

# 氮气氛下衬底负偏压预溅射对 GaAs 肖特基势垒性能的改善

张利春 高玉芝 宁宝俊 张 录 王阳元

(北京大学微电子学研究所)

1989年8月8日收到

本文研究了不同气氛下衬底负偏压预溅射对 GaAs 肖特基势垒特性的影响。我们发现，采用氮气氛下衬底负偏压预溅射新工艺能明显改善 GaAs 肖特基势垒特性：势垒高度增高，势垒电容减小和二极管反向击穿电压增大。这种新工艺对于 GaAs 肖特基势垒特性改善和 GaAs MESFETs 性能提高是一个非常有用的技术。

**主题词** 氮气氛下负偏压预溅射, 砷化镓, 肖特基势垒, 自对准 GaAs MESFETs

## 一、引言

在自对准 GaAs MESFET 电路中, 寻找热稳定性好和势垒高度高的肖特基势垒材料是人们非常关心的问题。特别是对于直接耦合逻辑电路, 采用高势垒栅材料, 十分有利于电路性能改善、电路速度和成品率的提高。我们已经研究了几种难熔金属氮化物与 GaAs 的肖特基势垒特性<sup>[1-5]</sup>, 发现高温退火可改善 GaAs 肖特基势垒特性, 特别是势垒高度有明显提高。我们认为上述结果可能与工艺过程中 GaAs 衬底表面掺氮有关。在此研究基础上, 我们提出一种能使势垒高度进一步提高的新工艺, 即氮气氛下衬底负偏压预溅射方法, 本文详细研究了这种工艺方法对 GaAs 肖特基势垒性能的改善, 并用“金属/p<sup>+</sup>-GaAs/n-GaAs 结构”模型解释了实验结果。

## 二、实 验

实验采用掺硅浓度为  $1-5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , (100)取向的N型 GaAs 材料作为衬底。在肖特基势垒材料淀积前, GaAs 样品经过严格清洁处理。选用两种难熔金属氮化物(TiN 和 ZrN) 和一种难熔金属硅化物 (WSi<sub>0.6</sub>) 作为肖特基势垒金属材料。这三种材料薄膜在二极溅射系统中淀积。TiN 和 ZrN 薄膜各采用高纯元素 Ti 和 Zr 为靶, 在溅射气体分别为 Ar + (20%)N<sub>2</sub> 和 Ar + (3.6%)N<sub>2</sub> 的气氛中反应溅射淀积而成。WSi<sub>0.6</sub> 薄膜是用高纯钨靶表面覆盖一定面积的硅片构成的复合靶, 在纯 Ar 气氛中射频溅射淀积。选用相同 GaAs 衬底材料和工艺条件, 对比研究了通常溅射工艺和氮气氛下衬底负偏压预溅射两种工艺所制备的 GaAs 肖特基二极管特性, 以检验氮气氛衬底负偏压预溅射方

法对 GaAs 肖特基二极管特性的影响。氮气氛衬底负偏压预溅射方法就是在肖特基势垒材料薄膜淀积前的预溅射过程中，溅射气体改用  $\text{Ar} + \text{N}_2$  混合气体或纯  $\text{N}_2$  气，并对 GaAs 衬底加不同的负偏压进行溅射处理，预溅射时间一般为 10 分钟。三种薄膜的淀积条件见表 1。薄膜淀积后，肖特基二极管制备工艺见文献[4]。用电流-电压法和电容-电压方法研究 GaAs 肖特基势垒二极管电学特性。

表 1 三种薄膜淀积条件

	TiN	ZrN	WSi <sub>0.5</sub>
靶	Ti	Zr	复合靶
本底真空度(托)	$2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$
工作真空度(毫托)	8	8	10
溅射气体	$\text{Ar} + 20\% \text{N}_2$	$\text{Ar} + 3.6\% \text{N}_2$	Ar
功率密度(瓦/cm <sup>2</sup> )	2.5	5.5	2.5
淀积速率(Å/分)	~80	~240	~150
薄膜厚度(Å)	~400	~200	~2000
负偏压预溅射处理条件	0V, -100V, -400V $\text{Ar} + 20\% \text{N}_2$ , 纯 $\text{N}_2$ , 纯 Ar	-100V $\text{Ar} + 20\% \text{N}_2$	-150V $\text{N}_2$

### 三、结果和讨论

#### 1. TiN/n-GaAs 肖特基势垒特性

我们对比研究了氮气氛衬底负偏压预溅射对 TiN/n-GaAs 肖特基势垒二极管特性的影响。在 TiN 薄膜预溅射过程中，溅射气体分为三种，即纯 Ar、纯  $\text{N}_2$  和  $\text{Ar} + (20\%) \text{N}_2$  混合气氛。图 1 给出了衬底加负偏压 (-400V) 和不加偏压(零偏压)预溅射的 TiN/n-GaAs 肖特基势垒高度  $\phi_B$  随不同退火温度的变化曲线。同时给出了 400V 负偏压下  $\text{Ar} + 20\% \text{N}_2$  混合气体和纯 Ar 二种不同预溅射气体对 TiN/n-GaAs 肖特基势垒特性的影响。实验结果表明，在 750—800°C 退火后，纯 Ar 负偏压预溅射比零偏压预溅射能使肖特基势垒高度增大，但和相同负偏压下的  $\text{Ar} + \text{N}_2$  混合气体预溅射相比，后者对势垒高度影响更加显著。以退火温度 800°C 为例，纯 Ar 气氛下 400V 衬底负偏压预溅射对应的势垒高度比零偏压的仅增大 0.02eV；而  $\text{Ar} + \text{N}_2$  混合气体 400V 负偏压预溅射对应的 TiN/n-GaAs 肖特基势垒高度比不加偏压 (0V) 情况增大了 0.08eV。由此可见， $\text{Ar} + \text{N}_2$  混合气氛负偏压预溅射的作用十分显著。也就是说，氮气氛下负偏压预溅射对提高 TiN/n-GaAs 肖特基势垒高度起着更重要作用。另外，纯 Ar 400V 负偏压预溅射后，当退火温度低于 700°C 时，TiN/n-GaAs 肖特基势垒高度较低，这可能与表面溅射损伤大有关。

本文还研究了预溅射气体中氮气不同含量的影响。即在负偏压固定为 100V 的预溅射条件下，分别采用  $\text{Ar} + 20\% \text{N}_2$  混合气体和纯  $\text{N}_2$  两种不同溅射气体进行比较。结果表明，用这二种不同气体负偏压预溅射处理后的 TiN/n-GaAs 肖特基二极管的 I-V 特性没有大的差别，说明预溅射过程中， $\text{Ar} + \text{N}_2$  混合气体中 20%  $\text{N}_2$  含量已经足够。这

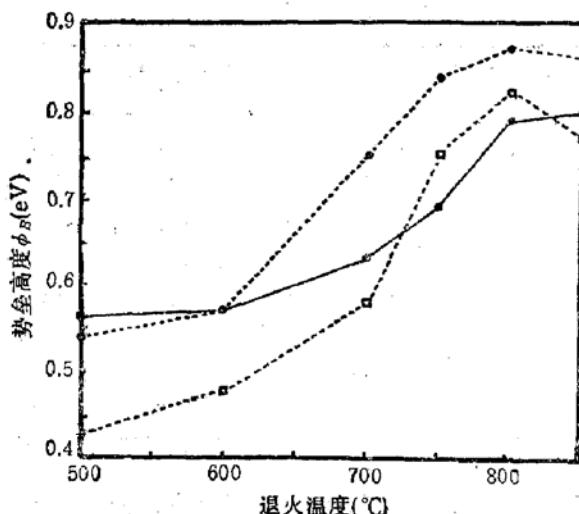


图1 衬底偏压为0V和-400V预溅射的TiN/n-GaAs肖特基接触的势垒高度与不同退火温度关系

●—零偏压(Ar),  
●—·—400V(Ar+20%N<sub>2</sub>),  
□—·—400V(Ar)

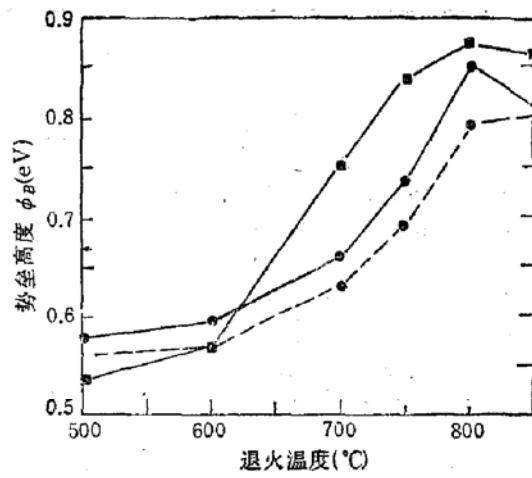


图2 不同衬底偏压预溅射的TiN/n-GaAs肖特基势垒高度与退火温度的关系曲线

---●---零偏压,  
●—·—100V,  
—·—200V  
■—·—400V

与形成N/Ti原子比为1的TiN薄膜溅射条件是完全一致的。此外,为了研究负偏压对TiN/n-GaAs接触势垒高度的影响,图2给出了不同衬底负偏压预溅射,而溅射气体均为Ar+20%N<sub>2</sub>混合气体的TiN/n-GaAs肖特基二极管的势垒高度 $\phi_B$ 随不同退火温度的关系曲线。由图所示,对于三种不同衬底偏压情况,TiN/n-GaAs肖特基势垒二极管的势垒高度都随退火温度升高而增大,即高温退火改善了TiN/n-GaAs肖特基势垒的电学特性。同时还可看出,在氮气氛下负偏压预溅射处理中,随着负偏压加大,势垒高度呈增大趋势。当衬底加100V负偏压时,TiN/n-GaAs肖特基二极管的势垒高度 $\phi_B$ 在500—850°C退火温度范围内比衬底零偏压的势垒高度有明显的增高。当负偏压继续增大至400V时,其势垒高度有更大的提高。对于一个给定温度,例如退火温度为800°C时,零偏压的TiN/n-GaAs肖特基二极管的势垒高度为0.79eV;负偏压为100V时,势垒高度增为0.85eV;当负偏压为400V时,其势垒高度则增高到0.88eV。简言之,衬底加不同负偏压氮气氛下预溅射处理能够有效地增大TiN/n-GaAs肖特基二极管的势垒高度。以上结果全部列于表2。不难看出,当负偏压为100V,退火温度为800°C时,TiN/n-GaAs肖特基势垒有相当理想的I-V特性和高温稳定性,其势垒高度增为0.85eV,理想因子为1.05。

同时还相应地研究了不同负偏压掺氮预溅射的TiN/n-GaAs肖特基势垒的C-V特性。400V负偏压的TiN/n-GaAs肖特基势垒的 $C^{-2}-V$ 曲线为一组直线,表明符合单边

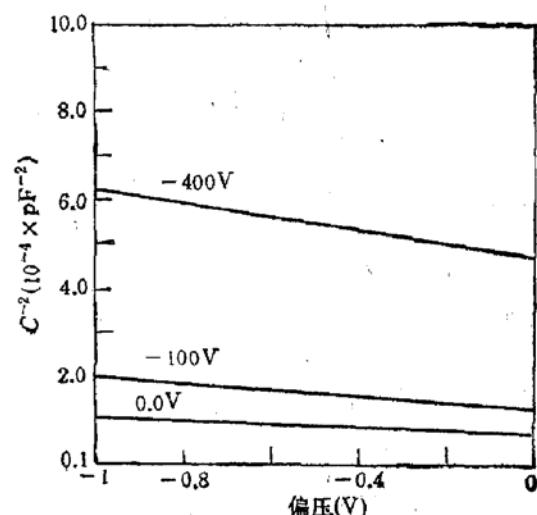


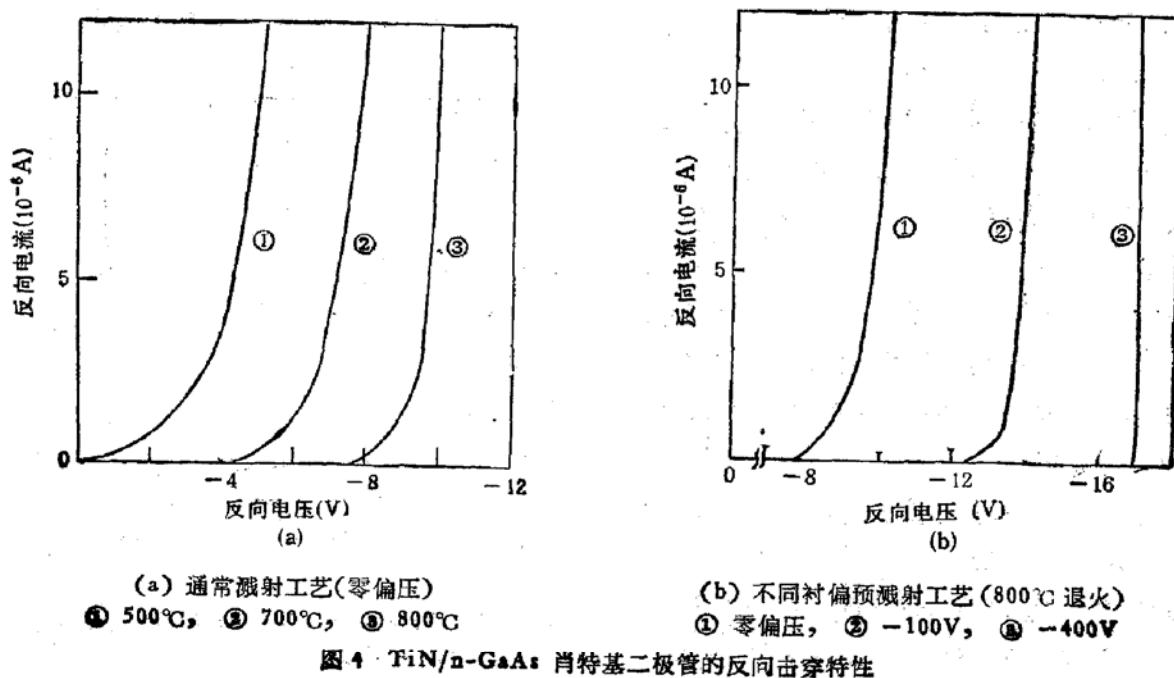
图3 不同衬偏预溅射的TiN/n-GaAs肖特基势垒的C-V曲线(800°C退火)

表2 不同预溅射工艺制备的 TiN/GaAs 接触的势垒高度和理想因子与退火温度关系

	通常溅射工艺			预溅射处理 100V 负偏压 Ar + N <sub>2</sub> (20%)			预溅射处理 400V 负偏压 Ar + N <sub>2</sub> (20%)		
	$\phi_B$ (eV)	$n$	$BV$ (V)	$\phi_B$ (eV)	$n$	$BV$ (V)	$\phi_B$ (eV)	$n$	$BV$ (V)
500°C, 10 秒	0.56	1.13	5—8	0.58	1.07	7—10	0.54	1.23	9
600°C, 10 秒	0.57	1.07	7—8	0.60	1.06	10—12	0.57	1.24	12—14
700°C, 10 秒	0.63	1.08	7	0.66	1.02	10	0.75	1.14	16
750°C, 10 秒	0.69	1.09	8—9	0.74	1.09	10—12	0.84	1.33	16—17
800°C, 10 秒	0.79	1.13	10—12	0.85	1.05	13—14	0.87	1.24	16—18
850°C, 10 秒	0.80	1.24	11—12	0.81	1.15	15—16	0.86	1.21	16—17

突变结近似假设。可以看出, 随着退火温度从 500°C 升高到 800°C, 二极管的势垒电容几乎减小一半。这个结果与零偏压的 TiN/n-GaAs 肖特基势垒特性<sup>[4]</sup>是吻合的。图 3 给出了不同负偏压下掺氮预溅射的 TiN/n-GaAs 二极管的  $C^{-2}-V$  曲线。由图可清楚看出, 随着负偏压加大, 其势垒电容显著减小, 对应于 400V 负偏压的势垒电容值仅为零偏压的势垒电容值的 40% 左右。这个结果说明, 氮气氛下负偏压预溅射进一步有效地减小了 TiN/n-GaAs 肖特基势垒电容。这种特性能显著减小  $RC$  延迟, 对提高 GaAs 电路速度极为有利。

TiN/n-GaAs 肖特基二极管的反向击穿特性示于图 4。图 4(a) 为零偏压时的反向击穿特性。可以看出, 随着退火温度升高, 二极管的反向击穿电压逐渐变大。经 800°C 退火的二极管反向击穿电压比 500°C 退火的差不多增大了一倍, 而且由软击穿逐渐向硬击穿变化。图 4(b) 为不同负偏压掺氮预溅射处理的 TiN/n-GaAs 肖特基二极管的反向击穿特性曲线。由图可见, 随着负偏压加大, 二极管的反向击穿电压进一步明显增大。同时, 其反向击穿特性由软击穿变为相当好的硬击穿。以上结果表明, 采用氮气氛负偏压预



溅射方法能使 TiN/n-GaAs 肖特基二极管的电学特性得到进一步改善: 势垒高度增大, 反向电流减小, 势垒电容减小和反向击穿电压增大。

## 2. $\text{WSi}_{0.6}/\text{ZrN}/n\text{-GaAs}$ 肖特基势垒

我们对双层薄膜结构的  $\text{WSi}_{0.6}/\text{ZrN}/n\text{-GaAs}$  肖特基二极管进行了类似的掺氮负偏压预溅射处理, 同样取得了好的结果。实验中  $\text{WSi}_{0.6}$  和 ZrN 两层薄膜厚度分别为 2000 Å 和 200 Å, 实验结果列于表 3。由表可以看出三个特点: (1) 零偏压和 100V 负偏压掺氮预溅射处理的两种  $\text{WSi}_{0.6}/\text{ZrN}/n\text{-GaAs}$  肖特基接触的势垒高度都随退火温度的升高而增大; (2) 在 850°C 高温下,  $\text{WSi}_{0.6}/\text{ZrN}/n\text{-GaAs}$  肖特基势垒具有相当好的电学特性和热稳定性, 其势垒高度为 0.95eV, 理想因子为 1.11; (3) 氮气氛下负偏压预溅射进一步改善了  $\text{WSi}_{0.6}/\text{ZrN}/n\text{-GaAs}$  肖特基势垒特性, 以 850°C 为例, 零偏压预溅射的二极管的势垒高度为 0.88eV, 而 100V 负偏压掺氮预溅射处理后, 其势垒高度增大到 0.95eV, 相比增大 0.07eV, 表明负偏压氮气氛预溅射方法同样有效地提高了  $\text{WSi}_{0.6}/\text{ZrN}/n\text{-GaAs}$  肖特基势垒高度。至于较低退火温度的肖特基二极管的理想因子较大, 可能与两层薄膜结构串联电阻大有关, 采用负偏压溅射也有利于改善这种特性。

表 3 不同衬偏预溅射处理的  $\text{WSi}_{0.6}/\text{ZrN}/n\text{-GaAs}$  肖特基接触的势垒高度和理想因子与退火温度的关系

	(A) 不加衬偏(零偏压)		(B) 100V 负偏压预溅射 (Ar + 20% N <sub>2</sub> )	
	$\phi_B$ (eV)	$n$	$\phi_B$ (eV)	$n$
500°C, 10 秒	0.68	2.68	0.64	2.29
600°C, 10 秒	0.69	2.55	0.62	1.97
700°C, 10 秒	0.73	2.39	0.73	1.18
800°C, 10 秒	0.85	1.17	0.91	1.16
850°C, 10 秒	0.88	1.09	0.95	1.11

## 3. $\text{WSi}_{0.6}/n\text{-GaAs}$ 肖特基势垒

反应溅射难熔金属氮化物与 GaAs 的肖特基势垒二极管有一个规律特性, 即随着退火温度升高, 二极管的电学特性得到显著改善。总的的趋势是, 随着退火温度升高, 肖特基二极管的势垒高度相应增大, 反向电流明显减小。而难熔金属硅化物与 GaAs 衬底的肖特基接触 ( $\text{WSi}_{0.6}/n\text{-GaAs}$ )<sup>[6]</sup> 没有观察到这种现象。为了进一步检验负偏压氮气氛预溅射的作用, 我们对  $\text{WSi}_{0.6}/n\text{-GaAs}$  肖特基势垒也进行了负偏压掺氮预溅射处理试验, 负偏压为 150V, 溅射气体为高纯氮气。实验结果表明, 不加偏压 (0V) 处理的二极管势垒高度为 0.65eV, 而经氮气氛负偏压预溅射处理后,  $\text{WSi}_{0.6}/n\text{-GaAs}$  肖特基二极管的势垒高度增高, 并且处理后的  $\text{WSi}_{0.6}/n\text{-GaAs}$  肖特基势垒具有类似于难熔金属氮化物/n-GaAs 肖特基二极管的典型电流-电压特性, 结果如图 5 所示。当退火温度从 500°C 升高到 800°C 时, 二极管的势垒高度从 0.58eV 增高到 0.75eV, 势垒高度增加 0.17eV, 反向电流减小大约 3 个数量级。同时, 氮气氛负偏压预溅射处理后的  $\text{WSi}_{0.6}/n\text{-GaAs}$  肖特基二极管的反向击穿电压从 6—7V 增大到 12—13V, 差不多增大一倍。此外, 实验还发现, 掺氮负偏压预溅射处理明显地改善了  $\text{WSi}_{0.6}$  薄膜与 GaAs 衬底的附着性能。对于通常

溅射工艺的  $\text{WSi}_{0.6}/\text{n-GaAs}$  样品, 经高温  $700^\circ\text{C}$  退火后,  $\text{WSi}_{0.6}$  薄膜就已发生严重的起泡、皱皮和剥落。而经掺氮负偏压预溅射处理的  $\text{WSi}_{0.6}/\text{n-GaAs}$  二极管样品, 既使经  $800^\circ\text{C}$  或  $800^\circ\text{C}$  以上高温退火也没有发生起泡剥离现象。

综上所述, 氮气氛下负偏压预溅射处理, 无论对难熔金属氮化物还是难熔金属硅化物 ( $\text{WSi}_{0.6}$ ), 都能使其与  $\text{GaAs}$  的肖特基势垒特性有更明显的改善, 表现在势垒高度进一步增加, 二极管势垒电容减小和二极管反向击穿电压进一步增大。我们认为这可能与氮气氛负偏压预溅射过程中直接向  $\text{GaAs}$  衬底掺氮有关。图 6 为负偏压溅射装置示意图。由图可以看出, 预溅射时, 当  $\text{GaAs}$  衬底由零偏压改为负偏压,  $\text{GaAs}$  衬底将排斥带负电的离子(例如氧离子); 同时, 与零偏压时相比较, 等离子体中将会有较多  $\text{N}^+$  离子射向  $\text{GaAs}$  衬底。随着负偏压加大, 等离子体中将会有更多的  $\text{N}^+$  离子被加速轰击  $\text{GaAs}$  衬底。这种轰击可分为二种作用, 一种是形成了通常所说的反溅射, 起有清洁样品表面的作用。这已被我们的 AES 分析结果所证实, 负偏压溅射确实减少了  $\text{GaAs}$  表面和淀积薄膜中的氧杂质沾污<sup>[7]</sup>; 另一种作用是更多的  $\text{N}^+$  离子直接注入到  $\text{GaAs}$  衬底中。我们用 TRIM86 进行了计算机模拟, 得到  $\text{N}^+$  离子在  $\text{GaAs}$  中的射程分布。当负偏压为  $100\text{V}$  时,  $\text{N}^+$  离子注入平均深度为  $12\text{\AA}$ ; 当负偏压为  $400\text{V}$  时, 则  $\text{N}^+$  离子注入平均深度增大到  $26\text{\AA}$ <sup>[7]</sup>。可以看出, 负偏压增大, 会有更多的  $\text{N}^+$  离子更深地注入到  $\text{GaAs}$  衬底中。

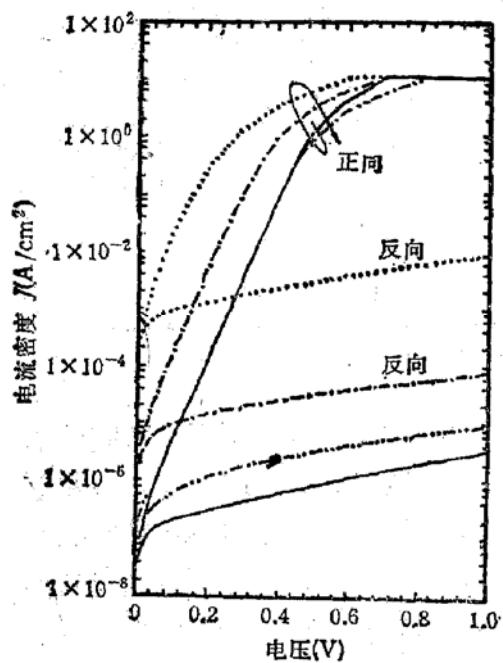


图 5 不同温度退火的  $\text{WSi}_{0.6}/\text{n-GaAs}$  肖特基势垒的正反向  $I-V$  曲线。  
 150V 负偏压, 纯  $\text{N}_2$   
 ..... 500°C, - - - 600°C, —— 700°C  
 —— 800°C

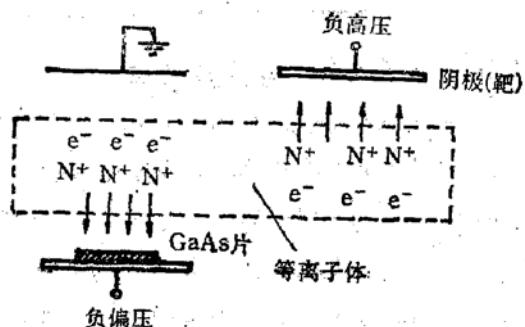


图 6 负偏压溅射装置示意图

衬底中。由于更多的氮掺入  $\text{GaAs}$  表面, 有可能氮替代 As, 在富 As 表面层中形成受主型缺陷态<sup>[8]</sup>。最近 Fourkas 等人<sup>[9]</sup>用  $I-V$  和  $C-V$  相结合的方法, 研究了  $\text{ZrN}/\text{GaAs}$  肖特基接触的金属-半导体界面附近的杂质分布, 提出在  $\text{ZrN}$  和  $n\text{-GaAs}$  衬底之间确实存在一个高掺杂 P 型  $\text{GaAs}$  薄层。我们用相同的方法对  $\text{TiN}/\text{GaAs}$  肖特基势垒也进

行了分析, 得到了类似的结果<sup>[7]</sup>。这就是说, 经高温退火后, TiN/n-GaAs 结构有可能变成了 TiN/p<sup>+</sup>-GaAs/n-GaAs 结构。因此仍可以用我们提出的金属 / p-GaAs/n-GaAs 结构模型<sup>[4]</sup>给予解释。由于掺 N<sub>2</sub> 负偏压预溅射使 GaAs 表面氮浓度增加和 P 型薄层加厚, 会进一步引起能带弯曲和耗尽层宽度加大, 从而使肖特基势垒高度进一步增大, 势垒电容减小和二极管反向击穿电压进一步增加。同时, 由于 P 型层存在, 即实际存在一个 p<sup>+</sup>n 结, 这样会使隧道势垒加宽, 且存在一个雪崩击穿, 因此肖特基二极管的反向击穿机制由简单的隧道击穿变为隧道-雪崩击穿, 这样就较好地解释了二极管的反向击穿为什么由软击穿变为硬击穿的原因。

#### 四、结 论

本文提出的氮气氛下衬底负偏压预溅射工艺对改善 GaAs 肖特基势垒特性有明显的效果。TiN/n-GaAs、WSi<sub>0.6</sub>/ZrN/n-GaAs 和 WSi<sub>0.6</sub>/n-GaAs 等肖特基二极管的测量结果证实, 经上述工艺处理的二极管在适当温度退火后, 其肖特基势垒高度增加, 势垒电容显著减小和反向击穿特性变好。

衬底负偏压预溅射方法具有“清洁”衬底表面作用, 可减少杂质沾污, 还可增强栅材料与衬底的附着能力。在氮气氛下进行衬底负偏压预溅射, 可使大量氮离子注入 GaAs 表面, 形成富氮的 GaAs 表面薄层。用我们提出的金属/p-GaAs/n-GaAs 结构模型可以较好地解释以上实验结果。

#### 参 考 文 献

- [1] L. C. Zhang (张利春) *et al.*, *Appl. phys. Lett.*, **50**, 445(1987).
- [2] X. W. Wu *et al.*, *Appl. phys. Lett.*, **50**, 287(1987).
- [3] 张利春等, 半导体学报, **10**, 161(1989).
- [4] 张利春等, 半导体学报, **10**, 241(1989).
- [5] 张利春等, 半导体学报, **11**, 551 (1990).
- [6] 祝忠德等, 半导体学报, **10**, 207(1989).
- [7] 张利春等, (待发表).
- [8] G. A. Barraff *et al.*, *phys. Rev. Lett.*, **55**, 1327(1985).
- [9] R. M. Fourkas *et al.*, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **35**, 1384(1988).

## Improvement of GaAs Schottky Barriers by Using Substrate Negative Bias Presputtering in Nitrogen Ambience

Zhang Lichun, Gao Yuzhi, Ning Baojun, Zhang Lu and Wang Yangyuan

(Institute of Microelectronics, Peking University)

### Abstract

The effect of negative bias presputtering in different ambiences on GaAs Schottky barriers is investigated. The electrical characteristics of the GaAs Schottky barrier are distinctly improved by using negative substrate bias presputtering in N<sub>2</sub> ambience. The barrier height and the reverse breakdown voltage are increased, and the diode capacitance is reduced. The new process is a very powerful technique for the improvement of the Schottky barriers characteristic and GaAs MESFET.

**Key words** Negative substrate bias presputtering, GaAs, Schottky barrier, Self-aligned GaAs MESFETs