

Безмасочное структурирование поверхности кремниевых подложек для нитридной эпитаксии

М. Г. Мынбаева^{1,2,*}, С. П. Лебедев¹, А. А. Лаврентьев¹, К. Д. Мынбаев^{1,3}, В. И. Николаев^{1,2,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН
Россия, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

²ООО «Совершенные кристаллы»
Россия, 194064, Санкт-Петербург,
Политехническая ул., д. 28 Литер А

³Санкт-Петербургский национальный исследовательский
университет информационных технологий, механики и оптики
Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

(Статья поступила 05.09.2013; Подписана в печать 22.04.2014)

В работе сообщается о наблюдении эффекта само-организованного структурирования поверхности кремниевых пластин в специфических условиях отжига. Данный эффект может быть использован для создания новых безмасочных способов формирования структурированных кремниевых подложек, перспективных для использования в технологии светодиодов на основе нитрида галлия и его твердых растворов.

PACS: 81.05.Ea, 81.15.Kk

УДК: 53.043

Ключевые слова: нитриды металлов III группы, кремниевая подложка, структурирование.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых технологий, направленных на удешевление производства и повышение эффективности светодиодных структур на основе нитридов III группы является актуальной задачей, поскольку будет способствовать снижению энергозатрат, связанных с освещением. Одним из ключевых факторов сокращения расходов на производство светодиодов (СД) является перспектива перехода на светодиодные чипы на основе кремниевых (Si) подложек (т. е., отказа от подложек из сапфира и карбида кремния), что, по оценкам, позволит сократить производственные расходы до 75% за счет низких цен на кремний [1]. В рамках существующих СД технологий часто используются различные методы структурирования подложки, позволяющие снизить дефектность эпитаксиальных слоев, и, таким образом, увеличить выходную оптическую мощность нитридных СД структур, наращиваемых на гетероподложках [2–5]. Особое место в разработках таких технологий занимают подходы, использующие безмасочные методы структурирования подложки, не требующие дополнительных этапов литографии и травления [6]. Одним из самых современных безмасочных методов является метод нано-формовки (*nanoimprint lithography*) [7]. Эта технология, однако, требует дорогостоящего оборудования, сопутствующих материалов и особо чистых условий, поэтому её внедрение в массовое производство светодиодов является вопросом будущего.

В рамках представляемой работы по созданию структурированных кремниевых подложек был также использован безмасочный подход. Мотивацией к проведению исследований, результаты которых представлены ниже, являлась идея реализации метода само-организованного структурирования поверхности пластин кремния, основанного на принципах гетерогенного (поверхностного) плавления, когда в условиях отжига, проводимых при температурах, меньших справочной равновесной температуры плавления объемного материала, на поверхности твердой фазы возникает слой жидкой фазы [8].

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для экспериментов использовались кремниевые пластины с кристаллической ориентацией (111). Отжиг пластин проводился в камере с высокочастотным нагревом, используемой для сублимационной эпитаксии карбида кремния [9]. Отжиги проводились в замкнутой графитовой ячейке в температурном интервале $(1300-1400) \pm 10$ °С в условиях высокого вакуума. В результате отжига были получены пластины кремния с измененной морфологией поверхности, которая задавалась процессами плавления-отвердевания.

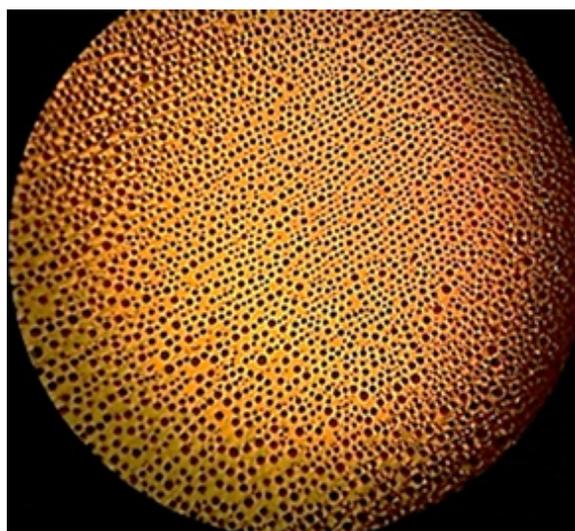
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что инициация процесса образования жидкой фазы на поверхности кремния наблюдается только в том случае, когда в ячейке отжига находится источник углерода (мелкодисперсный порошок карбида кремния высокой чистоты). На

