

## 超熱酸素原子線と窒素原子打ち込み併用による

### 酸窒化構造の形成と界面構造解析

# Formation and interfacial analysis of silicon oxynitride film using combination of hyperthermal O-atom exposure and N-atom implantation technology

田川雅人<sup>1</sup>、横田久美子<sup>1</sup>、西崎徳晃<sup>1</sup>、宮階 優<sup>1</sup>、吉越章隆<sup>2</sup>、寺岡有殿<sup>2</sup>  
Masahito Tagawa<sup>1</sup>, Kumiko Yokota<sup>1</sup>, Akinori Nishizaki<sup>1</sup>, Suguru Miyagai<sup>1</sup>,  
Akitaka Yoshigoe<sup>2</sup> and Yuden Teraoka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>神戸大学、<sup>2</sup>日本原子力研究開発機構

<sup>1</sup>Kobe University, <sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

レーザー detonation 法とイオンビーム法を用いて発生させた超熱窒素分子ビーム（運動エネルギー: 1 eV から 2 keV）を用いて形成したシリコン上の酸窒化膜を放射光励起光電子分光法で解析した。その結果、数 eV の運動エネルギーを付与した窒素分子を用いることで、室温でも酸窒化膜が形成できることが確認された。また、窒素分子ビームの運動エネルギーを制御することで、極薄酸化膜を介して酸化膜/バルク界面に窒化層を埋め込み形成できる可能性が示された。

The oxynitride film formed by a combination of laser detonation-induced hyperthermal oxygen atom beam and nitrogen molecule beam was analyzed by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SR-PES). Two fast nitrogen molecular beam sources were used in this study; laser-induced detonation source and low energy ion beam source coupled with charge exchange neutralization. It was shown that the oxygen atom and nitrogen molecule with kinetic energy of 5 eV react with Si(001):H and form chemical bonding of Si-N. A multilayered structure of the oxynitride film was successfully formed depending upon the exposure sequence and impinging energy of a nitrogen beam.

## 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、本手法により形成された膜厚 1.1nm の極薄 SiO<sub>2</sub> 薄膜はサブオキサイドをほとんど含まないほぼ完全な SiO<sub>2</sub> の組成を有することを明らかにしている [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。そこで、2005A 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。その結果、原子状酸素と窒素分子ビーム照射のシーケンスに応じた多層膜構造が形成できることが示された。それに引き続き 2005B では運動エネルギーによる打ち込み効果の差異を利用した三次元酸窒化構造の形成の可能性を探るため、極薄酸化膜を形成した Si(001) 表面に数 eV か

ら keV 程度の運動エネルギーを有する窒素分子の注入を行い、形成される三次元膜構造を放射光励起光電子分光法により分析した。

### 実験装置および試料

実験に供した Si(001) ウエハーは 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 (Figure 1) を用いて超熱原子状酸素ビームを照射した。本装置は CO<sub>2</sub> レーザー (波長 10.6 μm, 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/cm<sup>2</sup>/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 [1]。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、超熱窒素分子ビームについては 2 種類の装置を用いて異なる運動エネルギーを有するビームを発生させ実験に供した。2-8eV という極めて低エネルギーの窒素分子ビームは前述のレーザーデトネーション型原子ビーム発生装置により、また、keV 程度の高エネルギー窒素分子ビームは質量分離した窒素イオンビームを電荷交換反応で中性化することにより実現した (Figure 2) [4, 5]。これらの装置で発生させた窒素分子ビームを極薄室温酸化膜を形成後の Si(001) 表面に照射した。

放射光を用いた酸化膜質解析には SPring-8



Figure 1 Laser-induced hyperthermal atom beam source at Kobe University

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 840 eV 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、原子状酸素および窒素分子ビーム照射後の試料は、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

Figure 3 にレーザーデトネーション型原子ビーム発生装置により形成された並進エネルギー13 eV の超高強度超熱酸素原子ビームにより極薄室温酸化膜を形成した後、6.9 eV の

