

Silicon Carbide Field-Effect Transistor (FET) Transducers for Harsh Environment Applications

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Walter Daves

Erlangen, 2013

**Siliciumcarbid
Feld-Effekt Transistor (FET) Transducer
für den Einsatz in rauen Umgebungsbedingungen**

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Walter Daves

Erlangen, 2013

Als Dissertation genehmigt von der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 25.04.2012

Tag der Promotion: 21.11.2012

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Marion Merklein
Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Lothar Frey
	Prof. Dr.-Ing. Reinhard Lerch

Berichte aus der Halbleitertechnik

Walter Daves

**Silicon Carbide Field-Effect Transistor (FET)
Transducers for Harsh Environment Applications**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag
Aachen 2013

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2012

Copyright Shaker Verlag 2013

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1681-9

ISSN 0945-0785

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

*Ah! Seigneur! donnez-moi la force et le courage
De contempler mon coeur et mon corps sans dégoût!*
Charles Baudelaire

Für Daria

Abstract

The emerging field of harsh environment semiconductor devices has a high potential to improve efficiency and safety of combustion processes significantly. Above all, robust sensor and electronic devices enable system and exhaust gas monitoring, as well as combustion control in real-time. For these applications the exposure of the devices to the harsh environment is often unavoidable. Especially for pressure and exhaust gas sensing applications, the direct contact with the harsh environment is required for sensor operation. This imposes completely different requirements on the material and the device reliability compared to silicon microsystem technology standards. In particular, resistance against temperatures as high as 600 °C and highly corrosive air/moisture environments is required. Furthermore, thermal cycling is also a major concern.

Silicon carbide (SiC) is a promising semiconductor material for harsh environment sensors and electronics due to its outstanding properties and the high level of maturity of the related process technology. Despite the excellent properties of the SiC substrate material, the lifetime of SiC devices in harsh environments is above all limited by the stability of the ohmic contacts and the gate dielectrics.

This work aimed at the development of novel materials and processes for the realization of SiC field-effect transistor (FET) transducers capable of operating in exhaust gas environments at temperatures up to 500 °C. Highly-stable Pt-based metallizations, robust amorphous silicon carbide protective coatings, and highly reliable Ti ohmic contacts as well as oxide-nitride-oxide gate dielectrics were established. Extended environmental testing methods were established to assess the reliability of the device components, specifically addressing the requirement profile of harsh environment applications. These methods included thermal aging in different gas environments, thermal cycling, autoclave testing, storage in exhaust gas concentrate, and bias-stress experiments. The single device components were initially optimized and tested by means of appropriate test structures processes. One of the key results was that the use of a stable protective coating is highly beneficial especially for the stability of the ohmic contacts. This allowed to demonstrate for the first time the long-term stability of a contact metallization to SiC in air/moisture environment at 600 °C.

The optimized SiC-MISFET components were successfully integrated into a ‘gate-first’ SiC metal-insulator-semiconductor field-effect transistor (SiC-MISFET) fabrication process. The reliability of SiC-MISFET devices with encapsulated Pt gate metallizations was investigated. The devices showed excellent ruggedness in all environmental testing experiments. Outstanding stability was found also during 1000 h electrical operation at 500 °C. The absolute variation of the MISFET parameters after a first burn-in at 500 °C was less than 10 %. The origin of the drift of the MISFET parameters was identified by means of TEM analysis as the diffusion of Pt from the gate metallization into the gate toplayer of the gate dielectric stack. The operation of SiC-MISFET devices beyond 700 °C in air was shown for the first time, confirming the reliability enhancement allowed by the use of the advanced MISFET components developed in this work. A proof-of-principle for the application of SiC-MISFET transducers as gas sensors was finally given. The sensitivity of SiC-MISFET devices functionalized with a nanoporous Pt gate electrode was proved for NO, NO₂ and NH₃ down to a concentration of 2 ppm. Nearly-logarithmic sensor response and response times below 500 ms were found for all test gases.

Zusammenfassung

Der Einsatz von neuartigen Halbleiter-Bauelementen in rauen Umgebungsbedingungen bietet das Potential, die Energieeffizienz, Umweltverträglichkeit sowie Sicherheit von Verbrennungsprozessen zu verbessern. Robuste Sensoren und elektronische Bauelemente ermöglichen Echtzeit-System-überwachung und Echtzeit-Abgaskontrolle. Halbleiter-Bauelemente sind in vielen Anwendungen der rauen Umgebung ausgesetzt, da Druck- und Abgassensoren im Allgemeinen in direktem Kontakt mit der Umgebung sein müssen. Dies erfordert ein weitaus kritischeres Anforderungsprofil an Material- und Bauelementzuverlässigkeit verglichen mit bekannten Standards in der Mikrosystemtechnik. Betriebstemperaturen bis zu 600 °C, hochkorrosive feuchte Atmosphären und Temperaturzyklen stellen hierbei schwere Herausforderungen an die Bauelement-Stabilität.

