

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008~2010

課題番号：20360329

研究課題名 (和文) ナノ領域誘電率解析手法を用いたプラズマ・固相界面改質プロセスの研究開発

研究課題名 (英文) Plasma process design for material surface treatment in the nano-scale regime utilizing dielectric-constant analysis techniques

研究代表者

江利口 浩二 (ERIGUCHI KOJI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70419448

研究成果の概要 (和文)：

機能デバイスの製造過程において必須の、プラズマによるデバイス表面改質層形成メカニズムについて検討を行い、入射イオンのエネルギー分布関数と表面改質層構造との定量的相関モデルを構築した。本モデルによれば、例えば単結晶 Si 基板上に形成される表面改質層厚さは、Ar プラズマの場合、プラズマ装置に印加するバイアス周波数よりも入射する平均イオンエネルギーに大きく依存することが予測される。我々は、エリプソ分光、光変調反射率分光法、及び電気容量測定手法を用いて、種々のプラズマに暴露した Si 基板表面を解析し、本モデルの正当性を実験的にも実証した。本モデルは、表面改質を目的とするプラズマプロセス設計に対して広く応用できるものである。

研究成果の概要 (英文)：

We investigated the mechanism of a structural change on the plasma-exposed Si surface. We established a model clarifying quantitatively the effects of ion energy distribution function on the plasma-exposed Si surface structure (damaged-layer structure). The model predicts that the thickness of damaged-layer strongly depends on the average energy of ions from the plasma under an applied rf bias, while it is a weak function of bias frequency. Novel techniques enabling the optical and electrical analyses of the surfaces were developed and used in the present research. Experiments verified the model predictions in the case of the Si surface exposed to Ar plasma. The present model is applicable to optimizing various plasma treatments of materials and devices in the future.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	12,700,000	3,810,000	16,510,000

研究分野：プラズマ応用工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：表面界面改質、誘電率、プラズマ、シリコン、欠陥、トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

超低消費電力・ユビキタス社会を目指した
携帯端末機器・デジタル家電機器のコアプロ

セッサ、医療開発のためのDNAチップなど、
多くの機能素子では、性能向上を目指した超
微細化・高集積化・高信頼性が至上命題で

ある。例えば、最先端コアプロセッサの製造においては、誘電率向上をねらい、低温プラズマを用いた表面処理手法により窒素濃度が制御された膜厚 2 nm 級のゲート絶縁膜が用いられている。また、DNA チップなどの機能素子では、チップ表面の親水性・疎水性の制御をプラズマ処理により実現している。このように、機能素子の高性能化における基盤技術開発では、低温プラズマを利用した表面改質による構造（誘電率）制御は重要なコンセプトである。

しかしながら、上記の技術開発は、基礎的科学的现象の理解に基づいたものではなく、経験則に沿っている。さらにそれらは、個々の産業分野独自の縦断的な取り組みであり、ノウハウの要素が強い。今後は、細分化されたノウハウ技術から基礎的科学的理解に基づいた横断的基盤技術へのパラダイムシフトが切望される。上記のプラズマプロセス開発における具体的問題点としては、

- (1) プラズマによる表面改質過程を高精度に解析する手法が確立されていない、
 - (2) 表面改質のためのプラズマプロセス（イオンエネルギー分布関数の効果など）の理解と制御が十分でない、
- という2点が挙げられる。これらの課題に対して、これまで多くの取り組みがなされてきたが、未だ不十分な面も多い。

2. 研究の目的

上記背景を鑑み、本研究では、プラズマ・固体表面の相互作用の解明を目指す。基盤技術として、(1) “ナノ領域での電子状態の光学的及び電氣的解析技術”と (2) “入射するイオンがエネルギー制御されたプラズマ技術”を構築し、それらを利用する。(1)では、従来のエリプソ分光に加え、光変調反射率分光法及び表面改質層の電気容量から誘電率変化を検出する新しい手法を確立する。(2)では、2つのバイアス周波数(13.56MHz, 400kHz)が印加できるプラズマ装置を利用する。さらに、(3) 分子動力学計算法などの計算科学を駆使し、モデル構築に役立てる。そしてそれらを融合させ、材料表面改質層の電子状態を高精度に制御できる新たなプラズマプロセス設計手法を構築し、誘電率を変調できる積層構造形成プロセスの実現を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、プラズマからサンプル表面に入射するイオンエネルギー分布関数 (Ion Energy Distribution Function: IEDF) の効果に着目する。ターゲットには単結晶 Si 基板を用いる。2種のバイアス周波数(400 kHz, 13.56 MHz) 印加により IEDF を変調できるプラズマ源を用いる。ガスはモデル構築が容易な

