

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03694

研究課題名(和文) 外部電子エネルギー注入による埋もれた界面への量子ドット構造形成

研究課題名(英文) Quantum-dots formation in a buried interface by external-electron-energy injection

研究代表者

遠田 義晴 (ENTA, Yoshiharu)

弘前大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20232986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：外部電子線照射より、埋もれた界面に微細構造を形成する新たな手法を開発するため、電子線照射が表面界面に与える効果を詳細に分析し、還元反応を引き起こす仕組みの解明と、その反応制御の最適化について研究を行った。シリコン基板上のシリコン酸化膜に、5keVから30keVの高電流密度電子線を照射すると、シリコン酸化膜が還元され深さ方向に伸びた還元Siピラーが形成される。この試料をフッ酸溶液に浸漬した後、原子間力顕微鏡により表面形状を観測し、シリコン基板上に電子線の直径に対応する大きさのSiドットが形成されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、シリコン酸化膜とSiという半導体プロセスで最もよく使用される材料のみで、埋もれた界面への量子ドット作製法を開発している。シリコン酸化膜は非常に安定な材料であり、半導体プロセスにおいて表面保護膜としても良く用いられている。したがって埋もれたシリコン酸化膜/Si界面に量子ドットを作製することにより、表面に起因する汚染や劣化を防止でき、安定な量子ドットを獲得でき、また本手法は電子線照射という単純なプロセスでかつ室温で作製可能で、低コスト大量生産にも適していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a new method for forming fine structures in a buried interface by electron-beam irradiation, we have investigated the effect of electron-beam irradiation on the surface and interface, the reduced reaction mechanism, and the optimization of the reaction conditions. When high-current-density electron beams with the energies of 5 to 30 keV are irradiated a silicon oxide layer on a silicon substrate, the oxide layer is reduced and the resultant Si pillars extending in the depth direction are formed. After removing the remnant oxide layer by immersing in a hydrofluoric acid solution, Si dots with size of the diameter of the electron beam are observed on the surface by an atomic force microscopy.

研究分野：半導体表面物性

キーワード：ナノ構造形成 シリコン酸化膜 電子線照射 還元反応

## 1. 研究開始当初の背景

Si 基板上的の SiO<sub>2</sub> 薄膜に高密度電流の電子線を照射すると、比較的低温でも SiO<sub>2</sub> 膜が熱分解脱離する。その原因は、電子線照射により SiO<sub>2</sub> の還元反応が生じ、揮発性の高い一酸化シリコン (SiO) に変質するためと考えられている。実際、5 ~ 30keV で 500A/cm<sup>2</sup> 程度の高密度電流を照射中に、オージェ電子分光 (AES) 測定すると、SiO<sub>2</sub> から Si へと変化する様子が観測される。最近本報告者は、上記還元反応を詳しく調べるため、電子線照射後の深さ依存測定した。その結果、興味深いことに、還元反応は表面のみならず Si 基板との界面で顕著に生ずることを見出した。図 1 (a) は、20nm 膜厚の SiO<sub>2</sub>/Si 試料に、9箇所電子線を 1.4 μC 照射した直後の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。電子線により還元反応が生じた領域が黒い点 (暗点) になっている。この表面を Ar<sup>+</sup> エッチングした表面の SEM 像が (b) と (c) である。SiO<sub>2</sub> 膜厚の半分程度エッチングした (b) では暗点はかなり薄くなっている一方、SiO<sub>2</sub> 膜を完全に除去する直前の界面領域 (c) では再び濃い暗点となっている。SiO<sub>2</sub> 膜を完全に除去すると暗点は消失した。この結果は、電子線照射により特に表面と界面で促進した、ピラー状の Si が形成されることを示唆する。この現象は、表面では酸素の脱離による還元、界面では Si 基板からの Si 原子の SiO<sub>2</sub> への拡散による還元として説明できる。その結果、酸素の脱離も Si 原子の拡散も起こりにくい SiO<sub>2</sub> 膜の中間領域では、図 1 (b) で示されるように還元は弱く、電子線照射条件次第で Si ピラーは分断され、埋もれた界面に Si ドットが形成されると期待される。さらに図 1 で得られたピラー径は数百 nm 程度あるが、10nm 以下に微小化できれば Si 量子ドットとしての利用が期待できる。微小化のためには、電子ビーム電流を小さくしビーム径を最小にする必要があるが、その場合照射時間の増大によるビーム熱ドリフトの影響が大きくなる。その解決のため、ドット径微小化のためには電子エネルギー、ビーム電流、照射時間、照射角等、電子線照射条件の最適化を行うことが重要である。

制御された量子ドット構造は、半導体量子効果デバイスや量子井戸光デバイスなど、工学的応用面で注目されている。作製方法は電子線リソグラフィによる微細加工や表面での島成長を用いた結晶成長によるもの等が提案されているが、まだその作製技術は発展途上である。本研究は SiO<sub>2</sub> と Si という半導体プロセスで最もよく使用される材料のみで、埋もれた界面への量子ドット作製法を研究する。SiO<sub>2</sub> は非常に安定な材料であり、半導体プロセスにおいて表面保護膜としても良く用いられている。したがって埋もれた SiO<sub>2</sub>/Si 界面に量子ドットを作製できれば、表面に起因する汚染や劣化を防止でき、安定な量子ドットを獲得でき、また本手法は電子線照射という単純なプロセスでかつ室温で作製可能で、低コスト大量生産にも適していると考えられる。

以上に加えて、本報告者は、SiO<sub>2</sub> 膜に同心状の微細なリング構造を、真空加熱脱離法で形成した貫通穴 (void) 内に形成できることも見出した。量子ドットとは異なるが、周期構造を持つ微細ナノ構造として応用上の利用が期待できる。しかし課題点として、微細リング構造がランダムな位置に形成され制御が困難であった。その解決策として、電子線照射により Si ドットを界面に形成させた後真空加熱を行うことにより、Si ドットを起点として void が生じリング構造が形成されると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、本報告者が新たに見出した電子線照射による SiO<sub>2</sub> 膜の還元反応に関し、以下の点を明らかにすることである。

電子線照射により特に表面と界面で促進したピラー状の Si 形成モデルは正しいのかを含め、その物理化学的反応機構を明らかにすること。

反応機構に基づき Si ドット形成に最適な電子線照射の最適化条件を見出すこと。

これら成果に基づき量子サイズの Si ドットを室温で SiO<sub>2</sub>/Si 界面に形成させること。

電子線照射により形成した Si ドットを微細リング構造の発現起点として用い、位置制御された微細リング構造の形成技術法を開発すること。

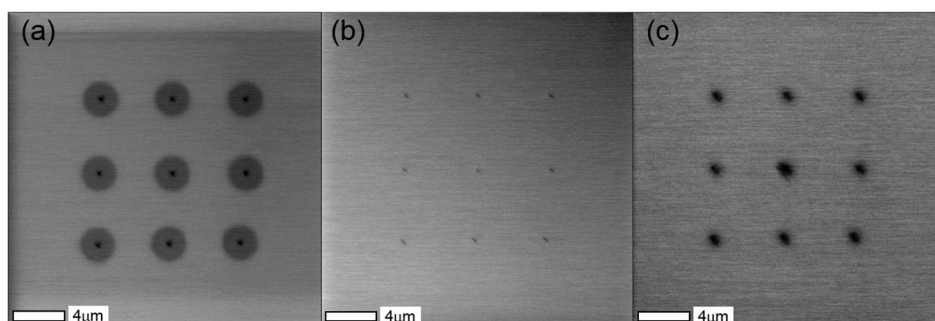


図 1 (a) 10 keV 電子線照射直後及び (b) 9 nm, (c) 20 nm エッチング後の SEM 像。

### 3. 研究の方法

#### (1) Si ピラーの元素組成分析

図1で示したSEM像の暗点は、表面では還元SiであることがAESにより明らかであるが、界面領域での暗点はAESで組成を調べられない。その理由は、AES分析自体が還元反応を引き起こし正確な分析ができないからである。そこで図1(c)の表面を、電子線を用いない元素組成分析や、フッ酸処理によるSiO<sub>2</sub>膜のエッチング後の原子間力顕微鏡(AFM)により調べ、Siピラーの元素組成を確立する。

