

令和元年6月18日現在

機関番号：82502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17522

研究課題名(和文)放射光マイクロビームによる単一転位伝搬追跡手法の確立と窒化物半導体への展開

研究課題名(英文) Development of dislocation propagation tracking method in nitride semiconductors by synchrotron micro-beam X-rays

研究代表者

佐々木 拓生 (Sasaki, Takuo)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 放射光科学研究センター・主任研究員(定常)

研究者番号：90586190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は結晶成長中の欠陥分布のその場観察技術の開発に向け、放射光X線を用いた、単一転位の可視化技術の確立を行った。放射光X線をフレネルゾーンプレートによって1マイクロメートルサイズに集光し、サンプルの面内またはラインスキャンしたところ、バルク基板中に存在する貫通転位およびヘテロエピタキシャル界面に存在するミスフィット転位の観察に成功した。さらに、これまで薄膜を中心に行ってきた欠陥のその場観察技術を一次元ナノ構造であるナノワイヤにも適用し、ヘテロ界面のひずみ変化や結晶構造変化を観察できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果である放射光マイクロビームを用いた単一転位の可視化技術の確立は、単一転位が結晶成長中にどのような挙動を示すのかその場観察手法を開発する上で必須の技術であり、転位の発生や運動、転位間相互作用といった学術的に意義の高い転位挙動の解明において重要である。また、同研究成果は、バルク結晶およびヘテロエピタキシャル薄膜の結晶品質の向上に将来的に寄与するものと期待され、窒化物半導体を用いた電子デバイスの高性能化、高機能化にも資するものであり、社会的にも意義のある成果と考える。

研究成果の概要(英文)：A detection technique of a single dislocation in semiconductor materials was developed using synchrotron X-rays for new in situ observation technique of lattice defects during crystal growth. The X-rays focused to 1 micrometer by the Fresnel Zone Plate (FZP) were scanned on samples with dislocations, and it was checked whether a single crystal disorder could be detected. As a result, the single threading dislocation in the bulk crystal, as well as the misfit dislocation in the heteroepitaxial film, were successfully detected. Besides, the evolution of strain and crystal structure during hetero-structured nanowire growth was investigated.

研究分野：結晶工学

キーワード：放射光X線 窒化物半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒化ガリウム (GaN) に代表される窒化物半導体は、従来のシリコンやガリウムヒ素に比べて大きなバンドギャップエネルギーを持つことや、高い絶縁破壊電界や飽和電子速度を有することから高出力かつ高速の電子デバイス材料として注目されている。これらデバイスの実用化において重要なのが、欠陥密度の少なく、精密に制御された高品位な結晶成長技術の確立である。これまで、薄膜の場合は特殊な面方位基板上の結晶成長や選択横方向成長など、バルクの場合には、大面積・高品位バルク成長技術の開発、高速厚膜成長による自立基板の開発など様々取り組みがなされ、電子デバイスの実用化に向けた着実な技術発展が進行している。これら結晶成長技術と同様に重要なのが欠陥評価技術の開発である。近年、透過型電子顕微鏡に代表される顕微鏡を用いた欠陥の可視化技術は特に進展が著しく、単一の転位や積層欠陥の構造、分布をマルチスケールで精密に観察することが当たり前になっている。我々はこれら結晶成長技術と欠陥評価技術の将来は、両者の融合、つまり、結晶成長その場観察の重要性が増してくると捉え、放射光 X 線を用いたその場観察技術の開発を行っている。放射光 X 線は一般的な実験室クラスの X 線源に比べて輝度が 8 桁以上も高いことから大幅な測定時間の短縮が可能であり、我々の有する分子線エピタキシー装置-X 線回折計複合システム (MBE-XRD システム) を用いることで、結晶成長中の欠陥やひずみの変化をリアルタイムで観察することが可能である。そして、これまでも GaN 薄膜成長中の欠陥やひずみの緩和過程を明らかにしてきた。しかし、これまでの実験で用いてきた入射 X 線のビームサイズは回折 X 線強度を大きく得るためにサブミリメートルサイズと比較的大きく、結果的に試料面内におけるミリスケールの平均的な情報のみを抽出していた。将来的にはより局所的な欠陥構造や分布を空間的に調べる必要があると考え、本研究は放射光マイクロビームを用いたバルク基板、ヘテロエピタキシャル膜等の面内マッピングを実施した。また、その場観察技術の応用範囲の拡大を狙うため、従来のバルク基板や薄膜構造だけでなく、一次元ナノ構造体であるナノワイヤ成長にも適用する。

