

Reaction growth of AlN template on Si for group III nitrides using RF-MBE by interfacial reaction of Al and β -Si₃N₄

Nobuhiko Yamabe and Tadashi Ohachi

The structure and density of AlN, which was formed by the reaction between N atom in β -Si₃N₄ and deposited Al atoms, were controlled by the surface morphology of β -Si₃N₄. β -Si₃N₄ was fabricated by the nitridation of Si using N+N* or N₂* generated by RF discharge. AlN films grown on β -Si₃N₄/Si have the relationship of AlN(0001)// β -Si₃N₄(0001)//Si(111) and AlN<11-20>// Si<-110>, which is confirmed by RHEED pattern. The structure of AlN islands was affected by the condition of nitridation such as kind of nitrogen species, nitridation time and surface reconstruction of Si. After the Al deposition and the successive solid state reaction, small islands of AlN were formed on β -Si₃N₄ formed by N+N*flux, whereas triangular islands were found on β -Si₃N₄ by N₂* flux. In addition, the size and density of AlN islands were affected by the Si surface reconstruction structures under the nitridation condition.

Key words : MBE, RF-discharge, β -Si₃N₄, AlN,

キーワード : 分子線エピタキシー, RF 放電, 窒化シリコン, 窒化アルミニウム

Ⅲ族窒化物 RF-MBE 成長用 AlN テンプレートの Al/ β -Si₃N₄ 界面反応成長

山邊 信彦・大鉢 忠

1. はじめに

界面現象研究センター (Research center for interface phenomena : Recip)プロジェクト「界面微細構造制御により発現する物性の評価研究」ナノ薄膜G (微細構造を制御した薄膜の物性評価) の分担課題「シリコン上へのⅢ族窒化物系(GaN, AlN, InN とそれらの混晶) 半導体ナノヘテロ界面量子井戸構造の結晶成長と物性評価」の第3年目の報告の第2報である. 本報告では β -Si₃N₄ に Al を照射して固相反応反応エピタキシャル法による AlN テンプレート作製を報告し, 成長放電により生成した窒素原子フラックス計測法の改良と Si 表面窒化反応 β -Si₃N₄ に必要な Si 表面清浄化法の開発を第1報に報告する¹⁾

我々の取り組むⅢ族窒化物(AlN, GaN, InN)の社会的ニーズは, 近年, 発光素子の中で低消費電力で

ある LED などの開発に向かっているが²⁾, その研究に於いて現在成長用基板にはサファイア基板や SiC 基板が使われている. 我々は過去に様々な研究が行われている³⁻⁶⁾ Si 基板を利用して, 安価で大口径化が可能な Si 上のⅢ族窒化物が世の中で利用されるように良質のエピタキシャル膜成長法開発を目指している.

Si の上にⅢ族窒化物を成長させる方法には有機金属気相成長法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD) と分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy : MBE) が用いられているが, MBE は界面を原子層レベルで制御できるため, 界面制御に最も適していると考えられている. Si 基板の上にヘテロエピタキシャル法で窒化物を成長させる場合には Al-N の結合力が強い AlN をまず成長させる報告があるが³⁾, この場合に極性が N 極性となる.

*Department of Electrical Engineering, Doshisha University, Kyoto
Telephone: +81-774-65-6329, FAX: +81-774-65-6811, E-mail: tohachi@eml.doshisha.ac.jp

我々は AlN/Si の中間層として窒化シリコン単結晶 β -Si₃N₄ を用いる方法を採用している。この方式は基板中の Si 原子が AlN 中に拡散することを防ぐことが出来るということが SIMS および PL 測定により報告されている⁷⁾。また CSL 格子整合として Si との格子定数の大きな差が β -Si₃N₄(0001) と Si(111) 面の格子定数比が 1:2 の値で格子整合、さらに六方晶 2H-AlN と β -Si₃N₄ とが 5:2 の値で格子整合することが特徴である⁷⁾。窒化シリコンの単結晶 Si₃N₄ は α 型と β 型および γ 型があり α 型と β 型は六方晶である。 β -Si₃N₄ の格子定数は $a = 0.761$ nm であり空間群は C_{2h}² である⁹⁾。 β -Si₃N₄ と 2H-AlN および Si の方位関係は 2H-AlN(0001)// β -Si₃N₄(0001)//Si(111) であり、さらに 2H-AlN<11-20>// Si<-110> の方位関係を保ちエピタキシャル成長をすることが知られている⁹⁾。

