

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18360027

研究課題名（和文） シリコンナノ構造酸化の窒素添加による制御

研究課題名（英文） Control of Silicon Nanostructure Oxidation by Nitrogen Doping

研究代表者

植松 真司 (UEMATSU MASASHI)

慶應義塾大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60393758

研究成果の概要： シリコンナノ構造の酸化において、酸化膜に窒素を添加することにより、酸化形状の制御、および、酸化誘起歪・応力を変調できることを明らかにした。酸化膜への窒素添加の効果を原子レベル理論計算、マクロレベルシミュレーション計算で予測し、ナノ構造酸化窒化実験を行った。窒素をシリコン・酸化膜界面へ局所的に導入することにより酸化膜の粘性が増加し、シリコン内部に生じる歪・応力が大きくなることを明らかにした。これにより窒素添加が単電子トランジスタの室温動作実現に有効であることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2007年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：表面・界面物性、マイクロ・ナノデバイス、計算物理、シリコン酸窒化、自己拡散

1. 研究開始当初の背景

現在の電子デバイスの中核を成すシリコン CMOS デバイスは、そのサイズの縮小がまもなくその限界に到達すると予測されている。したがって、その限界を超えるために、新原理・新構造に基づく新たなデバイスの研究が不可欠である。その代表例がシリコン単電子トランジスタで、シリコンナノ構造酸化はその重要な作成プロセスである。シリコンナノ構造を熱酸化した場合、その初期パターンに応じて特異的な形状が得られる。このパターン依存酸化を用いることで、自己制御的に微小なシリコンナノ構造を再現性よく得るこ

とができる。また、ナノシリコン酸化によりシリコン内部に大きな圧縮応力が誘起され、この応力によってシリコンのバンドギャップが縮小し、シリコン細線中央部にポテンシャル井戸が自己制御的に形成されることで単電子トランジスタが動作している。

パターン依存酸化は、自己制御的に再現性良く酸化後の形状や歪・応力を得ることができない反面、それらを自在に変調・制御することは難しい。そのために、単電子トランジスタの実用化に不可欠な室温動作が非常に困難となっている。したがって、シリコン酸化において、酸化膜の粘性を制御することにより、

自在に酸化形状や歪・応力を変調する手法を開拓することが極めて重要である。

2. 研究の目的

シリコンナノ構造酸化において、シリコン酸化膜に窒素を添加し、その濃度を局所的に変化させることで、酸化膜の粘性を制御し、酸化後の形状や歪・応力を自在に変調させることを目的とする。シリコン酸化膜の粘性を支配している SiO 拡散を抑制する効果をもつ窒素を添加することにより、酸化膜の粘性を増加、すなわち、酸化膜を硬くすることができ、自在に酸化誘起応力を増加し、変調させることが可能となる。シリコンナノ構造の酸化実験を行うとともに、窒素添加によるシリコン酸化膜粘性の変調の度合いを第一原理計算、分子動力学 (MD) 計算、マクロシミュレーションを組み合わせてより予測し、所望の変調が得られる窒素濃度、窒素導入領域の最適化を最小限の実験で行うことができるよう図る。この変調を用いてシリコンナノ構造酸化で誘起される歪・応力を制御し、シリコンナノデバイスの高機能化に資する。

3. 研究の方法

(1) ミクロレベル理論計算

ミクロな理論手法を用いて、SiO が関与するシリコン酸化膜の粘性、およびその窒素添加による変化を明らかにする。シリコン酸化膜はアモルファスであるので、まず古典的原子間ポテンシャルを用いて、SiO を含んだシリコン酸化物の様々な可能な原子構造を生成し、そこからエネルギー的に可能性の高い原子構造を絞り込む。そして、SiO の拡散経路を想定し、constrained minimization 法を用いて、その経路の具体的な拡散障壁高さの検討を行う。