#### (2) 照射電子線エネルギー依存性、基板温度依存性

電子線とSiO<sub>2</sub>膜の相互作用を調べるため、電子線エネルギーを数十eV~数十keVまで変え、Siピラーの生ずる効率や形状の違いを明らかにする。さらに電子線の効果が熱エネルギーによるものか電子とSiO<sub>2</sub>膜の直接的な相互作用によるものかを調べるため、基板温度を~1200Kまで変え、その違いを調べる。これら結果を基に、電子線照射による還元反応の物理化学的機構を解析する。

#### (3) Si量子ドットに最適な形状となる電子線照射条件の最適化

Siドット形成に最適な電子線エネルギーや照射時間を求める。最適条件は、Siドットサイズの最小化と表面領域と界面領域での還元領域の分離である。

#### (4) Si量子ドットの作製

電子線照射後、フッ酸処理により表面領域のSiO<sub>2</sub>膜をエッチングし、SiO<sub>2</sub>/Si界面の還元領域のみ残す。これにより埋もれたSiドットを形成する。形成したSiドットのサイズや位置を、AFMにより調べる。その結果をもとに、電子線照射条件やエッチング条件をさらに再評価し、最適なSi量子ドットを作製する。

#### (5) シリコン酸化膜 void 形成制御

電子線照射によりSiO<sub>2</sub>/Si試料にSiドットを形成し、その後試料を真空加熱しSiO<sub>2</sub>膜を熱分解脱離させvoidを形成する。この時voidとSiドットの形成位置の相関関係を調べる。相関関係が認められた場合、リング構造形成プロセスまで進めプロセス温度の低温化も含め位置制御した微細リング構造形成技術を確認する。相関関係が認められない場合、Siドットサイズの最適化等の形成条件を工夫し、void位置制御を再度試みる。

### 4. 研究成果

#### (1) Siピラーの元素組成分析

シリコン基板上的シリコン酸化膜に、5 keVから30 keVの高電流密度電子線を照射し、走査型オージェ電子顕微鏡(SAM)により元素組成分析した。図2は5 keVの結果で、Si LWV オージェ電子強度のマッピング結果である。SEMで観測される電子線照射領域での暗点部分には、Siが明瞭に観測され、深さ方向の変化もSEM像の暗点と同様の変化を示している。すなわち、SEMによる実験結果から予想されていた酸化膜中のSiピラー形成が、確かに生じていることを証明することができた。電子線によりシリコン酸化膜がシリコンに還元された結果である。またシリコン/シリコン酸化膜界面領域で強い還元反応が生じているかに関しては、この後で述べる電子線照射による表面形状の変化に関連し、疑念が残った。

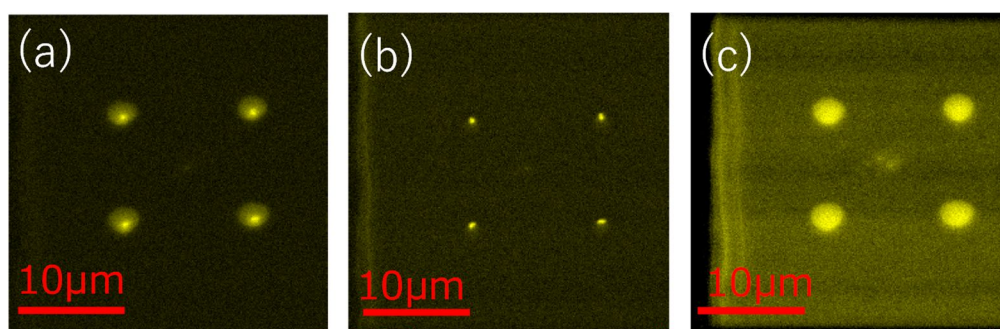


図2 (a)5 keV電子線照射直後及び(b)9 nm, (c)20 nmエッチング後のSi LWV オージェ電子SAM像。4箇所電子線を照射している。

#### (2) 電子線照射による表面形状の変化

電子線照射でシリコン酸化膜が還元されることにより、表面形状が予想以上に変化することを観測した。20 nm厚の酸化膜では、およそ6 nmの深さで照射箇所の表面が凹み、この凹みは短時間の照射で一気に形成されること、その後照射の継続により徐々に深くなる傾向が見られたが、その変化は2 nm程度であることを明らかにした(図3, 4)。一方、凹みの面方向のサイズは、照射時間とともに増大すること、また凹みの体積は照射時間にほぼ比例することも明らかにした。

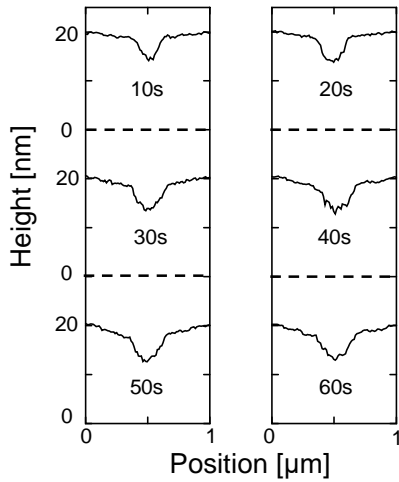


図3 5 keV 電子線照射点での AFM による表面プロファイル。

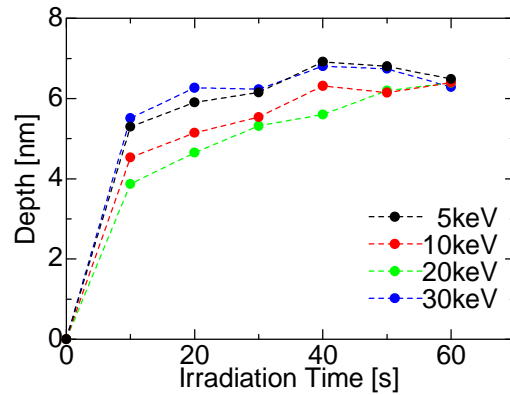


図4 電子線照射時間に対する表面陥没量の変化。

(3) 電子線照射による還元とフッ酸処理による Si ドット形成

シリコン基板上的シリコン酸化膜に、5 kV から 30 kV の高電流密度電子線を照射すると、シリコン酸化膜が還元され深さ方向に伸びた還元 Si ピラーが形成される。この試料をフッ酸溶液に浸漬した後、AFM により表面形状を観測した (図5)。シリコン酸化膜はフッ酸溶液によりエッチングされるが、Si ピラーはエッチングされず、その結果シリコン基板上に Si ドットが形成されることを明らかにした。照射による還元反応現象が、微細ナノ構造を形成する新しい手法として利用できることを示唆する。

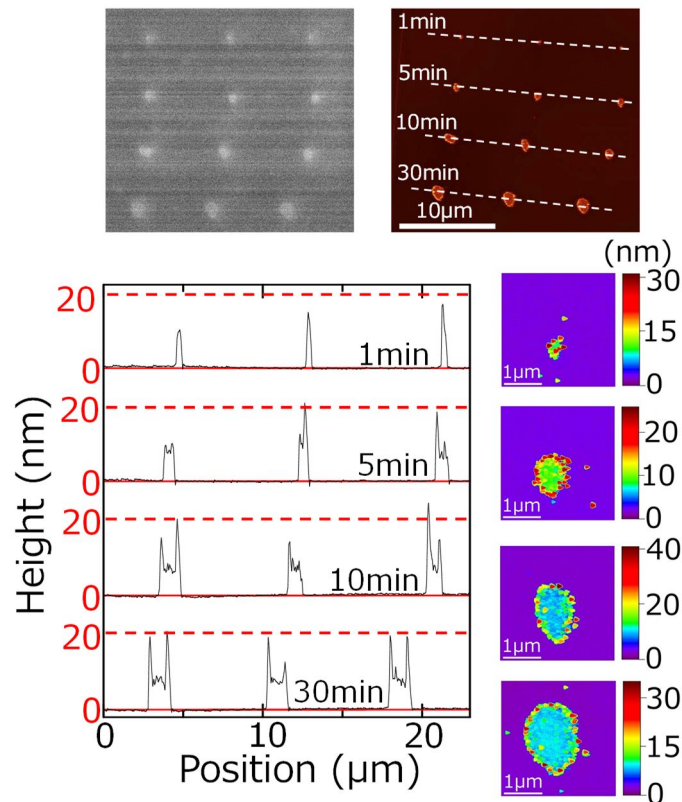


図5 20 nm 厚  $\text{SiO}_2$  膜に電子線照射(1-30 min) し、その後フッ酸溶液浸漬した試料の SEM 像(左上)、AFM 像(右上)、ラインプロファイル(左下) 及び拡大した AFM 強度像(右下)。

#### (4) 電子線照射によるシリコン酸化膜 void 形成制御

シリコン基板に形成した薄膜シリコン酸化膜を真空中で加熱すると、分解脱離反応が生じランダムな位置に基板まで貫通する void が形成される。この void の位置を電子線照射により制御することを目的に、電子線照射後に通常より低温で真空加熱した。その結果、照射点にのみ void が形成されていることがわかり (図6) ある照射条件下で void 形成を誘発させることが可能であることを明らかにした。電子線照射によりシリコン酸化膜が還元され、その還元シリコンが加熱によりシリコン酸化膜の分解を促進させたためと考えられる。

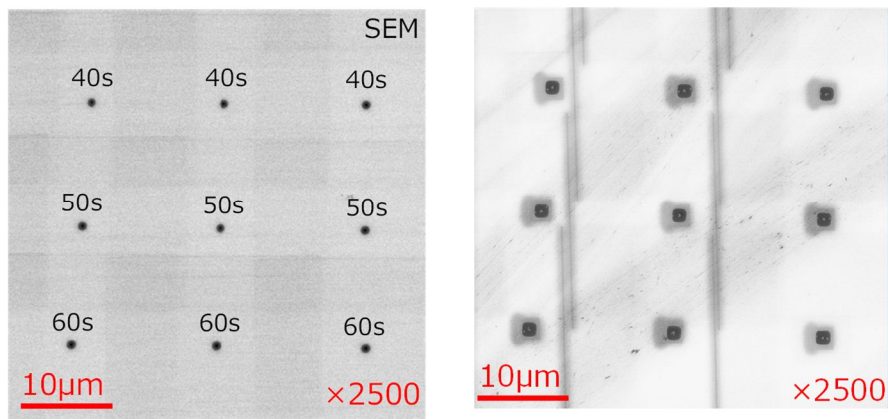


図6 シリコン酸化膜に 5 keV 電子線照射した後の SEM 像 (左) とその後 925 °C で 2 時間真空加熱した後の SEM 像 (右)。左图中、照射時間を各照射点に示している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Sasaki Yuya, Osanai Hiroya, Ohtani Yusuke, Murono Yuta, Sato Masayoshi, Kobayashi Yasuyuki, Enta Yoshiharu, Suzuki Yushi, Nakazawa Hideki	4. 巻 123
2. 論文標題 Influence of hydrogen gas flow ratio on the properties of silicon- and nitrogen-doped diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapor deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108878 ~ 108878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2022.108878	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 Osanai Hiroya, Nakamura Kazuki, Sasaki Yuya, Koriyama Haruto, Kobayashi Yasuyuki, Enta Yoshiharu, Suzuki Yushi, Suemitsu Maki, Nakazawa Hideki	4. 巻 745
2. 論文標題 Effects of annealing temperature on the mechanical, optical, and electrical properties of hydrogenated, nitrogen-doped diamond-like carbon films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 139100 ~ 139100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2022.139100	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 Enta Yoshiharu, Masuda Yusuke, Akimoto Kyota	4. 巻 719
2. 論文標題 Annealing-induced void formation in SiO <sub>2</sub> layers on Si substrates: Influence of surface orientation and hydrocarbon exposure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 122029 ~ 122029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2022.122029	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 Nakazawa Hideki, Nakamura Kazuki, Osanai Hiroya, Sasaki Yuya, Koriyama Haruto, Kobayashi Yasuyuki, Enta Yoshiharu, Suzuki Yushi, Suemitsu Maki	4. 巻 122
2. 論文標題 Annealing effects on the properties of hydrogenated diamond-like carbon films doped with silicon and nitrogen	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108809 ~ 108809
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2021.108809	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 Nakamura K., Ohashi H., Enta Y., Kobayashi Y., Suzuki Y., Suemitsu M., Nakazawa H.	4. 巻 736
2. 論文標題 Effects of silicon doping on the chemical bonding states and properties of nitrogen-doped diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapor deposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 138923 ~ 138923
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2021.138923	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 Narita Syunki, Nara Yuki, Enta Yoshiharu, Nakazawa Hideki	4. 巻 58
2. 論文標題 Growth of 3C-SiC(111) on AlN/off-axis Si(110) hetero-structure and formation of epitaxial graphene thereon	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 S11A16 ~ S11A16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab2536	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14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 室野優太、佐藤聖能、郡山春人、遠田義晴
2. 発表標題 SiC基板表面の低温熱酸化速度 酸化圧力依存性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋元恭汰、藤森敬典、遠田義晴
2. 発表標題 電子線照射によるシリコン酸化膜の還元に伴う表面変形
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長内公哉、室野優太、佐藤聖能、小林康之、遠田義晴、鈴木裕史、中澤日出樹
2. 発表標題 ポストアニールが窒素添加水素化DLC膜の機械的・光学的・電気的特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第34回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長内公哉、中村和樹、郡山春人、小林康之、遠田義晴、鈴木裕史、中澤日出樹
2. 発表標題 窒素添加ダイヤモンドライクカーボン膜特性へのポストアニール効果
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋元恭汰、藤森敬典、遠田義晴
2. 発表標題 電子線照射熱反応によるシリコン酸化膜の局所的分解反応
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 室野優太、郡山春人、遠田義晴
2. 発表標題 1000 以下でのSiC表面の熱酸化速度
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 長内公哉、中村和樹、小林康之、遠田義晴、鈴木裕史、末光眞希、中澤日出樹
2. 発表標題 ポストアニールが窒素添加DLC膜特性に及ぼす効果
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 郡山春人、室野優太、遠田義晴
2. 発表標題 4H-SiC基板の低温熱酸化
3. 学会等名 令和元年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤森敬典、増田悠右、遠田義晴
2. 発表標題 シリコン酸化膜の電子線照射による還元反応と微細構造形成
3. 学会等名 令和元年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野大樹、遠田義晴、富樫望
2. 発表標題 走査型オージェ電子顕微鏡によるZr系金属ガラス表面の腐食
3. 学会等名 令和元年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長内公哉、中村和樹、郡山春人、小林康之、遠田義晴、鈴木裕史、中澤日出樹
2. 発表標題 窒素添加DLC膜特性へのアニール効果
3. 学会等名 令和元年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長内公哉、中村和樹、郡山春人、小林康之、遠田義晴、鈴木裕史、末光眞希、中澤日出樹
2. 発表標題 窒素を添加したDLC膜特性へのアニール効果
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 郡山春人、遠田義晴
2. 発表標題 4H-SiC表面の低温熱酸化：Si面とC面の差異
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤森敬典、千田陽介、増田悠右、氏家夏樹、遠田義晴
2. 発表標題 Si基板上SiO <sub>2</sub> 薄膜の電子線照射による還元反応：還元過程の時間発展
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------