

# 負イオン注入法による SiO<sub>2</sub> 薄膜中での 金ナノ粒子の2次元配列

2-D Formation of Au Nanoparticles in Silicon Dioxide Film by Negative-Ion Implantation

洗 暢 俊* <sup>1</sup> Nobutoshi Arai	辻 博 司* <sup>2</sup> Hiroshi Tsuji	上 野 和 也* <sup>2</sup> Kazuya Ueno	後 藤 直 行* <sup>2</sup> Tadayuki Gotoh
足 立 浩 一 郎* <sup>1</sup> Kouichirou Adachi	小 滝 浩* <sup>1</sup> Hiroshi Kotaki	後 藤 康 仁* <sup>2</sup> Yasuhito Gotoh	石 川 順 三* <sup>2</sup> Junzo Ishikawa

## 要 旨

絶縁体中の金属ナノ粒子は非常に電気容量が小さくクーロンブロッケード現象を発現することから電子デバイスへの応用が期待されている。そのためには少なくとも10nm以下の極薄絶縁膜中にナノ粒子を形成できなければならない。熱拡散速度の遅い元素をイオン注入法でシリコン酸化膜に導入しナノ粒子を形成する場合、ナノ粒子の形成深さは注入エネルギーに依存することが分かっている。負イオン注入法は無帯電で絶縁体にイオンを注入できるため、注入エネルギーと注入量を正確に制御できる。我々は、1 keVの極低エネルギーで金負イオンを注入することによりほぼ同一サイズのナノ粒子を酸化膜表層直下に単層（2次元平面内）的に形成することに成功した。また形成した金ナノ粒子の結晶性を調べた結果、単結晶であることが判明した。

A metal nanoparticle embedded in insulator is promising as a single electron device showing an effective Coulomb blockade at room temperature. These nanoparticles should be placed at a certain depth in a very thin gate-insulator less than 10 nm by an ion implantation. We employed here a gold negative-ion implantation technique because of its “charge-up free” property even in insulators such as oxide film with a precise control of energy and dose. Thus, we formed a single layer of crystalline gold nanoparticles (2-Dimensional Formation) with almost the same size just below the surface of a silicon dioxide film at a very low energy of 1 keV.

## まえがき

金属ナノ粒子は非線形光学効果などバルク金属と異なる興味深い特性を示す。電気的特性においては非常に電気容量の小さい微粒子を用いるとクーロンブロッケード現象を発現する。近年では微細加工技術の進歩や微小電流測定技術の向上により室温での発現が報告されるようになってきており、電子デバイスへの応用が期待されている。図1は金属ナノ粒子を用いた最もオーソドックスなメモリ構造である<sup>1)</sup>。金属ナノ粒子を浮遊ゲート電極に利用し、電荷蓄積部の離散化とクーロンブロッケード現象によりリーク抑制効果をねらっている。

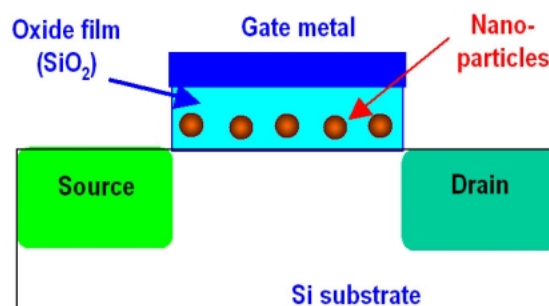


図1 ナノ粒子メモリ構造例  
Fig. 1 Nano-particle memory.

\*<sup>1</sup> 技術本部 デバイス技術研究所 第6研究室

\*<sup>2</sup> 京都大学大学院 工学研究科

我々は、極薄ゲート酸化膜中のナノ粒子を利用した室温動作の単電子素子の開発を目指して、金属負イオン注入によるシリコン酸化膜中でのナノ粒子形成を行って来た<sup>2) 3)</sup>。

微細化に対応するためにはイオン注入を用いて極薄酸化膜中からはみ出ないようにナノ粒子を形成しなければならない。従来の半導体メモリと同等以上の微細化を目指すためにナノ粒子を含む酸化膜厚として少なくとも10nm以下を想定した場合には、ナノ粒子の2次元的配列つまり深さ方向に1個のナノ粒子を形成する技術の開発が重要となる。我々は、酸化膜表層に低エネルギーで金負イオンを注入することによりナノ粒子を2次元的配列する手法を開発した。また形成した金ナノ粒子の結晶性を高分解能の断面TEM観察により調べた結果、単結晶であることが判明したので報告する。