β -Si₃N₄ 成長の際の窒素源として誘導結合型の高周波(Radio Frequency : RF)放電を用い、窒素源の二種類の放電モードである HB モードと LB モードを変化させ活性度変調 MEE(Activity Modulation Migration Enhanced Epitaxy : AM-MEE)を行うことが可能である。HB モードは励起窒素原子 N*, 窒素原子 N, 励起窒素分子 N₂*, 窒素イオン N₂⁺, 電子 e, LB モードは励起窒素分子 N₂*, 窒素イオン, N₂⁺, 電子 e が発生する。N₂⁺ はエリミネーターで除去することが可能である。

本報告では第 1 報¹⁾で報告した、窒素の活性種と Si 基板表面で反応し Si 上の界面反応エピタキシャル窒化シリコン単結晶 β -Si₃N₄ を基板として、その表面に Al 原子を 1-2ML 照射して β -Si₃N₄ 中の窒素原子と Al 原子の固相反応である界面反応エピタキシャル法で AlN 結晶を成長させる方法を提案する。さらにこの反応性エピタキシーによって作られた AlN の上に MBE 法もしくは AM-MEE 法で AlN 膜をエピタキシャル成長させる。表面形状評価は原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)によって行い表面再構成層観察は反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)によって確認した。これらの AlN 微結晶が下地の Si の窒化条件によって形状を制御することが可能であることを示す。

2. 界面反応エピタキシーによる AlN テンプレート成長

2.1 界面反応エピタキシー

β -Si₃N₄ に Al 照射を行った際の<11-20>方向の RHEED パターンの一例を Fig. 1 に示す。RHEED は空間格子の逆格子点を示しているため格子定数を調べることが出来る。比較のためこの上に成長させた AlN の RHEED パターンも同時に示す。ここで Al/ β -Si₃N₄ 構造と AlN の RHEED パターンを確認してみると格子定数と合致しているのが分かる。これは成長に必要な材料を表面上から同時供給して膜を作るエピタキシャル成長と違い下地の β -Si₃N₄ 上に Al を照射すると AlN が形成されることが RHEED パターンによって示されているのである。さらに RHEED パターンより基板との高いコヒーレンシーを持つことが確認され方位関係は AlN<11-20>// Si<-110> である。これは界面反応エピタキシーであり下地の β -Si₃N₄ の窒素原子と Al 原子が反応し表面に AlN が形成されているものと考えられる。

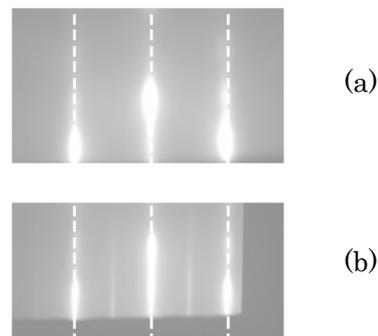


Fig. 1. RHEED pattern of (a) AlN formed by the reaction between N atom of β -Si₃N₄ and deposited Al atom, (b) AlN grown by MEE method.

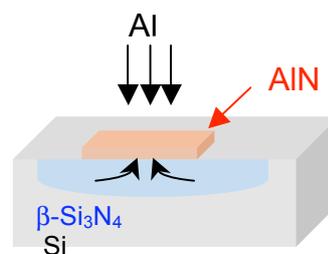


Fig. 2. Schematic of AlN island formation on the β -Si₃N₄ layer by the reaction between N atom of β -Si₃N₄ and deposited Al atom.

この概念図を図示したものが Fig. 2 である。

Si の窒化方法としては HB モードおよび LB モードをコントロールすることによって、N+N* および N₂* を用いて窒化する方法がある。双方の化学活性度には差があり N+N* の方が高く反応速度に違いが出てくる。これらの速度の違いを利用して窒化の表面構造を決定し AlN の形成過程の違いを調べる。

2.2 β-Si₃N₄ 成長用窒化窒素活性種依存性

N+N* および N₂* で窒化した Si 基板を用意しその上に形成された AlN 結晶を観察した。

RHEED により β-Si₃N₄ 8x8 パターンに変化したことを確認した後、基板を取り出し AFM 像を確認しその結果を Fig. 3 に示す。本来直線のステップを持つ Si 表面が変化しステップ端の様子が Si パターンの直線ステップが崩れ島構造になっているのがわかる。N+N* で窒化する場合、Pt 電極による原子電流値は 81nA であることから GaN の膜厚と原子電流値の関係から推察するに窒化速度は 0.44 ML/s である。

N₂* で窒化するか N+N* で窒化するかによってステップの形状が異なり、N₂* で窒化したものは N+N* で窒化したものに比べステップ近傍の上部テラスか

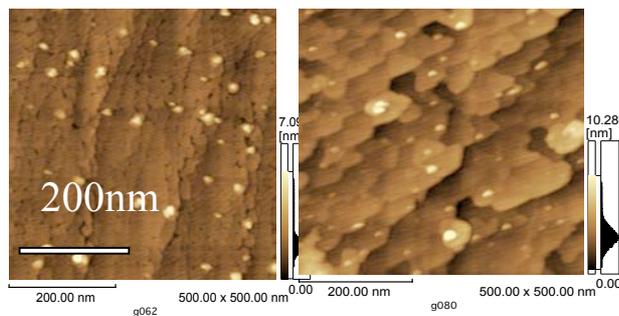


Fig. 3. Surface morphology of β-Si₃N₄ observed by AFM : (a) Nitridation by direct exposure of N and N* flux and (b) the excited molecules N₂* flux.

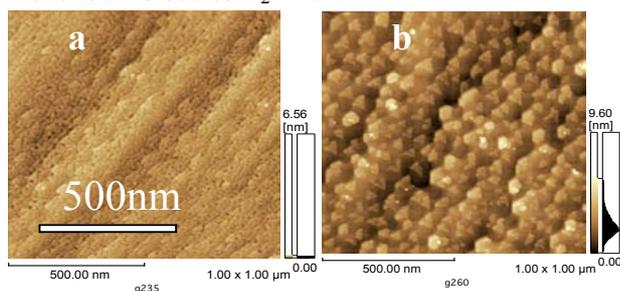


Fig. 4. AlN island formation on the β-Si₃N₄ layer formed by (a) N*+N flux and (b) N₂* flux.

らの島の分離が起こっていないことがわかる。これは N₂* および N+N* の活性度に起因するものだと考えられ N+N* で窒化を行った際の方が急速に窒化される。

N+N* および N₂* により形成された β-Si₃N₄ 上に形成された AlN を Fig. 4 に示す。N+N* に照射された表面上に形成した場合、微細な島が多数形成されているのが確認される。しかしながら N₂* で窒化を行った場合には N+N* で窒化したものに比べ大きな三角形の AlN 島構造が確認された。これは窒化膜が N₂* を用いた場合には Si 表面に選択的に形成されその上に AlN が選択的に形成されているためだと考えられる。またこの際 AlN 島はステップの端に集中して発生している。

N+N* の間接照射で窒化した基板表面の上に AlN が形成される様子は N₂* で窒化された場合と同様に Fig. 5 に示されるように AlN の島が β-Si₃N₄ 上に不均一に選択的に形成されることから N+N* の間接照射では直接照射に比べ量が少ないので反応量が少なく窒化膜が選択的に形成されるものだと考えられる。

2.3 β-Si₃N₄ 膜厚一定で Al 照射量依存性

Si の窒化量を一定にして Al の照射量を 2-12 秒 (0.5-2.7ML) まで変化させた時 RHEED パターンより AlN の表面形状が変化することを確認した。AFM 像を Fig. 5 に示す。0.5ML では完全に Al が β-Si₃N₄ 上に被覆していない状態であり RHEED パターンが β-Si₃N₄ 8x8 パターンがまだ残っているのに対し、1.8ML では表面の平坦化を示すストリークに変化し

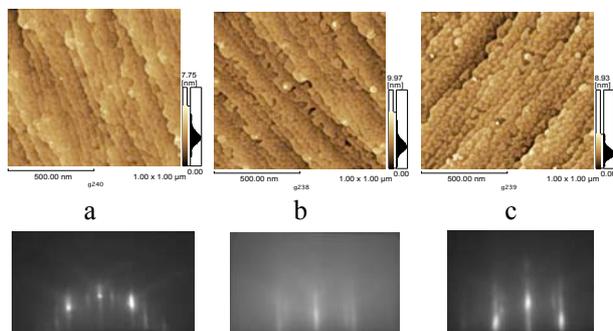


Fig. 5. AlN formation on the β-Si₃N₄ layer : Al deposition time was (a)0.5ML, (b)1.8ML and (c)2.7ML.

た. その後 2.7ML 照射した際には Fig. 5©に示す様に 3次元成長を示すスポッティに変化することが確認できた. AFM 像で確認すると AlN の三角形の島上の凹凸が大きくなっているのが確認できる. ここで重要なのは AlN の形成範囲が Al 照射量によって大きく変化していないということである. Veizian 達の報告の様に β - Si_3N_4 の上に AlN が選択的に成長するという報告⁹⁾と対応していると思われる. これは β - Si_3N_4 が不均一に形成され AlN がその上だけに選択形成されることを示している.

Fig. 1 と Fig.5 より, AlN, β - Si_3N_4 および Si の方位関係は $\text{AlN}(0001)/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(0001)/\text{Si}(111)$ および $\text{AlN}\langle 11\text{-}20\rangle//\text{Si}\langle 110\rangle$ であることが RHEED により確認された.

2.4 Al 照射と界面反応くり返し効果

Al 照射および窒化を繰り返すことにより AlN の島形状が大きくなり表面全体を覆うようになる. Fig.6 に表面のモルフォロジーの AFM 像を示す. これらのメカニズムは 1 回目の窒化およびその後の 1.8ML の Al 照射によりその上に AlN が形成される. さらに 2 回目, 3 回目と同様に行った結果, さらに窒化により残りの部分の表面露出 Si が窒化され, 最終的には AlN が表面全体が覆う様子が確認できる.

2.5 β - Si_3N_4 成長 Si (111) 基板の再構成層依存性

Si の表面再構成は相転移温度 856°C 以下で 7x7 構造および以上で 1x1 構造をとり表面のステップの形状によりヒステリシスを示すことが知られており¹⁰⁾, RHEED でその転移が確認できる. Si 基板の窒化時の表面再構成の違いによって窒化後の β - Si_3N_4 の形

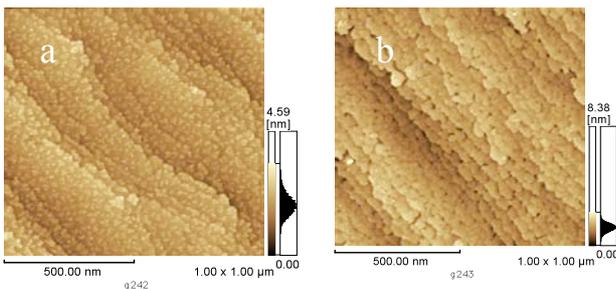


Fig. 6. AlN formation on the β - Si_3N_4 layer : (a)After nitridation and Al deposition, (b)Sequence of (a) was repeated three times.

状と AlN の形成パターンが大きく異なる. Fig. 7 に 1x1 構造で窒化した場合および 7x7 構造で窒化した場合の β - Si_3N_4 の形状を示す. 1x1 構造で窒化を行った場合にはステップ端が大きく変化していることがわかる, それに対し 7x7 構造で窒化を行った際にはステップ間隔が短くステップの端の変化も細くなる. これは 7x7 表面再構成の表面では Si 原子の被覆率が 0.08ML で化学活性が強いという性質が働き^{11,12)}, 窒素原子の取り込みやすさに起因しているものと考えられる. さらにその上に Al 照射を行い三角形 AlN の島構造を形成させたところ下地の窒化膜に影響され形状が異なる. ここで 1x1Si および 7x7Si 上で窒化した際の AlN 形成の密度が異なるのが確認できる. 1x1Si 上では主にマクロステップの端に AlN が形成されている. それに対し 7x7Si 上で窒化した際にはテラス上に多数の小さい AlN 島が形成される. これらは 7x7 構造上に高密度で生成した β - Si_3N_4 の範囲上に AlN が形成されている様子を示している. これらの結果により AlN 形成の密度および範囲は Si の表面再構成の状況により窒化反応が異なり, 窒化時間および活性種によって成長する β - Si_3N_4 の膜厚

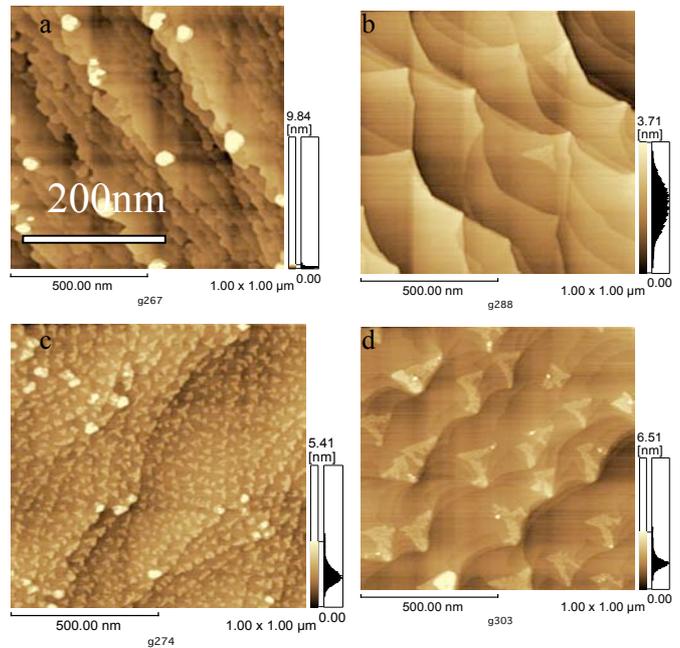


Fig. 7. AFM images of β - Si_3N_4 (a, b) and AlN island on the β - Si_3N_4 layer (c, d) : Nitridation was performed under the 7x7 surface reconstruction of Si (a, c) and 1x1 surface reconstruction (b, d).

や表面形状の違いが、Al と反応する窒素量を定め、反応生成物である AlN の厚みと形状を定めると考えられ、窒化膜中の窒素原子の量に関係することが示された。

3. AM-MEE による AlN 成長

下地の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中の窒素原子と表面 Al 原子を固相反応させて $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 表面上に形成した AlN を元に

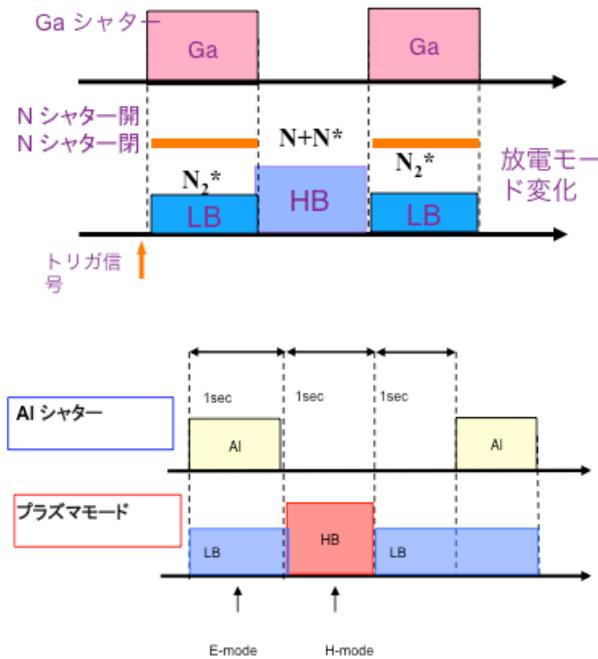


Fig. 8 Time sequence of AM-MEE for AlN growth.

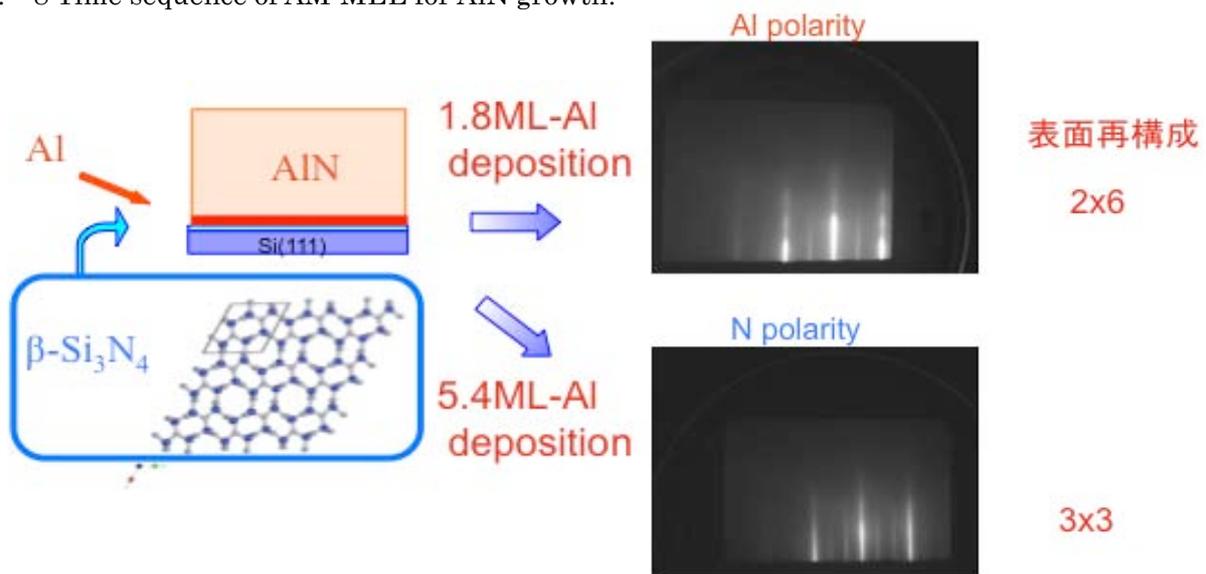


Fig. 9 Polarity control of AlN by initial Al

Fig. 8 に示す様なシャッターのタイムシーケンスを用いて AM-MEE (MiActivity modulation of migration enhanced epitaxy)法にて AlN を成長させた。

この場合に成長初期の Al 照射量を 1.8ML の場合と 5.4ML の場合に対して成長する AlN の極性が制御出来ることが判明した。Fig. 9 にその 30nm 成長後の 2 θ -AlN 表面からの RHEED パターンを示す。

4. 結論

Si 表面の窒化により形成した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中の窒素原子と表面 Al 原子が反応し $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 表面上に AlN が形成され、AlN の表面形状が下地の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 成長の際に使用する窒素活性種、照射方法、窒化時間および Si 表面再構成に依存していることを示した。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 成長の際使用する活性種の違いにより AlN 構造が変化し、N+N* を照射した表面上に形成した場合、テラスに微細な島が多数形成されているのが確認される。しかしながら N₂* で窒化を行った場合には N+N* で窒化したものと比較し三角形状の島構造が確認された。AlN の形成範囲が Al 照射量によって大きく変化せず AlN 島表面の凹凸が変化することを確認した。また Si の表面再構成によって窒化時の窒素原子との反応の様子

が変わり，形成される AIN の密度および大きさが異なることが確認できた．今後 AIN 成長のテンプレートとなる窒化シリコン形成条件の最適化と，AI 照射量の最適化に関しての検討が必要である．

本研究は，同志社大学界面現象研究センター研究費（2008 年）を受けて行なった研究成果の一部である．ここに記して謝意を表す．

参考文献

- 1) 大鉢忠, 山邊信彦, 和田元 同志社大学界面現象研究センター2008 年度研究成果報告書, (本報告書) (2009).
- 2) Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto, *Nature*. 441, 325 (2006).
- 3) S.A. Nikishin, V.G. Antipov, S. Francoeur, N.N. Faleev, G.A. Seryogin, V.A. Elyukihin, H. Temkin, T.I. Prokofyeva, M. Holtz, A. Konkar, and S. Zollner, *Appl. Phys. Lett.* 75, 484 (1999).
- 4) H. P. D. Schenk, U. Kaiser, G. D. Kipshidze, A. Fissel, J. Kraublich, H. Hobert, J. Schulze, W. Richter, *Mat. Sci. Eng. B50*, 84 (1999).
- 5) Y. Nakada, I. Aksenov, H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* 73, 827 (1998).
- 6) Y. Kumagai, T. Nagashima, and A. Koukitu, *Jpn. J. Appl. Phy.* 46, L389 (2007).
- 7) C. L. Wu, J. C. Wang, M. H. Chan, T. T. Chen, and S. Gwo, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4530 (2003).
- 8) D. Hardie, K. H. Jack, *Nature*, 180, 335-333 (1957).
- 9) S. Vejian, A. Le Louarn, J. Massies, *J. Crystal Growth*. 303, 419 (2007).
- 10) C. L. Wu, J. C. Wang, M. H. Chan, T. T. Chen, and S. Gwo, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4530 (2003).
- 11) Y. Fukuya and Y. Sugita, *Phys. Rev. Lett.* 85, 5150-5153 (2000).
- 12) M. Tabe and T. Yamamoto, *Surf. Sci.* 376, 99-112 (1997).