

称号及び氏名	博士（工学） 早川 竜馬
学位授与の日付	平成18年3月31日
論文題目	「Novel Nitridation Technique Using Atmospheric Pressure Plasma — Formation Mechanism of Ultrathin Silicon Nitride Film and the Dielectric Property — (大気圧プラズマを用いた新規な窒化技術 —極薄シリコン窒化膜の形成機構とその誘電特性—)」
論文審査委員	主査 藤村 紀文 副査 辰巳砂 昌弘 副査 坂東 博

#### 論文要旨

窒素プラズマは、半導体Siの表面窒化、酸化物誘電体や半導体への窒素ドーピング、III-V族窒化物半導体の作製など超集積化された半導体素子や次世代半導体素子の開発に必要なプロセス技術となっている。従来の半導体プロセスにおける窒化には、容易に解離することができるアンモニアガスが用いられてきた。しかしながら、次世代デバイスにおいてはアンモニアガスを用いたプロセスによって混入した水素の脱離によって発生する欠陥がデバイス特性を大きく劣化させることが指摘されている。また、従来の放電は、グロー放電を維持するために  $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$  Paの低圧力域で行われており、窒素欠損や高速イオンによるダメージの問題が顕在化している。本研究においては、上記の問題点を克服するために大気圧非平衡窒素プラズマに着目した。1988年Okazaki等は、放電ガスにヘリウムを用いた誘電体バリア放電方式を採用することによって放電安定性と空間均一性に優れた大気圧非平衡プラズマが形成することを報告した。近年、この大気圧プラズマ技術を環境やバイオテクノロジーの分野へ応用するための研究が精力的に行われている。また、希ガスと比較して準安定状態での寿命が短い窒素や酸素ガスを用いた大気圧放電実験も Okazaki等やMassines等によって報告されており、50Hz程度の低周波数交流電圧を印加することによってグロー放電が形成されることを明らかにしている。

本研究においては、純窒素ガスを用いて安定な大気圧非平衡プラズマを形成するために交播パルス電界を印加することを試みた。15kV程度の高電界を  $5\mu\text{s}$  のパルス幅と 30kHzまでの周波数で印加することが可能な電源を用い、電極の形状や材質、高ガス圧下における電源ラインの電氣的絶縁性を改善することによって 5~100kPa の広い圧力範囲において安定なグロー放電を維持することに成功した。このようにして開発した大気圧窒素プラズマ発生源を次世代半導体プロセスに利用するための基礎として、シリコンの窒化について検討した。

初めに大気圧プラズマ中で生成する電子状態の異なる励起種について発光分析を用いて評価した。また、このプラズマ源を用いてシリコン窒化膜を作製し、プラズマ中で生成する励起種とそのシリコンとの反応機構について検討した。さらに、得られた極薄窒化膜の詳細な構造解析を行うとともに、その誘電特性や基板へのダメージに関する評価を行った。

第 1 章では、本研究の背景、目的および内容について概観した。

第 2 章では、大気圧プラズマ中で生成する電子状態の異なる励起種を発光分析を用いて同定した。その結果、2nd positive system(2nd p.s.)および Herman's infrared system(H.I.R.)に起因する分子状励起種が支配的に生成していることが明らかになった。これらの中性分子励起種は、radio frequency(RF)やelectron cyclotron resonance プラズマ中においてほとんど観測されていないユニークな励起種であった。また、励起種はガス流量を増加することによって効率よく電極間から外部に放出することができるため、成長膜や基板への高速イオンによるダメージを抑制できるリモート方式で窒化することが可能となる。また、発光分析に観測された 2nd p.s.からの発光ピークの中で 337.1nmの波長において観測される $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g(0-0)$ の発光ピークを用いてガス温度を算出したところ約 500 Kと低い値であることが明らかになった。したがって、プラズマ照射による基板への熱的なダメージも低減できると期待される。

