

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЁВ ПРИ ТЕРМООКСИДИРОВАНИИ InP и GaAs С НАНЕСЁННЫМ АКТИВАТОРОМ

©2005 г. И. Я. Миттова, Е. В. Томина, А. А. Лапенко

Воронежский государственный университет

Показано, что при окислении фосфида индия и арсенида галлия с использованием поверхностных активаторов окисления в некоторых случаях процесс протекает по механизму близкому к каталитическому. Помимо этого методами РФА и ИК-спектроскопии установлен состав образующихся слоёв, кинетика и возможный механизм реакций окисления. Обнаружено влияние переходного слоя, образующегося на внутренней границе раздела металл-полупроводник при магнетронном нанесении металла, на параметры окисления.

ВВЕДЕНИЕ

Определяющей задачей химии как науки является создание новых материалов с заданными свойствами, и эта задача имеет преимущественно прикладной характер. Однако её решение невозможно без установления фундаментальных закономерностей процессов синтеза и выяснения их механизма. Исследование кинетики и механизма формирования диэлектрических слоёв на таких полупроводниковых материалах как фосфид индия и арсенид галлия явилось продолжением исследований “примесного” окисления кремния и привело к созданию нового направления в химии полупроводников – хемостимулированного окисления простых и сложных полупроводниковых материалов. При собственном окислении полупроводников типа $A^{III}B^V$ не образуется компактного диэлектрического слоя, отвечающего требованиям микроэлектроники, и приходится использовать дополнительные средства и материалы для решения подобной проблемы. Было показано, что предварительное нанесение некоторых соединений на поверхность кристаллов $A^{III}B^V$ может способствовать не только ускорению процесса окисления, но и улучшению качества образующихся многокомпонентных поверхностных слоёв. Изучение механизма реакций, протекающих в данных гетероструктурах, привело к пониманию важности нахождения искомого вещества-хемостимулятора для “программирования” поведения исследуемой химической системы, которую представляют собой хемостимулятор и полупроводник, что, в свою очередь, позволило установить новые закономерности реакций типа твёрдое-твёрдое в тонкоплёночных структурах.

В русле подобных исследований были проведены многочисленные эксперименты по окислению

InP и GaAs с нанесёнными слоями активаторов, в качестве которых выступали как p-элементы и их соединения, так и некоторые d-металлы и их оксиды. В настоящей работе приведены результаты по исследованию таких гетероструктур как Co, CoO, Ni, NiO на подложках InP и GaAs.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетероструктуры создавались вакуумнотермическим нанесением металлов (ВУП-5) и реактивным магнетронным распылением оксидов (УВН-2М) на полупроводниковые подложки InP и GaAs с кристаллографической ориентацией [100] и [111] соответственно. При этом толщина металлических слоёв составляла 50 нм, а оксидных – 70 нм. Оценку толщины металла проводили по экстраполяции графика зависимости толщины плёнки от времени магнетронного напыления. Соответствующие значения, по которым строился график, получали на интерференционном микроскопе МИИ-4. Калибровочный график для установления скорости напыления оксидов строился с помощью измерений на эллипсометре ЛЭФ-3М.

Все образцы окисляли по одной и той же методике, которая заключалась в следующем: пластины помещались в печь резистивного нагрева с кварцевым реактором, в который подавался ток кислорода. Окисление проводили в интервалах температур от 510°C до 590°C для InP и 450°C – 560°C для GaAs с шагом в 20°. Снятие кинетических кривых проводили с доокислением, измеряя толщины оксидного слоя с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М через определённые промежутки времени (5-10 мин). Полученные данные затем обрабатывали на основе эмпирического уравнения $d=(kt)^n$ [1]. Переменные, входящие в него, тем не менее, несут впол-

не определённый физико-химический смысл:

d – толщина плёнки, нм

k – константа скорости процесса, $\text{нм}^{1/n}\text{мин}^{-1}$;