2. 研究の目的

本研究は欠陥分布のその場観察技術の開発を念頭に、まず、放射光マイクロビームを用いて、バルク基板の貫通転位およびヘテロエピタキシャル膜のミスフィット転位において、単一転位が可視化できるか検討する。さらに、これまで薄膜を中心に行ってきた欠陥のその場観察技術を一次元ナノ構造であるナノワイヤにも適用し、ヘテロ界面の構造解析がその場観察可能か検証する。

3. 研究の方法

実験は放射光施設 SPring-8 のビームライン BL11XU の MBE-XRD システムを用いた。同システムは分子線エピタキシー装置 (MBE) と表面 X 線回折計 (XRD) が一体化した構造であり、結晶成長中のその場 X 線回折測定が可能である。図 1 に示すように挿入光源であるアンジュレータからの放射光 X 線を Si (111) モノクロ結晶によって 9.5 keV のエネルギーに分光し、フレネルゾーンプレート (FZP) によって、サンプル位置において 1 μ m サイズのマイクロビームを形成した。単一の欠陥の可視化を検証するため、サンプルとして GaN バルク基板、GaAs (001) 基板上 InGaAs 薄膜を用いて、X 線回折の面内およびラインスキャンを行った。ただし、マイクロビームを用いた実験では面内スキャンに測定時間を要するため結晶成長中のその場観察を行うことは困難である。したがって、現段階では FZP を用いたマイクロビームによるその場観察は実施しない。また、本研究では結晶成長中のその場観察として、従来の薄膜構造だけでなく、ナノ構造であるナノワイヤにも適用可能かどうか検討するため、4 象限スリットで 100 μ m サイズの入射ビームを用いた。

