

NH* により形成した窒化膜の組成と化学結合形態のシリコン結晶面依存性

Crystal orientation dependence of composition and chemical structures of silicon nitride films formed by radical NH

樋口正顕^a、品川誠治^b、寺本章伸^a、須川成利^a、大見忠弘^a、池永英司^c、野平博司^b、服部健雄^{a,b}
M. Higuchi^a, S. Shinagawa^b, A. Teramoto^a, S. Sugawa^a, T. Ohmi^a, E. Ikenaga^c, H. Nohira^b, T. Hattori^{a,b}

^a 東北大学、^b 武蔵工業大学、^c 高輝度光科学研究センター

^aTohoku University, ^bMusashi Institute of Technology, ^cJASRI

マイクロ波励起高密度 Xe/NH₃ 混合ガスプラズマ中に生成される NH* を用いて Si(100)、Si(110)、Si(111) 面上にシリコン窒化膜を形成した。これらの膜のフォトン・エネルギー 1050 eV の軟 X 線励起 Si 2p 光電子スペクトルをエネルギー分解能 100 meV で測定した。その結果、組成遷移の急峻な Si₃N₄/Si 界面の形成を示唆するシリコンの中間窒化状態が検出された。注目されるのは、そのシリコンの中間窒化状態の面密度が、Si 基板中の Si 原子の面密度が増加して Si₃N₄ の面密度に近づくにつれて減少することである。これは、Si 基板中の Si 原子の面密度が Si₃N₄ の面密度に近づくにつれてシリコン窒化膜にかかる圧縮応力が小さくなるためと推測される。

The silicon nitride films were formed on Si(100), Si(110) and Si(111) surface by NH* produced in microwave excited high density Xe/NH₃ mixture plasma. Soft X-ray (1050 eV) excited Si 2p photoelectron spectra arising from the films were measured with energy resolution of 100 meV. The nearly one monolayer of intermediate nitridation states of Si (abbreviated in the following as subnitrides) were detected to imply the formation of abrupt compositional transition at Si₃N₄/Si interface. It should be noted that the areal density of subnitrides decrease in accordance as the areal density of Si substrate approaches to that of Si₃N₄ film. This might be attributed to the decrease in the compressive stress in the silicon nitride film as the areal density of Si substrate approaches to that of Si₃N₄ film.

背景と研究目的

2000 年末に膜厚 0.8 nm のシリコン酸化膜をゲート酸化膜として用いた MOS トランジスタの室温動作が、その後 2003 年末にはゲート長 6 nm の MOS トランジスタの室温動作が発表され、いまや半導体集積回路はナノテクノロジーに立脚して着々とその性能を高めつ

つある。シリコン酸窒化膜には、リーク電流の抑制効果、ホットキャリア耐性および p⁺ 電極からのボロン拡散に対する抑制効果のあることから、ゲート絶縁膜として用いられつつある。これらシリコン酸化膜やシリコン酸窒化膜に代わる次世代のゲート絶縁膜として、遷移金属酸化膜や希土類金属酸化膜などの高

誘電率膜のゲート絶縁膜としての研究が精力的に行われている。これらの熱的安定性も徐々に向上し、2007年に製造プロセスに導入し始める方向で検討が進められている。一方、シリコン酸化膜を用いた MOS トランジスタの研究も進展し、2012年までは現状の技術の延長上で微細化が進展するという予測もある。また、遷移金属酸化膜や希土類金属酸化膜が使われる前に、 Si_3N_4 膜がしばらく用いられるという予測もある。すなわち、ラジカル窒化によって形成したシリコン窒化膜は、シリコン酸化膜に比べて高い誘電率 (7.5) と低い界面準位密度を有しており [1-2]、有望なゲート絶縁膜の一つである。また、トランジスタの高性能化のために、 $\text{Si}(100)$ 以外の面方位を使用することが検討されており [3-6]、その目的のために Si 表面を直接窒化することによって形成したシリコン窒化膜がゲート絶縁膜として使用する可能性がある。

実験

実験に用いたシリコン窒化膜は、 $\text{Si}(100)$ 、 $\text{Si}(110)$ 、 $\text{Si}(111)$ 上に以下の工程により形成した。まず、Si 表面の平坦化を行った後に、 1100°C における wet 酸化により膜厚 $1\mu\text{m}$ の酸化膜を形成した。その後、Si 表面を荒らさない HCl/HF 混合液 [7] によりシリコン酸化膜を除去した。さらに、Si 表面ラフネスの増加を抑制できる室温での 5 工程洗浄 [8] により、シリコン清浄表面を洗浄し、Si 表面のラフネス (Ra) を 0.08 nm 以下に抑えた [7]。洗浄後直ちに、マイクロ波励起高密度プラズマ装置 [9] を用いて、 20 Pa の圧力の Xe/NH_3 混合ガスプラズマ [10] 中で生成される NH^* を用いて、 $\text{Si}(100)$ 、 $\text{Si}(110)$ 、 $\text{Si}(111)$ 面を直接窒化するこ

