

## 第3章 実験装置と評価法

### 3.1. RF-分子線エピタキシー装置

#### 3.1.1.分子線エピタキシー装置

本研究では、エイコー製 EV-10 型を基本とする RF-MBE 装置を用いた。RF-MBE 装置とは、MBE(Molecular Beam Epitaxy：分子線エピタキシー)装置に活性窒素を供給するための RF プラズマ源を取り付けたものである。RF プラズマ源については、3.1.2節において詳述する。

MBE 装置は超高真空中で原料を分子線として基板に照射して加熱した基板上でエピタキシャル成長させる装置である。気相エピタキシャル成長を行う装置は MBE の他に、VPE(Vapor Phase Epitaxy)装置、CVD(C<sub>h</sub>emical V<sub>a</sub>por D<sub>e</sub>position)装置が挙げられるが、MBE 装置には、成分比、不純物濃度の制御の正確性、成長膜厚の制御の正確性等において利点がある。最近の報告では、HEMT の作製において MOCVD より優れた移動度を RF-MBE で達成しており、改めて、制御性の優位が注目されつつある<sup>1</sup>。

MBE 装置は大きく分けると、試料を成長させるための成長室、成長室の真空を破らずに試料を成長室に導入、取り出すための処理室、それらを真空中に排気する排気系(真空ポンプ)から成っている。図 3-1に、本研究で用いた RF-MBE 装置の成長チャンバーの概略図を示す。

#### 成長室

成長室では、基板がセットされたホルダーが 5 自由度 3 軸マニピュレータに取り付けられ、下方に基板表面が向くようにセットされる。そして、Ga, In, Mg, 活性窒素などの原料は成長室の下部に取り付けられている原料供給セルから供給され基板上でエピタキシャル成長が行われる。また、原子状水素を供給するためのクラッキングセルも付けられている。各セルのセルレイアウトの詳細は、図 3-2に示すとおりである。

Ga セル、In セル、Mg セルはそれぞれクヌードセン・セルであり、Ga セルの温度は熱電対からの温度情報を温度コントローラーにフィードバックして、Ta 線のヒーター線に流す直流電流を調節することにより、精密に制御している。また、成長室の周りには液体窒素シュラウドがあり、そこに液体窒素を流すことにより、セル温度や基板温度の上昇に伴い脱離してくる不純物原子を吸着している。

#### 処理室

処理室は成長室の真空を破ることなく、試料の交換を可能にする部屋である。成長室との間は、ゲートバルブで隔てられている。試料の交換はマグネット・カップル輸送機構を用いている。

