

文章编号:1673-9981(2016)01-0010-06

H₂气氛对采用 MOCVD 法在 Si 衬底上外延生长 AlN 薄膜性能的影响^{*}

杨美娟¹, 林云昊¹, 王文樑¹, 林志霆¹, 李国强^{1,2}

1. 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 华南理工大学广东省半导体照明与信息化工程技术研究中心, 广东 广州 510640

摘要:采用金属有机化合物气相沉积法(MOCVD)在 Si(111)衬底上外延生长 AlN 薄膜,用高分辨 X 射线衍射、扫描电子显微镜和原子力显微镜对外延生长所得 AlN 薄膜的性能进行表征,并研究了适量 H₂的引入对 AlN 薄膜的晶体结构和表面形貌的影响.结果表明:在 Si 衬底上外延生长 AlN 薄膜过程中引入适量 H₂,有利于提高 AlN 岛间愈合程度,薄膜表面缺陷减少,表面粗糙度由 4.0 nm 减少至 2.1 nm;适量 H₂的引入可使 AlN 薄膜的(0002)和(10-12)面的 X 射线摇摆曲线的半峰宽(FWHM)值从 0.7°及 1.1°分别减小到 0.6°和 0.9°,即刃型穿透位错密度和螺型穿透位错密度减少.

关键词:Si 衬底;AlN 薄膜;H₂;MOCVD

中图分类号:TN304.2

文献标识码:A

在现存半导体材料中 AlN 具有超过 6 eV 的最宽直接带隙,且其载流子饱和迁移率、热导率、压电性能及耐高温抗辐射能力,相比其他很多半导体材料有着不可替代的优势^[1-2].因此,AlN 在深紫外探测器、抗辐射器件、大功率器件等领域中有着广阔的应用前景^[3-4].目前,常用于生长 AlN 薄膜的衬底材料有蓝宝石、SiC 和 Si 等.但蓝宝石衬底不导电,使用范围有限;SiC 衬底价格偏高;Si 衬底相比前两者成本低、尺寸大、导热导电性好及加工方便等诸多优势受到广泛关注.在 Si 衬底上外延生长 AlN 薄膜,已成为研究界和产业界的焦点^[5-6].采用金属有机化合物气相沉积法(MOCVD),在 Si 衬底上制备 AlN 薄膜是目前主要的研究方向.想要在 Si 衬底上获得高质量的 AlN 薄膜依然存在以下问题^[7-9]: AlN 与 Si 衬底间存在较大的晶格失配(19.3%),容易因为较大的失配应力而产生大量位错与裂纹;Al 元素化学性能活泼,容易与 O 及 C 等杂质元素发生

反应,难以获得高质量的 AlN 薄膜.研究者已经对 AlN 薄膜的生长速率、反应温度、反应室气压等工艺条件进行了深入地研究,以提高 AlN 薄膜的质量而获得高性能的器件^[10-12].对于反应腔内气氛,其对 AlN 膜生长至关重要^[13-14],特别是 H₂载气对 AlN 薄膜性能影响的研究却不多见.

本文采用 MOCVD 技术在 Si(111)衬底上外延生长 AlN 薄膜,研究了反应腔内通入适量 H₂载气对 AlN 薄膜晶体结构和表面形貌的影响,并详细讨论引入适量 H₂载气的作用机理.这是对高质量 AlN 薄膜生长研究的进一步完善,为获得高性能 AlN 基器件奠定基础.

1 实验部分

用 Veeco 公司研制的 K465i 型 MOCVD 设备外延生长 AlN 薄膜,以三甲基铝(TMAI)和氨气

收稿日期:2015-11-11

^{*} 基金项目:国家优秀青年科学家基金(51422203);广东省杰出青年科学家基金(S2013050013882);广东省重大科技专项资助项目(2014B010119001)

作者简介:杨美娟(1992-),女,福建省平潭县人,硕士研究生.

