

# ナノワイヤーから成長した GaAs/Si 薄膜の X 線トポグラフィによる結晶評価 X-ray topographic characterization of GaAs epilayer grown from nanowire on Si substrate

水野 薫<sup>1,\*</sup>, 岡本博之<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 島根大学総合理工学研究科, 〒690-8504 松江市西川津町 1060

<sup>2</sup> 金沢大学医薬保健研究域, 〒920-0942 金沢市小立野 5-11-8

Kaoru Mizuno<sup>1,\*</sup> and Hiroyuki Okamoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

<sup>2</sup> Kanazawa University, Kanazawa 920-0942, Japan

ヘテロエピタキシャル成長の場合, 成長層と基板の物質の格子定数の違いによって界面で歪が生じる。薄膜の成長において, 臨界の膜厚までは格子歪を弾性的に緩和するが臨界の膜厚を超えると不整合転位を発生させて格子歪を緩和する。この転位の発生を防ぐために, 基板上にナノワイヤー結晶を成長させ, その後径を増大させて薄膜を作製した。この薄膜の歪み緩和機構を明らかにすることを目的とする研究を行った。

試料は(111)と(001)のSiウエハー上にMOVPE法でナノワイヤー結晶から成長させたGaAs薄膜である。GaAs薄膜の膜厚はナノワイヤーを含めて1 $\mu$ m程度である。基板にまでX線が達する通常の反射トポグラフに加え, X線の侵入の深さを浅くしてほぼ薄膜だけで回折したX線でトポグラフを撮影できる微小角入射条件(入射角0.1°程度)でも撮影した。回折面として, (111)試料については回折面{440}で3枚と{115}で3枚の, (001)試料では{224}で4枚のトポグラフを撮影した。実験は高エネルギー加速器機構物質構造科学研究所(KEK-PF)の精密X線光学ステーション(BL-15C)で行った。

GaAs膜は不整合転位の発生する臨界の膜厚(約5nm)よりも厚いにもかかわらず, (111)試料と(001)試料の両方について撮影したすべてのトポグラフにおいて, 転位線はまったく観察されなかった。これらのトポグラフを拡大してみると多数の直径数十 $\mu$ mの斑点が見られた。トポグラフの撮影に用いた原子核乾板の写真の粒子(1~2 $\mu$ m)よりもはるかに大きいことから基板からナノワイヤーが成長している場所と考えられる。つまり, 格子定数の違いに起因する歪はナノワイヤーの根元付近で弾性的に緩和されていると予想される。

## 1 はじめに

近年薄膜作製技術の進歩によって, 種々の半導体薄膜の作製が可能になり, デバイスの作製において半導体薄膜は欠かすことのできないものになりつつある。それに伴い薄膜結晶の評価にも力が注がれている。従来, 薄膜の結晶評価においては薄膜の結晶成長方位やマクロな結晶性を精密に解析するだけで十分といえた。つまり反射率, ロッキングカーブの測定や逆格子マップの測定などの高分解能 X 線回折法が主として用いられてきた。しかし, 薄膜製造技術の進歩や要求される薄膜の質の向上により, 個々の格子欠陥を直接的に観察できる X 線トポグラフィによる結晶評価も必要となってきた。X 線トポグラフィが結晶評価や格子欠陥の研究に広く利用されるようになって, 半世紀が経過している。この間で一番大きな変革は放射光 X 線が利用可能になったことであろう。トポグラフィが普及し始めた当初は強度の低い X 線で観察できるような吸収の少ない結晶に限られていたが, 現在は大きな結晶の観察も可能となっている。また, 強度だけでなく, 波長の連続的な変更や高い平行性を生かした観察方法も行われている。そのため, 事実上 X 線管球で発生させた X 線では撮影不可能だった薄膜

