

Создание карбидкремнийоксидных нанослоев на поверхности поликристаллического алмаза для использования их в качестве буферов при эпитаксии нитрида галлия

© П.А. Аверичкин*, А.А. Донсков*, М.П. Духновский⁺, С.Н. Князев*, Ю.П. Козлова*, Т.Г. Югова*, И.А. Белогорохов*

* Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности „Гиредмет“», 119017 Москва, Россия

⁺ Научно производственное предприятие «Исток», 141190 Фрязино, Россия

• Институт ядерных исследований Российской академии наук, 117315 Москва, Россия

E-mail: P_Yugov@mail.ru

(Получена 7 октября 2015 г. Принята к печати 7 октября 2015 г.)

Представлены результаты использования карбидкремнийоксидных ($a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$) пленок толщиной 30–60 нм, полученных пиролизным отжигом олигометилсилсесквиоксана $(\text{CH}_3\text{-SiO}_{1.5})_n$ циклолинейной (лестничной) молекулярной структуры, в качестве промежуточных слоев для хлоридно-гидридной эпитаксии нитрида галлия на подложках поликристаллического CVD-алмаза. При пиролизном отжиге $(\text{CH}_3\text{-SiO}_{1.5})_n$ в атмосфере азота при 1060 °С происходит карбонизация метильных радикалов с образованием химически связанных с кремнием атомов углерода, которые за счет ковалентной связи с кремнием образуют монослой (SiC) на поверхности $a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$ пленок. Показан рост островков GaN на таком промежуточном слое на подложках CVD-полиалмаза в процессе хлоридно-гидридной эпитаксии в вертикальном реакторе из газовой смеси GaCl–NH₃–N₂.

1. Введение

Высокочастотные полевые транзисторы на основе гетеропереходов AlGaIn/GaN являются в настоящее время наиболее перспективными для использования в мощных ВЧ и СВЧ системах нового поколения. Их преимущества в сравнении с приборами на основе арсенида галлия состоят в возможности получения большей СВЧ мощности, сохранении работоспособности при более высоких температурах и высокой радиационной стойкости. Уровень мощности таких приборов достиг столь высокого значения, что вопросы теплоотвода из активной области становятся принципиально важными и даже определяющими для возможности их применения. Традиционные для нитридной эпитаксии подложки сапфира совершенно не удовлетворяют этим требованиям теплоотвода. И даже теплопроводность карбида кремния, используемого в гетероэпитаксии нитридов для создания мощных приборов, уже не удовлетворяет возросшим потребностям [1,2].

Большое внимание в связи с этим уделяется разработке эффективных подложечных материалов для выращивания эпитаксиальных структур (ЭС). Подложки для выращивания ЭС на основе GaN должны иметь минимальное расхождение с нитридом галлия по параметрам решетки, коэффициентам термического расширения, а также иметь хорошую теплопроводность для снятия тепловых ограничений и хорошие изолирующие свойства, обеспечивающие минимальные потери на СВЧ. Кроме этого, они должны быть доступны по цене и технологичны в обработке.

Подложки из монокристаллического SiC отвечают большинству предъявляемых требований. Однако они являются весьма дорогостоящими и очень трудоемкими в обработке, что не позволяет им конкурировать, например с GaAs- и Si(111)-подложками, и успешно коммерциализироваться.

Подложки из Si(111) с технологической точки зрения весьма перспективны и экономически целесообразны, но их основным недостатком является низкая теплопроводность. Алмаз является перспективным материалом для выращивания структур на основе нитрида галлия благодаря большой теплопроводности, однако монокристаллический алмаз не может использоваться в указанных целях ввиду малых размеров и высокой стоимости. Заменой ему может служить поликристаллический CVD-алмаз, но технологии прямого выращивания на нем монокристаллического нитрида галлия отсутствуют.

В настоящей работе в качестве промежуточных нанослоев для выращивания слоев нитрида галлия на полиалмазе рассмотрено использование карбидкремнийоксидных пленок [3,4], имеющих на поверхности монослой карбида кремния.

2. Методика эксперимента

Осаждение пленок олигометилсилсесквиоксана (OMCCO) проводилось из жидкой фазы с последующим центрифугированием. Пиролизный отжиг проводился в аргоне при температуре 1100 °С в течение 6 ч или в установке хлоридно-гидридной эпитаксии в атмосфере азота при 1060 °С в течение 5 ч.

