

**Исследование воздействия плазмы SF₆ на поверхность
HEMT-структур на основе GaN**

*Н. А. Андрианов, Н. Е. Блинов, А. С. Гаврилов, А. С. Смирнов,
П. А. Сомов, С. Ф. Мусихин, С. В. Кокин, Д. М. Красовицкий*

В работе изучалось воздействие обработки плазмой SF₆ на поверхности HEMT-структур AlGaIn/GaN с «сар-слоем» GaN. Плазмохимическая обработка проводилась после формирования к HEMT-структурам тестовых контактов металл-полупроводник. Продемонстрировано значительное увеличение пробивных напряжений между двумя такими контактами в результате применения обработки. При этом показано замещение связи Ga–O на более прочную связь Ga–F на поверхности GaN. Также показан эффект перераспределения интенсивности составляющих XPS-спектра, аналогичный связываемому с изменением профиля потолка валентной зоны при смене полярности слоя GaN с Ga-ориентированной на поверхность смешанной полярности или, возможно, на N-ориентированную поверхность.

Ключевые слова: SF₆ plasma, plasma treatment, XPS, HEMT, AlGaIn/GaN.

Введение

В последние два десятилетия большое развитие получили технологии создания приборов на основе нитридов III группы [1, 2], интерес к которым обусловлен возможностью их работы в жестких условиях высоких температур и агрессивных сред [3]. AlGaIn/GaN-структуры для полевых транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT-структуры) используются для создания мощных сверхвысокочастотных приборов, прежде всего, за счет сочетания в них высоких значений

пробивных электрических полей и высоких значений насыщенной дрейфовой скорости электронов [4]. Однако одной из ключевых и до конца нерешенных проблем остается большое количество поверхностных состояний, расположенных в окрестности активной, т. е. затворной области прибора, которые приводят к нежелательным искажениям характеристик HEMT (High Electron Mobility Transistor). Эти факторы увеличивают утечки через затвор транзистора и уменьшают пробивное напряжение [5], а также приводят к коллапсу тока на высоких частотах [6].

Хорошо известно, что пассивация поверхности AlGaIn/GaN HEMT-структур диэлектрическими пленками SiN_x позволяет уменьшить слоевое сопротивление канала транзистора [7], а также, в ряде случаев, дает возможность бороться с высокочастотным коллапсом тока [8] и пробоем [5]. В подавляющем большинстве случаев, пассивирующие покрытия наносятся и селективно удаляются плазмохимическими методами, в которых реакционная среда является не менее существенным воздействующим фактором, чем собственно осажденный диэлектрический слой. В работах [9–14] показано влияние плазменных обработок во фторсодержащих средах, таких как CF₄, CHF₃ и SF₆, на характеристики HEMT-структур. При этом плазменное воздействие обсуждается в контексте вскрытия диэлектрика в активной области транзистора перед напылением затворной металлизации [9–13]. Авторами работы [14] исследовалось влияние воздействия плазмы газового разряда в SF₆ на

Андрианов Николай Александрович¹, старший инженер-технолог.

Блинов Никита Евгеньевич^{1,2}, инженер.

Гаврилов Антон Сергеевич¹, ведущий инженер-конструктор.

Смирнов Александр Сергеевич², д.ф.-м.н., профессор.

Сомов Павел Александрович¹, инженер.

Мусихин Сергей Федорович², к.ф.-м.н., доцент.

Кокин Сергей Владимирович¹, главный технолог направления.

Красовицкий Дмитрий Михайлович¹, главный конструктор, к.х.н.

¹ АО «Светлана Рост».

Россия, 194100, Санкт-Петербург, пр. Энгельса, 27.

E-mail: andrianov.nickolai@gmail.com; d.krasovitskij@svrost.ru

² Санкт-Петербургский политехнический университет

Петра Великого.

Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29.

Статья поступила в редакцию 17 мая 2017 г.