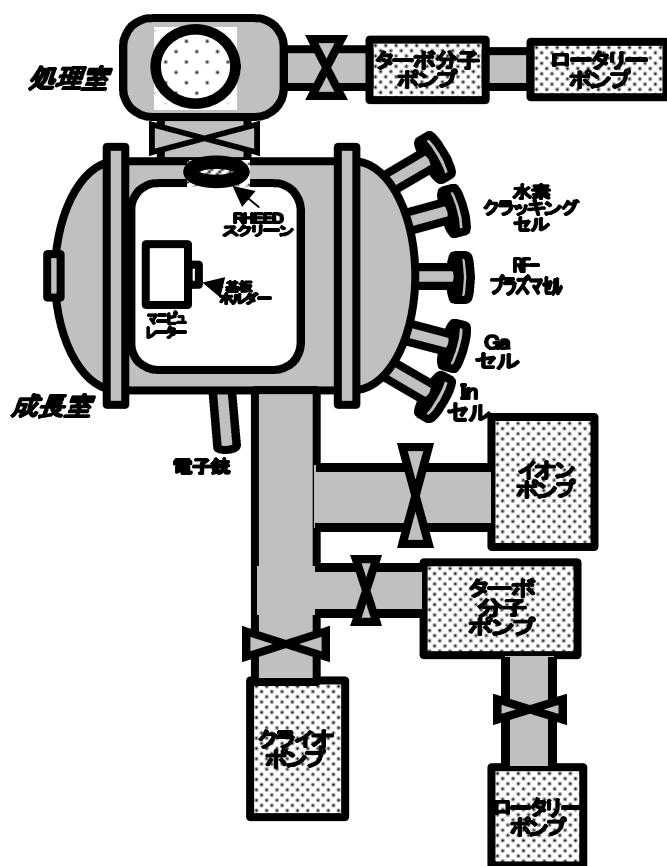


図 3-1 MBE 概念図

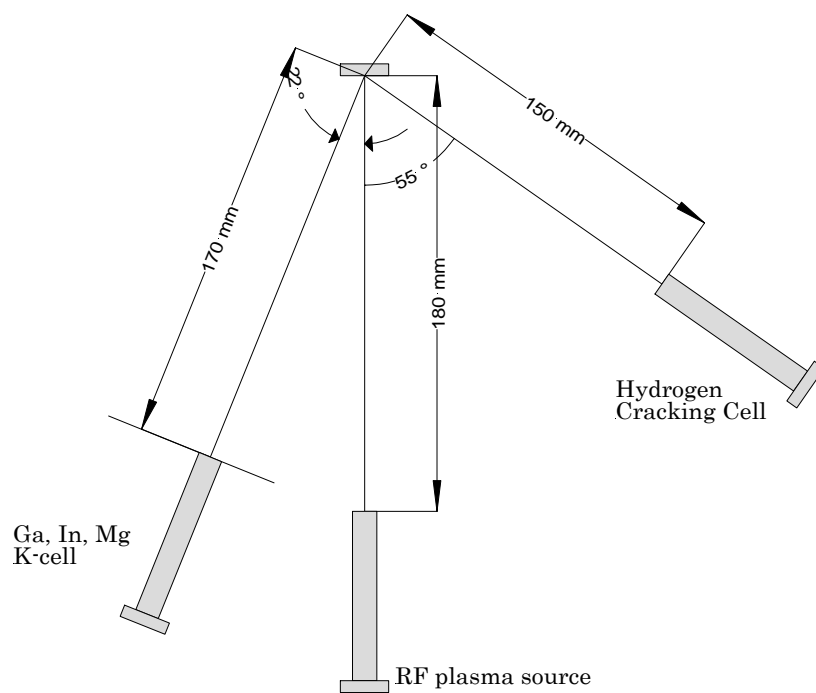


図 3-2 MBE 内のセルレイアウト

### 3.1.2.RF プラズマ源

RF-MBE を用いた窒化物半導体研究においては、窒素源である RF プラズマ源が、研究の成果を大きく左右する重要な要素である。本研究においては、窒素源として主としてエイコー製 ER-1000 RF プラズマ源(図 3-3), SVTA 製 RF プラズマ源(図 3-4)の 2 種類の誘導結合型の RF プラズマ源を用いた。RF プラズマ源は、図に示す本体の他にマッチングボックス、13.56MHz の RF 電源、マスフロー・コントローラーを介した高純度窒素供給系から構成される。

ER-1000 RF プラズマ源(以下 ER-1000 と記述)は、石英製の放電管を使用しており、先端部に励起窒素のうちのイオン性成分を除去するためのイオントラップ電極が装着されている。また、114 ポートに装着可能な大きさである。本研究に用いた実験系において、ER-1000 を用いた場合の最大の成長速度は、 $0.24 \mu\text{m/h}$  程度であり、この値は ER-1000 の活性窒素供給能力により律速されている。

SVTA 製 RF プラズマ源(以下 SVTA と記述)は、PBN 製の放電管を使用しており、70 ポートに装着可能な大きさである。本研究に用いた実験系において、SVTA を用いた場合の最大の成長速度は、 $0.50 \mu\text{m/h}$  以上であり、Ga セルから供給される Ga フラックスにより律速されており、より能力の高い Ga セルに換装すれば、より高い成長速度を得ることは十二分に可能である。

図 3-5に両 RF プラズマ源の長波長側の結晶成長に有効な窒素原子や励起した  $A^3\Sigma_u^+$  状態の窒素分子(first positive series)の発光スペクトラム(500-850nm)の観察結果を示す。波長 745nm の窒素原子を含む全般的な発光において、SVTA の方が強く成長速度の差とよく対応している。

後述する各検討において、どちらの RF プラズマ源を使用しているかを明記しているが、概ね ER-1000 は、第 5 章の原子状水素の結晶性への効果、表面再配列構造の評価に用いており、その他の検討には SVTA を用いている。

