

感应耦合等离子体刻蚀 p-GaN 的表面特性^{*}

吕 玲[†] 龚 欣 郝 跃

(西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安 710071)

(2007 年 3 月 31 日收到, 2007 年 6 月 21 日收到修改稿)

研究了 p-GaN 材料经感应耦合等离子体(ICP)刻蚀后的表面特性,并用不同的方法对刻蚀表面进行处理.利用原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对刻蚀样品进行分析,并在样品表面制作 Ni/Au 电极,进行欧姆接触特性的测试.实验结果表明了 NaOH 溶液处理表面对改善材料表面和欧姆接触特性是比较有效的.

关键词: GaN, 感应耦合等离子体刻蚀, 表面处理, 欧姆接触

PACC: 7280E, 6170

1. 引 言

GaN 是一种宽禁带的半导体材料.由于其优异的物理特性,如大的热导率和介电常数,高的电子饱和速度,以及稳定的化学性质,在微电子和光电子器件领域中有很大的应用前景.特别是 p-GaN 掺杂取得突破性进展后, GaN 薄膜材料开始被用于短波长的发光器件、紫外探测器、大功率微波器件和高温电子器件的制备中.氮化物基异质结双极晶体管(HBT)由于 III-V 氮化物材料的内在特性及 HBT 器件的线性度被认为是高温大功率应用的理想器件.采用的是 $n^+ - \text{AlGaIn}/\text{p-GaN}/\text{n-GaN}$ 的结构,这里 p-GaN 是作为基区.为了实现基区的欧姆接触,通过 ICP 刻蚀来刻出基区接触台面,刻蚀表面质量直接影响欧姆接触和器件的电学特性,所以研究 p-GaN 干法刻蚀损伤的去除或者说修复是很重要的.

在 HBT 制造工艺过程中,可以通过感应耦合等离子体(ICP)刻蚀条件的优化来降低刻蚀造成的损伤^[1].另外大量的研究表明, GaN 材料系的欧姆接触与材料的表面状态密切相关.已经通过对 n-GaN 表面处理实现低的欧姆接触^[2].国际上也已经提出了用 KOH ^[3]、王水(aqua-regia)^[4]、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ ^[5]等多种处理方法,都实现较低的接触电阻率. Tripathy^[6]报道了采用 N_2 气氛 750—800℃ 快速热退火能改善刻蚀表面的 Ga/N 比及材料的光学特性.但是,目前仍没

有一种成熟的方法可以很好解决这一问题.本文着重研究经过 ICP 刻蚀后的材料表面特性,以及不同的表面处理方法对 p-GaN 表面形态的影响,同时研究处理后的材料其欧姆接触的效果.

2. 实 验

本文研究所采用的 GaN 材料由金属有机物化学气相沉积技术(MOCVD)生长获得.在(0001)晶面的蓝宝石衬底上依次生长了 20 nm 的低温 GaN 缓冲层, 900 nm 厚的非掺杂 GaN 以及 360 nm 的 p 型 GaN.生长中分别以三甲基镓(TMGa)和氨气作为 Ga 和 N 的源,用 H_2 作为载气. Mg 作为 p 型掺杂剂,采用双环戊二烯镁(Cp_2Mg).由于 Mg 的电离能比较大(约为 117 meV),生长完毕后,样品在 N_2 气氛 760℃ 下退火以激活杂质.常温下对样品进行 Hall 测试,得到材料的方块电阻 R_s 为 $1.47 \times 10^5 \Omega$,电阻率为 $5.29 \Omega \cdot \text{cm}$, p 型载流子浓度为 $1.49 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$,迁移率为 $7.93 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

研究中所用的 ICP 刻蚀机是真空进片不锈钢反应室系统.等离子体由反应室上部的感应功率源产生.该功率源与一个工作在 13.56 MHz 的 1 kW 的射频发生器相连.离子能量通过在样品上加一个射频偏压(13.56 MHz)获得,如图 1. Cl_2 作为主要反应气体, N_2 为辅助气体.在低的反应室压力及一定的偏置电压下,等离子体以较低的离子能量从产生区域

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 51327020301)资助的课题.

