

n 型 GaN 过渡族难熔金属欧姆电极对比*

何天立¹⁾ 魏鸿源^{2)†} 李成明²⁾ 李庚伟^{1)‡}

1) (中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

2) (中国科学院半导体研究所, 中国科学院半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

(2019年5月10日收到; 2019年8月15日收到修改稿)

研究了过渡族难熔金属 Hf 体系 Hf/Al 电极在不同退火条件下与 n 型 GaN 的欧姆接触特性, 并与 Ti 基 Ti/Al 电极进行了对比. 采用圆点型传输线模型测量了 Hf/Al 和 Ti/Al 电极的比接触电阻率. 结果表明, 同等退火条件下的 Hf/Al 电极, 相比于传统 Ti/Al 电极, 展现出了更加优越的欧姆接触性能. 在 N₂ 氛围中低温 650 °C 条件下退火 60 s 的 Hf/Al 电极得到了最低的比接触电阻率为 $4.28 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 本文还利用深度剖析的俄歇电子能谱仪对电极的结构特性进行了分析, 经历退火的 Hf/Al 电极样品中金属与金属, 金属与 GaN 之间发生了相互扩散. 对 Hf/Al, Ti/Al 电极表面进行了扫描电子显微镜表征, 两种电极均表现出颗粒状的粗糙表面.

关键词: n 型 GaN, 欧姆接触, 快速热退火, 铪

PACS: 61.72.uj, 61.82.Bg, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.68.20190717

1 引言

第三代半导体材料 GaN, 因其具有宽的带隙、高的击穿电压、大的饱和漂移速率、高的热导率, 以及优良的热稳定性和化学稳定性等优点, 特别适合用于制作高频、高效、耐高温、耐高压、抗辐射的大功率微波器件^[1-7]. 对于大功率电子器件和高频器件, 电极低的接触电阻意味着低功耗和高的器件可靠性, 欧姆接触直接关系到 GaN 器件的性能, 是影响器件性能的重要因素之一.

目前, Ti 基多层金属结构 (Ti/Al/Ni/Au) 是应用于 n 型 GaN 欧姆接触最为广泛的电极材料, 如图 1 所示. 通常是在 n 型 GaN 表面沉积多层金属结构, 其后是快速热退火 (RTA) 工艺, 在高于 800 °C 的温度下快速退火, 使金属间、金属-半导体间发生固相反应以获得低的接触电阻^[8-15]. van

Daele 等^[16]发现, 若仅用单层的 Ti 作为电极形成欧姆接触, 退火后的金属-半导体界面处会形成大的空隙. 这是由于金属 Ti 在退火过程中会夺取 GaN 中的 N 发生固相反应产生 TiN 以及 Ga-Ti 合金, 导致了接触界面处的 GaN 分解. 这种反应在较高的温度下退火时, 发生得更加彻底, 导致了更大的空隙出现. Al 的引入可以一定程度地抑制 GaN 的分解, 减少金属-半导体界面处的“空洞”产生. 然而传统的 Ti 金属电极需要的退火温度都在 800 °C 以上^[11], 作为 Ti 基欧姆接触电极体系中的关键金属 Al, 其熔点为 660.4 °C^[17]. Gong 等^[18]发现电极材料在退火的过程中, Al 处于熔融状态, 部分 Al 会外溢与 Au 形成晶体颗粒状合金, 使电极表面变得粗糙. 这种粗糙的电极表面会导致尖端放电现象, 使功率电子器件的击穿特性下降. 对于微波器件, 会引起电流分布不均匀以及信号衰减. GaN 器件在大电流环境下工作时, 还可能导致电

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0404201) 和国家自然科学基金 (批准号: 61774147, 61504128) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: why@semi.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: ligw@cugb.edu.cn

极表面凸起开裂, 从而影响器件的可靠性. 因此, 寻找合理的欧姆电极金属体系以及开发欧姆电极低温退火工艺可以提高电极的性能.



