

# 博士学位論文審査要旨

2011年2月13日

論文題目: PA-MBE 法による Si 基板を用いたダブルバッファ層上 AlN, GaN 成長

学位申請者: 山邊 信彦

審査委員:

主査: 工学研究科 教授 大鉢 忠

副査: 工学研究科 教授 吉門進三

副査: 工学研究科 教授 和田 元

要 旨:

ラジカル窒素原子を用いるプラズマ源分子線エピタキシャル成長 (PA-MBE) 法により GaN もしくは AlN を Si 基板上に成長させるために用いる AlN(0001)/ $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(0001)ダブルバッファ層 (Double Buffer Layer: DBL) 成長法の開発研究結果をまとめたものである。

第1章は本論文の背景および目的等研究の動機を述べ、第2章は取り上げている III 族窒化物半導体材料の材料物性特性について述べている。

第3章は MBE 法による III 族窒化物とそれらの合金の結晶成長を行うための準備段階を示したもので、まず、基板となる清浄な Si 表面の作成法を、次いで窒化反応に寄与する成長室内のラジカル窒素原子  $N+N^*$  の発生と計測を述べている。

ダブルバッファ層 DBL 作成の際、酸化膜脱離後の Si 基板表面の平坦性が重要になることを指摘し、その実現のため、2nm 以下の薄い酸化膜を 2°C/s の高速昇温スピードで Si(111)表面再構成 1×1 構造が確実に現れる 890°C の温度まで昇温し、犠牲酸化膜を除去する方式を提案している。

高周波誘導結合性放電 (Radio Frequency Inductive Coupling Plasma: RF-ICP) からのラジカル窒素原子  $N+N^*$  発生に関して、E-モードと H-モードによる暗い放電 (LB 放電) と明るい放電 (HB 放電) を詳述し、計測に関しては電極に付着した  $N+N^*$  の自己電離による電流により窒素原子フラックス計測が可能なることを示した。

第4章では DBL 成長に必要な、Si 基板上の界面反応エピタキシー (Interface Reaction Epitaxy: IRE) として (1) IRE- $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の作成、(2) IRE-AlN の作製の二つのプロセスを提案し (1) では間接照射によるラジカル窒素原子により窒化する方式を示した。また、IRE- $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の作成において表面再構成層の 8 x 8 構造を実現することが、その後の IRE-AlN の成長につながることを明らかにした。DBL

作成の第二段階である(2)の IRE-AIN 成長は下地の  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上へ照射した Al の N との固相界面反応により AIN を形成することと、その極性が Al 極性を示す事を明らかにした。さらに、DBL 上に Al を 20 ML (Monolayer) 程度堆積することによって、Al の液体層が表面に形成され、その中で継続して成長する AIN 膜の極性が Al 極性から N 極性に反転することを明らかにした。また DBL 上に AIN を 30 nm 成長させ、さらに GaN を 30 nm 成長させた場合の界面ラフネスを X 線反射率測定 (GIXR) 法により評価し、DBL の界面ラフネスが GaN/AIN 界面および GaN 表面の粗さに引き継がれる事を明らかにした。

第 5 章では励起窒素分子が化学活性度を示さずに運動エネルギーを金属原子に与えることと、ラジカル窒素原子が化学活性を示すことを応用した活性度変調マイグレーションエンハンスドエピタキシャル AM-MEE (Activity Modulation Migration Enhanced Epitaxy) 法を開発し、AM-MEE 法で作製した結晶は等価的に低温での成長となり、準安定相の立方晶の成長が可能なことを示した。

第 6 章では全体の結論が述べられている。

以上のように、本論文は熱伝導率が大きく大口径で安価に入手できる Si ウエファを基板として用い、高品質結晶 III 族窒化物半導体薄膜ヘテロエピタキシャル成長を実現させるための手段を開発したもので、MBE 法を用いて III 族窒化物半導体電子デバイスや光電子デバイスを作製する指針を与え、低環境負荷を目指す新しい機能性デバイスを作製する指針を示したものであり、学術的にも工学的にも高く評価される。よって本論文は博士 (工学) (同志社大学) の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 総合試験結果の要旨

2011年2月13日

論文題目: PA-MBE 法による Si 基板を用いたダブルバッファー層上 AlN, GaN 成長

学位申請者: 山邊 信彦

審査委員:

主査: 工学研究科 教授 大鉢 忠

副査: 工学研究科 教授 吉門進三

副査: 工学研究科 教授 和田 元

要 旨:

本論文提出者は、本学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程前期課程を 2008 年 3 月に修了後、2008 年 4 月より本学大学院工学研究科博士課程後期課程に在学している。各年度において優れた研究成果を挙げ、結晶成長に関する国際会議にも 3 回の参加を行って英語のコミュニケーション能力を有すると共に、英語の語学試験に合格し、第 2 外国語であるフランス語についても単位認定されている。なお、本論文の主たる内容は主著者として、*Journal of Crystal Growth* **311** (2009), pp.3049-3053 に掲載され、*Phy. Stat. Solidi (c)* に 1 件受理され、*Journal of Crystal Growth* に 1 件投稿中である。また、共著論文が 5 件がすでに掲載・受理されており、十分な評価を受けている。

