

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

Nobuhiko Yamabe*, Tadashi Ohachi

(Received February 24, 2011)

Abstract : Double buffer layer (DBL) AlN(0002)/ β -Si₃N₄/Si(111) was developed for the growth of AlN and GaN by plasma assisted molecular beam epitaxy (PA-MBE) method. The DBL was formed the following two reaction epitaxies (IRE). The hexagonal silicon nitride (β -Si₃N₄) film with 8/3x8/3 or 8x8 surface reconstructions was formed by an IRE. The successive IRE of AlN, which was formed deposited Al atoms on the β -Si₃N₄ and N atoms in the β -Si₃N₄. Al polarity of AlN was successfully grown on the 8x8 reconstruction of β -Si₃N₄ whereas N polarity of AlN was grown on 8/3x8/3. The reaction procedure of IRE-AlN was studied by the low temperature (LT) Al deposition on the thin β -Si₃N₄ layer and high temperature (HT) annealing. AlN was formed on β -Si₃N₄ by the reaction between Al irradiated atoms and N atoms in the β -Si₃N₄ layer. The reflection high energy electron diffraction (RHEED) patterns from IRE-AlN film indicated the surface of IRE-AlN was very uniform without Si-Al bonds. The both AlN layer on the DBL and GaN film on the AlN buffer layer were grown by the activity-modulation migration enhanced epitaxy (AM-MEE). Hetero epitaxial grown films of GaN (30nm) /AlN buffer(30nm) /DBL/Si(111) were prepared to analyze using a three layers model of grazing incidence-angle X-ray reflectivity (GIXR), which consisted with three layers of GaN, AlN buffer and Si. The polarity of DBL was investigated by the RHEED patterns and KOH etching patterns that the surface was Al polarity and the polarity of thick AlN films grown on DBLs was the same one of DBL. Additional deposition of Al atoms on the Al polar DBL formed a quasi liquid layer (QLL) of Al and the polarity inversion from Al to N polarity of AlN formed in QLL was found.

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(II)

山邊 信彦・大鉢 忠

1. はじめに

この研究は昨年の報告[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]に引き続き, 界面反応エピタキシー (Interface Reaction Epitaxy : IRE)法にて形成された単結晶窒化シリコン層(β -Si₃N₄)層およびその上に成長

させた IRE-AlN 層によるダブルバッファ層(Double Buffer Layer : DBL)の成長とその上に成長させる AlN(0002)の極性反転について示したものである.

この研究の目指す所は Si 基板上的高品質単結晶 GaN 膜を成長させることを目的としたものであり, DBL を用いることにより Si 基板から GaN 系電子デ

*Department of Electrical Engineering, Doshisha University, Kyoto

Telephone: +81-774-65-6329, FAX: +81-774-65-6811, E-mail: tohachi@mail.doshisha.ac.jp

バイスの量子構造の作製までを一貫してプラズマ支援分子線エピタキシー(Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy : PA-MBE)法により作製することが可能となる。

過去の我々の研究では DBL の β - Si_3N_4 層作製条件の最適化を誘導結合高周波放電の窒素原子を発生させる明るい (HB: High brightness) 放電モードを利用して行った¹⁾。さらに HB モードで発生する放電源の励起窒素原子および基底状態の窒素原子(N+N*)フラックス量を用いて原子電極を用いてその場観察して成長に応用した^{2,3)}。

電子デバイスに必要な GaN 成長を行う際は基板として AlN バッファ層が多くの場合利用されている。そこで Si を基板とする場合にも Si 上に先ず AlN 膜の成長を行うことが有利である。現在精力的に Si 上への AlN 成長の研究が行われている MOCVD, HVPE 法と MBE 法による Si 基板上への AlN 成長は、強い Al-N 結合力を利用した AlN 形成を行い、他の III 族窒化物に比べ Si 上で高い配向性を持って AlN 成長させることにある。AlN を Si 上に成長させるとストリークの配向性が高い膜が初期膜の段階から形成する。MBE 法の特徴的な点は HVPE 法で発生する Si 基板とガスの反応、いわゆるメルトバックエッチング⁴⁾、が発生しないことである。様々なグループによって Si 基板上 AlN の MBE 成長は調べられており、Nikishin らは初期の Si 基板上 Al 照射が 2 次元 AlN 成長につながる事を明らかにした⁵⁾。また、Calleja らは 900 °C 以上の AlN 成長温度で最適な AlN 膜ができる事を示した⁶⁾。Si 表面を界面反応 (Interface reaction epitaxy: IRE)を用いて β - Si_3N_4 と AlN をエピタキシャルに単結晶成長させるダブルバッファ層として利用する事が Wu お達によりはじめられた^{7,8)}。IRE-AlN は Al 原子のみを窒化シリコン上に照射することで AlN を表面に形成する方法であり、以前の研究で均一で薄い β - Si_3N_4 が MBE 壁面の反射を用い運動エネルギーのみを減少させた 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²⁾。これらの事実から我々は IRE-AlN 技術を行いその上に AlN を成長させ、さらに GaN/AlN 構造を作製することを目標に実験を行ってき、Si 7x7 上での

