

08.2

Рост пленок SiC, AlN и GaN на кремниевых изделиях произвольной геометрии для микроэлектромеханических применений

© Т.Т. Кондратенко¹, А.С. Гращенко^{2,3}, А.В. Осипов³, А.В. Редьков^{2,3}, Е.В. Убийвовк³, Ш.Ш. Шарофидинов⁴, С.А. Кукушкин^{2,3}

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 15 марта 2023 г.

В окончательной редакции 15 марта 2023 г.

Принято к публикации 3 апреля 2023 г.

Предложена методика формирования эпитаксиальных пленок карбида кремния, нитридов галлия и алюминия на поверхности изделий из кремния непланарной геометрии. С ее помощью на поверхности кремниевого кольца выращена гетероструктура GaN/AlN/SiC/Si. Образцы изучены методами сканирующей электронной микроскопии, а также рамановской и энергодисперсионной спектроскопии. Показано, что предварительное нанесение на кремний слоя SiC методом замещения атомов, при котором независимо от локальной кристаллографической ориентации поверхности подложки неизбежно формируются фасетки из граней (111), позволяет эффективно осуществлять рост последующих слоев III-нитридов как вюрцитного, так и сфалеритного типа на кремниевых изделиях.

Ключевые слова: GaN, AlN, SiC, кремний, метод замещения атомов, МЭМС.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.11.55529.19555

В [1–3] была разработана технология формирования непланарных эпитаксиальных структур кремния с однородным распределением электрофизических и структурных параметров (толщины слоя, удельного сопротивления, времени жизни носителей заряда и плотности дислокаций) по различным кристаллографическим направлениям. Применение непланарных цилиндрических p – n –структур в высоковольтных мощных силовых выпрямительных диодах обеспечивает снижение прямого падения напряжения на приборе на 15–20%, снижение величины токов утечки в 2–3 раза, уменьшение габаритов системы охлаждения в 3–5 раз, а также приводит к существенному снижению теплового сопротивления конструкции корпуса прибора по сравнению с планарными аналогами. Для создания подобных p – n –структур авторы работ [1–3] в качестве подложки использовали полые тонкостенные цилиндрические образцы, которые были вырезаны из монокристаллического кремния, выращенного методом Чохральского. Затем на их поверхность в специально разработанном реакторе [1–3] методом газовой эпитаксии осаждался кремний, плотность дислокаций в котором находилась в пределах 10^2 – 10^4 см⁻² [1,3]. Это свидетельствует о весьма большой перспективности данного подхода.

В связи с этими исследованиями возникает следующий закономерный вопрос. Возможно ли создать на подобной профилированной цилиндрической подложке непланарные слои широкозонных полупроводников: таких соединений, как карбид кремния (SiC), нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN) и твердый рас-

твор AlGaN? Эта задача несравнимо сложнее задачи выращивания планарных эпитаксиальных пленок этих веществ на кремниевой подложке ориентации (111). В данном случае препятствием к росту эпитаксиальных структур является не только большая разница параметров решеток подложки Si и перечисленных выше полупроводниковых соединений, составляющая 19–20%, но и существенное различие их симметрии, особенно боковой поверхности кремниевого цилиндра, образованной участками атомных плоскостей различных кристаллографических направлений $\{hkl\}$. Казалось бы, данная задача не может быть решена в принципе, поскольку для эпитаксиального роста пленок AlN и GaN необходима грань (111). Даже в том случае, когда необходимо вырастить полуполярные слои AlN и GaN на поверхности Si (100), ее предварительно травят с целью формирования фасеточных граней (111), расположенных под определенным углом к плоскости (100) [4]. Однако если первоначально на поверхности профилированной цилиндрической подложки Si сформировать эпитаксиальный слой SiC не методом химического газозащитного осаждения [5], а методом согласованного замещения атомов [6], данная проблема (пусть и не сразу) может быть решена. В работах [6–8] было показано, что независимо от исходной ориентации кремниевой подложки в процессе роста SiC в качестве одной из плоскостей обязательно образуется плоскость (111). Так, при росте SiC на плоскости (111) Si в процессе замещения полностью преобразуется в плоскость (111) SiC. Грань (100) Si при конверсии превращается в грань SiC, состоящую

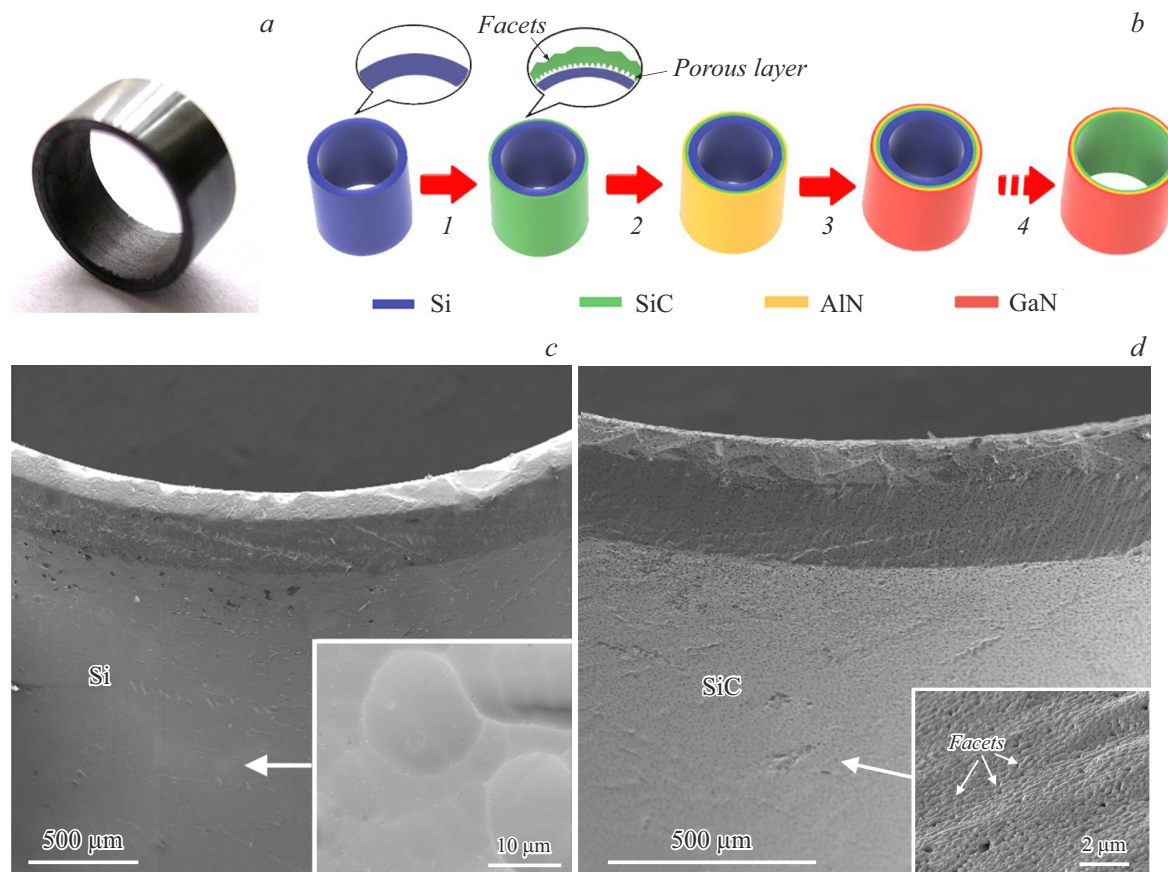


Рис. 1. *a* — фотография используемой кремниевой цилиндрической подложки (КЭФ $\langle 111 \rangle$). *b* — схема процесса нанесения гетероструктуры на нее: 1 — рост буферного слоя SiC методом замещения атомов с образованием фасеток $\langle 111 \rangle$, 2, 3 — нанесение слоев AlN и GaN методом ХГЭ, 4 — опциональное удаление слоя кремния путем химического травления для получения свободностоящей кольцеобразной гетероструктуры GaN/AlN/SiC (цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи). *c, d* — СЭМ-изображения поверхности исходного кольца из кремния и нанесенного методом замещения атомов слоя SiC соответственно. На вставках (части *c, d*) показаны микроструктура поверхности и формирующиеся фасетки.

из множества фасеток, напоминающих пилообразные структуры, боковые грани которых покрыты плоскостями $\langle 111 \rangle$. Угол между направлением грани $\langle 100 \rangle$ и гранями $\langle 111 \rangle$ составляет $54^\circ 44'$. Первоначально гладкая поверхность Si $\langle 110 \rangle$ превращается в поверхность SiC, покрытую призмобразными фигурами роста, одна из сторон которых является гранью $\langle 111 \rangle$, а другая — гранью $\langle 11\bar{1} \rangle$. При этом угол между гранью $\langle 111 \rangle$ SiC и исходной гранью $\langle 110 \rangle$ Si составляет $35^\circ 26'$. Подробное описание морфологии этих граней можно найти в работах [6–8]. Другой ключевой особенностью метода согласованного замещения атомов является образование в приповерхностной области (между слоем SiC и Si) пористого подслоя [9], который позволяет демпфировать упругие напряжения, вызванные рассогласованием решеток и коэффициентов термического расширения.

Эти две особенности, по нашему мнению, могут позволить выращивать на профилированной поверхности Si гетероструктуры AlN, GaN и ряд других кристаллов, имеющих как вюрцитную, так и сфалеритную кристаллическую решетку. Действительно, симметрия призм, огра-

ненных фасетками $\langle 111 \rangle$, характерна как для кубической симметрии, так и для гексагональных кристаллов, т. е. их симметрия не вырождена. Это означает, что на данных поверхностях могут расти кристаллы как с кубической симметрией, так и с гексагональной. И зависит это будет от термодинамических условий, т. е. от температуры и плотностей падающих потоков компонентов, из которых растет слой. Это открывает совершенно новые перспективы для выращивания гексагональных полупроводниковых кристаллов, которые и предполагалось экспериментально прояснить в ходе выполнения данного исследования.

В связи с этим основной целью работы является экспериментальная проверка принципиальной возможности реализации такого подхода для синтеза пленок SiC и пленок соединений AlN и GaN на поверхности изделия сложной (непланарной) формы из монокристаллического Si.

В качестве изделия было выбрано полое кремниевое кольцо диаметром 7 mm и высотой 10 mm (рис. 1, *a*), выращенное из кремния марки КЭФ-0.02 (кремний, леги-

Условия синтеза слоев AlN и GaN

Слой	Поток Ar, ml/min	Поток NH ₃ , ml/min	Поток HCl, ml/min		Температура роста, °C	Время роста, min	Оценочная толщина слоя, μm (по данным СЭМ)
			через Al	через Ga			
AlN	4	1.5	200	0	1050	1	~ 3.5
GaN			0	100			~ 9

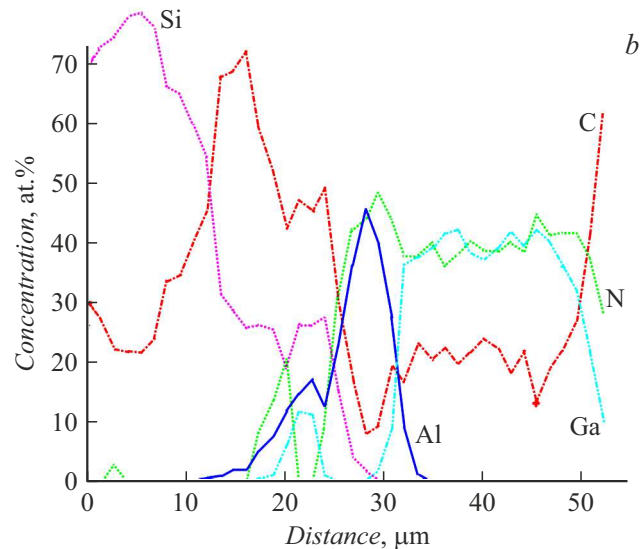
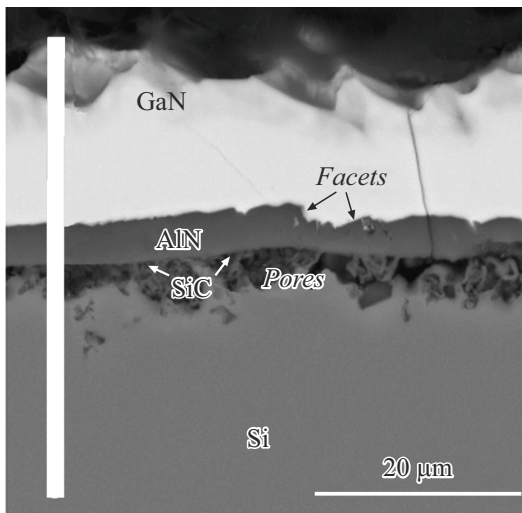


Рис. 2. *a* — СЭМ-изображение скола образца и выращенных слоев GaN/AlN/SiC/Si (видно формирование фасеток в слоях AlN и GaN). *b* — оценочный состав образца, измеренный методом энергодисперсионной спектроскопии вдоль отмеченной на СЭМ-изображении линии.

рованный фосфором) *n*-типа проводимости по методике, детально описанной в патенте [2]. Кольцо было подвергнуто абразивной полировке при помощи алмазной пасты с последующей химико-динамической полировкой в смеси плавиковой (HF) и азотной (HNO₃) кислот. Отметим, что ввиду кольцевой геометрии поверхность образца демонстрировала практически все возможные кристаллографические направления. Затем в приповерхностной области кольца методом замещения атомов [6–8] был сформирован слой карбида кремния толщиной 110 nm (рис. 1, *b*). Синтез SiC осуществлялся при температуре 1290°C, давлении 2.3 Торг и суммарном потоке газов CO и SiH₄ 12 SLM. Соотношение потоков CO и SiH₄ в процессе составляло 1:0.12. Затем на сформированном слое SiC методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) [10], обеспечивающим большие скорости роста, были последовательно выращены слои нитрида алюминия и нитрида галлия (рис. 2, *a*). Условия, при которых проводился рост слоев методом ХГЭ, а также оценки толщин полученных слоев (по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)) представлены в таблице.

На приведенных изображениях (рис. 1, *c, d*) видны структура и морфология исходной поверхности кремния

и нанесенного слоя SiC. На вставке к рис. 1, *d* хорошо различаются образовавшиеся после роста SiC фасетки, характерные для метода замещения атомов [6–8]. На рис. 2, *a* представлено СЭМ-изображение скола образца после синтеза слоев нитридов алюминия и галлия, и на нем также видны сформированные фасетки как в слое AlN, так и в слое GaN. На рис. 2, *b* представлены данные по оценке состава методом энергодисперсионной спектроскопии, подтверждающие элементный состав слоев. Отметим, что повышенное содержание углерода в приповерхностной области может быть следствием пробоподготовки образца для СЭМ. Рамановские спектры, измеренные с помощью спектрометра Witec Alpha 300R, демонстрируют наличие основных линий кремния (521 cm⁻¹), карбида кремния (796 cm⁻¹), нитрида алюминия (657 cm⁻¹) и нитрида галлия (567 cm⁻¹) и также подтверждают структуру и состав последовательно нанесенных слоев.

Таким образом, в работе предложена и успешно реализована на практике методика покрытия трехмерных изделий из кремния сложной геометрии слоями GaN, AlN и SiC. Показано положительное влияние фасеток на поверхности SiC (111), формирующихся при синтезе ме-

тодом замещения атомов. Отметим, что помимо использования в качестве подложки для синтеза слоев III-N нанесенный слой SiC может играть и самостоятельную роль в качестве мембраны, элемента микроэлектромеханических систем (МЭМС) или защитного покрытия для кремния (являющегося значительно более мягким). Также при необходимости после нанесения всех слоев исходная заготовка из кремния может быть стравлена [11], что позволяет получить свободностоящую гетероструктуру или мембрану GaN/AlN/SiC с заданной трехмерной геометрией. Полученные результаты открывают новые возможности для создания МЭМС-приборов на основе широкозонных полупроводников и их совмещения с кремниевой технологией.

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования УНУ „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ (ИПМаш РАН, Санкт-Петербург).

Финансирование работы

А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин и А.В. Редьков выполнили свою часть работы при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГПУ ИПМаш РАН по контракту № FFNF-2021-0001, А.В. Осипов выполнял свою часть работы при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по контракту СПбГУ № 94033852.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.С. Гришко, Т.Т. Кондратенко, В.В. Митин, С.Н. Чигир, Изв. вузов. Материалы электронной техники, № 2, 32 (2005).
- [2] Л.В. Кожитов, В.В. Митин, Т.Т. Кондратенко, В.В. Чинаров, А.С. Гришко, Т.В. Симонова, В.В. Крапухин, *Способ получения непланарных эпитаксиальных структур кремния методом газофазной эпитаксии и устройство для его осуществления*, патент № RU 2290717 (опубл. 27.12.2006).
- [3] А.С. Гришко, Т.Т. Кондратенко, В.В. Митин, С.В. Август, В.В. Симонова, Изв. вузов. Материалы электронной техники, № 1, 27 (2005).
- [4] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, S.N. Rodin, Rev. Adv. Mater. Sci., **38** (1), 75 (2014).
- [5] S. Nishino, J.A. Powell, H.A. Will, Appl. Phys. Lett., **42** (5), 460 (1983). DOI: 10.1063/1.93970
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Конденсированные среды и межфазные границы, **24** (4), 406 (2022). DOI: 10.17308/kemf.2022.24/10549
- [7] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, J. Phys. D: Appl. Phys., **47** (31), 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [8] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, I.P. Soshnikov, Rev. Adv. Mater. Sci., **52**, 29 (2017). http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_15217/05_15217_kukushkin.pdf
- [9] А.В. Редьков, А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, К.П. Котляр, А.И. Лихачев, А.В. Нашекин, И.П. Сошников, ФТТ, **61** (3), 433 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47232.265 [A.V. Redkov, A.S. Grashchenko, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, K.P. Kotlyar, A.I. Likhachev, A.V. Nashchekin, I.P. Soshnikov, Phys. Solid State, **61**, 299 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419030272].
- [10] Ш.Ш. Шарофидинов, С.А. Кукушкин, А.В. Редьков, А.С. Гращенко, А.В. Осипов, Письма в ЖТФ, **45** (14), 24 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.14.48018.17841 [Sh.Sh. Sharofidinov, S.A. Kukushkin, A.V. Red'kov, A.S. Grashchenko, A.V. Osipov, Tech. Phys. Lett., **45**, 711 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019070277].
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.В. Редьков, ФТП, **51** (3), 414 (2017). DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44218.8368 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, A.V. Red'kov, Semiconductors, **51**, 396 (2017). DOI: 10.1134/S1063782617030149].