

# TiSi<sub>x</sub>/GaAs 肖特基接触的退火特性\*

钱 鹤 罗 晋 生

(西安交通大学微电子研究室, 西安, 710049)

1990 年 3 月 12 日收到

本文对用分层电子束蒸发法形成的 TiSi<sub>x</sub>/GaAs 的肖特基接触特性进行了研究, 分析了不同组分下经快速退火和常规退火后 TiSi<sub>x</sub> 的电阻率, 与 GaAs 接触界面的热稳定性, 化学稳定性及所形成肖特基结的电特性。结果表明: TiSi<sub>x</sub>/GaAs 界面在 975°C、12 秒快速退火下表现出好的热稳定性和化学稳定性, 所形成的肖特基接触具有良好的电特性, 在 800°C、20 分钟的常规退火下, 界面处有 Ti 的堆积和某种界面化学反应。对于快速退火工艺, TiSi<sub>x</sub> 可满足作为自对准 GaAs MESFET 栅极材料所要求的界面稳定性。

主题词 砷化镓, 硅化物, 快速热退火

## 一、引言

GaAs MESFET 自对准工艺要求栅极材料能经受典型的离子注入退火而特性不退化, 很多难熔金属硅化物与 GaAs 的接触有良好的热稳定性, 所以难熔金属硅化物被认为是较理想的用于 GaAs MESFET 自对准工艺的栅极材料。到目前为止的研究结果证明, 与 GaAs 保持热稳定的硅化物有 TaSi<sub>x</sub>、MoSi<sub>x</sub>、WSi<sub>x</sub> 和 TiWSi<sub>x</sub> 等, 其中 WSi<sub>x</sub> 已越来越广泛地被用于 GaAs MESFET 自对准工艺中<sup>[1,2]</sup>。硅化物取代金属作为栅极材料的缺点之一是硅化物较金属有较高的电阻率, TiSi<sub>x</sub> 电阻率仅为 WSi<sub>x</sub> 电阻率的 1/3, 所以有必要研究 TiSi<sub>x</sub> 与 GaAs 肖特基接触的退火特性。

本文采用双枪双坩埚电子束分层蒸发制备 TiSi<sub>x</sub>, 研究了它与 GaAs 形成的肖特基结在经快速退火和常规退火后的热稳定性。用四探针结合  $\alpha$  台阶仪及 X 射线衍射(XRD)研究了 TiSi<sub>x</sub> 在不同组分下的电阻率及晶体结构, 用俄歇电子能谱(AES)、X 射线光电子谱(XPS)及电流电压特性(I-V)分析了快速退火及常规退火对 TiSi<sub>x</sub>/GaAs 界面及肖特基接触电特性的影响, 从而给出了用 TiSi<sub>x</sub> 作为栅极材料适用于自对准 GaAs MESFET 的工艺。

## 二、实验

实验所用衬底为 LEC SI-GaAs(100), 采用  $3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ , 50 keV 和  $6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ ,

\* 本工作为国家自然科学基金资助项目和中科院表面物理开放实验室资助项目。

150 keV  $Si^+$  双注入, 经退火形成有源层。 $TiSi_x$  膜采用双枪双坩埚电子束分层蒸发方法形成, 在本底真空  $5 \times 10^{-8}$  托下交替蒸发 Ti 层和 Si 层, 调节 Ti/Si 层厚度比以控制组分  $x$  值, 为了在退火时容易形成均匀硅化物, 开始的两层每层厚度小于 100 Å, 其余每层的厚度小于 200 Å, 总厚度为 2000 Å。实验中  $x$  值分别取为 1.4、2 和 2.9。为除去衬底表面的天然氧化层, 在常规清洗后, 装炉前用  $HCl:H_2O = 1:1$  漂去氧化膜, 用冷去离子水洗净,  $N_2$  吹干。

为了考察  $TiSi_x$  作为自对准 GaAs MESFET 栅极材料的可行性, 退火处理采用典型的离子注入后的退火条件。快速退火是在自制的卤素灯快速退火炉中进行的, 退火条件为 975°C、12 秒。常规退火是在普通退火炉中进行的, 退火条件为 800°C、20 分钟。根据霍尔测量结果, 在上述快速退火条件下, 平均霍尔迁移率为  $3300\text{--}3500\text{ cm}^2/V\cdot s$ , 激活率为 90%, 表明退火是充分的。常规退火后的结果大体相同。由于 Ti 在高温下与  $N_2$  反应, 退火时用高纯 Ar 保护。

$TiSi_x$  的电阻率是由  $\alpha$  台阶仪测厚度及四探针测方块电阻得到的。XPS 的测量在 MKII 上进行, 为了测得  $TiSi_x/GaAs$  界面处的化学位移, 特意制备了 100 Å 左右的  $TiSi_x$  膜, 测量时先用低能  $Ar^+$  剥掉约 70 Å, 使得界面处的光电子得以逸出表面, 剥离时间为 50 分钟。AES 深度剖析是在 PHI 610 M 型扫描俄歇探针上进行的。X 射线衍射分析用 Cu 靶 ( $K_\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ )。

肖特基结电特性由 HP4145 A 半导体参数测量仪测得, 用反应离子刻蚀 (RIE) 形成直径分别为 300  $\mu m$  和 500  $\mu m$  的肖特基结, 欧姆接触由 AuGeNi/Au 经 450°C、50 秒合金形成。

### 三、结果与讨论

#### 1. 电阻率

栅的串联电阻直接影响 MESFET 的频率特性, 因此, 电阻率是栅极材料的一个重要参数。图 1 给出了不同组分的  $TiSi_x$  经快速退火和常规退火后的结果,  $TiSi_x$  是淀积在 SI-GaAs 上的。可以看到, 电阻率在  $x = 2$  时取极小值, 由于常规退火对于分层结构来说使得形成硅化物更充分, 常规退火后的电阻率略小于快速退火后的结果。另外, 实验中用同样方法制备  $WSi_x$ , 结果  $TiSi_x$  的电阻率约为  $WSi_x$  的  $1/3$ 。

#### 2. 晶体结构

图 2 给出了经 975°C、12 秒快速退火后  $TiSi_x$  在不同组分下的 X 射线衍射峰,  $x = 1.4$  和 2 时, 可测到 Ti、 $TiSi$  和  $TiSi_2$  的衍射峰,  $x$  增大, Ti 峰相对强度减弱,  $TiSi_2$  峰增强,  $x = 2.9$  时, 仅有  $TiSi$  和  $TiSi_2$  峰。

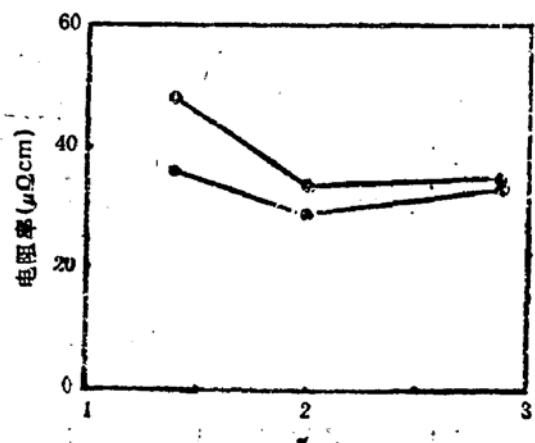


图 1  $TiSi_x$  电阻率与组分的关系  
○快速退火 ●常规退火

常规退火也得到了类似的结果。对于分层结构，退火形成硅化物是靠互扩散完成的，对于 Ti-Si 对，Si 是起主导作用的扩散物，退火时首先在各层界面处形成富金属硅化物，然

后在 Si 资源允许和足够的互扩散时间下，向富硅硅化物转变，直至形成最稳定的硅化物<sup>[3]</sup>，所以，在足够的互扩散时间下，若 Si 资源充分，形成硅化物的反应将持续到原 Ti 层全部转化为  $TiSi_2$ ，并且到此为止不再继续反应。

