

高輝度放射光を用いた気相中結晶成長過程のリアルタイム観察

川村朋晃^a 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
 藤川誠司^b 兵庫県立大学理学部 〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-1-2
 Satyaban Bhunia^c 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
 渡辺義夫^d 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

要旨 原料として気体ガスを用いる気相結晶成長法は高い蒸気圧を持つ材料の結晶成長に用いられており、携帯電話用高周波デバイス、白色 LED 等の作製に広く利用されている。しかし広範囲な利用にも関わらずその成長過程を原子レベルから理解しようとする試みはほとんど進んでいない。そこで本稿では InP 結晶を例とし、表面 X 線回折法および X 線反射率法による気相中での結晶成長過程のリアルタイム観察結果について紹介するとともに、成長中における結晶の表面構造、表面形状の動的変化とその成長過程の関係を示す。

1. 初めに

半導体結晶の成長機構に関する研究は高エネルギー電子線回折 (Reflection-high-energy-electron-diffraction) による強度振動の発見を嚆矢として古くから進められているが、近年の STM (Scanning tunneling microscopy) に代表される種々のプローブ顕微鏡の発展に伴い、原子レベルからの結晶成長機構のリアルタイム観察が可能となっている。一方半導体材料の応用という観点から見ると、現在世の中で使われている半導体デバイスの大部分は原料としてガスを用いる気相中結晶成長によって作製されており、真空中での観察により得られた結晶成長機構の知見がそのまま適用できるかどうかは不明である。特に近年携帯電話等の高周波デバイス用 GaAs 系材料、光通信用 InP 材料¹⁾、青色や白色 LED に用いられる窒化物材料等いわゆる化合物半導体の成長には気相成長法が用いられているにも関わらず、その結晶成長機構の素過程についてはまだよく判っておらずデバイス特性と結晶成長機構との関係についても不明な点が多い。

化合物半導体材料を用いた電子デバイスは気相成長法のうちでも一般的には MOCVD 法 (Metalorganic chemical vapor deposition) と呼ばれる結晶成長法により作製されることが多い。この手法は原料ガスを加熱した基板に吹きつけ、その表面で生じる原料ガスの分解反応を利用して結

晶成長を行うものであり、(1)原料がすべて気体であるため、原料ガスの流量制御を精密に行うことにより数原子層/秒から数十 nm/秒までの広範囲な結晶成長速度の制御が可能である、(2)種々の原料を同時に流すだけで容易に混晶成長が可能である、(3)真空中での結晶成長法である MBE 法 (Molecular-beam-epitaxy) と比較すると、原料ガスの追加だけで成長が可能であることから保守性が MBE と比較して良好であり量産性に優れているなどのメリットがある。しかしながら上記のように結晶成長がすべて気相中で行われることから一般に結晶成長過程のモニターとして用いられることの多い RHEED や表面構造研究のツールである STM の適用が困難であり、MOCVD 法における結晶成長過程を原子レベルから理解することは容易ではなかった。従来結晶成長中の基板表面の可視光領域での反射率や偏光度変化から成長表面の化学結合状態の動的変化を観測した例²⁻⁴⁾はあるが、原子レベルでの構造変化の直接観察例はほとんど行われてこなかった。

一方 X 線回折は結晶構造の有力な解析手段の一つであり、定量性に優れていることから真空中の表面構造の解析にも多く適用されてきた⁵⁻¹⁰⁾。しかしながら X 線回折装置と MOCVD 成長装置の組み合わせには技術的困難が伴うことから、X 線を用いた結晶成長過程の観察や表面構造の解析は主として MBE 結晶成長法による材料を対象に行われており、MOCVD 結晶成長法についてはスタンフ

^a 現職：日亜化学工業 横浜技術研究所, e-mail: tomoaki.kawamura@nichia.co.jp

^b 現職：日本原子力研究開発機構 放射光科学研究ユニット

^c 現職：Surface Physics Division, Saha Institute of Nuclear Physics, India

^d 現職：高輝度光科学研究センター

ード大学の SSRL^{11,12)} およびアルゴン国立研究所の APS 放射光施設における研究例¹³⁻¹⁵⁾のみが報告されている。そこで本稿では我々が SPring-8 において行った MOCVD 結晶成長用表面 X 線回折装置の概要および本装置を用いて得られた InP 系材料の結晶成長過程のリアルタイム観察結果について紹介する。

2. 実験装置

X 線回折法による MOCVD 結晶成長過程の観察のためには X 線回折装置と良質な結晶成長が可能な成長装置を如何にバランスよく組み合わせるかという問題がある。さらに MOCVD 結晶成長装置は通常有害なガスを用いることが多いため、安全面での配慮も重要となる。そこで以下に我々が作製した MOCVD 成長観察用 X 線回折装置について紹介する¹⁶⁾。

2.1 X 線回折計

MBE や MOCVD 成長法において良質な成長薄膜を得るためには成長雰囲気における外部環境からの汚染を避けることが重要である。MBE 成長法では超高真空中で結晶成長を行うことにより外部環境からの汚染を防ぐのに対し、MOCVD の場合は Fig. 1 に示すように超高純度なキャリアガスを成長表面に常時吹きつけることによってこれを実現する。従って MOCVD 法においては試料表面は結晶成長中のみならず X 線回折測定中においてもキャリアガスの均一フロー中に保持する必要がある。気相成長の場合キャリアガスとして不活性ガス以外に超高純度水素、アンモニアなどを用いることが多いため、配管の取りまわし等を考慮すると試料を水平に保持し入射角および出射角を変えることによって Bragg 反射を測定する試料水平設置タイプの回折計を用いることが望ましいが、放射光を利用する場合入射エネルギー一定の条件下で光源からの角度を大きく変化させることは困難である。

