

X線 CTR 散乱法および X 線反射率測定で見た サファイア基板上の窒化物成長過程

田淵雅夫・竹田美和・竹内哲也*

天野 浩*・赤崎 勇*

名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻 ☎ 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

*名城大学理工学部電気電子工学科 ☎ 468-8502 愛知県名古屋市天白区塩釜口 1-501

(1999 年 10 月 12 日受理)

Characterization of Initial Growth Stage of GaInN Multilayered Structure by X-ray CTR Scattering and X-ray Reflectivity Method

Masao TABUCHI, Yoshikazu TAKEDA,

Tetsuya TAKEUCHI*, Hiroshi AMANO* and Isamu AKASAKI*

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603

*Department of Electrical and Electronic Engineering, Meijo University
1-501 Shiogamaguchi, Tenpaku-ku, Nagoya, Aichi 468-8502

(Received October 12, 1999)

GaN/GaInN layers with low-temperature (LT) AlN buffer layers were grown on sapphire substrates by OMVPE. Two types of sample series were investigated by X-ray CTR and X-ray reflectivity measurements. One of them was grown on a sapphire substrate with nitridation process before LT-AlN buffer layer growth. The other was grown without the nitridation process. The X-ray CTR and X-ray reflectivity measurements show that 1) an amorphous layer was formed on the sapphire substrate by annealing at 1150°C in H₂, 2) when sapphire was exposed to NH₃ at temperatures lower than 800°C, formation of the amorphous and/or crystalline AlN layer did not occur, 3) nitridation process caused a crystalline AlN layer growth on the sapphire substrate and an amorphous AlN layer of 100~50 Å on it, 4) the crystalline AlN layer formed by the nitridation process worked as a seed crystal to make the LT-AlN layer high crystalline, 5) since the high crystalline AlN layer formed by the nitridation process did not work well as buffer layer, the crystalline quality of GaInN and GaN layers was poor, 6) since the poor crystalline LT-AlN layer obtained without the nitridation process worked well as a buffer layer, the crystalline quality of GaInN and GaN layers was good.

1. は じ め に

近年, III 族窒化物半導体はサファイア基板上への成長技術が飛躍的に進展し, 短波長発光デバイスへの応用は, 青色 LED に始まり, 現在では紫色レーザーダイオードが市場に供給される所まで発展してきている¹⁾. また, この材料系は広いバンドギャップと高い飽和電子速度を有するため, 高速・高出力・高温動作デバイス用の

材料としても利用可能であると考えられている²⁾. しかしながら, この系が実用的に利用されるようになったのは比較的最近のことである. これは, III 族窒化物半導体の基板として利用できるような, 成長層に格子整合し, かつ成長層との熱膨張係数差が小さい結晶が存在しなかったためであるが, この困難は, サファイア基板を使用し低温堆積バッファ層を利用する技術の確立により解決された^{3, 4)}.

技術的に大きな躍進があった分, 低温堆積バッファ層などがどのように働いて GaN や GaInN 層の結晶性を改

E-mail: tabuchi@numse.nagoya-u.ac.jp

善しているのか、あるいはアモルファスであるか、少なくとも単結晶ではない低温堆積バッファ層の上に、なぜ良好な単結晶の層が成長できるのか、など原理的な部分に明解な答が得られていない。これらの疑問に対する答を探すことは科学として興味ある課題であると同時に、その一般的な解答が得られれば、窒化物半導体で実現された「大きな格子不整合を持つ基板上への良好な結晶成長」が他の材料系でも実現できる可能性が開けるという意味で応用上極めて重要だと考えられる。

このような観点から、我々は窒化物半導体のサファイア基板上への成長の様子をX線 CTR 散乱法とX線反射率測定法というX線を利用する2つの測定法により調べてきた。ここでは、サファイア基板上に低温堆積AINバッファ層を介してGaN, GaInN層を成長する過程について、成長の各段階で取り出した試料を解析することにより得た知見を述べたいと思う。