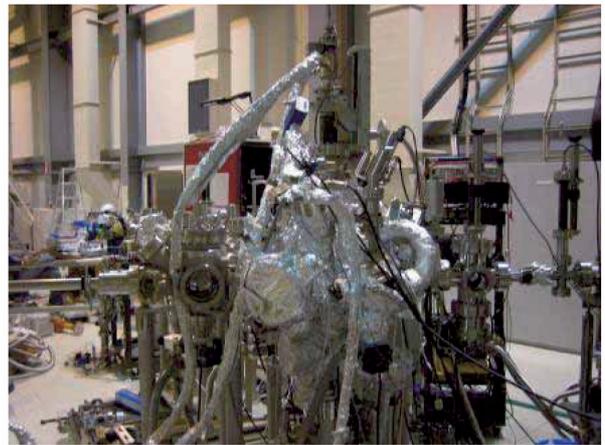


Figure 2 Low-energy molecular/atom/ion beam apparatus at BL23SU used in this study

超高強度超熱窒素分子ビームを 1760 shots 照射した試料を BL23SU の表面化学反応解析ステーション(SUREAC2000)において放射光励起光電子分光分析したスペクトルを示している。Figure 3(a),3(b)はそれぞれ 840 eV のエネルギーの放射光を用いて光電子の脱出角を 90° および 20° に設定して測定したスペクトルである。ピーク分離の結果より光電子の脱出角を 90° に設定した Figure 3(a)の方が 20° に設定した Figure 3(b)よりも 102.3eV の Si-N 結合のピークが相対的に大きくなっていることがわかる。この結果は Si-O 結合に較べて Si-N 結合が相対的に深い位置に多く分布していることを示すものである。Table 1 に同様の手順で 1.6–6.9 eV の窒素分子

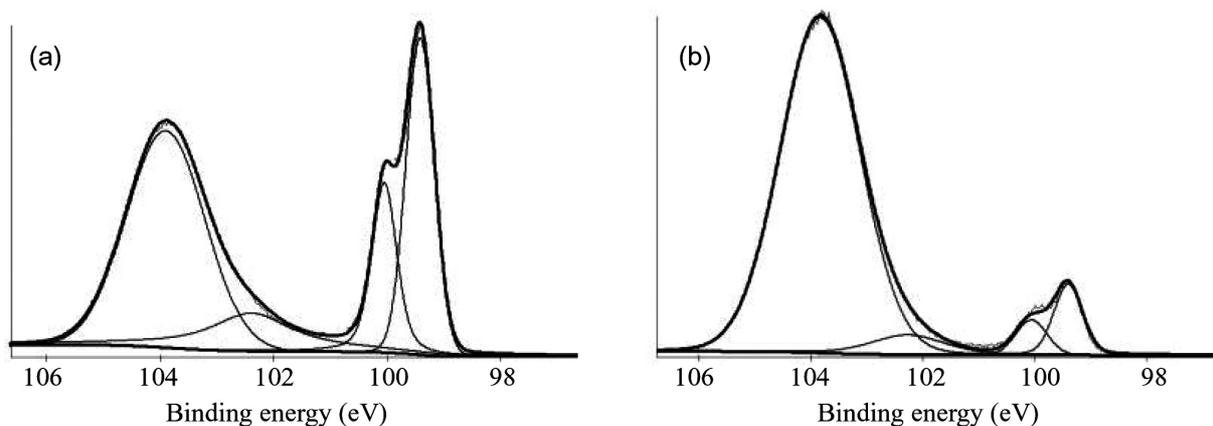


Figure 3 SR-PES Si 2p spectra of Si(001) exposed to nitrogen molecular beam. (a): Take-off angle of photoelectron 90°, (b): Take-off angle of photoelectron 20°

Table 1 Fraction of Si atoms forming Si-N bonding in oxynitride film formed by molecular nitrogen beams with translational energies between 1.6 to 6.9 eV.

