

难熔金属与 n-GaAs 的欧姆接触特性

刘文超 夏冠群 李冰寒 黄文奎 刘延祥

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

摘要: 用磁控溅射系统和快速合金化法制备了 Mo/W/Ti/Au 多层金属和 n-GaAs 材料的欧姆接触, 在溅射金属层之前分别用 HCl 溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液对 n-GaAs 材料的表面进行处理. 用传输线法对比接触电阻进行了测试, 并利用俄歇电子能谱 (AES)、X 射线衍射图谱 (XRD) 对接触的微观结构进行了分析. 结果表明, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液对 n-GaAs 材料表面进行处理后, 比接触电阻最小; 在 700 °C 快速合金化后获得最低的比接触电阻, 约为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$. 这是由于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液钝化处理后降低了 GaAs 的表面态密度, 消除了费米能级钉扎效应, 从而改善了难熔金属与 GaAs 的接触特性.

关键词: Mo/W/Ti/Au; GaAs; 欧姆接触; 钝化

PACC: 7340N; 7330; 7300

中图分类号: TN304.2+6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)01-0057-05

1 引言

近年来, GaAs 器件的发展极为迅速, 其在高速数字、模拟电路和光电器件等方面得到了广泛的应用. MBE, MOCVD 等新的材料生长技术为 GaAs 新器件如 HBT, HEMT 的发展奠定了基础, 亚微米加工技术的实现也使器件的截止频率提高到毫米波段. 但是, 由于寄生参量的存在, 大大限制了器件性能的提高, 尤其是在微波、毫米波段, 因此减小寄生参量是器件设计的一项重要工作. 在器件的寄生参量中, 由欧姆接触引入的串联电阻直接影响器件的直流特性和频率特性, 欧姆接触的好坏又决定了器件的可靠性. 此外, 当器件的尺寸减小到深亚微米时, 对欧姆接触的均匀性、稳定性又有着苛刻的要求, 因为接触结构的非均匀性会导致电流密度的非均匀性, 引起可靠性问题. 所以要提高器件的特性和可靠性, 欧姆接触的设计和制作是器件研制的关键工艺之一^[1~5].

最初, 人们多采用 AuGeNi 合金体系作为 GaAs 的欧姆接触金属. 这种欧姆接触的工艺最成熟, 使用也最普遍. 但当器件应用在高温或高功率状态时, 该

合金体系常发生横向和纵向扩散形成尖峰, 形貌不平整, 同时与衬底的互扩散导致接触电阻增大, 欧姆接触特性严重退化. 因此, 常规的 AuGeNi/GaAs 欧姆接触已逐渐不能满足 GaAs 器件和电路的性能及可靠性的要求. 难熔金属合金体系与 GaAs 的接触研究正日益受到重视. Murakami 等人曾对难熔金属与 GaAs 的欧姆接触进行过系统研究^[6~10]. 由于难熔金属与 GaAs 衬底在较高温度下才能形成欧姆特性, 一般要在金属层中生长金属 In 层, 这样在高温合金化后界面层的形貌不能被很好地控制. 这些原因导致难熔金属未能广泛地被应用在 GaAs 化合物半导体的欧姆接触中. 近年来, 国内张万荣等人也进行了相关领域的研究^[11~13]. 本文采用 HCl (1:10) 溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 饱和溶液分别对 GaAs 表面进行钝化处理, 对 Mo/W/Ti/Au 与 n-GaAs 的欧姆接触进行了研究. 在 700 °C 快速合金化后获得最低的比接触电阻约为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$.

2 实验

n-GaAs 接触有源层是采用 Si-GaAs 单晶抛光片

刘文超 男, 1975 年出生, 博士研究生, 主要从事化合物半导体器件与射频集成电路的研究. Email: wenchaoL@163.com

夏冠群 男, 1941 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事化合物半导体物理与器件的研究.

2003-11-19 收到, 2004-03-10 定稿

直接离子注入 $^{29}\text{Si}^+$ (注入剂量为 $1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, 注入能量为 120keV), 再经非相干光快速退火激活获得. 欧姆接触金属为 Mo/W/Ti/Au 多层金属膜, 其中 Mo, W 金属膜采用 MLH2306RDE 磁控溅射仪溅射制备, 溅射气体为 99.9999% 高纯 Ar, 溅射前本底真空为 1×10^{-4} Pa, 溅射压力为 0.15 Pa, 衬底温度为 100. Mo, W 金属膜上的 Ti, Au 膜采用电子束蒸发形成, 本底真空为 1×10^{-4} Pa, 衬底温度为 23. Mo/W/Ti/Au 多层金属膜的厚度分别约为 20, 40, 30, 200nm. 在溅射金属之前将 GaAs 衬底分别浸在 40 的 HCl (1:10) 溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 饱和溶液中 1min, 然后用氮气吹干后放入溅射室. 制备好的 Mo/W/Ti/Au 和 rr-GaAs 接触通过非相干光快速合金化形成欧姆接触. 退火炉与合金化炉均为 KST-2 型非相干光自动加热炉, 样品在 N_2 保护下按不同温度进行退火与合金化. XRD 图谱由 RAX-10 转靶 X 射线衍射仪测定. 光源为未经单色化的 Cu-K 辐射. 波长为 0.15418nm, 最大工作电流为 200mA. 金属膜厚由 Talyar-Hopson 型台阶仪测定.

比接触电阻采用本所研制的比接触电阻测试仪测试, 其原理是传输线法, 图 1 是比接触电阻测试示意图.

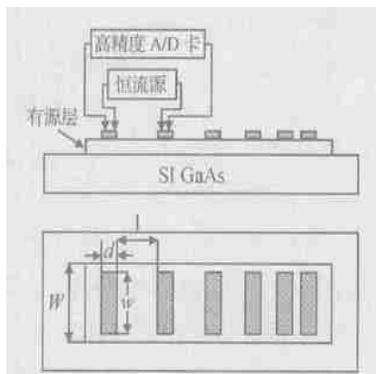


图 1 传输线模型方法测试比接触电阻示意图

Fig. 1 Schematics of transmission line model measurements

3 结果与讨论

图 2 所示的是 700 合金化 30s 后 Mo/W/Ti/Au 和 rr-GaAs 接触的 $I-V$ 曲线. 由图可知, 溅射前对衬底采用不同的表面处理方法, 合金化以后样品的接触特性也明显不同. 溅射前未经表面处理的样品呈现肖特基接触特性; 溅射前经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 饱和溶液处理的样品其 $I-V$ 特性呈线性, 形成了良好的欧姆接

触; 溅射前经 HCl (1:10) 溶液处理的样品其 $I-V$ 特性处于以上两者之间. 说明 GaAs 表面经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液钝化处理后与难熔金属的接触特性得到了明显的改善.

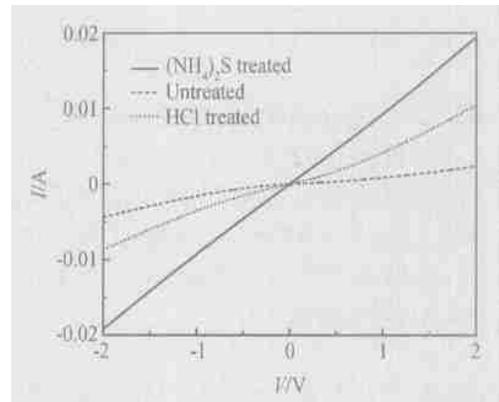


图 2 700 合金化 30s 后 Mo/W/Ti/Au 和 rr-GaAs 接触的 $I-V$ 曲线

Fig. 2 Current-voltage characteristics of the Mo/W/Ti/Au contact annealed at 700 for 30s

金属与 n 型半导体接触的能带图示于图 3^[14]. 一般说来, 金属-半导体的势垒高度由金属功函数和表面态两者决定. 基于下述两个假设可得到势

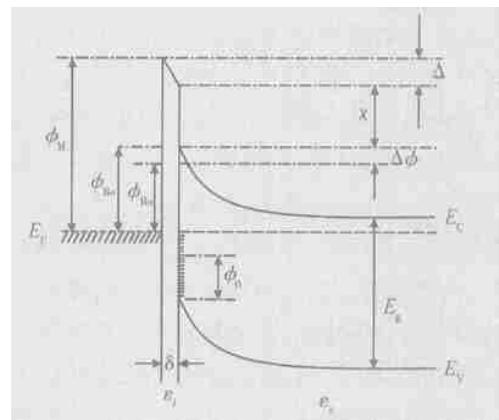


图 3 界面层为原子间距量级的金属-n 型半导体接触的细致能带图

Fig. 3 Detail energy-band diagram of a metal rr -type semiconductor contact with an interfacial layer of the order of atomic distance ϕ_M = work function of metal; ϕ_{Bn} = barrier height of metal-semiconductor barrier; ϕ_{Bo} = asymptotic value of ϕ_{Bn} at zero electric field; ϕ_0 = energy level at surface; ϕ = image force barrier lowering; ψ = potential across interfacial layer; x = electron affinity of semiconductor; ϵ_s = permittivity of semiconductor; ϵ_i = permittivity of interfacial layer; δ = thickness of interfacial layer

垒高度的一般表达式：(1) 金属与半导体紧密接触，其间的界面层有原子尺度，对电子透明并能承受加在它上面的电压；(2) 界面处单位面积单位电子伏特的表面态是半导体表面的属性，与金属无关。则有：

$$\phi_{Bn} = c_2(\phi_m - x) + (1 - c_2)(E_g/q - \phi_0) - \phi \tag{1}$$

式中 $c_2 = \frac{i}{i + q^2 D_s}$ ， D_s 为表面态密度。

由方程(1)可以得到以下两种极限情形：

(1) 当 $D_s \rightarrow \infty$ 时， $c_2 \rightarrow 0$ ，可以得出

$$q\phi_{Bn} = (E_g - q\phi_0) - q\phi \tag{2}$$

此时，界面处的费米能级被表面态“钉”在价带之上的 $q\phi_0$ 值处。势垒高度与金属功函数无关，完全取决于半导体的掺杂浓度和表面性质。

(2) 当 $D_s \rightarrow 0$ 时， $c_2 \rightarrow 1$ ，可以得出

$$q\phi_{Bn} = q(\phi_m - x) - q\phi \tag{3}$$

该情形是忽略表面态效应的理想肖特基势垒，即为金属功函数和半导体电子亲和势之差，再去除镜像力势垒降低量。

GaAs 表面在没有经过表面处理前，由于本征缺陷和在空气中被氧化而产生很高的表面态密度，这种表面态的数量级可达 $10^{13}/(\text{cm}^2 \cdot \text{eV})$ ，使得费米能级被钉扎在禁带。文献表明^[15~17]，对 GaAs 表面进行硫钝化，可减少表面复合中心，明显降低表面态密度，改善甚至解除表面费米能级的钉扎。根据上述分析，溅射前用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 饱和溶液对 GaAs 表面的处理改善了 GaAs 表面的费米能级钉扎效应，降低了金属-半导体系统的势垒高度，从而使难熔金属 Mo/W/Ti/Au 和 n-GaAs 接触特性得到明显的改善。HCl (1:10) 溶液也可以去除 GaAs 表面的氧化物，但其钝化效果不如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 饱和溶液。

Mo/W/Ti/Au 和 n-GaAs 接触的比欧姆接触和合金化温度间的关系如图 4 所示。可以看出，在 700 以下随着合金化温度的增加，其比接触电阻 c 不断下降，在 700 时获得最低的比接触电阻，约为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ 。当合金化温度再升高时，比接触电阻开始逐渐变大，900 时， c 增大到 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 。

为了分析上述比接触电阻变化的机理，我们对 Mo/W/Ti/Au 和 n-GaAs 接触界面元素的扩散和界面固相反应进行了研究。图 5 和图 6 分别给出了未合金化和 700 合金化 30s 后的 Mo/W/Ti/Au 与 n-GaAs 接触的 AES 深度剖面分析。由图可知，合金化前 Ti/Au, W/Ti, Mo/W 和 Mo/GaAs 界面处的元素

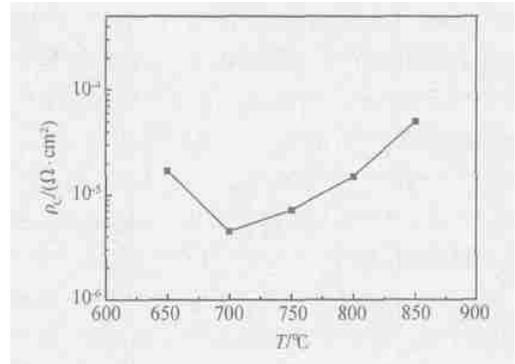


图 4 Mo/W/Ti/Au 和 n-GaAs 的比接触电阻与合金化温度的关系

Fig. 4 Annealing temperature dependence on the contact resistivity for Mo/W/Ti/Au contact

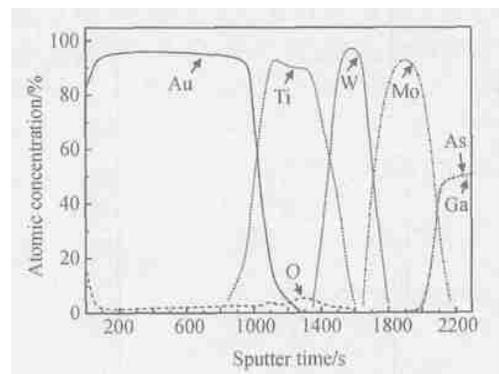


图 5 未合金化的 Mo/W/Ti/Au 和 n-GaAs 接触的 AES 能谱

Fig. 5 AES depth profiles for the Mo/W/Ti/Au contact before rapid thermal annealing

