

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656028

研究課題名（和文） 金属ガラスフラックスを介したSiC単結晶の気相成長法の開発

研究課題名（英文） Metallic glass flux-vapor growth of SiC single crystal films

研究代表者

松本 祐司 (Matsumoto Yuji)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：60302981

研究成果の概要（和文）：

本研究では、金属ガラスフラックス（融液）探索のためのレーザー加熱型の真空レーザー顕微鏡の開発を行い、SEMのその場観察の結果と併せて、金属ガラスのSiC単結晶上での溶解と偏析過程を明らかにした。また、Si-Niフラックスを用いて、フラックス成長を試みたところ、結晶グレインサイズの大幅な拡大と表面平坦化が達成され、高品質化を目的としたSiC薄膜成長におけるフラックス気相成長法の有効性が実証された。

研究成果の概要（英文）：

In this project, first of all we developed a new laser microscope operated in vacuum, where a laser-heating system was first employed to attain extremely high temperatures up to 1600°C. This new laser microscope, combined with in situ SEM analyses, allowed us to investigate the thermal behavior of metallic glass on a SiC single crystal. Furthermore, in order to verify the potentiality of flux-vapor growth of SiC films, we demonstrated a successful improvement of the film quality in grain size and surface flatness of SiC by using Si-Ni flux. This is a promising result that encourages us to go further in the development of this growth technique for high-quality SiC single crystal films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：薄膜・金属ガラス SiC

1. 研究開始当初の背景

申請者は、真空製膜にフラックス法と呼ばれる溶液プロセスを取り入れた“フラックスエピタキシー”という気相成長法に関する新しい概念を提唱した（図1）[1]。これにより、Ba-Cu-OやBi-Cu-O（ともに融点～800°C）などの低融点酸化物の液体フラックスを用いて、これまでに、**最高品質の単結晶グレード**の高温超伝導体[1]や強誘電体[2]酸化物薄膜の真空製膜に成功している。また、最近

では、常温・真空下で液体として安定なイオン液体と呼ばれる有機溶媒をフラックスとし、一般に困難とされる**原子レベルで平坦な(111)配向のKBr薄膜**や**有機単結晶**の作製にも成功している[3、4]。

一方、申請者は、熔融状態から0.1K/秒でゆっくり冷却しても、ガラス状態を形成する金属ガラス[5]のパルスレーザー堆積(PLD)とその熔融過程のその場解析技術の開発[6]を進めている。構造材料として特に注目され

ている金属ガラスは、そのガラス状態の安定性や低融点などの特性を活かした材料・プロセスへの応用も期待され始めている。

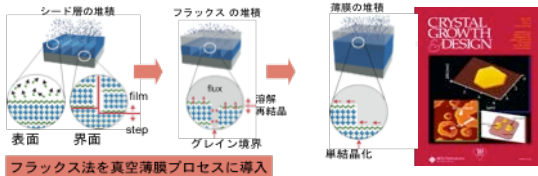


図1：フラックスエピタキシーの概念図イオン液体を用いた KBr(111)薄膜の作製

2. 研究の目的

本研究では、Si と金属の多成分融液から単結晶育成が試みられている 4H-SiC について、このフラックスエピタキシー法を用いた、1) 金属フラックス添加による気相法での相制御、および 2) 定温・高速製膜の実現についてその可能性を研究期間内に明らかにすること、を研究目的とした。

3. 研究の方法

4H-SiC 単結晶基板上 SiC のフラックスエピタキシーを実現するためには、C の溶解促進やポリタイプの相制御に有効な金属ガラスをベースとするフラックス探索が本研究のカギとなる。本研究では、申請者らが開発してきた“コンビナトリアル PLD 法”による組成探索の高効率化、“UHV-レーザー顕微鏡”による金属フラックス-SiC 結晶成長界面のぬれ性・粘性の解析/評価を試みる。そのために、本研究費の一部を使って、現在の UHV-レーザー顕微鏡の加熱システムをレーザー加熱タイプに改造した。また、フラックスエピタキシーで製膜した SiC 薄膜の評価は、X 線回折、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡を用いて行った。

