

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630135

研究課題名(和文) 計算科学を駆使したNiシリサイドナノワイヤ形成プロセスの完全制御

研究課題名(英文) Precise Control of Nickelidation Process of Si Nanowires Utilizing Computational Physics

研究代表者

渡邊 孝信 (Watanabe, Takanobu)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：00367153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化膜で覆われたSiナノワイヤのNi化反応の分子動力学シミュレーションを実施した。ナノワイヤが細くなるほど酸化膜が誘起するストレスが増大しNi拡散速度が抑制されること、一方で酸化膜付近に誘起される格子乱れによってNi拡散が促進されることが明らかになった。この傾向は実験でも確認された。酸化膜形成後の熱処理により細いナノワイヤの格子が乱れることがラマン分光計測で明らかにされ、Ni化反応が促進されることが判明した。これらの結果は、Siナノワイヤの金属コンタクト形成プロセスにおいて、酸化膜誘起の格子乱れが反応速度を決める重要な因子となっていることを示している。

研究成果の概要(英文)：We performed molecular dynamics simulation of nickelidation process in Si nanowires (NWs) surrounded by thermally grown silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) film. The simulation result shows that a oxidation induced stress increases with thinning the NW and it suppresses the Ni diffusion rate. At the same time, oxide layer induces a lattice disorder near the interface, which conversely enhances the Ni diffusion rate. This atomistic picture is supported by our experiment. The nickelidation reaction rate of thin SiNW was found to be enhanced by a post-oxidation annealing (POA). An ultraviolet Raman spectroscopy measurement revealed that the POA enhances a lattice disorder in SiNWs. The lattice disorder becomes prominent in the vicinity of the SiO<sub>2</sub> film, so that the nickelidation rate increases in thinner SiNWs. These results suggest a pivotal role of oxidation-induced lattice disorder for controlling the metallic contact formation in SiNW devices.

研究分野：電子材料工学

キーワード：半導体超微細化 電子デバイス・機器 ナノコンタクト 計算物理 電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

Ni と Si の化学反応は、シリコン集積回路の電極形成技術として 1970 年代から研究されてきた。Ni シリサイドは様々な相が室温で共存するため、集積回路にはまず組成制御が容易な Ti や Co のシリサイドが用いられたが、デバイスが極限まで微細化された結果、比抵抗が低くシリサイド化時の Si 原子消費量が少ない NiSi へ置換が進んできた。先端 Si-CMOS デバイスの立体化も急速に進み、Si ナノ構造に低抵抗の電極を形成する技術の重要性が増し、ナノスケールの Ni シリサイド化技術の確立が急務となっていた。

Si ナノワイヤのシリサイド化プロセスは、平面上のそれとは一線を画す。Si ナノワイヤの Ni シリサイド化速度は、ワイヤの断面積やシリサイド化温度だけでなく、ナノワイヤ形成時の熱履歴にも左右される。これはナノワイヤを覆う酸化膜によって Si コアの格子が伸長する度合いが、Ni の拡散速度に大きく影響することを示唆している。その描像の詳細を実験のみで明らかにすることは難しく、計算科学を援用し、原子論的視点に立った制御法を確立する必要があった。

2. 研究の目的

本研究は、Si ナノワイヤの Ni シリサイド化プロセスを、大規模分子動力学シミュレーションを援用して精密に制御する技術を開発することを目的として実施した。Ni-Si-O 三元系ポテンシャルを新規にデザインし、酸化膜で覆われた Si ナノワイヤの中で Ni 原子が拡散していくアトミスティックな描像を明らかにする。酸化被膜が誘起する Si 格子歪を考慮した Ni 拡散シミュレーションを実施し、同時に実験データとも照合することで、所望の寸法、組成、界面構造を有する Ni シリサイド/Si 界面の形成方法を明らかにすることを目指した。

