МИКРОЭЛЕКТРОНИКА, 2019, том 48, № 2, с. 106–110

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 546.643:541

ФОРМИРОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСЛОЕВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ $A^{III}B^{V}$

© 2019 г. Ю. К. Ежовский*

Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет)
Россия, 190013, Санкт-Петербург
**E-mail: ezhovski1@mail.ru*

Поступила в редакцию 14.06.2018 г.

Представлены обобщенные результаты изучения процессов формирования нанослоев оксидов кремния и алюминия, полученных методом молекулярного наслаивания (атомно-слоевого осаждения) на поверхности бинарных полупроводников GaAs, InAs и InSb. Определены условия слоевого механизма роста поверхностных наноструктур и проведена оценка их некоторых диэлектрических характеристик.

DOI: 10.1134/S0544126919020030

ВВЕДЕНИЕ

Создание различного типа наноустройств представляет собой задачу, для решения которой необходимо разработать методы синтеза соответствующих материалов и изучить фундаментальные закономерности поведения нанообектов [1]. Особое место занимает электронная техника, где интенсивно ведутся разработки новых технологий, позволяющих создавать твердотельные наноструктуры на атомно-молекулярном уровне. Появление метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [2] позволило не только решить ряд важнейших задач микроэлектроники, но и создавать новый тип твердотельных структур – сверхрешетки. Однако высокая стоимость оборудования МЛЭ и невозможность групповой обработки изделий, вызвали развитие альтернативных методов. В последние годы для создания качественных ультратонких слоев интенсивно изучаются процессы атомно-слоевого осаждения (**АСО**) или “ALD-технология” (Atomic layer deposition) [3–5]. Достоинства и перспективность этого метода при создании субмикронных элементов интегральных устройств продемонстрировано в ряде работ [6–8]. ALD-технология базируется на процессах, известных ранее как молекулярное наслаивание (**МН**), физико-химические основы которого были разработаны еще в 70-е годы школой российских ученых под руководством В.Б. Алесковского [9]. Использующие газо-фазную подачу реагента и имеющие самоорганизующийся характер, такие процессы позволяют осуществлять групповую обработку изделий, что обеспечивает их рентабельность.

В настоящей работе представлены результаты исследований процессов синтеза и основных диэлектрических характеристик (проводимость, диэлектрическая проницаемость) нанослоев Al_2O_3, и SiO_2, полученных методом молекулярного наслаивания на поверхности монокристаллических пластин GaAs, InAs и InSb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использование поверхностных химических реакций позволяет осуществлять синтез низкоразмерных структур с контролем состава и толщины в пределах одного монослоя. Получение оксидных слоев обычно базируется на самоограничивающихся процессах хемосорбции галогенида металла (MCl_n) и паров воды в условиях предельного заполнения поверхности. Например, на гидроксилированной поверхности (символ |) процесс проводят по реакциям:

$$|\text{–OH})_m + \text{MCl}_n \rightarrow |\text{–O–})_m\text{MCl}_{n-m} + m\text{HCl}, \quad (1)$$

$$|\text{–O –})_m\text{MCl}_{n-m} + (n-m)\text{H}_2\text{O} \rightarrow |\text{–O –})_m\text{M}(\text{OH})_{n-m} + (n-m)\text{HCl}. \quad (2)$$

Значение m зависит от поверхностной концентрации гидроксильных групп и, например, для кремниевой матрицы $m \approx 2$ [10]. Многократное повторение реакций (1) и (2), с промежуточным удалением избытка реагентов и продуктов реакции, приводит к формированию оксидного слоя

заданной толщины. При этом необходимо, чтобы температурные условия ($T_п$) роста пленок бинарных соединений AB отвечали соотношению:

$$T_A^{\bullet}, T_B^{\bullet} \le T_n \le T_{AB}^{\bullet},$$

где $T_A^{\bullet}, T_B^{\bullet}, T_{AB}^{\bullet}$ – критические температуры конденсации компонентов A, B и соединения AB соответственно. Это исключают прямую конденсацию компонента A или B и процесс ограничивается формированием хемосорбированного монослоя. Кроме этого, поверхностные реакции (1) и (2) должны проходить в условиях, обеспечивающих полноту их протекания. Для этого необходима достаточно высокая активность гидроксильных групп поверхности. Ее оценка по шкале индуктивных констант Тафта для арсенид-галлиевой матрицы, проведенная, дало значение $\sigma_S = 5.25$ [11], что удовлетворяет условиям ($\sigma_S^* > \sigma_i^*$), для проведения поверхностных реакций с парами хлоридов ($\sigma_{i(\mathrm{Cl})}^* = 2.88$) кремния и алюминия [11].

