原子層制御したシリコン三次元立体表面構造の創製・観察技術

服部 梓^{1, 2, *}・竹本昌平¹・楊 昊宇³・服部 賢³・大門 寛³・田中秀和¹¹ 大阪大学産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター ☎ 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1² JST さきがけ ☎ 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8³ 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学領域 ☎ 630-0192 奈良県生駒市高山町 8916-5

(2019 年 2 月 15 日受付；2019 年 4 月 2 日掲載決定)

Development of Methods of Creating and Observing Atomically-ordered Side-surfaces
on Three-dimensionally Architected Si SubstratesAzusa N. HATTORI^{1, 2, *}, Shohei TAKEMOTO¹, Haoyu YANG³, Ken HATTORI³, Hiroshi DAIMON³ and Hidekazu TANAKA¹¹ Nanoscience and Nanotechnology Center, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,
8-1 Mihoga-oka, Ibaraki, Osaka 567-0047² JST-PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan³ Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5 Takayama, Ikoma, Nara 630-0192

(Received February 15, 2019 ; Accepted April 2, 2019)

We have established the original methodology that enable to observe atomic orderings and arrangements of “surfaces with arbitrary directions” on 3D figured structures, by developing diffraction and microscopy techniques. An original technique, namely, the directly and quantitatively viewing of the side- and facet-surfaces in atomic scale using reflection high-energy electron diffraction (RHEED) and scanning tunneling microscope (STM), can feedback to the determination of process parameters in the etching procedure. The scientifically optimized etching recipe enabled the creation of atomically-ordered side-surfaces, which are perpendicular to planar substrate surfaces on 3D patterned Si substrates. RHEED and STM prove atomically-reconstructed Si{100}2×1, {110}16×2, and {111}7×7 side-surfaces that were realized for the first time. We have also developed the atomically-ordered 3D nanofabrication technique, where the material stacking direction is switched from the general out-of-plane to in-plane direction, and realized the formation ultra-thin epitaxial films in 3D space.

KEYWORDS : side surface, 3D structure, RHEED, STM

1. は じ め に

スマートフォンに代表されるように、情報機器が急速に発展・普及しネットワーク社会が実現されている。これは主にシリコンテクノロジーの発展のおかげである。現在のシリコンデバイスのゲート長は 10 nm (原子約 100 個分) 程度まで減少し、デバイスの形状は二次元 (2D) 平面上から、例えば Fin-FET など垂直方向に積みあがる三次元 (3D) 立体構造になってきた¹⁾。三次元立体構造での特性の維持には、電子伝導パスとなる表面領

域に、原子配列の乱れが生じていないことが求められる。つまり、ナノエレクトロニクス的重要性が増す中で、精密制御された 3D ナノ構造体が求められているわけである。当然であるが、3D 構造体上には、研磨されたウェハの一般的な 2D 平面表面だけでなく、製造された構造の垂直および斜面など、異なる配向を有する多くの 3D 表面がある (Fig. 1)。3D 化しても材料成長は常に表面で始まるので、側面は構造および物理的特性の決定において重要な役割を果たす。この 3D 側面の精密制御に必要なのが、これまで 2D 平面で培われてきた表面科学である。

シリコン表面の研究は、Si(111)7×7²⁾, Si(100)2

* E-mail : a-hattori@sanken.osaka-u.ac.jp

Subject of study so far

Fig. 1. (color online). Concept of our approach toward realizing atomically ordered 3D structure.

$\times 1^3$, Si(110) 16×2^4 再構成表面の原子構造の決定を初めて、Si表面上の吸着構造⁵⁾など、様々な表面において行われている。2D表面構造は、原子レベルで作製、修飾、構造評価ができる技術が確立している。一方、3D構造になると評価方法が限られ、精度や汎用性が極端に低くなる。3Dナノ構造体の構造観察に一般的に使用される走査電子顕微鏡 (SEM) は、ナノメートル程度の分解能しかないため精密な評価はできず、原子分解能をもつ透過電子顕微鏡 (TEM) は、観察用の試料準備が必要で、また正面から側面表面を観察することは原理的にできない。

