

## Estudio de las películas de paladio como barreras de difusión para contactos ohmicos en semiconductores III-V

M. Galván-Arellano<sup>1</sup>, I. Kudriavtsev, G. Romero-Paredes y R. Peña-Sierra  
 CINVESTAV-IPN, Depto. de Ing. Eléctrica, SEES  
 Apdo. Postal 14-740, México, D. F. 07000. México

J. Díaz-Reyes  
 CIBA-IPN  
 San Juan Molino Km 1.5 de la Carretera Estatal Sta. Inés Tecuexcomac-Tepetitla  
 Tepetitla, Tlaxcala. 90700 México.

(Recibido: 19 de mayo de 2005; Aceptado: 19 de agosto de 2005)

Se reporta el desarrollo de una metodología para formar contactos ohmicos en GaSb y GaAs con barrera de difusión de paladio. Se presentan resultados del estudio de las superficies semiconductoras durante la fase de limpieza, y previo al depósito de las aleaciones metálicas de contacto. Se describe la metodología para depositar películas de Pd sobre GaSb y GaAs. Se demuestra la acción de las películas de paladio como barrera de difusión por los resultados del análisis de composición química por espectroscopia de iones secundarios (SIMS) en la estructura semiconductor/paladio/aleación-metálica.

*Palabras Clave:* SIMS, AFM, Contactos ohmicos, Paladio, Barreras de difusión, Semiconductores III-V, GaAs, GaSb.

A method for the formation of ohmic contacts on GaSb and GaAs with a palladium diffusion barrier is reported. The results on the analysis of the semiconductor surfaces after the cleaning process and previous to the metallic film contact deposition are included. The method for the palladium film deposition on GaSb and GaAs semiconductors is reported. The capability of the palladium films as a diffusion barrier is demonstrated by the results of SIMS analysis realized by on the semiconductor/palladium-film/metallic-alloy structures.

*Keywords:* SIMS; AFM; Ohmics contacts, Palladium, Diffusion barrier ; Semiconductors III-V; GaAs; GaSb

### 1. Introducción

La tecnología de dispositivos con semiconductores III-V ha experimentado un notable desarrollo en los últimos años. Sus aplicaciones son múltiples y aumentan día con día. A pesar de ello los contactos ohmicos, esenciales para la operación adecuada de los dispositivos, aún presentan problemas debido a la diversidad de fenómenos que se pueden presentar en la interfaz metal-semiconductor. Los contactos ohmicos de buena calidad deben tener baja resistencia de contacto ( $<10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) y es deseable que la región física del contacto ohmico sea lo mas estrecha posible. En especial en dispositivos con pozos cuánticos o superredes, es importante que los contactos ohmicos sean poco profundos, para ello es necesario agregar barreras de difusión que limiten el espesor de la región de contacto ohmico. Por la gran variedad de semiconductores III-V, en este trabajo se aborda solamente el desarrollo de contactos ohmicos en GaAs y GaSb, considerando su importancia. Estos semiconductores son utilizados como sustratos en procesos de epitaxia o como películas de contacto antes de

la metalización, por tanto son parte fundamental de los contactos ohmicos.

En general la resistencia eléctrica asociada a los contactos ohmicos está determinada por cuatro factores principales:

- i).- Las propiedades fisicoquímicas del semiconductor (función de trabajo y grado de impurificación) y las características de la superficie del semiconductor (densidad de estados superficiales).
- ii).- La selección del metal o aleación metálica para formar el contacto metal-semiconductor.
- iii).- Los procesos usados en la preparación de la superficie del semiconductor, previo a la formación del contacto ohmico. Aquí se incluyen las etapas de preparación de la superficie, como son los decapados mecano-químicos o los procesos de pasivación de las superficies.
- iv).- Los procesos térmicos necesarios para proporcionar estabilidad eléctrica y mecánica al contacto ohmico.

De los diferentes métodos disponibles para la formación de contactos ohmicos, los tres siguientes poseen etapas que pueden aprovecharse para mejorar sus características:

<sup>1</sup> E-mail: miguel\_galvan\_a@yahoo.com.mx, Tel. (55) 50 61 37 72, Fax: (55) 57 47 71 14

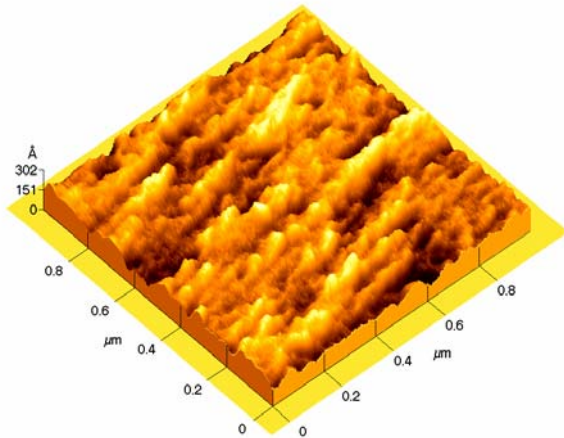


Figura 1. Microfotografía por AFM de la superficie de un sustrato de GaSb con una película de Paladio con un tiempo de depósito de 10 seg.

