

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630293

研究課題名(和文) 誘電率変調構造を有する有機系新機能素子を目指したプラズマ表面反応制御の研究

研究課題名(英文) Study of plasma-solid surface interaction control for future organic devices with the optimized dielectric constants

研究代表者

江利口 浩二 (ERIGUCHI, Koji)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70419448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機系機能素子の高信頼性化に向けて、減圧プラズマ曝露による絶縁膜(SiOC膜)中での欠陥形成機構の解明に取り組んだ。ナノスケールの電気容量解析手法を用いて、電荷捕獲型欠陥密度を定量化する手法を提案した。プラズマ曝露条件に依存して、機械的強度や誘電率が大きく変動することが明らかになった。また、大気圧プラズマ曝露やマイクロ波照射による欠陥構造の回復過程について検討した。得られた知見は、将来の有機系材料構造設計に重要な指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：We focused on the defect generation process in dielectric films (SiOC films) by low pressure plasma exposures to realize future highly reliable organic devices. We proposed a method quantifying the density of defects created by the plasma exposure, employing the capacitance-voltage measurement of the dielectric films. It was clarified that the nano-scaled indentation modulus as well as the effective dielectric constant strongly depend on the plasma process condition. The interaction between the localized defects and the microwave irradiated were investigated. The present findings provide a key guideline for novel organic device designs in the future.

研究分野：プラズマ応用工学

キーワード：プラズマ 誘電率 欠陥 有機膜 シリコン

1. 研究開始当初の背景

情報社会を支える電子デバイス分野では、無機材料であるシリコンに代わって、近年、力学的柔軟性にすぐれた有機系機能素子の研究が精力的に行われている。有機トランジスタやフレキシブルな有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、また生体親和性を利用した有機材料からなる医療デバイスなど、これまで無機材料が主流だった分野への有機系機能素子(以下、有機デバイスと記す)の応用展開が急速に進んでいる。しかしながら、最先端のナノテクノロジーに裏付けられたシリコン集積回路技術と比較すると、これら有機デバイスには欠陥に起因する材料品質・信頼性上の課題がある。言い換えれば、超微細シリコン集積回路分野での研究経緯・成果を鑑みれば、有機デバイスの高性能(高信頼性)化には、(1)製造プロセスにおけるナノレベルの欠陥形成過程の理解と制御、および(2)材料品質(信頼性)変化を電子状態変化で解明する手法と信頼性予測モデルの確立、が重要な課題と考えられる。有機系材料の電子状態(誘電率)を品質・信頼性の観点から理解し、それを制御できるプロセス技術とその変化を解析する技術の確立が切望されている。

2. 研究の目的

上記背景を鑑みると、有機系機能素子の高信頼性化には、ナノレベルの構造・物性制御、すなわち電子状態を解析・制御する技術が不可欠である。本研究では、先の研究活動で確立した単結晶シリコン半導体基板表面での非平衡低温減圧プラズマによる表面構造改質モデル、ならびに表面反応層のナノレベルの誘電率解析手法を、有機系材料の欠陥形成に応用展開する。

具体的には、有機系材料に対し、表面改質層での欠陥描像、ならびにその形成メカニズムを解明する。有機系材料中の欠陥形成と電荷捕獲過程を評価指標として利用し、誘電率、電気容量、長期信頼性寿命の相関に着目する。そして、非平衡低温プラズマプロセスによる表面での誘電率変化機構のモデル確立を試み、誘電率変調構造を利用した将来の高信頼性・超低消費電力型の有機系機能素子を実現するための基盤技術の構築を目指す。また、プラズマ・有機系材料表面の相互作用メカニズムの体系化を目指す。

3. 研究の方法

これまでの研究活動成果、
プラズマ曝露される単結晶シリコン表面での欠陥形成(表面改質)モデル
表面改質層の光学的・電氣的変調型誘電率解析手法
をプラズマ曝露された有機系材料表面改質過程に適用し、その物性値(例えば誘電率)制御技術の構築を目指す。各年度を軸にした具体的アプローチを以下に述べる。なお、最

