

*В.А. Батенков, Л.В. Фомина, Я.Г. Панов***Электроосаждение иридия на арсенид галлия**

В работе изучены электролиты для электроосаждения иридия на арсенид галлия, содержащие этилендиаминтетраацетат натрия, сульфаминовую кислоту. Определены составы электролитов, оптимальная плотность тока электроосаждения качественных осадков иридия на GaAs.

Быстрое развитие микроэлектроники приводит к необходимости разработки новых и совершенствованию существующих технологических процессов производства дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Одним из важных элементов в такого рода приборах является контакт металл-полупроводник. Особое внимание привлекает арсенид галлия. Большая ширина запрещенной зоны — 1.43 эВ при температуре 300 К — и высокая подвижность электронов допускают возможность работы приборов на основе арсенида галлия в области высоких температур и сверхвысоких частот.

Для создания контактов к кремнию обычно используют метод вакуумного напыления металлов. Полупроводниковые соединения типа $A^III B^V$, в том числе арсенид галлия, разлагаются при высокотемпературных процессах. Для их металлизации широко применяется электроосаждение металлов. Оно обладает рядом преимуществ: низкая температура процесса (не выше 100°C), простота технического исполнения, управляемость, хорошая адгезия металла к полупроводнику.

Выбор металла для создания контакта определяется химической стойкостью металла, условиями его электроосаждения, устойчивостью работы приборов и микросхем в условиях резко меняющихся тепловых и электрических перегрузок. С этих позиций большой интерес представляет иридий, который является тугоплавким, индифферентным, электроположительным металлом. Его коэффициент линейного расширения, около $6.5 \cdot 10^{-6}$ К, близок к параметрам арсенида галлия. Предполагалось, что эти свойства иридия должны обеспечить высокую стабильность работы устройств, созданных на основе контактов иридий/арсенид галлия при резких изменениях температуры. Исследования по созданию таких контактов подтвердили такое предположение [1, 2]. Однако эффективность и стабильность процесса электроосаждения иридия, а также качество его осадков оставались низкими. В данном сообщении изложены результаты нового изучения условий получения качественных осадков иридия на арсениде галлия электроосаждением.

Электролит с ЭДТА

Сначала нами для исследования процесса катодного осаждения иридия в качестве комплексообразующего агента в виде динатриевой соли был выбран этилендиаминтетраацетат (ЭДТА). Этот лиганд образует с иридием комплекс, очень устойчивый в широком диапазоне pH и хорошо растворимый в воде. Исходный раствор с концентрацией иридия 11 г/л готовился посредством растворения переменным током 250 мА/см² в течение 15-20 часов иридиевых электродов в растворе 40 г/л HCl. Количество иридия (11,1 г), перешедшего в раствор, было определено гравиметрически по убыли массы электродов из иридия до и после их частичного растворения. Из исходного раствора первым был приготовлен электролит с концентрацией иридия 5.5 г/л и ЭДТА (в виде дигидрата динатриевой соли) 10.8 г/л, что соответствует мольному отношению иридий: ЭДТА=1:1. Для изучения электроосаждения иридия в качестве катода был выбран арсенид галлия n-типа с концентрацией электронов $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Используя метод поляризационных кривых и электролиз при выбранных по этим кривым нескольких плотностях тока, было изучено влияние на выход иридия по току и качество покрытия, pH среды, плотности тока, температуры. Гальваностатические катодные кривые получали на специальной установке, которая позволяла задавать ток с интервалом в 0.1 I_{gi} и вести поляризацию в диапазоне $10^{-7} \dots 10^{-3}$ А. Для определения оптимальной плотности тока, условий получения качественных осадков иридия и выхода по току электролиз проводился в гальваностатическом режиме в интервале плотностей тока 0.3...80 мА/см² при пропускании постоянного количества электричества, равного 4.5 А·с/см² и достаточного для получения иридиевого покрытия толщиной 1 мкм при 100% выходе по току.

При изучении влияния pH в электролит добавлялся 1.5 М раствор NaOH; плотность тока была равна 2 мА/см², температура 55°C. Последняя была выбрана из анализа поляризационных кривых, полученных при различных температурах. Выход по току, определенный гравиметрически, составил 0.9, 7, 1.3, 3% для pH 1.05, 3.30, 5.15, 7.05, соответственно. Электроосаждение иридия с целью определения оптимальной плотности тока проводилось при плотностях тока от 0.3 до 30 мА/см², выбранных из анализа катодных кривых. Использовался электролит с pH около 3, при котором наблюдался максимальный выход по току, равный 7%. Время электролиза зависело от заданной плотности тока, чтобы пропускаемое количество электричества было одинаково и равно

4.5 А·с/см². Выход по току составил 0.8, 4.0, 11, 8.8 и 1.6% для плотности тока 0.3, 1, 3, 10, 30 мА/см², соответственно.

Однако получить качественные осадки иридия из электролитов, содержащих в качестве лиганда ЭДТА, не удалось. По-видимому, это обусловлено образованием очень прочного инертного комплекса иридия с ЭДТА, что подтверждается литературными данными. Вследствие этого сильно ограничивается диссоциация комплекса до простых ионов иридия и затрудняется их разряд до металла.

