

斜入射 X 線回折法による気相中半導体表面の解析 =水素中 InP 表面超構造の解明=

川村 朋晃¹, 渡辺 義夫¹, 内海 裕一^{1†}, 藤川 誠司²
松井 純爾², 籠島 靖², 津坂 佳幸²

¹NTT 物性科学基礎研究所*, ²姫路工業大学

Surface Structures of Semiconductor Materials in Gas-phase by Using Grazing X-ray Diffractions = Superstructures on InP surfaces in hydrogen environment =

Tomoaki KAWAMURA¹, Yoshio WATANABE¹, Yuichi UTSUMI¹, Seiji FUJIKAWA²,
Junji MATSUI², Yasushi KAGOSHIMA² and Yoshiyuki TSUSAKA²

¹NTT Basic Research Laboratories, ²Himeji Institute of Technology

Because of the difficulties of using electron-based techniques in the metalorganic vapor phase epitaxy (MOCVD) environment, an in situ x-ray diffractometer that combines a goniometer and reactor chamber was developed. Consequent measurements of P-rich InP (001) surface grown by MOCVD show the surface has a (2×1) structure. Calculations based on a P-dimer model suggest that this structure is composed of P-dimers whose bonding is parallel to the [110] direction and indicates indium displacement in the second layer.

1. はじめに

GaAs, InP 系などの化合物半導体から構成される半導体デバイスは携帯電話や光ファイバー通信に代表される無線・光応用技術のキーデバイスとなっている。特に InP 系化合物半導体は、光通信として用いられる1.3および1.55ミクロン帯の主要な発光/受光素子としての開発が進んでおり¹⁾, 最近では InGaAsP/InP, だけではなく InP をベースにし, III 族元素として In, Ga, Al, V 族元素として N, As, P を用いた各種のデバイス (例えば InGaP/InAsP/InP, InGaAsP/InP 歪み量子井戸構造, InGaAlAs/InAlAs/InP 歪み量子井戸構造や GaInNAs/GaAs 等) への展開も進められている。

InP 系材料をベースにしてデバイスを作製する場合 V 族元素である P の蒸気圧が As に比べると高いため, 薄膜作製に超高真空が必要な MBE (Molecular beam epitaxy) を用いることは得策ではなく, デバイス作製には有機金属

ガスを原料として用いる MOCVD 法 (Metalorganic chemical vapor deposition) が用いられることが多い。MOCVD 法の特徴としては(1)原料をすべて気体で扱うため, 流量制御により成長速度の制御が可能である, (2)原料を追加するだけで容易に混晶成長が可能となる, (3)原料ガスの濃度を変えることにより, 1 ML/sec から数 $\mu\text{m}/\text{hour}$ までの広範囲な領域における結晶成長が可能である, (4)アルキル化合物を変えることにより, 通常の MBE 成長では使用困難な金属材料を用いた成長も可能である, 等がある。またこのほかにも表面欠陥の少ない高品質なエピタキシャル薄膜の成長が可能, 量産性に優れているといったメリットがあり, 実用レベルでのデバイスの作製に多く用いられている。

しかし MOCVD 法では前述のように III 族元素および V 族元素の原料ガスを基板表面に輸送し熱分解を起こさせて結晶成長を行うため, 電子線回折を用いた表面構造の

* 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
TEL: 046-240-3494 FAX: 046-240-4711 E-mail: kawamura@will.brl.ntt.co.jp

† 現職: 姫路工業大学高度産業研究所

解析が困難である。また走査型プローブ顕微鏡 (STM/AFM) については耐腐食性、ガスフローの擾乱等の技術的問題を克服する必要があり、未だ実現されていない。このため良質な結晶成長を行う上で重要な成長条件と表面構造の関係性を把握することは容易ではなかった。

従来は結晶成長中におけるモニタリングツールとしてはガス中で使用可能な可視光を用いた光学的手法が用いられており²⁾、その代表的な例として反射率の異方性を利用した RDS (Reflectance difference spectroscopy)³⁾や表面吸収スペクトルの異方性を利用した SPA (Surface photo-absorption spectroscopy)⁴⁾などがある。しかしこれらの手法はプローブとして可視光を用いるため、基板表面での原子構造の変化を直接捉えることは空間分解能を考えれば容易ではない。さらに光学的手法で測定可能なのは一義的には表面における化学状態や電子状態の変化であり、得られた物理量と表面構造を直接関係付けることは容易ではなかった。

