

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04618

研究課題名(和文)真空熱分解法によるシリコンナノ構造形成と反応制御

研究課題名(英文)Formation and reaction control of silicon nanostructures by vacuum thermal decomposition

研究代表者

遠田 義晴 (ENTA, YOSHIHARU)

弘前大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20232986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：今日の半導体集積回路に広く使われているシリコン酸化膜絶縁体に関し、熱的安定性の向上と新奇ナノ構造形成を目的とし、真空加熱時のシリコン酸化膜の原子レベルでの反応機構を分析した。その結果、真空加熱時に生ずるシリコン酸化膜の貫通穴は、表面に微量のシリコン粒子が付着すると生じやすいこと、有機ガスの導入により貫通穴の内部にナノリング構造を形成できること、基板の面方位を変えることにより貫通穴の形状を変えることができることなどを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Silicon oxides, which are widely used as gate insulators of metal oxide semiconductor field-effect transistors in integrated circuits, have been investigated from the viewpoint of thermal stability, surface reaction, and new nano-structure formation by heating in vacuum. The obtained results are as follows. (1) During heating in vacuum, voids in the oxide layer are frequently formed at sites of adhesion of silicon particles. (2) By exposing organic compounds gas to the surface during cooling, nano-ring structures are obviously formed inside the voids. (3) The shape of the voids are controlled by surface orientation of the silicon substrate.

研究分野：半導体表面物性

キーワード：シリコン酸化膜 熱脱離 ボイド ナノ構造 電子線照射 還元反応 電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

今日の情報化社会を支える MOS-FET 集積回路の高微細化・高性能化技術において、シリコン/シリコン酸化膜系が最も主要な材料である。その中で、シリコンゲート酸化膜の薄膜化と絶縁信頼性の向上が極めて重要な課題の一つである。形成されたゲート酸化膜はデバイスプロセス中に様々な加熱工程を経るが、無酸素雰囲気中で酸化膜を 800 以上で加熱すると、酸化膜は基板から分解・脱離する。その化学反応式は $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$ と考えられている。また酸化膜は表面から均一に脱離するのではなく、最初ピンホール状のボイドと呼ばれる基板まで達する貫通穴が生成され、これが表面横方向に成長することにより脱離が進行する、不均一構造をとることが知られている。また本報告者の研究により、ボイド形成後に酸化膜を除去し表面を観察すると、ボイド外周部の酸化膜側壁に Si 層が形成されていることがわかった。このことから酸化膜分解時に必要な Si の供給はボイド側壁部でも起こり、上記反応式は酸化膜/Si 基板界面のみならず、ボイド側壁部分でも生じていることが明らかになった。また最初のボイドは加熱途中ではなく、加熱開始直後に発生する結果も得ている。

上で述べたように酸化膜がボイド状に分解し、その反応はボイド外周部全体で生ずることが明らかとなった。しかし最初のボイドがなぜ生ずるか、またどのサイトに初期ボイドが発生するかに関しては未解明である。この初期ボイド発生機構を解明することが、デバイスの信頼性や安定性向上の観点から極めて重要である。さらに本報告者は、ボイド形成機構に関わる以下の興味深い結果を見出した。

Si(100)基板上のドライ酸化膜を加熱しボイドを形成すると、ボイドの輪郭はほぼ正方形となることがわかった。正方形の辺は [110]方向である。一方、Si(111)基板上ドライ酸化膜に形成したボイドは、六角形状の輪郭をとる。酸化膜厚は 10nm~20nm であり、アモルファスである酸化膜に形成されたボイドの輪郭形状が基板面方位に依存することは、ボイド形成が界面構造に強く影響を受けていることを示唆する。しかしその具体的な形成機構は不明である。

ボイド内部のシリコンが露出した基板表面部分を詳細に観察すると、表面は平坦ではなくほぼ等間隔に並んだ同心リング状のナノスケールの微細シリコン構造が形成されることがわかった。加熱手順として、1 時間加熱後一旦室温に戻し、これを 7 回繰り返す(すなわち加熱時間の合計は 7 時間)と、リングの数は加熱サイクル数に対応する。このリング構造の形成機構は未解明であるが、ボイド成長機構と密接に関係していると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、上で述べた課題点を究明し、ボイド形成機構の全容を解明することである。さらに、上で述べたボイド内部のシリコンナノ構造を利用し、半導体デバイスとして発展可能なシリコンナノ構造形成・制御の技術開発を探ることである。制御されたナノ構造は、半導体量子効果デバイスや量子井戸光デバイスとして工学的応用面で注目されており、本報告者により見出された真空加熱によるシリコン微細構造の発現を発展させることにより、これらデバイスのための新しいナノ構造形成技術法として本研究成果が利用可能であると期待できる。具体的に明らかにする内容を以下にまとめる。

