

MOS ダイオードのプラズマ損傷とその軽減対策

増井 寛二, 近藤 邦明

電気情報工学科

(1997年8月14日受理)

Countermeasures against Plasma Damages in MOS-Diode during Sputtering Process

Kanji MASUI and Kuniaki KONDOH

Department of Electrical and Computer Engineering

(Received August 14, 1997)

The RF-reactive sputtering method was developed for the preparation of TiO_2 thin films onto the MOS structural diode with Si wafer substrate. In order to decrease the plasma damage in MOS-FET during sputtering, application of magnetron target was discussed comparing with the damages of normal target under RF-sputtering plasma environment. The evaluation of the plasma-induced damage in MOS diode was done through the change in flat-band potential with the capacitance-voltage (C-V) measurement. It is shown that the plasma-induced MOS damage is appreciably lowered by using magnetron target system.

1. 緒 言

反応性スパッタ法により誘電体薄膜を形成すれば、室温近傍で緻密な膜を作製でき、かつ下地と非常に密着性が良いことなどCVD法、陽極酸化法やゾル・ゲル法などと比べて多くの優れた点があり、注目されている⁽¹⁻³⁾。しかしながらこの方法では基板がプラズマにさらされるため、半導体基板がMOS構造を有する場合には各種の損傷が半導体中に発生する⁽⁴⁾。すなわちプラズマプロセスにおいては、プラズマ中で発生するイオン、電子、紫外線、軟X線などの高エネルギー粒子がスパッタ膜や半導体基板に入射することにより、半導体素子中に各種の損傷を誘起する。一般のプラズマプロセスでは入射粒子のエネルギーは比較的小さいがその照射量が多いため、薄い絶縁膜に多量の損傷が発生する⁽⁵⁾。従ってその損傷を取り除くため、製膜後高温での焼鈍処理が必要となっている⁽⁶⁾。現在我々はイオン感性ゲート絶縁膜を有するFETイオンセンサー (IS-FET) の研究を進めている⁽⁶⁻¹²⁾が、そのFETはプラスチック内に封入されているため、製膜時の温度ならびにその後の焼鈍温度は最大約130℃までに制約される。そのため出来るだけ損傷の少ないスパッタ製膜条件の確立、ならびにMOS構造素子に発生するプラズマ損傷の内容と成因を明らかにし、その軽減法を求める目的で本実験を行った。その方法と

しては、網グリッド形プラズマ探針により基板直上のプラズマ環境を調べ、ついでその素子損傷を容量-電圧 (C-V) 測定によりそのフラットバンド電圧 (V_{fb}) の変化で評価した。そしてプラズマ中における損傷要因を解析するとともに、ダメージ軽減法としてのマグネトロンスパッタ法を実験・検討したので報告する。

2. 実験装置および方法

<2・1> 実験装置 本実験で用いたセラミック製膜装置は、市販の平行平板型二極高周波スパッタ装置で、図1にその概略を示す。またスパッタ条件を表1にまとめて示す。本装置ではグロー放電プラズマは真空容器内全域で発生するが、プラズマ密度は対向電極間で高くなる。そしてRF電界にともなう負バイアス電圧によりターゲット極側にプラスイオンが入射し、ターゲットの陽極材料を叩き出す。そして基板表面で酸素原子と反応して酸化物膜を形成するのが、このスパッタ製膜法の原理である。

本実験のターゲット構成方式は、金属チタン基板の下にSm-Co磁石を配置した自作のマグネトロン方式と、磁石の無い従来方式 (ノーマル方式) とした。マグネトロンターゲットの構成図と、各則定点における水平方向の磁束密度を図2に示す。ターゲット直上に強磁界が形

