

光反射法を用いた窒化ガリウム MOVPE 成長のその場観察

小林 直樹・小林 康之

NTT 物性科学基礎研究所 ☎ 243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

(1999 年 9 月 21 日受理)

In-Situ Monitoring of GaN MOVPE by Optical Reflectance

Naoki KOBAYASHI and Yasuyuki KOBAYASHI

NTT Basic Research Laboratories

3-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198

(Received September 21, 1999)

Applications of *in-situ* reflectance monitoring to epitaxial growth are presented by an example of monitoring GaN metalorganic vapor phase epitaxy. Shallow-angle reflectance using ultraviolet light was used to compare the different types of growth on sapphire and on 6 H-SiC substrates. By this method, stable monitoring is possible without being influenced by a strong and visible black-body radiation from the substrate heated to high temperatures. The growth-rate was successfully monitored by optical interference, and the morphological change was detected by the reflectivity change due to Rayleigh scattering. The use of p-polarized light in measuring shallow-angle reflectance that is called surface photoabsorption was applied to monitor the chemical stoichiometry of GaN surface during growth.

1. は じ め に

成長の“その場観察”は、成長機構を明らかにできるという利点以外に、観察しながら、もしくは観察結果をもとに、成長を制御できるという利点もあわせ持つ。一方、窒化ガリウム (GaN) で代表される III 族窒化物ならびにそのヘテロ構造は、紫外・可視光源ならびに高温高耐圧動作電子デバイス用材料として注目されている。実用上、これらの材料は、主として有機金属気相成長 (MOVPE; Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) によって成長され、基板としては、安価で、熱的、化学的にも安定なサファイア基板が、広く用いられている。サファイア上の GaN 成長は典型的な格子不整合成長であり、たとえば GaN を直接サファイア上に成長した場合、成長表面は極めて荒れたものになり、成長層に高密度に欠陥が導入される。しかし、約 500℃ の低温で AlN¹⁾ や GaN²⁾ のバッファ層をまず成長させ、その上に GaN を約 1000

℃の温度で成長させる二段階成長法により、劇的に GaN のモフォロジーならびに品質が改善される。この成長技術の開発がブレイクスルーとなり、今日の青色レーザの実現³⁾にいたっている。

しかし、この二段階成長は、低温バッファ層の膜厚、アニール時間等、通常の一段階成長と比べ、最適化するパラメータが著しく多い。しかも、それらが複雑に相互作用しあうことを考えると、その場観察を適用することの意義は大きい。すなわち、条件の最適化に要する時間が短縮化されるということ以外に、個々の成長過程と品質とを正確に対応させることができ、そのことによって、さらに品質の向上が可能になるからである。

その場観察手法の中で、成長表面の光反射モニターは、MOVPE 成長の観察に適している。成長はガス雰囲気で行われ、波長を選べば光反射はガス雰囲気に影響されずに観察できるからである。これまで、著者らのグループによって、紫外光を用いた斜入射光反射モニターをサファイア基板上的 GaN・MOVPE 成長のその場観察に適用してきた^{4~7)}。紫外光を用いることで、1000℃ 以上に加

Shallow-Angle Reflectance

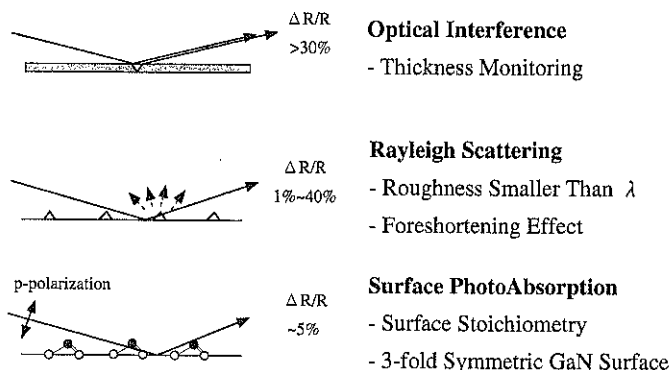


Fig. 1 In-situ monitoring of growing surface by shallow-angle reflectance.

