

氮化铝单晶薄膜的 ECR-PEMOCVD 低温生长研究^{*}

秦福文^{1,2)} 顾 彪^{1,2)} 徐 茵^{1,2)} 杨大智³⁾

¹⁾ 大连理工大学三束材料表面改性国家重点实验室, 大连 116024)

²⁾ 大连理工大学电气工程与应用电子技术系, 大连 116024)

³⁾ 大连理工大学材料科学与工程系, 大连 116024)

(2002 年 6 月 13 日收到, 2002 年 9 月 9 日收到修改稿)

采用电子回旋共振等离子体增强金属有机物化学气相沉积 (ECR-PEMOCVD) 技术, 在 c 轴取向的蓝宝石即 α - Al_2O_3 (0001) 衬底上, 以氮化镓 (GaN) 缓冲层和外延层作为初始层, 分别以高纯氮气 (N_2) 和三甲基铝 (TMAI) 为氮源和铝源低温生长氮化铝 (AlN) 薄膜, 并利用反射高能电子衍射 (RHEED)、原子力显微镜 (AFM) 和 x 射线衍射 (XRD) 等测量结果, 研究了氢等离子体清洗、氮化和 GaN 初始层对六方 AlN 外延层质量的影响, 从而获得解理性与 α - Al_2O_3 衬底一致的六方相 AlN 单晶薄膜, 其 XRD 半高宽为 12 弧分.

关键词: AlN, 氢等离子体清洗, 氮化, GaN

PACC: 7360E, 7340L, 6855

1. 引 言

AlN 和 GaN 一样, 都是宽带隙的 III 族氮化物半导体材料, 它们的带隙能量分别为 6.2 eV 和 3.39 eV, 目前是制备蓝光到紫外光波段的发光二极管 (LED)、激光二极管 (LD) 等光电器件的首选材料^[1,2]. 同时由于它们具有电子漂移饱和速度高、介电常数小、导热性能好、化学和热稳定性好等特点, 也非常适合于制作高温、高频及大功率电子器件^[3,4]. 此外, AlN 还具有优良的压电特性和声表面波特性, 其沿 c 轴的声表面波传播速度高达 6.0—6.2 km/s, 是制备 GHz 级表面波器件的理想压电材料^[5,6].

然而, 上述应用都离不开高质量 AlN 薄膜的制备. 目前制备 AlN 薄膜的方法主要有脉冲激光沉积 (PLD)^[5]、射频反应溅射^[6]、电子回旋共振等离子体增强分子束外延 (ECR-PEMBE)^[7,8]、金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)^[9,10] 等方法. 由于大面积的 AlN 衬底太贵, AlN 薄膜一般是在 α - Al_2O_3 ^[9-11]、硅 (Si)^[5,7]、碳化硅 (SiC)^[10]、氧化镁 (MgO)^[8] 等异质衬底上生长出来的, 其中 α - Al_2O_3 是最常用的衬底, 而 AlN 与 α - Al_2O_3 的晶格失配度达 13% 左右^[10]. 因此

如何对 α - Al_2O_3 衬底进行清洗、氮化以及生长缓冲层都将直接影响到后续外延层的晶体质量.

本文采用 ECR-PEMOCVD 生长技术, 以 GaN 缓冲层和外延层作为初始层, 在 α - Al_2O_3 (0001) 衬底上实现了 AlN 单晶薄膜的低温生长, 并结合 RHEED, AFM 和 XRD 测量结果, 讨论了衬底的清洗、氮化及 GaN 初始层的生长效果及其对 AlN 外延层质量的影响.

2. AlN 薄膜的低温生长实验

实验是在配有 RHEED 原位监测设备的 ECR-PEMOCVD 装置上进行的. 该装置采用的电子回旋共振 (ECR) 等离子体源能产生具有高能电子 (5—20 eV)、低能离子 (< 2 eV) 的大面积均匀非磁化等离子体, 特别适合于半导体薄膜的低温生长^[12]. 由于采用了上述技术, 就可以采用高纯氮气 (N_2) 和高纯氢气 (H_2) 的等离子体作为氮源和氢源, 而三甲基铝 (TMAI) 和三乙基镓 (TEGa) 则分别作为铝源和镓源. 由于 TMAI 和 TEGa 的裂解温度比较低, 所以用不着像氮 N_2 和 H_2 那样直接参与放电室中的气体放电, 而是在放电室的下游用送气环把它们直接输送到衬底表面.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 69976008) 资助的课题.

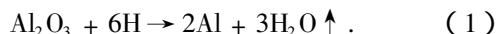
在外延生长之前,对已作常规化学清洗的 α - Al_2O_3 (0001) 衬底进行原位的氢等离子体清洗. 清洗时间为 20min 到 30min, 输入的微波功率约为 750W, 放电电压约为 5×10^{-1} Pa, 清洗温度为 650℃. 然后降温到 450℃ 开使氮化(把 H_2 放电切换成 N_2 放电), 时间约为 2min. 氮化之后升温到 550℃ 左右生长 20nm 厚的 GaN 缓冲层, 接着再升温至 600℃ 生长 30—120nm 厚的 GaN 外延层. 以上述 GaN 缓冲层和外延层作为初始层, 升温到 700℃ 生长 0.3 μm 厚的 AlN 薄膜. 其中 $V/III = 750\text{—}2250$, 气压约为 4×10^{-1} Pa, 微波功率为 750W. 生长结束时关断 TMAI 源, 并终止 N_2 放电, 把样品温度降至室温.

3. 实验结果及讨论

3.1. α - Al_2O_3 衬底的清洗

首先为了去除衬底表面粘附的油污等杂质, 采用浸有无水乙醇的棉球对 α - Al_2O_3 衬底进行多次擦洗, 接着在无水乙醇中煮沸三次, 每次 3—5min. 然后用去离子水冲洗干净, 再放入 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_3 = 3:1$ 的酸溶液中煮沸 5—10min, 以对 α - Al_2O_3 衬底进行腐蚀, 获得新鲜的外延表面. 最后用去离子水冲洗干净, 并用高纯 N_2 吹干, 然后放置在充满高纯 N_2 的手套箱内备用.

在生长之前, 为了进一步去除衬底表面杂质和损伤层, 我们采用纯氢等离子体对 α - Al_2O_3 衬底进行了原位清洗. 实验发现, α - Al_2O_3 衬底经过纯氢等离子体清洗 2min 之后, 其 RHEED 图像将会有所改善, 但如果清洗时间超过 2min, 本来为条纹的 RHEED 图像会变得越来越模糊, 当清洗时间超过 6min, 则完全观测不到衬底的 RHEED 图像. 可见, 纯氢等离子体清洗工艺对时间是非常敏感的. 此时生长出来的 AlN 外延层大都为多晶. 我们认为这是因为 Al_2O_3 为氧化物, 氢等离子体中的活性氢原子等会与表面发生反应, 即



由于多余的铝原子在表面会聚集, 形成非晶化的铝滴, 使得表面变得不平整, 从而使得 RHEED 图像变模糊. 鉴于以上的分析, 我们尝试在氢等离子体放电清洗的过程中加入适量的 N_2 , 希望通过活性氮原子同衬底表面的铝原子结合形成浸润性较好的 AlN, 来阻止铝原子的聚积. 这样就有可能在有效地

去除表面杂质和损伤层的同时, 使衬底表面也变得平整. 实验证明这种方法是非常有效的. 图 1(a) 和 (b) 分别是 α - Al_2O_3 衬底清洗前和清洗后的 RHEED 图像. 高能电子束在衬底表面的掠入射方向分别为 $[11\bar{2}0]$ 和 $[1\bar{1}00]$ 方向. 其中图 1(b) 是 α - Al_2O_3 衬底在 H_2/N_2 混合气体等离子体中清洗 20min 后的 RHEED 图像, 其中 H_2 流量为 50sccm, N_2 流量为 5sccm, 清洗温度为 650℃. 从图 1(a) 可以看到 RHEED 图像成条纹状, 说明常规化学清洗的效果是非常好的. 但由图 1(b) 可知, 经过 H_2/N_2 等离子体清洗后的衬底 RHEED 条纹变的更长更清晰, 而且在 $[11\bar{2}0]$ 方向观测到的条纹数也明显增多. 这都说明我们通过 H_2/N_2 混合气体的等离子体清洗获得了更加光滑平整的外延界面. 另外, 经过 H_2/N_2 等离子体清洗后的衬底, 其表面原子排列点阵仍为 1×1 结构, 而且 RHEED 条纹间距没有发生任何变化, 这表明虽然在氢气中掺入了少量的 N_2 , 但是在 α - Al_2O_3 衬底表面并没有最终形成 AlN 层. 因为 AlN 与 α - Al_2O_3 衬底相比, 其 RHEED 图像有明显的不同, 图 1(c) 就是在氮化后形成的 AlN 层的 RHEED 图像. 总之, 在氢气中掺入少量的 N_2 可以阻止 α - Al_2O_3 表面的铝聚成非晶化的铝滴, 但又不会形成 AlN 层, 从而获得光滑平整的外延界面. 我们认为之所以没有形成 AlN 层, 是因为 N_2 掺入的太少, 虽然有形成 AlN 化学键的可能, 但随即又被氢等离子体刻蚀掉了.

与纯氢等离子体清洗工艺相比, H_2/N_2 混合气体等离子体清洗效果对时间不敏感, 清洗时间在 2—30min 甚至更长的时间内都会获得清晰的条纹状 RHEED 图像, 使得清洗工艺不但在时间上更容易控制, 而且清洗效果也更好. 值得一提的是, 采用 H_2/N_2 混合气体等离子体对 α - Al_2O_3 衬底进行清洗尚未见报道.

3.2. 氮化

晶格失配在晶体的异质外延生长中是一个非常严重的问题, 失配除了产生大量的失配位错以外, 它所产生的巨大应力甚至会使外延薄膜剥离衬底. 在 α - Al_2O_3 衬底上异质外延 AlN 同样存在晶格失配的问题, 因为二者的晶格失配度高达 13%. 我们使用氮等离子体对经过 H_2/N_2 等离子体清洗的 α - Al_2O_3 表面进行氮化处理, 使氮原子与 α - Al_2O_3 衬底表面的铝原子结合成 AlN, 以减小后续的缓冲层与 α -

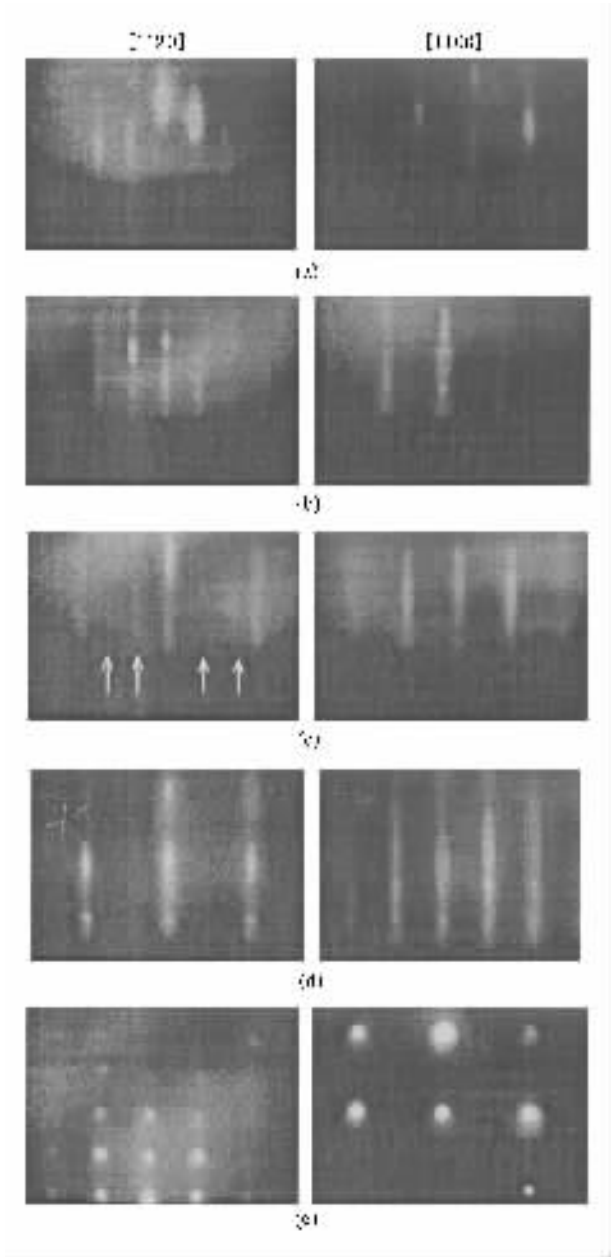


图 1 RHEED 图像 (a)清洗前的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底 (b)采用 H_2/N_2 等离子体清洗 20min (c)氮化 2min (d)GaN 缓冲层 (e) AlN 外延层 (a)(b)(d)(e)为 1×1 非重构表面 (c)箭头所指为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底的 RHEED 条纹)

Al_2O_3 衬底之间的失配度,为缓冲层提供一个好的生长模版.

图 1(c)就是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底在 450°C 的温度下氮化 2min 后所产生的 AlN 层的 RHEED 图像,其中 N_2 流量为 100sccm, H_2 流量为 1sccm,输入微波功率为 750W.比较图 1(c)和(b)可以看到,RHEED 图像在经过氮化之后发生了明显的变化.与前面清洗时的情况不同,由于氮化时的 N_2 流量远大于 H_2 流量,所

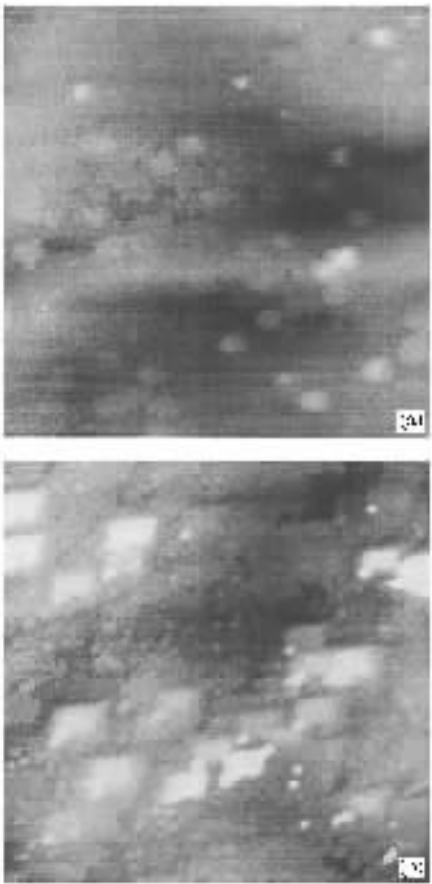


图 2 GaN 缓冲层(a)和 AlN 外延层(b)的 AFM 照片

以最终形成了 AlN 层的 RHEED 图像,其条纹长而清晰,表明氮化后所形成的 AlN 层是非常光滑平整的.图 1(c)中箭头所指为蓝宝石衬底的衍射条纹,Balakrishnan 在蓝宝石的低温氮化实验中也观测到同样的 RHEED 图像^[7].因此图 1(c)的氮化条纹显示出氮化后的衬底表面是 1×1 非重构的,而且表面原子排列点阵绕蓝宝石衬底的 c 轴旋转了 30° .实验发现如果清洗或氮化条件不好,则获得的 RHEED 图像一般为环状或是比较模糊,表明衬底表面的原子排列比较杂乱,这时后续的外延层一般为多晶甚至非晶.

3.3. GaN 初始层及 AlN 薄膜的低温生长

我们首先在氮化后的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上研究了 GaN 缓冲层的低温生长.图 1(d)是约 20nm 厚的 GaN 缓冲层的 RHEED 图像,由图中可以看出,RHEED 图像呈现清晰的条纹状,但是条纹中略有衍射斑点,说明低温 GaN 缓冲层稍有不平.另外,由图 1(d)还可以看出,GaN 缓冲层表面的原子排列点阵是 1×1 非重构的,且表面的原子排列点阵与图 1(c)一样,也

绕 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底的 c 轴 $[0001]$ 旋转了 30° . 在这种原子排列方式下, GaN 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底的晶格失配度为 16% . 图 2(a) 是同一生长条件下的 GaN 缓冲层的 AFM 照片, 可以看出表面的晶体排列比较整齐, 表面分布着一些大小为 $30\text{nm} \times 60\text{nm}$ 左右的晶粒, 经测试, 其表面粗糙度是 0.481nm , 相当于两个原子层厚度, 可以说是比较平整的. 该缓冲层的生长温度为 550°C , 微波功率为 750W , N_2 和 TEGa 的流量分别为 100sccm 和 0.4sccm ($V/\text{III} = 5000$).

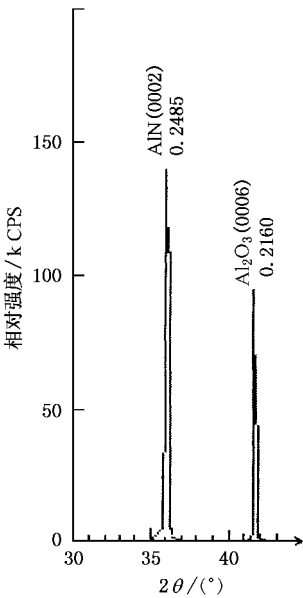


图 3 AlN 薄膜的 x 射线衍射图

在上述 GaN 缓冲层上, 我们分别采用 TMAI 为铝源, 在 $V/\text{III} = 750\text{—}1500$ (固定 N_2 流量为 45sccm) 的条件下, 于 700°C 的温度和 750W 的微波功率下生长出了质量较好的 AlN 单晶薄膜. 生长出来的 AlN 薄膜在外观上光滑平整, 无色透明, 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底结合得非常好. 图 1(e) 是约 $0.3\mu\text{m}$ 厚的 AlN 外延层的 RHEED 图像, 由图中可以看出, RHEED 图像呈现清晰的斑点状点阵, 说明 AlN 外延层不是很平整, 显示出三维岛状生长模式. 有趣的是, AlN 外延层图表面的原子排列点阵基矢量又绕 GaN 缓冲层的 c 轴旋转了 30° , 所以相对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底而言是没有旋转的, 也就是说, AlN 外延层具有与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底完全一样的六方对称性, 而这对于通过解理制备光电器件来说是非常有益的.

图 2(b) 是在 $V/\text{III} = 1500$ 条件下生长的 AlN 外延层的 AFM 照片, 可以看出 AlN 薄膜是有许多亚微米量级的晶粒按一致的取向规则堆砌而成的, 其晶粒明

显呈菱形现状, 表明生长的 AlN 是六方相晶体结构. 该 AlN 外延层的表面粗糙度是 11.448nm . 图 3 是该样品的 x 射线衍射图, 图中 $2\theta = 41.7^\circ$ (晶面间距为 0.2160nm) 的衍射峰是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底的 (0006) 衍射峰, 而 $2\theta = 35.9^\circ$ 的衍射峰是正是六方相 AlN 外延层的 (0002) 衍射峰, 其相对强度 136.1K , 半高宽是 18 弧分. 其中 AlN (0002) 的晶面间距是 0.2485nm , 所以 AlN (0001) 晶面的晶格常数为 $c = 0.4960\text{nm}$, 与文献 [3] 的 $c = 0.4982\text{nm}$ 是非常接近的. 以上测试结果表明我们获得了 c 轴取向的 AlN 单晶薄膜.

表 1 V/III 比对 XRD 相对强度和 FWHM 的影响

V/III	750	1125	1500	2250
XRD 相对强度(k CPS)	107	123	103	18
XRD 的 FWHM/弧分	15	12	12	30

为了尽可能消除 GaN 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底之间因大晶格失配而产生的应力, 并为后续的 AlN 外延层的生长提供一个更加平整的 GaN 层, 通常在生长完 GaN 缓冲层之后继续升温生长 $30\text{—}120\text{nm}$ 厚的 GaN 外延层, 然后再生长 AlN 外延层. 实验结果表明, 这样生长出来的 AlN 薄膜具有更窄的 x 射线衍射峰, 其半高宽可达 12 弧分. 表 1 给出了 V/III 比对 XRD 相对强度和 FWHM 的影响, 其中 GaN 缓冲层和 AlN 外延层的条件与前面所述的样品条件是完全一致的, 惟一不同的是, 我们在生长完 GaN 缓冲层之后又按同样的 V/III 和微波功率条件升温到 650°C 生长了 120nm 厚的 GaN 外延层, 然后才生长 AlN. 实验表明, 在 700°C 和 750W 的微波功率条件下, V/III 比以 750 至 1500 左右合适.

4. 结 论

利用 RHEED 研究了 ECR 等离子体对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底的清洗和氮化作用. 结果表明 H_2/N_2 混合气体的等离子体可以获得非常光滑平整的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底表面, 而采用氮等离子体可实现衬底的氮化, 从而获得平整的 AlN 成核层, 其表面是 1×1 非重构的.

在此基础上, 我们采用 ECR-PEMOCVD 技术, 分别以高纯 N_2 和 TEGa 为氮源和镓源, 在 550°C 的低温下生长出了表面粗糙度在两个原子层左右的 GaN 缓冲层, 由 RHEED 图像观测到 GaN 表面的原子排列点阵绕 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底的 c 轴旋转了 30° . 采用 GaN 缓冲层, 以 TMAI 为铝源, 我们在 700°C 的低温下生

长出 c 轴取向的 AlN 单晶薄膜,其 XRD 半高宽为 18 弧分,由 AFM 照片观测到 AlN 薄膜是由亚微米大小的晶粒堆砌而成的,表面粗糙度为 11.448nm.并且由 RHEED 图像观测到 AlN 表面的原子排列点阵又绕 GaN 缓冲层的 c 轴旋转了 30° ,从而获得了解理

性与 α -Al₂O₃ 衬底一样的六方相 AlN 薄膜.

在进一步采用 GaN 缓冲层和外延层作为初始层以后,我们获得了 XRD 半高宽为 12 弧分的 AlN 单晶薄膜.实验表明采用 GaN 为初始层可以大大降低 AlN 单晶薄膜的生长温度.

- [1] Liu H F, Chen H, Li Z Q *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1132 [in Chinese] 刘洪飞、陈 弘、李志强等 2000 物理学报 **49** 1132]
- [2] Zhang H X, Lu H M, Ye Z Z *et al* 1994 *Acta Phys. Sin.* **48** 1314 (in Chinese) 张昊翔、卢焕明、叶志镇等 1999 物理学报 **48** 1314]
- [3] Liang C G and Zhang J 1999 *J. Semiconductor* **20** 89 (in Chinese) [梁春广、张 冀 1999 半导体学报 **20** 89]
- [4] Strite S and Morkoç H 1992 *J. Vac. Sci. Technol.* **B 10** 1237
- [5] Huang J P, Wang L W, Zhu X R *et al* 1999 *Piezoelectricity and Acousto-optics* **21** 387 (in Chinese) 黄继颇、王连卫、祝向荣等 1999 压电与声光 **21** 387]
- [6] Zhao Y L, Zhong G Z, Fan X W *et al* 1999 *J. Luminescence.* **20** 165 (in Chinese) 赵彦立、钟国柱、范希武等 1999 发光学报 **20** 165]

- [7] Balakrishnan K, Okumura H and Yoshida S 1998 *J. Cryst. Growth.* **189/190** 244
- [8] Soichiro, Okubo, Noriyoshi. 1998 *J. Cryst. Growth.* **189/190** 452
- [9] Tomohiko Shibata, Keiichiro Asai, Yukinori Nakamura *et al* 2001 *J. Cryst. Growth.* **229** 45
- [10] Tanaka Y, Hasebe Y, Inushima T *et al* 2000 *J. Cryst. Growth.* **209** 410
- [11] Pavis C S, Novikov S V, Cheng T S *et al* 2001 *J. Cryst. Growth.* **226** 203
- [12] Xu Y, Gu B, Qin F W, Cong J Y 1998 *Semiconductor Technology* **23** 37 (in Chinese) 徐 茵、顾 彪、秦福文、丛吉远 1998 半导体技术 **23** 37]

Study on low-temperature growth of AlN single crystal film by ECR-PEMOCVD *

Qin Fu-Wen^{1,2)} Gu Biao^{1,2)} Xu Yin^{1,2)} Yang Da-Zhi³⁾

¹⁾ National Laboratory of Material Modification by Three Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

²⁾ Department of Electrical Engineering and Applied Electronics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

³⁾ Department of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 13 July 2002 ; revised manuscript received 9 September 2002)

Abstract

The AlN film with GaN initial-layer (GaN buffer layer and epilayer) has been grown on α -Al₂O₃ (0001) substrate by electron cyclotron resonance-plasma-enhanced metal organic chemical vapor deposition (ECR-PEMOCVD) technique at low temperatures using TMAI and high pure N₂ as Al and N sources, respectively. The effects of hydrogen plasma cleaning, nitridation and GaN initial-layer on the quality of AlN epilayer have been investigated by RHEED (reflection high-energy electron diffraction), TEM (transmission electron microscope) and XRD (x-ray diffraction). And high-quality hexagonal-phase AlN single crystal films whose cleavability is the same as the substrate have been grown at low temperatures. The full width at half maximum of XRD peaks is 12'.

Keywords : AlN, Hydrogen plasma cleaning, nitridation, GaN

PACC : 7360E, 7340L, 6855