

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 9 日現在

機関番号：31603

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560028

研究課題名(和文)電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長による薄膜の複合面方位構造形成

研究課題名(英文)Hybrid orientation structure formation by electron beam induced orientation selective epitaxial growth

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：Si(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、表面電位分布制御により成長面方位が選択可能な方位選択エピタキシの研究を進めた。電子ビームを照射して局所的に表面電位を変化させる方法を採用し、Si(100)基板上にCeO₂(100)と(110)領域の複合面方位構造の形成に成功した。この2つの面方位領域間に両方位成分を含んだ遷移領域が存在し、その幅がSi基板の比抵抗の対数に比例して縮小することが分かった。この結果から、絶縁基板上Si層にリソグラフィーにより溝を設けてSi島を形成し、それらの間を電氣的に絶縁し、複合面方位領域間を完全分離する手法の検討を開始した。

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 is enabled by surface potential modification during the growth process. Adopting an electron beam irradiation method, we attained the successful results of the hybrid orientation structure of CeO₂(100) and (110) areas on Si(100) substrates. There exists a transition region containing both orientation components between the two orientation areas and its width decreases proportionally as the logarithm of underlying Si substrate resistivity. With the aim of perfect isolation of the two orientation areas, we have started OSE growth experiments using silicon on insulator substrates with lithographically formed trenches.

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：結晶成長 超薄膜 表面・界面物性 方位選択エピタキシ 電子ビーム照射

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、特に大規模集積回路(LSI)では今後更なる高速化が必要である。LSIの構成要素の相補型金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ(CMOS)では、電子とホール移動度はそれぞれ 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トランジスタは 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 とのエピタキシャル関係が最も良好な二酸化セリウム(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)面上に極く薄い 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、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)基板上には中性の 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ャル(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ための研究を続けている。

これ迄の研究で、2つの結晶方位領域の間に両方の方位成分を含む、遷移領域が存在することが判明し、デバイスへの応用上の大きな障害であるので、その幅の大幅な縮小が課題である。この問題を解決するために、遷移領域幅を決定する要因を解析し、複合面方位領域間の完全分離を達成する方法を検討することが本研究の目的である。

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の右側に吸収電流像(AEI)観察システムがあり、これにより電子ビーム照射部の位置とサイズを制御する。AEI像の分解能は電子ビーム径に依存するので、本研究では電子銃内部の一对のアーチャーの内径を3種類に変化させて電子ビームの細径化を図った。

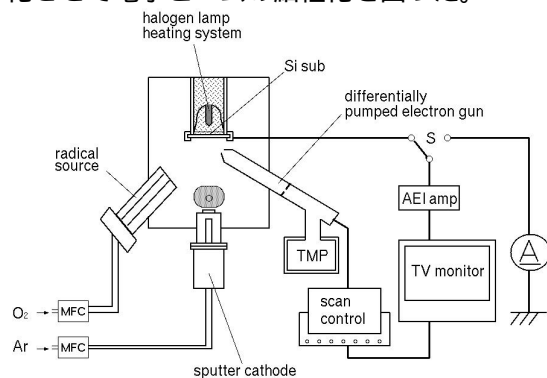


図1 反応性マグネトロンスパッタ装置の模式図。

(2) 実験方法

反応性スパッタは製膜時の圧力が高いため、Si基板表面を酸化させずに CeO₂をエ

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セリウムシリサイド(CeSi_2)を形成し、その上に反応性スパッタで CeO_2 を堆積させる2段階成長法を開発して解決した。これは CeSi_2 がSiよりも酸化速度が遅いことを利用したものである。この CeSi_2 層は反応性スパッタ中に酸化種の内部拡散により、 CeSi_2 のCeは酸化されて CeO_2 となり、Siは還元されてSi基板に吸収されて消滅する。

