

05;06;12

## Особенности формирования и термостабильность многослойных невыпрямляющих контактов $n$ -GaAs с антидиффузионными барьерами на основе $TiB_x$ и Mo

© В.В. Миленин,<sup>1</sup> Р.В. Конакова,<sup>1</sup> В.Н. Иванов,<sup>2</sup> Г.В. Бекетов,<sup>1</sup> В.И. Полудин,<sup>1</sup> И.Б. Ермолович<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт физики полупроводников АН Украины,  
252650 Киев, Украина<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский институт "Орион",  
Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 26 октября 1999 г.)

Исследовались особенности термической деградации многослойных омических контактов Au–Mo– $TiB_x$ –AuGe–GaAs с антидиффузионными барьерами Mo и  $TiB_x$ , используемых при создании диодов Ганна. До и после отжига в аргоне при  $T = 400, 600, 800^\circ\text{C}$  в течение 60 с методом оже-электронной спектроскопии измерялись профили распределения компонент в контакте методами микроскопии атомных сил и растровой электронной микроскопии — микрорельеф границы раздела металл-полупроводник и морфология поверхности контакта. Измерялось также сопротивление мезаструктуры диода Ганна. Показано, что отжиг при  $T = 400^\circ$  не нарушает слоевой структуры контакта. Отжиг при  $T = 600^\circ\text{C}$  приводит к структурной перестройке слоев металлизации, сопровождающейся ее растрескиванием. Установлено, что фактором, определяющим термический порог деградации омических контактов Au–Mo– $TiB_x$ –AuGe–GaAs, является устойчивость слоя  $TiB_x$  к термовоздействиям. Обсуждаются причины соответствующих изменений барьерных антидиффузионных свойств Mo и  $TiB_x$ .

### Введение

Хорошо известно, что характеристики приборов на GaAs (частотный диапазон, уровень шумов, коэффициент усиления и др.) существенно зависят от свойств омических контактов (ОК) с полупроводником (величины переходного сопротивления, структурной и фазовой однородности межфазных границ). Поэтому выяснению роли различных технологических факторов, влияющих на формирование параметров ОК на GaAs, уделяется пристальное внимание в целом ряде работ [1–6]. Тем не менее задача получения ОК на  $n$ -GaAs с минимальными значениями контактного сопротивления, линейной вольт-амперной характеристикой, устойчивых к термическим воздействиям, остается не решенной до настоящего времени. Можно указать на следующие причины, приводящие к структурно-фазовой неоднородности ОК и способствующие деградации их характеристик при термических воздействиях: 1) образование на межфазной границе высокоомных интерметаллических фаз, в том числе нестабильных; 2) диффузионное перемешивание контактирующих материалов на межфазной границе, увеличивающее протяженность переходного слоя и вызывающее компенсацию проводимости приконтактной области GaAs; 3) образование глубоких, соизмеримых с толщиной активного слоя GaAs, областей проплавления, т. е. возникновение неоднородно распределенных выступов на границе раздела металл–полупроводник (МП) [7].

Первую и частично третью причины можно исключить путем использования в качестве слоев металлизации переходных металлов и их высокотемпературных сплавов. На перспективность такого подхода указывают

данные [8]. Так, контактные структуры, сформированные на основе Mo/Ge, Ta/Ge, TiW/Ge, не изменяют свой фазовый состав и микроструктуру вплоть до температур отжига  $350^\circ\text{C}$ . Еще более высокой термостабильностью обладают многослойные контакты на основе Ge/Mo/Ge/W, прошедшие специальную термообработку в атмосфере паров InAs [9].

Однако недостатком рассмотренных систем металлизации является тот факт, что между переходными металлами и мышьяком имеют место твердофазные взаимодействия, что понижает термостабильность контактов (причина 1 и 2). Последняя может быть исключена, если в состав металлизации включить дополнительный слой из термически устойчивых, химически пассивных соединений. К числу таковых могут быть отнесены пленки на основе боридов переходных металлов, которые кроме антидиффузионных свойств обладают низкими значениями удельного сопротивления [10], что является важным фактором при выборе типа металлизации для ОК.

