

© Лаврушина С. С.

РОЛЬ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ РОСТА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА GaAs И InP ПРИ ИХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИИ

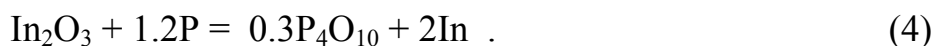
Воронежский государственный университет

Исследованы процессы термического окисления GaAs и InP с участием соединений азота NH_3 , N_2O , NH_4NO_3 , NH_4VO_3 , $\text{NH}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$. Установлено, что скорости роста оксидных слоев на поверхности полупроводников значительно возрастают, если хемостимулятор претерпевает превращения в зоне реакции с образованием активных в момент образования соединений.

Введение. При термоокисидировании $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ помимо окисления A^{III} и B^{V} имеет место испарение летучего компонента полупроводниковой подложки и оксида $\text{B}_2^{\text{V}}\text{O}_5$, в результате чего собственные слои на GaAs и InP обеднены летучими компонентами. Между оксидами возможны вторичные взаимодействия с образованием арсената галлия и фосфата индия на GaAs и InP соответственно



Если первая реакция протекает в достаточно жестких условиях, то InPO_4 образуется при реально используемых температурах, и реакция (2) для InP становится определяющей. Помимо этих процессов при термическом окислении арсенида галлия и фосфида индия протекают реакции «собственного транзита», приводящие к образованию слоя мышьяка на внутренней границе раздела в случае GaAs и металлизации слоев на InP за счет обогащения их индием [1]



Хемостимулированное окисление GaAs и InP имеет своей целью [1], во-первых, кинетическую блокировку отрицательных каналов связи, что должно приводить к изменению состава и свойств слоев; во-вторых, создание новых положительных каналов связи, позволяющих осуществить ускоренное формирование слоев с заданными свойствами; в-третьих, возможно большее «разветвление» схемы процесса по сравнению с собственным окислением для образования многокомпонентных композиций с гибко управляемыми свойствами.

Цель настоящей работы – исследование процессов хемостимулированного термооксидирования GaAs и InP с участием различных соединений азота, газообразных или легко разлагающихся при температурах процесса NH_3 , N_2O , NH_4NO_3 , NH_4VO_3 , а также процессов совместного воздействия NH_3 и V_2O_5 .

Экспериментальная часть. В работе использовали пластины GaAs марки САГОЧ-1 (100) и InP марки ФИЭ-1А ориентации (100). Перед каждым экспериментом пластины GaAs подвергали обработке в HF (49 %) в течение 10 мин с последующим промыванием дистиллированной водой, а пластины InP выдерживали в травителе состава H_2SO_4 (96 %) : H_2O_2 (33 %) : $\text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ в течение 5 мин, далее промывали дистиллированной водой. Аммиак вводили в систему, пропуская кислород (скорость потока 30 л/ч) через 20 H водный раствор NH_3 . При окислении во влажном оксиде азота (+1) медицинский N_2O барботировали через воду. Твердые активаторы (NH_4NO_3 «чда», NH_4VO_3 «чда», V_2O_5 «ч») помещали в кварцевый контейнер, за которым (в случае NH_4NO_3) или над которым (в качестве крышки к контейнеру) устанавливали полупроводниковую пластину, рабочей стороной обращенную к потоку окислителя с активатором. Для оценки эффективности активатора в идентичных условиях проводили эталонный процесс во влажном кислороде, для чего O_2 барботировали через дистиллированную воду. Все процессы окисления осуществляли в кварцевом реакторе силитовой печи с автоматической регулировкой температуры (± 2 °C). Толщину выращенных слоев определяли с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М с погрешностью ± 1 нм. Полученные слои исследовали

методами инфракрасной спектроскопии (ИКС, спектрофотометр Specord-75-IR), ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (УМРС, РСМ-500), электронной оже-спектроскопии с послойным травлением ионами Ag^+ (ОЭС, ИОС-10-005), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, электронный спектрометр PHI 5400 Perkin Elmer USA, излучение MgK_α), рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА, VRA-30 Carl Zeiss Jena), локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, CAMSCAN-4), рентгеновской дифракции (РДИ, рентгеновский дифрактометр Geigrflex D/max-RC Rigacu, излучение CuK_α). Кроме того, определяли электрическую прочность слоев, которая зависит от их состава и качества (дефектности).