### 1. 負イオン注入<sup>4)</sup>

正イオンを絶縁体や絶縁された導電体に注入すると表面電位は加速電圧まで上昇する。一方、負イオンを注入すると表面電位は数V程度に収まる。その様子を図2に示す。正イオン注入では正イオンの入射も二次電子の放出も表面の正電荷の蓄積となり一方的に正電位に帯電していく。負イオン注入の場合は負イオンの負の電荷が入射し二次電子の負の電荷が放出するため電荷は蓄積されにくい。

更に負イオン注入による二次電子放出比は通常1より大きく初期においては流入する負イオン電流より放出する二次電子電流の方が大きいため正に帯電していく。しかし正に帯電するにしたがい二次電子の放出エ

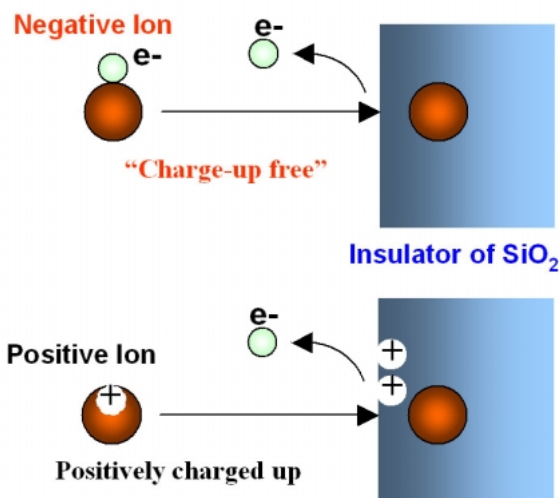


図2 負イオン注入の特徴  
Fig. 2 Feature of negative ion implantation.

ネルギーの小さいものは引き戻されるようになり電位は正の数Vで飽和して定常状態となる。

### 2. 注入条件とナノ粒子の分布

これまでの研究で銀負イオンを30keVの注入エネルギーで50nm厚の熱酸化膜(SiO<sub>2</sub>/Si)に注入した後に、Arフロー中500℃で1時間熱処理することで銀ナノ粒子を形成することに成功している。そこでモンテカルロシミュレーションTRIM-DYNにより注入プロファイル計算し断面TEMにより観察したナノ粒子の分布状態と比較した。その結果、注入プロファイルの1/10値幅に相当する幅と、形成されたナノ粒子の分布幅がよく対応していることがわかった(図3)。

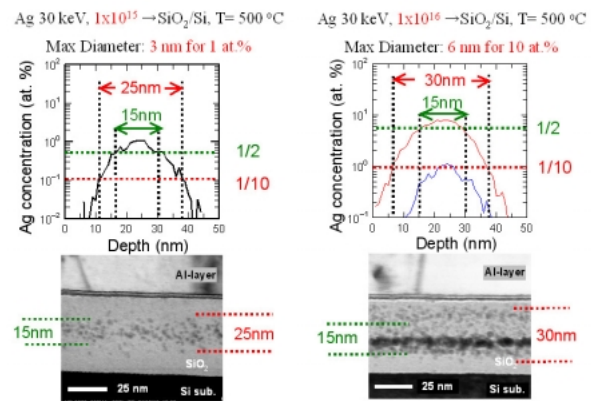


図3 注入深さ計算と断面TEM像の比較  
Fig. 3 Simulated depth profiles of Ag atoms and Cross sectional TEM images of Ag negative ion implanted SiO<sub>2</sub> after annealing at 500°C. In the simulations the thermal diffusion were out of consideration.

そこで我々はまず、注入プロファイルの1/10値幅をナノ粒子一個分程度の幅に狭小化することによりナノ粒子の2D配列が可能ではないかと考えた。ナノ粒子の大きさは経験的に注入プロファイルのピーク濃度と対応していることがわかっていて、銀ナノ粒子の場合はピーク濃度が1%、10%の場合、最大粒径は約3nm、6nm程度である。したがって概ねピーク濃度が10%程度以下の場合に10nm以下のナノ粒子が形成される。

### 3. 金負イオン注入条件及び熱処理条件

これまで熱処理による変化を観察する上で便利であった銀に代えて、より熱安定性の高い金を用いて実験を行うこととした。これは従来半導体回路への組み込みを想定した場合、熱安定性の高い材料を用いた方

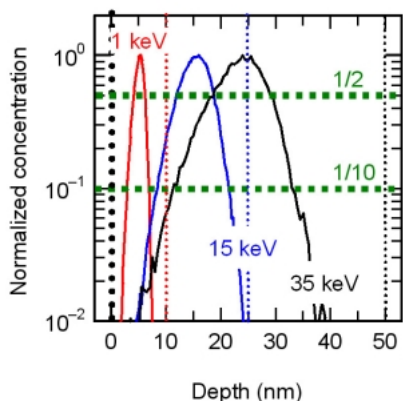


図4 金原子の注入深さ計算

Fig. 4 Depth profile of Au atoms in SiO<sub>2</sub> simulated by TRIM-DYN.

