

TiN/n-GaAs 肖特基势垒特性

张利春 高玉芝

(北京大学微电子学研究所)

1988年6月17日收到

本文用俄歇能谱(AES)、电流-电压($I-V$)和电容-电压($C-V$)电学测量等方法，研究了反应溅射制备的TiN/n-GaAs肖特基势垒特性。经800℃高温热退火后，TiN/n-GaAs势垒具有良好的整流特性和高温稳定性，其势垒高度为0.80eV，理想因子 n 为1.07。同时还观察到许多有意义的结果：即随着退火温度的升高(从500℃到800℃)，TiN/n-GaAs肖特基二极管的势垒高度增大，势垒电容减小和二极管反向击穿电压增大。我们认为这可能与溅射过程中GaAs衬底中掺氮有关，并用Shannon模型(即金属/p-GaAs/n-GaAs结构)解释了以上结果。研究结果表明，在自对准GaAs MESFET工艺中，TiN是一种很有希望的栅材料。

主题词：氮化钛，砷化镓，肖特基势垒

一、引言

在自对准砷化镓金属场效应晶体管(GaAsMESFET)工艺中，场效应晶体管的源、漏区是用栅作为掩膜进行离子注入的，并随后进行热退火(800—900℃)以激活载流子和消除离子注入所引起的损伤。因此，用于这种工艺的栅材料对于GaAs衬底必须具有良好的肖特基势垒特性和高温稳定性。氮化钛以其熔点高、热稳定性好和电阻率低等突出优点已被广泛用于硅集成电路工艺。例如TiN是一种很好的扩散势垒材料^[1-4]已得到成功的应用。此外，还可作为栅材料^[4]和互连材料^[5-6]等。本文研究了射频反应溅射制备的TiN/GaAs肖特基势垒特性，退火温度范围为500—850℃。实验结果表明，经800℃高温退火后，TiN/GaAs肖特基势垒具有相当理想的电流电压特性和良好的热稳定性。而且随着退火温度的升高，TiN/GaAs肖特基势垒特性有明显的改善：势垒高度增加，二极管反向电流减小，势垒电容减小和反向击穿电压增大。这些特性如应用于GaAs MESFET工艺，对GaAs集成电路性能会有重要改进：(1)较高的势垒高度对于增强型GaAsMESFET可允许电路有较大的逻辑摆幅和较大的阈值电压偏置度；(2)较小的势垒电容可减小RC延迟，提高电路工作速度；(3)较高的肖特基栅的反向击穿电压可允许金属场效应晶体管有较小的栅、漏间距。

二、实验

实验采用晶向为(100)、掺硅浓度为 $1-5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的N型砷化镓作为衬底材料。

依次用三氯乙烯、丙酮和甲醇去油,然后用 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O(5:1:1)$ 溶液在温度为 65℃ 条件下腐蚀 1 分钟,去除样品表面的损伤层。在样品放入溅射反应室前,用稀 HCl 溶液 ($HCl:H_2O = 1:1$) 腐蚀以去除砷化镓表面自然氧化层。TiN 薄膜是在二极溅射系统中沉积的,以 5 吨高纯的元素 Ti 为靶,在高纯氮(20%)和高纯 Ar 的混合气氛中进行反应溅射。为了得到化学配比的 TiN 薄膜和改善薄膜与 GaAs 衬底的附着性能,需要控制溅射功率、 N_2/Ar 流量比例、沉积时间、衬底温度和衬底偏压。在 TiN 薄膜沉积前, Ti 靶在高纯 Ar 气氛中先预溅射 20 分钟以清除靶面的可能沾污,随后在 $N_2(20\%) + Ar$ 混合气氛中预溅射 5 分钟,使溅射系统保持在一定稳定状态,从而使 TiN 薄膜沉积保持着良好的重复性。溅射反应室的本底真空度为 2×10^{-7} 托,溅射过程中系统总压力保持在 8 毫托。靶的射频功率密度为 $2.5W/cm^2$,相应的 TiN 沉积速率为 $80\text{\AA}/\text{分}$ 。

