

Влияние защитных пленок SiO₂ на диффузию атомарного водорода при гидрогенизации эпитаксиального n-GaAs

© А.В. Панин^{¶¶}, Н.А. Торхов^{*¶}

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

* Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов, 634045 Томск, Россия

(Получена 20 декабря 1999 г. Принята к печати 21 декабря 1999 г.)

С использованием методов атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии исследован рельеф поверхности пленок SiO₂ и их влияние на диффузию атомарного водорода в глубь полупроводника в процессе гидрогенизации. Показано, что при нанесении слоя диэлектрика на его поверхности образуются меза-структуры, проявляющиеся в виде гофрировки поверхности. Последнее обуславливает увеличение количества водорода, проникающего в глубь полупроводника в процессе гидрогенизации. Нанесение пленки диэлектрика на поверхность полупроводника приводит к реконструкции поверхности n-GaAs, заключающейся в образовании квазипериодического рельефа. Обработка в атомарном водороде поверхности n-GaAs, покрытой защитной пленкой SiO₂, приводит к изменению рельефа поверхности эпитаксиального слоя.

Введение

Гидрогенизация является одним из эффективных методов обработки полупроводниковых структур, приводящих к существенному улучшению их электрофизических характеристик [1–3]. Как правило, наблюдающиеся изменения обусловлены пассивацией атомами водорода различных электрически активных центров, расположенных на поверхности и в объеме полупроводника [4,5]. В то же время атомарный водород, получаемый из молекулярного за счет разложения в водородной плазме, может приводить к нарушению стехиометрического состава приповерхностного слоя полупроводника [6]. Поэтому при обработке в водородной плазме поверхность полупроводника покрывают защитной пленкой SiO₂ толщиной 5–10 нм [7,8]. При этом оказывается, что эффективность проникновения атомарного водорода в полупроводник при наличии на поверхности слоя SiO₂ может оказаться даже выше, чем при его отсутствии [8].

Данная работа посвящена исследованию влияния пленки SiO₂ на диффузию атомарного водорода в глубь полупроводника. С использованием методов сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии в работе исследуется структура поверхности GaAs, пленок SiO₂, а также влияние гидрогенизации структур SiO₂–n-GaAs на рельеф поверхности полупроводника.

Методика эксперимента

Образцы изготавливались на основе эпитаксиальных слоев n-GaAs(100), выращенных методом МОС гидридной эпитаксии на подложках n⁺-GaAs:Te с концентрацией $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Концентрация носителей заряда в эпитаксиальном n-GaAs:Sn составляла $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, толщина слоев — 0.5 мкм. Омический контакт создавался со

стороны n⁺-GaAs путем электрохимического осаждения GeNi/Au с последующим отжигом при температуре 450°C в атмосфере азота в течение 5 мин.

Для удаления собственного оксида поверхность n-GaAs обрабатывалась в аммиачном травителе (NH₃OH:H₂O = 1:5). Толщина остаточного оксида по данным эллипсометрии составляла ~ 6 Å. Пленки SiO₂ наносились на поверхность n-GaAs плазмохимическим методом. Температура нанесения слоев SiO₂ не превышала 300°C, что исключало миграцию атомов собственной матрицы кристалла по поверхности эпитаксиального слоя n-GaAs. Толщина пленок SiO₂, оцененная по данным эллипсометрии, варьировалась от 5 до 170 нм.

Обработка структур SiO₂–n-GaAs в потоке атомарного водорода проводилась при температуре 200°C в течение 5 мин. Остаточное давление в вакуумной камере составляло $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$, давление водорода в зоне обработки — $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$. Поток атомарного водорода создавался генератором на основе отражательного пеннинговского (*Penning*) разряда с полым катодом и самокалящимся элементом [8], который был удален от держателя образцов на расстояние 12 см. Напряжение горения разряда составляло 170–190 В при токе 2 А. Расход подаваемого в генератор водорода поддерживался электронным регулятором расхода газа на уровне 700 атм·см³/ч.