終目標である有機系材料表面における欠陥形成メカニズム解明に向けて、産業界の課題を鑑みて当初のアプローチを若干修正し、これまでの研究対象であった単結晶シリコン表面での欠陥形成モデルから出発し、様々な材料へ応用展開するアプローチを採用する。
(1)従来の(100)面方位以外の単結晶シリコン基板における欠陥形成過程の解析、
(2)形成された欠陥の回復過程の解析、
(3)単結晶シリコン以外の絶縁膜材料表面における表面改質過程の解析、
(4)有機系材料のプラズマ曝露による構造・誘電率変化の解析。

[平成25年度]

プラズマ曝露による、従来の(100)面方位以外の単結晶シリコン基板における欠陥形成過程の解析を進め、材料構造(面方位)による表面改質過程の違いを明らかにする。
単結晶シリコン基板に形成される欠陥の回復過程の検討を進め、欠陥の熱化学的特徴を明らかにする。

[平成26年度]

プラズマ曝露による、単結晶シリコン以外の絶縁膜材料(SiC膜、BN膜)表面における構造変化過程の解析を進める。

[平成27年度]

プラズマ曝露による、有機系材料(SiOC膜)における形成欠陥量の定量的解析手法を構築する。
で構築した手法により、プラズマ曝露がSiOC膜の誘電率変化に与える効果を体系化する。

上記取り組みでは、ナノ表面誘電率解析手法(光学的・電氣的)、イオンエネルギー制御型プラズマチャンバー、シミュレーションの3つの技術を有効活用する。

4. 研究成果

以下、まず各年度における成果を述べる。

[平成25年度]

面方位(材料構造)による表面改質過程の違い

(100)(110)(111)各面方位を持つ単結晶シリコン基板における欠陥形成過程を、エリプソ分光法、光変調反射率分光法、電気容量解析法により詳細に解析した。エリプソ分光法からは表面改質層の光学的膜厚を、光変調反射率分光ならびに電気容量解析法からは表面反応層近傍に形成された欠陥密度を求めた。その結果、従来では検出されなかった比較的低イオンエネルギー領域(~200 eV)においても、表面反応層構造の面方位依存性を同定することができた。(詳細は学会発表)

欠陥回復過程の解析
減圧プラズマによって単結晶シリコン基

板表面近傍の約 5nm 領域に欠陥を形成した。その後、大気圧プラズマ（プラズマトーチ）を用いた欠陥構造の回復過程を検討した。解析は、電気容量解析法ならびにエリプソ分光法によって行った。その結果、大気圧プラズマによる欠陥構造の回復可能性を実証できた。（詳細は雑誌論文）現時点では詳細な欠陥回復過程は明らかではないが、減圧プラズマとは異なる高いイオンフラックスの効果が影響していると考えている。

[平成 26 年度]

絶縁膜材料（SiC 膜、BN 膜）表面における構造変化過程の解析

SiC 膜を用いて、プラズマ曝露に伴う光照射損傷機構について詳細に検討した。プラズマからの光照射によって、SiC 膜の誘電率が増加し、さらにその増加量が、周辺に存在する金属配線によって加速されることを明らかにした。（詳細は学会発表）この事実は、本研究課題でもある、プラズマ曝露による誘電率変調機構の 1 つとして、光子との相互作用を考慮する必要があることを示唆している。

一方、反応性プラズマ支援コーティング法による BN/SiC/Si 構造及び BN/TiN/Si 構造に着目し、電気容量解析を通して種々の BN 成膜プロセス依存性を詳細に調べた。その結果、BN 膜表面における構造変化（ sp^2 結合 sp^3 結合）が、プラズマプロセス中にシーズ領域を通して入射するイオンのエネルギーにより支配されることを実験的に明らかにした。（詳細は学会発表）BN 膜中の BN 結合の状態変化は誘電率変化に対応し、本結果は、絶縁膜全般の、減圧プラズマによる将来のナノスケールでの誘電率制御の可能性を示唆していると考えている。さらに現有の分子動力学シミュレーションコードに B, N, Ar 系の Tersoff 型および Wilson 型ポテンシャルモデル導入を進めた。構築した分子動力学シミュレーションによっても、Ar イオン入射による構造変化（ sp^2 結合 sp^3 結合）を確認することができた。（これらは、実験事実とも整合するものであり、現在も引き続き、詳細解析を進めている段階である。）

また、前年度に引き続き、欠陥の熱化学的特徴を明らかにするために、マイクロ波照射による欠陥回復プロセス（動的振る舞い）を検討した。その結果、薄膜材料のプラズマ反応表面・界面欠陥の構造変化量が、熱的效果に加え、局所的な双極子（誘電率）構造に依存することを大気圧マイクロ波アニール法により明らかにした。従来的高速熱処理に比べ、マイクロ波照射が、表面反応層を構成する表面層（酸化膜層）中に存在する電荷捕獲型欠陥の回復に対して有効であることを明らかにした。（詳細は雑誌論文）この事実は次年度以降の有機系材料における欠陥形成制御（= 誘電率制御）のための重要な知見となりうるものである。

[平成 27 年度]

有機系材料（SiOC 膜）における欠陥形成の定量的解析手法の構築

SiOC 膜を形成したサンプルをイオンエネルギー制御型プラズマチャンバーで処理した。放電させたガスは Ar および He である。その後、SiOC 膜の構造変化詳細をエリプソ分光法ならびに電気容量解析法により解析した。また、物理膜厚を走査型電子顕微鏡（SEM）観察により算出した。前年度までの研究結果から、プラズマ曝露によって絶縁膜表面に形成される欠陥が電荷捕獲型であることが判明している。従って、電気容量（ $C-V$ ）解析では“on-the-fly”によるヒステリシス曲線（詳細は雑誌論文）に着目し、 $C-V$ 曲線のシフト量と蓄積側の電気容量最大値を算出した。図 1 にヒステリシス曲線の一例を示す。図において、 $C-V$ 測定は から の順に印加バイアスを最大バイアス電圧で Off（0 V）することなく連続的に行った。上図が Ar プラズマ曝露、下図が He プラズマ曝露の場合である。ともに平均イオンエネルギーの指標となる自己バイアス電圧（ V_{dc} ）は -100 V である。プラズマ処理後には $C-V$ 曲線が大きく変化し、ヒステリシス曲線の様子も異なっていることがわかる。

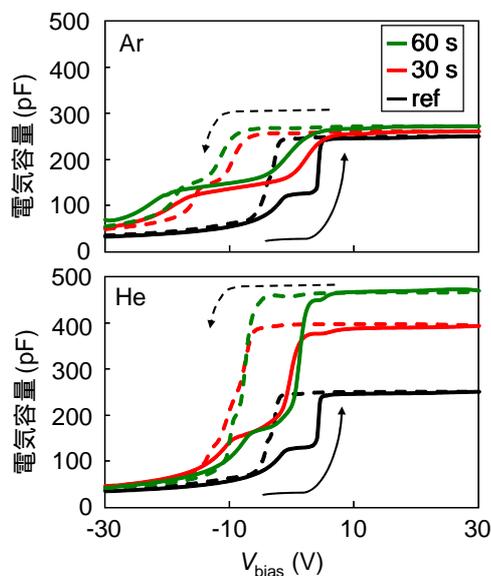


図 1 プラズマ処理による $C-V$ 曲線の変化例（詳細は学会発表）

プラズマ曝露による SiOC 膜の誘電率変化の解析

エリプソ分光による光学膜厚解析と SEM 観察による物理膜厚解析と、図 1 で示す $C-V$ 曲線での最大容量値を用いて、実効的誘電率を算出した。結果を図 2 に示す。図において、SEM 観察による物理膜厚は、概ねプラズマ曝露時間とともに減少している。これはスパッタリングの効果であり、膜厚の減少はエリプソ分光によっても確認されている。一方、同程度の膜厚減少に関わらず、Ar および He