[†] E-mail: lvling_0306@sohu.com

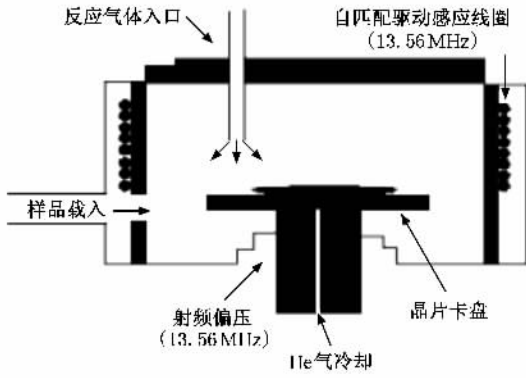


图 1 ICP 反应室示意图

扩散并漂移到样片表面,与样片同时发生物理轰击溅蚀和化学反应腐蚀两种作用,以达到刻蚀样片的作用.在众多的刻蚀技术中,ICP 刻蚀技术具有可以在低压强下获得高密度等离子体、等离子体密度和离子轰击能量单独可控等显著的优点,相比于其他干法刻蚀技术更容易获得好的刻蚀结果.

对样品进行 ICP 刻蚀,刻蚀条件为 ICP 功率 300 W,RF 功率 40 W,反应室压力为 1 Pa, Cl_2 和 N_2 流量分别为 30 和 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$.将刻蚀后样品分别进行表面处理:1)在煮沸的 0.1 molNaOH 溶液中处理

2 min;2)氮气氛围中 900°C 快速退火 30 s;3)在样品上先生长一层 SiO_2 ,再氮气氛围 950°C 退火 1 min,最后 BOE 去除氧化层^[7].本文中采用 ULVAC VPC-1100 真空淀积系统蒸发 200 nm 的 SiO_2 ,反应室真空度为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,蒸发速率为 $0.2\text{--}0.3 \text{ nm}$.在淀积金属 Ni/Au (200 nm/200 nm) 之前,依次在丙酮和乙醇溶液中超声,再用去离子水清洗以及 N_2 吹干.最后,在大气中 550°C 退火 10 min.用参数分析仪(HP4156B)来测得 $I\text{-}V$ 特性曲线.

3. 结果与分析

图 2 为 ICP 刻蚀前(a)后(b)样品表面形貌的原子力显微镜(AFM)三维照片,扫描面积为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.未刻蚀 GaN 表面的均方根粗糙度为 0.211 nm .刻蚀之后的表面均方根粗糙度明显增大,为 0.437 nm .从图 2 中可以看出,在高速离子的轰击下被刻蚀材料不平整度明显增大.刻蚀引起的非有意掺杂、化学键的断裂产生的点缺陷、反应产物或掩膜刻蚀产物玷污^[8]等等都使已刻蚀 p 型 GaN 材料欧姆接触质量受到严重影响,导致器件物理特性和电特性变差.

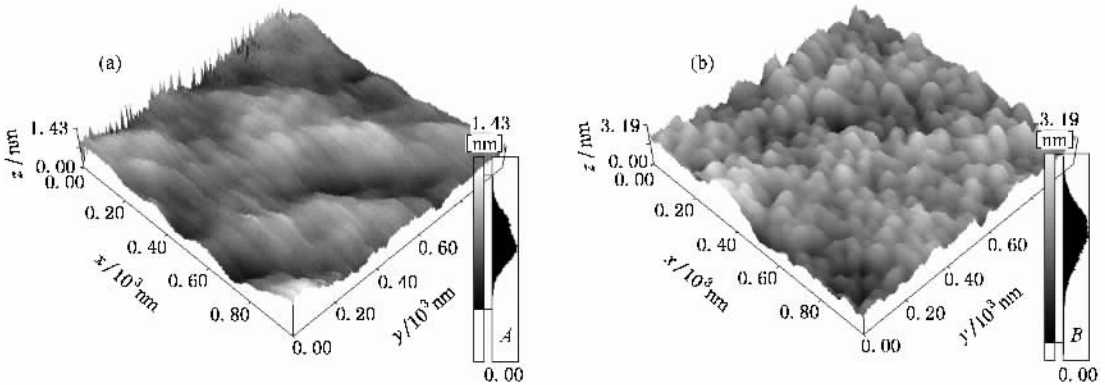
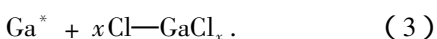
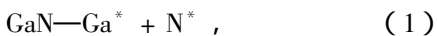


图 2 刻蚀前(a)后(b)样品表面形貌的 AFM 三维照片 A,B 分别表示图(a)和(b)中材料表面各处的高度在 z 方向的分布

ICP 刻蚀是物理溅射和化学反应相结合的一个很复杂的过程.下面是 Cl 基等离子体刻蚀 GaN 材料的反应方程:



第一步中,材料表面的 Ga-N 键在离子轰击下破裂,产生活性的 Ga 和 N₂.第二步中 N 原子相

互结合形成容易析出 N_2 .第三步中 Ga 原子和 Cl 离子生成易挥发的 GaCl_2 或 GaCl_3 .众所周知,在刻蚀过的 n-GaN 表面制作欧姆接触,接触电阻率会明显的改善,这是由于表面附近大量 N 空位的形成,从反应式中也可以看出.但是这对 p 型材料的欧姆接触是很不利的,N 空位相当于施主,会补偿一部分受主载流子浓度,导致刻蚀表面欧姆接触质量大大的下降.

