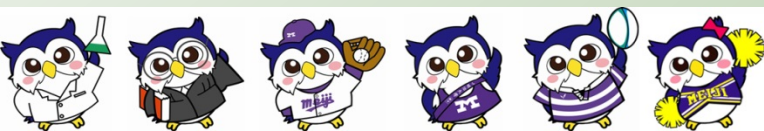
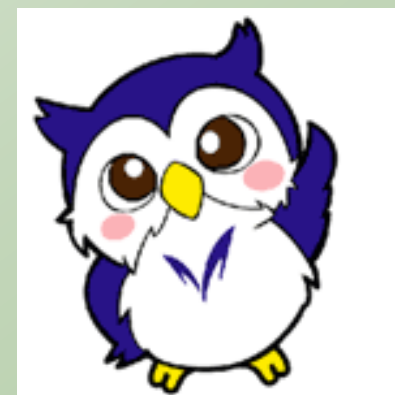


# 硬X線光電子分光法による 最先端LSIおよび太陽電池の材料評価



明治大学 理工学部

小椋 厚志





## □ 共同研究

- JASRI
- 東京エレクトロン
- 豊田工業大学
- 兵庫県立大学
- 日本電子
- NIMS

## □ 研究費

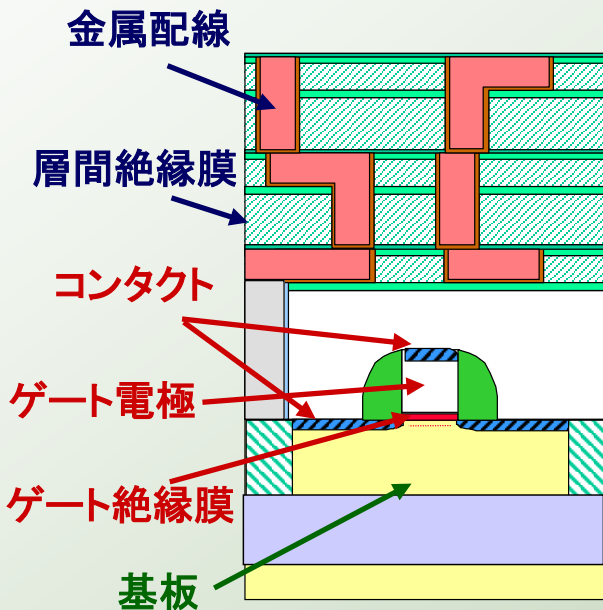
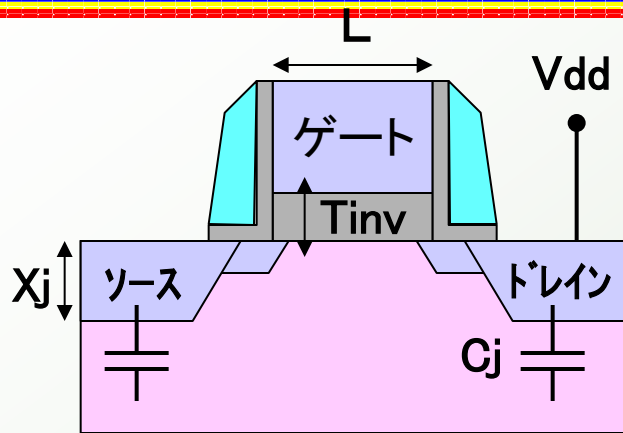
- NEDO
- JST-CREST
- 科研費 基盤研究 B (24360125)

## □ 研究室所属学生(過去 & 現在)

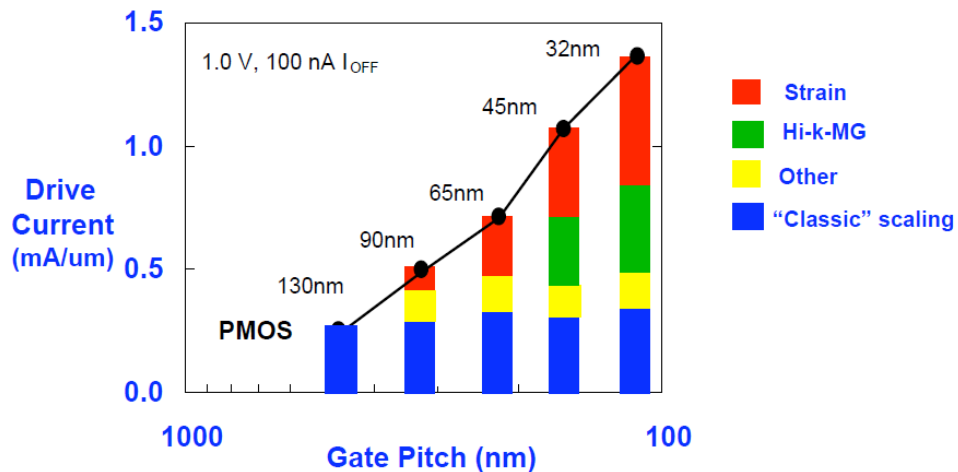


- 背景
  - 最先端LSIの動向
  - 最先端結晶シリコン太陽電池の動向
  - HAXPESの特徴
  
- 最先端LSIの評価事例
  - 最先端ゲートスタックの評価
  - 最先端メモリーのバンド構造解析
  
- 最先端結晶シリコン太陽電池の評価事例
  - AlO<sub>x</sub>パッシベーションの評価
  - SiNパッシベーションの評価
  
- 今後の展開
  - バイアス印加HAXPES
  
- まとめ

# ポストスケーリング時代のLSI



## Transistor Performance Trend



Strain is a critical ingredient in modern transistor scaling  
Strain was first introduced at 90nm, and its contribution has increased in each subsequent generation

intel Kelin Kuhn / CNNA / Berkeley / 2010

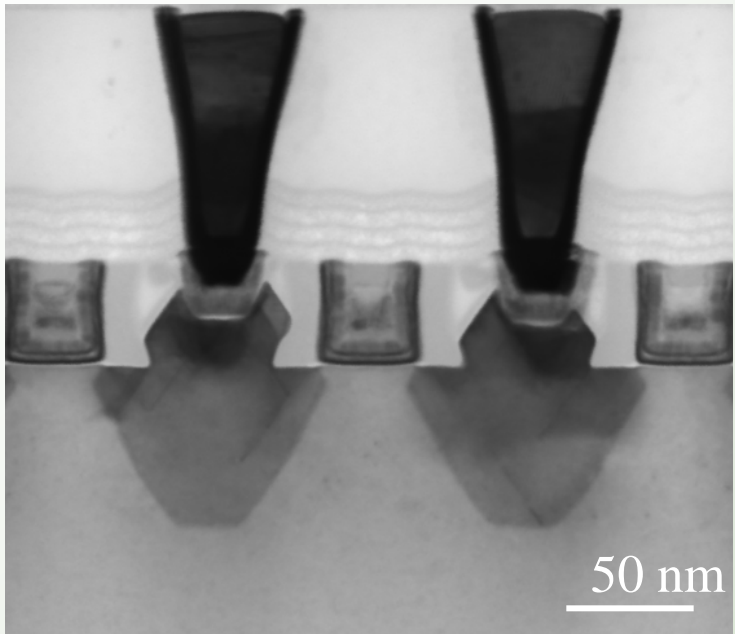
## ポストスケーリング技術

微細化 + 新材料

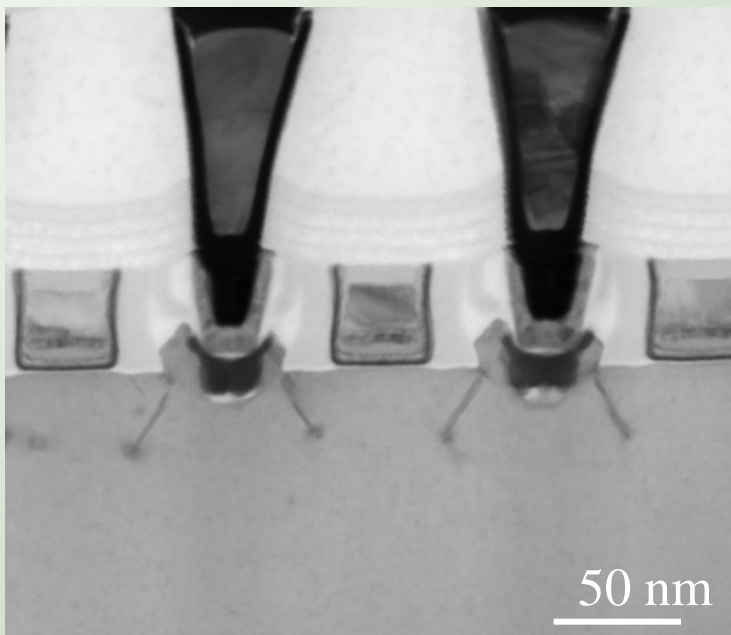


# 先端LSIの現状 -32nmノード

pMOS



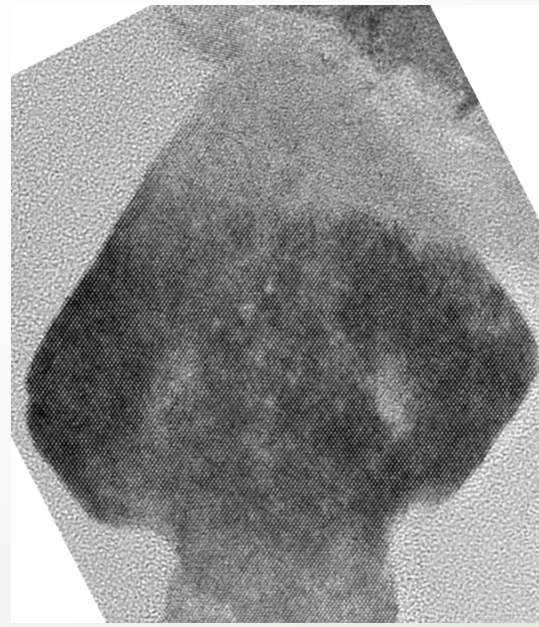
nMOS



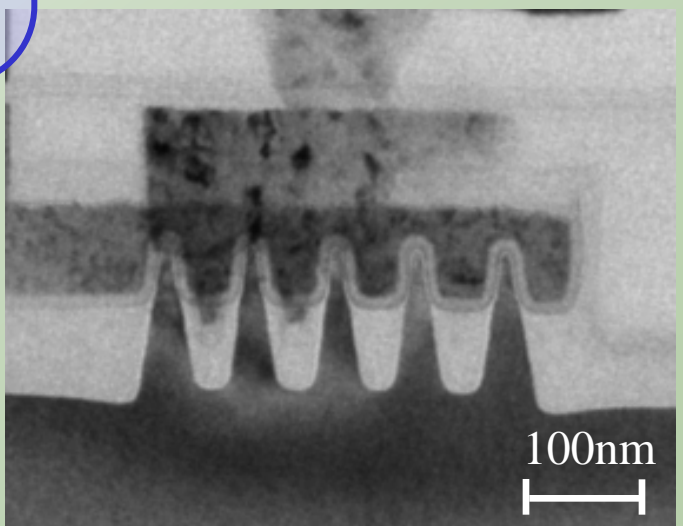
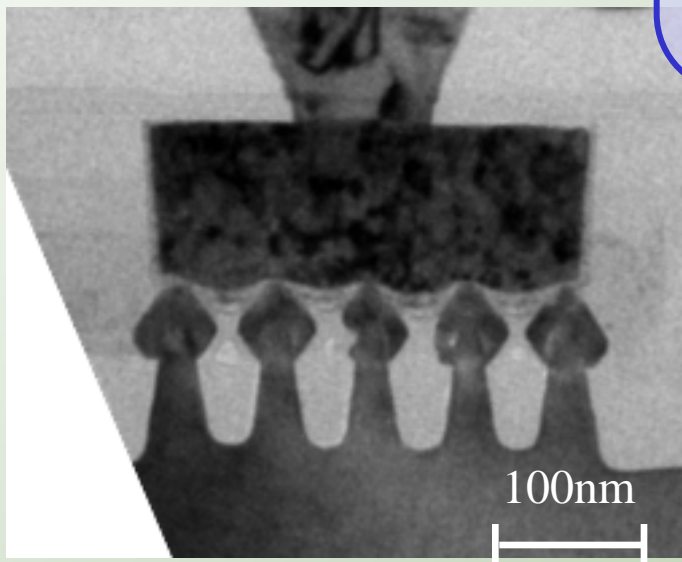
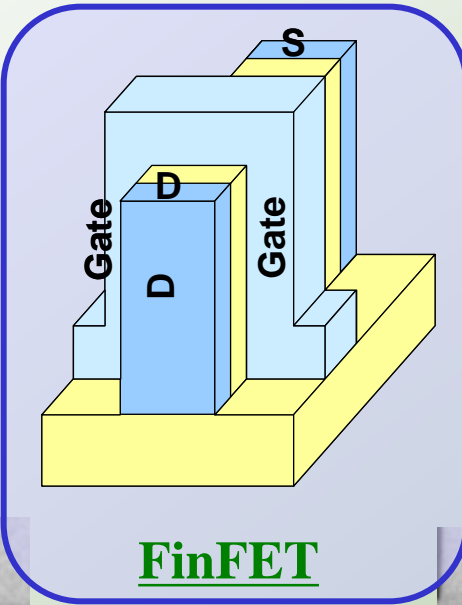
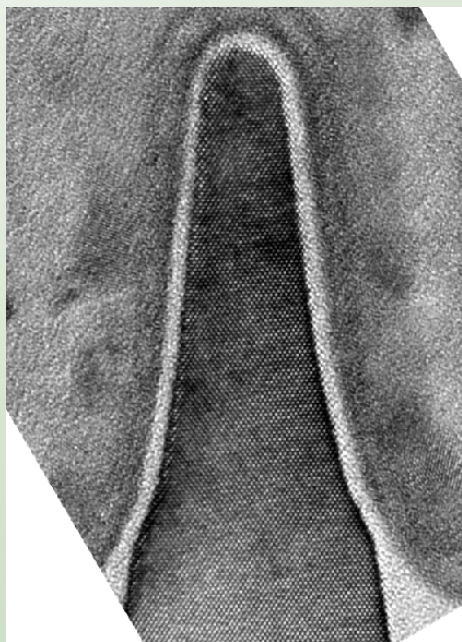


