

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18987

研究課題名(和文) Si 極薄膜における低エネルギープラズマ誘起再配列による結晶構造転換の実験的研究

研究課題名(英文) Experimental Study of Crystal Structure Transformation by Low-Energy Plasma Induced Reconstruction in Si Ultrathin Film

研究代表者

櫻庭 政夫 (Sakuraba, Masao)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号：30271993

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：橋脚構造によって支えられたGe/Si極薄膜/Ge(100)構造形成のために、規則的に配置された開口穴と橋脚構造の形成のためのフォトマスクセット設計・製作とともに、過酸化水素水浸漬によるGeエッチングによるSi(100)極薄膜宙ぶり構造製作プロセスの研究を進めた結果、開口穴の直径が広がっていく様子が観察されたことから、Si極薄膜がエッチングマスクとなってSi下部のGeエッチングが横方向に進行することを確認でき、Si極薄膜宙ぶり構造実現の見通しが得られた。さらに、Si(100)面に特有なダイハイドライド構造が、低エネルギープラズマ照射によってモノハイドライド構造へ変化することを確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンド構造とは異なる“5員環のみで構成されるSi単結晶シート：ペンタシリセン”は特異な物性(例えば、格子振動や剛性)を持つことが予想され、半導体デバイスの高性能化・新機能化のための新材料候補となり、将来有望な新材料探索への新たな一歩を踏み出すことになることと期待できる。また、Si(100)極薄膜における再配列現象によってダイヤモンド構造から非ダイヤモンド構造へと結晶構造転換が行えることを実証することは、表面物性と結晶工学の両面から見て学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：For formation of Ge/Si ultra-thin film/Ge(100) structure supported by pier structure, a photomask set for formation of regularly-arranged aperture holes and pier structure was designed and fabricated, and the fabrication process of the Si(100) ultra-thin film suspended structure by Ge etching by immersion into hydrogen peroxide solution was studied. As a result, it was found that the diameter of the hole was expanding. This indicated that bottom Ge etching in the lateral direction due to the Si ultrathin film proceeded and prospect of realizing the suspended structure of the Si ultrathin film was obtained. Furthermore, it was confirmed that the dihydride structure peculiar to the Si(100) plane was transformed into the monohydride structure by low energy plasma irradiation.

研究分野：半導体工学

キーワード：ペンタシリセン 表面再配列 5員環 ヘテロエピタキシャル薄膜 Si

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

各種半導体デバイス高性能化・新機能化のための新材料開発は重要である。例えば、グラフェンやカーボンナノチューブ、フラーレンのようなありふれた C 原子によって構成される新規材料の特異な物性 (例えば、高いキャリア移動度) はデバイス応用上も大変魅力的である。グラフェンの C 原子を Si 原子に置き換えたシリセンのような新しい 2 次元結晶もまた特異な物性を示すことが期待される。

2. 研究の目的

それではどのようにしたら、非ダイヤモンド構造の新しい単結晶構造を Si ウェハ上に出現させることができるだろうか。本研究課題では、“Si(100)極薄膜における再配列現象によってダイヤモンド構造から非ダイヤモンド構造へと結晶構造転換できる”可能性 (図 1) について実験的に検証する。そして、従来よく知られてきたダイヤモンド構造や完全フラットな単原子層グラフェン (シリセン) 構造とは全く異なる “5 員環のみで構成される Si 単結晶擬似 2 次元シート”、すなわち、“ペンタシリセン”の実現を実験的に検証する。このような実験研究を通して、将来有望な新材料探索への新たな一歩を踏み出すことを目指していくものである。

3. 研究の方法

(1) 二つの橋脚構造によって挟まれた Ge/Si 極薄膜/Ge(100)ヘテロエピタキシャル構造を形成する (図 2 (a))。橋脚構造は、ヘテロエピタキシャル構造に局部的に穴を開け、そこに Si あるいは Si 酸化物を埋め込んで作成する。なお、Si と Ge は格子定数が約 4%程度異なるとともに、熱拡散によってヘテロ界面でミキシングが起こりやすいため、結晶欠陥発生を抑制する手法を採用する必要がある。もちろん(100)面が支配的であるように、ヘテロ界面がある程度フラットであることも重要である。本研究課題では、研究代表者が研究開発してきた基板非加熱下で熱拡散を排除可能な低エネルギー ECR Ar プラズマ CVD によりエピタキシャル成長を行う。格子定数差によって、極薄 Si 薄膜は面内引っ張り歪を内在した状態となるものと考えられる。この引っ張り歪が、後に、ペンタシリセン形成やその電子物性にどのような影響を及ぼすのかという点も重要な研究対象の一つである。

(2) (1) で製作した構造に対して、横方向 Ge エッチングを行い、宙ぶり状態のサブナノメートル (目標 3 原子層) 厚さの水素終端 Si(100)極薄膜を安定的に製作するプロセスを開発する (図 2 (b))。Ge エッチングは、Si や Si 酸化膜を溶かさないう過酸化水素水に浸漬することで容易に実施可能である。さらに、希フッ酸水溶液への浸漬によって、過酸化水素水によって形成された Si 酸化物をエッチングすると同時に、表・裏両面の表面 Si 原子を水素終端してダイハイドライド構造とする。なお、薬液の表面張力や各種衝撃やストレスによって破損する可能性を考慮しながら慎重に実験を進める必要があると考えている。対策として、橋脚構造部の幅や間隔を数ミクロンから数十ミクロン程度に狭くして安定性を確保しながら、アレイ状に多数を高密度に形成することで、分析評価しやすくする方向で検討を進める。

(3) (2) で製作した宙ぶり状態のサブナノメートル (目標 3 原子層) 厚さの水素終端

Si(100)極薄膜に対して、低エネルギー Ar プラズマ照射によって水素脱離を進行させて、表・裏両面での協調的再配列現象を誘発させて (図 2 (c))、ペンタシリセン構造が出現するかどうかを実験的に検証する。ダイヤモンド構造とは異なる原子配列が出現したかどうかを検証する方法としては、反射高速電子回折やラマン散乱分光を用いる。特に、ラマン散乱分光では、Si-Si 結合に起因するラマンシフトピークがどのように変調して見えるかに注目する。これにより、従来よく知られてきたダイヤモンド構造や完全フラットな単原子層グラフェン (シリセン) 構造とは全く異なる “5 員環のみで構成される Si 単結晶擬似 2 次元シート”、すなわち “ペンタシリセン”の実現を実験的に検証できると期待される。なお、大気暴露時の自然酸化や高速電子照射、紫外線照射によって結晶構造が破壊されてしまう可能性も想定しておく必要がある。

4. 研究成果

まず、Ge/Si 極薄膜/Ge(100)構造から橋脚によって支えられた Si 極薄膜宙

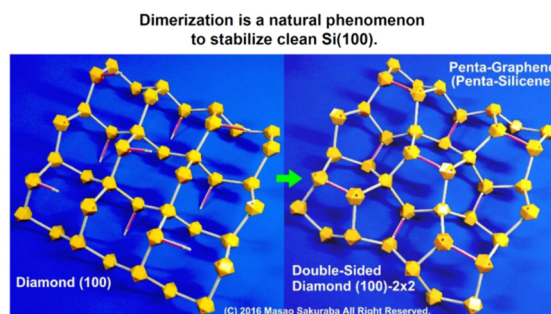


図 1 (左)通常の Si (100)面 3 原子層と(右)表・裏両面での協調的再配列によって出現すると期待されるペンタシリセン(5 員環で埋め尽くされている擬似 2 次元構造)

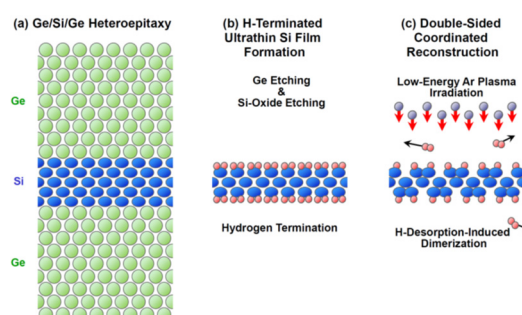
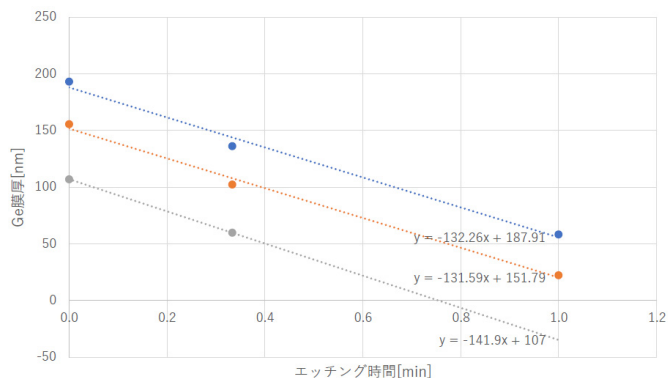
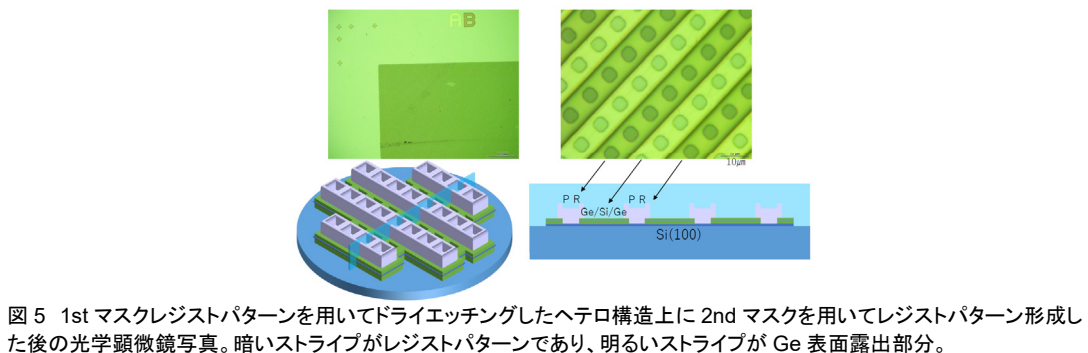
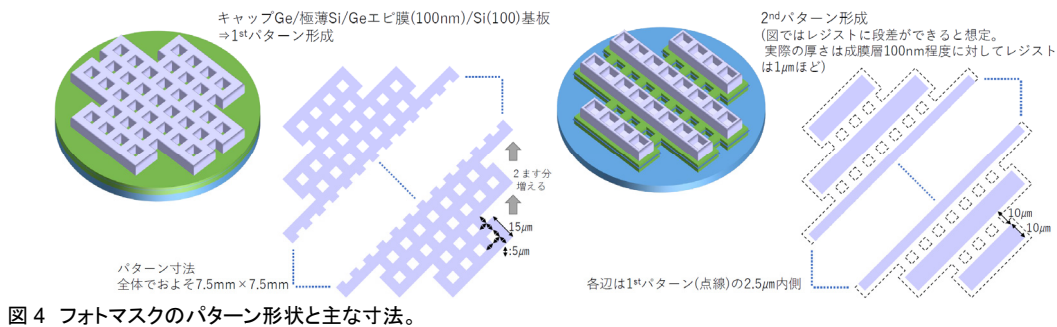
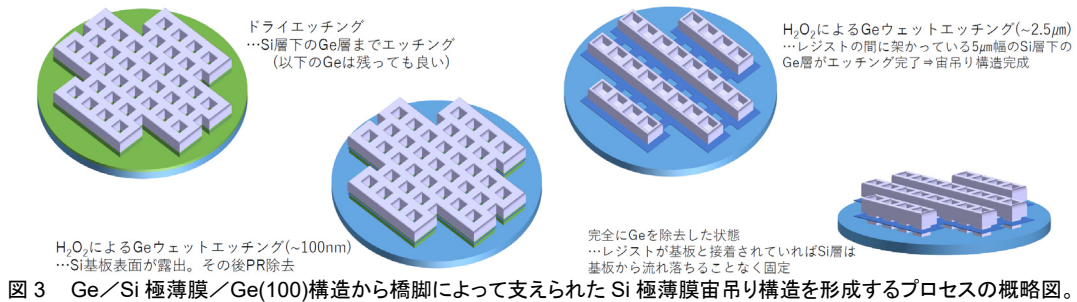


図 2 3 原子層 Si 薄膜形成と表・裏両面での協調的再配列を誘導するためのプロセスの概略

吊り構造を形成するプロセスと必要となるマスクパターンについて検討を行った。その概略図を図3に示す。まず、Ge/Si 極薄膜/Ge(100)構造に深い開口穴をあけるためにドライエッチングを行うこととした。ここで、Ge膜は一部残るようにし、下地のSi基板はエッチングされないように注意することとした。続いて、過酸化水素水に浸漬し、横方向にGeエッチングを行うこととした。過酸化水素水が狭い空隙の奥まできちんと供給されるかどうかが重要であるので、ここでは、Ge膜厚100nm、開口穴間隔5ミクロンとして実験を進めてみることにした。従って、横方向に2.5ミクロン程度エッチングすればほとんどのGeを除去できる計算となる。規則的に配置された開口穴と橋脚構造の形成のためのフォトマスクパターンが図4のようになるように設計・製作した。実際に、レジストパターンを橋脚とした場合の試作結果を図5に示す。開口穴直径5ミクロン、橋脚ストライプ幅10ミクロンのパターンが形成できていることを確認できた。

次に、GeとSiのエッチング条件についても調査を行った。過酸化水素水浸漬によるGe薄膜厚さの変化を図6に示す。フィッティングラインの傾きはエッチングレート2.2~2.4nm/秒であることを示しており、2.5ミクロンのエッチング時間は20分程度と見積もられる。一方、Si



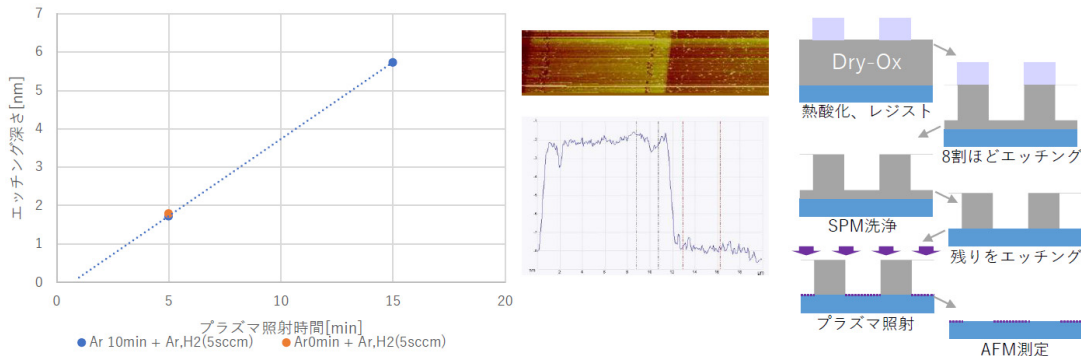


図7 低エネルギーAr プラズマ照射中に微量の水素ガスを混入させた時の Si(100)面のエッチング深さの変化とその測定方法の概略図。フィッティングラインの傾きはエッチングレート 0.4 nm/分であることを示している。

1stパターンのみで横方向エッチングの測定

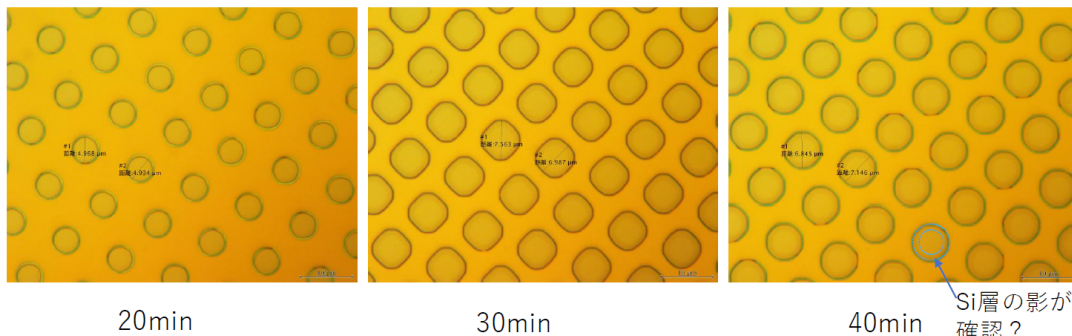


図8 1st マスクレジストパターンを用いてドライエッチングしてから過酸化水素水浸漬した Ge/Si 極薄膜/Ge(100)構造の光学顕微鏡写真。浸漬時間は左から 20 分、30 分、40 分。レジストパターンは除去してある。

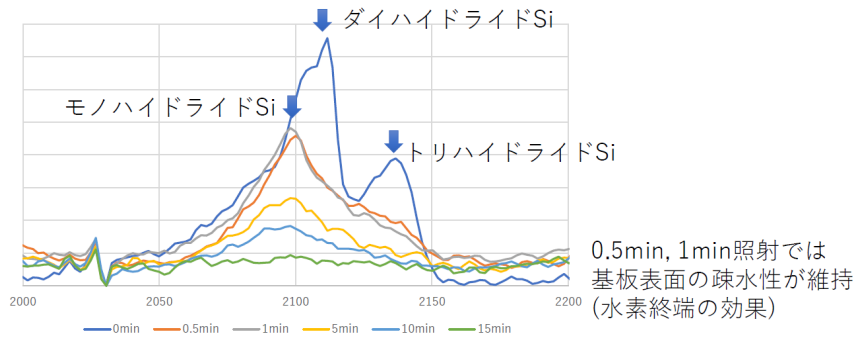


図9 希フッ酸処理 Si(100)の FTIR-ATR スペクトル(Ge プリズム)。横軸は波数、縦軸は吸光度である。低エネルギーAr プラズマ照射時間は 0 分、0.5 分、1 分、5 分、10 分、15 分。

のエッチングに関しては、低エネルギーAr プラズマ照射中に微量の水素ガスを混入させた時の Si(100)面のエッチング深さの変化を図7に示す。フィッティングラインの傾きはエッチングレート 0.4 nm/分である。また、FTIR-ATR による評価結果から、エッチング後の Si 表面にモノハイドライドが支配的な水素末端構造が存在することも確認されたことから、サブナノメートル領域における Si 膜厚制御と水素末端再配列構造への誘導の両面でメリットのある手法となることが期待される。

設計・製作したマスクセットを用いて実際に実験を行った結果を図8に示す。1st マスクレジストパターンを用いてドライエッチングしてから過酸化水素水浸漬した Ge/Si 極薄膜/Ge(100)構造の光学顕微鏡写真であり、浸漬時間は左から 20 分、30 分、40 分である。レジストパターンは除去してある。開口穴の直径が広がっていく様子が観察されることから、Si 極薄膜がエッチングマスクとなって Si 下部の Ge エッチングが横方向に進行していることを確認できた。これにより、Si 極薄膜宙ぶり構造実現の見通しが得られたものと考えられる。ただし、計算上は 20 分程度のエッチング時間でほとんどの Ge が除去できる見通しであったが、実際には 40 分でも Ge が残っている様子が確認された。このことから、エッチングレートのばらつきやエッチング速度低下を引き起こすなんらかの要因があるものと考えられ、構造や寸法の見直しに

ついて、さらに検討が必要かもしれない。

最後に、低エネルギープラズマ照射による Si 表面の水素終端構造制御の可能性を調べた結果について述べる。希フッ酸処理後に低エネルギープラズマ照射を行った Si(100) の FTIR-ATR スペクトルを図 9 に示す。横軸は波数、縦軸は吸光度であり、低エネルギー Ar プラズマ照射時間は 0 分、0.5 分、1 分、5 分、10 分、15 分である。希フッ酸処理 Si(100) 面に特有なダイハイドライド構造が、低エネルギープラズマ照射によってモノハイドライド構造へ変化することがわかる。このことから、低エネルギープラズマ照射が、水素脱離をともなう再配列ダイマー構造を誘発する可能性があると考えられることができる。プラズマのエネルギーは表面近傍の原子の格子振動を励起すると考えられることから、Si 極薄膜宙吊り構造においては、表面と裏面の両方に同じ効果を与えると期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 M. Sakuraba and S. Sato
2. 発表標題 Epitaxy and In-Situ Doping in Low-Energy Plasma CVD Processing for Group-IV Semiconductor Nanoelectronics
3. 学会等名 11th Int. Symp. on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials / 12th Int. Conf. on Plasma-Nano Technology & Science, Nagoya, Japan, Mar. 17-21, 2019, Abs.No.19aC061. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Sakuraba and S. Sato
2. 発表標題 Low-Energy Plasma Enhanced Epitaxy and In-Situ Doping for Group-IV Semiconductor Device Fabrication
3. 学会等名 2019 Collaborative Conf. on Materials Research (CCMR), Gyeonggi Goyang/Seoul, South Korea, June 3-7, 2019, Abs. pp.100-104. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Sakuraba and S. Sato
2. 発表標題 Low-Energy Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and In-Situ Doping for Junction Formation in Group-IV Semiconductor
3. 学会等名 Symp. G03: Semiconductor Process Integration 11, 236th Meeting of the Electrochem. Soc., Atlanta, GA, Oct. 13-17, 2019, Abs.No. G03-1164. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
研究分担者	佐藤 茂雄 (Sato Shigeo) (10282013)	東北大学・電気通信研究所・教授 (11301)	