

ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫЕ СЛОИ AlN НА ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ Si(111), ВЫРАЩЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2020 г. И. С. Езубченко^{1,*}, М. Я. Черных¹, И. О. Майборода¹, И. Н. Трунькин¹,
И. А. Черных¹, М. Л. Занавескин¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: ezivan9@gmail.com

Поступила в редакцию 19.11.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 27.11.2018 г.

Исследовано влияние времени предварительной подачи триметилалюминия на кристаллическое качество пленок AlN, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках кремния Si(111). Обнаружено, что при длительных временах в пленке AlN образуются полуполярные слои (10 $\bar{1}$ 1). Показано, что путем выбора времени предварительной подачи можно контролировать процесс зародышеобразования AlN, и это позволяет достичь требуемого качества пленки. При оптимальном времени предварительной подачи ширина кривой качания на полувысоте для отражения 0002 составила 0.59°.

DOI: 10.31857/S0023476120010075

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды металлов третьей группы и их тройные соединения привлекают все больше внимания из-за очевидных преимуществ их использования в современной опто- и микроэлектронике [1, 2]. В настоящий момент активно развивается направление формирования структур GaN на Si и создания транзисторов с высокой подвижностью электронов на их основе [3, 4]. Использование кремния в качестве подложки вызывает большой интерес благодаря возможности интеграции нитридных технологий с кремниевыми, а также быстрой адаптации современных кремниевых производств к технологии GaN на Si. Кроме того, коммерческая доступность подложек кремния диаметром 8 дюймов и более позволяет значительно снизить стоимость разрабатываемых нитридных устройств. Однако существенной проблемой формирования пленок GaN на кремниевых подложках является различие постоянных решеток (17%) и коэффициентов термического расширения (56%), которое приводит к росту высокодефектных кристаллов и образованию трещин в пленке GaN из-за растягивающих напряжений [5]. Кроме того, Ga активно реагирует с Si с образованием капель расплава на поверхности, а также проводящего канала на границе с кремнием [6].

Использование в качестве буфера AlN позволяет предотвратить реакцию между Ga и Si. Одним из ключевых моментов начальной стадии ро-

ста AlN методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений является необходимость предварительной подачи (предзапуска) алюминия для предотвращения нитридизации поверхности кремния с образованием аморфного Si_xN_y. Для получения пленок высокого кристаллического качества требуется проводить рост при высоких температурах [7]. Однако ввиду полярной природы AlN и эффекта автодопирования подложки кремния атомами Al [8] рост высококачественных слоев AlN при температурах свыше 900°C приводит к формированию инверсного канала, который снижает пробивные напряжения и малосигнальные характеристики транзисторов [9, 10]. В то же время, как было показано в [11], рост AlN при температурах ниже 850°C позволяет подавить образование проводящего канала на гетерогранице AlN–Si. В настоящей работе применен подход двухстадийного формирования пленки AlN: рост низкотемпературного зародышевого слоя AlN для подавления образования проводящего канала с последующим формированием высокотемпературного слоя для улучшения кристаллического качества пленок AlN. Отметим, что рост на второй стадии проводился при температурах ниже 1000°C для уменьшения эффекта автодопирования подложки. В работе исследовано влияние времени предзапуска на кристаллическое качество выращенных пленок AlN.

Таблица 1. Зависимость ПШПВ отражения 0002 пленки AlN и рассчитанной плотности проникающих винтовых дислокаций $D_{в.д.}$ от времени предзапуска TMAI

Время предзапуска TMAI, с	ПШПВ 0002, град	$D_{в.д.}, 10^{10} \text{ см}^{-2}$
30	15.68	690
20	3.11	27
10	2.60	19
5	0.91	2.3
2.5	0.66	1.2
1	0.59	0.98
0.5	0.68	1.3
0	1.05	3.1