熱された基板から発せられる可視域の強い黒体放射の影響を受けることなしに、安定した反射モニターが可能となる。

Fig. 1 は、斜入射光反射による成長表面モニターの概略について示したものである。まず成長表面からの反射と成長層/基板界面での反射が干渉することによって反射率は振動し、その周期から膜厚ならびに成長速度をモニターできる。

さらに、表面モフォロジーの変化を観察できる。すなわち波長よりもサイズの小さなラフネスを、Rayleigh 散乱による反射率の減少として検出できる。散乱強度は、波長の 4 乗に逆比例することから、紫外光を用いることは、検出感度の点からも有利となる。たとえば 325 nm 光は、同じサイズのラフネスに対し、He-Ne レーザの 633 nm 光よりも約一桁感度が上がる。また斜め入射により、観察できる実効ラフネス密度が増加 (foreshortening 効果) するので、垂直入射と比べ感度は数倍 (入射角 75 度で 3.7 倍) に上がる。表面ラフネスは単純にラフネスの密度と凹凸深さによって表され、散乱による反射率の減少は、これらの積に比例することが、明らかになっている⁹⁾。たとえば 75 度の斜入射および 325 nm 光を用いた時に、1% の反射率低下が観測されたとすると、ラフネスの密度 [cm^{-2}] と深さ [cm] の積が、 0.2 cm^{-1} に対応し、凹凸深さが 2 nm であるとする、 10^6 cm^{-2} のラフネス密度を検出していることになる。

また斜入射で p 偏光を用いると、反射率は最表面層の誘電率に敏感になる。この方法を、表面光吸収 (Surface Photo Absorption; SPA) 法⁸⁾と呼んでいる。SPA 法は、ブルースター角近傍の入射であるので、基板からの反射が数%に抑えられ、最表面の誘電率変化を感度よく検出できる。最表面の誘電率変化は、成長に伴う単分子層の

吸着・脱離や、表面再配列構造の変化によって引き起こされるが、SPA 法では、入射する p 偏光の電界が基板に対して垂直な成分を持つので、等方的な誘電率の変化をも検出できる特徴を持つ。言い換えれば表面の対称性を選ばずに測定できる。その結果、3 回対称の wurtzite (0001) GaN 表面にも適用でき、実際に GaN・MOVPE 成長表面の化学量論比をモニターしている^{6, 7)}。

ここでは、紫外光を用いた斜入射反射率モニターによって、結晶成長の表面プロセスに関してどのような情報が得られるかを、GaN の MOVPE 成長を例にとりて紹介する。具体的には、成長速度ならびにモフォロジーの観点から、サファイア基板上と SiC 基板上の成長をモニターし、比較した結果を紹介する。さらに、SPA 法による GaN 成長中の成長表面の化学量論比のモニター結果をもとに、GaN の均一成長で重要な役割を果たすステップフロー成長の表面プロセスについて議論する。

2. 実験条件

縦型の MOVPE 反応炉を用い、動作圧力は、76 Torr ならびに 300 Torr である。基板として (0001) サファイア c 面ならびに [11 $\bar{2}$ 0] 方向に 3.5° オフした (0001) 6H-SiC を用いた。サファイア基板上の GaN 成長では、水素フロー中で 1050°C でアニールした後、2~50 nm の AlN バッファ層を 500°C で成長し、続いて基板温度を 1010°C に昇温し、成長速度 1.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ で GaN を成長させる。SiC 基板上の GaN 成長では、水素フロー中で 1100°C でアニールした後、AlN バッファ層をその温度で 0.1 μm 成長させ、続いて 1010°C に降温して GaN を成長速度 1.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ で成長させた。III 族原料には、トリメチルガリウム (TMG) およびトリメチルアルミニウム (TMA) を、V 族原料には NH_3 を用いた。

モニター光として波長 325 nm の He-Cd レーザ光を用い、出力は 25 mW である。入射角は、 $75^\circ \sim 80^\circ$ で、基板表面上の入射光スポットは $2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の楕円となり、リアクター窓、偏光子を通過した後の基板表面のパワー密度は数 W/cm^2 と見積もれる。

3. 結 果

3.1 AlN バッファ層のモフォロジー変化

AlN バッファ層は 500°C の温度で TMA と NH_3 を用いて成長した。この条件で、AlN を連続的に成長すると、反射率は、同じ強度で減衰せずに振動し、AlN バッファ層の表面は平坦で、325 nm の光に対して透明であることを示している。振動の一周期は、約 80 nm の膜厚に対応する。

