

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 537.9; 539.23

**Амбарцумов Михаил Георгиевич, Алтахов Александр Сергеевич,
Тарала Виталий Алексеевич, Мартенс Владимир Яковлевич,
Лисицын Сергей Викторович**

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ PEALD ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДЛИТЕЛЬНОСТЯХ ПЛАЗМЕННОЙ ЭКСПОЗИЦИИ

Пленки нитрида алюминия выращивались методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения. Анализировалось влияние длительности стадии плазменной экспозиции на состав, микроструктуру и значение толщины пленки выращенной за один цикл. Полученные образцы исследовались методами ИК-спектроскопии, эллипсометрии и рентгенофазового анализа. Было установлено, что в исследуемых условиях толщина пленки AlN увеличивается за один цикл процесса осаждения на величину не более 0,12 нм. Кроме этого, было обнаружено, что синтез кристаллических пленок нитрида алюминия возможен при длительностях плазменной экспозиции более 20 с.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, пленки нитрида алюминия, эллипсометрия, ИК-поглощение, рентгеноструктурный анализ

**Mikhail Ambartsumov, Alexander Altakhov, Vitaly Tarala, Vladimir Martens, Sergey Lisitsyn
GROWTH OF ALUMINUM NITRIDE THIN FILMS VIA PEALD WITH VARIOUS
PLASMA EXPOSITION DURATIONS**

Films of aluminum nitride were grown by the method of plasma-activated ALD. The impact of duration of plasma exposure stage on the growth rate, composition and microstructures was analyzed. These samples were examined by IR spectroscopy, ellipsometry and X-ray analysis.

It was found that, film thickness of AlN increases by the amount not more than 0.12 nm per cycle. Furthermore, it was found that the synthesis of crystalline films of aluminum nitride is possible under plasma exposure durations longer than 20 seconds.

Key words: atomic layer deposition, the aluminum nitride film, ellipsometry, IR absorption, X-ray analysis

Нитрид алюминия (AlN) является материалом с большой шириной запрещенной зоны (6,2 эВ) [1], высокой химической инертностью и теплопроводностью (320 Вт/м·К) [2]. Тонкие пленки AlN перспективны для изготовления холодных катодов [3-5], буферных слоев [6], диэлектрических и пассивирующих покрытий [7-9], а так же в создании газовых сенсоров [10, 11], УФ светодиодов и фотодетекторов [12, 13].

Для выращивания пленок AlN применяют различные методы синтеза: химическое осаждение из газовой фазы (CVD – Chemical Vapor Deposition) [14], плазмохимическое осаждение (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [15], магнетронное распыление (MS – Magnetron Sputtering) [16], молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE – Molecular Beam Epitaxy) и атомно-слоевое осаждение (ALD – Atomic Layer Deposition) [17].

Метод плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения (или PEALD – Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition) представляет интерес тем, что с его помощью можно контролировать с высокой точностью толщину пленки и радикально снизить температуры синтеза благодаря увеличению хи-

мической активности реагентов. Кроме того, применительно к осаждению пленок нитрида алюминия, PEALD позволяет использовать в качестве источника азота не только плазму, образованную аммиаком, который является токсичным и взрывоопасным газом, но и плазму газовой смеси азота и водорода.

Целью наших исследований было определить влияние длительности плазменной экспозиции на кинетику роста, состав и микроструктуру пленок нитрида алюминия, осаждаемого методом атомно-слоевого осаждения.

Эксперимент. Для осаждения пленок AlN использовалась установка PEALD TFS-200 производства компании Veeco (Финляндия). Рабочая частота ВЧ-генератора составляла 13,56 МГц. Все эксперименты проводились при мощности ВЧ-излучения (W) 200 Вт. Пленки выращивались на подложках монокристаллического кремния (111). После загрузки подложек в реактор при помощи форвакуумного насоса создавалось разряжение, при котором давление не превышало 10 Па. Затем для вентиляции камеры реактора и самого реактора, включали подачу азота. Расход азота через камеру реактора (R_k) составлял $200 \text{ см}^3/\text{мин}$, а через реактор (R_r) – $300 \text{ см}^3/\text{мин}$. При фиксированных значениях R_k и R_r выполняли нагрев реактора до температуры $280 \text{ }^\circ\text{C}$. Через 60 минут после выхода на температурный режим, поверхность подложки в течение 1 минуты обрабатывали плазмой газовой смеси водорода ($R_{H_2} = 80 \text{ см}^3/\text{мин}$) и азота ($R_{N_2} = 20 \text{ см}^3/\text{мин}$). Плазма этой газовой смеси использовалась в качестве источника азота в циклическом процессе осаждения пленки. После этого производился циклический процесс подачи реагентов в реактор (рис. 1). В качестве источника алюминия использовали триметилалюминия (ТМА). Испаритель с ТМА был термостатирован при температуре $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Длительность импульса подачи ТМА (τ_{TMA}) в экспериментах составляла 0,05 с. Значение длительности стадии продувки реактора после обработки подложки в парах ТМА (τ_{PUR}) составляла 30 с, а значение длительности стадии экспозиции подложки плазмой газовой смеси водорода и азота (τ_{PE}) изменялась от 3 до 30 с. Длительность стадии вентиляции реактора после плазменной экспозиции (τ_{PR}) во всех экспериментах составляла 10 с.

