

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 11 日現在

機関番号：31603

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390067

研究課題名(和文) 方位選択エピタキシによる複合面方位構造形成における異種方位領域間の完全分離技術

研究課題名(英文) Perfect separation between different orientation regions in hybrid orientation structure grown by orientation selective epitaxy

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

研究成果の概要(和文)：Si(100)基板上的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が自由に選択可能となる方位選択エピタキシの応用研究を進めた。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の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った。絶縁基板上Si層にリソグラフィにより溝を設けてSi島を形成して、複合面方位領域間を完全分離することが再現性良く実現できることを実証した。

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 (HOS) 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 succeeded in HOS fabrication using silicon on insulator substrates with lithographically formed trenches.

研究分野：工学

キーワード：薄膜 方位選択エピタキシャル成長

科学研究費助成事業 研究成果報告書

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 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(CeO_2)のエピタキシャル成長の研究を行っている。 CeO_2 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)基板上のエピタキシャル成長が重要である。長い間 CeO_2 や Y_2O_3 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。 CeO_2 と Si(100)とのエピタキシャル関係は、Si(100)面上に極く薄い $\text{CsSi}_2(100)$ がエピタキシャル成長し、その上に $\text{CeO}_2(110)$ 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 $\text{CeO}_2(110)$ 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 $\text{CeO}_2(100)$ 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 CeO_2 分子間の静電的な相互作用によるものと考えた。 CeO_2 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 $\text{CeO}_2(110)$ 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 $\text{CeO}_2(100)$ 面の極性を遮蔽することができれば $\text{CeO}_2(100)/\text{Si}(100)$ 構造の成長が可能な筈である。我々は人為的に $\text{CeO}_2(100)$ か $\text{CeO}_2(110)$ 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 $\langle 100 \rangle$ 核生成領域と $\langle 110 \rangle$ 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た。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に配置した一対のアパーチャの内径を最小の 0.5 mm とし極細の電子ビームを用いた。

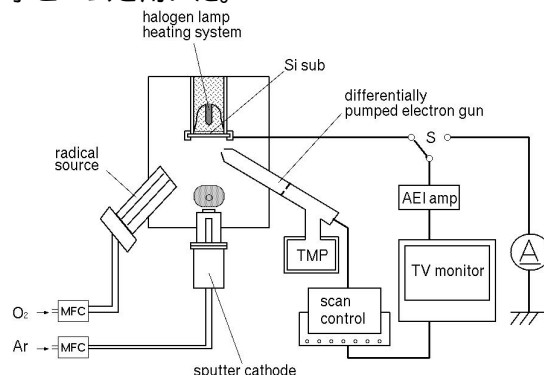


図 1 反応性マグネトロンスパッタ装置の模式図。

(2) 実験方法

反応性スパッタは製膜時の圧力が高いので、Si 基板表面を酸化させずに CeO_2 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 ~ 2500 $\Omega \cdot \text{cm}$ 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氣的に絶縁された Si 島を形成した。SOI 層の膜厚は 88 nm から 10 μm までのものを準備した。成長膜厚は 20 ~ 25 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) バルク Si 基板上への複合面方位層形成

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 2 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 mm^2 角の試料の左側の朱色の

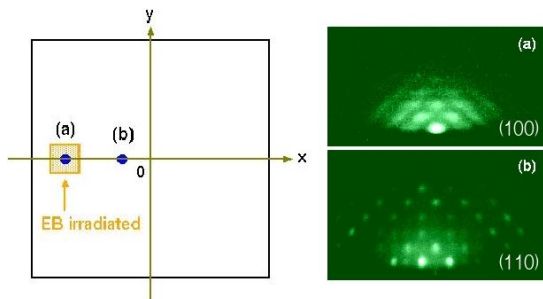


図 2. 電子ビーム照射領域の位置 (左図) と (a), (b) 点の RHEED パターン (右図).

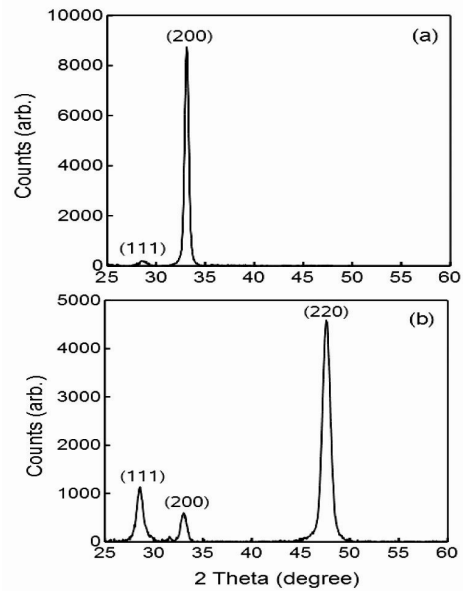


図 3. 図 2 の (a), (b) 点の XRD パターン.

