

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05969

研究課題名(和文)酸化膜で囲まれたシリセン - 酸化反応自己停止と酸化誘起歪みを用いた作製法の開発

研究課題名(英文)Silicene surrounded by oxide- Development using self-limitation of oxidation and oxidation-induced strain

研究代表者

小川 修一(Ogawa, Shuichi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00579203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：優れた電気特性をもつシリセン(ケイ素の原子1層分の薄膜)をケイ素ウェハの酸化によって作製することを目的として、熱酸化の進行が止まる酸化自己停止のメカニズムを調べた。その結果、酸化によって発生する格子の歪みが原因であることがわかった。歪みを緩和するために形成される欠陥がなくなれば酸化反応は停止し、原子1層残して反応を止めることも可能となる。しかしながら、わずかでも光が存在していると酸化は自己停止しないこともわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によりケイ素の酸化反応が自己停止する条件を明らかにすることができた。これにより、絶縁体かつ保護膜として機能するSiO₂に囲まれたシリセンを作製できる可能性が高まった。酸化膜で囲まれたシリセンを酸化反応のみで作製できれば、現在の電子デバイスよりも低消費電力で高性能なものが作製可能である。しかしながら現状ではシリセンの電気特性など明らかになっていない点も多く残っているため、今後さらなる研究が必要とされる。

研究成果の概要(英文)：In order to prepare silicene (a thin film of one atomic layer of silicon) with excellent electrical properties by oxidation of a silicon wafer, the mechanism of the oxidation self-termination which the progress of thermal oxidation stopped was investigated. As a result, it was found that the lattice strain included by oxidation was the cause. If there are no defects formed to relieve the strain, the oxidation reaction is limited, and it becomes possible to stop the reaction by leaving one atomic layer. However, it has also been found that oxidation does not self-limit in the presence of even a small amount of light.

研究分野：反応工学

キーワード：熱酸化 シリセン 酸化誘起歪み 点欠陥

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

トポロジカル絶縁体表面の電子は、グラフェン中の電子のように質量ゼロのディラック粒子として振る舞い、またスピンの向きもそろっていることから、高速動作デバイスや超省エネ型スピントロニクスデバイスとしての応用が期待されている。しかし、これまで報告されているなかで、トポロジカル絶縁体となるのは BiSn や Bi₂Te₃ などの金属化合物のみであり、既存の Si デバイスと組み合わせるためには作製プロセスや信頼性の観点から大きな困難がある。

近年、Si 原子 1 層の層状物質であるシリセンはトポロジカル絶縁体であると予想されている。しかしながら研究開始現時点において、シリセンは金属表面上 (Ag(111) 表面もしくは Zr₂B(0001) 表面) のみに形成できる状況であった。そのため、電気的な評価は絶縁物上へ転写して行う必要があるが、グラフェンとは異なり、シリセンは大気中で容易に酸化されてしまうという問題点がある。そのため、グラフェンのように、絶縁物上へ転写し大量のトランジスタを作製しての電気特性評価はこれまで行われておらず、シリセンのデバイス応用に向けた研究は進展していなかった。

2. 研究の目的

本研究では、Si ウェハの熱酸化プロセスで確認されていた「酸化反応自己停止現象」を用いて酸化膜で囲まれたシリセンを合成することを最終目標とし、そのため、以下の研究の目的を設定した。

- (1) Si ウェハ熱酸化過程における「酸化反応自己停止現象」の発現メカニズムの解明
- (2) 大面積基板対応の熱酸化システムの構築
- (3) 伝導性の違いによる Si 熱酸化メカニズムの解明

3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、下記の内容について研究を行なった。

- (1) 高輝度放射光をもちいた Si 基板酸化過程の「その場」観察を行い、酸化誘起歪みと反応速度の相関から自己停止現象のメカニズムを明らかにする。また急速加熱過程における温度差と反応速度の相関を調べ、熱歪みによる酸化促進の効果を解明する。
- (2) 赤外線ランプを用いた 15×15mm² 基板対応の加熱システムを作製する。
- (3) 本研究の過程において、p 型と n 型で酸化反応自己停止現象に違いが生じることがわかった。このメカニズムを解明するため、プローブとなる放射光の勝者条件を変えて酸化実験を行い、熱酸化過程をその自己停止における励起キャリアの影響を調べた。