τ – время окисления плёнки, мин;

n – формально-кинетический параметр, по величине которого можно судить о характере лимитирующей стадии определяющего процесса. Так, для первоначальных стадий реакций окисления, в которых происходит быстрый рост оксидного слоя, n может принимать значения больше 1. В этом случае с определённой долей условности можно считать, что лимитирующей стадией определяющего процесса является химическая реакция газообразного окислителя с поверхностными слоями полупроводникового образца. В интервале значений n от 1 до 0,5 наблюдается постепенное замедление образования оксидного слоя. В зависимости от природы и структуры окисляемой системы это замедление может иметь различные причины. Если рассматривать полупроводник с нанесённым слоем оксида-активатора, то на начальных этапах окисления рост плёнки на *внутренней* границе раздела. В дальнейшем, – когда активатор исчерпает собственный “запас” кислорода, реакция замедлится, т.к. диффузия газообразного кислорода затруднена через плотный слой магнетронно нанесённого оксида. Там же, где лимитирующей стадией становится или взаимная диффузия компонентов, или твердофазная реакция между оксидами, а также возможно испарение компонентов пленки, – значения формально-кинетического параметра могут опускаться до 0,05-0,01.

Построив график зависимости (в двойных логарифмических координатах) $\ln d = F(\ln \tau)$, и усреднив параметры n и k по результатам экспериментов во всём используемом интервале температур, можно определить значения $n_{\text{ср}}$ и $k_{\text{ср}}$ для каждой стадии процесса, а затем, используя уравнение Аррениуса, рассчитать эффективную энергию процесса (ЭЭА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для процессов, протекающих в исследуемых гетероструктурах, характерно сочетание целого ряда взаимосвязанных последовательных и параллельных стадий. В подобных системах при окислении одновременно протекают несколько наиболее значимых реакций, из которых только одна в данных условиях будет определять рост оксидного слоя. Но нельзя не принимать во внимание их сопряжение, которое проявляется во взаимодействии между определяющим процессом и остальными цепочками гетерогенных реакций. Оно может заключаться в перекрытии локальных участков перегрева при образовании зародышей новых фаз на внутренней границе раздела и во взаимодействии диффузионных потоков участников реакций.

Участие одних и тех же активных частиц в параллельно протекающих процессах создаёт дополнительный канал сопряжения, позволяя “выравнивать” дисбаланс свободной энергии, распределённой между ними. Такими активными частицами выступают соединения-активаторы, связывающие реакции окисления компонентов полупроводниковой подложки. Из-за этого ЭЭА характеризует весь процесс в целом, а не какую-то отдельную его стадию или их совокупность и описать кинетические параметры каждой стадии в отдельности или хотя бы определяющей чрезвычайно трудно.

При окислении металлических плёнок на GaAs и InP было обнаружено влияние переходного слоя на границе металл-полупроводник на весь процесс. Этот переходный слой образуется в момент создания границы раздела и представляет собой неустойчивую фазу переменного состава, которую можно представить как $\text{Me}_x\text{A}_y\text{B}_z$. Его образование отмечалось в работах по окислению структур Ni/InP и Ni/GaAs [2, 3]. Эта переходная структура – “матрица роста” – нестабильна и при последующем нагревании разрушается с образованием соответствующих арсенидов или фосфидов нанесённого металла [4, 5, 6, 7]. На внешней границе раздела происходит окисление металла до соответствующего оксида. Для кобальта это Co_3O_4 , а для никеля – NiO, что установлено по результатам ИК-спектроскопии (рис. 1 и 2) (СпектрАЛЮМФТ-02).

После этого возможно образование арсенатов или фосфатов металла-активатора как при взаимодействии его оксида с арсенидами (фосфидами) за счет реакций передачи кислорода, так и непосредственно с оксидами мышьяка или фосфора. Так как, если лимитирующей стадией является диффузия галлия или индия, то диффузионный поток мышьяка или, соответственно, фосфора будет опережать поток металлического компонента и вместо реакции (1) будет возможно протекание реакции (2):



На начальном этапе процесса окисления переходный слой препятствует диффузии компонентов полупроводника в сторону внешней границы раздела, где происходит твердофазная реакция между оксидом металла и этими компонентами. Это сказывается на $n_{\text{ср}}$ и, следовательно, на ЭЭА всего процесса, завышенной по сравнению с окислением чистого полупроводника, которая в случае, например, окисления структуры Ni/GaAs составляет 317 кДж/моль. ЭЭА “беспримесного” окисления фосфида индия составляет 200 кДж/моль, арсенида галлия – 110