(1) ボイド形成機構に関して

最初のピンホール状のボイド発生の起点は何か。界面での構造欠陥、界面でのステップ構造、酸化膜中の構造欠陥、表面に付着した異物、Si 基板中の欠陥(基板製造方法依存性)など、様々な要因が考えられる。

ボイドの輪郭形状が基板面方位にどのような反応機構によって反映されるのか。ボイド成長の原子レベルでの反応機構を究明する。

(2) シリコンナノ構造形成に関して

シリコンリング構造がどのような発現機構で形成されるのか。

酸化膜熱分解によるシリコンナノ構造の形状やサイズなどの制御は可能か。

3. 研究の方法

(1) ボイド発現位置の究明

初期発生のきっかけは表面に付着した炭素等の不純物ではないかと考えた。そこで故意に表面に異種原子を吸着させ、不純物の表面位置と加熱後に形成するボイド位置との関連性を、走査型電子顕微鏡(SEM)及び走査型オージェ電子顕微鏡(SAM)により分析した。その中で、次の研究成果で述べるように、表面付着原子として Si が非常に影響することがわかったが、その付着方法として電子線照射による還元手法を用いた。SEM および原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、電子線照射による還元効果も調べた。

(2) ボイド形状の基板面方位依存性

Si(100)、Si(110)、Si(111)各基板上のシリコン酸化膜を用いて、ボイドを形成させた時のボイド形状を SEM により調べ、ボイド内部の Si 拡散異方性に基づくモンテカルロシミュレーション結果と比較・検討した。

(3) シリコンリング構造形成の要因

リング構造の形成要件を、加熱条件、加熱手順、加熱雰囲気等の観点から詳細に調べた。加熱雰囲気の影響を調べるため、様々なガスを導入してボイドを形成し、SEM・AFM 観察した。

4. 研究成果

(1) 電子線照射による SiO_2 膜の還元効果

シリコン酸化膜(SiO_2)に高密度の電子線を照射すると、比較的低温で SiO_2 が熱脱離することが知られているが、詳しい反応機構は未解明であった。本研究では、電子線照射による SiO_2 膜の深さ方向の影響を調べた。電線照射後の SEM 像は、照射された場所が暗点として観測される。アルゴンイオンスパッタにより表面をエッチングして深さ方向に調べていくと、暗点は徐々に弱くなるが SiO_2/Si 界面付近で再び明瞭になった。電線照射した試料をフッ酸処理により SiO_2 膜を除去し、SEM 像を観察すると、暗点だった場所は明点となった(図1)。以上の結果から、電子線照射による SEM 像の暗点は、 SiO_2 が還元され Si が形成されたものであり、さらに還元反応は SiO_2/Si 界面まで達していることがわかった。

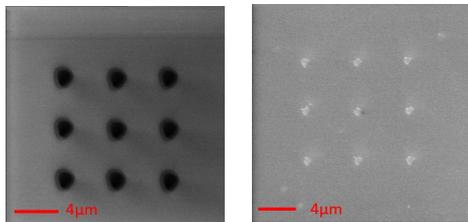


図1 20nm 厚 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 試料を電子線照射(左)とフッ酸処理(右)した SEM 像。

(2) 還元 Si ドットを起点としたボイド形成

ボイドが形成される起点を様々な観点から調べた結果、電子線を照射した領域にボイドが出来易いことがわかった。そこで、系統的な条件で電子線照射を行った後、試料を真空加熱しボイドを形成した。その結果、電子線照射された領域は、通常ボイドを形成する加熱温度より 100 以上低温でもボイドが形成されることがわかった。図2は 10keV、50nm 径の電子線を 1 箇所あたり 15~220 μC で 9 箇所照射後、875 で 2 時間真空加熱した後の SEM 像である。45 μC 以上の電子線照射箇所、ボイドが形成されている。

このようなボイド形成に与える電子線照射効果の原因は、上記(1)の結果を考えると明白である。すなわち、電子線照射により SiO_2 が還元され Si が形成され、これにより

