

Свойства контактов GaN(SiC)–(Ti,Zr)B_x, подвергнутых быстрым термоотжигам

© А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец*, В.Н. Иванов*, Р.В. Конакова[¶], В.П. Кладько,
Я.Я. Кудрик, А.А. Лебедев⁺, В.В. Миленин, В.Н. Шеремет

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Государственное предприятие НИИ „Орион“,
03057 Киев, Украина

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 13 января 2009 г. Принята к печати 14 января 2009 г.)

Исследовано влияние быстрой термической обработки на структурные и электрофизические свойства контактов Au–(Ti,Zr)B_x–GaN(SiC) и диодных структур на их основе. Рентгенодифракционные исследования и послойный оже-анализ показали, что фазовый состав и структура контактов к GaN и SiC сохраняются до температуры 900 и 1000°C соответственно. Стабильность межфазных границ подтверждается практически неизменными электрофизическими свойствами контактов до и после быстрых термообработок. Высота барьера Шоттки ϕ_b для контактов к GaN составляет 0.89–0.9 эВ и к SiC — 0.79–0.83 эВ; фактор идеальности вольт-амперной характеристики для контактов Au–TiB_x(ZrB_x)–n–GaN(SiC) составляет $n = 1.2$, а для Au–ZrB_x–n–n⁺–4HSiC $n \approx 1.12$. Структурные исследования указывают на наличие стеклообразующих окислов бора и металлов на межфазной границе раздела, которые образуют тонкий аморфный стекловидный слой, устойчивый к быстрым термическим отжигам, и являются диффузионным барьером для межфазного переноса.

PACS: 73.40.Ns, 73.30+y, 85.30Kk, 81.05.Hd, 81.40.Ef, 81.40.Rs, 81.05.Rm

1. Введение

Стимулированные активными воздействиями (нагрев, облучение и др.) химические реакции и диффузионные процессы на межфазных границах (МФГ) контактов металл-полупроводник (МП) твердотельных электронных приборов приводят к их параметрической нестабильности и деградации. В идеале для полупроводниковых приборов требуется одиночный относительно инертный слой, создающий требуемую высоту барьера и препятствующий как диффузии атомов технологических металлических слоев внутрь полупроводника, так и диффузии его компонент наружу.

При формировании контактов к широкозонным материалам GaN, SiC, как следует из [1–4], могут быть использованы металлы, расположенные в IV–VI группах Периодической системы элементов, обеспечивающие качественные электрические и эксплуатационные характеристики контактов. Однако были выявлены несколько факторов, ограничивающих их стойкость к высокотемпературным воздействиям и процессам термоциклирования.

1. Структурная конверсия фазового состава переходных слоев контактов при умеренных отжигах. Так, например, контакт Ni–n–SiC сохраняет свои барьерные характеристики до температур отжига 600°C и трансформируется в омический при 900°C, когда доминирующим продуктом межфазных реакций на границе раздела является силицид никеля [5]. Аналогичный механизм реализуется и в контактах Me–GaN (здесь Me — металл).

Так, в работе [6] наблюдали стимулированные отжигом химические реакции между Ti и GaN, приводящие к образованию на МФГ пленки нитрида титана. Уход атомов азота из решетки GaN ведет к формированию сильно легированного ($n \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$) приконтактного слоя полупроводника, обеспечивающего трансформацию барьерных характеристик контакта в омические.

2. Окисление в процессе умеренных термообработок слоев металла с низкой энергией активации этого процесса (Ta, Ti, Ga и др.). Этот фактор обуславливает зависимость химического состава МФГ от природы используемых металлов. Образующийся при этом неоднородный переходной слой может содержать в своем составе как окислы металлов, так и полупроводника [7,8].

3. Возникновение и релаксация внутренних механических напряжений в контактах, которые могут оказывать заметное влияние на размытие границ раздела контактирующих слоев [9].

Одним из наиболее перспективных путей устранения выше отмеченных негативных факторов является использование в качестве металлического слоя к широкозонным полупроводникам фаз внедрения, микроструктуру которых можно представить как металлическую матрицу с внедренными в ее междоузлия атомами неметаллов (H, C, N, O, P и др.). Эти фазы обладают ярко выраженным свойствами металлов в сочетании с высокими твердостью, термической и химической стабильностью [10].