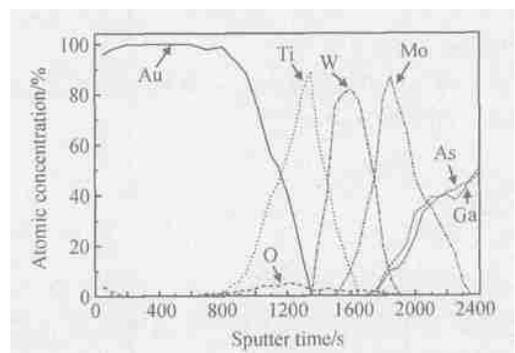


图 6 700 合金化后的 Mo/W/Ti/Au 和 n-GaAs 接触的 AES 能谱

Fig. 6 AES depth profiles for the Mo/W/Ti/Au contact after rapid thermal annealing at 700 for 30s

没有发生明显的互扩散。700 合金化后，图 6 中各元素间的界面不再明显，在 Mo 峰下面有 As 峰和弱的 Ga 峰出现。同时，图中 Au 峰和 Ti 峰下面也分别

出现了 Ti 峰和 Au 峰. 这说明快速合金化后金属层和 GaAs 衬底以及金属层内部都发生了不同程度的互扩散. 在图 6 中我们也注意到 Au 层和 Ti 层向内的扩散逐渐终止于 W 层, 并没有扩散到 GaAs 界面, 说明在该温度下 W 层起到了很好的阻挡层的作用. 图 7 是 700 °C 合金化后 Mo/W/Ti/Au 与 n-GaAs 接触的 XRD 图谱, 图中除了金属层中 W, Ti 等元素以及 GaAs 晶相的谱峰外, 还出现了 Mo_5As_4 相衍射峰. 说明快速合金化后金属层中 Mo 层与 GaAs 基体发生互扩散的同时, 在界面生成了 Mo_5As_4 相, 该相的生成可能有助于比接触电阻的降低. 在 700 °C 以上随着合金化温度的升高比接触电阻略有增大, 可能是由于金属层与衬底表面的互扩散反应加重从而使 GaAs 衬底原子配比逐渐偏离所致.

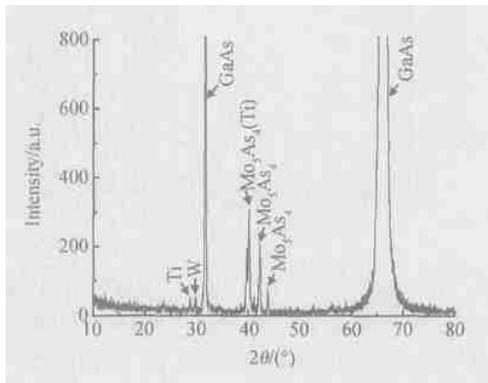


图 7 700 °C 合金化后的 Mo/W/Ti/Au 和 n-GaAs 接触的 XRD 能谱

Fig. 7 X-ray diffraction profiles of the Mo/W/Ti/Au contact after RTA at 700 °C

4 结论

本文在制备金属层前用不同的方法对 GaAs 衬底进行表面处理, Mo/W/Ti/Au 金属层和 n-GaAs 间的接触在高温合金化后呈现出不同的接触特性. 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 饱和溶液钝化处理的样品其 $I-V$ 特性呈线性, 表明形成了良好的欧姆接触; 该样品在 700 °C 时获得最低的比接触电阻为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. 处理效果优于传统使用的 HCl (1:10) 溶液. 机理是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 饱和溶液对 GaAs 表面进行处理后改善了 GaAs 表面的费米能级钉扎效应, 降低了金属-半导体系统的势垒高度. AES 深度剖面分析图表明在高温下 W 层起到了很好的扩散阻挡层的作用; XRD 图谱分析得出, 在 Mo 层与 GaAs 基体界面生成了 Mo_5As_4 相.