В качестве подложек в работе использовались пластины арсенида галлия (АГЧТ-23-17 с ориентацией (100) и АГЭ-4-16 с ориентацией (110)); арсенида индия (эпитаксиальные структуры ИМН10/ПАИ-380-25,5 с ориентацией (111) и (100)) и антимонида индия (ИСЭ-0 с ориентацией (111)), прошедшие предварительное травление в метонол-бромном травителе (1–5% Br). По эллипсометрическим оценкам толщина остаточного оксидного слоя при этом на всех матрицах не превышала 2 нм.

Синтез оксидных нанослоев проводился в соответствие с реакциями (1) и (2) при давлении паров хлоридов соответствующего металла (P = 1–10 Па) и воды ($P \approx 100$ Па) с промежуточным удалением избытка реагентов и продуктов реакции. Процесс проводился в вакуумно-проточной установке при давлении остаточных газов не выше 10^{-1} Па.

Толщина слоев определялась по эллипсометрическим измерениям параметров Δ и Ψ, и рассчитывалась в приближении однослойной модели Друде–Тронстона [12]. Параметры Δ и Ψ измерялись на эллипсометре, собранном по схеме PQSA [13] с фиксированным компенсатором. В качестве источника линейно поляризованного света использовался лазер ЛГ-75 с длиной волны излучения 632.8 нм. Для повышения точности измерений осуществлялась магнитная модуляция светового луча. Погрешность в определении этих параметров не превышала ±0.01′. Эллипсометрический контроль показателя преломления синтезированных структур позволял идентифицировать их состав, который контролировался также по данным рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), с использованием спектрометра HP-5950A (излучение AlK_α с E_{K_α} = 1486 эВ) и СЭР-1 (излучение MgK_α с E_{K_α} = 1253 эВ).

Определение диэлектрических характеристик слоев проводилось как на используемых матрицах, так и на вакуумно-напыленных пленках алюминия на кремнии толщиной около 0.1 мкм. В качестве противоэлектрода использовались металлы никель или олово, имеющие необходимую работу выхода электронов.

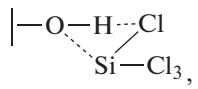
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение динамики роста слоев указанных оксидов при различных температурах подложки (рис. 1) и давлении паров реагентов показало, что для синтезируемых слоев SiO_2, и Al_2O_3, наблюдалась линейная зависимость $d = f(N)$, что указывало на сохраняющуюся активность гидроксилов и равномерное количество синтезированного поверхностного соединения в каждом цикле. Во всех случаях толщина пленки (d) была пропорциональна количеству циклов обработки (N) поверхности матрицы по реакциям (1) и (2):

$$d = d_0 N,$$

где d_0 – параметр роста слоев, показывающий усредненную толщину слоя за один цикл обработки одним и другим компонентами и характеризующий строение синтезированного слоя. Эта величина позволяет также оценивать степень заполнения поверхности растущим слоем и определять механизм его формирования.

Анализ серии зависимостей $d = f(N)$, полученных при различных температурах, позволил установить влияние температурных условий синтеза ($T_п$) на параметр роста слоев (рис. 2). Как видно из представленных результатов зависимости $d_0 = f(T_п)$ для SiO_2 и Al_2O_3 заметно отличаются, что объясняется, в первую очередь, особенностями хемосорбции хлоридов кремния и алюминия. Возрастание выхода поверхностных реакций для слоев SiO_2 с ростом температуры, указывало на активационный характер хемосорбции $SiCl_4$. В этом случае наиболее вероятно образование с гидроксильной группой активированного комплекса типа:



который сохраняет устойчивость вплоть до $T \approx 500$ K. Реализовать слоевой рост SiO_2 оказалось возможным только на GaAs и InAs при $T > 525$ K, когда параметр d_0 приближался к толщине монослоя для данного оксида. Для InSb заполнение поверхности кремний-оксидными группировками не превышало 0.5. Снижение значений d_0 для InAs и InSb при $T_п > 525$ и 550 K соответственно, вызвано как снижением плотности гидроксильных

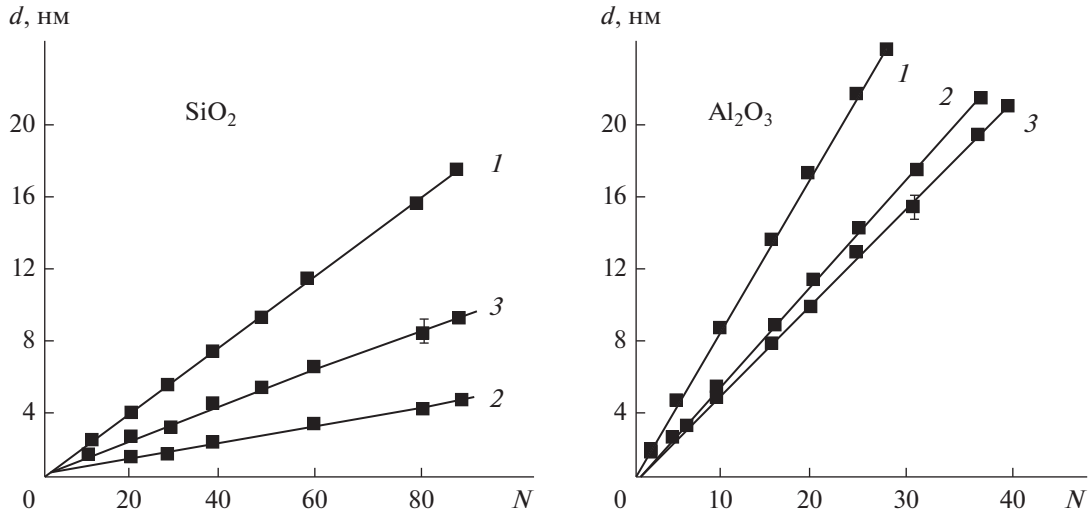


Рис. 1. Зависимость толщины от количества циклов для слоев SiO_2 и Al_2O_3 полученных, на (100) GaAs при $T = 403$ K (*1*); $T = 453$ K (*2*); $T = 523$ K (*3*) при давлении паров реагентов $P = 13$ Па.

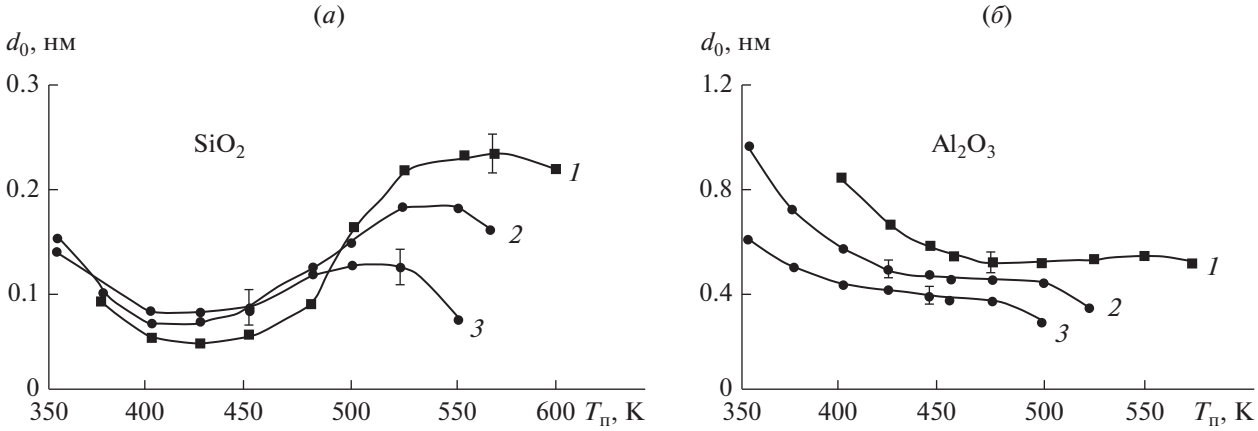


Рис. 2. Зависимость параметра d_0 для слоев SiO_2 (*а*) и Al_2O_3 (*б*) на GaAs (*1*), InAs (*2*) и InSb (*3*) от температуры синтеза при давлении паров реагентов $P = 13$ Па.

