

## Снижение трещинообразования при росте AlN на подложках Si методом хлоридно-гидридной эпитаксии

© Ш.Ш. Шарофидинов<sup>\*,†</sup>, В.И. Николаев<sup>\*,†</sup>, А.Н. Смирнов<sup>\*</sup>, А.В. Чикиряка<sup>\*</sup>, И.П. Никитина<sup>\*</sup>, М.А. Одноблюдов<sup>♦</sup>, В.Е. Бугров<sup>†</sup>, А.Е. Романов<sup>\*,†</sup>

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

† Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

• ООО „Совершенные кристаллы“, 194064 Санкт-Петербург, Россия

♦ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shukrillo71@mail.ru

(Получена 7 июля 2015 г. Принята к печати 17 июля 2015 г.)

Основной проблемой при эпитаксиальном росте толстых слоев AlN на подложке Si является образование трещин, что затрудняет использование подобных структур для создания полупроводниковых приборов. В настоящей работе была продемонстрирована возможность получения слоев AlN без трещин толщиной более 1 мкм с зеркально-гладкой поверхностью методом хлорид-гидридной эпитаксии. Свойства выращенных слоев были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, оптической и сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии.

### 1. Введение

Нитрид алюминия (AlN) — прямозонный полупроводник с большой шириной запрещенной зоны ( $E_g = 6.2$  эВ) перспективен для создания ультрафиолетовых светодиодов, фотодетекторов, электроакустических приборов, транзисторов с высокой подвижностью электронов и множества других применений. В силу высокой стоимости и труднодоступности объемных кристаллов и пластин AlN, широкое распространение получил гетероэпитаксиальный рост пленок AlN на подложках из других материалов, таких как карбид кремния (SiC), сапфир ( $Al_2O_3$ ) и кремний (Si). С точки зрения физических свойств SiC является наиболее подходящим материалом для гетероэпитаксиального роста слоев AlN, так как имеет малое рассогласование постоянных кристаллических решеток с AlN ( $\sim 1\%$ ), высокую теплопроводность и химическую стойкость при высоких температурах. Однако широкое применение подложек SiC сдерживается их высокой стоимостью. Альтернативой в данном случае может стать кремний, который в настоящее время все шире используют в приборах нитридной электроники для снижения стоимости производства. Кремниевые подложки на порядок дешевле сапфировых подложек и на 2 порядка дешевле SiC подложек. В отличие от изолирующих сапфировых подложек, электрическая проводимость кремниевых подложек может контролироваться в широких пределах посредством легирования. По теплопроводности кремний в 6 раз превосходит сапфир, но в 3 раза уступает SiC. Кроме того, надо отметить, что получение качественных эпитаксиальных слоев AlN на Si сопряжено с рядом технологических трудностей.

Большое несоответствие параметров кристаллических решеток (19%) и заметное различие коэффициентов термического расширения между AlN и Si приводят к высоким механическим напряжениям и растрескиванию слоев с увеличением их толщины, именно поэтому большинство работ, ранее опубликованных по эпитаксии AlN на Si, посвящены росту тонких ( $< 1$  микрона) слоев [1–6]. Причем, как сообщается в [2], пленки сильно подвержены растрескиванию уже при толщинах 300 нм, при этом в них развиваются напряжения  $\sim 0.26$ – $0.56$  ГПа. Разработка технологии получения высококачественных слоев AlN на подложках Si представляет значительный как практический, так и научный интерес.

Ранее было предложено несколько подходов к улучшению качества слоев AlN на подложках Si. Использование сверхрешеток AlN/AlGaIn способствует релаксации напряжений в гетерогранице и снижению плотности дислокаций. Примерно такой же подход был апробирован при росте нитрида галлия, где в качестве буферного слоя выступает AlN, выращенный методом MOCVD [7]. Плотность прорастающих дислокаций может быть также эффективно снижена с использованием технологии селективного зарощивания (ELOG), подбора ростовых условий на начальной стадии образования слоя [8]. В работах [9,10] показано, что качество слоев AlN улучшается в случае нанесения промежуточного слоя 3C-SiC между AlN и Si(111). В данной работе мы исследовали возможность получения толстых слоев AlN без трещин на кремниевых подложках без использования дополнительных буферных слоев.

