

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420289

研究課題名(和文)次世代ナノデバイス開発に向けたGe表面酸化反応の制御と極薄絶縁膜の形成技術

研究課題名(英文)Precise controls and fundamental understandings of oxidation reactions to form ultrathin oxides at Ge surfaces for future nano-devices

研究代表者

吉越 章隆 (Yoshigoe, Akitaka)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：00283490

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Siよりも優れたキャリア移動度のGeは、次世代ナノデバイス材料の候補である。本研究では、放射光精密光電子分光と分子線によって、Ge酸化物の形成制御に必要な反応パラメータおよび特異な反応現象の発見を目指した。当初の予想通り、酸素分子線によってサーマルガスと異なる酸化状態が実現することが明らかとなった。また、Ge酸化では、形成される酸化物の酸化価数状態やその並進エネルギー依存性が、Siと大きく異なることが分かった。さらに、Si(100)表面酸化の比較実験において、30年来その存在が否定されてきた分子状吸着酸素の観測に成功した。本研究は、ナノスケール表面反応制御の重要な知見と確信している。

研究成果の概要(英文)：Ge is an attracting material for future nano-devices because of its high carrier mobility compared to Si. This study aimed to find out the reaction parameters to control Ge oxide formation and discover anomalous oxidation reactions for IV-group elements based on the precise measurements of synchrotron radiation photoelectron spectroscopy combined with supersonic molecular beams. As expected prior to this study, it was found that supersonic oxygen molecular beams induce to form the different oxidation states, which can not be realized only using thermal equilibrium gas. The valency of oxidation states and its oxygen translational energy dependence are considerably different from that of Si oxidation. We also succeeded to observe a molecularly adsorbed oxygen, which has been considered to be absent over three decades. We believe that our experimental results are important and useful to control nanoscale oxidation reactions at surfaces for not only Ge but also Si.

研究分野：材料プロセス

キーワード：Ge 酸化 放射光 分子線 酸化物 表面化学 表面反応 反応ダイナミクス

### 1. 研究開始当初の背景

情報通信関連機器の小型、高機能、高性能化は著しい。Si 超大規模集積回路 (ULSI) の金属-絶縁膜-半導体電界効果トランジスタ (MIS-FET) の微細化が、その発展の中心的役割を担ってきた。デバイスサイズがナノレベルに達した現在、加工および物性に起因する性能の限界に直面しつつあり、代替材料の利用などが模索されている。

ゲルマニウム (Ge) は、Si よりキャリアー移動度が大きいことから、MIS-FET のチャネル材料として注目されている。Ge の利用には、ナノレベルの良質な酸化膜を Ge 表面に形成することが電気的特性改善に必須である。酸化反応の効率的な制御が必須であることから、酸化膜およびその生成機構の原子レベルの理解の重要性に着目した。

Ge 表面酸化反応の研究は Si に比べて非常に少なく、酸素分子を少量曝した表面の電子分光、走査型トンネル顕微鏡、理論計算等の研究があるのみであり、膜成長のマクロな結果に対する原子レベルの理解すなわち酸化膜厚と酸化物の化学結合状態の関係すら不明であった。一方、酸化は、酸素分子の表面への接近と相互作用と見ることができ、この動的側面は、並進エネルギーを制御した分子線実験によって明らかにできる。見方を変えれば、分子線を酸化膜形成に積極的に利用すれば、酸化状態を選択した酸化膜を作成できる。しかし、分子線利用研究は、分子線散乱など限られたもののみで、並進エネルギーによる酸化促進と酸化物の関係は不明のままであった。

実施者は、Si 酸化反応等の研究で成功した超音速分子線と放射光光電子分光を組み合わせた実験を Ge 表面酸化反応研究に適用すれば、分子線による選択的な Ge 酸化反応の制御の探索研究が可能であると着想した。申請時において既にそれを示唆する結果を得ていた。反応確率の高い反応初期の酸化物の時間発展などを知るためにシステムの高度化とともに、既存の研究環境を最大限に活かして、膜成長のマクロな結果に対する原子レベルの理解と新規反応探索に取り組んだ。

### 2. 研究の目的

Ge は、MIS-FET の高性能 (小型・高機能・省電力) 化に対するチャネル材料として注目されている。そこで、超音速分子線による酸素分子の並進エネルギー制御によって、酸素結合状態を制御するとともに、熱反応では不可能な高品質酸化膜の形成およびそれに至る新規反応の探索に挑戦する。放射光を光源とする高輝度・高エネルギー分解能光電子分光によって酸化膜の化学結合状態を識別することで、最適反応条件を決定する。将来のユビキタス社会を支えるスマートデバイス作成プロセスのデザインルールの指針を物理化学の視点で明らかにする。

### 3. 研究の方法

実験は、SPring-8 の原子力研究開発機構の軟 X 線専用ビームライン (BL23SU) に既設の表面反応分析装置にて実施した。本装置は、超音速分子線照射下の表面酸化反応のリアルタイム光電子分光観察が可能である。光電子スペクトルを数百 meV 以下のエネルギー分解能で観測可能であり、酸化物の化学結合状態の詳細を知ることができる。さらに、反応開始直後のサブ・モノレイヤー以下の微量な吸着物を高感度かつ定量的に検出できる。このように表面観察に優れた方法であるが、Ge 3d あるいは 0 1s の光電子スペクトルを数十秒以下の測定時間で計測できる。

### 4. 研究成果

Ge 単結晶表面の酸化反応における酸素分子の吸着機構に関する超音速分子線を用いた基礎研究手法を表面ナノプロセス研究に応用した。

当初目標としたシステムの高度化は光電子分光装置のハード開発などとの関係により困難であることが分かったため、スペクトルの高度解析プログラムの開発を反応実験に平行して進めた。そして、当初の期待通り、超音速酸素分子線によって酸素吸着量あるいは酸化速度の増加といった酸化促進現象を Ge 表面に対して発見した。

Ge(100)2×1 表面酸化の反応サイトを特定した。Ge(111)2×8 表面に関しては、並進エネルギーによる吸着促進のエネルギー閾値を明らかにした。特に、Si や他の固体表面では報告が無い、並進エネルギーによる酸化価数の変化を捉えることに成功した。当初の予想に反して、並進エネルギーに依存した酸化促進に加えて、曝露酸化においては酸化価数が 2 価にとどまるという、Si 酸化と大きく異なる、常識を覆す結果を明らかにした。

Ge 酸化物は Si 酸化物に比べて熱的・化学的に不安定であり、それが Ge デバイスへの応用を妨げる一因と一般に考えられている。大気中では GeO<sub>2</sub> が形成されることが知られているが、大気中での酸化物の化学状態など不明な点が多い。清浄表面の大気酸化を調べた結果、超高真空 O<sub>2</sub> 導入による酸化物と異なることがわかった。その酸化物の生成は、数ヶ月という長時間の大気曝露で実現することが分かった。

Ge 単結晶と類似の結晶構造を有する Si 単結晶の表面酸化研究は、Ge 表面酸化反応の特徴や特性を見出すうえで重要である。Ge(100)2×1 表面の超高真空酸化が 2 価に留まることから、Si(100)2×1 表面の室温酸化を詳細に再調査した。その結果、Si 表面に対しては 4 価まで酸化することを再確認できた。この研究において、Si(111)7×7 表面の室温酸化における発見から 30 年以上その存在が否定されてきた、分子状化学吸着酸素の検出に放射光リアルタイム光電子分光によってはじめて成功した。この分子状吸着酸素が、

所謂、清浄表面の前駆的吸着状態ではなく、酸素原子を2個バックボンドに有するSi原子との結合(吸着状態)であることが分かった。このようにGe酸化に留まらずSi酸化に関する継続的かつ発展的な研究によって、Ge酸化の特徴を際立たせることに成功し、さらに、Si酸化に関する新発見ができた。両研究のシナジー効果と言える。

以上の成果は、放射光光電子分光によるその場観察、表面処理、超音速分子線を用いた表面反応実験、高度解析技術の全てが揃ってはじめて実現する。表面反応研究に対する基本的な実験技術を内外の研究者とともに絶え間なく発展させることによって、さまざまな反応系あるいはシステムに対する研究成果を得ることができた。技術の普及とともに関連分野の発展をもたらす、極めて大きな波及効果が得られた。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計18件)

- (1) Y. Xu, J. Sakurai, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, M. Demura, T. Hirano, Initial oxidation behavior of Ni<sub>3</sub>Al(210) surface induced by supersonic oxygen molecular beam at room temperature, Appl. Surf. Sci. 査読有, **391** (2017) 18.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.259>
- (2) T. Yamada, J. Ito, R. Asahara, K. Watanabe, M. Nozaki, S. Nakazawa, Y. Anda, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, H. Watanabe, Comprehensive study on initial thermal oxidation of GaN(0001) surface and subsequent oxide growth in dry oxygen ambient, J. Appl. Phys. 査読有, **121** (2017) 035303.  
<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4974458>
- (3) R. Asahara, M. Nozaki, T. Yamada, J. Ito, S. Nakazawa, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, H. Watanabe, Effect of nitrogen incorporation into Al-based gate insulators in AlN/AlGaIn/GaN metal-oxide-semiconductor structures, APEX. 査読有, **9** (2016) 101002.  
<http://doi.org/10.7567/APEX.9.101002>
- (4) M. Nozaki, J. Ito, R. Asahara, S. Nakazawa, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, H. Watanabe, Synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy of Ti/Al ohmic contacts to n-type GaN: Key role of Al capping layers in interface scavenging reactions, APEX. 査読有, **9**, (2016) 105801.  
<http://doi.org/10.7567/APEX.9.105801>
- (5) H. Yamaguchi, S. Ogawa, D. Watanabe, H. Hozumi, Y. Gao, G. Eda, C. Mattevi, T. Fujita, A. Yoshigoe, S. Ishizuka, L. Adamska, T. Yamada, A. M. Dattelbaum, G. Gupta, S. K. Doorn, K. A. Velizhanin, Y. Teraoka, M. Chen, H. Htoon, M. Chhowalla, A. D. Mohite, Y. Takakuwa, Valence-band electronic structure evolution of graphene oxide upon thermal annealing for optoelectronics, Phys. Status Solidi. 査読有, A **213** (2016) 2380.  
DOI 10.1002/pssa.201532855
- (6) Y. Tsuda, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, M. Okada, Surface temperature dependence of oxidation of Cu<sub>3</sub>Au(111) by an energetic oxygen molecule, Mater. Res. Express. 査読有, **3** (2016) 035014.  
DOI:10.1088/2053-1591/3/3/035014
- (7) A. Yoshigoe, Y. Yamada, R. Taga, S. Ogawa, Y. Takakuwa, Detection of molecular oxygen adsorbate during room-temperature oxidation of Si(100)2×1 surface: In situ synchrotron radiation photoemission study, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, **55** (2016) 100307.  
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.100307>
- (8) T. Doi, Y. Nishiyama, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Investigation of segregation during oxidation of Ni-Cu alloy by *in situ* photoelectron spectroscopy, Surf.

Interface Anal. 査読有, **48** (2016) 685.  
DOI: 10.1002/sia.6001  
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.6001/full>  
(9)M. Okada, Y. Tsuda, K. Oka, K. Kojima, W. A. Diño, A. Yoshigoe, H. Kasai, Experimental and Theoretical Studies on Oxidation of Cu-Au Alloy Surfaces- Effect of Bulk Au Concentration -, Sci. Rep. 査読有, **6** (2016) 31101.  
doi:10.1038/srep31101  
(10) S. Ogawa, J. Tang, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Takakuwa, Enhancement of SiO<sub>2</sub>/Si(001) Interfacial Oxidation Induced by Thermal Strain During Rapid Thermal Oxidation, J. Chem. Phys. 査読有 **145** (2016) 114701.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4962671>  
(11)Y. Kamiura, K. Umezawa, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, Characterization of polycrystalline tungsten surfaces irradiated with nitrogen ions by X-ray photoelectron spectroscopy, Mater. Trans. **57** (2016) 1609.  
<http://doi.org/10.2320/matertrans.M2016107>  
(12)R. Okada, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Yamada, M. Sasaki, In situ synchrotron radiation photoemission study of ultrathin surface oxides of Ge(111)-c(2×8) induced by supersonic O<sub>2</sub> beams, APEX. 査読有, **8** (2015) 025701-1.  
<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.025701>  
(13)R. Asahara, I. Hideshima, H. Oka, Y. Minoura, S. Ogawa, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, T. Hosoi, T. Shimura, H. Watanabe, Comprehensive Study and Design of Scaled Metal/High-*k*/Ge Gate Stacks with Ultrathin Aluminum Oxide Interlayers, Appl. Phys. Lett. 査読有 **106**, (2015) 233503.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4922447>  
(14)M. Hasegawa, K. Sugawara, R. Suto, S. Sambonsuge, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, S. Filimonov, H. Fukidome, M. Suemitsu, In Situ SR-XPS Observation of Ni-Assisted Low-Temperature Formation of Epitaxial Graphene on 3X-SiC/Si, Nano. Res. Lett. 査読有, **10** (2015) 421.  
DOI: 10.1186/s11671-015-1131-9  
(15)M. Fan, Y. Xu, J. Sakurai, M. Demura, T. Hirano, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, Spontaneous activation behavior of Ni<sub>3</sub>Sn, an intermetallic catalyst, for hydrogen production via methanol decomposition, Inter. J. Hydro. Ener. **40** (2015) 12663.  
doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.197  
(16)A. Yoshigoe, Y. Teraoka, R. Okada, Y. Yamada, M. Sasaki, In situ synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study of the oxidation of the Ge(100)-2 × 1 surface by supersonic molecular oxygen beams, J. Chem. Phys. 査読有, **141** (2014) 174708-1.  
<http://dx.doi.org/10.21063/1.4900633>  
(17)A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study on oxide evolution during oxidation of a Si(111)-7 × 7 surface at 300K: Comparison of thermalequilibrium gas and supersonic molecular beams for oxygen adsorption, J. Phys. Chem. C. 査読有, **118** (2014) 9436.  
DOI:10.1021/jp410821r  
(18)J. Tang, K. Nishimoto, S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Oshidzuka, D. Watanabe, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, self-accelerating oxidation on Si(111)-7 × 7 surfaces studied by real-time photoelectron spectroscopy, Surf. Interf. Anal. 査読有,

46 (2014) 1147.

DOI: 10.1002/sai.5615

〔学会発表〕(計 18 件)

(1)吉越章隆, 超音速分子ビームによる表面化学反応の放射光光電子分光観察, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日-17 日, 「パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)」

(2)A. Yoshigoe, Surface Chemistry Experimental Station at Soft X-ray Beamline (BL23SU) in SPring-8, Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25<sup>th</sup> Anniversary of SSSJ Kansai -, 2017 年 1 月 24 日-25 日, 「京都国際会議場(京都府・京都市)」

(3)A. Yoshigoe, In situ synchrotron radiation photoemission study on molecular oxygen adsorbate during room-temperature oxidation of Si(100)2×1 surface, Symposium on Surface and Nano Science, 2017, 2017 年 1 月 11 日-15 日, 「富良野プリンスホテル(北海道・富良野市)」

(4)吉越章隆, 岡田隆太, 寺岡有殿, 山田洋一, 佐々木正洋, Ge(100)2×1 および Ge(111)c(2×8)表面の室温酸化物の放射光光電子分光研究, 2015 年真空・表面科学合同講演会、第 35 回表面科学学術講演会、第 56 回真空に関する連合講演会, 2015 年 12 月 1 日-3 日, 「つくば国際会議場(茨城県・つくば市)」

(5)J. Tang, S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Takakuwa, Rapid Temperature Oxidation at SiO<sub>2</sub>/Si(001) Interface Studied by Real-time X-ray photoelectron spectroscopy: Rapid Cooling Versus Rapid Heating, 2015 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES: SCIENCE AND TECHNOLOGY (2015 IWDTF), 2015 年 11 月 2 日-2015 年 11 月 4 日,

「Miraikan, National Museum of Emerging Science and Innovation(東京都・江東区)」

(6)A. Yoshigoe, R. Okada, Y. Teraoka, Y. Ymada, M. Sasaki, Synchrotron radiation photoemission study of oxides at Ge(100) surface after atmospheric exposure, 10<sup>th</sup> International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC '15), 2015 年 10 月 25 日-30 日, 「くにびきメッセ(島根県・松江市)」

(7)J. Tang, S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Takakuwa, Strain-induced Reaction Kinetics of O<sub>2</sub> Molecule at SiO<sub>2</sub>/Si Interfaces studied by Real-time X-ray Photoelectron Spectroscopy, 10<sup>th</sup> International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC '15), 2015 年 10 月 25 日-30 日, 「くにびきメッセ(島根県・松江市)」

(8)J. Tang, S. Ogawa, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, Strain-induced oxide decomposition at SiO<sub>2</sub>/Si(001) and SiO<sub>2</sub>/Si(111) interfaces studied by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunnelling microscopy, 2015 年 8 月 31 日-9 月 4 日, European Conference on Surface Science (ECOSS-31), 「Barcelo Congressos (Spain・Barcelona)」

(9)吉越章隆, 放射光リアルタイム光電子分光を用いたシリコン表面反応ダイナミクスの研究, 第 9 回水素利用材料ユニットセミナー, 2015 年 7 月 31 日, 「NIMS 千現(茨城県・つくば市)」

(10)吉越章隆, 放射光リアルタイム光電子分光を用いた半導体表面酸化反応の研究, 福井工業高等専門学校 大学等への公開特別講座, 2015 年 6 月 19 日, 「福井高専(福井県・鯖江市)」

(11)吉越章隆, 岡田隆太, 岩井優太郎, 寺岡有殿, 山田洋一, 佐々木正洋, Ge(100)表

面の大気酸化物の放射光光電子分光分析,  
第 62 回応用物理学会春季学術講演会 2015 年  
3 月 11 日-14 日, 「東海大学湘南キャンパス  
(神奈川県・伊勢原市)」

(12)小川修一, 唐佳芸, 吉越章隆, 石塚真  
治, 寺岡有殿, 高桑雄二, SiO<sub>2</sub>/Si(001)界面  
酸化プロセスにおける熱歪みの寄与, 第 62  
回応用物理学会春季学術講演会 2015 年 3 月  
11 日-14 日, 「東海大学湘南キャンパス(神  
奈川県・伊勢原市)」

(13)A. Yoshigoe, R. Okada, Y. Teraoka, Y.  
Yamada, M. Sasaki, Synchrotron radiation  
photoelectron spectroscopy study of  
room-temperature oxidation of Ge(100)2×1  
surface using pure O<sub>2</sub> gas, Symposium on  
Surface and Nano Science 2015, 2015 年 1  
月 14 日-18 日, 「New Furano Prince Hotel(北  
海道・富良野市)」

(14)A. Yoshigoe, R. Okada, Y. Teraoka, Y.  
Yamada, M. Sasaki, Synchrotron Radiation  
Photoelectron Spectroscopy Study on  
Surface Oxidation of Ge(100) and Ge(111)  
at Room Temperature, Pacific Rim Symposium  
on Surfaces, Coatings & Interfaces  
(PacSurf 2014), 2014 年 12 月 7 日-11 日,  
「Kohala Coast(USA・Hawaii)」

(15)A. Yoshigoe, R. Okada, Y. Teraoka, Y.  
Yamada, M. Sasaki, Sub-monolayer oxides on  
Ge(100) surface fabricated with pure O<sub>2</sub> gas,  
FON ' 14 (The 2<sup>nd</sup> International Symposium on  
the Functionality of Organized  
Nanostructures 2014), 25<sup>th</sup> Anniversary of  
Aono Atomcraft Project in memory of Dr.  
Heinrich Rohrer, 2014 年 11 月 27 日-28 日,  
「Miraikan(東京都・江東区)」

(16)A. Yoshigoe, R. Okada, Y. Teraoka, Y.  
Iwai, Y. Yamada, M. Sasaki, Synchrotron  
Radiation Photoelectron Spectroscopy  
Study on Surface Oxides at Ge(100)-2×1  
Surface, The 7<sup>th</sup> International Symposium on

Surface Science (ISSS-7), 2014年11月2日-6  
日, 「くにびきメッセ(島根県・松江市)」

(17)吉越章隆, 岡田隆太, 寺岡有殿, 岩井  
優太郎, 山田洋一, 佐々木正洋, Si(100)-2  
×1 表面の分子状吸着状態の放射光リアルタ  
イム光電子分光による時分割観察, 2014 年第  
75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9  
月 17 日-20 日, 「北海道大学(北海道・札幌  
市)」

(18)岡田隆太, 吉越章隆, 寺岡有殿, 岩井  
優太郎, 山田洋一, 佐々木正洋,  
Ge(111)-c(2×8)表面の酸化発展の O<sub>2</sub> 並進工  
ネルギー依存性, 2014 年第 75 回応用物理学  
会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17 日-20 日,  
「北海道大学(北海道・札幌市)」

〔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〕  
なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

吉越 章隆 (Yoshigoe Akitaka)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機  
構・原子力科学研究部門 物質科学研究セ  
ンター・研究主幹

研究者番号 : 00283490

### (2)研究分担者

寺岡 有殿 (Teraoka Yuden)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機  
構・関西光科学研究所 放射光科学研究セ  
ンター・上席研究員(定常)

研究者番号 : 10343922

### (3)連携研究者

なし( )

### (4)研究協力者

なし( )