

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02606

研究課題名（和文）簡易卓上型電子ビーム誘起蒸着システムの構築と酸化物薄膜ナノデバイス創製

研究課題名（英文）Development of a simplified electron beam induced deposition system and its use in fabrication of oxide nanodevices

研究代表者

小林 俊介（Kobayashi, Shunsuke）

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：60714623

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：電子ビーム誘起蒸着（EBID）法は基板上に供給される化合物ガスを電子ビームにより堆積させる手法である。SEMと組み合わせることで、任意の形状・サイズでの物質堆積ができる。一方で、EBID法を自由に行える装置は限られており、潜在的な応用が見いだせていない。本研究では卓上SEMを用いて様々な物質を堆積させることができる自由度の高いEBIDシステムを構築した。そして、透過電子顕微鏡法を用いて堆積物の評価を実施し、その結果を堆積条件へフィードバックすることで、酸化ハフニウムなどの金属酸化物を堆積させることに成功した。EBID法が新たな物質堆積手法の一つとして普及する可能性を示した研究成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で取り扱ったHfO₂は高誘電率ゲート絶縁膜として使用される実用材料である。EBID法によりHfO₂膜を基板上に直接描画する技術が確立されれば、リソグラフィ工程が不要になるため、重要な作製手法の一つとなる可能性がある。また、本研究で用いた前駆体はCVD法やALD法に利用され、市販されている試薬である。このことは、EBID法が、これまでにCVDやALD法で使われてきた多くの前駆体を用いて、様々な金属酸化物を作製できる可能性を示した成果でもある。以上のことから、EBID法が新たな物質堆積手法の一つとして社会経済の発展に寄与することが期待される。

研究成果の概要（英文）：Electron beam-induced deposition (EBID) is an effective technique for directly fabricating materials with arbitrary shapes on substrates. However, the EBID method is not widely used and its application is limited. In particular, there have been very few reports on the deposition of metal oxides by EBID. Metal oxides play a vital role in various applications and research fields, and direct fabrication of metal oxides with arbitrary shapes should lead to the expansion of the application fields of the EBID method and metal oxides. In this study, I constructed a flexible EBID system that can deposit various materials using a tabletop SEM. Then, the deposited materials were evaluated by transmission electron microscopy, and by feeding back the analysis results to the deposition conditions for optimization, I succeeded in depositing hafnium oxide in an arbitrary size. This research result shows that the EBID method has the potential to be widely used as a new material deposition method.

研究分野：電子顕微鏡

キーワード：電子ビーム誘起蒸着法 走査電子顕微鏡 酸化物 強誘電体 透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

電子ビーム誘起蒸着(EBID)法はガスインジェクションシ(GIS)より基板上に供給される原料(前駆体:揮発性有機金属化合物)を電子ビームにより分解し堆積させる手法である(Fig. 1)。この手法の最大の利点は、電子ビームを用いる走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)と組み合わせることで任意の形状やサイズの物質堆積(成膜)ができることである。しかしながら、EBID法と同様に揮発性有機金属化合物を用いる化学蒸着(CVD)法や原子層堆積(Atomic Layer Deposition: ALD)法などくらべ、応用は限定的であり広く普及した手法ではない。その大きな要因は以下であると考えられる。

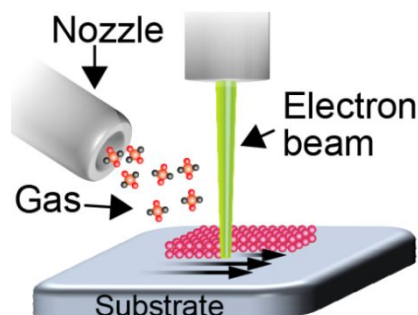


Fig. 1. Schematic of the EBID method. The precursor gas molecules supplied to the substrate from a GIS are dissociated by the electron beam to deposit a material on the substrate.

