

ETL NEWS



電総研ニュース

年頭のご挨拶

クラスター成長領域の時空間局所閉じ込めに成功

極薄シリコン酸化膜の新しい作製手法の開発

「物質の第4の状態 - プラズマ」を操る

その他

2000.1 vol.600

年頭のご挨拶

所長 児玉 皓雄

あけましておめでとうございます。

いよいよ新しい千年紀の始まり、2000年がやってきました。この記念すべき年に伝統ある「電総研」の所長として年頭のご挨拶をする機会に恵まれたことは、私にとりまして、大変な名誉であり幸運であると感じております。

ここで申し上げました電総研の「伝統」とは、世界に誇れる研究レベルと研究者の質の高さであり、もって世界の科学・産業技術をリードする気概と、それを可能とする研究風土のことです。しかしながら、伝統というものは、決して型にはまったものではなく、常に自己改革の努力を惜しまぬ事で初めて維持発展させ得るものです。この意味から、電総研ではその伝統に新しい息吹を与えるべく、平成9年4月に「ラボ制」を導入しました。この全面的な組織改革では、現代のような海図なき変革の時代に適応した「常時自己改革機能」の組み込みを意図し、ミッション指向組織として新たにラボという単位を創出しました。このラボという単位は、ラボ自体の構成の変更や改廃も含めて、ミッションの変遷に極めて柔軟に対応できるよう設計されています。

例えば、ラボのメンバー数は、ミッションの規模に応じて、2人から数十人規模まで柔軟に対応することができます。この結果、従来は一つの研究室に同居せざるを得なかった方向性の異なる研究グループが、それぞれラボとして独立することできるようになりました。これにより、ミッションやプロジェクトの性質に合わせたグループの運営が可能になり、研究自体も活性化されることになりました。この最も代表的な例としては、「超低損失素子」研究グループと、「スピントロニクス」研究グループとが、それぞれ独立したラボとなり、産学官連携の大きなプロジェクトを担うグループに成長した事が挙げられます。

また「ラボ制」では、ラボメンバーとして所属部の異なる研究者や外来研究者を正式に登録できるようになり、研究部や研究所の壁を越えた連携や交流が大きく推進されました。実際、学会やプレス発表の場では、既に所属部を越えたラボ主体の活動が多くなされています。特に、大域情報処理や薄膜シリコン太陽電池の研究のように、部をまたがる大きなミッションを持つグループにおいては、ラボの有機的な結合体としてスーパーラボを構成することで、人、予算、場所等の資源運用が大幅に柔軟化され、産学官連携での研究活動が促進されました。

年齢や経験にこだわることなく、実質的な研究提案者をラボリーダーとして登用できるようになったのも、「ラボ制」導入の顕著な効果です。これにより、若手研究者が研究リーダーとなるケースが飛躍的に増加しました。この事実は、ラボリーダーとなった研究者に対してだけではなく、寧ろ若手研究者全員に対して、各自の方向性や成果についての責任をより強く自覚させる結果を生じました。また従来は、研究室長職にある研究者はその力を管理業務に大きく割かざるを得ない状況にありましたが、「ラボ制」導入後は、ラボリーダーというより実質的な研究リーダーとなることによって、思う存分その能力を研究の遂行に注ぐことができるようになりました。

一方、研究テーマと研究グループとの関係が明確になったため、研究テーマ(プロジェクト)に対する評価をより直接的且つ正確に行うことができるようになりました。具体的には、所長ヒアリングによってその年のラボの研究成果を評価し、その評価を次年度の研究費や新人の配置に反映することで、競争的環境の整備を図ることができました。しかも、この所長ヒアリングを全職員に対して公開とすることにより、透明性を一段と向上させることができました。(表紙の写真は、昨年の所長ヒアリングの様子を写し

たものです。)

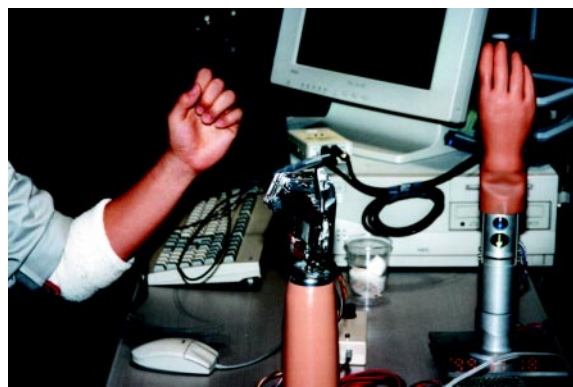
以上のように、「ラボ制」の導入によって、研究体制の柔軟性、機動性が著しく改善されると同時に、競争的で透明性の高い研究管理がされるようになりました。しかしながら他方では、ラボの骨太な運用が困難であるとの指摘があり、平成11年度からは、一つのラボが幾つかの予算項目を束ねて運営することができるように改良しました。部長や総務部門の負荷が増大している点や、ラボがその存続期間中のアウトプット極大化を追求するあまり人材育成がおろそかにされかねない点など、なお未解決の問題が残されている事も事実です。しかし、このような問題点をきちんと解析していき、それを克服する制度改善を進めていくことで、「ラボ制」という先進的な研究所運営体制を、より実りのあるものとしていくことができると確信しています。

ところで、「産学官連携」が、電総研の関わる全ての研究分野において、これからの発展を象徴するキーワードになってきました。電総研では、既に述べましたように「ラボ制」の導入により個々のミッションの変遷に対して即応できる体制を整えましたが、所全体のミッションとしての「産学官連携」については、従来の「技術相談所」を全面的に改組、拡充し、「産学官連携センター」として新たに発足させることで対応しました。現在、この「産学官連携センター」は、所の運営メンバーの一員であるセンター長を中心として、外部との連携や共同研究、国民や社会に向けての技術、特許普及に関わる事案を総合的に推進すると同時に、業務課と共同して各方面に対し盛んに広報活動を行っています。

また、「ラボ制」自体も、ラボメンバーとして登録された外来研究者の数を、研究場所などの資源配分に反映させるなど、外部との積極的な連携に対してインセンティブを与える設計になっています。これにより国内外の大学、研究機関や産業界からの外来研究者が急増し、広範な分野で産学官の連携が推進されました。さらに、産学官連携を重視するラボの運営をより実効的なものとするため、平成11年度には「産学官連携所内特研」制度を発足させました。

上述のように産学官連携の重要性が叫ばれている中で、研究者一人一人の連携に対する考え方やその姿勢が根本的なところで問い直される時代になってきました。昨年9月の所長就任のご挨拶の時にお願いしましたように、「目線を下げる」のではなく「目線を合わせ」ながら内外と連携していくことが非常に大切になってきます。

来年4月には、独立行政法人化という、電総研、そして工業技術院傘下の研究所群全体が新しく生まれ変わることでできる絶好の機会が到来します。この大改革の要は、電総研が他所に先駆けて導入した先進的な運営制度、即ちラボ制を、より大きな形で実現していくことにありと認識しています。また、新法人の看板たる「次世代半導体研究センター(仮称)」が、産学官連携の象徴として大きな成功を収めることが、国研のみならず広く「オールジャパン」の観点から期待されています。電総研が来たるべき新組織の中核となり、21世紀の日本社会の経済的文化的発展に大きく貢献していくために、今こそ勇気と自信と気概とを胸に、所員一丸となり未来に向かい突き進んで行こうではありませんか。



クラスター成長領域の時空間局所閉じ込めに成功

- 機能性クラスタープロセス技術の新展開 -

Spatiotemporal confinement of cluster growth

- Progress in nanostructural cluster process technologies -

エネルギー部 クラスター物性ラボ

韓民^{*1}、木山 学、福田 昭^{*2}、岩田 康嗣^{*3}

STA フェロー、南京大学固体微構造研^{*1}、量子放射部^{*2}

東京大学大学院工学系研究科 武藤 麻紀子、澤田 嗣郎

日立造船株式会社技術研究所 滝谷 俊夫、小村 明夫

Cluster Science Lab, Energy Technology Division

Min Han^{*1}, Satoru Kiyama, Akira Fukuda^{*2}, Yasushi Iwata^{*3}

Solid State Microstructures Lab, Nanjing Univ^{*1}, Quantum Radiation Division^{*2}

Graduate School of Engineering, Univ. of Tokyo, Makiko Muto, Tsuguo Sawada

Hitachi Zosen Corp. Technical Research Institute, Toshio Takiya, Akio Komura

e-mail: y.iwata@etl.go.jp^{*3}

We have developed a new cluster source, which enables one to get a cluster beam with a well-defined cluster size, an electronic state and a crystallographic structure. A cluster beam with a well-defined internal freedoms has practically advantages for progress in nanostructural cluster process technologies. The internal freedoms of a cluster are determined by the thermodynamic conditions of cluster growth. In the developed new cluster source, a laser-induced shock wave in helium ambient spatiotemporally confines a cluster growth area of vapor mixed with a helium gas, and the thermodynamic conditions are uniformly confirmed. We observed a photoluminescence from a vapor pulse, and it becomes clear that the mixed gas layer is successfully confined in a space of 0.4mm and in time longer than 15 μ s.