表 1 是 X 射线光电子能谱(XPS)分析刻蚀前后材料的表面状态.刻蚀之后 C,O 都有少许的下降,Ga/N 比明显增大.未刻蚀表面 C,O 玷污比较严重,导致了欧姆接触也不能达到低的接触电阻率.刻蚀之后材料表面 C,O 含量虽然减小,但是表面粗糙度增大,有反应产物或掩膜刻蚀产物玷污则大大降低了欧姆接触特性.Ga/N 比例增大,表明刻蚀之后有更多的 N 空位产生,对 p 型材料的欧姆接触也是很不利.

表 1 XPS 测得样品表面 Ga,N,C,O 的原子百分比含量,以及 Ga/N 元素化学比

	未刻蚀	刻蚀后
Ga	34.25	39.41
N	22.67	21.87
C	24.28	22.52
O	18.80	16.20
Ga/N	1.511	1.802

图 3 为刻蚀前后 p-GaN 的 Ni/Au 欧姆接触对比,可以看出欧姆接触有明显退化,这和我们上面得出的结论是一致的.N 空位大量形成,补偿一部分受主载流子浓度,刻蚀之后表面的不平整,表面刻蚀反应物的玷污,以及一些缺陷的产生等等,都会在金属电极和 GaN 材料之间形成一个附加的势垒.根据 Hattori 的理论分析,肖特基势垒高度(SBH) ϕ_B 可以表示为^[9]

$$q\phi_B = q\phi_0 + \frac{4\pi kT}{h} (2m\chi)^{1/2} \delta, \quad (4)$$

式中 δ 为污染层厚度, χ 为隧道势垒, h 为普朗克常量, k 为波尔兹曼常数. $q\phi_0$ 为理想情况下没有绝缘层时的势垒高度.后一项表明肖特基势垒高度随绝

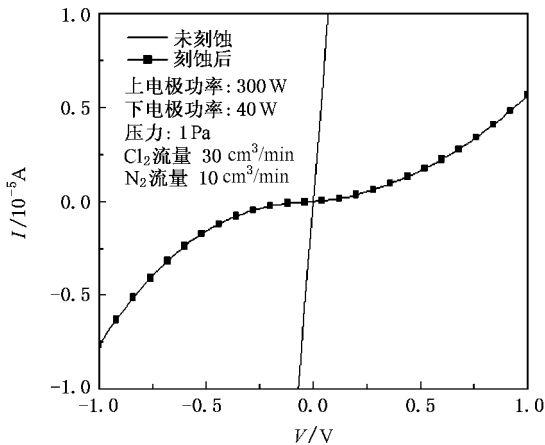


图 3 刻蚀前后 p-GaN 的 Ni/Au 电极的 I-V 特性曲线

缘层厚度的增大而增大.

从图 4 中可以看出,以下三种处理方法都能使刻蚀后表面的欧姆接触特性得到改善.

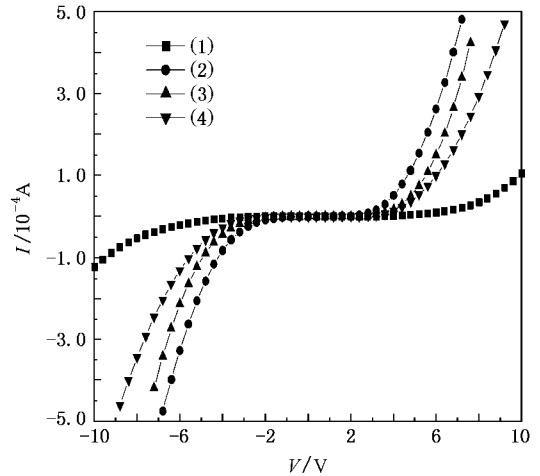


图 4 表面处理后 p-GaN 刻蚀表面 Ni/Au 电极的 I-V 特性曲线 (1)刻蚀之后 (2)NaOH 处理 (3)900℃快速热退火 (4)生长 SiO₂

1)用煮沸的 NaOH 溶液处理 2 min,可以将表面损伤层(约 40 nm 厚^[10,11])腐蚀掉,使欧姆接触面实现平整化.这是因为 ICP 刻蚀使表面损伤,表面上层的晶格缺陷比较严重,湿法刻蚀优先发生在化学键破坏的表层.NaOH 溶液也同样具有有效去除氧化层的作用,降低了肖特基势垒高度,所以改善了欧姆接触特性.

