

06;11;12

## Об эпитаксии нитрида алюминия на кремниевых подложках в хлоридно-гидридном процессе

© А.Н. Ефимов, А.О. Лебедев, А.М. Царегородцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 27 марта 1998 г.

Определены технологические условия, при которых имеет место взаимодействие поверхности кремния с газообразными реагентами, присутствующими в хлоридно-гидридной системе эпитаксиального роста нитрида алюминия. С использованием метода картин каналирования электронов показано, что рост монокристаллических слоев AlN на кремниевых подложках в ХГ-системе затруднен вследствие взаимодействия кремния с  $\text{NH}_3$  в присутствии HCl при  $T \geq 800^\circ\text{C}$  с образованием аморфного слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Для получения качественной текстуры представляется важным до осаждения слоев AlN выдерживать кремниевые подложки в атмосфере  $\text{NH}_3$  для формирования плотного слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Монокристаллический рост AlN может быть достигнут при использовании ХГ-системы химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении, так как температура осаждения в этом случае существенно ниже (вплоть до  $550^\circ\text{C}$ ) и химическое взаимодействие с подложкой затруднено.

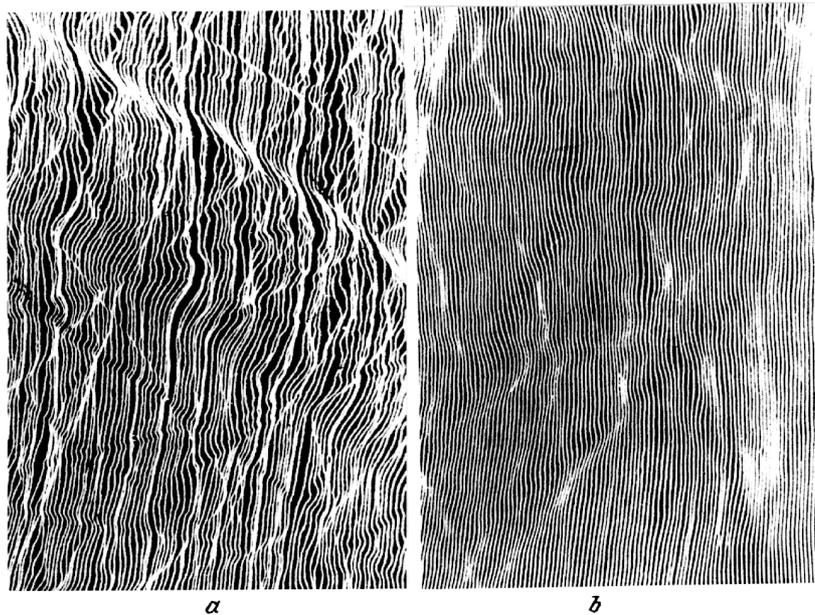
Гетероэпитаксиальная структура "нитрид алюминия на кремнии" представляет значительный интерес для создания высокочастотных приборов и устройств на поверхностных акустических волнах [1]. Одним из приоритетных методов получения эпитаксиальных слоев AlN является хлоридно-гидридный (ХГ) метод химического осаждения из газовой фазы в системе Al-HCl-NH<sub>3</sub> [2-4]. Этот метод обеспечивает высокие скорости осаждения и высокое структурное совершенство слоев AlN при эпитаксии на подложках из сапфира или карбида кремния [3,4], однако рост монокристаллических слоев нитрида алюминия на кремнии ХГ-методом до сих пор не достигнут.

Сообщалось о получении текстурованных слоев AlN с преимущественной азимутальной ориентировкой на подложках из Si с ориентацией (111): AlN(0001)//Si(111), AlN(11 $\bar{2}$ 0)//Si(220) — при температуре подложки  $1150^\circ\text{C}$  в системе  $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  [5]. В то же время эти

данные противоречат результатам целого ряда работ [6,7 и др.], общим для которых является "низкотемпературный" ( $T = 850^\circ\text{C}$ ) процесс роста текстурованных (0001)-слоев AlN при полном отсутствии азимутальной ориентировки. Так как текстура (0001) без видимых изменений была выращена на подложках Si(111), Si(100), SiO<sub>2</sub>/Si(111), а также на кварцевом стекле, то очевидно, что в данном случае ориентирующее влияние подложки отсутствует. При температурах выше 1300°C преимущественная ориентация в слоях исчезала, очевидно, вследствие индуцированной температурой нестабильности подложки и реакции ее с аммиаком с образованием аморфного слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [5]. Следует, однако, отметить, что температуры порядка 1100–1200°C и аналогичные ХГ-методу количества аммиака с успехом используются для роста монокристаллических слоев на кремнии методом металлоорганического синтеза (например, в системе Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub> [1]. В работе [8] сделано предположение о том, что условия для образования аморфного слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> улучшаются в присутствии значительных количеств кислорода и хлористого водорода.

Целью настоящей работы является определение технологических условий, при которых имеет место взаимодействие поверхности кремния с газообразными реагентами, присутствующими в хлоридно-гидридной системе. Кремниевые подложки ориентаций (100) и (111) размещались в реакторе, описанном в [3], в зоне температурного градиента ( $T = 600 - 1100^\circ\text{C}$ ), где выдерживались в течение нескольких часов в различных газовых средах (Ar, Ar+NH<sub>3</sub>, Ar+NH<sub>3</sub> + HCl, Ar+AlCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>). AlCl<sub>3</sub> получали непосредственно в реакторе при взаимодействии алюминия с потоком хлористого водорода (в соответствии с технологической схемой процесса, представленной в [3]). Эффективность преобразования хлористого водорода по реакции хлорирования ( $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$ ) не хуже 98%. Состояние поверхности подложек после эксперимента исследовалось методом картин каналирования электронов [9,10].

Метод картин каналирования электронов позволяет решать те же задачи, что и метод электронографии, но в отличие от последнего является локальным (диаметр пятна  $\sim 100 \text{ \AA}$ ). Картины каналирования наблюдали непосредственно в растровом электронном микроскопе РЭМ-100У. Сканирование луча в  $k$ -пространстве волновых векторов осуществляли, изменяя угол падения электронов на образец, в то время как место падения пучка оставалось постоянным. На экране видеокон-



Картинки каналирования электронов от образцов кремния, выдержанных в среде аммиака (см. текст).

тального устройства наблюдали совокупность линий, соответствующих выполнению условия Брэгга для различных кристаллографических плоскостей. Картинки каналирования, как правило, имели слабый контраст. Поэтому для их наблюдения было необходимо обеспечить целый ряд экспериментальных условий [9], в частности применяли методы обработки изображения, повышающие контраст [10].

Для анализа условий коррозии поверхности кремния оказалось возможным использовать простое сопоставление степени разрешения картин каналирования. На рисунке в качестве примера представлены картинки каналирования электронов от образцов кремния, выдержанных в среде аммиака (*a* — при температуре 850°C, *b* — при 950°C). Результаты качественного исследования картин каналирования приведены в табл. 1. Отмеченные в табл. 1 температуры практически не зависели от ориентации подложки — (111) или (100).

**Таблица 1.** Температуры снижения контраста картин каналирования электронов

Газовая среда	Температура начала снижения контраста, °С	Температура резкого ухудшения контраста, °С	Примечание
Ag	Вплоть до 1000°С снижение контраста отсутствует		
Ag + NH <sub>3</sub> (парциальное давление аммиака < 0.7 Bar)	880–900	950	
Ag + NH <sub>3</sub> + HCl	700–800	880	
Ag + AlCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	> 950		Травление поверхности и кремния

Был выполнен термодинамический расчет констант равновесия некоторых предполагаемых реакций взаимодействия кремния с газообразными реагентами. Исходные данные для расчета взяты из [11], результаты представлены в табл. 2.

Снижение контраста в среде аммиака связано с прямой реакцией азотирования кремния аммиаком, температура начала которой оценивается в 900°С [12], причем снижение скорости реакции азотирования при температуре ниже 900°С обусловлено не термодинамическими, а кинетическими ограничениями (реакция 1, табл. 2). В то же время, несмотря на то что термодинамическое равновесие реакции нитрирования смещено в сторону нитрида достаточно сильно, тем не менее при образовании плотного слоя нитрида кремния реакция замедляется [12]. Добавление в реакционный поток хлористого водорода приводит к интенсификации процесса, вероятно, за счет постоянного обновления поверхности реакции (например, при хлорировании кремния по реакции 2 из табл. 2) и разрыхления слоя нитрида газообразными хлорпроизводными кремния. Термодинамический анализ химических реакций в системе Si–H–Cl, выполненный в [13], позволяет выделить в

**Таблица 2.** Константы равновесия химических реакций коррозии подложки

№ п/п	Реакция	$T, K$	$K_p, \text{Bar}^n$
1	$3\text{Si}_{(s)} + 4\text{NH}_{3(g)} = \text{Si}_3\text{N}_{4(s)} + 6\text{H}_{2(g)}$	1073	$6.8 \cdot 10^{32}$
		1173	$5.4 \cdot 10^{30}$
		1273	$3.5 \cdot 10^{28}$
2	$\text{Si}_{(s)} + 4\text{HCl}_{(g)} = \text{SiCl}_{4(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	1073	$3.1 \cdot 10^5$
		1173	$2.7 \cdot 10^4$
		1273	$2.2 \cdot 10^3$
3	$\text{Si}_{(s)} + 2\text{AlCl}_{3(g)} = 2\text{AlCl}_{(g)} + \text{SiCl}_{4g}$	1073	$8.9 \cdot 10^{-14}$
		1173	$3.4 \cdot 10^{-12}$
		1273	$1.1 \cdot 10^{-10}$
4	$3\text{Si}_{(s)} + 4\text{AlCl}_{3(g)} = 4\text{Al}_{(l)} + 3\text{SiCl}_{4(s)}$	1073	$3.5 \cdot 10^{-28}$
		1173	$1.9 \cdot 10^{-26}$
		1273	$7.2 \cdot 10^{-25}$

качестве наиболее вероятных продуктов реакции хлорирования кремния, кроме  $\text{H}_2$  и  $\text{SiCl}_4$ , также  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ .

Помещение кремния в среду, содержащую  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{H}_2$ , приводило к травлению поверхности подложки и образованию глубоких ямок травления симметричной формы размером  $10\text{--}100 \mu\text{m}$ . Мы интерпретировали это как результат взаимодействия подложки с микрокапельками алюминия, однако конкретный механизм процесса неясен, так как для реакций 3 и 4 из табл. 2  $k_p < 10^{-10}$ , реакции гидрогенизации кремния также затруднены [13].

В заключение следует сказать, что рост монокристаллических слоев нитрида алюминия на кремниевых подложках в ХГ-системе затруднен вследствие взаимодействия кремния с  $\text{NH}_3$  в присутствии  $\text{HCl}$  при  $T \geq 800^\circ\text{C}$  с образованием аморфного слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В то же время для ряда применений, в частности, акустоэлектронных приборов на основе  $\text{AlN}$ , достаточно использовать текстурованные слои (0001) нитрида алюминия. Для получения качественной текстуры представляется важным до осаждения слоев  $\text{AlN}$  выдерживать кремниевые подложки в атмосфере  $\text{NH}_3$  для формирования плотного слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Монокристаллический рост  $\text{AlN}$  может быть достигнут при использовании ХГ-системы хими-

ческого осаждения из газовой фазы при пониженном давлении, так как температура осаждения в этом случае существенно ниже (вплоть до 550°С [14,15]), и химическое взаимодействие с подложкой затруднено.

## Список литературы

- [1] *Strite S., Morkoc H.* // J. Vac. Sci. Technol. 1992. V. 10. N 4. P. 1237–1266.
- [2] *Callaghan M.P., Patterson E., Richards B.P.* et al. // J. Crystal growth. 1974. V. 22. N 1. P. 85–98.
- [3] *Bugge F., Efimov A.N., Pichugin I.G.* et al. // Crystal Res. Technol. 1987. V. 22. N 1. P. 65–73.
- [4] *Lebedev A.O., Mel'nik Yu.V., Tsaregorodtsev A.M.* // Proc. 1st Intern. Conf. of Epitaxial Crystal Growth. Budapest, 1990. P. 116–118.
- [5] *Norejka A.J., Ing D.W.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 2. P. 5578–5581.
- [6] *Греков Ф.Ф., Демидов Д.М., Зыков А.М.* // ЖПХ. 1978. Т. 51. В. 7. С. 1450–1453.
- [7] *Bauer I., Biste L., Bolze D.* // Phys. Status Sol. (a). 1977. V. 39. N 1. P. 173–181.
- [8] *Butter E.* // Thin Solid Films. 1979. V. 59. N 1. P. 25–31.
- [9] *Практическая растровая электронная микроскопия* / Под ред. В.И. Петрова. М.: Мир, 1978. 656 с.
- [10] *Ефимов А.Н., Флоринский В.Ю.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. В. 8. С. 188–192.
- [11] *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Под ред. В.П. Глушко. Т. 1–4. М.: Наука, 1978.
- [12] *Белый В.И., Васильева Л.П., Грищенко В.А.* и др. Нитрид кремния в электронике. Новосибирск: Наука, 1978. 112 с.
- [13] *Скворцов И.М., Ланидус И.И., Орион Б.В.* и др. Технология и аппаратура газовой эпитаксии кремния и германия. М.: Энергия, 1978. 136 с.
- [14] *Roman Y.G., Adriaansen A.P.M.* // Thin Solid Films. 1989. V. 169. N 2. P. 241–248.
- [15] *Kaya K., Kanno Y., Takahashi H.* et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1996 (pt 1). V. 35. N 5A. P. 2782–2787.