

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

論文題目：

RF-MBE 法による YSZ(001)基板上  
立方晶 InN 及び InGaN の作製と評価

指導教員：尾鍋 研太郎 教授

学籍番号：086044

氏名：中村 桂土

平成 22 年 1 月

## 目次

### 第 1 章 序論

1.1 III 族窒化物半導体 .....	1
1.2 InN の現状 .....	2
1.3 立方晶 III 族窒化物半導体とその問題点 .....	4
1.4 本研究の目的 .....	6
1.5 本論文の構成 .....	6

### 第 2 章 実験方法と評価方法

2.1 分子線エピタキシー法 .....	7
2.2 反射高エネルギー電子線回折 .....	11
2.3 ノマルスキー型微分干渉顕微鏡 .....	15
2.4 走査型電子顕微鏡 .....	16
2.5 原子間力顕微鏡 .....	18
2.6 X 線回折法 .....	19

### 第 3 章 YSZ(001)基板上の InN 成長と評価

3.1 成長準備の詳細 .....	24
3.2 成長条件 .....	30
3.3 ノマルスキー型微分干渉顕微鏡観察 .....	31
3.4 SEM 観察 .....	34
3.5 AFM 観察 .....	36
3.6 RHEED 観察 .....	39
3.7 X 線回折測定 .....	41
3.7.1 $2\theta - \omega$ スキャン測定 .....	41
3.7.2 $\omega$ スキャン測定 .....	44
3.7.3 $\phi$ スキャン測定 .....	46
3.7.4 逆格子マッピング測定 .....	48

### 第 4 章 YSZ(001)基板上の InGaN 成長と評価

4.1 成長条件 .....	58
4.2 ノマルスキー型微分干渉顕微鏡観察 .....	59
4.3 SEM 観察 .....	60
4.4 AFM 観察 .....	61
4.5 X 線回折測定 .....	64
4.5.1 $2\theta - \omega$ スキャン測定 .....	64
4.5.2 $\omega$ スキャン測定 .....	67

4.5.3 逆格子マッピング測定 .....	69
第 5 章 総括 .....	74
参考文献 .....	76
謝辞 .....	79

# 第 1 章 序論

本章ではまず III-V 族窒化物半導体について紹介し、さらに本研究がとくに対象とした立方晶 III 族窒化物半導体について述べ、本研究の目的および本論文の構成について述べる。

## 1.1 III 族窒化物半導体

近年、社会の情報化が急激に進み、インターネットやイントラネット、移動通信などの需要が急増している。社会の情報化が進むにつれ、より高速のアクセスへの要求が強まっており、この情報化社会を支える代表的なインフラ技術に、光通信技術がある。しかし、Si や GaAs、InP などの III-V 族化合物半導体を材料としたデバイスでは高速・高出力動作に限界がある。今後も、光ファイバーを用いた通信の大容量化や高速化への要求は続くと考えられ、今以上の高速・高出力動作、高温動作特性の良いデバイス材料開発が進められている。そのような中、次世代のデバイス材料として期待されるものの一つに III 族窒化物半導体がある。

III 族窒化物半導体は元素周期表の III 族に含まれる元素と V 族に含まれる N との化合物である。一般的には B、Al、Ga、In と N との化合物である BN、AlN、GaN、InN が二元系の III 族窒化物である。なお、AlN、GaN、InN（バンドギャップエネルギーはそれぞれおよそ 6.2 eV、3.4 eV、0.63 eV（全て六方晶における実験値））の材料は InGaN、AlGaN という混晶半導体を作製することによって、深紫外、可視、赤外の受光ないし発光素子への応用が期待されている。

III 族窒化物半導体のなかでも、GaN は実現が待ち望まれていた青色発光ダイオードに応用可能な禁制帯幅を持つため、高品質の結晶の成長を目指した研究が盛んになされてきた。

GaN は、高融点(>2000°C)かつ窒素の平衡蒸気圧が高く、平衡系の成長方法では作製が困難であった。しかし 1986 年、Amano らがサファイア ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 基板上に有機金属気相成長 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) 法により、GaN を成長させる際に、AlN 低温堆積緩衝層を挿入することにより、電氣的・光学的特性が飛躍的に向上した GaN 薄膜が初めて実現し、またこれが一般的な III 族窒化物半導体混晶にも応用できることを発見した[1]。それ以来、研究例は増加し、1989 年に Amano、Akasaki らによって GaN 系半導体で初めて pn 接合型発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED) が実現された[2]。又、90 年代に入って InGaN を発光層に用いた高輝度青色 LED が世界で初めて商品化された[3]。現在も GaN 系デバイスの研究開発は盛んに行われており、LED では、発光色も緑色、黄色、赤色そして紫外にまで広がり、白色 LED への応用が期待されている[4-5]。この白色発光を目指すことで現在用いられている蛍光灯と比較し低消費電力の照明装置などへの応用が試みられている[6]。

また近年 AlGaN、AlN による青紫色、遠紫外域の LED、LD (Laser Diode: LD) が注目を集めており、特に 2006 年に Taniyasu らにより始めて発光波長 210nm の AlN LED が報告された[7]。

また窒化物半導体は Si や GaAs などの半導体と比べて、物理的、化学的に安定であるため、高電圧下で使用するようなパワーデバイス向けの電子材料としても応用が期待されており、現在では、高周波動作の限界である遮断周波数にして 100GHz を超える FET が実現されている[8]。



また、従来の GaAs などに代表される III-V 化合物半導体のようにヒ素やリンといった人体または環境に対して有害な物質が含まれていないため、環境負荷が少ない材料系としても注目に値する。

## 1.2 InN の現状

InN は GaN、AlN 等の他の窒化物と比較しても窒素の平衡蒸気圧が高く(図 1.1) [9][10]、600°C 程度の低温で In と N に解離するため、NH<sub>3</sub> といった窒素原料の反応性の高い高温での成長が困難であった。

InN の成長をいち早く手がけた例として、1980 年代、Tansley らがガラス基板上にスパッタリング法を用いた例がある[11]。Tansley らは、スパッタリング法を用いて 10~30 nm の多結晶 InN をガラス基板上に成長し、その光吸収スペクトルの測定によりバンドギャップとして 1.9 eV という値を報告し、その値は長年信じられていた。

しかし、2002 年に、窒素原料として原子状窒素を基板へ直接供給する RF-MBE 法を結晶成長法として用いることで、InN の結晶品質の飛躍的な向上に成功した。この高結晶品質の InN の光吸収測定により、そのバンドギャップが 1eV 以下と、従来信じられていた値よりも低エネルギー側であるとする報告がなされ[12]、以後同様の報告が続いた[13][14]ことから、InN のバンドギャップが見直される動きが広まった。

一方で Tansley らにより作製された InN 結晶には、ガラス基板中の酸素が混入し、酸化物の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と窒化物の InN の混合物であったため 1.9eV という大きく誤った値が報告されたと考えられるようになった[15][16]。また、結晶成長技術の向上により、エネルギーバンドギャップは約 0.63eV と過去に報告された 1.89eV と異なることが分かり[17]、第一原理計算を用いた理論計算によっても確認出来たため[18][19]現在ではこの値が主流となっている。

この様に InN の基本的な物性値であるバンドギャップエネルギーが 0.63eV ( $\lambda \approx 2000\text{nm}$ )程度と修正されたことで、窒化物半導体の光デバイスとしての応用範囲は可視・紫外領域だけでなく近赤外領域まで広がり、InN は光通信波長帯デバイス材料としての応用が可能であると分かってきた。このことから、InN と Ga を組み合わせた InGaN の作製から、特に光伝送損失が最少である 1.55  $\mu\text{m}$  帯の光ファイバー通信波長用の光源としての応用も視野に入れられている。InN はこれら光デバイスとしてだけでなく、表 1.1 に示す通り AlN、GaN と比べて、有効質量が小さく[9]、絶縁破壊電圧が高く[20][21]、キャリア移動度[22]、キャリア飽和速度が GaN、AlN そして GaAs の値の 2 倍もしくはそれ以上であることが理論的に予測されており[20][23][24]、パワー MOSFET といった高パワー動作の電子デバイス用材料としても有望視されている。

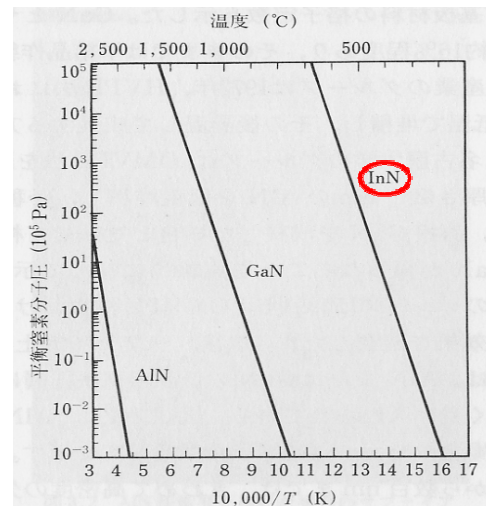


図 1.1 III族窒化物半導体の窒素原子の平衡蒸気圧<sup>[9]</sup>

今日も InN の結晶成長法として MBE 法[25][26][27]の他、MOVPE 法[28][29][30]、HVPE 法[31] による結晶成長が試みられているが、成長可能な上限温度が低いため MOVPE 法や HVPE 法では 原料の高い分解効率が得られにくく、原子状窒素を窒素原料として供給する MBE 法と比較して高 品質な結晶作製が困難な現状がある。

表 1.1 III族窒化物半導体の一般的性質 注) 有効質量は電子の静止質量  $m_0$  を単位としている。

材料	格子定数(Å)	立方晶 GaN に対す る格子不整合(%)	立方晶 InN に対す る格子不整合(%)	立方晶 AlN に対す る格子不整合(%)	バンドギャップ エネルギー (300K,実験値) (eV)
c-GaN	4.503[32]	—	+9.4	+2.4	3.302[20]
c-InN	4.98[20]	-9.4	—	+11.6	0.46[34]
c-AlN	4.38[33]	-2.4	-11.6	—	5.34[20]
w-GaN	a=3.1892[20] c=5.185[9]	—	—	—	3.39[20]
w-InN	a=3.548[20] c=5.760[9]	—	—	—	0.63[20]
w-AlN	a=3.112[20] c=4.982[20]	—	—	—	6.2[20]
Si	5.43[9]	-16.9	-8.287	-19.0	1.11[21]
GaAs	5.6533[20]	-20.2	-11.91	-22.1	1.43[21]
	融点 (°C)	絶縁破壊電圧 ( $10^6$ V/cm)	飽和電子速度 ( $10^7$ cm/s)	電子移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	電子有効質量
c-GaN	—	—	—	—	—
c-InN	—	—	—	—	—
c-AlN	—	—	—	—	—
w-GaN	2500[35]	4.0	2.7	1000	0.23(me $\perp$ ) 0.20(me//)
w-InN	1373[9]	2.0	3.0	2700	0.10(me $\perp$ ) 0.11(me//)
w-AlN	3273[9]	—	2.0	—	0.25(me $\perp$ ) 0.33(me//)
Si	1415[21]	0.4	1.0	1500	0.98(me $\perp$ ) 0.19(me//)
GaAs	1280[21]	0.5	2.0	8500	0.067(me $\perp$ )

### 1.3 立方晶 III 族窒化物半導体とその問題点

次に本研究でとくに着目している窒化物半導体の結晶構造に関して述べる。

InN、GaN、AlN などの III 族窒化物半導体は、結晶構造として安定相であるウルツ鉱型構造（六方晶）と準安定相である閃亜鉛鉱型構造（立方晶）をとることが知られている。両者の違いは、第三近接の異種原子に注目したとき、六方晶の[0001]方向と立方晶の[111]方向を軸にして相対的に 60 度回転している点である。

イオン結合性が共有結合性に比べて弱い場合には、第三近接異種原子同士がより遠い閃亜鉛鉱型をとり、イオン結合性がより強い結晶では異種原子同士が引き合い、第三近接異種原子の距離がより近くなるウルツ鉱型をとる。

現在の LED、レーザーダイオード等の III 族窒化物半導体デバイスに用いられているのは安定相であるウルツ鉱型構造が用いられている。

一方、立方晶窒化物半導体には応用上のメリットとして以下の点が挙げられる。

(1) 立方晶構造は六方晶よりも高い対称性のため、キャリアに対する音響フォノン及び極性光学フォノン散乱等のフォノン散乱の影響が小さくなり[36]、特に GaN の場合、有効質量も多少小さな値を取ると考えられているため、高電界領域でのキャリア移動度・ドリフト飽和速度が大きくなると考えられている[37][38][39]。

このため、高速動作(高電子移動度・高ドリフト飽和速度)が要求される電子デバイス用材料として適している[36] (例：HEMT)。

又、結晶構造の対称性の高さから不純物ドーピングが行いやすいと考えられていることから、ドーピング特性に優れるなどの利点を有すると期待される[40]。

(2) 立方晶結晶構造の対称性からその(110)面のようなへき開面により平行な端面を形成することができ、レーザーダイオードの共振器ミラーとして利用できるためレーザーダイオードの共振器構造を作製しやすいことなどが挙げられ、光学デバイスとしての応用が期待されている。

(3) 六方晶構造を有する基板の(0001)面で成長し、ヘテロ接合を形成すると、ウルツ鉱構造の持つイオン性の強さ、結晶対称性の低さから、歪みが生じて c 軸方向([0001]に平行)にピエゾ電界が発生する。これに伴い電子と正孔が井戸に垂直方向で逆向きに分離され、量子閉じ込めシュタルク効果(Quantum Confined Stark Effect : QCSE)と呼ばれる現象（長波長化）が起こる。この結果、再結合確率が低下するため量子状態に大きな影響を与えてしまう。

一方で、立方晶の(001)面は無極性であるためにこのような内部電場は生じない。このように自発分極やピエゾ分極が発生しないことにより、量子構造での発光による電子・正孔再結合効率が向上する。

(4) とくに立方晶 InN はエネルギーバンドギャップの値が III 族窒化物半導体の中で最も低い値 (実験値 : 約 0.46eV [34]、計算値 : 0.59eV[41]) を取る事が知られており、六方晶 InN よりも赤外領域での発光材料として用いることが出来る。

立方晶構造窒化物半導体の応用だけでなく、立方晶 III 族窒化物の電気伝導特性、光学特性および構造特性などの物性は表 1.1 から分かるように解明されていないところが多く、研究例の豊富な六方晶からではなく、基礎物性や結晶成長を立方晶 InN から調べるという動機もある。

このように、応用上の利点を有する立方晶窒化物であるが、高品質立方晶 InN の実現には前項で述べた平衡蒸気圧の問題点だけでなく他にも解決しなければならない問題点が存在する。

最も重要な問題点に六方晶相の混入が考えられる。InN の閃亜鉛鉱型構造とウルツ鉱型の凝集エネルギー差は第一原理計算の理論計算により 11.5meV/atom 程度と小さいために構造変換がおきやすく [42]、準安定相として閃亜鉛鉱型の六方晶 AlN, GaN, InN が存在しうる。このため、結晶成長基板と立方晶の格子定数(化合物の原子間距離)に差がある場合、格子定数をそろえようと成長膜に歪み(基板より格子定数が大きい場合は圧縮歪み、小さい場合は引っ張り歪み)が生じる。成長膜の格子定数は基板のものと同等になるように成長(コヒーレント成長)していくが、臨界膜厚を超えるとコヒーレントに成長しなくなるため、基板と成長膜の格子定数差をなくそうとミスフィット転位を導入して安定化を図ろうとする。これに伴い結晶表面が荒れ、立方晶(111)面のファセット(屋根型の粗面)を形成してしまい、この面と六方晶(0001)面は、面間隔は異なるが面内の原子配列は同じことから、この面に c 軸を配向させた六方晶が混入してしまう (図 1.2)。

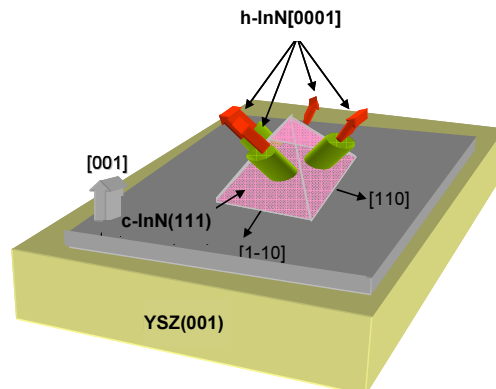


図 1.2 六方晶相の混入形態

従って、結晶成長の条件によっては、ウルツ鉱型の六方晶 InN(hexagonal InN: h-InN)と閃亜鉛鉱型構造の立方晶 InN(cubic InN: c-InN)が混在することが起こりうる。このため、高品質立方晶 InN の実現には、六方晶の混入を抑制するような適切な結晶成長条件が必要不可欠である。

これまでの立方晶 InN に関する研究例として、V. Cimalla による RF-MBE 法による R 面サファイア上への成長[43]、Q. Z. Xin ら、中村らによる RF-MBE 法による GaAs(001)基板への成長[44] [45]、Nishida による RF-MBE 法による 3C-SiC 上への成長[46]が報告されているが何れも立方晶相純度や、結晶配向性が低いため、単結晶薄膜として十分な構造特性を有しているものでない。

このように高結晶品質の実現が困難である立方晶 InN であるが、最近の研究では、岩橋らによ

る RF-MBE 法による GaN 中間層を用いた MgO(001)基板への成長により、95%と高い立方晶相純度を持つ InN の作製に成功したことが報告されている[47]ことから、成長条件の最適化を図ることで高結晶品質の InN の作製の実現も可能であると考えられる。

本研究では、ファセット形成といった問題点を解決する為に、格子不整合度が比較的小さい YSZ 基板の使用と成長条件・プロセスの最適化でさらなる結晶品質の高い立方晶 InN の実現も可能であると考えられる。

また、立方晶 InGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub> に関する研究例として、Cho, D らによる低エネルギー集束イオンビーム法による GaAs(001)基板への成長[48]、J.Chr. Holst ら、E. Silveira らによる RF-MBE 法による GaAs(001) 基板への成長[49][50]、秩父らによる RF-MBE 法による 3C-SiC 上への成長[51]が報告されているが、何れも高 Ga 濃度の立方晶 InGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub> に関する研究であり、c-InN に少量の Ga を添加した高 In 濃度 c-InGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の結晶成長・物性評価に関する研究例はほとんどない。本研究では YSZ 基板を使用する事で高 In 濃度立方晶 InGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の作製と評価を行い、高結晶品質の立方晶 InGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub> を得ることも目的としている。

## 1.4 本研究の目的

以上の背景から、本研究の目的は構造特性の向上を目指す為、RF-MBE 法による c-InN および高 In 濃度 c-InGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の結晶成長を試み、成長条件の変化が構造的特性に与える影響を系統的に評価することである。

## 1.5 本論文の構成

本論文は以下の全 5 章で構成されている。

第 1 章：本研究の背景と目的について説明する。

第 2 章：本研究で用いた結晶成長法である RF-MBE 法や、表面観察に用いたノマルスキー型微分干渉顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、構造評価方法として用いた反射高エネルギー電子線回折(RHEED)、X 線回折測定に関して述べる。

第 3 章：c-InN の構造特性の向上を目的に、RF-MBE 法により YSZ(001)基板上に c-InN を作製し、成長温度および窒素流量が表面および構造特性に与える影響について各種評価の結果と考察について述べる。

第 4 章：c-InN に Ga を添加することにより、ワイドギャップ化を狙い、RF-MBE 法により YSZ(001) 基板上に c-InGa<sub>2</sub>N<sub>3</sub> を作製し、Ga の添加量および成長温度が表面および構造特性に与える影響について表面観察および構造評価の結果と考察について述べる。

第 5 章：結論として本研究の総括を述べる。

## 第2章 実験方法と評価方法

### 2.1 分子線エピタキシー法<sup>[9][52]</sup>

#### 2-1-1 背景

化合物半導体の結晶成長技術としては、古くから液相成長法やハライド輸送法などが用いられてきたが、超格子作製などに要求される半導体薄膜積層のためには、優れた組成制御性や膜厚制御性が必要になりこれらの方法では限界があった。1960年代後半に真空蒸着法の一つである三温度法を改良した MBE (Molecular Beam Epitaxy : MBE) 法が開発され半導体薄膜技術は劇的に向上した。MBE は、超高真空中で成長させようとする結晶原料(固体金属原料)をクヌーセンセルというルツボの中で加熱し、各元素の蒸発分子を分子線状にして、加熱した基板表面に照射することでエピタキシャル成長させる真空蒸着法の一つである。この MBE 法の出現により量子井戸レーザーや HEMT (高電子移動度トランジスタ) のような高機能光、電子デバイスが初めて開発可能になった。これは、半導体薄膜積層技術として MBE を眺めた場合、次のような特徴をもつからである。

[1]  $10^{-9} \sim 10^{-10}$  Torr 以下 ( $\sim 10^{-9}$  Pa 程度) の超高真空中で成長を行うため、残留ガスが少なく基板最表面への不純物の付着が非常に少なく、高純度のエピタキシャル結晶を作製することができる。また、有機金属気相成長法よりも成長速度を小さくでき、これにより数 Å オーダー(単原子層オーダー)で成長膜厚を制御することも可能であり、超格子構造や多重量子井戸、2 次元電子ガス系といった急峻なヘテロ界面を必要とする構造の作製に適している。

[2] 熱平衡状態で原料供給を行う MOCVD 法よりも成長温度を低くできるので、熱拡散が抑えられるため、原子層オーダーの急峻な組成、ドーピング濃度のプロファイルを作ることができる。また、成長が非平衡状態で行われるため、従来の方法では成長が困難であった非平衡物質も成長できる可能性がある。

[3] 各々のクヌーセンセル及び RF プラズマ室素源と基板との間(分子線セルの前面)に設けたシャッターの開閉を成長作業中でも任意に切り替えることができるので分子線の供給(成長)の開始、停止を瞬時に行えるため、原子スケールで急峻な組成変化や不純物濃度分布が形成できる。

[4] 超高真空中での結晶成長であるため、RHEED 等の表面分析技術により成長中の結晶表面のその場(in-situ)観察が可能であり、その結果を成長制御にフィードバックすることができる。

1980 年代に入ってから多くの研究者が MBE 法に取り組むようになった。とくに低温成長が可能であるため、この MBE の大きな利点に多くの研究者が飛びついたのである。

また、歴史的には GaAs を中心とした III-V 族化合物半導体を中心に研究が行われていたが、今日ではその対象が IV 族元素半導体、II-VI 族化合物半導体等多岐に渡っている。

なお、MBE 法は原料の供給方法により、全て固体ソースを用いるもの、一部の供給源として窒素ラジカルを用いるもの、すべての供給源をガスとするものなど、様々なバリエーションの MBE に分けられるが、ここでは、一部の供給源として窒素ラジカルを用いた固体ソース MBE だけを説明する。

## 2-1-2 MBE 装置構成

本研究で使用した、分子線エピタキシー装置 (ULVAC MBC-1000S) の構成図を図 2.1 に示す。なお、高周波プラズマ装置によってプラズマ化された原子状の窒素を供給しているため、とくに RF-MBE 法と呼ばれる。装置は準備室と成長室からなる。準備室と成長室はゲートバルブで仕切られていて、基板を搬入、搬出する時には準備室を経由することで成長室内への大気の流れを防ぎ、成長室内の圧力を超高真空に保つことができる。アイドリング状態での真空度は準備室で  $10^{-6}$  Pa、成長室で  $10^{-8}$  Pa であり、成長室の最高到達圧は  $10^{-9}$  Pa の超高真空を保つことが可能である。

この超高真空内で結晶成長するのが MBE の特徴である。従って、通常の真空蒸着法とは

- (1) 結晶の表面が原子スケールで常に清浄に保たれた状態で成長が行われる。
- (2) 原料の分子が蒸発して他の分子と衝突するまでの平均自由行程が非常に大きいので、この分子はビーム状に直進する。そのためビームの強度を精度良く制御できる。

等の点が異なる。また、この真空度はピラニ真空計、電離真空計で計測している。

また、成長室の排気系はロータリーポンプ (Rotary Pump : RP)、ターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump : TMP)、チタンゲッターポンプ (Titanium Getter Pump : TGP)、イオンポンプ (Ion Pump : IP) の 4 種類である。

ロータリーポンプは、偏心した回転軸を持つローターが回転することによって油で気体を排気するポンプである。大気圧から使用できるため、粗引きに使われることが多い。到達圧力は  $10^{-3}$  Pa 程度である。

ターボ分子ポンプは、約 10000rpm で高速回転するファンで気体分子をはじき、気体を排気するポンプである。構造から排気された気体がチャンバーに戻ることはない。これにより、準備室内の到達圧力は  $10^{-5} \sim 10^{-7}$  Pa 台に達する。

チタンゲッターポンプはチタン製のフィラメントを電気加熱して、チタン原子の清浄な蒸着膜を作ることで化学的に活性な気体分子を吸着する真空装置である。イオン化したチタン原子が気相中の不純物を吸着することで排気を行う。

イオンポンプの原理は、チタン製の陰極と陽極間に高電圧を生じさせ、両極間において気体分子と電子が衝突解離しイオン化したものを陰極のチタンに衝突させる。そして、イオン化した気体が陰極で吸着すると共に、チタン電極表面がスパッタリングされることで放出されたチタン原子が気体分子を吸着することで排気する。イオンポンプは、チタンゲッターポンプと異なり化学的に不活性の気体も排気できることがメリットである。

なお、準備室の排気系にはロータリーポンプとターボ分子ポンプを、成長室の排気には上記 4 種のポンプを使用している。

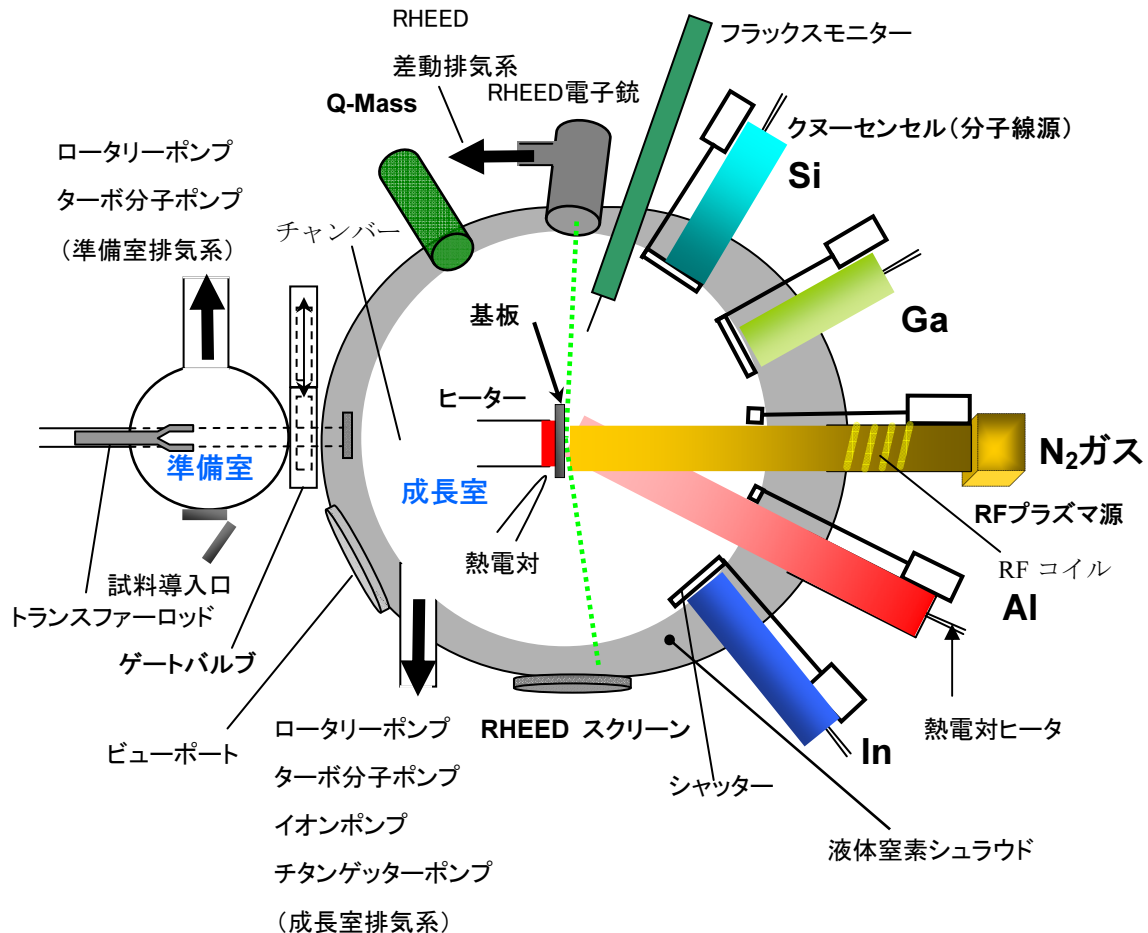


図 2.1 MBE 装置の模式図

また、結晶成長の起こる成長室内の近傍や分子線セル周りの真空度を上げるため、結晶成長時には成長室の外壁と内壁の間にあるシュラウドに液体窒素を導入して冷却している。背圧を低く保つことにより、成長室内の  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等の不純物分子は内壁に吸着され、基板に残留不純物が混入することを抑制している。

このチャンバー内に存在する不純物の残留ガスは四重極質量分析器(Quadrupole Mass Analyzer : Q-mass)によって測定される。四重極質量分析計とは、高周波、高電圧を 4 本の電極ロッドのうち、相対する 2 本のロッドにかけ、直流電圧  $V_1$  と交流電圧  $V_2 \cos \omega t$  の比が  $V_1 / V_2 = 0.1678$  を満たす時、荷電粒子が電極間を直進して、イオン計数器で検知する装置のことであり、成長室にどの質量の元素(分子)または化合物がどの程度の分圧・質量で成長室内に存在するかを知るために用いる。

また、本研究で用いた装置にはⅢ族供給源として、全部で 5 本のセルが装着されており、In、Al、As、Si、Ga の高純度Ⅲ族固体原料が充填されている。原料セルは一般的なクヌーセンセル(Knudsen-Cell : K-cell)であり、その内部のつばに原料が融液の状態で充填されている。各セルには圧縮空気で開閉を行うシャッターが取り付けられており、原子の供給を遮断することが出来る。本研究で用いたつばは昇温時の放出ガス量が比較的少ない PBN (Pyrolytic Boron Nitride) 製であり、使用前には 10 分程度のベーキングを行って脱ガス処理を施している。固体ソースの分



子線の強度は、蒸発源を入れたるつぼのヒーターの温度によって制御する。窒素の供給量は窒素ガスの流量と RF 出力によって制御する。Ⅲ族の供給量は K セル近くのフラックスモニターで圧力として測定している。なお、クヌーセンセルに充填されている半導体結晶材料のうち、本研究で用いるものは Ga、In の 2 種類である。結晶成長を行うときにはクヌーセンセルをヒーターで加熱して充填されている固体原料を蒸発させ、分子線状にして加熱基板に照射し、真空蒸着することで単結晶薄膜を成長させる。なお、クヌーセンセルは結晶成長を行っていない時にも不純物混入による汚染を防ぐために As を除くセルはヒーターで一定の温度 (400℃~500℃) に保たれている。

V 族供給源としては、アンモニアやジメチルヒドラジンも考えられるが、本研究では RF プラズマ窒素源を使用した。以下に本研究で用いた RF プラズマ源について述べる。

他の原料とは異なり窒素分子の解離エネルギーが大きく、分子の形では化学的に安定なため、そのままでは反応性が低く、単に窒素ガス (気体分子) を基板表面に直接照射供給するだけでは窒化物を成長することができない。このため、成長室に RF プラズマセルを装着し、窒素源として用い、セル内で高周波放電をすることによって、不活性である窒素分子の  $N_2$  ガスを解離させて化学的に反応性の高い原子状窒素 (窒素ラジカル) を作り出し基板に照射する。RF プラズマ装置を用いて、窒素ガスをプラズマ励起すると、原子状窒素(N)、分子状イオン( $N_2^+$ )、中性分子 (活性窒素) ( $N_2$ ) 等のイオン成分と非イオン成分の 2 種類のラジカル種が発生する。この中で原子状窒素が最も反応性が高く主に成長に寄与する。また、分子状イオンは結晶表面にダメージを与え、結晶欠陥を引き起こして結晶品質の低下を招くので、RF プラズマ窒素源放出口の両脇にイオン偏向電極を設け、基板結晶に分子状イオンが当たらないようにしている。これは、窒素プラズマの放射経路に垂直に高電界を印加して、窒素イオン成分のみの軌道を曲げて基板への入射を防ぐための工夫である。なお、本研究では窒素ガス流量の制御にはマスフローコントローラーを用いて 1.75 ~ 3.25sccm で変化させた。RF 出力は 300W、イオン偏向電極は 220V とした。また、V/Ⅲ供給比はV族の窒素流量を変化させることで調節した。

チャンバー内には、基本要素の他に結晶表面の状態や結晶性を観察するための反射高速電子線回折装置(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)が備わっており、結晶成長中の基板の表面状態をその場観察することが出来る。RHEED フィラメントの使用動作上限圧力は  $6.65 \times 10^{-4} \text{Pa}$  であるが、実際の RF プラズマ源を用いた成長過程の成長室内圧力はこれを上回る  $10^{-3} \text{Pa}$  オーダーになることもある。そのため、RP と TMP からなる RHEED 差動排気システムを電子銃フィラメント専用 to 設け、電子銃付近の圧力を  $10^{-6} \text{Pa}$  の高真空に定常的に保つことでこの問題を解消し、窒素を用いた結晶成長の過程においても RHEED でのその場観察を可能としている。

なお、本研究室の MBE 装置には基板回転機構が備わっており、これによって基板は 3 rpm 程度で面内回転し、温度均一性が保たれている。この場合、基板を接触加熱することは不可能であるが、基板をガリウムにより貼付したモリブデンプレートを用いたインコネル製ホルダーをタンタル製のプレートヒータによって輻射加熱することで基板を間接的に加熱している。

本研究では、以上の特徴を持った MBE 装置を用いて結晶成長を行う。

## 2.2 反射高エネルギー電子線回折<sup>[53]</sup>

### 2-2-1 RHEED の原理

反射高速電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED）は、真空中で電子銃を用いて 20keV に加速した電子線を、試料表面に対して  $\theta=1\sim 2^\circ$  の入射角で入射させて、試料表面で回折した電子線像を平板状の蛍光スクリーンに投影してその回折像を解析することにより試料表面の原子配列を観測・同定する評価法である。電子線の波長は  $\lambda=0.0867\text{\AA}$  と非常に短く、試料表面すれすれに入射させるため、表面の数原子層のみが回折に関与し、表面近傍の原子の配列や表面の平坦性を知ることができる。なお、電子線の加速電圧が 10 kV 以上のときを反射高エネルギー電子線回折と呼ぶ。