均一な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^{9, 11)}。

本報告で Si 基板上に AlN 単結晶成長膜を有する DBL の成長法のまとめを行い、六方晶 III 族窒化物の(0001)膜の極性が発下地の極性によることと、過剰な Al 照射による表面の擬似液体層(Quasi Liquid Layer: QLL)の存在で Al 極性が N 極性に反転することを報告する。

2. ダブルバッファ層(Double Buffer Layer : DBL)作製

Si の格子定数と AlN や GaN の格子定数の間の大きな格子不整合を克服するため CLS (Coincident lattice site) 格子整合法により IRE 法により Si を窒化させて単結晶 β - Si_3N_4 および IRE-AlN 成長させ、DBL を作製する。

2.1 平坦 Si 表面の作製

HCl で作った酸化膜の脱離途中の Si 基板の AFM 像から表面が平坦な Si 表面が露出しているのが確認でき、これは厚み 2nm 以下の薄い酸化膜の影響で下地の Si のマイクロラフネスの発生が抑えられたと考察した。さらに Si(111)表面の再構成相 7x7 から 1x1 構造への相転移温度である 875 °C 以上の 1x1 相となる 890 °C へ、Si 基板を 2 °C/s の昇温スピードで上げ犠牲酸化膜を除去しているために、SiC 島の発生が抑えられることを明らかにした。

2.2 窒化反応による β - Si_3N_4 の作製

高周波放電プラズマの特徴である 2 種類の放電モードを利用して LB 放電と明るい HB 放電を選択し、LB 放電で生成される超音速ジェット流の励起窒素分子 N_2^* 流と HB 放電で生成される励起窒素分子 N_2^* 流に加えて解離窒素原子 (N+N*) 流を利用した窒素の活性度変調窒化を行った。この結果、相転移領域付近での Si 7x7 表面を用いて作製された、均一で周期性を持った β - Si_3N_4 8x8 表面再構成が DBL 作製において重要であることを示した。また、窒化膜の表面構造が窒化量に依存することを示すため、300 °C での窒化時間を変化させ窒化及びアニール後の RHEED 像を観察した。結果を Fig. 1 に示す。窒

化時間 1 分の像は $3/8 \times 3/8$ の間に Si 7×7 が混じって現れる. さらに窒化時間 3 分の像は $3/8 \times 3/8$ のみが現れる. さらに窒化時間を 5 分にしたところ, 像は $3/8 \times 3/8$ の間に S_3N_4 8×8 が混在して現れる. このことから膜中に含まれる窒素原子の量が表面を $3/8 \times 3/8$ から S_3N_4 8×8 構造に変化させる要因となることが明らかとなった.

これらを総合して考えると, 8×8 構造は 830°C 付近の高温で表面で Si と反応し, Si:N=3:4 の組成で窒化が進行し, その結果として形成する. そのため Si も表面を動き, 島構造を AFM により観測される. それに対し, 300°C で窒化を行い, Si 1×1 領域でアニールした基板は $SiN_x/Si(111)$ 構造を結晶化によって $S_3N_4/Si(111)$ に再配列化する働きによって結晶化するので, 完全な 8×8 構造にはならず, 8×8 の周期性のうち $3/8$, $5/8$ の周期性のみが強くなり, 不完全な $8/3 \times 8/3$ 構造になる.