第 3 章では、大気圧プラズマを用いてシリコンの窒化膜を作製し、化学結合状態と膜組成についてX線光電子分光法(XPS)と高精度ラザフォード後方散乱法(HR-RBS)を用いて評価した。99.9999%の高純度窒素ガスを用いてシリコンの窒化を行った結果、 $Si_3N_{0.8}O_{4.6}$ とほぼ酸化膜の組成を有する酸窒化膜が形成し、窒化膜を作製することは困難であった。この意図しない酸化を抑制するために、放電電極を酸化物から窒化物へ変更するとともに、供給ガスラインに高純度ガス精製器を設置することによって、窒素ガス中の酸素や水の不純物濃度を 1ppb以下に低減することを試みた。その結果、プラズマ中の不純物濃度を低減することに成功し、室温においても $Si_3N_{3.5}O_{0.7}$ の組成を有する窒化膜が作製できることを明らかにした。この微量の酸素は、表面から 0.5nm程度の領域に存在し、窒化後、チャンバーから外に取り出した際の酸化によって混入したものである。Al  $K\alpha$ 線を光線に用いたXPS測定とHR-RBS測定から膜構造を評価した結果、大気圧プラズマを用いて作製した窒化膜は、RFプラズマを用いて  $1.3 \times 10^{-3}$  Paの圧力で作製した膜と比べて、膜中のN-Si<sub>3</sub>結合に起因する窒素濃度が増加していることが分かった。膜密度も約 1.3 倍に増加しており、高密度な窒化膜が形成していることが確かめられた。膜構造についてより詳細に評価するために 825 eVの放射光を用いてXPS測定を行った結果、大気圧プラズマを用いて作製した窒化膜の化学結合状態は、 $Si_3N_2, Si_3N_4, Si_6O_9N_2, SiO_2$ の 4 成分に分離することができた。一方、RFプラズマを用いて作製した膜においては、 $Si_3N, Si_3N_2, Si_3N_4, Si_6O_9N_2, SiO_2$ の 5 成分に分離することができた。角度分解測定から膜表面には、 $Si_6O_9N_2$ と $SiO_2$ の酸化性分、界面には、 $Si_3N$ と $Si_3N_2$ の窒化成分が存在していることが分かった。また、大気圧プラズマを用いて作製した膜には純粋な窒化膜の化学結合状態を示す  $Si_3N_4$ 成分が多く存在していることが明

らかになった。さらに、RFプラズマを用いて作製した窒化膜/シリコン界面にのみ $\text{Si}_3\text{N}$ 成分が存在していることが確認され、大気圧プラズマとRFプラズマでは、作製した窒化膜の界面構造が異なることが明らかになった。

第4章では、大気圧プラズマにおいて生成する2nd p.s.とH.I.R.に起因する分子状励起種のシリコンに対する反応性について検討し、その反応機構について論議した。窒化膜厚は窒化温度を $500^\circ\text{C}$ から室温へと低温化しても変化せず、窒化膜厚は10分程度の非常に短い窒化時間で飽和することが明らかになった。したがって、これらの分子状励起種は原子状窒素励起種に匹敵する高い反応性を有すると考えられる。この窒化機構を明らかにするために、様々な圧力において、2nd p.s.とH.I.R.に起因する分子状励起種から発光強度と窒化膜厚との関係を調べた結果、2nd p.s.に起因する分子状励起種がシリコンの窒化に寄与していることが明らかになった。また、飽和膜厚が $1.8\text{nm}$ 程度と非常に薄く表面反応であること、窒化速度が温度に依存しないことから、反応過程についてラングミュア吸着モデルを用いて解析した。その結果、 $6.67\sim 931\text{ kPa}$ の圧力において窒化時間に対する膜厚の変化は、ラングミュア吸着モデルに従うことが明らかになった。

第5章では、大気圧プラズマを用いて作製した窒化膜の誘電特性についてRFプラズマを用いて作製した膜の特性と比較した。上部電極にAuを用いて金属-絶縁体-半導体キャパシタを作製し、容量-電圧特性および電流-電圧特性について評価した。大気圧プラズマを用いて作製した窒化膜のリーク電流値は、 $5\text{ MV/cm}$ において $7.7\times 10^{-2}\text{ A/cm}^2$ とRFプラズマを用いて作製した膜のリーク電流値である $5.1\times 10^{-1}\text{ A/cm}^2$ と比べて1桁程度低い値であった。この結果について直接トンネル電流の式を用いて解析した。XPS測定からバンド構造を決定し、有効質量をパラメーターとしてフィッティングを行った。その結果、大気圧プラズマを用いて作製した窒化膜では、RFプラズマを用いて作製した膜に比べ有効質量が $0.2m_0$ 増加していることが明らかになった。この有効質量の増加は、窒化膜の高密度化に起因しているものと考えられる。また、過渡容量分光法(DLTS)および等温過渡容量法(ICTS)を用いた欠陥評価において、プラズマ照射によって生成した欠陥はシリコン基板中に存在せず、ダメージフリーの窒化プロセスであることも確認された。

第6章では、大気圧窒素プラズマ中に微量に添加した酸素による酸窒化過程について検討した。圧力 $66.7\text{ kPa}$ において窒素ガス $10\text{ L/min}$ に対し、酸素ガスを $2.5\text{ mL/min}$ と微量添加することによって酸化反応が生じ、酸素ガス流量を増加することもない、シリコン酸化窒化膜中の酸素濃度は増加した。 $6.0\text{ mL/min}$ のガス流出において $\text{Si}_3\text{N}_{0.8}\text{O}_{4.6}$ の組成を有する酸窒化膜が形成し、それ以上酸素ガス流量を増加しても組成は変化しなかった。プラズマの発光分析を行った結果、2nd p.s.に起因する発光に加えて、 $\text{NO}\cdot\gamma$ に起因する発光が観測され、酸素ガス流量の増加に伴う $\text{NO}\cdot\gamma$ の発光強度の増加と酸窒化膜中の酸素濃度の増加の傾向が一致していることから、大気圧プラズマ中で生成するNOの分子状励起種が酸化反応に寄与していることが示唆される。また、 $\text{Si}_3\text{N}_{0.8}\text{O}_{4.6}$ の組成を有する酸窒化膜のリーク電流値は、 $2.1\text{ nm}$ の膜厚、 $5\text{ MV/cm}$ の電界において $3.5\times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ とこれまでに報告

されている低圧化学蒸着法を用いて作製した同組成の窒素酸化膜と比較して約 2 桁程度低いことも明らかとなった。

第 7 章では、本論文で得られた結果の総括を行った。

これらの結果は、極薄シリコン窒素酸化膜および窒素酸化膜の作製において、新規なプロセスを提示するとともに、その他の酸化物半導体や酸化物誘電体への窒素添加プロセスにおいても応用が期待される。

### 審査結果の要旨

本論文は、純窒素ガスのみを用いて大気圧非平衡プラズマを形成することができる新規な窒素プラズマ発生源を開発し、次世代半導体プロセスに利用するための基礎として、シリコンの窒素化を行い、その窒素化過程と得られた極薄窒素酸化膜の詳細な構造評価と誘電特性についてまとめたもので、次のような結果を得ている。

(1) 大気圧プラズマ中で生成する電子状態の異なる励起種を発光分析を用いて同定した。その結果、2nd positive system および Herman's infrared system に起因する分子状励起種が支配的に生成していることが明らかになった。これらの中性分子励起種は、radio frequency や electron cyclotron resonance プラズマ中においてほとんど観測されていないユニークな励起種である。

(2) 大気圧プラズマを用いて、窒素ガス中の酸素や水の不純物濃度を 1 ppb 以下に低減することによって、室温においても  $\text{Si}_3\text{N}_{3.5}\text{O}_{0.7}$  の組成を有する窒素酸化膜が作製できることを明らかにした。膜構造を評価した結果、大気圧プラズマを用いて作製した窒素酸化膜は、RF プラズマを用いて作製した膜と比べて、膜中の窒素濃度が増加しており、高密度な窒素酸化膜が形成していることを明らかにした。

(3) 大気圧プラズマにおいて生成する分子状励起種のシリコンに対する反応性について検討し、その反応機構について議論した。窒素酸化膜厚は窒素酸化温度を  $500^\circ\text{C}$  から室温へと低温化しても変化せず、窒素酸化膜厚は 10 分程度の非常に短い窒素酸化時間で飽和することが確かめられた。飽和膜厚が 1.8nm 程度と非常に薄く表面反応であること、窒素酸化速度が温度に依存しないことから、反応過程は、ラングミュア吸着モデルに従うことが明らかになった。

(4) 大気圧プラズマを用いて作製した窒素酸化膜の誘電特性について RF プラズマを用いて作製した膜の特性と比較した。大気圧プラズマを用いて作製した窒素酸化膜のリーク電流値は、 $5\text{MV/cm}$  において  $7.7 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$  と RF プラズマを用いて作製した膜のリーク電流値と比べて 1 桁程度低い値であった。この結果について直接トンネル電流の式を用いて解析した結果、大気圧プラズマを用いて作製した窒素酸化膜では、有効質量が増加していることが明らかになった。

(5) 大気圧窒素プラズマ中に微量に添加した酸素による窒素酸化過程について検討した。圧力 66.7kPa において窒素ガス 10L/min に対し、酸素ガス 2.5mL/min と微量添加することに

よって酸化反応が生じ、 $\text{Si}_3\text{N}_0.8\text{O}_4.6$ の組成を有することが明らかになった。リーク電流値は、 $5\text{MV/cm}$ の電界において  $3.5 \times 10^{-4}\text{A/cm}^2$  とこれまでに報告されている低圧化学蒸着法を用いて作製した同組成の酸窒化膜と比較して約2桁程度低いことも明らかとなった。

これらの結果は、極薄シリコン窒化膜および酸窒化膜の作製において、新規なプロセスを提示するとともに、その他の酸化物半導体や酸化物誘電体への窒素添加プロセスにおいても応用が期待される。