また、RHEED パターンに現れる線状輝線(ストリーク)間隔は格子間隔の逆数(試料の結晶構造の逆空間の情報)として現れるので、成長中のストリーク間隔の変化の様子をリアルタイムに測定することで、表面構造の変化が観察できる

また、分子線の供給に影響を与えないことが RHEED における利点である。図 2.2.1 に電子銃の概要を示す。

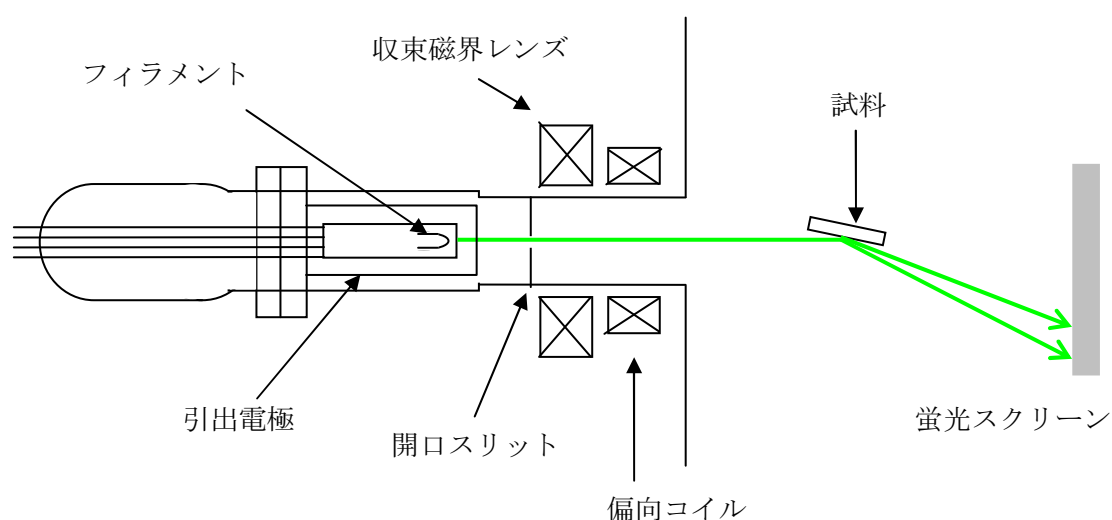


図 2.2.1 電子銃の概略図

次に、3次元格子での電子ビームの回折条件について考える（図 2.2.2 (a)）。回折条件は、入射ビームのベクトルを  $\mathbf{k}_0$ 、回折電子ビームのベクトルを  $\mathbf{k}_1$ 、逆格子ベクトルを  $\boldsymbol{\gamma}^*$  とするとラウエの式より

$$\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 = \boldsymbol{\gamma}^*$$

で表される。

RHEED では電子の入射角が浅いために、結晶表面は2次元格子として電子線に作用する。2次元格子の場合、結晶表面に対し垂直方向の次元に対して周期性が無いために、図 2.2.2 (b)に示すように結晶格子面に垂直な方向に伸びた1次元のロッド状になる。この逆格子ロッドとエバルト球（半径 $|\mathbf{k}_0|$ ）が交わる点がスクリーンに像となって現れてくる。

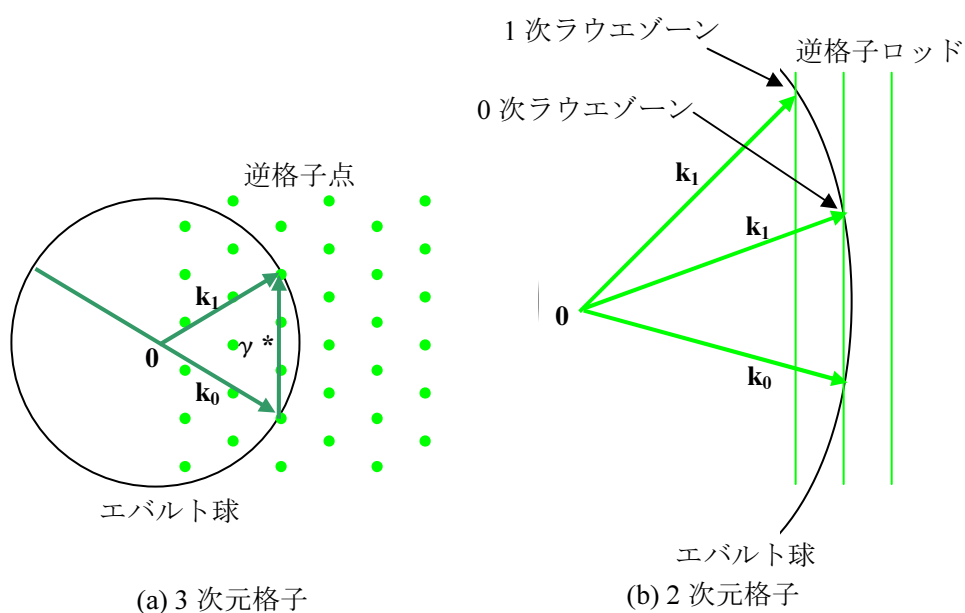


図 2.2.2 RHEED の回折条件

### 2-2-2 表面状態と回折パターン

表面状態と回折パターンの関係は、およそ以下のように 6 パターンに分類できる。表面に数原子層以上の凹凸がある場合、電子線は凸部を透過するため 3 次元的回折をおこし、回折パターンはスクリーン上にエwald球と逆格子点の交点かつ消滅則を満たしたスポット状になって現れる (図 2.2.3 (a))。逆に、原子層ステップが存在するような数原子層のオーダーで平坦な表面の RHEED 像は、表面の 2 次元結晶のみサンプリングしていることになる。このことから試料水平方向への単位構造の繰り返し数が少なくなり、散乱強度を表すラウエ関数の収束が悪くなるため、逆格子ロッドの半径が大きくなる。このため、エwald球と逆格子点の交点が長さを持つようになり、ストリーク状のパターンとなる (図 2.2.3 (c))。

その中間のやや荒れた表面では、スポットに線状の成分を含んだパターンとなる (図 2.2.3 (b))。表面にファセットができている場合は、ファセット面に対応した斜めのラインが現れる (図 2.2.3 (b-2))。また、表面にドロップレット(同じ原子同士が結合し合っ出来る金属)ができている場合はドロップレットによって電子線が散乱されるので、回折強度は弱くなる。

平坦性が高い表面の原子の未結合手 (ダングリングボンド) が組み換えられ、表面再構成が起きているとき、長周期の構造が回折像に反映され図 2.2.3 (d) のようなバルクに起因する回折線の間に回折線が現れるパターンが表れる。例えば、図 2.2.3 (d) の左図のように元の回折線の間隔の 2 分の 1 の間隔でストリークが存在する時、バルク結晶中の 2 倍の周期構造の表面再構成が起きている。

また、結晶の配向性 (面方位) が揃っていない多結晶の場合では、回折パターンは様々なパターンの重ね合わせや同心円状 (リング状) のパターンになる (図 2.2.3 (e))。

非結晶 (アモルファス) の場合、表面で散乱された電子線の不明瞭なパターンが得られ (図 2.2.3 (f))、このパターンはハローパターンと言われる。

以後、ミクロな視点から見てという意味で図 2.2.3 (c) のようなストリーク状の回折像が得られるような表面を「原子層レベルで平坦である」と表現し、図 2.2.3 (a) のようなスポット状の回折像が得られるような表面を「凹凸である」とか「荒れている」と表現することにする。

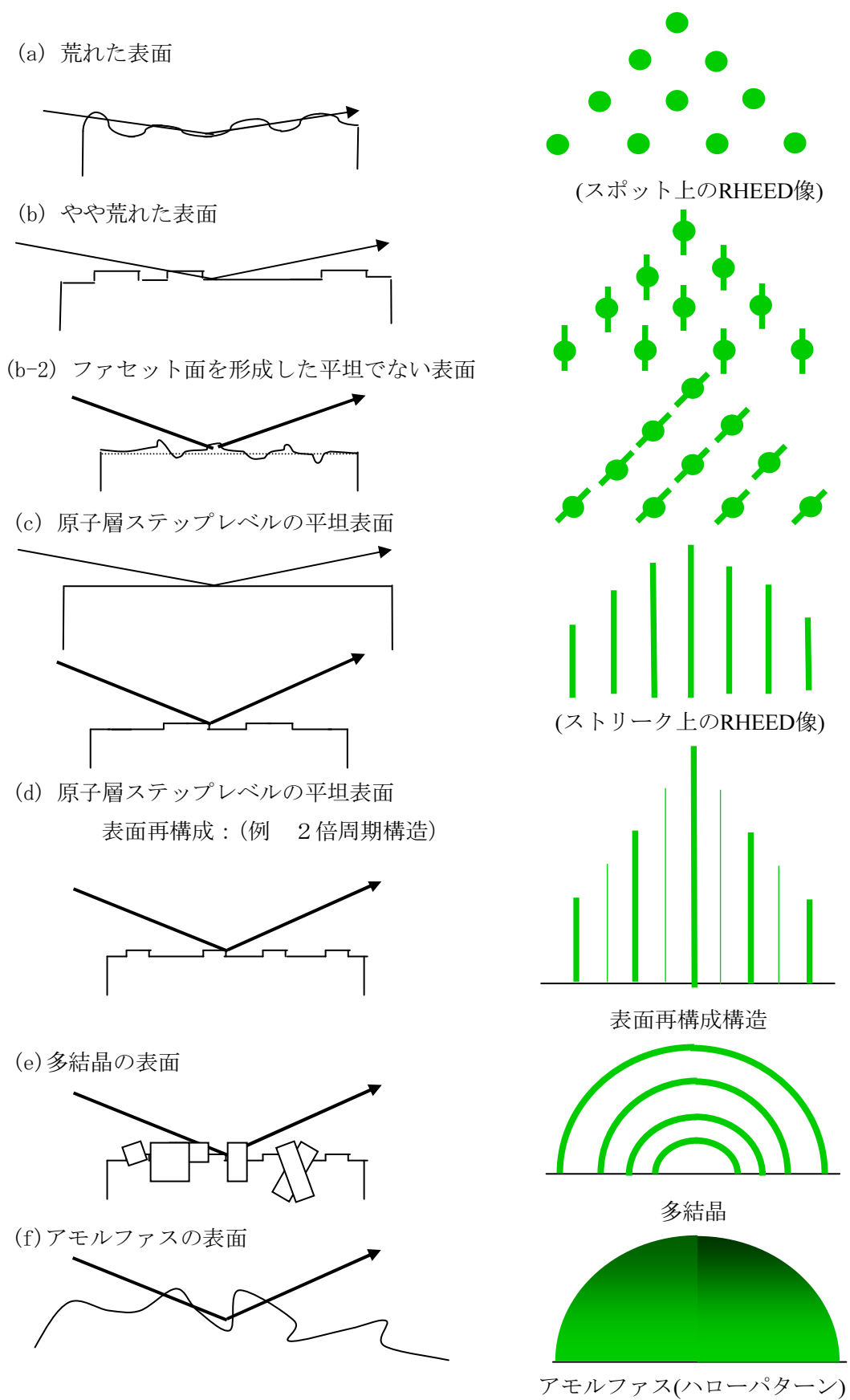


図2.2.3 結晶表面の違い(左)によるRHEEDの違い(右)

## 2.3 ノマルスキー型微分干渉顕微鏡<sup>[54]</sup>

ノマルスキー型微分干渉顕微鏡(Nomarski differential interference contrast microscope)とは位相差顕微鏡の一種で、光学顕微鏡に微分干渉装置を取付け、光の干渉現象を利用して試料の屈折率や厚み(高さ)の変化を干渉色の変化や明暗のコントラストに換えて観察できるようにしたもので、立体的に観察でき、明視野顕微鏡では観察出来ない透明な試料を観察するのに用いられる(図2.3)。光源からの光はポラライザーを通して直線偏光に換えられてコンデンサー側ノマルスキープリズム(ノマルスキープリズムとは水晶を2枚張り合わせたプリズムで、直線偏光を2つの波に分割する機能がある。発案者はウィリアム・ウォラストンであり、正確にはノマルスキー方式のウォラストンプリズムである)に入射し、入射光線はこの段階で偏光面が互いに直交した二つの光に分かれる。このノマルスキープリズムにより二つに分けられた光が再び交わる面に焦点面を一致させてコンデンサーレンズを置くと、僅かに横ずれした互いに平行な光が得られる。この平行光線を試料に照射するとその光路長は互いに異なり、この平行光線を再びノマルスキープリズムによって一つにすることで二つの波面を干渉させ、互いの光路差によって異なった干渉色を得る(位相差が生じる)。これにより、無色透明の試料もその像を彩色して明暗のあるレリーフのような像として観測することができるのである。

この他にもノマルスキー顕微鏡の特徴として

- ① 10 nm 程度の微小な凹凸を、立体感をもって表現できる。
  - ② 結晶表面を傷つけることなく、非接触で高倍率から低倍率まで観察できる。
  - ③ 相対的な高低差を干渉色によるコントラストで表現するため絶対的な高低差の判定が難しい。
- といった3点が挙げられる。

本研究では、結晶成長後の表面状態を観測するために用いた。なお、本研究ではNikon社製金属顕微鏡 ECRIPSE ME600P を使用した。

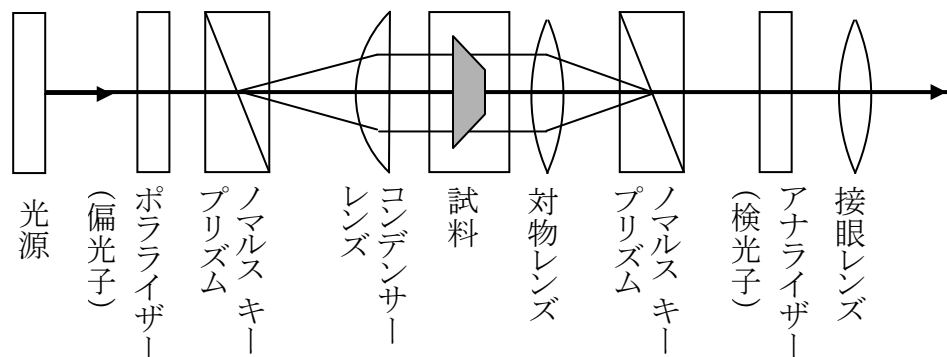


図2.3 微分干渉顕微鏡原理図

## 2.4 走査型電子顕微鏡<sup>[55]</sup>

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy : SEM)とは、低真空～中真空下において細く集束された高速の電子線を試料表面に電子線を走査しながら照射し、その電子線と試料表面近傍の原子との衝突により生じた2次電子を検出することで表面を観測する顕微鏡のことをいう。装置の概略を図2.4に示す。

電子銃から放出される電子線を陽極板によって数kV～数十kVで加速後、収束レンズによって軌道を変えて電子線を一点に収束させる。この集束した電子線を非点補正コイルによってレンズの非対称性を補正し、対物レンズによって最終的に電子プローブを得る。このプローブを走査コイルによって2次元的に試料表面を走査する。電子線が固体試料に入射すると試料を構成する原子と衝突して、エネルギーの大部分を熱として失う。しかし、その一部が試料構成原子を励起あるいは電離し、表面層あるいは内部でその物質の原子と衝突して散乱されたり、電子を励起あるいは電離させてエネルギーの大部分を熱として失ったりするなどの相互作用をする。その結果として、試料表面からの反射電子の生成(入射電子のエネルギーから約50eVまでのエネルギーを有する。)、二次電子の放出、オージェ電子の放出、CL光の放出、透過電子の放出、放出連続X線および特定X線などが起こる。その中で、試料から発生した二次電子は検出器に印加された20kV(通常SEM観察に用いられる加速電圧)の正の電圧に引かれて、検出器(シンチレータ)表面に塗布された蛍光面に衝突して光に変換され、この光は光電子倍增管(PMT)で増幅されて電気信号に変換される。この信号はさらに増幅されたあと観察用および撮影用のCRT(ブラウン管(Cathode Ray Tube))に供給され、CRT上では信号量の違いによりその輝度を変調することができる。試料表面上の電子プローブが位置する点と、CRT画面上の試料像に相当するCRT内の電子ビームの位置は常に完全に正しい相対関係が保たれるのでCRTの画面上に試料表面の拡大像を得ることができる。その際、二次電子は試料の傾斜角度によって放出率が異なり、傾斜角が大きいほど放出量も大きくなるので、試料表面の材質や凹凸などの形状の変化に伴い、発生する二次電子の量は異なるため、この検出される二次電子の量に応じたコントラストによって試料表面の拡大像がパソコンのモニターに描画されるのである。

この装置の加速電圧は数kVから20kVの範囲で変化できるために、観察倍率15倍～100000倍まで観測でき、分解能は30nmである。このことから光学顕微鏡よりも高倍率が可能であり、ノマルスキー顕微鏡よりもさらに微小領域での表面モフォロジーを観察できることが特長である(試料表面のmm～ $\mu\text{m}$ スケールの形状を画像化できる)。真空状態にはロータリーポンプの排気で保っており、到達圧力は $6.7 \times 10^{-2} \text{Pa}$ である。また、実際に明瞭なSEM像を得るためには、加速電圧、照射電流、フォーカスなどの調整が必要である。加速電圧を数十kVと高くした方が、電子プローブ径が数nmと小さくなり、一見解像度が上がるように思われる。しかし、そのために表面から深いところまで電子が入射し、その結果表面の情報の割合が少なくなり、試料表面構造のコントラストを得られにくくなる。とくに絶縁性基板の場合、試料のチャージアップも問題になってくる。チャージアップとは、不良導体の試料に直接電子線を照射すると負電荷を持つ電子が帯電し、二次電子の正常な放出を妨げることであり、像に異常なコントラストを生じたり、

画像を歪めたり移動させる等の現象を生じさせる。

本研究では、これらの問題を踏まえた上で定期的に徐電を行い、加速電圧は 20KV で主に倍率は 5000、10000、20000 倍で観察した。

なお、本研究において、表面 SEM 像ではドロップレットの有無や表面ストイキオメトリー条件の判断に用い、断面 SEM 像では InN と InGaN の膜厚を見積もるために用いた。今回使用した SEM は東京大学新領域創成科学科物質系専攻高木・谷口研究室所有の VE-7800(キーエンス)を使用した。

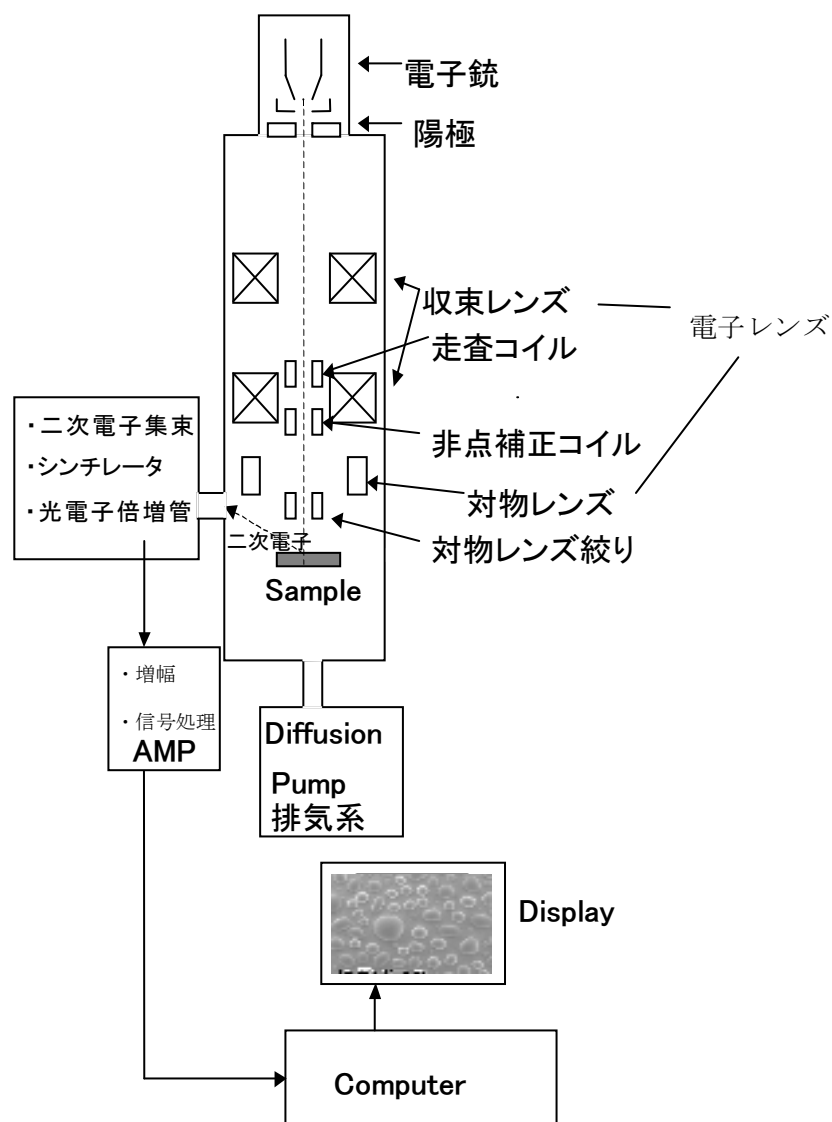


図 2.4 走査型電子顕微鏡の概略



## 2.5 原子間力顕微鏡<sup>[56] [57]</sup>

光学顕微鏡は光を利用しているため、光の波長の半分以下の物は観測できない。可視光の波長は  $0.4\sim0.7\mu\text{m}$  なので、約  $0.2\mu\text{m}$  が光学顕微鏡の分解能である。また、SEM の分解能は約  $30\text{nm}$  である。 $0.2\mu\text{m}$ 、 $30\text{nm}$  という大きさは原子の約  $100\sim1000$  倍であるため、光学顕微鏡で原子レベルの大きさを観測できない。そこで、原子レベルの大きさを観測するために原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM : 分解能は約  $2\text{\AA}$ ) を使用する必要がある。

AFM とは試料に近づけた探針とその試料原子に働く原子間力の強さから、試料の表面モフォロジーを観察する走査プローブ顕微鏡の一種であり、走査型トンネル顕微鏡のようにトンネル電流を利用せず、原子間力を利用しているため、導電性、セラミック、生体物質等の絶縁物や液体中、真空中、大気中においても測定が可能である。

AFM には、二つの測定方式があり、接触方式 (コンタクトモード・タッピングモード) と非接触方式がある。本研究では、接触方式を用いており、この接触方式は AFM の基本モードで、原子像等の高分解能の測定に用いられる。接触方式は分解能が高いが、試料表面が損傷するというデメリットがある。

接触方式は図 2.5 のように鋭い先端を持つ Si 単結晶の探針 ( $100\sim200\mu\text{m}$  程度の長さ) の先端と試料表面を軽く接触させることにより原子間力 (ファン・デル・ワールス力: この力は探針・試料間の原子間距離が両方の原子半径の和よりも大きいときに生じる弱い引力と、原子半径が接触し始めるときに生ずる急峻な斥力によるものであり、この原子間力には斥力と引力があり、一般的に斥力を用いて測定する方法が高い分解能が得られるために使われている) を検出し、カンチレバーに変位が生じ、カンチレバーがたわむ。このたわみ量 ( $Z$ ) が一定になるようにピエゾスキャナで試料台の  $Z$  方向の位置をフィードバック制御し、 $Z$  方向の情報を得る。そして、フィードバック制御しながら水平 ( $X$ 、 $Y$ ) に走査することで表面凹凸を画像化している。(この振幅は凹部分では大きくなり、凸部分では小さくなる) また、原子間力はカンチレバーのたわみ量で決まり、たわみ量はカンチレバー先端の深針に照射したレーザー光の反射光を 4 分割フォトダイオードに反射させて検出される。そしてこの反射光を一定に保つ、すなわち探針と試料の原子間力を一定に保つように電圧を試料の置かれた  $Z$  軸圧電素子に印加する。このことにより圧電素子 (ピエゾ素子) が上下に変化し (零位法)、段差の所で探針に段差と同じだけのたわみが生じ、その制御信号を検出することで表面凹凸や表面粗さの観察が可能となる。(三次元走査方法)

なお、本研究で用いた AFM は本研究室の SPA400-AFM を用いた。

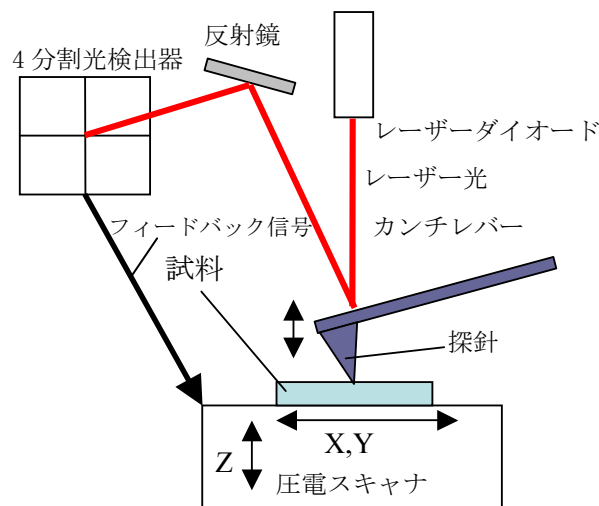


図 2.5 原子間力顕微鏡の概略

## 2.6 X 線回折法<sup>[54][58]</sup>

X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) とは X 線が結晶格子によって回折 (光波が障害物の裏側に回り込む現象) される現象であり、バルクや薄膜のサンプル表面に波長  $\lambda$  の X 線を照射して、サンプル表面部分の結晶粒子の面間隔 ( $d$ ) の格子面で、ブラッグの式 ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ) を満たすように回折された回折線の角度 ( $2\theta$ ) と強度を測定する(図 2.6.1)。

X 線回折装置は、X 線発生装置、ゴニオメーター、検出器からなる(図 2.6.1)。さらに、角度精度やエネルギー分解能の高い測定を行うためには、分光結晶を使い、入射 X 線の平行性や単色性を向上させる。X 線源には、加速電子の制動放射によりターゲット金属から発生する特性 X 線が使用される。したがって、一般的に利用可能な X 線波長は離散的となる。本研究では X 線源として銅 (Cu) をターゲットとして電子線を当てて出てくる特性 X 線 {CuK  $\alpha$  線 (CuK  $\alpha$  1 :  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  CuK  $\alpha$  2 :  $\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$ )} を用いて XRD 測定を行った。また、線質 (単色性) は特性線の自然幅で決まる。しかし、強度 (線量) は装置により幅がある。X 線発生装置の X 線強度は通常ターゲットへの照射電流で表され、本研究では 45kV、40mA で測定を行った。なお、試料回転機構 (ゴニオメーター) と検出器回転機構は、

0.0001° の高精度のスキャンが可能である。

このために、薄膜サンプルの表面から数 10nm レベルの浅い部分の測定が可能となる。基板結晶の情報が入らず薄膜そのものの解析ができる。

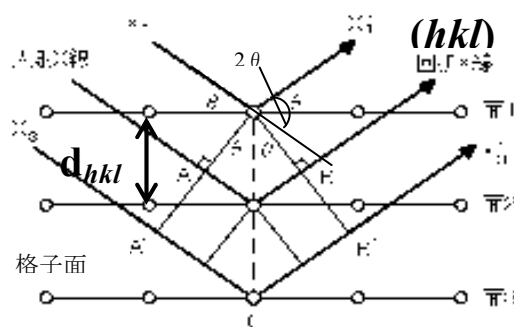


図 2.6.1 ブラッグの回折条件

また、本研究で用いた装置は、東京大学物性研究所先端分光研究部門の高橋研究室の高分解能 4 軸 X 線回折装置 X' Pert-MRD (PANalytical) を使用しており、その 4 回転軸は、

- + $\omega$  軸：入射 X 線とサンプル表面のなす角度（スキャン範囲： $0^\circ \sim 180^\circ$ ）
- + $2\theta$  軸：原子による X 線の散乱角度（入射 X 線と検出器のなす角度）（スキャン範囲： $0^\circ \sim 180^\circ$ ）
- + $\varphi$  軸：サンプル面内回転角度（スキャン範囲： $0^\circ \sim 360^\circ$ ）
- + $\psi$  軸： $\omega$  と  $2\theta$  軸で張られる散乱面に垂直な方向の煽り角度（スキャン範囲： $-90^\circ \sim +90^\circ$ ：基盤の法線が水平の時を基準）

となっており、軸数が多いことから各軸方位の設置を精密に行えることや、 $2\theta-\omega$  スキャン、 $\omega$  スキャン逆格子マッピング測定だけでなく、 $\varphi$  スキャン、 $\psi$  スキャン、ポールフィギュア等の測定も可能となることから利点が多い。

本研究では、X 線回折（XRD）法を用いて、作製した試料の同定、結晶品質（格子間隔の揺らぎ、結晶配向性）および逆格子マッピング測定による立方晶、六方晶の積分強度比から求めた立方晶の相純度を調べた。

なお、次のページに本研究で用いた各種モード（ $2\theta-\omega$  スキャン、 $\omega$  スキャン（ロッキングカーブ測定）、逆格子マッピング測定、 $\varphi$  スキャン）を述べる。

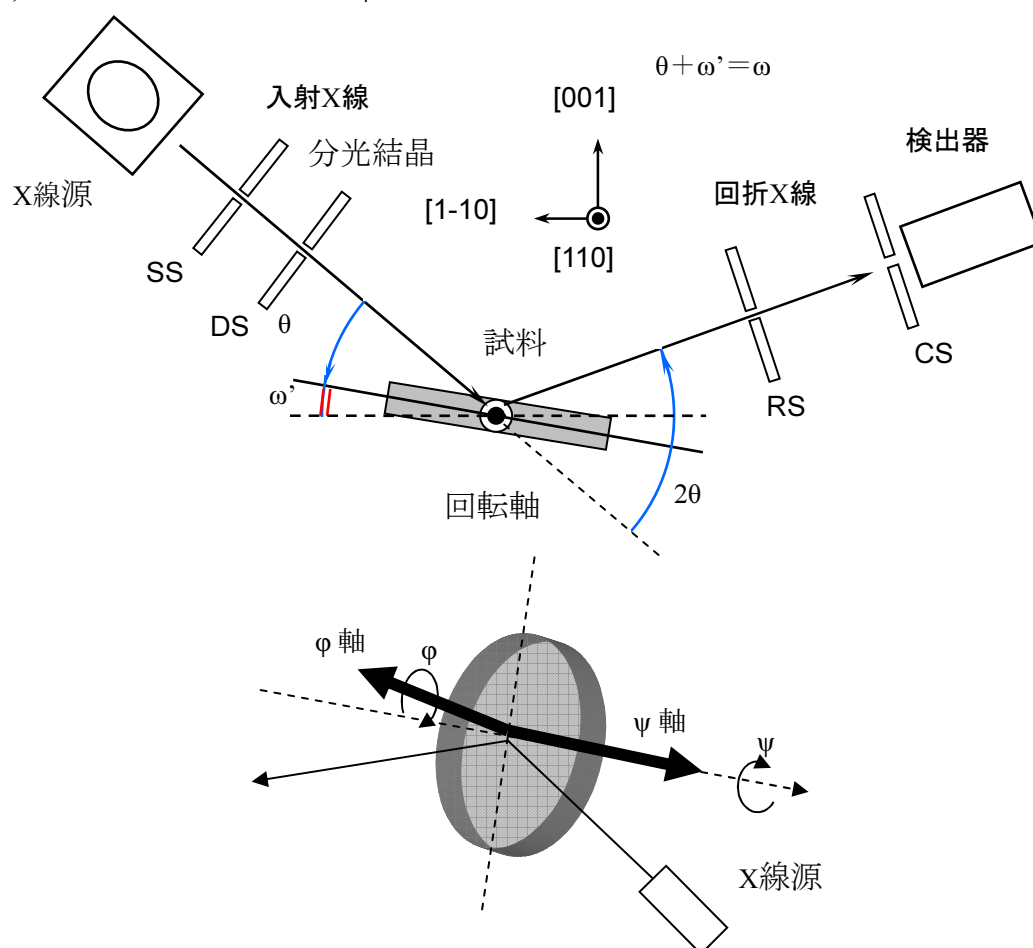


図 2.6.2 X 線回折測定の概略図（4 軸ディフラクトメータ、 $[1-10]$ 入射の場合）

i)  $2\theta$ - $\omega$  スキャン測定

$2\theta$ - $\omega$  測定は試料結晶の  $\omega$  回転と検出器の  $2\theta$  回転を等しく同時に行いながら、ブラッグの回折条件に合致した面間隔の回折強度を検出する測定方法である。この方法により、結晶の面方位が既知ならば、波長  $\lambda$  は既知であるため回折ピークの角度から格子面間隔 ( $\Delta 2\theta$ ) を検出することで格子定数を求めることができ、結晶の構成物質の同定や試料が混晶の場合には Vegard 則(後述)から組成比を求めることができる。また、回折ピークの半値幅から格子面間隔の揺らぎが測定でき、試料が混晶の場合、試料の組成揺らぎも評価できる。この場合、格子面間隔の揺らぎが減少するほど鋭いピークが観測され、 $\Delta 2\theta$  幅は狭くなる(図 2.6.3 (a) (b))。

ii)  $\omega$  スキャン測定(ロッピングカーブ測定)

$\omega$  スキャン測定は評価したい結晶面の面間隔  $d$  に対してブラッグの回折条件を満たすように  $2\theta$  を固定し、その後この角度を中心に入射 X 線に対する角度の  $\omega$  方向のみをわずかに正負に回転させてスキャンする方法である。 $2\theta$  を固定し、入射角と回折角を 1 つの面間隔に対応させているので、その回折ピークの角度や強度より検知したい薄膜の格子面の基板面からの傾き (成長方向の揺らぎ) を評価することができる。 $\omega$  測定から得られた  $\omega$  に対する X 線強度のグラフ (スペクトル) は  $\omega$  ロッキングカーブと呼ばれる。 $\omega$  ロッキングカーブの半値幅はその結晶面の結晶配向性に関係しており、結晶配向性が向上するほど鋭いピークが観測され、半値幅は狭くなる(図 2.6.3 (a) (c))。