2011 年 1 月 29 日 1 時 30 分より約 2 時間にわたり、提出論文に関する学術講演会（博士論文公聴会）が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により、十分な理解が得られた。さらに講演会終了後、審査委員により論文および専門分野に関する諸問題に関する口頭試問を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。

よって総合試験の結果は合格であると認める。

# 博士學位論文要旨

論文題名: PA-MBE 法による Si 基板を用いたダブルバッファ層上 AlN, GaN 成長  
氏 名: 山邊 信彦

## 要 旨:

本論文は高周波放電プラズマを用いた分子線エピタキシャル (PA-MBE: Plasma assisted molecular beam epitaxial) 法を用いて Si 基板上に III 族窒化物半導体である AlN, GaN およびその合金 AlGaIn の高品質薄膜をヘテロエピタキシャル成長させる目的で研究開発された成果を詳述したものである。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) 格子整合法により界面反応エピタキシャル (IRE: Interfacial reaction epitaxial) 法により Si を窒化させて単結晶 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を成長させ、さらに Al 照射による IRE 法で AlN を形成してダブルバッファ層 (DBL: Double buffer layer) 成長を詳述し、DBL 上への AlN, GaN 成長用バッファ層作製法開発を示す。高周波放電プラズマの特徴である 2 種類の放電モード (E-mode および H-mode) を利用して暗い (LB: Low brightness) 放電と明るい (HB: High brightness) 放電を高周波電力により選択し、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<sub>2</sub>\*流と HB 放電で生成される励起窒素分子 N<sub>2</sub>\*流に加えて解離窒素原子 (N+N\*; N は基底状態の窒素原子, N\*は励起窒素原子) 流を利用した窒素の活性度変調マイグレーションエンハンスドエピタキシャル (AM-MEE: Activity modulation migration enhanced epitaxial growth) 法を詳述するものである。

第 1 章は III 族窒化物半導体研究の背景および本論文の目的, Si 基板の利用や DBL 上の AlN, GaN 成長の研究の経過について述べた章である。

第 2 章は III 族窒化物半導体研究の歴史, AlN, GaN の物性, 結晶成長法, 電子デバイスへの応用などを詳述した章である。

第 3 章は DBL 成長の準備段階を記述するものであり、高真空のチャンバー内における清浄 Si 表面の作製方法と誘導結合高周波放電プラズマ (rf-ICP: Radio frequency induction coupling plasm) による 2 種類の LB 放電と HB 放電の制御と HB 放電で生成される解離窒素原子 (N+N\*) の計測方法を述べた。

Si 基板表面の平坦性が DBL 作製の際のヘテロエピタキシャル成長には重要で、超高真空中での犠牲酸化膜除去を利用するため、薄膜酸化シリコン膜の熱分解方法を研究した。酸化膜脱離後、基板表面に付着するもしくは空気中に漂っている真空度に影響する炭化水素が Si 表面と反応し SiC の島を形成し、さらにその島が Si のステップバンチングの原因となり表面の平

平坦性に悪影響を及ぼすこと、また酸化膜  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Si}$  との反応による  $\text{SiO}$  形成により表面のマイクロラフネスが増大することが判明した。そのため  $\text{SiC}$  の島の発生の除去とマイクロラフネスの減少を目的として酸化膜作製方法とその除去条件について最適化実験を行った。酸化膜の厚みがマイクロラフネスの大きさに関係することが判明した。 $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  を用いた酸化膜作製を試み  $\text{Si}$  の清浄表面の平坦度の評価を原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic force microscope) で行なった。その結果  $\text{HCl}$  で作った酸化膜の脱離途中の  $\text{Si}$  基板の AFM 像から表面が平坦な  $\text{Si}$  表面が露出しているのが確認でき、これは厚み  $2\text{nm}$  以下の薄い酸化膜の影響で下地の  $\text{Si}$  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  $\text{Si}(111)$  表面の再構成相  $7\times 7$  から  $1\times 1$  構造への相転移温度  $875^\circ\text{C}$  以上の  $1\times 1$  相となる  $890^\circ\text{C}$  へ  $\text{Si}$  基板を  $2^\circ\text{C/s}$  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  $\text{SiC}$  島の発生が抑えられた結果を示した。