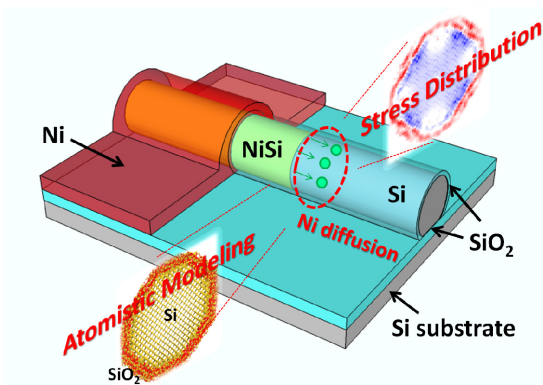


図1: Si ナノワイヤの Ni 化反応の模式図。酸化被膜が誘起する Si 格子歪を考慮した Ni 拡散シミュレーションを実施し、Ni 化反応制御の指針獲得を目的とした。

3. 研究の方法

下記の 3 項目の課題に取り組んだ。

- (1) Ni-Si-O 三元系ポテンシャルの開発

- (2) Si ナノワイヤの Ni シリサイド化シミュレーション

- (3) Si ナノワイヤの Ni シリサイド化実験

(1)では、研究代表者が開発した Si-O 系用ポテンシャルを、Ni 原子との相互作用も扱えるよう関数形を拡張した。(2)では、酸化膜で覆われた Si ナノワイヤモデルを用意し、その中を Ni 原子が拡散する様子を再現した。(3)では、実際に Si ナノワイヤデバイスを作製して Ni シリサイド化実験を行い、残留歪の測定、シリサイド化速度の残留歪依存性などを実験的に明らかにした。

4. 研究成果

- (1) Ni-Si-O 三元系ポテンシャルの開発と Si ナノワイヤ中の Ni 拡散シミュレーション

研究代表者が Si-O 系用に設計した拡張型 Stillinger-Weber (ESW) ポテンシャルを Si-O-Ni の 3 元素混在系に拡張し、酸化被膜に覆われた Si 格子中の Ni 原子の拡散を表現できるようにした(図 2 参照)。第一原理計算に基づいて Si-Ni 2 体間相互作用のパラメータを新たに決定し、O-Ni 間には単純な斥力相互作用のみ導入した。

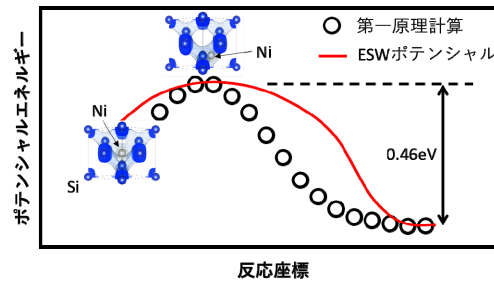


図 2: Si 格子間の Ni 原子の拡散障壁

開発した Ni-Si-O 三元系ポテンシャルを用いて、酸化被膜付きナノワイヤ型 Si 結晶中の Ni の拡散速度を調査した。図 3 に示すように Si ナノワイヤの両端に NiSi<sub>2</sub> 結晶を接続し、温度 1,673K で 100ps の分子動力学計算を実施した。

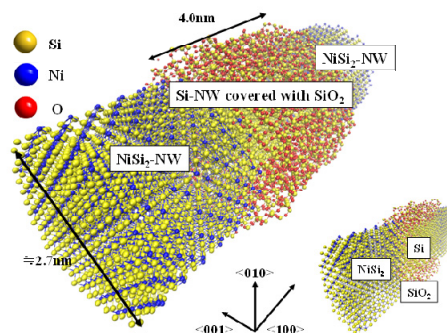


図 3: 酸化被膜付き Si ナノワイヤモデル (研究成果[学会発表]⑫より)

図 4 に Ni 原子の平均二乗変位とシミュレー

シミュレーション時間の関係を示す。Si ナノワイヤ径を 8 nm から 6 nm に減少させると拡散速度が減少するが、4 nm まで減少させると再び増大に転じた。