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эпитаксиальные слои AlN были выращены методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на установке AIXTRON 2600 G3 с планетарным реактором. В качестве подложек использованы подложки монокристаллического кремния (111) диаметром 2 дюйма. Для удаления естественного оксида подложки кремния подвергали химической обработке в водном растворе плавиковой кислоты $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 10). В качестве прекурсоров были использованы триметилалюминий (TMAI) и аммиак (NH_3), в качестве газа-носителя – водород. Перед ростом подложки отжигали в атмосфере водорода в течение 10 мин при температуре 950°C . Низкотемпературный слой толщиной 30 нм был выращен при температуре 740°C . Высокотемпературный слой толщиной 300 нм сформирован при температуре 970°C в потоках (стандартные условия) TMAI $70 \text{ см}^3/\text{мин}$ и NH_3 $4000 \text{ см}^3/\text{мин}$. Давление в процессе роста составило 50 мбар. Время предзапуска TMAI варьировалось от нуля до 30 с. Заметим, что время полного оборота подложки вокруг инжектора газа составляет 5 с. То есть времена предзапуска в диапазоне 5–30 с были выбраны кратными числу полных оборотов (1, 2, 4 и 6 об. соответственно). Так как сокращение времени эквивалентно уменьшению потока при предзапуске, для сохранения времени предзапуска, равного времени одного полного оборота, дальнейшее снижение объема поступающего алюминия осуществляли путем снижения потока TMAI от $70 \text{ см}^3/\text{мин}$ до нуля. Далее для простоты изложения за малые времена предзапуска принимают пересчитанные эквивалентные времена (0–5 с). Температуру подложки и скорость роста определяли с помощью оптического интерферометра ($\lambda = 880 \text{ нм}$).

Характеристики сформированных пленок были исследованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке SmartLab (Rigaku, Япония) в режимах θ – 2θ - и ω -сканирования. Морфологию контролировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Quanta 3D 200i (FEI, США).

Для исследования образцов методами просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПЭМ и ПРЭМ) были приготовлены поперечные срезы структур. После механического утонения до толщины 20–40 мкм следовало утонение ионами Ag^+ в установке Gatan 691 PIPS (Gatan, США) при ускоряющем напряжении 5 кэВ до образования отверстия. Окончательную полировку осуществляли ионами с энергией до 0.1 кэВ. Исследование образцов методами ПЭМ и ПРЭМ проводили в электронном микроскопе TITAN 80–300 (FEI, США) с корректором сферической аберрации зонда в режимах светлого и темного поля. В последнем случае при сканировании образца использовали высокоугловой кольцевой детектор рассеянных электронов (Fischione, США). Ускоряющее напряжение составляло 300 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения полной ширины кривой качания на полувысоте (ПШПВ) для симметричного отражения 0002 высокотемпературного слоя пленок AlN в зависимости от времени предзапуска TMAI представлены в табл. 1. Как предложено в [12], плотность проникающих винтовых дислокаций $D_{в.д.}$ рассчитана по формуле

$$D_{в.д.} = \frac{(\text{ПШПВ}_{0002})^2}{4.35b_{в.д.}^2}, \quad (1)$$

где $b_{в.д.}$ – длина вектора Бюргерса винтовой дислокации $\mathbf{b} = \mathbf{c}\langle 0001 \rangle$. Для AlN $b_{в.д.} = 4.988 \text{ \AA}$.

Как видно из представленных данных, кристаллическое качество сформированных пленок AlN улучшалось при снижении времени предзапуска от 30 до 1 с. При дальнейшем уменьшении времени предзапуска наблюдается ухудшение качества AlN.

