

Si 衬底上用反应蒸发法 制备 AlN 单晶薄膜*

张 伟 张仕国 袁 骏

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 本文首次报道了在硅衬底上用反应蒸发法沉积 AlN 薄膜的技术. 实验发现在衬底温度为 470~850°C 的范围内均可得到单晶薄膜, X 射线衍射分析表明, 薄膜只在 $2\theta=58.9^\circ$ 处出现一个衍射峰, 其生长晶面为 (11 $\bar{2}$ 0), 是 AlN 的解理面. 在较高的生长温度下, 生长速率较低, 得到的 AlN 薄膜具有更窄的衍射半峰宽 (0.5°), Al 和 N 更趋向于化学计量比结合. 从扫描电镜测试看出, 薄膜表面平整光滑、无裂纹, 说明用反应蒸发法外延生长的薄膜表面状况优良. 最后, NH₃ 对 Si 表面的原位清洗也作了一些讨论.

PACC: 0510D, 0520, 2520D, 4110

1 引言

AlN 与 GaN、InN 一样同属宽禁带的 III-V 族化合物半导体, 是一种重要的紫外、蓝光材料, 加上它具有高的热导率、低的热膨胀系数、和压电效应等其他重要的物理性质而在电学、光学等领域有着广泛的应用前景. 由于 AlN 体单晶制备进展十分缓慢, 没有大面积的 AlN 衬底片子, 必须在别的衬底上进行异质外延生长. 目前, AlN 普遍外延生长在蓝宝石 (α -Al₂O₃)、SiC 及 Si 衬底上, AlN 与 SiC、Al₂O₃ 及 Si 间的晶格失配度分别为 1%、14% 和 23%, 人们主要在 SiC 和蓝宝石衬底上得到单晶 AlN 薄膜. 外延生长 AlN 薄膜的基本方法有反应蒸发 (Reactive evaporation)、直流或射频反应溅射 (Dc or rf reactive sputtering)、离子注入 (Ion implantation)、常压或减压金属有机化学气相沉积 (AP or LP-MOCVD) 以及分子束外延 (MBE), 其中后两种方法用的最为普遍. 外延最为成功、薄膜质量最佳的是 Chaudhury^[1] 等在 6H-SiC (0001) 衬底上用减压金属有机化学气相沉积的方法生长得到的单晶 AlN 薄膜, 它的 (0001) 衍射峰的半峰宽仅为 0.02°、薄膜中的位错密度为 $1.81 \times 10^8/\text{cm}^2$, 残余应力仅有 109 达因/cm². 不过, 他们用同样的方法在 Al₂O₃ 和 Si 衬底上得到的 AlN 薄膜

* 本文得到浙江省自然科学基金及国家教委博士点基金资助

张 伟 男, 1971 年生, 硕士, 主要从事半导体薄膜制备与性质研究

张仕国 男, 1956 年生, 副教授, 主要从事半导体薄膜制备与性质研究

袁 骏 男, 1968 年生, 工程师, 主要从事半导体表面测试与分析

1996 年 7 月 20 日收到初稿, 1996 年 12 月 18 日收到修改稿

其衍射峰的半峰宽分别为 0.6° 和 0.7° 。用反应蒸发法生长 AlN 只有 Yoshida^[2]等在蓝宝石上得到单晶薄膜,还没有人报道在 Si 衬底上也得到这种薄膜。上述外延生长得到 AlN 有一个共同之处是它们的生长温度都在 1000°C 以上,并且文献[2]指出用反应蒸发法在 500°C 的反应温度以下,外延生长将得不到单晶薄膜。

我们用反应蒸发的方法在 Si(111)衬底上进行了 AlN 的外延生长,在反应温度为 $470\sim 850^\circ\text{C}$ 的生长条件下都得到了单晶薄膜。

2 实验

2.1 实验装置

整个实验系统如图 1 所示。它是一套用 DMP-450 型镀膜机改建而成的,我们自行设计了加热器并安装了气路,系统本底极限真空度为 $3.99\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。加热装置见图 1 (b),并排的石英管中穿入直径为 0.3mm 的钨丝,总的阻值室温下为 12Ω ,在衬底背面测试本装置最高可升温到 850°C ,而且具有升温快、温度均匀的特点。屉式衬底托(见图 1(c))装取 Si 片十分方便。高纯 Al(99.999%)用电子枪发射的电子束加热蒸发。

2.2 衬底处理

我们用的是浙江大学半导体厂的 2" Si 片,为(111)取向。单面抛光后的硅片在浓 H_2SO_4 与 H_2O_2 为 1:1 的混合溶液中煮沸 10 分钟以除去蜡,然后用 RCA1 液清除有机物、RCA2 液清除无机物,为了除去表面的氧,把 RCA 清洗后的 Si 片放入 1:10 的 HF 溶液中浸泡 30 秒,取出后表面不沾水珠,说明已清洗干净,而后放入生长室。