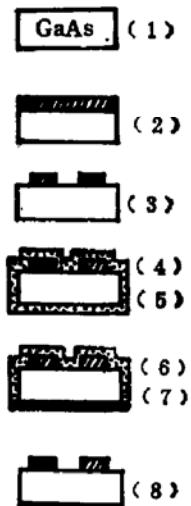


图 1 $TiN/n-GaAs$ 肖特基二极管工艺流程图
(1) 清洗, (2) 反应溅射 TiN 薄膜, (3) 光刻和反离子刻蚀, (4) 溅射 Si_3N_4 保护膜, (5) 快速热退火, (6) 反应离子刻蚀背面 Si_3N_4 层, (7) 背面蒸 Au-Ge 及金属化, (8) 去除正面 Si_3N_4 层

为了研究 TiN 薄膜的组分和性质,分别在碳衬底上、覆盖有 SiO_2 层的硅衬底和 N型 GaAs 三种不同衬底上沉积一定厚度的 TiN 薄膜。碳衬底上沉积的 TiN 薄膜(500\AA)经卢瑟福背散射(RBS)分析以确定薄膜中 N/Ti 原子比。在 Si 片和 GaAs 衬底上沉积的 TiN 薄膜利用卤素灯装置研究不同温度的快速热退火特性。用俄歇(AES)能谱研究 $TiN/GaAs$ 界面特性, α -step 台阶仪测量薄膜厚度,四探针测量 TiN 薄膜电阻率,用电流-电压($I-V$)方法和电容-电压($C-V$)方法研究 $TiN/GaAs$ 肖特基势垒特性。 $TiN/GaAs$ 肖特基二极管工艺流程如图 1 所示。

三、结果和讨论

TiN 薄膜的性质直接与射频反应溅射功率、氮分压、衬底温度和衬底偏压有关。本文研究了氮分压和溅射功率对 TiN 薄膜性质的影响。当氮的含量增至 20% 时,由 RBS 分析表明,薄膜中 N/Ti 原子比已接近于 1(0.95),即已形成化学配比的 TiN 薄膜,其颜色为金黄色。改变射频溅射功率,当功率从 100W 增大到 300W 时,相应 TiN 的沉积速率由 $0.4\text{\AA}/\text{秒}$ 增大至 $1.2\text{\AA}/\text{秒}$ 。而 TiN 薄膜的电阻率由 $225\mu\Omega\text{cm}$ 下降到 $80\mu\Omega\text{cm}$, TiN 薄膜的导电性能得到了明显改善。图 2 给出了刚沉积和经 800°C 快速热退火后的 TiN 薄膜反射式电子衍射图象*。可以看出,刚沉积的 TiN 薄膜的衍射图象为弥散环,是一种非晶结构,由 TiN 薄膜的 TEM 照片也得到同样结果,如图 3 所示*。但经 600°C

* 图 2(a),(b),图 3 见图版 I.

快速热退火后, TiN 薄膜的衍射图象已变为多晶环(图 2(b))。结果表明, 经高温热退火后, TiN 薄膜的结构发生了变化, 由非晶转变为多晶结构。对于相应的 TiN 薄膜当退火温度为 600℃ 时, TiN 薄膜的电阻率值与退火前相比几乎保持不变, 约为 $80 \mu\Omega\text{cm}$; 当退火温度在 800—1000℃ 范围内, TiN 薄膜的电阻率减小到 $64 \mu\Omega\text{cm}$ 。这种变化可能与薄膜的晶体结构有关, 即经热退火后, TiN 薄膜结构由非晶向多晶结构转变, 从而使薄膜的导电性能得到改善, 电阻率下降。为了得到性能良好的 TiN 薄膜和改善 TiN 薄膜与 GaAs 衬底的附着性能, 在 GaAs 衬底不专门加热的情况下, 我们采用了较高的溅射功率和适当控制 TiN 薄膜厚度的办法, 取得了较好结果。这种 TiN 薄膜经高温热退火后, 没有发现起泡、剥落等不良现象, 表明 TiN 薄膜与 GaAs 衬底有良好的附着性能。

TiN 薄膜是一种相当稳定的材料, 可以用化学腐蚀和干法刻蚀两种方法刻蚀。我们利用反应离子刻蚀 (RIE) 或等离子刻蚀方法在 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 的气氛中成功地刻蚀了 TiN 薄膜。TiN 薄膜的反应离子刻蚀特性如图 4 所示。在给定的条件下, TiN 刻蚀速率约为 $300 \text{ \AA}/\text{分}$, 与现行集成电路工艺完全相容。

肖特基势垒二极管的正向电流-电压特性可由下列公式表示:

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

$$I_0 = SA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{KT}\right)$$

式中, S 为肖特基二极管的面积, A^* 为理查逊常数 (GaAs 为 $8.16 \text{ S/cm}^2\text{K}^2$), T 为绝对温度, q 为电子电荷, V 为外加偏压, I_0 为饱和电流, ϕ_B 为势垒高度, n 为理想因子。当电流运输以热电子发射为主时, n 接近于 1。势垒高度 ϕ_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:

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

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

图 5 给出了 TiN/GaAs 肖特基势垒二极管正向和反向电流密度与所加偏压的特性曲线。二极管经不同温度快速热退火, 对于每一个退火温度退火时间为 10 秒。由图可以看出, 随着退火温度的逐步升高, 二极管的反向电流明显减小, 即从 500℃ 至 850℃ 退火温度范围内, 二极管反向饱和电流几乎减小了三个数量级。相应的, 肖特基二极管的势垒高度 ϕ_B 大约增加 0.2 eV , 这种趋势与 ZrN/GaAs 肖特基二极管的结果^[7]是基本一致的。从

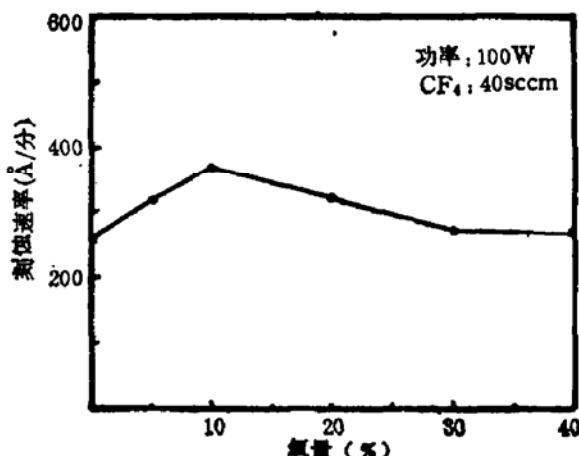


图 4 TiN 薄膜的刻蚀特性

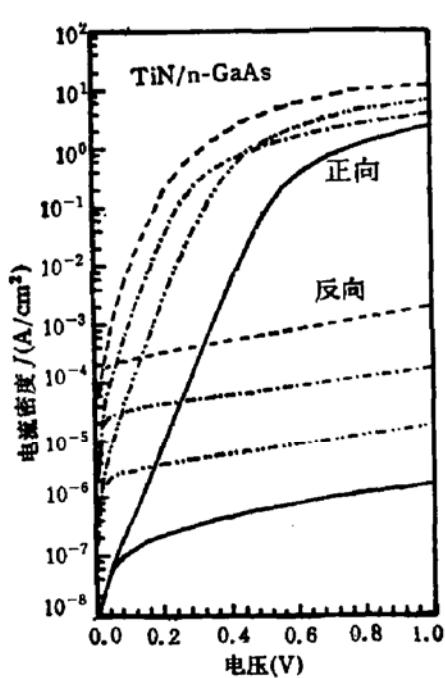


图 5 不同温度退火的 TiN/GaAs 势垒的正、反向 $I-V$ 特性

——— 500°C, -·--- 750°C
-·--- 700°C, —— 850°C

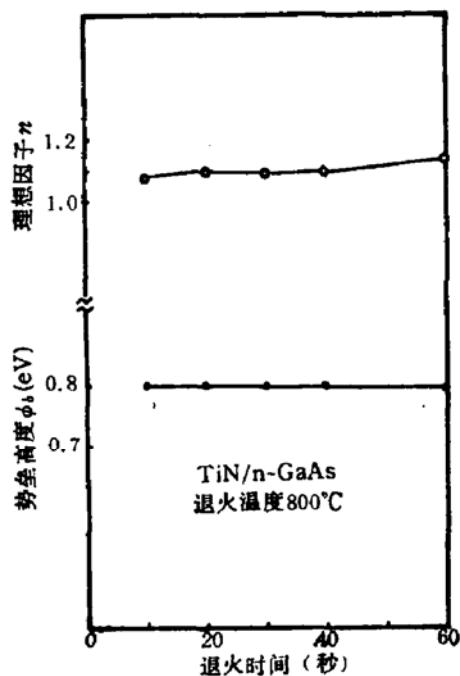


图 6 TiN/GaAs 势垒的理想因子 n 和势垒高度 ϕ_B 与不同退火时间的关系曲线

表 1 不同退火温度下 TiN/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
500°C, 10 秒	0.58	1.11
600°C, 10 秒	0.59	1.07
700°C, 10 秒	0.66	1.08
750°C, 10 秒	0.70	1.08
800°C, 10 秒	0.80	1.07
850°C, 10 秒	0.80	1.24