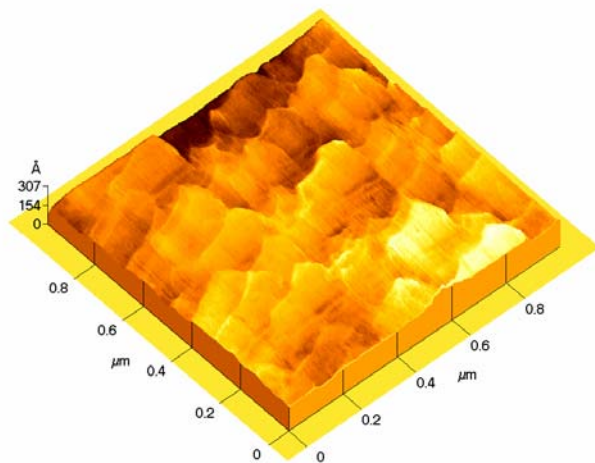


Figura 2. Superficie de GaSb totalmente cubierta con Pd, la rugosidad rms es menor a 100Å.

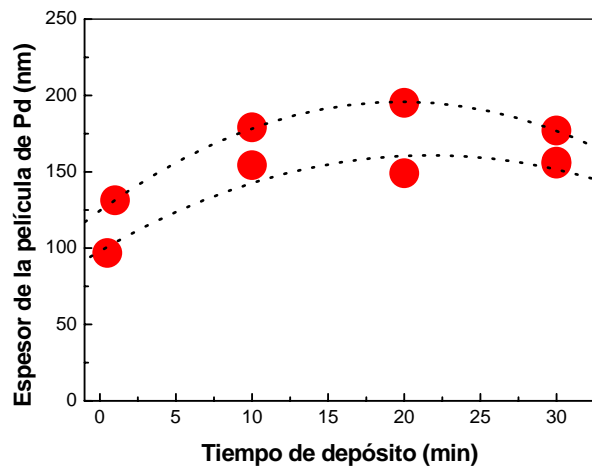


Figura 3. Razón de crecimiento en películas de Pd en sustratos de GaAs.

a).- Incorporación de una película interfacial de semiconductor degenerado entre el semiconductor y la aleación metálica. En esta aproximación se busca limitar al mínimo la extensión de la región de contacto y reducir la resistencia eléctrica.

b).- Incorporación de una heterounión interfacial semiconductor-semiconductor, de modo que el contacto ohmico se forme con un semiconductor de menor ancho de banda prohibida. Por ejemplo, en GaAs se puede incluir una capa intermedia de indio entre GaAs y la aleación metálica. En este caso los tratamientos térmicos usados para homogeneizar el contacto pueden producir alguna película de InAs, o de  $Ga_{1-x}In_xAs$ , ambos semiconductores con ancho de banda menor que el semiconductor base.

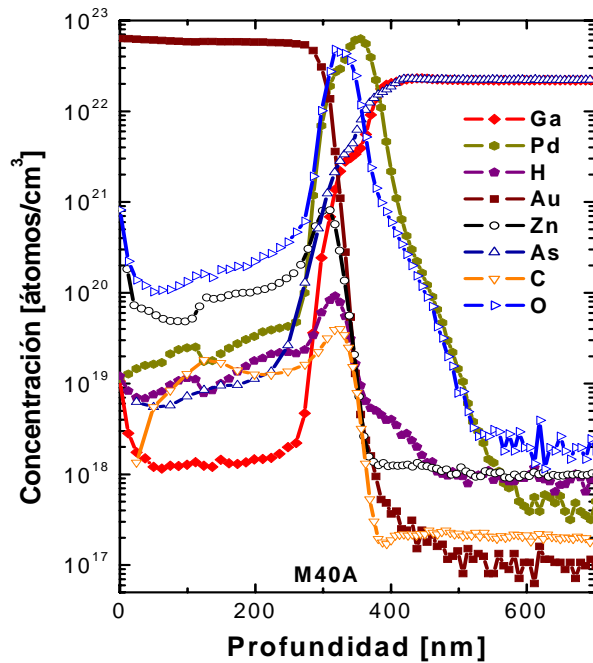
c).- Otro método es el de re-crecimiento en fase sólida de la zona de contacto (*solid-phase regrowth*). Este proceso se puede realizar en fase sólida o en fase líquida. En esta aproximación es necesario prever las posibles reacciones químicas entre los componentes de la aleación metálica y los semiconductores para definir la temperatura del proceso.