Особое место среди фаз внедрения занимают бориды тугоплавких металлов, что связано со специфическими свойствами атомов бора, обусловленными их размерами

[¶] E-mail: konakova@isp.kiev.ua

и электронным строением. В боридах в отличие от „классических“ фаз внедрения могут образовываться непосредственные химические связи между внедренными атомами неметалла. Эти связи не играют существенной роли в структурах с низким содержанием бора (атомы В не взаимодействуют между собой). С увеличением содержания В в соединениях с тугоплавкими металлами химические связи между атомами В начинают играть все более существенную роль в физико-химических свойствах этих материалов, определяя их структурные особенности, кристаллохимические термодинамические, теплофизические, электрофизические, термоэмиссионные, оптические и механические параметры. Таким образом, варьируя содержание В, можно управлять физическими свойствами этих материалов в широком диапазоне при сохранении ярко выраженных металлических свойств [10–12].

Особо отметим еще одно важное свойство боридов, связанное с их высокой коррозионной стойкостью. Заметное взаимодействие боридов с кислородом воздуха наблюдается лишь при температуре 600–700°C, причем наиболее стойкими относительно окисления являются бориды типа MeB_2 [10].

В данной работе анализируются термическая стабильность контактов к GaN и SiC при использовании в качестве металлизированных слоев квазиаморфных пленок боридов тугоплавких металлов, недостаточно исследованных до настоящего времени. Также рассматривается влияние на термостойкость контакта двухслойной металлизации, состоящей из пленки боридов и золота, напыленных в одном технологическом цикле.

2. Образцы и методы исследования

Слои TiB_x , ZrB_x и Au, толщиной по 0.1 мкм каждый, получали методом магнетронного распыления в атмосфере аргона при давлении в камере $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. из порошковых мишеней стехиометрического состава [13, 14].

Для изготовления контактов использовались эпитаксиальные n -слои GaN с концентрацией донорной примеси $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и толщиной ~ 1 мкм, выращенные на Al_2O_3 , и пластины объемного n -6HSiC с концентрацией донорной примеси $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а также эпитаксиальные n - n^+ -4HSiC структуры с концентрацией легирующей примеси в n -слое $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и толщиной ~ 1.5 мкм.

До и после быстрой термической обработки (БТО) при $T = 800$, 900 и 1000°C в течение 30, 60 и 90 с исследовались два типа образцов: тестовые площадью $0.5 \times 0.8 \text{ см}^2$ и диодные структуры с барьером Шоттки (БШ), диаметром ~ 100 мкм.

На тестовых структурах исследовались профили распределения компонентов в контактах методом электронной оже-спектрометрии в сочетании с ионным травлением. Фазовый состав слоев металлизации анализируется методами рентгеновской дифракции и фотоэлектронной спектроскопии.

На диодных структурах измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ), из которых определялись высота барьера Шоттки ϕ_b и фактор идеальности ВАХ n .

Использование квазиаморфных слоев боридов позволяет избежать неопределенностей, связанных с влиянием структурно-фазовых перестроек в напыленных слоях металлов на физические параметры контактов, как это отмечалось в [15, 16]. Следует отметить, что при исследовании реальных контактов, сформированных на моноатомных полупроводниках, такая особенность не наблюдалась в работе [17].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгенографические исследования показали, что структура напыленных слоев TiB_x и ZrB_x квазиаморфна, с размерами упорядоченных участков ≤ 3 нм. Квазиаморфное состояние пленок TiB_x и ZrB_x сохраняется после БТО при $T = 900^\circ\text{C}$ для структур на основе GaN и после БТО при 1000°C для SiC-контактов (рис. 1, 2).

На рис. 3 и 4 приведены результаты послойного до и после БТО оже-анализа контактных систем Au– $\text{TiB}_x(\text{ZrB}_x)$ – n -6HSiC. Границы раздела бориды–SiC остаются резкими, а их протяженность (~ 20 нм) и их атомный состав практически не изменяются даже при высокотемпературных отжигах ($T = 1000^\circ\text{C}$, $t = 90$ с). Данные послойного оже-анализа структур Au– $\text{TiB}_x(\text{ZrB}_x)$ –GaN также свидетельствуют об их высокой термостабильности и отсутствии заметных изменений в стехиометрии приповерхностной области GaN даже при отжигах $\sim 900^\circ\text{C}$ (рис. 5).