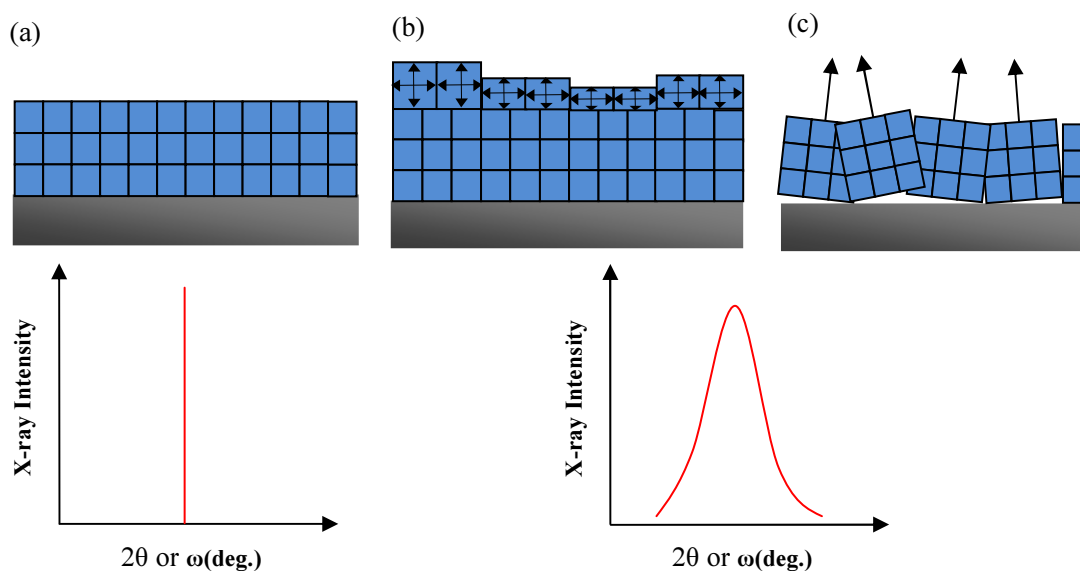


図 2.6.3  $2\theta$ - $\omega$  スキャンにおける格子面間隔の揺らぎ(b)  
 $\omega$  スキャンにおける結晶面の配向性の揺らぎ(c)

### iii) 逆格子マッピング測定

逆格子マッピング (Reciprocal Space Mapping :RSM) 測定とは 2 種類の測定を組み合わせる測定を行う方法である。例えば、 $2\theta-\omega$  と  $\omega$  スキャンを組み合わせる測定では、ブラッグの回折条件を満たす  $2\theta$  を中心にして、オフセット  $\omega''$  (図 2.6.2 参照) の値を断続的に変化させて、各オフセット  $\omega''$  ごとに  $2\theta-\omega$  スキャンを行なう方法である。横軸に  $2\theta$ 、縦軸に  $\omega''$  として回折強度を 3 次元的にプロットすることによって、エピタキシャル薄膜の場合、成長方向の格子定数の揺らぎ (混晶の場合は組成比の揺らぎ) と配向性に関する情報が同時に得られる。また、逆格子空間での X 線強度の積分値は、X 線を回折している結晶部分の体積に比例する。このことを利用すると、ひとつの結晶内に違った結晶構造が混在する場合、それぞれの結晶構造に対する体積比率を求めることもできる。結晶構造特有の回折面を用いれば、逆格子マップの中で異なった位置にピークがあるので、それぞれのピークの周りで X 線強度を積分すれば体積の比較ができる。本研究では、この特性を用いて、立方晶相純度を評価した。詳しい計算方法は第三章で述べる。

### iv) $\phi$ スキャン測定

上記三つの測定法は、 $2\theta$ 、 $\omega$  の二つの回転軸による測定であるが、 $\phi$  スキャン測定は図 2.6.4 に示すように、さらに  $\phi$  軸と  $\psi$  軸を回転軸とした 2 つ自由度を加えた四軸型の X 線回折測定法で行なわれる。 $\phi$  スキャンはある結晶面を指定し、検知器をその面の回折方向に固定しながら、 $\phi$  軸回りに回転しながらスキャンする方法である。 $\phi$  軸は試料をおくステージの中心から基板結晶面の法線方向の正の向きである。 $\psi$  軸は、入射 X 線と回折 X 線がなす面とステージ面の交線の方向で X 線源側を正の向きとした軸である。この四軸型 X 線回折装置によって、基板に対して平行でない面 (非対称面) からの回折測定が可能である。本研究では、測定したい非対称面のブラッグ条件を満たす  $2\theta$ 、 $\omega$ 、そして  $\psi$  をその非対称面と基板面とのなす角に設定し、 $\phi$  スキャンを行なって、試料結晶の基板面での結晶の配向方向における回転対称性を評価し、結晶構造の同定に利用した。

なお、本研究では  $\phi$  スキャン測定する際に基板と試料結晶の非対称面として (115) 面を用いた。この (115) 面を用いた理由は、他の結晶 (115) 面からの回折が立方晶 (002) 面よりも分離でき、エピタキシャル層からの回折ピークが判断しやすい、近くに六方晶に起因するピークがないなどの特徴をもつため、測定回折面として適しているからである。

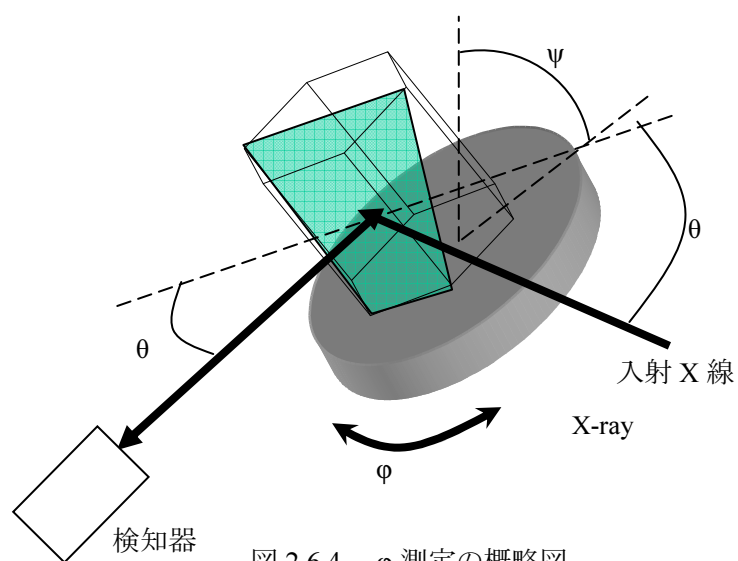


図 2.6.4  $\phi$  測定の概略図

・ベガード則について

混晶系においてその格子定数は、混晶を構成する元素の組成比に応じて線形に変化することが知られている。

つまり結晶 A、B の格子定数をそれぞれ  $a_1$ 、 $a_2$  とすると混晶  $A_xB_{1-x}$  において格子定数  $a_0$  は  $a_0 = a_1 x + a_2 (1-x)$

となる。この法則は多くの混晶において成立する。

上式から構成元素の分かっている混晶ではその格子定数から混晶組成比を求めることが可能である。本研究では  $2\theta-\omega$  スキャンと逆格子空間マッピングから得られた結果をこの法則を用いて InGaN の組成比を求めた。

## 第3章 YSZ(001)基板上の InN 成長と評価

本章ではまず YSZ(001)基板上に最も基本的な成長条件である成長温度と V/III 供給比として室素流量を変化させ c-InN 成長を試み、主に構造特性に与える影響を評価した結果を述べる。

### 3.1 成長準備の詳細

#### 3-1-1 YSZ 基板

本研究で基板結晶として用いたイットリア安定化ジルコニア( $(Y_2O_3)_x(ZrO_2)_{1-x}$  YSZ)結晶とは単斜晶系の酸化ジルコニウム(ジルコニア  $ZrO_2$ )に立方晶系の酸化イットリウム(イットリア  $Y_2O_3$ )を安定化剤として添加し ( $Zr^{4+}$ を  $Y^{3+}$ で置換)、2700℃程度の高温まで立方晶構造で安定化させた酸化物結晶である。ジルコニアは室温では単斜晶であり、温度上昇に伴い正方晶、及び立方晶へと結晶構造が相転移する。この相転移は体積変化を伴うため、焼結体は昇降温を繰り返すことによって亀裂が発生し、やがて破壊に至る。そこでジルコニアに酸化カルシウム(CaO)や酸化マグネシウム(MgO)、あるいは酸化イットリウムなどの希土類酸化物を安定化剤として固溶させると、構造中に酸素空孔 (Vacancy) が形成され、立方晶及び正方晶が室温でも安定となり、昇降温による破壊を抑制することができる(安定化)。安定化剤の中でも酸化イットリウムは素材そのものが高価であるが、結晶中で安定化剤が動きにくいので他の安定化剤と比べると「脱安定化」現象が起きにくいという特徴を持っている。

また、結晶構造として立方晶系の酸素空孔を持つ蛍石構造をとり(図 3.1.1)、c-InN に対する格子不整合度が-3.11%程度と GaAs 基板等、他の基板に比べて比較的小さいことが特徴である(表 3.1.1)。このため、六方晶の混入の原因となる立方晶の(111)ファセット面の形成を減らせると考えられる。また、高温でも安定であるために真空加熱クリーニングにおいて GaAs 基板に見られる基板損傷を生じないという特徴を持つ。これらのことから本研究では YSZ 基板を用いることで高結晶品質の立方晶 InN の作製が期待できる。

表 3.1.1 基板と立方晶 InN に対する格子不整合度の関係表

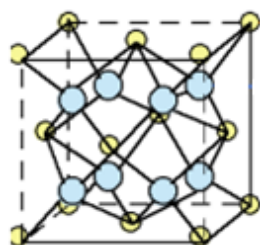


図 3.1.1 YSZ の結晶構造(蛍石構造)  
青玉が酸素原子、黄色玉が Zr or Y 原子

基板(面方位)	格子定数(Å)	立方晶InNに対する
		格子不整合度(%)
Si(001)	5.43	-8.29
GaAs(001)	5.65	-11.91
SiC(001)	4.36	+14.22
MgO(001)	4.21	+18.29
<b>YSZ(001)</b>	<b>5.14</b>	<b>-3.11</b>
InAs(001)	6.06	-17.80
AlAs(001)	5.66	-12.03
InP(001)	5.87	-15.15

### 3-1-2 基板の前処理

基板の前処理として YSZ(001)基板 (1cm×1cm, 厚さ 0.5 cm) を大気中で有機洗浄のみ施した。製品のままでは研磨工程にて付着した基板表面の重金属類および研磨傷等で基板の表面が物理的に傷ついて荒れている可能性があったり、表面に油脂等の汚れが付着していたりする可能性があるため、成長を行う際、この有機物を取り除いておかないと、不純物による結晶性の劣化（欠陥）の原因となってしまう。また、有機物を付着させたまま MBE 装置で成長を始めてしまうと、基板表面からこの有機物が飛散し、成長室の真空度の低下を引き起こしてしまう。そこで、実験を行なう前に、あらかじめ基板表面の化学洗浄（有機薬品洗浄）を行った。

成長に用いた YSZ 基板は、メタノール、アセトンの順に 5 分間、超音波洗浄したものをを用いた。以下にその手順を示す。

有機洗浄で用いた薬品のうち、アセトンはメタノールに比べると脱脂効果が強い薬品であるが、水には溶解せず、メタノールに溶解するため、アセトンでの洗浄前後にはメタノールを用いた。なお、本研究での結晶成長に用いる全ての基板に、この前処理を施した。

- 1 基板を入れたビーカーにメタノールを注いで回しながら振って、洗浄基板表面が大気に触れないようにメタノールを少し残して液を容器に捨て同じ操作を 2 回行う。
- 2 アセトンを注いで供洗いする。メタノールと同様の作業をして、同じ操作を 2 回行う。
- 3 5 分間超音波洗浄を行い、少し残して捨てる。
- 4 1 を繰り返す。ここではアセトンを完全に流すため 3 回行う。
- 5 ビーカーに再びメタノールを注ぎ、5 分間超音波洗浄を行い、少し残して捨てる。
- 6 再びメタノールをビーカーとピンセット(付着している不純物を洗浄)に注ぎ、基板を出す。
- 7 基板をピンセットでよく押さえながら高圧窒素ガスを用いて基板表面をブローする。
- 8 Ga ソルダを付けた基板ホルダーをヒーターに乗せ、基板を基板ホルダーに乗せる。Ga ソルダを基板ホルダーに付ける理由は後述する。
- 9 基板ホルダー上で高圧窒素ガスを用いて基板表面をブローし、基板を乾燥する。その後、基板が落ちないかどうかを反転させて調べる。
- 10 基板上に不純物が堆積しないように基板に乗せた基板ホルダーをケースの中に一旦しまい、準備室搬入の直前で開けて、MBE の準備室内に導入する。



### 3-1-3 基板の温度校正

ヒーターの出力値から算出される温度は、あくまで、ヒーターの温度であるため、そこから少し離れた基板ホルダーの温度や基板表面温度(成長温度)とは熱伝導を考慮すると異なる値となってしまう。そのため、ヒーターの出力値を成長温度として用いる場合、温度補正をする必要がある。本研究では、比較的溫度校正がしやすい GaAs 基板上の酸化膜脱離による温度校正法を用いた。基板の温度校正には GaAs(001)基板を用いた。図 3.1.2 の RHEED 像が示すように初め、基板の表面には非結晶構造を反映してハローパターンが観察できるが、昇温していくとスポット～ストリークパターンに変化していく。これは、基板搬送時に、大気に晒した時に GaAs 基板に付着した非晶質の酸化膜が脱離し、結晶基板の最表面が露出したためである。本研究では GaAs 基板は酸化膜脱離のパターンであるスポット～ストリークパターンが明瞭に観察できた温度を 580°C(本研究の場合、ヒーター出力は 43.5%)とし、その時のヒーター出力値を補正し、成長温度を算出した。この補正から成長温度 400°C の場合では、ヒーター出力値は 29.5%、成長温度 450°C の場合では、ヒーター出力値は 33.5%、成長温度 490°C の場合では、ヒーター出力値は 36.5%となった。

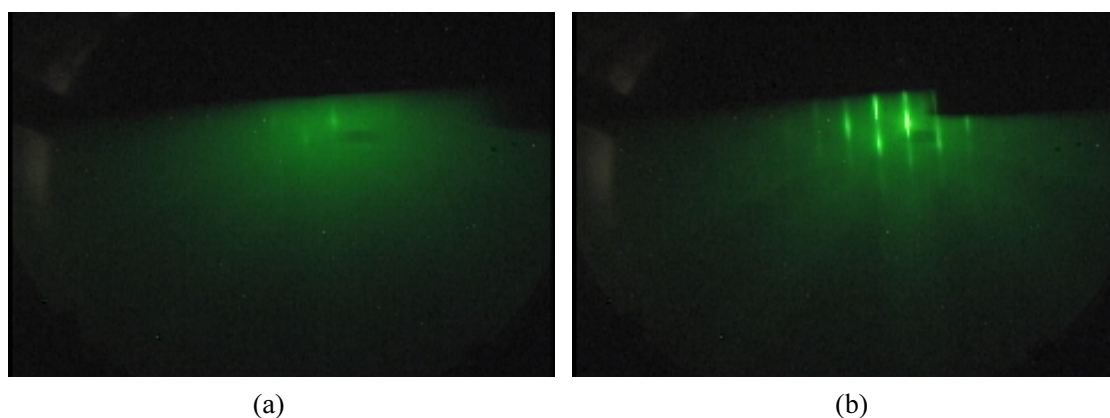


図 3.1.2 酸化膜脱離前(a 基板ホルダー出力 23%)と後(b 43.5%)の RHEED 像 ([110]入射)

### 3-1-4 基板ホルダーの選択

MBE 装置内に搬送、結晶成長を行う際に使用した基板ホルダーの構造は図 3.1.3 に示しているような直径 1 インチの円筒状のインコネル(インコネルはインコ社(International Nickel Company)の商品名であり、Ni をベースとした、Fe、Cr、Nb、Mo 等の合金である。)製のホルダー上に Mo プレート(直径 1 インチ、厚さ 0.5 mm)とさらにその上にタングステン製のツメをネジで取り付けたものとなっている。

基板は YSZ(001)基板を用いて、図のような方位になるようにセットした。これは、RHEED 観察において[110]、[1-10]方位から電子線を照射する際に、電子線がツメに当たらないようにするためである。

また、基板の裏面と円形状の Mo プレートの間に Ga ソルダを貼り付け、W 製のつめ(厚さ 0.2 mm)で Mo プレートと基板を締め付けることで基板を固定した。Ga ソルダを使用したのは、成長中に基板の面内温度の均一性を高め、温度むらを減らす目的がある。本研究で用いている基板ホルダーでは、0.5mm と厚さが薄い Mo 板を用いているために、Mo プレートがわずかに熱変形して、基板の裏面と Mo 板の間に隙間ができ、基板面内に温度むらが生じてしまうからである。さらに、Ga ソルダは融点温度が 29.86℃で、In ソルダと比べて低く、基板ホルダーに浸透しやすいため、Ga ソルダを用いた。また、一方で Mo プレートをを用いないインコネル製の基板ホルダーでは、Ga がインコネルと反応して侵食される点、基板ホルダーにしみ込ませにくい点(Ga ソルダと濡れ性が悪い)が挙げられるため、以上の点を考慮して本研究では Mo プレートをを用いて、これらの問題を解決した。

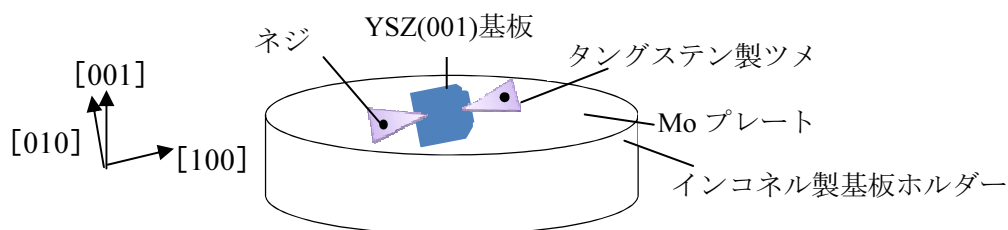


図 3.1.3 本研究で用いた基板ホルダーの概要図

その他にも Mo プレートをを用いないインコネル基板ホルダーには温度較正の問題点があり、以下にその詳細を示す。

Mo プレートをを用いないインコネル基板ホルダーを用いて YSZ(001)上に InN を成長した結果を RHEED で観測図とノマルスキー顕微鏡と SEM で観測した表面写真図と XRD 2θ-ω スキャンの図に分けて、図 3.1.4、図 3.1.5、図 3.1.6、図 3.1.7 にそれぞれ示す。

RHEED の結果から、成長開始時から輝度の弱いパターンしか得られず、成長終了後には、成長温度 450℃を除いて、パターンが観測できなかった。また、ノマルスキー顕微鏡と SEM で観測した表面写真図から、成長試料表面が無数の In ドロップレットで覆われているのが分かる。また、XRD 2θ-ω スキャンには、In ドロップレットからの回折ピーク(In(002)と In(110))が、c-InN からの InN(002)回折ピークは、成長温度 400℃で弱いピークとして確認でき、成長温度 450℃、490℃では確認できなかった。

これらの結果は、Mo プレートを用いないインコネル基板ホルダーで温度較正を行った場合、Mo プレートを用いたインコネル基板ホルダーの場合と比べると実際示している成長温度よりも高温側にずれているために起こったと考えられる。これらの状況を踏まえて、本研究では、先行実験[21]で用いた成長温度の再現性をとるため、Mo プレートを用いたインコネル基板ホルダーを用いて結晶成長を行った。

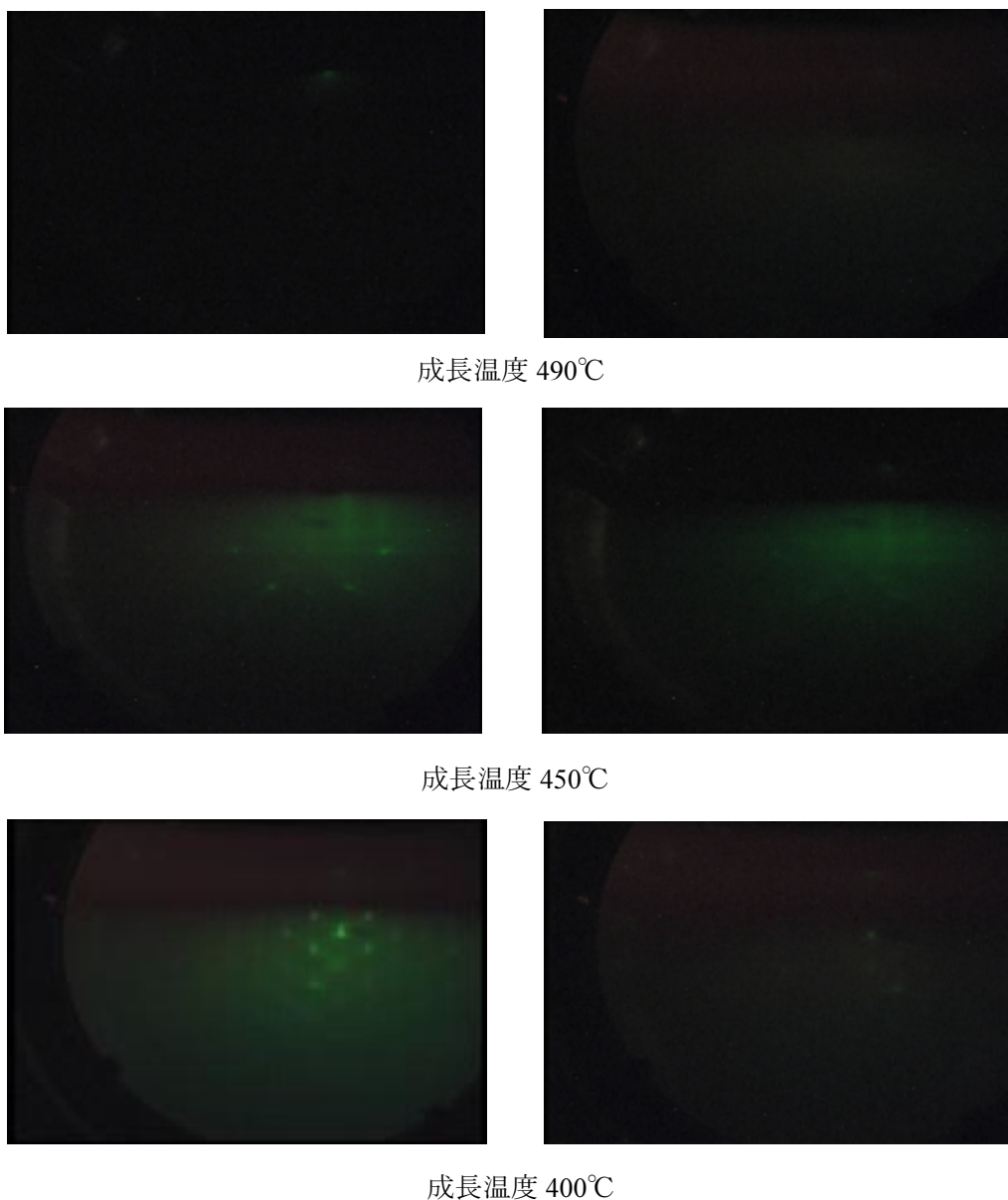


図 3.1.4 窒素流量 1.5sccm、各成長温度における  
Mo 板を用いていない基板ホルダー上に成長した InN の成長時の RHEED パターン  
(電子線は<110>入射) (左図は成長開始直後、右図は成長終了直後(60 分後))

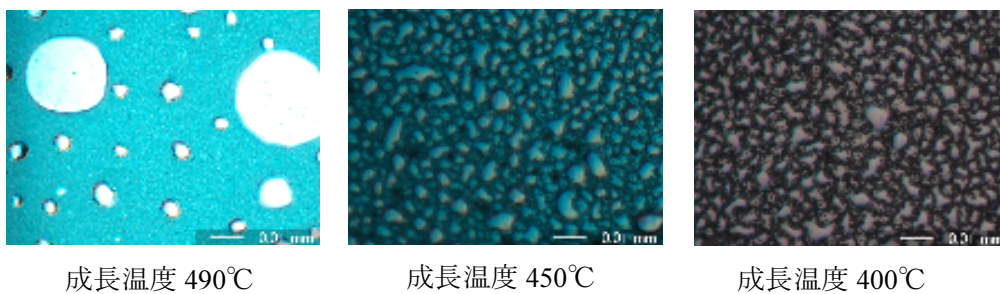


図 3.1.5 窒素流量 1.5sccm、各成長温度における Mo 板を用いていない基板ホルダー上に成長した InN のノマルスキー顕微鏡像図

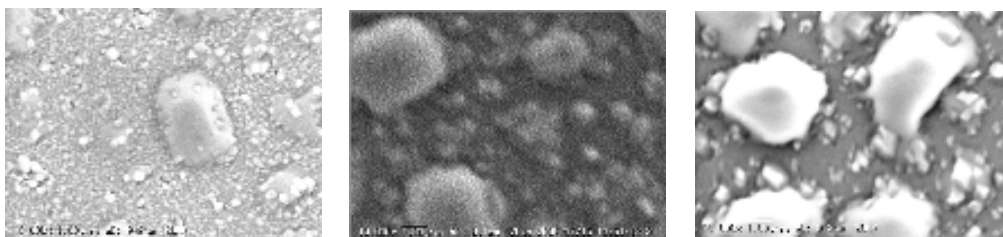


図 3.1.6 窒素流量 1.5sccm、各成長温度における Mo 板を用いていない基板ホルダー上に成長した InN の表面 SEM 像図

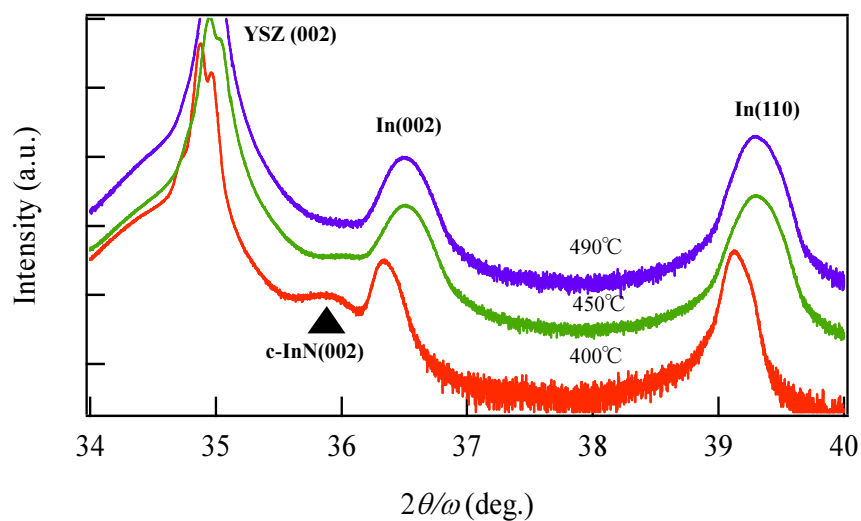


図 3.1.7 窒素流量 1.5sccm、各成長温度における Mo 板を用いていない基板ホルダー上に成長した InN の XRD  $2\theta$ - $\omega$  スキャンプロファイル

## 3.2 成長条件

表 3.2.1 に c-InN の成長条件を、図 3.2.1 に c-InN の成長シーケンスを、図 3.2.2 に c-InN の試料構造を示す。c-InN 成長用基板としてノンドーパ、絶縁性の YSZ(001)基板(1cm×1cm×0.5cm)を用いた。準備室をロータリーポンプ及びターボ分子ポンプで、成長室へ搬送可能となる十分な真空度 ( $\sim 10^{-5}$ Pa) まで真空に排気した後、成長室内へ基板の搬入を行った。成長室へ搬入後、昇温を行った。この昇温に関しては、基板表面の吸着物の脱離による急激な圧力の上昇を防ぐために、基板ヒーター出力は 2 %/min で昇温した。その後、基板表面の残留不純物の除去を行うため、約 990℃で 30 分間のサーマルクリーニングを行った。その後、基板温度を InN の成長温度まで降温し、各成長温度にておよそ 300nm の設計値で InN 層の成長を 60 分間行った。なお、InN 層に関して、基本的な成長条件である窒素流量と成長温度を変化させ、結晶成長を行った。

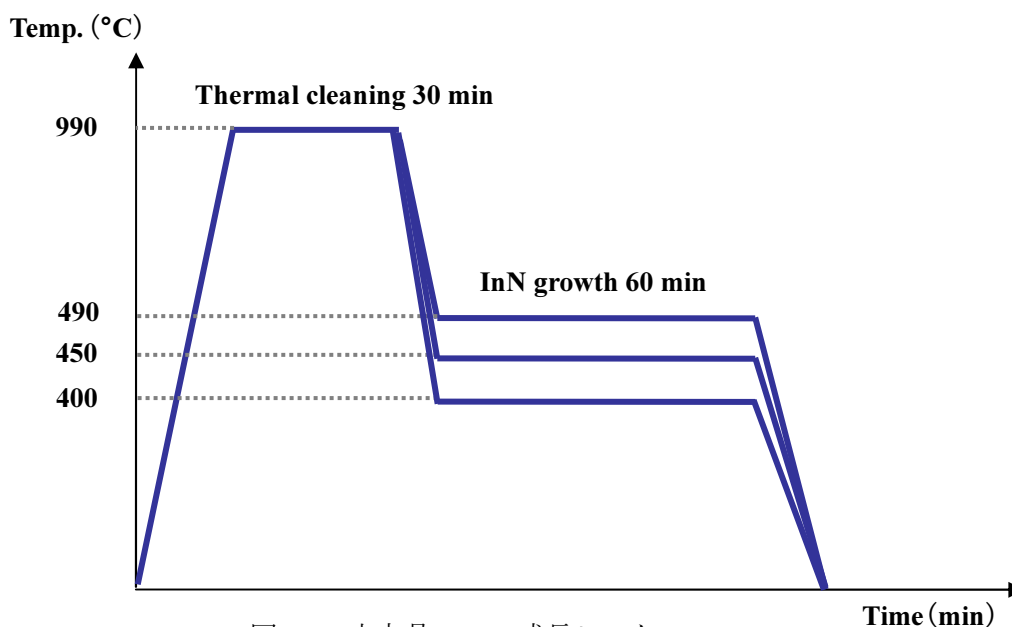


図 3.2.1 立方晶 InN の成長シーケンス

表 3.2.1 c-InN 成長条件

	InN
<b>In flux :</b>	$1.25 \times 10^{-4}$ Pa
<b>Growth Temp. :</b>	400~490 °C
<b>N<sub>2</sub> flow:</b>	1.75~3.25 sccm
<b>RF-plasma power :</b>	300W
<b>Growth Time :</b>	60min

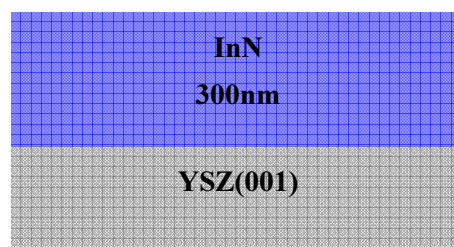


図 3.2.2 c-InN の試料構造



### 3.3 ノマルスキー型微分干渉顕微鏡観察

#### 3-3-1 ノマルスキー型微分干渉顕微鏡像の結果と考察

成長した InN 薄膜の表面状態を観察するために、YSZ(001)基板上に成長した InN のノマルスキー型微分干渉顕微鏡像を図 3.3.1 に示す。成長温度 450 °C 及び 400°C とともに高窒素流量側（窒素流量 2.75~3.25 sccm 図中の赤色の境界線より左側）では試料表面に In ドロップレットは観察されなかったが、低窒素流量側（窒素流量 1.75~2.5 sccm 図中の赤色の境界線より右側）では試料表面に無数の In ドロップレットが付着しているのが確認できる。また、窒素流量が増加するにつれ、表面に形成された In ドロップレットが減少した。これは窒素供給量が多いために、供給された III 族原子が固相中に InN となって取り込まれたためである。さらに、低窒素流量条件において高温になるにつれて In ドロップレットが凝集しているのが分かる。これは、成長温度上昇に伴い、より大きな熱エネルギーを持つようになるために In 原子の表面マイグレーションが増加し、In 原子同士の合体が増え、起こったものと考えられる。成長温度 490°C の場合では、In ドロップレットは観察されなかった高窒素流量条件が 3.25 sccm と他の成長温度条件よりも高窒素流量である。これは成長温度上昇に伴う成長最表面からの In 原子の脱離に比べ、N の脱離が顕著となるのが原因であり、この結果、In ドロップレットが析出したと考えられる。

以上から図 3.3.1 の赤線を跨いだところに、III 族原子と N 原子が過不足無く表面で反応する条件すなわちストイキオメトリ条件があると判断した。

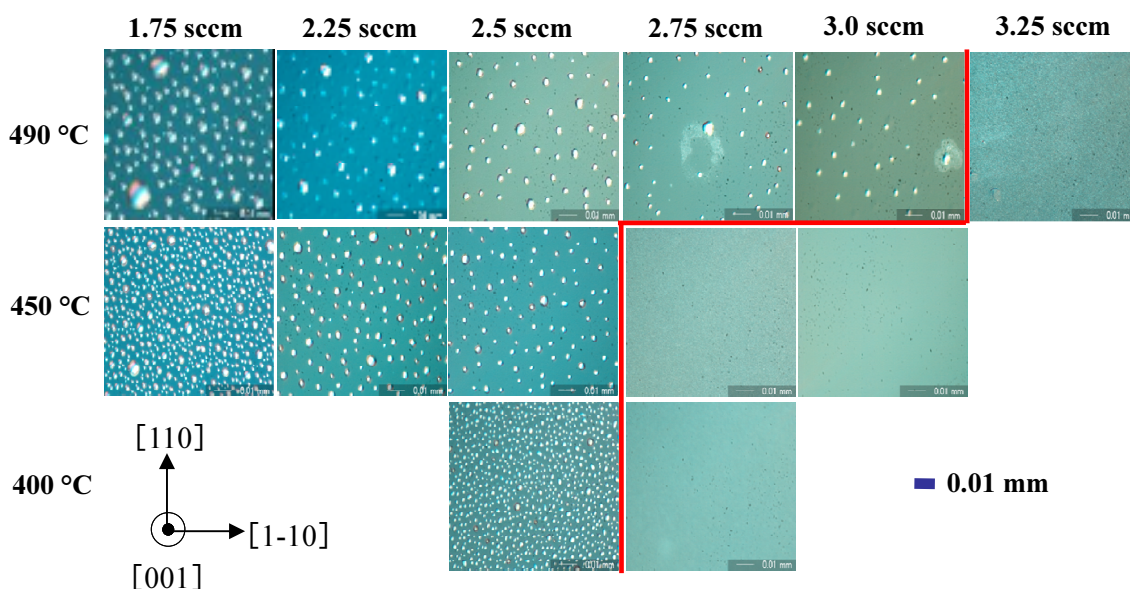


図 3.3.1 YSZ(001)基板上の InN の微分干渉顕微鏡像

### 3-3-2 表面マイグレーション・表面カインेटィクスを用いた考察

表面観察における表面ストイキオメトリ条件や、後述する表面平坦性の成長条件依存性は In 原子の表面マイグレーション(表面拡散)と表面カインेटィクス(原子の取りこみ機構)によって説明でき、ここではその詳細を述べる。

通常、気相から供給された原子は表面近傍で急速に運動エネルギーを失い、一旦成長表面に物理吸着する。その後、吸着原子は熱エネルギーにより、吸着サイト間のポテンシャル障壁を越えながら(ホッピングしながら)表面上をランダムに動き回る。これを表面マイグレーションという(図 3.3.2.1)。

