

光エレクトロニクス・パワーデバイス特集②

高分解能X線回折法による GaN 材料の評価

稲葉 克彦*

1. はじめに

前稿で述べたように、GaN系材料の評価について、従来の材料系と同様のX線回折技法を適用してはいるものの、材料系固有の特徴に起因した難しさがある。

そこで、本稿では、その材料系固有の特徴を意識しながら、光エレクトロニクス・パワーエレクトロニクス応用のGaN系単結晶エピタキシャル薄膜材料に適用される高分解能X線回折の評価技術について、その適用上の注意点や問題点を整理してゆくものとする。さらに後半では、最近の評価技術トピックスを紹介する。

2. GaNの結晶構造

まず、GaNの結晶構造から見てみよう。結晶構造の観点から見ると、GaNは常温常圧下において六方晶系のウルツ鉱（wurtzite: WZ）型の構造（図1）が安定である。紫外線領域の発光デバイスや透明導電膜として研究が盛んなZnO（酸化亜鉛）も同じWZ型の構造が安定相であるが、GaNに関しては、立方晶系のGaAsと同じ閃亜鉛鉱（zincblende: ZB）型構造（図2）の相が成長条件によっては混在することが報告⁽¹⁾ されて

いる。一方、ZnOのZB型構造の報告はほとんどないが、高圧・高温では岩塩型の構造を取ることが報告⁽²⁾ されているなど、結合性の違いの観点からすると興味深い。図1にWZ型のGaNの結晶構造の模式図を示した。図中の黒線枠は結晶構造の単位胞を示しており、Gaおよび窒素はそれぞれ、六方稠密（hcp: hexagonal-closest packing）の原子パッキングとなっていて、それぞれの六方稠密の格子は、c軸方向に一定量ずれている。Gaは4つの窒素に取り囲まれている。そのGa-N4の四配位四面体を図1中の青細線にて示し、Ga-Nの4つの結合を赤太線にて示した。この4つの結合のうち、図の鉛直方向（c軸方向）を向いた結合は、Ga→窒素の向きとなっており、これがc軸の+方向として定義される方向である。WZ型のGaNの場合では、極性はc軸方向に発現するため、極性を考慮して軸方位を記載する場合には+c軸（[0001]）、-c軸（[000 $\bar{1}$]）と呼び分けることが必要である。極性の議論についてはGaNを対象として参考文献（3）に詳細なレビューが成されている。図1中には、代表的な格子面を3つ示した。青枠が（0001）面、赤枠が（1 $\bar{1}$ 00）面、緑枠が（1 $\bar{1}$ 01）面である。図2には、GaNと同じ結晶構造である、ZnO単結晶の写真を示した。上記の3種の格子

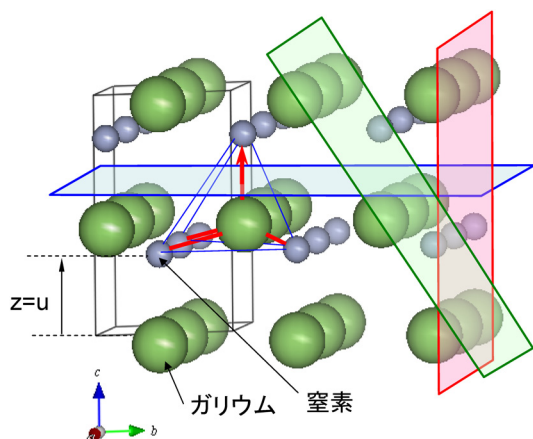


図1. Wurtzite型結晶構造の原子配列模式図。

*株式会社リガク X線研究所

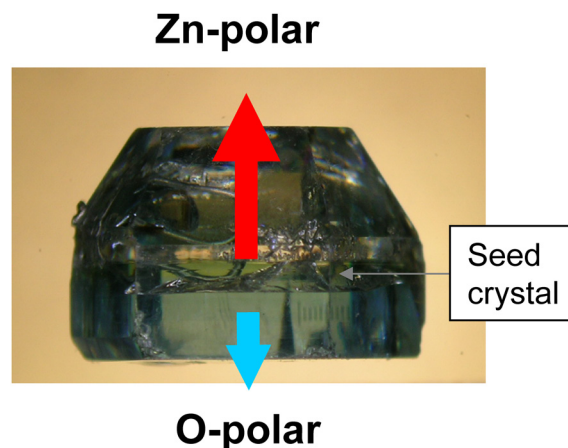


図2. 水熱合成のZnO単結晶の写真。

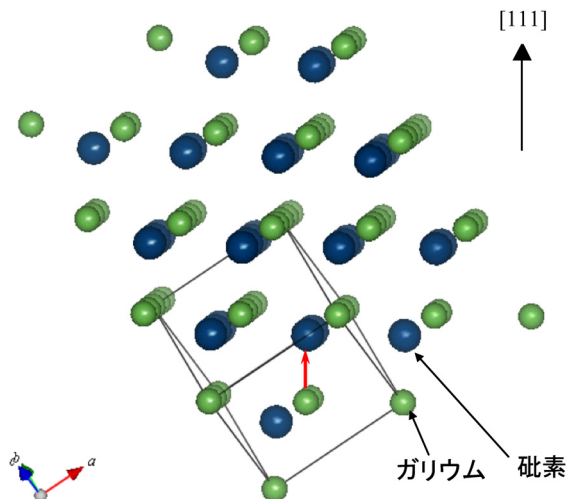


図3. Zincblende型結晶構造の原子配列模式図。

面が結晶外形と対応していることがよく分かる。

参考として、図3に、ZB型の結晶構造の典型例としてGaAsの結晶構造の模式図を示した。原子の稠密面(WZ型では(0001)面、ZB型では(111)面)を紙面水平に揃えて示した。

