

平成22年6月17日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19686043
 研究課題名（和文） ホウ化物薄膜のエピタキシャル成長における表面・界面制御
 研究課題名（英文） Surface and interface control in the epitaxial growth of boride thin films
 研究代表者
 高村 由起子(山田由起子) (TAKAMURA YUKIKO)
 北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・講師
 研究者番号：90344720

研究成果の概要（和文）：薄膜中への酸素や水分の混入を防ぎ、かつ、成長表面のその場観察が可能な気相成長装置を立ち上げ、高融点かつ高電気伝導性を有する二ホウ化ジルコニウムの薄膜をシリコン、サファイア、窒化ガリウム上にエピタキシャル成長した。成長中の表面再構成構造のその場観察から、基板由来の元素が表面反応に大きく寄与していること、また、基板—ホウ化物結晶の界面構造の安定性が薄膜中の結晶の配向を支配していることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：A unique ultrahigh vacuum chemical vapor epitaxy system, which prevents oxygen incorporation into boride films and also has capability of in-situ growth monitoring, was successfully built. The epitaxial growth of zirconium diboride thin films was carried out on silicon, sapphire, and gallium nitride. Surface segregating elements originating from the substrates, which were observed as different surface reconstructions during the growth, were found to be responsible for the reaction at the surface. Single-crystallinity was confirmed for the films grown on sapphire substrates under optimized conditions, driven by a stable interface structure, while the films grown on silicon contained some misoriented crystallites due to competing interfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2008年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2009年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
年度			
年度			
総計	19,600,000	5,880,000	25,480,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：MBE、エピタキシャル、走査プローブ顕微鏡、超薄膜

1. 研究開始当初の背景

ホウ化物は、その高融点、高硬度、高電気伝導性から、導電性セラミックス材料として応用される他、仕事関数の低いものは熱電子

放射材料に用いられている。同種金属のホウ化物でも、ホウ素の割合によって性質が金属的なものから半金属的なものまであり、また、元の金属よりも高い電気伝導性を示すなど

特異な性質を有する。ホウ化物の中でも二ホウ化マグネシウム(MgB_2)は 2001 年に酸化物高温超伝導体以外ではバルクとして最も高い超伝導転移温度 39K を示し(J. Nagamatsu *et al.*, *Nature* 410, 63 (2001)), 金属系では最も高い転移温度を有することから、その超伝導機構はもとより応用に向けた薄膜化を含め、さかんに研究が進められている。この MgB_2 に代表される二ホウ化物の多くは、六方最密充填された金属の層と、グラファイト状に結合したホウ素の層とが交互に積み重なった AlB_2 構造をとり、窒化ガリウム(GaN)の成長基板として期待される二ホウ化ジルコニウム(ZrB_2)や特異な磁性を持つ二ホウ化クロミウム(CrB_2)など注目すべき物質が多くある。

ホウ化物の薄膜化は、金属とホウ素を含む気体からの化学的蒸着法や、スパッタリング、レーザーアブレーションなどの物理的蒸着法など様々な方法を用いて行われている。ホウ化物の厚膜はその硬さから耐摩耗膜として、薄膜は主にシリコンデバイスと金属電極の間の拡散防止膜として研究されてきた。最近になり、 ZrB_2 がワイドバンドギャップ半導体として青色や白色の発光素子に実用化されている六方晶 $\text{GaN}(a=0.319\text{nm})$ 系材料と良く一致する格子定数($a=0.317\text{nm}$)と熱膨張係数を有することから GaN 膜の成長基板、あるいは、バッファ層として提案された。また、その金属的な性質から、高温でも安定なハイパワー GaN デバイス用電極材料としても注目を浴び始めた。いずれの場合も、従来の拡散防止膜としての応用の場合と異なり、良好な基板—膜界面を形成することがデバイスの高性能化に直結するため、 ZrB_2 単結晶膜のエピタキシャル成長の実現が望まれる。また、その電気伝導性の高さを活かすには、プロセス中に膜への酸素の混入を防がなくてはならない。

ZrB_2 は、高融点(3220°C)ながらテトラヒドロボレートジルコニウム($\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$)の熱分解による低温気相成長が可能である。アリゾナ州立大学の Tsong 教授らのグループはこの単一気相種を用いて単結晶 ZrB_2 薄膜を 900°C の $\text{Si}(111)$ 基板上にエピタキシャル成長させることに成功した。この膜をバッファ層として GaN を成長させた結果、上記の格子定数の一致による GaN 結晶の質向上と、 ZrB_2 膜の金属性による Si 基板への可視・紫外域発光吸収の防止などが実証された (J. Tolle *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2398 (2003); 同 84, 3510 (2004)). GaN 上に ZrB_2 薄膜を堆積した場合には、p 型では理論的にはオーミックコンタクトが得られることが予想され(J.-I. Iwata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2560 (2003)), n 型ではスパッタリングにより堆積した ZrB_2 薄膜で 600°C 程度の高温でも整流特性が劣化しないショットキーコンタクトの形成が報告され