Структурный состав пленок ОМССО и преобразование их химических связей при пиролизном отжиге в тонких слоях на подложках кремния и полиалмазе изучали методами ИК- и РФЭС-спектроскопии по известным методикам. Исследования выполнялись на ИК-спектрофотометре „Bruker Equinox 55/S“ и РФЭС-спектрометрах ESCALAB МК-11 и РНІ-551. Идентификацию характеристических полос ИК-спектров проводили в соответствии с литературными и справочными данными. ИК-спектры в случае использования подложек кремния снимали в режиме пропускания, а для подложек полиалмаза — в режиме отражения. Обработку результатов РФЭС анализа осуществляли на ПК с использованием стандартных программ. Морфология и рельеф поверхности пленок изучались с помощью оптической микроскопии с контрастом Номарского. Технологические режимы наращивания соответствовали стандартному процессу хлоридно-гидридной эпитаксии в реакторе вертикального типа на подложке сапфира [5].

3. Экспериментальные результаты

Карбидкремнийоксидные слои [3] толщиной 30–60 нм формировались из осажденных на полиалмазных подложках пленок олигометилсилесквиоксана $(\text{CH}_3-\text{SiO}_{1.5})_n$ (ОМССО) циклолинейной (лестничной) молекулярной структуры путем пиролизного отжига ОМССО в инертной газовой среде. Исходная структура пленки $(\text{CH}_3-\text{SiO}_{1.5})_n$ представлена на рис. 1.

Как было установлено, при пиролизном отжиге осажденных пленок ОМССО в аргоне при температуре 1100°C протекает реакция дегидрогенизации (отделения водорода) метильных заместителей у атомов кремния по радикальному механизму без расщепления основных химических Si–O- и Si–C-связей в макромолекулах. При этом по мере карбонизации метильных радикалов возникают ковалентные связи атомов кремния с углеродом и образование монослоя карбида кремния на поверхности подложек. Сформированный таким образом общий неорганический слой карбидкремнийоксида представляется химической формулой $a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$ (a — аморфная структура). Структура пленки $a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$ после пиролизного отжига представлена на рис. 2.

Для лучшего понимания процессов, проходящих при пиролизном отжиге, был проведен анализ ИК-спектров циклолинейного (лестничного) ОМССО, осажденного на кремнии, в диапазоне 400–4000 cm^{-1} (рис. 3). Видно, что форма основной спектральной линии валентных колебаний Si–O-связей в соответствующей области спектра является весьма информативной. Асимметрия в лестничном построении структуры проявляется в раздвоении характеристического пика на коротковолновую 1020 cm^{-1} и на длинноволновую 1109.5 cm^{-1} области (кривая 1). При этом интенсивность поглощения в длинноволновой области спектра, соответствующая продольным Si–O–Si-связям в циклолинейных структурах, является доминирующей.

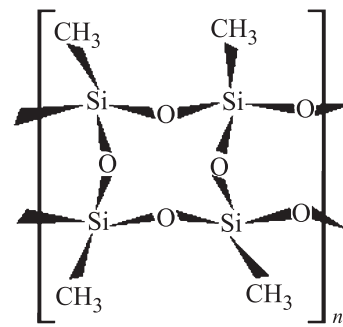


Рис. 1. Исходная структура осажденной пленки олигометилсилесквиоксана $(\text{CH}_3-\text{SiO}_{1.5})_n$.

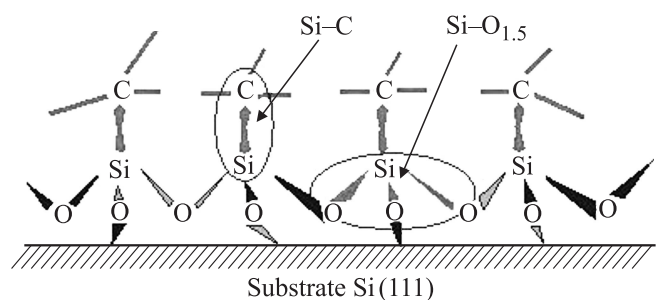


Рис. 2. Структура слоя карбидкремнийоксида $a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$ после отжига.

Кремнийорганическая группа Si–CH₃ в ОМССО интенсивно проявляется в валентной области 2970.89 cm^{-1} (на рисунке не показано) и деформационных областях 1271.73 и 767.15 cm^{-1} . Незначительное количество Si–ОН-групп в структуре ОМССО проявляется в валентной области 3639.64–3790.38 cm^{-1} (на рисунке не показано) и деформационной области 767.15 cm^{-1} .

