

〈一般研究課題〉 超々大規模集積回路へのモノリシック集積
に向けた超高感度分子センサーの開発

助成研究者 愛知工業大学 田岡 紀之



超々大規模集積回路へのモノリシック集積 に向けた超高感度分子センサーの開発

田岡 紀之
(愛知工業大学)

Development of Molecular Sencer with High Sensitivity For Monolithic Integration on Large-scale Integrated Circuit

Noriyuki Taoka
(Aichi Institute of Technology)

Abstract :

Ni-silicide nanosheet is a candidate material for molecular sensing integrated on a large-scale integrated circuit. Since sensitivity of the molecular sensor could depend on thickness of the nanosheet, the Ni-silicide nanosheets with three kinds of thicknesses were formed on a SiO₂ layer. Then, voltage vs time (V - t) characteristics of the Ni-silicide nanosheets were measured at a constant current condition. Impact of hydrogen exposure on the V - t characteristics were systematically investigated. As a result, in the cases of 5-nm-thick and 50-nm-thick Ni-silicide nanosheets, voltage changes were observed during the hydrogen exposure. On the other hand, in the case of the 2-nm-thick Ni-silicide nanosheet, it is difficult to measure the V - t characteristic due to high resistance, which is owing to full oxidation of the Ni-silicide nanosheet. These results indicate that the Ni-silicide nanosheet with the thicknesses of 5 and 50 nm can detect the hydrogen molecules. Furthermore, we found that the Ni-silicide nanosheet with the thickness of 5 nm can detect at an input power of 0.024 μ W, which is one order magnitude lower than that for the case of 50 nm. These results are quite informative for reducing the power consumption of LSI with new functionalities.

1. はじめに

センサー、無線通信デバイス、アクチュエーターなどを大規模集積回路 (LSI) にモノリシック集積することは、省電力化および多機能化に最も有効な手段の一つである [1]。近年、PtやAuを用いた金属ナノシート分子センサーの有効性が多数報告されている [2,3]。しかしながら、PtおよびAuは高価な材料であり、また、金属汚染の観点から、LSI製造プロセスには適さない。そのため、LSI製造プロセスおよび分子センシングに共に適した材料が求められている。ニッケルシリサイドは、金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) のソース/ドレイン領域におけるコンタクト金属として用いられている。そのため、ニッケルシリサイドナノシートによる分子センシングの可否が、省電力/多機能LSI実現の鍵となる。一方で、ニッケルシリサイドナノシートのセンシング能力については、まだ十分に調べられていない。本研究では、3種類の膜厚のニッケルシリサイドナノシートをSiO₂層上に形成、その後フォトリソグラフィーによって、センサデバイス構造を形成し、水素のガスセンシング能を詳細に調べた。

2. 試料および実験方法

本研究では基板として、p型Si (100) 基板を使用した。その基板を化学洗浄後、ドライ酸素雰囲気下で酸化し、膜厚300 nmのSiO₂層を形成した。その後、SiO₂表面を0.1%に希釈したフッ酸溶液で1分間エッチングした。続いて、Si層を電子ビーム (EB) 蒸着法によりSiO₂上に堆積した。その際の真空チャンバーの到達圧力は、10⁻⁴ Paであり、堆積温度は室温とした。その後、大気に曝露することなく、同じくEB蒸着法を用いてSi層上にNi層を堆積した。ここで、SiおよびNi層の厚さを変えることで3種類の試料を作製した。NiおよびSi層の厚さがそれぞれ20 nmおよび30 nm、2 nmおよび3 nm、0.7 nmおよび1.1 nmの試料を作製した。ここで、それぞれの試料の呼称を試料A、BおよびCとする。これらの試料を大気に曝露後、急速熱処理装置 (RTA) を用いて、400℃、1分間、N₂ 雰囲気下で熱処理を行い、ニッケルシリサイドナノシートを形成した。

ニッケルシリサイドナノシートの形成後、Al電極を、一定間隔で一直線に整列するように、フォトリソグラフィ技術および抵抗加熱蒸着法により形成した。その後、1直線に整列したAl電極列ごとに素子分離し、ニッケルシリサイドナノシートの電気特性を正確に評価できるようにした。そして、Al電極列内の電極間距離 (L) を変えながら、一定電流下で電圧-時間 ($V-t$) 特性を測定した。 $V-t$ 特性の測定中に、3.9%濃度に希釈された水素ガスを試料に曝露し、その水素曝露による電圧変化を評価した。