Fig. 2 は、AlN バッファ層の膜厚を 5 nm, 20 nm, 30 nm と変化させ、その上に GaN を成長させた時の反射率変化を示したものである。AlN バッファ層を成長させると、反射率は減少しているが、これは前述したように、光干渉による反射率変化であり、ラフネスによる変化ではない。半周期に対応する約 40 nm で反射率は底をうつことになるが、膜厚 30 nm ではその手前になる。この反射率変化から AlN の膜厚をモニターできる。AlN バッファ層の成長後、15 分で GaN の成長温度である 1010°C まで昇温している。昇温中、5 nm および 20 nm の AlN バッファ層の反射率は、AlN 表面のラフニングによる Rayleigh 散乱によって減少している。一方、30 nm の場合、反射率はわずかに増加している。

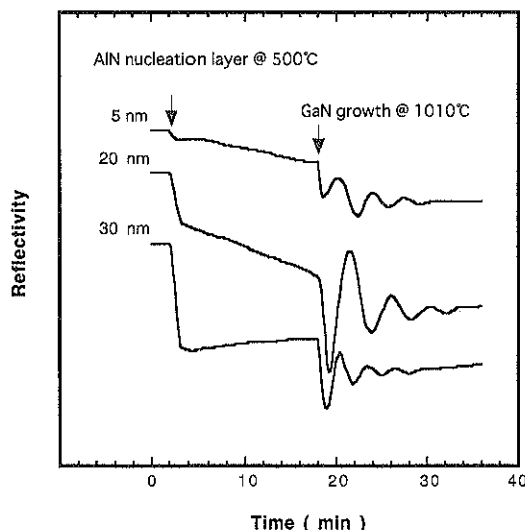


Fig. 2 Reflectivity traces observed for GaN growth using AlN buffer with 5 nm, 20 nm and 30 nm in thickness.

Fig. 3 は、昇温時の反射率変化 ΔR を昇温直前の反射率 R で規格化した $\Delta R/R$ について、AlN バッファ層の厚さに対する依存性を示したものである。バッファ層厚は、2 nm から 50 nm に変化させている。膜厚が 20 nm までは、AlN は昇温時にラフニングを起こし、30 nm でラフニングは停止している。反射率変化とラフネスの関係⁹⁾より、膜厚 20 nm の時、ラフネス深さと密度の積は、 $2.5 \sim 3\text{ cm}^{-1}$ となり、原子間力顕微鏡 (AFM) による、最大ラフネスが約 30 nm、その密度が約 10^6 cm^{-2} であった観察結果とよく一致する。膜厚が 30 nm 以上で観察される $\Delta R/R$ の正の変化は、AlN バッファ層の収縮によるものである。すなわち 500°C で成長した AlN はアモルファス状であり、昇温するにつれ結晶化度が増加し、膜厚が減少する。

AlN バッファ層の厚さが 30 nm 以上の時、バッファ層表面は、光反射で見える限り、昇温後も平坦であるが、その平坦性は、その上に成長する GaN 層の高品質化に必ずしも反映されない。たとえば、厚さ 6 nm の AlN バッファ層上に成長した厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ の GaN 層の (0002) 反射 X 線ロックングカーブの半値幅は、300 秒であるのに対し、厚さ 30 nm のバッファ層上の GaN は、760 秒で、さらに AlN バッファ層の膜厚の増加とともに半値幅は増加していく。ここで、X 線反射ロックングカーブの半値幅は、GaN・wurtzite 結晶の c 軸ゆらぎを反映している。この結果は、AlN 上の GaN の核形成と、続いて起こる核の合体プロセスと密接に関係していると考えられる。AlN の膜厚が薄く、ラフニングが生じる場合、核密

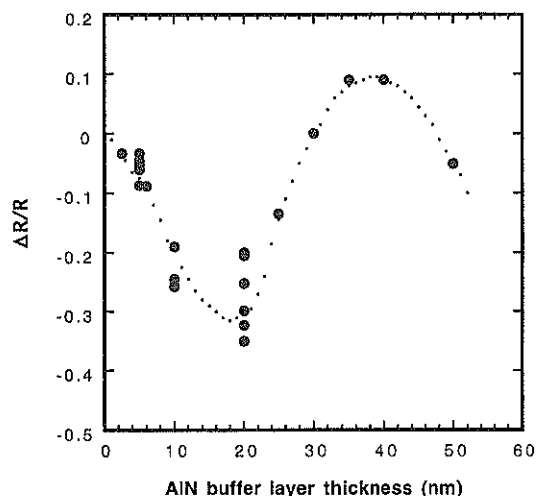


Fig. 3 Normalized reflectivity change observed during temperature raising when the thickness of AlN buffer is varied from 2 nm to 50 nm.