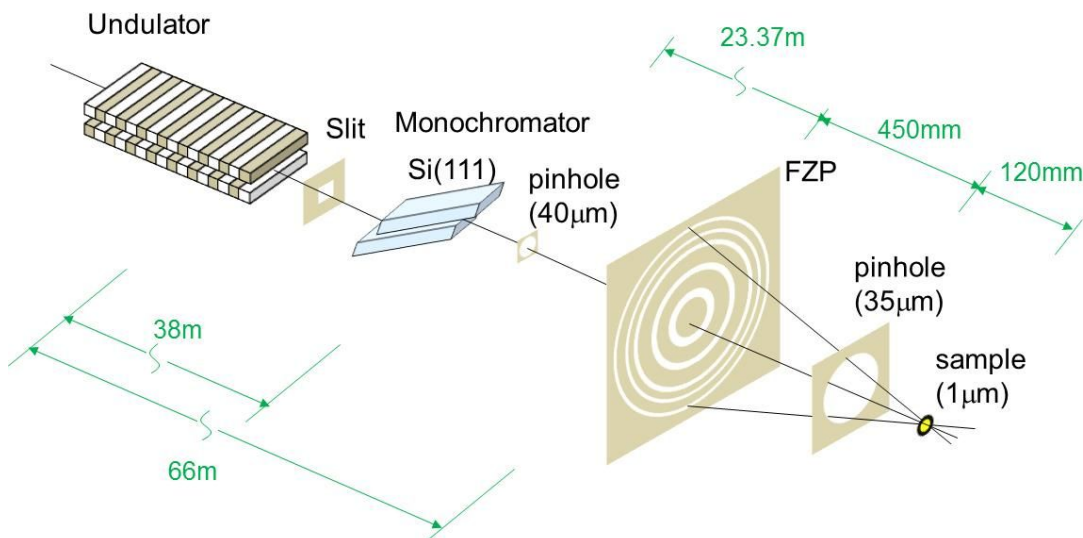


図 1 SPring-8 ビームライン BL11XU における FZP を用いた放射光マイクロビームの光学系

4. 研究成果

(1) GaN(0001)基板の単一転位観察

1 μm サイズに集光したマイクロビームを入射角約 14° で GaN(0001)基板に入射し、対称 0002 反射の回折ピークを 2 次元検出器で取得した。2 次元検出器に光子計数型の DECTRIS 社 PILATUS-100K と積分型の Photonics Science 社 CCD を用いた。GaN 基板は高精度ピエゾステージによって 1 μm ピッチで面内平行移動し、回折ピーク強度の面内またはラインスキャンを得た。使用した GaN 基板の貫通転位密度は $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ である。本研究はその場観察技術の開発に向けた準備という位置づけのため、GaN 基板上的 MBE 成長は行っていない。まず、2 次元検出器に PILATUS-100K を使用した結果、GaN 基板の面内空間に依存して、回折ピークの積分強度に変化は見られたものの、それが単一の欠陥に起因しているか断定できなかった。次に、回折ピークの積分強度だけでなく強度分布も詳細にとらえるため、検出器のピクセルサイズがおよそ 1/6 の CCD 検出器を用いて同様の実験を行った。その結果、図 2 に示すように GaN 基板のある領域にマイクロビームが照射されたときにのみ、0002 回折ピークの形状が完全結晶の時に現れるガウス分布ではなく、矢印で示した特異な形状に変化することが分かった。回折ピークの形状については解析途中であるが、結晶の傾きや結晶面のずれを反映していると考えられる。基板の貫通転位密度と特異な形状の回折ピークの密度がほぼ一致することから、マイクロビームによって単一の貫通転位を可視化できた可能性が高い。

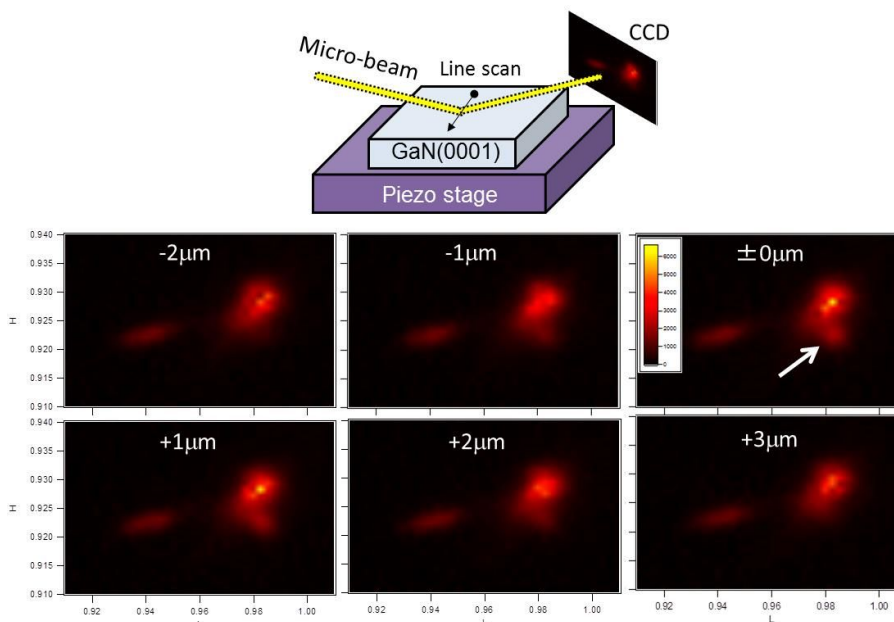


図 2 放射光マイクロビームを用いた GaN(0001)基板の X 線回折測定の様式図 (上) とラインスキャンで得られた CCD 検出器画像 (下)。1 μm ピッチでラインスキャンしたところ、サンプルのある位置にのみ矢印で示した特異な形状が現れた。

(2) InGaAs/GaAs(001)基板の単一転位観察

GaN 基板を用いて単一の貫通転位の可視化に成功したため、続いてヘテロ界面に発生するミスフィット転位の可視化について検討した。サンプルは MBE 成長した GaAs(001)基板上 InGaAs 薄膜で、膜厚は 70nm、In 組成は 10% である。図 3 に示すように InGaAs 薄膜からの 202 反射のピーク強度を面内 xy マッピングしたところ、線状のコントラストとして現れる強度分布が得られた。コントラストの線密度から推定して、InGaAs/GaAs ヘテロ界面に存在するミスフィット転位を反映していると考えられる。

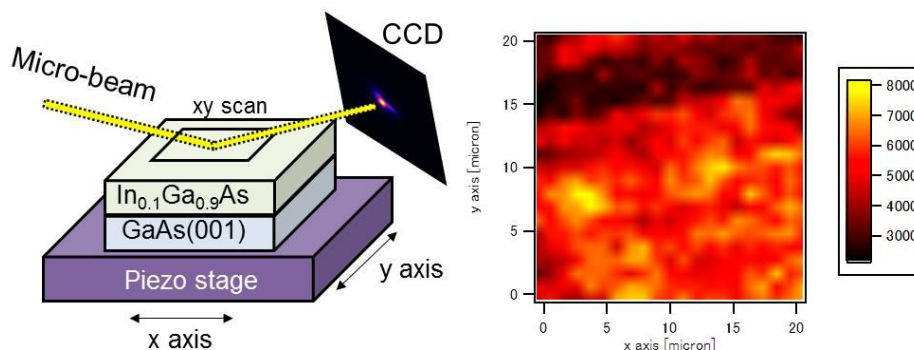


図 3 放射光マイクロビームを用いた InGaAs/GaAs(001)の X 線回折測定の様式図 (左) と回折強度の面内マッピング (右)。

(3) InGaN/GaN ナノワイヤ界面の放射光その場観察

量子ナノ構造として将来有望であるナノワイヤ構造においてヘテロエピタキシャル成長中のその場 X 線回折測定を実施した。(1)(2)で用いた放射光マイクロビームは、集光サイズを小さくすることにより、入射ビームの強度が低下するため、現行の放射光強度および FZP を用いた集光性能ではその場観察には適していない。そこで本研究は(1)(2)で用いた FZP ではなく、試料手前に設置した 4 象限スリットによって 100 マイクロメートル角のビームを形成した。入射ビームの強度を大きくすることにより、微小サイズであるナノワイヤからの X 線回折を高感度に測定することが可能か検討した。実験は MBE-XRD システムを用いて、Si(111) 基板の上に In 組成 30% 程度の InGaN/GaN ナノワイヤ成長中に X 線回折測定を行い、InGaN の格子ひずみの変化を調べた。測定した反射面は(101)である。その場観察測定後の試料を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図 4 の左図に示すように比較的均一で様な InGaN/GaN ナノワイヤの成長を確認している。

図 4 の右図は GaN ナノワイヤ上 InGaN 成長中の逆格子マッピングである。InGaN の成長初期は GaN の格子に対して圧縮ひずみを有したまま完全に歪んで成長することが分かった。その後、InGaN の長さが 3 ナノメートル程度(成長時間 1 分付近)に達した時に、圧縮ひずみの緩和が始まり、9 ナノメートル程度(成長時間 3 分付近)で完全に緩和されることが分かった。さらに興味深いことに、圧縮ひずみの緩和が始まる長さ 3 ナノメートル程度から、ウルツ鉱構造だけでなくジंकブレンド構造に対応する新たな回折ピーク現れた。このことから、InGaN/GaN ナノワイヤ界面では圧縮ひずみの緩和が始まるとともにウルツ鉱構造とジंकブレンド構造が混ざる構造多形を示すことが分かった。

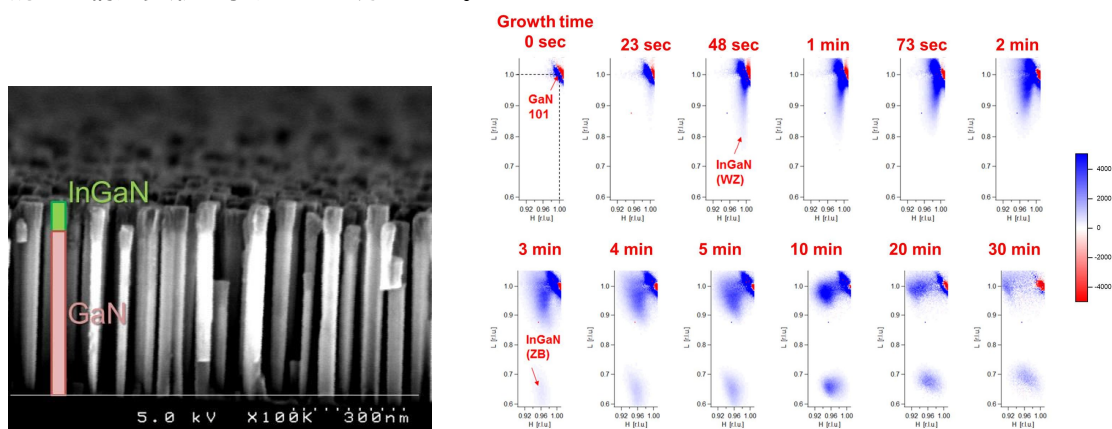


図 4 放射光その場 X 線回折測定後の試料を走査型電子顕微鏡で観察した結果(左図)と InGaN 成長中の逆格子マッピング。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

Takuo Sasaki and Masamitsu Takahashi, Real-time structural analysis of InGaAs/InAs/GaAs(111)A interfaces by in situ synchrotron X-ray reciprocal space mapping, *J. Cryst. Growth*, 512, 33-36 (2019). 【査読有り】

DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2019.02.007

佐々木 拓生、高橋 正光、放射光その場 X 線逆格子マッピングによる化合物半導体の結晶成長ダイナミクス、*応用物理* 87, 409-415 (2018). 【査読無し】

<https://www.jsap.or.jp/ap/2018/06/ob870409.html>

佐々木 拓生、高橋 正光、その場 X 線回折による窒化物半導体薄膜の結晶成長観察、*SPring-8/SACLA 利用者情報* 22, 306-309 (2017). 【査読無し】

<https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=35122>

Takuo Sasaki, Fumitaro Ishikawa, Tomohiro Yamaguchi, and Masamitsu Takahashi, Nitride-MBE system for in situ synchrotron X-ray measurements, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 05FB05/1-6 (2016). 【査読有り】

DOI: 10.7567/JJAP.55.05FB05

[学会発表](計 11 件)

佐々木 拓生、高橋 正光、N 極性 GaN 上の液体 Ga 層のその場 X 線構造解析、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019 年

高橋 正光、佐々木 拓生、山口 智広、窒化物半導体成長のその場 X 線回折測定、第 47 回結晶成長国内会議、2018 年

佐々木 拓生、岩田 卓也、高橋 正光、GaN 表面上 Ga 吸着層の構造解析、第 10 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、2018 年

T. Sasaki, M. Takahashi, Real-time structural analysis of InGaAs/InAs/GaAs(111)A interfaces by in situ synchrotron X-ray reciprocal space mapping, The 20th

International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE 2018), 2018

佐々木 拓生、岩田 卓也、高橋 正光、GaN 表面上 Ga 吸着層の構造解析、第 79 回応用物理学学会秋季学術講演会、2018 年

佐々木 拓生、岩田 卓也、高橋 正光、GaN 表面の X 線 CTR 散乱測定、第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2018 年

佐々木 拓生、岩田 卓也、高橋 正光、GaN 表面上 Ga 吸着層の秩序構造、第 65 回応用物理学学会春季学術講演会、2018 年

佐々木 拓生、高橋 正光、Ga-bilayer/GaN 表面の X 線 CTR 散乱測定、第 78 回応用物理学学会秋季学術講演会、2017 年

山口 智広、佐々木 拓生、高橋 正光、尾沼 猛儀、本田 徹、荒木 努、名西 やすし、GaN 上および InN 上 GaInN 成長における成長初期過程の観察、第 78 回応用物理学学会秋季学術講演会、2017 年

佐々木 拓生、高橋 正光、窒化ガリウム結晶成長表面の CTR 散乱測定、第 9 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、2017 年

T. Yamaguchi, T. Sasaki, M. Takahasi, T. Honda, T. Onuma Y. Nanishi, Strain relaxation analysis using in situ X-ray reciprocal space mapping measurements in RF-MBE growth of GaInN, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), 2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.qst.go.jp/site/kansai/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：高橋 正光

ローマ字氏名：Takahasi Masamitu

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。