

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18875

研究課題名（和文）電子捕獲準位の誘電損失機構を活用したナノ薄膜の欠陥回復と信頼性向上に関する研究

研究課題名（英文）Effects of dielectric loss mechanisms at electron trapping sites on damage recovery and reliability improvement in thin films

研究代表者

江利口 浩二（Eriguchi, Koji）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70419448

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、マイクロ波照射（MWA）による誘電損失機構を利用した欠陥構造回復機構に着目した。シリコン基板上に作製した窒化シリコン膜（SiN）を主な対象とし、プラズマ曝露技術でこれら薄膜表面領域にナノ欠陥構造を局在化させ、プラズマ曝露前後、そしてMWA前後でのナノ欠陥構造の動的機構を主に電気特性により解析した。その結果、フラットバンド電圧がプラズマ曝露後のMWA処理により正方向にシフトすることがわかった。これは、MWA処理が固定電荷や電子捕獲準位の構造を変化させること、つまりMWA処理による欠陥構造変調が可能であることを意味している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子デバイスに用いられる機能材料中に形成される欠陥構造は、電子捕獲型準位に代表される設計外の局所電子構造である。本研究では、窒化シリコン膜（SiN）を主な対象とし、従来の高温熱処理に代わる電磁波（マイクロ波）照射による低温非平衡プロセス（MWA）による欠陥構造回復機構の解明を試みた。その結果、欠陥構造がMWAにより変調されること、すなわち欠陥構造が修復される可能性があることが明らかになった。この事実は、MWAが高温プロセスに適さない材料を含め様々な材料が搭載される機能素子の超高度信頼性技術開発に寄与することを示す重要な知見である。

研究成果の概要（英文）：This study focuses on dielectric loss mechanisms by microwave annealing (MWA) that leads to the reconstruction of defect structures in thin films. Silicon nitride (SiN) films were prepared on Si substrates and exposed to low pressure/low temperature plasmas for defect creation. A few-nm thick damaged region was formed. Plasma-exposed samples were treated with an MWA. The changes of defect structures were investigated in detail using electrical characterization techniques. The shift of flat-band voltage in the positive direction were clarified after the MWA. These findings imply that the MWA induces the reconstruction of carrier trapping sites (localized defect structures).

研究分野：ナノ材料信頼性物理学

キーワード：欠陥 マイクロ波照射 シリコン窒化膜 電気容量

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 機能素子・材料の超高信頼性化は、社会インフラ・自動運転を支える半導体デバイスや体内埋込型医療デバイス実現のための最重要課題である。信頼性は時間軸指標であり、その経時劣化は、工学的には設計外構造の、学術的には局所電子構造(電荷捕獲型準位 = ナノ欠陥構造)の動的挙動に支配される。つまり機能素子を構成する材料中のナノ欠陥構造の動的挙動の理解と制御が超高信頼性素子実現への工学的かつ学術的重要課題である。

(2) 例えば最先端半導体デバイス製造工程でのナノ欠陥構造に対する取り組みには、材料プロセス段階でのナノ欠陥構造形成の抑制技術とプロセス工程で結果として形成されるナノ欠陥構造の最適化(欠陥回復)技術がある。後者の欠陥回復技術は従来、いわゆる温度 T の熱平衡反応経路設計に基づいた熱処理であった。高温プロセスを用いるいわゆる高温アニール処理である。現在、様々な材料が精力的に実装される最先端半導体デバイス研究分野では特に、プロセス温度に対する工学的制約が厳しくなり、従来の熱処理炉でのプロセス温度が許容できなくなっている。高温アニール処理は、材料そのものの物性を劣化させ、一方で不純物の増殖拡散などを誘発する。そのような技術開発の中で近年、マイクロ波加熱を利用した比較的低温領域での不純物拡散技術[1]が注目されている。特定の元素を含む領域のみを局所的に加熱すれば、その運動を局所領域に限定し制御できるというコンセプトである。同様のコンセプトが、プラズマ曝露により形成されるナノ欠陥構造の回復に対しても注目されている。これまでの研究から、マイクロ波を照射することで、ナノ欠陥構造を含む改質層・界面層の電気特性が変化することが明らかになりつつある。例えば、マイクロ波とプラズマ処理時に形成されるナノ欠陥構造との非熱平衡相互作用により、局在した電荷捕獲型準位がマイクロ波照射により変調される可能性が報告されている[2][3]。