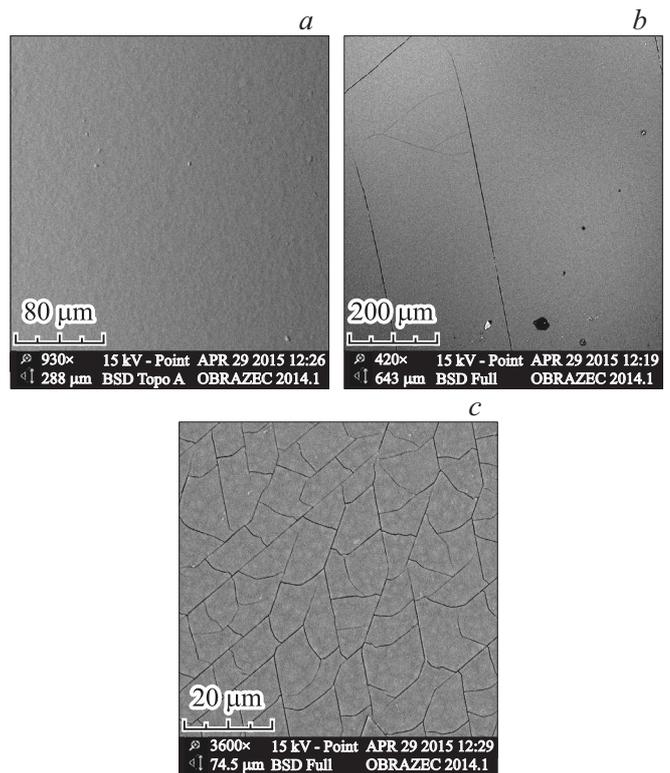
## 2. Эксперимент

Эпитаксиальные слои нитрида алюминия были выращены методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) в реакторе горизонтального типа. Осаждение пленки AlN происходило в результате газофазной реакции между трихлоридом алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) и аммиаком ( $\text{NH}_3$ ). Трихлорид алюминия синтезировался непосредственно в реакторе при пропускании газообразного хлористого водорода над металлическим алюминием. В качестве транспортирующего газа использовался аргон (Ar). Температура в зоне источника алюминия была  $550^\circ\text{C}$ , а в ростовой зоне  $T_g = 1130^\circ\text{C}$ , давление в реакторе было близко к атмосферному. В экспериментах использовались подложки кремния с ориентацией (111). Для получения качественных слоев AlN на Si важную роль играет последовательность отмывки и подготовки подложек перед ростом. Подложки Si отмывались в изопропиловом спирте при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. Затем подложки погружались в водный раствор плавиковой кислоты  $5\text{H}_2\text{O} : 2\text{HF}$  на 2 мин. После чего они загружались в реактор и продувались в потоке аргона, реактор медленно разогревался до ростовой температуры. По достижении ростовой температуры в ростовую зону подавался  $\text{AlCl}_3$  для насыщения поверхности Si алюминием и предотвращения образования  $\text{SiN}_x$ . С задержкой 30 с включалась подача  $\text{NH}_3$  и начиналось осаждение AlN. Рост продолжался в течение 15 мин. Скорость роста была около  $0.1 \text{ мкм/мин}$ . Для проверки воспроизводимости результатов была проведена серия однотипных ростовых экспериментов. Результаты измерений показали незначительный разброс физических параметров полученных образцов.