Кинетические результаты обрабатывали с использованием степенного уравнения [1]

$$d = (k\tau)^n, \quad (5)$$

где d – толщина слоя, нм, τ – время окисления, мин, k – эффективная константа роста слоя ($\text{нм}^{1/n}/\text{мин}$). Расчет эффективной энергии активации (ЭЭА) проводили по уравнению Аррениуса с предварительным усреднением параметра n для всех температур (при условии неизменности механизма процесса) с целью приведения констант скорости к одной размерности.

Результаты и их обсуждение. Из использованных газообразных активаторов в качестве окислителя может выступать только оксид азота (+1). Кинетика окисления арсенида галлия и фосфида индия во влажном N_2O такая же, как во влажном кислороде – ускорения относительно эталонного процесса не наблюдали (табл. 1) [2, 3]. Состав образующихся слоев аналогичен составу в эталонном эксперименте: на GaAs они в основном представляют собой оксид галлия с небольшим содержанием оксида мышьяка (+3); с повышением температуры процесса, согласно данным РФЭС и РДИ, происходит более глубокое окисление мышьяка. Методом УМРС установлено повышенное содержание

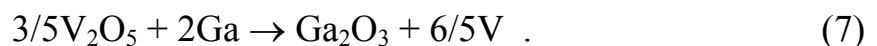
мышьяка по сравнению с эталонным, что, по всей видимости, и является причиной улучшения электрических свойств: у высокотемпературных образцов диэлектрическая прочность на порядок выше, чем у эталонов. На образце InP слои состоят из оксидов индия и фосфора и фосфата индия (табл. 2).

При использовании в качестве хемостимулятора нитрата аммония активатором процесса окисления является также оксид азота (+1), который образуется в зоне реакции



Однако процессы окисления GaAs и InP в этом случае являются ускоренными по сравнению с термоокислением во влажном кислороде (табл. 1) и влажном N₂O [3, 4]. Причиной ускоренного роста слоев в присутствии нитрата аммония является повышенная активность продуктов разложения, прежде всего N₂O, в момент образования вблизи поверхности полупроводника. Участие «активного» оксида азота (+1) в окислении GaAs и InP приводит не только к ускорению процесса, но, в случае арсенида галлия – к увеличению более чем в 4 раза содержания окисленного мышьяка в слоях (по сравнению с эталонами), а в случае InP – к усилению фосфатообразования (УМРС, ИКС). Интенсификация окисления компонентов полупроводниковых подложек снижает вероятность протекания реакций «собственного транзита» (3) и (4) и приводит к образованию слоев с улучшенными свойствами.

Аналогичные результаты были получены при исследовании термического окисления GaAs с участием метаванадата аммония, разлагающегося при температурах процесса на аммиак и оксид ванадия (+5) [5]. Во многом данный процесс оказался аналогичным термоокислению GaAs с участием оксида ванадия, когда V₂O₅ вводили через газовую фазу [6]. Сходство формально-кинетических параметров обоих процессов позволило предположить единую природу определяющей реакции, заключающейся в транзитной передаче кислорода от оксида ванадия компонентам подложки



Отличительной особенностью процесса с участием NH_4VO_3 является его большая эффективность в плане скорости роста оксидных пленок. Как и в случае использования нитрата аммония это связано с повышенной реакционной способностью активатора (V_2O_5) в момент образования. Оксид ванадия «работает» на внешней границе растущего слоя (ОЭС); выделяясь по реакции (7), он окисляется и в окисленном виде может не только участвовать снова в транзитных взаимодействиях, но и испаряться с поверхности. В результате в пленках, полученных за большие времена, ванадий не обнаруживается. Кроме того, образующийся аммиак также способствует активации процесса.

Хотя из всех использованных азотсодержащих хемостимуляторов только аммиак не является окислителем и, следовательно, не может быть непосредственным активатором, термическое окисление арсенида галлия в атмосфере влажного аммиака протекает быстрее, чем эталонный процесс (табл. 1) [7]. Ускорение роста пленок достигается за счет протекания сложных процессов на поверхности растущего оксидного слоя. Наиболее вероятным механизмом воздействия на кинетику термооксидирования GaAs и InP представляется механизм с участием активных форм оксидов азота, которые образуются при каталитическом окислении NH_3 , при этом в роли катализатора выступает оксид галлия. Совместное выделение NH_3 и V_2O_5 при разложении NH_4VO_3 дает дополнительные возможности активации процесса термооксидирования полупроводников, однако быстрое выведение из зоны реакции аммиака при разложении соли позволяет считать, что в этом случае основную активирующую роль играет «активный» оксид ванадия.

