

**C、A、M、R 面サファイアの窒化条件による窒化物の状態と  
結晶学的方位関係の分析**  
**Analysis of nitrides formed on C-, A-, M- and R-plane sapphires by  
nitridation and their crystallographic relationships to the sapphires**

李孝鐘, 河俊碩, 洪淳玖, 曹明煥, 八百隆文

Hyo-Jong Lee, Jun-Seok Ha, Soon-Ku Hong, Meoungwhan Cho, and Takafumi Yao

東北大学 学際科学国際高等研究センター

Center for Interdisciplinary Research, Tohoku University, Aramaki Aoba-ku, Sendai, 980-8578

商業的に使われている GaN はサファイア上に製作されることが多く、サファイアの窒化処理は GaN の品質を決める上で非常に重要である。しかし、数 nm 厚以下の非常に薄い膜の構造や組成についての情報を実験室レベルで得ることは難しく、今まで研究が限られていた。本研究ではサファイア C(0001)、A(11-20)、M(10-10)、R(10-12) 基板表面に窒化条件を変えて窒化処理を行い、形成された AlN、AlO<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> 窒化物の同定、結晶方位、組成、量を微小角入射 X 線回折 (GIXD) で測定し、分析を行う。

キーワード： LED、サファイア、窒化処理、AlN、微小角入射 X 線回折

**【背景と研究目的】**

従来の GaN 結晶薄膜成長技術では、GaN(0001)面との格子不整合が 16.1%あるサファイア(0001)基板上的バッファ層として用いられている低温成長 AlN、GaN 薄膜が非晶質状態になり、界面に欠陥が発生し易い状況であった。このため、GaN 結晶の高品質化のため、MOCVD-GaN 薄膜上に SiO<sub>2</sub> や W によるパターニングを行った上で GaN 膜を再び成長する手法(ELO 法)が用いられているが、この手法では MOCVD 法による GaN 成膜やフォトリソ、エッチング等によりプロセスが複雑化する。この結果、歩留まりが低くなり、コストダウンを図り辛くなるという問題を持つ。このため、窒化処理によりサファイア基板上に AlN 結晶薄膜を形成する条件を探ることにより、高品質の GaN 系薄膜を複雑なプロセスを経ずに作製する技術を確立することができる。

**【実験】**

窒化処理サファイア C(0001)、A(11-20)、M(10-10)、R(10-12) 試料を製作するため温度 1080°C において 0.5 l/min 流速でアンモニアを供給しながら 30 分間熱処理を行った。サファイア表面に形成された化合物の同定、結晶方位、歪を微小角入射 X 線回折と高分解能 TEM で測定し、基板面方位ごとの化合物の分析を行った。

**【結果および考察】**

図 1 は窒化したサファイア表面に対して(11-20)面と(30-30)面の  $\Phi/2\theta_\chi$  axes に対しての GIXD

結果を示している。図 1(a)から w-AlN(10-10)面と zb-AlN(422)面と zb-AlN(220)面 (図 1(a)の赤色矢印のピーク) がサファイア(11-20)面が同一面上にあることが分かり、また図 1(b)では w-AlN(11-20)面と zb-AlN(220)面がサファイア(30-30)面と同一面上にあることが分かる。このような結晶学的関係は既に報告されているサファイア基板上に w-AlN を 300nm 成長したときの結果とよく一致している。[1,2]

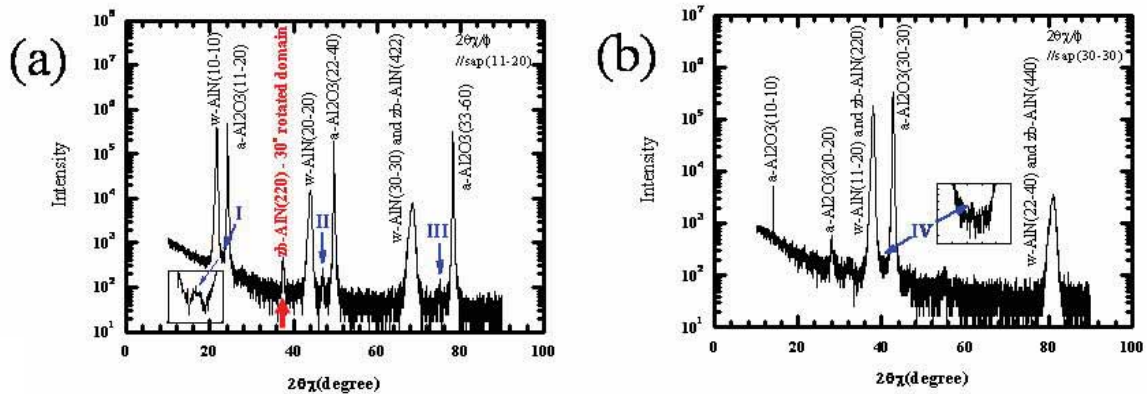


図 1. 窒化した C 面サファイア表面に対して(11-20)面と(30-30)面の  $\Phi/2\theta$  axes に対しての GIXD 結果

図 2 に示した HRTEM 測定結果からは 2nm の窒化膜形成、zb-AlN と w-AlN がほとんど同等に形成、観察された面間距離は 0.22、0.27nm であり、これはそれぞれ zb-AlN(001)面と w-AlN(1-100)面の面間距離とよく一致する’ という形で整理することができる。図 2(b)は zb-AlN 原子構造の [110]方向から見た透視図で、図 2(a)にある zb-AlN の(110)面の格子像がサファイア(30-30)から約 55° 傾いている観察結果とよく一致する。以上の測定結果から、サファイア基板と w-AlN、回転しない zb-AlN 及び 30° 回転した zb-AlN それぞれの結晶学的関係を整理すると次のように現わすことができる。w-AlN の場合は  $w\text{-AlN}(0002) // \text{sapphire}(0006)$ ,  $w\text{-AlN}[10\bar{1}0] // \text{sapphire}[1\bar{1}\bar{2}0]$ 、回転しない zb-AlN の場合は  $zb\text{-AlN}(1\bar{1}1) // \text{sapphire}(0006)$ ,  $zb\text{-AlN}[1\bar{1}\bar{2}] // \text{sapphire}[1\bar{1}\bar{2}0]$ 、30° 回転した zb-AlN の場合は、 $zb\text{-AlN}(1\bar{1}1) // \text{sapphire}(0006)$ ,  $zb\text{-AlN}[110] // \text{sapphire}[1\bar{1}\bar{2}0]$ 。

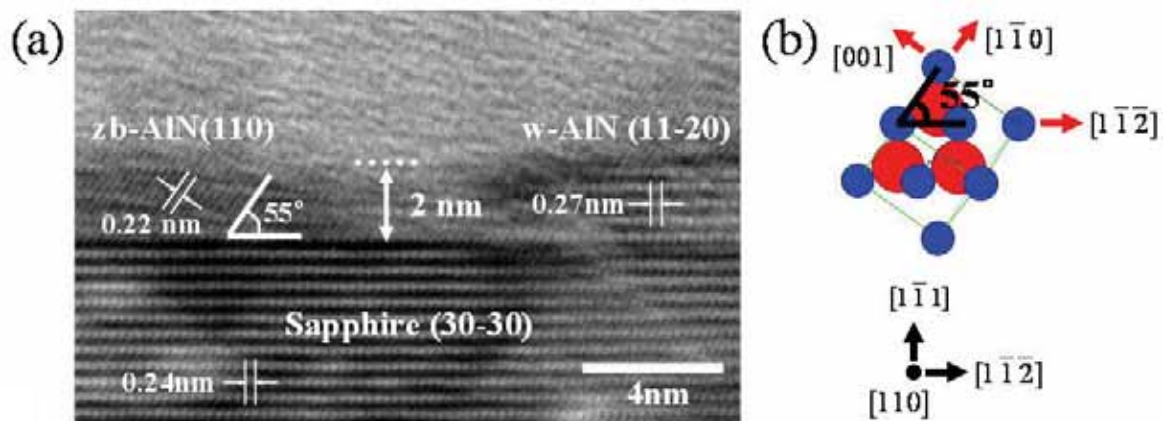


図 2. 窒化した C 面サファイア表面に対して HRTEM 測定結果

表 1. GIXD 結果から計算した面間距離及び参考文献との差の割合

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> index	AlN index	D (meas.)	D (ref.)	Ratio of difference
(11-20)	w-AlN (10-10)	2.662 Å	2.695 Å	-1.21 %
	zb-AlN (220)	1.552 Å	1.543 Å	0.56 %
	w-AlN (20-20)	1.330 Å	1.348 Å	-1.33 %
(30-30)	w-AlN (30-30) and zb-AlN (422)	0.887 Å	0.898 and 0.891 Å	-1.31 and -0.50 %
	w-AlN (11-20) and zb-AlN (220)	1.539 Å	1.556 and 1.543 Å	-1.07 and -0.26 %
	w-AlN (22-40) and zb-AlN (440)	0.767 Å	0.778 and 0.772 Å	-1.35 and -0.54 %

表 1 に図 1 にあるピークの位置から計算された面間距離と  $(D_{\text{meas}} - D_{\text{ref}}) / D_{\text{ref}}$  で定義される面間距離の参考文献との差の割合を示した。ここで  $D_{\text{meas}}$  と  $D_{\text{ref}}$  はそれぞれ測定された面間距離と文献にある面間距離を現わす。[3] この面間距離の差の割合は該当する面の垂直方向での弾性変形量を意味すると考えられる。30° 回転した zb-AlN を除いた w-AlN と zb-AlN での面間距離差の割合は負の値であり、圧縮変形が存在する。これは各物質の原子間距離の差に起因する。すなわち、サファイア {0006} 面での O-O 原子間距離 (2.747Å) は w-AlN {0002} 面での N-N 原子間距離 (3.112Å) より約 12% 小さいことが原因である (zb-AlN の場合約 11% 小さい)。図 3 は w-AlN {0002} 面に対し 30° 回転した zb-AlN {111} 面の N 原子層がサファイア {0006} 面の O 原子層に重なっている様子を模式的に示している。周期的に一致するサファイアの 3 次最隣接 O-O 原子間距離 (5.495Å) は 30° 回転した zb-AlN の 2 次最隣接 N-N 原子間距離 (5.390Å) に比べてわずか 2% 程度大きいだけである。したがって、サファイアと 30° 回転した zb-AlN での原子間マッチングのためには zb-AlN に引張変形が加えられなければならないこととなる。

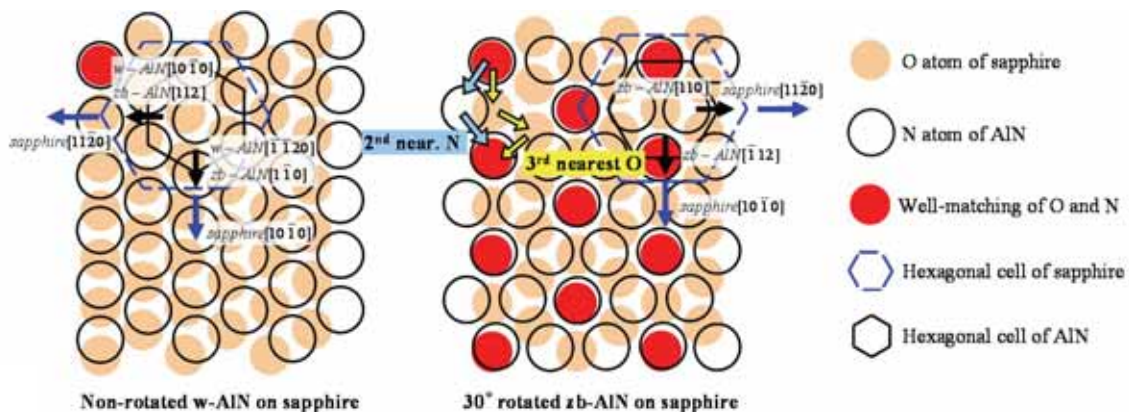


図 3. w-AlN {0002} 面に対し 30° 回転した zb-AlN {111} 面の N 原子層がサファイア {0006} 面の O 原子層に重なっている様子の模式図

### 【今後の課題】

最近活発に研究されている (100) 面  $\text{LiAlO}_2$  を利用して non-polar GaN の成長の界面に対する研究、特に窒化処理の影響の研究結果はほとんどないのが実情である。本研究は数 nm の薄膜分析に使われるシンクロトロン放射光を使う GIXD 方法と HRTEM 法を併用して微細化合物の結晶構造及び  $\text{LiAlO}_2$  との結晶学的方位関係を観察することである。また、温度及び熱処理時間などの窒化条件に対してどのような化合物が、どのような結晶方位関係を持って形成されるのかを確認することにより、最適化された窒化条件を見出すことで産業的な側面で高品質の LED 生産がで

きるようになり、また、学術的には  $\text{LiAlO}_2/\text{AlN}$  の異種界面上での窒化メカニズムを解明することができると思われる。

【参考文献】

1. K. Dovidenko et al., J. Appl. Phys. 79 (1996) 2439
2. V. Darakchieva et al., Applied Physics Letters 82, 703 (2003)
3. C.-Y. Yeh et al, Phys. Rev. B 46 (1992) 10086
4. Hyo-Jong Lee et al., Applied Physics Letters 91, 202116 (2007)