ラジカル窒化により形成した Si₃N₄/Si 界面における価電子帯オフセット Valence Band Offset at Si₃N₄/Si Interface Formed by Radical Nitridation

樋口正顕。、諏訪智之^b、寺本章伸^b、須川成利^a、大見忠弘^b、 池永英司^c、松田 徹^d、野平博司^d、服部健雄^b

Masaaki Higuchi^a, Tomoyuki Suwa^b, A. Teramoto^b, Sigetoshi Sugawa^a, Tadahiro Ohmi^b, Eiji Ikenaga^c, Toru Matsuda^d, Hiroshi Nohira^d, <u>T. Hattori^b</u>

^a東北大学工学研究科、^b東北大学未来情報産業共同研究センター、

。高輝度光科学研究センター、。武蔵工業大学工学部

^aGraduate School of Engineering, Tohoku University

^bNew Industry Creation Hachery Center, Tohoku University, ^cJASRI/SPring-8

^dDepartment of Electrical and Electronic Engineering, Musashi Institute of Technology

ラジカル窒化により形成された Si₃N₄/Si 界面における電子帯構造を明らかにするために、 界面における Si の表面原子密度が異なる Si(100)、Si(111)、Si(110)の基板上にラジカル窒化に より形成したシリコン窒化膜からの Si 2p、N 1s、O 1s の内殻準位と価電子帯からの角度分解 光電子スペクトルをエネルギー分解能 100 meV と同じ検出深さで測定した。この解析より、 シリコン基板の面方位が界面における価電子帯上端の不連続量には影響を及ぼさないことが 明らかとなった。これは、ラジカル窒化により形成された Si₃N₄/Si 界面における界面ダイポー ルの向きがランダムとなるためと考えられる。

To clarify the electronic band structure at Si_3N_4/Si interface formed by radical nitridation, soft-X-ray-excited angle-resolved photoemission from Si 2p, N 1*s*, and O 1*s* core levels, and valence band were measured for nitride films formed on Si(100), Si(111) and Si(110) by the radical nitridation with energy resolution of 100 meV and the same probing depth. It was found from the analyses of the experimental data that the crystal orientation of Si substrate does not affect the discontituity at the valence band maximum at the interface. This implies that the interface dipole at the Si₃N₄/Si interface formed by the radical nitridation is randomly oriented.

背景と研究目的

今後開発される超大規模集積回路(ULSI) には、リーク電流の極めて低い高誘電率ゲー ト絶縁膜が必要となる[1]。ラジカル窒化に より形成された窒化膜は、その高い比誘電 率(7.5)と低い界面準位密度の観点から高誘

電率ゲート絶縁膜として大変魅力的である [2]。しかし、リーク電流の大きさを規定す る Si₃N₄/Si 界面における電子帯構造は、未だ に明らかになっていない。そこで、本研究で は、Si₃N₄/Si 界面における価電子帯上端の不 連続量(以下、価電子帯オフセットと略称) を明らかにすることを目的とする。

実験

測 定 対 象 の Si₃N₄ 膜 は 極 め て 薄 い の で、 Si₃N₄/Si 界面構造の原子スケールの評価は必 須である。すなわち、窒化膜の膜厚は1nm 以上であるので、約2nmの脱出深さとSi₃N₄ 膜を介して Si₃N₄/Si 界面からの光電子放出 を検出するための高輝度放射光が必要であ り、また100 meV の高いエネルギー分解能が Si₃N₄/Si 界面に局在するシリコンの中間窒化 状態(以下、サブナイトライドと略称)を分 離検出するために必要である。さらに、サブ ナイトライドと価電子帯を同じ検出深さで検 出するために、また組成の深さ方向変化につ いての解析を単純化するために、電子の脱出 深さを規定する Si 2p, N 1s, O 1s 内殻準位およ び価電子帯から放出される光電子の運動エネ ルギーが等しくなるようにフォトン・エネル ギーを選択した。

測定対象の窒化膜は、いずれもn形のSi (100)、Si(111)、Si(110) 基板上に形成した。 原子スケールで平坦な基板を、次のプロセ スにより準備する。先ず、これらの基板を 1100°Cにおいてウエット酸化して膜厚1µm の酸化膜を形成する。この酸化膜をHCl/HF 混合溶液[3]でエッチングした後に、基板を 室温で5段階洗浄[4]した。洗浄後の原子間 力顕微鏡で測定した表面粗さ(Ra)は、0.08 nmであった。これら洗浄した基板のラジカ ル窒化をマイクロ波励起した圧力20 Paの Xe/NH₃プラズマ中600°Cで行った[5]。この ようにして形成した窒化膜を、光電子スペク トルを測定するまで窒素ガス中で保存した。 マイクロ波の周波数と電力は、それぞれ2.45 GHz と 5 W/cm² であった。

