d'orienter nos choix pour la réalisation des briques technologiques correspondantes, à savoir l'utilisation d'un contact ohmique du type aluminium ou titane/aluminium, ainsi que l'utilisation d'un métal à fort travail de sortie comme le nickel ou l'or pour le contact Schottky.

La réalisation d'une diode Schottky passe par l'obtention d'un contact ohmique de bonne qualité. Nous avons commencé par présenter la méthode TLM (Transfert Length Method) qui permet une extraction des paramètres du contact ohmique afin d'évaluer la qualité du contact. Nous avons étudié différentes préparations de surface et conditions de fabrication du contact ohmique. Ainsi, nous avons montré la faisabilité d'un contact ohmique sur un substrat saphir composé d'une couche de GaN de type n fortement dopé à $5x10^{18}$ cm^{-3}. Des études sur les nettoyages, les épaisseurs de métal et les conditions de recuit ont permis d'atteindre des résistances spécifiques autour de $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^{-2}$ pour les conditions suivantes: nettoyage suivant un cycle Caro's + SC1 + HF, dépôt d'une couche de titane d'épaisseur 70nm et d'une couche d'aluminium d'épaisseur 200nm par pulvérisation cathodique, recuit (RTA) autour de 600-650°C durant 3min sous N_2. Dans ces conditions, il s'est avéré que la formation d'alliages de type Al_2Ti et Al_3Ti contribuaient à faire chuter la résistance spécifique de contact. Nous avons également réalisé un contact ohmique TiAl, sur une couche résiduelle de GaN de type n+ après gravure sèche (configuration de la structure pseudo-verticale). Les SCR mesurées pour les contacts sur cette couche résiduelle ont donné des valeurs autour de $5,6x10^{-6}$ $\Omega.cm^2$. Cette très bonne valeur nous a permis d'envisager la réalisation de la structure pseudo-verticale. Ensuite, nous avons réalisé un contact ohmique sur une couche de GaN de type n faiblement dopée. Nous avons vu qu'un contact réalisé sur une telle couche présentait une résistance spécifique élevée, de l'ordre de $1x10^{-3}$ $\Omega.cm^2$. En revanche, nous avons montré que, lorsque l'on dopait localement la zone de contact par une implantation de silicium au niveau des zones de contact, suivi d'un recuit à 1150°C pendant

2min sous N_2 avec un cap-layer en SiO_2, les résistances spécifiques mesurées étaient plus faibles, autour de $8x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ (contact TiAl 70/200nm recuit à 650°C pendant 3min sous N_2). Cette valeur est également suffisante pour envisager la réalisation de la structure latérale.

Nous avons également présenté des études sur d'autres substrats que le saphir. Ainsi, nous avons vu qu'il était difficile d'obtenir un contact au comportement ohmique sur la face N d'un substrat de GaN massif. Nous n'avons donc pas encore pu réaliser de diode totalement verticale avec contact ohmique sur la face arrière. Ce point fait actuellement l'objet de travaux dans plusieurs laboratoires et notamment au LMP. Enfin, nous avons également étudié quelques contacts sur du GaN hétéroépitaxié sur silicium, sur lequel des valeurs de SCR légèrement inférieures à $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ ont été obtenues. Ces valeurs sont aussi très encourageantes, mais la présence de nombreux défauts nécessite l'amélioration des procédés de croissance du matériau avant d'envisager la réalisation complète de la diode.

Conjointement à l'étude sur le contact ohmique, nous avons travaillé sur l'autre brique nécessaire à la réalisation d'une diode, le contact Schottky. A cet effet, nous avons réalisé des premières structures appelées « Schottky To Schottky », qui ont permis de caractériser le contact Schottky au travers d'un de ses paramètres importants : le courant de fuite. De cette étude, nous avons pu définir des conditions de fabrication pour le contact Schottky : nettoyage SC1 + HF 1% ou 25%, contact en nickel d'épaisseur comprise entre 200 et 300nm, recuit à 450°C pendant 3min sous Ar. Nous avons également vu qu'il était possible de réduire le courant de fuite par le dépôt d'une couche d'isolation de type TEOS PECVD entre les plots métalliques.

Les résultats obtenus dans le cadre des deux études menées indépendamment sur les contacts ohmique et Schottky, nous ont permis de réaliser des premières diodes latérales sur substrats saphir et silicium. Nous avons montré que, même en l'absence d'une couche de type N fortement dopée sous les contacts ohmiques, il était possible d'obtenir des diodes avec un comportement redresseur. Cependant, les premières diodes obtenues ont montré des mauvaises performances. Le choix du lift-off comme technique de réalisation a été identifié comme cause principale de ces mauvais résultats. En effet, les diodes suivantes, réalisées par un procédé classique de photolithographie, ont montré des hauteurs de

barrières parfois au-delà de 0,85eV avec des facteurs d'idéalité inférieurs à 1,2, pour un contact en nickel de 300nm recuit à 450°C pendant 3min sous argon. Les mêmes diodes réalisées sur substrat silicium ont montré des performances du même ordre de grandeur que celles obtenues sur saphir, ce qui laisse envisager de bons comportements sur les prochaines générations de plaques, qui seront constituées de couches de GaN plus épaisses et de meilleure qualité cristalline sur silicium.

