

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-44002

(P2010-44002A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.
G01N 23/207 (2006.01)F1
G01N 23/207テーマコード (参考)
2G001

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-209479 (P2008-209479)
(22) 出願日 平成20年8月18日 (2008.8.18)(71) 出願人 000004226
日本電信電話株式会社
東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(74) 代理人 100078499
弁理士 光石 俊郎
(74) 代理人 100102945
弁理士 田中 康幸
(74) 代理人 100120673
弁理士 松元 洋
(72) 発明者 中島 紀伊知
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内
Fターム(参考) 2G001 AA01 BA18 CA01 DA02 GA01
GA14 KA08 KA12 LA11 MA05

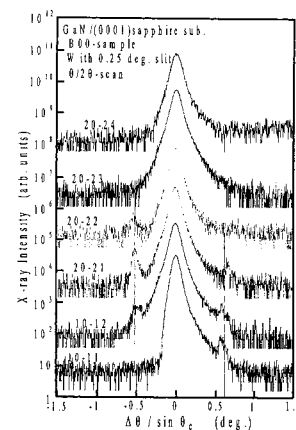
(54) 【発明の名称】 結晶の構造解析方法

(57) 【要約】

【課題】 X線回折測定において、主ピークから離れたサブピーク部分の成因についても解析可能とする。

【解決手段】 バルク結晶等の試料をX線回折測定して構造解析する。このとき、スキャン角度を $\Delta\theta$ 、反射指数 hkl 面と試料表面との角度を面角度を θ_c として、X線回折プロファイルの横軸を $\Delta\theta / \sin\theta_c$ としてプロットし、解析対象ピークのピーク広がり形状が、結晶のモザイク性により生じる局所的なtwist分布に起因して生じるピーク広がり形状であるか否かを判定する方法において、主ピークから離れた部分に現れるサブピークの成因が、不均一なtwist分布中の大きくtwistした特異な部分からのピークであるか否かを判定する工程を備えている。つまりサブピークの形状自体は一致しなくても、サブピーク観測位置が指数 hkl に依存しない場合には、サブピークの成因が、不均一なtwist分布中の大きくtwistした特異な部分からのピークであると判定する。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

任意のバルク結晶、または任意の基板上にエピタキシャル成長により作製された任意の材料系からなる単層および多層構造結晶を、X線回折により構造評価する結晶の構造解析方法であって、

2つ以上の相異なる反射指数 $h k l$ の条件を選んで、対称反射配置の測定配置の下に、複数の選んだ反射指数 $h k l$ 近傍においてX線回折測定を行うことにより、横軸がスキャン角度 $\Delta \theta$ で縦軸がX線強度を表す $h k l$ プロファイルを求める工程と、

選んだ反射指数 $h k l$ で特定される反射指数 $h k l$ 面と、前記バルク結晶の表面または前記多層構造結晶の表面あるいは前記基板の表面とのなす角度を面角度 θ_c としたとき、
因子 $\sin \theta_c$ を計算し、各 $h k l$ プロファイルの横軸 $\Delta \theta$ を、 $\Delta \theta / \sin \theta_c$ に規格化しなおす再規格化処理をして再規格化した $h k l$ プロファイルに描きなおす工程と、

前記再規格化した各 $h k l$ プロファイル中の解析対象ピークのピーク拡がり形状を集めてきてピーク頂点をそろえて重ねて表示することにより、再規格化したピーク拡がり形状を比較し、再規格化したピーク拡がり形状の反射指数 $h k l$ に関する依存性を解析する工程と、

前記反射指数 $h k l$ に関する依存性解析により、再規格化したピーク拡がり形状が反射指数 $h k l$ に依存しない不変な形状になっているか否かを判定することにより、解析対象ピークのピーク拡がり形状が、結晶のモザイク性により生じる局所的な $t w i s t$ 分布に起因して生じるピーク拡がり形状であるか否かを判定する工程とを有し、

