

研究简报

大面积砷化镓的等离子体氧化及 氧化层的 AES 和 XPS 分析

张冠生 唐厚舜 黄杜森 余夕同
(复旦大学)

赵国珍 钮成法
(一机部材料所)

1982年1月22日收到

提 要

用高频辉光放电产生氧等离子体进行 GaAs 阳极氧化, 直径 40mm 的晶片上可生长出均匀的无定形氧化膜, 击穿电场强度 $\pm 10^6 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电阻率 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 折射率 1.83—1.85 ($\lambda = 6328 \text{Å}$).

根据 AES-XPS 的分析, 刚生长的阳极氧化层, 沿深度可分为三层, 第一是缺砷层, 靠近表面, 厚度 $\sim 100 \text{Å}$; 第二层是中心区, 组成几乎不随深度变化, Ga/As 原子比 1.2—1.6, 用 XPS 发现此层的 As 为未氧化的砷和 As_2O_3 的砷, 第三层是从氧化物到 GaAs 的过渡区, 氧浓度开始下降, 此层富砷, 而且存在元素砷. 在 300°C 氮氛下退火一小时, 可得到过渡区变薄且组成均匀的层.

一、引 言

砷化镓的自体氧化, 在砷化镓的集成电路研制上有很大意义, 国外已有不少工作, 但热氧化和化学阳极氧化均有局限性, 最近几年报道了 GaAs 的等离子体自体氧化具有低温、干法、氧化物电学特性好等优点, 因而在 GaAs MOSFET^[1,2] 中得到应用, 但在大面积晶片上获得均匀的氧化层尚未见报道. 本文设计了一套高频辉光放电阳极氧化装置, 实验证明它能生长出性能较好的氧化物, 且在 $\phi 35$ 的大圆片上厚度不均匀性 $< \pm 5\%$. 为对其化学组成、结构作较全面的分析鉴定, 以便制出适用于 GaAs 集成电路的介质膜, 用 PHI 550 多功能电子谱仪结合氩离子溅射剥层技术进行了俄歇电子谱 (AES) 和 X 射线光电子谱 (XPS) 分析.

二、实验过程

为使氧化时放电集中在 GaAs 样品上, 许多报道^[3,4]是将样品台及样品四周用绝缘物

罩住,仅在中间部分被氧化,这在实用上有一定困难.本文进行了改造,并对直流辉光放电、高频辉光放电和辉光放电下加阳极偏压作了对比试验,最终设计了一套高频辉光放电阳极氧化装置,简图见图1.

高频电极为平板,接地极为圆筒,在圆筒下方是作为样品台的阳极板,所有电极均用铝合金制,样品台加直流偏压和加热,电极的形状、大小和相对位置对氧等离子体的密度、均匀性、稳定性有密切关系.样品装好后,盖上钟罩预抽空至 10^{-3} 托,通氧后再抽空至所需压力(一般为 0.6—1 托),同时对样品加热和加偏压,上述条件稳定后,启动高频振荡器进行 GaAs 自体氧化,阳极电流随氧化的进行逐渐变小,氧化开始时的电流密度一般为 1 mA/cm^2 ,当电流密度 $< 0.2 \text{ mA/cm}^2$ 时,氧化基本停止.

AES 的分析条件为: $E_p = 3 \text{ kV}$, $I_p = 1-1.4 \mu\text{A}$, $V_{\text{MOD}} = 4 \text{ eV}$, $V_{\text{MULT}} = 1100-1200 \text{ V}$, $RC = 0.1 \text{ s}$, $\text{SENS} = 10 \times$. XPS 的分析条件为: 激发源 400 W, Mg K α . 通过能量 20 eV, $RC = 10 \text{ s}$, 1s, 电子倍增器电压 2000V, 压力为 10^{-9} 托.