Ar を用いる。表面層の光学的・電氣的構造(誘電率) 変化の解析には、エリプソ分光、変調反射率分光法及び電気容量解析システムを用いる。また、実験結果の理解のために、数値シミュレーションを積極的に利用する。本研究では、エッチング形状進展計算コード、古典的分子動力学法などを用いる。これらを通して、プラズマ・固体表面の改質過程モデルの構築を図る。

4. 研究成果

(1) 光学的・電氣的的手法による解析結果

Ar プラズマ処理された Si 基板の光学的手法による解析結果の一例を図1に示す。図1は、エリプソ分光法による結果であり、プラズマ処理に対して最適化された光学構造モデル (SiO₂ 層/界面混合層/Si 基板) を用いて膜厚を算出している。縦軸は表面層と界面層の合計膜厚、横軸は IEDF スペクトルの中心値に対応する平均入射イオンエネルギーである。2つの異なるバイアス周波数により処理したサンプルの光学構造変化は、平均入射イオンエネルギーに大きく依存し、バイアス周波数による効果は比較的小さいことがわかる。

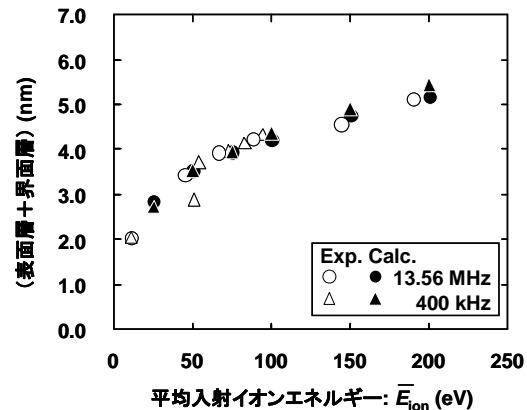


図1 改質層厚さの入射イオンエネルギー依存性 (Exp.:実験結果、Calc.:モデル計算(後述))

また、もう1つの光学的解析手法である光変調反射率分光法 (Photoreflectance Spectroscopy: PRS) を使ったスペクトル解析では、Si 表面改質層内のキャリア捕獲準位の算出が可能であることが分かっている。誘電率変動を検出できる PRS は、シリコン表面での電位変化を測定し、電子と相互作用する捕獲準位を定量化できる。我々は、Ar プラズマ処理された Si 基板の解析からも、図1と同様に、キャリア捕獲準位は、主に平均入射イオンエネルギーに依存し、バイアス周波数の影響が小さいことを見出した。

一方、表面反応層の電気容量計測 (容量対印加電圧) により、表面層よりさらに深い領域での欠陥密度を算出した。本手法は、表面

近傍でのシリコンの誘電率変化を測定し、その印加電圧依存性から電氣的な擬似ドーパント量の変化を定量化する技術である。我々は、Ar プラズマ処理された Si 基板の解析から、上と同様に、算出される欠陥密度は主に平均入射イオンエネルギーに依存し、バイアス周波数の影響が小さいことを見出した。

(2) シミュレーションによる表面層解析

2 体衝突を取り入れたエッチング形状進展シミュレーションから、Si(100)に入射する Ar イオンの侵入深さは、入射エネルギーの指数に依存することを確認した。これは、従来の Range Theory と一致している。

また、古典的なポテンシャルモデルに基づいた分子動力学法では、実験を再現しながらプラズマ処理による表面層の構造変化を調べた。予め準備した Si(100)構造の表面層に SiO₂ 層 (実際にはプロセス酸化膜や自然酸化膜が存在しているため) を模擬的に形成し、Ar イオンを入射させる。その後、再度 SiO₂ 層 (暴露による自然酸化を考慮) を形成し、Si 表面層の構造を解析した結果、イオンエネルギーに依存した表面スパッタ機構に加え、表面アモルファス層の形成と共に、さらに基板深くに、Si 原子が変位した (潜在的) 欠陥が存在していることがわかった。その様子を図 2 に示す。これらは、(1) で示した電氣的容量解析の結果を示唆するものである。

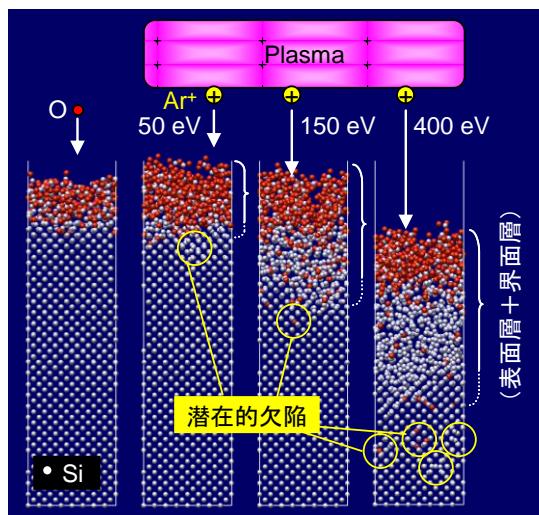


図 2 入射イオンエネルギーに依存したプラズマ暴露表面の構造変化の様子

(3) 表面改質層形成モデル

プラズマから入射するイオンは、IEDF に従ったエネルギーで基板表面に侵入する。従って、プラズマを用いた表面改質過程の理解には IEDF の効果を取り入れる必要がある。一般に、プラズマプロセスにおける基板ステ

ージに印加するバイアス周波数が IEDF を決定づけると理解されている。つまり、バイアス周波数が小さい場合、イオンはその電界の変化に追従する。その結果、広いスペクトル幅を持った IEDF に従い入射する。一方、バイアス周波数の増加と共にイオンの電界に対する追従が難しくなり、そのスペクトル幅は狭くなっていく。IEDF はイオンの侵入深さに影響すると考えられ、その機構のモデル化が望まれてきた。本モデルから、図 1 の結果は、その効果は限定的であることが示唆される。我々は、2 体衝突過程、IEDF を融合させたモデルを構築し、計算コードを新たに作製した。その結果を図 3 に示す。(なお、図 1 では、本モデルによる計算結果を併せて載せている。)

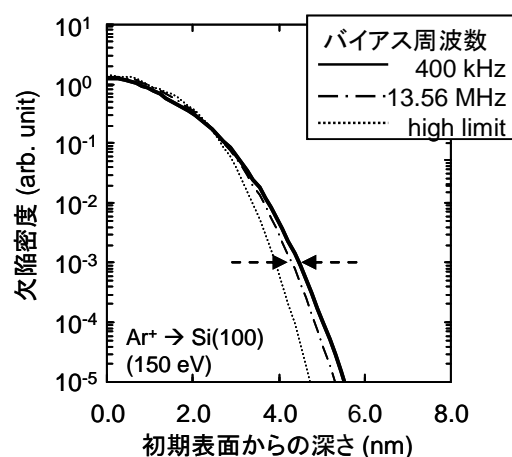


図 3 欠陥の深さ方向分布のバイアス周波数依存性

図 3 からは、次のことがわかる。(1) 表面改質層の厚さは、用いる解析手法の感度 (縦軸に相当) に依存する。(2) 印加バイアス周波数による IEDF の効果は限定的であり、検出される厚さの違いは解析手法にも依存するが、通常の解析手法では、0.3 nm 程度である。(3) 図 1 からわかるが、その厚さは平均入射イオンエネルギーに大きく依存する。

このような、改質層膜厚がバイアス周波数依存性に大きく依存しないという現象は、入射イオンフラックスの統計的ゆらぎの効果に起因するところが大きいためである。本モデルが示唆する結果は、エリプソ分光による膜厚、PRS による捕獲準位、CV による潜在的欠陥密度ともよく一致していることがわかった。

現在、本研究成果の応用展開として、表面改質 (ダメージ) 層形成による金属-酸化膜-半導体型電界効果トランジスタ (MOSFET) 特性変動への影響解明とプロセス最適化手法の提案、また、これまで構築したプラズマ

処理起因の欠陥形成による MOSFET の電気的な特性変動モデル及びイオンエネルギー分布関数効果モデルをベースに、100 万個以上の MOSFET に対する大規模集積回路での統計的バラツキ推定モデルを提案している。さらにその結果をもとに、現在産業界で問題視されている、MOSFET 特性バラツキにおけるプラズマ処理効果を定量的に推定する方法も提案している。

(4) まとめ

プラズマによる固体表面改質層形成過程の定量的モデルを構築した。固体表面に入射するイオンのエネルギー分布関数 (IDEF) を取り入れ、様々なエネルギーをもったイオンによる Si 表面改質層形成過程を調べた。その結果、表面改質層厚さは、プラズマ装置に印加するバイアス周波数よりも入射する平均イオンエネルギーに大きく依存することがわかった。また、Ar プラズマ、13.56 MHz 及び 400 kHz のバイアス印加により、実験的に本モデルの正当性を実証した。

今後、ナノレベルのプラズマ処理表面欠陥層構造と産業界量産分野で利用されているインライン解析との相関を明らかにし、科学的知見に基づいたプラズマ～デバイス表面反応機構の理解と制御を図っていく。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① K. Eriguchi, Y. Takao, K. Ono, "Model for Effects of Rf Bias Frequency and Waveform on Si Damaged-Layer Formation during Plasma Etching", Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 掲載予定, 査読有.
- ② K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Kamei, Y. Takao, K. Ono, "Trade-Off Relationship between Si Recess and Defect Density Formed by Plasma-Induced Damage in Planar Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors and the Optimization Methodology", Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 掲載予定, 査読有.
- ③ M. Kamei, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, "Comparative study of plasma-charging damage in high-k dielectric and P-N junction and their effects on off-state leakage current of metal-oxide-semiconductor field-effect transistors", Jpn. J. Appl. Phys 50 (2011) 掲載予定, 査読有.
- ④ A. Matsuda, Y. Nakakubo, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, "Advanced Contactless Analysis of Plasma-Induced Damage on Si

by Temperature-Controlled Photoreflectance Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys 50 (2011) 掲載予定, 査読有.

- ⑤ M. Kamei, Y. Nakakubo, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, "Bias frequency dependence of pn junction charging damage induced by plasma processing", Thin Solid Films 518 (2010) 3469-3474, 査読有.
- ⑥ A. Matsuda, Y. Nakakubo, M. Kamei, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, "Modeling of Ion-Bombardment Damage on Si Surfaces for In-Line Analysis", Thin Solid Films 518 (2010) 3481-3486, 査読有.
- ⑦ K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Kamei, Y. Takao, K. Ono, "Threshold Voltage Instability Induced by Plasma Process Damage in Advanced MOSFETs", Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 08JC02, 査読有.
- ⑧ K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Kamei, Y. Takao, K. Ono, "Comprehensive Modeling of Threshold Voltage Variability Induced by Plasma Damage in Advanced MOSFETs", Jpn. J. Appl. Phys 49 (2010) 04DA18, 査読有.
- ⑨ K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Ono, "Model for Bias Frequency Effects on Plasma-Damaged Layer Formation in Si Substrates", Jpn. J. Appl. Phys 49 (2010) 056203, 査読有.
- ⑩ Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Fukasawa, Y. Takao, T. Tatsumi, K. Eriguchi, K. Ono, "Optical and Electrical Characterization of Hydrogen-Plasma-Damaged Silicon Surface Structures and Its Impact on In-line Monitoring", Jpn. J. Appl. Phys 49 (2010) 08JD02, 査読有.
- ⑪ K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Ono, "Plasma-Induced Defect-Site Generation in Si Substrate and Its Impact on Performance Degradation in Scaled MOSFETs", IEEE Electron Device Lett. 30 (2009) 1275-1277, 査読有.

[学会発表] (計 20 件)

- ① 江利口浩二, "Si エッチングダメージのモデリング", 応用物理学会、シリコンテクノロジー分科会、2011年2月18日 東京大学 (招待講演) .
- ② 江利口浩二, 鷹尾祥典, 斧高一, "物理的プラズマダメージによる MOSFET オフリーク電流とそのバラツキの増大モデル", 第 16 回研究会 ゲートスタック研究会-材料・プロセス・評価の物理-2011年1月21日 東京工業大学 (招待講演) .
- ③ K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y.

