

令和 2 年 6 月 6 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06878

研究課題名（和文）無容器プロセスを用いた単結晶半導体と窒化物及び強磁性シリサイド新デバイス創製

研究課題名（英文）Single crystal semiconductor and nitride and ferromagnetic silicide new device using containerless process

研究代表者

永山 勝久（Nagayama, Katsuhisa）

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：80189167

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、III-V族半導体GaSbとInSb及びGaSbとInSb系磁性半導体の単結晶微粒子生成に対するドロップチューブ法の有効性を解析した。さらに、単結晶Siウエハ上でGaSbを熔融凝固させる独自の手法を用いてバルク単結晶生成について検討した。また、融液からの窒化物生成とシリサイド半導体の生成についても解析した。

その結果、GaSbとInSb及び0.5%程度の磁性元素を固溶する磁性半導体単結晶微粒子生成に対する本プロセスの有効性が明確化でき、併せて、シリサイド半導体の特異な結晶成長が認められた。さらに、液相エピタキシャル成長に起因した単結晶構造に酷似するGaSbのバルク結晶の生成が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はIII-V族化合物半導体の単結晶微粒子生成に対するドロップチューブプロセスの有効性を示した研究である。さらに、GaSbとInSbに種々の磁性元素を添加し、融液からの磁性半導体の単結晶微粒子生成と磁性元素の固溶量を解析した意義ある研究である。また、液相法を利用した窒化物生成と高過冷度発現を利用したシリサイド半導体の生成についても成果を得ている。さらに、単結晶Siウエハ上で熔融凝固させる独自の手法を提示し、液相エピタキシャル成長に起因したGaSbのバルク単結晶の生成についても優れた成果を得ている。

従って、本研究で得られた成果は高い学術的意義を有し、社会と産業界与える波及効果は絶大と考える。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the effectiveness of the drop tube method for the formation of single crystal fine particles of GaSb and InSb of III-V compound semiconductors and GaSb and InSb-based magnetic semiconductors doped with various magnetic elements. Furthermore, the bulk single crystal formation was analyzed using a original method of melting and solidifying GaSb on a Si wafer. The generation of nitride and the formation of silicide semiconductor from the melt were analyzed.

As a result, it was confirmed that the ability to form single crystal fine particles of GaSb and InSb was increased by the decrease in undercooling. Further, it was shown that single crystal fine particles of a magnetic semiconductor in which about 0.5% of a magnetic element was solid-solved were produced. In addition, peculiar crystal growth of silicide FeSi₂ phase was observed. Furthermore, bulk crystal growth of GaSb close to the single crystal structure by liquid phase epitaxial growth was shown.

研究分野：物質創製科学

キーワード：ドロップチューブプロセス 液相溶解凝固プロセス III-V族化合物半導体 希薄磁性半導体 単結晶 液相エピタキシャル成長 窒化物半導体 シリサイド半導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Ⅲ-V族化合物半導体の単結晶製造法は、1962年に開発された最初の発光ダイオード GaAs に適用される「液相成長 LPE 法」や 2014 年度にノーベル物理学賞を受賞した青色発光ダイオード GaN 単結晶薄膜製造法に適用される「ハイドライド気相成長 HVPE 法」と「有機金属気相成長 MOCVD 法」及び「分子線エピタキシー-MBE 法」等の「化学気相成長 CVD 法」を応用した特定基板上へのエピタキシャル成長、すなわち「不均一核生成 (Heterogeneous Nucleation)」に基づいたプロセスを用いて行われている。

しかし、上述の「不均一核生成」とは相反する「均一核生成 (Homogeneous Nucleation)」を利用したⅢ-V族化合物半導体の単結晶生成、特に、不均一核生成を実現する「無容器プロセス (Containerless Process)」を用いた研究は、内外共に報告されていない。

本研究は、無容器プロセスを実現する一つの手法となる、落下部 2.5m の簡易な装置構成と機構を有するドロップチューブを用いて、融液からのⅢ-V族化合物半導体の単結晶微粒子生成とこれに磁性元素を添加した磁性半導体の単結晶微粒子生成について解析した研究である。

また、液相法を利用した窒化物生成とシリサイド半導体の結晶成長についても独自のプロセスを提示し研究を遂行した申請者独自の視点に立つ研究である。

さらに、GaSb と結晶構造と格子定数が近い、単結晶 Si ウエハ (111) 面上で GaSb を溶融し、種々の冷却速度条件で液滴溶融凝固を行い、液相エピタキシャル成長に起因した GaSb のバルク単結晶生成についても検討した、内外共に実施例のない研究課題である。

2. 研究の目的

上述のようにⅢ-V族化合物半導体は、MOCVD 法や MBE 法等の化学気相成長法を応用したプロセスを用いて単結晶薄膜が作製されている。

本研究は申請者が開発した落下部 2.5m のドロップチューブを用いて、Ⅲ-V族化合物半導体の単結晶微粒子生成に対する本プロセスの有効性の明確化を目指した。

また、次世代スピントロニクス材料として今後の飛躍的展開が期待されている、Ⅲ-V族希薄磁性半導体の生成に対し、現行の薄膜プロセスとは異なるドロップチューブプロセスを用いた融液からの単結晶微粒子生成について解析することを目的とした。

さらに、透明石英管の内側に Au のナノ薄膜をコーティングし、700°C 以上の高温領域で可視光を透過し、内部の状態がその場観察できる「透明電気炉 (Gold Furnace)」を用いて、Ⅲ-V族化合物 GaSb を単結晶 Si ウエハ (111) 面上で溶融凝固させる申請者が考案した「液滴溶融凝固プロセス」を用いて、液相エピタキシャル成長に起因した GaSb の結晶機構解明とバルク単結晶生成について解析することも本申請研究の目的とした。

なお、上記、透明電気炉を用いて窒素ガス雰囲気中で InSb の液滴溶融凝固実験を行い、窒化物生成についても解析することを目的とした。

また、種々の組成を有する Fe-Si 2 元母合金を用いたドロップチューブ実験を行い、広範囲な過冷度を付与させ、Fe シリサイド半導体の生成と結晶成長についても解析すること目的とした。

3. 研究の方法

3. 1 Ⅲ-V族化合物半導体 GaSb と InSb および希薄磁性半導体の単結晶微粒子生成実験

図 1 に、申請者が考案、開発した落下部 2.5m の簡易な機構を有するドロップチューブ装置の概要を示す。

2g 程度の母材を透明石英製のノズル内に挿入し、高真空に排気後、不活性ガス Ar または He で置換し高周波溶解させ、ノズルの上方から不活性ガスを吹き付け、融液をノズル先端部に空けた $\phi 100 \mu\text{m}$ 程度の穴から噴出し、落下中に無容器凝固させ、微粒子を作製するプロセスである。

この図に示すドロップチューブ装置を用いて、アーク溶解で作製した GaSb または InSb 2 元母合金を石英製ノズル内に挿入し、単結晶微粒子生成に対する最適実験条件の確立を目指した。

さらに、アーク溶解により、反強磁性を示す Mn と Cr 及び強磁性を示す Ni と Co を GaSb と InSb に添加した 3 元母合金を作製し、ドロップチューブ装置を用いて希薄磁性半導体の単結晶微粒子生成について解析した。

得られた微粒子試料は、XRD, FE-SEM, EDS, EPMA を用いて晶出相の同定、表面と微細構造観察、単結晶及び多結晶構造ならびに磁性元素の固溶量等について解析した。

3. 2 Ⅲ-V族化合物半導体 GaSb の液滴溶融凝固実験

図 2 と図 3 に、本研究で確立した液滴溶融凝固プロセスの装置構成と実験の概要を示す。

透明石英管の内側に Au のナノ薄膜をコーティングし、700°C 以上の高温領域で可視光を透過するため、内部がその場観察でき、さらに高真空排気と種々の雰囲気での溶融凝固が可能なる。

本研究においては、2g 程度の GaSb 母合金を単結晶 Si ウエハ (111) 面上の乗せて、冷却時間を広範囲に変化させ液滴溶融凝固実験を行った。

凝固後試料の解析は、XRD, FE-SEM と EDS を用いて結晶の成長状態、特に、Si ウエハ接触面からの液相エピタキシャル成長に依存した GaSb の単結晶生成に対し解析した。

3. 3 液滴溶融凝固プロセスを用いた窒化物生成実験

図2に示した透明電気炉を用いて、アルミナプレート上に2g程度の平板状のInSb母合金を乗せて、高真空排気後、窒素ガス雰囲気中で、InSbの液滴溶融凝固実験を行った。

凝固後試料のラマン分光測定し、InSb表面における窒化物相の生成について解析した。

3. 4 ドロップチューブプロセスを用いたFeシリサイド半導体の結晶成長実験

図1に示したドロップチューブを用いて、FeSi₂とSiの共晶組成(Fe₃₃Si₆₇組成)を中心に、シリサイド生成に対する過冷度の影響を調べるために、種々の雰囲気条件で微粒子生成実験を行った。

XRDを用いて晶出相を同定し、Fe-SEMを用いて微粒子試料の表面形態と微細構造を観察した。

なお、強磁性シリサイド半導体β-FeSi₂化合物相の生成についても検討した。

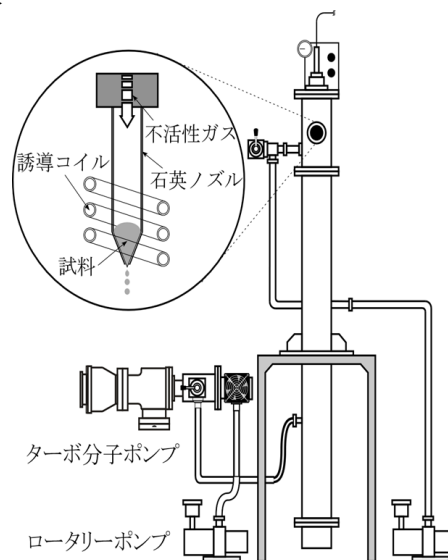


図1 ドロップチューブ装置の概要

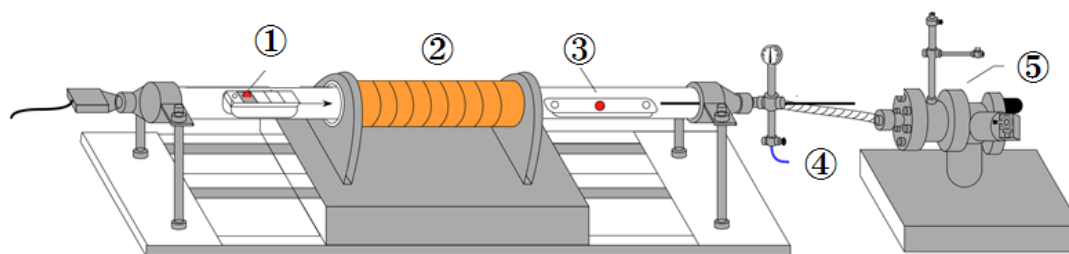


図2 透明電気炉を用いた液滴溶融凝固装置の概要

- ① 試料 (単結晶Siウエハ(111)面上に母材をセット) , ② 透明電気炉 (Gold Furnace)
- ③ Ti ゲッター, ④ 各種雰囲気ガス導入用バルブ, ⑤ ターボ分子ポンプ

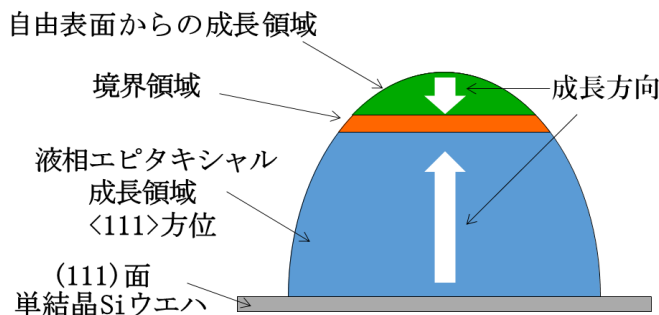


図3 単結晶 Si ウエハ (111) 面上での液滴溶融凝固実験の概要

4. 研究成果

4. 1 III - 族化合物半導体 GaSb と InSb および希薄磁性半導体の単結晶微粒子生成実験

図4に、結果の一例としてドロップチューブを用いて作製したGaSb₂元微粒子試料のSEM像とEBSD像を示す。

(a)は、He 1気圧雰囲気中で作製した微粒子であるが、EBSD測定結果から多結晶構造を示し、表面は凹凸を有する荒れたデンドライト成長からなる表面形態を示し、高過冷度かつ噴出前の融液温度が高い程、多結晶微粒子の生成は顕著になることが認められた。

これに対し (b) に示す微粒子は、EBSD測定結果から単結晶構造を有するが、円錐形状に近い特異な表面形態を示し、微粒子の表面は平滑な沿面成長が観察された。

本研究により、ドロップチューブプロセスを用いたGsSbとInSbの単結晶微粒子の形成能は、低過冷度かつ噴出前の融液温度が低くなるに従って増大することが明確化された。

図5に結果の一例として、反磁性元素のMnを0.5%添加した希薄磁性半導体InSb単結晶微粒子のSEM像とEBSD像を示す。

この図から、Mn を添加した InSb 単結晶微粒子は、2 元微粒子同様、円錐形状を示し、表面は平滑な沿面成長を示した。

なお、EPMA を用いた微粒子内部の定量分析結果から、Mn を 0.5% 固溶することが明確化された。

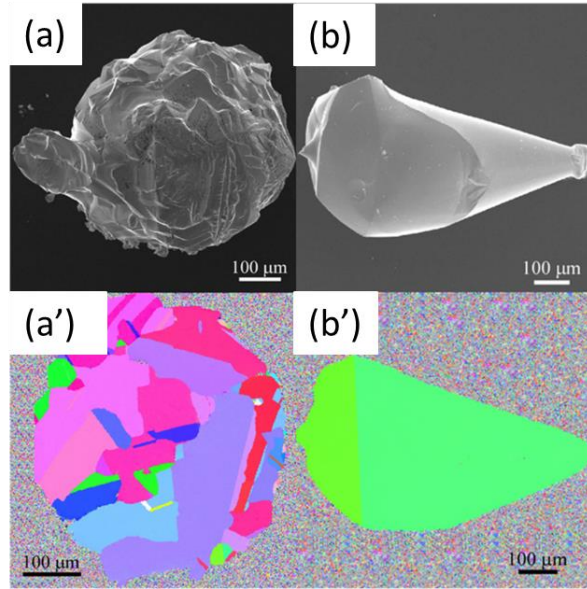


図 4 GaSb 2 元微粒子試料の SEM 像 (a), (b) と EBSD 像 (a'), (b')

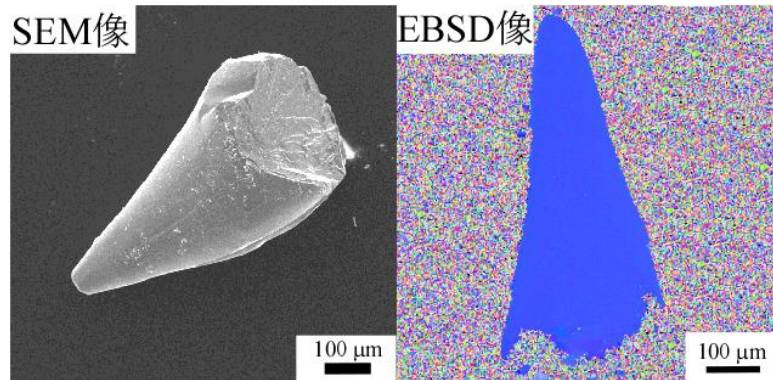


図 5 0.5%Mn 添加 InSb 希薄磁性半導体単結晶微粒子の SEM 像と EBSD 像

4. 2 III - V 族化合物半導体 GaSb の液滴溶融凝固実験

図 6 に、図 2 に示した透明電気炉を用いた単結晶 Si ウエハ (111) 面上での液滴溶融凝固実験で得られた GaSb 試料の EBSD 像 (基板接触表面から自由表面側への成長方向) 示す。

融点直上から室温まで冷却時間を 1h (a), 3h (b), 6h (c), 12h (d) と種々変化させた結果、冷却時間の増加に従い、結晶の粒子径は増大し、さらに Si 基板の影響を受けた結晶成長が生じていることが認められた。

図 7 に、さらに冷却時間を長くした液滴溶融凝固試料の EBSD 測定結果を示す。

この図から、18 時間かけて冷却した試料 (e) は単結晶構造に近いバルク結晶生成が示された。

これは、Si と結晶構造と格子定数が酷似する GaSb が液相エピタキシャル成長により単結晶に近い結晶成長が生じたことを示す結果と考える。

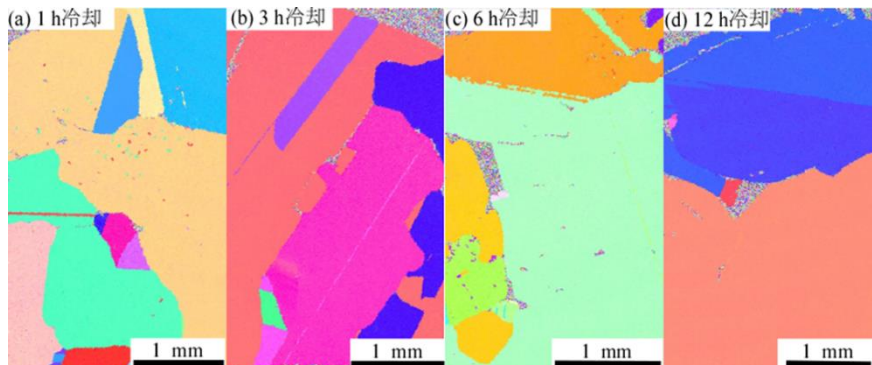


図 6 種々の冷却条件で液滴溶融凝固させた GaSb 試料の EBSD 像 (基板接触面から自由面方向)

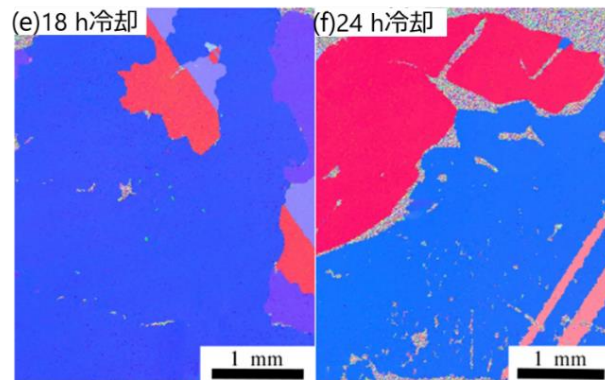


図7 融点から18h及び24hかけて室温まで液滴溶融凝固させたGaSb試料のEBSD像

4.3 液滴溶融凝固プロセスを用いた窒化物生成実験

図8に、図2に示した透明電気炉を用いて、窒素ガス雰囲気中で平板状のInSb母合金を液滴溶融凝固させた試料のSEM像（右の写真は左側の表面部○部分を拡大したSEM像）を示す。

液滴溶融凝固後試料のラマン分光測定結果から、InNのスペクトルが計測された。

これは、窒素ガスとInSb化合物中のInが優先的に窒化反応しInNを生成したことを示唆する結果と考え、窒化物生成に対する新たな溶融凝固プロセスの妥当性が示されたものとする。

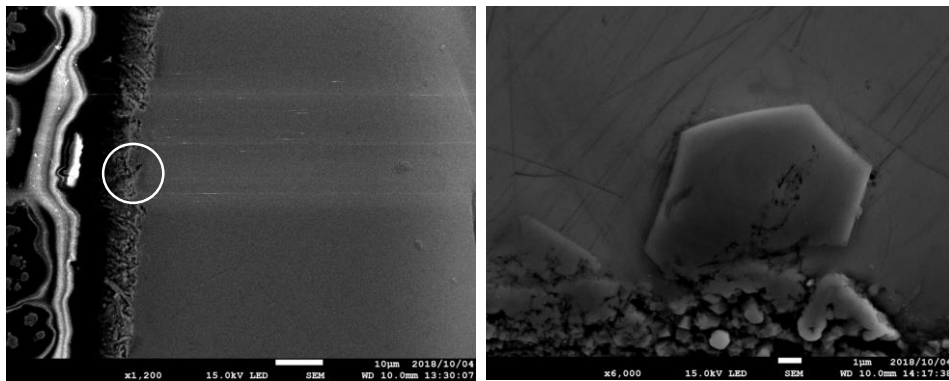


図8 窒素ガス中で液滴溶融させたInSb試料表面のSEM像（右側の六角形の結晶：InN）

4.4 ドロップチューブプロセスを用いたFeシリサイド半導体の結晶成長実験

図9に、結果の一例としてHeガス1気圧雰囲気中でのドロップチューブ実験により得られたFeSi₂とSi2元共晶（Fe₃₃Si₆₇組成）微粒子試料表面のSEM像を示す。

本試料の粒子径はφ300μm程度であるが、SiやIII-V族化合物半導体で見られる沿面成長やファセット成長及びデンドライト成長形態は全く認められず、特異な幾何学的パターンを形成する表面形態が観察された。

上述した微粒子表面における特異な成長形態は、冷却能が低いAr1気圧雰囲気中で作製した試料や冷却能が高いHe1気圧雰囲気中でも粒子径が700μm程度の大きい試料表面では認められないことから、これは高過冷度発現に起因したシリサイドの特異な結晶成長形態と考える。

なお、微粒子試料の粉末X線回折測定結果からは、FeSi₂化合物相の単相状態が計測されたため、FeシリサイドFeSi₂相が高過冷度発現に依存して、特異な結晶成長を示したものとする。

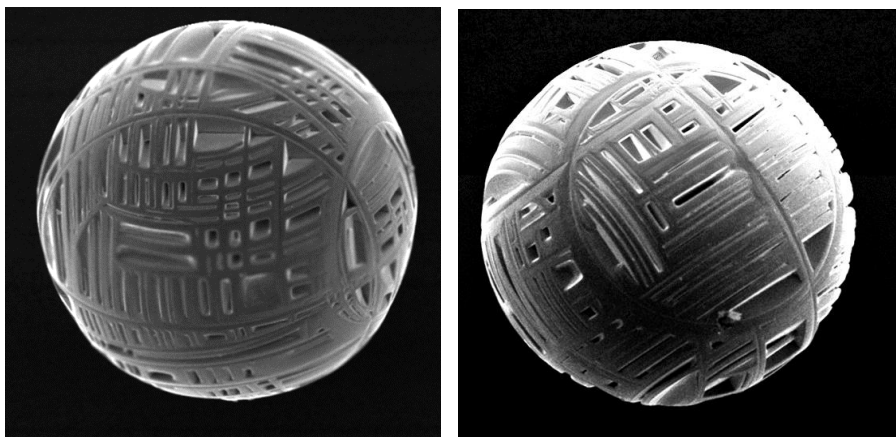


図9 ドロップチューブで作製したFeシリサイド(FeSi₂)微粒子のSEM像(粒子径:300μm)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K.Kuribayashi, S.Ozawa, K.Nagayama, Y.Inatomi	4. 巻 468
2. 論文標題 Crystallization Kinetics in Si-1at%Sn during Rapid Solidification Process	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 73-78
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小林 旦、永山勝久	4. 巻 81
2. 論文標題 無容器プロセスを用いたFe-Cu二相分離合金の凝固過程と微細構造	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 251-256
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤大樹, 宇都宮登雄, 永山勝久, 渡邊庸平, 半谷禎彦, 安藤瑞季
2. 発表標題 フェライト粉末と結合粉末を用いた磁性化ポーラス体の作製
3. 学会等名 軽金属学会2020年度（第138回）春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山下 宙紀, 永山 勝久
2. 発表標題 ドロップチューブプロセスを用いた磁性半導体微粒子の単結晶形成能と結晶成長機構
3. 学会等名 日本金属学会2019（第165回）秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊 康平, 永山 勝久
2. 発表標題 浮遊落下高速圧縮プロセスを用いたNd-Fe-B系交換結合磁石の創製
3. 学会等名 日本金属学会2019 (第165回) 秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沖 直人、永山勝久
2. 発表標題 ドロップチューブプロセスを用いたMn添加GaSb磁性半導体微粒子創製
3. 学会等名 日本金属学会2018年度 (第163回) 秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大畑智誠、永山勝久
2. 発表標題 浮遊落下高速圧縮法を用いたNd ₂₈ Fe ₆₈ -xCu _x B ₄ 試料の高保磁力発現と微細構造
3. 学会等名 日本金属学会2018年度 (第163回) 秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柳 寿明、永山勝久
2. 発表標題 液滴溶融凝固プロセスを用いた - 族化合物半導体の結晶成長とCrSb, MnSb強磁性微粒子創製
3. 学会等名 日本金属学会2017年度 (第161回) 秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤井大樹、永山勝久
2. 発表標題 ドロップチューブおよびガスジェット浮遊溶融凝固法を用いたSiの過冷度と結晶成長
3. 学会等名 日本金属学会2017年度（第161回）秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 蔵田奈緒、永山勝久
2. 発表標題 無容器プロセスを用いたNd-Fe系非平衡相の高保磁力発現と局所構造
3. 学会等名 日本金属学会2017年度（第161回）秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡部哲平、永山勝久
2. 発表標題 浮遊落下高速圧縮法を用いたNd-Fe-B系永久磁石材料の高保磁力発現に対するCu添加効果
3. 学会等名 日本金属学会2017年度（第161回）秋期講演大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考