1 .はじめに

電総研では気相中のクラスタービーム生成において、初めてショック波によってクラスター成長を0.4mmの領域に15 μ s以上に渡って閉じ込めることに成功した。この閉じ込めによりクラスターのサイズ、電子状態、結晶構造など内部状態が揃った機能性クラスタービームの生成を可能にし、クラスターを利用した気相プロセス技術においてナノレベル以下の微細構造制御に実用技術開発の道が開けた。

クラスターはサイズ数ナノメートルの熱的に安定な結晶構造を持ち、化学反応性や光感度に優れた性質を示す。電総研で開発を進めるクラスターのサイズ、電子状態、結晶構造など内部状態を制御した機能性クラスタービームは、薄膜生製プロセスにおいて高精度のナノレベル微細構造制御を可能にし、微細粒子が関与するプロセスにおける様々な問題を解決する。太陽電池の薄膜生製プロセスでは、微細粒子制御が廉価生産性の向上を目指す上で重要な鍵を握る。また急速な展開が進む情報インフラテクノロジーに

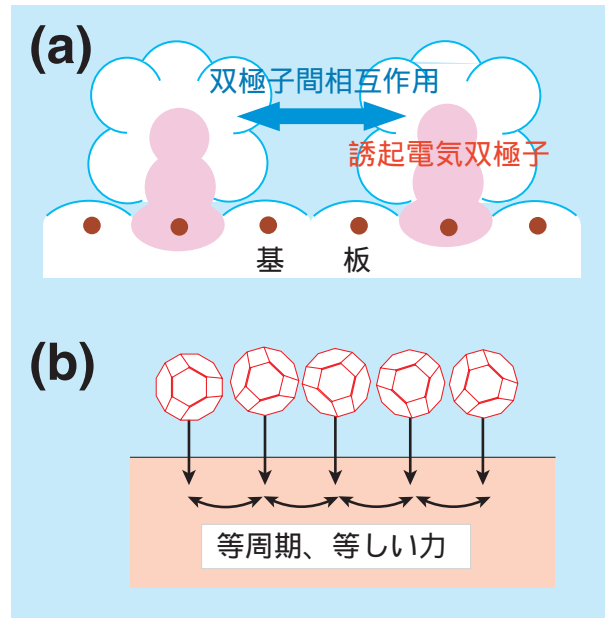


図1 (a)基板上のクラスターに誘起する電気双極子 (b) 電気双極子間の相互作用によるクラスターの長距離秩序形成

おける半導体記録媒体(ROM)、磁気記録媒体、液晶、発光・受光デバイス素子など、薄膜生製プロセス技術開発では、ナノレベル以下の精度で微細構造制御が要求される。機能性クラスタープロセス技術では、こうしたプロセスの高度な要求に的確に答えるべく開発をすすめており、幅広い分野に互りその利用が期待できる。

薄膜生製プロセスにクラスターを利用する場合、基板上でクラスターが長距離秩序を形成することにより、微細構造制御が可能になる。クラスターが基板表面に吸着すると、基板との相互作用によってクラスターと基板との間に電荷移行が生じ、クラスターには大きな電気双極子が誘起される図 1 (a)。電気双極子の大きさはクラスター半径の 3 乗即ちクラスターの構成原子数に比例して大きくなる。サイズの揃ったクラスターが基板上に配列すると、大きさの揃った双極子間相互作用は等周期的になり、長距離秩序が生まれる図 1 (b)。これまでに水溶液中におけるクラスター成長で長距離秩序が一部観測されている。しかし反応制御性に優れ、反応速度の点で勝る気相反応において、クラスターの長距離秩序による微細構造制御を行うことが薄膜生製プロセスの実用技術開発を進める上で重要となる。従って気相中におけるクラスターのサイズや電子状態、結晶構造など内部状態を制御した機能性クラスタービームの開発意義は大きい。

2. 機能性クラスタービーム源の開発

(1) 機能性クラスターの生成原理

クラスターの素材には希ガスや酸素、窒素といった常温で気体状態にある物質から金属、半導体、誘電体などの固体に至るありとあらゆる種類があり、全てビームとして取り出すことができる。気体状態にある素材のクラスターでは、気体を直接ノズルから噴出することによってクラスター化する。これをイオンビームとして用いることで、プロセスにおける基板の清浄、酸化膜、窒化膜の形成等に威力を発揮する。一方、固体を素材にしたクラスターは、クラスターの優れた物性を薄膜生製に生かすことができることから、ナノレベル以下の高精度に制御されたクラスター成膜技術として期待される。薄膜生製に利用されるクラスタービームの生成には、素材となる固体をレーザーにより蒸発させる方法と、直接加熱やイオンスパタリングにより蒸発する方法などが採られる。前者の方法は、遷移金属などの高融点材料を

も含む適用素材の種類の高さと、化合物を素材にしたクラスターの生成が容易であるなどの優れた特徴を持つ。

レーザー蒸発型のクラスター生成では、クラスター生成セルをヘリウムガスで充たし、その中にセットした試料にレーザーパルスを照射して数千度の温度で試料を瞬時に蒸発させる。蒸発した原子は周囲のヘリウムガスによって冷やされ、凝集して 10nm 以下のサイズのクラスターが生成される。ここでクラスターサイズに拡がりが生じる原因はクラスター成長の熱力学的条件である気相の温度と密度が正確に規定できない事に因り、クラスターサイズ分布の拡がり幅 ΔN は平均サイズ N に対して従来 $\Delta N/N \sim 0.5$ が一般的な値であった。これに対してクラスターの生成時間を短く規定することにより、サイズ分布の拡がりを $\Delta N/N \sim 0.01$ 程度にまで小さくすることが可能であることが判明した図 2。これはクラスター成長を時間的空間的に局所領域に限定することにより、気相の温度と密度が正確に規定されるためである。クラスター成長における熱力学的条件が揃うことによって、クラスターサイズを始めクラスターの電子状態、結晶構造が一様となり、ナノ構造制御を可能にする機能性クラスタービームが誕生する。

(2) 機能性クラスタービーム源

クラスター成長を時間的空間的に局所領域に規定し、内部状態の揃ったクラスタービームを生成する機能

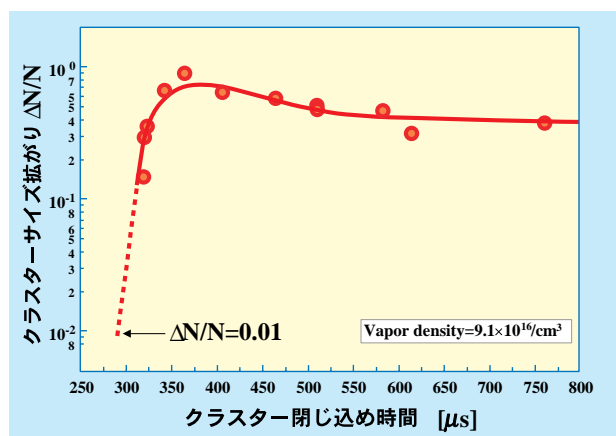


図 2 クラスターサイズの拡がり閉じ込め時間との関係

性クラスター源を制作した図 3。クラスター成長領域の閉じ込めには気相中のレーザー照射の際に形成されるショック波を利用する。クラスター生成セル内に固体試料を設置し、試料から 20mm 離れて対向するセルの壁の中心に開いた 0.2mm 径の穴からレー

