

機関番号： 31603
 研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2008～2010
 課題番号： 20560024
 研究課題名 (和文) 酸化物薄膜の結晶方位選択エピタキシャル成長の二次元制御の研究
 研究課題名 (英文) Study on two dimensional control of orientation selective epitaxial growth of oxide thin films

研究代表者
 井上 知泰 (INOUE TOMOYASU)
 いわき明星大学・科学技術学部・教授
 研究者番号： 60193596

研究成果の概要 (和文)：

シリコン(100)基板上の二酸化セリウム(CeO₂)薄膜のエピタキシャル成長において、基板表面電位分布制御により成長する結晶面方位を自由に選択可能となる、方位選択エピタキシの研究を進めた。成長する面方位の空間分布を変化させる狙いから、電子ビームを照射する方法を採用し、本研究で導入した吸収電流像モニタを利用して、電子ビーム照射領域の大きさと位置を制御し、同一基板上にCeO₂(100)とCeO₂(110)領域を二次元制御して形成することに成功した。

研究成果の概要 (英文)：

We have studied orientation selective epitaxial (OSE) growth of cerium dioxide (CeO₂) layers on Si(100) substrates, which was enabled by surface potential modification during the growth process. With the aim of two dimensionally controlled OSE, we adopted an electron beam irradiation method. Using absorbed electron current imaging, we controlled the size and position of electron beam irradiated area, which led to the first successful results of the spatially varied growth of CeO₂(100) and (110) regions on Si(100) substrates.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：薄膜・表面界面物性

キーワード：薄膜、方位選択エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化物薄膜をシリコン基板上にエピタキシャル成長させる技術は多くの応用が期待されている。単結晶薄膜研究の重要な因子の一つは成長面方位である。一般に単結晶材料は面方位によって性質が異なるので、利用目的に応じて最適な面方位のエピタキシャル成長技術が求められる。半導体デバイスの分野、特に LSI では今後更なる高速化が必要である。LSI の中心の CMOS では、電

子とホールの移動度はそれぞれ Si(100)面および Si(110)面上で最大となるので、n-チャンネル MOS は Si(100)面に、p-チャンネル MOS は Si(110)面上に製作すると最速動作する。従って、最速 CMOS を構成するためには同一基板内に Si(100)と(110)領域を持つ複合面方位基板技術の確立が重要である。我々は半導体デバイス分野の主体である Si 基板上のエピタキシの中で最も相性の良い二酸化セリウム(CeO₂)のエピタキシャル成長

の研究を行っている。CeO₂は立方晶の絶縁物であり、Si に対する格子定数不整合が-0.35%と非常に小さい。最大の特長は誘電率が 26 と高く、半導体デバイスへの応用が期待される。高温超伝導材料と Si 基板の間のバッファ層としても有効である。

(2) 半導体デバイスでは、Si (100) 基板が多く使われているので Si (100) 基板上的エピタキシャル成長が重要である。長い間 CeO₂ や Y₂O₃ 等は Si (100) 基板上に (110) 方位しか成長しないことが研究者の一般的常識であった。CeO₂ と Si (100) とのエピタキシャル関係は、Si (100) 面上に極薄い CsSi₂ (100) がエピタキシャル成長し、その上に CeO₂ (110) 或は (100) がエピタキシャル成長するというエピタキシャル関係が提案されており、熱力学的考察より CeO₂ (110) が優先的に成長するとされている。しかし、格子整合性からは CeO₂ (100) が成長しないのは不可解であり、我々はその理由が Si (100) 基板と堆積する CeO₂ 分子間の静電的な相互作用によるものと考えた。CeO₂ の (110) 面は中性であるが、(100) 面は Ce 面と O 面が交互に積み重なる構造の極性面である。従って、従来の成長法では中性の Si (100) 基板には中性の CeO₂ (110) 層しか成長しなかったと考えられる。従って、何らかの方法で堆積しようとする CeO₂ (100) 面の極性を遮蔽することができれば CeO₂ (100) / Si (100) 構造の成長が可能な筈である。我々は人為的に CeO₂ (100) か CeO₂ (110) を選んでエピタキシャル成長させる方法を発見し、方位選択エピタキシ (OSE) と名付け、その発展研究を続けている。

