

令和元年5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：2016～2018

課題番号：16K14405

研究課題名(和文) 確率過程モデルにもとづくナノ構造体における欠陥制御型プロセス設計手法の研究

研究課題名(英文) Study of defect generation processes in nano-scale devices and the design methodology based on stochastic theory

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) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：高信頼性が要求される機能素子での極微量の欠陥形成の理解には、確率過程解析が必須である。本研究では、確率過程解析を用いて、ナノテクノロジーの主要材料である単結晶シリコン基板中の極微量欠陥形成過程を中心に検討した。その結果、プラズマ曝露による欠陥形成が確率的過渡過程から統計的定常過程へと遷移することを見出した。また、入射イオンドーズ量依存性を、統計解析とあわせて確率解析によるモデル化を行った。さらに、金属系抵抗薄膜中の酸素欠損を経由した電子伝導経路形成が確率解析により記述できることを示した。高信頼性機能素子における欠陥形成の制御には、確率過程解析の実装が重要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高信頼性機能材料中の原子レベルの欠陥形成過程は、これまで統計的ゆらぎ・バラツキに基づいたモデルで表現されていたが、本研究では、確率過程解析を実装した新しいモデル構築を目指した。種々の材料中の極微量の局所欠陥構造の振る舞いを確率過程として捉え、確率解析により記述した。応用数学を有効活用した機能材料中の欠陥制御は新しい学術として幅広い工学分野への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Detailed analysis based on the stochastic theory is essential for controlling the creation of defects in highly reliable devices. In this study, we focus on the defect creation process in Si substrates due to plasma exposure and the detailed behavior of oxygen vacancies in metal oxides under the electrical stress. The defect creation in Si substrates was found to obey the following two-step process, i.e., the progressive and saturation phases. In addition to a statistical formulation for the saturation phase, the stochastic effect was confirmed to be a key to the description of the defect creation in the progressive phase. An analytical formula based on stochastic differential equation was found to describe the cycle-to-cycle current trajectories under the electrical stress. The implementation of the stochastic theory discussed here is extremely important in designing of future highly reliable devices.

研究分野：プラズマ応用工学

キーワード：プラズマ処理 表面処理 ナノ構造 確率過程 欠陥

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ゆらぎ・確率過程は工学的見地からも高品質・高性能・高信頼性を決定づける1つの重要な要因である。近年、超高信頼性(医療、インフラ)や極限環境(宇宙)対応の新機能材料の研究開発では、ナノ構造(特に欠陥)制御が重要視されている。例えば米国政府の2011/6のナノテクノロジーや2014/5の医療デバイスに関する報告書からも、高信頼性プロセス設計には、確率的な欠陥制御に対する数学・医学など異分野融合の必要性が読み取れる。我が国の科学技術は高品質・高信頼性が基軸であり、欠陥制御について、上記動向からもさらに進化(深化)した異分野融合型研究開発が将来の技術立国実現には不可欠である。

例えば、数原子スケールにまで迫ったナノデバイスでは、その物性パラメータの統計的ゆらぎ・バラツキが精力的に議論されている。現在、これらが集積化された超高信頼性(医療、インフラ)システムの信頼性保証は従来の手法(サンプリング評価+冗長設計)により実現されている。しかしながら、その根源である製造プロセスでの被加工材料中の欠陥形成に伴う物性値のゆらぎは確率的である。現在の大規模集積回路設計では、統計的ゆらぎ・バラツキの実装は実現されているが、これら確率過程の実装は未着手の状態である。つまり、最先端技術である大規模集積回路設計をはじめ広義の材料・機能素子工学分野において、(欠陥形成の)確率過程が実装できていないのが現状である。