が従来プロセス工程への組入れが容易であるためである。また、熱処理によって注入分布が大きく変化することをできるだけ排除して注入プロファイルとナノ粒子の分布がどの程度対応させることが可能であるか確認するためでもある。

まずTRIM-DYNシミュレーションにより注入条件の絞込みを行った。金負イオンの注入エネルギーが、35keV, 15keV, 1keVの場合、それぞれの注入プロファイルの1/10値幅は約22nm, 14nm, 5nmであった(図4)。

次にピーク濃度が10%以下にできる注入量の目安を求めた。注入条件が35keV,  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 注入, 15keV,  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 注入, 1keV,  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 注入の場合にピーク濃度はそれぞれ12.5%, 10%, 14%であった(図5)。

したがって銀ナノ粒子の場合からの類推から1keV,  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 注入の場合, 分布幅5nmに対して最大粒径がおよそ6nm程度となる。このように計算上は

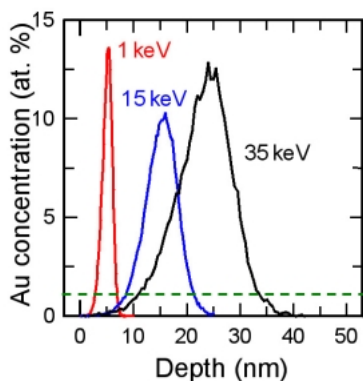


図5 金原子のピーク濃度計算

Fig. 5 Simulated peak concentration of Au atoms.

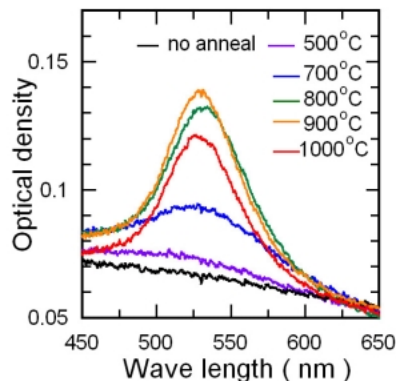


図6 金注入したシリカガラスの光吸収

Fig. 6 Optical absorption of Au<sup>-</sup>-implanted silica glass annealed at various temperature.

分布幅の方が粒径より小さくなるため2D配列することが期待できる。

更に熱安定性を調べて処理温度の目安を得るための予備実験を行った。シリカガラスに金負イオンを35keV,  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 注入し種々の温度で熱処理を行った後に光学透過率測定を行った。熱処理温度が800°Cから1000°Cの試料で波長530nm付近に金粒子の存在を示唆する強いSPR(表面プラズモン共鳴)吸収ピークが見られた(図6)。

したがって900°C程度で熱処理を行えば金ナノ粒子が形成できると予想した。

#### 4. 試作とTEM観察

以上の条件の試料を実際に試作しTEM観察を試みた。注入時の電流密度は1 μA未満の低電流密度、残留ガス圧力は $1 \times 10^{-4}$  Pa未満であった。図7はシリコ

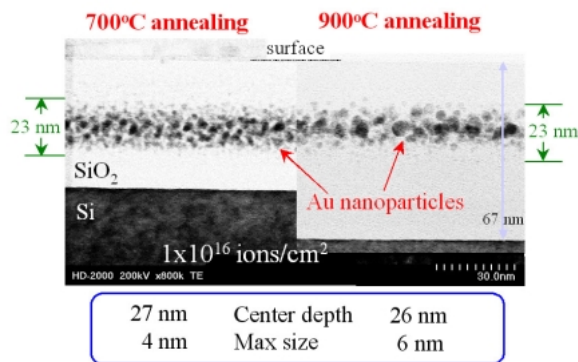


図7 熱処理温度の異なる試料の断面TEM像

Fig. 7 Cross sectional TEM images of 5keV,  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> Au<sup>-</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> after annealing at 700°C and 900°C.

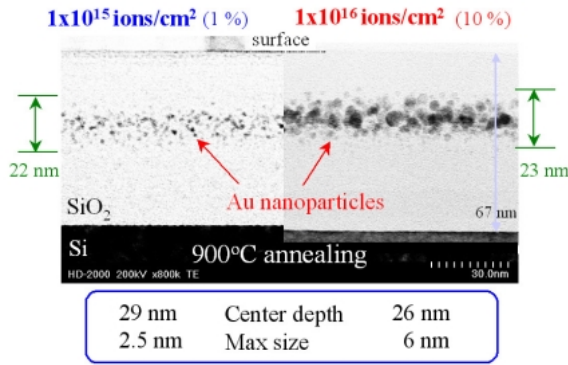


図8 注入量の異なる試料の断面TEM像

Fig. 8 Cross sectional TEM images of 35keV,  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> and  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, Au<sup>-</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> after annealing at 900°C.

ン基板上的熱酸化膜に金負イオンを35keV,  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 注入し700℃と900℃で熱処理を行った試料の断面TEM像である。900℃で熱処理した試料の方が、ナノ粒子径が大きいことを除けば分布幅や分布深さといった分布状態は類似している。粒径は10nm以下に形成できている。これらの結果は注入プロファイルの予想とよく対応している。

図8は注入量の異なる試料を比較したTEM像である。注入エネルギーは35keV, 熱処理温度は900℃で、注入量は  $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> と  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> である。

やはり分布状態は注入プロファイルからの予想とよく対応している。最大粒径についてはそれぞれ約2.5nm, 6nmとなっている。なおTRIM-DYNシミュレーションから計算される注入直後の金原子のピーク濃度はそれぞれ約1%と10%であり、最大粒径とピーク濃度の関係は銀ナノ粒子の場合と余り差がなかった。

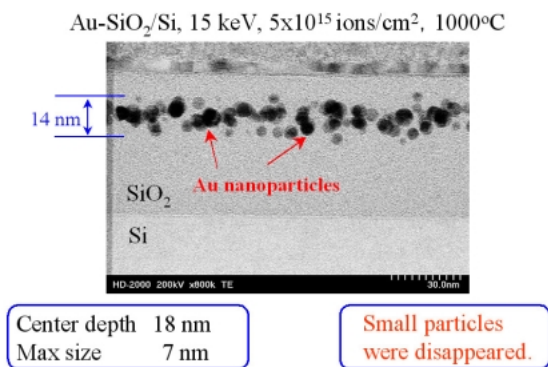


図9 15keVで注入した試料の断面TEM像

Fig. 9 Cross sectional TEM images of 15keV,  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> Au<sup>-</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> after annealing at 1000°C.

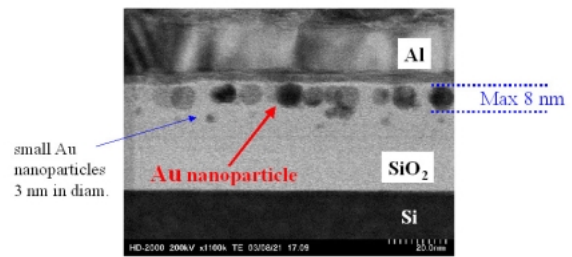


図10 1keVで注入した試料の断面TEM像

Fig. 10 Cross sectional TEM images of 1keV,  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> Au<sup>-</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> after annealing at 900°C.

図9は注入エネルギーを15keVに低下させて試作した試料のTEM像である。注入量は  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, 熱処理温度は1000℃である。ナノ粒子の分布幅, 分布深さ, 最大粒径は注入プロファイルからの予想とよく対応している。35keVの注入エネルギーで試作した試料で多数見られた2nm未満の小さな粒子がほとんど消失している。これは分布幅が狭まったために近接の大きな粒子と凝集してしまったためと考えられる。

次に1keVの極低エネルギーに減速して注入した試料のTEM観察を行った。注入量  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> の条件で注入を行ったが、試料注入直前に逆電圧により減速を行っているためビームが分散してしまった。注入痕の広がりから実際の注入量はおおよそ  $6 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度と見積もった。また1keV,  $6 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 注入の場合の注入ピーク濃度計算結果は4.1%であった。熱処理温度は900℃である。図10のTEM像によれば金ナノ粒子はシリコン酸化膜表面近くの極めて狭い範囲に分布しており、最大粒径は約8nmでほぼ2D配列できていた。粒径のばらつきに関しては注入エネルギーの高い試料に比べ均一性が向上している。ただし3nm程度の小さな粒子がところどころに見えている。このような余分な粒子は更に注入エネルギーを低下させ注入量も減らすことで消滅させることができると考えられる。

以上の結果から注入分布を狭めることにより負イオン注入法を用いてほぼ粒径の揃った2D配列したナノ粒子を形成できることがわかった。

## 5. ナノ粒子の結晶性

次に、酸化膜中での金ナノ粒子の結晶性を調べるため、走査型透過電子顕微鏡(JEM-2100F, 日本電子)による高分解能断面TEM像の観察を行った。試料は金負イオンを1keVの低エネルギーでシリコン熱酸化膜

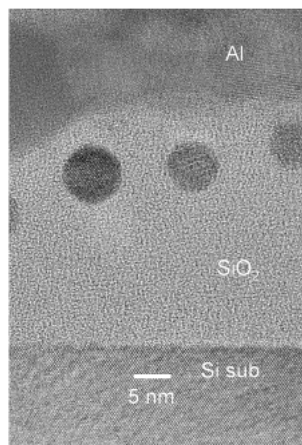


図 11 1keV で注入した試料の高分解能断面 TEM 像  
Fig. 11 High resolution cross sectional TEM images of 1keV,  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> Au<sup>-</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> after annealing at 900°C.

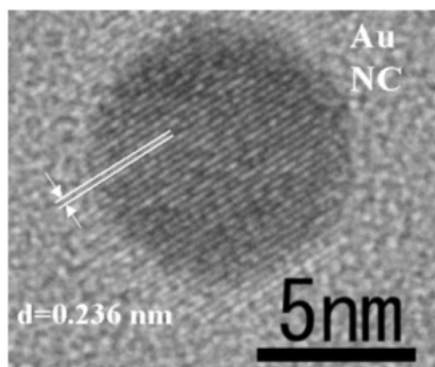


図 12 図 11 の拡大図  
Fig. 12 Enlarged images of fig. 11.

に  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 注入し、熱処理を 900°C で 1 時間行ったものを用意した。図 11 はシリコン <110> 方向から見た高分解能 TEM 像である。シリコン基板に格子像が見えておりシリコン酸化膜上部にナノ粒子が数個存在している。形状はほぼ球形である。シリコンの格子像の間隔はシリコン (111) 面間隔 0.314nm であるから TEM 像上の正確な寸法がわかる。

金ナノ粒子の拡大図を図 12 に示す。球形の金ナノ粒子の全体に間隔 0.236nm の格子像が見られる。Au (111) 面の間隔  $d=0.2355\text{nm}$  とよい一致を示しておりナノ粒子が単結晶となっていることがわかった。

## むすび

(1) イオン注入法は注入プロファイルに統計分布が生じるため、2 次元的に配列したナノ粒子形成は一般的に困難と思われていた。しかし極低エネルギー負イオン注入法によりシリコン基板中の熱酸化膜中に 2 次元的に配列したナノ粒子を形成することができた。

(2) 1keV の極低エネルギーで金負イオン注入を行うことで二次元的に配列した金ナノ粒子を形成することができた。この低エネルギー注入法は熱拡散の少ない材料の組合せであれば多種多様な材料に適用可能である。

(3) 今回開発した極低エネルギー負イオン注入法によるナノ粒子形成法はナノデバイス開発の重要要素技術と考えられる。しかし室温下でのクーロンブロッケード現象を利用するためには直径 2-3nm 程度の更に小さなナノ粒子を 2 次元的に形成する必要がある。この問題は注入量を低減することにより解決できると考えている。

## 謝辞

本論文は京都大学との共同研究の成果に基づいております。断面 TEM 観察では産業技術総合研究所の長尾昌善博士、山内洋美博士に多大なご協力を頂きました。HRTEM 観察では物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所の古屋一夫博士、長谷川明博士、謝国強博士に大変お世話になりました。

## 参考文献

- 1) S.Tiwari et al., "Volatile and Non-Volatile Memories in Silicon with Nano-Crystal Storage", Tech. Dig. of IEDM95 pp.521-524 (1995).
- 2) N. Arai et al., "Formation of silver nanoparticles in thin oxide layer on Si by negative-ion implantation", Nucl. Instrum. Meth. B 206 pp.629-633 (2003).
- 3) H. Tsuji et al., "Silver Nanoparticle Formation in SiO<sub>2</sub> Film by Negative-Ion Implantation for Single Electron Device", Trans. MRS of Japan, 28, 2, pp. 473-476 (2003).
- 4) J. Ishikawa et al., "Negative-Ion Implantation Technique", Nucl. Instrum. Meth. B 96, pp. 7-12 (1995).

(2005年1月26日受理)