第10卷 第3期　　半 导 体 学 报　　Vol. 10, No. 3
1989年3月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Mar., 1989

钨硅化物砷化镓 Schottky 接触的形成和特性

祝忠德　许　虹　宁宝俊　李晓光
（北京大学微电子研究所）

1987年9月9日收到

本文报道了钨硅化物-砷化镓 Schottky 接触的形成过程和电学特性. 实验表明，WSi_x/GaAs Schottky 接触具有优越的 I-V 特性，势垒高度保持在 0.8V，理想性因子实际上保持在 1，并具有高温稳定性. 研究表明，除了硅化物的成份，表面处理工艺和硅化物淀积技术也将对 Schottky 接触的 I-V 特性和热稳定性产生强烈的影响. 本文提出利用对 GaAs 衬底的溅射腐蚀和在淀积过程中加以负的衬底偏置能显著地改进金属层与衬底的粘附性.

主题词: 砷化镓集成电路，肖特基接触，难熔金属硅化物

一、引　言

与硅的集成电路相似，以自对准技术来制造 GaAs MESFET 可使工艺简化、有利于研制 GaAs 的大规模集成电路. 因为器件的 N^+ 注入的源漏区要经受 700°—900℃ 的高温退火，所以要求栅金属与 GaAs 衬底的 Schottky 接触具有优越的热稳定性. 钨及其化合物诸如钨的硅化物[1]，钨铝合金[2]，钨的氮化物[3]连同纯钨材料本身[4]都能在 GaAs 上形成稳定的 Schottky 接触并具有较高的势垒高度. 钨的硅化物是目前自对准技术中最成功的栅金属材料. Sang-Mo Shin[5] 比较了目前国际上几个有代表性的 WSi_x/GaAs 接触的实验结果. 见表 2.

Schottky 势垒高度，二极管的理想性因子常被用作判定热稳定性的参数. 由于存在着自建耗尽区且 C-V 技术不能用于高正向偏置二极管，故仅在界面 500Å 以下区域的掺杂浓度可被检测而硅化物-砷化镓界面和临近界面的过渡层是无法检测的. RBS, Auger 和 SIMS 等技术可用来探测界面的反应. Auger 谱比 RBS 具有更高的检测灵敏度. 本文以 Schottky 二极管的正向和反向电流来表征 WSi_x/GaAs 接触的性质. 二极管的反向电流与 Schottky 势垒高度呈指数关系；与衬底的缺陷密度呈线性关系，因而能灵敏地检测二极管是否失效. C-V 测量所获得的势垒高度与 I-V 测量结果有一定的差异[6]，但 C-V 特性更能直接反映外加偏压对结耗尽层宽度的控制情况. 本文给出两种 WSi 膜淀积方法对 Schottky 特性的影响. 并且指出用对衬底的溅射腐蚀和在淀积过程中衬底加负偏置的方法可以显著改进 WSi 膜与 GaAs 衬底之间的粘附性.

二、样品制备

样品为(100)取向的 n 型 GaAs 衬底硅掺杂到 $(5.9—6.2)\times10^{16}cm^{-3}$. 硅化物淀积以前,样品要进行严格的清洁处理去掉表面有机物的沾污、样品最终在稀释的 NH_4OH 溶液中浸泡以去除 GaAs 表面的碳[7]沾污和自然氧化物,并在高纯氮气中吹干.

钨硅薄膜用两种技术来淀积,其一是用单一复合靶的射频溅射:即在高纯钨靶上覆盖硅小片组成一个复合靶,改变硅片的表面积来改变溅射薄膜的成份. W-Si 膜在 20 毫托的氩气中淀积厚度约 3000Å. 第二种方法是用一个具有直流磁控溅射靶 (W) 和一个射频溅射靶 (Si) 的双靶共溅射系统. W-Si 膜是在 10 毫托的氩气中淀积形成. 衬底旋转以确保薄膜均匀. 钨靶溅射的功率密度为 $3W/cm^2$,硅靶溅射具有功率密度为 $2.1W/cm^2$. 用反应离子刻蚀(RIE)方法刻蚀硅化物图形,腐蚀气体为 CF_4 和氧的混合气体. 当氧气含量为 10%,腐蚀功率为 150W,腐蚀速率约为 200Å/min. 硅化物与 GaAs 衬底之间有很好的腐蚀选择性.

样品的正反面和四周都用 PECVD 的 SiO_2 作包封材料,然后样品在氮氢混合气体中退火 20 分钟. 在粘附性研究中,样品在卤素灯 RTA (快速热退火)系统中进行快速热退火. 退火以后,样品背面的 SiO_2 层用反应离子刻蚀去掉 ($CF_4:O_2=6:1$, RF 功率约为 150W). 背面蒸发 Au-Ge 合金并在 450℃ 中烧结约一分钟.

W-Si 膜的成份用 RBS 或 Auger 谱进行分析,以 SEM 观察在各种温度退火以后样品的表面形貌.

三、Schottky 接触 I-V 特性的分析

二极管的正向和反向电流电压特性是在一个不透光的系统中在室温下进行测量的. I-V 数据以修正的热发射理论进行分析,二极管的正向特性表为[8]:

$$I=SJ_s\cdot[\exp(qV/nkT)-1] \tag{1}$$

$$J_s=A^{**}T^2\exp(-q\phi_B/kT) \tag{2}$$

Schottky 势垒高度, ϕ_B 和理想性因子, n 由下列方程求得:

$$\phi_B=(kT/q)\cdot\ln(A^{**}T^2S/I_s) \tag{3}$$

$$n=(q/kT)\cdot(\partial V/\partial\ln I) \tag{4}$$

J_s 是饱和电流,外推 lnI-V 曲线到 $V=0$ 的值, S 是二极管的面积, k 是波尔兹曼常数. q 是电子电荷, A^{**} 是理查德逊常数,这里取值为: $8.44Acm^{-2}K^{-2}$.

对于反向偏置的二极管, Schottky 势垒降低起支配作用[8].

$$\begin{aligned}I_R&\cong I_s\ (\text{对 } V_R>3kT/q)\\&=SA^{**}T^2\exp(-q\phi_{B0}/kT)\exp(q/kT\sqrt{qE/4\pi\varepsilon_s})\end{aligned} \tag{5}$$

ϕ_{B0} 是零电场渐近势垒高度. 电场 E 由下式给出:

$$E=\left[\frac{2qN_D}{\varepsilon_s}\cdot(V+V_{bi}-kT/q)\right]^{1/2} \tag{6}$$

因此理想的反向电流将随所加反向偏压缓慢增加[由(5)式]．同时又是 Schottky 势垒高度的强函数．一般情况下，二极管反向电流还会有一个产生复合电流分量．

1. 二极管特性

所有二极管按其 I-V 特性可分为两类，如图 1 所示．我们在同一座标上画出此两类二极管的正反向电流与偏压 V 的关系．A 类型是复合靶溅射结果：ϕ_B 在 0.65V 左右，理想性因子为 1.05；B 类型是共溅射淀积的样品 $\phi_B \sim 0.8$V，n 实际上为 1．在相同的偏置条件下 A 类样品的电流密度在正向和反向两方面都要比 B 类型高大约 200 多倍，此结果与这两类样品势垒高度差为 0.15V 相一致．

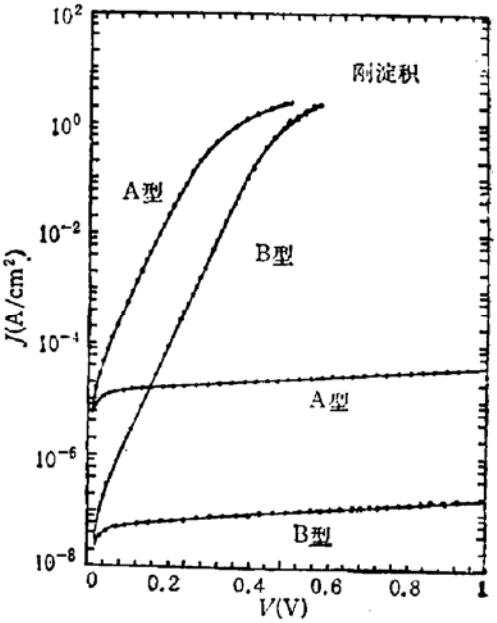

图 1　A 型和 B 型二极管正向和反向 I-V 特性

对于 GaAs MESFET，器件的输出电流约与栅压的平方成正比，器件的跨导与栅压成正比．高的 Schottky 势垒意味着 MESFET 可以承受更高的正栅压而引起较低的过剩正向电流．这对于制造增强型器件更有意义．另外器件在较高的栅压下工作时，由于衬底材料不均匀性所引起的阈值电压的标准偏离的影响大为减小，从而可以大幅度地提高器件的成品率[9]．

表 1　A 类和 B 类二极管参数与沉积条件

类　型	A			B
靶	复合	复合	复合	共溅射
n	1.03	1.07	1.04	0.99
ϕ_B	0.64	0.61	0.64	0.79
薄膜成份	$WSi_{0.42}$	$WSi_{0.5}$	$WSi_{2.3}$	$WSi_{0.6}$
Ar 气气压	20 毫托	20 毫托	20毫托	10毫托
功率密度	RF 0.8W/cm²	RF 0.8W/cm²	RF 0.8W/cm²	W：DC 磁控
				3W/cm²
				Si：RF 2.1W/cm²
衬底偏压	−80V	无	无	无
衬底旋转	不	不	不	是
退　火	n 和 ϕ_B 在较低的温度下退化并具有较大的偏差			n 与 ϕ_B 直至 750℃ 保持恒定

从 I-V 的反向特性看，A 类和 B 类曲线在半对数座标上都严格平行．很明显镜象力降低效应对两种类型二极管是一致的．这两类器件的反向电流密度的恒定比率一直保持到反向偏置超过 IV，因而可以假定耗尽区的产生电流在两种情况下也是一样的．

由 C-V 测量得到的在硅化物-GaAs 界面以下显示一个平坦恒定的分布．所有这些观察表明A类与B类性能差异主要是由 Schottky 势垒高度差别引起．这可能是由于不同的界面费米能级钉扎位置的影响而不是衬底的效应．表1归纳了样品淀积条件和二极管的特性．

由表1我们注意到三种 WSi_x 的成份 $x=0.42$，0.6 和 2.3 都给出了一致的 $\phi_B\sim0.64V$，理想性因子 n 接近于1的结果．在淀积过程中，$-80V$ 的衬底偏压并不使淀积样品的势垒高度和理想因子退化．

对于B类样品在各种温度退火以后，反向电流在700℃开始增加且在800℃退火也保持了原有的水平，仍然比A类未经退火的样品小一个数量级．Schottky 势垒高度，ϕ_B 一直到退火温度上升到800℃时仍保持在0.8V，理想性因子在800℃退火时开始有所变化．随着退火温度上升到900℃，接触不再是一个整流型接触．B类型 WSi_x/GaAs 接触势垒高度和理想性因子直到退火温度上升到800℃前保持不变．显示了高温稳定性．结果见文献[1]．

表2列出了与其它作者实验结果的比较．由表可知本文报道的 WSi_x/GaAs 接触的理想性因子最接近于1，势垒高度达到0.8V．Sang-Mo Shin[5] 在1987年报道了势垒高度达到0.8V，理想性因子为1.05．理想性因子保持在1这个事实表明二极管的I-V特

表2 关于 WSi_x/GaAs Schottky 接触实验结果比较

研究者	Shin et al.	Ohnishi et al.	Takatani et al.	Kanamori et al.	Jackson et al.	本工作
组成（Si%） 共溅射 化合物 复合靶	12—45 25	33—44	17—53	17—44 17	10,25,45	38 30,38,70
炉子退火 温度(℃) 时间(分)	600—900 15	700—850 20	800 20	800 20	850 20	500—800 20
势垒高度（V） 理想因子 退火对 ϕ_B 的影响	0.8 1.05 无	~0.75 ~1.1 无	减小	~0.75 ~1.1 增加		0.8 0.99 800℃以下无影响
溅射靶 共溅射 化合物 复合靶	W, Si W_5Si_3	W,Si	W, Si	W,Si_2, Si W_5Si_3	W,Si	W, Si 是
溅射模式 RF 二极管 DC 磁控 RF 磁控	W, Si W_5Si_3	W,Si	W,Si	W,Si_2,Si	W,Si	Si，复合靶 W
薄膜界面 检测	AES IV, CV	EMP,RBS IV	RBS,SIMS IV	AES IV	SIMS,CV IV,CV	RBS, AES IV,CV

性遵循理想的热离子发射理论.