一方で経済学分野では、株価予測などを確率過程で解析・予測する手法、例えば伊藤理論に代表される確率解析(伊藤型、ストラトノビッチ型)を用いた手法は広く利用されている。確率過程解析はブラウン運動の数学的表現から始まり、近年になって、生体組織形成などへの応用が精力的に研究され、一部で成功を収めている。一方で、決定的運動論でプロセス設計を進めてきたナノテクノロジーにおいては、この理論の実験的検証が困難であり方法論としてのリスクが大きいと認識され、これまで例がなかった。ナノテクノロジーが支えるインフラ・医療などの超高信頼性設計では、信頼性に関わる欠陥形成過程は確率的であることを鑑みる必要がある。今後の高度情報化社会の実現のためには、欠陥の振る舞い予測を効率的に行う確率解析の実装が必要不可欠であり喫緊の課題であると言える。

2. 研究の目的

上記背景を鑑み本研究では、超高信頼性への要求が増大しているマイクロ・ナノテクノロジー(+医工学)へ、経済学などで広く応用されている確率解析を実装することを目的とする。伊藤理論に代表される確率微分方程式(確率積分方程式とも言われる)など異分野の理論・モデルを積極的に導入し、将来の超高信頼性かつ高機能材料設計の研究を加速することを狙う。言い換えると、工学・数学・医学の各分野における成果を融合させ、確率過程モデルを超高信頼性が要求される新たな工学領域へと展開することを最終目的とする。

具体的には、ナノテクノロジーで問題視されている材料中での局所欠陥構造形成に着目する。例えば、申請者の研究対象である単結晶シリコン基板中の極微量の欠陥の振る舞いは、その高い結晶性から常に確率的である。統計的手法に加え確率解析を実装し、効率的かつ本質的に局所欠陥構造形成を予測できる枠組みを構築する。さらに、確率解析の実用性・発展性を実証するために、研究分担者(異)の協力のもと、医工学分野で注目されているマイクロ流体デバイス内での血球などの粒子運動解析手法への実装の検討を進める。具体的目標は、

欠陥プロファイル制御型プラズマによるシリコン中の欠陥形成過程(プラズマダメージ)と確率過程との相関解明

確率微分方程式による欠陥形成過程モデリングのコード開発

マイクロチャネルでの損傷血球スクリーニング手法への確率過程モデル整合性の解明である。

上記プラズマダメージへの確率解析の実装をケーススタディとして進め、その整合性を系統的に検討する。そして、パワーデバイスなどのインフラや医療分野用途をはじめとする超高信頼性素子実現のための新しい製造科学の実現を目指す。最終的には、我が国が得意とする高信頼性・低消費電力技術に対し、応用数学(確率解析)を取り入れ体系化し、さらに工学的・学術的に新しい学域を形成することを目指す。

3. 研究の方法

本研究遂行にあたり最大の問題は、実験的・決定的手法で検証するアプローチの選択である。そこで、検証対象として大規模集積回路を構成する電子デバイス(抵抗変化型メモリ)に加え、地球上で最も結晶性が制御された半導体シリコン基板中での欠陥形成を設定する。各種材料中における局所欠陥構造の物理的振る舞いがそれぞれの物性・特性へ及ぼす影響を、確率過程の観点から解析する。なお、医療工学分野の研究分担者(異)企業から研究協力者(魏)を招き、確率解析の整合性・応用展開を迅速に実証できる研究活動の枠組みとする。具体的方法を以下に示す。

イオンエネルギー変調が可能な独自のプラズマ装置を用いて、実験的に欠陥の確率過程を変化させる(欠陥プロファイル制御)。これらの正当性は表面欠陥層解析コードで統計的に検証する。

分子動力学法により、対応する欠陥生成過程を計算し、統計的データベースを蓄積する。一方で、欠陥密度プロファイルを定量化する手法として、表面改質層の光学的・

電氣的誘電率解析手法を用いる。

研究分担者（巽）と協力しマイクロ流体デバイスを用いて、損傷血球サンプルのスクリーニング手法に対してそのゆらぎ、精度解析と確率解析との整合性を検討する。

平成 28 年度は、欠陥プロファイル制御型プラズマ曝露を確率過程モデル実証実験とし、欠陥データを系統的に体系化し、プラズマゆらぎと欠陥形成の確率的相関を検討する。対象は、最も結晶性の高い半導体シリコン基板とする。平行して、分子動力学法を用いた種々の超微細構造内における欠陥生成過程を体系化する。欠陥密度は、ナノスケールでの誘電率変化を電気容量解析法で明らかにする。また、研究分担者（巽）の協力の下、マイクロチャネルを用いた血球分類によって得られた正常・損傷形状統計分布データに対して、確率過程（本モデル）の整合性を検討する。さらに、研究協力者（魏）と協力し、既に得られている抵抗変化型メモリの特性変動データ解析へ確率過程の実装を検討する。