なお、表面における脱離するまでの平均滞在時間  $\tau$  と表面拡散係数  $D$  は次式で与えられる[59][60][61]。

$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \quad (3.1)$$

$$D = d^2 \nu \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.2)$$

ここで、 $\nu$  は隣接する吸着位置に移動する頻度、 $E_d$  は基板から脱離するのに必要な吸着原子の脱離エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は基板上における温度(成長温度)、 $kT$  は原子の持つ熱エネルギー、 $d$  は隣接する吸着位置に移動する距離、 $E_a$  は原子が表面拡散するために必要な活性化エネルギー( $E_a > E_d$ )を示している。

この式(3.1)と式(3.2)から吸着原子が成長表面を拡散する距離(平均表面拡散長)は、次式で与えられる。

$$\bar{x} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2}d \exp\left(\frac{-(E_a - E_d)}{2kT}\right) \quad (3.3)$$

式(3.3)から高温で表面マイグレーションが盛んになると、拡散距離は広くなり、成長層のキンク(吸着分子の最も安定な場所)といった適切なサイトに吸着原子が到達する頻度が高くなるため、ステップフロー成長として 2 次元的成長が起こりやすくなる。逆に、低温で表面マイグレーションが阻害されると、吸着原子はあまり遠くまで移動できず、小さな成長核を形成し、そこを中心として 3 次元的成長が起こりやすくなる。

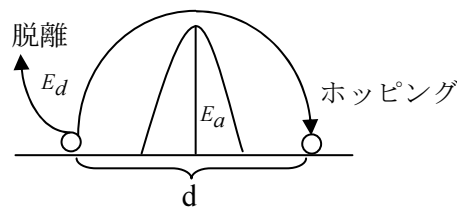


図3.3.2.1 結晶最表面における脱離とホッピングプロセスの原理図

次にこの表面マイグレーションの概念を用いて InN エピタキシャル成長において具体的に考えてみる。図 3.3.2 に InN 成長中の成長最表面の様子を模式化した。赤い玉が In 原子青い玉が窒素原子を表している。窒素過剰条件では、N 原子が In 原子に比べて過剰に存在しており、ここに In 原子が到達すると、強い窒素結合により In 原子は表面に吸着してから十分に表面マイグレーションを行わないうちに成長層に取り込まれ、N 原子と結合し InN を生成する。このため、In 原子の 2 次元成長のための適切なサイトへの到達が阻害され、成長は 3 次元的になり、その結果、積層欠陥が生じ六方晶が混入してしまうと考えられる(図 3.3.2.2 (a))。一方でストイキオメトリー条件寄りの In 過剰条件では、成長最表面においては常に窒素結合が In 原子に覆われるため、反応性の強い窒素原子にとらわれることなく In 原子の自己サーファクタント効果により表面マイグレーションが促進され、In 原子は 2 次元成長のための適切なサイトに到達し易くなって、成長は比較的 2 次元的になり、その結果、表面平坦性および結晶配向性等の結晶品質の向上をもたらすと考えられる(図 3.3.2.2 (b))。また、より低窒素流量になるにつれて、成長最表面は In 原子同士が結合し合っ In ドロップが形成されることが考えられる (図 3.3.2.2 (c))。

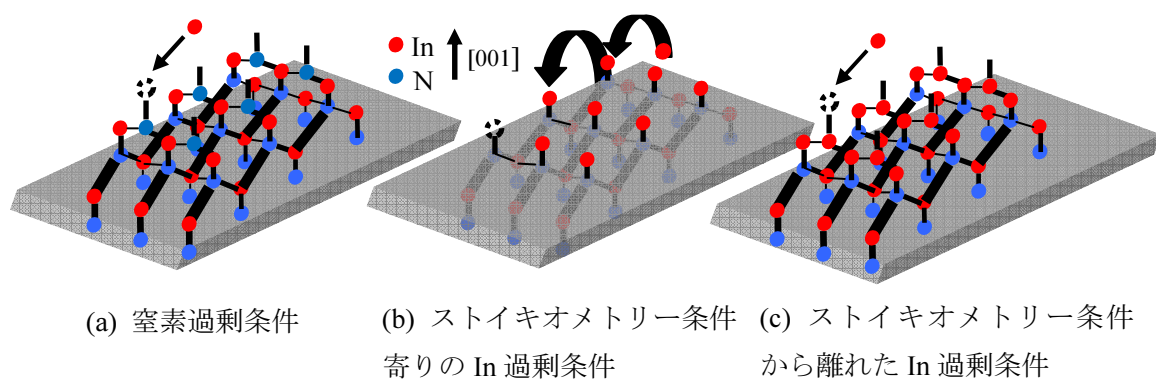


図3.3.2.2 InN成長最表面における表面マイグレーションの模式図



## 3.4 SEM 観察

### 3-4-1 表面観察

ノマルスキー顕微鏡よりも高倍率で試料の表面モフォロジーを調べるために、YSZ(001)基板上に成長した InN の表面 SEM 像 ( $\times 5000$ )を図 3.4.1 に示す。

微分干渉顕微鏡像と同様に In ドロップが存在するのは各成長温度において In 過剰条件のみであった。また、窒素過剰条件の場合、各成長温度においてフラットな表面が観察できた。このことは成長表面からの原子の脱離を考えることで説明できる。成長表面においては、表面への原子の供給量から、表面からの原子の脱離量を差し引くと、表面に存在する原料原子の量になる。表面ストイキオメトリー条件より低窒素流量側の条件では、N 原子は供給量が少ないため表面に存在する量も少なく、In 原子の方が表面に多く存在することになる。そして、過剰に存在する In 原子同士が結合してドロップを形成すると考えられる。さらに、低窒素流量条件において高温になるにつれて In ドロプレットが凝集し、とくに  $490^{\circ}\text{C}$ 、 $1.75\text{sccm}$  や  $2.25\text{sccm}$  の成長条件において巨大なドロプレットが存在しているのが分かる。これは、成長温度上昇に伴う In 原子の表面マイグレーションが増加し、In 原子同士の結合が増え、生じたものであると考えられる。

また、成長温度が  $490^{\circ}\text{C}$  の場合、 $400^{\circ}\text{C}$  や  $450^{\circ}\text{C}$  の時よりも  $3.25\text{sccm}$  といった高窒素流量側で In ドロップが析出し始めた。これは、高温になるほど、N 原子の脱離する割合が In 原子が脱離する割合と比べてより高くなるので、表面ストイキオメトリーは、表面上により多くの N 原子が供給されるようなさらなる高窒素流量側で達成されるためと考えられる。

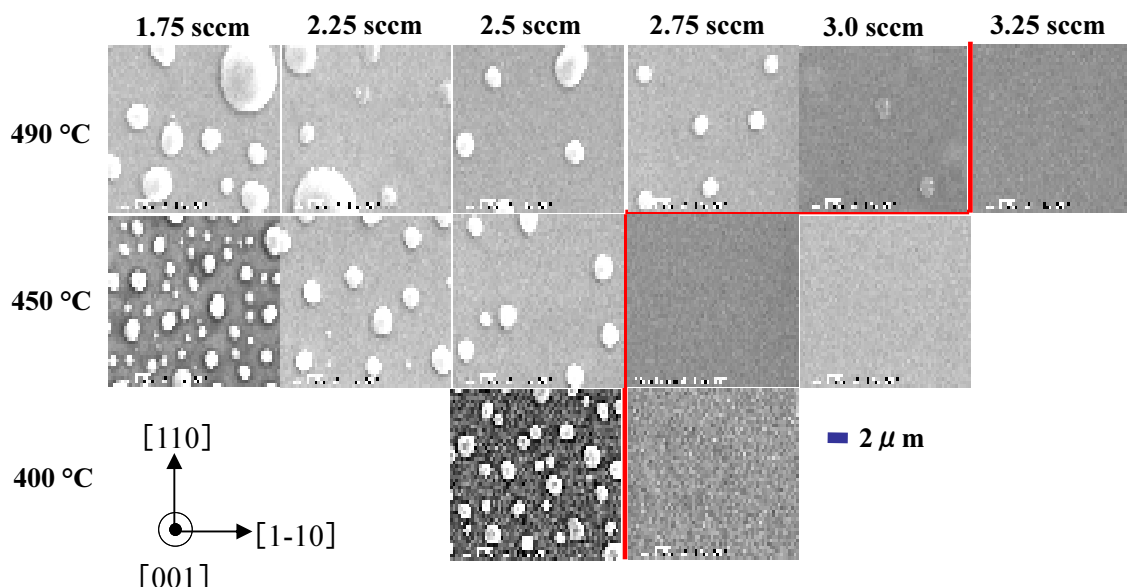


図 3.4.1 YSZ(001)基板上の InN の表面 SEM 像

### 3-4-2 断面観察

図 3.4.2 に成長温度 490℃、窒素流量 2.25sccm、2.75sccm、3.25sccm の各窒素流量条件の試料の断面 SEM 像を示す。SEM 像下部が YSZ 基板であり、その上部にある色が変わった薄い層が成長した InN 薄膜部である。なお SEM 写真とともに写真の画素数から算出した膜厚が併記してある。また、図中の赤色の境界線は In ドロップレットが存在する試料と存在しない試料との境界線である。

窒素流量が 2.25sccm、2.75sccm の試料に関して、試料表面全体において大きさが 300～350nm 程度の In ドロップレットが観察でき、窒素流量が 3.25sccm の場合ではドロップレットは確認できなかった。また、膜厚は全ての試料において 350nm 程度と設計値よりも 50nm 程厚い膜厚が得られた。これにより、本研究で作製した InN の成長速度は約 350 nm/h であることが分かった。

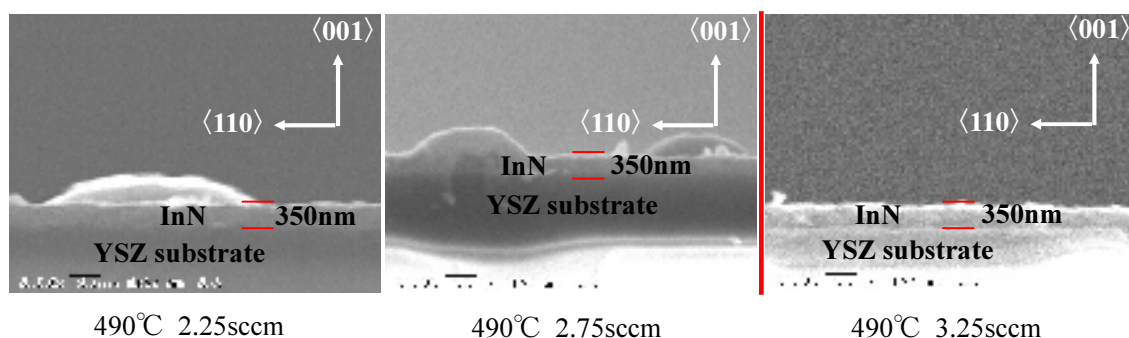


図 3.4.2 成長温度 490℃、各窒素流量条件における InN の断面 SEM 像

### 3.5 AFM 観察

試料表面の平坦性を調べるために、成長温度 400~490°C、窒素流量 1.75~3.25 sccm で YSZ(001) 板上に成長した InN の表面 AFM 像を図 3.5.1 に、三次元像を図 3.5.3 に示す。観察エリアは  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  である。また、図 3.5.2 に各成長温度、窒素流量にて成長した試料表面の表面粗さ (RMS 値) をグラフにして示す。

試料の表面は、平坦性の高い表面 (比較的大きく平坦なグレインに覆われた表面) とあれた表面 (多数の微細なグレインに覆われた表面) に大別できる。

#### ・窒素流量依存性

In 過剰条件では、2 次元成長が促進されることが反映され、RMS 値の低減が確認できる。

ストイキオメトリ条件よりも窒素過剰条件の場合には平坦性の高い表面からあれた表面に変化し、RMS 値は増大した。これは過剰な窒素原子が成長表面に吸着した Ga 原子と結合して表面の III 族原子の拡散が抑制され表面拡散が低下することにより三次元成長が促進され、表面が荒れて RMS 値が増大したものと思われる。

全体的に、低窒素流量側ほど RMS 値が小さくなる傾向が見られたことから、低窒素流量側ほど平坦性が向上する傾向にあるといえる。

#### ・成長温度依存性

ストイキオメトリ条件よりも低窒素流量側では、成長温度が 450°C の時で RMS 値が最小となっていることが分かる。これは、低温では In 原子の表面マイグレーションが不十分であるため、図で見られるようなサイズが小さい多数の微細なグレインに覆われたあれた表面になって表面平坦性が低下した。また、高温になるにつれて、RMS 値が大きくなっているのが分かる。これは表面マイグレーションが促進され、取り込まれたグレイン同士が結合してより大きなグレインになったためと考えられる。

また、成長温度 490°C、窒素流量 3.25 sccm の試料表面には六角形のグレインがある。これは高窒素流量条件により生じた六方晶 InN の構造を反映しているためである。

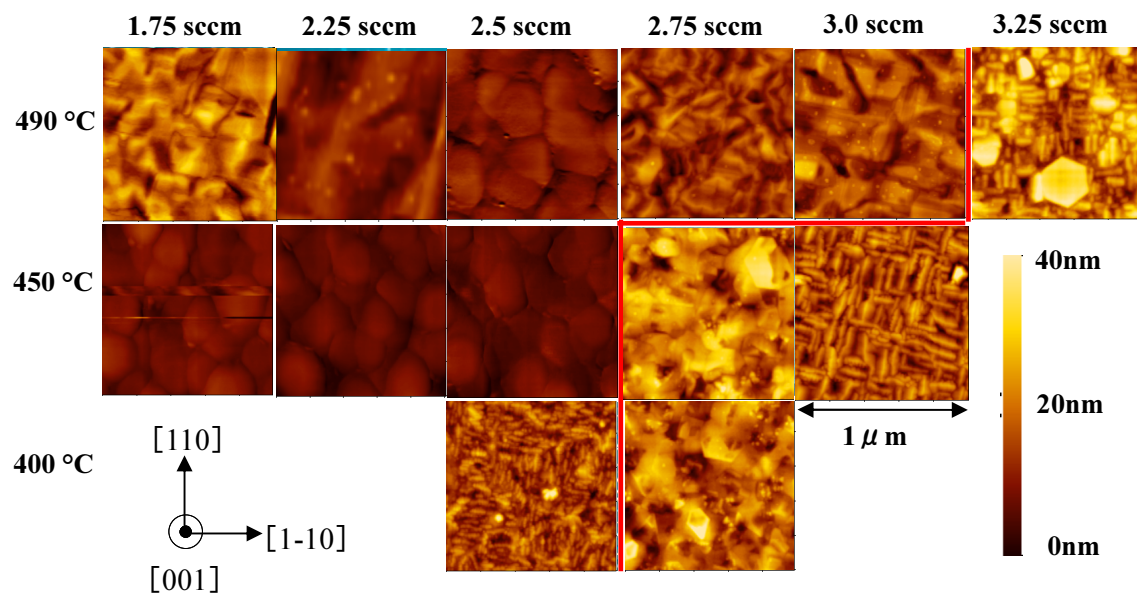


図 3.5.1 YSZ(001)基板上 InN の表面 AFM 像

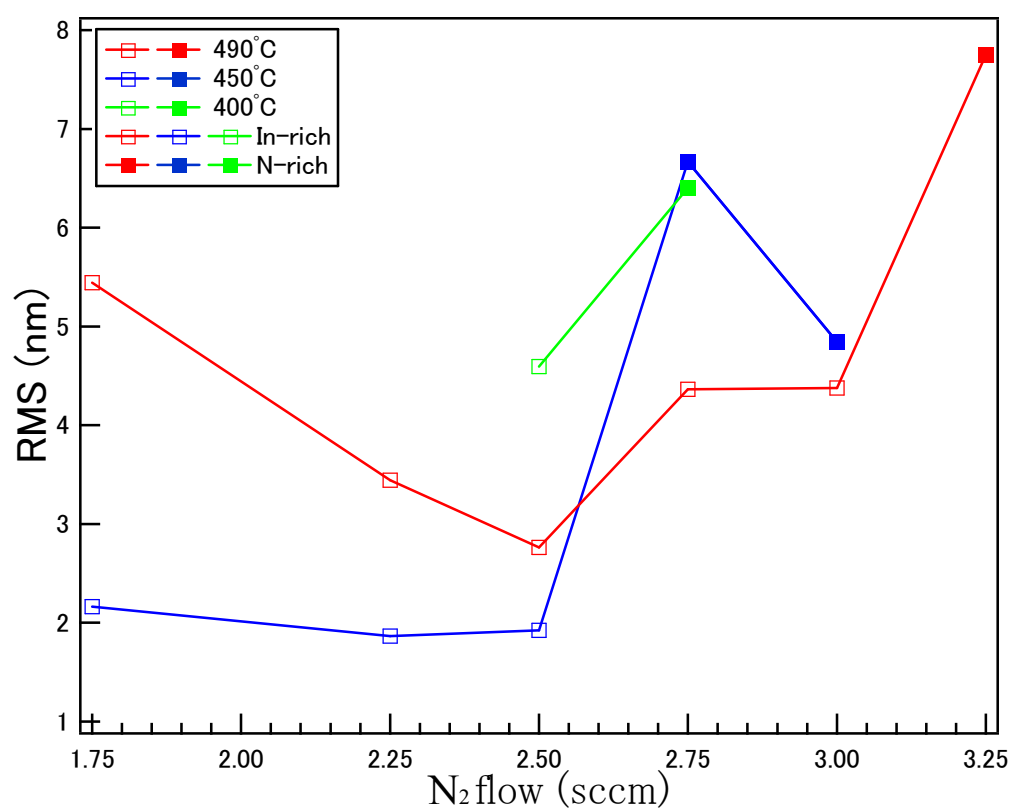


図 3.5.2 各成長温度における RMS 値の窒素流量依存性

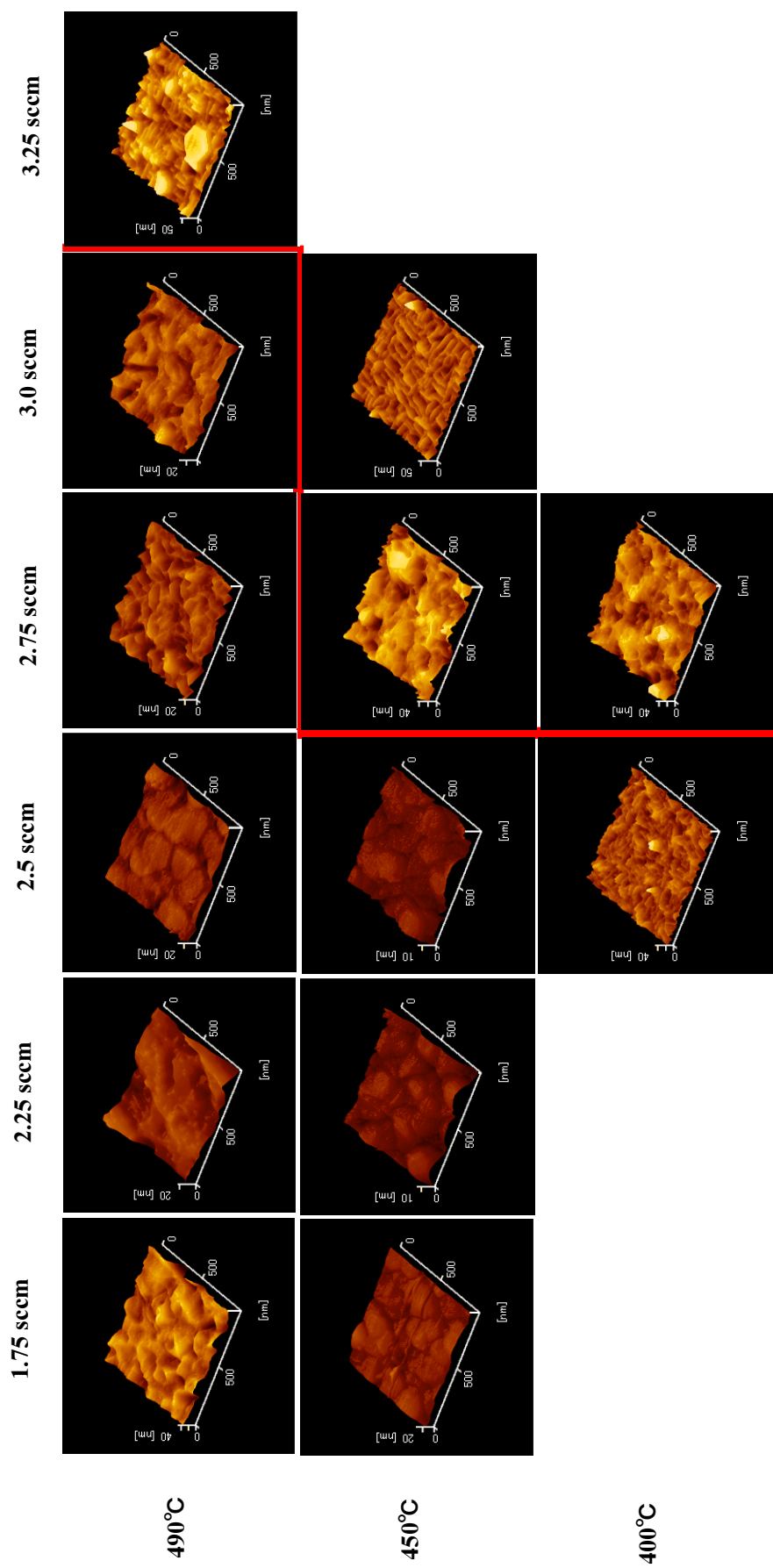


図 3.5.3 YSZ(001)基板上 InN の三次元 AFM 像

## 3.6 RHEED 観察

### 3-6-1 サーマルクリーニング

図 3.6.1 に YSZ 基板のサーマルクリーニング前とサーマルクリーニング終了 30 分後の RHEED 像を示す。サーマルクリーニング前の RHEED 像はぼやけており、パターンも不明瞭であるのに対し、サーマルクリーニング後は比較的明瞭でストリークパターンが得られた。サーマルクリーニング前のぼやけた不明瞭なパターンは基板を準備室に搬入するまでに大気に晒されたことによって基板表面に付着した不純物が原因であると考えられる。サーマルクリーニング後は、基板表面に付着した不純物が脱離したり、原子配列が再配列したため、ストリークパターンが得られたと考えられる。

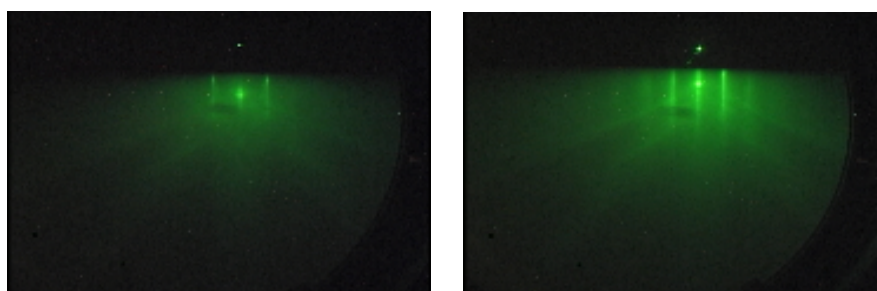


図 3.6.1 YSZ(001)基板でのサーマルクリーニング前（左）とサーマルクリーニング終了 30 分後（右）の RHEED 像（[110]入射）

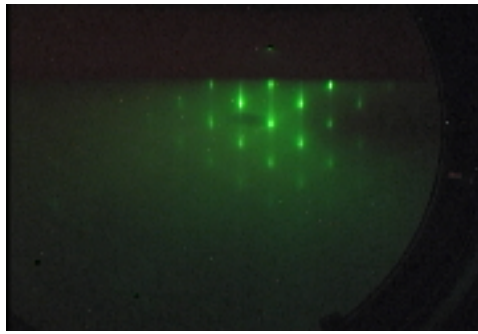
### 3-6-2 InN 成長

図 3.6.2 に成長温度 450 °C、窒素流量 1.75 sccm における InN の成長開始からの各経過時間での RHEED パターンを示す。また、図 3.6.3 に成長温度 490 °C、窒素流量 1.75 sccm における場合での RHEED パターンを示す。各成長温度条件において、成長開始直後は立方晶からのスポットパターンが確認できる。成長開始から時間が経過するにつれ、輝度が減少していき、成長温度 490°C の場合では、成長終了後に RHEED パターンが確認できなかった。

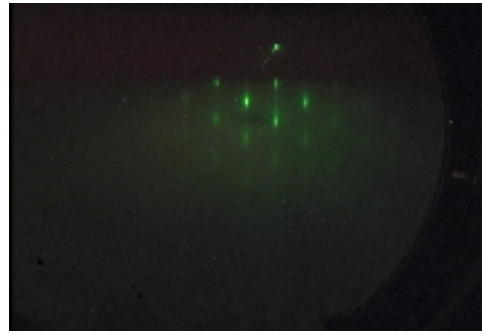
これは、表面観察において述べた通り、In ドロップレットが時間経過とともに増加していくため、電子線の散乱が時間とともに強くなっていき、輝度が時間とともに減少していったと考えられる。さらに、成長温度 490°C の場合では 450°C の場合と比べて、In ドロップレットの密度が減少し、合体しているのが確認できるが、In ドロップレットの大きさが増大しているため、In ドロップレット密度の減少による電子線が散乱しない効果よりも In ドロップレットの大きさが増大することにより電子線が散乱する効果の方が大きいため、成長終了後に成長温度 450°C の場合で観測できた RHEED パターンが成長温度 490°C の場合ではほとんど確認できなかったと考えられる。

また、各成長条件における RHEED パターンは成長開始からストリークパターンを含んでおり、成長開始から開始 20 分後まで時間経過とともにストリークパターンがはっきりと見えるようになっていくのが分かる。このことから時間経過とともに表面平坦性等の結晶品質が向上しているのが分かる。

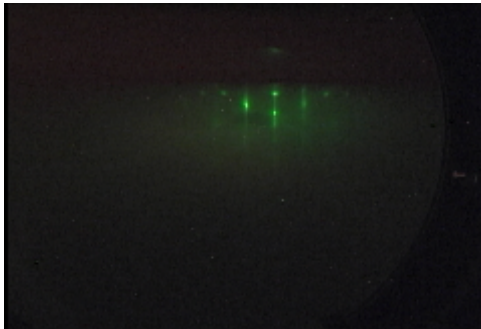




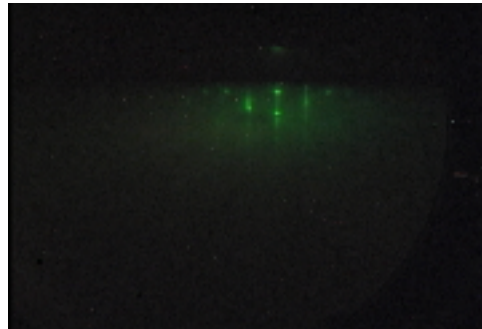
成長開始直後



成長 20 分後

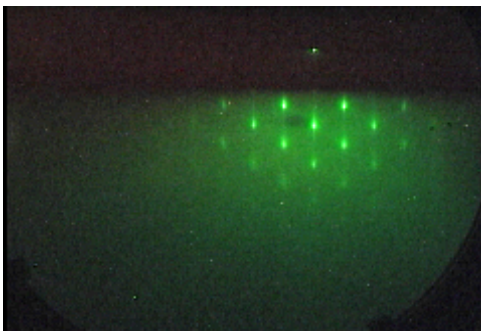


成長 40 分後

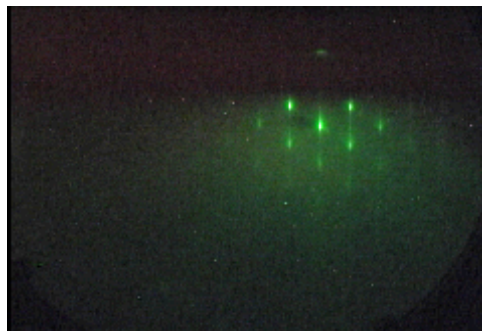


成長終了後

図 3.6.2 成長温度 450°C、窒素流量 1.75sccm における  
InN 成長時の RHEED パターン（電子線は<110>入射）



成長開始直後



成長 20 分後



成長 40 分後



成長終了後

図 3.6.3 成長温度 490°C、窒素流量 1.75sccm における  
InN 成長時の RHEED パターン（電子線は<110>入射）

## 3.7 X線回折測定

### 3.7.1 $2\theta-\omega$ スキャン測定

図 3.7.1～図 3.7.3 に各成長温度における XRD  $2\theta-\omega$  スキャンの結果を示す。各成長温度において  $2\theta = 34.9^\circ$  付近に YSZ(002)のピークが、 $2\theta = 35.9^\circ$  付近に立方晶 InN (002) (c-InN)回折ピークが見られる。このことから、いずれの成長温度においても立方晶 InN が成長していることが分かる。また、窒素流量の増加とともに c-InN(002)回折ピークの強度が徐々に低下している。これは、窒素流量の増加により In 原子の表面拡散長が減少し、適切なサイトに入りにくくなったためである。また、窒素流量の増加とともに In ドロップレットに起因する In(110)回折ピークの強度も徐々に低下していくのが確認できた。これは、窒素流量の増加により In 原子が InN の固相に取り込まれやすくなり成長膜表面に存在する In ドロップレットの量が減少したためである。さらに、成長温度  $490^\circ\text{C}$  窒素流量が 2.5sccm、3.0ccm、3.25sccm の時、成長温度  $450^\circ\text{C}$  窒素流量が 2.75sccm のとき、成長温度  $400^\circ\text{C}$  窒素流量が 2.5sccm、2.75sccm の時には、六方晶 InN(0002) (h-InN)回折ピークが確認できる。これは作製した試料が目視観察において白濁した表面と鏡面の両方が混在した特徴的な表面が得られたことから、基板の裏面の Ga ソルダが均一に塗られていなかったことによる温度むらが原因で、In 原子の拡散長が部分的に異なり、その結果、局所的に六方晶の混入が促進され、その結果、界面付近における平坦性低下によって基板の c 軸方向に沿って六方晶 InN (0002)面が生成されているためと考えられる。なお、 $2\theta = 31.4^\circ$ 、 $2\theta = 33.4^\circ$  付近と  $2\theta = 33.6^\circ$  付近にピーク強度が温度、窒素流量に依存しない回折ピークが全ての試料で見られるが、これは X 線装置のモノクロメーター（本研究ではミラーとスリットのみを用いており、結晶を用いていないため、単一波長化を行っていない。）における、基板の構成している物質(Zr か Y)に依存する回折ピークによるものであると考えられる。また、高温になるにつれ、回折ピーク強度が上昇するのが確認できるが、窒素流量の変化程、依存性は大きくないことが分かる。

成長膜が場所によらず、均一になっているかどうか格子面間隔の揺らぎを調べるために、図 3.7.4 に各成長温度における c-InN(002)回折ピークの  $\Delta 2\theta$  の窒素流量依存性を示す。白抜きが In 過剰条件、塗りつぶしのプロットは N 過剰条件での成長を示している。窒素流量が増加するにつれ、 $\Delta 2\theta$  の値が増加しており、とくにストイキオメトリ条件よりも窒素過剰条件ではこの値の増加が顕著となっているのが分かる。これは、窒素流量の増加により In 原子の表面拡散長が減少し、アンチサイトおよび空孔が増加したと考えられる。また、成長温度上昇により  $\Delta 2\theta$  の値が減少しているのが分かる。これは、成長温度上昇により In 原子の表面マイグレーションが促進され、適切なサイトに入りやすくなったためである。このことから低温、高窒素流量条件では  $\Delta 2\theta$  の値が増加することが分かった。

以上からこれらの結果は高温側、低窒素流量側での回折ピーク強度と  $\Delta 2\theta$  の値における結晶品質の向上を示唆するものであるといえる。



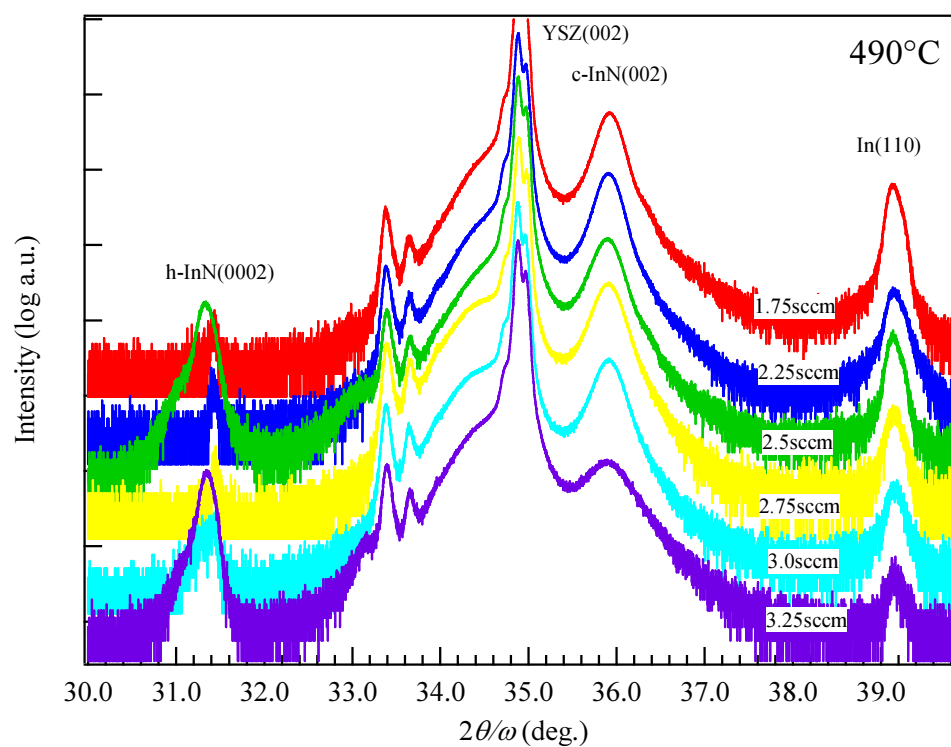


図 3.7.1 成長温度 490°Cにおける  $2\theta$ - $\omega$  スキャン

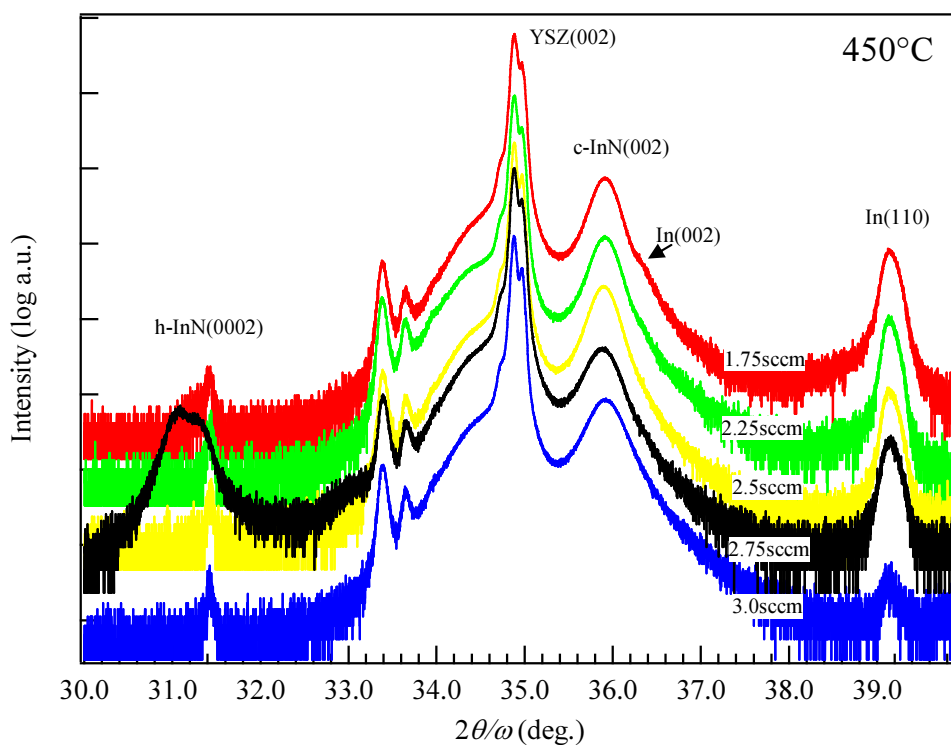


図 3.7.2 成長温度 450°Cにおける  $2\theta$ - $\omega$  スキャン

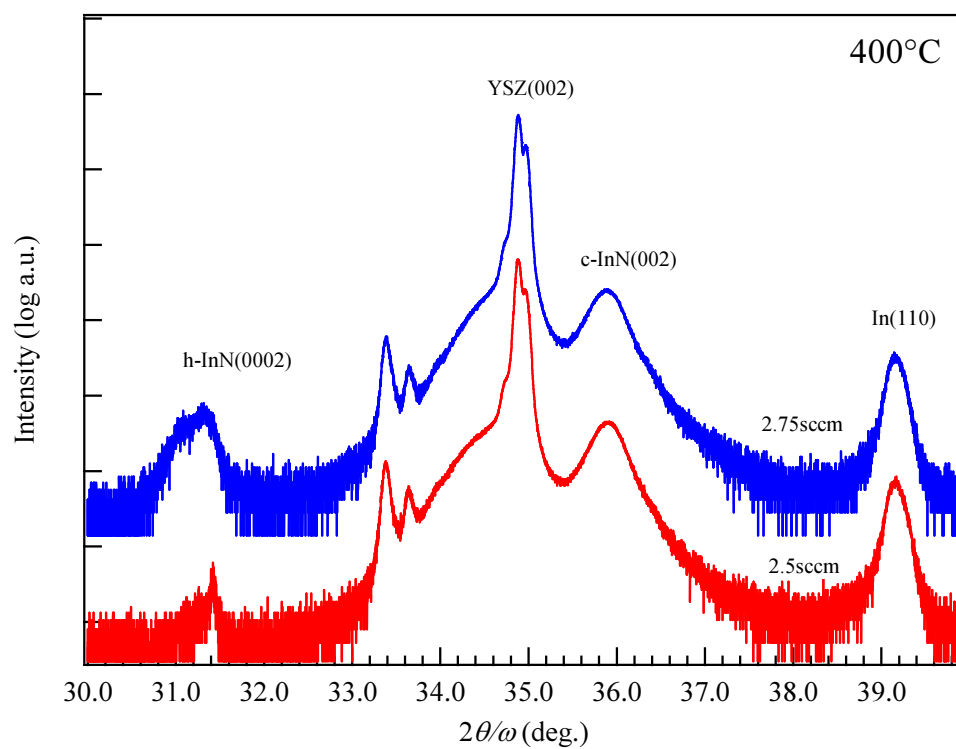


図 3.7.3 成長温度 400°Cにおける  $2\theta$ - $\omega$  スキャン

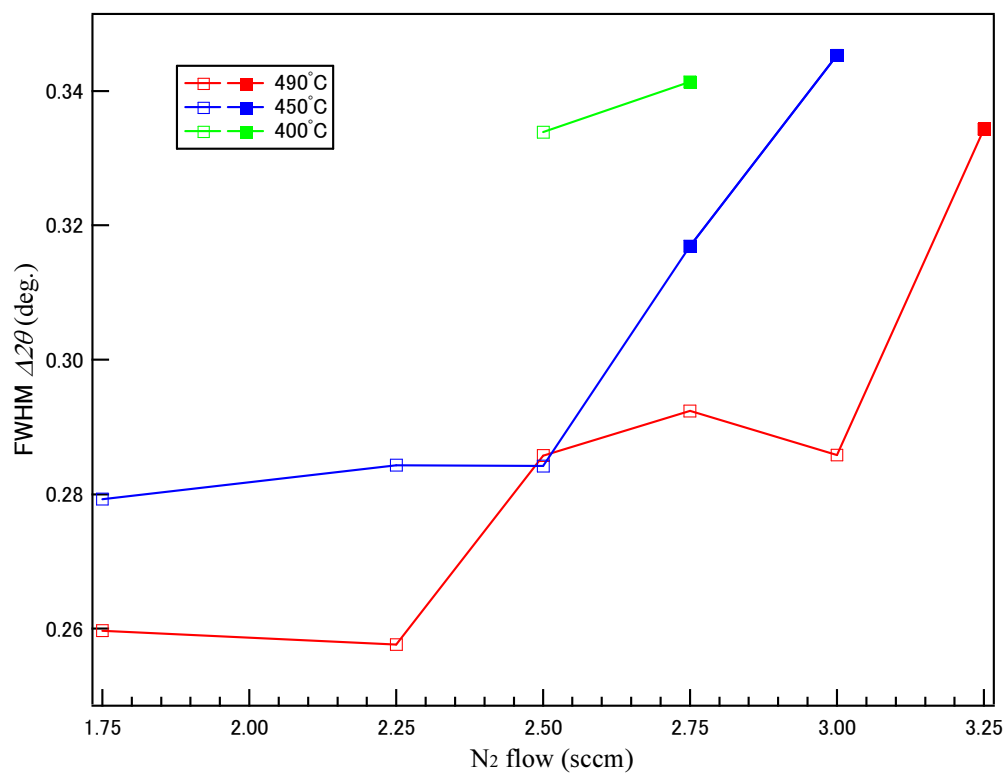


図 3.7.4 成長温度 400°C～490°Cにおける  $\Delta 2\theta$  の窒素流量依存性

### 3.7.2 $\omega$ スキャン測定

成長膜の結晶配向の均一性を調べるため、図 3.7.5～図 3.7.7 に各成長温度における c-InN(002) 回折の  $\omega$  スキャンの窒素流量依存性を示す。成長温度 400°C の場合では窒素流量が変化してもピーク幅はほとんど変化していないが、成長温度 490 °C、450°C の場合では、窒素流量が増加するにつれ、ピーク幅がよりブロードになっていることが分かる。また、図 3.7.8 に各成長温度における c-InN(002) 回折の  $\omega$  スキャン半値全幅の窒素流量依存性を示す。 $\omega$  スキャンで求めた半値全幅はガウス曲線でフィッティングした値を用いている。また、白抜きが In 過剰条件、塗りつぶしのプロットは N 過剰条件での成長を示している。成長温度の上昇に伴い、半値全幅は減少した。これは高温成長により、In 原子のマイグレーションが促進したためである。また、各成長温度ともに窒素流量が増加するにつれ、 $\omega$  の半値全幅が増大しており、とくにストイキオメトリ条件よりも窒素過剰条件ではこの値の増加が顕著となっている。これは、低窒素流量条件では In 原子の表面拡散の促進により適切なサイトに入りやすくなるため、基板からコヒーレントに成長して比較的結晶配向性が揃う。しかし、窒素流量が増加するにつれ、In 原子の表面拡散の阻害が増えるため、三次元の島状結晶核を生成し、配向の乱れた部分が多く存在するようになるためである。

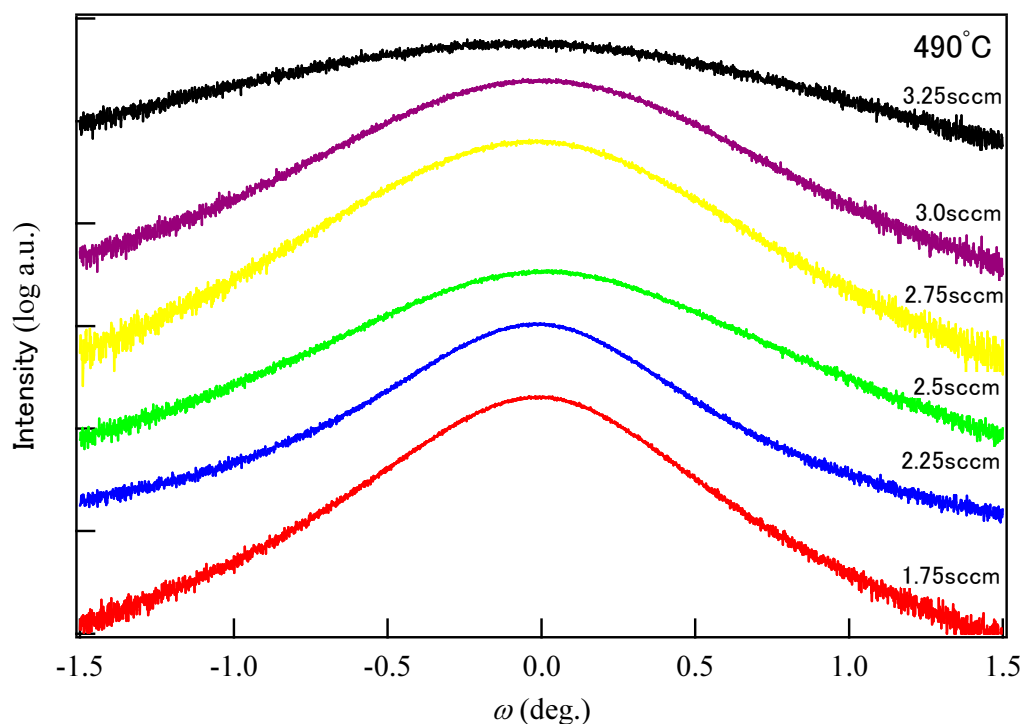


図 3.7.5 成長温度 490°C における  $\omega$  スキャン（ピーク強度は最大値で規格化してある）

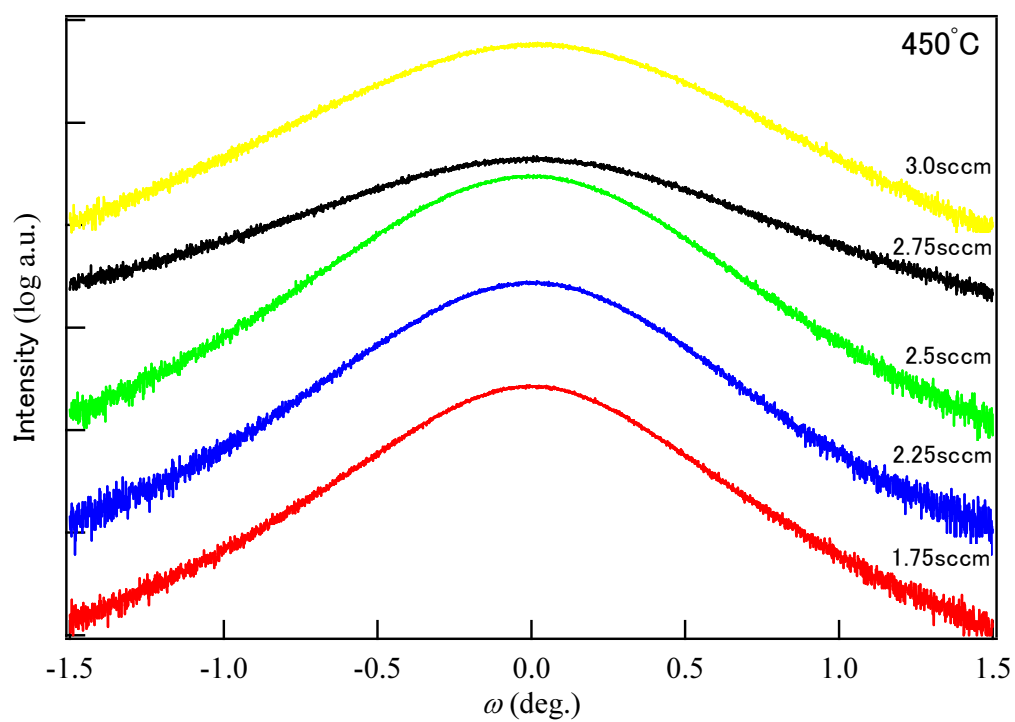


図 3.7.6 成長温度 450°Cにおける  $\omega$  スキャン (ピーク強度は最大値で規格化してある)

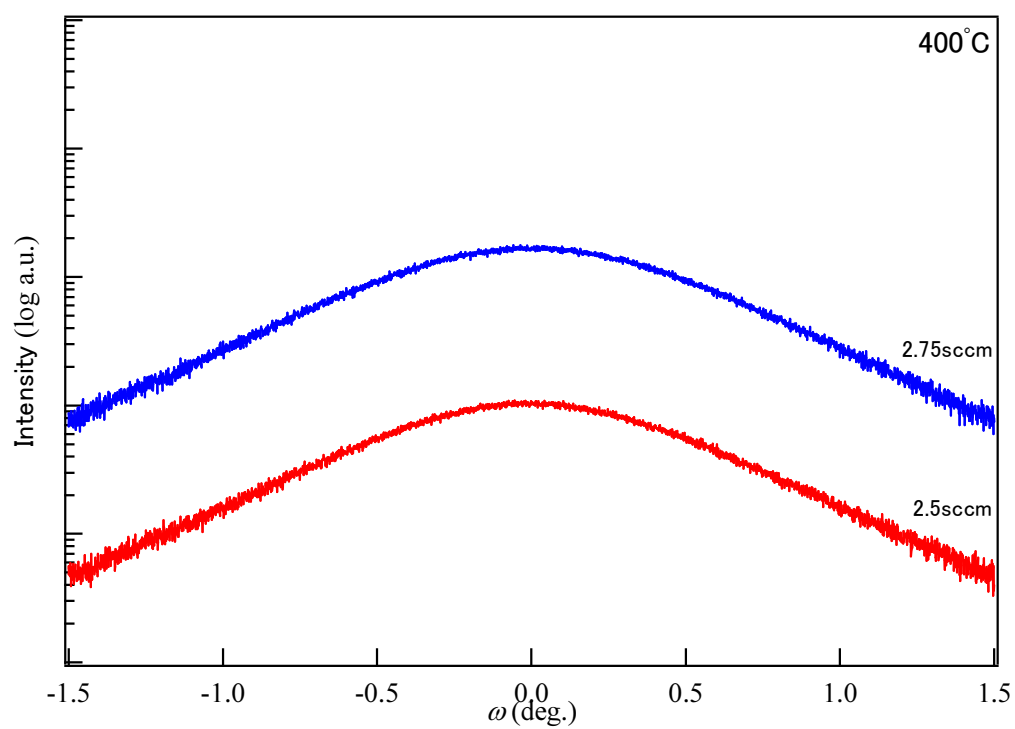


図 3.7.7 成長温度 400°Cにおける  $\omega$  スキャン (ピーク強度は最大値で規格化してある)

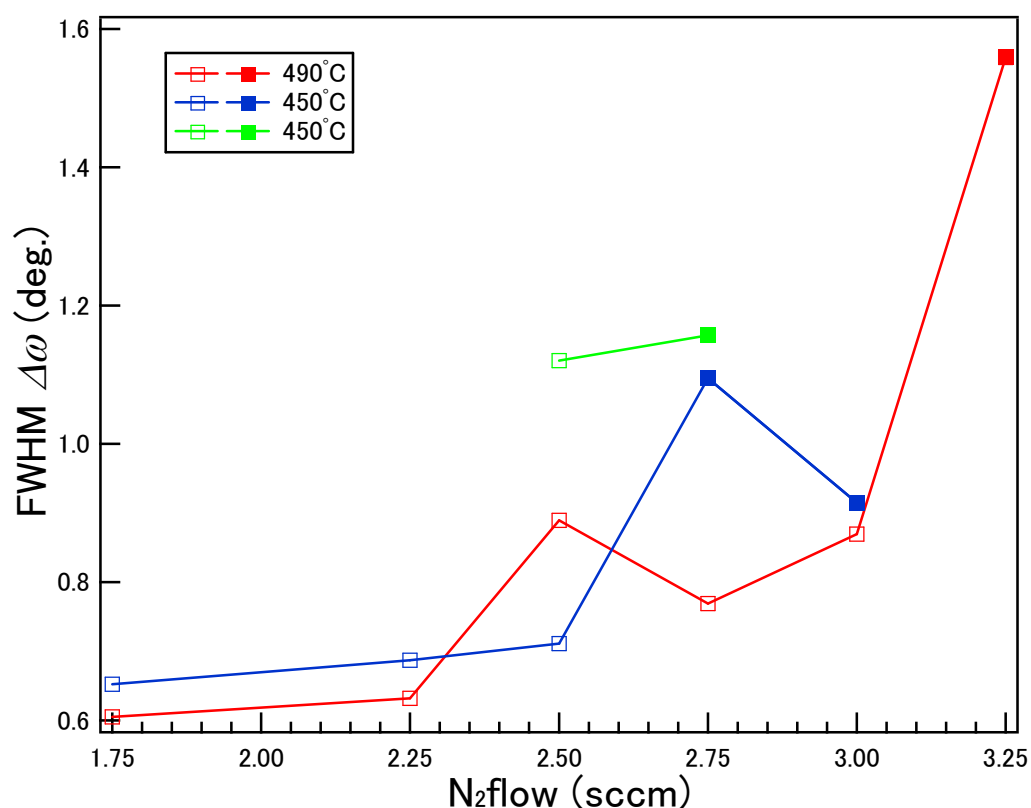


図 3.7.8 成長温度 400～490℃における  $\Delta\omega$  の窒素流量依存性

### 3.7.3 $\phi$ スキャン測定

c-InN(001)面がYSZ基板の(001)面に対してどのような方向でエピタキシャル関係を有しているかを調べるために、結晶配向の均一性が比較的低い条件である成長温度400℃、窒素流量2.5 sccm、成長温度490℃、窒素流量3.25 sccmの試料について $\phi$ スキャン測定を行った結果をそれぞれ、図3.7.9、図3.7.10に示す。なお、YSZ基板、InNはともに(115)回折の非対称面について測定した。

YSZ(115)面及びInN(115)面ともに立方晶であるため、c軸に関して四回回転対称なことから、4つの回折ピークが得られ、それぞれの回折ピークはほとんどずれることなく同じ角度でピークが出ている。このことから4つのYSZ(115)面に対してc-InN(115)面が配向して成長、すなわち、[001]YSZ//[001]c-InN の面内結晶方向関係を保って成長していることが分かる。

また、この他の全ての試料においても同様の傾向が見られた。

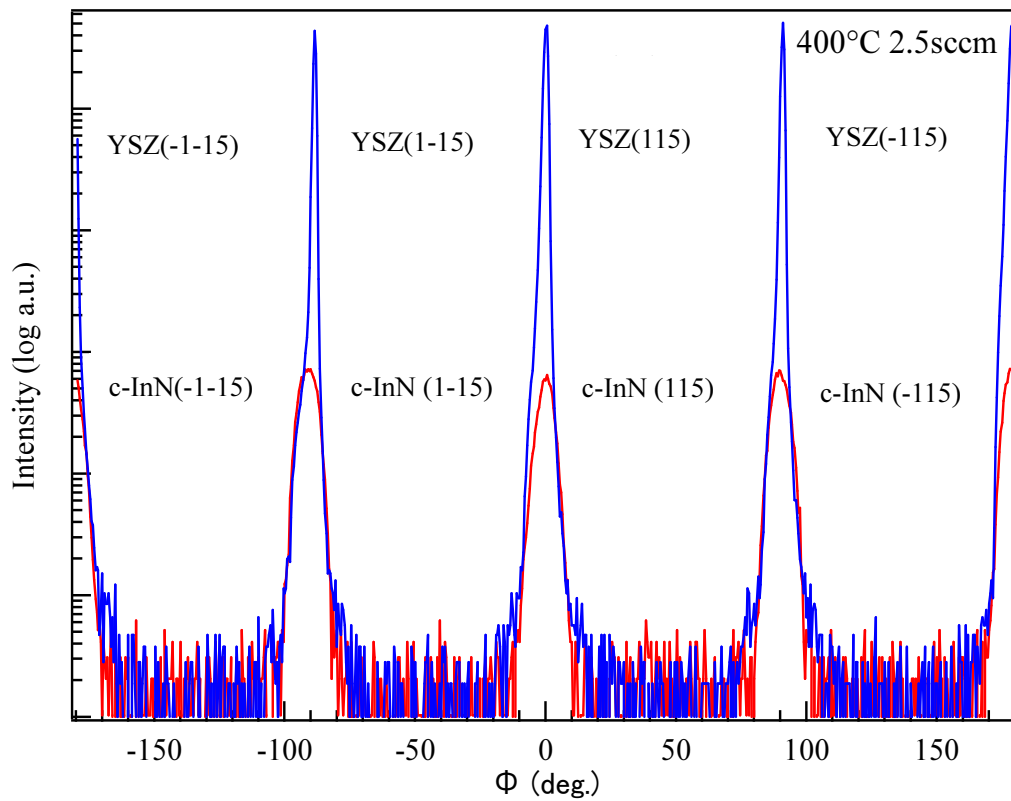


図 3.7.9 成長温度 400°C、2.5sccm における YSZ(115)と InN(115)の  $\phi$  スキャン

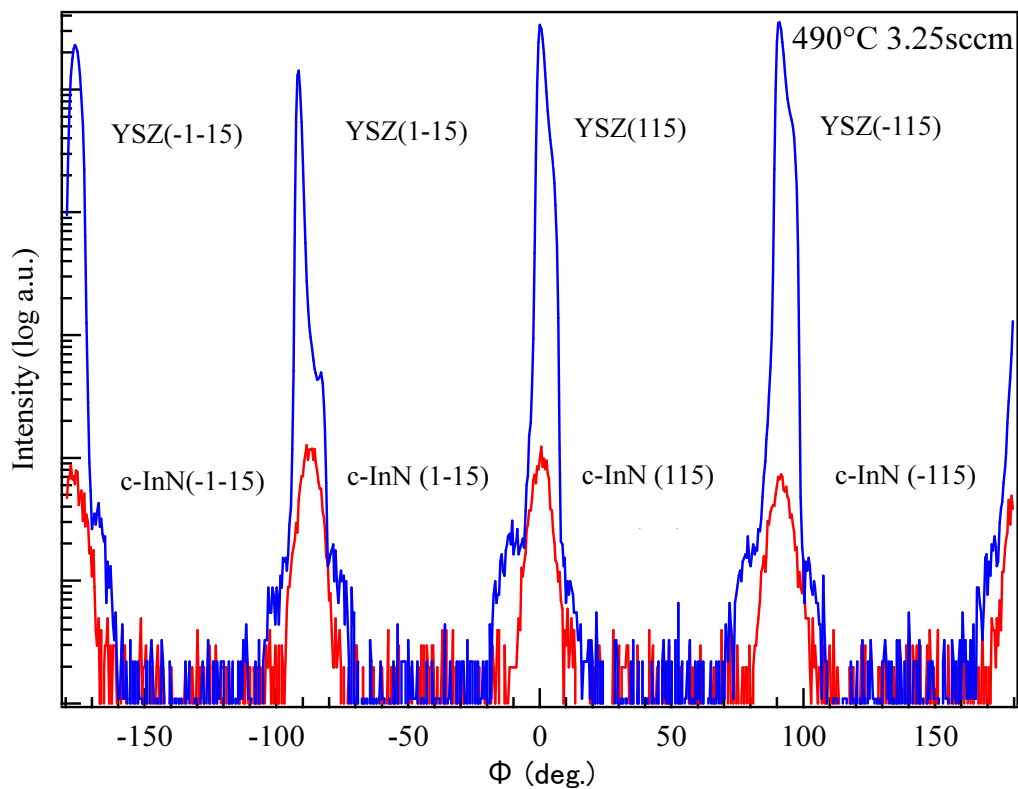


図 3.7.10 成長温度 490°C、3.25sccm における YSZ(115)と InN(115)の  $\phi$  スキャン

## 3.7.4 逆格子マッピング測定

### 3-7-4-1 逆格子マッピングの解析

成長した c-InN の h-InN の混入、相純度評価を確認するために、 $\omega$  のオフセット値を変化させながら  $2\theta$ - $\omega$  スキャンを行う逆格子マッピング測定を行った。図 3.7.11、図 3.7.12 に成長温度 490℃、図 3.7.13、図 3.7.14 に成長温度 450℃、図 3.7.15 に成長温度 400℃における結果を示す。

成長温度 490℃で成長した試料では、全ての試料で  $2\theta = 34.9^\circ$  付近に YSZ(002)基板からのピークが、 $2\theta = 35.9^\circ$  付近に c-InN(002)回折ピークが見られる。また、全ての試料で h-InN(1-101)回折ピークが  $\omega = \pm 7^\circ$  付近において観察された。これは第一章でも述べたが、成長初期の段階で、InN/YSZ 界面近傍で立方晶の(111)ファセットが形成されるとそこから六方晶の混入が生じる。このことが原因で h-InN(1-101)が混入してしまったためと考えられる。このピークの強度は窒素流量が増加するにつれ、大きくなっていることが分かる。これは、窒素流量増加に伴い、InN/YSZ 界面において In 原子の拡散長が減少したことにより、界面付近の表面が荒れてファセットの混入が増加したためと考えられる。また、h-InN(1-101)回折ピークのピークと c-InN(002)回折ピークを結ぶように回折ストリークが観察できる。これは、ファセット面の[111]方向から積層した h-InN における積層欠陥からの回折であると考えられる。以上、これらの結果は成長温度が 450℃、400℃の場合でも同様に確認できる。

また、成長温度 490℃の場合では窒素流量 2.5 sccm、3.25 sccm で、成長温度 450℃の場合では窒素流量 2.75 sccm で、成長温度 400℃の場合では窒素流量 2.75 sccm と各成長温度において高窒素流量条件で成長した試料において、h-InN(0002)回折ピークが  $2\theta = 31.3^\circ$  付近に見られる。これらよりも一段階高い窒素流量条件と比べると、h-InN(1-101)回折ピークと h-InN(0002)回折ピークの強度が強くなっていることが分かる。さらに成長温度 450℃、窒素流量 2.75 sccm の場合では  $\omega$  が  $0 \sim 10^\circ$  以上と広範囲に見られる。これは作製した試料が目視観察において白濁した表面と鏡面の両方が混在した特徴的な表面が得られたことから、基板の裏面の Ga ソルダーが均一に塗られていなかったことによる温度むらが原因で、In 原子の拡散長が部分的に異なり、その結果、局所的に六方晶の混入が促進され、その結果、様々な配向性、とくに基板の c 軸配向性を持った h-InN が発生したと考えられる。

また、In(110)回折ピークが全ての成長条件で成長した試料で見られ、この回折ピークの強度が低窒素流量側になるにつれ、強くなっているのが分かる。これは、低窒素流量条件程、In ドロップレットが増加し、この In ドロップレットの回折ピークが増えたからである。

また、各成長温度において、低窒素流量側で、 $2\theta = 36.3^\circ$  付近に回折ストリークが確認できるが、これは、In(002)回折ピークであると考えられる。

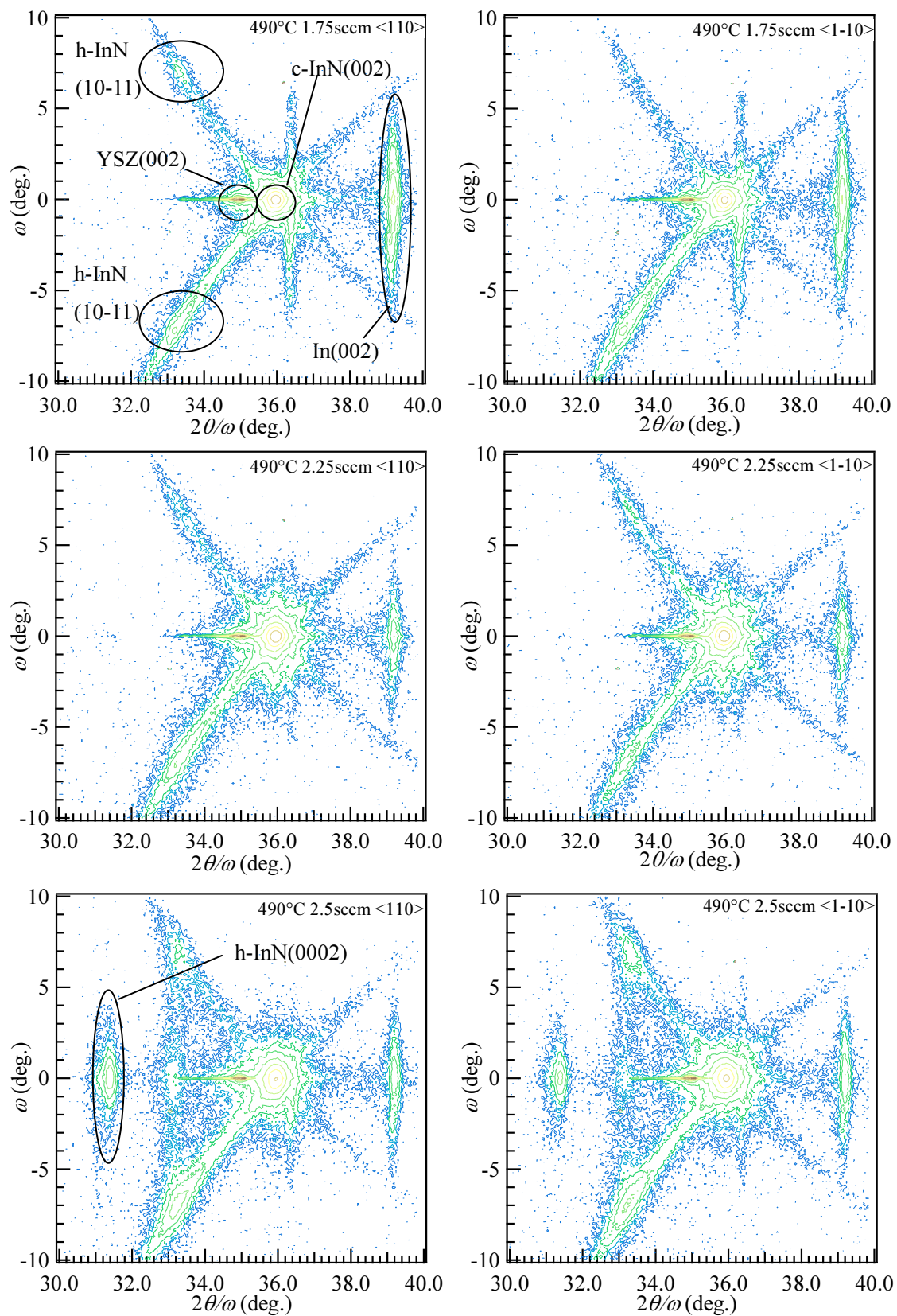


図 3.7.11 490°Cにおける XRD 逆格子マッピング測定結果  
(左図は<110>入射、右図は<1-10>入射)



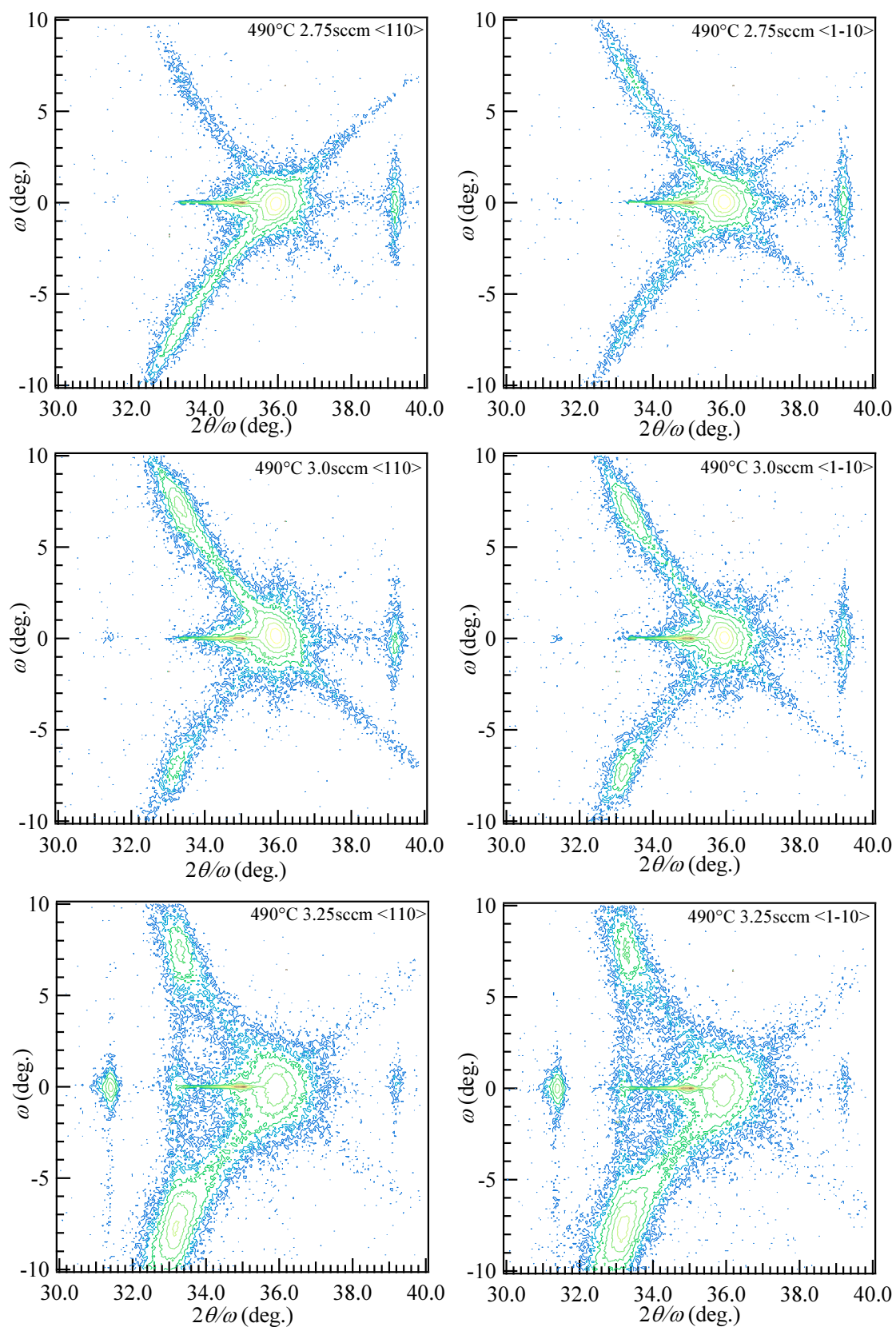


図 3.7.12 490°Cにおける XRD 逆格子マッピング測定結果  
(左図は<110>入射、右図は<1-10>入射)