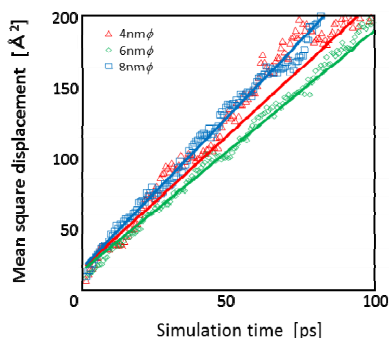


図 4: Ni 原子の平均二乗変位とシミュレーション時間の関係 (研究成果[学会発表] ⑫より)

Si ナノワイヤ中の酸化膜誘起ストレス分布を図 5 に示す。ワイヤ径の縮小に伴い、Si 結晶中で動径方向の圧縮ストレスが増大することが確認された。Si ナノワイヤ径を 8 nm から 6 nm に縮小することによって生じた Ni 拡散速度の減少は、ワイヤ径の縮小に伴う圧縮ストレスの増大によって説明できる。しかし直径 4nm では、ワイヤ内の圧縮ストレスが増大しているにもかかわらず拡散速度は増大している。従って、Ni 拡散速度の変化は酸化膜誘起ストレスのみでは説明できず SiO<sub>2</sub>/Si 界面近傍の Si 結晶の乱れなど、界面付近の結晶品質の影響も受けていると考えられる。

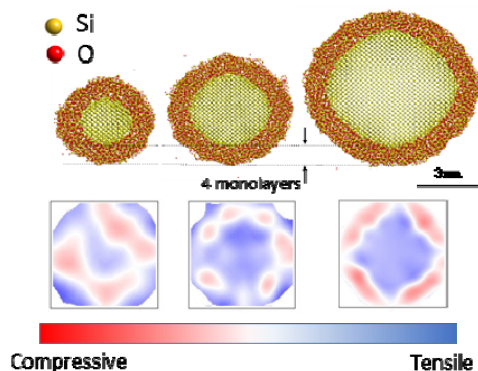
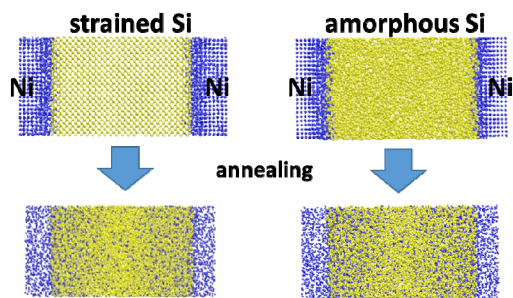


図 5: Si ナノワイヤ中の酸化膜誘起ストレス分布 (研究成果[学会発表] ⑫より)

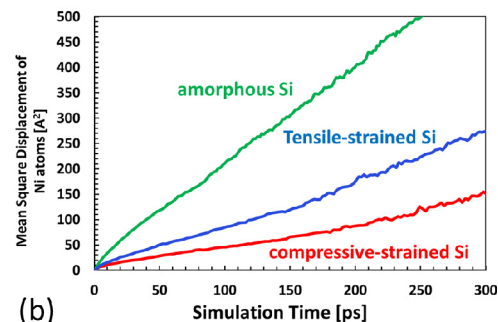
結晶格子のストレスと格子乱れの影響を区別して議論するため、酸化被膜の無い Si 結晶モデルを用いたシミュレーションを実施した。(010)と(001)方向に 2%伸縮させ、圧縮または引張ストレスを印加した結晶モデル、および Si 結晶部分を予めアモルファス化させたモデルの 3 種類を用意した (図 6(a))。分子動力学シミュレーションで得られた、界面付近の Ni 原子の平均二乗変位とシミュレーション時間の関係を図 6(b) に示す。圧縮ストレスで Ni 拡散速度が減少し、逆に引張ストレスで増大するとがわかる。ま