結晶のトポグラフの撮影が放射光 X 線の利用により可能になっている。エピタキシャル成長において, 基板上の薄膜と基板の結晶が異なる場合をヘテロ構造と言う。ヘテロ構造のように異種半導体同士を接合したナノ構造は, 量子効果の発現や優れた機械強度など, 従来にはない新しい機能素子を生み出す可能性がある。中でも電気分野で高度な発展を遂げ, 汎用性の高い材料である Si と高い電子移動度など Si にない物性的性質をもつ GaAs を一体化させることによって応用発展が期待される。

しかし, Si と GaAs の格子定数の違いによって界面で歪が生じる。この歪は成長層がある厚さまでの結晶成長においては弾性的に格子歪を保ったまま成長する。しかしこのある厚さを超えて結晶成長を続けられれば, 薄膜は格子歪を緩和するために塑性変形が起き基板と成長層との界面に不整合転位が発生する。この不整合転位はデバイスの寿命を短くするなど多くの問題の原因になっていて発生を防ぐために, 基板上にナノワイヤー結晶を成長させ, その後径を増大させて隣接する結晶同士を合体させ薄膜を作製するアイデアが提案されている。そこで Si ウエハー上に有機金属気相成長法(MOVPE 法)でナノワイヤー結晶から成長させた GaAs 薄膜について, 歪の緩和状況を X

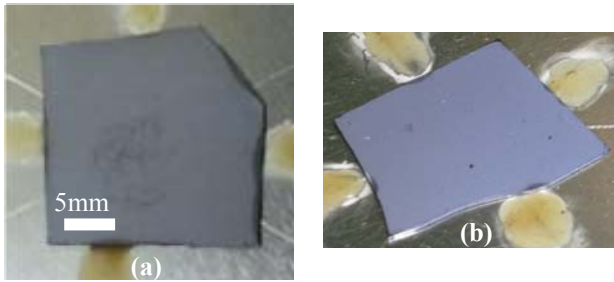


図 1. GaAs/Si 試料 (a) (001)試料, (b) (111)試料

線トポグラフィと逆格子マップの測定により調べた。また、深さ方向の歪や欠陥分布を明らかにするため、X線の入射角を波長によって変えることにより侵入の深さを変化させる必要がある。X線の入射角を通常入射から微小角入射に変化させることによりX線の侵入の深さを数十 $\mu\text{m}$ から数 $\text{nm}$ にまで制限できる。

## 2 実験方法

試料は(111)と(001)の Si ウエハー上に MOVPE 法で密生した GaAs ナノワイヤー結晶を成長させた。その後、成長温度を下げ、ワイヤー結晶を太らせて隣接するナノワイヤー結晶同士を合体させた GaAs 薄膜である(以下、(111)試料、(001)試料と略記する) [1]。図 1(a)には(111)試料を、(b)には(001)試料の様子を示す。GaAs 薄膜の厚さはナノワイヤー結晶を含めて  $1\mu\text{m}$  程度である。この試料はイタリアの国立結晶学研究所(IMM-CNR)の Paola Prete 博士らに提供していただいた。試料の大きさは  $20\times 20\times 0.6\text{mm}^3$  程度である。

トポグラフィの撮影と逆格子マップの測定は KEK-PF の精密 X 線回折ステーション(BL-15C)で行った。実験装置の配置を図 2 に示す。X 線の進入の深さを数十  $\text{nm}$  に制限するため、入射 X 線と試料表面の成す角(入射角)を  $0.1^\circ$  程度にする必要がある。しかし、この条件では回折 X 線の強度が非常に弱く、PIN ダイオードでは回折 X 線を直接検出できない。そこで入射角が数 $^\circ$  以上の通常入射条件で回折線を検出したのちに、回折条件を保ちながら波長を短くしていき、上記の微小角入射条件を実現した。

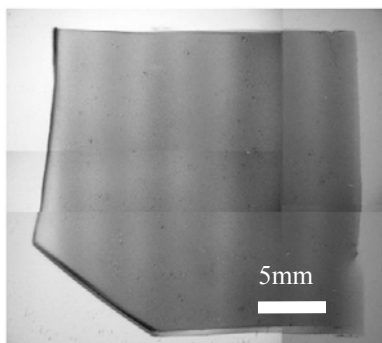


図 3. 通常入射条件で撮影した(001)試料のトポグラフィ

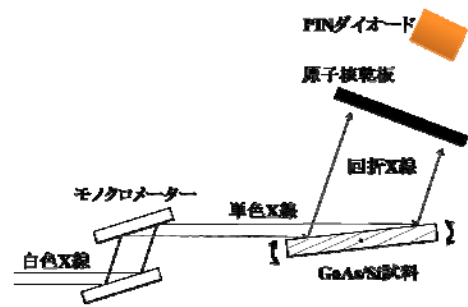


図 2. 実験装置の配置

不整合転位の存在の有無を明らかにするために、ラセン転位、刃状転位それぞれの場合で転位のコントラストが消失する条件と現われる条件で回折面を選んだ。(111)試料では 9 枚の{440}と 4 枚の{115}を、(001)試料においては 6 枚の{244}を回折面を選んでトポグラフィを撮影した。X線の波長は(111)試料の{440}反射では通常入射条件で  $0.1250\text{nm}$ 、微小角入射条件では  $0.1137\text{nm}$  でトポグラフィを撮影した。同様に{115}反射では  $0.1810\text{nm}$  と  $0.1660\text{nm}$  の波長の X 線を用いた。(100)試料では通常入射条件で  $0.1480\text{nm}$ 、微小角入射条件では  $0.1297\text{nm}$  でトポグラフィを撮影した。撮影にはインフォード原子核乾板(サイズ: $20\times 20\text{mm}$ , 乳剤面の厚さ: $50\mu\text{m}$ )を用いた。X 線トポグラフィの撮影の後に逆格子マップの測定を同じ回折条件で行なった。

## 3 結果および考察

図 3 と図 4 に(001)試料を回折面(224)で通常入射条件(波長  $0.1480\text{nm}$ ) および微小角入射条件(波長  $0.1297\text{nm}$ ) で撮影したトポグラフィをそれぞれ示す。どちらも一度に試料全体を撮影できなかったため、4 分割して撮影した写真をつなぎ合わせた。不整合転位の発生する臨界の膜厚( $5\text{nm}$ )よりも GaAs 膜( $\sim 1\mu\text{m}$ )は厚いにもかかわらず、両方のトポグラフィに転位線は写っていない。この結果は不整合転位が存在していないかまたは回折条件によりコントラストが発生していない可能性がある。そこで試料中に形成される可能性のある転位のコントラストが必ず発生する条件を満足するように他の{244}すなわち、(2-24), (-224), (-2-24)を回折面としてもトポグラフィ

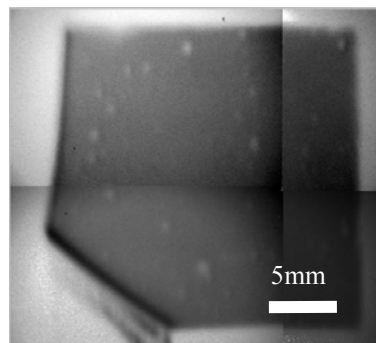


図 4. 微小角入射条件で撮影した(001)試料のトポグラフィ

表 1. トポグラフ観察の結果のまとめ  
(111)試料 (001)試料

回折面	通常入射		微小角入射	回折面	通常入射		微小角入射
	Si	GaAs			Si	GaAs	
(440)	×	×	×	(224)	×	×	×
(044)	×	×	×	(2-24)			×
(404)	×	×	×	(-224)			×
(5-11)	×		×	(-2-24)			×
(15-1)	×		×				
(-115)	×		×				

×: 転位は観察されず

を撮影した。同様に(111)試料では(440), (044), (404), (5-11), (15-1), (-115)を回折面としてトポグラフを撮影した。その結果を表 1 に示す。表中の×印は写真に転位線が観察できなかったことを示している。また、通常入射では Si と GaAs の回折ピークに分かれたので、その両方でトポグラフを撮影した。すべてのトポグラフにおいて転位線が見られなかった結果は不整合転位の発生が起きていないことを意味している。次に図 3 の写真の一部を拡大したトポグラフを図 4 に示す。図 4 には多数の斑点が観察できる。この斑点の正体は原子核乾板の乳剤粒子の可能性が考えられるが、現像後の乳剤粒子の大きさは直径 1~2 μm と考えられるので粒子とは考えられない。この部分で回折条件が周囲よりも合っているために、コントラストが発生したと考えられる。すなわち、局所的に結晶面がゆがみ、その場所の一部がより完全にブラッグ条件を満足して、コントラストが生じたと考えられる。図 4 のトポグラフ撮影時の X 線の侵入の深さは数 μm と評価できるので、この斑点は Si 基板とナノワイヤー結晶との界面付近かそれよりも深いところの情報を示していると考えられる。そのためナノワイヤー結晶が基板から成長している場所であると考えられる。つまり、格子定数の違いによる歪はナノワイヤーの根本で緩和されていると予想される。

次に逆格子マップの測定結果を示す。図 5(a)は(001)試料の(2-24)回折面を波長 0.1480nm の X 線を用いて測定した薄膜の逆格子マップである。ピークの裾は 2θ 方向に広がっているのが分かる。次に試料表面に水平( $q_h$ )および垂直な方向( $q_v$ )の逆格子の広がりに変換した結果を図 5(b)に示す。この逆格子マップの結果から、結晶が横方向に圧縮応力を受け成長層の結晶格子が縦長に変形したと考えられる。

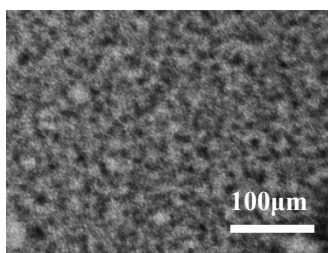


図 5. 通常入射条件で撮影した(001)試料のトポグラフの拡大写真。黒い斑点はナノワイヤー結晶の根本

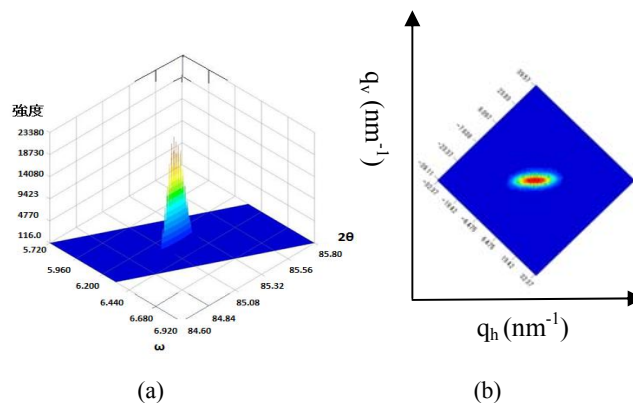


図 6. (001)試料の(2-24)回折の逆格子マップの結果。

(a) ω-2θ グラフ, (b) 水平( $q_h$ )および垂直な方向( $q_v$ )への逆格子点の広がり。垂直方向に格子がひずんでいる。

以上の実験結果からナノワイヤー結晶から成長させたヘテロエピタキシャル薄膜においては、ナノワイヤー結晶が基板から成長している場所で格子定数の違いによる歪みの緩和が弾性的に起きていることが確認された。

#### 4 まとめ

Si 基板上に GaAs ナノワイヤーから成長させたヘテロエピタキシャル半導体薄膜の場合、不整合転位による歪み緩和は見られなかった。歪みの緩和はナノワイヤー結晶が成長している場所で、弾性的に起きていることがトポグラフと逆格子マップの測定から確認された。

#### 謝辞

試料を提供していただいたイタリア国立結晶学研究所(IMM-CNR)の Paola Prete 博士に感謝いたします。

#### 参考文献

[1] Cesare Soci, Xin-Yu Bao, David P.R. Aplin, and Deli Wang; NANO LETTERS, 8(2008) 4275-4282.

#### 成果

1. 水野 薫 et al 日本物理学会概要集 68 (2014) 956.

\* mizuno@riko.shimane-u.ac.jp