平成 29 年度以降は、本概念の単結晶シリコン以外の材料へも適用を試みながら、半導体シリコン基板でのモデル実証を進め、確率解析の有効性を検討する。一方、研究分担者（巽）と協力し、損傷血球サンプルのスクリーニング手法に対して上記プラズマ曝露モデルを思考実験的に類似化し、確率過程解析の本質的適合性を検討する。

4. 研究成果

<平成 28 年度>

プラズマ曝露による単結晶シリコン基板および有機系誘電体膜中での欠陥形成過程に着目し、曝露時間発展に対する欠陥（形成）データを系統的に取得した。その結果、単結晶シリコン基板の面方位に依存した離散的欠陥分布を明らかにし、電気容量解析を用いたその統計的分布を予測する手法を構築した。(1) 単結晶シリコン基板内部に離散的に形成される欠陥生成量およびモデル計算により算出される特性欠陥層厚さが面方位に依存すること、(2) 形成される欠陥の面密度が結晶構造の各面方位での幾何学的原子面密度に支配されることを明らかにした。(雑誌論文(6)) また、電気容量ヒステリシス曲線の変動解析から、有機系薄膜中に形成される欠陥の構造（電子捕獲型、正電荷捕獲型）を明らかにし、同時にプラズマ曝露が形成する欠陥層の特性厚さを明らかにした。(学会発表(15)) さらに、古典的分子動力学法によって、単結晶シリコン基板中の面方位に依存した欠陥形成をモデル化し、光学的欠陥層と電氣的構造遷移層との違いを同定した。

また、研究協力者（魏）とともに、酸素欠損型欠陥を有する金属系抵抗薄膜における電子伝導の確率的振る舞いを確率解析によりモデル化した。抵抗値分布の実験結果と比較することで、そのモデルの妥当性を検証した。その結果、金属系抵抗薄膜の抵抗値の統計的分布が、伊藤理論に基づく確率過程により予測できることがわかった。(雑誌論文(5)) 図1にその様子を示す。タンタル酸化膜中の酸素欠損を経由した電子伝導経路形成を確率過程で記述し、電流値のゆらぎを予測した。この伝導機構のバラツキを用いて、抵抗変化型メモリの信頼性予測手法を提案した。

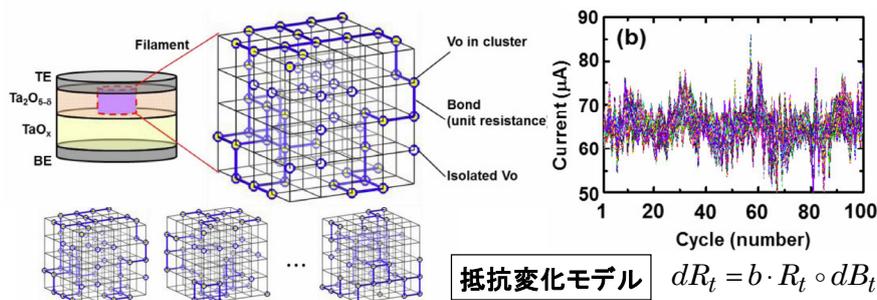


図1 確率過程を実装した金属系抵抗薄膜の電気伝導機構解析例（雑誌論文（5））

さらに研究分担者（巽）は、誘電泳動力学を用いたマイクロ流体デバイス内の粒子整列と分取についてその原理と安定性を数学的に示した上で、実験から性能評価と空間と時間的位置に関するバラツキを求めることに成功した。(学会発表(18))