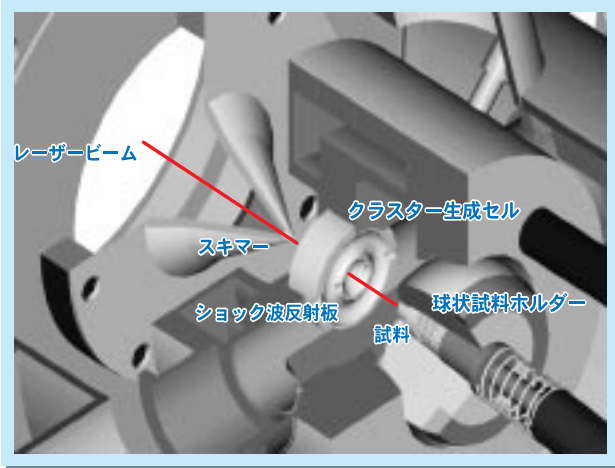


図3 機能性クラスタービーム源

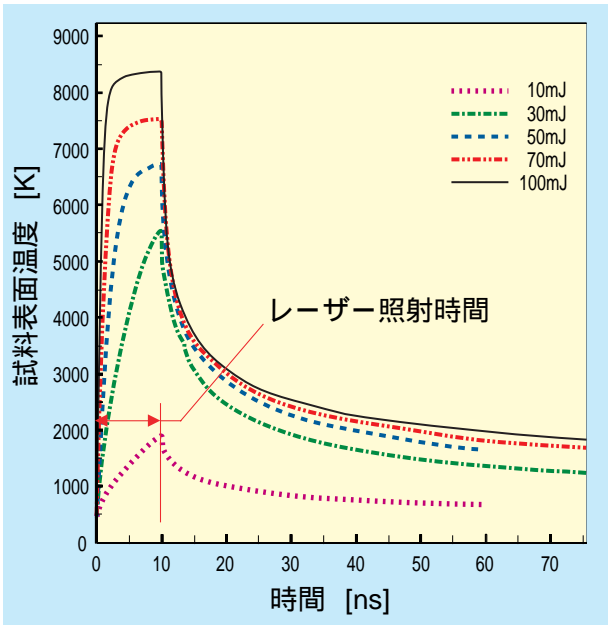


図4 レーザ照射時の試料表面温度変化

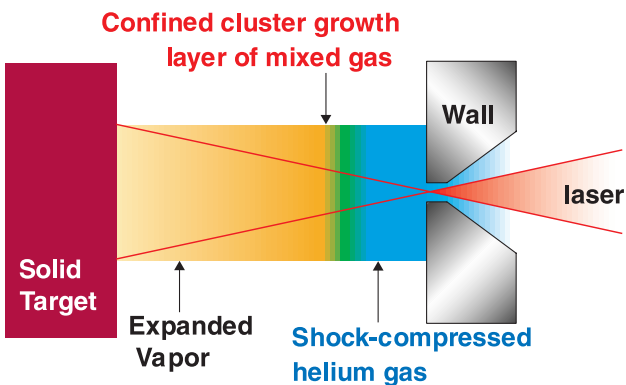


図5 ショック波によるクラスター成長領域の閉じこめ

レーザーをセル内に導入する。50mJ/pulseの強度で試料を照射すると、試料の固体表面の温度は瞬時に6500Kに達し、照射終了と同時に温度は急速に下がる図4。この間に $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の密度で原子が蒸発し、蒸気波束となって試料表面から噴出する。冷却用ヘリウムガスは球状の試料ホルダーの周囲から層流として導入し、クラスター生成セル内を1000Paの圧力で充たす。蒸気波束はヘリウム気相中を3000m/sの速度でヘリウムガスを押し退けながら進行し、ヘリウム気相中にはショック波が生じる。ショック波は蒸気波束の進行速度より速い4000m/sで気相中を伝搬し、セルの壁で反射して折り返し、蒸気波束と再び衝突して波束の進行を停止させる図5。蒸気相とヘリウム気相とが接触する境界領域では、蒸気とヘリウムの混合ガス相が形成され、クラスター成長は唯一この境界領域でのみ起こる。ショック波が反射する壁(反射板)の形状は3次元的に伝搬するショック波を1点に集中させて、境界領域の混合ガス相を局所的に閉じこめるように設計されている。反射したショック波の波面が境界領域に達すると、混合ガスの気相密度は周囲に比べて1桁高くなる。この状態がクラスター成長に必要な一定時間維持され、混合ガス相は時間的空間的に局所領域に閉じ込められることになる。この間、混合ガス相の気相密度と温度は一樣になり、クラスター成長の熱力学的条件が一律に規定され、内部状態の揃ったクラスタービーム生成を可能にする。

(3) クラスタ成長領域の局所閉じこめ観測

機能性クラスタービーム源の生成セルの側面に覗き窓を設け、クラスター成長領域の閉じこめ過程を高速度カメラ(Hamamatsu Phot. C5987)を利用して直接観測した。クラスター生成セルにシリコン試料を設置し、ヘリウムガスを1300Paの圧力で導入してNd:YAGレーザー2倍高調波パルスビーム(532nm, 10ns, 50mJ)の照射を行った。レーザー照射後 $0.2\mu\text{s} \sim 10\mu\text{s}$ の間、高速度カメラの露光を行った結果、試料表面から6mmの位置に輝度の高い発光像が観測された図6(a)。これはレーザー照射によって試料表面から噴出したシリコン蒸気がヘリウム気相のショック波に押されて圧縮され、高密度の波束となって発光したものである。ヘリウムガスの圧力を $1/10(P_{\text{He}}=130\text{Pa})$ にした場合には、レーザー照射後 $40\mu\text{s}$ を経過しても蒸気波束の進行は停止せず、蒸気がセルの壁にまで達してしまう図6(b)。これに対してヘリウムガスの圧力が $P_{\text{He}}=1300\text{Pa}$ と十分高ければ、蒸気波束からの発光強度分布は非常にシャープであり図7(a)、前面のヘリ

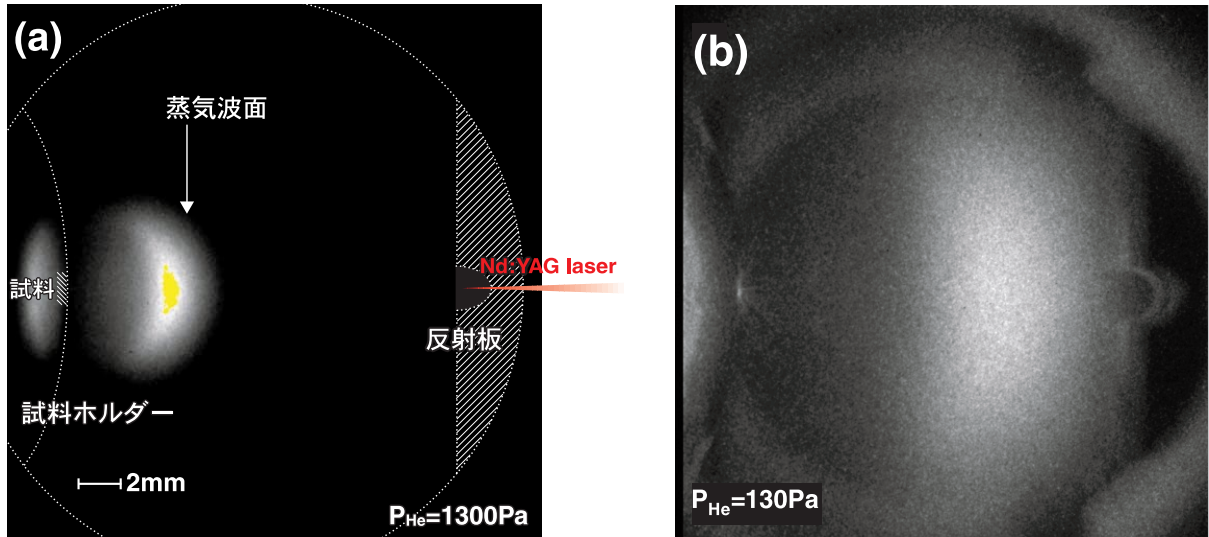


図6 蒸気波面からの発光の高速度撮影
 (a) $P_{\text{He}}=1300\text{Pa}$, $t=0.2\text{-}10\mu\text{s}$ 、(b) $P_{\text{He}}=130\text{Pa}$, $t=0.2\text{-}10\mu\text{s}$

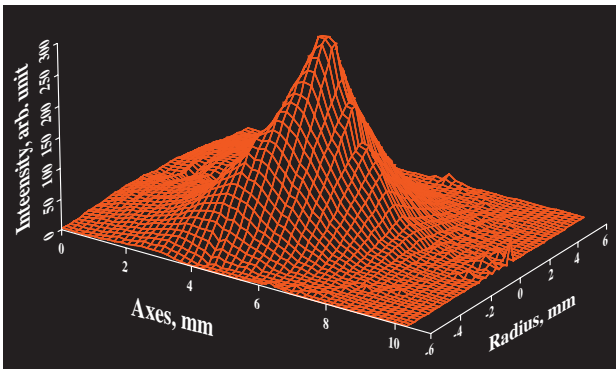


図7(a) 発光空間分布の2次元観測強度

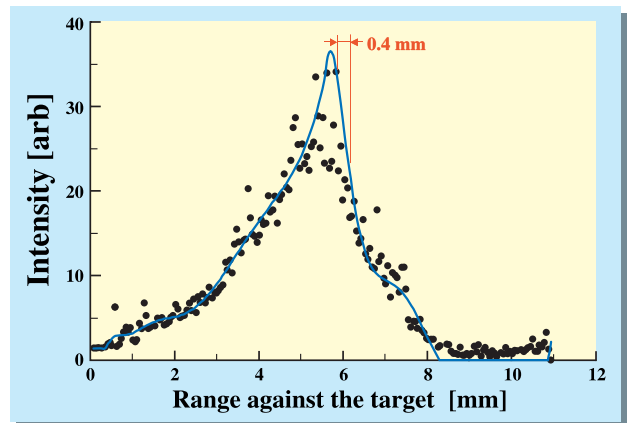


図7(b) 中心軸上における発光強度分布の解析結果

ウム気相との境界領域では、セルの中心軸に沿って0.4mmの幅で発光強度が減衰する(図7b)。 $P_{\text{He}}=1300\text{Pa}$ の場合に蒸気波束の進行過程をより詳しく $2\mu\text{s}$ 毎に観測すると、ヘリウム気相と試料ホルダーに挟まれた蒸気相では密度の振動が見られる(図8)。これはセルの壁で反射したショック波が蒸気波束と衝突し、波面が蒸気相に進出したことに因る。蒸気相における

この疎密振動が生じている間でも、蒸気波束の境界面はヘリウム気相に押されて固定されたままている。これらの観測結果は試料と壁の距離を6mmに設定して計算機シミュレーションを行った結果と良い一致を見る(図9)。シミュレーションの結果では、蒸気波束

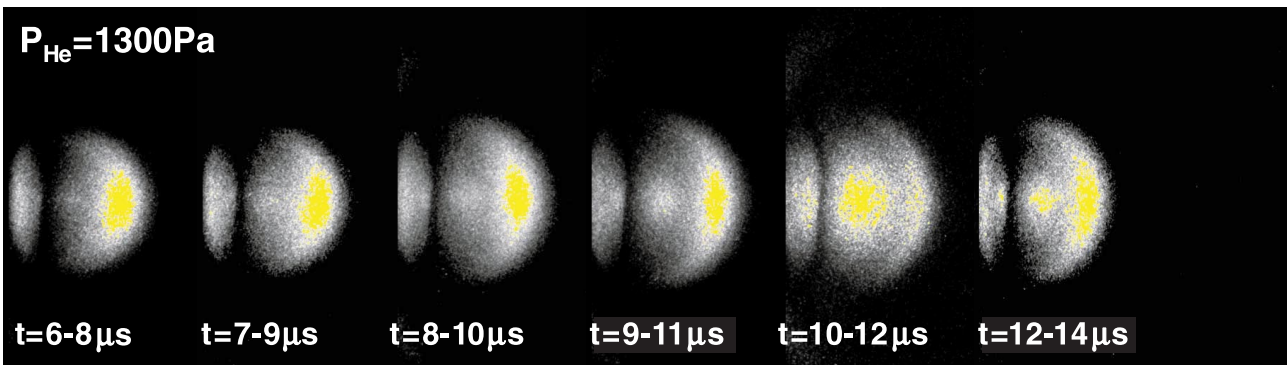


図8 蒸気中の波面の伝搬

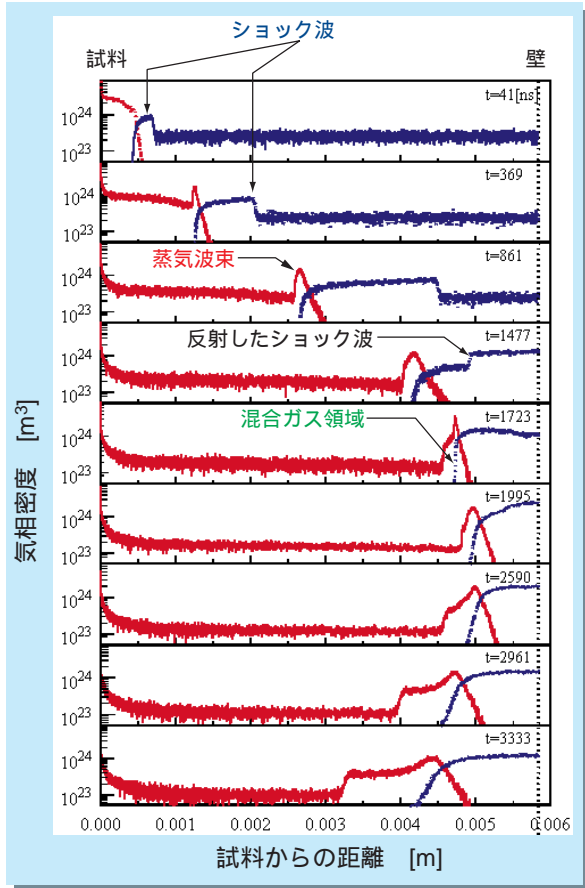


図9 ヘリウム気相中の銅蒸気波束の進行とショック波の伝搬

がヘリウムを押し退けて進行するのに伴い発生するショック波がヘリウム気相中を伝搬し、壁で反射して蒸気波束と再び衝突すると、蒸気相とヘリウム気相双方の密度が上昇し、混合ガス相の幅は狭くなる。それと同時に蒸気波束の進行が停止し、その後若干押し戻される様子が良く再現されている。ショック波の波面が衝突後も蒸気相に移り、試料に向かって進行する様子は図8の観測結果を良く表している。次にヘリウムガスの圧力を $P_{\text{He}}=200\text{Pa}$ と $P_{\text{He}}=260\text{Pa}$ に変えて、蒸気波束が停止する様子を $0.2\mu\text{s}\sim 8\mu\text{s}$ に渡って観測した図10。蒸気波面の位置を時間経過に沿って表すと、 $6\mu\text{s}$ で蒸気波面の進行は停止し、ヘリウムガスの圧力に依存して停止位置が決まることが判明した図11。この結果からクラスター成長の閉じ込めに必要なヘリウム気相の圧力に対して、試料と壁との最適距離が求まり、機能性クラスター源の実用機を設計する上で重要となる。

(4) まとめ

我々はクラスター成長領域を時間的・空間的局所領域に閉じ込めることによって、内部状態の揃ったク

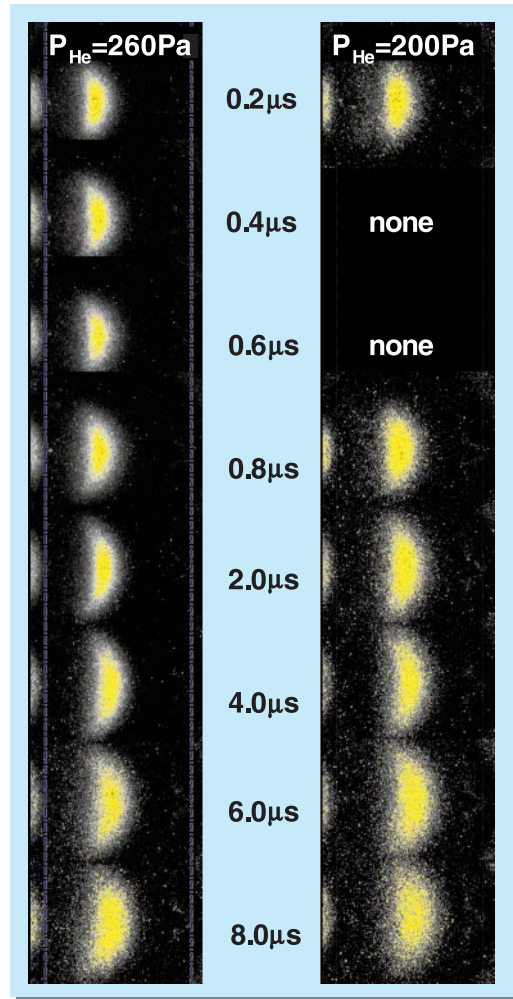


図10 蒸気波束の進行

ラスタービームを生成する機能性クラスター源を制作し、その性能を次の通り評価した。

- 1) クラスター生成セル内でレーザー照射により噴出した試料素材の蒸気はヘリウム気相中を波束となって進行し、適当なヘリウムガスの圧力の下ではセルの壁まで到達することなく気相中で停止する。
- 2) ヘリウムガスの圧力が十分高く $P_{\text{He}}=1300\text{Pa}$ では、蒸気波束とヘリウム気相との境界は 0.4mm の幅で明確に規定でき、この状態を $15\mu\text{s}$ 以上に渡って維持できる。
- 3) 蒸気波束とヘリウム気相との境界の時間空間的局所領域に閉じ込められた混合ガス層では、温度と気相密度の均一な状態が形成される。クラスター成長の熱力学的条件が一律に規定できることで、クラスターサイズやクラスターの電子状態、結晶構造など内部状態の揃った機能性クラスタービームの生成を可能にする。

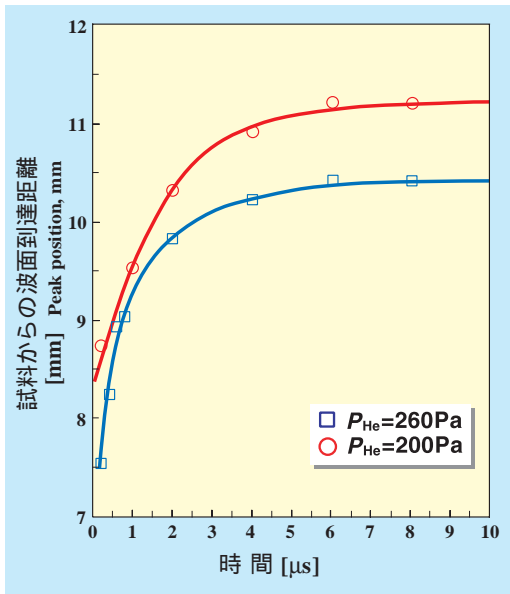


図 1 1 蒸気波面到達距離のヘリウムガス圧力依存

4) レーザー出力とヘリウムガスの圧力を調整することで混合ガス層の気相密度と温度が制御できると同時に、混合ガス層が閉じ込められる時間も規定される。クラスター成長の熱力学的条件と閉じ込め時間を調整することにより、任意の大きさのサイズを持つクラスタービームが生成出来る。

以上の結果を踏まえ、機能性クラスタービーム源の開発はプロセスへの利用を想定した実証段階に入っている。今後、サイズの揃ったクラスタービームの取り出し試験、及び結晶基板上への蒸着によるクラスターの長距離秩序形成の観測試験を進める予定である。

3 .機能性クラスタープロセス技術の展望

(1) 太陽光発電

エネルギーの規制緩和に伴いエネルギー技術の自由化が進む中で、競争原理に打ち勝ち長期的環境保全を図る発電技術として、太陽光発電の意義は大きい。現在開発が進められている薄膜太陽電池では、高効率化と高安定化を目指した技術開発と廉価生産性を図るための高速化・大面積生産技術開発が進められている。開発が進められている薄膜太陽電池の製造過程では、その気相中に多量の微細粒子が発生し、それが薄膜の効率と安定性の低下を招いている。高速化・大面積化の技術開発では、本質的に微細粒子の発生は益々助長され、薄膜生成の廉価生産プロセスでは微細粒子の制御が重要な鍵を握る。開発を進め

る機能性クラスタープロセス技術では粒径の揃った微細粒子を含むシリコン系ビーム(SiH_2 , $(\text{SiH}_2)_N$)の生成を可能にする。これを利用して、薄膜の均一成長を促し効率が高く耐光損傷性に優れた薄膜太陽電池の製造が可能になる。成膜過程において微細粒子の生成が本質的であれば、微細粒子を含む粒子ビームの高品質化を図ることで均一な薄膜が生成出来る技術が重要であり、今後廉価生産性を目指した薄膜太陽電池の製造技術開発を進める上でも、高品質な微細粒子ビーム技術の意義は大きい。

(2) 磁気記録メディア

磁気記録メディアの高密度化の技術開発は近年急速な勢いで進み、1996年に5Gb/in²のものが現在では40Gb/in²の研究開発が進められ、米国では100Gb/in²を2005年までに達成しようとしている。この高密度化に伴い、磁性粒子の粒径も10nm程度にまで小さくなり、ナノレベルの制御が要求されている。しかし現在の薄膜生成技術では粒径分布が均一でないため、磁気記録メディアを室温で利用する場合その熱的安定性に欠け、10年間記録を維持することが困難になっている($M_{r10\text{years after}}/M_{r1\text{sec after}} < 1.0$)。この理由から、40Gb/in²以上の高密度化は原理的に難しいとされている。開発を進める機能性クラスタープロセス技術では、均一な粒径分布($\sigma = 1.01$ 目標値)を持ち、結晶構造の揃った10nm以下の磁性粒子を生成可能にする。従って、大きさの等しい磁気双極子を持つ磁性粒子がそれぞれ独立に結晶軸を揃えて基板上に配列することで高密度化を図る「patterned media」を可能にする。これにより、高密度で熱的に安定な($M_{r10\text{years after}}/M_{r1\text{sec after}} = 1.0$)磁気記録を可能にし、磁気記録メディアの開発における技術革新が期待出来る。

研究課題

NSS 基礎基盤研究：

クラスター粒子の太陽電池用材料の解析評価

科振費緊急受託研究：

機能的ナノ構造ビーム源に関する緊急研究

参考文献

- Y. Iwata, M. Han, S. Kiyama, A. Fukuda, M. Muto, T. Sawada, T. Takiya and A. Komura: *Appl. Phys. Lett.*, to be submitted.
M. Han, S. Kiyama, M. Muto, A. Fukuda, T. Sawada and Y. Iwata: *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.*, **B153** pp302-308 (1999).