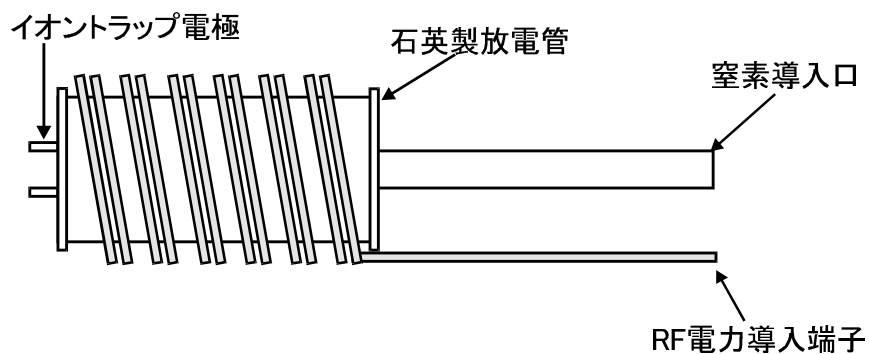


図 3-3 ER-1000 RF プラズマ源概念図

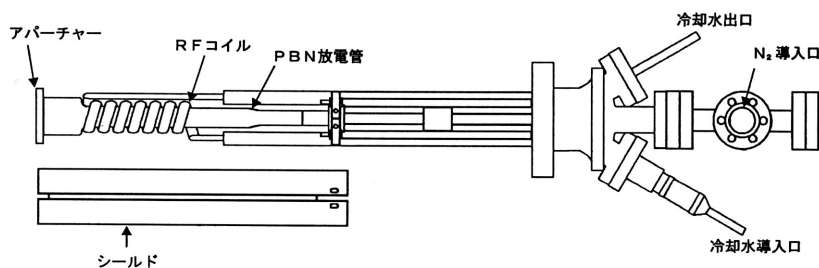


図 3-4 SVTA 製 RF プラズマ源概念図

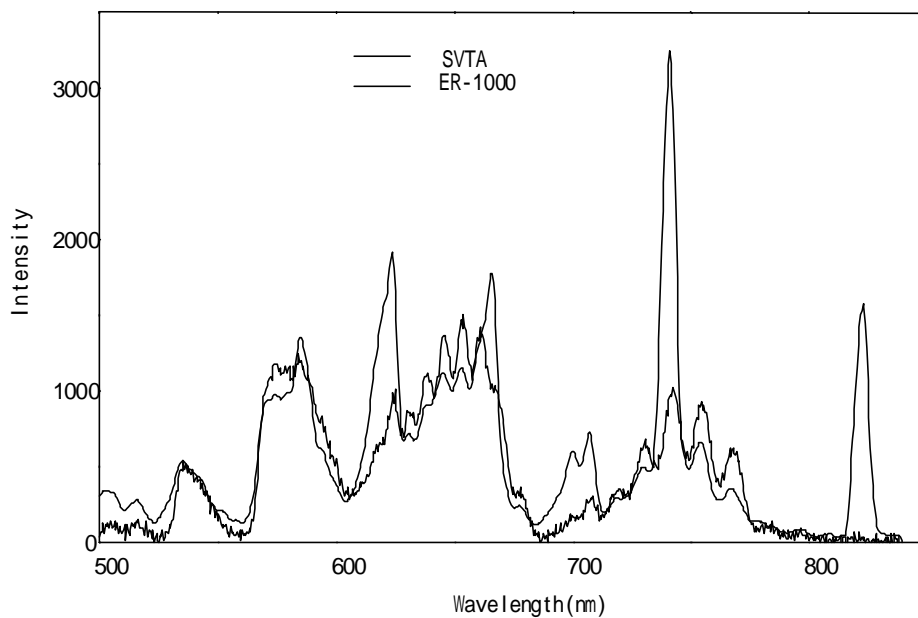


図 3-5 SVTA および ER-1000 の発光スペクトル

### 3.2. 原子状水素の発生

原子状水素の発生装置は、MBE 成長室に装着された原子状水素を生成する水素クラッキングセル、水素を高純度化する水素純化装置、導入する水素を正確に制御するためのマスフロー・コントローラー(MFC)、原料となる高純度水素ガス、水素クラッキングセルに直流電流を供給する電源及び電力計より構成される。

本研究で使用したクラッキングセルは、6mm × 140mm の Pyrolytic Bron Nitride(PBN)チューブの中に、タングステンのフィラメントを通した単純な構造である。その模式図を図 3-6に示す。BN チューブはノズルの役割を果たしており、チューブの中を水素ガスが流れるときに高温に熱せられたタングステンフィラメントの触媒作用によってクラッキングされ、原子状水素となる。このクラッキングセルによって生成される原子状水素の生成効率は、当研究室の須藤ら<sup>2</sup>によって MBE チャンバー内の基板と同距離に配置した白金デテクター上での水素原子の再結合による発熱量の変化から求められている。タングステンフィラメントの温度に対する原子状水素の生成効率は、図 3-7に示すとおりであり、1500°C の時に約 1 % であり 2000°C 付近で飽和する傾向を示している。タングステンフィラメントの温度は、図 3-8に示すクラッキングセルへの印可電力とフィラメントの温度の関係より制御し、典型的な動作条件は、印可電力 100W で温度は約 1500 である。

原子状水素は他の半導体原料と同様に超高真空中に導入されるため、不純物が混入しない配慮が必要であり、純水素精製装置を用いて高純度水素ポンベから供給された水素を 99.999 ~ 99.9999% まで精製して用いている。

クラッキングセルは、他の分子線源セルと同様に MBE チャンバーの成長室に取り付けられており、図 3-2に示したように、ノズルの先端と基板との間の距離は 150mm である。