また、古典的な原子間ポテンシャルを用いて、有限温度で有限時間の原子の運動を追跡する古典分子動力学法により、SiO の拡散について有限温度効果とアモルファスの効果の検討を行う。さらに、Blue Moon 法を用いて、精度よく拡散経路と拡散障壁高さを求める (図 1)。計算規模を抑えるために、上記の第一原理計算と古典分子動力学法の結果のすりあわせによって、ポイントとなることが明らかになった箇所について、効率的かつ精度良く結果の確認を行う。

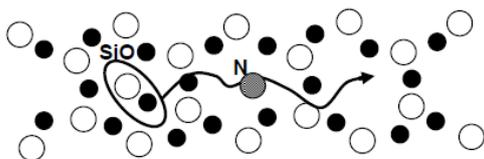


図 1 酸化膜中の SiO 拡散と窒素の影響

(2) マクロプロセスシミュレーション

ミクロレベル理論計算結果から得た窒素による酸化膜の粘性変化をこれまで我々が立ち上げて来たナノ酸化プロセスシミュレータに新たに組み込む。このシミュレータは、酸化に伴う体積膨張をあらわに取り入れて酸化誘起歪・応力を求めているので、窒素による酸化膜の粘性増加によりシリコン内部に生じる歪・応力の上昇を予測することができる。このシミュレータを用いて、どのくらいの濃度の窒素をどのような 2 次元領域に導入すれば、所望の酸化形状や酸化誘起歪・応力を得ることができると事前に予測し、ナノ構造酸化実験を最小限に抑える。

(3) ナノ構造酸化実験

まず、30~100nm 幅のシリコン細線構造を酸化する。この試料を N₂O 中で酸化し、酸化膜中に残っているシリコンを囲むように数 nm の厚さの窒素層を形成する (図 2 (a))。この状態で、もう一度酸化を行い、シリコン内部に歪・応力を誘起させる (図 2 (b))。この試料の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、酸化形状が酸化前に行う酸化量、酸化後導入する窒素濃度、および、再酸化の量にどのように依存するかを調べる。

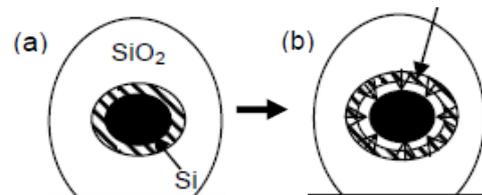


図 2 ナノ構造酸化 (矢印が窒素層)

4. 研究成果

(1) 酸化膜中の窒素系分子の理論計算

酸化膜中の N₂、NO、N₂O 分子の固溶と拡散について、第一原理計算と「トラップホッピング仮説」に基づいて検討を行った。図 3 に計算に用いた結晶モデルを示す。第一原理計算の結果、N₂ の酸化膜中への侵入に必要なエネルギーは、O₂ と比べて 0.3eV 大きかった。この値から求めた酸化膜中の N₂ 拡散の活性化エネルギーは 1.34eV となり、実験値の 1.28 eV とよく一致した。

また、NO の酸化膜中への侵入に必要なエネルギーは、O₂ とほぼ同じであった。一方、N₂O の酸化膜中への侵入に必要なエネルギーは、酸化膜が低密度の場合には N₂ とほぼ同じであるが、高密度では非常に大きいことが分かった。酸化膜中の拡散では高密度領域での挙動が重要であり、これらの結果に基づいて拡散について検討した結果、NO の拡散は O₂ とほぼ同じであり、一方、N₂O では N₂ よりもかなり遅いと予測できた。