© Андрианов Н. А., Блинов Н. Е., Гаврилов А. С.,
Смирнов А. С., Сомов П. А., Мусихин С. Ф., Кокин С. В.,
Красовицкий Д. М., 2017

параметры гетероструктур AlGaIn/GaN методом масс-спектропии вторичных ионов и Оже-спектропии. В этой работе наблюдалось проникновение ионов F^- в полупроводник на различные глубины в зависимости от мощности, вкладываемой в газовый разряд SF_6 . Кроме того, авторами [14] отмечено значительное изменение вольт-амперных характеристик (в том числе уменьшение тока насыщения и отсечки) в зависимости от режима плазменной обработки, что может являться негативным фактором для мощностных характеристик транзисторов. Необходимо также отметить, что в упомянутых экспериментах обработка в SF_6 -разряде проводилась только в области вскрытия перед напылением затворной металлизации.

Целью данной работы было исследование общего влияния плазменной обработки в SF_6 на поверхность гетероструктуры AlGaIn/GaN с верхним прикрывающим *cap*-слоем GaN.

Постановка и порядок работы

В нашем случае верхний прикрывающий *cap*-слой GaN аналогичен слою, уже широко используемому в работах по данной тематике [15, 16]. Для этого на НЕМТ-гетероструктурах были сформированы тестовые кольцевые контакты Ni/Au, после чего произведена плазмохимическая обработка в разряде SF_6 . Таким образом, обработке подвергалась только поверхность между сформированными контактами, а поверхность под ними оставалась необработанной. Далее был проведен анализ влияния плазмохимической обработки поверхности верхнего прикрывающего *cap*-слоя GaN на протекание тока между двумя контактами, а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) проведен анализ состояния поверхности структур. Показано, что после обработки в SF_6 -разряде тестовые элементы демонстрируют более высокие значения пробивного напряжения, по сравнению с измеренными на необработанных элементах. По результатам анализа данных XPS сделаны выводы об изменении характера поверхностных связей, коррелирующем с описанным в литературе эффектом смены полярности поверхности нитрида галлия.

Эксперимент

НЕМТ-структуры с верхним прикрывающим *cap*-слоем GaN были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с использованием NH_3 на подложках 6H-SiC. Особенности получения и основные фундаментальные параметры полупроводникового материала обсуждены ранее

[17]. Подвижность и концентрация носителей двумерного электронного газа, образующегося в данных НЕМТ-структурах на интерфейсе AlGaIn/GaN, составляли при 300 К соответственно $1800 \text{ см}^2 \text{ В с}^{-1}$ и $1,3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Для оценки пробивного напряжения на поверхности одной из пластин были сформированы тестовые элементы, каждый из которых представлял собой два металлических контакта Ni/Au. Расстояние между контактами составляло 20 мкм. Напряжение между контактами в процессе измерений изменялось в пределах от 0 до 150 В.

Выращенную структуру подвергали плазмохимической обработке в емкостном газовом разряде в среде SF_6 . При этом ВЧ-мощность (13,56 МГц), вкладываемая в разряд, составляла 15 Вт и была подобрана таким образом, чтобы обеспечить оптимальное напряжение смещения на подложке. Время обработки равнялось одной минуте. Как было отмечено ранее, в выбранной экспериментальной схеме обработка проводилась между двумя тестовыми контактами, при этом половина пластины была закрыта кварцевой маской и не обрабатывалась. После проведения процесса были измерены ВАХ (вольт-амперные характеристики) тестовых элементов для определения напряжения пробоя.

Для анализа процессов, происходящих на поверхности *cap*-слоя GaN, использовалась структура-свидетель, также поделенная на две части (образца), первая из которых являлась референсной и не подвергалась обработке. Вторая половина структуры была обработана в технологическом режиме, описанном выше, т. е. как и структура с нанесенными контактами. Далее были проведены исследования химического состава поверхностного *cap*-слоя GaN методом XPS на комплексном фотоэлектронном и растровом Оже-электронном спектрометре ThermoFisherScientificEscalab 250Xi. Для измерения фотоэлектронных спектров использовался лабораторный источник монохроматизированного рентгеновского излучения AlK α с энергией фотонов 1486,6 эВ с одновременным использованием электронно-ионной системы компенсации заряда поверхности образца. Поверхностный химический состав слоя GaN определялся методом отслеживания остовных уровней Ga3d, N1s и O1s. Анализ профиля потолка валентной зоны на основе спектров XPS выполнен посредством стандартной обработки данных на встроенном программном обеспечении спектрометра.

