

# ZrN/n-GaAs 肖特基势垒特性研究

张利春 高玉芝 N. W. Cheung\*

(北京大学微电子学研究所)

1988年4月22日收到

本文用 RBS, AES 和电特性测量等方法, 研究了 ZrN/n-GaAs 肖特基势垒。结果表明 ZrN/GaAs 势垒有良好的电特性和高温稳定性。经 850°C 高温退火后, 势垒高度为 0.90eV, 理想因子  $\alpha = 1.02$ 。同时我们观察到, 随着退火温度升高(从 500°C 升高到 850°C), ZrN/GaAs 势垒电特性有明显改进: 肖特基势垒高度增大、二极管反向电流减小、二极管电容减小和反向击穿电压增大。以上特点表明, ZrN/GaAs 是用于自对准高速 GaAs 集成电路的较为理想的栅材料。

**主题词:** 氮化铝, 砷化镓, 肖特基势垒

## 一、引言

由于超高速砷化镓集成电路和微波集成电路迅速增长的需要, 使砷化镓集成电路和工艺得到了迅速的发展。特别是, 自对准技术可以有效地降低源漏寄生电阻和栅对源漏的覆盖电容, 因此自对准砷化镓 MESFET 结构已被认为是较为理想的一种结构。在自对准工艺中, 源、漏区离子注入是用栅作掩膜, 随后进行退火以激活载流子和消除损伤。因此, 用于这种工艺的栅材料对 GaAs 衬底必须保持良好的肖特基势垒特性和高温稳定性。对于高速集成电路, 栅材料还必须具有足够低的电阻率。通常人们常用 Al、Au 以及像 W、Mo、Ti 等难熔金属作栅材料, 但由于在高温下元素金属易与 GaAs 发生界面反应或存在互扩散, 或由于其热胀系数不匹配, 使其与 GaAs 粘附性能不好, 因而不能用于自对准工艺。我们已经提出<sup>[1,2]</sup>, 难熔金属氮化物具有熔点高、稳定性好和电阻率低等突出优点, 因而它是可供选用的一种较为理想的栅材料。本文研究了射频反应溅射氮化铝(ZrN)薄膜的性质和 ZrN/GaAs 肖特基势垒特性。结果表明, ZrN/n-GaAs 肖特基势垒经 850°C 退火后有良好的二极管电流-电压特性, 其势垒高度为 0.90eV, 理想因子  $\alpha$  为 1.02, 因此是一种有希望的自对准栅材料。

## 二、实验

实验中样品采用掺硅浓度为  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , (100) 取向的 N型砷化镓作为衬底。首

\* University of California, Berkeley (U.S.A.)

先用三氯乙烯、丙酮和甲醇去油，然后用  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O(5:1:1)$  溶液腐蚀，去除样品表面损伤层。在样品放入溅射设备反应室前，用  $HCl:H_2O(1:1)$  溶液腐蚀，以去除砷化镓表面自然氧化层。 $ZrN$  薄膜是在 Randex 二极溅射系统中淀积的。以 5 吨高纯 (99.99%) 的元素  $Zr$  为靶，在高纯氮 (3.6%) 和高纯氩的混合气氛中反应溅射  $ZrN$  薄膜。在溅射淀积前，反应室本底真空为  $2-3 \times 10^{-7}$  托。为了清洁靶表面和减少系统中氧的含量，一般在氩气氛中先预溅射 1 小时。反应溅射  $ZrN$  薄膜相应的射频功率密度约为  $5.5W/cm^2$ ， $ZrN$  淀积速率为  $4\text{ \AA}/\text{秒}$ ，在溅射过程中，系统总压力保持在 8 毫托左右。

