

文章编号: 1672-8785(2021)12-0001-05

不同深宽比 GaAs 衬底的 Al₂O₃/HfO₂ 复合薄膜材料原子层沉积及能谱分析

王 仍^{1,2} 徐国庆^{1,2} 储开慧^{1,2} 李 宁^{1,2} 李向阳^{1,2}

(1. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083;

2. 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘 要: 利用热原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 技术在不同深宽比 GaAs 衬底上进行了 Al₂O₃/HfO₂ 复合薄膜的沉积。通过对其表面和能谱进行分析发现, 沉积温度对复合薄膜的摩尔比具有较大的影响。随着深宽比的增大, 其沉积表面和沟槽内会出现残留物; 随着 ALD 沉积温度的上升, 其沉积表面和沟槽内的残留物减少, 摩尔比趋向均匀。当深宽比为 2.2 并利用 150 °C 的低沉积温度时, 表面及底面基本无残留物。但当深宽比为 4.25 时, 150 °C 沉积明显有大量残留物。只有当温度升高到 300 °C 时, 表面和沟槽里复合薄膜的残留物才被明显消除。ALD 技术可以实现各种器件结构的全方位钝化, 这是其他化学气相沉积法无法比拟的。

关键词: Al₂O₃/HfO₂ 复合薄膜; 原子层沉积; 能谱分析

中图分类号: O484 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.12.001

ALD Deposition and Energy Dispersive Spectrum Analysis of Al₂O₃/HfO₂ Composite Films on GaAs Substrates with Different Aspect Ratios

WANG Reng^{1,2}, XU Guo-qing^{1,2}, CHU Kai-hui^{1,2}, LI Ning^{1,2}, LI Xiang-yang^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Al₂O₃/HfO₂ composite films were deposited on GaAs substrates with different aspect ratios by thermal atomic layer deposition (ALD). Through the analysis of surface and energy dispersive spectrum (EDS), it is found that the deposition temperature has a great influence on the molar ratio of the composite films. With the increase of the aspect ratio, there are residues on the surface and in the grooves. With the increase of the ALD deposition temperature, the residues on the surface and in the grooves decrease, the mole ratio tends to be uniform. When the aspect ratio is 2.2, using the low deposition temperature of 150 °C, there are basically no residues on the surface and in the grooves. However, when the aspect ratio is 4.25, there is

收稿日期: 2021-07-19

基金项目: 科技部国家重点研发计划项目(2018YFB0504701)

作者简介: 王仍(1980-), 女, 山东滕州人, 副研究员, 博士, 主要从事 II-VI 族材料生长方面的研究。

E-mail: rwang@mail.sitp.ac.cn

a large amount of residues. Only when the temperature rises to 300 °C, the residues on the surface and in the grooves can be obviously eliminated. ALD technology can realize all-round passivation of various device structures, which is unmatched by other chemical vapor deposition (CVD).

Key words: Al₂O₃/HfO₂ composite films; atomic layer deposition; energy dispersive spectrum analysis

0 引言

从 20 世纪 90 年代中期开始, 量子阱红外探测器 (Quantum-Well Infrared Photodetector, QWIP) 技术逐渐发展起来。其中以 GaAs/AlGaAs 为代表的量子阱技术逐渐成熟, 已成为重要的红外量子阱探测器^[1]。该器件在大阵面、高均匀性、高灵敏度和多波段等方面均取得了较大突破。通过调节 Al_xGa_{1-x}As 垒高和 GaAs 阱宽中的 x 参数, 能够实现对不同波长红外光的探测。与其他类型的红外探测器相比, QWIP 具有探测率高、响应率高和探测波长可调等众多优点。利用金属有机化学气相沉积 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 设备可生产出均匀性好、质量高、面阵大的多量子阱材料。这极大地推动了 QWIP 的发展。

QWIP 通常借助 MOCVD 技术, 在半绝缘 GaAs 晶圆上生长量子阱结构。常见的量子阱结构由 50 个宽度为 5.0 nm 的量子阱构成。这些量子阱被宽度为 35 nm 的 AlGaAs 晶层 ($x=0.28$) 所环绕。量子阱两侧均是由高浓度 n 掺杂 GaAs 组成的接触层^[2]。将二维光栅蚀刻到台面的顶层, 再继续蚀刻, 直至下接触层, 从而制造出探测器台面。最后, 制成金属触点。整个工艺过程中, 侧面漏电会严重影响器件性能。通常用等离子体增强化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 技术进行 SiN 的表面和侧面钝化。但随着器件深宽比的增大, PECVD 技术很难实现良好的侧面钝化。因此, ALD 技术开始崭露头角。作为一种单原子层沉积技术, 它可对样品的包裹性实现全方位无死角保护。

Wu L F^[3] 利用 ALD 方法在 InAlAs 上分别沉积了 Al₂O₃ 和 HfO₂ 薄膜。Al₂O₃ 层能够

减少界面氧化和捕获电荷的信息。与 HfO₂/InAlAs 薄膜相比, Al₂O₃/InAlAs MOS 电容在减少漏电流方面表现出更好的电学性能。Cao Y Q 等人^[4] 分别用等离子体增强原子层沉积 (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition, PEALD) 和热 ALD 两种方法在 GaAs 衬底上进行了 HfO₂/AlN 和 HfO₂/Al₂O₃ 复合薄膜的外延。结果表明, 采用 PEALD 制备的 AlN 界面层可以显著提高界面的热稳定性, 而 HfO₂/Al₂O₃ 复合薄膜在高温退火之后会产生大量氧化物, 且积累态电容会出现严重的衰减。然而, PEALD 也存在一定的局限性, 首当其冲的就是其三维共型性降低。当遇到有沟道或空洞的高深宽比衬底时, 热 ALD 在此类衬底上具有优异的三维共型性。

Chang P 等人^[5] 采用 MBE 技术在 InGaAs 衬底上先沉积了 3 个单原子层的 HfO₂, 然后分别外延了 3 nm 的 Al₂O₃ 和 4 nm 的 HfAlO 薄膜 (作为 3 个原子层 HfO₂ 的帽层结构), 形成 Al₂O₃/HfO₂ 和 HfAlO/HfO₂ 两种复合膜。与单层 HfO₂ 相比, 复合薄膜结构可有效提高钝化膜的热稳定性, 能够耐 800 °C 高温, 并且电容-电压特性较好, 没有明显的电容衰退。其等效氧化层的厚度分别为 1.46 nm 和 1.18 nm, 而且 HfAlO/HfO₂ 结构的漏电流更低。但由于 MBE 方法的生长成本特别高, 一般很少人会采用 MBE 方法制备钝化膜。因此, 研究 Al₂O₃/HfO₂ 双层复合钝化膜工艺及机理, 有效优化 GaAs 材料的表面和侧面钝化, 提高复合薄膜的耐热稳定性具有重要意义。该复合膜可通过与衬底表面原子成键, 使表面悬挂键饱和, 从而降低表面态并形成性质较稳定的表面、侧面钝化薄膜 (隔绝空气, 有效抑制表面的再次氧化)。

本文采用自主研发的热 ALD 技术在不同深宽比的 GaAs 衬底上进行 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合薄膜的外延, 并借助扫描电镜和能谱分析外延薄膜的形貌和摩尔比情况, 为高深宽比 GaAs 量子阱红外探测器的表面、侧面钝化奠定实验基础。

2 实验

首先, 利用 PECVD 设备在双面抛光的 GaAs 衬底上沉积出 500 nm 的 SiN 薄膜(作为掩膜层)。然后光刻出 2 μm 宽的槽, 并利用电感耦合等离子体 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 技术刻蚀掉 2 μm 宽的 SiN 表面, 露出 GaAs 衬底; 其余 SiN 仍然保留, 作为掩膜层。去除光刻胶, 再利用 ICP 分别刻蚀出 4.4 μm 和 8.5 μm 深的槽。最后, 将带结构的 GaAs 衬底放到热 ALD 系统中进行原子层沉积。

热 ALD 技术是将气相前驱体脉冲交替地通入反应室, 并在沉积基底上发生表面化学反应而形成薄膜的一种方法, 具有自限制和自饱和的特点。本实验中的热 ALD 沉积采用国产 KM-IC-T03 型设备。该设备包括源脉冲式输送系统、反应室、泵真空系统和控制系统四大部分。分别将三甲基铝 ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, TMA) 和四(甲乙胺) 铪 (TEMAHf) 作为金属 Al 前驱体源和金属 Hf 前驱体源, 并将 H_2O 作为氧源; 沉积温度为 150 ~ 300 $^\circ\text{C}$, 沉积厚度为 80 ~ 100 nm。