Послойный элементарный анализ пленок SiO₂ и приповерхностного слоя GaAs проводился на масс-спектрометре вторичных ионов MS-7201M с разрешением 30 Å. Измерялись зависимости сигналов вторичного тока ионов H⁺, Si⁺ и Ga⁺ от времени распыления.

Исследования морфологии поверхности GaAs и пленок SiO₂ проводились с использованием сканирующего мультимикроскопа СММ-2000ТА, серийно производящегося ЗАО "КПД" (Москва, МИЭТ) и работающего как в режиме СТМ (сканирующий туннельный микроскоп),

[¶] E-mail: tna@ic.tsu.ru

^{¶¶} E-mail: pav@ispmis.tsc.ru

так и в режиме АСМ (атомно-силовой микроскоп). Изображения поверхности непроводящих пленок двуокиси кремния получали в режиме АСМ. Использовались стандартные кантилеверы из Si₃N₄ (Park Scientific Instruments, USA, CA). Сканирование кантилевера по поверхности проводилось при поддержании с помощью обратной связи постоянного значения тока фотодиода, что соответствует сканированию в режиме с постоянной силой взаимодействия зонд-подложка.

Поверхность GaAs до нанесения пленок SiO₂, а также после их травливания исследовались в режиме СТМ. Пленку оксида кремния удаляли путем травления структуры в растворе плавиковой кислоты (HF:H₂O = 1:10). СТМ-измерения проводились платиновой иглой (Pt 99.99) в режиме постоянного тока. Напряжение между иглой и поверхностью полупроводника выбиралось равным 1.5 В. Все измерения проводились в атмосферных условиях при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты

Согласно данным вторичной ионной масс-спектрографии, пленки SiO₂ являются прозрачными для атомарного водорода. На рис. 1 приведены профили распределения концентрации положительных ионов H⁺, Si⁺ и Ga⁺ в структурах SiO₂-n-GaAs. Толщина слоев SiO₂ составляет 5, 38, 93 и 170 нм. В процессе гидрогенизации атомы водорода свободно проникают к границе раздела SiO₂-n-GaAs и диффундируют дальше в глубь полупроводника. Об этом свидетельствует наличие водорода в приповерхностной области GaAs во всех образцах независимо от толщины оксида кремния (см. кривую 1 на рис. 1, a-d). Как следует из анализа профилей распределения концентрации H⁺ в структурах SiO₂-n-GaAs (рис. 2), количество водорода, проникающего как в пленку диэлектрика, так и в приповерхностную область полупроводника, зависит от толщины слоя SiO₂. С увеличением толщины диэлектрика максимальная концентрация водорода понижается (рис. 2, кривые 1-4). Таким образом, наличие слоя SiO₂ приводит к более эффективному накоплению водорода в приповерхностной области n-GaAs.

Максимальная концентрация водорода ($5.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) в образцах с наиболее тонким слоем SiO₂, вероятно, обусловлена наличием пор в пленке тонкого диэлектрика. На рис. 3 приведено АСМ-изображение поверхности пленки SiO₂ толщиной 10 нм, полученное при увеличении $4 \cdot 10^6$ раз. Как видно из рис. 3, пленка является пористой. Размеры пор соизмеримы с величиной постоянной кристаллической решетки полупроводника. Подобная пористая структура диэлектрической пленки способствует беспрепятственному проникновению водорода в GaAs во время гидрогенизации. При увеличении толщины оксида кремния поры исчезают и количество водорода в слоях SiO₂ и n-GaAs уменьшается.