Teniendo en cuenta que para homogeneizar los contactos ohmicos es necesario aplicar tratamientos térmicos de baja temperatura, del tercer método se identifican variantes como la de introducir ciertos metales para estabilizar la interfaz y que actúe como barrera de difusión. Este método se ha utilizado para realizar contactos ohmicos en silicio vía la formación de siliciuros con metales de transición como Ni, Ti, W y Co [1].

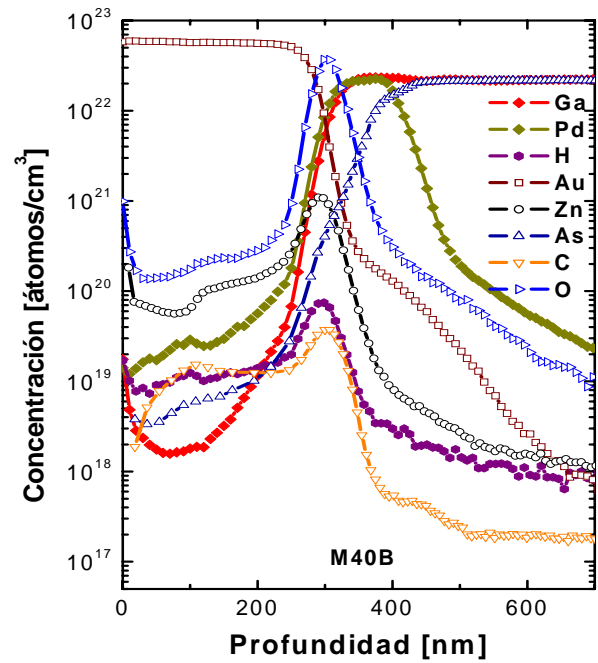
Por otra parte, para la formación de contactos ohmicos en GaAs tradicionalmente se han utilizado aleaciones de Au y varios metales, los cuales se eligen por su afinidad química con el semiconductor [2]. El Au se usa por su baja resistencia específica,  $2.214 \mu\Omega\text{-cm}$ , comparado con la del Pt,  $10.5 \mu\Omega\text{-cm}$ . Para películas epitaxiales de GaAs tipo-n se utilizan aleaciones de Au-Ge-Ni o Au-Ge y para tipo-p aleaciones de Au-Zn. Aunque la resistencia de contacto que se obtiene es menor a  $10^{-5} \Omega\text{-cm}^2$ , la estabilidad térmica del contacto no siempre es buena y el espesor de la zona de contacto puede extenderse hasta 750 nanómetros (nm) por efecto de la interdifusión [3].

Un problema que se presenta lo mismo en GaSb que en GaAs, es la formación de compuestos intermetálicos en la región de contacto. En GaAs se identifican las fases  $PdAs_2$ ,  $Pd_5(GaAs)_2$ ,  $Pd_2GaAs$  y  $PdGa$  a las temperaturas normales de recocido.

En GaSb la inestabilidad térmica de sus contactos ohmicos es crítica por su bajo punto de fusión ( $T_m = 712 \text{ }^\circ\text{C}$ ). En GaSb tipo-p la metalización de Au-Zn reacciona con el semiconductor formando regiones irregulares en forma de picos, con fase  $AuSb_2$  [4]. Para evitar estos problemas se han utilizado estructuras multicapa de varias clases. En GaAs se han usado multicapas con barrera intermedia de níquel [5], lográndose mejor estabilidad. En GaSb se han utilizado estructuras de Pd/W/Au y Ti/Pt/Au. Se usa Pd por su estabilidad a temperaturas altas y porque influye en la disociación de ciertos óxidos. Esto es importante porque diversos estudios indican que los



**Figura 4.** Perfil de composición medido por SIMS en una estructura para contactos ohmicos de GaAs tipo-p con barrera de difusión de Pd. Muestra M40A-1 con TT a 300 °C en atmósfera de H<sub>2</sub>.



**Figura 5.** Perfil de composición química obtenido por SIMS en estructuras para contactos ohmicos en GaAs tipo-p con una película de Pd. Muestra M40A-2 con TT 500 °C, en atmósfera de H<sub>2</sub>.

procesos químicos de limpieza en GaSb y GaAs, producen óxidos como Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [6]. Tales óxidos son difíciles de eliminar aún con procesos complejos [7]. Considerando la alta solubilidad de hidrógeno en Pd, y la posibilidad de realizar procesos adicionales de recocido térmico, se espera que los óxidos de las superficies se reduzcan al introducir una película de Pd. Además, los estudios en contactos que incluyen una capa Pd, indican que la región de contacto es menor a 10 nm [8], lo que sugiere que la película de Pd actúa como barrera de difusión.

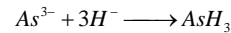
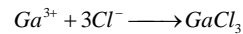
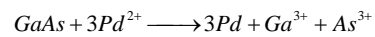
Considerando la discusión anterior, en este trabajo se estudiaron los procesos de formación de contactos ohmicos en GaAs y GaSb incorporando una película de Pd de espesor nanométrico, entre el semiconductor y la aleación metálica de contacto. La estructura del contacto tiene la forma aleación-de-Au/Pd/semiconductor. Para simplificar los procesos, la película de Pd se depositó por electroless y las aleaciones metálicas de contacto se depositaron por evaporación térmica.

**2. Procedimiento Experimental**

Los sustratos de GaSb se prepararon con un procedimiento de limpieza similar al reportado en la literatura [9]. Para las muestras de GaAs se utilizó un procedimiento estándar [10]. Las películas de Pd se depositaron en sustratos de GaSb, y en GaAs tipo p y tipo n, utilizando una variante del proceso “electroless” reportado en [11].

La solución para depositar Pd es una mezcla de 100 ml de H<sub>2</sub>O, 0.01ml de HCl (12 M) y 10 mg de PdCl<sub>2</sub>. Las películas de Pd se depositaron al sumergir los sustratos en la solución por periodos de 10 a 120 segundos.

El depósito del Pd en GaAs se produce por desplazamiento químico de Ga y As por Pd, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Debido a la presencia de HF y las características del proceso, la posibilidad de formación de óxidos metálicos en la superficie de los sustratos es mínima [13].

La superficie de las películas de Pd se examinó con un microscopio de fuerza atómica (AFM) de Park Scientific Instruments, modelo CP0175.

El espesor e índice de refracción de las películas de Pd se midieron por elipsometría con un equipo Gaertner, modelo L117. Para estudiar el papel de la película de Pd como barrera de difusión se hicieron estructuras con doble capa metálica. En éstas, sobre la película de Pd se depositaron aleaciones metálicas acorde a la conductividad del sustrato. Para sustratos tipo-n se depositó una película de Au-Ge(70/30), y para sustratos tipo-p una de Au-Zn [14]. Las películas se depositaron por evaporación térmica usando un

equipo Edwards 6306, a un vacío de  $3 \times 10^{-6}$  Torr. El espesor promedio de las películas fue de 350 nm. En las diferentes estructuras se midió la composición química de las interfaces por espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) con un equipo IMS-6F-CAMECA. El análisis SIMS se hizo en la interfaz semiconductor-contacto-metálico en muestras que fueron recocidas en atmósfera de  $H_2$  a dos temperaturas típicas de recocido de los contactos ohmicos (300 y 500 °C). En las estructuras se hicieron mediciones corriente-voltaje, (I-V), utilizando un equipo Keithley-Test System, Modelo 90.

### 3. Resultados y Discusión.

Las Figs. 1 y 2 presentan microfotografías de AFM en muestras de GaSb recubiertas con Pd por 10 y 40 seg, respectivamente. La Fig. 1 ilustra la característica típica que presentan las superficies de GaSb después del proceso normal de limpieza.

La Fig. 2 corresponde a una superficie de GaSb totalmente cubierta con Pd, la rugosidad *rms* es menor a 100 Å. Para formar las estructuras para contactos, las películas de Pd se crecieron por periodos de 120 seg, obteniéndose espesores de 100 nm. En la Fig. 3 se presenta el comportamiento de la razón de depósito de Pd en sustratos de GaAs. Los resultados que se obtienen en GaSb son muy similares. La tendencia de la razón de depósito a saturarse para tiempos largos de depósito es característica de los procesos electroquímicos de sustitución.

Los estudios de las superficies con microscopio de AFM, indican que la rugosidad promedio en películas crecidas por tiempos de inmersión de 30 seg es de 26 Å, la cual se reduce a 20 Å para 90 seg.

Los análisis de composición química por SIMS para estructuras Zn-Au/Pd/GaAs:Zn se presentan en las Figs. 4 y 5. Los resultados corresponden a muestras que se sometieron a tratamientos térmicos (TT) por 20 minutos en atmósfera de  $H_2$ , a 300 y 500 °C. Se seleccionaron tiempos excesivamente largos para observar en detalle el efecto de barrera de la película de Pd y posibles efectos de interdifusión.

Las temperaturas para los TT son las que normalmente se usan para homogeneizar los contactos ohmicos, en estos casos los tiempos de tratamiento van de 3 a 5 minutos [15]. El análisis de los perfiles SIMS que se obtienen con los TT a 500 °C, indica que la película de Pd se homogeneiza, a la vez que se difunde Au hacia el semiconductor. Las muestras que se sometieron a TT de 300°C presentan perfiles abruptos para Zn y Au, demostrando con ello la funcionalidad de la barrera de Pd.

Mediciones de las características I-V en muestras con TT a 300 °C por intervalos de 2 a 3 minutos, indican la formación de contactos ohmicos en GaSb y GaAs.

### 4. Conclusiones

Se desarrolló un procedimiento para formar estructuras metálicas en sustratos de GaSb y GaAs para usarlos como

contactos ohmicos con barrera de difusión de Pd. La estructura consiste de una película de Pd con espesor de algunas decenas de nanómetros seguida por una aleación metálica a base de Au, de acuerdo a la conductividad del semiconductor. Las películas de Pd se obtuvieron por el método "electroless", obteniéndose rugosidades *rms* menores a 25 Å.

Los análisis de composición química por SIMS demuestran que la inclusión de una película de Pd en la interfaz semiconductor-aleación-metálica actúa como barrera de difusión. Aún cuando se usaron tratamientos térmicos prolongados, los resultados obtenidos en muestras que se sometieron a TT a temperaturas de 300 °C, se obtuvieron los resultados esperados.

Un resultado notable es que la película de Pd inhibe la difusión de Zn desde la aleación metálica, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [16].

### Agradecimientos

Los autores reconocen la amplia colaboración y auxilio técnico del M. C. Rogelio Frago, la Srita. Enriqueta Aguilar y el Sr. Benito Nepomuceno.

### Referencias:

- [1] J. P. Gambino and E. G. Colgan, Mater. Chem. Phys., **52**, 99 (1998).
- [2] C. J. Cooke and W. Hume-Rothery. J. Less-Common Met., **10**, 42 (1966).
- [3] S. H. Wang, S. E. Money, B. A. Hull and B. R. Bennet. J. Vac. Sci. Technol., **21**, 633 (2003).
- [4] J. Sigmund, M. Sglam, A. Voight, L. Hartnagel, V. Bushmann, T. Wieder and H. Fuess. J. Crystal Growth, **227**, 625 (2001).
- [5] T. J. Kim, V. Krishnamoorthy, M. Puga-Lambers and P. H. Holloway. J. Appl. Phys., **85**, 208 (1999).
- [6] P. Barman, N. Basu and Basu, Semicond. Sci. Technol., **6**, 129 (1991).
- [7] L. A. Chesler and G. Y. Robinson. Appl. Phys. Lett., **32**, 60 (1978).
- [8] J. A. Robinson. Solid State Electron., **48**, 1667 (2004) 1667.
- [9] C. Heinz. Int. J. Electronics, **75**, 285 (1993). "Estudio y caracterización de estructuras rectificantes de GaAs(n)/GaAlAs(n)/GaAs(n) crecidas por MOCVD". Tesis de Licenciatura, Miguel Galván Arellano. ESIME-IPN, 2001.
- [10] Arlene Concepción Proceeding of the National Conference on the Undergraduate Research (NCUR) 2002 University of Wisconsin-Whitewater. Whitewater, Wisconsin. April 25-27, 2002. pp. 1-5.
- [11] G. Stremdoerfer, D. Nguyen, N. Jafferzic-Renault, J. R. Martin, and P. Clechert, J. Electrochem. Soc., **140**, 519 (1993).
- [12] L. A. Nagahara et al. J. Vac. Technol., **A 11**, 763 (1993).
- [13] W. Dingfen and W. Dening. Solid State Electron., **29**, 489 (1986).
- [14] A. Subkety, V. L. Chin and T. L. Tansley. Solid State Electron., **39**, 329 (1996).
- [15] H. Kim, Materials Letter, **58**, 1107 (2004).