平坦な表面を持つ結晶のX線回折測定を行うと、ブラッグ点を中心に直線状に延びたX線散乱強度分布を得る。これは、原子配列の周期性が表面で終端することによって起こる現象で、CTR (crystal truncation rod) と呼ばれる。CTR スペクトルは、結晶の非周期的な構造を反映して敏感に変化するため⁷⁾、CTR のスペクトルを解析することで結晶の表面や^{8, 9)}、界面の構造を測定することができる^{10~12)}。特に我々の研究室では、エピタキシャル成長した半導体の表界面の構造解析にX線 CTR 散乱法を用い、この方法が原子層単位で構造を知ることのできる極めて有力な測定法であることを示してきた^{13~15)}。

また、低角でのX線の反射率測定も層構造の試料の解析に有効である。全反射を起こす臨界角に近い低角で測定した反射率スペクトルは、各層の厚さと電子密度を反映する。低角反射率に関する理論は、1950年代にParrottらによって定式化され、主に非破壊膜厚測定法として使用されてきた^{16, 19)}。最近では、対象となる膜厚が数nmのレベルにまで達しており、ヘテロ界面の構造評価にも利用されている^{20, 21)}。

X線 CTR 散乱法はX線回折を基礎においた測定であるため、結晶質の部分に関する情報のみを提供するが、反射率測定は、各層が結晶質であるか非晶質であるかによらず、全ての層に関する情報を得ることができる。したがって、両方の測定を行い結果を比較することで、試料に含まれる結晶質と非晶質の両方の層の解析が可能である。

2. 試 料

試料はOMVPE (organometallic vapor phase epitaxy : 有

機金属気相エピタキシー) 法により作製した。

通常、サファイア基板は表面の平坦性・清浄性を確保するため、水素雰囲気中で高温アニールされる。アニール中あるいはその後、基板温度がまだ高い時にアンモニアを導入すると基板表面が窒素と反応してAINあるいは AlO_xN_y のような化合物が表面に形成される可能性がある。これを期待して、高温時にアンモニアを導入することを窒化処理と呼ぶ。ここでは窒化処理に関係して、大きく分けて2種類の試料を準備した。一方は窒化処理を行ったグループで、他方は窒化処理を行わないグループである。

試料は以下のような手順で作製した。まず水素雰囲気1150℃で5分間のアニール処理を行う。窒化処理を行う場合には、この後に引き続き1150℃でアンモニアを10分間供給した。窒化処理無しのプロセスはこれを省略したものである。その後、基板温度を下げ400℃で300Åの低温堆積AIN層を形成し、再び基板温度を800℃まで上げてGaN層を2μm, GaInN層を40Å成長した。GaInN層のIn組成は0.1とした。この一連の成長を行う各段階でどのような膜が形成されるのかを明らかにするため、成長の各段階で作製を止めて取り出したものを試料とした。

Fig. 1 (a), (b) に試料作製のシーケンスの概略を示す。(a) は窒化処理を行うシーケンス、(b) は行わないシーケンスである。図中○で囲んだ数字がある点は、そこで作製を中断して取り出した試料があることを示し、数字は試料番号に対応している。(a), (b) で、窒化処理が始まる時点より前(①~③)は、同じシーケンスであるので、その部分の試料①, ②, ③は同一である。

①は成長前の基板。②は1150℃まで昇温した後すぐに温度を下げ、取り出した試料。③は1150℃で5分間保持した試料である。

試料④, ⑤, ⑥は窒化処理を行った試料である。④は1150℃で NH_3 を10分間供給(窒化処理)した試料。⑤はその後、300Åのうち30ÅのAINを400℃で堆積した時点の試料。⑥は300ÅのAINを堆積した後GaN(2μm), GaInN(40Å)を順次成長した試料である。