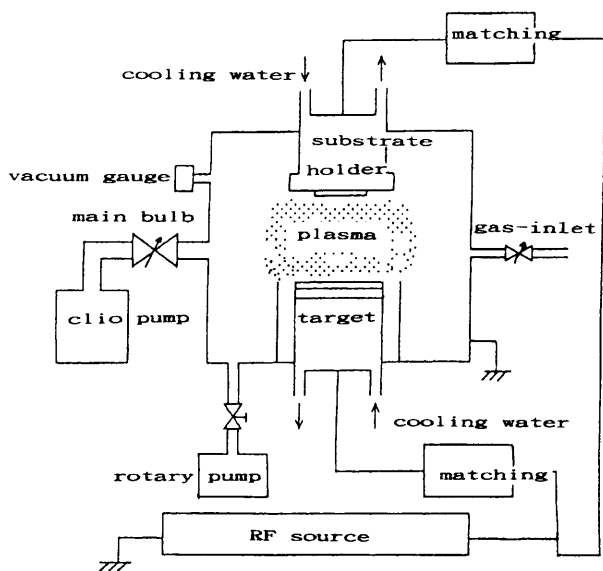
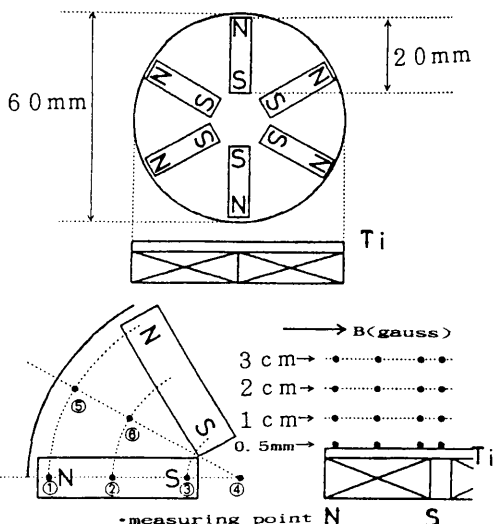


Fig. 1. Schematic diagram of parallel planar RF-sputtering apparatus.

Table 1. Sputtering condition.

target	Ti(60mm φ)
target-to-substrate distance	27mm
RF power	5~30W(13.56MHz)
sputter gas	Ar+10%O ₂
total gas pressure	8mTorr
TiO ₂ film deposition rate	c.a.2nm/min(30W)
reactive gas flow rate	10ml/min
substrate temperature	room temperature
substrate wafer	SiN-SiO ₂ -p-typeSi(100)



normal direction flux density:(gauss)	①	②	③	④	⑤	⑥
0.5mm	350	476	191	20	111	409
1cm	53	126	41	10	61	111
2cm	28	43	17	0	20	39
3cm	11	14	4	0	11	14

Fig. 2. Constitution of target and magneto-flux density.

成されていることがわかる。

<2・2> プラズマ環境の測定 高周波スパッタにおいて、基板電極とターゲット電極の間は異常グロー放電プラズマとなり、そのため基板上に設置したMOSデバイスに多くの損傷が発生する。本実験で比較として用いたノーマルターゲットとマグネトロンターゲットのプラズマ環境の相違を調べるため、プラズマシース付近の、基板前方3mmに網グリッド形探針を設置し、RF出力の変化に対する探針の電圧-電流 (V_1-I_1) 特性を測定した。基板側には雲母板上に直径60mmの銅板を張り付けた基板を用い、流れ込む電流 (I_s) を同時に測定した。それらのデータより静電探針理論⁽⁶⁾により空間電位 (V_s)、浮遊電位 (V_f)、飽和電子電流 (I_{es})、飽和陽イオン電流 (I_{is})、電子温度 (T_e) および電子密度 (n_e) を測定した。網形探針の配置と測定回路を図3に示す。網グリッド形探針としては直径60mmのタングステン網 (30mesh, 0.05mm φ, 網表面積10.3cm²) を用い、電圧-電流特性によるラングミュアー探針理論⁽⁷⁾ から、各プラズマパラメーターを求めた。

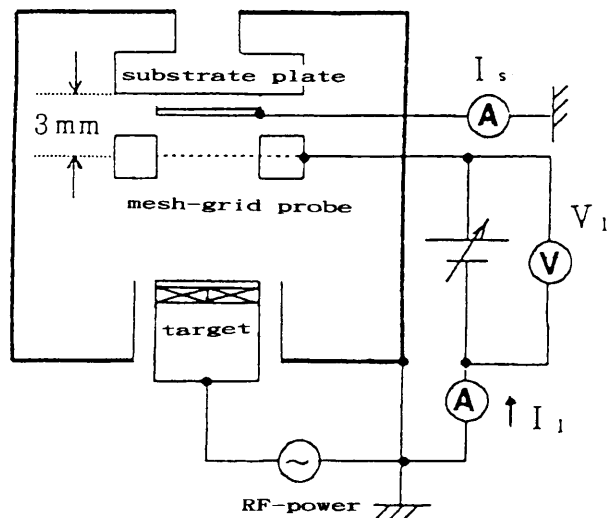


Fig. 3. Circuit diagram for measurement of plasma condition.