В результате пиролизного отжига происходит глубокое структурирование в пленке ОМССО (рис. 3, кривая 2), сопровождающееся дегидрогенизацией метильных радикалов с преобразованием формы и положений пиков характеристических полос в ИК-спектре. В области 1020–1109.5 cm^{-1} происходит слияние двух полос (Si–O–Si) в одну полосу с вновь образованными химическими Si–C-связями. При этом наблюдается проявление общего минимума в валентной области 1093.65 cm^{-1} с четко разделенными минимумами от связей Si–O и Si–C (рис. 3) и в деформационных областях с минимумами 738.27 cm^{-1} .

Насыщение Si–O-групп вновь образованными группами Si–C заключается в слиянии спектров и увеличении общей полуширины сдвоенного пика в данной характеристической области почти в 2 раза. При отжиге происходит уменьшение содержания Si–ОН-групп в структуре и снижение интенсивности пиков соответствующих характеристических полос. Не изменяющийся при термообработке интенсивный пик в области ~ 609 cm^{-1} соответствует химическим связям Si–Si в кремниевой подложке.

При отжиге в установке хлоридно-гидридной эпитаксии при 1060°C в течение 5 ч насыщение Si–O-групп вновь образованными группами Si–C заключается в слиянии спектров и увеличении общей полуширины двояного пика в валентной области 1093.65 cm^{-1} (рис. 4). Однако четкого разделения пиков не происходит, по видимому, из-за недостаточно высокой температуры отжига.

При исследовании оже-спектров, полученных в процессе травления ионами аргона тонких пленок, ото-

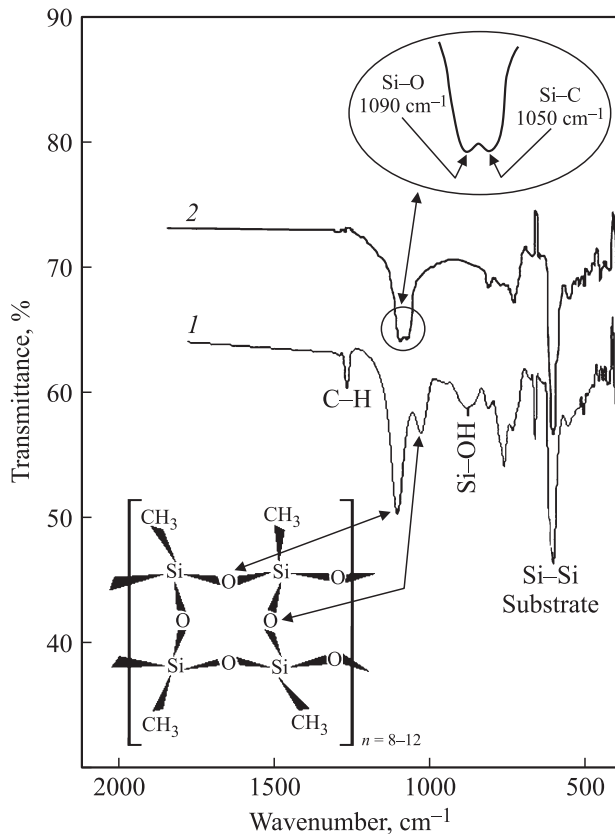


Рис. 3. ИК-спектры, снятые в режиме пропускания от пленки OMCCO, осажденной на кремнии до (1) и после (2) термообработки в аргоне при 1100°C в течение 5 ч.

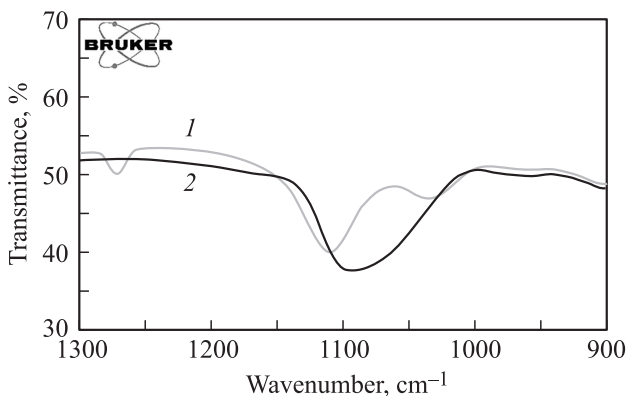


Рис. 4. ИК-спектры, снятые в режиме пропускания от пленки OMCCO, осажденной на кремнии: до (1) и после (2) термообработки в установке хлоридно-гидридной эпитаксии.