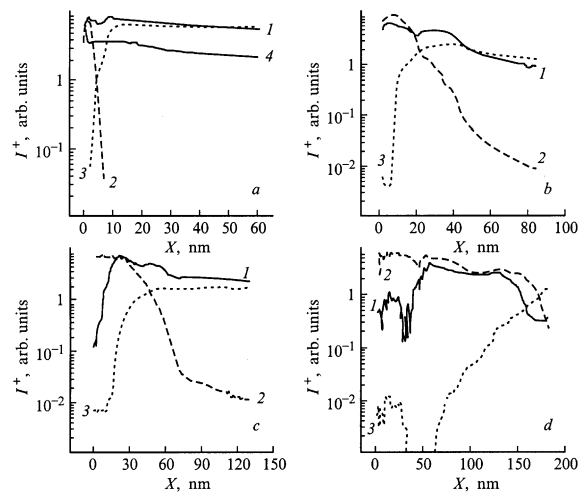


Рис. 1. Профили распределения концентрации положительных ионов H⁺ (1), Ga⁺ (2) и Si⁺ (3) в структурах SiO₂-n-GaAs с толщиной пленки SiO₂, нм: a — 5, b — 38, c — 93, d — 170. 4 — профиль распределения H⁺ в n-GaAs.

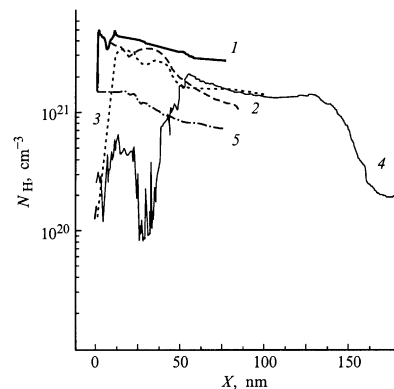


Рис. 2. Профили распределения концентрации положительных ионов H⁺ в структуре SiO₂-n-GaAs с различной толщиной пленки SiO₂, нм: 1 — 5, 2 — 38, 3 — 93, 4 — 170, 5 — профиль распределения H⁺ в n-GaAs.

На рис. 4 приведены АСМ-изображения поверхностей пленок SiO₂ толщиной 10, 38, 93 и 170 нм соответственно, полученные при увеличении в $1.6 \cdot 10^4$ раз. В результате проведенных исследований обнаружено, что после нанесения диэлектрика на его поверхности образуются периодические меза-структуры, проявляющиеся в виде гофрировки поверхности. Анализ изображений показал, что пленки SiO₂ обладают квазипериодическим волнообразным рельефом с характерным периодом и амплитудой, зависящими от толщины нанесенного слоя. С увеличением толщины SiO₂ от 10 до 170 нм геометрические размеры (период) холмов сначала увеличиваются от 200 до 400 нм по логарифмическому закону, а затем наступает насыщение. Высота холмов (амплитуда) не зависит от толщины пленки и остается неизменной в пределах 4–8 нм.