### 3. 界面性质

图 3 (a)、(b) 分别给出了  $TiSi_2/GaAs$  界面经 975°C、12 秒快速退火和 800°C、20 分钟常规退火后的 AES 深度剖析结果。图 3 (a) 显示经快速退火后， $TiSi_2/GaAs$  界面稳定，没有明显的互扩散现象，Ti、Si 已均匀融合，表明 Ti、Si 之间互扩散较快。图 3 (b) 显示，经常规退火后  $TiSi_2/GaAs$  界面处有少量 Ti 堆积并有轻微的 Ti 内扩散。金属与半导体接触界面的互扩散是由金属的电负性决定的<sup>[4,5]</sup>，退火时电负性的金属向

图 2  $TiSi_x$  的 X 射线的衍射图

$GaAs$  体内扩散， $GaAs$  中电正性的 Ga 向外扩散，硅化物的形成使得金属与 Si 形成较稳定的金属键，从而起抑制互扩散作用。上述实验结果表明，硅化钛的形成对于 975°C、12 秒的快速退火来说很好地起到了抑制界面互扩散的作用，对于 800°C、20 分钟的常规退火，界面已开始有热不稳定的现象。

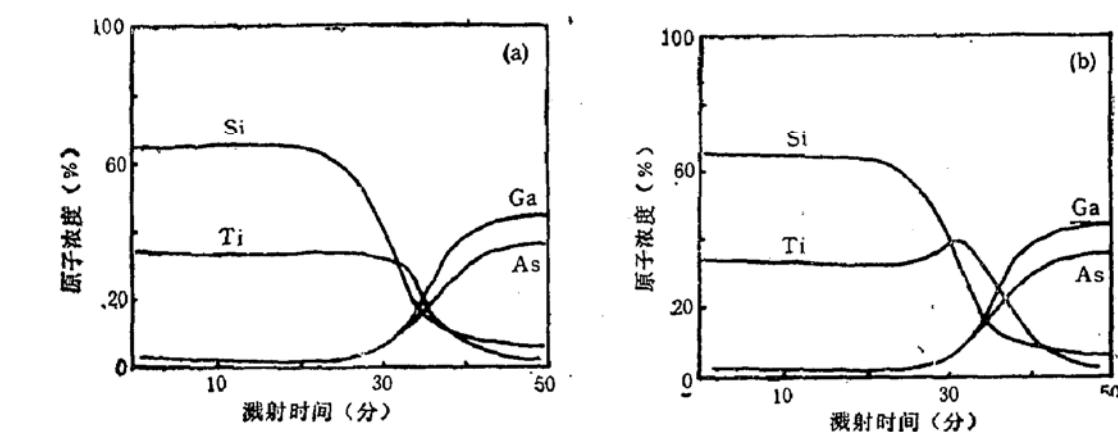


图 3  $TiSi_2/GaAs$  界面的 AES 深度剖析  
(a) 快速退火 (b) 常规退火

表 1 给出了在不同退火条件下  $TiSi_2/GaAs$  界面处的 XPS 峰位置，XPS 的测量误差一般在  $\pm 0.2$ — $0.3$  eV，测量峰与标准峰位置偏差  $0.5$  eV 以上可认为是产生了化学位移。与单质 Si、Ti 及  $GaAs$  晶体中的 Ga、As XPS 峰位置比较可以看到， $TiSi_2/GaAs$  界面在经 975°C、12 秒快速退火后，各元素无明显化学位移，但经 800°C、20 分钟常规退火

后, As 的  $3d$  芯能级产生  $0.6 \text{ eV}$  的化学位移, Ti 的  $2p_{3/2}$  芯能级及  $2p_{1/2}$  芯能级分别产生  $1.93 \text{ eV}$  和  $1.02 \text{ eV}$  的化学位移, 这可能是由于界面处堆积的 Ti 与 As 起了某种化学反应造成的, 这表明  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  系统对于常规退火来说有轻微的化学不稳定现象, 但对于快速退火来说, 该系统还是化学稳定的。

