КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ, ТОМ 8, № 2, С. 137-141

*УДК 539.216.3.:547,1'13*

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ МО CVD-СЛОЕВ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

**© 2006 Н.И. Пономарева**

Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н.Бурденко

*Поступила в редакцию 04.07.05*

Исследована кинетика роста оксидных пленок на подложках из кремния и арсенида галлия при терморазпаде МОС. Результаты исследований состава и свойств полученных пленок методами электронной оже-спектроскопии и электрофизических измерений позволили предложить механизм процесса роста пленок при деструкции МОС.

## ВВЕДЕНИЕ

Особую роль низкотемпературный МО CVD метод стал играть в технологии производства полупроводниковых приборов и ИС, создаваемых на подложках $A^{III}B^{V}$, т.к. диссоциация последних ограничивает применение высокотемпературных методов [1-8]. Несовершенство термического оксида, в частности, на арсениде галлия также диктует необходимость поиска низкотемпературных способов осаждения оксидных покрытий на этом материале. Такие способы необходимо разрабатывать на основе результатов изучения кинетики и механизма роста оксидных пленок методом МО CVD, состава и свойства слоев. В проведенных ранее исследованиях не учитывается роль подложки в этих процессах. Однако, подложка (Si, GaAs, InP, InAs) может не быть индифферентной, тогда ее природа будет влиять на кинетику процесса роста пленок, их состав и свойства. При использовании оксидных пленок в микроэлектронике в качестве изолирующих, пассивирующих и маскирующих покрытий характер этого влияния особенно важно учитывать. Решение этих вопросов имеет как научное, так и практическое значение и определяет актуальность данной статьи.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были исследованы процессы осаждения оксидных пленок на полупроводниковых подложках при терморазпаде алкилов (эфират триметилгаллия, триэтилсурьма), алкоксидов (бутоксид сурьмы, этоксид висмута, три-b-аминоэтоксид сурьмы), ацетилацетонатов и пропилхлоридов алюминия, галлия, индия. Исходные МОС были синтезированы нами по методикам, приведенным в [8] и использован готовый препарат - эфират триметилгаллия марки «ХЧ». В качестве подложек для исследования кинетики роста оксидных пленок при пиролизе вышеназванных МОС брали полированные пластины арсенида галлия марок АГП-1, САГОЧ-1 (111), АГЧТ и АГЧЦ –1 ориентации (100) с концентрацией носителей заряда $10^{16}$ $см^{-3}$, кремния марки КЭФ ориентации (100) и (111) с концентрацией носителей $2\cdot10^{15}$ и $2\cdot10^{16}см^{-3}$ и фосфида индия марки ФИЭ ориентации (100) с концентрацией носителей заряда $2\cdot10^{15}$ $см^{-3}$. Получение пиролитических слоев проводили в двухзонной печи с резистивным нагревом, регулировку температуры которой осуществляли с точностью ±1 °С.

Температуру контейнера с МОС и интервал температур в зоне осаждения выбирали, исходя из данных дериватографических исследований, которые были проведены на дериватографе «Paulik – Paulik- Erdey» для всех используемых соединений. Не всегда температурные интервалы разложения МОС, определенные при дериватографическом исследовании, являются именно теми, при которых возможно получение оксидных слоев. Мы учитывали целый ряд факторов: градиент температуры в реакторе и динамику газового потока в нем, возможное взаимодействие МОС с газом- окислителем, не доходя до подложки и, исходя из них, использовали одно- или двухзонные способы осаждения пленок. Первый – однозонный, когда кварцевый контейнер с МОС и подложку помещали непосредственно в зону осаждения, использовали практически со всеми используемыми МОС. Второй – двухзонный, когда МОС находилось при температуре, обеспечивающей заметное испарение его без разложения (в печи или вне ее, например, в

барботере), а подложку помещали в зону с температурой пиролитического разложения.

Толщину пленок с точностью ±1 нм и показатели преломления с точностью ±0,01 измеряли на эллипсометре Э-3. Состав пленок определяли методами ИКС (UR-20), ЭОС на приборе ИОС-10-005 при послойном травлении слоев ионами Ar+ (погрешность определения концентрации по толщине анализируемого слоя составляла 15-20 %), ультрамягкой рентгеновской электронной спектроскопии (УМРЭС) (РСМ-500), рентгеновского микроанализа (растровый электронный микроскоп Camscan SI с системой рентгеновского дисперсионного анализа LINK AN 10/55), масс-спектрометрии (ЭМАЛ-1). Структуру слоев исследовали на электронном микроскопе ЭМВ-100 и на электронографе ЭГ-100А методом «на отражение».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа полученных закономерностей влияния природы МОС на кинетику роста, состав и свойства оксидных диэлектрических пленок следует, что строение МОС определяет различие лимитирующих стадий для разных классов соединений (ацетилацетонаты, алкильные, алкоксидные и алкилгалогенидные производные), а внутри каждого класса скорость роста толщины слоев не зависит от природы элемента-образователя МОС. В процессах с участием алкильных (триэтилсурьма) и алкоксидных (этоксид висмута) производных определяющей является стадия массопереноса в газовой фазе, а влияние температуры второстепенно [2,3]. Для ацетилацетонатов алюминия, галлия и индия [1] практически одинаковые значения ЭЭА (44кДж/моль) позволяют сделать

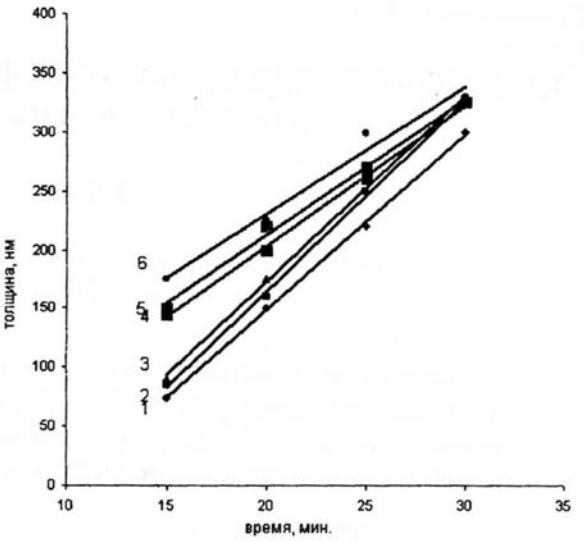


**Рис. 1.** Зависимости толщины пленок оксида алюминия от времени пиролиза $Al(acac)_3$ при 400°С с диэтиламином (расход $7{,}5\cdot10^{-2}$ моль/ч) (прямые 4-6) и без него (1-3) для подложек InP (4,1), Si (5,2), GaAs (6,3).

вывод о контролировании процесса хемосорбцией и формировании пленок оксидов за счет сходных внутримолекулярных процессов [9]: отщепления всего лиганда и дальнейшего внутримолекулярного распада в самом лиганде.

Скорость роста слоев с участием одного и того же МОС зависит от материала подложки из-за различной адсорбции МОС на поверхности полупроводников (Si, GaAs, InP), имеющих различную кристаллографическую ориентацию поверхности (рис. 1), что указывает на определяющую роль адсорбции в процессе. Величины ЭЭА свидетельствуют, что при низких температурах лимитирующей стадией является физическая адсорбция (ЭЭА порядка 3-10 кДж/моль), а с ростом температуры

***Таблица 1***

Показатели степени n уравнения $d=k^n\tau^n$ (d – толщина пленки, k-константа скорости процесса, τ – время, n – показатель степени) и ЭЭА процесса роста пленок на арсениде галлия при пиролизе ацетилацетоната индия в аргоне.

| T, °C $In(Acac)_3$ | T, °C GaAs | n | ЭЭА, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| 200 | 250÷300 | (1,03±0,07)÷(1,25±0,06) | (3±0,45)÷(10±2) |
| 200 | 300÷400 | (1,09±0,07)÷(1,49±0,08) | (22±3)÷(29±7) |
| 225 | 250÷400 | (0,72±0,04)÷(1,12±0,06) | (20±4)÷(28±5) |
| 250 | 250÷400 | (0,82±0,05)÷(1,41±0,08) | (21±5)÷(33±4) |

наблюдается смена ее на хемосорбцию (ЭЭА составляет 30-40 кДж/моль) (табл. 1). Хемосорбированные молекулы МОС подвергаются деструкции: состав внешних слоев пленок отличается от такового в исходных МОС (рис. 2). В отличие от известных моделей [5,6], описывающих протека-