ており(T. N. Oder *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 88, 183505 (2006)), 注目を集めている。

このように ZrB_2 をはじめとする二ホウ化物は、薄膜化、特に超高真空中のエピタキシーを利用した高純度・高結晶配向膜の成長によって多方面への応用の道が拓かれる。

2. 研究の目的

本研究では、超高真空装置を用いて高純度気体原料からの二ホウ化物薄膜のエピタキシャル成長を試み、その表面・界面構造を詳細に解析することで異種基板へのエピタキシャル成長、異種二ホウ化物の多層化に向けた指導原理を得ることを目指す。本研究による成果は、ワイドバンドギャップ半導体の成長基板やハイパワーデバイス用高温安定電極材料、やがては半導体—半金属超格子、超伝導—常伝導超格子などの新奇な材料の開発に直結することが期待できる。

3. 研究の方法

(1) 二ホウ化物薄膜成長装置の新規作製

二ホウ化物薄膜のエピタキシャル成長研究を行うために必要な成長表面のその場観察が可能な超高真空薄膜成長装置を新規に設計、作製する。

(2) 異種基板上への二ホウ化物薄膜のエピタキシャル成長とその評価

新装置により、シリコンの他、絶縁体であるサファイア、ワイドギャップ半導体である窒化ガリウムなどの異種基板上への二ホウ化物薄膜のエピタキシャル成長を行う。気体原料の圧力や成長温度などの薄膜の成長条件と結晶配向性、表面構造の相関を調べ、二ホウ化物薄膜のエピタキシャル成長に関する新たな知見を得る。

薄膜の結晶性の解析には主に薄膜 X 線回折 (XRD) 装置を用いる。また、薄膜表面構造の分析方法として、成長時には反射高速電子線回折 (RHEED) を用いる。成長後の試料表面は、超高真空中での表面清浄化が可能な試料に関して、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた原子分解能観察を行った。

4. 研究成果

(1) 超高真空化学気相エピタキシー装置完成

二ホウ化物を構成するホウ素や金属は酸化されやすいため、高純度の薄膜を得るには、高純度原料を用いて超高真空中で成長することが望ましい。そのため、本研究では、固体原料の純度の問題や真空度の関係などから高純度の膜を得ることが困難なスパッタリングやレーザーアブレーションなどの方

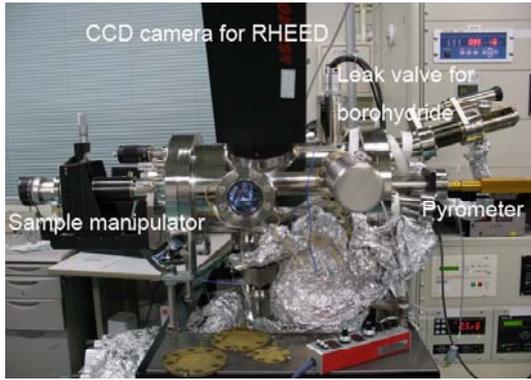


図 1 独自設計の超高真空化学気相エピタキシー (UHV-CVD) 装置。成長表面のその場観察のために反射高速電子線回折用の電子銃と蛍光スクリーン、CCD カメラが設置されている。奥にバルブを介してロードロックチャンバーが設置され、サンプル交換の際に手前の超高真空の成長チャンバーを空気に曝す必要がない。

法ではなく、アリゾナ州立大学で実績のある高純度ボロハイドライドからの成長方法を採用した。

図 1 に新装置の外観写真を示す。成長チャンバーはイオンポンプで排気され、ベースの圧力は、ベーキング後に 10^{-9} Pa 台半ばを達成した。原料気体である金属ボロハイドライドはリークバルブとキャピラリーを通して成長チャンバー中に導入する。基板は、半導体の場合は通電加熱、絶縁体の場合は裏面に設置した高融点金属薄板への通電により加熱する。基板温度は放射温度計で成長中常に観測する。基板サイズは最大 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ である。