一方 X 線は蛋白質の結晶構造解析に示されるようにもともと周期性を持つ構造の有力な解析手段の一つであり、表面構造の解析にも適用されてきた⁵⁻⁹⁾。しかしながら X 線回折装置と MOCVD 成長装置を組み合わせることが容易でないことから、X 線を用いた結晶成長過程や表面構造の解析は主として超高真空での測定が可能なる MBE 成長を対象に行われており、MOCVD 結晶成長については SSRL^{10,11)}および APS¹²⁾における報告例のみであった。ここでは現在我々が SPring8 において進めている 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(001)表面構造について述べる。

2. 装置概要

2.1 X 線回折装置

MBE や MOCVD において良質な薄膜を得るためには雰囲気からの汚染を避けることが重要であるが、MBE では超高真空中で結晶成長を行うことにより雰囲気からの汚染を防ぐのに対し、MOCVD の場合は高純度なキャリアガスをを用い基板表面に常時ガスフローを存在させることによりこれを実現する。従って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均一なキャリアガスフローの中に保持する必要がある。このことは例えば X 線回折において試料を傾ける場合ガスフローもこれに追従しなければならないことを意味し、ゴニオメーターを設計する上で大きな制限条件となり、MOCVD 結晶成長用の表面 X 線回折装置の設計には、真空用表面 X 線回折装置とは異なった方針で望む必要がある。

これを解決するためのアプローチとしていくつかの方法が考えられるが我々は Brennan 等が提案した Z 軸配置を

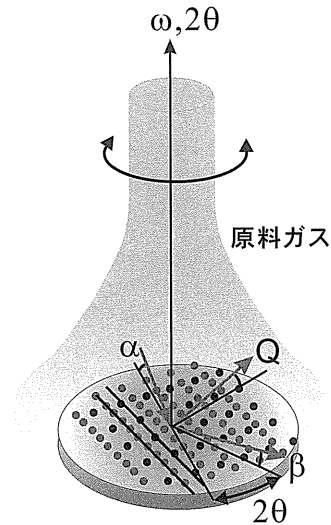


Figure 1. Schematic arrangement for surface x-ray diffraction.

採用した¹⁰⁾。Figure 1 に表面 X 線回折の測定配置を示す。この配置は形式的には 4 軸回折計の χ 軸、 ϕ 軸の替わりに α , β を用いるものである¹⁰⁾。ここで α および β はそれぞれ試料表面から測った X 線の入射角、出射角を示し、 ω , 2θ はそれぞれ試料および検出器の回転角である*。通常 α および β は非常に小さいことから ($\sim 0.2^\circ$)、X 線の散乱ベクトル Q は試料表面にほぼ平行となり、面内方向に周期性を持つ表面構造による Bragg 反射の測定が可能となる。これは Fig. 2 に示すように RHEED と同様に考えることができ、気相成長における表面構造の解析が X 線回折によって可能となる。なお Z 軸配置の場合、大きな入射角および出射角を取りにくいことから、通常の 4 軸や 6 軸タイプの回折計¹³⁾に比べると基板表面に垂直な方向の構造の解析は苦手であるが、MOCVD 成長では MBE とは異なり、表面の超周期構造の存在自体の研究からスタートする必要があり、その意味では充分であると考えられた。Figure 3 に装置の構成を示す。MOCVD 成長におけるガスフローを維持するため、ゴニオメーターとして反応チャンバーおよび試料ステージを ω ステージ上に設置し、 ω ステージおよび 2θ ステージを両側に設けた α 軸用スイベルステージにぶら下げる方式を採用した。この方式のメリットは測定のため α , ω を変えても試料とガスフローの相対的な位置が変化しないため、結晶成長を阻害しないことにある。但しデメリットとして逆空間での測定可能範囲が入射窓および出射窓によって制限されてしまうため、測定範囲が通常の 4 軸または 6 軸回折計に比べると制限されてしまうことにある。また出射角 β については 2θ ステージ上に直線 + 回転ステージを設け、検出器の