На дифрактограммах пленок с большими временами предзапуска (20–30 с) наблюдаются как пики 0002, соответствующие ориентации, неохватимой для последующего роста структур с двумерным электронным газом, так и пики $10\bar{1}1$, соответствующие нежелательной ориентации – полуполярным слоям AlN (рис. 1). По всей видимости, при длительных временах предзапуска на поверхности образуются трехмерные крупные островки жидкого Al, не обладающие упорядоченной структурой. После подачи аммиака в

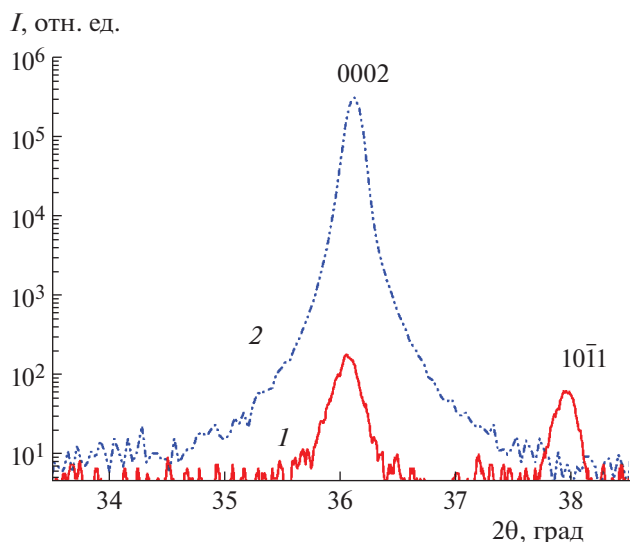


Рис. 1. Дифрактограммы пленок AlN при временах предзапуска 30 (1) и 10 с (2).

этих островках образуются кристаллиты AlN различных ориентаций. Похожий механизм наблюдался в [13]. Заметим, что при снижении времени предзапуска до 10 с полуполярная ось полностью пропадает, а интенсивность отражения 0002 существенно возрастает (рис. 1).

На рис. 2 представлена эволюция морфологии поверхности пленок при снижении времени предзапуска. При времени 30 с поверхность пленки имеет рисоподобную структуру (рис. 2а). При сокращении времени предзапуска количество рисоподобных гранул уменьшается, и образуются шарообразные гранулы AlN (рис. 2б). Дальнейшее снижение времени предзапуска приводит к более эффективной коалесценции зародышевых островков и формированию пленки с менее развитым рельефом и гладкой поверхностью между областями выхода проникающих дислокаций (рис. 2в). При дальнейшем уменьшении времени предзапуска наблюдается ухудшение кристаллического качества пленки (табл. 1), а поверхность характеризуется развитым рельефом (рис. 2г).

Известно, что размеры и плотность зародышевых островков являются ключевым фактором для получения пленок высокого кристаллического качества [14]. Таким образом, время предзапуска, т.е. количество Al на подложке, влияет на размеры и плотность островков AlN при росте зародышевого низкотемпературного слоя. По-видимому, атомы Al на поверхности кремния играют роль центров зародышеобразования AlN при последующем росте. После подачи в реактор аммиака азот образует связи с расположенным на поверхности Al, и формируется атомарный слой