3. 実験結果

水素センシングを正確に評価するためには、 L に依存する $V-t$ 特性を取得することが非常に重要である。図1に、水素曝露無しの条件で測定した異なる L に対する試料Bの $V-t$ 特性を示している。ここで、電流は 1×10^{-5} Aとした。測定中に電圧はほとんど変化せず、 L が長くなるにつれて、電圧が増加していることがわかる。このことは、ニッケルシリサイドナノシートの膜厚が5 nmであるにもかかわらず、熱処理後においても、凝集することなく広範囲において電氣的に接続されていることを意味している。同様の結果は試料Aでも得られたが、試料Cでは、抵抗が高く、ほとんど電流を流すことができなかった。X線光電子分光法の結果では、熱処理後の試料Cでは、金属Siお

よび金属Niに起因した信号は観察できず、酸化したSiおよびNiの信号のみが観察された[4]。そのため、試料Cではほとんどのニッケルシリサイドが酸化した結果、電流が流れなかったと考えられる。図2に試料AおよびBの抵抗の L 依存性を示す。ここでは、抵抗値は、抵抗の L 依存性から寄生抵抗を求め、寄生抵抗を差し引いて補正されている。両試料において、高い直線性が観察される。注目すべきは、フィッティングした直線の傾きが大きく異なっている点である。図2中に記載の通り、試料Bの傾きは、 $4.3 \times 10^{-2} \Omega/\text{cm}$ であり、試料Aの傾きは、 $6.2 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ と1桁小さいことがわかる。傾きは $\rho/(W \times d)$ に依存することから、試料AとBの傾きの違いは、ニッケルシリサイド層の厚さに起因していることがわかる。ここで、 ρ は抵抗率、 d はニッケルシリサイド層の厚さ、 W はデバイスの幅を表している。これらの結果は、作製したデバイスの構造、ニッケルシリサイドナノシートの膜厚が設計通りに作られていることを示唆しており、高精度の水素センシングが期待される。

図3に、水素曝露時の試料Aの $V-t$ 特性、試料Bの水素曝露時および非曝露時の $V-t$ 特性を示す。ここで、 $t=20$ 秒付近で測定した電圧の平均電圧で他の時間の測定電圧を規格化し、規格化電圧として縦軸を示している。図1でも述べた様に、水素を

曝露していない場合、試料Bでは電圧の時間変化は見られない。一方で、試料AおよびBのいずれも、水素曝露により電圧降下が確認された。これは、水素センシングの直接的な証拠である。

水素暴露による電圧降下の物理的要因を検討中であるが、現在のところ以下の様に考えている。ニッケルシリサイドナノシートの表面には、Ni酸化物はほとんど存在しないことが明らかになっている[4]。これは、Siが熱処理中にNi膜中に拡散し、表面に存在するNi酸化物を還元するためである。そのため、最表面には、Si酸化物が存在する。そのSi酸化物は多くの未結合手やE' センターなどの欠陥を有していると考えられる。また、Si酸化物/ニッケルシリサイド界面にも多くの欠陥が存在すると考えられる。これらの欠陥が帯電しているため、ニッケルシリサイドナノシート中の自由電子は欠陥が形成するクーロンポテンシャルの影響を受ける。結果として、ニッケルシリサイドナノシートの抵抗は高くなると考えられる。水素暴露した場合、水素分子がSi酸化物表面または、ニッケルナノシート中で解離する。解離した水素が上記欠陥と結合することによって、欠陥準位密度が減少する。または、水素が欠陥と結合することによって、帯電状態が変化(中性となる)する。そのため、ニッケルシリサイドナノシートの抵抗が減少する。また、水素暴露を停止する

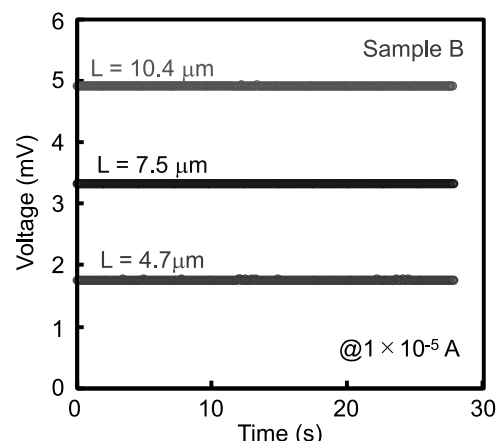


図1. 水素曝露無しの条件で測定した異なる L に対する $V-t$ 特性。試料は試料Bである。

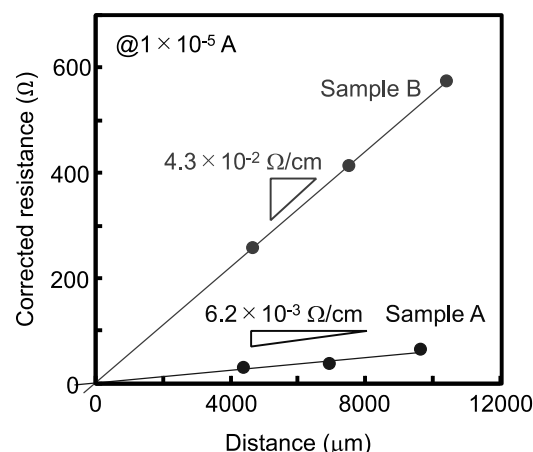


図2. 試料AおよびBの抵抗の L 依存性。ここでは抵抗は、寄生抵抗を差し引いて補正されている。

と、酸化が起こることから、欠陥と水素の結合が切れ、再度抵抗が高くなると考えられる。このような現象が起こっているとすると、ニッケルシリサイドナノシートの膜厚を薄くした場合、電子と欠陥との相互作用の影響が大きくなり、水素暴露による抵抗変化が大きくなると考えられる。つまり、薄膜化することによって、センサーが高感度になることも上記モデルで説明することができる。

また、試料Aの場合、規格化電圧は1から約0.993に低下していることがわかる。このときの入力電力は $0.13\mu\text{W}$ である。一方、試料Bでは入力電力が $0.024\mu\text{W}$ にもかかわらず、規格化電圧は1から約0.986に低下している。これらの結果は、ニッケルシリサイドナノシートの膜厚が5 nmの場合、1桁小さい電力でも水素センシングが可能であることを示している。これらのことは、さらなる薄膜化により、高感度化、低消費電力化が可能であることを示している。

3. まとめ

膜厚の異なるニッケルシリサイドナノシートを形成し、それらを用いてセンサを作製した。そのニッケルシリサイドナノシートセンサを用いて、水素センシングを試みた。ナノシートの厚さ5 nmおよび50 nmの場合、 V - t 特性において水素曝露中に電圧変化が生じることを確認した。このことは、水素検出の実験的な証拠である。また、5 nmの場合、50 nmの場合と比べて、投入電力が1/10においても水素検出が可能であることが明らかとなった。これらのことから、ニッケルシリサイドナノシートは、センサー機能を付加したLSI向けの有力な材料であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] J. Pelka, and L. Baldi, “Nanoelectronics: Materials, Devices, Applications”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Chapter 2.
- [2] T. Tanaka, K. Tabuchi, K. Tatehara, Y. Shiiki, S. Nakagawa, T. Takahashi, R. Shimizu, H. Ishikuro, T. Kuroda, T. Yanagida and K. Uchida, IEEE Trans. Electron Dev, **66** (2019)5393.
- [3] T. Kato, T. Tanaka, and K. Uchida, ACS Sensors, **9** (2024) 708.
- [4] K. Kimura, N. Taoka, A. Ohta, K. Makiyara and S. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 02SP72 (2024).

謝辞

ニッケルシリサイドナノシートの作製および有意義な議論にご尽力頂いた木村圭佑氏および宮崎誠一教授に深く感謝申し上げます。

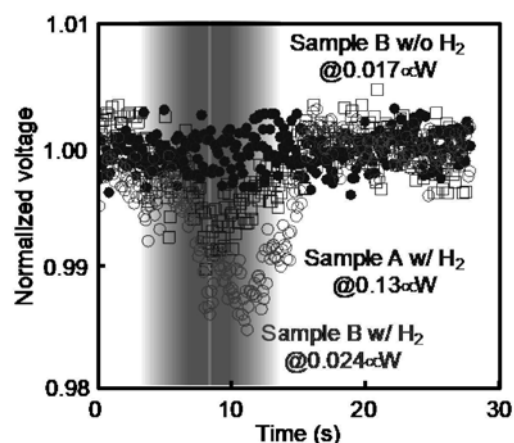


図3. 試料AおよびBの水素曝露による V - t 特性の変化。試料Bについては、曝露時および非曝露時の V - t 特性を示している。 $t=4$ から 12s のピンクの帯で示した範囲において、水素を暴露している。