

超熱原子・分子線により室温処理したシリコン酸窒化膜の表面解析

Surface analysis of silicon oxynitride film formed by the hyperthermal atomic beam at room temperature

田川雅人¹、横田久美子¹、十河千恵¹、寺岡有殿²

Masahito Tagawa¹, Kumiko Yokota¹, Chie Sogo¹, Yuden Teraoka²

¹神戸大学、²日本原子力研究所

¹Kobe University, ²Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI)

超熱酸素原子ビームおよび超熱窒素分子ビームを用いて形成した Si(001)上のビーム酸窒化膜を放射光励起光電子分光法により解析した。その結果、5eV 程度の並進エネルギーを有する超熱原子状酸素、窒素分子ビームを用いて水素終端 Si(001)上に成長させた SiO₂ 膜は、室温プロセスにおいても酸化および窒化反応を生じていること、ビームの照射順序に応じて多層構造が形成されていること等が明らかになった。

The oxynitride film formed by laser detonation-induced hyperthermal oxygen atom beam and nitrogen molecule beam was analyzed by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SR-PES). It was shown that the oxygen atom and nitrogen molecule with kinetic energy of 5 eV reacted with Si(001):H and formed chemical bonding of Si-N. A multilayered structure of the oxynitride film was formed depending upon the exposure sequence.

はじめに

ナノテクノロジーの中心的技術である電子デバイスの更なる小型化や高集積化には、ナノメートルオーダーの極薄膜を精度よく形成する技術が不可欠である。現在のデバイス技術を支える Si の熱酸化技術は高温プロセスであるために膜厚や不純物分布の精密な制御が困難であるという問題を有している。そのため低温酸化プロセスとして原子状酸素やオゾンのような高活性酸化種を用いて Si を直接酸化する技術が精力的に研究されている。これ

らのアプローチは低温酸化を酸化種の化学的活性に頼る手法であるが、さらに酸化反応に必要なエネルギーを運動エネルギーとして付与すれば酸化反応を促進できる可能性がある。

そこで、本研究グループでは新たな低温酸化法として高出力赤外線レーザーを用いることにより電氣的に中性な原子状酸素をスパッタリングの閾値以下の数 eV まで加速し、界面粗さの増大を抑制しつつ酸化反応を促進することを試みてきた。これまでに、偏光解析法により酸化膜成長に関する解析を行ない、

運動エネルギー付与の効果を確認するとともに[1, 2]、2004Bにおけるナノテクノロジー総合支援プロジェクトでは、形成された酸化膜および酸化膜/バルク界面を放射光励起光電子分光 (Synchrotron Radiation-Photoelectron Spectroscopy: SR-PES) を用いて高分解能測定した。その結果、本手法により形成された膜厚 1.1nm の極薄 SiO₂ 薄膜はサブオキサイドをほとんど含まないほぼ完全な SiO₂ の組成を有することが明らかになっている[3]。

一方、デバイスを作製する上からは、このようなナノメートルレベルの絶縁膜の絶縁性能を向上させるために窒化膜を酸化膜の表面側に形成した多層構造を作ることが有効であると考えられている。そこで、2005Aにおけるナノテクノロジー総合支援プロジェクトでは、レーザーデトネーション法により超熱窒素分子ビームを形成し、室温での窒化膜形成ならびに酸窒化膜構造形成の可能性について検証を行った。

実験装置および試料

実験に供した Si(001)ウェハーは RCA 法により自然酸化膜を取り除き、HF により表面を水素終端化した後、神戸大学に現有する

レーザーデトネーション型原子状酸素発生装置 (Fig.1) を用いて超熱原子状酸素ビームを照射した。本装置は CO₂ レーザー (波長 10.6 μ m, 出力 5-7 J/pulse) を使用し、平均並進エネルギー 4-5 eV、試料位置でのフラックス 10^{14} - 10^{15} atoms/cm²/s を生成することが可能である。なお原子状酸素発生装置の詳細については既に報告されている[4]。原子状酸素のフラックスは Ag 水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance: QCM)の周波数変化によりその場測定した。原子状酸素ビームの組成および並進運動エネルギーは四重極質量分析管 (Quadrupole Mass Spectrometer: QMS)を検出器とした飛行時間測定により計測した。酸化膜厚は原子状酸素照射装置に取り付けられた偏光解析装置を用いて、偏光パラメーターをその場観察した。