(NH₃)作为 Al 源和 N 源,材料中不进行任何故意掺杂. 在生长前,用酸性溶液(浓度为 98% 的 H₂SO₄、浓度为 30% 的 H₂O₂和 H₂O,其比例为 3 : 1 : 1)和浓度为 5% 的 HF,对尺寸为 101.6 mm 的 Si 衬底进行清洗,以除去表面的污染物. 衬底放入反应室后,在 H₂气氛压力为 6666.1 Pa 高压下再次进行衬底清洁. 本实验准备了两组样品,样品 A 是只采用 N₂为载气而得到的 AlN 薄膜,样品 B 是通入适量 H₂和 N₂混合气体为载气而得到的 AlN 薄膜. 除此之外,两个样品的生长温度均为 1100 °C,压力为 6666.1 Pa,生长厚度为 110 nm.

用高分辨 X 射线衍射仪(HR XRD,Bruker D8,

Cu K α₁ X 射线源λ=1.5406 Å)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)对样品进行测试.

2 结果与讨论

2.1 通入适量 H₂对 AlN 薄膜表面形貌的影响

对样品 A 和 B 的表面进行 SEM 表征,结果如图 1 所示. 从图 1(a)可见,AlN 薄膜表面存在大量凹坑,尺寸不一,且没有合并的 AlN 孤岛. 从图 1(b)可见,AlN 薄膜表面凹坑逐渐愈合,凹坑数量显著减少. 表明通入适量 H₂有利于 AlN 逐渐成膜,并且呈现 2D 层状生长模式.

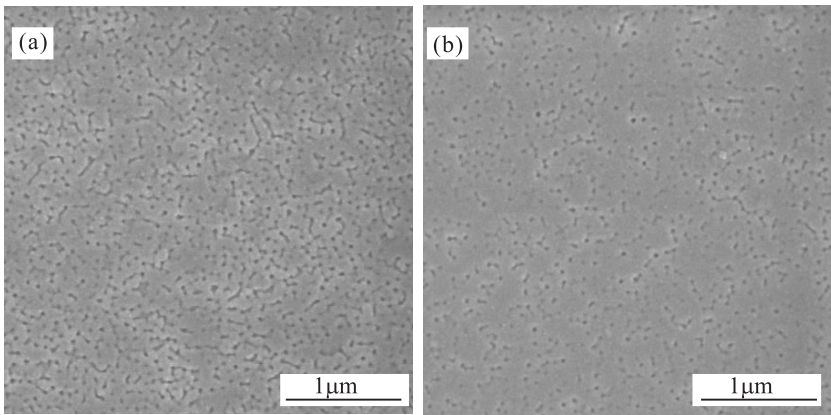


图 1 AlN 薄膜的 SEM 图
样品 A;(b)样品 B
Fig. 1 SEM images for AlN films
(a) sample A;(b) sample B

进一步对两个样品进行 AFM 测试,图 2 为样品 A 和 B 的表面三维形貌,扫描面积为 5 μm × 5 μm. 从图 2 可见:样品 A 及样品 B 对应的表面粗糙度分别为 4.0 和 2.1 nm;样品 A 表面的岛密度较大且形状尖锐不一,这增加了表面的起伏程度,从而导致表面粗糙度较大;样品 B 中 AlN 岛的纵向生长速度较样品 A 的慢,但 AlN 岛的横向生长速度较快并开始愈合,这说明适量 H₂的引入促进了 AlN 岛的愈合,加快了 AlN 从 3D 生长模式向 2D 的转变,与 SEM 测试结果相吻合. 这是由于 AlN 与 Si 衬底间存在较大的晶格失配(19.3%),且 Al 原子在衬底表面的原子迁移率低,从而导致 AlN 很容易以岛状形式生长^[15]. 在反应腔体内总气压不变的情况下,通入适量 H₂后降低了 NH₃的分压,使反应界面附近的气体分子密度有所下降,从而使反应物扩散距

离较长,缓解了 AlN 的岛状生长并有利于 AlN 岛的横向生长与合并成膜^[16].