とによりシリコン窒化膜を形成した。ここに、マイクロ波の周波数、電力、成膜温度は、それぞれ 2.45 GHz 、 $5\text{ W}/\text{cm}^2$ 、 600°C であった。これにより、耐熱性を有するシリコン窒化膜の形成が可能となった [11]。シリコン窒化膜の Si 2p 光電子スペクトルは、 1050 eV のフォトンを用いて、エネルギー分解能 100 meV で測定した。

結果および考察

図 1 に、 $\text{Si}(100)$ 、 $\text{Si}(110)$ 、 $\text{Si}(111)$ 面上に形成したシリコン窒化膜の Si $2p_{3/2}$ スペクトルを示す。ここに、Si $2p_{3/2}$ スペクトルは、Si 2p 光電子スペクトルから Tougaard の方法を用いて背景信号を除去した後 [12]、Si $2p_{3/2}$ スペクトルを分離抽出した。このスペクトル分離において、スピン軌道相互作用による Si 2p 内殻準位のエネルギー分裂量を 0.608 eV 、Si $2p_{1/2}$ スペクトル強度を Si $2p_{3/2}$ スペクトル強度の $1/2$ と仮定した [13]。ここに、Si の中間窒化形態（以下、サブナイトライドと呼ぶ）として、Si 原子に 1 つの N 原子と 3 つの Si 原子が結合した $\text{Si}^+(\text{N})$ と Si 原子に 2 つの N 原子と 2 つの Si 原子が結合した $\text{Si}^{2+}(\text{N})$ 、Si 原子に 3 つの N 原子と 1 つの Si 原子が結合した $\text{Si}^{3+}(\text{N})$ の 3 つを考える。

図 1(b1) (b3) におけるスペクトル強度は、図 1(a1) (a3) のそれを各々 10 倍に拡大したものである。図 1(b1) (b3) において、バルク Si と Si_3N_4 からのスペクトル、これら二つのスペクトルの間に $\text{Si}^+(\text{N})$ 、 $\text{Si}^{2+}(\text{N})$ 、 $\text{Si}^{3+}(\text{N})$ からのスペクトル、さらに Si_3N_4 からのスペクトルよりも高結合エネルギー側に SiO_x 起因するスペクトルが確認できる。

サブナイトライドの面密度および Si_3N_4 膜

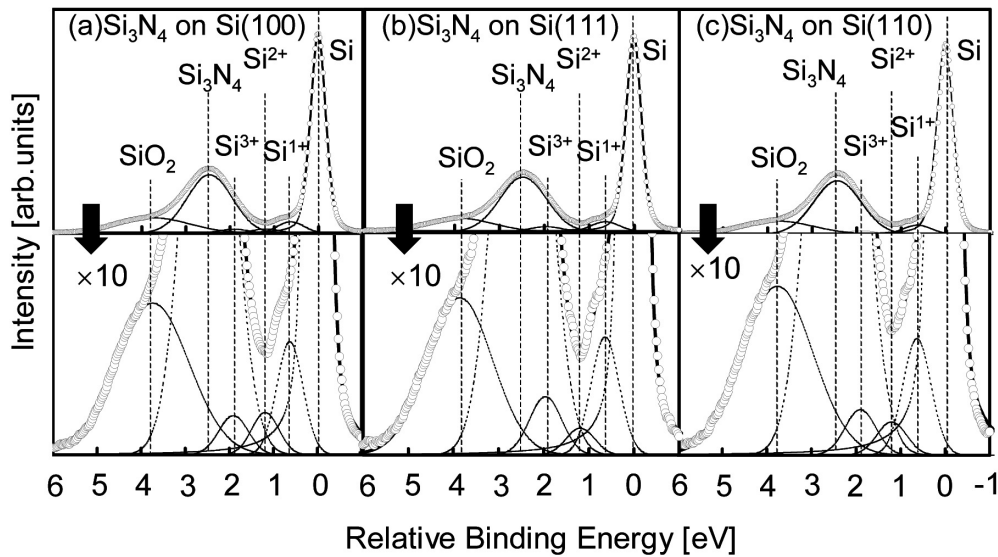


図1 Si(100),Si(111),Si(110) 面上に形成した SiO₂/Si₃N₄/Si 構造の Si 2p_{3/2} 光電子スペクトル

中の電子の脱出深さは、NI/NN の光電子の脱出角度依存性から求めた [14]。ここに、NI はサブナイトライドからの Si 2p_{3/2} スペクトル強度、NN は Si₃N₄ からの Si 2p_{3/2} スペクトル強度である。なお、計算に用いたサブナイトライド中におけるシリコン原子の濃度 n_t と電子の脱出深さ Λ_t を、各々 $n_t = (n_s + n_N)/2$ 、 $\Lambda_t = (\Lambda_s + \Lambda_N)/2$ と仮定し、シリコン基板のシリコン原子の濃度 $n_s = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、Si₃N₄ 膜中のシリコン原子の濃度 $n_N = 3.99 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、シリコン基板中の電子の脱出深さ $\Lambda_s = 1.59 \text{ nm}$ [14] とした。以上の計算により、Si(100) 上に形成した Si₃N₄ 膜中の電子の脱出深さとして 2.41 nm の値を得た。Si(110)、Si(111) 面上

に形成された Si₃N₄ 膜中の電子の脱出深さも Si(100) 上に形成した Si₃N₄ 膜の場合と同じと仮定すると、Si(100)、Si(110)、Si(111) 面上に形成された Si₃N₄ 膜の膜厚 d_N として、各々 0.75nm、0.72nm、0.71nm の値が得られた。

サブナイトライドの面密度 D は次式で求められる。

$$\frac{NI}{NN} = \frac{D}{n_N \Lambda_N \sin \theta \left\{ \exp \left(\frac{d_N}{\Lambda_N \sin \theta} \right) - 1 \right\}}$$

ここに、 θ は光電子の脱出角である。表 1 に、Si 2p_{3/2} の光電子スペクトル解析から求めた各面方位上に形成されるサブナイトライドの成分 Si¹⁺(N)、Si²⁺(N)、Si³⁺(N) の化学シフト

表1 Si(100)、Si(111)、Si(110) 面上に形成した Si₃N₄/Si の Si 2p_{3/2} 光電子スペクトルの解析から得られたサブナイトライド成分 Si¹⁺(N) の化学シフト、半値幅 (FWHM)、面密度

	Chemical shift(eV)/FWHM(eV)			intermediate nitridation states density($\times 10^{14}$ atoms/cm ²)			
	Si ¹⁺ (N)	Si ²⁺ (N)	Si ³⁺ (N)	Si ¹⁺ (N)	Si ²⁺ (N)	Si ³⁺ (N)	Total
Si(100)	0.62	1.18	1.90	2.86	1.10	1.10	5.06
	0.70	0.72	0.78				
Si(111)	0.63	1.18	1.95	2.69	1.04	1.04	4.77
	0.73	0.74	0.84				
Si(110)	0.62	1.19	1.89	2.69	0.73	1.02	4.45
	0.74	0.78	0.81				

ト、半値幅 (FWHM)、面密度を示す。この表によれば、各面方位上に形成されるサブナイトライド量は 1 ML 以下である。したがって、各面方位上に急峻な $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 界面組成遷移層が形成され、サブナイトライド量は Si(110)、Si(111)、Si(100) の順に多いことがわかる。Si 原子の面密度は、Si(100) 面上で $6.8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 、Si(110) 面上で $9.6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 、i(111) 面上で $7.85 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ であるので、サブナイトライド量と逆の相関がある。

Si_3N_4 中の Si 原子濃度は $3.99 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ であるので、 Si_3N_4 中の Si 原子の面密度は $1.17 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ となる。この値はいずれの面方位の Si 原子の面密度よりも大きい。したがって、 Si_3N_4 膜側には引っ張り応力、Si 側には圧縮応力が発生し、シリコン基板面における Si 原子の面密度が増加するにつれて $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 界面に生ずる応力は減少すると考えられる。その結果、サブオキサイド量が Si 原子の面密度の増大とともに減少すると考えられる。

以上まとめると、Si(100)、Si(110)、Si(111) 面上に直接窒化によりシリコン窒化膜を作成した。それらの Si 2p 光電子スペクトルから求めた各面方位上のサブナイトライド量は 1 ML 以下であり、いずれの面方位においても急峻な Si/Si₃N₄ 界面組成遷移が生じていることがわかった。また、Si 基板面の Si 原子の面密度が多くなるにつれて、サブナイトライド量が減少することがわかった。これは、Si(110) や Si(111) 面においても、Si(100) 面と同等以上の良好な $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 界面特性を有する可能性を示唆している。

今後の課題

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 界面における価電子帯上端の不連

続性が面方位に依存するか否かを解明したい。

参考文献

- [1] K. Sekine, et al., IEEE Trans. on ELECTRON DEVICES **47** (2000) 1370.
- [2] H. Shimada et al., Kyoto, June, 2001, VLSI Symp. Tech., p. 67.
- [3] S. Sugawa et al., Washington DC, December, 2001, IEDM Technical Digest p. 37.
- [4] T. Sato, Y. Takeishi, and H. Hara, Japan. J. Appl. Phys. **8** (1969) 588.
- [5] A. Teramoto et al., Washington DC, December, 2003, IEDM Technical Digest p. 801.
- [6] T. Hamada, et al., SSDM, Sendai, August, 2000, Extended Abstract p.184.
- [7] H. Akahori et al., SSDM, Tokyo, September, 2003, Extend Abstracts p. 458
- [8] K. Tanaka, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 2106.
- [9] M. Hirayama et al., 43rd National Symp. on American Vac. Soc., Philadelphia, Pennsylvania, October 1996, Ext. Abstr. p. 134.
- [10] M. Komura et al., SSDM, Tokyo, September, 2003, Extend Abstracts, p.452.
- [11] M. Higuchi et al., 208th Meeting, Electrochem. Soc., Los Angeles, October 16-21, No. 748 (2005).
- [12] K. Ohishi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L675.
- [13] F. J. Himpsel et al., Phys. Rev. B **38** (1988) 6084.
- [14] H. Nohira et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 081911 (2005)