<2・3> MOSダイオードの作製とC-V測定

反応性RFスパッタ過程における、MOSダイオードのプラズマ損傷の評価方法として、TiO₂ 薄膜をSi基板上に作製し、その容量-電圧測定 (C-V測定) を行った。試料基板として、あらかじめSiO₂とSiN膜を形成した、低抵抗p形Si(100)基板を新元工業から提供を受けた。基板のSiO₂, SiN膜はそれぞれ減圧CVD法、熱酸化法により120nmの膜厚で作られている。このMOS基板上に、スパッタ法でTiO₂を成膜した。そのTiO₂膜上にA1を真空蒸着した電極を設け、MOSダイオードを構成した。この試料を用いてLCRメーターにより容量-電圧特性 (C-V特性) を得た。メーターの測定周波数

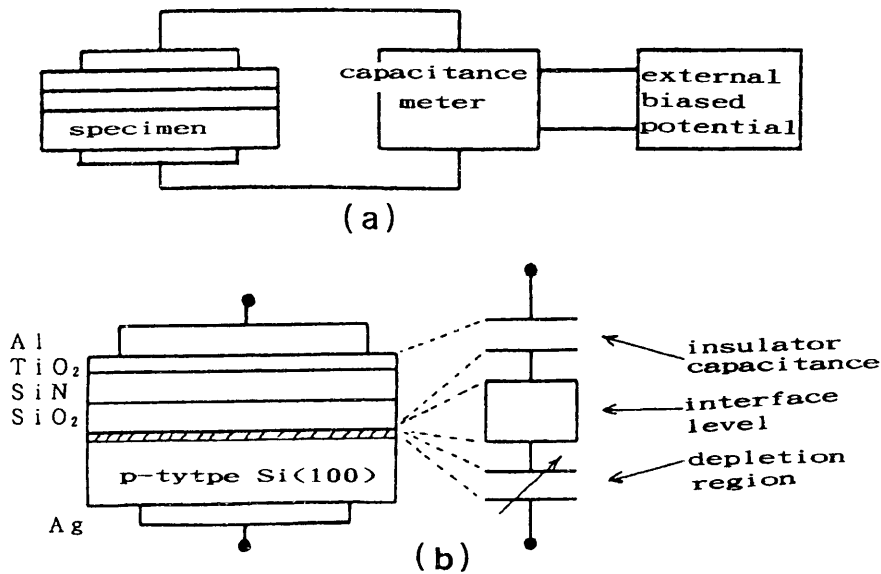


Fig. 4. Schematic diagrams of C-V measurement (a) and MOS structure (b).

は10kHz, V_{p-p} 50mVとした。C-V測定法の概略と、MOS構造を図4にまとめて示す。

3. 実験結果および検討

<3・1> ターゲットの相違によるプラズマの変化

図5にタンゲステン製網グリッド型探針による、電流 I_i と電圧 V_i の代表的な結果の一例を示す。ノーマルターゲットとマグネトロンターゲットでは、その探針特性が著しく異なることがわかる。そこでRF出力を5, 15, 30Wと変化させ、プラズマパラメーターを求めた。表2に、網グリッド型探針により得られたノーマルターゲットとマグネトロンターゲットに対する、各プラズマパラメーターの実測値を示す。同一出力で比較すると、マグネトロンターゲットの方が電子密度 (n_e) が約10倍高く、また飽和イオン電流や飽和電子電流も大きく、プラズマ密度が高いことが特徴的である。一方、その電子温度 (T_e) は、マグネトロンターゲットではノーマルターゲットの1/5程度に下がり、また浮遊電位 (V_f) の極性の違いが認められる。このことは、マグネトロン方式と従来方式で、プラズマの基板に与える影響が著しく異なることを示唆している。そこで次に、MOSダイオードのプラズマ損傷の挙動を、そのフラットバンド電位の変化から検討した。

