

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-134470

(P2004-134470A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 29/06

B 8 2 B 3/00

F I

H 0 1 L 29/06

B 8 2 B 3/00

G 0 1 D

Z N M

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-295443 (P2002-295443)

(22) 出願日 平成14年10月8日 (2002.10.8)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 三木 一司

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 北島 正弘

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 成島 哲也

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料研究機構内

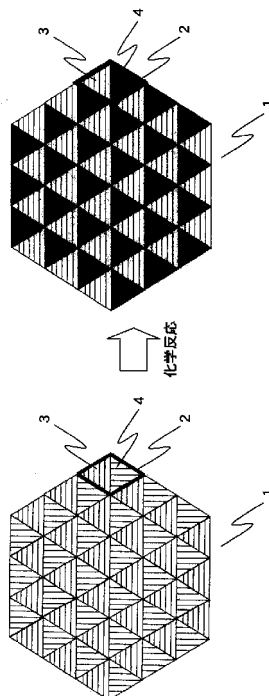
(54) 【発明の名称】 ナノスケール周期構造テンプレート

(57) 【要約】

【課題】従来技術で形成されるSKドットよりも微小なサイズの量子ドットを、均一なサイズで、かつ、電子遷移が可能となる間隔を持って形成する新しい量子ドット形成技術を提供する。

【解決手段】周期的に配列する複数の単位胞(2)からなり、かつ、単位胞(2)が異なる化学反応性をそれぞれ有する少なくとも2種類以上のサブユニット(3、4)からなる基板表面(1)において、複数のサブユニット(3、4)の内の少なくとも1種類以上のサブユニット(4)のみを対象とした選択的化学反应により、選択的化学反应の対象となるサブユニット(4)における原子組成および原子構造を変化させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期的に配列する複数の単位胞からなり、かつ、単位胞が異なる化学反応性をそれぞれ有する少なくとも 2 種類以上のサブユニットからなる基板表面において、複数のサブユニットの内の少なくとも 1 種類以上のサブユニットのみを対象とした選択的化学反応により、選択的化学反応の対象となるサブユニットにおける原子組成および原子構造を変化させることを特徴とするナノスケール周期構造テンプレート。

【請求項 2】

Si (111) - 7 × 7 表面構造に周期的に配列する単位胞が備える正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットの内、オゾンガスにより酸化された積層欠陥サブユニットと、10
未酸化状態である正常積層サブユニットとからなるナノスケール周期構造テンプレート。

【請求項 3】

周期的に配列する複数の単位胞からなり、かつ、単位胞が異なる化学反応性をそれぞれ有する少なくとも 2 種類以上のサブユニットからなる基板表面において、複数のサブユニットの内の少なくとも 1 種類以上のサブユニットのみを対象とした選択的化学反応を発生させ、選択的化学反応の対象となるサブユニットの原子組成および原子構造を変化させることを特徴とするナノスケール周期構造テンプレートの製造方法。

【請求項 4】

選択的な化学反応により、選択対象であるサブユニットの中の 1 つの分子に化学反応が発生した後、サブユニット中の全ての分子に連鎖的に化学反応が発生することを特徴とする 20
請求項 3 記載のナノスケール周期構造テンプレートの製造方法。

【請求項 5】

真空槽内部において、Si (111) 基板の表面における 7 × 7 表面構造に対してオゾンガスビームを照射し、7 × 7 表面構造の単位胞が備える正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットの内、積層欠陥サブユニットを酸化状態とし、正常積層サブユニットを未酸化状態とすることを特徴とするナノスケール周期構造テンプレートの製造方法。

【請求項 6】

オゾンガスビームの温度と Si (111) 基板の温度の内、少なくとも一方を 20 度以下とすることを特徴とする請求項 5 記載のナノスケール周期構造テンプレートの製造方法。

【請求項 7】

オゾンガスビームの照射時間を制御することにより、酸化状態の積層欠陥サブユニットの密度を調整することを特徴とする請求項 5 または 6 のナノスケール周期構造テンプレートの製造方法。 30

【請求項 8】

請求項 1 または 2 のナノスケール周期構造テンプレートの表面に金属を蒸着することにより形成されるクラスター構造体。

【請求項 9】

請求項 8 記載のクラスター構造体上に絶縁体を蒸着することにより形成されるクラスター埋め込み構造体。

【発明の詳細な説明】 40

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、ナノスケール周期構造テンプレートに関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、電子素子への応用が可能である均一サイズの量子ドットを加工するためのナノスケール周期構造テンプレートに関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明の課題】

現在、サイズ縮小に伴い発現する量子力学的な効果を利用するナノメートル領域での微細加工技術の研究開発が進められており、これらの手法は、クーロンブロッケードを利用した単一電子素子や非磁性元素を用いた磁性材料等の製造を実現するものと期待されている 50

。

【0003】

これまで十年以上に渡り研究がなされてきた微細加工技術として、量子ドットが挙げられ、特に、歪みヘテロ成長系のドット（SKドットと呼ぶ）の形成技術を用いることで、最小サイズが20nm程度の島状構造を自然形成することが可能となる。例えば、図10に示すように、Si(001)基板（S1）上にゲルマニウムを成長させると、最初の3原子層は層状に成長しウェットティング層（S2）を形成するが、それ以上になると3次元的な成長が発現し、SKドット（S3）と呼ばれる島状構造を形成する（たとえば文献1が参照される）。しかし、従来技術によって形成されるSKドットには、以下に示す3つの欠点が存在するため、SKドットを微細加工技術へ応用することの実用化はなされていないのが現状である。従来技術によって形成されるSKドットの欠点としては、

- 1) 電気伝導性を示すウェットティング層の存在により、SKドットの分離が出来ない
 - 2) SKドットのサイズが不均一であり、また、20nm以下の粒径を持つSKドットの形成は困難である
 - 3) SKドット間距離が最小で50nm程度であり、SKドット間における量子力学的なトンネル効果の発現が期待できず、複数のSKドットによる素子連結が不可能である
- の3点が挙げられる。特に、SKドットによる微細加工技術を電子デバイスへ応用するためには、3)の課題を解決し、素子連結を実現することは不可欠であると考えられている。

【0004】

【文献1】

"Kinetic Pathway in Stranski-Krastanov Growth of Ge on Si(001)", Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally, Phys. Rev. Letters 65, 1020 (1990).

【0005】

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術で形成されるSKドットよりも微小なサイズの量子ドットを、均一なサイズで、かつ、電子遷移が可能となる間隔を持って形成する新しい量子ドット形成技術を提供することを課題としている。

【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、周期的に配列する複数の単位胞からなり、かつ、単位胞が異なる化学反応性をそれぞれ有する少なくとも2種類以上のサブユニットからなる基板表面において、複数のサブユニットの内の少なくとも1種類以上のサブユニットのみを対象とした選択的化学反应により、選択的化学反应の対象となるサブユニットにおける原子組成および原子構造を変化させることを特徴とするナノスケール周期構造テンプレートを提供する。

【0006】

また、この出願の発明は、第2に、Si(111)-7×7表面構造に周期的に配列する単位胞が備える正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットの内、オゾンガスにより酸化された積層欠陥サブユニットと、未酸化状態である正常積層サブユニットとからなるナノスケール周期構造テンプレートを提供する。

【0007】

また、この出願の発明は、第3に、周期的に配列する複数の単位胞からなり、かつ、単位胞が異なる化学反応性をそれぞれ有する少なくとも2種類以上のサブユニットからなる基板表面において、複数のサブユニットの内の少なくとも1種類以上のサブユニットのみを対象とした選択的化学反应を発生させ、選択的化学反应の対象となるサブユニットの原子組成および原子構造を変化させることを特徴とするナノスケール周期構造テンプレートの製造方法を提供する。

10

20

30

40

50

【0008】

また、第4の発明の態様として、上記のナノスケール周期構造テンプレートにおいて、選択的な化学反応により、選択対象であるサブユニットの中の1つの分子に化学反応が発生した後、サブユニット中の全ての分子に連鎖的に化学反応が発生することを特徴とするナノスケール周期構造テンプレートの製造方法を提供する。

【0009】

そして、この出願の発明は、第5に、真空槽内部において、Si(111)基板の表面における7×7表面構造に対してオゾンガスビームを照射し、7×7表面構造の単位胞が備える正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットの内、積層欠陥サブユニットを酸化状態とし、正常積層サブユニットを未酸化状態とすることを特徴とするナノスケール周期構造テンプレートの製造方法を提供する。

10

【0010】

上記のナノスケール周期構造テンプレートの製造方法において、第6の発明の態様として、オゾンガスビームの温度とSi(111)基板の温度の内、少なくとも一方を20度以下とすることを特徴とするナノスケール周期構造テンプレートの製造方法を、また、第7の発明の態様として、オゾンガスビームの照射時間を制御することにより、酸化状態の積層欠陥サブユニットの密度を調整することを特徴とするナノスケール周期構造テンプレートの製造方法を提供する。

さらに、この出願の発明は、第8に、上記のナノスケール周期構造テンプレートの表面に金属を蒸着することにより形成されるクラスター構造体を、また、第9に、上記のクラスター構造体上に絶縁体を蒸着することにより形成されるクラスター埋め込み構造体をも提供するものである。

20

【0011】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下に、その実施の形態について説明する。

【0012】

この出願の発明であるナノスケール周期構造テンプレートは、図1に示すように、基板(1)表面に周期的に配列した単位胞(2)からなる周期構造基板上に形成されるものであり、これらの単位胞(2)は、異なる化学反応性をそれぞれ有する複数のサブユニット(3、4)から構成されている。このとき、サブユニット(3、4)の内の少なくとも1種類以上のサブユニット(4)に対して、選択的な化学反応が誘起され、これらの化学反応対象であるサブユニット(4)の原子組成および原子構造が変化する。この原子組成および原子構造の変化に伴い、これらのサブユニット(4)が本来持っていた金属等に対する化学活性は失われることになる。選択的な化学反応の対象とならなかった残りのサブユニット(3)においては、化学反応が発生しないことから原子組成および原子構造に変化は見られず、金属等に対して化学活性を有する。したがって、基板(1)に対して金属等の蒸着対象物質を蒸着すると、化学活性が残されたサブユニット(3)上のみ、金属等の蒸着対象物質が蒸着され、これによりSKドットによる周期構造を形成することが可能となる。

30

40

【0013】

上記の選択的な化学反応は、選択対象であるサブユニットの中の1つの分子に化学反応が発生した後、サブユニット中の全ての分子に連鎖的に化学反応が発生するような化学反応であることが好ましい。

【0014】

周期構造基板としては、例えば、Si(111)-7×7表面構造が挙げられ、この表面構造において周期的に配列する単位胞が備える正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットの内、積層欠陥サブユニットをオゾンガスにより選択的に酸化することで、ナノスケール周期構造テンプレートを形成することができる。積層欠陥サブユニットは酸化により、金属等に対する化学活性を失う。また、正常積層サブユニットは酸化されないことから

50

、未結合手（ダングリングボンド）が残されており、電子蒸着法等により金属等の蒸着対象物質を蒸着すると、正常積層サブユニット上にのみ蒸着対象物質が蒸着されることとなり、これによりS Kドットによる周期構造を形成することが可能となる。

【0015】

上記のナノスケール周期構造テンプレートは、具体的には、真空槽内部において、Si（111）基板の表面における7×7表面構造に対してオゾンガスビームを照射し、7×7表面構造の単位胞が備える正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットの内、積層欠陥サブユニットを酸化状態とし、正常積層サブユニットを未酸化状態とすることで製造される。

【0016】

このとき、オゾンガスビームの温度とSi（111）基板の温度の内、少なくとも一方を20度以下とすることで、高い効率で積層欠陥サブユニットの酸化が行われる。また、オゾンガスビームの照射時間を制御することにより、酸化状態の積層欠陥サブユニットの密度を調整することができる。

【0017】

前述の通り、この出願の発明であるナノスケール周期構造テンプレートの表面に金属等の蒸着対象物質を蒸着すると、化学活性が残されたサブユニットのみに蒸着対象物質が蒸着され、周期的に配列した量子ドットによるクラスター構造体を得られる。このクラスター構造体上に絶縁体を蒸着することにより形成されるクラスター埋め込み構造体は、酸化に耐性を有し、また、絶縁体層がデバイス化に際してデバイス構造の一部として用いられる。

【0018】

以上は、この出願の発明における形態の一例であり、この出願の発明がこれらに限定されることはなく、その細部について様々な形態をとりうるものが考慮されるべきであることは言うまでもない。

【0019】

この出願の発明は、以上の特徴を持つものであるが、以下に実施例を示し、さらに具体的に説明する。

【0020】

【実施例】

実施例1

図2に示すように、Si（111）-7×7表面構造の単位胞（21）は、正三角形の2つのサブユニットである正常積層サブユニット（22）と積層欠陥サブユニット（23）とからなる。正常積層サブユニット（22）と積層欠陥サブユニット（23）は一辺が2.7ナノメートルの正三角形であり、表面から第3原子層までは全く同じ構造を有する鏡面对称構造である。第4原子層以降に生じる結晶構造の差異に基づき、サブユニットの局所電子密度が大きく異なっていることが知られている（下層原子の非対称性が-0.35であり、+1.4eVの電子状態に影響する）。図2（b）に示したとおり、第4原子層以降においては、同じ積層秩序を有するが、第3原子層より上方の層においては鏡面对称により逆になっているためである。

【0021】

図3は、Si（111）-7×7表面構造の走査型トンネル電子顕微鏡像である。正常積層サブユニット（31）および積層欠陥サブユニット（32）の内部には、いずれも6個ずつの原子が観察されており、この顕微鏡像においては全く同形である。

【0022】

次に、正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットとの結晶構造の差異により選択反応が起きる酸化剤について検討する。分子状酸素、プラズマ状態の酸素ラジカル、オゾンガス、NOガス、紫外光支援による励起状態の酸素原子等の数多くの酸化剤が知られているが、この中では、オゾンガスが、正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットとの結晶構造の差異による選択反応性を呈する。

10

20

30

40

50

【0023】

図4に示した実験装置により、Si(111)-7×7表面構造に対するオゾン照射を実施した。オゾン貯留槽(41)に貯留された液体の純オゾンの温度を制御することで、オゾンガスを発生させ、オゾンガス配管(42)より真空槽(43)の内部へ導入する。導入されたオゾンガスは、真空槽(43)の内部に設置されたSi(111)試料基板(44)の表面へ照射される。

【0024】

オゾンは分子状酸素に分解しやすいことから、オゾン貯留槽(41)およびオゾンガス配管(42)においては、温度が20℃以下となるように制御されている。分子状酸素がオゾンに混入してSi(111)試料基板(44)の表面へ照射された場合、選択的な酸化反応が起こらないサブユニットが出現することになる。また、オゾン照射時にSi(111)試料基板(44)を20℃以下に冷却することで、効果的に積層欠陥サブユニットの酸化反応を発生させることができる。

【0025】

このとき、真空槽(43)の内部は 10^{-9} Paの超真空まで排気されている。この超真空雰囲気下において、1200℃まで加熱されることでSi(111)試料基板(44)の表面の清浄化がなされ、清浄表面の再構成構造であるSi(111)-7×7表面構造が得られている。表面構造の測定は、真空槽(43)の内部に設置されているSTM：走査型トンネル顕微鏡(45)により行われ、モニター(46)を介して顕微鏡像を得ることができる。

【0026】

また、真空槽(43)の内部には、電子銃蒸着装置(47)が設置されており、Si(111)試料基板(44)の清浄化および酸化に続くステップにおいて、Si(111)試料基板(44)の表面に対して鉄等を蒸着することができる。

【0027】

オゾンガスの照射により、2つのサブユニットの内、積層欠陥サブユニットのみが選択的に酸化され、一方、正常積層サブユニットは酸化されず清浄表面構造が残る。図5に、オゾン照射後のSi(111)-7×7表面構造のSTMによる観察像を示す。図5に示したとおり、積層欠陥サブユニットの領域には原子構造が見られない。これは、オゾンによる酸化により積層欠陥サブユニット内に結合状態を形成した酸素が、表面原子近傍の電子を引きよせるためである。これに伴い、表面原子近傍の電子の状態密度が低下し、STMにおいては表面原子像が観察されなくなる。オゾンによる選択反応以前には、第1原子層から第3原子層においては、正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットとがいずれも同じ構造を有することから、いずれも金属等に対する吸着反応性を示した。オゾンによる選択反応以後は、酸化反応に伴い、正常積層サブユニットと積層欠陥サブユニットとの第1原子層における局所結晶構造に差異が生じ、金属等に対する吸着反応性にも差異が生じることになる。

【0028】

従来から、Si(111)-7×7表面構造に対して分子状酸素を照射することにより、単位胞を構成する2つのサブユニットである正常積層サブユニットおよび積層欠陥サブユニットの結晶構造の差異に基づき、これらの化学反応の活性度に差異が生じることは知られていた。しかし、分子状酸素を照射した場合においては、上記のオゾンを照射した場合とは異なり、積層欠陥サブユニットにおける酸化反応は、サブユニット内の局所においてのみ発生する。すなわち、この出願の発明においては、最適な酸化剤(ここでは、オゾン)を選択することにより、サブユニットの中の1つの分子において酸化反応が発生すると、その後、サブユニット中の全ての分子において連鎖的な酸化反応が発生し、効率的にナノスケール周期構造テンプレートが生成されるものである。

実施例2

Si(111)-7×7表面構造に対するオゾン照射を、連鎖的な酸化反応が起こる前の初期段階で止めると、図6に示すように、酸化された積層欠陥サブユニット(64)と未

10

20

30

40

50

酸化の積層欠陥サブユニット（65）とが混在することになる。図7は、酸化された積層欠陥サブユニット（64）と未酸化の積層欠陥サブユニット（65）とが混在した状態のSi（111）-7×7表面構造のSTM像である。図5のSTM像と比較して、分子配列の規則性が乏しいことがわかる。

【0029】

図8は、Si（111）基板全体の酸化割合とSi（111）基板中の積層欠陥サブユニットの酸化割合の関係について示したグラフである。オゾン照射を継続することで、基板全体の酸化割合が増加するが、これは積層欠陥サブユニットの酸化反応に起因するものである。したがって、Si（111）基板全体の酸化割合とSi（111）基板中の積層欠陥サブユニットの酸化割合は比例関係にあり、全ての積層欠陥サブユニットが酸化した時点で、基板全体の酸化割合は50%となる。

10

【0030】

以上の結果は、オゾン照射時間を制御することにより、酸化状態の積層欠陥サブユニットの密度を調整することが可能であることを示すものである。また、Si（111）基板表面に照射されるオゾンの分子数を計算すると、1個当たりのオゾンに対して1個の酸化サイトが形成されており、Si（111）基板表面に到達した全オゾンが、積層欠陥サブユニットの酸化反応に寄与しているものと考えられる。

実施例3

オゾン照射により全積層欠陥サブユニットを選択酸化したSi（111）-7×7表面構造は、ナノスケール周期構造テンプレートとして形成される。このナノスケール周期構造テンプレートにおける正常積層サブユニットにおいては、未結合手（ダングリングボンド）が残されていることから、正常積層サブユニットに結晶成長技術を適用することにより正常積層サブユニット上に種々の材料を成長させることができる。

20

【0031】

実施例1において説明したとおり、真空槽（43）の内部には、電子銃蒸着装置（47）が設置されており、Si（111）試料基板（44）の清浄化および酸化に続くステップにおいて、電子銃蒸着法により、Si（111）試料基板（44）の表面に対して鉄等を蒸着することができる。

【0032】

図9は、電子銃蒸着法により鉄が蒸着されたナノスケール周期構造テンプレート表面のSTM像である。図中の矢印で指された領域が鉄の量子ドットからなるクラスター構造体である。クラスター構造体においては、クラスター原子の波動関数が重なるため、個々の原子の分離は不可能であるが、正常積層サブユニットの構造とサイズを反映した分布を有する。隣接する量子ドット間の距離は2.7nmであり、この量子ドットの分布は、長年の課題であった量子ドット間の電子遷移を実現するものである。量子ドットのサイズは均一であり、一辺2.7nmであり、量子力学的な光学・電氣的物性の発現が期待される。すなわち、この出願の発明であるナノスケール周期構造テンプレートにより、ナノスケールにおける量子力学的電子遷移およびナノスケール磁性が実現する。

30

【0033】

また、これらの量子ドットによるクラスター構造体を蒸着等の手段により絶縁体等に埋め込むことが可能である。絶縁体層は耐酸化用の保護膜としての役割を果たし、また、デバイス化に際してはデバイス構造の一部として用いることができる。

40

【0034】

【発明の効果】

この出願の発明によって、以上詳しく説明したとおり、従来技術で形成されるSKドットよりも微小なサイズの量子ドットを、均一なサイズで、かつ、電子遷移が可能となる間隔を持って形成する新しい量子ドット形成技術が、提供される。

【0035】

この出願の発明より、長年の課題であった量子ドット間の電子遷移を実現する量子ドット分布構造が得られることから、この電子遷移を利用した様々な電子デバイスの大量生産に

50

大きく貢献するものと期待される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この出願の発明であるナノスケール周期構造テンプレートの構成について示した概要図である。

【図 2】 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面構造の単位胞の構造について示した概要図である。

【図 3】 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面構造の単位胞の構造について示した STM 像である。

【図 4】この出願の発明であるナノスケール周期構造テンプレートを製造するため装置構成について示した概要図である。

【図 5】オゾン照射後における $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面構造の単位胞の構造について示した STM 像である。 10

【図 6】オゾン照射を開始した直後である初期段階における $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面構造の単位胞の構造について示した概要図である。

【図 7】オゾン照射を開始した直後である初期段階における $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面構造の単位胞の構造について示した STM 像である。

【図 8】 $\text{Si}(111)$ 基板全体の酸化割合と $\text{Si}(111)$ 基板中の積層欠陥サブユニットの酸化割合の関係について示したグラフである。

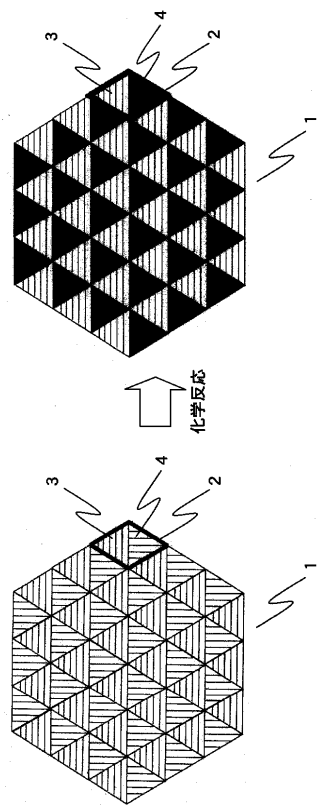
【図 9】この出願の発明であるナノスケール周期構造テンプレート上に形成された量子ドットの周期構造について示した STM 像である。

【図 10】従来技術によって形成される SK ドットについて示した概要図である。 20

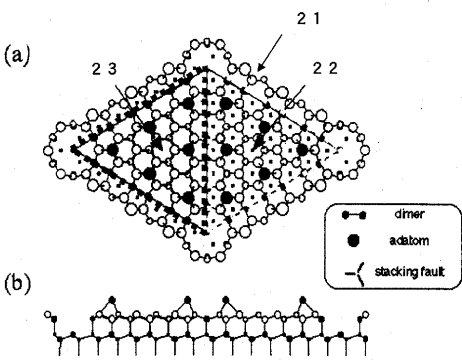
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 単位胞
- 3 サブユニット
- 4 サブユニット
- 21 単位胞
- 22 正常積層サブユニット
- 23 積層欠陥サブユニット
- 31 正常積層サブユニット
- 32 積層欠陥サブユニット 30
- 41 オゾン貯留槽
- 42 オゾンガス配管
- 43 真空槽
- 44 $\text{Si}(111)$ 試料基板
- 45 STM
- 46 モニター
- 47 電子銃蒸着装置
- 51 正常積層サブユニット
- 52 積層欠陥サブユニット
- 61 基板 40
- 62 単位胞
- 63 正常積層サブユニット
- 64 酸化された積層欠陥サブユニット
- 65 未酸化の積層欠陥サブユニット
- S1 $\text{Si}(001)$ 基板
- S2 ウェットティング層
- S3 SK ドット

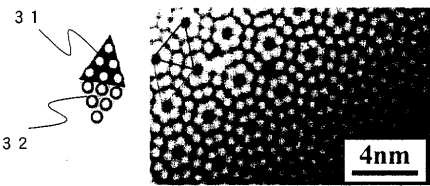
【図 1】



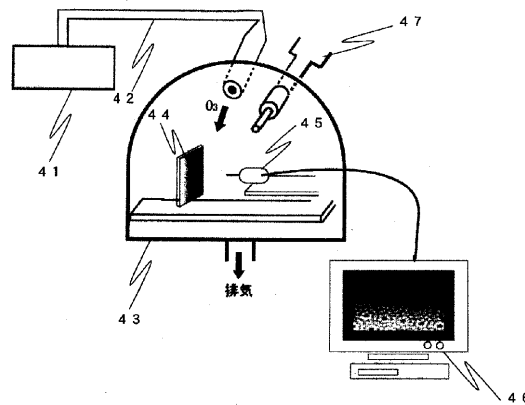
【図 2】



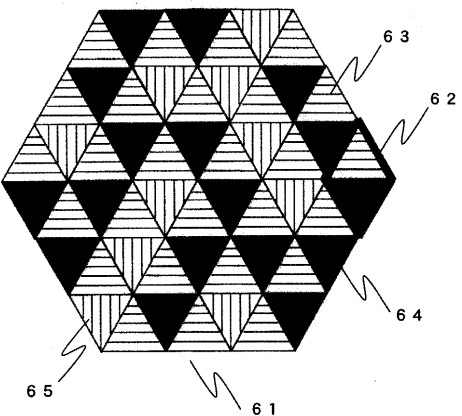
【図 3】



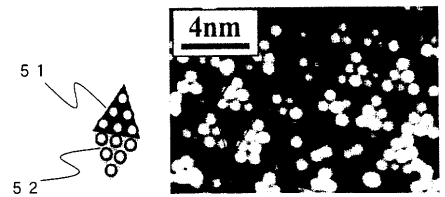
【図 4】



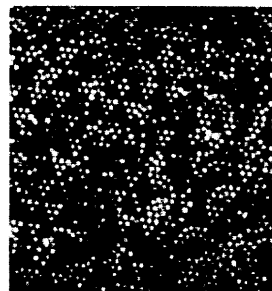
【図 6】



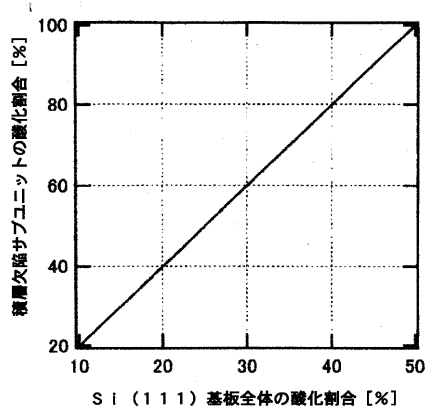
【図 5】



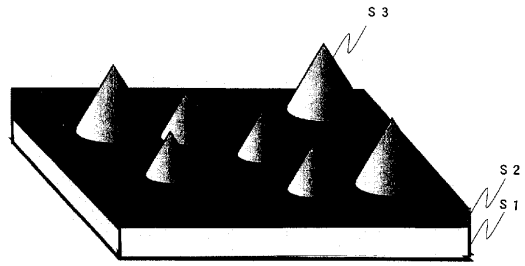
【図 7】



【図 8】



【図 10】



【図 9】

