

論文の内容の要旨

論文題目 : Growth and characterization of group III nitride films
on SiC substrates by pulsed laser deposition

(パルスレーザー堆積法による SiC 基板上への窒化物半導体薄膜の成長と評価)

氏 名 : Myunghee Kim (金 明姫)

1. 序論

Ⅲ族窒化物 (AlN, GaN, InN) 半導体は、直接遷移型のバンドギャップや優れた電気的性質を持つことから、光デバイスやハイパワー電子デバイス用の材料として大きな注目を集めている。通常、Ⅲ族窒化物半導体の単結晶薄膜は、バルク単結晶基板の作製が極めて困難であるためサファイアや SiC などの異種基板材料上へのヘテロエピタキシャル成長によって作製される。特に SiC 基板は GaN や AlN との面内格子不整合がそれぞれ 3.4 % と 0.9 % と非常に小さく、良質なヘテロエピタキシャル成長が可能になると考えられる。しかしながら、従来の成長手法である有機金属気相成長法 (MOCVD 法) や分子線エピタキシー法 (MBE 法) では、800°C 以上の高温でⅢ族窒化物薄膜の成長が行われるため、成長初期から 3 次元成長が進行し、表面形状や結晶性の精密な制御を行うことは困難であった。一方、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) では、レーザーによってアブレーションされた粒子が大きな運動エネルギーをもっているため、低温エピタキシャル成長が可能になることが知られている。従って、PLD 法を用いれば SiC 基板上への GaN や AlN 薄膜の低温エピタキシャル成長が可能となる。

そこで本研究では、PLD 法を用いて SiC 基板上へⅢ族窒化物薄膜の低温エピタキシャル成長を実現し、その成長メカニズムを解明することを目的とした。

2. 実験

III族窒化物薄膜成長用基板として、オフ角が 0.5° 以下の on-axis SiC(0001)基板を用いた。SiC基板表面を化学的機械研磨した後、 H_2 (4%)とHe (96%)の混合ガス中において、 $1530\sim 1600^\circ C$ の温度で20~60分間の高温アニール処理を行った。高温アニール処理によってSiC基板表面にはステップアンドテラス構造が観察され、原子レベルで平坦化される。III族窒化物薄膜成長前に、SiC基板表面上への残留酸化物を除去する目的で、フッ酸(HF)溶液処理と超高真空(UHV)中でのGa照射を行った。これらの表面処理後、SiC基板の反射高速電子線回折(RHEED)像は $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 表面再構成パターンとなり、表面が清浄化されたことを示した。GaNやAlN薄膜の成長には、到達真空度 5.0×10^{-10} TorrのUHV-PLD装置を用いた。薄膜成長後には *in-situ* RHEED、X線回折(XRD)、X線反射率(GIXR)、電子線後方散乱回折(EBSD)、原子間力顕微鏡(AFM)による評価を行った。

3. 結果と考察

3-1 SiC 基板上への GaN 薄膜成長

PLD装置を用いてSi面6H-SiC(0001)基板上へGaN薄膜を成長し、その成長メカニズムを調べた。図1に成長温度 $700^\circ C$ および室温でのGaN薄膜成長中の *in-situ* RHEED強度プロファイルおよびRHEED像を示す。図1(a)のRHEED像に示すように、 $700^\circ C$ で成長した場合にはスポットパターンが観察され、GaN薄膜が3次元成長していることが分かった。そのRHEED強度プロファイルを調べたところ、図1(b)に示すように成長開始直後には格子の乱れや表面荒れによってRHEED強度が減少したが、その後結晶性の向上によってRHEED強度が回復した。しかしながら強度振動は観察されず、3次元成長であることが明らかになった。一方、GaN薄膜を室温成長した場合、図1(c)に示すようにRHEED像はストリークパターンとなり2次元的なエピタキシャル成長が進行していることが分かった。室温でもエピタキシャル成長が実現できたのは、PLD法ではGa原子が高い運動エネルギーを有していることから基板表面におけるGa原子の表面拡散が促進されたためだと考えられる。図1(d)に、室温成長したGaN薄膜のRHEED強度プロファイルを示す。成長開始直後にはRHEED強度の減少が見られたが、膜厚増加によってRHEED強度が回復した。さらに成長初期からRHEED強度振動が観察されており、典型的なlayer-by-layer成長であることが明らかになった。室温成長したGaN薄膜の表面をAFM観察によって調べたところ、ステップアンドテラス構造が観察され、原子レベルで平坦であった。

これらの結果から、PLD法を用いることによって、SiC基板上におけるGaN薄膜の室温エピタキシャル成長を実現できることが分かった。さらにその成長モードはlayer-by-layer成長であり、原子レベルで平坦な表面を有していたことから、室温成長によってGaN薄膜の表面形状や結晶性を改善できることが明らかになった。

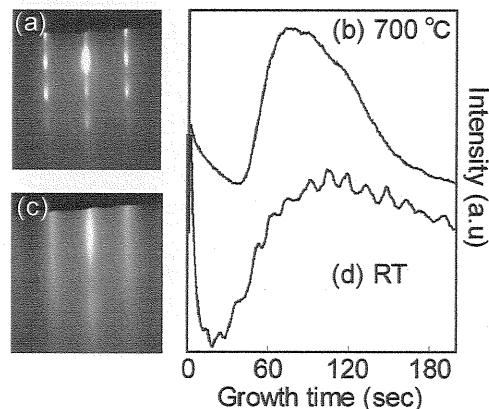


図1 GaN薄膜のRHEED像と *in-situ* RHEED強度プロファイル：(a), (b) $700^\circ C$ 、(c), (d) 室温。

3-2 SiC 基板上への AlN 薄膜成長

1) Si-面 SiC(0001)基板上への成長

SiC基板はAlNとの面内格子不整合が0.9%と小さく、大きな熱伝導率や電気伝導度を持つことから、AlN薄膜の成長用基板として用いられてきた。しかしながら、AlN薄膜のさらなる結晶性向上のためには、成長メカニズムを解明することが重要である。そこで、PLD法によってSi面の6Hおよび4H-SiC基板上にAlN薄膜のエピタキシャル成長を行い、その成長メカニズムを調べた。

Si面6Hおよび4H-SiC基板上にAlN薄膜を室温エピタキシャル成長したところ、*in-situ* RHEED観察の結果から、どちらの場合でもAlN薄膜がlayer-by-layerモードで成長していることが分かった。6H-SiCおよび4H-SiC基板上へ室温成長したAlN薄膜のAFM像を図2(a)と(b)に示す。どちらの場合でも室温成長したAlN薄膜の表面形状には明瞭なステップ&テラス構造が観察され、原子レベルで平坦であることが分かった。また、6H-SiC基板上へに成長したAlN薄膜の場合、そのステップ高さはAlNの3 MLに相当する約0.75 nmであり、4H-SiC基板上に成長したAlN薄膜の場合にはAlNの4 MLに相

当する約 1.0 nm であった。さらに、AlN 薄膜の表面には原子レベルで平坦なテラス上に三角形の AlN の 2 次元核が観察され、AlN 薄膜の layer-by-layer 成長が確認された。また、AlN の 2 次元核は三角形の形状を有していることが分かった。これは AlN の 2 次元核において、方位によって成長速度が異なるためだと考えられる。図 2(c) に、AlN の 2 次元核についてその原子配列の模式図を示す。図から分かるように、AlN の 2 次元核では、 $[1100]$ 方位のようにダングリングボンドを 2 本持つ Type I のエッジと、 $[01\bar{1}0]$ 方位のようにダングリングボンドが 1 本の Type II エッジが存在する。ダングリングボンドが多いほど原子が結合しやすいことから、AlN の 2 次元核では Type I のエッジの方が成長速度が速い。その結果、2 次元核の形状が三角形になったと考えられる。また、6H-SiC 基板上に成長した AlN 薄膜の場合、2 次元核の向きが隣接したテラス上の 2 次元核と 60° 回転していたのに対し、4H-SiC 基板上の場合には各テラスごとに同じ向きの 2 次元核が形成されていることが分かった。AlN は ABAB という積層周期を有していることから、3 ML のステップ高さを有する 6H-SiC 基板上 AlN 薄膜の場合では、隣接したテラス上に形成される 2 次元核が A 層と B 層を交互に形成している。このため、隣り合ったテラスごとに 2 次元核の形状が 60° 回転したと考えられる。一方、4H-SiC 基板上の AlN の場合、そのステップ高さが AlN の 4 ML に相当するものであったことから、各テラス上の 2 次元核は全て同一層となっており、2 次元核の向きが同じになったと考えられる。また、図 2 の AFM 像から分かるように、上部テラス上のステップエッジにおいて核密度が高くなっている様子が観察された。これは、シュウエーベル効果によって上部テラスから下部テラスへの原子の移動が起りにくくなっているためだと考えられる。

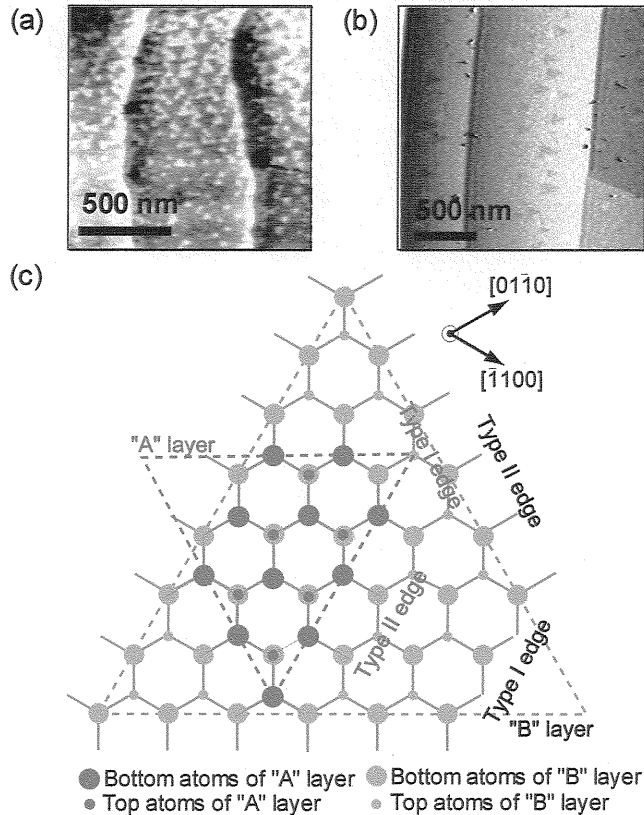


図2 室温エピタキシャル成長した AlN 薄膜の AFM 像：(a) 6H-SiC 基板上、(b) 4H-SiC 基板上。(c) AlN 薄膜の原子配列模式図。

2) C-面 SiC(000-1) 基板上への成長

Si 面に比べて C 面 SiC 基板表面を原子レベルで平坦化することは難しく、これまで C 面 SiC 基板上への AlN 薄膜成長に関する報告例はほとんどない。本研究では、 H_2 (4%) と He (96%) の混合ガス雰囲気中で高温アニール処理を施すことにより、C 面 SiC 基板を原子レベルで平坦化することに成功した。また、そのステップ高さは 6H-SiC (0001) の 1 ユニットセルに相当する約 1.5 nm であった。このように原子レベルで平坦化した C 面 SiC 基板上へ PLD 法によって AlN 薄膜を成長し、その成長メカニズムを調べた。

AlN 薄膜の成長温度を 710°C と RT で行い、その成長モードを調べるため、*in-situ* RHEED 観察を行った。その結果、C 面 SiC 基板上への AlN 薄膜のエピタキシャル成長は、 710°C では Stranski-Krastanov (SK) モードで進行するのに対し、室温成長で

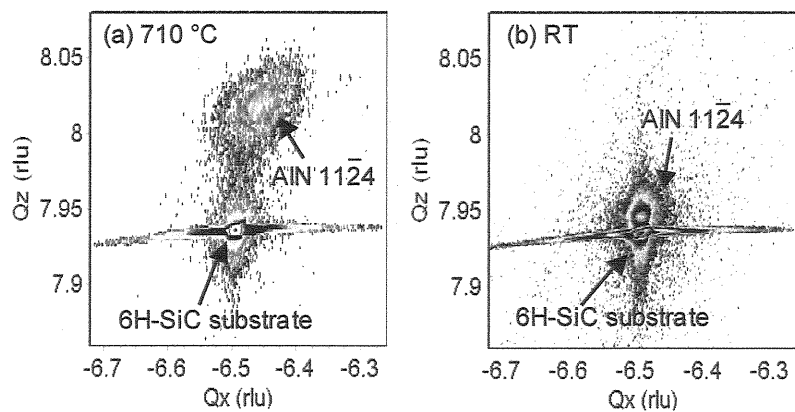


図3 C面SiC基板上に成長した AlN 薄膜の 1124 回折近傍の逆格子空間マッピング：(a) 710°C 成長、(b) 室温成長

は layer-by-layer モードで進行することが分かった。膜厚約 100 nm の AlN 薄膜について、11 $\bar{2}$ 4 回折近傍の逆格子空間マッピング (RSM) 測定を行った結果を図 3(a) と (b) に示す。RSM 測定から AlN 薄膜の面内格子定数を求めたところ、710 °C で成長した場合は 0.3100 nm であった。この値は、6H-SiC (0.3080 nm) と bulk AlN (0.31114 nm) の中間であり、格子歪みの約 60% が緩和されていることが分かった。これは、AlN/SiC 界面近傍においてミスフィット転位が導入され、格子緩和が進んでいることを示している。一方、室温成長した AlN 薄膜の場合、AlN 薄膜の面内格子定数は図 3(b) に示すようにほぼ SiC の格子定数に一致しており、格子歪みの緩和がほとんど起きていないことが分かった。これらの結果から、室温成長を行うことによって、AlN/SiC のヘテロ界面におけるミスフィット転位の導入が抑制されることが明らかになった。また、AlN 薄膜の結晶性を調べるため、AlN 薄膜の X 線ロックイングカーブ (XRC) 半値幅の測定を行った。710 °C で成長した AlN 薄膜の 0004 回折および 10 $\bar{1}$ 2 回折の XRC 半値幅は、それぞれ 0.35° および 0.63° であった。一方、室温成長した AlN 薄膜の XRC 半値幅は、0004 回折で 0.05°、10 $\bar{1}$ 2 回折で 0.07° と小さく、極めて結晶性の高い AlN 薄膜であることが分かった。

これらの結果から、AlN 薄膜の成長温度を室温まで低減することによってヘテロ界面におけるミスフィット転位の導入が抑制され、AlN 薄膜の結晶性が飛躍的に改善されることが明らかになった。

4. まとめ

PLD 法を用いることによって、原子レベルで平坦化された SiC 基板上への GaN 薄膜および AlN 薄膜の成長を行ったところ、室温でもエピタキシャル成長が可能であることが分かった。これは、PLD 法では III 族原子が高い運動エネルギーを持って供給されるため、原子の表面拡散が促進されたためだと考えられる。Si 面 SiC 基板上に AlN 薄膜を成長したところ、AlN の 2 次元核が観察された。その形状は三角形であり、これは 2 次元核のエッジにおける成長速度が方位によって異なるためだと考えられる。また、6H-SiC 基板上では、隣接したテラスごとに AlN の 2 次元核が 60° 回転していたが、4H-SiC 基板上では全てのテラス上で同一方向であった。C 面 SiC 基板上へ AlN 薄膜を成長したところ、成長温度を室温まで低減することによって AlN/SiC のヘテロ界面におけるミスフィット転位の導入が抑制され、AlN 薄膜の結晶性が飛躍的に改善されることが明らかになった。