試料⑦, ⑧, ⑨は、試料④, ⑤, ⑥と同様のシーケンス位置にある。その違いは、④, ⑤, ⑥ではサファイア基板に窒化処理を施してから成長しているのに対して、⑦, ⑧, ⑨では窒化処理が行われていない点である。

3. X線 CTR 散乱測定およびX線反射率測定

X線 CTR 散乱測定には高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設BL6Aに設置されたWeissenbergカメラを使用した。X線波長は1.600Å

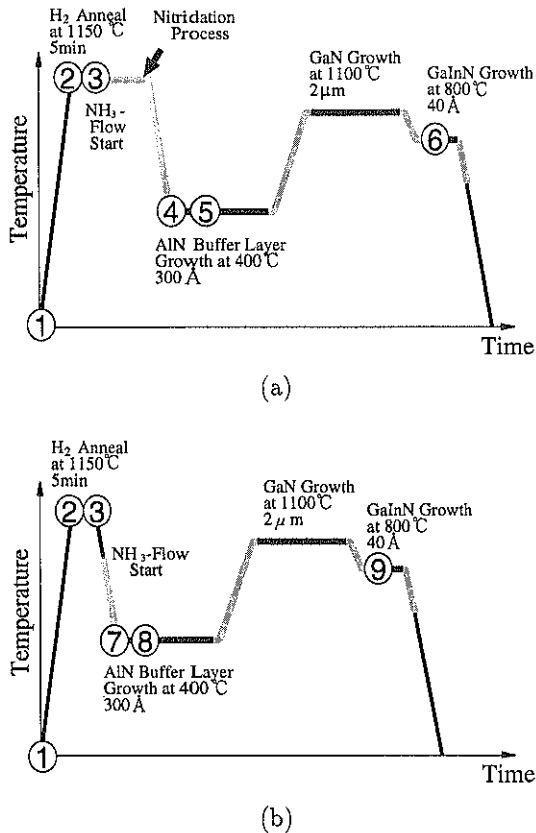


Fig. 1 Two growth processes (a) with and (b) without the nitridation process. The growth was stopped at several stages of the growth process. The numbers shown in circles indicate the points where the growth process was stopped. The samples are labeled with the same number as in the figure.

とし、検出器にはカメラ長 286.5 mm の IP カメラを用いた。サファイア (0006) のブラッグ点を中心に高角側に 2° 、低角側に 8° の範囲が入るようスキャンを行った。

X 線反射率測定には X 線回折測定装置 (理学電機 RUH-450) を使用した。X 線源は 35 kV-330 mA で運転し、ターゲットとして Cu を用いた。Ge(111) 二結晶モノクロメータにより分光し、Cu-K α 線 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) を使用した。試料と検出器の間には 0.05 mm のスリットを挿入した。測定は $\theta-2\theta$ 法により $0 \sim 3^\circ$ の範囲をスキャンすることにより行った。

4. X 線 CTR 散乱および X 線反射率の解析法

測定したスペクトルを解析する手順は、X 線 CTR 散乱の場合も X 線反射率の場合も基本的には同じで、1) 測定対象の層構造モデルを仮定する、2) 仮定したモデ

Table 1 Parameters obtained by the analysis of the X-ray reflectivity spectra for the samples annealed at 1150°C in H_2 .

Sample No.		2	3
Surface roughness		2.76	1.46
1st layer	density(g/cm^3)	0.98	0.70
	thickness($\text{\AA}$)	7.1	20.1
2nd layer	density(g/cm^3)	—	—
	thickness($\text{\AA}$)	—	—
3rd layer	density(g/cm^3)	2.97	2.64
	thickness($\text{\AA}$)	13.7	10.2