групп, так и термохимической неустойчивостью этих матриц в атмосфере галогенида кремния. В пользу этого указывают экспериментальные данные на GaAs, где OH-группы в этих же условиях термоустойчивы (рис. 2).

В отличие от диоксида кремния, при формировании слоев Al_2O_3 активационный характер хемосорбции не наблюдался. Высокие значения d_0 для слоев оксида алюминия, значительно превышающие средние размеры алюмокислородных тетраэдров, обусловлены тем, что их формирование осуществлялось за счет хемосорбции димера (Al_2Cl_6), преобладающего в составе паров. В этом случае реакции (1) и (2) могут протекать с $m = 1, 2, 3$. Преобладание того или иного направления определяется топографией гидроксильного покрова. При пониженных температурах ($T_п < 400$ K), когда условия 1 не соблюдаются, а плотность гидроксильных групп велика и возможно даже наличие молекул адсорбированной воды, формирование слоев Al_2O_3 осуществляется главным образом за счет взаимодействия реагентов в адсорбированном слое с максимальным значением m. Высокие значения d_0, при $T_п < 400$ K указывали на полимолекулярную сорбцию реагентов. Только при $T_п > 400$ K для InAs и InSb и $T_п > 475$ K для GaAs значения параметра роста слоев приближались к удвоенным размерам алюмо-кислородных тетраэдров. Это позволило полагать, что в данных условиях реализуется слоевой механизм формирования слоев Al_2O_3 с преобладанием реакции с $m = 2$ (рис. 2*б*).

Снижение значений d_0 при $T > 473$ K для InAs и $T > 453$ K для InSb вызвано, по всей вероятности не столько снижением плотности гидроксильных групп, сколько термохимической неустойчивостью этих матриц в атмосфере галогенида. В пользу этого указывает симбатное сужение диапазона

Таблица 1. Соотношение кислорода и металла в слоях оксида алюминия при различных температурах синтеза

$T_п$, K	423	473	523	553	573	773*
[O]/[Al]	4.0	2.3	1.8	1.5	1.5	1.5
[O]/[Si]	3	2.5	2	2	2	2

слоевого роста слоев как для Al_2O_3, так и SiO_2 с теплотой образования соединения в ряду GaAs, InAs, InSb (рис. 2). Следует отметить, что формирование слоев Al_2O_3 и SiO_2 на GaAs, InAs и InSb проходило по закономерностям аналогичным для кремниевой матрицы и других оксидов [10, 14], что указывало на их общий характер, свойственный процессу молекулярного наслаивания.

Электронографическое исследование структуры синтезированных пленок показало, что слои SiO_2 при всех толщинах и во всем диапазоне температур были аморфны. Алюмооксидные слои при $T_п < 450$ K при толщинах до 100 нм также были аморфны, и только при $T_п > 450$ K содержали α-Al_2O_3, причем, по мере увеличения толщины и температуры синтеза количество кристаллической фазы заметно возрастало. Наблюдаемое уширение дифракционных колец на электронограммах позволило оценить средний размер кристаллитов, который составлял от 2 до 20 нм в зависимости от толщины слоев. По всей вероятности в остове этих кристаллитов лежат оксидные группировки, образующиеся на ансамблях регулярно расположенных гидроксильных групп относительно однородных участков поверхности. Термообработка алюмооксидных слоев на GaAs ($T = 623$ K) вызывала значительное повышение интенсивности рефлексов на электронограммах и резкое увеличение размеров кристаллитов до 20–50 нм, т.е. приводила к практически полной кристаллизации слоя оксида алюминия.

По данным РФЭ спектров нанослоев указанных оксидов в них не обнаружены пики в области энергий 190–200 и 260–270 эВ, характерные для 2*s* и 2*p* уровней хлора. Некоторое расширение спектра по состояниям кислорода (530–531 эВ) указывало на присутствия гидроксильных групп. При толщинах оксидных слоев более 8 нм (глубина выхода электронов) сигнал от подложки в РФЭ спектрах полностью отсутствовал. Данный факт указывал на сплошность слоев при толщинах более 8 нм.

По сопоставлению площадей пиков РФЭС кислорода и металла было определено их соотношение в оксидном слое, синтезированном на GaAs при различных температурах (табл. 1). Результаты показали, что при $T_п = 423$ K оно повышено и с ростом температуры снижалось до стехиометрических значений. Аналогичные результаты наблюдались для слоев Al_2O_3 на кремниевой матрице [14]. Повышенное содержание кислорода при $T < 553$ K вызвано, по всей вероятности, гидратацией оксидного слоя, причем для оксида алюминия оно более существенно, что отражалось на его диэлектрических характеристиках.

ИК-спектроскопические исследования проведенные методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) пленок оксида алюминия, синтезированных на элементах GaAs при $T_п = 553$ K, подтвердили результаты, полученные по данным РФЭС. Хорошо различались максимумы поглощения с $\nu = 744$ и 835 см$^{-1}$, характерные для связи Al–O с координацией металла шесть и четыре.

Изучение диэлектрических характеристик нанослоев проводилось при напряженности электрического поля $E = 5 \times 10^4 - 1 \times 10^5$ В см$^{-1}$ на образцах с толщиной оксидного слоя 10–30 нм, когда исключались туннельные эффекты и проводимость уже не зависела от толщины слоя, а определялась только температурными условиями синтеза (рис. 3). Во всех случаях с повышением $T_п$ наблюдалось

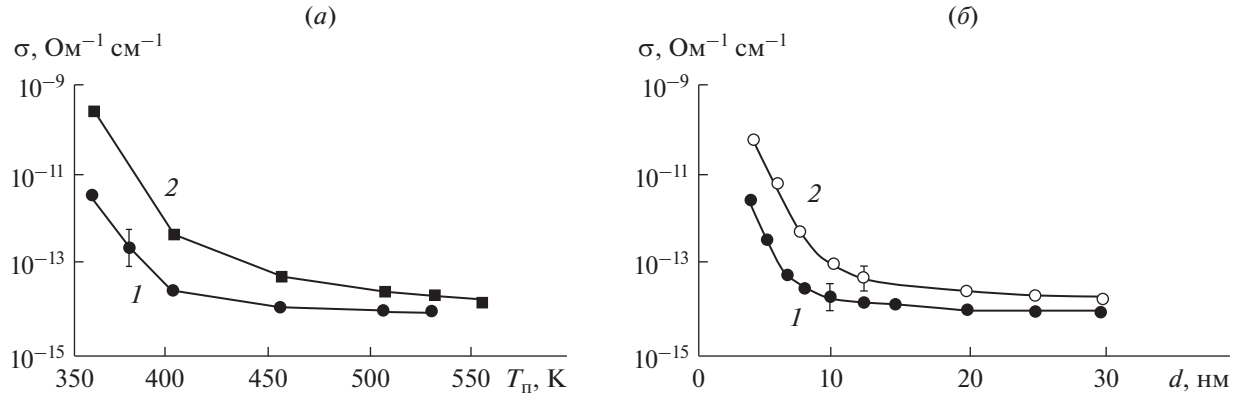


Рис. 3. Влияние температуры синтеза (*а*) ($d = 25$–30 нм) и толщины (*б*) ($E = 10^5$ В/см) слоев оксидов кремния (*1*) и алюминия (*2*) на их удельную проводимость.

Таблица 2. Диэлектрические характеристики оксидных нанослоев

№ пп	Состав оксида	Удельная проводимость, σ, ом$^{-1}$ см$^{-1}$	Электрическая прочность, E, В/см	Диэлектрическая проницаемость, ε	Тангенс потерь, tg δ
1	SiO_2	10^{-13}–10^{-14}	4×10^6	3.9–4.3	0.001–0.01
2	Al_2O_3	10^{-13}–10^{-14}	5×10^6	8–10	0.005

снижение проводимости до минимальных значений, которые характерны для условий слоевого роста наноструктур. Повышенная проводимость слоев при $T_п < 400$ K вызвана гидратацией оксидов и хорошо согласуется с данными РФЭС по соотношению [O]/[Al] в синтезированных слоях. В табл. 2 представлены экспериментальные результаты по определению основных диэлектрических характеристик нанослоев синтезированных в условиях слоевого роста.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярного наслаивания (атомно-слоевого осаждения) на поверхности GaAs и InAs и InSb осуществлен синтез нанослоев оксидов кремния и алюминия. Анализ влияния температурного фактора показал, что формирование оксидных наноструктур попеременной хемосорбцией паров галогенида металла и воды, может осуществляться по трем механизмам: реакцией между компонентами в полимолекулярном адсорбированном слое с образованием гидратированных оксидов, последовательном наращивании мономолекулярных слоев (слоевой механизм роста), образованием и последующим развитием двумерных островковых структур. При этом если в условиях слоевого роста хемосорбция $SiCl_4$ носила активационный характер и слоевой рост SiO_2 наблюдался только при $T_п > 500$ K, то для хлорида алюминия она протекает в виде димера по безактивационному механизму. Это приводит к высоким значениям параметра d_0 для Al_2O_3 для всех температурных режимов.

Результаты оценки основных диэлектрических характеристик пленок SiO_2 и Al_2O_3, полученных в условиях слоевого роста показали, что нанослои обладают достаточно высокими параметрами. Это позволяет использовать метод молекулярного наслаивания для создания качественных диэлектрических структур, в том числе и многослойных, в элементной базе микро- и наноэлектронных систем, например, подзатворного диэлектрика МДП-структур, емкостных элементов и барьерных слоев.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки (Проект 16.1798.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С. и Аливисатоса П. / Пер. с англ. Хачояна А.В. под ред. Андриевского Р.А. М.: Мир, 2002.
2. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Ченга Л., Плога К. / Пер. с англ. под ред. Алферова Ж.И. М.: Мир, 1989. 582 с.
3. *Suntola T.* Atomic layers epitaxy // Mater. Sci. Rep. 1989. V. 4. № 7. P. 261–312.
4. *Seidel T., Londergan A., Winkler L.* Progress and opportunities in Atomic Layer Deposition // Solid State Technol. 2003. № 5. P. 67–71.
5. *Miikkulainen V., Leskela M., Ritala M., Puurunen R.L.* Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 2. P. 021301–021401.
6. *Nishizava J., Kurabayash T.* Latest Molecular Layer Epitaxy Technology // Chemistry for Sustainable Development. 2000. № 8. P. 5–12.
7. *Ming X.* Assault on it RC road blocks led by atomic layer deposition // Solid State Technol. 2001. V. 44. P. 70–74.
8. *Gelatos J., Chen L., Chung H., Thakur R.* ALD for sub-90nm device node barriers, contacts and capacitors // Solid State Technol. 2003. V. 2. P. 44–48.
9. *Алесковский В.Б.* Химическая сборка материалов // Вестн. АН СССР. 1975. № 6. С. 48–54.
10. *Ежовский Ю.К.* Химическая нанотехнология оксидных и нитридных низкоразмерных структур на полупроводниковых матрицах // Микроэлектроника. 2010. Т. 39. № 3. С. 202–209.
11. *Ежовский Ю.К.* Количественная оценка реакционной способности поверхности твердых тел на основе индуктивных постоянных // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 209–219.
12. *Аззам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
13. *Громов В.К.* Введение в эллипсометрию. Л.: Изд. ЛГУ, 1986. 192 с.
14. *Ежовский Ю.К.* Формирование и диэлектрические характеристики нанослоев оксидов тантала и алюминия // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 6. С. 447–453.
15. *Цыганенко А.А., Мардилович П.П., Лысенко Г.М., Трохимец А.И.* ИК-спектроскопия в исследовании поверхности // Успехи фотоники. Вып. 9. Сб – Л. ЛГУ, 1987. С. 28–68.