# 先端LSIの現状 -22nmノード

pMOS



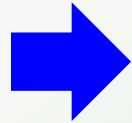
nMOS



# 結晶シリコン太陽電池の低コスト・高効率化



結晶Si太陽電池



基板の薄型化

Advantage

- コスト低下



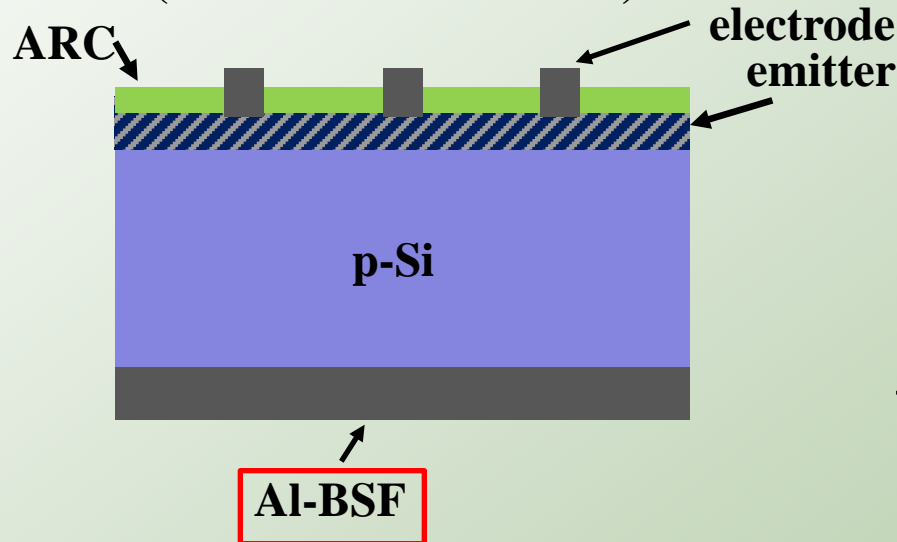
Disadvantage

- 表面キャリア再結合増加

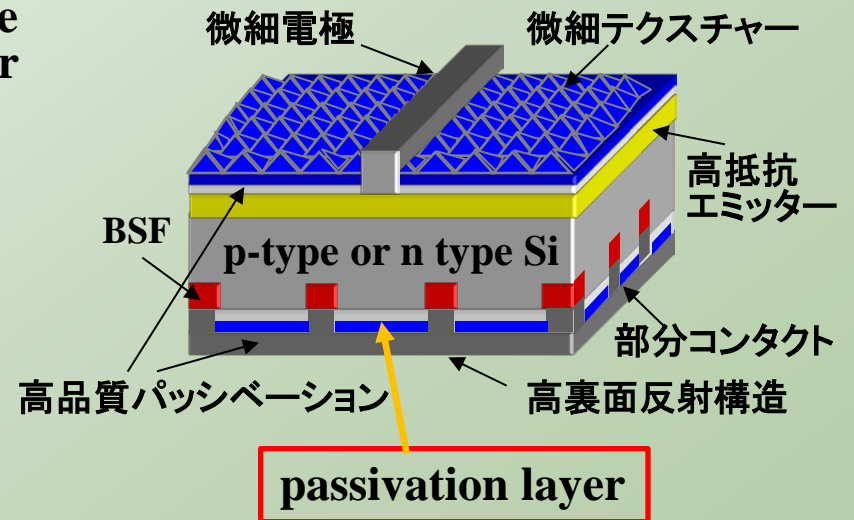


表面キャリア再結合を抑制する構造を導入

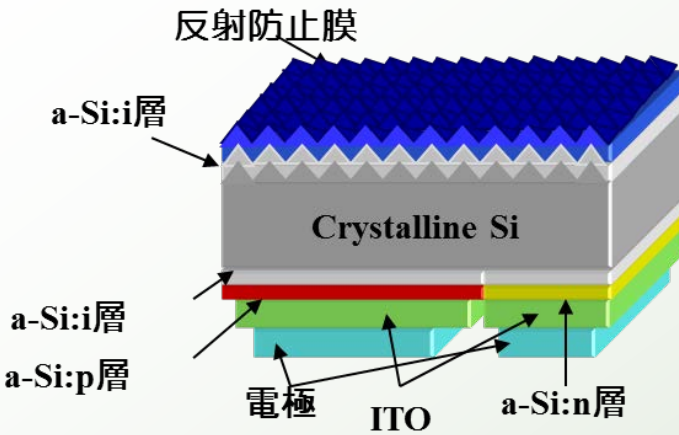
Conventional Cell  
(Al-Back Surface Field)



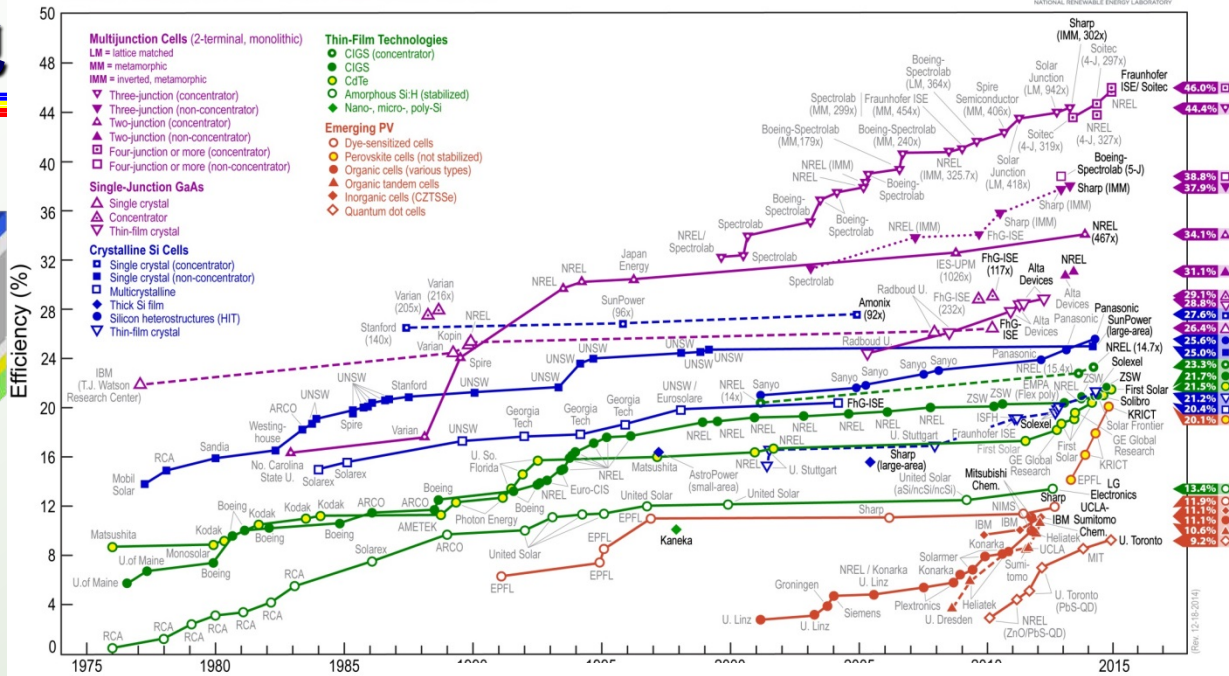
Passivated Emitter and Rear Cell  
(PERC)



# 最先端結晶太陽電池



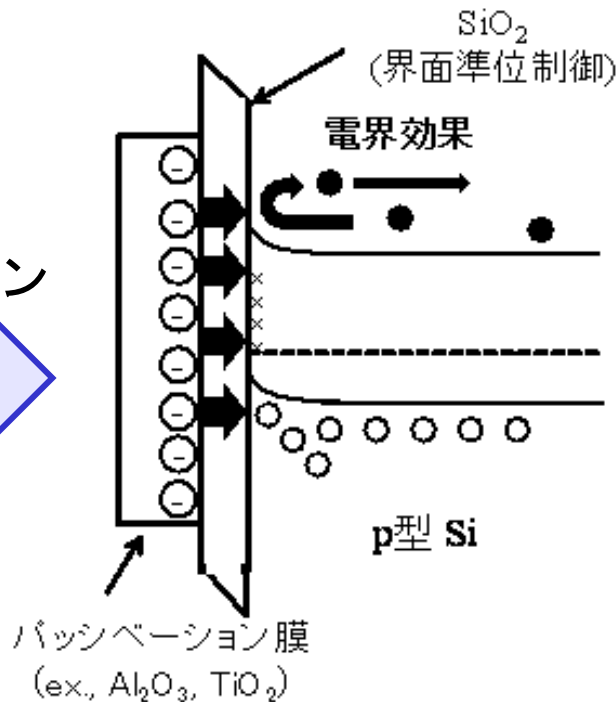
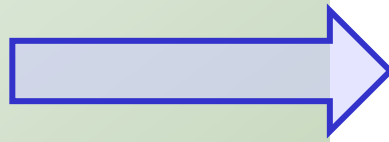
## Best Research-Cell Efficiencies



## 表面再結合制御

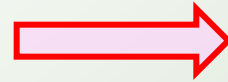
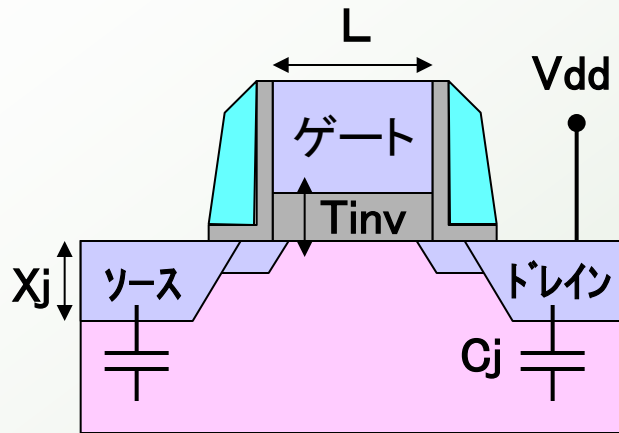
界面制御  
+  
電界効果

パッシベーション





# 電子デバイスの特徴



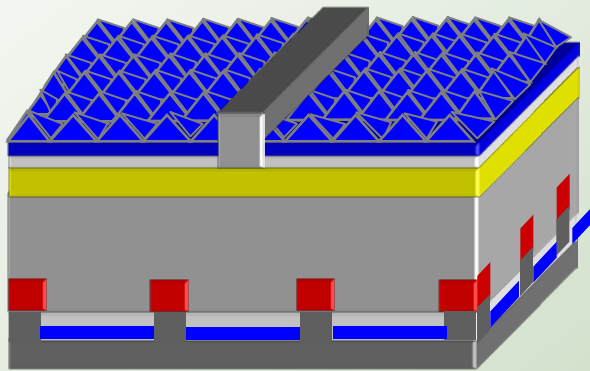
表面が露出したデバイスはない！  
(表面保護膜の存在)



重要な機能は埋もれた界面に存在

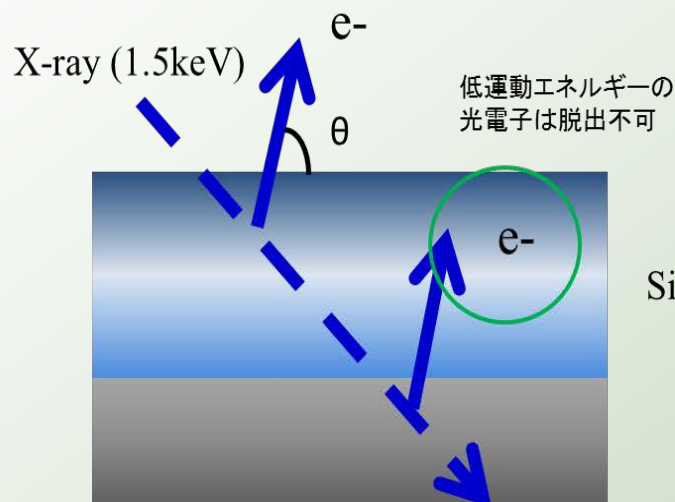


界面の評価 & 制御が重要！！

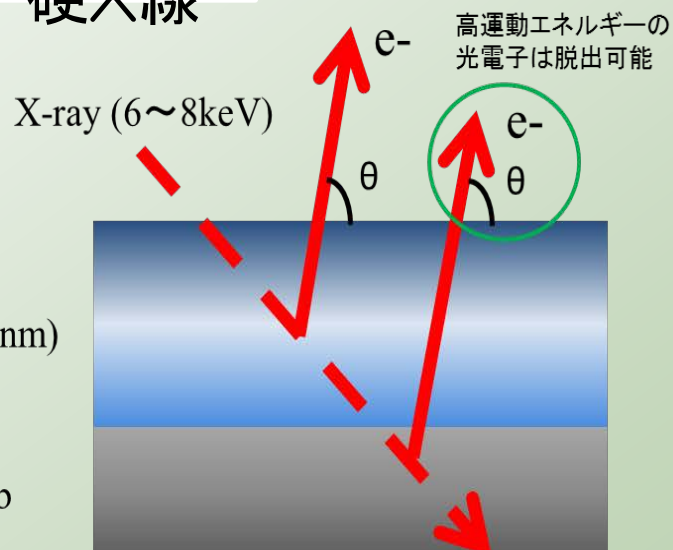


## Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES or HXPS)

軟X線



硬X線



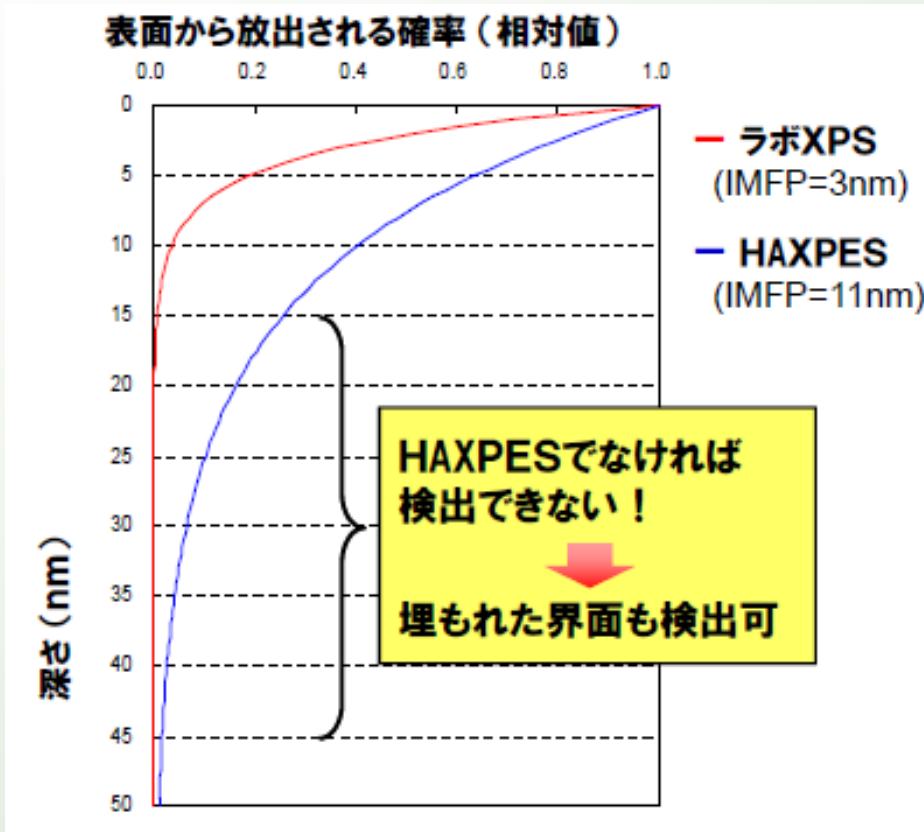
軟X線に比べ、光電子の検出深さが深い

表面の影響を無視 + 非破壊 + バルク敏感 + 埋もれた界面評価

➡ 角度分解を併用することによりバルク、界面の情報を分離可能



## 1. 光電子検出深さ(SiO<sub>2</sub>/Si)

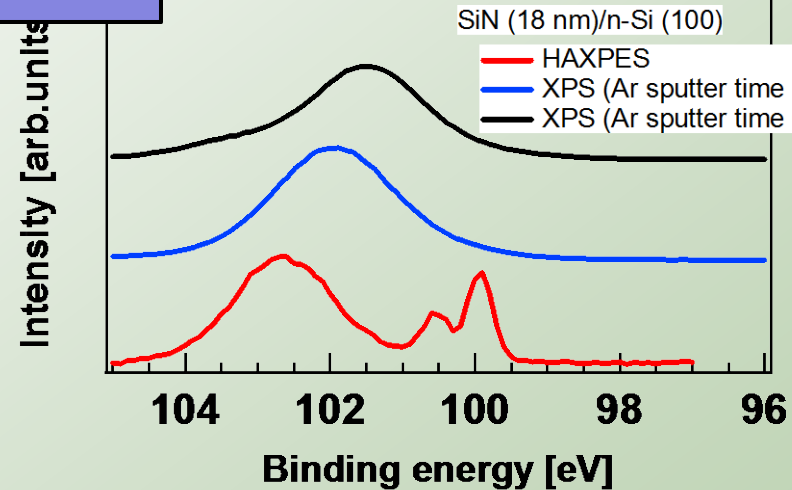


SiN (18 nm)