ルの X 線散乱/反射強度スペクトルを計算によって求める、3) 仮定したモデルに含まれる構造パラメータ (層厚、表面荒さ、層の密度など) を変化させ、測定結果に最も良く合うカーブを得る (カーブフィッティング)、4) 測定結果を十分に良く再現できるまで 1~3 を繰り返す、という手順で行う。異なるのは、CTR 散乱を計算する式では各層中の原子配列が考慮されるが、反射率を計算する場合には各層の平均の電子密度が用いられるという点である。このためモデルを作る際、X 線 CTR 散乱測定の場合には、結晶性の良い結晶層だけが考慮されるのに対し、反射率測定の場合には、多結晶層やアモルファス層なども結晶層と区別無く考慮される。

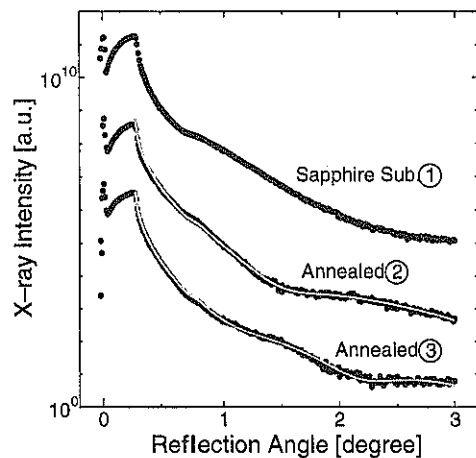
以降の節で反射率スペクトルの測定および解析は、基板上に低温堆積 AlN 層までを成長した試料についてのみ行っている。反射率スペクトルの解析の際には、サファイア基板上に最大 3 つの層があると仮定した。3 つの層の内、最表面層は試料表面に吸着した層を、最下層は熱処理・窒化処理により基板表面に形成された層を、中間の層は AlN を低温堆積することにより形成された層である。

5. 測定結果と解析

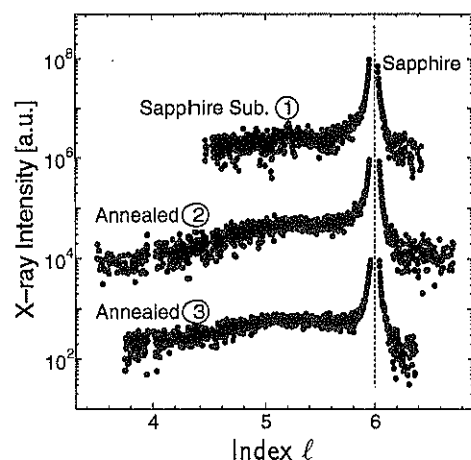
5.1 熱処理した基板の測定と解析

試料①~③について反射率のスペクトルを Fig. 2 (a) に示す。図中点で示したのが測定点、重ねて描かれた実線はフィッティング結果である。また、Table 1 に試料②と③のフィッティングによる解析結果を示す。

試料②、③は水素雰囲気中で熱処理をしただけの試料であるが、表面に (吸着層とは別に) 密度約 $3 (\text{g}/\text{cm}^3)$ 、膜厚約 10 Å の層が形成されていることがわかった。サファイア、結晶の AlN、金属 Al の密度がそれぞれ 4, 3.26, $2.7 (\text{g}/\text{cm}^3)$ であるが、多孔質のように穴の開いた構造などができると、観察される平均の密度は下がる。このことも考慮すると、この層は、高温 (1150°C) でサファイアから酸素が抜けて Al が残留した層、もしくは、



(a)



(b)

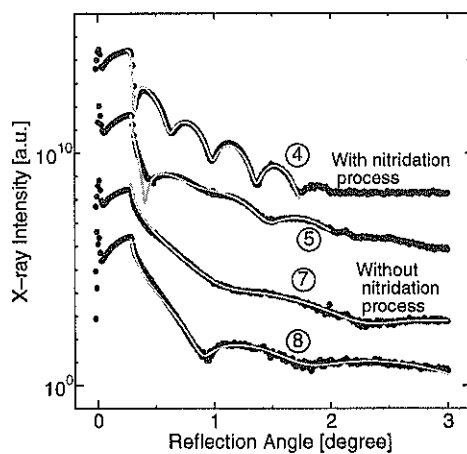
Fig. 2 Measured reflectivity spectra (a) and X-ray CTR spectra (b) for the samples-①~③. Peaks appear at $l=6$ are 0006 Bragg diffraction peaks of Sapphire.

何らかの理由で反応管中に残留した窒素が表面と反応してできた AlN または AlO_xN_y 層などの可能性があるが、この結果だけでは確かなことはわからない。

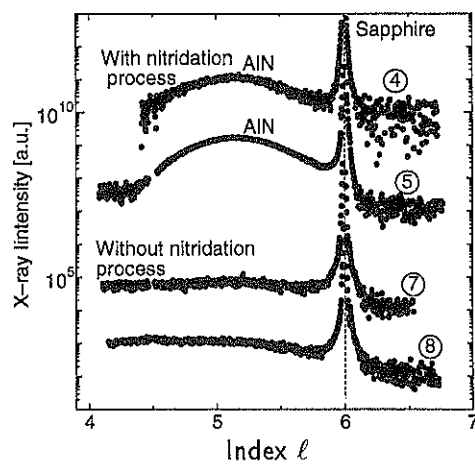
次に、X線 CTR のスペクトルを Fig. 2 (b) に示す。CTR 測定で、試料②、③のスペクトルは基板（試料①）のスペクトルとほとんど区別がつかない。したがって、これらの試料では基板以外に結晶層はないと判断できる。このことから、試料①~③について反射率測定で観察される層はアモルファスだと判断される。

5.2 低温堆積 AlN 層までを作製した試料の測定と解析

試料④、⑤および⑦、⑧について反射率のスペクトルを Fig. 3 (a) に、その解析結果を Table 2 に示す。



(a)



(b)

Fig. 3 Reflectivity spectra (a) and X-ray CTR spectra (b) for the samples-④, ⑤, ⑦, and ⑧. The results of the analysis of reflectivity spectra are summarized in Table 2. In the CTR spectra, only for the samples-④ and ⑤ (with nitridation process) clear peaks related to crystalline AlN are observed around $l=5.2$.

低温 AlN 堆積開始前の試料④と⑦を比較すると、試料④では密度約 $3(\text{g}/\text{cm}^3)$ の層が $100 \text{ \AA}$ 近く形成されている。これは窒化処理により形成された AlN 層だと考えられる。一方、試料⑦は試料③の状態からほとんど変化していない。したがって 800°C 以下で NH_3 が供給されてもサファイア基板表面はほとんど変化しないことがわかる。

さらに AlN の堆積を始めて約 15 秒後の試料⑤と⑧を見ると、非常に薄い AlN の層が形成され始めることがわかる (Table 2 中の '2nd layer')。その厚さは堆積に

Table 2 Parameters obtained by the analysis of the X-ray reflectivity spectra for the samples just before the LT-AlN buffer layers were deposited (④ and ⑦) and after 30 Å of LT-AlN buffer layers were deposited (⑤ and ⑧). The samples-④ and -⑤ were treated with the nitridation process.

Sample No.	4	5	7	8
Surface roughness	16.4	17.9	1.46	3.86
1st layer				
density(g/cm ³)	0.97	1.19	0.98	1.19
thickness(Å)	11.9	12.0	17.9	12.8
2nd layer				
density(g/cm ³)	—	2.95	—	3.06
thickness(Å)	—	4.5	—	6.4
3rd layer				
density(g/cm ³)	3.04	3.04	2.63	2.34
thickness(Å)	113.0	42.0	10.1	11.3

先立つ窒化処理の有無には依存していない。設計上は 30 Å の AlN 層が形成される時間が経過している試料であるが、実際にできた層の厚さはその数分の 1 しかない。これは、堆積速度が非常に大きくなるような条件で AlN 層を作製しているが、初期の短時間では堆積速度が目標速度に達していないためと考えられる。

X 線 CTR のスペクトルを Fig. 3 (b) に示す。試料④、⑤では窒化処理を行い、試料⑦、⑧では行っていない。

CTR スペクトルの変化を見ると、試料④、⑤では、窒化および AlN 層の低温堆積で形成される結晶性の AlN 層に対応する明瞭なスペクトルの変化が見られる。その $l=5.2$ を中心に見られるピークの半値幅の広さから、形成されている AlN 層は数 ML 程度の非常に薄い層だと推測できる。先に、反射率測定ではこれらの試料にアモルファスの AlN 層が形成されていると述べたが、CTR のスペクトルは、サファイア基板上に直接 AlN が成長している場合のものに合致するので、結局、試料④、⑤では、サファイア基板上に約 100 Å のアモルファス AlN が形成され、その界面部の数 ML が結晶性の AlN になっていると考えられる^{15~17)}。

5.3 GaN 層、GaInN 層を成長した試料の測定と解析

試料⑥および⑨について CTR スペクトルを Fig. 4 (a) に示す。これらは、低温堆積 AlN バッファ層の上に GaN (2 μm)、GaInN (40 Å) を順次成長した試料で、試料⑥では窒化処理を行っており、試料⑨では行っていない。図中の l はサファイアの面指数を示しており、換算すると $l=5.0$ 付近が GaN の (0002) の回折ピーク、 $l=5.2$ 付近が AlN の (0002) の回折ピークの位置に相当する。

試料⑥のスペクトルには、明確に AlN のピークが見られる。これは、試料⑥では、低温堆積 AlN 層が結晶化していることを示す。一方、試料⑨のスペクトルには GaInN 層に起因した干渉縞が重畳しているのが観察され

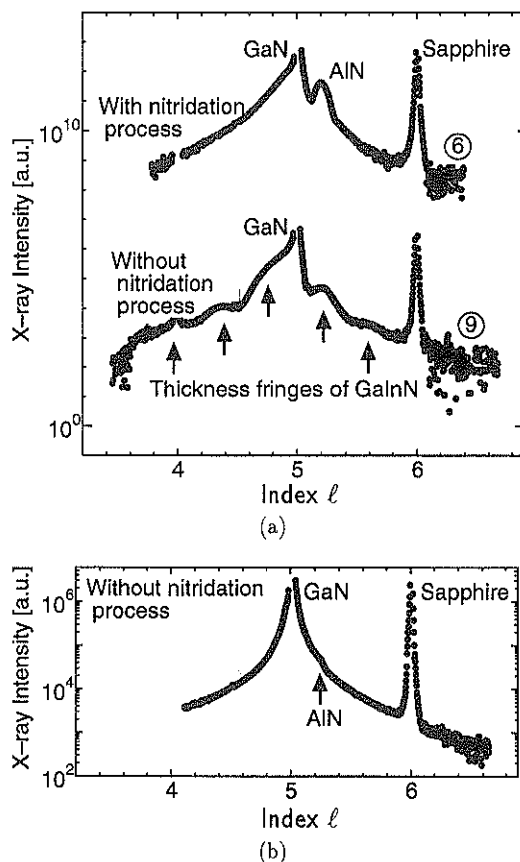


Fig. 4 (a) X-ray CTR spectra for the samples-⑥ and ⑨. For the sample-⑥, the LT-AlN buffer layer became a rather high-quality crystal which is observed as a peak at $l=5.2$. The peak at $l=5$ is GaN. For the sample-⑨ crystalline quality of the GaN and GaInN layer is better than that of sample-⑥, since thickness fringes due to the thin GaInN layer are observed. (b) X-ray CTR spectra for the sample where 2 μm GaN was grown on the LT-AlN buffer layer without nitridation process. It was difficult to observe the peak of AlN. In the figures, tops of the GaN peaks are truncated since the intensity of the peaks are too strong to measure without saturation.

る。AlN のピーク位置にも、この干渉のピークが現れている。しかし、Fig. 4 (b) に示したように、試料⑨と同様のプロセスで作製し、GaInN 層成長直前で止めた試料でも AlN の回折位置にわずかにうねりとしてしか見られないことから、試料⑨の $l=5.2$ のピークは干渉によるものと判断した。

試料⑥では低温堆積 AlN 層の結晶化が起り、試料⑨では起こっていないことから、試料⑥での結晶化は、最初の窒化処理により形成された結晶性 AlN 層が引金

となって、起こったものと推測される。

一方 GaN のピーク付近に着目すると、GaInN 層に起因した干渉縞が見られ、これは GaN 層と GaInN 層の結晶性が良いことを示しており、ほとんどアモルファスの低温堆積 AlN 層が良好なバッファ層となることを意味する。しかし、⑥ではこのような干渉などが見られない。これは、結晶化した低温堆積 AlN 層はバッファとして働かず、GaN 層、GaInN 層の結晶性が悪化したものと考えられる。

6. ま と め

サファイア基板を用い、その表面の窒化処理を行った場合と行わなかった場合について、低温堆積 AlN バッファ層を介して GaInN/GaN 層を作製し、どのような層が形成されているかを X 線 CTR 散乱法および X 線反射率法により測定、解析した。

X 線 CTR 散乱の結果と反射率測定の結果を合わせて考慮することで得られた結果を模式的に Fig. 5 に示す。

1) 水素雰囲気下で 1150°C まで温度を上げることで、サファイア基板表面にはなんらかのアモルファス層が形成される（プロセス①～③）。2) 窒化処理により数 ML の結晶性 AlN 層と、50～100 Å のアモルファス AlN

層が形成される（④）。3) 基板温度が 800°C 以下になってから NH₃ を供給しても、基板表面の状態は変化しない（⑦）。4) 今回実験を行ったようなプロセスでは、窒化時にできる結晶化した窒化層が種結晶として働き低温堆積 AlN 層を結晶化する（⑥）。5) これが逆に、GaN、GaInN 層の結晶性を悪化させている（⑥）。6) 一方、窒化処理を行わないと、低温堆積 AlN 層が結晶化せずバッファとして有効に働く（⑨）。

サファイア上に結晶型も格子定数も大きく異なる GaN を成長する際に、低温バッファ層（ここでは AlN を取り上げたが GaN も有効である²²⁾）を用いることが極めて効果的であることが、実験的に示されている^{3, 4, 22)}。しかし、その理由については不明な点が多いが、謝辞に記してある「格子不整合の極めて大きい系における界面緩衝層の動的過程と制御」において次第に明らかにされつつある。本研究もその一環である。

謝 辞

本研究の一部は日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業—原子スケール表面・界面ダイナミクス—「格子不整合の極めて大きい系における界面緩衝層の動的過程と制御」による。本研究の X 線 CTR 測定実験は、高エネ

