

# 一种外延生长高质量 GaN 薄膜的新方法<sup>\*</sup>

彭冬生<sup>1)2)B)</sup> 冯玉春<sup>3)</sup> 王文欣<sup>3)</sup> 刘晓峰<sup>3)</sup> 施 炜<sup>3)</sup> 牛憨笨<sup>3)†</sup>

1) 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710068)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) 深圳大学光电子学研究所, 深圳 518060)

(2006 年 1 月 19 日收到, 2006 年 2 月 21 日收到修改稿)

采用化学方法腐蚀  $c$ -面蓝宝石衬底, 以形成一定的图案, 利用 LP-MOCVD 在经过表面处理的蓝宝石衬底上以及常规  $c$ -面蓝宝石衬底上外延生长 GaN 薄膜. 采用高分辨率双晶 X 射线衍射(DCXRD)、三维视频光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)进行分析. 结果表明, 在经过表面处理形成一定图案的蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜明显优于在常规蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜, 其(0002)面上的 XRD FWHM 为 208.80 弧秒( $10\bar{1}2$ )面上的为 320.76 弧秒. 同时, 此方法也克服了传统横向外延生长技术(LEO)工艺复杂和晶向倾斜高的缺点.

关键词: 表面处理, MOCVD, 横向外延生长, GaN 薄膜

PACC: 7280E, 6855

## 1. 引 言

以 GaN 为代表的宽禁带直接带隙半导体材料是近年来国际上备受重视的新型半导体材料, 其优异的物理、化学稳定性, 高饱和电子漂移速度, 高击穿场强和高热导率等优越性能, 使其成为短波长半导体光电子器件和高频、高压、高温微电子器件制备的最优选材料<sup>[1-3]</sup>. 但由于 GaN 本身物理性质的限制, GaN 体单晶的生长具有很大的困难, 尚未实用化. 所以, 外延 GaN 都是在异质衬底上进行. 蓝宝石是外延 GaN 薄膜最为普遍的一种衬底材料, 但由于它和六方 GaN 外延层有很大的晶格失配(16%), 热膨胀系数也有较大差异, 在外延生长时会产生大量的晶体缺陷<sup>[4]</sup>. 为了降低 GaN 的晶体缺陷, 采取了很多方法, 其中最有效的方法就是采用横向外延(lateral-epitaxial-overgrown, LEO)技术, 位错密度可以降低几个数量级<sup>[5,6]</sup>. 但由于传统的横向外延生长技术都采用了掩膜版, 不仅使得横向外延工艺复杂, 而且掩膜区外延薄膜和底下的掩膜版之间的相互作用, 使得横向外延生长的掩膜区薄膜会发生向下的晶向倾斜以及在掩膜区边界处会产生一些小角度晶

界<sup>[7,8]</sup>. 为了克服传统横向外延生长存在的问题, 现采用一种新型的、简便的无掩膜横向外延技术, 并结合 MOCVD 薄膜生长技术, 在蓝宝石衬底上生长高质量、低位错密度 GaN 薄膜.

## 2. 实 验

本文外延生长所用的设备是 Thomas Swan  $3 \times 2''$  的 LP-MOCVD, 该设备为垂直式, 即气流与衬底片平面垂直. 实验所用的衬底为  $c$ -面的蓝宝石. 针对蓝宝石衬底上传统横向外延生长 GaN 薄膜存在的问题, 采用化学方法处理蓝宝石衬底表面, 以形成一定的图案, 然后再在此一定图案的蓝宝石基底上外延生长 GaN 薄膜. 即采用熔融的 KOH 溶液, 在 250—350℃ 的温度下, 用钢丝绳将 2'' 蓝宝石衬底的一半左右浸入腐蚀液中, 腐蚀 30—60min, 以形成一定的图案. 这样一片蓝宝石衬底形成两个区域, 即腐蚀区域和未腐蚀区域. 然后, 将腐蚀好的蓝宝石衬底用去离子水冲洗干净, 然后用丙酮超声 3—5min, 以去除衬底上的有机物, 再用去离子水冲洗干净; 甩干.

