

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760027

研究課題名（和文） 遷移金属極薄膜直下におけるシリコン酸化促進反応の解析

研究課題名（英文） Analysis of promoted oxidation reaction just below ultrathin films of transition metals grown on Si surfaces

研究代表者

大野 真也 (OHNO SHINYA)

横浜国立大学・工学研究院・特別研究教員

研究者番号：00377095

研究成果の概要（和文）：チタン吸着シリコン表面に室温で酸素分子を曝露するとシリコン基板での酸化反応が促進されることが分かった。この過程を解明するため、酸化層の厚さと酸化膜の組成に着目した。光電子分光法を用いて酸化層の厚みを定量化する場合には、平均自由行程が大きくなる光子エネルギーで測定を行うことが望ましい。組成の解析においては、注意が必要であることが分かった。この知見は、酸化シリコン表面上にチタンを吸着させた場合の解析によって得られた。

研究成果の概要（英文）：We found that promoted oxidation reaction occurs on titanium-covered silicon surfaces by oxygen exposure at room temperature. We investigated thickness and composition of the oxide layer in order to clarify this process. In the case of evaluation of the oxide thickness by photoelectron spectroscopy, it is desirable to use photon energies with large mean free path. We found that cautious analysis should be performed in order to evaluate the oxide composition. This viewpoint was obtained based on the analysis of titanium adsorption on oxidized silicon surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：表面物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：シリコン、光電子分光、酸化反応、遷移金属

1. 研究開始当初の背景

現在、遷移金属酸化物を用いたゲート絶縁膜が広く利用されているが、シリコン基板とどの様に相互作用して極薄酸化膜が形成されるのかは十分に明らかにされていなかった。そこで、本研究では、遷移金属による酸化促進反応のメカニズムを解明することを目標として研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、シリコン基板上で遷移金属酸化物が形成を光電子分光を用いて解析した。シリコン、遷移金属、酸素の内殻状態の推移

を高分解能の光電子分光測定によって詳細に定量化することを目的として実験を行った。

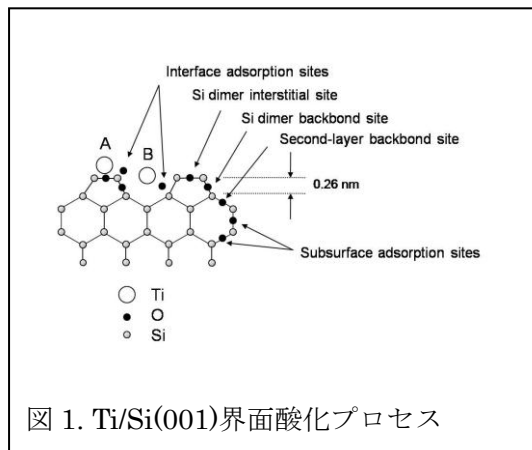
3. 研究の方法

超高真空中でシリコン基板を清浄化し、チタン原子を吸着後に酸素曝露を行った(プロセス1)。また、この逆の手順でシリコン酸化膜を形成した表面上にチタン原子を吸着させた試料を作製した(プロセス2)。手法としては、主に高輝度放射光を利用した高分解能の光電子分光を活用した。

4. 研究成果

遷移金属による酸化促進反応については、これまでも多くの研究がなされてきている。だが、シリコン酸化膜と遷移金属との相互作用についての報告はそれほど多くはない。本研究の特色は、後者の解析(プロセス2)を通して前者の解析(プロセス1)の見直しを図ったことである。

重要な点は、化学シフトによる組成の見積もりに注意が必要であることを指摘した点である。Si 2p 状態の酸化状態の解析では、シリコン原子の周囲に1~4 までの酸素が吸着した状態(Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+})の頻度を定量化するのが通例である。酸素や遷移金属の内殻状態の変化を解析した結果、この化学シフトが電荷移動による見かけ上のものである可能性が高いことを突き止めた。この知見を確立させるまでには至らなかったが、量子化学計算などを援用することでさらに精密な知見を得ることができると考えている。



以下に研究の経緯と内容の詳細を述べる。本研究の開始の時点において、シリコン基板上に数原子層程度のチタン薄膜を作製し室温で酸素曝露することにより、チタン薄膜直下のシリコン基板での酸化反応が促進されることを報告している[S. Ohno *et al.*, J. Phys. :Condens. Matter 23 (2011) 305001 (1-8).]. この論文において解明された事項は次の通りである。(1)室温の酸化によって、高酸化状態(Si^{3+} , Si^{4+})が形成される。(2)シリコン酸化膜の厚みを解析すると、約1 nm程度となる。この様な、効率的な酸化反応は金属を蒸着しないシリコン清浄表面の場合には基板温度を高温にしかつ高い酸素分圧下で酸化しないかぎり実現できない。図1は、Ti/Si(001)界面酸化プロセスの模式図である。酸化層の厚みが約1nm程度となることは、チタンとシリコン原子の接合界面だけでなくシリコン基板内部においても酸化が進行していることを示している。この過程の要因としては、チタン薄膜を通過した酸素イオン(O^- , O^{2-})が関与している可能性があるがその実態は捉えられていない。また、高酸化

状態(Si^{3+} , Si^{4+})が支配的に形成されることについても室温で生じる非熱的なプロセスによって何故このような結果となるのかについては疑問が持たれていた。

この問題を直接的に解決するためには、反応中の酸素原子の挙動を実時間で計測すれば良いといえるがピコ秒~フェムト秒の時間スケールであるため通常の光電子分光の測定では観測することは不可能である。そこで本研究では、これとは逆の過程、すなわちシリコン酸化膜上にチタン原子を蒸着する過程を調べることで何らかの手掛りを得ることを模索した。

その結果、チタン原子の蒸着によってチタンとシリコン酸化膜の接合界面において高酸化状態(Si^{3+} , Si^{4+})が形成されることが分かった。さらに、シリコン基板内部での酸化反応も考慮するため、平均自由行程の大きい測定条件を選び測定を行った。その結果、酸素原子が存在し得る領域全体を測定した場合でも、やはり高酸化状態(Si^{3+} , Si^{4+})の形成を示す測定結果が得られた。

ここで、次の問題が浮上した。すなわち、高酸化状態の形成の要因は酸素原子の吸着位置が変化したことによるのか、それともチタン原子の吸着によって電荷移動が起こり見かけ上高酸化状態が形成されているのかということである。ここでは、前者を原子移動説、後者を電荷移動説と呼ぶことにする。

シリコン酸化膜上にチタン原子を蒸着した場合の化学シフトの様子について説明する。チタンの内殻については化学シフトは観測されなかった。他方、シリコンの側には正の電荷移動、酸素の側では負の電荷移動が起こることが分かった。従って、チタン原子そのものについて電荷移動が起こっていないにも関わらず、シリコンと酸素間の電荷移動を媒介する役割を担っていると解釈できる。この結果は、全電荷量が一定に保たれることと矛盾しない。

即ち、酸素原子の移動を伴わない電荷移動の枠組みだけで高酸化状態(Si^{3+} , Si^{4+})の形成を説明できることを示している。しかしながら、酸素原子の移動が起こっていないことを確実に示す結果とは言い切れない。それでは、酸素原子の移動が無いことを実証するにはどのような実験的な手段を講じる必要があるのだろうか。

本研究を終了する現段階において、この点について、まだ明確な方針や手段を得るには至っていない。しかしながら、これまでに得られた諸結果により、どの様な解析の手法が必要であるのかについて一定の示唆が与えられたと考える。

まず、酸素の吸着サイトを特定した酸素吸着量の定量化は清浄表面の酸化反応についてもまだ確立されていない。光電子分光によ

る酸化状態の解析によって、周囲に 1~4 までの酸素が吸着した状態 (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+}) の頻度を定量化することができるが、どのシリコン原子間のサイトに酸素が吸着したのかは特定できない。

光電子分光では、例えば光電子回折の効果を利用することで原子位置の情報を得ることができる。またこの他にも、ボンドの切断や生成に着目した分光研究の報告もなされている。しかしながら、これらはいずれも酸素の吸着サイトを特定した酸素吸着量の定量化という点で確立された手法とはみなされていない。この様に、吸着サイトを特定した酸素吸着量の定量化が困難であるという状況のもとでは、遷移金属の吸着によって酸素吸着位置の変化が起きたか否かを明確に判定した定量化することは容易でない。

従って、本研究においてこの問題に明確な決着がつけられなかったことはやむを得ないと判断している。本研究では、シリコン、酸素、遷移金属の内殻の化学シフトの変化から電荷移動説を示唆する有力な結果を得たといえる。

この問題を攻略するためには、原子レベルでの構造解析の手法を適用することが不可欠と思われる。例えば、酸素の原子位置が相対的に Ti/Si 界面側へと動いたのか、または Si 基板内部側へと動いたのかという表面法線方向の位置関係を知るだけでもモデルの構築には有用である。光電子分光による解析では、仕事関数やバンドベンディングの変化から吸着位置の変化を類推するというも行われている。この様に、原子の吸着位置の相対的な変化についての情報を得ることは一つのアプローチである。

本研究期間内には、チタンと比較するために銀の場合の実験を開始した。上に述べたことから容易に類推できるように、元素を変えたとしても原子移動説と電荷移動説との間で明確な決着をつけることは難しいと予想される。しかしながら、高酸化状態 (Si^{3+} , Si^{4+}) の形成や厚い酸化膜の形成などの酸化促進反応が元素毎にどのように違うのかを解明することは応用上も興味深い問題といえる。

また、シリコン酸化膜への金属蒸着という単純な手法によってこれまでの知見を反省し見直す手掛りが得られたことに鑑みると、元素間の比較を行うことから上記の問題についても新たな手掛りが得られることが期待できる。

これまでに行った実験では、銀の場合には顕著なシリコン酸化状態の変化は観測できていない。また、鉄の場合には逆に還元反応が起こって高酸化状態から低酸化状態への変化が起きているとの報告もある。ただし、実験条件が我々のものとは異なっているため、元素の個性の差がこの違いの主な要因で

あるのかどうかについてより注意深い考察が必要と考えている。この様に、元素ごとの反応性を検討していくことは工業的に有用な極薄酸化層の形成条件を明らかにするために重要な研究と位置づけられる。即ち、他の多くの元素についても系統的な解析を行って、高(低)酸化状態の形成が促進される条件を明らかにすることは有意義な課題設定と思われる。

また、本研究では初期酸化反応のプロセスに関心があったため単原子層~数原子層のシリコン酸化膜を対象としたが、より厚いシリコン酸化膜上での金属との反応を調べることは応用的な観点においても重要な課題設定と考えている。

この方向の研究において、シリコン、酸素、遷移金属全ての内殻における化学シフト変化の相互関係から反応の描像を構築することは有用なアプローチといえる。このような研究はこれまでも行われているが、原子移動説と電荷移動説といった明確な対立関係の構図で問題を捉えた研究の報告は見当たらない。

従って、本研究における原子レベルでの反応素過程の研究が契機となり、より実用に近い段階での極薄酸化膜形成の研究においてもより発展的な研究が展開できると期待される。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

① 大野真也, 安部壮祐, 高橋和敏, 鎌田雅夫, 田中正俊
シリコン酸化状態へのチタン吸着効果の解析
真空に関する連合講演会, 甲南大学ポートアイランドキャンパス
2012 年 11 月 14-16 日

② 大野真也, 安部壮祐, 高橋和敏, 鎌田雅夫, 田中正俊
Ti 吸着による Si (001) 表面酸化促進反応の解析
第 73 回応用物理学会学術講演会
愛媛大学城北地区/松山大学文京キャンパス
2012 年 9 月 11-14 日 (9/12) (12p-C12-6)

③ 大野真也, 安部壮祐, 高橋和敏, 鎌田雅夫, 田中正俊
Ti 吸着による酸化 Si (001) 表面電子状態変化の解析

ナノ学会第10回大会
大阪大学大阪大学会館
2012年6月14-16日(6/15)(P2-56)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 真也 (OHNO SHINYA)

横浜国立大学・工学研究院・特別研究教員

研究者番号: 00377095