極薄シリコン酸化膜の新しい作製手法の開発

- 超高密度記録素子作製に向けた大きな一歩 -

New Fabrication Method of Ultrathin Silicon Dioxide

- Key Technology for Production of Ultrahigh Density Devices -

極限技術部 極限 Si デバイス物理・工学ラボ
 黒河明^{*1}、一村信吾、中村健、井藤浩志、坂本統徳^{*2}
 電子デバイス部^{*2}

Frontier Technology Division Advanced Silicon Device Physics and Engineering Laboratory
 Akira Kurokawa^{*1}, Shingo Ichimura, Ken Nakamura, Hiroshi Itoh, Tsunenori Sakamoto^{*2}
 Electron Devices Division^{*2}
 e-mail: akikuro@etl.go.jp^{*1}

We built an ozone oxidation method to produce an ultrathin silicon dioxide on silicon substrate, which would be key technology to manufacture ultrahigh density devices. We developed an atmospheric pressure-ozone generator which continuously supplies ozone gas with atmospheric pressure at high concentration. The ozone formed oxide has much thinner transition layer between the oxide layer and the silicon substrate than a conventional thermally grown oxide and the production temperature of the oxide can be reduced by using ozone.

1. 研究成果の要旨

極限Siデバイス物理・工学ラボと岩谷産業株式会社は、オゾンの持つ高い酸化力を利用して、将来のメモリなど超高密度素子の開発に不可欠な特長を持つ、シリコン基板上的極薄シリコン酸化膜の作製に成功した。

極薄シリコン酸化膜（厚さ 2nm:1nm は 100 万分の 1mm）は、シリコン(100)ウエハ上に、350°C という従来にない低温条件で作製した。作製したシリコン酸化膜は、新しい界面構造（シリコン酸化膜とシリコン基板の急峻な界面構造）を有していることが実験により確認された。これにより、従来の酸化方法（酸素分子の高温下反応を利用した熱酸化法）では不可能であった、構造遷移層の非常に薄いシリコン酸化膜 / シリコン基板構造の作製が可能になった。高濃度のオゾンガスを大気圧下で発生・供給できる、従来に無い特長を有する装置（大気圧高濃度オゾン発生装置）を開発・応用したことで、上記の特長を有するシリコン極薄酸化膜の作製が実現できた。

本成果は、将来の超高密度メモリ素子作製に要求されたブレークスルーの実現に展望を開くとともに、システムオンチップなど、高集積化・高機能化を目指したこれからの半導体素子作製において、新しい酸化膜作製プロセスの開発に大きく貢献するものである。

2. 研究の背景

半導体記録素子(DRAM)では、素子密度の増大に伴って素子サイズ（デザインルール）の微細化が進み、2005 年に実現する 16 ギガビットメモリーでは、素子寸法が100nm程度になることが予想されている。それに応じて、DRAM の基本構成ユニットである電界効果 MOS トランジスタ（以下 MOS-FET）の、ゲート絶縁層の厚みも極薄化することが求められている。日本電子機械工業会(EIAJ)技術ロードマップ委員会がまとめた今後のデバイス作製技術予測では、これま

	1999	2002	2005	2008
DRAM素子寸法 (nm)	180	130	100	70
MPU孤立ライン (nm)	140	100	70	50
Si ウェハー径 (mm)	200	200-300	300	300
ゲート絶縁膜厚 (nm)	3-4	2-4	1.5-2.0	<1.5
電源電圧 (V)	1.8-1.5	1.5-1.2	1.2-0.9	0.9-0.6
層間絶縁膜比誘導率 (k)	3.0-4.1	2.5-3.0	2.0-2.5	1.5-2.0
配線層数	6-7	7	7-8	8-9
DRAMビット数 (Gbit)	1	4	16	64
SoC素子数 (M Tr.)	12-25	25-100	50-500	100-2000
クロック周波数 (GHz)	0.2-0.6	0.5-0.8	0.8-1.1	1.1-1.4
消費電力 目標 (W)	3 0.5	10 0.5	60 0.5	200 0.5
設計工数 目標 (人年)	10	20 10	50 10	150 10

表1 半導体技術ロードマップ

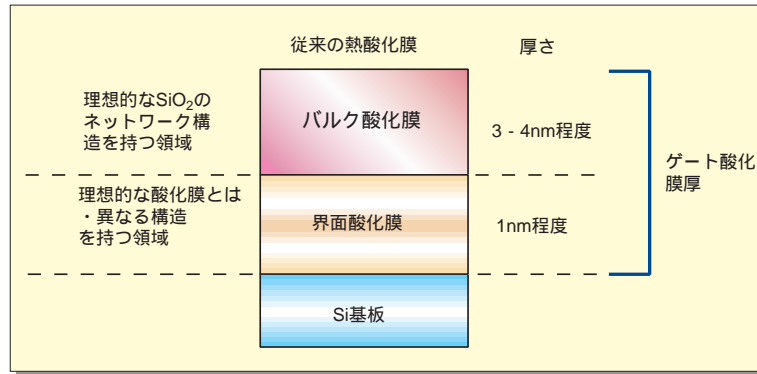


図1 従来の熱酸化法で作製したシリコン酸化膜・シリコンの界面構造

で通りの速度で素子の集積化を進めた場合、ゲート絶縁層の厚さは、2005年には1.5 - 2nm、更に2008年には1.5nm以下にまで極薄化することが求められている(表1参照)。

シリコン酸化膜は、現在要求される膜厚レベルにおいては、もっとも信頼性が高いゲート絶縁膜として利用されてきている。しかし、従来のシリコン酸化膜作製法(酸素分子ガスとシリコンウエハとを高温で反応させる熱酸化の方法)では、次のような点から、今後のロードマップに乗った技術としての位置付けに懸念が示されている。

即ち、シリコン素子上にシリコン酸化膜を熱酸化法で作製すると、理想的なシリコン酸化膜とは異なる構造を持つ遷移領域(構造遷移領域と呼ばれる)が、シリコン基板・シリコン酸化膜界面からシリコン酸化膜側に向かって存在する。この遷移領域の厚さは約1nm程度にも及ぶため、例えば2008年のロードマップの目標を実現すべき段階では、この遷移領域の特性がシリコン酸化膜の特性を支配してしまうことになり、素子の安定な動作に支障をきたす可能性がある(図1参照)。

このため、このような構造遷移領域の厚さが極めて薄いシリコン酸化膜の作製手法の開発が、今後の高密度素子作製の上で不可欠と考えられていた。

3. 新しい酸化プロセスの探索とオゾン装置開発

上記のような問題意識にたって、当所では、従来の熱酸化プロセスに代わる新しい酸化プロセス技術の開発と応用に取り組んできた。我々が注目したのは、従来の酸素分子ガスに代えて、大きな酸化力を持つオゾンを酸化剤として利用する酸化プロセスの開発である。

オゾンは酸素分子から放電や紫外光を利用して発生できるが、その濃度は高々数%程度である。この問

題を克服して高濃度のオゾンを発生・ハンドリングするため、当所では、新しいタイプのオゾン発生装置を1990年に開発した。しかしながら、これまでの装置では、発生できるオゾン濃度は80%以上の高濃度と非常に高いものの、一度に供給できるオゾン量がせいぜい1気圧状態で500cm³と少なく、低い圧力領域での使用に限られていた。このため、1nm程度の膜厚を持つシリコン酸化膜を作製するにも、非常に長い時間がかかるという制約に直面していた。

そこで今回、異なるオゾンの濃縮化方式に基づいて大気圧領域でオゾン(ただしオゾン濃度は30%)を供給できる装置開発を進めていた岩谷産業株式会社と協力し、大気圧高濃度オゾン発生装置を試作・開発して、極薄シリコン酸化膜の作製実験を進めてきた。

4. オゾンで作製した極薄シリコン酸化膜の特性

この新しいオゾン装置を用いて、厚さ2nmの極薄シリコン酸化膜をシリコン(100)ウエハ上に作製した。作製時間は25分、その時のシリコン基板温度は350°Cであった。これにより、従来の熱酸化(通常800°Cから1000°C)に比べて画期的に低い温度でも、シリコン酸化膜の形成が可能であることが判った。酸化プロセスの低温化の実現は、酸化プロセスでの温度制約のために使用できなかった他のプロセスの利用可能性を開くなど、プロセス工程の自由度を高める上で、実用上非常に大きな意味を持つ。

このようにして作製した酸化膜の性質を調べるため、希フッ酸により酸化膜をエッチングして(溶かして)、エッチング時間に対する膜厚の減少速度即ちエッチング速度を調べた。この方法を従来の熱酸化膜に適用すると、構造遷移領域近くでエッチング速度が変化することが知られている。