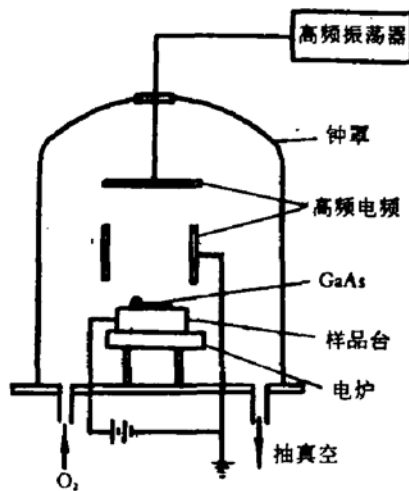


图1 氧等离子体阳极氧化装置简图

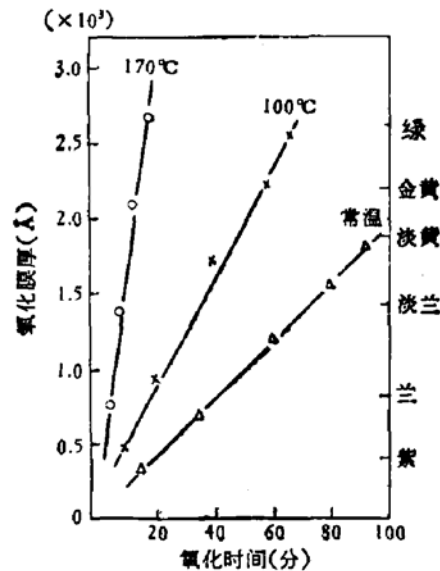


图2 氧化膜厚度与氧化时间的关系
氧压: 0.6 托 偏压: +45 V

三、结果与讨论

氧化速度 在装置、高频场强和氧压固定情况下,影响氧化速度的因素为阳极偏压和加热温度.图2为氧化层厚度和氧化时间的关系.可见常温时氧化速度很慢,平均为 20 Å/分 ,随加热温度提高,氧化速度增加很快,如在 100°C 为 40 Å/分 , 170°C 为 120 Å/分 .

厚度均匀性 摄有多种厚度的氧化层圆片的彩色照片(略),每片的颜色甚为均匀,同一片内不同部位的厚度数值由椭偏仪测得,厚度不均匀性 $< \pm 5\%$. 电学特性: 对 N 型 $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的 (100)GaAs, 厚度为 $800-1000 \text{ Å}$ 的自体氧化物测量了电学特性,用 $10^{17} \Omega$ 超高阻 10^{-14} A 微电流测量仪测量 $I-V$ 特性,在 $\pm 2 \text{ V}$ 时 $I-V$ 有很好的线性关系,由此算得氧化物的电阻率 $> 10^{15} \Omega \text{ cm}$, 其正向击穿电压在 10 V 以上(反向更高),击穿电场强度 $\pm 1 \times 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$, 在高频讯号 (1MHz) 时的 MOS $C-V$ 特性与报道^[5]的相似(图略).

折射率及结构 椭偏仪测得折射率为 1.83—1.85 (波长 6328 Å), 电子衍射图(图略)表明等离子体生长的氧化层其结构为均匀的无定形态, 在氮氛中 300°C 热处理一小时, 结构未变, 700°C 热处理后出现结晶状态。

AES 分析 GaAs 晶片在氧化前, AES 中有 C、O、Ga、As 的俄歇特征峰, 表明经一般清洗的样品表面存在 C 和相当量的 O, 经 3kV 氙离子点溅射 4 分钟后, 在 AES 中 C、O 峰消失, 基体中 C、O 含量在检出灵敏度以下。

AES 结合氙离子溅射得到氧化物不同深处 O、Ga、As 的俄歇峰强度变化, 由俄歇讯号计算 GaAs 自体氧化物的化学组成用下面归一化公式:

$$x'_i = \frac{\alpha_i I_i}{\sum_j \alpha_j I_j} \quad (1)$$

式中 x'_i 为经俄歇灵敏度因子校正后的元素 i 的原子百分浓度, α 为俄歇灵敏度因子的倒数, i 为被检测的所有元素, I 为俄歇峰强度。考虑到各元素溅射速度的不同, 再用择优溅射系数 s 进行第二次校正:

$$x = \frac{x'(x' + y')}{x' + sy'} \quad (2)$$

$$y = \frac{sy'(x' + y')}{x' + sy'} \quad (3)$$

式中 x 、 y 为经灵敏度因子和择优溅射系数校正后氧化物中 Ga、As 原子百分比。俄歇跃迁能、 s 及 α 参考 C. C. Chang^[5] 等的的数据, 本文核对后略作修改。

我们考察了不同氧化温度及热处理情况对氧化层组份分布的影响, 其典型结果如下: 图 3 是室温氧化, 厚度为 400 Å 的氧化物, 用 3kV 氙离子 3×3mm 面溅射, 边溅射边记录得到的氧化物—GaAs 界面处的 AES 经 α 和 s 校正后的组分深度分布。

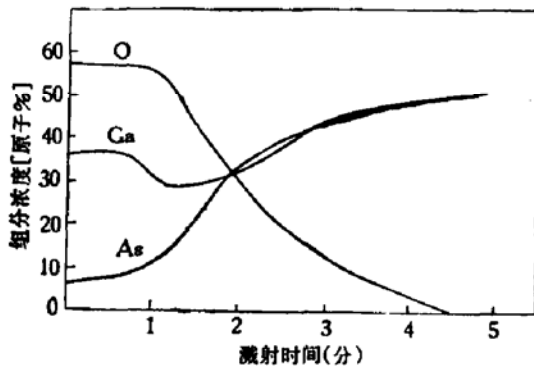


图 3 经灵敏度和择优溅射校正后的组分深度分布

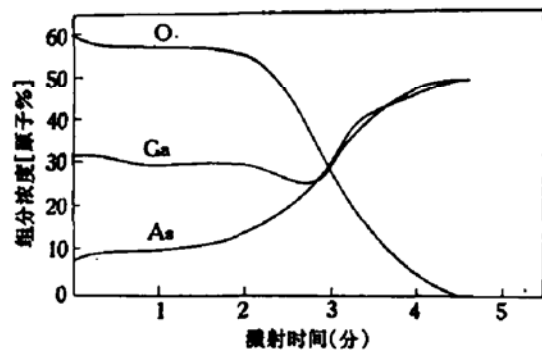


图 4 GaAs 自体氧化物 170°C 氧化经 300°C, N₂ 热处理一小时后界面情况

图 4 是 170°C 氧化, 厚度为 400 Å 样品, 并经 300°C N₂ 中热处理一小时的组份分布, 与前图比较, 稍加热生长并经热处理的界面组份分布较陡, 过渡区较薄。但热处理温度太高(如 700°C)时, 会加速表面砷氧化物的挥发, 使氧化物表层仅为氧化镓组成。

如图 5 所示, 图中可见表层已不存在砷原子。

图 6 为 170°C 氧化厚 1200 Å 的样品经 300°C 热处理一小时的组份分布, 与未热处理的室温氧化样品相比, 过渡区也较薄, 而且可明显看出, 在厚约 100 Å 的表层组成富 Ga

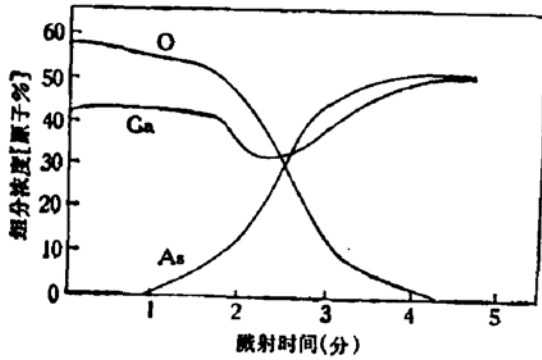


图5 GaAs 自体氧化物经 700°C, N₂ 热处理 30 分钟后组分深度分布

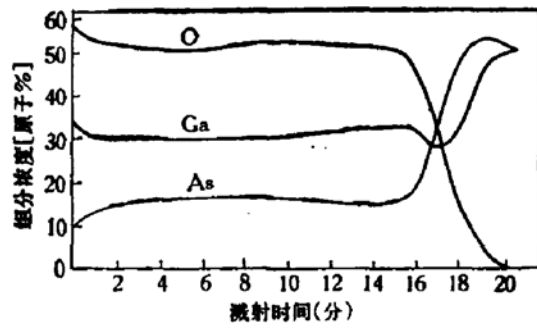


图6 GaAs 自体氧化物组分的深度分布, 氧化物厚 1200 Å, 170°C 氧化

中间层组成均匀, Ga/As = 1.6 (原子比), 在厚约 200 Å 的过渡区组成富 As, 且出现镓浓度的最低点。

在氧化物-GaAs 界面处出现富 As, 也为其他作者见到^[3]。对界面富 As 缺 Ga, 我们认为仅用一般的氧化机理——氧透过氧化层向界面同时金属向表面扩散进行氧化反应是不足以解释的。G. P. Schwartz^[6] 最近用 XPS 和 Raman 谱研究, 指出在界面可以存在下面化学反应:



我们认为以此可解释界面富 As 和缺 Ga。同理, 我们认为表层的缺 As, 不仅与表层 As 或 As₂O₃ 的挥发有关, 也与反应 (4) 的进行使 As 向内层输运有关。稍加热 (如 170°C) 生长并热处理使过渡区变薄, 乃与氧化速度较快及使界面处的 As 能较充分地氧化有关。这与 J. B. Theeten^[7] 的结论一致, 他用椭圆仪当场测量 GaAs 等离子体自体氧化过程, 指出界面处有较多的砷原子未被氧化, 而快速氧化时组成可达计量比。

XPS 分析: 从全谱图看出, 除 O、Ga、As 峰外, 杂质仅出现 C_{1s} 峰, 因此氧化设备中的电极、加热器等部件因溅射而使氧化物沾污不大。图 7 为氧化物厚 400 Å 的样品, 在不同深度处的 As_{3d} 谱线 (已根据 C_{1s} 束缚能校正)。a 为氧化物表层的谱线, 仅在 44.3eV 处出现一个 As_{3d} 峰。b、c、d 为分别经氩离子溅射 10、70、170 分钟后的 XPS, 在 As_{3d} 主峰右边出现一新峰, 二峰之间的束缚能位移约 2.7 eV。根据文献 [8] 所载的 As_{3d} 束缚能数据, 此为 As 的 As_{3d} 峰, 表明氧化物中有单质砷存在。随着溅射深度增加, 峰值位置向较低能态移动, 到最后又为一个峰。f 谱线表明为 GaAs 衬底的 As_{3d} 峰。

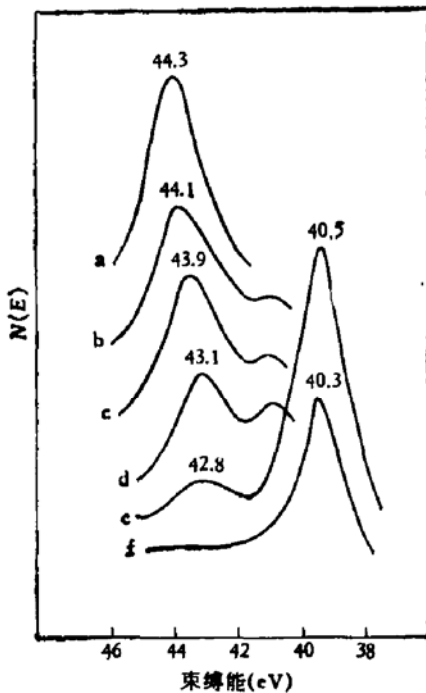
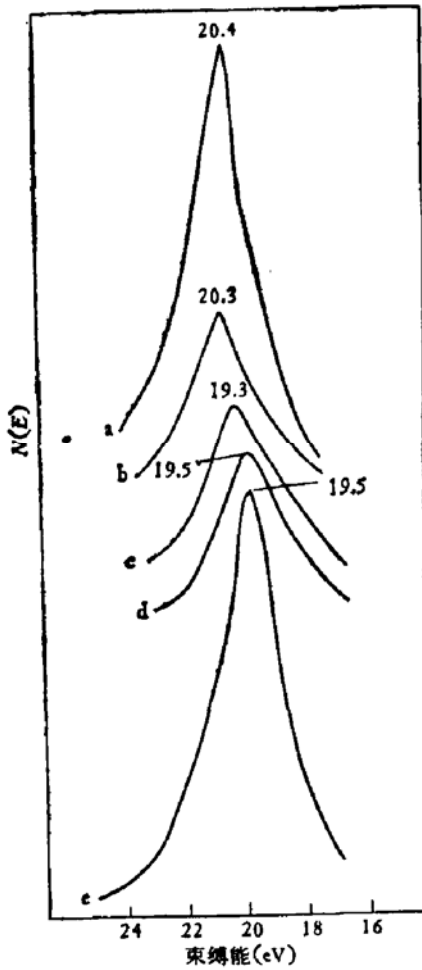
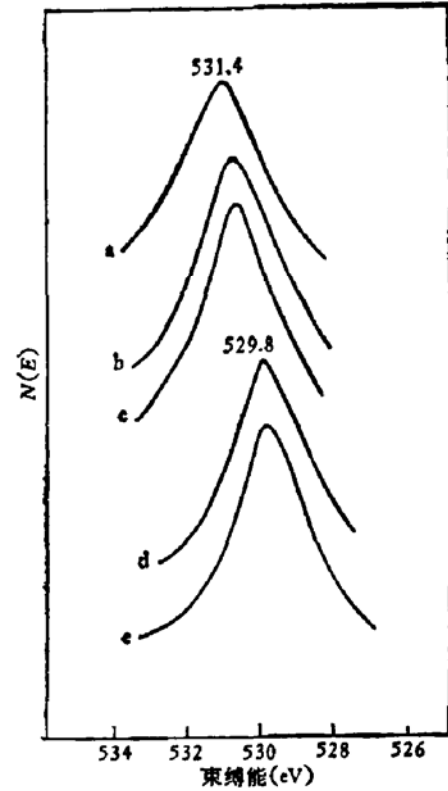


图7 GaAs 自体氧化物中 As_{3d} 的 XPS
a b c d e f
溅射时间(分) 0 10 70 170 190 210
倍增 (K) 1 3 3 3 3 10

图 8 为 Ga_{3d} 谱线, 峰值位置从表面的 20.4eV 溅射到衬底时为 19.4eV, 位移约 1.0eV,

图8 GaAs 自体氧化物中 Ga_{3d} 的 XPS

	a	b	c	d	e
溅射时间(分)	0	70	140	170	210
倍增 (K)	1	10	10	10	3

图9 GaAs 自体氧化物中 O_{1s} 的 XPS

	a	b	c	d	e
溅射时间(分)	0	10	70	170	190
倍增 (K)	10	10	30	30	10

表明前者为 Ga_2O_3 中的 Ga_{3d} 束缚能, 后者为 GaAs 中的 Ga_{3d} 束缚能. 氧化物中 O_{1s} 的峰值位置随溅射深度略有变化. 如图 9 所示, 束缚能从 531.4 位移至 529.8 eV, 这是因为 Ga_2O_3 中的 O_{1s} 比 As_2O_3 中的 O_{1s} 束缚能小些, 因此也说明在界面附近的氧化物主要为 Ga_2O_3 和单质 As 组成. XPS 的结果与 AES 堪称一致.

参 考 文 献

- [1] T. Mimura and M. Fukuta, *IEEE Trans.*, ED-27, 1147 (1980).
- [2] T. Sugano, *IEEE Trans.*, ED-27, 449 (1980).
- [3] R. P. H. Chang, *Thin Solid Films*, 56, 89 (1979).
- [4] N. Yokeyama, T. Mimura, K. Odani and M. Fukuta, *Appl. Phys. Lett.*, 32, 58 (1978).
- [5] C. C. Chang, *Surf. Sci.*, 48, 9 (1975).
- [6] G. P. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2269 (1980).
- [7] J. B. Theeten, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 378 (1980).
- [8] C. D. Wagner and W. M. Davis, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (1979).

Anodic Oxidation of GaAs in Oxygen Plasma and Qualitative Analysis of Anodic Oxide Films by AES and XPS

Zhang Guansheng, Tang Houshun, Huang Dusen Yu Xitong
(Fudan University)

Zhao Guozhen and Niu Chengfa
(Institute of Materials, Ministry of Machine Building)

Abstract

The anodic oxidation of GaAs is carried out in an oxygen plasma generation by r.f. glow discharge. The diameter of the wafer is 40 mm. The grown films are amorphous and uniform. The breakdown electric field of the oxide is $\pm 10^8 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, their resistivity is $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$ and the refractive index is 1.83—1.85 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$).

According to the analysis of the oxide films by AES-XPS the in-depth profiles for the as-grown anodic oxide display three distinct layers: The first is an arsenic-deficient layer near the surface with a thickness of $\sim 100 \text{ \AA}$. The second layer, a center region, has a nearly constant composition in depth, the concentration ratio of gallium and arsenic is 1.2~1.6. It is found using XPS that the arsenic in this layer corresponds to that of unoxidized arsenic and As_2O_3 . The third layer comprises the transition region from the oxide to GaAs. The oxygen concentration begins to decrease, this layer is arsenic rich and there is element As at the oxide-GaAs interface. On the annealing of the as-grown anodic oxide at about 300°C for 1 h in nitrogen, a relative homogeneous oxide layer with a thinner interface is formed.