以三甲基镓(TMGa)为 Ga 源, 高纯  $\text{NH}_3$  为氮

<sup>\*</sup> 广东省自然科学基金(批准号 D4300863), 广东省关键领域重点突破项目(批准号 2B2003A107), 深圳市科技计划项目(批准号 200515)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: HBniu@szu.edu.cn

源  $H_2$  为载气,将处理好的蓝宝石衬底放入 MOCVD 反应腔内,然后在  $NH_3$  气氛下,将反应室温度升到  $1000^\circ C$ ,对衬底进行氮化处理,以清洁蓝宝石表面;在氮化处理之后,将温度降低到  $525^\circ C$  生长约  $25nm$  的 GaN 缓冲层,再升温至  $1060^\circ C$ ,沉积  $10min$  左右高温 GaN 薄膜,然后将 V/III 比由 2500 增加到 5000,以提高横/纵向生长速率比,使其横向生长出平整的、高质量的 GaN 薄膜;总外延层厚度约为  $3\mu m$ ,整个生长过程,反应室压力始终保持在  $133 \times 100Pa$ ,降温过程为台阶梯度式慢降温。

采用高分辨率双晶 X 射线衍射仪(DCXR D)分析 GaN 的结晶质量,三维视频光学显微镜(OM)扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)分析表面形貌。DCXR D 设备为 PHILIPS 公司 PW3040/00,该设备采用 Cu-K $\alpha$ 1 旋转辐射靶源( $\lambda = 0.15405nm$ ),G $\alpha$ (004)为单色仪,Si(220)作为分析晶体;OM 是日本 HIROX CO. LTD 公司 MX-2005C;SEM 是日本 JEOL 公司 JSM-5910LV;AFM 是日本 Seiko Instruments Inc. 公司 SPA300HV-AFM。

### 3. 测试结果及讨论

用熔融的 KOH 腐蚀蓝宝石时,由于蓝宝石衬底本身具有一定的缺陷,在缺陷集中的位置,腐蚀速度较快,这样蓝宝石衬底就在缺陷集中的位置形成一定的腐蚀坑,也就形成了一定图案的蓝宝石衬底,如图 1 所示。由于观察效果的关系,图 1 中这些腐蚀坑像是凸起,而实际上为凹坑,为了进一步验证,用 AFM 观察这些腐蚀坑的形貌,如图 2 所示,从图 2 中可明显地看出是凹坑。

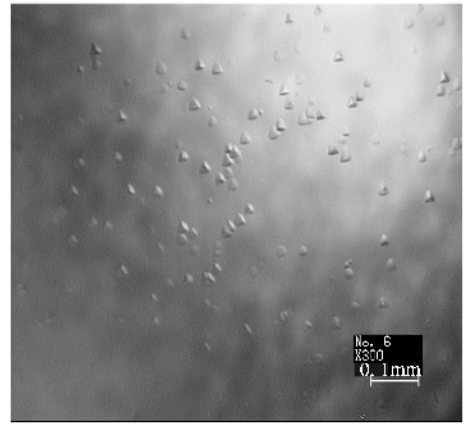


图 1 表面处理形成一定图案的蓝宝石衬底形貌图

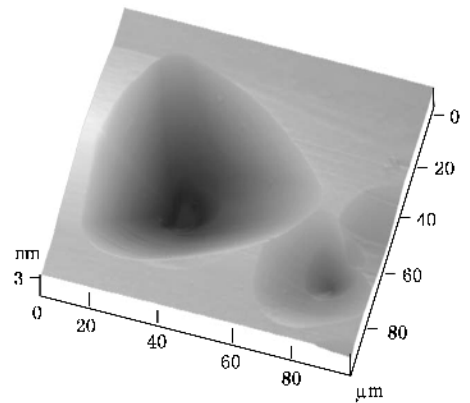


图 2 蓝宝石表面的腐蚀坑形貌图

采用 X 射线双晶衍射仪的三轴晶系统测试化学腐蚀前、后蓝宝石衬底,从三轴晶系统的扫描曲线中均可得到清晰的  $Al_2O_3$ (0006) 衍射峰,图 3 为化学腐蚀前、后蓝宝石衬底的(0006)DCXR D 摇摆曲线。