一方、窒素ビームについては典型的な TOF スペクトルを Fig.2 に示す。m/e=28 の N₂ コンポーネントの強度は m/e=14 の N コンポーネントに比べて、約 9 倍であり、ビームの主要な組成は N₂ であることが示されている。これは酸素分子における原子間結合エネルギーよりも窒素分子中の原子間結合エネルギーの方が大きいため、赤外線レーザーの多

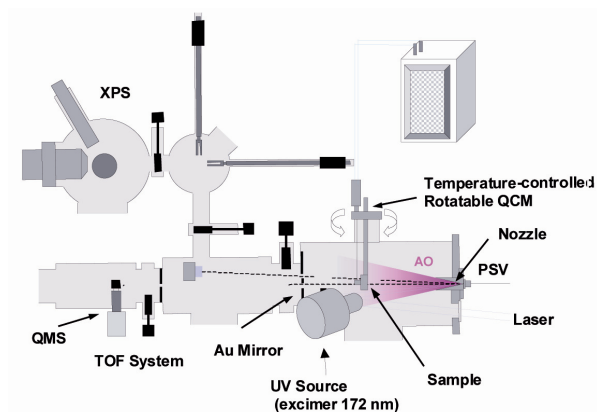


Fig.1 The laser-detonation beam source used in this study. The UV source shown in the figure was not used in this experiment.

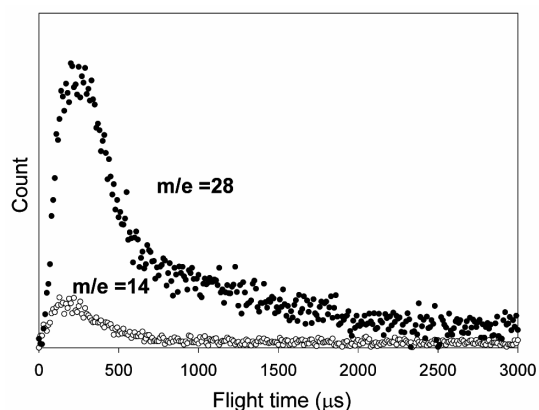


Fig.2 Typical TOF spectra of N and N₂ component in the beam. Intensity of N component is one tenth of that of N₂.

光子吸収では切断できなかったものと考えられる。なお、実験に用いた窒素分子ビームの平均並進エネルギーは約 6.2 eV であるが、フラックスは評価法が確立されておらず不明である。本報告の中ではショット数によりその相対的な定量化のみを行っている。放射光を用いた酸化膜質解析には SPring-8 原研軟 X 線ビームライン(BL23SU)に設置された表面化学実験ステーション(SUREAC2000)を用いた。入射 X 線のエネルギーを 891eV に固定して、光電子の脱出角を通常の 90° に加え、20° での測定を行なうことで、試料極表面の測定もあわせて行った。なお、原子状酸素照射後の試料は、いったん大気中に取り出し、真空デシケーターに封入した状態で SPring-8, BL23SU に移送後、測定に供した。

実験結果および考察

Fig.3 に室温条件下で 6.2 eV の並進エネルギーをもつ窒素分子を 880 shots 照射後に、さらに原子状酸素ビームを 4400 あるいは 1760 shots 照射したサンプルの N1s SR-PES

スペクトルを表す。N1s ピークの右側には O_{KLL} ピークが観察される。左側のパネルは光電子の脱出角を 90° で測定した結果で、右のパネルは 20° で測定した結果である。どちらのパネルにおいても窒素分子ビームの照射量を増やせば N1s のピーク強度が増大していることがわかる。また、N1s と O_{KLL} のピーク強度を比較すると、表面敏感で測定した右パネルの方が N1s の相対強度が大きく、窒素は酸素よりも表面側に存在していることが示されている。また、N1s の結合エネルギーは 400 eV であることから、窒素は O-N-Si₂ 結合を取っているものと推定される。

一方、Fig.4 には同一の条件で、窒素分子ビームと原子状酸素ビームの照射順序を逆にした場合の結果を示している。窒素分子の照射量を増やせば N1s ピークの強度が増加している点は同じであるが、表面敏感では N1s の相対強度が低下しており、酸素が窒素よりも表面側に存在していることが示唆されている。また、N1s の結合エネルギーは 398.2 eV で 1.8 eV 低エネルギー側にシフトしている。こ