プラズマ曝露による誘電率変化量の違いが確認できる。すなわち、He プラズマ曝露の場合、電気容量で検出される誘電率増加量が Ar プラズマ曝露よりも大きい。現時点では詳細なメカニズムはわかっていないが、プラズマ密度や入射イオンの飛程 (Projection Range) が影響しているのではないかと考えている。

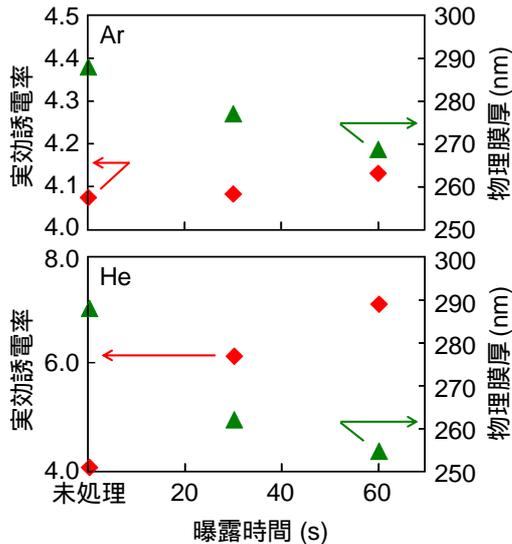


図2 プラズマ曝露による物理膜厚および誘電率の変化例 (詳細は学会発表)

また、プラズマ曝露が有機デバイスの力学的柔軟性へ及ぼす影響を明らかにするために、ナノインデンテーション法による硬さ解析を実施した。図3にその結果を示す。図3は Ar プラズマ曝露後の SiOC 膜のインデンテーション法による弾性率解析結果である。図から、図1に対応するプラズマ曝露では、曝露時間とともに弾性率が増加していることがわかる。また、自己バイアス電圧 (V_{dc}) の大きさが増加すると弾性率が増加している。(詳細は雑誌論文)これは、プラズマ曝露による SiOC 膜中の構造変化に対応し、力学的特性がプラズマ曝露により制御できる可能性を示唆している。

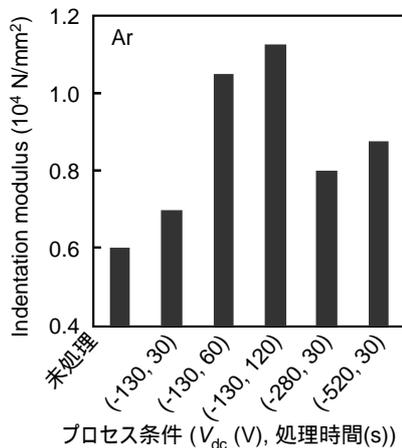


図3 プラズマ処理によるナノインデンテーション法による弾性率変化の例 (詳細は雑誌論文)

<まとめ~今後の展開>

本研究課題では、プラズマ曝露による有機系材料中での欠陥形成機構を明らかにするため、段階的なアプローチで各種材料における欠陥形成ならびにそれら欠陥の熱化学的振る舞い(欠陥回復過程)に着目してきた。有機系材料中の欠陥は、将来の有機デバイスの性能、特に信頼性を支配する重要な要素である。プラズマ曝露は、それら有機デバイスの極限環境下での動作の加速試験にも対応する。本研究課題を通して、プラズマ曝露が、ナノスケールでの有機系材料の誘電率および力学特性を変動させることが確認された。プラズマからのイオン衝撃のみならず、高エネルギー光子によっても欠陥が形成されることも明らかになった。さらに、大気圧プラズマのような高イオンフラックスやマイクロ波領域の電磁波との相互作用によって、これら形成された欠陥が新たに別の形態に変化することも明らかになった。従来知見に加え、本研究課題で得られた知見から、誘電率解析手法およびイオン・ラジカルフラックス制御により、ナノスケールでの有機デバイスの構造最適化が可能となることが示唆された。将来、有機系材料の表面層構造を原子スケールで設計(例えば誘電率の高い層を人工的に挿入)することで、エネルギー消費を抑制でき、また、長期信頼性を向上させることが可能となる。さらに、本研究課題で得られた成果は、無機系材料へのフィードバックも可能であり、技術的・学術的にも様々な分野への応用展開が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

K. Nishida, Y. Okada, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono: "Evaluation technique for plasma-induced SiOC dielectric damage by capacitance-voltage hysteresis monitoring", Jpn. J. Appl. Phys., 55, 06HB04 (2016).

Y. Nakakubo, K. Eriguchi, and K. Ono: "Characterization of plasma process-induced latent defects in surface and interface layer of Si substrate", ECS Journal of Solid State Science and Technology, 4, pp. N5077-N5083 (2015).

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).

K. Eriguchi and K. Ono: "Impacts of plasma process-induced damage on MOSFET parameter variability and reliability", Microelectronics Reliability 55, pp. 1464-1470 (2015).

K. Eriguchi, A. Matsuda, Y. Takao, and K. Ono: "Effects of straggling of incident ions

on plasma-induced damage creation in "fin"-type field-effect transistors", Jpn. J. Appl. Phys. 53, 03DE02 (2014).

T. Okumura, K. Eriguchi, M. Saitoh, and H. Kawaura: "Annealing performance improvement of elongated inductively coupled plasma torch and its application to recovery of plasma-induced Si substrate damage", Jpn. J. Appl. Phys. 53, 03DG01 (2014).

A. Matsuda, Y. Nakakubo, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono: "micro-Photoreflectance Spectroscopy for Microscale Monitoring of Plasma-induced Physical Damage on Si Substrate", Jpn. J. Appl. Phys. 53, 03DF01 (2014).

[学会発表] (計 21 件)

西田健太郎、岡田行正、鷹尾祥典、江利口浩二、斧高一、"層間絶縁膜へのプラズマダメージの電気的解析手法"、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 19 日、東京工業大学。

江利口浩二、斧高一、"プラズマプロセス誘起ダメージによるデバイス特性劣化の包括的モデル"、応用物理学会シリコンテクノロジー分科会、接合技術研究集会、2016 年 2 月 27、宝塚大学梅田キャンパス [招待講演]。

K. Eriguchi: "Modeling of Plasma-induced Damage in Advanced Transistors in ULSI Circuits", Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI) Korea, Technology Symposium 2015 (2015, Korea) [Invited]。

K. Eriguchi: "Impacts of plasma process-induced damage on MOSFET parameter variability and reliability", The 26th European Symposium on Reliability of Electron Devices, Failure Physics and Analysis (2015, France) [Invited]。

岩井隆晃、江利口浩二、山内祥平、野呂尚孝、北川淳一、斧高一、"マイクロ波加熱によるシリコン表面近傍のプラズマ誘起欠陥修復"、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 14 日、東海大学。

岡田行正、江利口浩二、斧高一、"光学定数を用いたプラズマ誘起 Si 基板ダメージの面方位依存性"、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 14 日、東海大学。

Y. Okada, K. Eriguchi, and K. Ono: "Surface Orientation Dependence of Ion Bombardment Damage during Plasma Processing", IEEE Proc. Int. Conf. on Integrated Circuit Design & Technol. (ICICDT), pp. 1-4 (2015).

T. Ikeda, A. Tanihara, N. Yamamoto, S. Kasai, K. Eriguchi, and K. Ono:

"Plasma-induced photon irradiation damage on low-k dielectrics enhanced by Cu-line layout", IEEE Proc. Int. Conf. on Integrated Circuit Design & Technol. (ICICDT), pp. 1-4 (2015).

