

一般セッション(ポスター講演) | 13 半導体: 13.3 絶縁膜技術

2025年3月16日(日) 16:00 ~ 18:00 会場 P13 (森戸記念体育館)

**[16p-P13-1~5] 13.3 絶縁膜技術**

[16p-P13-1]

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜とSiO<sub>2</sub>膜中のサイト間の水素イオンのホッピング○奥 友希<sup>1</sup>、戸塚 正裕<sup>1</sup>、佐々木 肇<sup>1</sup> (1.三菱電機)

[16p-P13-2]

熱ALD法におけるBN成膜機構解析に向けた反応性分子動力学法力場の構築

○(M1)後藤 星南<sup>1,2</sup>、徳増 崇<sup>2</sup> (1.東北大院工学研究科、2.東北大流体研)

[16p-P13-3]

フラッシュランプアニール処理によるSiO<sub>2</sub>薄膜の改質の評価○桐原 芳治<sup>1</sup>、京谷 和磨<sup>1</sup>、川合 遼一<sup>1</sup>、繁柁 翔伍<sup>2</sup>、谷村 英昭<sup>2</sup>、加藤 慎一<sup>2</sup>、満田 勝弘<sup>2</sup>、三谷 祐一郎<sup>1</sup>、野平 博司<sup>1</sup> (1.東京都市大、2.SCREENセミコンダクターソリューションズ)

[16p-P13-4]

水素ラジカル処理とGeエピ膜挿入によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge界面の特性向上○居藤 智鷹<sup>1</sup>、澤野 憲太郎<sup>1</sup>、中川 清和<sup>2</sup> (1.都市大総合理工、2.アビットテクノロジーズ)

[16p-P13-5]

光レクテナのためのスピンコート法を用いたMIMダイオードの作製

○(M2)石井 翔<sup>1</sup>、柳澤 圭亮<sup>1</sup>、赤羽 隆志<sup>1</sup>、尹 友<sup>1</sup> (1.群馬大学)

## Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜と SiO<sub>2</sub> 膜中のサイト間の水素イオンのホッピング

### Hopping of hydrogen ions between sites in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> films

三菱電機(株) ○奥友希, 戸塚正裕, 佐々木肇

Mitsubishi Electric Corporation, Tomoki Oku, Masahiro Totsuka, and Hajime Sasaki

E-mail: Oku Tomoki@ap.MitsubishiElectric.co.jp

はじめに: 保護膜の耐湿性劣化へのイオンの影響を分析するため, SiN<sub>x</sub> 膜, SiO<sub>x</sub> 膜中でのイオンの移動の活性化エネルギー(ジャンプ障壁)を半経験的分子軌道計算法(PM6 法[1])で計算してきた。その結果, Fig. 1 に示す様に, SiN<sub>x</sub> 膜のほうが①格子間のジャンプ障壁が小さい, ②空孔-格子間のジャンプ障壁のイオン半径依存性が大きいことが分かった。しかしながら, イオン半径の小さい水素イオンの拡散係数の活性化エネルギーは 2.94 eV と報告されているが[2], ジャンプのメカニズムは良く分かっていない。今回は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜と SiO<sub>2</sub> 膜内に浸入する水素イオンのエネルギー障壁を分子軌道計算法で分析した。

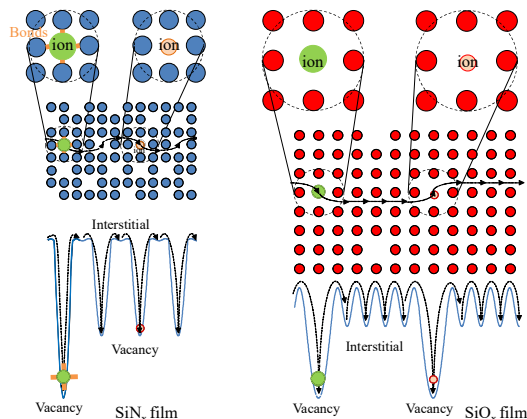


Fig. 1 Energy barrier of jumping for ions in SiN<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub> films.

計算: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜と SiO<sub>2</sub> 膜のモデルクラスター中を水素イオンが移動する際のエネルギー障壁を計算した。

結果: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜と SiO<sub>2</sub> 膜の膜中の水素イオンのエネルギー障壁  $\Delta E$  と水素イオンから最近接にある窒素原子及び酸素原子までのボンド長  $d_{\min}$  を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。エネルギー障壁  $\Delta E$  は Fig. 1 に示した様な空孔・格子間のイオンのジャンプ障壁とは異なる形状だが, 活性化エネルギーは夫々 2.17~2.86 eV, 1.81~2.98 eV と見積もれた。また, 水素イオンを Distance 方向に動かすと  $d_{\min}$  が引き延ばされては, 通常の N-H 及び O-H ボンド長 (~1 Å) に戻ることが繰り返される。したがって, 障壁の形が異なる原因は, 水素イオンが N-H<sup>+</sup> で 4 配位化した窒素原子サイト間を, O-H<sup>+</sup> で 3 配位化した酸素原子サイト間を結合と切断を繰り返しながらホッピングしていくためと考える。[1] MO-G Version 1.0.6, Fujitsu limited, Tokyo, Japan (2011). [2] W. M. Bik et al., Appl. Phys. Lett. 56 2530 (1990).

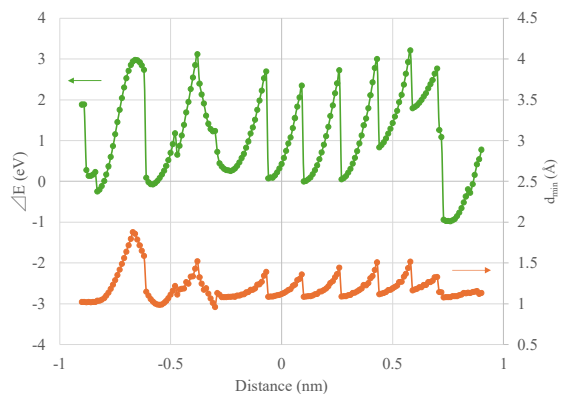


Fig. 2 Distance-dependence of  $\Delta E$  and  $d_{\min}$  for hydrogen ions in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films.

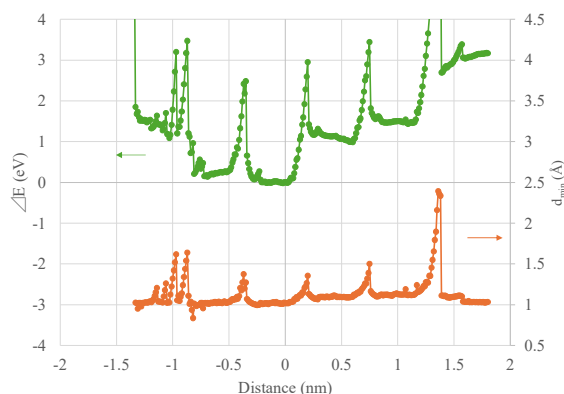


Fig. 3 Distance-dependence of  $\Delta E$  and  $d_{\min}$  for hydrogen ions in SiO<sub>2</sub> films.

## 熱 ALD 法における BN 成膜機構解析に向けた 反応性分子動力学法力場の構築

### Construction of ReaxFF Force Field for Analysis of BN Deposition Mechanism in Thermal ALD Method

東北大院工<sup>1</sup>, 東北大流体研<sup>2</sup> ◯(M1) 後藤 星南<sup>1,2</sup> 徳増 崇<sup>2</sup>

Graduate School of Eng., Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Inst. of Fluid Science, Tohoku Univ.<sup>2</sup>,  
◯S. Goto<sup>1,2</sup>, T. Tokumasu<sup>2</sup>

E-mail: tokumasu@ifs.tohoku.ac.jp

【はじめに】窒化ホウ素 (Boron Nitride: BN) は、エレクトロニクス用の有望な材料として考えられてきた。原子層堆積 (Atomic Layer Deposition: ALD) 法はコンフォーマルな超薄膜材料を成長させるのに適した方法である。しかしながら、化学反応や動力的な作用に起因する自己終端を伴う表面事象が複雑であるため、BN 膜成膜のメカニズムは未だ明らかではない。本研究では、反応性力場分子動力学法 (ReaxFF Force Field Molecular Dynamics: ReaxFF MD) を用いたシミュレーションにより、 $\text{BCl}_3$  と  $\text{NH}_3$  からの BN-ALD プロセスの膜成長メカニズムの解明および成膜に適した温度の計算に向けた Si/B/N 系の反応性力場の構築を目的とする。

【計算方法】はじめに Si/B/N 系の既存の ReaxFF 力場<sup>[1]</sup>に対して、パラメータを一つずつ選択し値を初期値から大きく増減させ、 $\text{BCl}_3$  と  $\text{NH}_3$  の二分子のみを衝突させる ReaxFF MD シミュレーションを行うことで、パラメータごとの化学反応に対する影響度を解析した。次に  $\text{BCl}_3$  や  $\text{NH}_3$ 、またそれらの反応による生成物に関する bond、angle、torsion のエネルギーキャンや構造最適化、反応エネルギーを DFT (Density Functional Theory) 法により計算

し、トレーニングデータとして用いることで力場の再最適化を行った。

【結果】図1はパラメータ影響度解析の ReaxFF MD シミュレーションの様子である。解析結果から  $\text{BCl}_3$  と  $\text{NH}_3$  の化学反応性には B-N 間の angle および torsion パラメータが大きく影響をもたらすことが確認された。図2はトレーニングセットの一部である  $\text{NH}_3 + \text{BCl}_3$  の反応経路を NEB (Nudged Elastic Band) 法により求めた結果である。この計算により BN 膜成膜において、反応の有無を決定する要因である  $\text{NH}_3$  と  $\text{BCl}_3$  の反応の活性化エネルギーは 28.37 [kcal/mol] であることが確認された。

【結論】本研究では BN-ALD に対応した反応性力場開発に向けて最適化パラメータの選択と DFT 計算によるデータセットの作成を行った。結果として最適化処理の効率化に成功し、かつ化学反応性を表現することができた。

【謝辞】本研究は、東北大学流体科学研究所未来流体情報創造センターの次世代融合研究システム(AFI-NITY)を用いて行った。

#### 【参考文献】

[1] N. Uene *et al*, J. Phys. Chem. C, **2024**, 128(3), 1075-1086.

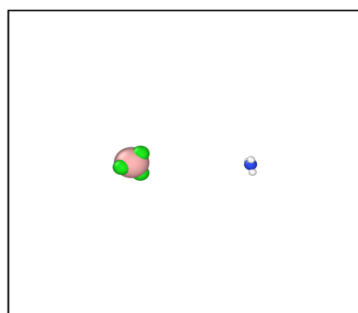


Figure 1. Snapshot of parameter impact analysis simulation

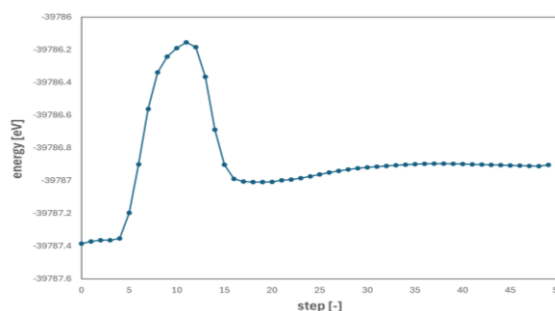


Figure 2.  $\text{NH}_3 + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{BNH}_2 + \text{HCl}$   
Reaction pathway and energy

## フラッシュランプアニール処理による SiO<sub>2</sub> 薄膜の改質の評価

### Evaluation of modification of SiO<sub>2</sub> thin film by flash lamp annealing treatment

東京都市大学<sup>1</sup>, SCREEN セミコンダクターソリューションズ<sup>2</sup>

○桐原 芳治<sup>1</sup>, 京谷 和磨<sup>1</sup>, 川合 遼一<sup>1</sup>, 繁樹 翔伍<sup>2</sup>, 谷村 英昭<sup>2</sup>, 満田 勝弘<sup>2</sup>, 加藤 慎一<sup>2</sup>

三谷 祐一郎<sup>1</sup>, 野平 博司<sup>1</sup>

○Yoshiharu Kirihara<sup>1</sup>, Kazuma Kyotani<sup>1</sup>, Ryoichi Kawai<sup>1</sup>, Shogo Shigemasu<sup>2</sup>, Hideaki Tanimura<sup>2</sup>, Katsuhiko Mitsuda<sup>2</sup>, Shinichi Kato<sup>2</sup>, Yuichiro Mitani<sup>1</sup> and Hiroshi Nohira<sup>1</sup>

Tokyo City Univ.<sup>1</sup>, SCREEN Semiconductor Solutions Co., Ltd<sup>2</sup>, E-mail: g2391202@tcu.ac.jp

**はじめに** データ生成量の急速な増加、さらにそのデータを用いた AI の普及に伴って半導体デバイスの需要は拡大の一途をたどっている。現在の先端トランジスタやメモリ、パワーデバイス等には多くの新材料が導入されているが、一方で基礎となるシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)技術は重要で、その高品質化は先述の新材料にとっても欠かせない知見となる。従来の SiO<sub>2</sub> 膜の高品質化には高温アニールが一般的であり、ファーネスや RTA 等の熱平衡状態でのプロセスが主である。そこで我々はフラッシュランプアニール(FLA)処理によるゲート酸化膜の改質を試みた。FLA 処理は熱非平衡性の高いミリ秒での加熱が可能であり、Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 等の強誘電体薄膜における特性向上が確認されている[1]。しかし、SiO<sub>2</sub>/Si 構造における界面の化学結合状態や酸化膜中欠陥の変化については調査が必要である。本研究では、角度分解硬 X 線光電子分光法(AR-HAXPES)で SiO<sub>2</sub>/Si 界面の化学結合状態および SiO<sub>2</sub> 膜中のポテンシャル分布を算出し、C-V 測定等の電気的特性との相関を評価した。

**実験方法** 熱酸化 6.0 nm-SiO<sub>2</sub>/p-Si のサンプルを用意し、O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気下で、従来型のランプアニール(RTA)処理(950/1050 °C, 1 sec.)もしくは FLA 処理(1000/1100/1200 °C, 1.4 ms)を行った。なお、FLA 処理前に 700 °Cでの予備加熱を行っている。このサンプルを、SPring-8 BL09XU [2]で AR-HAXPES 測定をした。入射光のエネルギーは  $h\nu=7.93$  keV、光電子放出角度(TOA)は 10–70°、測定光電子は O 1s, Si 1s である。電気的特性は、ゲート電極および裏面電極に Al を蒸着した MOS キャパシタで評価した。

**結果および検討** Fig. 1 に C-V 測定結果を示す。FLA 処理によりフラットバンド電圧シフトが観測され、FLA 処理により酸化膜中の欠陥や化学結合状態が変化したことを示唆している。Fig. 2(a)に Si 1s 光電子スペクトルを示す。FLA 処理後は SiO<sub>2</sub> ピークが高結合エネルギー(BE)側にシフトすることを確認した。これは SiO<sub>2</sub>/Si 界面付近の Si-O 結合角が緩和していることを示唆している[3]。Fig. 2(b)に Si 基板と SiO<sub>2</sub> 膜のケミカルシフト、Fig. 2(c)に SiO<sub>2</sub> 膜の半値全幅(FWHM)の TOA 依存性を示す。これらは、SiO<sub>2</sub> 膜のポテンシャル分布(バンド構造)の変化を反映している。全ての熱処理条件で同様の TOA 依存性を確認したため、FLA 処理は 6 nm-SiO<sub>2</sub> 膜全体に効果があると考えられる。また、RTA 処理後の Si 1s 光電子スペクトルの変化は温度に依らず、FLA 処理と比較して非常に小さかった。これは熱履歴が大きいため、処理温度による変化が小さいことを示唆している。詳細な解析結果は当日報告する。

**謝辞** 放射光実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL09XU を用いて、高輝度光科学研究センターの承認(JASRI, Proposal No. 2024A1813, 2024B1695)によって実行されました。

**参考文献** [1] H. Tanimura et al., Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SC1044 (2023). [2] A. Yasui et al., J. Synchrotron Radiat. **30**, 1013 (2023). [3] S. Ogawa et al., Vac. Surf. Sci. **62**, 350 (2019).

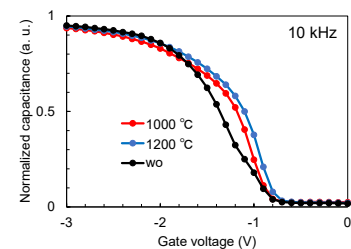


Fig. 1 C-V measurements results.

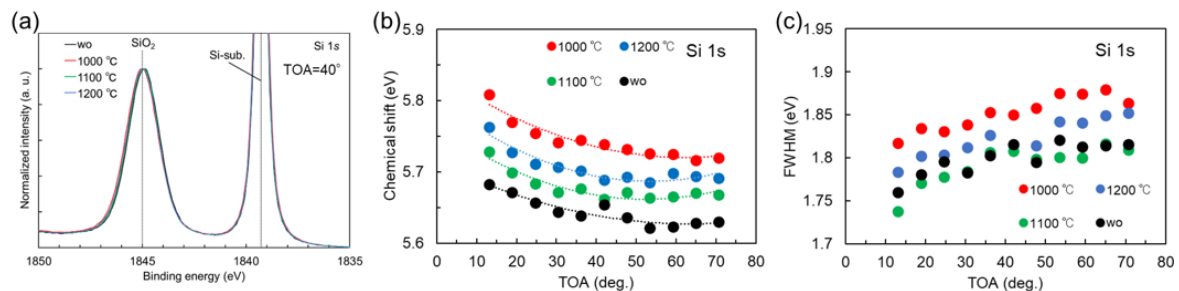


Fig. 2 (a) Si 1s photoelectron spectra. TOA dependence of (b) chemical shift and (c) FWHM of SiO<sub>2</sub>.

# 水素ラジカル処理と Ge エピ膜挿入による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge 界面の特性向上

Improvements of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge interface properties by H radical treatment and Ge epi-layer insertion

居藤 智鷹<sup>1</sup>, 中川 清和<sup>2</sup>, 澤野 憲太郎<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京都市大学, <sup>2</sup>アビット・テクノロジーズ

Tomotaka Ito<sup>1</sup>, Kiyokazu Nakagawa<sup>2</sup>, Kentarou Sawano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tokyo City University, <sup>2</sup>ABIT Technologies

E-mail: g2381212@tcu.ac.jp

## 1. はじめに

近年半導体デバイスの消費電力の増大が深刻な課題となっており、ULSI の低消費電力化が求められている。その中でチャンネル移動度の高い Ge を用いた MOSFET は次世代デバイスとして注目されている。しかし、Ge MOSFET の実現には高品質なゲート絶縁膜の形成が重要な課題となっている。特にゲート絶縁膜中の欠陥や、Ge 表面のクリーニングが問題となる。

本研究では、Ge 表面に ALD を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を堆積し、界面欠陥を低減するための水素ラジカル処理を検討する。また、真空接続された MBE と ALD 装置を利用し、Ge 基板上に Ge をホモ・エピタキシャル成長させた後、直接 ALD 装置に搬送して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を堆積することで、完全清浄な Ge 表面への成膜を試みた。

## 2. 実験方法・結果

Fig. 1 に試料作製プロセスを示す。Ge (100)基板上に MBE を用いて、Ge 層を T<sub>g</sub> = 350°C で 10 nm 成長させたのち、ALD 装置に真空チャンバー中を搬送し、成膜温度 300°C で 20 nm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を堆積した。その後、750 W の水素ラジカルを 30 秒間照射して界面欠陥の低減を試みた。その後、Al 電極を蒸着し MOS ダイオードを形成した。エピタキシャル成長の有無およびラジカル処理の有無による電気特性を比較評価した。

Fig. 2 に各試料の C-V 特性結果を示す。Ge エピの有無に関わらず、ラジカル処理前は周波数依存性が顕著であり、波形にノイズが観察された一方、ラジカル処理を行うことで周波数依存性が大幅に減少し、波形のノイズも除去された。また、Ge エピ層挿入によって、さらに周波数依存性のない良好な CV 波形が得られ、エピタキシャル成長による Ge 表面の完全清浄化によって、界面不純物が排除され界面の品質が向上したと考えられる。

本研究の一部は科研費 (21H04635, 23H00258, 23H05455, 23H05458, 24H00034) の支援を受けて行われた。



Fig. 1 Sample fabrication process

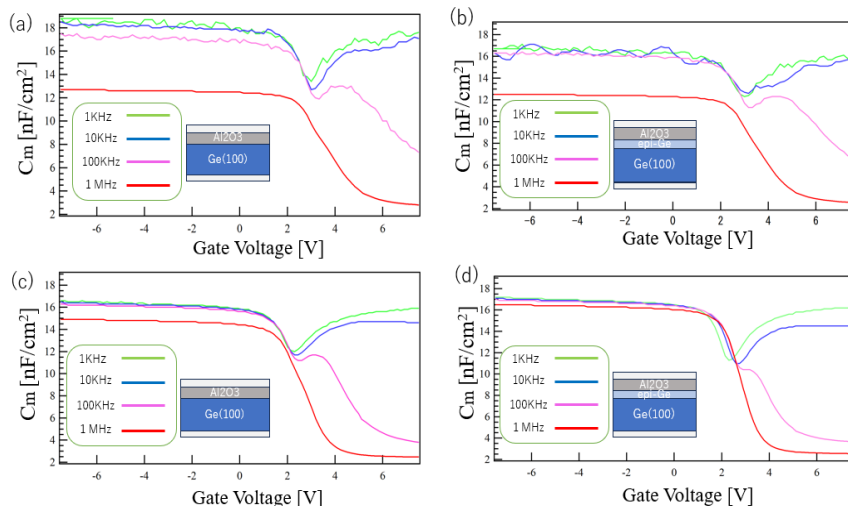


Fig. 2 C-V measurement results (a)w/o no epi-Ge(b)w/o with epi-Ge (c)rad 750W30sec no epi-Ge (d)rad 750W 30sec with epi-Ge



# 光レクテナのためのスピコート法を用いた MIM ダイオードの作製

## Fabrication of MIM diode using spin-coating method for optical rectennas

群馬大 ○(M2)石井 翔, 柳澤 圭亮, 赤羽 隆志, 尹 友

Gunma Univ. °Sho Ishii, Keisuke Yanagisawa, Takashi Akahane, You Yin

E-mail: t231d008@gunma-u.ac.jp

近年、従来の太陽電池をはるかに超える高変換効率理論値を有する光レクテナが注目されている。光レクテナはアンテナとダイオードから構成され、太陽光などの電磁波を吸収し電気信号を整流し、直流に変換する。高周波テラヘルツ領域での動作が必要となるダイオードの作製は、光レクテナ実現のコア技術である。また、高周波領域での整流を可能にするためのダイオードとしてトンネル効果による金属-絶縁層-金属(MIM)ダイオードが最適である。しかし従来の絶縁層作製技術では、作製に長い時間と高価な装置が必要となることが多い。スピコート法は均一な膜を容易に形成することができることと実証されている。本研究では、スピコート法により Hydrogen Silsesquixane (HSQ) ナノ絶縁層を形成し、それを用いた MIM ダイオードを作製・評価した。

Si 基板上に HSQ 濃度 0.001%の溶液を 7000 rpm、30 s でスピコートし、200 °Cから 1000 °Cまで条件を振り、1 時間加熱した。接触角測定した結果、加熱温度 600°Cで接触角が構造変化により約 60° から約 30° に低下したことがわかった。そこで、HSQ は 600~1000°Cに加熱を行うと構造変化が起き絶縁率が高くなり、整流効果が高くなることが期待できる。

MIM ダイオード作製には、リフトオフ法を採用し、下部電極として Au を成膜、絶縁層に HSQ をスピコート、上部電極に Ti を成膜して仕事関数の差を 1.14eV になるようにした。構造は Fig. 1 に示す。そして絶縁層作製時に 600°C、800°Cでそれぞれ加熱し、比較、評価を行った。

結果、絶縁層作製にスピコート法を用いた MIM ダイオードの動作を実際に確認することができた。電流-電圧特性を Fig. 2 に示す。また、600°Cで加熱を行った MIM ダイオードは加熱をしていないものに比べて電流密度は 1.8 倍程度高くなり、抵抗は 2.3 倍、線形性は 1.7 倍程向上した。また、従来の作製法よりも優れた性能が得られた[1]。

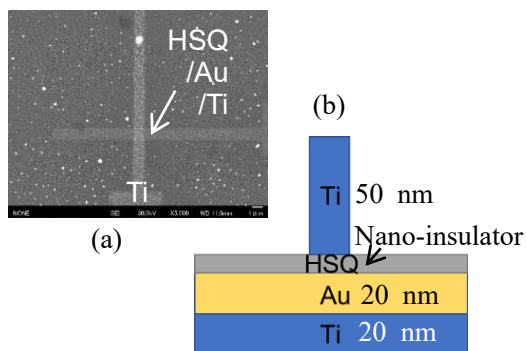


Fig. 1 (a) SEM image (b) Sectional view

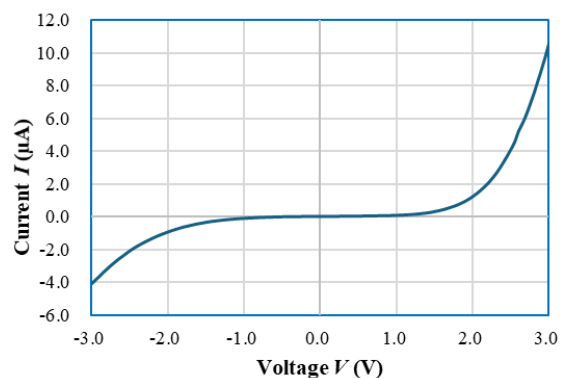


Fig. 2 Current-voltage characteristics of MIM diode

謝辞 本研究の一部は科学研究費補助金 (24K21604) の助成を受けて行ったものである。

参考文献 [1] S. B. Tekin, A. D. Weerakkody, N. Sedghi, et. al., *Solid State Electron.* **185**, 108096, (2021).