图 1 目前最常应用于 n 型 GaN 欧姆接触的 Ti 基多层金属体系

Fig. 1. Ti-based multilayer metal system most commonly used in n-type GaN ohmic contact.

近些年来, 很多课题组就电极金属材料的选择、退火工艺等问题对 n 型 GaN 欧姆接触进行了研究^[19]. France 等^[20]使用 V/Al/V/Au (15/18/20/200 nm) 金属体系, 在 N₂ 氛围中 650 °C 退火 30 s, 得到的比接触电阻率为 2.2×10⁻⁶ Ω·cm². Park 等^[21]在 GaN 半极性面上使用 Ti/Ta/Al/Au (10/10/150/30 nm) 作为电极, 在 N₂ 氛围中 600 °C 条件下退火 1 min, 得到了比接触电阻率为 4.8×10⁻⁵ Ω·cm². 2017 年, Zhao 等^[22]在没有退火的条件下, 制作了比接触电阻率为 3×10⁻⁴ Ω·cm² 的 Al/Au (30/300 nm) 电极.

理论上, 功函数接近 GaN 电子亲和势的金属都能与 n 型 GaN 形成良好的欧姆接触^[23], 因此与 Ti 处于同一族且功函数较低的 Hf^[24]是与 n 型 GaN 形成欧姆接触的更好选择, 如表 1 所示. 本文制备了 n 型 GaN 基 Hf/Al 欧姆电极, 研究了不同

表 1 不同金属的功函数、熔点、电阻率 (273 K)
Table 1. Work function, melting point and resistivity of different metals.

金属	功函数/eV ^[24]	熔点/K ^[17]	电阻率/Ω·cm ² (273 K) ^[25]
Ti	4.33	1943	4.2×10 ⁻⁶
Al	4.24	933.60	2.4×10 ⁻⁶
Ni	5.35	1728	6.24×10 ⁻⁶
Au	5.31	1337.58	2.03×10 ⁻⁶
Zr	4.05	2128	3.86×10 ⁻⁶
Hf	3.94	2504	3.27×10 ⁻⁶

退火条件对其欧姆接触性能和结构特性的影响, 并与 Ti/Al 电极进行了对比.

2 实验

本实验选用的样品是利用金属有机物化学气相沉积工艺在蓝宝石 (0001) 面上生长的 n 型 GaN 薄膜. 室温下通过霍尔测量表明 n 型 GaN 样品的载流子浓度约为 2.39×10¹⁹ cm⁻³, 载流子迁移速率约为 128 cm²/(V·s), 电阻率为 1.98×10⁻⁴ Ω·cm.

在本文中, 测量电极欧姆接触比接触电阻率使用的是圆点型传输线模型 (dot CTLM), 具体结构如图 2 所示. 它是由 8 个半径为 60 μm 的内圆和不同半径的外圆所组成, 外圆半径与内圆半径的差值分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 μm.

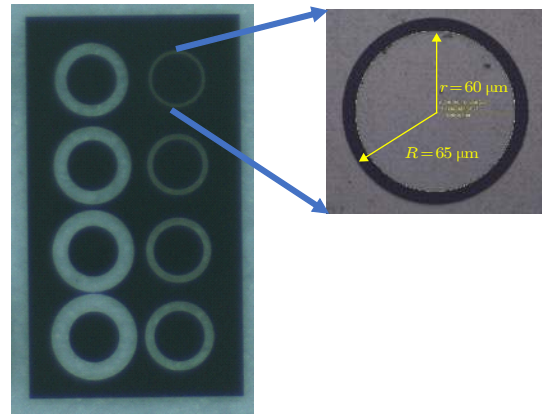


图 2 实验中用到的圆点型传输线模型 (dot CTLM) 结构

Fig. 2. The scheme of dot circular transmission line model (dot CTLM) in this experiment.

欧姆接触的样品处理过程如下.

1) 划片: 将大小为 4 英寸的 n 型 GaN 原片进行激光划片, 切割成为多片尺寸为 1.5 cm×1.5 cm 的正方形小片.

2) 表面清洗: 样品先分别在丙酮, 无水乙醇, 去离子水中各超声清洗 15 min 以去除有机物与表面颗粒. 随后使用两步法清洗样品, 将样品置于 SC1 溶液 (NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:1:5) 中煮沸 10 min 以去除表面氧化物, 置于 SC2 溶液 (HCl:H₂O₂:H₂O = 1:1:5) 中煮沸 10 min 以去除碱性物质以及过渡族金属. 样品取出后用去离子水冲洗 3 min, 最后将样品分别在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗各 15 min, 氮气吹干.

3) 光刻: 制备好光刻掩模版, 按照 UV 光刻法

工艺标准流程进行操作. 涂胶→前烘→光刻→显影→底膜处理. 在本文的实验中, 使用的光刻胶为负胶.

4) 电极的制备: 将样品送至磁控溅射反应室中, 通过磁控溅射工艺依次溅射 Hf/Al (30/300 nm)、Ti/Al (30/300 nm) 的金属电极薄膜.

5) 剥离: 使用丙酮超声清洗蒸镀有电极的样品, 并随时使用显微镜进行观测, 超声至附有光刻胶的区域完全剥离为止. 之后将样品分别置于无水乙醇、去离子水中各超声清洗 15 min, 氮气吹干.

6) 快速热退火: 将所有样品分为三组, 确保每一组都有不同体系的电极. 分别在 650 °C, N₂ 氛围下退火 60 s 以及在 850 °C, N₂ 氛围下退火 30 s, 另一组样品不进行退火处理.

3 结果与讨论

在室温下测量了 Ti/Al, Hf/Al 样品分别在 N₂ 氛围中 650 °C 退火 60 s 与 850 °C 退火 30 s 的 *I-V* 特性曲线, 测试中电极之间的距离为 10 μm. 如图 3 所示.

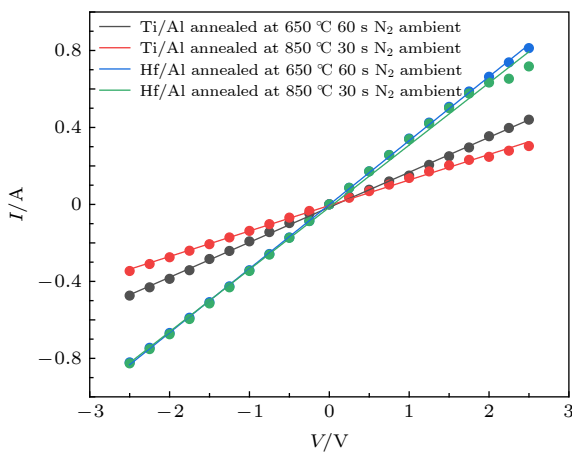


图 3 不同退火条件下 Ti/Al, Hf/Al 样品间距为 10 μm 的电极之间的 *I-V* 曲线

Fig. 3. *I-V* curve between Ti/Al, Hf/Al pads with 10 μm spacing anneals at different condition.

从图 3 可以看出, 所有样品的 *I-V* 曲线均表现出了欧姆接触特性. 其中, 在 N₂ 氛围中进行 650 °C 退火 60 s 的 Hf/Al 电极样品具有最低的电阻.

根据 dot CTLM 模型测试原理, 测量计算出了各种材料电极在不同退火条件下的比接触电阻率, 列于表 2.

由表 2 Ti/Al, Hf/Al 电极样品在不同退火条

件下的比接触电阻率可知: Hf/Al 电极在没有退火的情况下比接触电阻率为 $1.21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 在 650 °C 的退火条件下比接触电阻率为 $4.28 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 在 850 °C 的退火条件下比接触电阻率为 $1.13 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$; Hf/Al 电极在低温退火 (650 °C) 条件下具有更好的欧姆接触性能; 而 Ti 金属电极, Ti/Al 电极样品在 650 °C 的退火条件下比接触电阻率为 $5.85 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 当退火温度为 850 °C 时, 比接触电阻率为 $1.27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 在相同的退火温度下, Hf/Al 比 Ti/Al 有更低的比接触电阻率.

表 2 各电极样品在不同退火条件下的比接触电阻率

Table 2. Specific contact resistivity of each electrode sample at different annealing conditions.

样品名称	退火条件 (N ₂)	比接触电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Hf/Al	no annealing	1.21×10^{-4}
Hf/Al	650 °C 60 s	4.28×10^{-5}
Hf/Al	850 °C 30 s	1.13×10^{-4}
Ti/Al	650 °C 60 s	5.85×10^{-5}
Ti/Al	850 °C 30 s	1.27×10^{-4}

对 650 °C 退火条件下的 Hf/Al 样品进行了深度剖析的 AES 测试. 图 4 显示了在 650 °C 条件下退火前后 Hf/Al 电极与 n 型 GaN 材料中各种元素的深度分布情况. 可以观察到, 在 650 °C 条件下退火 60 s 后, 两种金属材料已经混合到了一起, 并扩散到了 GaN 材料当中.

这意味着在金属电极与 GaN 材料之间的接触界面出现了掺杂层, 这类似于 Ti 基金属电极与 n 型 GaN 形成欧姆接触的原因 [26]. N 原子在退火过程中扩散到金属层中与 Hf-Al 合金反应生成氮化物, 这导致了 GaN 表面留下了 N 空位, 这些 N 空位成了 GaN 的 n 型施主原子, 相当于 n 型掺杂. 这有助于形成电阻率较低的欧姆接触.

图 5 展示了不同退火条件下的 Ti/Al, Hf/Al 电极截面 SEM 图像. 可以发现, 正如文献记载 [12], Ti/Al 电极在 650 °C 退火条件下的金属-半导体界面处出现了“空洞”的现象, 这种现象在 850 °C 的退火条件下更为明显. 而 Hf/Al 电极在不同退火条件下的界面处都没有出现这样的情况. 这种空隙的出现, 也是导致比接触电阻率变大的原因.

对 850 °C 退火条件下的 Hf/Al, Ti/Al 电极表面进行了 SEM 表征. 图 6 为两种电极 Hf/Al,

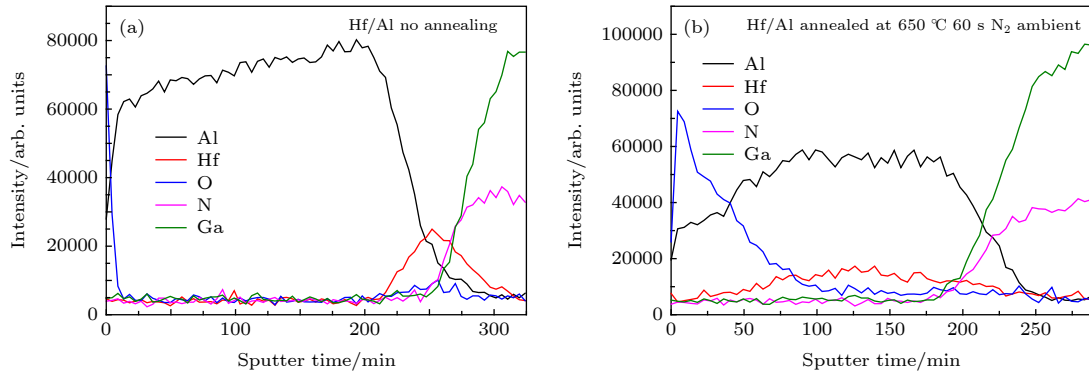


图 4 Hf/Al 电极样品深度剖析的 AES 图 (a) 未退火; (b) 650 °C 退火 60 s

Fig. 4. AES depth profiles of Hf/Al electrodes: (a) No annealing and (b) after annealing at 650 °C for 60 s in N₂ ambient.

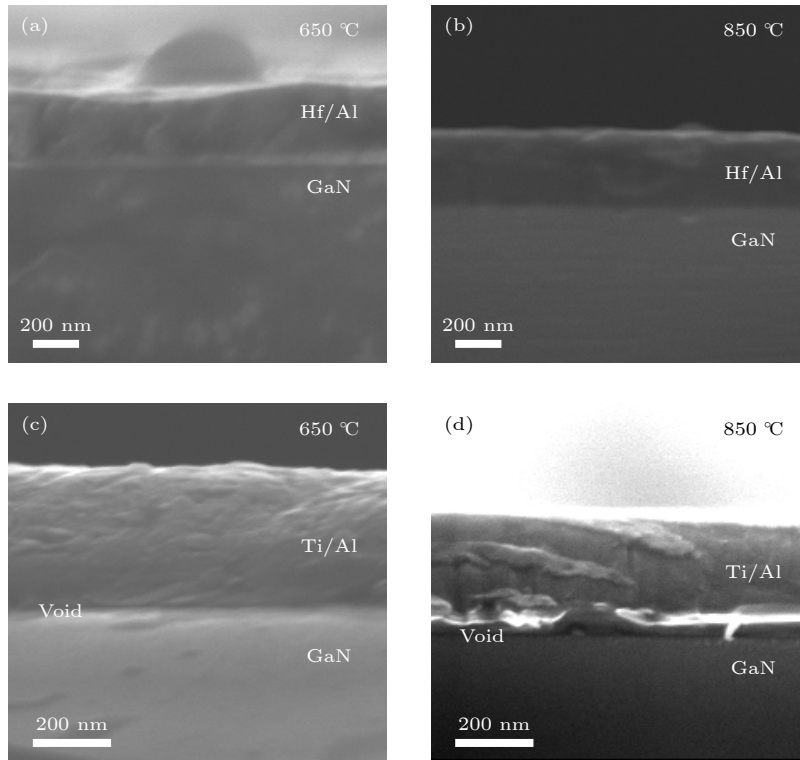


图 5 各电极的截面 SEM 图像 (a) Hf/Al, 650 °C; (b) Hf/Al, 850 °C; (c) Ti/Al, 650 °C; (d) Ti/Al, 850 °C

Fig. 5. Cross-sectional SEM image of each electrode: (a) Hf/Al, 650 °C; (b) Hf/Al, 850 °C; (c) Ti/Al, 650 °C; (d) Ti/Al, 850 °C.

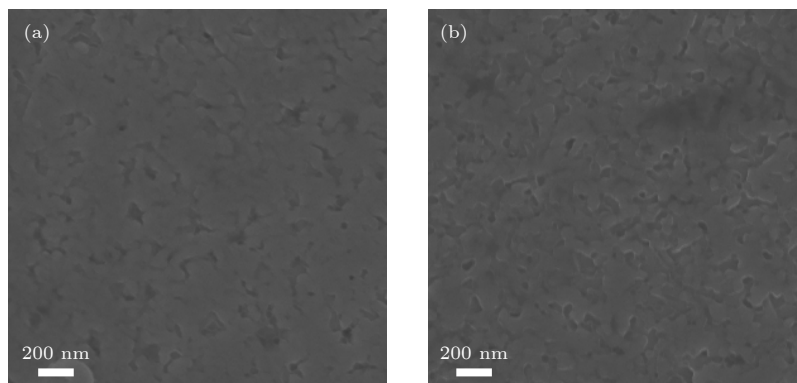


图 6 各电极在 850 °C 条件下退火的表面 SEM 图 (a) Hf/Al; (b) Ti/Al

Fig. 6. SEM image of each electrode annealed at 850 °C condition: (a) Hf/Al; (b) Ti/Al.

Ti/Al 的表面 SEM 图像, 可以看出, 在 850 °C 条件下退火的两种电极表面均表现出了颗粒状的形貌, 且在粗糙程度上并没有太大差异. 这与文献中记载的“在高温退火条件下, 电极表面会变得粗糙”表述一致, 这种粗糙的表面对于 GaN 器件的电学性能有一定的影响.

4 结 论

研究了以过渡难熔金属 Hf 为基础的 Hf/Al 欧姆接触电极, 较之 Ti 基金属体系 Ti/Al 电极, 在同样的退火条件下, Hf/Al 电极展现出了更好的欧姆接触特性, 有更低的比接触电阻率. 而在 N₂ 氛围中低温 (650 °C) 条件下退火 30 s, Hf/Al 电极与 n 型 GaN 之间的比接触电阻率达到了最小的 $4.28 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 实现了低温退火条件下的欧姆接触. 深度剖析的 AES 表明, 退火后的 Hf/Al 电极中, 金属-半导体之间发生了固相反应, 这是形成较低比接触电阻率的主要原因. 同时, Hf/Al 电极在经历不同温度的退火之后, 金属-半导体界面处并没有出现空洞现象, 这也导致了较低的欧姆接触电阻. 对高温 (850 °C) 条件下退火的 Hf/Al, Ti/Al 电极表面进行了 SEM 表征, 发现两种电极均出现了相似的颗粒状粗糙表面. 这种粗糙的表面对于 GaN 器件的电学性能有一定影响.

参考文献

- [1] Strite S, Morka Strite S, Morkoç H 1992 *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron Process Phenom* **10** 1237
- [2] Davydov V Y, Klochikhin A, Emtsev V V, Kurdyukov D, Ivanov S, Vekshin V, Bechstedt F, Furthmüller J, Aderhold J, Graul J 2002 *Phys. Status Solidi B* **234** 787
- [3] Pearton S, Ren F, Zhang A, Lee K 2000 *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **30** 55
- [4] Munoz E, Monroy E, Pau J, Calle F, Omnes F, Gibart P 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 7115
- [5] Deger C, Born E, Angerer H, Ambacher O, Stutzmann M, Hornsteiner J, Riha E, Fischerauer G 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2400
- [6] Huang Z, Goldberg R, Chen J, Zheng Y, Mott D B, Shu P 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2825
- [7] Pimpitkar S, Speck J S, DenBaars S P, Nakamura S 2009 *Nat. Photonics* **3** 180
- [8] Ruvimov S, Liliental Z, Washburn J, Duxstad K, Haller E, Fan Z F, Mohammad S N, Kim W, Botchkarev A, Morkoc H 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1556
- [9] Wang D F, Shiwei F, Lu C, Motayed A, Jah M, Mohammad S N, Jones K A, Salamanca-Riba L 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6214
- [10] Selvanathan D, Zhou L, Kumar V, Adesida I 2002 *Phys. Status Solidi B (a)* **194** 583
- [11] Iucolano F, Roccaforte F, Alberti A, Bongiorno C, Di Franco S, Raineri V 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 123706
- [12] Zhang T, Pu T, Xie T, Li L, Bu Y, Wang X, Ao J P 2018 *Chin. Phys. B* **27** 078503
- [13] Yao J N, Lin Y C, Chuang Y L, Huang Y X, Shih W C, Sze S M, Chang E Y 2015 *IEEE 22nd International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (Hsinchu)* p419
- [14] Singh K, Chauhan A, Mathew M, Punia R, Meena S S, Gupta N, Kundu R S 2019 *Appl. Phys. A* **125** 24
- [15] Shostachenko S, Porokhonko Y, Zakharchenko R, Burdykin M, Ryzhuk R, Kargin N, Kalinin B, Belov A, Vasiliev A 2017 *J. Phys. Conf. Ser.* **938** 012072
- [16] van Daele B, van Tendeloo G, Ruythooren W, Derluyn J, Leys M, Germain M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 061905
- [17] Landolt H, Börnstein R, Predel B 1991 *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys (Vol. 5)* (Berlin: Springer) pp4-6
- [18] Gong R, Wang J, Liu S, Dong Z, Yu M, Wen C P, Cai Y, Zhang B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 062115
- [19] Greco G, Iucolano F, Roccaforte F 2016 *Appl. Surface Sci.* **383** 324
- [20] France R, Xu T, Chen P, Chandrasekaran R, Moustakas T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 062115
- [21] Park J S, Han J, Seong T Y 2015 *J. Alloys Compd.* **652** 167
- [22] Zhao S, Gao J, Wang S, Xie H, Ponce F A, Goodnick S, Chowdhury S 2017 *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 126502
- [23] Kurtin S, McGill T, Mead C 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 1433
- [24] Michaelson H B 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 4729
- [25] Bass J 1982 *Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter (Berlin: Springer)* pp5-13
- [26] Mohammad S N 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7940

Comparative study of n-GaN transition group refractory metal Ohmic electrode*

He Tian-Li¹⁾ Wei Hong-Yuan^{2)†} Li Cheng-Ming²⁾ Li Geng-Wei^{1)‡}

1) (*School of Science, China University of Geoscience, Beijing 100083, China*)

2) (*Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,*

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 10 May 2019; revised manuscript received 15 August 2019)

Abstract

Ohmic contact is directly related to the performance of GaN device and is one of the important factors affecting device performance. In recent years, many research groups have studied the electrode materials and annealing conditions of n-type GaN Ohmic contacts. In this paper, the ohmic contact properties and structural characteristics of the Hf/Al electrode of a transition group metal refractory metal Hf system under different annealing conditions are studied, and compared with those of the Ti-based ohmic contact Ti/Al electrode. The specific contact resistivity of each electrode is measured by a dot-type transmission line model, and the structural characteristics of the electrode are analyzed by using an Auger electron spectrometer which can be analyzed in depth. The results show that the Hf/Al electrode under the same annealing condition exhibits superior ohmic contact performance compared with the conventional Ti/Al electrode. At the same time, the lowest specific contact resistivity of the Hf/Al electrode annealed in an N₂ atmosphere at a low temperature of 650 °C for 60 s is $4.28 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$. The in-depth analysis of Auger electron spectrum shows that the Hf/Al electrode has a solid phase reaction with the n-type GaN material. In addition, the cross section of each electrode is observed by auger electron spectroscopy. In the Hf/Al electrode sample, the metal-semiconductor interface does not show voids after annealing. This situation occurs at the sample interface where the Ti/Al electrode is annealed at 650 °C for 60 s in N₂ atmosphere and annealed at 850 °C for 30 s in N₂ atmosphere. This is one of the reasons why the Hf/Al electrode sample has a lower specific contact resistivity. At the same time, the surface of Hf/Al electrode and Ti/Al electrode annealed at 850 °C are characterized by using scanning electron microscope. It is found that the surfaces of both electrodes subject to high temperature annealing show a similar granular rough surface, and this rough surface has a certain influence on the electrical properties of the GaN device. The rough surface formed by the electrode under such high temperature annealing conditions is an urgent problem to be solved in the future research. In summary, the study in this paper indicates the use of Hf/Al to form an ohmic contact with n-type GaN under a low temperature annealing condition.

Keywords: n-type GaN, Ohmic contact, rapid thermal annealing, hafnium

PACS: 61.72.uj, 61.82.Bg, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.68.20190717

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0404201) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61774147, 61504128).

† Corresponding author. E-mail: why@semi.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ligw@cugb.edu.cn