* なお、この配置では試料表面に垂直な軸と試料および検出器の回転軸との間に若干のずれが生じるが、これは 6 軸配置¹³⁾において小さな χ , ϕ の条件で測定しているとして扱うことにより補正可能である¹⁴⁾。

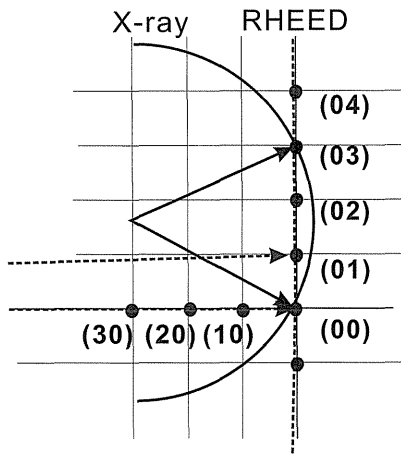


Figure 2. Ewald spheres of x-ray and electron diffractions in reciprocal space.

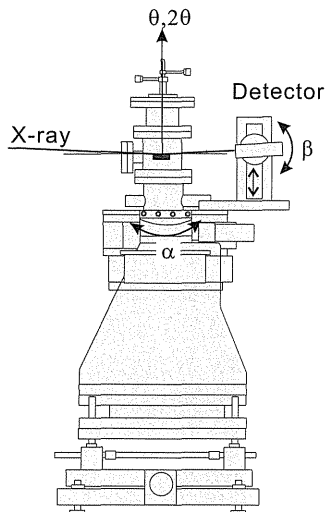


Figure 3. Schematic drawing of x-ray diffractometer.

高さおよび角度を変えることにより調整した。またビームアライメントのため、これらのステージ以外に X ステージ, Z ステージおよび面内回転ステージを設けた。

制御系としては ESRF, APS 等にも導入されている SPEC 制御パッケージを用いた。本パッケージは X 線回折装置の制御を目的とした汎用パッケージとして設計されており、組み込みまたはユーザー開発マクロを使うことにより容易にカスタマイズすることが可能である。またソフトウェア自体は Unix 上で動作するため、ネットワーク経由で遠隔地での測定も可能である。ハードウェアとして PC/AT ベースのラックコンピュータを用い、モーターの制御および信号測定には組み込みタイプのコントローラーおよびカウンターシステムを採用した。

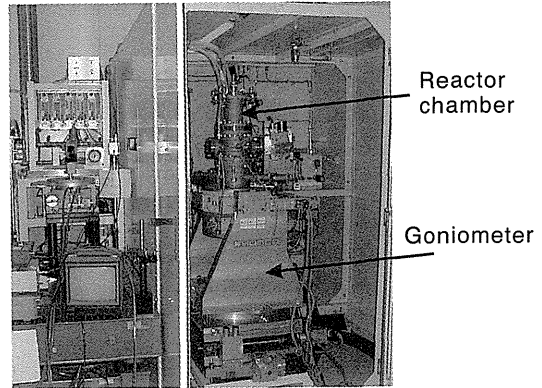


Figure 4. A photograph of surface x-ray diffractometer for MOCVD growth.

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、結晶成長装置としては通常のデバイスレベルの品質の成長可能な装置を目標として作製した。ここでのポイントとしては(1)純化器を用いることにより高純度な N_2 および H_2 キャリアガスを生成し使用できること, (2)配管類内の水分はベーキングによりあらかじめ除去しておくこと, (3)成長前に十分に低い真空度 ($\sim 10^{-7}$ Torr) を達成しておくこと, (4) vent-and-flow によりガスの切り替えを行うことによりガスフローを乱さないようにすること等である。さらに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この中に設置すると共に筐体内を負圧に保つことにより装置の安全性を高めた。また試料ステージは ω ステージの回転側に固定され, 2θ ステージの外枠に固定された反応チャンバーとは差動排気回転フランジを介して接続されている。試料基板の水平面出しは試料ステージ下方に設けた 3 点支持のマイクロメーターを用いて行う。また入射窓としては 0.5 mm 厚の Be 窓フランジ, 出射側には窓材が交換可能な円筒型窓フランジを採用し, 窓フランジを含むすべてのパーツを水冷することにより, 試料加熱中でも X 線回折測定実験が可能である。Figure 4 に反応チャンバーを載せた X 線回折計を示す。