- Takao, K. Ono, "Trade-off relationship between Si recess and defect density formed by plasma-induced damage in planar MOSFETs and the optimization strategies", Symp. Dry Process 2010, 2010.11.12. 東京工業大学.
- ④ A. Matsuda, Y. Nakakubo, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, "Advanced Contactless Analysis of Plasma-Induced Damage on Si by Temperature-Controlled Photoreflectance Spectroscopy", Symp. Dry Process 2010, 2010.11.12. 東京工業大学.
- ⑤ Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, "Study of Wet-Etch Rate of Plasma-Damaged Surface and Interface Layers and Residual Defect Sites", Symp. Dry Process 2010, 2010.11.12. 東京工業大学.
- ⑥ K. Eriguchi, "Modeling of Plasma-Induced Damage and Its Impacts on Parameter Variations in Advanced Electronic Devices", AVS 57th International Symposium & Exhibition, 2010.10.20. 米国/アルバカーキー (招待講演) .
- ⑦ K. Eriguchi, Y. Takao, K. Ono, "A Model for Effects of RF Bias Frequency and Waveform on Si Damaged-Layer Formation during Plasma Etching", Proc. 63rd Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, 2010.10.06. フランス/パリ.
- ⑧ 江利口浩二, 中久保義則, 松田朝彦, 鷹尾祥典, 斧高一, "プラズマプロセスにおける Si 基板ダメージ層形成モデルの提案", 2010 年秋季 第 71 回 応用物理学会 学術講演会, 2010 年 9 月 16 日 長崎大学 文教キャンパス.
- ⑨ K. Eriguchi, M. Kamei, Y. Takao, K. Ono, "Modeling the Effects of Plasma-Induced Physical Damage on Subthreshold Leakage Current in Scaled MOSFETs", IEEE Int. Conf. on Integrated Circuit Design & Technol, 2010.06.03. フランス/グルノーブル.
- ⑩ 江利口浩二, 中久保義則, 松田朝彦, 鷹尾祥典, 斧高一, "プラズマによる Si 基板ダメージと MOS デバイス特性劣化の相関モデル", 2010 年春季 第 57 回 応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 18 日 東海大学湘南キャンパス.
- ⑪ K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Kamei, Y. Takao, K. Ono, "Effects of Plasma Process Fluctuation on Variation in MOS Device Parameters", The 3rd International Conference on Plasma-Nanotechnology & Science 2010, 2010.03.11. 名城大学.
- ⑫ A. Matsuda, Y. Nakakubo, M. Kamei, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, "Assessment of Ion-Bombardment Damage in Plasma-Exposed Si by Interface Layer Thickness and Charge-Trapping Defects", Extended Abstracts of the 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2009.10.08. 仙台.
- ⑬ K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Kamei, Y. Takao, K. Ono, "Comprehensive Modeling of Threshold Voltage Variability Induced by Plasma Damage in Advanced MOSFETs", Extended Abstracts of the 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2009.10.08. 仙台.
- ⑭ K. Eriguchi, Y. Nakakubo, A. Matsuda, M. Kamei, Y. Takao, K. Ono, "Threshold Voltage Instability Induced by Plasma Process Damage in Advanced MOSFETs", Symp. Dry Process, 2009, 2009.09.25. 韓国/釜山.
- ⑮ A. Matsuda, Y. Nakakubo, M. Kamei, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, "Modeling of Ion-Bombardment Damage on Si Surfaces for In-Line Analysis", 第 22 回プラズマ材料科学シンポジウム, 2009.06.15. 東京大学 山上会館.
- ⑯ Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, "Effects of O₂ addition on Si substrate surface damage exposed to Ar plasma", 第 22 回プラズマ材料科学シンポジウム, 2009.06.15. 東京大学 山上会館.
- ⑰ A. Matsuda, Y. Nakakubo, R. Ogino, H. Ohta, K. Eriguchi, K. Ono, "Simulation and Experimental Study on the Characteristics of Plasma-Induced Damage and Methodology for Accurate Damage Analysis", IEEE Int. Conf. on Integrated Circuit Design & Technol, 2009.05.19. 米国/オースチン.
- ⑱ 松田朝彦, 荻野力, 中久保義則, 太田裕朗, 江利口浩二, 斧高一, "Si 表面のプラズマダメージの精確な解析における界面層の重要性", 2009 年春季 第 56 回 応用物理学関係連合講演会, 2009 年 4 月 1 日 筑波大学.
- ⑲ 中久保義則, 松田朝彦, 荻野力, 上田義法, 江利口浩二, 斧高一, "O₂ 添加 Ar プラズマによる Si 基板表面層内誘起欠陥の電氣的解析", 2009 年春季 第 56 回 応用物理学関係連合講演会, 2009 年 4 月 1 日 筑波大学.
- ⑳ Y. Nakakubo, A. Matsuda, R. Ogino, M. Kamei, K. Eriguchi, K. Ono, "Identification of Carrier Trapping Defect Sites in Plasma-Exposed Si Surface by Optical and

Electrical Techniques", プラズマ科学シンポジウム 2009/第 26 回プラズマプロセッシング研究会, 2009 年 2 月 4 日 名古屋大学 豊田講堂・シンポジオン.

[その他]

研究機関ホームページ :

<http://www.propulsion.kuaero.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江利口 浩二 (ERIGUCHI KOJI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 70419448

(2) 研究分担者

斧 高一 (ONO KOUICHI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 30311731

(3) 連携研究者

なし

研究者番号 :