このWZ型結晶構造由来の興味深い特性として極性の存在がある。図1では、Ga原子とN原子の結合のうち紙面鉛直方向を向いた結合は全て下から上に向けて、Ga原子から窒素原子へと向っている。(図1の赤太線の矢印) この結合に分極構造を伴う場合には紙面鉛直方向に異方性が発生し、自発分極が発生する。Ga原子に対し、窒素原子は $z=u$ だけずれた位置にいるが、この u の値(この値は一般に u パラメーターと呼ばれる)が $3/8$ ($=0.375$)であるときに、Ga原子はGa-N4の四配位四面体の重心に位置し、電荷が釣り合うため自発分極を持たない。しかし、実際にはこの理想的な位置からずれた位置にあり、GaNの場合は $u=0.376^{(4)}$ 、ZnOの場合には $u=0.3817-0.3856^{(5)-(7)}$ という報告がある。分極構造が発生すると界面でのバンド構造に影響が出るため、最近では極性を制御して成膜する技術の研究⁽⁸⁾も行われるようになってきた。また、界面で発生する格子歪みに伴って結晶格子の弾性変形が付加され、その結果としてピエゾ分極が自発分極に付加されることとなる。

このように結晶の極性方位は、原子の配列というバルク的な物性によって定まっており、結果として結晶表面は特定の原子で終端される(Ga極性面の+c面はGa原子、窒素極性面の-c面は窒素原子)こととなる(図1参照)。

3. 高分解能 X 線回折法による GaN 薄膜の評価

次に、具体的に、高分解能 X 線回折法によって、GaN 薄膜の評価を行う上で、また解釈する際の注意すべき点をトピックス別に解説する。

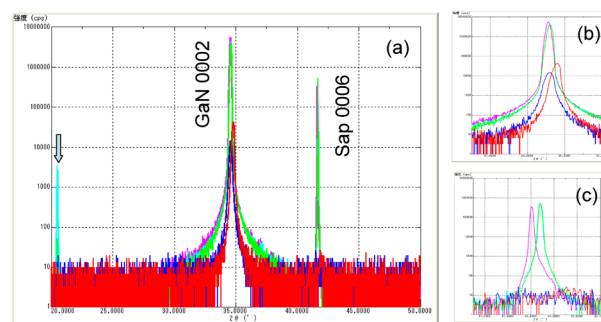


図4. (a) GaN/Sap 資料の $2\theta/\omega$ プロファイル, (b) GaN 0002 反射周辺の拡大図, (c) Sap 0006 反射周辺の拡大図。縦軸の強度は対数スケール表示。

3.1. 試料位置調整, 結晶方位調整の重要性

GaN 薄膜は一般に単結晶エピタキシャル薄膜として作製されているので、実際の測定を行う前の事前の試料位置調整が必要となる。その位置調整とは、試料の厚さを考慮し、試料表面を装置(ゴニオメーター)の回転中心に置く操作(「半割調整」とも呼ばれる)と、測定する反射が精密に回折条件を満たすように試料の回転角度(主に ω 軸)や試料の傾り角度、面内回転角度を調整する操作(一般に「軸立て」と呼ばれる)を指す。

図4の(a)に、c面サファイア(Sapphire, 以下Sap)上の $2\mu\text{m}$ 厚のc軸成長GaN試料の $2\theta/\omega$ プロファイルを示した。GaN 0002反射とSap 0006反射が観測される領域として、 2θ は 20° から 50° の範囲を測定した。また、GaN 0002反射とSap 0006反射、それぞれの反射近傍の拡大図を図4(b), (c)にそれぞれ示した。図4には全部で5本のプロファイルを示した。色分けして表示されたこの5本のプロファイルの違いは以下の通りである。

赤色: 試料の厚さの調整も軸立調整も行わない。

青色: 試料の厚さ調整のみ行った。

緑色: Sap 0006反射について軸立調整を行った。

桃色: GaN 0002反射について軸立調整を行った。

水色: 試料を面内回転で約 10° 回し、GaN 0002反射について軸立調整を行った。

このように、同一試料であるにも関わらず、測定前の調整手順の違いによって異なるプロファイルが得られている。「試料の厚さの調整も軸立調整も行わない」場合や「試料の厚さ調整のみ行った」場合には、当然のこと、正しいデータが得られておらず、Sap基板のピークは検出されず、また、GaNのピークも、ピークの位置がおかしかったり、強度が弱いデータしか得られていない。

「Sap 0006反射について軸立調整を行った」緑色のプロファイルと、「GaN 0002反射について軸立調整を行った」桃色のプロファイルは、直感的には同じプロファイルになってよさそうであるが、実際には異なっ

ていた。これは、大きなミスマッチを解消させるために意図的に基板結晶の加工表面を特定の格子面からずらしてカット・加工した、オフカット基板（オフ基板または、ミスカット基板とも呼ばれる）の影響である。基板表面の加工を意図的に基板格子面からずらして加工することにより、マクロな基板表面は基板格子面からずれることとなる。（この状態は「微傾斜基板」とも呼ばれる。）このため、マクロな基板表面に倣って GaN 緩衝層が成長した場合には、基板結晶と GaN 結晶との方位にズレが導入され、本試料では結果として、Sap 基板の c 軸と GaN 薄膜の c 軸とが、 0.04° とわずかではあるがずれていた。そのため、基板と膜、それぞれどちらについて軸立て調整を行ったかで、プロファイルが異なってしまったのである。拡大図の図 4 (b) と (c) を比べてみると、GaN 0002 反射のピークについては両者であり差が見えないが、Sap 0006 反射のピークについては、ピーク形状が崩れ、ピーク位置のズレも顕著に観測されている。これは Sap 基板の結晶性が良いため、この Sap 0006 反射のロッキングカーブ幅が狭く、方位のズレに敏感であるためである。

また、c 面 Sap 基板の場合、一般にはオリフラ面の法線周りに回転させてオフカットを導入することが多いようなので、オリフラを入射 X 線に平行になるように試料を配置した場合には、基板結晶方位と GaN エピタキシャル薄膜の方位のずれがないかを確認しておくのが良い。また、このオフカットが大きい基板の場合や、c 面以外の Sap 基板（例えば、a 面や r 面の Sap 基板、m 面 SiC 基板など）の場合には、表面面内が等方的な場ではなくなるため、結晶性や格子歪み／格子緩和などの状態について異方性が生じている可能性もあるので、チルト評価のロッキングカーブについても、面内を 90° 回転させて ω スキャンのロッキングカーブ測定を行い、面内異方性の有無を確認しておくのが良い。

このような、オフカット基板上の成長のため基板結晶方位から傾いて成長した GaN エピタキシャル薄膜について、 $2\theta/\omega$ 測定を行い、積層方向の格子定数を解析する場合には注意が必要である。この問題を避けるためには、この事例のように、基板と膜、それぞれについて軸立てして $2\theta/\omega$ 測定を行ってデータ取得をするか、別途、基板と膜との方位のずれの有無についての情報を入手しておく必要がある。なお、SmartLabTM システムでは直交 2 軸の煽り調整軸を有する RxRy アタッチメントがあり⁽⁹⁾、基板と膜との結晶方位のズレや、試料表面法線軸と膜の結晶方位のズレが簡便に評価できる⁽¹⁰⁾。また、このアタッチメントを使うことで、表面法線軸や、基板または薄膜の結晶軸と面内回転軸（ ϕ 軸）とを精度良く一致させることができる。その

結果、後述する非対称面の逆格子マップ測定を行う準備として結晶軸を精密に面内回転軸と一致させておくことができ、非対称面のピークサーチや、その後の非対称面の逆格子マップ測定データの解析もスムーズに行うことができる。

さて、図 4(a) に示したプロファイルのうち、水色で示したプロファイルだけには、 $2\theta=20^\circ$ 近傍に図中に矢印で示したシャープなピークが観測されている。この反射を帰属するとしたならば Sap の 0003 反射であるが、この反射は禁制反射と呼ばれ、強度=0 の反射であり、本来は観測されない反射である。この反射の正体は、実は多重反射（または同時反射）と呼ばれるものであり、表面に平行でない格子面を含めた多数回の散乱の結果、観測される反射である^{(11)–(14)}。例えば、Si(001) 基板上に薄膜が製膜された試料の $2\theta/\omega$ 測定をしたときに、 $2\theta=32.9^\circ$ 付近にシャープなピークを観測した経験はないだろうか？これも多重反射の効果により観測される、本来は禁制反射の Si 002 反射である。この多重反射は、前述のように「表面と平行でない格子面の寄与」があるため、 ϕ 軸の角度を少しずらし、表面面内の方向を変えると出なくなる。図 5 に、GaN/Sap 試料の広い範囲の $2\theta/\omega$ スキャンプロファイルを 2 本示した。青のプロファイルは、Sap 基板のオリフラが入射 X 線と平行になるように配置した場合のデータであり、桃色のプロファイルは、その状態から約 9° 度、表面面内回転させた配置でのデータである。このように、試料を測定装置にどのように置くか次第で、Sap だけでなく、GaN についても多重反射が起こり、禁制反射の位置にピークが観測されることがある。ただし、c-GaN on c-Sap の場合にはオリフラを入射 X 線に平行に配置すれば、図 5 の青色のプロファイルのように多重反射の影響はかなり抑制される（面内方位の精度は、 $\pm 5^\circ$ 程度で良い）。

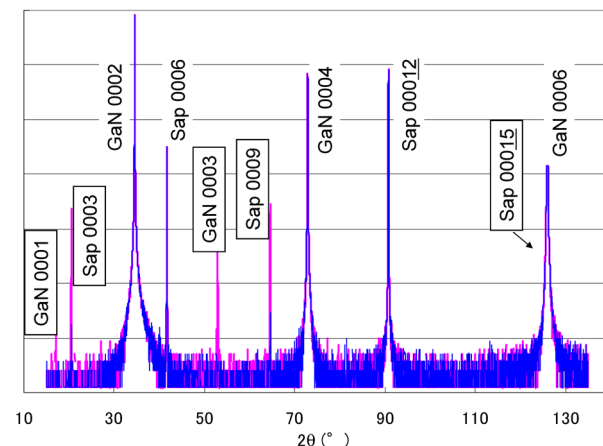


図 5. GaN/Sap 資料の $2\theta/\omega$ 広角スキャンプロファイル
縦軸の強度は対数スケール。

3.2. ツイストの評価

GaN系エピタキシャル薄膜の場合には、異種基板上成長であるため、大きな格子不整合系であることから、積層方向だけでなく、面内方向の結晶方位の揃い具合もまた別途評価しなくてはならない。この面内方位結晶性（面内方向の結晶方位の揃い具合）はツイスト（twist）⁽⁹⁾ と呼ばれる。

ツイストの評価は、試料表面に直交する格子面を直接観測し、その方位分布の面内方向のばらつきによって評価するのが一番良い。インプレーン測定軸を有する薄膜対応 SmartLabTM システムでは、この測定を行うために、1) インプレーン測定軸を用いて直接、表面に直交する格子面からの信号を観測する配置と、2) 試料煽り軸（ χ 軸）を用いて試料を90°傾け、表面に直交する格子面からの信号を観測する配置、の2通りの配置が可能であり、必要分解能と表面感度に応じて選択することができる⁽⁹⁾。

しかし、その測定配置を採ることが困難であったり、得られる信号強度が弱かったりする、などのため、直接、表面に直交する格子面を観測できない場合もある。その場合、表面に斜交する格子面を観測し、その方位分布のばらつきを評価することでツイストの評価の代用とすることとなる^{(15),(16)}。実際、 c 軸成長GaNエピタキシャル薄膜の場合、多くの文献で、表面と斜交する格子面として、 $(10\bar{1}3)$, $(10\bar{1}2)$, $(10\bar{1}1)$, $(20\bar{2}1)$ などの格子面を測定している事例を見かける。これら格子面の表面（ $\equiv c$ 面）からの傾きは順に、32°, 43°, 61°, 75°である。では、これらのどの格子面の測定をしても同じ結果が得るか、という解析においては注意が必要である。

図6に、ツイスト幅が0.125°であることをインプレーン測定によって確認した試料（ c 面Sap基板上の c 面成長GaN）について行った、複数の非対称面のロッキングカーブ測定プロファイルの半値幅を、測定した格子面の表面からの傾きの関数としてプロットした図を示す。なお、比較のため、ロッキングカーブ測定は、 ω スキャンによるものと ϕ スキャンによるものを行った。

図6の右端はインプレーン測定の配置となり、 ϕ 軸回転と ω 軸回転とが一致し、表面と直交する格子面を観測している。測定した格子面と表面との成す角度が小さくなるにつれ、 ω スキャンのピーク半値幅はだんだんと小さくなる。これは測定している方位ばらつきの成分が、ツイストばらつきからチルトばらつきに変わって行くためである⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。一方、 ϕ スキャンのピーク半値幅が大きくなってゆくのは、測定した格子面と表面との成す角度が小さくなるにつれ、 ϕ 回転軸が測定格子面の法線に近づいてゆき、 ϕ 回転に対して鈍感になってゆくからである。測定する格子面と表面との