Aufgrund der herausragenden Eigenschaften sowie des hohen Reifegrades der entsprechenden Prozesstechnologie ist Siliciumcarbid (SiC) ein vielversprechendes Halbleitermaterial für Hochtemperaturanwendungen. Trotz der ausserordentlichen Eigenschaften des Siliciumcarbid-Substrats ist die Lebensdauer von SiC-Bauelementen typischerweise durch die Stabilität von Bauelement-Komponenten wie Kontakt- und Gate-Metallisierungen begrenzt.

Die vorliegende Arbeit zielt auf die Entwicklung von neuartigen Materialien und Prozessen für abgasstabile Metall-Isolator-Halbleiter Feldeffekt-Transistoren (engl. MISFET) auf Basis von Siliciumcarbid, die für den Einsatz bis hohe Temperaturen geeignet sind. Die unterschiedlichen Komponenten der Bauelemente wurden zunächst anhand geeigneter Testprozesse und -Strukturen hergestellt und untersucht. Haftfähige Pt-basierte Metallisierungen, robuste Passivierungen basierend auf amorphem Siliciumcarbid, stabile Ti-Ohmkontakte und ein zuverlässiger Oxid-Nitrid-Oxid (ONO) Gate-Stapel wurden entwickelt. Erweiterte Alterungsmethoden wurden etabliert, um die spezifischen Anforderungen bei Abgasanwendungen nachzubilden. Diese Methoden setzten sich aus thermalen und hydrothermalen Langzeitalterungen, Temperaturwechseltests, Autoklaventests, Auslagerungen im Abgaskondensat und bestromten Alterungen zusammen. Ein wesentlicher Befund dieser Experimente war, dass der Einsatz einer robusten Passivierung eine erhebliche Verbesserung der Stabilität der ohmschen Kontakte herbeiführt. Dadurch konnte erstmals die Langzeitsstabilität von ohmschen Kontakten auf SiC bei 600 °C in hydrothormaler Umgebung gezeigt werden.

Die optimierten Bauelementkomponenten wurden dann erfolgreich in einen SiC-MISFET 'gate-first' Gesamtprozess zusammengeführt. Die Zuverlässigkeit von SiC-MISFET-Bauelementen mit passivierter Pt-Gate Metallisierung wurde anschließend untersucht. Die Bauelemente zeigten eine außerordentliche Stabilität in allen Alterungsexperimenten. Eine zeitaufgelöste, bestromte Alterung bei 500 °C bis zu 1000 Stunden zeigte eine absolute Änderung der MISFET Parameter kleiner als 10 % nach einem ersten burn-in bei 500 °C. Der Mechanismus, der für den Drift der Transistoreigenschaften nach dem burn-in verantwortlich ist, wurde anhand von TEM-Untersuchungen als die Diffusion von Pt aus der Gatemetallisierung in die oberste SiO₂ Schicht des ONO Gatestapels identifiziert. Der Betrieb eines SiC-MISFETs jenseits von 700 °C in Luft konnte erstmals gezeigt werden. Dies bestätigte die erhebliche Verbesserung der Zuverlässigkeit, die durch den Einsatz optimierter Bauelement-Komponenten ermöglicht wurde.

Schließlich wurden Demonstrator-Bauelemente mit Hilfe einer nanoporösen Pt-Schicht für den Einsatz als Gassensor funktionalisiert. Die Sensitivität dieser Bauelemente gegenüber NO, NO₂ und NH₃ Testgasen konnte bis zu Konzentrationen von 2 ppm belegt werden. Das Sensorsignal zeigte ein logarithmisches Verhalten und die Antwortzeit betrug weniger als 500 ms für alle untersuchten Testgase.

