

Переходные процессы в микроэлектронных композициях Ag-Ge-In/n-GaAs

В.С. Дмитриев*, Л.Б. Дмитриева

Запорожская государственная инженерная академия, пр. Соборный, 226, 69006 Запорожье, Украина

(Получено 22.02.2017; в отредактированной форме – 27.04.2017; опубликовано online 28.04.2017)

В настоящее время понимание структуры границ раздела металл-полупроводник по большей части строится на опытных данных. Это связано с многообразием факторов, влияющих на характер процессов, протекающих на межфазных границах полупроводника и слоя металлизации.

Исследована микроэлектронная композиция на основе тройного сплава Ag-Ge-In (75 % Ag, 20 % Ge, 5 % In по весу). Материал подложки - эпитаксиальный монокристаллический n - n^+ GaAs (111) В, $n_{э.сл.} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\mu > 5000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Установлено влияние предварительного отжига GaAs – пластины на удельное переходное сопротивление исследуемого контакта. Предложена феноменологическая модель формирования омического контакта Ag-Ge-In/n-GaAs (111), которая позволяет установить зависимость между параметрами контакта и режимами термообработки. Установлено, что при взаимодействии пленки тройного сплава с приповерхностным слоем арсенида галлия происходит образование избыточного Ga, который создает с серебром легкоплавкие сплавы и химические соединения, влияющие на величину сопротивления контакта. Термообработка структуры Ag-Ge-In/n-GaAs (111) приводит к взаимодиффузии Ge и Ag в приконтактной области и формированию поликристаллической, многофазной, мелкозернистой и достаточно равномерной пленки.

Ключевые слова: Арсенид галлия, Тройной сплав, Омический контакт, Удельное переходное сопротивление, Приконтактная область, Отжиг, Переходной слой, Структура.

DOI: 10.21272/jnep.9(2).02027

PACS numbers: 73.20. – r, 85.40.Sz, 85.30.Ni

1. ВВЕДЕНИЕ

Параметры омического контакта металл-полупроводник (удельное переходное сопротивление r_k , линейность ВАХ и механическая прочность) зависят от различных факторов [1-4]: выбора материалов контактной пары, режимов подготовки поверхности, метода нанесения контактного материала, морфологии поверхности, режимов термообработки контактных структур. Одно из основных требований к омическим контактам [5] – низкое удельное переходное сопротивление, приводящее к снижению коэффициента шума в МИС СВЧ усилителях [5, 6] и уменьшению прямых потерь в МИС СВЧ переключателях и фазовращателях.

Основное внимание в известных работах [7-10] уделяется структуре на границе раздела металл-полупроводник, которая формируется при изготовлении омического контакта.

Для формирования омических контактов к полупроводникам As_2V_5 в производстве традиционно используют сплавы, содержащие золото, платину и палладий [11-13]. По сравнению с золотом Ag имеет большую тепло- и электропроводность, меньшее удельное сопротивление, относительно небольшой коэффициент диффузии в арсенид галлия, что позволяет уменьшить толщину переходного слоя, и характеризуется существенно меньшей стоимостью. Отсутствие промышленной технологии производства GaAs ИС с металлизацией на основе серебра обусловлено недостаточным объемом знаний о закономерностях и особенностях формирования Ag-содержащих контактов к GaAs. Поэтому разработка технологических режимов изготовления улучшен-

ных омических контактов к GaAs на основе Ag и изучение закономерностей формирования структуры переходных слоев являются актуальными как с научной, так и с практической точек зрения.

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящее время понимание структуры границ раздела металл-полупроводник по большей части строится на опытных данных. Это связано с многообразием факторов, влияющих на характер процессов, протекающих на межфазных границах полупроводника и слоя металлизации.

Анализ проблемы формирования границ раздела структур металл- As_2V_5 [7-9] позволяет утверждать, что пленочные структуры металл-полупроводник обладают высокой степенью неравновесности, одним из проявлений которой является формирование на межфазной границе протяженных переходных областей, пространственно неоднородных по химическому составу и структуре. Полагают [7-9], что для переходов металл-GaAs, сформированных конденсацией металла на реальную окисленную поверхность полупроводника, доминирующим процессом, определяющим свойства переходного слоя, является взаимодиффузия компонентов гетероструктуры с преобладанием проникновения Ga в слой металлизации. Взаимодействие металла с GaAs сопровождается изменением стехиометрии, уровня легирования и структуры приповерхностного слоя полупроводника, возникает переходная область, пространственно и композиционно неоднородная.

* dems562@gmail.com

При создании омического контакта к арсениду галлия должны использоваться металлы или сплавы, хорошо растворимые в нем. Уровень легирования приконтактного слоя полупроводника определяется растворимостью в нем металла, а также растворимостью полупроводника в металле [14, 15].

Материал контакта должен сохранять тип проводимости GaAs, иметь достаточный коэффициент диффузии, достаточную тепло- и электропроводность и обеспечивать хорошую адгезию к GaAs. Для создания омического контакта к GaAs выбран сплав Ag-Ge-In (75 % Ag, 20 % Ge, 5 % In по весу), изготовленный в вакууме в кварцевой ампуле с выдержкой при 1273 К в течение 30 минут.

Материал подложки – эпитаксиальный монокристаллический n - n^+ GaAs (111) В, $n_{э.сл.} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\mu > 5000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, толщина эпитаксиального слоя – 2 мкм.

Химическую полировку проводили с целью сглаживания неровностей с уменьшением шероховатости поверхности. У GaAs – ионно-ковалентная связь. Особенность соединений As_2V_5 состоит в разной скорости растворения полупроводника на плоскости (111) с гранями А и В, у которых разный характер химической связи поверхностных атомов подложки. При одинаковом травителе сторона (111) В полируется (становится гладкой, зеркальной), сторона (111) А – матовая с развитой мозаичной структурой.

Качество поверхности полупроводника после химической обработки контролировалось двумя методами. В первом методе пары воды из небольшого отверстия попадают на обработанную поверхность пластины и конденсируются на ней. Если на поверхности нет гидрофобных материалов, образующиеся капельки смачивают ее и растекаются, образуя тонкую сплошную пленку воды. Во втором методе качество поверхности полупроводника после химической обработки контролируется с помощью растрового электронного микроскопа РЭМН-2. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет, в отличие от просвечивающей [16] электронной микроскопии, проводить исследования без использования реплик и без предварительной подготовки образца, при этом достигается более высокое увеличение, чем при использовании оптического микроскопа.

Осаждение контактного материала производилось методом вакуумного испарения на GaAs-подложку через молибденовую маску с окнами определенной конфигурации. Этот метод обладает большой гибкостью, т.к. позволяет в широких пределах регулировать скорость испарения материала навески и температуру подложки. Высокий вакуум в процессе термического испарения (10^{-5} Торр) позволяет получить металлические пленки без загрязнений. Осаждение металла путем конденсации паров в вакууме – достаточно сложный процесс, зависящий по крайней мере от двух факторов: химических реакций и переноса вещества. В настоящее время достигнуто лишь качественное понимание этих явлений. Для конкретных систем невозможно предсказать их направленность – образование соединений или твердых растворов (сплавов).

Толщина пленки контакта (0,5 мкм) задавалась точным весом навески испаряемого материала. Зависимость между массой навески испаряемого материала и толщиной металлической пленки изучалась на серии контрольных образцов при помощи интерферометра Линника МИИ-4.

Измерение вольтамперных характеристик производили с помощью четырехзондового метода [16, 17]. Величину удельного переходного сопротивления контакта ρ_k определяли по методу эквивалентных схем [16].

Структура и фазовый состав металлической пленки и переходных слоев контактов изучались методом фольг на электронном микроскопе УЭМВ-100К. Наблюдение на просвет исследуемых образцов является одним из основных режимов электронно-микроскопических исследований [16], так как при этом получают информацию о внутренней структуре объекта, степени его совершенства. По картине дифракции при этом можно судить о степени кристалличности вещества, его фазовом составе.

Электрофизические свойства омических контактов определяются состоянием структуры в зоне контакта, то есть они структурно зависимы. Исследования [6-8] во многом подтверждают, что такое влияние осуществляется через переходной слой, образующийся при формировании контактов металл-полупроводник, как результат взаимодействия нарастающего слоя металла с полупроводниковой подложкой. Таким образом, переходной слой является зоной срачивания двух разнородных материалов, что обеспечивает постепенный переход от кристаллической решетки монокристалла к решетке нарастающей фазы и подложки.

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время переходную область контактов [6-9] нельзя считать достаточно изученной, особенно при рассмотрении взаимодействия в реальных контактах, то есть в структурах с тонким промежуточным слоем собственного окисла. Окисный слой приводит к деструкции поверхности GaAs, следствием чего является глубокое проникновение металла в полупроводник. Кроме того, в [6] наблюдали разнообразные реакции металлов с оксидами Ga и смешанными Ga-As окисными слоями, вероятность взаимодействия с которыми можно оценить в случае, когда имеются термодинамические параметры веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях. Следовательно, в результате взаимодействия между металлом и GaAs формируется композиционно неоднородный переходной слой, отличающийся от металла и полупроводника составом, структурой и дефектностью.

В настоящее время отсутствует единая классификация, позволяющая прогнозировать характер взаимодействия металлов и сплавов на их основе с поверхностью GaAs. Даже при комнатных температурах имеют место межфазные реакции и диффузия, интенсивность которых зависит от условий осаждения металла и его количества и возрастает при повышении температуры. Отсутствуют сведения о последовательности структурных превращений на

межфазных границах и их движущих механизмах.

Взаимодействие металла с GaAs сопровождается изменением стехиометрии, уровня легирования и структуры приповерхностного слоя полупроводника. При осаждении металлических пленок на межфазовой границе контакта металл-полупроводник возникают упругие напряжения и электростатические поля, влияющие на механизмы образования переходных областей.

Перед нанесением контактного материала GaAs-подложка обезжиривалась в смеси толуола и метилового спирта (1:2), обрабатывалась в сернокислом травителе $3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, многократно промывалась в горячей и холодной дистиллированной и деионизированной воде. Было установлено, что качество омического контакта улучшается, если GaAs-подложку после химической обработки выдержать в диоксидантарной кислоте $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$.

Исследовали влияние на удельное переходное сопротивление контакта Ag-Ge-In/n-GaAs (111) (рис. 1) предварительного отжига пластин GaAs перед напылением контактного материала. При обработке поверхности полупроводников в вакууме с помощью термического отжига происходят испарение физически и химически адсорбированных газов с поверхности, газов и легирующих примесей из приповерхностного слоя, а также фазовые превращения в твердой фазе и термохимические реакции. Отжиг GaAs подложек проводили при температурах 673 К...873 К в течение 60 секунд в вакууме при остаточном давлении порядка 10^{-5} Торр.

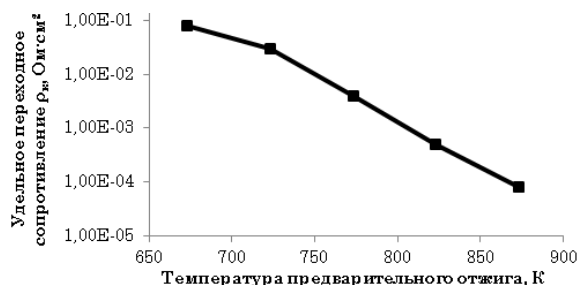


Рис. 1 – Влияние температуры предварительного отжига пластин GaAs на величину удельного переходного сопротивления контактов

Установлено (рис. 1), что предварительный температурный отжиг подложки при 873 К снижает значение удельного переходного сопротивления омического контакта ρ_k до $7 \cdot 10^{-4} \dots 8 \cdot 10^{-5}$ Ом·см².