样品测试采用德国蔡司公司生产的 $\Sigma 300$ 场激发扫描电子显微镜(激发电压为 10 kV), 能谱测试采用 EDX 电制冷采集。

3 结果分析

图 1(a) 所示为低深宽比 (2.2:1) GaAs 衬底上的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合薄膜外延表面。可以看出, 表面和沟道较为洁净, 没有大量的残余物或颗粒。图 2(a) 所示为对其局部放大后的形貌。通过对 5 个区域进行能谱测试可以发现, 其沟槽的 Al/Hf 摩尔比明显小于表面的 Al/Hf 摩尔比, 如图 3(a) 所示。从中可以看出, 第五

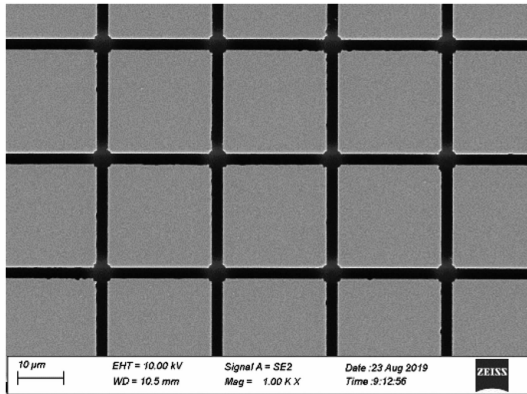
个区域的 O、Al、Hf 含量明显下降, 衬底 Ga、As 元素峰飙升。这说明热 ALD 用于这种低深宽比沟槽时, 薄膜的均匀性还有待提高。特别是沟槽内的薄膜沉积量需要加大, 后期可通过改变温度或气流来调整沉积速率和质量。

图 1(b) 所示为高深宽比 (4.25:1) GaAs 衬底上的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合薄膜外延表面。可以看出, 样品表面和沟槽里有一些沉积物, 另外该沟槽里还有一些规则的纳米棒状沉积物。图 2(b) 所示为在 6000 倍放大下看到的沟槽内部结构, 其纳米棒状沉积物的直径约为 270 nm, 长度约为 410 nm。能谱测试结果表明, 它的主要成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合薄膜材料, 其元素摩尔比如图 3(b) 中能谱分布的第 5 个点所示。Al/Hf 摩尔比与样品表面的情况基本一致, 说明棒状沉积物主要为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合沉积薄膜。综上可知, 由于深宽比增大, 在热 ALD 沉积过程中, 沟槽里很容易残留这种纳米棒状沉积物。

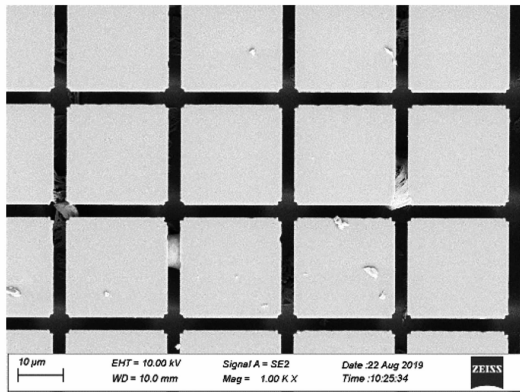
通过对比图 1(a) 和图 1(b) 可以看出, 高深宽比 GaAs 衬底容易残留沉积物。这与气流、吹扫、生长温度等均有关系, 因此在后期实验中再对工艺进行了各方面的优化。为进一步减少 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合薄膜在高深宽比 GaAs 衬底上的沉积形貌, 将沉积温度由 150 $^\circ\text{C}$ 提高到 300 $^\circ\text{C}$ 。图 1(c) 所示为利用热 ALD (300 $^\circ\text{C}$) 生长的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合薄膜在 GaAs 衬底上沉积的表面形貌。可以看出, 样品表面和沟槽里的沉积薄膜均匀平整, 没有大量冗余残留物。图 2(c) 和图 3(c) 所示分别为该样品的能谱测试区域和能谱分布图。从图 3(c) 的能谱分析可以看出, 无论是样品表面还是沟槽内部, 其摩尔比都比较均匀, 没有明显的波动。这说明沉积温度升高利于 O 离子与 Al 前驱体源和 Hf 前驱体源的结合, 沟槽和表面组分接近一致。

4 结论

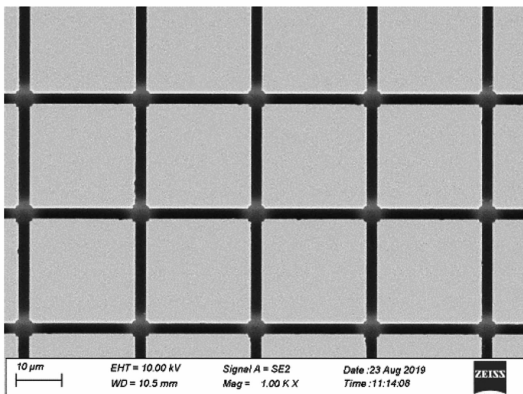
本文利用 ALD 技术分析和对比了在不同深宽比 GaAs 衬底上进行的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合薄膜沉积的形貌和元素分布。随着沟槽深宽比



(a) 4.4 μm深, 2 μm宽, 150 °C



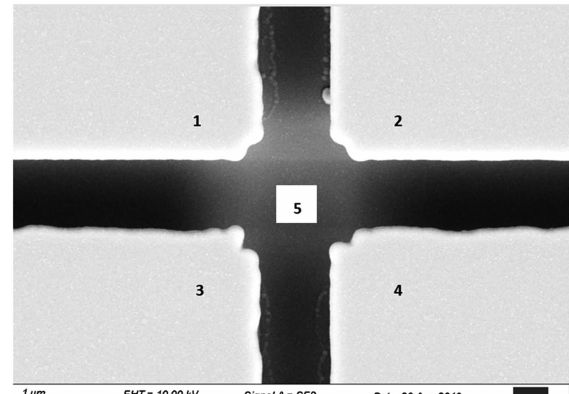
(b) 8.5 μm深, 2 μm宽, 150 °C



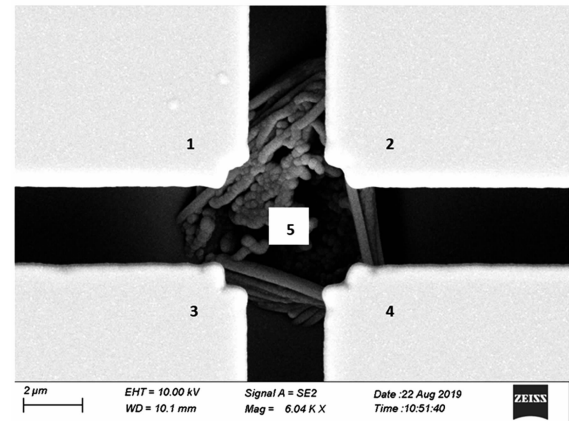
(c) 8.5 μm深, 2 μm宽, 300 °C

图1 Al₂O₃/HfO₂ 复合薄膜在 GaAs 衬底上的热原子沉积表面(×1000 倍)

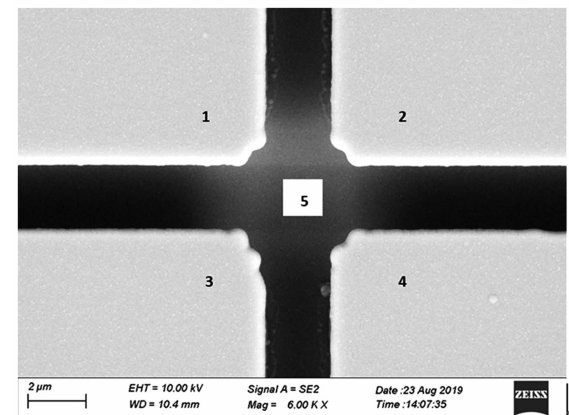
的增大,钝化过程中其沉积表面和沟槽内会有大量残留物。通过提高吹扫速率、增加生长温度等手段可以减少沟槽内残留物。当 ALD 沉积温度由 150 °C 增加到 300 °C 时,其沉积表面和沟槽内残留物明显减少。300 °C 高温沉积的复合薄膜在沟槽和表面的摩尔比具有一致性,



(a)



(b)



(c)

图2 Al₂O₃/HfO₂ 复合薄膜在 GaAs 衬底上的热原子沉积表面的局部放大图(×6000 倍)

150 °C 低温沉积复合薄膜沟槽内的摩尔比偏低。当深宽比为 2.2 并利用 150 °C 的低沉积温度时,表面及底面基本无残留物。但当深宽比为 4.25 时,150 °C 沉积明显有大量残留物。只有当温度升高到 300 °C 时,表面和沟槽里复合薄膜的残留物才被明显消除。对于深宽比为 4 以上的表面和侧面钝化,沉积温度至少应为

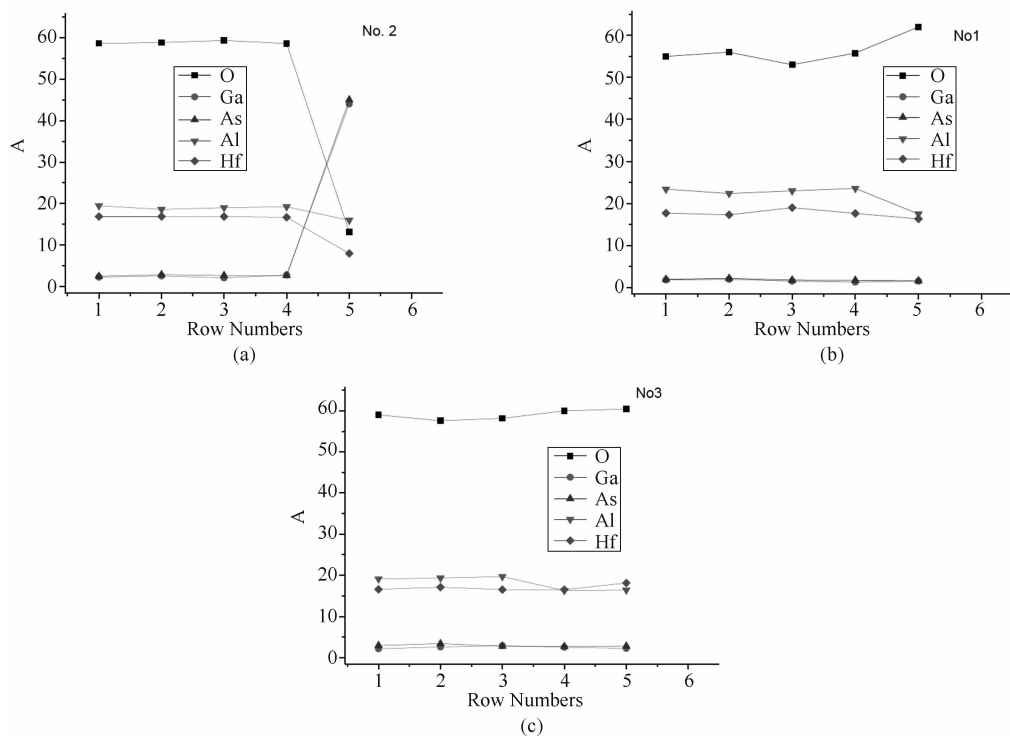


图 3 不同 ALD 沉积条件下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合薄膜的元素分布图

300 °C。本文初步探索了高深宽比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 复合薄膜的侧面及底面钝化方法, 为后期高性能 GaAs QWIP 的研制奠定了基础。

参考文献

- [1] 王文鑫, 贾华宇, 李灯熬, 等. GaAs/AlGaAs 多量子阱探测器研究现状与应用 [J]. 激光杂志, 2018, **39**(1): 1-7.
- [2] Billaha M A, Mukul K D. Performance Analysis of III-V Based Long Wavelength QWIP [J]. *IEEE J-SAC*, 2016, **4**(13): 116-123.
- [3] WU L F. Atomic-layer-deposited Al_2O_3 and HfO_2

on InAlAs: A Comparative Study of Interfacial and Electrical Characteristics [J]. *Chin Phys B*, 2016, **25**(10): 108101.

- [4] Cao Y Q, Li X, Zhu L, et al. Improved Thermal Stability and Electrical Properties of Atomic Layer Deposited HfO_2/AlN High-k Gate Dielectric Stacks on GaAs [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2015, **33**: 1-6.
- [5] Chang P, Lee W C. Passivation of InGaAs Using in Situ Molecular Beam Epitaxy Al and $\text{HfAlO}/\text{HfO}_2$ [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2010, **28**(3): 9-11.