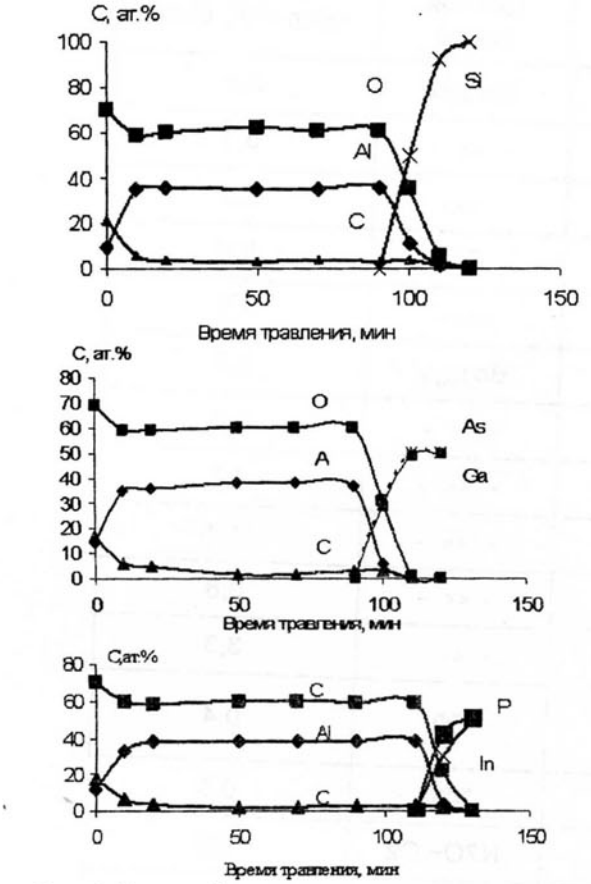


**Рис. 2.** Оже-профили распределения элементов в пленках, полученных на Si (а), GaAs (б) и InP (в) пиролизом ацетилацетоната алюминия при 400 °С за 10 мин в смеси кислорода (расход 15 л/ч) и аргона (2,3 л/ч).

ние окончательного термораспада МОС в адсорбционном слое, установлено, что на поверхности происходит лишь частичная деструкция МОС, окончательный распад фрагментов МОС происходит в протяженном слое, прилегающем к внешнему (рис. 2). Основной прирост пленки осуществляется за счет реакции разложения исходного МОС на подложке, о чем свидетельствуют результаты исследования кинетики роста слоев и исключительно стабильный состав основной массы покрытия (например, атомное отношение алюминия к кислороду для слоев, осажденных на Si, GaAs и InP из ацетилацетоната алюминия, постоянно и равно 40:60 (рис. 2.), за исключением небольших по толщине верхнего и переходного слоев.

Впервые установлено, что формирование твердой фазы происходит не только в результате окислительного термораспада МОС с образованием соответствующего пиролитического оксида, а также за счет аномально низкотемпературного оксидирования подложек GaAs и InP. Данные ИКС и УМРЭС свидетельствуют, что галлий и мышьяк, обнаруженные методом ЭОС на внутренней границе раздела пленка-подложка (рис. 2), не являются результатом простой диффузии элементов в пленку, а находятся в виде соединений – оксидов галлия и мышьяка и арсенатов соответствующих металлов. Данный переходный слой формируется при температурах 250-300 °С, в то время как термическое оксидирование полупроводников $A^{III}B^{V}$ осуществляется лишь при температурах выше 470 °С [7]. Одним из объяснений явления столь низкотемпературного оксидирования подложек, которое можно принять, является следующее. Известно [5,6], что термораспад МОС инициирует цепные экзотермические реакции окисления водорода и радикалов, продуктами которых являются оксид углерода и вода, что приводит, к появлению на поверхности подложки локальных высокотемпературных областей, на которых протекают процессы оксидирования в присутствии оксида углерода и воды. Нанесение пиролитического слоя оксида, который к тому же выполняет роль протектора, препятствует испарению образующегося оксида мышьяка из слоев, что приводит к улучшению их электрофизических свойств: повышению электрической прочности на порядок по сравнению с собственным термическими оксидами на данных подожках (табл. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате исследования кинетики формирования оксидных слоев на полупроводниковых подложках определены лимитирующие стадии процесса, что, в совокупности с результатами исследования состава, химических и физических свойств пленок, позволяет предложить механизм формирования оксидных слоев на поверхности подложек, включающий следующие основные последовательно-параллельные процессы (без учета сопряжений на поверхности): хемосорбция МОС, сопровождающаяся частичной деструкцией и эмиссией не содержащих металл компонентов продуктов распада; дальнейший окислительный термораспад