Contents

1	Introduction	1
1.1	Harsh Environment Devices	1
1.2	SiC Field-Effect Transistor Transducers	2
1.3	Content and Structure of This Work	3
2	Theoretical Background	5
2.1	Properties of Silicon Carbide	5
2.1.1	Intrinsic carrier density.	5
2.1.2	Doping of silicon carbide	7
2.2	Metal-Insulator-Semiconductor Structure	8
2.2.1	Ideal MIS structure	9
2.2.2	Real MIS capacitors	12
2.2.3	Charge transport in MIS structures	13
2.2.4	Dielectric breakdown	16
2.3	Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistors	17
2.3.1	Inversion channel n-MISFETs	18
2.3.2	Buried channel n-MISFETs	19
2.3.3	Temperature dependence of the threshold voltage	22
2.3.4	Electron mobility in the SiC-MISFET channel	23
2.4	SiC-MISFET Gas Sensors	24
2.4.1	Classical model of hydrogen detection mechanism	24
2.4.2	Detection mechanism of H-containing gases	25
2.4.3	Advanced models of the CO _x and NO _x sensitivity	27
3	Measurement Techniques	29
3.1	Electrical Measurements	29
3.1.1	Four-point probe resistance measurement	29
3.1.2	Specific contact resistivity measurements	30
3.1.3	Capacitance-voltage measurements	33
3.1.4	MISFET characterization	34
3.1.5	Time-zero dielectric breakdown measurements	34
3.2	Material and Thin Film Analysis Tools	35
3.2.1	X-ray photoelectron spectroscopy	35
3.2.2	Secondary ion mass spectroscopy	36
3.2.3	Inductively coupled plasma mass spectroscopy coupled with the pack extraction method	36
3.2.4	X-ray diffraction	36
3.2.5	Focused ion beam preparation of samples for SEM and TEM analysis . .	37
3.2.6	Wafer bow measurements	38
3.2.7	Micro scratch testing	39

3.3	Environmental Testing Methods	40
3.3.1	Thermal treatments at high temperatures	40
3.3.2	Temperature cycling tests up to 700 °C	41
3.3.3	¹⁸ O diffusion experiment setup	41
3.3.4	Autoclave testing	42
3.3.5	Temperature-current aging experiments	42
4	SiC-MISFET Process Technology	45
4.1	Process Flow	45
4.2	Patterning of the Field Oxide with a Controlled Shallow Sidewall Angle	46
4.3	Patterning of Pt and PtRh Thin Films	48
4.4	Sacrificial Layer Gate Insulator Protection during the Processing	50
4.5	Optimized Transducer Structure	54
5	Development of MISFET Components	55
5.1	High-Temperature Metallization Systems	55
5.1.1	Fabrication of the test samples and methodology.	56
5.1.2	Morphological degradation of unprotected Pt and PtRh metallizations after thermal aging	57
5.1.3	Stabilization with a protective coating	60
5.2	Protective Coatings for Harsh Environment Applications	65
5.2.1	Standard passivation materials	67
5.2.2	Synthesis of sputtered aluminum nitride (AlN) coatings	67
5.2.3	Synthesis of amorphous silicon carbide (a-SiC) thin films	69
5.2.4	Passivation test wafers	71
5.2.5	Environmental testing of metallization/passivation materials	72
5.2.6	Diffusion measurements	76
5.3	Ohmic Contacts to n-SiC for Harsh Environment Applications	80
5.3.1	Wafer-level measurements of the long-term stability at 500 °C in air and air/moisture	81
5.3.2	Accelerated aging at 600 °C in air and air/moisture	86
5.4	Gate Dielectrics	94
5.4.1	Characterization of 4H-SiC n-MIS capacitors	97
5.4.2	Analysis of trapping phenomena in ONO MIS structures	101
5.4.3	Temperature-dependent characterization of ONO n-MIS capacitors	102
6	SiC-MISFET Devices	107
6.1	SiC-FET Transducer Design	107
6.1.1	MISFET characteristics	108
6.1.2	Field-Effect mobility characteristics	110
6.1.3	Transducer figure-of-merit	112
6.2	Physics-Based Device Simulation with ATLAS	112
6.3	Reliability of Optimized Devices	116
6.3.1	Environmental testing of optimized MISFETs	116
6.3.2	Long-term temperature-current stress experiments	118
6.3.3	Exploration of the maximal operating temperature	119
6.4	Gas Measurements on Demonstrator Devices	120
7	Summary and Conclusions	123
7.1	Summary of All Results	123
7.2	Outlook	126

A	ATLAS Simulation Models and Parameters	I
B	List of Symbols	III
C	List of Acronyms and Abbreviations	IX
D	Curriculum vitae	XI
E	Publications	XIII
E.1	Peer-Reviewed Articles	XIII
E.2	Conference Contributions	XIII
E.3	Patent Applications	XIV