

УДК 621.382.002

А.В.Іващук

## Хімічне травлення поверхні арсеніду галію перед нанесенням металізації омичних контактів

*м.Київ, ВАТ "Науково-виробниче підприємство "Сатурн", тел. (044)478-0681  
E-mail: vlad@jssaturn.kiev.ua*

Представлено результати експериментальних досліджень впливу технології обробки поверхні арсеніду галію перед нанесенням металізації на параметри омичних контактів. Досліджено вплив різних травників та динаміки процесу травлення на окислення і забруднення вуглецем поверхні арсеніду галію і доведено, що наявність окисного шару, а також вуглецю приводить до збільшення величини питомого контактного опору в системі метал-GaAs. При цьому вплив технології обробки поверхні GaAs перед нанесенням металізації суттєвіший на епітаксійних структурах із низькою концентрацією носіїв заряду ( $N_d \sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

**Ключові слова:** Арсенід галію, технологія обробки поверхні, омичний контакт, НВЧ польовий транзистор, бар'єр Шоттки.

*Стаття постуила до редакції 17.09.2000; прийнята до друку 23.10.2000*

У переважній більшості надчутливих приймальних і приймально-перетворювальних систем з низьким і наднизьким рівнем шумів сьогодні застосовуються саме польові транзистори з бар'єром Шоттки (ПТШ) на GaAs, або ж транзистори з високою рухливістю електронів (НЕМТ) на гетероструктурах  $A_3B_5$  найрізноманітніших конструкцій, чи монолітні інтегральні схеми (МІС) на їх основі, в яких якість омичних контактів (ОК) є одним із визначальних факторів надвисокочастотних параметрів приладів і їх експлуатаційних характеристик. Тому технологія формування ОК конструкторами транзисторів ніколи не була позбавлена уваги.

Враховуючи те, що нанесення плівок металів, сплавів і діелектриків, як правило, призводить у більшій чи меншій мірі до порушення термодинамічної рівноваги на поверхні напівпровідника, для відтворюваної високостабільної технології

формування ОК зміни стану поверхні GaAs під впливом технологічних чинників мають бути в достатню мірі дослідженими і добре контрольованими.

Підготовка поверхні GaAs полягає в тому, щоб перед металізацією з неї були зняті хімічним або ж плазмохімічним шляхом окисли галію і миш'яку, а також вуглець, оскільки при достатньо товстому шарі окислів розплавлена евтектика проникатиме у напівпровідник нерівномірним фронтом, а вуглець перешкоджає заміщенню вакансій галію германієм [1].

В досліджуваній технології з обов'язковим застосуванням зривної літографії необхідно також видалити залишки фоторезистивної маски у вікнах і інші технологічні забруднення. Звичайно ж повністю позбавитись окислів і вуглецю можна лише при високотемпературному прогріві пластин  $\sim 550^\circ\text{C}$  (для окислів) і понад  $800^\circ\text{C}$  (для вуглецю) у вакуумі [2], але

в даному випадку це неможливо, оскільки, щоб не допустити деструкції фоторезисту, нагрів не може перевищувати 60-80°C. Тому дослідження термічних обробок не мало змісту.

## I. Експериментальні дослідження хімічного травлення поверхні GaAs

Проводились дослідження хімічних обробок поверхні GaAs в різноманітних травниках, на планарній поверхні та у топологічних вікнах, сформованих у фоторезисті і технологічному підшарі SiO<sub>2</sub>.

В літературі є ряд ґрунтовних робіт, присвячених мокрому травленню GaAs [3, 4]. Взнявши їх до уваги, основні зусилля в дослідженнях були направлені на практичне виготовлення приладів.

Відомо, що при знаходженні чистого GaAs на протязі 10 хв. в повітрі на його поверхні виникають окисли товщиною близько 30 Å [5], крім цього при досягненні збалансованих умов на поверхні окисленого шару накопичується шар вуглецю [6].

Проведені дослідження показують, що після мокрого травлення залишаються плівки [3,4]. Товщина цих плівок залежить

від швидкості травлення: чим вища швидкість травлення, тим тонші залишкові шари [7]. В роботі детальних досліджень хімічного складу цих шарів не проводилось, але еліпсометричні вимірювання коефіцієнту заломлення, який змінюється від 2 до 3,2, дозволяють стверджувати, що шари складаються із окислів галію і мишьяку, збагачених іншими компонентами, характерними для конкретного травника.

Однак травлення поверхні GaAs перед нанесенням металізації ОК не може бути дуже швидким, тому що високолегований контактний шар на поверхні ЕС в ПТШ, НЕМТ чи МІС повинен мати конкретну оптимізовану товщину. Значне ж утоншення цього шару призведе до збільшення опору витоку. Крім цього швидке травлення погіршує морфологію поверхні із-за інтенсивного розтравлювання дефектів.

Таким чином, необхідно було дослідити вплив на стан поверхні GaAs і, відповідно, на параметри ОК різних розчинів, а також динаміки травлення, враховуючи те, що травлення може бути реакційно-обмеженим, або ж дафузійно-обмеженим. Правда, дифузійно-обмежені травники, як правило,

Таблиця 1.

Властивості деяких найбільш використовуваних хімічних травників GaAs.

№п/п	Травник	Співвідношення компонентів	Тип <sup>*)</sup>	Швидкість травлення, Å/с
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	5:3:3	Р	310
		1:1:25	Р	60
		1:10:200	Р	15
		3:1:50	Р	12
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	20:1:1	Д	30
		1:8:50	Р	180
		1:8:100	Р	80
		1:8:200	Р	30
3	NH <sub>4</sub> OH: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	1:4:20	Р	480
		1:1:20	Р	300
		4:1:200	Р	20
4	HCl: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	1:1:20	Р	310
		3:1:50	Р	90
		3:1:150	Р	30

\*) Травники: Р - реакційно-обмежені, Д - дифузійно-обмежені.

високо-концентровані, мають високу швидкість травлення і малопродатні для технології ПТШ. Крім цього при обробці в таких розчинах біля країв маски через збільшення швидкості травлення утворюються канавки [7], що також є негативним фактором при виготовленні напівпровідникових приладів.

Канавки біля країв маски можуть виникати також при довготривалому вимочуванні у воді, особливо при освітленні поверхні напівпровідника [8].

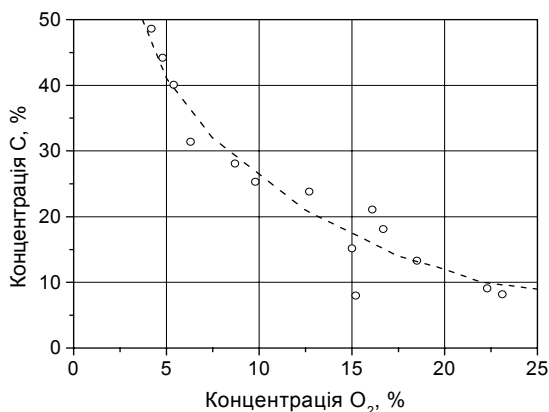
У таблиці 1 приведені основні параметри і дослідження швидкості травлення GaAs у площині (100) деяких травників при температурі 20°C без переміщування розчинів, в яких окислювачем є перекис водню.

Грунтовні дослідження складу поверхневого шару GaAs методом РФС, приведені в роботі [9], показують, що цей шар в епітаксійних структурах GaAs звичайно збагачений галієм. А після хімічної обробки в кислих розчинах, особливо в розчині соляної кислоти характерне збіднення поверхневого шару галієм, або ж при обробці в аміачно-перекисному травнику склад поверхні близький до стехіометричного [10].

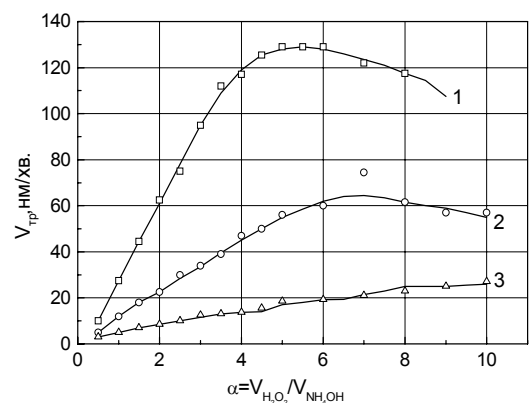
Така ситуація задовільняє вимогам формування ОК, і ті розчини, в яких швидкість травлення не перевищує 50-60

Å/с, могли б бути використовані для подальших досліджень. Але травники на основі  $H_2SO_4$  і  $H_3PO_4$  деструктують край маски фоторезисту, чим погіршують умови зривної літографії. Крім цього, поверхня GaAs після обробки в цих травниках додатково забруднюється вуглецем [11]. Що ж стосується травника на основі соляної кислоти, то після обробки в ньому поверхня також в значній мірі залишається забрудненою вуглецем і потребує додаткового очищення [11]. Найбільш широко використовується у практиці розробок і виготовлення ПТШ зарубіжними фірмами і лабораторіями аміачно-перекисний травник [12]. Саме після обробки в цьому розчині на поверхні GaAs залишаються найменші забруднення вуглецем [11-13], він практично не впливає на маску фоторезисту і тому досліджувався більш детально.

Доля вуглецевих забруднень змінюється в процесі хімічної обробки і адсорбційних процесів при витримці ЕС в повітрі. Найменший рівень вуглецевих забруднень після обробки в  $NH_4OH$  можна пояснити тим, що окислення поверхні GaAs в  $H_2O_2$  збільшує ймовірність утворення на поверхні зв'язку типу С-О. Наступна обробка в  $NH_4OH$  видаляє вуглець із поверхні, переводячи його в розчин як комплексну сполуку  $(NH_4)_2CO_3$ . Це підтверджується результатами роботи [13], в якій показано,



**Рис.1.** Результати дослідження впливу різних травників на окислення і забруднення вуглецем поверхні арсеніду галію.



**Рис.2.** Залежність швидкості травлення GaAs ( $V_{тр}$ ) від об'ємного співвідношення компонентів у травнику ( $\alpha = V_{H_2O_2} / V_{NH_4OH}$ ):

1- $NH_4OH:H_2O_2:H_2O=1:n:5$  ( $n=0,5 \dots 10$ );

2- $NH_4OH:H_2O_2:H_2O=1:n:10$  ( $n=0,5 \dots 10$ );

3- $NH_4OH:H_2O_2:H_2O=1:n:20$  ( $n=0,5 \dots 10$ ).

що найменший рівень вуглецевих забруднень досягається при обробці структур перед формуванням бар'єру Шоттки саме в  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Слід також врахувати, що знаходження оброблених в травнику ЕС на повітрі в міжопераційний час призведе до зміни складу приповерхневого шару в результаті адсорбції вуглецю і кисню на ненасичені зв'язки напівпровідника. Швидкість адсорбційних процесів вуглецю визначається, в основному, високою хімічною активністю атомів галію по відношенню до атомів вуглецю [2]. Різниця в електровід'ємності елементів зв'язку Ga-C складає 0,9 еВ, зв'язку As-C - 0,5 еВ [14]. Тому теоретично менш ймовірно забруднення вуглецем поверхні, збагаченої миш'яком. Але цього не спостерігається: при високій долі миш'яку на поверхні прослідковується також збільшення рівня вуглецевих забруднень [11]. Очевидно, збіднений галієм і, відповідно, киснем, шар має значніші розупорядкування на поверхні ЕС, які можуть бути адсорбційними центрами для атомів вуглецю.

На рис. 1 представлені рівні забруднень киснем і вуглецем після обробки в різних травниках. Ці результати підтверджують вищенаведені висновки, що забруднення вуглецем і окислення поверхні GaAs є, в цілому, конкуруючими процесами. Подібні результати приводяться також в роботі [11]. На рис. 2. приведені залежності швидкостей травлення GaAs в різних аміачно-перекисних травниках від концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ці залежності мають максимуми, зумовлені дифузійними процесами відведення продуктів реакції від поверхні. При зменшенні концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  відносно води максимум зсувається, як і слід було очікувати, в сторону збільшення концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  відносно  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Рівень вуглецевих забруднень має складні залежності від швидкостей травлення GaAs в різних травниках, що підтверджується також результатами роботи [11]. Але в цілому він тим нижчий, чим вища швидкість травлення, про що йшла мова раніше.

Таким чином, для досягнення найкращих

умов очищення поверхні GaAs перед нанесенням металізації ОК потрібно: з однієї сторони максимально зменшити товщину окису, а з другої – не допустити забруднень вуглецем. Крім цього, приготуванню поверхню необхідно зберегти в міжопераційний час до нанесення на неї металів у законсервованому стані.

Враховуючи те, що серед окислів галію і миш'яку всі окисли миш'яку, такі як  $\text{As}_2\text{O}_3$  і  $\text{As}_2\text{O}_5$ , добре розчиняються у воді, а  $\text{As}_2\text{O}_3$  добре розчиняється також у лужних розчинах, і в той же час окисли галію, такі як  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}$  – не розчиняються у воді, малорозчинні у кислотах, але легко розчиняються у лужних розчинах [7], вихід із ситуації був знайдений у тому, щоб після травлення у повільному ( $30\text{-}40 \text{ \AA}/\text{с}$ ) аміачно-перекисному травнику ЕС обробити в концентрованому водному розчині аміаку (1:2), або ж у аміачно-перекисному травнику із дуже низькою концентрацією  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} - 10:2:250$ ).

Консервація приготовленої таким чином поверхні у міжопераційний період здійснювалась у транспортних касетах, заповнених сухим аргоном, або азотом.

## II. Параметри ОК в залежності від технології очищення поверхні GaAs

Проведено декілька серій прямих експериментів впливу стану поверхні GaAs на питомий контактний опір ( $\rho_c$ ) контактів. ОК формувались на ЕС GaAs типу  $n - n_6^-$  і товщиною n-шару 0,3 мкм, концентрацією донорів  $N_d \sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  і  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Топологія контактів реалізовувалась зривною літографією. Золото і сплав наносились із молібденових випарників термічним розпиленням, а нікель - електронно-променевим напиленням у вакуумі  $8 \cdot 10^{-6}$  Па, створеному безмасляними засобами відкачування при температурі підкладки  $60^\circ\text{C}$ . Товщини шарів – AuGe – 50нм, Ni – 20нм, Au – 300 нм - вибрані, виходячи із результатів досліджень [15].

Поверхня GaAs перед нанесенням

Вплив обробки поверхні GaAs на  $\rho_c$  омичних контактів.

$\rho_c$ омічних контактів	Варіанти технологічної обробки поверхні GaAs						Необроб- лена поверхня
	Хімічне травлення						
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (1:10:200)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O (1:8:200)	NH <sub>4</sub> OH - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O (4:1:200)	HCl - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O (3:1:150)	NH <sub>4</sub> OH - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O (5:1:125)	NH <sub>4</sub> OH - H <sub>2</sub> O (1:2)	
$\rho_c$ , Ом·см <sup>2</sup> , при $N_d \sim$ $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
$\rho_c$ , Ом·см <sup>2</sup> , при $N_d \sim$ $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$

металізації оброблялась хімічним мокрим травленням на протязі 3 секунд за шістьма варіантами: 1) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O (1:10:200); 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O (1:8:200); 3) NH<sub>4</sub>OH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O (4:1:200); 4) HCl – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O (3:1:150); 5) NH<sub>4</sub>OH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O (5:1:125); 6) NH<sub>4</sub>OH –H<sub>2</sub>O (1:2), або ж залишалось після фотолітографічних процесів необробленою. У більшості експериментів використовувався технологічний підшар SiO<sub>2</sub>.  $\rho_c$  вимірювався за однією з відомих методик [16]. Середні значення результатів досліджень не менше 20 шт зразків приведені в таблиці 2.

### III. Висновки

Аналіз результатів досліджень показує,

що:

1. Найнижчий  $\rho_c$  ОК отримано на зразках, в яких поверхня перед нанесенням металізації оброблена в низькоконцентрованому аміачно-перекисному травнику, або ж в концентрованому розчині аміаку;

2. ОК, сформовані на необробленій після технологічних фотолітографічних процесів поверхні, мають в 3-4 рази вищий  $\rho_c$ ;

Вплив технології обробки поверхні GaAs перед нанесенням металізації суттєвіший, як і слід було очікувати, на ЕС із низькою концентрацією носіїв заряду ( $N_d \sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

- [1] G.Y. Robinson. Metallurgical and electrical characterization of metal-semiconductor contacts // *Thin Solid films* **72**(1), pp.129-141 (1980).
- [2] J.Nishizava, Y.Oyama, H.Tadano, K.Inokuchi and Y.Okuno. Observation of defects in LPE GaAs revealed by new chemical // *J.Cryst.Growth*. **47**, pp.434-436 (1979).
- [3] S.Mikhersi, D.Woodark. Etching and surface preparation of GaAs for device fabrication // *J.Electrochem.Soc.* **156**(12), p.355 (1985).
- [4] C.Ahama and B.R.Pruniaux. Gallium arsenide surface film evaluation on Schottky barrier // *J.Electrochem.Soc.* **120**, pp.408-414 (1976).
- [5] E.Kohn. A correlation between etch characteristics of GaAs etch solutions containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and surface film structure // *J.Electrochem.Soc.* **127**, pp. 505-508 (1980).
- [6] A. Munjr-Yague, J. Pigueras, N. Fabre. Preparation of carbon-free GaAs surface AES and PHEED // *J.Electrochem.Soc.* **128**(1), pp149-153 (1981).

- [7] D.J. Stirland and B.W.Straghau. A review of etching and defect characterization of gallium arsenide substrate material // *Thin Solid Films*. **31**, pp. 139-170 (1976).
- [8] А.В.Івашук, Н.Н.Ляхова, И-О.Воложенинов. Деградація полевих транзисторів на арсеніде галлія в воді // *Електронна техніка, сер.2. Полупроводникові прилади*. **2**(161), с. 106-107 (1983).
- [9] В.Г.Альошин, Л.Г.Гассанов, О.М.Семашко та ін. Склад поверхні арсеніду галію. *Доповіді АН УРСР. Фізика*. **7**, с.57-60 (1982).
- [10] В.В.Немошкаленко, В.Г.Алешин, Л.Г.Гассанов и др. Влияние физико-химических воздействий на поверхность арсенида галлия // *Поверхность. Физика, химия, механика*. **2**, с.88-94 (1983).
- [11] Т.П.Калашникова, М.Л.Мкртчян, О.С.Башевская. Исследование влияния химической обработки арсенида галлия на уровень углеродсодержащих загрязнений // *Электронная техника. Сер.2. Полупроводниковые приборы.*, **2**(205), с.31-36 (1990).
- [12] A. Piotrowska, A. Guivac'h, G. Pelous. Ohmic contacts to III-V compound semiconductors: A review of fabrication techniques // *Solid-State Electron*. **26**(3), pp.179-197 (1983).
- [13] С.М.Garner, С.У.Su, W.А.Saperstein et.al. Effect of GaAs or Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As oxide composition on Schottky-barrier behaviour // *J.Appl.Phys*. **50**(5), pp..3376-3382 (1979).
- [14] М.Х. Карапегьянц, М.Л. Карапетьянц. *Основные термодинамические константы неорганических веществ*. М.: Энергия, 1968, 378с.
- [15] А.В. Івашук. Формування омичних контактів з одночасним очищенням поверхні арсеніду галію і її легуванням атомами германію. // *Наукові вісті*. **2**, с.5-8 (2000).
- [16] G.Y. Robinson. Metallurgical and electrical characterization of metal-semiconductor contacts // *Thin Solid films*. **72**(1), pp.129-141 (1980).

A.V.Ivashchuk

### **Chemical etching of gaas surface before deposition of ohmic contact metallization**

*Kyiv, Open Joint-Stock Company "Scientific and production firm "Saturn", tel.: (044)478-0681,  
E-mail: vlad@jssaturn.kiev.ua*

It is presented the experimental results of influence of GaAs surface treatment technology before metal deposition on ohmic contacts parameters. It is studied the effect of a number of etching compositions and etching dynamic on GaAs surface oxidation and carbon contamination. It is shown that presence of both oxide layers and carbon results to increasing of metal-GaAs contact resistivity. The effect of surface treatment technology is more essential on epitaxial structures with low carrier concentration ( $N_d \sim 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).