2.2 通入适量 H₂对 AlN 薄膜结构性能的影响

图 3 为样品的 2θ-ω 和 φ 扫描图. 从图 3(a)可见:当 2θ 分别为 36.02 和 76.40 °时,对应的是 AlN (0002)和 AlN(0004)晶面的衍射峰;当 2θ 分别为 28.40,58.5 和 94.90 °时,分别对应 Si(111),(222)和(333)晶面衍射峰,此外无其他的衍射峰. 这表明,两个样品均具有良好的 c 轴择优取向. 对两个样品(10-12)晶面进行 φ 扫描(图 3(b))发现,两个样品均表现出面内六次旋转对称,说明生长的 AlN 薄膜和 Si 衬底具有良好的面内对称关系. 因此,结合 X 射线的面外和面内扫描结果可知,本实验外延生长的 AlN 薄膜为单晶薄膜.

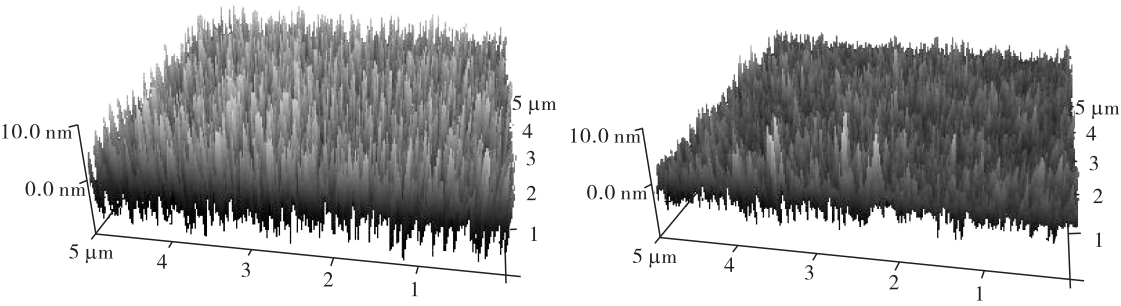


图2 AlN 薄膜的表面三维形貌图
(a)样品 A;(b)样品 B

Fig. 2 3D images for the surface of AlN films
(a) sample A; (b) sample B

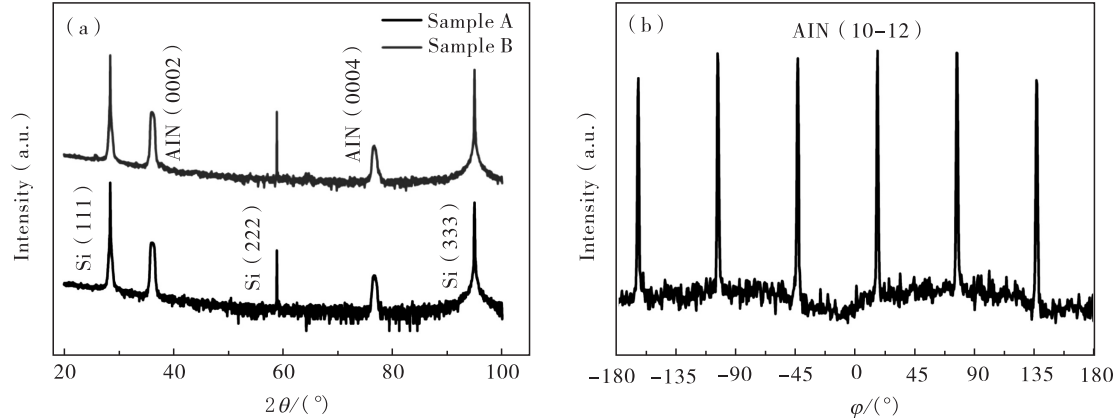


图3 样品 A 和 B 的 $2\theta-\omega$ 和 φ 的扫描图
(a) $2\theta-\omega$ 扫描图;(b) φ 的扫描图

Fig. 3 XRD $2\theta-\omega$ measurements and XRD φ scans for sample A and sample B
(a) XRD $2\theta-\omega$ measurements;(b) XRD φ scans

为了进一步研究通入适量 H_2 后对 AlN 薄膜晶体质量的影响,对两个样品进行了对称(0002)面和非对称(10-12)面的 X 射线摇摆曲线(RC)扫描. 由于(0002)面 RC 扫描对于螺位错的分布密度较敏感,(10-12)面 RC 扫描代表刃位错和混合位错的分布情况,因此可利用不同晶面的 RC 扫描半峰宽(FWHM)的大小研究薄膜晶体的质量^[17-18]. RC 扫描 FWHM 值越小,意味着晶体生长的质量越好. 表 1 为样品 A 和样品 B 中 AlN 薄膜的(0002)面和(10-12)面的 RC 扫描 FWHM 值. 由表 1 可以看出,在 Si 衬底上外延 AlN 薄膜过程中引入适量 H_2 可使 AlN 薄膜的(0002)和(10-12)面的 RC 曲线的半峰宽值(FWHM)分别从 0.7° 和 1.1° 减小到 0.6° 和 0.9° . 通过公式 $D = \beta^2 / 9b^2$ ^[19-20],对 AlN 薄膜的刃

型位错和螺型位错分别进行计算,其中 D 代表位错密度, β 代表 RC 曲线半峰宽, b 代表位错的伯氏矢量大小. 经计算样品 A 的螺位错密度、刃位错和混合位错密度,分别是样品 B 的 1.17 和 1.22 倍. 结果再一次表明,通入适量 H_2 后 AlN 薄膜位错大大减少,晶体质量得到提高. 通入适量 H_2 有利于 AlN 岛的横向生长及合并成膜,穿透位错也在 AlN 横向生长过程中发生弯曲闭合,使其在继续生长的过程中不能延伸至薄膜表面. 同时, H_2 在反应过程中可以与 O 及 C 等杂质元素反应,有利于减少外延生长中的非故意掺杂,从而减少点缺陷和位错的形成^[21]. H_2 相对分子质量小、黏度小、纯度高及携带灵活,也容易使杂质成分散出.

表 1 AlN 薄膜(0002)和(10-12)面 RC 扫描半峰宽值对照表
Table 1 FWHMs of AlN(0002) and AlN(10-12)

样品编号	FWHM/(°)	
	(0002)面	(10-12)面
A	0.7	1.1
B	0.6	0.9

2.3 通入适量 H₂ 对 AlN 薄膜界面性能的影响

X 射线小角度反射 (GIXR) 是一种小角度 ($2\theta < 15^\circ$) 的 $\theta/2\theta$ 测量方式, 探测得到的是 X 射线的强度随入射角的变化曲线, 并可运用 X 射线动力学理论对实验测量曲线进行数值模拟, 获得有关薄膜厚度、表面与界面特性等方面的信息. X 射线在界面各处发生反射是由于各层介质对 X 射线的折射率不同, 故 GIXR 曲线对表面/界面的粗糙度很敏感. 如果是粗糙或者扩散的表面/界面会增加散射矢量和角度, 表面/界面越粗糙反射强度下降越快, 并会影响到曲线的振荡性^[22]. 因此, 常用 GIXR 曲线来研究 Si 衬底上外延生长 AlN 薄膜的表面/界面情况^[23-24].

在 MOCVD 高温高压的生长条件下, Si 原子容易从衬底中逃逸. 一方面, Si 原子会与 N 及 Al 发生化学反应, 形成原子排列混乱的粗糙界面层^[25]; 另一方面, Si 原子的逸出造成了衬底与外延层更大的晶格失配, 在后续薄膜生长中因失配应力而产生更多位错和裂纹, 对薄膜的晶体质量产生不利的影响^[26]. 图 4 为样品 A 与样品 B 的 GIXR 曲线. 从图 4 可见: 样品 A 的 GIXR 曲线强度下降较快, 且低于样品 B 的 GIXR 曲线强度; 样品 A 的 GIXR 曲线振

荡性不如样品 B. 这表明样品 A 的表面/界面性能较差, 粗糙度高于样品 B.

3 结 论

对在 Si(111) 衬底上采用 MOCVD 技术外延生长 AlN 薄膜, 通入适量 H₂ 对 AlN 薄膜性能的影响进行了探讨. 结果表明, 在 Si 衬底上生长 AlN 薄膜过程中, 通入适量 H₂, AlN 薄膜的表面形貌、晶体质量及界面性能均有所改善. 适量 H₂ 的引入有利于 AlN 岛的横向生长与合并成膜. H₂ 能与杂质元素反应并携带其散出, 减少外延生长过程中的非故意掺杂.

参考文献:

[1] KONG Susu, WEI Hongyuan, YANG Shaoyan, et al. Morphology and structure controlled growth of one-dimensional AlN nanorod arrays by hydride vapor phase epitaxy[J]. RSC Adv, 2014 (4): 54902.

[2] WANG Wenliang, LIU Zuolian, YANG Weijia, et al. Nitridation effect of the α -Al₂O₃ substrates on the quality of the GaN films grown by pulsed laser deposition[J]. RSC Adv, 2014(4): 39651.

[3] MOHD YUSOFF M Z, MAHYUDDIN A, HASSAN Z, et al. AlN/GaN/AlN heterostructures grown on Si substrate by plasma-assisted MBE for MSM UV photodetector applications [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 29: 231.

[4] ZHOU J, DEMIGUEL-RAMOS M, GARCIA-GANCEDO L, et al. Characterisation of aluminium nitride films and surface acoustic wave devices for microfluidic applications[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 202: 984.

[5] LIN Kungliang, CHANG E Y, HSIAO Y L, et al. Growth of GaN film on 150mm Si (111) using multilayer AlN/AlGaIn buffer by metal-organic vapor phase epitaxy method [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91: 222111.

[6] LIN Yunhao, ZHOU Shizhong, WANG Wenliang, et al. Performance improvement of GaN-based light-emitting diodes grown on Si(111) substrates by controlling the reactor pressure for the GaN nucleation layer growth [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015(3): 1484.

[7] BOURRET A, BARSKI A, ROUVIÈRE J L, et al.

