

# 蓝宝石衬底的 ECR 等离子体清洗 与氮化的 RHEED 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>

(1 大连理工大学三束材料表面改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2 大连理工大学电气工程与应用电子技术系, 大连 116024)

(3 大连理工大学材料工程系, 大连 116024)

**摘要:** 通过分析 RHEED(反射高能电子衍射)图像研究了 ECR(电子回旋共振)等离子体所产生的活性氢源和氮源对蓝宝石衬底的清洗与氮化作用,结果表明:在 ECR 氢等离子体中掺入少量的氮气可以明显提高蓝宝石衬底的清洗效果,从而获得平整而洁净的衬底表面;而采用 ECR 氮等离子体对经过氢氮混合等离子体清洗 20min 后的蓝宝石衬底进行氮化,能观测到最清晰的氮化铝成核层的 RHEED 条纹,且生长的 GaN 缓冲层质量是最好的。

**关键词:** 蓝宝石; 清洗; 氮化; RHEED; GaN

**PACC:** 6114H; 7280E; 8265

**中图分类号:** TN312.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2003)06-0668-05

## 1 引言

GaN 基 III 族氮化物包括 AlN、InN 及其固溶体的直接带隙能量可在 6.2eV (AlN) 到 1.9eV (InN) 之间连续可调,是制备蓝绿光到紫外光波段的 LED、LD 等光电器件的首选材料。同时由于它们具有电子漂移饱和和速度高、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>[1,2]</sup>。然而上述应用离不开高质量 III 族氮化物薄膜的制备。由于没有大面积的同质材料作衬底, GaN 基氮化物薄膜一般是在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(蓝宝石)<sup>[3,4]</sup>、GaAs<sup>[5,6]</sup>、Si<sup>[7]</sup> 等异质衬底上生长出来的,其中蓝宝石是最常用的衬底。在以蓝宝石为衬底的 GaN 基薄膜生长工艺中,衬底的预处理条件,包括清洗、氮化都是非常重要的,它们将直接影响到后续 GaN 外延层的质量。目前这方面的报道很少。在少数提到预处理条件的文章中,一般是对蓝宝石衬底先采用 1000℃ 以上的高温热处理<sup>[8,9]</sup>或氢气

气氛下的热处理<sup>[4,10]</sup>,然后再进行氮化。本文采用一种新的等离子体低温清洗工艺,并结合 RHEED 讨论蓝宝石衬底的清洗、氮化条件对 GaN 薄膜质量的影响。

## 2 蓝宝石衬底的清洗实验

实验是在配有原位 RHEED 检测的改进型 ECR 等离子体增强金属有机物化学气相沉积 (ECR-PEMOCVD) 装置上进行的。该类装置采用高纯氮气和高纯氢气的等离子体作为氮源和氢源<sup>[6]</sup>。在外延生长之前,采用浸有无水乙醇的棉球对蓝宝石衬底进行多次擦洗,接着在无水乙醇中煮沸三次,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>5</sub>=3:1 的酸溶液中煮沸 5~10min,以通过腐蚀获得新鲜的外延表面。最后用去离子水冲洗干净,并用高纯氮气吹干,然后放置在充满高纯氮气的手套箱内备用。在外延生长之前,通过装样室的送样杆将衬底送入反应室。

\* 国家自然科学基金资助项目(No. 69976008)

秦福文 男,1968 年出生,副教授,博士研究生,现主要从事氮化镓基薄膜及其量子点结构的 ECR-PEMOCVD 低温生长研究。

2002-07-14 收到,2002-10-22 定稿

©2003 中国电子学会

## 2.1 纯氢等离子体清洗实验

在外延生长之前,我们首先采用氢等离子体对衬底表面进行清洗,以去除衬底表面杂质和损伤层.

图 1 是在氢气流量为 50sccm 的纯氢等离子体中经过不同清洗时间的 RHEED 图像,其中清洗温度为 550℃,放电功率为 750W. 图顶标注的 $[1\bar{1}20]$ 和 $[1\bar{1}00]$ 为高能电子束在衬底表面的掠入射方向.