また X 線回折による結晶構造解析では入射 X 線および出射 X 線の方向を決めるため測定軸に関して 4 つの自由

度が必要であり、通常完浴型の回折を前提とした 4 軸回折計が用いられてきた。しかしながら 4 軸回折計では結晶成長で重要な基板表面との相互作用で生じる種々の現象の観察には不十分であり、これを克服するために 6 軸回折計¹⁷⁾など種々の表面構造解析用回折計が提案されてきた。各回折計の違いについての詳細はここでは省くが、基本的には光源、試料および検出器の測定軸の自由度の違いとして考えると分かりやすい。Table 1 に代表的な回折計とその測定軸の自由度の関係を示す。6 軸回折計では自由度が一番高いため種々の測定モードが可能であるのに対し、Z 軸回折計は軸の自由度という観点からは 4 軸回折計と同等であり測定モードに制限が残る。一方 MOCVD 結晶成長という観点から見ると常時均一なガスフローの供給および排気が必要な MOCVD 成長装置を 4 軸回折計や 6 軸回折計に搭載することは回折計の精度、耐荷重等を考慮すると技術的に困難が伴う。一方 Z 軸回折計の場合、試料への入射角が十数度程度に限られるという欠点はあるが、高耐荷重が可能であること、結晶成長のリアルタイム観察手法として考えている表面 X 線回折法や反射率測定の場合は必ずしも大きな入射角を必要としないことから、我々は MOCVD 成長過程の観察用回折計として Brennan 等が提案していた Z 軸回折計¹⁸⁾を採用した。Fig. 2 (a), (b) に Z 軸回折計の測定軸の概念図および我々が作製した Z 軸回折計を示す。なお本回折計は基本的には MOCVD 成長のリアルタイム観察用として設計されているが、回折計の耐荷重が数百 kg 程度あるため結晶成長装置を交換することにより他の結晶成長の観察に利用することも可能である。

Table 1 Freedom parameters of each goniometer

	x-ray source	sample	detector
4-axis diffractometer	0	3	1
6-axis diffractometer	1	3	2
Z-axis diffractometer	1	1	2

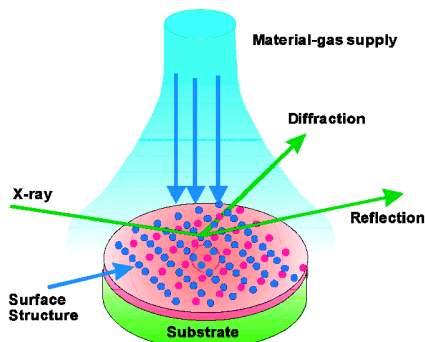


Fig. 1 A Schematic drawing of MOCVD growth and x-ray measurements.

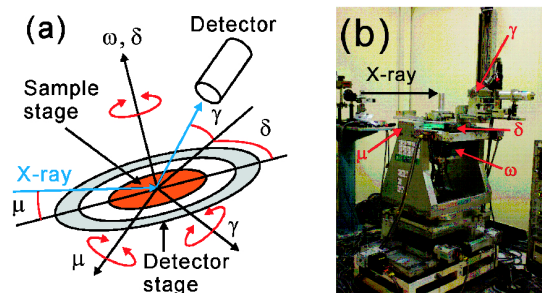


Fig. 2 (a) Geometry and angle parameters of Z-axis diffractometer. ω and δ are the rotation angle of samples and the detector, respectively. μ and γ correspond to the incident and reflected angles of x-rays. (b) Side view of Z-axis goniometer. The γ axis movement is synthesized by using one z-direction translation stage and one rotation stage.

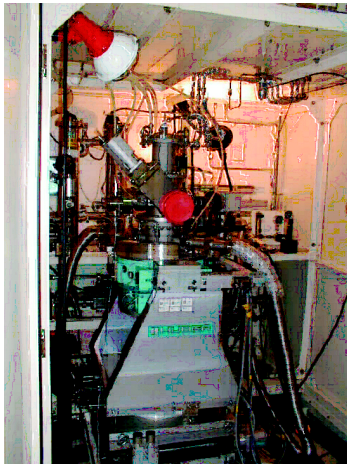


Fig. 3 The Z-axis diffractometer combined with the MOCVD reactor. Whole system is installed in the cabinet which pressure is lower than atmosphere.

Fig. 3にMOCVD結晶成長装置を組み込んだ状態でのZ軸回折計を示す。図には表示されていないが、光軸に対して試料の位置調整を行うための試料ステージを成長装置下部に設置しており、3点支持による小型直進軸による試料傾き、XYZ調整ステージによる試料の面内および高さの微調整が可能な設計となっている。結晶成長時の試料の角度ずれはおおよそ 0.02° 以内におさまっており、通常は試料ステージ支持軸の熱膨張補正のための高さ調整のみで十分である。また制御系にはSPRING-8やESRF、APS等の多軸回折計の制御に多く導入されているSPEC制御パッケージ¹⁹⁾を用いた。本パッケージは本来多軸X線回折装置の制御を目的としたパッケージソフトとして設計されているが、表面回折測定モードも備えておりZ軸回折計の制御も容易であることから本装置に最適であると判断した。

2.2 結晶成長装置

MOCVD結晶成長の特長である高品質な結晶成長が可能という点を生かすため、結晶成長装置の性能として通常MOCVD装置と同等の成長が可能な装置を目標として本装置を設計した。本装置のポイントとして(1)従来のMOCVD装置と同じ純化器を用いることにより高純度な N_2 および H_2 ガスの利用が可能であること、(2)使用配管類をすべてベーキング可能とすることにより水分等使用ガスへの不純物の混入を可能な限り低減させること、(3)専用の排気系を用いることによりベースとなる真空度をなるべく低くすること($\sim 10^{-5}$ Pa)にある。また成長ガスの切り替えには通常MOCVD装置と同様にvent-and-flow方式を用い、ガスの切り替えによるガスフローの擾乱を最低限に押さえる工夫をしてある。また本装置の場合、使用ガスが必ずしも無害でないことからビームラインの実験ハッチ内に筐体を設け、X線回折装置およびガス供給系を含む装置全体を筐体内部に設置すると共に筐体内を負圧に保

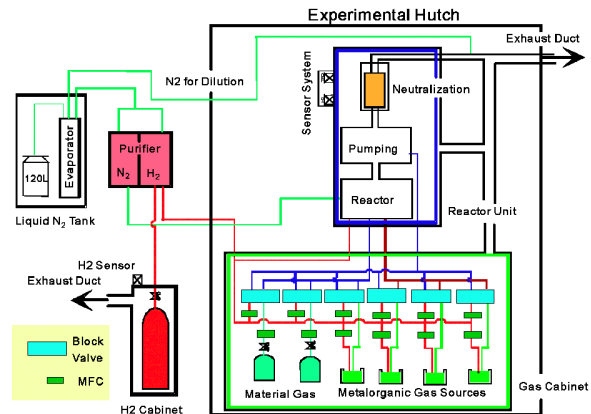


Fig. 4 Schematic drawing of the gas-supply system for the MOCVD growth. 4-metalorganic sources and 2-high-pressure gas sources will be available for the growth.

つことによりシステム全体の安全性を図った。

Fig. 4に本装置のガス供給および排気システムの概念図を示す。原料ガスとして最大4系統の有機金属ガス、2系統の気体ガスが利用可能な構成となっている。またキャリアガスとして純化器により精製された超高純度 H_2 ガスおよび N_2 ガスの利用が可能である。反応チャンバーから排気された原料ガスは除害塔により無害化され、キャリアガスとして使用した H_2 ガスは N_2 ガスにより爆発限界以下まで希釈された後、リング棟外部に設置されたスクラバーで無害化し大気中に放出される。また有機金属ガスの漏洩に備え、3台の検知器を用いた多数決論理によるインターロックシステムを構築するとともに、停電時の漏洩に備えスクラバー駆動可能な無停電電源を設置している。

次にX線回折・散乱測定のための反応チャンバーの設計について述べる。通常MOCVDの反応チャンバーは石英で作製した円筒形の形状をしており一方向からガスを供給することにより均一なガスフローを形成することが多い。一方X線回折測定のためには、反応チャンバーに測定用の窓を設ける必要があり、このとき供給ガスフローの擾乱を引き起こさないようにする必要がある。そこで本装置では石英およびSUSの二重チャンバー構造とし、SUSチャンバーにX線用のBe窓を設けるとともに内部に設置した石英チューブをカーボンフォイルで包むことによりガスフローの擾乱を避けるようにしている。なおX線の入射角 μ は約 20° 、出射角 γ は約 15° まで測定することが可能であり、出射側の面内角 δ は石英チューブに矩形の窓を設けることにより θ 軸周りに -5° から $+105^\circ$ までの測定が可能となっている。また結晶成長に伴って生じる余分な生成物によるBe窓の汚染を考慮し、入射側および出射側のBe窓には水冷Oリングシール方式を用い、Be窓の交換が容易に行える設計になっている。また試料ステージは ω 軸、反応チャンバーは δ 軸(2θ 軸)の上に設置されており両者は二重差動排気回転フランジを介して接続され、

ω 軸および δ 軸の独立回転が可能な構成となっている。なお差動排気回転フランジは反応チャンバー側を真空排気するとともに大気側に N_2 ガスを封入し反応チャンバー側に対して陽圧にすることにより、万一使用ガスのリークがあってもチャンバー外部にガスが漏洩しない構造となっている。

3. 研究例の紹介

以下に本装置による幾つかの研究例²⁰⁻²⁸)を示す。なお本装置では原料ガスとして In, Ga および P を用いているため、本稿では InP 系材料の成長過程について主に述べるが原料ガスを交換することにより他の材料系へ適用することも可能である。

3.1 表面超構造 Bragg 反射測定による InP 成長過程の観察

InP 系材料は GaAs 系材料と比べ P の蒸気圧が高く真空中で良質な薄膜成長が困難であることから GaAs 系と比較すると表面構造自体の研究もあまり進んでいない。そこで我々は最初に成長表面と同等と思われる P-rich 表面の構造解析を進め、基本構造が P ダイマーからなる InP 2×1 構造であることを明らかにした²⁰⁻²¹)。そこで次に表面に特有の反射である分数次 Bragg 反射の変化を成長中に観察することにより InP 成長機構の解明を試みた。なお表面構造を記述する場合、表面超構造の単位格子はバルク結晶と異なることが多いため Fig. 5 に InP (001) 表面における両者の単位格子の関係を示す。表面構造の単位格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ はバルク基板の単位格子ベクトルと $\mathbf{a}_1 = 1/2[1-10]$, $\mathbf{a}_2 = 1/2[110]$ の関係があり、今回測定した $(-5/2 0)$ は $[1-10]$ 方向の超構造の変化に敏感である。また成長後の AFM 観察より今回作製した InP (001) 結晶表面に 0.29 nm 程度の高さのステップが $[110]$ 方向に伸びている

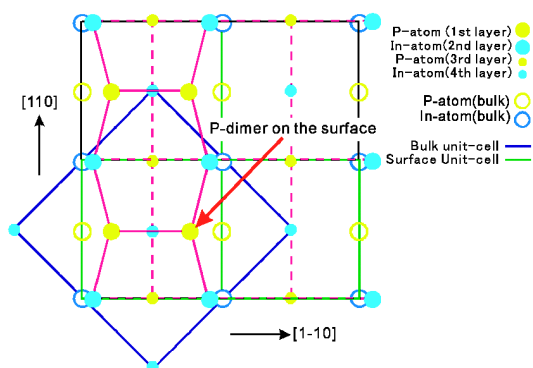


Fig. 5 Surface (green) and bulk (violet) unit cells of the InP (001) substrate. The InP 2×1 structure on the surface is composed from the P-dimers and In atoms shifted along the $[1-10]$ direction. Open circles are the positions of P- and In-atoms of the bulk crystal.

ことが判明しており、 $(-5/2 0)$ 反射は $[1-10]$ 方向に存在するテラス上の表面構造の変化に対応すると考えられる。

InP (001) 成長には基板として半導体 Fe ドープの “epi-ready” InP (001) 2 インチウェハーを用い、材料ガスとして In 原子には TMI (trimethylindium), P 原子には TBP (tertiarybutyl phosphine) を用いた。最初に InP ウェハーを成長チャンバーに搬送後、TBP ガスを供給しながら 550°C でアニール処理を行うことにより InP 表面の自然酸化膜除去、P 安定化表面を形成し、引き続き InP バッファ層を成長させることにより良好な InP 表面を形成した。その後 InP の成長条件を変化させながら $(-5/2 0)$ 分数次 Bragg 反射の変化を観察した。なお成長に伴う表面モフォロジー変化を避けるため、今回の測定は InP がステップフロー成長していると考えられる 550°C で行った。また X 線回折測定は SPring-8 BL24XU ビームラインのハッチ B で行い、入射角として約 0.42° 、波長として 0.124 nm を用いた。

Fig. 6(a) に成長前の $(-5/2 0)$ Bragg 反射, (b), (c) に種々の成長条件下で観察した $(-5/2 0)$ Bragg 反射プロファイルの一例, Fig. 6(d) に成長後の Bragg プロファイルを示す。成長前および成長後と比較すると成長中の Bragg プロファイル(b), (c) はいずれも強度の減少および半値幅の増大が見られることが判る。これは成長中において InP 2×1 ドメインサイズが減少していることを示唆している。そこで Scherrer の式より成長中のドメインサイズを求めたところ TBP の供給量が一定の条件で TMI の供給量を 2 倍にしたところ 2×1 ドメインの大きさが 225 nm から 115 nm まで減少した。一方 TMI の供給量を一定の

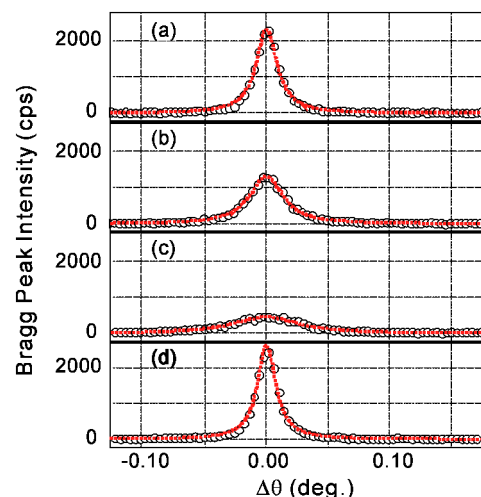


Fig. 6 Changes of $(5/2 0)$ Bragg diffraction of InP (001) surface with various growth conditions. (a) TBP = 5.4×10^{-4} mol/min. (b) TBP = 7.1×10^{-4} mol/min, TMI = 1.4×10^{-6} mol/min. (c) TBP = 7.1×10^{-4} mol/min, TMI = 2.7×10^{-6} mol/min. (d) TBP = 7.1×10^{-4} mol/min. After starting the growth, decreases of the peak intensity and widening of the peak widths are observed.

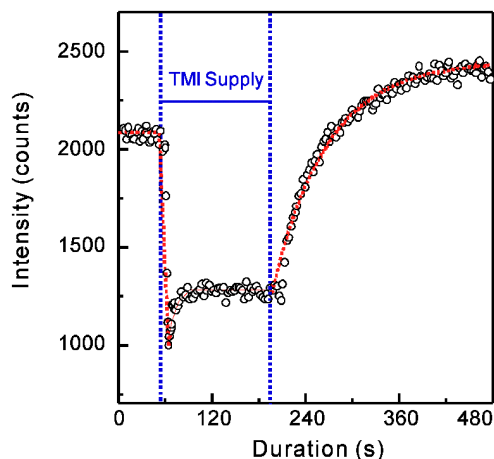


Fig. 7 Change of (5/2 0) peak intensity during the growth. After starting the growth, peak intensity decreased immediately, and slowly recovered after stopping In supply.

まま TBP の供給量を 2 倍に増加したところドメインサイズが 115 nm から 144 nm まで増加した。このことは成長中における 2×1 ドメインの存在比率が単純に In の供給量に依存するのではなく In および P 原子の表面における存在比率に依存することを示している。

次に検出器を (-5/2 0) Bragg 反射ピーク位置に合わせた状態で TMI の供給量を変化させながら Bragg 反射強度の時間変化を測定した。Fig. 7 に TMI を 1.4×10^{-6} mol/分供給しながら測定した (-5/2 0) Bragg 反射強度の時間変化を示す。TMI 供給開始直後に Bragg ピーク強度が開始前の約 60% まで低下するが成長中は一定であるのに対し、TMI 供給停止後 Bragg ピーク強度が回復するまでに数分程度必要であることが判る。またピーク強度の回復過程における時定数を $I(t) = A_0 [1 - \exp(-t/\tau)] + A_1$ ($I(t)$ はピーク強度、 A_0 , A_1 は定数項、 τ は強度回復における時定数を示す) から求めたところ 76 秒程度であった。この値は本装置のガス切り換えに伴う遅延時間 (約 2 秒) よりも遥かに大きいことから Bragg ピーク強度の減少および回復については TMI の供給開始および停止のみに依存するのではないことを示唆している。

今回測定した (-5/2 0) 反射の起源は前述のように主に InP (001) 表面における P-dimer の形成によると思われることから成長中の Bragg ピークの強度変動は表面上の P-dimer の存在比率に依存すると考えられる。また今回測定した温度で TBP の供給を停止すると P 原子の脱離による成長表面の荒れが即座に生じること、(-5/2 0) 反射強度が TBP の供給量にも依存することを考慮すると、成長中の InP 表面における 2×1 超構造の存在比率は P 原子の吸着および脱離と In 原子の成長層への取り込みという二つの現象の微妙なバランスの上に成り立っていると考えられる。そこで次に TBP の供給量のみを変化させながら (-5/2 0) 反射ピーク強度の時間変動の測定を行った。Fig.

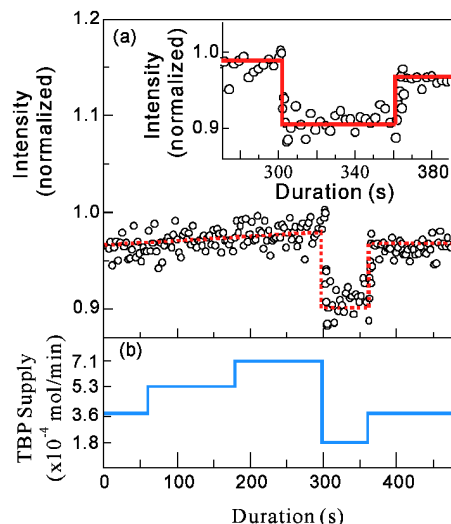


Fig. 8 Change of (5/2 0) peak intensity with various TBP flow rate. Peak intensity did not show obvious changes until TBP flow rate became 1.8×10^{-4} mol/min, suggesting that the threshold of the balanced absorption and desorption of P-atoms are between 1.8 and 3.6×10^{-4} mol/min.

8 に TBP を 1.8×10^{-4} mol/分から 7.1×10^{-4} mol/分まで変化させたときの Bragg ピーク強度の変化を示す。TBP の供給量が 3.6×10^{-4} mol/分から 7.1×10^{-4} mol/分の間では Bragg ピーク強度はほぼ一定であるのに対し、TBP の供給量を 1.8×10^{-4} mol/分まで減らすとピーク強度が急激に減少することが判る。また TBP の供給量を再び増加させるとピーク強度もほぼ即座に回復することから 2×1 ドメインの一部である P-dimer の崩壊・形成過程は In 原子の供給・停止に伴う変化と比較すると非常に早い現象であると思われる。このことは結晶成長後のピーク強度の回復は P 原子の吸着および P-dimer の形成によって起きるのではなく、InP 表面上に存在する In 原子の結晶成長面への取り込み過程によって生じていることを示唆している。成長終了後の InP 表面上で In 原子がどのような状態で存在しているかは明確ではないが、In 原子が比較的凝集しやすいことおよび MBE 法において GaAs 成長中断時に GaAs 表面に Ga 原子のアイランドが存在していることを考えると、InP の場合も成長終了後の InP 表面に In アイランドが存在しており、P-dimer や供給された P 原子との相互作用によって In 原子が成長面へ取り込まれることにより表面構造が回復する可能性も否定できない。なお InP 結晶成長の素過程について議論するためにはまだデータが十分でないことから、結晶成長中の InP 2×1 構造の変化や In 原子の基板への取り込み過程等の詳細については今後の研究の進展に期待したい。

3.2 X線反射率測定による InP 結晶の成長過程リアルタイム観察

MOCVD 結晶成長の一つの重要なファクターとして作

製した薄膜の“表面モフォロジー”という概念がある。この概念の物理的根拠は必ずしも明確ではないが、例えば成長した薄膜の表面が鏡面の場合、“良好な表面モフォロジー”と表現されることからミクロ的には薄膜表面のラフネスと関係する量と考えることができる。そこで本節では薄膜表面のラフネスに敏感なX線反射率法を用い、InP結晶の成長過程のリアルタイム観察を行った結果について紹介する。

X線反射率法におけるラフネスは原子レベルで平滑な表面や界面からの変位の二乗和として表すことができ、ラフネスの存在する表面の反射率 R は下記のようにDebye-Wallerタイプの関数を理想表面の反射率関数 R_0 に乘じることにより求めることができる。

$$R(\alpha) = R_0(\alpha) e^{-Q_z^2 \sigma^2 / 2}, \quad Q_z = 4\pi \sin \alpha / \lambda \quad (1a, b)$$

ここで α はX線の入射角、 λ はX線の波長、 σ は表面ラフネスパラメーターを意味する。Fig. 9 (a), (b)に波長

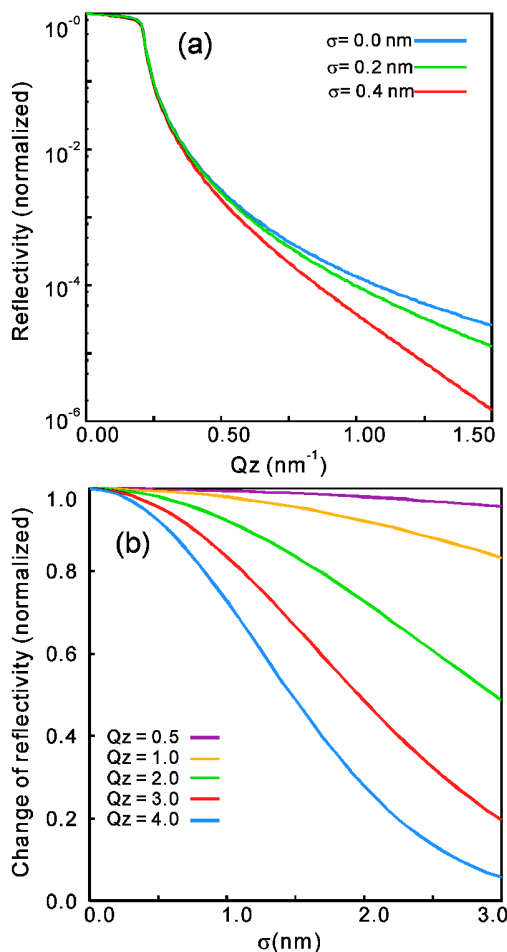


Fig. 9 (a) Changes of x-ray reflectivity of the InP substrate with various surface roughness and incident angles. (b) Dependence of the reflectivity on various surface-roughness at different Q_z values.

0.124 nmにおけるInPのX線反射率の角度依存性およびラフネス依存性を示す。Fig. 9(a)から判るようにX線反射率強度は表面粗さが増大するにつれて大きく低下し、例えば基板表面に3 MLのアイランド(0.4 nmのラフネスに相当)が形成されると入射角が 0.5° ($Q_z = 0.88 \text{ nm}^{-1}$ 程度)でもX線反射率強度が20%減少することが判る。また表面ラフネスの影響は波数ベクトル Q_z (波長が一定のときは入射角)が大きい領域ほど大きくなることから、例えば1 ML以下の表面モフォロジーの変化を観察する場合、波長0.124 nmの場合は入射角として 2.2° ($Q_z = 3.89 \text{ nm}^{-1}$)程度の領域を選べば良いことが判る。

測定は表面超構造のBragg反射測定と同様にInP基板をMOCVD反応炉に搬入後、高温アニールによる酸化膜除去およびバッファ層形成を行い、成長温度およびX線の入射角を変えながら反射X線の強度変化測定を行った。X線の入射角には 1.2° および 2.0° (それぞれ 2.12 nm^{-1} , 3.46 nm^{-1} に対応)を用い、成長温度および成長モードに応じて入射角を変更した。また表面ステップによる干渉効果の影響を避けるためX線を[110]方向に平行に入射した。なお測定後は表面モフォロジーを回復させるため、TBP供給雰囲気化でそのままアニールを行いX線反射率強度が成長前の値まで回復してから、再度成長条件を変えてX線反射率測定を行っている。