- ・ 自由度の高いEBID法を実施できる装置が極めて少ない
 - ・ 堆積物が数マイクロメートル程度のサイズのため、堆積物の評価には高度な技術が求められる透過型電子顕微鏡が必要となる
 - ・ 堆積物中の不純物(残留炭素)を効果的に除去する手法が確立されていない
- そのため、国内ではEBID法を主体とした研究は極めて少なく、本手法の潜在的な応用が見いだせていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では下記の2つを達成することでEBID法の潜在的な応用を見いだすことを目的とする。

- ・ 様々な物質を自由に堆積させることができるEBIDシステムの構築
- ・ 応用・研究分野で重要な材料である金属酸化物を堆積できることを実証

汎用性の高い卓上SEMを用いることで様々な物質を自由に堆積させることができるEBIDシステムを構築し、構築したシステム的应用として半導体デバイスなどに用いられる酸化ハフニウム(HfO₂)の堆積を実証する。

3. 研究の方法

3-1 卓上SEMによるEBID法システムの構築

市販されているEBID法が可能な装置ではユーザーが制御できるパラメータが限られており、様々な物質堆積を実現することが困難である。そこで、汎用性の高い卓上SEMに独自設計したガスインジェクションシステムを導入することで、自由度の高いEBIDシステムの構築を実施した。

卓上SEMにはFig.2(a)に示す日立ハイテック社製TM4000を使用した。EDS検出器を取り付け

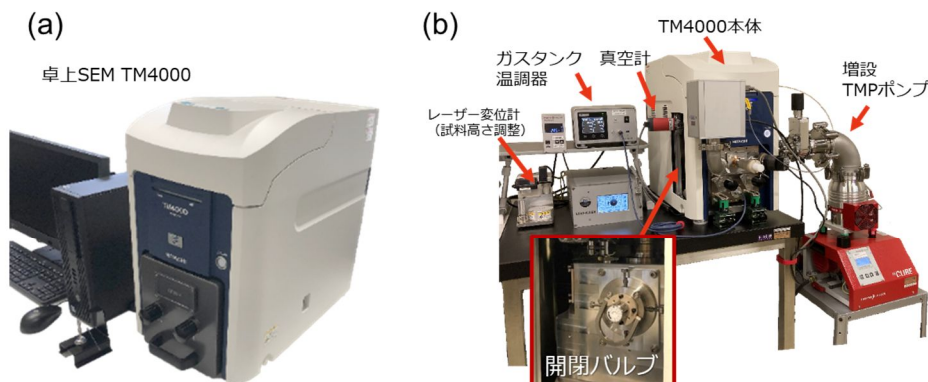


Fig. 2. (a)Tabletop of TM4000(Hitachi High-Tech). (b)Photograph of the EBID system constructed with the tabletop SEM.

るポートを利用し、ガスインジェクションシステム(Mel-build Corp.製作)を導入した。そして、卓上 SEM のチャンバーの真空経路を改良し、ターボ分子ポンプを増設することで到達真空度($\sim 3 \times 10^{-4}$ Pa)を改善した。ここで、前駆体試薬となる揮発性有機金属化合物の多くは大気中で取り扱うことができない。そこで、チャンパー内部に不活性ガス(N_2 など)を導入するためのガスラインと前駆体を大気にさらすことなく交換可能な機構を考案し導入した。この機構により容易に試薬の交換が可能となり、実験効率を大幅に改善した。さらに、基板位置、ガス噴射角度と距離が堆積効率へ大きく影響する。このパラメータを任意に設定するため、ガスノズルを自由に加工し交換可能な機構にした。これらのガスインジェクションシステムおよび卓上 SEM の改造により極めて自由度の高い EBID システムを実現した(Fig.2(b))。

3-2 EBID 法による金属酸化物膜の堆積と評価手法

構築した EBID システムを用いて、EBID 法では実証例のない HfO_2 膜の堆積を実施した。ガスインジェクションノズルの角度は約 30° 、基板との距離は 1.4 mm に設定した。ガスノズルの外径と内径は、それぞれ約 0.5 mm と 0.26 mm である。前駆体としては、Hafnium tetra-tert-butoxide ($Hf(OC_4H_9)_4$ 、高純度化学研究所(株))を使用し、 $35^\circ C$ に加熱してガス化させた。 $Hf(OC_4H_9)_4$ は、通常 CVD 法および ALD 法による HfO_2 膜の作製に使用されている前駆体である。基板には、シリコン(Si) (100)ウェハーを使用した。前駆体はガスインジェクションシステムを介して基板に供給され、スキャンフレーム数を変えることによって膜厚を制御した。加速電圧とプローブ電流はそれぞれ 5 kV と 1.3 nA である。ここで、プローブ電流はファラデーカップを用いて実測を行った。チャンパーの到達真空度は増設したターボ分子ポンプにより $\sim 3 \times 10^{-4}$ Pa である。また、 HfO_2 を堆積させる前に、チャンパー内の炭化水素によるコンタミネーションを減らすためにプラズマクリーナー(PIE Scientific LLC.)を用いてクリーニングした。ガス供給時のチャンパーの圧力は 2×10^{-2} Pa であった。また、 HfO_2 膜は走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)法と電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)により評価を行った。

4. 研究成果

Fig. 3(a)は、Si 基板上に $72 \mu m \times 48 \mu m$ から約 $1.3 \mu m \times 1.0 \mu m$ までの長方形の領域に堆積した HfO_2 の BSE SEM 像である。BSE SEM 像のコントラストは原子番号に依存するため、Fig. 3(a)の Si 基板上の明るいコントラスト領域は、Si($Z=14$)よりも重い Hf($Z=72$)を含む化合物が堆積したことを示している。また、各 HfO_2 蒸着時の 1 フレーム内の電子線量(Electron dose)は $2 \sim 1905$ C/m^2 である。この結果から、 $Hf(OC_4H_9)_4$ を前駆体として用いれば、 $2 C/m^2$ という比較的低い電子線量でも HfO_2 膜を成膜できることが明らかとなった。

次に膜厚を検討するため、 HfO_2 膜を断面方向から STEM 法により観察を実施した結果を Fig. 3(b)に示す。この HfO_2 膜は、 $5.5 \mu m \times 3.3 \mu m$ の領域において、電子線量 $287 C/m^2$ 、75 スキャンを行い成膜した。この時の膜厚は約 100 nm であり、1 回のスキャンで約 1.3 nm 堆積することを意味している。この結果は、スキャンフレーム数を変えることにより、約 1.3 nm ~ 任意の膜厚に制御できることを示している。

これらの結果から、 $Hf(OC_4H_9)_4$ を前駆体として、EBID 法を用いることで HfO_2 膜を任意のサイズ・膜厚で堆積させることが可能であることを実証した。ここで、堆積条件を調整することでより大きな面積の成膜が可能である。一方で、本研究で用いた卓上 SEM は汎用性は高いが分解能が低いため、より小さな領域への堆積は困難である。高分解能 SEM を用いることでナノメートルオーダーの HfO_2 膜の成膜も可能になるはずである。

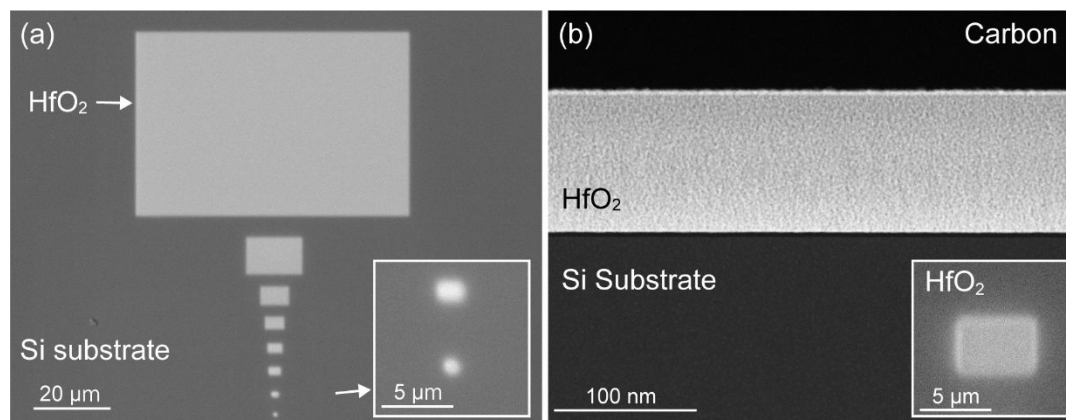


Fig. 3. (a) SEM image of deposition results of HfO_2 films with various sizes on an Si substrate. (b) A cross-sectional HAADF STEM image of an HfO_2 film. The SEM image of HfO_2 , where the observation was performed, is shown in the lower right.

Fig. 4(a)-(d)に HfO₂ 膜の ADF STEM 像と EELS 元素マップを示す。Hf *M*_{4,5} と O *K* 端の強度が膜全体に均一に計測され、また、EELS による組成分析の結果から推定される O/Hf 比は 1.96 であった。以上より、化学量論組成に近い HfO₂ 膜が形成していると結論付けられる。一方で、HfO₂ 膜の H を除く組成は、C : 27.4、O : 48.1、Hf : 24.5 at.% であり、炭素が膜に残留していることも、EELS 計測から確認できる。残留炭素の除去は EBID 法における重要な課題の一つである。特に、炭素を含む前駆体の使用は高い残留炭素の原因となることが知られている。前駆体 Hf(OC₄H₉)₄ の化学組成は H を除くと、C : 76.2、O : 19.0、Hf : 4.8 at.% であり、炭素の割合が非常に大きく、この前駆体中の炭素が HfO₂ 膜中の残留炭素の主要因と考えられる。

Fig. 5(a)は HfO₂ 膜中の高分解能 HAADF STEM 像を示す。ナノスケールで明暗の混合領域が存在していることが分かる。Fig. 5(b)の HAADF STEM 像で矢印で示される暗いコントラスト領域では、C *K* 端(Fig. 5(c))の信号が増加し、O *K* 端(Fig. 5(d))と Hf *M*_{4,5} 端(Fig. 5(e))の信号が減少している。この結果は、残留炭素の一部は HfO₂ 結晶内の格子欠陥として含まれている可能性もあるが、大部分は HfO₂ と残留炭素が分相して存在していると考えられる。

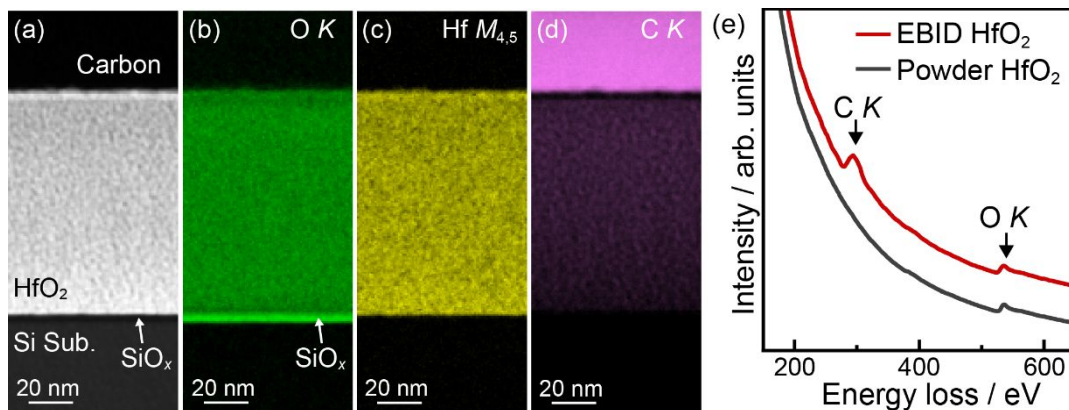


Fig. 4. (a) ADF STEM image of HfO₂ film and EELS elemental maps of (b) O *K*, (c) Hf *M*_{4,5}, and (d) C *K*. The Si substrate has SiO_x on the surface. (e) EEL spectra of C *K* and O *K* edges obtained from HfO₂ film and HfO₂ powder.

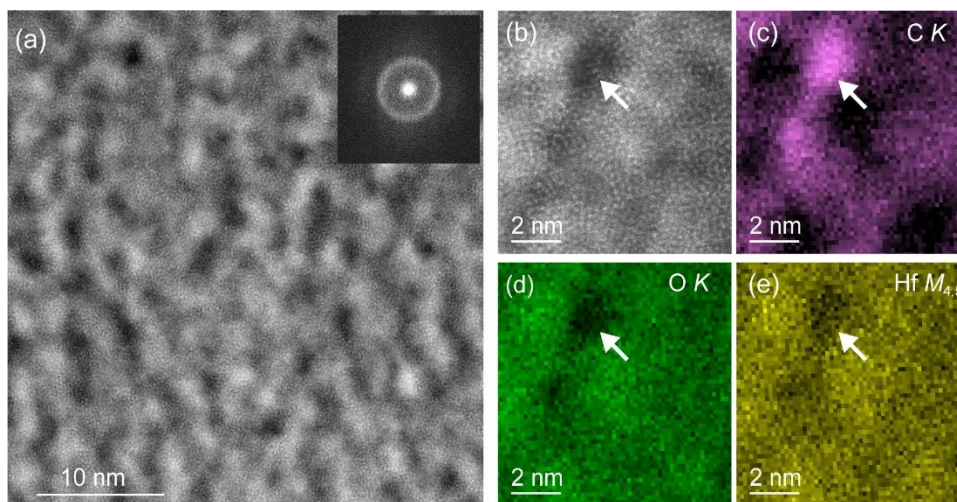


Fig. 5. (a) Magnified view of HAADF STEM image of a HfO₂ film viewed from the cross-sectional direction. Result of the Fourier transform from (a) is shown in the upper right corner. (b) HAADF STEM image and EELS elemental maps of (c) C *K*, (d) O *K*, and (e) Hf *M*_{4,5}. The arrows in Figs.(b-e) indicate the region of high carbon amount.

揮発性有機金属化合物を用いる堆積手法の一つの課題として残留炭素が挙げられる。これまでの先行研究として、基板加熱、H₂O ガスアシスト、O₂ ガスアシスト、成膜後の加熱処理や無機前駆体の使用などが残留炭素を低減もしくは除去する手法として提案されてきた。本研究では STEM 法による解析結果を堆積条件へフィードバックすることで EBID 法における一つの課題であった残留カーボンの課題を解決する堆積条件を見出すことに成功した。具体的には酸素ラジカルを含むプラズマをチャンパー内部に満たしながら堆積させることにより、炭素を CO や CO₂ として排出させ膜内の残留炭素を大きく低減させることを見いだした。従来手法で堆積させ

た HfO_2 膜、酸素ラジカルを含む環境下で堆積させた HfO_2 膜および HfO_2 粉末から得られた C K 端および O K 端、Hf $M_{4,5}$ 端の EEL スペクトルを Fig. 6(a)と(b)に示す。酸素ラジカルを含む環境下で堆積させた HfO_2 膜において、C K 端は検出限界以下であった。EELS による組成分析の結果から化学量論組成に近い HfO_2 膜であり、標準試薬 HfO_2 の Hf $M_{4,5}$ 端と比較してケミカルシフトなどが認められない。以上の結果より、カーボンフリー HfO_2 を堆積させることに成功した。さらに、応用検証として機能性酸化物である酸化タングステンにおいてもカーボンフリーの堆積物を得られることを確認した。

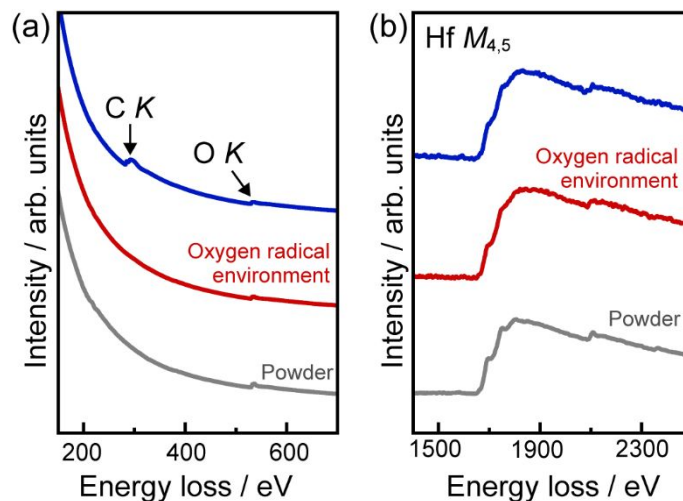


Fig. 6. EEL spectra of (a) C K and O K edges and (b) Hf $M_{4,5}$ edges obtained from HfO_2 film deposited by conventional EBID method, HfO_2 film deposited in an oxygen radical environment and HfO_2 powder.

本研究で取り扱った HfO_2 は高誘電率ゲート絶縁膜として用いられている実用材料である。さらに、2011年に Böскеらによって強誘電体材料としての HfO_2 が報告されて以来、強誘電体ランダムアクセスメモリとしての応用も検討されている。 HfO_2 膜の作製方法としては、CVD法やALD法などが用いられている。EBID法による高品質な HfO_2 膜を基板上に直接描画できる手法が確立されれば、CVD法やALD法で必要とされるリソグラフィ工程が不要になるため、半導体分野において重要な作製手法の一つとなる可能性がある。また、EBID法による報告の多くは、Au、PtやWなどの金属である。 HfO_2 や他の金属酸化物は様々な応用・研究分野で重要な材料であるがEBID法における適用例は非常に少ない。本研究で用いた前駆体 $\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ は一般にCVD法やALD法に利用され、市販されている試薬である。このことは、EBID法が、これまでにCVDやALD法で使われてきた多くの前駆体を用いて、様々な金属酸化物を作製できる可能性を示した成果でもある。さらに酸素ラジカル環境下でEBID法を行うことにより、様々な材料に対してカーボンフリー堆積物が容易に得られる可能性がある。そして、任意の形状で様々な金属酸化物を自由に作製することができれば、金属酸化物のナノ細線など応用分野拡大が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kobayashi Shunsuke	4. 巻 40
2. 論文標題 Hafnium oxide films grown on silicon substrates by electron beam-induced deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology B	6. 最初と最後の頁 060602 ~ 060602
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1116/6.0002140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Shunsuke, Yokoe Daisaku, Fujiwara Yasuyuki, Kawahara Kazuaki, Ikuhara Yuichi, Kuwabara Akihide	4. 巻 22
2. 論文標題 Lithium Lanthanum Titanate Single Crystals: Dependence of Lithium-Ion Conductivity on Crystal Domain Orientation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 5516 ~ 5522
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.nanolett.2c01655	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小林 俊介	4. 巻 61
2. 論文標題 金属材料実験の手引き 1. 組織観察 1-5 組織写真のデジタル画像処理の基礎	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 218 ~ 224
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/materia.61.218	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 5件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 EELSを用いた遷移金属化合物の価数評価と応用
3. 学会等名 2023 年新春電子顕微鏡解析技術フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 電子ビーム誘起蒸着法によるシリコン基板への酸化ハフニウム堆積
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 2023 年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 卓上SEMを用いた電子線誘起蒸着法による酸化ハフニウム堆積
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第79回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 卓上型SEMを用いた電子ビーム誘起蒸着システム
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 電子線誘起蒸着法による酸化ハフニウムの堆積
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 卓上型電子ビーム誘起蒸着システムの構築
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 卓上型走査電子顕微鏡を用いた電子線誘起蒸着システムの構築
3. 学会等名 第69回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 電子顕微鏡観察のための大気非暴露による試料調整と観察例
3. 学会等名 2022 年新春電子顕微鏡解析技術フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shunsuke Kobayashi
2. 発表標題 Structural analysis of Interfaces in Li-ion Battery Electrodes Using Scanning Transmission Electron Microscopy
3. 学会等名 The 77th Annual Meeting of the Japanese Society of Microscopy (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsuke Kobayashi
2. 発表標題 Characterization of Interfaces in Li-ion Secondary Battery Electrodes Using Scanning Transmission Electron Microscopy
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 走査型透過電子顕微鏡法を用いた結晶界面の構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 無機材料の製造方法及び製造装置	発明者 小林俊介	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-009874	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 電子部品の製造方法	発明者 小林俊介	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-016963	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------