4. 研究成果

(1) レーザー加熱型真空レーザー顕微鏡の開発

図2のような、より高温で安定した観察が可能なレーザー加熱型の真空レーザー顕微鏡を開発した。試料背面から Nd:YAG レーザーを集光し、照射することで、試料のみを効率よく加熱できる。その結果、図2の昇温試験では、1600℃まで加熱し、そのときの真空度は 10^{-6} Torr 以下に保たれることがわかった。また、レーザーを off した場合、5min 以内に 500℃ 以下まで急冷することができ、フラックスの高温での挙動をクエンチして、その組成やぬれ性の詳細を調べることも可能となった。

(2) 金属ガラス薄膜の PLD 堆積と熱挙動観察 金属ガラスとして、本研究では Pd 基

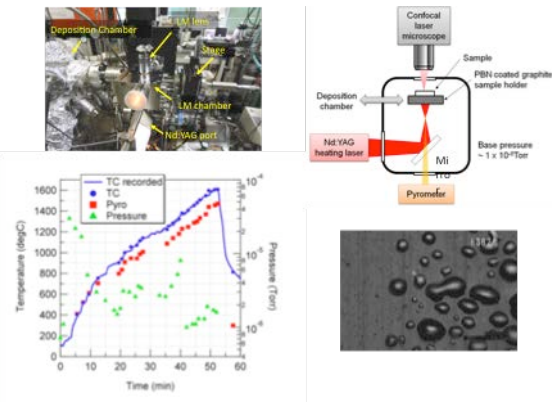


図2：レーザー加熱高温真空レーザー顕微鏡温度と真空度の関係、及び Si-Ni の融解過程の観察

$Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ (PdBMG) を選定した。SiC のフラックスとして有益な Ni や Ni よりも C 溶解度が高い Pd を含有すること、比較的低融点 (801K) であること、Si と Pd でも金属ガラスを形成する、また、PLD による製膜でほとんど組成ずれがなく、大気中でも酸化されにくい、ことなどがその主な理由である。PLD 法によって、PdBMG 薄膜 (~200nm) を 4H-SiC 基板上に真空・室温下で堆積した。その後、大気に取り出し、真空レーザー顕微鏡に導入し、真空中で、室温~1400℃までの温度範囲で観察を行った。

図3に、Si 面上での PdBMG の熱挙動観察結果を示す。ほぼ融点である 505℃ 付近から液滴が形成され始め、凝集し、542℃ で顕微鏡像の反射強度が低下したことから、ほぼ全体で液相になったと推察された。一方、855℃ 以上では、液滴のエッジが角張り始め、基板の結晶方位を反映して、エッチングが進行している様子が見いだされた。次に、図4に C 面上での PdBMG の熱挙動観察結果を示す。一部で、融点より低い温度で液化し始めるが、その後液状化が進行するも、凝集があまり起こらず、比較的濡れ性が高いことが分かった。これらのことから、金属ガラスは真空下でも

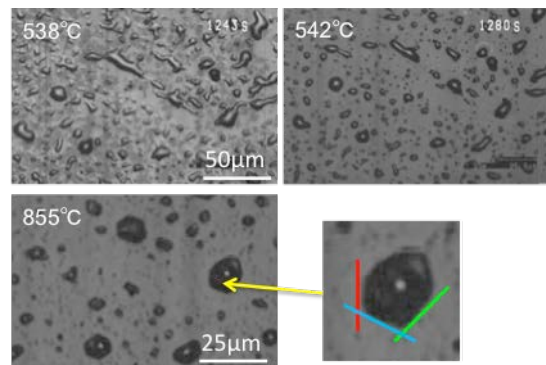


図3：PdBMG 薄膜の SiC-Si 面上での融解と溶解過程のレーザー顕微鏡観察。ほぼ融点から液状化し、800℃ 以上で、異方性のエッチングが起こる

蒸発しない安定な SiC を溶解することのできるフラックスとして使用できる可能性が示

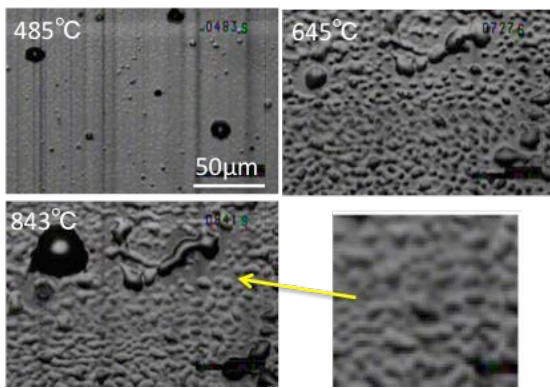


図4：PdBMG 薄膜の SiC-C 面上での融解と溶解過程のレーザー顕微鏡観察。融点より低い温度で液化し、凝集せず、比較的濡れ性が高い。

された。

(3) PdBMG 薄膜熱挙動の in situ SEM 観察

レーザー加熱型の真空レーザー顕微鏡で観察を行った 4H-SiC 単結晶上に PLD 堆積した Pd 基 BMG 薄膜 (膜厚 ~200nm) について、環境制御型電子顕微鏡 (ESEM: FEI 社製) を用いて、より分解能の高い視野で熱挙動観察を行い、その相分離過程について調べた。観察条件は、100Pa の N₂ ガス雰囲気下で、20~25°C

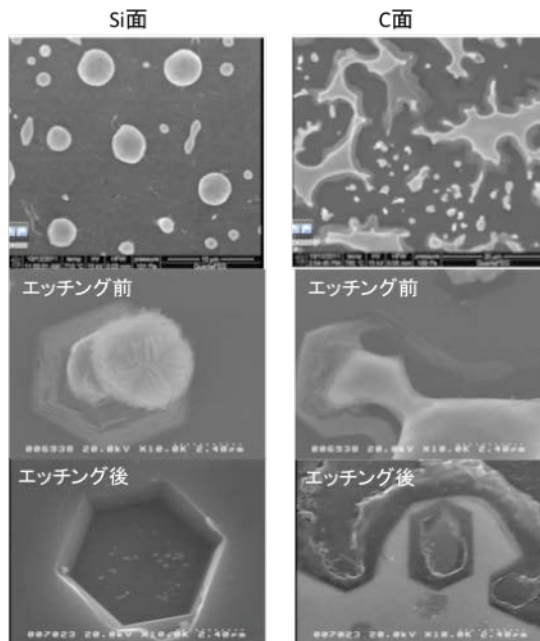


図5：PdBMG 薄膜の SiC 面上での融解と溶解過程の SEM 観察。

/min. で 1100°C まで昇温した。その結果を図5に示す。それぞれの画像の一番上の画像が in situ の SEM 観察結果で、観察後、フッ酸-硝酸処理によるフラックスのエッチング前後での室温での SEM 観察結果も併せて示す。よりマイクロな観察範囲において、融解した金属ガラスのぬれ性は、Si 面よりも C 面のほうがやはり高かった。また、Si 面では、850°C ~ 930°C にかけて、エッチングが起こると同時に、内部変態による結晶成長が金属ガラス液滴内で生じた。これに対し、C 面では、800°C

あたりから Si 系相の成長が示唆された。このように Pd 基の金属ガラスを SiC の薄膜成長にフラックスとして用いるには、観察された内部変態や相成長の抑制が必要と結論された。

(4) Ni-Si 系フラックスを用いた SiC 薄膜の作製

SiC の結晶薄膜の成長における金属フラックスの効果を実証するために、金属ガラスではないが、Ni-Si 系のフラックスを用いて、1100°C で SiC の薄膜成長を試みた。PLD 法を用いて、150nm の NiSi₂ フラックス薄膜を 4H-SiC (0001) 単結晶上に堆積した後、基板温度 1100~1200°C の範囲で、SiC 薄膜をおよそ 200nm 堆積した。図6に Si-Ni フラックスで SiC 薄膜を成長させた場合の表面形状をフラックス無しの場合と比較した結果を示す。基板温度は 1160°C である。図6(a)に示すように、フラックス無しの場合、SEM 像からは一見均一で平滑な表面であるが、AFM 観察から、数百 nm の小さな粒状構造が確認でき、粗結晶であることが見て取れる。これに対し、図6(b)のフラックスを用いた場合は、フッ酸-硝酸処理前では、製膜後もフラックスが表面に残存し、フラックス除去後は、フラックス無と比較して、のこぎり状の大きさ数 µm の結晶が観察された。また、ラマン測定結果から、フラックス無しの薄膜では、一部グラファイトの生成が確認されたが、フラックスを介して作製した薄膜では、グラファイトは生成しなかった。これらの結果は、明らかにフラックスが存在することで、SiC 薄膜の気相成長においてもフラックス効果があることを示している。

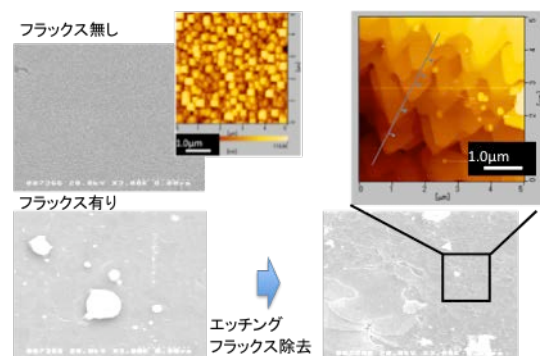


図6：P Ni-Si フラックスを用いた PLD 法による SiC 薄膜の作製

これらの結果から、フラックスの使用により、結晶グレインサイズの大幅な拡大と表面平坦化が達成される事が明らかにされた。バルク単結晶のフラックス成長と同様、SiC の気相薄膜成長においても同様のフラックス効果があることを示しており、今後低融点の金属ガラスをフラックスとして用いることで、より低温で単結晶品質の SiC 薄膜を作製

出来る可能性が示唆された。

参考文献

- [1] Y. Matsumoto and H. Koinuma et al, J. Cryst. Growth 422 46-50 (2005)
- [2] R. Takahashi, H. Koinuma and Y. Matsumoto et al, Adv. Funct. Mater. 16 485-491 (2006)
- [3] S. Kato, Y. Matsumoto et al., Cryst. Growth & Des. 10 3608-3611 (2010)
- [4] Y. Takeyama and Y. Matsumoto et al, Cryst. Growth & Des., 11, 2273-2278 (2011)
- [5] A. Inoue, Acta Mater. 48, 297 (2000)
- [6] Y. Matsumoto, et al., Ceramic Transactions. **198**.15-20 (2007)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 6 件)

- [1] 小沼碧海、丸山伸伍、松本祐司、“PLD法によるSi-Ni系フラックス薄膜を介したSiC保もエピタキシャル成長”、第7回に本フラックス成長研究発表会、2012年12月7日@NIMS (優秀ポスター賞)
- [2] Shingo Maruyama, “High-throughput Screening of Metal Flux for SiC Solution Growth Using a High-Temperature Laser Microscope Observation and SIMS Depth Profiling” (Invited), 7th International Workshop on Combinatorial Materials Science & Technology 2012.10.22 USA.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 祐司 (Matsumoto Yuji)
東京工業大学・応用セラミックス研究所・
准教授
研究者番号：60302981

(2) 研究分担者

(該当無し)

研究者番号：

(該当無し)

(3) 連携研究者

(該当無し)

研究者番号：