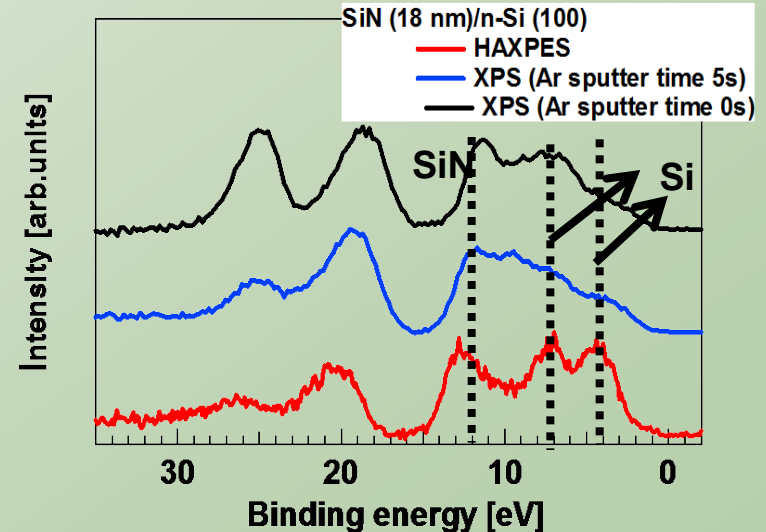
n-Si (100)

## 2. バルク敏感

Si 2p



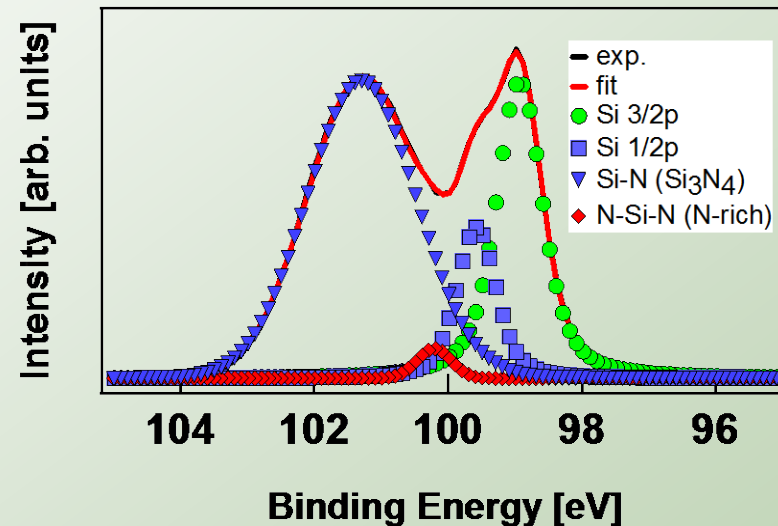
Valence band



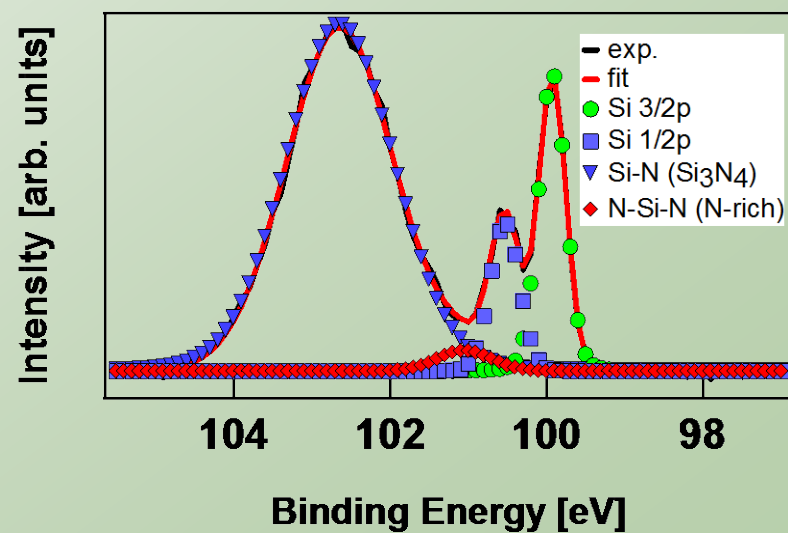


Q. 窒素リッチ層がXPS測定時の $\text{Ar}^+$ エッチングで形成される可能性はないのでしょうか？

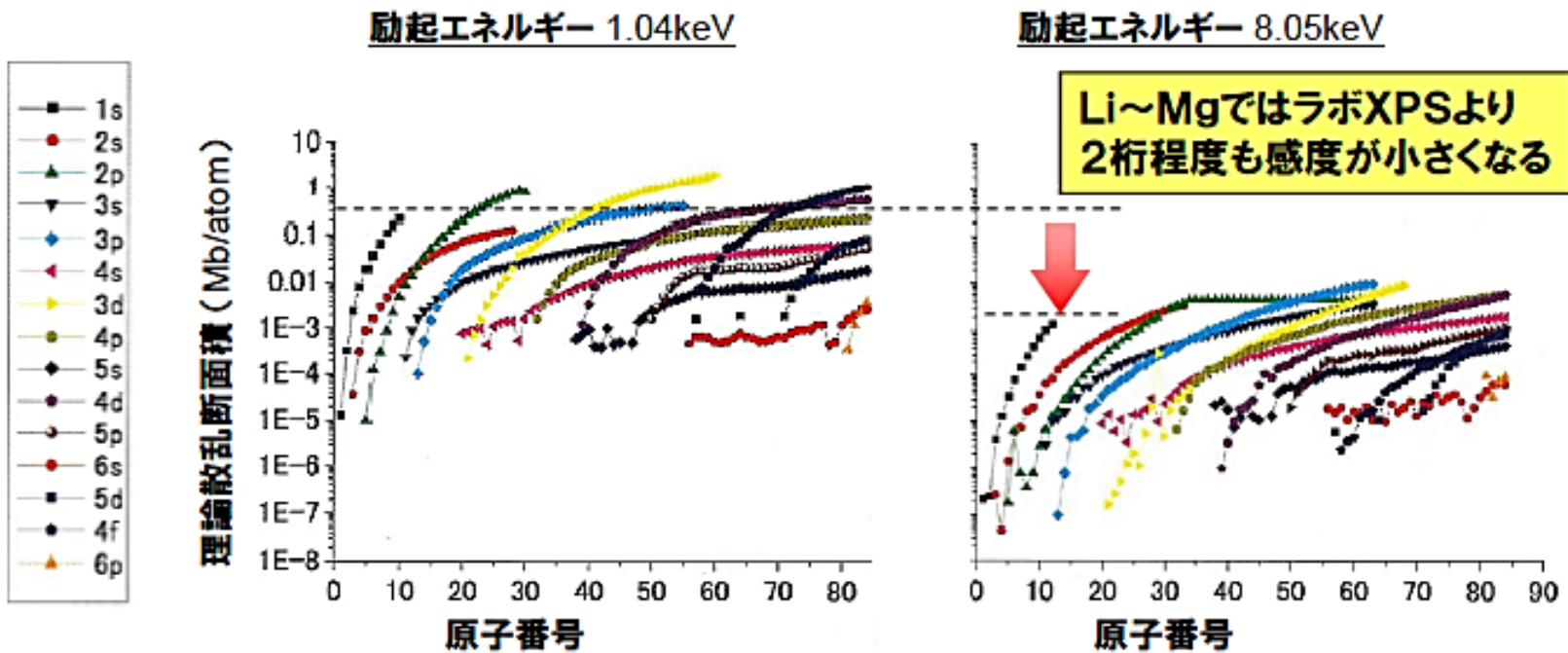
## XPS



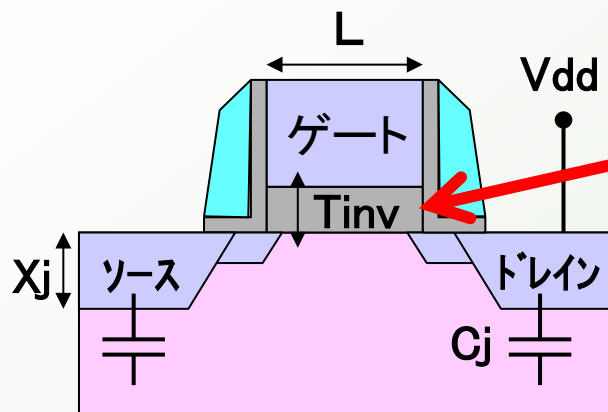
## HAXPES



## 軽元素の感度が低い



➡ 光源の強度で補完



ULSIの高集積化、微細化

➡ ゲート絶縁膜や層間絶縁膜の薄膜化

➡ 絶縁特性向上への要求

従来の熱酸化膜に代わる酸化手法



プラズマ酸化プロセス

熱酸化のデメリット

- ・高温処理
- ・ $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面のラフネス



プラズマ酸化メリット

- ・低温処理
- ・界面の平坦化
- ・高密度化

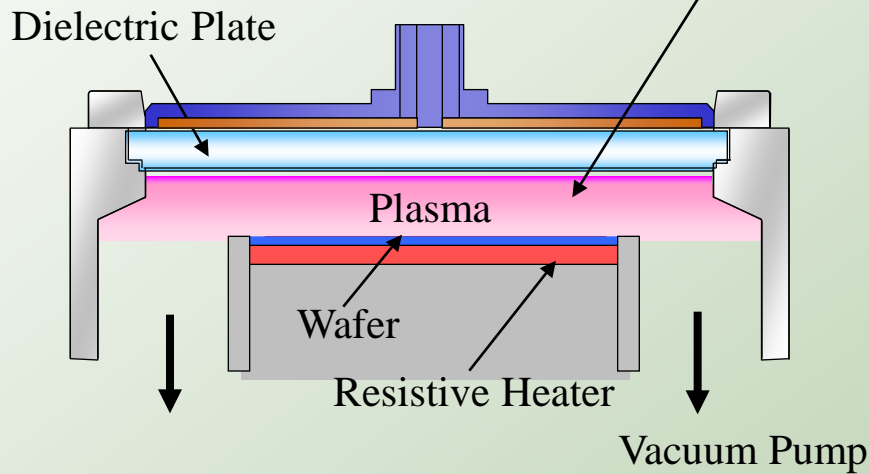
異なるプラズマ酸化条件で作製された $\text{SiO}_2$ 膜の物理的および化学的特性評価

➡ プラズマ酸化条件の最適化

# 試料作製条件



Ox. Process	Gas	Press.	Temp.	time
		Pa	degC.	sec.
Thermal Dry	Dry		1050	
SPA plasma oxidation	Ar/O <sub>2</sub>	667	500	1450
	Ar/O <sub>2</sub>	400	500	1000
	Ar/O <sub>2</sub>	133	500	525
	Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	667	500	600
	Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	400	500	750
	Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	133	500	575

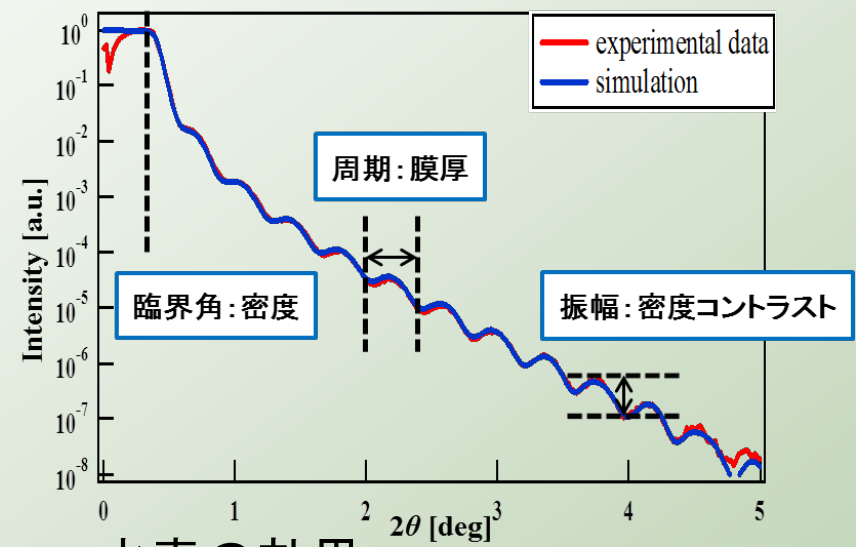
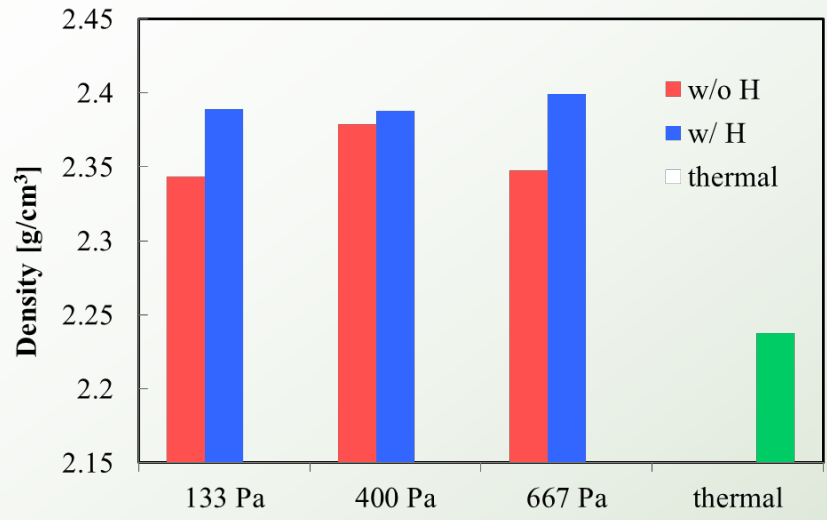


- ・ガス中に水素を導入する効果
- ・圧力による効果



# プラズマ酸化膜の構造 - 密度/界面平坦度

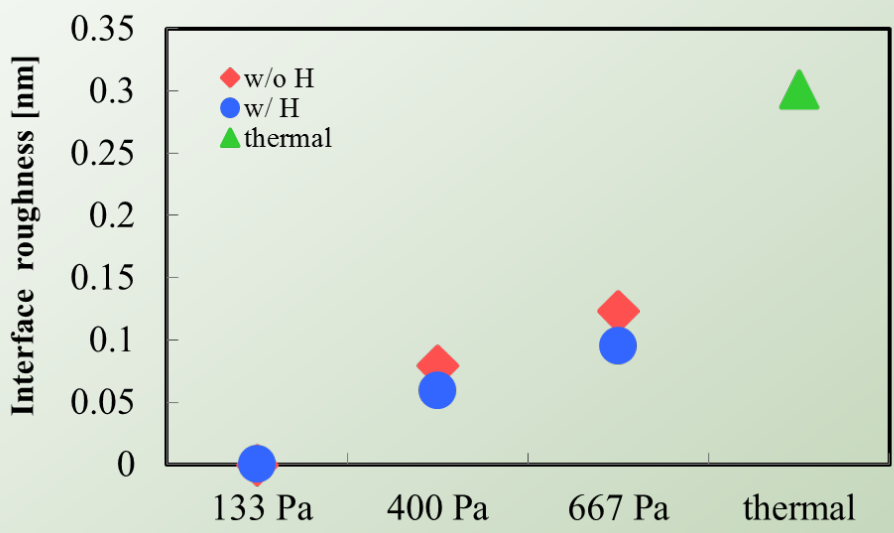
## プラズマ酸化の方が高密度



## 水素の効果

水素を導入することにより高密度で平坦な界面

## プラズマ酸化の方が平坦性が高い

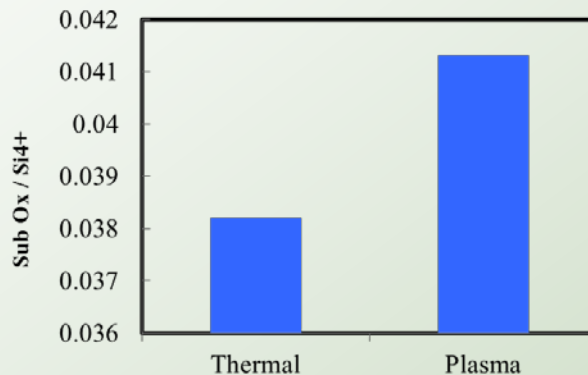
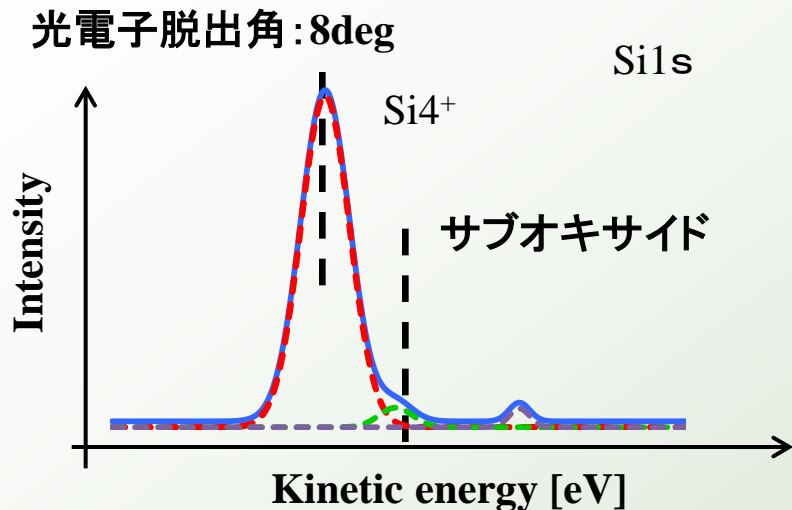