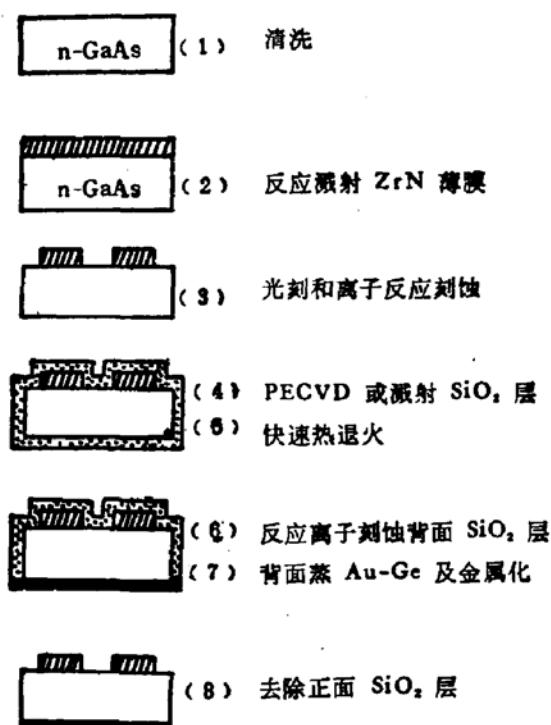


图 1  $ZrN/n\text{-GaAs}$  肖特基势垒二极管工艺流程

为了研究  $ZrN$  薄膜的组分和性质，分别在碳片、复盖  $SiO_2$  层的硅衬底和  $GaAs$  衬底上淀积厚度为  $400-1000\text{ \AA}$  的  $ZrN$  薄膜。碳片上淀积的  $ZrN$  薄膜经卢瑟福背散射 (RBS) 分析以确定薄膜的  $N/Zr$  原子比，在硅片和  $GaAs$  片上淀积的  $ZrN$  薄膜，经不同温度快速热退火 (RTA) 和炉退火后，用扫描电镜 (SEM) 和反射电镜研究薄膜形貌、结构，用俄歇 (AES) 和 RBS 以研究  $ZrN/GaAs$  界面特性。 $\alpha$ -step 台阶仪测量薄膜厚度，四探针测量  $ZrN$  薄膜薄层电阻率，用电流-电压 ( $I-V$ ) 方法和电容-电压 ( $C-V$ ) 法研究  $ZrN/GaAs$  肖特基势垒电学特性。肖特基势垒二极管工艺流程如图 1 所示。

### 三、结果和讨论

$ZrN$  薄膜是以元素金属  $Zr$  为靶，在氮和氩的混合气氛中，经射频反应溅射而成。溅射过程中，氮的含量 ( $N_2/N_2 + Ar$ ) 变化会对  $ZrN$  薄膜组分有明显影响。当氮在氮、氩

混合气体中含量分别为 3.6% 和 6% 时, 经 RBS 分析, 薄膜即已形成化学配比的 ZrN 薄膜。图 2 和图 3<sup>\*</sup> 分别给出了刚淀积和经 900℃ 快速热退火后的 ZrN 薄膜反射电子衍射图象和扫描电镜 (SEM) 照片, 可以清楚看出, ZrN 薄膜表面平滑、很致密。由反射电子衍射图可知, ZrN 薄膜是一种非晶或细小晶粒结构, 即使经 900℃ 高温热退火, 仍基本保持不变。同时, 我们测量了不同温度下退火的 ZrN 薄膜 (厚度为 400 Å) 的薄层电阻率。当退火温度为 500℃ 时, 薄膜的薄层电阻率与退火前相比, 保持不变为 23Ω/□; 当退火温度大于 600℃ 后, 其薄层电阻率逐渐减小。当退火温度为 900℃ 时, 薄层电阻率为 17Ω/□。ZrN 薄膜是一种稳定的材料, 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl 和 HNO<sub>3</sub> 中均不易被腐蚀。实验中发现 HF 酸水溶液 (HF:H<sub>2</sub>O = 1:10) 能方便地腐蚀 ZrN 薄膜, 室温下 ZrN 薄膜的腐蚀速率约为 10 Å/秒, 这与通常集成电路工艺是相容的。

肖特基势垒的正向电流-电压 (*I-V*) 特性可用下式进行分析:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nKT}\right)$$

$$I_0 = ST^2 A^* \exp\left(-\frac{\phi_B}{KT}\right)$$

式中, *S* 为肖特基势垒二极管的面积, *A\** 为理查逊常数 (GaAs 为 8.16s/K<sup>2</sup>·cm<sup>2</sup>), *T* 为测量温度, *q* 为电子电荷, *V* 为外加电压, *I*<sub>0</sub> 为饱和电流,  $\phi_B$  为势垒高度, *n* 为理想因子。当电流输运以热电子发射为主时, *n* 接近于 1。势垒高度  $\phi_B$  和理想因子 *n* 可由 *I-V* 特性曲线确定, 由下列关系式表示:

$$\phi_B = KT \ln\left(\frac{ST^2 A^*}{I_0}\right)$$

$$n = \frac{q}{KT} \frac{\partial V}{\partial \ln I}$$

图 4 给出了 ZrN/GaAs 肖特基势垒二极管经不同温度快速热退火的正向和反向电流-电压特性曲线。由图我们可以看到很有意义的结果, 即当快速热退火温度从 500℃ 逐步升高到 850℃ (退火时间为 10 秒) 时, 肖特基势垒二极管电流-电压特性有明显改善: (1) 势垒高度  $\phi_B$  从 0.6eV 增大到 0.90eV, 即增高约 0.3eV; (2) 理想因子减小, 几乎接近于 1; (3) 势垒二极管反向饱和电流密度几乎减小 4—5 个数量级。特别是经 850℃ 快速热退火后, ZrN/GaAs 肖特基势垒二极管有相当理想的电流-电压特性, 其势垒高度  $\phi_B$  等于 0.90eV, 相应的理想因子 *n* 为 1.02。表 1

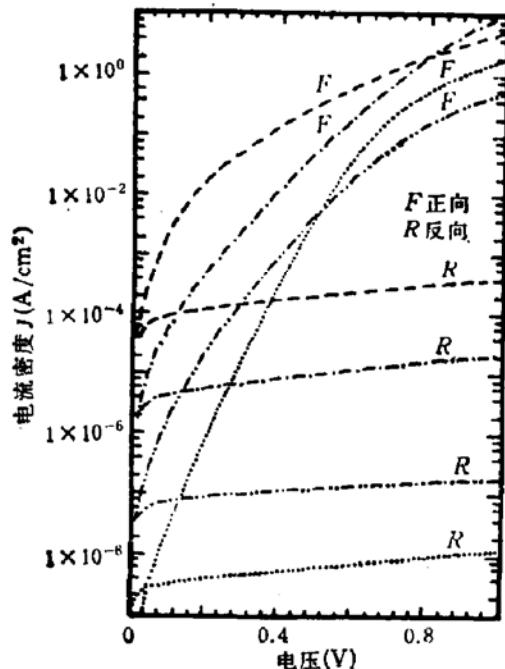


图 4 不同温度退火的 ZrN/GaAs 肖特基势垒的正反向 *I-V* 特性

——— 500℃ —···— 750℃  
—···— 700℃ ..... 850℃

\* 图 2(a)、(b); 图 3(a)、(b) 见图版 1。

给出了不同温度快速热退火的 ZrN/GaAs 肖特基二极管的势垒高度和理想因子值。从表可以看出, 当退火温度为 900℃ 时, 其势垒高度仍有增加, 但理想因子变劣。对应的 I-V 特性开始呈现有二个斜率, 好像理想的肖特基二极管又并联了一个分流二极管。这种特性可能与高温下 ZrN 膜与 GaAs 衬底局部界面反应有关。与此形成对比的是, 元素金属 Zr/GaAs 肖特基势垒二极管热稳定性较差<sup>[3]</sup>。在退火温度低于 600℃ 时, 二极管有相当理想的电流-电压特性。其中当退火温度为 550℃ 时, 其势垒高度最大,  $\phi_b$  为

表 1 不同温度退火的 ZrN/GaAs 肖特基二极管的势垒高度和理想因子

退火条件	势垒高度 (eV)	理想因子
未退火(25℃)	0.60	1.10
300℃, 10 秒	0.60	1.08
500℃, 10 秒	0.60	1.13
700℃, 10 秒	0.68	1.23
750℃, 10 秒	0.78	1.07
800℃, 10 秒	0.90	1.07
850℃, 10 秒	0.90	1.02
900℃, 10 秒	0.92	1.52