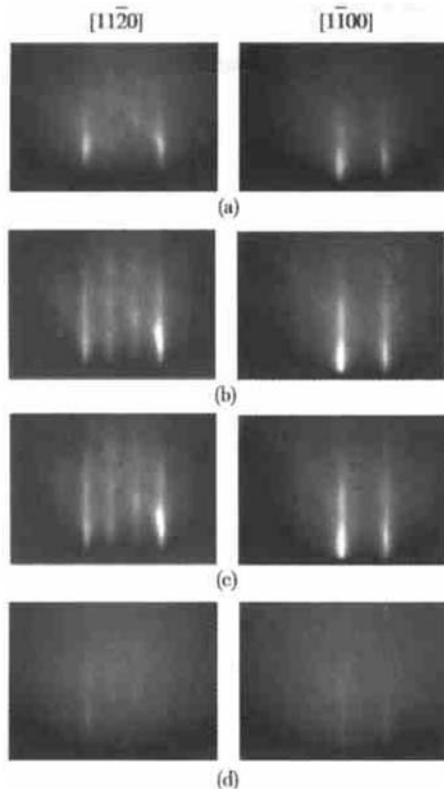
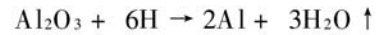


图 1 蓝宝石衬底在纯氢等离子体中清洗不同时间后的 RHEED 图像 (a) 未清洗; (b) 清洗 2min; (c) 清洗 4min; (d) 清洗 6min

Fig. 1 RHEED image of sapphire substrate cleaned for different time by using pure  $H_2$  plasma (a) Un-cleaning; (b) Cleaning for 2min; (c) Cleaning for 4min; (d) Cleaning for 6min

从图 1(a) 中可以看出常规化学清洗还是很有效果的,因为在没有经过常规化学清洗的衬底上是观测不到 RHEED 图像的. 比较不同清洗时间的 RHEED 图像可以看出,蓝宝石衬底经过纯氢等离子体清洗 2min 之后,其 RHEED 图像有明显改善,从 $[1\bar{1}20]$ 和 $[1\bar{1}00]$ 两个方向的图像可以判断出蓝宝石衬底表面是  $1\times 1$  的非重构表面. 由图 1 可以看出,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. 角谷正友在 1080℃ 的温度下采用纯氢气对蓝宝石衬底进行热处理时也观测到类似现象<sup>[4]</sup>. 我们认为这是因为蓝宝石为氧化物,氢等离子体中的活性氢原子会与表面发生反应,即:



由于多余的铝原子会在表面聚集,形成非晶化的铝滴,从而使得 RHEED 图像变模糊. 在这种情况下生长出来的 GaN 外延层都为多晶.

## 2.2 氢氮混合等离子体清洗实验

鉴于上述分析,我们尝试在氢等离子体清洗过程中加入少量氮气,希望通过活性氮原子同衬底表面的铝原子结合成浸润性较好的氮化铝,来阻止 Al 原子的聚积,以获得平整的结晶性衬底表面.

图 2(a)、(b) 分别是蓝宝石衬底在氢氮混合气体的等离子体中清洗 2min 和 20min 后的 RHEED 图像. 其中氢气流量为 50sccm/min, 氮气流量为 5sccm/min, 清洗温度为 550℃, 微波放电功率为 750W. 由图 2 可知,经过氢氮混合等离子体清洗后的衬底 RHEED 条纹变的更长更清晰,且观测到的

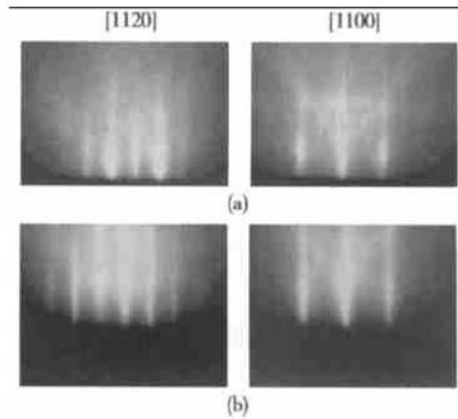


图 2 蓝宝石衬底在氢氮混合等离子体清洗不同时间后的 RHEED 图像 (a) 清洗 2min; (b) 清洗 20min

Fig. 2 RHEED image of sapphire substrate cleaned for different time by using mixed plasma of  $N_2$  and  $H_2$  (a) Cleaning for 2min; (b) Cleaning for 20min

条纹数也增多了,这说明我们获得了更加光滑平整的外延表面. 与纯氢等离子体清洗相比较,氢氮混合等离子体清洗对时间不很敏感. 比较图 2(a) 和(b) 可知,在氢氮混合等离子体清洗 20min 以后,

RHEED 图像不仅没有变模糊,反而变得更明亮了. 另外,其衍射条纹间距与图 1 一样没有发生任何变化,这表明虽然在氢气中掺入了少量的氮气,但是在蓝宝石衬底表面并没有最终形成 AlN 层. 通过比较我们可以看到,图 2(b)的衍射条纹要比图 2(a)略微变粗一些,暗示着衬底表面多少还是吸附了一点氮原子,有形成 AlN 成核层的趋势,我们认为可能是氮气掺入的太少,虽然有形成 AlN 化学键的可能,但多数吸附氮原子随即又被氢等离子体刻蚀掉了. 总之,在氢气中掺入少量氮气可有效阻止蓝宝石表面的铝原子聚成非晶化的铝滴,从而有利于获得平整的外延表面.

### 3 蓝宝石衬底的氮化

在蓝宝石衬底经过纯氢或氢氮混合等离子体清洗以后,我们使用氮等离子体对衬底表面进行氮化处理,使氮原子与蓝宝石衬底表面的铝原子结合成 AlN,为缓冲层提供一个好的生长模版. 经验表明,氮化有利于生长取向好的高质量 GaN 薄膜,因为不氮化而直接生长的 GaN 缓冲层,其 RHEED 衍射斑点都接近于连成环状,表明该缓冲层的晶体取向比较杂乱,因而不利于生长高质量外延层. Balakrishnan 的低温氮化实验也证明氮化对提高 GaN 晶体质量是至关重要的<sup>[3]</sup>.

为比较不同的清洗效果对后续工艺的影响,在清洗以后我们直接降温到 470℃ 开始氮化,其中氮气流量为 100sccm/min,氢气流量为 1sccm/min. 微波放电功率为 750W. 在氮化之后,直接升温到 550℃ 生长 20nm 厚的低温 GaN 缓冲层,微波放电功率为 750W,氮气和三乙基镓(TEGa)的流量分别为 100sccm 和 0.4sccm(V/III= 5000).

#### 3.1 纯氢等离子体清洗后的氮化实验

由前面的纯氢等离子体清洗实验可知,清洗时间为 2min 时的效果最好. 在这种清洗条件下,我们对衬底进行了氮化研究. 实验发现,在氮化的前 30min,衬底的 RHEED 图像一直保持条纹间距和数量不变,只是图像变的越来越模糊,条纹的对比度也变的越来越差,直到氮化到 35min 才出现图 3(a)所示的氮化条纹,由条纹间距可以断定是 AlN 的 RHEED 条纹,且氮化后的表面是 1×1 非重构的.

在出现该氮化条纹以后,我们紧接着生长了

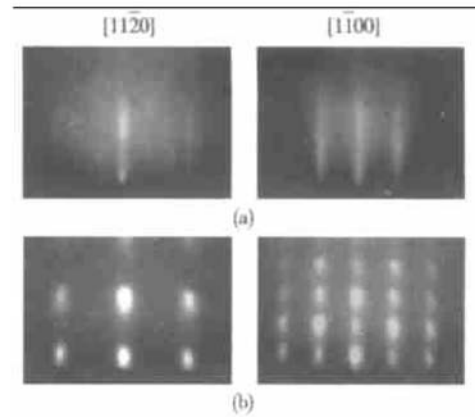


图 3 蓝宝石衬底经纯氢等离子体清洗 2min 后的氮化及缓冲层的 RHEED 图像 (a) 氮化 35min 之后的 RHEED 图像; (b) 随后生长的 GaN 缓冲层的 RHEED 图像

Fig. 3 RHEED images of nitridation for 35min (a) and buffer layer (b) on the sapphire substrate which was cleaned for 2min by using pure H<sub>2</sub> plasma

GaN 缓冲层,其 RHEED 图像如图 3(b)所示. 由图 3 可见,氮化条纹不是很清晰,而且 GaN 缓冲层的 RHEED 条纹成点状,说明缓冲层生长的不平整,而且其边缘的衍射斑点略成弧状向图像中心倾斜,这表明缓冲层的晶体取向也不是很好. 另外,由图 3(b)还可看出, GaN 缓冲层表面也是 1×1 非重构的.

前面已提到,当纯氢等离子体的清洗时间超过 6min 以后,就观测不到 RHEED 图像了. 我们在清洗 7min 的蓝宝石衬底上也做过氮化实验,结果没有观测到 RHEED 图像,而且随后生长的 GaN 缓冲层的 RHEED 图像成环状,说明在该条件下生长的 GaN 缓冲层是取向杂乱的多晶.

#### 3.2 氢氮混合等离子体清洗后的氮化实验

我们在氢氮混合等离子体清洗之后也做了氮化实验. 图 4(a)是经过氢氮混合等离子体清洗 20min 后的蓝宝石衬底在氮化 3min 后的 RHEED 图像,图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>[3]</sup>. 该氮化条纹同样显示出氮化后的衬底表面是 1×1 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°. 图 4(a)明显比图 3(a)更清晰,而且能观测到更多的衍射条纹,说明氢氮混合等离子体要比纯氢等离子体的清洗效果更好. 另外,对于氢氮混合等离子体清洗后的衬底,其

氮化时间只需 3min, 也说明衬底表面吸附了少量氮原子, 从而缩短了氮化时间.

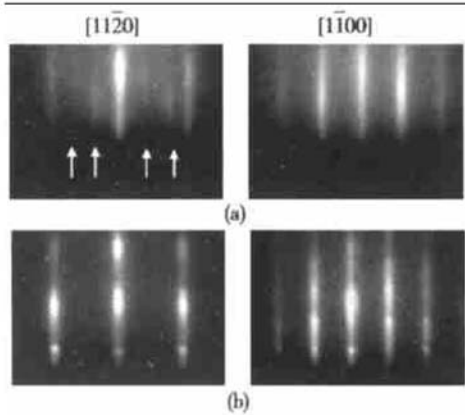


图 4 蓝宝石衬底经氢氮混合等离子体清洗 20min 后的氮化及缓冲层的 RHEED 图像 (a) 氮化 3min 后的 RHEED 图像. 箭头所指为蓝宝石衬底的衍射条纹; (b) 随后生长的 GaN 缓冲层的 RHEED 图像

Fig. 4 RHEED images of nitridation for 3min (a) and buffer layer after (b) on the sapphire substrate which was cleaned for 20min by using mixed plasma of  $N_2$  and  $H_2$

我们在上述氮化 3min 后的蓝宝石衬底上直接生长了 GaN 缓冲层, 其 RHEED 图像如图 4(b) 所示呈现清晰的条纹状. 图 5 是该 GaN 缓冲层的原子力显微镜(AFM)照片, 可以看出表面的晶体排列比较整齐, 经测试, 其表面粗糙度是 0.481nm, 可以说是非常平整的.

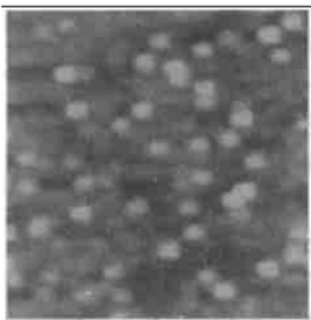


图 5 氢氮混合等离子体清洗 20min 再氮化 3min 之后生长的 GaN 缓冲层的 AFM 照片 ( $1\mu m \times 1\mu m$ )

Fig. 5 AFM image of GaN buffer layer grown on sapphire substrate. The substrate was cleaned for 20min by using mixed plasma of  $N_2$  and  $H_2$ , and then nitriding for 3min.

对于经过氢氮混合等离子体清洗 2min 后的蓝宝石衬底, 我们也做了氮化实验, 发现氮化时间达到

20min 时才会出现氮化条纹, 其图像效果介于图 3 (a) 和图 4(a) 之间. 从随后生长的 GaN 缓冲层的 RHEED 图像来看, 效果不如图 4(b), 但比图 3(b) 要好一些. 这同样说明在纯氢等离子体中加入少量氮气不但能提高清洗效果, 而且有利于缩短氮化时间和提高缓冲层质量.

## 4 结论

蓝宝石衬底的等离子体清洗实验表明, 如果纯氢等离子体清洗时间超过 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; 而氢氮混合等离子体清洗则对时间不是很敏感, 但从清洗效果来看, 氢氮混合等离子体清洗时间以 20min 左右为佳.

氮化实验表明, 只有在氢氮混合等离子体清洗 20min 后的蓝宝石衬底上才能获得最清晰的 RHEED 图像, 而且只需要 3min 就能观测到清晰的氮化衍射条纹, 随后生长的 GaN 缓冲层的 RHEED 图像也呈现清晰的条纹状, 表明较长时间的氢氮混合等离子体清洗不但能明显提高清洗效果, 而且也有利于缩短氮化时间和生长出平整且晶体取向很好的 GaN 缓冲层.