更に、上記一連の解析法を適用した結果、解析対象となるピークの中心部分には反射指数 $h k l$ に依存しない不変な形状が見られるが、中心から離れた部分に反射指数 $h k l$ に依存してピーク形状自体は変化する微弱なサブピーク構造が現れる場合、このサブピークに対する解析として、前記再規格化プロファイルを集めた比較解析において、サブピークのピーク形状自体は一致せずとも、サブピークが現れる場合の横軸 ($\Delta \theta / \sin \theta_c$ 軸) のピーク位置が主ピークから反射指数 $h k l$ によらず一定だけ離れた位置に表れているか否かを調べることにより、サブピークの成因が不均一な $t w i s t$ 分布中の大きく $t w i s t$ した特異な部分からのピークであるか否かを判定する工程とからなることを特徴とする結晶の構造解析方法。

【請求項 2】

請求項 1 の結晶の構造解析方法において、特にサブピーク構造を観測するために用いる反射指数 $h k l$ が、前記面角度 θ_c が 50 度以上となるような反射指数 $h k l$ を意図的に用いることを特徴とする結晶の構造解析方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バルク結晶、または半導体薄膜結晶や多重量子井戸構造の構造解析方法に関する発明であり、特に格子不整合度の大きいヘテロエピタキシャル成長薄膜結晶の不完全性、歪を含むエピタキシャル薄膜および歪超格子構造の構造劣化の有無およびその程度、特徴等を調べる上で有用である。

【背景技術】

【0002】

従来、X線回折測定によりGaN系材料などの構造評価を行う場合には、モザイク結晶性に起因した $t i l t$ 分布および $t w i s t$ 分布によるピーク拡がり要因の同定、およびその定性的、定量的評価が重要となっている。

【0003】

ここで、「 $t i l t$ 分布」と「 $t w i s t$ 分布」について、その技術的意味を先に説明しておく。

モザイク結晶状態では単一の大きな結晶状態ではなく、欠陥、転位等により分離された多数の微小結晶領域の集合体となっている。

この際、各微小結晶領域はすべて（基板の結晶方位と）同一の結晶方位に揃っているわけではなく、周囲の欠陥、転位等の生成の影響を受けることにより、それぞれに少しずつ異なる結晶方位に回転して分布している。

このためこれをX線回折で測定するとこれら結晶方位の分布が回折ピークの拡がりとなって観測され、結晶方位分布の種類、程度等を評価できる。

【0004】

とくに典型的な場合として、結晶方位のずれを表す回転の回転軸が基板表面方向（接線方法）になっているような結晶方位のずれをtiltとよび、このような結晶方位のずれのずれ角度の分布をtilt分布という。

また、結晶方位のずれを表す回転の回転軸が基板表面に垂直な方向（法線方向）になっているような結晶方位のずれをtwistとよび、このような結晶方位のずれのずれ角度の分布をtwist分布という。

【0005】

上述したように構造評価を行なう際には、モザイク結晶性に起因したtilt分布およびtwist分布によるピーク拡がり要因の同定、およびその定量的評価が重要である。

【0006】

しかるにこのような要求に対して、従来は逆格子マッピング測定を用いた解析が主として用いられてきた。しかるに逆格子マッピング測定は測定に時間を要する点、微弱なピークに対する測定および解析が困難となる点などの問題から、すべての場合に適用できるとは限らない。この意味でtilt分布およびtwist分布解析に対しての他の解析手法の開発も重要となる。

【0007】

この要求に答える他の解析手法として反射指数hklに対する依存性を用いたピーク拡がり要因解析がある。この解析手法は逆格子マッピング測定法と異なる原理に基づく解析手法であり、上記の逆格子マッピング測定法の欠点を補うという利点のみならず、逆格子マッピング測定法と併用することによりピーク拡がり要因解析をより多角的に行えるようになることも期待できる。

特に近年研究が盛んなGaN系試料の構造評価においてはtwist分布の評価が重要であり、上記のような新しい解析手法が必要とされている。

【0008】

このような反射指数hklに対する依存性を用いたピーク拡がり要因解析のGaN系試料を用いた報告例としては従来は主ピークのピーク半値幅（FWHM）を用いた単純な解析のみが報告されており（非特許文献1：V. Srikant, J. S. Speck & D. R. Clarke J. Appl. Phys. 82, 4286-4295(1997)）、ピーク形状自体を直接詳細に解析できる普遍的方法論は知られていなかった。

