

УДК 621.382.032.21

А.И. Казимиров, Е.В. Ерофеев, В.А. Кагадей

Формирование медно-германиевого соединения низкотемпературной обработкой в потоке атомарного водорода

Исследовано поведение двухслойной тонкопленочной системы Cu/Ge, осажденной на подложку *i*-GaAs, при ее обработке в атомарном водороде. Установлено, что обработка образцов в потоке атомарного водорода с плотностью потока 10^{15} ат. см² с⁻¹ при комнатной температуре приводит к твердотельной взаимной диффузии тонких пленок Cu и Ge и образованию поликристаллического соединения CuGe с вертикально ориентированными зернами.

Ключевые слова: тонкие пленки, медно-германиевое соединение, атомарный водород, диффузия, слоевое сопротивление.

Тонкопленочные медно-германиевые соединения являются перспективным материалом для микро- и нанoeлектроники. Известно [1], что подобные соединения состава Cu₃Ge при комнатной температуре обладают низким значением слоевого сопротивления, а также имеют высокую термическую и химическую стойкость к окислению. В работах [2–5] было установлено, что двухслойная тонкопленочная система Cu/Ge может образовывать омический контакт к GaAs с низким значением приведенного контактного сопротивления, высокой термостабильностью параметров и гладкой морфологией поверхности. Однако на сегодня нет работ, посвященных использованию соединений CuGe как материала металлизации T-образного затвора транзистора. Это объясняется тем, что для формирования соединений CuGe традиционно используется высокотемпературная обработка ($T \geq 400$ °C) в вакууме [4] в течение длительного времени ($t = 20$ – 30 мин). Это исключает возможность применения CuGe при изготовлении полупроводниковых приборов и монолитных интегральных схем методом взрывной литографии.

Известно [6], что низкотемпературная обработка в потоке атомарного водорода может стимулировать диффузию Au, Ni, Cu и In в подложки кристаллического Ge. Активация твердотельной диффузии из тонких металлических пленок в подложку может быть стимулирована процессом рекомбинации атомов водорода в молекулы на поверхности твердого тела [6]. Можно предположить, что обработка в потоке атомарного водорода тонкопленочной системы Cu/Ge может решить вышеназванную проблему и позволит создать CuGe-соединение при комнатных температурах.

В настоящей работе исследуются возможность формирования соединения CuGe при обработке образцов Cu/Ge/GaAs в потоке атомарного водорода при комнатной температуре и закономерности протекания данного процесса.

Методика эксперимента. В первой серии экспериментов исследовалась возможность формирования CuGe-соединения при обработке образцов Cu/Ge/GaAs в потоке атомарного водорода. При этом использовались подложки *i*-GaAs (100). Пластина GaAs делилась на части, из которых были сформированы 6 групп образцов (I, II, III, IV, V и VI). Поверхность всех образцов подвергалась очистке от собственных оксидов и поверхностных загрязнений в водном растворе HCl : H₂O (1 : 10) в течение 3 мин с последующей промывкой в деионизованной воде и сушкой в потоке очищенного азота. Затем на поверхность образцов всех групп методом электронно-лучевого испарения в вакууме производилось осаждение тонких пленок Ge ($d = 78$ нм) и Cu ($d = 122$ нм). После извлечения образцов всех групп из камеры установки напыления образцы групп II, III, IV, V подвергались обработке в потоке атомарного водорода с плотностью потока 10^{15} ат. см² с⁻¹ при комнатной температуре в течение времени $t = 1; 2,5; 5$ и 10 мин соответственно. Образцы группы VI подвергались термообработке в вакууме при температуре $T = 200$ °C в течение $t = 30$ мин. Образцы группы I не подвергались дополнительной обработке.

Во второй серии экспериментов была исследована зависимость слоевого сопротивления тонких пленок Cu/Ge с различной толщиной пленки Ge ($d = 65$ – 102 нм) и фиксированной общей толщиной ($d = 200$ нм) от времени обработки образцов Cu/Ge/GaAs в потоке атомарного водорода. Для этого

пластина GaAs делилась на части, из которых были сформированы 6 групп образцов (1, 2, 3, 4, 5 и 6). После очистки поверхности образцов от собственных оксидов методом электронно-лучевого испарения в вакууме производилось осаждение тонких пленок Ge и Cu, при этом толщина пленки Ge составляла $d = 65, 78, 83, 90, 98, 102$ нм для образцов 1, 2, 3, 4, 5 и 6 групп соответственно.