Электролиты с сульфаминовой кислотой

Анализ литературных данных [3] и предварительное опробирование показало перспективность сульфаматных электролитов иридия. Растворение иридия переменным током 250 мА/см² проводилось в трех растворах — 40 г/л HCl и двух сульфаматных — 50 и 30 г/л сульфаминовой кислоты. Концентрацию иридия в растворе определяли по убыли массы иридиевых электродов. Было приготовлено три рабочих электролита: хлоридный с содержанием иридия 5 г/л и сульфаминовой кислоты 30 г/л и два сульфаматных (без хлоридов), содержащие 7.2 г/л иридия: ц 1 — 50 г/л кислоты, ц 2 — 30 г/л кислоты с увеличением ее концентрации до 50 г/л после растворения иридия. Для выбора оптимальных условий электроосаждения иридия использовался метод поляризационных кривых и электролиз при заданных плотностях тока.

На рисунке приведены катодные кривые поляризации арсенида галлия в электролите ц 1 при разных температурах. Аналогичный вид имеют катодные кривые полученные при поляризации арсенида галлия в электролите, содержащем хлориды, и в электролите ц 2. Из анализа катодных кривых следует, что электровосстановление иридия на арсениде галлия возможно при потенциале -0.6...-0.8 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода (ХСЭ), при плотностях тока 0.30...40 мА/см². Повышение температуры электролита снижает перенапряжение выделения металла на 0.1...0.2 В и смещает интервал плотностей тока электроосаждения иридия в область больших токов. Освещение электролита дневным и ультрафиолетовым светом существенным образом не изменяет ход катодных поляризационных кривых.

Предварительные исследования показали, что электроосаждение иридия из сульфаматного электролита на арсенид галлия идет с убылью массы электрода. Это было объяснено подтравливанием полупроводника в кислой среде, что исключало использование гравиметрии для определения выхода по току. Поэтому в качестве дополнительного материала катода была выбрана нержавеющая сталь, которая, как было специально проверено, не подвергается подтравливанию в сульфаматном электролите. На ней

иридий в металлическом виде был выделен при плотностях тока 20 и 60 мА/см². Температура рабочего электролита поддерживалась около 60°C. Осадок имел вид растрескавшейся тонкой пленки с плохой адгезией к стали. При встряхивании осадок слетал. Это не позволило использовать гравиметрический анализ для точного определения выхода по току, приблизительно он составил 3%. В дальнейшем для определения выхода по току при электроосаждении иридия на арсенид галлия проводилось измерение толщины электроосажденного металла относительно подложки с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

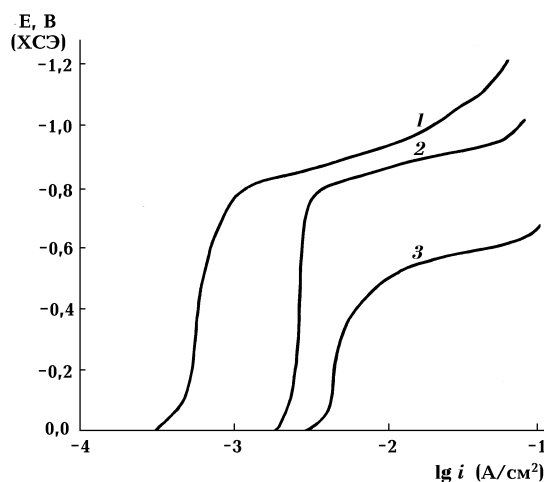


Рис. Зависимость кривых катодной поляризации арсенида галлия в иридиевом электролите от температуры (°C): 1 — 35, 2 — 60, 3 — 80

Стабильных результатов при электроосаждении иридия из сульфаматного электролита, содержащего хлориды, получить не удалось. Наблюдалось явление старения электролита — после ряда электролизов иридий переставал выделяться.

Эксперименты показали, что из сульфаматного электролита ц 1 (без хлоридов) наиболее равномерные и мелкокристаллические осадки иридия (увеличение в 500 раз) получались при плотностях тока 0.7...0.8 мА/см² (температура около 22°C) и при 3 мА/см² (60°C). Осадки, полученные при повышенных плотностях тока, не имели блеска (матовая поверхность) или представляли собой скопление бугорков, обладающих металлическим блеском. Иридиевые покрытия, полученные из электролита ц 2 в интервале плотностей тока 20...80 мА/см², имели блестящий вид на полированной поверхности. Выход по току составил 0.5...0.6%.

По результатам исследований можно сделать следующие заключения. Низкий выход по току обусловлен прежде всего химической стадией, то есть затруднениями в диссоциации весьма инертных комплексов иридия, а также низким перенапряжением выделения водорода, что характерно для платиновых металлов. Возмож-

ность получения компактных металлических пленок иридия свидетельствует о том, что в сульфатных электролитах затруднения в процессе электровосстановления иридия сравнимы с энергетическими затратами стадии кристаллизации.

Литература

1. А.с. 622363 СССР, Н 01 L 21/283. Способ изготовления диодов Шоттки/Г.А. Катаев, Л.Н. Сысоева, В.А. Батенков (СССР). N 1440446/18-25; Заяв. 04.01.77. 4 с.
2. Батенков В.А., Сысоева Л.Н. Четвертое Всесоюзное совещание по исследованию арсенида галлия: Тез. докл. Томск: Том. гос. ун-т, 1978. С. 50.
3. А.с. 962339 СССР, Н 01 L 21/28. Способ электролитического осаждения покрытий осмием и иридием/В.Н. Медяник (СССР). Оpubл. 30.09.82. 4 с.

