

高い電荷保持特性を有する H-less SiN 膜の深さ方向組成分析 Chemical analysis of H-less SiN film with high-performance retention of electric charge

小椋 厚志¹、小瀬村 大亮¹、吉田 哲也¹、武井 宗久¹、永田 晃基¹、赤松 弘彬¹、
服部 真季¹、西田 辰夫²、鴻野 真之²、中西 敏雄²、塩澤 俊彦²、片山 大介²、
佐藤 吉宏²、廣田 良浩²、町田 雅武³、孫 珍永³、小金澤 智之³、廣沢 一郎³
A. Ogura¹, D. Kosemura¹, T. Yoshida¹, M. Takei¹, K. Nagata¹, H. Akamatsu¹, M. Hattori¹, T. Nishita²,
M. Kohno², T. Shiozawa², D. Katayama², Y. Sato², Y. Hirota², M. Machida³, J. Son³, T. Koganezawa³,
and I. Hirosawa³

¹ 明治大学、² 東京エレクトロン AT(株)、³ (財)高輝度光科学研究センター
¹Meiji Univ., ²TOKYO ELECTRON AT Ltd., ³JASRI/SPring-8

硬 X 線光電子分光測定および X 線反射率測定を用いて、SiO₂ 膜および SiN 膜の物理・化学的特性評価を行った。CVD 堆積された SiO₂ 膜をプラズマ酸化プロセスにより改質することによって、高温プロセスで作成される SiO₂ 膜(熱 SiO₂ 膜)と同等の O1s 光電子スペクトルの半値幅を得た。さらに、改質により高密度化が行われ、熱 SiO₂ 膜の密度に近づくことを確認した。SiN 膜に関しては、従来の SiN 膜に比べて膜内含有水素が一桁程度少ない H-less SiN 膜において、O 原子の混入が確認された。同時に、Si1s 光電子スペクトルに見られる中間状態量(Si₃N₄, SiO₂, Si 以外の状態量)の増加が確認された。これらの結果が、電荷捕獲サイトの増加に寄与したものと考えられる。

Physical and chemical properties of SiO₂ and SiN films were evaluated by hard-X-ray-excited photoelectron spectroscopy and X-ray reflectivity. The FWHM of the O1s photoelectron spectrum for the deposited- SiO₂ film after microwave plasma (SPA) treatment was improved to be comparable to that for the thermal SiO₂ film. Moreover, it was apparent that the deposited- SiO₂ film was densified by the plasma treatment, whose density was close to the density of the thermal SiO₂ film. On the other hand, it was confirmed that oxygen existed in the H-less SiN film that had a less amount of hydrogen than in conventional SiN films, and also confirmed that the intermediate states was found in the Si1s photoelectron spectrum. We assume that these results may contribute to an increase of the charge trap site in MONOS-type memories.

キーワード： SiO₂、SiN、MONOS、硬 X 線光電子分光法、X 線反射率測定

各種半導体デバイスに用いられている薄膜、具体的には、CVD 堆積された SiO₂ 膜をプラズマ酸化プロセスにより改質したもの、およびプラズマ雰囲気下で堆積された SiN 膜、をそれぞれ準備した。改質 SiO₂ 膜は堆積膜であるにもかかわらず、電界効果トランジスタのゲート絶縁膜に用いられるような高温プロセスで作成される酸化膜と同等の特性を有している。半導体メモリデバイス用の電荷保持膜として期待される SiN 膜

(H-less SiN 膜)に関しては、膜内含有水素が従来のものに比べ一桁程度少ないという特徴があり、高い電荷保持特性を有している。

本課題では、それぞれ高い電気特性が確認されている上記薄膜について、その物理・化学的特性との相関を得て、成膜条件検討の指針を得ることを目的としている。本実験では、硬 X 線光電子分光測定(HAX-PES)および X 線反射率測定を行った。これらの測定結果は互いに相補的であ

り、非常に有益な組み合わせとなり得る。

約 8 keV の硬 X 線を選択することによって、表面鈍感とした。その結果、膜厚約 6 nm の SiO₂ 膜の SiO₂/Si 界面を含めた膜全体の情報を得ることができる。図 1 に O1s 光電子スペクトル (take-off angle 15°) を示す。改質 SiO₂ 膜の光電子スペクトルの半値幅 (0.71 eV) は、未改質 SiO₂ 膜のもの (0.79 eV) に比べて、小さな値を示した。この値は、高温プロセスにより作成された SiO₂ 膜 (熱 SiO₂ 膜) に近い値 (0.68 eV) である。図 2 には、0° から 10° までの X 線反射率を測定して得たプロファイルをフィッティングして得た各種 SiO₂ 膜の密度を示したものである。HAX-PES の結果と同様に、改質後、熱 SiO₂ 膜の値 (密度) に近づく挙動を示した。一方、改質プロセスにより、膜中の水素や窒素の減少が組成分析から確認されている。このような結果が、HAX-PES や X 線反射率測定で得たような、改質 SiO₂ 膜において、結合長や結合角の揺らぎが抑制され、高密度化したことに寄与していると考えている。

SiN 膜については、X 線反射率測定により得た密度では差異が確認できないような試料でも、N1s 電子の結合エネルギーに差が生じた。従来の SiN 膜に比べ、H-less SiN 膜からの N1s 電子の結合エネルギーは高エネルギー側にシフトした。これは、膜内に混入した O 原子が N 原子周辺に存在していることを示唆するものと考えている [1]。さらに、H-less SiN 膜における Si1s 光電子スペクトルからも明らかのように、従来 SiN 膜のものに比べて、中間状態量 (Si₃N₄、SiO₂、Si 以外の状態量) の増加が確認された (図

3)。これは、H-less SiN 膜の膜中で N→O 置換が促進され、電荷捕獲サイト増加に寄与したものと理解している [2,3]。

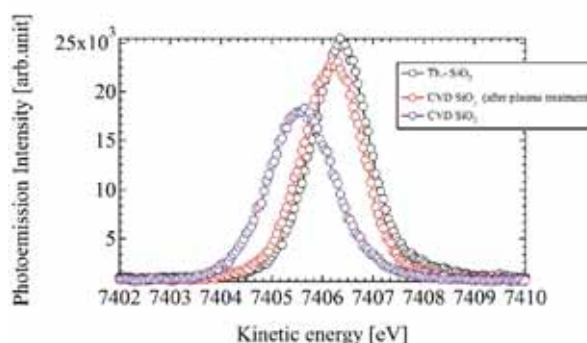


図 1 各種 SiO₂ 膜の O1s 光電子スペクトル

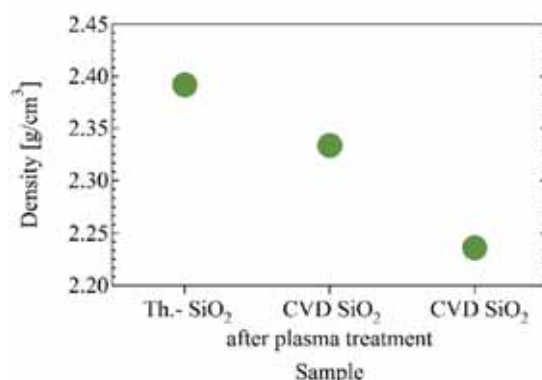


図 2 各種 SiO₂ 膜の密度

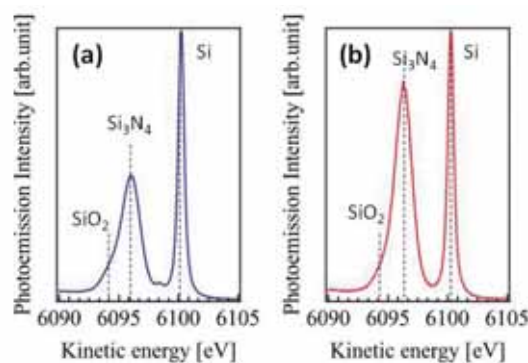


図 3 Si1s 光電子スペクトル (a) H-less SiN、(b) conventional SiN

- [1] M. Higuchi *et al*, Appl. Phys. Lett. **90**, 123114 (2007)
- [2] 三浦 真嗣 他、電子情報通信学会技術研究報告、Vol. 107, pp.17-22 (2007)
- [3] 白石 賢二 他、電子情報通信学会技術研究報告、Vol. 107, pp.1-6 (2007)