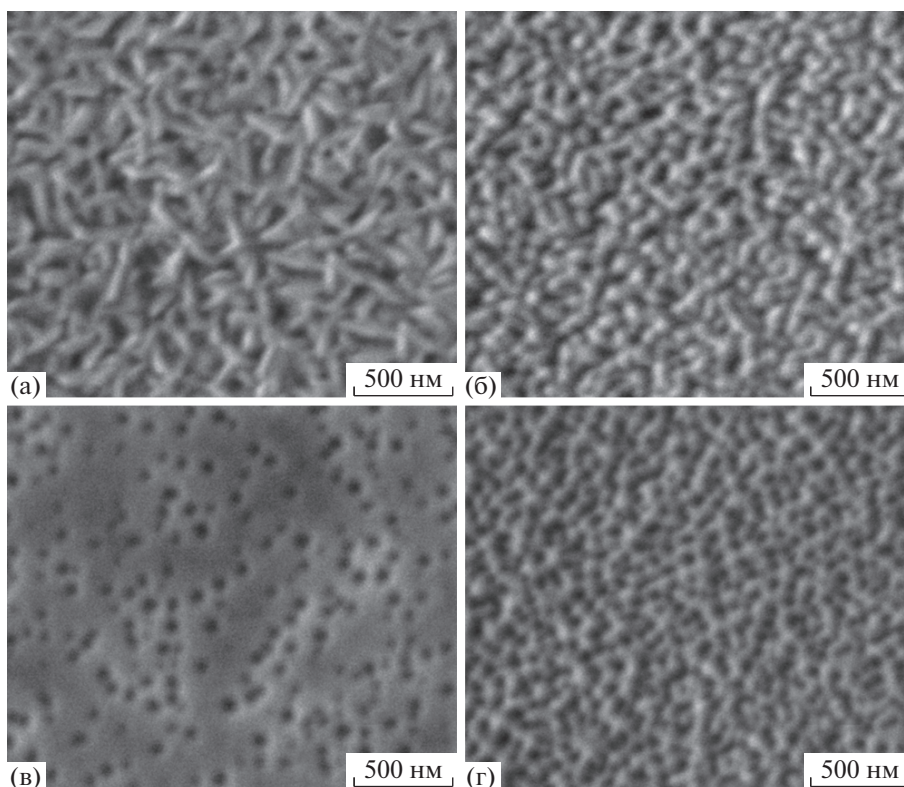


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности пленок AlN для различных времен предзапуска: 30 (а), 10 (б), 1 (в), 0 с (г).

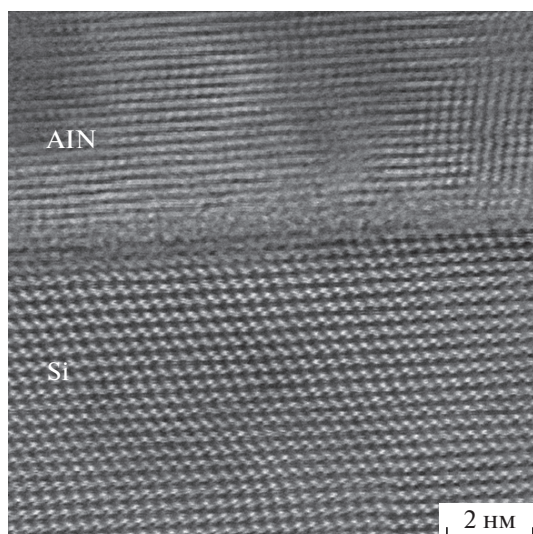


Рис. 3. ПРЭМ-изображение гетерограницы AlN–Si, полученное с помощью высокоуглового кольцевого детектора.

AlN. Дальнейшее формирование зародышей AlN происходит преимущественно в данных областях.

Как отмечалось ранее, длительные времена предзапуска (более 20 с) приводят к образованию полуполярных слоев из-за формирования крупных трехмерных островков Al, в то время как при временах предзапуска менее 20 с образования нежелательных ориентаций не наблюдается. Это может свидетельствовать о том, что при снижении времени предзапуска на поверхности кремния формируются преимущественно двумерные островки Al.

Ввиду низкой температуры проведения предзапуска и осаждения зародышевого слоя адатомы Al обладают низкой подвижностью и будут в основном “прилипать” к поверхности в месте их адсорбции на подложке. При временах предзапуска ~10 с образуется большое количество центров зародышеобразования, что приводит к высокой плотности зародышевых островков AlN малых размеров после роста низкотемпературного слоя. В этом случае происходит быстрая коалесценция островков, что препятствует эффективной аннигиляции проникающих дислокаций. Снижение времени предзапуска уменьшает количество центров зародышеобразования, и при времени 1 с формируются оптимальные плотность и размеры зародышевых островков AlN, необходимые для эффективной коалесценции и снижения количества проникающих дислокаций.