【0009】

このような背景のもと、本願発明者らはtwist分布に起因したピーク拡がりを、ピーク形状自体の反射指数hkl依存性を用いた解析により同定する方法を開発した。（特願2007-211185，非特許文献2：K. Nakashima and T. Matsuoka, J. Appl. Crystallogr. 41, 191-197(2008)）

【0010】

【非特許文献1】V. Srikant, J. S. Speck & D. R. Clarke J. Appl. Phys. 82, 4286-4295(1997)

【非特許文献2】K. Nakashima and T. Matsuoka, J. Appl. Crystallogr. 41, 191-197(2008)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本願発明者は、上記の、twist分布に起因したピーク拡がりを、ピーク形状自体の反射指数hkl依存性を用いた解析により同定する方法を、さらに詳細に検討して、解析に

10

20

30

40

50

用いる反射指数の選択に関する改良を行った（特願 2008-039583）ものの、これは測定の際の受光系の影響を避けるための改良であった。しかるにこの測定の際の受光系の影響が存在する部分を直接同定、および分離して影響のない部分を同定する方法、さらには受光系の影響が存在する部分を直接解析する方法等はこれまでまったく考察されていなかった。

【0012】

本発明は、任意のバルク結晶、または任意の基板上にエピタキシャル成長により作製された任意の材料系からなる単層および多層構造結晶を、X線回折により構造評価する際、反射指数 hkl 依存性を用いてピーク拡がり形状のピーク拡がり要因を簡便に解析、同定する解析手法における課題を解決する。

10

すなわち、従来同解析手法においては GaN 材料系などにおいて重要となる $t w i s t$ 分布に起因したピーク拡がり解析に関しての検討、定式化が不十分、という課題を解決するための発明であり、 $t w i s t$ 分布に起因したピーク拡がり解析に関しての反射指数依存性を用いた簡便かつ普遍的な解析法を提供する。

【0013】

特に、これまで検討されていなかった測定の際の受光系の影響が存在する部分を直接同定、および分離して影響のない部分を同定する方法、さらには受光系の影響が存在する部分を直接解析する方法等を新たに提供する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

20

上記課題を解決する本発明の構成は、

任意のバルク結晶、または任意の基板上にエピタキシャル成長により作製された任意の材料系からなる単層および多層構造結晶を、X線回折により構造評価する結晶の構造解析方法であって、

2つ以上の相異なる反射指数 hkl の条件を選んで、対称反射配置の測定配置の下に、複数の選んだ反射指数 hkl 近傍においてX線回折測定を行うことにより、横軸がスキャン角度 $\Delta\theta$ で縦軸がX線強度を表す hkl プロファイルを求める工程と、

選んだ反射指数 hkl で特定される反射指数 hkl 面と、前記バルク結晶の表面または前記多層構造結晶の表面あるいは前記基板の表面とのなす角度を面角度 θ_c としたとき、因子 $\sin\theta_c$ を計算し、各 hkl プロファイルの横軸 $\Delta\theta$ を、 $\Delta\theta / \sin\theta_c$ に規格化しなおす再規格化処理をして再規格化した hkl プロファイルに描きなおす工程と、

30

前記再規格化した各 hkl プロファイル中の解析対象ピークのピーク拡がり形状を集めてきてピーク頂点をそろえて重ねて表示することにより、再規格化したピーク拡がり形状を比較し、再規格化したピーク拡がり形状の反射指数 hkl に関する依存性を解析する工程と、

前記反射指数 hkl に関する依存性解析により、再規格化したピーク拡がり形状が反射指数 hkl に依存しない不変な形状になっているか否かを判定することにより、解析対象ピークのピーク拡がり形状が、結晶のモザイク性により生じる局所的な $t w i s t$ 分布に起因して生じるピーク拡がり形状であるか否かを判定する工程とを有し、

更に、上記一連の解析法を適用した結果、解析対象となるピークの中心部分には反射指数 hkl に依存しない不変な形状が見られるが、中心から離れた部分に反射指数 hkl に依存してピーク形状自体は変化する微弱なサブピーク構造が現れる場合、このサブピークに対する解析として、前記再規格化プロファイルを集めた比較解析において、サブピークのピーク形状自体は一致せずとも、サブピークが現れる場合の横軸（ $\Delta\theta / \sin\theta_c$ 軸）のピーク位置が主ピークから反射指数 hkl によらず一定だけ離れた位置に表れているか否かを調べることにより、サブピークの成因が不均一な $t w i s t$ 分布中の大きく $t w i s t$ した特異な部分からのピークであるか否かを判定する工程とからなることを特徴とする。

40

【0015】

また本発明の構成は、上記の結晶の構造解析方法において、特にサブピーク構造を観測

50

するために用いる反射指数 hkl が、前記面角度 θ_c が 50° 以上となるような反射指数 hkl を意図的に用いることを特徴とする。

【0016】

[作用]

本発明においては、上記評価手段を用いることにより、X線回折により構造評価する際、反射指数 hkl 依存性を用いてピーク広がり形状のピーク広がり要因を簡便に解析、同定する解析手法における、特に $t w i s t$ 分布に起因したピーク広がり解析に関する簡便かつ普遍的な解析法を提供する。

特に、これまで検討されていなかった測定の際の受光系の影響が存在する部分を直接同定、および分離することにより、受光系の影響のない部分をあわせて同定することを可能にし、さらには受光系の影響が存在する部分を直接解析することを可能にする、という作用をもたらす。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、X線回折により構造評価する際、反射指数 hkl 依存性を用いてピーク広がり形状のピーク広がり要因を簡便に解析、同定する解析手法の中で、特に $t w i s t$ 分布に起因したピーク広がり解析に関する簡便かつ普遍的な解析法を改善する効果が得られる。

特に、従来の同解析法においてこれまで検討されていなかった項目である、測定の際の受光系の影響が存在する部分を直接同定、および分離することにより、受光系の影響のない部分をあわせて同定することを可能にし、さらには受光系の影響が存在する部分を直接解析することを可能にした。より具体的には、従来の解析法では受光系の影響により $t w i s t$ 分布の影響を本質的には解析できなかった、主ピークから離れた位置に観測される微弱なサブピーク部分の成因についても本発明により解析が可能となるという効果をもたらす。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下に本発明を実施するための最良の形態を実施例に基づき詳細に説明する。

【実施例】

【0019】

本発明の具体的実施例として、(0001)サファイア基板上にMOVPE成長法により作製したGaNエピタキシャル薄膜試料を本発明に適用して構造評価した例を以下に述べる。尚、この材料系は $t w i s t$ 分布に起因したX線回折ピーク広がり主に観測される典型例となっていることを注記しておく。

【0020】

本発明の実施例として、図1(a), (b)にGaN試料に対して、種々の hkl 反射プロファイルを対称反射配置で測定し、各 hkl プロファイルの横軸(スキャン角度) $\Delta\theta$ を、 $\Delta\theta / \sin\theta_c$ に規格化しなおす再規格化処理をして描きなおした再規格化 hkl プロファイルを示す。このとき θ_c は、後述する面角度を表す。

尚、測定に際してはX線検出器の前に通常の受光系スリット(受光系開口角 0.25° 程度)を挿入して測定した。

【0021】

上記の hkl プロファイルは、X線回折装置を用いて、図2に示すような対称反射配置の測定配置にした条件下において、試料にX線を照射してX線回折測定をしたときに発生する回折X線の強度を検出して求めたものである。

この hkl プロファイルは、横軸 $\Delta\theta$ がスキャン角度を表し、縦軸が回折X線の強度を表すものとして得られる。

【0022】

なお「スキャン角度 $\Delta\theta$ 」とは、選択した反射指数 hkl で特定されるX線入射角度よりも予め決めた僅かに小さい角度から、選択した反射指数 hkl で特定されるX線入射角度よ

10

20

30

40

50

りも予め決めた僅かに大きい角度にまで、反射指数 hkl 面に対する X 線入射角度を変更（スキャン）していったときの角度を示す。

したがって、このように変更（スキャン）されていく反射指数 hkl 面に対する X 線入射角度が、選択した反射指数 hkl で特定される X 線入射角度になったときには、スキャン角度 $\Delta\theta$ は 0° となる。

【0023】

この場合の X 線解析手法では、図2に示すように、対称反射配置の測定配置にしており、反射指数 hkl 面（図2において斜線で示した面）に対する X 線入射角度（図2における θ_{in} ）を変更（スキャン）していても、反射指数 hkl 面に対する照射 X 線の入射角度 θ_{in} と、反射指数 hkl 面に対する回折 X 線の出射角度 θ_{out} とは常に同じ角度に保ってスキャンしている。

10

また、図2において、反射指数 hkl 面（図2において斜線で示した面）と試料の表面（または基板面）とのなす角度を面角度 θ_c としている。

【0024】

図1(a), (b)から、ピーク中心部分は hkl に依存しない不変なピーク拡がり形状をしていることがわかる。この点は図3に示すように、図1の各ピーク拡がり形状をピーク頂点を揃えて、重ねて表示し比較することにより、より正確に確認できる。この結果から、指数 hkl に依存しない不変なピーク拡がり形状を示す部分は $twist$ 分布を反映したピーク拡がり形状であることが結論できる。すなわち $twist$ がない平均的状态のまわりにほぼ対称な形で連続的分布するような $twist$ 角度分布をもつモザイク結晶構造が存在することが簡便に確認できる。

20

【0025】

しかるに図1では一部の hkl プロファイルにはピーク中心から大きく離れた部分に（上記連続的分布からなるメインピーク部分とは明確に分離できる）サブピークがみられる。このサブピーク部分はすべての hkl プロファイルで観測されるわけではなく、またたとえ観測されても、他の hkl プロファイル測定でのサブピーク形状を比較した場合、必ずしも指数 hkl に依らない不変な形状として観測されてはいない。

このようなピークは従来の解析方法（特願2007-211185，非特許文献2：K. Nakashima and T. Matsuoka, J. Appl. Crystallogr. 41, 191-197(2008))では $twist$ 分布を反映したピーク拡がり形状とは判定されない。

30

【0026】

いまこのようなサブピークが観測される指数の特徴を調べてみると、指数 hkl に対応して決まる前記面角度 θ_c が 50 度以上となるような反射指数 hkl で観測されていることがわかる。このような指数依存性を持つ要因として測定の際の X 線検出器系の開口角の影響が報告されており（特願2008-039583）、本実施例でもこの要因がサブピークの観測に際して影響を与えていると考えられる。

このためたとえ上記サブピークが $twist$ 分布の違いに起因して現れるサブピークであるとしても、従来法では測定の関係上 X 線検出器系の開口角の影響をあわせて受けるため、従来の解析上は $twist$ 分布のみを反映したピーク拡がり形状とは判定されない。

【0027】

40

従来の解析法の結論として、この結論自体は正しく、問題はないのであるが、この結論とは別に X 線検出器系の開口角の影響を上記のように認識したうえで、観測されるサブピークが $twist$ 分布の違いに起因して現れるサブピークが否かについての情報を得たい、という要求には従来の解析法は答えていない点が改善すべき問題として残っている。

【0028】

この部分を改善することが本発明の要点である。このため図1(a), (b)でサブピークのピーク形状自体は一致せずとも、サブピークが現れる場合の横軸（ $\Delta\theta / \sin\theta_c$ 軸）のピーク位置が主ピークから指数 hkl によらず一定だけ離れた位置に表れているか否かを調べる。もしサブピークの成因が不均一な $twist$ 分布中の大きく $twist$ した特異な部分からのピークであるならば、測定の関係上 X 線検出器系の開口角の影響を

50

あわせて受けるためサブピーク形状自体は一致せずとも、サブピークが観測されるピーク位置に関しては指数 hkl に関する不変性が観測されることが原理的に予測される。

すなわちサブピークが現れる場合の横軸 ($\Delta\theta / \sin\theta_c$ 軸) のピーク位置が主ピークから指数 hkl によらず一定だけ離れた位置に表れるように観測されることが予測され、これを実験的に調べ、不変性の痕跡を確認することにより、サブピークの成因が不均一な $twist$ 分布中の大きく $twist$ した特異な部分からのピークであるか否かを判定できる。

【0029】

図1をもとにこの作業を行った図を図4に示す。実際、図4ではサブピークの横軸 ($\Delta\theta / \sin\theta_c$ 軸) のピーク位置は主ピークから指数 hkl によらず一定だけ離れた位置に表れるように観測されていることが確認できる。

10

【0030】

以上より本発明によりサブピークの成因は不均一な $twist$ 分布中の大きく $twist$ した特異な部分からのピークであることが結論できた。これは主ピークに対応する $twist$ 分布の主要部分とは大きく $twist$ 角度が異なる微小な結晶部分が上記主要部分とは独立して存在することを示唆しており、このような物理的に重要な結果が簡便に判定できることは本発明の大きな利点と言える。

なお観測されるサブピーク強度は主ピーク強度に対してログスケールで微弱なため、逆格子マッピング測定では観測にかからないことが想定される。したがってこのような微弱なサブピークの解析が可能となる点も本発明の大きな利点である。

20

【0031】

以上により本発明により従来は解析が不十分だった上記サブピーク構造に対しても、その成因が $twist$ 分布に起因したものであるか否かを簡便に評価、解析することが可能となることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】 GaN 試料に対して、種々の hkl 反射プロファイルを対称反射配置で測定し、各 hkl プロファイルの横軸 $\Delta\theta$ を、 $\Delta\theta / \sin\theta_c$ に規格化しなおす再規格化処理をして描きなおした再規格化 hkl プロファイルを示す特性図である。

【図2】 X線回折における対称配置の測定配置を示す説明図である。

30

【図3】 図1の各ピーク拡がり形状をピーク頂点を揃えて、重ねて表示し比較した特性を示す特性図である。

【図4】 図1においてサブピーク位置の指数依存性を比較した特性を示す特性図である。

【符号の説明】

【0033】

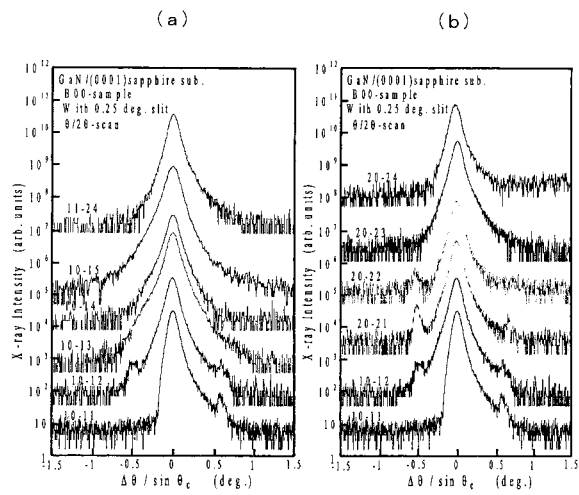
θ_{in} 入射角度

θ_{out} 出射角度

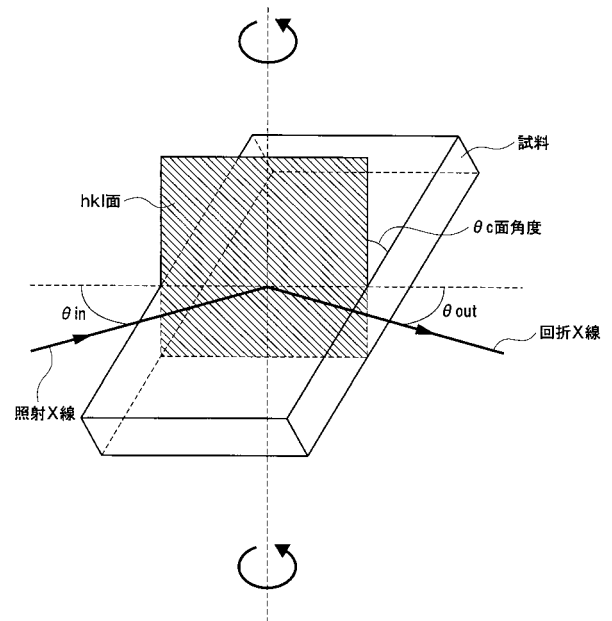
θ_c 面角度

$\Delta\theta$ スキャン角度

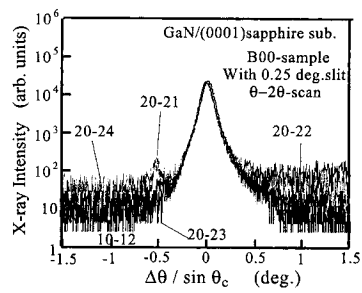
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