## 圧力の効果

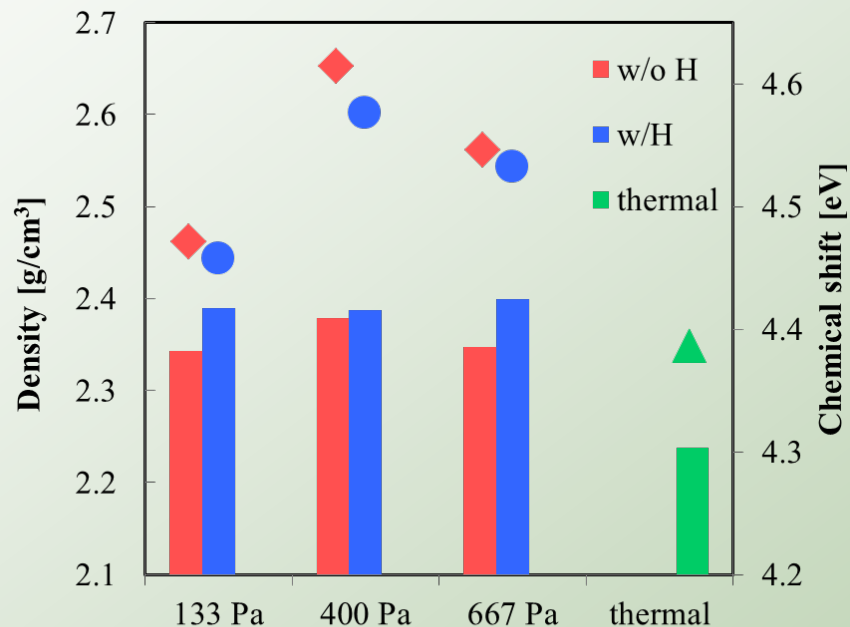
圧力が下がるにつれて、界面ラフネスも低減する



# サブオキサイドとケミカルシフト



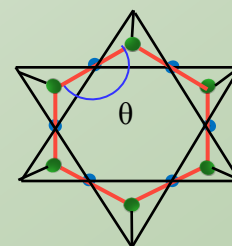
プラズマ酸化手法で成膜された酸化膜は、サブオキサイド量が多い。



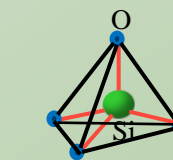
ケミカルシフトと密度に相互関係

高密度なSiO<sub>2</sub>膜

Si-O-Si結合角θの変化



Thermal



plasma



異なるプラズマ酸化条件で作製されたSiO<sub>2</sub>膜の物理的および化学的特性評価  
特に、水素添加及び圧力の効果について検討した。

XRRの測定結果より、

熱酸化よりプラズマ酸化の方が平坦性が高く、高密度である

XPSの測定結果より、

熱酸化に比べ、プラズマ酸化の方がSiの電子がOに移動

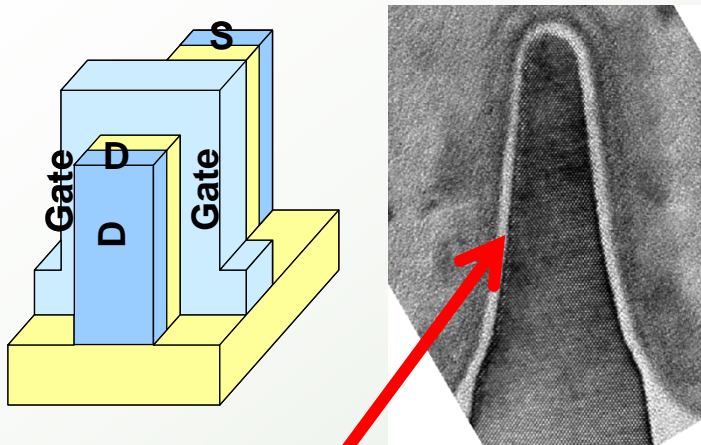


**ケミカルシフトと密度に相互関係**

プラズマ酸化の最適条件は  
低圧力かつ水素を導入することにより、

- ・酸化レートの向上
- ・界面ラフネスの低減
- ・高密度化

# 立体トランジスタのゲート絶縁膜



3次元トランジスタへの移行



良好な膜厚制御、  
ステップカバレッジの必要性



CVDによる絶縁膜形成

電気特性的に熱酸化に劣る



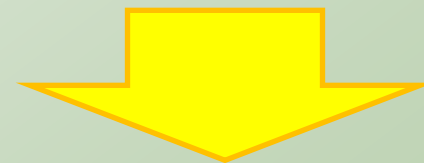
リーク電流の増大

## CVD法のメリット

面方位依存性が少ない  
比較的低温での形成が可能  
3次元構造への適用

## CVD法のデメリット

酸化膜中の不純物混入  
界面準位  
電気特性が劣る



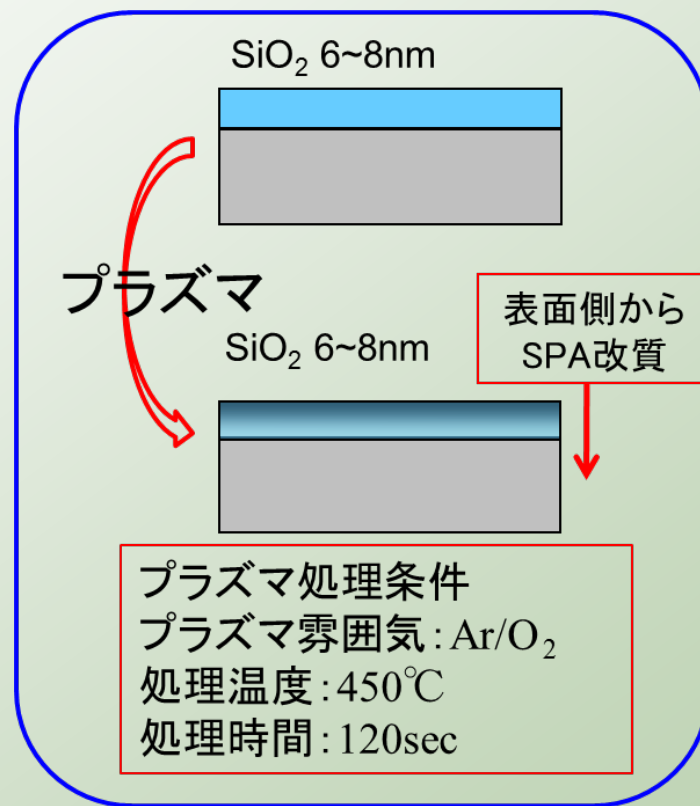
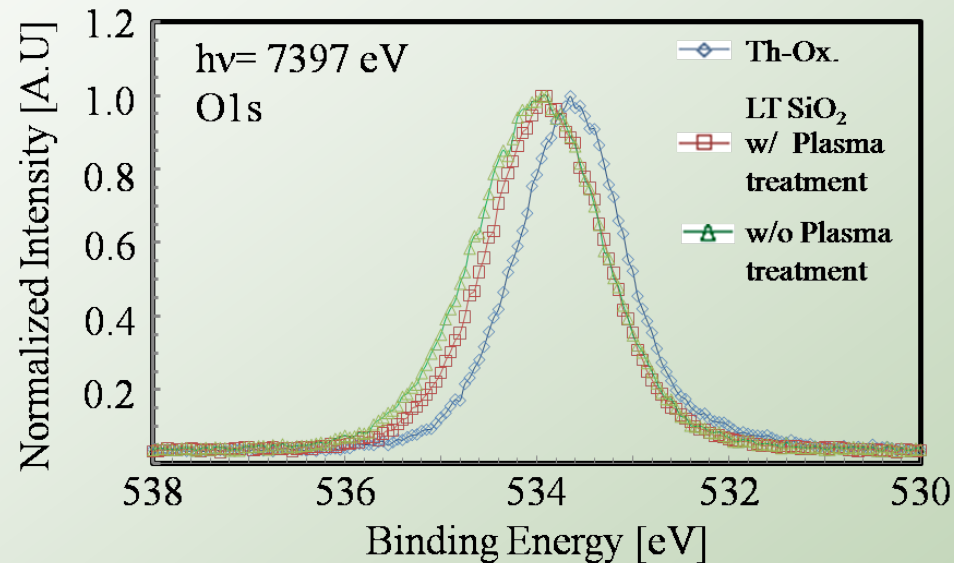
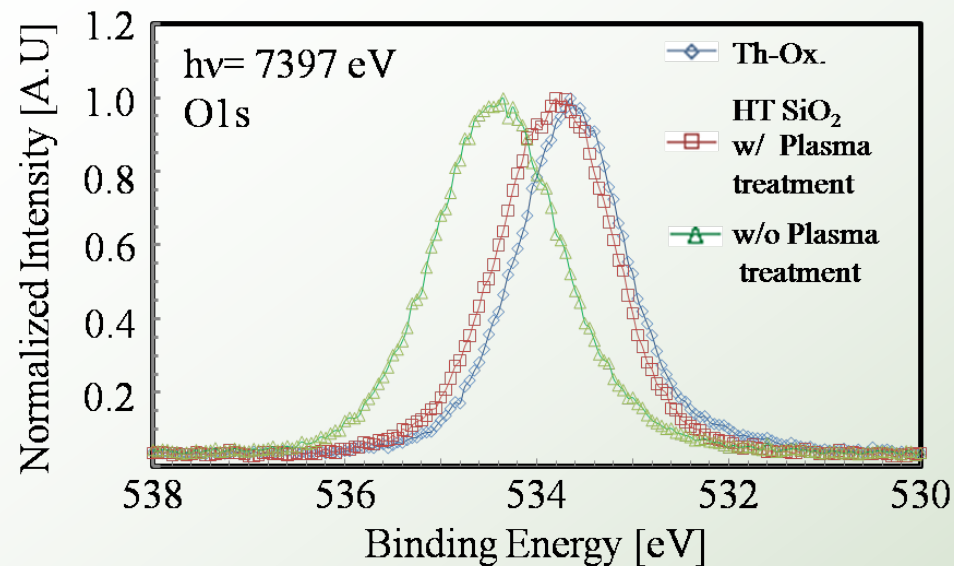
目的

