

Illékonykomponens-analízis alkalmazása A^{III}-B^V félvezető eszközök technológiájában

DOBOS LÁSZLÓ, GERGELY GYÖRGY
MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet
dobos@mfa.kfki.hu

MOJZES IMRE
BME, Villamosmérnöki és Informatikai Kar, Elektronikai Technológia Tanszék

SZIGETHY DEZSŐ
Technoorg – Linda Kft.

Lektorált

Kulcsszavak: A^{III}-B^V félvezetők kontaktálása, tömegspektrometria, kipátolgó gázok, optimális technológiai paraméterek

Dolgozatunkban – elsősorban az EGA módszer segítségével – több A^{III}-B^V-ös vegyület-félvezető (GaAs, GaP, InP) és kontaktusfémezés között lejátszódó kölcsönhatást vizsgáltunk. Célunk elsősorban a folyamatok alaposabb megértése és a tömegspektrometriai módszerek jó használhatóságának bemutatása volt. A kapott eredmények további információval szolgálnak a rendszerben lejátszódó termodinamikai-metallurgiai folyamatokról. Ohmos fémezések tömegspektrometriai, elektromos és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata az optimális hőkezelés paramétereinek megállapítására nyújtott támpontot.

1. Bevezetés

A félvezető vegyületek közül elsősorban a periódusos rendszer III. és V. oszlopában levő elemek 1:1 arányú vegyületei váltak fontossá. Ezek az ún. A^{III}-B^V félvezetők, köztük is a legfontosabbak a GaAs és az InP, amelyek kétkomponensű vegyületek; a GaAlAs, a GaAsP háromkomponensű ötvözetek, valamint néhány négykomponensű ötvözet (például a GaInAsP) is egyre jelentősebbé váltak. A vegyület-félvezetők iránti egyre nagyobb igény oka az volt, hogy az elemi félvezetők (Ge, Si) fizikai tulajdonságaik rögzített volta – elsősorban az indirekt sávszerkezet – következtében önmagukban számos új igényt már nem tudtak kielégíteni.

A 90-es években a legszélesebb körben alkalmazott mikrohullámú és optikai félvezető anyag a direkt sávszerkezetű GaAs volt. A GaAs mellett egyre növekedett az InP szerepe a mikrohullámú eszközök (Gunn-dióda, LED, lézer) előállításában.

Az ohmos kontaktusok általában egyenirányító jellegűek közvetlenül a fémrétegek leválasztása után. Az ohmos jelleg a kontaktus hőkezelés során lejátszódó átrendeződése során alakul ki. A Schottky-kontaktusok is sokszor esnek át kényszerű hőkezelésen, például oxid leválasztás alatt, vagy éppen az azonos szeleten lévő ohmos kontaktusok hőkezelése során. Ezért a kontaktusokban hőkezelés alatt lejátszódó folyamatok vizsgálata, mind az ohmos, mind az egyenirányító esetben különösen fontos.

A vegyület-félvezetők ohmos és egyenirányító kontaktusainak kialakítása lényegesen nehezebb technológiai folyamat, mint ez a szilícium eszközöknél megszokott. Az alapvető nehézséget az okozza, hogy GaAs esetében nem létezik olyan fém, amely a félvezető széles koncentrációtartományában termikusan, mechanikailag és elektromosan olyan jó minőségű, megbízható kontaktust adna, mint a szilícium esetében az alumínium [1].

Az általában néhány száz fokos hőkezelés következményeként a vegyület-félvezető a felületén lévő fémréteg hatására elbomolhat. A keletkező bomlástermék általában illékony, GaAs esetén arzén, InP esetében foszfor, antimonid alapú vegyület-félvezetők esetében az antimon [2]. A hőkezelés során a lehűléskor további anyag átrendeződések jöhetnek létre, a fém-félvezető határfelületnél új fázisok jelenhetnek meg.

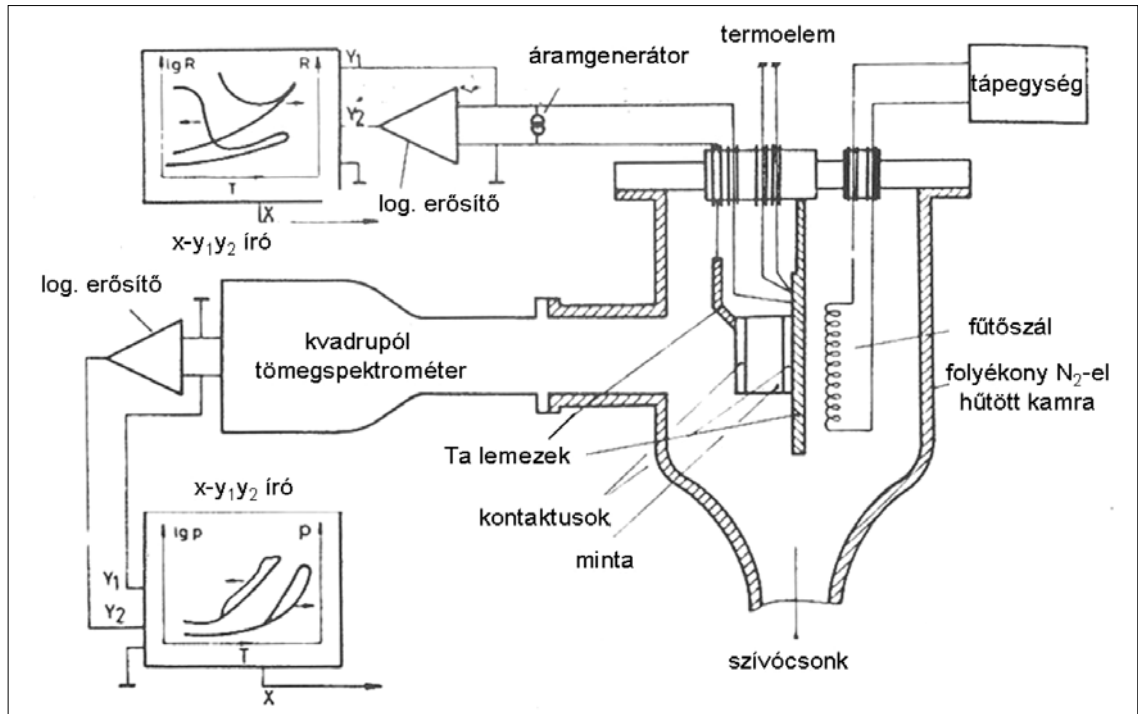
További nehézség az, hogy a hőkezelésnél a vegyület-félvezetőkben általában nem alakulnak ki olyan stabil fázisok, mint a szilíciumban a szilicidok, amelyekkel szinte minden kontaktálási feladat megoldható. Az egyes alkotóelemek transzportja mellett az alkotóelemek egymással is kölcsönhatásba léphetnek, új, az eredetiétől eltérő kémiai minőségű alkotóelemeket képezve.

A szokásos roncsolásos (AES, Auger Electron Spectroscopy mélységi elemzés, SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry), vagy roncsolásmentes (SEM-EPMA, Scanning Electron Microscopy Electron Probe X-ray Microanalysis, REELS-EPES, Reflected Electron Loss Spectroscopy – Elastic Peak Electron Spectroscopy) vizsgálatok a kész termékről, a kontaktált félvezetőről utólag nyújtanak információt. Kívánatos volt olyan eljárás kifejlesztése, mely lehetővé teszi a technológiai műveletek egyidejű, in situ követését, szükség szerint szabályozását.

1976-ban Sebestyén Tibor és munkatársai az MTA MFKI-ban új eljárást találtak fel és fejlesztettek ki [3], a kontaktált GaAs kristály hőkezelésével egyidejűleg tömegspektrométerrel detektálták az As₂ kipárolgását. A módszer „EGA” (EGA, Evolved Gas Analysis) elnevezése az azt átvevő P.K. Gallagher-tól, a Bell laboratóriumból származik [4]. Az EGA a lejátszódó reakciók termodinamikájáról, kinetikájáról ad információt.

1977-ben az eljárást tovább fejlesztettük, a hőkezeléssel egyidejűleg mértük a kontaktált GaAs továbbá GaP kristály ellenállását a felfűtés, majd a lehűtés fo-

1. ábra
Illékony
komponens
mérésére
alkalmas
kisnyomású
kamra vázlatja.



lyamán [5,6]. Az EGA módszert számos külföldi kutatóhely is bevezette és eredményeit publikálta [7]. Közük tartozott 1979-ben a Bell Laboratórium is, amelynek munkatársai GaAlAs-Au kölcsönhatás vizsgálatára alkalmazták [8].