表 1 可以清楚地看出，在整个退火温度范围内，二极管的理想因子几乎是一个接近于 1 的常数，表明二极管有良好的 $I-V$ 特性。当退火温度为 800°C 时，其势垒高度 ϕ_B 为 0.80 eV，理想因子 n 为 1.07。当退火温度继续升高至 850°C 时，二极管的势垒高度仍为 0.80 eV，但理想因子 n 开始变大，这种特性需进一步研究，可能与高温下局部 TiN 薄膜与 GaAs 衬底发生界面反应有关。为了进一步研究 TiN/GaAs 肖特基二极管的 800°C 高温热稳定性，我们对 TiN/GaAs 二极管进行了不同时间的快速热退火试验，结果如图 6 所示。由图可见，在不同退火时间范围内，二极管的势垒高度 ϕ_B 和理想因子 n 分别是一个几乎不变的常数，其中 ϕ_B 值为 0.80 eV， n 值为 1.10，说明 TiN/GaAs 肖特基二极管具有良好的整流特性和高温热稳定性。

$\text{TiN}/\text{n-GaAs}$ 肖特基二极管经不同温度快速热退火的反向电流-反向电压特性有两个特点：第一个特点是随着退火温度的升高，二极管反向击穿电压逐步增大，即由退火温

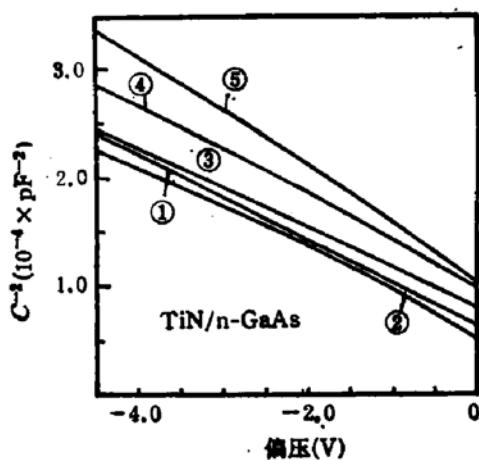


图7 不同温度退火的 TiN/GaAs 肖特基二极管 $1/C^2-V$ 特性曲线
 ① 500℃, ② 600℃, ③ 750℃, ④ 800℃, ⑤ 850℃

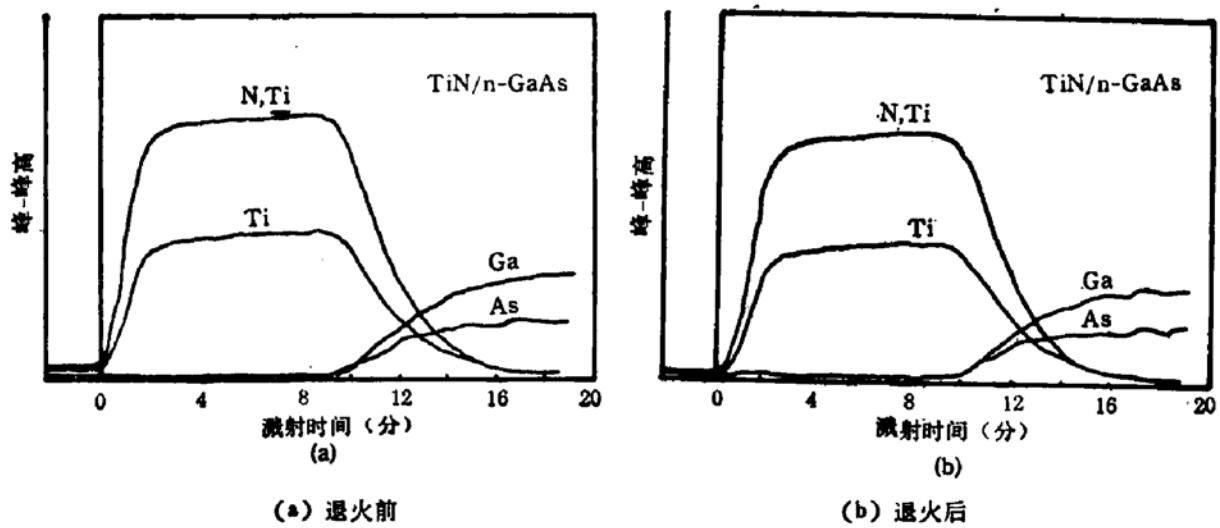
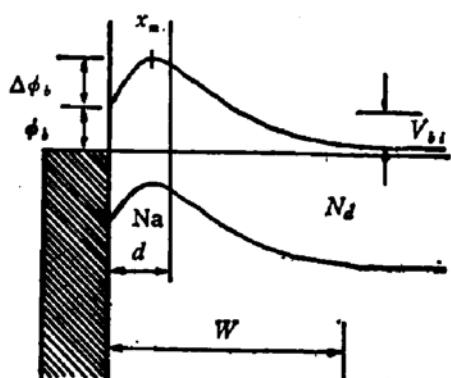