Нами было проведено исследование термооксидирования GaAs и InP при одновременном введении в зону реакции из разных источников аммиака и оксида ванадия [8, 9]. Этот процесс оказался ускоренным по сравнению с эталонным окислением во влажном кислороде (табл. 1). Более того, совместное воздействие аммиака и оксида ванадия эффективнее их индивидуального влияния на скорость роста оксидных слоев на GaAs и InP. Это свидетельствует о раз-

ветвлении процесса и появлении новых каналов связи, наиболее вероятным из которых является каталитическое окисление NH_3 с образованием активного оксида азота. В работе [10] отмечается в частности, что при каталитическом окислении NH_3 на оксиде ванадия образуются NO и N_2O . Итак, оксид ванадия, помимо индивидуального действия по транзитному механизму, выступает в роли катализатора для реакции окисления NH_3 .

Таким образом, во всех рассмотренных случаях (рис. 1), кроме процесса с метаванадатом аммония, окисляющим агентом выступает оксид азота (+1), эффективность которого намного возрастает, если он образуется непосредственно в зоне реакции. Величины эффективных энергий активации (ЭЭА) для каждого полупроводника очень близки, за исключением процесса окисления во влажном аммиаке, который характеризуется существенно большими значениями ЭЭА. Последнее может свидетельствовать о существенном усложнении механизма процесса, в том числе не только за счет стадии каталитического окисления NH_3 , но и предшествующих ей адсорбции и образования промежуточных комплексов на поверхности образующейся пленки. Ускоренный рост оксидных слоев приводит к их обогащению оксидом мышьяка на GaAs и усилению фосфатообразования на InP . Оба эти процесса благоприятно сказываются на диэлектрических характеристиках пленок – электрическая прочность увеличивается в 2–3 раза.

Заключение. Таким образом, эффективными активаторами процессов термического окисления арсенида галлия и фосфида индия являются соединения N_2O , V_2O_5 в момент их образования. Для осуществления окисления в качестве хемостимуляторов лучше всего использовать легко разлагающиеся сложные соединения (например, соли аммония) или вводить в реакционную зону соединения, способные к взаимодействиям с образованием новых, активных в исследуемых процессах веществ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Миттова И. Я., Пиестанчик В. Р. Химия процессов целенаправленного создания функциональных диэлектрических слоев на полупроводниках при их примесном термоокислении // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 9. С. 1898–1919.
2. Миттова И. Я., Лаврушина С. С., Пиестанчик В. Р., Новикова О. Ю. Термическое окисление арсенида галлия во влажном оксиде азота (I) // Неорган. матер. 1997. Т. 33. № 12. С. 1448–1450.
3. Миттова И. Я., Лаврушина С. С., Попова Е. В., Муратов А. А., Кашикарров В. М. Термоокисление InP с участием «активного» оксида азота (I) // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 2. С. 93–98.
4. Миттова И. Я., Лаврушина С. С., Пиестанчик В. Р., Кроленко О. В. Термоокисление арсенида галлия во влажном кислороде в присутствии нитрата аммония // Неорган. матер. 1996. Т. 32. № 6. С. 661–663.
5. Миттова И. Я., Пиестанчик В. Р., Лаврушина С. С., Суконникова И. В. Примесное термоокисление арсенида галлия с участием метаванадата аммония // Неорган. матер. 1994. Т. 30. № 5. С. 603–607.
6. Миттова И. Я., Свиридова В. В., Семенов В. Н., Кузнецова Т. Н. Ускоренное формирование оксидных диэлектрических слоев на GaAs в присутствии V₂O₅ в газовой фазе // Неорган. матер. 1991. Т. 27. № 5. С. 897–900.
7. Миттова И. Я., Пиестанчик В. Р., Лаврушина С. С., Мальцева О. А. Термоокисление арсенида галлия в атмосфере аммиака // Неорган. матер. 1994. Т. 30. № 8. С. 1023–1025.
8. Миттова И. Я., Лаврушина С. С., Муратов А. А. Синергизм воздействия NH₃ и V₂O₅ на процесс термического окисления GaAs во влажном кислороде // ДАН. 2003. Т. 391. № 6. С. 777–780.

9. Миттова И. Я., Лаврушина С. С., Сычева М. В. Термоокисидирование фосфида индия при совместном воздействии V_2O_5 и NH_3 // Микроэлектроника. 2005. Т. 34. № 1. С. 69–73.
10. Сильченкова О. Н., Матышак В. А., Корчак В. Н. Интермедиаты в реакции низкотемпературного окисления аммиака на Fe_2O_3 по данным ИК спектроскопии *in situ* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 583–589.

Т а б л и ц а 1

Формально-кинетические параметры и ускорения (относительно эталонного «чистого» окисления) процессов термоокисидирования GaAs и InP с участием соединений азота

Активатор	Полупроводник	Температура, °С	$n_{\text{ср}}$	ЭЭА, кДж/моль	Ускорение, раз
NH ₃	GaAs	440–520	0.5	220	До 3
	InP	480–580	0.25	234	Нет
N ₂ O	GaAs	500–580	0.85	153	Нет
	InP	500–600	0.24	153	Нет
NH ₄ NO ₃	GaAs	440–520	0.77	165	До 6
	InP	500–600	0.25	189	До 2
NH ₄ VO ₃	GaAs	440–560	0.77	118	До 4
NH ₃ + V ₂ O ₅	GaAs	425–500	0.61	150	До 3.7
	InP	500–600	0.30	167	До 2.8

Т а б л и ц а 2

Состав слоев на GaAs и InP, полученных в присутствии соединений азота

Активатор	Полупроводник	Состав	Методы исследования	Особенности процесса
NH ₃	GaAs	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , As	ИКС, ОЭС	Мышьяк обнаружен на внутренней границе
	InP	In ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , In- PO ₄	ИКС, ЛРСМА	Содержание азота в слоях в 2–3 раза выше, чем в эталонах
N ₂ O	GaAs	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , As ₂ O ₅ , As	ИКС, УМРС, РФЭС, РДИ	Содержание мышьяка в слоях выше, чем в эталонах
	InP	In ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , In- PO ₄	ИКС, УМРС	Диэлектрическая прочность несколько выше, чем у эталонов
NH ₄ NO ₃	GaAs	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃	ИКС, УМРС	Содержание As более чем в 4 раза превышает его содержание в эталонах
	InP	In ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , In- PO ₄	ИКС, УМРС	Фосфатообразование лучше, чем в N ₂ O-процессе; степень окисления фосфора не меняется по толщине
NH ₄ VO ₃	GaAs	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃	ИКС, ОЭС, РФЛА	Ванадий концентрируется на внешней поверхности пленок, As – на внутренней
NH ₃ + + V ₂ O ₅	GaAs	Ga ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , V _m O _n	ИКС, РФЛА	Ванадий обнаружен в незначительных количествах (до 0.05 %); Окисление ускоренное относительно V ₂ O ₅ - и NH ₃ -процессов
	InP	In ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , In- PO ₄ , V _m O _n	ИКС, РФЛА	

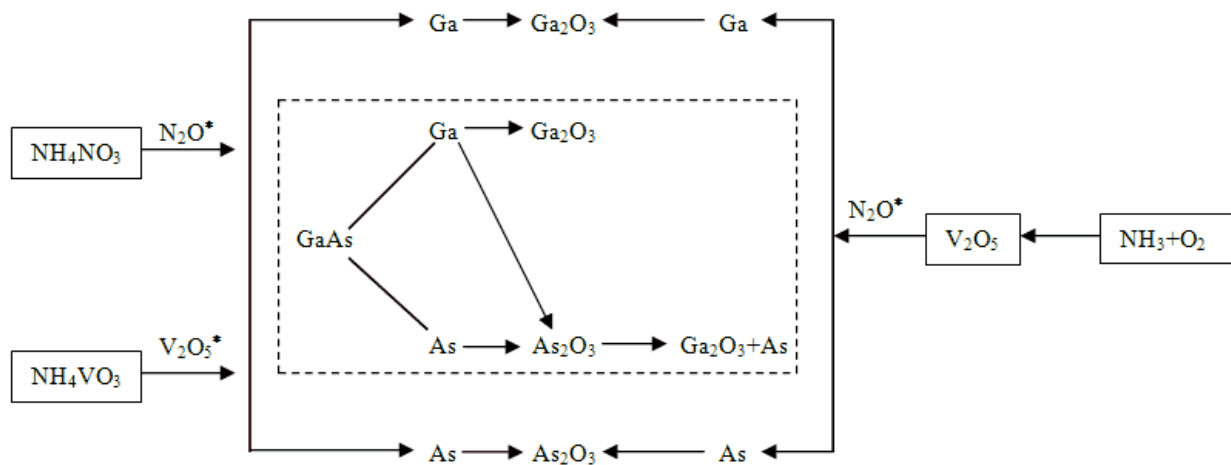


Рис. 1. Схема собственного (в пунктирной рамке) и хемостимулированного окисления GaAs с участием «активных» соединений («активные» в момент образования соединения обозначены звездочкой).