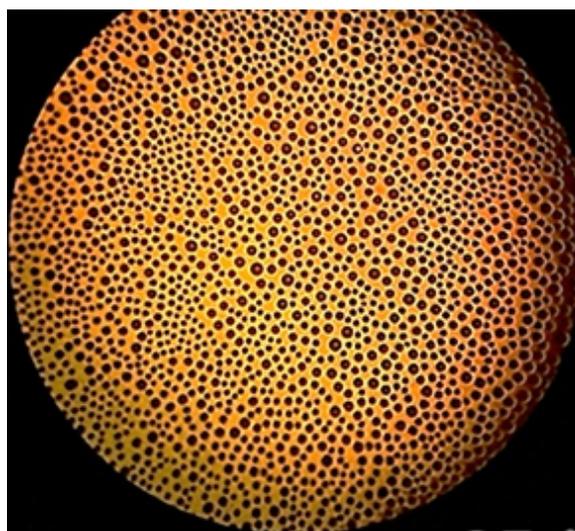
*E-mail: mgm@mail.ioffe.ru

рис. 1а–1в представлены изображения поверхности образцов, подвергнутых отжигам при температурах нагрева $(1300-1400)\pm 10^\circ\text{C}$. Из визуально наблюдаемого рельефа можно заключить, что в условиях прове-

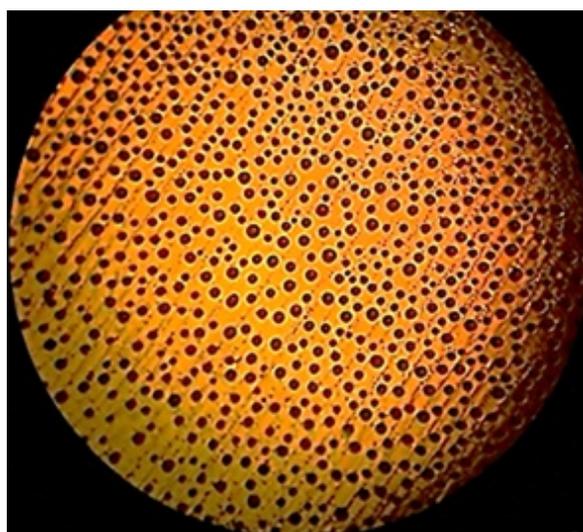
денных отжигов в температурном диапазоне, лежащем ниже, чем температура плавления Si (1414°C), произошло оплавление приповерхностной зоны кремниевых пластин.



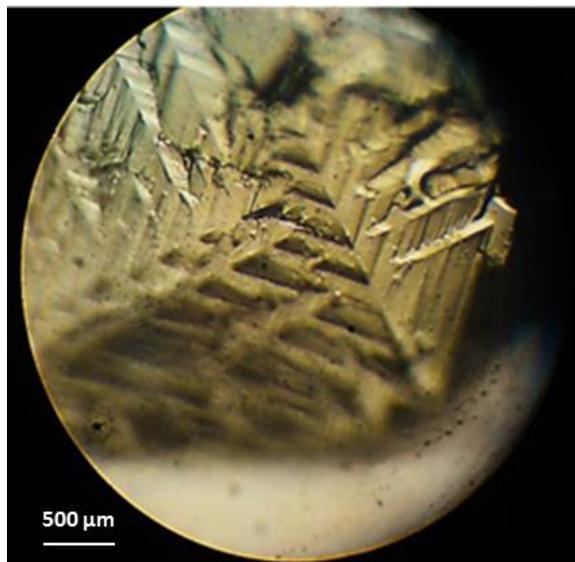
а



б



в



г

Рис. 1: Изображения поверхности образцов кремния после отжига в углеродосодержащей атмосфере при температурах: $1300\pm 10^\circ\text{C}$ (а); $1350\pm 10^\circ\text{C}$ (б); $1380\pm 10^\circ\text{C}$ (в), диаметр ямок: 5–10 мкм (а); 10–25 мкм (б); 25–100 мкм (в); изображение поверхности кремниевой пластины, подвергнутой отжигу при температуре $1400\pm 10^\circ\text{C}$ (г). Изображения получены с использованием оптического микроскопа при различающихся увеличениях

Исследование элементного состава поверхности отожженных образцов выявило присутствие углерода (рис. 2а), что указывает на его ключевую роль в процессе наблюдаемого поверхностного плавления кремния. Как следует из изображений, представленных на рис. 1, характер морфологии полученных поверх-

ностных структур, образованных отвердевшей жидкой фазой, определяется температурой отжига. Наличие лунок на структурированных поверхностях образцов (см. рис. 1а–1в) можно связать с известным эффектом диспергирования поверхностной фазы. Считается, что причиной диспергирования тонкой пленки распла-

ва, возникающей вследствие гетерогенного плавления, является избыточная поверхностная энергия. Уменьшение энергии достигается за счет само-организованного процесса уменьшения площади поверхности жидкой пленки [8]. Следует отметить, что, несмотря на присутствие в камере отжига углерода, образование эвтектического расплава в рассматриваемых случаях исключено, поскольку температура пластин в процессе отжига поддерживалась в пределах существенно более низких, чем температура образования эвтектики в системе Si-C ($1402 \pm 5^\circ\text{C}$). Для сравнения, на рис. 1г приводится результат отжига при температуре $1400 \pm 10^\circ\text{C}$. Как можно видеть, результат здесь совершенно иной. На поверхности пластины в данном случае наблюдаются выделения кристаллической (карбидной, по данным Оже-спектроскопии) фазы, что указы-

вает на образование эвтектического расплава в условиях проведенного процесса отжига. Действительно, из фазовой диаграммы для системы кремний-углерод следует, что в температурном диапазоне от $1402 \pm 5^\circ\text{C}$ до $2540 \pm 40^\circ\text{C}$ (от эвтектики до перитектики) существует ряд составов, содержащих 0.75–27 ат.% углерода, представляющих собой растворы карбида кремния в кремнии [10]. Как показали проведенные эксперименты, термическое окисление структурированных кремниевых пластин приводит к полному удалению углерода с их поверхности и образованию пленки SiO₂ толщиной 30–35 нм (рис. 2б), которая, в свою очередь, может быть легко удалена травлением во фторсодержащих травителях. Указанная процедура очистки поверхности образцов не приводит к изменениям их морфологии.

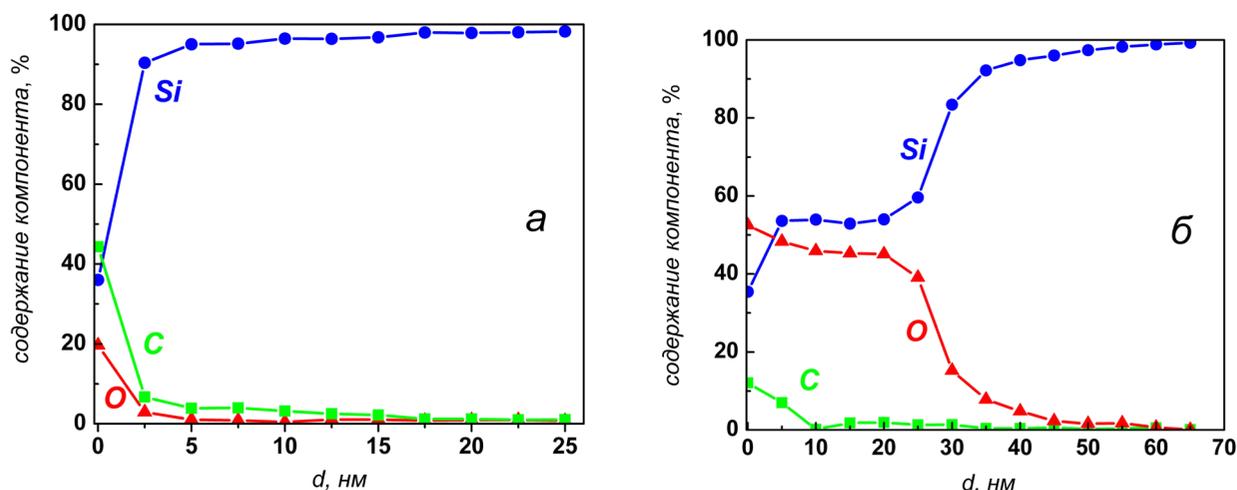


Рис. 2: Типичный вид Оже-профилей распределения основных элементов для образцов кремния, подвергнутых отжигу в температурном диапазоне $1300\text{--}1380^\circ\text{C}$ (а) и Оже-профиль образца, отожженного при 1380°C и подвергнутого дополнительной процедуре окисления в при температуре 1100°C во влажном потоке кислорода (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе достигнутого эффекта поверхностного плавления кремния создан новый подход к созданию методов безмасочного структурирования Si подложек. Целью дальнейших исследований является изучение возможности уменьшение характерных раз-

меров получаемых поверхностных структур. Перспективы использования метода в нитридной светодиодной технологии также являются предметом исследований, проводимых в настоящее время.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-08-00397, 13-08-00809).

[1] Feng Z. C. ed. III-Nitride Devices and Nanoengineering. Imperial College Press. London, UK. 2008. 476 p.
 [2] Ali M., Svensk O., Riuttanen L., Kruse M., Suihkonen S., Romanov A.E., Törmä P.T., Sopanen M., Lipsanen H., Odnoblyudov M.A., Bougrov V.E. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, N 8. P.082002. (2012).
 [3] Ali M., Romanov A.E., Suihkonen S., Svensk O., Törmä P.T., Sopanen M., Lipsanen H., Odnoblyudov

M.A., Bougrov V.E. *J. Cryst. Growth.* **315**, N 1. P. 188. (2011).
 [4] Gehrke T. *J. Nanophotonics.* **2**, N 1. P.021990. (2008).
 [5] Lin H.Y., Chen Y.J., Chang C.L., Li X.F., Kuo C.H., Hsu S.C., Liu C.Y. *J. Mater. Res.* **27**, N 6. P.971. (2012).
 [6] Lee K.D., Sjodin R., Eriksson T. *LEDs Magazine.* Iss. **37**. P. 51. (2010).
 [7] Guo L.J. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **37**, N 11. P.R123.

- (2004).
[8] Громов Д. Г., Гаврилов С. А. ФТТ. **51**, № 10. С. 2012. (2009).
[9] Мынбаева М. Г., Абрамов П. Л., Лебедев А. А., Тре-
губова А. С., Литвин Д. П., Васильев А. В., Чемякова Т. Ю., Макаров Ю. Н. ФТП. **45**, № 10. С. 847. (2011).
[10] Dolloff R. T. WADD Technical Report. P. 60. (1960).

Maskless structuring of the surface of silicon substrates for nitride epitaxy

M. G. Mynbaeva^{1,2,a}, S. P. Lebedev¹, A. A. Lavrent'ev¹, K. D. Mynbaev^{1,3}, V. I. Nikolaev^{1,2,3}

¹*Ioffe Physical-Technical Institute of RAS
Saint-Petersburg, 194021, Russia*

²*Perfect Crystals LLC*

Saint-Petersburg 194064, Russia

³*St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics
Kronverskiy 49, 197101, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: ^amgm@mail.ioffe.ru*

A self-structuring of the surface of silicon wafers under specific annealing conditions is reported on. This effect can be used for developing new maskless methods of the fabrication of structured silicon substrates, which are prospective for the use in the technology of light-emitting diodes based on gallium nitride and III-nitride solid solutions.

PACS:81.05.Ea, 81.15.Kk

Keywords: III-nitrides, silicon substrate, structuring.

Received 05.09.2014.

Сведения об авторах

1. Мынбаева Марина Гелиевна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник ФТИ им. А. Ф. Иоффе и ООО «Совершенные кристаллы»; тел.: (812) 292-73-37, e-mail: mgm@mail.ioffe.ru.
2. Лебедев Сергей Павлович — младший научный сотрудник; тел.: (812) 292-73-37, e-mail: Lebedev.Sergey@mail.ioffe.ru.
3. Лаврентьев Александр Александрович — ведущий инженер; тел.: (812) 292-73-37, e-mail: allavren@yandex.ru.
4. Мынбаев Карим Джафарович — докт. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией ФТИ им. А. Ф. Иоффе, профессор НИУ ИТМО; тел.: (812) 292-71-82, e-mail: mynkad@mail.ioffe.ru.
5. Николаев Владимир Иванович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник ФТИ им. А. Ф. Иоффе, доцент НИУ ИТМО, генеральный директор ООО «Совершенные кристаллы»; тел.: (812) 297-97-00, e-mail: vladimir.nikolaev@perfect-crystals.com.