エピタキシャル成長の手順: Si(100)基板を $52 \times 52 \text{ mm}^2$ 角にカットした後、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ 混液、HF 溶液と超純水を用いて前処理洗浄し、水素末端の清浄表面を得た。基板比抵抗による遷移領域の幅の変化を調べるために、バルクSi(100)基板には比抵抗 $0.01 \sim 2500 \text{ cm}$ の広範囲のものを使った。絶縁層上のSi膜(Silicon on Insulator, SOI)基板にリソグラフィにより溝を設けて互いに電気的に絶縁されたSi島を形成した。成長膜厚は $20 \sim 25 \text{ nm}$ とした。成膜後の CeO_2 膜の結晶性評価は、RHEED、X線回折(XRD)を用いた。XRDによる試料面内の結晶方位分布測定には産総研のXRD装置(Rigaku Ultima III)を利用した。

4. 研究成果

(1) 電子ビーム細径化

遷移領域幅を決める因子は電子ビーム照射による高電位部からの電位分布の傾斜であり、その傾斜を鋭くする程幅を縮小できると考えられる。そこで、先ず電子ビーム径を縮小する方法を検討した。電子銃内部の一对のアパーチャの内径が $0.5, 1.0, 3.0 \text{ mm}$ の3種類を用意して細径化を検討した。図2はフィラメント電流とビーム電流の関係を示す。ビーム電流はほぼアパーチャ径の2乗に比例して減少することが分かった。最も小さい 0.5 mm のアパーチャの場合の $0.2 \text{ }\mu\text{A}$ でも良好な電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長が可能であった。即ち、電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長の基本原理は電子ビーム照射による表面電位制御にあり、ビーム電流には殆ど依存しないことが分かった。しかし、内径 0.5 mm のアパーチャを使用した場合、ビーム電流が小さ過ぎて、現在使用中の電流計(Keithley 196)では電子ビーム光学系のパラメータの制御の操作性が悪かった。そこで、 1 mm 径のアパーチャが最適であると判断し、以後の実験に用いた。

(2) バルクSi基板上への複合面方位層形成

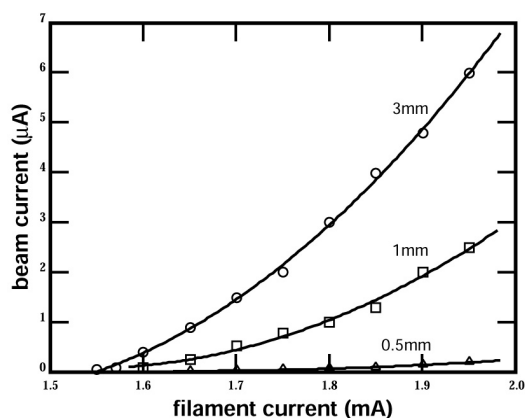


図2. 電子銃のフィラメント電流とビーム電流の関係。パラメータはアパーチャ径。

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3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。 $52 \times 52 \text{ mm}^2$ 角の試料の左側の朱色の $6 \times 6 \text{ mm}^2$ 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3の右図は電子ビーム照射部内の点(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かる。

図4(a), (b)はそれぞれの位置で測定したXRDスペクトルである。(a)点では僅かに3%の(111)成分を含んでいるものの、(200)ピークが主であり、(100)面方位領域であることが分かる。(b)点では(111), (200)成分も見られるが(220)ピークが主であり、(110)面方位領域であることが分かる。これらの結果から、誘起方位選択エピタキシャル成長による複合面方位構造形成が可能であることを実証できた。

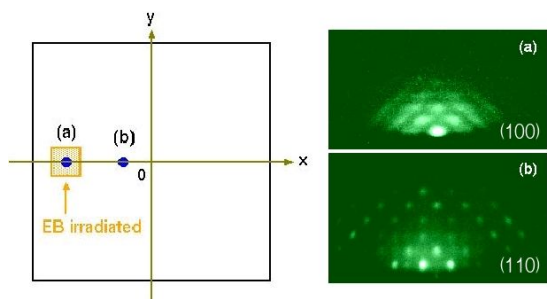


図3. 電子ビーム照射領域の位置(左図)と(a), (b)点のRHEEDパターン(右図)。

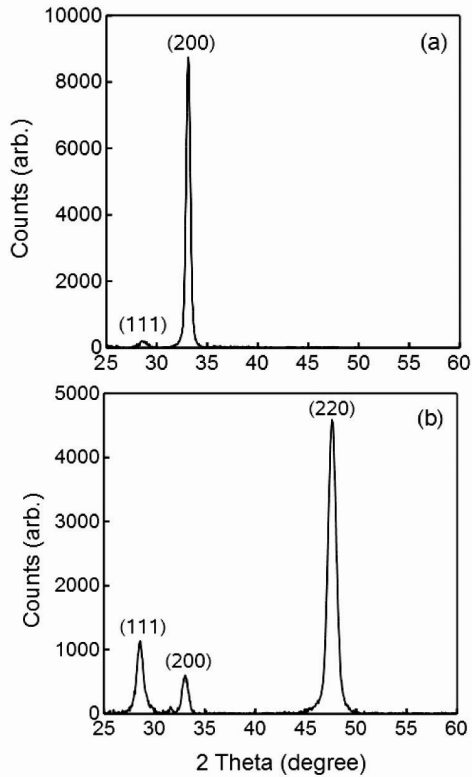


図4. 図3の(a), (b)点のXRDパターン.

次に、種々の比抵抗のSi(100)基板上に形成した複合面方位試料の面内結晶方位分布を測定した。試料位置を少しずつずらしながらXRD測定を行った結果、図5に例示する様な分布が得られた。黄色の帯と矢印は電子ビーム照射領域を示す。青い線は(200)、赤い線は(220)ピークの分布を示す。両ピークの強度が最大値の半分となる位置座標の間隔を遷移領域の幅と定義し、緑色のハッチングを施した帯で示した。図5(a), (b)はそれぞれSi基板の比抵抗が11, 0.01 cmの試料で、遷移領域幅(W)はそれぞれ7.5, 1.98 mmである。この結果は3桁の比抵抗の低下が1/3.8倍の遷移領域幅の減少に繋がることを示す。図6は移領域幅とSi基板の比抵抗の関係である。Si基板の比抵抗の対数に比例して遷移領域幅が減少することが分かる。

図7はこの結果を定性的に説明するためのポテンシャルモデルである。横軸は位置座標、縦軸はポテンシャル(負)を示し、左側の電子ビーム照射領域は高いポテンシャルで、照射領域から離れるに従って低下する。ポテンシャルが1以上でCeO₂(100)、2以下でCeO₂(110)が成長すると仮定すると、1と2の間(緑色の帯)では遷移領域が形成されることになる。従って、Si基板の比抵抗が高い場合はポテンシャルが低下するカーブが緩く、遷移領域幅が広がる(W_h)。逆に低抵抗基板では狭くなる(W_l)。

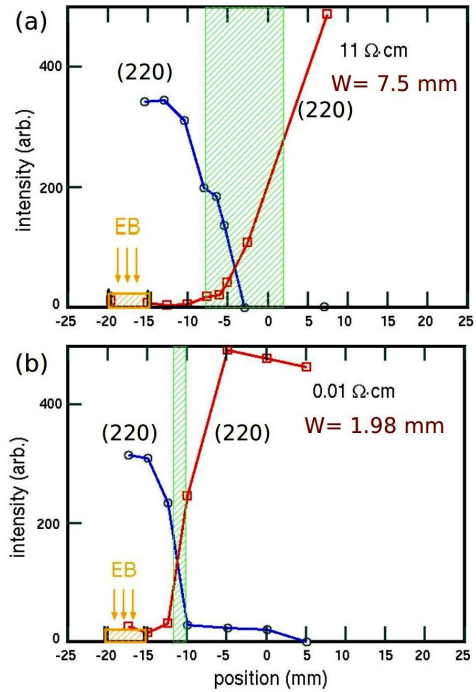


図5. XRDによる複合面方位試料内の結晶方位分布測定結果。黄色の帯は電子ビーム照射領域を示す。緑色の帯は遷移領域、Wはその幅を示す。(a): 11 cm、(b): 0.01 cmのSi基板。

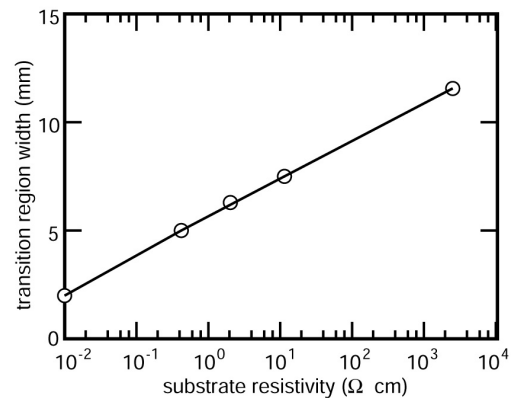


図6. Si基板の比抵抗と遷移領域幅の関係。

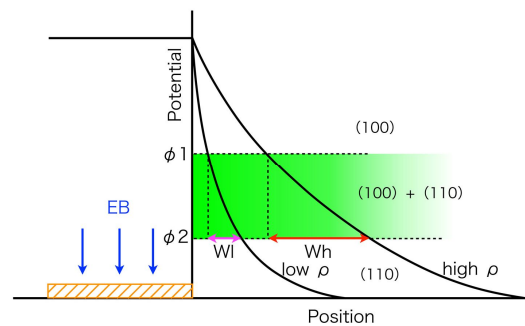


図7. Si基板比抵抗による遷移領域幅の変化を説明するためのポテンシャルモデル。

(3) SOI 基板上的複合面方位層形成

前節の結果からバルク Si 基板上的複合面方位構造形成では遷移領域幅の低減に限界があると同時に、低抵抗基板では応用範囲に制限がある。この問題を打破する手法として、SOI 基板にリソグラフィーにより溝(trench)を形成した構造上の複合面方位構造形成の実験を進めた。この溝はその両側の Si 島(縞)間を完全に電気的分離するために設けた。図 8 の上部は溝を形成した SOI 基板の断面図、下部はそれに対応したポテンシャル分布を示す。中央の溝の幅と深さをそれぞれ W と D とする。溝の左側の赤い部分の Si 層にのみ電子ビームを照射する。溝により完全な電気的分離ができれば図の実線のように溝でポテンシャルが急激に下がり、左右の Si 層が完全分離できる筈である。溝の内部に多少の表面リークがあれば点線のような傾斜(黄色部)が生ずることになる。このような理想的な SOI 構造上に CeO_2 層形成ができれば $CeO_2(100)$ と $CeO_2(110)$ 領域が完全に分離できることになる。

図 9 は溝を形成した SOI 基板の上に電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長させた試料の XRD 測定による面内結晶方位分布の例を示す。緑色の帯は溝の位置を示す。この

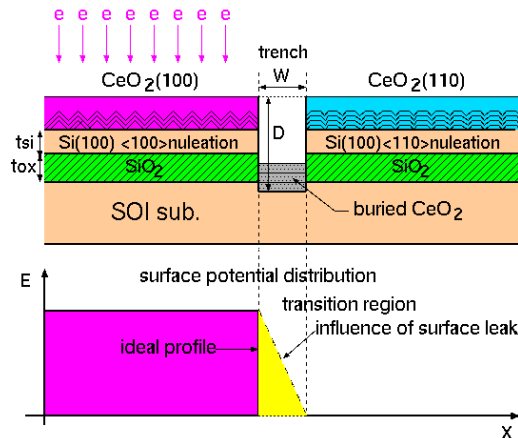


図 8. SOI 基板に溝を設けた構造の断面図(上図)とポテンシャル分布図(下図)。

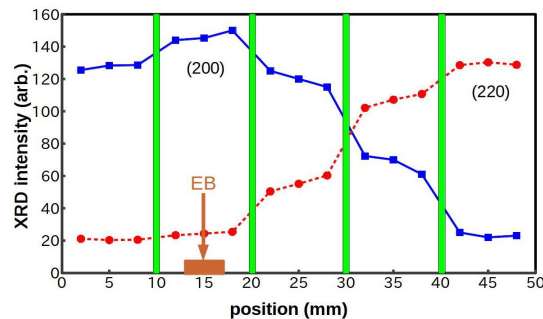


図 9. 溝を形成した SOI 基板の上に電子ビーム誘起方位選択エピタキシャル成長させた試料の XRD 測定による面内結晶方位分布の例。

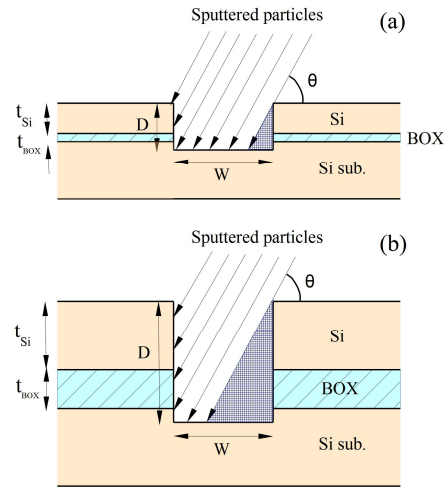


図 10. SOI 基板に設けた溝部へのスパッタ粒子の入射状況を示す模式図。

実験で用いた SOI 基板の Si 層と埋込み酸化膜(Buried Oxide, BOX)の厚さはそれぞれ 88 及び 145 nm である。溝の幅は 1 mm、深さは約 200 nm である。Si 島(縞)の幅は 9 mm であり、10 mm 周期の Si 島を 5 個形成した。溝の形成にはウェットエッチングを用いた。HF:HNO₃:CH₃COOH=25:2:1 のエッチング液を用いた。Si に対するエッチング速度は 0.5 μm/min であった。6 mm 角にスキャンした角形電子ビームを図 9 の左から 2 番目の Si 島部(黄色の矢印)に照射しながらスパッタ成膜した。この Si 島内部では(200)ピークが最大で、(220)ピークが最小となっている。この Si 島から左右に離れるに従って(200)ピークは小さくなり、逆に(220)ピークは増大している。しかし、この結果は当初の予定の溝で仕切られた近接の Si 島を完全な(220)領域とし、溝による両結晶領域の完全分離を形成する構想からは程遠い結果であった。

図 10 はこの結果を説明するための溝部へのスパッタ粒子の入射状況を示す模式図である。本研究で用いた装置ではスパッタカソードが基板表面を見込む角度()は 60° である。図 10 (a)は上記の実験に用いた SOI 基板の様に Si 層と BOX 層の厚さが薄い場合を示し、溝の内部の大半の部分にスパッタ粒子が入射することが分かる。本研究では CeO_2 層のエピタキシャル成長には最初に非常に薄い金属 Ce 膜を堆積させ、それを昇温過程でシリサイド化し、その上に反応性スパッタリングで CeO_2 層を堆積させる、2 段階成長法を用いている。この第一段階で導電性の高いシリサイド層が溝の内部を広く覆ってしまうため、隣の Si 島部へのリーク電流が生じてしまうため、(200)ピークが急激には減少せず、右端の Si 島で漸く(220)ピークが主となっている。

本研究で目指している溝による複合面方

位領域間の完全分離を実現させるためには、図 10 (b) に示す様に、SOI 基板の Si 層と BOX 層の厚さを増大させて溝のアスペクト比 (W/D) を高めて、スパッタ粒子が入射しない影の部分を大きくすることが重要である。また、今回の実験では溝の形成にはウェットエッチングを用いたが、ドライエッチングを用いて溝の幅を大幅に小さくしてアスペクト比を増大させる方法も有効と考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

T. Inoue and S. Shida, Highly Separated Hybrid Orientation Structure of CeO₂(100) and (110) on Si(100) Substrates by Electron Beam-Induced Orientation-Selective Epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 査読有, **B 32**, 03D108 (2014);

<http://dx.doi.org/10.1116/1.4863301>

T. Inoue and S. Shida, Hybrid Orientation Selective Orientation Epitaxial Growth of CeO₂(100) and (110) Regions on Si(100) Substrates, *Proc. 12th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes*, 査読無, 2013, 87-90.

T. Inoue and S. Shida, Spatially Varied Orientation Selective Epitaxial Growth of CeO₂(100) and (110) Areas on Si(100) Substrates by Reactive Magnetron Sputtering Utilizing Electron Beam Irradiation, *Thin Solid Films*, 査読有, **520**, 2012, 6179-6182.

T. Inoue and S. Shida, Hybrid Orientation Substrate Fabrication using Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of CeO₂(100) and (110) Areas on Si(100) Substrates by Reactive Magnetron Sputtering, *Proc. 4th Int. Conf. Advanced Plasma Technol.*, 査読無, 2011, 168-170.

T. Inoue, N. Igarashi, Y. Kanno and S. Shida, Two Dimensional Control of Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of (100) and (110) CeO₂ Regions on Si(100) Substrates, *Thin Solid Films*, 査読有, **519**, 2011, 5775-5779.

T. Inoue, H. Ohtake, J. Otani and S. Shida, Spatially Varied Orientation Selective Epitaxial Growth of (100) and (110) CeO₂ 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, 1-8.

[学会発表] (計 9 件)

井上知泰、信田重成, Si(100) 基板上の複合面方位 CeO₂ 領域間の分離, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 20 日, 青山学院大学.

T. Inoue and S. Shida, Hybrid Orientation Structure of CeO₂(100) and (110) Regions on Si(100) Substrates Formed by Orientation Selective Epitaxial Growth, 15th International Conference on Solid Surfaces, 2013 年 9 月 11 日, Paris, France.

T. Inoue and S. Shida, Hybrid Orientation Structure of CeO₂(100) and (110) Regions on Si(100) Substrates, 12th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 2013 年 7 月 10 日, Kyoto, Japan.

井上知泰、信田重成, Si(100) 基板上の複合面方位 CeO₂ 層の形成, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27 日, 神奈川工科大学.

T. Inoue and S. Shida, Hybrid Orientation Structure Fabrication using Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of CeO₂(100) and (110) Areas on Si(100) Substrates, *Electrochemical Society 221st Meeting 2012* 年 5 月 8 日, Seattle, WA USA.

井上知泰、信田重成, Si(100) 基板上の複合面方位 CeO₂ 層の形成 遷移領域幅の縮小, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 17 日, 早稲田大学.

T. Inoue and S. Shida, Spatially Varied Orientation Selective Epitaxial Growth of CeO₂(100) and (110) Areas on Si(100) Substrates by Reactive Magnetron Sputtering Utilizing Electron Beam Irradiation, *American Vacuum Society 58th International Symposium*, 2011 年 11 月 1 日, Nashville, TN USA.

T. Inoue and S. Shida, Hybrid Orientation Structure Fabrication using Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth of CeO₂(100) and (110) Areas on Si(100) Substrates Reactive Magnetron Sputtering, 4th International Conference on Advanced Plasma Technologies, 2011 年 9 月 11 日, Strunjan, Slovenia.

井上知泰、信田重成, Si(100) 基板上の複合面方位 CeO₂ 層の形成 遷移領域幅の縮小, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 31 日, 山形大学.

[その他]

ホームページ

<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