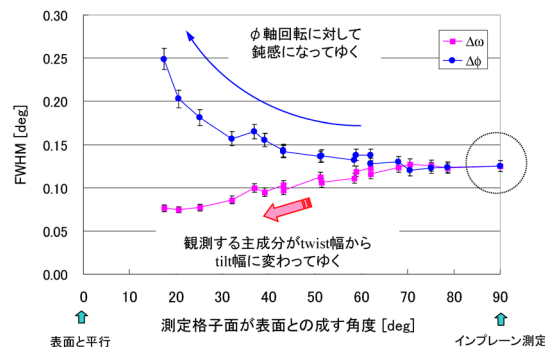


図6. 測定したツイスト幅と測定した格子面の表面からの傾き角度の関係。

成す角度が60°を超えるような格子面を観測していれば、ほぼ ω スキャンのピーク半値幅をツイスト幅とみなすことができるが、測定する格子面と表面との成す角度が60°以下の反射の場合には、その格子面の傾きを考慮して補正しておくのが良い^{(18),(19)}。

3.3. 反りの影響、反りの評価

結晶構造が異なる異種基板上にGaNエピタキシャル薄膜が製膜されている場合には、基板とエピタキシャル薄膜の間には熱膨張率にも差があることが多い。しかも、GaN系薄膜のエピタキシャル成長は一般に、1000°C付近のかんりの高温で成長した後室温まで冷却され、成長炉から取り出される。そのために、「試料の反り」や「熱膨張率差起源の格子変形（熱応力）」が熱膨張率の違いから誘起される問題として議論されている。

GaNの a 軸方向の線熱膨張係数は、サファイアとSiの間の値である。 c 面サファイア基板上にエピタキシャル成長した c 軸成長GaNは高温成長後に室温まで戻してくる際に、自身のそれよりもサファイアの a 軸（面内方向）の熱収縮が大きいいため、面内圧縮の熱応力を受けることとなる。逆に、Si基板上では、GaNの熱膨張の方が基板Siよりも大きいため、面内方向ではSi基板の小さな熱収縮に引っ張られるため、面内引っ張り応力を受けることとなる。

このため、サファイア基板上のGaNエピタキシャル薄膜の場合には、GaN膜側に凸な反りとなり、Si基板上のGaNの場合にはGaN膜側に凹な反りとなる。

本節では、反りがあることでどのように測定に影響するか、と、その回避方法を説明するとともに、単結晶基板の格子面の反りをX線で計測する方法について解説する。

まず、反りがあるとどのような測定に影響するかを考える。単結晶試料の反りがあるということは、試料表面の法線や結晶軸の方位分布にばらつきがあると同じことになるため、ロッキングカーブ測定を行った際に、実試料由来の広がり、反りの影響による方位ばらつき分が加算されることとなる（図7）。結果として、

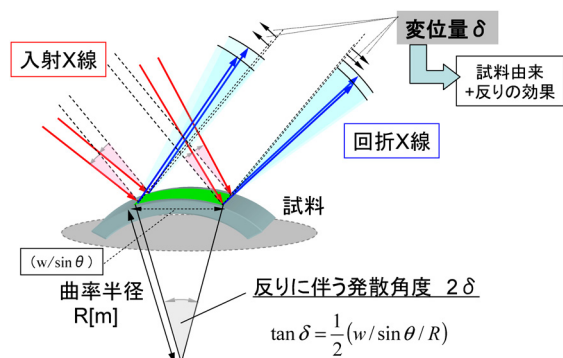


図7. 反りがある試料のロッキングカーブが広がる原因の説明模式図。

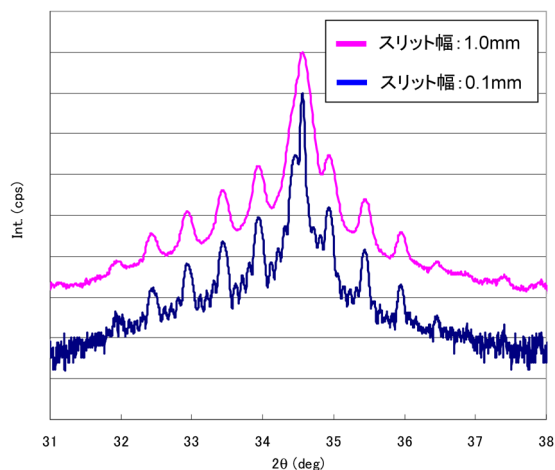


図8. 異なるスリット幅で測定したInGaN/GaN-MQWの2θ/ω測定プロファイル。縦軸の強度は対数スケール。

2θ/ωスキャンのピークがブロードになってしまう。これを避けるためには、照射面積をスリット幅で制限して測定する必要がある。

図8に、スリット幅（入射、受光とも）を変えて測定した、c面Sap基板上、GaN緩衝層厚膜の上にc軸成長したInGaN/GaNの超格子多層膜の0002反射の測定事例を示した。どちらのプロファイルでも超格子反射は観測されているが、全膜厚由来の細かな周期の振動は、スリット幅を0.1mmに狭めた測定でしか観測されていない。また、スリット幅が広いとωスキャンのロッキングカーブも広がってしまい、結果として、超格子反射のピークもGaN緩衝層由来のピークもブロードになってしまっていることが確認できる。また、超格子の0次の反射のピークと、GaN緩衝層由来の反射のピークとの分離も悪い。なお、本試料の曲率半径は、後述する方法によって、曲率半径7mと解析されている。

他の手段としては、検出器で観測する信号の平行な成分だけを取り込むという目的で、受光アナライザー結晶を登用する方法もある。但しこの方法だと、分解能の高い測定が実現できるが分解能の調整の自由度がないので、強度と分解能のバランスを調整して測定す

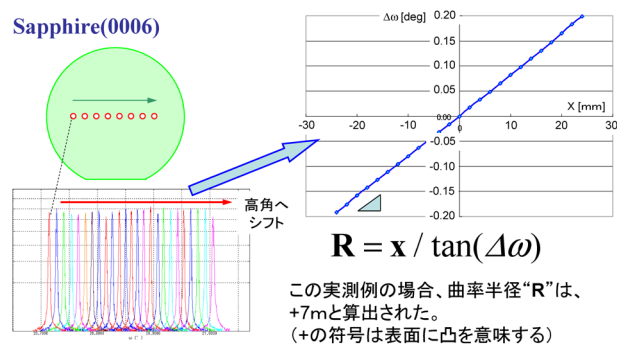


図9. 基板の反りの評価事例。

るには、スリット幅を調整して測定する方法の方が融通が利き、便利かも知れない。

では、実際に試料の（格子面の）反りはどのようにして評価するかを説明する。

反りのない試料であれば試料表面上のどの地点をロッキングカーブ測定してもピークの位置にずれは生じないが、試料に反りがある場合、図7からも判るように、ピークの位置がずれてしまう。従って、試料表面上の測定ポイントを少しずつずらしてロッキングカーブ測定を行い、そのピークトップの位置を試料中心の測定の際のピークトップ位置との相対的なズレ量としてプロットすれば曲率半径を求めることができる。この考え方は、単結晶基板そのものにも適用できる。実際の測定は、試料表面上の照射位置を移動させることのできる、XYステージを用い、場所を変えてはロッキングカーブ測定を行うという手順を繰り返せば良い。但し、詳細な解析（曲率半径の大きな＝反りの小さな）試料の評価の場合には、スリットを絞って照射幅を狭める、各測定点での軸立て調整を精密に行う、XYステージの並進移動に伴うブレを補正するなどの注意も必要となってくる。

図8で反りの影響の実例を示したものと同一、c面Sap基板上のInGaN/GaNの超格子多層膜の試料について行った、基板の反りの評価結果を図9に示す。評価に用いたのは、Sap 0006反射である。

試料中心位置を基準として、各測定点でのピークトップを相対角度としてプロットしたのが、図9右のグラフである。測定点のプロットが直線上に載っており、この試料の反りは均一なものであることも分かる。

3.4. 逆格子マップのデータ解析

エピタキシャル薄膜は、基板に拘束され、そのミスマッチ由来の弾性変形が生じていることが多い。しかも、GaN系エピタキシャル薄膜は、AlNやInNなどの成分との固溶体（混晶とも呼ばれる）系の複雑な多層膜として実際に利用されており、その固溶した成分（組成比）を求めるという目的でX線回折が利用されている。積層方向だけの情報である、2θ/ωスキャン

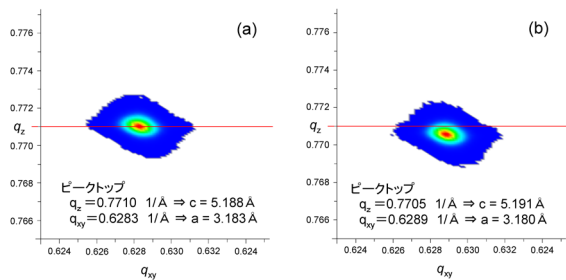


図 10. 異なる軸立て調整手順を行った後の逆格子マップ測定事例 (座標は $1/d=1/\text{\AA}$ にて示した).

で得られるピークの位置は、組成の変化によっても、また、格子変形の度合いによっても変わりうるため、このピーク位置だけから一義的に組成を議論することができない。

この問題に対しては、積層方向と表面面内方向の格子面間隔のそれぞれを独立に求め、格子変形の量を定めた後に、格子変形の寄与のない状態での格子定数を求める必要がある。この値が求められれば、固溶体の組成も定めることができる⁽¹⁵⁾。

紙面の都合上、この解析手順の詳細を解説できないので、参考文献 (15), (20)–(22) を参考にしたい。この解析技法の要点は、積層方向と面内方向を含む逆格子空間の 2 次元強度データを取得してピークの位置を定め、積層方向と面内方向の各成分に分離し、それぞれの格子面間隔を求めるということである。このとき注意すべきは、測定系の座標 (2θ と ω の操作軸の角度の組み合わせ) と、実測試料の結晶格子の座標系とをどのように読み替えるか、というところである。

測定系の座標は、 ω が 2θ の半分の関係のときを逆空間座標系の q_z 軸と扱うことになるので、この関係になるところに正しく、解析対象の結晶の積層軸を一致させる処理を事前に行っている必要がある。この処理を行う測定作業手順が「軸立て」調整であり、その調整作業後、その反射を基準とするべく、ソフトウェア内部で ω を 2θ の半分として表示させる処理が行われる。この調整手順を行う際に、RxRy アタッチメントを活用することで、 ϕ 軸と対象結晶の積層軸とを一致させておく作業をしておくことができる。その準備をしておくと、非対称面の測定に進む場合にはピークサーチやそのデータ解析を進める上でとても有効である。この RxRy アタッチメントを活用し、 ϕ 軸と対象結晶の積層軸とを一致させておく作業は、“SmartLab Guidance”ソフトウェアの「ロッキングカーブ予備測定」の「精密軸立て調整」にて行うことができる。

表面面内方向の格子面間隔を求めるには、直接的にインプレーン測定を用いる方法もあるが、表面から傾いた格子面の情報である、非対称反射周辺の逆格子マップ測定から解析する方法も良く用いられる^{(15),(16)}。

さて、3.1 節で実測事例として紹介した方位ズレのある試料系の場合にはどのような点に注意して測定や解析を行う必要があるかをここで解説する。

3.1 節で示したデータのうち、基板反射で軸立て調整を行った場合と、膜反射で軸立て調整を行った場合のそれぞれについて、非対称面 GaN11 $\bar{2}$ 4 反射周辺の逆格子マップ測定を行った結果を図 10 に示す。左図の図 10(a) が、GaN 膜の 0002 反射で対称面の軸立て調整を行った後に測定した逆格子マップであり、右図の図 10(b) が、Sap 基板の 0006 反射で軸立て調整を行った後に測定した逆格子マップである。同じ試料について測定したにも関わらず、算出された格子定数の結果が異なっている。この原因は、測定座標系を実試料の何を基準として合わせたかの違いである。3.1 節で述べたように、この試料では、Sap 基板と GaN 薄膜の c 軸が約 0.04° ずれており、この差が非対称面の逆格子マップ測定データに影響してしまっている。その証拠に、図 10(b) のデータを逆空間原点周りに、反時計周りに 0.04° 回転させると、図 10(a) のデータときちんと重なる。

この実例は、基板と膜の方位ズレが 0.04° とかなり小さいものであったので、図 10(a), (b) で示したデータの解析結果の差は小さいものであった。実際の c 面 Sap 基板は、 0.2° から 0.5° 程度のオフ角を持つものが市販されているようなので、このオフ角に注意して測定・解析をすることをお勧めしたい。

次に、格子の変形について考えることとする。

c 軸成長 GaN エピタキシャル薄膜の場合、積層方向の格子歪みを $\epsilon_{zz} = c_{\text{obs}}/c_0 - 1$ 、表面面内方向の格子歪みを $\epsilon_{xx} = a_{\text{obs}}/a_0 - 1$ とし、表面面内は等方的な弾性変形であるという前提の下で、

$$\epsilon_{zz} = \frac{2C_{13}}{-C_{33}} \epsilon_{xx} \quad (1)$$

の関係がある。ここで、 a_0, c_0 は歪みのない時のそれぞれ、面内方向、積層方向の格子定数、 $a_{\text{obs}}, c_{\text{obs}}$ は実測された、それぞれ、面内方向、積層方向の格子定数、 C_{ij} は弾性スティッフネス係数である。

この関係式 (1) を用いて、ミスマッチ起源の格子変形を議論している事例も多いが、特に Si 基板上の GaN や Sap 基板上の GaN は格子ミスマッチが 10% 以上と極めて大きいため、厚い緩衝層が導入されている場合にはミスマッチ起源の格子変形はほぼリラックスしていることが多いと予想される。しかしその代わりに、基板と GaN エピタキシャル薄膜との間の熱膨張率差が膨張率差起源の格子変形 (熱応力) を発生させていると考えられる。この場合の格子変形にも上記の格子変形の関係式は適用できる。

成長後、室温冷却までの間、GaN エピタキシャル薄

膜が基板に拘束されたままであれば、表面面内方向は基板の線熱膨張係数と同じ伸び縮みの比率で GaN エピタキシャル薄膜も伸び縮みを強いられることになる。従って、室温での GaN エピタキシャル薄膜の格子変形量が求められれば、大雑把に成長温度を予想することも可能である。

例えば Si (111) 面上に、成長温度 T_g でエピタキシャル成長した c 軸成長 GaN が室温まで冷却された場合を考える。成長時、GaN 膜の面内方向の格子定数 a_{Tg} はミスマッチ変形を無視すると以下の式で求められる。

$$a_{Tg} = a_0 + a_0 \times \alpha_{\text{GaN,a}} (T_g - T_{RT}) \quad (2)$$

ここで、 a_0 は室温時、無歪みの格子定数であり、 $\alpha_{\text{GaN,a}}$ は、GaN の a 軸の線熱膨張係数である。この状態から、基板に拘束されたまま室温まで冷却されるので、室温まで冷却した時の面内方向の格子定数 a_{RT} は、次式で表すことができる。

$$a_{RT} = a_{Tg} - a_0 \times \alpha_{\text{Si}} (T_g - T_{RT}) \quad (3)$$

ここで、 α_{Si} は Si の線熱膨張係数である。

式 (2)、(3) を連立して解くことで次式が得られる。

$$T_g = T_{RT} + (a_{RT} - a_0) / a_0 (\alpha_{\text{GaN,a}} - \alpha_{\text{Si}}) \quad (4)$$

なお、ここでの議論は、線膨張係数は温度依存性のない、定数として扱った。

4. 最近の評価技術トピックス

4.1. 半極性・非極性成長系の評価事例

c 軸成長の GaN 量子井戸構造デバイスは、成長方位 (積層方向) と極性方位が一致するため、積層方向に電気を流すデバイス構造の場合に自発分極軸と成長方位が重なる。そのため、内部量子効率の低下や駆動電流による発光波長のシフトを誘発する原因として問題となっている。近年では、極性方位でない GaN エピタキシャル薄膜を成長させる研究も進んでいる。極性方位 (c 軸) と直交し、「極性のない方位」のことを「無極性方位」(a 面や m 面がこれに該当する)、極性方位から傾いた方位で、極性方位の射影成分を有する方位のことを「半極性方位」と呼び、これら二者を合わせて、極性方位でない方位と考え、「非極性方位」と呼び分けることとする。

この非極性成長の GaN は成長軸が c 軸でないため、単結晶成長した場合に、表面面内について物性が等方的でなくなっている。さらに、非極性 GaN 成長に用いられる基板自体も、m 面や a 面の ZnO 基板や r 面 Sap, Si (113) 基板、m 面 SiC、(110) GaAs、a 面 γ -LiAlO₂ 等、結晶表面が等方的でない格子面を用いてエピタキシャル成長を行っている。そのため、3.1 節で解説したような、基板とエピタキシャル膜との方位のズレが発生

したり、結晶性や格子歪みに異方性が発生することがあることに十分に留意が必要である。

GaN 関連材料または ZnO の非極性方位成長の研究事例を幾つか紹介する。

参考文献 (23) は、様々な面方位 (a 面、m 面、c 面) の ZnO 単結晶基板上に MOVPE 法にて (In, Ga) N 固溶体系薄膜をエピタキシャル成長させている。基板結晶の方位や成長温度の違いによる、(In, Ga) N エピタキシャル薄膜の結晶性や、In 組成比、高分解能 X 線回折法により評価を行い、PL 発光特性とともに議論している。さらに、a 面、m 面成長の場合には、表面面内の異方性を考慮し、結晶性 (チルト) の異方性や格子歪みの異方性を、複数の逆格子マップ測定データの結果から解析している。

文献 (24)、(25) も同じく MOVPE 法により、GaAs (110) の無極性方位基板上に半極性方位の InN エピタキシャル薄膜を作製している。マクロな試料表面法線方向の成長方位は InN (10 $\bar{1}$ 3) と GaAs (110) とがほぼ平行であるが、X 線回折法の極点測定により、InN の c 面法線は表面から約 35° 傾いた GaAs (111) の面方位と方位が揃っていることが分かった。しかし、その極点測定結果からは、InN の c 面の極は一つしか観測されず、GaAs の表面と斜交する 2 つの {111} 面のどちらか一方を選択して InN が c 軸成長していることを示唆していた。この、GaAs の 2 つの {111} 面は極性の点では異なる極性を有しているので、InN の c 面は GaAs (111) A か、GaAs (111) B のどちらかを選択して成長しているかを判定する必要があった。そこで、次節に述べる X 線回折法による極性評価を GaAs 基板に対して行い、結果として、InN (0001) // GaAs (111) B というエピタキシャル方位関係であること突き止めた。

文献 (26) は、a 面成長 GaN の成長用基板としてもよく用いられている r 面 Sap 基板上に、プラズマ支援 MBE 法にて a 面成長 ZnO 単結晶エピタキシャル薄膜を作製している。成長軸である ZnO の a 軸のチルトは面内方位を変えて計測してもあまり大きな異方性を示さなかったが、表面面内方向に配置する ZnO の m 軸と c 軸方向の面間隔は、バルク文献値と比較し、c 軸方向は縮み、m 軸方向は伸びているという顕著な異方性が確認された。PL 発光ピークのシフト量は、成長温度の変化と対応しており、かつその発光ピークシフトは、表面面内の ZnO の c 軸の格子歪み量と相関があることが確認された。

4.2. X 線回折法を用いた極性評価

極性方位の判別は、エッチングや電子線回折法 (RHEED: 反射高速電子線回折法, CBED: 収束電子線回折法など)、同軸型直衝突イオン散乱分光装置 (CAISS) 等の技法により評価されているが⁽³⁾、非破壊評価技術の特徴を有する X 線回折法によっても判

別が可能である。その手法はさほど新しいものではなく、1928年に西川らは、X線回折法による異常分散の効果を報告している⁽²⁷⁾。また、1960年代前半には、小川がZnS型結晶の極性方位決定を⁽²⁸⁾、またMarianoらがZnO単結晶の極性方位決定を⁽²⁹⁾、実験室系のX線回折装置を用いた実験結果から行っている。

この技法のポイントとなるところは、「対象試料を構成する原子の吸収端近傍の波長のX線を使って回折信号強度を比較することで、対称心を有しない結晶構造の結晶学的な極性方位が決定できる」ということである。つまり、評価対象となる材料系の構成原子に対して、その吸収端近傍のX線の波長を利用できる条件が整えば、X線回折信号強度を比較することで極性方位の決定が可能となる、ということである。

その原理の要点だけをごく簡単に説明する。

X線回折の技法を解説した教科書を見ると、回折信号の強度を記述するために、結晶構造因子という概念が導入される。この結晶構造因子Fは反射指数hklに対して以下のように記述されている。

$$F_{hkl} = \sum_j (f_{0,j} + \Delta f'_j + i\Delta f''_j) \times \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (5)$$

ここで、 $f_{0,j}$ は単位胞のj番目の原子の原子散乱因子を、また、 $\Delta f'_j$ および $\Delta f''_j$ はj番目の原子の原子散乱因子の異常散乱項を表している。また、 (x_j, y_j, z_j) は、単位胞のj番目の原子の単位胞内の部分座標である。式(5)中の赤枠で囲った部分は、教科書によっては記載されていないか、または、一般的な測定の際には無視して良い、と言った説明となっていることが多い。この場合、上記3つの原子散乱因子の原子毎の和は、虚数項がなくなり、実数項だけとなるため、 F_{hkl} と $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ の大きさは等しくなる。つまり、反射指数hklと反射指数 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ の強度は等しくなる。しかし、複素数の虚数項である異常散乱項が無視できない場合、構造因子Fの大きさは $\sqrt{(F \times F^*)}$ で考えなくてはならなくなり、結果、反射指数hklと反射指数 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ の強度は必ずしも等しくはならない。この効果が実測の回折信号強度に影響し、吸収端近傍の回折信号強度を比較することで極性方位の判定ができるようになるのである。

この項は異常散乱項と呼ばれ、 $f_{0,j}$ と比べるとかなり小さな値であるが、使用するX線の波長が対象試料の構成原子の吸収端近傍の場合には無視することができない。

Ga原子の吸収端のX線波長は、0.11957 nmである。この波長は、CuK α の特性線の波長、0.15418 nmからはかなり離れている。そこで筆者は、Au(金)の回転対陰極をX線発生源として採用し、L α 線近傍の特

性X線(波長0.127634 nm)をX線多層膜ミラーにより集光単色化する光学素子と併用してGaN薄膜の極性判定を行うことを試みた⁽³⁰⁾。

試料は、r面Sap基板上の厚さ約2 μ mのa面成長の無極性方位成長GaNエピタキシャル薄膜である。従って、極性軸であるc軸は表面面内方向に存在している。

実際の評価は、表面と斜交する半極性面の反射である、22 $\bar{4}2$ 反射を測定した。表面面内にc軸がいるため、試料を表面面内で180°回転させることで、22 $\bar{4}2$ 反射と22 $\bar{4}\bar{2}$ 反射が観測され、その強度を比較することで極性判定に成功した。図11(a)に測定プロファイルを示す。図11(a)では、このGa原子の吸収端近傍から短波長領域(プロファイル左側)において極性方位の違いが強度差として確認されている。結晶構造因子の理論計算から、22 $\bar{4}\bar{2}$ 反射に対応するとき、吸収端近傍領域で強度の落ち込みが顕著であることが分かっているので、面内回転角 $\phi=0^\circ$ の配置で測定した、桃色の測定プロファイルが22 $\bar{4}\bar{2}$ 反射の測定を行っていることとなり、-c軸の方位を特定できた。また、比較のため、同様に測定した30 $\bar{3}0$ 反射のプロファイルを示す。この反射は無極性面の反射であるため、試料を面内180°回転させて測定した図11(b)のプロファイルを比較しても差が出ていない。

なお、実際の測定は、単純な $2\theta/\omega$ 測定を行っているだけであり、格子面間隔dが既知であるそれぞれの反射についての測定データを、 $\lambda=2d \sin \theta$ の式で横軸を変換して表示したものが、図11(a)、(b)である。

この手法は、Ga元素が入った材料系であれば適用できるので、純粋なGaNだけでなく、(In, Ga)Nや(Al, Ga)Nといった固溶体系にも適用できる。また、Gaが入った系であるので、ZB型結晶構造の、GaAsやGaP, GaSbなどの材料系にも適用可能である。

さらに、Zn(亜鉛)原子の吸収端波長も0.12833 nmとGa原子の吸収端波長に近くにあるため、ZnO, ZnSなどの材料系に対しても同じ光学系で極性評価が可能

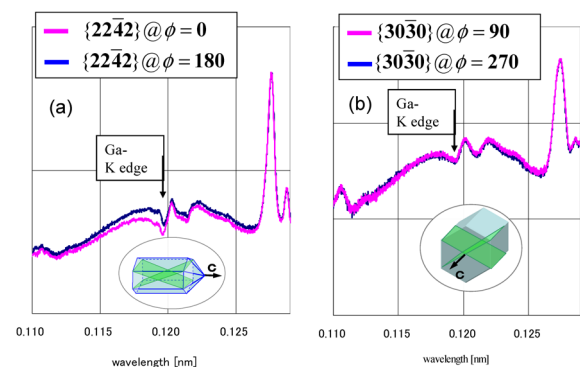


図11. r面Sap上のa面成長GaN薄膜の極性評価データ。(a) 22 $\bar{4}2$ 反射、(b) 30 $\bar{3}0$ 反射。縦軸は対数表示強度(任意単位)。

である。

5. おわりに

高分解能 X 線回折測定法は、GaAs を代表とする化合物半導体の光エレクトロニクス材料・パワーエレクトロニクス応用のヘテロエピタキシャル系薄膜材料の有効な評価技術として広く用いられてきた。その結果、X 線の測定技術、解析技法、そして回折装置そのものも大きく進化してきた。この特集では、GaN 材料を具体的な対象材料としてイメージし、既存の評価技術・解析技法を適用する上で、どのような点に注意が必要であるかについての技術解説を行った。GaAs と比較したときに、同種の応用分野であり、かつ同じ III-V 族の化合物半導体材料でありながら、材料系固有の特徴や大きなミスマッチの克服が必須のヘテロエピタキシーである、といった要因から、かなり様相が異なっている材料系であると言えるであろう。

さらに、GaN 系材料は、バルク単結晶の育成、半極性・無極性方位の結晶成長、欠陥の低減、など等、さらに大きな課題に挑みつつあり、さらなる発展が期待されるとともに、その材料系の評価に活用される過程のなかで、再び、X 線回折による評価技術・解析技法が進化してゆけるものと思っている。そのために、高分解能 X 線測定技法を GaN 系薄膜材料の評価技術としてその特徴と有用性を理解し、有効活用してもらえんことを願っている。その際の参考資料として今回の技術解説が役立てば幸いである。

参考文献

- (1) K. Balakrishnan, G. Feuillet, K. Ohta, H. Hamaguchi, H. Okumura and S. Yoshida: *Jpn. Jour. Appl. Phys.*, **36** (1997), No. 10, 6221–6225.
- (2) C. H. Bates, W. B. White and R. Roy: *Science*, **137** (1962), 993.
- (3) E. S. Hellman: *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, **3** (1999), Article 11, 1–11.
- (4) F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt: *Phys. Rev.*, **B56** (2009), R10 024–027.
- (5) E. H. Kisi and M. M. Elcombe: *Acta Cryst.*, **C45** (1989), 1867–1870.
- (6) J. E. Jaffe and A. C. Hess: *Phys. Rev.*, **B48** (1993), 7903–7907.
- (7) L. Gerward and J. S. Olsen: *J. Synchrotron Radiat.*, **2** (1995), 233–235.
- (8) T. Minegishi, J. H. Yoo, H. Suzuki, Z. Vashaei, K. Inaba, K. Shim and T. Yao: *Journal of Vacuum Science and Technology*, **B23** (2005), 1286–1288.
- (9) 小林信太郎: リガクジャーナル, **40** (2009), No. 1, 14–21.
- (10) 稲葉克彦, 小池一步, 佐々誠彦, 井上正崇, 矢野満明: 材料, **56** (2007), 223–228.
- (11) M. Renninger: *Act. Cryst.*, **8** (1955), 606–610.
- (12) C. A. B. Salles da Costa, L. P. Cardoso, V. L. Mazzocchi and B. R. Parente: *J. Appl. Cryst.*, **25** (1992), 366–371.
- (13) J. Bläsing and A. Krost: *Phys. Stat. Sol. -A*, **201** (2004) R17–R20.
- (14) J. Z. Tischeler, J. D. Budai, G. E. Ice and A. Habenschuss: *Acta. Cryst.*, **A44** (1988), 22–25.
- (15) 紺谷貴之: リガクジャーナル, **39** (2008), No. 2, 10–17.
- (16) 小林信太郎, 稲葉克彦: リガクジャーナル, **42** (2011), No. 1, 9–14.
- (17) H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeldt and D. Hommel: *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000), 2145–2147.
- (18) S. R. Lee, A. M. West, A. A. Allerman, K. E. Waldrip, D. M. Follstaedt, P. P. Provencio, D. D. Koleske and C. R. Abernathy: *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005), 241904-1–241904-3.
- (19) H. Li, Y. Luo, L. Wang, G. Xi, Y. Jiang, W. Zhao and Y. Han: *Appl. Phys. Express.*, **1** (2008), 045004-1–045004-3.
- (20) S. Pereira, M. R. Correia and E. Pereira, K. P. O’Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, I. M. Watson and C. J. Deatcher: *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002), 3913–3915.
- (21) M. Birkholz: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2006).
- (22) D. K. Bowen and B. K. Tanner: *High Resolution X-Ray Diffractometry And Topography*, Taylor & Francis, London (1998).
- (23) Y. Kawai: *Study on GaInN Growth on ZnO Substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, Doctoral Thesis, Meijyo University, Japan (2009).
- (24) H. Murakami, H. C. Cho, M. Suematsu, K. Inaba, Y. Kumagai and A. Koukitu: *Phys. Stat. Sol. -C*, **9** (2012), 677–680.
- (25) 村上 尚, 花岡幸史, 富樫理恵, 稲葉克彦, 熊谷義直, 瀬瀬明伯: 日本結晶成長学会誌, **38** (2011), 255–262.
- (26) S. K. Han, D. C. Oh, J. H. Song, K. Inaba, T. Yao, and S. K. Hong: *Appl. Phys. Express*, **5** (2012), 081101-1–081101-3.
- (27) S. Nishikawa and K. Matsukawa: *Proc. Imp. Acad. Japan*, **4** (1928), 96.
- (28) 小川智哉: 日本物理学会誌, 第 17 号 (1962), 735–740.
- (29) A. N. Mariano and R. E. Hanneman: *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 384–388.
- (30) K. Inaba and H. Amano: *Phys. Stat. Sol. -B*, **244** (2007), 1775–1779.