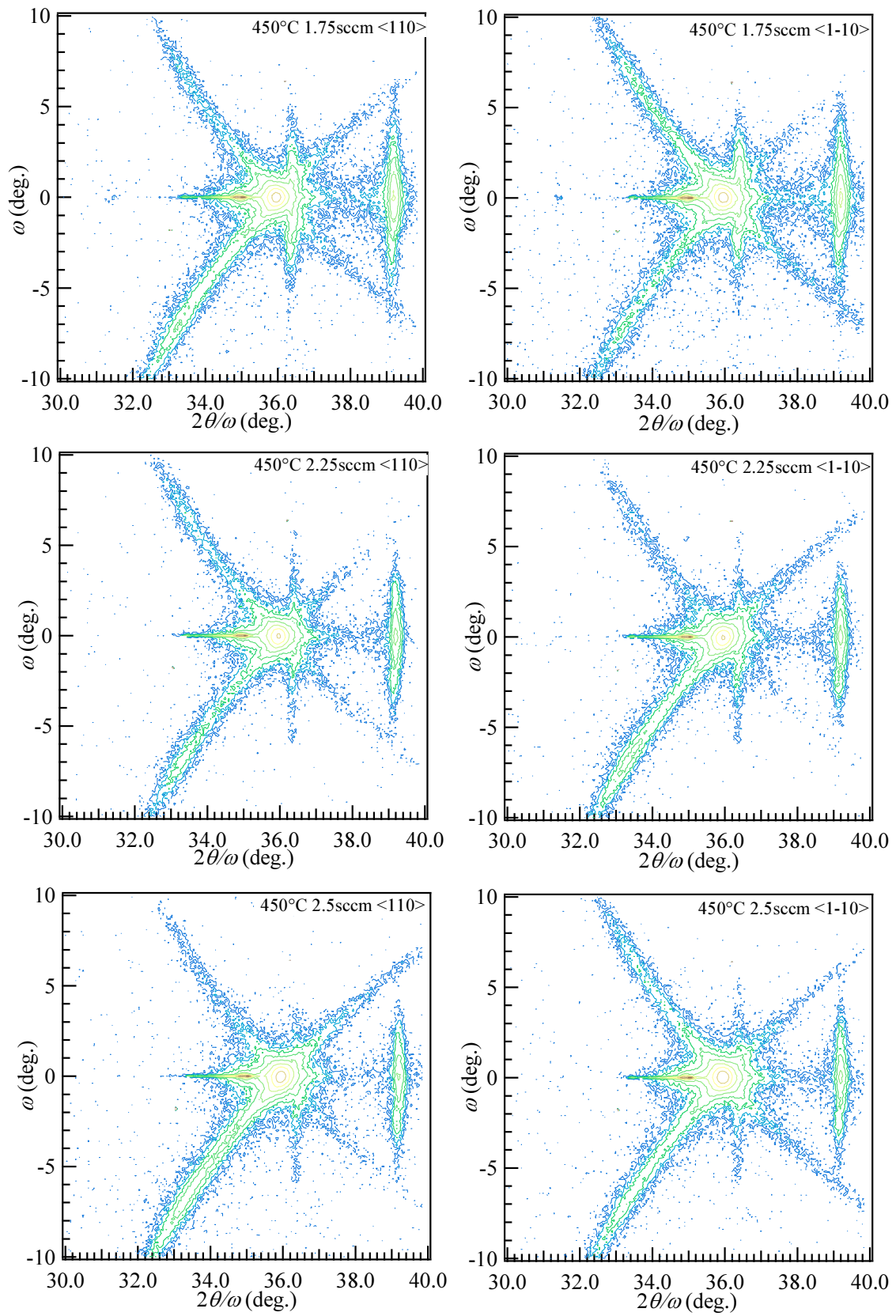


図 3.7.13 450°Cにおける XRD 逆格子マッピング測定結果  
(左図は<110>入射、右図は<1-10>入射)

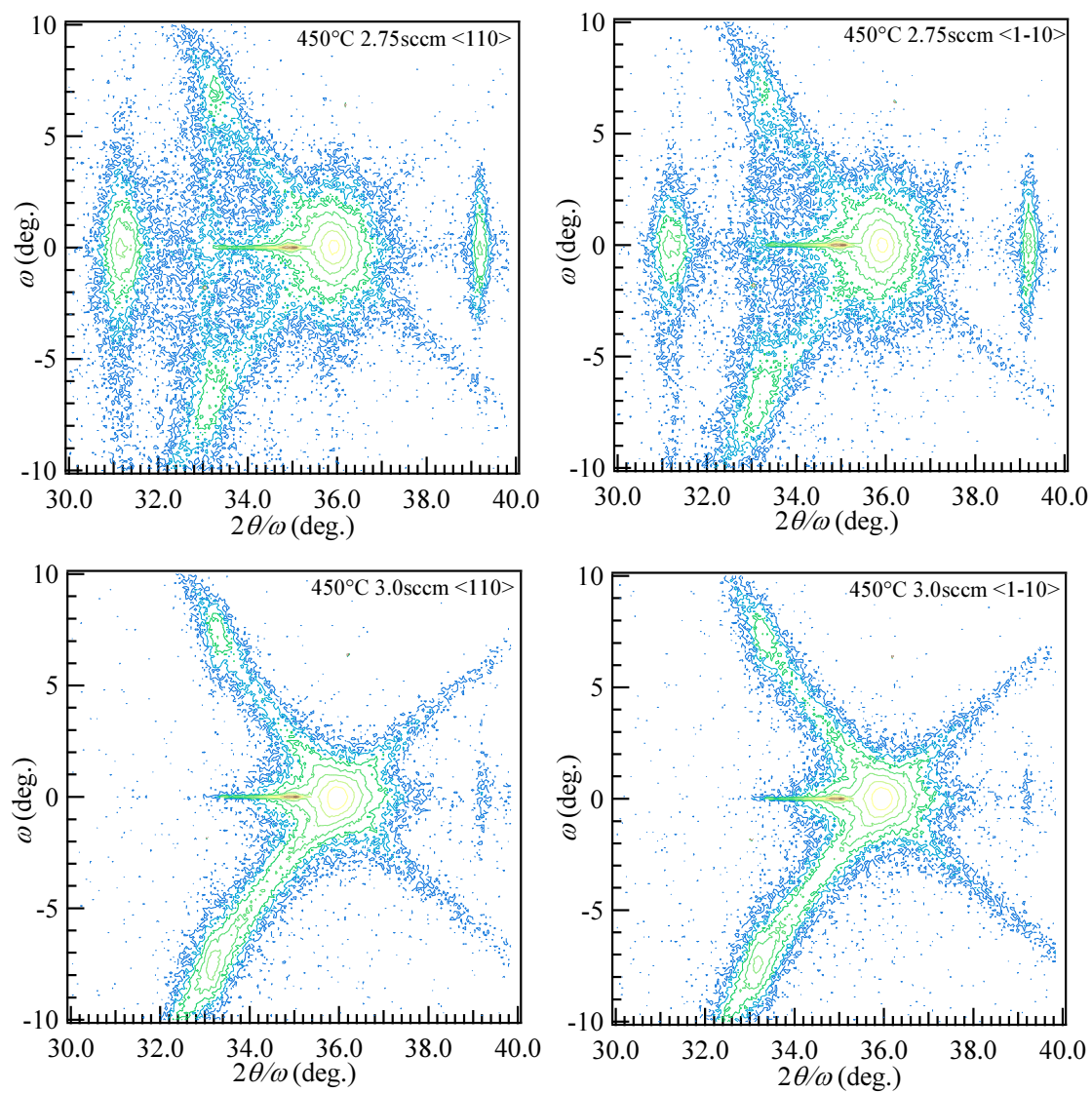


図 3.7.14 450°Cにおける XRD 逆格子マッピング測定結果  
(左図は<110>入射、右図は<1-10>入射)

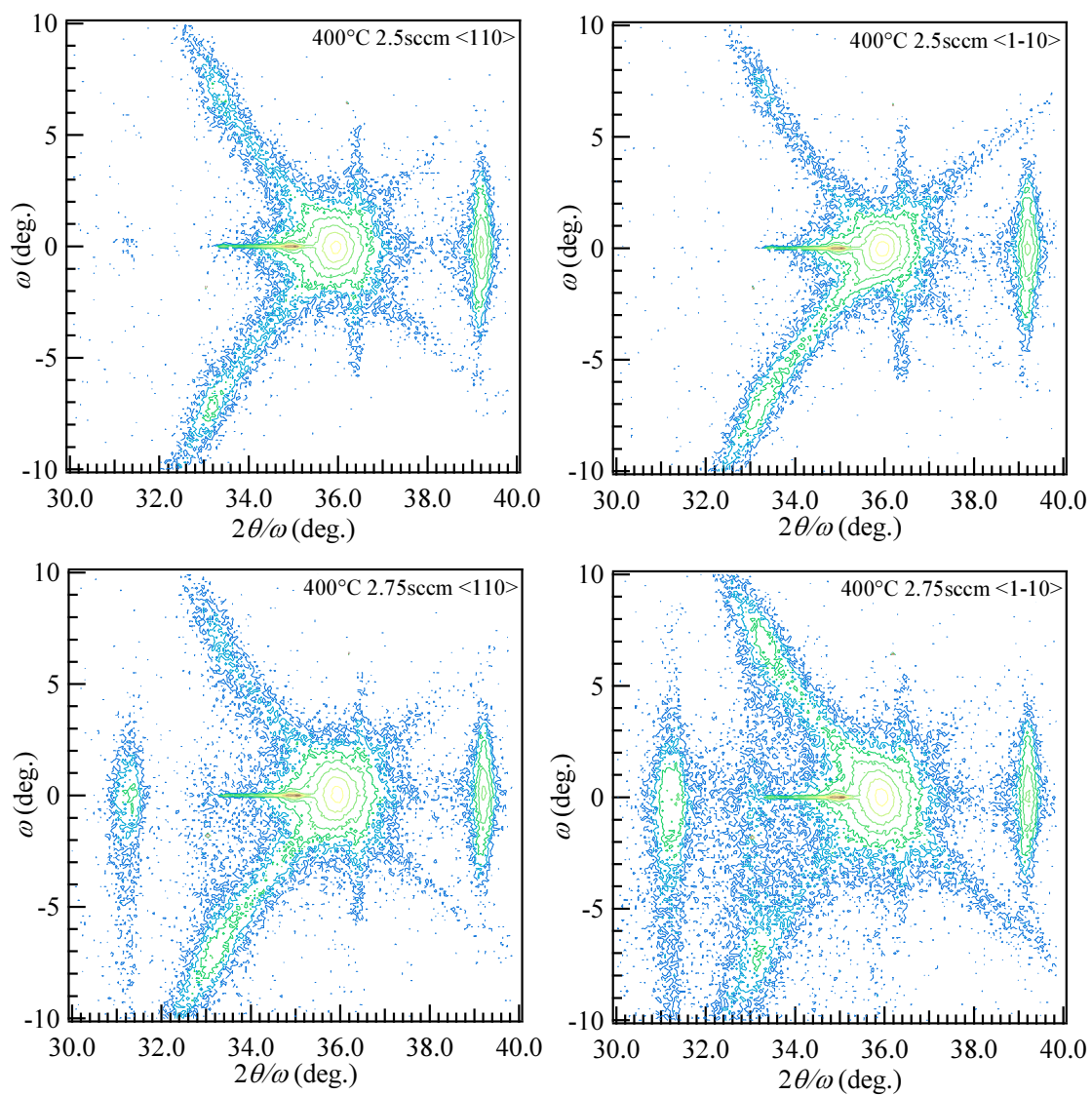


図 3.7.15 400°Cにおける XRD 逆格子マッピング測定結果  
(左図は<110>入射、右図は<1-10>入射)

### 3-7-4-2 六方晶相混入形態[62][63]

第一章で述べた通り、GaAs(001)基板等、立方晶構造を有する基板上への c-InN 成長を行う場合、安定相である六方晶相の混入が高品質な c-InN 成長の実現にとって問題となる。とくに c-InN の結晶成長において、c-InN(111)面と h-InN(0001)面が格子面間隔は異なるが原子配列が同じため、一旦 c-InN(111)ファセット面が形成されるとそこから h-InN が発生し、高品質な c-InN 成長を妨げる (図 3.7.16)。このため、結晶品質の評価の一つとして、作製した InN の立方晶相純度を正當に評価する必要がある。この評価方法としては、原理上は立方晶および六方晶からの X 線回折積分強度を測定すれば評価可能である。しかし、立方晶の(002)回折と六方晶(0002)もしくは(0004)回折の X 線回折ピークを測定する際、立方晶(002)面に対して六方晶(0002)、(0004)面は  $54.7^\circ$  と大きく傾いており、通常の  $\omega$  スキャンによる測定での検知は困難である。このため立方晶相純度を求める方法として、六方晶(10-11)回折を用いる[61][62]。六方晶(101-1)面は立方晶(001)面に対して  $\pm 7^\circ$  程度の傾きがあり(図 3.7.16)、六方晶相のみが有する回折であり、積分強度比より立方晶、六方晶の混在率評価に用いるのに適当である。また、c-InN(111)ファセット面は、c 軸を中心に 4 回回転対称性を有するので、h-InN は、4 つのファセット面から混入することになる。ただし、(111)ファセット表面を覆っているのが In 原子の場合 ((111)A 面) と N 原子 ((111)B 面) の場合があり、各面は同種のもので向かい合って存在し、同時に異なる六方晶層が存在するため、立方晶 InN(002)回折ピークからの積分強度比のほか、六方晶に関しては 4 つのピークの積分強度の和を算出する必要がある(図 3.7.17)。積分強度測定後、実際の体積混在率を算出するためには、立方晶、六方晶の体積混在率が 1:1 だと仮定した場合の積分強度比を算出する必要がある。本研究では、以上の要素を用いて、入射 X 線強度  $I_0$  に対する回折 X 線の強度を決定する式(3.4)より、立方晶 InN(002)回折ピーク及び六方晶 InN(10-11)回折ピークの積分強度比を算出し、六方晶混在率、立方晶相純度の評価を行った。

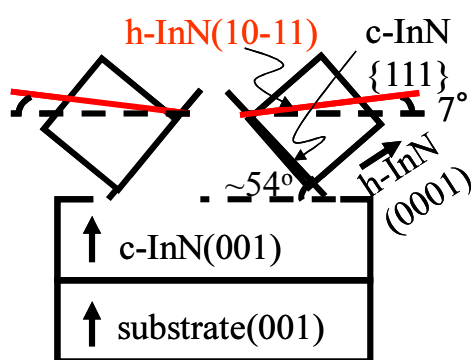


図 3.7.16 六方晶相の混入形態

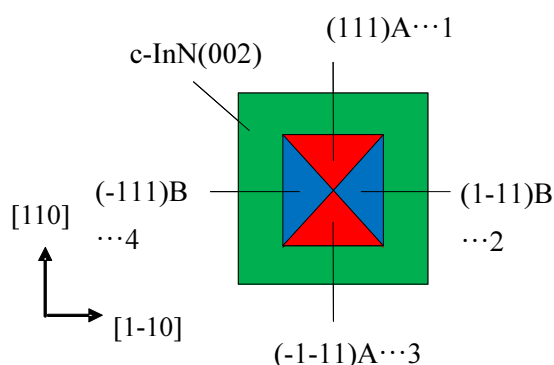


図 3.7.17 c 軸方向から見た  
c-InN(111) ファセット面の配置



立方晶相純度の具体的な算出法を述べる。まず、XRD の回折強度は次式で与えられる。

$$I = I_0 \cdot |F|^2 \cdot M \cdot V \cdot L \cdot N^2 \cdot e^{-2M} \quad (3.4)$$

ここで、 $I_0$ ：入射 X 線強度、 $F$ ：構造因子、 $M$ ：配向因子、 $V$ ：体積因子、 $L$ ：ローレンツ偏向因子、 $N$ ：単位体積あたりの単位格子数、 $e^{-2M}$ ：温度因子である。  
c-InN (002) 面と h-InN (10-11) 面の単位体積からの回折強度の比は次式で与えられる。

$$I_{h\text{-InN}(10\bar{1}1)} / I_{c\text{-InN}(002)} = 0.995 \quad (3.5)$$

YSZ 基板 上に成長した立方晶 InN の場合、立方晶の対象性から(111)A、(1-11)B、(-111)B、(-1-11)A の 4 面に配向した異なる六方晶層が存在することをふまえ、六方晶相と立方晶相の体積比と六方晶混在率及び立方晶相純度を計算するとそれぞれ式(3.6)、(3.7)、(3.8)のようになる。

・六方晶相と立方晶相の体積比  $\alpha$

$$\alpha = \frac{V_{h\text{-InN}(10\bar{1}1)}}{V_{c\text{-InN}(002)}} = \frac{I_{h(111)} + I_{h(\bar{1}11)} + I_{h(\bar{1}\bar{1}1)} + I_{h(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}}{0.995 \times I_{c\text{-InN}(002)}} \quad (3.6)$$

$V$ ：体積、 $11 \sim 14$ ：c-InN (111)に等価な面から混入した六方晶相の積分強度

・六方晶混在率  $\beta$

$$\beta = \frac{V_{h\text{-InN}(10\bar{1}1)}}{V_{c\text{-InN}(002)} + V_{h\text{-InN}(10\bar{1}1)}} = \frac{\alpha}{\alpha + 1} \quad (3.7)$$

・立方晶相純度  $\gamma$

$$\begin{aligned} \gamma &= 1 - \beta = \frac{1}{\alpha + 1} \\ &= \frac{0.995 \times I_{c\text{-InN}(002)}}{0.995 \times I_{c\text{-InN}(002)} + I_{h(111)} + I_{h(\bar{1}11)} + I_{h(\bar{1}\bar{1}1)} + I_{h(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

X 線入射方向を [110]、[1-10]方位、の 2 方位を選ぶと、それぞれのスキャンで検出される回折は X 線入射方位[110]で(111)A、(-1-11)A が、入射方位[1-10]で(1-11)B、(-111)B となり、この 2 方向のスキャンを行い、各ピークの積分強度を算出し、式(3.8)に代入することで立方晶相純度を求めることができる。なお、本研究では h-InN(0002)回折は h-InN(10-11)回折と同様に式(3.5)より、強度比が 1 であることから、この式を用いて積分強度の計算を行った。

### 3-7-4-3 立方晶 InN における相純度

図 3.7.18 に立方晶相純度の成長条件依存性を示す。白抜きが In 過剰条件、塗りつぶしのプロットは N 過剰条件での成長を示している。全ての成長温度条件において、窒素流量の増加とともに立方晶相純度の低下を確認できた。とくに、成長温度が 490℃、450℃の試料の場合、表面ストイキオメトリ条件よりも窒素過剰条件では立方晶相純度の顕著な低下が確認できた。これらの結果は窒素流量の増加に伴う X 線ロッキングカーブ半値幅( $\Delta\omega$ )と c-InN(002)回折ピークの  $\Delta 2\theta$  の増加や AFM における表面平坦性の低下と整合した結果となった。

YSZ(001)基板上 c-InN において最も高い立方晶相純度を有する試料は成長条件 450℃、1.75sccm で成長した試料であり相純度は 94.78%であった。低窒素流量側での相純度の顕著な向上は先にも述べた通り In 原子の表面マイグレーションが促進され、表面平坦性が向上し、成長最表面におけるファセット(111)面の形成が抑制されたためだと考えられる。

なお、窒素流量 1.75~2.50sccm の条件で成長温度 450℃の方が成長温度 490℃よりも少しであるが立方晶相純度が低下しているのが見られる。これは、高温ほど表面マイグレーションが促進され、結晶化が進行するため、結晶品質が向上する。また、一方で、成長温度がより高温になるにつれ、In と N の脱離が起って、立方晶 InN の固相が取り込まれにくくなり、結晶品質の低下を招くという現象も起こると考えられ、これらの立方晶相純度のわずかな低下は前者よりも後者の影響が大きいと考えられる。

また、成長温度 490℃、窒素流量 2.5sccm の条件における試料の立方晶相純度が一段階、高低窒素流量条件における試料の立方晶相純度と比べると、17~18%程、突出して低くなっているのが確認できる(図の赤丸)。これは、前述した通り、作製した試料が目視観察において白濁した表面と鏡面の両方が混在した特徴的な表面が得られたことから、基板の裏面の Ga ソルダが均一に塗られていなかったことによる温度むらが原因で、In 原子の拡散長が部分的に異なり、その結果、局所的に六方晶の混入が促進され、立方晶相純度の顕著な低下が起こったと考えられる。

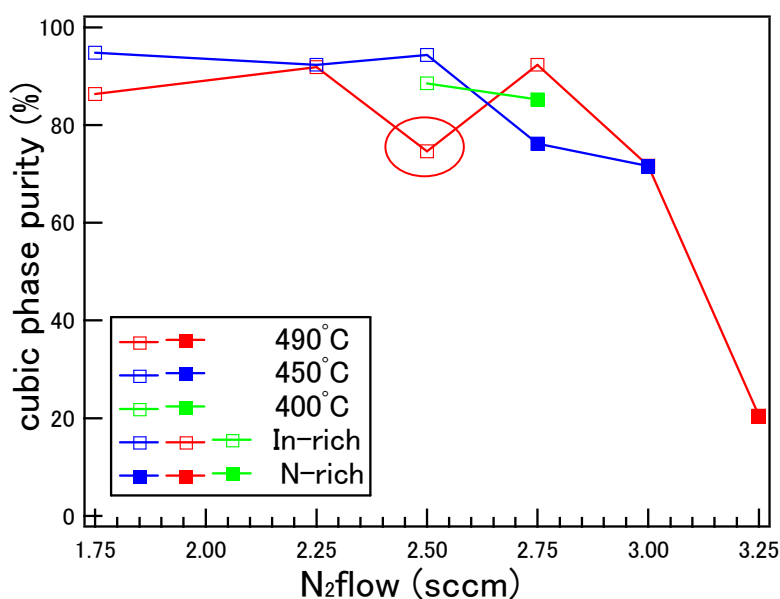


図 3.7.18 立方晶相純度の成長条件依存性

なお、先行実験[21]の結果では、立方晶 InN の立方晶相純度の最大値が GaAs(001)基板上では 82% (成長温度 450℃、窒素流量 1.5sccm)、YSZ(001)基板上では 87%(成長温度 490℃、窒素流量 1.75sccm) となっており、本実験で得られた立方晶 InN の相純度はこれらの試料よりも 7~13%程、向上していることが分かった。また、先行実験では、GaAs(001)基板、YSZ(001)基板上では立方晶相純度がほとんど 80%以下であるのに対し、本研究では各成長条件において、その立方晶相純度がほとんど約 75~95%と高品質の結晶が得られた。

InN/GaAs と比べると立方晶相純度が向上しているのは、前述した通り、YSZ 基板を用いた事により、基板と InN との格子定数差が縮まり、InN/YSZ 界面におけるファセットの形成を抑制したからと考えられる。

また、先行実験で得られた InN/YSZ と比べると立方晶相純度が向上しているのは、先行実験で作製した試料の多くが目視観察において、むらのある表面が得られていることから、基板の裏面の Ga ソルダが均一に塗られていなかったことにより発生した温度むらが原因だと考えられる。また、先行実験と比べると、本実験で用いた基板裏面のべたつきが多かったことから、先行実験では Ga ソルダの塗る量が足りなかったことも原因であると考えられ、温度むらにより、In 原子の拡散長が部分的に異なり、その結果、部分的に六方晶の混入が促進したため、本実験と比べると立方晶相純度が低下した可能性が考えられる。

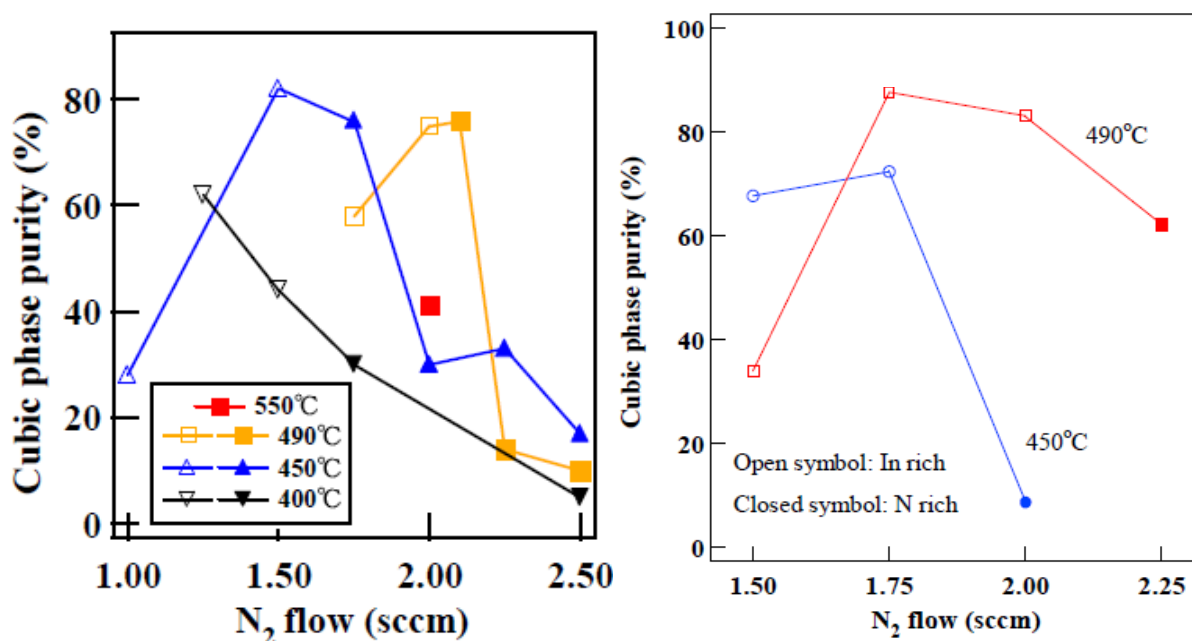


図 3.7.19 先行実験における立方晶相純度の成長条件依存性[21]  
(左図 GaAs 基板上、右図 YSZ 基板上)



## 第4章 YSZ(001)基板上の InGaN 成長と評価

### 4.1 成長条件

YSZ(001)基板を用いてc-InGaNの結晶成長を試みた。成長前には3章で示したYSZ(001)基板上のInN成長と同様にメタノール及びアセトンによる有機洗浄を行った。以下、成長室に導入後の結晶成長手順を示す。また、図4.1.1および表4.1.1にその成長条件を、図4.12にc-InGaNの試料構造を示す。

#### 1. 基板昇温

基板表面の吸着物の脱離による急激な圧力上昇を防ぐために基板ヒーター出力75%（990℃程度）まで2%/minで昇温した。

#### 2. サーマルクリーニング

基板表面に吸着した不純物を完全に脱離させる目的で基板を930℃程度で30分間、真空加熱処理（サーマルクリーニング）を行った。

#### 3. InGaN成長

InとGaのフラックス比を $r = \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ として、 $r = 0.08 \sim 0.24$ と変化させ（In+Gaは $1.25 \times 10^{-4} \text{Pa}$ で一定）、成長温度450℃、490℃、窒素流量2.25sccm、RF出力300 W、成長時間60分の条件で成長した。

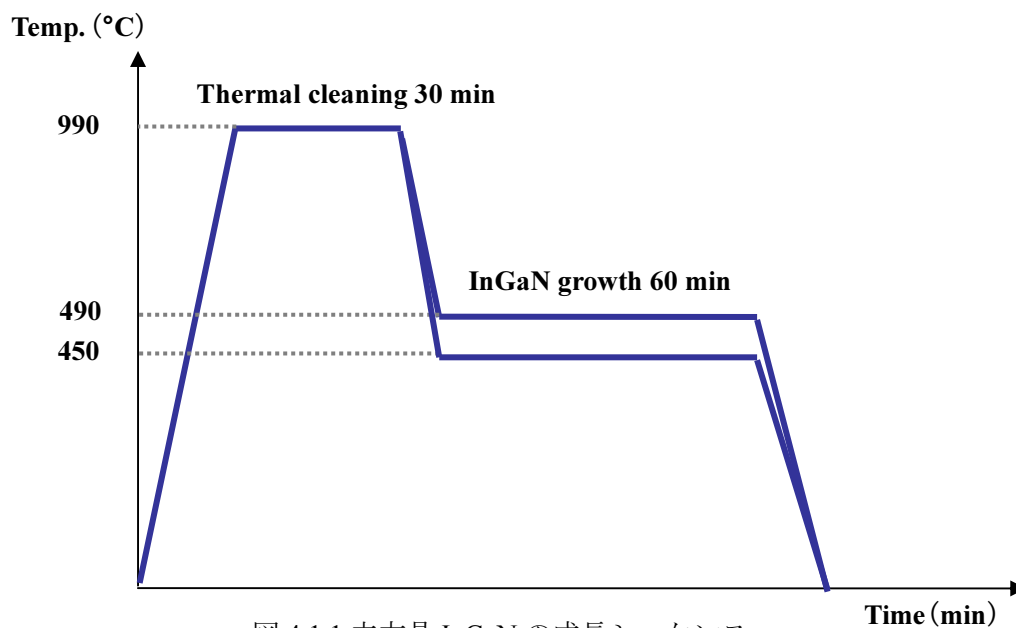


図 4.1.1 立方晶 InGaN の成長シーケンス

表 4.1.1 c-InGaN 成長条件

InGaN	
In + Ga flux :	$1.25 \times 10^{-4}$ Pa
Ga/(In+Ga)比 (=r) :	0~0.24
Growth Temp. :	450~490 °C
N <sub>2</sub> flow:	2.25 sccm
RF-plasma power :	300W
Growth Time :	60min

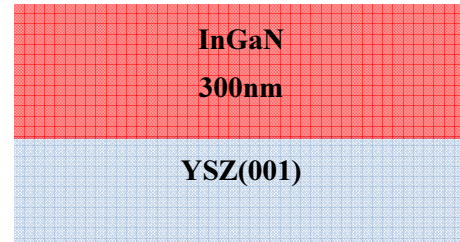


図 4.1.2 c-InGaN の試料構造

## 4.2 ノマルスキー型微分干渉顕微鏡観察

図 4.2.1 にノマルスキー型微分干渉顕微鏡により観察した YSZ(001)基板上に成長した InGaN 試料表面の In・Ga フラックス比  $r (=Ga/(In+Ga))$  依存性を示す。表面には多数の In と Ga ドロップレットの析出を確認した。また、エネルギー分散 X 線分光法(EDX)の結果から 490°C、 $r=0.24$  の条件以外の試料の全ての表面には In ドロップレットの析出を確認した。これは、In 原子よりも Ga 原子の方が窒素原子の大きさと近いため、In-N 結合よりも Ga-N 結合の方が、結合力が強く、Ga 原子の方が固相に取り込まれやすいため、表面に In ドロップレットが析出したのだと考えられる。また、490°C、 $r=0.24$  の条件の試料では EDX の結果から表面には多数の Ga ドロップレットが析出された。後の XRD の項で述べるが、この試料は立方晶 InGaN の成長が確認できなかった。この多数の Ga ドロップレットの析出の原因は Ga フラックスの増加によるものと、立方晶 InGaN ができず、これを構成しようとしていた Ga 原子が表面に現れたものであると考えられる。

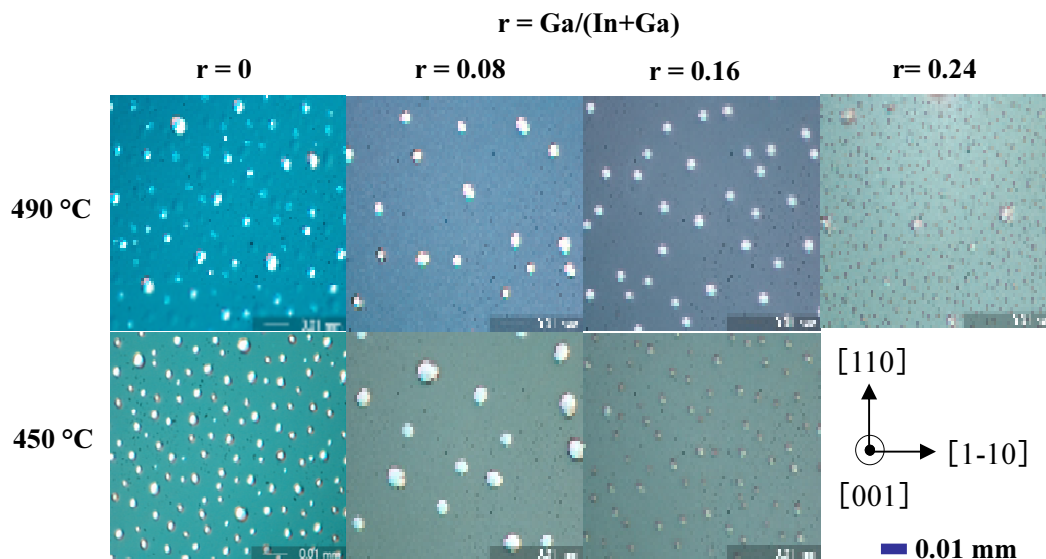


図 4.2.1 各 Ga 組成における立方晶 InGaN の微分干渉顕微鏡

## 4.3 SEM 観察

### 4-3-1 表面観察

図 4.3.1 に表面 SEM( $\times 5000$ )観察における YSZ(001)基板上に成長した InGaN 試料表面の In・Ga フラックス比  $r (=Ga/(In+Ga))$  依存性を示す。

観察結果より、微分干渉顕微鏡像と同様に  $490^{\circ}\text{C}$ 、In・Ga フラックス比  $r=0.24$  の条件以外の試料の全ての表面に In ドロップレットの析出を確認した。また、 $490^{\circ}\text{C}$ 、 $r=0.24$  の条件の試料では表面には直径  $1\mu\text{m}$  から  $7\mu\text{m}$  までの大小異なった多数の Ga ドロップレットが析出した。

これは、In-N 結合よりも Ga-N 結合の方が、結合力が強く、Ga 原子の方が固相に取り込まれやすいため、低 Ga フラックスでは表面に In ドロップレットが析出し、Ga フラックスが増加するにつれ、結晶化における最適成長温度から低温にシフトしたため、Ga 原子の拡散長が短くなり、結晶として固相に取り込まれず Ga 原子が表面に現れたと考えられる。