4. 研究成果

Si(001) 表面酸化中における O KLL オージェスペクトル強度の酸化時間変化を図 1 に示す。酸素導入と同時に O KLL 強度が急増し、Si 表面の酸化が進行していることがわかる。表面酸化開始後約 1400 秒で基板温度を $T_1 = 268^\circ\text{C}$ から $T_2 = 682^\circ\text{C}$ まで増加させた。温度増加によって O KLL 強度の増加速度がより速くなり、界面酸化が促進されていることが分かる。温度増加後の O KLL 強度変化を指数関数でフィッティングし、その微分から温度増加後の界面酸化初期速度 R_{int} を求めた。複数の T_1 に対して T_2 に対する R_{int} のアレニウスプロットを図 2 に示す。このアレニウスプロットから大変興味深いことが明らかとなった。 $T_2 = 434^\circ\text{C}$ のデータ点に着目すると、 T_1 が低いほど R_{int} が大きくなることが分かった。この結果は酸化速度は酸化温度と酸素圧力に依存するという Deal-Grove モデルでは説明できない。また、アレニウスプロットから求めた活性化エネルギー (E_a : プロットの傾き) は T_1 に依存せず 0.27 eV であったが、この値は Deal-Grove モデルにおける O₂ 拡散 (1.2 eV) や界面反応 (2.0 eV) では説明できない。一方で頻度因子 (ν : プロットの切片) は T_1 の影響を強く受け、 T_1 が増加するほど減少した。この結果は温度上昇による律速反応の発生頻度が T_1 が増加するほど減少することを示している。

これらの実験結果は、「酸化誘起歪みによる点欠陥発生を介した Si 酸化反応モデル」によって説明可能である。本モデルでは酸化温度増加に

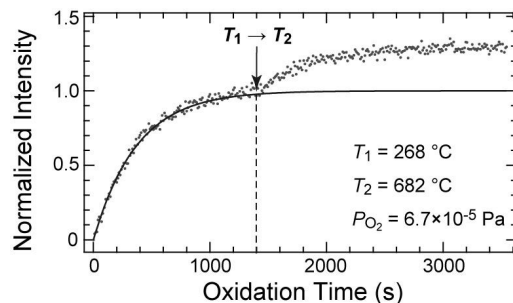


図 1 酸化反応中における O KLL オージェ電子強度の時間変化。約 1400 秒で温度を増加させた。

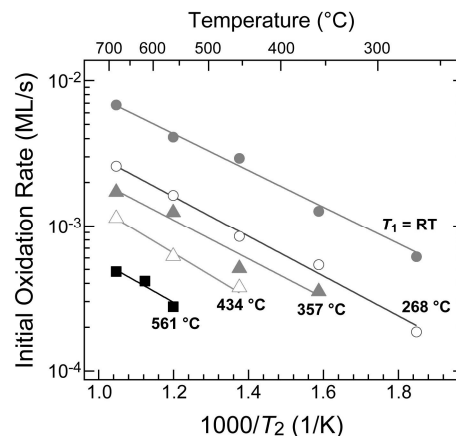


図 2 界面酸化初期速度 R_{int} の T_2 に対するアレニウスプロット。

より熱応力が生じ、それを緩和するために発生した点欠陥が酸化反応サイトになると考える。点欠陥を発生させる酸化誘起歪みは温度の増加とともに減少することが放射光による光電子分光によっても確かめられた。このことから、酸化反応自己停止は歪みによる点欠陥発生が生じない状態で生じると考えられる。

酸化誘起歪みが少ない状態では酸化反応が自己停止することがわかった。この知見をさらに大きな基板でも実証するために加熱システムの改良が必要である。これまでに得られた成果を活用し、デバイス作製用の Si ウェハの酸化プロセスに対応するため、急昇温・降温が可能な赤外線加熱システムを開発した。作製した加熱システムによる Si ウェハ加熱中の様子を図 3 に示す。専用の試料ホルダおよび熱電対を用いた温度測定システムを光電子分光装置に導入し、(1) $15 \times 15 \text{mm}^2$ の Si ウェハを 1170 °C まで均一に加熱できること、(2) 加熱中でも磁場や電場を発生せず、光電子のエネルギーや強度を変調することなく光電子分光測定が可能であることを確認した。また今回の試料サイズはホルダの大きさに制限されているため、より大面積用のホルダを用いることで赤外線ランプの導入径である $20 \times 20 \text{mm}^2$ まで加熱できると期待される。

整備された赤外線加熱システムを用いて、p 型と n 型 Si(001) 表面酸化の比較を行なった。酸化反応は電子の授受のため、キャリアが電子で n 型とホールである p 型では酸化反応速度に違いが出るのが予測された。不純物濃度を大きくし、高温まで外因性領域となるウェハを用いて p 型 n 型 Si(001) 表面酸化を調べた。その結果、p 型と n 型で吸着した O 原子の挙動に違いが見られた。具体的には n 型基板では吸着 O 原子の顕著な内部拡散が見られ、一方、p 型は表面に止まる O 原子が多かった。O 原子が Si ウェハ内部に拡散する n 型では、大きな酸化誘起歪みの発生が予測される。一方、酸化誘起歪みが小さいと考えられる p 型でも界面酸化の進行が見られた。この原因をプローブである放射光照射によるキャリア励起によるものだと考えた。光照射効果によって酸化反応の自己停止が阻害されるのであれば、完全な暗条件では自己停止を実現できるのではないかと考えた。これを確かめるため、可視光や真空ゲージから発生する赤外線も一切排除した暗室条件を作り出し、酸化実験を行った。その結果、暗室条件では酸化反応速度の著しい低下が観測された。



図 3 開発した赤外線加熱システムで加熱中の Si ウェハ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

小川修一、吉越章隆、高桑雄二、「光電子分光法による Si 表面酸化プロセス反応速度と酸化誘起歪みの同時観察」、査読あり、表面と真空、**62**, 350, 2019 年

DOI: 10.1380/vss.62.350

Shuichi Ogawa, Yuji Takakuwa, “Interfacial oxidation kinetics at SiO₂/Si(001) mediated by the generation of point defects: Effect of raising O₂ pressure”, 査読あり, AIP Advances, **8**, 075119, 2018 年

DOI: 10.1063/1.5034395

Yoshimi Horio, Junji Yuhara, Yuji Takakuwa, Shuichi Ogawa, Koji Abe, “Polarity identification of ZnO(0001) surface by reflection high-energy electron diffraction”, 査読あり, Japanese Journal of Applied Physics, **57**, 045701, 2018 年

DOI: 10.7567/JJAP.57.045701

S. Ogawa, J. Tang, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Takakuwa, “Enhancement of SiO₂/Si(001) interfacial oxidation induced by thermal strain during rapid thermal oxidation”, 査読あり, The Journal of Chemical Physics, **145**, 114701, 2016 年

DOI: 10.1063/1.4962671

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”, Japanese Journal of Applied Physics, **55**, 100307, 2016 年

DOI: 10.7567/JJAP.55.100307

〔学会発表〕(計 19 件)

小川修一、「リアルタイム XPS による Si 表面酸化プロセスの反応速度・酸化誘起歪みの同時観察」(招待講演) 2018 年日本表面真空学会学術講演会、2018 年

Y. Sekihata, S. Ogawa and Y. Takakuwa, “O₂ Pressure Dependence of Oxidation Rate on p- and n-Si(001) Surfaces”, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2018 年

S. Ogawa, R. Taga, T. Ozaki, A. Yoshigoe, and Y. Takakuwa, “O₂ pressure dependence of

initial oxidation kinetics on Ni(111) surfaces”, The 34th European Conference on Surface Science, 2018 年

小川修一、「リアルタイム光電子分光による表面反応プロセスの解明」(招待講演) 2018 年度微細構造解析プラットフォームシンポジウム、2018 年

S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Takakuwa, “O₂ Pressure Dependence of SiO₂/Si Interfacial Oxidation Rate Studied by Real-time Photoelectron Spectroscopy”, AVS 64th International Symposium & Exhibition, 2017 年

S. Ogawa, J. Tang, R. Taga, Y. Takakuwa, “Interface oxidation enhancement at SiO₂/Si(001) by raising O₂ pressure”, The 13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2016 年

R. Taga, K. Nishimoto, J. Tang, Z. Yu, S. Ogawa, Y. Takakuwa, “Comparative Study of O₂ Adsorption Kinetics on p- and n-Si(001) Surfaces at Room Temperature”, The 20th International Vacuum Congress, 2016 年

〔図書〕(計 2 件)

小川修一、高桑雄二、アグネ技術センター、「放射光利用の手引き」, 2019 年、251-256

小川修一(分担執筆) 講談社、「X線光電子分光法」, 2018 年、230-236, 329-354

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/read0152069/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：高桑 雄二

ローマ字氏名：Takakuwa Yuji

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。