На основании приведенных рентгенодифракционных исследований и послойного оже-анализа можно сделать вывод, что структура и фазовый состав пленочных покрытий на основе боридов сохраняются вплоть до максимальных температур отжига, а следовательно, не изменяются и физические параметры межфазных границ, формируемым боридами с полупроводниками.

Это подтверждается данными электрофизическими исследований контактов, представленных в таблице. Экстремальные отжиги (900–1000°C) не приводят к изменениям электрофизических характеристик барьеров Шоттки.

Результаты исследований, приведенные в таблице, несколько отличаются от данных, полученных в [18]. В работе [18] сообщалось о трансформации электрофизических свойств контактных структур при термообработках. Величина БШ ϕ_b с увеличением температуры отжига падала от 0.8 (исходные образцы) до 0.6 эВ при температуре отжига 400°C, $t = 20$ мин в атмосфере азота и далее незначительно возрастала при температуре отжига 600°C. При этом фактор идеальности ВАХ возрастает от 2.2 до 3–4. Такие изменения параметров контактов авторы [18] связывали с влиянием отжига на электрические неоднородности на межфазной границе

Влияние быстрого отжига на высоту барьера Шоттки φ_b и фактор идеальности n вольт-амперных характеристик диодных структур с барьером Шоттки $Au-(Ti,Zr)B_x-n-GaN(SiC)$

Тип диодных структур с барьером Шоттки и время отжига (БТО)	φ_b , эВ				n			
	Исходные образцы	Температура БТО			Исходные образцы	Температура БТО		
		800°C	900°C	1000°C		800°C	900°C	1000°C
Au– $TiB_x-n-GaN$, БТО 30 с	0.9	0.9	0.89	—	1.2	1.2	1.2	—
Au– $ZrB_x-n-GaN$, БТО 30 с	0.89	0.89	0.89	—	1.2	1.2	1.2	—
Au– $TiB_x-n-6HSiC$, БТО 60 с	0.82	0.82	—	0.82	1.2	1.2	—	1.2
Au– $ZrB_x-n-6HSiC$, БТО 60 с	0.79	0.8	—	0.8	1.2	1.2	—	1.2
Au– $ZrB_x-n-n^+-4HSiC$ БТО 60 с	0.83	0.83	—	0.83	1.12	1.12	—	1.12

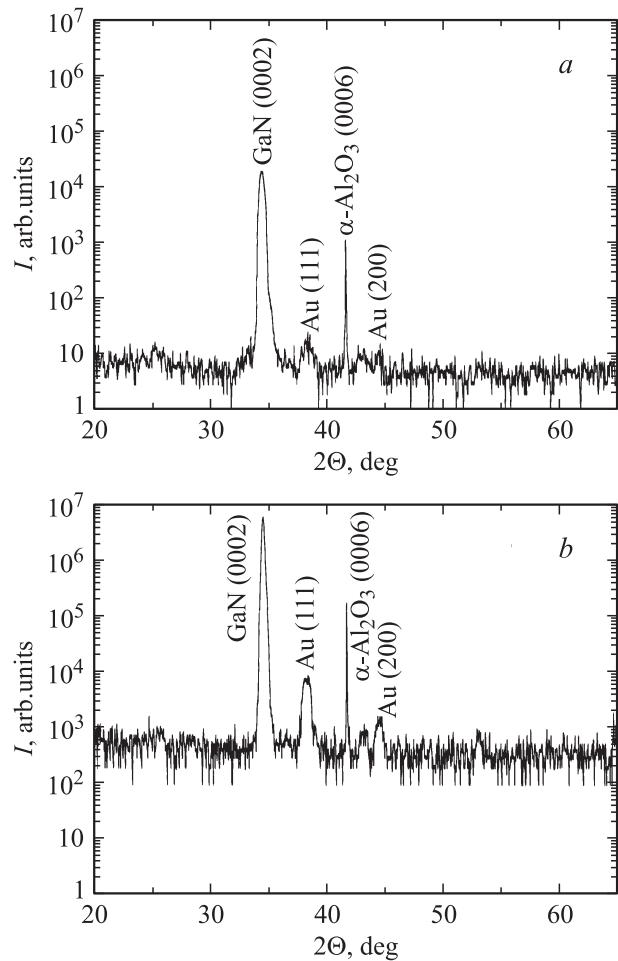


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы структур $Au-TiB_x-n-GaN$: *a* — исходный, *b* — после быстрого отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ на протяжении 30 с.

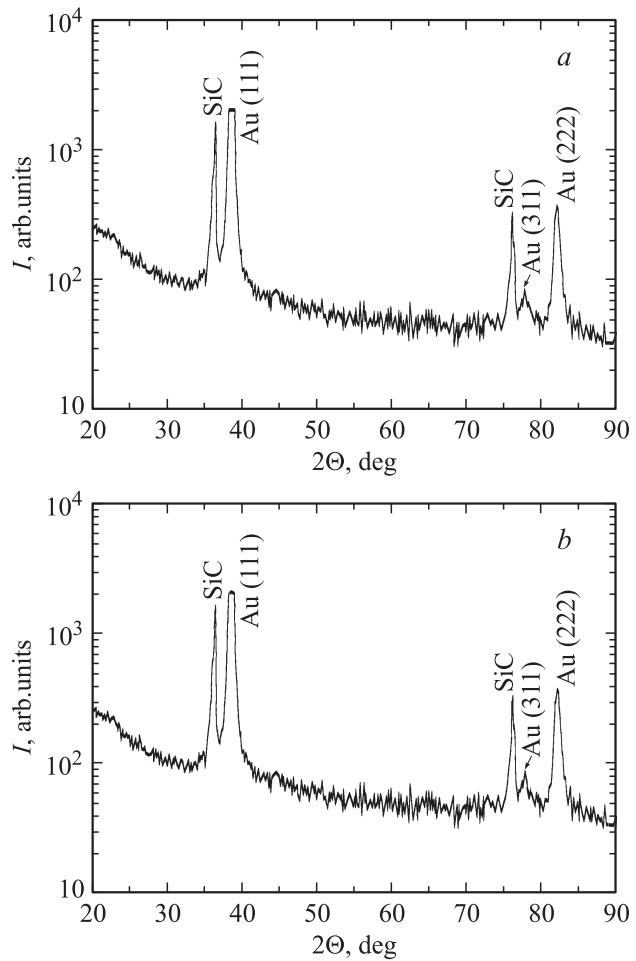


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы структур $Au-TiB_x-n-6HSiC$ до (*a*) и после быстрого отжига (*b*) при $T = 1000^\circ\text{C}$ на протяжении 60 с.

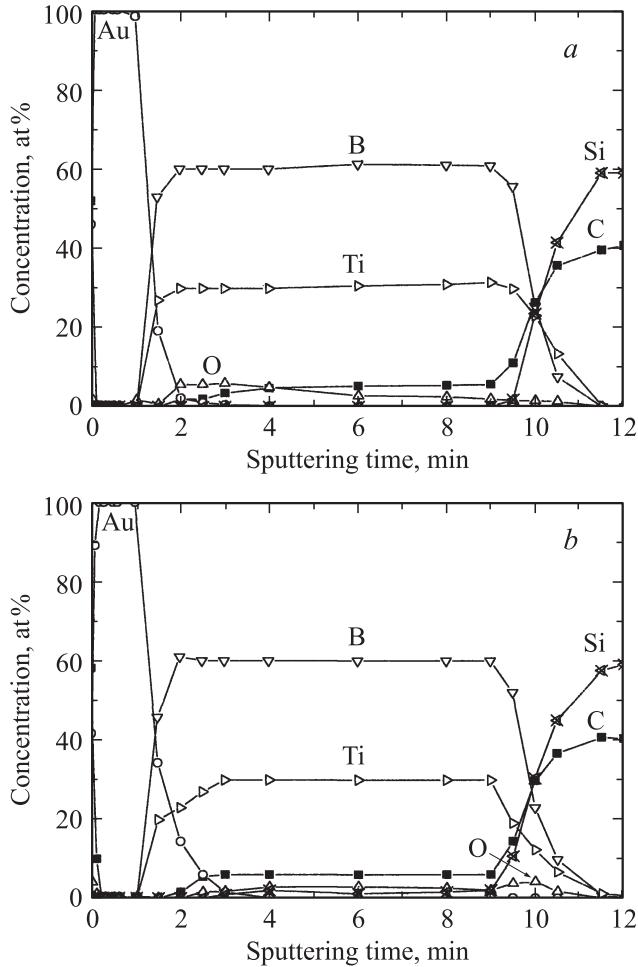


Рис. 3. Распределение компонент в контакте $\text{Au}-\text{TiB}_x-\text{n-6HSiC}$, полученное методом оже-спектроскопии до (a) и после быстрого отжига (b) при $T = 1000^\circ\text{C}$ на протяжении 90 с.

МП и в первую очередь на концентрацию вакансий в приповерхностном слое полупроводника.

Степень структурно-химической неоднородности МФГ зависит от технологических условий напыления слоя боридов, влияющих на их зарождение и особенности взаимодействия с полупроводником.

Это было подтверждено исследованиями, выполненными в работе [19], где наблюдались изменения в величине высоты БШ и фактора идеальности ВАХ структур $\text{ZrB}_2-4\text{HSiC}$, изготовленных на полупроводниковых подложках при разных температурах. Наблюдалось повышение высоты БШ до 1.07 эВ при осаждении ZrB_2 на подложку, нагретую до 600°C от исходных значений $\varphi_b = 0.87$ эВ на образцах, изготовленных при температурах вблизи комнатных. В то же время фактор идеальности n уменьшался от 2.71 при комнатных температурах до ~ 1.06 при 600°C . Последнее указывает на гомогенизацию МФГ. Это подтверждают и результаты по влиянию отжига $200-500^\circ\text{C}$ на структуры, изготовленные при напылении ZrB_2 на „горячую“

(800°C) и „холодную“ (20°C) подложки. В первом случае отжиг 500°C приводил к небольшому (~ 0.08 эВ) уменьшению φ_b и росту n (~ 0.1), а во втором — к росту φ_b (~ 0.07 эВ) и уменьшению n от 3.1 до 2.0.

Еще менее существенными являются изменения параметров БШ при отжигах в контактах с квазиморфными слоями (см. таблицу).

Если полагать, что термообработка контактов сводится к тому, что она уменьшает потенциальный барьер, который необходимо преодолеть для межфазного перемешивания его атомных компонент, и, следовательно, обеспечивает энергетическую выгодность конечного состояния, то причинами электрических неоднородностей контактов являются процессы межфазного переноса, в том числе химической диффузии.

Наличие единственного неспаренного $2p$ -электрона на внешней орбите обуславливает большую вероятность образования атомами бора более устойчивых конфигураций sp^2 , sp^3 , которые обеспечивают возникновение прочных ковалентных связей как между атомами бора, так и в его соединениях с атомами, образующими

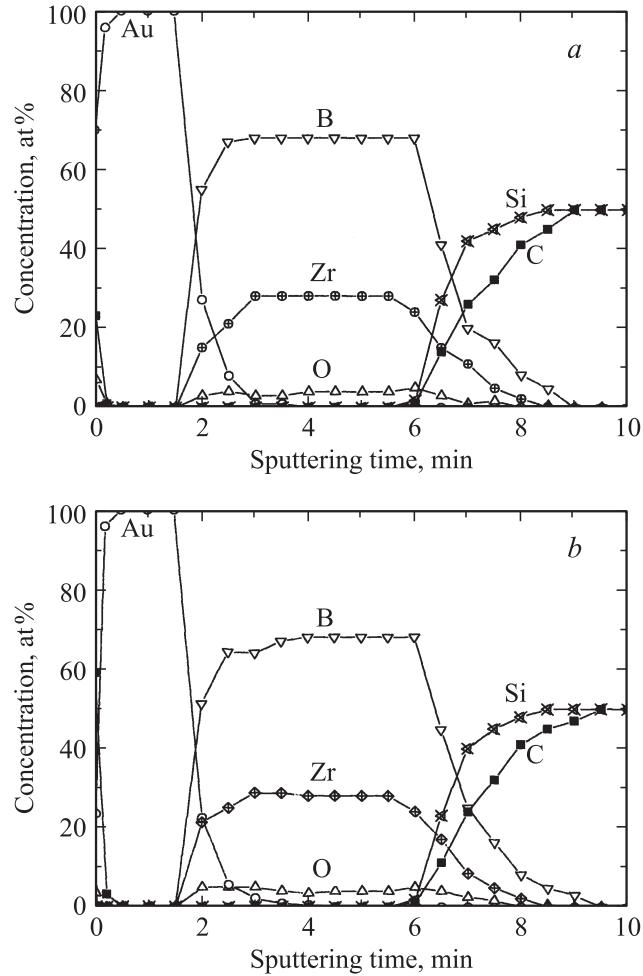


Рис. 4. Распределение компонент в контакте $\text{Au}-\text{ZrB}_x-\text{n-6HSiC}$, полученное методом оже-спектроскопии до (a) и после быстрого отжига (b) при $T = 1000^\circ\text{C}$ на протяжении 90 с.

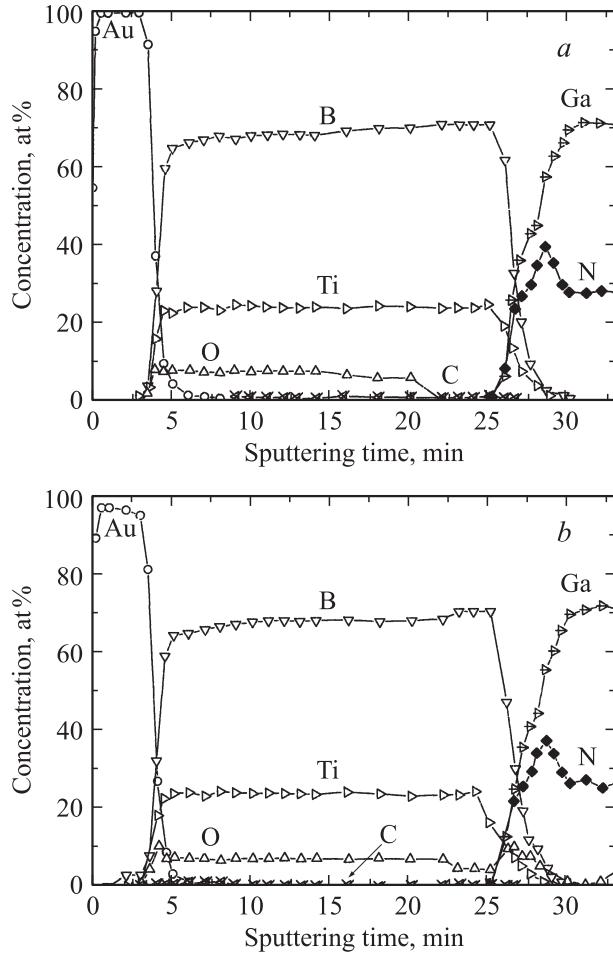


Рис. 5. Распределение компонент в контакте $Au-TiB_x-n-GaN$, полученное методом оже-спектроскопии до (а) и после быстрого отжига (б) при $T = 900^\circ\text{C}$ на протяжении 30 с.

соединения SiC и GaN . Известно несколько ковалентных соединений бора с углеродом и кремнием [10]. В системе $B-N$ обнаружено одно соединение нитрида бора, существующее в трех модификациях. Бинарных соединений в системе $Ga-B$ обнаружено не было. Однако данные рентгеноструктурного анализа и ожеэлектронной спектроскопии, как и результаты исследований, выполненных в [18, 19], не подтверждают возникновение бинарных фаз бора даже при максимальных температурах отжига контактов, т. е. химические связи бора с атомами переходных металлов более предпочтительны в отличие от предложенного в [20, 21] механизма твердофазных взаимодействий в переходных слоях контактов на основе боридов и нитридов титана к арсениду галлия.

Таким образом, рассмотренные химические взаимодействия не могут быть причиной формирования стабильной МФГ с малой протяженностью области перемешивания. Возникает вопрос, чем обусловлены наблюдаваемые особенности формирования МФГ и ее высокой стабильности.

Полная идентичность влияния отжигов вне зависимости от их температуры на характеристики МФГ-контактов, сформированных на полупроводниках разной природы, указывает на единый механизм, определяющий формирование и последующую эволюцию границ раздела бориды—полупроводник.

Результаты послойного оже-анализа контактов, а также данных рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии и резерфордовского рассеяния [19], указывают на значительное содержание кислорода как в пленках боридов, так и в переходных областях контактов. Известно, что окисление боридов кислородом воздуха начинается при 600°C , в то же время окислы бора и металлов могут возникать и при более низких температурах на начальных стадиях формирования покрытия. Действительно, РФЭ-спектры, измеренные в области энергии связи (E_b) оставшихся электронов $O-1s$, $Zr-3d$, $B-1s$, подтверждают сделанное предположение. Было обнаружено, что в спектрах в области энергии связи $3d$ -электронов Zr наблюдается широкая полоса, которая указывает на наличие химически не эквивалентных состояний Zr в слое на границе раздела. Линии в спектрах с энергиями связи $3d_{5/2}$ -электронов в пределах $179.3-179.5$ эВ можно отнести к химическим соединениям циркония с бором, а линии с E_b , попадающие в диапазон $180.1-193.8$ эВ, — к оксидным фазам циркония [22].

РФЭ-спектры, измеренные в области энергии связи $1s$ -электронов бора, указывают на два состояния атомов бора. Одно, с $E_b \approx 179.3$ эВ, можно отнести к бориду циркония, а второе, с $E_b \approx 190$ эВ, к окислу бора B_2O_3 . На присутствие оксидных фаз Zr и B в пленках указывают и РФЭ-спектры $1s$ -электронов кислорода, в которых наблюдается сдвиг E_b для атомов кислорода, характерный при образовании окисных фаз [22]. Поскольку окислы бора и металлических компонент являются стеклообразующими [23], можно полагать, что на МФГ возникает тонкий аморфный стекловидный слой, устойчивый к быстрым термическим отжигам и являющийся диффузионным барьером для межфазного переноса.

В пользу присутствия на МФГ слоя аморфной фазы, устойчивой к исследованным режимам отжига, свидетельствуют и данные электрофизических измерений. Отжиг оказывал слабое воздействие на фактор идеальности n и высоту БШ φ_b , т. е. параметры этого слоя не изменялись при отжиге, а его присутствие обеспечивало закрепление уровня Ферми в запрещенной зоне полупроводников.

И наконец, некоторые отличия в характеристиках областей перемешивания в структурах $Au-TiB_x-6HSiC$ и $Au-ZrB_x-6HSiC$ могут быть следствием разной пористости слоев TiB_x и ZrB_x . На это указывают и профили распределения атомов Au. Глубина проникновения Au и ZrB_x больше, чем TiB_x , т. е. борид циркония обладает большей концентрацией пор, которые могут быть стоками для атомов полупроводника.

4. Заключение

Таким образом, приведенные исследования подтверждают перспективность использования боридов тугоплавких металлов в контактных системах к широкозонным полупроводникам для повышения устойчивости контактов к высокотемпературным перегрузкам.

Однако следует заметить, что использование этих уникальных по свойствам материалов в технологии полупроводниковых приборов только начинается и многие вопросы, связанные с работой контактных структур при экстремальных режимах эксплуатации, еще не изучены в полной мере.

Список литературы

- [1] H. Morkoc. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices* (N.Y., Wiley–VCH, 2008) v. 2.
- [2] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. ФТП, **41**(11), 1281 (2007).
- [3] Q.Z. Lin, S.S. Lan. Sol. St. Electron., **42** (5), 677 (1998).
- [4] L.M. Porter, R.T. Davis. Mater. Sci. Eng. B, **34** (1–2), 83 (1995).
- [5] C. Jacob, P. Pirouz, H.I. Kuo, M. Mehregang. Sol. St. Electron., **42** (12), 2329 (1998).
- [6] E.V. Kalinina, H.I. Kuznetsov, A.I. Babanin, V.A. Dmitriev, A.V. Shchukarev. Diamond Relat. Mater., **6** (10), 1528 (1997).
- [7] Suparno Pal, Takashi Sugino. Appl. Surf. Sci., **161** (1), 263 (2000).
- [8] В.С. Балландович, В.В. Лучинин, А.А. Петров, Ю.Н. Торгашов. Петербургский журн. электроники, № 2, 47 (1994).
- [9] Н.С. Болтовец, В.Н. Иванов, Р.В. Конакова, Я.Я. Кудрик, О.С. Литвин, П.М. Литвин, В.В. Миленин. ФТП, **38** (7), 769 (2004) [N.S. Boltovet, V.N. Ivanov, R.V. Konakova, Ya.Ya. Kudryk, O.S. Litvin, P.M. Litvin, V.V. Milenin. Semicond., **38**(7), 737 (2004)].
- [10] Г.В. Самсонов, Я.С. Уманский. *Твердые соединения тугоплавких металлов* (М., Гос. научн.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1957).
- [11] Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. *Тугоплавкие соединения*. Справочник (М., Металлургия, 1976).
- [12] Р.А. Андриевский, Н.Н. Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе* Справочник (Челябинск, Металлургия, 1989).
- [13] N.S. Boltovet, V.V. Basanets, V.N. Ivanov, V.A. Krivutsa, A.E. Belyaev, R.V. Konakova, V.G. Lyapin, V.V. Milenin, E.A. Soloviev, E.F. Venger, D.I. Voitsikhovskyi, V.V. Kholevchuk, V.F. Mitin. SPQE, **3**(3), 359 (2000).
- [14] Н.С. Болтовец, В.Н. Иванов, А.Е. Беляев и др. ФТП, **40** (6), 753 (2006) [N.S. Boltovet, V.N. Ivanov, A.E. Belyaev et al. Semicond., **40** (6), 734 (2006)].
- [15] О.А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, Р.В. Конакова, В.В. Миленин, В.А. Пилипенко. *Фазы внедрения в технологии полупроводниковых приборов и СБИС* (Харьков, НТК Ин-т монокристаллов, 2008).
- [16] R. Khanna. A dissertation for the degree of doctor of philosophy (Florida, University of Florida, 2007).
- [17] A. Hiraki. Surf. Sci., **168** (1–3), 74 (1986).
- [18] T.N. Oder, P. Martin, J.Y. Lin, H.X. Siang, S.R. Williams, T. Isaacs-Smith. Appl. Phys. Lett., **88**, 183 505 (2006).
- [19] T.N. Oder, P. Martin, A.V. Adedejl, T. Isaacs-Smith, J.R. Williams. J. Electron. Mater., **36** (7), 805 (2007).
- [20] И.Б. Ермолович, Р.В. Конакова, В.В. Миленин, А.И. Сенкевич. Письма ЖТФ, **25** (19), 71 (1999).
- [21] В.В. Миленин, Р.В. Конакова. Письма ЖТФ, **27** (14), 30 (2001).
- [22] В.И. Нефедов. *Рентгеновская спектроскопия химических соединений*. Справочник (М., Химия, 1984).
- [23] И.Н. Францевич, Р.Ф. Войтович, В.А. Лавренко. *Высокотемпературное окисление металлов и сплавов* (Киев, Гос. изд-во техн. лит. УССР, 1963).

Редактор Т.А. Полянская

The properties of GaN(SiC)–(Ti,Zr)B_x contacts subjected to rapid thermal annealing

A.E. Belyaev, N.S. Boltovet*, V.N. Ivanov*, R.V. Konakova, V.P. Kladko, Ya.Ya. Kudryk, A.A. Lebedev[†], V.V. Milenin, V.N. Sheremet

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

* State Enterprise Research Institute "Orion",
03057 Kyiv, Ukraine

[†] Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract We investigated the effect of rapid thermal annealing (RTA) on the structural and electrophysical properties of Au–(Ti,Zr)B_x–GaN(SiC) contacts and diode structures based on them. The x-ray diffraction studies and layer-by-layer Auger analysis showed that phase composition and structure of contacts to GaN and SiC remained unchanged up to temperature of 900 and 1000°C, respectively. Stability of the boundaries between phases was confirmed by the fact that the electrophysical properties of the contacts remained practically the same after RTA. The Schottky barrier height φ_b was 0.89–0.9 eV (0.79–0.83 eV) for the contacts to GaN (SiC), while the ideality factor n was 1.2 for the Au–TiB_x(ZrB_x)–n-GaN(SiC) contacts and about 1.12 for the Au–ZrB_x–n-n⁺-4HSiC contacts. The structural investigations indicated presence of glassforming oxides of boron and metals at the interface between phases. These oxides formed a thin amorphous vitreous layer that was RTA-resistant and served as diffusion barrier to transfer between phases.