2)在氮气氛围中快速退火,通过 XPS 和光致发光(PL)谱分析证明:可以有效去除 O 玷污;并且使损伤层发生晶格重组,改变了 Ga,N 比例^[12].但是从图 4 中看出,氮气快速退火后,材料欧姆接触性能并没有显著的改善.这是因为在退火过程中,材料表面玷污的扩散引起了很多的寄生效应.文献^[13]表明随着退火时间的延长,更多的 C 杂质进入材料体内.

3)我们采用 ULVAC VPC-1100 真空淀积系统在刻蚀样品表面蒸发了 200 nm 厚的 SiO₂,反应室真空度为 1.8×10^{-3} Pa,蒸发速率为 0.2—0.3 nm.然后在 950℃ N₂ 气氛下退火 1 min,然后再用 BOE 去除氧化层.由于退火过程中 SiO₂ 会吸收 GaN 表面处的 Ga 原子从而在材料表面引入呈现受主性质的 Ga 空位,降低了 Ga,N 的比例.而且 Ga 空位随着退火的进行会扩散到表面以下的 p-GaN 区域,从而增加了空穴浓度,提高了 p 型电导,同时也实现上述所说的晶格重组.但是这种方法比较复杂,工艺步骤比较多,会引入别的杂质等等,所以效果不是很明显.

通过 $I-V$ 特性可以得出:用 NaOH 溶液处理的效果最好,主要是因为去除了表面氧化层,腐蚀了损伤层,实现表面平整.这对欧姆接触性能改善有重要作用.另外,退火和 SiO_2 处理的机制比较复杂,该过程会引入另外的杂质、缺陷向材料内部进一步的扩散等等,都会影响到欧姆接触特性的改善.

4. 结 论

本文主要研究了刻蚀后的 p-GaN 表面特性,通过 AFM 和 XPS 表面分析手段对其进行分析,得出以

下结论:刻蚀后表面粗糙度明显增大;Ga/N 比例增大.制作 Ni/Au 电极后测得 $I-V$ 特性,显示刻蚀后表面欧姆接触特性有了很大的下降.

通过对刻蚀表面的三种不同处理方法,接触特性都得到很大的改善:1)NaOH 溶液处理去除了刻蚀损伤层,实现表面平整化,同时也去除氧化层,降低了 SBH;2)退火可以有效去除 O 沾污,并且使损伤层发生晶格重组,改变了 Ga,N 比例;3) SiO_2 处理方法,材料表面引入呈现受主性质的 Ga 空位,有利于 p-GaN 欧姆接触的形成.其中 NaOH 溶液处理是最有效的,但欧姆接触特性都只是部分的恢复.

-
- [1] Im Y H, Park J S, Hahn Y B *et al* 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2169
- [2] Lee J M, Chang K M, Kim S W *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7667
- [3] Sun J, Richert K A, Redwing J M *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 415
- [4] Kim J K, Lee J L, Lee J W *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2953
- [5] Huh C, Kim S W, Kim H M *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1942
- [6] Tripathy S, Chua S J, Ramam A *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **91** 3398
- [7] Karouta F, Kappers M J, Kramer C M *et al* 2004 *IEEE LEOS Annual Meeting Conference Proceedings, LEOS 2004* **1** 284
- [8] Rong B, Cheung R, Gao W *et al* 2000 *J. Vacuum Science and Technology B* **18** 3467
- [9] Hattori K, Izumi Y 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 6906
- [10] Cao X A, Pearton S J, Zhang A P *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2569
- [11] Wang C, Feng Q, Hao Y *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6085 [in Chinese] 王 冲、冯 倩、郝 跃 2006 物理学报 **55** 6085]
- [12] Hong H F, Chao C K, Chyi J I *et al* 2002 *Mater. Chem. Phys.* **77** 411
- [13] Choi H W, Chua S J, Raman A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1795

Properties of p-type GaN etched by inductively coupled plasma and their improvement^{*}

Lü Ling[†] Gong Xin Hao Yue

(*Microelectronics Institute Xidian University, Key Laboratory of Ministry of Education for Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices, Xi'an 710071, China*)

(Received 31 March 2007; revised manuscript received 21 June 2007)

Abstract

Our present research was focused on the surface properties of the p-type gallium nitride (p-GaN) etched by inductively coupled plasma (ICP). Different methods were used to process the etched surface. The surface condition was investigated by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The current voltage measurement was used to show the I - V characteristics of Ni/Au contacts on the sample. The experimental result demonstrated that the NaOH treatment is effective in improving the material surface and the ohmic contact properties.

Keywords : GaN, inductively coupled plasma etching, surface treatments, ohmic contact

PACC : 7280E, 6170

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 51327020301).

[†] E-mail : lvling_0306@sohu.com