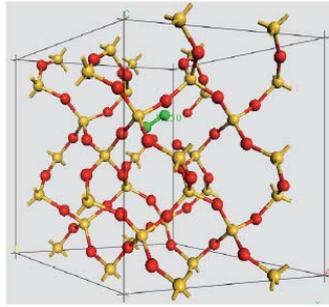


図3 酸化膜中の分子（緑色）モデル

(2) 分子動力学法による歪分布

一様な酸化膜に覆われたシリコン細線構造に対して、表面から一層ずつ酸素分子をSi-Si結合の間に挿入し、構造最適化計算を行った(図4)。その結果、酸化膜に覆われたシリコン格子の歪は、側壁部のシリコン/酸化膜界面近傍で圧縮であることが分かった。また、シリコン格子の側壁界面近傍では、[001]成分の圧縮応力が生じており、その他の領域では一様に引っ張り応力が生じている。[110]成分の応力は全領域にわたり一様に圧縮である。酸化膜内部では側壁部に強い圧縮応力が認められ、[110]と[001]の両成分が圧縮である。一方、上部酸化膜では、[110]方向に圧縮応力を持つが、[001]成分の応力はほぼ緩和している。これらのシミュレーション結果は、実際のシリコンナノ構造酸化の実験結果とよく一致する。

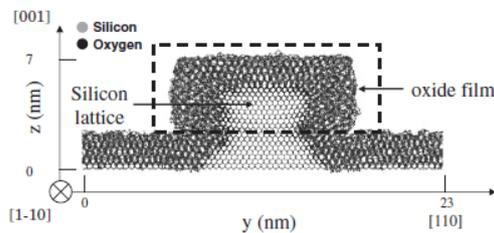


図4 シリコン細線酸化構造

(3) 酸窒化マクロシミュレーション

計算に用いたシリコン細線の初期形状はシリコン幅50nm、高さ30nmで、その上にマスク酸化膜がついている。まず、このシリコン細線に対して、1000°C、30分のドライ酸化のシミュレーションを行う。その後、酸窒化プロセスとして、シリコン周囲の酸化膜の一部を酸窒化膜に置き換える。さらに、1000°C、10~30分のドライ酸化のシミュレーションを行った結果が図5である。酸窒化膜の活性化体積については、マイクロレベル理論から検討し、窒素を含まない通常の酸化膜の約1/2の値を用いた。得られた結果から、酸窒化膜がなかった場合に比べて酸化が遅くなり、中央に残るシリコンが多いことが分かった。また、シミュレーションで予測されたシリコン

や酸化膜の形状は、次に述べる実験結果を再現しており、酸化誘起応力が適切に考慮されていることを示している。シミュレーションから得られた酸化誘起歪みと応力(図6)は、窒素を添加しない、すなわち、酸窒化を行わなかった場合と比較して数倍大きかった。

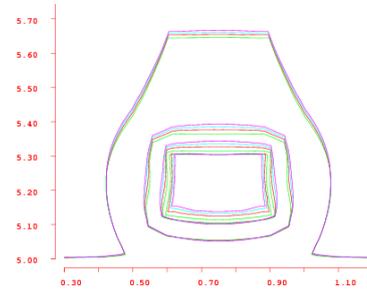


図5 酸窒化シミュレーション結果。2回目の酸化時間が0分(緑)、10分(赤)、20分(シアン)、30分(マゼンタ)。1目盛り10nm。

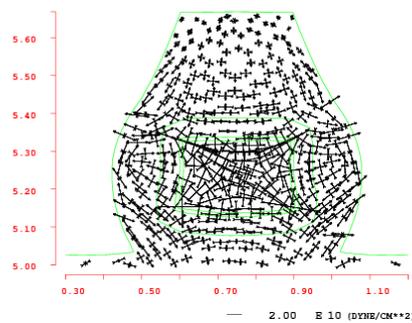


図6 酸窒化シミュレーションから得られた応力分布。

(4) ナノ構造酸窒化実験

まず30~100nm幅のシリコン細線構造を1000°C、30分間ドライ酸化した後、その試料を1000°C、30分間N₂O中で酸窒化した。この酸窒化によって酸化膜中に残っているシリコンを囲むように数nmの厚さの窒素添加層を形成した。この粘性の高い窒素添加酸化膜で囲まれた状態で、もう一度1000°C、30分間ドライ酸化を行い、シリコン内部に高い歪・応力を誘起させた。この試料のTEM分析結果を図7に示す。酸窒化を行わず、1000°C、30分間ドライ酸化を2回行った場合と比較して、酸化量が抑えられ、中央に残るシリコンが多いことが明らかとなった。

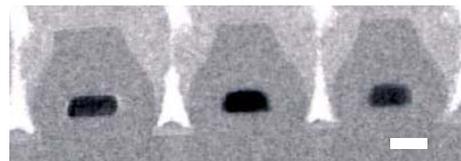


図7 初期幅40~60nmのシリコンナノ構造酸窒化のTEM結果(白いスケール:25nm)

(5) まとめ

シリコンナノ構造酸化において、酸化窒化プロセスを用いて窒素をシリコン・酸化膜界面へ局所的に導入した。酸化膜への窒素添加の効果を実験と原子レベル理論計算で予測し、マクロレベルシミュレーション計算を行った。シリコンを囲む酸化膜へ窒素を導入することにより酸化膜の粘性が増加し、シリコン内部に生じる歪・応力が大きくなることが分かった。これにより窒素添加が単電子トランジスタの室温動作実現に有効な手法であることを示した。

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 10 件)

1. T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu, and T. Ito, "Stress Dependence of Oxidation Reaction at SiO₂/Si Interfaces during Silicon Thermal Oxidation", Jpn. J. Appl. Phys. 47, 7089-7093 (2008) 査読有.
2. M. Naganawa, Y. Kawamura, Y. Shimizu, M. Uematsu, K. M. Itoh, H. Ito, M. Nakamura, H. Ishikawa, and Y. Oji, "Accurate Determination of the Intrinsic Diffusivities of Boron, Phosphorus, and Arsenic in Silicon: The Influence of SiO₂ Films", Jpn. J. Appl. Phys. 47, 6205-6207 (2008) 査読有.
3. H. Ohta, T. Watanabe, and I. Ohdomari, "Potential energy landscape of an interstitial O₂ molecule in a SiO₂ film near the SiO₂/Si(001) interface", Phys. Rev. B, 78, 155326.1-7 (2008) 査読有.
4. T. Akiyama, T. Ito, H. Kageshima, and M. Uematsu, "Impact of oxidation-induced strain on microscopic processes related to oxidation reaction at the SiO₂/Si(100) interface", Phys. Rev. B 77, 115356.1-5 (2008) 査読有.
5. M. Uematsu, K. Ibano, and K. M. Itoh, "Effect of the SiO₂/Si interface on self-diffusion in SiO₂ upon oxidation", Defect and Diffusion Forum 273-276, 685-692 (2008) 査読有.
6. K. Ibano, K. M. Itoh, and M. Uematsu, "Generation of excess Si species at Si/SiO₂ interface and their diffusion into SiO₂ during Si thermal oxidation", J. Appl. Phys. 103, 026101.1-3 (2008) 査読有.
7. T. Watanabe and I. Ohdomari, "A New Kinetic Equation for Thermal Oxidation of Silicon Replacing the Deal-Grove Equation", J. Electrochem. Soc. 154, G260-G267 (2007) 査読有.
8. H. Ohta, T. Watanabe, and I. Ohdomari, "Strain Distribution around SiO₂/Si Interface

in Si Nanowires; A Molecular Dynamics Study", Jpn. J. Appl. Phys. 46, 3277-3282, (2007) 査読有.

9. M. Uematsu, M. Gunji, M. Tsuchiya, and K. M. Itoh, "Enhanced Oxygen Exchange near the Oxide/Silicon Interface during Silicon Thermal Oxidation", Thin Solid Films 515, 6596-6600 (2007) 査読有.
10. M. Uematsu, M. Gunji, and K. M. Itoh, "Oxygen Self-Diffusion in Silicon Dioxide: Effect of the Si/SiO₂ Interface", Defect and Diffusion Forum 258-260, 554-561 (2006) 査読有.

[学会発表] (計 38 件)

1. 恩田知弥, 分子動力学法によるシリコンナノワイヤ/酸化膜界面のストレス分布の解析, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 30 日, 筑波大学.
2. 秋山亨, SiO₂ 中の H₂O 分子の構造および拡散機構に関する理論検討, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 30 日, 筑波大学.
3. 大竹朗, MONOS 型メモリにおける SiN 層への O 混入の効果の理論的検討, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 30 日, 筑波大学.
4. 山口慶太, MONOS 型メモリにおける SiN 層の N 空孔型欠陥の原子構造と電子構造, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 30 日, 筑波大学.
5. 影島博之, 古くて新しいシリコン酸化膜の物性, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 30 日, 筑波大学.
6. 大竹朗, MONOS 型メモリの電荷蓄積機構の第一原理計算による考察, 第 14 回ゲートスタック研究会, 2009 年 1 月 24 日, 三島.
7. 影島博之, SiO₂ 中の窒素と窒素酸化物分子の理論検討, 第 14 回ゲートスタック研究会, 2009 年 1 月 24 日, 三島.
8. T. Onda, "Crystal Orientation Dependency of Oxidation-Induced Strain in Silicon Nano-Structures: A Molecular Simulation Study", 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008 年 11 月 11 日, 早稲田大学.
9. T. Akiyama, "Reaction Mechanisms of H₂O Molecules at SiO₂/Si Interfaces during Silicon Thermal Oxidation", 2008 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, 2008 年 11 月 7 日, 東京工業大学.
10. H. Kageshima, "Theoretical Study on Nitrogen and Nitrogen Oxide Molecules in Silicon Oxide", 2008 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, 2008 年 11 月 5 日, 東京工業大学.

11. T. Watanabe, "Kinetic Model for High Pressure Oxidation of Silicon", 2008 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, 2008年11月5日, 東京工業大学.
12. 秋山亨, SiO₂/Si界面におけるH₂O分子の界面反応機構, 第69回応用物理学学術講演会, 2008年9月2日, 中部大学.
13. Y. Kawamura, "Accurate Determination of the Intrinsic Diffusivities of B, P, and As in Si: The Influence of SiO₂ Films", 2008 Chinese Materials Research Society, 2008年6月10日, 重慶 (中国)
14. 白石賢二, MONOS型メモリの電荷蓄積機構の理論的研究, 応用物理学学会シリコンテクノロジー分科会, 2008年6月9日, 東京大学.
15. 小林賢司, MONOS型メモリの電荷トラップ機構の第一原理計算による考察, 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年3月30日, 日本大学.
16. 恩田知弥, 分子動力学法によるシリコンナノ構造酸化誘起歪の結晶方位依存性に関する研究, 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年3月28日, 日本大学.
17. 渡邊孝信, シリコン熱酸化速度の酸素分圧依存性の起源, 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年3月28日, 日本大学.
18. 小林賢司, MONOS型メモリの劣化の原子レベルの機構の第一原理計算による考察, 第13回ゲートスタック研究会, 2008年1月14日, 三島.
19. 渡邊孝信, シリコン熱酸化速度の酸素分圧依存性の起源, 第13回ゲートスタック研究会, 2008年1月14日, 三島.
20. 太田洋道, SiO₂/Si界面近傍の格子間O₂分子のポテンシャルエネルギーマップの作成, 第13回ゲートスタック研究会, 2008年1月14日, 東レ三島研修センター.
21. 太田洋道, 分子動力学法によるSiO₂/Si界面近傍のボイド分布の解析, 2007年9月6日, 第68回応用物理学学術講演会, 北海道工業大学.
22. 秋山亨, Si熱酸化における界面反応過程のSiO₂/Si界面応力による影響, 第68回応用物理学学術講演会, 2007年9月6日, 北海道工業大学.
23. 植松真司, Si熱酸化における酸化膜中のSi自己拡散促進のシミュレーション, 第68回応用物理学学術講演会, 2007年9月6日, 北海道工業大学.
24. M. Uematsu, "Effect of the SiO₂/Si interface on self-diffusion in SiO₂ upon oxidation", 3rd International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, 2007年7月5日, アルガルブ (ポルトガル).
25. T. Akiyama, "Microscopic processes of oxidation reaction at SiO₂/Si(100) interfaces with oxidation-induced strain", 17th International Vacuum Congress, 2007年7月3日, ストックホルム (スウェーデン).
26. T. Watanabe, "A New Kinetic Equation for Thermal Oxidation of Silicon Replacing the Deal-Grove Equation", 211th Electrochemical Society Meeting, 2007年5月9日, シカゴ (アメリカ).
27. H. Kageshima, "Microscopic mechanism of silicon thermal oxidation process", 211th Electrochemical Society Meeting, 2007年5月9日, シカゴ (アメリカ).
28. 植松真司, "Si熱酸化中の界面近傍におけるSi自己拡散の促進, 第54回応用物理学関係連合講演会, 2007年3月27日, 青山学院大学.
29. 影島博之, Si酸化膜中酸素安定サイトと酸素輸送機構, 第54回応用物理学関係連合講演会, 2007年3月27日, 青山学院大学.
30. 渡邊孝信, シリコンのドライ酸化とウェット酸化の統一運動理論, 第54回応用物理学関係連合講演会, 2007年3月27日, 青山学院大学.
31. 秋山亨, 酸化誘起歪を伴った極薄SiO₂/Si界面における酸化反応の検討, 第12回ゲートスタック研究会, 2007年2月2日, 三島.
32. 影島博之, Si熱酸化過程の微視的機構に関する考え方, 第12回ゲートスタック研究会, 2007年2月2日, 三島.
33. 太田洋道, 分子動力学法によるシリコンナノ構造体中の歪分布に関する研究, 第12回ゲートスタック研究会, 2007年2月2日, 三島.
34. K. Shiraiishi, "Physical Model of Electron and Hole Traps in Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor (MONOS) for Embedded Flash Memories", 2006 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, 2006年11月10日, 川崎.
35. T. Akiyama, "Suppression of Oxidation Reaction by Oxidation-Induced Strain at Ultrathin Si-Oxide/Si Interface", 2006 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, 2006年11月10日, 川崎.
36. H. Ohta, "Strain Distribution around SiO₂/Si Interface in Nanostructure: A Molecular Dynamics Study", 2006 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, 2006年11月9日, 川崎.
37. H. Kageshima, "Theoretical study on emission of Si-related species at Si-oxide/Si interfaces", 2006 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, 2006年11月9日, 川崎.
38. M. Uematsu, "Enhanced Oxygen Self-

Diffusion in SiO₂ during Si Thermal Oxidation: Effect of the SiO₂/Si Interface", 2006 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices, 2006年11月9日, 川崎.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植松 真司 (UEMATSU MASASHI)
慶應義塾大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 60393758

(2) 研究分担者

影島 博之 (KAGESHIMA HIROYUKI)
日本電信電話株式会社・NTT 物性科学基礎
研究所・量子電子物性研究部・主任研究員
研究者番号: 70374072

渡邊 孝信 (WATANABE TAKANOBU)
早稲田大学・理工学術院・准教授
研究者番号: 00367153

白石 賢二 (SHIRAIISHI KENJI)
筑波大学・数理物質科学研究科・教授
研究者番号: 20334039

伊藤 公平 (ITO KOHEI)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号: 30276414

(3) 連携研究者

秋山 亨 (AKIYAMA TORU)
三重大学・工学部・助教
研究者番号: 40362363