Цель данной работы — изучение особенностей термической деградации ОК на основе многослойных металлизаций с антидиффузионным барьером  $TiB_x$ .

### Методика эксперимента

ОК изготавливались путем последовательного послойного формирования контактной структуры  $(1800 \text{ \AA})\text{Au}-(200 \text{ \AA})\text{Ge}-(1000 \text{ \AA})\text{TiB}_x-(200 \text{ \AA})\text{Mo}-(3000 \text{ \AA})\text{Au}$  с помощью магнетронного распыления Ge, Au,  $TiB_x$ , Mo в аргоне ( $5 \cdot 10^{-3}$  Torr) на подвергнутую фотонной очистке поверхность GaAs. После нанесения металлов для формирования омического перехода контактные структуры

отжигались при 500°C в потоке водорода. Для изучения термической стабильности сформированные ОК подвергались дополнительной кратковременной (60 s) термообработке при температурах 400, 600 и 800°C.

Процессы, протекающие при формировании и термической деградации контактов, анализировались с использованием послонной оже-электронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии и микроскопии атомных сил [11,12].

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблице представлены данные измерений сопротивления мезаструктуры диода Ганна с контактами, изготовленными в соответствии с вышеописанной технологией при различных температурах и временах отжига в атмосфере водорода.

Видно, что формирование ОК происходит в диапазоне температур 500°C и продолжительности отжигов  $\geq 30$  s. Как показали данные электронно-микроскопических исследований поперечных сечений контактов, ОК, сформированные в этих условиях, имели сплошной и относительно однородный фронт вплавления с глубиной  $\cong 2000 \text{ \AA}$ .

На рис. 1 представлены профили распределения элементов контактных структур до и после термических обработок. Так как характер "деформации" профилей отражает особенности процессов межслоевых взаимодействий в анализируемых структурах, из приведенных данных можно сделать следующие заключения относительно природы доминирующих факторов, определяющих свойства ОК при варьировании уровней термических воздействий.

До температур отжига  $\leq 400^\circ\text{C}$  слоевая структура контакта сохраняется. Не происходит значительного перераспределения компонент контактной структуры и образования интерметаллических соединений на межслоевых границах. В этом случае свойства контактов определяет степень завершенности реакции между Au-Ge и GaAs, обусловленной кратковременным технологическими отжигом ( $\sim 500^\circ\text{C}$ , 60 s).

Учитывая, что весовые соотношения Au и Ge выбирались такими, чтобы не соответствовать эвтектическому составу компонент, взаимодействие металлического слоя и полупроводника лимитируется взаимодиффузи-

ей компонент полупроводника и атомов золота. При температуре отжига происходит плавление контактной металлизации в тех областях, где состав Au-Ga(As) соответствует эвтектическому. При охлаждении в переходном слое контакта выделяются фазы Au-Ga, Au-Ge, Au(GaAs) [3,6], что приводит к формированию зернистой границы раздела (рис. 2). Их соотношение и тип зависят как от температуры отжига, скорости охлаждения, так и условий приготовления контакта [3,4].

Селективное поглощение Ga слоем металлизации создает предпосылки для его замещения на атомы Ge в приповерхностной области GaAs. Сформированный в этих условиях  $n^+$ -слой обеспечивает низкое контактное сопротивление.