キャピラリーを用いて基板近傍のガス圧のみを高くすることで、基板表面や成長表面のその場観察を可能とする RHEED システムの導入が可能となった。

(2) 異種基板へのエピタキシャル成長

① シリコン基板 — Si(111) —

新装置を用いて、二ホウ化物の中でも GaN や ZnO の成長基板として期待される ZrB_2 の Si(111) 上のエピタキシャル成長実験を行った。10mm×20mm のサイズに切り出した Si(111) ウェハを超高真空中で約 1250°C の温度まで通電加熱してその自然酸化膜を除去し、RHEED により Si(111)-(7×7) 構造を確認したものを成長基板とした。基板温度、原料気体である $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ 蒸気の圧力と、気体を基板近傍へ供給するキャピラリーと基板の距離をパラメータとして実験を行った結果、条件を最適化することで Si(111)-(1×1) → Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$):B → $\text{ZrB}_2(0001)$ -(2×2) → $\text{ZrB}_2(0001)$ -(1×1) と完全に二次元成長し、成長温度においては $\text{ZrB}_2(0001)$ -(1×1)、その後室温まで冷却すると(2×2)の再構成構造相転

移が観測できるほど平坦性に優れた膜を得ることが可能となった。RHEED パターンからは、単一のエピタキシャル関係 $\text{ZrB}_2(0001) // \text{Si}(111)$ かつ $\text{ZrB}_2[10\bar{1}0] // \text{Si}[11\bar{2}]$ が確認されたが、XRD の結果、極微量の異配向結晶の存在が確認された。

② サファイア基板 — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ —

次に *c* 面サファイアステップ基板上へのエピタキシャル成長実験を試みた。

その結果、Si 基板上に成長した際とは異なり、 ZrB_2 の三次元的な核生成と、表面の平坦化に伴い $\text{ZrB}_2(0001)$ -($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)再構成構造が RHEED により明らかとなった。成長速度が Si 上に成長した場合と比較して 25 倍と速いことから、熱分解反応による薄膜成長が表面再構成構造を引き起こしている表面に微量に存在する基板由来元素に強く依存することが示唆された。このため、Si 基板上で最適化した実験パラメータはサファイアを基板とした成長には適用できず、結晶配向性に優れた膜を得るためには成長速度を落とすために原料圧力やキャピラリー-基板距離を改めて最適化する必要があった。

条件を最適化して得られた膜の XRD 測定の結果が図 2 である。異配向結晶のない単結晶配向膜が得られていることが分かる。

この単結晶配向膜に対して、四端子を用いる van der Pauw 法により室温で抵抗率の測定

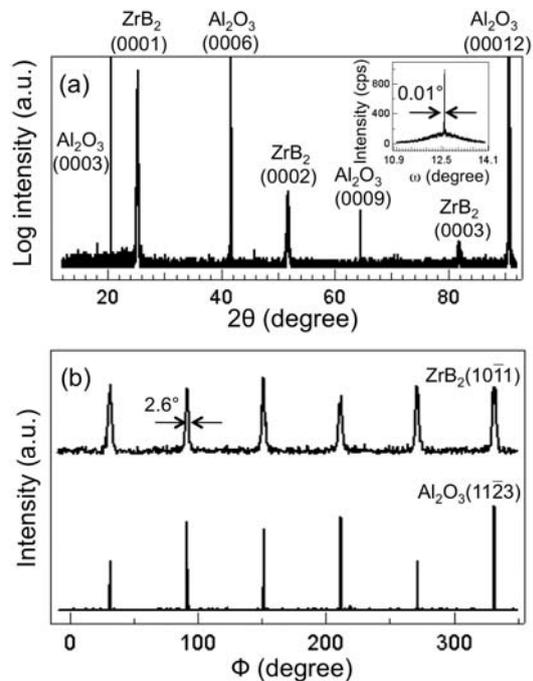


図 2 (a) サファイア上に成長した ZrB_2 膜の (θ - 2θ) スキャンと $\text{ZrB}_2(0001)$ 回折のロッギングカーブ。(b) $\text{ZrB}_2(10\bar{1}1)$ と $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}3)$ 回折の ϕ スキャン。単一のエピタキシャル関係、 $\text{ZrB}_2(0001) // \text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 及び $\text{ZrB}_2[10\bar{1}0] // \text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]$ が明らかである。

を行ったところ、厚さ 36 nm の膜で $20 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この値はバルク値の約 4 倍に相当するが、膜厚や結晶サイズを考慮すれば妥当な値である。今までスパッタリング法などで作製された ZrB_2 薄膜に関して報告されていた値よりも低く、純度や結晶性に優れた膜が成長していることは明らかである。

③ GaN 基板 — h-GaN(0001) —

次に電極作製や超格子化への興味から、GaN 膜上への ZrB_2 成長を試みた。今回は装置的な制約から、超高真空中の加熱による自然酸化膜の除去しかできなかったが、それでも成長条件を最適化することで、三次元的なエピタキシャル成長が観測された。

(3) 二ホウ化物薄膜の表面構造観察

サファイア上には比較的容易に単結晶 ZrB_2 薄膜が成長する一方で、Si 上に成長した場合には異配向結晶粒が核生成する点に着目し、超高真空 STM による ZrB_2 薄膜表面の原子分解能観察を行った。その結果、図 3 に示す様な異配向結晶粒を直接観察することが出来た。この結晶粒を形成する低指数面 $\text{ZrB}_2(10\bar{1}0)$ の原子分解能観察にも成功し、幾つかの場合について、基板との配向関係を明らかにすることができた。

ZrB_2 -Si 界面はエネルギー的に拮抗している配向関係が多いためにこのような異配向結晶粒の核生成が観察されたのであろう。また、安定な低指数面がこのような結晶粒を安定化し、その成長に寄与していることも考えられるため、この薄膜表面構造の原子分解能

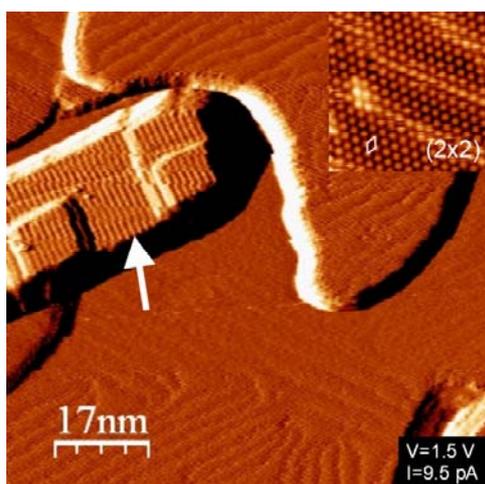


図 3 Si(111)上に成長した $\text{ZrB}_2(0001)$ 薄膜の超高真空走査トンネル顕微鏡像。ほぼ $\text{ZrB}_2(0001)-(2\times 2)$ 構造 (図中右上に原子分解能像) で覆われているが、成長条件によっては、矢印で示す様な異なる表面構造を示す微結晶が確認された。原子分解能像を詳細に調べた結果、これらは、異なる配向の ZrB_2 微結晶であることが明らかとなった。

観察により得られた知見が、今後単結晶薄膜を成長する際の異配向結晶粒抑制方法を考える際に大きく役立つ。

サファイア基板上に成長した膜についても Si 基板上に成長した薄膜と同じく、超高真空中で加熱することで ZrB_2 薄膜上に形成された自然酸化膜の除去と表面平坦性の回復が可能であることが確認された。Si 基板上の薄膜が $\text{ZrB}_2(0001)-(2\times 2)$ 構造を示す一方で、サファイア上の薄膜は $\text{ZrB}_2(0001)-(3\times 3)$ 構造を示し、光電子分光の結果から、酸素がこの再構成構造に寄与していることが明らかとなった。

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 2 件)

- ① S. Bera, Y. Sumiyoshi, and Y. Yamada-Takamura, Growth of single-crystalline zirconium diboride thin film on sapphire, J. Appl. Phys. 106, 063531 (1-3), 2009 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ① 高村(山田)由起子, ファビオ ブソロッティ, アントワーン フロランス, サンブナス ベラ, ライナー フリードライン, 単結晶配向二ホウ化ジルコニウム薄膜表面の構造・電子状態解析, 日本金属学会 2010 年春期大会, 2010. 3. 29, つくば
- ② Y. Yamada-Takamura, F. Bussolotti, A. Fleurence, S. Bera, R. Friedlein, Surface electronic structure of single-crystalline zirconium diboride thin films, American Physical Society March Meeting 2010, 2010. 3. 19, Portland, Oregon, USA.
- ③ Y. Yamada-Takamura, Epitaxial diboride thin films for integration with III-nitrides, JAIST-CNSI Workshop 2010, 2010. 1. 19, Nomi, Japan.
- ④ A. Fleurence, W. Zhang, and Y. Yamada-Takamura, STM study of faceted crystals in ZrB_2 thin films grown on Si(111), Symposium on Surface and Nano Science 2010, 2010. 1. 15, Shizukuishi, Japan.
- ⑤ 高村(山田)由起子, サンブナス ベラ, 二ホウ化物薄膜のエピタキシャル成長, 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回) 大会, 2009. 9. 17, 京都
- ⑥ 高村(山田)由起子, サンブナス ベラ,

サファイアを基板とした二ホウ化ジルコニウム薄膜のエピタキシャル成長, 2009年(平成21年)秋季第70回応用物理学会学術講演会, 2009.9.9, 富山

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高村 由起子(山田由起子) (TAKAMURA YUKIKO)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・講師
研究者番号: 90344720

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

SAMBHUNATH BERA (サンブナス ベラ)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・研究員

ANTOINE FLEURENCE (アントワーヌ フロランス)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・研究員

MADHUSMITA KHATUA (モドウスミタ カトウア)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・研究員

張 文勇 (ZHANG WENYONG)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・研究員