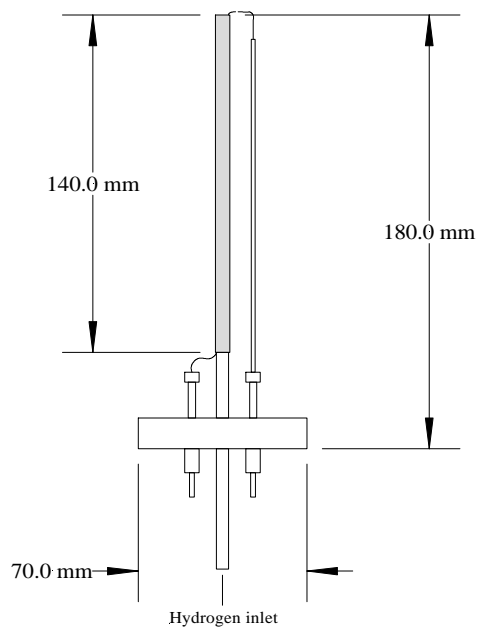


図 3-6 水素クラッキングセル構造図

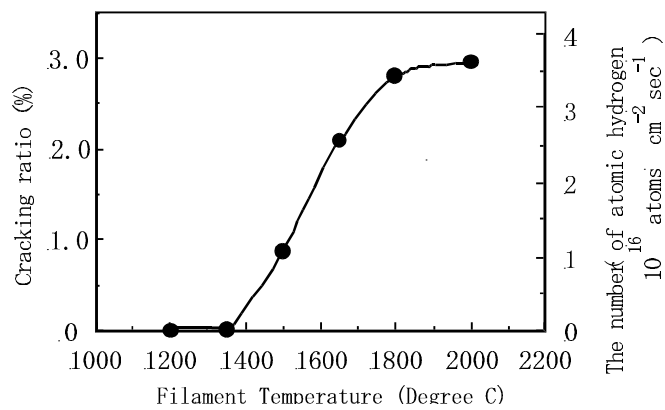


図 3-7 クラッキング温度と解離率の関係

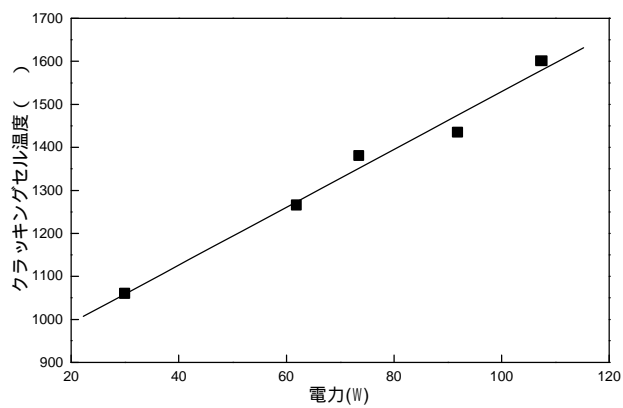


図 3-8 クラッキングセルへの印可電力とクラッキングセルの温度の関係

### 3.3. 反射高速電子線回折法 (RHEED)

反射高速電子線回折法(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)は、図 3-9に示すように、10~50keV 程度(本研究では 20-24keV を使用)の電子線を試料表面に数度以下の浅い角度で入射させて電子の波動性により結晶格子で回折された電子線を電子銃の反対側の蛍光スクリーン上に投影して、結晶表面を観察する評価法である。結晶表面への電子の入射角度が数度以下と浅いため電子線は試料表面から数原子層程度しか侵入せず、表面状態に極めて敏感である。また、RHEED は、横方向から電子線を照射するので、MBE 法において結晶を成長させながら、その場で結晶表面が観察できるという利点をもっている。RHEED を用いることで、主に結晶性、表面の平坦性、表面構造の情報が得られる。

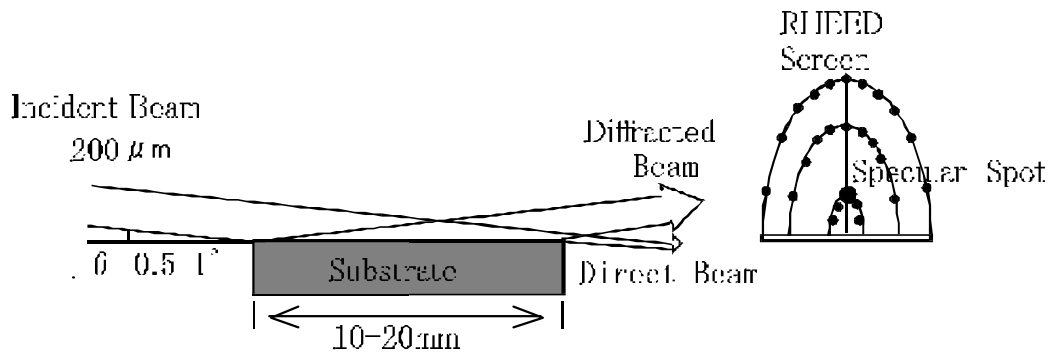


図 3-9 RHEED 概念図

RHEED の場合、散乱に関与するのはほとんどが試料表面の原子であるので逆格子として二次元格子、つまり結晶表面一層の逆格子を考えることができる。逆格子ロッドは、結晶表面に存在する原子層ステップの幅を  $L$  とすると、図 3-10(左)に示すように  $2/L$  の幅を持ったシート状のロッドとなる。電子線の波長は非常に短いので(本研究で用いた  $20\ \text{keV}$  で、約  $0.086\ \text{\AA}$ )、Ewald 球の半径は非常に大きくなり、ロッドとの交点は近似的に細長い棒状の交点となり回折憎細長く伸びた棒状(ストリーク)となる。