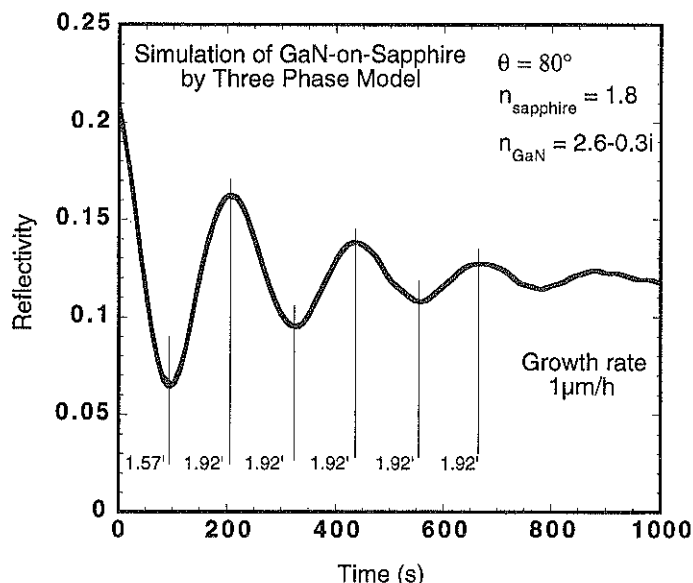


Fig. 4 Simulation of reflectivity change for GaN growth on sapphire by using three-phase model.

度は小さく、核が合体する過程で、ラテラル成長が支配的となる。その結果、GaN成長層のc軸ゆらぎは少なくなる。一方、AlNの膜厚が厚く、比較的平坦な場合は、核密度が高く、微結晶の集合という形で成長が進行し、その結果、c軸のゆらぎが大きくなる。

3.2 光干渉による GaN 成長速度のモニター

気相/GaN層/サファイア基板の三相系について、光干渉をシミュレーションすることができる。その場合、界面の影響のない十分な厚さを持った GaN 膜の反射率、サファイア基板の反射率を再現できることによって、用いる屈折率の値の妥当性を評価することができる。325 nm の光に対し、サファイアおよび GaN の屈折率として、それぞれ 1.8⁹⁾および 2.6-0.3i^{10, 11)}を用いると、反射率、ならびに減衰を含んだ反射率振動の様子をよく再現できる。Fig. 4 は、サファイア基板上的 GaN 成長時の反射率変化のシミュレーション結果を示している。1 μm/h の一定の成長速度において、成長開始から最初の谷までの成長時間が一定値の 18% と短い以外は、その後の半周期ごとの成長時間は一定となる。また一周期は GaN 膜厚 68 nm に対応する。

Fig. 5 は、AlN(100 nm)/SiC および AlN(6 nm)/Sapphire 上の GaN 成長時の反射率変化の比較である。両者とも、光干渉により反射率は振動し、AlN/Sapphire 上の場合、振動しながら、反射率は緩やかに増加する。これは、成長が進むにつれ表面が平坦になることを示している。一方、格子不整が少ない AlN/SiC 上では反射率の

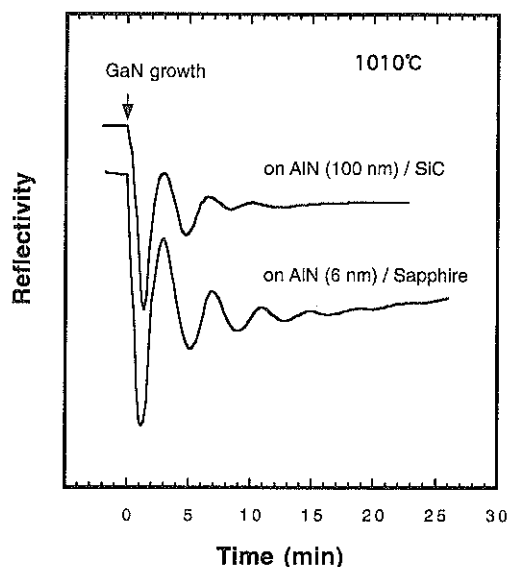


Fig. 5 Reflectivity traces observed for GaN growths on AlN(100 nm)/SiC and on AlN(6 nm)/sapphire.

緩やかな増加は見られず、最初から成長は平坦に進行している。

Fig. 6 は、Fig. 5 で観察された反射率振動について、成長開始から半周期ごとの成長時間をプロットした結果である。AlN/SiC 上では、シミュレーション結果と傾向は一致し、最初の半周期、すなわち開始から最初の谷ま

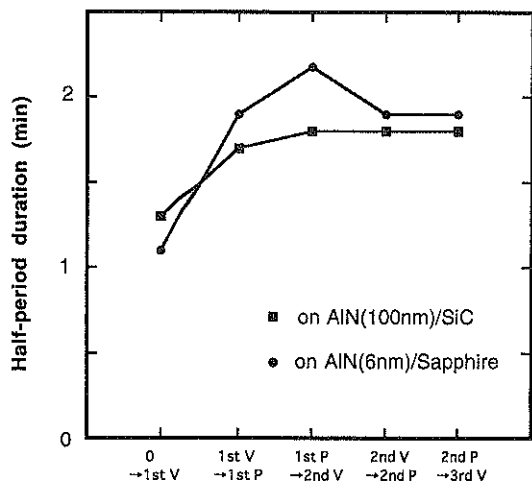


Fig. 6 Half-period duration between peak and valley for GaN growths on AlN/sapphire and on AlN/SiC.

で (0 → 1st V (alley)) の成長時間は 28% 短く、続く半周期からは一定の成長速度となる。したがって、AlN/SiC 上では、格子不整が少ないことを反映して、成長が、初期から平坦かつ均一に進行していることを示している。このことは AlN/SiC 上では、ステップフロー成長が支配的であることを示す AFM による観察結果¹²⁾によっても支持される。

一方、格子不整の大きい AlN/Sapphire 上では、半周期ごとに見た成長速度は、大きく変動する。膜厚が約 100 nm 以上で成長速度は一定となるが、最初の半周期の成長時間は一定値の 42% も短く、成長速度に単純換算すると 73% の増加になる。続いて、68 nm から 102 nm の膜厚範囲に対応する、1st P (peak) → 2nd V の成長時間は一定値に比べ 16% 増加し、成長速度としては 14% 低下する。この観察結果は、サファイア基板上的 GaN 成長について提案されている機構¹³⁾と定性的に一致する。すなわち、ラフニングを起こした AlN バッファ層表面の AlN の微結晶核を中心に、まず、GaN の核形成が生じる。核はファセット面を出しながら島状に成長し、続いて島が合体するまで側面ファセットの成長、いわゆるラテラル成長が支配的になる。その結果、垂直方向の成長速度は抑制される。この領域が、Fig. 6 の 1st P → 2nd P (膜厚で 68 nm から 136 nm に対応) に対応していると考えられる。

3.3 SPA による GaN 成長表面の化学量論比観察

SPA 法は、表面の構造変化ならびに化学変化に伴う誘電率変化を反射率変化の形で検出でき、等方的な誘電率変化を検出できるので、対称性を選ばず 3 回対称の

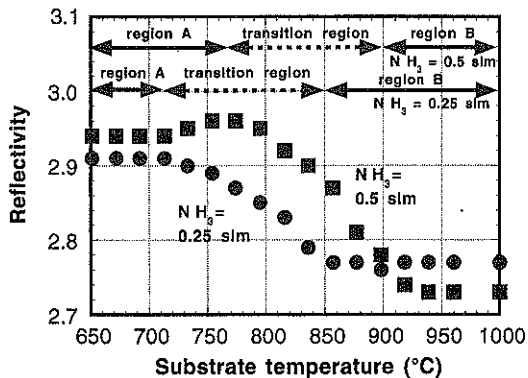


Fig. 7 Dependence of reflectivity for GaN surface in NH_3 and H_2 flow at 76 Torr on the substrate temperature.

wurtzite (0001) GaN 表面にも適用できる。

Fig. 7 は、76 Torr の減圧 MOVPE 成長において、 NH_3 と H_2 フロー中に置かれた GaN 成長表面の SPA 反射率の基板温度に対する依存性を示したものである。波長 325 nm の p 偏光を、75° の Brewster 角近傍ならびに $[11\bar{2}0]$ 方向に入射している。基板温度は 650°C から 1000°C まで変化させている。 NH_3 の流量は 0.25 slm および 0.5 slm に変化させ、キャリアガスとして一定の 5.7 slm の H_2 を同時に流している。この条件は GaN 成長時と同じであり、 NH_3 流量が 0.25 slm の時、TMG と NH_3 供給のモル比、いわゆる V/III 比は 1900、成長速度は 0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ となる。

この図から、この温度領域で、反射率によって 2 つの表面状態があることがわかる。1 つは領域 A で示される反射率が高い 2.9~2.96 の状態、もう 1 つは領域 B で示される反射率が低い 2.73~2.77 の状態である。(001) GaAs 面上に吸着した As-dimer 分子¹⁴⁾やメチル Ga 分子¹⁵⁾、ならびに (111)B 面上に吸着した As-trimer 分子¹⁶⁾で観察されているように、反射率はその吸着分子の光吸収波長域で高くなる。したがって、領域 A は一部もしくは完全に分解した NH_x ($x=0\sim3$) 分子の吸着により、表面で形成される Ga- NH_x 結合の光吸収により反射率が高くなっていると考えられる。すなわち、領域 A は N-rich ストイキオメトリ、領域 B は Ga-rich ストイキオメトリと考えられる。

NH_3 を on/off した時の反射率変化は、この仮説を支持している。すなわち領域 A の 700°C で NH_3 の供給を off し、キャリアガスである H_2 のみを流すと、反射率は約 50 秒の時定数で領域 B の反射率レベルまで減衰する (NH_3 の脱離)。再び NH_3 を流すと約 7 秒の時定数で元の反射率レベルに回復し (NH_3 の吸着)、この変化が可

逆であることを示している。さらに減衰の時定数は NH_3 の流量には依存しないが、復帰の時定数は NH_3 の流量を 0.25 slm から 0.5 slm に増やすと短くなる。さらに Fig. 7 において NH_3 の流量を 0.5 slm に増加することによって、領域 A と B の間の遷移領域が約 50°C ほど高温側にシフトすることがわかる。このことは、 NH_3 の分圧とともに、N-rich ストイキオメトリーの領域が増えることを意味している。

キャリアガスとして H_2 のかわりに N_2 を使用すると、領域 A は 1000°C の高温まで延びる。Fig. 8 に示すように、 N_2 キャリアガス中、1000°C で 0.25 slm の NH_3 を on/off した時、反射率はやはり可逆変化を示す。 NH_3 を off すると、時定数 4 秒で減衰し、 NH_3 を再び流すと時定数 2 秒で復帰する。このように N_2 をキャリアガスとして使用すると、N-rich ストイキオメトリーが GaN の成長温度である 1000°C まで維持される。このことは、 H_2 が、

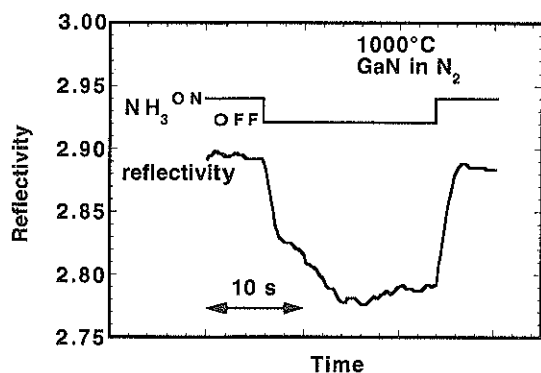


Fig. 8 Reflectivity trace by on/off NH_3 in N_2 carrier gas at 1000°C.

吸着した NH_3 分子に対し、エッチング作用を持っていることを示している。しかし、 N_2 キャリアを用い、N-rich ストイキオメトリーで成長することは、必ずしも高品質成長につながらない。むしろ、 H_2 キャリアガスを用いた場合に得られる Ga-rich ストイキオメトリーにおいて、高品質成長が実現される。

