

# 界面変成法によるSi基板上への金属酸化物の ヘテロエピタキシャル成長

## Heteroepitaxial growth of metal oxide on Si by interface modification method

代表研究者 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科 助教授 堀田 將  
Assic.Prof., School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science  
and Technology, Hokuriku  
Susumu Horita

### Abstract

Heteroepitaxial yttria-stabilized zirconia (YSZ) film is difficult to grow on Si by reactive sputtering with Ar+O<sub>2</sub> gas, since the bare Si surface is easily oxidized by plasma radiation. In order to overcome this difficulty, the substrate is subjected to weak oxidation and subsequent deposition of a very thin metallic Zr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> film prior to deposition of the YSZ film. It was found that the crystalline quality of the YSZ film strongly depended on the thickness of the metallic film and the Si oxide layer. The initial growth of epitaxial YSZ film on Si was observed by using reflected high energy electron deflection(RHEED) method and then it was found that a very thin YSZ film prepared by metallic film deposition was grown epitaxially on Si but its surface was relatively rough.

### 研究目的

Si基板上に良好に単結晶成長した、つまりヘテロエピタキシャル成長した金属酸化物薄膜は、高機能デバイス構造の1つであるSOI(Silicon-on-Insulator)構造、Si基板上に作製する高温超伝導体薄膜の緩衝層、次世代集積回路のメモリ用高、強誘電体層等に应用ができる高機能材料として注目されている。しかし、金属酸化物薄膜の堆積前に堆積雰囲気中の酸素によりSi基板表面が容易に酸化することや、膜成分の金属がSi基板と反応することが、基板の結晶情報を薄膜に伝達しにくくし、金属酸化物の良好なヘテロエピタキシャル成長を阻害する要因となっている。そこで、本研究は、金属酸化物薄膜堆積前にSi基板表面を極薄く酸化し、その後、金属酸化物の金属を原子層レベルで堆積させ、Si酸化層と金属とを反応させるという界面変成法で、上記問題の解決を図る。

本研究の目的は、金属酸化物として機能性材料の1つであるイットリア安定化ジルコニアYSZ((ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>)を取り上げ、界面変成法によりSiとYSZとの界面を適切に制御し、電子デバイスレベル程度に良好なYSZ薄膜をSi基板上にヘテロエピタキシャル成長させ、本方法の有効性及び最適な作製条件を明らかにすることである。さらに、Siと金属、あるいは酸化物との反応を原子層レベルで観測し、その反応機構、結晶成長機構を検討する。

### 研究経過

薄膜の堆積は、ロードロック方式による直流マグネトロンスパッタ装置により行った。主排気はターボ分子ポンプにより行い、最高到達真空度は、 $1.3 \times 10^{-5}$  Pa以下であった。ターゲットは、直径98mmのZr円盤上に $10 \times 10$  mm<sup>2</sup>のY小片を同心円状に配置したものを、基板は、抵抗率5-13 Ω cmのn型Si(100)単結晶ウェハを用いた。これらの基板は、試料交換室挿入直前に、RCA洗浄を行い、希フッ酸により基板表面の酸化層を除去した。本研究で用いた界面変成法を以下に述べる。まず、成膜室において、低圧の酸素雰囲気中でSi基板

を加熱して表面に薄いSi酸化層を形成し、その後極薄の金属 $Zr_{1-x}Y_x$ 膜をArガスだけによるスパッタ法により堆積する。次に、酸素ガスとArガスを用いた通常の反応性スパッタ法によりYSZ膜を堆積する。堆積条件として、スパッタガス圧0.93Pa、Arと $O_2$ との流量比 $Ar/O_2=7.9\%$ 、膜堆積時の基板温度 $800^\circ C$ 、金属及びYSZ薄膜の膜厚はそれぞれ1nm以下及び100nmとして行った。また、酸化の条件として、酸素圧力 $P_o=6.67Pa$ 、酸化温度 $T_o=850^\circ C$ 、酸化時間 $\tau_o=0\sim 50$ 分で行った。膜の結晶性は、X線回折(XRD)法及び1.6MeVのHeイオンを用いたラザフォード後方散乱(RBS)法により行った。また、堆積初期の試料表面の結晶構造を検討するために、加速電圧20kVの反射高速電子線回折(RHEED)法を用いた。但し、観測は、一旦試料を成膜室から試料交換室に戻し、試料表面を大気に暴露せずに行った。Si酸化層の層厚は、その屈折率を $SiO_2$ の1.46と仮定して、エリプソメータにより決定した。