(3) しかしながら未だ、マイクロ波とナノ欠陥構造との非熱平衡相互作用(誘電損失機構)の決定的な学術的モデル構築には至らず、ナノ欠陥構造への影響は完全に理解されていない。特に、最先端半導体デバイス分野では、マイクロ波照射が電気特性変動に与える影響は未だ十分に理解されていない。マイクロ波とナノ欠陥構造との誘電損失機構が科学的に理解できれば、ナノ欠陥構造の回復、ひいては誘電損失機構を利用した高信頼性機能素子の創製が実現できる。

2. 研究の目的

(1) 上記の学術的・技術的背景を鑑み、近年最先端半導体デバイスプロセスをはじめとする幅広い工学分野で注目されている窒化シリコン(SiN)膜および窒化ホウ素(BN)膜を主な対象とし、その材料物性にマイクロ波照射が及ぼす影響について詳細に評価する。なお本研究報告では、主にSiN膜について研究成果を述べる。

(2) SiN膜は現在最先端半導体デバイスにおける重要な材料であるが、デバイス製造工程中のプラズマ加工プロセス時にプラズマからの高エネルギーイオンや光子などの照射により膜中にナノ欠陥構造が形成される課題(=プラズマ誘起ダメージ[4])を抱えている。その結果、SiN膜を含む構造体のデバイス特性劣化を誘発していることが大きな問題となっている。

(3) これらプラズマ曝露により形成されるSiN膜中のナノ欠陥構造は、電荷捕獲型準位として振る舞い、また局所的には電気双極子を有していると考えられる。それらは、例えば電気特性(トンネルリーク電流、微分電気容量)によって同定される[3]。本研究では、マイクロ波照射前後の電気特性変化に着目し、これらナノ欠陥構造の動的振る舞いを解析する。

3. 研究の方法

(1) サンプル構造

p型Si基板上に2種のSiN膜を形成した。異なるプラズマCVD(PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition = プラズマ励起化学気相成膜)装置を用いた。膜厚はエリプソ分光法で40、20 nmと算出された。(なおエリプソ分光法では、光学モデルとしてTauc-Lorentzモデルを用いた。)

(2) プラズマ曝露

作製したSiN膜/Si構造サンプルの一部を図1に示す誘導結合型プラズマ形成装置中のウエハステージに設置し、プラズマ曝露を施した。上部で誘導結合型プラズマを生成し、下部のサンプル設置ステージに高周波(400 kHz)バイアス電力を印加し、プラズマからサンプルへとイオンを引き出す構成である。形成される直流自己バイアス電圧(V_{dc})は-400 Vとなるように投入電力を設定した。プラズマ曝露時間は80 sである。SiN膜表面領域での化学反応を除くためにArガ

スを用いた。

(3) マイクロ波照射

未曝露リファレンスサンプルおよびプラズマ曝露前後のサンプルに対して、図2で示す装置でマイクロ波を照射した。照射時間は15 minとした。マイクロ波周波数は5.8 GHzである。照射中のサンプル温度は裏面からピロメーターでモニターする構成である。定常状態でのサンプル温度は(サンプルサイズにも依存するが)本研究では特に断らない限り380 °Cであった。