Fig. 10に基板温度 400°C 、入射角 1.2° においてTMIの供給量を一定の状態ではTBPの供給量を変化させたときのX線反射率の強度変化を示す。本測定ではTMIの供給量を

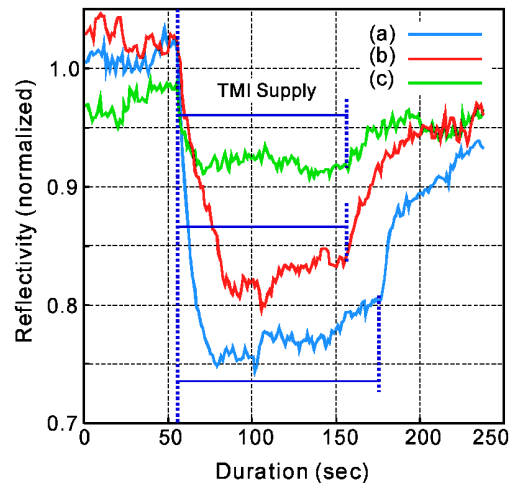


Fig. 10 Changes of x-ray reflectivity at $T_s = 400^\circ\text{C}$ with various growth conditions. (a) $\text{TBP} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$, (b) $\text{TBP} = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$, and (c) $\text{TBP} = 11.1 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$. During the growth, constant TMI ($1.3 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$) was provided.

なお測定したX線反射率はファーストラン前のX線反射強度で規格化しており、測定開始時の表面モフォロジーは厳密には異なるが、測定毎の反射率の変化はそれほど大きくないことから表面モフォロジーの変化は1 ML以下と考えられる。

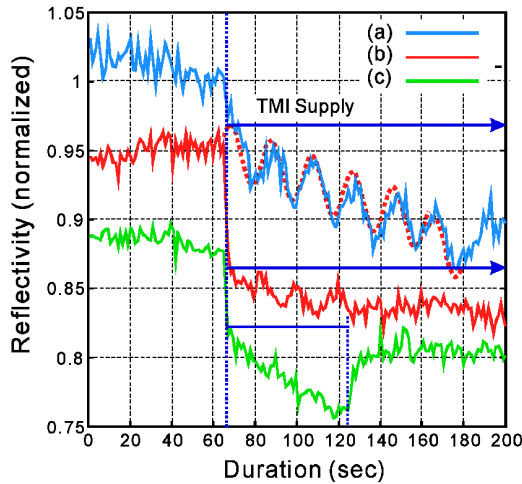


Fig. 11 Changes of x-ray reflectivity at $T_s=500^\circ\text{C}$ with various growth conditions. (a) $\text{TBP}=6.72 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ and $\text{TMI}=3.2 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$, (b) $\text{TBP}=6.7 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ and $\text{TMI}=6.5 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$, and (c) $\text{TBP}=13.4 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ and $\text{TMI}=6.5 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$.

変えていないことから結晶成長速度が一定であるにも関わらず TBP の供給量により反射率強度が大きく変化しており、結晶成長に伴う表面モフォロジーが変化していることを示している。反射率の強度低下は TMI 供給開始直後から始まるが約10秒後にはほぼ一定になっており、成長表面のモフォロジー変化もこの時点ではほぼ定常状態になっている可能性が高い。また反射 X 線の強度の低下は TBP の供給量が多いほど小さくなっていることが判る。これは TBP の供給量を増加することにより供給した In 原子と P 原子の反応が進み、In 原子が速やかに基板に取り込まれるため基板表面のモフォロジーが改善されることを示唆している。また反射率強度の低下から表面ラフネスを計算すると大体 0.2 nm から 0.4 nm 程度となり、表面モフォロジーの低下が In アイランドの形成あるいは InP のアンジュレーションによるものと仮定すると基板温度が 400°C での成長では厚さ 1-3 ML 程度のアイランドまたはアンジュレーションが生じている可能性を示している。

次に基板温度を 500°C まで上げ、同様の測定を行った結果を Fig. 11 に示す。基板温度が 500°C の時は 400°C と同じ条件での測定では反射率変化が非常に小さかったため、表面モフォロジー変化に対する感度を上げるため入射角を 2.0° とした。また TMI の供給量も 400°C のときよりも増加させて測定している。TBP を $6.7 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ 、TMI を $3.2 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ 供給したときに Fig. 11(a) で示されるように X 線反射率の振動現象が観測されており、この条件において InP が layer-by-layer モードで成長している可能性を示している。また Fig. 11(b) では TMI の供給量を 2 倍の $6.4 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ に増加した結果を示しているが、X 線反射率および反射率の振動の振幅が減少し表面モフォロジーが低下していることが判る。一方 TMI の供給量を 6.4

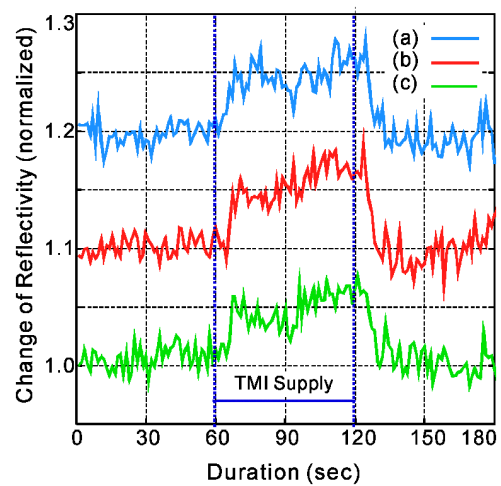


Fig. 12 Changes of x-ray reflectivity at $T_s=550^\circ\text{C}$ with various growth conditions. (a) $\text{TMI}=3.9 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$, (b) $\text{TMI}=5.2 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$, and (c) $\text{TMI}=6.5 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$. During the growth, constant TBP ($26.8 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$) was provided.

$\times 10^{-4} \text{ mol/min}$ の条件で TBP の供給量を 2 倍に増加させた場合 (Fig. 11(c)) は反射率に振動構造は現れず単調に反射率が減少していることが判る。この理由については明確ではないが TMI および TBP の供給量を増加させることにより InP の成長速度が増加し、成長モードが layer-by-layer 成長から三次元成長に近いモードに変わるため表面モフォロジーの劣化を招いた可能性がある。また X 線反射率の変化から表面ラフネスを推定すると約 0.015 nm 程度となり、X 線反射率法により非常に微小な表面モフォロジーおよびこれに起因する成長モードの変化の検出が可能であることが判明した。

図には示していないがさらに基板温度を 550°C まで上げて同様の測定を行ったところ、TMI を供給しても X 線反射率に大きな変化が見られなかった。そこで TBP および TMI の供給量を極端に増やして同様の測定を行った。Fig. 12 に TMI 供給前後での X 線反射率の変化を示す。このとき P 原子の脱離の影響を少なくするため TBP の供給量を $26.8 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ と通常の成長条件よりも一桁近く増加させ、TMI についても $3.9 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ から $6.5 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ と比較的多くの量を供給している。TMI の供給を開始すると Fig. 12 に示すように X 線反射率が増加し、成長中はほぼ一定であることが判る。また TMI の供給を停止すると X 線反射率の値は成長前と同様となり、表面モフォロジーに変化がないことを示している。三次元成長または layer-by-layer 成長では表面モフォロジーは成長中に低下するため X 線率反射強度が減少することを考慮すると、基板温度 550°C では成長モードが step-flow モードになっており表面モフォロジーが変化しないため反射率強度が一定となっている可能性が考えられる。一方成長中に反射率が増加する理由は成長モードの変化で説明することは

できないため、別の要因を考える必要がある。X線反射率法の場合、最表面に存在する物質の屈折率が反射率に影響を与えることが知られており、一般に同一入射角での反射率は重元素の方が軽元素よりも大きい。本測定では結晶成長中において最表面のIn原子の割合は成長前後と比較すると大きくなっており、この結果反射率が増加した可能性がある。そこで基板温度を400°Cに設定した状態でTBPの供給量を変化させ反射率強度に与える影響を調べた。TBPを 4.5×10^{-4} mol/分から 11.2×10^{-4} mol/分まで増加させるとX線反射率が約10%低下し、基板表面のP原子の吸着層の厚さによりX線反射率が低下したと思われる、この結果は基板温度550°Cでの成長中における反射率の増加とコンシステントであり、X線反射率測定法による結晶成長モードの解析が可能であることを示している。

4. 終わりに

本稿では気相中結晶成長のリアルタイム観察の一例としてMOCVD法によるInPの結晶成長過程を表面X線回折法およびX線反射率法により解析した例について紹介した。成長中におけるInP 2×1 表面構造の変化から、InP結晶成長においてIn原料供給を開始すると同時に結晶成長が開始されるのに対し原料供給を停止しても結晶成長は即座に終了するのではなく、基板表面に存在するIn原子がすべて基板へ取り込まれることにより初めて結晶成長が終了することを示した。これは他の化合物半導体の結晶成長における成長中断による結晶性向上の一因として、原料供給停止後にも結晶表面上に存在するIII族原子の基板への取り込み確率に依存することを示唆している。またX線反射率測定を用いることにより成長条件と表面モフォロジーの関係が容易に決定でき、種々の成長条件と成長モードの関係を明らかにすることができることを示した。また近年の実験室X線装置の性能向上を考えると本手法は放射光のみならず実験室X線と結晶成長装置を組み合わせた測定にも適用できる可能性を示しており、今後の発展が期待できる。

謝辞

本研究をBL24XUビームラインで行うにあたり種々のサポートを頂いた兵庫県立先端科学技術支援センター千川純一所長、放射光ナノテク研究所松井純爾所長および兵庫県企画管理部門落合正晴氏に感謝いたします。またSPring-8で本装置を使って実験するにあたって安全面でお世話頂いた高輝度光科学研究センター安全管理室の皆さん、BL24XUビームライン利用にあたって種々のサポートをして頂いたひょうご科学技術協会のスタッフの皆さんに感謝いたします。さらにビーム調整、装置保守などでお世話になったスプリングエイトサービスの皆さんおよび兵庫県立大学理学部X線光学講座の籠島靖教授、津坂佳幸准教

授を初めとする皆さんに感謝致します。また本研究テーマの提案者の一人であり、結晶成長部分に関して多くの寄与を頂いたNTT物性科学基礎研究所上井邦彦主任研究員(現NTTエレクトロニクス)に感謝します。また結晶成長用ガス供給装置の作製にはNTT物性科学基礎研究所内海裕一主任研究員(現兵庫県立大学)の多大なる協力がありました。ここに感謝します。

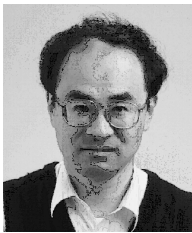
なお本研究の一部は高輝度光科学研究センター専用ビームライン 課題番号 C01A24XU-5032N ~ C03A24XU-5032N のもとに行われました。

参考文献

- 1) 例えば長谷川英機, 和田 修, 応用物理第65巻頁108 (1996).
- 2) D. E. Aspnes, R. Bhat, C. Caneau, E. Colas, J. P. Harbison, I. Kamiya, V. G. Keramidis, M. A. Koza, M. A. A. Pudensi, W. E. Quinn, S. A. Schwarz, M. C. Tamargo and H. Tanaka: *J. Cryst. Growth* **120**, 71 (1992).
- 3) N. Dietz, U. Rossow, D. E. Aspnes and K. J. Bachmann: *J. Cryst. Growth*, **164**, 34 (1996).
- 4) N. Kobayashi and Y. Horikoshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1880 (1989).
- 5) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: *J. Appl. Phys.* **50**, 6927 (1979).
- 6) P. Eisenberger and W. C. Marra: *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1081 (1981).
- 7) W. C. Marra, P. H. Fuoss and P. Eisenberger: *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1169 (1982).
- 8) I. K. Robinson: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1145 (1983).
- 9) J. Bohr, R. Feidenhansl, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson and I. K. Robinson: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1275 (1985).
- 10) S. Ferrer and F. Comin: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1674 (1995).
- 11) S. Brennan, P. H. Fuoss, J. L. Kahn and D. W. Kisker: *Nucl. Instr. Meth.* **291**, 171 (1990).
- 12) D. W. Kisker, P. H. Fuoss, S. Brennan, G. Renaud, K. L. Tokuda and J. L. Kahn: *J. Cryst. Growth* **101**, 42 (1990).
- 13) G. B. Stephenson, J. A. Eastman, C. Thompson, O. Uciello, L. M. Thompson, A. Munkholm, P. Fini, S. P. DenBaars and J. S. Speck: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3326 (1999).
- 14) F. J. Lamelas, P. H. Fuoss, P. Imperation, D. W. Kisker, G. B. Stephenson and S. Brennan: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2610.
- 15) G. B. Stephenson, J. A. Eastman, C. Thompson, O. Uciello and L. J. Thompson: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 3326.
- 16) T. Kawamura, Y. Watanabe, Y. Utsumi, K. Uwai, J. Matsui, Y. Kagoshima, Y. Tsusaka and S. Fujikawa: *J. Cryst. Growth* **221**, 106 (2000).
- 17) M. Lohmeier and E. Vlieg: *J. Appl. Cryst.* **26**, 706 (1993).
- 18) S. Brennan, P. H. Fuoss, J. L. Kahn and D. W. Kisker: *Nucl. Instr. Meth.* **A291**, 86 (1990).
- 19) see <http://www.certif.com>.
- 20) T. Kawamura, Y. Watanabe, Y. Utsumi, K. Uwai, J. Matsui, Y. Kagoshima, Y. Tsusaka and S. Fujikawa: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 996 (2000).
- 21) S. Fujikawa: Doctor these, Himeji Institute of Technology (2007).
- 22) S. Fujikawa, T. Kawamura, S. Bhunia, Y. Watanabe, K. Tokushima, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima and J. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L144-L146 (2005).
- 23) T. Kawamura, S. Bhunia, Y. Watanabe, S. Fujikawa, J. Mat-

- sui, Y. Kagoshima and Y. Tsusaka: Applied Surface Science **216**, 361 (2003).
- 24) T. Kawamura, Y. Watanabe, S. Fujikawa, S. Bhunia, K. Uchida, J. Matsui, Y. Kagoshima and Y. Tsusaka: Surface and Interface Analysis **35**, 72 (2003).
- 25) S. Bhunia, T. Kawamura, Y. Watanabe, S. Fujikawa, J. Matsui, Y. Kagoshima, Y. Tsusaka, K. Uchida, N. Sugiyama, M. Furiya, S. Nozaki and H. Morisaki: Applied Surface Science **216**, 382 (2003).
- 26) T. Kawamura, S. Bhunia, S. Fujikawa and Y. Watanabe: Transaction of the Material Research Society of Japan **28**, 113 (2003).
- 27) T. Kawamura, Y. Watanabe, S. Fujikawa, K. Uchida, J. Matsui, Y. Kagoshima and Y. Tsusaka: Journal of Crystal Growth **237-239**, 398 (2002).
- 28) T. Kawamura, Y. Watanabe, Y. Utsumi, J. Matsui, Y. Kagoshima, Y. Tsusaka and S. Fujikawa: Transaction of the Material Research Society of Japan **26**, 759 (2001).

● 著者紹介 ●



川村朋晃

日亜化学工業 第二開発部 主任研究員

E-mail: tomoaki.kawamura@nichia.co.jp
 専門: X線回折, 散乱による半導体材料の構造評価

【略歴】

名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻修士課程終了, 工学博士。日本電信電話公社(現 NTT)武蔵野研究所, NTT物性科学研究所を経て現職に至る。現在は日亜化学工業において放射光を用いた半導体・粉体材料の構造評価に従事。



藤川誠司

独立法人 日本原子力研究開発機構
 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット X線量子ダイナミクス研究グループ 博士研究員

E-mail: seijif@spring8.or.jp
 専門: X線回折による表面構造評価

【略歴】

姫路工業大学大学院理学研究科博士前期課程修了。姫路工業大学大学院理学研究科物質科学専攻博士後期過程を経て現職に至る。理学博士。現在, MBE結晶成長による化合物半導体のリアルタイム構造評価の研究に従事。



Satyaban Bhunia

Saha Institute of Nuclear Physics, Assistant Professor

E-mail: stbn@phy.iitb.ac.in
 専門: 化合物半導体結晶成長

【略歴】

インド工科大学博士過程終了, 理学博士。電気通信大学博士研究員, NTT物性科学基礎研究所博士研究員を経て現職に至る。現在はINDUS-II, Indiaにおいて表面構造解析用ビームラインの建設に従事。



渡辺義夫

財団法人 高輝度光科学研究センター
 産業利用推進室 室長 兼 利用研究促進部門 副部門長

E-mail: y.wata@spring8.or.jp
 専門: 化合物半導体結晶成長, 光電子分光

【略歴】

早稲田大学大学院理工学研究科物理学及応用物理学専攻修士課程修了。工学博士。日本電信電話公社(現 NTT)武蔵野研究所, NTT物性科学基礎研究所を経て現職に至る。現在は高輝度光科学研究センターで高輝度放射光による産業利用の推進および利用研究の促進に従事。

Real-time Observation of Epitaxial Crystal Growth in Gaseous Environment Using X-ray Diffraction and X-ray Reflectometry

Tomoaki KAWAMURA^a NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation,
3-1, Wakamiya, Morinosato, Atsugi 243-0198, Japan
Seiji FUJIKAWA^b University of Hyogo, 3-1-2, Koto, Kamigori, Ako 678-1205, Japan
Satyaban BHUNIA^c NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation,
3-1, Wakamiya, Morinosato, Atsugi 243-0198, Japan
Yoshio WATANABE^d NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation,
3-1, Wakamiya, Morinosato, Atsugi 243-0198, Japan

Abstract We made the x-ray diffractometer combined with the MOCVD growth system for the real-time observation of epitaxial growth in gaseous environment, and investigated the growth mechanism of InP crystals. Changes of the $(-5/2\ 0)$ Bragg diffraction during the growth revealed that the growth starts immediately after the In source has been supplied and gradually stopped, owing to the migrating In atoms on the surface. Additionally, one can easily determine the growth modes, including 3-dimensional mode, layer-by-layer mode, and step-flow mode, by observing the change of x-ray reflectivity with various growth conditions.

^a Present address Nichia Corporation, Yokohama Technology Center

^b Present address: Synchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Agency

^c Present address: Surface Physics Division, Saha Institute of Nuclear Physics, India

^d Present address: Japan Synchrotron Research Institute