

06

Влияние условий выращивания на морфологию поверхности и развитие механических напряжений в слоях Al(Ga)N в процессе газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений

© В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, П.Н. Брунков, М.А. Яговкина,
С.И. Трошков, А.В. Сахаров, А.Е. Николаев, А.Ф. Цацульников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: lundin.vpegroup@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 ноября 2015 г.

Изучено влияние параметров технологического процесса на морфологию поверхности и развитие механических напряжений при газофазной эпитаксии слоев Al(Ga)N из металлоорганических соединений на сапфировых подложках. Минимизация растягивающих напряжений при сохранении атомарно-гладкой поверхности возможна при совместном использовании нитридации подложки в потоке аммиака, формировании двухслойных структур AlN–Al(Ga)N за счет введения небольшой доли Ga (единицы процентов) после выращивания тонкого слоя AlN и снижения потока аммиака во время роста слоя Al(Ga)N.

Технология полупроводниковых приборов на основе нитридов III группы успешно развивается уже 30 лет, однако все это время основные усилия были сконцентрированы на традиционных приборах: светодиодах, лазерах, фотодетекторах и транзисторах. Слои AlN в этих приборах, если и используются, то выполняют, как правило, функции буферных слоев. В то же время материалы III-N обладают сильными пьезоэлектрическими свойствами и высокой нелинейной восприимчивостью. Это потенциально позволяет реализовать приборы III-N, обычно создаваемые на основе диэлектриков: пьезоакустические линии задержки, пьезоакустооптические дефлекторы и модуляторы, акселерометры, устройства нелинейной оптики. Для многих из них эпитаксиальные слои AlN являются основной рабочей средой. Соответственно к их

совершенству предъявляются повышенные требования. Предпочтительным методом выращивания таких слоев представляется газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (МОС-гидридная эпитаксия) как наиболее распространенная в промышленности. Самые совершенные эпитаксиальные слои AlN были выращены в уникальных сверхвысокотемпературных реакторах [1], но достижение приемлемого качества слоев AlN возможно и в реакторах для роста GaN, имеющих меньшую максимальную температуру [2,3]. Ранее мы также продемонстрировали возможность относительно быстрого выращивания эпитаксиальных слоев AlN ($2\ \mu\text{m/h}$ и более) с атомарно-гладкой поверхностью на стандартной установке AIX2000HT [4], однако совершенные эпитаксиальные слои при этом получались только в узком диапазоне параметров. При выходе за их пределы наблюдалось или ухудшение морфологии поверхности, или образование трещин при толщине слоев более 700–800 nm.

Данная статья описывает результаты исследований процесса роста слоев Al(Ga)N в МОС-гидридном реакторе, оснащенный системой многоточечной оптической *in situ* рефлектометрии, позволяющей измерять изгиб структур в процессе роста. Их целью было выявление технологических параметров, влияющих на морфологию поверхности и формирование трещин, и определение путей дальнейшей оптимизации технологии. Эпитаксиальный рост производился в установке Dragon-125 с горизонтальным реактором емкостью 3 подложки диаметром 2 дюйма или одна подложка диаметром 100 mm; в данной работе использовались сапфировые подложки ориентации (0001) диаметром 2 дюйма, толщиной $430\ \mu\text{m}$. Аммиак, триметилалюминий (ТМА), триметилгаллий (ТМГ) и водород использовались в качестве прекурсоров и несущего газа. Температура, давление, потоки ТМА и водорода составляли для всех экспериментов 1150°C , 100 mbar, $180\ \mu\text{mol/min}$ и 26 SLM (стандартных литров в минуту) соответственно. Остальные параметры варьировались как описано далее. Скорость эпитаксиального роста и полная толщина всех структур составляли $2\ \mu\text{m/h}$ и $1\ \mu\text{m}$ соответственно. Режимы эпитаксиального роста были близки к разработанным ранее [4]. После нагрева подложки в атмосфере водорода в реактор вводился аммиак с потоком 0.2 SLM для так называемой нитридации поверхности, после чего без изменения остальных потоков в реактор подавался ТМА. После выращивания тонкого (15–150 nm) буферного слоя AlN условия роста изменялись для выращивания основного

Технологические режимы выращивания эпитаксиальных структур

Номер структуры	Нитридизация подложки, s	Толщина первого слоя AlN, nm	Потоки при росте основного слоя Al(Ga)N		RMS, nm (область $5 \times 5 \mu\text{m}$)
			NH ₃ , SLM	ТМГ, $\mu\text{mol}/\text{min}$	
1	60	150	0.05	0	1.0
2	60	150	0.05	27	0.22
3	60	150	0.075	27	0.23
4	60	150	0.1	27	0.34
5	60	150	0.2	27	0.52
6	60	15	0.2	27	0.23
7	10	150	0.2	27	1.0
8	10	15	0.2	27	0.71

эпитаксиального слоя AlN или AlGaN с малым содержанием галлия, как это описано ниже. Изучалось влияние длительности нитридизации, толщины буферного слоя AlN, потока аммиака и присутствия дополнительного потока ТМГ на развитие кривизны подложки в процессе роста и свойства получающихся структур. Для иллюстрации наблюдавшихся тенденций в этом сообщении отобраны 8 структур, условия роста которых приведены в таблице.

Как видно на рис. 1, *a*, при росте эпитаксиального слоя AlN на буферном слое AlN по мере увеличения толщины изгиб подложки монотонно возрастает (структура 1), достигая величины 100 km^{-1} , что для двухдюймовой подложки соответствует прогибу $30 \mu\text{m}$. Такой знак изгиба означает растягивающие напряжения в структуре в процессе роста. После превышения толщины $\sim 800 \text{ nm}$ в слое формировались трещины на расстоянии единиц миллиметров друг от друга, что фиксировалось по появлению характерных кратковременных падений интенсивности отраженных от вращающейся подложки лазерных лучей. Поверхность между трещинами была сформирована массивом плоских гексагональных блоков (рис. 2, *a*). Такой характер изгиба подложки в процессе роста AlN наблюдался и ранее [5], это явление вообще типично для III-N соединений, но для AlN оно проявляется сильнее, чем для GaN. На рисунке 1, *a* для сравнения показано развитие кривизны подложки при росте GaN в условиях, обеспечивающих мак-

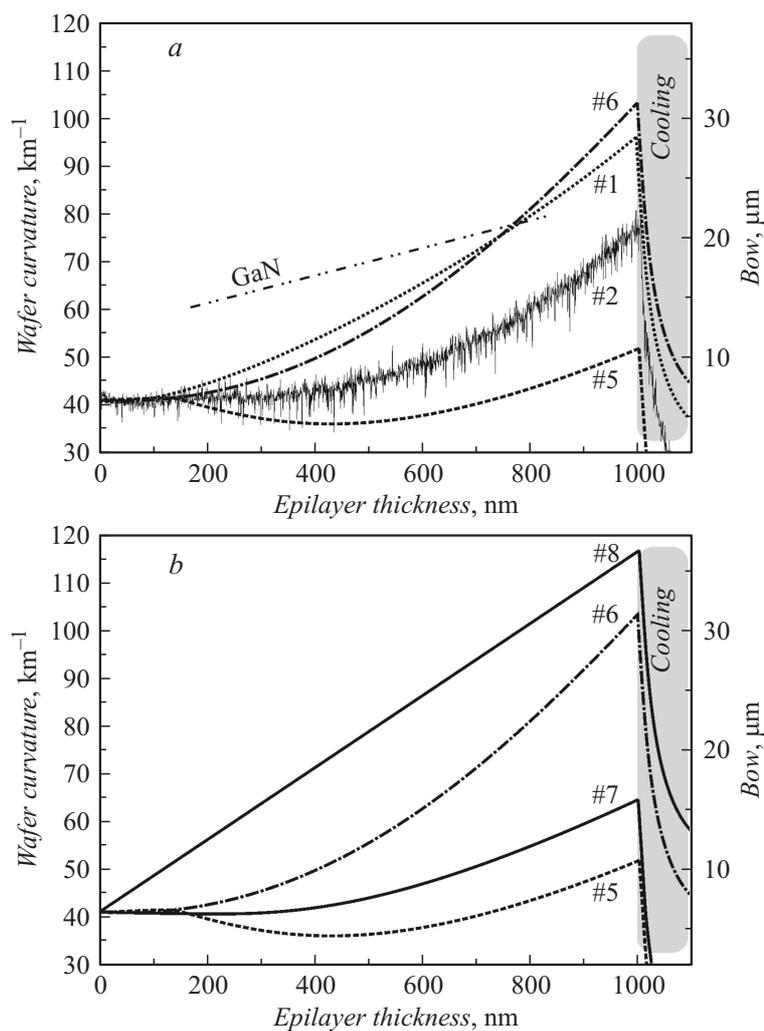


Рис. 1. Развитие кривизны и прогиба подложки в процессе эпитаксиального роста. Номера структур соответствуют таблице. Для структуры 2 приведен необработанный сигнал, для остальных — сглаженный.