A 类样品的势垒高度维持在 0.64V 左右，理想性因子略大于 1，并且二极管参数有更强烈的温度关系.

2. Auger 谱分析

在文献[1]中我们曾以 RBS 来检测硅化物与砷化镓之间的互扩散和界面反应. 在退火温度低于 800℃ 时没有发现任何冶金学性质的变化，尽管器件的反向电流在退火温度低于 700℃ 时就开始退化.

Auger 电子能谱具有更高一些的检测灵敏度. 配合利用离子溅射可对样品进行剥层分析，以得到淀积薄膜的成份随深度的变化和界面的互扩散. 对膜的表面及膜与 GaAs 界面的 Auger 谱扫瞄没有发现其它杂质元素的沾污，说明样品的清洁处理过程得到了较严格的控制.

图 2 和图 3 给出 B 类样品未退火样品与 800℃ 退火以后样品 Auger 谱的比较. 由图可见，由共溅射所淀积 W-Si 膜在深度方向并不均匀而呈现出分层结构形式. 第一层与最后一层都是富钨层，这种情况与淀积的过程有关. 理想的分层结构其百分浓度应该

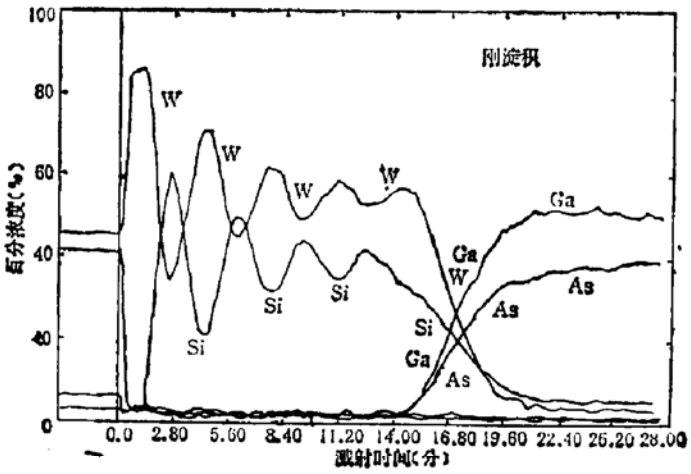

图 2　共溅射淀积 WSi 膜的百分浓度

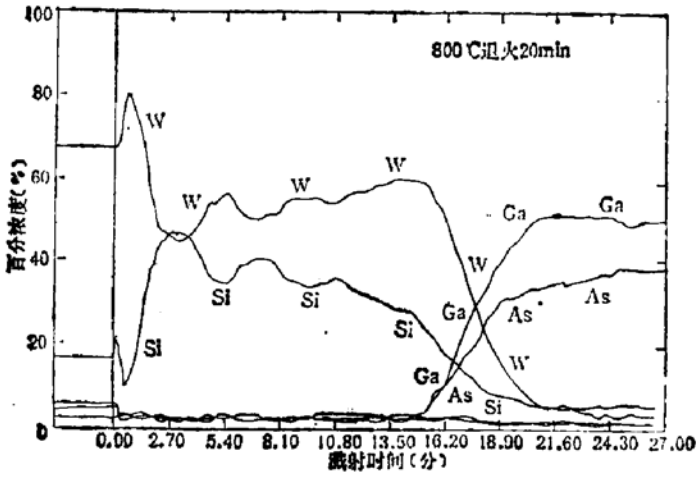

图 3　经 800℃ 退火以后共溅射淀积 WSi 膜的百分浓度

是一些等高的（对W或 Si）台阶．但在实际上样品上被溅射剥离的斑痕是不平整的．因而在每一新的剥离层中都会包含着以前各层中的成份．所以观测到的百分浓度呈起伏并且峰高逐渐下降而变得模糊，这都是由于在深度方向上分辨率下降所致．剥离速率约 140 Å/min.

经过 800℃，20 分钟的炉子退火，其起伏形状趋于消失，这与各层之间的固相反应和扩散有关．经过 800℃ 的退火样品已经明显观察到界面的互扩散．

复合靶溅射硅化物成份在深度方向是均匀的．这里不再给出图表．

一些作者[9]十分强调薄膜成份对 Schottky 接触特性的影响．一般认为 $WSi_{0.6}$ 这样的原子比最为适宜，在这个成份附近，WSi 膜与 GaAs 之间的应力消除（Stress Free）．因而薄膜在经高温退火以后不会龟裂或脱落．

从我们的实验来看，薄膜成份确实是个重要的因素，但并不是那样的临界和苛刻．淀积技术，衬底表面处理都会对结果产生强烈影响．如 B 类样品尽管其成份在深度方向并不均匀，但仍显示与衬底很好的粘附性和优越的 Schottky 特性；相反 A 类样品中有的成份非常接近于 $WSi_{0.6}$，但是由于淀积条件、样品处理或包封不当等原因而出现高温退火后薄膜脱落，见表 3．实验发现在淀积以前在反应室内溅射腐蚀 GaAs 的表面，然后再在原位淀积硅化物或者在淀积过程中用衬底加负偏压的方法都可以非常明显增进薄膜与衬底之间的粘附性．

3. *C-V* 特性

GaAs MESFET 是利用了 Schottky 接触耗尽层的特性．二极管的 *C-V* 特性反映了外加偏压对耗尽层宽度控制的情况．

WSi_x/GaAs Schottky 结的 *C-V* 特性遵循单边突变结近似．对于均匀掺杂的衬底，满足 $1/C^2$-V 的直线关系[8]：

$$\frac{1}{C^2}=\frac{2(V_{bi}-V-kT/q)}{q\varepsilon_s N_D} \tag{7}$$

其中 N_D 为衬底掺杂浓度，V_{bi} 为自建势，V 为外加偏压，ε_s 为 GaAs 的介电常数．

实验发现，在退火温度增加到 800℃，$1/C^2$-V 仍然保持了很好的直线关系，说明衬底载流子浓度是均匀的．

耗尽层宽度W与外加偏压V的关系为：

$$W(V)=\frac{\varepsilon_s}{C} \tag{8}$$

W的值由测量的电容值换算得到的．

图 4(a) 给出在 750℃ 和图 4(b) 800℃ 两种温度下退火以后在同一基片上不同管芯的耗尽层宽度受外加偏压控制的情况．由图可见，在退火温度一直达到 750℃ 时，退火后各管芯之间的 $W(V)$ 关系的一致性非常好．（曲线几乎重合）．而当退火温度提升到 800℃，同一基片上各个二极管的 $W(V)$曲线变得很分散．这一点与 I-V 测量结果相一致．由文献[1]可知当退火温度提升到 800℃ 以上时，I-V 测量得到的势垒高度值下降，而理想性因子增大，并且参数的离散性增加．可见 *C-V* 测量也可用来评价 Schottky 接触的热稳定性．

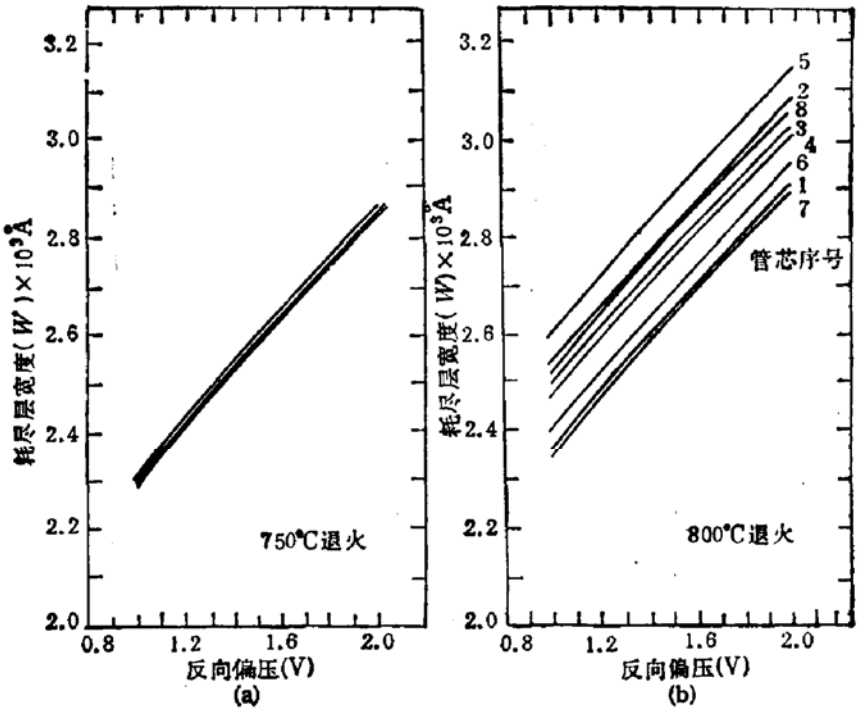

图 4　两种退火温度下耗尽层宽度受外加偏压的控制

4. 溅射腐蚀和衬底偏压的影响

对于可重复的良好的 Schottky 接触；在金属淀积以前保持一个"清洁"的 GaAs 表面是非常重要的。有人曾经指出[10]，在化学清洗以后在淀积反应室内首先溅射腐蚀去除

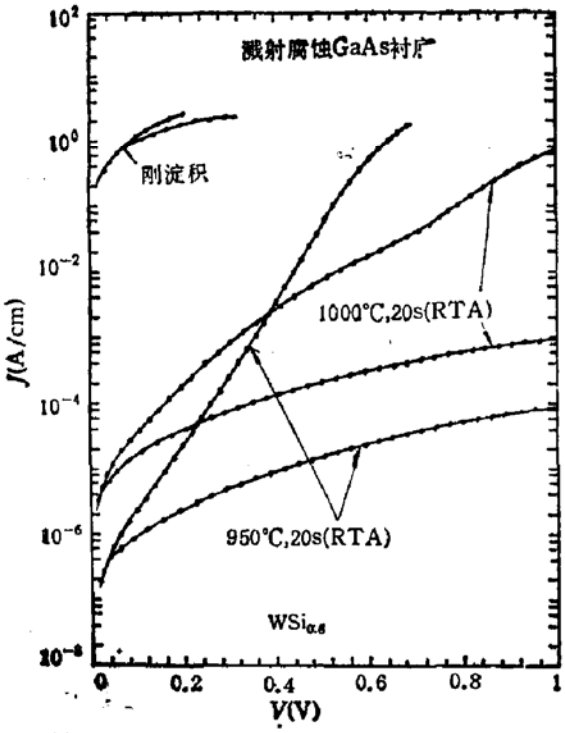

图 5　用溅射腐蚀 GaAs 衬底的 $WSi_{0.6}$/GaAs 二极管正向和反向特性和退火恢复

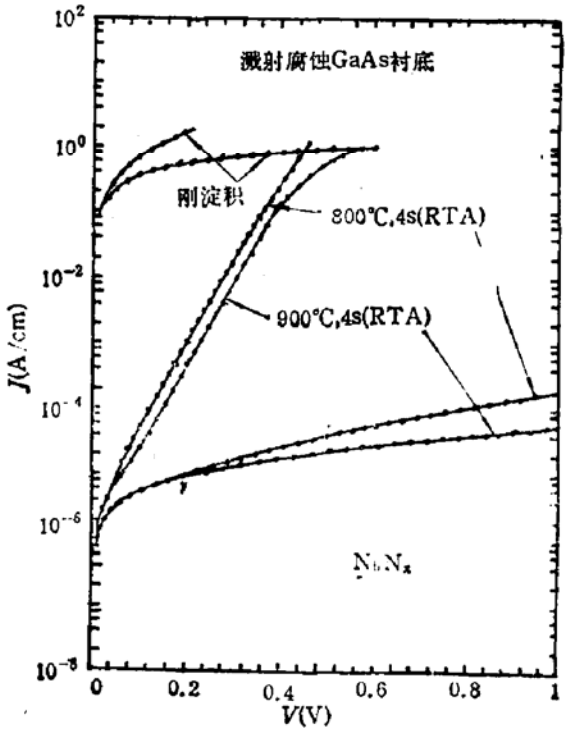

图 6　用溅射腐蚀 GaAs 衬底的 N_bN_x/GaAs 二极管的正,反向特性和退火恢复过程

化学清洗以后残留的表面沾污。随后样品在原位淀积金属层。我们的研究发现用溅射离子轰击 GaAs 表面会在衬底留下一个薄的表面损伤层。这一损伤层能在势垒内提供一些隧道电子态而导致非整流型的二极管特性。在损伤层内产生-复合中心将导致二极管反向电流的增加和理想性因子的退化。图 5 给出了在硅化物淀积以前 GaAs 表面经溅射腐蚀的 $WSi_{0.6}$/GaAs Schottky 二极管在快速热退火前后 I-V 曲线的比较。样品硅化物是由复合靶溅射得到的。刚淀积后的样品呈欧姆特性。在经快速热退火以后 Schottky 结的整流特性恢复。最佳的结果是在 950℃ 退火 20 秒钟。对于 $\ln J$-V 正向特性更为仔细的观察发现在不同的电压区间出现两个不同的斜率。这种现象可解释为在二极管面积内有两种 Schottky 接触的形成并以并联的形式存在。在 1000℃ 下快速热退火后二极管失效。由 RBS 测量发现这时在硅化物和砷化镓表面存在着严重的界面反应。

在其它难熔金属栅材料中也观察到类似的现象。图 6 给出了氮化铌-砷化镓 (N_bN_x/GaAs)接触的实验结果。在退火恢复过程中，样品经 800℃，4 秒钟的热退火，理想性因子恢复到 1.2，势垒高度恢复到 0.69V。尽管溅射腐蚀样品的二极管特性不如化学清洗的好，但是硅化物和砷化镓之间的附着性恰大为改善，由表 3 可见，样品经 1000℃ 的高温退火都不会脱落。寻求适当的热退火条件可使二极管特性得到更好的恢复。

在硅化物淀积过程中衬底上加上一个直流负偏置也能非常明显改进粘附性。关于金属粘附性，溅射腐蚀和衬底偏压之间的关系归纳于表 3。

表 3 溅射腐蚀和衬底偏置对粘附性的影响(A 类样品)

样品号	淀积方法	成 份	说 明
1	无溅射腐蚀	$WSi_{2.3}$	600℃炉子退火后脱落 $n=1.05$, $\phi_B=0.70$V (500℃退火)
2	溅射腐蚀 50W, 6min	$WSi_{2.3}$	在 1000℃ RTA 后不脱落 $n=1.3$, $\phi_B=0.57$V(1000℃,RTA)
3	无溅射腐蚀	$WSi_{0.6}$	700℃炉子退火后脱落
4	溅射腐蚀 50W, 6min	$WSi_{0.6}$	在 1000℃, RTA 后不脱落 $n=1.6$, $\phi_B=0.75$V (950℃,RTA)
5	−80V 偏压	$WSi_{0.6}$	在 950℃, RTA 后不脱落 在 900℃ 炉子退火后不脱落
6	溅射腐蚀 50W, 6min	N_bN_x	在 800℃ 炉子退火后不脱落 $n=1.2$, $\phi_B=0.69$V(800℃,炉子退火)

四、结 论

我们已证实了 WSi_x/GaAs Schottky 接触的电学特性与形成的工艺过程有强烈的关系。实验发现了两种类型的 I-V 特性：B 型样品观测到势垒高度 ϕ_B 为 0.79V，理想性

因子为 1，这与理想的电子热发射理论相一致。显示出优越的整流特性；而 A 类样品的 ϕ_B 为 0.64V，n 为 1.05。这些参数与硅化物的成份 WSi_x（x 由 0.42 至 2.3）没有关系。A，B 两类 I-V 特性的差别可以其势垒高度 0.15V 的差别来解释。对 B 型二极管，在经受 750℃ 高温炉子退火后没有发现 ϕ_B，n 和反向电流的变化，显示了钨硅化物栅的热稳定性。

C-V 测量表明，WSi_x/GaAs Schottky 结的 $1/C^2$-V 呈直线关系因而遵循单边突变结近似的假定。在退火温度提高到 800℃ 时，由 C-V 法测得的衬底载流子浓度仍是均匀平坦的分布。在 750℃ 以下退火的样品的耗尽层宽度与外加电压关系的一致性非常好。在退火温度达到 800℃，各个二极管的 $W(V)$ 曲线变得很分散。C-V 分析提供了评价 Schottky 接触热稳定性的又一种方法。

Auger 谱分析表明，WSi_x/GaAs Schottky 二极管特性的退化与在高温退火过程中硅化物与 GaAs 衬底之间发生界面反应与互扩散有关。对共溅射的样品发现硅化物成份在深度方向并不均匀而呈周期性起伏，在界面处的富钨层可能起到硅原子扩散阻挡层的作用。实验表明，硅化物成份对 Schottky 特性的影响是个重要因素但不是那样的临界和苛刻。

本文也提出了两种增进金属与 GaAs 衬底之间粘附性的方法。在硅化物淀积之前对 GaAs 表面进行适度的溅射腐蚀可以明显改进硅化物与衬底之间的粘附性。溅射腐蚀形起界面一薄损伤层使样品显示出欧姆特性，但对 A 类样品进行高温快速热退火以后 I-V 特性可以得到恢复。

在硅化物淀积过程中衬底加一负的偏压。样品的 I-V 特性不受影响，但粘附性恰大为增强了，这种方法能更好地兼顾粘附性和电学参数。

本文中 Auger 谱分析是由中国科学院半导体研究所余觉觉，王维明同志帮助完成的，在此特向他们致谢。

参　考　文　献

[1] Zhu Zhongde, Nathan W. Cheung, Zachary J. Lemnios, Michael D. Strathman and James B. Stimmell. *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 1398 (1986)

[2] H. Nakamura, Y. Sano, T. Nonaka, T. Ishida and K. Kaminishi, IEEE *GaAs IC Symposium* (1983), p. 134.

[3] Haruo Yamagishi and Masayoshi Miyauchi. *Jpn J. Appl. Phys.* **24**, L841 (1985).

[4] Kazuhiko Matsumoto, Nobwo Hashizume, Hisao Tanoue and Toshihiko Kanayama, *Jpn J. Appl. Phys.* **21**, L393 (1982).

[5] Sang-Mo Shin. Presented at the Workshop on Refractory Metal and Silicides for VLSI, San Juan Bautista, CA, 1987.

[6] T. N. Jackson and J. F. DeGelormo, *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**, 1676 (1985).

[7] J. L. Zilko and R. S. Williams, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 406 (1982).

[8] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, (1969).

[9] T. Ohnishi and N. Yokoyama, Presented at the Wokshop on Refractory Metals and Silicides for VLSI III, San Juan Bautista, CA. May 13—16, (1985).

[10] K. Yamasaki, K. Asai, K. Shimada, and T. Makimura. *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2760 (1982).

Formation and Characterization of Tungsten Silicide GaAs Schottky Contacts

Zhu Zhongde, Xu Hong, Ning Baojun and Li Xiaoguang
(*Microelectronics Research Institute, Peking University*)

Abstract

The formation process and electrical characteristcs of tungsten silicide GaAs Schottky contacts have been reported. An excellent WSi_x/GaAs Schottky contact is obtained with a barrier height of 0.8 V and an ideality factor equal to unity. High-temperature stability has been demonstrated with furnace annealing up to 750°C. It has been shown that besides the composition of silicides, the surface cleaning procedure and silicide deposition technique also have a strong effect on the *I-V* characteristics of Schottky contacts and it's thermal stability. By using sputter-etching on the surface of GaAs substrate or applying a negative bias on the substrate during deposition process, the adhesion between the matel layer and the GaAs substrate can be improved significantly.

KEY WORDS: GaAs IC's, Schottky contacts, Refractory silicides