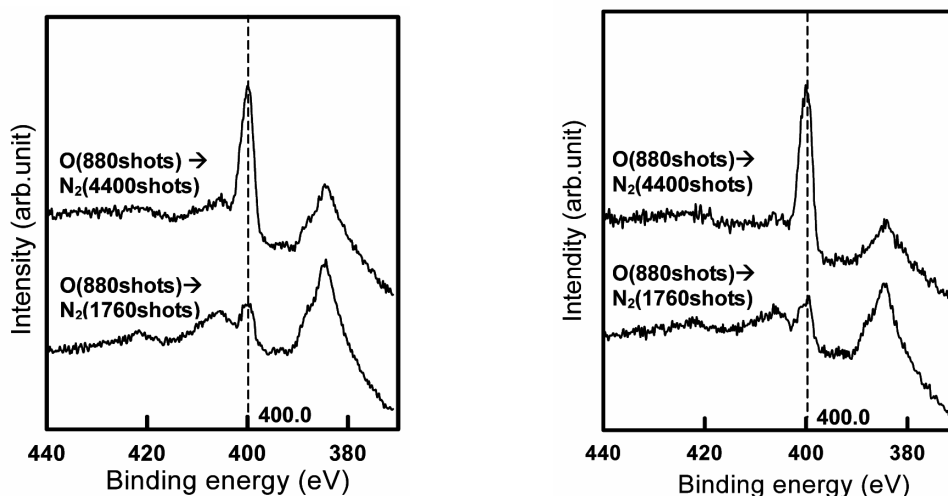


Fig.3 N1s and O_{KLL} Auger SR-PES spectra of the oxynitride films formed by hyperthermal O atom and N₂ beams. O atom beam exposure was followed by N₂ beam exposure. Spectra in the left panel are measured by take-off angle at 90° and those in the right panel are taken at 20° (surface sensitive). Photon energy of SR is 891 eV.

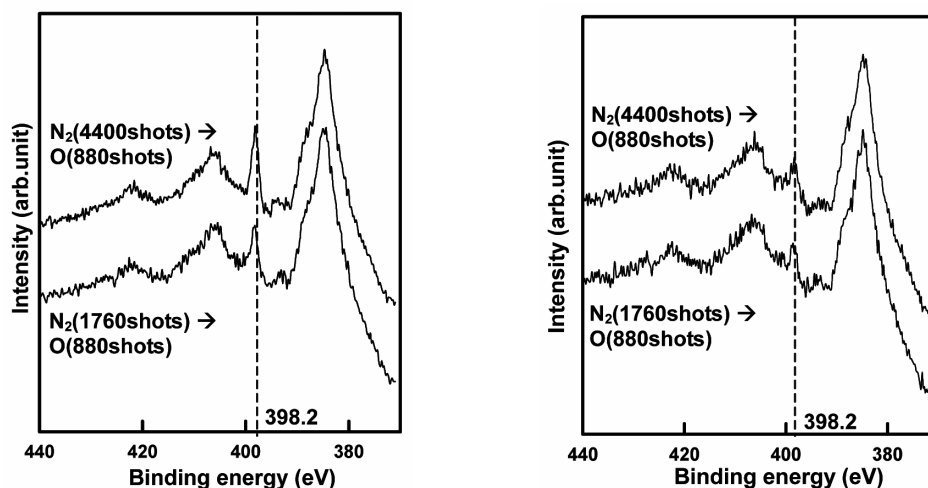


Fig.4 N1s and OKLL Auger SR-PES spectra of the oxynitride films formed by hyperthermal O atom and N₂ beams. N₂ beam exposure was followed by O-atom beam exposure. Spectra in the left panel are measured by take-off angle at 90° and those in the right panel are taken at 20° (surface sensitive). Photon energy of SR is 891 eV.

れより NH-Si₂ の構造を示しており、酸素と結合していない Si-N 結合の存在が考えられる。

上述の結果は超熱窒素分子ビーム、原子状酸素ビームを用いることにより室温でも極薄酸化膜を Si(001)上に形成できることを示す初めてのデータである。

まとめ

本研究の結果、原子ビームを用いることにより照射順序に応じた多層膜構造を形成できる可能性が示され、ナノテクノロジー用の極薄膜形成技術としての応用が期待される。

参考文献

- [1] M. Tagawa, T. Ema, H. Kinoshita, N. Ohmae, M. Umeno, T. K. Minton, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37 (1998) L1455.
- [2] M. Tagawa, K. Yokota, N. Ohmae, H. Kinoshita and M. Umeno, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.40 (2001) 6152.
- [3] M. Tagawa, C. Sogo, K. Yokota, S. Hachiue, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Jpn. J. Appl. Phys,

Vol.45 (2005) in press.

- [4] K. Yokota, N. Ohmae, M. Tagawa, High Performance Polymers, Vol.16, No.2 (2004) 221.