た、アモルファス Si 中では Ni 拡散速度が顕著に増大することが判明した。

引張ストレス印加で Ni 拡散速度が増大した理由は、Si 原子間隔が広がり、Ni 原子が格子間サイトを動きやすくなったためと考えられる。アモルファス化した場合は、格子間隔が広がった部分と狭まった部分が共存するが、正規の Si 結晶と比べて格子間隔が広がった部分は増えていることから、Ni 拡散速度が増大したと考えられる。



(a)



(b)

図 6: Si 格子のストレスおよび格子乱れの影響を区別するため実施したシミュレーションの結果

(2) Si ナノワイヤの Ni シリサイド化実験熱処理条件の異なる Si ナノワイヤ試料を用意し、Ni 化速度を比較した。図 7 にシリサイド化反応後の Si ナノワイヤの SEM 像を示す。図中の領域 A では、酸化膜が Ni 堆積前にウェットエッチングで除去されており、領域 A から領域 B へ Ni が拡散することで、シリサイド化反応が進んでいる。領域 C はシリサイド化されていない Si 結晶領域である。Ni 堆積領域 A のナノワイヤ幅を W、領域 B の Ni 侵入長を λ とする。

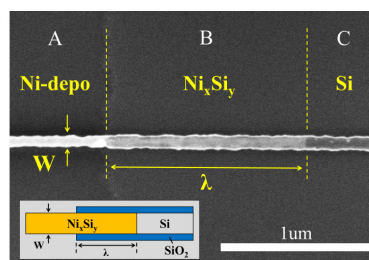


図 7: Ni シリサイド化後の Si ナノワイヤの SEM 像 (研究成果[学会発表] ⑬より)

図 8 に、酸化膜形成後の熱処理 (Post Oxidation Anneal; POA) を行ったプロセス (w/ POA) と行わなかったプロセス (w/o POA) について、Ni 侵入長  $\lambda$  とナノワイヤ幅の逆数  $1/W$  の関係を示す。幅 50nm 程度の領域で、POA の有無により Ni 侵入長に顕著な違いが見られた。POA 処理を施した試料で、シリサイド化速度が増大する傾向が観測された。

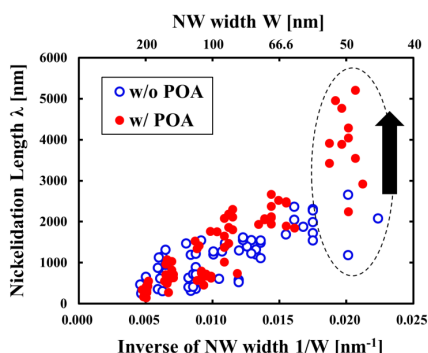


図 8: Ni 侵入長  $\lambda$  とナノワイヤ幅の関係 (研究成果[学会発表] ⑬より)

POA 処理が Si 格子に与えた影響を明らかにするために実施した、Si ナノワイヤ試料のラマン分光測定の結果を図 9 に示す。比較のため、応力印加のない CZ (Czochralski)-Si 基板のラマンスペクトルも示している。Si ナノワイヤのスペクトルピークは CZ-Si のそれより高波数側へシフトしており、全体として圧縮応力を帯びていることが判明した。また、POA 処理によりピークのシフト量が増大し、半値幅も増大した。この結果は、熱処理により Si ナノワイヤ中の圧縮応力が増大し、同時に結晶性も劣化したこと示している。(1) の分子動力学計算の結果に照らして考察すると、細い Si ナノワイヤで観測されたシリサイド化速度の増加は、結晶性の劣化に起因すると考えられる。

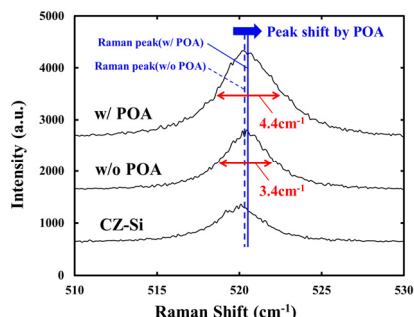


図 9: Si ナノワイヤのラマンスペクトル (研究成果[学会発表] ⑬より)

(3) Ar+イオン照射による Si ナノワイヤの Ni 合金化プロセスの制御性向上  
上記の分子動力学計算および Ni シリサイ

ド化実験から、極細 Si ナノワイヤ中の結晶品質の変化が Ni シリサイド化反応速度に影響を与えていることが示唆された。そこで、Ar イオン照射と結晶回復アニールで、Si ナノワイヤ内の結晶性を意図的に変化させ、Ni シリサイド化速度に与える影響を調査した。

図 10 に Ni シリサイド化後の Si ナノワイヤの SEM 像を示す。図 10(a) の Ar イオン照射を行わなかった試料では NiSi/Si 界面の形状が湾曲しているのに対し、Ar イオン照射を行った場合は図 10(b) に示すように界面が平坦化している。

図 11 に Ar イオン照射なしのプロセスで作製した試料の断面 TEM 像および EDX マップを示す。ナノワイヤ端部で Ni が検出されていることからナノワイヤ端部で優先的に Ni が侵入していることがわかる。これは酸化膜誘起の歪みによる Si 結晶乱れの影響が端部で大きいためと考えられる。

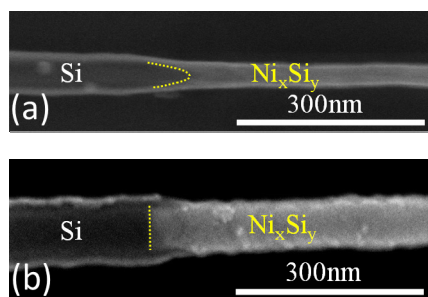


図 10: Ni シリサイド化後の Si ナノワイヤの SEM 像。(a) Ar イオン照射なし。(b) Ar イオン照射あり。(研究成果[学会発表] ⑤より)

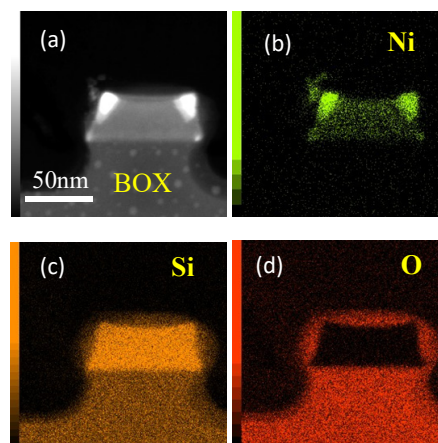


図 11: Ar イオン照射を行わなかった Ni 化 Si ナノワイヤの (a) 断面 TEM 像および (b~d) EDX 元素マップ。(研究成果[学会発表] ⑤より)

図 12 に、Ar イオン照射を施した Si ナノワイヤ試料の Ni シリサイド化後の断面 TEM 像と EDX マップを示す。断面内で一様に Ni が侵入していることがわかる。これは、Ar イオン照射で NW 内の Si 結晶性を乱した後、結晶回復アニールを施すことにより熱酸化由来

の Si 結晶乱れが Si ナノワイヤ内で一様に回復したためと考えられる。

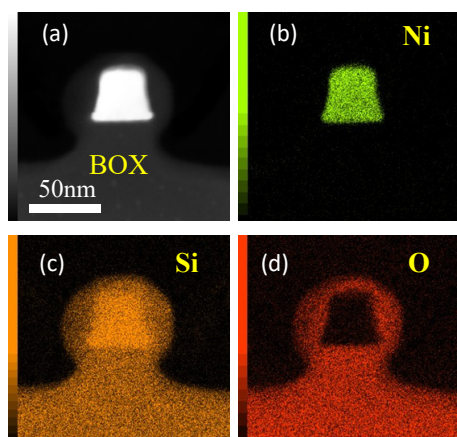


図 12: Ar イオン照射を施した i 化 Si ナノワイヤの (a) 断面 TEM 像および (b~d) EDX 元素マップ。(研究成果[学会発表] ⑤より)

以上から、酸化膜で覆われた Si ナノワイヤの一部を Ni シリサイド化すると、酸化被膜直下の Si 結晶格子が乱れ、Ni 侵入速度が局所的に増大することが判明した。これが Si ナノワイヤ内部の Ni 化反応速度を不均一にし、Ni シリサイド化プロセス制御を困難にする要因の一つになっている。

これを解決する方法として、Ar イオン照射で Si ナノワイヤの結晶性を一旦劣化させ、結晶回復アニールを施したのちに Ni 化反応を起こす方法を提案する。こうすることで Si ナノワイヤ内部の Ni 化反応が均一に進み、NiSi/Si 界面を平坦化できる。

## 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 3 件)

- ① R. Yokogawa, S. Hashimoto, S. Asada, M. Tomita, T. Watanabe, and A. Ogura, "Evaluation of controlled strain in silicon nanowire by UV Raman spectroscopy," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 56, in press. 査読有
- ② K. Takei, S. Hashimoto, J. Sun, X. Zhang, S. Asada, T. Xu, T. Matsukawa, M. Masahara, and T. Watanabe, "ON current enhancement of nanowire Schottky barrier tunnel field effect transistors," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 04ED07 (2016). 査読有  
doi:10.7567/JJAP.55.04ED07
- ③ H. Yamashita, H. Kosugiyama, Y. Shikahama, S. Hashimoto, K. Takei, J.

Sun, T. Matsukawa, M. Masahara, and T. Watanabe, "Impact of Thermal History of Si Nanowire Fabrication Process on Ni Silicidation Rate," Japanese Journal of Applied Physics Vol. 53, 085201, (2014). 査読有  
doi:10.7567/JJAP.53.085201

[学会発表] (計 29 件)

- ① S. Asada, S. Hashimoto, X. Zhang, T. Xu, S. Oba, R. Yokogawa, M. Tomita, A. Ogura, T. Matsukawa and T. Watanabe, "Impact of Ar+ Ion Irradiation on Nickelidation Reaction of Si Nanowire Covered with Oxide Film," the 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016), ANA Crowne Plaza Kyoto, November 11, 2016.
- ② S. Hashimoto, S. Asada, T. Xu, S. Oba, T. Matsukawa, T. Watanabe, "Dopant Distribution in Nickelided Si Nanowire Surrounded by SiO<sub>2</sub> Film Characterized by Laser-assisted Atom Probe Tomography," the 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016), ANA Crowne Plaza Kyoto, November 10, 2016.
- ③ (招待講演) T. Watanabe, "Molecular Dynamics Simulations on the Formation of Dielectric Thin Films and Interface Properties," 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2016), Short Course A "Fundamental Physics for Modeling and Simulations toward Future Electronic Device", EPOCAL Tsukuba, Japan, September 26, 2016.
- ④ S. Hashimoto, S. Asada, T. Xu, S. Oba, T. Matsukawa, and T. Watanabe, "A Silicon Nanowire Thermoelectric Device Fabricated by Top-Down Process," the European Conference on Thermoelectrics 2016 (ECT2016), Instituto Superior Tecnico, Lisbon, Portugal, September 20th-23, 2016.
- ⑤ 麻田 修平, 橋本 修一郎, 武井 康平, ソン セイ, 張 旭, 徐 泰宇, 臼田 稔宏, 遠藤 清, 大場 俊輔, 富田 基裕, 今井 亮佑, 小椋 厚志, 松川 貴, 昌原 明植, 渡邊 孝信, "Ar+イオン照射による Si ナノワイヤの Ni 合金化プロセスの制御性向上," 電子デバイス界面テクノロジー研究会 (第 21 回), 東レ研修センター, 三島, 2016 年 1 月 22 日.
- ⑥ S. Hashimoto, K. Takei, J. Sun, S. Asada, X. Zhang, T. Xu, T. Usuda, M. Tomita, R. Imai, A. Ogura, T. Matsukawa, M. Masahara, and T.

- Watanabe, "Origin of Preferential Diffusion of Ni along Si/SiO<sub>2</sub> Interface in Si Nanowire," 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2015), Toyama International Conference Center, Toyama, Nov. 12, 2015.
- ⑦ S. Asada, S. Hashimoto, K. Takei, J. Sun, X. Zhang, T. Xu, T. Usuda, M. Tomita, R. Imai, A. Ogura, T. Matsukawa, M. Masahara, and T. Watanabe, "Controlling Nickelidation Process of Si Nanowire by Ar<sup>+</sup> Ion Irradiation," 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2015), Toyama International Conference Center, Toyama, Nov. 11, 2015.
- ⑧ K. Takei, S. Hashimoto, J. Sun, X. Zhang, S. Asada, T. Xu, T. Wakamizu, T. Matsukawa, M. Masahara and T. Watanabe, "ON Current Enhancement of Nanowire Schottky Barrier Tunnel FET," 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2015), Sapporo Convention Center, Sapporo, Sep. 29, 2015.
- ⑨ 張 旭, 橋本 修一郎, 武井 康平, ソンセイ, 徐 泰宇, 麻田 修平, 臼田 稔宏, 富田 基裕, 今井 亮佑, 小椋厚志, 松川 貴, 昌原 明植, 渡邊孝信, "Ar<sup>+</sup>イオン照射による Si ナノワイヤの Ni 合金化プロセスの制御," 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2015 年 9 月 14 日.
- ⑩ 今津 研太, 武良 光太郎, 木谷 哲, 小花 絃暉, 橋本 修一郎, 神岡 武文, 渡邊 孝信, "Ni/Si (111)- $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  再構成表面における空孔湧出過程," 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 2015 年 3 月 13 日.
- ⑪ 麻田 修平, 小杉山 洋希, 橋本 修一郎, 武井 康平, ソンセイ, 張 旭, 徐 泰宇, 若水 昂, 松川 貴, 昌原 明植, 渡邊孝信, "ナノワイヤ型ショットキー障壁トンネル FET の ON 電流密度増大," 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 2015 年 3 月 11 日.
- ⑫ 橋本 修一郎, 木谷 哲, 図師 知文, 渡邊 孝信, "酸化膜被覆型 Si ナノワイヤにおける Ni 合金化プロセスの分子動力学解析," 第 20 回ゲートスタック研究会, 東レリサーチセンター, 三島, 2015 年 1 月 30 日.
- ⑬ 武井 康平, 小杉山 洋希, 橋本 修一郎, ソンセイ, 麻田 修平, 徐 泰宇, 若水 昂, 今井 亮佑, 徳武 寛紀, 富田 基裕, 小椋 厚志, 松川 貴, 昌原 明植, 渡邊 孝信, "SiO<sub>2</sub>/Si 界面の結晶性劣化によ

る Si ナノワイヤの Ni 化速度の上昇," 第 20 回ゲートスタック研究会, 東レリサーチセンター, 三島, 2015 年 1 月 30 日.

- ⑭ S. Hashimoto, H. Kosugiyama, K. Takei, J. Sun, R. Imai, H. Tokutake, M. Tomita, A. Ogura, T. Matsukawa M. Masahara and T. Watanabe, "Impact of post-oxidation annealing of Si nanowire on its Ni silicidation rate," 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2014), Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, Nov. 6, 2014.
- ⑮ 木谷 哲, 橋本修一郎, 武良光太郎, 今津研太, 小花絃暉, 神岡武文, 渡邊孝信, "分子シミュレーションによる Si 表面の空孔クラスターと Ni 原子の相互作用の解析," 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 札幌, 2014 年 9 月 20 日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://www.watanabe.nano.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡邊 孝信 (WATANABE, Takanobu)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 3 6 7 1 5 3

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし