

# 博士論文

フェリチンナノコアの還元による Fe ナ  
ノクリスタル形成とメタルナノクリス  
タルメモリへの応用

松村 貴志

奈良先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 先端科学技術専攻

情報機能素子科学研究室

指導教官 浦岡 行治 教授

2023 年 3 月

# 目次

## 第 1 章 序論

1.1 研究背景.....	1
1.2 タンパク質超分子・フェリチンについて.....	2
1.3 ナノクリスタルメモリについて.....	2
1.4 研究目的.....	4
1.5 論文構成.....	5
参考文献.....	6

## 第 2 章 非晶質シリコン薄膜埋め込み構造におけるフェリチン酸化鉄コアの還元

2.1 はじめに.....	11
2.2 アポフェリチンへのコア導入と精製.....	11
2.2.1 フェリチンへのコア導入.....	12
2.2.2 ゲルろ過によるフェリチン単量体 (モノマー) の採取.....	13
2.2.3 Massover によるフェリチンとアポフェリチンの分離及びコア形成の確認... 14	14
2.3 Fe 内包フェリチンのシリコン基板上への直接吸着.....	15
2.3.1 実験方法.....	15
2.3.2 吸着密度のフェリチン濃度依存.....	16
2.4 アモルファスシリコンによる酸化鉄コアの還元.....	17
2.5 拡散炉を用いた熱処理.....	20
2.5.1 処理温度依存性.....	20
2.5.2 処理雰囲気依存性.....	23
2.5.3 処理時間依存性.....	24
2.6 ランプアニール炉を用いた熱処理.....	25
2.6.1 処理時間依存性.....	25
2.6.2 処理温度依存性.....	27

2.6.3 電子顕微鏡による評価.....	29
2.7 まとめ.....	33
参考文献.....	35

### 第3章 シリコン酸化膜埋め込み構造における フェリチン酸化鉄コアの還元

3.1 はじめに.....	38
3.2 SiO <sub>2</sub> 埋め込み構造における水素雰囲気中熱処理による還元.....	39
3.2.1 熱処理温度依存性.....	39
3.2.2 熱処理時間依存性.....	43
3.2.3 熱処理雰囲気依存性.....	46
3.3 透過型電子顕微鏡を用いた還元処理後 Fe フェリチンコアの評価.....	47
3.3.1 断面TEM像.....	47
3.3.2 EDXによる元素分析.....	50
3.3.3 EELSによる元素分析.....	51
3.4 磁気特性評価.....	52
3.4.1 VSMの測定.....	52
3.5 まとめ.....	55
参考文献.....	57

### 第4章 Fe ナノクリスタルメモリ構造の電気特性評価

4.1 はじめに.....	61
4.2 堆積レート測定.....	62
4.2.1 実験手順.....	62
4.2.2 堆積レート測定.....	62
4.3 単層膜MOSキャパシタの電気特性評価.....	64
4.3.1 流量比依存性.....	65
4.3.2 RFパワー依存性.....	68

4.4	積層膜 MOS キャパシタの電気特性評価.....	70
4.5	メタルナノクリスタルメモリについて.....	70
4.6	Fe-NC メモリ構造作製プロセス.....	73
4.7	Fe-NC メモリ構造の電気特性.....	75
4.7.1	高周波容量－電圧特性.....	76
4.7.2	エネルギーダイヤグラムによる考察.....	81
4.7.3	周波数依存性.....	89
4.8	まとめ.....	91
	参考文献.....	93

## 第 5 章 総論..... 98

	本研究に関する学会発表.....	100
	本研究に関する学術論文.....	101
	謝辞.....	102
	付録 A ミラートロンスパッタ.....	103
	付録 B TEOS/O <sub>2</sub> -PECVD.....	105
	付録 C 振動試料式磁化測定装置.....	107
	付録 D RCA 洗浄.....	108

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

不揮発性フラッシュメモリは、今日幅広い電子機器に使われており、私達の生活に欠かせない物となっている。代表的な NAND 型フラッシュメモリにおいては、従来プレーナ技術を基にした微細化により、その性能が向上するというスケーリング指針に沿って発展が続いてきた<sup>1</sup>。2次元構造(2D)NAND はプロセスノード 15nm 付近でゲート絶縁膜としてのシリコン酸化膜の有効膜厚(EOT)が約 1nm という状況に達し、微細化の限界に到達する<sup>2,3</sup>。このレベルの酸化膜厚ではトンネル電流が増大し、また閾値を制御しているチャネル部の不純物数が減ることで電気特性のばらつきの原因となるため、微細化の限界に到達する。よって現在ではスケーリング則の継続のため3次元構造(3D)NANDの採用が主流となっている<sup>4</sup>。3D NAND はプレーナ配置であった従来の 2D NAND と異なり、多層化によりメモリセルの積層数を増やし、記録密度を向上させることができる。3D NAND であっても、高密度化に加え、立体多層化に必要なトレンチ微細加工など、メモリセル集積化、高性能化の要求にこたえる微細加工技術、成膜技術、エッチング技術に対する要求レベルは年々向上している。よって非常に高価で大規模、高性能な装置への多額の投資は必須であり、近年の経済安全保障の機運の高まりと相まってメーカーレベルを超えて国家間の競争にフェーズを移しつつある。

これら高コスト大規模製造が必須な現代半導体プロセスに対し、本研究では異なるアプローチを試みた。バイオテクノロジーの活用である。近年は様々な分野でバイオテクノロジーの活用が試みられているが、この分野が対象とする生体システムではナノメートルサイズの材料がいわばナノサイズのブロックとして自己組織的に組みあがることで微細構造が構築される。たとえば生物を形作っている細胞は、タンパク質やリン脂質膜、核酸、糖鎖などの生体超分子によってできている。つまりこれら超分子がナノメートルサイズの部品として精緻に組み上がったものが生物であり、その相互作用により生物の高度な能力、機能が実現されている<sup>5</sup>。

ここで生体超分子の代表であるタンパク質は、細胞の中できわめて多種類のものが相互作用しながら働いているが、特定のタンパク質は体内のすべての細胞で全く同じものが合成されている。これは生命が進化の過程で獲得した「遺伝子」情報を修復機構も有する安定な「設計図」として用い、タンパク質を合成する仕組みを持っているからである。この仕組みは工業における標準化された部品として見ることができる。すなわち特定のタンパク質は、同じ図面から作られた全く同じ構造を持つ規格品と捉えることができる。この考えに基づくと、無機材料を担持させたタンパク質を「ナノブロック」として配置し、その後何らかの方法でタンパクを除去すれば非常に精密な無機材料のナノ構造を作製することが可能で

あり、大規模な微細加工装置を用いず、低環境負荷、低エネルギーで生体の組織化に倣ったプロセスが可能になる<sup>6</sup>。この手法を用いたデバイス作製プロセスは従来の半導体プロセス技術とバイオテクノロジーを融合した新しいデバイスプロセスであり、「バイオナノプロセス」とも呼ばれている<sup>7-10</sup>。

## 1.2 タンパク質超分子・フェリチンについて

著者は生体システムを利用したデバイス作製プロセスの確立を目指し、フェリチンと呼ばれる生体内に存在する籠状タンパク質超分子をナノブロックとして選択した。フェリチンは生物界に広く存在する鉄貯蔵用のタンパク質であり、バイオミネラリゼーションにより内部空孔に鉄ナノ粒子コアを保持させることが可能である。Fig. 1-1 にフェリチンの模式図を示す。通常、生体内のフェリチンは直径 12nm の球状のタンパク質外殻を持っており、内側に直径 7nm の鉄酸化鉄コア( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )を保持している<sup>11</sup>。外殻のタンパク質部分は1本のポリペプチド鎖から形成される2種類のサブユニット(L-サブユニットとH-サブユニット、ただしLはLight、HはHeavyを意味する)が合計で24個集合することで形成されており、その割合は様々である。また、フェリチンは通常のタンパク質に比べ高い熱安定性とpH安定性を示すことが知られており、pH3~12の広い範囲で安定で、また70度以上の耐熱性があり広い溶液条件で利用できる<sup>12</sup>。特にコアを持たないフェリチンはアポフェリチンと呼ばれる。本来フェリチンは生体内での鉄イオン量を調整する働きをする。つまりまわりの環境に応じて鉄イオンの供給と吸収が可能となる。

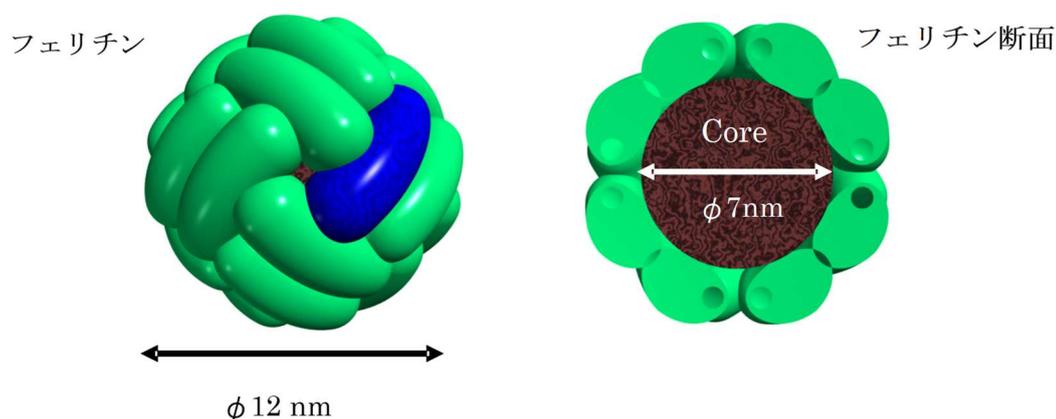


Fig. 1-1 フェリチンの模式図

## 1.3 ナノクリスタルメモリについて

本研究ではフェリチンコアを利用し、ナノクリスタル(NC)メモリを作製する。Fig. 1-2に

プレート型不揮発性メモリとナノクリスタルメモリの模式図を示す<sup>10,13</sup>。情報技術の発展に伴い大容量記憶への要求はますます強くなり、半導体メモリの容量も大容量化の一途をたどっている。半導体メモリでは、DRAMをはじめ、SRAM、フラッシュメモリなど様々な種類のメモリ集積回路が開発されており、理想的なメモリデバイスを求めて現在も研究が盛んに行われている。ここで言及する理想的なメモリとは、大容量、不揮発性、高速読み出し、高速書き込み、低消費電力、高信頼性、高書き換え回数等の特性を同時に満たしているメモリである。その中でも特に不揮発性メモリへの期待は高く、強誘電体メモリ(FeRAM)<sup>14</sup>や磁気メモリ(MRAM)<sup>15</sup>などの研究・開発も進んでいる。

現在不揮発性メモリで最も一般的なフラッシュメモリ(Fig. 1-2(a))は、プレート型のフローティングゲートを持つ構造であるが、デメリットは記憶保持時間確保のためトンネル酸化膜が厚いため書き込み速度が遅く、書き込み電圧が高いこと、そして酸化膜劣化のため書き込み回数が10万回程度に制限されていることである。また、記憶保持時間を十分長くするためにはゲート酸化膜を薄くすることができないため、スケーラビリティに乏しいという課題がある。一方で新しい不揮発性メモリ構造として、ナノクリスタルメモリが提案されている<sup>16,17</sup>。これは、フラッシュメモリの記憶ノードが一つのプレートフローティングゲートからできているのに対し、複数のナノスケールのフローティングNC構造を記憶ノードとして利用するものである。仮にトンネル酸化膜が破壊されても、NC1個からの電荷の流れに抑えることができ、デバイス全体としては正常に動作し、不良とはならない。従って高い信頼性を得ることが可能であり、また電荷保持時間が確保できれば酸化膜を薄くして直接トンネリングにより電子を注入できるため、高速・低電圧動作及び高集積化が可能であると考えられている。

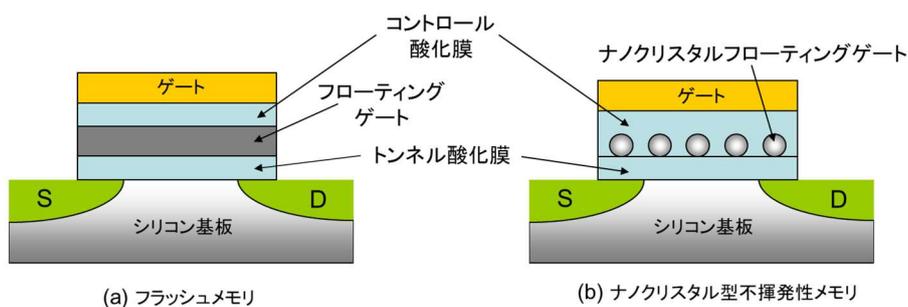


Fig. 1-2 フラッシュメモリ及びNC型不揮発性メモリの模式図

NCメモリに使用されるナノクリスタルは、化学気相成長法<sup>18,19</sup>、低エネルギーイオン注入法<sup>20,21</sup>、シリコンリッチ酸化物のアニール<sup>22</sup>、SiGeの熱酸化<sup>23</sup>、エアロゾルによるナノ結晶形成<sup>24</sup>、自己組織化金属ナノ粒子<sup>25</sup>などによって製造される。ナノクリスタルメモリの性能は、作製したナノクリスタルのサイズ、形状、MOS(Metal-Oxide-Semiconductor)積層構造における面内の配列や密度などに依存することが知られている<sup>26-29</sup>。そのため、ナノクリスタルの作製を適切に制御し、単分散で均質なナノクリスタルを高密度に配列する事が重要で

ある。しかし、従来のナノクリスタル製造方法では、十分な形状、密度、位置制御が難しく<sup>16</sup>、再現性、量産性に課題がある。

本研究ではこれらの問題を解決するためにバイオナノプロセスをもちいる。籠状のタンパク質であるフェリチンは、生体内で鉄イオンを取り込み、その空洞内にナノメートルサイズの均一なフェリハイドライト ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) を結晶ナノ粒子コアとして形成することがよく知られている<sup>11</sup>。また、過去の研究では *in vitro* で様々な材料のナノ粒子をアポフェリチン内で合成した結果、フェリチンに様々な遷移金属酸化物や半導体のコアを収容することに成功している<sup>8,30</sup>。フェリチン内の空洞のサイズはタンパク質のシェルによって制限されているため、人工的にバイオミネラライズされたコアは、サイズや形状が均一になる。さらに、タンパク質表面の化学的修飾によるナノ粒子の選択的な配列や高密度吸着、タンパク質の脆弱性を利用した有機物の選択的な除去が可能である。

## 1.4 研究目的

本研究ではこの鉄内包フェリチンコアより得られるナノクリスタル(ナノ結晶、Nano Crystal: NC)を還元処理によりメタルナノクリスタルに改質し、その電荷充放電特性確認のため、フローティングゲート MOS デバイスを作製する。

鉄内包フェリチンにおいては、鉄は内部に絶縁性の  $9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  として保持されており、コアをメモリの電荷保持ノードとして用いるためにはコアを導電性の金属へ還元、改質することが必要である。これまで、還元方法として酸化鉄コアを直接還元雰囲気中で処理するという方法が検討されたが<sup>7,8,10,31</sup>、処理後コアが大気曝露されることにより再酸化してしまう問題があった。よって、プロセス中で再酸化しない、不可逆的な還元を達成することが望ましい。

また、先行研究として、フェリチンとその結晶ナノ粒子を用い、NC メモリへの応用が報告されている。彦野らの報告では、Fe 内包フェリチンを用いた MOS キャパシタの電気特性が報告されている<sup>8</sup>。この研究では酸化鉄コアが完全に還元されておらず、電荷充放電特性が不十分であった。一方で、三浦らにより、Co 内包フェリチンを用い、酸化物の状態で半導体特性を持つ CoO を形成することで MOS キャパシタにおいて 3.3V のメモリウィンドウを持ち、MOSFET においてリテンションタイムが  $10^4$  sec 以上あるデバイスを作成している<sup>9,32</sup>。また、フェリチンは酸化物以外にも化合物半導体を内包することができ、これらを用いることで還元を要さない半導体 NC を得ることができ、これによる各種デバイスも検討されている<sup>33</sup>。但し、フェリチンタンパクを除去する際用いられる UV オゾン処理により、コアがダメージを受けることが報告されている<sup>34</sup>。これらのフェリチンコアの NC メモリへの応用を考えると、半導体ではない電荷保持特性の優れる金属 NC であることが望ましく、改質過程でクリティカルなダメージのない手法が求められる。また、金属酸化物の還元過程でその中間体の形成を制御できれば、それに連動した NC メモリの電気特性が得られることが期

待できる。以上より本研究は、酸化鉄コアの還元及びその中間体の作製方法を確立し、金属 NC、半導体 NC の形成をコントロールすることによるより優れた NC メモリ特性確認及び制御を目的とした。

## 1.5 論文構成

本論文はフェリチン酸化鉄コアの還元と、還元形成されたフェリチン由来金属 NC、半導体 NC を用いた NC デバイスの作製、及び電気特性評価についてまとめたものである。以下に本論文の構成を述べる。

第 1 章ではシリコン半導体デバイスの現状を述べたうえで本研究の目的、及び位置づけを明らかにする。

第 2 章では本研究に用いるフェリチンの精製法および金属コア導入方法について記述し、フェリチンの Si 基板直接吸着について述べる。また、還元処理後の大気開放による再酸化を防ぐため、フェリチン酸化鉄コアをあらかじめ a-Si 薄膜中に埋め込み、Fe-Si 間の酸化物生成標準エネルギー差を利用して還元を行った実験について述べる。

第 3 章では第 2 章とは異なるアプローチとして、フェリチン酸化鉄コアを SiO<sub>2</sub> 薄膜中に埋め込み、水素による直接還元を行った実験について述べる。

第 4 章ではデバイス作製を行う際重要となる TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD を用いたコントロール酸化膜用 SiO<sub>2</sub> の電気特性評価について述べ、最適堆積条件について言及する。また、第 3 章で述べた手法を用い、還元 Fe-NC を用いたナノクリスタルメモリ構造(MOS キャパシター)を作製し、高周波 C-V(容量-電圧)測定による電気特性の確認することでメタルナノクリスタルの電荷注入特性と還元中間体形成によるその制御について述べる。

第 5 章では以上をまとめて結論とする。

## 参考文献

1. Dennard, R. H. *et al.* Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions. *IEEE Journal of Solid-State Circuits* **9**, 256–268 (1974).
2. Youngwoo Park, Jaeduk Lee, Seong Soon Cho, Gyoyoung Jin, & Eunseung Jung. Scaling and reliability of NAND flash devices. in *2014 IEEE International Reliability Physics Symposium* 2E.1.1-2E.1.4 (IEEE, 2014). doi:10.1109/IRPS.2014.6860599.
3. 玉置直樹, 青木伸俊, & 青地英明. フラッシュメモリの現状と課題. 日本物理学会誌 **73**, (2018).
4. Goda, A. Recent Progress on 3D NAND Flash Technologies. *Electronics* **10**, 3156 (2021).
5. Egan, P., Sinko, R., LeDuc, P. R. & Keten, S. The role of mechanics in biological and bio-inspired systems. *Nat Commun* **6**, 7418 (2015).
6. Yamashita, I., Iwahori, K. & Kumagai, S. Ferritin in the field of nanodevices. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* **1800**, 846–857 (2010).
7. Hikono, T., Uraoka, Y., Fuyuki, T. & Yamashita, I. Novel Method for Making Nanodot Arrays Using a Cage-like Protein. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L398 (2003).
8. Hikono, T. *et al.* Electron confinement in a metal nanodot monolayer embedded in silicon dioxide produced using ferritin protein. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 023108 (2006).
9. Miura, A. *et al.* Floating Nanodot Gate Memory Devices Based on Biomineralized

- Inorganic Nanodot Array as a Storage Node. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1–L3 (2006).
10. 彦野太樹夫 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 博士論文 (2005) .
  11. Massover, W. H. Ultrastructure of ferritin and apoferritin: A review. *Micron* **24**, 389–437 (1993).
  12. 山下一郎. 球殻状たんぱく質フェリチンの 固体表面吸着のナノ制御. 応用物理 **77**, (2008).
  13. Meena, J. S., Sze, S. M., Chand, U. & Tseng, T.-Y. Overview of emerging nonvolatile memory technologies. *Nanoscale Research Letters* **9**, 526 (2014).
  14. Ishiwara, H. Ferroelectric Random Access Memories. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **12**, 7619–7627 (2012).
  15. Tehrani, S. Status and Outlook of MRAM Memory Technology (Invited). in *2006 International Electron Devices Meeting* 1–4 (2006). doi:10.1109/IEDM.2006.346850.
  16. Chang, T.-C., Jian, F.-Y., Chen, S.-C. & Tsai, Y.-T. Developments in nanocrystal memory. *Materials Today* **14**, 608–615 (2011).
  17. Tiwari, S. *et al.* A silicon nanocrystals based memory. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1377–1379 (1996).
  18. Panchaipetch, P. *et al.* Experimental investigation of tunnel oxide thickness on

- charge transport through Si nanocrystal dot floating gate memories. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **24**, 1271–1277 (2006).
19. Kohno, A., Murakami, H., Ikeda, M., Miyazaki, S. & Hirose, M. Memory Operation of Silicon Quantum-Dot Floating-Gate Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L721 (2001).
  20. Hanafi, H. I., Tiwari, S. & Khan, I. Fast and long retention-time nano-crystal memory. *IEEE Transactions on Electron Devices* **43**, 1553–1558 (1996).
  21. Kapetanakis, E., Normand, P., Tsoukalas, D. & Beltsios, K. Room-temperature single-electron charging phenomena in large-area nanocrystal memory obtained by low-energy ion beam synthesis. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2794–2796 (2002).
  22. King, Y.-C., King, T.-J. & Hu, C. A long-refresh dynamic/quasi-nonvolatile memory device with 2-nm tunneling oxide. *IEEE Electron Device Letters* **20**, 409–411 (1999).
  23. King, Y.-C., King, T.-J. & Hu, C. Charge-trap memory device fabricated by oxidation of Si/sub 1-x/Ge/sub x/. *IEEE Transactions on Electron Devices* **48**, 696–700 (2001).
  24. Ostraat, M. L. *et al.* Ultraclean Two-Stage Aerosol Reactor for Production of Oxide-Passivated Silicon Nanoparticles for Novel Memory Devices. *J. Electrochem. Soc.* **148**, G265 (2001).

25. Lee, C., Meteer, J., Narayanan, V. & Kan, E. C. Self-assembly of metal nanocrystals on ultrathin oxide for nonvolatile memory applications. *J. Electron. Mater.* **34**, 1–11 (2005).
26. Liu, Z., Lee, C., Narayanan, V., Pei, G. & Kan, E. C. Metal nanocrystal memories—part II: electrical characteristics. *IEEE Trans. Electron Devices* **49**, 1614–1622 (2002).
27. De Blauwe, J. Nanocrystal nonvolatile memory devices. *IEEE Trans. Nanotechnology* **1**, 72–77 (2002).
28. Aaron, V.-Y. & Leburton, J.-P. Flash memory: towards single-electronics. *IEEE Potentials* **21**, 35–41 (2002).
29. Hou, T.-H., Lee, C., Narayanan, V., Ganguly, U. & Kan, E. C. Design Optimization of Metal Nanocrystal Memory—Part I: Nanocrystal Array Engineering. *IEEE Trans. Electron Devices* **53**, 3095–3102 (2006).
30. Iwahori, K., Yoshizawa, K., Muraoka, M. & Yamashita, I. Fabrication of ZnSe Nanoparticles in the Apoferritin Cavity by Designing a Slow Chemical Reaction System. *Inorg. Chem.* **44**, 6393–6400 (2005).
31. Kwon, M. *et al.* Droplet evaporation-induced ferritin self-assembled monolayer as a template for nanocrystal flash memory. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 193512 (2007).
32. Miura, A., Uraoka, Y., Fuyuki, T., Yoshii, S. & Yamashita, I. Floating nanodot gate memory fabrication with biomineralized nanodot as charge storage node. *Journal of*

*Applied Physics* **103**, 074503 (2008).

33. 岩堀 健治 & 山下 一郎. 生物に学ぶ・タンパク質の高次自己組織化を活かしたバイオナノプロセス. 化学と生物 **52**, (2014).
34. 小原孝介 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 博士論文(2012).

## 第 2 章 非晶質シリコン薄膜埋め込み構造におけるフェリチン酸化鉄コアの還元

### 2.1 はじめに

バイオミネラリゼーションによって作製した Fe フェリチンコアは絶縁性の酸化鉄 9 水和物( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )として存在している。そのため、コアをメモリの良質な電荷保持ノードとして用いるためにはコアを還元することが必要である。これまでの研究により、彦野らは粉末状にしたフェリチン酸化鉄コアを水素雰囲気中  $350^\circ\text{C}$  で熱処理することで金属鉄への還元成功している<sup>1</sup>。しかし、 $\text{SiO}_2$  基板上に 2 次元配列した酸化鉄コアを水素雰囲気中で熱処理しても、基板を大気中に取り出すことにより、コアが再酸化されてしまうという問題があった。そこで再酸化を防ぐには、コア上にあらかじめ酸化防止膜を堆積しておく必要があると考え、酸化防止膜としてアモルファスシリコン (a-Si) 薄膜を堆積した。その上で Si と Fe の間の酸化物生成標準自由エネルギー差を利用し、酸化鉄コアの還元を試みた。

本章では、まず研究に用いた Fe 内包フェリチン作製法について述べる。Fe 内包フェリチンタンパク質の作製は、まず遺伝子工学的に改質されたリコンビナントアポフェリチンを精製する。その後タンパク質へのコア導入及び精製を経て、実験に用いるフェリチンが作製される。また、フェリチンを  $\text{SiO}_2$  基板上に吸着させる際の条件を確認するため、フェリチン溶液の濃度の差による吸着密度の変化を調べた。次に  $\text{SiO}_2$  基板上に配列した酸化鉄コア上に、ミラートロン・スパッタ(付録 A 参照)を用いアモルファスシリコン (a-Si) 薄膜を堆積し、熱処理による還元を行った。元素同定は X 線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用い、NC 形状、組成は SEM 及び TEM により評価した。

### 2.2 アポフェリチンへのコア導入と精製

フェリチン内部に形成される無機材料コアは、タンパク質が鋳型として働くため、直径が均一なナノ粒子である。本研究は、このフェリチンタンパクコアを基板上に吸着させ、単分散なナノドット(ナノクリスタル)アレイを形成し、フローティングゲートメモリの電荷注入ノードとして利用することを目指している。形状にばらつきの少ないナノクリスタルをメモリに用いることで、安定なデバイス動作が期待される。また有機超分子の分子—基板間相互作用を利用すれば、基板上に新/疎水性パターン

グを施すことにより、ナノクリスタルの配列を制御することができる<sup>2</sup>。フェリチン内部には、バイオミネラリゼーションにより、Fe、Co、Ni、CdSe、CdS、ZnSe、InO等様々な無機材料の内包が可能となっているが<sup>3</sup>、内包する無機材料を選択し、フェリチンのパターンング配置することができれば、基板上に仕事関数の異なるナノクリスタルアレイを形成できる。これによりナノクリスタルメモリの多値化も期待できる。

ここでは、アポフェリチンへのコア導入と精製について述べる<sup>4</sup>。まず、金属導入時に生じるたんぱく質のアグリゲーションを遠心除去する。さらにフェリチンの多量体を取り除いて単量体フェリチンのみを得るためにゲルろ過を行った。その後、ショ糖密度勾配を利用した遠心操作を行うことで、内部が酸化鉄コアで完全に充填されている(full-load である)フェリチンのみを含む溶液を得た。

## 2.2.1 フェリチンへの Fe コア導入

自然界に存在するフェリチンのタンパク質サブユニットは、分子量がわずかに異なる L-サブユニットと H-サブユニットから構成されている。基板上に高品質かつ高密度なナノクリスタルを形成し、安定したデバイス特性を得るためには、フェリチンを凝集させず、かつ高密度に吸着させる必要があり、フェリチンタンパク自体も均質なものが望ましい<sup>5</sup>。本研究では、遺伝子工学的に作製した L-サブユニットのみからなるリコンビナントアポフェリチン<sup>6</sup> (コアを保持せずタンパク質のみからなるフェリチン) を用いている。アポフェリチンを水溶液中に分散させ、Fe(II)イオンをサブユニット 3 回対称軸に存在する酸化活性部位より Fe(III)イオンとして内部に取り込ませ、直径 7 nm の  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  コアを持つ Fe-fer-8 を作製することができる。また、本研究で用いた Fe-fer-8 溶液は、デバイス作製時に塩がコンタミネーションとなることを防ぐため、精製過程で NaCl を使用せずに水とフェリチン飲みからなる溶液を使用した。

- ① 100  $\mu\text{M}$  HEPES バッファー(pH7.0、溶媒:mili-Q、 $<10^{18}\text{M}\Omega$ )を窒素で 10min 以上パージし溶存酸素を除去する。
- ② リコンビナントアポフェリチンを最終濃度が 0.5 mg/ml になるように加える。
- ③ 硫酸アンモニウム鉄を最終濃度が 5 mM になるように加え、12 時間室温放置しフェリチンに Fe 原子を内包させる。
- ④ 3000 rpm で 20min 遠心。
- ⑤ 溶液中の酸化鉄とリコンビナントフェリチンを分離するため、上清のみ分取し、チューブの底に酸化鉄の沈殿が見られなくなるまで④の操作を繰り返す。
- ⑥ 限外ろ過により溶媒を Milli-Q 水に置換、及びタンパクを濃縮し、試料溶液として用いる。

## 2.2.2 ゲルろ過によるフェリチン単量体（モノマー）の採取

金属コア導入直後のフェリチン溶液には単量体フェリチンと多量体フェリチンが混在している。多量体フェリチンが存在するとフェリチンの均質な吸着の妨げとなる。そこで、ゲルろ過法（カラムクロマトグラフィー）を用いて、フェリチン単量体の採取を行った。

ゲルろ過法とは、タンパク質を分子量の大きさに分ける手法であり、分子量の差により分離する手法である<sup>7</sup>。サイズ排除クロマトグラフィー（Size exclusion chromatography, SEC）、ゲル浸透クロマトグラフィー（Gel permeation chromatography, GPC）とも呼ばれる。ゲル粒子は網目構造であり、ゲル粒子とタンパク質の立体障害により、大きい分子はカラム内で移動できる有効体積が小さく直ちに溶出する。一方、小さい分子は立体障害が少なくブラウン運動で網目構造の奥まで自由に寄り道しながら溶出することになり遅れて溶出する。網目のサイズによって多くの種類があり、目的とするタンパク質の分子量に応じて選択する（Fig. 2-1）。

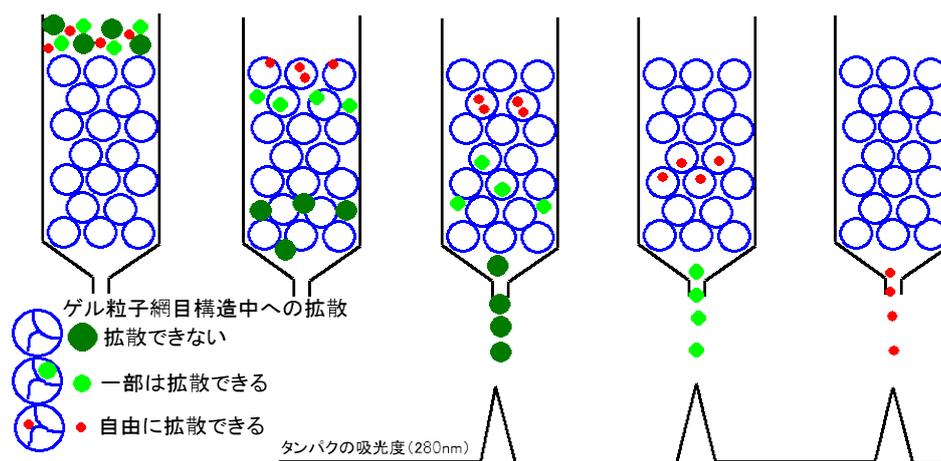


Fig. 2-1 ゲルろ過の模式図<sup>5</sup>

- ① 50mM Tris (pH8.0)+150mM NaCl の緩衝液を 11 ビンに脱気して用意し、ポンプに取り付ける。
- ② Hitachi HPLC 装置 (L-4200) の光源、ポンプ(L-6210)、プロッタ(D-2500)の電源を入れる。
- ③ ポンプ、光源、プロッタのパラメータを設定し、送液を開始し、カラム G4000SWX を取り付ける。
- ④ シリンジを mili-Q 水で洗い、光源の電源を入れ 10min 以上経ってから光源の Auto Zero ボタンを押す。
- ⑤ Load 状態でシリンジにサンプルを注入する。
- ⑥ プロッタのスタートボタンを押すと同時にサンプルを入れる(Inject 状態にする)。

サンプルが入り終わったら Load 状態にする。

- ⑦ ピークが始まってから約 35 秒後に出てきた溶液を採取し始め、ピークが下がってきてから約 30 秒後に採取を終了する。
- ⑧ カラム使用后、30min 以上ポンプを回してカラムの中のタンパクを取り除く。
- ⑨ ポンプを回しながらカラムをはずして、ポンプを止める。
- ⑩ mili-Q 水をポンプに取り付けて、10min 間ポンプを回して装置内を mili-Q 水に変える。
- ⑪ ポンプを止めて、光源、プロッタ、ポンプの電源を切る。

※ ゲルろ過処理パラメータ

- ・ 光源...detector 600 nm、タングステン
- ・ ポンプ...MAX 10、FLOW 1.0、PRESS 2.0~3.0
- ・ プロッタ...Plot attenuation 6~8、Chart speed 5
- ・ 200~300 $\mu$ l ロード
- ・ 約 10min のリテンションタイムでピークが現れる。

## 2.2.3 Massover によるフェリチンとアポフェリチンの分離及びコア形成

### の確認

アポフェリチンに金属を導入する際、フェリチンコアが full-load されていないものが存在している。それらのフェリチンを除去し、full-load コアのフェリチンのみを得るために、ショ糖密度勾配を利用した遠心操作を行った。以下に手順を示す。

- ① フェリチン溶液をセントリプレップ(分子量 5 万 Cut)に入れて、3 回 mili-Q 水でバッファー置換する。
- ② 15%のシュークロースを遠沈管の下半分に、上半分に mili-Q 水中のフェリチンをのせる。
- ③ 50000rpm で 60min 超遠心を行い、鉄粒子が full に入ったフェリチン(ペレット)と鉄のロード量が少ないフェリチン(サップ)とに分ける。
- ④ ペレットを mili-Q 水でサスペンドする。
- ⑤ 20000rpm で 20min 超遠心を行い、壊れてコアだけになった様なもの(ペレット)と full-load コアのフェリチン(サップ)とに分ける。
- ⑥ もう一度、②からの操作を行い、コアが full-load されたフェリチンを回収する。

ここで、フェリチンのコア形成を確認するために、0.1mg/ml に希釈したフェリチン溶液をカーボングリッドにキャストし、透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope、

JEOL : JEM-2200FS)にて観察した。Fig. 2-2 にその TEM 像を示す。TEM 像より直径が約 7nm の均一な球状コアが形成していることが確認された。

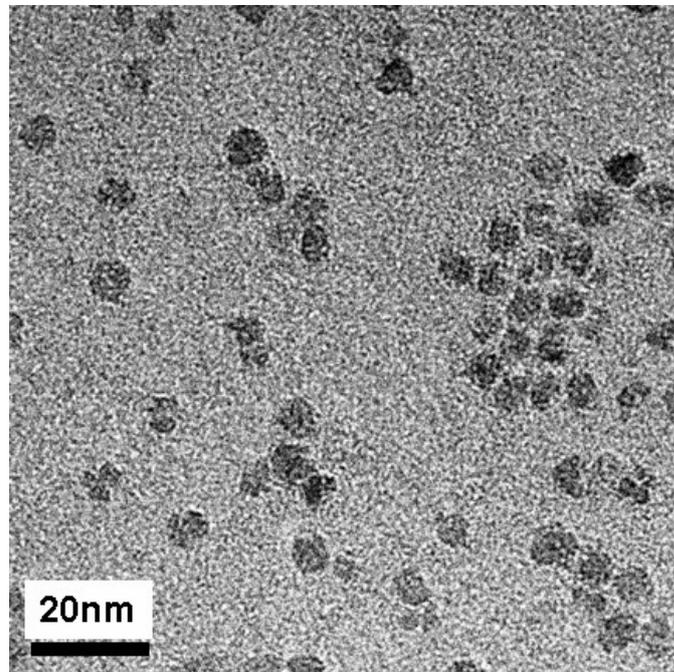


Fig. 2-2 Fe フェリチンコアの TEM 像

## 2.3 Fe 内包フェリチンのシリコン基板上への直接吸着

Fe 内包フェリチンを用いフローティングゲート MOS キャパシタを作製する際、フェリチンをシリコン基板上に直接吸着させるが、良好なデバイス特性を得るためには単位面積当たりの NC 密度を高くし、電荷注入量をより多くすることが重要である。本節ではフェリチンをシリコン熱酸化膜(トンネル酸化膜)上に直接吸着させる際の条件を決定するため、フェリチン吸着後のリンス処理及びフェリチン溶液濃度が吸着密度に与える影響を調べた。

### 2.3.1 実験方法

本研究では特に断りが無い限りほぼ全てのプロセスにおいて成長層低効率：8.50～11.50Ω・cm、3nm 熱酸化膜形成済み、p-Si(100)の市販エピタキシャルシリコンウェーハを用いている。このウェーハを 10×7mm の切片に切り出し、超音波洗浄を行った後、UV オゾナイザー (SAMCO、UV-1) を用い UV-オゾン処理による光洗浄を 110℃、10min 行った。UV-オゾン洗浄により、紫外線による有機化合物の分解と、O<sub>3</sub> の生成

及び分解の過程における強力な酸化作用により、有機化合物が揮発性の物質に変化して ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  等) 汚染表面より除去される<sup>8</sup>。また、UV-オゾン処理により清浄な基板表面の露出、及び基板表面のヒドロキシル末端の増加により  $\text{SiO}_2$  表面の親水性を増すことが可能である。

次に、合成した Fe フェリチンを純水で置換し、濃度を調整 (2mg/ml、4mg/ml) した。その際溶液に 28mM MES (2-Morpholinoethanesulfonic acid, monohydrate,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}=213.25$ ) 溶液と 27mM Tris (Tris[hydroxymethyl]aminomethane  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3=121.1$ ) 溶液を混合し、pH6.0 のフェリチン溶液を得た。バッファーを混入するのはフェリチン間の反発を減少させ、吸着密度を増加させるためである<sup>4</sup>。

上記のフェリチン溶液をピペッターで分取し、基板上に滴下して 10min 間の吸着を行った。その後、純水リンスの影響による吸着の変化を調べるため、フェリチン溶液をスポイトにより超純水を滴下し、洗い流した。次に余分な水を遠心分離機を用い 1 min、10,000rpm で除去後自然乾燥した。フェリチンタンパク質は、UV オゾン処理を  $115^\circ\text{C}$ 、40min 行い除去した<sup>1</sup>。コアの吸着密度を確認するために、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM、JEOL; JSM-6700M) を用い、吸着状態の確認を行った。

### 2.3.2 吸着密度のフェリチン濃度依存

吸着に最適なフェリチン溶液濃度を調べるために、濃度を 2mg/ml、4mg/ml と変化させた。また、吸着したフェリチンは単一層を形成していることが理想的であるため、溶液滴下後の純水洗浄の有無による吸着状態の変化を調べた。Fig. 2-3 (a)~(d) に  $\text{SiO}_2$  基板上に吸着した Fe フェリチンコアの SEM 像を示す。

観察された SEM 像より、Fe フェリチンコアの基板への単位面積当たりの吸着密度を比較した。吸着密度はそれぞれ (a)  $4.5 \times 10^{11}$  dot/cm<sup>2</sup>、(b)  $7.7 \times 10^{11}$  dot/cm<sup>2</sup>、(c)  $4.5 \times 10^{11}$  dot/cm<sup>2</sup>、(d)  $7.5 \times 10^{11}$  dot/cm<sup>2</sup> と求められた。フェリチン滴下後にリンス処理を入れることにより、4mg/ml、2mg/ml とともに吸着量が減少している。これは、リンス処理により吸着分子が剥がれ落ちるためと考えられる。また、SEM 像より全ての試料においてドット-ドット間にタンパクの膜厚分である約 5nm の間隙が見られることから、リンス処理をしていないサンプルでも多層構造にならず、互いに独立した Fe コアが高密度に吸着していることが分かる。よって、以後の実験ではフェリチンを吸着させる際、リンス処理は行っていない。また、2mg/ml よりもフェリチン濃度の高い 4mg/ml の方が吸着密度は高いことが分かった。

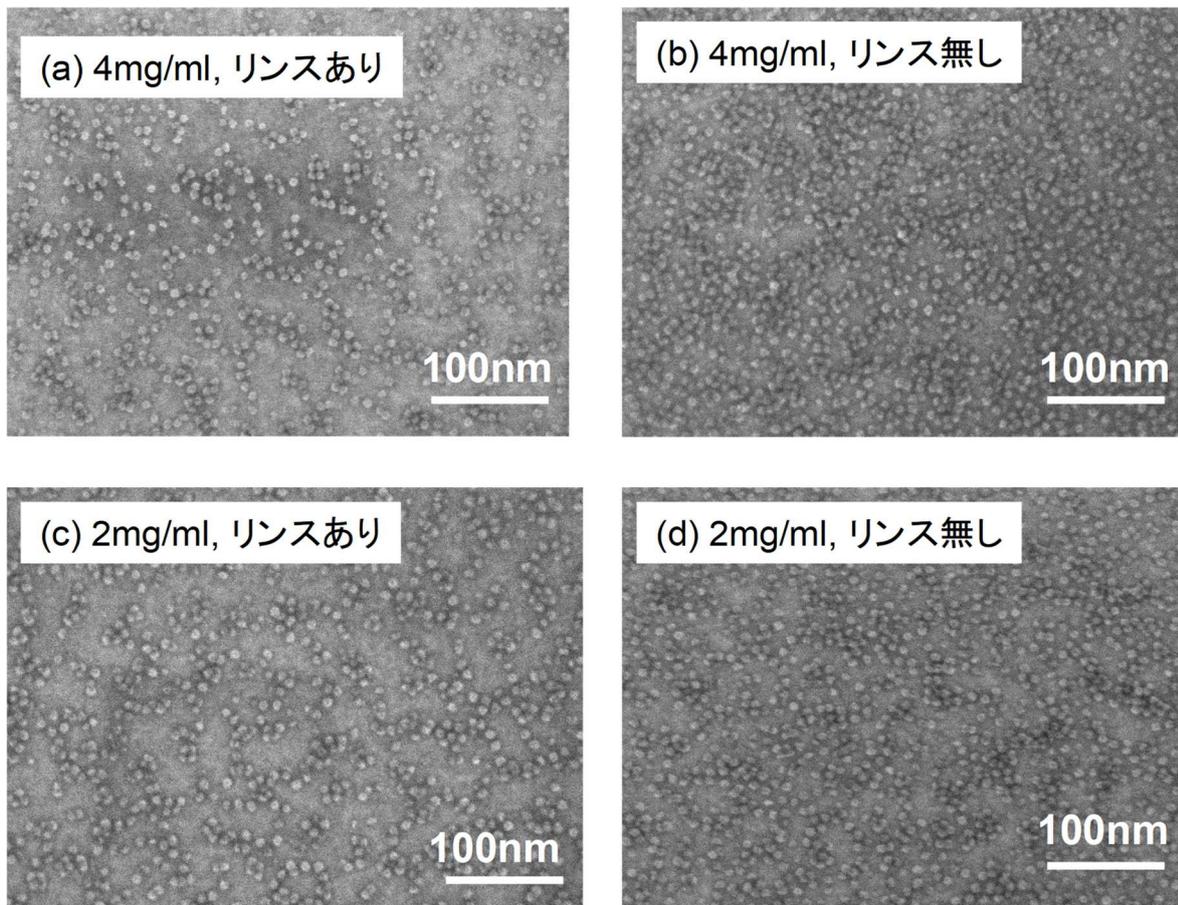


Fig. 2-3 SiO<sub>2</sub> 基板上へのフェリチン吸着

## 2.4 アモルファスシリコンによる酸化鉄コアの還元

フェリチンの高密度安定吸着が可能になったことにより、酸化鉄コアの基板上還元処理について検討を行った。還元処理後の再酸化を防ぐため、コア上に酸化防止膜としてアモルファスシリコン薄膜を形成し、Si と Fe の間の酸化物生成標準自由エネルギー差を利用することで酸化鉄コアの還元を試みた。

金属酸化物の還元とは、金属を酸素と結合した状態から遊離した金属の状態に移す過程である。酸化物の解離によって酸素は取り除かれる。金属酸化物 MO を加熱すると、



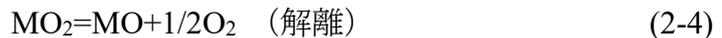
の反応により酸素が離脱する。あるいは、



または



で表される還元剤 R の同時酸化によって金属 M が生成する。還元はまた、高次の金属酸化物から低次の酸化物への移行でもある。すなわち、



あるいは



で表される<sup>9</sup>。上記の諸反応で、もし還元剤 R が酸素に対して金属 M より高い親和力を持つならば、その酸化物が金属に取って代わると考えられる。

ある金属の酸化反応における自由エネルギーの変化は、その元素からの酸化物生成自由エネルギー( $\Delta G^\circ$ )とよばれる。これは通常負の値を持ち、 $\Delta G^\circ$ の符号が負で絶対値が大きければ大きいほど、その酸化物はよりいっそう安定であることを示している。ある特定の標準状態における酸化物生成の標準自由エネルギー変化は、その酸化反応における平衡定数: K、及び平衡酸素分圧:  $P_{\text{O}_2}$  と次式によって関係付けられている<sup>9</sup>。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (2-6)$$

$$K = \frac{1}{P_{\text{O}_2}} \quad (2-7)$$

シリコン及び鉄の酸化物生成の標準自由エネルギー変化を温度に対してプロットした図<sup>10</sup>を Fig. 2-4 に示す。

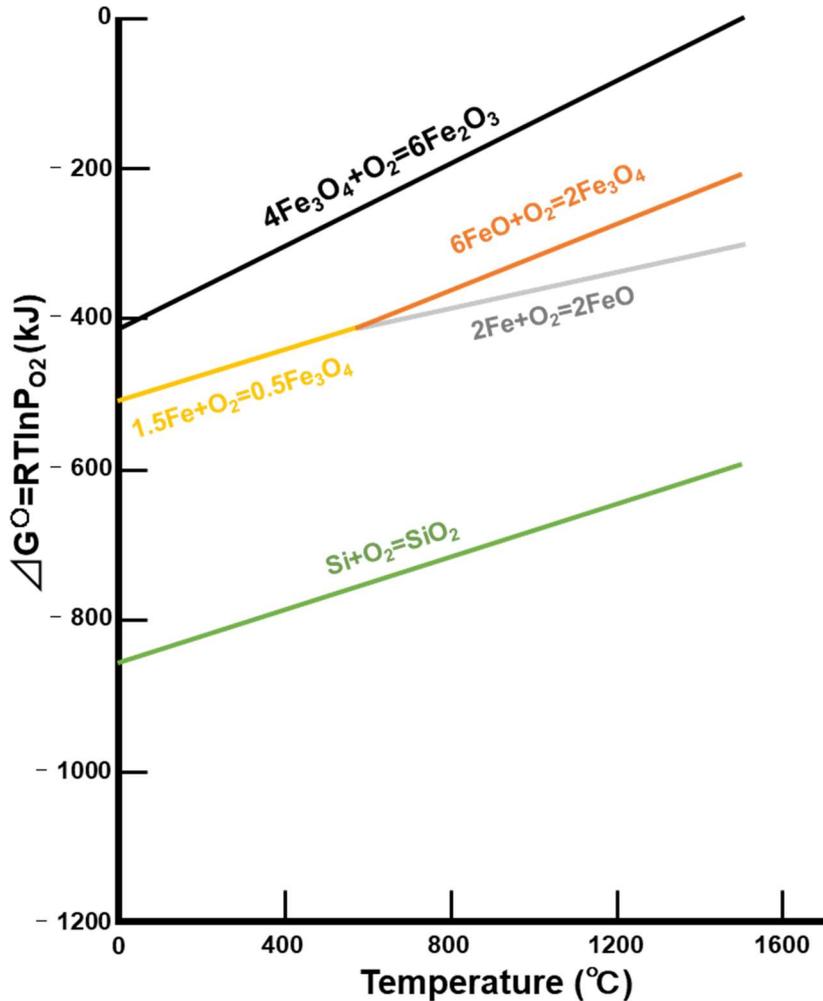


Fig. 2-4 エリンガムダイヤグラム<sup>10</sup>

この図はエリンガムダイヤグラムと呼ばれ、1944年に Ellingham によって導入され<sup>11</sup>、Richardson と Jeffes によって発展された<sup>12</sup>。図より熱力学的に起こり得る反応と還元過程の可能性を決定できる。この図の各線は、1気圧の圧力下の酸素1モルが純元素と反応して純粋な酸化物を生成するときの、酸素ポテンシャルあるいは標準自由エネルギーにおける変化 ( $\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2}$ ) を表している。図で曲線が下にあればあるほど、その酸化物はより安定であり還元されにくいことが分かる。速度論的考察で示される最低の温度より高ければ、どんな温度でもそれより上にある全ての曲線における酸化物を還元することが可能である。ここで Si と Fe の酸化反応に着目すると、Si の酸化反応曲線は Fe の酸化反応曲線よりも大きく下に存在し、Si を酸化鉄コア上に堆積することで酸化鉄コアの還元が可能であると予想される。そこで、ミラートロン・スパッタを用い、酸化鉄コア上に a-Si を堆積し還元を試みた。

## 2.5 拡散炉を用いた熱処理

酸化鉄コア上にシリコンを堆積した後、還元反応を引き起こすためには試料をアニール(熱処理)し、活性化しなければならない。熱処理方法としてまず、半導体プロセスにおいて標準的に用いられる抵抗線加熱炉(拡散炉)を用いた。熱処理中は還元反応に対し不活性である窒素を導入した。

### 2.5.1 処理温度依存性

基板上に配置した酸化鉄コア上にミラートロンスパッタ装置を用い a-Si を堆積した後、熱処理により活性化し還元を行う。まず還元反応の温度依存性を調べるため、熱処理を窒素雰囲気中 100°C~500°Cで行い、XPS により元素同定を行った。

- ① 基板を超純水により超音波洗浄し、UV オゾン洗浄を 115°C、10min 行う。
- ② 基板上に Fe フェリチン溶液を滴下し、10min 間保持して基板上に吸着させる。
- ③ 吸着後、基板を超純水でリンスし、余分な溶液を遠心分離機により 10,000rpm、1min の回転により除去する。
- ④ UV オゾン処理を 115°C、40min 行い Fe フェリチンの外殻タンパク質を除去する。
- ⑤ 基板をサンプルフォルダに設置後ミラートロンスパッタ内に導入し、プラズマを発生させ a-Si を堆積する。
- ⑥ 基板を拡散炉内に導入し、窒素雰囲気中熱処理処理による還元を行う。

#### ・ 基板

熱酸化膜 3nm 付き p-Si(100)

#### ・ Fe フェリチン溶液

タンパク質濃度：7mg/ml、溶媒：MES-TRIS 緩衝液 (pH6.0)

#### ・ a-Si 堆積条件

ターゲット：p-Si<100>、 $>0.01\Omega$ 、基板温度：室温、Ar 流量：30sccm、圧力：0.7Pa、DC 電流：0.5A、出力：0.38kW、堆積時間：40sec(膜厚約 5nm)

#### ・ 熱処理条件

光洋サーモシステム社製横型拡散炉、N<sub>2</sub>：4.5slm、昇温レート：5°C/min、加熱温度：100°C~500°C、過熱時間：60min、降温速度：10°C/min

#### ・ XPS 測定条件

Kratos：AXIS165、測定管電圧：5kV、管電流：10mA、線源：Al K $\alpha$ 、ステップ幅：0.1eV、Pass Energy：40eV、測定真空度： $<8\times 10^{-8}$ torr

フェリチン酸化鉄コアの還元の確認には XPS を用いた。XPS は真空中の試料表面に X 線を照射し、放出される光電子の運動エネルギーと強度を測定することにより、表面近傍に存在する元素を同定する方法である。光電子分光法で取り扱われる電子のエネルギーはおよそ 20eV~2500eV 程度であるが、この程度のエネルギーを持つ電子が固体内で一度も非弾性散乱を受けずに外部に放出される移動距離はおよそ 0.3~5nm ほどである<sup>13</sup>。すなわち、表面から 0.3~5nm のところで発生した電子が最も明確な情報を持つ。そこで、今回コア上に堆積した a-Si の膜厚は、コアトップからの膜厚が 5nm 以下になるように調整し、コアから放出される光電子を的確に検出できるようにした。

Fig. 2-5 に 100°C~500°C で熱処理した試料の Fe2p 領域 XPS スペクトルを示す。全てのスペクトルは、C1s ピーク (284.5eV) によってチャージアップ補正を行っている (以下全ての XPS において同様の補正を行っている)。

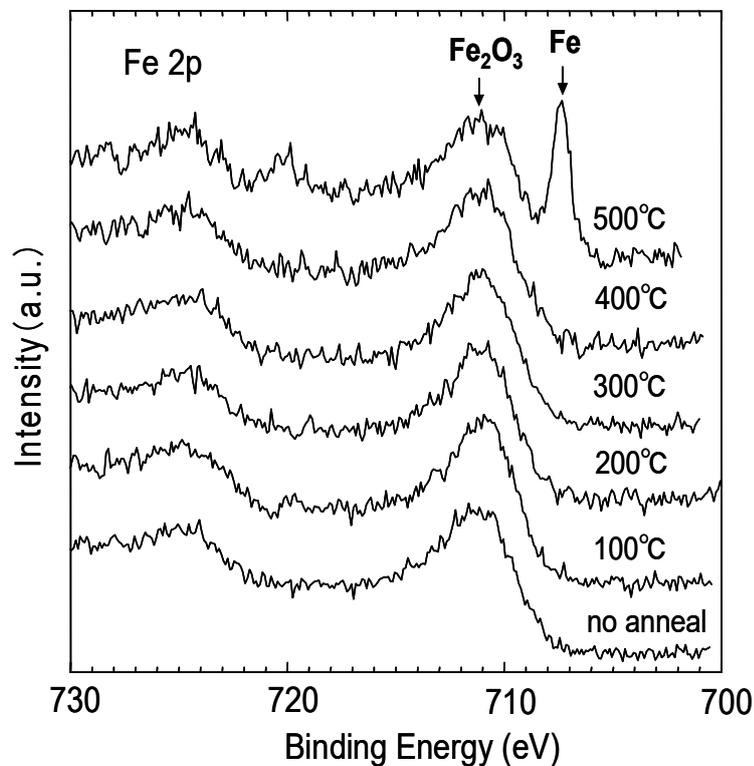


Fig. 2-5 a-Si 薄膜中に埋め込まれた Fe フェリチンコアの Fe 2p XPS

熱処理を行っていない試料のスペクトルは、711eV 付近のみにピークが観察される。これは Fe<sup>3+</sup>(2p<sub>3/2</sub>)からのピークであり、コアが Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite)として存在していることを示している<sup>14</sup>。一方 500°C 熱処理のサンプルは、707eV 付近にもピークが出現している。これは Fe<sup>0+</sup>(2p<sub>3/2</sub>)からのピーク位置と一致<sup>15,16</sup>し、フェリチンコアが部分的に還元され、金属鉄が形成されていることを示している。また、400°C までは 706.5eV 付近にピークは現れないことから、還元反応は 400°C から 500°C の間で起きていると考えられる。なお、500°C のスペクトルにおいて 720eV、724eV のピークはそれぞれ Fe

及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の  $2p_{1/2}$  のピークを示しており、これはスピン-軌道相互作用によるピーク分裂によるものである<sup>17</sup>。

次に、Fig. 2-6 に O 1s 領域の XPS スペクトルを示す。532eV 付近のピークは  $\text{SiO}_2$  由来のピークであり、熱処理温度によって大きな変化は無いが、529.5eV 付近のピークが 500°Cにおいて熱処理前と比べて減少している。529.5eV のピークは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  由来のピークである<sup>13,14</sup> ことから、このピークの減少は先ほどの Fe 2p 領域で出現したピークと同様に、金属鉄の形成を示唆しているものと考えられる。

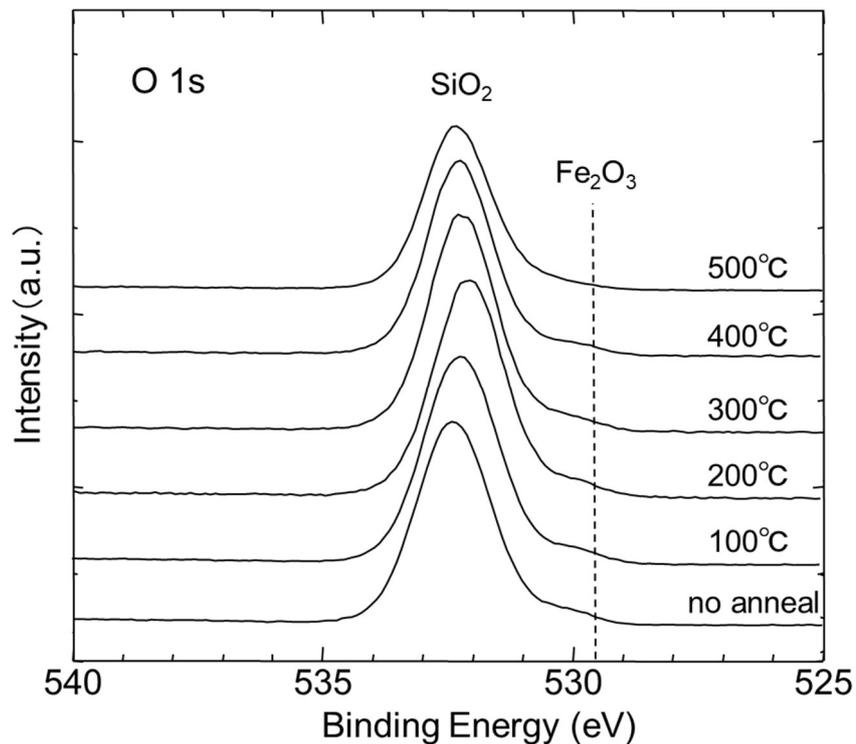


Fig. 2-6 a-Si 薄膜中に埋め込まれた Fe フェリチンコアの O 1s XPS

フェリチン酸化鉄コアは bare な状態（フェリチンコアが直接大気にさらされている状態）では熱に弱く、 $\text{SiO}_2$  基板上に配列したコアを  $\text{N}_2$  雰囲気中で熱処理すると、500°Cで配列が乱れ、700°Cにおいては完全に崩壊、凝集する<sup>18</sup>。NC は表面エネルギーが著しく高く、安定化するために凝集性及び酸化性が非常に高い。そこで、熱処理によるコアの形状変化を確認するため 500°C熱処理後の試料において断面 TEM 解析を実施した(Fig. 2-7)。図において直径約 7nm の Fe コアが観察されており、500°C熱処理後もコアの形状は保たれている。a-Si 薄膜が保護膜として働き、配列の乱れを防いでいると考えられる。また、コアの上部にはコアの形状を反映した a-Si が堆積している。これはスパッタにより基板に到達した Si 原子が基板上の構造に対して、等方的に成長したためである。

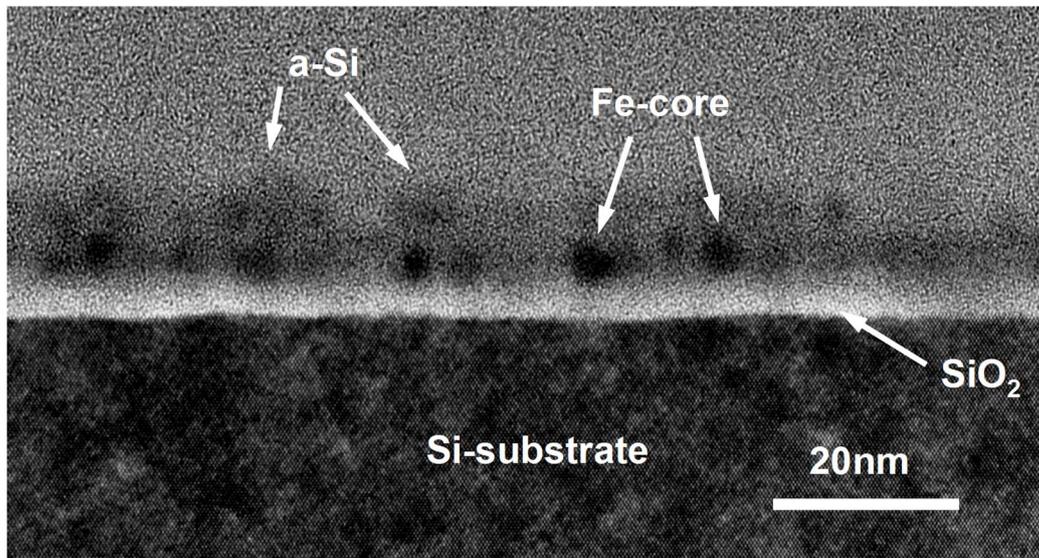


Fig. 2-7 500°C熱処理後断面 TEM 像

## 2.5.2 処理雰囲気依存性

前節で示した XPS スペクトルの熱処理温度依存性より、フェリチン酸化鉄コアの一部が a-Si 薄膜中 500°C、60min の熱処理により金属鉄へと還元されていることが分かった。しかし、XPS において  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピーク ( $\text{Fe}^{3+}$ ) も同時に存在していることから、コアは部分的にしか還元されていないことが分かる。次に、処理雰囲気として還元不活性な窒素ではなく、還元作用の強い水素を導入することで、還元性が変化するか確認した。水素によっても還元性が変わらなければ本条件の還元がガス雰囲気によらず、当初予想した酸化物生成の標準自由エネルギー差が要因であることを補佐するデータとなる。実験は Si 基板上に a-Si 薄膜中酸化鉄コア埋め込み構造を作製した試料を電気炉に挿入した後、雰囲気を水素で十分に置換し、流量 1 slm で流しながら 5°C/min で 500°C まで昇温して 1 時間熱処理した。その後、室温まで 10°C/min で降温し冷却した。比較のため、試料作製条件、及びその他の実験条件は 2.5.2 節と同様の条件を用いた。

Fig. 2-8 に水素雰囲気中 500°C 処理後の XPS と比較のため窒素雰囲気中 500°C 処理後の XPS ( $\text{Fe} 2p$  領域) を示す。水素雰囲気熱処理後のスペクトルにおける  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (711eV) と  $\text{Fe}$  (706.5eV) のピーク強度比は、窒素雰囲気熱処理後のものと比較し、ほとんど変化は見られなかった。このことより、a-Si 堆積後水素雰囲気中 500°C 処理のサンプルにおいて、水素は還元反応に寄与していないと考えられ、a-Si 薄膜中における酸化鉄コアの還元は、窒素も含めたガス雰囲気によらず、シリコンによる酸化鉄からの酸素引き抜き反応がその還元作用を支配していると考えられる。

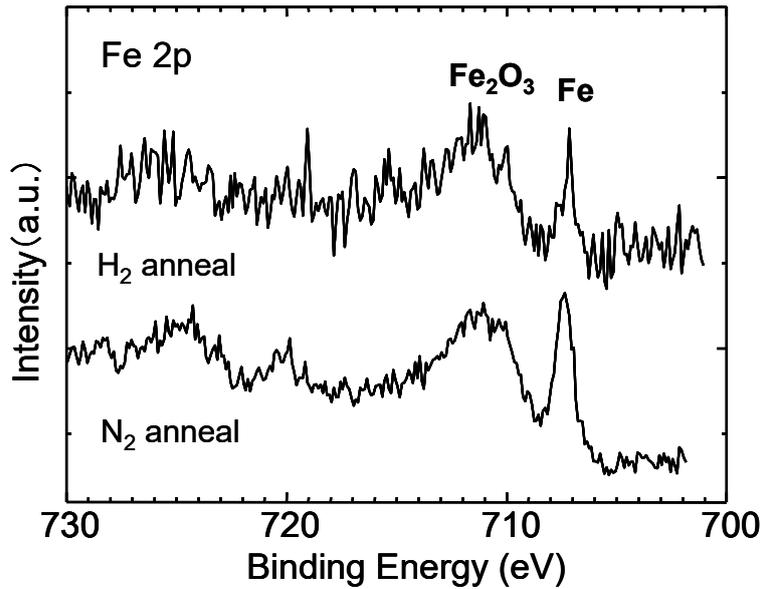


Fig. 2-8 水素雰囲気中 500°C熱処理後 XPS

### 2.5.3 処理時間依存性

次に、還元反応の処理時間依存性を調べるため、長時間熱処理を行った。実験は、Si 基板上に a-Si 薄膜中酸化鉄コア埋め込み構造を作製した試料を窒素雰囲気中 500°C で 5 時間熱処理を行った。試料作製条件、及び他の実験条件は 2.5.1 節と同様である。

Fig. 2-9 に窒素雰囲気中 500°C 5 時間熱処理後の XPS スペクトルと、比較のための 1 時間処理後の XPS スペクトルを示す。5 時間熱処理後のスペクトルにおける Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(711.0V)と Fe(706.5eV)のピーク強度比は、1 時間熱処理後のものと比較しても差は見られず、還元反応に大きな変化は無かった。よって、還元反応は 1 時間以内で飽和していることが予想される。

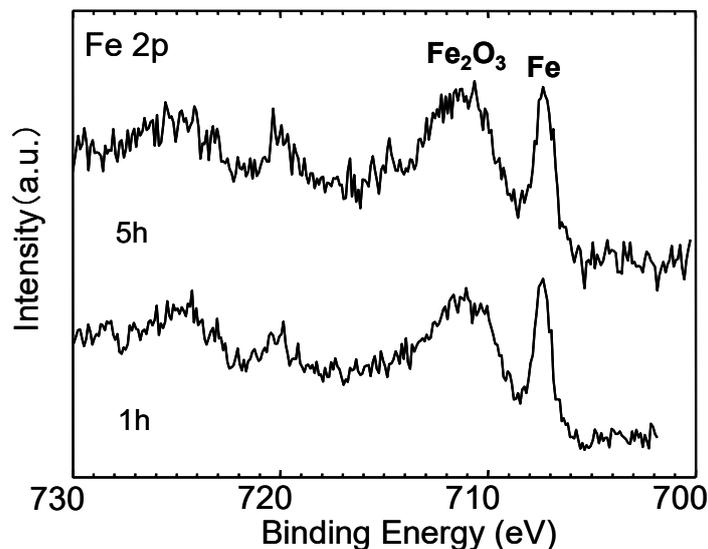


Fig. 2-9 5 時間アニール処理後 XPS スペクトル

## 2.6 ランプアニール炉を用いた熱処理

拡散炉を用いた熱処理では、1時間以上の熱処理による還元反応の変化は見られなかった。よって、還元反応は1時間以内という短時間のうちに飽和していると考えられる。そこで、還元初期過程について詳細に調べるためランプ炉による RTA (Rapid Thermal Annealing) 処理を行った。拡散炉、ランプアニール炉の昇温パターンを Fig. 2.10 に示す。短時間熱処理を行う場合、目的とする温度に迅速に到達する必要がある。拡散炉は緩やかな昇温勾配を持つため(5°C/min)、数分単位の熱処理を制御良く行うことが難しい。一方、ランプアニール炉では高エネルギー密度の赤外線ランプと炉内コーティングした反射面により、非常に素早い昇温勾配を持つ(20°C/sec)ため、熱処理時間が数分であっても温度制御が可能である。

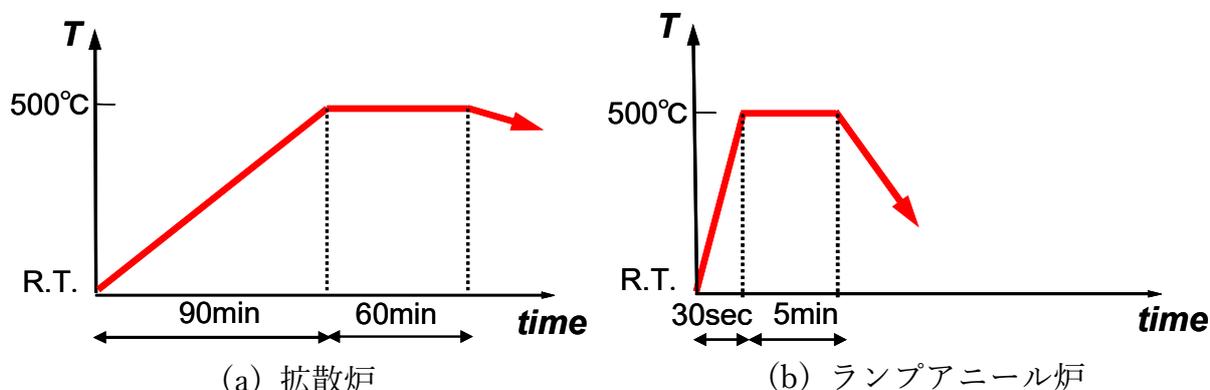


Fig. 2-10 拡散炉、ランプアニール炉の昇温パターン

### 2.6.1 処理時間依存性

熱処理1時間以内での還元反応を調べるため、ランプアニール炉を用いて RTA 処理を行った。

- ① 基板を超純水により超音波洗浄し、UV オゾン洗浄を 115°C、10min 行う。
- ② 基板上に Fe フェリチン溶液を滴下し、10min 保持して基板上に吸着させる。
- ③ 吸着後、余分な溶液を遠心分離機により 10,000rpm、1min の回転により除去する。
- ④ UV オゾン処理を 115°C、40min 行い Fe フェリチンの外殻タンパク質を除去する。
- ⑤ 基板をサンプルフォルダに設置後ミラートロンスパッタ内に導入し、プラズマを発生させ a-Si を堆積した。
- ⑥ 基板をランプアニール炉内に導入し、窒素雰囲気中 RTA 処理による還元を行

った。

- ・ 基板

熱酸化膜 3nm 付き p-Si(100)

- ・ Fe フェリチン溶液

タンパク質濃度：4mg/ml、溶媒：MES-TRIS 緩衝液 (pH6.0)

- ・ a-Si 堆積条件

ターゲット：p-Si<100>、 $>0.01\Omega$ 、基板温度：室温、Ar 流量：30sccm、圧力：0.7Pa、DC 電流：0.5A、出力：0.38kW、堆積時間：40sec(膜厚約 5nm)

- ・ 熱処理条件

アルバック理工社製ランプアニール炉、N<sub>2</sub>：100sccm、昇温レート：20°C/sec、加熱温度：500°C、過熱時間：5~120min、降温速度：自然放冷

- ・ XPS 測定条件

測定管電圧：5kV、管電流：10mA、線源：Al K $\alpha$ 、ステップ幅：0.1eV、Pass Energy：40eV、測定真空度： $<8\times 10^{-8}$ Torr

Fig. 2-11 に窒素雰囲気中 500°C の RTA 処理において、5min~120min までの熱処理時間依存性を測定した XPS スペクトルを示す。すべての処理時間のスペクトルにおいて見られる 711.0eV 付近の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由来のピークに加え、熱処理後のスペクトルには 706.5eV 付近に Fe 由来のピークが出現した。しかし、120min 熱処理後の Fe ピーク強度と 5min 後の Fe ピーク強度において、大きな変化は見られない。このことより熱処理時間 5min という短時間で還元反応は飽和していることが示唆される。ここで、拡散炉を用いた Fig. 2-5 と比較し、Fe のピーク強度が小さいのは、拡散炉の温度コントロールにおいては 500°C 一定の設定においても約 50°C のハンチングがあり、ランプ炉よりも拡散炉の方が同一温度設定でもやや高温で試料をアニールしてしまうためである。

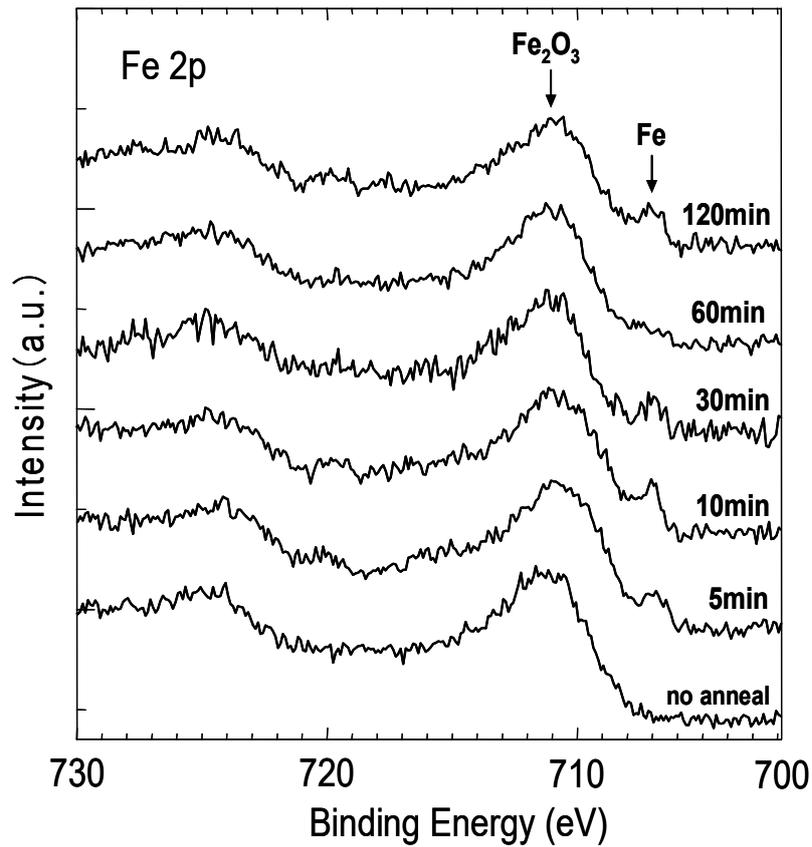


Fig. 2-11 RTA 処理における熱処理間依存性

## 2.6.2 処理温度依存性

拡散炉での実験でも観測された還元反応の温度依存性を調べるため、ランプ炉を用いた RTA 処理を行い熱処理温度依存性を確認した。実験は、Si 基板上に a-Si 薄膜中酸化鉄コア埋め込み構造を作製した試料をランプ炉に導入し、窒素雰囲気中で 400°C ~ 800°C、5min の RTA を行った。試料作製条件、及び他の実験条件は 2.6.1 と同様である。Fig. 2-12 に窒素雰囲気中 5min の RTA 処理において、400°C ~ 800°C までの熱処理温度依存性を測定した結果を示す。

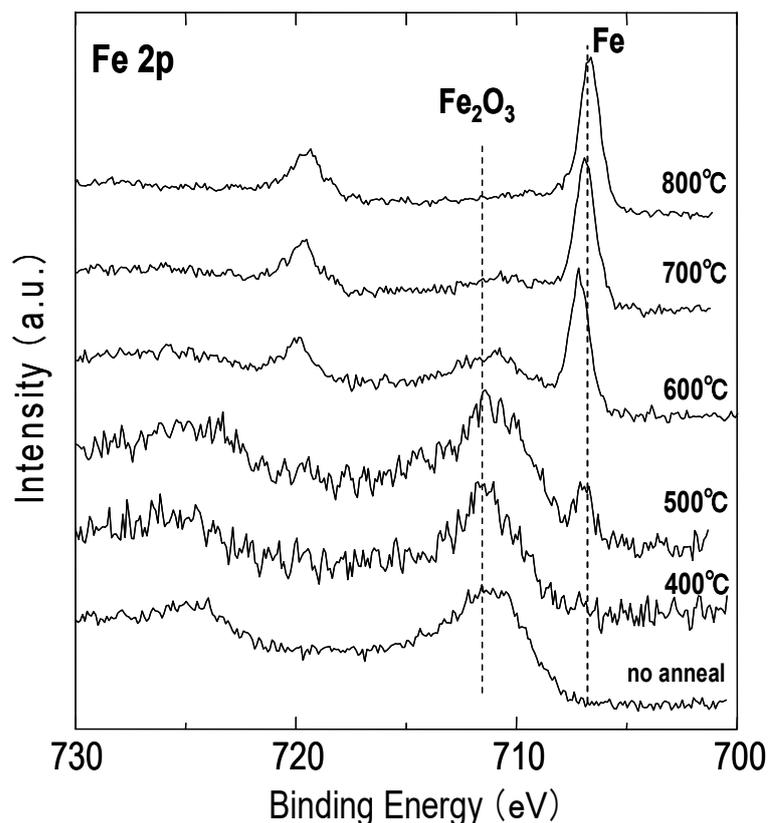


Fig. 2-12 RTA 処理における熱処理温度依存性

得られた XPS スペクトルより 500°C において Fe(706.5eV 付近)のピークが出現し、その後温度の上昇とともに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(711eV 付近)のピーク強度の減少にともなう金属 Fe ピーク強度の増大が観測された。ここで注目すべきは、800°C において Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークは完全に消失し、金属鉄 Fe のピークプロファイルのみを示していることである。この段階で酸化鉄コアはすべて還元され、金属鉄 NC が形成したと考えられる。

ランプ炉、及び拡散炉における還元反応の熱処理時間、及び温度依存性より酸化鉄コアは 400°C~500°C の間、5 分という短時間で金属鉄へと還元されるという結果が得られた。しかしながら、比較的低温での熱処理ではコアは完全に還元されておらず、この理由として以下のように考えられる。反応初期段階では酸化鉄コアの酸素が周囲のシリコン原子によって引き抜かれる、つまり Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 界面において、Fe 原子と結合していた O 原子が結合相手を Si に変えることで Fe コアの周囲に安定な SiO<sub>2</sub>(又は SiO<sub>x</sub>)膜が形成され、Si 原子による還元効果が著しく弱まっていると考えられる(Fig.3-10)。この状態になると、Si の酸化反応は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面ではなく、SiO<sub>2</sub>/Si 界面で起こっていると考えられる<sup>16</sup>。これ以上酸化鉄コアの還元を進めるためには、Si 酸化種である酸素を Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から SiO<sub>2</sub>/Si 界面まで拡散させなければならない。しかし、SiO<sub>2</sub> 膜形成初期段階では膜中に大きな圧縮応力が生じるため、この応力が膜中での酸素の拡散係数を減少させている<sup>19</sup>。このことが、低温では還元反応が飽和し、より還元反応を促すためには高温熱処理を施さなければならない原因になっていると考えられる。

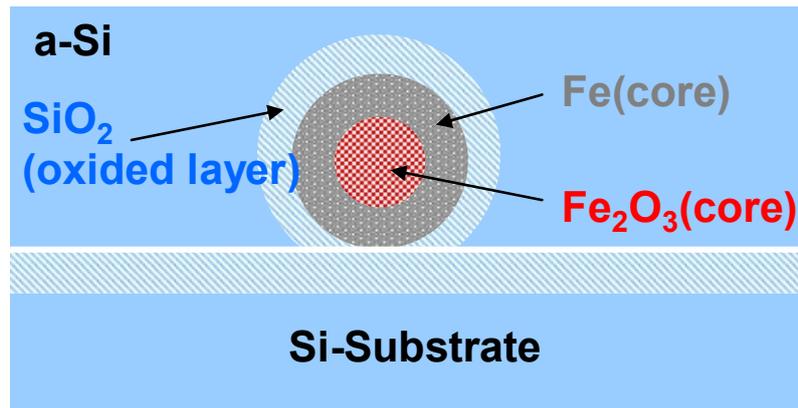


Fig. 2-13 還元を阻害するシリコン酸化膜皮膜の形成

### 2.6.3 電子顕微鏡による評価

熱処理温度依存性より、a-Si に埋め込まれたフェリチン酸化鉄コアは、窒素雰囲気中 800°C RTA 処理によって完全に還元されることが示された。しかし、大気中での高温熱処理によりコアが崩壊したように、高温熱処理によりコアの形状が変化している可能性がある。また、XPS において Fe(金属鉄)とシリサイド( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>)のピーク位置がほぼ同じ(707eV 付近)ことから鉄シリサイドが形成している可能性も考慮しなければならない。そこで、RTA 処理によるコアの形状変化、及び組成変化について調べるため SEM 及び TEM による解析を実施した。

Fig. 2-14 に Fe フェリチンコア上に a-Si を堆積したサンプルの熱処理前、500°C 熱処理後、及び 800°C 熱処理後の SEM 像を示す。試料作製条件は 2.6.1 節と同様であり、a-Si は 5nm 程度堆積している。

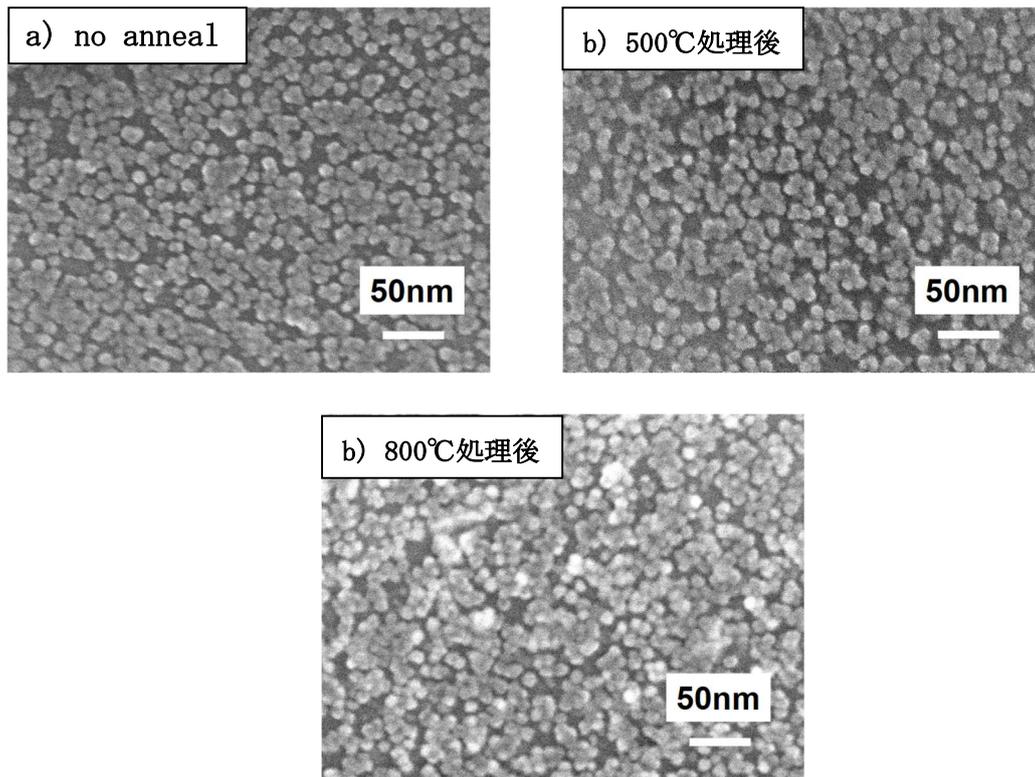


Fig. 2-14 RTA 処理後 SEM 像

スパッタリングによる薄膜堆積は基板到達原子が基板に対し等方的に成長するため、それぞれの SEM 像において、基板上に配列したコアの位置及び粒形を反映した表面形状が観察されている。500°CRTA 処理後の試料は熱処理無しの試料の SEM 像と同様の形状を示していることから、内部でコアの形状は保たれていると考えられる。800°CRTA 処理後の試料においても下地のコアの粒形を反映した像が見られるが、部分的に白い塊が見られる。これは表面上に現れた  $\text{SiO}_2$  であると考えられるが、内部でコアの形状、及び組成が変化している可能性も示唆される。そこで、より詳細なコアの状態を検討するべく断面 TEM 測定を行った。

Fig. 2-15 に 800°CRTA 処理後の試料の断面 TEM 像を示す。図に示されるようにコアの形状は球形を保っていることが分かる。コア上部に堆積した a-Si 薄膜がコアの凝集を防ぐ作用をしていると考えられる。しかし、一部で部分的なコアの配列の乱れや融合らしきものも確認された。Si と  $\text{O}_2$  が反応し  $\text{SiO}_2$  が形成する際、 $\text{SiO}_2$  はもとの Si の体積の約 2.25 倍に膨張する<sup>19</sup> ため、還元初期段階では形成した  $\text{SiO}_2$  (または  $\text{SiO}_x$ ) によりコアの周辺に大きな圧縮応力がかかると考えられる。コア上部に堆積した Si 薄膜は非常に薄い(約 5nm)ため、この応力が膜上部方向に開放され、配列の乱れの原因になっていると考えられる。

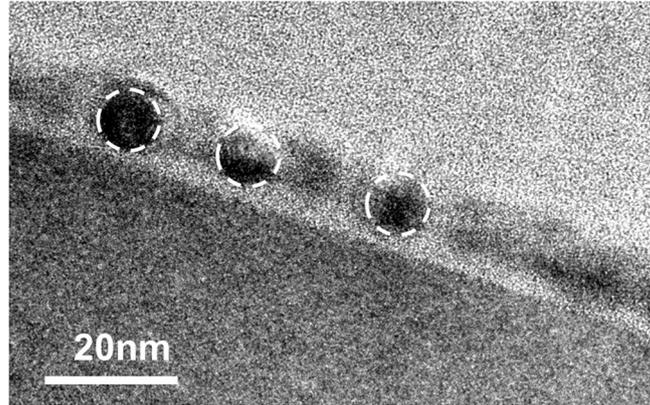
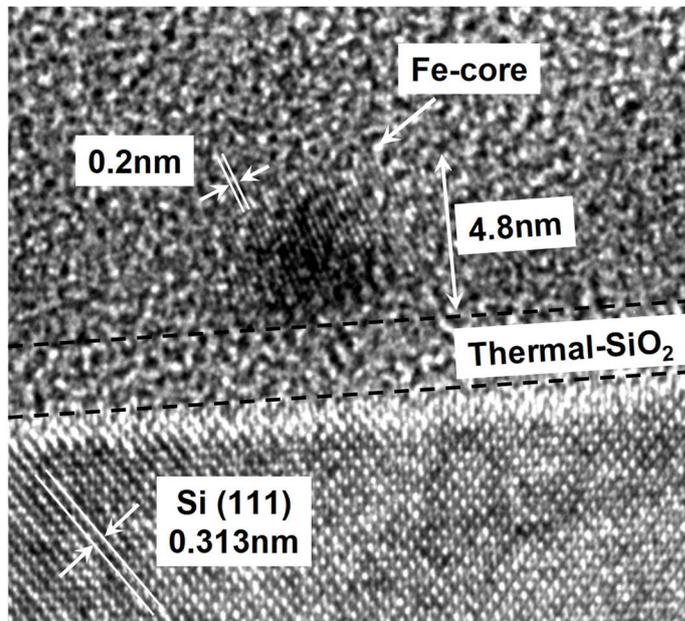


Fig. 2-15 800°CRTA 処理後断面 TEM 像

次にコア部分を拡大した TEM 像を示す(Fig. 2-16)。Si 基板部及びコア部分に明確な格子縞が確認でき、コアはナノクリスタルであることが分かる。電子線は Si 基板に対し[110]入射であるので、Si 基板の格子縞は{111}面であり格子間隔は0.313nmである。これにより、NC の直径や格子縞間隔が正確に計測できる。NC 部分には間隔約 0.2nm の格子縞が観測され、これは $\alpha$ -Fe の{110}面に相当する<sup>20-22</sup>。XPS の結果も考慮すると、この NC は単結晶 $\alpha$ -Fe であることが示唆される。さらに NC のサイズを計測したところ、直径約 4.8nm であった。還元前のフェリチン酸化鉄コアの直径は約 7nm であるが、還元処理によって酸素が脱離し、コアの結晶化が進むことでコアが縮小したと考えられる。



加速電圧300kV, 倍率×500k

Fig. 2-16 還元 Fe コア拡大像

アニールにより形成した金属鉄 NC の元素組成を調べるため、EELS 及び EDX による解析を行った。EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:エネルギー分散型 X 線分

光法)は観察領域から放出される X 線のエネルギーを測定し、元素の同定や組成分析を行う方法である。Fig. 2-17 に FeNC の TEM 像とその EDX スペクトルを示す。測定はコア中心部とコア直下の Si 基板部分で行った。

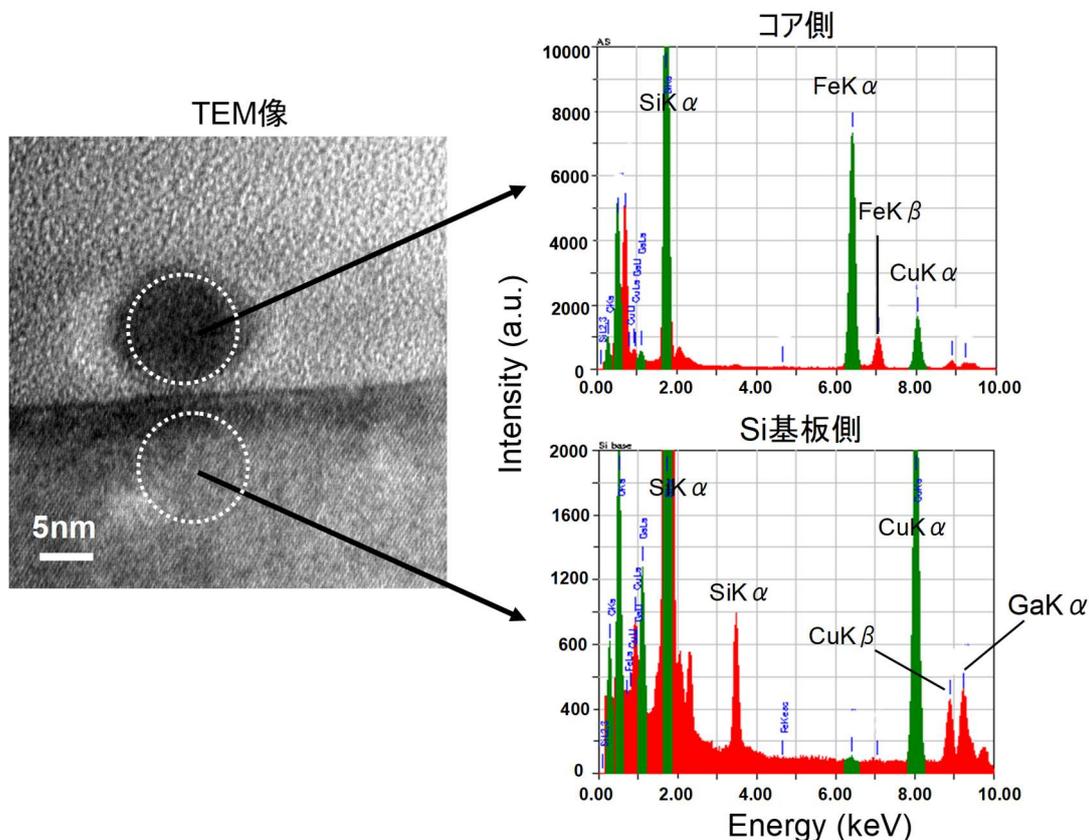


Fig. 2-17 800°CRTA 処理後コアの EDX スペクトル

Si 基板部で測定された EDX スペクトルにおいて、Si  $K\alpha$  のピークは強く検出されているが、Fe のピークは検出されていない。これは基板への金属拡散による Fe コンタミネーションが存在しないことを意味する。ここで Cu のピークは TEM グリッド、Ga のピークは加工の際付着した残留元素に由来するものである。一方コア側のスペクトルにおいては Fe  $K\alpha$ 、及び Fe  $K\beta$  のピークが特に強く検出された。このことより、コアの主構成元素が Fe であることが示唆される。検出されている Si のピークは、試料の厚みのためコアの手前及び奥側に存在する a-Si 由来の Si である。

EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy: 電子エネルギー損失分光法) は観察領域の電子エネルギーを測定することにより、元素の同定や組成、電子状態を知る方法である。また、特定の電子エネルギーをフィルターにかけることで元素マッピングが可能である。Fig. 2-18 に断面 TEM 像及び同一部分の EELS による (a)酸素:O、(b)鉄:Fe、(c)シリコン:Si の元素マッピングイメージを示す。EELS イメージにおいては、検出対象元素濃度の高い部分が明るく表示される。

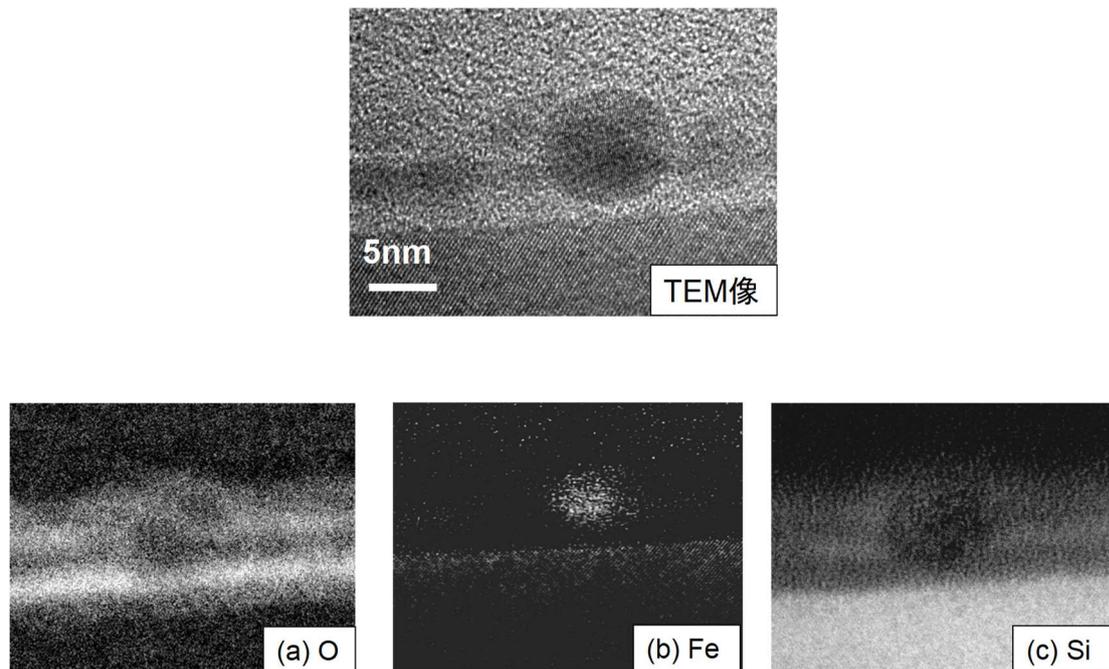


Fig. 2-18 800°CRTA 処理後コアの元素マッピング

(a)O の元素マッピングよりフェリチンコア部分の酸素濃度が低く、酸化鉄コアは確かに還元されていることが分かる。また、(b)Fe の元素マッピングから Fe ドットが球状に存在していることが分かる。次にシリサイド形成の可能性であるが、(c)Si の元素マッピングではフェリチンコア部は Si 濃度が低い (図上では暗くなっている) ことが分かる。鉄シリサイド形成のためには酸化鉄を還元した Fe と Si が直接反応する必要があり、 $\text{SiO}_2$  は Fe と Si の反応を阻害する<sup>23,24</sup>。本実験では周囲の a-Si が酸化鉄コアを還元することにより、コアの周りに  $\text{SiO}_2$  皮膜が形成されると考えられる。そのため  $\text{SiO}_2$  が Fe 拡散のブロック層として働き、還元鉄(Fe)と a-Si の反応を阻害すると考えられる。これらのことから、還元された酸化鉄コアの大部分は金属鉄 NC として存在していると推測される。

## 2.7 まとめ

本章ではまず、Fe 内包フェリチンの標準的な調整法と Fe フェリチンの  $\text{SiO}_2$  基板上への直接吸着について述べた。TEM 像より、鉄原子がアポフェリチン内にフルロードされていることが確認された。また、SEM 観察の結果 4mg/ml の Fe フェリチン溶液を用い、 $\text{SiO}_2$  上に直接吸着させる (吸着後リンス処理を入れない) ことにより  $7.7 \times 10^{11}$  dot/cm<sup>2</sup> の高密度な吸着が可能であることが示された。

続いて、フェリチン酸化鉄コアを還元し、さらに還元状態を大気中においても保持

するため、フェリチンコアを a-Si 薄膜中に埋め込み、異種金属間の酸化物生成標準エネルギー差を利用することで還元する手法を提案した。抵抗線加熱炉を用いた実験では、窒素雰囲気中 500°C の熱処理で還元反応が見られた。また、還元反応は熱処理雰囲気にはよらず、時間依存性も少なかった。ランプ炉を用いた RTA 処理では、還元反応は 5min 以内に飽和しているが、高温熱処理により反応は促進し 800°C においてコアは完全に還元された。この還元コアを TEM により分析した結果、部分的にコアの配列の乱れは観測されるが、球状の NC が観測された。また、EELS 分析等の結果より還元された酸化鉄コアは金属鉄であることが示唆された。

現在の工業的製鉄法においては、酸化鉄にコークスを混入し 1600°C 程度の非常に高温で過熱することで金属鉄を得ている<sup>25</sup>。そのため大量のエネルギーを消費し、CO<sub>2</sub> の排出量も著しく環境調和性には乏しい。特に鉄工業は産業分野において CO<sub>2</sub> 排出量の 40% を占めており、昨今のカーボンフリー政策に於いては重大な課題となっている<sup>26,27</sup>。今回用いた方法はカーボンを用いず金属間の酸化物生成標準エネルギー差を用いて還元するという手法であり、コークス精錬法よりも低温 (500~800°C) で金属鉄を生成できるため、製鉄法という観点からも環境負荷の小さい方法であるといえる。

## 参考文献

1. Hikono, T., Uraoka, Y., Fuyuki, T. & Yamashita, I. Novel Method for Making Nanodot Arrays Using a Cage-like Protein. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L398 (2003).
2. Kumagai, S. *et al.* Electrostatic placement of single ferritin molecules. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153103 (2006).
3. Yamashita, I., Iwahori, K. & Kumagai, S. Ferritin in the field of nanodevices. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* **1800**, 846–857 (2010).
4. 山田圭佑、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 修士論文 (2005) .
5. 彦野太樹夫 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 博士論文 (2005) .
6. 近藤成、明治大学理工学研究科修士論文 (2001).
7. 高久誉大、胡桃坂仁志、「ゲル濾過カラムクロマトグラフィーによるタンパク質の精製及び分子量決定」 蛋白質科学会アーカイブ (2008).
8. Vig, J. R. UV/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **3**, 1027–1034 (1985).
9. 齊藤安俊、阿竹徹、丸山俊夫 編訳、「JME 材料科学 金属の高温酸化」、内田老鶴圃、1986.
10. Fact-Web を用いて作成 :C.C. W. Bale and E. Bélisle,Fact-Web suite of

interactive programs, [www.factsage.com](http://www.factsage.com).

11. Ellingham, H. J. T. *J. Soc. Chem. Ind.* **63**, 125–133 (1944).
12. FD, R. & Jeffes, J. H. E. The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0• Ž to 2400• Ž I-Oxides. *J Iron Steel Inst* **160**, 261–270 (1948).
13. 吉原一紘、吉武道子著、「表面分析入門」、裳華房 (1997) .
14. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. (John Wiley & Sons, 2003).
15. Hawn, D. D. & DeKoven, B. M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides. *Surf. Interface Anal.* **10**, 63–74 (1987).
16. Prabhakaran, K. *et al.* Low-temperature, carbon-free reduction of iron oxide. *Surface Science* **506**, L250–L254 (2002).
17. 日本表面科学会. *X線光電子分光法*. (丸善, 1998).
18. 彦野太樹夫 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 修士論文 (2002) .
19. Sze, S. M. Semiconductor devices, Physics and Technology. *Instructor* **201501**, (2015).
20. Hua, X. *et al.* Non-equilibrium metal oxides via reconversion chemistry in lithium-ion batteries. *Nat Commun* **12**, 561 (2021).

21. Mokhov, A. V., Kartashov, P. M., Gornostaeva, T. A., Rybchuk, A. P. & Bogatikov, O. A. Electron Microscopy in the Study of Lunar Regolith. *Crystallogr. Rep.* **66**, 648–655 (2021).
  22. Guo, Y. *et al.* Evolution of microstructure and formation mechanism of Nd-Fe-B nanoparticles prepared by low energy consumption chemical method. *RSC Advances* **8**, 38850–38859 (2018).
  23. 荻野俊郎、「2001NEDO グラウンド研究報告書:半導体/インターコネクション自己形成によるナノ集積システムの構成」.
  24. 前田佳均, 機能材料, 25, 10, 5 (2005).
  25. 新日鉄住金株式会社編著、「鉄と鉄鋼が分かる本」、日本実業出版社、(2004).
  26. 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構、「令和3年度 JOGMEC 石炭開発部海外炭開発高度化など調査：鉄鋼業に於ける二酸化炭素排出削減に係る動向と原料炭需要への影響等調査」、(2022).
  27. 経済産業省、「トランジションファイナンスに関する鉄鋼分野における技術ロードマップ」、(2021).
-

## 第 3 章 シリコン酸化膜埋め込み構造におけるフェリチン

### 酸化鉄コアの還元

#### 3.1 はじめに

前章において、絶縁性であるフェリチン酸化鉄コアを還元するため、コアを a-Si 中に埋め込んだ構造を作製し、異種金属間の酸化物生成自由エネルギー差を用いてコアを還元する方法を示した。この方法を用いて金属鉄ナノクリスタルメモリを作製する場合、還元処理の後、MOS 構造作製のため堆積された a-Si を選択的に酸化し、SiO<sub>2</sub> 膜を形成する必要があるが、これは還元されたコアを再酸化されてしまう恐れがある。また、還元段階においてコアの配列が乱れるという問題もあった。そこで、第 3 章と異なるアプローチとしてコア上にあらかじめ SiO<sub>2</sub> を堆積し、酸化膜中にコアを埋め込んだ状態での還元を検討した。この状態ではコア上に堆積した SiO<sub>2</sub> 膜は酸化防止膜として機能し、さらにナノクリスタルメモリにおいてゲート絶縁膜として利用可能になる。SiO<sub>2</sub> 膜中に埋め込んだ状態で還元することで、還元されたコアが大気にさらされることなくデバイス構造を一貫して作製することが可能である。

SiO<sub>2</sub> の基本構造は、Fig. 3-1(a)に示されるように Si イオンの周りを正四面体構造に 4 つの酸素原子が取り囲んでいる<sup>1</sup>。このような正四面体は隅の酸素を介して、お互いに様々な形に結びつき、シリカと呼ばれる SiO<sub>2</sub> 構造を形成する。シリカにはいくつかの結晶構造(水晶など)とアモルファス構造があり、Si 熱酸化膜や CVD(Chemical Vapor Deposition)によって堆積された SiO<sub>2</sub> 膜はアモルファス構造である。Fig. 3-1(b)は水晶の結晶構造、Fig. 3-1(c)はアモルファス構造の模式図を示したものであるが、(c)におけるアモルファス構造は、本来 SiO<sub>2</sub> 分子によって占有されるべき空間の 43%しか占有されておらず、水素などの非常に小さい分子は SiO<sub>2</sub> 層に入り拡散することは可能と考えられる。実際に、半導体プロセスに於いて、MOS デバイスの Si/SiO<sub>2</sub> 界面に発生するキャリアトラップ中心を消失させるため、300-400°Cにおける水素ガス中での熱処理により、パッシベーションさせる技術が用いられている<sup>2</sup>。また、SiO<sub>2</sub> 中に埋め込まれた Si ナノクリスタルの Si/SiO<sub>2</sub> 界面に存在するダングリングボンドを、水素雰囲気中熱処理による水素パッシベーションにより減少させる試みも実施されている<sup>3,4</sup>。よって、SiO<sub>2</sub> 中に埋め込んだ酸化鉄コアにおいても水素雰囲気中熱処理により、SiO<sub>2</sub> 中に水素を拡散させ、直接酸化鉄を還元できると予想し、検討を実施した。

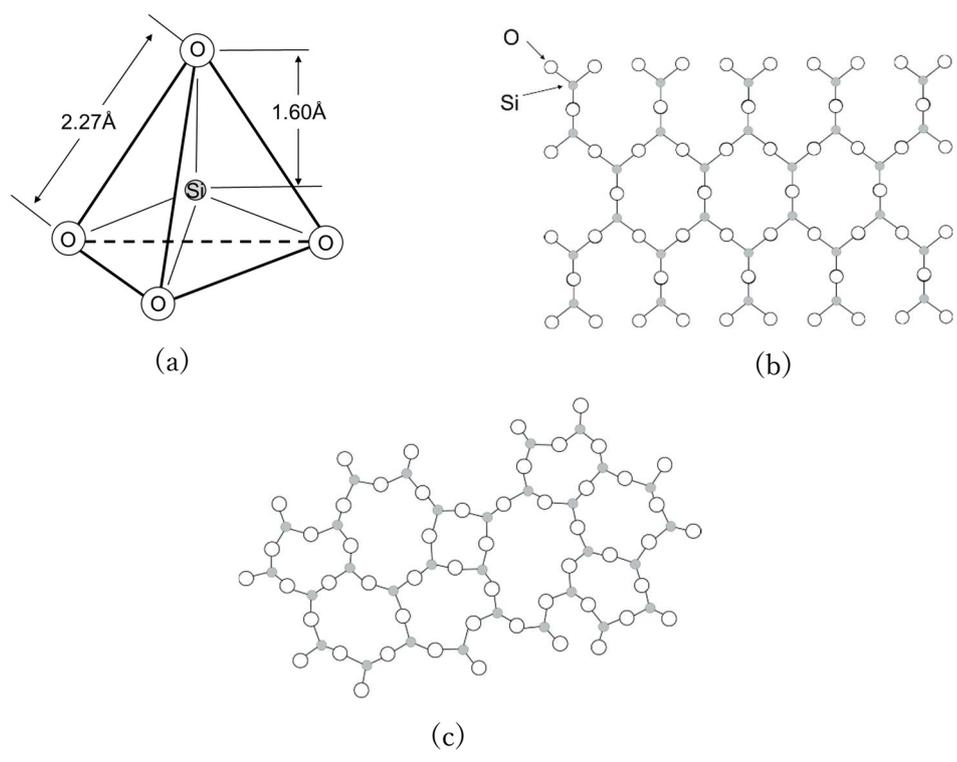


Fig. 3-1 (a)SiO<sub>2</sub>の基本構造、(b)水晶の二次元的な表現、(c)アモルファスSiO<sub>2</sub>の二次元的な表現

## 3.2 SiO<sub>2</sub> 埋め込み構造における水素雰囲気中熱処理による還元

### 3.2.1 熱処理温度依存性

フェリチン酸化鉄コアを SiO<sub>2</sub> 中に埋め込んだ状態で還元するため、水素雰囲気中で熱処理を行った。基板上に吸着させた Fe フェリチンコア上に TEOS/O<sub>2</sub> ガス (TEOS: Tetraethoxysilane) を原料としたプラズマ CVD (付録 B 参照) により SiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積した後 (堆積に用いた条件の決定など詳細については第 4 章において述べる)、ランプ炉を用い水素雰囲気中で RTA 処理を行った。まず、還元反応の温度依存性を見るため、900°C までの熱処理を行った。還元処理後の Fe コアの元素同定は XPS を用いるため、堆積する SiO<sub>2</sub> は 5nm 以下にとどめた。

- ・ 実験手順

- ① 3nm 熱酸化膜付き Si 基板を超純水により超音波洗浄し、UV オゾン洗浄を 115°C、10min 行う。
- ② 基板の上に Fe フェリチン溶液を滴下し、10min 間保持して基板の上に吸着させる。
- ③ 吸着後、余分な溶液を遠心分離機により 10,000rpm、1min の回転により除去する。
- ④ UV オゾン処理を 115°C、40min 行い Fe フェリチンの外殻タンパク質を除去する。
- ⑤ 基板を TEOS/O<sub>2</sub> プラズマ CVD 装置内に導入し、SiO<sub>2</sub> を 5nm 程度堆積する。
- ⑥ 基板をランプアニール炉内に導入し、水素雰囲気中 RTA 処理による還元を行う。

・基板

熱酸化膜 3nm 付き p-Si(100)

・Fe フェリチン溶液

タンパク質濃度：4mg/ml、溶媒：MES-TRIS 緩衝液 (pH7.0)

・SiO<sub>2</sub> 堆積条件

TEOS/O<sub>2</sub>=3/300(sccm)、圧力:80Pa、RF パワー:150W、ステージ温度：300°C、堆積時間:20sec(膜厚< 5 nm)

・熱処理条件

アルバック理工社製ランプアニール炉を使用。ローターリー、ターボ分子ポンプにて十分に真空置換した後、H<sub>2</sub>：100sccm にてフロー。昇温レート：20°C/sec、加熱温度：200～900°C、過熱時間：5min、降温速度：自然放冷

・XPS 測定条件

測定管電圧：5kV、管電流：10mA、線源：Al K $\alpha$ 、ステップ幅：0.1eV、Pass Energy：40eV、測定真空度：< 8 $\times$ 10<sup>-8</sup>Pa

Fig.3-2 に水素雰囲気中熱処理において、200～900°Cまでの熱処理温度依存性を測定した Fe 2p 領域 XPS スペクトルを示す。全てのスペクトルは C 1s(284.5eV) のピークによって補正した。また、鉄、水素の酸化反応直線を記載したエリンガムダイヤグラムを Fig. 3-3 に示す<sup>5-7</sup>。

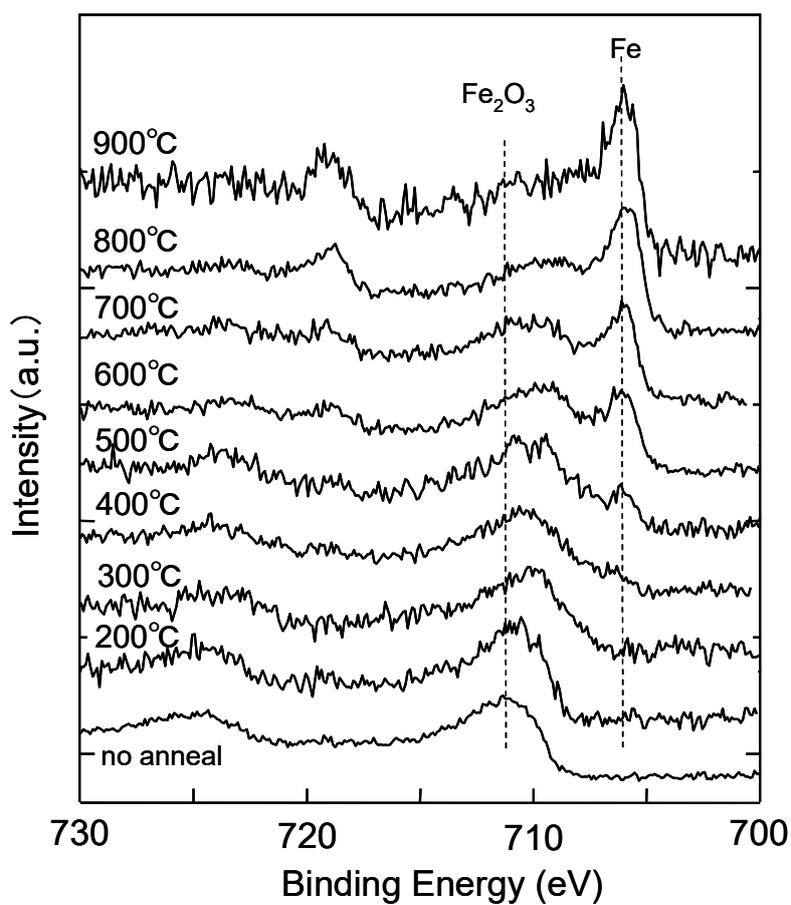


Fig. 3-2 Fe 2p 領域の熱処理温度依存性

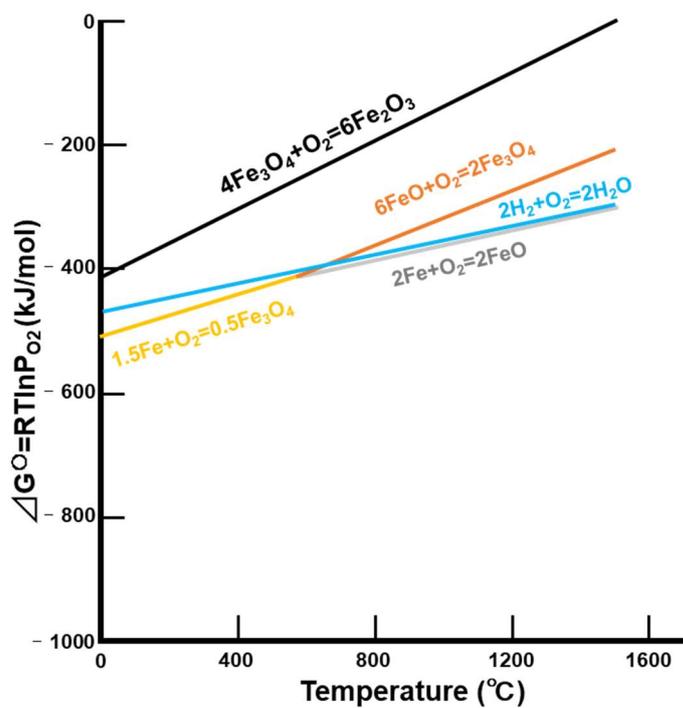


Fig. 3-3 エリンガムダイヤグラム<sup>5</sup>

Fig. 3-3 のエリンガムダイヤグラムより、鉄の酸化物は $\Delta G^\circ$ が小さいほど還元されにくい。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が還元される場合、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ などの還元中間体をへて $\text{Fe}$ になる<sup>8,9</sup>。但し、その反応経路は雰囲気、温度、還元状態により異なる。まず $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のピークに着目すると、熱処理前はピーク位置711.0eVであるが熱処理により300°Cにおいてピーク位置が低束縛エネルギー側にシフトしており、これは $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 複合体である $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetite:710-708.3eV)の存在を示していると考えられる<sup>10,11</sup>。Fig. 3-3より、200°Cにおいて $2\text{H}_2+\text{O}_2=2\text{H}_2\text{O}$ の $\Delta G^\circ$ は $4\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{O}_2=6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の $\Delta G^\circ$ より346.9kJ/molほど低く、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は $\text{H}_2$ により容易に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に還元可能である( $3\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{H}_2\rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}$ )。ここで、還元中間体である $\text{FeO}$ (usutite: $\text{Fe}^{2+}$ )は、570°C以下では不安定であるため、還元生成物は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が主体となる<sup>12</sup>。よって、続く600°C以上の処理では $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{H}_2\rightarrow 3\text{FeO}+\text{H}_2\text{O}$ の反応により $\text{FeO}$ の形成が始まる<sup>12</sup>。XPSに於いても600°Cにおいてピーク位置はより低束縛エネルギー側にシフトしており、これは $\text{FeO}$ (709.5eV)の形成を示唆していると考えられる<sup>10,13</sup>。熱処理による還元過程でコア中に存在するこれら還元中間体の存在比の変化が、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のピークシフトに影響している<sup>14</sup>と考えられる。

次に金属鉄 $\text{Fe}$ (706.5eV)のピークを見ると、400°Cにおいてピークが出現し、熱処理温度上昇とともにピーク強度が増大していることが分かる。570°C以下では主に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が $\text{Fe}$ に還元され( $\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2\rightarrow 3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}$ )、570°C以上では主に $\text{FeO}$ が $\text{Fe}$ に還元している( $\text{FeO}+\text{H}_2\rightarrow \text{Fe}+\text{H}_2\text{O}$ )と考えられる。900°Cにおいては金属鉄のピークが強く見られ、コアの大部分は $\text{Fe-NC}$ に還元されたと考えられる。Fig. 3-3のエリンガムダイヤグラムをみると、 $2\text{H}_2+\text{O}_2=2\text{H}_2\text{O}$ の反応直線は $1.5\text{Fe}+\text{O}_2=0.5\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $2\text{Fe}+\text{O}_2=2\text{FeO}$ の反応直線の若干上に位置しており、本来 $\text{H}_2$ による $\text{Fe}$ への還元性は悪い事がわかる。金属酸化物の還元は、金属表面が酸素と結合した状態から酸素を脱離する現象であり、①水素、一酸化炭素などの還元剤により酸素を奪い還元する方法と、②平衡酸素分圧以下の低酸素分圧下による加熱で熱解離する方法がある<sup>15</sup>。

本実験において、コアは $\text{SiO}_2$ に埋め込まれており、酸素は $\Delta G^\circ$ が $\text{Fe}$ より低い $\text{Si}$ に酸化物の状態でトラップされている。また、熱処理は水素に完全置換した雰囲気を実施しており、コア周囲の $\text{O}_2$ は $\text{H}_2$ により $\text{H}_2\text{O}$ として除去されているため、状態としてコア周囲の酸素分圧は極めて低下していると考えられる。よって、エリンガムダイヤグラムに於いて、 $\text{H}_2\text{O}$ の反応直線は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\text{FeO}$ の反応直線に近接しているが、熱処理による酸素脱離( $\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow 3\text{Fe}+2\text{O}_2$ 、 $2\text{FeO}\rightarrow 2\text{Fe}+\text{O}_2$ )により、 $\text{Fe}$ が形成すると考えられる。平衡酸素分圧は処理温度により上昇する<sup>15,16</sup>ため、処理温度上昇により、還元率が向上する<sup>17</sup>。実際にはこれらの反応直線は近接しているため、水素による還元、熱解離による還元は両方が平行

して進行していると考えられる。

次に Fig. 3-4 に O1s 領域の XPS を示すが、熱処理前に見られた  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  由来のピーク(529.5eV 付近)が熱処理によって減少している。このこともフェリチンコアが還元されたことを支持する。また、還元処理後に試料を大気にさらしてもコアが再酸化されていないことより、 $\text{SiO}_2$  埋め込み構造においては  $\text{SiO}_2$  膜が NC の酸化防止膜として機能していることが示された。

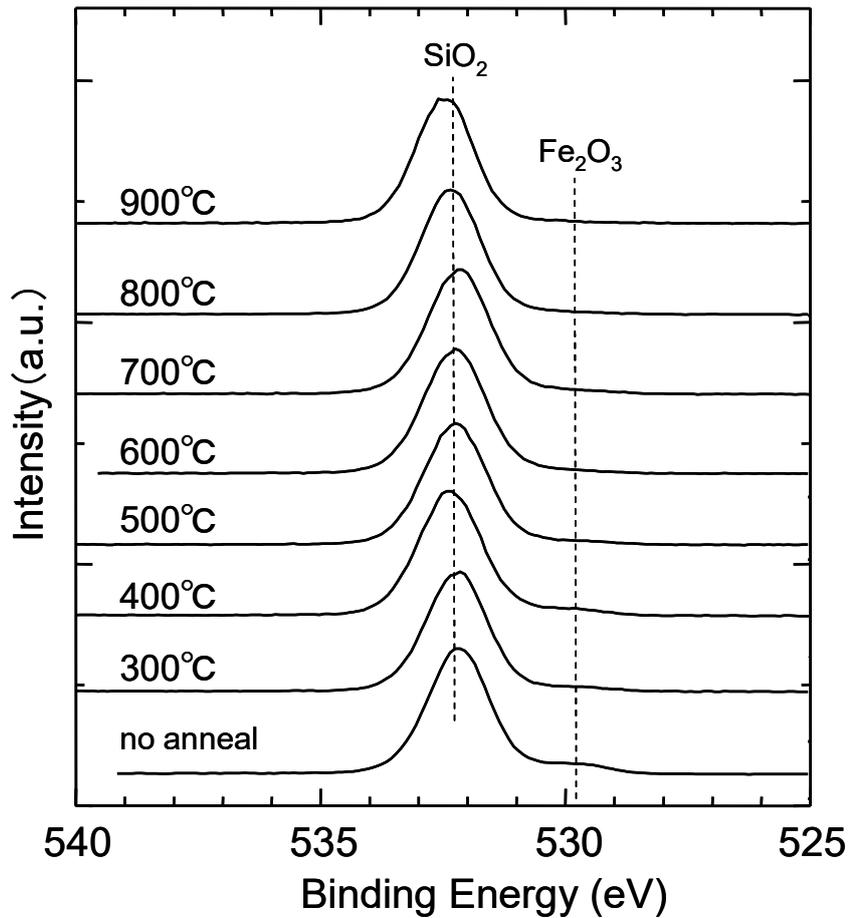


Fig. 3-4 O1s 領域の熱処理温度依存性

### 3.2.2 熱処理時間依存性

Fig.3-2 より還元反応には温度依存性があることが示された。次に、還元反応の時間依存性を調べるため、熱処理時間を 400°C で 5~120min、800°C で 3~60min と変化させ、水素雰囲気中熱処理を行った。実験条件、手順は 3.2.1 と同様である。Fig. 3-5 に 400°C において 5min~120min までの熱処理時間依存性を測定した

Fe2p 領域 XPS スペクトルを示す。706.5eV 付近に Fe 由来のピークが見られるが、5min 以上の熱処理時間で Fe のピーク強度は変化していない。

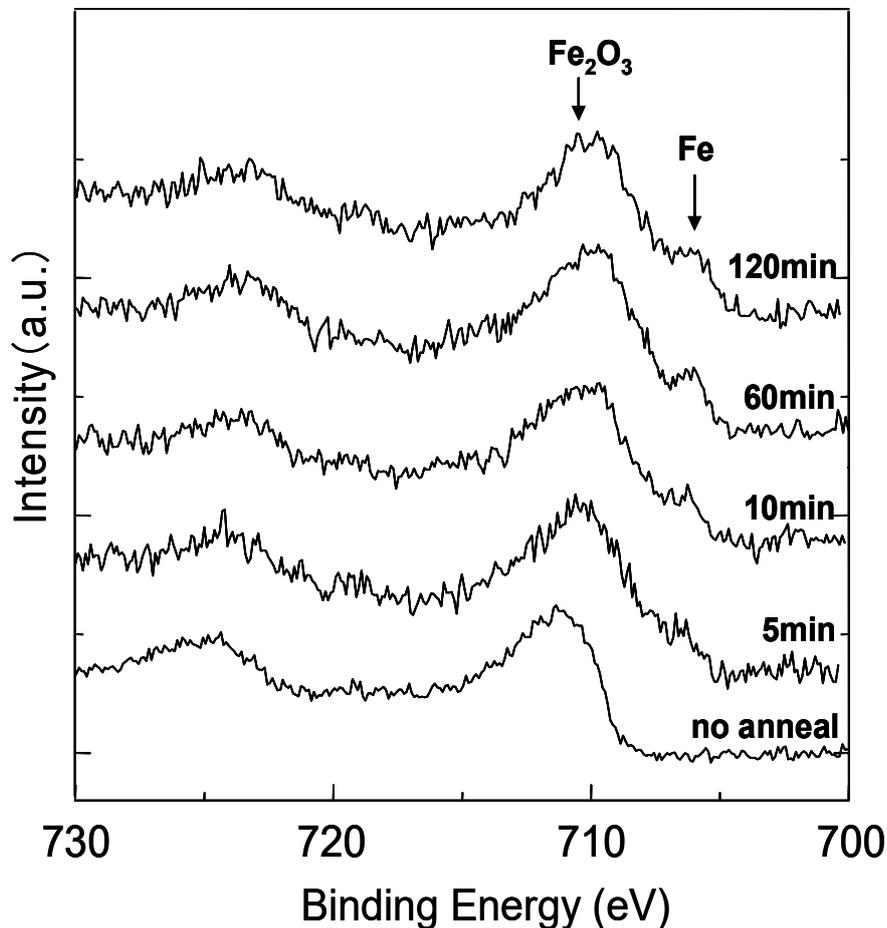


Fig. 3-5 400°C水素雰囲気熱処理における温度依存性を示す Fe2p 領域 XPS

次に、Fig. 3-6 に 800°Cにおいて 3min~60min までの熱処理時間依存性を測定した Fe 2p 領域の XPS スペクトルを示す。706.5eV 付近に Fe 由来のピークが見られる。800°Cの熱処理により、還元は促進しているが、400°Cにおける熱処理と同様に、5min 以上の熱処理で Fe のピーク強度は変化していない。

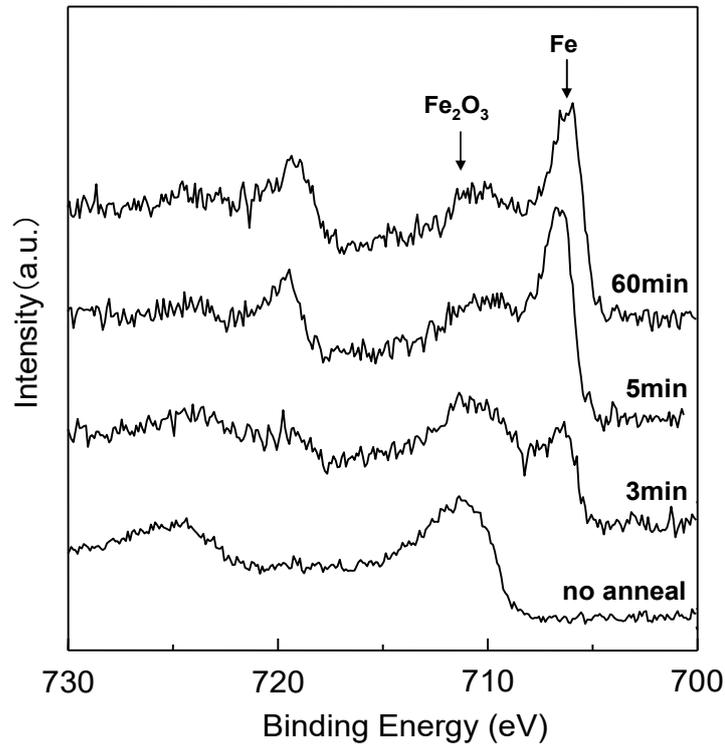


Fig. 3-6 800°C水素雰囲気熱処理における温度依存性を示す Fe 2p 領域 XPS

一般に気体の固体中拡散と相界面反応の速度は、温度の上昇とともに加速される。酸化鉄の還元においても金属鉄への還元には高温処理が必要なが知られており、これは熱力学的に還元可能な温度範囲に於いても、低温では酸化鉄中の水素の拡散が動学的に不利であるからと考えられている<sup>12,18</sup>。また、還元過程でコアの周囲に緻密な金属鉄が形成された場合、ガスが酸化鉄界面に接触することを阻害する可能性があり、この場合も固体中拡散を促進するためには高温処理が必要になる<sup>18</sup>。酸化鉄の還元において、還元速度は700-1100°Cの範囲で非常に速度が速くなり、500°C以下ではかなり遅くなると報告されている<sup>19</sup>。過去の検討<sup>20</sup>でもフェリチン酸化鉄コアを膜中に埋め込んだ状態でのH<sub>2</sub>ガス(N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=9/1混合)400°C、1時間アニールで完全な金属鉄への還元はできていない。今回のXPSを用いた詳細な検討により、SiO<sub>2</sub>に埋め込んだ状態においては400°C程度では処理時間を長く取っても完全な還元は不可能であり、処理温度を上昇させる事が必要であることがわかった。実際には300°Cに於いてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite)形成が始まり、温度上昇とともにFeO(usutite)が徐々に形成され、800°C付近にてFeが形成されると考えられる。これは処理温度により還元状態が制御可能であり、それによるNCメモリのデバイス特性制御が可能であることを意味する。これについては第4章にて詳細を述べる。

### 3.2.3 熱処理雰囲気依存性

酸化鉄コアの還元が、水素ガスによる還元効果であることを確認するため、還元不活性ガスである窒素雰囲気中にて熱処理を行った。実験は  $\text{SiO}_2$  中に埋め込まれたフェリチン酸化鉄コアを窒素雰囲気中  $800^\circ\text{C}$ 、 $5\text{min}$  及び  $500^\circ\text{C}$ 、 $5\text{min}$  熱処理することで行った。他の実験条件、手順は 3.2.1 と同様である。Fig. 3-7 に XPS 測定の結果を示す。 $500^\circ\text{C}$ 熱処理後のスペクトルにおいては、熱処理前とスペクトル形状は変わらず、水素雰囲気中  $500^\circ\text{C}$ の熱処理では見られた  $706.5\text{eV}$  近傍の Fe ピークは観測されなかった。また、 $800^\circ\text{C}$ の熱処理後のスペクトルにおいては、 $711\text{eV}$  付近の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ピークの低束縛エネルギー側がややブロードになっている。この  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ピークのブロードニングは、低酸素分圧における高温熱処理により、酸化鉄コアの表面で酸素が脱離したため<sup>15</sup>と思われる。しかし  $500^\circ\text{C}$ 熱処理後と同様に、 $711\text{eV}$  付近に明確な Fe ピークは観測されなかった。これらのことより、 $\text{SiO}_2$  膜中埋め込み構造における水素雰囲気中熱処理では 2 章で示した a-Si 膜中熱処理による還元のような異種金属間の酸化物生成標準エネルギー差による還元とは異なり、水素が直接酸化鉄と反応し、還元していると考えられる。

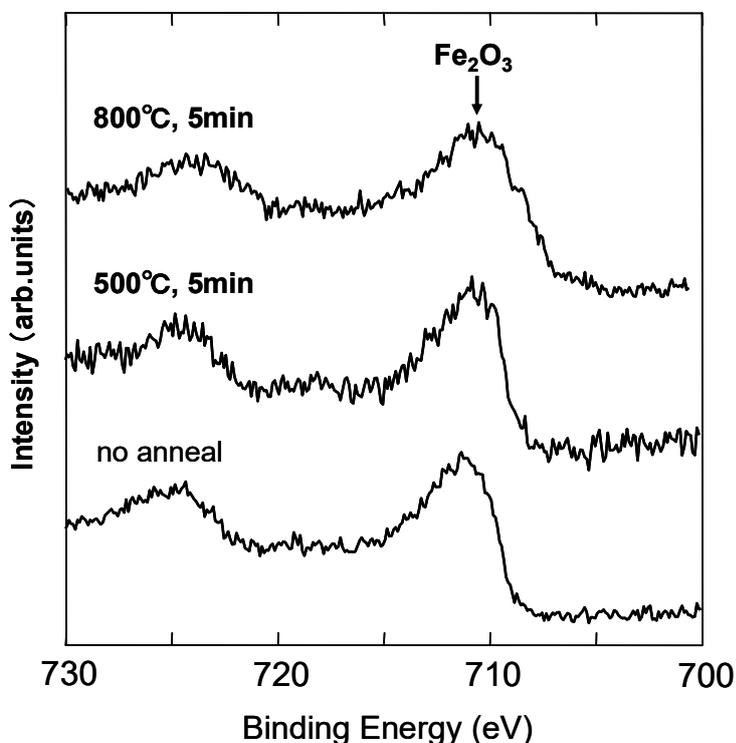


Fig. 3-7  $\text{SiO}_2$  埋め込み構造における窒素雰囲気中熱処理後 Fe 2p 領域 XPS

### 3.3 透過型電子顕微鏡を用いた還元処理後 Fe フェリチン コアの評価

XPS により、SiO<sub>2</sub> 中フェリチン酸化鉄コアは水素雰囲気中熱処理により還元されていることが確認された。本研究ではフェリチンの持つナノクリスタルとしての単分散な形状を利用し、高性能な電子デバイスを作製することを目標としている。そのため、熱処理後もコアの形状が保持されていることが重要である。今回用いた還元手法では比較的高温の熱処理を行うため、熱処理後の形状変化を確認する必要がある。そこでTEMによる熱処理後のコアの形状、及び組成評価を行った。

#### 3.3.1 断面TEM像

##### ・実験手順

- ① 基板を超純水により超音波洗浄し、UV オゾン洗浄を 115°C、10min 行う。
- ② 基板上に Fe フェリチン溶液を滴下し、10min 間保持して基板上に吸着させる。
- ③ 吸着後、余分な溶液を遠心分離機により 10,000rpm、1min の回転により除去する。
- ④ UV オゾン処理を 115°C、40min 行い Fe フェリチンの外殻タンパク質を除去する。
- ⑤ 基板を TEOS/O<sub>2</sub> プラズマ CVD 装置内に導入し、SiO<sub>2</sub> を 5nm 程度堆積する。
- ⑥ 基板をランプアニール炉内に導入し、水素雰囲気中 RTA 処理による還元処理(800°C、5min)を行う。
- ⑦ 試料を断面TEM撮影用にサンプリング加工する。
- ⑧ 断面TEM撮影をする。

##### ・基板

3nm 熱酸化膜付き p-Si(100)

##### ・Fe フェリチン溶液

タンパク質濃度：4mg/ml、溶媒：MES-TRIS 緩衝液 (pH7.0)

##### ・SiO<sub>2</sub> 堆積条件

TEOS/O<sub>2</sub>=3/300(sccm)、圧力:80Pa、RF パワー:150W、ステージ温度:300°C、堆積時間:20sec(膜厚約 5nm)

・熱処理条件

アルバック理工社製ランプアニール炉、H<sub>2</sub>:100sccm、昇温レート:20°C/sec、加熱温度:800°C、過熱時間:5min、降温速度:自然放冷

・TEM撮影

日本電子製 JEM-3100FEF

Fig. 3-8 に Fe フェリチンコアを SiO<sub>2</sub> 中に埋め込み、水素雰囲気中 800°C、5min 熱処理した試料の断面 TEM 像を示す。図においてやや明るい SiO<sub>2</sub> に囲まれ、黒く見える部分が Fe フェリチンコアである。熱処理後も形状が保たれており、SiO<sub>2</sub> に埋め込むことにより、高温熱処理による凝集が防がれていることが確認できる。これは SiO<sub>2</sub> が Fe 原子拡散のブロック層として働き、熱によるコアの崩壊、拡散を防ぐ役目をしているため<sup>21</sup>と考えられる。

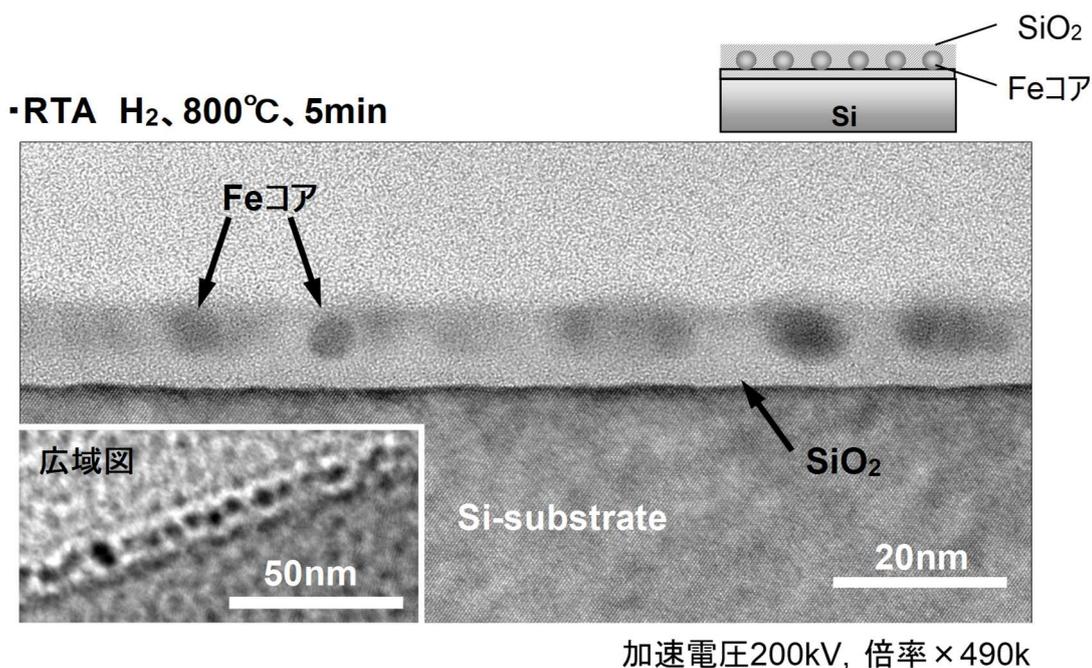
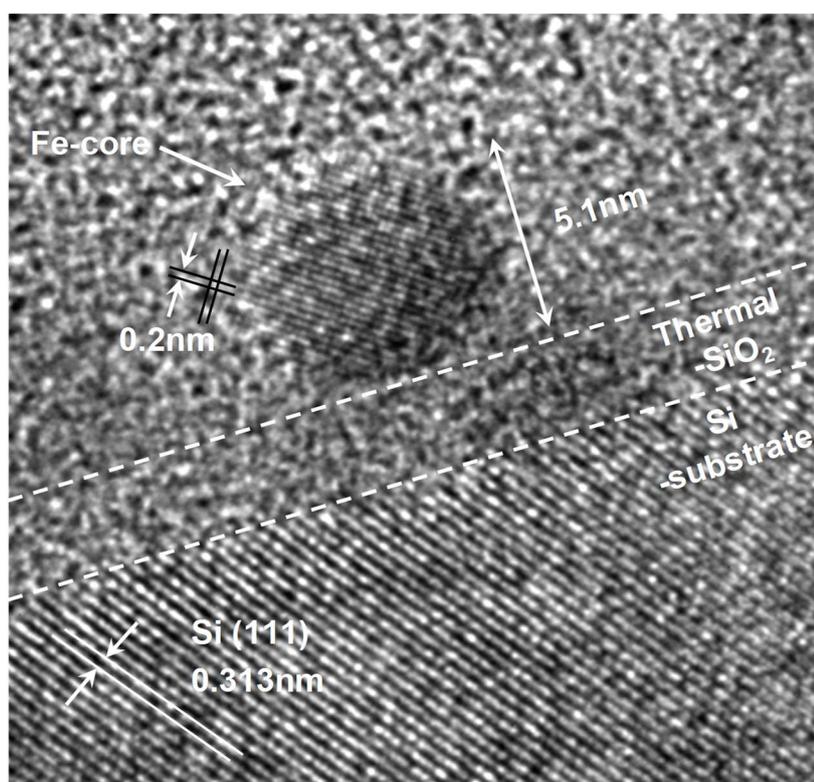


Fig. 3-8 水素雰囲気中 800°C熱処理後断面 TEM 像

次にコア部分を拡大した TEM 像を示す(Fig. 3-9)。Si 基板部及びコア部分に明確な格子縞が確認できる。電子線は Si 基板に対し[110]入射であるので、Si 基板の格子縞は{111}面であり格子間隔は 0.313nm である。これにより、コアの直径や格子縞間隔が正確に計測できる。コア部分には 2 方向に間隔約 0.2nm の格子

縞が観測され、これは bcc  $\alpha$ -Fe の {110} 面に相当する<sup>22-24</sup>。XPS の結果を考慮すると、このコアは単結晶金属鉄からなるナノクリスタルを形成していると考えられる。さらに NC のサイズを計測したところ、約 5.1nm であった。還元前のフェリチン酸化鉄コアの直径は約 7nm であるが、還元処理によって酸素が脱離することでコアが縮小したと考えられる。

800°C 熱処理後の XPS スペクトルには酸化鉄のピークも存在していることから、この NC のいずれかの部分が還元中間体となっていると考えられるが、NC 内部においては格子縞が明確に確認できるためある  $\alpha$ -Fe 単結晶であるが、NC 表面部及び  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  界面において還元中間体が存在すると考えられる。金属酸化物は表面付近においては非化学量論的な組成をとる<sup>25</sup>ため、Fe-NC においても、還元及び酸化過程において表面付近に酸化遷移層が形成することが知られている<sup>26-30</sup>。ナノパーティクルにおいては、単位体積当たりの表面積の割合が非常に大きいため、このような表面遷移層の存在が様々な物性に影響を与えると考えられる。そのため、XPS においても表面遷移層の非化学量論的な振る舞いがスペクトル構造の変化に大きく寄与しているものと考えられる。しかし、実際に表面付近に酸化遷移層が存在するかどうかは、断面 TEM 撮影においては分解能等に限界があり、確認するまでには至らなかった。



加速電圧300kV, 倍率×500k

Fig. 3-9 還元 Fe コア部拡大 TEM 像

### 3.3.2 EDXによる元素分析

次に Fig. 3-10 に示す領域において EDX による分析を行った。測定はコア中心部とコア直下の Si 基板とで行った。まず Si 基板側に着目すると、Si K $\alpha$  のピークは強く検出されているが、Fe のピークは検出されていない。このことから、基板への金属拡散による Fe コンタミネーションは存在しないことが分かる。金属 Cu のピークは TEM のグリッド、Ga のピークは加工の際付着した残留元素から来ている。一方コア側のスペクトルであるが Fe K $\alpha$ 、及び Fe K $\beta$  のピークが特に強く検出された。このことから像中で見られる NC の主構成元素が鉄であると示唆される。検出されている Si のピークは、試料の厚みのためにコアの手前及び奥側に存在する SiO<sub>2</sub> 由来の Si であると考えられる。

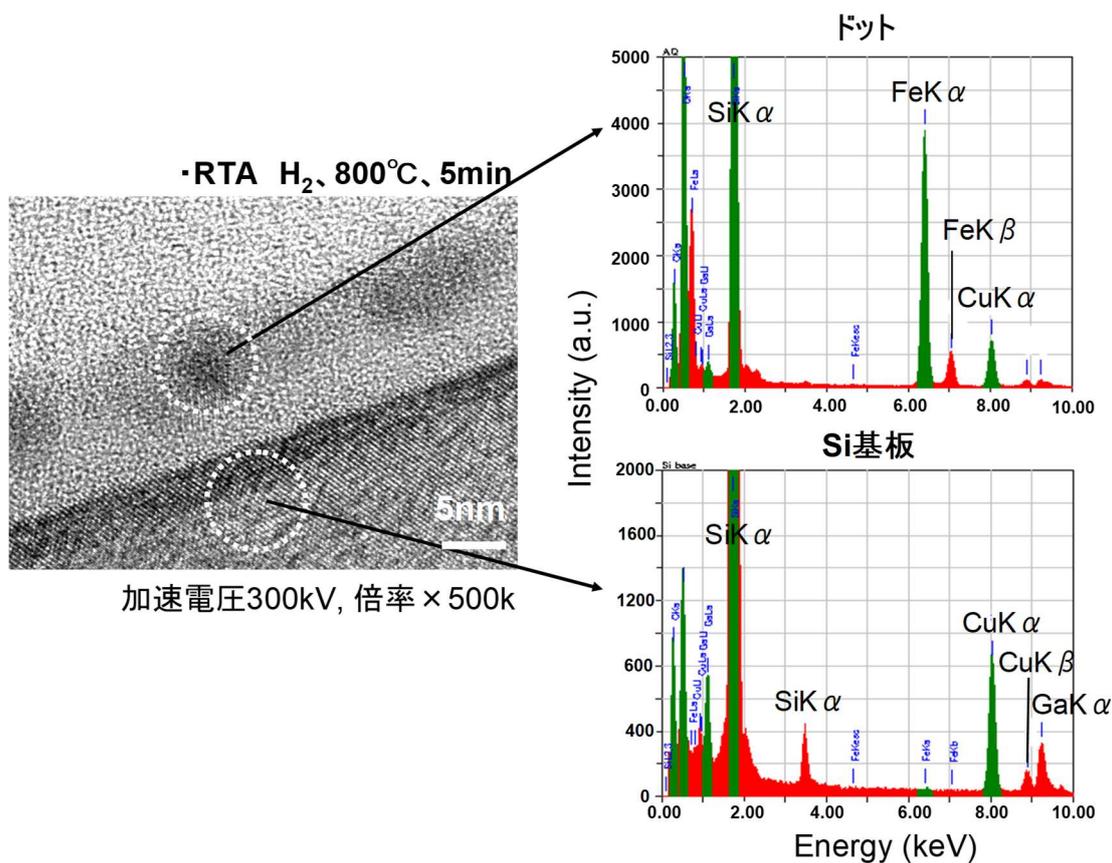


Fig. 3-10 水素還元処理後コア部の EDX スペクトル

### 3.3.3 EELS による元素分析

次に、Fig. 3-11 の TEM 像において EELS により O, Fe, Si に関して元素マッピングを行った結果を示す。まず、(a)に示す O のマッピングよりフェリチンコア部分の酸素濃度が低く、酸化鉄コアは確かに還元されていることが分かる。また、(b) に示す Fe のマッピングから TEM 像のコアの部分と同じ領域が明るくなっていることが分かる。このことから Fe-NC が球状に存在しており、他の領域に拡散していないことが分かる。次にシリサイド形成の可能性であるが、仮にシリサイドが形成している場合、 $\text{SiO}_2$  よりも  $\text{FeSi}_x$  ( $x > 1$ ) の方が Si 濃度は高いので、周囲の  $\text{SiO}_2$  よりもコア部分の Si 濃度の方が高くなるはずである。しかし、(c)に示す Si のマッピングにおいてコア部分は暗くなっており、Si 濃度は周囲の  $\text{SiO}_2$  よりも低いことが分かる。よって、フェリチンコアはシリサイドを形成していないと考えられる。なお、 $800^\circ\text{C}$ 程度の温度では  $\text{SiO}_2$  中で Fe はシリサイド化しないと考えられている<sup>30</sup>。

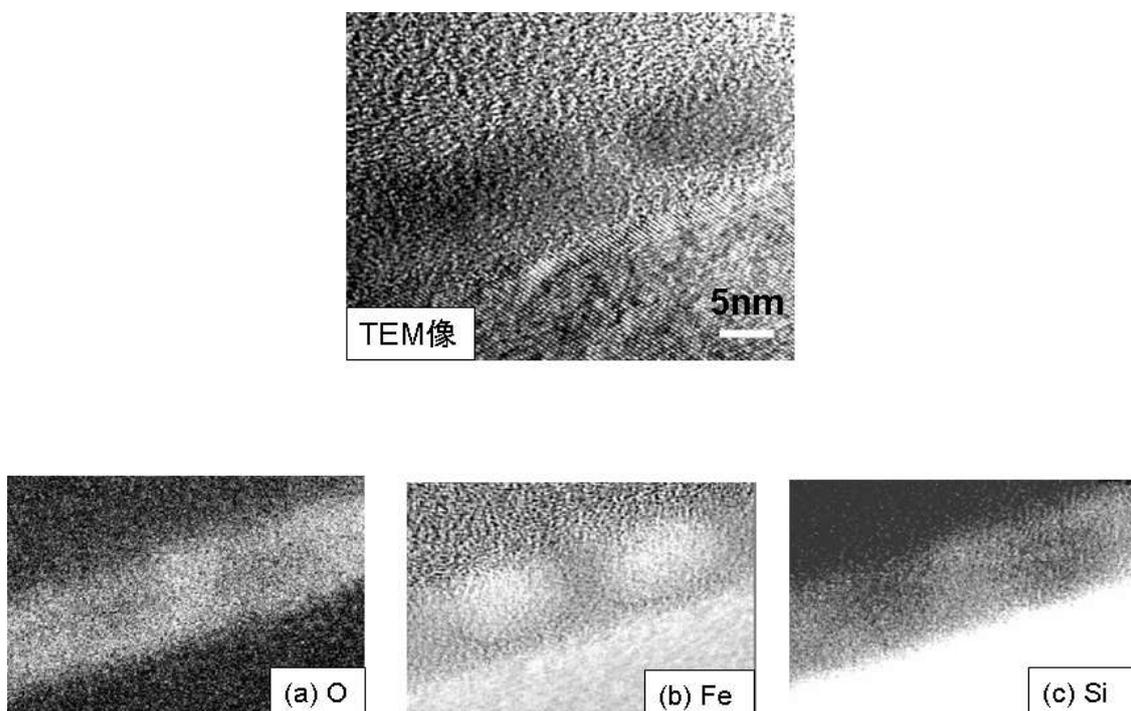


Fig. 3-11 水素還元処理後コア部の EELS マッピング

## 3.4 磁気特性評価

鉄、及び酸化鉄は、その還元状態によって異なる物性を示す<sup>10,18</sup>(Table. 4-1)。特に金属鉄および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は強磁性体として知られており、非レアアース磁性材料<sup>31</sup>、データストレージ<sup>32</sup>、バイオテクノロジー<sup>33</sup>、医療<sup>34</sup> など、多様な応用が期待され広く関心を集めている。酸化鉄コアの還元過程においてこれら還元中間体の磁気特性を観測できると考えられる。そこで、作製した試料の磁気特性を振動試料式磁化測定装置(VSM: Vibrating Sample Magnetometer、付録 C 参照)を用いて測定した。

### 3.4.1 VSM の測定

#### ・実験手順

- ① 基板を超純水により超音波洗浄し、UV オゾン洗浄を 115°C、10min 行う。
- ② 基板上に Fe フェリチン溶液を滴下し、10min 間保持して基板上に吸着させる。
- ③ 吸着後、余分な溶液を遠心分離機により 10,000rpm、1min の回転により除去する。
- ④ UV オゾン処理を 115°C、40min 行い Fe フェリチンの外殻タンパク質を除去する。
- ⑤ 基板を TEOS/O<sub>2</sub> プラズマ CVD 装置内に導入し、SiO<sub>2</sub> を 3nm 程度堆積する。
- ⑥ ②-⑤を 5 回繰り返す、コア/SiO<sub>2</sub> を計 6 層積層する(5 層以下では VSM の検出強度が不十分であったため、6 層としている。 )。
- ⑦ VSM, 断面 TEM 測定を実施する。

#### ・基板

3nm 熱酸化膜付き p-Si(100)

#### ・ Fe フェリチン溶液

タンパク質濃度：4mg/ml、溶媒：MES-TRIS 緩衝液 (pH7.0)

#### ・ SiO<sub>2</sub> 堆積条件

TEOS/O<sub>2</sub>=3/300(sccm)、圧力:80Pa、RF パワー:150W、ステージ温度：300°C、堆積時間:20sec(膜厚約 5nm)

#### ・熱処理条件

アルバック理工社製ランプアニール炉、 $H_2$  : 100sccm、昇温レート : 20°C/sec、加熱温度 : 800°C、過熱時間 : 5min、降温速度 : 自然放冷

・TEM撮影

日本電子製 JEM-3100FEF

試料は 10×7mm の 3nm 熱酸化膜付き p-Si 基板に、磁気検出強度を上げるため Fe-core/ SiO<sub>2</sub> 積層構造を 6 層形成した(Fig. 3-12)。還元処理は水素雰囲気中 RTA 処理を 300°C、600°C、800°C、900°Cにて行った。VSM の外部電界は -25kOe ~ +25kOe 印加した。800°C還元処理後の断面 TEM 撮影の写真を Fig. 3-13、VSM 測定より得られた磁化-磁場曲線(M-H 曲線)を Fig.3-14 に示す。なお、試料ホルダーの磁性成分はデータより差し引いている。

Table. 4-1 鉄及び酸化鉄の物性

化合物	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}+Fe^{3+}}$	結晶系	磁性	電気伝導性
Fe(iron)	0	体心立方格子	強磁性	導電体
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematite)	1.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 斜方晶	常磁性	半導体
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemite)	1.0	スピネル立方晶	フェリ磁性	半導体
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetite)	0.67	逆スピネル立方晶	フェリ磁性	半導体
FeO(usutite)	0	NaCl 立方晶	常磁性	半導体

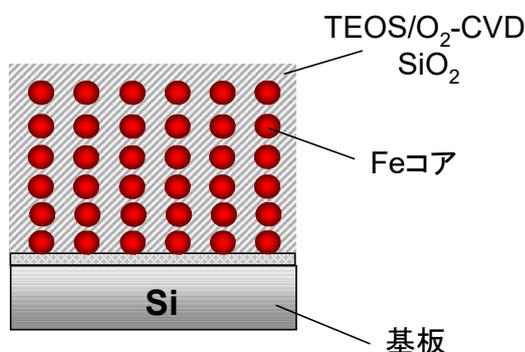


Fig. 3-12 VSM 測定用積層 NC 構造

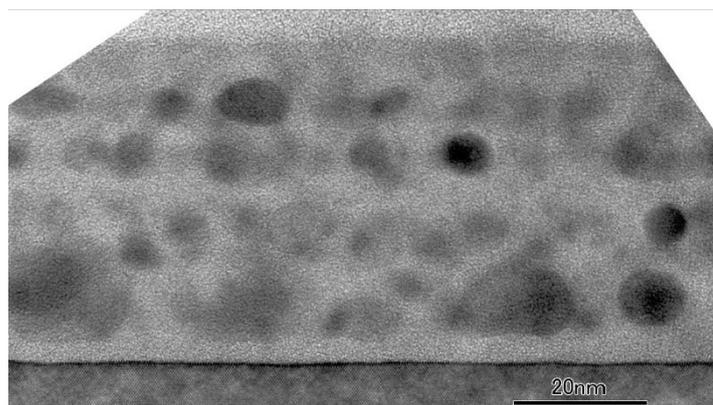


Fig. 3-13 800°C還元処理後断面 TEM 撮影像

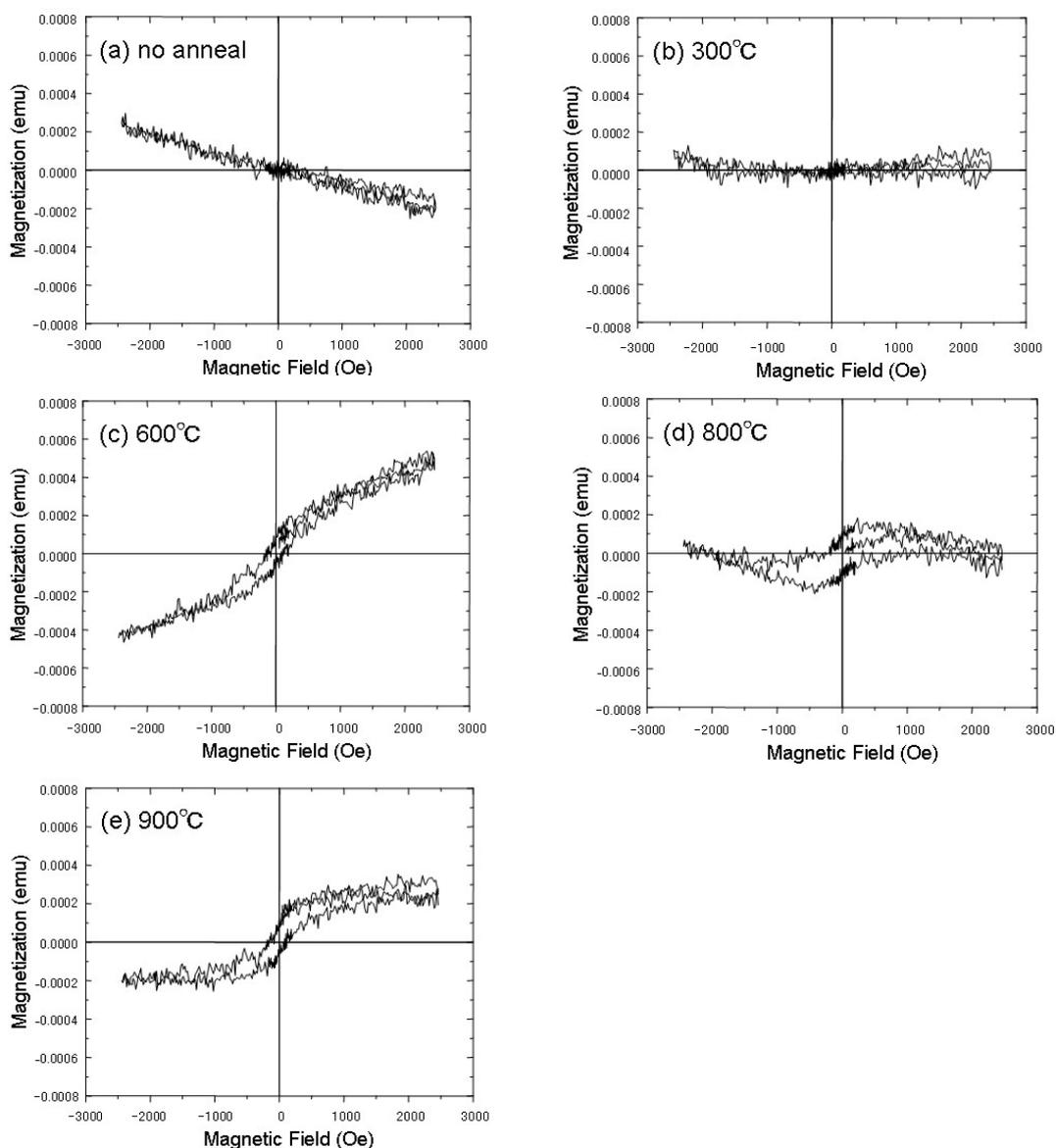


Fig. 3-14 還元処理後 Fe NC 積層構造の M-H 曲線

断面 TEM 像より、積層構造が形成されている事がわかる。コア像明暗があるのは、TEM サンプルの加工の問題か、薄膜積層を繰り返しているため応力が蓄積されており、高温加熱によりコアが凝集、もしくは崩壊した可能性がある。VSM における M-H 曲線を見ると、XPS(Fig. 3-2)において金属鉄のピークが検出されなかった(a)no anneal、(b)300°Cの試料では磁気ヒステリシスは観測されず、NC が常磁性体であることが示唆された。つまり NC の組成は常磁性体である  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であると考えられる。一方、XPS において金属鉄のピークが検出されている(c)600°C、(d)800°C、(e)900°Cの試料においては磁気ヒステリシスが観測され、NC が強磁性体であることが確認された。XPS の結果(Fig. 3-2)を考慮すると、600°Cにおいては強磁性(フェリ磁性)体である Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及び Fe が NC の組成の大半を占め、800°C、900°Cにおいて NC はほぼ金属鉄を形成していると考えられる。このように酸化鉄 NC から強磁性体 NC 構造を作製できたことにより、本研究で示した手法を利用した磁性材料、デバイスへの展開も期待される。

### 3.5 まとめ

本章ではゲート絶縁膜への応用を目指して、SiO<sub>2</sub> 膜にフェリチン酸化鉄コアを埋め込んだ状態で還元する方法を提案した。Si 基板上に配列した酸化鉄コア上に SiO<sub>2</sub> を堆積し、還元性ガスである水素雰囲気下で熱処理を行った。XPS 測定を行った結果、400°C付近から還元反応が現れ、800°Cまで温度を上げることでよりコアをほぼ完全に還元することが可能である事が示唆された。SiO<sub>2</sub> 薄膜中においては、熱処理温度が高温であるほど還元は進み、また熱処理時間依存性に乏しいことも示された。一方、窒素雰囲気中熱処理では酸化鉄コアは還元されなかったことにより、SiO<sub>2</sub> 薄膜中においては水素ガスの還元作用によりコアが還元されていることが示された。断面 TEM 観察による、還元処理後コアの形状及び組成評価より、800°C熱処理後においても、Fe コアの形状、及び配列が保持されていることが確認された。また、還元が進行した NC においては強磁性体である Fe 及び Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の形成による磁気特性も現れることが確認された。

以上の結果より、フェリチン酸化鉄コアを SiO<sub>2</sub> 絶縁膜中に埋め込んだまま還元し、金属鉄 NC が得られることが明らかとなった。SiO<sub>2</sub> はデバイス作製において絶縁膜及び酸化防止膜として機能することになる。この還元方法はこれまで問題であったコアの「還元処理後大気中暴露による再酸化」を解決し、フェリチンコアを用いたデバイス作製において極めて有力な手法であるといえる。今回の XPS を用いた詳細な検討により、SiO<sub>2</sub> に埋め込んだ状態における水素雰囲気還元処理では、300°C程度では完全な還元は不可能であることが分かった。300°C

に於いて  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetite)形成が始まり、温度上昇とともに  $\text{FeO}$ (usutite)が徐々に形成され、 $800^\circ\text{C}$ 以上にて大部分が  $\text{Fe}$  である  $\text{NC}$  が形成されることが判明した。これは処理温度により還元状態が制御可能であり、それによる  $\text{NC}$  メモリのデバイス特性制御が可能であることを意味する。

第2章で示した  $\text{a-Si}$  埋め込み構造による還元も大気暴露による再酸化を防ぐことは可能であるが、 $\text{a-Si}$  はそのままではデバイスの絶縁膜として用いる事ができないため、堆積した  $\text{a-Si}$  を選択酸化する必要がある。 $\text{SiO}_2$  埋め込み構造と比較しプロセスが複雑になる点や、選択酸化時における還元  $\text{Fe-NC}$  の再酸化の懸念、還元段階でコアの配列にやや乱れが生じる点などの問題があるため、以降の章で論じる実際のデバイス作製においては、本章で示した  $\text{SiO}_2$  膜中埋め込み構造を用いた還元手法を採用した。

## 参考文献

1. S. M. Sze 著、「半導体デバイス 第2版」、産業図書 (2004) .
2. Lyding, J. W., Hess, K. & Kizilyalli, I. C. Reduction of hot electron degradation in metal oxide semiconductor transistors by deuterium processing. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2526–2528 (1996).
3. Neufeld, E. *et al.* Effect of annealing and H<sub>2</sub> passivation on the photoluminescence of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>. *Thin Solid Films* **294**, 238–241 (1997).
4. Cheylan, S. & Elliman, R. G. Effect of hydrogen on the photoluminescence of Si nanocrystals embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1225–1227 (2001).
5. Fact-Web を用いて作成:C.C. W. Bale and E. Bélisle,Fact-Web suite of interactive programs, [www.factsage.com](http://www.factsage.com).
6. Morita, K. & Sano, N. Phase Diagrams, Phase Transformations, and the Prediction of Metal Properties. *ChemInform* **37**, (2006).
7. Sabat, K. C. Iron production by hydrogen plasma. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1172**, 012043 (2019).

8. Rau, M.-F., Rieck, D. & Evans, J. W. Investigation of iron oxide reduction by TEM. *Metallurgical Transactions B* **18**, 257–278 (1987).
9. Ma, Y. *et al.* Hierarchical nature of hydrogen-based direct reduction of iron oxides. *Scripta Materialia* **213**, 114571 (2022).
10. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.* (John Wiley & Sons, 2003).
11. Prabhakaran, K. *et al.* Low-temperature, carbon-free reduction of iron oxide. *Surface Science* **506**, L250–L254 (2002).
12. Spreitzer, D. & Schenk, J. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review. *steel research international* **90**, 1900108 (2019).
13. McIntyre, N. S. & Zetaruk, D. G. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. *Analytical Chemistry* **49**, 1521–1529 (1977).
14. Preisinger, M., Krispin, M., Rudolf, T., Horn, S. & Strongin, D. R. Electronic structure of nanoscale iron oxide particles measured by scanning tunneling and photoelectron spectroscopies. *Physical Review B* **71**, 165409 (2005).
15. 神田輝一. 霧囲気炉のための炉気再思三考(後編). 工業加熱 **52**, 15–26 (2015).
16. 斉藤安俊、阿竹徹、丸山俊夫 編訳、「JME 材料科学 金属の高温酸化」、

内田老鶴圃、1986.

17. FD, R. & Jeffes, J. H. E. The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0• Ž to 2400• Ž I-Oxides. *J Iron Steel Inst* **160**, 261–270 (1948).
18. Bahgat, M. & Khedr, M. H. Reduction kinetics, magnetic behavior and morphological changes during reduction of magnetite single crystal. *Materials Science and Engineering: B* **138**, 251–258 (2007).
19. El-Geassy, A. A. & Nasr, M. I. Influence of the Original Structure on the Kinetics of Hydrogen Reduction of Hematite Compacts. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* **28**, 650–658 (1988).
20. Hikono, T. *et al.* Electron confinement in a metal nanodot monolayer embedded in silicon dioxide produced using ferritin protein. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 023108 (2006).
21. Atkinson, A. & Gardner, J. W. The diffusion of Fe<sup>3+</sup> in amorphous SiO<sub>2</sub> and the protective properties of SiO<sub>2</sub> layers. *Corrosion Science* **21**, 49–58 (1981).
22. Hua, X. *et al.* Non-equilibrium metal oxides via reconversion chemistry in lithium-ion batteries. *Nat Commun* **12**, 561 (2021).
23. Mokhov, A. V., Kartashov, P. M., Gornostaeva, T. A., Rybchuk, A. P. &

- Bogatikov, O. A. Electron Microscopy in the Study of Lunar Regolith. *Crystallogr. Rep.* **66**, 648–655 (2021).
24. Guo, Y. *et al.* Evolution of microstructure and formation mechanism of Nd-Fe-B nanoparticles prepared by low energy consumption chemical method. *RSC Advances* **8**, 38850–38859 (2018).
25. 斎藤安俊、斎藤一弥 編訳 「JME 材料科学 金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導」、内田老鶴圃 (1987).
26. Zheng, R. K., Wen, G. H., Fung, K. K. & Zhang, X. X. Giant exchange bias and the vertical shifts of hysteresis loops in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated Fe nanoparticles. *Journal of applied physics* **95**, 5244–5246 (2004).
27. Kwok, Y. S., Zhang, X. X., Qin, B. & Fung, K. K. High-resolution transmission electron microscopy study of epitaxial oxide shell on nanoparticles of iron. *Applied Physics Letters* **77**, 3971–3973 (2000).
28. Prados, C. *et al.* Dependence of exchange anisotropy and coercivity on the Fe-oxide structure in oxygen-passivated Fe nanoparticles. *Journal of applied physics* **85**, 6118–6120 (1999).
29. Peng, D. L., Hihara, T., Sumiyama, K. & Morikawa, H. Structural and magnetic characteristics of monodispersed Fe and oxide-coated Fe cluster

- assemblies. *Journal of Applied Physics* **92**, 3075–3083 (2002).
30. 荻野俊郎、「2001NEDO グラント研究報告書:半導体/インターコネクション  
自己形成によるナノ集積システムの構成」.
31. Liu, J. *et al.* Iron nanoparticles with tunable tetragonal structure and magnetic properties. *Phys. Rev. Mater.* **2**, 054415 (2018).
32. Terrier, E., Liu, Y., Pichon, B. P., Bégin-Colin, S. & Halté, V. Ultrafast demagnetization in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: the role of enhanced antiferromagnetic exchange interaction. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 505001 (2016).
33. Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C. & Kim, W.-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 023501 (2015).
34. Ito, A., Honda, H. & Kobayashi, T. Cancer immunotherapy based on intracellular hyperthermia using magnetite nanoparticles: a novel concept of “heat-controlled necrosis” with heat shock protein expression. *Cancer Immunol Immunother* **55**, 320–328 (2006).

## 第4章 Fe ナノクリスタルメモリ構造の電気特性評価

### 4.1 はじめに

一般に集積回路の性能は MOS トランジスタにおけるゲート絶縁膜の品質に大きく影響される。ゲート絶縁膜は MOS トランジスタのソース領域とドレイン領域の間のシリコン基板に設けられ、絶縁膜上に形成された電極によってソース-ドレイン間に流れる電流が制御されることから、安定したデバイス動作のためには高品質なゲート絶縁膜の存在が必須である。トランジスタの微細化に伴いゲート絶縁膜も数 nm のレベルまで到達しているが、薄膜化による絶縁耐性の損失、トンネル現象によるリーク電流が問題となっている。本研究が目指すデバイスのゲート絶縁膜は、トンネル酸化膜とコントロール酸化膜をあわせても 20nm 程度であるため、絶縁耐性が高く、ゲートリーク電流の少ない電氣的・物理的安定性などに優れた絶縁膜が要求される。

本研究で実施する Fe-NC メモリ構造の作製は、トンネル酸化膜上に配置したフェリチンコアの上に SiO<sub>2</sub> コントロール酸化膜(絶縁膜)を堆積した構造を基本としている。よって、本章ではまず、TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD (付録 B 参照) を用いてコントロール絶縁膜を堆積する際に最適な条件を探るため、様々な SiO<sub>2</sub> 堆積条件で CVD-SiO<sub>2</sub>/Si 単層膜構造(Fig. 4-1(a))及び CVD-SiO<sub>2</sub>/Thermal-SiO<sub>2</sub>/Si 積層膜構造(Fig. 4-1(b))を作製した。膜厚は分光エリプソメトリーを用いて測定した。電気特性の評価は MOS キャパシタ構造を作製し、容量-電圧 (C-V) 測定から界面準位密度及び固定電荷密度を見積もり、電流-電圧(I-V)測定からリーク電流、絶縁破壊耐性を評価した。

次に、フェリチン酸化鉄コアを SiO<sub>2</sub> 中に埋め込んだ状態で還元することに成功した第 3 章の成果を用い、フェリチンコアをゲート酸化膜中に埋め込んだ NC メモリデバイス構造(フローティングゲート MOS キャパシタ : FG MOS 構造)を作製し、容量-電圧特性の測定によりフェリチンコアへの電荷注入特性を確認した。また、還元処理条件を変化させる事により様々な還元状態の Fe-NC を作製し、それらが電気特性に与える影響について調べた。

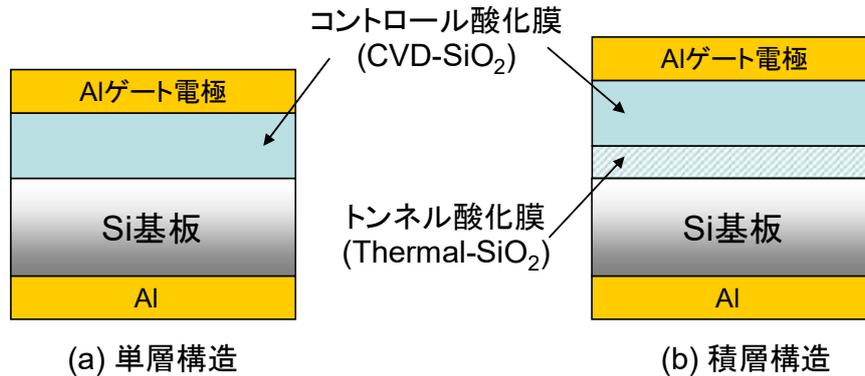


Fig. 4-1 単層・積層構造 MOS キャパシタの模式図

## 4.2 TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD 堆積レート測定

TEOS/O<sub>2</sub> 流量比、基板温度、及び RF パワーが SiO<sub>2</sub> 堆積レートに与える影響を調べるため、TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD によって SiO<sub>2</sub> を堆積し、分光エリプソメトリーによって膜厚を測定した。

### 4.2.1 実験手順

以下に実験手順及び条件を示す。

- ① p 型シリコン基板を RCA 洗浄（付録 D 参照）し、表面不純物を除去する。
- ② 速やかに TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD 装置内に基板を導入し、SiO<sub>2</sub> を堆積する。
- ③ 分光エリプソメトリー(Jobin Yvon 製:UVISELTM)を用いて、膜厚を測定する。

・ TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD 堆積条件:

圧力: 80Pa、RF パワー: 75W、基板温度: 300°C、400°C、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比: 3/100, 3/300, 5/300, 5/100(sccm), PD-220 samco

### 4.2.2 堆積レート測定

TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD において堆積圧力:80Pa、RF パワー:75W、基板温度:300°C、又は 400°Cとし、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比を変化させ SiO<sub>2</sub> を堆積した。堆積レートを測定した結果を Fig. 4-2 に示す。横軸が TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 (R)、縦軸が堆積レート (nm/min)である。流量比 R は TEOS 流量を酸素流量で割った値としている。基

基板温度に着目すると、いずれの流量比においても 300°C よりも 400°C の方が堆積レートは低下している。これは、基板温度の上昇により吸着活性種の脱離する割合が増加しているためと考えられる。また、酸素に対する TEOS の流量が大きいほど堆積レートが増加している。これは、TEOS 流量が多いほうが基板に到達する成膜前駆体の量が多いためと考えられる。

TEOS を用いた SiO<sub>2</sub> 膜堆積は TEOS が熱やプラズマ等によって中間体に分解されて基板に到達後、基板加熱によって不純物が脱離され、SiO<sub>2</sub> のネットワークを形成すると考えられている<sup>1</sup>。そのため堆積時の基板温度が高温であるほど良質な膜厚が堆積可能であると考えられるが、高温運転はヒーターに負担がかかるためメーカー推奨の設定温度が 300°C である点、デバイス作製には低温プロセス化も重要である点などを考慮し、以降では基板温度 300°C において成膜を行っている。

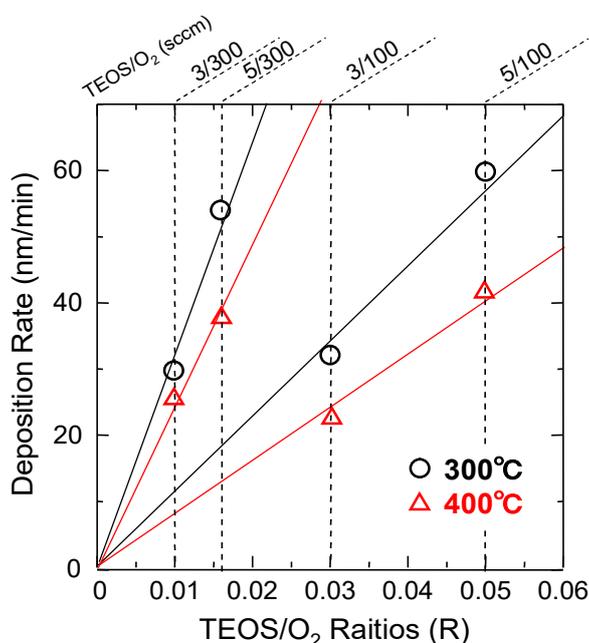


Fig. 4-2 TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD 堆積レートの流量比依存性

次に、堆積圧力:80Pa、基板温度:300°C、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比:3/300(sccm)とし、RF パワーを 75W、150W、225W と変化させて SiO<sub>2</sub> 堆積レートを導いた(Fig. 4-3)。一般的には放電時における RF パワーが高いほど成膜ガスの分解が促進し、基板に到達するラジカル量が増大するため体積レートは上昇するが、Fig. 4-3 においては高 RF パワーほど堆積レートが低下している。TEOS 分子はやや大きな分子であり、プラズマ放電により様々なラジカル種が成膜前駆体として基板に到達し、付着する。TEOS 分子は通常の放電では流動性が高く、表面反応性も高いため、この成膜前駆体の基板に対する付着確率は高いと考えられるが、高

RF パワーで放電した場合分解が過剰に進み、基板に対し揮発性の高い状態になるため付着確率が低下したと考えられる。

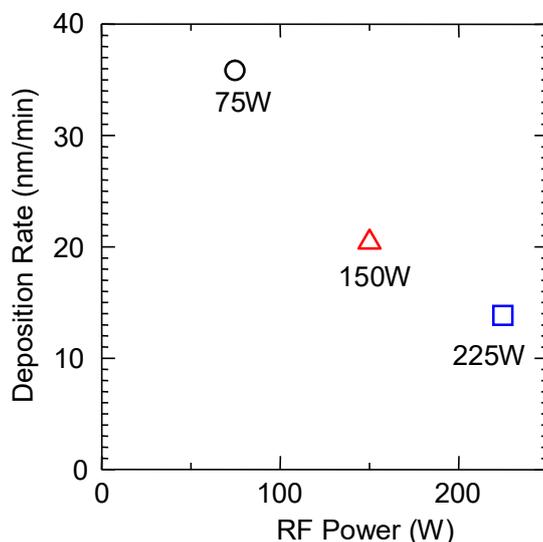


Fig. 4-3 TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD 堆積レートの RF パワー依存性

### 4.3 TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD による単層膜 MOS キャパシタの電気特性評価

次にコントロール酸化膜として用いる TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD の堆積条件の最適化を行うため、Si 基板上に堆積した SiO<sub>2</sub> を、裏面と表面に電極を形成することで CVD-SiO<sub>2</sub>/Si 単層 MOS 構造 (Fig. 1(a)) とし、電気特性評価を行った。以下に MOS キャパシタ作製手順を示す。

・実験手順

- ① p 型シリコン基板(ドーパント: Boron、 $1.25 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ )を RCA 洗浄し、表面不純物を除去する。
- ② 速やかに TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD 装置内に基板を導入し、SiO<sub>2</sub>(ゲート絶縁膜)を堆積する。
- ③ 堆積した SiO<sub>2</sub> 上にスピncerを用いてレジスト(クラリアントジャパン製: AZ GXR-602)を塗布し(3000rpm、15sec)、ホットプレートで 100°C、5min ベーキングし、絶縁膜の保護膜を形成した。
- ④ 基板を BHF(HF:4.7%、NH<sub>4</sub>F:36.1%、pH=5.9)に 5min 浸し裏面の酸化膜を除去した。
- ⑤ アセトン、メタノール、超純水の順で超音波洗浄を行い、レジストを除去

した。

- ⑥ 速やかに試料の裏面に Al を抵抗線加熱式の真空蒸着装置(アルバック製:真空蒸着ユニット VPC 型 BOC-110ST)を用いて蒸着した。
- ⑦ 裏面電極のオーミック接合及び界面特性を向上させるため、抵抗炉中でフォーミングガス中( $N_2:H_2=4.5/0.5\text{slm}$ ) $400^\circ\text{C}$ 、30min で PMA(Post Metallization Anneal)を行った。

ゲート絶縁膜/Si 界面電子物性を評価するためにプレジジョン LCR メータ(アジレントテクノロジー製:4284A)を用いて高周波容量-電圧(C-V)測定を行った。測定条件は、delay time: 50msec、周波数: 1MHz、Step Voltage: 40mV である。電圧掃引は特に断りが無い限り蓄積側より行った。これは掃引開始前に界面準位を多数キャリアで満たすことで、測定の再現性を確保するためである。測定時のサンプルは電氣的にシールドされた暗状態で行った。絶縁破壊耐性の評価は半導体パラメータ・アナライザ(ヒューレットパッカー製: HP4156B)を用いて電流-電圧(I-V)測定を行った。

#### 4.3.1 TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD 流量比依存性

電気特性の TEOS/O<sub>2</sub> 流量比依存性を調べるため、堆積条件を圧力:80Pa、基板温度:300°C、RF パワー75W とし、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比をそれぞれ 7/300、5/300、3/300(sccm)と変化させ SiO<sub>2</sub> を堆積した MOS キャパシタの C-V 特性の結果を Fig. 4-4 に示す。3/300(sccm)ではヒステリシスは見られないが、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 7/300、5/300(sccm)では蓄積側のスキャンでヒステリシスが見られており、膜中に電子トラップの存在が予想される。また、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 7/300、5/300(sccm)においてはフラットバンド電圧がマイナス側に大きくシフトしており、膜中に多くの固定電荷が存在すると考えられる。

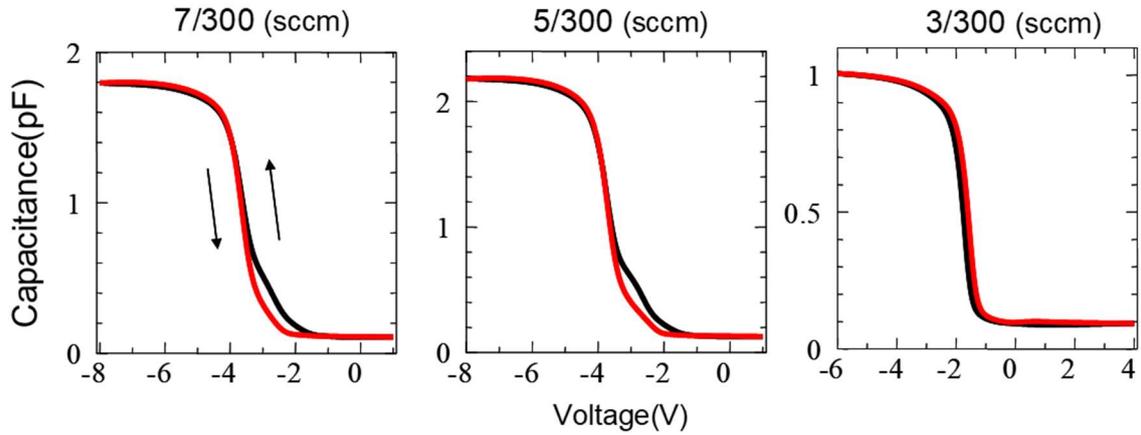


Fig. 4-4 容量－電圧特性（流量比依存性）

これらの C-V 曲線から界面準位密度を定量的に評価するために Terman 法<sup>2</sup>によって界面準位密度を見積もった。一般に、高周波 C-V 測定において界面準位は交流の測定信号には追従できないので、界面準位密度は印加する直流バイアスによって変化する固定電荷として扱うことができる。従って実測の C-V 曲線と理論の C-V 曲線との間に、蓄積→空乏状態に移行する際の容量の傾きに違いが生じる。この傾きの違いから、各エネルギー準位の界面準位密度を計算する方法が Terman 法である。Fig. 4-5 にそれぞれの流量比の界面準位密度プロットを示す。また、Table. 4-1 にミッドギャップ付近の界面準位密度( $D_{it}$ )、及び固定電荷密度( $Q_{eff}$ )を示す。TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 3/300(sccm)で界面準位密度、固定電荷密度ともに最小であった。

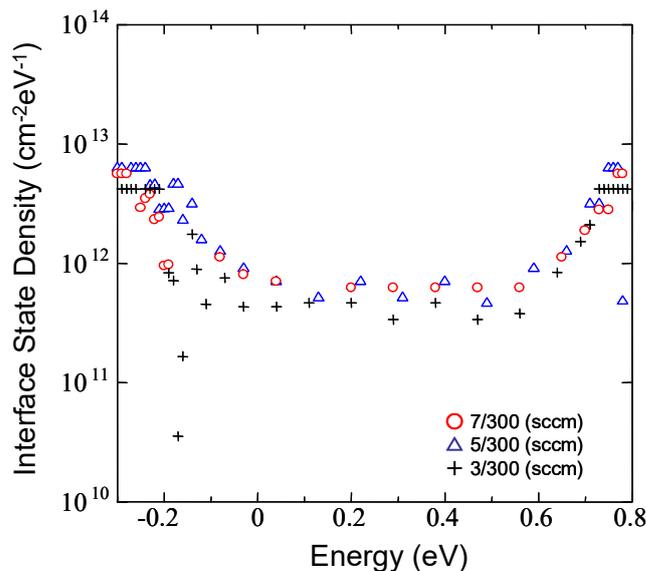


Fig. 4-5 界面準位密度（流量比依存性）

Table. 4-1 界面準位密度と固定電荷密度 (流量比依存性)

TEOS/O <sub>2</sub> (sccm)	7/300	5/300	3/300
D <sub>it</sub> (cm <sup>-2</sup> eV <sup>-1</sup> )	6.26×10 <sup>11</sup>	4.62×10 <sup>11</sup>	3.37×10 <sup>11</sup>
Q <sub>eff</sub> (cm <sup>-2</sup> )	3.79×10 <sup>12</sup>	4.09×10 <sup>12</sup>	5.46×10 <sup>11</sup>
Thickness (nm)	25.2	27.9	20.1

次に I-V 測定より求めた電流密度-電界強度(J-E)特性を示す(Fig. 4-6)。TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 5/300、7/300 (sccm)においては低電界領域でリーク電流が増加し、3MV/cm 付近で絶縁破壊しているのに対し、3/300(sccm)ではリーク電流も低く、4MV/cm 付近まで絶縁耐性があった。

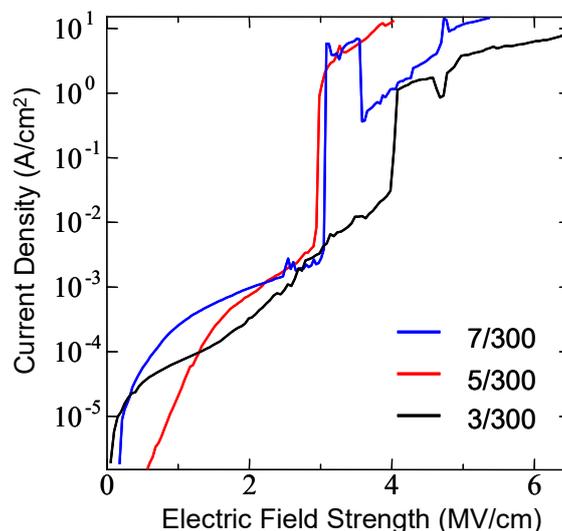


Fig. 4-6 電流－電圧特性 (流量比依存性)

以上のことから、TEOS に対する酸素流量比の最も大きい 3/300(sccm)で良質な酸化膜が堆積可能であることが分かった。TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD において TEOS 分子は気相中で電子衝突により様々な炭化水素物(CH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O など)や TEOS 中間体[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiO(OCH<sub>2</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiO など]に分解される。プラズマ気相中で O<sub>2</sub> より発生する O ラジカルは、これらフラグメントの持つカーボン(C)が関与した結合を切断し、C を気相中に取り込むと考えられている<sup>1</sup>。そのため酸素流量が TEOS 流量に対して少なく、酸素ラジカルの発生量が少ないと C が不純物として膜中に取り込まれ絶縁膜としての SiO<sub>2</sub> の質を低下させる原因となると考えられる。

### 4.3.2 RF パワー依存性

次に、電気特性の RF パワー依存性を調べるため SiO<sub>2</sub> 堆積条件を圧力 80Pa、TEOS/O<sub>2</sub>=3/300sccm、基板温度 300°Cにおいて RF パワーを 75W、150W、及び 250W と変化させた単層膜の電気特性を調べた。C-V 特性を Fig. 4-7 に示す。それぞれの C-V 特性にヒステリシスは見られず、絶縁膜中に可動性のイオンや電荷が存在しないことが示唆された。

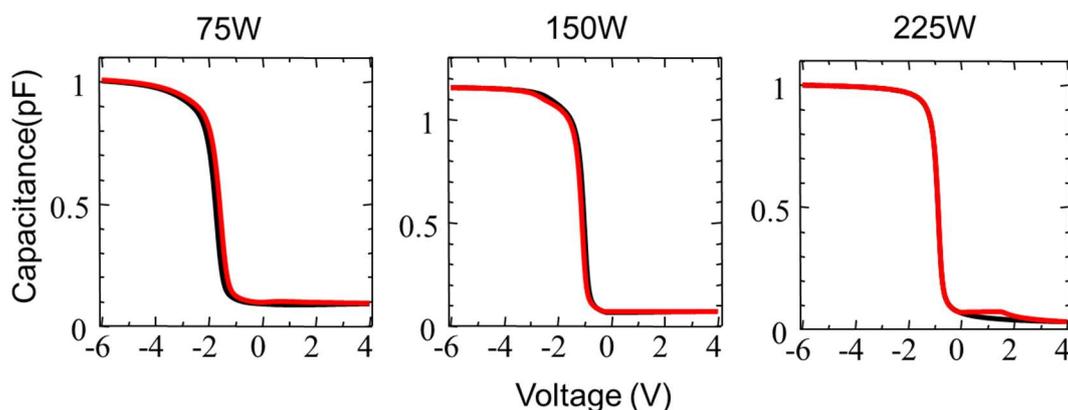


Fig. 4-7 容量－電圧特性 (RF パワー依存性)

これらの C-V 曲線から Terman 法によって界面準位密度を見積もった。Fig. 4-8 にそれぞれの RF パワーの界面準位密度プロットを示す。また、Table. 4-2 にミッドギャップ付近の界面準位密度( $D_{it}$ )、及び固定電荷密度( $Q_{eff}$ )を示す。

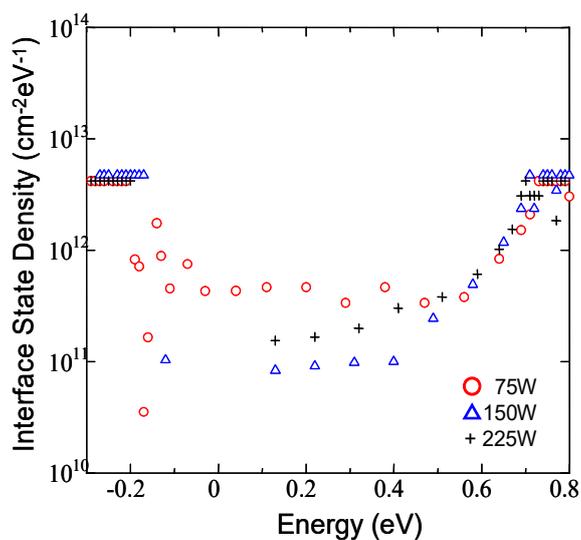


Fig. 4-8 界面準位密度 (RF パワー依存性)

Table. 4-2 界面準位密度と固定電荷密度(RF パワー依存)

RF (W)	75	150	225
Dit ( $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ )	$3.37 \times 10^{11}$	$9.80 \times 10^{10}$	$1.55 \times 10^{11}$
Qeff ( $\text{cm}^{-2}$ )	$5.46 \times 10^{11}$	$1.72 \times 10^{11}$	$2.64 \times 10^{11}$
Thickness (nm)	20.1	15.3	22

界面準位密度、固定電荷密度ともに 150W で最小であることがわかる。次に I-V 測定より求めた電流密度-電界強度(J-E)特性を示す(Fig. 4-9)。RF パワー75W の単層膜は、界面準位密度、固定電荷密度ともに高く、絶縁破壊電圧も 4MV/cm と低いことから RF パワーが不十分であり、他の RF パワーと比べて TEOS の分解が十分ではない<sup>3</sup>と考えられる。また、RF パワー225W ではリーク電流が大きい。これは 225W においては高エネルギープラズマが発生し、イオンボンバリングにより酸化膜へのダメージが増大したためと考えられる。一方 RF パワー150W においてはリーク電流も小さく、絶縁破壊電圧は 8.6MV/cm と大きい。以上のことから、TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD によって形成した SiO<sub>2</sub> は堆積条件：圧力 80Pa、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 3/300sccm、基板温度 300°C、RF パワー150W において界面準位密度： $9.80 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 、固定電荷密度： $1.72 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 、絶縁破壊耐圧：8.6MV/cm を得た。熱酸化膜では様々なデータが存在するが、界面準位密度は  $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  付近<sup>4,5</sup>、固定電荷密度は  $1.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  付近<sup>6</sup>、絶縁破壊耐性は 8~10MV/cm 付近<sup>7,8</sup>であり、これらの値と比較しても良好であることから、本条件を最適堆積条件として選択した。

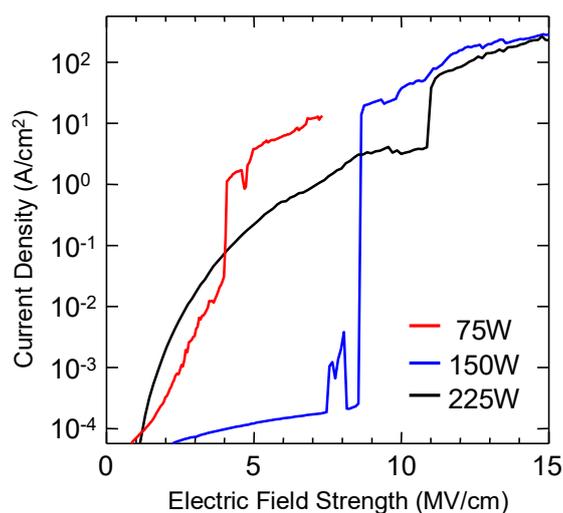


Fig. 4-9 電圧－電流特性 (RF パワー依存性)

## 4.4 積層膜 MOS キャパシタの電気特性評価

TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD は放電条件：圧力 80Pa、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 3/300sccm、基板温度 300°C、RF パワー150W において良質な SiO<sub>2</sub>膜が堆積可能であることが分かった。次に、実際にこの条件を用い FGMOS キャパシタを作製する際に基本構造となるコントロール絶縁膜(CVD-SiO<sub>2</sub>)/トンネル絶縁膜(Thermal-SiO<sub>2</sub>)/Si 積層膜 MOS 構造を作製し(Fig. 4-1(b))、電気特性を評価した。

基板は熱酸化膜 3nm 付き p-Si(100)基板を用い、SPM 洗浄及び UV/O<sub>3</sub> 洗浄を行った後、放電条件: (圧力 80Pa、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 3/300sccm、基板温度 300°C、RF パワー150W、堆積時間 60sec)を用い積層膜 MOS キャパシタを作製した。分光エリプソメトリーによると積層膜全体の膜厚は約 20nm であった。MOS キャパシタ作製手順は 4.3 節と同様である。Fig. 4-10 に積層膜 MOS キャパシタの C-V 及び J-E 特性を示す。C-V 曲線においてヒステリシスは見られず、良好な特性を示している。また J-E 特性においても絶縁破壊電界は 11MV/cm 以上であり、単層膜構造よりも良好な絶縁耐性を示している。以上のことから、本積層構造作製に用いた CVD 堆積条件を用いて、安定動作可能な FGMOS キャパシタを作製可能であると考えられる。

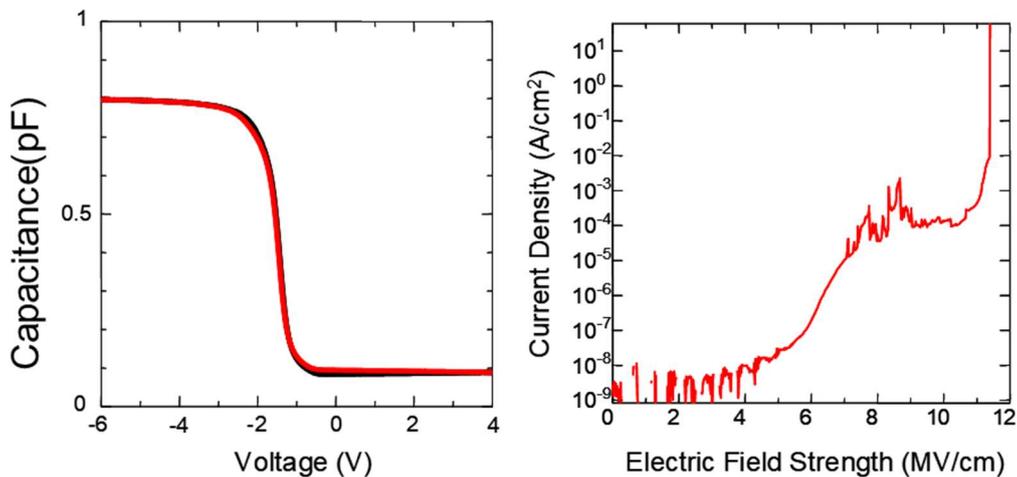


Fig. 4-10 積層膜 MOS キャパシタの C-V、J-E 特性

## 4.5 メタルナノクリスタルメモリについて

SiO<sub>2</sub> 絶縁膜中に埋め込んだ酸化鉄コアを水素雰囲気中で高温熱処理することにより、金属鉄コアが得られた (第 3 章)。これは、金属鉄 NC をメモリノード

に用いることで「メタルナノクリスタルメモリ」が作製可能となることを示している。以下に、メタル NC メモリを作製することの意義を説明するため、NC メモリとして標準的な半導体 NC メモリの問題点と、それに代わる構造として注目されているメタル NC メモリの特徴を述べる。

1996年に Tiwari らによって Si ナノクリスタル(ドット)FG メモリ(Fig. 4-11)が提案<sup>9</sup>されて以来、NC FG メモリは広く研究されている。NC FG メモリはプレート型のメモリノードを持つフラッシュメモリに比べ、ストレス耐性の向上による書き込み・消去サイクル数の向上や、電荷保持時間(リテンションタイム)の向上、ゲート酸化膜の薄膜化による更なる低電圧・高速動作が可能であり、高いスケラビリティを持つなどの特徴がある。NC FG メモリにおいて従来メモリノードとして主に用いられてきたのは、現状のプロセスとの互換性の観点から Si や Ge などの半導体 NC であった。しかし、半導体 NC にはメモリ保持特性を考える上で、いくつかの問題点が存在する<sup>10</sup>。Fig. 4-12に Si ナノクリスタル FG MOS キャパシタ構造における電子注入・保持機構のバンドダイヤグラムの模式図を示す。メモリの書き込みを示す(a)において、基板側に加えられた電圧により電子が NC 側にトンネリングし、電子が保持される。次に電荷保持状態を示す(b)であるが、ここで注意しなければならないのは、量子閉じ込め効果により Si NC のバンドギャップは基板のバンドギャップよりも大きくなっているということである。標準的な直径 5nm の Si NC を考えた場合、伝導帯底は約 0.1eV 上昇する。そのため、(b)の電荷保持状態において電子は非常にバックトンネリングしやすく、結果的に Si NC メモリではリテンションタイムは短くなる。実際には(c)に示すように、電子は NC 内部や界面のトラップ準位に落ち込み、ロングリテンションタイムを実現していると考えられている。そもそも Si NC をメモリノードとして用いた場合、ナノクリスタル(Si)と基板(Si)のエネルギーバンド構造がほぼ同一であるため、NC そのものの電荷保持容量は結果として小さい。よって、半導体 NC においてロングリテンションタイムを実現するためにはトラップ準位の深さや密度をコントロールすることが非常に重要となる。しかし、実際にこれをコントロールすることは、トラップの生成や消滅がプロセス中の熱処理に依存することから非常に困難であると考えられる。実際、デバイスプロセス中にはゲート絶縁膜の膜質向上のために、水素雰囲気熱処理など SiO<sub>2</sub> の欠陥を低減させる処理が必要であるが、この処理を行うことで、Si NC の欠陥が水素によりターミネートされ、デバイス特性が低下することも報告されている<sup>9,11</sup>。

このような理由より、Kan らは半導体 NC ではなく Au、Ag、Pt といったメタル NC を FG メモリのメモリノードに用いることを提案している<sup>12</sup>。メタル NC には半導体 NC にはない様々なメリットがあると考えられている。たとえば、

仕事関数が大きい金属を NC として用いることで、電荷注入効果を損なうことなくより長い電荷保持特性を実現することが可能になると予想される。また、金属はフェルミ準位付近に多くの状態密度があるため、シリコン NC と比較して電荷保持容量の増加が期待される。デバイス特性においてもメタル NC 中の高密度キャリアが NC/酸化膜界面のトラップをほとんど埋めてしまうため、より安定な特性を示すと期待される。このように、メタル NC をメモリノードとして利用することには様々な利点があると考えられている<sup>10</sup>。

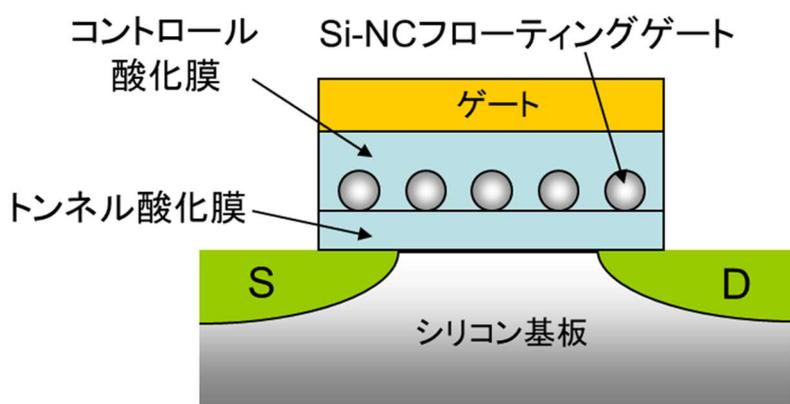


Fig. 4-11 シリコン NC メモリ構造

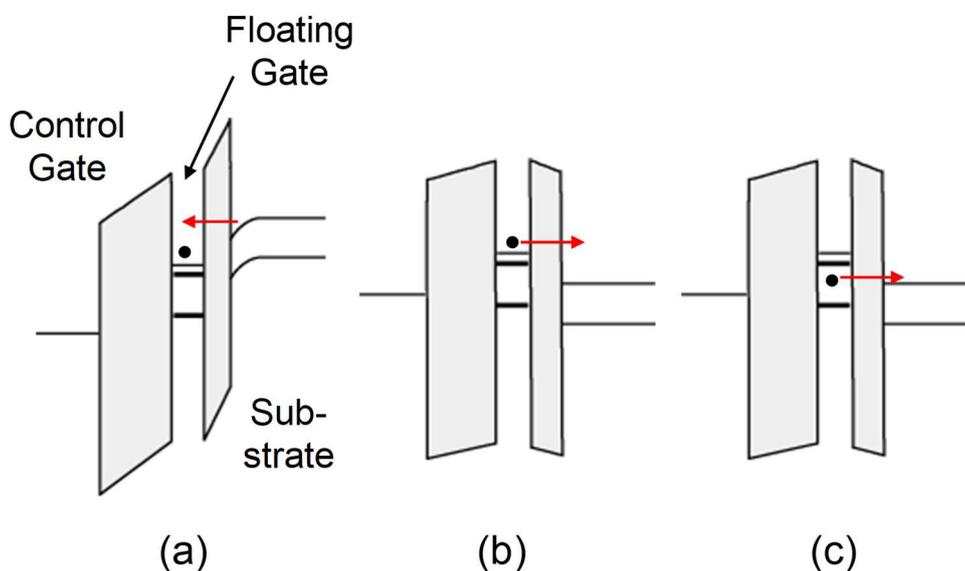


Fig. 4-12 Si NC メモリのエネルギーダイヤグラムの模式図

(a)は書き込み、(b)、(c)は保持を示している。(b)において電子は NC 中に保持されているが、(c)において電子は伝導帯底より下のトラップ準位に落ち込んでいる<sup>10</sup>。

## 4.6 Fe-NC メモリ構造作製プロセス

NC メモリは、NC へ電荷が充放電することで、書き込み/消去動作する。この NC のメモリ動作を確認するためには、NC FGMOS キャパシタ構造 (Fig. 4-13) を作製し C-V 特性における電荷注入によるヒステリシスを評価する方法が一般的に用いられる。p-Si 基板の場合 NC に直接トンネリングにより電子が注入することで正電圧側に、ホールが注入されることで負電圧側にフラットバンドがシフトし、ヒステリシス(メモリウィンドウ)が生じる。Fig. 4-14 に、Fe-NC メモリ構造作製フローを示す。

### ・実験手順

- ① 3nm 熱酸化膜付き p-Si 基板を SPM 洗浄した後、UV オゾン洗浄を 115°C、10min 行う。
- ② 基板の上に Fe フェリチン溶液を滴下し、10min 間保持して基板の上に吸着させる。
- ③ 吸着後、余分な溶液を遠心分離機により 10,000rpm、1min の回転により除去。
- ④ UV オゾン処理を 115°C、40min 行い Fe フェリチンの外殻タンパク質を除去。
- ⑤ 基板を TEOS/O<sub>2</sub> プラズマ CVD 装置内に導入し、SiO<sub>2</sub> を 20nm 程度堆積。
- ⑥ 基板をランプアニール炉内に導入し、水素雰囲気中 RTA 処理による酸化鉄コア還元を行う(300°C~900°C)。
- ⑦ 堆積した SiO<sub>2</sub> 上にスピncerを用いてレジストを塗布し(3000rpm、15sec)、ホットプレートで 100°C、5min ベーキングし、絶縁膜の保護膜を形成。
- ⑧ 基板を BHF(HF:4.7%、NH<sub>4</sub>F:36.1%、pH=5.9)に 5min 浸し裏面の酸化膜を除去。
- ⑨ アセトン、メタノール、超純水の順で超音波洗浄を行い、レジストを除去。
- ⑩ 速やかに試料の裏面に Al を抵抗線加熱式の真空蒸着装置を用いて蒸着。
- ⑪ 裏面電極のオーミック接合及び界面特性を向上させるため、抵抗炉中で N<sub>2</sub> 雰囲気中(N<sub>2</sub> : 4.5slm)、400°C、30min で PMA(Post Metallization Anneal)を行う。

還元中間体の電気特性を評価するため、手順⑥において、300°C~900°Cまでの水素雰囲気中熱処理を行い、様々な還元状態の Fe-NC を形成した。⑪の PMA は熱処理中に H<sub>2</sub> ガスを導入せず、還元不活性な N<sub>2</sub> のみで行っている。一般的に PMA はフォーミングガス中(H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガス)で熱処理を行うが、フォー

ミングガス中の熱処理でもコアが部分的に還元される<sup>13</sup>ため、処理効果を区別するため還元不活性な雰囲気下での熱処理を行った。SiO<sub>2</sub> 絶縁膜の固定電荷、及び界面準位密度は手順⑥及び⑩の熱処理で低減させている。

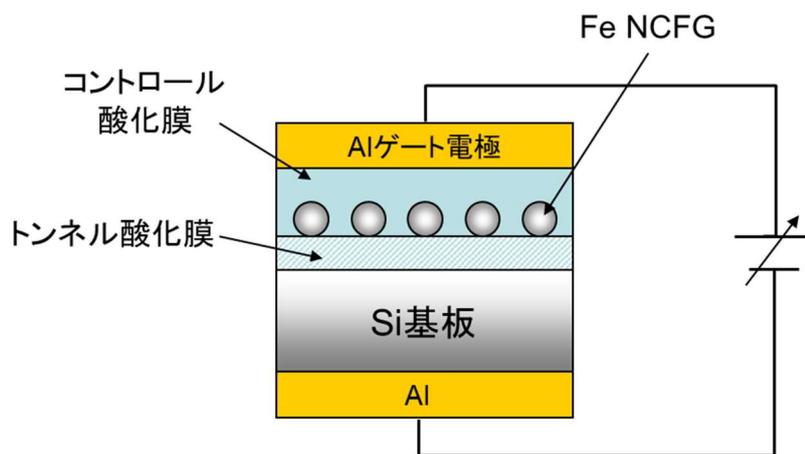


Fig. 4-13 Fe-NC メモリ (NC FGMOS) 構造

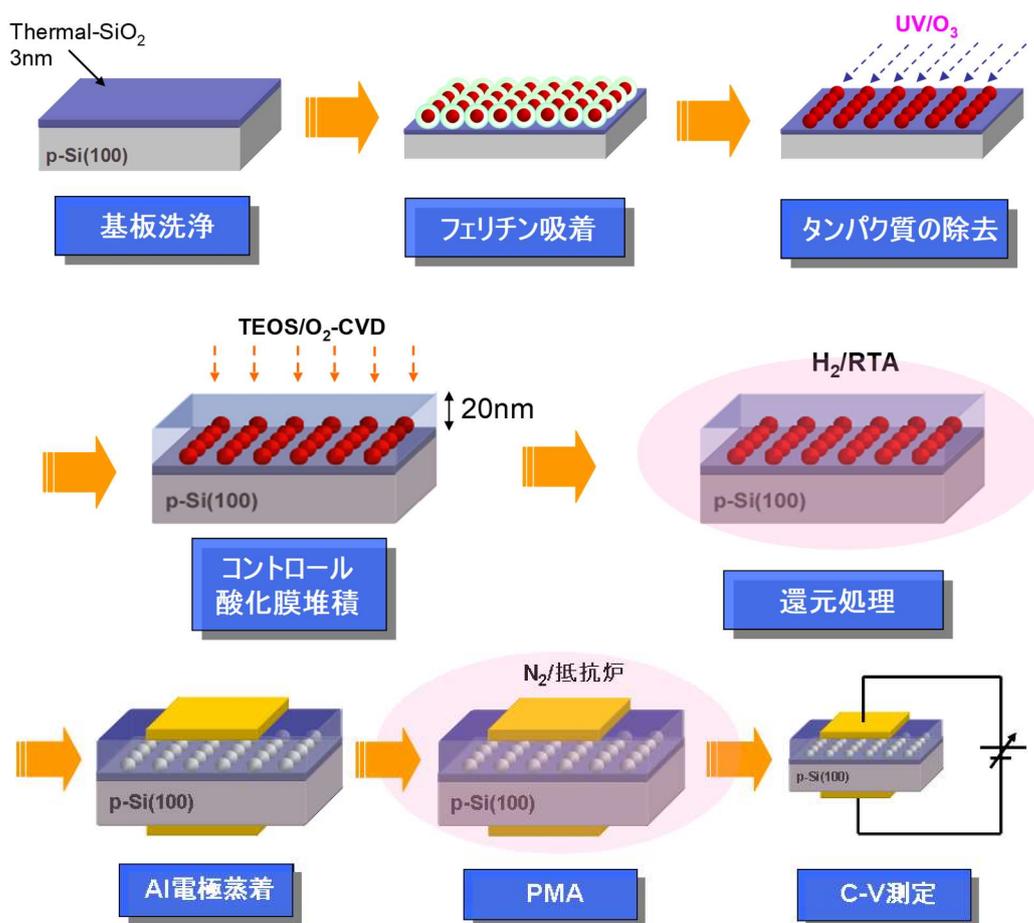


Fig. 4-14 Fe-NC メモリ構造の作製フロー

作製した Fe-NC メモリ構造の断面 TEM 像を Fig. 4-15 に示す( $H_2$  雰囲気  $900^\circ C$  熱処理後試料)。厚さ約  $20nm$  の  $SiO_2$  膜に埋め込まれた球形の Fe-NC が観察される。ゲート電極側から電荷がチャージされることを防ぐため、コントロール酸化膜はトンネル酸化膜と比べ厚めに堆積している。NC 上部からのコントロール酸化膜の厚さは約  $13nm$  である。

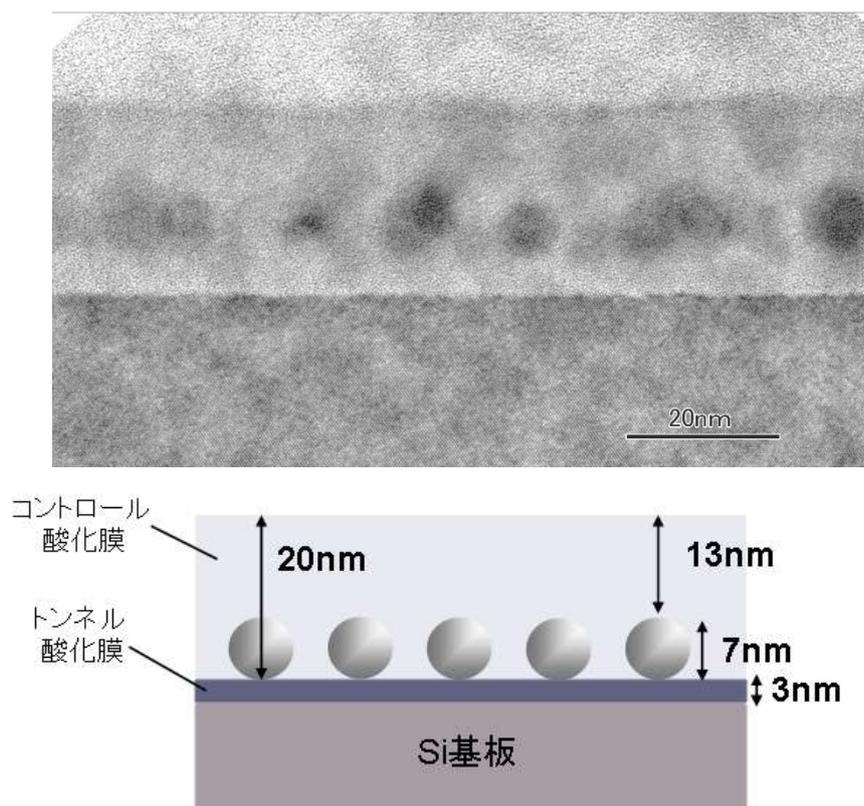


Fig. 4-15 Fe-NC メモリ構造の断面 TEM 像と模式図

## 4.7 Fe-NC メモリ構造の電気特性

様々な還元状態の Fe-NC をメモリノードとする FGMOS キャパシタを作製し、高周波容量-電圧(C-V)測定による電気特性評価を行った。電圧は電極側から印加し、往路として負電圧側から正電圧側へ掃引し(蓄積→反転、正電圧書き込み操作)、復路として正電圧側から負電圧側へ掃引し(反転→蓄積、負電圧書き込み操作) 1 サイクルとしている。測定条件は、電極直径: $100\mu m$ 、周波数: $1MHz$ 、振幅: $30mV$ 、ステップ電圧: $40mV$  である。

#### 4.7.1 高周波容量－電圧特性

Fig. 4-16 に(a)還元処理無し(No anneal)、(b)300°C、(c)400°C、(d)600°C、(e)700°C、(f)800°C、(g)850°C、及び(h)900°Cにおいて水素雰囲気下還元処理を施した Fe-NC メモリの高周波 C-V 特性を示す。

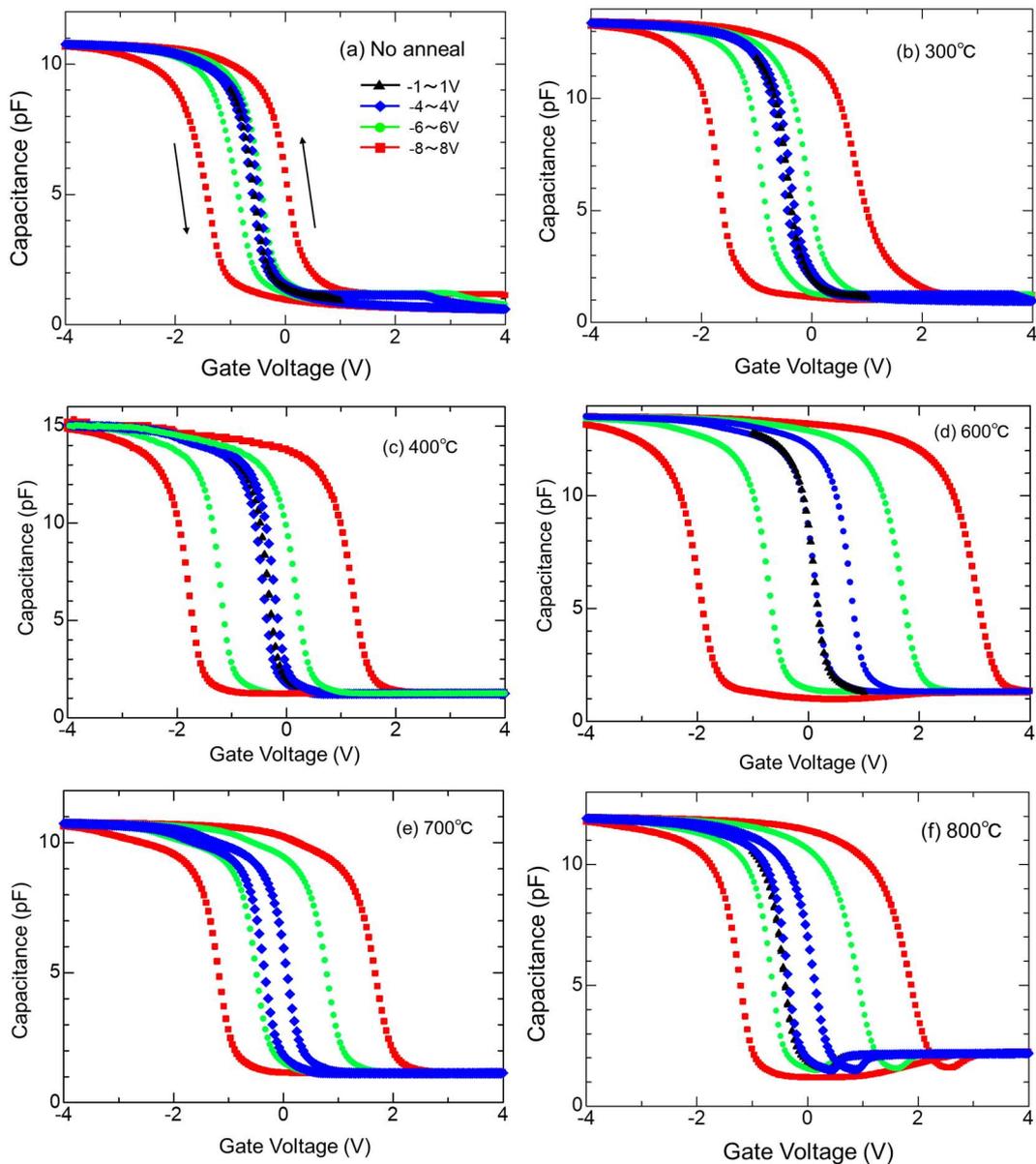


Fig. 4-16 各温度還元処理 Fe-NC メモリデバイスの高周波 C-V 特性(①)

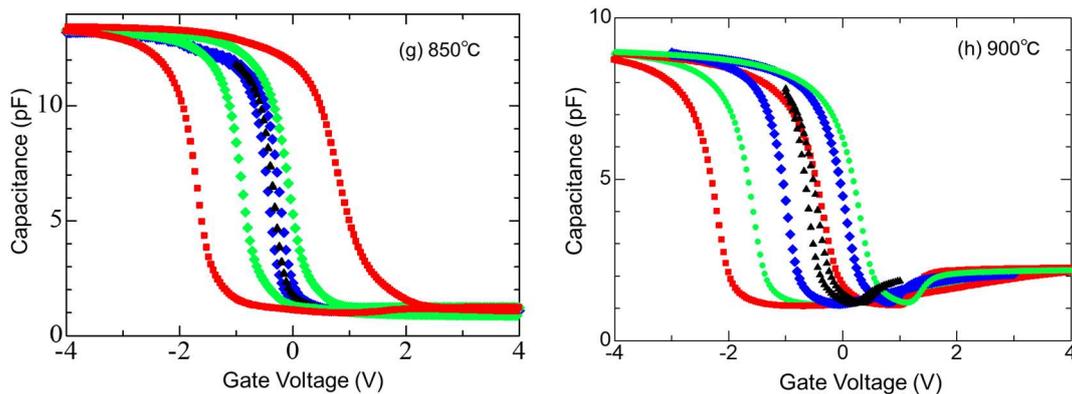


Fig. 4-16 各温度還元処理 Fe-NC メモリデバイスの高周波 C-V 特性(②)

それぞれの C-V 特性において、往路と復路の電圧掃引で大きなフラットバンド電圧シフト( $\Delta V_{FB}$ )が確認できる。掃引電圧 $-8V \sim +8V$ での $\Delta V_{FB}$ は(a)No annealでは $1.5V$ 、(b) $400^\circ C$ では $3.0V$ 、(c) $600^\circ C$ では $5.0V$ 、(d) $900^\circ C$ では $1.9V$ であった。また印加電圧の幅を大きくすることにより、正電圧、負電圧ともに $V_{FB}$ がシフトしていることが分かる。このことより、NCには電子だけではなく、正孔も注入されていることが示唆される。いずれの試料においても明確なヒステリシスが確認されており、これは現在フラッシュメモリとして主流である書き込み操作に数十 V 以上の電圧が必要な MONOS(Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Silicon)、SONOS(Silicon-Oxide-Nitride Oxide-Silicon)よりもはるかに低電圧で駆動可能なことを意味する<sup>14</sup>。Fig. 4-17、Fig. 4-18 に還元処理温度別の掃引電圧 $-6V \sim +6V$ におけるフラットバンド電圧シフト $\Delta V_{FB}$ の比較を示す。Fig. 4-17 は正電圧側への印加(電子注入)による $\Delta V_{FB}(+)$ と負電圧側への印加(ホール注入)による $\Delta V_{FB}(-)$ を分けて記載している。Fig. 4-18 はトータルウィンドウ幅を示している。

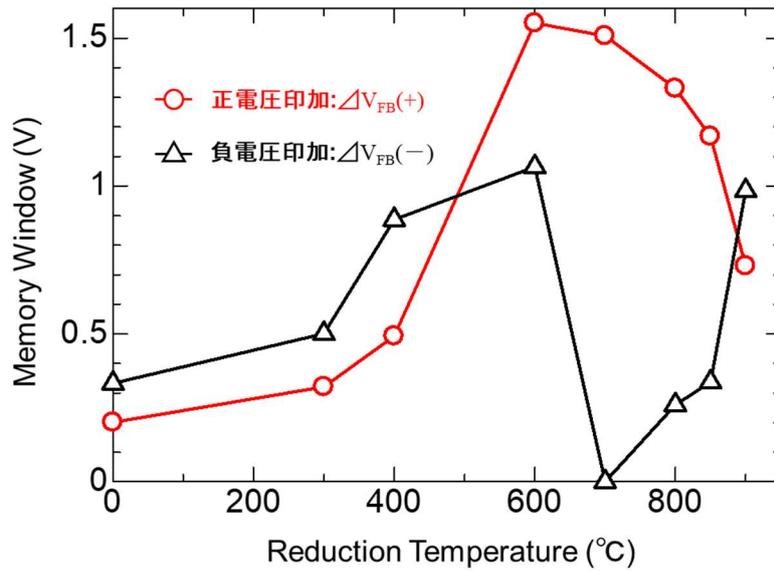


Fig. 4-17 各還元温度 Fe-NC キャパシタの掃引電圧±6Vにおけるメモリウィンドウ幅の比較(掃引電圧方向別)

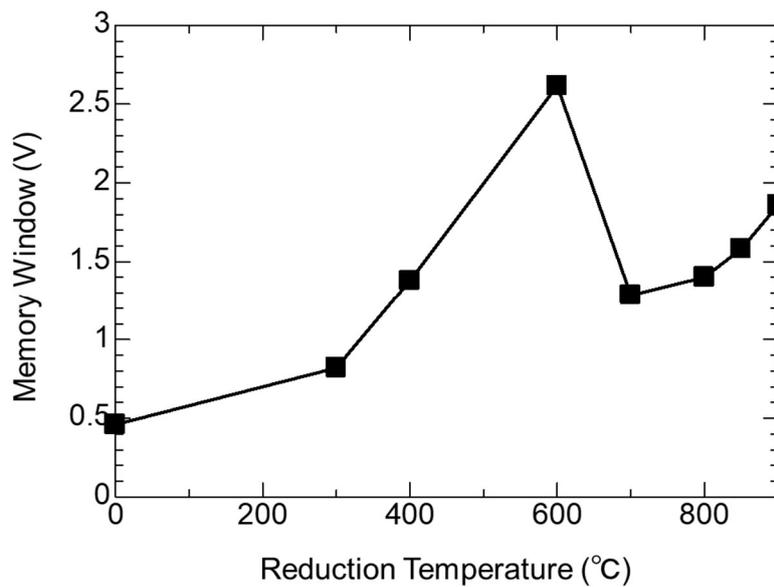


Fig. 4-18 各還元温度 Fe-NC キャパシタの掃引電圧±6Vにおけるメモリウィンドウ幅の比較(トータルウィンドウ幅)

この Fe-NC メモリデバイスの 1つの NC に  $n$  個の電子がチャージされた場合のフラットバンド電圧シフト量は、以下の式から見積もることができる<sup>9</sup>。

$$\Delta V_{FB} = \frac{enN_{nc}}{\epsilon_{ox}} (t_{cntl} + \frac{1}{2}D_{nc}) \quad (1)$$

ここで、 $N_{nc}$ ：単位面積当たりの NC 数、 $t_{cntl}$ ：コントロール酸化膜厚、 $D_{nc}$ ：NC の直径、 $e$ ：電気素量、 $\epsilon_{ox}$ ：酸化膜の誘電率である。SEM 像から求めたフェリチンコアの吸着密度： $N_{nc}=7.5\times 10^{11}/\text{cm}^2$ 、断面 TEM 像から求めたコントロール酸化膜の膜厚： $t_{cntl}=20\text{nm}$  を式(1)に代入すると、1つの NC に対し  $n$  個の電子がチャージされた場合のフラットバンドシフトは以下のようになる。

$$\Delta V_{FB} = 0.73n \text{ [V]} \quad (2)$$

この式を用いて、Fig. 4-17においてそれぞれの試料の掃引電圧-6V~+6Vにおける NC1 個にチャージされた電荷の総数( $q_{in}$ )を求めた結果を Table 4-3 に示す。ここで、掃引電圧-1~+1V の際の  $V_{FB}$  を NC に電荷がチャージされていない  $V_{FB}$  と仮定した上で、 $V_{FB}$  の正電圧側へのシフトを NC へ電子が注入された状態、負電圧側へのシフトを NC へ正孔が注入された状態と考え、NC へ注入された電子、および正孔の数をそれぞれ  $e_{in}$ ,  $h_{in}$  とした。 $V_{FB}$  の値は C-V カーブの変曲点を読み取っている。また、NC への電荷の注入数の計算においては、全ての NC に均等に電荷が注入したと仮定している。

Table. 4-3 掃引電圧-6V~+6V において NC1 個あたりにチャージされた電荷の数

処理温度 [°C]	$q_{in}$ [個]	$e_{in}$ [個]	$h_{in}$ [個]
no anneal	0.7	0.3	0.5
300	1.1	0.4	0.7
400	1.9	0.7	1.2
600	3.6	2.1	1.5
700	2.1	2.1	0.0
800	2.2	1.8	0.4
850	2.1	1.6	0.5
900	2.3	1.0	1.3

Fig. 4-19 に 900°Cまでの水素雰囲気下還元処理を施した Fe-NC メモリデバイスの印加電圧幅( $\pm 1\sim 12\text{V}$ )に対するフラットバンド電圧シフトをまとめた図を示す。それぞれの還元処理温度によりフラットバンド電圧のシフトの仕方に大きな特徴が現れている。シフト幅は(a)No anneal から還元温度が上昇するにつれ大きくなり、(d)600°Cで最大となる。また、(g)850°C、(h)900°Cでは正電圧書き込み操作の際にシフトに飽和特性が見られる。次にヒステリシスが現れ始める

閾値電圧であるが、400°C以下では掃引電圧-4V~+4V でヒステリシスが現れるのに対し、900°Cでは-1V~+1Vですでにヒステリシスが現れ始めている。これは、還元処理温度の違いにより様々な酸化鉄還元中間体を含む Fe NC が形成され、それらの持つバンド構造が電気特性の差異となって現れていると考えられる。この考察を次節にて行う。

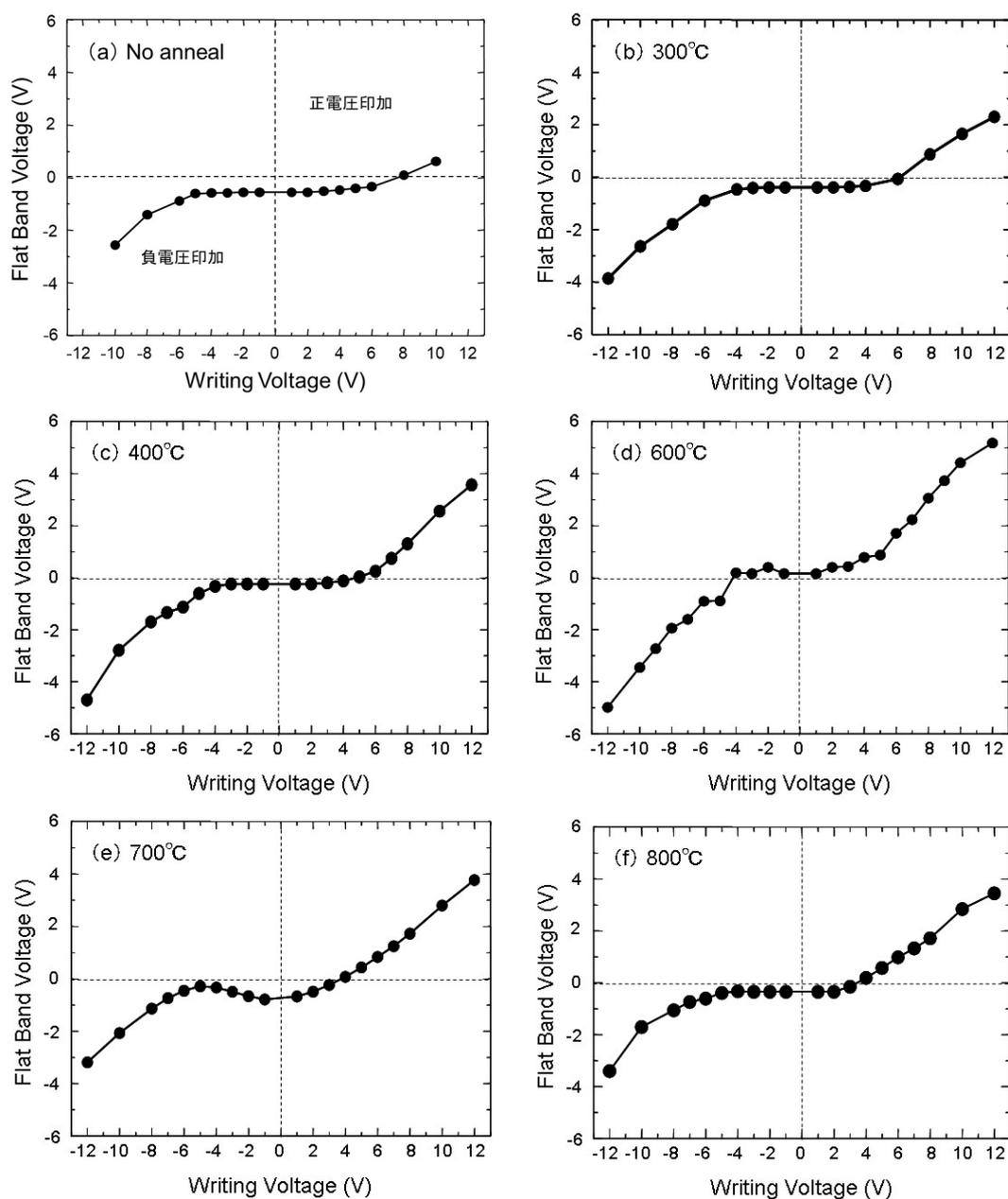


Fig. 4-19 還元 Fe-NC メモリデバイスの印加電圧幅に対するフラットバンド電圧シフト(①)

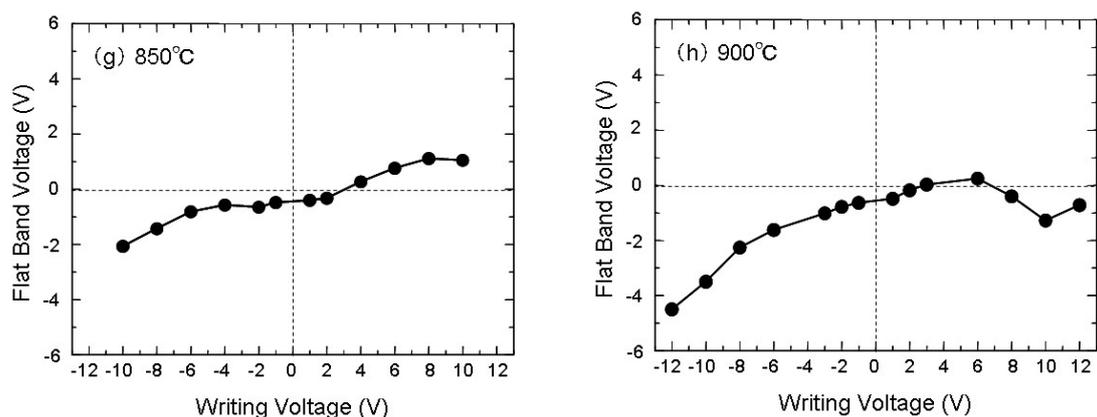


Fig. 4-19 還元 Fe-NC メモリデバイスの印加電圧幅に対するフラットバンド電圧シフト(②)

#### 4.7.2 エネルギーダイヤグラムによる考察

Fe-NC メモリデバイスにおいて、直接トンネリングによって注入される電子の電荷保持容量とリテンションタイムは NC の井戸ポテンシャルの深さと幅によって決定付けられる。特に井戸の深さは NC の仕事関数（半導体 NC の場合は電子親和力）に依存する。たとえば、浅い井戸ポテンシャルを持つ Si-NC と Si 基板の組み合わせでは、基板側へ電荷が直接トンネリングにより戻りやすいため、電子を比較的短時間しか保持できない。一方 Au、Ag、Pt といったメタル NC は Si よりも大きな仕事関数を有し、より深いポテンシャル井戸を持つため、より多くの電子を長時間保持できると予想される。

Fig. 4-20 にフラットバンド状態における Fe、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO、Si NC FGMOS キャパシタ(p-Si 基板、Al ゲート電極)のエネルギーバンドダイヤグラムを示す。図において E<sub>F</sub> はフェルミ準位、E<sub>g</sub> はエネルギーギャップ、E<sub>c</sub> は伝導帯下端のエネルギー準位、E<sub>v</sub> は価電子帯上端のエネルギー準位、d<sub>eff</sub> は有効井戸ポテンシャルの深さを示す。ここで有効井戸ポテンシャルとは、フラットバンド状態において実効的に電荷を保持できる能力(リテンションタイム及び電荷保持容量)、電荷注入性の目安となる<sup>15</sup>。本研究ではリテンションタイムを測定することを行っていないが、この有効井戸ポテンシャルの深さが大きいほどバックトンネリングを防ぐことから、電子をより長く保持できリテンションタイムが向上し、また電子をより多く保持できることから ΔV<sub>FB</sub> が大きくなると考えられている<sup>10,15</sup>。ここで、電子とホールを注入を分けて考えるため、正電圧印加側で注入される電子の有効井戸ポテンシャルは基板 Si の E<sub>c</sub> と NC の E<sub>c</sub>(金属の場合は E<sub>F</sub>)のエネルギー差であり、d<sub>eff</sub> (e)とする(真空準位を基準とした NC

$E_c >$  基板  $E_c$  の場合正)。同様に負電圧印加側で注入されるホール有効井戸ポテンシャルは基板 Si の  $E_v$  と NC の  $E_v$  (金属の場合は  $E_f$ ) のエネルギー差とし、 $d_{\text{eff}}(h)$  とする (真空準位を基準とした基板  $E_v >$  NC  $E_v$  の場合正)。4.5 章でも述べたが、Si-NC の場合、Fig. 4-20 において基板の  $E_c$  と Si-NC の  $E_c$  が揃っており、実質的に  $d_{\text{eff}}(e)$  がゼロであるため、NC 自体の電子保持性が低い事がわかる。一方 Fe 及び還元中間体 NC は  $d_{\text{eff}}(e)$  が正の値を持ち、NC としての電子保持性が担保されている。基板は p-Si (ドーパント: Boron,  $1.25 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ,  $E_f - E_v = 0.26 \text{eV}$ ) を用いた。仕事関数及び電子親和力は結晶面や測定法によって変わるが、図に描いたエネルギーダイアグラムにおいては光電子分光法及び電気化学測定法等で求められた平均的な値を用いている<sup>16-18</sup>。Al の  $E_f$  は  $4.28 \text{eV}$ 、Si、Fe、FeO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の  $E_c$  はそれぞれ  $4.05 \text{eV}$ 、 $4.5 \text{eV}$ 、 $4.33 \text{eV}$ 、 $5.73 \text{eV}$ 、 $4.78 \text{eV}$  である。

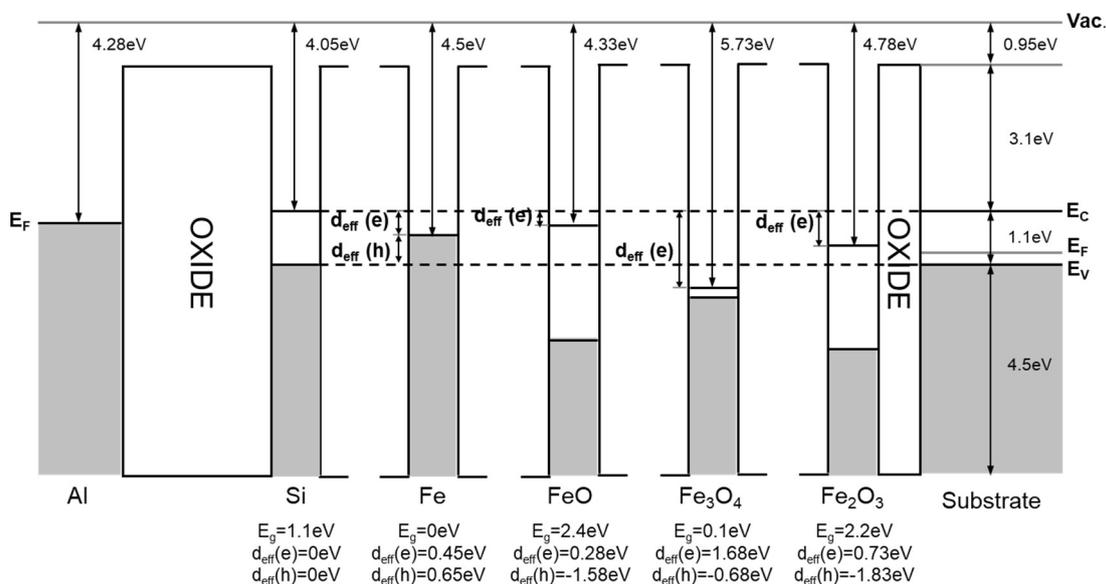


Fig. 4-20 フラットバンド状態における Si-, Fe-, FeO-,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -、及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -NC メモリ構造のエネルギーダイアグラム

Fig. 4-20 より明らかなように、酸化鉄の還元状態により Si 基板に対するメモリノードである NC のエネルギーダイアグラムの関係は大きく変化する。 $d_{\text{eff}}(e)$  の値は、 $\text{FeO} < \text{Fe} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_3\text{O}_4$  の順に増加する。すなわち、この順でより多くの電子をより安定に NC 内に保持する事が可能であると考えられる。事実 Fig. 4-17、4-18 に示した掃引電圧  $-6 \text{V} \sim +6 \text{V}$  におけるフラットバンド電圧シフト (メモリウィンドウ) の値は温度依存性を示しており、この電荷保持能力の還元温度による変化は鉄コアの組成変化により説明されると考えられる。以下で Fig. 4-17、4-18、4-19 に示したフラットバンド電圧シフトの温度依存性を、Fig. 4-20

のバンドダイヤグラム及び第3章で用いた Fig. 4-21 に示すエリンガムダイヤグラム<sup>19-21</sup>に基づき考察する。本章における検討ではフェリチン酸化鉄コアを第3章にて検討した水素による直接還元法を用いて改質しているが、エリンガムダイヤグラムを用いることで定性的に処理温度によるコアの還元状態と $\Delta V_{FB}$ の変化を関連付けた議論が可能になる。

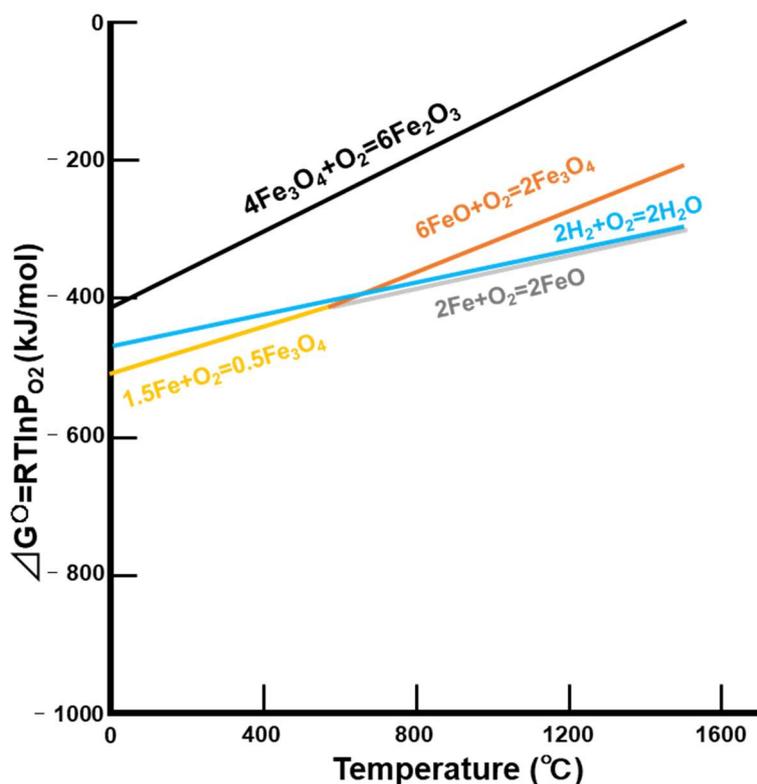


Fig. 4-21 エリンガムダイヤグラム<sup>21</sup>

#### ・還元処理なし

未還元状態では NC は  $Fe_2O_3$  であるが、キャリア注入のバンドダイヤグラムを Fig. 4-22 に示す。印加電圧が正電圧方向( $V \gg 0$ )の場合、基板 Si は反転状態となり、電子が直接トンネリングにより  $Fe_2O_3$ -NC 中に注入される。その際 NC のフェルミレベルが上昇し、徐々に負電圧方向に掃引し、 $V=0$  に戻した時点でも NC 中に電子が保持される。印加電圧が負電圧方向( $V \ll 0$ )の場合、基板 Si が蓄積状態になり、ホールが直接トンネリングにより  $Fe_2O_3$ -NC 中に注入される。この場合は NC のフェルミレベルが下降し、 $V=0$  に戻した場合 NC 中にホールが保持される。 $Fe_2O_3$ -NC は  $d_{eff}(e)=0.73eV$  であり、 $d_{eff}(e)=0.45eV$  の金属 Fe よりも電子の有効ポテンシャルは大きく、電子注入数は多くなり、 $\Delta V_{FB}(+)$  が大きいはずであるが、Table. 4-3 においてチャージ電子数が少なく、また Fig. 4-17 に

おいて  $\Delta V_{FB(+)}=0.2\text{eV}$  であり他の還元状態 NC よりも小さい。これは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  がバンドギャップの大きい半導体であり、量子サイズ効果によりバンドギャップが増大<sup>22,23</sup>し、 $d_{\text{eff}}(e)$ が低下したためと考えられる。同様の現象は Si-NC でも報告されている<sup>24</sup>。フラットバンドシフトの印加電圧幅依存を示す Fig. 4-19 の(a)において正電圧、負電圧ともに  $\Delta V_{FB}$  が  $\pm 6\text{V}$  以上でないとは開始しないことから、注入性が低下していることが分かる。ホールの注入性については、 $d_{\text{eff}}(h)=-1.83\text{eV}$  であり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NC}$  の  $E_V$  が基板の  $E_V$  の下に位置しており、注入性が悪いが、バンドギャップ中の欠陥に捕獲されている可能性も考えられる。ホールの注入については電子と有効質量が異なり、またバンドベンディングの影響も異なる事から単純な比較はできない。理論的な考察は今後の課題である。NC の  $E_V$  は基本的に基板の  $E_V$  より下に位置しており、ホールの注入障壁は高く、バックトンネリングもしやすいため、NC メモリはチャージ電荷として電子を制御する方が妥当と考えられる。ホールについての見解は他の還元中間体 NC についても同様である。

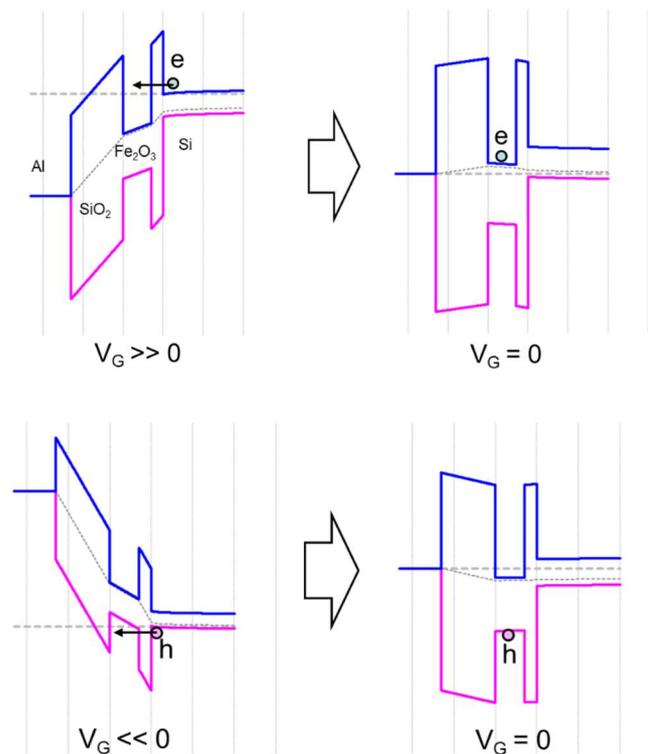


Fig. 4-22  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NC}$  のキャリア注入バンドダイアグラム

・還元温度  $600^\circ\text{C}$  以下

Fig. 4-17 において、還元温度  $600^\circ\text{C}$  以下の領域では、還元温度上昇とともに  $\Delta V_{FB(+)}$ 、 $\Delta V_{FB(-)}$  は上昇している。第3章 3.2 節で解説した通り、処理温度

の上昇に伴い Si 酸化膜中に埋め込まれた  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NC}$  (Fe(III)) が還元され、還元中間体である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Fe(III)と Fe(II)の混合状態)、 $\text{FeO}$  (Fe(II))、及び、金属 Fe の割合が増大する。ここで、Fig. 4-21 のエリンガムダイアグラムを見ると、還元温度  $600^\circ\text{C}$ 以下において  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  の反応直線と  $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  の反応直線は温度上昇につれ間隔が開いていることから、その過程で  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  の反応により容易に  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NC}$  は  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NC}$  に改質され、処理温度上昇とともにその割合が増加することが予想される。

Fig. 4-23 に  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NC}$  のキャリア注入バンドダイアグラムを示す。Fig. 4-20 のエネルギーダイアグラムに示すように、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は  $d_{\text{eff}}(e)=1.68\text{eV}$  であり、還元中間体の中で最も  $d_{\text{eff}}(e)$  が大きい。また、 $E_g$  も  $0.1\text{eV}$  と非常に小さく、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NC}$  で予想された、量子サイズ効果による電荷注入/保持性低下の影響も小さいと考えられる。よって、コアのほとんどが  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NC}$  に改質されていると考えられる  $600^\circ\text{C}$  においては多くの電子を蓄積することができ、Fig. 4-17 において  $\Delta V_{\text{FB}}(+)$  が大幅に上昇している ( $=1.55\text{V}$ ) と考えられる。同様に  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NC}$  よりも  $d_{\text{eff}}(h)$  の絶対値が小さくなるため、 $\Delta V_{\text{FB}}(-)$  も増加していると考えられる。NC へのチャージ電荷数を示した Table. 4-3 に於いても  $q_{\text{in}}=3.6$  個、 $e_{\text{in}}=2.1$  個、 $h_{\text{in}}=1.5$  個であり、処理温度の中で最も多くなる。次に、Fig. 4-19 の(d)をみると、正電圧側の  $2\text{V}$  から  $\Delta V_{\text{FB}}(+)$  がシフトしており、電子の注入閾値が低下していることが分かる。Fig. 4-20、Fig. 4-23 に示すように、 $d_{\text{eff}}(e)$  が大きいことから電荷注入性が向上していると考えられ、これは低電圧でチャージ駆動でき、保持容量、リテンションタイムの向上も期待できることを意味する。

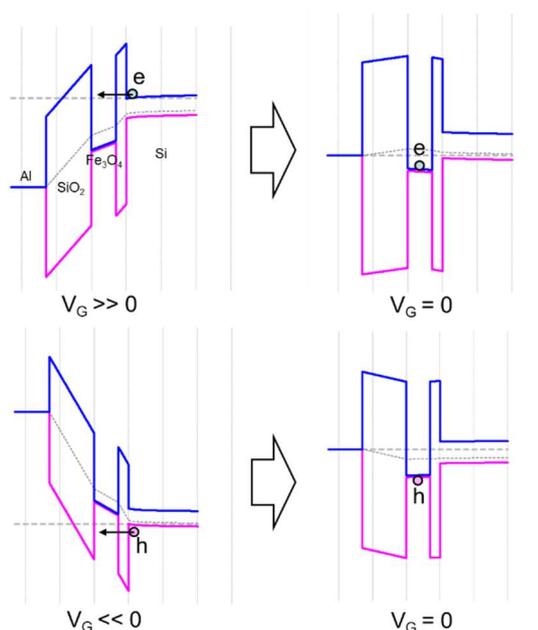


Fig. 4-23  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NC}$  のキャリア注入バンドダイアグラム

・還元温度 600°C~700°C

第3章 3.2節で述べた通り、570°C以下ではFeOは不安定であるため、その温度範囲の還元生成物はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が主体となるが、600°C以上では温度上昇とともに2Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>→6FeO+2H<sub>2</sub>Oの反応効率が向上する。よって、700°C以降FeOで形成されるNCの大幅な増加が予想される。Fig.4-20のエネルギーダイヤグラムより、FeO-NCは半導体ではあるがバンドギャップがE<sub>g</sub>=2.4eVで、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NC(E<sub>g</sub>=2.2eV)よりも大きい。2Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>→6FeO+2H<sub>2</sub>Oの反応によりFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が減少し、FeOが増加することで電荷注入/保持性が悪化することが予想される。このことを考慮し、Fig.4-17を見ると、実際にΔV<sub>FB</sub>(+)、ΔV<sub>FB</sub>(-)ともに700°Cにおいて減少に転じていることが分かる。

Fig. 4-24にFeO-NCのキャリア注入バンドダイヤグラムを示す。Fig. 4-20のエネルギーダイヤグラムに示すように、FeOはd<sub>eff</sub>(e)=0.28eVであり、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の1.68eVより低下している。よって電荷保持容量が減少し、ΔV<sub>FB</sub>(+)が小さくなる。また、FeOのE<sub>v</sub>もFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>よりも0.9eV深く位置する(量子サイズ効果を考えるとさらに深くなる)ため、ホールの注入、保持性が低下し、ΔV<sub>FB</sub>(-)が大きく低下したと考えられる。ただし、XPSの強度比よりコアの組成としてFe、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が混在しており、実際には複合的な特性を示していると考えられる。

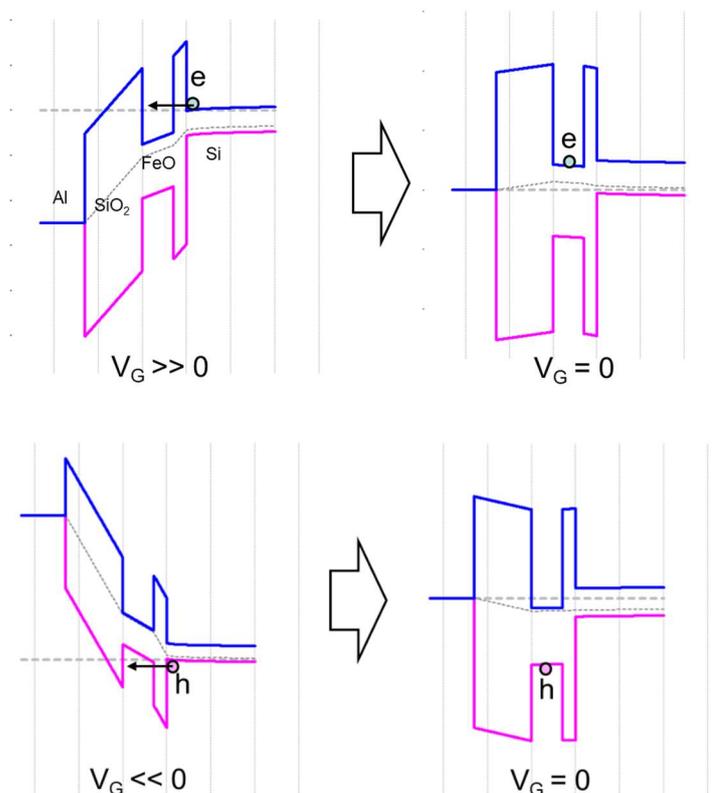


Fig. 4-24 FeO-NCのキャリア注入バンドダイヤグラム

• 還元温度 700°C～

700°Cからさらに高温にアニールすると Fig. 4-21 のエリンガムダイアグラムより、FeO の割合が増加し、それに伴い  $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  の反応により Fe-NC の割合も増加する。更に高温の 850°C還元、及び、900°C還元においては、Fig. 3-2 の XPS より、NC の大部分は金属鉄になっていると考えられる。

Fig. 4-25 に Fe-NC のキャリア注入バンドダイアグラムを示す。Fig.4-17 を見ると、 $\Delta V_{\text{FB}}(+)$ は引き続き低下傾向にある。これは、この温度範囲で継続して  $d_{\text{eff}}(e)$ の大きい  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  から  $d_{\text{eff}}(e)$ が小さい FeO、Fe への改質が進行するからと考えられる。一方で  $\Delta V_{\text{FB}}(+)$ は 900°Cまで増加傾向にある。これは  $d_{\text{eff}}(h)$ が正の値 (=0.65eV)をとる Fe-NC の形成により、ホールの注入性、保持容量が向上したためと考えられる。

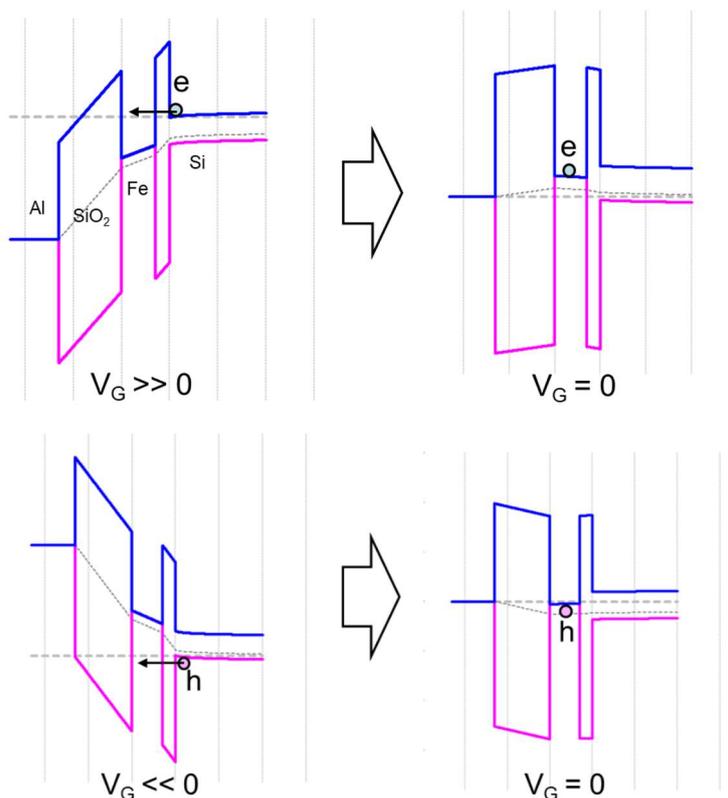


Fig. 4-25 Fe-NC のキャリア注入バンドダイアグラム

高温の 850°C還元、及び、900°C還元においては、酸化鉄がほぼ完全に還元され Fe-NC となっていると考えられるが、この温度領域では印加電圧幅ごとの  $\Delta V_{\text{FB}}$  を示す Fig4-19 の(g)、(h)に示されるように、正電圧側シフト(電子注入)に飽和特性が見られるようになる。これはメタル NC 特有の現象<sup>15,25</sup>とされており、Fe-NC の有効ポテンシャルが電子によって満たされ、それ以上の電子を保持で

きなくなったため(バックトンネリングする)と考えられる。半導体 NC では、電子が NC に保持される以外に、エネルギーギャップに存在する欠陥にもトラップされるため、電圧をかけるほどシフトが大きくなることが多い。一方でメタル NC の場合、フェルミ準位付近に多くの状態密度があるため、メタル NC の高密度キャリアが NC/酸化膜界面のトラップをほとんど埋めてしまい、この飽和特性が発現すると考えられている<sup>15,25</sup>。このようにメタル NC メモリの場合、トラップによるキャリア制御ではないため、より安定した制御や、酸化膜のダメージによる動作寿命低下を防ぐことが可能になると考えられる。一方で Fig4-19(g)、(h)の負電圧側へのシフト(ホール注入)については、シフトが飽和することは無かった。この現象は Au、Pt 等仕事関数の大きいメタル NC でも見られている。ホールは電子と有効質量が異なりトンネル確率が低いことや、バンドベンディングの影響も異なるためと考えられているが<sup>15</sup>。詳細な原因は不明であり、今後理論計算及びシミュレーションを含めた検討が必要である。

本研究で作製した Fe-NC メモリデバイスの性能であるが、還元温度 600 °C の Fe-NC メモリと、Si NC 等の半導体 NC メモリ<sup>26-29</sup>を比較した場合、メモリウィンドウが半導体 NC よりも大きいことが示された。また、還元 Fe-NC は半導体 NC よりも有効ポテンシャルが大きく、半導体 NC を用いた場合問題となる電荷保持特性の問題を克服できる高性能なメモリを作製できることが期待される。

850°C、900°C還元処理によって形成される金属 Fe-NC であるが、メモリウィンドウは 600°C還元 NC よりも小さいが、電荷注入の閾値が他の還元 NC よりも小さく、掃印電圧 $\pm 1\sim 2V$ においてすでにシフトが見られた (Fig. 4-19(g),(h))。これはメタル NC の持つ電界誘起効果によりトンネル酸化膜にかかる電界が強められたためと考えられ<sup>30</sup>、低電圧で書き込み消去操作が可能であることを意味する。

以上より、金属の還元状態を制御することで、仕事関数を調整し、デバイス特性を制御することが可能になる。このように半導体/メタル NC の仕事関数の制御を用いた自由度の高い NC メモリ設計は仕事関数エンジニアリングと呼ばれる<sup>10</sup>。NC の仕事関数を調整することによりゲート酸化膜を介した電荷輸送に影響を与え、高速書き込み/消去と長時間保持を同時に実現することが可能になる。

### 4.7.3 周波数依存性

還元 Fe-NC メモリデバイスにおいて、電圧掃引によるヒステリシスが観測された。次に、このヒステリシスが Si/SiO<sub>2</sub> 界面に存在する浅い界面準位に捕獲されたためではなく、NC に電荷が保持されたことが原因である事を示すため、1MHz から 1kHz まで測定信号の周波数値を変化させ C-V 特性の周波数依存性を評価した。もし電荷が界面準位に捕獲されていた場合、測定周波数の低下に伴い界面準位の時定数が信号周波数に追従できるようになるため、 $\Delta V_{FB}$  (メモリウインドウサイズ) に周波数依存性が現れる。一方 NC に電荷が注入されている場合、電荷の充放電は掃引電圧のみに依存し周波数依存は現れない<sup>26,31</sup>。Fig. 4-26 に(a)No anneal、(b)400°C、(c)600°C、(d)900°Cの掃引電圧±6V における C-V 特性の周波数依存性の測定結果を示す。それぞれの C-V 特性において、周波数変化による  $V_{FB}$  の位置及びメモリウインドウサイズに変化は見られなかった。よって、C-V 特性に見られるヒステリシスは界面準位にトラップされた電荷によるものではないことが示唆される。900°Cで熱処理したサンプルに見られる反転層側の容量値上昇であるがこれは反転層中に集められる Si 基板側の少数キャリアである電子の発生が何らかの原因により信号周波数の影響を受けているためと考えられる。この現象は NC の無い MOS キャパシタ構造においても時折見られる事より、MOS 作製プロセスにおける膜界面へのダメージによるものと考えられるが、この現象によるヒステリシスへの影響は無いことから、NC への電荷注入に対する影響は無いと考えている。

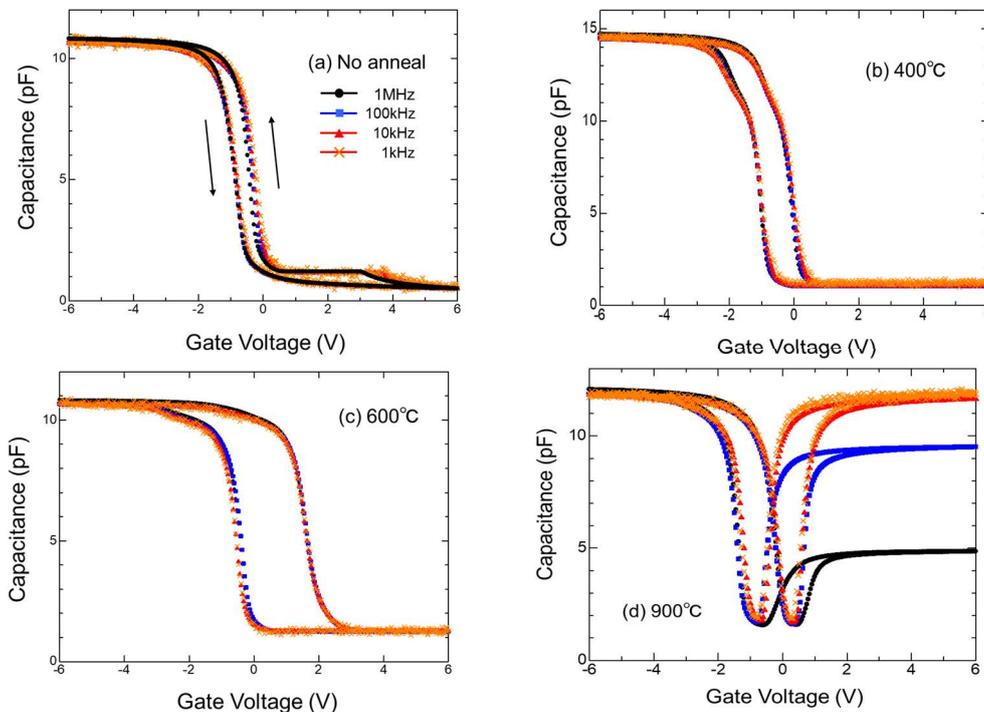


Fig. 4-26 Fe-NC メモリデバイスの C-V 特性における周波数依存性

## 4.8 まとめ

本章ではまず TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD を用いた最適なコントロール酸化膜堆積条件を調べるため、堆積レート及び電気特性評価を行った。堆積条件: 圧力 80Pa、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 3/300sccm、基板温度 300°C、RF パワー150W、堆積レート 20nm/min で CVD-SiO<sub>2</sub> 単層膜を堆積することで、界面準位密度  $9.80 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 、固定電荷密度  $1.72 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  という高品質なコントロール絶縁膜が堆積可能であることが分かった。また、CVD-SiO<sub>2</sub>/Thermal-SiO<sub>2</sub> 積層膜を堆積し MOS キャパシタを作製したところ、ヒステリシスの無い C-V 特性及び高絶縁耐性を示す J-E 特性が得られ、この堆積条件が実際に FGMOS キャパシタを作製する際に有効であることが示された。

次に、これまでの実験結果を応用し、実際に様々な還元 Fe-NC メモリ構造を作製し、NC への電荷の充放電を確認した。結果、全ての還元状態の Fe-NC FGMOS キャパシタにおいて低電圧書き込み操作で大きなメモリウィンドウが観測された。また、酸化鉄の還元状態に依存した電気特性が見られ、600°C還元 NC を用いた試料では他の還元 NC 試料よりも突出して大きなメモリウィンドウを持つ事がわかった。また、900°C還元処理後 Fe-NC ではメタル NC 特有の正電圧書き込み操作における飽和特性が確認された。

以上より、フェリチン酸化鉄コアを SiO<sub>2</sub> 絶縁膜埋め込み後還元処理することで作製した金属鉄 NC を用いることにより、高性能 NC FG メモリであるメタル NC FG メモリを作製することに成功した。現在用いられているメタル NC の主な材料は、酸化耐性の強い Au、Ag、Pt 等貴金属であるが、今回用いた手法は、より一般的で材料として扱いやすい金属酸化物 NC であってもプロセス中で改質し、メタル NC を作製できることを示しており、新しい実用的なメタル NC メモリ作製プロセスを確立したといえる。このことにより、今後使用できる金属材料の幅が拡大されることが期待される。さらに、還元中間体であっても有効ポテンシャルの大きな状態であるなら、良好な電気特性を示すことが確認された。このことは、金属酸化物 NC の還元状態を制御することでメモリノードの仕事関数を任意に設計できることを意味する。これらの結果より、NC FG メモリにおいて

- ・メモリノードとしてより仕事関数の大きな金属を選択する。
- ・金属酸化物 NC の還元状態をコントロールし、よりポテンシャル井戸の深いメモリノードに改質する。

といった、より自由な仕事関数エンジニアリングに基づいたメモリデザインが可能になったと考えられる。また、本デバイスプロセスが従来の微細加工プ

プロセスとは異なるアプローチである、低環境/製造コスト負荷を志向したバイオナノプロセスを用いていることは注目に値する。今回用いたフェリチンタンパク質においては、Fe 以外にも Co、Ni、In、Cr、CdSe、ZnSe、Au<sub>2</sub>S、CdS、PtS 等の Fe よりも大きな仕事関数の金属を含む材料の導入が可能<sup>32,33</sup>であり、フェリチン NC の持つ特性である高密度吸着、形状均一性、選択配置等を利用したより高性能なメタル NC メモリの作製が期待できる。

## 参考文献

1. Okimura, K. & Maeda, N. Dissociation processes in plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub> films using tetraethoxysilane. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **16**, 3157–3163 (1998).
2. E.H.Nicollian and J.R.Brews, 「MOS Physics and Technology」, Willy-Interscience publication, (1982).
3. 直宏前田, 邦雄沖村, 明柴田, 耕三土田 & 栄治佐治. Tetraethoxysilane を用いたプラズマ CVD 法によって堆積した SiO<sub>2</sub> 膜の膜中不純物. *電気学会論文誌 a, 基礎・材料・共通部門誌* **117**, 72–77 (1997).
4. Schulz, M. Interface states at the SiO<sub>2</sub>-Si interface. *Surface Science* **132**, 422–455 (1983).
5. Mizsei, J. Determination of SiO<sub>2</sub>-Si interface trap level density (Dit) by vibrating capacitor method. *Solid-State Electronics* **44**, 1825–1831 (2000).
6. 平司渡部 & 卓治細井. 熱酸化 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面原子構造と界面電気特性の評価. *表面科学* **33**, 639–644 (2012).
7. Sire, C., Blonkowski, S., Gordon, M. J. & Baron, T. Statistics of electrical breakdown field in HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films from millimeter to nanometer length scales. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242905 (2007).

8. Usui, T. *et al.* Approaching the limits of dielectric breakdown for SiO<sub>2</sub> films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Acta Materialia* **61**, 7660–7670 (2013).
9. Tiwari, S. *et al.* A silicon nanocrystals based memory. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1377–1379 (1996).
10. Liu, Z., Lee, C., Narayanan, V., Pei, G. & Kan, E. C. Metal nanocrystal memories. I. Device design and fabrication. *IEEE Trans. Electron Devices* **49**, 1606–1613 (2002).
11. Shi, Y., Saito, K., Ishikuro, H. & Hiramoto, T. Effects of Interface Traps on Charge Retention Characteristics in Silicon-Quantum-Dot-Based Metal-Oxide-Semiconductor Diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 425 (1999).
12. Liu, Z., Kim, M., Narayanan, V. & Kan, E. C. Process and device characteristics of self-assembled metal nano-crystal EEPROM. *Superlattices and Microstructures* **28**, 393–399 (2000).
13. Hikono, T. *et al.* Electron confinement in a metal nanodot monolayer embedded in silicon dioxide produced using ferritin protein. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 023108 (2006).
14. Sze, S. M. & Lee, M.-K. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*.

(Wiley, 2012).

15. Lee, C., Meteer, J., Narayanan, V. & Kan, E. C. Self-assembly of metal nanocrystals on ultrathin oxide for nonvolatile memory applications. *J. Electron. Mater.* **34**, 1–11 (2005).
16. Xu, Y. & Schoonen, M. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* **85**, 543–556 (2000).
17. Michaelson, H. B. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of applied physics* **48**, 4729–4733 (1977).
18. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. (John Wiley & Sons, 2003).
19. Ellingham, H. J. T. *J. Soc. Chem. Ind.* **63**, 125–133 (1944).
20. FD, R. & Jeffes, J. H. E. The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0• Ž to 2400• Ž I-Oxides. *J Iron Steel Inst* **160**, 261–270 (1948).
21. Fact-Web を用いて作成:C.C. W. Bale and E. Bélisle,Fact-Web suite of interactive programs, [www.factsage.com](http://www.factsage.com).
22. Abdullah, B. J. Size effect of band gap in semiconductor nanocrystals and

- nanostructures from density functional theory within HSE06. *Materials Science in Semiconductor Processing* **137**, 106214 (2022).
23. Band-Gap Tunability in Partially Amorphous Silicon Nanoparticles Using Single-Dot Correlative Microscopy | ACS Applied Nano Materials. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.0c02395>.
24. Balocco, C., Song, A. M. & Missous, M. Room-temperature operations of memory devices based on self-assembled InAs quantum dot structures. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5911–5913 (2004).
25. Lee, J. J. & Kwong, D.-L. Metal nanocrystal memory with high- $\kappa$ /tunneling barrier for improved data retention. *IEEE Transactions on Electron Devices* **52**, 507–511 (2005).
26. Huang, S., Banerjee, S., Tung, R. T. & Oda, S. Electron trapping, storing, and emission in nanocrystalline Si dots by capacitance–voltage and conductance–voltage measurements. *Journal of applied physics* **93**, 576–581 (2003).
27. Huang, S. & Oda, S. Charge storage in nitrided nanocrystalline silicon dots. *Applied Physics Letters* **87**, 173107 (2005).
28. Kanoun, M., Souifi, A., Baron, T. & Mazen, F. Electrical study of Ge-

- nanocrystal-based metal-oxide-semiconductor structures for p-type nonvolatile memory applications. *Applied physics letters* **84**, 5079–5081 (2004).
29. Kouvatsos, D. N., Ioannou-Sougleridis, V. & Nassiopoulou, A. G. Charging effects in silicon nanocrystals within SiO<sub>2</sub> layers, fabricated by chemical vapor deposition, oxidation, and annealing. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 397–399 (2003).
30. Chung-ho Lee *et al.* Asymmetric electric field enhancement in nanocrystal memories. *IEEE Electron Device Lett.* **26**, 879–881 (2005).
31. Heng, C. L. & Finstad, T. G. Electrical characteristics of a metal–insulator–semiconductor memory structure containing Ge nanocrystals. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **26**, 386–390 (2005).
32. Yamashita, I., Iwahori, K. & Kumagai, S. Ferritin in the field of nanodevices. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* **1800**, 846–857 (2010).
33. 健治岩堀. バイオミネラリゼーションを利用した化合物半導体材料の合成と利用. *化学と生物* **55**, 166–173 (2017).

## 第5章 総論

本研究はフェリチンタンパク質を用い、バイオナノプロセスに基づいた NC フローティングゲートメモリーの作製を目的とし、酸化防止膜中にフェリチンコアを埋め込み還元処理を行う方法を提案し、実際にその方法を用いて作製した Fe-NC メモリデバイスの電荷充放電特性の確認を行った。

第2章では Fe 内包フェリチンの標準的な調整法と Fe フェリチンの SiO<sub>2</sub> 基板上への直接吸着についての検討を行った。TEM 観察より、Fe が内部に full-load したフェリチンが得られたことを確認した。また SEM 観察により、4mg/ml の Fe フェリチン溶液を用い、リンス操作を入れず SiO<sub>2</sub> 基板上へ直接吸着させることで、 $7.7 \times 10^{11}$  dot/cm<sup>2</sup> の高密度な吸着が可能であることを示した。また、還元処理後の再酸化を防ぐため、フェリチンコアを a-Si 薄膜中に埋め込み、異種金属間の酸化物生成標準エネルギー差を利用することでコアを還元する手法を提案した。XPS による元素分析を行った結果、ランプ炉を用いた窒素雰囲気中 800°C、5min の RTA 処理により、6nm の a-Si 超薄膜中に埋め込まれたコアが金属 Fe へと完全に還元されることを示した。還元コアの断面 TEM 解析の結果、球状の金属鉄 NC が観測され、熱処理によるコアの崩壊・凝集が酸化防止薄膜の堆積によって防がれていることが示された。

第3章では、第2章とは異なるアプローチとして SiO<sub>2</sub> を再酸化防止膜として使用し、フェリチン酸化鉄コアを SiO<sub>2</sub> に埋め込んだ状態で還元する手法を提案した。Si 基板上に配列した酸化鉄コア上に SiO<sub>2</sub> を堆積し、還元性ガスである水素雰囲気下で熱処理を行った結果、800°Cまで温度を上げることでコアをほぼ完全に還元することが可能である事が示された。断面 TEM 解析により、800°C 熱処理後においても Fe コアの形状が保持されていることが確認された。また、VSM 測定を行うことにより還元過程で形成する Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe 等の強磁性体を示す磁気ヒステリシス特性が確認された。

第4章では実際のデバイスプロセスにおいて必要となる高品質なコントロール酸化膜を得るため、TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD を用いた SiO<sub>2</sub> 堆積条件の最適化を検討した。CVD-SiO<sub>2</sub>/Si 単層膜構造の電気特性評価の結果、堆積条件: 圧力 80Pa、TEOS/O<sub>2</sub> 流量比 3/300sccm、基板温度 300°C、RF パワー150W で、界面準位密度  $9.80 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup>、固定電荷密度  $1.72 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup> という高品質なコントロール絶縁膜が堆積できることを明らかにした。またこの堆積条件を用い、CVD-SiO<sub>2</sub>/Thermal-SiO<sub>2</sub>/Si 積層膜構造の MOS キャパシタを作製したところ、ヒステリシスの無い C-V 特性及び高絶縁破壊耐圧を示す J-E 特性が得られ、この堆積条件が実際に FGMOS キャパシタを作製する際に有効であることを示した。

次に、これまでの実験結果から得られた知見をもとに、Fe-NC メモリ構造を作製し、NC への電荷の充放電を確認した。結果、全ての Fe-NC メモリデバイスにおいてメモリウィンドウが確認され、NC への電荷の充放電が示された。また、酸化鉄の還元状態に依存した電気特性変化が見られ、600°C還元 NC を用いた試料では他の還元 NC よりも突出して大きなメモリウィンドウが観測された。また 850°C、900°C還元 Fe NC ではメタル NC メモリ特有の正電圧印加時に見られる飽和特性が現れた。

これらの結果は金属酸化物の酸化状態をコントロールすることでメモリノードの仕事関数を制御できることを示しており、還元処理を積極的に活用した新しいアプローチのメモリ設計が可能であることを示唆している。また、バイオナノプロセスの適用により、より低コストで安定した品質の NC を形成し、デバイスとして用いることができることを意味している。今後様々な金属酸化物 NP に対し、本研究を積極的に適用したメタル NC メモリデバイスへの応用可能性が期待される。

今後の課題として、

- ① 還元 NC のリテンションタイムの確認。
  - ② トランジスタ構造の作製と動作確認。
  - ③ 仕事関数設計に基づいたメタル NC の選択、及び還元処理を行い、より高効率なデバイス作製を行う。
- などの検討が求められる。

## 本研究に関する学会発表

### <国際会議>

“In-process reduction of biomineralized iron oxide nanoparticles”

*2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*

Takashi Matsumura, Takio Hikono, Atsushi Miura, Yukiharu Uraoka,  
Takashi Fuyuki, Ichiro Yamashita

### <国内会議>

“フェリチンタンパク質酸化物コアの非晶質 Si 薄膜中熱処理による還元”

第 52 回応用物理学関係連合講演会(2005 年春)、埼玉大学

松村貴志、彦野太樹夫、三浦篤志、浦岡行治、冬木隆、吉井重雄、山下一郎

“フェリチンタンパク質酸化物コアの非晶質 Si 薄膜中熱処理による還元 (II)”

第 66 回応用物理学学会学術講演会(2005 年秋)、徳島大学

松村貴志、彦野太樹夫、三浦篤志、浦岡行治、冬木隆、吉井重雄、山下一郎

“フェリチンタンパクコアをフローティングゲートとした MOS デバイスの電気特性”

第 53 回応用物理学関係連合講演会(2006 年春)、武蔵工業大学世田谷キャンパス

松村貴志、彦野太樹夫、三浦篤志、浦岡行治、冬木隆、吉井重雄、山下一郎

## 本研究に関する学術論文

### < 主要論文 >

T. Matsumura, A. Miura, T. Hikono, and Y. Uraoka,

"Forming Fe nanocrystals by reduction of ferritin nanocores for metal nanocrystal memory."

*AIP Advances* **12.5** (2022): 055029.

### < 関連論文 >

T. Hikono, T. Matsumura, A. Miura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Takeguchi, S. Yoshii, and I. Yamashita

"Electron Confinement in a Metal Nanodot Monolayer Embedded in Silicon Dioxide Produced Using Ferritin Protein"

*Appl. Phys. Lett.* **88**, 023108, (2006).

A. Miura, T. Hikono, T. Matsumura, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Yoshii and I. Yamashita<sup>1</sup>

"Floating Nanodot Gate Memory Devices Based on Biomineralized Inorganic Nanodot Array as a Storage Node"

*Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, n1, L1-L3, (2006)

## 謝辞

本研究は多くの方々のご助言、ご協力のもとで行われました。文末ではありますがここで皆様に感謝の辞を述べさせていただきます。

指導教官である情報機能素子科学研究室、浦岡行治教授には、本研究を進めるにあたり終始一貫してご指導をいただきました。厚く御礼申し上げます。

副指導教官である物性情報物理学研究室の松下智裕教授、情報機能素子科学研究室の上沼睦典准教授、生体プロセス工学研究室の Yalikun Yaxiaer 准教授には多くの有益なご指導、ご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

三浦篤志博士、彦野太樹夫博士には研究のほぼ全てにわたり直接ご指導をいただきました。心より感謝いたします。

最後に本研究を進めるにあたって様々な面でお世話になりました研究室の皆様、御氏名をあげることを略させていただきます方々に深く御礼申し上げます。

## 付録 A ミラートロンスパッタ

加速された原子やイオンが固体表面に衝突したとき、固体を構成する原子がその空間に放出される現象をスパッタという。スパッタされた原子を基板上に堆積して薄膜形成を行う装置がスパッタ装置である。真空の放電によりプラズマを発生させることで気体をイオン化することができる。放電によって加速されたイオンがターゲット材料に衝突するとき、表面近傍で電界放射された電子により中和され中性となるが、運動量はそのまま保存した状態でターゲットに突入する。ターゲットの表面近傍では構成する原子や分子と衝突し、徐々にエネルギーを失い停止する。ターゲットはこの異粒子の突入により結晶が損傷を受けるとともに、結晶格子を構成する原子が相互に衝突を繰り返し、表面の原子や分子が外部に放出される。放出された原子や分子は近くに設置した基板上に付着し、薄膜を形成することができる<sup>1</sup>。

スパッタ装置には多数の方式があり、電極の構造と膜の作製方法で大きく分けられる。今日では、ターゲットが平板の高速低温スパッタ方式であるマグネトロンスパッタが主流として用いられている。この方式はプラズマによってターゲット表面から叩き出された二次電子を、ターゲット表面に印加した磁界によってローレンツ力で捉え、サイクロイドまたはトロコイド運動させることにより Ar ガスとのイオン化衝突の頻度を増大させ、ターゲット近傍に高密度プラズマを生成させることで、成膜速度の高速化を可能にしている。

一方、ミラートロンスパッタはターゲット電圧及び電流密度の観点から見るとマグネトロンスパッタとほぼ同様の領域で動作する。しかし、ミラートロンスパッタはプラズマが生成されるスパッタ室、及び基板と反応性ガスが導入される成膜室に分離している(Fig. A-1)。スパッタ室ではターゲットが対向に配置してあり、近傍から Ar ガスを導入する。磁力線は相対するターゲット間を横断する。電子は荷電粒子雲の静電斥力によりターゲット間を往復する。また電子が磁場を横断する方向に移動した場合、磁気ミラー効果によりプラズマ内に閉じ込められ、プラズマも磁場により対向ターゲット間に閉じ込められる。高密度プラズマにより発生した Ar イオンは電界により加速され、ターゲットから原子状の粒子を叩き出す。原子状の粒子は電氣的に中性であるため、磁束に拘束されずプラズマからはじき出され基板へ到達し膜を形成する。

高成膜レートであるマグネトロンスパッタ装置は急速に普及したが、基板が高密度のプラズマにさらされるため基板電位が常にマイナス数 10 V となり Ar イオンの再スパッタや 2 次電子の衝突から、膜圧・膜質が不均一になりやすく基板温度の上昇に伴う基板の損傷が起り易い。しかしながらミラートロンス

パッタでは、基板はプラズマの外に配置してあり、プラズマダメージフリーなため基板の温度上昇を従来より低温（ $< 100^{\circ}\text{C}$ ）に抑えられ、熱に弱いプラスチックや樹脂基板にも成膜可能である。

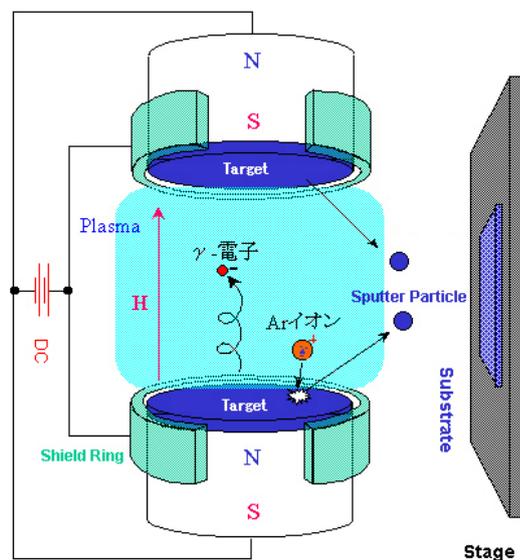


Fig. A-1 ミラートロンスパッタ

## 参考文献

- i 麻蒔立男、「薄膜作成の基礎 第3版」、日刊工業新聞社、1996

## 付録 B TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD

CVD法による SiO<sub>2</sub> 膜は通常 Si の水素化合物又はハロゲン化物を O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O と酸化反応させ形成する。LSI 工程において配線に用いる層間絶縁膜では、形成温度が 450°C 以下であるために、CVD原料としては SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> を用いるのが一般的である。しかしながら、配線が微細化するに従いこの CVD原料では配線間の埋め込み性が十分ではなくなってきた。このため、ステップカバレッジ良く成膜でき、低温堆積可能な CVD原料として、有機液体ソースである Tetraethoxysilane (Fig. B-1) と O<sub>2</sub> を用いたプラズマ CVD法が広く用いられるようになった。

装置構成を Fig. B-2 に示す。TEOS を装置内にバブリング輸送し、酸素を導入後プラズマを生成することで TEOS ガスを分解し、基板上に SiO<sub>2</sub> を堆積する。TEOS を用いたプラズマ CVD 法は 400°C 以下での低温堆積が可能である反面、堆積条件によっては膜中に OH 基を含む不純物が残留しやすい等の欠点がある<sup>iii</sup>。この原因は TEOS を用いたプラズマ CVD 法がプラズマ中での高分子の複雑な分解を介して行われることにある<sup>iii</sup>。しかし、TEOS の分解及び膜堆積に至るまでのメカニズムには未知の部分が多く、不純物の残留に関してもいまだ定説が得られていないのが現状である。そのため、使用する装置において低温でより不純物の少ない SiO<sub>2</sub> 膜を得るためには、膜中不純物と基板温度、RF パワー等の基本的な成膜パラメータとの相関を明らかにしておく必要がある。

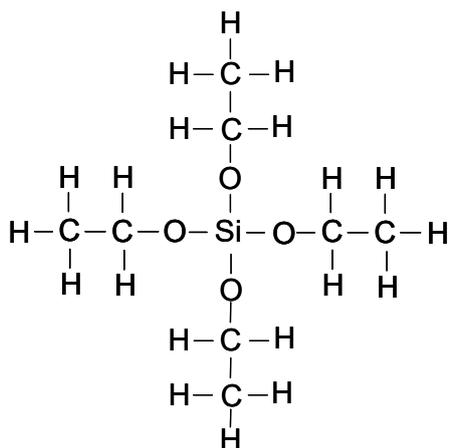


Fig. B-1 Tetraethoxysilane(TEOS)の化学構造式

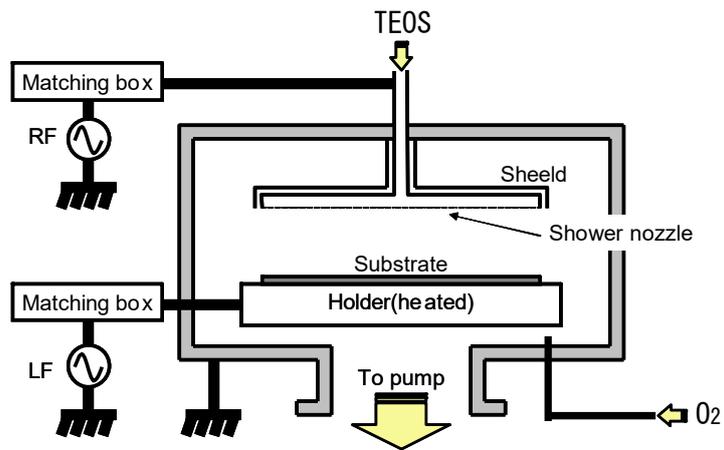


Fig. B-2 TEOS/O<sub>2</sub>-PECVD ☒

## 参考文献

- <sup>i</sup> S.C.Li and S.P.Muraka, J.Appl.Phys. 72, 9, (1992)4214
- <sup>ii</sup> M.Murayama, A.Kawashima, and J.Sato, Jpn.J.Appl.Phys. 32, (1993)6122
- <sup>iii</sup> T.Satake, T.Sorita, H.Fujioka, H.Adachi, and H.Nakajima, Jpn.J.Appl.Phys. 34, (1994)3339

## 付録 C 振動試料式磁化測定装置

振動試料式磁化測定装置(VSM:Vibrating Sample Magnetometer)の概略図を Fig. C-1 に示す。電磁石間に試料を図のように配置し、電磁石の磁界により磁化された試料を一定振動数により上下振動させ、磁化した試料から生じる磁界によってセンサーコイル内部に振動磁束が生じる。それにより誘起された起電力をロックインアンプにより検出することで試料の磁化を知ることができる<sup>i)</sup>。

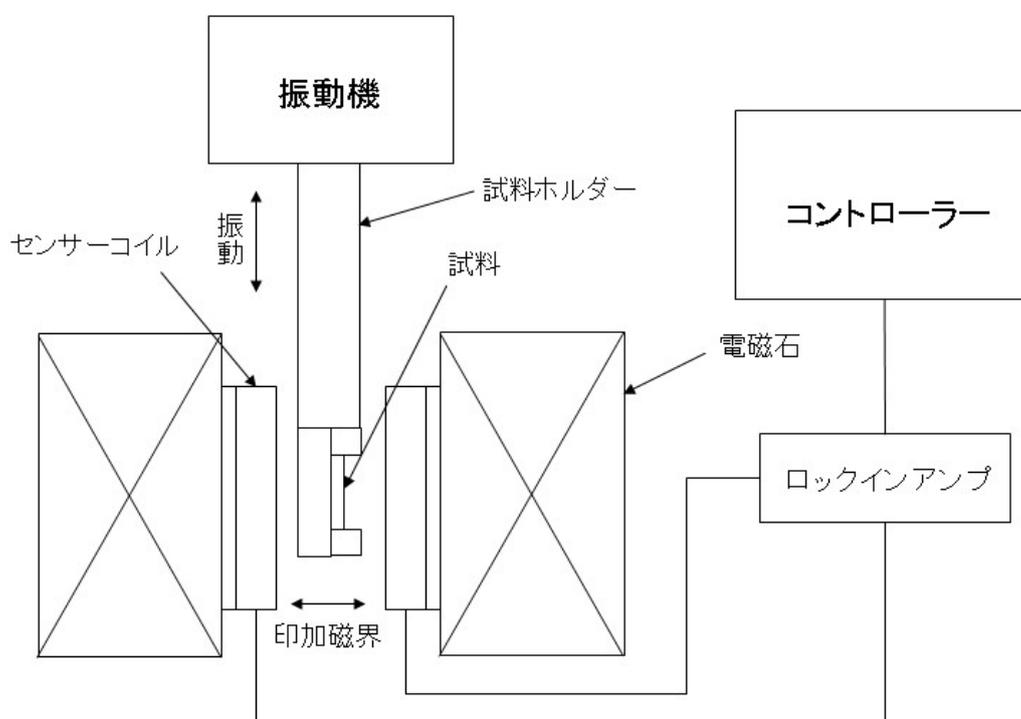


Fig. C-1 VSM の概略図

## 参考文献

<sup>i)</sup> 権藤靖夫、末澤慶孝 著、「実験物理学講座 薄膜」、共立出版 (1992)

## 付録 D RCA 洗浄

基 RCA 洗浄<sup>i</sup>は、1970 年に RCA(Radio Corporation of America)社の Kern と Puotinen らにより発表された半導体の標準的な洗浄方法であり、有機汚染物、パーティクル、金属不純物の除去を目的として行われる。以下に本研究で行った洗浄の手順を示す。

- ① Si 基板を 70～80℃に加熱した濃硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)に 15min 浸し、表面に吸着している有機物を除去する。
- ② ①に硫酸と同量の過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を混合し(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 1)、70～80℃に加熱した状態で 15min 基板を浸し、吸着有機物を完全に除去する。同時に化学処理による酸化膜が形成される。
- ③ 脱イオン水による流水洗浄を行い、基板を冷却し、硫酸・過酸化水素水混合液を除去する。(ここまでを SPM 洗浄という。)
- ④ 5%フッ酸に 3min 浸し、化学的に形成された酸化膜を除去する。
- ⑤ 70～80℃に加熱した SC1 洗浄液(H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>4</sub>OH=5:1:0.1)に 3 分間浸し、吸着汚染粒子を除去する。
- ⑥ 脱イオン水による流水洗浄を行い、基板を冷却し SC1 洗浄液を除去する。
- ⑦ 5%フッ酸に 3min 浸し、化学的に形成された酸化膜を除去する。
- ⑧ 70～80℃に加熱した SC2 洗浄液(H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl=5:1:1)に 3min 浸し、吸着金属不純物を除去する。
- ⑨ 脱イオン水による流水洗浄を行い、基板を冷却し、SC2 洗浄液を除去する。
- ⑩ 5%フッ酸に 1min 浸し、化学的酸化膜を除去する。
- ⑪ 窒素ブローを行い基板を乾燥させる。

## 参考文献

---

<sup>i</sup> W.Kern and D.A.Poutinen, RCA Review, 31, (1970)187