Представляет интерес управление структурой границы раздела с помощью отжига тонкопленочных структур [18-21]. Непостоянство состава переходного слоя контактов является следствием взаимодействия ограниченных объемов вещества подложки и пленки. Если же все вещество металлической пленки участвовало в реакции с подложкой, то число фаз в слоях переменного состава может быть меньше и определяться температурой и продолжительностью процесса отжига.

Напыленные в вакууме структуры Ag-Ge-In/n-GaAs(111) подвергали отжигу при разных температурах (673 К...923 К) в течение 60...300 секунд.

Видно (рис. 2), что наименьшее значение удельного переходного сопротивления ($\rho_k = 7 \cdot 10^{-5}$ Ом·см²) контакта Ag-Ge-In/n-GaAs (111) получено при температуре отжига 873 К и времени отжига 60 с.

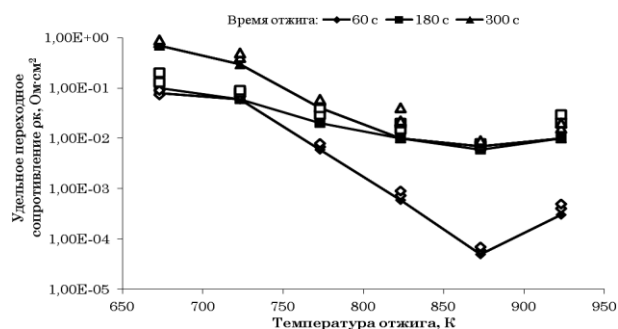


Рис. 2 – Влияние температуры отжига контакта на величину удельного переходного сопротивления

Исследовалось влияние температуры отжига на структуру переходных слоев. Напыленная пленка тройного сплава Ag-Ge-In после отжига при 873 К в течение 60 с неравномерна по составу. На одних участках пленка обогащена серебром, на других индием (рис. 3) или германием (рис. 4).



Рис. 3 – Электроннограмма участка пленки, обогащенного индием



Рис. 4 – Электроннограмма участка пленки, обогащенного германием

Предполагается, что такое распределение компонентов сплава связано с разной скоростью их испарения в процессе напыления.

На основании проведенных исследований микроэлектронной композиции Ag-Ge-In/n-GaAs (111) установлено, что атомы Ge, внедряясь в подрешетку Ga, создают на поверхности GaAs тонкий слой с повышенной концентрацией электронов, индий обеспечивает однородность фронта выплавления. При отжиге появляется избыток галлия, который образует с серебром легкоплавкие химические соединения, влияющие на величину сопротивления контакта. Удельное переходное сопротивление омического контакта определяется, в основном, распределением германия и серебра в приконтактной области.

4. ВИСНОВКИ

Предложена феноменологічна модель формування омического контакту Ag-Ge-In/*n*-GaAs (111), позволяющая установить зависимость между значениями удельного переходного сопротивления омического контакта и режимами термообработки в диапазоне температур 673-923 К.

Отжиг контактной структуры Ag-Ge-In/*n*-GaAs (111) приводит к взаимодиффузии Ge и Ag в прикон-

тактной области и формированию поликристаллической, многофазной, мелкозернистой и достаточно равномерной пленки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность профессору Швецу Евгению Яковлевичу за плодотворную дискуссию и ценные замечания.

The Transition Processes in Microelectronic Ag-Ge-In/*n*-GaAs Compositions

V.S. Dmitriev, L.B. Dmitrieva

Zaporizhzhya State Engineering Academy, 226, Soborny Ave., 69006 Zaporizhzhya, Ukraine

Nowadays understanding the structure of the metal-semiconductor contact zone mainly based on research data. This is due to the variety of factors that affect the nature of the processes which occur at contact zone within the semiconductor layer and metallization.

Studied microelectronic composition is based on ternary alloys Ag-Ge-In (75 % Ag, 20 % Ge, 5 % In weight). Substrate material is an epitaxial single-crystal *n-n⁺* GaAs (111) B $n_{e.l.} = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, carrier mobility $\mu > 5000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

The influence of the previous annealing GaAs-wafer on specific transition resistance of the investigated contact is found. An Ag-Ge-In/*n*-GaAs (111) ohmic contact phenomenological model allows to determine the parameters of the relationship between the contact and heat treatment regimes. It was established that the interaction triple alloy film with the gallium arsenide surface layer is the formation of excess Ga, which creates with silver fusible alloys and chemical compounds that affect the value of contact resistance. The Ag-Ge-In/*n*-GaAs (111) structures heat treatment causes the interdiffusion of Ge and Ag to the near-contact region and the formation polycrystalline, multiphase, fine-grained and relatively uniform film.

Keywords: Gallium arsenide, Ternary alloy, Ohmic contact, Specific contact resistance, Near-contact region, Annealing, Transition layer, Structure.

Перехідні процеси в мікроелектронних композиціях Ag-Ge-In/*n*-GaAs

В.С. Дмитрієв, Л.Б. Дмитрієва

Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, 69006 Запоріжжя, Україна

В даний час розуміння структури межі розділу метал-напівпровідник здебільшого будується на дослідницьких даних. Це пов'язано з різноманітними чинниками, що впливають на характер процесів, які протікають на міжфазних межах напівпровідника і шару металізації.

Досліджено мікроелектронну композицію на основі потрійного сплаву Ag-Ge-In (75 % Ag, 20 % Ge, 5 % In за вагою). Матеріал підкладки - епітаксійний монокристалічний *n-n⁺* GaAs (111) B, $n_{e.u.} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, рухливість $\mu > 5000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Встановлено вплив попереднього відпалу GaAs-пластини на питомий перехідний опір досліджуваного контакту. Запропоновано феноменологічну модель формування омического контакту Ag-Ge-In/*n*-GaAs(111), яка дозволяє встановити залежність між параметрами контакту та режимами термообработки. Встановлено, що при взаємодії півки потрійного сплаву з приповерхневим шаром арсеніду галію відбувається утворення надлишкового Ga, який створює зі сріблом легкоплавкі сплави та хімічні сполуки, які впливають на величину опору контакту. Термообробка структури Ag-Ge-In/*n*-GaAs (111) призводить до взаємодифузії Ge і Ag у приконтактну область та формуванню полікристалічної, багатофазної, дрібнозернистої і досить рівномірної півки.

Ключові слова: Арсенід галію, Потрійний сплав, Омический контакт, Питомий перехідний опір, Приконтактна область, Відпал, Перехідний шар, Структура.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition* (Hoboken: A John Wiley & Sons Inc.: 2007).
2. A.V. Sachenko, A.E. Belyaev, N.S. Boltovets, R.V. Konakova, Ya.Ya. Kudryk, S.V. Novitskii, V.N. Sheremet, J. Li, S.A. Vitusevich, *J. Appl. Phys.* **111**, 083701 (2012).
3. K. Takei, R. Kapadia, Y. Li, E. Plis, S. Krishna, A. Javey, *J. Phys. Chem. C* **117**, 17845 (2013).
4. J. H.-Y. Cheung, H. Lin, F. Xiu, F. Wang, S.P. Yip, J.C. Ho, C.-Y. Wong, *Phys. Chem. C* **118**, 6903 (2014).
5. S.M. Avdeev, E.V. Erofeev, V.A. Kagadei, *Semiconductors* **45**, 1026 (2011).

6. С.В. Платонов, Н.В. Пермяков, Б.И. Селезнев, В.А. Мошников, Э.Ю. Козловский, А.М. Осипов, *Вестник НовГУ* **67**, 29 (2012) (S.V. Platonov, N.V. Permyakov, B.I. Seleznev, V.A. Moshnikov, E.Yu. Kozlovskiy, A.M. Osipov, *Vestnik NovGU* **67**, 29 (2012)).
7. *Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл-InP и металл-GaAs* (Ред. Р.В. Конакова, Г.С. Коротченков) (Киев: ОАО «Книжная типография научной книги»: 1999) (*Mezhfaznyye vzaimodeystviya i mekhanizmu degradatsii v strukturakh metall-InP i metall-GaAs* (Red. R.V. Konakova, G.S. Korotchenkov) (Kiev: ОАО «Knizhnaya tipografiya nauchnoy knigi»: 1999)).
8. Е.Я. Швець, Л.Б. Дмитриева, В.С. Дмитриев, *Металургия* **2(25)**, 120 (2011) (E.Ya. Shvets, L.B. Dmytryeva, V.S. Dmytryev, *Metallurhiya* **2(25)**, 120 (2011)).
9. В.С. Дмитриев, Л.Б. Дмитриева, *X международная научная практическая конференция «Настоящие исследования и развитие - 2014»*, **28**, 79 (София: «Бял ГРАД-БГ» ООД: 2014) (B.S. Dmytryev, L.B. Dmytryeva, *X mezhduнародna nauchna praktichna konferentsiya «Nastoyashchy yzsledvaniya u razvitye - 2014»*, **28**, 79 (Sofiya: «Byal HRAD-BH» OOD: 2014)).
10. A.V. Sachenko, A.E. Belyaev, N.S. Boltovets, R.V. Konakova, Ya.Ya. Kudryk, S.V. Novitskii, V.N. Sheremet, J. Li, S.A. Vitusevich, *J. Appl. Phys.* **111**, 083701 (2012).
11. P. Huo, I. Rey-Stolle, *J. Electron. Mater.* **45**, 2769 (2016).
12. J.H. You, H.T. Johnson, *Solid State Physics* (London: Academic Press, Elsevier Inc.: 2009).
13. H.-C. Lin, S. Senanayake, K.-Y. Cheng, *IEEE T. Electron. Dev.* **50**, 880 (2003).
14. M.V. Panish, *J. Electrochem. Soc.* **114** No 5, 516 (1967).
15. М.Г. Мильвидский, О.В. Пелевин, Б.А. Сахаров, *Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений* (Москва: «Металлургия»: 1974) (M.G. Mil'vidskiy, O.V. Pelevin, B.A. Sakharov, *Fiziko-khimicheskiye osnovy polucheniya razlagayushchikhsya poluprovodnikovyykh soyedineniy* (Moskva: «Metallurgiya»: 1974)).
16. *Физические методы диагностики в микро- и нанoeлектронике* (Ред. А.Н. Беляев, Р.В. Конакова) (Харьков: ИСМА: 2011) (*Fizicheskiye metody diagnostiki v mikro- i nanoelektronike* (Red. A.N. Belyaev, R.V. Konakova) (Khar'kov: ISMA: 2011)).
17. *Annual Book of ASTM Standards 2010* (Ed. V.A. Mayer) (West Conshohocken: ASTM International: 2010).
18. А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, В.Н. Иванов, Р.В. Конакова, Я.Я. Кудрик, В.В. Миленин, С.В. Новицкий, В.Н. Шеремет, *Известия вузов. Физика* **1/2**, 74 (2011) (A.Ye. Belyaev, N.S. Boltovets, V.N. Ivanov, R.V. Konakova, Ya.Ya. Kudrik, V.V. Milenin, S.V. Novitskiy, V.N. Sheremet, *Izvestiya vuzov. Fizika* **1/2**, 74 (2011)).
19. В.С. Дмитриев, Е.Я. Швець, Л.Б. Дмитриева, *Нові технології 1-2*, 48 (2013) (V.S. Dmytryev, Ye.Ya. Shvets', L.B. Dmytryeva, *Novi tekhnolohiyi 1-2*, 48 (2013)).
20. В.С. Дмитриев, *Технологический аудит и резервы производства 3 No1(5)*, 35 (2012) (V.S. Dmitriev, *Tekhnologicheskiy audit i rezervy proizvodstva 3 No1(5)*, 35 (2012)).
21. В.В. Дохтуров, С.В. Смирнов, А.В. Юрченко, В.И. Юрченко, *Вестник науки Сибири 1(2)*, 109 (2012) (V.V. Dokhturov, S.V. Smirnov, A.V. Yurchenko, V.I. Yurchenko, *Vestnik nauki Sibiri 1(2)*, 109 (2012)).