| Translational energy of N <sub>2</sub> | Take-off angle |         |
|--|----------------|---------|
|  | 20 deg.        | 90 deg. |
| 1.6 eV                                 | 14.2%          | 14.7%   |
| 2.8 eV                                 | 11.1%          | 16.9%   |
| 4.4 eV                                 | 8.4%           | 17.9%   |
| 6.9 eV                                 | 5.8%           | 23.3%   |

ビームを照射した場合の Si2p スペクトルの解析結果を示している。840eV の放射光で励起した Si2p 光電子信号のうち、Si-O に対する Si-N の相対比率は窒素分子ビームの運動エネルギーが大きくなるにつれて光電子の脱出角が 90° の方が大きくなっていることがわかる。このことは、窒素分子ビームの並進エネルギーが大きい場合には、窒素分子ビームを酸化膜形成後に照射しても、窒化層は酸化膜/バルク界面近傍に形成されることを示唆している。

Figure 4 には極薄酸化膜形成後の Si(001) 表面に 6.9eV と 2keV の窒素分子ビームを照射した場合の Si2p スペクトルを示している。(a)は 2keV、(b)は 6.9eV の結果である。どちらも室温窒化で同様のスペクトルが得られているが、(a)では 98eV の Si 結晶のスピノ軌道分裂が不明確になっているのに対して、(b)ではスピノ軌道分裂が明確である。このことは 2keV の窒素分子の運動エネルギーではスパッタリング効果等により極薄酸化膜ならびに界面近傍の Si バルクの結晶構造が乱されていることを示唆している。すなわち、Si 結晶の構造を乱さずに窒素分子に付与された運動エネルギーの効果を発現させるには、数 eV

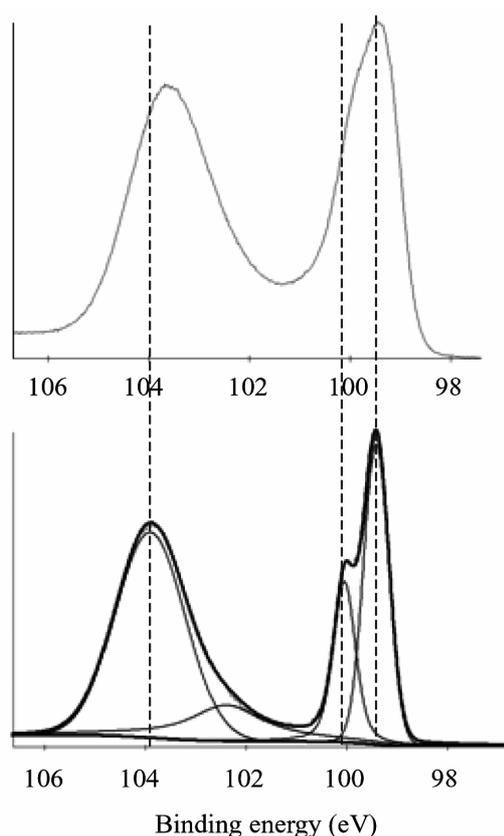


Figure 4 SR-PES spectra of Si(001) exposed to molecular nitrogen beams (a): translational energy 2 keV, (b): translational energy 6.9 eV

～10eV 程度の運動エネルギーを利用することが有効であると結論される。

## まとめ

シリコンナノプロセスへの超熱酸素原子および窒素分子ビーム併用による酸窒化構造の形成の可能性を探るため、極薄酸化膜を形成後の Si(001)に数 eV から keV 程度の並進エネルギーを有する窒素原子の注入を行い、酸窒化プロセスにおける原子線並進エネルギーの効果に関する実験を行った。その結果、窒素分子ビームの並進エネルギーを制御することにより Si(001)表面の酸窒化膜の構造をコントロールでき、6.9eV の窒素分子ビームを用いれば極薄酸化膜の下層にバルクの結晶構造を乱さずに窒化層を形成できる可能性が

示された。

### 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.44, No.12 (2005) 8300.
- [4] 鉢上隼介, 寺岡有殿, 真空, Vol.48, No.5 (2005) 343-345.
- [5] 鉢上隼介, 寺岡有殿, JAERI-Tech., 2004-066 (2004).