Результаты и их обсуждение

На структурах с нанесенными контактами Ni/Au было установлено, что указанная плазмохи-

мическая обработка приводит к существенному увеличению пробивного напряжения НЕМТ-структур. Как видно из графиков рис. 1, в результате плазмохимической обработки в газовом разряде SF_6 пробивные напряжения на контакте Ni/Au возросли с 32 В на необработанной части структуры до, как минимум, 150 В на обработанной в разряде SF_6 части структуры. Наблюдаемый эффект в целом не противоречит данным работ [9–13], несмотря на отличия в методике проведения эксперимента.

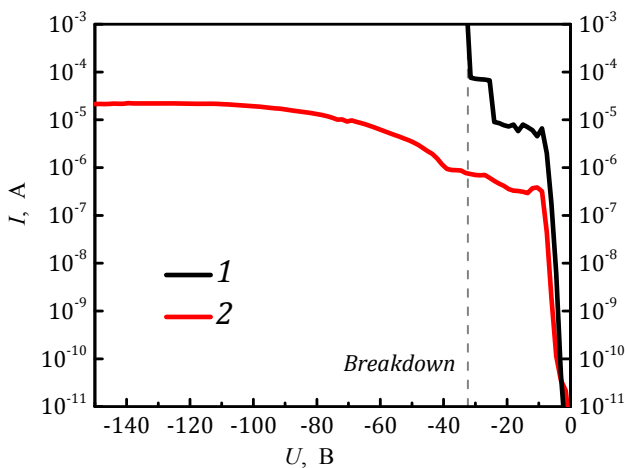


Рис. 1. Типичная вольт-амперная характеристика тестового элемента с металлическими контактами Ni/Au без (1) и после (2) плазмохимической обработки в SF_6 .

На рис. 2 представлены разложения XPS-спектров уровня Ga3d на компоненты, отвечаю-

щие химическим связям. Разложение проводилось с использованием свертки функций Гаусса-Лоренца. При этом на рис. 2, а показаны XPS-спектры образца, необработанного в плазме. Здесь также представлено разложение уровня Ga3d на химические связи Ga–N и Ga–O. Соответственно на рис. 2, б приведены XPS-спектры образца после обработки в плазме SF_6 . Видно, что XPS-линии Ga3d приобрели сильную асимметрию, что мы связываем с замещением оксида галлия на фторид галлия GaF_3 . На рис. 2, б также представлено разложение уровня Ga3d на химические связи Ga–N и Ga–F. Можно видеть, что произошло замещение атомов кислорода атомами фтора с образованием более прочной химической связи. Последнее объясняется тем, что энтальпия образования связи Ga–F существенно ниже, чем связи Ga–O, и составляет $577,0 \pm 14,6$ кДж/моль против $353,5 \pm 41,8$ кДж/моль для связи Ga–O [18].

На рис. 3 представлены спектры профиля потолка валентной зоны [16, 17] образцов без плазменной обработки и с таковой. Пики, обозначенные как P_I и P_{II} , приписываются взаимодействиям Ga4s–N2p и Ga4p–N2p и соотносятся с s- и p-типами орбитальных состояний валентной зоны [19]. По опубликованным данным [19–21], соотношение амплитуд этих пиков P_I (~5 эВ) и P_{II} (~10 эВ) обычно коррелирует с полярностью поверхности, а именно: преобладание пика P_I отвечает Ga-полярной поверхности у слоев GaN, в то время как преобладание P_{II} отвечает N-полярной поверхности.