3. 水素中における P-rich InP(001)表面構造の解析

InP 結晶表面の研究は(1)デバイス応用が比較的最近であること, (2)前述のように P 原子の蒸気圧が高く超高真空中で清浄表面が作製しにくい等の理由のため, GaAs 表面と比べると進んでいない。このうち In-rich 表面についてはイオンスパッタリングにより超高真空中でも作製することが可能なためまだ比較的研究は進んでいるが^{15,16)}, P-rich 表面については CBE (Chemical Beam Epitaxy) やガスソース MBE による解析^{17,18)}はあるが, 通常の

MOCVD 成長条件下での解析例はほとんどない。

InP 結晶は GaAs と同じ閃亜鉛鉱タイプの結晶であるが、In 原子と P 原子のイオン半径差が GaAs に比べて大きいこと表面構造についても違いが見られる。例えば (001) 基板では III 族 rich 表面は (2×4) 構造を示すが GaAs 表面とは異なり (2×4) - (4×2) 相変化を示さない^{17,19}等の報告がある。最近 MOCVD 法により作製した P-rich InP(001) 試料を超高真空中に移送し、その表面を LEED や STM で観察した結果がベルリン工科大²⁰およびカリフォルニア大²¹から報告されているが、同じ STM イメージに対し異なった表面構造モデルを提案しており、GaAs 表面と比較すると表面構造の研究はまだ充分確立されてるとはいえなかった。

3.1 測定

基板には半絶縁性 Fe ドープの“epi-ready” InP(001)2 インチウェハーを用いた。またガスソースには III 族材料として TMI (trimethylindium), V 族材料として TBP (tertiarybutyl phosphine) を用いた。最初に InP ウェハーを成長チャンパーに搬送後、TBP 中で 550° 熱アニールすることにより自然酸化膜を除去し、その後 InP 薄膜を $0.12 \mu\text{m}$ 成長させた。次に基板表面の余分な P 原子を除去するため、成長後 350° で 1 時間アニールを行い基板温度を室温まで下げたのち、 31-Torr H_2 中で X 線回折測定を行った。Figure 5 に結晶成長のフロー図を示す。

最初に作製した InP 薄膜の評価を行うため、AFM (Atomic force microscopy) による表面形状評価を行った。Figure 6 に大気中で測定した基板表面の AFM 像を示す。ウェハー中心と周辺では若干方向が違いますがおよそ $[\bar{1}10]$ 方向に延びるテラス構造があるのが分かる。このテラスのステップ高さを AFM データから推定すると約 0.29 nm となり InP(001)面の 1 ML に相当することから、今回測定した試料の表面は原子レベルにおいても非常にフラットであることが分かる。

表面 X 線回折実験は SPring8 BL24XU ビームラインハッチ B で行った。入射角は約 0.2° 、使用波長は 0.06 nm である。Figure 7 に実験配置を示す。モノクロメーターに

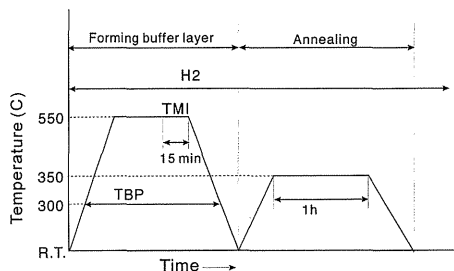


Figure 5. Schematic diagram of epitaxial growth before the x-ray measurement.