- SPA (Slot Plane Antenna: マイクロ波プラズマ) 処理によるCVD酸化膜の改質
- 電気特性改善のメカニズムの解明

# CVD膜のプラズマ改質



## O1s光電子スペクトル

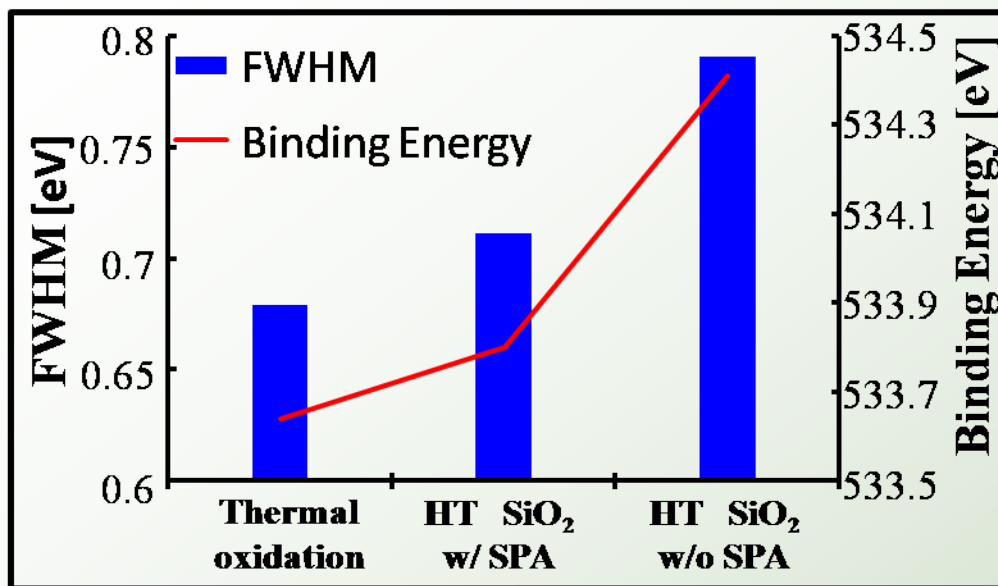


いずれの酸化膜においても、プラズマ処理後で熱酸化膜に近づいていく。



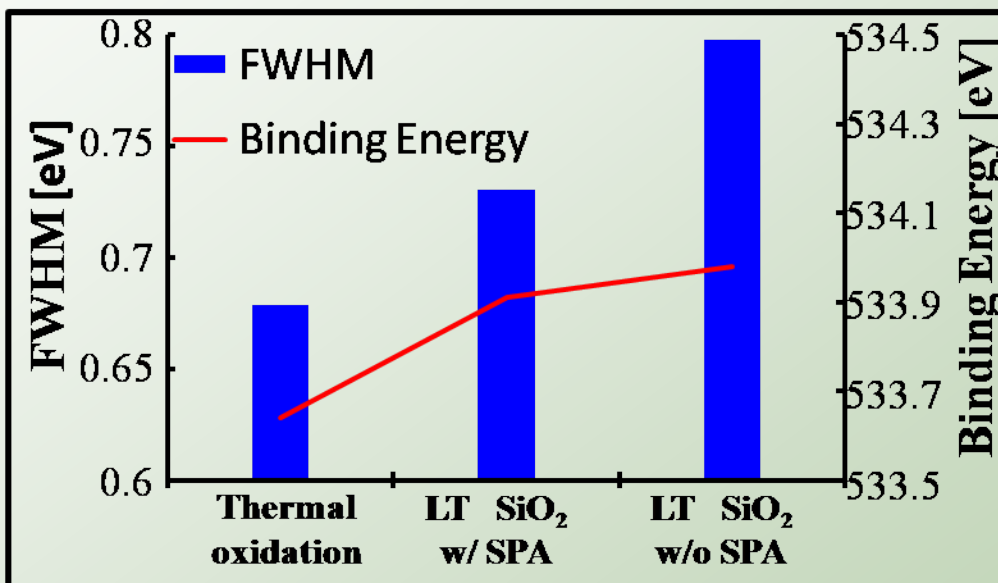
フィッティングの結果から、各スペクトルの結合エネルギーと半値幅に注目した。

# 化学結合状態



FWHM: As DepoのCVD膜は熱酸化膜に比べ大きな半値幅が観測され、SPA処理後では半値幅が減少した。

光電子スペクトルの半値幅は化学結合状態の均一性を表している。  
⇒ SPA処理によって結合状態のばらつきが減少したと考えられる。



ケミカルシフトの要因

ボンドの結合角やボンド長の変化に起因するシフトと考えられる。



□SPA処理が**酸化膜密度の向上と化学結合状態の改善**に対して有効であることが確認された。

良い相関

□SPA処理後に**リーク電流の低減**が観測された。

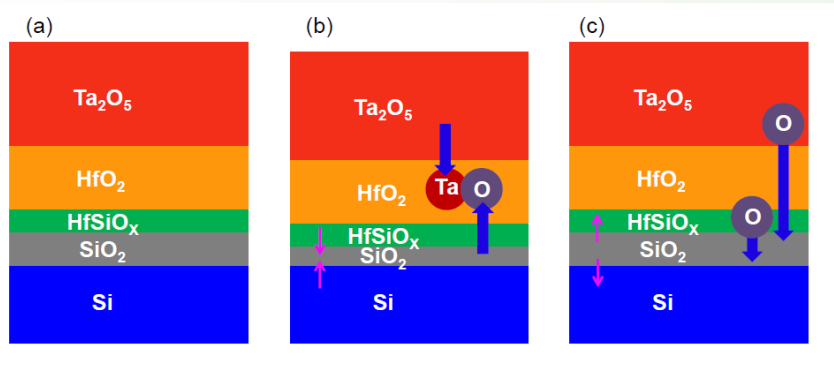


➤以上の結果より、**電気特性の向上が膜密度上昇や結合状態の改善に起因**すると考えられる。

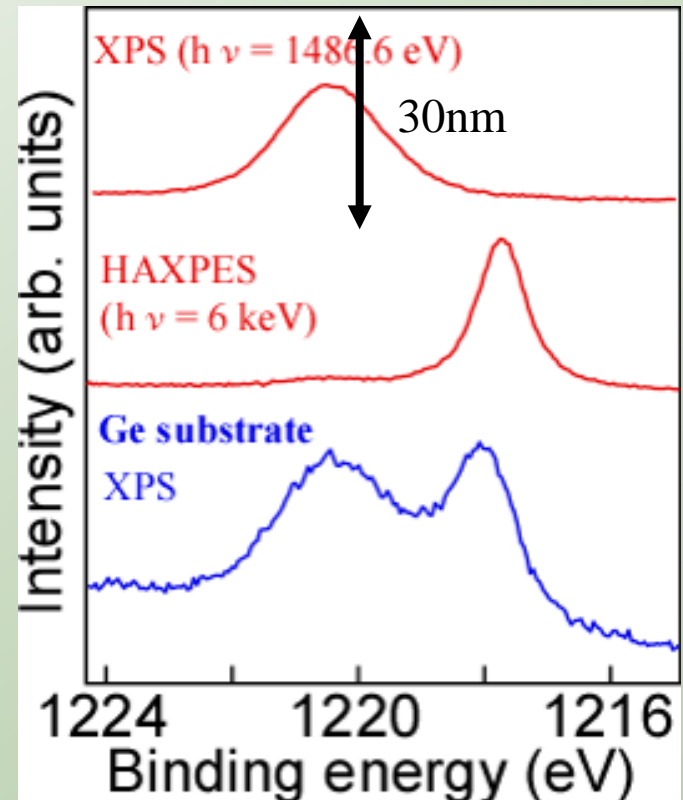
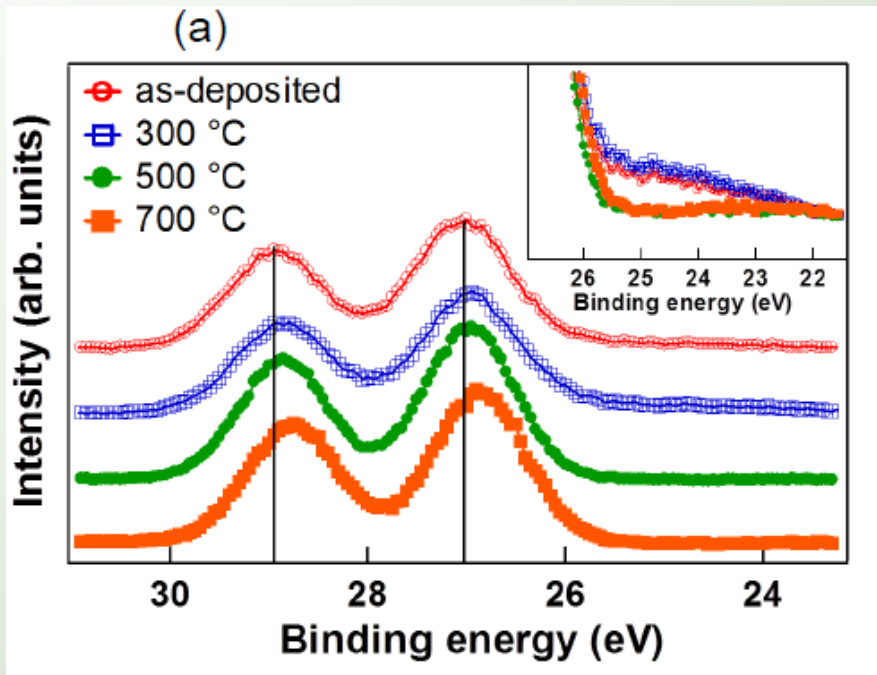
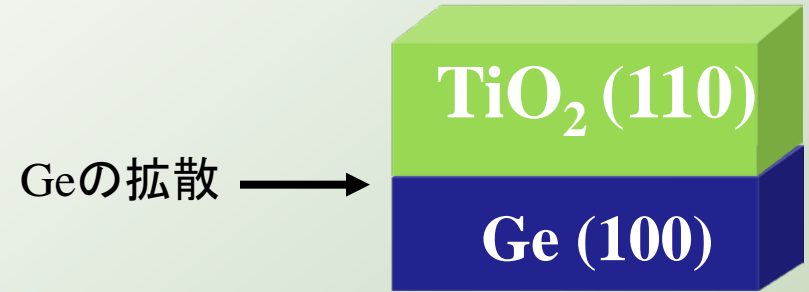
# 次世代ゲートスタック



## スカベンジ効果



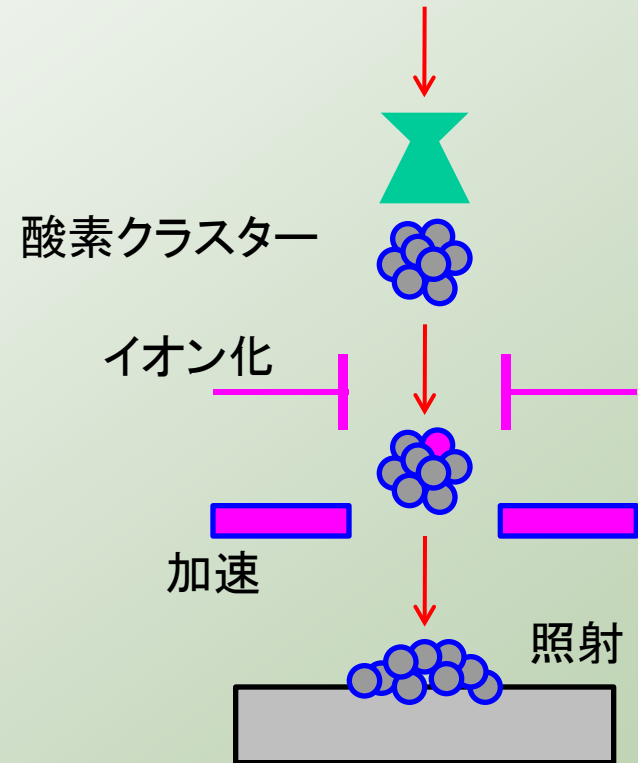
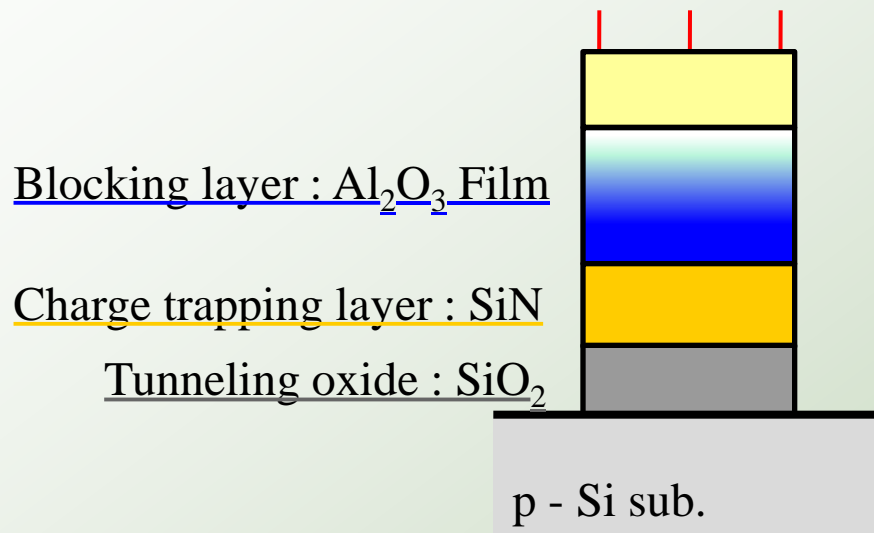
## Ge上ルチル型TiO<sub>2</sub>成膜





