

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02778

研究課題名(和文) 高速X線回折による半導体結晶成長その場測定を基盤とした転位制御技術の構築

研究課題名(英文) High-speed in situ X-ray diffraction for dislocation control in semiconductor crystal growth

研究代表者

高橋 正光 (Takahasi, Masamitsu)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・次世代放射光施設整備開発センター・上席研究員(定常)

研究者番号：00354986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：ミリ秒の時間分解能でのX線逆格子マッピングを実現するために、約3度の発散角を持つ単色X線を生成する多角度同時分散光学系を開発した。本光学系は、3つの光学素子から構成され、放射光施設 SPring-8のビームラインBL11XUに設置されたX線回折計と分子線エピタキシー真空槽を一体化した装置と組み合わせられて用いられる。本光学系を多接合太陽電池などへの応用が期待されるInGaAs/GaAs(001)および可視光領域すべてをカバーする光デバイス材料として期待されているInGaN/GaN(0001)の成長に応用し、ヘテロエピタキシャル膜の格子緩和過程を100msecの時間スケールで解明することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子・分子レベルの素過程からマクロな秩序構造が形成される結晶成長は、本質的にマルチスケールな現象である。10桁以上の時間スケールにまたがる一連の過程の中で、ミリ秒スケールの現象は、結晶品質を決定づける最大の要素である転位発生・増殖に対応し、きわめて重要でありながら、直接観測が未だ及んでいない領域であった。本研究で開発された多角度同時分散光学系を用いたミリ秒スケールのX線回折測定によって、転位の起源や、貫通転位発生に先立つ前兆現象の有無、組成分離と格子緩和の因果関係などが明らかになり、転位の制御、ひいては単結晶薄膜の結晶性向上に向けた知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：In situ X-ray reciprocal space mapping at a time scale of milliseconds has been achieved using X-ray optics generating monochromatic X-rays with an angular divergence of ~3 degrees. This X-ray optical setup consisting of three optical components was designed for a molecular-beam epitaxy chamber integrated with a multi-axis X-ray diffractometer installed on the synchrotron beamline BL11XU at SPring-8. The scattered X-rays were measured with a two-dimensional X-ray detector so that intensity distributions in a wide range of reciprocal space could be recorded in a single shot image. This high-speed X-ray diffraction technique was applied to the study of the molecular beam epitaxial growth of III-V semiconductors including InGaAs/GaAs(001) and InGaN/GaN(0001). The relaxation process of the strained heteroepitaxial films was revealed with a time resolution of 100 msec.

研究分野：結晶工学

キーワード：その場X線回折 分子線エピタキシー III-V族半導体 窒化物半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子・分子レベルの素過程からマクロな秩序構造が形成される結晶成長は、本質的にマルチスケールな現象である。分子線エピタキシー(MBE)などによる薄膜や超格子の作製においては、ふつう、成長速度を調整するなどして、制御しやすい秒単位以上の時間スケールでの成長がおこなわれる。しかし、成長膜における転位発生と格子緩和は、臨界膜厚を超えたとたん、それよりはるかに短い時間で自発的に進行する。さらにその先には、結晶成長を根本的なところで支配している核形成・吸着などの素過程がある。このような10桁以上の時間スケールにまたがる一連の過程の中で、本研究がターゲットとするミリ秒スケールの現象は、結晶品質を決定づける最大の要素である転位発生・増殖に対応し、きわめて重要でありながら、直接観測が未だ及んでいない領域である。その結果、転位制御技術は、これまで数多く研究されてきたものの、その有効性については、成長後の構造評価・物性評価に頼らざるを得なかった。転位発生を直接測定し、そのメカニズムを明らかにできれば、転位を制御し、ひいては単結晶薄膜の結晶性向上に向けた有用な知見となることが期待される。

