

(19)日本国特許庁 ( J P )

# (12) 公開特許公報 ( A )

(11)特許出願公開番号

## 特開2000 - 21773

( P 2 0 0 0 - 2 1 7 7 3 A )

(43)公開日 平成12年 1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> (参考)
H01L 21/20 29/06		H01L 21/20 29/06	5F052

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 4 頁)

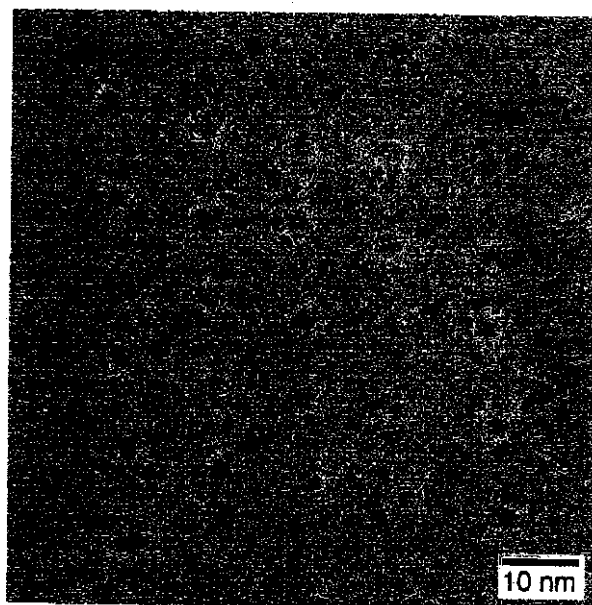
(21)出願番号	特願平10 - 186637	(71)出願人	390002901 科学技術庁金属材料技術研究所長 茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号
(22)出願日	平成10年 7 月 1 日 (1998.7.1)	(72)発明者	古屋 一夫 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 科学 技術庁金属材料技術研究所内
		(72)発明者	竹口 雅樹 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 科学 技術庁金属材料技術研究所内
		(72)発明者	吉原 一紘 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 科学 技術庁金属材料技術研究所内
		Fターム(参考)	5F052 AA03 DA01 DB10 EA11 EA15 KA03

(54)【発明の名称】 S i 微結晶構造の製造方法

(57)【要約】

【課題】 単結晶の S i 微結晶の構造を位置およびサイズ制御可能として形成する。

【解決手段】 4 0 0 以上の温度において、 S i O<sub>2</sub> 基板に電子線照射により電子線励起分解反応させて S i 微結晶を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 400 以上の温度において、SiO<sub>2</sub> 基板に電子線を照射して電子線励起分解反応により単結晶の Si 微結晶を SiO<sub>2</sub> 基板に形成することを特徴とする Si 微結晶構造の製造方法。

【請求項 2】 Si 微結晶の大きさを 5 nm 以下とする請求項 1 の製造方法。

【請求項 3】 Si 微結晶を SiO<sub>2</sub> 基板に二次元に配列した状態として形成する請求項 1 または 2 の製造方法。

【請求項 4】 Si 微結晶の大きさが 5 nm 以下であり、Si 微結晶の相互の間隔が 5 ~ 10 nm である請求項 3 の製造方法。

【請求項 5】 電子線の強度を  $2 \times 10^8 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上で、線量を  $1 \times 10^9 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上とする請求項 1 ないし 4 のいずれかの製造方法。

【請求項 6】 結晶性 SiO<sub>2</sub> 基板に電子線を照射して非晶質化し、次いで 400 以上の温度において、電子線照射による電子線励起分解反応させる請求項 1 ないし 5 のいずれかの製造方法。

【請求項 7】 SiO<sub>2</sub> 基板上に形成された Si 微結晶構造であって、5 nm 以下の大きさの単結晶の Si 微結晶が、5 ~ 10 nm の間隔で二次元に配列されていることを特徴とする Si 微結晶構造。

【請求項 8】 Si 微結晶の大きさが 2 nm 以下である請求項 7 の構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、Si 微結晶構造の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、半導体量子ドット、非線形光学素子、量子波干渉材料等への応用において有用な、Si 微結晶構造とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】従来、半導体超格子構造の作製方法としては、MBE や CVD を用いた蒸着法を応用して、一次元の層状構造を作製したり、リソグラフィとエッチング技術を応用して、二次元あるいは三次元構造を作製するものが知られている。ただ、前者の方法では配置位置の制御が難しいため、近年は微粒子をランダムに蒸着した後、自己修復過程を利用して規則的な配置を作り出すことが考えられているが、いまだ技術としては確立されていない。一方後者の方法の場合、位置の制御は可能であるが、構造の最小単位は数 10 nm であり、さらに微細な構造の作製が望まれているのが実情である。

【0003】このような状況において、より微細な構造を作製するためのリソグラフィ・エッチング技術の応用については、集束した電子線を使用することが考えられている。たとえば、集束した電子線を結縁体 (SiO

<sub>2</sub>) に照射すると、SiO<sub>2</sub> の分解が起こり、Si が表面に析出することは電子線励起分解機構 (Electron-stimulated desorption mechanism, ESD) として、知られている (M.L.Knotek and P.J.Feibelman, Surf. Sci., 90, 78 (1979))。また、近年では、電界放射型電子顕微鏡の集束した電子ビームを利用して、ESD により 2 nm の Si の微粒子を室温で作製し、位置を制御して非晶質の SiO<sub>2</sub> 中に並べる研究が報告されてもいる (G.S.Chen, C.B.Boothroyd and C.J.Humphreys, Appl. Phys.Lett., 62, 1949 (1993))。しかしながら、ESD による Si 微結晶の形成についてはその詳細な検討は充分でなく、実際、後者の研究で作製できた Si は非晶質構造であるにすぎない。超格子での量子サイズ効果は結晶において顕著であり、非晶質ではバンド構造が粒子サイズに依存しないために量子サイズ効果は小さく、その機能は期待できないのである。

【0004】そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の限界を克服し、電子線照射によって単結晶の Si 微結晶構造を、優れた位置制御性と、優れた微結晶サイズの制御性をもって形成することのできる新しい方法と、この方法により得られるこれまでに知られていない Si 微結晶構造を提供することを課題としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 には、400 以上の温度において、SiO<sub>2</sub> 基板に電子線を照射して電子線励起分解反応により単結晶の Si 微結晶を SiO<sub>2</sub> 基板に形成することを特徴とする Si 微結晶構造の製造方法を提供する。

【0006】また、この出願の発明は、第 2 には、Si 微結晶の大きさを 5 nm 以下とする製造方法を、第 3 には、Si 微結晶を SiO<sub>2</sub> 基板に二次元に配列した状態として形成する製造方法を、第 4 には、Si 微結晶の大きさが 5 nm 以下であり、Si 微結晶の相互の間隔が 5 ~ 10 nm である製造方法を、第 5 には、電子線の強度を  $2 \times 10^8 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上とし、線量を  $1 \times 10^9 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上とする製造方法を、第 6 には、結晶性 SiO<sub>2</sub> 基板に電子線を照射して非晶質化し、次いで 400 以上の温度において、電子線照射による電子線励起分解反応させる製造方法をも提供する。

【0007】さらにまた、この出願の発明は、SiO<sub>2</sub> 基板上に形成された Si 微結晶構造であって、5 nm 以下の大きさの単結晶の Si 微結晶が、5 ~ 10 nm の間隔で二次元に配列されていることを特徴とする Si 微結晶構造と、Si 微結晶の大きさが 2 nm 以下であるその構造も提供する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】この発明の方法は上記のとおりの特徴を持つものであるが、ESD による SiO<sub>2</sub> の分解と Si 単結晶の微細形成は、400 以上の温度におい

て行うことが本質的な特徴である。400 未満においては単結晶の Si 微結晶を制御性よく形成することは困難である。そして、400 以上の温度での ESD 機構によって、はじめて 5 nm 以下の大きさの Si 単結晶を析出させることができる。

【0009】SiO<sub>2</sub> 基板としては、非晶質のものを用いてもよいし結晶性のもの、たとえば石英等を用いてよい。より好適な実施の形態を例示すると、①試料に石英（結晶性の SiO<sub>2</sub>）を用い、これを電子ビームによりいったん非晶質し、②これを 400 以上に加熱した状態

で、約 1 ~ 10 nm に集束した電子ビームを  $2 \times 10^8 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上の強度で超高真空中で 5 秒以下照射して線量を  $1 \times 10^9 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上を達成し、ESD 機構で SiO<sub>2</sub> を分解すると同時に、Si を結晶化させ、5 nm 以下の単結晶を析出する点にある。電子ビームのエネルギーは 100 keV 以下であれば可能である。照射時間と強度により Si 微結晶の大きさを制御でき、電子ビームをスポット走査やライン走査をすることで、任意のパターンが作製できる。

【0010】石英を非晶質化するときの電子ビーム強度と温度は厳密ではなく、室温・高温のいずれでもよい。またビーム強度も  $1 \times 10^4 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上の通常の観察時のままでよい。ESD を作用させるときは  $2 \times 10^8 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上の強力な電子ビームとすることが好ましく、また、400 以上の温度、超高真空環境とすることが重要である。

【0011】この際の真空度は、 $10^{-7} \text{ Pa}$  以下とすることが望ましい。そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【0012】

【実施例】電子ビームのエネルギーを 100 keV とし、まず、 $2 \times 10^7 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  程度の比較的弱い照射でいったん SiO<sub>2</sub> 単結晶（石英）薄膜を非晶質化した後、電界放射透過型電子顕微鏡を用いて、600 の温度において  $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  の超高真空中でビームを約 3 nm に集束し、ビーム強度を  $2 \times 10^8 \text{ Cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上に増加しスポット走査した。Si 微結晶は、ビームを縦 5 箇所、横 5 箇所の合計 25 箇所のスポットに 5 秒間停止して照射して、各スポットへの線量を  $1 \times 10^9 \text{ Cm}^{-2}$  以上とし、ESD 機構により図 1 に示した構造を得た。単結晶の Si 微結晶の大きさは 2 nm で、微結晶のお互いの間隔は 10 nm である。微結晶のコントラストがはっきり確認できる。図 2 は作製した Si 微結晶の拡大写真である。2 nm の領域がほぼ円形に変化してお

り、その内部に結晶を示す格子縞（結晶中に規則的に並んだ原子の間隔を示す）が観察できる。また、格子縞に乱れないことから、単結晶であると判断される。微結晶の成分分析は電子エネルギー損失分光法（EELS）を用いて行い、その結果を図 3 に示した。Si の L エッジの形状を観察すると、微結晶の部分では約 100 eV にエッジが肩を持ち、Si 単体であることがわかる。因みに周辺部から得られた L エッジは 108 eV に肩を持つ SiO<sub>2</sub> 特有の形状であった。また、ビーム径と照射時間を増加すると、微結晶のサイズは増加した。これらの結果は、集束した電子ビームを用いて、位置と大きさを制御して SiO<sub>2</sub> 中に Si 微結晶の配列を作製できることを示している。

【0013】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この発明によって、Si 量子ドット・三次元超格子構造の作製が可能となる。半導体超格子構造により電子状態を制御するためには 5 ~ 10 nm 以下の大きさでの周期性が要求されており、これが実現できることになる。半導体量子ドット、非線形光学素子、量子波干渉材料等への応用が期待される。

【0014】また、次のような効果も実現されることになる。

①高速トランジスター、光学素子等が開発できるため、電子機器の高速化・小型化が可能となる。

②GaAs 等の化合物半導体のような高価な材料で超格子を作製しなくてすむ。

【0015】③ MBE や CVD 等の蒸着装置が不要になる。

30 【図面の簡単な説明】

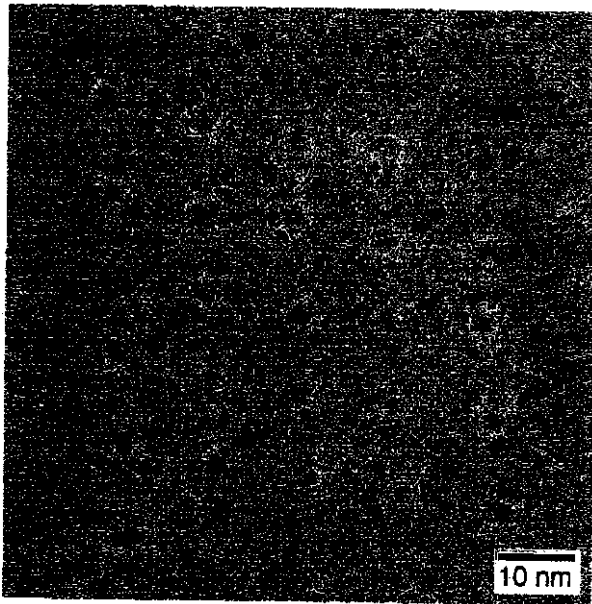
【図 1】集束電子ビーム照射後の Si 微結晶二次元配列の状態を例示した図面に代わる電子顕微鏡写真である。縦 5 個、横 5 個、合計 25 個の Si 微結晶が二次元配列を成して観察される。

【図 2】1 個の Si 微結晶を示した図面に代わる電子顕微鏡写真である。結晶構造特有の格子縞が観察できる。格子縞に乱れが無く、単結晶であると判断される。

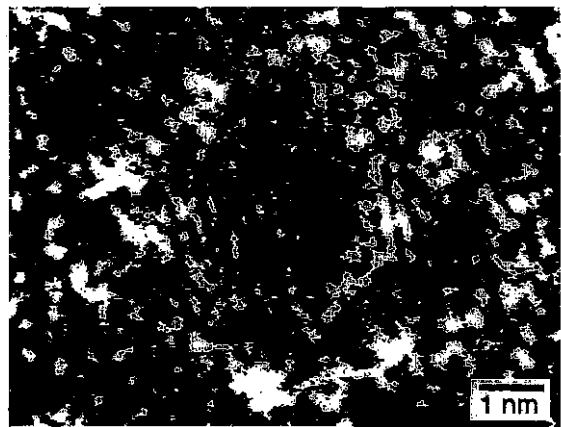
【図 3】Si 微結晶とその周辺の SiO<sub>2</sub> から得られた電子エネルギー損失スペクトルの比較を示した図である。Si の L エッジを観察。Si の場合 100 eV に肩が生じ、SiO<sub>2</sub> の場合 108 eV に肩が生じることから、組成分析ができ、析出粒子が Si であると同定できる。

40

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