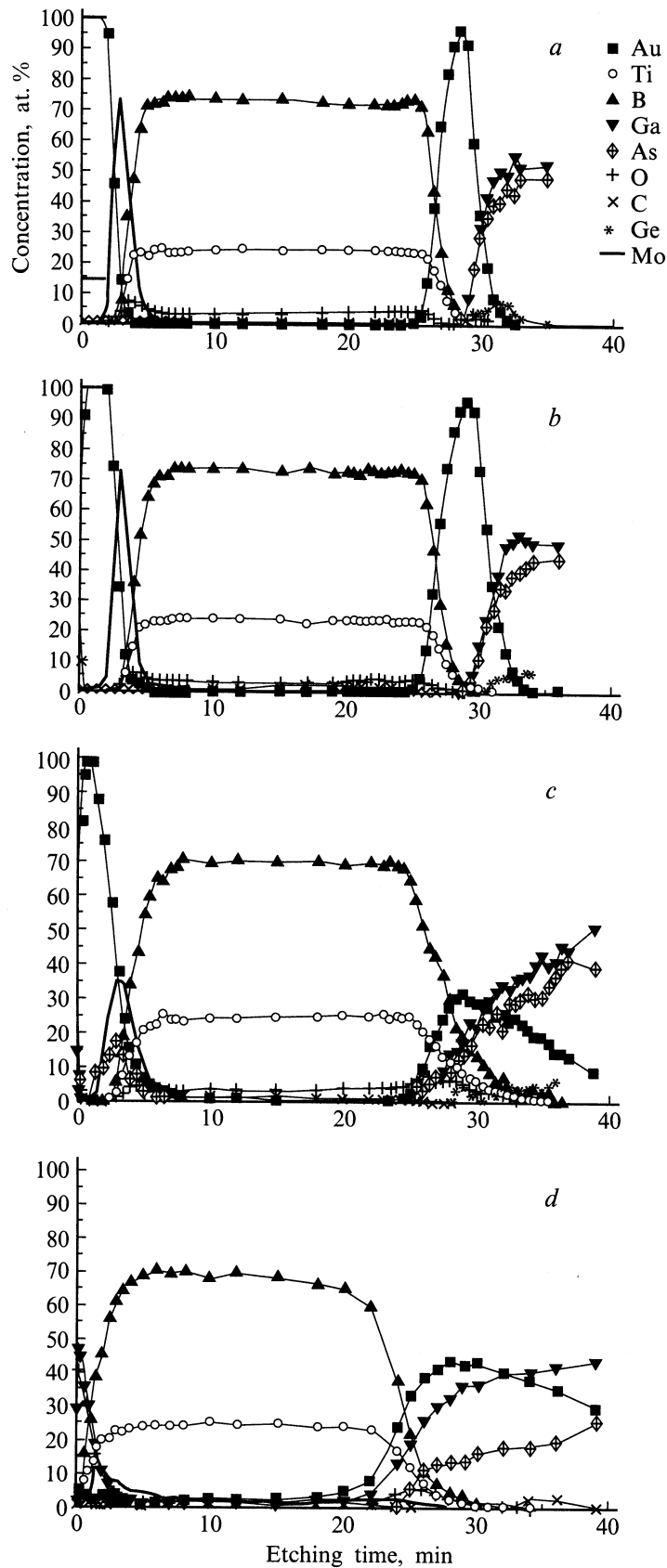
Последующий отжиг при 400°C сформированного в этих условиях контакта способствует полному завершению реакций на границе раздела с полупроводником, следствием чего является более глубокое проникновение Au и Ge в решетку GaAs. Слоевая структура контакта сохраняется, а морфология межфазной границы МП претерпевает дальнейшие изменения вследствие плавления контактной металлизации в тех ее микрообластях, где реакции не были завершены при технологическом отжиге (рис. 2).

В пользу сделанного предположения свидетельствует и сохраняющийся характер планарной шероховатости (рис. 2). Отжиг при температуре 600°C не приводит к разрушению слоевой структуры контакта, однако барьерные антидиффузионные свойства Mo и TiB<sub>x</sub> ослабляются. Следствием этого являются проникновение атомов Au из технологического слоя на межфазную границу с полупроводником и глубокое внедрение атомов Ga и As в слой металлизации. Тем не менее электрические параметры контактов не претерпевают значительных изменений (см. таблицу). Можно полагать, что отмеченные особенности в перераспределениях Au, Ga и As при сохранении величины контактного сопротивления и слоевой структуры контакта могут быть следствием локальной перестройки контактной структуры. Действительно, из данных растровой электронной микроскопии, представленных на рис. 3, следует, что структура контакта начинает существенно изменяться в результате отжигов при 600°C. Причем главной особенностью структурной перестройки слоя металлизации является локальное растрескивание металлического покрытия. В результате в пленочном покрытии создаются каналы, обеспечивающие в первую очередь глубокое проникновение компонент полупроводника в слой металлизации (рис. 1), которому способствует термическое разложение GaAs. Активное взаимодействие Ga с диффундирующими к границе раздела атомами Au, как и сохранение буферных свойств пленки молибдена будут ограничивать проникновение их на межфазную границу.