X線は、透過率が大きいことから、表面から界面まで結晶膜全体の情報を得ることができ、逆格子空間中での回折ピークの位置や形状を通じて、膜中の転位の種類や密度を評価できる確立された手法である。したがって、結晶成長中にその場でX線回折測定をおこない、しかもミリ秒スケールの時間分解能が得られれば、転位発生メカニズムを直接観測するプローブとして非常に強力である。

我々はこれまで、放射光施設 SPring-8 において、X線回折計とMBEを組み合わせた装置を構築し、結晶成長中の放射光その場でX線回折測定を進めてきた。測定法の改良を積み重ねることにより、逆格子空間マッピングのフレームレートを8秒程度まで向上させることに成功した。しかしながら、ここまでの時間分解能でもなお、途中の格子緩和過程をとらえられない場合があり、さらなる時間分解能の向上が必要であることもまた明らかとなっていた。従来の測定方式では、X線回折計のメカニカルな回転に依存する部分があり、これ以上の高速化は困難であった。一方で、白色X線と湾曲結晶を組み合わせ、試料等を回転させることなく、X線反射率測定やX線回折測定をおこなう手法がこれまでに開発されていた。さらに最近、単色X線によっても、入射X線にあらかじめ角度発散をつける多角度同時分散型光学系を用いて、同様の静的な測定が可能であることが示された。このような光学系をMBE成長過程の逆格子マップ測定に応用すれば、試料のメカニカルな回転速度に制限されない高速化が可能になる。これにより、今まで見過ごされていた転位発生メカニズムの諸相が詳しくと期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、表面から界面までの感度を有し、転位解析の強力な手法であるX線回折の利点をそのままに、ミリ秒スケールでの高速その場で測定によって、転位発生の過程を直接解析することを目的とする。従来のX線回折法で高速化の妨げとなっていた試料やX線検出器の機械的回転機構を必要としない、多角度同時分散型光学系を用いた結晶成長中のその場でX線回折測定を実現し、格子不整合ヘテロエピタキシャル系の格子緩和メカニズムを解明するとともに、新規転位制御技術への展開をはかる。具体的な研究項目は以下である。

- (1) 多角度同時分散型光学系を用いた高速MBE成長その場でX線回折法を開発する。
- (2) 格子不整合ヘテロエピタキシャル系 InGaAs/GaAs(001)の成長中の高速その場でX線回折をおこなう。
- (3) 高周波・高出力デバイスへの応用が期待されいながら、シリコンやGaAsなど従来の半導体ほどには結晶の転位密度の低減化が進んでおらず、喫緊の課題として研究が進められている格子不整合ヘテロエピタキシャル系である InGaN/GaN(0001)の成長に高速その場でX線回折を適用する。

3. 研究の方法

本研究におけるX線回折の実験は、放射光施設 SPring-8 の量子科学技術研究開発機構専用ビームライン BL11XU でおこなった。本ビームラインは、真空封止アンジュレータを光源とし、液体窒素冷却された Si(111)二結晶分光器によって $\Delta E/E=10^{-4}$ 程度のエネルギー幅を持った 6-70keV の高輝度X線を供給する。本ビームラインには、六軸X線回折計とMBE装置が一体化されたその場でX線回折装置が設置されている。MBE装置は、ヒ化物用固体ソースMBEと窒化物用RF-MBEの2種類が用意されており、同一のX線回折計上で入れ替えて使用される。

本研究では、まず、同装置に適合する多角度同時分散型光学系を導入し、ミリ秒の時間分解能でX線逆格子マップを測定するシステムを構築する。続いて、代表的な格子不整合ヘテロエピタキシャル系である InGaAs/GaAs(001)および InGaN/GaN(0001)のMBE成長中のひずみ緩和過程のミリ秒分解能での測定に本光学系を適用する。光学系は、その場で測定の結果をフィードバックしながら高度化を進め、再び測定に反映させる。

散乱X線強度の測定には、二次元検出器 PILATUS 100K (DECTRIS社製)を用いる。本検出器のフレームレートは2.3ミリ秒で、これが原理的な時間分解能の上限となる。

4. 研究成果

(1) 多角度同時分散光学系の開発

本研究で開発した多角度同時分散光学系の模式図を図 1 (a) に示す。本光学系は、波長 0.062nm の X 線に対して設計され、上流より、(1) V 字チャンネルカット結晶、(2) 楕円筒面結晶、(3) 凹面湾曲結晶の三つの光学要素から構成される。いずれの光学素子も、シリコン単結晶から作られている。

第 1 光学素子である V 字チャンネルカット結晶には、ビームラインから供給される 2mm(H) × 1mm(V) の単色 X 線が入射する。V 字チャンネルカット結晶において、X 線は 2 回の 220 反射 (ブラッグ角 $\theta_{220} = 9.31^\circ$) を経て、水平方向に伸びたビーム形状から垂直方向に伸びたビーム形状へと変換される。最初の反射は、(220)格子面と表面が平行な上流部分で起こり、続いて $\gamma = 85^\circ$ 傾斜した表面で 2 回目の反射が起こる。これによって、水平方向に w の幅を持つビームから

$$h = 2w \cos \theta_{220} \tan \gamma \quad (1)$$

の高さを持つビームが生成される。本ビームラインでは、 $w = 2 \text{ mm}$ の入射ビームを用いるので、 $h = 45.1 \text{ mm}$ の高さの反射ビームが得られる。

二番目の光学素子である楕円筒面結晶は、Si(111)面でのブラッグ反射 (ブラッグ角 $\theta_{111} = 5.69^\circ$) を用い、半径

$$r = d \sin 2\theta_{111} \quad (2)$$

で与えられる円弧状の断面を持つビームを生成する。ここで、 d は、第 3 光学素子の凹面湾曲結晶から試料までの距離である。本光学系では、MBE 真空槽中の試料まで十分な作動距離を確保する必要があり、 $d = 700 \text{ mm}$ としている。これに対応して、半径 $r = 138.01 \text{ mm}$ の円弧状の断面を持つビームを生成するため、第二結晶の表面は、長径 $a = r$ 、短径 $b = r / (2 \cos \theta_{220})$ の楕円筒面になっている。

第二結晶によって円弧状断面となった X 線ビームは、曲率半径 r に湾曲させた第三結晶で反射され、一次元方向に角度発散を持ちつつ、試料上に集光する単色 X 線ビームが作成される。利用される反射面は Si(111)面である。

従来より報告されている湾曲ポリクロメータを用いる方法が白色 X 線を必要とするのに対して、今回開発された光学系は、より一般的な単色 X 線を用いるのが特徴である。使結晶素子は

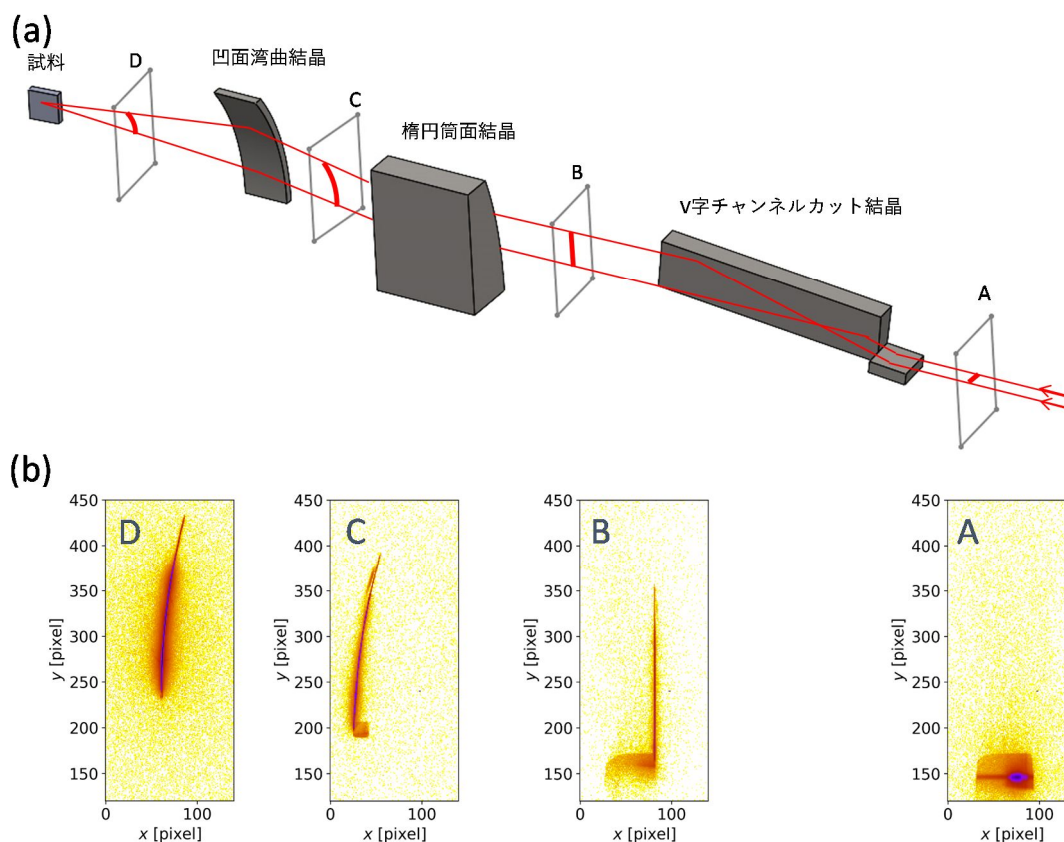


図 1 多角度多角度同時分散光学系の模式図。(a) 光学素子の配置。(b) 光路上の各点で測定されたビーム形状。1 ピクセルは $172 \mu\text{m}$ 。

それぞれ、精密自動ステージと手動ステージ上に搭載され、PIN フォトダイオードおよび X 線 CCD カメラによって反射強度やプロファイルを確認しながら位置と角度が調整される。

図 1 (b) に、光路上の A、B、C、D の各点における X 線ビーム断面を PILATUS 100K で測定した結果を示す。1 ピクセルのサイズは $172 \mu\text{m}$ である。設計通りのビーム形状が確認された。

(2) InGaAs/GaAs(001) ヘテロエピタキシャル膜成長中の高速 X 線逆格子マッピング

多接合太陽電池などへの応用が期待される InGaAs/GaAs(001)ヘテロエピタキシャル膜の成長過程におけるひずみ緩和過程の測定に対し、多角度同時分散光学系を用いた高速 X 線逆格子マッピングを適用した。

市販の GaAs(001)ウェハから切り出した大きさ $11 \times 9 \text{ mm}^2$ の基板結晶をモリブデン製の試料ホルダー上に In で貼り付けた後、MBE 装置に導入し、ヒ素雰囲気中で 580°C に加熱することによって自然酸化膜を除去した。続いて、基板温度 480°C で $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$ エピタキシャル膜を成長させながら、X 線逆格子マップのその場測定をおこなった。図 1 は、InGaAs/GaAs(001)ヘテロエピタキシャル膜成長中の一連の X 線逆格子マップの一部である。GaAs および InGaAs の 022 反射付近の X 線散乱強度分布を示している。InGaAs 膜の厚さは左図、右図でそれぞれ 18 nm および 32 nm に対応する。膜厚が格子不整転位の発生する臨界膜厚以下の 18 nm のときは、表面界面が平坦であることから、直線状に伸びる Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱が顕著である。エピタキシャル膜に転位が発生する臨界膜厚付近から、表面界面の粗さが増加し、右図のようなブロードな回折ピークを生じる。この間の一連の構造変化が 100 ミリ秒 の時間分解能で記録された。

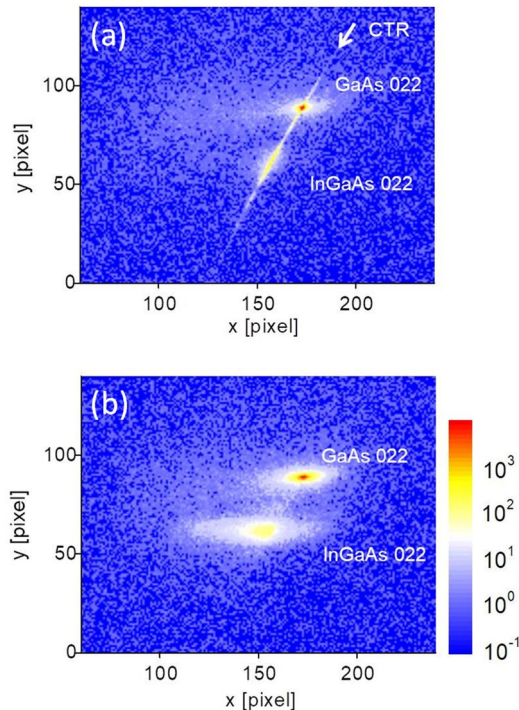


図 2 InGaAs/GaAs(001)薄膜単結晶成長中の高速 X 線回折測定結果の例。(a) InGaAs の膜厚 18 nm 。(b) InGaAs の膜厚 32 nm 。測定時間は 100 ミリ秒 。

(3) InGaN/GaN(0001) ヘテロエピタキシャル膜成長中の高速 X 線逆格子マッピング

窒化物半導体混晶である InGaN は、Ga と In の組成比を変化させることによって、バンドギャップを 0.7 eV から 3.4 eV まで制御できることから、可視光領域すべてをカバーする光デバイス材料になりうる事が期待されている。しかし、窒化物半導体は、シリコンや GaAs など従来の半導体のように結晶の転位密度の低減化が進んでおらず、喫緊の課題として研究が進められている。本研究では、多角度同時分散型 X 線光学系を採用することで、窒化物半導体多層膜の結晶成長過程における転位発生をリアルタイムで直接観測することを目的とした。

本研究では、面内の回転方向に対するモザイク度が非常に大きい GaN 基板を用いること、また、膜厚や層界面の粗さなど、基板表面に垂直な方向の構造が主要な評価項目となる多層膜構造を対象とすることから、基板の面内方向と垂直方向の両方に発散した入射 X 線ビームを用いる必要があった。そのため、多角度同時分散型 X 線光学系を構成する 3 つの結晶を、図 1(a) に示した従来配置に代わり、光軸周りに 45° 回転させた配置で測定をおこなった。

基板には、サファイア(0001)面上に有機金属気相成長(MOCVD)法により製膜された

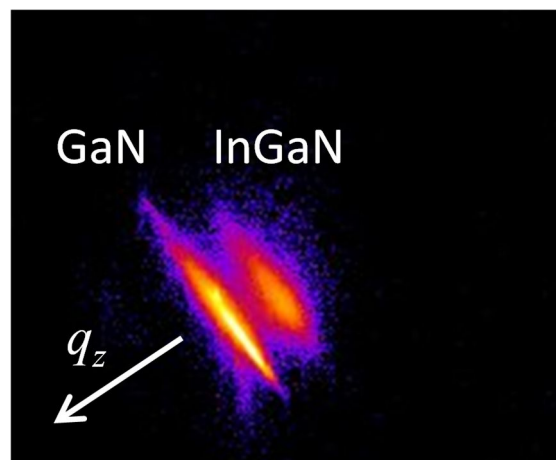


図 3 InGaN/GaN(0001)薄膜単結晶成長中の高速 X 線回折測定結果の例。測定時間は 100 ミリ秒 。

GaN テンプレート基板を用いた。GaN(0001)基板は、アセトン、メタノールを用いて表面を洗浄した後、モリブデン製試料ホルダーに固定し、MBE 装置に投入した。基板温度 590oC で GaN バッファ層を成長させた後、500oC に基板温度を設定し、InGaN 薄膜単結晶の成長をおこないながら、X 線逆格子マップのその場測定をおこなった。In 組成は約 30%とした。

図 3 は、InGaN/GaN(0001) 試料からの X 線回折強度を 100 ミリ秒で測定した二次元検出器画像の例である。GaN および InGaN の 0002 対称反射付近の散乱強度分布が記録されており、これを変換することによって逆格子マップが得られる。このときの InGaN の膜厚は 40nm に相当する。成長にともなう基板面内方向および垂直方向の InGaN 単結晶薄膜の格子緩和過程がミリ秒の時間スケールで追跡された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takuo Sasaki and Masamitsu Takahasi	4. 巻 512
2. 論文標題 Real-time structural analysis of InGaAs/InAs/GaAs(1 1 1)A interfaces by in situ synchrotron X-ray reciprocal space mapping	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 33-36
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2019.02.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomohiro Yamaguchi, Takuo Sasaki, Seiji Fujikawa, Masamitsu Takahasi, Tsutomu Araki, Takeyoshi Onuma, Tohru Honda and Yasushi Nanishi	4. 巻 9
2. 論文標題 In Situ Synchrotron X-ray Diffraction Reciprocal Space Mapping Measurements in the RF-MBE Growth of GaInN on GaN and InN	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 631
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/cryst9120631	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 W. Voegelé, M. Takahasi, T. Sasaki, S. Fujikawa, T. Shirasawa, E. Arakawa, T. Takahashi, T. Matsushita
2. 発表標題 III-V Semiconductor Thin-Film Growth
3. 学会等名 The 15th International Surface X-ray and Neutron Scattering Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masamitsu Takahasi
2. 発表標題 Time-Resolved X-Ray Diffraction Method for Dynamics of Molecular Beam Epitaxy
3. 学会等名 20th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名	Wolfgang Voegeli、Masamitu Takahasi、Takuo Sasaki、Seiji Fujikawa、Tetsuroh Shirasawa、Etsuo Arakawa、Toshio Takahashi
2. 発表標題	Time-resolved X-ray diffraction setup for in-situ observation of thin film growth
3. 学会等名	第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	高橋正光
2. 発表標題	その場放射光X線回折による結晶成長研究の進展
3. 学会等名	第66回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	W. Voegeli, E. Arakawa, T. Takahashi, T. Shirasawa, H. Tajiri, M. Takahasi, T. Sasaki, T. Matsushita
2. 発表標題	Dispersive X-ray scattering measurements for time-resolved observation of thin films
3. 学会等名	第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	W. Voegeli, M. Takahasi, T. Sasaki, S. Fujikawa, K. Sugitani, T. Shirasawa, E. Arakawa, T. Yamaguchi
2. 発表標題	Time-Resolved X-ray Diffraction From Nitride Thin Films: Observation of the Specular Rod
3. 学会等名	第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 M. Takahasi, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Shirasawa, T. Sasaki1, T. Yamaguchi and T. Matsushita
2. 発表標題 High-speed X-Ray Reciprocal Space Mapping for Dynamics of Molecular Beam Epitaxy
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	Voegeli Wolfgang (Voegeli Wolfgang) (90624924)	東京学芸大学・教育学部・准教授 (12604)	
連携研究者	荒川 悦雄 (Arakawa Etsuo) (10272626)	東京学芸大学・教育学部・准教授 (12604)	
連携研究者	白澤 徹郎 (Shirasawa Tetsuro) (80451889)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員 (82626)	
連携研究者	佐々木 拓生 (Sasaki Takuo) (90586190)	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・主幹研究員 (82502)	
連携研究者	山口 智広 (Yamaguchi Tomohiro) (50454517)	工学院大学・先進工学部・准教授 (32613)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携 研究者	成塚 重弥 (Naritsuka Shigeya) (80282680)	名城大学・理工学部・教授 (33919)	