そこで、我々は以下に示すように、空間的にデザインした観察用試料を用意し装置の干渉を回避することで、三次元表面である「側面」や「ファセット斜面」の構造評価を実現した。具体的には、表面構造計測技術である回折法や顕微鏡技術の三次元展開に取り組んだわけである。このアプローチは単純な発想で、一見すぐに実現できそうに思うが、次元性の向上による複雑さが増加し、装置等の制約のため三次元的な観察は簡単ではない。これまではSEMなどの間接的で精度がせいぜい数nmという側面構造のラフネス評価を、立体表面構造の原子オーダー直接観察技術は、直接的にかつ原子1個分の0.1nmの精度で原子構造の観察を可能とし、経験的に発展してきた三次元立体加工技術のパラメーター制御へとフィードバックすることが出来た。本報告では、反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) と走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) を用いた3D側面を評価する手法の紹介と、初めて実現した清浄側面構造、さらに物性研究へと展開した研究結果を示す。

2. 立体側面の作製と構造評価^{10~12)}

まず初めに、立体Si構造の作製手法を簡単に示す。Siの造形に関しては工業的な需要から、ドライエッチング、ウェットエッチングを用いて多くの報告がなされて

いる。ボッシュ法⁶⁾に代表されるように、ドライエッチングの多くは反応性イオンエッチング (reactive ion etching, RIE) で行われている。RIEはウエハ (基板) に対してイオンが垂直に入射するため、異方性のエッチングになり寸法制御性に優れており、サイズ・形状制御性、生産性など、工業的な視点からパラメーターの制御の取り組みがなされている。今回のように原子レベルでの制御となると、原子レベルでの反応素過程の理解が必要となる。詳細は割愛するが、任意の側面を作製するのに・原子拡散長 (反応の異方性度を決める)、・エッチング/パッシベーションの反応均衡 (側面形状を決める)、・クラスター運動エネルギー (側面の原子配列の乱れを決める) といった物理量を制御する必要がある。この物理量とプロセスパラメータ: 基板温度、ガス圧、印加電圧、ガス種などの関係を解明し⁷⁾、RIE条件を決定した。構造観察に用いた試料は、市販の鏡面研磨されたSi基板上に3D構造を設計、作製したものである。フォトリソグラフィでマスクパターンを描画した後、Siを誘導結合プラズマ (ICP) 反応性イオンエッチングシステム (RIE-400iPB, Samco) でエッチングした。プロセスパラメータは、300 WのICP源電力、10 Wのバイアス電力、および4 Paの使用圧力であった。エッチングサイクルでは10 sccm-SF₆、5 sccm-O₂、および200 sccm-Arを使用し、パッシベーションプロセスでは40 sccm-C₄F₈、5 sccm-O₂、および200 sccm-Arの混合ガスをそれぞれ使用した。このRIE条件は、基板表面/側面の面方位に関係なく垂直な側面を切り出せる。RIE直後の側面ラフネスは数nm程度ある。仕上げとして、アルカリエッチング液を用いて側面ラフネスを0.5 nm以下にした。この際は、側面の結晶面によって濃度や時間の制御が必要となる。

RHEEDは高速の電子線を試料表面に浅い角度で入射させ、試料表面の結晶格子で回折した反射図形を検出することで結晶表面の状態を調べる分析手法である⁸⁾。原理的にRHEEDではすべての方向への反射回折像取得が可能であるが、そのためには試料 (もしくは電子線) 回転機構が必要となる。我々のRHEED装置⁹⁾では、試料の傾斜、面内回転が可能である。空間的にデザインした観察用試料を用意する事で、試料に対して視斜角: θ 、方位角: ϕ を制御したRHEED観察 (Fig. 2 (a)) を行った。

原子分解能をもつSTMは正面から表面原子配列構造を観察する有用な評価法だが、通常の三次元立体加工側面では、その幾何学的配置関係から顕微プローブ (STMチップ) は下地基板と干渉するため、観察は不可能である。それを三次元立体加工にサブミリメートルの深掘技

Fig. 4. (color online). RHEED patterns of the 3D-Si diffracted from (a) top and left side-surface, (b) top and right side-surface and (c) right side-surface. Adapted from Ref 10. (d) Spatial-derivative STM images with $100 \times 100 \text{ nm}^2$. Adapted from Ref 11.

