

06.1; 10; 11; 12

© 1993

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА ВОЛЬФРАМА НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ

С.Г. Галанин, Г.Д. Кузнецов,
А.Б. Толстогузов, Е.Я. Черняк

Образование нитридов, в том числе нитрида вольфрама, происходит при высоких температурах, поэтому решение проблемы получения пленок нитридов на термоустойчивых подложках прямым термическим методом наталкивается на принципиальные трудности.

В данной работе ставилась задача получения пленок нитрида вольфрама на подложках из арсенида галлия, при этом температура образования нитрида вольфрама значительно превосходит температуру, с которой начинается разложение арсенида галлия; то есть необходимо обеспечить такие условия взаимодействия вольфрама и азота, при которых было бы возможным снижение температуры зоны реакции (в данном случае подложки) при сохранении протекания химической реакции образования нитрида вольфрама.

Получение пленок нитрида вольфрама велось ионно-лучевым распылением, при котором вольфрамовая мишень распыляется пучком ионов газа с осаждением продуктов распыления (ионов, одиночных атомов, димеров, тримеров и более сложных конгломератов) на подложку [1]. Метод ионно-лучевого распыления имеет три принципиальных отличия от термических методов. Это наличие ионной компоненты в потоке осаждающихся на подложку частиц, повышенная энергия нейтралей и нахождение этих нейтралей в возбужденном состоянии. Наличие этих трех факторов делает возможным решение поставленной задачи получения пленок нитрида вольфрама при пониженных температурах подложки.

Получение пленок нитрида вольфрама проводилось по трем принципиальным схемам.

А) Вольфрамовая мишень распыляется пучком ионов азота. При этом в возбужденном состоянии и обладающие повышенной энергией являются частицы и вольфрама, и азота.

Б) Вольфрамовая мишень распыляется пучком ионов аргона. Азот подается по трубке к подложке. Только частицы вольфрама обладают повышенной энергией, а атомы азота вступают в реакцию в нейтральном, „холодном“ состоянии.

С) Испарение вольфрама проводится методом твердофазной сублимации. Азот подается по трубке к подложке. И вольфрам, и азот поступают в зону реакции в виде атомов, находящихся в невозбужденном состоянии.

Это было сделано с целью выделения влияния повышенной энергии одного или обоих реагентов на химическое взаимодействие

атомов азота и вольфрама, на процесс образования нитрида вольфрама, на конечный фазовый и химический состав получаемых пленок и на их свойства.

Исследование получаемых пленок проводилось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) в режиме послойного анализа [2]. Выбор этого метода был связан с его высокой элементной чувствительностью (10^{15} - 10^{16} ат. см⁻³) и с возможностью определения химического и фазового состава пленок. К сожалению, абсолютный количественный анализ пленок методом МСВИ без специальной калибровки невозможен, однако даже данные относительных измерений позволяют оценить влияние, оказываемое повышенной энергией и химической активностью атомов вольфрама и азота, находящихся в возбужденном состоянии.

Из результатов анализа пленки WN на $GaAs$, сформированной в режиме А при комнатной температуре подложки (рис. 1), видно, что фазы WN и WN_2 образуются уже при комнатной температуре, в то время как их получение термическим методом требует температур 825 - 875 и 2000°C соответственно [3]. Содержание As и Ga в пленке определяется на уровне шума. В процессе роста пленки диффузия As и Ga в пленку практически отсутствует, что подтверждается сохранением стехиометрии $GaAs$ в приповерхностной области. На границе „пленка/подложка“ зарегистрирована фаза WGa , тогда как при нагреве эта фаза образуется при температуре не менее 1000°C . Толщина пленки составляла 500 \AA .

Формирование пленки в режиме А при температуре подложки $T = 600^{\circ}\text{C}$ не приводит к существенному изменению фазового состава пленки. Несколько уменьшается уровень WN , что соответствует известному по объемным материалам факту о протекании при $T = 600^{\circ}\text{C}$ реакции разложения с выделением фазы WN_2 . По сравнению с образцом, полученным при $T = 20^{\circ}\text{C}$, в этой пленке становятся различимыми от уровня шума уровни As и Ga ($1.5 \cdot 10^1$ и $2.7 \cdot 10^1$ для As и $1.6 \cdot 10^1$ и $2.3 \cdot 10^2$ для Ga). Наблюдается незначительная диффузия мышьяка и галлия в пленку с сохранением стехиометрии приповерхностной области $GaAs$. Снижается содержание WGa на границе. Полученная структура подвергалась прогреву при $T = 850^{\circ}\text{C}$ 15 мин. На обратную сторону подложки предварительно наносился защитный слой AlN . В прогретых образцах уменьшается содержание W и N и увеличивается содержание WN и WN_2 , что свидетельствует о протекании реакций образования, вызванных прогревом. Также в пленке возрастает содержание As и Ga : от $1.5 \cdot 10^1$ до $1 \cdot 10^2$, от $1.6 \cdot 10^1$ до $1 \cdot 10^2$ соответственно. Стехиометрия приповерхностной области $GaAs$ сохраняется. Слабое уменьшение уровня азота после прогрева показывает, что азот в пленке находится в связанном, а не в свободном состоянии, иначе пленка бы обезгасилась в ходе отжига. И наличие свободного азота на спектре вызвано воздействием фокусированного ионного пучка. На границе возрастает уровень WGa , причем в случае $T = 600^{\circ}\text{C}$ он опять же ниже. В целом можно говорить о термостабильности данных пленок.

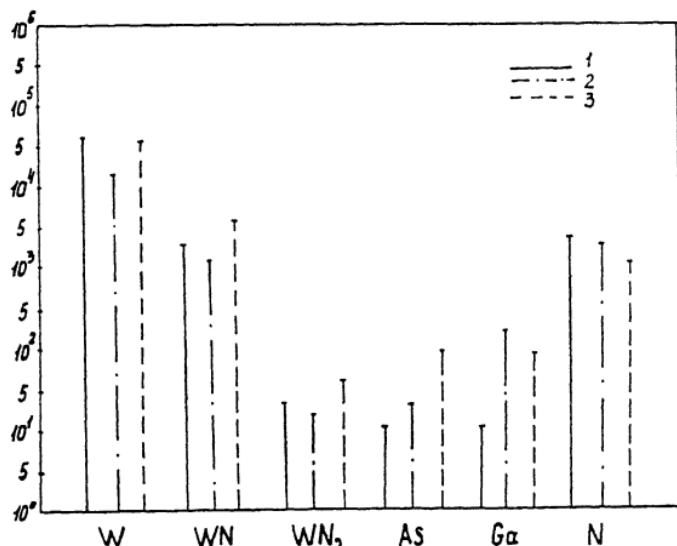


Рис. 1. Послойный анализ, выполненный методом МСВИ, пленки WN , сформированной на подложке $GaAs$ в режиме А: температура подложки $20^\circ C$, до отжига (1); температура подложки $20^\circ C$, после отжига $850^\circ C$ 15 мин (2); температура подложки $600^\circ C$, до отжига (3). I – интенсивность сигнала, имп/с.

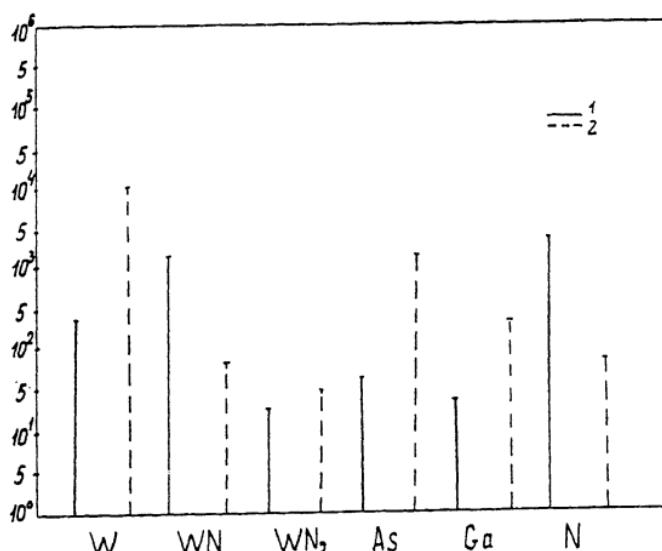


Рис. 2. Послойный анализ, выполненный методом МСВИ, пленки WN , сформированной на подложке $GaAs$ в режиме В: температура подложки $20^\circ C$, до отжига (1); температура подложки $20^\circ C$, после отжига $850^\circ C$ 15 мин (2). I – интенсивность сигнала, имп/с.

В пленке, полученной в режиме В (рис. 2) при комнатной температуре подложки, присутствуют фазы WN и WN_2 , но, в отличие от пленки, полученной в режиме А, их содержание снижено. Содержание As и Ga в пленке практически также неотличимо от уровня шума. Уменьшение содержания W связано с образованием фазы с малым содержанием азота W_2N . На границе еще регистрируется фаза WGa .

Пленка, полученная в режиме С, характерна практически полным исчезновением фазы WN_2 , резким снижением содержания фазы WN и высоким уровнем чистого W , что свидетельствует об отсутствии фазы W_2N . В пленке сильно возрастает содержание As и Ga .

Прогрев структур, полученных в режимах В и С при толщине пленок 500 Å, приводит к их разрушению. Увеличение толщины пленки до 1500 Å позволило сохранить структуру покрытую пленкой, полученной в режиме В. Пленка состоит практически из одного W . Фаза WN не регистрируется. Азот в пленке содержался в чистом виде, и отжиг привел к обезгаживанию пленки. В 100-1000 раз возросло содержание в пленке As и Ga . Нарушилась стехиометрия приповерхностного слоя $GaAs$. На границе произошло увеличение фазы WGa . Сильная диффузия As и Ga говорит о нестабильности пленки в ходе высокотемпературного отжига. Прогрев 850 °С 15 мин структур, сформированных в режиме С, приводит к их разрушению при толщине пленки до 2000 Å. Чисто вольфрамовая пленка не является диффузионным барьером, ее использование на арсениде галлия в качестве термостабильного покрытия ограничено.

Список литературы

- [1] Галанин С.Г., Мучник М.Л., Черняк Е.Я. // Сб. мат. I Всес. конф. по физическим основам твердотельной электроники, Л., 25-29 сент. 1989 г. Т.В. С. 187-189.
- [2] Волков С.С., Толстогузов А.Б. // Обзоры по электронной технике. Сер. Технология, организация производства и оборудование. 1988. В. 4 (1338). 48 с.
- [3] Самсонов Г.В., Уманский Я.С. Твердые соединения тугоплавких металлов. М.: Металлургиздат, 1957. 383 с.

Научно-исследовательский
технологический институт
Рязань

Поступило в Редакцию
30 ноября 1992 г.