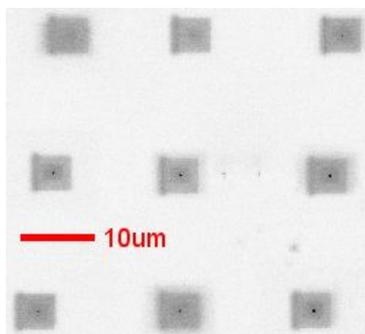


図2 20nm 厚 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 試料に 10keV 電子線を 9 箇所照射後、875 で真空加熱後の SEM 像。

$\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$ による SiO_2 熱脱離に必要な Si が容易に供給されるのである。

(3) 基板面方位に依存したボイド形状

図3は、3種の面方位基板を用いた時のボイド SEM 像である。(100)、(110)、(111)基板上的ボイド形状は、それぞれ正方形、変形六角形、正六角形であることがわかる。この形状は基板面方位の原子配列の対象性と合致しており、ボイド形状は表面 Si マイグレーションの異方性を考慮したモンテカルロシミュレーションにより、再現することができた。基板面方位により、ボイド形状を制御できることが明らかになった。

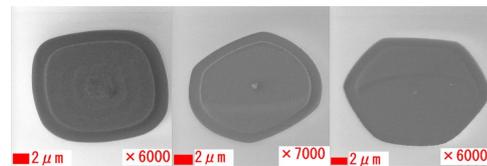


図3 20nm 厚 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, $\text{Si}(110)$, $\text{Si}(111)$ 各基板上的ボイド SEM 像。

(4) 有機ガス導入によるリング構造形成

ボイド内部にリング構造が生ずる原因を様々な観点から調べた結果、有機ガスを微量暴露するとリング構造が明瞭に形成されることがわかった。図4は 1000 で 30 分の真空加熱を 11 回繰り返して形成したボイドの SEM 像である。ボイド内に加熱停止する度にリング構造が形成されるが、特に矢印で示したリング構造が明瞭に観察される。ここでは加熱停止中に 3.6L のプロパノール($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)を導入している。プロパノール以外にも数種の有機ガスで調べたところ、同様の効果があることがわかった。したがって、リング構造が生ずる原因は、加熱停止中にボイド内部に炭素が吸着したためと考えられる。なぜ炭素が吸着するとリング構造が生ずるかについては推測の域を出ないが、ボイド成長に必要な表面 Si のボイド境界への拡散が抑制されるためと考える。

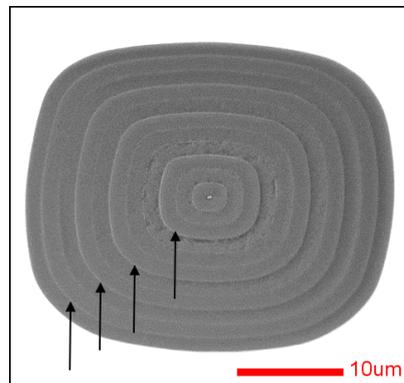


図4 20nm 厚 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 試料に 1000 で 30 分の真空加熱を 11 回繰り返して形成したボイドの SEM 像。矢印で示したタイミングで 3.6L のプロパノールを暴露している。

(5) ボイド成長の活性化エネルギー

リング構造の間隔により、ボイド成長時の活性化エネルギー(E_A)を正確に測定した。 E_A を求めるためには、温度を変えて成長速度を何度も測定する必要があり、試料や加熱条件の違いにより実験誤差が大きくなる。一方本研究のリング構造を用いた方法では、同一試料で一度に測定が可能であり、精度の高い導出が可能である。図5は、一例として20nm厚 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 試料の場合の加熱温度を変えた時のボイドの成長速度の変化を観察した結果である。中心から外側に行くにつれて加熱温度を上げている。いくつかの SiO_2 膜厚に対し同様の実験を行い、アレニウスプロットとそこから得られた E_A と頻度因子(FF)を図6に示す。 E_A は膜厚に依らずほぼ一定であり、またFFは膜厚の2乗に反比例することがわかった。これら結果は、ボイド成長の厳密な反応機構を解明する上で重要な知見となる。

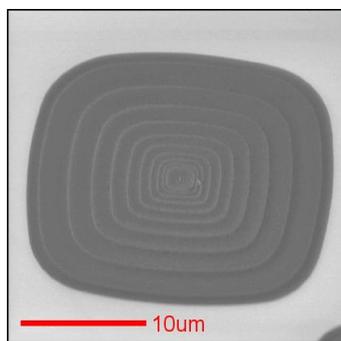
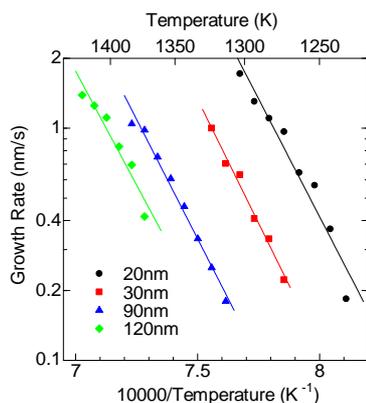