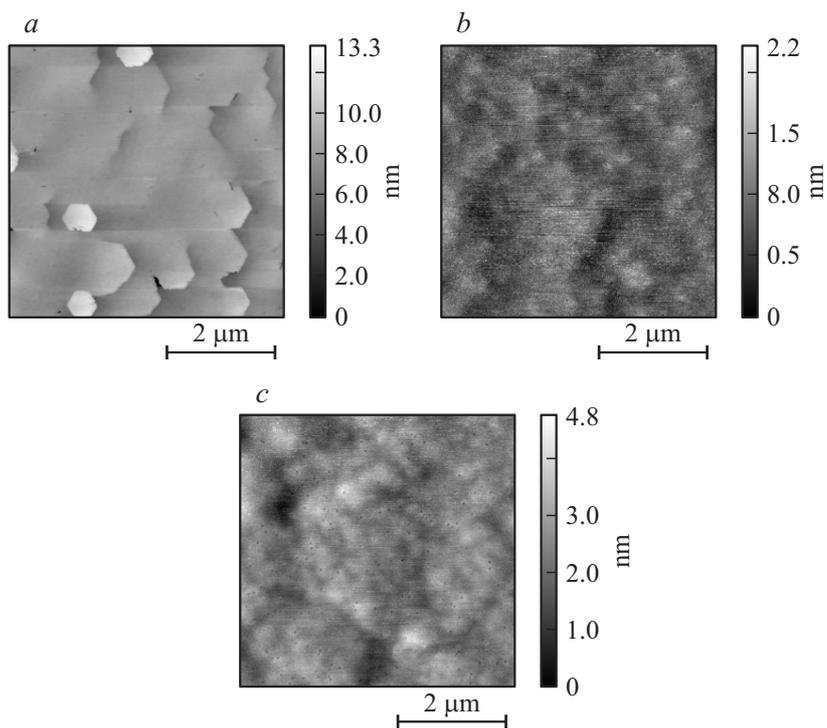


Рис. 2. Морфология поверхности структур 1 (a), 2 (b), 5 (c) по данным атомно-силовой микроскопии.

симальные растягивающие напряжения. Очевидным способом уменьшения растягивающих напряжений в эпитаксиальном слое является введение в него примеси, увеличивающей параметр кристаллической решетки. В данном случае целесообразным представляется введение в эпитаксиальный слой AlN небольшой доли галлия. Можно предположить, что для многих применений существенной разницы между AlN и AlGaN с малым содержанием галлия не будет. Действительно, введение в реактор ТМГ после роста буферного слоя AlN привело к существенному уменьшению изгиба структуры в процессе роста (структура 2, рис. 1) и предотвратило формирование трещин. Согласно

данным рентгеновской диффрактометрии (XRD), мольная доля GaN в структуре 2 составила $\sim 5\%$. Эта величина существенно меньше, чем отношение мольных потоков ТМГ/(ТМГ+ТМА) ($\sim 13\%$) в газовой фазе, что связано с разложением бинарной компоненты GaN водородом при низкой концентрации аммиака [6]. Введение ТМГ в реактор привело также к существенному улучшению морфологии поверхности (рис. 2, *b*). Среднеквадратичная шероховатость (RMS) составляет 0.22 nm для области сканирования $5 \times 5 \mu\text{m}$. При исследовании структуры на растровом электронном микроскопе каких-либо дефектов морфологии не обнаружено. Ранее уже сообщалось об улучшении морфологии поверхности AlN при преднамеренном [4] или фоновом [3] введении галлия в атмосферу реактора при МОС-гидридной эпитаксии. Увеличение потока аммиака при введении ТМГ в реактор (структуры 3–5) повышает эффективность встраивания галлия в слой AlGaN [6]. Мольная доля GaN в верхней части слоя AlGaN достигает для структуры 5 величины $\sim 10\%$, что приближается к отношению ТМГ/(ТМГ + ТМА) в газовой фазе. Увеличившаяся разница параметров кристаллической решетки AlN и AlGaN на начальной фазе роста слоя AlGaN приводит даже к уменьшению кривизны с ростом толщины (рис. 1, *a*). В дальнейшем происходит релаксация напряжений, и характер развития кривизны восстанавливается, однако в целом структура к концу эпитаксиального процесса оказывается значительно менее изогнутой. Можно отметить, что сходная, хотя и более слабая, релаксация наблюдается для большинства двухслойных структур, описанных в этой статье; она проявляется как прогиб на зависимости кривизны от толщины (рис. 1, *a* и *b*). К сожалению, при потоке аммиака 0.1 SLM и более поверхность Al(Ga)N, выращенного на буферном слое AlN толщиной 150 nm, становится более шершавой (рис. 2, *c*). В то же время при уменьшении толщины буферного слоя AlN до 15 nm гладкий слой Al(Ga)N с $\text{RMS} = 0.23 \text{ nm}$ был получен и при потоке аммиака 0.2 SLM (структура 6). В процессе ее выращивания изгиб с увеличением толщины нарастал очень быстро, влияния введения ТМГ в реактор практически не наблюдалось (сравнение кривых 1, 5 и 6 на рис. 1, *a*). Видимо, при таком дизайне структуры в процессе роста AlGaN релаксация происходит не в нем, а в тонком буферном слое AlN. Несмотря на даже больший изгиб структуры 6 по сравнению с 1, трещины в процессе ее роста не формировались. Можно предположить, что физической причиной

высокой шероховатости поверхности структур 4 и 5 являются большие механическими напряжениями в процессе роста эпитаксиального слоя AlGaN на буферном слое AlN, а не большая концентрация аммиака в газовой фазе или повышенная мольная доля GaN. Следует отметить также качественное сходство этих наблюдений с изложенными в работе [7], но в нашем случае компенсация растягивающих напряжений происходит при существенно меньшем содержании галлия в эпитаксиальном слое AlGaN, выращенном на буферном слое AlN.

Не меньшее влияние на напряжения при формировании слоев Al(Ga)N оказывает длительность нитридации подложки. При малой длительности (10 s, можно считать, что нитридизация не производилась) скорость нарастания изгиба структур оказывается много больше, чем при большой (60 s) длительности нитридации. В качестве примера можно рассмотреть пары структур 7 и 5, а также 8 и 6 (см. таблицу, рис. 1, *b*). Кроме того, при малой длительности нитридации слои оказываются менее гладкими.

Таким образом, установлено, для формирования на сапфировых подложках гладких эпитаксиальных слоев Al(Ga)N с пониженными уровнем растягивающих напряжений необходимы: достаточная продолжительность нитридации подложки и использование двухстадийного процесса, при котором после выращивания буферного слоя AlN в реактор вводится поток ТМГ, возможно в сочетании со снижением потока аммиака. Необходима взаимная оптимизация толщины буферного слоя AlN и потока аммиака при росте эпитаксиального слоя AlGaN.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 13-02-00804 с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Министерством образования и науки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.621.21.0007 id RFMEFI62114X0007).

Список литературы

- [1] *Imura M., Sugimura H., Okada N., Iwaya M., Katsiyama S., Amano H., Akasaki I., Bando A.* // J. Crystal Growth. 2008. V. 310. P. 2308.
- [2] *Мазалов А.В., Сабитов Д.Р., Курешов В.А., Падалица А.А., Мармалюк А.А., Акчурин Р.Х.* // Материалы электронной техники. 2013. № 1. С. 45–48.

- [3] *Dadgar A., Krost A., Christen J. et al. // J. Crystal Growth. 2006. V. 297. P. 306–310.*
- [4] *Lundin W.V., Nikolaev A.E., Yagovkina M., Brunkov P., Rozhavskaia M., Ber B.Ya., Kazantsev D.Yu., Tsatsulnikov A.F., Lobanova A.V., Talalaev R.A. // J. Crystal Growth. 2012. V. 352. P. 209–213.*
- [5] *Raghavan S., Redwing J.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96 (5). P. 2995.*
- [6] *Lundin W.V., Nikolaev A.E., Rozhavskaia M.M., Zavarin E.E., Sakharov A.V., Troshkov S.I., Yagovkina M.A., Tsatsulnikov A.F. // J. Crystal Growth. 2013. V. 370. P. 7–11.*
- [7] *Brunner F., Mogilatenko A., Kueller V., Knauer A., Weyers M. // J. Crystal Growth. 2013. V. 376. P. 54.*