表 1  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  界面处的 XPS 峰位置

	Ga( $3d$ ) (eV)	As( $3d$ ) (eV)	Si( $2p$ ) (eV)	Ti ( $2p_{3/2}$ ) (eV)
单质 Ti、Si 及 GaAs 单晶	19.5	40.7	99.15	453.8 459.5
$\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$ 经 $975^\circ\text{C}$ 、12 秒 RTA	19.61	40.9	99.17	454.0 460.0
$\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$ 经 $800^\circ\text{C}$ 、20 分钟常规退火	19.65	41.30	99.58	455.73 462.01

#### 4. 电特性

肖特基结的势垒高度  $\Phi_B$  和理想因子  $n$  可由  $I-V$  特性曲线按下述关系<sup>[6]</sup>确定:

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

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)}$$

为消除串联电阻  $R_s$  的影响, 实验中用外加电压  $V_0$  较大时正向电流  $I$  的斜率确定  $R_s$ , 再由  $V = V_0 - IR_s$  得出实际加在肖特基结上的电压。

表 2 给出了不同退火条件下, 不同组分下  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  肖特基接触的势垒高度  $\Phi_B$  和理想因子  $n$ 。可以看到, 快速退火下  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  肖特基结具有良好的电特性, 常规退火后势垒高度和理想因子较快速退火有所增大, 这可能是由于常规退火所引起的界面 Ti 堆积和界面化学反应使得形成某种界面层, 这种界面层的形成可导致势垒升高, 理想因子增大。由表 2 还可以看出,  $x$  从 1.4 变到 2 时, 势垒高度有较明显的降低, 而  $x$  从 2 变到 2.9 时却变化不大。我们认为这是由膜的分层结构引起的。从上面对硅化物晶体结构的分析中得出, 退火形成硅化物时, 首先在各 Ti-Si 层界面起反应, 在 Si 资源充分的情况下, 原 Ti 层处最终将生成  $\text{TiSi}_2$  而不再继续变化。在本实验中, 与 GaAs 接触的第一层是 Ti

表 2  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  肖特基结的势垒高度和理想因子

$x$	1.4		2		2.9	
	快速退火	常规退火	快速退火	常规退火	快速退火	常规退火
$\Phi_B$ (eV)	0.80	0.82	0.76	0.79	0.75	0.79
$n$	1.14	1.21	1.09	1.19	1.12	1.19

层 ( $<100 \text{ \AA}$ ), 所以, 无论  $x = 2$  或 2.9, 退火后界面处都将为  $\text{TiSi}_2$ , 而不会有剩余的

Si。对共溅射  $\text{WSi}_x/\text{GaAs}$  肖特基接触的研究表明, 界面处含过剩的 Si 可能是富硅化物/ $\text{GaAs}$  肖特基接触特性变坏的原因<sup>[7]</sup>。从这个角度讲, 这里采用的分层结构在一定程度上缓解了硅化物/ $\text{GaAs}$  肖特基结电特性对组分  $x$  的强烈依赖关系。

图 4(a)、(b) 分别给出了不同组分下  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  肖特基结在快速退火和常规退火后的电流电压特性。可以看到, 常规退火后结的反向漏电流比快速退火的大, 我们认为这也与常规退火所引起的界面轻微 Ti 堆积及界面化学反应有关, 界面处较高的深能级密度为导带电子提供了一个复合通道, 从而增大了反向漏电流。