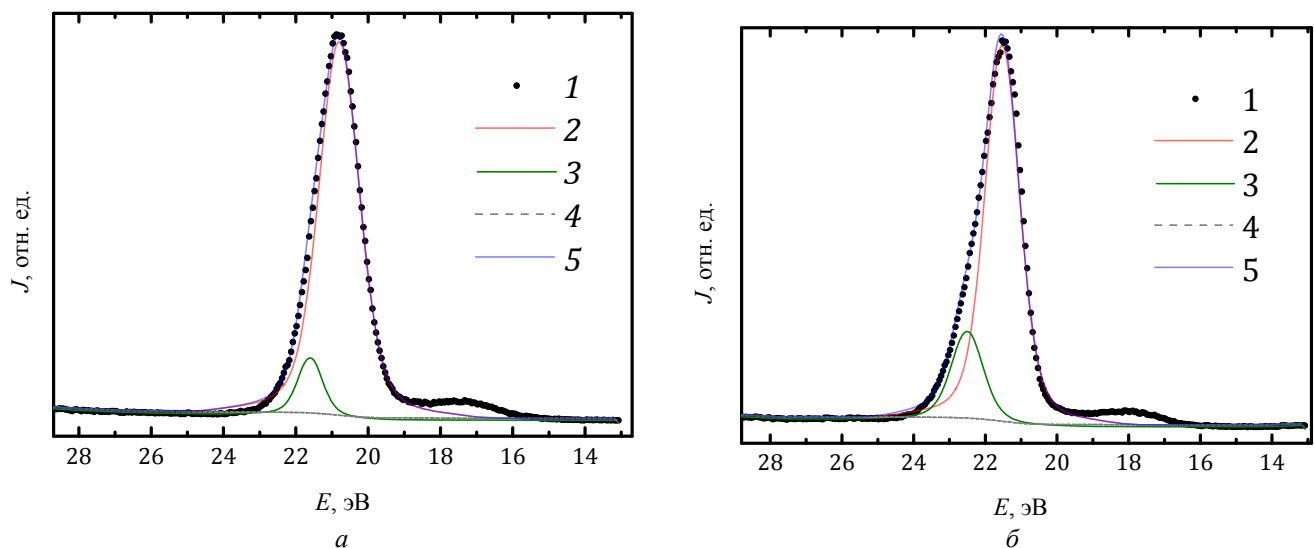


Рис. 2. Разложение XPS-спектра уровня Ga3d на компоненты, отвечающие химическим связям Ga–N и Ga–O, с помощью свертки функций Гаусса-Лоренца, причем по вертикальной оси отложена интенсивность линий J в относительных единицах, а по горизонтальной оси энергия связи E в электрон-вольтах: а – необработанный образец, б – обработка в плазме SF_6 ; 1 – экспериментальный спектр, 2 – компонента Ga–N, полученная в результате разложения спектра, 3 – компонента Ga–O, 4 – фоновый XPS-сигнал, 5 – полная аппроксимация экспериментального спектра.

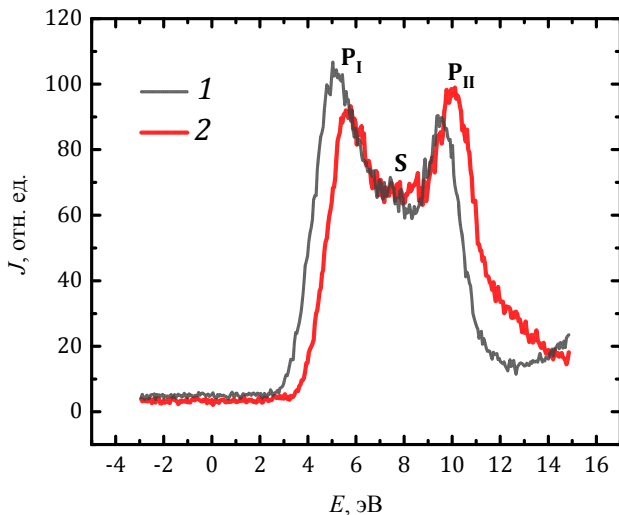


Рис. 3. Спектры профиля потолка валентной зоны, причем по вертикальной оси отложена интенсивность линий J в относительных единицах, а по горизонтальной оси энергия связи E в электрон-вольтах: 1 – XPS спектр структуры без плазмохимической обработки; 2 – XPS-спектр структуры после плазмохимической обработки в газовом разряде SF_6 .

