

Возможности улучшения функциональных характеристик нитрида галлия при эпитаксии из газовой фазы

Е.Н. Вигдорович

Московский государственный университет приборостроения и информатики

Possibilities for Improvement of Gallium Nitride Functional Characteristics by Epitaxy from Gas Phase

E.N. Vigdorovich

Moscow State University of Instrument Engineering and Informatics

Проведен теоретический анализ механизмов кристаллизации нитрида галлия в процессе газофазной эпитаксии. Подробно рассмотрен процесс роста слоев в условиях ограничений в пограничном слое. Определены условия управления процессом и форсирования массопереноса. Экспериментально изучено влияние скорости вращения подложки на механизм кристаллизации.

Ключевые слова: нитрид галлия; газофазная эпитаксия; пограничный слой; массоперенос; кристаллизация.

A theoretical analysis of the mechanisms of the gallium nitride crystallization in the process of the gas-phase epitaxy has been performed. The process of layers growth under conditions of the constraints in the boundary layer has been in detail considered. The conditions for the process control and the mass transfer forcing have been determined. The influence of the rotation speed of the substrate on the crystallization mechanism has been experimentally studied.

Keywords: gallium nitride; gas-phase epitaxy; boundary layer; mass transfer; crystallization.

Введение. Широкозонные полупроводники в настоящее время интенсивно исследуются, так как их использование в радио- и оптоэлектронике позволяет улучшать функциональные характеристики существующих приборов и создавать устройства с принципиально новыми свойствами. Наиболее перспективным широкозонным полупроводником является нитрид галлия (GaN) [1–3]. Исследуются в основном два метода получения пленок GaN – молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и эпитаксия с использованием металлоорганических соединений (МОС). Кроме аппаратурного различия методов существуют фундаментальные различия и в механизмах кристаллизации [4–6].

Кристаллизация вещества при газофазной эпитаксии – это многоэтапный процесс, состоящий из различных химических и физических стадий. Это массоперенос и химические процессы в газовой фазе, физическая или химическая адсорбция на поверхности подложки, химические реакции в пограничном слое, поверхностная диффузия, встраи-

вание атомов в кристаллическую решетку и, наконец, твердотельная диффузия в объеме получаемого материала. Механизм кристаллизации, как правило, определяется лимитирующей стадией в многоэтапном процессе.

При исследовании механизма кристаллизации GaN с использованием МОС обнаружено, что существуют интервалы температур, в которых скорость роста лимитируется или поверхностными процессами (кинетический режим) или массопереносом в газовой фазе (диффузионная область). Именно лимитирующая стадия процесса кристаллизации во многом определяет свойства получаемых материалов и, соответственно, функциональные характеристики приборов и устройств на их основе. Так, например, в структурах для планарных биполярных транзисторов или светодиодов важна однородность (или воспроизводимость изменения свойств) по толщине образцов. Для полевых транзисторов или матричных фотоприемников требуется высокая однородность свойств по поверхности структур. Экспериментальные исследования показали, что однородность свойств по поверхности достигается при реализации диффузионного (массоперенос в газовой фазе) режима кристаллизации.

Теоретический анализ механизмов кристаллизации GaN. В рамках теории подобия и пограничного слоя Нернста [7] скорость массопереноса описывается аналитическим выражением

$$V = k F,$$

где k – коэффициент массопереноса или константа диффузии; F – движущая сила массопереноса.

Поскольку процесс осаждения нитрида галлия протекает в изотермических условиях, единственным механизмом переноса является молекулярная диффузия, а движущей силой – концентрационный перепад. В этом случае скорость роста слоя прямо пропорциональна концентрации реагента (МОСGa), лимитирующего химическую реакцию на подложке, и подчиняется уравнению кинетики первого порядка:

$$v = (C - C_i)(D/d),$$

где D – коэффициент диффузии; C – исходная концентрация реагента в потоке газа; C_i – равновесная концентрация реагента на поверхности; d – толщина диффузионного слоя.

Очевидно, что управлять скоростью роста можно, изменяя толщину диффузионного слоя d при прочих равных условиях (рис.1). Так как прямые методы измерения отсутствуют, можно воспользоваться уравнением для обтекания пластины потоком жидкости:

$$D = 0,59d_0(D/\gamma)^{0,33}, \quad (1)$$

где d_0 – толщина пограничного слоя; γ – кинематическая вязкость (для H_2 $\gamma = 12,3 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

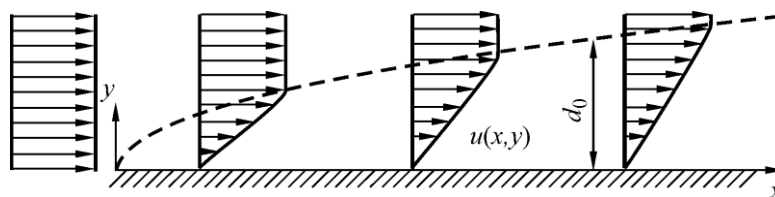


Рис.1. Схема развития динамического пограничного слоя на плоской пластине при ламинарном течении среды

Вследствие близости значений коэффициентов диффузии и кинематической вязкости для газов толщина пограничного слоя практически равна толщине газодинамического слоя:

$$d_0 = 5,6 (l/u)^{0,5}, \quad (2)$$

где l – размер подложки; u – скорость обтекания.

Для газов справедливость уравнения (2) определяется величиной числа Рейнольдса. Верхнее ограничение требует соблюдения условия ламинарности потока, которое выполняется при $Re < 2800$. Ограничение снизу обусловлено областью малых чисел Re , когда теряется само представление о пограничном слое в силу нарушения основных допущений, используемых при решении уравнения Навье–Стокса. Для реальной МОС-гидридной технологии значения скорости обтекания и числа Рейнольдса являются приемлемыми для использования модели пограничного слоя. Уравнение (2) показывает возможность снижения d_0 от нескольких десятков сантиметров до 0,5–1 мкм за счет увеличения скорости обтекания пластины. Однако для этого требуется увеличение расходов рабочей газовой смеси на 2–3 порядка (что трудно достижимо).

В результате анализа полученных данных МОС-метода по скорости роста соединений $A^{III}B^V$ в координатах $\ln v = f(1/\Delta Z)$ обнаружена прямая зависимость скорости роста от пересыщения ΔZ . Значение кажущейся энергии активации равно 60–90 Дж/моль. Это значение соответствует слабым ван-дер-ваальсовским связям, и можно считать, что в данном режиме на поверхности кристаллизации хемосорбированный слой отсутствует. Говорить о вкладе поверхностной диффузии также не приходится, так как в области высоких температур (более 1000 °С) скорость поверхностной диффузии достаточно высока и не может создать энергетических ограничений. На основании этого можно предположить, что при образовании кристаллической поверхности GaN при МОС-гидридной эпитаксии имеет место «ждущий» режим, когда молекулы МОСGa физически адсорбируются на свободные связи поверхности, восстанавливаются до элементарного галлия, который, в свою очередь, захватывает из газовой фазы аммиак или атомарный азот.

Уменьшить толщину пограничного слоя при эпитаксии GaN можно путем замены газа-носителя водорода на азот, кинематическая вязкость которого равна $1,7 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что

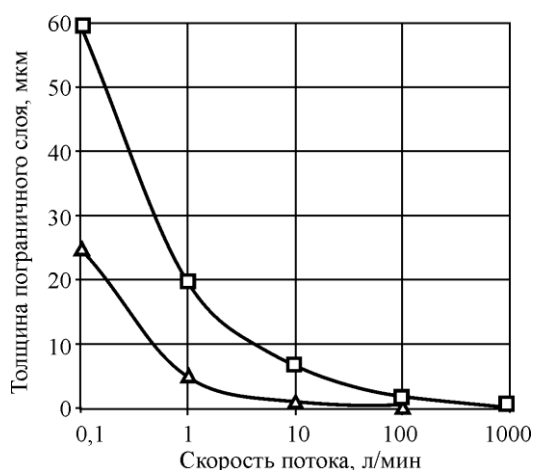


Рис.2. Изменение толщины пограничного слоя от скорости потока газовой смеси для водорода (□) и азота (Δ)

почти на порядок меньше, чем у водорода. Это позволяет в аналогичных условиях увеличить скорость роста в 2,7 раза (рис.2).

Более эффективным способом повышения скорости роста и однородности свойств может служить вращение подложки во время эпитаксии. Согласно современным теоретическим представлениям, течение газа вблизи вращающегося диска является трехмерным. Слой, непосредственно прилегающий к диску, увлекается и отбрасывается на периферию, а взамен него в осевом направлении поступает свежая смесь из объема реактора.

Как показано на рис.3, при увеличении скорости вращения происходит прижимание потока к подложке, уменьшение тол-

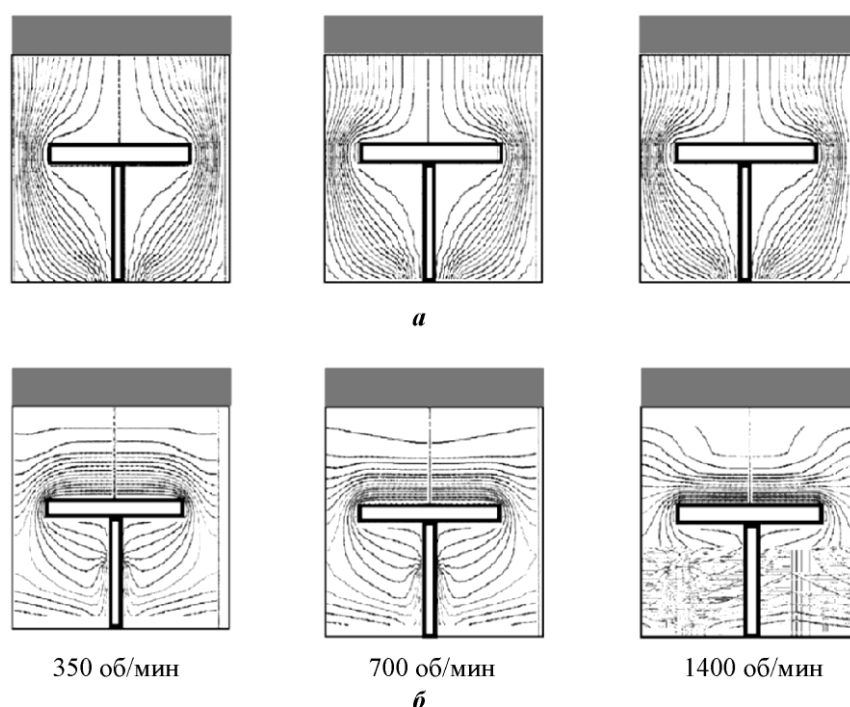


Рис.3. Влияние скорости вращения подложкодержателя на распределение газового потока (а) и температуры (б)

щины диффузного приповерхностного слоя. При этом направление распространения потока из вертикального меняется на радиальное центростремительное. Толщина приповерхностного диффузионного слоя, в котором происходит изменение направления движения, зависит от скорости вращения подложкодержателя и скорости потока газовой смеси. При постоянном значении скорости газовой смеси толщина ее приповерхностной области уменьшается с увеличением скорости вращения подложкодержателя. Увеличение скорости вращения подложки должно приводить к увеличению градиента температуры в вертикальном направлении (повышение пересыщения), а значит, к увеличению скорости роста, а также к повышению однородности температуры и газового потока по поверхности подложки.

При вращении создается тангенциальная составляющая потока, превышающая скорость обтекания невращающейся пластины. Величина пограничного слоя в этом случае зависит только от угловой скорости и не изменяется в радиальном направлении:

$$d_0 = 3,6(\gamma / w)^{0,5}, \quad (3)$$

где w – угловая скорость вращения (рад/с).

Для диска, вращающегося с числом оборотов до 3000 мин^{-1} , число Рейнольдса не превышает 2500, т.е. условие ламинарности не нарушается. Величина толщины пограничного слоя в водороде для неподвижного ($u = 8 \text{ см/мин}$) и вращающегося ($w = 1500 \text{ мин}^{-1}$) пьедесталов, определенная по уравнениям (2) и (3), составляет 1,1 мм и 1,5 мкм соответственно (а в азоте в несколько раз ниже).

Эксперимент и обсуждение результатов. Эксперименты по эпитаксии GaN проводились с вращающимся пьедесталом на установке D-180 (VEECO, США) с вертикальным реактором. Основой установки D-180 является запатентованный реактор «TurboDisk®», представляющий собой реактор вертикального типа с горизонтальным расположением подложкодержателя, который вмещает в себя до 6 подложек сапфира

диаметром 50–60 мм. Геометрия реактора в сочетании с высокой скоростью вращения подложкодержателя и оптимальным газовым потоком способствует равномерному распределению газовой смеси без возникновения областей турбулентных потоков. Реактор оборудован системой подачи газовой смеси «FlowFlange®», особенностью которой является раздельная подача гидридных и алкильных компонент по зонам относительно диаметра реактора, как показано на рис.4.

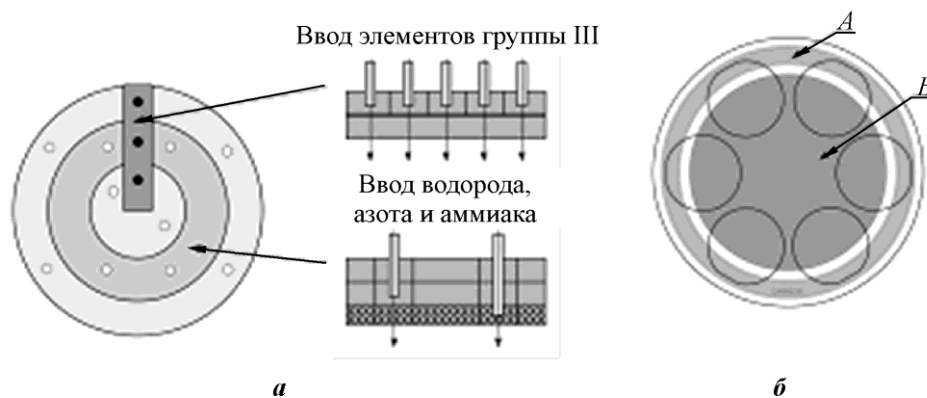


Рис.4. Конструкторские элементы установки D-180: а – система подачи газовой смеси «FlowFlange®» (вид сверху и в разрезе); б – вид подложкодержателя (А) и нагревателя (В)

Такая система позволяет получать и точно контролировать равномерность распределения и однородность потока газовой смеси, что является условием для достижения равномерности скоростей роста, уровня легирования и свойств растущих слоев по поверхности пластины.

Нагрев подложкодержателя осуществляется с помощью двухзонного резистивного нагревателя. Независимое управление температурой в этих двух зонах позволяет обеспечить однородность температуры по площади подложкодержателя для создания одинаковых условий роста на всех подложках и по поверхности каждой из них в одном ростовом цикле.

Установка позволяет использовать до десяти различных источников МОС. Контейнеры с МОС помещены в термостаты для поддержания определенной температуры смеси. Температура термостатов поддерживается с погрешностью $\pm 0,1$ °. Источники МОСGa поддерживаются при температуре +5 °С, Al и In – при +20 °С, а источник Mg – при +25 °С. Перенос веществ осуществляется при пропускании газа-носителя через источник МОС, при этом происходит испарение МОС и дальнейшая его транспортировка с газом-носителем в реактор. Упрощенная газовая схема установки Veeco D-180 представлена на рис.5.

Система реактора оборудована вакуумным загрузочным боксом, что позволяет оперативно производить загрузку-выгрузку при минимальной вероятности загрязнения реактора из внешней среды. Реактор выполнен из нержавеющей стали с системой охлаждения стенок и крышки реактора, а также системой контроля температуры теплоотводящей панели в диапазоне 45–50 °С, что препятствует разложению МОС и накоплению продуктов распада. Регулирование давления в реакторе осуществляется системой откачки, которая состоит из высокопроизводительного вакуумного насоса «Ebara». При помощи автоматической заслонки давление в реакторе может быть поддержано в широком диапазоне 50–600 мм рт. ст.

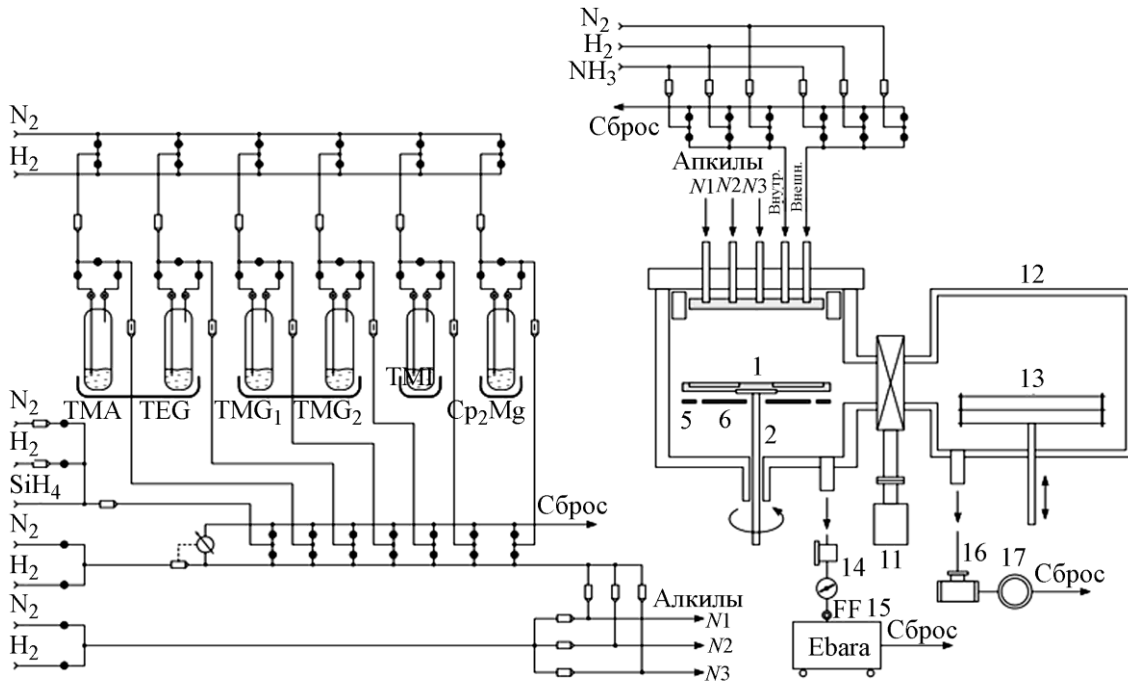


Рис.5. Газораспределительная схема установки D-180: 1 – подложкодержатель; 2 – вращающийся шток; 3 – фланец; 4 – рубашка фланца; 5 – внешний нагреватель; 6 – внутренний нагреватель; 7 – ввод газовой смеси и металлоорганики; 8 – охлаждаемая крышка реактора; 9 – охлаждаемые стенки реактора; 10 – заслонка; 11 – управление заслонкой; 12 – загрузочный бокс; 13 – держатель пластин; 14 – заслонка; 15 – высокопроизводительный насос; 16 – турбовакуумный насос; 17 – форвакуумный насос

Сопоставление полученных зависимостей скорости роста от концентрации лимитирующего агента (МОСGa) для стационарного и динамического режимов наращивания позволяет кроме повышения однородности выявить две основные особенности.

Во-первых, скорость наращивания эпитаксиального слоя на вращающемся пьедестале в 2 раза выше по сравнению со стационарным случаем. Во-вторых, на графике « $v_{\text{роста}} - P_{\text{МОСGa}}$ » для вращающегося пьедестала имеется два характерных участка: область с линейной зависимостью скорости роста от концентрации МОСGa и область, где скорость роста близка к насыщению (рис.6).

Для наращивания на стационарном пьедестале для всего диапазона использованных концентраций МОСGa скорость роста пропорциональна парциальному давлению $v_{\text{роста}} \sim P_{\text{МОСGa}}^n$, где показатель степени n равен единице, что хорошо согласуется с выводом о диффузионном режиме наращивания.

Повышение скорости роста на диффузионном участке (см. рис.6, кривая 3) в случае синтеза нитрида галлия на вращающемся пьедестале обусловлено существенным форсированием условий массопереноса, которое имеет место при вращении подложки

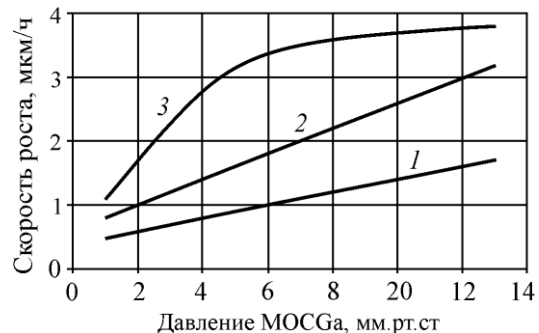


Рис.6. Зависимость скорости роста слоя GaN в водороде на стационарном и вращающемся пьедестале от парциального давления МОСGa: 1 – стационарный; 2 – 1500 об/мин; 3 – 3000 об/мин

со скоростью 1000–3000 об/мин, за счет значительного снижения толщины газодинамического пограничного слоя. Появление участка насыщения при больших скоростях вращения на этом графике свидетельствует о возможном переходе из диффузионной области наращивания в кинетическую, где скорость роста слабо зависит от концентрации поступающих реагентов и кристаллизация лимитируется поверхностными процессами.

Анализ свойств полученных в режиме форсирования массопереноса эпитаксиальных структур на основе нитрида галлия показал, что достигается однородность по толщине слоя на пластине $\pm 2\%$, а в процессе на шести пластинах $\pm 5\%$. Разброс концентрации носителей заряда не превышает 10%. Обнаружена высокая воспроизводимость и однородность состава твердых растворов InGaN.

Заключение. Форсируя массоперенос в реакторе путем вращения пьедестала в любом процессе можно достичь кинетического предела скорости роста, когда зависимость ее от геометрии реактора и концентрации реагентов становится незначительной (порядок гетерогенной реакции при эпитаксии находится между 1 и 0). Одним из следствий интенсификации массопереноса является значительное уменьшение неоднородности толщины эпитаксиальных слоев по пластине, что повышает однородность удельного сопротивления и других функциональных характеристик.

Таким образом, процесс интенсификации массопереноса позволяет на практике увеличить скорость роста, повысить однородность эпитаксиальных слоев и создает возможность получения совершенных слоев GaN и гетероструктур на его основе с высокими функциональными характеристиками.

Литература

1. Туркин А.Н., Юнович А.Э. Научные и технологические новости на нитридном направлении в России // Полупроводниковая светотехника. – 2013. – № 6. – С. 28, 29.
2. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. – 1998. – Т. 32. – N 1. – С. 3–18.
3. Васильев А., Данилин В., Жукова Т. Новое поколение полупроводниковых материалов и приборов: через GaN к алмазу // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2007. – № 4. – С. 68–76.
4. Гольцова М.А. Международная конференция IEDM 2011. Самые быстрые, самые небольшие, самые необычные микросхемы. Ч.2 // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2012. – № 2. – С. 92–100.
5. Выращивание эпитаксиальных слоев AlGaIn и сверхрешеток AlGaIn/GaN методом газовой эпитаксии из металлоорганических соединений / В.В. Лундин, А.В. Сахаров, А.Ф. Цацульников и др. // ФТП. – 2004. – Т. 38. – Вып. 6. – С. 705–709.
6. Бобровников И.А., Ивонин И.В., Новиков В.А., Преображенский В.В. Теоретические и экспериментальные исследования поверхностных процессов при молекулярной эпитаксии нитрида галлия // ФТП. – 2009. – Т. 43. – Вып. 3. – С. 422–428.
7. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя: пер. с нем. – М., 1974. – 84с.

Статья поступила
3 февраля 2015 г.

Вигдорович Евгений Наумович – доктор технических наук, профессор кафедры инновационных технологий приборостроения Московского государственного университета приборостроения и информатики, лауреат Государственной премии СССР. *Область научных интересов:* материаловедение и технология полупроводников. **E-mail:** evgvig@mail.ru