

Interface reaction epitaxial growth of double buffer layer of AlN / β -Si₃N₄ on Si for growth of group III nitrides using PA-MBE

Nobuhiko Yamabe*, Tadashi Ohachi

(Received March 25, 2010)

Abstract : A thin AlN layer formed by interface reaction epitaxy (IRE-AlN) on a β -Si₃N₄/Si(111) structure acting as a double buffer layer was used for the growth of GaN or AlN by plasma assisted molecular beam epitaxy (PA-MBE). The β -Si₃N₄/Si is also grown using IRE with Si and nitrogen atoms supplied by the indirect exposure from an induction coupling plasma discharge of nitrogen gas. The IRE-AlN was formed by a solid state IRE between Al irradiated atoms and N atoms in the β -Si₃N₄ layer. The thickness of IRE-AlN and β -Si₃N₄ films was measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the surface reconstruction structure and morphology was observed using reflection high energy electron diffraction (RHEED) and atomic force microscopy (AFM).

Surface reconstruction of the β -Si₃N₄ film with 8x8 and 8/3x8/3 was prepared when the nitridation temperature of Si was at 830 °C and 300 °C with 830 °C annealing, respectively. The intensity of the Al 2p signal increased linearly with increasing nitridation time under Si 7x7 reconstruction. The surface morphology of AlN formed only on the edge of the step when nitridation was performed on a Si(111) 1x1 surface, whereas AlN was formed on the terrace when nitridation was performed on a 7x7 surface. Al polarity AlN was grown on the 8x8 reconstruction of β -Si₃N₄ and N polarity AlN was grown on a 8/3x8/3 site. The polarity of successive growth of GaN on the double buffer layer of AlN/ β -Si₃N₄/Si was the same polarity as the buffer layer. The surface morphology of Ga polarity GaN showed 3D islands when compared with N polarity GaN, because Ga atoms easily incorporate with the (0001) face rather than the (10-11) face on the surface of Ga polarity GaN

Key words : Interface reaction epitaxy, polarity, GaN, AlN, MBE

キーワード : 界面反応エピタキシー, 極性, 窒化ガリウム, 窒化アルミニウム, 分子線エピタキシー

III 族窒化物 PA-MBE 成長用 AlN/ β -Si₃N₄ ダブルバッファ層の 界面反応エピタキシー成長

山邊 信彦・大鉢 忠

1. はじめに

この研究は前回での報告[III 族窒化物 RF-MBE 成長用 AlN テンプレートの Al/ β -Si₃N₄ 界面反応成長に引き続き, 界面反応エピタキシー(Interface Reaction Epitaxy : IRE)法を用いて Si 上に AlN/ β -Si₃N₄ ダブルバッファ層を形成する方法の最適化を行うため, AlN 形成量の定量化を行い, IRE-AlN 上の GaN 成長の特徴を示したものである. III 族窒化物(AlN, GaN,

InN)の研究は, 発光素子の中で低消費電力である LED や通信用素子 HEMT などの開発のため近年盛んに研究が行われている¹⁾. 成長用基板としてサファイア基板や SiC 基板および Si 基板など様々な基板が用いられるが, その内 Si 基板が安価で大口径化が可能であり, そのため過去に様々な研究が行われている²⁻⁵⁾. 本方式によって高周波放電によるプラズマ支援(plasma assisted)分子線エピタキシー(PA-MBE)法によって, Si 基板から GaN 系電子デバイスの量子

*Department of Electrical Engineering, Doshisha University, Kyoto
Telephone: +81-774-65-6331, FAX: +81-774-65-6811, E-mail: yamabe@eml.doshisha.ac.jp

構造の作製まで一貫して作製できる特徴を持つことも特筆すべきことと考えている。また六方晶 III 族窒化物の(0001)膜がどのような極性を持っているかは、表面が金属極性か N 極性かで電気特性、光学特性、成長形態が大きく異なるためきわめて重要な研究分野となっている。