二結晶ダイヤモンドの(440)反射を用いているため、測定において 0.12 nm および 0.04 nm の X 線の影響が考えられた。そこで低エネルギー側の X 線については 0.5 mm のアルミ板フィルターを用いて除去すると共に、高エネルギー側については第二結晶をデチューンすることにより除いた。回折計に入射する X 線のスペクトルをマルチチャンネルアナライザーにより見たところ、 0.04 nm の X 線の混入が若干見られたが、Bragg 反射への影響は無視できるレベルであった。またアルミ板は入射ビーム強度をイオンチャンパーでモニターする関係上ハッチへの X 線入射ポートのすぐ後ろに設置した。基板や空気による散乱 X 線は 0.2° の開口角を持つソーラースリットを検出器の前にセットすることにより除去した。

3.2 結果および解析

Figure 8 に今回測定した試料での各逆格子点における強度分布を示す。ここで表面での座標軸として $1/2(220)$ と $1/2(2\bar{2}0)$ をそれぞれ (10), (01) とした。ここで \times は Bragg 反射が観測されなかった逆格子点、 \circ は基板自体の Bragg 反射などにより測定が困難であった逆格子点を示す。また \bullet の大きさは Bragg 反射強度を示す。測定結果から明らかに $[\bar{1}10]$ 方向には $n/2$ 次反射が観測されているのに対し、 $[110]$ 方向には整数次反射しか観測されていないことが判り、今回測定した表面はいわゆる (2×1) 構造であることが分かる。試料作製プロセスを考えると、

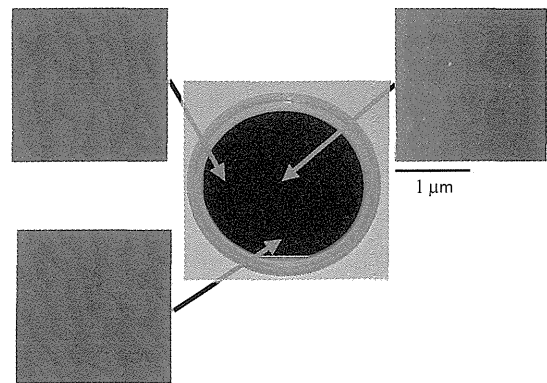


Figure 6. AFM top views of InP (001) grown by MOVPE. The thickness of the epitaxial layer is $0.12 \mu\text{m}$.

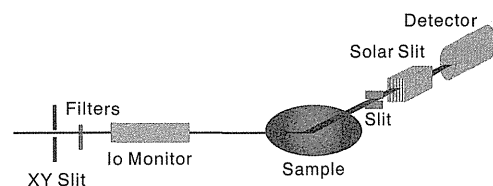


Figure 7. Experimental setup for surface x-ray diffraction. The incident x-rays were monitored by an ionchamber, and a 0.2° solar slit was set in front of the detector to reduce the scattering.

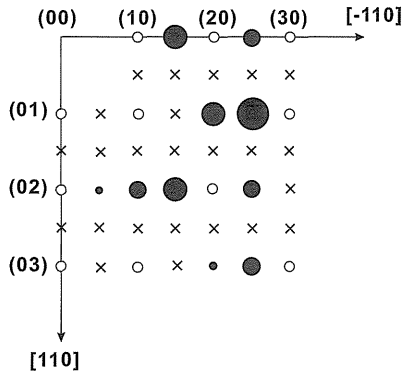


Figure 8. Intensity of fractional Bragg reflection for each reciprocal lattice point. Open and filled circles indicate reflections from bulk crystal and the surface structure, respectively. At the cross points, no clear reflections were observed.

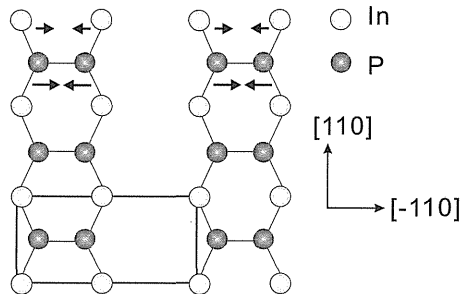


Figure 9. Schematic model of (2×1) structure. P atoms shifted about 20% and In atoms about 2% along the arrows.