<3・2> MOSダイオードの容量-電圧特性 図6に、ノーマルターゲットを用いた場合の、スパッタ時間に対するC-V特性変動の様子を示す。ここで示したMOS容量はSi-SiO₂界面の空乏層が蓄積状態の時を1、反転状態の時を0として規格化したものである。また初

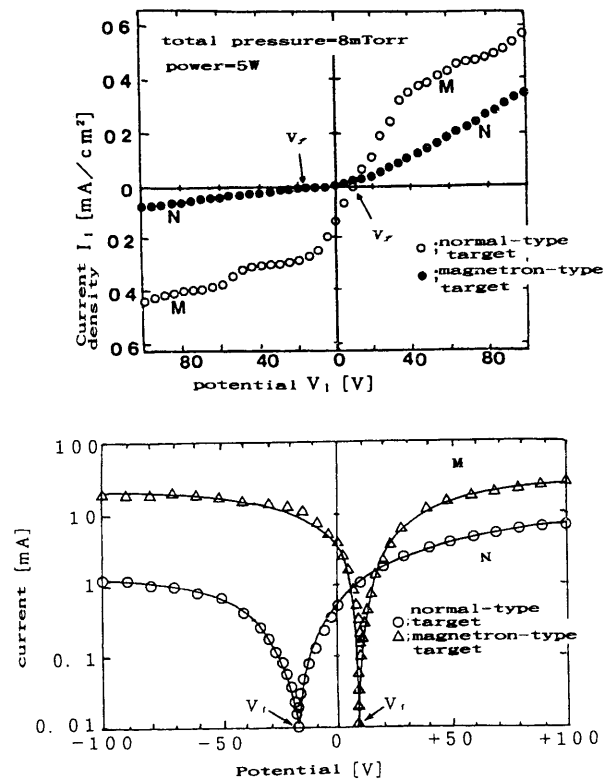


Fig. 5. Current-voltage characteristics for a tungsten mesh-grid probe.

期とは、スパッタをしていない、すなわちプラズマ損傷を受けていないMOS構造基板の特性である。ここで規格化容量に対し90%の値を取る電圧をフラットバンド電圧 V_{fb} と定義すると、本実験で用いた初期試料の V_{fb} は -0.26Vであった。プラズマによるMOS基板の損傷は、この V_{fb} の変動の様子から評価した。RF出力5Wにおいて、プラズマに30分さらすことでフラットバンド電位

Table 2. Plasma characters in RF-sputtering apparatus.

normal-type target

power (w)	floating potential V_f (V)	saturated electron current I_{es} (mA/cm ²)	saturated positive-ion current I_{ps} (mA/cm ²)	electron temperature T_e (K)	electron density n_e (1/cm ³)
5	-17.5	0.42	0.08	9130	5.6×10^8
15	-19.6	0.68	0.11	7250	1.0×10^9
30	-21.3	1.03	0.10	4510	2.0×10^9

magnetron-type target

power (w)	floating potential V_f (V)	saturated electron current I_{es} (mA/cm ²)	saturated positive-ion current I_{ps} (mA/cm ²)	electron temperature T_e (K)	electron density n_e (1/cm ³)
5	+10.3	0.33	0.26	1730	3.2×10^{10}
15	+ 3.2	0.86	0.32	1610	8.6×10^{10}
30	+ 0.4	0.97	0.35	1000	1.2×10^{11}

は約5V正バイアス方向に変化し(0→1),スパッタ時間が増すとともに逆に負方向にシフトしていく様子がわかる(1→2→3)。ここで Q_{ss} [C]を単位面積当たりの酸化膜内における実効電荷生成量, C_{ox} [F]を単位面積当たりの酸化膜容量とすると,フラットバンド電位のシフト量 ΔV [V]は $\Delta V = -Q_{ss}/C_{ox}$ で表される⁽⁵⁾。そこでこの初期状態から正方向へのC-V特性の変動は,絶縁膜が負に帯電したことを示しており,膜内に負イオン,後の実験でわかるように,電子が膜内に捕獲(trap)されたことを示している。また長時間スパッタした時の負方向へのC-V特性の変動は,絶縁膜が正に帯電したことを示す,すなわち膜内に正イオンがより多く蓄積し始めたことを示している。

