

原著論文

フラックスエピタキシー法を用いた ScAlMgO₄ 薄膜成長

石井 誉^{1,*}, 松本祐司²

¹株式会社信光社, 247-0007 横浜市栄区小菅ヶ谷 2-4-1

²東京工業大学応用セラミックス研究所, 226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

ScAlMgO₄ Thin Films Growth via Flux-Mediated Epitaxy

Takashi ISHII^{1,*}, Yuji MATSUMOTO²

¹R&D Department, Shinkosha Co., Ltd., 2-4-1 Kosugaya, Sakae-ku, Yokohama 247-0007

²Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503

Received May 3, 2007; E-mail: taka141@shinkosha.com

We applied Flux-Mediated Epitaxy (FME) to the growth of ScAlMgO₄ (SCAM) with a low lattice mismatch to GaN and ZnO. When five kinds of substrates, sapphire (0001), SrTiO₃ (111), YSZ (111), MgO (111) and ZnO (0001) were used, SCAM crystal films were found to grow on all the substrates. The large lattice mismatch to the substrate caused significant stress on the grown SCAM film only on the YSZ substrate, while the stress was reduced for the other substrates. Flux-assisted reactive solid phase epitaxy (FARSPE) was also employed to support industrialization of the SCAM thin film process.

Key Words: Oxide Thin Film, ScAlMgO₄, Flux, Epitaxy, Flux-Mediated Epitaxy

1. 緒言

ScAlMgO₄ (SCAM: 三方晶, $R\bar{3}m$) 単結晶は, GaN (六方晶, $P6_3mc$) などの III-V 族窒化物半導体薄膜や ZnO (六方晶, $P6_3mc$) 薄膜などと格子整合性が非常に良く, 薄膜成膜用基板として検討されている。たとえば, SCAM 基板上に GaN のエピタキシャル膜を作製すると, 現行のサファイア基板を用いた場合と比較し, 結晶性や光学特性において優位性があることが知られている[1]。さらに, SCAM 基板上への ZnO 薄膜のエピタキシャル成長では, 再現性の良い p 型 ZnO 薄膜と ZnO の pn 接合による青色 LED 素子の研究開発について報告され始めている[2]。

これらのことから, 今後 SCAM 基板の量産化と大型化, 低価格化および高品質化が求められることが容易に想像される。しかし SCAM 単結晶は, 構成成分も多く, 融点も 1900 °C[1] と高いこともあって, 単結晶育成が難しく, 量産化, 大型化は困難を極める。さらに SCAM の原料であるスカンジウムが非常に高価であるため, SCAM 基板も高価なものとなっている。そこで別の安価な基板上に SCAM 単結晶薄膜を成長し, これを基板として用いれば低価格化が実現できると考えた。しかし SCAM は構造が複雑なこともあり (Fig.1), 多結晶粉末の合成でさえ容易ではない。ましてや, 従来の非平衡な気相プロセスによる SCAM 薄膜の成長に関する報告は皆無である。そこで, この問題を解決する 1 つのアプローチとして, 我々が提唱してきたフラックス法と気相法とを組み合わせたフラックスエピタキシー (Flux-Mediated Epitaxy: FME) 法[3] によって SCAM 薄膜成長の検討を行った。本稿では, 実用化への取り組みも含めて, SCAM 薄膜成長に関する我々の最近の結果について報告する。