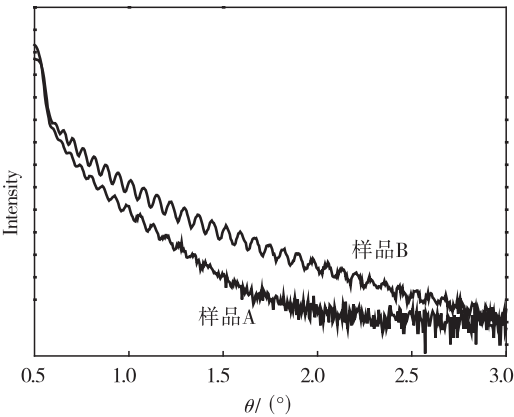


图 4 AlN 薄膜的 GIXR 曲线

Fig. 4 Typical GIXR spectrum for AlN films

- Growth of aluminum nitride on Si (111): Microstructure and interface structure [J]. J Appl Phys, 1998, 83, 2003.
- [8] LI Xiaohang, WANG Shuo, XIE Hongen, et al. Growth of high-quality AlN layers on sapphire substrates at relatively low temperatures by metalorganic chemical vapor deposition [J]. Phys Status Solidi: B, 2015, 252:1089.
- [9] SIGNORE M A, TAURINO A, VALERINI D, et al. Role of oxygen contaminant on the physical properties of sputtered AlN thin films[J]. J Alloy Compds, 2015, 649:1267.
- [10] MATSUMOTO K, TACHIBANA A. Growth mechanism of atmospheric pressure MOVPE of GaN and its alloys: gas phase chemistry and its impact on reactor design[J]. J Crystal Growth, 2004, 272:360.
- [11] MENG Jianping, LIU Xiaopeng, FU Zhiqiang, et al. Thermal stability of AlN films prepared by ion beam assisted deposition[J]. Appl Surf Sci, 2015, 347:109.
- [12] TOMOAKI F, KAZUMA S, REMI O, et al. Fabrication and Characterization of AlN/InN Heterostructures [J]. Appl Phys Express, 2009(2):011002.
- [13] BAO Q, ZHU T, ZHOU N, et al. Effect of hydrogen carrier gas on AlN and AlGaIn growth in AMEC prismo D-blue® MOCVD platform [J]. J Crystal Growth, 2015, 419:52.
- [14] JUMPEI T, CHIKASHI E, RIE T, et al. Carrier gas dependence at initial processes for α -plane AlN growth on γ -plane sapphire substrates by hydride vapor phase epitaxy[J]. Jap J Appl Phys, 2011, 50:055501.
- [15] SHELDON B W, RAJAMANI A, BHANDARI A, et al. Competition between tensile and compressive stress mechanisms during volmer-weber growth of aluminum nitride films [J]. J Appl Phys, 2005, 98:043509.
- [16] WANG H X, AMIJIMA Y, ISHIHAMA Y, et al. Influence of carrier gas on the morphology and structure of GaN layers grown on sapphire substrate by six-wafer metal organic chemical vapor deposition system[J]. J Crystal Growth, 2001, 233:681.
- [17] HEINKE H, KIRCHNER V, EINFELDT S, et al. X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77:2145.
- [18] WANG Wenliang, YANG Weijia, WANG Haiyan, et al. Epitaxial growth of GaN films on unconventional oxide substrates[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014 (2):9342.
- [19] LUO Weike, LI Liang, LI Zhonghui, et al. Influence of the nucleation layer annealing atmosphere on the resistivity of GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition[J]. J Alloys Compds, 2015, 633:494.
- [20] WANG Wenliang, YANG Hui, LI Guoqiang. Growth and characterization of GaN-based LED wafers on $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{1.7}\text{AlTaO}_6$ substrates[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013(1): 4070.
- [21] AMBACHER O, ANGERER H, DIMITROV R, et al. Hydrogen in gallium nitride grown by MOCVD[J]. Phys Status Solidi: A, 1997, 159:105.
- [22] MORAM M A, VICKERS M E. X-ray diffraction of III-nitrides[J]. Rep Prog Phys, 2009, 72:036502.
- [23] LI Guoqiang, WANG Wenliang, YANG Weijia, et al. Epitaxial growth of group III-nitride films by pulsed laser deposition and their use in the development of LED devices[J]. Rep Prog Phys, 2015, 70:380.
- [24] WANG Wenliang, YANG Weijia, LIU Zuolian, et al. Interfacial reaction control and its mechanism of AlN epitaxial films grown on Si(111) substrates by pulsed laser deposition[J]. Sci Rep, 2015(5):11480.
- [25] WANG Yuanzhang, LI Jinchai, LI Shuping, et al. X-ray reflectivity and atomic force microscopy studies of MOCVD grown $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ superlattice structures [J]. J Semicon, 2011, 32:043006.
- [26] LOSURDO M, CAPEZZUTO P, BRUNO G, et al. Interfacial reactions during GaN and AlN epitaxy on 4H-6H-SiC (0001) [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86:021920.

Effect of hydrogen atmosphere on the properties of AlN films epitaxially grown on Si substrate by MOCVD

YANG Meijuan¹, LIN Yunhao¹, WANG Wenliang¹, LIN Zhiting¹, LI Guoqiang^{1,2}

1. *State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*; 2. *Engineering Research Center on Solid-State Lighting and its Informationisation of Guangdong Province, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*

Abstract: AlN epitaxial films were grown on Si(111) substrates by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). The surface morphology, crystalline quality, and interfacial property of as-grown AlN films have been investigated systematically, and the effect of hydrogen atmosphere on the properties of AlN films were studied in detail. The results reveal that the root-mean-square (RMS) roughness of ~110 nm-thick AlN films is greatly reduced from 4.0 nm to 2.1 nm, and the full-width at half-maximum (FWHM) value of X-ray rocking curve of AlN(10-12) is dramatically decreased from 1.1° to 0.9° by introducing a certain amount of hydrogen when compared with that grown without hydrogen.

Key words: Si substrates; AlN films; hydrogen; MOCVD.