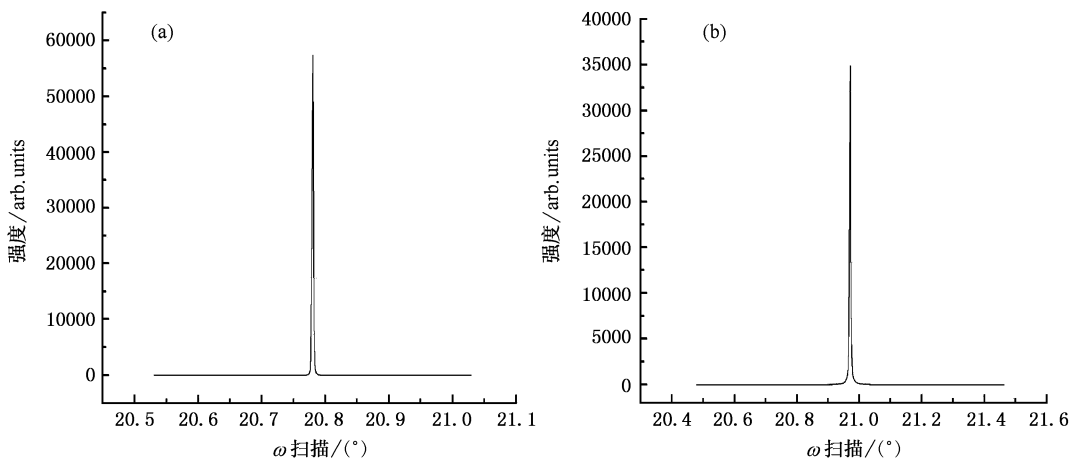


图 3 蓝宝石衬底腐蚀前、后的 DCXR D 摇摆曲线 (a)为腐蚀前 (b)为腐蚀后

X 射线双晶衍射的半峰宽值 ( FWHM ) 和晶体的完整性直接相关, 数值越小, 表明衬底表面的晶格的完整性越高. 因而双晶衍射摇摆曲线可以充分反映出衬底表面的质量. 图 3 中显示, 蓝宝石衬底在腐蚀前、后的 FWHM 分别为 10.44 弧秒和 11.52 弧秒, 其 FWHM 相差不大, 这表明化学腐蚀对蓝宝石衬底的表面质量影响不大.

X 射线衍射公式即简化布拉格方程为

$$2d\sin\theta = \lambda, \quad (1)$$

对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0006) 面, 其  $d = c/6$ , 代入 (1) 式得

$$c = 3\lambda/\sin\theta, \quad (2)$$

其中  $\lambda$  为 X 射线波长,  $d$  为衍射面间距,  $c$  为蓝宝石衬底  $c$  方向晶格常数.

图 3 中显示, 蓝宝石衬底在腐蚀前、后的衍射峰位置为  $20.79^\circ$  和  $20.97^\circ$ , 将其代入 (2) 式得  $c$  方向的晶格常数为 1.3016nm 和 1.2909nm, 而无应力体材料蓝宝石  $c$  方向的晶格常数为 1.3000nm, 这表明, 蓝宝石衬底在腐蚀前几乎无残余应力, 而经过化学

腐蚀之后, 衬底表面在垂直方向上表现出一定的压应力.

在蓝宝石衬底的腐蚀区域和未腐蚀区域生长的 GaN 薄膜, 样品表面均为镜面, 在腐蚀区域外延生长的 GaN 薄膜, 记为样品 A, 在未腐蚀区域外延生长的 GaN 薄膜, 记为样品 B. 采用 X 射线双晶衍射仪的三轴晶系统测试样品 A 和样品 B, 从三轴晶系统的扫描曲线中均可得到清晰的 GaN (0002) 和  $(10\bar{1}2)$  衍射峰, 图 4 为样品 A 和 B 的 (0002) 和  $(10\bar{1}2)$  DCXRD 摇摆曲线.