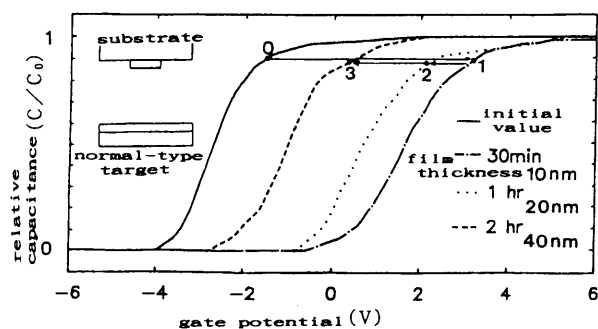


Fig. 6. Change in C-V curves for sputtering time. (RF power: 5W, normal target)

図7に,ノーマルターゲットを用いた場合の,RF出力に対するC-V特性変動の様子を示す。スパッタ時間30分5Wの場合フラットバンド電圧は初期値よりわずかに正に変化しているが,出力30Wの場合は5Wの結果と

異なり,大きく負方向にシフトしている。こういったプラズマ照射などの外的要因にもなうフラットバンドのシフトについては,塩野⁽¹²⁾により詳細にまとめられているように,主に膜内に存在する荷電粒子による帯電が引き起こすものと考えられている。

以上の結果から,MOS基板のプラズマ損傷はスパッタ時間と出力,すなわちプラズマにさらされる時間とそのプラズマ状態の影響を受けるものと考えられる。

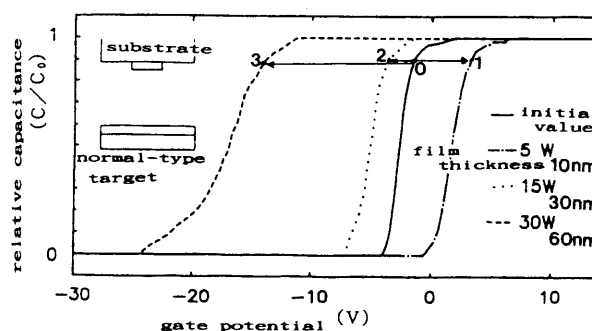


Fig. 7. Change in C-V curves for RF-sputtering power. (sputtering time: 30min, normal target)

図8にマグネトロンとノーマルターゲットの出力に対するC-V特性を比較した結果を示す。ノーマルターゲットではC-V特性は初期の状態から大きくシフトし,膜内への荷電粒子の取り込みが多いことを示す。それに対し,マグネトロンターゲットを用いた場合には出力5W,30W共に初期の電気的特性に近く,プラズマ損傷が少ないことを示している。

図9に,グリッドの印加バイアスによるC-V特性変動の様子を示す。印加バイアス電圧が+20Vの時,すな

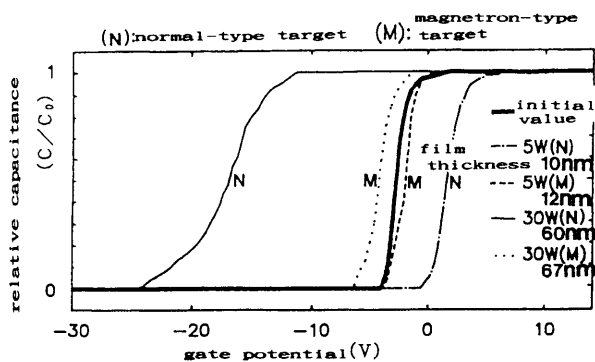


Fig. 8. Comparison of C-V curves for magnetron target and normal target. (sputtering time: 30min.)

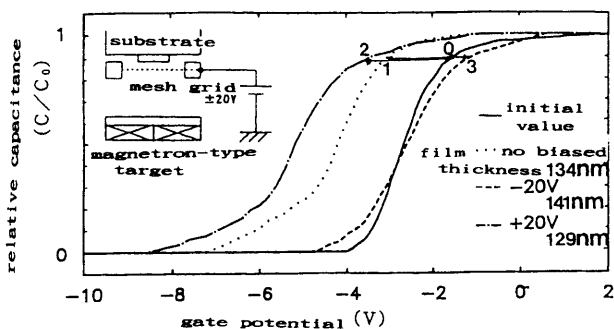


Fig. 9. Effect of biased voltage for the C-V character. (RF power: 5W, 1 hr.)