る。これらのパターンは、それぞれ表面からの Si(110) 16×2 超構造と側面からの Si{111} 7×7 構造を示している。側面からの回折は Si(110) 表面がシャドウエッジとなるため $1/4$ 円状で、電子線が照射される左側だけに現れている。これが、表面に対して「垂直」である側面の配置に由来する特徴である。もう一つすぐわかる特徴は、垂直方向に伸びる表面からの回折スポットに対して、側面からの回折スポットは水平方向に少し伸びていることである。一般的に、回折スポットの伸びる方向は表面垂直方向であり、表面が基板表面に対して 90° 回転している側面では、当然スポットが伸びる方向も 90° 回転する。これらの結果は、基板表面(110)に加えて、左側に表面に対して垂直な $(1\bar{1}\bar{1})$ 面が存在していることを示している。

RHEED の回折条件 ($-0.6^\circ \leq \theta \leq +1.4^\circ$, $-4.5^\circ \leq \phi \leq +4.7^\circ$) に依存して、アクセスできる面、つまり回折像が得られる表面が異なる¹⁰⁾。Fig. 4 (b) では、右側面と表面からの回折像の重ね合わせ、Fig. 4 (c) では視射角を小さくしたため表面からは回折がおこらず、左側面からの回折パターンのみ観察している。視射角と方位角に依存した種々の RHEED 像は、論文 [10] の Appendix でご覧いただける。これらの結果は、表面に垂直な側面が存在していることを示しており、側面構造の RHEED 観察に初めて成功した例である。3D パターン構造を作製していれば、側面からの RHEED パターンは得られるものの、RIE 条件が不適切だと 7×7 構造は得られない。ただ構造を切り出せばよいわけではないことを、強調し

ておく。

さて、側面 RHEED 像を見てみると、ダイレクトビーム (DB) からの反射スポット (00) が左右に現れていること、菊池バンドや帯が強く現れていることから、作製した 3D-Si(110) 試料の側面は原子レベルで平坦であることを示している。RHEED は平均的な構造を表しているが、直接原子構造も STM で観察できている。Fig. 4 (d) は Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 側面の STM 像を示している。明るい部分は原子レベルで平坦な 7×7 テラスを、暗い部分はステップ束を示しており、Si(111) 表面と同様のステップ-テラス構造が確認出来ている。挿入図では 7×7 構造の積層欠陥 (stacking fault) がある部分とない部分が明瞭に見えている。

以上のように、我々は表面、側面の両方を原子レベルで制御した 3D-Si 構造を初めて実現したと言える。

3.2 原子層精度での 3D 立体造形^{10, 12)}

3D 構造材料の表面・側面両方の原子レベルでの制御は、これまで実現していなかった立体造型と物性研究を可能とする。表面、側面の両方を原子レベルで制御した 3D 構造は、これまでデバイスの積層土台である基板構造を二次元平坦から三次元立体構造への転換を可能とするからである。側面を物質成長の起点とすれば、物質の積層方向をこれまでの基板垂直方向だけでなく、面内方向 (=側面垂直方向) へと転換してヘテロ構造を作製することができる。側面構造創製のデモンストレーションとして、{111} 7×7 側面上へ金属を蒸着することで、超構造の作製を行った。金属蒸着の際は、側面に対して直入射 (表面に対して斜入射) になるように試料を配置して、左右の側面にそれぞれ異なる金属種を蒸着した。Fig. 5 (a), (b) は Si{111} 清浄側面に 0.2 nm-Fe と 1 nm-Ag を室温で蒸着し、蒸着後に 773 K で加熱を施し RHEED 観察した結果である。鉄を蒸着した左側面上では 2×2 超構造が確認できる。一方、銀を蒸着した右側面からの回折像は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超構造が確認できている。このように通常の二次元平面表面上と同様に、側面でも金属吸着超構造の作製は可能である。さらに、左右それぞれの側面の断面 TEM 像を Fig. 5 (c), (d) に示す。どちらの側面においても Si と蒸着金属との界面が明瞭に観察され、原子レベルの精度で乱れない整列した金属超薄膜を作製できていることがわかる。これは 2D での構造作製技術が 3D 表面でも出来るという、当然ではあるが、格段に難しい技術が達成されていることを意味している。

3.3 立体構造由来の物性研究：ファセット端での伝導特性¹⁶⁾

最後に、原子精度の立体造形技術を用いることで実現

Fig. 5. (color online). Typical RHEED patterns obtained from (a) 2×2 -Fe on Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) left side-surface and (b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag on Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) right side-surface. Cross-sectional TEM images of (c) Fe-deposited on left side-surface and (d) Ag-deposited on right side-surface. (a) and (c) adapted from Ref 12.

した物性研究例を紹介する。三次元立体構造にした Fin-FET では、加工寸法が nm オーダーに入ってきており、デバイス性能向上にはその立体構造上に施された金属電極配線の高性能化も必須である。立体構造上では立体上の面間をつなぐ金属配線の接続が必然的に不連続になるが、これまでの電極伝導特性の評価は二次元平面基板上に限られており^{13~15)}、立体配線の評価は行われていない。立体構造に由来する伝導特性を明らかにするためには、抵抗上昇の要因となるラフネスなどの乱れがない精密に制御された試料が必要だが、試料作製の困難さなどから、これまでに原子レベルで精密に制御された 3D 立体上の金属配線の伝導特性評価はなされていなかったのである。

我々の実現した原子レベルで乱れの無い表面/側面を持つ 3D-Si 構造 (Fig. 3) は必要条件を満たしてはいるが、表面-側面をまたぐように電極を作製し、計測するのはやや困難である。そこで、表面に対して傾斜のある傾斜 {111} 面に注目し、その傾斜面を横切るように電極構造を作製することにした。具体的には、Si(110) 上の {111} facet 面 (Fig. 2 (e)) を、垂直側面と同様の加工技術を用いて作製した。Fig. 6 (a), (b) に Si(110) 基板上に原子レベルで平坦かつ欠陥のないファセット {111} 構造を示す。この 3D-facet 面は (110) 表面に対し 35.3° の傾斜角をもつ (111) 面, ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面で構成されており、平坦な傾斜面が形成されている。それぞれのファセット面と底面との間に、ボトムエッジ (BE) とファセット面同士のトップエッジ (TE) が存在している。Fig. 6 (c) に、フラッシング後の 3D-Si 傾斜構造試料からの RHEED 像を示す。DB の直上に表面からの 16×2 、左上にファセット (111) 面からの 7×7 回折パターンが観察される。ファセット面からの回折パターンは破線で示したシャドウエッジが表面に対する傾斜角 $\sim 35^\circ$ 傾いており、スポットも面法線方向に伸びていることも確認できる。このことからこの 3D-Si においても、表面、ファセット面ともに原子レベルで平坦であることがわかる。

次に、この平坦な 3D-Si 上に金を 10 nm 蒸着しサイズが $W\times L\ \mu\text{m}^2$ ($W=2\text{--}50\ \mu\text{m}$, $L=100\ \mu\text{m}$) の電極パターン構造を作製し、その伝導特性を測定した。試料の概要図は Fig. 6 (d) の挿入図に示す通りで、この試料に対して BE 及び TE に平行配置、および垂直配置の伝導測定結果を Fig. 6 (d) に示す。 $W=5\ \mu\text{m}$ でエッジに平行な場合 (■) と比べ、垂直方向の伝導 (●) では抵抗値が 5 倍上昇している。 $W=2\ \mu\text{m}$ の場合でも、平行配置 (▲) での抵抗値は垂直配置 (×) での抵抗値よりも 5 倍高く、すべての細線幅でエッジに平行な場合と比べ

Fig. 6. (color online). (a) Typical cross-sectional SEM images for a {111} facet sample after dry etching and wet etching. (b) Top-view SEM image of the sample in (a). The inset shows schematic of a sample. (c) Typical RHEED pattern for the {111} facet sample. (d) Current vs voltage curves of Au wires with the channel area ($W\times L$) of $2\times 100\ \mu\text{m}^2$ and $5\times 100\ \mu\text{m}^2$ in the parallel (//) and perpendicular ($\perp$) configurations at 100 K. The inset shows schematic illustration of the Au film on the Si{111} facet sample. Adapted from Ref 16.

垂直方向の伝導では3-10 倍に抵抗値が上昇することが分かった。これは2-3 nm のファセット端領域での位相不整合に由来する伝導電子の散乱が起き、エッジで抵抗 (R_{TE} , R_{BE}) が1-2 桁上昇するためであると考えられる¹⁶⁾。この結果は、構造幾何学に関連した伝導特性が3D 構造では現れることを示している。つまり我々の結果は、立体デバイス化には3D 構造由来の物性（立体接合金属の抵抗率）がデバイス特性に及ぼす影響を考慮する必要があるということを明示している。

4. ま と め

これまで、Si の三次元パターンニングは工業分野で積極的に開発され、現段階でのパターンニングの精度： $3\sigma \sim 2$ nm はシビアに性能劣化をもたらしてはいない。しかし、2020 年には到達する10 nm 以下の領域では、1-2 nm の側面のラフネスがデバイスの性能を左右する重大なファクターとなる。これまで2D 表面を制御および評価するための技術であった「表面科学」で使われてきたRHEED・STM といった表面評価手法を三次元に展開させることで、経験的に行われていた立体造形技術を高度に発展させ、垂直や傾斜側面といった様々な3D-Si 構造の立体側面の評価に成功した。これによって、作製した3D-Si の側面が原子レベルで平坦であることやその平坦な立体側面に蒸着した金属が表面と同様に超構造を取ることも明らかになり、表面同様に側面やファセット面も制御できることがわかった。乱れの無い3D 立体構造造形は、新たなレベルの物性研究を可能とする。なぜなら物性を決める電子、スピン、電荷などには集団系に由来したナノサイズの特長が存在するが、形状・次元性・サイズを精密に制御したナノ構造体において物性を顕在化、言い換えると擾乱されない純粋化した物性の取り出しが可能となるからである¹⁷⁾。このような3D 構造由来の物性を調べることは、近い将来、3D 構造上の原子レベルでの完全なナノスケール構造デバイスといった新しい次元でのモノづくりを実現するためには必要不可欠である。本研究は、その第一歩であると信じている。

文 献

- 1) G.E. Moore : *Electronics* **38**, 114 (1965).
- 2) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi : *Surf. Sci.* **164**, 367 (1985).
- 3) S. Ino : *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 891 (1977).
- 4) D.J. Chadi : *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43 (1979).
- 5) Y. Yamamoto, S. Ino and T. Ichikawa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L331 (1986).
- 6) F. Larmer and P. Schilp : “Method of anisotropically etching silicon,” German Patent DE 4241045 (1994).
- 7) M. Nakagawa, K. Kobayashi, A.N. Hattori, S. Ito, N. Hiroshiba, S. Kubo and H. Tanaka : *Langmuir* **31**, 4188 (2015).
- 8) A. Ichimiya and P.I. Cohen (Eds.) : “Reflection High Energy Electron Diffraction” (Cambridge, Cambridge University Press, 2004).
- 9) H. Yamatani, K. Hattori, T. Matsuta, T. Ito, T. Nohno, M. Hori, Y. Miyatake, S. Konno, T. Tanaka, Y. Hamada, H. Katagiri, M. Hibi, T. Miyai, M. Hashimoto, K. Kataoka, T. Tatsuta, A.N. Hattori, N. Higashi, M. Honda, N. Masunaga, H. Mino, S. Yasui, J. Nayeem, T. Shimizu, N. Takahashi, Y. Kato, C. Sakai, M. Yoshimura, S.N. Takeda, F. Matsui and H. Daimon : *Surf. Sci.* **601**, 5284 (2007).
- 10) A.N. Hattori, K. Hattori, S. Takemoto, H. Daimon and H. Tanaka : *Surf. Sci.* **644**, 86 (2016).
- 11) H. Yang, A.N. Hattori, A. Ohata, S. Takemoto, K. Hattori, H. Daimon and H. Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 111301 (2017).
- 12) A.N. Hattori, S. Takemoto, K. Hattori, H. Daimon and H. Tanaka : *Appl. Phys. Express* **9**, 085501 (2016).
- 13) B. Feldman, R. Deng and S.T. Dunham : *J. Appl. Phys.* **103**, 113715 (2008).
- 14) E. Buitrago, M. Fernández-Bolaños, S. Rigante, C.F. Zilch, N.S. Schröter, A.M. Nightingale and A.M. Ionescu : *Sens. Actuators, B* **193**, 400 (2014).
- 15) N.A. Lanzillo, O.D. Restrepo, P.S. Bhosale, E.C. Silva, C.-C. Yang, B.Y. Kim, T. Spooner, T. Standaert, C. Child, G. Bonilla and K.V.R.M. Murali : *Appl. Phys. Lett.* **112**, 163107 (2018).
- 16) S. Takemoto, A.N. Hattori, K. Hattori, H. Tanaka and H. Daimon : *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 090303 (2018).
- 17) A.N. Hattori, Y. Fujiwara, K. Fujiwara, T.V.A. Nguyen, T. Nakamura, M. Ichimiya, M. Ashida and H. Tanaka : *Nano Lett.* **15**, 4322 (2015).