$[\bar{1}10]$ 方向の2倍周期はPダイマーの存在により生じている可能性が高いと思われる。また $[110]$ 方向についてみると一部のBragg反射が欠損している(例えば $(3/2, 1)$, $(3/2, 3)$ など)。これについてはFig. 9に示すようなモデルを用いて各反射点での構造因子を計算したところ²²⁾, $[110]$ 方向に並んでいるP-dimerおよび最表面のP原子に結合しているIn原子が $[\bar{1}10]$ 方向に変位することにより定性的に説明できることが判明した。なお表面の構造の精密な決定には測定・解析の両方においてさらなる検討が必要であるが、少なくとも今回測定した構造においては最表面のPダイマー以外の原子の変位が無視できないことが分かる。

4. まとめ

MOCVD結晶成長において原子レベルからの結晶成長過程の解明を目的とした表面X線回折装置を開発した。本装置を用い、MOCVD成長したP-rich InP(001)表面を観察したところ、水素中において (2×1) 構造が存在することを初めて明らかにした。この構造は作製プロセスおよびモデルに基づいた構造因子の計算から最表面に存在するPダイマーおよび2層目に存在するIn原子の変位によ

る可能性が高いと思われる。今回はInP(001)表面における静的な構造について述べたが結晶成長中におけるX線回折・散乱測定により原子レベルでの表面形状の変化やステップのダイナミクスの測定も本装置を用いることにより可能であり、今後本質的な理解が困難であったMOCVD成長中の結晶成長過程が明らかになると思われる。

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現兵庫県立先端科学技術支援センター所長千川純一先生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SPring8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多田順一郎安全室室長を初めとする安全管理室の皆さん、BL24XUビームライン利用にあたってお世話頂いたひょうご科学技術協会岩崎英雄審議役を初めとする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ているスプリングエイトサービス宮本直樹氏、山口竜矢氏および姫路工業大学理工学部X線光学講座の皆さんに感謝致します。また本研究テーマの発案者の一人であり、結晶成長部分に関して多くの寄与を頂いたNTT基礎研究所上井邦彦主任研究員(現NTTコミュニケーションズ)に感謝します。

参考文献

- 1) 長谷川英機, 和田修, 応用物理 第65巻 頁108.
- 2) D. E. Aspnes, R. Bhat, C. Caneau, E. Colas, J. P. Harbison, I. Kamiya, V. G. Keramidas, 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) 例えば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. E. Eisenberger: *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1169 (1982).
- 8) I. K. Robinson: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1145 (1983).
- 9) J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson and I. K. Robinson: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1275 (1985).
- 10) S. Brennan, P. H. Fuoss, J. L. Kahn and D. W. Kisker: *Nucl. Instr. Meth.* **291**, 171 (1990).
- 11) D. W. Kisker, P. H. Fuoss, S. Brennan, G. Renaud, K. L. Tokuda and J. L. Kahn: *J. of Crystal Growth*, **101**, 42 (1990).
- 12) G. B. Stephenson, J. A. Eastman, C. Thompson, O. Auciello, L. M. Thompson, A. Munkholm, P. Fini, S. P. DenBaars and J. S. Speck: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3326 (1999).
- 13) M. Lohmeier and E. Vlieg: *J. Appl. Cryst.* **26**, 706 (1993).
- 14) Certified Science Software, 1992.
- 15) W. Weiss, R. Hornstein, D. Schmesser and W. Gopel: *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 715 (1990).
- 16) S. Riese, E. Milas and H. Merz: *Surf. Sci.* **269/270**, 833 (1992).

- 17) B. X. Yang and H. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 742 (1994).
- 18) B. Junno, S. Jeppesen, M. S. Miller and L. Samuelson: *J. Cryst. Growth* **164**, 66 (1996).
- 19) N. Takeyasu, H. Asahi, S. J. Yu, K. Asami, T. Kaneko and S. Gonda: *J. of Crystal Growth* **111**, 502 (1991). *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1267 (1996).
- 20) P. Vogt, Th. Hannappel, S. Visbeck, K. Knorr, N. Esser and W. Richter: *Phys. Rev.* **B60**, R5117 (1999).
- 21) L. Li, B.-K. Han, D. Law, C. H. Li, Q. Fu and R. F. Hicks: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 683 (1999).
- 22) T. Kawamura, Y. Watanabe, Y. Utsumi, K. Uwai, J. Matsui, Y. Kagoshima, Y. Tsusaka and S. Fujikawa: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 996 (2000).