図5 20nm厚 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 試料を真空加熱温度950から1030まで変えて形成したボイドのSEM像。



t [nm]	20	30	90	120
E_A [eV]	4.03	4.23	4.08	3.89
FF [m/s]	1.31×10^7	1.32×10^7	8.87×10^5	9.58×10^4

図6 ボイド成長速度のアレニウスプロット(上)と得られた活性化エネルギー(E_A)と頻度因子(FF)の SiO_2 膜厚(t)依存性(下)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計12件)

Yoshiharu Enta, Makoto Wada, Mariko Arita, Takahiro Takami, Effects of Temperature and Pressure in Oxynitridation Kinetics on Si(100) with N_2O Gas, Materials Science in Semiconductor Processing, 査読有, 70, 2017, 63-67.

DOI: 10.1016/j.mssp.2016.10.025

Hideki Nakazawa, Kohei Magara, Takahiro Takami, Haruka Ogasawara, Yoshiharu Enta, Yushi Suzuki, Effects of source gases on the properties of silicon/nitrogen-incorporated diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films, 査読有, 636, 2017, 177-182.

DOI: 10.1016/j.tsf.2017.05.046

S. Narita, K. Meguro, T. Takami, Y. Enta, H. Nakazawa, Formation of graphene/SiC/AlN multilayers synthesized by pulsed laser deposition on Si(110) substrates, Journal of Crystal Growth, 査読有, 460, 2017, 27-36.

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.068

Yoshiharu Enta, Shodai Osanai, Takahito Ogasawara, Activation Energy of Thermal Desorption of Silicon Oxide Layers on Silicon Substrates, Surface Science, 査読有 656, 2017, 96-100.

DOI: 10.1016/j.susc.2016.10.007

Hideki Nakazawa, Saori Okuno, Kohei Magara, Kazuki Nakamura, Soushi Miura, Yoshiharu Enta, Tribological properties and thermal stability of hydrogenated, silicon/nitrogen-coincorporated

diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 55, 2016, 125501.

DOI: 10.7567/JJAP.55.125501

Masato Tsuchiya, Kazuki Murakami, Kohei Magara, Kazuki Nakamura, Haruka Ohashi, Kengo Tokuda, Takahiro Takami, Haruka Ogasawara, Yoshiharu Enta, Yushi Suzuki, Satoshi Ando, Hideki Nakazawa, Structural and electrical properties and current-voltage characteristics of nitrogen-doped diamond-like carbon films on Si substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 55, 2016, 065502.

DOI: 10.7567/JJAP.55.065502

Yoshiharu Enta, Shodai Osanai, Taichi Yoshida, Ring structures formed inside

voids in SiO₂ layer on Si(100) during thermal decomposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 55, 2016, 028004.

DOI: 10.7567/JJAP.55.028004

Yoshiharu Enta, Osamu Morimoto, Hiroo Kato, Yasuo Sakisaka, Angle-Resolved and Resonant Photoemission Study of the Valence Bands of -La(0001) on W(110), World Journal of Condensed Matter Physics, 査読有, 6, 2016, 17-26.

DOI: 10.4236/wjcmp.2016.61003.

Y. Enta, Interfacial Structure of Oxynitride Layer on Si(100) with Plasma-Excited N₂O, International Journal of Applied and Natural Sciences, 査読有, 5-1, 2016, 63-68.

http://www.iaset.us/view_archives.php

Y. Enta, M. Arita, and M. Wada, Dry-Oxidation Rate of Si(100) Surface up to 2 nm-Oxide Thickness, Journal of Applied and Natural Sciences, 査読有, 4-6, 2015, 51-56.

http://www.iaset.us/view_archives.php

高見貴弘、和田誠、遠田義晴、シリコン酸窒化膜の内殻準位異常シフトに対する表面吸着種の影響、電子情報通信学会技術研究報告書、査読無、vol.115、No.179、2015、pp.77-74、

<https://www.ieice.org/ken/paper/201508110bCi/>

土屋政人、村上和輝、佐藤達人、高見貴弘、遠田義晴、中澤日出樹、高周波プラズマ化学気相成長法による窒素添加 DLC 薄膜の膜特性への基板バイアスの影響、電子情報通信学会技術研究報告書、査読無、vol.115、No.179、2015、pp.7-10、

<https://www.ieice.org/ken/paper/20150810LbC7/>

[学会発表](計25件)

遠田義晴、室温電子線照射による SiO₂ 膜 / Si 基板界面での Si 微細構造形成、第 6 5 回応用物理学会春季学術講演会、2018

遠田義晴、電子線照射による SiO₂/Si 界面反応、半導体薄膜高額の過去・現在・未来 - ICT 社会の将来を見据えて -、2018

中村和樹、希釈ガスに水素ガスを用いたプラズマ化学気相成長法による Si/N 共添加 DLC 薄膜の作製と評価、応用物理学会第 7 2 回東北支部学術講演会、2017

Yoshiharu Enta, Electron Beam Irradiation Effects on SiO₂ Layer on Silicon Substrate at Room Temperature, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017

Yoshiharu Enta, Effects of Organic-Compounds Doses on Silicon

Fine Structures Formed in Voids on Silicon Dioxide Layers by Annealing in Vacuum, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017

Kazuki Nakamura, Effects of nitrogen doping on the chemical bonding states and properties of silicon-doped diamond-like carbon films, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017

遠田義晴、シリコン基板上シリコン酸化膜の電子線照射による還元反応、第 7 8 回応用物理学会秋季学術講演会、2017

荒畑宏樹、水素原子を用いた 3C-SiC/Si 基板上へのグラフェンの低温形成、第 7 8 回応用物理学会秋季学術講演会、2017

滝田健介、真空蒸着法による Bi 媒介 Ge ナノドットの形成過程評価、平成 29 年度電気関係学会東北支部連合大会、2017

滝田健介、真空蒸着と低温アニールによる Bi 媒介 Ge ナノドット形成 - 1、第 6 4 回応用物理学会春季学術講演会、2017

対馬和都、真空蒸着と低温アニールによる Bi 媒介 Ge ナノドット形成 - 2、第 6 4 回応用物理学会春季学術講演会、2017

中村和樹、希釈ガスとして H₂ を用いたプラズマ CVD 法による DLC 膜特性への Si および N 添加効果、応用物理学会第 7 1 回東北支部学術講演会、2016

中村和樹、希釈ガスに水素ガスを用いたプラズマ化学気相成長法による Si/N 共添加ダイヤモンドライクカーボンの膜特性、2016 年真空・表面科学合同講演会第 36 回表面科学学術講演会 第 57 回真空に関する連合講演会、2016

中村和樹、希釈ガスに水素ガスを用いたプラズマ CVD 法による N 添加および Si/N 共添加 DLC 膜の特性比較、第 30 回ダイヤモンドシンポジウム、2016

Yoshiharu Enta, Silicon Fine Structures Formed by Thermal Desorption of Silicon Dioxide Layer in Vacuum, Asia NANO 2016: Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology, 2016

中村和樹、希釈ガスとして H₂ を用いたプラズマ CVD 法による DLC 膜特性への Si および N 添加効果、第 7 7 回応用物理学会学術講演会、2016

Yoshiharu Enta, Effects of Temperature and Pressure in Oxynitridation Kinetics on Si(100) with N₂O Gas, 7th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, 2016

遠田義晴、シリコン酸化膜熱脱離によるポイド内リング構造形成の雰囲気依存性、第 6 3 回応用物理学会春季学術講演会、2016

遠田義晴、シリコン酸化膜のポイド状熱脱離とポイド内微細構造、応用物理学会

第70回東北支部学術講演会、2015
高見貴弘、シリコン酸窒化膜内殻準位異常シフトの解析、応用物理学会第70回東北支部学術講演会、2015

⑳ 成田舜基、PLD法によるAlN/Si(110)上へのSiC薄膜の作製およびグラフェンの形成、応用物理学会第70回東北支部学術講演会、2015

㉑ 高見貴弘、気相熱励起N₂Oガスを用いたシリコン熱酸窒化反応、第76回応用物理学会学術講演会、2015

㉒ 高見貴弘、シリコン酸窒化膜の内殻準位異常シフトに対する表面吸着種の影響、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2015

㉓ 土屋政人、高周波プラズマ化学気相成長法による窒素添加DLC薄膜の膜特性への基板バイアスの影響、電子情報通信学会電子部品・材料研究会、2015

㉔ M. Tsuchiya, Electrical and optical properties of nitrogen-doped DLC films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, The 9th International Conference on New Diamonds and Nano Carbons, 2015

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠田 義晴(ENTA, Yoshiharu)
弘前大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：20232986

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()