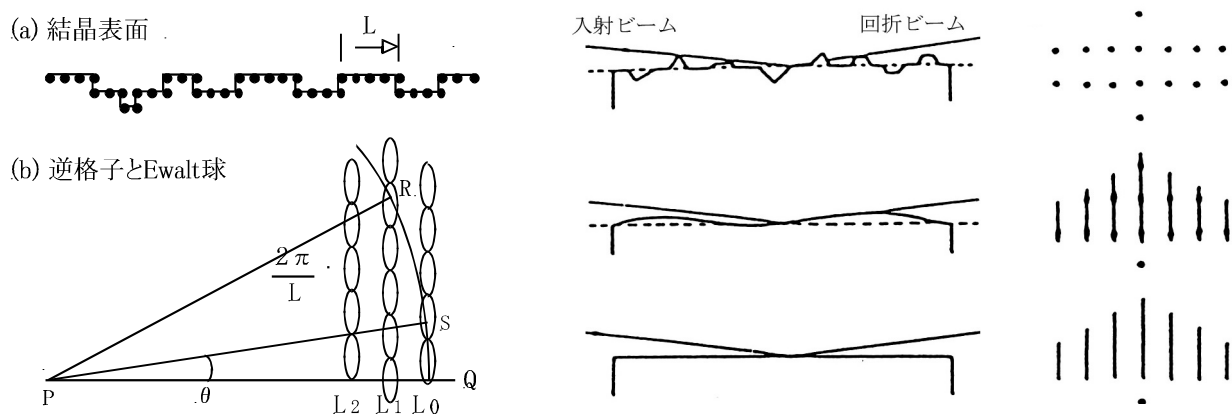


図 3-10 逆格子ロッド(左)と表面状態と RHEED パターン(右)

したがって RHEED パターンによって結晶表面の平坦性が判断できる。RHEED パターンは、表面の形状により図 3-10(右)のようになる。結晶表面が原子層レベルで完全に平坦であれば回折パターンはラウエリング上にスポットとなって現れる。原子層オーダーで平坦であれば回折パターンはストリークになり、数原子層以上の大きな凹凸がある場合には電子線は結晶を透過するため、スポット・パターンになる。

また、RHEED の回折パターンからは、上述のように結晶表面のミクロな状態がわかるだけでなく、マクロな結晶そのものを評価することができる。つまり、その結晶が単結晶であるのか多結晶であるのか、あるいはアモルファスであるかといったことが評価できる。単結晶であれば回折パターンは上述のようにストリークとなり、多結晶ではリングパターン、アモルファスの場合はハローパターンとなる。

III 族窒化物半導体成長中の観察においては、5.2節で述べる表面転換点を RHEED 観察から確認することで、III/V 族比を推定することが可能である。



### 3.4. X線回折法

X線は高速の電子が金属ターゲットに衝突することによって発生する。X線は電子の供給源と二枚の金属電極の中でつくられる。2枚の電極間に数万ボルトの高電圧をかけることによって電子が陰極から引き出され、陽極またはターゲットに衝突する。電子の運動エネルギーの大部分はターゲットで熱に変わるので、ターゲットは融けないように水冷されなければならない。

ターゲットから出てくるX線スペクトルには、なめらかな曲線の連続X線とある波長の位置に鋭い強度の極大値を持つ特性X線がある。特性X線は波長の短いほうから  $K$ 、 $L$ 、 $M$  などのように分類され、通常X線回折では  $K$  線を用いる。Cu をターゲットとして用いた場合  $K\alpha_1$  の波長は  $1.5443\text{\AA}$ 、 $K\alpha_2$  では  $1.5405\text{\AA}$  である。

入射したX線が回折を起こすには次の Bragg の条件を満足する必要がある。

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

ここで  $d$  は格子面間隔であり、 $n$  は反射の次数と呼ばれる。 $\sin \theta$  は 1 を超えないので  $n$  は  $2d$  より小さい。また回折を起こす場合の  $n$  の最小値は 1 である。したがって観察できる角  $2\theta$  に対する回折の条件としては

$$\lambda < 2d$$

である。回折曲線から得られる回折角は格子面間隔（格子定数）や面方位を、半値幅は格子面の配列の完全性（結晶の乱れ、そり）を、回折強度は原子の種類や結晶の厚さを反映している。半導体結晶固有の半値幅は秒のオーダーであるが、格子点位置からの原子変位や配列の乱れがあると半値幅は広くなる。したがって半値幅やピーク位置を調べることによって結晶性を評価することができる。

図 3-11 と図 3-13 に本研究で用いた 4 軸 X 線回折装置の概略図と外観を示す。通常 X 線源は固定され、試料台本体が  $\omega$  スキャン、検知器部が  $2\theta$  スキャンする。この他に試料が  $360^\circ$  面内回転できる  $\phi$  スキャンと、試料のあおり角である  $\chi$  スキャンができるようになっている。

-2 測定は X 線源を固定し試料台を  $\omega$  だけ動かした時、検知器部を  $2\theta$  動かしながらスキャンする方法である(図 3-12)。-2 測定のピーク位置により試料の同定、混晶の場合は混晶比の決定もできる。また、ピークの半値幅より結晶性の評価もできる。

測定は X 線源と検知器部を固定して、ブラッグ反射角付近で試料台のみをスキャンする方法である。測定のピークの半値幅より結晶性の評価ができる。また、-2 測定では基板の面方位と平行な面のみが測定できるが、 $\chi$  測定では基板面に平行でない面も測定できるという利点がある。

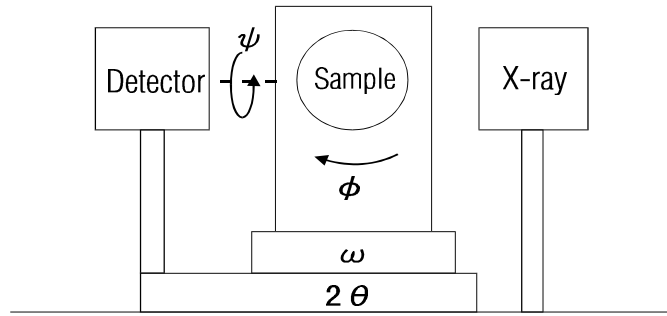


図 3-11 4軸X線回折装置の概略図

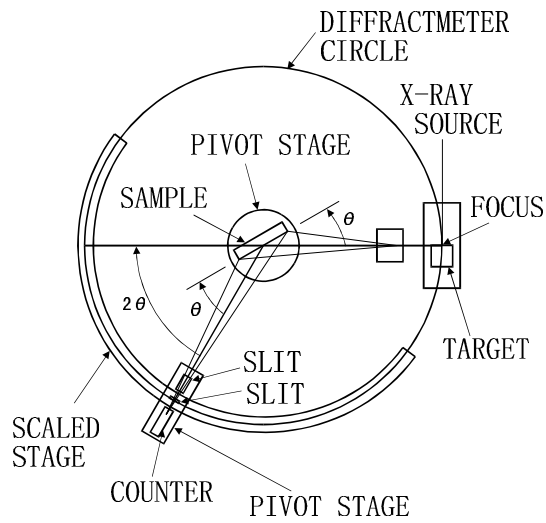


図 3-12 ディフラクトメーターの構造



図 3-13 4軸X線回折装置の外観

### 3.5. 原子間力顕微鏡 (AFM)

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)とは、STM を発明した Binnig らがトンネル電流に代わるものとして探針と試料の間に働く原子間力でも可能であることに着目し、スタンフォード大学と共同で開発したものである。この装置の原理は、トンネル電流が流れない絶縁体試料の表面の凹凸を小さな梃子により導電性の凹凸に置換えて、その凹凸を STM で読み取るものである。彼らは、原子間力を検出するために非常に弱いバネ(カンチレバー)の先端に探針を取り付け、バネの変位をバネ背面に構成されたトンネルプローブで検出するものを作製した。その後、変位の検出方法として光波干渉を用いる方法、カンチレバー背面を鏡面にし、その振幅を光梃子により検出する方法などが開発された。

一方、カンチレバーも当初は金属リード等が使用されていたが、バネ定数を弱くし、共振周波数を上げるため小型化する必要に迫られ、マイクロマシーニングの技術を使用して SiO<sub>2</sub>、最近では Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等のマイクロカンチレバーが使用されるようになった。現在利用できるカンチレバーの性能は、バネ定数 0.1N 以下、共振周波数 20KHz 程度である。測定環境も当初は大気中のみであったが、最近では UHV 中へ、また低温 AFM への応用も試みられている。AFM の特徴としては、以下のことが挙げられる。

半導体から絶縁体までほとんどの試料を大気中、液中、真空中で測定可能  
原子オーダーの分解能、ナノスケールで 3 次元の形状情報の測定可能  
測定圧が  $10^{-6} \sim 10^{-9}$ N と小さく、ほぼ非破壊で測定可能

一方、AFM では探針の先端形状による分解能への影響や大気 AFM での試料表面の水等の吸着層と探針間の表面張力による力の最小検出分解能による制限などの影響もある。

本研究での AFM 観察には、図 3-15に示す Digital Instrument 社製の Nano Scope IIIa を用い、タッピングモード AFM (Tapping Mode AFM, TMAFM)で測定を行った。TMAFM は、20nm 以上の加振振幅でカンチレバーの振動させる。この方法では、探針が水層や試料表面に接触することでカンチレバーを振動は減少するが、探針が試料表面に固着して離れなくなることはない。図 3-14に TMAFM のブロックダイアグラムを示す。探針は既知の振幅と周波数(通常はカンチレバーの共振点近傍)で加振される。この加振の自由振幅は、振れ検出器で検出される。探針が試料表面から十分に離れているときには、相互作用のない自由振幅で振動し、振幅は振れ検出器の RMS 値として測定される。探針を試料表面に接近させ、試料表面をタップすることによって加振振幅の減衰がもたらされる。この変化した振幅値をセットポイントとして利用する。探針を面方向で走査しながら探針の高さをフィードバックで調整し、RMS セットポイントを一定に保持することで、試料表面の形状を画像として得ることができる。

また、振動の周波数が高いため、探針が直径分だけ横方向に移動する間に、試料表面を何度もタップできるので水平方向分解能は探針の形状によってのみ決定され非常に高分解能である。垂直方向に関してもサブナノメートルの分解能を持っているので非常に精度の高い測定が可能である。利点としては、きわめて弱い接触力で動作可能である(0.1-1nN)、動作の安定性、信頼性に優れている等がある。

本研究においては表面モフォロジーの観察と表面ラフネスの評価としての RMS を主として用いた。

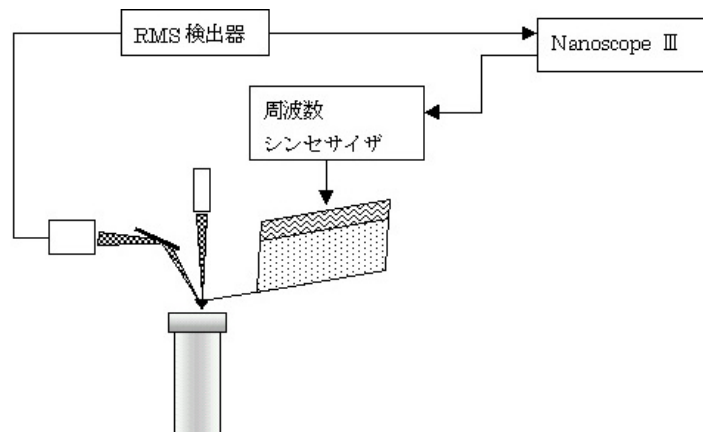


図 3-14 AFM ブロック図

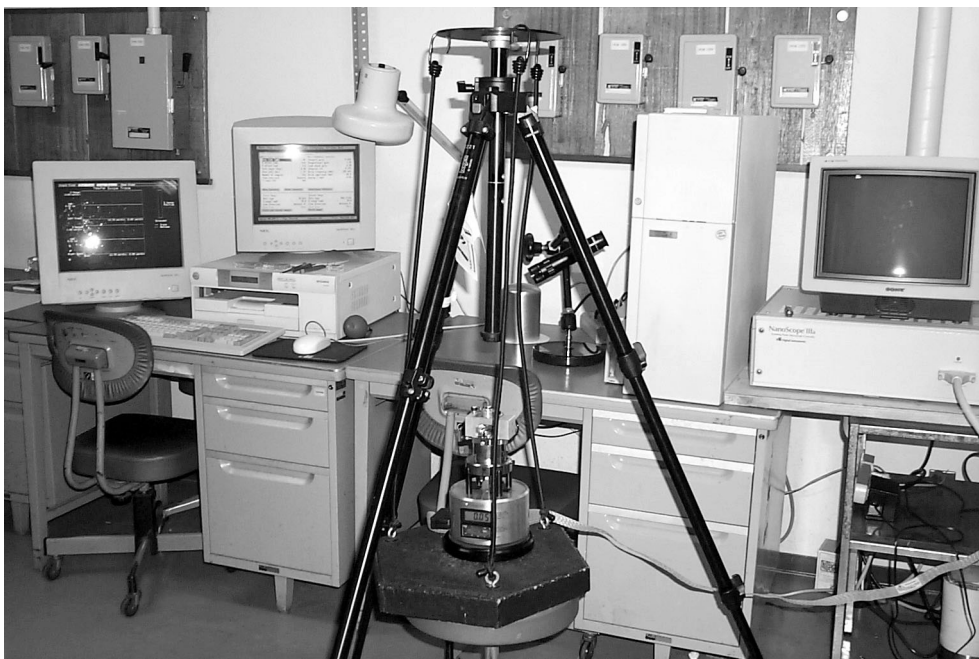


図 3-15 AFM の外観

### 3.6. フォトルミネッセンス (PL) 測定

フォトルミネッセンス(Photo Luminescence :PL)とは、測定試料にバンドギャップよりもエネルギーの大きな紫外線ランプあるいはレーザー光を照射した時に、光励起された電子 - 正孔対が放射性再結合を起こす際に観測される発光である。フォトルミネッセンススペクトルを測定することにより、量子準位間のエネルギー幅を決定できる。また、スペクトル幅からは多層膜の均一性などに関する情報が得られる。

フォトルミネッセンスは、原理的には電極や表面研磨などを必要としない非破壊評価法である。また光吸収測定におけるように試料の厚さにはこだわらず、励起光波長や試料の吸収係数にもよるが、通常  $1\ \mu\text{m}$  程度の厚さがあれば測定可能である。試料の大きさについても励起光のスポットの大きさがあれば良い。このように試料に対して融通性が大きいことは、この測定法の大きな長所となっている。

一般にバルク材料に対しては、極低温での測定ほどより多くの情報が得られる。これは、高温域では熱エネルギーにより細かいエネルギー帯構造が隠されてしまうためである。液体ヘリウム温度(4.2 K)における測定では、帯間遷移(バンドギャップに対応)以外に、結晶性の善し悪しの要となる、励起子による強い発光が見られる。この他、不純物に関する多くの情報が得られる。例えば残留不純物として炭素などが含まれていれば、伝導帯の底から炭素のアクセプタ準位への発光ピークが観測される。

フォトルミネッセンスは、浅い準位を作る不純物に対しては、非常に高感度である。 $10^{11}\text{cm}^{-3}$  程度の微量分析は、多くの不純物で可能であるし、エネルギー分析も  $0.1\text{meV}$  程度の分解能で行うことは容易である。しかしながら、深い準位を作る不純物および欠陥に対しては、それらが非発光中心となる場合が多いことや、発光波長が  $2\ \mu\text{m}$  以上の赤外領域になるため高感度に検知ができないといった理由からフォトルミネッセンスは有効に用いられていない。

尚、本研究では、励起光源として He-Cd レーザ(波長 325nm)を用いた。

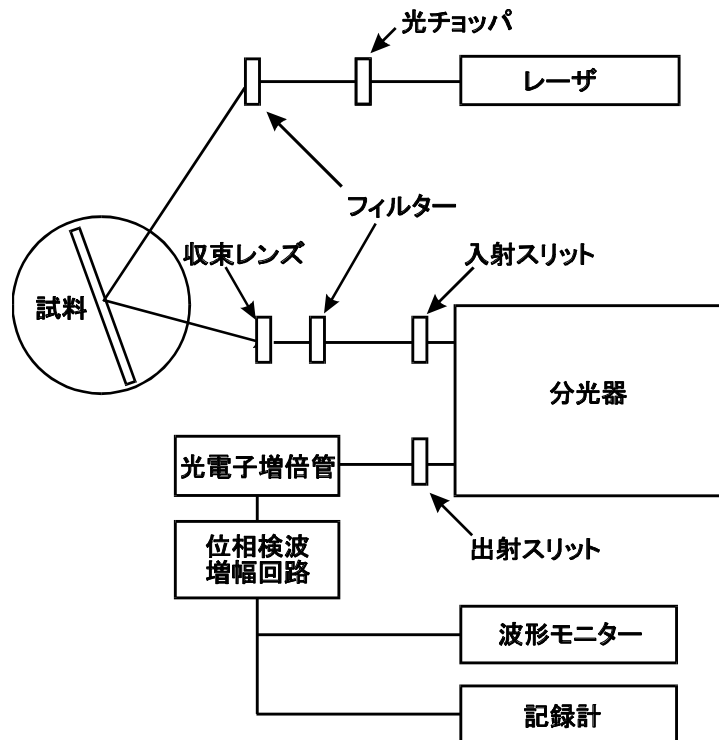


図 3-16 PL 測定装置のブロック図

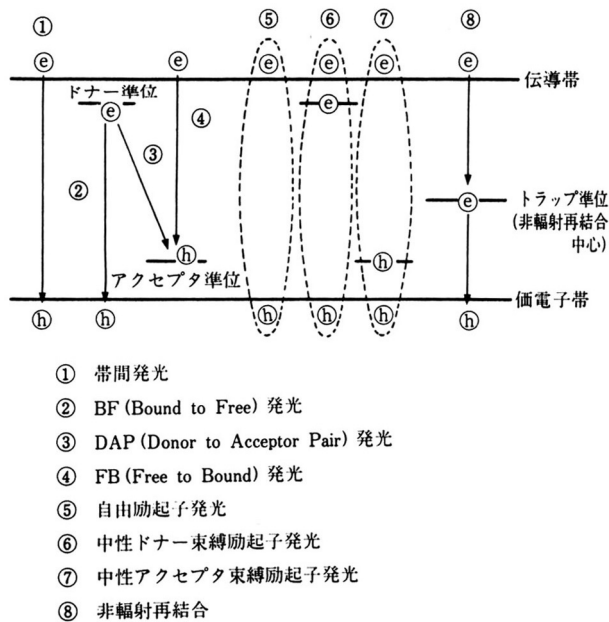


図 3-17 様々な光過程

---

<sup>1</sup> EPI Application Note: No.1/00 Januari, 2000

<sup>2</sup> A.Sutoh, Y.Okada, S.Ohta and M.Kawabe: Jpn.J.Appl.Phys.**34** (1995) L1379