Более детально связь отношения максимумов пиков $P_{II}:P_I$ с типом наблюдаемой полярности была описана D. Skuridina и соавторами в работе [22]. Эти авторы утверждают, что если отношение $P_{II}:P_I$ превышает 1,05, то структура имеет N-полярную поверхность. Отношение пиков $P_{II}:P_I$ на образце, подверженном плазменной обработке в разряде SF_6 составило $\sim 1,065$ (см. рис. 3), что, следуя указанной логике, могло бы говорить об образовании смешанной полярности или даже об инверсии поверхностной полярности и получении N-полярной поверхности GaN (N-face). Промежуточная область S , отвечающая энергии связи ~ 8 эВ, между пиками P_I и P_{II} в спектре потолка валентной зоны ассоциируется при этом со смешанными орбитальными состояниями или поверхностной адсорбцией [22–24]. На образце, не подверженном плазменной обработке в разряде SF_6 , эта область спектра имеет существенно меньшую интенсивность по сравнению с обработанным плазмой образцом, что может быть связано с образованием соединений типа GaF_x на поверхности обработанного образца.

Наблюдаемые эффекты представляют большой интерес, с учетом того, что полярность нитридов III группы при гетероэпитаксии на чужеродных подложках, по устоявшемуся мнению, определяется особенностями зародышеобразования и последующего разраствивания кристаллических блоков [25]. Возможность изменения полярности и связанных с ней свойств поверхности полупроводников нитридов III группы требует до-

полнительных исследований, в том числе с использованием прямых методов определения полярности.

Заключение

В работе показано, что плазмохимическая обработка в емкостном газовом разряде SF_6 поверхности верхнего «*cap*-слоя» GaN HEMT-структур на основе AlGaIn/GaN приводит к существенному увеличению пробивного напряжения между тестовыми металлическими контактами. XPS-анализ поверхностных химических связей свидетельствует о замене оксида галлия на более прочную химическую связь фторида галлия. Из анализа профиля потолка валентной зоны следует, что в результате плазменной обработки в разряде SF_6 имеют место эффекты, аналогичные образованию смешанной поверхностной полярности или даже инверсии полярности «*cap*-слоя» GaN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки по Соглашению № 14.582.21.0010 от 14.10.2015 в рамках ФЦПР 2014-2020, уникальный идентификатор проекта RFMEFI58215X0013. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Физические методы исследования поверхности».

ЛИТЕРАТУРА

1. Pearton S. J., Zoiper J. C., Shul R. J., Ren F. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 1.
2. Khan M. A., Bhattarai A. R., Kuznia J. N., Olson D. T. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 63. P. 1214.
3. Tilak V., Matocha K., Sandvik P. // Phys. Stat. Sol. (c). 2005. Vol. 2. No. 7. P. 2555.
4. Mishra U. K., Shen L., Kazior T., Wu Y. F. // Proc. IEEE. 2008. Vol. 96. P. 287.
5. Song D., Liu J., Cheng Z., Tang W. C. W., Lau K. M., Chen K. V. // IEEE Electron Device Lett. 2007. 28:189.
6. Oyama S., Hashizume T., Hasegawa H. // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 190. P. 322.
7. Higashiwaki M., Hirose N., Matsui T. // IEEE Electron Device Lett., 2005. Vol. 26. P. 139.
8. Nakajima A., Yagi S., Shimizu M., Adachi K., Okumura H. // Mater. Sci. Forum. 2007. Vol. 1035. P. 556.
9. Basu A., Kumar V., Adesida I. // J. Vac. Sci. Technol. B, 2007. Vol. 25. No. 6.
10. Basu A., Adesida I. // J. Appl. Phys. 2009. 105, 033705.
11. Chu Rongming, Suh Chang Soo, Wong Man Hoi, Fichtenbaum Nicholas, Brown David, McCarthy Lee, Keller Stacia, Wu Feng, Speck James S., Mishra Umesh K. // IEEE Electron Device Lett. 2007. Vol. 28. No. 9.
12. Vanko G., Lalinsky T., Tomaska M., Hascik S., Mozolova Z., Skriniarova J., Kostic I., Vincze A., Uherek F. / ASDAM 2008, The Seventh International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, 2008.