Dans la dernière partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la réalisation de diodes pseudo-verticales. Ces structures combinent les différentes briques développées jusqu'ici, ainsi que quelques optimisations comme le débordement des contacts sur la passivation (« field plate »), les recharges métalliques ou la présence d'anneaux de garde. Ainsi, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des diodes avec des hauteurs de barrières supérieures à 1eV pour des facteurs d'idéalité inférieurs à 1,1. Des tensions de claquage ont même été observées jusqu'à 600V pour la structure avec un anneau de garde en Mg non activé. Ces valeurs sont encourageantes pour une première génération de diodes. Cependant, compte tenu des propriétés du GaN (fort champ de claquage), il est encore possible d'optimiser ces diodes, notamment en travaillant sur l'activation de l'anneau de garde ou l'amélioration de l'état de surface en fond de gravure de la couche n+. Ces deux axes sont actuellement à l'étude au sein de STMicroelectronics et du LMP.

Bibliographie

[1] S. Strite, M. Lin, and H. Morkoc, “Progress and prospects for GaN and the III-V nitride semiconductors,” *Thin Solid Films*, vol. 231, no. 1-2, pp. 197 – 210, 1993.

[2] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. Baranowski, C. Foxon *et al.*, “Lattice parameters of gallium nitride,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, p. 73, 1996.

[3] W. Fan, M. Li, T. Chong, and J. Xia, “Electronic properties of zinc-blende GaN, AlN, and their alloys GaAlN,” *Journal of Applied Physics*, vol. 79, p. 188, 1996.

[4] Y. Yeo, T. Chong, and M. Li, “Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 1429, 1998.

[5] Y. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149 – 154, 1967.

[6] S. Pearton, C. Abernathy, and F. Ren, *Gallium nitride processing for electronics, sensors and spintronics*. Springer Verlag, 2006.

[7] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5th ed., DUNOD, Ed. Sciences Sup, 2004.

[8] D. Caughey and R. Thomas, “Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field,” *IEEE Proceedings*, vol. 55, no. 12, pp. 2192 – 2193, 1967.

[9] A. Philippon-Martin, “Etude d’une nouvelle filière de composants sur technologie nitrure de gallium. Conception et réalisation d’amplificateurs distribués de puissance large bande à cellules cascodes en montage flip-chip et technologie MMIC,” Ph.D. dissertation, Université de Limoges (France), 2007.

[10] S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, and J. Massies, “Polarity inversion of GaN(0 0 0 1) by a high Mg doping,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 269, no. 2-4, pp. 249 – 256, 2004.

[11] Ammono GaN. [Online]. Available: http://www.ammono.com/gan

[12] Crystal Systems. [Online]. Available: http://www.crystalsystems.com/-sapph_orient.html

[13] Oxford Instruments. [Online]. Available: http://www.oxford-instruments.com/-products/etching-deposition-growth/tools/tools/compound-semiconductor-templates/-Pages/tdi-compound-semiconductor-templates.aspx

[14] Kyma Technologies. [Online]. Available: http://www.kymatech.com/gan-substrates.html

[15] A. Kobayashi, S. Kawano, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, H. Amanai, S. Nagao, and H. Horie, “Growth of a-plane GaN on lattice-matched ZnO substrates using a room-temperature buffer layer,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 191905, 2007.

[16] K. Fujito, K. Kiyomi, T. Mochizuki, H. Oota, H. Namita, S. Nagao, and I. Fujimura, “High-quality nonpolar m-plane GaN substrates grown by HVPE,” *physica status solidi (a)*, vol. 205, no. 5, pp. 1056 – 1059, 2008.

[17] T. Iwahashi, Y. Kitaoka, F. Kawamura, M. Yoshimura, M. Yusuke, T. Sasaki, R. Armitage, and H. Hirayama, “Liquid Phase Epitaxy Growth of m-Plane GaN substrate using the Na flux method,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 10, pp. L227 – L229, 2007.

[18] Y. Okada and Y. Tokumaru, “Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K,” *Journal of Applied Physics*, vol. 56, p. 314, 1984.

[19] V. Bougrov, M. Levinshtein, S. Rumyantsev, A. Zubrilov, M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, N. Y. John Wiley & Sons, Inc., Ed. Wiley-Interscience, 2001.

[20] M. Shur, S. Rumyantsev, and M. Levinshtein, *SiC Materials and Devices: Volume 1*. World Scientific Pub Co Inc, 2006.

[21] P. Perlin, I. Gorczyca, N. Christensen, I. Grzegory, H. Teisseyre, and T. Suski, "Pressure studies of gallium nitride: Crystal growth and fundamental electronic properties," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13307 – 13313, 1992.

[22] I. Grzegory, "High nitrogen pressure growth of GaN crystals and their applications for epitaxy of GaN - based structures," *Materials Science and Engineering B*, vol. 82, no. 1-3, pp. 30 – 34, 2001.

[23] H. Yamane, M. Shimada, S. Clarke, and F. DiSalvo, "Preparation of GaN single crystals using a Na flux," *Chem. Mater*, vol. 9, no. 2, pp. 413 – 416, 1997.

[24] H. Yamane, T. Kajiwara, T. Sekiguchi, and M. Shimada, "Zinc-Blende-Type Cubic GaN Single Crystals Prepared in a Potassium Flux," *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters*, vol. 39, no. 2B, pp. 146 – 148, 2000.