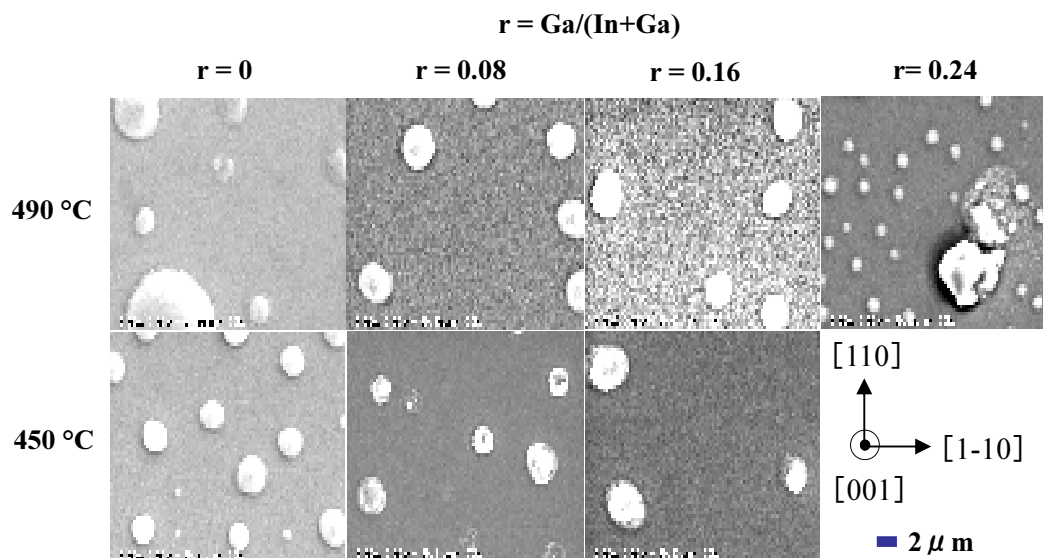


図 4.3.1 各 Ga 組成における立方晶 InGaN の表面 SEM 観察像

### 4-3-2 断面観察

図 4.3.2 に In・Ga フラックス比  $r=0.08$ 、成長温度  $490^{\circ}\text{C}$ 、 $450^{\circ}\text{C}$ での試料の断面 SEM 像を示す。SEM 像下部が YSZ 基板の像であり、その上部にある色が変わった薄い層が成長した InGaN の薄膜部である。なお SEM 写真とともに写真の画素数から算出した膜厚が併記してある。

成長温度が  $490^{\circ}\text{C}$ 、 $450^{\circ}\text{C}$ の2つの試料に関して、大きさが  $700\text{nm}$ 程度の In ドロップレットが観察できた。また、膜厚は2つの試料において InN の時と同様、 $350\text{nm}$ 程度と設計値よりも  $50\text{nm}$ 程厚い膜厚が得られた。これにより、本研究で作製した InGaN の成長速度は約  $350\text{ nm/h}$ であることが分かった。

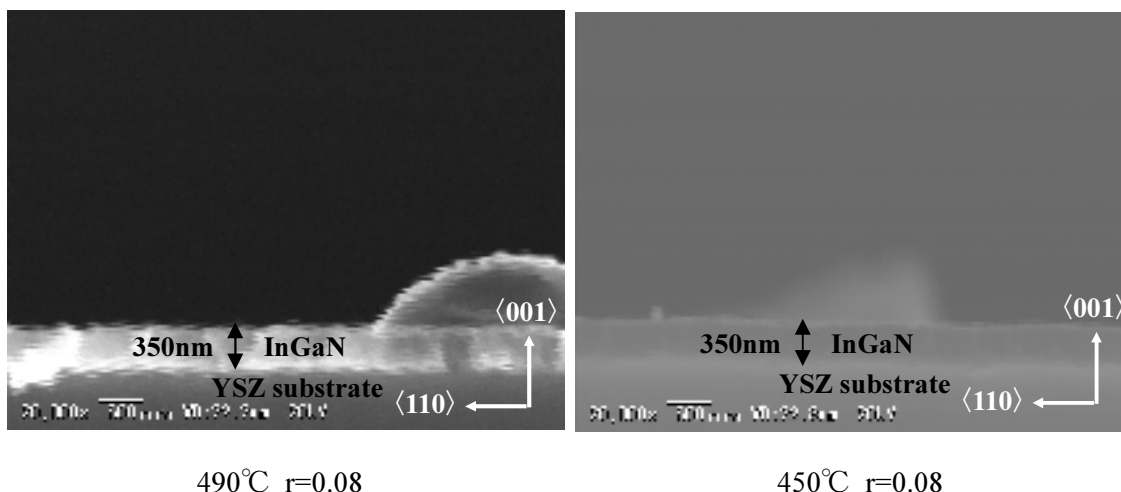


図 4.3.2 In・Ga フラックス比  $r=0.08$  成長温度 450°C、490°C における YSZ(001)基板上 InGaN の断面 SEM 観察像

## 4.4 AFM 観察

YSZ(001)基板上に成長した InGaN の表面 AFM 像を図 4.4.1 に、三次元像を図 4.4.3 に示す。観察エリアは  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  である。また、図 4.4.2 に各成長温度、In・Ga フラックス比  $r$  にて成長した試料表面の表面粗さ (RMS 値) をグラフにして示す。

$r$  の増大に伴い、多数の微細なグレインに覆われたあれた表面が観察でき、グレインサイズが小さくなっているのが観察できる。また、図 4.4.2 から  $r$  の増大に伴い、表面平坦性の低下が観察できる。

この Ga 濃度増大にともなうグレインサイズの減少や表面平坦性の低下は GaN の最適な成長温度が 800°C 程度[64]、InN が 500°C 程度であることを考えると、Ga 濃度の増大にともない表面平坦性における最適な成長温度が上昇したため、実際成長している温度がこれよりも低温となり表面拡散が低下したため、起こったと考えられる。

また、成長温度が上昇すると、RMS 値が増加しているのが分かる。これは、高温により In と N が脱離し、固相中に InN となって取り込まれる量が減少したことによる平坦性の低下が原因であると考えられる。

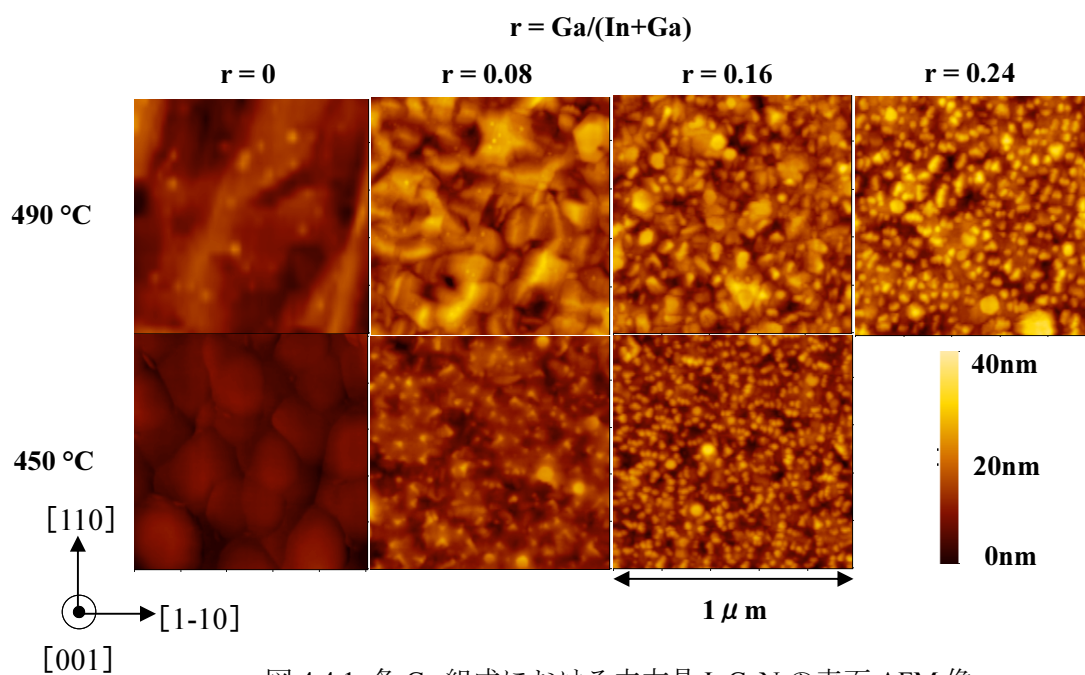


図 4.4.1 各 Ga 組成における立方晶 InGaN の表面 AFM 像

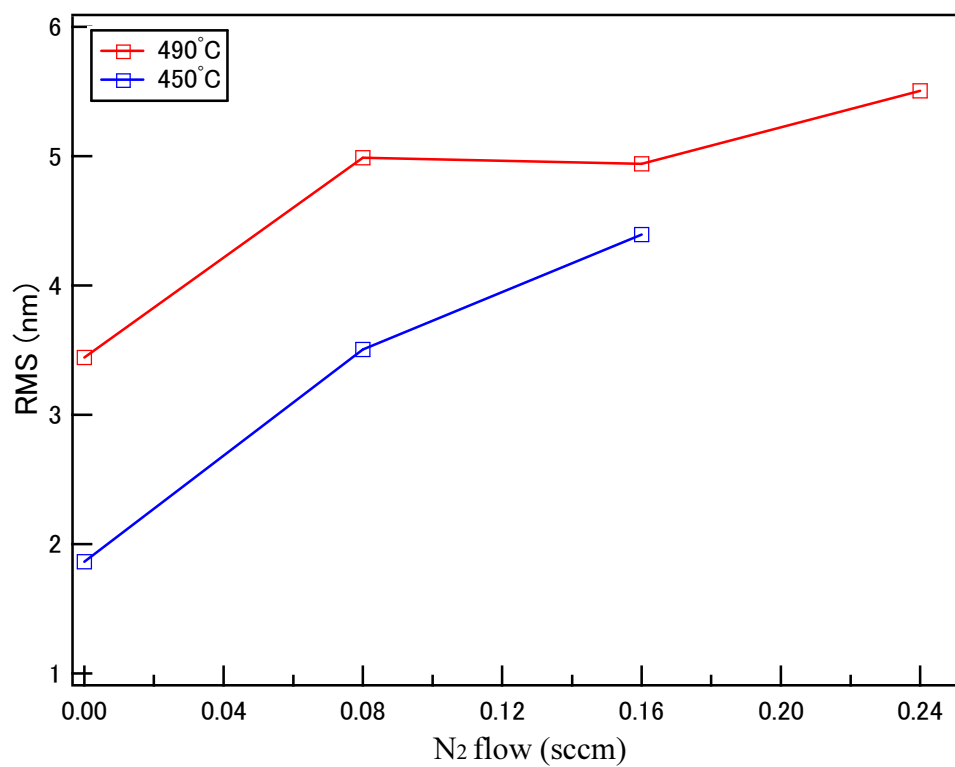


図 4.4.2 各成長温度における RMS 値の窒素流量依存性

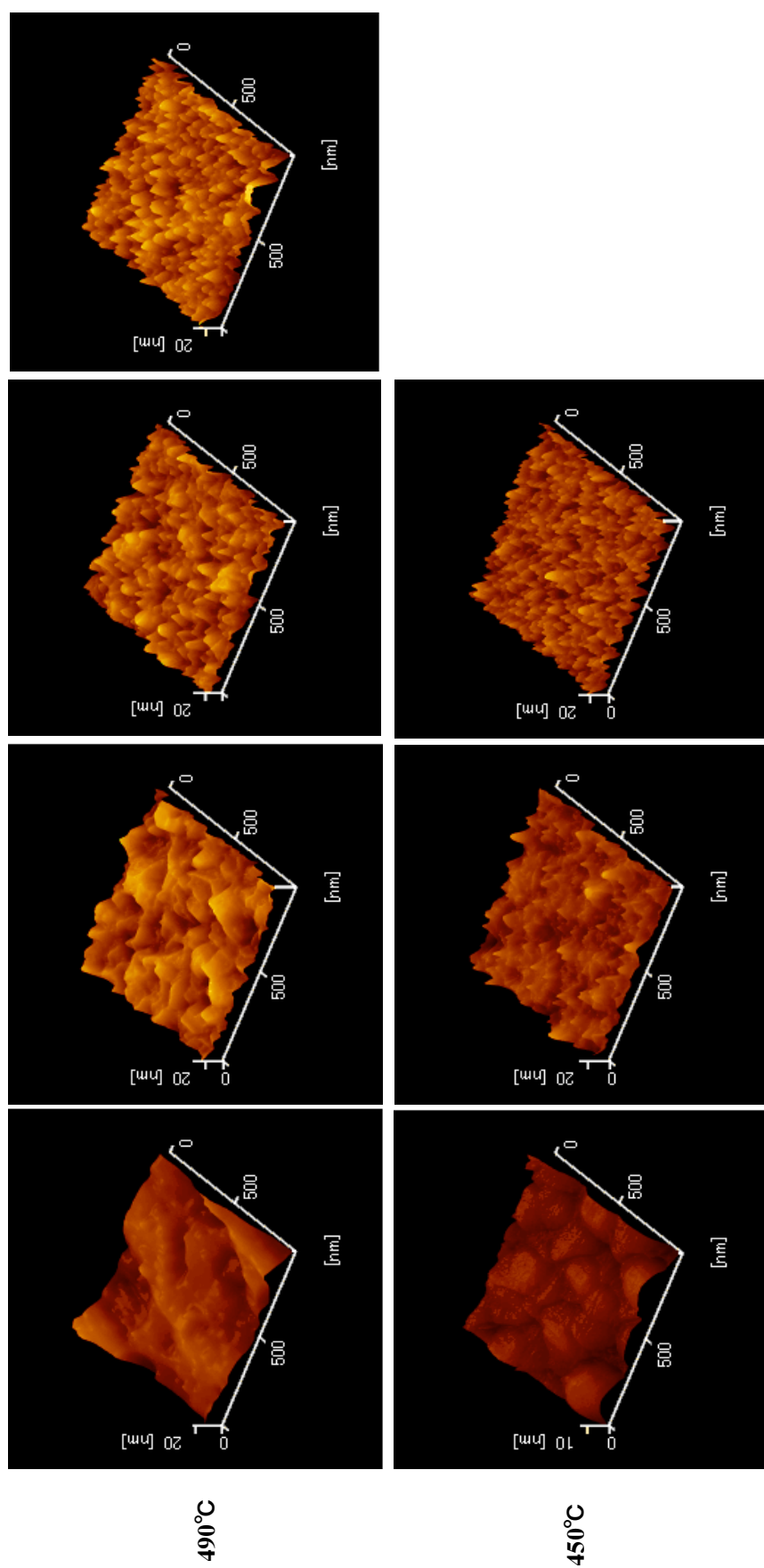


図 4.4.3 YSZ(001)基板上 InGaN の三次元 AFM 像

## 4.5 X線回折測定

### 4.5.1 $2\theta/\omega$ スキャン測定

図 4.5.1、図 4.5.2 に各成長温度における XRD  $2\theta-\omega$  スキャンの結果を示す。各成長温度において  $2\theta = 34.9^\circ$  付近に YSZ(002)基板からのピークが確認できる。また、Ga 添加量増加に伴い、In・Ga フラックス比(Ga 添加量) $r=0$  の  $2\theta = 35.9^\circ$  付近にある立方晶 InN (002) (c-InN)回折ピークが高角度側にシフトしたことから c-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N(002)回折ピークが得られたことが分かる。このことから、Ga の取り込みが確認でき、立方晶 InGaN が成長していることが分かる。成長温度  $490^\circ\text{C}$ 、 $r=0.08$  の場合では、Ga の取り込み量(Ga 組成比(%)) $x$  は 8.35%、 $r=0.16$  の場合では、 $x$  は 12.96%、 $r=0.24$  の場合では、c-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N(002)回折ピークが得られなかったことから立方晶 InGaN が成長しなかったことが分かる。成長温度  $450^\circ\text{C}$ 、 $r=0.08$  の場合では、 $x$  は 11.47%、 $r=0.16$  の場合では、 $x$  は 13.28% であり、この成長条件の時、Ga 組成比が最も高かった。また、Ga 組成比が増加するにつれ、c-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N(002)回折ピークの強度が徐々に低下しているのが確認できる。これは、Ga 濃度の増大に伴い InGaN 結晶成長における最適な成長温度がより低温にシフトしたことによって、Ga 原子の表面拡散長が減少し、適切なサイトに入りにくくなったため、c-InGaN の結晶化が起こりにくくなったことによると考えられる。なお、GaAs 基板上に InN を低温成長した場合は、RHEED の結果から InN の結晶成長( $300^\circ\text{C}$ )は起こらずに、アモルファス状の形態をとることが報告されており[21]、立方晶 InGaN の場合でも同じ現象が起こっていると考えられる。

また、Ga 添加量増加に伴い、 $r=0$  の  $2\theta = 31.3^\circ$  付近にある六方晶 InN (0002) (h-InN)回折ピークが高角度側にシフトしたことから h-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N(0002)回折ピークが得られたことが分かる。このことから、六方晶 InGaN が成長していることが分かる。 $r=0.08$  の場合では、成長温度  $490^\circ\text{C}$  と  $450^\circ\text{C}$  で Ga 組成比  $x$  は 4.61%、 $r=0.16$  の場合では、成長温度  $490^\circ\text{C}$  と  $450^\circ\text{C}$  で  $x$  は 13.94%、 $r=0.24$  の場合では、成長温度  $490^\circ\text{C}$  で  $x$  は 28.03% であり、この成長条件の時、Ga 組成比が最も高かった。

また、Ga 組成比が増加するにつれ、h-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N(0002)回折ピークの強度は c-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N(002)回折ピークと同様に、徐々に低下しているのが確認できる。これは、c-InGaN と同様に Ga 組成比の増大に伴い InGaN 結晶ができる最適な成長温度が上昇したため、Ga 原子の表面マイグレーション長が減少し、アンチサイトおよび空孔が増加したため、h-InGaN の結晶化が起こりにくくなったことによると考えられる。

また、Ga 組成比の増加とともに In(110)回折ピークの強度が徐々に低下していくのが確認できる。これは、In フラックスが減少したためである。

また、成長温度  $450^\circ\text{C}$  の条件の時、成長温度  $490^\circ\text{C}$  の条件の時よりも全般的に立方晶 InGaN における Ga 原子の取り込み量  $x$  が Ga 添加量  $r$  よりも多くなっているのが見られる。これは、高温になるにつれ、Ga 原子の表面マイグレーションよりも In 原子の表面マイグレーションの促進が顕著になっているため、Ga 原子よりも In 原子が InGaN の固相に取り込まれやすくなったためと考えられる。

成長膜が場所によらず、均一になっているかどうか格子面間隔の揺らぎを調べるために、図 4.5.3 に各成長温度における c-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N (002)回折ピークの  $\Delta 2\theta$  の Ga 組成比依存性を示す。Ga 組成比

が増加するにつれ、 $\Delta 2\theta$  の値が増加している。これは、Ga 組成比の増加により格子面間隔の揺らぎにおける最適な成長温度が上昇したため、Ga 原子の表面拡散長が減少し、アンチサイトおよび空孔が増加したことにより、格子間隔の揺らぎが大きくなったためと考えられる。

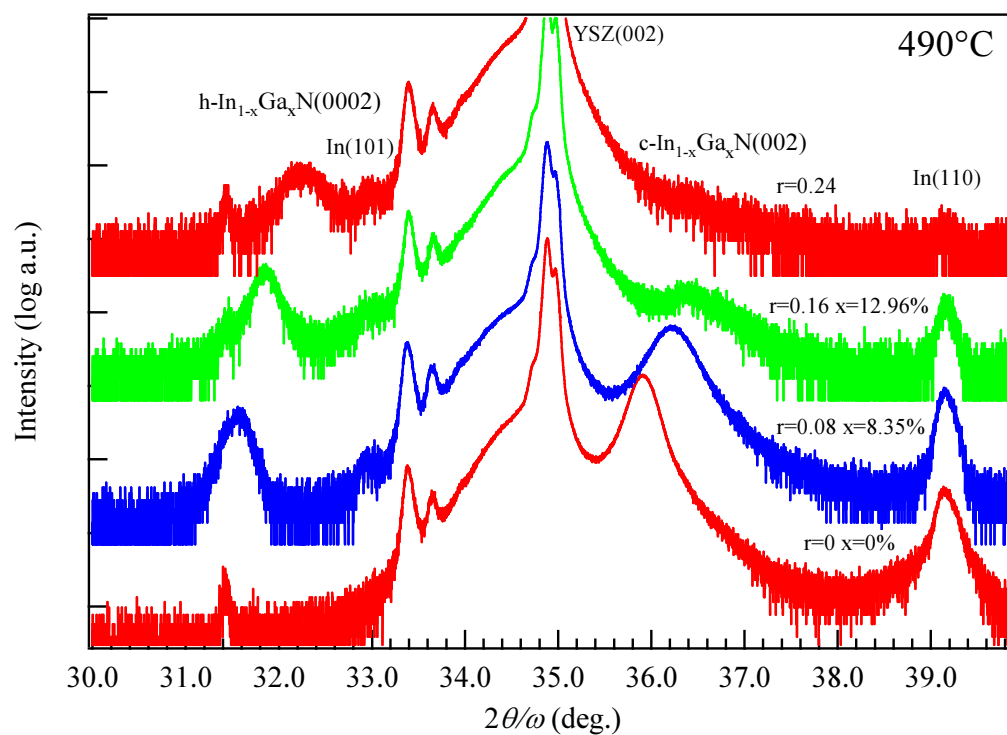


図 4.5.1 成長温度 490°Cにおける InGaN の  $2\theta$ - $\omega$  スキャン



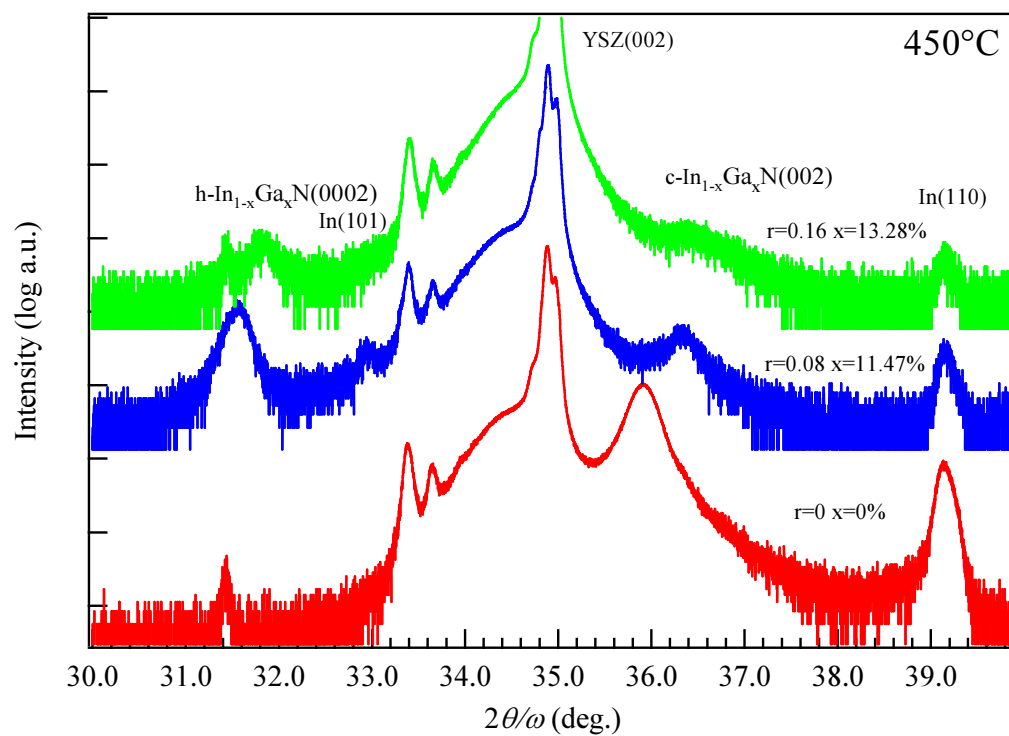


図 4.5.2 成長温度 450°Cにおける InGaN の  $2\theta$ - $\omega$  スキャン

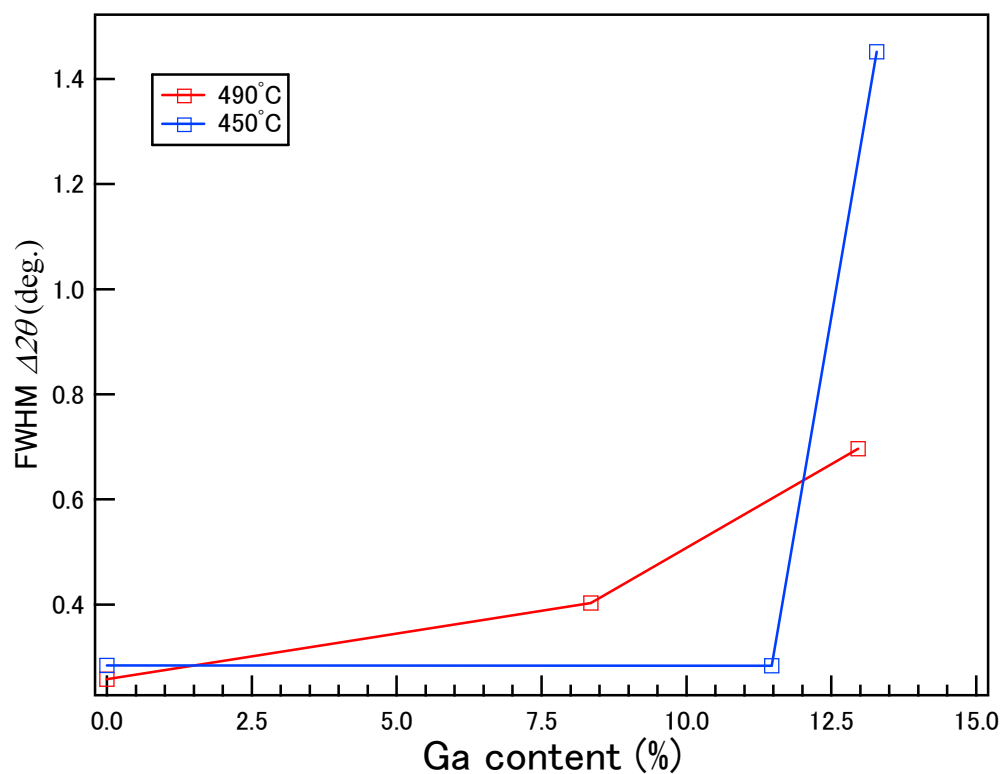


図 4.5.3 各成長温度における  $\Delta 2\theta$  の Ga 組成比依存性

#### 4.5.2 $\omega$ スキャン測定

成長膜の結晶配向の均一性を調べるため、図 4.5.4、図 4.5.5 に各成長温度における  $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  (002) 回折の  $\omega$  スキャンの Ga 組成比依存性を示す。成長温度 490 °C、450 °C の両方の場合において、Ga 組成比が増加するにつれ、ピーク幅がよりブロードになっていることが分かる。また、図 4.5.6 に各成長温度における  $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  (002) 回折の  $\omega$  スキャンで求めた半値全幅の Ga 組成比依存性について示す。 $\omega$  スキャン半値全幅はガウス曲線でフィッティングした値を用いている。成長温度の上昇に伴い、半値全幅は減少した。これは高温成長により、In 原子と Ga 原子のマイグレーションを促進したためである。また、各成長温度ともに Ga 組成比が増加するにつれ、 $\omega$  の半値全幅が増大しているのが分かる。これは、高 Ga 組成比条件になるにつれ、結晶配向性における最適な成長温度条件がより低温にシフトしたため、Ga 原子の表面マイグレーション長が減少し、アンチサイトおよび空孔が増加したため、三次元の島状結晶核を生成し、配向の乱れた部分が多く存在するようになるためである。

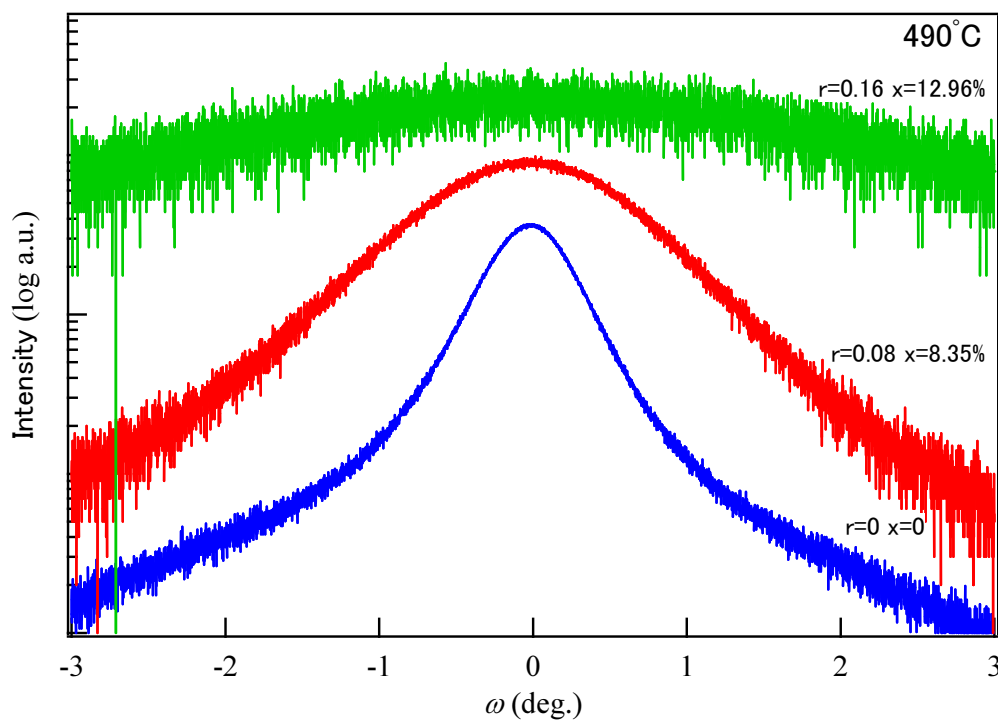


図 4.5.4 成長温度 490 °C における  $\omega$  スキャン（ピーク強度は最大値で規格化してある）

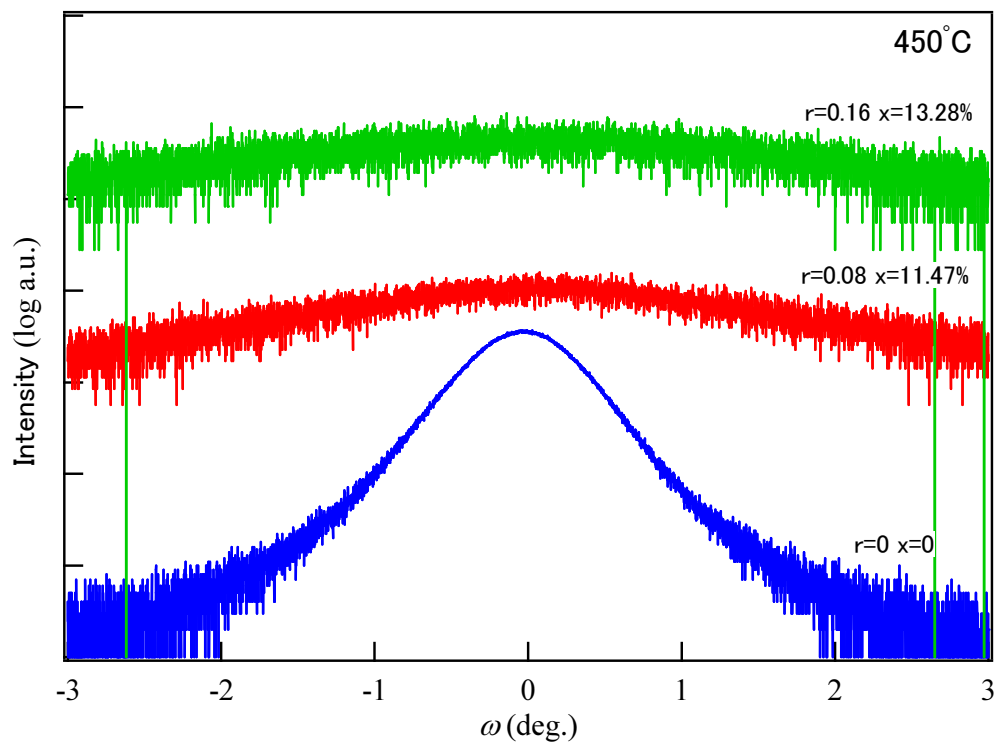


図 4.5.5 成長温度 450°Cにおける  $\omega$  スキャン（ピーク強度は最大値で規格化してある）

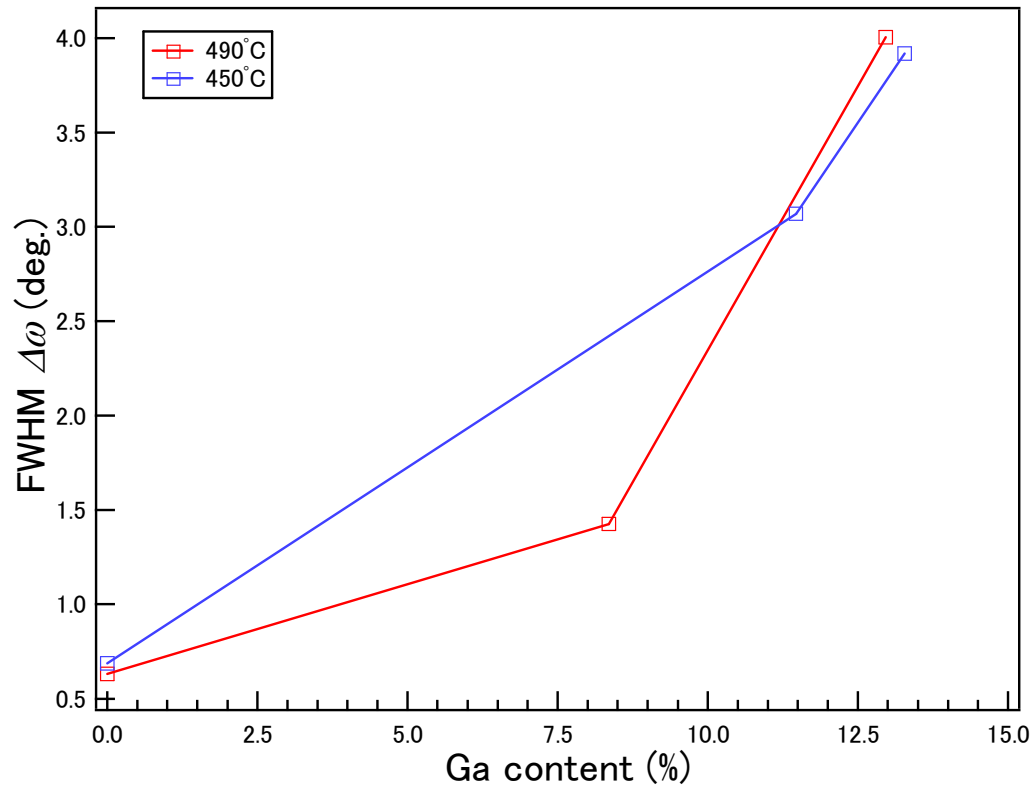


図 4.5.6 各成長温度における  $\Delta\omega$  の Ga 組成比依存性

### 4.5.3 逆格子マッピング測定

#### 4-5-3-1 逆格子マッピングの解析

成長した  $c\text{-InGaN}$  の結晶構造を確認するために、 $\omega$  のオフセット値を変化させながら  $2\theta - \omega$  スキャンを行う逆格子マッピング測定を行った。図 4.5.7、図 4.5.8 に成長温度  $490^\circ\text{C}$ 、図 4.5.9 に成長温度  $450^\circ\text{C}$  における結果を示す。また、表 4.5.3.1 に各成長温度、Ga 添加率  $r$  における  $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(002)$  回折ピーク、 $h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(1-101)$  回折ピーク、 $h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(0002)$  回折ピークの角度の位置関係を示す。