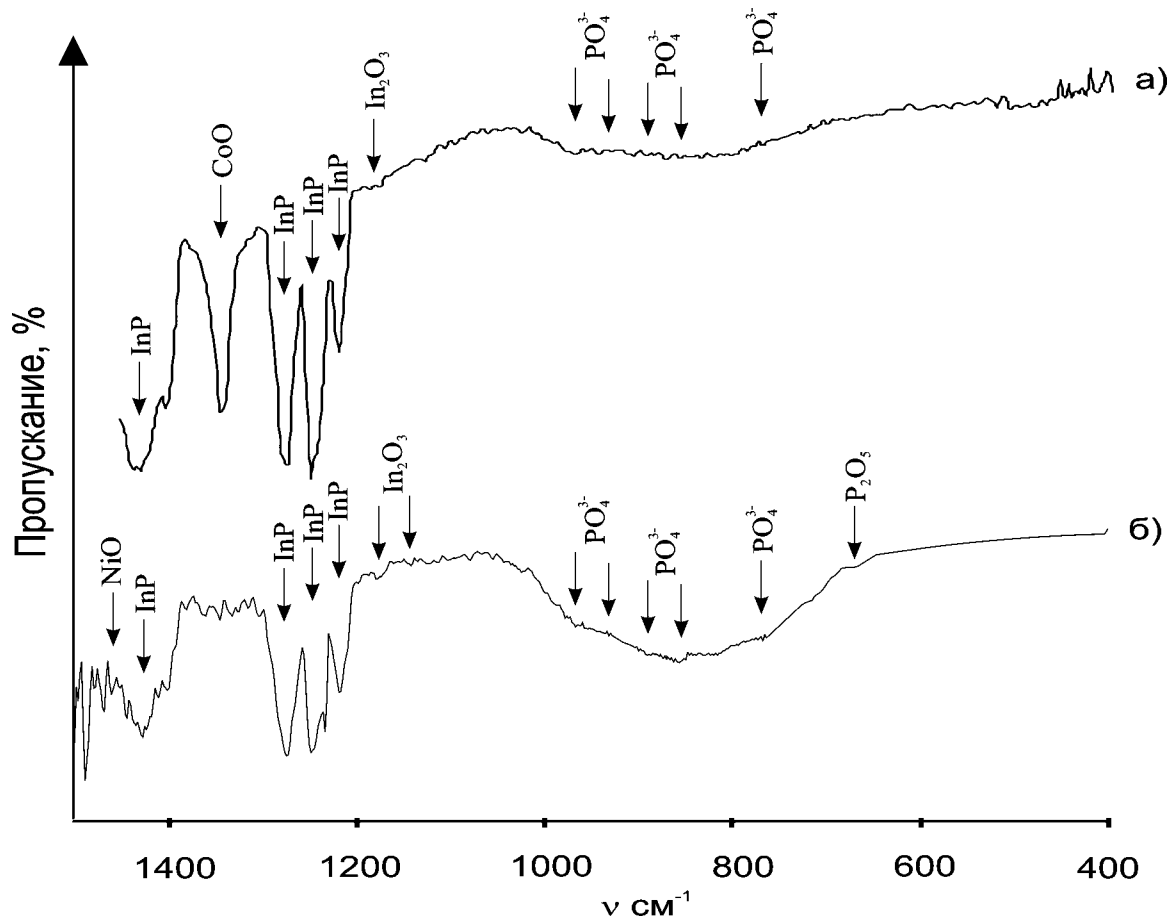


Рис. 1. ИК-спектры образцов Co/InP и Ni/InP, окисленных при 590°C.