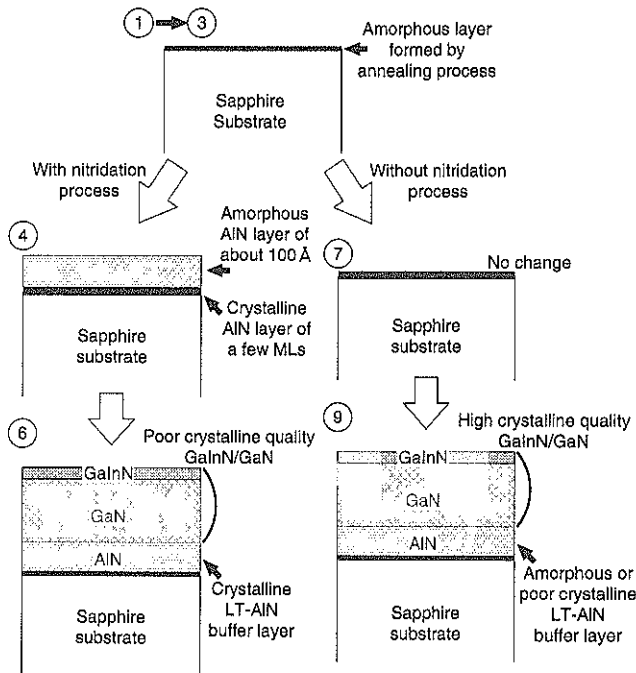


Fig. 5 Schematically shown growth process of GaInN (40 Å)/GaN (2 μm) on sapphire substrates with low temperature deposited AlN layer.

ルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設共同利用実験 98G079 により行った。

文 献

- 1) M. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, T. Matsushita and H. Kiyoku: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L 226 (1999).
- 2) J. Burm, W.J. Schaff, L.F. Eastman, H. Amano and I. Akasaki: Appl. Phys. Lett. **68**, 2849 (1996).
- 3) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- 4) I. Akasaki and H. Amano: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5393 (1997).
- 5) I.K. Robinson: Phys. Rev. B **33**, 3830 (1986).
- 6) I.K. Robinson and D.J. Tweet: Rep. Prog. Phys. **55**, 599 (1992).
- 7) T. Shimura and J. Harada: J. Appl. Cryst. **26**, 151 (1993).
- 8) D.W. Kisker, G.B. Stephenson, P.H. Fuoss, F.J. Lamelas, S. Brennan and P. Imperatori: J. Cryst. Growth **124**, 1 (1992).
- 9) F.J. Lamelas, P.H. Fuoss, D.W. Kisker, G.B. Stephenson, P. Imperatori and S. Brennan: Phys. Rev. B **49**, 1957 (1994).
- 10) I.K. Robinson, R.T. Tung and R. Feidenhans'l: Phys. Rev. B **38**, 3632 (1988).
- 11) E.D. Specht, G.E. Ice, C.J. Peters, G.J. Sparks, N. Lucas, X.-M. Zhu, R. Moret and H. Morkoc: Phys. Rev. B **43**, 12425 (1991).
- 12) H. Hashizume, M. Sugiyama, T. Niwa, O. Sakata and P. L. Cowan: Rev. Sci. Instrum. **63**, 1142 (1992).
- 13) Y. Takeda, Y. Sakuraba, K. Fujibayashi, M. Tabuchi, T. Kumamoto, I. Takahasi, J. Harada and H. Kamei: Appl. Phys. Lett. **66**, 332 (1995).
- 14) M. Tabuchi, Y. Takeda, Y. Sakuraba, T. Kumamoto, K. Fujibayashi, I. Takahasi, J. Harada and H. Kamei: J. Cryst. Growth **146**, 148 (1995).
- 15) M. Tabuchi, N. Matsumoto, Y. Takeda, T. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki: J. Cryst. Growth **189/190**, 291 (1998).
- 16) M. Tabuchi, Y. Takeda, N. Matsumoto, H. Amano and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 281 (1999).
- 17) M. Tabuchi, Y. Takeda, N. Matsumoto, H. Amano and I. Akasaki: J. Cryst. Growth (submitted).
- 18) L.G. Parratt and C.F. Hempstead: Phys. Rev. **94**, 1593 (1954).
- 19) L.G. Parratt: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- 20) N. Awaji, Y. Sugita, S. Ohkubo, T. Nakanishi, K. Takasaki and S. Komiya: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L 1013 (1995).
- 21) M.K. Sanyal, A. Datta, S. Banerjee, A.K. Srivastava, B. M. Arora, S. Kanakaraju and S. Mohan: J. Synch. Radiat. **4**, 185 (1996).
- 22) S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 1705 (1991).