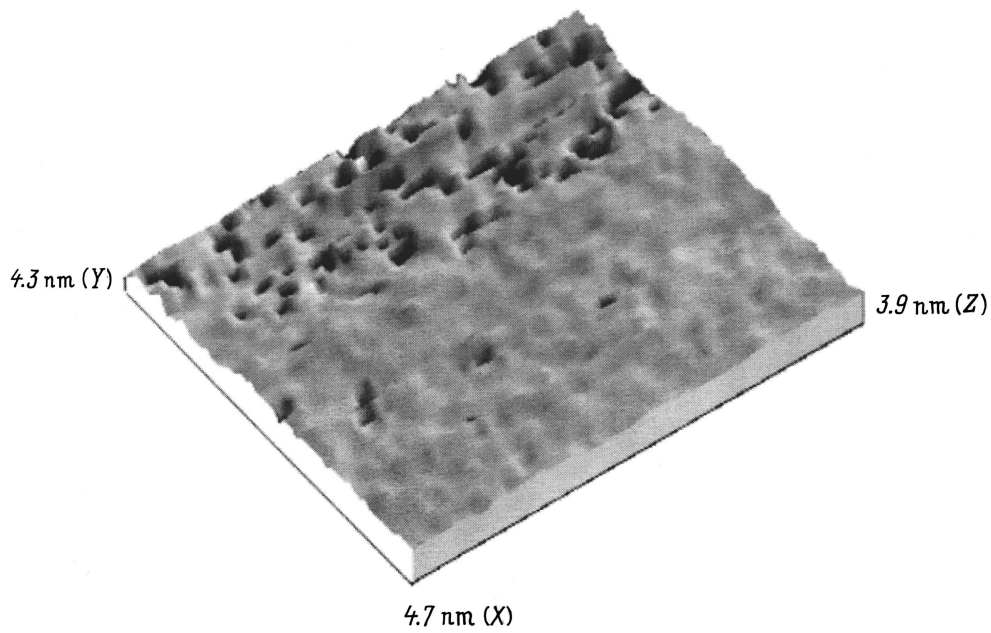


Рис. 3. СТМ-изображение поверхности пленки SiO_2 толщиной 10 нм. Увеличение $4 \cdot 10^6$ раз.