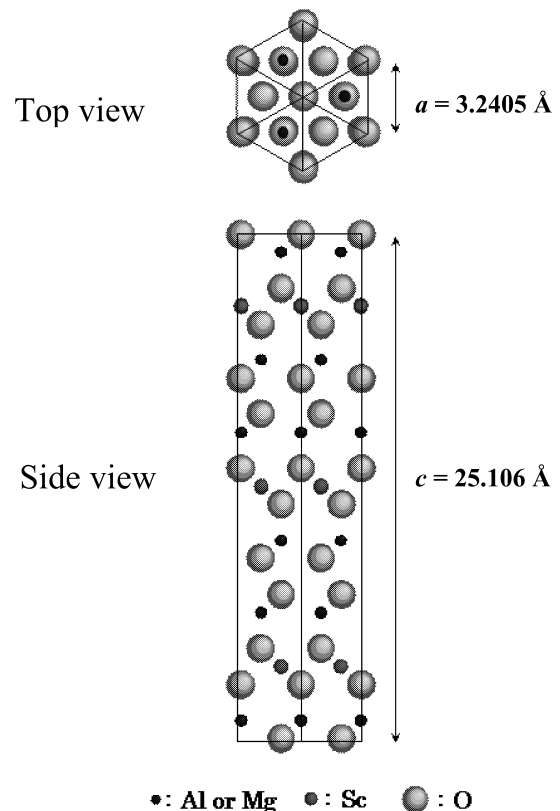


Fig.1 Crystal structure of ScAlMgO₄.

2. フラックスエピタキシー (FME) について

FME 法には目的に合わせて幾通りもの方法が提唱されているが[3-7], ここでは, 本稿で用いた三種類の方法について, それぞれの特徴を紹介する。

2.1 TP 法 (Tri-Phase Method)

TP 法 (Fig.2 (A)) は, 単結晶基板上に堆積させたフラックスを真空中で加熱し, 液化する温度を一定に保ちながら, 液体となったフラックスに気相から薄膜原料(溶質)を供給することによって溶液を過飽和にし, 基板上にエピタキシャル薄膜を連続的に晶出させる方法である。この方法は結晶の成長量(膜厚)と成長速度をナノメートルオーダーで制御できることが特徴である。

2.2 VE 法 (Vacuum Evaporation Method)

VE 法 (Fig.2 (B)) は, フラックスと溶質を所定の割合に混合したターゲットを用いて, 加熱した基板上に同時供給し, 熱せられたフラックスが蒸発することによって溶液が過飽和となり, 基板上にエピタキシャル薄膜を連続的に晶出させる方法である。この方法は TP 法に比べ, フラックスと溶質の比率をより細かく制御できることを特徴とする方法である。

2.3 FARSPE 法 (Flux-Assisted Reactive Solid Phase Epitaxy)

FARSPE 法 (Fig.2 (C)) は, 基板上にフラックスと溶質を所定の割合になるように成膜した後, 熱処理等によりフラックスの蒸発を促したり, 高温よりゆっくりと冷ましたりすることで溶液を過飽和にし, 基板上にエピタキシャル薄膜を晶出させる方法である。成膜は真空蒸着膜やスパッタ膜等でも可能となることから, 大型化・量産化を見据えた方法である。

3. 気相プロセスでの FME による SCAM 薄膜の検討

3.1 Bi₂O₃ ベースのフラックスを用いた FME の効果

Bi₂O₃ ベースのフラックスを用いた効果検証として, TP 法 (Fig.2 (A)) を用いた。フラックスには Bi₂O₃ に CuO を微量添加した Bi-Cu-O 系を使用し, 基板にはサファイア (α -Al₂O₃; 三方晶, *R3c*) (0001) 基板を用いた。成膜方法は PLD 法 (Pulsed Laser Deposition) を用い, 雰囲気は 6 Torr 酸素雰囲気として, 基板温度は 800 °C とした。成膜は, まずフラックスを 1000 nm 堆積し, 続いて SCAM を 400 nm 堆積した。FME 後に成膜面の X 線回折 (XRD: $2\theta/\theta$, CuK α) 測定を行い, 成長した薄膜の同定を行った。

成膜後の XRD 測定結果を Fig.3 に示す。フラックスなしでは SCAM の成長は全く見られないのに対し, 同条件でフラックスを用いたものでは SCAM (0001) 配向の薄膜成長が確認された。このことから Bi₂O₃ ベースのフラックスを用いることで, 通常の気相法では結晶化が非常に困難な SCAM 薄膜成長を促進できることが実験的に示された。しかし得られた