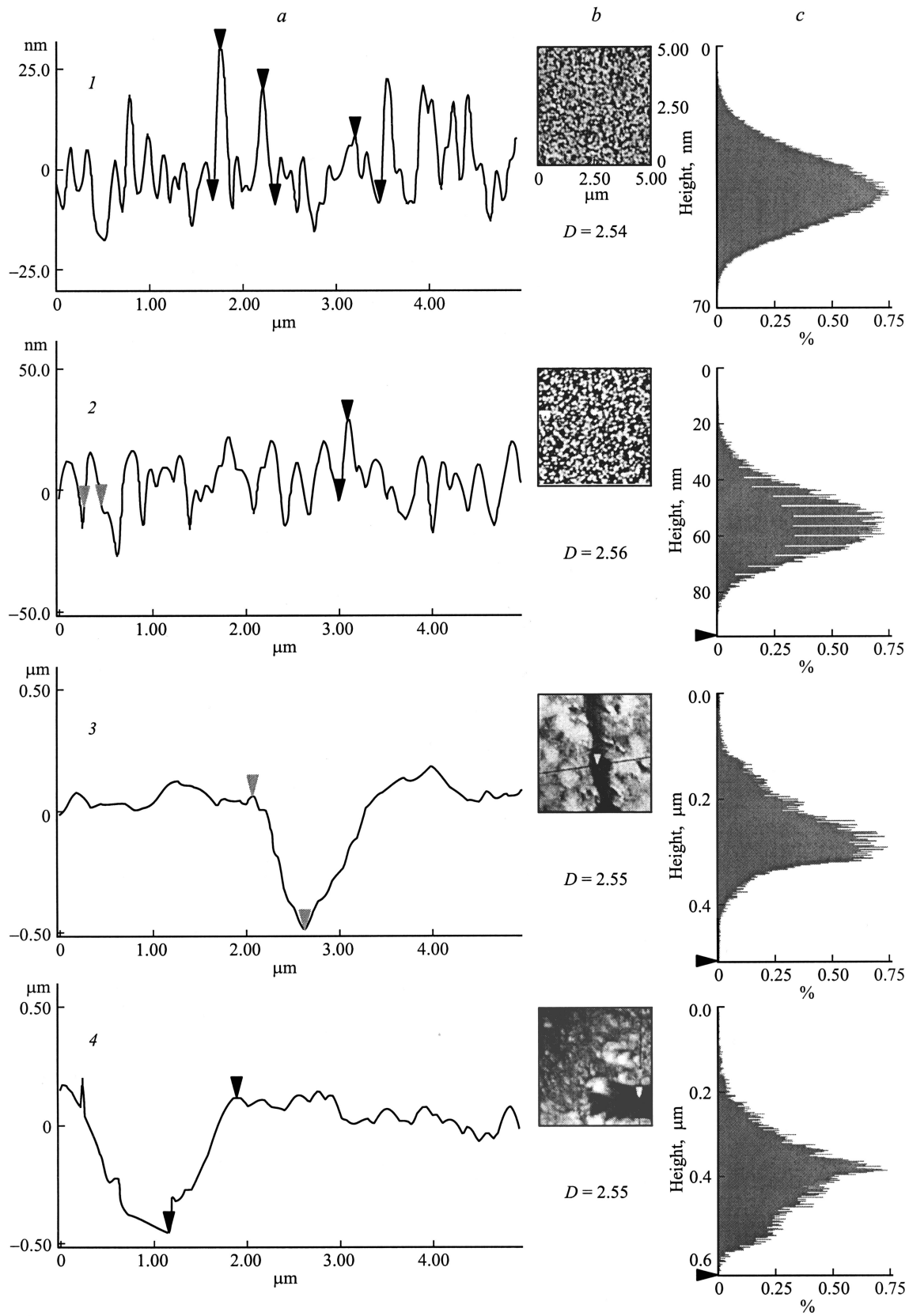
Увеличение температуры отжига до 800°C приводит к значительной трансформации слоевой структуры контакта. В этом случае, как следует из рис. 1, слой TiB<sub>x</sub> полностью теряет свои барьерные свойства и концентрация