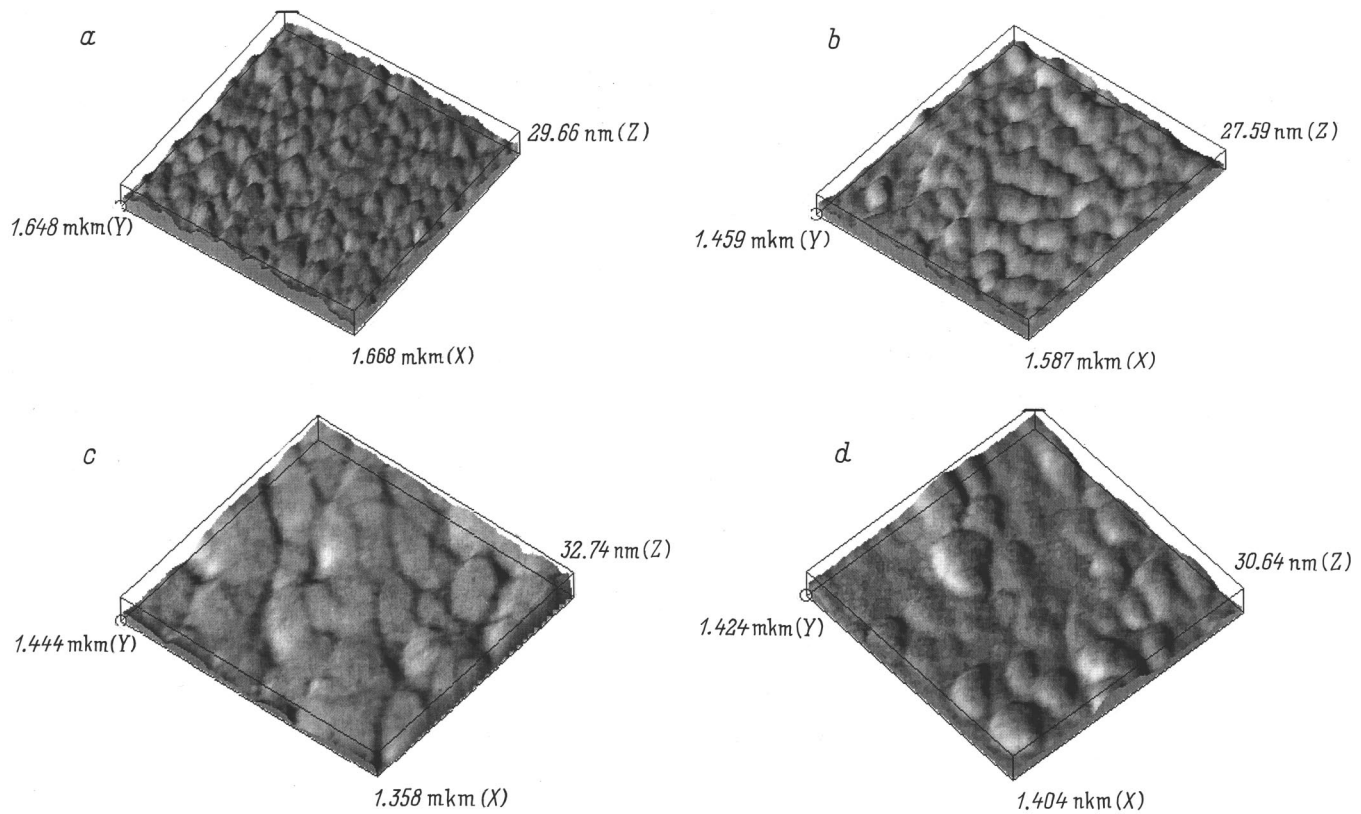


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности пленки SiO_2 толщиной, нм: *a* — 10, *b* — 38, *c* — 93, *d* — 170. Увеличение $1.6 \cdot 10^4$ раз.

Следует отметить, что появление подобного рельефа при нанесении тонкой пленки SiO₂ (рис. 4) не связано с исходной поверхностью полупроводниковой подложки. СТМ-изображения исходной поверхности *n*-GaAs до и после стравливания естественного окисла приведены на рис. 5 и 6 соответственно. Толщина собственного окисла, по данным эллипсометрии, составляла 3.5 нм. Из сравнения рис. 5 и 6 видно, что после обработки *n*-GaAs в аммиачном травителе шероховатость, обусловленная присутствием на поверхности естественного окисла, исчезает и поверхность полупроводника оказывается ровной. Максимальный размах высот (*peak to peak value*), определяемый как $S_y = Z_{\max} - Z_{\min}$ [9], составляет 23 нм (рис. 6).

Обработка структур SiO₂-*n*-GaAs в потоке атомарного водорода приводит к существенному изменению морфологии поверхности *n*-GaAs. Для проверки данного предположения пленка SiO₂ стравливалась в буферном травителе и с помощью сканирующего туннельного микроскопа исследовался рельеф поверхности GaAs. СТМ-изображения поверхности полупроводника до и после обработки атомарным водородом представлены на рис. 7 и 8 соответственно.

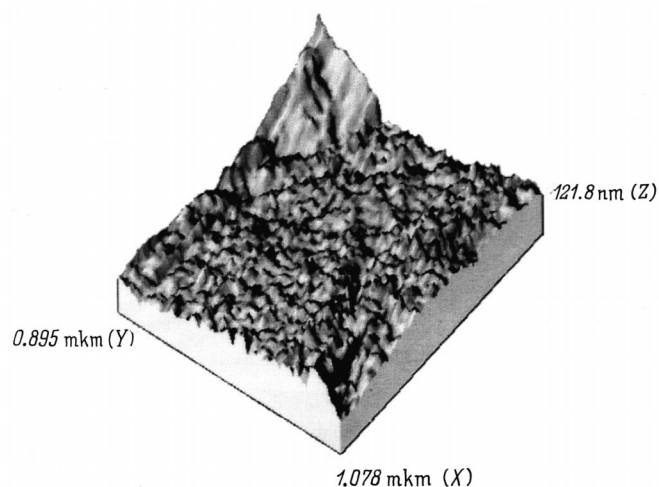


Рис. 5. СТМ-изображение поверхности *n*-GaAs с естественным окислом. Увеличение $1.6 \cdot 10^4$ раз.

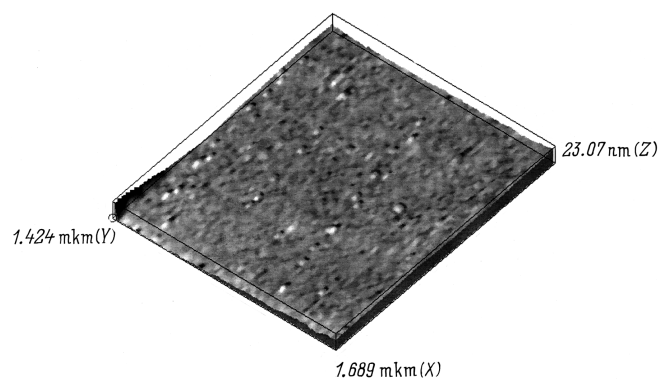


Рис. 6. СТМ-изображение поверхности *n*-GaAs после стравливания естественного окисла. Увеличение $1.6 \cdot 10^4$ раз.

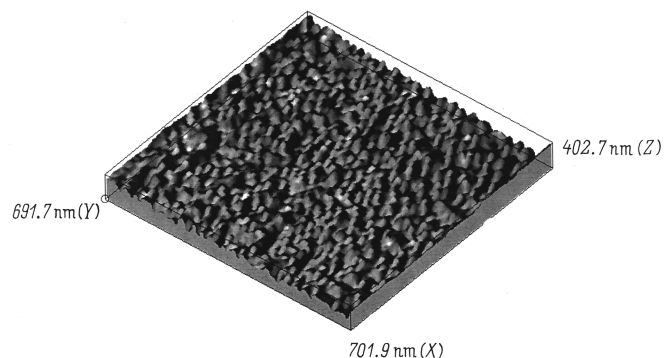


Рис. 7. СТМ-изображение поверхности *n*-GaAs после стравливания пленки SiO₂. Увеличение $3.2 \cdot 10^4$ раз.

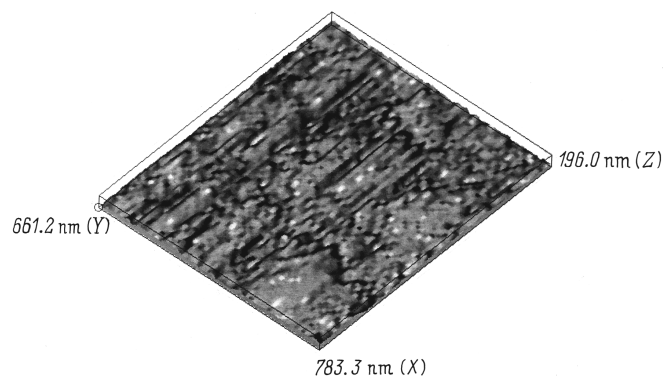


Рис. 8. СТМ-изображение поверхности *n*-GaAs после стравливания пленки SiO₂, подвергнутой обработке в атомарном водороде. Увеличение $3.2 \cdot 10^4$ раз.

В результате проведенных исследований установлено, что после стравливания слоя SiO₂ толщиной 10 нм поверхность *n*-GaAs оказывается более грубой по сравнению с исходной (до нанесения диэлектрика). Максимальный размах высот увеличивается более чем вдвое ($S_y = 403$ нм), а форма поверхности становится квазипериодической (рис. 7). Напротив, после обработки в атомарном водороде и последующего стравливания пленки SiO₂ поверхность *n*-GaAs оказывается гладкой. Максимальный размах высот составляет $S_y = 196$ нм (рис. 8).

Обсуждение экспериментальных результатов

Как известно, структурной основой всех кристаллических и аморфных модификаций диоксида кремния является кислородный тетраэдр SiO₄. Предполагается, что, как и в аморфных модификациях SiO₂, в пленках диоксида кремния возникают кольцевые структуры, преимущественно ориентированные параллельно поверхности полупроводниковой подложки. В трехмерной структуре окна этих колец образуют субмикроструктурные каналы радиусом 0.5 нм [10]. С последними связана заметная проницаемость слоев SiO₂ по отношению к атомам

водорода и гелия. Причем в рамках метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии не удастся обнаружить различия в структурах пленок SiO_2 , полученных плазменным и стандартным термическим окислением [11].