図 4.5.7、図 4.5.8、図 4.5.9 から各成長温度で成長した試料では、全ての試料で  $2\theta = 34.9^\circ$  付近に  $\text{YSZ}(002)$  基板からのピークが見られる。また、成長温度  $490^\circ\text{C}$ 、 $r=0.24$  以外の条件で、 $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(002)$  回折ピーク、 $h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(1-101)$  回折ピークが確認でき、Ga 添加率  $r=0$  以外の条件で、 $h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(0002)$  回折ピークが確認できた。また、表 4.5.3.1 から各成長温度において、 $c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(002)$  回折ピークのほか  $h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(10-11)$  回折ピーク、 $h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(0002)$  回折ピークも同様に高角度側へシフトしており、混入する  $h\text{-InGaN}$  も  $c\text{-InGaN}$  と同様、混晶化することが明らかとなった。これは  $h\text{-InGaN}$  が発生する立方晶  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  のファセット(111)面の格子面間隔も Ga 濃度増大とともに変化するためと考えられる。

また、成長温度  $490^\circ\text{C}$  では  $r=0.16$  以上、成長温度  $450^\circ\text{C}$  では  $r=0.08$  以上の成長条件で  $\omega = \pm 10^\circ$  以上に渡る  $h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(0002)$  回折ピークから派生しているブロードな双晶からの回折ストリークを確認した。この双晶は Ga 混晶組成比の増大に伴い、 $\text{InGaN}$  結晶ができる最適成長温度より低温で成長したのが原因であると考えられる。

表 4.5.3.1 各 Ga 添加量における各回折ピークの角度の位置関係

回折ピーク Ga 添加量	$c\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(002)$	$h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(1-101)$	$h\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}(0002)$
$490^\circ\text{C}$			
$r=0$	$35.909^\circ$	$33.189^\circ$	観測できず
$r=0.08$	$36.218^\circ$	$33.424^\circ$	$31.559^\circ$
$r=0.16$	$36.392^\circ$	$33.60^\circ$	$31.830^\circ$
$r=0.24$	観測できず	観測できず	$32.248^\circ$
$450^\circ\text{C}$			
$r=0$	$35.912^\circ$	$33.186^\circ$	観測できず
$r=0.08$	$36.338^\circ$	$33.387^\circ$	$31.551^\circ$
$r=0.16$	$36.406^\circ$	$33.637^\circ$	$31.820^\circ$

また、Ga 組成比が増加するにつれ、c-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N(0002)回折ピークの強度は h-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N (10-11)回折ピークと h-In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N (0002)回折ピークと同様に、徐々に低下しているのが確認できる。これらのピーク強度の低下の原因は、Ga 組成比が増加するにつれ InGaN 結晶ができる最適な成長温度が上昇したため、より低温での成長となり、この低温成長により Ga 原子の表面マイグレーションを阻害し、InGaN の固相に取り込まれにくくなり、アンチサイトおよび空孔が増加し、その結果、InGaN の結晶化が起こりにくくなったと考えられる。

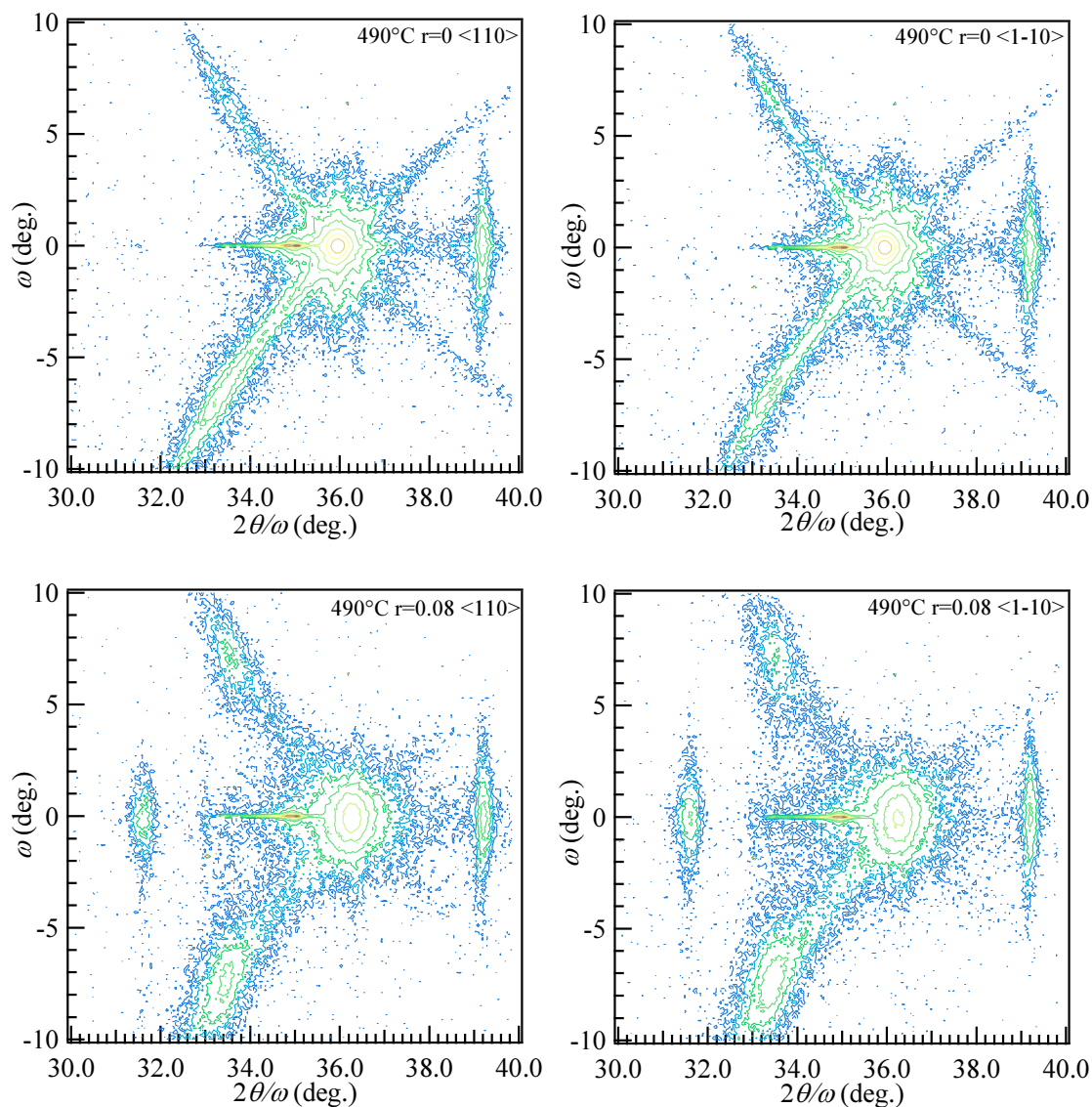


図 4.5.7 成長温度 490°C、 $r = 0$ 、 $r=0.08$  における XRD 逆格子マッピング測定結果  
(左図は<110>入射、右図は<1-10>入射)

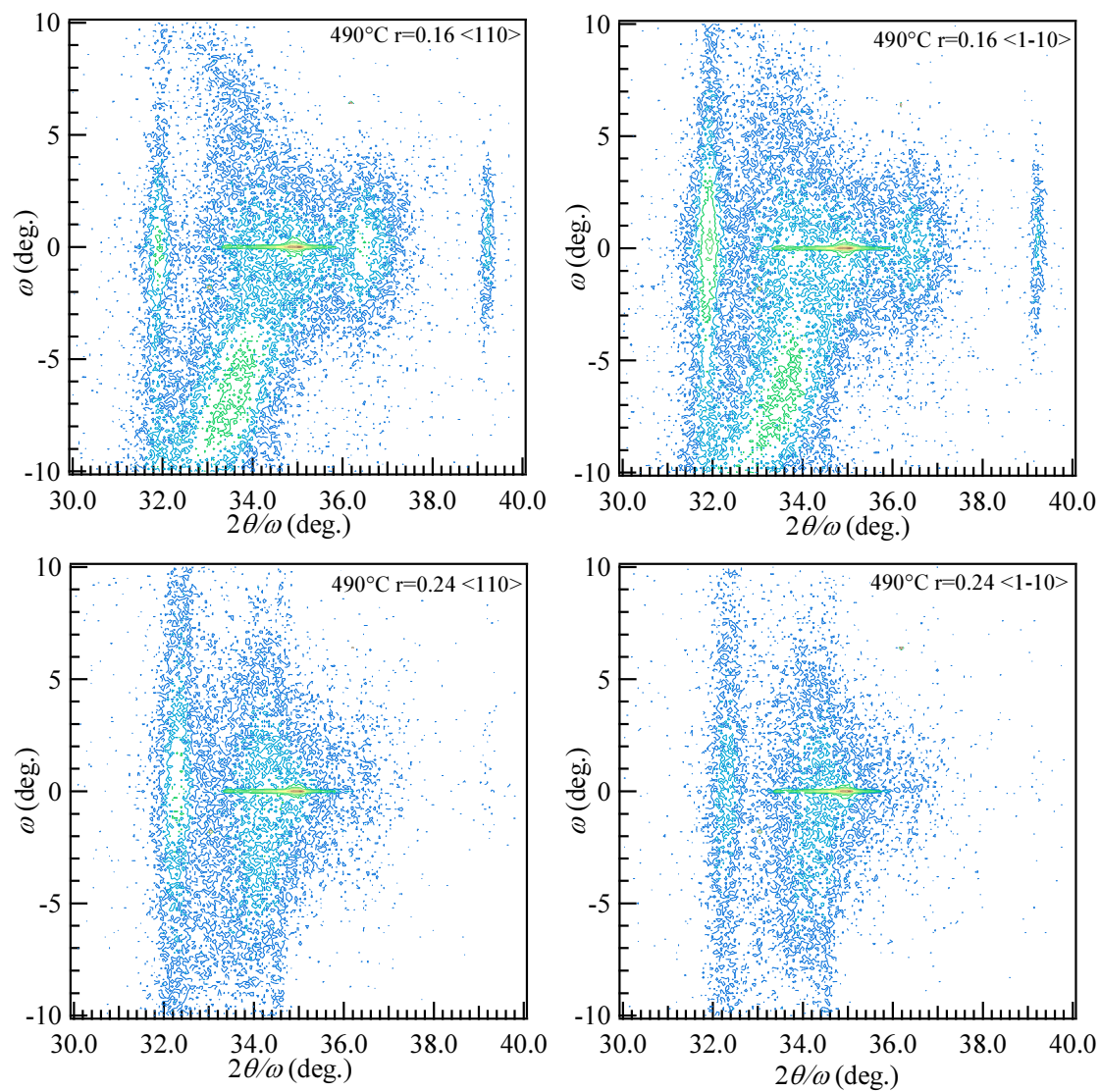


図 4.5.8 成長温度 490°C、 $r = 0.16$ 、 $r = 0.24$  における XRD 逆格子マッピング測定結果  
(左図は $\langle 110 \rangle$ 入射、右図は $\langle 1-10 \rangle$ 入射)



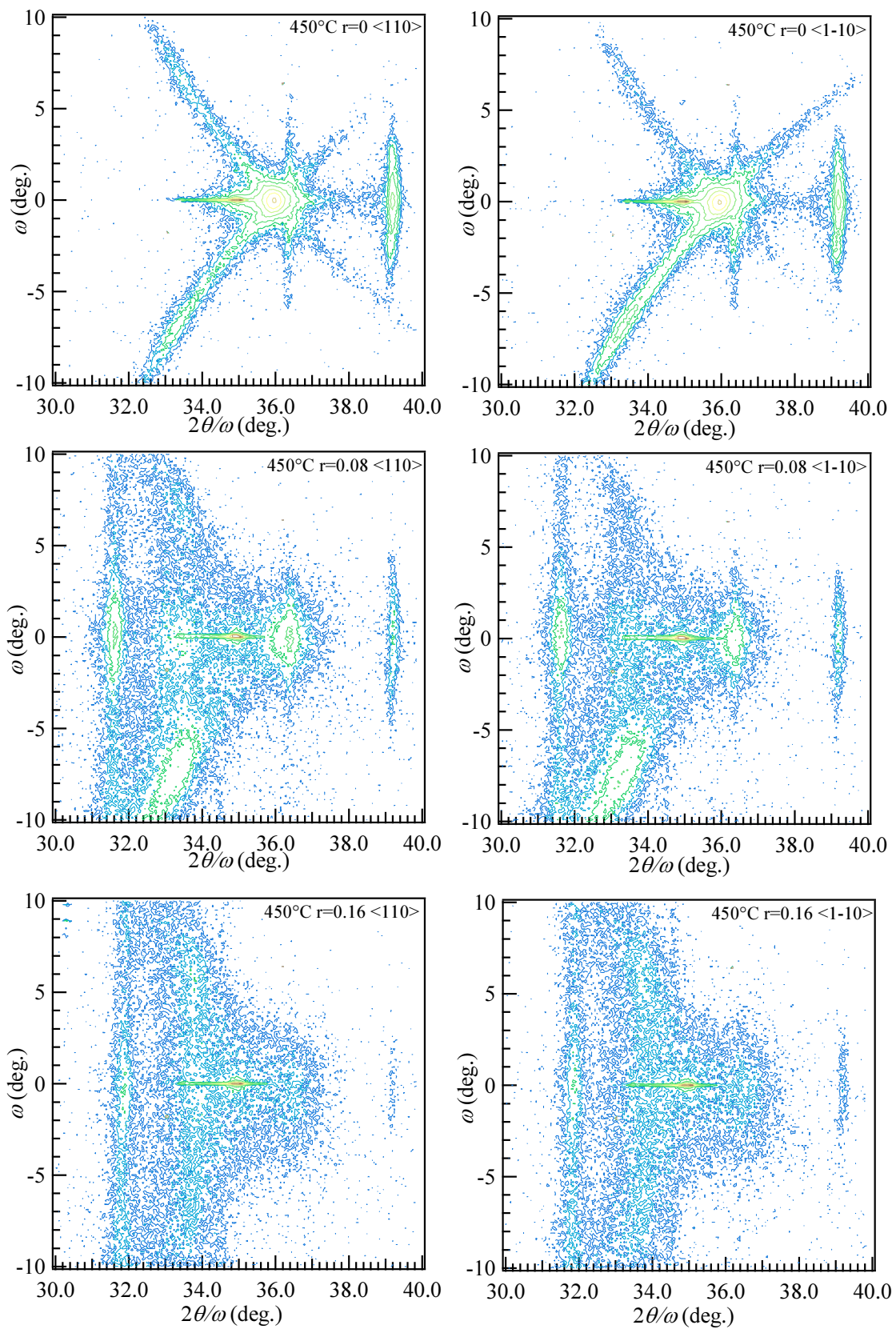


図 4.5.9 成長温度 450°C、各 Ga 組成比における XRD 逆格子マッピング測定結果  
(左図は $\langle 110 \rangle$ 入射、右図は $\langle 1-10 \rangle$ 入射)

#### 4-5-3-2 立方晶 InGaN における相純度の考察

図 4.5.10 に立方晶相純度の成長条件依存性を示す。各成長温度条件において、Ga 添加率、Ga 組成比の増加とともに立方晶相純度の低下が確認できる。この結果は Ga 組成比の増加に伴う X 線ロックングカーブ半値幅( $\Delta\omega$ )と c-InGaN(002)回折ピークの  $\Delta 2\theta$  の増加や AFM における表面平坦性の低下と整合している。とくに Ga 組成比が 10%を超えた時に、この低下が顕著になっている。

また、立方晶 InGaN で最も高い立方晶相純度を有する試料は成長条件 490°C、 $r=0.08(x=8.35\%)$  で成長した試料であり相純度は 59.35%であった。この Ga 組成比の増加による相純度の低下は前述した通り、Ga 組成比が増加するにつれ InGaN 結晶ができる最適な成長温度が低温にシフトして成長したことにより、Ga 原子の表面マイグレーションを阻害し、立方晶 InGaN の固相に取り込まれにくくなり、その結果、c-InGaN の結晶化が起こりにくくなったと考えられる。

また、成長温度が 490°C の条件の場合、成長温度が 450°C の条件よりも  $r>0$  の試料において試料の立方晶相純度が高くなっているのが確認できる。これは、成長温度上昇により Ga 原子の表面マイグレーションが促進され、適切なサイトに入りやすくなって、立方晶 InGaN の固相に取り込まれやすくなったためである。

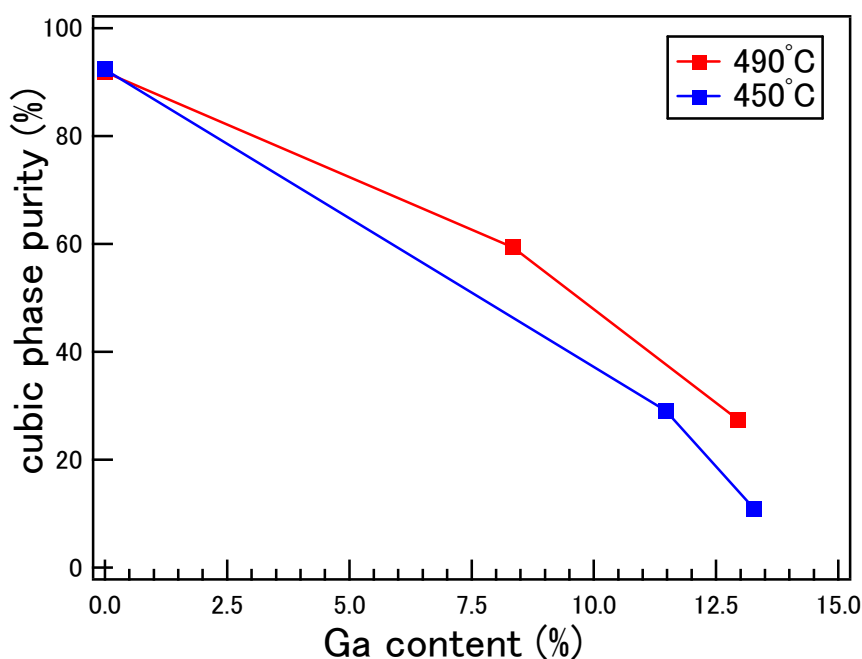


図 4.5.10 InGaN における立方晶相純度の Ga 組成比依存性



## 第5章 総括

本研究ではRF-MBE法を用いてYSZ(001)基板上の立方晶InNおよびInGaNの成長を行い、成長温度及び窒素流量を変化させ作製し、構造的特性に与える影響を系統的に評価した。ここではその結果の総括を述べる。

RF-MBE法を用いて成長温度400℃、450℃、490℃、窒素流量1.75sccm から3.25sccm の条件にてYSZ(001)基板上に立方晶InN の成長を試みた結果、全ての成長条件において、立方晶InN の成長に成功した。

各成長温度において、ノマルスキー型微分干渉顕微鏡像と表面SEM観察像から判断した表面ストイキオメトリ条件付近より低窒素側にて格子面間隔の揺らぎ( $\Delta 2\theta$ )の抑制、結晶配向性(半値全幅)、表面平坦性(RMS値)、立方晶相純度といった各結晶品質の向上が認められ、窒素流量減少とともにさらなる高結晶品質な結晶が得られる傾向にあった。また、表面ストイキオメトリ条件から窒素流量を増加させると、これらの結晶品質は低下した。

これは、表面マイグレーションと表面カイネティクスで説明でき、窒素過剰条件では、N原子がIn原子に比べて過剰に存在しており、ここにIn原子が到達すると、強い窒素結合によりIn原子は成長層に吸着してから十分に表面マイグレーションを行わないうちに成長層に取り込まれ、N原子と結合しInNを生成する。このため、In原子の適切なサイトへの到達が阻害され、成長は3次元的になり、その結果、積層欠陥が生じ六方晶が混入してしまうと考えられる。一方でストイキオメトリ条件寄りのIn過剰条件では、成長最表面においては常に窒素結合がIn原子に覆われるため、反応性の強い窒素原子にとられることなくIn原子の自己サーファクタント効果により表面マイグレーションが促進され、In原子は適切なサイトに到達し易くなって、成長は比較的2次元的になり、その結果、表面平坦性および結晶配向性等の結晶品質の向上をもたらすと考えられる。また、本研究では、確認できなかったがさらに低窒素流量になると、成長最表面はIn原子同士が結合し合っInドロップが形成され、結晶品質は低下すると考えられる。さらに、高温ほど表面マイグレーションが促進され、結晶化が進行するため、結晶品質が向上する一方で、本研究では比較的、結晶品質の低下に繋がらなかったが、成長温度がより高温になるにつれ、InとN<sub>2</sub>の脱離が起こり、立方晶InNの固相が取り込まれにくくなり、結晶品質の低下を招くという現象も起こり、 $\Delta 2\theta$ と半値全幅の値のわずかな改善は前者の、立方晶相純度のわずかな低下は後者の影響が大きいと考えられる。

これらの結果と考察から、 $\Delta 2\theta$  の値は成長温度 490℃、窒素流量 2.25sccm の時に最小値 0.2576° を取り、半値全幅の値は成長温度 490℃、窒素流量 1.75sccm の時に、最小値 0.6050° を取り、RMS 値の値は成長温度 450℃、窒素流量 2.25sccm の時に最小値 1.865nm を取り、立方晶相純度は成長温度 450℃、窒素流量 1.75sccm の時に最大値 94.78%を取り、成長温度 450℃～490℃、窒素流量 1.75～2.25sccm の時に最も結晶品質が良いという結果が得られた。

立方晶InGaNの成長では、RF-MBE法を用いて成長温度450℃、490℃、In・Gaフラックス比(Ga添加量  $r$ )  $r=0\sim0.24$ 、窒素流量2.25sccmの条件にてYSZ(001)基板上に試みた結果、成長温度490℃、 $r=0.24$ の成長条件以外の試料において、立方晶InGaNの成長に成功した。

また、成長温度450℃、 $r=0.16$ の成長条件でGa原子の取り込み量(組成比 $x$ )が最大で13.8%のc-InGaNの作製に成功したが、各成長温度において、Ga添加量増加と共に立方晶相純度等の各結晶品質が低下した。

これは、Ga組成比が増加するにつれInGaN結晶ができる最適な成長温度が上昇したため、より低温での成長となり、この低温成長によりGa原子の表面マイグレーションを阻害し、InGaNの固相に取り込まれにくくなり、アンチサイトおよび空孔が増加し、その結果、InGaNの結晶化が起こりにくくなったと考えられる。

また、成長温度450℃の条件の時が、成長温度490℃の条件の時よりも全般的に立方晶InGaNにおける組成比  $x$  がGa添加量  $r$  よりも多くなった。

これは、高温になるにつれ、Ga原子の表面マイグレーションよりもIn原子の表面マイグレーションの促進が顕著になっているため、Ga原子よりもIn原子がInGaNの固相に取り込まれやすくなったと考えられる。

これらの結果と考察から、立方晶InGaNができている試料において、 $\Delta 2\theta$ の値は成長温度450℃、 $r=0.08$ (組成比 $x=11.37\%$ )の時に最小値 $0.2838^\circ$ を取り、 $\Delta\omega$ の値は成長温度490℃、 $r=0.08$ (組成比 $x=8.35\%$ )の時に最小値 $1.42646^\circ$ を取り、RMS値の値は成長温度450℃、 $r=0.08$ (組成比 $x=11.37\%$ )の時に最小値 $3.505\text{nm}$ を取り、立方晶相純度は成長温度490℃、 $r=0.08$ (組成比 $x=8.35\%$ )の時に最大値 $59.35\%$ を取り、各成長温度ともにGa添加量が増加するにつれ、結晶品質が低下するという結果が得られた。

本研究では、先行実験[21]と比較すると、立方晶InNの立方晶相純度の最大値がGaAs(001)基板上では82%(成長温度450℃、窒素流量1.5sccm)、YSZ(001)基板上では87%(成長温度490℃、窒素流量1.75sccm)と向上していることが分かった。また、先行実験では、GaAs(001)基板、YSZ(001)基板上では立方晶相純度がほとんど80%以下であるのに対し、本研究では各成長条件において、その立方晶相純度がほとんど約75～95%と高品質の結晶が得られた。

InN/GaAsと比べると立方晶相純度が向上しているのは、YSZ基板を用いた事により、基板とInNとの格子定数差が縮まり、InN/YSZ界面におけるファセットの形成を抑制したからと考えられる。

また、先行実験で得られたInN/YSZと比べると立方晶相純度が向上しているのは、先行実験で作製した試料の多くが基板裏面のGa溶剤が均一に塗られていなかったことと、Ga溶剤の塗る量が足りなかったことにより発生した温度むらが原因だと考えられる。

また、本研究ではYSZ(001)基板をそのまま用いて成長したが、基板のアニールや微傾斜基板の導入によって基板表面のステップテラス構造を作製し、成長を行うことでさらなる結晶の高品質化の実現は十分にあると考えられる。

## 参考文献

### 第 1 章

#### 1.1 III 族窒化物半導体

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda : Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [2] S. Nakamura, S. Senoh, S. Nagahara, N. Isawa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto H.Kiyoku : Appl. Phys. Lett. **70**, 1417 (1997).
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai : Appl. Phys. **76**, 8189 (1994).
- [4] Mukai, T., Yamada, T., Nakamura, S. Jpn : J. Appl. Phys. **37**, L1358 (1998).
- [5] Mukai, T., Nakamura, S. Jpn : J. Appl. Phys. **38**, 5735 (1999).
- [6] P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider : Appl. Phys. **A 64**, 417 (1997).
- [7] Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto : Nature **441**, 325 (2006).
- [8] M. A. Khan, Q. Chin, M. S. Shur, B. D. Dermat, J. A. Higgins, J. Burm and W.Schaff, L. F. Eastman : Electron. Lett. **32**, 357 (1996).

#### 1.2 InN の現状

- [9] III – V 族化合物半導体 赤崎勇等 倍風館.
- [10] B.E.Forutz,S.K.O’ Leary,M.S.Shur,L.F.Eastman : J.Appl.Phys,**85**,11,(1999).
- [11] T. L. Tansly, and C. P. Foley : J. Appl. Phys. **59**, 3241 (1986).
- [12] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. Emtsev, S. V. Ivanv, F. Bechstedt, J. Furthmuller、 H. Harima, A.V. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul : phys. stat. sol. (b) **229**, R1 (2002).
- [13] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Wager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi : Appl. Phys. Lett. **80**, 3967 (2002).
- [14] K. Xu, W. Terashima, T. Hata, N. Hashimoto, Y. Ishitani and A. Yoshikawa : phys. stat. sol. (c)**0**, 377 (2002).
- [15] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, A.N. Smirnov, I. N. Goncharuk, A. V. Sakharov, D.A. Kurdyukov, M. V. Baidakova, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, J. Aderhold, J. Graul, A. Hashimoto, and A. Yamamoto : phys. stat. sol. (b) **240**, 425 (2003).
- [16] A. G. Bhuiyan, K. Sugita, K. Kasashima, A. Hashimoto, A. Yamamoto and V. Y. Davydov : Appl. Phys .Lett. **83**, 4788, (2003).
- [17] Y. Ishitani, K. Xu, S. B. Che, H. Masuyama, W. Terashima, M. Yoshitani, N. Hashimoto, K. Akasaka, T. Ohkubo, and A. Yoshikawa : Phys. Status Solidi. **B 241**, 2849 (2004).
- [18] S.H. Wei, X. Nie, Iskander G. Batyrev and S. B. Zhang : Phys. Rev. **B 67**, 165209 (2003).
- [19] F. Bechstedt, J. Furthmüller and J.-M. Wagner : phys. stat. sol. (c), **0**, 1732 (2003).
- [20] ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス 高橋清等 森北出版
- [21] 中村照幸 東京大学大学院新領域創成科学研究科 博士論文 (2007)
- [22] Y. Saito, N. Teraguchi, A. Suzuki, T. Araki and Y. Nanishi : Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L91 (2001).
- [23] B. E. Fortz, S. K. O’Leary, M. S. Shur and L. F. Eastman : J. Appl. Phys. **85**, 7727 (1990).
- [24] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fisher A. Miehr, A. Bergmaier and G. Dollinger : Vac. Sci. Technol. **B14**, 3532 (1996).

- [25] A. Yoshikawa, S.B. Che, Y. Ishitani, X. Wang : Journal of Crystal Growth Vol.**311**, 2073 (2009).
- [26] T. Nakamura, Y. Tokumoto, R. Katayama, T. Yamamoto and K. Onabe :  
Journal of Crystal Growth, **301-302**, 508 (2007).
- [27] S. Kuntharin, S. Sanorpim, H. Yaguchi, Y. Iwahashi, M. Orihara, Y. Hijakata and S. Yoshida:  
Advanced Materials Research **Vols. 55-57**, pp. 773 (2008).
- [28] Quang Tu Thieu, S. Yuki, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe :  
Journal of Crystal Growth, **311**, 2802-2805 (2009).
- [29] T. Matsuoka : Superlattices and Microstructure J., **35**, pp.19 (2004).
- [30] Tomonari Shioda, Masakazu Sugiyama, Yukihiro Shimogaki, and Yoshiaki Nakano :  
Appl. Phys. Express, **1**, p. 071102 (2008).
- [31] A. Syrkina, A. Usikov, V. Soukhoveev, O. Kovalenkov, V. Ivantsov, V. Dmitriev, C. Collins,  
E. Readinger, N. Shmidt, V. Davydov, S. Nikishin, V. Kuryatkov, D. Song, D. Rosenblatt  
M. Holtz : phys. stat. sol. (c) **3**, 1444 (2006).
- [32] I. Akasaki and H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5393 (1997).
- [33] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman, and J.-E. Sundgren :  
Appl. Phys.Lett. **60**, 2491 (1992)
- [34] 戦略的創造研究推進事業ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ 吉川明彦他  
研究課題「InN系窒化物ナノデバイス/ナノプロセスの分子線エピタキシー法による新展開」
- [35] Harafuji, K.; Tsuchiya, T.; Kawamura, K : J. Appl. Phys. **96**, 2501 (2004).

### 1.3 立方晶 III 族窒化物半導体とその問題点

- [36] P. Das and D. F. Ferry : Solid State Electron. **19**, 851 (1976).
- [37] S.Krishnamurthy,M. van Schilfgaarde, A.Sher and A.B.Chen :  
Appl.Phys.Lett. **71(14)**, 1999(1997).
- [38] M. A. Khan, Q. Chin, M. S. Shur, B. D. Dermot, J. A. Higgins, J. Burm and W. Schaff  
L. F. Eastman : Electron. Lett. **32**, 357 (1996).
- [39] B.E.Foutz, L.F.Eastman, U.V.Bhapkar and M.S.Shur : Appl.Phys.Lett. **70(21)**, 2849 (1997).
- [40] M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene, and H. Morkoc :Appl. Phys. Lett. **63**, 932(1993).
- [41] R. Helbig, C. Haberstroh, T. Lauterbach, and S. Leibenzeder :  
Abs. Elec-. trochem. Soc. Conf. **477**, 695(1989).
- [42] Chin-Yu Yeh et. al.,Phys. Rev. B **46**, 16(1992)
- [43] V. Cimalla, U. Kaiser, I. Cimalla, G. Ecke, J. Pezoldt, L. Spiess, O. Ambacher, H. Lu W. Schaff :  
Superlattices and Microstructures, **36**, 487 (2004).
- [44] Q. Z. Xin, C. Z. Zhong, Z. G. Yi : Chinese Journal of Luminescence, **22**, 209(2001).
- [45] T. Nakamura, K. Iida, R. Katayama, and K. Onabe : phys. stat. sol.(b), **243(7)**, 1451(2006).
- [46] K. Nishida, Y. Kitamura, Y. Hijikata, H. Yaguchi and S. Yoshida :  
phys. stat. sol (c), **1**, 2839(2004).
- [47] Y. Iwahashi, H. Yaguchi, A. Nishimoto, M. Orihara, Y. Hijikata, and S. Yoshida :  
Phys. Stat. Sol. (c) **3**, 1515 (2006).
- [48] D.H. Cho, M. Tanaka, K. Pak : Journal of Crystal Growth, **vol. 227-228**, pp. 476 (2001).
- [49] J.Chr. Holsta, A. Hoffmann, D. Rudloff, F. Bertram, T. Riemann, J. Christen, T. Frey, D. J. As,  
D. Schikora, K. Lischka : Appl. Phys. Lett. **76**, 2832 (2000).

- [50] E. Silveira, A. Tabata, J. R. Leite, R. Trentin, V. Lemos, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka : Appl. Phys. Lett. **75**, 3602 (1999)
- [51] S.F. Chichibu, M. Sugiyama, T. Kuroda, A. Takeuchi, T. Kitamura, H. Nakanishi, T. Sota, S.P. Denbaars, S. Nakamura, Y. Ishida, H. Okumura : Appl. Phys. Lett., **79**, 22, pp.3600 (2001).

## 第2章

- [52] 分子線エピタキシー 権田俊一 培風館
- [53] ナノテクノロジーのための表面電子回折法 日本表面科学会 丸善
- [54] 河東田 隆 半導体評価技術 産業図書
- [55] ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡 日本表面科学会 丸善
- [56] ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡 日本表面科学会 丸善
- [57] Nanoscope® III TappingMode AFM オペレーションガイド Ver. 3.20.
- [58] High Resolution X-ray Diffractometry and Topography D. Keith Bowen and Brian K. Tanner : Taylor & Francis.

## 第3章

- [59] J. Benard, et al. :  
Adsorption on Metal Surfaces, An Integrated Approach, Elsevier, Amsterdam, p. 34(1983).
- [60] K. L. Chopra, Thin Film Phenomena (McGraw-Hill, New York, 1969), p. 139
- [61] 日本表面科学会編 表面科学の基礎と応用 P406
- [62] H. Tsuchiya, K. Sunaba, S. Yonemura, T. Suemasu, and F. Hasegawa :  
Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **36**, L1 (1997).
- [63] 物質の構造 長倉繁麿 朝倉書店 (1978).

## 第4章

- [64] 片岡敬弘 東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文 (2007)