

HVPE 气相外延法在 *c* 面蓝宝石上选区外延生长 GaN 及其表征

林郭强[†] 曾一平 段瑞飞 魏同波 马 平 王军喜 刘 喆 王晓亮 李晋闯

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 使用气相沉积 SiO₂ 和普通光刻以及湿法腐蚀方法, 在 *c* 面蓝宝石上开出不同尺寸的正方形窗口, 在窗口区域中露出衬底, 然后使用氢化物气相外延(HVPE)方法选区外延 GaN 薄膜. 采用光学显微镜、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨率双晶 X 射线衍射(DCXR)和喇曼谱测试(Raman shift)对薄膜进行分析. 结果表明, 在 *c* 面蓝宝石衬底上独立的正方形窗口区域中外延生长的, 厚度约 20 μm 的 GaN 薄膜, 当窗口面积为 100 μm × 100 μm 时, GaN 表面无裂纹; 而当窗口面积为 300 μm × 300 μm 和 500 μm × 500 μm 时, GaN 表面有裂纹. 随着窗口面积的减小, GaN 双晶衍射摇摆曲线的(0002)峰的半高宽(FWHM)减小, 表明晶体的质量更好, 最小的半高宽为 530". 从正方形窗口区的角上到边缘再到中心, GaN 的面内压应力逐渐减小, 分析认为这与 GaN 横向外延区(ELO 区)与 SiO₂ 掩膜之间的相互作用, 以及窗口区到 ELO 区的线位错的 90° 扭转有关.

关键词: 氮化镓; 选区外延; 氢化物气相外延

PACC: 7280E; 6855; 8110B

中图分类号: TN304. 054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)03-0530-04

1 引言

GaN 基材料在光电子器件如蓝光、紫外光发光器件和紫外探测器方面有重要应用, 在高温、大功率、高频电子器件领域有很好的应用前景. 由于 GaN 体单晶的制备比较困难^[1~3], 难以得到大尺寸和质量比较好的体单晶 GaN 衬底, 所以 GaN 的外延生长通常是以异质外延的方式进行的. 在异质外延 GaN 中使用较多的是蓝宝石衬底, 但是由于蓝宝石与 GaN 之间存在较大的晶格常数失配和热膨胀系数失配, 在外延过程中, 会在 GaN 中产生密度很高的位错等晶体缺陷. 在生长结束后, 由于蓝宝石与 GaN 的热膨胀系数不同, 在 GaN 中会形成压应力.

氢化物气相外延(HVPE)具有设备简单、生长速度快等优点, 是外延 GaN 厚膜的有效方法^[4]. HVPE 方法可以制备较厚的 GaN 膜(数百微米~数毫米), 得到的 GaN 可以剥离后作为进一步生长的同质衬底^[5]. 选区外延生长(selective area growth, SAG)通过对外延时垂直于衬底表面方向的二维尺寸的限制, 在降低 GaN 薄膜中的应力, 改善晶体质量方面十分有效^[6~9].

本文使用 HVPE 方法在 *c* 面蓝宝石衬底上进行了 GaN 的选区外延, 使用高倍光学显微镜、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨率双晶 X 射线衍射(DCXR)和喇曼光谱测试(Raman shift)对结果进行分析, 分析了不同尺寸的图形衬底对于 HVPE 外延的 GaN 薄膜性质的影响, 以及 GaN 薄膜内的应力分布情况.

2 实验

GaN 外延生长使用的是自制的垂直式 HVPE 气相外延设备^[10]. 实验使用的衬底为 Al₂O₃(0001)面的 *c* 面蓝宝石衬底. 先按次序使用三氯乙烯、丙酮、酒精超声清洗衬底, 然后用去离子水反复漂洗干净后甩干. 衬底清洗后, 首先在蓝宝石衬底上用等离子增强化学气相沉积法(PECVD)沉积一层约 800 nm 厚的 SiO₂, 然后用常规光刻与湿法腐蚀除去正方形窗口形状的 SiO₂, 露出衬底表面, 形成以 SiO₂ 分隔的独立的正方形窗口. 制备了不同尺寸的图形衬底, 其正方形窗口区的边长分别为 100, 300 和 500 μm, 标记为样品 A, B 和 C. 然后, 在该图形衬底上用 HVPE 方法进行 GaN 的外延生长. 生长温度为 1050°C, 生长速度约为 40 μm/h, 外延得到的 GaN 膜厚度约为 20 μm. 所有 3 个样品的生长温度和生长参数均相同.