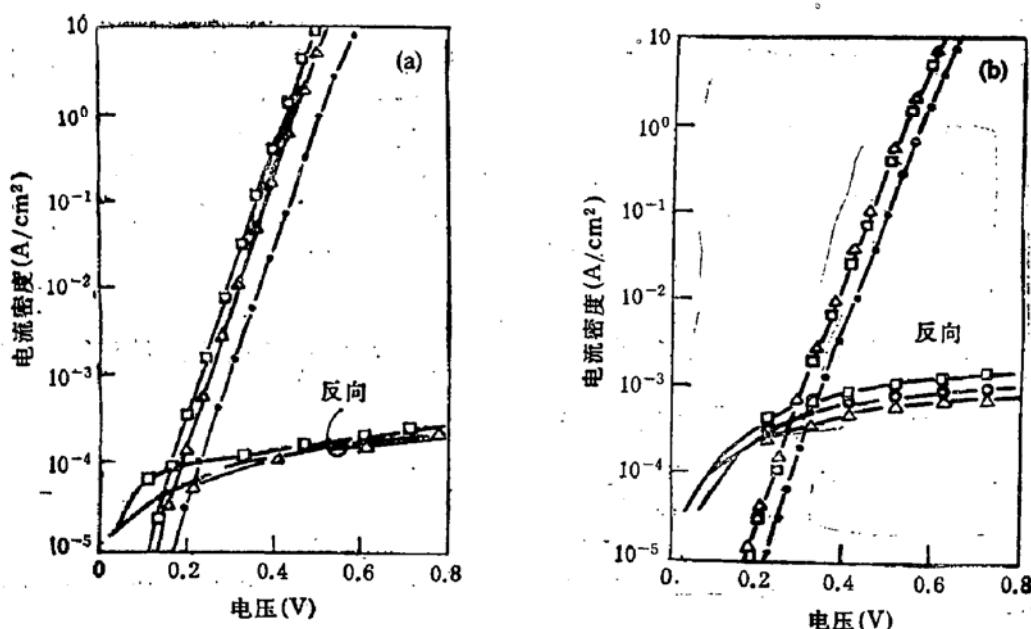


图 4  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  肖特基结电流电压特性  $\square x = 2.9, \triangle x = 2, \bullet x = 1.4$   
(a) 快速退火 (b) 常规退火

#### 四、结 论

1. AES 深度剖析表明,  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  界面对于快速退火呈现热稳定性, 对于常规退火有轻微的界面 Ti 堆积和 Ti 内扩散;
2. XPS 分析表明, 快速退火下  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  界面化学稳定, 常规退火下界面有某种化学反应;
3. 对于快速退火,  $\text{TiSi}_x/\text{GaAs}$  肖特基接触给出良好的肖特基结电特性, 对于常规退火, 势垒高度、理想因子及反向漏电流均有所增大, 这被认为与界面互扩散及界面化学反应有关;
4. 用分层蒸发法形成  $\text{TiSi}_x$  可在一定程度上缓和肖特基结电特性对于  $x$  值的强烈依赖关系。

综合上述结果,  $\text{TiSi}_x$  本身除具有电阻率低的优点外, 若用快速退火工艺,  $\text{TiSi}_x$  可以满足  $\text{GaAs}$  MESFET 自对准工艺对栅极材料的要求。

中科院表面物理开放实验室的叶萍、段丽虹、崔玉德同志分别协助进行了电子束蒸发、XPS 和 AES 分析的主要工作,作者在此表示衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] N. Yokoyama, T. Ohnishi and T. Misugi, Layered Structures and Interface Kinetics (KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1985), p. 315.
- [2] S. Takatani and N. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, **61**, 220(1987).
- [3] S. P. Murarka and D. B. Fraser, *J. Appl. Phys.*, **51**, 342(1980).
- [4] A. K. Sinha and J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 666(1973).
- [5] A. K. Sinha and J. M. Poate, Thin Films-Interdiffusion and Reactions (Wiley, New York, 1978), p. 407.
- [6] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition, Chap.5, (1981).
- [7] T. Ohnishi and N. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 600(1983).

## Annealing Properties of $TiSi_x/GaAs$ Contacts

Qian He and Luo Jinsheng

(Division of Microelectronics Technology, Xi'an Jiaotong University)

### Abstract

Thermal stability, chemical stability and electrical characteristics of  $TiSi_x/GaAs$  contacts formed by e-gun multilayer evaporation have been investigated. It is found that after rapid thermal annealing ( $975^{\circ}C$ , 12 s), the  $TiSi_x/GaAs$  contact is of good thermal stability, chemical stability and of excellent electrical properties. After conventional furnace annealing ( $800^{\circ}C$ , 20 min), there are some accumulation of Ti and some chemical reaction at the interface. If rapid thermal annealing is used,  $TiSi_x$  will be of good gate material for self-aligned GaAs MESFETs.

**Key words** Gallium arsenide, Silicide, Rapid thermal annealing