実験結果および考察

Fig.1に、Si (100) 上に形成した窒化膜の スペクトル強度比 I(O 1s)/I(N 1s) を光電子の 脱出角(以下、TOAと略記)の関数として 示す。ここに、I(O 1s)とI(N 1s)は、ともに TOA 52°において、それぞれフォトン・エ ネルギー(以下、PEと略記) 1349 eV で測定 した O 1s スペクトルの強度および PE1481 eV で測定したN1sのスペクトルの強度を示す。 ここに、N1sスペクトルの主成分の結合エネ ルギー(以下、BEと略記)が 397.3 eV であ ることは、検出された窒素原子の大部分が Si₃N₄を形成していること示す。また、O 1s スペクトル(単一ピーク)のBE 532.2 eV は、 全ての O 原子が Si-O-Si 結合を形成している ことを示す。Fig.1に示す実験結果は、膜厚 1.05-nmの Si₃N₄ 膜が膜厚 0.55-nmの SiO₂ 膜で 被覆されているとして計算した図中の実線に より説明できる。この実線の計算の際に用い たその他のパラメータについては、後ほど述 べる。さらに、N 1s スペクトルは、397.3 eV という低い BE を有する大きなピークと 398.3 eV という高い BE を有する小さいピークとに 分離できる。ここに、大きいおよび小さいピー



Fig. 1 Intensity ratios I(O 1*s*)/I(N 1*s*) and I(N 1*s*, HBE)/I(N 1*s*, LBE) as function of TOA. Here, I(O 1*s*) and I(N 1*s*) denote the intensities of N 1*s* and O 1*s* spectrum, respectively, and I(N 1*s*, HBE) and I(N 1*s*, LBE) denotes intensity of high BE part and low BE part of N 1*s* spectrum, respectively.

クの強度を、それぞれ I(N 1s, LBE) および I(N 1s, HBE) と書くことにする。N 1s 内殻準位の BE の理論的研究 [6] によれば、小さいピーク は最近接に 3 個の Si 原子と第二近接に 3 個 の窒素原子と 6 個の酸素原子を有する窒素原 子と同定され、次のような理由から、以下で は界面窒素原子と呼ぶ。もし、面密度 4.4 × 10¹⁸ m⁻² の窒素原子が Si₃N₄/Si 界面に局在する とすれば、強度比 I(N 1s, HBE)/I(N 1s, LBE) の TOA 依存性の計算値として図 1(c) の破線が 得られる。したがって、SiO₂ 層と Si₃N₄ 層は 界面窒素原子で接続されていることになる。

Fig. 2 に、PE1050 eV で 測 定 し た Si(100), Si(111), Si(110) 上に形成した窒化膜について のスペクトル強度比 I(I)/I(N) と I(O)/I(N) を TOA の関数として示す。ここに、I(I)、I(N)、 I(O) は、それぞれ Si¹⁺(N)、Si²⁺(N)、Si³⁺(N)、<u>Si-</u>Si₂NH からなる全サブナイトライド、Si₃N₄、 SiO₂ からの Si $2p_{3/2}$ スペクトル強度を示す。こ こに、Si¹⁺(N) は 1 個の N 原子と 3 個の Si 原 子と結合した Si 原子、Si²⁺(N) は 2 個の N 原子 と 2 個の Si 原子と結合した Si 原子、Si³⁺(N) は 3 個の N 原子と 1 個の Si 原子と結合した Si 原子、<u>Si</u>-Si₂NH は Si₃N₄/Si 界面に局在する ことが理論的に示された 2 個の Si 原子と1



Fig. 2 (a) Spectral intensity ratios I(O)/I(N) and I(I)/I(N) as a function of TOA measured at a PE of 1050 eV for the nitride film formed on Si(100), (b) those on Si(111), and (c) those on Si(110).

個のN原子と1個のH原子と結合したSi原 子 [7] である。Fig. 2 中の実線と破線は、SiO₂/ Si₃N₄/サブナイトライド/Si構造に対して、 以下のパラメータを用いて計算した。ここ に、Fig.1とFig.2中の実験データは、SiO2と Si₃N₄が非晶質状態にあることおよびラジカ ル窒化により形成したサブナイトライドがラ ンダムに配向しているために光電子回折 [8] の影響を受けない。Si(100)、Si(111)、Si(110) 上に形成されたサブナイトライドの総量の 大きさとして、 6.08×10^{18} 、 5.80×10^{18} 、5.59× 1018 m⁻²の値を用いた。Si₃N₄層とSiO₂層 中の電子の脱出深さの大きさとして、それぞ れ 2.41 nm、2.86 nm の値を用いた。SiO2 中の Si 原子濃度 20 および Si₄N₄の密度 5 として、 それぞれ 2.28 × 1028 m⁻³、 3.19 × × 103 Kgm⁻³ の値を用いた。Si₃N₄層とSi基板中のSi 2p内 殻準位の光イオン化断面積が等しいと仮定 した。Si(100)、Si(111)、Si(110) に形成された 全サブナイトライドの面密度が、それぞれ Si(100) 上の Si の原子の面密度 6.8 × 1018 m⁻²、



Fig. 3 VB spectra arising from nitride films formed on Si(100), Si(111), and Si(110) measured at TOAs of 15 ° and 80 ° and a PE of 950 eV. VB spectra arising from Si₃N₄ magnified tenfold and those measured at a TOA of 80° magnified twentyfold are also shown to clearly indicate the VBM of SiO₂ and that of Si₃N₄, respectively.

Si(111) 上の7.85 × 1018 m⁻²、Si(110) 上の9.6 × 1018 m⁻²より小さいので、Si₃N₄/Si 界面にお ける組成遷移が急峻であると推測される。

Fig. 3 に、TOA15°と 80°、PE950 eV で 測 定 した Si(100)、Si(111)、Si(110) 上に形成した 窒化膜の価電子帯 (VB) スペクトルを示す。 TOA80°で測定した Si 基板からの VB スペク トル(以下、VBSと略記)の強度は TOA15°で 測定したそれより大きいので、Si 基板からの VBS は TOA80°で 測定した VBS から TOA15° で測定したそれを差し引くことにより得られ る。こうして得られた Si 基板からの VBS を TOA15°で測定した VBS から差し引くことに より、Si₃N₄のVBSが得られる。その結果、 Si₃N₄/Si(100)、Si₃N₄/Si(111)、Si₃N₄/Si(110) 界 面 における価電子帯オフセット(ΔE_v)は、それ ぞれ 1.63 ± 0.05、1.63 ± 0.05、1.62 ± 0.06 eV と求まる。したがって、界面ダイポールに影 響される ΔE_v[9] は、シリコン基板の面方位に 依存しないと言える。これは、界面に局在す る全サブナイトライドの面密度が面方位に依 存するにもかかわらず、ラジカル窒化により 形成される界面ダイポールがランダムな配向 し、三つの面方位全てにおいて無限小となっ ていることを示唆している。ここに、Si₃N₄ の VBS と TOA80° で測定した VBS を、それぞ れ 10 倍および 20 倍に拡大して VBM を明瞭 に読み取れるようにした。

以上まとめると、Si(100)、Si(111)、Si(110) 上に形成された窒化膜のSi2p,N1s,O1s内殻 準位および価電子帯からの角度分解光電子放 出を高いエネルギー分解能と同じ検出深さ で測定した。その結果、Si基板の面方位は、 Si₃N₄/Si界面におけるサブナイトライド量に 影響を及ぼすものの、界面における価電子帯 オフセットには影響を及ぼさないことが明ら かとなった。

著者らは、プラズマプロセス装置の開発に 対する NEDO の支援に深謝する。

参考文献

- [1] G. D. Wilk et al., J. Appl. Phys. 89, 5243 (2001).
- [2] H. Shimada et al., 2001 Symp. VLSI Tech., p. 67(2001) and references therein.
- [3] Y. Morita and H. Tokumoto, Appl. Surf. Sci. 100, 440 (1996).
- [4] T. Ohmi, J. Electrochem. Soc. 143, 2957 (1996).
- [5] M. Hirayama et al., AVS 43rd National Symp., Philadelphia, p. 134 (1996).
- [6] H. Nohira et al., Electrochem. Soc. Conf. Proc. Vol. 2005-01, p. 19 (2005).
- [7] G.-M. Rignanese and A. Pasquarello, Phys. Rev. B63, 075307 (2001).
- [8] K. Takahashi et al., Appl. Phys. Lett. 83, 3422 (2003).
- [9] K. Hirose et al., Phys. Rev. B 64, 155325 (2001).

英字学術誌掲載論文11編(含下記の論文3編)

- [1] M. Shioji, et al., Appl. Phys. Lett. 84, 3756 (2004).
- [2] H. Nohira et al., Appl. Phys. Lett. 86, 081911 (2005).
- [3] K. Hirose et al., Appl. Phys. Lett. 89, 154103 (2006).