図2は、従来の熱酸化法で作製したシリコン酸化膜と、今回作製したオゾン酸化膜に対する実験結果

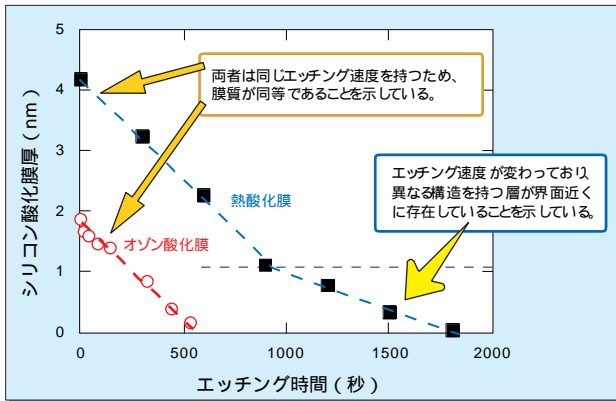


図2 熱酸化膜とオゾン酸化膜の希フッ酸に対するエッチング特性

の比較を示したものである。従来の熱酸化膜(図)では、残った酸化膜厚が1nm近くでエッチング速度が変化し、構造遷移領域が存在していることを示している。これに対し、オゾンで作製した酸化膜を同様な方法で調べた結果(図)では、酸化膜が完全に無くなって下地のシリコンウエハに到達するまで、一様なエッチング速度を示した。この結果は、構造遷移領域が極めて薄い新しい特徴を有するシリコン酸化膜が、オゾン酸化により低温条件下で作製できたことを示すものである。

また図2のエッチング実験において、エッチング速度に対応するグラフの傾きは、作製された酸化膜の密度を反映している。オゾン酸化膜のエッチング速度は、酸化膜表面からシリコン基板界面まで同じであり、しかもその速度は、熱酸化膜の表面側(バルク酸化膜: 構造遷移領域以外の酸化膜)におけるエッチング速度と同じである。これらの事実は、低温下で作製できるオゾン酸化膜は、高温下で作製した従来の厚い酸化膜と同様な密度を有し、極微細デバイス作製において十分利用可能であることを示唆している。

この結果を裏付けるため、我々は、膜厚が同じであるオゾン酸化膜と熱酸化膜を準備し、その界面構造を非破壊的な方法を用いて調べた。その方法は、中エネルギーイオン散乱分光法と呼ばれ、約100 keVのエネルギーを持つ水素イオンを試料に照射し、その水素イオンがシリコン酸化膜とシリコン基板の界面近傍で跳ね返されたときの、水素原子の跳ね返り角度を測定して、界面近くのシリコン原子の配置を調べるものである。その結果を図3に示す。

図3 上部はオゾン酸化で作製したシリコン酸化膜での結果、図3 下部は、熱酸化で作製したシリコン酸化膜での結果である。オゾン酸化では、シリコン酸化膜とシリコン基板の界面近傍の酸化膜領域において、

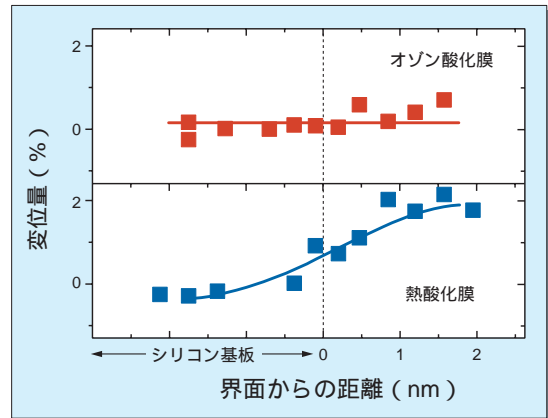


図3 構造解析法(中エネルギーイオン散乱分光法)による、シリコン酸化膜とシリコン基板界面における構造遷移領域の解析結果。オゾン酸化膜と熱酸化膜の比較。

シリコン原子の格子位置からのシフトが殆ど見られないのに対して、熱酸化膜では、界面近傍でシリコン原子の位置が大きくシフトしている。これらの結果は、オゾン酸化で形成したシリコン酸化膜は、熱酸化膜とは異なる急峻な界面構造を有することを裏付けるものである。

図4に、オゾン酸化により作製できる新しい界面構造を模式的に示す。

急峻なシリコン酸化膜・シリコン基板界面構造の実現は、ゲート絶縁膜に対するロードマップの要求基準を見たと、1-2nmの極薄シリコン酸化膜作製プロセスに新たな展望を開いた成果といえる。同時に、350°Cという従来にない低温で良質な酸化膜が作製できることを示したことで、オゾンを利用した新しい酸化膜作製プロセスへの今後の展開に道を開いた成果である。

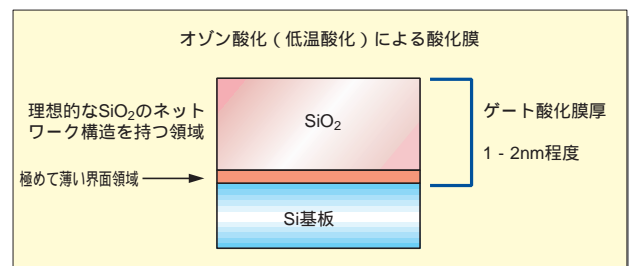


図4 オゾン酸化法で作製したシリコン酸化膜とシリコンの構造

本研究は、工技院競争特別研究制度の研究課題「極限酸化技術を用いた極微構造限界デバイスの研究」の一部として行われた。

－「物質の第4の状態－プラズマ」を操る－

電総研ニュースでは、科学技術を理解してもらう方法として、高校生向けに行われてきたサイエンスキャンプの内容を掲載しています。

エネルギー部 早瀬 喜代司

e-mail:hayase@etl.go.jp

プラズマとは固体、液体、気体の次の第4の物質の状態である。原子が電子と原子核(イオン)に分離したプラズマ状態では、全く新しい物質の世界が現れる。光を放射し、電気を作り、物質をいとも簡単に分解・合成する、さらには、数億度の超高温状態になると核融合反応を起す魔法の物質状態である。実験や理論・計算機シミュレーションでその性質を解明することは現代物理学の重要な一分野である。他方、いろいろなプラズマをつくり、新しい物質や素子、機器の創製に生かすことはこれからのエレクトロニクスの発展する分野でもある。まず、基礎的性質を勉強し、次に実際にプラズマをつくり、操ってみて、その性質や振舞の一端を学ぶ。

● 基本知識 - プラズマとは -

(1) 物質のプラズマ状態の基本的性質と特徴

物質の状態は温度が高くなるにしたがって、[図1](#)のように固体、液体、気体と変わっていきます。これらの物質状態は分子の集合体です。固体状態では分子同士が強く結びついていますが、液体になるとやや緩くなり、形状が自由に変わります。しかし気体になると個々の分子の結合が弱くなり、それぞれの分子が自由に空間を動き回ります。したがって、単位容積当たりの重さ、すなわち密度は急に小さくなります。場合によってはいきなり固体から気体になること(昇華)も

あります。温度が高くなるにしたがって分子の運動も活発になりますから、密度も薄くなります。ここまではいままで理科で学習しているはずですが。

分子は原子の集まりですが、その原子は電子とイオン(原子核)から成り立っています。温度がさらに高くなっていくと、分子は原子に分解し、さらには原子は電子と原子核(イオン)に分解します。この状態をプラズマと言います。これら電子と原子核はそれぞれマイナスとプラスの電気を帯びているので、通常の気体とは全く異なる性質を示します。電子と原子核の数は同じですので全体から見れば電気的に中性ですが、中身は引き合ったり反撥したりしながら運動するプラスとマイナスの粒子群です。気体がプラズマ状態になることを電離とも言いますので、電離気体とも呼んでいます。電子やイオンは磁界の影響を強く受けますから、磁力線があると個々の粒子の運動はさらに複雑になり、全体として不思議な振舞や性質を示します。

[図2](#)の左はプラズマになる前、電子と原子核は一体(原子)となって運動します。同右はプラズマ状態、電子と原子核はばらばらになり、電気的相互作用を受けながら運動します。[図3](#)のように、磁力線があるとその周りを旋回する運動を始めます。電子とイオンは互いに反対方向に旋回します。話は逸れますが、逆に電子やイオンの回転運動があると磁力線ができます。これは電磁石の原理ですね。

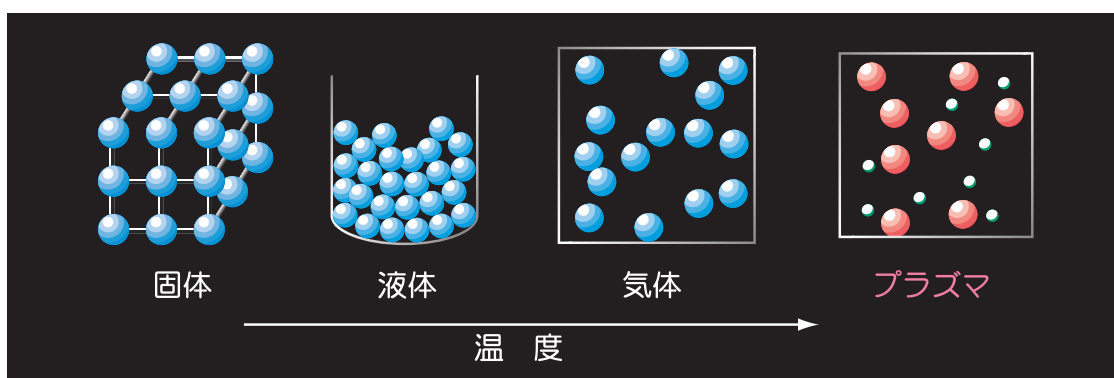


図1

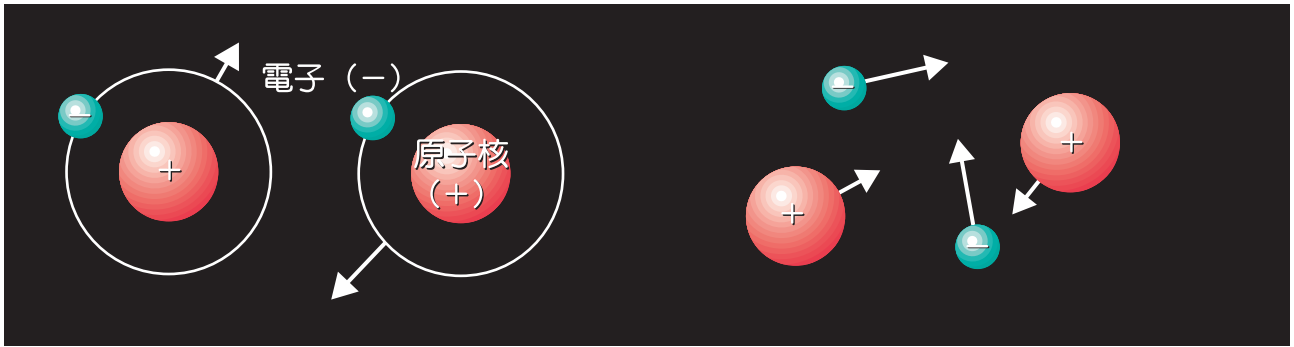


図 2

(2) 実はプラズマは我々に身近な存在です。以下に、自然現象、日用品から産業応用、未来の夢まで、様々な例を見てみましょう(図4)。

a . 光る 家庭の中では蛍光灯、夜、外に出てみれば水銀灯、ネオンサイン、高速道路トンネル内には黄色く光るナトリウム灯があります。夏になればピカッと光る雷がそうです。空を見上げれば、星が輝いています。あの神秘的なオーロラもプラズマなのです。オーロラは太陽から遙か飛んできたイオンが地球の大気に衝突してできたプラズマが地球の磁力線に捉えられている様子なのです。その太陽こそ地上の人類や生物を支えているエネルギーの源ですが、太古から輝くプラズマです。照明灯は比較的古くからあるのですが、新しい技術ではプラズマを利用したレーザー光線の発生があります。最新技術では光の一種であるX線や紫外線も発光することができ

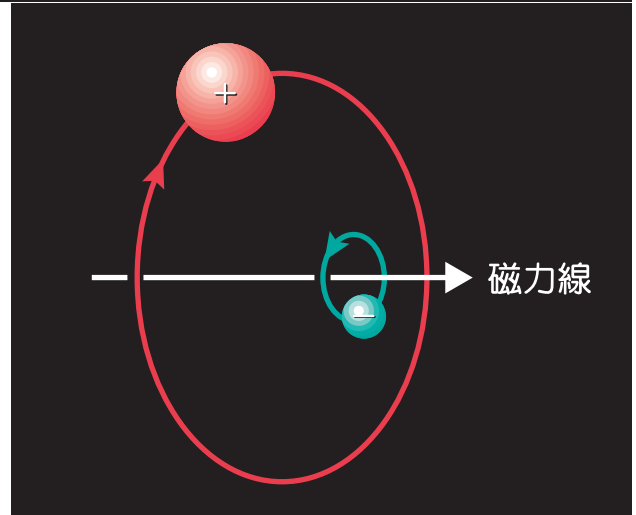


図 3

ます。プラズマディスプレイと言う微少プラズマを数多く並べ映像を表示する新しい表示器も商用化されています。静電気によって発する火花、オゾンも

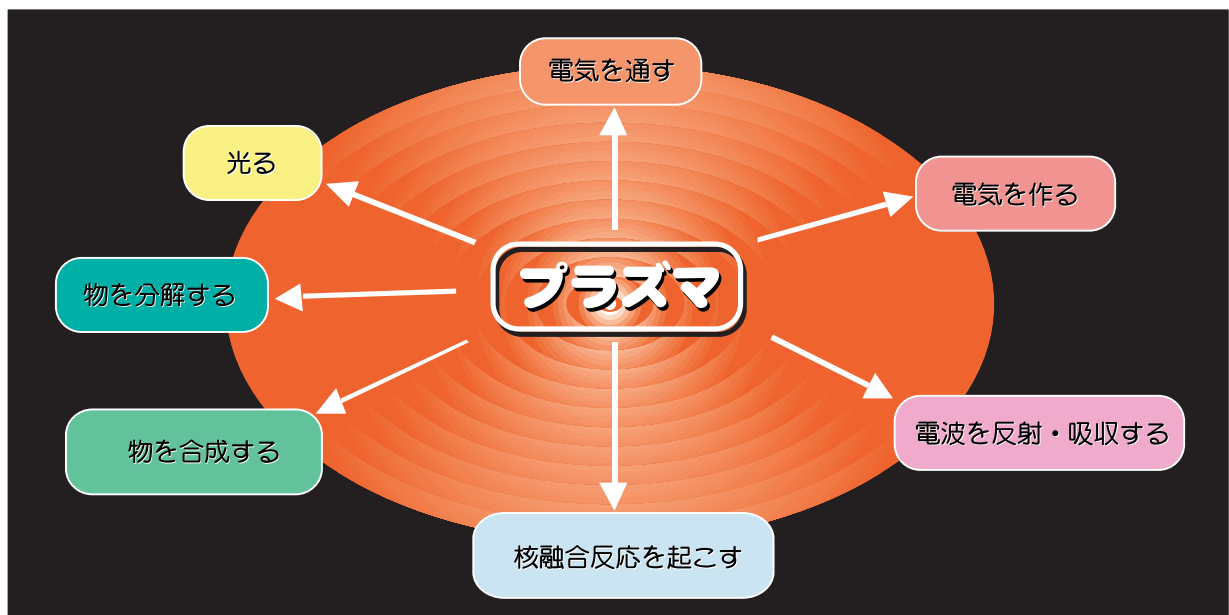


図 4

プラズマです。なぜ、光を出すかは後で考えてみましょう。

b .電子とイオンからできているので当然電気を通します。 これを利用した大量の電気を流すスイッチは電力設備で広く用いられています。

c .では電気を起こすにはどうしたらよいのでしょうか。 ガスを加熱してプラズマ状態にし、プラスとマイナスの電極を入れれば、電子はプラス電極に、イオンはマイナス電極に引きつけられて、結果として電流が流れることとなります。

d .分解する 有害ガスのダイオキシン、フロン、窒素酸化物等をプラズマにして分解したらよいのでは？当然です。今、研究していて一部実用化しています。それでは分解だけでなく、逆に作ることも考えましょう。

e .作る ダイヤモンドは炭素からできています。ですから、炭素を含んだガスをプラズマ状態とし、基盤にうまく沈着すれば、ダイヤモンドの薄い層ができます。固体や液体で化合できない物質もプラズマ状態にすれば容易に化合できます。このようにして新しい材料物質をつくることのできるのです。半導体の一種である太陽電池や新素材と言われる多くの材料もこのような方法を利用しています。

f .電波を反射する 地球は電離層と言って薄いプラズマ層に囲まれています。電波を透過したり、あるいは金属のように反射したりします。遠距離通信に役立っています。磁力線と協力して宇宙線から地球を守るバリアーの働きもしています。難しくなりますが、電波を発生することもできるのです。

g .核融合反応 数億度になると原子核同士が結合し

て新しい原子核を作ります。このとき膨大なエネルギーが放出されます。これを核融合反応と言い、太陽や星からのエネルギーの源です。人類の将来のエネルギー源として優れた利点を有していますが、人工的につくるのはまだ実験段階です。

これまで挙げた例は比較的身近なものですが、まだまだたくさんあります。プラズマ物理の世界に入ってみますと多くの神秘的な現象に出会うことができますが、将来の楽しみにとっておくことにしましょう。

(3) プラズマを作るには

原子核と電子を離してばらばらにするには勢いよく電子をぶつけて見ます。するとその力で電子が飛び出し、またその電子が次の原子に当たって電子を飛び出させる、と言うように次々と連鎖反应的にバラバラにしていくのです。これを電離と言います。電子にエネルギーを与えるには電圧を加える、あるいは光エネルギーでもよいし、電波でもよいのです。実験では、電圧と電波の場合を体験します。

● - 実験準備のための器械操作 -

純粋な各種ガスからプラズマを作るための準備として、真空ポンプやガス弁などの使い方を習いました。大気圧のマイナス10乗もの気圧が簡単に実現できると聞いて驚きました。真空状態と言ってもよくわからないのですが、水滴が凍ったり、紙は熱すると焦げるが火はつかないことなど、おもしろいことを発見しました。図5の左は実験装置の系統図、右は実験装置の写真です。

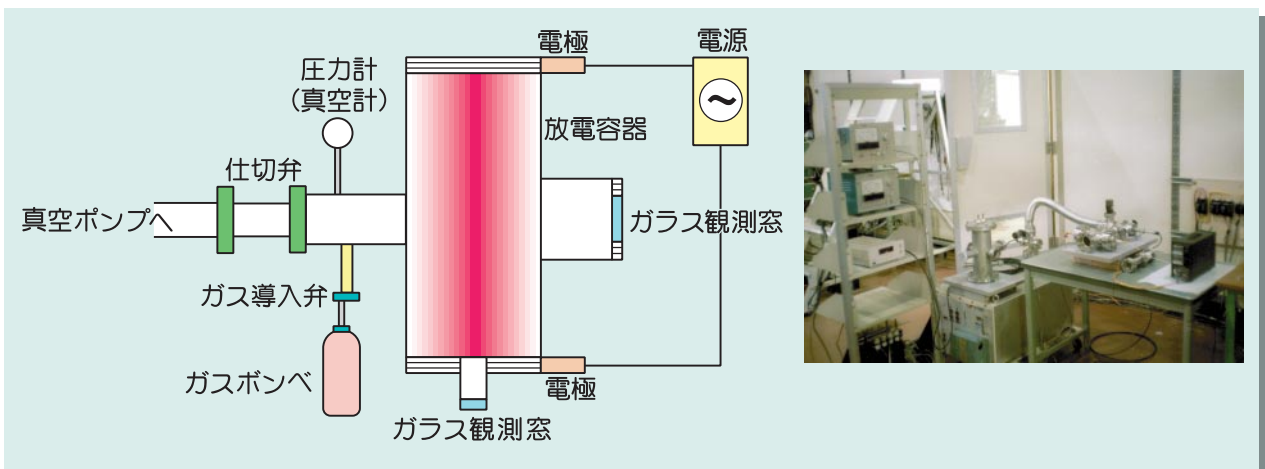


図5

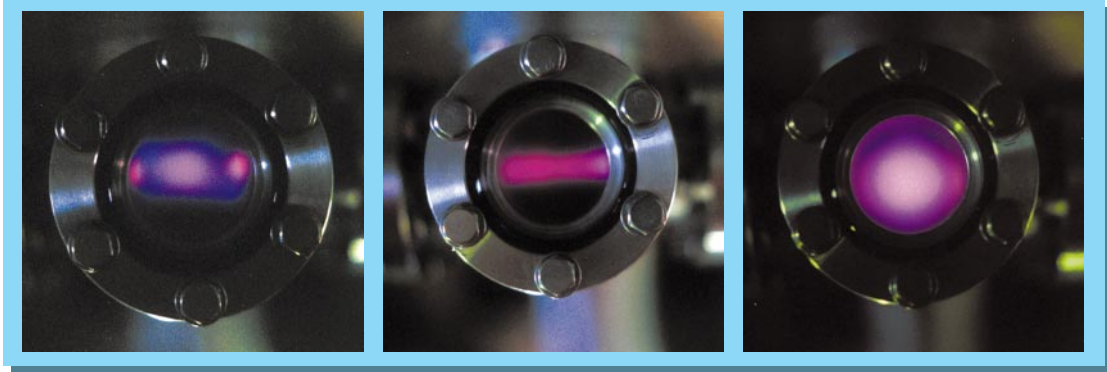


写真1 気圧によって変わる空気プラズマの様子。色はピンクか薄紫です。左から右へ順次、充填気圧（ガス量）が低くなっている。

● - プラズマを発生して観察する -

何種類かの気体をプラズマ化する実験を行い、プラズマの変化の様子を目で観察。また写真（写真1）も撮りました。コースのなかで最も充実した内容でした。

磁界の影響も観測しました。磁石でプラズマがぐねぐね動くのが何とも不思議。オーロラもこんな調子かな？ 残念ながら、写真は撮れませんでした。

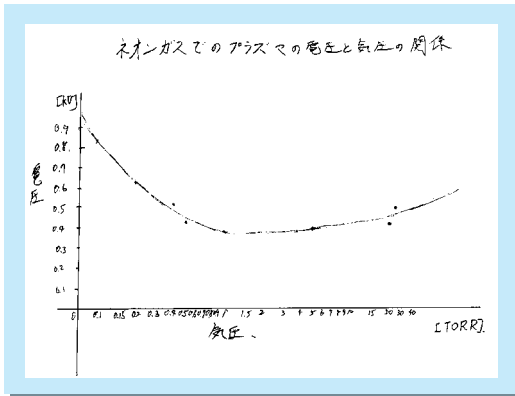


写真2 ネオンガスのプラズマ化

気圧 - 電離開始電圧特性を生徒が自ら操作して測定した。有名なパッシェン曲線を見事に描いた。曲線にどうして谷ができるか考えてみました。

● - 核融合プラズマ実験装置を見学 - (写真3)

超高温プラズマの応用として夢のエネルギー源と言われている核融合の実験装置を見学。プラズマは磁力線に巻き付くと言いましたが、高温プラズマを容器のなかに閉じ込めて、壁に触れないようにするのに、磁力線を利用します。だからいろいろな形の電磁石が必ずあるのです。どんなことを研究しているかって？ プラズマ中に起っている複雑な現象をいろいろな測定器を使って調べ、効率の良い加熱やプラズマ閉じ込めをねらっているのです。

核融合の研究開発は装置が大がかりになり、研究費もかかるので、国内では多くの研究機関で分担して研究開発を行っています。また、国際協力も積極的に行っています。研究者の皆さんにがんばってもらって早く実現されることを期待しましょう。

● - さらに実験、光の正体、発電、そして人工雷 -

(1) 各気体プラズマ特有の発光スペクトルを観測

水銀ランプ、ヘリウムランプ、蛍光灯、白熱灯の光を分光器を通して目で観測しました。水銀ランプやヘリウムランプでは何本かのスペクトル線が見えました。これ以外の波長では光っていませんでした。プラズマからの光はこのように特定の波長の光しか出ません。白熱灯は赤から紫まで広く光っていました。プラズマの光は発熱体から出る光と全く違うのがよくわかりました。

(2) プラズマで発電 (図6)

昨日は電気でプラズマを作りました。今度はプラズ

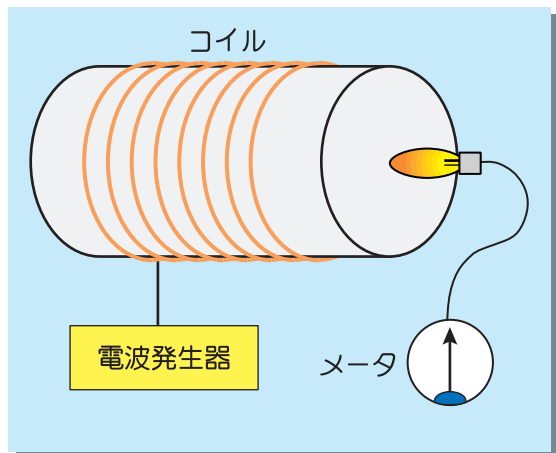


図6

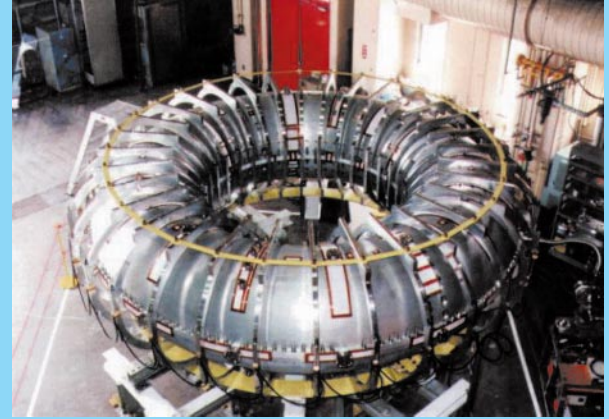


写真3

逆磁場ピンチ型プラズマ発生・閉じ込め実験装置。約百キロアンペアの電流をプラズマ中に短時間流して、数百万度のプラズマを発生、閉じ込めています。

TPE-RX という名の大型装置に用いる断面直径90cmのドーナツ状の巨大プラズマ容器。容器の回りに何百かの磁気センサや熱センサがつけられています。この中に1千万度の超高温プラズマをつくる予定です。

マから電気を取り出して見ましょう。まず、円筒コイルに電気を流して電波を発生します。そばへネオンガスの入ったネオンランプを近づけます。すると中のネオンガスはプラズマになりましたね。ランプのソケットから電線をメータ（電圧計、または電流計）につなぎます。ほら振れるでしょう。プラズマから電子とイオンを別々に取り出すことによって電気をつくるのできるのです。

* 例えばアメリカへ行けばこんなところで立派なホームページが見られます。

URL: http://FusEdWeb.pppl.gov/CPEP/Chart_pages/5.Plasma4StateMatter.html

URL: <http://w3fusion.ph.utexas.edu/aps/plasmaState/PPSPage1.html>

* 日本国内ではまずここを訪ねて探して下さい。

URL: <http://www.nifs.ac.jp/jspf/tokusyuu.html>

(3) 人工雷の実験

テスラコイルと言う超高電圧を発生する装置を用いて、ミニ人工雷を発生して見ました。ちょっと怖そうだけれど、電流が小さいから安心です。慣れれば、いろいろなところへ落雷させて、なかなかおもしろそう。金属に落ちやすいこともこれで納得しました。雷もプラズマであることはそばで見るとよくわかりました。

まとめと反省会 駆け足で走った1日半、物足りない、あるいはなごり惜しい感もあるだろうが、何か得たものはあったかな。君たちの将来に期待しよう。

(1997年サイエンスキャンプより)

● - インターネットで世界探検 -

各自、パソコンを操作してインターネットで、国内外のプラズマの研究を行っている大学、研究機関を訪問し、いろいろな設備や写真を見学しました。中身はノートに記録。残念ながら、折角探し当てたきれいなプラズマの写真も著作権の関係でここには載せられません。時間的余裕のできた人は、自分の行ってみたいところへ、あるいは風（マウス）まかせに。

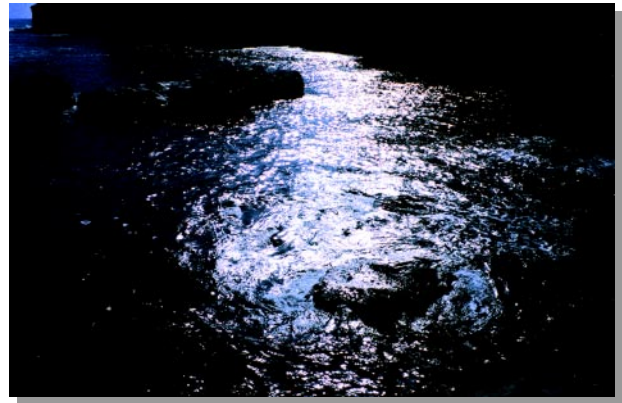


写真4 大実験室でそろって記念写真。(当時の参加者及び関係者)

人事異動

氏名	(新)	(旧)
平成11年12月20日付		
植芝 俊夫	企画室企画班に併任	知能システム部主任研究官

2000年1月24日より、電話番号の局番が54局から61局に変更されます。



五浦海岸（茨城県北茨城市）