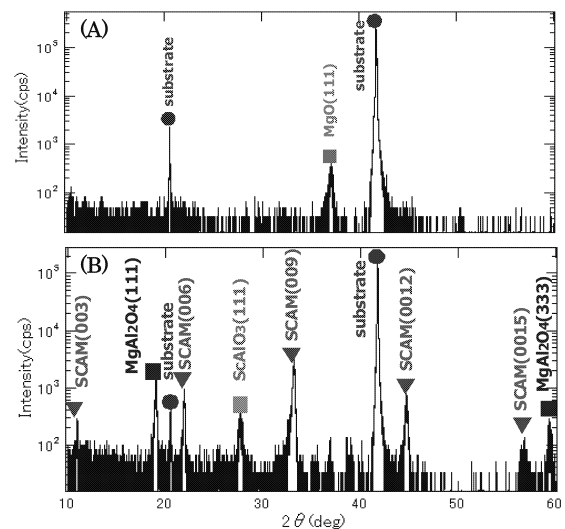


Fig.3 XRD patterns of SCAM films synthesized by conventional PLD method (A) and TP method (B).

薄膜は単一相ではなく, MgAl₂O₄ や ScAlO₃ などの不純物相の発生も見られた。その原因として, フラックスに基板が反応して溶け出していることが考えられた。そこで, 他の酸化物基板を用いた同様の実験を行い, 結果を比較することで不純物の発生原因を探るとともに, SCAM 単一相薄膜の作成を目指した。

3.2 基板材料を変えた FME

基板としてはサファイア (0001) のほかに, SrTiO₃ (立方晶, *Pm3m*) (111), YSZ (Yttria Stabilized Zirconia: 立方晶, *Fm3m*) (111), MgO (立方晶, *Fm3m*) (111), ZnO (0001) を用いた。フラックスには 3-1 項と同様に Bi₂O₃ に CuO を微量添加した Bi-Cu-O 系を使用した。この試みでは基板の溶け出しを最小限に抑えるため, VE 法 (Fig.2 (B)) を選択した。ターゲットはフラックスと SCAM を混合比率「Bi:SCAM = 8:1」となるように酸化物の状態での混合および焼結した。成膜には PLD 法を用い, 雰囲気は 6 Torr 酸素雰囲気として, 基板温度は 800 °C とし, 堆積量は 3500 nm とした。

FME 後の各種基板は, 成膜面の XRD 測定を行い, 成長した薄膜の同定を行った。また, 成長した SCAM の各ピーク位置より d 値を求め, Nelson-Riley 関数を用いて, 成長した SCAM の格子定数 (c 軸長) を求め, 基板材料による比較を行った。

基板材料を変えた FME の結果, 5 種類の基板すべてにおいて SCAM (0001) 配向の薄膜成長が見られた。しかし, 単一相の SCAM 薄膜はいずれの基板においても得られなかった。

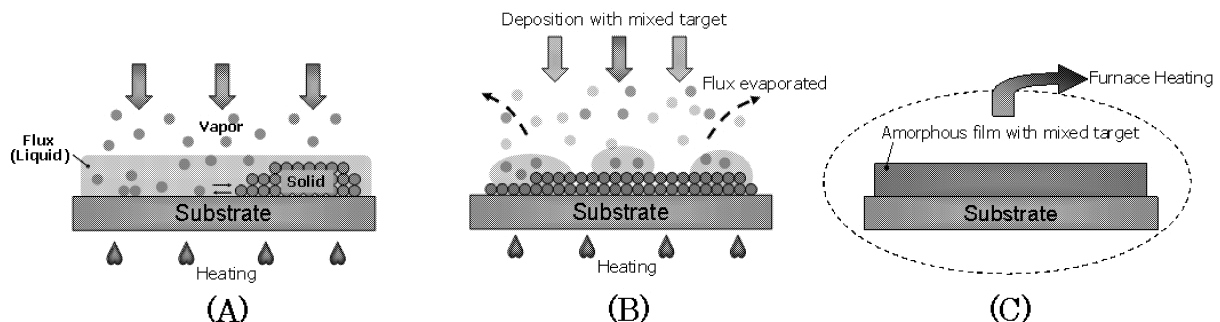


Fig.2 The schematic illustrations of three types of FME. (A) TP method, (B) VE method and (C) FARSPE method.

典型例として SrTiO₃ 基板を使用した場合の XRD 測定結果を Fig.4 に示す。また、上記と同様の条件において、基板として YSZ(111)を用い、フラックスとして Cu を添加しない Bi₂O₃ を用いた FME を行った場合でも同様の結果が得られた。Bi₂O₃ フラックスを用いた VE 法で作成した SCAM 薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を Fig.5 に示す。

サファイアと MgO 基板を用いた場合、MgAl₂O₄(111)のピークが見られた。このことからサファイア(Al₂O₃)と MgO 基板を使用した際には基板がフラックスに溶解出し、Al や Mg の組成が過剰になり、MgAl₂O₄ の成長を促進させたと考えられる。

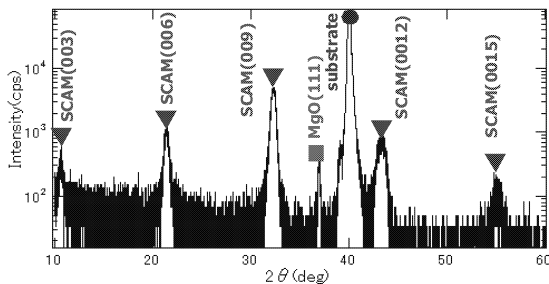


Fig.4 XRD pattern of SCAM film on SrTiO₃(111) substrate synthesized by VE method.

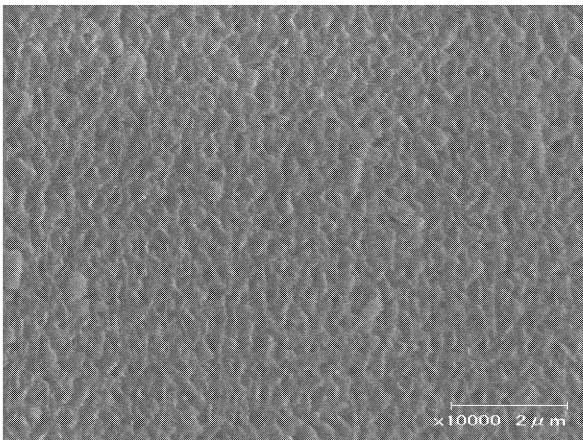


Fig.5 Scanning electron microscope image of SCAM film surface.

また、SrTiO₃ や YSZ 基板を用いた場合、MgO(111)の不純物ピークが観察された。これは堆積された膜の組成が、何らかの原因(たとえばレーザー強度のゆらぎや集光条件[8]など)でターゲットの仕込み組成からズレが生じたことに起因していると考えている。

それぞれの基板上で成長した SCAM 薄膜の格子定数(*c* 軸長)を Fig.6(B) に示す。すべての基板において、SCAM 単結晶の格子定数[1]よりも *c* 軸長が短くなっている傾向が見られ、特に YSZ の場合においては顕著であった。一般的に、薄膜の面内格子定数のほうが基板の格子定数より大きい場合、界面付近の薄膜は面内方向に潰れるようなストレスがかかり、その結果、面直方向の格子定数が長くなることが知られている。薄膜の面内格子定数が基板のそれよりも小さい場合にはその逆の傾向となる[9]。

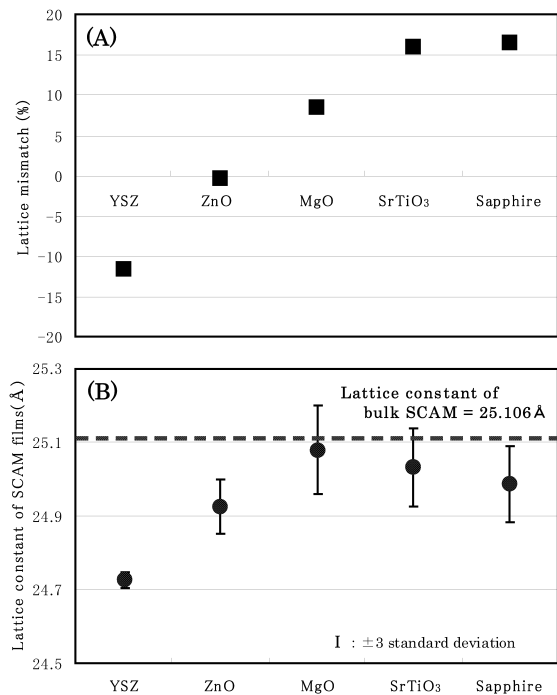


Fig.6 Comparison of (A) lattice mismatch of substrates and (B) lattice constant of SCAM films on the different substrates.

SCAM と今回使用した基板とのミスマッチ (Fig.6(A)) および膜の *c* 軸長 (Fig.6(B)) を見比べると、YSZ を用いた場合には、膜の *c* 軸長が短くなっておりミスマッチに起因するストレスがかかっていることがうかがえる。それに対し、YSZ 以外の基板を用いた場合には、ミスマッチと *c* 軸長との相関があまり見られなかった。

次に、熱膨張に着目してみる。SCAM の面内方向の線膨張係数は各種基板のそれらよりも小さいため、成膜後に温度を下げると SCAM 薄膜には面内方向に潰れ、面直方向に伸びるような応力がかかることが予想される。これは結果とは逆の傾向にあたるため、熱膨張が寄与する応力ではないと理解できる。

これらのことから、YSZ 以外の基板では、何らかの作用により格子ミスマッチが緩和されていることが考えられる。緩和の理由としては、

- ① ミスマッチに起因するストレスを吸収しきれず、膜内にミスフィット転位が導入されたため。
- ② 基板がフラックスや溶質と反応し、基板-薄膜界面に固溶体のようなものを作ったため。

の二つが考えられたが、ミスマッチの絶対値が大きい YSZ 基板だけが違う傾向を示していることから、②の説ではないかと考えている。

4. 固相プロセスでの FME による SCAM 薄膜の検討

我々は、上記のような基礎研究要素の強い気相プロセスの他に、実用化を視野に入れた固相プロセスとして FARSPE 法についても併せて検討を行ってきた。ここではその取り組みについて報告する。

4.1 実用化へのアプローチ

PLD 法は集光させたレーザー光をターゲットに照射し、ターゲット材料をプラームと呼ばれるペーパー状の励起化学種に昇華し、対向する基板上に堆積する方法である[10]。その

ため、大面積に均一な膜を成膜することが困難であり、大型化も難しいと考えられる。そこで、フラックスと目的材料を多結晶や非晶質状に堆積後、熱処理等によってエピタキシャル成長させることができないかと考え、FARSPE法 (Fig.2(C)) を SCAM 薄膜作成に適用することを検討した。この方法が適用できれば、一般的な真空蒸着やスパッタ成膜を用いた SCAM 薄膜の大型化・量産化への期待が高まる。

4.2 FARSPE を用いた SCAM 薄膜作成の検討

フラックスには 3-1 項で述べた Bi-Cu-O 系を用い、基板には YSZ(111)を用いた。成膜法は PLD 法を用い、酸素雰囲気下で、基板温度を室温(約 20 °C)として成膜を行った。今回は PLD 法で成膜しているものの、真空蒸着などと同様、意図的にアモルファス膜になるようにした。成膜は、まずフラックスを 500 nm 堆積し、続いて SCAM を 400 nm 堆積した。成膜後チャンバーより取り出し、電気炉にて、大気中 1200 °C、12 h の熱処理を行った。熱処理後に成膜面の XRD 測定を行い、成長した薄膜の同定を行った。

FARSPE の結果を Fig.7 に示した。フラックスなしの場合には SCAM の成長が全く見られなかったのに対して、フラックスありの場合には SCAM(0001)配向した薄膜が成長していることが確認された。このことから真空蒸着やスパッタ成膜といった、PLD 法以外の方法でも FME を適用できる可能性が示され、SCAM 薄膜の大型化・量産化への足がかりができたと考えている。

5. まとめ

通常の気相法での結晶薄膜成長が困難な SCAM 薄膜において、フラックス法と気相法を組み合わせたフラックスエピ

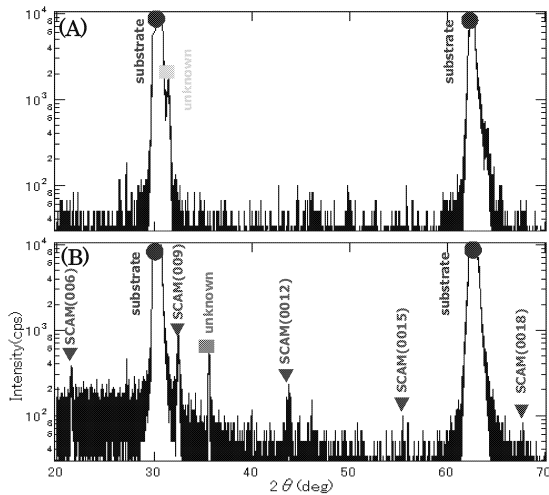


Fig.7 XRD patterns of SCAM films obtained by the conventional RSPE method (A) and the present FARSPE method (B).

タキシー(FME)法を適用し検討を行ったところ、SCAM 結晶薄膜の成長が初めて達成された。続いて、サファイア(0001)、SrTiO₃(111)、YSZ(111)、MgO(111)および ZnO(0001)の基板を用いた FME を行ったところ、すべての基板において SCAM の結晶薄膜成長が確認された。成長した SCAM 薄膜の格子定数(*c* 軸長)を測定した結果、YSZ 基板を用いた場合のみ格子ミスマッチに起因するストレスがかかっており、その他の基板においては、格子ミスマッチが緩和された様な挙動が確認された。

実用化への取り組みとして、FARSPE を用いた SCAM 薄膜作成の検討を行った。その結果、FARSPE においても SCAM の結晶薄膜成長が観察され、大型化・量産化への足がかりを作ることができた。今後は更なる品質改善を図るとともに、実用化への取り組みを進めていきたい。

謝辞

本稿で述べた研究は、鯉沼秀臣(東京大学大学院新領域創成科学研究科)、高橋竜太(現 Norwegian University of Science and Technology)の各氏、および東京工業大学 松本研究室学生との共同研究であり、ここに感謝いたします。

References

- 1) E. S. Hellman, C. D. Brandle, L. F. Schneemeyer, D. Wiesmann, I. Brener, T. Siegrist, G. W. Berkstresser, D. N. E. Buchanan, E. H. Hartford. *MIJ-NSR*, **1996**, *1*, 1.
- 2) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Nature Mater.*, **2004**, *4*, 42.
- 3) Y. Matsumoto, R. Takahashi, H. Koinuma, *J. Cryst. Growth*, **2005**, *275*, 325.
- 4) K. S. Yun, B. D. Choi, Y. Matsumoto, J. H. Song, N. Kanda, T. Itoh, M. Kawasaki, T. Chikyow, P. Ahmet, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 61.
- 5) R. Takahashi, Y. Yonezawa, M. Ohtani, M. Kawasaki, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, Y. Matsumoto, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 485.
- 6) T. Obata, R. Takahashi, I. Ohkubo, M. Oshima, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 191910.
- 7) W. Q. Lu, Y. Yamamoto, V. V. Petrykin, M. Kakihana, H. Koinuma, K. Shibuya, M. Lippmaa, Y. Matsumoto, *Physica C*, **2005**, *422*, 46.
- 8) T. Ohnishi, M. Lippmaa, T. Yamamoto, S. Meguro, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 241919.
- 9) M. Takeda, *Kesshou Seichou no Dinamikusu 3. Epitakisharu Seichou no Mekanizumu*, ed. by K. Nakajima, Kyoritsu-Shuppan, **2002**, p.181 [in Japanese].
- 10) I. Ohkubo, H. Koinuma, *21 Seikiban Hakumaku Sakusei Ouyou Hando Bukku*, ed. by S. Gonda, Enu Thi Esu, **2003**, p.325 [in Japanese].