[25] Y. Song, W. Wang, W. Yuan, X. Wu, and X. Chen, "Bulk GaN single crystals: growth conditions by flux method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 247, no. 3-4, pp. 275 – 278, 2003.

[26] M. Leszczynski, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, M. Bockowski, J. Jun, J. M. Baranowski, S. Porowski, and J. Domagala, "The microstructure of gallium nitride monocrystals grown at high pressure," *Journal of Crystal Growth*, vol. 169, no. 2, pp. 235 – 242, Nov. 1996.

[27] J. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, and C. Wetzel, *Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors*. Inspec, 1999.

[28] K. O. Tomoya Sugahara, Jeong-Sik Lee, "Development of GaN Power Device on Large Diameter Si Wafer," in *The 2005 International Power Electronic Conference*, 2005.

[29] [Online]. Available: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2009/NOV/-AZZURRO_131109.htm

[30] [Online]. Available: http://www.edn.com/article/509761-Micron_Applied_Ultratech_join_IMEC_GaN_on_Si_program.php

[31] J. D. Acord, X. Weng, E. C. Dickey, D. W. Snyder, and J. M. Redwing, “Effects of a compositionally graded buffer layer on stress evolution during GaN and $Al_xGa_{1-x}N$ MOCVD on SiC substrates,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 7-9, pp. 2314 – 2319, 2008, the Proceedings of the 15th International Conference on Crystal Growth (ICCG-15) in conjunction with the International Conference on Vapor Growth and Epitaxy and the US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy. [Online]. Available: http://-www.sciencedirect.com/science/article/B6TJ6-4R7RSC8-H/2/-fad5bac97820e77f2e77ddd13d730af8

[32] A. Missaoui, M. Saadoun, T. Boufaden, B. Bessaïs, A. Rebey, H. Ezzaouia, and B. E. Jani, “Characterization of GaN layers grown on porous silicon,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 82, no. 1-3, pp. 98 – 101, 2001.

[33] T. Boufaden, N. Chaaben, M. Christophersen, and B. El Jani, “GaN growth on porous silicon by MOVPE,” *Microelectronics Journal*, vol. 34, no. 9, pp. 843 – 848, 2003.

[34] B. Ghosh, T. Tanikawa, A. Hashimoto, A. Yamamoto, and Y. Ito, “Reduced-stress GaN epitaxial layers grown on Si (111) by using a porous GaN interlayer converted from GaAs,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 249, no. 3, pp. 422 – 428, 2003.

[35] R. Dingle, D. Sell, S. Stokowski, and M. Ilegems, “Absorption, reflectance, and luminescence of GaN epitaxial layers,” *Physical Review B*, vol. 4, no. 4, pp. 1211 – 1218, 1971.

[36] B. Monemar, “Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra,” *Physical Review B*, vol. 10, no. 2, pp. 676 – 681, 1974.

[37] S. Fanget, “Matériaux et hétérostructures à base de nitrures d’éléments III en phase cubique et hexagonale pour l’optoélectronique,” Ph.D. dissertation, INSA LYON, 2002.

[38] W. Lee, T. Huang, J. Guo, and M. Feng, “Effects of column III alkyl sources on deep levels in GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 67, p. 1721, 1995.

[39] J. Chen, N. Chen, W. Huang, W. Lee, and M. Feng, “Analysis of Influence of Alkyl Sources on Deep Levels in GaN by Transient Capacitance Method,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 7A Pt 2, pp. L810 – L812, 1996.

[40] J. Neugebauer and C. Van de Walle, “Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 11, pp. 8067 – 8070, 1994.

[41] P. Boguslawski, E. Briggs, and J. Bernholc, “Native defects in gallium nitride,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 23, pp. 17255 – 17258, 1995.

[42] C. Fall. (1999, Oct.). [Online]. Available: http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/-people/fall/research.html

[43] S. Lee, M. Belkhir, X. Zhu, Y. Lee, Y. Hwang, and T. Frauenheim, “Electronic structures of GaN edge dislocations,” *Physical Review B*, vol. 61, no. 23, pp. 16033 – 16039, 2000.

[44] N. Weimann, L. Eastman, D. Doppalapudi, H. Ng, and T. Moustakas, “Scattering of electrons at threading dislocations in GaN,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 3656, 1998.

[45] E. Martinez-Guerrero, E. Bellet-Amalric, L. Martinet, G. Feuillet, B. Daudin, H. Mariette, P. Holliger, C. Dubois, C. Bru-Chevallier, P. Nze *et al.*, “Structural properties of undoped and doped cubic GaN grown on SiC (001),” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, p. 4983, 2002.

[46] H. Kobayashi and W. Gibson, “Lattice location of Si in ion implanted GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 73, p. 1406, 1998.

[47] S. Kucheyev, J. Williams, and S. Pearton, “Ion implantation into GaN,” *Materials Science and Engineering R*, vol. 33, no. 2-3, pp. 51 – 108, 2001.

[48] C. Liu, A. Wenzel, B. Rauschenbach, E. Alves, A. Sequeira, N. Franco, M. da Silva, J. Soares, and X. Fan, “Amorphization of GaN by ion implantation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 178, no. 1-4, pp. 200 – 203, 2001, materials Science with Ion Beams. [Online]. Available: http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJN-435KG96-1C/2/-02330cbd6ef38f0927b5bc23b64b8b48

[49] D. Zhuang and J. Edgar, “Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 48, no. 1, pp. 1 – 46, 2005.

[50] C. Youtsey, I. Adesida, and G. Bulman, “Highly anisotropic photoenhanced wet etching of n-type GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 71, p. 2151, 1997.

[51] A. Ping, I. Adesida, M. Khan, and J. Kuznia, “Reactive ion etching of gallium nitride using hydrogen bromide plasmas,” *Electronics Letters*, vol. 30, p. 1895, 1994.

[52] S. Pearton, C. Abernathy, F. Ren, J. Lothian, P. Wisk, A. Katz, and C. Constantine, “Dry etching of thin-film InN, AlN and GaN,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 8, pp. 310 – 312, 1993.

[53] J. Pankove and T. Moustakas, *Gallium Nitride (GaN) I (Semiconductors and Semimetals)*, A. . S. Diego, Ed., 1998, vol. 50.

[54] L. Zhang, J. Ramer, J. Brown, K. Zheng, L. Lester, and S. Hersee, “Electron cyclotron resonance etching characteristics of GaN in SiCl/Ar,” *Applied Physics Letters*, vol. 68, p. 367, 1996.

[55] J. Lee, H. Cho, D. Hays, C. Abernathy, S. Pearton, R. Shul, G. Vawter, and J. Han, “Dry etching of GaN and related materials: comparison of techniques,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 4, no. 3, pp. 557 – 563, 1998.

[56] G. McLane, L. Casas, S. Pearton, and C. Abernathy, “High etch rates of GaN with magnetron reactive ion etching in BCl plasmas,” *Applied Physics Letters*, vol. 66, p. 3328, 1995.

[57] S. Smith, C. Wolden, M. Bremser, A. Hanser, R. Davis, and W. Lampert, “High rate and selective etching of GaN, AlGaN, and AlN using an inductively coupled plasma,” *Applied Physics Letters*, vol. 71, p. 3631, 1997.

[58] S. Pearton, “Characterization of damage in electron cyclotron resonance plasma etched compound semiconductors,” *Applied Surface Science*, vol. 117, pp. 597 – 604, 1997.

[59] R. Shul, L. Zhang, A. Baca, C. Willison, J. Han, S. Pearton, and F. Ren, "Inductively coupled plasma-induced etch damage of GaN pn junctions," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, p. 1139, 2000.

[60] V. Adivarahan, G. Simin, J. Yang, A. Lunev, M. Khan, N. Pala, M. Shur, and R. Gaska, "SiO-passivated lateral-geometry GaN transparent Schottky-barrier detectors," *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 863, 2000.

[61] F. Khan, V. Kumar, and I. Adesida, "Inductively coupled plasma-induced damage in AlGaN/GaN HEMTs," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 5, p. G8, 2002.

[62] H. Choi, S. Chua, A. Raman, J. Pan, and A. Wee, "Plasma-induced damage to n-type GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 1795, 2000.

[63] D. G. Kent, K. P. Lee, A. P. Zhang, B. Luo, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, F. Ren, K. D. Mackenzie, S. J. Pearton, and Y. Nakagawa, "Electrical effects of N_2 plasma exposure on dry-etch damage in p- and n-GaN Schottky diodes," *Solid State Electronics*, vol. 45, no. 10, pp. 1837 – 1842, 2001.

[64] Y. Hahn, R. Choi, J. Hong, H. Park, C. Choi, and H. Lee, "High-density plasma-induced etch damage of InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, p. 1189, 2002.

[65] X. Cao, A. Zhang, G. Dang, F. Ren, S. Pearton, R. Shul, and L. Zhang, "Schottky diode measurements of dry etch damage in n-and p-type GaN," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, p. 1144, 2000.

[66] X. Hu, A. Koudymov, G. Simin, J. Yang, M. Khan, A. Tarakji, M. Shur, and R. Gaska, "SiN/AlGaN/GaN-metal-insulator-semiconductor heterostructure field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 2832, 2001.

[67] C. Huh, S. Kim, H. Kim, I. Lee, and S. Park, "Effective sulfur passivation of an n-type GaN surface by an alcohol-based sulfide solution," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, p. 4591, 2000.

[68] B. Rong, E. Van Der Drift, R. Reeves, W. Sloof, and R. Cheung, “Inductively coupled plasma etching of GaN and its effect on electrical characteristics,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 19, p. 2917, 2001.

[69] T. Hashizume, S. Ootomo, R. Nakasaki, S. Oyama, and M. Kihara, “X-ray photoelectron spectroscopy characterization of AlGaN surfaces exposed to air and treated in NH_4OH solution,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, p. 2880, 2000.

[70] T. Hashizume, R. Nakasaki, S. Ootomo, S. Oyama, and H. Hasegawa, “Surface characterization of GaN and AlGaN layers grown by MOVPE,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 80, no. 1-3, pp. 309 – 312, 2001.

[71] T. Hashizume, S. Ootomo, S. Oyama, M. Konishi, and H. Hasegawa, “Chemistry and electrical properties of surfaces of GaN and GaN/AlGaN heterostructures,” *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 19, p. 1675, 2001.

[72] K. Prabhakaran, T. Andersson, and K. Nozawa, “Nature of native oxide on GaN surface and its reaction with Al,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, p. 3212, 1996.

[73] L. Smith, S. King, R. Nemanich, and R. Davis, “Cleaning of GaN surfaces,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 25, no. 5, pp. 805 – 810, 1996.

[74] J. Ho, C. Jong, C. Chiu, C. Huang, K. Shih, L. Chen, F. Chen, and J. Kai, “Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by the oxidation of Ni/Au films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, p. 4491, 1999.

[75] H. G. Kim, P. Deb, and T. Sands, “High-reflectivity Al-Pt nanostructured Ohmic contact to p-GaN,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 53, no. 10, pp. 2448 – 2453, 2006.

[76] S. Fernández, R. Peña, M. Rodrigo, M. Verdú, F. Sánchez, and M. Montojo, “Performance enhancement of ohmic contact on n-GaN using Ti-W as metal barrier,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 143, no. 1-3, pp. 55 – 59, 2007.

[77] V. Reddy, P. Rao, and C. Ramesh, “Annealing effects on structural and electrical properties of Ru/Au on n-GaN Schottky contacts,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 137, no. 1-3, pp. 200 – 204, 2007.

[78] J. Yang and J. Chen, “Effect of Ga dissolution in Au of Ni/Au system on ohmic contact formation to p-type GaN,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 419, no. 1-2, pp. 312 – 318, 2006.

[79] Y. Koide, T. Maeda, T. Kawakami, S. Fujita, T. Uemura, N. Shibata, and M. Murakami, “Effects of annealing in an oxygen ambient on electrical properties of ohmic contacts to p-type GaN,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 28, no. 3, pp. 341 – 346, 1999.

[80] H. Ishikawa, S. Kobayashi, Y. Koide, S. Yamasaki, S. Nagai, J. Umezaki, M. Koike, and M. Murakami, “Effects of surface treatments and metal work functions on electrical properties at p-GaN/metal interfaces,” *Journal of Applied Physics*, vol. 81, p. 1315, 1997.

[81] S. King, J. Barnak, M. Bremser, K. Tracy, C. Ronning, R. Davis, and R. Nemanich, “Cleaning of AlN and GaN surfaces,” *Journal of Applied Physics*, vol. 84, p. 5248, 1998.

[82] T. Tsuruoka, M. Kawasaki, S. Ushioda, R. Franchy, Y. Naoi, T. Sugahara, S. Sakai, and Y. Shintani, “Combined HREELS/LEED study on the oxidation of GaN surfaces,” *Surface Science*, vol. 427 - 428, pp. 257 – 261, Jun. 1999.

[83] B. Gila, G. Thaler, A. Onstine, M. Hlad, A. Gerger, A. Herrero, K. Allums, D. Stodilka, S. Jang, B. Kang *et al.*, “Novel dielectrics for gate oxides and surface passivation on GaN,” *Solid State Electronics*, vol. 50, no. 6, pp. 1016 – 1023, 2006.

[84] T. Hashizume, S. Ootomo, T. Inagaki, and H. Hasegawa, “Surface passivation of GaN and GaN/AlGaN heterostructures by dielectric films and its application to insulated-gate heterostructure transistors,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 21, p. 1828, 2003.

[85] L. Lin, Y. Luo, P. Lai, and K. M. Lau, “Influence of oxidation and annealing temperatures on quality of Ga_2O_3 film grown on GaN,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2111 – 2115, Dec. 2006.

[86] B. Luo, J. Johnson, B. Gila, A. Onstine, C. Abernathy, F. Ren, S. Pearton, A. Baca, A. Dabiran, A. Wowchack *et al.*, "Surface passivation of AlGaN/GaN HEMTs using MBE-grown MgO or Sc_2O_3," *Solid State Electronics*, vol. 46, no. 4, pp. 467 – 476, 2002.

[87] L. Nai-Xia, L. Jun-Qian, X. Yi-Jun, C. Wen-Kai, and Z. Yong-Fan, "Theoretical study of O_2 adsorption on GaN surfaces," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 668, no. 1, pp. 51 – 55, Jan. 2004.

[88] M. Hong, K. Anselm, J. Kwo, H. Ng, J. Baillargeon, A. Kortan, J. Mannaerts, A. Cho, C. Lee, J. Chyi *et al.*, "Properties of Ga_2O_3 (Gd_2O_3)/GaN metal-insulator-semiconductor diodes," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 18, no. 3, pp. 1453 – 1456, 2000.

[89] B. Gaffey, L. Guido, X. Wang, and T. Ma, "High-quality oxide/nitride/oxide gate insulator for GaN MIS structures," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 48, no. 3, pp. 458 – 464, 2001.

[90] B. Luo, J. Johnson, J. Kim, R. Mehandru, F. Ren, B. Gila, A. Onstine, C. Abernathy, S. Pearton, A. Baca *et al.*, "Influence of MgO and ScO passivation on AlGaN/GaN high-electron-mobility transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 80, p. 1661, 2002.

[91] O. Weidemann, E. Monroy, E. Hahn, M. Stutzmann, and M. Eickhoff, "Influence of thermal oxidation on the electronic properties of Pt Schottky contacts on GaN grown by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 083507, 2005.

[92] M. Lin, Z. Ma, F. Huang, Z. Fan, L. Allen, and H. Morkoc, "Low resistance ohmic contacts on wide band-gap GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 8, p. 1003, 1994.

[93] Y. Koyama, T. Hashizume, and H. Hasegawa, "Formation processes and properties of Schottky and ohmic contacts on n-type GaN for field effect transistor applications," *Solid State Electronics*, vol. 43, no. 8, pp. 1483 – 1488, 1999.

[94] V. Reddy, S. Kim, and T. Seong, "Electrical and structural properties of low-resistance Ti/Al/Re/Au ohmic contacts to n-type GaN," *Journal of Electronic Materials*, vol. 33, no. 5, pp. 395 – 399, 2004.

[95] S. Binari, H. Dietrich, G. Kelner, L. Rowland, K. Doverspike, and D. Gaskill, “Electrical characterisation of Ti Schottky barriers can n-type GaN,” *Electronics Letters*, vol. 30, no. 11, pp. 909 – 911, 1994.

[96] S. Mohammad, Z. Fan, A. Botchkarev, W. Kim, O. Aktas, A. Salvador, and H. Morkoc, “Near-ideal platinum-GaN Schottky diodes,” *Electronics Letters*, vol. 32, p. 598, 1996.

[97] L. Wang, M. Nathan, T. Lim, M. Khan, and Q. Chen, “High barrier height GaN Schottky diodes: Pt/GaN and Pd/GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 68, p. 1267, 1996.

[98] F. Iucolano, F. Roccaforte, F. Giannazzo, and V. Raineri, “Barrier inhomogeneity and electrical properties of Pt/GaN Schottky contacts,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 113701, 2007.

[99] E. Monroy, F. Calle, R. Ranchal, T. Palacios, M. Verdu, F. Sanchez, M. Montojo, M. Eickhoff, F. Omnes, Z. Bougrioua *et al.*, “Thermal stability of Pt- and Ni-based Schottky contacts on GaN and $Al_{0.31}Ga_{0.69}N$,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, no. 9, pp. 47 – 54, 2002.

[100] M. Khan, T. Detchprohm, P. Hacke, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, “The barrier height and interface effect of Au-n-GaN Schottky diode,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 28, pp. 1169 – 1174, 1995.

[101] E. Kalinina, N. Kuznetsov, A. Babanin, V. Dmitriev, and A. Shchukarev, “Structural and electrical properties of Schottky barriers on n-GaN,” *Diamond and related materials*, vol. 6, no. 10, pp. 1528 – 1531, 1997.

[102] T. Kampen and W. Monch, “Barrier heights of GaN Schottky contacts,” *Applied Surface Science*, vol. 117, pp. 388 – 393, 1997.

[103] J. Guo, M. Feng, R. Guo, F. Pan, and C. Chang, “Study of Schottky barriers on n-type GaN grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 67, p. 2657, 1995.

[104] C. Lu, E. Chang, J. Huang, C. Chang, M. Lin, and C. Lee, “Enhancement of the Schottky Barrier Height using a Nitrogen-Rich Tungsten Nitride Thin Film for the Schottky Contacts on

AlGaN/GaN Heterostructures," *Journal of Electronic Materials*, vol. 37, no. 5, pp. 624 – 627, 2008.

[105] V. Reddy, M. Ravinandan, P. Rao, and C. Choi, "Electrical and structural properties of rapidly annealed Pd/Mo Schottky contacts on n-type GaN," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 23, no. 095026, p. 095026, 2008.

[106] M. Ravinandan, P. Rao, and V. Reddy, "Analysis of the current–voltage characteristics of the Pd/Au Schottky structure on n-type GaN in a wide temperature range," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, no. 3, p. 5004, 2009.

[107] J. Guo, F. Pan, M. Feng, R. Guo, P. Chou, and C. Chang, "Schottky contact and the thermal stability of Ni on n-type GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, p. 1623, 1996.

[108] A. Schmitz, A. Ping, M. Khan, Q. Chen, J. Yang, and I. Adesida, "Schottky barrier properties of various metals on n-type GaN," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 11, pp. 1464 – 1467, 1996.

[109] N. Miura, T. Nanjo, M. Suita, T. Oishi, Y. Abe, T. Ozeki, H. Ishikawa, T. Egawa, and T. Jimbo, "Thermal annealing effects on Ni/Au based Schottky contacts on n-GaN and AlGaN/GaN with insertion of high work function metal," *Solid State Electronics*, vol. 48, no. 5, pp. 689–695, 2004.

[110] J. Hayes, D. Kim, H. Meidia, and S. Mahajan, "Thermal stability of TaN Schottky contacts on n-GaN," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 3, pp. 653 – 663, 2003.

[111] C. Lee, E. Chang, L. Chang, C. Fang, Y. Huang, and J. Huang, "Study of Titanium Tungsten Nitride and Tungsten Nitride Schottky Contacts on n-GaN," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. part 1, pp. 4193 – 4196, 2003.

[112] Q. Liu, L. Yu, F. Deng, S. Lau, and J. Redwing, "Ni and Ni silicide Schottky contacts on n-GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, p. 881, 1998.

[113] J. Kim, F. Ren, A. Baca, and S. Pearton, "Thermal stability of WSi and W Schottky contacts on n-GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 3263, 2003.

[114] V. R. Reddy and P. K. Rao, “Annealing temperature effect on electrical and structural properties of Cu/Au Schottky contacts to n-type GaN,” *Microelectronic Engineering*, vol. 85, no. 2, pp. 470 – 476, 2008.

[115] V. Reddy and N. Reddy, “Influence of thermal annealing temperature on electrical properties of Rh and Rh/Au Schottky contacts to n-type GaN,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no. 12, p. 3871, 2007.

[116] R. Mehandru, S. Kang, S. Kim, F. Ren, I. Kravchenko, W. Lewis, and S. J. Pearton, “Effect of deposition conditions and annealing on W Schottky contacts on n-GaN,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 7, no. 1-2, pp. 95 – 98, 2004.

[117] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, “P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI),” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 12, pp. L2112 – L2114, 1989.

[118] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, “Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting,” *Applied Physics Letters*, vol. 64, pp. 1687 – 1215, 1994.

[119] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, “High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 67, p. 1868, 1995.

[120] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, “InGaN multi-quantum-well structure laser diodes grown on MgAlO substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 68, p. 2105, 1996.

[121] H. Jiang, T. Egawa, H. Ishikawa, Y. Dou, C. Shao, T. Jimbo, Y. Chen, T. Kimoto, Y. Takeuchi, R. Malhan *et al.*, “Barrier height enhanced n-GaN Schottky photodiodes using a thin p-GaN surface layer homoepitaxy of 4H-SiC on trenched (0001) Si face substrates by Chemical Vapor Deposition,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 7, pp. 4101 – 4104, 2004.

[122] D. Delagebeaudeuf, P. Delescluse, P. Etienne, M. Laviron, J. Chaplart, and N. Linh, “Two-dimensional electron gas MESFET structure,” *Electronics Letters*, vol. 16, p. 667, 1980.

[123] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii, and K. Nanbu, “A new field-effect transistor with selectively doped GaAs/n-$Al_xGa_{1-x}As$ heterojunctions,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 19, pp. L225 – L227, 1980.

[124] Y. Wu, B. Keller, S. Keller, D. Kapolnek, S. Denbaars, and U. Mishra, “Measured microwave power performance of AlGaN/GaN MODFET,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 17, no. 9, pp. 455 – 457, 1996.

[125] S. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, Wiley-Interscience, Ed. Wiley & Sons, 2007.

[126] W. Shockley, “Research and investigation of inverse epitaxial UHF power transistors,” *Al-TOR-64–207, Air Force Atomic Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio*, 1964.

[127] G. Marlow and M. Das, “The effects of contact size and non-zero metal resistance on the determination of specific contact resistance,” *Solid State Electronics*, vol. 25, no. 2, pp. 91 – 94, 1982.

[128] H. Berger, “Models for contacts to planar devices,” *Solid State Electronics*, vol. 15, no. 2, pp. 145 – 158, 1972.

[129] D. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. IEEE, 2006.

[130] G. Reeves, “Specific contact resistance using a circular transmission line model,” *Solid State Electronics*, vol. 23, no. 5, pp. 487 – 490, 1980.

[131] A. Willis and A. Botha, “Investigation of Ring Structures for Metal–Semiconductor Contact Resistance Determination,” *Thin Solid Films*, vol. 146, no. 1, pp. 15 – 20, 1987.

[132] A. E. Bazin, “Conception de diodes Schottky sur 3C-SiC epitaxié sur silicium,” Ph.D. dissertation, Université François - Rabelais Tours, 2009.

[133] S. Kowalczyk, J. Waldrop, and R. Grant, “Interfacial chemical reactivity of metal contacts with thin native oxides of GaAs,” *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 19, p. 611, 1981.

[134] J. Chen, S. Jang, F. Ren, S. Rawal, Y. Li, H. Kim, D. P. Norton, S. J. Pearton, and A. Osinsky, "Comparison of Ti/Al/Pt/Au and Ti/Au Ohmic contacts on n-type ZnCdO," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 1, p. 012109, 2006.

[135] M. Zinkevich and F. Aldinger, "Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 4, pp. 683 – 691, 2004.

[136] R. Sohal, P. Dudek, and O. Hilt, "Comparative study of NH_4OH and HCl etching behaviours on AlGaN surfaces," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 7, pp. 2210 – 2214, 2010.

[137] Y. Song, X. Wu, W. Wang, W. Yuan, and X. Chen, "Thermal stability and electronic specific heat of GaN," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 370, no. 1-2, pp. 65 – 68, 2004.

[138] S. Gasser, E. Kolawa, and M. Nicolet, "Reaction of aluminum-on-titanium bilayer with GaN: Influence of the Al: Ti atomic ratio," *Journal of Electronic Materials*, vol. 28, no. 8, pp. 949 – 954, 1999.

[139] C. M. Pelto, Y. Austin Chang, Y. Chen, and R. Stanley Williams, "Issues concerning the preparation of ohmic contacts to n-GaN," *Solid State Electronics*, vol. 45, no. 9, pp. 1597 – 1605, Sep. 2001.

[140] J. Crofton, S. E. Mohney, J. R. Williams, and T. Isaacs-Smith, "Finding the optimum Al-Ti alloy composition for use as an ohmic contact to p-type SiC," *Solid State Electronics*, vol. 46, no. 1, pp. 109 – 113, 2002.

[141] B. Luther, J. DeLucca, S. Mohney, and R. Karlicek Jr, "Analysis of a thin AlN interfacial layer in Ti/Al and Pd/Al ohmic contacts to n-type GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 71, p. 3859, 1997.