Возможной причиной более эффективного накопления водорода в приповерхностной области полупроводника при наличии пленки SiO_2 , а также максимального количества водорода в образцах с наименьшей толщиной оксида кремния может являться увеличение площади поверхности пленки. Как следует из рис. 4, максимальная площадь пленки оказывается у наиболее изрезанной поверхности толщиной 10 нм. В результате на такой пленке SiO_2 будет хемосорбироваться больше атомарного водорода, что приведет к увеличению потока атомарного водорода в глубь слоя SiO_2 .

Причины появления гофрировки на поверхности пленок SiO_2 неоднозначны. Это могут быть как зародышевый характер роста слоев, так и внутренние напряжения, возникающие в тонких пленках и на границе раздела пленка–подложка. Однако можно с уверенностью утверждать, что термические напряжения, возникающие вследствие различия коэффициентов термического расширения SiO_2 , ($0.48 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и GaAs ($5.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [12], а также напряжения несоответствия, обусловленные несовпадением параметров решетки сопрягающихся материалов, приводят к деформации кристаллической решетки нанесенной пленки диэлектрика. Наличие деформаций в структуре SiO_2 –*n*-GaAs по аналогии со структурами SiO_2 –Si [13] приводит к образованию микроскопических полостей, которые в процессе охлаждения структуры превращаются в макроскопические поры. Часть из них могут оказаться сквозными, что приведет к повышенной чувствительности границы раздела к адсорбционным процессам [10]. Очевидно, что с ростом толщины пленки количество пор уменьшается, а вместе с ним уменьшается и количество водорода в слоях SiO_2 .

Из анализа профилей распределения концентрации Si и Ga, приведенных на рис. 1, следует, что не существует резкой границы раздела между пленкой SiO_2 и подложкой *n*-GaAs, а есть некоторый пограничный слой, содержащий химические компоненты SiO_2 и GaAs. Известно, что в случае термически окисленного кремния толщина переходного слоя SiO_2 –Si с нарушенной стехиометрией является близкой как для толстых (~ 200 нм), так и для ультратонких (2.3–4.5 нм) пленок SiO_2 и составляет 2–3 нм [10]. В нашем случае при использовании пленок SiO_2 , полученных плазмохимическим методом, толщина переходного слоя оказывается гораздо больше. Одновременно наблюдается зависимость протяженности пограничного слоя от толщины оксида кремния.

Вероятно, что проникновение атомов Si в приповерхностную область GaAs и атомов Ga в пленку SiO_2 связано не с диффузией Si (вследствие достаточно низкой температуры нанесения слоев SiO_2), а с протеканием на поверхности *n*-GaAs химических реакций взаимодействия поверхностных атомов полупроводника и

продуктов реакции при плазмохимическом осаждении пленки оксида кремния [14]. Последнее подтверждается изменением рельефа поверхности полупроводниковой подложки после нанесения слоев SiO_2 .

Известно, что буферный травитель (раствор плавиковой кислоты) не травит GaAs. Поэтому после удаления пленки SiO_2 оставшийся рельеф поверхности GaAs должен отражать характер взаимодействия активных элементов плазмы с поверхностью полупроводника во время синтеза пленки диэлектрика. Как видно из рис. 7, рельеф поверхности GaAs сильно огрубляется и приобретает некоторую квазипериодичность, что свидетельствует о значительной реконструкции поверхности полупроводника, происходящей в процессе синтеза пленки SiO_2 .

Более гладкую поверхность GaAs после обработки структур SiO_2 –GaAs в потоке атомарного водорода (рис. 8) можно объяснить образованием на границе диэлектрик–полупроводник и в приповерхностной области GaAs тонкого слоя с высокой концентрацией водорода [15]. Этот тонкий слой гидрогенизированного GaAs обладает физико-химическими свойствами, отличными от свойств более глубоко лежащих слоев. В частности, скорость его химического травления меньше, чем скорость травления GaAs. Данный приповерхностный слой, образованный из малоподвижных молекул водорода, занимающих межузельное положение в решетке GaAs, является одновременно диффузионным барьером и может препятствовать диффузии атомов водорода как в глубь полупроводника, так и обратно. Это предположение подтверждает наличие максимумов на профилях распределения концентрации водорода вблизи границы раздела со стороны *n*-слоя.