参考文献

- [1] Murakami M. Development of ohmic contact materials for GaAs integrated circuits. *Mater Sci Rep*, 1990, 5(4): 273
- [2] Tanahashi K, Takata H J, Otuki A, et al. Thermally stable non-gold ohmic contacts to n-type GaAs: NiGe contact metal. *J Appl Phys*, 1992, 72(7): 4183
- [3] Murakami M. Development of refractory ohmic contact materials for gallium arsenide compound semiconductors. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002, 3(1): 1
- [4] Rideout V L. A review of the theory and technology for ohmic contacts to group III-V compound semiconductors. *Solid-State Electron*, 1975, 18(6): 541
- [5] Shen T C, Gao G B, Morkoc H. Recent development in ohmic contacts for III-V compound semiconductors. *J Vac Sci Technol B*, 1992, 10(8): 2113
- [6] Murakami M, Price W H, Shih Y C. Thermally stable ohmic contacts to n-type GaAs: MoGeW contact metal. *J Appl Phys*, 1987, 62(9): 3288
- [7] Murakami M, Price W H, Shih Y C, et al. Thermally stable ohmic contacts to n-type GaAs: MoGeInW contact metal. *J Appl Phys*, 1987, 62(6): 3288
- [8] Murakami M, Shih Y C, Price W H, et al. Thermally stable ohmic contacts to n-type GaAs: GeInW and NiInW contact metals. *J Appl Phys*, 1988, 64(5): 1974
- [9] Shih Y C, Murakami M, Price W H. Thermally stable ohmic contacts to n-type GaAs: Role of Ni on NiInW contacts. *J Appl Phys*, 1989, 65(9): 3539
- [10] Kim H J, Murakami M, Price W H, et al. Thermally stable ohmic contacts to n-type GaAs: InW contact metal. *J Appl Phys*, 1990, 67(11): 4183
- [11] Zhang Wanrong, Li Zhiguo, Mu Fuchen, et al. Reliability of n-GaAs ohmic contact with TiN diffusion barrier. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(6): 608 (in Chinese) [张万荣, 李志国, 穆甫臣, 等. 具有 TiN 扩散阻挡层的 n-GaAs 欧姆接触的可靠性. *半导体学报*, 2000, 21(6): 608]
- [12] Zhang Jinwen, Zhang Taiping, Wang Wei, et al. Ohmic contact performance between Ti/Al/Ti/Au and AlGaIn. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(6): 737 (in Chinese) [张锦文, 张太平, 王玮, 等. Ti/Al/Ti/Au 与 AlGaIn 欧姆接触特性. *半导体学报*, 2001, 22(6): 737]
- [13] Zhou Huimei, Shen bo, Zhou Yugang, et al. Metal/n-AlGaIn ohmic contact. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(2): 153 (in Chinese) [周慧梅, 沈波, 周玉刚, 等. 金属/n型 AlGaIn 欧姆接触. *半导体学报*, 2002, 23(2): 153]
- [14] Sze S M. *Physics of semiconductor devices*. New York: John Wiley & Sons, 1981: 271
- [15] Okamoto N, Takahashi T, Tanaha H. Nonalloyed ohmic contact to n-GaAs with GaS/GaAs quasi-metal-insulator-semiconductor structure.

- Appl Phys Lett, 1998, 73(2) :794
- [16] Okamoto N, Tanaha H. GaAs surface passivation with GaS thin film grown by molecular beam epitaxy. Jpn J Appl Phys, 1998, 37(2) :484
- [17] Okamoto N, Takahashi T, Tanaha H, et al. Near-ohmic contact of n-GaAs with GaS/ GaAs quasi-metal-insulator-semiconductor structure. Jpn J Appl Phys, 1998, 37(6) :3248

Electrical and Structural Properties of Mo/ W/ Ti/ Au Ohmic Contacts to n-GaAs

Liu Wenchao, Xia Guanqun, Li Binghan, Huang Wenkui, and Liu Yanxiang

(Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract : Thermally stable ohmic contacts of Mo/ W/ Ti/ Au on n-GaAs are fabricated with magnetic charge sputtering unit and rapid thermal annealing. The electrical and structural properties of Mo/ W/ Ti/ Au ohmic contacts are studied by the contact resistivity, analyzing auger energy spectrum(AES) and X-ray diffraction(XRD) measured. The $I-V$ characteristics of this structure behaved in ohmic-junction characteristics, indicating that $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ passivation eliminated Fermi level pinning. Electrical measurement shows a minimum ohmic contact resistivity of $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ at 700 .

Key words : Mo/ W/ Ti/ Au; GaAs; ohmic contact; passivation

PACC : 7340N; 7330; 7300

Article ID : 0253-4177(2005)01-0057-05

Liu Wenchao male, was born in 1975, PhD candidate. He is mainly engaged in research on high-speed compound semiconductor devices and RF integrated circuits.

Xia Guanqun male, was born in 1941, professor. He is mainly engaged in research on compound semiconductor physics and devices.

Received 19 November 2003, revised manuscript received 10 March 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics