

08.2

Изучение процесса газофазного осаждения Ga₂O₃ из триметилгаллия и кислорода в широком интервале температур

© В.В. Лундин¹, С.Н. Родин¹, А.В. Сахаров¹, А.Ф. Цацульников², А.В. Лобанова³, М.В. Богданов³, Р.А. Талалаев³, Haiding Sun⁴, Shibing Long⁴

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Научно-технологический центр микроэлектроники РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „Софт-Импакт“, Санкт-Петербург, Россия

⁴ School of Microelectronics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, China

E-mail: lundin.vpegroup@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 17 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 24 ноября 2021 г.

Принято к публикации 24 ноября 2021 г.

Проведено исследование газофазного осаждения Ga₂O₃ из триметилгаллия и кислорода в широком интервале температур. Показано, что зависимость скорости осаждения Ga₂O₃ от температуры близка к зависимости для индивидуального пиролиза триметилгаллия в азоте. Кинетически лимитированный интервал этих процессов соответствует температуре 550–700°C, что на 150°C выше, чем для осаждения GaN в том же реакторе.

Ключевые слова: оксид галлия, МОС-гидридная эпитаксия.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.04.52085.19081

Оксид галлия (Ga₂O₃) — перспективный материал полупроводниковой электроники, свойства и технология получения которого интенсивно изучаются в последние годы [1,2]. К сожалению, исследования процесса его эпитаксии сосредоточены на узком диапазоне оптимальных условий. В частности, не опубликовано никаких данных о влиянии температуры в широком интервале на скорость осаждения. Такая информация необходима для детального понимания механизма газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС-гидридной эпитаксии) с учетом химических и физических процессов во всем объеме реактора, а также для оптимизации геометрии эпитаксиального реактора. В настоящей работе изучена зависимость скорости осаждения Ga₂O₃ при МОС-гидридной эпитаксии от температуры в широком интервале. Полученные результаты сравнивались с хорошо известными зависимостями для GaN и металлического галлия (индивидуальный пиролиз триметилгаллия). Для исключения влияния конструкции реактора и метода измерения температуры на результат мы провели прямое измерение этих зависимостей в том же реакторе в сходных условиях.

Зависимость скорости осаждения от температуры при МОС-гидридной эпитаксии (как и любой химической газофазной эпитаксии) имеет три выраженных участка. При низких температурах скорость осаждения определяется скоростью поверхностных химических реакций. Такой режим роста называется кинетически лимитированным. В простейшем случае на кривой Аррениуса ему соответствует линейный участок. Присутствие молекулярного и, особенно, атомарного водорода (источником последнего могут являться гидриды пятой группы) сдвигает кинетический участок в сторону меньших температур по сравнению с зависимостью для индивидуального пиролиза металлоорганического соединения. При более высоких температурах скорость осаждения определяется доставкой компонентов к поверхности, т.е. скоростью диффузии через пограничный слой. Зависимость от температуры слабая. При дальнейшем нагреве скорость осаждения падает из-за разложения материала, истощения газовой фазы или паразитных реакций.

Триметилгаллий (TMGa) самовоспламеняется на воздухе при нормальных условиях. Концентрация кислорода в атмосфере реактора в наших экспериментах была на уровне 5–30 mol.%, что сопоставимо с его концентрацией в воздухе. Крайне низкая концентрация паров TMGa ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$) позволяла надеяться, что горение как таковое происходить не будет. Однако ожидалось протекание реакции окисления при весьма низких температурах. В реальности мы наблюдали совершенно другую картину.

Эксперименты проводились на установке Eriquip-VP 50 RP, модернизированной для роста оксидов третьей группы при сохранении возможности выращивать их нитриды. В качестве прекурсоров использовались TMGa, аммиак (NH₃) и кислород (O₂). Установка имеет горизонтальный реактор с индукционным нагревом. Внутренний реактор состыкован с инжектором, имеющим два щелевых сопла. Из одного сопла при росте оксидов в реактор подается O₂, из другого — смесь паров металлоорганических соединений с несущим газом. При росте нитридов через него подается и NH₃. В качестве несущих газов при осаждении Ga₂O₃ использовались азот и аргон (разница не выявлена, большая часть

экспериментов проведена в азоте), при осаждении GaN и металлического галлия — азот и водород. Осаждение всех материалов производилось на сапфировых подложках ориентации (0001).

Условия в реакторе при осаждении GaN, металлического галлия и Ga₂O₃ несколько различались. Поток TMGa при осаждении всех материалов составлял 49 μmol/min, если не указано иное. GaN и металлический галлий осаждались при давлении 200 mbar и полном потоке газов ~ 8 slm (стандартный литр в минуту), из которых при росте GaN поток NH₃ составлял 3 slm. Эти условия оптимальны для роста GaN в данном реакторе. Осаждение Ga₂O₃ производилось при давлении 100 mbar и полном потоке газа 5 slm. Поток O₂, если не указано иное, составлял 0.5 slm. Данные условия были определены как предварительно оптимальные для эпитаксиального роста Ga₂O₃ в данном реакторе. Мы понимаем, что сравнение процессов в идентичных условиях более корректно. С другой стороны, разные материалы требуют разных условий выращивания. В дальнейшем мы планируем провести более детальное исследование в пересекающихся диапазонах условий.

Результаты описанных выше экспериментов сравнивались с проведенными в вертикальном реакторе с использованием триэтилгаллия (TEGa) и O₂ в качестве прекурсоров. Давление в реакторе составляло 80 mbar, полный поток газа 1.4 slm, несущий газ — аргон, поток кислорода 0.4 slm, поток TEGa 25 μmol/min.

Скорость осаждения Ga₂O₃ и GaN измерялась методом лазерной рефлектометрии. Скорость осаждения Ga определялась взвешиванием подложки до и после процесса.

На рис. 1 показаны зависимости скорости осаждения Ga₂O₃, GaN и металлического галлия от температуры. Хорошо видны описанные выше эффекты: при осаждении GaN кинетический участок соответствует интервалу температур 450–550 °C (нижняя граница, естественно, условна), причем он совпадает для обоих типов несущего газа. При индивидуальном пиролизе TMGa в атмосфере азота этот участок расположен в области существенно больших температур (600–700 °C). Замена азота на водород снижает характерную температуру пиролиза на 60–70 °C (не показано на рисунке). Неожиданным было протекание процесса осаждения Ga₂O₃ при весьма высоких температурах. Основная часть зависимости практически совпадает с зависимостью для пиролиза TMGa в азоте. Различие наблюдается только при низких температурах, где осаждение Ga₂O₃ происходит очень медленно, но много быстрее, чем осаждение металлического галлия. Таким образом, кислород слабо активирует процесс разложения TMGa, что противоречит первоначальным ожиданиям. В то же время при использовании TEGa в качестве прекурсора скорость роста высока даже при 550 °C. При повышении температуры она даже снижается, что может быть вызвано дополнительными потерями в вертикальном реакторе. В целом скорость роста в этой серии экспериментов (TEGa, вертикальный

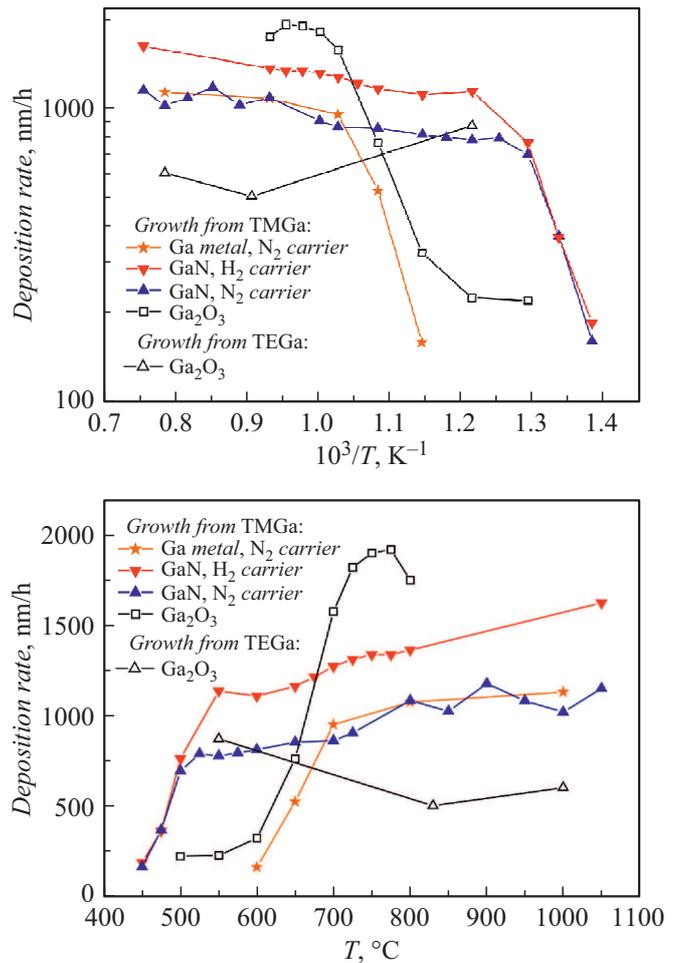


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения Ga₂O₃, GaN и металлического галлия от температуры в различных координатах.

реактор) примерно в 2 раза ниже, чем на диффузионном участке в ранее описанной (TMGa, горизонтальный реактор), несмотря на примерно в 2 раза большую концентрацию прекурсора третьей группы. С природой данного различия еще предстоит разобраться.

На рис. 2, а показаны зависимости скорости осаждения Ga₂O₃ от потока кислорода для двух разных температур. Видно, что указанное выше предположение об отсутствии активации разложения TMGa кислородом не совсем верно. На диффузионно-лимитированном участке (775 °C) величина потока кислорода не влияет на скорость осаждения, а на кинетическом участке (710 °C) увеличение потока кислорода приводит к увеличению скорости осаждения, однако зависимость существенно сублинейна.

В завершение данного предварительного исследования были измерены зависимости скорости осаждения Ga₂O₃ от потока TMGa для различных температур. Из рис. 2, б видно, что в диапазоне температур, соответствующих горячей половине кинетического участка,

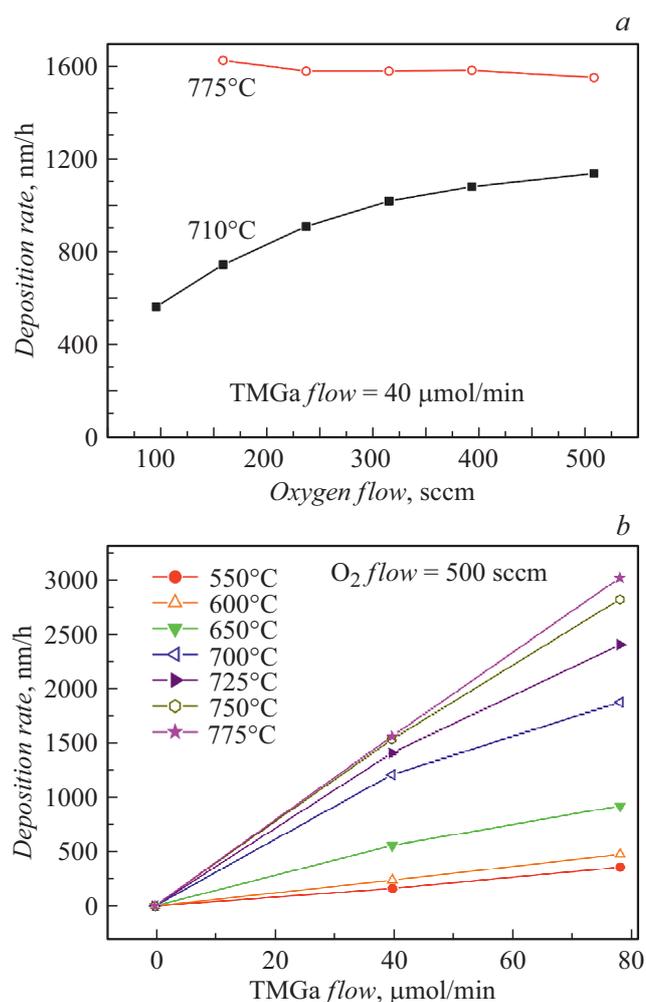


Рис. 2. Зависимости скорости осаждения Ga₂O₃ от потока кислорода (a) и TMGa (b) для различных температур.

наблюдается некоторая сублинейность, однако в целом зависимости близки к линейным.

С целью выяснения механизмов роста проведено численное моделирование процесса осаждения пленок Ga₂O₃ и металлического галлия в азоте с учетом течения, тепло- и массопереноса, процессов в газовой фазе и на ростовой поверхности.

Предполагается, что газовая фаза включает в себя следующие компоненты:

- прекурсоры: TMGa, O₂ (молекулярный кислород);
- газ-носитель: N₂ (азот);
- продукты разложения прекурсоров: MMGa (мометилгаллий), а также DMGaOCH₃ (диметилгаллия метоксида), [DMGaOCH₃]₂ (димер диметилгаллия метоксида), которые образуются в результате реакций TMGa с кислородом [3–5]; CH₃ может вступать в реакции с образованием этана (C₂H₆), рассмотрены также реакции с кислородом, которые могут протекать при рассматриваемых температурах [6].

Поверхностные реакции включают адсорбцию металлического галлия и радикалов CH₃ из TMGa на свободные места Ga на поверхности, а также адсорбцию кислорода на свободные места для кислорода. Модель учитывает десорбцию CH₃ с поверхности (энергия активации реакции 41 kcal/mol [7]) и реакции образования металлического галлия и оксида галлия из поверхностных компонентов.

На рис. 3 представлено сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными зависимостями. В соответствии с моделью скорость осаждения материалов в кинетическом режиме роста (600–670°C) ограничена блокировкой свободных мест для адсорбции галлия радикалами CH₃. Скорости роста Ga и Ga₂O₃ должны совпадать, несмотря на то что мольная доля TMGa на входе в реактор больше в случае роста оксида галлия в ~ 1.7 раза. Этот эффект ослабевает при высокой температуре ($T > 675^\circ\text{C}$) за счет усиления десорбции CH₃, и скорость роста определяется транспортом TMGa к поверхности. Видно, что результаты моделирования осаждения Ga хорошо согласуются с экспериментом в диапазоне 600–1000°C, однако скорость роста Ga₂O₃ при температуре $T > 725^\circ\text{C}$ оказалась немного меньше транспортного предела. Причиной заниженной скорости осаждения является образование в газовой фазе тяжелых компонентов [DMGaOCH₃]₂, что подтверждается расчетами. Скорость осаждения из таких компонентов меньше скорости роста из TMGa за счет более низких коэффициентов диффузии компонентов в газовой фазе. Наиболее вероятным объяснением падения скорости роста при $T = 800^\circ\text{C}$ также может являться эффект паразитных реакций, так как по предварительным оценкам скорость травления Ga₂O₃ водородом, образованным в результате цепочки реакций CH₃ с кислородом, слишком мала из-за низких концентраций CH₃. Модель также качественно воспроизводит изменение скорости осаждения кристалла при различ-

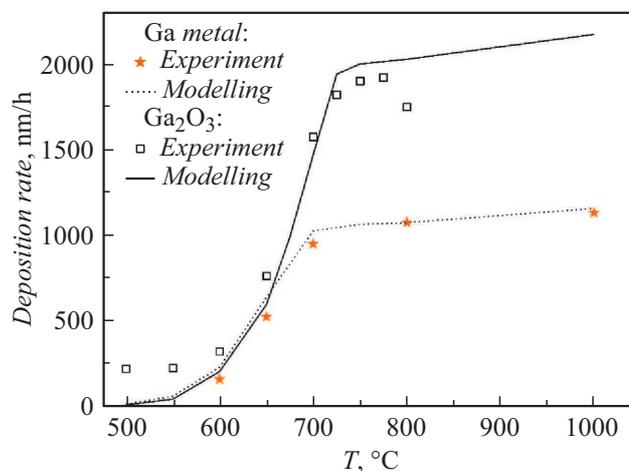


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (символы) и расчетных (линии) скоростей осаждения металлического галлия и Ga₂O₃ от температуры (несущий газ — азот).

ных расходах TMGa. Некоторое занижение расчетной скорости осаждения относительно экспериментальной при температуре $\sim 650^\circ\text{C}$ и заметная разница при низких ($< 600^\circ\text{C}$) температурах, очевидно, указывают на необходимость уточнения модели.

Таким образом, была изучена зависимость скорости осаждения Ga₂O₃ от температуры. Предложенная модель процесса осаждения хорошо описывает экспериментальные результаты на диффузионном участке и основной части кинетического участка зависимости.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-52-80033 БРИКС_Т) и Национальным научным фондом Китая (грант № 51961145110).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **44**, 63 (2016). https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14416/06_14416_stepanov.pdf
- [2] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.*, **5**, 011301 (2018). DOI: 10.1063/1.5006941
- [3] Yu.A. Alexandrov, N.N. Vyshinskii, V.N. Kokorev, V.A. Alferov, N.V. Chikinova, G.I. Makin, *J. Organomet. Chem.*, **332**, 259 (1987). DOI: 10.1016/0022-328X(87)85093-3
- [4] S. Yamashita, K. Watanuki, H. Ishii, Y. Shiba, M. Kitano, Y. Shirai, Sh. Sugawa, T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, H93 (2011). DOI: 10.1149/1.3517080
- [5] M.V. Bogdanov, A.V. Lobanova, R.A. Talalaev, A. Galyukov, F. Alema, B. Hertog, A. Osinsky, in: *ACGCE-21/OMVPE-18 Conf.* (Santa Fe, New Mexico, USA, 2017), submission N 471.
- [6] A. Masunov, E. Wait, S.S. Vasu, *J. Phys. Chem. A*, **121**, 5681 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpca.7b04897
- [7] H.-T. Lam, J.M. Vohs, *Surf. Sci.*, **426**, 199 (1999). DOI: 0.1016/S0039-6028(99)00291-5