Влияние температуры и времени отжига на сопротивление диодной структуры

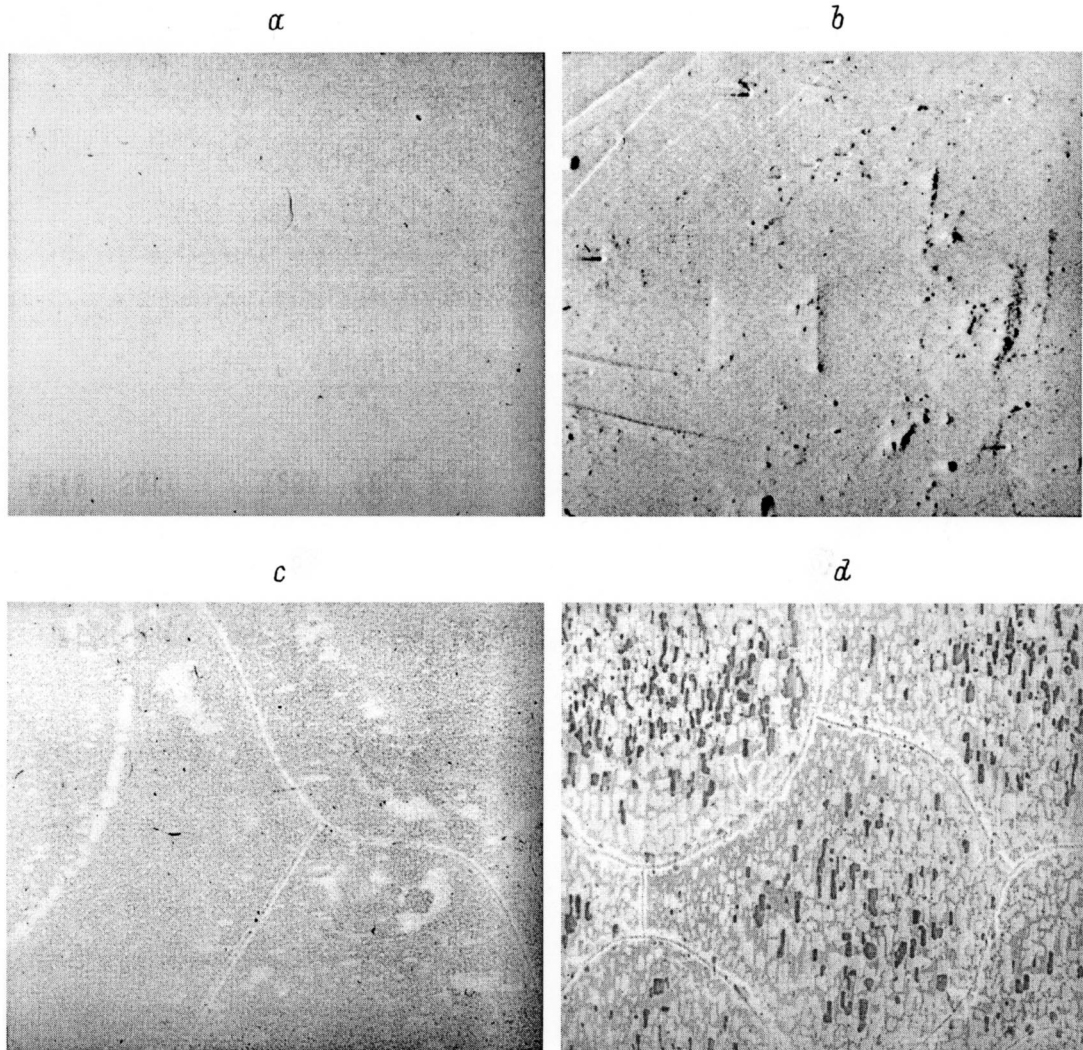
$T^\circ, \text{C}$ (60 s)	$R, \Omega$	Время, s ( $T = 500^\circ\text{C}$ )	$R, \Omega$
460	47	6	19.6
500	2.3	30	2.8
550	2.6	60	2.8
600	2.8	120	2.8
650	7.3	1800	2.8



**Рис. 1.** Профили распределения компонент в контакте Au–Mo–TiB<sub>x</sub>–Au–Ge–GaAs: *a* — исходный; *b–d* — после отжига 60 с при температурах 400, 600 и 800°C в аргоне соответственно.



**Рис. 2.** Микрорельеф границы металл–полупроводник (стравлен металлический слой) для разных условий отжига (см. подпись к рис. 1). *a* — шероховатость поверхности вдоль линии, указанной на *b*; *c* — гистограмма распределения неровностей по площади. *D* — фрактальная размерность.



**Рис. 3.** Изображение поверхности контакта Au–Mo–TiB<sub>x</sub>–AuGe–GaAs, полученное с помощью растровой электронной микроскопии (увеличение 500) для разных режимов отжига (см. подпись к рис. 1).

золота, поступающего на границу раздела с полупроводником, резко возрастает. Это в свою очередь приведет к усилению фазообразования в контактах, доминирующую роль в котором могут играть Au<sub>2</sub>Ga, Au<sub>7</sub>Ga<sub>2</sub> [3], а также, возможно, стабильные фазы окислов Ga, Ti и В [13]. Возникающие микрокристаллизационные эффекты приводят к получению грубой и неоднородной поверхности раздела, как это следует из данных, приведенных на рис. 2. Топографическая неоднородность такой поверхности не описывается нормальным распределением Гаусса. Это обстоятельство свидетельствует о существенной роли активационных процессов на границах раздела фаз. Сформированный в этих условиях микрорельеф поверхности раздела определяется химическими реакциями между компонентами контакта и термическим разложением полупроводниковой подложки.

Присутствие различных фаз и связанная с ними шероховатость поверхности раздела способствуют ухудшению электрофизических характеристик контакта как

вследствие возрастания неоднородности легирования поверхностного слоя полупроводника, так и вследствие образования протяженного сложного химического состава промежуточного слоя между контактообразующими слоями. Кроме того, данные по оже-профилированию не зафиксировали присутствия атомов Ge как в слоях металлизации, так и в приконтактном слое полупроводника. Остается невыясненной природа стоков, обуславливающих локализацию атомов Ge. Все отмеченные факторы приводят к резкому возрастанию контактного сопротивления (см. таблицу).

Таким образом, термический порог деградации изучаемых ОК зависит от устойчивости слоя TiB<sub>x</sub> к температурным воздействиям. В пользу данного механизма деградации контактных структур свидетельствует и малое значение энергии активации диффузии Ga ( $\leq 0.3$  eV), рассчитанное с использованием экспериментальных данных, представленных на рис. 1. Как уже отмечалось выше (рис. 3), деградация контактных структур начина-

ется локально по порам и трещинам. Можно отметить три причины, приводящие к локальному разрушению слоя  $TiV_x$ .

Во-первых, это — микротрещины в слое, вызванные его структурной релаксацией при отжиге. Известно, что слои, напыленные магнетронным методом, характеризуются очень высоким уровнем внутренних сжимающих механических напряжений [14]. Нанометрический размер зерен и значительно превосходящее его по объему атомно-разупорядоченное межзеренное пространство могут существенно изменять как упругие свойства изучаемого материала, так и механизмы его структурной релаксации. Имеющиеся в настоящее время сведения о механических свойствах слоев  $TiV_x$  и о влиянии на них технологических факторов ограничены и противоречивы, что не позволяет сделать однозначных выводов об особенностях механизмов структурной релаксации в исследуемых объектах. Имеется лишь качественное соответствие взаимосвязи микроструктуры и напряженного состояния пленки.

Во-вторых, реакции металлов, входящих в состав металлизации контакта, с пленкой  $TiV_x$ . Эти взаимодействия могут иметь место в первую очередь на межкристаллитных поверхностях с атомно-разупорядоченной структурой. Реакции, протекающие в локальных участках при повышенных температурах, могут способствовать образованию пор в пленках  $TiV_x$ , которые являются источниками зарождения микротрещин.