GaN (0002) 和 GaN ( $10\bar{1}2$ ) 的 FWHM 大小分别表征了 GaN 薄膜的螺位错和刃位错密度的大小. 图 4 中显示, 样品 A 在 (0002) 和  $(10\bar{1}2)$  的 FWHM 分别为 208.80 弧秒和 320.76 弧秒; 样品 B 在 (0002) 和  $(10\bar{1}2)$  的 FWHM 分别为 281.16 弧秒和 467.64 弧秒. 可以看出, 在 (0002) 面和  $(10\bar{1}2)$  面, 样品 A 的 FWHM 均比样品 B 的低, 即对蓝宝石衬底进行表面处理可以大大降低 GaN 薄膜外延位错密度.

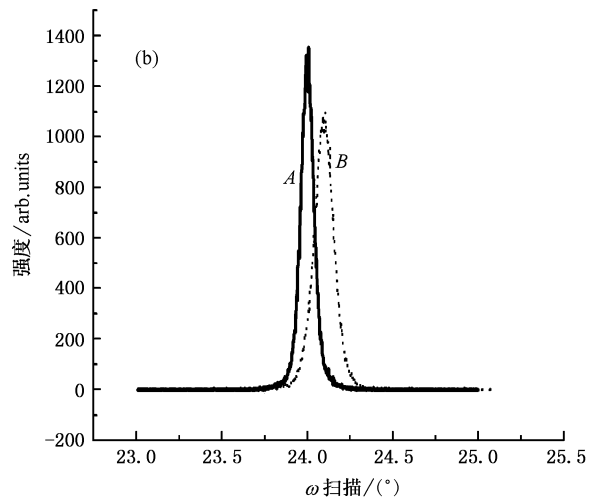
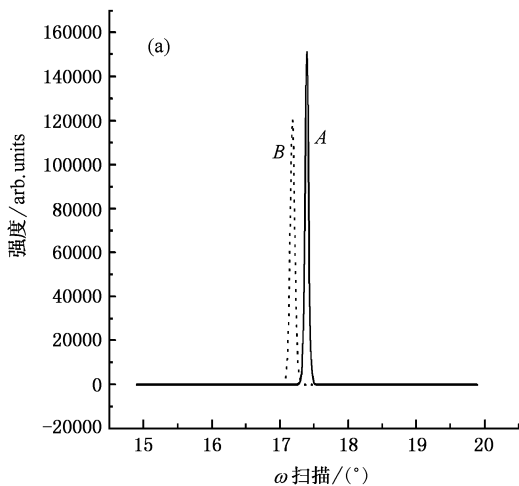


图 4 样品 A, B 的 DCXRD 摇摆曲线 (a) 为 (0002) (b) 为  $(10\bar{1}2)$

图 5 为样品 A, B 的 SEM 图像, 从图中可以看出, 样品 A, B 表面均匀致密、无凹坑、无裂纹, 表明样品 A, B 结晶质量好, 同时, 也说明样品 A 在横向外延生长过程中, 两翼在腐蚀坑处实现了翼合, 形成了平整的 GaN 薄膜.

图 6 为样品 A, B 的 AFM 图像, 图形尺寸为  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ . 样品 A 的均方根粗糙度 (RMS) 为 0.2863nm, 样品 B 的 RMS 为 0.3251nm. 表明在经过表面处理形成一定图案的蓝宝石衬底上生长的 GaN

薄膜的表面平整度也优于在常规蓝宝石衬底上生长的 GaN 薄膜.

由于样品 A, B 的外延生长条件完全相同, 只是样品 A 是在对蓝宝石衬底进行化学腐蚀, 以形成一定图案的基础上, 外延生长的 GaN 薄膜; 而样品 B 是在常规蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜. 从上述测试结果表明, 样品 A 的位错密度以及表面平整度均优于样品 B. 分析认为, 这是因为对蓝宝石进行化学腐蚀, 形成了一定腐蚀坑, 而这些腐蚀坑的位置

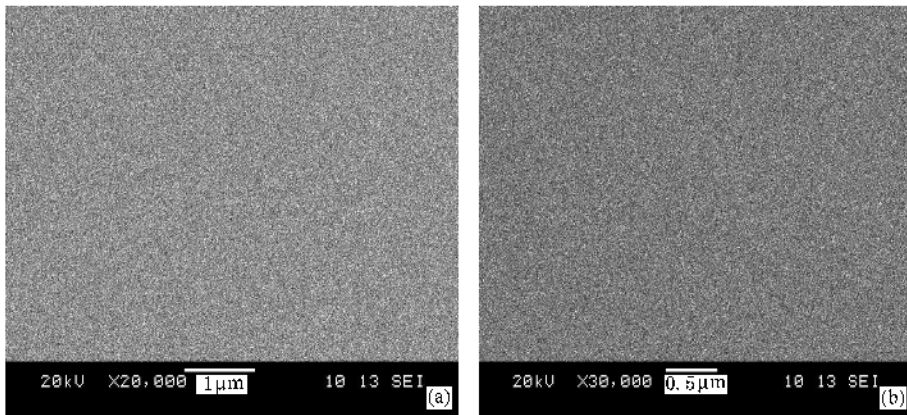


图5 样品 A、B 的 SEM 图像 (a)样品 A (b)样品 B

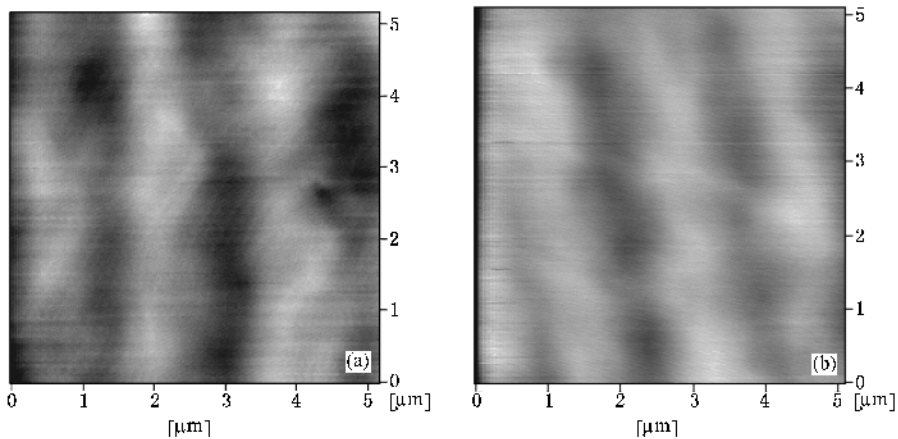


图6 样品 A、B 的 AFM 图像 (a)样品 A (b)样品 B

是缺陷集中的位置, 这样在随后的外延生长过程中, 在这些位置处不容易形核, 即在沉积缓冲层低温 GaN 薄膜时, 首先在没有腐蚀坑的位置形核, 形成一定的籽晶, 然后再沉积高温 GaN 薄膜, 通过增大  $V/III$  比, 使其横向生长速度大于纵向生长速度, 发生横向生长. 当横向生长达到一定程度后, 便会使两翼在腐蚀坑处聚合, 得到全覆盖的 GaN 外延层. 由于在没有腐蚀坑处, 本身不是缺陷集中的位置, 同时在随后的横向外延生长过程中, 其部分线位错弯曲  $90^\circ$ , 使其不能到达薄膜表面, 这样可以大大降低位错密度, 而且腐蚀坑的中空结构可以释放应力, 提高外延层的质量.

## 4. 结 论

本文是在通过化学方法腐蚀蓝宝石衬底, 以形成一定的图案, 然后在此一定图案的蓝宝石衬底上

外延生长高质量的 GaN 薄膜. 采用 DCXRD, OM, SEM 和 AFM 分析经过表面处理形成一定图案的蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜和在常规蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜的结晶质量和表面形貌. 分析结果表明, 在经过表面处理形成一定图案的蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜明显优于在常规蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜. 得到在经过表面处理形成一定图案的蓝宝石衬底上外延生长的 GaN 薄膜(0002)面上 XRD 的 FWHM 为 208.80 弧秒, ( $10\bar{1}2$ )面上 XRD 的 FWHM 为 320.76 弧秒, 在  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  尺寸内, 其均方根粗糙度(RMS)为 0.2863nm.

采用化学方法腐蚀蓝宝石衬底, 以形成一定图案, 提供横向外延基底, 通过横向外延生长, 使两翼在腐蚀坑处聚合生长, 这样可以大大降低位错密度, 同时腐蚀坑的中空结构可以释放应力, 提高外延层质量. 此方法工艺简单, 而且没有采用掩膜版, 这样可以克服传统横向外延技术工艺复杂和晶向倾斜高的缺点.

- [ 1 ] Nakamura S , Senoh M , Iwasa N , Nagahama S 1995 *Jap. J. Appl. Phys.* **34** L797
- [ 2 ] Fu Y , Sun Y P , Shen X M 2002 *Chin. J. Semi.* **23** 120
- [ 3 ] Figge S , Botcher T , Einfeldt S 2000 *J. Crystal Growth* **221** 262—266
- [ 4 ] Kapolnek D , Wu X H , Heying B , Keller S , Keller B P , Mishra , U K , DenBaars S P , Speck J S 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1541
- [ 5 ] Kato Y , Kitamura S , Hiramatsu K , Sawaki N 1994 *J. Crystal Growth* **144** 133
- [ 6 ] Marchand H , Ibbetson J P , Kozodoy P , Keller S , Speck J S , Mishra U K 1998 *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research* **3** 1
- [ 7 ] Feng G , Zheng X H , Fu Y , Zhu J J , Shen X M , Zhang B S , Zhao D G , Wang Y T , Yang H , Liang J W 2002 *J. Crystal Growth* **240** 368
- [ 8 ] Chen W M , McNally P J , Jacobs K , Tuomi T , Danilewsky A N , Zytkeiwicz Z R , Lowney D , Kanatharanaa J , Knuuttila L , Riikonen J 2002 *J. Crystal Growth* **243** 94

## A new method to grow high quality GaN film by MOCVD<sup>\*</sup>

Peng Dong-Sheng<sup>1 2 B)</sup> Feng Yu-Chun<sup>3)</sup> Wang Wen-Xin<sup>3)</sup> Liu Xiao-Feng<sup>3)</sup> Shi Wei<sup>3)</sup> Niu Han-Ben<sup>3)†</sup>

1) *Xi'an Institute of Optics and precision Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Xi'an 710068 , China )*

2) *Graduate School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China )*

3) *Institute of Optoelectronics , Shenzhen University , Shenzhen 518060 , China )*

( Received 19 January 2006 ; revised manuscript received 21 February 2006 )

### Abstract

Patterned *c*-plane sapphire substrate is prepared by chemical etching. GaN films are grown by LP-MOCVD on surface treated sapphire substrate and common *c*-plane sapphire substrate. The structure and properties of the GaN films are analyzed by high-resolution double crystal X-ray diffraction( DCXRD ), scanning electron microscope( SEM ) and atomic force microscope( AFM ). The results indicate that the quality of GaN film grown on sapphire substrate prepared by surface treatment is superior to that grown on common *c*-plane sapphire substrate. High-resolution double crystal X-ray diffraction shows that for the GaN grown on surface treated sapphire substrate the( 0002 ) and( 10 $\bar{1}2$  ) reflections have full-width at half-maximum as low as 208.80arcsec and 320.76 acsec , respectively . The shortcomings of procedure complexity and high crystallographic tilt in conventional lateral epitaxial overgrowth are overcome by using the new method.

**Keywords :** surface treated , MOCVD , lateral epitaxial overgrowth( LEO ) , GaN film

**PACC :** 7280E , 6855

<sup>\*</sup> Projected supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province , China( Grant No. 04300863 ) , the Key Field Key Breakthrough Program of Guangdong Province , China( Grant No. 2B2003A107 ) and the Science and Technology Plan Program of Shenzhen City , China( Grant No. 200515 ) .

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : HBniu@szu.edu.cn