$13.56\text{ MHz}$  の高周波を利用した rf-ICP 放電源で、LB と HB モード切り替えで発生する活性種の真空チャンバー内でのその場計測方法の開発について述べた。負電位の電極に付着した  $\text{N}+\text{N}^*$  から電子の自己電離が起こり、それによる電極からの電子の流入により原子電流が流れることを示した。電極を一对の平板電極として、負電位に保ちその電極間に流れる電流により、直接 ICP セルからの  $\text{N}+\text{N}^*$  流束や成長室壁からの反射による間接照射の  $\text{N}+\text{N}^*$  流束の測定方法を示し、成長室内の液体窒素冷却シュラウドの温度の影響により壁表面の窒素原子の吸着に影響があり、 $\text{Si}$  表面の窒化に対して壁からの反射による間接照射の  $\text{N}+\text{N}^*$  流束のその場測定が必要なことを示した。

第 4 章では界面反応エピタキシャル法 (IRE: Interface reaction epitaxy) の概念を示し  $\text{Si}(111)$  単結晶表面にコヒーレントに窒化シリコン IRE- $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  の作製とその上の IRE- $\text{AlN}$  の作製の二つの手順で作製される DBL の開発を詳述する。

$\text{Si}$  表面の窒化反応は、前節で示した LB と HB の放電モード切り替えにより発生した  $\text{N}_2^*$ ,  $\text{N}+\text{N}^*$  による  $\text{Si}$  との界面反応を調べ、各活性種と反応した  $\text{Si}$  のモルフォロジーの変化を示した。その結果、HB モードにより発生した  $\text{N}+\text{N}^*$  の間接照射、漂っている活性種で窒化した際の  $3\text{インチ}$   $\text{Si}$  基板の中心部および端部で窒化膜の表面を観察することによって、中心部および端部で窒化膜の表面が均一な IRE- $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  が作製されることを示した。

また、IRE- $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  の作製で出現する表面再構成相のうち、 $8\times 8$  構造の表面構造が重要であり、 $8\times 8$  上でのみ IRE- $\text{AlN}$  が成長することを示した。このことは窒化が不十分な際に発生する  $8/3\times 8/3$  構造との比較によって示され、 $8/3\times 8/3$  構造上で  $\text{Al}$  を照射しても RHEED 像に見られる外側の  $\text{AlN}$  結合の輝度は強くないことから  $8\times 8$  構造の  $3/8$  および  $5/8$  は  $\text{Al}$  と反応せず、 $\text{Si-Al}$  結合を生じるものであると結論付けられた。

DBL 成長の第二段階となる、IRE- $\text{AlN}$  は下地の  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  上に  $\text{Al}$  を照射すると  $\text{AlN}$  が形成されること事によって形成される。IRE- $\text{AlN}$  は  $\text{Si}7\times 7$  構造上で作製された IRE- $\beta\text{-Si}_3\text{N}_48\times 8$  上に均一に成長し、また  $30\text{nmGaN}/30\text{nmAlN}$  構造を作製し、その DBL の表面粗さが  $\text{GaN}/\text{AlN}$  界面および  $\text{GaN}$  表面の粗さに引き継がれる事を、X 線反射率測定法 (GIXR) で明らかにした。

第5章ではAM-MEE法を用いたAlN, GaN成長を詳述したもので, DBL上に30 nm AlNを成長させることでGaN用のバッファ層成長とその極性制御について記述している。

AM-MEE法はMBE装置のGaまたはAlシャッター開閉電気信号をトリガ信号として用い, トリガ信号に合わせLBとHB放電を切り替えることで, MEE法と同じ原子層エピタキシャル成長法(ALE: Atomic layer epitaxial)成長シーケンスを実現できる事を示した。LBとHB放電の切り返しのタイムシーケンスを制御することにより, 化学反応を起こさせたり, 運動エネルギーを与えて等価的に温度を上昇させたりすることが可能である。

DBLのAlを1.8 ML照射により $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 8x8のN原子と反応してできたIRE-AlNの極性はAl極性を示す事が, その上にAlNを成長させることにより示され, DBL上にさらにAlを2 ML以上堆積することによって,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 8x8と反応するAl原子が飽和するため, Alの層が表面に形成され, その上のAlN膜の極性がAl極性からN極性に反転することが示された。

またAlN成長中にAlの堆積によって極性が反転する様子を報告した。この結果により, DBLの使用でAl極性AlNの成長が可能であることを示した。

通常のMEEで作製した基板はXRD極点測定により明瞭な六方晶のピークが観測された。それに対しAM-MEEで作製した基板は立方晶のピークが観測された。この結果は, LB放電で発生したイオンおよび励起窒素分子が基板表面に当てられることにより, 基板表面のGaやAl原子の運動エネルギーが大きくなり, 準安定相の立方晶の発生につながった事を示した。そのため, タイムシーケンスを制御し, 六方晶に対して立方晶の含まれる比率を大きくできることを示した。

第6章は2章から5章までの総括として結論を述べた章であり, DBL層成長の作製を総括し, DBL上へのAlN, GaN成長用バッファ層作製法開発のまとめを示した。