<平成 29 年度>

単結晶シリコン基板ならびにシリコン窒化膜に対し、前年度に得られたデータベースに加え、プラズマ曝露によるそれら表面構造中での欠陥形成過程に着目し、さらに曝露時間発展に対する欠陥（形成）データを系統的に取得した。その結果、(1) プラズマ曝露による単結晶シリコン基板中の欠陥形成が全入射イオンフラックス量（ドーズ量）すなわち曝露時間に依存すること（学会発表(6)）、(2) シリコン窒化膜表面近傍の欠陥形成が、確率的にギャップ内の特定のエネルギー準位に形成されること（学会発表(7)）を明らかにした。(1) では、分光エリプソメトリー解析を駆使し、表面反応層厚さが、特性ドーズ量を境に時間依存から飽和状態（定常状態）に遷移することを明らかにした。このことは、欠陥形成過程において、確率的過程から統計的過程へと遷移する機構が存在していることを示している。つまり、特性ドーズ量が欠陥

形成確率過程に対する重要なパラメータとなり得ると言える。また、(2)では、古典的分子動力学法および第一原理計算を用いた検討から、形成される欠陥準位がプラズマパラメータに依存することが示唆され、その一例(Arプラズマ曝露)を実験から明らかにすることができた。(雑誌論文(2))

また、研究協力者(魏)とともに進めてきた酸素欠損型欠陥を有する金属系抵抗薄膜における電子伝導の確率的振る舞いについて、確率過程理論(伊藤理論)に基づくモデルの有効性を実証し、信頼性設計に実装した。さらに研究分担者(巽)は、誘電泳動力を用いたマイクロ流体デバイス内粒子の種々の時空間データを取得し、粒子動力学数理モデルの構築に着手した。(学会発表(11)(12))

<平成30年度>

前年度に明らかにしたプラズマ曝露された単結晶シリコン基板中での欠陥形成を詳細に解析した。観測された過渡過程(確率過程)から定常過程(統計的過程)への遷移機構に対し、各ガス種依存性とその波及効果について検討した。HeとArに対して詳細に解析した結果、過渡過程から定常過程に遷移する特性ドーズ量がガス種に依存することを見出した。(学会発表(6))一般に、HeとArでは、それら質量差により同じ入射エネルギーに対する飛程距離が異なる。この結果は、ある空間位置での格子間原子(He, Ar)数の検出しきい値(実験ではエリプソ分光法を用いた)に至るまでの総ドーズ量が、ガス種(飛程距離)に依存するためであると考えられる。つまり、欠陥形成には、プラズマ曝露初期段階での確率的に形成された欠陥数からエリプソ分光法で検出できる統計的に同定できる欠陥数に至る特徴的な過程が存在することを意味している。これらの結果をもとに我々は、実験より観測された初期の過渡過程に対するドーズ量依存性の統計的モデルの定式化に成功した。(雑誌論文(3))さらに過渡過程を確率過程として定義し、確率解析により予備的に検討した結果を図2に示す。完全な数理モデル構築には至っていないが、今後、過渡過程への確率過程の実装を進める予定である。また、シリコン窒化膜について同様に、欠陥形成の時間発展を解析した。こちらも定式化には至っていないが、今後絶縁膜中での確率過程に基づく構造変化を明らかにしてゆく。一方で、古典的分子動力学法および第一原理計算により、局所欠陥構造のゆらぎが、種々の実験で同定される物性値のゆらぎに与える効果を検討した。プロセス条件に依存し材料中の局所電子状態密度が変化することを明らかにした。(雑誌論文(2)、国際学会DPS2017 Young Researcher Award)今後、種々の実験と並行して、欠陥の離散的局所構造や動的振る舞いに対する確率過程の実装を進める予定である。

さらに研究分担者(巽)は、開発した誘電泳動力を用いた細胞・粒子の高速分取を行うマイクロ流体デバイスに対して、確率論を応用した分析と予測を導入した粒子運動解析を用いて電極設計を進めた。新デバイスにおいて流路出口での細胞と粒子の位置、速度、タイミングに関する統計分布を求めた結果、従来の設計に対して50~100%の性能向上を達成できることを示した。(雑誌論文(4))