После извлечения образцов всех групп из камеры установки напыления каждый их образцов делился на три части, каждая часть подвергалась обработке в потоке атомарного водорода с плотностью потока 10^{15} ат. см² с⁻¹ при комнатной температуре в течение времени $t = 5, 15$ и 30 мин, соответственно.

Микроструктура и состав поверхности образцов после окончания всех операций групп I–VI исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а распределение элементов Cu и Ge по глубине образцов исследовалось с помощью оже-электронной спектроскопии с послойным травлением (ОЭС). Слоевое сопротивление тонких пленок CuGe образцов групп 1–6 исследовалось четырехзондовым методом.

Результаты работы

1. Результаты оже-электронной спектроскопии. Распределения Cu и Ge по глубине для образцов первой серии представлены на рис. 1.

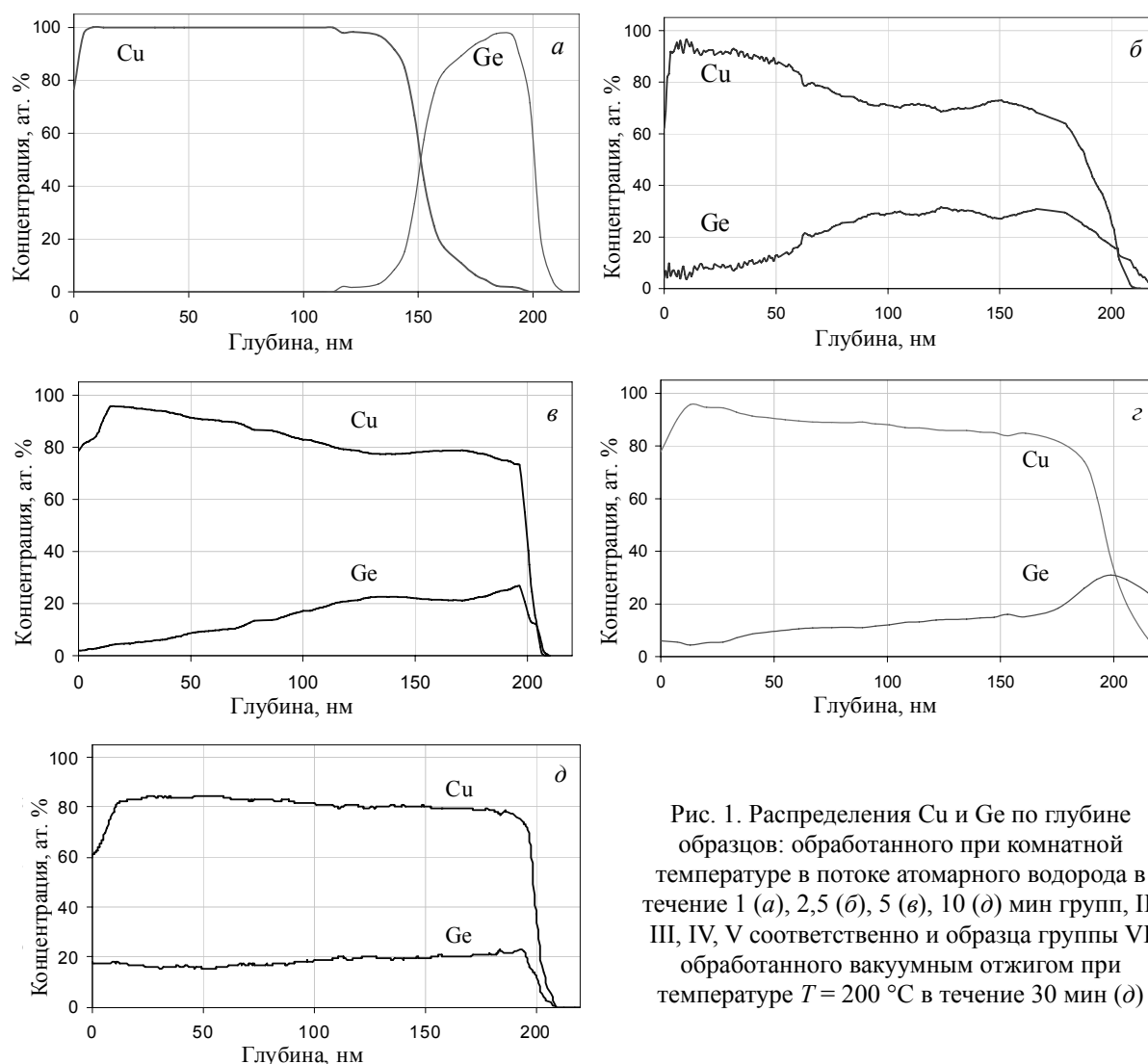


Рис. 1. Распределения Cu и Ge по глубине образцов: обработанного при комнатной температуре в потоке атомарного водорода в течение 1 (а), 2,5 (б), 5 (в), 10 (д) мин групп I, II, III, IV, V соответственно и образца группы VI обработанного вакуумным отжигом при температуре $T = 200$ °C в течение 30 мин (д)

Обработка образцов Cu/Ge/GaAs в потоке атомарного водорода при комнатной температуре в течение времени $t = 1$ мин (см. рис. 1, а) не приводит к существенной диффузии элементов. Однако после обработки образца при $t = 2,5$ мин (см. рис. 1, б) происходит взаимодиффузия элементов Cu и Ge и практически полное перемешивание пленок. С увеличением времени обработки в потоке атомарного водорода от 2,5 до 10 мин (см. рис. 1, б–д) распределение Ge становится все более равно-