13. DU Yan-Dong, HAN Wei-Hua, YAN Wei, YANG Fu-Hua // Chin. Phys. Lett. 2014. Vol. 31. No. 4. P. 048501.
14. Vanko G., Lalinsky T., Hascik S., Ryger I., Mozolova Z., Skriniarova J., Tomaska M., Kostic I., Vincze A. // Vacuum. 2010. Vol. 84. P. 235.
15. Guo H., Tang W., Zhou W., Li C. M. // Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 217-219. P. 2393.
16. Kang H., Wang Q., Xiao H., Wang C., Jiang L., Feng C., Chen H., Yin H., Qu S., Peng E., Gong J., Wang X., Li B., Wang Z. Hou X. // Phys. Status Solidi A. 2015. Vol. 212. P. 1158.
17. Алексеев А. Н., Бырнав А. Э., Красовицкий Д. М., Павленко М. В., Петров С. И., Погорельский Ю. В., Соколов И. А., Соколов М. А., Степанов М. В., Шкурко А. П., Чалый В. П. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. № 9. С. 1025.
18. Таблица «Энтальпия образования химических связей». URL: <http://www.theperiodicelements.com/elements/view/Ga/be.html>
19. Андрианов Н. А., Кобелев А. А., Смирнов А. С., Барсуков Ю. В., Жуков Ю. М. // Журнал технической физики. 2017. Т. 87. № 3. С. 413.
20. Higashiwaki M., Chowdhury S., Swenson B. L., Mishra U. K. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. P. 222104.
21. Mishra M., Krishna S., Aggarwal N., Gupta G. // Applied Surface Science. 2015. DOI: 10.1016
22. Skuridina D., Dinh D.V., Lacroix B., Ruterana P., Hoffmann M., Sitar Z., Pristovsek M., Kneissl M., Vogt P. // Appl. Phys. 2013. Vol. 114. P. 173503.
23. Veal T. D., King P. D. C., Jefferson P. H., Piper L. F. J., McConville C. F., Lu H., Schaff W. J., Anderson P. A., Durbin S. M., Muto D., Naoi H., Nanishi Y. // Phys. Rev. 2007. Vol. B 76. P. 075313.
24. Eisenhardt A., Rieb S., Himmerlich M., Schaefer J. A., Krischok S. // Phys. Status Solidi. 2010. Vol. A 207. P. 1037.
25. Ambacher O. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. Vol. 31. P. 2653- 2710

PACS: 85.30.De, 85.30.Tv, 84.30.Jc

Study of SF₆ plasma treatment of GaN-HEMT structures

N. A. Andrianov¹, N. E. Blinov^{1,2}, A. S. Gavrilov¹, A. S. Smirnov²,
P. A. Somov¹, S. F. Musikhin², S. V. Kokin¹, and D. M. Krasovitskiy¹

¹ Svetlana Rost, JSC

27 Engels av., Saint-Petersburg, 194100, Russia

E-mail: andrianov.nickolai@gmail.com; d.krasovitskij@svrost.ru

² Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University,
29 Politekhnicheskaya str., Saint-Petersburg, 195251, Russia

Received May 17, 2017

The impact of SF₆ plasma treatment on the GaN cap-layer of an AlGaIn/GaN based HEMT heterostructure was studied. Once the test Metal to Semiconductor contacts are formed on the surface, the plasma treatment has been done. A significant increase of the breakdown voltage between test contacts is obtained. It is demonstrated that Ga–O bond is replaced with a stronger one Ga–F on the GaN surface as a result of such SF₆ plasma treatment. A pattern similar to the one being obtained while change of cap-layer polarity from Ga-faced to the mixed polarity or possibly even to the N-faced is observed, which is defined by XPS spectra of the Valence Band Maximum.

Keywords: SF₆ plasma, plasma treatment, XPS, HEMT, AlGaIn/GaN.

REFERENCES

1. S. J. Pearton, J. C. Zoiper, R. J. Shul, and F. Ren, J. Appl. Phys. **86**, 1 (1999).
2. M. A. Khan, A. R. Bhattarai, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, Appl. Phys. Lett. **63**, 1214 (1993).
3. V. Tilak, K. Matocha, and P. Sandvik, Phys. Stat. Sol. (c), **2**, Rev 7. 2555 (2005).
4. U. K. Mishra, L. Shen, T. Kazior, and Y. F. Wu, Proc. IEEE. **96**, 287 (2008).
5. D. Song, J. Liu, Z. Cheng, W. C. W. Tang, K. M. Lau, and K. V. Chen, IEEE Electron Device Lett., **28**:189 (2007).
6. S. Oyama, T. Hashizume, and H. Hasegawa, Appl. Surf. Sci. **190**, 322 (2002).
7. M. Higashiwaki, N. Hirose, and T. Matsui, IEEE Electron Device Lett. **26**, 139 (2005).
8. A. Nakajima, S. Yagi, M. Shimizu, K. Adachi, and H. Okumura, Mater. Sci. Forum, **1035**, 556 (2007).
9. A. Basu, V. Kumar, and I. Adesida, J. Vac. Sci. Technol. B, **25** (6) (2007).
10. A. Basu and I. Adesida, J. Appl. Phys. **105**, 033705 (2009).
11. Chu Rongming, Suh Chang Soo, Wong Man Hoi, Fichtenbaum Nicholas, Brown David, McCarthy Lee, Keller Stacia, Wu Feng, Speck James S., Mishra Umesh K., IEEE Electron Device Lett. **28** (9) (2007).
12. G. Vanko, T. Lalinsky, M. Tomaska, S. Hascik, Z. Mozolova, J. Skriniarova, I. Kostic, A. Vincze, and F. Uherek,

ASDAM 2008, The Seventh International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems (2008).

13. DU Yan-Dong, HAN Wei-Hua, YAN Wei, YANG Fu-Hua, *Chin. Phys. Lett.* **31** (4), 048501 (2014).

14. G. Vanko, T. Lalinsky, S. Hascik, I. Ryger, Z. Mozolova, J. Skriniarova, M. Tomaska, I. Kostic, and A. Vincze, *Vacuum*, **84**, 235 (2010).

15. H. Guo, W. Tang, W. Zhou, and C. M. Li, *Applied Mechanics and Materials*, **217-219**, 2393 (2012).

16. H. Kang, Q. Wang, H. Xiao, C. Wang, L. Jiang, C. Feng, H. Chen, H. Yin, S. Qu, E. Peng, J. Gong, X. Wang, B. Li, Z. Wang, and X. Hou, *Phys. Status Solidi A*, **212**, 1158 (2015).

17. A. N. Alekseev, A. É. Bymaz, D. M. Krasovitsky, M. V. Pav-lenko, S. I. Petrov, Yu. V. Pogorelsky, I. A. Sokolov, M. A. Sokolov, M. V. Stepanov, A. P. Shkurko, and V. P. Chalyi, *Semiconductors*, **41** (9), 1005 (2007).

18. *The Periodic Elements*, <http://www.theperiodicelements.com/elements/view/Ga/be.html>

19. N. A. Andrianov, A. A. Kobelev, A. S. Smirnov, U. V. Barsukov, and U. M. Jukov, *Technical Physics*. **87** (3), 413 (2017).

20. M. Higashiwaki, S. Chowdhury, B. L. Swenson, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 222104 (2010).

21. M. Mishra, S. Krishna, N. Aggarwal, and G. Gupta, *Applied Surface Science*, DOI: 10.1016 (2015).

22. D. Skuridina, D. V. Dinh, B. Lacroix, P. Ruterana, M. Hoffmann, Z. Sitar, M. Pristovsek, M. Kneissl, and P. Vogt, *Appl. Phys.* **114**, 173503 (2013).

23. T. D. Veal, P. D. C. King, P. H. Jefferson, L. F. J. Piper, C. F. McConville, H. Lu, W. J. Schaff, P. A. Anderson, S. M. Durbin, D. Muto, H. Naoi, and Y. Nanishi, *Phys. Rev.*, **B 76**, 075313 (2007).

24. A. Eisenhardt, S. Rieb, M. Himmerlich, J. A. Schaefer, and S. Krischok, *Phys. Status Solidi*, **A 207**, 1037 (2010).

25. O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 2653 (1998).