科学研究費補助金研究成果報告書

平成23年6月3日現在

機関番号:34310 研究種目:基盤研究(B) 研究期間:2008~2010 課題番号:20360011

研究課題名(和文) 表面構造制御法開発による準安定立方晶皿族窒化物半導体の創製と物性

制御

研究課題名(英文) Growth and properties of metastable cubic group III nitride semiconductors by developing a surface structure control method

研究代表者

大鉢 忠(OHACHI TADASHI) 同志社大学・理工学部・教授 研究者番号:40066270

研究成果の概要(和文): Si 基板上への 3 族窒化物半導体(AIN, GaN)作製にあたり、分子線エピタキシー(MBE)法に用いる 誘導結合高周波放電窒素源の 2 つの放電モードを制御して、窒素原子と励起窒素分子の化学活性度の違いを利用する表面構造制御法を開発した。その Si 表面構造制御による β -Si₃N₄ 層製作と、Al との界面反応により AIN ダブルバッファ層製作、その上への活性度変調マイグレーションエンハンスト(AM-MEE)法による AIN、GaN 用のテンプレート成長法の Si からデバイスまでの一貫成長方式を確立した。さらに AM-MEE 法により Si 基板上への熱力学的準安定な立方晶 AIN、GaN エピタキシャル膜成長の見通しを得ることができた。

研究成果の概要(英文): Preparation of an AlN double buffer layer (DBL) on a β -Si₃N₄ layer by the interfacial reaction between Al and the β -Si₃N₄ layer was developed by controlling two electrical discharge modes of the high frequency induction coupling electrical discharge in molecular-beam epitaxy (MBE) method. Activity modulation migration enhanced (AM-MEE) method was established as a continuous MBE method by preparing the AlN/ β -Si₃N₄/Si DBL layer firstly. In addition, the prospect to the growth of thermodynamically metastable cubic crystals, AlN and GaN epitaxial films on Si substrates was able to be obtained by the AM-MEE method.

交付決定額

(金額単位:円)

			(35 H) (1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
	直接経費	間接経費	合 計
2008年度	9, 500, 000	2, 850, 000	12, 350, 000
2009年度	2, 600, 000	780, 000	3, 380, 000
2010年度	2, 400, 000	720, 000	3, 120, 000
総計	14, 500, 000	4, 350, 000	18, 850, 000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード:結晶成長、PA-MBE、エピタキシャル、電子・電気材料、半導体物性,原子フラックス測定、AlN ダブルバッファー層、AM-MEE 成長法

1. 研究開始当初の背景

低炭素排出社会と省エネルギー指向の人間社会生活に、皿族窒化物半導体の利用が望まれ、安価なデバイス作製にはSi基板上での成長法の開発、半導体性質の向上には準安定相の立方品皿族窒化物の結晶性の良い薄膜製造法開発が望まれていた。

さらに、Ⅲ族窒化物半導体成長の多くが有機

金属化学気相堆積法(MOCVD)により製作されており有害廃棄物除去処理が必要であることから、除去処理の不要な環境に優しい製造方法のプラズマ補助分子線エピタキシャル法(PA-MBE)の開発が望まれていた。

PA-MBE はⅢ族窒化物半導体成長に必要な 窒素原子を発生させる方式に誘導高周波放 電によるプラズマを利用する事を特徴とし ており、窒素原子と励起窒素分子の化学活性度の違いを利用したPA-MBE法における表面構造制御法の開発と、六方晶ウルツ鉱型皿族窒化物半導体に代わり、熱力学的には準安定であるが半導体的性質が優れた立方晶閃亜鉛鉱型皿族窒化物半導体成長法の開発が望まれていた。さらにSi基板上に創製し、窒化物系パワー電子デバイスおよび半導体レーザーなどの光デバイスに応用するための物性制御の研究が必要とされていた。

2. 研究の目的

Si 基板上へのⅢ族窒化物半導体(AIN, GaN) 作製にあたり、プラズマ補助分子線エピタキ シャル(PA-MBE)法に用いる高周波放電窒素 源の暗い放電(LB 放電)と明るい放電(HB 放電)の2つの放電モードを制御して、LB 放電の励起窒素分子と HB 放電の窒素原子の 化学活性度の違いを明らかにし、それを利用 する表面構造制御法を開発することと共に、 そのSi表面構造制御によるβ-Si₃N₄層製作と、 Al との界面反応により AIN ダブルバッファ 層製作、その上への活性度変調マイグレーシ ョンエンハンスト成長(Activation modulation migration enhanced epitaxy: AM-MEE)法による AIN、GaN 用のテンプレ ート成長法を確立する。さらに AM-MEE 法 により熱力学的には準安定な立方晶 AIN、 GaN の成長へ AM-MEE 法の開発を行うこと を目的として研究を行う。

3. 研究の方法

(1)放電モードの制御と原子フラックス計測:

PA-MBE 法の窒素原子と励起窒素分子の化学活性度の違いを利用する目的で、高周波誘導放電の放電特性を窒素圧力(窒素流量)、放電電力特性を発光スペクトル法にて評価する以外に、負電位電極への付着窒素原子の自己電離現象を利用した平行メッシュ2電極原子フラックス計測装置を開発して、放電特性を調べる。

(2)表面構造制御法の開発:

HB 放電により発生する窒素原子は寿命が長く、シッター板からもしくは成長室の壁から反射した原子フラックスが間接照射されて、Si 表面で界面反応を行い、Si(111), Si(001)の Si 表面構造制御による β -Si $_3$ N $_4$ 層製作と、Al と β -Si $_3$ N $_4$ 層の界面反応により AlN ダブルバッファ層(DBL)製作、その上への活性度変調マイグレーションエンハンスト(AM-MEE)法による AlN、GaN 用のテンプレート成長法を確立する。

(3)活性度変調マイグレーションエンハンスト (AM-MEE) 法

AM-MEE 法は窒素原子が発生しない暗い 放電(LB 放電)と窒素分子が解離して窒素 原子が発生する明るい放電 (HB 放電) の2 つの放電モードを制御することが可能であ る。さらに、放電管内の圧力がおおよそ 50 Pa 程度であり、成長室の圧力が 10⁻³ Pa のオーダ であるため、放電粒子が放出される約直径0.2 mm 長さ0.5mm の穴から超音速ジェット 流(SS-jet)として励起窒素分子フラックスや 窒素原子フラックスが基板に到達するため、 放出される活性種フラックスは大きな運動 エネルギーを有することになる。LB 放電の 窒素分子フラックスは基板上の Al あるいは Ga 原子と反応はしないが表面拡散を助ける 働きがあり、HB 放電の窒素原子は反応する 場合に大きな SS-jet フラックスの運動エネル ギーを有していることから、等価的に基板温 度を高めていることになる。そのため成長温 度がGaN成長で750℃以下でありMOCVD法 などの他の成長法に比べ低温で成長が可能 である。AM-MEE 法により熱力学的には準安 定な立方晶 AIN、GaN の成長を可能にすべく AM-MEE 法の開発を行うことを目的として 研究を行う。

4. 研究成果

(1)窒素原子フラックス計測:

図1に開発した平行櫛歯状メッシュ電極写真と電気接続を示し、図2に2つの電極の中で、より負電位電極を原子電極(Atom electrode)と称しその電位を V_A として原子電位(Atom potential)と呼び、他方を V_B としてラングミュアーバイアス電位(Langumuir -like potential)と呼ぶ。解離窒素原子の基底状態の窒素原子 N と励起窒素原子 N*はそれぞれ以下の式で自己電離して電子放出を行う。

$$N \longrightarrow N^{+} + e^{-}$$
 (1)
 $N^{*} \longrightarrow N^{+} + e^{-}$ (2)

観測出来る原子電流 I_A は電極表面の自己電離係数を \Box 有効電極面積を S 表面の原子電極内部の付着原子束を F_N 原子電極の電位を V_A として(3)式で表される。 I_0 は電位 0 において流れる電流である。負号は負電位の電極からの電子放出電流であるためである。

$$I_{A} = -\Box SF_{N}V_{A} + I_{0} \tag{3}$$

図3に特性の一例を示す。成長装置内へ2電極平行平板原子プローブを接地し他結果の電流電圧特性で V_A に対していずれの条件でも(3)式に対応した直線の関係を示すことが示される。この図にはLB放電の場合と放電を切った場合の暗電流電圧特性も合わせ記されており、電流は殆ど流れて居らず自

己電離現象は HB 放電の原子が生成され窒素原子が電極面に付着している場合のみのよることが明らかである。測定感度を上げるためには面積 S を大きくすることによっても可能であるが、バイアス電圧 V_B を大きく電位差 E_A を大きくすることで原子電位 V_A を大きくできることが示されている。

特許出願を行い、Ⅲ族窒化物を MBE 装置で Si 基板からデバイスまで一貫して成長する 場合に、窒素原子その場観察に威力を発揮するものと期待している。

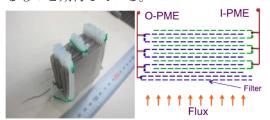


図1平行櫛歯状メッシュ電極写真と電気接 続

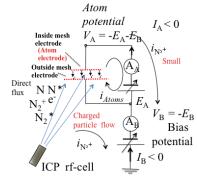


図 2 計測回路 I_A :原子電流 V_A :原子電位

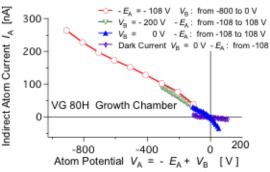


図3原子電流は原子電位 VA に直線的に依存

(2)放電モードの制御:

LB 放電と HB 放電を切り替える事により窒素 原子の発生しない状態とする状態を切り替える 事ができ、表面反応を制御することができる。そ のために LB 放電と HB 放電の相図を求め、図 4に示す。実験では圧力一定条件で放電電力を パルス的に低い電力と大きな電力を切り替えて 制御した。窒素原子を間接照射させて Si 表面の 表面構造制御を用いて単結晶薄膜 β-Si₃N₄を形 成する場合や、活性度変調マイグレーションエ ンハンスト(AM-MEE)法による AIN、GaN成長に利用した。

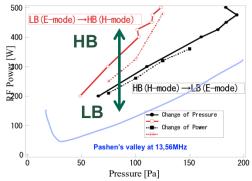


図4放電相図 LB 放電と HB 放電の存在する領域を示す放電管圧力と放電電力

(3)表面構造制御法の開発による AIN ダブル バッファ層 DBL 作製:

HB 放電により発生させた窒素原子を間接照射させて Si 表面の表面構造制御を用いて単結晶薄膜 β -Si $_3$ N $_4$ を形成し、その上に Al 原子のみを2ML(分子層)照射して表面反応エピタキシャル法による AlN テンプレート成長法に加え LB 放電と HB 制御による、当研究室で開発した活性度変調マイグレーションエンハンスト(AM-MEE)法による AlN,GaN 成長法開発を行い、Si 基板上の AlN/ β -Si $_3$ N $_4$ 9ブルバッファ層(AlN/ β -Si $_3$ N $_4$ 9ブルバッファ層(AlN/ β -Si $_3$ N $_4$ 9ブルバッファ層

成長結晶の評価は膜が薄いところから、表面構造観察として FE-SEM、AFM 装置以外に、 膜厚測定に XPS 装置を利用した。

特許出願を行い、皿族窒化物を MBE 装置で Si 基板からデバイスまで一貫して成長する 方式を確立した。

(4)活性度変調マイグレーションエンハンスト (AM-MEE) 法

高周波誘導放電の特徴を生かしたルツボからのフラックスが SS-jet フラックスの運動エネルギーを有しており、LB 放電と HB 放電の2つの放電を制御することにより励起窒素分子のみのフラックスと窒素原子と励起窒素分子の混合のフラックスを制御して利用出来る AM-MEE 法は PA-MBE 装置のセルのに開閉のシーケンスを変化させて励起分子の影響などを詳しく調査する時間が不足しており、その最適化や励起窒素分子の働きに関しての準安定相の立方晶 GaN の成長条件の最適化までは改名出来ず、今後の研究にまわされることになった。

AM-MEE のタイムシーケンスのグラフを 図5示す。特徴は窒素セルのシャターとLB、 HB放電の周期により窒素励起分子フラッ クス、窒素原子と窒素励起分子の混合フラッ

クス、アルミニウム又はガリウムフラックス が独立して基板へ照射される事である。図5 に記号は Tiは Al またはGaシャターの開 いている時間, T2はAl またはGaシャター の閉まっている時間, T3 はHB モード放 電時間, T4 はLB モード放電時間, T5 はN セルシャターの閉まっている時間、 T_6 は N セルシャターの開いている時間、aはAl又 は Ga シャターが閉じてからHB放電始 まるまでの遅れ時間、 β は次の Al 又は Ga シャターが開くまでの時間で反応での 残った過剰Al 又は Ga 原子が蒸発する時 間でクリーニング時間、 τ は Al 又は Ga シャターが開きトリガー信号が入った後、 HB放電が始まるまでの時間、 $\mu = \tau - T_5$ は Al 又は Ga 原子に窒素励起分子が照射 される時間でマイグレーション促進時間で ある。

特許出願を行い、皿族窒化物を MBE 装置で Si 基板からデバイスまで一貫して成長する 方式を確立した。

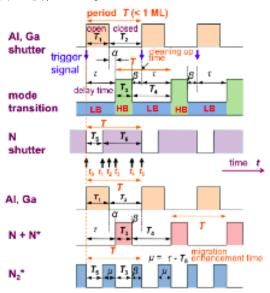


図 5 AM-MEE のシャター開閉シーケン スと Al、Ga、窒素原子、励起窒素分子照 射シーケンス

(5) AIN/ DBL 膜 GaN 成長膜と結晶性評価:

① 結晶の評価は成長中は高速反射電子線回折(RHEED)観察により、成長後は成長室から取り出して原子間顕微鏡(AFM)による表面形状評価とX線回折法で行った。 X線回折法はPANalytical社の薄膜X線回折装置を用いた回折ピークの半値巾、高分解逆格子マッピング(RSM)計測を本助成金にて購入した新次元半導体検出器 PIXCELを利用して計測時間を約100分の1 に短縮して実験の効率化を計った。 PIXCELのもう一つの特徴であるX線計測のダイナミックレンジが大きく反射率測定において広い角度範囲までノイズ無く計測が可能であり、低入射角反射X線(grazing incidence angle X-ray reflectivity: GIXR)測定により表面・界面構造計測に威力を発揮する事ができた。

② AIN/β-Si₃N₄/Si DBL の RHEED 及び AFM 測定:

初期膜の Si 基板上の AlN/β-Si₃N₄/Si DBL 作製は図6 (a) に示すSi(111)面の清浄表面を示す 7 x 7表面再構成構造パターンを得た後、間接照射により窒素原子を照射して図6 (b) に示す β-Si₃N₄の8 x 8 構造を得た後,Alのみを2ML 照射して界面反応エピタキシャル成長により図6 (c) に示す AlN を成長させ AlN/β-Si₃N₄/Si DBL を得た。AFM 観測により β-Si₃N₄と AlN 表面を図 6(d)(e)に示す。

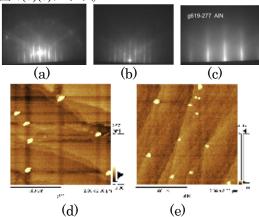


図 6 β-Si₃N₄及び AlN/β-Si₃N₄/Si DBL L 膜の RHEED 及び AFM 結果

③ 立方晶と六方晶混合比測定:

立方晶 GaN の(111)面[c-GaN(111)面]上に六方晶 GaN の(0002)面[h-GaN(0002)]が成長して両相が混在するモデルを考えると c-GaN(002)面に対してh-GaN(10-11)面は7.35° 傾いているため ω 方向に7.35° ずれた位置に X線回折ピークが出現する。 ω 変化による2 θ - ω スキャン逆格子マッピング RSM による立方晶純度測定結果を図6にまた、h-GaN は c-GaN の(111)、(-1-11)、(1-11)、(-111)の四面から発生していて RSM で一度に測れるのは (111)と(-1-11)、あるいは(1-11)と(-111)のみであるため、Si(001)基板での混在率の測定では一度 RSM をとった後、 ϕ を90°回してもう一度 RSM をとる必要があり図7に示す。立方晶と六方晶の混在比はX線強度の積分値の

比により計算したが c-GaN(002) 面とh-GaN(10-11)面ではX線の回折強度が異なるため下式で表される回折強度比c-GaN(002):h-GaN(10-11) = 1.00:2.81 を用いて強度を規格化した。結果立方晶の混在比は8.4.2%と言う値が得られた。

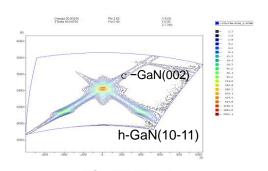


図 7 ω 変化による $2\theta - \omega$ スキャン逆格子 マッピングによる立方晶純度測定

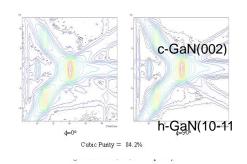


図 8 ϕ 変化による 2θ - ω スキャン逆格子 マッピングによる立方晶純度測定

④ GIXR 測定による界面評価:

Aln/ β -Si $_3$ N $_4$ /Si DBL 膜の上に AM-MEE 法によりAln及びGaNを各々30 nm 成長させた図9に示す様なGaN結晶を得、GIXR 測定を行い図10の結果を得た。PANalytical 社の解析ソフトウェアを利用して膜厚と界面のラフネス解析を行い、Aln/ β -Si $_3$ N $_4$ /Si DBL 膜の厚みは nm オーダーであるため界面として扱い3層の解析を行った。780 °C と830 °C にて窒化膜を作製したDBLのラフネスは0.5 nm と 0.6 nm が得られた。GaN(0002)膜の XRD 半値幅 ω -FWHM は780 °C と830 °C にて窒化膜を作製した場合に58.2 arcmin ど55.2 arcmin が得られた。

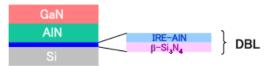


図 9 AIN/β-Si₃N₄/Si DBL 膜上に AM-MEE 法にてAIN及びGaNを各々30 nm 成長の GaN 膜

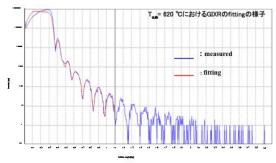


図 10 830 °C にて窒化膜を作製した DBL 上の GaN 膜の GIXR 測定結果とカーブフィ ッティング結果

(6) まとめ:

Ⅲ族窒化物を MBE 装置で Si 基板からデバイスまで一貫して成長する場合の方式が完成し、今後本方式を利用した立方晶Ⅲ族窒化物結晶成長の最適化により電子デバイスへの応用出来る道ができたと考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計10件)

- (1) <u>Tadashi Ohachi</u>, Nobuhiko Yamabe , Yuka Yamamoto, Motoi Wada, and Osamu Ariyada, *in-situ* measurement of adsorbed nitrogen atoms for PA-MBE growth of group III nitrides on Si, Phys. stat. sol. C8(2011) 1491-1494. 查読有
- (2) Nobuhiko Yamabe , Yuka Yamamoto, <u>Tadashi Ohachi</u>, Epitaxial growth of β -Si $_3$ N $_4$ by the nitridation of Si with adsorbed N atoms for interface reaction epitaxy of double buffer AlN(0001)/ β -Si $_3$ N $_4$ /Si(111), Phys. stat. sol. C8(2011) 1552-1555. 查読有
- (3) Yuka Yamamoto, Nobuhiko Yamabe, <u>Tadashi Ohachi</u>, Interface roughness of double buffer layer of GaN film grown on Si(111) substrate using GIXR analysis , J. Cryst. Growth 318(2011) 474-478. 查読有
- (4) <u>Tadashi Ohachi</u>, Nobuhiko Yamabe , Yuk a Yamamoto, Motoi Wada, and Osamu Ariya da, Control of active nitrogen species using b y RF-MBE nitrides growth on Si, J. Cryst. G rowth 318(2011) 468-473. 查読有
- (5) <u>Tadashi Ohachia</u>, Nobuhiko Yamabea, Mo toi Wada, and Osamu Ariyada, Improvement of Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxial Growth of Group III Nitrides on Si Controll ing Radio Frequency Discharge Modes and E xposure of Nitrogen Flux, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 01AE01-101AE01-8. 查読有
- (6) Y. Kangawa, K. Kakimoto, Possibility of AlN growth using Li-Al-N solvent, Journal of

Crystal Growth, 312(2010) 2569-2573. 查読有 (7) T. Ohachi, H. Shimomura, T. Shimamura, O. Ariyada, M. Wada, Measurement of nitro gen atomic flux for RF-MBE growth of GaN and AlN on Si substrates, J. Crystal Growth, 311 (2009) 2987-2991. 查読有

〔学会発表〕(計45件)

- T. Ohachi, N. Yamabe, Y. Yamamoto, H. Murakami, Y. Kumagai and A. Kouk itu, Crack in HVPE grown 2H-AlN film s on AlN templatesprepared by PA-MBE using AM-MEE, 7th International Work shop on Nitride Semiconductors (IWBNS 7) 2011.3.18, Koyasan University, Japan
- (2) Y. Kangawa, B. M. Epelbaum, K. Kaki moto, Two-phase-solution growth of AlN on self-nucleated AlN crystal, 7th Inter national Workshop on Bulk Nitrides Sem iconductors (IWBNS-7) 2011.3.18. Koyas an University, Japan
- (3) <u>寒川義裕</u>、土岐隆太郎、屋山巴、柿本浩一, AlN バルク成長に向けた 2 相溶液成長法の提案, 2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011.3.15. 東日本大震災のため講演会は中止、アブストラクト発表のみ
- (4) <u>Tadashi Ohachi</u>, Nobuhiko Yamabe, Motoi Wada and Osamu Ariyada, Parallel mesh electrode to monitor nitrogen atoms for PA-MBE, ISPlasma2011, 2011.3.7,名古屋工業大学
- (5) <u>Tadashi Ohachi</u>, Nobuhiko Yamabe , Yuka Yamamoto, Motoi Wada, and Osamu Ariyada, Control of active nitrogen species using by RF-MBE nitrides growth on Si, The16th International Conference on Crystal Groqwth (ICCG-16) 2010.8.9, Beijing International Convention Center, Beijing, China
- (6) <u>Tadashi Ohachi</u>, Nobuhiko Yamabe , Yuka Yamamoto, Motoi Wada, and Osamu Ariyada, Nitridation of Si and activity modulation of nitrogen atoms_ for growth of group III nitrides on Si using PA-MBE, The 14th International Summer School on Crystal Growth (ISSCG-14) 2010.8.1, Dalian International Finance Conference Center, Dalian, China
- (7) <u>Tadashi Ohachi</u>, Nobuhiko Yamabe , Yuka Yamamoto, Motoi Wada, and Osamu Ariyada, *in-situ* measurement of adsorbed nitrogen atoms for RF-MBE growth of group III nitrides on Si, The third International Symposium on Growth of III-Nitrides, 2010.7.5, Montpellier, France
- (8) 大鉢忠, 山邊信彦, 山本由香, 和田元,

有屋田修, RF-MBE プラズマ窒素源の窒素原子フラックスその場計測, 第2回窒化物半導体結晶成長講演会, 2010.5.14, 三重大学

[産業財産権]

○出願状況(計4件)

名称:原子フラックス測定装置

発明者:大鉢 忠、和田 元、有屋田 修、

山邊 信彦 権利者:同上 種類:特許

番号:特願 2010-287599

出願年月日:平成22年12月24日

国内外の別:国内

名称:原子フラックス測定装置

発明者:大鉢 忠、和田 元、有屋田 修、

山邊 信彦 権利者:同上 種類:特許

番号: 特願 2010-152658

出願年月日:平成22年7月5日

国内外の別:国内

名称:原子フラックス測定装置

発明者:大鉢 忠、和田 元、有屋田 修

権利者:同上 種類:特許

番号:特開 2009-146755

出願年月日:平成21年7月2日

国内外の別:国内

名称: シリコン基板上に Si_3N_4 へテロエピタキシャルバッファ層を有する窒化シリコン基板の作製方法および装置

発明者:<u>大鉢 忠</u>、和田 元、有屋田 修、

山邊 信彦 権利者:同上 種類:特許

番号: 特願 2009-79062

出願年月日:平成21年3月27日

国内外の別:国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

大鉢 忠 (OHACHI TADASHI) 同志社大学・理工学部・教授 研究者番号:40066270

(2)研究分担者

寒川 義裕 (KANGAWA YOSHIHIRO) 九州大学・応用力学研究所・准教授

研究者番号:90327320