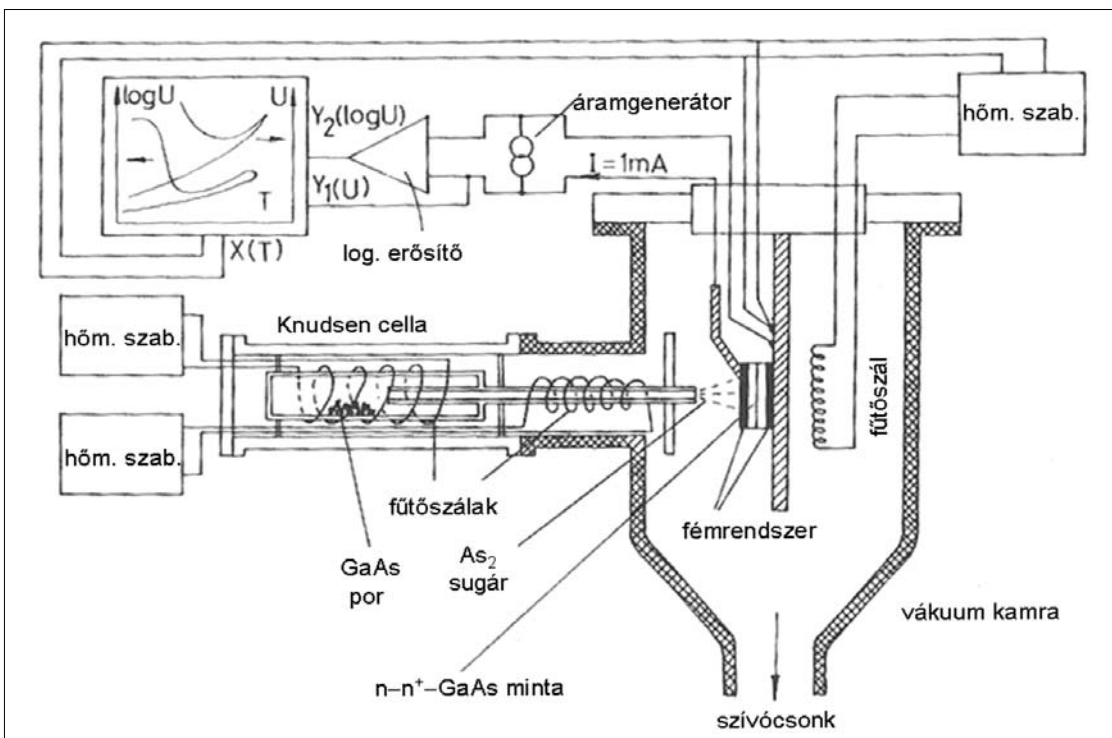
A következő években az MTA MFKI [9-11], majd a BME Elektronikai Technológia Tanszék számos kontaktus rendszernél, GaAs, GaP, InP stb., félvezető eszközök technológiájának kutatás-fejlesztésénél alkalmazta az EGA módszert, mely különösen fontosnak bizonyult a Gunn-diódáknál.

A következőkben a főbb eredményeket tekintjük át.

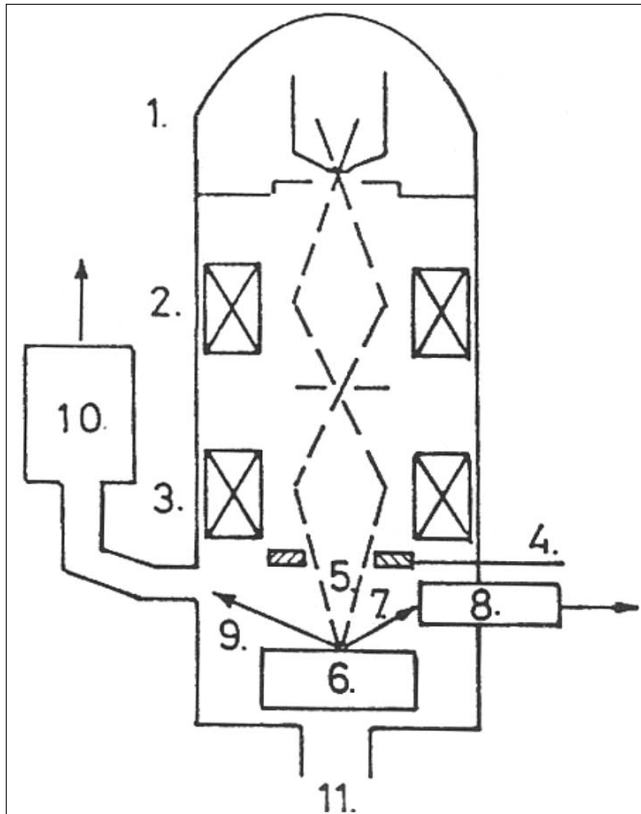
2. Kísérleti elrendezések

Az 1. ábra mutatja az EGA kísérleti elrendezését. A cseppfolyós nitrogén csapdával ellátott diffúziós szivattyúval 10^{-6} mbar vákuumot állítottunk elő a Tungstam Kutató UHV eszközeiből felépített mérőkamrában, melyhez Riber QML 51 tömegspektrométer csatlakozott.

A félvezető kristály minta mindkét oldalára felvittük a kontaktus rendszert, a mintát Ta hordozón rögzítettük. A kontaktusokon áramgenerátorral vezetünk át állandó áramot és regisztráltuk a feszültségét, így a minta ellenállását in situ, a hőkezeléssel egyidejűleg mértük [5].