Заключение

На основе анализа экспериментальных результатов установлено, что наличие пленки SiO_2 приводит к более эффективному накоплению водорода вблизи поверхности *n*-слоя GaAs. Количество водорода, проникающего как в пленку диэлектрика, так и в приповерхностную область полупроводника во время гидрогенизации, определяется рельефом защитной пленки и уменьшается с увеличением толщины слоя SiO_2 . Показано, что наличие защитной пленки SiO_2 приводит к существенному изменению морфологии поверхности GaAs при обработке в потоке атомарного водорода. Нанесение слоя SiO_2 на поверхность GaAs приводит к реконструкции поверхности, заключающейся в образовании на поверхности полупроводника квазипериодического рельефа. Однако в процессе обработки в атомарном водороде поверхность GaAs, покрытая защитной пленкой SiO_2 , становится гладкой.

Авторы выражают благодарность В.Г. Божкову за содействие при проведении экспериментов, а также В.А. Кагадей за обработку образцов в атомарном водороде.

Список литературы

- [1] A. Paccagnella, A. Callegari, E. Latta, M. Gasser. Appl. Phys. Lett., **55**, 259 (1989).
- [2] U.K. Chakrabarti, S.J. Pearton, W.S. Hobson, J. Lopata, V. Swaminathan. Appl. Phys. Lett., **57**, 887 (1990).
- [3] S.J. Pearton. J. Electron. Mater., **14a**, 737 (1985).
- [4] В.Л. Гуртовой, В.В. Дремов, В.А. Макаренко и др. ФТП, **29**, 1888 (1995).
- [5] J. Chevallier, M. Aucouturier. Ann. Rev. Mater. Sci., **18**, 219 (1988).
- [6] J.A. Schafer, V. Persch, S. Stock, Th. Allihger, A. Goldmann. Europhys. Lett., **12**, 563 (1990).
- [7] S. Balasubramanian, V. Kumar, N. Balasubramanian. J. Appl. Phys., **74**, 4521 (1993).
- [8] В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Н.А. Торхов. ФТП, **32**, 1343 (1998).
- [9] П.А. Арутюнов, А.Л. Толстихина. Микроэлектроника. **26**, 426 (1997).
- [10] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [11] K. Suda, T. Hattory. Surf. Sci., **168**, 652 (1986).
- [12] З.Ю. Готра. *Справочник по технологии микроэлектронных устройств* (Львов, Каменяр, 1986).
- [13] С.А. Литвиненко, В.Г. Литовченко, В.И. Соколов, В сб.: *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, № 9 (Киев, Наук. думка, 1985) с. 39.
- [14] Л.В. Храмова, Т.П. Смирнова, Е.Г. Еремина. Неорг. матер., **28**, 1662 (1992).
- [15] Н.А. Торхов, С.В. Еремеев. ФТП, **33**, 1209 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of protective SiO₂ films on atomic hydrogen diffusion under hydrogenation of epitaxial n-GaAs

A.V. Panin, N.A. Torkhov*

Institute of Strength Physics and Materials Science,
634021 Tomsk, Russia

* Scientific-Research Institute
of Semiconductor Devices,
634045 Tomsk, Russia

Abstract Surface reliefs of SiO₂ films and GaAs substrate have been investigated by atomic force and scanning tunneling microscopy. It has been shown that mesostructures appearing as corrugations on the film surface are formed during the insulator deposition. Such a goffer leads to the increase in the quantity of hydrogen that penetrates into the semiconductor during the hydrogenation. Insulator film deposition gives rise to the reconstruction of the n-GaAs surface which consists in the formation of the quasi-periodic relief. Treatment of the n-GaAs surface by protective SiO₂ films in the atomic hydrogen medium modifies considerably the epitaxial layer surface relief.