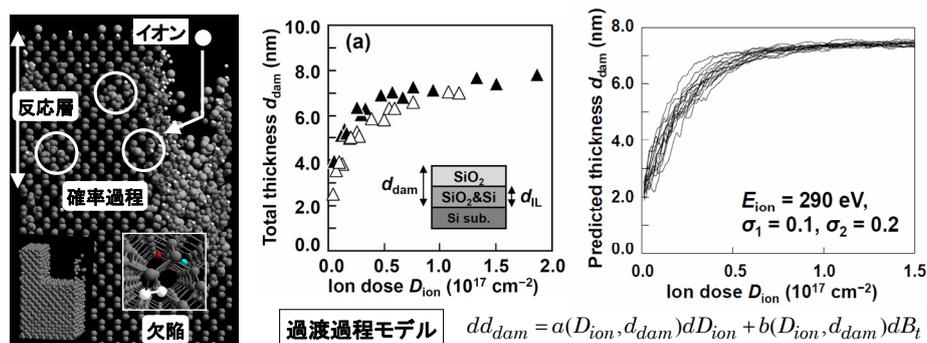


図2 プラズマ曝露による半導体シリコン基板中での欠陥形成過程(左)と欠陥を含む反応層の入射イオンドーズ依存性(中)、確率解析による過渡的反應層形成過程のモデル計算例(右)。

今後これらの結果を応用展開し、確率過程に基づいたナノ構造体における欠陥の動的振る舞いの予測手法を構築し、将来の欠陥制御型プロセス設計手法の構築を目指す。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

- (1) T. Kuyama and K. Eriguchi, "Optical and electrical characterization methods of plasma-induced damage in silicon nitride films", Japanese Journal of Applied Physics 57, (2018) 06JD03. (10.7567/JJAP.57.06JD03)
- (2) Y. Yoshikawa and K. Eriguchi, "First-principles predictions of electronic structure change in plasma-damaged materials", Japanese Journal of Applied Physics 57, (2018) 06JD04. (10.7567/JJAP.57.06JD04)

- (3) T. Hamano and K. Eriguchi, " Incident ion dose evolution of damaged layer thickness in Si substrate exposed to Ar and He plasmas ", Japanese Journal of Applied Physics 57, (2018) 06JD02. (10.7567/JJAP.57.06JD02)
- (4) K. Tatsumi, W. Nagasaka, R. Kimura, N. Shinotsuka, R. Kuriyama, K. Nakabe, " Local flow and heat transfer characteristics of viscoelastic fluid in a serpentine channel ", Int. J. Heat and Mass Transfer 138 (2019) 432-442. (<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.173>)
- (5) Z. Wei and K. Eriguchi, " Analytic Modeling for Nanoscale Resistive Filament Variation in ReRAM With Stochastic Differential Equation ", IEEE Transactions on Electron Devices 64, (2017) 2201-2206. (10.1109/ted.2017.2681104)
- (6) Y. Okada, K. Ono, and K. Eriguchi, " An evaluation method of the profile of plasma-induced defects based on capacitance-voltage measurement ", Japanese Journal of Applied Physics 56, (2017) 06HD04. (10.7567/JJAP.56.06HD04)
- (7) K. Eriguchi and Y. Okada, " Electrical characterization of carrier trapping behavior of defects created by plasma exposures ", Journal of Physics D: Applied Physics 50, (2017) 26LT01. (10.1088/1361-6463/aa731a)
- (8) K. Tatsumi, K. Kawano, H. Okui, H. Shintani, K. Nakabe, " Analysis and Measurement of Dielectrophoretic Manipulation of Particles and Lymphocytes Using Rail-type Electrodes ", Medical Engineering & Physics 38 (2016) 24-32. (<http://doi.org/10.1016/j.medengphy.2015.05.005>)

[学会発表](計 18 件)

- (1) Y. Yoshikawa, K. Urabe, and K. Eriguchi, " First-principles study on electronic structure modifications of Si substrate with the Cl-terminated surface ", 40th International Symposium on Dry Process (2018).
- (2) T. Hamano, K. Urabe, and K. Eriguchi, " Comparative characterization of gas species dependence of transient behaviors in plasma-induced Si damage ", 40th International Symposium on Dry Process (2018).
- (3) T. Kuyama, Y. Sato, K. Urabe, and K. Eriguchi, " Effects of Microwave Annealing on the Recovery of Microscopic Defects in Silicon Nitride Films ", 40th International Symposium on Dry Process (2018).
- (4) 濱野譽, 占部継一郎, 江利口浩二, " 過渡的プラズマダメージ形成過程を考慮したプロセスデザインの検討 ", 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会 第 215 回研究集会 (招待講演) (2019).
- (5) 江利口浩二, " プラズマプロセスにおける欠陥形成過程のモデリングと予測 ", 第 206 回応用物理学会シリコンテクノロジー分科会研究会 (招待講演) (2018).
- (6) T. Hamano and K. Eriguchi, " A comprehensive analysis of progressive behavior of plasma-induced damage formation in Si substrates ", 39th International Symposium on Dry Process (2017).
- (7) T. Kuyama and K. Eriguchi, " Characterization technique of silicon nitride film damaged by plasma exposure ", 39th International Symposium on Dry Process (2017).
- (8) Y. Yoshikawa and K. Eriguchi, " Prediction of electronic structure change induced by plasma processing: A first-principles study ", 39th International Symposium on Dry Process (2017).
- (9) K. Eriguchi, " Defect Generation in Si substrates during Plasma Processing ", 17th International Workshop on Junction Technology 2017 (招待講演) (2017).
- (10) K. Eriguchi, " Model prediction of stochastic effects of plasma-induced damage in advanced electronic devices ", 6th International Conference on Semiconductor Technology for Ultra Large Scale Integrated Circuits and Thin Film Transistors (招待講演) (2017).
- (11) 巽和也, 川野光輝, 榎坂武彦, 栗山怜子, 中部主敬, " 誘電泳動力の時間空間制御によるマイクロ流路内流れでの粒子整列技術 ", 第 64 回理論応用力学講演会 (2017).
- (12) 野間淳志, 榎坂武彦, 巽和也, 栗山怜子, 中部主敬, " 誘電泳動力によるマイクロ流路内流れにおける粒子の間隔と同期制御 ", 第 30 回バイオエンジニアリング講演会 (2017).
- (13) Z. Wei, Y. Katoh, S. Ogasahara, Y. Yoshimoto, K. Kawai, Y. Ikeda, K. Eriguchi, K. Ohmori, S. Yoneda, " True Random Number Generator using Current Difference based on a Fractional Stochastic Model in 40-nm Embedded ReRAM ", IEEE International Electron Device Meeting (IEDM) 2016.
- (14) Y. Okada, K. Ono, and K. Eriguchi, " A new damage evaluation scheme predicting the nature of defects-an advanced capacitance-voltage technique ", 38th International Symposium on Dry Process (2016).
- (15) K. Nishida, K. Ono, and K. Eriguchi, " An optical model for in-line analysis of plasma-induced interlayer dielectric damage ", 38th International Symposium on Dry

Process (2016).

- (16) K. Shinohara, K. Nishida, K. Ono, and K. Eriuchi, “Effects of plasma exposure on leakage and reliability parameters of dielectric film: New measures of damage?”, 38th International Symposium on Dry Process (2016).
- (17) T. Higuchi, Y. Okada, K. Ono, and K. Eriuchi, “Defect profiling of plasma-damaged layer by surface-controlled photoreflectance spectroscopy”, 38th International Symposium on Dry Process (2016).
- (18) K. Tatsumi, C-H. Hsu, A. Suzuki, K. Nakabe, “Micro-scale Temperature Measurement Method Using Fluorescence Polarization”, Proc. 7th European Thermal-Science Conference (EUROTHERM2016) (2016).

〔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：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

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：巽 和也

ローマ字氏名：TATSUMI, KAZUYA

所属研究機関名：京都大学

部局名：大学院 工学研究科

職名：准教授

研究者番号(8桁)：90372854

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：魏 志強

ローマ字氏名：WEI, ZHIQIANG

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。