わちプラズマ中の電子がより多く基板に照射する時は、バイアス無しのものと同様に負方向に大きくシフトした。それに対し-20Vの時、すなわちプラズマ中の電子が基板から反発力を受ける時は、初期基板の結果と同様なC-V特性であり、基板に対するプラズマ損傷が少なくなる。このことから、基板に入射する電子がMOS基板へのプラズマ損傷の主要因と考えられる。

4. 考察

<4・1> プラズマ環境 そこでもRFスパッタに影響を与える最大の要因と考えられる、RF出力と自己バイアス (V_b) ならびにピーク電圧 (V_{p-p}) の関係を調べた。結果を図10に示す。電圧と出力は直線関係を示している。マグネトロンとノーマルターゲットではマグネトロンの自己バイアスが40%ほど小さいことがわかる。 Ar^+ イオンのターゲットへの加速、衝突はこの自己バイアスにより起こるから、ターゲットより放出される二次電子はマグネトロンの場合、ノーマルターゲットより少なくなる。これはマグネトロンスパッタがプラズマ損傷の小さい理由のひとつであろう。本実験の様なマグネトロンスパッタを用いると、プラズマはターゲット直上付近の磁場に拘束され、イオン化効率が向上するためその電子密度は10倍程度ノーマルターゲットより増加する

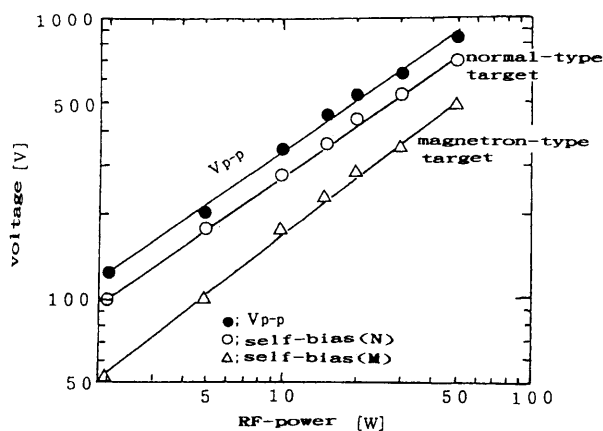


Fig. 10. Relationships of RF power on peak to peak voltage and on self-bias voltage of magnetron sputter and normal sputter.

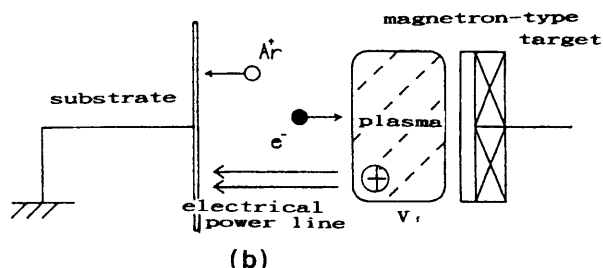
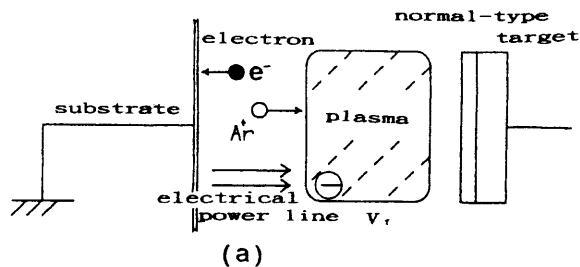


Fig. 11. Simplified plasma space model for normal and magnetron target in RF-sputtering apparatus.

(表2参照)。しかしながらマグネトロンターゲットでは、電子温度の減少すなわち電子エネルギーの減少が見られる。

この様にマグネトロンターゲットを用いると、プラズマはターゲット直上付近に集中し、イオン化率が向上するためその電子密度はノーマルターゲットより増加する。一方、マグネトロンターゲットの電子温度の減少は、プラズマ密度が高いために電子の衝突頻度が上がり、電子エネルギーが失われるためである。この傾向はRF出力、ターゲットの違いにかかわらずいつも同じように認められる。したがってこの V_t の極性の違いなどから、おのおのターゲット構造に対して図11のようなプラズマ空間モデルを考えることができる。