2. ábra
Mintaellenállás
mérése
hőkezelés
és arzén
molekulasugár
egyidejű
alkalmazásával.



Jelölések:

- (1) elektronágyú (2) kondenzorlencse (3) objektívlencse
- (4) eltérítőkercs és stigmátor
- (5) fókuszált elektronnyaláb
- (6) fűthető mintatartóban elhelyezett mintadarab
- (7) szekunder elektron
- (8) reflektált (szekunder) elektronok detektora
- (9) a minta elpárolgó alkotóeleme
- (10) kvadrupól tömegspektrométer (11) szivattyúrendszer

3. ábra

Kísérleti elrendezés az elpárolgó alkotóelem veszteség (EGA) és a felületi morfológia pásztázó elektronmikroszkóppal történő in situ egyidejű megfigyelésére.

A 2. ábrán a mérőkamrához Knudsen-forrás csatlakozik, mely As_2 molekulásugarat bocsát a kontaktált kristályra a hőkezeléssel egyidejűleg [12]. Ez az eljárás modellez egy molekulásugaras epitaxiás berendezést, amelyhez akkoriban az embargó miatt nem sikerült hozzájutni [13].

A 3. ábrán az EGA egyesítése SEM pásztázó elektronmikroszkóppal látható, mely lehetővé teszi a kontaktus felületének in situ vizsgálatát hőkezelés alatt [14-16]. Ez a mérőrendszer JEOL JSM-T20 SEM-ből és ATOMKI Q100C kvadrupól tömegspektrométerből állt [17]. Vizsgáltuk a kipárolgás hőmérsékletének a párolgotatott fémrétegek vastagságától való függését is.

3. Vizsgált anyagok, kontaktusok

Vegyület-félvezető eszközökben a legelterjedtebben használt és vizsgált kontaktusok arany alapúak. Az arany előnyös tulajdonságai közé tartozik, hogy nem oxidálódik, könnyen alakítható és nem rideg, ezért a félvezető

chipek kikötésére alkalmas. Nagyrészt ez indokolja használatát a technológiában alkalmazott kontaktusokban, a kontaktus-fémezések kedvelt alap- vagy hordozó féme.

Az arany és a többi nemesfém elsősorban az elektropozitív A^{III}-as komponenssel képez ötvözeteket [18]. Az arany arzénnel nem is képez vegyületet.

Az arany-germánium nem jól nedvesíti a GaAs felületét, és hajlamos a „balling-up”-ra („cseppesedés”) a hőkezelés során. Ez megakadályozható egy vékony nikkel réteggel az arany-germánium tetejére történő levasztásával [19-20].

A Pd fémezés a bonyolult vegyület-félvezető eszközök ohmos kontaktus technológiájának ígéretes eleme [14]. Technikai szempontból a Pd fémréteget Au réteggel kell bevonni, a kontaktus jobb kiköthetősége végett.

A vizsgálatoknál kereskedelmi forgalomban kapható GaAs, GaP és InP kristályokat használtunk. Ezekre vákuumpárolgatással vittük fel a fém, illetve fém + Ge kontaktus réteg rendszereket. Ezek vastagságát szabályoztuk. Tipikus tartomány 40-1000 nm. Néhány tipikus kontaktus volt: AuGeNi, SnAg, InGeAg, AuNi, AgNi GaAs esetében, AuGeNi GaP esetében, Pd, AuPd InP esetében.

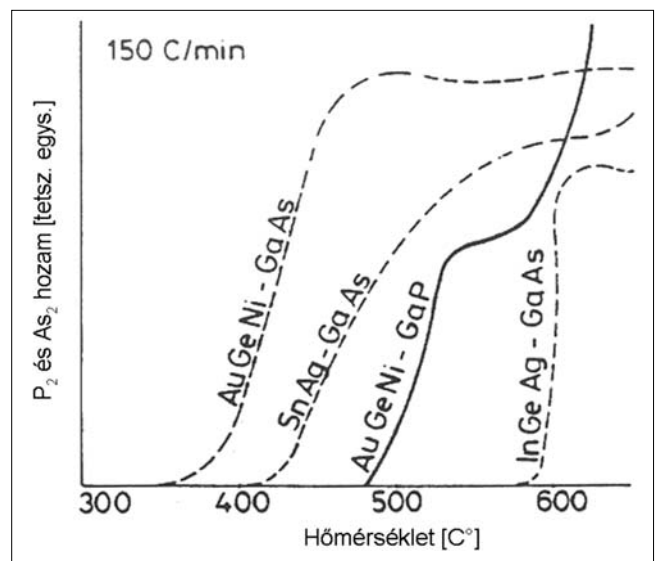
4. Kísérleti eredmények

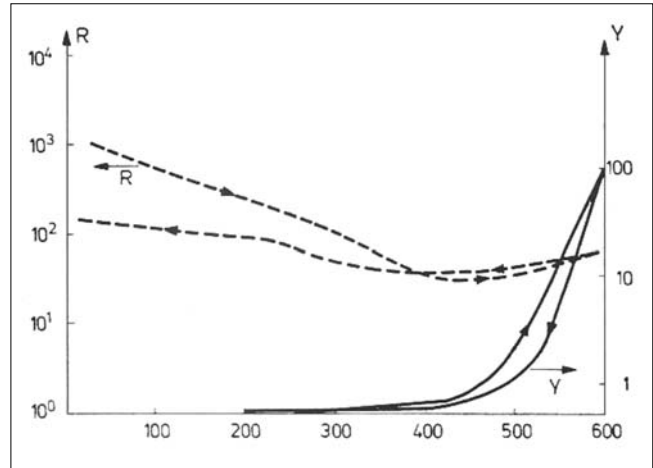
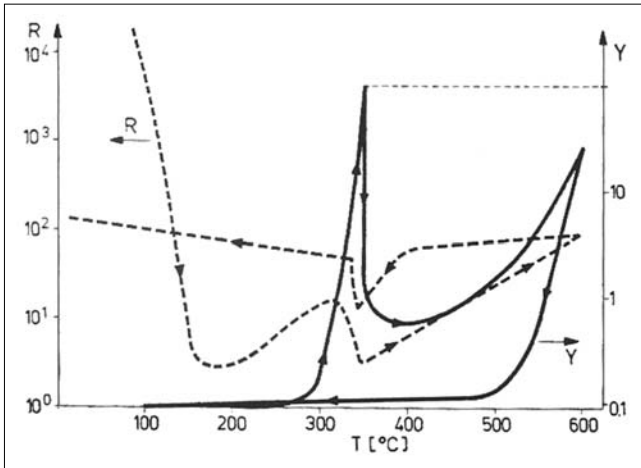
A 4. ábra különböző fémezésekkel fedett GaAs és GaP hordozók EGA görbéit mutatja [5]. Az As_2 vagy GaP esetén a P_2 felszabadulási hőmérséklete függ a vékonyréteg kontaktus összetételétől, amint azt az ábra mutatja. Az As_2 ugrásszerű növekedését mutatta a tömegspektrométer az ötvöződesi hőmérséklet elérésénél.

A technológiai kísérleteink célkitűzése kis fajlagos ellenállású ohmos kontaktusok előállítás. Y a párolgás intenzitása, a tömegspektrométerrel mért jel (tetszőleges egységekben), R az ellenállás, pillanatnyi értékét a

4. ábra

A P_2 és As_2 kipárolgása a hőmérséklet függvényében különböző fémezésekkel borított GaAs és GaP hordozók esetén.





5. és 6. ábra Ellenállás-hőmérséklet jelleggörbék az első és a második hőkezelési ciklus alatt.

kristály-kontaktus rendszer határozza meg, de ismételt hőkezelés után lényegesen megváltoznak. A tömegspektrométer minden esetben As_2 és P_2 molekulákat mutatott, Ga-t sohasem észleltünk.

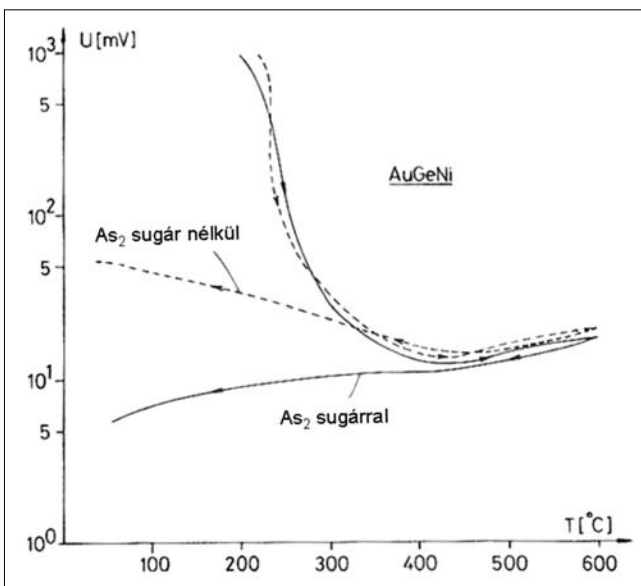
Az 5. ábra Au-GaAs-Au rendszer R és Y görbéit mutatja az első, a 6. ábra pedig a második hőkezelési ciklus, felmelegítés-hűtés folyamán, $150^\circ C/perc$ mellett [22].

A görbék menetéből lehet következtetni a kialakult kontaktus minőségére. Ha a hőkezelés első ciklusa nem bizonyul elégségesnek, akkor ismételt hőkezelés alkalmazásával az tovább folytatható.

A 7. ábra az As_2 molekulásugár alkalmazásának hatását mutatja 580 nm AuGe + 90 nm Ni + 150 nm Au kontaktus rendszerrel ellátott GaAs esetében [12]. A kísérletek azt mutatták, hogy As_2 -sugár alkalmazásával a mintán kisebb ellenállású kontaktust lehetett létrehozni, ha a hőkezelést az egyébként optimált hőmérsékleten végeztük el.

Feltételeztük, hogy a kontaktusfémbe diffundáló arzén a már előzőleg bevitt galliummal szintetizálódva epi-

7. ábra Feszültség-hőmérséklet jelleggörbék AuGeNi kontaktus rendszer esetén.

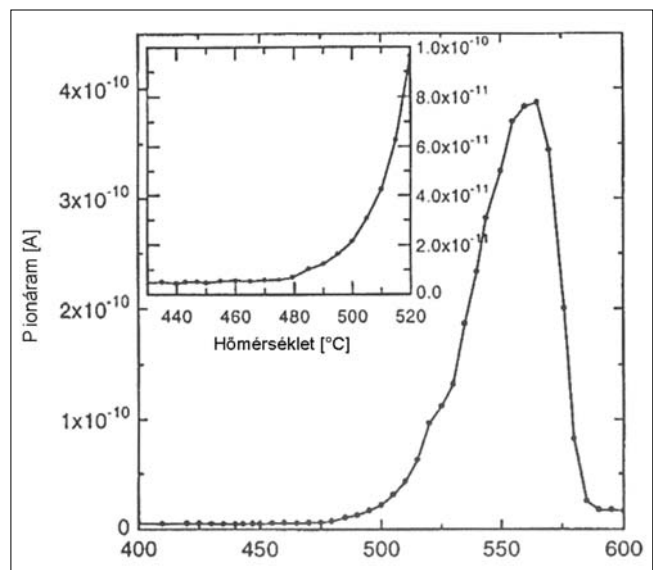


taxiás réteggé válik le a GaAs hordozón. E feltevést megerősítették az ötvözés közben és utána felvett áram-feszültség karakterisztikák is. Ez az eljárás az úgynevezett vékony fázisú epitaxia (Thin Phase Epitaxy) egyik olyan megvalósítása [12], mely egyszerűségénél fogva az eljárás széleskörű alkalmazását gyorsította meg.

In situ pásztázó elektronmikroszkópos hőkezeléssel vizsgáltuk a fém – vegyület-félvezető kontaktusok kipárolgását és a felületükön kialakult mikrostruktúrák változását. Az elektronmikroszkópos felvételeken jól látható volt, hogy jelentősen eltértek egymástól az in situ és az ex situ felvett felületi képek. Ez jól demonstrálja, hogy a hőkezelés alatt kialakuló felületi szerkezetek tanulmányozásához elengedhetetlen az in situ vizsgálatok lehetővé tétele. Ilyen vizsgálatokat végeztünk, például InP-dal, mértük annak termikus bomlását, mind magának az anyagnak, mind fémezett mintaként különféle kontaktusanyaggal.

A 8. ábra az InP termikus bomlását mutatja $36^\circ C/perc$ felfűtésnél [16,23].

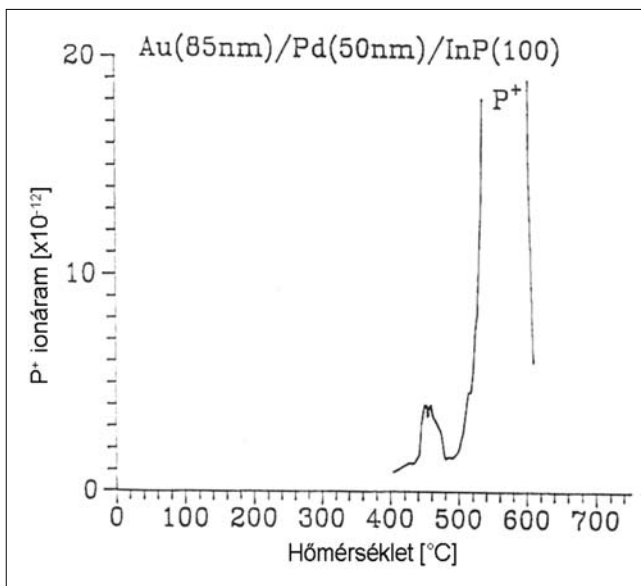
8. ábra Foszfor kipárolgás a tömbi InP(100) mintából a hőmérséklet függvényében.



A fémezetlen InP foszfor kipárolgása 480°C alatt a háttérzajnál kisebb, majd meredeken emelkedik, az InP erős bomlását mutatva. A foszfor kipárolgása megemelt hőmérsékletnél makroszkópikus gödröket eredményezett [16,23].

Az InP bomlás alábbi szakaszait figyeltük meg: In csepp képződés, a gödrök megjelenése és növekedése [16,23]. Az In csepp képződést a P kipárolgás idézte elő. A kipárolgás fő hulláma 520°C körül kezdődik, a jelentős felületi degradációnak tulajdoníthatóan. A kipárolgás mértéke csökken 570°C felett, a P kiürülésnek és az In felhalmozódásnak köszönhetően. Eredményeink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy általában véve az InP hőkezelési technológia szempontjából elég a gödrök elkerülésére optimalizálni.

A kialakított EGA-SEM berendezés és mérési módszer – melyet a világon elsőként valósítottuk meg – segítségével többek között a Pd-alapú ohmos kontaktus-fém-rendszerek hőkezelés során végbemenő anyagátrendeződéseit tanulmányoztuk.



9. ábra
Az Au (85nm) / Pd (50nm) / InP (100) minta foszfor kipárolgása a hőmérséklet függvényében.

A 9. ábra Au (85 nm) + Pd (50 nm) kontaktussal ellátott InP hordozó P₂ kipárolgását mutatja [14]. A vizsgálatok során két csúcsot kaptunk az Au/Pd fémezés esetén. 500°C alatt a foszfor kipárolgás nem emelkedik ki a háttérből. 600°C körül a Pd-rétegnek tulajdoníthatóan egy óriási csúcsot, míg az Au-rétegnek tulajdoníthatóan egy második, kisebb csúcsot kaptunk 460°C környékén. Ez az aranyak tulajdonítható csúcs sokkal kisebb, mint a Pd-InP kölcsönhatásnak tulajdonított első csúcs.

Az Au/Pd/InP mintánál a 460°C-ot elérve az Au már elegendő mennyiségben diffundált át a Pd-on ahhoz, hogy észlelhető mértékben megindítsa az InP bomlását és ezáltal a P-atomok kipárolgását (9. ábra). A felületi morfológia jelentősen változott az EGA diagram karakterisztikus pontjainál.

Ohmos fémezések esetén a kipárolgási görbék összevetése a SEM felvételekkel, valamint elektromos mérésekkel (például kontaktus ellenállás meghatározása) az optimális hőkezelés stratégiájának megállapításához nyújt segítséget, melynek technológiai vonzata jelentős.

5. Konklúzió

A fémrétegek különféle változatával fedett A^{III}-BV vegyületek hőkezelése folyamán nagy illékony alkotóelem veszteséget lehetett észlelni a vízszintesen elhelyezett minta felett az EGA módszert alkalmazva. Elsőként egyesítettük ezt a technikát pásztázó elektronmikroszkóppal, és in situ vizsgálatokat hajtottunk végre mind az illékony alkotóelem veszteség, mind a felületi morfológia figyelése érdekében [15,16].

Ezek a vizsgálatok lehetővé teszik a kontaktálási technológiai műveletek in situ követését és ellenőrzését.

Különböző fém-félvezető rendszereket vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy az illékony alkotóelem veszteség-mintahőmérséklet görbe jellemző a vizsgált anyagrendszerre, az alkalmazott fémezés vastagságára és több-rétegű fémezések esetén a fémrétegek sorrendjére is.

Az EGA görbe alakja megváltozott a párolgatott fémréteg vastagságának függvényében. A vastagabb fémezéssel rendelkező kontaktusok hőkezelésénél magasabb hőmérsékleten jelenik meg a jellegzetes illékony komponens veszteség [15,16].

Az eredményeket a mikrohullámú félvezető eszközök fejlesztésében alkalmaztuk, így például a tömegspektrométeres vizsgálatok információt szolgáltatottak Ga-As Gunn-diódák kontaktálási folyamatainak feltárásához.

Köszönetnyilvánítás

Együtt dolgoztunk az irodalomjegyzékben feltüntetett társszerzőkkel. Kiemeljük Sebestyén Tibort, akivel közös munkát végeztünk 1979-ig, továbbá Barna Árpádot, Barna B. Pétert, Beleznay Ferencet, néhai Stark Gyulát, aki a kontaktálás kidolgozásában segített bennünket. A közös munkát nagyra becsüljük és eredményesnek tartjuk. A bemutatott terület eredményei alapján eddig egy nagydoktori és mintegy 8-10 kandidátusi, illetve később PhD értekezés született, megteremtve a további sikeres kutatás alapjait.