$6 \times 6 \text{ mm}^2$ の領域がエピタキシャル成長中に電子ビーム照射した部分である。図 2 の右図は電子ビーム照射部内の (a) 点とその外周部 (b) 点で観測した RHEED パターンである。図 2 (a) は $\langle 110 \rangle$ 入射の CeO_2 (100) パターン、(b) は $\langle 100 \rangle$ 入射の CeO_2 (110) パターンであるので、中央部は CeO_2 (100)、周辺部は CeO_2 (110) が成長していることが分かる。図 3 (a), (b) はそれぞれ (a), (b) 点で測定した XRD パターンである。

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 4 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 4 (a), (b) はそれぞれ Si 基板の比抵抗が 11, 0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ の試料であり、遷移領域幅 (W) はそれぞれ 7.5, 1.98 mm である。この結果から、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が分かった。図 5 は移領域幅と基板の比抵抗の関係を示す。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 6 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い低下する。ポテンシャルが 1 以上で CeO_2 (100)、2 以下で CeO_2 (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

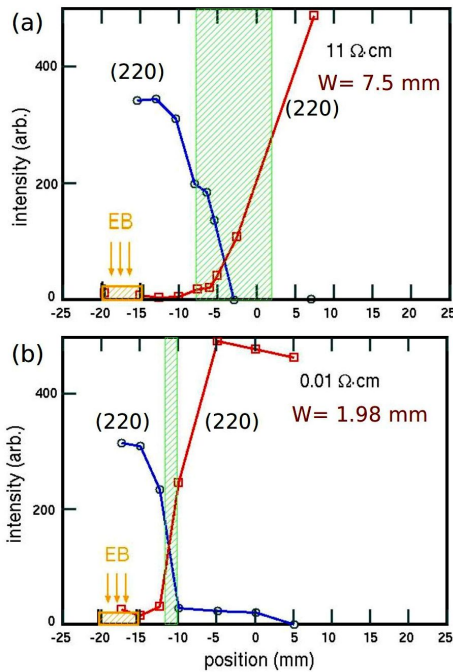


図 4. XRD による複合面方位試料内の結晶方位分布測定結果. 黄色の帯は電子ビーム照射領域を示す. 緑色の帯は遷移領域, W はその幅を示す. (a): 11 $\Omega \cdot \text{cm}$, (b): 0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ の Si 基板.

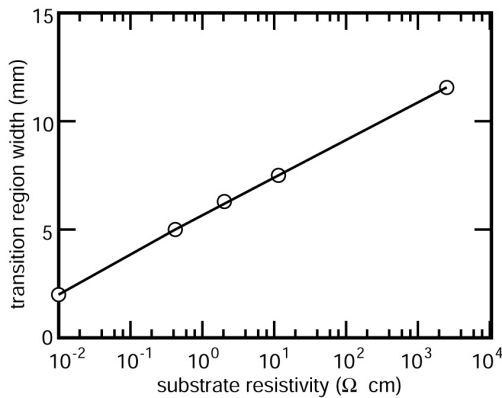


図 5. Si 基板の比抵抗と遷移領域幅の関係.

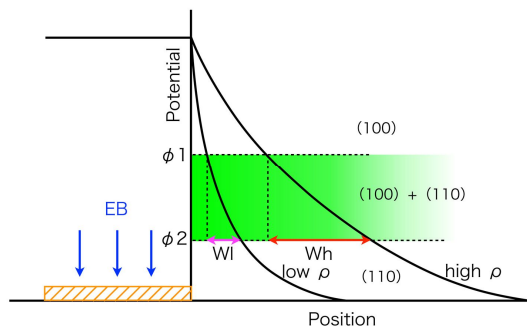


図 6. Si 基板比抵抗による遷移領域幅の変化を説明するためのポテンシャルモデル.

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)。

(2) 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) を形成した基板上的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 (綫) 間を完全に電気的分離するために設けるものである。図 7 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 層には電子ビームを照射し、右側の青い Si 層は電子ビームは当たっていない。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様な傾斜 (黄色部) が生ずることになる。この様な理想的な SOI 構造上に CeO_2 層形成ができれば $\text{CeO}_2(100)$ と $\text{CeO}_2(110)$ 領域が完全に分離できることになる。

図 8 はウェットエッチングによりトレンチを形成した SOI 基板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を示す。緑色の帯は溝の位置を示す。トレンチ形成には $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 25:2:1$ のエッチング液を用いた。Si に対するエッチング速度は $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ であった。6 mm 角にスキャンした角形電子ビームを図 8 の左端の 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。それに隣接する Si 島では逆に (220) ピークが最大で、

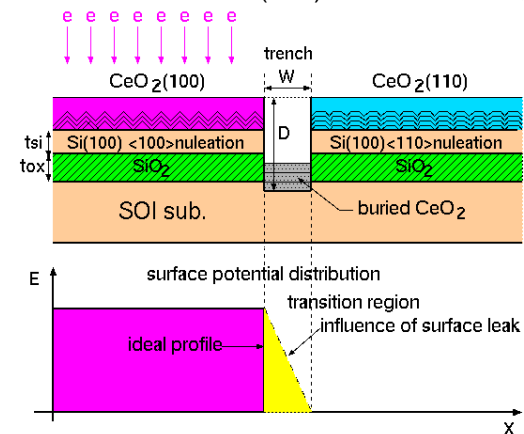


図 7. SOI 基板に溝を設けた構造の断面図 (上図) とポテンシャル分布図 (下図)。

(200)ピークは最小で、これらのSi島間で完全に異種方位領域が分離できている。

図8(a), (b)はそれぞれ比抵抗2000および0.02 cmで厚さ10 μmのSOI基板の実験結果で、SOI層の比抵抗は異種方位領域間の分離性に影響を及ぼさないことが分かった。

図9は厚さ88 nmの極薄SOI基板の複合面方位構造の面内結晶方位分布で、(a)と(b)はそれぞれウェット及びドライエッチングによりトレンチ形成した試料の結果である。ウェットエッチングの試料では電子ビーム照射した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が、トレンチで仕切られた近接のSi島間の完全分離はできていない。逆に、ドライエッチングの試料では図8の結果と同

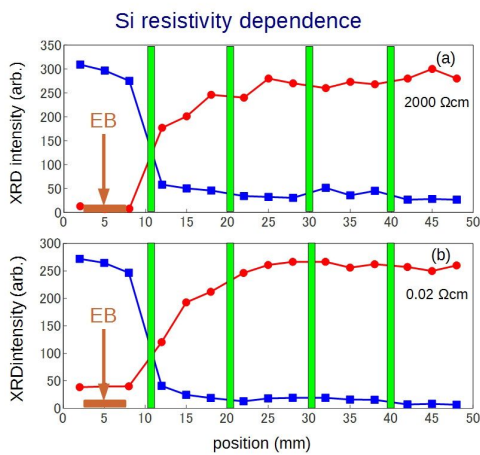


図8. トレンチを形成したSOI基板上に形成した複合面方位構造のXRD測定による面内結晶方位分布. (a)と(b)はSOIの比抵抗がそれぞれ2000, 0.02 cmの結果である.

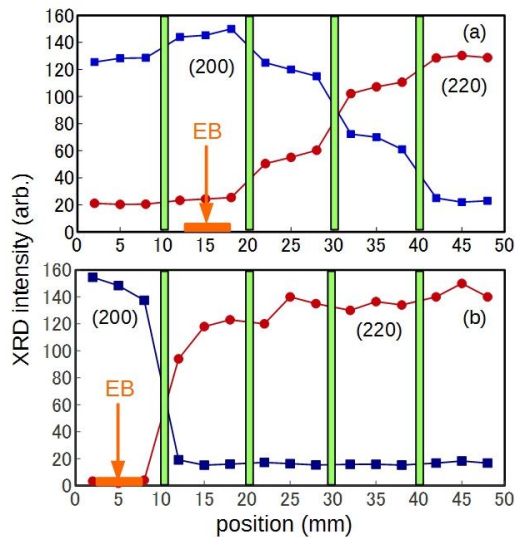


図9. 88 nmの極薄SOI基板の複合面方位構造の面内結晶方位分布. (a)と(b)はそれぞれウェット及びドライエッチングによりトレンチ形成した試料の結果である.

様の完全分離ができている。

図10はトレンチ断面のSEM像で、(a)は3 μm厚のSOIをウェットエッチングで形成したトレンチで、(b), (c)は極薄の88 nm厚SOIにそれぞれウェットエッチングとドライエッチングにより形成したトレンチである. 図(a)からSOI層が厚い場合はウェットエッチングでもSOI層と下地Si基板間にはオーバーハングがあり、製膜中のSi島間の絶縁が十分であることが分かる。図(b)を見ると極薄SOIの場合はサイドエッチングが増速されシリサイド層による表面リークが防げないため絶縁性が不十分であると思われる。スパッタ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°であるので、トレンチ断面が緩やかなテーパがある場合には、CeO₂層のエピタキシャル成長に用いている2段階成長法の第1段階でできる導電性の高いシリサイド層がトレンチの内部を覆ってしまうため、隣接するSi島部へのリーク電流が生じてしまうため異種方位領域間の分離が不完全となった。図10(c)を見るとドライエッチングを用い

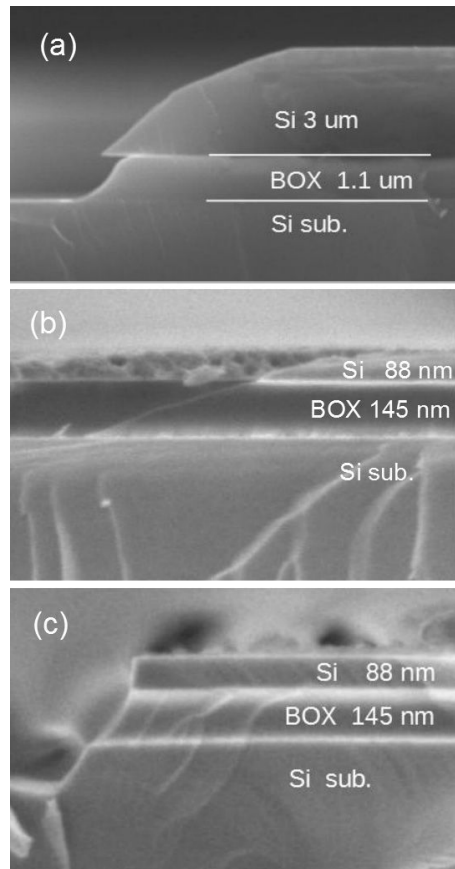


図10. トレンチ断面のSEM像. (a)は3 μm厚のSOIをウェットエッチングで形成したトレンチで、(b), (c)はそれぞれ88 nm厚SOIにウェットエッチングとドライエッチングにより形成したトレンチである.

ることにより極薄 SOI でもトレンチが垂直に切れ、絶縁性が十分に確保できていることが分かり、図 9 の結果が説明できる。

本研究で目指している SOI 基板に設けたトレンチ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、ドライエッチングによる垂直断面のトレンチ形成が大変有効であることが結論される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

T. Inoue, S. Shida and N. Sakamoto, An Overview of Studies on Epitaxial Growth of CeO₂ Layers on Si Substrates, いわき明星大学科学技術学部研究紀要, 査読無, **30**, 2017, 3-10.
T. Inoue and S. Shida, Perfect Separation of Hybrid Orientation Structure of CeO₂(100) and (110) Regions Grown on Silicon on Insulator Substrates with Lithographically Formed Trenches, ECS J. Solid State Sci. Technol., 査読有, **5**(12), 2016, N97-N101.

T. Inoue and S. Shida, Perfect Separation of Hybrid Orientation Structure of CeO₂(100) and (110) Regions Grown on Silicon on Insulator Substrates with Lithographically Formed Trenches, ECS Trans., 査読有, **72**(19), 2016, 35-45.

T. Inoue and S. Shida, Developments in Hybrid Orientation Technology by Electron Beam Induced Orientation Selective Epitaxial Growth, いわき明星大学科学技術学部研究紀要, 査読無, **28**, 2015, 9-17.

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>

〔学会発表〕(計 7 件)

井上知泰、信田重成, Si(100)基板上的複合面方位 CeO₂ 領域間の分 SOI 基板を用いた Si(100) 上の複合面方位 CeO₂ 領域間の完全分離, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日, パシフィコ横浜.

T. Inoue and S. Shida, Hybrid Orientation Structure of CeO₂(100) and (110) Regions on SOI Substrates with Lithographically Formed Trenches, European Materials Research Society Fall Meeting, 2016 年 9 月 20 日, Warsaw, Poland.

T. Inoue and S. Shida, Perfect Separation of Hybrid Orientation Structure of CeO₂(100) and (110) Regions Grown on SOI Substrates with Lithographically Formed Trenches, 229th ECS Meeting, 2016 年 5 月 31 日, San Diego, CA USA.

井上知泰、信田重成, SOI 基板を用いた Si(100)上の複合面方位 CeO₂ 領域間の完全分離, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 22 日, 東工大.

T. Inoue and S. Shida, Perfect Separation of Hybrid Orientation Structure of CeO₂(100) and (110) Regions Grown on SOI Substrates with Lithographically Formed Trenches, European Materials Research Society Spring Meeting, 2015 年 5 月 14 日, Lille, France.

T. Inoue and S. Shida, Hybrid Orientation Structure of CeO₂(100) and (110) Regions on SOI Substrates with Lithographically Formed Trenches, 31st European Conference on Surface Science, 2015 年 8 月 31 日, Barcelona, Spain.

井上知泰、信田重成, Si(100)基板上的複合面方位 CeO₂ 領域間の分離, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11 日, 東海大.

T. Inoue and S. Shida, Hybrid Orientation Structure Fabrication on SOI Substrates using Orientation Selective Epitaxy, Science and Applications of Thin Films Conf. & Exhibition, 2014 年 9 月 11 日, Cesme, Izmir, Turkey.

〔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