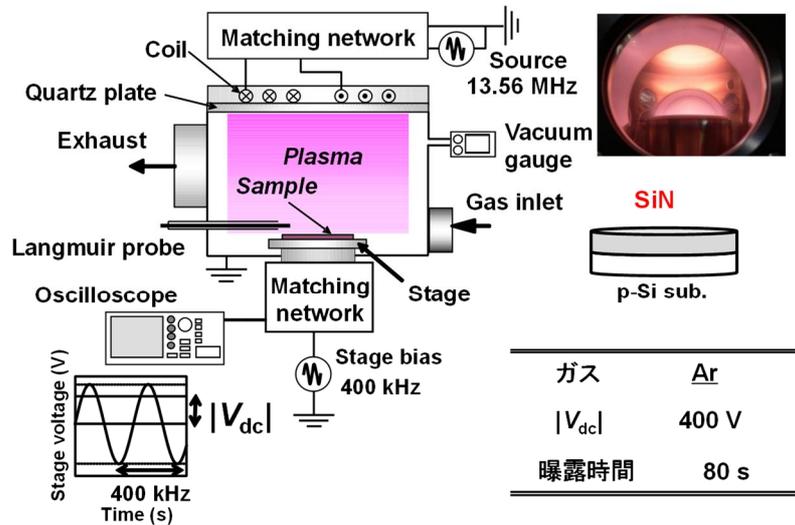


図1 プラズマ曝露に用いた誘導結合型プラズマ形成装置

(4) 光学特性解析

SiN 膜の光学特性(消衰係数)を中心に、エリプソ分光法により解析した。我々のこれまでの研究成果を参考に、基本光学構造モデルとして Tauc-Lorentz モデルを採用した。また、SiN 膜の場合、プラズマ曝露後の大気開放によって、表面領域に SiO₂ 相が形成されることがわかっている。その効果を取り入れ膜厚変化を算出するためには、SiO₂/SiN 混合層を用いることが有効であることがわかっている[5]。そこでプラズマ曝露後の SiN 膜構造には、表面層に SiO₂ を取り入れる有効媒質近似(EMA: Effective Medium Approximation)を適用した。処理前の膜厚についても、この手法により同定した。マイクロ波照射による光学定数と膜厚の変化を解析した。

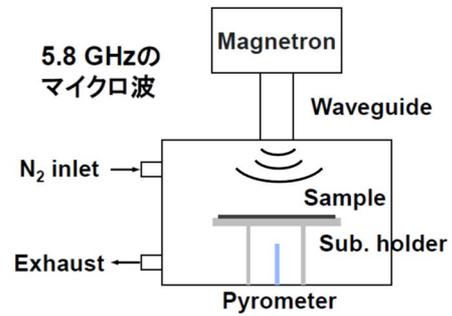


図2 マイクロ波照射装置の概念図

(5) 電気特性解析

マイクロ波照射が SiN 膜の電気特性に与える影響を水銀プローバーを用いて解析した。水銀を電極とした金属絶縁体半導体系を構成し、電流電圧特性および電気容量電圧(C-V)特性(変調周波数 100 kHz)の変化を評価した。

以下の研究成果の議論において、サンプルの ID を以下のように定義する。

Ref.: 未処理サンプル、MW: マイクロ照射のみ(プラズマ未曝露)

Dam.: プラズマ曝露のみ(マイクロ波照射なし)

MW(A)-Dam.: マイクロ波照射後プラズマ曝露、

Dam.-MW(A): プラズマ曝露後マイクロ波照射

4. 研究成果

(1) 光学特性変化

エリプソ分光法により同定した種々の SiN 膜の消衰係数 k を図3に示す。ここでは、40 nm の SiN 膜に対する結果を示している。同様の傾向は、20 nm の SiN 膜についても得られている。図から、プラズマ曝露により消衰係数の立ち上がりのしきい値エネルギー(光学的ギャップに対応)が低エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、SiN 膜中へのナノ欠陥構造形成を示唆している。ナノ欠陥構造が光学的電子遷移の再結合中心として働き、見かけ上、光学的電子遷移過程のエネルギーギャップが縮小したためである。一方で、マイクロ波照射後には、その立ち上がりが高エネルギー側にシフトしていることがわかる。このことは、マイクロ波照射がナノ欠陥構造を有する SiN 膜の光

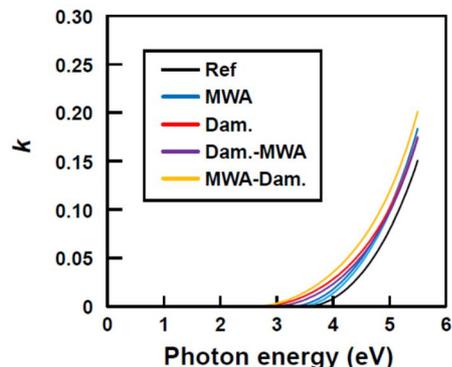


図3 消衰係数のマイクロ波照射効果

学物性を変化させていることを意味している。なお、今回の SiN 膜に対する光学特性解析においても、プラズマ曝露後の SiO₂ 相の存在は確認できている。

(2) 物理膜厚変化

一方、図 4 で示すように、プラズマ曝露、マイクロ波照射による膜厚変化は小さいことがわかっていて、つまり、消衰係数変動に対する膜厚変化の効果は小さい、と考えられる。図 3 の結果は、プラズマ曝露により形成されたナノ欠陥構造は局在しており、欠陥密度が十分に小さいことも示唆している。