Irodalom

- [1] Mojzes, I.:
"GaAs alapú monolit integrált áramkörök",
Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1988).
- [2] I. Mojzes, R. Veresegyházy, B. Kovács, S. Gurbán,
B. Pécz, Gy. Radnóczy:
Proc. 4th International School ISSPPM '85,
Varna, Bulgaria, May 11-18, (szerk.: J. Kassabov),
Singapore, World Scientific, (1985), p.214.
- [3] T. Sebestyén, M. Menyhárd, D. Szigethy:
"In situ measurements of arsenic losses during
annealing of the usual evaporated contacts
of GaAs Gunn diodes",
Electronics Lett. 12 (1976), p.96.
- [4] P.K. Gallagher:
"An Evolved Gas Analysis System",
Thermochimica Acta 26 (1978), p.175.
- [5] D. Szigethy, T. Sebestyén, I. Mojzes, G. Gergely:
„Study of the arsenic and phosphorus losses during
annealing of metal contacts on GaAs and GaP”,
Proc. 7th International Vacuum Congress
3rd International Conference,
Solid Surfaces Vienna 2 (1977), p.1959.
- [6] I. Mojzes, T. Sebestyén, D. Szigethy:
"Volatile component loss and contact resistance of
metals on GaAs and GaP during annealing",
Solid-State Electronics, Vol. 25, No.6, (1982).
pp.449–460.
- [7] S. Leung, L.J. Wong, D.D.L. Chung, A.G. Milnes:
Journal Electrochem. Soc. 130 (1983), p.462.
- [8] E. Kinsbron, P.K. Gallagher, A.T. English:
Solid-St. Electron. 22 (1979), p.517.
- [9] R. Veresegyházy, I. Mojzes, E. Lendvay:
"Mass-spectrometric study of contact sintering
in the GaSb/Au system",
Thin Solid Films 138 (1986) L55.
- [10] B. Pécz, E. Jároli, Gy. Radnóczy,
R. Veresegyházy, I. Mojzes:
"Pyramidal pit formation at the Au/GaAs interface
during annealing",
Physica Status Solidi (a) 94, No.2, (1986).
pp.507–513.
- [11] R. Veresegyházy, B. Pécz, I. Mojzes:
"The influence of gold layer on the thermal
decomposition of InAs",
Physica Status Solidi (a) 94 (1986) K11.
- [12] I. Mojzes, T. Sebestyén, P.B. Barna,
G. Gergely, D. Szigethy:
„Gallium plus metal contacts to GaAs alloyed
in an arsenic molecular beam”,
Thin Solid Films, 61, No.1. (1979),
pp.27–32.
- [13] Mojzes Imre:
"Kell-e nekünk MBE?"
Vákuum Évkönyv 1988., szerk.: Mojzes I.,
HU ISSN 0238-8596, MTESZ Budapest,
pp.85–87.
- [14] L. Dobos, J. Karányi, B. Pécz, B. Kovács,
I. Mojzes, V. Malina:
"Palladium based contacts to GaAs and InP",
Periodica Polytechnica Ser. El. Eng. 37, No.1. (1993).
pp.21–30.
- [15] Dobos László:
Fémvegyület-félvezető kölcsönhatás pásztázó
elektronmikroszkópos és tömegspektrometriás
vizsgálata a hőkezelés alatt – doktori értekezés,
(témavezető: Dr. Mojzes Imre) 1992.
- [16] Dobos László:
Fémvegyület-félvezető szerkezetek
fraktáltulajdonságai – Ph.D. értekezés,
(témavezető: Dr. Mojzes Imre) 1998.
- [17] L. Dobos, B. Kovács, I. Mojzes, V. Malina,
B. Pécz, J. Karányi:
"The volatile component loss and the surface
morphology of the gold-palladium metallizations to
the compound semiconductor structures",
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 260 (1992), p.641.
- [18] A.K. Sinha, J.M. Poate:
"Thin Films-Interdiffusion and Reactions",
John Wiley&Sons, New York 1978.
(szerk.: J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Mayer), p.407.
- [19] G.Y. Robinson:
Solid-State Electron. 18 (1975), p.331.
- [20] B. Kovács, L. Dobos, B. Pécz, Gy. Vincze,
Zs.J. Horváth:
"Room temperature interaction of
the AuGeNi metallization with GaAs",
In: Formation of Semiconductor Interfaces,
szerk.: B. Lengeler, H. Lüth, W. Mönch, J. Pollmann,
World Scientific Co., Singapore, (1994), p.317.
- [21] D.G. Ivey, P. Jian, R. Bruce:
Journal Electronic Mat. 21(8) (1992), p.831.
- [22] D. Szigethy, G. Gergely, I. Mojzes, T. Sebestyén,
M. Riedel:
"Mass spectrometric study of semiconductor layer
structures",
Acta Phys. Acad. Sci. Hun. 49 (1-3) (1980) p. 199.
- [23] F. Riesz, L. Dobos, J. Karányi:
"Thermal decomposition of bulk and heteroepitaxial
(100) InP surfaces: A combined in situ scanning
electron microscopy and mass spectrometric study",
Journal Vac. Sci. Technol. B 16 (1998), p.2672.