В-третьих, понижение коррозионного сопротивления слоев при повышении температуры отжига. Как показано в [15], аморфные пленки бориды титана при сравнительно невысоких температурах отжига взаимодействуют с кислородом с образованием  $TiO_2$  и  $V_2O_5$ . Последнее соединение является летучим и удаляется из контакта. В результате формирования гетерогенной композиции, состоящей из зерен  $TiV_x$  и  $TiO_2$ , сплошность пленки нарушается.

Варьируя режим получения барьерного слоя  $TiV_x$ , можно значительно уменьшить влияние отмеченных факторов, т. е. формировать контакты с более высоким порогом устойчивости к термовоздействиям.

В заключение отметим еще одну важную особенность исследованных объектов, связанную с изменениями геометрии межфазной границы в структурах, подвергнутых различным отжигам. Данные топографических исследований, выполненные с помощью микроскопии атомных сил, показывают, что поверхность раздела фаз МП является фракталом [16] с размерностью  $D = 2.54$ . Нерегулярность и шероховатость поверхности не изменяется при отжиге  $400^\circ\text{C}$  ( $D = 2.56$ ). Отжиг при  $600^\circ\text{C}$  приводит к скачкообразному изменению фрактальной размерности до  $D = 2.25$ , которая сохраняется при  $800^\circ\text{C}$ . Связь этой величины с характером физико-химических процессов неясна. Тем не менее обращает на себя внимание то обстоятельство, что скачок фрактальной размерности совпадает с началом деградиационных процессов в контакте.

## Выводы

Показано, что включение в структуру контакта слоев  $TiV_x$  позволяет повысить порог его устойчивости к термическим воздействиям. Проанализированы физико-химические причины, приводящие к ухудшению параметров ОК на GaAs при высокотемпературных отжиге и предложена модель деградации контактной структуры с антидиффузионным барьером  $TiV_x$ .

Работа выполнялась при поддержке Украинского научно-технологического центра (проект № 464).

## Список литературы

- [1] Стриха В.И., Попова Г.Д., Бузанева Е.В. // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. 1975. Вып. 20. С. 20–35.
- [2] Braslau N. // Thin Solid Films. 1983. N 104. P. 391–397.
- [3] Лапишинов Б.А., Камлев А.В., Кравченко Л.Н., Оплеснин В.Л. // Зарубежная электронная техника. 1987. № 5. С. 58–73.
- [4] Ионная имплантация и лучевая технология / Под ред. Дж. Вильямса, Дж.М. Поута. Пер. с англ. Киев: Наукова думка, 1988. 360 с.
- [5] Каганович Э.Б., Свечников С.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1991. Вып. 22. С. 3–21.
- [6] Голдберг Ю.А. // ФТП. 1994. Т. 28. Вып. 10. С. 1681–1698.
- [7] Иванов В.Н., Коваленко Л.Е., Сумская Т.С. и др. // ЭТ. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1988. Вып. 4 (195). С. 49–53.
- [8] Anderson W.T. et al. // IEEE Trans. Ind. Electron. 1982. Vol. ID-29. N 2. P. 149–153.
- [9] Murakami M., Price W.H., Shih Y.-C. et al. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. N 8. P. 3288–3294.
- [10] Андриевский Р.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 57–77.
- [11] Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Киев: Наукова думка, 1982. 599 с.
- [12] Binning G., Quata C.F., Gerber C. // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 54. P. 930–933.
- [13] Брянцева Т.А., Волков А.И., Дворянкина Г.Г. // ЭТ. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1977. Вып. 3(119). Сер. 2. С. 40–47.
- [14] Chen J., Barnard S.A. // Materials Science and Engineering. 1995. Vol. A191. P. 233–238.
- [15] Sood D.K., Mukherjee S., Katselis G. et al. // Surf. Coat. Technol. 1998. N 103–104. P. 304–311.
- [16] Федер Е. Фракталы. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 254 с.