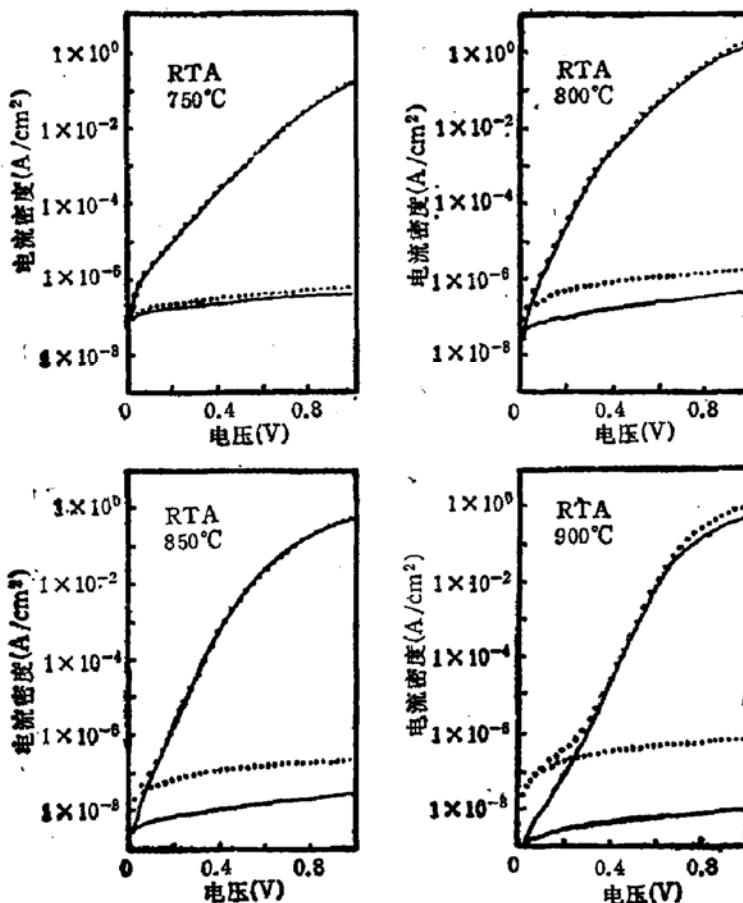


图 5 反应离子刻蚀前后的 ZrN/GaAs 肖特基势垒的正反向 I-V 特性  
· · · RIE 前 ——— RIE 后

0.76eV, 理想因子为 1.15。而当退火温度高于 600°C 后, 二极管反向饱和电流开始增大, 势垒高度降低。当退火温度为 700°C 时, 二极管电流-电压特性已经变劣。

为了进一步研究 ZrN/GaAs 肖特基势垒在 850°C 下高温稳定性, 我们还对 ZrN/GaAs 势垒进行了不同退火时间的快速热退火和炉退火试验。最长的快速热退火和炉退火时间分别为 60 秒和 20 分钟。结果表明, 无论是快速热退火, 还是炉退火, ZrN/GaAs 势垒均有很好的热稳定性。其势垒高度几乎是一个数值约为 0.90eV 的常数, 理想因子  $n$  在 1.0—1.10 范围内变化。

在势垒二极管  $I-V$  特性测试中, 减小二极管附加的复合电流是十分重要的, 特别是对具有较高势垒高度的肖特基二极管尤其重要。实验中我们发现, 用反应离子刻蚀(或等离子刻蚀)方法在  $CF_4$  气氛中处理二极管管芯, 能够得到更为理想的  $I-V$  特性曲线。结果如图 5 所示。由图可以看出, 经反应离子刻蚀 (RIE) 后, 能有效地减小二极管附加的复合电流, 特别是随着退火温度的升高, 二极管附加的复合电流随之减小得更为明显。这是因为经高温退火的 ZrN/GaAs 势垒二极管具有较高的势垒高度和较低的反向饱和电流。而附加的复合电流大于二极管本身饱和电流, 因此减小复合电流后就显得十分显著。从图我们可以估计出这种附加的漏电流大小约在  $10^{-7}A$  数量级左右。用反应离子刻蚀方法处理管芯, 实际上对管芯是一种轻微刻蚀, 因此功率要适当, 时间不能太长, 否则会产生新的损伤, 增大反向漏电流。

图 6 给出了 ZrN/GaAs 势垒的卢瑟福背散射谱。在 RBS 分辨率范围内, 经 850°C 快速热退火, ZrN 层与 GaAs 界面间没有观察到界面反应或互扩散迹象。同时, 相应的 ZrN/GaAs 势垒的俄歇能谱(AES)分析结果表明, 未退火和经 850°C 快速热退火的两种谱线非常相似, 说明高温热退火后, ZrN/GaAs 界面基本没有什么变化。以上 RBS 和 AES 的分析结果与 ZrN/GaAs 肖特基势垒二极管具有很好的  $I-V$  特性是相一致的, 说明 ZrN/GaAs 肖特基势垒具有良好的电学特性和高温稳定性。图 7 给出了 ZrN/GaAs 肖特基势垒二极管经不同温度快速热退火后的反向击穿电压特性。由图可以看出, 随着热退火温度升高, 二极管反向击穿电压相应地从 8—10V 增大到 16V, 几乎增加一倍。同