*Таблица 2*

Электрическая прочность оксидных покрытий, осажденных методом МО CVD

| МОС, подложка и способ осаждения | Условия процесса | | Электрическая прочность Е пр. $10^6$, В/см |
|---|---|---|---|
| | Т, °С | Газовая среда | |
| $Al(acac)_3$, GaAs (АГЧЦ), 1-зонный | 300 | Воздух | 5,4 |
| | 325 | - << - | 5,1 |
| | 375 | - <<- | 6,1 |
| $Al(acac)_3$, InP 1-зонный | 350 | O2 | 5,0 |
| | 450 | -<< - | 4,0 |
| $Ga(acac)_3$, GaAs (АГЧЦ), 1-зонный | 300 | Воздух | 2,8 |
| | 350 | - << - | 3,6 |
| | 600 | - << - | 1,2 |
| $In(acac)_3$, GaAs (АГЧЦ), 1-зонный | 200 | - << - | 1,1 |
| | 275 | - << - | 0,8 |
| | 350 | - << - | 3,3 |
| $In(acac)_3$, Si(КЭФ), 2-зонный | 450 | O2 | 0,4 |
| | - << - | N2O | 0,8 |
| | - << - | N2O+ O2 | 0,6 |
| | - << - | Ar | 0,2 |
| | - << - | - << - | 0,1 |
| | - << - | - << - | 0,1 |
| $Sb(C_2H_5)_3$: $C_4H_9OH$=1:1, GaAs(АГЧЦ) | 190 | - << - | 0,3 |
| $Sb(C_2H_5)_3$: $C_4H_9OH$=1:1, Si(КЭФ) | 190 | - << - | 3,7 |
| $Sb(C_2H_5)_3$: $C_4H_9OH$=1:1, GaAs (АГЧЦ) | 300 | - << - | 0,5 |
| $Sb(C_2H_5)_3$:$C_6H_5CH_3$=1:1, GaAs (АГЧЦ) | - << - | - << - | 0,9 |
| $Sb(C_2H_5)_3$:$C_6H_5CH_3$=1:1, Si (КЭФ) | - << - | - << - | 0,9 |
| $(C_3H_7)_2GaCl$, Si (КЭФ) | 300 | воздух | 2,9 |

*Таблица 2*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(C_3H_7)_2GaCl$, GaAs (АГЧТ-1) | - << - | - << - | 0,7 |
| $(C_3H_7)_2GaCl$, Si (КЭФ) | - << - | - << - | 0,5 |
| $(C_3H_7)_2GaCl$, GaAs (АГЧТ-1) | - << - | - << - | 0,3 |
| $(C_3H_7)_2AlCl$, GaAs (АГЧТ-1) | 400 | - << - | 0,9 |
| $(C_3H_7)_2InCl$, GaAs (АГЧТ-1) | 460 | - << - | 0,3 |

фрагментов молекул МОС с десорбцией продуктов распада и образованием соответствующего пиролитического оксидного слоя на поверхности подложки; инициирование продуктами распада МОС процесса низкотемпературного оксидирования компонентов подложки и образование собственного оксидного слоя в подложке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Миттов О.Н., Пономарева Н.И., Фетисова С.В. и др.* Получение пленок при термическом разложении трис-ацетилацетоната индия в аргоне // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 5. С. 996-1001.

2. *Миттов О.Н., Пономарева Н.И., Миттова И.Я. и др.* Формирование диэлектрических пленок на подложках из арсенида галлия при пиролитическом разложении эфирата триметилгаллия // Электрон. техника. Сер. 6. Материалы. 1983. Вып. 1(174). С. 32-33.

3. *Миттов О.Н., Пономарева Н.И., Миттова И.Я.* Осаждение пленок оксида сурьмы на полупроводниковые подложки методом МО CVD // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 6. С. 700-705.

4. *Миттов О.Н., Пономарева Н.И., Миттова И.Я.* Формирование оксидных покрытий на полупроводниках методом МО CVD с использованием алкилгалогенидов алюминия, галлия, индия // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 5. С. 539-545.

5. *Разуваев Г.А., Грибов Б.Н., Домрачев Г.А. и др.* Металлоорганические соединения в электронике // М.: Наука. 1972. 479 с.

6. *Разуваев Г.А., Грибов Б.Н., Домрачев Г.А. и др.* Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений // М.: Наука. 1981. 322 с.

7. *Wilmsen C.W., Kee R.W., Wager J.F. et all.* Interface formation of deposited insulator layers on GaAs and InP // Thin. Solid films. 1979. V. 64. № 1. P. 49-55.

8. *Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский И.Н.* Методы элементоорганической химии // М.: Наука. 1976. 483 с.

9. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела / Пер. с англ. А.Я. Шульмана; Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна // М.: Мир. 1980. 481 с.