

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月13日現在

機関番号：53801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560313

研究課題名（和文） 下地基板の制約を軽減した酸化物結晶薄膜形成技術の研究開発

研究課題名（英文） Development of Oxide Crystal Thin Films Growth Technique for Reducing the Effects of Base Substrate

研究代表者

野毛 悟 (NOGE SATORU)

沼津工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授

研究者番号：10221483

研究成果の概要（和文）：本報告は、 SiO_2 のような非晶質基板上への薄膜単結晶形成方法の研究開発について述べたものである。提案手法は、酸化物結晶薄膜形成時における下地基板への依存性という課題を解決する方法の一つとして有効である。石英等の非晶質基板上に単結晶薄膜の材料を堆積した後、結晶化装置にセットし、熱処理の直前に Ar プラズマによりサンプルと種結晶片の表面をドライエッチングすることによってリフレッシュする。その直後、真空を破ることなくリフレッシュ面同士をコンタクトさせる。コンタクトさせた状態で適度な加圧と熱処理を施すことにより結晶化を促進し、所望の結晶薄膜を得るという画期的な方法である。

研究成果の概要（英文）：We present a method for the growth of oxide single crystal thin films on an amorphous substrate. At the first, we investigated growth of a cerium substituted YIG (Ce:YIG) single crystal film on SiO_2 substrate. This method is consisted of two steps. The first step was the deposition of an amorphous film of $\text{CeY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ on a SiO_2 substrate by RF-magnetron sputtering. The second step was crystallizing the film by raising its temperature to around 600°C in a vacuum or in argon (Ar) gas. A single crystal film of Ce:YIG was obtained after this thermal treatment. For the thermal treatment process to work, a small chip of GGG plate was placed on top of the film. Before contact with each other, the chip, the surfaces of the chip, and amorphous film were refreshed by Ar plasma. The surface refreshing process was decisive for single crystal growth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：薄膜・エピタキシャル・機能性・結晶・成膜技術

1. 研究開始当初の背景

(1) 単結晶薄膜の形成技術は、いわゆるエ

ピタキシャル成長法として、特に半導体分野

では多様な技術が工業的に利用され、極めて高品質な半導体単結晶薄膜が得られる。同様に酸化物単結晶薄膜の形成技術に関しても研究が進められ実用に供している。

(2) 申請者が対象としているような磁気光学の分野でも、ビスマス置換あるいはセリウム置換型の YIG 等で実現されている。しかしながら、いずれの分野でもエピタキシャル成長の際に利用するベース基板あるいはバッファ層に用いる結晶薄膜や材料は所望する結晶と極めて近い格子定数や化学組成を必要とすることは常識と考えられている。このような基板の制約が抑制あるいは排除されれば、比較的良く周知されまた実績のある電子材料でも、新たな機能デバイスのキーマテリアルとなる可能性を秘めている。

(3) 特に情報通信分野のキーテクノロジーはシリコン半導体をベースに構築されてきており、産業的な応用からいえば、ベース基板としてシリコンあるいはシリコン酸化物（シリカ膜あるいはシリカ基板）上に電気信号と光や弾性波との間のインタラクションを発現する機能性単結晶薄膜が形成できる技術の開発は究極の薄膜形成技術の一つの方向であるといえる。特にシリカ (SiO_2) はその優れた安定性、光学特性等から半導体集積回路、光集積回路の形成に不可欠な材料となっており、光通信関連技術の中であって、平面型光集積回路においては主たる構成材料である。

(4) 一方、機能性光学材料、圧電材料として光変調器や弾性表面波デバイス等で使用されるニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等の機能性材料は未だに単結晶薄

膜形成技術が実用化に至っておらず、チョコラスキー法による結晶引き上げによるバルク結晶育成が最も有効な結晶獲得方法である。これらの材料の一部は、サファイア基板に極めて限定された条件下でのみ単結晶薄膜が形成可能であることが以前から知られているが、工業的な実用化には時間を要する状況である。

(5) 一方、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3)、タンタル酸リチウム (LiTaO_3) といった光学あるいは弾性波用に供される単結晶バルク作製技術は実用の域にあるにもかかわらず、その薄膜の形成技術確立は困難である。類似の材料系においては、中川ら（山梨大）がニオブ酸カリウム (KNbO_3) を対象としたスパッタ薄膜形成技術の研究を進めている。

(6) 申請者らの提案する非晶質膜を堆積後に単結晶化処理を行うという着想は見あたらず、本件に関する先行研究は最近まで行われていなかった。しかしながら、2009年3月（第56回応用物理学関係連合講演会）において長谷川ら（東大/KAST）から単結晶を押しつけて配向結晶膜を得る研究の報告があった。対象としているのは LaAlO_3 で技法を『単結晶押し付け法 (Crystalline Imprint Epitaxy)』といい、本申請による開発技術と極めて類似の方法である。手法の着想は我々の方が早い（2003年）ことから、ドライプロセスによる結晶化のノウハウなどは先行していると考えられる上、対象としている材料が異なることなどからも広く本手法に関連する研究が取り上げられることは新技術の開発において重要であると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 申請者は、磁気光学材料の結晶薄膜形成技術の開発研究を進めてきた。従来対象とし