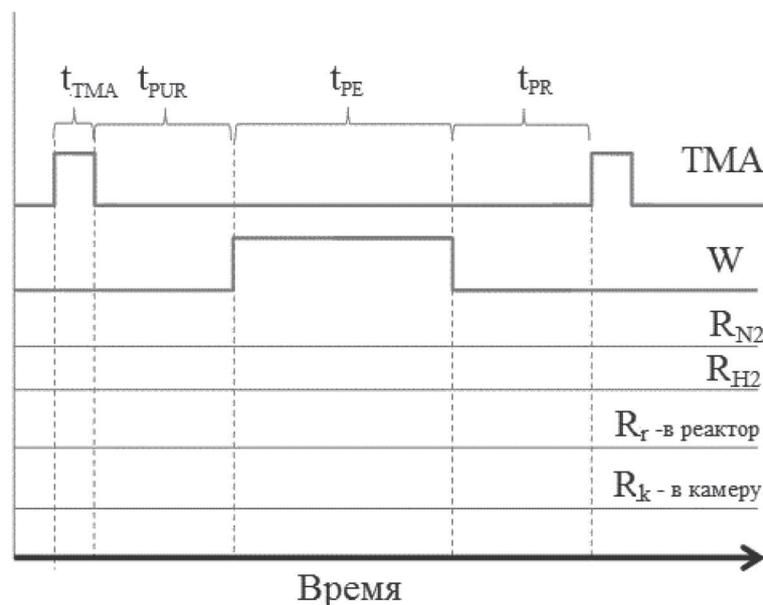


Рис. 1. Пояснения к описанию процесса осаждения

Показатель преломления (n) и толщину пленки AlN (h) измеряли при помощи спектрального эллипсометра SE-800 (Sentech (Германия)). Скорость роста пленки оценивали как отношение ее толщины к количеству циклов осаждения. Оценка химического состава выращенной пленки осуществ-

влялась по спектрам ИК-поглощения, полученным при помощи ИК-Фурье спектрометра ФСМ-1201 (ООО «Инфраспек» (Россия)). Для исследования фазового состава пленок применяли рентгеновский дифрактометр SmartLab (Rigaku (Германия)).

Обсуждение результатов. Проведенные ранее исследования процессов осаждения пленок нитрида алюминия при температурах в диапазоне от 150 до 280 °С показали [18], что при прочих равных условиях увеличение длительности стадии продувки реактора (τ_{PUR}) ведет к снижению толщины пленки, выращенной за один цикл (V). Наиболее существенные изменения V наблюдались при $\tau_{PUR} < 10$ с. При длительностях τ_{PUR} от 20 до 30 с существенных изменений в значениях V обнаружено не было. Принимая во внимание, что в режимах атомно-слоевого осаждения V не зависит от τ_{PUR} то в данной работе длительность стадии продувки реактора после подачи ТМА принята равной 30 с.

Что касается влияния длительности стадии плазменной экспозиции на V пленки нитрида алюминия, то, как показано на рис. 2, с повышением τ_{PE} с 3 до 10 с значение V увеличивалось. Предположительно, это было связано с долей молекул и радикалов ТМА адсорбированных на поверхности подложки и вступивших в химическое взаимодействие с частицами плазмы. По нашему мнению, увеличение скорости роста при температурах 280 °С обусловлено этими причинами.

По нашему мнению, с повышением τ_{PE} с 3 до 30 секунд эффективность плазменной экспозиции возрастает, что приводит к уменьшению доли радикалов CH_x , «зарастающих» в объеме пленки, и, как результат, к повышению ее плотности. В качестве подтверждения этого предположения служат результаты исследования зависимости значения показателя преломления (n) от условий осаждения пленок.

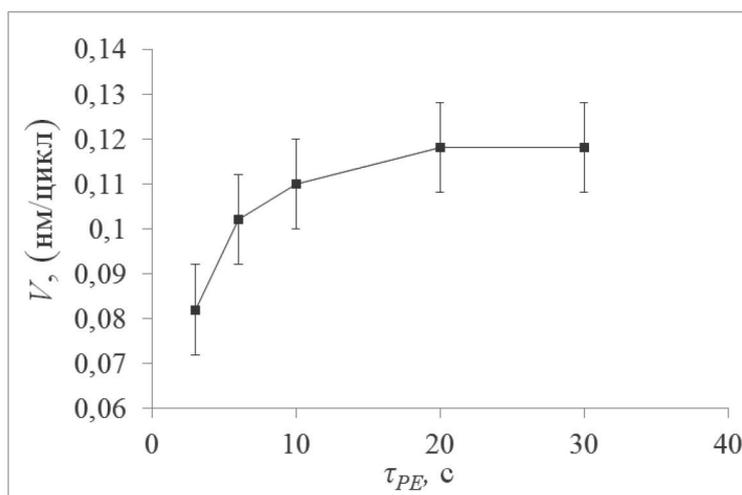


Рис. 2. Зависимости V от длительности стадии плазменной экспозиции: $\tau_{PUR} = 30$ с.

Известно, что для пленок AlN показатель преломления принимает значение в диапазоне от 1,9 до 2,1 и с уменьшением кристалличности, а следовательно и плотности, снижается. Как показано на рис. 3, в случае реализации высокотемпературных процессов (280 °С), увеличение длительности плазменной экспозиции до 6 с ведет к увеличению n с 1,93 до 1,99, после чего существенных изменений значения показателя преломления практически не происходит. Данное обстоятельство указывает на то, что наиболее существенные изменения в микроструктуре пленок AlN происходят при $\tau_{PE} < 6$ с.

Важно отметить, что у всех образцов, выращенных при температуре 280 °С, в спектрах ИК-поглощения, измеренных при угле 45 градусов, присутствовали полосы ИК-поглощения с максимумом 670–675 см⁻¹ и 890–895 см⁻¹ [15], ответственные за колебания связей Al-N (рис. 4). По всей вероятности, плечо у полосы E1(ТO) обусловлено присутствием аморфной фазы в пленке нитрида алюминия.

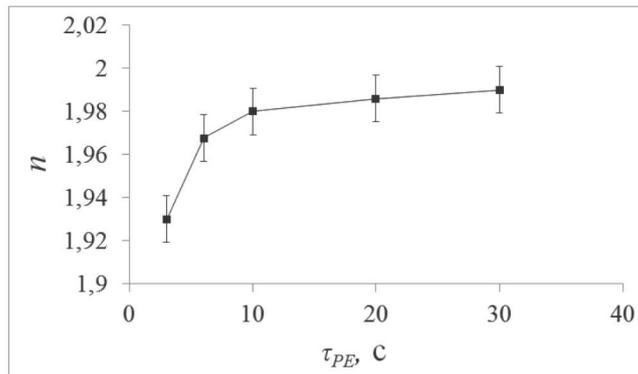


Рис. 3. Зависимости показателя преломления от длительности стадии плазменной экспозиции: $\tau_{PUR} = 30$ с

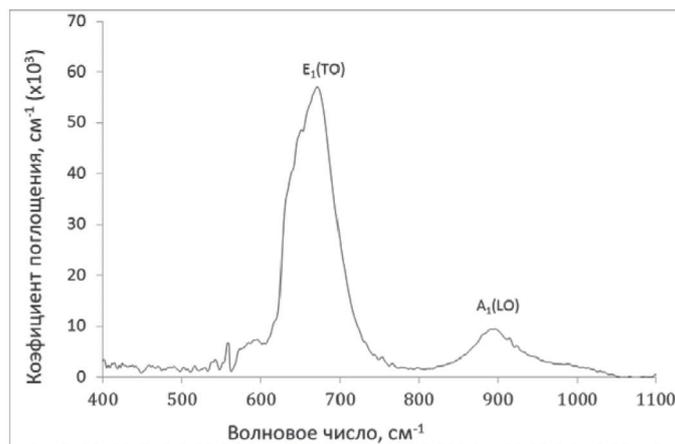


Рис. 4. Типичные спектры ИК-поглощения образцов полученных в данной работе

Как показано на рис. 5, максимальное значение коэффициента ИК-поглощения в диапазоне волновых чисел 400–1000 cm^{-1} возрастает с повышением длительности стадий плазменной экспозиции. Эти результаты хорошо коррелируют с изменением значений показателя преломления от условий осаждения и показывают путь к увеличению кристалличности пленок AlN.

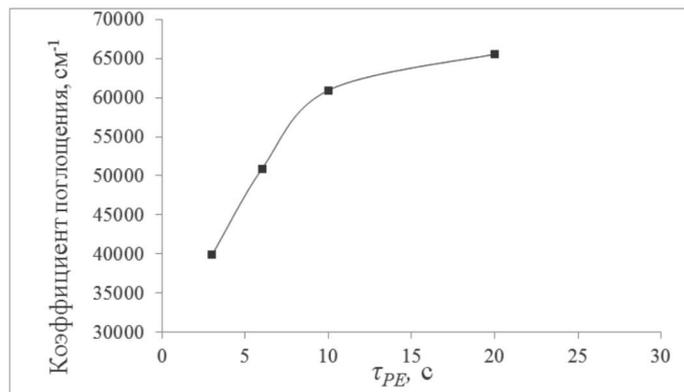


Рис. 5. Зависимость коэффициента ИК-поглощения от длительности плазменной экспозиции

На рентгенограммах образцов с коэффициентом ИК-поглощения более $55\,000\text{ см}^{-1}$ присутствовали четко выраженные рефлексы характерные для нитрида алюминия (рис. 6). Важно отметить, что кристаллиты в пленках нитрида алюминия, выращенных при температуре $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, преимущественно обладали гексагональным политипом. У образцов с коэффициентом ИК-поглощения менее $55\,000\text{ см}^{-1}$ рентгеновских рефлексов обнаружено не было.

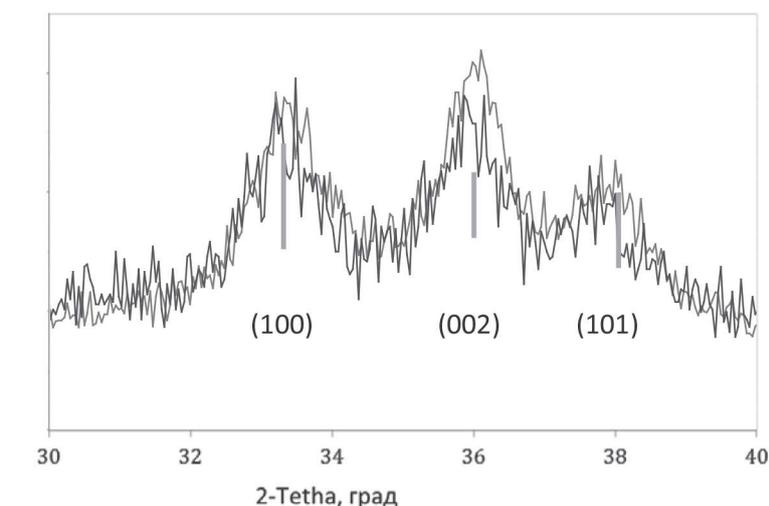


Рис. 6. Типичные рентгенограммы образцов пленок нитрида алюминия выращенных при температурах $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при длительности плазменной экспозиции 20 с

Таким образом, было установлено, что при температуре $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличение длительности стадий плазменной экспозиции более 6 с не оказывает сильного влияния на значение толщины пленки, осаждаемой за один цикл, но при этом кристаллические пленки нитрида алюминия выращиваются при длительностях плазменной экспозиции более 20 с.

Закключение. Результаты проведенных исследований зависимостей значений показателя преломления, коэффициента ИК-поглощения, XRD и скорости роста от условий осаждения показали, что кристаллические пленки AlN можно получать методом плазмоактивированного атомно-слоевого осаждения при температурах менее $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом значение V не превышает $0,12\text{ нм/цикл}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор №6369ГУ/2015, с использованием оборудования Центра коллективного пользования СКФУ.

Литература

1. Silveira E. AlN bandgap temperature dependence from its optical properties / E. Silveira, J. A. Freitas, S. B. Schujman and L. J. Schowalter // J. Cryst. Growth. 2008. Vol. 310. P. 4007–4010.
2. Junior A. F., Shanafield D. J. Thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride (AlN) ceramics // Ceramica. 2004. Vol. 50. № 315. P. 247–253.
3. Sowers A. T. Thin films of aluminium nitride and aluminum gallium nitride for cold cathode application / A. T. Sowers, J. A. Christman, M. D. Bremser, B. L. Ward and R. F. Davis // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. № 16. P. 2289–2291.
4. Nikiforov D. K., Korzhavyi A. P. and Nikiforov K. G. Modeling of charge carrier injection and emission processes in aluminum nitride-based nanostructures // Материалы Международной научно-технической конференции INTERMATIC Proc. INTERMATIC Int. Sci. Technol. Conf. 2012. Vol. 2. P. 58–60.

5. Shi, S. C. Field emission from quasisaligned aluminium nitride nanotips / S. C. Shi, C. F. Chen, H.Y. Li, J.T. Lo, Z. H. Lan, K. H. Chen and L. C. Chen // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. № 7. P. 3109–3112.
6. Chen Z. High quality AlN grown on SiC by metalorganic chemical vapor deposition / Z. Chen, S. Newman, D. Brown, R. Chung, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars and S. Nakamura // *Appl. Phys. Lett.* 2008. № 93. P. 191–906.
7. Bosund M. GaAs surface passivation by plasma enhanced atomic layer deposited aluminum nitride / M. Bosund, P. Mattila, A. Aierken, T. Hakkarainen, H. Koskenvaara, M. Sapanen, V.M. Airaksinen and H. Lipsanen // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. № 24. P. 7434–7437.
8. Chen C. Effects of an AlN passivation layer on the microstructure and electronic properties of AlGaIn/GaN heterostructures / C. Chen, D. J. Chen, Z. L. Xie, P. Han, R. Zhang, Y. D. Zheng, Z. H. Li, G. Jiao and T. S. Chen // *Appl. Phys. A.* 2008. Vol. 90. № 3, P. 447–449.
9. Sen H. Mechanism of PEALD grown AlN passivation for AlGaIn/GaN HEMTs: compensation of interface traps by polarization charges / Huang Sen, Jiang Qimeng, Yang Shu, Tang Zhikai and K.J. Chen // *Electron Device Lett.*, 2013, vol. 34, №. 2, P. 193 – 195.
10. Ivaldi, P. 50 nm thick AlN resonant microcantilever for gas sensing application / P. Ivaldi, J. Abergel, G. Arndt, P. Robert, P. Andreucci, H. Blanc, S. Hentz and E. Defay // *Frequency Control Symposium (FCS)*. 2010. P. 81–84.
11. Samman A. Platinum – aluminum nitride – silicon carbide diodes as combustible gas sensors / A. Samman, S. Gebremariam, L. Rimai, X. Zhang, J. Hangas and G. W. Auner // *J. Appl. Phys.* 2000. № 87. P. 3101–3107.
12. Taniyasu Y., Kasu M., Makimoto T. An aluminum nitride light emitting diode with a wavelength of 210 nanometers // *Nature*. 2006. № 441. P. 325–328.
13. Dung-Sheng T. Solarblind photodetectors for harsh electronics / Tsai Dung-Sheng, Lien Wei-Cheng, Lien Der-Hsien, Chen Kuan-Ming, Tsai Meng-Lin, D.G. Senesky, Yu Yueh-Chung, A.P. Pisano and He Jr Hau // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 4. P. 2628.
14. Kakanakova-Georgieva A., Nilsson D., Janzén E. High-quality AlN layers grown by hot-wall MOCVD at reduced temperature // *J. Cryst. Growth*. 2012. Vol. 338. № 1, P. 52–56.
15. Bouchkour Z. Aluminum nitride nanodots prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition on Si(111) / Z. Bouchkour, P. Tristant, E. Thune, C. Dublanche-Tixier and C. Jaoul // *Surf. Coat. Technol.* 2011. № 205. P. 586–591.
16. Pat S., Kokkokoglu M. Characterization of deposited AlN thin films at various nitrogen concentrations by rf reactive sputtering // *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 2010. Vol. 4. № 6. P. 855–858.
17. Yong Ju Lee, Sang-Won Kang. Growth of aluminum nitride thin films prepared plasma enhanced atomic layer deposition // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 446. № 2. P. 227–231.
18. Tarala V. A. Growing aluminum nitride films by plasma-enhanced atomic layer deposition at low temperatures / V. A. Tarala, A. S. Altakhov, V. Ya. Martens, S. V. Lisitsyn // *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. Vol. 652. P. 012034.
19. Ibáñez, J. Far-infrared transmission in GaN, AlN, and AlGaIn thin films grown by molecular beam epitaxy / J. Ibáñez, S. Hernández, E. Alarcón-Lladó, R. Cuscó, L. Artús, S. V. Novikov, C. T. Foxon, E. Calleja // *J. Appl. Phys.* № 104. 2008. P. 033544