AFM 観察により、ステップフローが支配的な成長によって得られる平坦な GaN 表面は、 $\text{SiC}^{12)}$ のみならずサファイア基板¹³⁾ 上においても、 $[11\bar{2}0]$ 方向に平行に延びた 2 分子層ステップから構成される。Fig. 9 は、 H_2 キャリアガス中でステップフロー成長が生じている場合に予想される表面プロセスを ball-stick モデルで描いたものである。Ga-rich テラス上に NH_3 分子が吸着しても H_2 分子によってすぐにエッチングされる。 N_2 をキャリアガスに用いた場合は、このエッチング過程は抑制され、Ga 原子は十分マイグレーションする間もなく、テラス上に吸着した N に捕えられ、GaN の微小核を形成する。実際、 N_2 キャリアガス中で成長した GaN 表面は平坦ではなく、直径数 μm の高密度の 3 次元結晶で覆われている。

図に示すように、ステップエッジには、3 本の結合でしっかり束縛され、 H_2 によっても簡単にエッチングされないと予想される N 原子が吸着している。この N 原子は 1 本のダングリング結合を持ち、Ga-rich のテラス上をマイグレーションする Ga 原子を取り込みステップフロー成長が進行する。成長で重要な役割を果たすのは、このステップエッジの N 原子で、MOVPE で供給される大流量の NH_3 は、このステップエッジへの N 原子の供給と、脱離の抑制に使われていると考えられる。

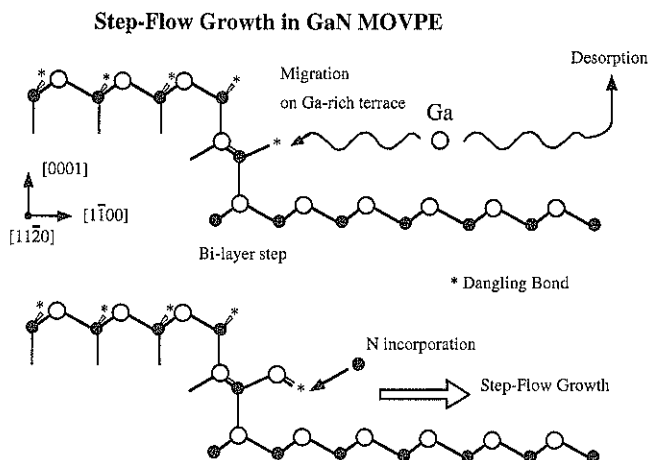


Fig. 9 Surface process proposed for step-flow GaN growth in H_2 carrier gas.

4. ま と め

光反射を用いた結晶成長のその場観察でどのような情報が得られるかを、GaNのMOVPE成長を例にとって紹介した。成長速度、表面モフォロジーの変化、成長表面の化学量論比のモニターが可能であることを示した。これらの情報は、GaNのような複雑な成長条件の最適化を効率良く行う上で不可欠なものであり、また結晶の高品質化にもつながると考えられる。

謝 辞

実験に協力していただき、さらに有益な討論をしていただいた、NTT物性科学基礎研究所の赤坂哲也、嘉数誠、熊倉一英、西田敏夫、前田就彦の諸氏に感謝いたします。

文 献

- 1) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- 2) S. Nakamura, Y. Harada and M. Seno: Appl. Phys. Lett. **58**, 2021 (1991).
- 3) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L 74 (1996).
- 4) Y. Kobayashi, T. Akasaka and N. Kobayashi: J. Cryst. Growth **195**, 187 (1998).
- 5) Y. Kobayashi, T. Akasaka and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 1208 (1998).
- 6) Y. Kobayashi and N. Kobayashi: J. Cryst. Growth **189/190**, 301 (1998).
- 7) N. Kobayashi and Y. Kobayashi: Materials Research Society Symposium Proceedings **502**, 35 (1998).
- 8) N. Kobayashi and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 1880 (1989).
- 9) I.H. Malitson: J. Opt. Soc. Am. **52**, 1377 (1962).
- 10) H. Amano, N. Watanabe, N. Koike and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L 1000 (1993).
- 11) J.F. Muth, J.D. Brown, A.A.L. Johnson, Z. Yu, R.M. Kolbas, J.W. Cook, Jr. and J.F. Schetzina: MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **G 5.2**, 4 S 1 (1999).
- 12) T. Nishida, T. Akasaka and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 459 (1998).
- 13) K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi and K. Oki: J. Cryst. Growth **115**, 628 (1991).
- 14) N. Kobayashi: J. Cryst. Growth **195**, 228 (1998).
- 15) N. Kobayashi and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 319 (1991).
- 16) T. Nishida, K. Uwai, Y. Kobayashi and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 6326 (1995).
- 17) T. Akasaka, T. Nishida, S. Ando and N. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 842 (1998).