Y. Okada, K. Eriguchi, and K. Ono: "Surface orientation dependence of plasma-induced ion bombardment damage in Si substrate", Proc. 37th Int. Symp. on Dry Process (DPS), pp. 211-212 (2015).

K. Nishida, Y. Okada, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono: "A new evaluation method to characterize low-k dielectric damage during plasma processing", Proc. 37th Int. Symp. on Dry Process (DPS), pp. 213-214 (2015).

K. Eriguchi, Y. Takao, and K. Ono: "A New Aspect of Plasma-Induced Physical Damage in Three-Dimensional Scaled Structures", IEEE Proc. Int. Conf. on Integrated Circuit Design & Technol. (ICICDT), pp. 1-4 (2014).

M. Noma, K. Eriguchi, S. Hasegawa, M. Yamashita, Y. Takao, N. Terayama, and K. Ono: "Effects of ion- bombardment damage on mechanical properties of c-BN thin films formed by a magnetically-enhanced plasma ion plating method", The 6th Int. Symp. Adv. Plasma Sci. and its Application for Nitrides and Nanomaterials / 7th Int. Conf. on Plasma Nano-Technol. & Sci., 05pP48 (2014).

K. Eriguchi and K. Ono: "A model for plasma-induced latent defects in three-dimensional structures and its application to parameter variation analysis of FinFETs", Proc. 36th Int. Symp. on Dry Process (DPS), pp. 19-20 (2014).

T. Iwai, K. Eriguchi, S. Yamauchi, N. Noro, J. Kitagawa, and K. Ono: "Low-temperature microwave repairing for plasma-induced local defect structures near Si substrate surface", Proc. 36th Int. Symp. on Dry Process (DPS), pp. 135-136 (2014).

M. Noma, K. Eriguchi, S. Hasegawa, M. Yamashita, and K. Ono: "Effects of ion energy on surface and mechanical properties of BN films formed by a reactive plasma-assisted coating method", Proc. 36th Int. Symp. on Dry Process (DPS), pp. 51-52 (2014).

K. Eriguchi: "Modeling of plasma-induced damage during the etching of ultimately-scaled transistors in ULSI circuits - A model prediction of damage in three dimensional structures", 67th Annual Gaseous Electronics Conference, ET200004 (2014, USA) [Invited]。

江利口浩二、松田朝彦、中久保義則、鷹尾祥典、斧高一、"古典的分子動力学計算による物理的プラズマダメージ形成機構の検討 - Fin 型 MOSFET での欠陥生成機

構 - "、電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会、2013年10月17日、東北大学。

K. Eriguchi, A. Matsuda, Y. Takao, and K. Ono: "Scenario of plasma-induced physical damage in FinFET –the effects of "straggling" of incident ions by a range theory–", Proc. 35th Int. Symp. on Dry Process (DPS), pp. 181-182 (2013).

A. Matsuda, Y. Nakakubo, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono: "micro-Photorefectance spectroscopy for microscale monitoring of plasma-induced physical damage", Proc. 35th Int. Symp. on Dry Process (DPS), pp. 9-10 (2013).

T. Okumura, K. Eriguchi, M. Saitoh, and H. Kawaura: "Recovery of Plasma- Induced Si Substrate Damage Using Atmospheric Thermal Plasma" Proc. Proc. 35th Int. Symp. on Dry Process (DPS), pp. 41-42 (2013).

- ②1 A. Matsuda, Y. Nakakubo, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono: "Atomistic simulations of plasma process-induced Si substrate damage –Effects of substrate bias-power frequency", IEEE Proc. Int. Conf. on Integrated Circuit Design & Technol., pp. 191-194 (2013).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<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

鷹尾 祥典 (TAKAO, Yoshinori)

横浜国立大学・大学院工学研究院・

准教授

研究者番号：80552661

(3)連携研究者 なし