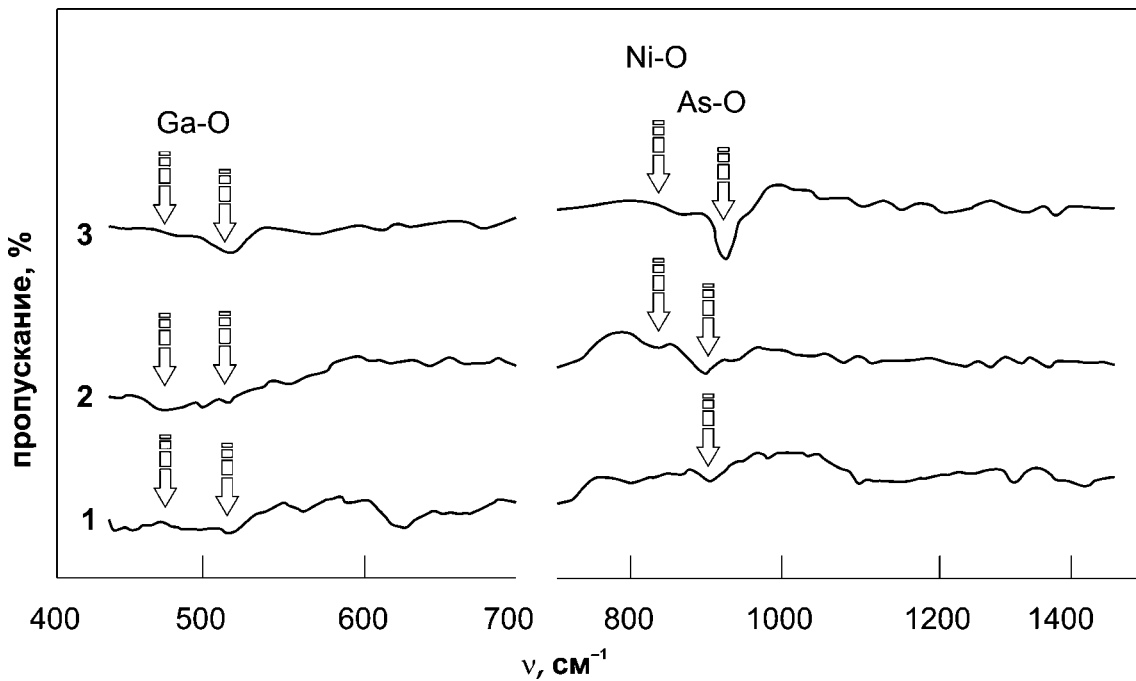
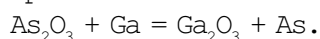


Рис. 2. ИК-спектры образцов Ni/GaAs, окисленных в режимах: 1 – 510°C, 10 мин; 2 – 510°C, 40 мин; 3 – 510°C, 100 мин.

кДж/моль. Значение ЭЭА для сходной структуры, но на InP довольно близко – после быстрого первого этапа, на котором ЭЭА в условиях эксперимента точно определить не представляется возможным, на втором она становится равной 360 кДж/моль. Наличие переходного слоя подтверждено косвенно как рентгенофазовым анализом (ДРОН-4) по наличию в окисленных структурах арсенидов или фосфидов никеля и кобальта для соответствующих подложек, так и результатами кинетики окисления.

Как следует из сопоставления данных исследования структур различными методами анализа (РФА (ДРОН-4М), ИКС), наибольший вклад в толщину пленки вносит фаза MeVO_4 (фосфаты и арсенаты). Поэтому процесс её образования является определяющим. Неясным остается вопрос о его лимитирующей стадии. Так, для синтеза $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ необходимо наличие в пленке Co_3O_4 и As_2O_3 . Поскольку, как следует из данных ИКС, концентрация оксида кобальта практически не зависит от параметров процесса (он образуется беспрепятственно), в данном случае его источник можно считать неограниченным. Образование As_2O_3 , наоборот, сопровождается значительными затруднениями, причем значение временного фактора преобладает. Кроме того, необходимо отметить, что часть образовавшегося As_2O_3 может расходоваться в реакции связывающего отрицательного канала с выделением мышьяка, как и при собственном окислении GaAs:



Таким образом, можно считать, что определяющий процесс лимитируется реакцией образования-расщепления As_2O_3 , которая преимущественно протекает по транзитному механизму. В свою очередь, можно предположить, что образование As_2O_3 лимитируется взаимной диффузией кислорода и мышьяка, что находит подтверждение в значении $n_{\text{ф}}$, о чём свидетельствуют значения ускорения процесса окисления Co/GaAs. Сходным образом ведут себя и другие структуры: Ni/InP, Ni/GaAs, Co/InP. Осложнение взаимной диффузии неметаллического компонента полупроводника и кислорода связано, на наш взгляд, с поведением переходного слоя как диффузионного барьера.

В целом же окисление как чистого арсенида галлия, так и активированного целесообразно проводить при более низких температурах, чем окисление InP. Поэтому, если сравнивать окисление InP и GaAs при одинаковых температурах, то будет видно, что образование результирующих слоёв на GaAs идёт значительно быстрее. Одной из причин подобного поведения GaAs является его меньшая термодинамическая стабильность, и как следствие более низкая ЭА процессов диффузии компонентов.

Если проводить сравнение процессов окисления по значениям относительного ускорения, рассчитанных как

$$a = \frac{\Delta d_{\text{Me/AB}} - \Delta d_{\text{AB}}}{\Delta d_{\text{AB}}} \cdot 100\%,$$

где Δd – изменение толщины оксидного слоя при окислении соответствующей структуры, то можно заметить, что никель и кобальт в середине используемых температурных интервалов ускоряют процесс в среднем в полтора раза ($a = 45 \div 55\%$). Поэтому, несмотря на тормозящее действие переходного слоя, активности соединений этих d-металлов достаточно для эффективного транзита окислителя к внутренней ГР.

При исследовании процессов, протекающих в системах оксид-полупроводник, наблюдается иная картина. Поскольку образование переходного слоя вида $\text{Me}_x\text{A}_y\text{B}_z$ невозможно, то в данной системе твердофазное взаимодействие между компонентами полупроводниковой подложки и активатором начинается сразу по достижении необходимой температуры, поскольку кислород, в связанном виде, уже изначально присутствует на внутренней ГР. Это, в свою очередь, ведёт к снижению ЭЭА процесса окисления. Так, для структур NiO/InP ЭЭА составляет 150 кДж/моль, а для CoO/InP – 60 кДж/моль, правда, только на начальном этапе окисления. При значительных толщинах оксидно-фосфатного слоя на InP наблюдается сильный спад скорости окисления. При этом наблюдается значительное увеличение ЭЭА (до 800 кДж/моль). Столь большое значение ЭЭА объясняется тем, что диффузия окислителя к внутренней границе раздела и встречные диффузионные потоки компонентов подложки сильно затрудняются. Тем не менее, “оксидное ускорение” более эффективно, чем “металлическое” и может достигать 100%.

Во всех окисленных образцах результирующий слой состоит в основном из фосфатов индия, никеля или кобальта в случае фосфида индия и из арсенатов галлия, никеля или кобальта в случае арсенида галлия (ИКС, РФА). Также значительным остаётся и количество несвязанных оксидов металлов, что следует из соответствующих ИК-спектров. Такой состав плёнок положительно сказывается на величине их удельного сопротивления (порядка $1 \div 3 \cdot 10^8$ Ом·см) по сравнению с плёнками, полученными при окислении немодифицированных полупроводников.

ВЫВОДЫ

В результате проведённых исследований установлено, что нанесение на поверхность таких бинарных полупроводников, как фосфид индия и арсенид галлия, тонких слоёв активаторов ускоряет процесс их окисления. В некоторых случаях обнаружено ка-

талитическое действие нанесённого активатора. Установлены состав образующихся слоёв и кинетика процессов их формирования, на основании чего предложен механизм протекающих гетерогенных реакций в данных системах и обнаружено влияние переходного слоя в структурах Me/A^{III}V на окисление полупроводников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И. Я., Свиридова В. В., Семёнов В. Н. и др. Термическое окисление GaAs при введении оксида свинца в газовую фазу // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 6. С. 908-911.

2. Миттова И. Я., Прокин А. Н., Гаврютин В. Н., Сухочев А. С., Кашкаров В. М. Твердофазные взаимодействия при термическом окислении структур Ni/GaAs // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 321.

3. Миттова И. Я., Томина Е. В., Сухочев А. С., Прокин А. Н., Васюкевич А. О. Твердофазные превращения при термическом окислении гетероструктур Ni/GaAs / Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 2. С. 99-103.

4. Бреза Ю. А., Венгер Е. Ф., Конакова Р. В., Ляпин В. Г., Миленко В. В., Статов В. А., Тхорик Ю. А. Физико-химические особенности формирования границ раздела переходов металл-соединение A³B⁵ и возможности прогнозирования межфазных взаимодействий // Поверхность. 1998. № 5. С. 110 – 127.