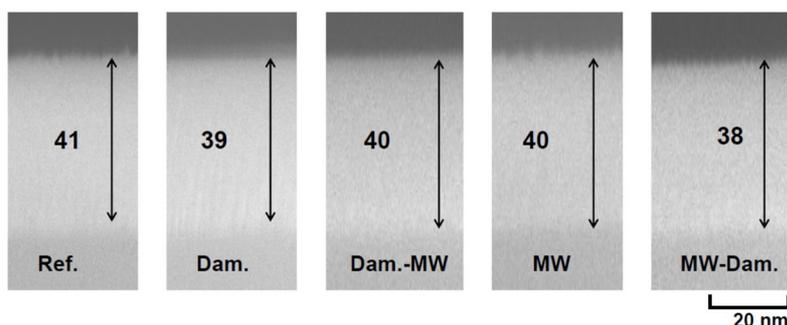


図 4 マイクロ波照射、プラズマ曝露による物理膜厚の変化

(3) 電流 電圧特性変化

上記の光学特性解析の結果から、何らかの構造変化がナノスケールで誘発されていることがわかる。図 5 に種々の SiN 膜 (膜厚 40 nm) の電流電圧特性の結果を示す。水銀プローブを用いて、電極形成することなく計測した結果である。まず、プラズマ曝露により電流値 (トンネルリーク電流) が増加していることがわかる。p 型 Si 基板上を用い電子を電極 (表面) 側から注入していることから、プラズマ曝露により SiN 膜表面に改質層 (ダメージ層) が形成されたためと考えられる。これは、膜厚 100 nm スケールの SiN 膜に対する報告例[5]と同様の傾向であり、プラズマ曝露により伝導帯近傍に形成された浅い電子捕獲型準位 (ナノ欠陥構造) に起因するものと考えられる。同様の結果が膜厚 20 nm の SiN 膜でも観測されており、プラズマ曝露によるナノ欠陥構造の動的機構の特徴を捉えたものと考えられる。さらに、プラズマ曝露後にマイクロ波照射を施したサンプルのトンネルリーク電流は減少している。この事実も膜厚 100 nm スケールの SiN 膜に対する報告例[5]と同様である。すなわち、プラズマ曝露により形成されたナノ欠陥構造がマイクロ波照射により変調され、電荷捕獲の働きが抑制されていることを示唆している。20 nm の SiN 膜でも同様の結果が得られており、この事実は、マイクロ波照射による特定のナノ欠陥構造回復の可能性を意味している。ただし、プラズマ曝露を施していない SiN 膜については、マイクロ波照射によるトンネルリーク電流低減の明らかな効果は見られていない。マイクロ波照射は、プラズマ曝露により形成されたナノ欠陥構造との選択的な相互作用を誘起するものと考えられる。

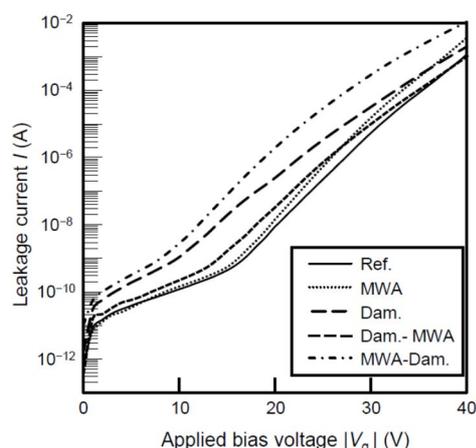


図 5 マイクロ波照射、プラズマ曝露による電流-電圧特性の変化

(4) 電気容量 電圧特性変化

図 6 に種々の SiN 膜の $C-V$ 曲線を示す。Ref. に対してプラズマ曝露を施すとフラットバンド電圧が負バイアス側にシフトし (Dam.)、続けてマイクロ波照射を行うと正バイアス側にシフトしている (Dam.-MW)。同様の結果を膜厚 20 nm の SiN 膜でも観測している。これは上記の結果、すなわち、プラズマ曝露により形成されたナノ欠陥構造がマイクロ波照射により変調される、という実験事実を示唆するものである。SiN 膜の場合、プラズマ曝露により実効的に正のナノ欠陥構造が形成され、その後のマイクロ波照射によりその構造が回復したものと考えられる。つまりマイクロ波照射によりナノ欠陥構造が変調されたことがわかる。一方で、Ref. に対してマイクロ波照射を施しても、 $C-V$ 曲線は大きく変化しない。これも図 5 の結果と同様の動的機構である。加えて、マイクロ波照射後にプラズマ曝露を施したサンプルの $C-V$ 曲線も図 5 の結果と

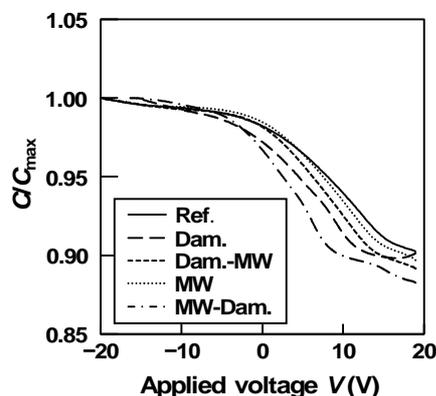


図 6 マイクロ波照射、プラズマ曝露による電気容量-電圧特性の変化

同様である。プラズマ曝露によるナノ欠陥構造が回復される一方で、マイクロ波照射による初期の SiN 膜の構造を変調する効果は小さいと考えられる。今後、この動的機構を詳細に解析する予定である。

(5) マイクロ波照射が BN 膜特性に与える影響

最後にマイクロ波照射が BN 膜の電気特性に与える影響についての初期検討結果を示す。BN 膜 (特に sp^2 結合からなる BN 膜) は、近年、最先端半導体デバイスでも注目されている材料である。SiO₂/Si サンプル構造を準備し、反応性プラズマ支援成膜法 (RePAC: Reactive Plasma-Assisted Coating) 法[6]により sp^2 結合からなる BN 膜を形成した。その後、マイクロ波照射を施し、(4)と同様に微分電気容量を

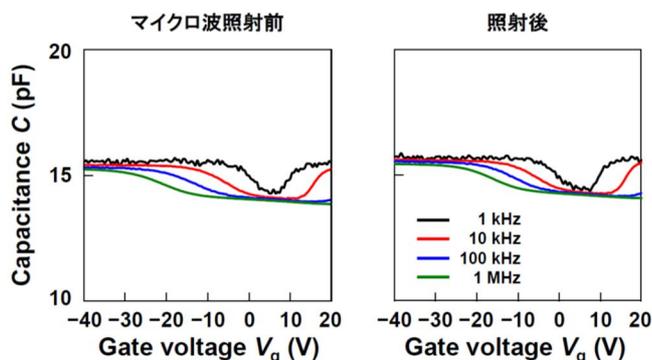


図7 sp^2 -BN/SiO₂/Si構造の電気容量—電圧特性のマイクロ波照射効果

評価した。プラズマ曝露は施していない。図7に結果を示す。電気容量—電圧における変調周波数を変化させ、周波数特性を計測したものである。図からわかるように、マイクロ波照射前後での $C-V$ 曲線の顕著な変化は観測されなかった。このことは、図6の結果とも一致しており、マイクロ波照射が、成膜直後に潜在的に存在する (電氣的に活性な) ナノ欠陥構造を変調させる効果は小さいと言える。今後、マイクロ波照射がどのような構造を選択的に変調させるのか? について研究を進める予定である。

<引用文献>

- [1] C.-C. Hsu, W.-C. Chi, Y.-H. Tsai, M.-L. Tsai, S.-Y. Wang, C.-H. Chou, J.-L. Zhang, G.-L. Luo, and C.-H. Chien, "Integration of microwave-annealed oxidation on germanium metal-oxide-semiconductor devices," *J. Vac. Sci. Technol. B* **36**, 051204 (2018).
- [2] T. Iwai, K. Eriguchi, S. Yamauchi, N. Noro, J. Kitagawa, and K. Ono, "Influence of microwave annealing on optical and electrical properties of plasma-induced defect structures in Si substrate," *J. Vac. Sci. Technol. A* **33**, 061403 (2015).
- [3] T. Kuyama, Y. Sato, K. Urabe, and K. Eriguchi, "Effects of Microwave Annealing on the Recovery of Microscopic Defects in Silicon Nitride Films," *Proc. Int. Symp. Dry Process*, pp. 299-300 (2018).
- [4] K. Eriguchi, "Modeling of defect generation during plasma etching and its impact on electronic device performance—plasma-induced damage," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 333001 (2017).
- [5] T. Kuyama and K. Eriguchi, "Optical and electrical characterization methods of plasma-induced damage in silicon nitride films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 06JD03 (2018).
- [6] T. Matsuda, T. Hamano, Y. Asamoto, M. Noma, M. Yamashita, S. Hasegawa, K. Urabe, and K. Eriguchi, "Ion irradiation-induced sputtering and surface modification of BN films prepared by a reactive plasma-assisted coating technique," *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, S11014 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 T. Goya, T. Kuyama, K. Urabe, K. Eriguchi |
| 2. 発表標題 A nanoindentation-based statistical evaluation scheme for mechanical change in plasma-irradiated dielectric films |
| 3. 学会等名 Proc. Int. Symp. Dry Process (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| 京都大学 航空宇宙工学専攻 推進工学分野（江利口研） http://www.propulsion.kuaero.kyoto-u.ac.jp/ |
|---|

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 占部 継一郎 (Urabe Keiichiro) | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|