

СПОСОБЫ МАГНЕТРОННОЙ ЭПИТАКСИИ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ НА САПФИРЕ

nvm84@ya.ru

**Нарцев В.М., канд. техн. наук,
Зайцев С.В., мл. науч. сотр.,
Прохоренков Д.С., инженер-исследователь,
Ващилин В.С. канд. биол. наук,
Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова
Алексеев А.Н., канд. физ.-мат. наук
Закрытое акционерное общество
«Научное и технологическое оборудование»**

Аннотация. В статье рассматривается перспективность использования нитридных полупроводников и отмечается острая потребность в недорогих и качественных темплейтах «AlN на сапфире» для наращивания нитридных гетероструктур, что подтвердил прогноз спроса на различные подложки для нитридной микроэлектроники. Проанализированы ключевые проблемы гетероэпитаксии, выделены перспективные способы совершенствования темплейтов и представлены результаты магнетронного осаждения AlN на сапфир. Согласно полученным данным напыление следует вести на повышенных токах и частотах разряда при минимально возможном рабочем давлении, доля N₂ должна быть около 10 об.%, но не меньше. Из методов модификации магнетронного осаждения наиболее многообещающими являются: нагрев подложки, чередование стадий зарождения и роста, осаждение на тонкий подслои металлов. Методы формирования твердых растворов в системе AlN-Al₂O₃ и термообработки в токе азота после напыления требуют более детальных исследований.

Ключевые слова: нитрид алюминия, сапфир, дефекты, магнетронное осаждение, гетероэпитаксия

Введение

Большая часть создаваемых сегодня полупроводниковых устройств основана на кремнии, и, вероятно, в ближайшее время, в силу экономических причин, ситуация будет изменяться слабо. Однако физические свойства кремния не пригодны для оптоэлектронных элементов и лишь относительно применимы для высокочастотной микроэлектроники.

Альтернативой кремнию являются такие классические III/V- полупроводники, как GaAs, InP и т.д., но они имеют ограничения в областях высоких мощностей, высоких частот, высоких энергий излучаемых фотонов и высоких температур эксплуатации [1] (рис. 1, 2).

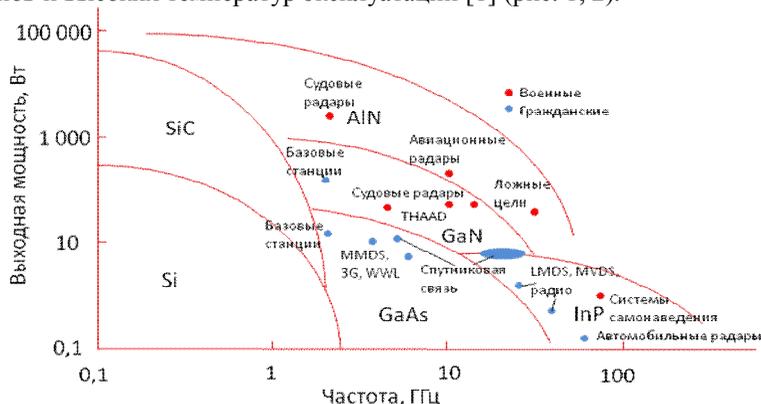


Рисунок 1 – Диапазоны мощности и частоты для микроэлектронных устройств на различных полупроводниках (по данным [2], [3]): TNAAD – наземная система защиты войск от баллистических ракет, LMD5 и MMD5 – многоточечные распределительные системы, WLL – местная беспроводная связь, MVDS – многоканальная система распределения видео

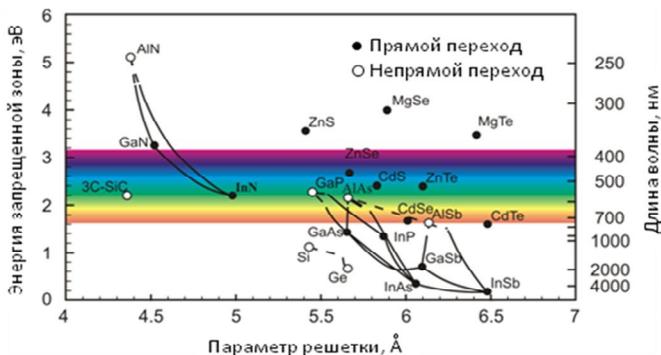


Рисунок 2 – Диапазон функционирования оптических устройств на различных полупроводниках [4]

Поэтому сегодня большое внимание производителей и разработчиков микроэлектроники сосредоточено на нитридных гетероструктурах, включающих GaN, AlN, InN и их твердые растворы. Характеристики

нитридных полупроводников хорошо подходят для создания оптоэлектронных устройств, ультрафиолетовых светодиодов и лазеров, надежных силовых и СВЧ-элементов [5], а также устройств на поверхностных акустических волнах [6].

Наибольший коммерческий потенциал имеют нитридные УФ-устройства в связи с широкими возможностями их применения [7-9], например:

в медицине для дезинфекции воздуха, инструментов, лекарственных сред, рук, а также лечения раковых и кожных заболеваний, анализа ДНК, белков, биомаркеров;

в быту для яркого освещения, очистки и обеззараживания воздуха в помещениях, а также питьевой воды и воды в бассейнах;

в печати и окрашивании для быстрого отверждения красок и смол;

в системах безопасности для идентификации документов, денег, токсикантов, мелких опасных частиц, а также для защищенных каналов коммуникации и разрушения стойких токсичных веществ;

в приборостроении для спектральной техники, оптических систем хранения информации.

Некоторые из устройств нитридной электроники уже выпускаются промышленно (рис. 3).

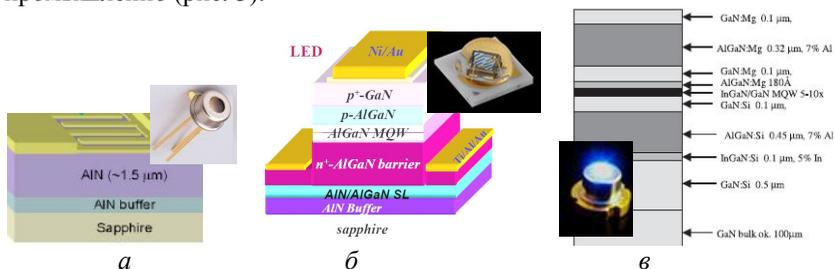


Рисунок 3 – Дизайн некоторых оптоэлектронных устройств на нитридных полупроводниках: *а* – УФ-детектор «ЕОС Inc.» [10], *б* – УФ-светодиод «Nichia» [9], *в* – лазерный диод синего излучения «Nichia» [11]

Однако развитие в области нитридной микроэлектроники, в частности, достижение высокого квантового выхода и увеличение срока службы оптических устройств, сдерживается высокой дефектностью получаемых гетероструктур, причиной которой в большинстве случаев является несовершенство подложки. Дело в том, что пока отсутствуют коммерчески доступные крупные монокристаллические подложки AlN и GaN, нитридные структуры наслаивают на темплеты, состоящие из

сапфира и буферного слоя AlN [5, 12-15]. При этом из-за рассогласования атомных решеток Al₂O₃ и AlN в 13,3% в буферном слое появляются дислокации, которые «наследуются» вышележащими нитридными слоями микроэлектронного элемента. Эти дислокации приводят к безызлучательной рекомбинации, рассеиванию носителей заряда, снижению их подвижности и высоким токам утечки [5]. Поэтому сегодня крайне востребовано решение, позволяющее получать слои AlN на сапфире с низкой плотностью дислокаций [7, 11], что подтверждает нижеприведенный экономический анализ.

В целом, рынок нитридных полупроводников оценивается в 12-20 млрд. \$/год с существенной тенденцией к росту [16]. Интенсивность роста во многом определяется предложением на рынке подложек [13]. Учитывая эту особенность и вклад от стоимости подложки в цену готового устройства (составляет примерно 11% [17]), рынок подложек для нитридной микроэлектроники можно оценить 2 млрд. \$/год.

Сегодня на рынке имеется два типа подложек готовых для наращивания нитридных гетероструктур светодиодов: монокристаллические пластины AlN, а также плоские и гравированные темплейты «AlN на Al₂O₃». Следует отметить, что нитридные структуры можно наращивать и на SiC-подложках, однако в случае светодиодов получается низкий внешний квантовый выход из-за частичного поглощения излучения подложкой [7], поэтому в табл. 1 приведены характеристики некоторых коммерчески доступных подложек, пригодных для наращивания нитридных устройств.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика подложек для нитридных элементов

Производитель	Материал (технология)	Цена за пластину Ø 50 мм, \$	Толщина слоя AlN, мкм	Плотность дислокаций, см ⁻²	FWHM** (плоскость)
CrystAl-N	AlN (сублимация)	5000	500	менее 10 ⁵	612" (002) 972" (102)
Hexatech	AlN (сублимация)	5250	500	10 ³	12" (002) 12" (102)
MTI Corporation	AlN на Al ₂ O ₃ (PVD NC*)	475	1	н.д.	30" (002)
Кума Technologies	AlN на Al ₂ O ₃ (PVD NC)	200	0,025	10 ⁷	400" (102)

* PVD NC – магнетронное напыление наностолбчатого AlN,
 ** FWHM – полная ширина на половине высоты пика дифракции (режим ω-scan)

Высокая стоимость монокристаллического AlN обусловлена сложностями технологии. Так, для достижения плотности дислокаций $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ необходимо нарастить методом сублимации слой толщиной $\sim 1 \text{ см}$ [2], при этом материал будет содержать примерно 10^{19} ат./см^3 примесей O и C [18], выделяющихся при 2000°C из оснастки камеры в процессе роста. Стоимость темплейтов в 10-25 раз ниже стоимости монокристаллических подложек, что делает их привлекательными для рынка нитридных полупроводников. По качеству наращиваемых нитридных гетероструктур темплейты превосходят сапфир: согласно данным покупателей продукции Kuma Technologies яркость светодиодов увеличивается на 15%, а плотность дефектов снижается на 70% [16, 19].

Чтобы спрогнозировать спрос на различные виды подложек, необходимо, помимо себестоимости, учесть их качество, которое можно выразить во времени (стоимости) наращивания на них конкретной гетероструктуры (рис. 4).

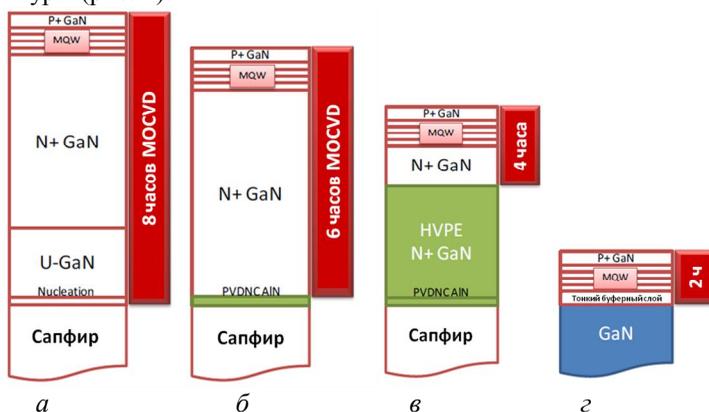


Рисунок 4 – Сравнение длительности технологических процессов наращивания нитридной гетероструктуры светодиода на различных подложках: *a* – сапфир, *б* – темплейт AlN на сапфире, *в* – темплейт AlN-GaN на сапфире, *г* – монокристаллический GaN [16]

Отличия на рис. 4 заключаются в толщине слоя GaN, который необходимо нарастить, чтобы сократить выход дислокаций на поверхность и, соответственно, уменьшить дефектность гетероструктуры.

Итак, в ближайшее время оптимальное сочетание цены и качества будет за темплейтами (табл. 2).

Таблица 2 – Прогноз спроса на подложки для нитридной микроэлектроники [16]

(1 – лучший результат, 5 – худший)

Временной отрезок	Сапфир	Гравированный сапфир	AlN на сапфире	GaN на сапфире	GaN или AlN
Сегодня	2	3	1	4	5
Через 3-5 лет	4	3	1	1	5

Кроме того, табл. 2 и табл. 1 показывают тенденцию к PVD-методам синтеза темплейтов.

Анализируя работы [5, 8, 20-24] можно прийти к выводу, что одним из ключевых моментов получения низкодефектных слоев AlN на сапфире является **исключение образования аддуктов** в газовой фазе и, главное, **увеличение подвижности** адатомов Al и N для усиления латерального роста (рис. 5).

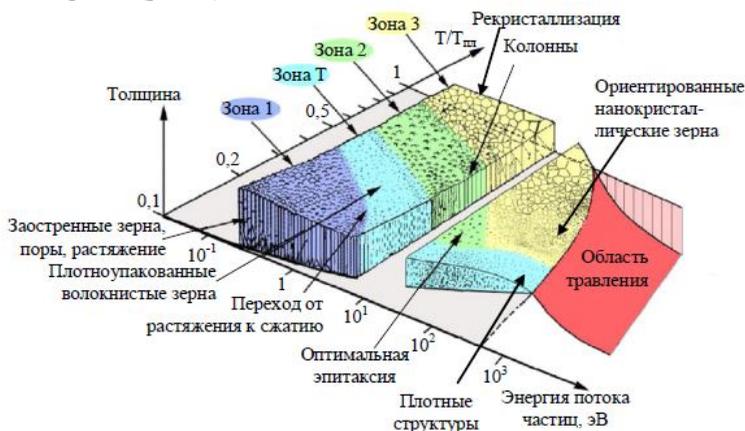


Рисунок 5 – Диаграмма структур покрытий в зависимости от энергии частиц и относительной температуры подложки [25]

Как видно из рис. 5. эпитаксиальные покрытия формируются только при относительно высокой энергии осаждающихся частиц (порядка 10-50 эВ). В этом плане, среди различных методов напыления нитрида алюминия [26-30] наибольший интерес вызывает магнетронное осаждение из-за возможности варьировать энергию осаждаемых атомов (рис. 6), и, следовательно, их подвижность на поверхности, а также из-за дешевизны, скорости, чистоты и масштабируемости процесса [16, 31, 32].



Рисунок 6 – Диапазоны энергий осаждающихся частиц для различных методов нанесения покрытий [25]

Практика прямого, т.е. без каких-либо модификаций, магнетронно-осаждения [32-37] приводит в основном к формированию наностолбчатых покрытий. И, несмотря на коммерциализацию темплейтов с такими покрытиями (MTI Corporation, Kuma Technologies), предполагается два варианта их совершенствования: 1) получение монокристаллических покрытий, 2) оптимизация толщины и высоты наностолбчиков, а также дистанции между ними. Поэтому данная работа посвящена анализу принципов модификации магнетронного осаждения с целью получения монокристаллических и оптимальных наностолбчатых слоев AlN на сапфире.

Возможности гетероэпитаксии AlN на сапфире

Учитывая сообщения об улучшении характеристик устройств нитридной электроники, выращенных на различных гранях сапфира [2, 38], в табл. 3 приведены некоторые возможные варианты эпитаксиального сращивания нитрида алюминия и сапфира.

На рис. 7 а представлен вариант стыковки решеток Al₂O₃ и AlN на расширенном атомном базисе, который приводит к доменной эпитаксии, а на рис. 7 б показана модель структуры интерфейса, приводящая к росту монокристаллического покрытия AlN на сапфире.

Таблица 3 – Некоторые эпитаксиальные соотношения для AlN и сапфира [38-41]

Покрытие на подложке	Совпадающие направления	Отклонение атомных решеток, %	Отклонение на расширенном базисе, %
(001)AlN// (001)Al ₂ O ₃	[100]AlN// [1-10]Al ₂ O ₃ *	13,29	0,70
(110)AlN// (012)Al ₂ O ₃	[1-10]AlN// [100]Al ₂ O ₃	13,29	0,70
	[001]AlN// [-1-21]Al ₂ O ₃	2,85	2,85
(001)AlN// (110)Al ₂ O ₃	[-110]AlN// [001]Al ₂ O ₃	4,33**	0,20**
	[-1-10]AlN// [1-10]Al ₂ O ₃	11,4**	0,6**
(012)AlN// (1-10)Al ₂ O ₃	[0-43] AlN// [110] Al ₂ O ₃	12,2**	0,5**
	[010] AlN// [110] Al ₂ O ₃	2,0**	0,5**

* – по [40-42] возможно также совпадение направлений [-110]AlN// [110]Al₂O₃, [-120]AlN//[0-10]Al₂O₃ и [100]AlN//[-210]Al₂O₃,

** – ориентировочные значения

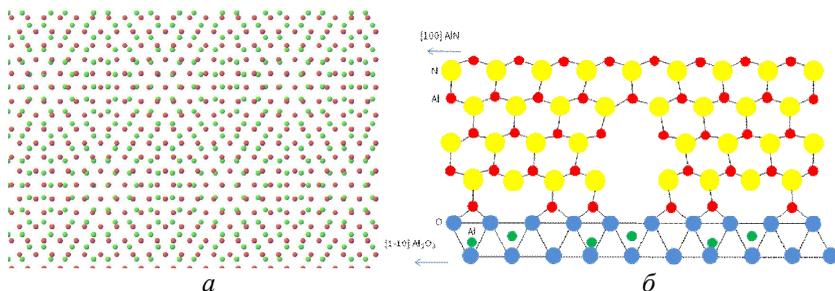


Рисунок 7 – Вариант гетероэпитаксии (001) AlN/(001)Al₂O₃:
[100]AlN//[1-10]Al₂O₃ на расширенном базисе: а – наложение подрешеток Al сапфира (зеленые круги) и AlN (красные круги), б – разрез, перпендикулярно плоскости (002)

Т.е. для обеспечения согласованности при доменной эпитаксии на каждые 8 длин Al-Al (или N-N) в AlN по направлению [100] должно

приходится 9 длин Al-Al (или O-O) в Al_2O_3 по направлению [1-10]. Это вызывает появление на каждом 8 атоме азота дислокации, линия которой лежит в плоскости (001) и не выходит на поверхность [39, 41, 42]. Однако из-за множественного зарождения, особенностей строения (001)-поверхности сапфира (только 2/3 октаэдрических позиций заполнены атомами Al, часть которых смещена относительно остальных примерно на $0,5\text{\AA}$ вдоль направления [001]) и рассогласования атомных решеток формируются слегка разориентированные островки, на которых зерна AlN растут немного наклонно и с поворотом вокруг оси c (рис. 8), что препятствует доменной эпитаксии.

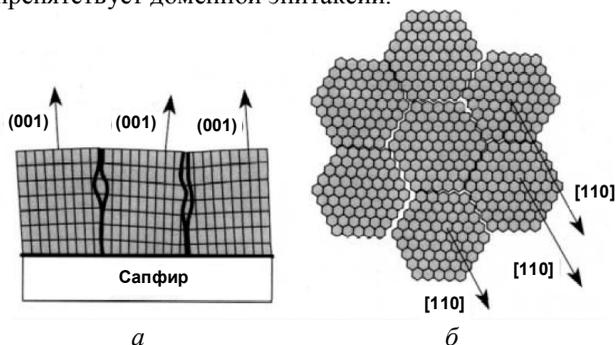


Рисунок 8 – Схема блочной структуры покрытия AlN на (001) поверхности сапфира: *а* – малоугловой наклон зерен, *б* – поворот направлений [110] на угол $0,6-2,9^\circ$ (построено по данным [9, 40])

Поворот зародышей AlN, который характерен для (001) грани сапфира [38], является причиной возникновения нитевидных дислокаций – краевых дислокаций параллельных направлению [001], а также малоугловых границ, сложенных из этих дислокаций [40]. Хотя указанные виды дефектов компенсируют несоответствия между сталкивающимися в процессе роста зернами, однако эти дефекты выходят на поверхность покрытия, значительно ухудшая качество устройств на нитридных полупроводниках. Для нитевидных дислокаций в основном наблюдаются обрывы (110) и (100) плоскостей, а также упорядоченность их расположения по всей площади покрытия и вокруг зерен [40], что подтверждает стремление системы к доменной эпитаксии.

Согласно структурным расчетам, наиболее вероятно в покрытии встретит наностолбики диаметром около 60 нм (рис. 9).

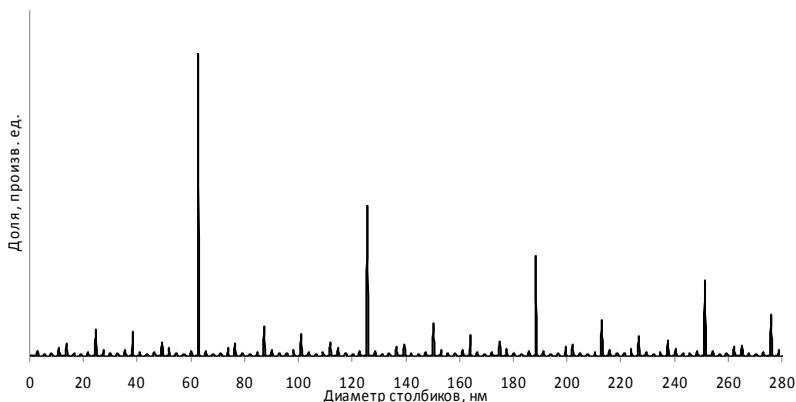


Рисунок 9 – Распределение диаметров зерен AlN на (001)-поверхности сапфира

Помимо нитевидных дислокаций в покрытиях часто наблюдаются нанопоры диаметром 5-8 нм (рис. 10), которые сложены шестью низкоэнергетическими плоскостями (100) [40].

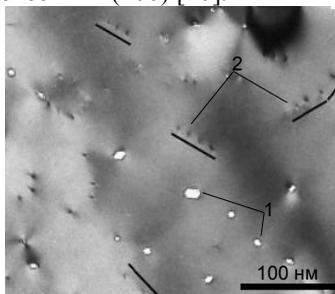


Рисунок 10 – Нанопоры (1) и системы упорядоченных нитевидных дислокаций (2) в покрытии AlN на (001) поверхности сапфира [40]

Первые 20 нм AlN имеют параметры a и c равные 0,31 и 0,51 нм соответственно, а дальнейшее наращивание до 100 нм приводит к увеличению параметра a до 0,3111 нм, сжатию параметра c до 0,498 нм и, как следствие, сокращению плотности винтовых дислокаций (FWHM уменьшается с $209''$ до $90''$ для плоскости (001) в режиме ω -scan) [43].

При формировании AlN неизбежно возникают точечные дефекты (вакансии по Al и N) и примесные атомы [8, 20]. Соответственно, метод осаждения должен обеспечивать энергию осаждающихся частиц, кото-

рая превосходит энергию образования дефектов (табл. 4), что позволит инициировать процесс залечивания.

Таблица 4 – Энергия образования дефектов на полярных гранях (001) AlN [44]

Дефект	Энергия образования в плоскости (001) AlN, эВ	
	N-грань	Al-грань
V_{Al}^*	7,79	9,45
V_N	4,44	2,78
N_{Al}	6,43	9,74
Al_N	10,04	6,73
C_{Al}	3,41	5,07
C_N	4,15	2,49
Si_{Al}	0,72	2,38
Si_N	4,79	3,13

* V_{Al} – вакансии по атому Al, N_{Al} – атом алюминия замещен на атом N

Следует отметить очень низкие энергии образования примесных дефектов, что не только определяет особые требования к чистоте исходных материалов и процесса в целом, но и может являться основой для управления зарождением AlN на поверхности сапфира.

Существенное влияние на качество и морфологию покрытия AlN оказывает примесь кислорода, которую очень эффективно захватывает растущее покрытие из-за высокой энергией связи Al-O, значительно превосходящей энергию связи Al-N [8, 32, 33, 45, 46].

Кроме указанных дефектов в слоях AlN могут существовать антифазные границы, инверсионные доменные границы, термические напряжения, трещины, смешанная полярность [9, 24, 38, 42, 47, 48].

Практика уменьшения дефектности буферных слоев AlN на Al₂O₃ и предполагаемые способы модификации магнетронного осаждения

1. Использование *a*, *t* или *r* граней сапфира для осаждения буферного слоя AlN с наращиванием, например, светодиодной структуры, приводит к увеличению яркости их свечения в 25 раз [2, 38]. Вероятно, магнетронное осаждение из-за отличающейся энергетики процесса может привести к формированию на указанных гранях монокристаллических покрытий AlN.

2. Выращивание светодиодных структур на гравированных сапфировых подложках (рис. 11) увеличивает выходную мощность излучения,

внешний и внутренний квантовый выход из-за уменьшения плотности нитевидных дислокаций (FWHM уменьшается с 1260" до 612" для плоскости (102) в режиме ω -scan) по сравнению с плоской подложкой [9, 20-22].

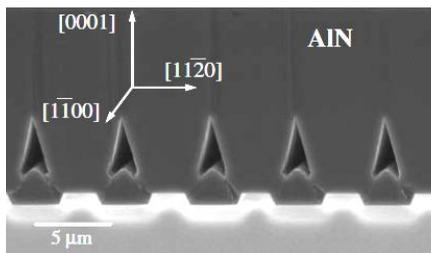


Рисунок 11 – Слой AlN на гравированных сапфире [20]

Однако, процесс получения такой подложки сложен и удорожает продукцию [15]. В плане магнетронного осаждения, этот принцип – создания условий для преимущественного роста отдельных зерен – может быть реализован частичным покрытием поверхности сапфира веществом, тормозящим или ускоряющим рост AlN. Кроме того, осадив небольшое количество зародышей с избыточной долей Al и термообработав в азотной атмосфере, возможно инициировать латеральное разрастание зародышей, что должно уменьшить количество дефектов.

3. Использование принципа геометрического отбора, который заключается в напылении SiO₂-барьеров, препятствующих распространению дислокаций (рис. 12).

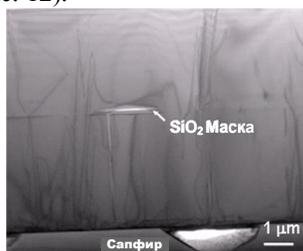


Рисунок 12 – Принцип геометрического отбора [49]

Этот подход снижает плотность нитевидных дислокаций (FWHM уменьшается до 324" для плоскости (102) в режиме ω -scan) [9], но также приводит к усложнению процесса и удорожанию продукции. Аналогичный принцип можно реализовать с использованием магнетронного метода, но без применения литографии. Например, осаждение на слой AlN

ингибитора его роста в условиях, позволяющих ингибитору закрепиться на дефектных областях.

4. Чередование стадий зарождения и роста зерен (значения FWHM в диапазоне 232-962" для плоскости (102) в режиме ω -scan) [12, 13, 18, 22-24, 40, 41]. В магнетронном осаждении возможна реализация чередования зарождения и роста зерен как минимум двумя способами: во-первых, периодически прерывая процесс осаждения для остывания образца, а, во-вторых, периодически изменяя долю азота, т.е. двигаясь по вертикальной ветви петли гистерезиса процесса осаждения, с последующей термообработкой в токе азота.

5. В [15] приведена техника формирования наклонных зерен AlN (рис.13), приводящая к увеличению квантового выхода на 31 % светодиодной структуры.

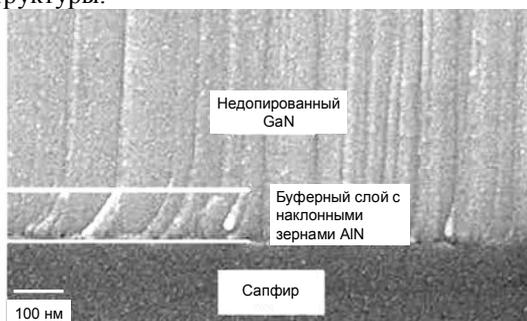


Рисунок 13 – Буферный слой с наклонными зернами AlN [15]

Наклон зерен обычно создается наклоном подложки к потоку осаждающегося вещества, и легко реализуем в магнетронном методе при пониженных рабочих давлениях.

6. Попытка согласовать решетки AlN и Al_2O_3 нитридизацией поверхности сапфира [5, 9, 50, 51], к сожалению, пока приводит к смешанному (2D+3D) механизму роста на ней зерен нитрида алюминия (рис. 14), возможно, из-за неоптимальных параметров нитридизации.

Однако существует сообщения о направленном формировании градиентного слоя оксинитридов алюминия для плавного перехода от решетки сапфира в решетку нитрида алюминия [31, 52]. Хотя подобрать режим осаждения оксинитридов заданного состава технологически довольно сложно [53], метод можно считать довольно перспективным. Кроме того, интересным является использование не чистого AlN, а твердого раствора InN-AlN с параметром решетки $a=0,353$ нм, который ближе к решетке сапфира [47].

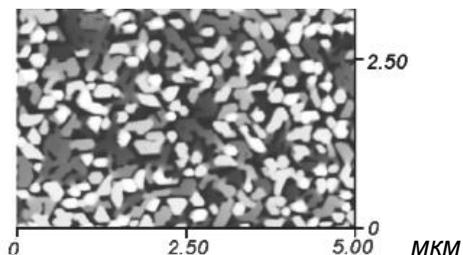


Рисунок 14 – Поверхность слоя AlN, выращенного на нитридованном сапфире (значения FWHM в диапазоне 1500" для плоскости (102) в режиме ω -scan) [5]

7. Осаждение нитрида алюминия на тонкие (порядка 1 нм) слои металлов, которые позволяют зародышам «плавать» по поверхности и соединяться друг с другом без образования дефектов [42, 54]. Этот подход приводит к получению практически монокристаллического слоя, но с повышенным содержанием винтовых дислокаций (значения FWHM в диапазоне 700" для плоскости (002) и 1100" для плоскости (102) в режиме ω -scan) [5]. Осаждение большинства металлов легко осуществимо магнетронным методом.

Кроме того, перспективным является подогрев сапфировой подложки (до 350-650°C согласно [6] и рис. 5), добавка в первый момент осаждения газа, обеспечивающего частичное травление наиболее дефектных участков (по аналогии с [11]), чередование магнетронного осаждения и отжига [55].

Очевидно, что каждый способ модификации требует поисковых исследований для определения оптимальных параметров.

Материалы и условия эксперимента

В качестве подложек использовались монокристаллические пластины Al_2O_3 производства ООО «БЗС «Монокристалл»» c -ориентации толщиной 0,5 мм с односторонней эпи-полировкой.

Магнетронное осаждение покрытий осуществлялось в установке Quadra-500 TM, оснащенной несбалансированной магнитной системой, безмасляным и турбомолекулярным насосами. Перед напылением производилась очистка подложек в вакууме от следовых количеств органических загрязнений бомбардировкой ионами аргона в течение 10 мин (напряжение разряда 1960 ± 60 В, ток разряда 118 ± 4 мА, давление $0,09 \pm 0,01$ Па, поток аргона $13,5 \pm 1,2$ sccm). В качестве мишеней использовались четыре алюминиевые пластины (доля Al 99,99 мас.%) с размерами $380 \times 71 \times 6$ мм каждая. Рабочим газом был Ag (99,999 об.%), реакци-

онным – N₂ (99,999 об.%). Питание магнетронов осуществлялось биполярными импульсами в режиме удержания тока. Исследованные режимы осаждения и обозначение образцов приведены в табл. 5, куда также включены данные из более ранних наших исследований [56-58].

Таблица 5 – Режимы магнетронного осаждения покрытий AlN и кодировка образцов

Код	Время, мин	Ток, А	Давление, Па	Столик, Гц	Частота, кГц	N ₂ , об.%
Q1	60	3	0,22	20	30	30
Q3	60	3	0,4	20	30	30
Q4	60	3	0,22	40	30	30
Q6	60	3	0,4	40	30	30
Q7*	60	3	0,22	20	30	30
Q8	60	6	0,4	40	30	30
Q9	60	6	0,6	40	30	30
Q10	60	6	0,6	40	30	20
QSn	60	6	0,6	40	30	15
Q11	60	6	0,6	40	30	10
Q12	60	6	0,6	40	30	6
Q12-1	60	6	0,6	40	30	6
Q13	60	6	0,6	40	30	8
Q14	57	6	0,6	40	30	6
1S	30	3	0,22	20	20	9
2S	5 мин×6	3	0,22	20	20	9
3S	30	4	0,22	20	20	9
4S	30	5	0,22	20	20	9
6S	30	3	0,22	20	20	20
7S	30	3	0,22	20	20	30
10S	20	3	0,22	20	22	20
Grad1	30	6	0,4	20	30	0→25**
AN4	30	6	0,22	20	30	12
N1	30	6	0,22	20	30	12
N2	30	6	0,22	20	30	20
N3	30	6	0,22	20	30	30
N4	30	3	0,22	20	30	12

* – нагрев образца перед осаждением до температуры 200°С с выдержкой в течение 5 мин

** – O₂ изменялся с 10 до 0 об. %, далее был нанесен слой AlN при 25 об.% N₂ в плазме в течение 30 мин (остальные параметры те же)

Фазовый состав и ориентация зерен покрытий исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA в режиме компланарной дифракции под фиксированным скользящим углом падения 0,5°

с оптикой параллельного луча (θ -scan) и медным анодом. Диапазон сканирования углов 2θ от 10° до 90° с шагом $0,02^\circ$. Для некоторых образцов была произведена съемка в обычном режиме, т.е. с синхронным изменением углов падения и отражения рентгеновского луча (2θ -scan).

Текстура поверхности и морфология покрытий изучалась на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 LMU.

Оптические характеристики исследовались на модуляционном спектральном эллипсометре Uvisel 2 (Horiba Jobin Yvon). Диапазон съемки составлял 0,6-6,5 эВ (207-890 нм), угол падения составлял 70° .

Результаты и обсуждение

В табл. 6 приведены интенсивности пиков дифракции и морфологические характеристики исследованных покрытий, а также результаты более ранних наших исследований [56-58].

Таблица 6 – Структурно-морфологические характеристики покрытий

Код	Толщина покрытия, нм	Средний диаметр зерен, нм	Высота пиков (I, cps) дифракции		
			I (001) θ -scan	I (103) θ -scan	I (001) 2θ -scan
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Q1	630	54	1450	150	4418
Q3	410	45	340	0	970
Q4	240	33	540	270	9380
Q6	470	56	830	180	3520
Q7	600	50	720	370	12335
Q8	840	60	1300	240	7598
Q9	753	46	1000	310	10800
Q10	861	70	1090	380	12113
QSn	1250	70	-	-	-
Q11	1360	70	690	630	33920
Q12	2420	168	410*	220	5250
Q12-1	1920	139	970	590	30835
Q13	2160	153	330*	650	22880
Q14	2220	100	0	0	47758

Окончание табл. 6

1	2	3	4	5	6
1S	450	38	90*	33	-
2S	1800	66	152*	25	-
3S	1010	50	400*	120	-
4S	1432	50	510*	70	-
6S	463	75	398	44	-
7S	293	40	265	25	-
10S	292	70	-	-	-
Grad1	280**	38	510	100	1390
AN4	500	70	-	-	-
N1	842	50	-	-	-
N2	720	50	-	-	-
N3	500	56	-	-	-
N4	450	45	-	-	-

* – кроме указанных имеют дополнительные пики

** – внешний слой AlN, толщина градиентного слоя 70 нм

Исходя из полученных данных, можно выделить следующие тенденции (табл. 7).

Таблица 7 – Влияние технологических параметров на морфологию покрытий

Увеличение параметра:	Коэффициент влияния* на			Примечание
	размер зерен	ориентированность	толщину	
частоты вращения столика	0,61	1,8	0,38	0,22 Па
	1,24	3,6	1,15	0,4 Па
тока разряда	1,21	2,11	2,3	9% N ₂
	1,33	-	1,9	12% N ₂
	1,07	1,33	1,8	30% N ₂
рабочего давления	0,83	0,22	0,65	3А, 20 Гц
	1,7	0,67	1,96	3А, 40 Гц
	0,77	1,29	0,9	6А, 40 Гц
частоты разряда	1,3	3,1	1,07	
доли N ₂	0,76	0,87**	0,76	0,4 Па

* – больше 1 – увеличивает, меньше 1 – уменьшает, например, рост частоты разряда увеличивает размер зерен примерно в 1,3 раза

** – без учета дополнительных пиков, т.е. только по направлению [001]

Соответственно, для получения монокристалльных покрытий необходимо однозначно работать на повышенных токах и частотах разряда. Долю азота необходимо снижать, но до значений не меньше 10 об.%, чтобы все зерна AlN имели преимущественно *c*-ориентацию. Рабочее давление и частота вращения столика с подложками имеют разнонаправленное влияние на морфологию покрытия, однако, если исходить из энергетики процесса напыления, то больше энергии должно передаваться растущему покрытию при низких рабочих давлениях, соответственно, частоту вращения столика следует уменьшать.

Для определения условий осаждения оптимальных наностолбчатых темплейтов AlN на сапфире, сначала необходимо с позиций строения элементарных решеток AlN и GaN (под который будет использоваться темплейт), а также используя принципы доменной эпитаксии, рассчитать оптимальные диаметры и плотность упаковки зерен.

Следует также отметить, что при магнетронном осаждении в некотором диапазоне концентраций реакционного газа (N_2) возникают гистерезисные явления, которые, с одной стороны, усложняют процесс и его понимание, но с другой позволяют расширить возможности метода.

Кроме указанных режимов, осуществлялось несколько модификаций технологии, в частности: нагрев подложки перед напылением, чередование режимов зарождения и роста, термообработка после напыления, осаждение на подслое Sn, синтез твердых растворов Al_2O_3 -AlN.

Нагрев перед напылением. Нагрев подложки непосредственно перед напылением практически не изменяет средний размер зерен (50-54 нм), но увеличивает размер зародышей (рис. 15), что свидетельствует об усилении подвижности поверхностных атомов.

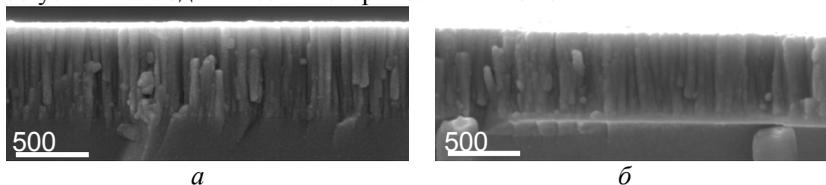


Рисунок 15 – Структура образцов, синтезированных без предварительного прогрева (а) и с прогревом (б) (образцы Q1 и Q7)

При этом, значительно увеличивается степень ориентированности зерен покрытия (интенсивность пика (001) увеличивается с 4418 cps до 12335 cps в режиме 2 θ -scan, пика (103) со 150 cps до 370 cps в режиме θ -scan).

Чередование стадий зарождения и роста. На рис. 16 б представлена структура образца, синтезированного с периодическими остановками процесса напыления, а на рис. 16 а – без остановок (для сравнения).

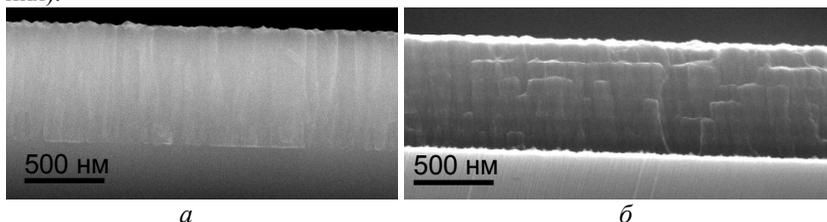


Рисунок 16 – Структура образцов, полученных в процессе магнетронного напыления: а – без остановок (1S), б – с пятью остановками (2S)

Средний размер зерен увеличивается с 38 до 66 нм и значительно улучшается ориентировка зерен покрытия (интенсивность пика (103) увеличивается с 33 cps до 120 cps в режиме θ -scan), что подтверждает механизм залечивания дефектов при периодической нуклеации на дефектных участках.

Термообработка после осаждения. Образец покрытия 10S с избыточным содержанием Al, о чем свидетельствует его полупрозрачность, использовался для термообработки в среде азота. Согласно эллипсометрическим измерениям основная часть избыточного алюминия сосредоточена в слое толщиной 28 нм на границе «сапфир-покрытие». Выше лежащий слой толщиной 261 нм практически не содержит избыточных атомов Al, т.к. его показатель преломления (2,015 на длине волны 600 нм) близок к показателю монокристаллического AlN, а показатель поглощения равен 0. Согласно эллипсометрии, после термообработки при 1100°C в токе азота под атмосферным давлением в течение 2 ч слой с высоким содержанием Al исчезает, а выше лежащий слой приобретает толщину порядка 300 нм. Кроме того, в покрытии появляются поры, что подтверждает снижение показателя преломления до 1,778.

Согласно микроскопическим снимкам, зерна растут преимущественно латерально (их диаметр увеличивается с 70 до 100 нм), вызывая локальные отрывы покрытия в местах, наименее согласующихся с подложкой (рис. 17).

Латеральный рост при термообработке в токе N₂ зерен, обогащенных Al, можно использовать для управления морфологией первичных зародышей, в частности, добиться оптимальной доменной эпитаксии.

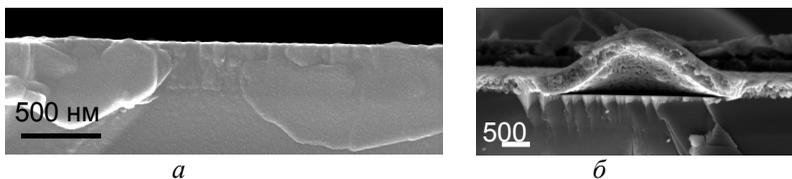


Рисунок 17 – Сколы образцов с покрытием AlN: *a* – исходный образец, *б* – образец после термообработки в N_2

Осаждение на тонкий подслои Sn. В соответствии с режимом QSn (см. табл. 5) был нанесен нитрид алюминия на исходную подложку и на подложку, покрытую слоем олова толщиной 7,1 нм (согласно данным эллипсометрии). С введением подслоя происходит увеличение среднего размера зерен с 70 нм до 110 нм и изменение механизма зарождения: практически отсутствуют мелкие зародыши (рис. 18).

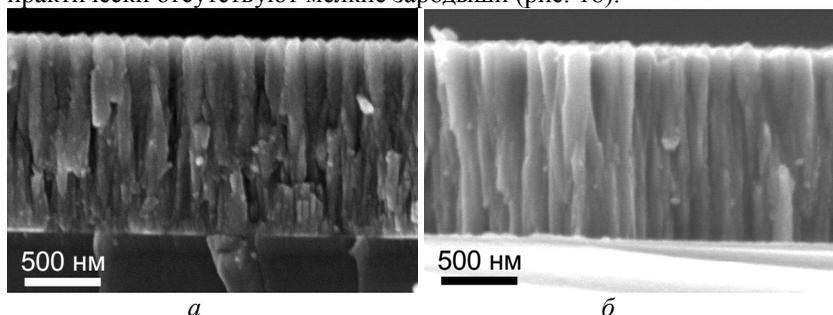


Рисунок 18 – Скол покрытия осажденного на подложку без подслоя Sn (*a*) и с подслоем Sn (*б*)

Очевидно, что подслои придает зародышам некоторую подвижность, в связи с чем они могут легче коалесцировать, давая более крупные зерна.

Осаждение твердого раствора AlN-Al₂O₃. Осаждение, по указанному в табл. 5 режиму для образца «Grad1», не приводит к образованию плавного перехода между Al₂O₃ и AlN (рис. 19).

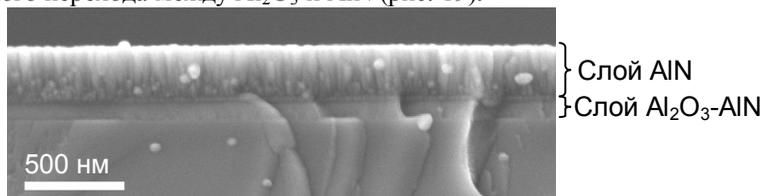


Рисунок 19 – Скол образца «Grad1»

Толщина слоя «Al₂O₃-AlN» соответствует скорости осаждения чистого Al₂O₃, что свидетельствует о наличии оксидной пленки на поверхности распыляемых мишеней в течение всего процесса замены O₂ на N₂. Толщина слоя AlN соответствует скорости его осаждения. Учитывая большую энергетическую выгодность соединения O с Al, поток O₂ на первой стадии процесса, видимо, слишком велик для формирования плавного переходного слоя. Так, осаждение слоев при 7,0, 3,0 и 0,5 об.% O₂ в плазме (рис. 20) показывает, что плавный переходный слой можно получить, если начинать снижение доли O₂ не с 10 об.%, а с 3 об.%.

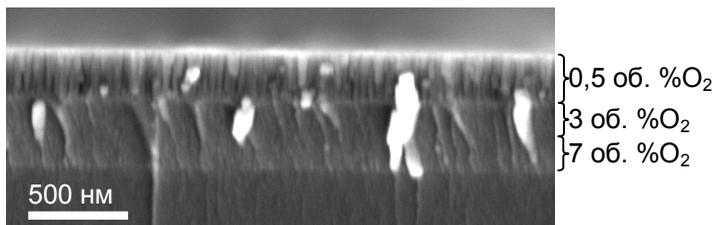


Рисунок 20 – Скол покрытия, слои которого осаждены при 7,0, 3,0 и 0,5 об.% O₂ в газовой смеси

Выводы

Перспективность разработки технологии получения низкодефектных темплейтов AlN на сапфире подтверждена экономическим анализом и широкими возможностями по применению нитридных гетероструктур. На основании анализа процесса роста покрытия AlN на сапфире и формирования дефектов установлено, что ключом к повышению качества темплейтов является такое модифицирование магнетронного осаждения, которое приводит к усилению подвижности атомов и первичных зародышей на поверхности подложки при росте покрытия, а также закрытию дефектов при периодической нуклеации.

В практическом плане, магнетронное напыление следует вести на повышенных токах и частотах разряда при минимально возможном рабочем давлении, доля N₂ должна быть не меньше 10 об.%. Из методов модификации магнетронного осаждения наиболее многообещающими являются: нагрев подложки, чередование стадий зарождения и роста, осаждение на тонкий подслой металлов. Методы формирования твердых растворов в системе AlN-Al₂O₃ и термообработки в токе азота после напыления требуют более детальных исследований, т.к. являются основой для управления морфологией зародышей.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-42-08047 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Немецко-российское сотрудничество в области научных исследований и технологий. Доклад проф. Ю. Грауля. URL: <http://att-vesti.narod.ru/J8-1-4.HTM> (дата обращения: 19.03.2015)
2. Satoh I. Development of Aluminum Nitride Single-Crystal Substrates / I. Satoh, S. Arakawa, K. Tanizaki et al. // SEI TECHNICAL REVIEW. 2010. № 71. P.78-82.
3. Многослойные гетероструктуры AlN / AlGaN / GaN / AlGaN – основа новой компонентной базы твердотельной СВЧ-электроники / А. Алексеев, Д. Красовицкий, С. Петров и др. // Компоненты и технологии. 2008. № 2. С. 138-142.
4. III-V compound semiconductor material systems. URL: http://web.tiscali.it/decartes/phd_html/node4.html (дата обращения: 19.03.2015)
5. Sun X. In situ observation of two-step growth of AlN on sapphire using high-temperature metal–organic chemical vapour deposition / X. Sun, D. Li, Y. Chen et al. // CrystEngComm. 2013. № 15. P. 6066-6073.
6. Epitaxial growth of aluminum nitride films on sapphire by reactive evaporation / S. Yoshida, S. Misawa, A. Itoh // Applied Physics Letters. 1975. Vol. 26. P. 461-462.
7. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres / Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto // Nature. 2006. Vol. 441. P. 325-328.
8. Aluminum Nitride Deep-ultraviolet Light-emitting Diodes / Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto // NTT Technical Review. 2006. Vol. 4, № 12. P. 54-58.
9. CVD Deposition of Group-III Nitride Materials / Asif Khan. URL: <http://www.aps.org/units/fiap/meetings/presentations/upload/khan.pdf> (дата обращения: 19.03.2015)
10. 200 nm deep ultraviolet photodetectors based on AlN / J. Li, Z. Y. Fan, R. Dahal et al. // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 89, ID 213510. P 3.
11. Substrate Preparation for Manufacturing of Aluminum Nitride Layers / D. Dall'ave, P. Tománek // ElectroScope. 2013. № 5. P 5.
12. Effect of TMGa preflow on the properties of high temperature AlN layers grown on sapphire / R. Kirste, M. R. Wagner, C. Nenstiel et al. // Physica Status Solidi A. 2012. Vol. 210, № 2. P. 285-290.
13. Growth of high quality AlN on sapphire by using a low-temperature AlN interlayer / Hsueh-Hsing Liua, Guan-Ting Chena, Yung-Ling Lana et al. // Proceedings of

- SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2009. Vol. 7216, ID 72160. P 7.
14. Growth of AlN Crystals on SiC Substrates by Thermal Nitridation of Al₂O₃ / Y. You, M. Ohtsuka, H. Miyake et al. // Journal of the American Ceramic Society. 2014. Vol. 97, № 12. P. 3781-3786.
 15. A nanorods AlN layer prepared by sputtering at oblique-angle and application as a buffer layer in a GaN-based light-emitting diodes / Lung-Chien Chen, Ching-Ho Tien, Shih-Yi Chien et al. // Proceedings of SPIE. 2010. Vol. 7784, ID 778417. P 8.
 16. Considerations Towards a Nitride Semiconductor Substrate Roadmap / E.A. Preble, H.A. Splawn, K.R. Evans // CS MANTECH Conference. May 16th-19th, 2011, Palm Springs, California, USA. P 3.
 17. Will Silicon Substrates Push LED Lighting Into the Mainstream? URL: <http://www.digikey.com/en/articles/techzone/2013/sep/will-silicon-substrates-push-led-lighting-into-the-mainstream> (дата обращения: 19.03.2015)
 18. Very high quality AlN grown on (0001) sapphire by metal-organic vapor phase epitaxy / Y.A. Xi, K.X. Chen, F. Mont et al. // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 89, ID 103106. P 3.
 19. PVD process generates 10" AlN-on-sapphire template wafer at Kyma _ Solid State Technology. URL: <http://www.kymatech.com/our-products/materials/41-templates/69-aln-templates> (дата обращения: 19.03.2015)
 20. Room-Temperature Stimulated Emission from AlN at 214 nm / M. Shatalow, M. Gaevski, V. Adivarahan et al. // Japanese Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 45, № 49. P. L1286-L1288.
 21. Pulsed lateral epitaxial overgrowth of aluminum nitride on sapphire substrates / Z. Chen, R.S. Qhalid Fareed, M. Gaevski et al. // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 89, ID 081905 P 3.
 22. AFM Application in III-Nitride Materials and Devices / Z. Chen, L.W. Su, J.Y. Shi et al. // Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale. Rijeka: InTech, 2012. P. 189-208.
 23. Growth of Aluminum Nitride on Sapphire via Spatially Separated Precursor Flow Metal Organic Chemical Vapor Deposition / L.E. Rodak, M.L. Reed, R.W. Enck et al. // International Semiconductor Device Research Symposium. December 11-13. 2013. P 2.
 24. Effects of AlN nucleation layer thickness on crystal quality of AlN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy / R. Fan, H. Zhi-Biao, H. Jian-Nan et al. // Chinese Physics B. 2010. Vol. 19, № 11, ID 116801.P 5.
 25. Thin Film Deposition Using Energetic Ions / D. Manova, J.W. Gerlach, S. Mändl // Materials. 2010. № 3. P. 4109-4141.
 26. Epitaxial growth of AlN films on Si substrates by ECR plasma assisted MOCVD under controlled plasma conditions in afterglow region / K. Yasui, S. Hoshino, T. Akahane // Applied Surface Science. 2000. Vol. 159-160. P. 462-4675.

27. AlN growth on sapphire substrate by ammonia MBE / V.G. Mansurov, A.Yu. Nikitin, Yu.G. Galitsyn et al. // *Journal of Crystal Growth*. 2007. Vol. 300, № 1. P. 145-150.
28. Structural and optical characterization of AlN films grown by pulsed laser deposition / C. Ristoscu, C. Ducu, G. Socol et al. // *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 248. № 1-4. P. 411-415.
29. Structural characterization of AlN films synthesized by pulsed laser deposition / A. Szekeres, Zs. Fogarassy, P. Petrik et al. // *Applied Surface Science* 2011. Vol. 257., № 12. P. 5370-5374.
30. Investigation on AlN epitaxial growth and related etching phenomenon at high temperature using high temperature chemical vapor deposition process / A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende et al. // *Journal of Crystal Growth*. 2011. Vol. 335, № 1. P. 17-24.
31. M. Garcia-Mendez Controlled Growth of C-Oriented AlN Thin Films // *Experimental Deposition and Characterization, Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*. Rijeka: InTech, 2012. P. 287-310.
32. Structural and Optical Properties of Aluminum Nitride Thin Films Deposited by Pulsed DC Magnetron Sputtering / R.K. Choudhary, P. Mishra, A. Biswas et al. // *ISRN Materials Science*. 2013. Vol. 2013, ID 759462. P 5.
33. Aluminum Nitride Layers Prepared by DC/RF Magnetron Sputtering / B. Mednikarov, G. Spasov, Tz. Babeva // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005. Vol. 7, № 3, P. 1421-1427.
34. A. Khanna, D.G. Bhat Effects of deposition parameters on the structure of AlN coatings grown by reactive magnetron sputtering // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2007. Vol. 25, № 3. P. 557-565.
35. Effects of Deposition Parameters on AlN Film Growth Using Reactive DC Magnetron Sputtering / Jae-keun Kim and Sang-hun Jeong // *Journal of the Korean Physical Society*. 2001. Vol. 38, № 1. P. 19-24.
36. Reactive pulse magnetron sputtering for deposition of piezoelectric AlN layers / D. Glöß, H. Bartzsch, M. Gittner et al. // *Sensordevices 2011: The Second International Conference on Sensor Device Technologies and Applications*. 2011. P. 135-138.
37. Deposition of c-axis orientation aluminum nitride films on flexible polymer substrates by reactive direct-current magnetron sputtering / H. Jin, J. Zhou, S.R. Dong et al. // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520. P. 4863-4870.
38. M. Cooke Thickening AlN layers on sapphire substrate // *Semiconductor Today*. 2009-2010. Vol. 4, № 10. P. 56-57.
39. A crystallographic model of (001) aluminum nitride epitaxial thin film growth on (001) sapphire substrate / C.J. Sun, P. Kung, A. Saxler et al. // *Journal of Applied Physics*. 1994. Vol. 75. P. 3964-3967.
40. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) observation of dislocation structures in AlN thin films / Y. Tokumoto, N. Shibata, T. Mizoguchi et al. // *Journal of Materials Research*. 2008. Vol. 23, № 8. P. 2188-2194.

41. High quality epitaxial aluminum nitride layers on sapphire by pulsed laser deposition / R.D. Vispute, H. Wu, J. Narayan // *Applied Physics Letters*. 1995. Vol. 67, № 11. P. 1549-1551.
42. Atomic structure of AlN/Al₂O₃ interfaces fabricated by pulsed-laser deposition / Y. Tokumoto, Y. Sato, T. Yamamoto et al. // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41. P. 2553-2557.
43. Expansion of lattice constants of aluminum nitride thin film prepared on sapphire substrate by ECR plasma sputtering method / S. Kaneko, H. Torii, T. Amazawa et al. // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 53, ID 11RA11. P 4.
44. Defects in hexagonal-AlN sheets by first principles calculations / E.F. de Almeida Junior, F. de Brito Mota, C.M.C. de Castilho et al. // *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics*. 2012. Vol. 85. P. 17.
45. Aluminium Nitride thin Film Acoustic Wave Device for Microfluidic and Biosensing Applications / Y.Q. Fu1, J.S. Cherng, J.K. Luo et al. // *Acoustic Waves*. Rijeka: Sciyo, 2010. P. 264-298.
46. S. Strite, H. Morko AlN, and InN: A review // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 1992. Vol. 10, № 4. P. 1237-1266.
47. First-principles study of wurtzite InN (0001) and (0001) surfaces / C.K. Gan, D.J. Srolovitz // *Physical Review B*. 2006. Vol. 74, ID 115319. P 5.
48. Hetero-epitaxial Growth Mechanisms of AlN Single Crystals in Sublimation Growth / T. Miura, T. Kato, M. Hatada et al. // *Fujikura Technical Review*. 2014. P. 34-40.
49. III-Nitride Devices and Nanoengineering / By ed. Zhe Chuan Feng. London: Imperial College Press, 2008. P 462.
50. Polishing of AlN/sapphire substrates obtained by thermochemical nitridation of sapphire / E.A. Vovk, A.T. Budnikov, S.V. Nizhankovskiy et al. // *Functional Materials*. 2013. Vol. 20 № 2. P. 253-258.
51. Осинский В.И. Начальные стадии эпитаксии III-нитридов на сапфире // *Электроника и связь*. 2009. Ч.2. С. 23-27.
52. AlN Films Epitaxially Formed by Direct Nitridation of Sapphire using Aluminum Oxynitride as a Buffer Layer / W. Nakao, H. Fukuyama, K. Nagata // *State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors XXXVI and Wide Bandgap Semiconductors for Photonic and Electronic Devices and Sensors II, Proceedings*. 2002. Vol. 3. (The Electrochemical Society). P. 76-82.
53. Optical properties of AlN_xO_y thin films deposited by DC magnetron sputtering / J. Borges, E. Alves F. Vaz et al. // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2011. Vol. 8001, ID 80010F. P 12.
54. Гиваргизов Е.И. Искусственная эпитаксия – перспективная технология элементной базы микроэлектроники. М.: Наука, 1988. С 176.
55. Sapphire decomposition and inversion domains in N-polar aluminum nitride / L. Hussey, R.M. White, R. Kirste et al. // *Applied Physics Letters*. 2014. Vol. 104. ID 032104 P 4.

56. Формирование тонких пленок AlN на стекле методом квадрупольного магнетронного распыления / В.С. Вашилин, В.М. Нарцев, С.В. Зайцев и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7/8. С. 8-11.
57. Синтез пленок AlN с использованием вакуум-плазменных технологий / С.В. Зайцев, В.С. Вашилин, Д.С. Прохоренков и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 7-8. С. 15-18.
58. Structural properties of thin films of AlN, grown on glass by quadrupole magnetron sputtering / S.V. Zaitsev, V.S. Vashchilin, V.M. Nartsev // Science and Education: materials of the VI international research and practice conference. June 27th-28th, 2014, Munich. P 452-458.