3 结果与讨论

图 1(a)和(b)分别给出了 500 μm × 500 μm 样品表面的光学显微照片和原子力显微镜(AFM)照片. 从图 1(a)可以看到, 外延生长的选择性较好, GaN 在窗口区的蓝宝石衬底表面成核生长, 形成了与衬底图形相同的分立的正方形岛, 在 GaN 表面可以观察到一些互相之间成 60° 的裂纹. 在 SiO₂ 掩膜材料的表面, 只有一些小的多晶 GaN 颗粒. 通过常规光刻与湿法腐蚀, 得到的正方形图形衬底, 开出的正方形窗口区的边缘是平整的. 在该窗口区外延 GaN 后, 从图 1(a)看到, 沿着 GaN [11 $\bar{2}$ 0] 方向, GaN 岛的边缘比较平整, 而沿 GaN [1 $\bar{1}$ 00] 方

[†] 通信作者. Email: lingq@semi.ac.cn

2007-08-31 收到, 2007-09-18 定稿

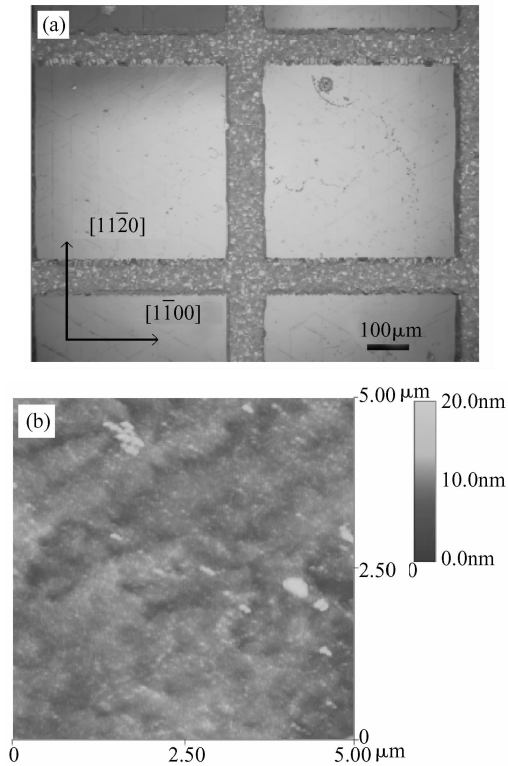


图 1 500 μm × 500 μm GaN 样品薄膜表面的光学显微镜照片 (a) 和 AFM 照片 (b) (5 μm × 5 μm 扫描)

Fig.1 Surface morphology (a) and AFM image (5 μm × 5 μm scan) (b) of GaN layer of a 500 μm × 500 μm sample

向,边缘则相对较粗糙.这是因为,在 GaN 的横向外延中,沿 $[11\bar{2}0]$ 方向的生长速度要高于 $[1\bar{1}00]$ 方向,原因是 GaN($1\bar{1}01$)晶面比较稳定,生长速度比较慢所致.因为在 $[11\bar{2}0]$ 方向的生长速度高,所以在这个方向上,横向外延得到的边缘,相对于 $[1\bar{1}00]$ 方向要粗糙^[6,11].图 1 (b)是样品表面 5 μm × 5 μm 的 AFM 照片,可以看到,样品的表面十分平整,均方根粗糙度(RMS)为 1.359 nm.

图 2(a)和(b)分别是样品沿 $[11\bar{2}0]$ 和 $[1\bar{1}00]$ 方向的截面 SEM 照片.可以看到,在 $[1\bar{1}00]$ 方向上,GaN 的横向外延速度大于在 $[11\bar{2}0]$ 方向的速度. $[11\bar{2}0]$ 方向上的横向外延速度约为 24 μm/h,而在 $[1\bar{1}00]$ 方向的横向外延速度约为 14 μm/h.这是由于 GaN($1\bar{1}01$)晶面比较稳定,生长速度比较慢^[11].

图 3 分别是样品 A, B 和 C 表面的光学显微镜照

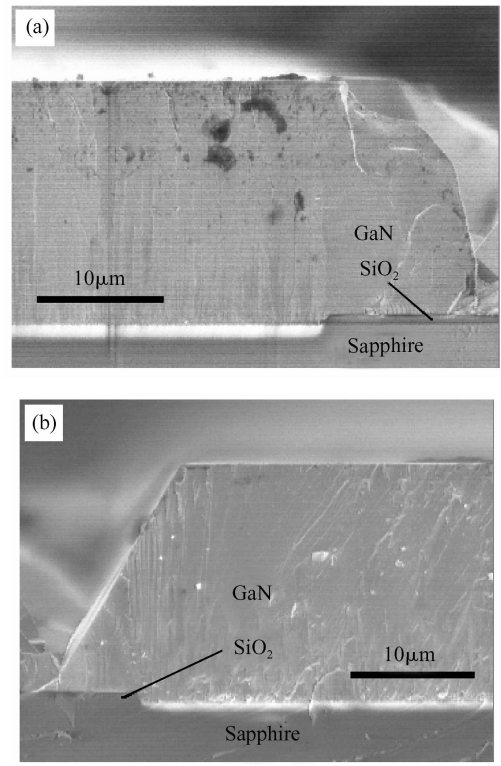


图 2 GaN 薄膜沿 GaN $[11\bar{2}0]$ (a)和 $[1\bar{1}00]$ (b)方向的截面 SEM 照片

Fig.2 SEM micrographs of GaN layers along GaN $[11\bar{2}0]$ (a) and $[1\bar{1}00]$ (b) directions

片.因为蓝宝石衬底与 GaN 之间存在较大的热膨胀系数的差异,所以,当 GaN 达到一定的厚度,就会由于较大的热应力而开裂^[10].在图 3 中可以看到,在 300 μm × 300 μm 以及 500 μm × 500 μm 窗口中生长的 GaN,表面出现了互相之间成 60° 的裂纹,而在 100 μm × 100 μm 的窗口中生长的 GaN,没有裂纹,说明在生长温度和其他生长参数相同的情况下,减小窗口的面积,可以有效地避免 GaN 开裂的发生.其原因可能是面积较小的窗口中,累积的热应力比较小^[6].

为了测试 GaN 的晶体质量,对这 3 个样品进行了双晶 X 射线衍射(DCXRD)摇摆曲线测试.测试使用的是 CuKα X 射线,波长 λ = 0.154056 nm.摇摆曲线测试的 ω 轴沿 GaN $[11\bar{2}0]$ 方向.测试得到的 GaN(0002)峰的摇摆曲线如图 4 所示.可以看到,随着 GaN 窗口面积

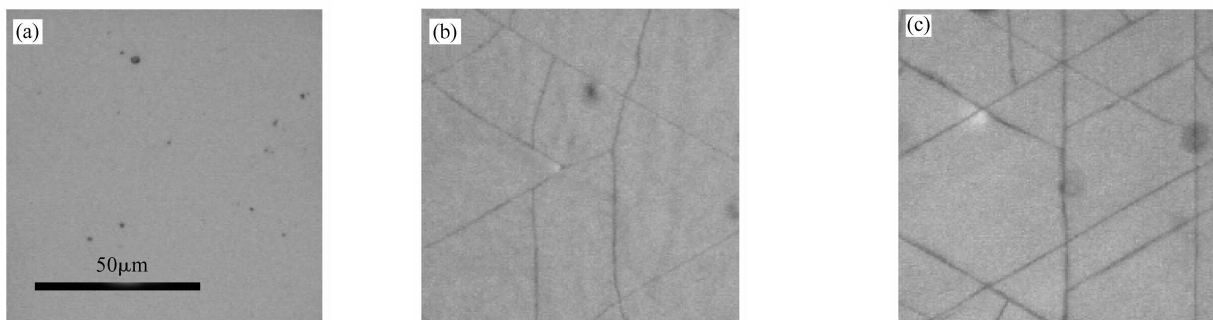


图 3 3 个样品表面的光学显微镜照片 (a)样品 A(100 μm × 100 μm);(b)样品 B(300 μm × 300 μm);(c)样品 C(500 μm × 500 μm)

Fig.3 Surface morphology of three samples (a) Sample A(100 μm × 100 μm);(b) Sample B(300 μm × 300 μm);(c) Sample C (500 μm × 500 μm)

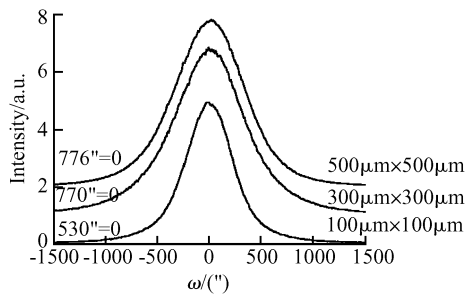


图 4 3 个样品的 GaN(0002) 峰 DCXRD 摇摆曲线(X 射线波长 $\lambda = 0.154056\text{nm}$)

Fig.4 X-ray rocking curves of GaN(0002) reflection of three samples(X-ray, $\lambda = 0.154056\text{nm}$)

的减小, GaN(0002) 峰的半高宽(FWHM)亦减小, 说明样品的晶体质量变好. $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 窗口上生长的样品 A 的 FWHM 值最小, 为 $530''$. 样品 B 和 C 的摇摆曲线半高宽分别为 $770''$ 和 $776''$. 因为 GaN 与蓝宝石的热膨胀系数存在着较大的差异, 所以在蓝宝石衬底上高温外延 GaN 结束以后, 在冷却的过程中会在 GaN 中产生面内的压应力. 在选区外延中, 我们认为, 由于将应力局限于每一个小的岛状 GaN 薄膜内, 使得其积累的应力不会过大, 有利于避免裂纹的产生, 并且减少 GaN 中的缺陷, 从而提高晶体的质量. 因此, 面积较小的 GaN 选区外延样品, 其晶体质量就较好^[6,7].

图 5 是样品的室温喇曼谱测试结果, 测试使用的是 $Z(XX)\bar{Z}$ 背散射几何配置. 对于每个样品, 分别在窗口区的角上、边缘中央、边缘与中心的 $1/2$ 处, 以及样品中心取点测试, 标记为 1, 2, 3, 4, 如图 5 插图所示. 可以看到, 样品 A, B 和 C 的喇曼谱的共同特点是: 谱线主要由 $E_2(\text{high})$ 峰与 $A_1(\text{LO})$ 峰组成, $E_2(\text{high})$ 峰在 567cm^{-1} 附近, $A_1(\text{LO})$ 峰在 733cm^{-1} 附近, 在 558cm^{-1} 处可以看到有一个比较弱的 $E_1(\text{TO})$ 峰, 在 742cm^{-1} 附近没有发现明显的 $E_1(\text{LO})$ 峰.

$E_2(\text{high})$ 峰与 $A_1(\text{LO})$ 峰的存在表明样品为 (0001) 取向的六方相 GaN, $E_2(\text{high})$ 峰十分尖锐, 平均的半高宽(FWHM)为 5cm^{-1} , 说明 GaN 的晶体质量比较好^[12]. $A_1(\text{LO})$ 峰的出现说明样品表面的自由载流子

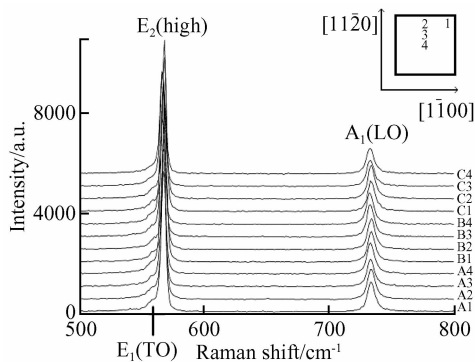


图 5 3 个样品的喇曼谱测试结果 插图表示在同一个样品中测试点的位置.

Fig.5 Raman spectra of three samples Inset indicating measuring positions of square window.

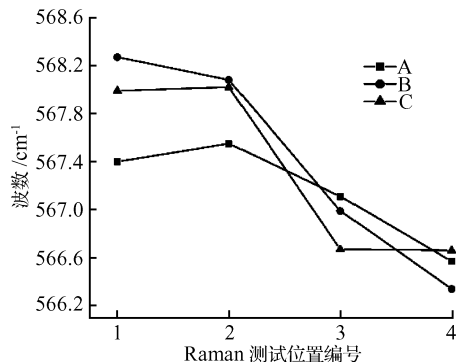


图 6 样品 A, B 和 C 不同位置的 Raman shift $E_2(\text{high})$ 峰位置

Fig.6 $E_2(\text{high})$ phonon energy versus position of samples A, B and C

浓度小于 10^{17}cm^{-3} ^[13,14]. 对于(0001)面的六方相 GaN, 根据 Raman 选择定则, 在使用 $Z(XX)\bar{Z}$ 背散射几何配置的情况下, 应该只有 $E_2(\text{high})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 峰存在, 而我们的样品中出现了 $E_1(\text{TO})$ 峰. 对于在 558cm^{-1} 位置的 $E_1(\text{TO})$ 峰, 我们认为这是由于在窗口区的边缘发生了横向外延, 通过 ELO 区 GaN 与 SiO_2 掩膜之间的相互作用, 使 ELO 区的 GaN 产生向下的晶面倾斜和在窗口区边缘产生小角晶界^[15,16], 造成了 GaN 晶格的畸变, 这种晶面倾斜和晶格畸变导致了不符合 Raman 选择定则的声子模的出现.

GaN 的 Raman 谱的 $E_2(\text{high})$ 峰的位置可以用来表征晶体中的应力^[17,18]. 图 6 给出了 $E_2(\text{high})$ 峰的位置随不同样品和位置的变化. 在蓝宝石上生长的 GaN 受到的是压应力, $E_2(\text{high})$ 峰会发生蓝移, 根据偏移量的大小可以估算出应力的的大小, 在无应力状态下的 GaN 的 $E_2(\text{high})$ 位置为 566.1cm^{-1} ^[19]. 从图 6 可以看到, 从样品的边缘往中心, $E_2(\text{high})$ 峰相对于无应力状态下的 566.1cm^{-1} 的偏移量逐渐减少, 即压应力是逐渐减小的. 这可以从两个方面进行解释: (1) 如前面所述, 由于 ELO 区的 GaN 产生了向下的晶面倾斜和在窗口区边缘产生了小角晶界, 使得样品边缘位置产生了更大的应力; (2) 由于在横向外延的过程中, 在 GaN 中的位错会发生 90° 的扭转, 这种扭转在窗口区与 ELO 区之间造成了一定的应力^[20~22]. 由于以上两个原因, 导致在窗口区的边缘处, 形成了比较大的应力, 随着远离样品的边缘, 越靠近 GaN 薄膜的中心区域, 压应力就越小.

4 结论

在 c 面蓝宝石上选区外延生长六方相 GaN, 使用 SiO_2 作为掩膜材料, GaN 在窗口区与掩膜区上生长的选择性较好. GaN 在 $[11\bar{2}0]$ 和 $[1\bar{1}00]$ 两个方向的生长速度差别较大, 分别为 24 和 $14\mu\text{m}/\text{h}$. 由于选区外延限制了窗口区 GaN 的面积, 减小了累积的压应力, 因此随着窗口面积的减小, 累积的压应力也将减小, GaN 薄膜裂纹减少并消失, 同时晶体质量变好, GaN(0002) 峰的双晶摇摆曲线半高宽随之减小, 最小值为 $530''$. 从正方形窗口区 GaN 的边缘向中心, 其面内的压应力逐渐减小.

分析认为可能的原因是:(1) GaN 横向外延区(ELO区)与 SiO₂ 掩膜之间发生了相互作用,从而产生了晶面的倾斜和晶格的畸变;(2) 窗口区到 ELO 区发生了线位错的 90° 扭转,以上两个原因造成了在窗口区的边缘附近压应力较大。

参考文献

- [1] Porowski S, Grzegory I. Thermodynamical properties of III-V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure. *J Cryst Growth*, 1997, 178:174
- [2] Inoue T, Seki Y, Oda O, et al. Growth of bulk GaN single crystals by the pressure-controlled solution growth method. *J Cryst Growth*, 2001, 229:35
- [3] Karpinski J, Jun J, Porowski S. Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN. *J Cryst Growth*, 1984, 66:1
- [4] Detchprohm T, Hiramatsu K. Hydride vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using a ZnO buffer layer. *Appl Phys Lett*, 1992, 61:2688
- [5] Xu Xueping, Vaudo R P, Loria C, et al. Growth and characterization of low defect GaN by hydride vapor phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 2002, 246:223
- [6] Shibata T, Sone H, Yahashi K, et al. Hydride vapor-phase epitaxy growth of high-quality GaN bulk single crystal by epitaxial lateral overgrowth. *J Cryst Growth*, 1998, 189:67
- [7] Honda Y, Kuroiwa Y, Yamaguchi M, et al. Growth of a GaN crystal free from cracks on a (111)Si substrate by selective MOVPE. *J Cryst Growth*, 2002, 242:77
- [8] Coltrin M E, Mitchell C C. Mass transport and kinetic limitations in MOCVD selective-area growth. *J Cryst Growth*, 2003, 254:35
- [9] Ujihara T, Yoshida Y, Lee W S, et al. Pattern size effect on source supply process for sub-micrometer scale selective area growth by organometallic vapor phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 2006, 289:89
- [10] Ma Ping, Wei Tongbo, Duan Ruifei, et al. Growth of GaN thick film by HVPE on sapphire substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2007, 28(6):902 (in Chinese) [马平, 魏同波, 段瑞飞, 等. 蓝宝石衬底上 HVPE-GaN 厚膜生长. *半导体学报*, 2007, 28(6):902]
- [11] Nam O H, Bremser M D, Zheleva T S, et al. Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1997, 71:2638
- [12] Pophristic M, Long F H, Schurman M, et al. Raman microscopy of lateral epitaxial overgrowth of GaN on sapphire. *Appl Phys Lett*, 1999, 74:3519
- [13] Kozawa T, Kachi T, Kano H, et al. Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride. *J Appl Phys*, 1994, 75:1098
- [14] Holtz M, Seon M, Prokofyeva T, et al. Micro-Raman imaging of GaN hexagonal island structures. *Appl Phys Lett*, 1999, 75:1757
- [15] Feng G, Zheng X H, Fu Y, et al. Investigation on the origin of crystallographic tilt in lateral epitaxial overgrown GaN using selective etching. *J Cryst Growth*, 2002, 240:368
- [16] Chen W M, McNally P J, Jacobs K, et al. Determination of crystal misorientation in epitaxial lateral overgrowth of GaN. *J Cryst Growth*, 2002, 243:94
- [17] Kozawa T, Kachi T, Kano H, et al. Thermal-stress in GaN epitaxial layers grown on sapphire substrates. *J Appl Phys*, 1995, 77:4389
- [18] Lee I H, Choi I H, Lee C R, et al. Stress relaxation in Si-doped GaN studied by Raman spectroscopy. *J Appl Phys*, 1998, 83:5787
- [19] Kisielowski C, Kruger J, Ruvimov S, et al. Strain-related phenomena in GaN thin films. *Phys Rev B*, 1996, 54:17745
- [20] Hiramatsu K, Matsushima H, Shibata T, et al. Selective area growth and epitaxial lateral overgrowth of GaN by metalorganic vapor phase epitaxy and hydride vapor phase epitaxy. *Materials Science Engineering*, 1999, B59:104
- [21] Sakai A, Sunakawa H, Kimura A, et al. Self-organized propagation of dislocations in GaN films during epitaxial lateral overgrowth. *Appl Phys Lett*, 2000, 76:442
- [22] Follstaedt D M, Provencio P P, Missert N A, et al. Minimizing threading dislocations by redirection during cantilever epitaxial growth of GaN. *Appl Phys Lett*, 2002, 81:2758

Selective Area Growth and Characterization of GaN Grown on c-Sapphire by Hydride Vapor Phase Epitaxy

Lin Guoqiang[†], Zeng Yiping, Duan Ruifei, Wei Tongbo, Ma Ping, Wang Junxi,
Liu Zhe, Wang Xiaoliang, and Li Jinmin

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Square patterns with different sizes are prepared on c-sapphire by plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiO₂, conventional optical lithography, and wet chemical etching. The GaN film is selectively grown on this patterned c-sapphire by hydride vapor phase epitaxy. An optical microscope, atomic force microscope, scanning electron microscope, high resolution double crystal X-ray diffraction (DCXRD), and Raman shift spectrum are used to analyze the sample. The GaN layer with a thickness of about 20 μm grown on an area of 100 μm × 100 μm is crack-free while the GaN layers grown on areas of 300 μm × 300 μm and 500 μm × 500 μm have cracks. Thus, the full width at half maximum (FWHM) of DCXRD of (0002) reflection of GaN grown on the independent square window of c-sapphire decreases when the area of window decreases, indicating better quality GaN single crystal. The minimum FWHM is 530". From the corner of the square window towards its edge and center, the in-plane compressive stress of GaN decreases due to the interaction between the epitaxial lateral overgrown GaN wings and the SiO₂ mask underneath, and the bending of 90° of threading dislocations at the border of the window regions.

Key words: GaN; selective area growth; HVPE

PACC: 7280E; 6855; 8110B

Article ID: 0253-4177(2008)03-0530-04

[†] Corresponding author. Email: lingq@semi.ac.cn

Received 31 August 2007, revised manuscript received 18 September 2007