### 研究成果

図1に、酸化時間 $\tau_o=10$ 分で作製した試料に対するXRD測定によるYSZ(200)ピークにおけるロッキング曲線の半値幅(FWHM)の金属膜厚依存性を示す。図から、金属膜が0.3nmまで増加するに従い、YSZ膜の結晶性が向上していることが分かる。FWHMが2以下のYSZ膜に対しては、RBS及びRHEED法による観測結果から、Si基板上にヘテロエピタキシャル成長していることが分かった。図2に図1における $t_m=0.3nm$ の試料のRBSランダム(●)及びアライン(O)スペクトルを示す。図から、Zr,Yスペクトルバンドの表面付近におけるアラインとランダムイールドとの比チャネリング取率 $\chi_{min}$ が、約10%とYSZ膜の結晶性が比較的良好であることが分かる。薄くはあるが酸化層が存在するにもかかわらず、YSZ膜がエピタキシャル成長するのは、 $ZrO_2, Y_2O_3$ の自由エネルギーが $SiO_2$ のそれよりも低いために、 $SiO_2$ 層に堆積したZr,Yの金属膜が $SiO_2$ と反応し、それを還元するためと考えられる。しかし、金属膜をさらに増加させると結晶性が悪くなり、 $t_m=0.6nm$ 以上では、FWHMが約2.5程度と結晶性が低いレベルで飽和している。これらのことから、Si基板上のYSZ薄膜の結晶性は、金属膜厚に強く依存し、その最適値は $\tau_o=10$ 分の場合、0.3-

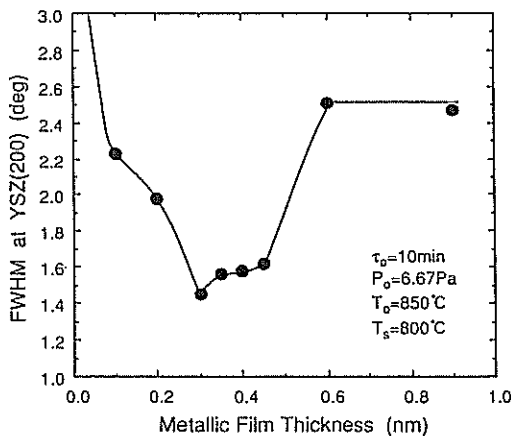


図1 YSZ膜結晶性の金属膜依存性

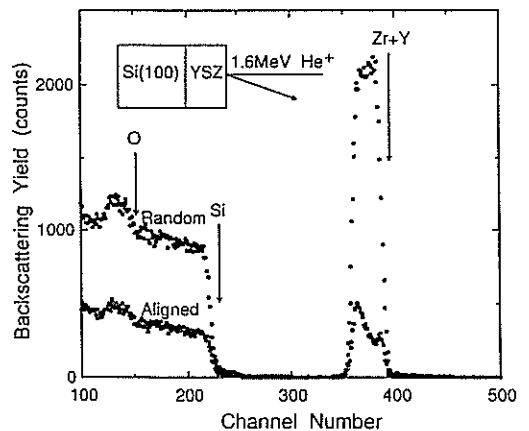


図2 YSZ/Si構造のRBSスペクトル

0.5nm程度であると言える。金属膜と酸化膜との反応が、 $2\text{SiO}_2 + \text{Zr} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{SiO} \uparrow$  (気化)と仮定すれば、金属膜の厚さが0.3nmの場合、 $\text{ZrO}_2$ の膜厚は0.44nmとYSZの格子定数程度になる。

成膜室内で形成した酸化層の層厚とYSZ膜の結晶性に対する酸化時間依存性について比較検討した結果を図3に示す。但し、金属膜厚は0.3nmであり、酸化層厚におけるエラーバーは、試料面上17点の測定値のばらつきを示している。図から、酸化時間が20分までは、酸化時間の増加と共に層厚が増加し、結晶性が向上していることが分かる。これは、YSZ膜の結晶性が酸化層厚の増加によって向上したものと解釈できる。酸化層厚が金属膜全体を還元するには不十分な場合は、酸化しきれない金属が存在するために結晶性が悪くなると考えられる。事実、全く酸化を行わなかった場合では、膜は多結晶となった。これは、金属と基板のSiとが反応し、基板表面にシリサイド層が形成されたためと考えられる。逆に、酸化層厚が2nm以上と0.3nmの金属膜に対して厚い場合は、還元されない酸化層の部分が残るため、YSZ膜の結晶性が悪化するものと考えられる。

図4に、酸化時間10分に対する堆積初期における試料表面の結晶構造の変化をとらえたRHEEDパターンを示す。(a),(b),(c)はそれぞれ、酸化直後のもの、金属膜を0.3nm堆積直後のもの、及びYSZ膜を1nm堆積したものであり、電子線の入射方向は、Si基板の $\langle 110 \rangle$ 方向である。酸化直後である図(a)では、Si基板からの回折はほとんど見えず、ハローであるが、金属膜を堆積した図(b)では、かすかなストリークラインが観測できる。このストリークラインの間隔から、(b)の試料表面の格子空間はほぼYSZのものに近いことが分かった。さらにYSZ膜を堆積すると図(c)のような回折パターンが観測された。このように膜厚が薄いと、パターンはややぼけており、堆積初期では表面が比較的荒れたものであることが推測される。

以上、本研究ではSi表面酸化層と金属膜との反応を用いた界面変成法によるSi基板上へのYSZ薄膜のヘテロエピタキシャル成長について検討した。その結果、YSZ膜の結晶性はYSZ膜を堆積する前の酸化層厚及び金属膜厚に強く依存することが分かった。また、堆積初期の試料表面の結晶状態をRHEEDにより観測したところ、金属 $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x$ 膜を堆積した時点でYSZ膜はエピタキシャル成長しているものの、表面がやや荒れていることが分かった。

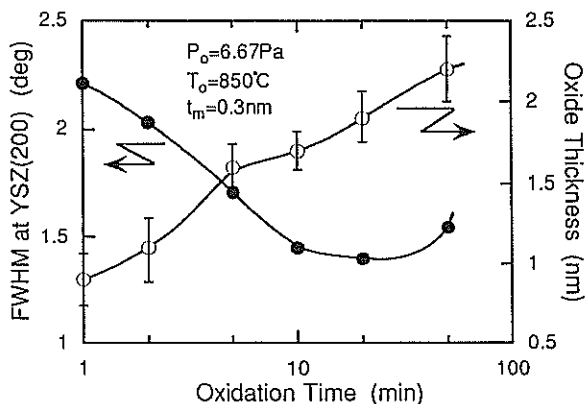
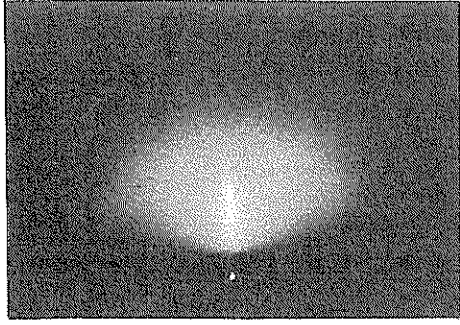
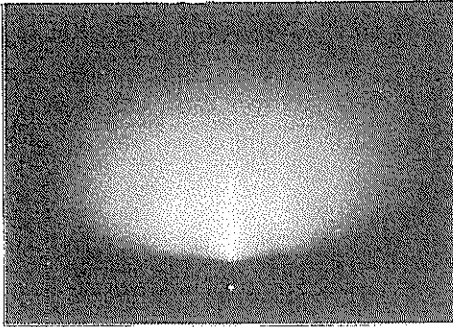


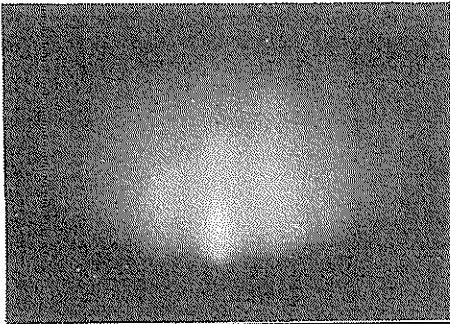
図3 酸化層膜厚とYSZ膜の結晶性の酸化時間依存性



(a) 酸化直後



(b) 金属膜堆積直後



(c) YSZ膜1nm堆積後

## 今後の課題と発展

現時点では、従来の反応性スパッタ法では不可能であったSi基板上へのYSZ膜のヘテロエピタキシャル成長を界面変成法により可能にし、その基礎データを集めている段階であり、YSZ膜の結晶性に対する最適な酸化膜厚及び金属膜厚等の重要な作製条件が明らかになっておらず、今後の検討課題である。また今回、RHEEDにより堆積初期の表面結晶状態を観測したが、まだ、結晶成長メカニズムについては不明な点が多く、より結晶性を向上させるためには、これについての深い理解が必要である。本方法は、YSZ薄膜ばかりではなく、酸化物高温超伝導体や酸化物強誘電体薄膜の反応性スパッタ法によるSi基板上へのヘテロエピタキシャル成長にも応用が期待できるため、本方法が確立すれば産業に与える影響は大きいと考えている。

## 発表論文リスト

- 1)阿部如成、川田剛嗣、堀田將  
「反応性スパッタ法によるSi基板上へのYSZ膜のエピタキシャル成長」  
第56回応用物理学会学術講演会、  
1995年8月発表。
- 2)川田剛嗣、阿部如成、堀田將  
「反応性スパッタ法によるYSZ/Si基板上へのPb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>薄膜の堆積」  
第56回応用物理学会学術講演会、  
1995年8月発表。
- 3)S.Horita, Y.Abe and T.kawada,  
"HETEROEPITAXIAL GROWTH OF YSZ ON OXIDEIZED SILICON BY REACTIVE SPUTTERING", 13th International Vacuum Congress, 9th International Conference on Solid Surface (IVC-13/ICSS-9), Yokohama, Japan, September, 1995.

図4 RHEEDパターン