## 参考文献

- [ 1 ] Liang Chunguang, Zhang Ji. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20: 89 (in Chinese) [ 梁春广, 张冀. 半导体学报, 1999, 20: 89]
- [ 2 ] Strite S, Morkoq H. GaN, AlN and InN: A review. J Vac Sci Technol, 1992, B10(4): 1237
- [ 3 ] Balakrishnan K, Okumura H, Yoshida S. Study on the initial stages of heteroepitaxial growth of hexagonal GaN on sapphire by plasma assisted MBE. J Crystal Growth, 1998, 189/190: 244
- [ 4 ] Sumiya Masatomo, Fuke Shunro. Polar surface structure of wurtzite GaN epitaxial film grown by MOCVD. Appl Phys, 2001, 70(2): 178 (in Japanese) [ 角谷正友, 福家俊郎. MOCVD 六方晶 GaN 薄膜成长与极性构造. 应用物理, 2001, 70(2): 178]
- [ 5 ] Gu Biao, Xu Yin, Sun Kai, et al. Film and interface of heteroepitaxial cubic GaN on (001) GaAs substrates. Chinese Journal of Semiconductors, 1998, 19: 240 (in Chinese) [ 顾彪, 徐茵, 孙凯, 等. (001) GaAs 衬底上异质外延的立方薄膜与界面. 半导体学报, 1998, 19: 240]

- [ 6 ] Xu Yin, Gu Biao, Qin Fuwen, et al. ECR-PAMOCVD technology of GaN film low-temperature epitaxy. *Semiconductor Technology*, 1998, 23: 37 (in Chinese) [徐茵, 顾彪, 秦福文, 等. GaN 薄膜低温外延的 ECR-PAMOCVD 技术. 半导体技术, 1998, 23: 37]
- [ 7 ] Zhang Haoxiang, Ye Zhizhen, Lu Huanming, et al. Epitaxial growth of GaN film on Si substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(2): 143 (in Chinese) [张昊翔, 叶志镇, 卢焕明, 等. 硅基 GaN 薄膜的外延生长. 半导体学报, 1999, 20(2): 143]
- [ 8 ] Zhao Baijun, Yang Shuren, Miao Guqing, et al. The AFM analysis of GaN buffer layer grown by MOVPE. *Research & Progress of SSE*, 1998, 18(3): 313 (in Chinese) [赵佰军, 杨树人, 缪国庆, 等. MOVPE 生长 GaN 过渡层的 AFM 分析. 固体电子学研究与进展, 1998, 18(3): 313]
- [ 9 ] Li Shutu, Wang Li, Xin Yong, et al. Blue luminescence in unintentionally doped GaN grown by MOCVD. *Chinese Journal of Luminescence*, 2000, 21(1): 29 (in Chinese) [李述体, 王立, 辛勇, 等. MOCVD 生长的 GaN 单晶膜的蓝带发光研究. 发光学报, 2000, 21(1): 29]
- [ 10 ] Dang Xiaozhong, Zhang Guoyi, Tong Yuzhen, et al. GaN single crystal grown on sapphire substrate by LP-MOVPE. *Semiconductor Optoelectronics*, 1996, 17(1): 65 (in Chinese) [党小忠, 张国义, 童玉珍, 等. 在蓝宝石衬底上低压 MOVPE 生长 GaN 单晶. 半导体光电, 1996, 17(1): 65]

## Study of ECR-Plasma Cleaning and Nitridation of Sapphire Substrate by RHEED\*

Qin Fuwen<sup>1,2</sup>, Gu Biao<sup>1,2</sup>, Xu Yin<sup>1,2</sup> and Yang Dazhi<sup>3</sup>

(1 National Laboratory of Material Modification by Three Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2 Department of Electrical Engineering and Applied Electronics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(3 Department of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The cleaning and nitridation effect of hydrogen and nitrogen ECR plasma for sapphire substrate are studied by analyzing RHEED image. The results indicate that we can markedly improve the cleaning effect of sapphire substrate by adding a small amount of nitrogen into ECR hydrogen plasma, thereby we can obtain smooth and clear substrate surface. And we adopt ECR nitrogen plasma to nitride sapphire substrate which was cleaned with ECR plasma of hydrogen added with nitrogen for 20min prior to the adoption, then we can observe clear RHEED stripes of AlN nucleation layer. Furthermore the crystal quality of GaN buffer layer is the best.

**Key words:** sapphire; cleaning; nitridation; RHEED; GaN

**PACC:** 6114H; 7280E; 8265

**Article ID:** 0253-4177(2003)06-0668-05

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

Qin Fuwen male, was born in 1968, associate professor, PhD candidate. His work focuses on low temperature growth of GaN based semiconductor films and their quantum dots structure by ECR-PEMOCVD.

Received 14 July 2002, revised manuscript received 22 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics