

# 氮化铝单晶薄膜的 ECR-PEMOCVD 低温生长研究 \*

秦福文<sup>1,2)</sup> 顾 彪<sup>1,2)</sup> 徐 茵<sup>1,2)</sup> 杨大智<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>( 大连理工大学三束材料表面改性国家重点实验室 , 大连 116024 )

<sup>2)</sup>( 大连理工大学电气工程与应用电子技术系 , 大连 116024 )

<sup>3)</sup>( 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  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( 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 ( $\text{N}_2$ ) 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  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 6.2eV 和 3.39eV , 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<sup>[1,2]</sup> . 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<sup>[3,4]</sup> . 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—6.2km/s , 是制备 GHz 级表面波器件的理想压电材料<sup>[5,6]</sup> .

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)<sup>[5]</sup> 、射频反应溅射<sup>[6]</sup> 、电子回旋共振等离子体增强分子束外延 (ECR-PEMBE)<sup>[7,8]</sup> 、金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)<sup>[9,10]</sup> 等方法 . 由于大面积的 AlN 衬底太贵 , AlN 薄膜一般是在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[9-11]</sup> 、硅 (Si)<sup>[5,7]</sup> 、碳化硅 (SiC)<sup>[10]</sup> 、氧化镁 (MgO)<sup>[8]</sup> 等异质衬底上生长出来的 , 其中  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  是最常用的衬底 , 而 AlN 与  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶格失配度达 13% 左右<sup>[10]</sup> . 因此

如何对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( 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—20eV) 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<sup>[12]</sup> . 由于采用了上述技术 , 就可以采用高纯氮气 ( $\text{N}_2$ ) 和高纯氢气 ( $\text{H}_2$ ) 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  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  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 .

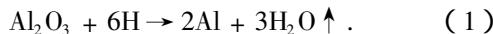
在外延生长之前,对已作常规化学清洗的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底进行原位的氢等离子体清洗。清洗时间为20min到30min,输入的微波功率约为750W,放电气压约为 $5 \times 10^{-1}$ Pa,清洗温度为650℃。然后降温到450℃开使氮化(把H<sub>2</sub>放电切换成N<sub>2</sub>放电)时间约为2min。氮化之后升温到550℃左右生长20nm厚的GaN缓冲层,接着再升温至600℃生长30—120nm厚的GaN外延层。以上述GaN缓冲层和外延层作为初始层,升温到700℃生长0.3μm厚的AlN薄膜,其中V/III=750—2250,气压约为 $4 \times 10^{-1}$ Pa,微波功率为750W。生长结束时关断TMAl源,并终止N<sub>2</sub>放电,把样品温度降至室温。

### 3. 实验结果及讨论

#### 3.1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底进行多次擦洗,接着在无水乙醇中沸煮三次,每次3—5min。然后用去离子水冲洗干净,再放入H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=3:1的酸溶液中沸煮5—10min,以对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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<sub>2</sub>吹干,然后放置在充满高纯N<sub>2</sub>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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底进行了原位清洗。实验发现, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底经过纯氢等离子体清洗2min之后,其RHEED图像将有所改善,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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>,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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底在H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气体等离子体中清洗20min后的RHEED图像,其中H<sub>2</sub>流量为50sccm,N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>,但是在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底表面并没有最终形成AlN层。因为AlN与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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<sub>2</sub>可以阻止 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气体等离子体对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>等离子体清洗的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面进行氮化处理,使氮原子与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底表面的铝原子结合成AlN,以减小后续的缓冲层与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底之间的晶格失配。

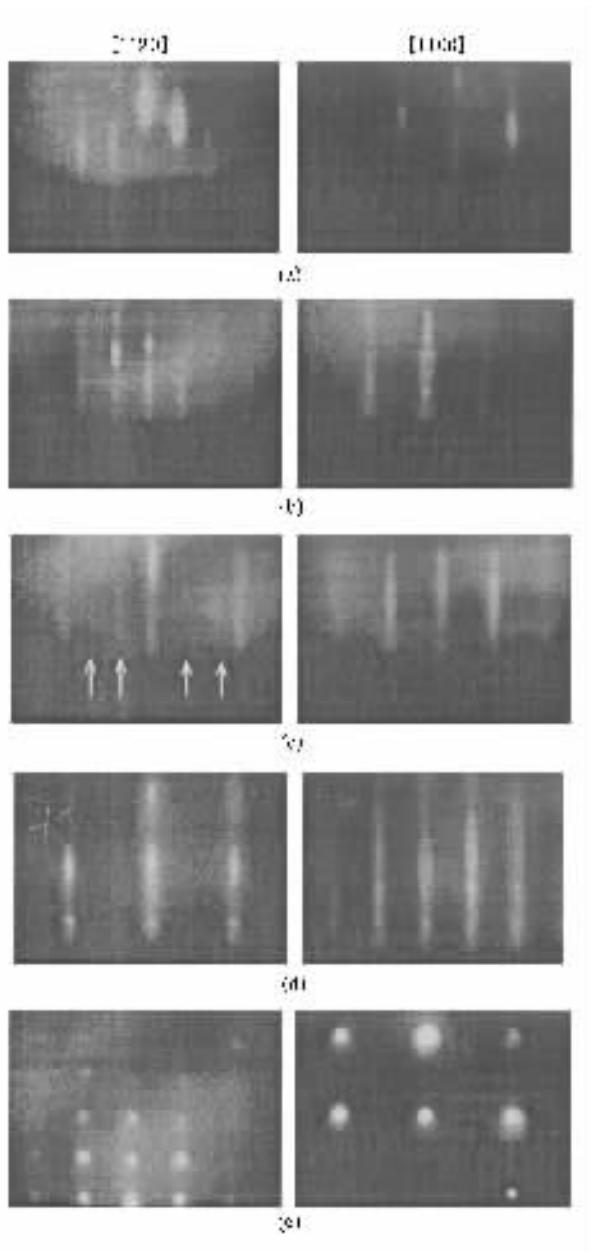


图1 RHEED图像 (a)清洗前的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底 (b)采用 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 等离子体清洗20min (c)氮化2min (d)GaN缓冲层;(e)AlN外延层((a)(b)(d)(e)为 $1\times 1$ 非重构表面 (c)箭头所指为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底的RHEED条纹)

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{N}_2$ 流量为100sccm, $\text{H}_2$ 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 $\text{N}_2$ 流量远大于 $\text{H}_2$ 流量,所

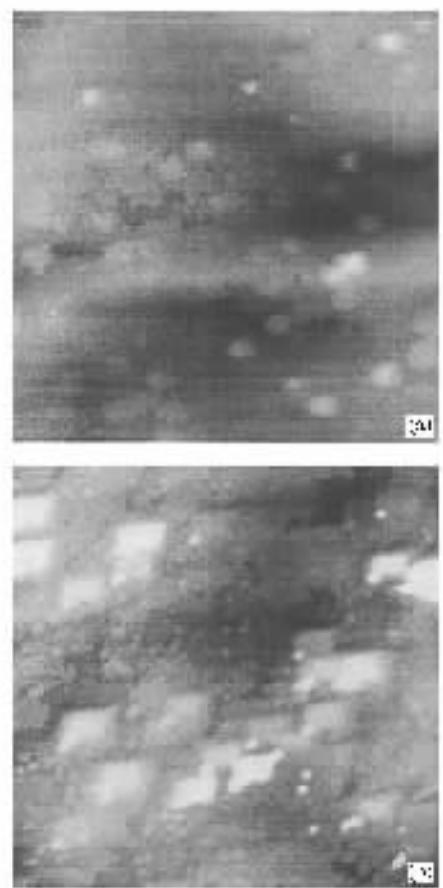


图2 GaN缓冲层(a)和AlN外延层(b)的AFM照片

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<sup>[7]</sup>。因此图1(c)的氮化条纹显示出氮化后的衬底表面是 $1\times 1$ 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 $1\times 1$ 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  $30^\circ$ . 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  $0.481\text{nm}$ , 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  $550^\circ\text{C}$ , 微波功率为  $750\text{W}$ ,  $\text{N}_2$  和 TEGa 的流量分别为  $100\text{sccm}$  和  $0.4\text{sccm}$  ( $\text{V}/\text{III} = 5000$ ).

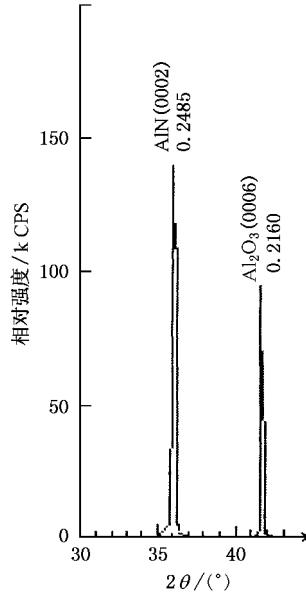


图 3 AlN 薄膜的 X 射线衍射图

在上述 GaN 缓冲层上, 我们分别采用 TMAI 为铝源, 在  $\text{V}/\text{III} = 750—1500$  (固定  $\text{N}_2$  流量为  $45\text{sccm}$ ) 的条件下, 于  $700^\circ\text{C}$  的温度和  $750\text{W}$  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  $30^\circ$ , 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  $\text{V}/\text{III} = 1500$  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  $11.448\text{nm}$ . 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  $0.2160\text{nm}$ ) 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  $136.1\text{K}$ , 半高宽是 18 弧分. 其中 AlN (0002) 的晶面间距是  $0.2485\text{nm}$ , 所以 AlN (0001) 平面的晶格常数为  $c = 0.4960\text{nm}$ , 与文献 3] 的  $c = 0.4982\text{nm}$  是非常接近的. 上述测试结果表明我们获得了  $c$  轴取向的 AlN 单晶薄膜.

表 1  $\text{V}/\text{III}$  比对 XRD 相对强度和 FWHM 的影响

$\text{V}/\text{III}$	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  $30—120\text{nm}$  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  $\text{V}/\text{III}$  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, 唯一不同的是, 我们在生长完 GaN 缓冲层之后又按同样的  $\text{V}/\text{III}$  和微波功率条件升温到  $650^\circ\text{C}$  生长了  $120\text{nm}$  厚的 GaN 外延层, 然后才生长 AlN. 实验表明, 在  $700^\circ\text{C}$  和  $750\text{W}$  的微波功率条件下,  $\text{V}/\text{III}$  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  $\text{H}_2/\text{N}_2$  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  $1\times 1$  非重构的.

在此基础上, 我们采用 ECR-PEMOCVD 技术, 分别以高纯  $\text{N}_2$  和 TEGa 为氮源和镓源, 在  $550^\circ\text{C}$  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  $30^\circ$ . 采用 GaN 缓冲层, 以 TMAI 为铝源, 我们在  $700^\circ\text{C}$  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 11.448 nm。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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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 Morkoq H 1992 *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** 1237
- [5] Huang J P, Wang L W, Zhu X R et al 1999 *Piezoelectricity and Acoustoopticity* **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, Novokov 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<sup>\*</sup>

Qin Fu-Wen<sup>1,2)</sup> Gu Biao<sup>1,2)</sup> Xu Yin<sup>1,2)</sup> Yang Da-Zhi<sup>3)</sup>

<sup>1,2)</sup> National Laboratory of Material Modification by Three Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

<sup>2)</sup> Department of Electrical Engineering and Applied Electronics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

<sup>3)</sup> 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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) substrate by electron cyclotron resonance-plasma-enhanced metal organic chemical vapor deposition (ECR-PEMOCVD) technique at low temperatures using TMAl and high pure N<sub>2</sub> 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

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69976008).