(a) ノーマルターゲットでは、プラズマは電極空間のほとんど全域に広がり、浮遊電位 V_t は負となっている

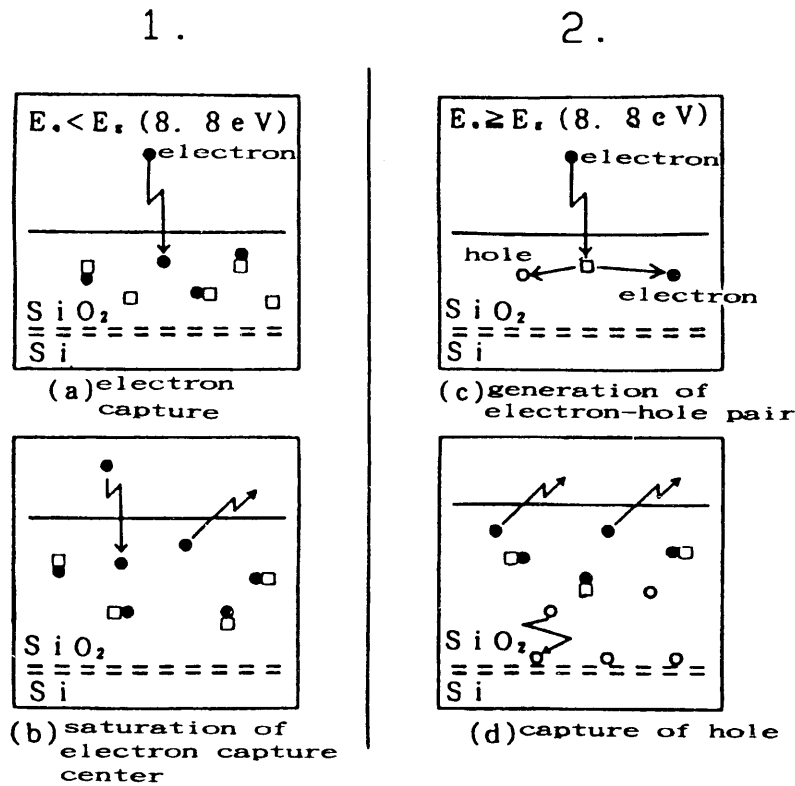


Fig. 12. Schematic diagrams of trap model for charged particle in MOS-diode.

る。したがって、電気力線は基板からプラズマ空間に向かう。ここでシース部分に存在する電子は V_f により加速して基板に入射する。そのため試料に大きいダメージを与える。

(b) それに対し、マグネトロンターゲットでは、プラズマはターゲット直上付近に集中しており、 V_f は正となっている。したがって、電気力線は基板方向に向かい、ダメージをほとんど与えることがない低エネルギーの正イオンが基板に入射してくる。

<4・2> MOSダイオードの損傷 基板前方にグリッドを設置しバイアスを加えた実験から (図5参照)、スパッタ過程におけるMOSダイオードのダメージの主要因は基板に入射する電子線であることがわかる。その場合に、C-V特性が初期の試料に対して1.0Vシフトすることは絶縁膜内に約 2×10^{10} (個/cm²) の実効電荷が発生したことに相当することが示されている⁽⁴⁾。従ってスパッタ時間30分でおよそ 10^{17} (個/cm²) の電子が基板に入射したことになり、膜内に実効電荷を発生させる確率が非常に小さいことを示している。この様にマグネトロンスパッタは基板に入射する電子線を著しく減少させることが可能であり、ダメージの軽減に有効な方法である

ことがわかる。

次にC-V特性のシフトは、初期値に対してバイアス方向正負の2種類が存在する。正方向のシフトは膜内への電子の捕獲、また負方向へのシフトは正孔の捕獲であるから、MOSダイオードのC-V特性の変化を次の様に説明する。すなわちMOS構造を単純化し、SiO₂-Si系への電子線照射における荷電粒子のトラップ現象として、図12の様なモデルを考える。

- (1) SiO₂のバンドギャップ E_g ($\approx 8.8\text{eV}$) より小さいエネルギーを有する電子はSiO₂膜内の不純物イオン (Na^+ , H^+ 等) によるエネルギー準位に捕獲される。
- (2) SiO₂膜内の電子のトラップ準位の量には限界があり、飽和に達すると余剰電子は膜外へと消滅する。
- (3) それに対し、 E_g ($\approx 8.8\text{eV}$) より大きいエネルギーを持つ電子が入射した場合、SiO₂の価電子帯から伝導帯に電子が励起され、電子-正孔対が形成される。
- (4) 電子と正孔は反対方向に離れて移動する。
- (5) 電子、正孔それぞれはランダム運動をする。大部分の正孔はSiO₂-Si界面付近のエネルギー準位に捕獲される⁽⁶⁾。電子は (b) と同様に外部へと消滅する。ここで示す様に、(b) のような状態になった

とき膜内は負に帯電し、C-V特性は正方向にシフトする。しかしながら、電子トラップ準位の量は正孔のそれに較べ少なく、スパッタ時間の増加とともに電子-正孔対の生成も増え、負方向にシフトしてゆくものと考えられる。一方、(d)のようになると膜内は正に帯電し、出力15W, 30Wで作製した試料のフラットバンドの変化で示されたように、C-V特性は負方向に大きくシフトする。すなわち正孔を捕獲するSiO₂-Si界面エネルギー準位の量は多く、全体として膜は正に帯電することになる。

5. まとめ

高周波スパッタリング法を用いてMOS構造ダイオードを作製する際のプラズマ損傷について研究を行ない、以下の結論を得た。

(1) 従来のターゲットを用いる方法に較べ、マグネトロントargetを用いることでプラズマをターゲット直上に集めることができ、MOSダイオードのプラズマ損傷を軽減させることに成功した。

(2) スパッタ法によるプラズマ損傷は、プラズマ出力とスパッタ時間に依存する。

(3) MOSダイオードのC-V測定から、プラズマ損傷の主要因はプラズマ中に発生する電子の基板入射によるものと考えられる。損傷は入射する電子エネルギーにより次の2種類に分類される。

A: 低エネルギーの電子が入射する場合、酸化膜内の電子トラップサイトに留まり、MOSダイオードを負に帯電させる。

B: 高エネルギーの電子が入射する場合、酸化膜内で電子-正孔対を形成し、Si-SiO₂界面に存在する正孔トラップに正孔が留まる。その結果MOSダイオードが正に帯電する。

文 献

- (1) 西岡・神力: 「高誘電率絶縁膜 Ta₂O₅ の VLSI への応用」, 応用物理, 58, p.1622, (1989)
- (2) 水谷・湯之上・横川: 「プラズマプロセスによる SiO₂/Si の照射損傷」, 応用物理, 59, p.1496, (1990)
- (3) B.E.Deal, M.Sklar, A.S.Grove & E.H.Show: "Characteristics of the Surface-State Charge (Q_{ss}) of Thermally Oxidized Silicon", J. Electrochem. Soc., p.266 (March 1967)
- (4) 伊藤・平井・菅: 「ISFETによるポテンシオメトリックセンシング」, 電子情報通信学会誌, CPM89-38, p.13, (1989)
- (5) T.Mizutani & S.Nishimatsu: "Generation of Low-Energy Neutral Beams and Radiation Damage of SiO₂/Si by Neutral Bombardment", J. Vac. Sci. Technol., B7(3) p.547 (1989)
- (6) 雨宮・坂本: 「プローブ法による低温プラズマの診断」, 真空, 28 p.177 (1985)
- (7) K.Masui, T.Nomura & Y.Hayashi: "Fabrication of MOS-Capacitors with Ta₂O₅, SiO₂ and Alkali Metal-Free Phosphate Glass Films Deposited by RF-Sputtering and Their Application to Measure the Adsorption of Proton and Anions", Anal. Sci., 7, p.1703 (1991)
- (8) T.Nomura, K.Masui & K.Yamada: "Anion-Selective Field-Effect Transistor Sensor using Ion-Beam Sputtering Film of Alkali Metal-Free Lead Phosphate Glass Containing Silver Oxide", Anal. Sci., 7, p.1699 (1991)
- (9) T.Nomura & K.Masui: "Anion-Selective Field-Effect Transistor Sensor using RF-Sputtering Film of Alkali Metal-Free Lead Phosphate Glass Containing Silver Oxide", Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, p.2338 (1992)
- (10) 塩野: "薄いシリコン酸化膜の信頼性", 半導体研究28, p.181-221 (1988) 工業調査会.
- (11) 金原: "スパタリング現象", 東京大学出版会, (1984) p.200