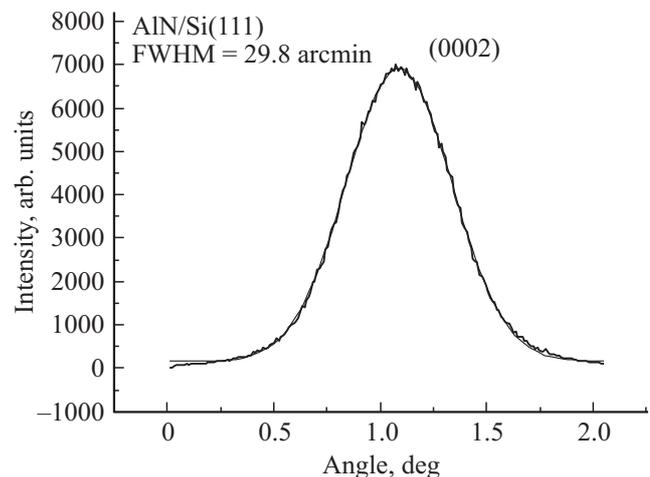
Морфология поверхности была изучена с использованием растрового электронного микроскопа JSM-7100F. Кристаллическое совершенство слоев AlN на Si было исследовано с помощью рентгеновской дифрактометрии. Измерения микрорамановских спектров проводились на спектрометрической установке T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon при комнатной температуре. Установка была снабжена конфокальным микроскопом Olympus BX41, что позволило фокусировать лазерный луч в пятно диаметром  $1 \text{ мкм}$ . Регистрация спектров проводилась с помощью ПЗС матрицы  $\text{CCD}-1024 \times 256-\text{Open-3LD}$ , охлаждаемой азотом. Для возбуждения рамановских спектров использовался непрерывный твердотельный лазер с диодной накачкой Nd : YAG ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$ ). Калибровка спектров проводилась по линии тестового образца Si(111).

## 3. Результаты

При оптимальном выборе параметров роста были получены слои AlN без трещин на большой площади подложки. Полученные слои были прозрачными и имели гладкую морфологию (рис. 1, *a*). Для этого проводилась обработка поверхности подложки в кислотном растворе,

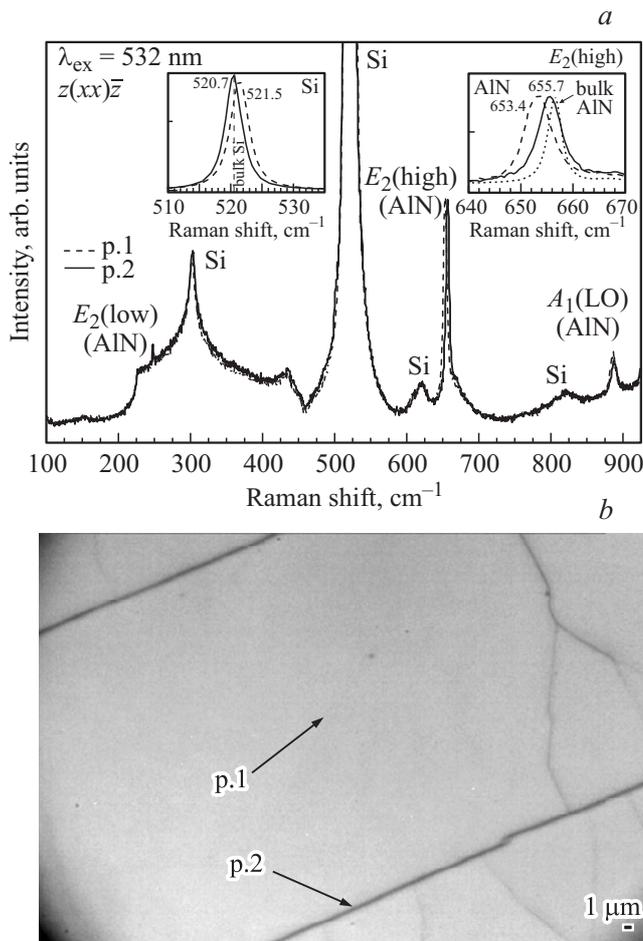


**Рис. 1.** РЭМ изображение слоев AlN на подложке Si(111) в зависимости от условий предростовой обработки и температуры роста: *a* — химическая обработка,  $T_g = 1130^\circ\text{C}$ ; *b* — химическая обработка,  $T_g = 1050^\circ\text{C}$ ; *c* — без химической обработки,  $T_g = 1050^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Рентгеновская кривая качания для слоя AlN, выращенного на Si(111).

чтобы удалить окись  $\text{SiO}_2$  с подложки. Лучший результат был достигнут при температуре роста  $1130^\circ\text{C}$ . На рис. 1, *b* показан слой, выращенный на подложке Si при тех же условиях, но при более низкой температуре роста  $T = 1050^\circ\text{C}$ . На рис. 1, *c* в представлен слой, выращенный на подложке без химической обработки.



**Рис. 3.** *a* — рамановские спектры образца AlN/Si(111), снятые в разных точках (р. 1 и р. 2). На вставках показаны спектры в области фоновой линии кремния (слева) и фоновой линии симметрии  $E_2(\text{high})$  нитрида алюминия (справа). *b* — оптическое изображение области, в которой снимались рамановские спектры.

Полуширина кривых качаний для лучших образцов (соответствующих рис. 1, *a*) составила  $\omega_\theta \sim 29$  угл. мин (рис. 2), что заметно лучше, чем указывалось для слоев AlN, выращенных методом ХГЭ, в работе [3].

На рис. 3, *a* представлены поляризованные рамановские спектры слоев AlN/Si(111), снятые в геометрии обратного рассеяния  $z(xx)\bar{z}$  в разных точках образца — в центре (р. 1) и на краю (р. 2) блока AlN (см. рис. 3, *b*). Здесь направление  $z$  совпадает с направлением роста слоя AlN, а направление  $x$  расположено в плоскости подложки. Слои AlN являются прозрачными для возбуждающего излучения с  $\lambda_{\text{ex}} = 532$  нм, поэтому при данной толщине слоя AlN ( $\sim 1$  мкм) в рамановском спектре, записанном с поверхности образца, наблюдаются полосы как от слоя AlN, так и от подложки Si(111). В спектрах имеются полосы, которые могут быть приписаны рассеянию на фонах симметрии  $E_2(\text{low})$ ,  $E_2(\text{high})$  и  $A_1(\text{LO})$  в слое AlN, что согласуется с правилами отбора для кристаллов со структурой вюрцита [11,12]. Исходя из

данных рамановской спектроскопии можно утверждать, что гексагональная ось слоев AlN направлена перпендикулярно плоскости подложки.

На правой вставке рис. 3, *a* приведены спектры, полученные в двух точках исследуемого слоя AlN в области фона симметрии  $E_2(\text{high})$ , а также спектр объемного (недеформированного) AlN. Видно, что частотное положение полосы фона симметрии  $E_2(\text{high})$  для обеих точек смещено в низкочастотную область относительно положения этой полосы в объемном AlN. Такой сдвиг связан с наличием в исследуемом слое упругих деформаций, имеющих характер растяжения в плоскости, перпендикулярной направлению роста слоя AlN. Используя данные о постоянных деформационного потенциала фононов в AlN [13], были рассчитаны величины напряжений в плоскости слоя AlN ( $\sigma_{xx}$ ). В центре блока величина  $\sigma_{xx}$  равна +0.50 ГПа, а на краю блока +0.14 ГПа.

Следует отметить, что в интерфейсном слое Si (в центре блока) также присутствуют упругие деформации, но имеющие характер сжатия в плоскости подложки, об этом свидетельствует тот факт, что фоновая линия Si смещена в длинноволновую область относительно ее положения в объемном Si (левая вставка на рис. 3, *a*).

#### 4. Заключение

В работе показана принципиальная возможность получения методом ХГЭ высококачественных толстых слоев нитрида алюминия (более 1 микрона) на кремниевых подложках без трещин. Определены значения напряжений в плоскости слоя AlN ( $\sigma_{xx}$ ), при которых возможно появление трещин, и степень их релаксации при трещинообразовании. Путем подготовки поверхности кремния и подбора ростовых условий получены слои AlN с полушириной кривых качаний рентгеновской дифракции около 29 угл. мин, что сопоставимо с результатами на сапфировых и карбид-кремниевых подложках. Полученные слои могут быть использованы при создании различных электронных приборов, например, в качестве изолирующего подслоя в высоковольтных AlGaN/GaN транзисторах с высокой подвижностью электронов.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант РНФ № 14-20-00086).

#### Список литературы

- [1] S. Raghavan, J. Redwing. *J. Appl. Phys.*, **96**, (5), 2995 (2004).
- [2] M.A. Mastro, C.R. Eddy, jr., D.K. Gaskill, N.D. Bassim, J. Casey, A. Rosenberg, R.T. Holm, R.L. Henry, M.E. Twigg. *J. Cryst. Growth*, **287**, 610 (2006).
- [3] В.Н. Бессолов, В.Ю. Давыдов, Ю.В. Жилиев, Е.В. Коненкова, Г.Н. Мосина, С.Д. Раевский, С.Н. Родин, Ш.Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, Hee Seok Park, M. Koike. *Письма ЖТФ*, **31**, (21), 30 (2005).
- [4] A. Dadgar, T. Hempel, J. Bläsing, O. Schulz, S. Fritze, J. Christen, A. Krost. *Phys. Status Solidi C*, **8**, 1503 (2011).

- [5] Y. Feng, H. Wei, S. Yang, Z. Chen, L. Wang, S. Kong, G. Zhao, X. Liu. *Sci. Rep.* **4**, Article 6416 (2014).
- [6] X. Wang, H. Li, J. Wang, L. Xiao. *Electron. Mater. Lett.*, **10** (6), 1069 (2014).
- [7] Ш.Ш. Шарофидинов, А.А. Головатенко, И.П. Никитина, Н.В. Середова, М.Г. Мынбаева, В.Е. Бугров, М.А. Одноблюдов, С.И. Степанов, В.И. Николаев. *Физика и механика материалов*, **22** (1), 53 (2015).
- [8] M. Ali, A.E. Romanov, S. Suihkonen, O. Svensk, P.T. Torma, M. Sopanen, H. Lipsanen, M.A. Odnoblyudov, V.E. Bougrov. *J. Cryst. Growth*, **315** (1), 188 (2011).
- [9] J. Komiyama, K. Eriguchi, Y. Abe, S. Suzuki, H. Nakanishi, T. Yamane, H. Murakami, A. Koukitu. *J. Cryst. Growth*, **310**, 96 (2008).
- [10] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилиев, Е.В. Коненкова, Л.М. Сорокин, Н.А. Феоктистов, Ш.Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, С.А. Кукушкин, Л.И. Метс, А.В. Осипов. *Оптич. журн.*, **78** (7), 23 (2011).
- [11] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto. *Phys. Rev.*, **181**, 1351 (1969).
- [12] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, R.A. Evarestov. *Phys. Rev. B*, **58**, 12899 (1998).
- [13] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S.A. Nishin, N.N. Faleev, H. Temkin, S. Zollner. *Phys. Rev.*, **63**, 125313 (2001).

Редактор А.Н. Смирнов

## Reduction of cracking during the growth AIN on Si substrates by chloride-hygride epitaxy

Sh.Sh. Sharofidinov<sup>\*+,</sup>, V.I. Nikolaev<sup>\*\*+•</sup>,  
A.N. Smirnov<sup>\*</sup>, A.V. Chikiryaka<sup>\*</sup>, I.P. Nikitina<sup>\*</sup>,  
M.A. Odnoblyudov<sup>♦</sup>, V.E. Bugrov<sup>+</sup>, A.E. Romanov<sup>\*+</sup>

\* Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

+ St. Petersburg National Research University  
of Information Technologies, Mechanics and Optics,  
197101 St. Petersburg, Russia

• Perfect crystals LLC,  
194064 St. Petersburg, Russia

♦ Saint Petersburg State Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The main problem with the epitaxial growth of thick layers of aluminum nitride on a silicon substrate is the formation of cracks, which complicates the use of such structures to create semiconductor devices. In the present study we demonstrated the possibility of producing layers without cracks with a thickness of more than 1 micron with a mirror-smooth surface, grown by chloride-hydrate epitaxy method. The properties of the grown layers were investigated by X-diffraction, optical and scanning electron microscopy and Raman spectroscopy.