2. 研究の目的

本研究では基板バイアス法を更に発展させて、新たに基板表面電位を制御する方法として走査型低速電子ビーム照射による方法を検討した。低速電子ビーム照射領域に負の電位上昇が生じ、異なる表面電位分布の領域を形成することができる。その結果〈100〉核生成領域と〈110〉核生成領域を選択的に形成することができると考えた。即ち、基板面内に 2 種類の面方位のエピタキシャル成長領域を二次元制御して形成し、複合面方位基板を製作する新しい技術の可能性を検討することが研究目的である。

3. 研究の方法

(1) 実験装置：本研究に用いた反応性マグネトロンスパッタ装置の模式図を図 1 に示す。試料表面に軸合わせした、反射型高速電子回折 (RHEED) 装置、酸素ラジカルビーム照射装置および差動排気型電子銃を備えている。反応性スパッタでは酸素ガスも流すので、

フィラメントの酸化による劣化を防ぐために電子銃室を差動排気する必要があり、特注品の電子銃を利用している。ハロゲンランプ加熱により基板加熱した。試料電流測定にはデジタルマルチメータを用いた。

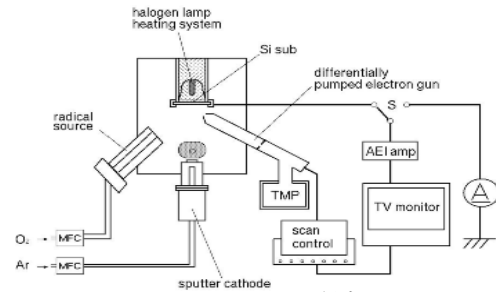


図 1 AEI モニタシステムを付加したスパッタ装置の模式図。

(2) AEI 観察機構の導入：本研究で 2008 年度に吸収電流像 (AEI) 観察システムを導入した。図 1 の右側に示す様に、差動排気式電子銃から発する電子ビームを走査電源で制御し、試料吸収電流をプリアンプで増幅して輝度変調して TV モニタに画像出力する。図 2 は典型的な AEI 像であり、中央の明るい部分が Si 基板、その外側の暗い部分はサンプルホルダである。任意の場所にスポット、ライン、領域スキャンの 3 つのモードで電子ビーム照射しながら製膜することができる。

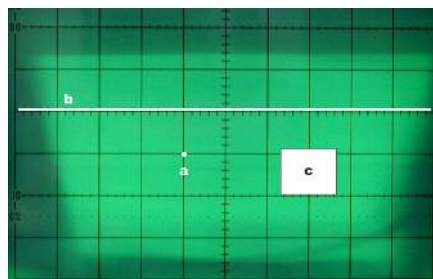


図 2 典型的な吸収電流像 (AEI)。

(3) 実験方法

① 反応性スパッタは製膜時の圧力が高いため、Si 基板を酸化させずに CeO₂ をエピタキシャル成長させることが課題である。そこで、室温で金属 Ce 膜を 1.2 nm 程度堆積させてから、昇温して固相エピタキシで CeSi₂ を形成し、その上に反応性スパッタで CeO₂ を堆積させる 2 段階成長法を開発して解決した。これは CeSi₂ が Si よりも酸化速度が遅いことを利用している。この CeSi₂ 層は反応性スパッタ中に酸化種の内部拡散により、CeSi₂ の Ce は酸化されて CeO₂ となり、Si は還元されて Si 基板に吸収されて消滅する。

② エピタキシャル成長の手順は、まず比抵抗 2 Ω・cm の Si (100) 基板を 52x52 mm² 角にカットした後、H₂O₂+HCl 混液、HF 溶液と超純水を用いて前処理洗浄し、水素終端の清浄

表面を得た。成長膜厚は20~25 nmとした。成膜後のCeO₂膜の結晶性評価は、RHEED、X線回折(XRD)および断面透過型電子顕微鏡観察(XTEM)を用いた。XTEM観察用試料作成には産総研の集束イオンビーム加工装置を利用した。

4. 研究成果

(1) 電子ビームエネルギーの最適化

① 方位選択エピタキシャル成長の二次元制御実験を進めるに当たって、電子ビームエネルギーと反応性スパッタでのガス流量の最適条件を見出すための実験を行った。図3(A)は電子ビーム加速エネルギーと試料電流の関係を示す。青丸プロットはUHV中の測定結果である。10 eVから急激に負電流が増加し、30 eV以上ではほぼ一定値となっている。これは電子銃の特性がそのまま反映したものである。一方、赤丸プロットは0.13 PaのArガス雰囲気中のデータである。10 eVから負電流が増加するところはUHV中と似ているが、35 eVで極値となった後は負電流が減少し、60 eV付近で零となり、それ以上のエネルギーでは正電流となって増加し続けている。電子衝撃によるAr⁺イオン化断面積は60 eV付近で最大となるので、60 eV以上の電子ビームはSi基板表面に達する前に、イオン化エネルギーとして約60 eVを失うために生ずる現象と説明できる。図3(A)中の緑色のハッチングで示した35 eV付近と90 eV付近の2ヶ所のエネルギー領域(両者のSi表面での運動エネルギーは同等)で電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長によりCeO₂(100)/Si(100)が成長する。RHEEDとXRD解析の結果、90 eVの電子ビームを用いた方が結晶性が良いことが分かっているので、実験では90 eVの電子ビームを用いた。図3(B)は90 eV電子ビーム照射時の試料電流の基板バイアスによる変化を示すグラフである。青四角プロット(a)はUHV中の測定データで、正バイアス側ではほぼ一定の~15 μAであるが、負バイアス側では負電流が現象している、これは電子銃の加速電圧特性によるものと考えられる。緑の丸プロット(b)は0.13 PaのArガス雰囲気中のデータで、負バイアス側で急激に増加し~30 μAで飽和している。これは電子衝撃で発生したAr⁺イオンが試料に吸収されるためと考えられる。逆に、正バイアス側では比較的ゆっくりと電流が減少している。これは試料表面付近に漂う二次電子を集めるためである。赤丸プロット(c)は(b)のデータを微分したものである。見易くするために、値を2倍し、正負を逆転してある。このピークの片側の半値幅(HWHM)は負バイアス側で2.2 eV、正バイアス側で4.5 eVである。これらの値はそれぞれ、

Ar⁺イオンと二次電子の平均運動エネルギーと考えられる。Ar⁺イオン成分は35 eV電子ビーム照射の場合には存在しないので、90 eVの電子ビームを用いた方がCeO₂(100)層の結晶性が良いのはAr⁺イオンの効果によるものと推察される。

② 図4(A)は90 eV付近の照射電子エネルギーと電子ビーム誘起エピタキシャル成長した

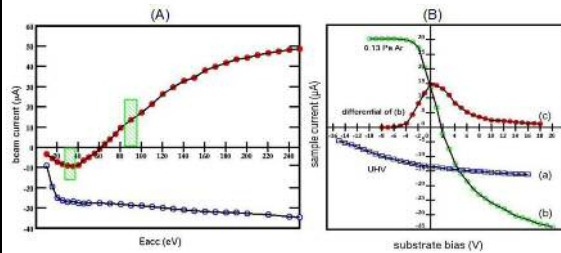


図3 (A): 電子加速エネルギーと試料電流の関係. (B): 90 eV電子ビーム照射時の試料電流の基板バイアスによる変化.

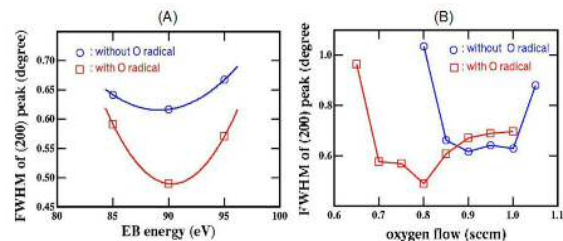


図4 (A): 90 eV付近の照射電子エネルギーとエピタキシャル成長したCeO₂(100)層のXRD(200)ピーク半値幅の関係. (B): 酸素流量とXRD(200)ピーク半値幅の関係. 両者ともパラメータは酸素ラジカルビーム使用の有無. CeO₂(100)層のXRD(200)ピーク半値幅の関係を表す. パラメータは酸素ラジカルビーム使用の有無である. 何れの場合も90 eVでFWHMが最小値となっており、最適加速エネルギーは90 eVであることが分った。また、酸素ラジカルビームの照射より結晶性が格段に改善されることが分った。

(2) スパッタガス流量の最適化

エピタキシャル成長中のSi表面への電子ビーム照射は表面電位変調効果だけでなく、酸化促進効果もある。従って、最適ガス流量は従来の基板バイアス印加法でのそれとは異なることが予想された。そこで酸素流量を変化させて最適値を求めるためのシステマティックな実験を行った。図4(B)は反応性スパッタ時の酸素ガス流量とエピタキシャルCeO₂(100)層のXRD(200)ピークの半値幅の関係を表す。青丸プロットは単なる酸素ガス導入による反応性スパッタの結果で、最適酸素流量は0.85~1.0 sccmの範囲であることが分る。赤四角プロットは酸素ラジカルビーム照射を利用した場合を示し、最適酸素流量は0.70~0.85 sccmの範囲であり、

最適流量が 0.15 sccm 程度低下することが分かった。また、酸素ラジカル利用の方が XRD (200) ピーク半値幅が小さいので結晶性もかなり改善されることが分かった。従って、最適条件は酸素ラジカルを利用し、酸素流量が 0.8 sccm であることが分かった

(3) 断面 TEM による結晶評価

図 5 は典型的な XTEM 写真である。左図は本研究で得られた、電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長による試料の観察結果を示す。図中に示す様に $\text{CeO}_2(100)/\text{Si}(100)$ 界面に 2 重の非晶質層がある。両者とも亜酸化物層であり、明るい Si 基板側のは SiO_x 、その上部の暗い層は CeO_x 層である。それらの厚さはそれぞれ 2.1 および 1.4 nm である。このような非晶質層は、他の成長法による研究でも多く報告されている。いずれの場合でも、成長中の酸素量の過不足が原因と思われる。比較のために、図 5 の右図に基板バイアス法により、最適成長条件下で製作した試料の観察結果を示す。この結果には界面非晶質層は全く見られず、理想的な界面構造が得られている。本研究の電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長による結果では非晶質層の無い観察結果は得られなかった。これはエピタキシャル成長中の電子ビーム照射による酸化反応促進効果によるものと推察している。今後に残された研究課題として残された。印加するプラズマ電力、Ar ガス流量と酸素ガス流量のバランス、ラジカル源の動作条件等の成長パラメータと CeO_2/Si 界面状態の相関等についての詳細な研究が必要である。

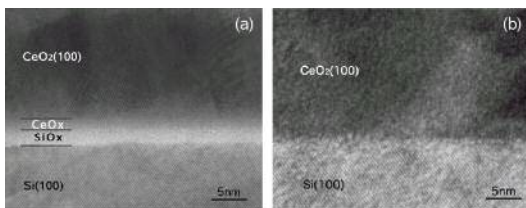


図 5 $\text{CeO}_2(100)/\text{Si}(100)$ の XTEM 像。左は電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長試料。右は基板バイアス法による試料。

(4) 方位選択エピタキシの二次元制御

① 電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長の最適条件を用いて本研究の目的である成長方位の二次元制御の実験を行った。AEI をモニタして、四角形の領域に 90 eV 電子ビームを照射しながら CeO_2 層のエピタキシャル成長を行った。図 6 の左図は電子ビーム照射領域の位置を示す模式図である。52x52 mm² 角の試料の中央の朱色の 13x13 mm² の領域がエピタキシャル成長中に電子ビーム照射された部分である。図 6 の右図はその中央の点 (a) とその外周部 (b) 点で観測した

RHEED パターンである。RHEED パターン (a) は $\langle 110 \rangle$ 入射の $\text{CeO}_2(100)$ パターン、(b) は $\langle 100 \rangle$ 入射の $\text{CeO}_2(110)$ パターンであるので、中央部は $\text{CeO}_2(100)$ 、周辺部は $\text{CeO}_2(110)$ が成長していることが分る。

② この結果から、電子ビームを短形領域ス

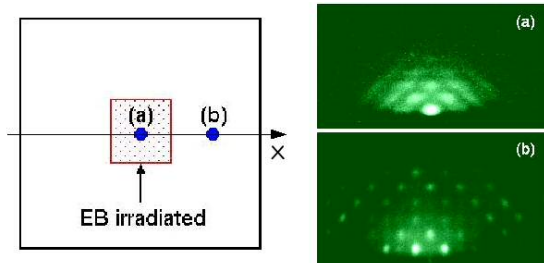


図 6 電子ビーム照射領域の位置を示す模式図と (a), (b) 点で測定した RHEED パターン。

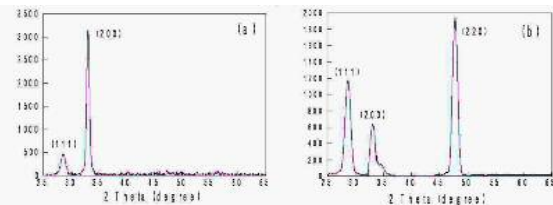


図 7 (a), (b) 点で測定した XRD スペクトル。キャンしながら反応性スパッタすることにより、同一の Si (100) 基板面内に 2 次元制御された方位選択エピタキシが可能であることを実証できた。図 7 は図 6 の (a), (b) 点で測定した θ - 2θ XRD スペクトルである。(a) では 33° 付近の $\text{CeO}_2(200)$ のピークが大きく、 $\text{CeO}_2(220)$ のピークは見られないので、 $\text{CeO}_2(100)$ 方位に成長している事が明瞭である。一方、(b) の主成分は (220) であるので $\text{CeO}_2(110)$ が成長していることが分る。しかし (200)、(111) 成分も相当程度含まれており、結晶性を改善する必要がある。

③ 図 8 は図 6 の x 軸上の結晶方位分布を詳細に測定した結果である。試料の中心を x 軸の原点とした。黄色のハッチングで示した $x = -6.5 \sim 6.5$ mm の範囲が電子ビーム照射域であり、そこでは (200) 成分のみである事が分かる。 $x \sim 10$ mm 以上の領域では、徐々に (220) 成分が増加し、逆に (200) 成分は減少している。 $x = 20$ mm 以上の領域ではほぼ (220) 成分のみとなっている。中央の (100) 領域と外周部の (110) 領域の間は、(100) と (110) の両成分を含んだ遷移領域であり、照射電子ビームの拡がりに基づいて形成されたものと考えられる。遷移領域を図 8 の中央部のハッチングで示した。ここではハッチング領域を (200) と (220) ピークの強度分布の半値の x 座標の間の距離で定義した。この遷移領域の幅は約 6.3 mm であった。エピタキシャル成長中に照射した電子ビーム径は約 3 mm であることから方位分布に拡がりがあるこ

とは当然であるが、予想よりも大きな値であった。遷移領域幅が大きな値となったもう1つの原因は、利用したXRD装置のX線ビームの試料表面上に投影される径が入射角により変化するが、(200)ピークに対して1.46 mm、(220)ピークに対して1.09 mm程度の大きさであることにも起因している。それを考慮すると、本来の分布はもう少しシ

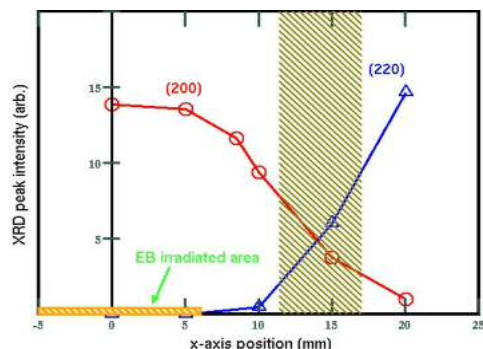


図8 XRDピーク強度のx軸方向分布. 中央のハッチング部は遷移領域を示す.

ャープであると思われるが、今後この遷移領域幅を大幅に縮小することが必要である。例えば、電子銃を改良して電子ビーム径を微細化することによる変化や、Si基板の比抵抗による遷移領域幅の変化を詳しく調べること等が挙げられる。

(6) 本研究の成果は次の5項に纏められる。

- ① 電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長による $\text{CeO}_2(100)/\text{Si}(100)$ 形成のための電子加速エネルギー最適値を決定した。
- ② 同様にスパッタガス流量を最適化した。
- ③ AEI 観察システムを導入し、電子ビーム照射領域の位置と大きさを制御できた。
- ④ 計画通りに電子ビーム照射領域とその外周部で、それぞれ(100)と(110)面方位の CeO_2 膜の形成に初めて成功した。
- ⑤ (100)領域と(110)領域の間に両方位成分の混在した遷移領域の存在が判明した。

(7) この研究成果を基に複合面方位基板形成技術への発展研究が必要であり、遷移領域幅の減少が大きな課題である。この手法が他の材料での方位選択エピタキシャル成長にも応用され、多様な発展に継がることを期待している。例えば初めに述べた様に複合面方位基板技術による超高速 CMOS デバイスの実現や、高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ が $\text{CeO}_2(110)$ および $\text{CeO}_2(100)$ 上にそれぞれ a 軸および c 軸配向膜が成長することを利用した新超伝導デバイスも期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- ① T. Inoue, N. Igarashi, Y. Kanno and S. Shida, Two Dimensional Control of Electron Beam

Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of (100) and (110) CeO_2 Regions on Si(100) Substrates, Thin Solid Films, 査読有, 2011, .

- ② T. Inoue, H. Ohtake, J. Otani and S. Shida, Spatially Varied Orientation Selective Epitaxial Growth of (100) and (110) CeO_2 Layers on Si(100) Substrates using Absorbed Electron Imaging System, いわき明星大学科学技術学部研究紀要, 査読無, **24**, 2011, 1-6.
- ③ T. Inoue and S. Shida, Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of $\text{CeO}_2(100)/\text{Si}(100)$ Structures using Absorption Electron Imaging System, Electrochem. Soc. Trans., 査読有, **25**, 2009, 187-197.
- ④ T. Inoue, H. Ohtake, J. Otani and S. Shida, Optimization of Growth Parameters in Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of $\text{CeO}_2(100)/\text{Si}(100)$ Structures, J. Electrochem. Soc., 査読有, **155**, 2008, G237-G240.
- ⑤ T. Inoue, H. Ohtake, J. Otani and S. Shida, Optimization of Growth Parameters in Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of $\text{CeO}_2(100)$ Layers on Si(100)/Si(100) Structures, Electrochem. Soc. Trans., 査読有, **13**, 2008, 341-351.
- ⑥ T. Inoue, Y. Nakata and S. Shida, Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of $\text{CeO}_2(100)$ Layers on Si(100) Substrates by Reactive Magnetron Sputtering, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, **100**, 2008, 082014.

[学会発表] (計9件)

- ① 井上知泰、信田重成, Si(100) 基板上的複合面方位 CeO_2 層の形成, 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011年3月26日, 神奈川工科大学.
- ② 井上知泰、信田重成, 電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長によるSi(100) 基板上的複合面方位 CeO_2 層の形成 II, 第71回応用物理学学術講演会, 2010年9月15日, 長崎大学.
- ③ T. Inoue, N. Igarashi, Y. Kanno and S. Shida, Two Dimensional Control of Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of (100) and (110) CeO_2 Regions on Si(100) Substrates, European Mat. Res. Soc. 2010 Spring Meeting, 2010年6月8日, Strasbourg, France.
- ④ 井上知泰、五十嵐永将、菅野雄樹、信田重成, 電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長によるSi(100) 基板上的複合面方位 CeO_2 層の形成, 第57回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月19日, 東海大学.
- ⑤ T. Inoue and S. Shida, Effect of Electron

Incidence in Epitaxial Growth of $\text{CeO}_2(100)$ Layers on Si(100) Substrates, 216th Electrochem. Soc. Meeting, 2009年10月5日, Vienna, Austria.

- ⑥ 井上知泰、信田重成、電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長へのAEI観察の応用II、第70回応用物理学学術講演会、2009年9月9日、富山大学.
- ⑦ 井上知泰、大竹秀幸、大谷純一郎、信田重成、電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長へのAEI観察の応用、第56回応用物理学関係連合講演会、2009年4月1日、筑波大学.
- ⑧ 井上知泰、信田重成、電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル $\text{CeO}_2(100)/\text{Si}(100)$ 構造の成長条件最適化 II、第69回応用物理学学術講演会、2008年9月2日、中部大学.
- ⑨ T. Inoue, H. Ohtake, J. Otani and S. Shida, Optimization of Growth Parameters in Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of $\text{CeO}_2(100)$ Layers on Si(100)/Si(100) Structures, 213th Electrochem. Soc. Meeting, 2008年5月20日, Phoenix, AZ USA.

[図書] (計2件)

- ① T. Inoue and T. Chikyow, Transworld Research Network, Trivandrum, Kelara, India, "Oxide Thin Film Technology", 2010, 全174頁.
- ② T. Inoue, Nova Science Publishers Inc., New York, "Orientation Selectivity Control by Surface Potential Modification in Oxide Thin Film Epitaxial Growth", 2009, 197-230.

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

①名称：半導体装置及びその製造方法

発明者：水島一郎、井上知泰

権利者：(株) 東芝

種類：特許

番号：特開 2008-160086

出願年月日：平成19年11月22日

国内外の別：国内

②名称：Semiconductor device and manufacturing method thereof

発明者：Ichiro Mizushima, Tomoyasu Inoue

権利者：Toshiba Corp.

種類：特許

番号：2008 APG045416 USA-A

出願年月日：平成20年1月10日

国内外の別：外国

③名称：半導体装置及びその製造方法

発明者：水島一郎、井上知泰

権利者：(株) 東芝

種類：特許

番号：特開 2008-160086

出願年月日：平成18年11月30日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.iwakimu.ac.jp/research/kaken>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 知泰 (INOUE TOMOYASU)

いわき明星大学・科学技術学部・教授

研究者番号：60193596