

HVPE 法制备 AlN 单晶薄膜

李毓轩, 秦知福

(中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300220)

摘要:采用氢化物气相外延(HVPE)在 6H-SiC 衬底上生长 AlN 单晶薄膜。利用热力学理论计算源区 Al-N-H 体系中的物质平衡,表明源区温度为 800~900 K 时,HCl 与 AlCl_3 气体分压为 1:3,主要产物是对石英管腐蚀较低的 AlCl_3 。控制源区温度 800~900 K,生长区温度 1 373 K,HCl 流量 $25 \text{ cm}^3/\text{min}$,分析 NH_3 和 HCl 流量比(R)对薄膜形貌及结晶度的影响。 $R=0.5$ 时,获得表面平整光滑且厚度为 $7 \mu\text{m}$ 的 AlN 单晶。

关键词:氢化物气相外延;氯化铝;热力学; NH_3 和 HCl 流量比;表面形貌

中图分类号:O484.1

文献标识码:A

Preparation of AlN Single Crystal Film by Hydride Vapor Phase Epitaxy(HVPE)

LI Yuxuan, QIN Zhifu

(46th Research Institute of China Electronic Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China)

Abstract: AlN single crystal film was grown on 6H-SiC substrate by hydride vapor phase epitaxy (HVPE). The thermodynamic theory was used to calculate the mass balance in the source region of Al-N-H system. It is indicated that when the source temperature is set to 800~900 K, the partial pressure ratio of HCl and AlCl_3 will be 1:3, and the main reactant will be AlCl_3 which owns lower corrosion to quartz tube. The experimental effect of flow ratio of NH_3 to HCl(R) on the morphology and crystallinity of AlN films was analyzed with the source temperature of 800~900 K, growth area temperature of 1 373 K, and HCl flow of $25 \text{ cm}^3/\text{min}$. AlN single crystal with smooth surface and thickness of $7 \mu\text{m}$ is obtained under the R ratio of 0.5.

Key words: HVPE; AlN; thermodynamics; flow ratio of NH_3 to HCl; surface morphology

0 引言

AlN 作为直接带隙半导体材料,具有宽带隙(6.2 eV)、高击穿场强($1.17 \times 10^7 \text{ V/cm}$)、高电子迁移率($1\ 100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)及高热导率($3.4 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$),适合制备高频大功率器件^[1]。微波大功率 AlGaIn/AlN 高电子迁移率晶体管(HEMT)器件采用高铝组分 Al-GaN 层作为势垒层和沟道层,会加大势阱对电子的限定作用,增加了二维电子气(2DEG)浓度,有效克服器件的电流崩塌效应,并提高了输出功率^[2]。但在 SiC、蓝宝石、Si 等衬底材料上以分子束外延(MBE)和金属有机化学气相沉积(MOCVD)法生长的高铝组分外延层存在裂纹多、穿线位错密度大($10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$),AlGaIn 层的铝组分极限为 0.4,完全无法发挥高铝组分的调制作用。同样,为了获得日盲型深紫外探测器,需要 AlGaIn 外延层的铝组

分在 0.45 以上,现有衬底材料均无法满足需要。因此,生长高铝组分 AlGaIn 外延层最理想的衬底应是 AlN 薄膜。目前,制备 AlN 薄膜的主要方法有金属有机化学气相沉积(MOCVD)、物理气相传输(PVT)和氢化物气相外延(HVPE)。据报道,TDI 公司采用 HVPE 法已在 10.16 cm SiC 衬底上生长出无裂纹、厚 $10 \mu\text{m}$ 的 AlN 单晶膜,证明了此法适合生长 AlN 单晶材料。国内在 HVPE 生长 AlN 这方面还属空白,故有必要研究 HVPE 在 SiC 衬底上生长 AlN 单晶薄膜技术。

HVPE 法生长 AlN 是在石英管里进行的,基本过程是源区中 HCl 和 Al 颗粒反应生成气态氯化铝(AlCl_3 , $(\text{AlCl}_3)_2$, AlCl_2 , AlCl),这些气态物质在载气(N_2)的作用下输运到生长区,与 NH_3 发生反应沉积 AlN。其中的问题是气态氯化铝会与石英反应,腐蚀强弱为 $\text{AlCl}_3 < (\text{AlCl}_3)_2 < \text{AlCl}_2 < \text{AlCl}$,

收稿日期:2016-01-20

基金项目:国家重点研究基金资助项目

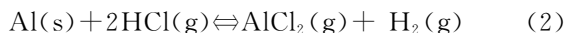
作者简介:李毓轩(1982-),男,河南焦作人,工程师,博士,主要从事电子功能材料的制备与性能的研究。

造成石英管壁破损, HCl 气体外泄, 同时会在薄膜沉积中引入氧杂质。为了减小氯化铝对石英的腐蚀, 精确控制源区温度使其主要产物是 AlCl_3 , 需要对源区物质的热力学过程作进一步的研究。另外, NH_3 和 HCl 流量比(R)对 III-V 族化合物薄膜形貌有重要影响。Yang 等发现富 Ga 条件下, 会减小 Ga 表面迁移长度, 破坏薄膜的二维生长模式^[3], Ohba 等认为 R 的增加会产生过多的氮原子, 使表面上存在过多的氮原子悬挂键, 由于 Al 原子迁移率很低, 这样它们易与氮原子键合而不能移动到最优的沉积位置, 从而产生的 AlN 薄膜表面较粗糙^[4]。但关于 HVPE 生长 AlN 薄膜时 R 对薄膜表面形貌的影响还未见报道。

本文通过源区 Al-H-N 体系的热力学分析, 选定合适的源区温度, 在不同 R 条件下制备 AlN 膜。结合 SEM 和 XRD 检测分析, 讨论 R 对 AlN 薄膜生长速率和表面形貌的影响。

1 源区物质热力学分析

源区 Al-N-H 体系涉及 4 种化学反应 $R_1 \sim R_4$ 分别为



反应后源区会存在 7 种气相物质: AlCl_3 , AlCl_2 , AlCl , $(\text{AlCl}_3)_2$, HCl , H_2 , N_2 。根据这 7 种物质在不同温度下的热力学参数(焓, 熵), 由

$$\Delta H_T = \left(\sum v_i H_{T,i} \right)_{\text{产物}} - \left(\sum v_i H_{T,i} \right)_{\text{反应物}} \quad (5)$$

$$\Delta S_T = \left(\sum v_i S_{T,i} \right)_{\text{产物}} - \left(\sum v_i S_{T,i} \right)_{\text{反应物}} \quad (6)$$

$$\Delta_r G = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad (7)$$

计算出 $R_1 \sim R_4$ 反应前、后体系吉布斯自由能, 再根据

$$K = -\exp[\Delta_r G / (RT)] \quad (8)$$

$$K = \prod p_i^{v_i} \text{产物} / \prod p_i^{v_i} \text{反应物} \quad (9)$$

可得反应平衡常数, 最终求得各物质的分压^[5]。

式中: v_i 为计量系数; $H_{T,i}$ 为 i 物质在温度 T 下的焓; $S_{T,i}$ 为 i 物质在温度 T 下的熵; $\Delta_r G$ 为某一反应的吉布斯能; K 为某一反应的平衡常数; p_i 为 i 物质的分压。相应物质的焓、熵利用了文献^[6]的数据。

图 1 为化学反应 $R_1 \sim R_4$ 的吉布斯能随温度的变化趋势, 其中 R_1, R_2, R_3 的吉布斯能 $\Delta G < 0$, 在这 3 个反应中 R_1 的吉布斯能最低, 因而最易发生。反应 R_4 在 800 K 后 $\Delta G > 0$, 发生逆向反应, $(\text{AlCl}_3)_2$ 分解为 AlCl_3 , 所以, 源区温度应该大于 800 K, 这样可以更易产生 AlCl_3 。按照 $p_{\text{HCl}}^\circ = 0.6 \text{ kPa}$, $F^\circ = 0$ (指载气只有 N_2)^[5], 进一步计算出源区各物质分压与温度的关系, 如图 2 所示。由图可看出, 源区温度在 800~900 K 时, AlCl_3 分压最大且保持稳定, 因此, 源区温度应该控制在 800~900 K, 这样源区的主要产物就是对石英腐蚀很弱的 AlCl_3 , 从计算的数据得出未反应前 HCl 的分压与生成 AlCl_3 分压满足线性关系 $p_{\text{HCl}}^\circ = 3 \cdot p_{\text{AlCl}_3}$ 。由于 AlCl_3 分压对 AlN 沉积速率影响很大, 可通过改变未反应前 HCl 分压来精确控制生长区反应气体 AlCl_3 分压。

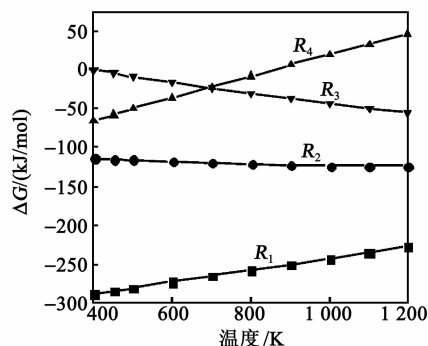


图 1 源区反应方程的吉布斯能随温度变化

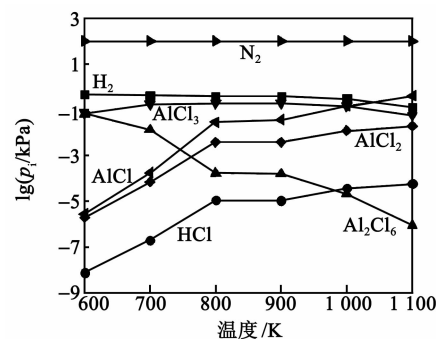


图 2 源区各物质分压 p_i 与 T 的关系

2 实验

氮化铝薄膜生长试验在立式 HVPE 设备中进行。纯度为 99.999% 的铝颗粒放置在热解氮化硼坩埚内, HCl 随同载气(氮气)通过 Al 颗粒与之发生反应, 生成氯化铝 AlCl_3 ; 氯化铝与氨气被分别引入衬底前方混合, 在衬底上反应沉积氮化铝:



衬底材料选用 5.08 cm 正晶向 6H-SiC, 放置于反应区的镀膜石墨基座上。

生长前将衬底置于氢气气氛里, 加热到 973 K, 保持 10 min, 去除衬底表面的氧和其他杂质, 以获得清洁的衬底表面。所有实验的源区温度控制在 800~900 K, 生长区温度控制在 1 373 K, HCl 流量为 25 cm³/min, NH₃ 流量分别为 12.5 cm³/min, 25 cm³/min, 30 cm³/min, 50 cm³/min, 反应室压力控制在 $(3\sim4)\times 10^4$ Pa。AlN 薄膜的结晶取向由日本 Rikagu 公司的 XRD 仪分析, 厚度和表面形貌由德国蔡司公司的 SEM 进行测量与表征。

3 结果和分析

HVPE 反应系统中 R 对 AlN 薄膜的生长速率和表面形貌都有一定的影响。表 1 为生成温度为 1 373 K, 载气流量为 550 cm³/min 时, 改变 NH₃ 流量, 不同 R 对 AlN 单晶生长影响的实验参数。

表 1 R 对 AlN 单晶生长影响的实验参数

样品	生长温度/K	R	载气流量/ (cm ³ /min)	薄膜厚度/ μm
a	1 373	0.5	550	7.095
b	1 373	1.0	550	3.965
c	1 373	1.2	550	3.726
d	1 373	2.0	550	0.983

图 3 为样品 a~d 的 SEM 断面照片。由图 3(a)可见, $R=0.5$ 时, AlN 薄膜的生长速率最快, 达到 2.3 $\mu\text{m}/\text{h}$, 随着 NH₃ 流量的增大, AlN 薄膜的生长速率在减小。出现上述现象的原因为

1) 从气相反应考虑, 提高 NH₃ 流量会增大 AlCl₃ 与 NH₃ 的气相反应, 即 $\text{AlCl}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{AlCl}_2\text{NH}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$, 生成了不必要的产物 AlCl₂NH₂, 消耗了部分反应气体 AlCl₃, 造成表面沉积 AlN 时反应气体 AlCl₃ 不足, 因此, AlN 的生长速率降低^[7-10]。

2) 从表面反应考虑, 根据 Langmuir-Hinshelwood 理论, NH₃ 和 AlCl₃ 先被吸附在 SiC 表面的吸附中心, 然后被吸附的反应物之间进行反应生成 AlN。增大 NH₃ 流量, 由于 NH₃ 可以较多地吸附在 N 位和 Al 位上, 过多的 NH₃ 会占用 Al 位, 从而使生长速率降低。

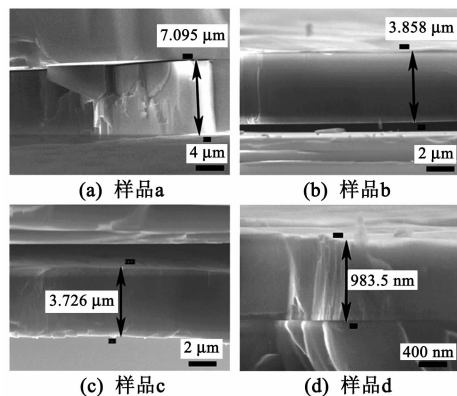


图 3 AlN 样品 a~d 的 SEM 断面图

NH₃ 和 AlCl₃ 被吸附在 SiC 衬底上, 其中吸附原子的表面迁移行为将直接决定外延层的生长模式。如果平均迁移长度大于表面原子台阶宽度, 外延层处于二维生长模式, 表面平整, 而当平均迁移长度过短, 原子将在到达原子台阶边缘前聚集成岛, 此时外延层将以三维岛状生长, 导致表面粗糙, 晶体质量下降。图 4 为扫描电镜测得样片 a~d 的表面形貌, 放大倍数为 1 500。由图 4(a)、(b)可见, $R=0.5\sim 1.0$ 时, 表面平整光滑, 裂纹少; 由图 4(c)、(d)可见, $R>1$ 时薄膜岛状隆起, 表面粗糙不平。这是因为: 一方面, 降低 R 可减小 Al 原子的迁移势垒能量, 这可增大扩散系数; 另一方面, 富 Al 的生长表面可以增大 Al 原子的脱附势垒能量, 可以在生长温度不变的情况下可增加 Al 原子的表面迁移寿命^[11-12]。这两方面均增大了平均迁移长度, 导致外延层将以二维岛状生长, 故表面平整光滑。

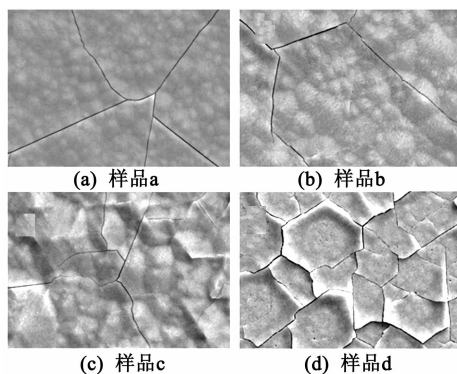


图 4 AlN 样品 a~d 的 SEM 图

图 5 为不同 R 下 AlN 的 XRD。由图可看出, R 从 2 减小到 0.5, AlN(002) 和 (004) 方向衍射峰越来越强, 当 $R=0.5$ 时, AlN(002) 衍射峰与 SiC(006) 衍射峰强度相差不多, 且在 $2\theta=76.5^\circ$ 能明显看到 AlN(004) 衍射峰, 同时峰窄且尖锐, 说明 $R=0.5$

时, AlN 薄膜具有良好的结晶取向和结晶质量。

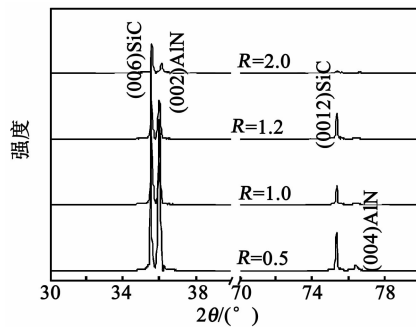


图5 AlN 样品 a~d 的 XRD 图

4 结束语

本文研究了 HVPE 生长 AlN 过程中源区 Al-N-H 体系 7 种气相物质: AlCl_3 , AlCl_2 , AlCl , $(\text{AlCl}_3)_2$, HCl , H_2 和 N_2 的热力学平衡, 发现源区温度在 800~900 K, 主要产物是 AlCl_3 , 这样减少了氯化铝对石英管的腐蚀。分析了该温度区各物质的分压, 发现 HCl 与 AlCl_3 的气体分压为 1:3。实验中源区温度控制在理论计算得出的 800~900 K, 通过减少氨气流量, 改变生长过程中的 R , SEM 测试表明 $R < 1$ 时, 薄膜表面平整光滑, 生长速率高; XRD 测试表明 $R = 0.5$ 时, AlN 具有良好的结晶质量。

参考文献:

- [1] KUMAGAI Y, YAMANE T, KOUKITU A, et al. Growth of thick AlN layers by hydride vapor phase epitaxy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 281(1):62-67.
- [2] 李诚瞻, 刘健, 刘新宇, 等. AlN 插入层与 AlGaIn/GaN HEMT 电流崩塌效应的关系[J]. *半导体学报*, 2006, 27(6):1055-1058.
LI Chengzhan, LIU Jian, LIU Xinyu, et al. Correlations between an AlN insert layer and current collapse in AlGaIn/GaN HEMTs[J]. *Journal of Semiconductors*, 2006, 27(6):1055-1058.
- [3] YANG R X, WU Y B, NIU C L, et al. Surface reconstructions and reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations during homoepitaxial growth on nonmisoriented GaAs(111)B by MBE[J]. *Journal of Semiconductors*, 2010, 31(11):113001.
- [4] OHBA Y, SATO R. Growth of AlN on sapphire substrates by using a thin AlN buffer layer grown two-dimensionally at a very low V/III ratio[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 221(1/4): 5704-5709.
- [5] KUMAGAI Y, YAMANE T, MIYAJI T, et al. Hydride vapor phase epitaxy of AlN; thermodynamic analysis of aluminum source and its application to growth[J]. *Physica Status Solidi*, 2003 (7): 2498-2501.
- [6] CHASE M W. NIST-JANAF thermochemical tables [M]. 4th ed. New York: Springer Verlag, 1998.
- [7] CLAUDEL A, BLANQUET E, CHAUSSENDE D, et al. Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminum nitride layers by high temperature CVD [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(13): 3371-3379.
- [8] BOICHOT R, CLAUDEL A, BACCAR N, et al. Epitaxial and polycrystalline growth of AlN by high temperature CVD: experimental results and simulation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(5): 1294-1301.
- [9] DOLLET A, CASAUX Y, CHAIX G, et al. Chemical vapour deposition of polycrystalline AlN films from AlCl_3 - NH_3 mixtures, analysis and modeling of transport phenomena[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 406(1/2): 1-16.
- [10] CAI D, ZHENG L L, ZHANG H, et al. Modeling of gas phase and surface reactions in an aluminum nitride growth system[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 293(1): 136-145.
- [11] LEE S, KIM C. Accelerated surface flattening by alternating Ga flowing hydride vapor phase epitaxy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(10): 3025-3028.
- [12] ADELMANN C, BRAULT J, JALABERT D, et al. Dynamically Stable gallium surface coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(12): 9638-9645.