窒化物の成長法として有機金属気相成長法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD) や MBE 法などが上げられるが MBE は界面を原子レベルでの制御, Si 基板のメルトバックエッチングが起こらない等の利点があるため, 界面制御に最も適している。また, AlN/Si の中間層として窒化シリコン単結晶 β -Si₃N₄ を用いることにより様々な長所が報告されている^{6,7)}。

GaN, AlN, AlGaIn 薄膜を Si 上に作製する場合 IRE で Si 窒化しその上に IRE で Al を β -Si₃N₄ の N との反応により AlN テンプレートを作りダブルバッファ層 (DBL) としその上に 30 nm 程度のバッファ層成長後 GaN や AlGaIn, AlN 膜を活性度変調 (Activity Modulation: AM) MEE 法にて作製させる方式を考察する。今回の報告の研究では, X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) を用いて RF 放電で作製した β -Si₃N₄ 薄膜の厚みを測定するとともに, 界面反応 AlN の形成量変化させる要因である Al 照射条件および窒化条件を変化させ AlN が最大形成する条件を探るとともに, 界面反応 AlN の上に GaN/AlN 構造を作製し, GaN の極性および表面平坦化の方法について示した。

2. 界面反応エピタキシーダブルバッファ層成長

2.1 界面反応エピタキシー

AlN/ β -Si₃N₄/Si 構造のダブルバッファ層 (Double Buffer Layer : DBL) 構造を作製するために Si の窒化反応による界面反応エピタキシー法 (Interface Reaction Epitaxy : IRE) で β -Si₃N₄ を Si 上へ成長させ, その上へ Al を数分子層照射してさらに IRE 反応で AlN 膜を成長させる。

β -Si₃N₄ と AlN の二つが Si 上で界面反応によってエピタキシャルに単結晶成長させることができ, 過去に数件の先行研究がなされている^{6,7)}。IRE-AIN は

Al 原子のみを窒化シリコン上に照射することで AlN を β -Si₃N₄ 表面に形成する方法である。以前の研究で均一で薄い β -Si₃N₄ が MBE 壁面の反射を用い運動エネルギーのみを減少させかつ表面への入射フラックス量を減少させて初期成長に適当な量の N+N* 吸着原子を用いることによって実現できることを示した。これらの事実から我々は IRE-AIN 技術を行い GaN/AlN 構造を IRE-AIN 上に作製することを目標に実験を行ってきた。以前の研究では IRE-AIN を作製しその不均一性の制御を行う方法として窒化反応が重要な要因であることを AFM での観察による表面形態変化を中心に明らかにした。 β -Si₃N₄ の作製後に Al 照射を行った際の IRE-AIN の概略図および $\langle 11-20 \rangle$ 方向の RHEED 像の一例を Fig. 1 に示す。RHEED パターン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 像も同時に示す。ここで AlN/ β -Si₃N₄ 構造と AlN の RHEED 像を確認してみると双方の格子定数の値が合致し, 界面反応エピタキシーが行われているのが分かる。これは界面反応エピタキシーであり下地の β -Si₃N₄ 中の窒素原子と Al 原子が反応し表面に AlN が形成されているものであると考えられる。さらに RHEED パターンより以下の方位関係 AlN $\langle 11-20 \rangle$ // Si $\langle 11-2 \rangle$ および AlN $\langle 1-100 \rangle$ // Si $\langle 11-2 \rangle$ を保つことが確認された。

界面反応エピタキシー (IRE)

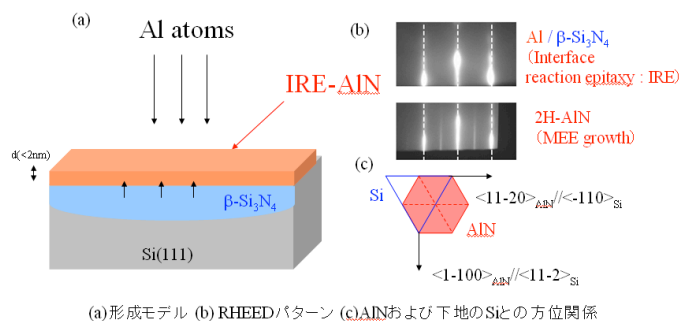


Fig. 1. (a) the mechanism of AlN formation on the β -Si₃N₄ layer; (b) RHEED patterns; (c) epitaxial relationship.

2.2. β -Si₃N₄ の IRE 成長

2.2.1 β -Si₃N₄の膜厚測定

XPS 測定で得た Si 2p および N 1s の信号強度比から β -Si₃N₄ の膜厚が決定されることが L.Kubler らのグループにより示された⁹⁾。以下の式により膜厚 d の値を算出する。

$$d = 30 \ln \left[\frac{I_N(Si_3N_4)}{1.16 \times I_{Si}(Si)} + 1 \right] \quad [\text{\AA}]$$

XPS で求めた β -Si₃N₄ 膜厚の窒化時間依存性を Fig. 2 に示す。窒化に用いる活性種は壁に反射させた N+N*を用いた。窒化時間と共に膜厚が飽和する様子が確認できる。これは窒化時間増加とともに単結晶 β -Si₃N₄ が形成され N 原子の移動を阻害するためであると考えられる。この結果により厚さ約 3 \AA の β -Si₃N₄ 膜が作製されたことを示した。我々は AlN[0001]が下地の Si[111]の方向を引き継ぐことから中間層の β -Si₃N₄ は薄くて均一な膜である必要があると考える。NH₃を用いた窒化では膜厚が 30 \AA ¹⁰⁾ や 20 \AA ¹¹⁾ といった値が報告されており、N+N*を用いる場合に比べ厚みが増しており薄い窒化膜を作るという目的では RF 放電の窒化の優位性が示されていることがわかる。また、Fig. 2(b)に窒化を3分行った Si の XPS 測定による 99 eV 付近の Si 2p の信号およびピークシフト分の 100-104 eV 付近のピー

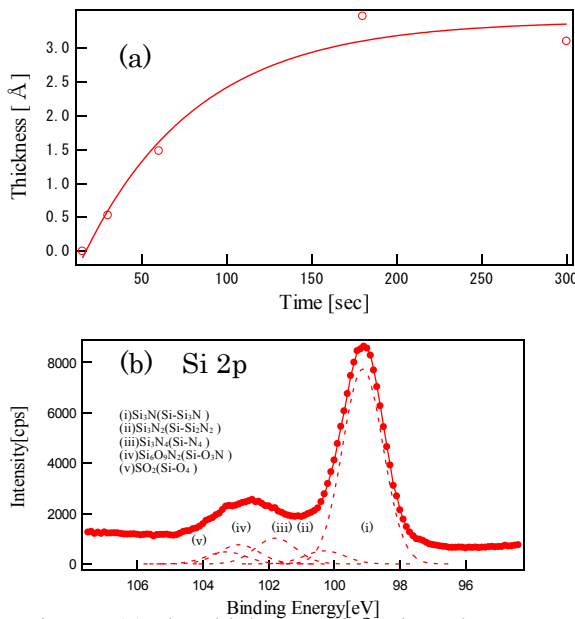


Fig. 2. (a) the thickness of β -Si₃N₄ layer as a function of nitridation time. (b) XPS spectra of Si 2p of β -Si₃N₄/Si; nitridation time was 3 min.

クを示す。このピークシフトは 実験後に窒化膜が

大気に曝されたことによる自然酸化膜、窒化膜および窒化膜と酸化膜の中間のサブナイトライド (Si_xN_yO_z)の混合状態であると推察できる。

これらのピークは以下にピーク分離でき、Gaussian フィッティング曲線を用いて以下のピークに分離した。Si₃N(Si-SiN 結合), Si₃N₂(Si-Si₂N₂ 結合), Si₃N₄(Si-N₄ 結合), Si₆O₉N₂(Si-O₃N 結合) および SO₂(Si-O₄ 結合)がそれぞれ 99.8, 100.3, 101.8, 102.9, 103.3 eV に対応する¹²⁾。

2.2.2 β -Si₃N₄の表面再構成

β -Si₃N₄の表面再構成は様々な報告があるが、代表的なものとしては 8x8 構造及び 8/3x8/3 構造がある。文献¹³⁾では 8x8 および 8/3x8/3 構造を STM、LEED により明らかにした。格子間隔は $a=(8/3)a_{Si(111)}=10.24 \text{ \AA}$ である。8/3x8/3 構造は 8x8 の1ユニットを3等分した構造であり Si 原子が Si-N ハニカム構造の中心に位置し形成する。文献¹⁰⁾では表面再構成が NH₃による窒化時の基板温度に依存することを以下の温度領域を観察することにより明らかにした。(i) 875K にて窒化および 1075 K でのアニールにより 8/3x8/3 構造が確認された、その他(5x5), (7x7), (9x9) 構造が確認されている。(ii) 1075 K で窒化を行った際には Si7x7 領域が出現し、周りは 8/3x8/3 構造であることが確認された。LEED により 8/3x8/3 構造および 8x8 構造が混じっている様子が確認された。(iii) 1125 K 以上では 8x8 構造が強い強度を示し 8/3x8/3 構造もまだ残っていることが確認された。(iv) 1175 K 以上で 8x8 構造を示す。このことから低温領域では 8/3x8/3 構造が、高温領域では 8x8 構造ができやすく、窒化時の基板温度により表面再構成が異なる様子が示されてきた。

以上のことを考慮し N+N*による 8x8 および 8/3x8/3 構造を持つ β -Si₃N₄ の作製について述べる。

300 $^{\circ}\text{C}$ で窒化を行った場合の RHEED 像を Fig. 3 に示す。窒化を不均一に起こすため短い時間で窒化を行った。300 $^{\circ}\text{C}$ で 30 秒窒化を行った際に Si 7x7 構造が依然残っていることが確認でき、これにより窒化の不均一が予測される。この基板を基板温度上昇とともに RHEED 像で変化を観察したところ、

420 °Cで Si 7x7 パターンが消滅することが確認できた。さらに 700 °Cでアニールを行った際には新しい表面構造が現れた。窒化時間を増加させた際にはパターンが明瞭に観測され、文献^{10, 11)}より逆格子空間の距離の一致から 8/3x8/3 パターンであると推察される。

この現象は低温で Si 原子が基板温度上昇とともに拡散され SiN_x 領域の N 原子と反応をしさらに高温で結晶化したためであると考えられる。さらに重要な事は Si7x7 構造が消滅したということは最表面の表面 Si 原子が移動していることを意味している。実際、この基板を再び温度下降をしたところ従来よりスポットサイズが伸びた 7x7 構造が出現した。この現象を利用すれば Si 表面の平坦化を、低温での短時間窒化とアニールを組みあわせることにより実現可能である。

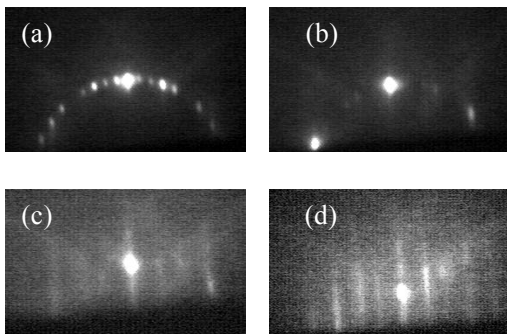


Fig. 3 The evolution of RHEED pattern as a function of substrate temperature(a-c): (a) 300 °C, (b) 420 °C and (c) 700 °C. Clear 8/3x8/3 pattern was observed with increasing the nitridation time from (c) 30 sec to (d) 1 min.

また AFM 像は従来のものとはバーステップの変化が少ない像が得られた。高温領域で作製された 8x8 構造と比較した図を Fig. 4 に示す。この現象の説明として窒化時の N 原子と Si 原子の反応の場所の基板温度依存性が考えられる。700 °Cでの窒化では Si 原子が表面で動く為、反応と同時に基板表面で β -Si₃N₄ が形成されテラス上での大きな変化が見られる。それに対し 300 °Cで 1 分窒化しアニールしたものは温度上昇とともに内部の SiN_x/Si(111)界面で β -Si₃N₄ 形成反応が起るため表面上のステップの変化は見られない。しかしながら 30 秒で窒化を行ったものは Fig. 4(c)より若干ステップの変化が見られた。

これは表面の窒化領域の不均一の為 Si が表面を拡散しステップの変化を引き起こし Si と N の反応が表面で起っていることを示唆している。

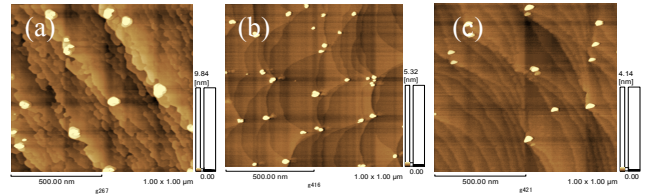


Fig. 4. AFM images of β -Si₃N₄; nitridation was performed at (a) 700 °C and (b, c) 300 °C for (a, b) 1 min and (c) 30 sec.

2.3. AlN の IRE 成長

2.3.1. 表面再構成 8x8 β -Si₃N₄ での IRE

N+N*を用いて窒化時間を変化させた時の AlN の形成量を XPS の Al 2p 測定により計測した。Si の表面再構成は 856 °C以下で 7x7 構造および以上で 1x1 構造をとることが知られており、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 -Si₃N₄ の形状と AlN の形成パターンが大きく異なる。この現象を XPS にて観察を行うと Fig. 4(b)に示すように Si 7x7 領域(基板温度 700 °C)で窒化した際には窒化時間に対し AlN 形成量が線形に増加していることが確認できる。それに対し Si 1x1 領域(基板温度 730 °C)で窒化を行った際には Si 7x7 領域に比べ AlN 形成量が少なく、線形に増加していないことがわかる。これは Si 表面における窒化密度およびその上に形成された AlN 密度に起因しており、1x1 領域では窒化密度が抑制され、AlN 形成量が減少していることを示唆している。

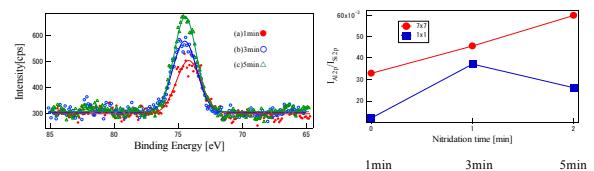


Fig. 5. (a) Al 2p spectra and (b) the intensity ratio of (I_{Al2p}/I_{Si1s}) of AlN formation on the β -Si₃N₄ layer as a function of nitridation time; nitridation was performed at 700 °C and 730 °C; surface reconstruction was Si 7x7 and 1x1, respectively.

以上のことを AFM 像により詳細に説明する。Fig.

5に、同一条件で1x1構造および7x7構造で窒化した場合の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ およびAIN形状を示す。テラスの上部で窒化が行われテラスの表面構造(1x1もしくは7x7)により表面の窒化範囲の密度が変化しているのがわかる。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、1x1にて窒化が行われるとテラス近傍のステップがせり出しステップバンチングが発生していることが確認できる。これは初期窒化の密度が異なるため、1x1上では初期窒化が行われた部分から窒化領域が広がりやすく、そのためにステップが大きく変形しているものと考えられる。その上に形成したAINは下地の窒化領域に対応して形成している。このためせり出したステップの先端にAINが形成しているのが確認できる。この結果は下地の窒化範囲がAINの形成に大きく影響を及ぼしていることを示している。

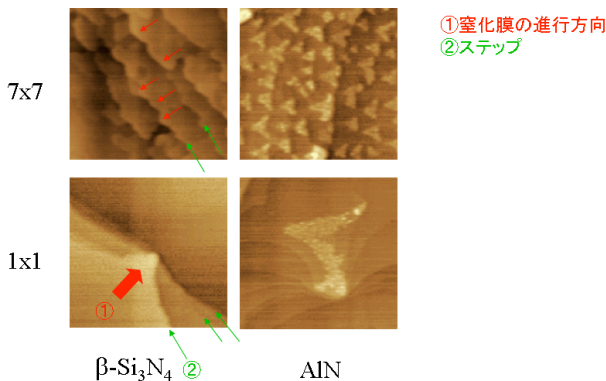


Fig. 6. AFM images of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and AlN island on the $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ layer; nitridation was performed under the 7x7 surface reconstruction of Si and 1x1 surface reconstruction.

2.3.2.表面再構成 8/3x8/3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ でのIRE

8/3x8/3構造上に形成されたAINはFig. 4のRHEED像の輝度の弱さからAINが形成されにくくSi-Al結合が多く含まれることが示される。また、内側のピークが三次元成長しているためAFM像に確認できる多数のドットはAl-Si結合でないかと予測される。窒化時間を増やし表面を完全に $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ で覆ってAlを照射しても外側のAIN結合の輝度は強くない。このことは8/3x8/3構造上のAlは本質的にSi-Al結合を生じるものであると結論付けられる。この上に30nmのAINを成長させるとKOHエッ

チングにより膜の極性はN極性を示す。8x8構造上ではAl極性が出来る理由は界面反応によるAIN形成であるので、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 表面の再構成の制御はIRE-AINに極めて重要といえる

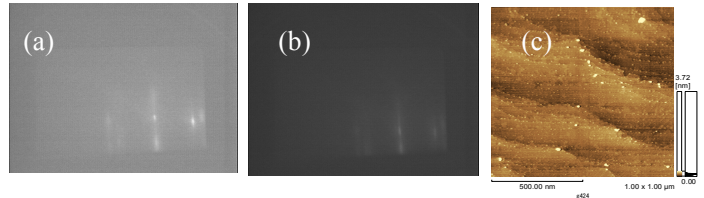
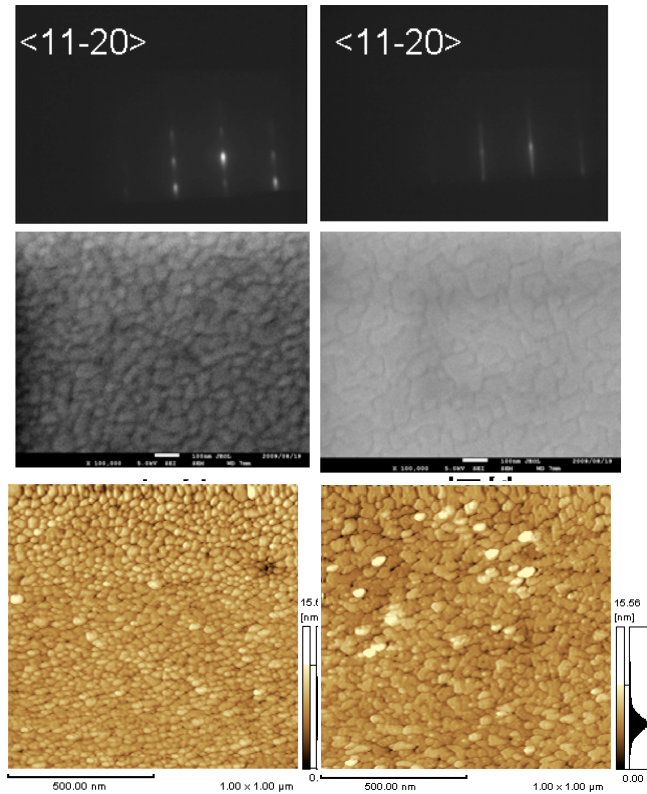


Fig. 7. RHEED patterns and AFM image of IRE-AIN; nitridation was performed at 300°C for (a, c) 30 sec and (b) 1 min.

3. AIN/ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ /SiDBL構造上のGaN極性

AIN/ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ /Si構造のダブルバッファ層(Double Buffer Layer: DBL)構造によりGaN極性が制御できることを示す。IRE-AIN上に形成された極性制御された膜の特性を調べるため、上記の7x7領域窒化でのIRE-AIN上にN極性AINおよびAl極性AINを成長させ、その上に同一条件でGaNをAM-MEE法によって成長させた。Al極性AINはIII/V比を1に近い状態で成長させ、それに対しN極性AINはIII/V比を1より大きい値にし極性を反転させた。AM-MEE法とは N^+N^* が発生する高輝度放電と N_2^* が発生する低輝度放電の切り替えによりMEEを行う成長法である。この結果はIRE-AIN上にはAl極性の膜がAIN成長しAlの表面付着量で極性反転が行われることを示唆している。GaNの膜はGa極性GaNがAl極性AINの上に成長し、N極性GaNがN極性AINの上に成長することがGaN表面のKOHエッチングにより確認できた。さらに成長モードはFig. 8に示すようにN極性GaNは二次元成長を行うのに対し、Ga極性GaNは三次元成長を行うことが確認できた。InNでも同様の結果が報告されておりGaNでも同様の原子モデルで説明することが出来ると考えられる¹⁴⁾。Ga原子の吸着を考えると、N極性面では(10-11)面がN原子のボンドが2つあり(0001)面の1つにくらべエネルギー的に安定になる。このため(10-11)面が優先的に成長し、結果として二次元成長を行う。それに対し、Ga極性面では(0001)面がN原子のボンドが2つあり(10-11)面の1つにく

らベエネルギー的に安定になる. このため(0001)面が優先的に成長し, 結果として3次元成長を行う.



(a) Ga polarity GaN (b) N polarity GaN

Fig. 8. RHEED patterns, SEM and AFM images of (a) Ga polarity GaN and (b) N polarity GaN.

4. 結論

今回の実験では窒化時の基板温度の変化によって 700°C で窒化と 300°C で窒化し 700°C でアニールした場合のそれぞれ表面再構性が 8×8 と $8/3\times 8/3$ が現れること, さらに以上の結果が IRE-AIN 作製に大きく影響することが示された. 300°C で部分的に窒化を行うことによりアニールによる Si 原子の表面拡散を確認し, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶化および Si 表面の再配列を確認した. さらに 8×8 上の IRE-AIN が Al 極性を示すのに対し $8/3\times 8/3$ 上では IRE-AIN が出来にくく, AIN 成長させると N 極性を示すことが確認された. また, Si の表面再構成によって形成される AIN の密度および大きさが異なり, Si 7×7 構造下での窒化による表面における高密度の窒化膜が広範囲の AIN 形成に寄与すること確認できた. また IRE-AIN 上に Al 極性 AIN, Ga 極性 GaN, N 極性 AIN, N 極性 GaN をそれぞれ

成長させ極性の違いによる成長形態の異なりを示した.

本研究は, 同志社大学界面現象研究センター研究費 (2009 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る.

参考文献

- 1) Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto, nature. 441 (2006) 325.
- 2) 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 (1999) 484.
- 3) H. P. D. Schenk, U. Kaiser, G. D. Kipshidze, A. Fissel, J. Kraublich, H. Hobert, J. Schulze, W. Richter, Mat. Sci. Eng. B50 (1999) 84.
- 4) Y. Nakada, I. Aksenov, H. Okumura, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 827.
- 5) Y. Kumagai, T. Nagashima, and A. Koukitu, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L389.
- 6) C. L. Wu, J. C. Wang, M. H. Chan, T. T. Chen, and S. Gwo, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4530.
- 7) D. Hardie, K. H. Jack, Nature, 180(1957)335-333.
- 8) S. Veizian, A. Le Louarn, J. Massies, J. Crystal. Growth. 303(2007) 419.
- 9) L. Kubler, J. L. Bischoff, and D. Bolmont, Vol. 38, Issue 18, (1988), 13113-13123.
- 10) G. Zhai, J. Yang, N. Cue, X. Wang, Thin Solid Films 366 (2000) 121.
- 11) X. S. Wang, G Zhai, J. Wang, Y. Hu, Z. Li, J. C. Tang, X. Wang, K. K. Fung, N. Cue, Surf. Sci. 494 (2001) 83.
- 12) R. Hayakawa, M. Nakae, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, T. Uehara, M. Tagawa, Y. Teraoka, J. Appl. Phys. 100(2006)073710 1-8.
- 13) E. Bauer, Y. Wei, T. Muller, A. Pavlovska, I. T. Tsong, Phys. Rev. B 51 (1995) 17891.
- 14) A. Jain, X. Weng, S. Raghavan, B. L. VanMil, T. Myers, J. M. Redwing J. Appl. Phys. 104 (2008) 053112.