мерным. Однако даже после обработки в течение 10 мин профиль распределения Ge имеет тенденцию снижения концентрации по направлению из глубины к поверхности. Как свидетельствуют данные рис. 1, *д*, образец группы VI, полученный вакуумным отжигом при температуре $T = 200$ °C в течение $t = 30$ мин, демонстрирует равномерное распределение элементов по глубине. По всей видимости, это обусловлено большой длительностью процесса (30 мин), а также термообработкой образца при повышенной температуре (200 °C).

Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что двухслойная система Cu/Ge как после высокотемпературного отжига в вакууме, так и после обработки в атомарном водороде при комнатной температуре в течение $t \geq 2,5$ мин активно перемешивается, при этом достигается состав 80% Cu на 20% Ge.

2. Результаты сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2 представлены микроскопические изображения поверхности образцов Cu/Ge/GaAs из групп I, II, IV и VI до и после различного вида обработок.

Из данных рис. 2, видно, что обработка поверхности образца Cu/Ge/GaAs (группа II) в потоке атомарного водорода в течение 1 мин при комнатной температуре не приводит к заметным изменениям морфологии поверхности пленки Cu (см. рис. 2, *а* и *б*). Увеличение времени обработки образца Cu/Ge/GaAs (группа IV) в потоке атомарного водорода до 5 мин при комнатной температуре привело к росту рельефа поверхности (см. рис. 2, *а* и *в*). Высокотемпературная обработка образцов Cu/Ge/GaAs (группа VI) при $T = 200$ °C в вакууме также приводит к увеличению рельефа на поверхности пленки (см. рис. 2, *а* и *з*), причем ее изображение очень похоже на изображение поверхности образца из группы IV, полученного обработкой в потоке атомарного водорода (см. рис. 2, *в*, *з*). Увеличение рельефа поверхности для образцов групп IV и VI может быть обусловлено протеканием

твердофазных взаимодействий Cu и Ge в процессах обработки.

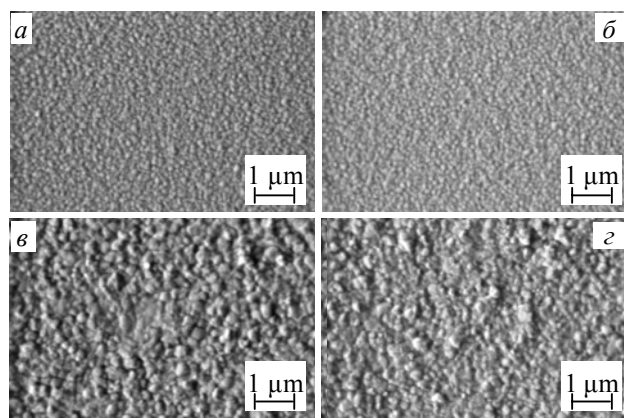
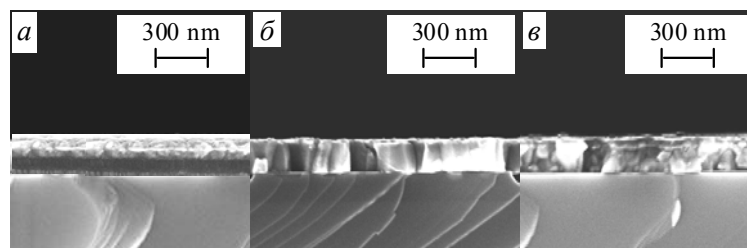