次世代メモリの候補

➤SONOS (MONOS) or MANOS 型



本研究の目的

GCIBプロセスによる $\text{Al}_2\text{O}_3$ ブロッキング層の改質および電気特性向上要因の評価

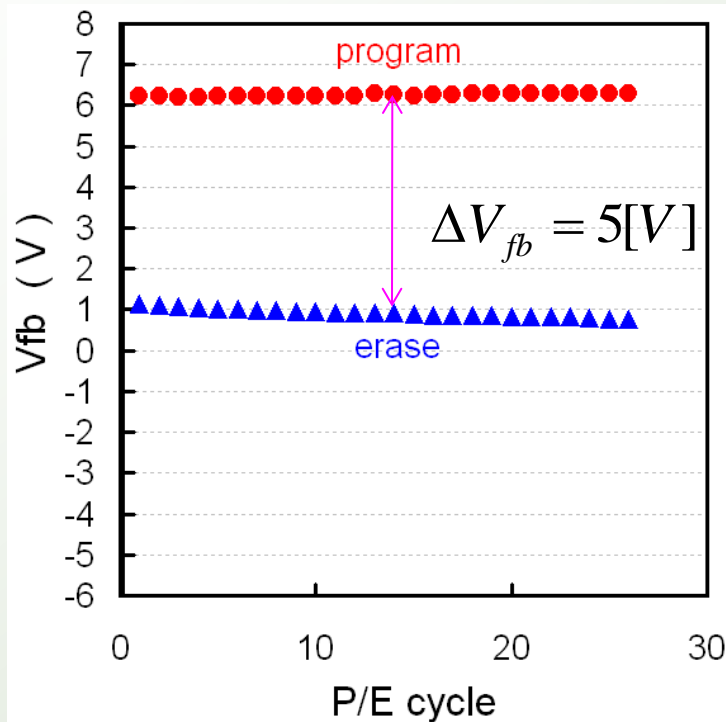


# 書き込み/消去特性

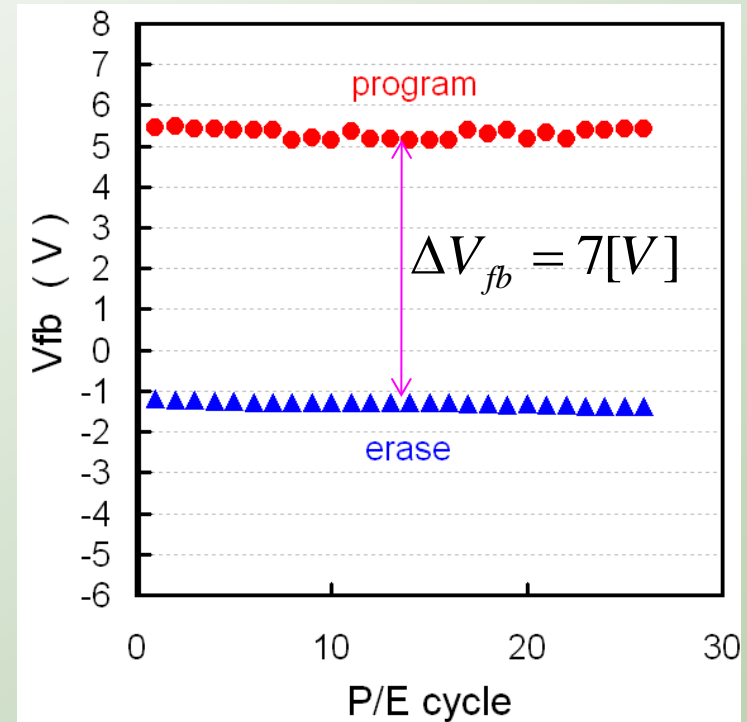


## フラットバンド電圧特性の書き込み・消去サイクル依存

w/o GCIB process



w/ GCIB process



リテンション特性 → Program / Erase サイクルに依らずほぼ一定

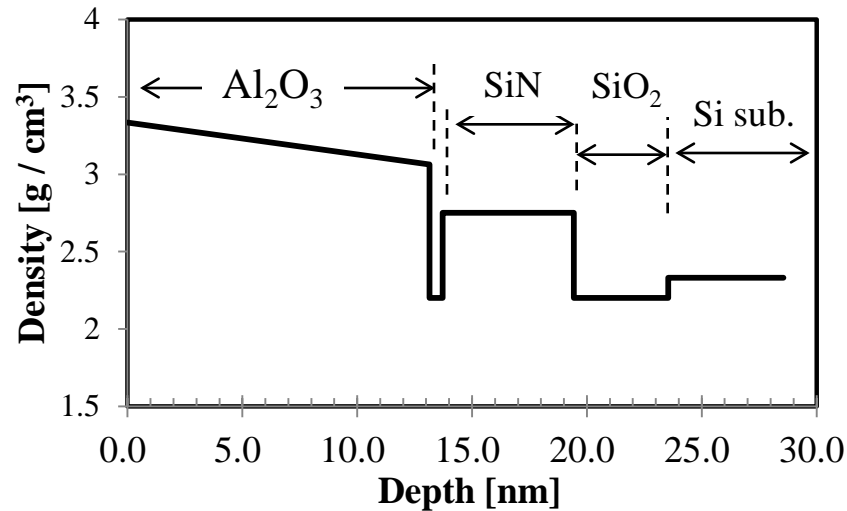
GCIBプロセスの導入 → 消去時のフラットバンドボルテージシフトが大きく増加

→  $\Delta V_{fb}$  プログラムウィンドウ: 約40%の向上

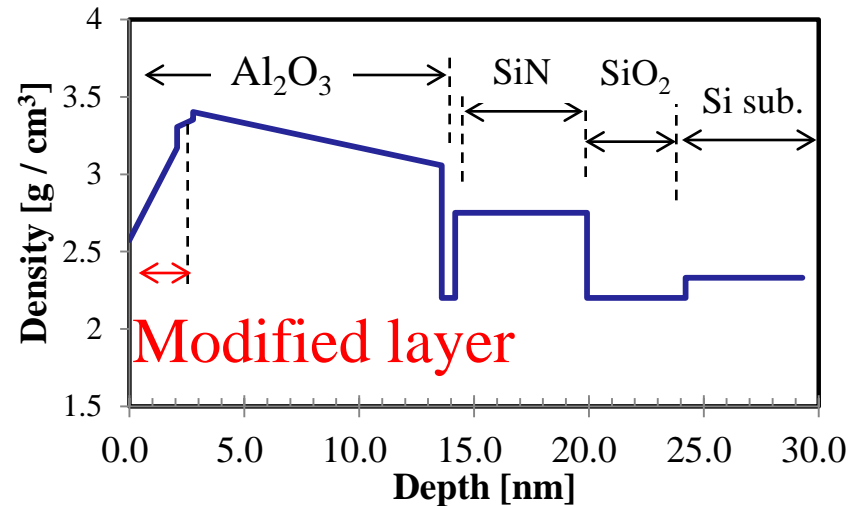
# GCIBプロセスによる膜密度の変化



w/o GCIB process



w/ GCIB process



XRRプロファイル

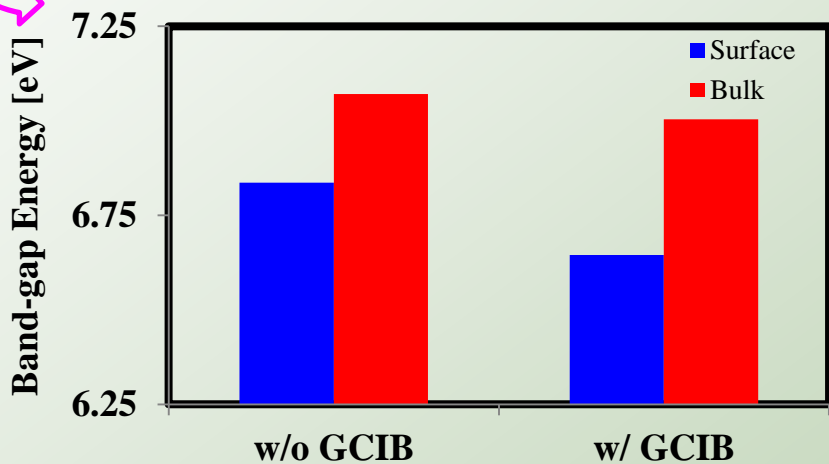
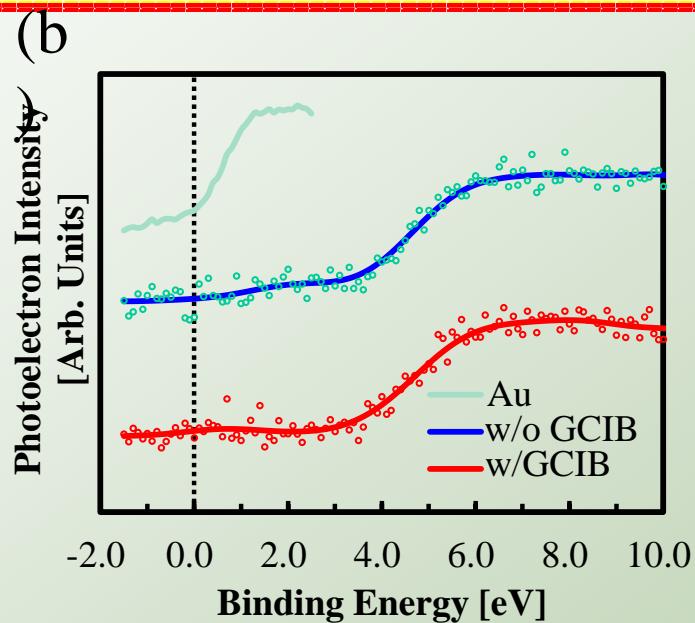
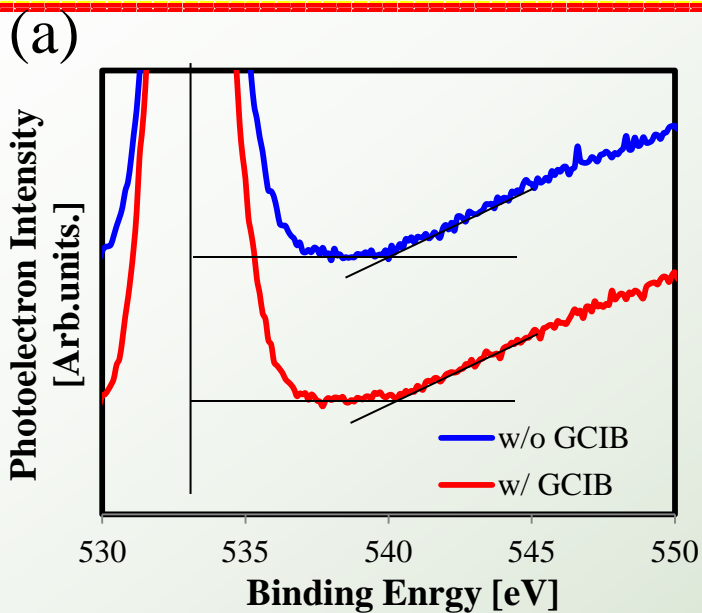
GCIBプロセス前後で長周期性の振幅が観測された

⇒ GCIB処理層を反映 → 超低エネルギー照射効果

## GCIB プロセスの効果

- 表面近傍の数nmのみ改質(表面近傍で顕著)
- 深さ方向に連続的な密度低下

# バンドギャップの改変効果



GCIBプロセスによる表面近傍での  
-Band-gap Energyの変化 ~ 0.2 eV  
-Valence band の変化 ~ 0.04 eV

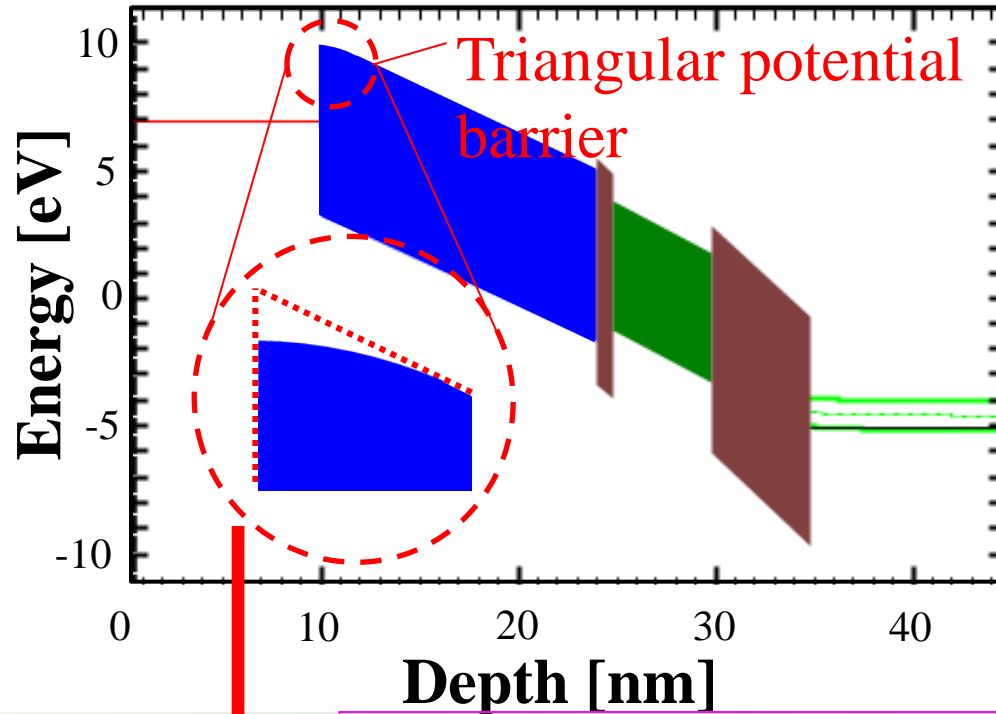


GCIBプロセスの効果・・・  
Conduction band の変化が支配的



# バンド構造の変調

## Band diagram for erase operation



Fowler-Nordheim Tunneling

$$J = A \cdot F^2 \cdot \exp\left(\frac{-4\sqrt{2mq\phi_B^3}}{3\hbar F}\right)$$

➤ 絶縁層膜厚に依らない

➤ 電界強度 $F$ と強い相関

Ref.) H. T. Lue, S. C. Lai, T. H. Hsu, P. Y. Du, S. Y. Wang, K. Y. Hsieh, R. Liu, IEEE T-DMR, **10**, 222 (2010).

GCIBプロセスの効果

Triangular potential barrierにおける電界効果の緩和  
— 消去プログラム時のFNTトンネル電流の抑制

GCIBプロセスの導入 → 非線形なバンド構造



X線反射率測定による膜密度の評価およびX線光電子分光法によるバンドギャップの評価により、GCIBプロセスによる電気特性向上要因を検討した

**GCIBプロセス**の導入により



消去時のフラットバンドボルテージシフトが大きく増加  
**メモリウィンドウが約40%の向上**



GCIB プロセスによる改質効果

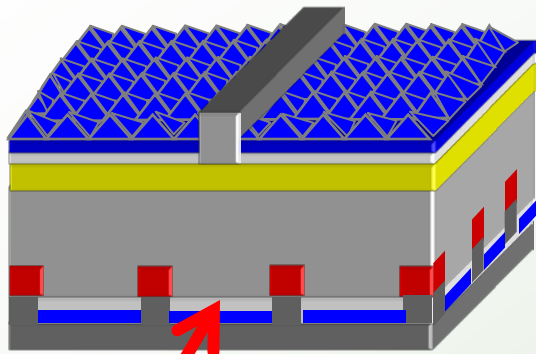
- 表面近傍の**数nmのみ改質**(表面近傍で顕著)
- 深さ方向にほぼ線形な密度低下

GCIB プロセスによるバンド変調効果

- Triangular potential barrierにおける**電界効果の緩和**
- 消去プログラム時の**FNトンネル電流の抑制**

各種評価により、GCIBプロセスによる改質効果を検討し、電気特性の向上要因が $\text{Al}_2\text{O}_3$ ブロッキング層のバンドギャップ変調である事を明らかにした

# ALD-AIOxによるパッシベーション



p-Siに対するパッシベーション材料



アルミナ (AIOx) ➤ 負の固定電荷



熱処理効果

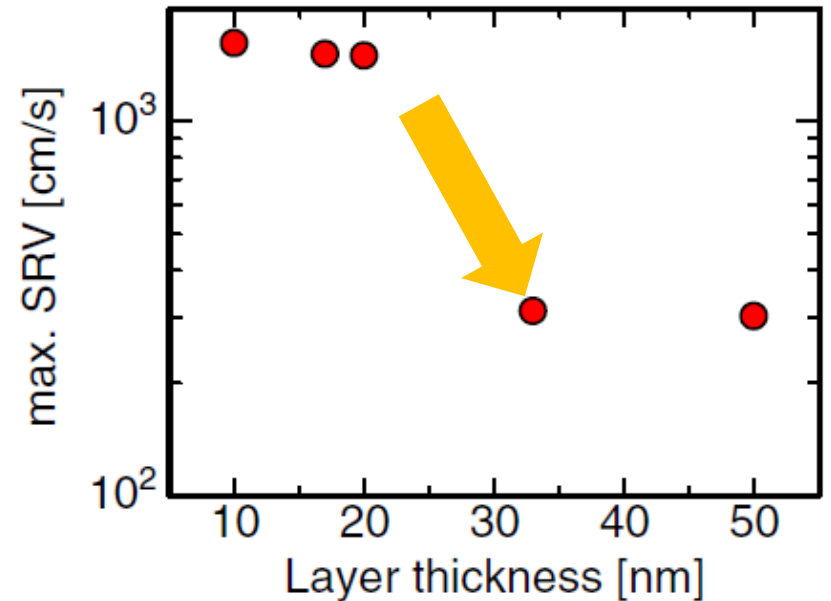
- ⇒ 固定電荷密度の増加
- ⇒ 界面準位密度の減少

固定電荷密度量変化におけるSi表面バンド構造に着目した例は未だない

目的

固定電荷量に依存したSi表面のバンド構造評価

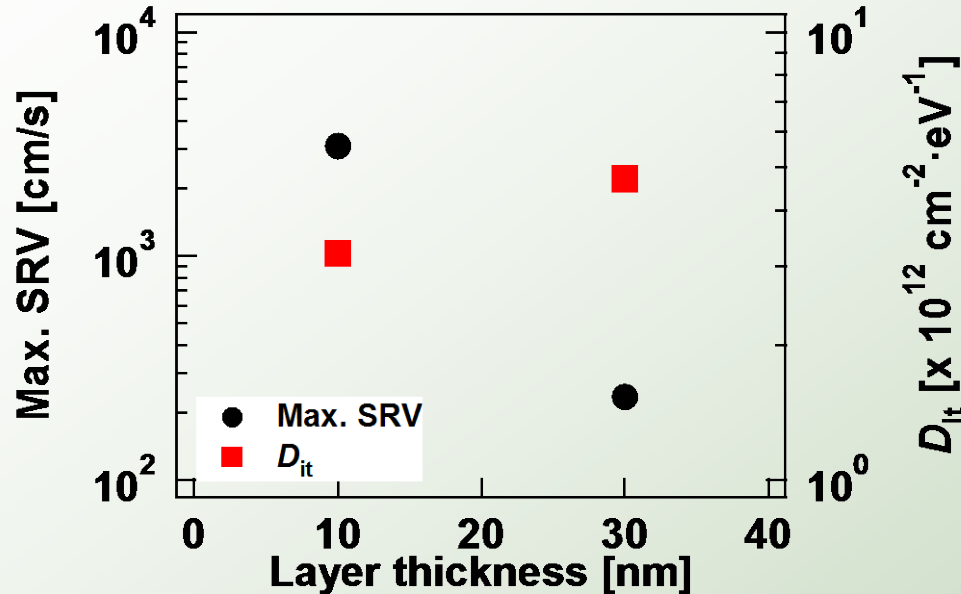
室温成膜されたAIOx膜の表面再結合速度



K. Arafune *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **51** (2012) 04DP06



## Layer thickness vs. Max. SRV and $D_{it}$

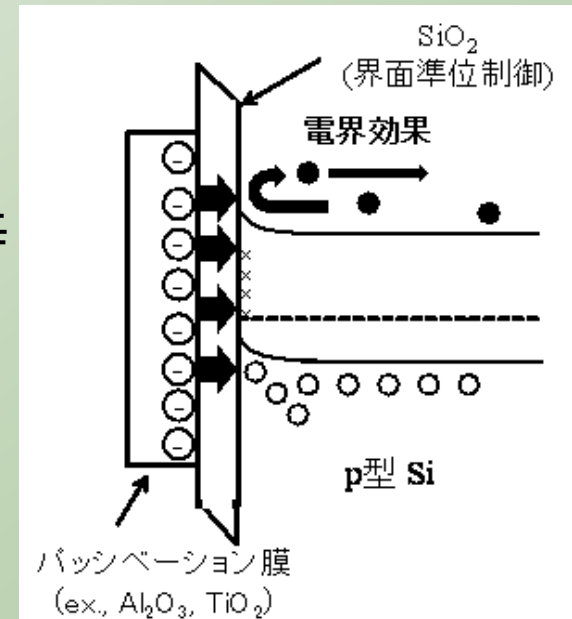


膜中固定電荷:  $Q_{\text{eff}}/q$  [ $\text{cm}^{-2}$ ]

- 10 nm AlOx  $\Rightarrow 2.31 \times 10^{10}$  (positive)
- 30 nm AlOx  $\Rightarrow -2.29 \times 10^{12}$  (negative)

- 表面再結合は膜厚増加により1桁程度改善
  - ✓  $D_{it}$  に依存しない
  - ✓ 固定電荷の正負に依存

電界効果パッシベーション

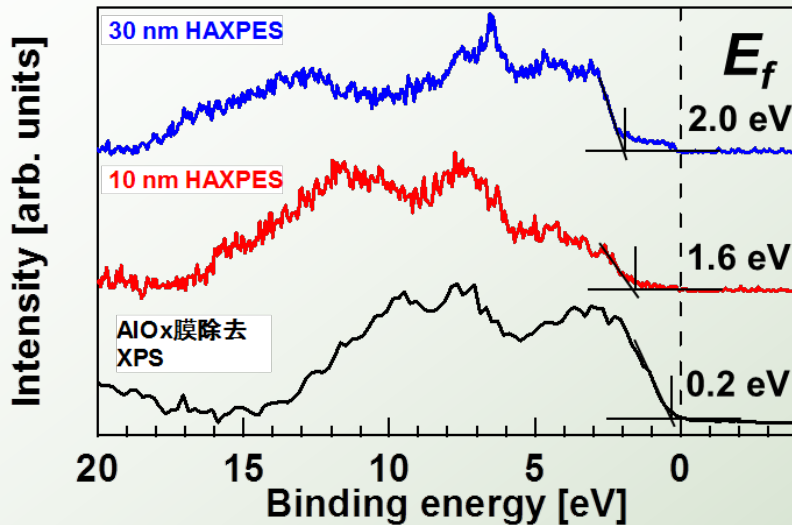


# AlOx/c-Si界面のバンド構造決定

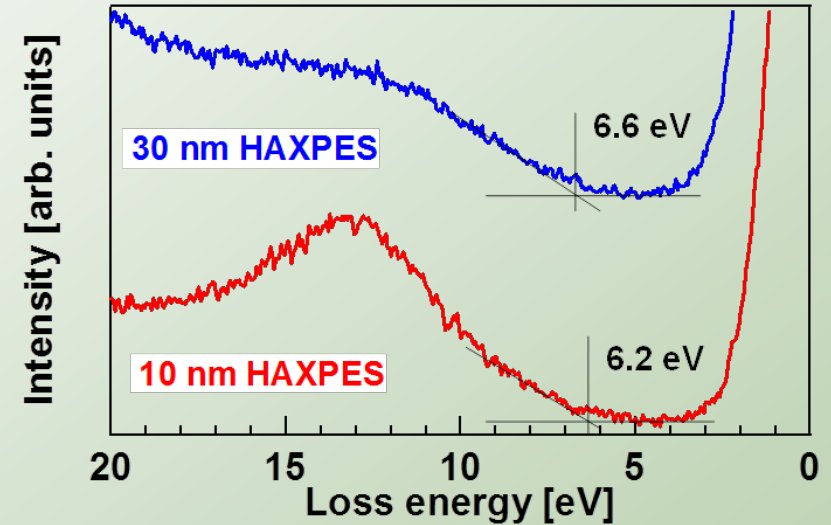


(Valence band offset : VBO)

Valence band spectra of bulk *p*-Si and AlOx/*c*-Si



O 1s energy loss spectra of AlOx/*c*-Si



- 膜厚変化に伴いVBスペクトル形状が変化
  - ✓ 電荷量の違いによる状態密度の変化

## VBOの決定

- ✓  $E_{VBO\ 30\ nm} = 1.8\ eV$
- ✓  $E_{VBO\ 10\ nm} = 1.4\ eV$

## エネルギー損失関数(プラズモンロスピーク)



光電子と試料内部の電子系との相互作用  
⇒非弾性バックグラウンド

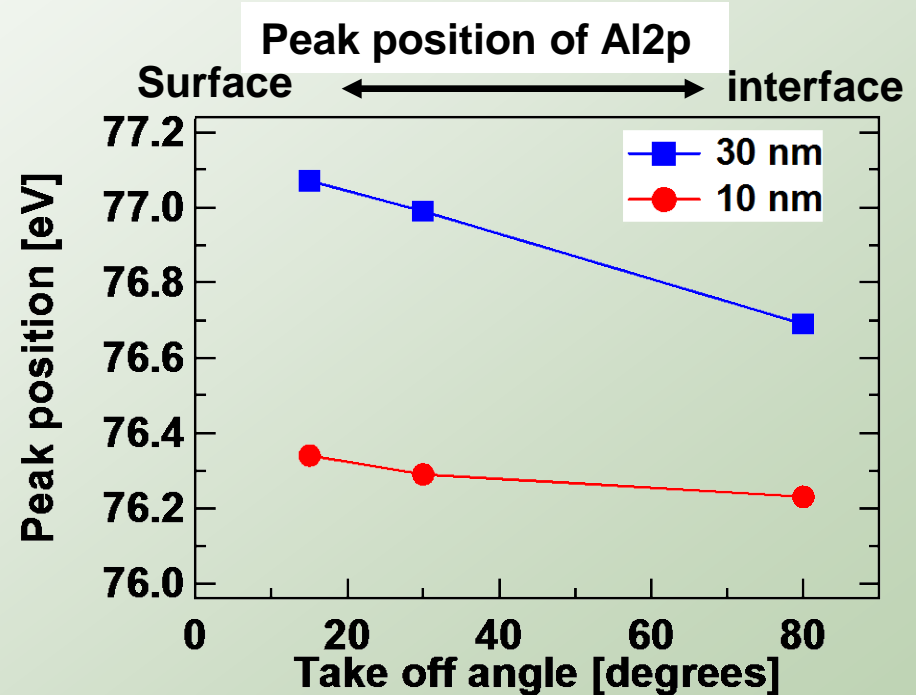
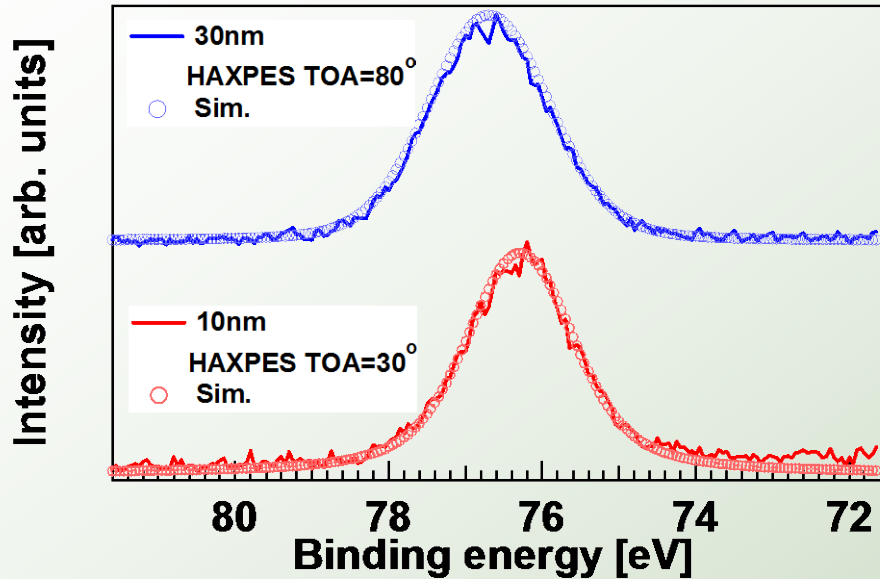
- 1) S. Miyazaki, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 19, (2001)
- 2) H. Y. Yu et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 81, (2002)

- 1) 宮崎誠一, 表面科学, 29, pp. 84-91, (2008)
- 2) 城昌利, J. Surf. Anal., 3, 534-544. (1997)





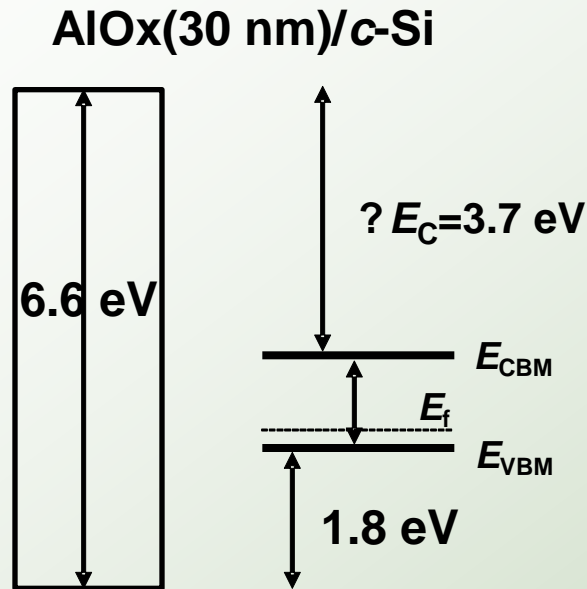
## Al 2p core level spectra by HAXPES



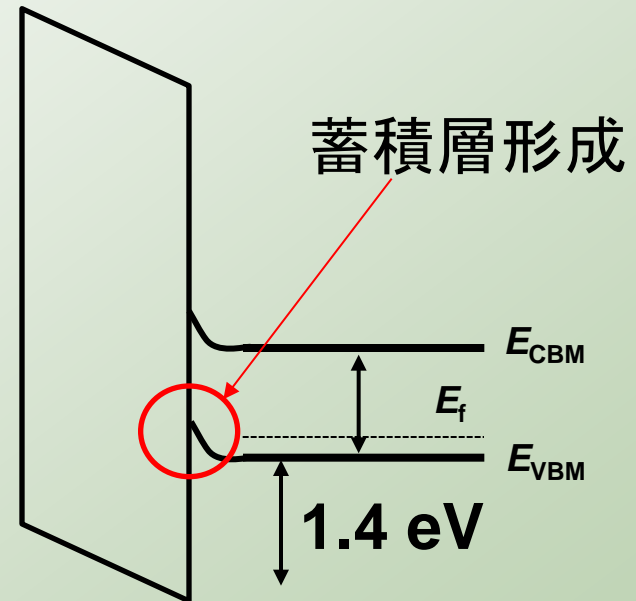
- Al 2p コアスペクトルから界面近傍でピークシフトを確認
- 角度分解HAXPESよりAl 2pのピーク位置は深さ方向依存を示す
  - ✓ 表面側は界面よりフェルミ側に曲げられている
  - ✓ 曲りの程度は膜厚依存



## 接合前のバンド構造



## 接合後のバンド構造



- 接合後Si表面はバンドベンディングを生じる  
→ 蓄積層を形成



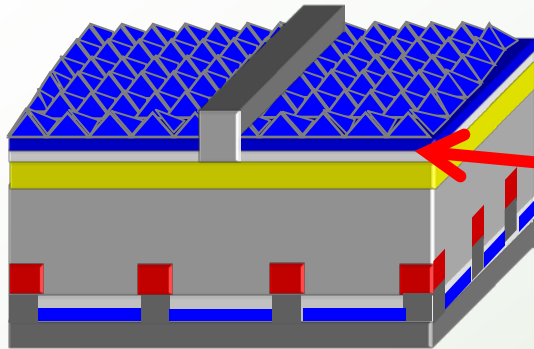
## 光電子分光法を用いて符号が異なる固定電荷を有する AIOx膜のバンド構造を評価

- パッシベーション特性は固定電荷に対し有意差を示した
- VBO、バンドギャップは膜厚依存を示した
- AIOx膜のポテンシャル傾斜を確認



パッシベーション特性とSiバンドベンディングとの関係を明らかにした

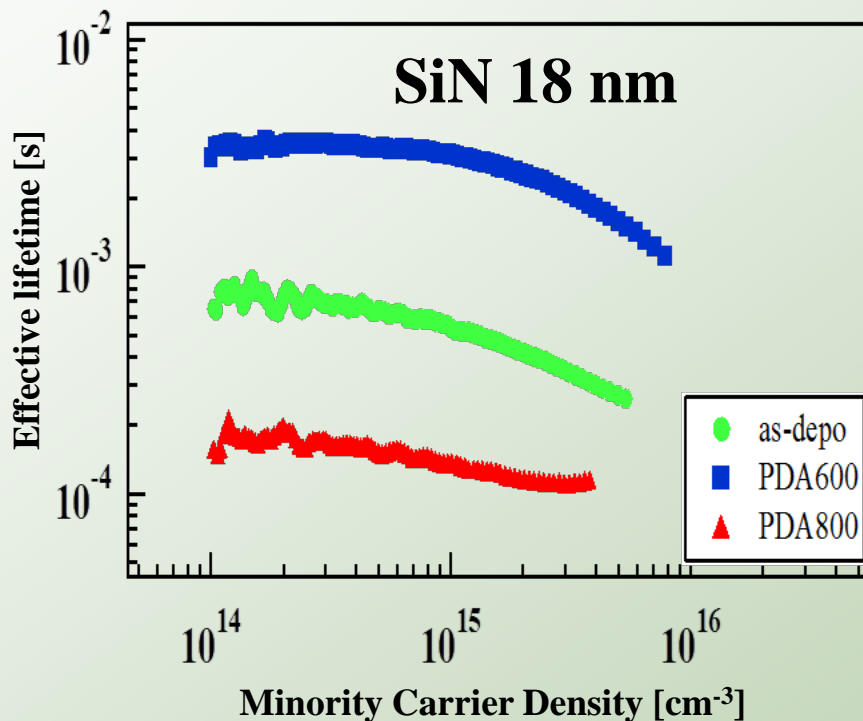
# SiNパッシベーション



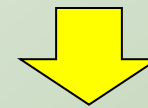
SiN

光閉じ込めのための反射防止膜としての機能に加えて、優れた表面パッシベーション特性を示す

SiN/Si界面における電子化学状態に注目した物理特性は未だ十分に明らかにされていない！



✓ 熱処理によるライフタイムの変化



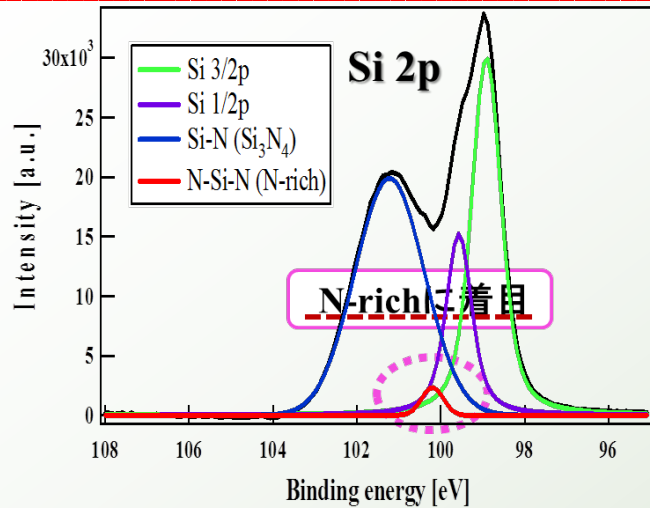
✓ SiN/Si界面の電子化学状態に注目

X線

## 目的

X線プローブ評価によるSiNパッシベーションの電子化学状態の解明

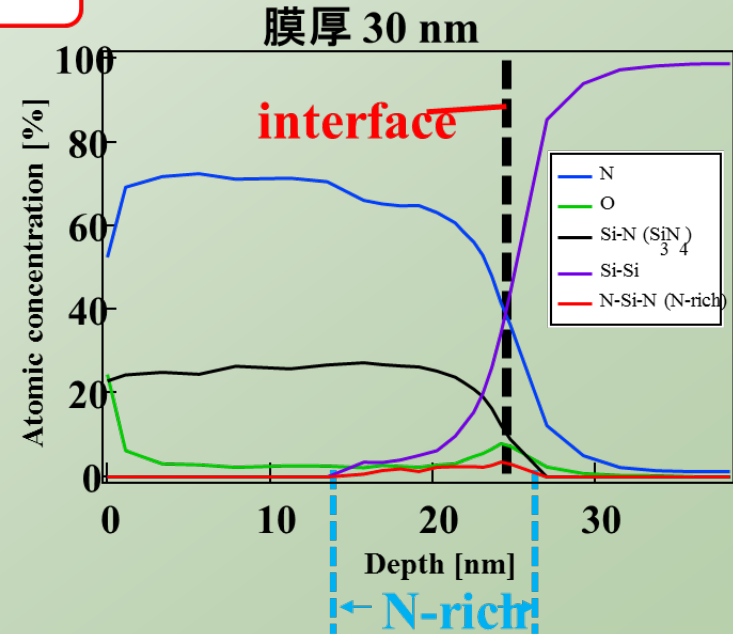
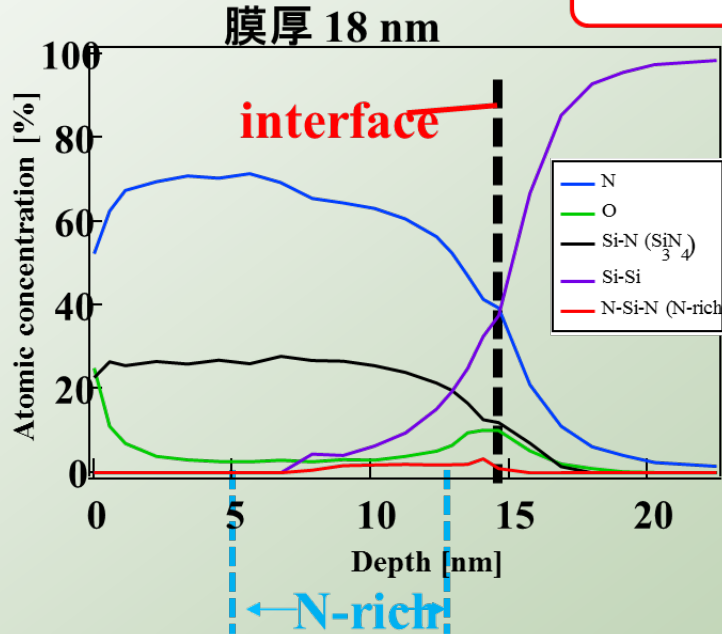
# Nリッチ層の存在



- ◆ 界面付近の酸素混入は膜厚に依存しない
- ➡ 熱処理後においても、酸素混入は存在
- ◆ 膜厚30 nmにおいて、窒素rich層 (N-Si-N) は界面まで存在

## 膜厚依存の検討

熱処理前

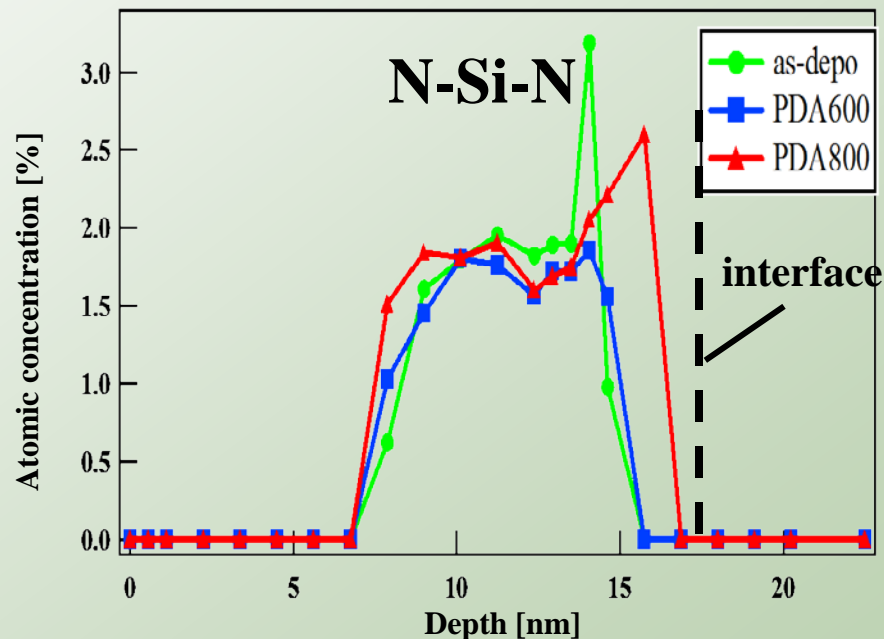
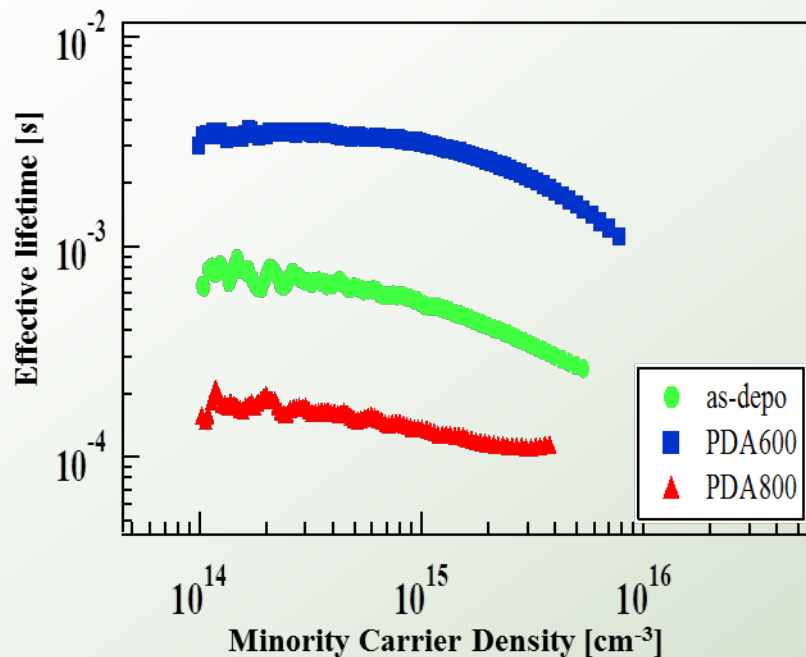


# 熱処理による変化 -18 nm



窒素rich層と  
lifetime

膜厚 18 nm



- ◆ PDA600後 → Lifetime増加 → as-depoに比べ窒素richピークが減少
- ◆ PDA800後 → Lifetime減少 → as-depoに比べ窒素rich層が厚くなる

窒素rich層がlifetimeに大きく影響していることを確認



## SiN/Si界面における物理特性をX線プローブを用いて評価した

- ◆ 界面における酸素混入と窒素rich層により、SiN膜が多層構造であることを確認した

→ 窒素richの厚さが減少するほど、lifetimeが増加する

- ◆ 膜厚18 nmと30 nmにおいて、SiN膜3層と酸化膜1層の4層構造であることを確認した

→ SiN層 (bottom)は窒素rich層に対応している

- ◆ XRRによりSiN膜中の密度分布を確認した

→ 窒素rich層と酸化膜中の密度傾斜は、SiN/Si界面の高濃度な窒素により生じている

→ 界面における窒素濃度が小さい程、lifetimeが増加する

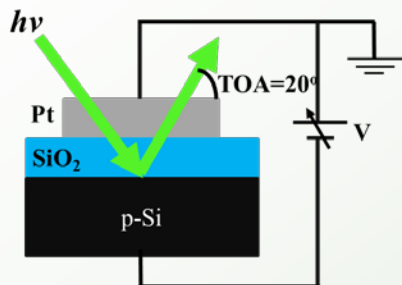
界面に存在する窒素はlifetimeに影響を与える

パッシベーション膜の物理特性評価にはX線プローブ評価が有効

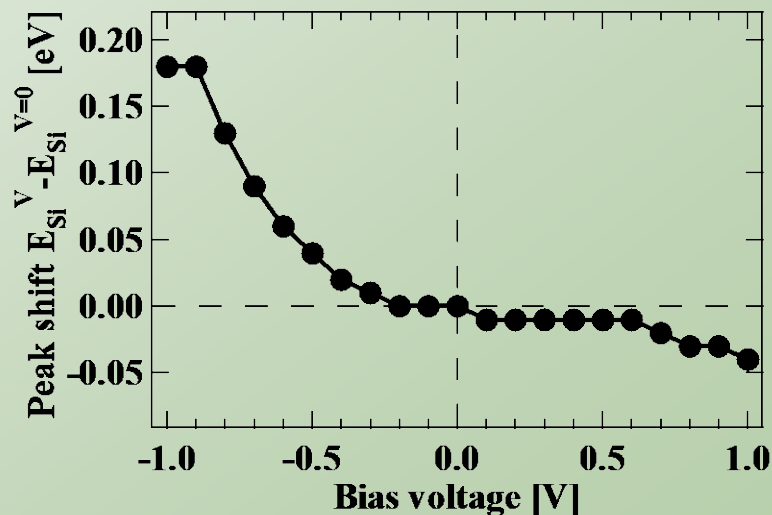
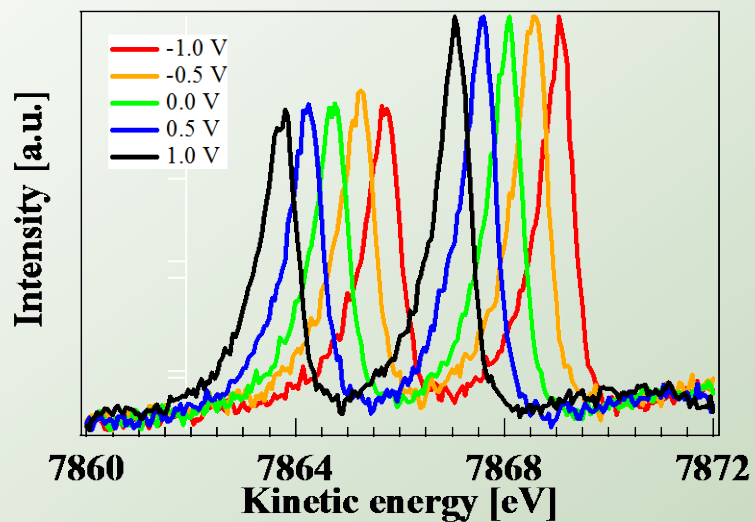
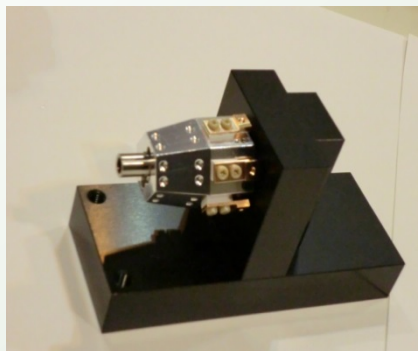
# バイアス印加HAXPES



試料概要図

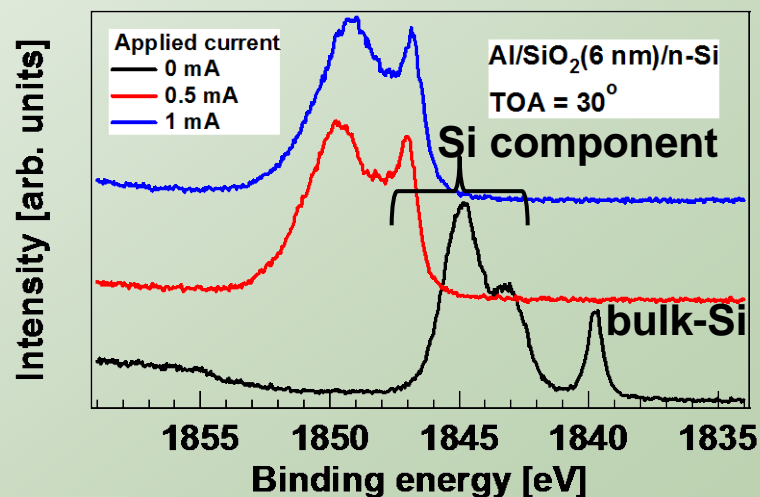
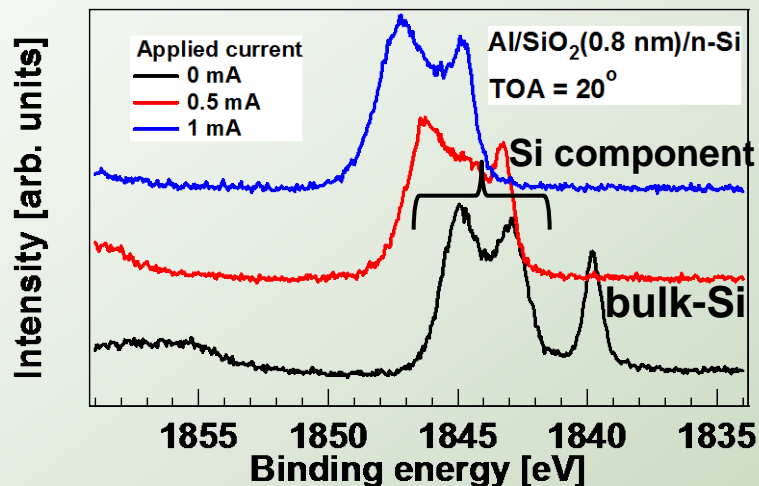
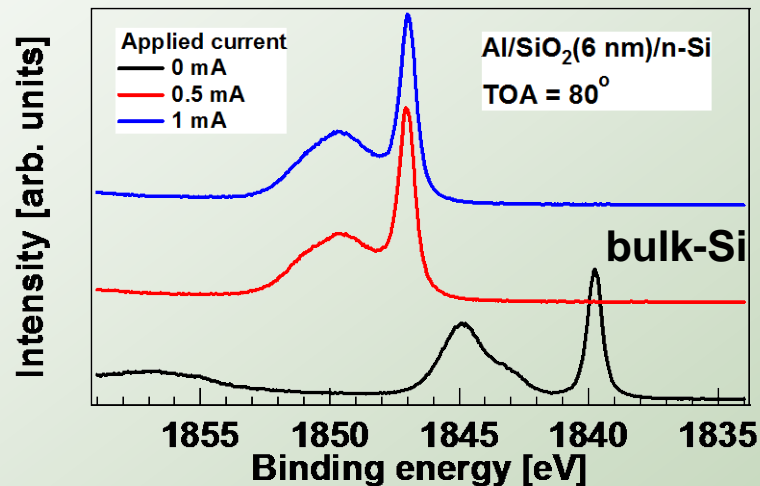
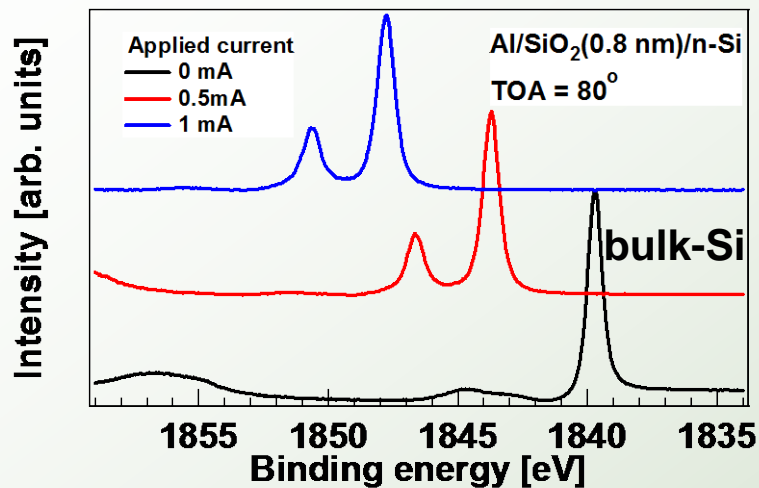


新規開発ホルダー



界面準位、空乏層形成などを反映





デバイス動作状態の評価を期待



- 先端電子デバイス -LSIおよび太陽電池- の動向を述べた。
- 電子デバイスはすべて表面ではなく界面で動作する。
  - 界面の評価と制御が性能向上のために重要である。
- HAXPESは界面の評価に有効である。
- HAXPESによる先端LSIの評価例を示した。
  - 最先端ゲートスタックの評価
  - 最先端メモリーのバンド構造評価
- HAXPESによる太陽電池の評価例を示した。
  - AlO<sub>x</sub>パッシベーション評価
  - SiNパッシベーションの評価
- 今後の新しい展開として、バイアス(電圧／電流)印加HAXPESについて紹介した。



2015A1706

2014B1613

2014B1615

2014B1938

2014B1892

2014A1533

2013A1833

2012B1730

2012B1900

2012A1597

2012A1771

2011A1726

2010B1843

2010A1845

2009B1862

2009A1927

2008B1917

2008B2073

2008A1781

2007B1823

2007A1216

2007A1913

2007A0101

2006A1044

2006A0250