

ドーピング SiN 膜の膜密度と Si 基板界面の結晶構造の評価 Evaluations for the Density of Doped SiN Films and the Structure of Si Substrate Interfaces

徳武 寛紀^a, 村上 達海^a, 今井 亮佑^a, 武内 一真^a,
山本 章太郎^a, 池野 成裕^{a,b}, 小椋 厚志^a
Hiroki Tokutake^a, Tatsumi Murakami^a, Ryosuke Imai^a, Kazuma Takeuchi^a,
Shotaro Yamamoto^a, Norihiro Ikeno^{a,b}, Atsushi Ogura^a

^a 明治大学, ^b 学振研究員

^aMeiji University, ^bJSAP Research Fellow

ドーピングを施した SiN 膜の膜構造のメカニズムおよび応力導入特性を明らかにするため、GIXD および X 線反射率法(XRR)を行った。XRR の結果より、スパイク熱処理を施すことで、熱処理前よりも SiN 膜、および SiBN 膜の膜密度が減少し、SiCN 膜では膜密度が増加する結果となった。また、GIXD では試料の界面状態が悪く、界面歪について直接的には評価することはできなかったが、1000°C のスパイクアニール処理した SiN について圧縮歪が印加していることが示唆された。

キーワード： SiN、SiCN、SiBN、XRR、in-plane XRD

背景と研究目的：

LSI の高性能化は Moore の法則に裏付けられたスケーリング則に従い達成されてきた。しかしながら近年では、ゲート絶縁膜の薄型化に伴い、リーク電流が増加するなどの弊害が確認されている。そこで注目されているのが、歪 Si 技術である。歪 Si 技術とは、Si 結晶に歪を加えることでバンド構造を変調し、キャリア移動度の増幅を得る技術の事である。また、微細化の進む次世代デバイスにおいて、高精度な膜厚制御性、後工程での熱処理に備えた優れた熱耐性が求められている。そこで、我々はそれらを満たす歪印加材料として原子層堆積法(Atomic Layer Deposition : ALD)で製膜した SiN 膜を提案する。ALD は低温による堆積プロセス、正確な膜厚制御性、高い膜厚均一性などの優れた特徴を有しており、次世代デバイスにおいて非常に有用だと考えられる。しかし、ALD では熱・プラズマによる化学気相成長(Cheical Vapor Deposition : CVD)と比較して高応力導入が達成されていない[1]。そこで本研究では、ALD 成膜による SiN 膜にボロン(B)やカーボン(C)などの不純物をドーピングすることで、膜応力の増大を試みる。更に、ドーピングを施した SiN 膜の応力導入特性は明らかにされていないため、GIXD、XRR により応力および膜特性評価を行い、高応力導入メカニズムの解明を目的にする。

実験：

測定試料は、T-ALD(Thermal Atomic Layer Deposition)法により基板温度 630°C で作製した SiN 膜を用いた。Si(001)基板上に膜厚 50 nm で作製している。更に、ALD による SiN 成膜サイクル中において、エチレン(C₂H₄)を流すことで膜中に炭素を添加させた SiCN 膜、トリクロロボロン(BCl₃)を流すことで膜中にホウ素を添加させた SiBN 膜も同様の膜厚で作製した。以上の 3 種の試料を合計 3 セット用意した。1 セットは熱処理を行わず As-depo 状態で用いた。もう 1 セットは 800°C で 360 秒間熱処理を行い、最後の 1 セットはスパイクアニール処理と呼ばれる保持時間約 0 秒で行う熱処理を 1000°C で 6 回行ったものを用意した。サイズは 20 mm×50 mm である。

実験は BL46XU のビームラインを使用し、XRR および GIXD の測定を行った。両測定において、スリット幅は 0.2 mm、X 線エネルギーは 10 keV であり、装置は多軸回折装置を用い、検出器にはシンチレーションカウンタを使用した。XRR では、測定散乱角 2θ の範囲を 0~8° として実施した。また GIXD では、全試料のうち、本実験前に測定した UV ラマン分光測定の結果(図 1)より顕著に差がでた、SiN(RTA 1000°C)と SiBN(RTA 1000°C)の 2 試料について測定を行い、X 線の入射角

度を $0.16^{\circ} \sim 0.22^{\circ}$ とし、Si の(220)および(440)の回折ピークを測定した。

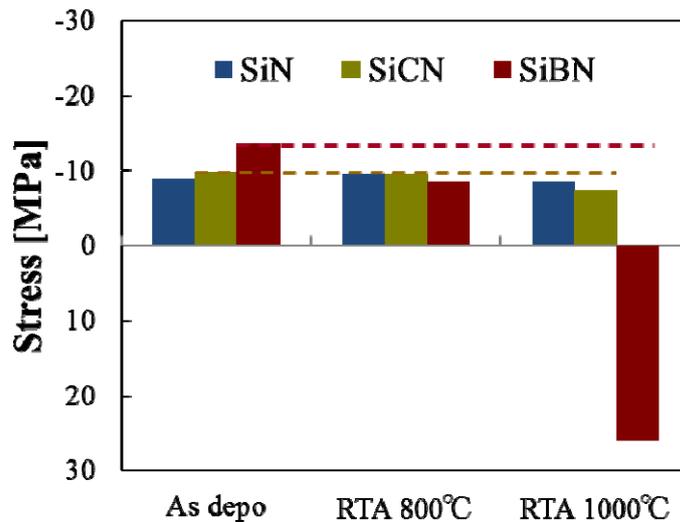


図 1. 成膜条件ごとの応力変化

結果および考察：

図 2 に XRR の成膜条件ごとの膜密度の結果を示す。As-depo の試料と 800°C で 360 秒間熱処理をした試料を比較すると、密度の変化はほとんど見られなかった。また、試料ごとの膜密度を比較すると、SiBN、SiCN、SiN の順に大きくなっている。原子質量は B,C,N の順に大きく、またドーピングすることにより、N が B や C に置換することで密度が低下するためだと考えられる。その一方でスパイクアニール処理を施した試料では、As-depo の試料と比較すると、SiN および SiBN では密度が低下し、SiCN においては密度が増加する結果となった。スパイクアニール処理を施すことにより結晶構造が変化した可能性が考えられるが、詳しいメカニズムまでは明確に述べることはできない。

図 3 に 10 keV の X 線の入射角度に対する侵入長の計算結果を示す。また、図 4 に SiN(RTA 1000°C)の Si(220)の回折ピークの結果を示す。0.22°から入射角度を小さくし、X 線の侵入長が界面付近となる 0.16°まで測定を行ったが、0.16°での回折ピークを得ることができなかった。同様に(440)でも 0.16°での回折ピークを得ることができなかった。これは、界面が粗かったり、基板が曲がっているために回折ピークを得ることができなかったと考えられる。界面付近の歪について考察するには、X 線の侵入長より入射角度が 0.16°の回折ピークが必要になるが、0.18°までの回折ピークではバルク基板の情報が多いため界面歪の情報を得るのは困難である。しかし、0.22°と 0.18°の Si(220)の回折ピークを比較すると、0.22°よりも 0.18°の回折ピークは高角側に移動していることが分かる。これは侵入長を浅くすると格子定数が小さくなり、界面に近づくにつれ圧縮歪が印加されていることが示唆されるため、図 1 の結果に一致すると考えられる。

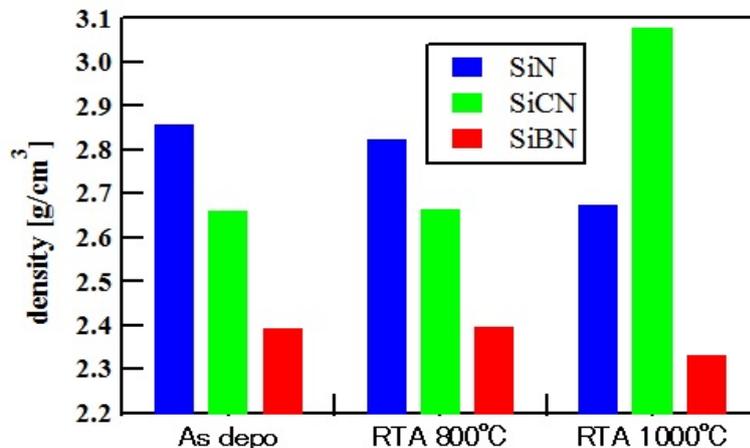


図 2. 成膜条件ごとの膜密度変化

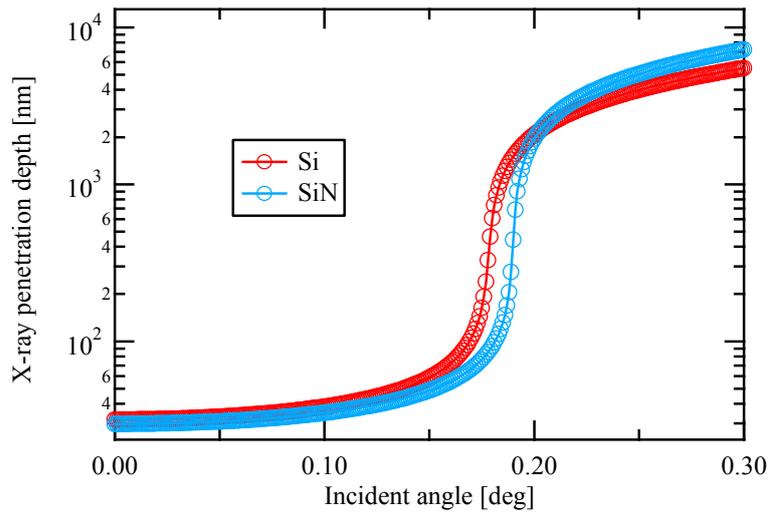


図 3. Si および SiN に対する 10 keV の X 線の入射角度に対する侵入長

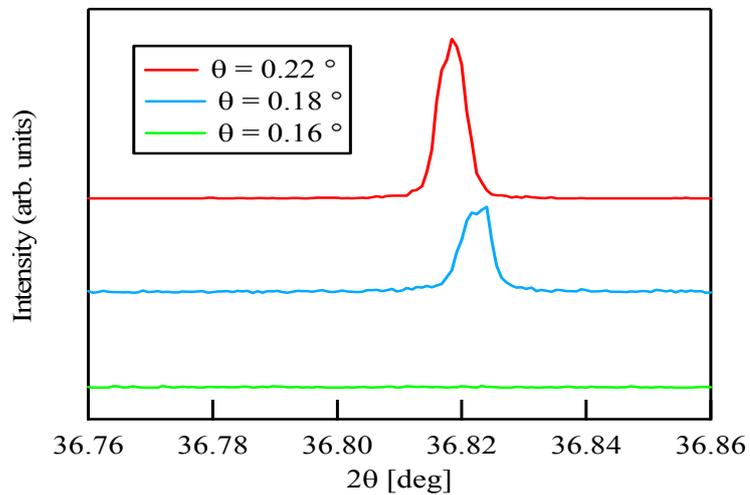


図 4. SiN(RTA 1000°C)の Si(220)の回折ピーク

今後の課題：

XRR の結果より、スパイクアニール処理を施すことで密度が変化することが明らかになったが、そのメカニズムについては今回の実験からは明らかにできない。そこで、このメカニズムを解明するために薄膜中の化学結合状態、結合角などを調べる必要があると考える。また、GIXD では界面状態が悪いため、界面付近の歪について考察できなかったが、界面状態に左右されない CTR 散乱を行うことで述べる事ができると考える。

参考文献：

[1] K. Nagata et al., ECS. Trans., **53**, 51 (2013).