Рис. 2. Фотографии СЭМ поверхностей необработанного образца Ge/Cu (*а*), обработанных в потоке атомарного водорода в течение 1 мин (*б*) и 5 мин (*в*), отожженного в вакууме при температуре $T = 200$ °C в течение 30 мин (*з*)

Для прояснения картины взаимодействия пленок Cu и Ge для образцов групп I, IV и VI были проведены микроскопические исследования поперечного сечения этих образцов до и после отжига и обработки в атомарном водороде (рис. 3).

Рис. 3. Фотографии СЭМ поперечных сечений необработанного образца Ge/Cu (*а*), отожженного в вакууме при температуре $T = 200$ °C в течение 30 мин (*б*) и обработанного в потоке атомарного водорода при комнатной температуре в течение 5 мин (*в*)



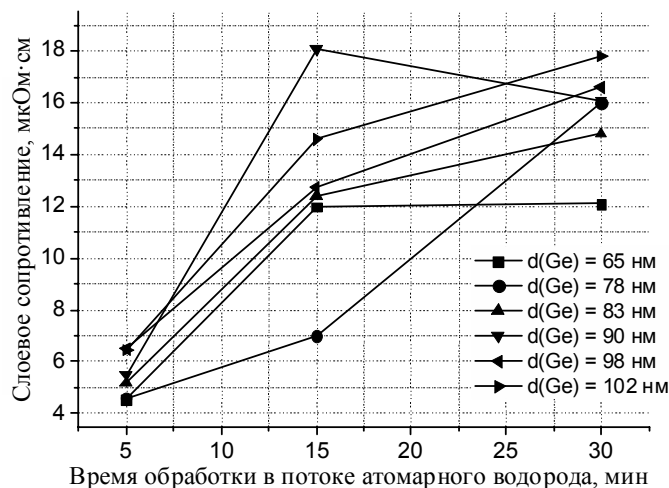
Для исходного образца (см. рис. 3, *а*) четко видна граница раздела двух пленок Cu и Ge, что обусловлено различной кристаллической структурой пленок. После высокотемпературной обработки в вакууме происходит перемешивание слоев, приводящее к образованию вертикально ориентированных зерен (см. рис. 3, *б*), аналогичных зернам, полученным в работе [4]. Обработка образцов Cu/Ge/GaAs в атомарном водороде при комнатной температуре также приводит к формированию пленки с вертикально ориентированными зернами (см. рис. 3, *в*). Однако микроструктура зерен выглядит несколько иначе.

Данные рис. 2 и 3 свидетельствуют о том, что двухслойная система Cu/Ge как после высокотемпературного отжига в вакууме, так и после обработки в атомарном водороде превращается в поликристаллическую пленку CuGe со средним размером зерен 100–150 нм.

Результаты исследований, полученные при исследованиях образцов CuGe/GaAs методом ОЭС и СЭМ, хорошо коррелируют друг с другом и свидетельствуют о формировании соединения CuGe при обработке в атомарном водороде при комнатной температуре. Согласно данным работы [6], взаимодействие пленок Ge и Cu при комнатной температуре под действием атомарного водорода может быть связано с поглощением твердым телом энергии поверхностной рекомбинации атомов водорода, равной 4,5 эВ.

3. Слоевое сопротивление. На рис. 4 представлены зависимости слоевого сопротивления пленок для образцов Cu/Ge/GaAs с различной толщиной (d) пленки Ge от времени обработки в потоке атомарного водорода.

Рис.4. Зависимость слоевого сопротивления соединения Cu/Ge с различной толщиной пленок Ge ($d = 65 - 102$ нм) от времени обработки в потоке атомарного водорода



Минимальное значение слоевого сопротивления Cu/Ge-соединения составило $\rho \approx 4,5$ мкОм см при толщине пленки Ge 65–78 нм и времени обработки в потоке атомарного водорода $t = 5$ мин.

При увеличении исходной толщины пленки Ge в двухкомпонентной системе Cu/Ge происходит увеличение значения слоевого сопротивления CuGe соединения. Кроме того, увеличение времени обработки в потоке атомарного водорода более 5 мин приводит к росту удельного сопротивления CuGe соединения независимо от соотношения толщин пленок Cu и Ge.

Заключение. Показано, что обработка образцов Cu/Ge/GaAs в потоке атомарного водорода с плотностью 10^{15} ат. см² с⁻¹ при комнатной температуре приводит к взаимодиффузии пленок Cu и Ge и формированию поликристаллического CuGe-соединения со средним размером вертикально ориентированных зерен, равным 100–150 нм. Увеличение времени обработки в потоке атомарного водорода приводит к увеличению взаимодиффузии элементов в двухкомпонентной системе. Достигнутое минимальное значение слоевого сопротивления CuGe-соединения составило $\rho \approx 4,5$ мкОм см. Возможность формирования CuGe-соединения при комнатной температуре позволяет рассматривать его как перспективную замену Au, Pt и Pd при промышленном производстве СВЧ GaAs монолитных интегральных схем.

Работа была проведена при финансовой поддержке гранта Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» с темой проекта «Разработка GaAs СВЧ-гетеротранзисторов с длиной затвора 70 нм и металлизацией на основе меди» (ГК №14.740.11.1432 от 03.11.2011), а также по хоз. договору 74/10 между ЗАО «НПФ «Микран» и ВГБОУ ВПО ТУСУР о создании высокотехнологичного производства по 218 постановлению Правительства РФ.

Литература

1. Pat. 5 288 456 US, IBMC C 22 C9/00. Compound with room temperature electrical resistivity comparable to that of elemental copper / M.O. Aboelfotoh, M.J. Brady, L. Krusin-Embaum (US). – filed 23.02.1993, date of patent 22.02.1994.
2. Aboelfotoh M.O. Novel Low-Resistance Ohmic Contact to n-Type GaAs Using Cu₃Ge / M.O. Aboelfotoh, C.L. Lin, J.M. Woodall // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65. – P. 3245.
3. Oktyabrsky S. Chemistry of Cu-Ge Ohmic Contact Layers to GaAs / S. Oktyabrsky, M.O. Aboelfotoh, J. Narayan // Journal of Electronic Materials. – 1996. – Vol. 5, № 11. – P. 37.
4. Aboelfotoh M.O. Electrical and Microstructural Characteristics of GeCu Ohmic Contacts to n-Type GaAs / M.O. Aboelfotoh, S. Oktyabrsky, J. Narayan // J. Mater. Res. – 1997. – Vol. 12, № 9. – P. 2325–2332.

5. 150 nm Copper Metalized GaAs pHEMT with Cu/Ge Ohmic Contacts / V.A. Arykov, E.V. Anichenko, E.V. Erofeev, V.A. Kagadei // Proceedings of the 5th European Microwave Integrated Circuits Conference (Paris, France). – 2010. – P. 166–169.

6. Matyushin V.M. Influence of Defect Generation on Low-Temperature Diffusion of Au in Ge Under Influence of Atomic Hydrogen / V.M. Matyushin, R.V. Martynyuk // Journ. Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 401–404.

Казимиров Артем Игоревич

Магистрант каф. физической электроники ТУСУРа

Тел.: 8-923-407-93-64

Эл. почта: smart300389@mail.ru

Ерофеев Евгений Викторович

Инженер-технолог 1-й кат. ЗАО НПФ «Микран»,

аспирант каф. физической электроники ТУСУРа

Тел.: 8-913-887-60-39

Эл. почта: erofeev@sibmail.com

Кагадей Валерий Алексеевич

Д-р физ.-мат. наук, профессор каф. физической электроники ТУСУРа

Тел.: 8-913-806-40-10

Эл. почта: vak@micran.ru

Kazimirov A.I., Erofeev E.V., Kagadei V.A.

The formation of copper germanium alloys by the low temperature atomic hydrogen treatment

In the article we investigated the behavior of the two-layer thin-film Cu/Ge system deposited on *i*-GaAs substrate at its treatment in atomic hydrogen. It was discovered, that such processing in an atomic hydrogen flow with density 10^{15} at·cm²·s⁻¹ at room temperature for 5 min leads to the solid state interdiffusion of Cu and Ge thin films and polycrystalline CuGe alloy formation with the vertically oriented grains.

Keywords: thin films, copper germanium alloy, atomic hydrogen, diffusion, sheet resistance.