

氏 名	あらい のぶ とし 洗 暢 俊
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2930 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 電 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	負イオン注入法によるシリコン熱酸化膜中のナノ粒子形成

論文調査委員 (主 査)
教 授 石 川 順 三 教 授 高 岡 義 寛 教 授 川 上 養 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、次世代のナノドットデバイス製造技術への応用を目指して、負イオン注入法による粒径や形成位置を制御した薄膜中でのナノ粒子製造技術の開発およびナノ粒子形成状態の非破壊評価法を開発することを目的として研究した成果をまとめたものであり、6章からなっている。その要旨を以下に示す。

第1章は序論であり、次世代メモリーデバイス開発の現状と問題点を背景として延べ、本研究の目的を明確に示して、新しいナノ粒子形成法とナノ粒子状態の評価法の提案が記されている。半導体集積回路製造におけるスケール縮小による集積度向上の限界を超えるものとして、ナノドットデバイスの開発が望まれている。ナノドットデバイス実現には、極めて薄い酸化膜中に精度良くナノ粒子（ナノドット）を形成する必要がある。そのための基本技術として、深さ位置、分布幅、サイズ、密度などを高度に制御した形成技術（ナノ粒子製造技術）の開発と形成したナノ粒子の形成状態を非破壊で瞬時に評価する技術（ナノ粒子評価技術）という新しい技術が必要となる。このような現状に対して、負イオン注入法を用いた原子導入によるナノ粒子形成と光反射特性によるナノ粒子評価というアイデアとその可能性が記されている。

第2章は、ナノ粒子を含む絶縁体の光透過特性を検討している。試料の薄片化加工が必要な断面TEM観測法とは異なる非破壊的なナノ粒子の状態評価法として、ナノ粒子による表面プラズモン共鳴（SPR）吸収の利用を議論している。実験では、金や銀の負イオンをシリカガラス中に注入して各種の熱処理を行ってナノ粒子を形成し、試料の光透過特性の測定と断面TEM観察を行い、SPR吸収の理論計算結果と実測値を比較すると共に、光透過特性によるナノ粒子の金属種や粒径、母材の屈折率が評価できることを示した。また、負イオン注入法における注入量や熱処理温度によりナノ粒子粒径が制御できることを実験的に示した。

第3章では、光反射特性による非破壊のナノ粒子形成状態評価法の提案を行っている。シリコン基板上の熱酸化薄膜中にナノ粒子層が形成された3層構造モデルを提案し、各層からの光反射による合成反射特性を理論的に解析し、粒径、充填率（ナノ粒子を形成する原子の密度）、形成深さ位置とその分布幅、母材の屈折率が光反射特性に及ぼす影響と特徴を明らかにした。次いで、銀や金負イオン注入した厚さ50nmの熱酸化薄膜の光反射特性を測定して、理論計算した反射特性のフィッティングより、平均粒径、形成深さ位置を評価した。他方、断面TEM観察を行い、評価結果を議論した。その結果、光反射特性と3層構造モデル計算のフィッティングで精度よくナノ粒子の形成状態を評価できることを実証し、新しい非破壊のナノ粒子状態評価法として光反射特性による評価法が利用できることを示した。

第4章では、負イオン注入法による各種のナノ粒子形成法の提案を行っている。まず、ナノ粒子形成における最も基本的な注入原子の凝集距離が約10nmであることを実験的に求めた。これを基に、ナノ粒子の形成深さ位置や分布を制御して、厚さ50nmの熱酸化薄膜の表層（深さ数nm）、膜中央（12nm）、膜底面近傍（界面より2nm）などの形成位置制御法を実験的に達成できることを示した。具体的には、1 keVの極低エネルギー金負イオン注入により、酸化膜表層での単層の金ナノ粒子を実現した。また、熱拡散の中程度のゲルマニウムでは、注入量制御による負イオン注入により、膜中央に単層ナノ粒

子を形成した。そして、銀ナノ粒子では、負イオン注入した銀原子を熱処理で拡散し酸化膜底面で凝集させて単層銀ナノ粒子を形成することを達成した。また、形成した粒子はいずれもナノ結晶であることを断面TEM観察で示した。以上から、負イオン注入法では注入エネルギー、注入量、そして熱処理温度というパラメータによりナノ粒子の形成の深さと粒径そして形成深さ位置を制御し得るナノ粒子製造技術を開発した。

第5章は、負イオン注入により形成したナノ粒子を含有する絶縁薄膜の電気的特性が記されている。ゲルマニウムナノ粒子を含有する厚さ25nmの熱酸化薄膜の表裏にアルミニウム電極を蒸着して、容量-電圧特性を測定した結果、ヒステリシス特性を観測し、ナノ粒子の電子保持能力を証明した。注入量によるヒステリシス幅の変化から、電荷を打ち消すために必要な電圧の制御性が示された。銀負イオン注入した厚さ50nmの熱酸化膜やゲルマニウム負イオン注入した厚さ25nmの熱酸化膜を700℃の熱処理後に、その電流-電圧特性を測定して、室温でクーロン遮蔽によるクーロン階段特性を得た。これより、負イオン注入により形成した数nm直径のナノ粒子では室温でクーロン遮蔽を呈することを実験的に示し、ナノ粒子が関与する電気的特性は次世代ナノドットメモリーデバイスとして応用できる可能性を示した。

第6章は、結論であり、各章で得られた結果をまとめて記述している。結論として、光反射特性測定という非破壊の検査によりシリコン基板上の酸化膜中に形成されたナノ粒子の平均粒径、深さ位置、充填率（ナノ粒子密度）を評価できる新しい評価法を開発し、また、負イオン注入法と熱処理により、粒径、形成位置を制御してナノ粒子を形成する技術を開発するという当初の目的を達成した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、負イオン注入法の無帯電注入という特長に着目すると共に原子の熱拡散を有効に利用して極薄シリコン酸化薄膜中に粒径や形成位置を制御したナノ粒子形成を行い、さらに酸化薄膜中のナノ粒子形成状態の非破壊評価法を開発して、次世代のナノドット半導体デバイス製造技術への応用に資することを目的として研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 金や銀の負イオン注入を行ったシリカガラスの光透過特性の測定と断面TEM観察を行い、ナノ粒子による表面プラズモン共鳴吸収の理論計算結果と実測値を比較して、光透過特性によるナノ粒子の金属種や粒径、母材の屈折率が評価できることを明らかにした。また、負イオン注入法における注入量や熱処理温度によりナノ粒子粒径が制御できることを実験的に示した。

2. シリコン基板上の熱酸化薄膜中にナノ粒子層が形成された3層構造モデルを提案し、各層からの光反射による合成特性を理論的に解析した。そして、ナノ粒子層の粒径や密度をはじめ形成深さ位置などが評価できることを実験により証明した。これにより、非破壊でのナノ粒子形成状態評価法を開発した。

3. 負イオン注入法によるナノ粒子形成の形成深さ位置制御や粒径制御に関して、極低エネルギー負イオン注入による表層での単層ナノ粒子形成、注入量制御による注入飛程深さにおける単層ナノ粒子形成、そして、負イオン注入した原子を熱処理で輸送し酸化膜底面で単層ナノ粒子を形成することを達成した。本研究により、負イオン注入法の注入エネルギー、注入量、そして熱処理温度という制御因子により、粒径や形成深さ位置、密度を制御してナノ粒子を酸化物薄膜中に精度良く形成できる製造技術を開発した。

4. 負イオン注入法で形成したゲルマニウムナノ粒子は電子保持能力があり、蓄積電子数はナノ粒子数つまり、注入量で制御できることを示した。また、負イオン注入により形成した数nm直径のナノ粒子では室温でクーロン遮蔽を呈することを実験的に示した。本研究から、負イオン注入法で形成したナノ粒子により発現する電気的特性は、次世代のメモリーデバイスとして利用できることを証明した。

以上、本論文は、光反射特性という非破壊ナノ粒子形成状態評価法を開発すると共に、負イオン注入法による極薄シリコン酸化膜中への高精度ナノ粒子形成について述べたものであり、また、それらのナノ粒子が電子保持能力を有し室温におけるクーロン遮蔽を実現できることを示している。これらの結果は、ナノ構造による単電子効果を利用した次世代半導体デバイスの発展に大きく寄与し得るものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った

結果，合格と認めた。