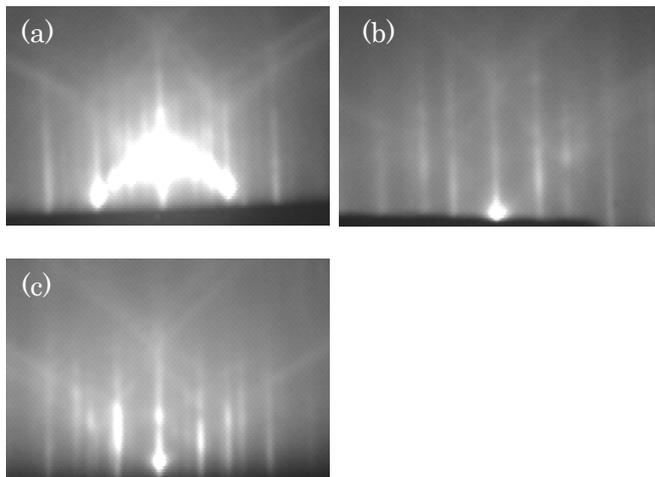


Fig. 1 RHEED patterns cooled down to 300°C for the nitridation time was (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 4 min. (a) mixture of Si 7×7 and “ $8/3 \times 8/3$ ” the white arrow indicates the mixture of “ 8×8 ” pattern in “ $8/3 \times 8/3$ ” pattern.

2.3 界面反応エピタキシー (IRE-AIN)

830°C で Al を照射による IRE-AIN 作製に対し今回は 600°C で Al を $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 上に堆積させ, 基板温度上昇とともに Al を融点で融解させ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中の窒素原子と反応させることにより IRE-AIN を作製する方法を示す. この方法のメリットは Al の堆積の融解に

よって $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と反応させ, 均一に表面に IRE-AIN を形成させることにある. この方法の RHEED パターン強度の変化を示す. 1 ML の Al 原子を $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 上に堆積させると $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のパターンは薄くなり, AIN が未反応であることが示されている. この後, 基板温度を上昇させると, 629°C で Si-Al 結合を示すピークが現れる. さらに 880°C まで上昇すると外側のピークが消え, 内側の AIN のピークが現れる. この RHEED 変化は, 表面で Al が融解, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 上での Si との反応を経て, N 原子と反応する過程を示しており, 最終的には AIN が形成する様子を示している (Fig. 2).

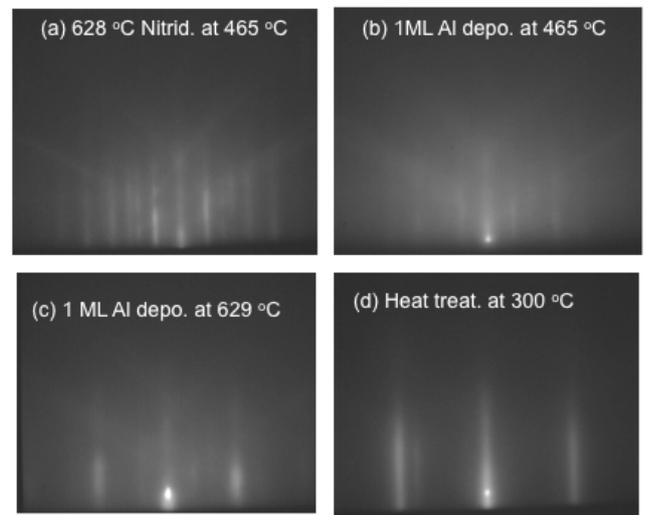


Fig. 2 The evolution of RHEED pattern with elevating the substrate temperature after 1 ML Al deposition; (a) 0 ML ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) at 465°C , (b) after 1ML Al deposition at 465°C , (c) on heating to 875°C observed at 628°C and (d) after cooling down to 300°C .