2.3 实验过程

先预抽真空到 $3.99\times 10^{-4}\text{Pa}$,然后加热衬底到沉积温度并保持 1 小时,接着打开氨气阀、以 150sccm 的流量通氨气,当系统内的气体压强达到稳定状态时($1.33\times 10^{-3}\text{Pa}$ 量级)可打开挡板进行 AlN 的生长,蒸发电子束流控制在 0.22 安培左右,这样吸附在 Si(111)衬底表面的 NH_3 热分解后与 Al 化合形成 AlN,生长 1 到 1.5 小时,最后先关闭挡板再切断 NH_3 、让 AlN 薄膜自然冷却。

3 结果与讨论

图 2 是 X 射线衍射(XRD)仪测得的衬底温度为 850°C 下生长的 AlN 的 $\theta\sim 2\theta$ 衍射曲线。图 2 中总共出现三个衍射峰,其中第 1、2 两峰同是衬底 Si 的(111)面衍射峰,第 2 个强峰对应 K_α 线、而第 1 个相对弱得多的峰是 K_β 线产生的峰,两峰的强度比为 70:1。在 2 θ

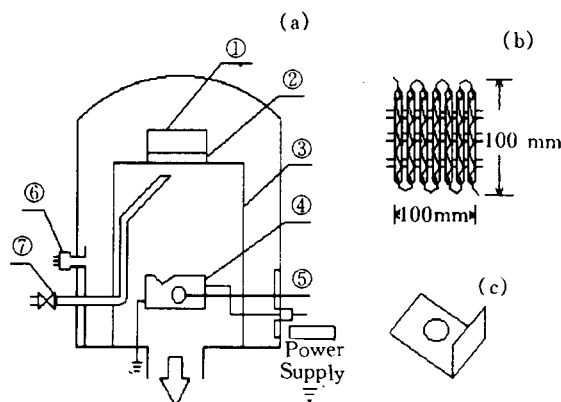


图 1 反应蒸发装置

(a) 1. 加热器 2. 屉式衬底托 3. 保护罩 4. 电子枪 5. 蒸发坩锅
6. 离子规 7. 入气口; (b) 加热器; (c) 屉式衬底托

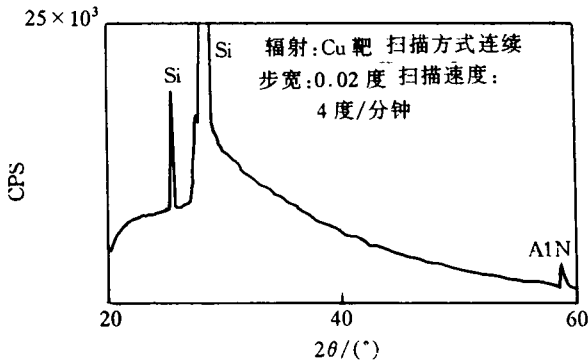


图 2 AlN(1120)/Si(111)X 射线衍射

= 58.9° 的第 3 个峰是 AlN 的(1120)面的 K_{α} 线衍射峰, 我们用此角度及 K_{α} 线 ($\lambda=1.54$) 计算得到六角纤锌矿结构的 AlN 的底面边长 $a=0.312\text{nm}$ 、与理论值 0.311nm 符合很好. 由 Si 的 K_{α} 、 K_{β} 线两峰的强度比可知, AlN 的 K_{β} 线衍射峰强度太弱, 被背底所掩盖而在图中显示不出. 在 XRD 分析中还得到 AlN 衍射峰在 850°C 和 470°C 条件下的半峰宽 ($\theta \sim 2\theta$ 曲线) 分别为 0.5° 和 0.6°, 峰接近基线的最宽处不到 1°, 也就是说该仪器在我们所使用的条件下, 其分辨率

至少好于 1°, 而与 AlN(1120)面 d 值最接近的(1013)面的衍射峰的位置与(1120)差 6° 还多; 此外, 我们用这套仪器在相同的测试条件下测过多晶样品, 结果表明该样品显示出标准 GaN 多晶粉末样品的所有衍射峰, 以上所有这些都说明我们得到的(1120)衍射峰不可能含有其它晶面的衍射成分, 也就是说所得到的为单晶薄膜. 470~850°C 范围内得到的 AlN 的衍射峰在衍射图的同一个位置, 说明我们得到了 C 轴定向、平行于 Si(111)衬底表面的单晶薄膜. 文献[1]用双晶衍射测得 LP-MOCVD 法在蓝宝石和 Si 上长得单晶 AlN 衍射峰的半峰宽比我们 $\theta \sim 2\theta$ 曲线测得的还要宽, 暗示着由晶格失配及热膨胀系数差异而产生的应力所造成的晶格畸变及缺陷密度我们的样品较低.

ESCALAB MKII 是一种多功能的表面分析仪, 其 XPS 面分析精度 $\leq 250\mu\text{m}$, 还可以进行点分析, 我们用它对得到的薄膜进行成分分析, 结果如图 3 所示(850°C 样品). 薄膜中主要存在 Al、N、O 三种元素, Al 峰的中心 74.4eV、N 峰的中心 396.8eV、O 峰的中心在 531.6eV(已扣除标准 C 的位移), 各元素间的比用各自峰面积除以灵敏度因子 $S \cdot F$ 再相比得到, 850°C 和 470°C 下薄膜的 Al 与 N 之比分别为 1.4:1 和 2.2:1, 由于 N 的低溶解度及高饱和气压、加上 AlN 属离子键成分较强(47%)的共价晶体, 各组元间的结合缺乏饱和性和方向性的限制, 因此容易产生化学计量比偏离现象, 薄膜中往往存在 N 的空位[3].

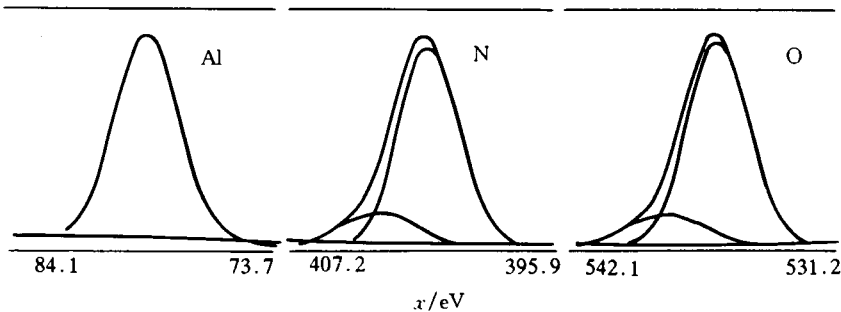


图 3 AlN(1120)/Si(111)X 光电子能谱

Si(111)及 AlN 几个典型表面原子排列如图 4 所示. 尽管 AlN(0001)与 Si(111)面的晶格失配度从图 4(a)中格子 1 和图 4(b)中格子 1# 计算 $(a_1 - a_2) \div a_1 = 23\%$, 但它还是 Si

(111)面上最为理想的生长晶面. 而我们得到的却是(11 $\bar{2}$ 0)面, 分析原因有两种可能造成这种生长特性: 一是从价键性质来看, N 与 Si 形成共价键后还多出电子, Al 与 Si 形成共价键后还存在空轨道, 两者都比较活泼、处于高能的亚稳状态, (0001)面是由单层 Al 或单层 N 原子构成, 而(11 $\bar{2}$ 0)面上属中性状态, 与 Si(111)面键合后就相对稳定些, 但是解释不了大多数报道 Si(111)衬底上暴露(0001)面生长. 二是 Si 表面的氧对 AlN 基团的极大亲和势所造成的结果^[4]. 我们知道 Si 表面的每个原子只有一个悬挂键, 也就是说一个氧原子可饱和两个硅表面原子, 那么硅表面被氧化时, 在理想情况下, 氧原子将按图 4(a)中黑点排列, 它们组成相邻边长分别为 0.76 和 0.38nm、相邻夹角为 60°的平行四边形重复结构格子 2, 而 AlN(11 $\bar{2}$ 0)面的 Al-N 复合基团也有相似的平行四边形重复结构 2* (图 4(d)), 其相邻边长分别为 0.54 和 0.31nm、夹角为 54°. 由于 O 原子对 AlN 基团的亲和作用, Al-N 可能在 O 原子的正上方生长, 这样生长的晶格失配度在平行四边形的两个边长方向分别为 29%和 18%, 这种解释有待于进一步证实.

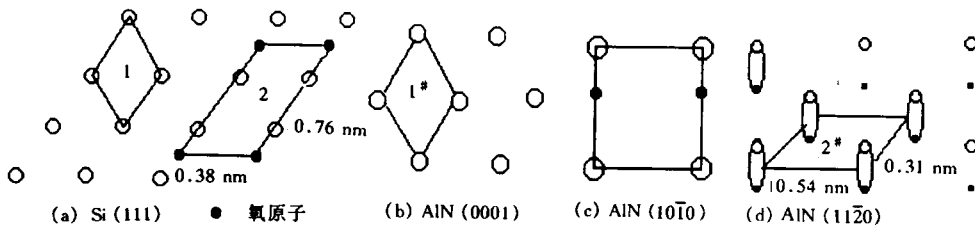
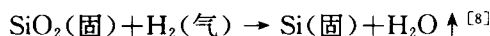
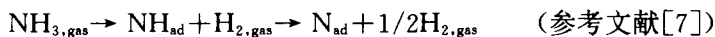


图 4 Si(111)、AlN(0001)、AlN(10 $\bar{1}$ 0)和 AlN(11 $\bar{2}$ 0)面原子排列

另外, 我们还用扫描电镜(放大 4000 倍)观察了薄膜的表面形貌, 表面没有裂纹、也没有丘状突起及凹坑、平整度很好, 厚度基本在 0.5 μ m 到几个 μ m 范围内, 但是 850 $^{\circ}$ C 下的薄膜要比 470 $^{\circ}$ C 下的要更薄一些. 综合文献[2]报道, 用反应蒸发法得到的薄膜其表面比用 CVD 法在相同衬底上长出的薄膜要平整光滑, 说明用反应蒸发法生长的薄膜其表面状况是比较理想的.

从我们的实验结果来看, 850 $^{\circ}$ C 条件下低生长速率得到的 AlN 薄膜具有更窄的衍射半峰宽、Al 与 N 的比例更趋向于化学计量比, 这一点与 Sloope^[5,6]等提出的低沉积速率和高生长温度是理想的外延生长条件的结论相符的.

文献[4]指出要得到氧浓度低于 1%的薄膜非常困难. 而高浓度氧的存在极大影响薄膜质量以及掺杂杂质的行为, 如何降低氧浓度变成一个十分重要的问题. 在实验中我们发现很大一部分氧是衬底吸附及氧化引入的, 为此, 我们把衬底加热到 850 $^{\circ}$ C 并暴露于压强为 8.21×10^{-3} Pa 的氨气中, 清洗一小时, 经 XPS 分析, 经过这样处理的衬底比没有用氨气处理的 Si 片表面氧含量减少了 20%, 这是因为 NH_3 吸附后热分解产物中有 H_2 , H_2 能有效地去除衬底表面的氧, 其反应过程如下:



所以在生长前预通 NH_3 一段时间, 可以有效地减少 Si 表面的氧从而提高薄膜质量.

4 结论

1. 我们在 Si(111)衬底上用反应蒸发法得到了 AlN 单晶薄膜,目前还未见有其他报道;
2. 我们在低温、尤其 470°C 下得到单晶 AlN 薄膜,突破前人在低于 500°C 下用反应蒸发法外延生长 AlN 不会成功的结论;
3. 从我们的实验表明低生长速率、高反应温度有利于高质量 AlN 薄膜的外延生长;
4. 我们在 Si(111)衬底上得到的是(110)AlN 薄膜,这与大多数用 CVD 方法得到(0001)薄膜有差异,其中原因有待于进一步论证.

参 考 文 献

- [1] J. Chauduri and R. Thokala, J. Appl. Phys., 1995, **77**(12): 6263~6266.
- [2] S. Yoshida, S. Misawa and A. Itoh, Appl. Phys. Lett., 1975, **26**(8): 461~462.
- [3] J. H. Edgar and J. Mater. Res., 1992, **7**(1): 235~252.
- [4] P. Gassmann, F. Bartolucci and R. Franchy, J. Appl. Phys., 1995, **77**(11): 5718.
- [5] B. W. Sloop and C. O. Tiller, J. Appl. Phys., 1962, **33**: 3458.
- [6] B. W. Sloop and C. O. Tiller, J. Appl. Phys., 1965, **36**: 3174.
- [7] 徐宝琨, 固体电子学研究进展, 1985, **5**(3): 240.

Epitaxial Growth of Single Crystalline Aluminum Nitride Films by Reactive Evaporation

Zhang Wei, Zhang Shiguo and Yuan Jun

(State Key Laboratory of Silicon Materials Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Received 20 July 1996, revised manuscript received 18 December 1996

Abstract This paper reports the deposition of AlN film on Si (111) by reactive evaporation for the first time. The experiment results show that the films deposited at substrate temperature between 470°C and 850°C are single crystal. X ray diffraction measurements detect one peak only locating at $2\theta=58.9^\circ$, which is due to the diffraction of (11 $\bar{2}$ 0) AlN plane. At a higher substrate temperature, the growth rate is low, however, a narrower full width at half maximum (FWHM=0.5°) of the x diffraction for the films occurred, meanwhile N and Al are closer to stoichiometrical composition. Surfaces of the films prepared by reactive evaporation are smooth. No cracks are observed by using Scan Electron Microscopy. Finally, the possibility and mechanism to clean SiO₂ on the Si surface in situ by NH₃ is also discussed.

PACC: 0510D, 0520, 2520D, 4110