图8 高温退火前后的 TiN/GaAs 肖特基势垒的俄歇能谱

度为 500℃ 时的 5V 增大到 800℃ 时的 10V, 大致增大一倍。第二个特点是, 随着退火温度的升高, 二极管的反向击穿特性由“软击穿”逐步向“硬击穿”转变, 这一趋势与 ZrN/GaAs 肖特基二极管的结果^[7]也是基本一致的。

我们还研究了 TiN/n-GaAs 肖特基二极管的电容-电压 ($C-V$) 特性。经不同温度快速热退火的二极管 $C^{-2}-V$ 曲线示于图 7。由图可以看出, 二极管的 $C-V$ 曲线大致可以分为二个不同的部分, 即当退火温度从 500℃ 增高到 600℃ 时, 二极管势垒电容增大; 而当退火温度高于 700℃ 后, 二极管势垒电容则相反减小了。在 500—600℃ 温度范围内, 由于退火可能使 TiN/GaAs 界面自然氧化层消失或退火消除了溅射过程中所引起的 GaAs 衬底表面损伤, 从而引起二极管势垒电容的增大。但是, 用这种观点无法解释当退火温度继续升高后 TiN/GaAs 肖特基二极管电容相反减小的事实。图 8 给出了 TiN/GaAs 肖特基势垒退火前和经 800℃ 快速热退火后的俄歇电子能谱。可以看出, 退火前后两种谱线非常相似, 说明高温热退火后 TiN/GaAs 界面没有什么变化。这个结果与 TiN/GaAs 肖特基二极管具有较理想的 $I-V$ 特性是完全一致的, 表明 TiN/GaAs 肖

图 9 金属/ p^+ -GaAs/ n -GaAs 接触的能带图

特基势垒具有良好的电特性和高温热稳定性。

综上所述,随着快速热退火温度的升高(大于700℃), TiN/n -GaAs肖特基势垒特性有明显的改善:势垒高度 ϕ_b 增加,反向饱和电流减小,势垒电容减小和二极管反向击穿电压增大。这种改善趋势在其他耐熔金属氮化物/GaAs肖特基势垒(例如 ZrN/n -GaAs和 WN/n -GaAs等)中也可见到。我们认为这可能与GaAs衬底表面层中掺氮有关。一种可能性是随着退火温度的升高, TiN 层中的氮向GaAs衬底表面层扩散;另一种可能性是溅射过程中掺入GaAs衬底中的氮随着退火温度的升高而加快扩散,在GaAs表面形成一个富氮薄层。这种氮或氮和缺陷的复合体有可能随着退火温度的升高被进一步激活。已有研究表明氮在GaAs中具有减少施主浓度或增加受主浓度的作用^[8],即在 n -GaAs衬底表面实际形成的可能是一个P型薄层。这样, $TiN/GaAs$ 结构就变为 TiN/p -GaAs/ n -GaAs结构,即Shannon接触模型^[9]或者通常说的所谓“驼峰”结构。这种结构的能带图如图9所示。图中阴影部份为金属层,GaAs衬底由 p -GaAs层和 n -GaAs层两部分组成。 $\Delta\phi_b$ 和 X_m 分别表示势垒高度的增加和势垒极大值所对应的位置。解相应的泊松方程可以得到:

$$\begin{aligned}\Delta\phi_b(V) &= \frac{qN_a X_m^2}{2\epsilon\epsilon_0} \\ X_m &= \left(1 + \frac{N_d}{N_a}\right)d - \frac{N_d}{N_a}W \\ W &= \left[\left(1 + \frac{N_a}{N_d}\right)d^2 + \frac{2\epsilon\epsilon_0(V_{bi} - V)}{qN_d}\right]^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

式中, N_a 和 N_d 分别表示P型和n型GaAs层的均匀掺杂浓度, d 为P型GaAs层厚度, W 表示在偏压为 V 时的耗尽层宽度。由以上公式,我们可简单估算出,当掺杂浓度为 $10^{18}cm^{-3}$,P型层厚度为280Å时,势垒高度可增加0.2eV。由于P型层存在,耗尽层宽度 W 中增加一项 $\left(1 + \frac{N_a}{N_d}\right)d^2$,即 TiN/p^+ -GaAs/ n -GaAs结构的耗尽层宽度 W 要比原来 TiN/n -GaAs结构的大,从而使势垒电容减小。同时,由于耗尽层宽度增大,也会使耗尽区中电场强度下降,二极管反向击穿电压增加。这样,用Shannon接触模型能较好地解释了这些现象。根据这个模型,我们还采用向GaAs衬底表面层掺氮的方法。应

用于 TiN/GaAs 和其他栅材料/GaAs 肖特基势垒^[10], 结果表明, 掺氮确实可进一步改善其肖特基势垒电特性, 此结果将另文发表。

四、结 论

(1) 射频反应溅射 TiN 薄膜为非晶结构的金黄色薄膜, 经 600℃ 快速热退火后逐渐转变为多晶结构。TiN 薄膜可以用反应离子刻蚀方法刻蚀, 与 GaAs 集成电路工艺相容。

(2) TiN/GaAs 肖特基势垒有良好的电特性和高温热稳定性。经 800℃ 高温热退火, 其势垒高度为 0.80eV, 理想因子为 1.07。

(3) AES 分析结果也表明, 经 800℃ 高温热退火后, TiN/GaAs 界面没有什么变化, 说明 TiN/GaAs 肖特基势垒有良好的热稳定性。

(4) TiN/GaAs 肖特基二极管随着退火温度(从 500℃ 至 800℃), 升高电特性有明显改善: 势垒高度增大约 0.2eV, 二极管反向饱和电流减小约三个数量级, 势垒电容几乎减小一半, 反向击穿电压增大约一倍。

TiN 有以上特点, 如用于自对准 GaAs MESFET 工艺, 可明显提高电路性能, 因而是一种可供选用的栅材料。

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, 在此表示衷心感谢。

本课题为国家自然科学基金资助项目, 并曾在第五届全国半导体化合物材料, 微波器件和光电器件学术年会上宣读(1988 年江西)。

参 考 文 献

- [1] N. W. Cheung *et al.*, *J. Appl. phys.*, **52**, 4297 (1981).
- [2] I. Suni *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1215 (1983).
- [3] C. Y. Ting, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** (1), 14 (1982).
- [4] M. Wittmer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(4), 1797 (1985).
- [5] Thomas Tang *et al.*, *IEDM*, 590 (1985).
- [6] T. E. Tang *et al.*, *IEEE Transaction on Electron devices*, **ED-34**, 682 (1987).
- [7] L. C. Zhang (张利春) *et al.*, *Appl. phys. Lett.*, **50**, 445 (1987).
- [8] 候庄等, 第五届全国电子束离子束光子束学术年会论文集, P. 4-20 (1988).
- [9] J. M. Shannon, *Solid-state Electron.*, **19**, 537 (1976).
- [10] 张利春等, “衬底偏压溅射对 GaAs 肖特基势垒性能的影响”(尚未发表)。

Characteristics of TiN/n-GaAs Schottky Barriers

Zhang Lichun and Gao Yuzhi

(Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing)

Abstract

The characteristics of TiN/GaAs Schottky barriers formed by reactive sputtering are investigated using Auger electron spectrum, current-voltage and capacitancevoltage measurements. TiN/GaAs Schottky contact is thermally stable and maintains excellent rectifying characteristics after rapid thermal annealing (RTA) at 800°C. The corresponding barrier height of 0.80 eV and ideality factor of 1.02 are obtained. Besides, When the contacts are annealed from 500 to 800°C, the major interesting results are observed: enhancement of barrier height, a decrease of barrier capacitance and an increase in reverse breakdown voltage of the diode. This is attributed to the incorporation of nitrogen into GaAs substrate during sputtering deposition. We have invoked the Shannon contact model (i. e., metal/p-GaAs/n-GaAs structure) to account for the above results. Our study suggests that TiN is a suitable gate material for self-aligned GaAs MESFET process.

KEY WORDS: TiN, GaAs, Schottky barrier