3. 極性制御の方法

3.1 Ga および N 極性の制御

六方晶ウルツ鉱構造の GaN や AIN は $[0001]$ 方向か $[000\bar{1}]$ 方向かを向くことにより結晶の構造が変わってくる. $[0001]$ 方向を向くものを Ga(Al) 極性, $[000\bar{1}]$ 方向のを N 極性と呼ぶ. また (0001) 面の自発分極の向きが極性により変わるので電気特性や HEMT などの二次元電子ガスの密度にも大きく影響してくる. 実際に HEMT 構造では GaN/AlGaIn/GaN

の三層構造を作製した際に Ga 極性では下側の AlGaIn/GaN 界面で二次元電子ガスが発生するのに対し N 極性では上側の GaN/AlGaIn 界面で二次元電子ガスが発生するという報告がある。また極性の混在は二次元電子ガス中の電子移動度の大幅な低下につながることを報告されており⁹⁾、電子デバイスを作製するときは Ga 極性で作製する場合が多い。成長モードに関しても Ga 極性と N 極性では大きく異なり Ga 極性 GaN が平坦な膜を得られるのに対し N 極性 GaN は平坦なテラス面と六角形のファセットをもった成長形態を示す。

基板表面は RHEED の表面再構成によって判別できる。AlN の RHEED パターンは Al 極性が 1x1, 2x6 を示すのに対し N 極性は 1x1, 1x3, 3x3, 6x6 を示すことが知られている¹²⁾。Smith らは GaN 両極性の表面再構成の基板温度依存性について示した¹⁰⁾。N 面は 1x1, 3x3, 6x6, c(6x12)であり Ga 面は 2x2, 5x5, 6x4, 1x1 である。第一原理計算により 1x1 は Ga の単原子層が乗っており N 終端された表面とつながっている。この層は引っ張り歪をうけ、GaN の格子定数よりも小さい Ga-Ga 格子間隔をもつ。3x3, 6x6, c(6x12)はこの 1x1 表面に数 ML の Ga を堆積させることによって現れる。これらの付着原子は付着層の歪を緩和し”adatom-on-adlayer”の状態として最適なエネルギー状態の表面再構成をとる¹¹⁾。

GaN, AlN 極性制御の方法として、様々な基板の上に成長させた膜の極性が現在まで様々調べられている。サファイア基板上での MOCVD での極性制御は詳しく調べられており、サファイア基板を H₂ フローで熱処理を施すと表面から O 原子が抜け Al 過剰となりその上に成長した GaN や AlN は Ga(Al)極性となることが知られている。それに対し表面を高温で NH₃ により窒化をすると表面で AlON が生成しその上の GaN, AlN は N 極性となる¹³⁾。また GaN の極性は下地のバッファ層である AlN の厚みにも依存し、サファイア上で 5 nm 以下では極性の混在、5 nm 以上では Ga 極性になる。実際に、これらの極性の違いを利用して、表面の選択エッチングにより、フォトリソグラフィ結晶作製を目的としたパターンニングが行われている¹⁴⁾。GaAs 基板上では基板面の制御に

より GaN 極性が変化する事が示されており、GaAs(111)A 面の上では Ga 極性、GaAs(111)B 面の上では N 極性になることが示された。MOVPE 装置で Al および N 極性 AlN の熱的安定性は He, H₂, H₂+NH₃ の環境下で 1100 °C から 1140 °C までの基板温度変化の中では、H₂ 雰囲気下での 1200 °C 以上で分解速度が最も加速されたことが示された。また Al 極性はすべての温度で N 極性膜より低い分解温度を示していることが確認されている¹⁵⁾。サファイア上に TMAI ガスを流すことにより数 ML の Al が形成される。TMAI の事前フローを加えることにより N 極性から混在極性になり、最終的に Ga 極性に変化するモデルが示された。また、N 極性面 GaN の上に Mg や Ga, Al などを 2ML カバーするとその上に成長する GaN 膜の極性を Ga 極性に反転することが出来ることが報告されている¹⁶⁾。

3. 2. DBL 上での AlN 極性反転

8x8 構造と同様の条件で 8/3x8/3 構造上に IRE-AlN を形成し、その差について考察する。前節において SiN_x/Si(111)構造を S₃N₄/Si(111)に再配列化する働きによって結晶化するので、完全な 8x8 構造にはならず、8x8 の周期性のうち 3/8, 5/8 の周期性のみが強くなり、不完全な 8/3x8/3 構造になることが示された。8/3x8/3 構造上に形成された AlN は RHEED 像の輝度の弱さから AlN 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。このことから 8x8 周期性構造のうち、3/8, 5/8 以外の周期性構造が Al との反応に寄与していることがわかる。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白点（ドット）は Al-Si 結合を中心とした Si ドットではないかと予測される。窒化時間を増やし表面を完全に β-Si₃N₄ で覆って Al を照射しても外側の AlN 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 AlN を成長させると KOH エッチングにより膜の極性は N 極性を示した。8x8 構造上では Al 極性が出る理由は界面反応による AlN 形成であるので、β-Si₃N₄ 表面の再構成の制御は IRE-AlN に極めて重要といえる。

3.3. 活性度変調マイグレーションエンハンストエピタキシャル AM-MEE 成長

DBL 上に窒素の活性度変調マイグレーションエンハンストエピタキシャル (AM-MEE: Activity modulation migration enhanced epitaxial growth) 法を用いて成長を行った。先ほど詳述した III/V 比変化の成長を用いると厚み 60 nm で平坦な 2x6 表面構造が出現した。ここで 2-8 ML を照射し、その上に 30 nm の AlN 膜を成長させ、2x6 構造からの反転が起こっているかを評価したところ、2x6 構造がそのまま出現した。それに対し 12 ML 照射した場合には Fig. 3 に示すように N 極性を示す 3x6 構造に表面が変化したことが確認できた。それに対し、N 極性から Al 極性への反転を調べるために 3x6 表面構造をもつ基板表面を用意し、その上に 12 ML の Al を照射を行った後に 30 nm の AlN を成長させ、極性反転が起こっているかを確認したところ 3x6 表面構造が保たれていることが確認された。このことにより極性反転は N から Al 極性は起こらず、Al から N 極性のみ起こりえる事を示している。この原因として表面に Al の層が疑似液体層(Quasi Liquid Layer : QLL)として DBL 上に堆積し、N 極性膜はこの層の上に成長するため DBL の極性を引き継がないものであると考えられる。

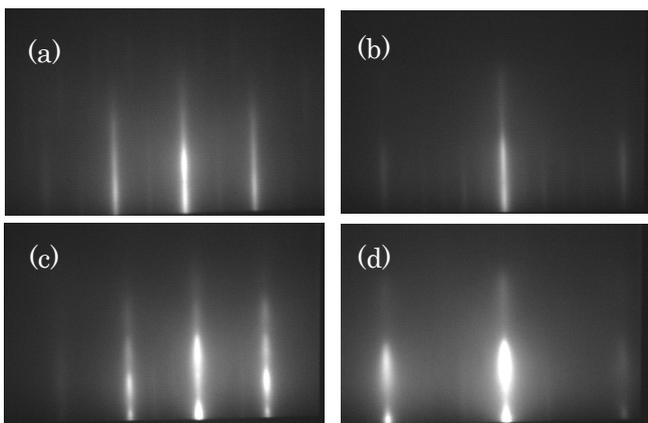


Fig. 3 RHEED patterns of AlN from [11-20] and [10-10]. Polarity was inverted from Al (a, b) to N (c, d).

3.4 GaN/AlN/DBL/Si (111) 構造

窒化基板温度を変化させ DBL の界面荒さと、

GaN/AlN/DBL/Si(111)構造の GaN 膜中の貫通転位および各界面のラフネスの関係を調べた。窒化基板温度を 780 °C と 830 °C と変化させた二つの基板を用意し、各層の界面粗さの測定結果、表面の RMS の値はそれぞれ窒化基板温度を 780 °C と 830 °C に対し、それぞれ Rms=2.9 nm, 3.8nm であった。Fig. 5 の GIXR 結果により、界面粗さは DBL の初期層から引き継がれていることがわかる。つまり、GaN/AlN 界面、AlN/Si₃N₄ 界面、Si₃N₄/Si(111)界面すべてにおいて基板温度を 780 °C とした方が優勢であることが示されている。この結果から DBL の平坦化が、その後の AlN 成長、GaN 成長にとっても重要であることがわかる。

次にらせん転位と刃状転位の密度に対応する(0002)面の tilt 成分と(10-11)面の twist 成分の XRD による、測定を行った。その結果、AlN の転位においては ω 半値幅では窒化基板温度を 780 °C と 830 °C に対し、それぞれ 73.8 arcsmin, 87.6 arcsmin となり、基板温度の低い方がらせん転位が少ないことがわかった。

同様に GaN の測定でも同様の結果を示し、窒化基板温度を 780 °C と 830 °C に対し、 ω 半値幅測定結果では 58.2 arcsmin, 55.2 arcsmin となり、やはり基板温度の高い方がらせん転位が少ないことがわかった。この結果から、刃状転位およびらせん転位はより高い温度で窒化を行った場合、抑制できることになる。

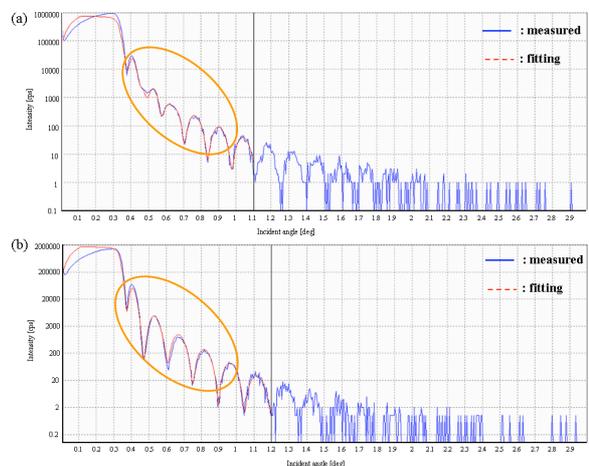


Fig. 5 GIXR data and the fitting curve for the nitridation temperature of (a) 780 °C and (b) 830 °C.

4. 結論

8x8 再構成を持つ β -Si₃N₄上でAlを1.8ML照射した場合AINの表面再構成層は2x6構造を示しAINの極性はAl極性を示していることがわかる。それに対し、20ML堆積した場合表面のRHEED像は3x3構造を示しN極性となっていることがわかる。これは20MLのAlのQLLがDBL上を覆い、その上に成長させたAINはQLL上で成長するためにDBL上成長の極性とは異なる極性をとるためである。また、DBLの界面荒さと、GaN/AIN/DBL/Si(111)構造のGaN膜中の貫通転位および各界面のラフネスの関係を調べ、DBLの平坦性が重要であることを示した。

参考文献

- 1) T. Ohachi, N. Yamabe, H. Shimomura, T. Shimamura, O. Ariyada, M. Wada, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 298.
- 2) N. Yamabe, H. Shimomura, T. Shimamura, T. Ohachi, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3049.
- 3) T. Ohachi, N. Yamabe, O. Ariyada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 01AE01.
- 4) Y. Honda, M. Okano, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *phys. stat. sol. (c)* 2, No. 7 (2005) 2125.
- 5) S.A. Nikishin, V.G. Antipov, S. Francoeur, N.N. Faleev, G.A. Seryogin, V.A. Elyukhin, H. Temkin, T.I. Prokofyeva, M. Holtz, A. Konkar, and S. Zollner, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 484.
- 6) E. Calleja, M. A. Sanchez-Garcia, E. Monroy, F. J. Sanchez, E. Munoz, A. Sanz-Hervas, C. Villar, M. Aguilar, *JAP* 82(1997)4681
- 7) S. Ve' zian, A. L. Louarn, J. Massies, *J. Cryst. Growth* 303 (2007) 419.
- 8) C. L. Wu, J. C. Wang, M. H. Chan, T. T. Chen, and S. Gwo, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4530.
- 9) 山邊信彦, 大鉢忠 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, pp.57 (2009).
- 10) 山邊信彦, 大鉢忠 同志社大学界面現象研究センター2009年度研究成果報告書, pp. (2010).
- 11) R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 3375.
- 10) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. -S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3934.
- 11) A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer, J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2114.
- 12) Vadim Lebedev, Bernd SchroKter, G. Kipshidze, W. Richter, *J. Cryst. Growth* 207 (1997) 266.
- 13) R. DiFelice, J.E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 936.
- 14) R. Katayama, Y. Kuge, T. Kondo, K. Onabe, *J. Cryst. Growth.* 301-302 (2007) 447.
- 15) Y. Kumagai, T. Nagashima, A. Koukitu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) L389.
- 16) D. H. Lim, K. Xu, S. Arima, and A. Yoshikawa, K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* 91(2002) 6461.

本研究は、同志社大学界面現象研究センター研究費(2010年)を受けて行なった研究成果の一部である。電気電子材料研究室の学生諸氏、アリオス株式会社有屋田修博士の協力に対して心から感謝します。