てきたのはセリウム置換 YIG (Ce:YIG) であるが、この結晶薄膜を形成する過程に於いて、先行研究の無いユニークな手法（申請者等が知る限り皆無）を考案し、装置作成や予備検討を経て、本手法の有効性と潜在的な可能性を見いだした。本手法については別途記述するが、RF スパッタリング非晶質膜形成後に結晶化のための熱処理法に工夫を施すことで、シリカ基板上に単結晶薄膜を形成することが可能にする薄膜形成技術である。この手法を申請者らは『クリスタルコンタクトエピタクシー法』（略称：コンタクトエピ法）と名付けた。

(2) 単結晶薄膜を下地基板に影響されることなく形成する技術として研究されている方法の一つに、グラフォエピタキシャル成長法があるが、近年まだ技術の確立には至っていない。

(3) 特に、本手法を LiNbO_3 等に適用することにより、サファイア等の単結晶基板に限定されず、非晶質を含む広範囲な基板上に所望の単結晶薄膜の成長が可能となる。さらに単結晶薄膜の獲得が容易ではなかった材料についても単結晶膜が得られる可能性を秘めている。そのため、技術確立における波及効果ははかり知れないものと考えられる。

3. 研究の方法

(1) 申請者が検討を進めた薄膜形成法は、エピタキシャル成長のように下地となる結晶基板に薄膜材料を下から少しずつ結晶化を図りながら積み上げる方法とは異なる。この成膜方法の特徴の一つは、薄膜形成時の下地基板としてエレクトロニクスにおいて重要かつ不可欠な材料の一

つであり、光集積回路では主たる構成材料として欠くことのできない SiO_2 膜（あるいは石英基板）を想定していることである。 SiO_2 膜に単結晶薄膜を形成する技術が確立できれば、この技術の有効性と広汎な材料へ適応できる可能性を示すこともできる。

(2) 図 1 は磁気光学材料の一つであるイットリウム・鉄・ガーネット($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$:YIG) の Y サイトの一部を Bi や Ce で置換した YIG (Ce₁:YIG) を例とした結晶薄膜形成法の処理をフローチャートで示したものである。結晶化処理は大きく 2 つの処理になっている。以下にその手順について記述する。

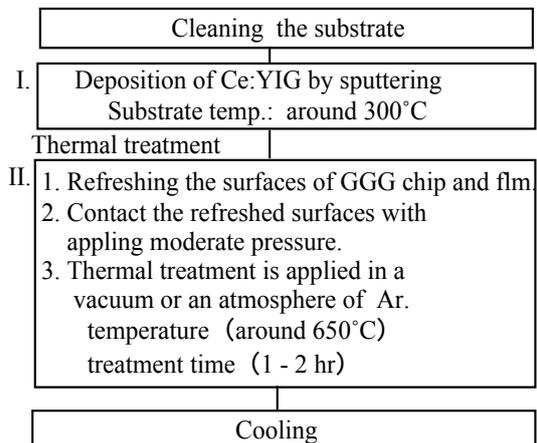


図 1 コンタクトエピ法のフロー

まず、石英等の非晶質基板上に単結晶薄膜の材料である薄膜をスパッタリングにより堆積する。堆積終了時点においては、成膜温度が 300°C と低く、堆積膜はアモルファス状態であり、結晶化していない。

次に、薄膜を堆積した石英基板（サンプル）と通常のエピタキシャル成長時に母基板として使用する単結晶の基板片（Ce₁:YIG の場合は GGG あるいは GCGMZG 等）を結晶化装置にセットする。単結晶基板片は熱処理時の種結晶として使用する。この熱処理の直前に Ar プラズマ

により、サンプルと種結晶片の表面をドライエッチングすることによってリフレッシュし、その直後、真空を破ることなくリフレッシュ面同士をkontaktさせる。kontaktさせた状態で適度な加圧と熱処理を施すことにより結晶化を促進し、所望の結晶薄膜を得る。結晶化の鍵は、kontakt面のリフレッシュと熱処理条件である。

(3) 図2は、本研究助成によって導入したkontaktエピ法によって単結晶薄膜を形成するための結晶化装置の外観である。中央の処理室内にはヒーターが組み込まれており、左側にある温度制御ユニットによって処理温度を制御する。

(4) 処理できる基板サイズは最大1インチ、加熱処理温度は1000°Cまで対応できる仕様となっている。また、種結晶とサンプルのcontact圧は、外部のコンプレッサーからの圧縮空気を減圧調整することにより無段階で調整できる。

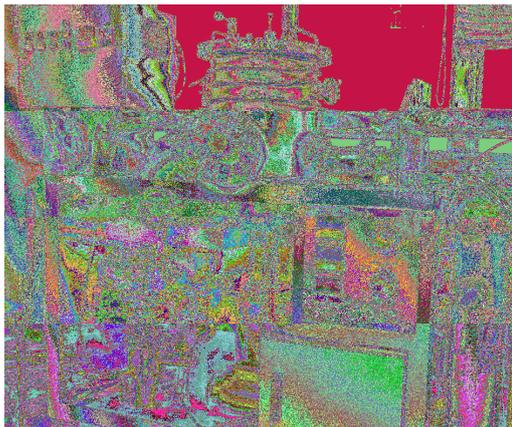


Fig.2 apparatus for the experiment
図2 実験 (kontaktエピ) 装置

処理室内部は、プラズマによる表面のリフレッシュを行う部分と種結晶をkontaktした後、熱処理を施すヒーター部

分から構成されている。

(5) 装置に熱処理を施し結晶薄膜を得ようとするサンプルと種結晶片をセットし、Arプラズマを用いて表面をリフレッシュする。リフレッシュ終了後、プロセスガスを排気し、装置を開放することなくサンプルを種結晶片上へ移動させ、リフレッシュ面同士をkontaktさせる。

(6) 種結晶をkontaktさせた状態のまま、サンプルステージを加熱ヒーター内へ移動（圧縮空気による移動機構）させ、加熱処理を行う。ヒーターによる熱処理のパターン制御は外部コントローラのプログラム制御によって行う。

4. 研究成果

(1) 非晶質基板への単結晶薄膜形成の技術の確立をめざし、熱処理機構部への改良を加え、種結晶片のkontakt部が周辺部よりも高温になるような環境で薄膜形成処理を提案した。

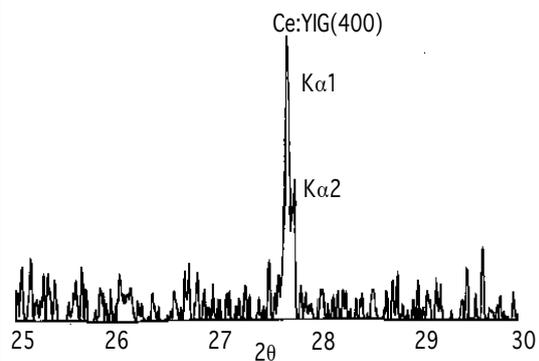


図3 結晶薄膜のXRDパターン

図3はXRDパターンを示した例であるが、良好な結晶薄膜が得られている。

(2) 薄膜ヒーターが有効な手段となる可能性を示した。図4は薄膜ヒーターの使用により、良好な結晶薄膜が得られた結果を示したものである。

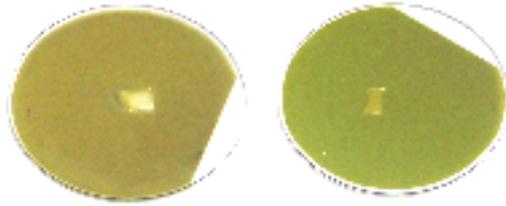


図 4 (a)ヒーター無 (b)ヒーター有

(3) 精密な温度勾配の設定と制御によって、所望の結晶方位面に配向制御された薄膜の成長にも有効な手法であるという結果を得た。

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 4 件)

- ① 野毛 悟, Sn をドーブしたシリカガラス薄膜の可視発光特性、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、Vol. 154、(2010)、pp. 55-60
- ② 野毛 悟, 梅原 猛, 宇野武彦、下地基板の影響を軽減した結晶薄膜の形成法、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、CPM2011-71、(2011)、pp. 73-78
- ③ 野毛 悟, 小西顕太郎、コンタクトエピタキシャル法による酸化物結晶薄膜の形成、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、CPM2012-28、(2012)、pp. 19-22
- ④ 野毛 悟, 小西顕太郎、コンタクトエピタキシャル法による酸化物結晶薄膜の形成、沼津工業高等専門学校研究報告、査読有、第 47 号、(2013)、pp. 381-384

[学会発表] (計 5 件)

- ① 野毛 悟, 宇野武彦、下地基板の影響を軽減した結晶薄膜の形成法、2011 年電子情報通信学会総合大会、2011.03.16、東京都市大学
- ② 野毛 悟, 宇野武彦、下地基板の影響を軽減した酸化物結晶薄膜形成、第 58 回応用物理関連連合講演会、2011.03.24、神奈川工科大学
- ③ 野毛 悟, 梅原 猛, 宇野武彦、下地基板の影響を軽減した酸化物結晶薄膜の形成、2011 年電子情報通信学会ソサエティ大会、2011.09.15、北海道大学
- ④ 野毛 悟、コンタクトエピタキシャル法による結晶薄膜形成 (招待講演)、平成 23 年度応用物学会 北陸・信越支部講演会、2011.08.19、長岡技術科学大

学

- ⑤ 野毛 悟, 小西顕太郎、コンタクトエピタキシャル法による酸化物結晶薄膜の形成、2013 年電子情報通信学会総合大会、2013.03.21、岐阜大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野毛 悟 (NOGE SATORU)

沼津工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授

研究者番号：10221483

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

宇野 武彦 (UNO TAKEHIKO)

神奈川工科大学・工学部・教授

研究者番号：50257408