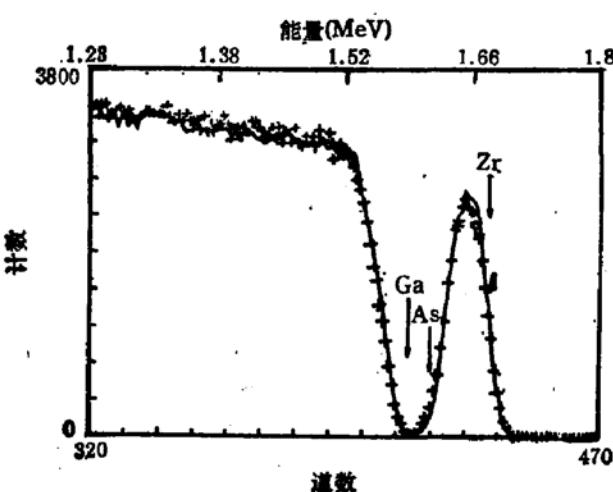


图 6 ZrN/GaAs 肖特基势垒的 RBS 谱  
——刚淀积 + 850°C 快速热退火

时,反向击穿特性也由“软”击穿逐步转变为雪崩击穿样的硬击穿。

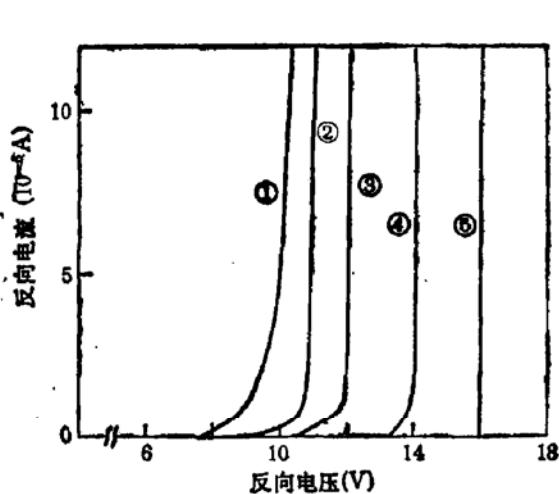


图7  $ZrN/GaAs$  势垒二极管的反向击穿电压与不同退火温度的关系曲线  
 ① 500°C ② 600°C ③ 700°C ④ 800°C ⑤ 850°C  
 ①—⑤ 均为 10s

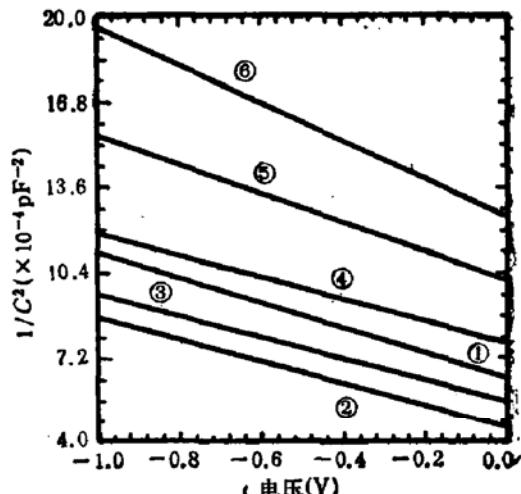


图8 不同退火温度的  $ZrN/GaAs$  肖特基势垒  $C^{-1}-V$  特性曲线  
 ① 500°C ② 700°C ③ 750°C ④ 800°C  
 ⑤ 850°C ⑥ 900°C

$ZrN/GaAs$  肖特基势垒二极管的电容-电压 ( $C-V$ ) 曲线示于图8。由图可以看出,当退火温度从 500°C 升高到 700°C 时,二极管的势垒电容增大;而当退火温度从 700°C 继续增高后,二极管势垒电容则相反地减小了,大致上减小一半。退火温度在 500—700°C 范围内,二极管势垒电容增大的原因可能是由于热退火消除了 GaAs 衬底表面残留的自然氧化层和在溅射过程中所引起的损伤的缘故。但是当退火温度从 700°C 继续升高后,二极管势垒电容相反减小是无法用以上理由来解释的。二极管势垒电容的这种变化趋势在难熔金属氮化物 / GaAs (例如  $TiN/GaAs$  和  $WN/GaAs$ ) 肖特基势垒中都可见到。我们认为这可能与 GaAs 衬底表面掺氮有关。这里有二种可能性:一种可能性是随着退火温度的升高,  $ZrN$  层中的氮向 GaAs 衬底中扩散,特别是  $ZrN$  界面处的氮更易向 GaAs 中扩散;另一种可能性是溅射过程中掺入 GaAs 层中的氮会随着退火温度的升高而加快扩散,使得在 GaAs 表面出现一层极薄的富氮 GaAs 层。目前氮在 GaAs 层中的作用仍不清楚。如果这一层中的氮或氮-缺陷的复合体起有 P型杂质样作用,那么  $ZrN/GaAs$  肖特基势垒结构就会变成  $ZrN/P^+-GaAs/n-GaAs$  的所谓驼峰 (Camel diode) 结构<sup>[4]</sup>。这种结构,随着  $P^+$ 型层厚度和掺氮浓度增加,会引起能带弯曲、耗尽层宽度加大,从而使肖特基势垒高度增加、二极管势垒电容减小和二极管反向击穿电压增加。由于  $ZrN/GaAs$  肖特基势垒中增加一层  $P^+$ 型层,即存在一个  $P^+n$  结,这样就会使反向击穿由隧道击穿变为雪崩样击穿,从而可以解释二极管反向击穿由“软”击穿变为“硬”击穿的原因。

#### 四、结 论

(1)  $ZrN$  薄膜由非晶或细小晶粒构成,经 900°C 高温热退火后其结构仍基本保持不变。 $ZrN$  薄膜可以用稀 HF 酸腐蚀,与 GaAs 集成电路工艺相容。

(2) ZrN/GaAs 势垒有良好的电学性质和高温热稳定性。经 850°C 高温热退火, 其势垒高度  $\phi_b$  为 0.90eV, 理想因子  $n$  为 1.02。

(3) RBS 和 AES 分析结果表明, 经 850°C 高温热退火后 ZrN/GaAs 界面没有观察到界面反应或互扩散迹象, 说明 ZrN/GaAs 势垒有良好的热稳定性。

(4) ZrN/GaAs 肖特基势垒随着热退火温度的升高(从 500°C 升高到 850°C), 电特性有以下明显改善: 势垒高度增大 0.3eV, 二极管反向饱和电流减小大约 4 个数量级; 二极管电容减小一半; 反向击穿特性由“软”击穿逐渐变为“硬”击穿, 击穿电压值增大近一倍。

ZrN/GaAs 势垒的以上特点如用于自对准 GaAs MESFET 工艺, 可以增大电路的逻辑摆幅, 可允许电路有较大的阈值电压平均偏离, 并能提高电路速度, 因此 ZrN 是自对准高速砷化镓集成电路的较为理想的栅材料。

本文承蒙北京大学电镜室和中国科学院半导体所理化分析室同志协助, 在此表示衷心谢意。

### 参 考 文 献

- [1] L. C. Zhang, C. L. Liang, S. K. Cheung and N. W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 445 (1987).
- [2] L. C. Zhang, C. L. Liang, S. K. Cheung and N. W. Cheung, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**, 1716 (1987).
- [3] 张利春, N. W. Cheung, 第五届全国半导体集成电路材料学术会论文集, p.346, (1987).
- [4] G. P. Schwartz, G. J. Gualtieri and W. A. Bonner, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1266 (1986).

## Characteristics of ZrN/n-GaAs Schottky Barriers

Zhang Lichun, Gao Yuzhi and N. W. Cheung

(Institute of Microelectronics, Peking University)

### Abstract

The characterization of ZrN/n-GaAs Schottky barriers are investigated using RBS, AES and electrical characteristics measurements. The results show that ZrN/n-GaAs Schottky barriers have excellent electrical characteristics and thermal stability. After annealing at 850°C, the corresponding barrier height of 0.90 eV and ideality factor of 1.02 are obtained. It is observed that with the increase of annealing temperature from 550°C to 850°C, the electrical characteristics of ZrN/n-GaAs Schottky barriers are improved distinctly: an enhancement of barrier height, reduction of reverse leakage current, reduction of diode capacitance, and increase of reverse breakdown voltage. Our study suggests that ZrN is promising for self-aligned GaAs integrated circuits.

**KEY WORDS:** ZrN, GaAs, Schottky barrier