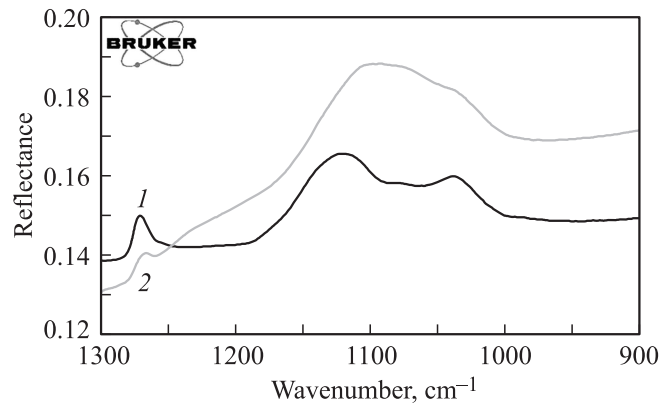


Рис. 5. ИК-спектры, снятые в режиме отражения от пленки OMCCO, осажденной на полиалмазе: до (1) и после (2) термообработки в установке хлоридно-гидридной эпитаксии.

женных до 700°C , было установлено равномерное распределение атомов углерода в объеме слоев. В спектрах пленок, отожженных при 1100°C и выдержанных при этой температуре в течение не менее 0.5 ч, наблюдалась тенденция отгеснения углерода от границы раздела с кремниевой подложкой к внешней поверхности пленок. При этом уменьшение толщины отожженных пленок за счет отщепления водорода и структурного уплотнения составляло порядка $5 \pm 0.3\%$ от исходной толщины. Пленки имели гладкую зеркальную поверхность без видимых пор и механических дефектов.

В ИК-спектрах, полученных в режиме отражения от пленки OMCCO, осажденной на полиалмазе после пиролизного отжига (рис. 5), наблюдаются максимумы в тех же диапазонах, что и минимумы в пленках, осажденных на кремнии. После пиролизного отжига в пленках происходят преобразования, аналогичные преобразованиям в пленке, осажденной на кремнии. Это хорошо видно на ИК-спектрах, показанных на рис. 5.

Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от природы подложки, на которую нанесена пленка OMCCO, в результате пиролизного отжига происходит образование монослоя карбида кремния на поверхности аморфной пленки $a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$.

С целью проверки возможности эпитаксии нитрида галлия на поверхности созданного монослоя карбида кремния аморфной пленки $a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$, осажденной на полиалмазе, был проведен процесс эпитаксиального наращивания слоя GaN методом хлоридно-гидридной эпитаксии. В результате проведенного процесса на поверхности монослоя карбида кремния на полиалмазе выросли отдельные островки нитрида галлия гексагональной формы размером 10–20 мкм и высотой порядка 2 мкм (рис. 6).

Наблюдаемая гексагональная форма островков роста нитрида галлия на полиалмазе свидетельствует о том, что нитрид галлия кристаллизуется в модификации вюрцита с ориентацией (0001). Отсутствие сплошной пленки обусловлено трудностью зародышеобразования

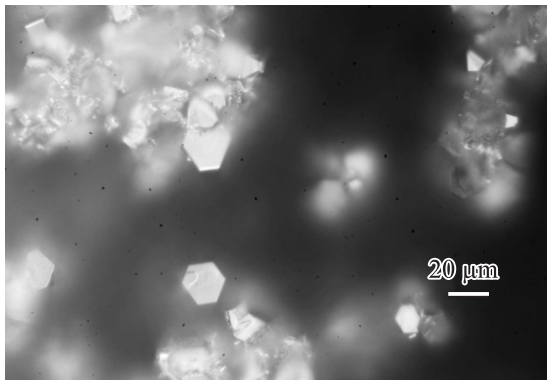


Рис. 6. Островки роста нитрида галлия гексагональной формы, выросшие на поверхности монослоя карбида кремния на полиалмазе.

нитрида галлия на поверхности карбида кремния, что показано многими ранее выполненными исследованиями. Поэтому при эпитаксии GaN на подложках карбида кремния обычно используется наращивание буферного слоя AlN [5,6].

Для улучшения процесса зародышеобразования на поверхности карбида кремния можно использовать создание промежуточного зародышевого слоя [7–10]. Для этого сначала проводят осаждение низкотемпературного тонкого буферного слоя нитрида галлия, а потом его отжигают при высокой температуре. В результате на поверхности подложки образуется большая плотность маленьких зародышей, которые способствуют эпитаксии высокотемпературного слоя.

4. Заключение

В работе показана принципиальная возможность использования нанопленок олигометилсилесквиоксан (ОМСКО) для получения буферных слоев аморфной пленки $a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$ на поверхности полиалмаза. В результате пиролизного отжига на поверхности аморфной пленки $a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$ образуется монослой карбида кремния. Наличие монослоя позволяет проводить эпитаксию нитрида галлия при использовании в качестве подложек поликристаллического алмаза, аналогично эпитаксии на подложках карбида кремния.

Работа поддержана в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“. Соглашение о предоставлении субсидии № 14.576.21.0029 от 30.06.2014 г., уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0029.

Список литературы

[1] A. Aleksov, X. Li, N. Govindaraju, J.M. Gobien, S.D. Wolter, J.T. Prater, Z. Sitar. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 308 (2005).

- [2] А.Г. Васильев, В.И. Данилин, Т.И. Жукова. *Электроника: наука, технология, бизнес*, № 4, 68 (2007).
- [3] П.А. Аверичкин, В.А. Кальнов, Е.А. Кожухова и др. Пат. РФ № 2374358 от 30.04.2008 г. Опубл. 27.11.2009 г. Бюл. № 33.
- [4] П.А. Аверичкин, В.А. Кальнов, Ю.П. Маишев и др. *Структурные превращения винилсилесквиоксанов в пленках при термообработке в различных газовых средах*. Тр. Физико-технологического ин-та (М., Наука, **19**, 78 (2008).
- [5] А.И. Белогорохов, А.А. Донсков, Л.И. Дьяконов, Ю.П. Козлова, С.С. Малахов, М.В. Меженный, Т.Г. Югова. *Матер. электрон. техн.*, № 1, 30 (2011).
- [6] E. Cho, A. Mogilatenko, F. Brunner, E. Richter, M. Weyers. *J. Cryst. Growth*, **37**, 206 (2013).
- [7] D. Won, J.M. Redwing. *J. Cryst. Growth*, **377**, 51 (2013).
- [8] H.J. Lee, S.W. Lee, H. Goto, H.-J. Lee, J.-S. Ha, K. Fujii, M.W. Cho, T. Yao, S.K. Hong. *J. Cryst. Growth*, **310**, 920 (2008).
- [9] J. Prazmowska, R. Korbutowicz, R. Paszkiewicz, A. Szyszka, A. Podhoroidecki, J. Misiewicz, M. Tlaczata. *Mater. Sci. Poland*, **26**, 79 (2008).
- [10] J. Prazmowska, R. Korbutowicz, R. Paszkiewicz, A. Szyszka, J. Sarafinczuk, A. Podhoroidecki, J. Misiewicz, M. Tlaczola. *Vacuum*, **82**, 988 (2008).

Редактор А.Н. Смирнов

Elaboration of carbidsiliconoxide layers at the polycrystalline diamond surface for it use as a buffer for gallium nitride epitaxy

P.A. Averichkin, A.A. Donskov, M.P. Duhnovskii, S.N. Knyazev, Yu.P. Kozlova, T.G. Yugova, I.A. Belogorochov

* JSC „Institute of rare metals „Giredmet“, 119017 Moscow, Russia

+ Scientific-production enterprise „Istok“, 141190 Fryazeno, Russia

• Institute for nuclear research Russian Academy of Sciences, 117315 Moscow, Russia

Abstract The results of use the carbidsiliconoxide ($a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$) films with thickness of 30–60 nm, obtained by the pyrolysis annealing of oligomethylsilseskvioksan ($(\text{CH}_3\text{-SiO}_{1.5})_n$) with a cycloliner (staircased) molecular structure, as intermediate films in the technology of gallium nitride hydride vapor phase epitaxy on substrates of polycrystalline diamond (CVD-polydiamond) have been presented. During the pyrolysis annealing of $(\text{CH}_3\text{-SiO}_{1.5})_n$ films in nitrogen at the temperature of 1060°C, the methyl radicals carbonization occurs with the formation of chemical connected carbon atoms with silicon, that in turn, due to a covalent connection with silicon, forms SiC monolayer at the surface of $a\text{-C}:\text{SiO}_{1.5}$. The growth of GaN islands at such intermediated layer on CVD-polydiamond substrates in the process of hydride vapor phase epitaxy in vertical reactor from the GaCl–NH₃–N₂ gas mixture has been demonstrated.