[142] A. Bright, D. Tricker, C. Humphreys, and R. Davies, "A transmission electron microscopy study of microstructure evolution with increasing anneal temperature in Ti/Al ohmic contacts to n-GaN," *Journal of Electronic Materials*, vol. 30, no. 3, pp. 13–16, 2001.

[143] U. Karrer, O. Ambacher, and M. Stutzmann, "Influence of crystal polarity on the properties of Pt/GaN Schottky diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 2012, 2000.

[144] J. Kwak, K. Lee, J. Han, J. Cho, S. Chae, O. Nam, and Y. Park, “Crystal-polarity dependence of Ti/Al contacts to freestanding n-GaN substrate,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 3254, 2001.

[145] H. Kim, J. Ryou, R. Dupuis, S. Lee, Y. Park, J. Jeon, and T. Seong, “Electrical characteristics of contacts to thin film N-polar n-type GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 192106, 2008.

[146] J. Bardeen, “Surface states and rectification at a metal-semiconductor contact,” *Physical Review*, vol. 71, no. 10, pp. 717 – 727, 1947.

[147] A. Cowley and S. Sze, “Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, p. 3212, 1965.

[148] J. Crofton and S. Sriram, “Reverse leakage current calculations for SiC Schottky contacts,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 43, no. 12, pp. 2305 – 2307, 1996.

[149] D. Defives, “Etude du contact Schottky métal/SiC. Application aux redresseurs Schottky de puissance et aux transistors MESFET hyperfréquence.” Ph.D. dissertation, Université Paris XI Orsay, 2000.

[150] I. Ohdomari, T. Kuan, and K. Tu, “Microstructure and Schottky barrier height of iridium silicides formed on silicon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 7020, 1979.

[151] M. Schneider, A. Cho, E. Kollberg, and H. Zirath, “Characteristics of Schottky diodes with microcluster interface,” *Applied Physics Letters*, vol. 43, p. 558, 1983.

[152] A. Goodman, “Metal-semiconductor barrier height measurement by the Differential Capacitance Method One Carrier System,” *Journal of Applied Physics*, vol. 34, p. 329, 1963.

[153] P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, “Schottky barrier on n-type GaN grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 63, p. 2676, 1993.

[154] A. Schmitz, A. Ping, M. Khan, Q. Chen, J. Yang, and I. Adesida, “Metal contacts to n-type GaN,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 27, no. 4, pp. 255 – 260, 1998.

[155] Y. Sun, X. Shen, J. Wang, D. Zhao, G. Feng, Y. Fu, S. Zhang, Z. Zhang, Z. Feng, Y. Bai *et al.*, "Thermal annealing behaviour of Ni/Au on n-GaN Schottky contacts," *JOURNAL OF PHYSICS-LONDON-D APPLIED PHYSICS*, vol. 35, no. 20, pp. 2648–2651, 2002.

[156] K. Ip, K. Baik, B. Luo, F. Ren, S. Pearton, S. Park, Y. Park, and A. Zhang, "High current bulk GaN Schottky rectifiers," *Solid State Electronics*, vol. 46, no. 12, pp. 2169–2172, 2002.

[157] Z. Bandic, P. Bridger, E. Piquette, T. McGill, R. Vaudo, V. Phanse, and J. Redwing, "High voltage (450 V) GaN Schottky rectifiers," *Applied Physics Letters*, vol. 74, p. 1266, 1999.

[158] T. Zhu, D. Lambert, B. Shelton, M. Wong, U. Chowdhury, and R. Dupuis, "High-voltage mesa-structure GaN Schottky rectifiers processed by dry and wet etching," *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 2918, 2000.

Olivier MENARD

Développement de briques technologiques pour la réalisation de diodes Schottky sur GaN

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la réalisation d'une diode Schottky de puissance sur GaN épitaxié sur substrat saphir.

La majeure partie du travail a été consacrée au développement du contact ohmique. Différentes conditions de fabrication ont été étudiées autour d'un contact basé sur l'empilement titane-aluminium. De bonnes résistances spécifiques de contact ont été obtenues sur du GaN de type n+ dopé in-situ (autour de $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^{-2}$) ainsi que sur du matériau implanté silicium et sur des couches dopées in-situ mises à jour après gravure sèche. Nous avons également étudié le contact Schottky, au travers d'une structure simple : « Schottky To Schottky ».

Les résultats issus de ces études sur les contacts nous ont permis de réaliser des diodes Schottky latérales et pseudo-verticales. Des hauteurs de barrière de plus de 1eV et des facteurs d'idéalité de 1,05 ont pu être mesurés sur les diodes pseudo-verticales avec, pour certaines, une tension de claquage de 600V.

Abstract

This work deals with Schottky power diodes achievement mostly on GaN on sapphire substrate.

A major part of this work has been dedicated to ohmic contact development. Many process parameters have been studied for a TiAl stack. Good results have been obtained on *in-situ* highly doped n-type GaN (around $1x10^{-5}$ $\Omega.cm^{-2}$) and also on silicon ion implanted GaN layer and on dry-etched *in-situ* doped GaN layers. Then we have studied Schottky contacts through a simple structure: "Schottky To Schottky".

Combining previous results, we have carried out planar and mesa Schottky diodes. Barrier heights above 1eV and ideality factors of 1.05 have been found on mesa structures with, for some of them, a breakdown voltage of 600V.