В то же время при малых временах предзапуска (менее 1 с) плотность центров зародышеобразования становится низкой, что приводит к формированию малого количества зародышевых островков AlN разного диаметра и разной высоты и,

как следствие, к формированию пленки худшего кристаллического качества.

Таким образом, подбор времени предзапуска TMAI обеспечивает формирование оптимального количества центров зародышеобразования, а соответственно и формирование системы зародышевых островков необходимой плотности и размеров, что позволяет получать пленки AlN высокого кристаллического качества. Для пленки, сформированной при времени предзапуска 1 с, ПШПВ рефлекса 0002 составила 0.59°. Кристаллическое качество полученных в работе пленок AlN на сегодняшний день наилучшее среди пленок AlN, выращенных на кремнии методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений при температуре ниже 1000°C.

Проведенный анализ сформированных пленок при помощи ПРЭМ показал, что пленки AlN кристаллические. На гетерогранице наблюдается искажение кристаллической решетки, связанное с различиями в постоянных решеток AlN и Si (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были выращены пленки AlN по предложенной двухстадийной схеме роста с низкотемпературным зародышевым слоем AlN методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Пленки были исследованы методами РСА, РЭМ и ПРЭМ. Обнаружено, что при длительных временах предзапуска TMAI формируются нежелательные полуполярные слои ($10\bar{1}1$), что связано с образованием трехмерных капель Al на поверхности кремния. Показано, что путем варьирования времени предзапуска TMAI (количества Al на подложке) можно контролировать плотность и размеры зародышевых островков AlN. Оптимальное покрытие поверхности достигается при времени предзапуска 1 с. Для пленки, выращенной при оптимальных условиях, ПШПВ рефлекса 0002 составила 0.59°. Таким образом, показана возможность получения качественных пленок AlN при температурах роста ниже 1000°C, что может оказаться существенным для развития технологии формирования структур для транзисторов с высоким пробивным напряжением.

Анализ пленок методами РСА и ПРЭМ проводился в Ресурсном центре лабораторных рентгеновских методов “РЕНТГЕН” и Ресурсном центре зондовой и электронной микроскопии “НАНОЗОНД” (Курчатовский комплекс НБИКС-природоподобных технологий).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moustakas T.D., Paiella R.* // Rep. Prog. Phys. 2017. V. 80. P. 106501.

2. Jones E.A., Wang F.F., Costinett D. // IEEE J. Emerg. Sel. Topics Power Electron. 2016. V. 4. № 3. P. 707.
3. Cordier Y. // Phys. Status Solidi. A. 2015. V. 212. № 5. P. 1049.
4. Xu X., Zhong J., So H. et al. // AIP Adv. 2016. V. 6. P. 115016.
5. Lee H.-P., Perozek J., Rosario L. D. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 37588.
6. Rajagopal P., Roberts J.C., Cook J.W. et al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. V. 798. P. Y7.2.
7. Dai Y., Li S., Sun Q. et al. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 435. P. 76.
8. Chandrasekar H., Bhat K.N., Rangarajan M. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 15749.
9. Herbecq N., Roch-Jeune I., Linge A. et al. // Phys. Status Solidi. A. 2016. V. 213. № 4. P. 873.
10. Luong T.T., Lumbantoruan F., Chen Y.-Y. et al. // China Semicond. Technol. Int. Conf. (CSTIC) Proc., Shanghai, 2017, P. 1.
11. Yacoub H., Eickelkamp M., Fahle D. et al. // 73rd Annu. Device Res. Conf. (DRC) Proc., Columbus, 2015. P. 175.
12. Corekci S., Ozturk M.K., Yu H. et al. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 6. С. 810.
13. Lange A.P., Tan X.L., Fadley C.S. et al. // Acta Mater. 2016. V. 115. P. 94.
14. Wang H., Li S.L., Xiong H. et al. // J. Electronic Mater. 2012. V. 41. № 3. P. 466.