



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	プラズマプロセスによるSiの表面窒化
Author(s)	原田, 誠; Harada, Makoto; 広畑, 優子 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 178, 25-33
Issue Date	1996-10-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42477
Type	departmental bulletin paper
File Information	178_25-34.pdf



プラズマプロセスによるSiの表面窒化

原田 誠 広畑優子 藤田一郎 日野友明 山科俊郎

(平成8年3月31日受理)

Surface Nitritization of Si by Plasma Processing

Makoto HARADA, Yuko HIROHATA, Ichiro FUJITA, Tomoaki HINO, Toshiro YAMASHINA
(Received March 31, 1996)

Abstract

Nitritization of Si was carried out using ECR nitrogen plasma. Optical emission spectroscopy was used to observe the state of plasma. The intensity of N_2^+ or N_2^* particles increases with pressure. The amounts and average depth of implanted nitrogen were evaluated by AES-analysis with Ar^+ ion etching. Chemical bindings of Si and N were observed by XPS analysis. The amount and average depth of implanted nitrogen increased exponentially with increase in substrate temperature and substrate bias voltage. The maximum concentration of nitrogen was around 40 at.%, in every sample. The amount of implanted nitrogen at 800°C was saturated at $1.1 \times 10^{16}/cm^2$, when the nitrogen ion fluence was $1 \times 10^{18}N/cm^2$. When the substrate bias changed from +200 to -1000V, the amount of implanted nitrogen increased with minus bias voltage. Si-N binding was observed in every sample.

1. はじめに

低温プラズマによる材料表面の改質, 薄膜合成およびエッチング等の薄膜プロセス技術は種々の分野で応用されている。薄膜プロセス技術には多数の方法があるが低温プラズマによる薄膜プロセスは新材料の作製, プロセスの低温化・高速化, 付着力の増大等有利な点が多い。低温プラズマプロセスによって作製された薄膜または改質表面は, 放電パワーや圧力等の放電パラメーターと, 基板温度やバイアス等の基板条件により様々な特性を持つことが知られている。これは試料表面に直接影響を与えるプラズマ中の活性粒子(イオン・ラジカル・励起分子・電子・光子)の量やエネルギーが, 放電パラメーターや基板条件によって変化するためである。

本研究で用いた ECR (エレクトロンサイクロトロン共鳴) 放電は, 電離効率が高く荷電粒子の拡散損出が少ないため高活性度のプラズマが生成できた高真空の雰囲気下で動作可能となり, より低温での薄膜形成が行える特徴を持っている¹⁾。

本研究では, ECR 窒素プラズマによる Si の表面窒化を試みた。Si の窒化膜は化学的に安定であり, 電気抵抗が高く, 耐熱性に優れている。同様な物理的特性を持つ Si 酸化膜と比べても構造

緻密性、高電気抵抗率、高誘電率等数々の優れた特性を持つ²⁾。しかし、Si の窒化膜の諸物性は作製条件に対する依存性が強く、Si の酸化膜に比べても技術的な完成度は低いとされている³⁾。本研究では、窒化膜作製条件として、放電圧力・放電パワー等の放電パラメーターと基板温度・基板バイアス等の基板条件を変化させて、窒素プラズマを生成し Si に照射した。同時にプラズマ中の活性粒子の発光分析を行った。作成条件を変えて作製した Si への窒素混入量の変化を調べ、プラズマ状態との関係を調べた

2. 実 験

Fig. 1 に本実験で用いた ECR プラズマ成膜装置の概略図を示す。窒素ガス (1 - 7 Pa) を系内に導入し、200 W のマイクロ波パワーで窒素プラズマを生成した。試料として、 $25 \times 40 \times 0.5 \text{ mm}^3$ のシリコンウェハを用いた。前処理として、試料をエタノール中で 20 分間超音波洗浄した。ECR プラズマ照射装置内のサンプルホルダーに試料を取り付け、 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 、2 時間の脱ガス加熱をした。プラズマ源から基板までの距離は 15 cm である。装置の排気系はターボ分子ポンプ (TMP) でおこない 200°C のベーキング処理を施し到達真空度 10^{-6} Pa を得た。ガスの導入量はマスフローコントローラーで制御した。先ずシリコンの表面酸化物を除去し窒素がシリコンに注入しやすくなるように、基板バイアス (-1 kV)、基板温度 (RT)、放電圧力 (1 Pa)、放電パワー (200 W) を一定にしてアルゴンプラズマを照射した。次に、基板バイアス (-1 kV)、放電圧力 (1 Pa)、放電パワー (200 W) を一定にし、基板温度を $\text{RT} \sim 800^\circ\text{C}$ 、照射時間を 30 min ~ 2 hr まで変化させて窒素プラズマを照射した。放電条件を Table 1 に示した。イオンの照射量は試料に流れる電流値から計算した。

窒素プラズマの活性種の状態を、放電圧力を 1 ~ 5 Pa、放電パワーを 100 ~ 250 W と変化させて発光分光器により観察した。測定波長範囲を $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ とし、基板上 3 mm と 22.4 mm の位置で励起種を測定した。窒素プラズマで照

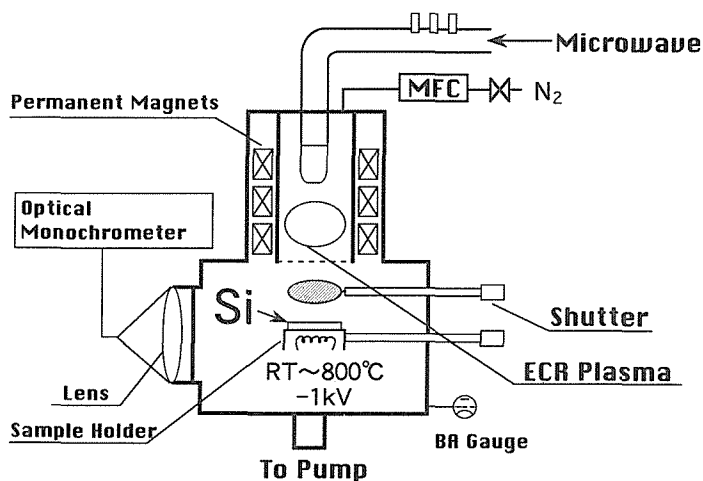


Fig. 1 ECR plasma process device.

Table 1 Condition of nitritization

Discharge Gas	Pressure (Pa)	Microwave Power (W)	Substrate Temperature ($^\circ\text{C}$)	Applied Bias (V)	Irradiation Time (hr)
Ar	1	200	RT	-1000	0 ~ 1
N_2	1 - 5	200	RT ~ 800	+200 ~ -1000	0 ~ 2

射した試料の窒素混入量を 3 kV の Ar⁺ イオンのエッチングを併用したオージェ分析による深さ方向の組成分布から求めた。試料を Si と仮定しスパッタリング収率から深さを、窒化シリコンの密度は Si の密度と等しいと仮定して窒素混入量を計算した。Si の結合状態および組成分析を X 線光電子分光法 (XPS) で調べた。

3. 結 果

3-1 窒素プラズマの発光分析

放電圧力とパワーを変化させて窒素プラズマの発光分析を行い、プラズマ中の発光種の強度を調べた。Fig. 2 に窒素圧力を 1 Pa、放電パワーを 200 W、基板に -1 kV のバイアスを印加したときの窒素プラズマの発光スペクトルを示す。測定位置は基板上 3 mm である。プラズマ中には N₂^{*} と N₂⁺ が観測された。励起種のうち最も強度の大きい波長 337 nm の N₂^{*} (2nd positive)、と波長 391 nm の N₂⁺ (1st negative) の発光強度を放電圧力を変えて測定した。Fig. 3 に窒素圧力を 1 Pa から 7 Pa まで変化させたときの窒素プラズマの発光強度の変化を示す。圧力を 1 Pa から 7 Pa まで増加させると N₂^{*} および N₂⁺ の強度は圧力にほぼ比例して増加した。平手らはプ

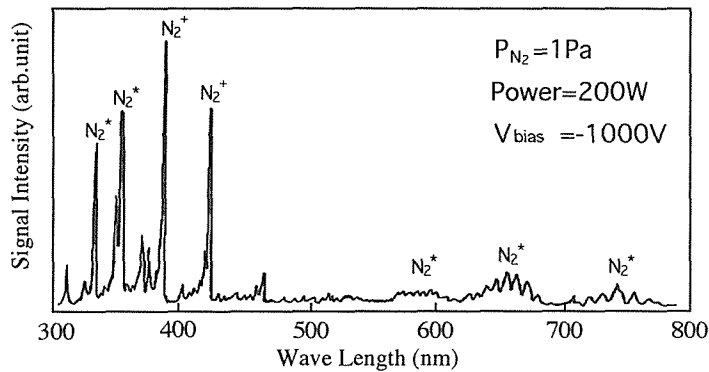


Fig. 2 Optical emission spectrum of nitrogen plasma

ローブ計測により 1 Pa の N₂⁺ の密度を $1.3 \times 10^{15}/\text{m}^3$ と報告している⁴⁾。Fig. 3 より N₂⁺ の発光強度が圧力に比例することから、7 Pa の N₂⁺ の密度を見積もるとほぼ $8.2 \times 10^{15}/\text{m}^3$ となった。全粒子数に対する N₂⁺ の比は、1 Pa と 7 Pa でそれぞれ 4.3×10^{-6} 、 3.7×10^{-6} となり 7 Pa のほうが全粒子数に対する割合は小さい。

ところで粒子間の衝突回数は圧力が増加するに連れ顕著になる。1 Pa での室温における窒素分子の平均自由行程は 1 cm である。基板に -1 kV のバイアスを印加したとき、陰極暗部を

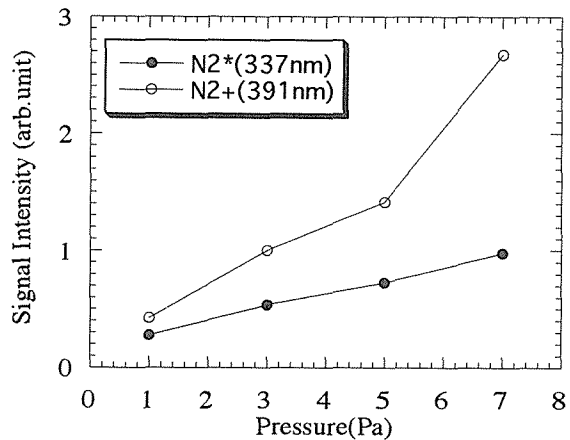


Fig. 3 Optical emission intensity of N₂⁺ or N₂^{*} versus nitrogen pressure.

10 cm とすると N_2^+ はここで加速される。この間で中性分子と平均 10 回衝突し基板に到達することになる。1 回の粒子間衝突により N_2^+ の速度が平均 $2/\pi$ 倍に減少すると仮定すれば⁹⁾, N_2^+ のエネルギーは平均 173 eV となる。7 Pa では, 中性分子との衝突回数は 1 Pa の場合の 7 倍となり, N_2^+ のエネルギーは平均 25 eV にしかならない⁹⁾。放電圧力が増加すると N_2^+ の絶対量は増加するが基板に入射する N_2^+ のエネルギーは減少することがわかる。

3-2 窒素混入量とプラズマ放電条件

Fig. 4 に放電圧力 1 Pa (a) と 5 Pa (b) で窒素プラズマを Si に照射した後の試料の深さ方向組

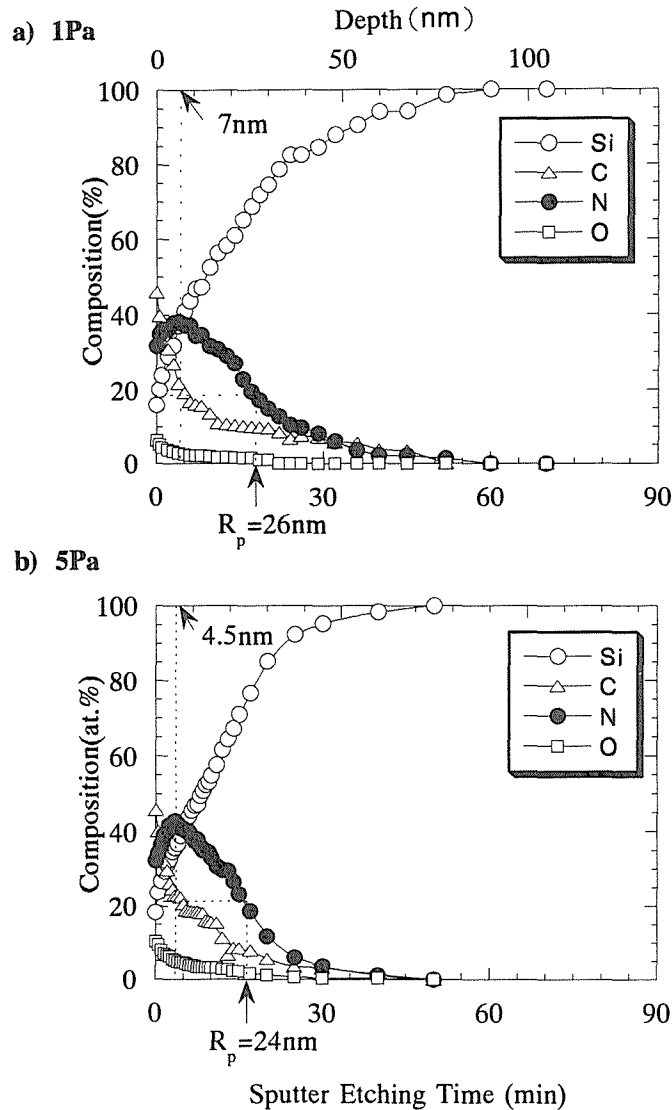


Fig. 4 AES depth profiles of N_2 plasma irradiated Si

成分分布を示す。放電パワーを 200 W、照射時間を 2 hr、基板温度 800°C、バイアス -1 kV とした。両試料とも Si 中に窒素が混入しており最大値を持って分布していた。1 Pa と 5 Pa での最大窒素濃度はそれぞれ 37 at.%, 43 at.% であった。このときの深さはそれぞれ 7 nm, 4.5 nm になった。この深さ方向の窒素の分布から窒素混入量を求めると 1 Pa で $5.8 \times 10^{16} \text{N/cm}^2$ 、5 Pa で $5.3 \times 10^{16} \text{N/cm}^2$ となり、圧力を増加すると窒素混入量が若干減少した。圧力の増加により N_2^+ の量は増えるがそのエネルギーが減少したためと思われる。また窒素の平均注入深さ (R_p)、最大窒素濃度の 50% となる深さ (図中点線で示す) とすると 1 Pa と 5 Pa の R_p はそれぞれ 26 nm, 24 nm となった。

Fig. 5 に窒素プラズマ照射時間 1 hr, 2 hr で、基板温度を変化させたときの窒素混入量と平均注入深さ (R_p) を示す。基板温度の高いほうが R_p が大きく、Si の内部まで窒素が侵入している。-1 keV のエネルギーで加速した窒素イオンを Si にイオン注入すると投影飛程は 1.7 nm 程度となる⁷⁾。投影飛程は最大窒素濃度となる深さよりも浅く、したがって窒素は拡散によって Si 内部に分布したと思われる⁸⁾。また 800°C では室温に比べ表面の酸素濃度が 10 at.% となり減少しており、高温での基板加熱により表面酸化物が薄くなることがわかった。基板温度上昇とともに窒素混入量は増加し、800°C では混入量が RT の場合の約 2 倍となった。しかし最大窒素濃度はほぼ 40 at% であった。

Fig. 6 に、窒素圧力を 1 Pa、放電パワーを 200 W、基板温度を 600°C および 800°C として窒素プラズマを照射した時の、窒素混入量の窒素イオンの照射量依存性を示す。照射量とともに、窒素混入量は増加するが、 $1 \times 10^{18} \text{個/cm}^2$ 以上の照射量では飽和する傾向を示した。平均注入深さも照射量とともに増加しその後、飽和する傾向が認められた。しかし、照射量が変わっても表面の最大窒素濃度はほぼ 40 at% と同じであった。

窒素混入量に及ぼすアルゴンプラズマ照射の前処理効果を調べた。Ar イオンの照射時間を 0 ~ 1 hr と変化させて照射した後、窒素プラズマを Si に照射した。Ar プラズマ照射量を増加しても窒素混入量は変化しなかった。

基板への印加バイアスを変化させて (+200 ~ -1 kV) 窒素プラズマを照射し、窒素混入量の

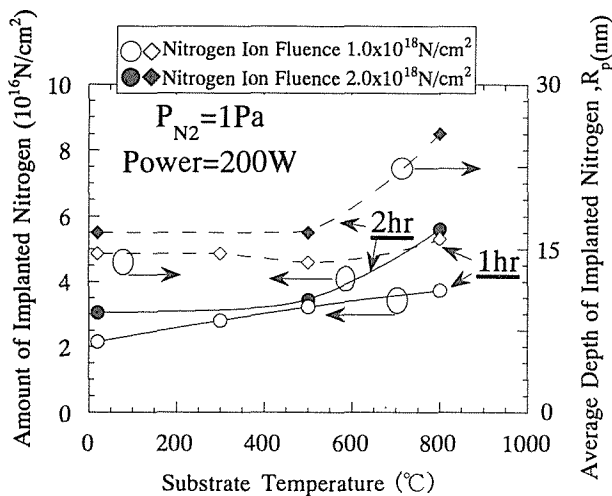


Fig. 5 The amount and average depth of implanted nitrogen versus substrate temperature.

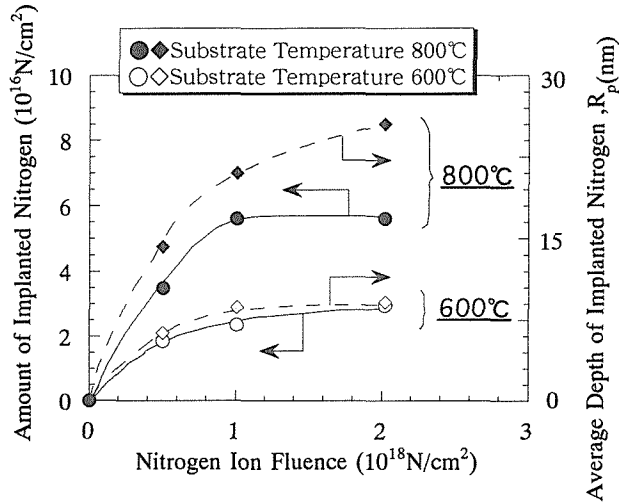


Fig. 6 The amount and average depth of implanted nitrogen versus nitrogen ion fluence temperature.

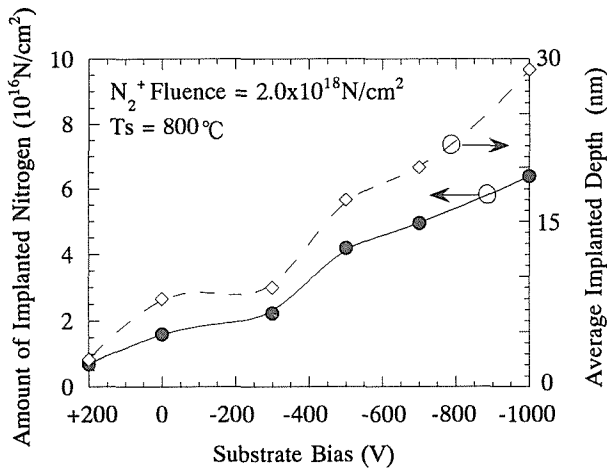


Fig. 7 The amount and average implanted depth versus substrate temperature.

基板バイアス依存性を調べた。結果を Fig. 7 に示す。圧力を 1 Pa、基板温度を 800°C とした。負のバイアスを印加すると窒素混入量も平均注入深さも増加した。バイアス印加によって N_2^+ イオンのエネルギーが増加し、Si 内部の深いところまで窒素が注入されたためと考えられる。+200 V では N_2^+ イオンは入射せず中性の N_2^* のみが基板に入射するため窒素混入量が小さくなったと考えられる。表面の酸素濃度は 20 at% と高かった。本研究の Si の窒化実験では、 N_2^+ の照射量よりエネルギーのほうが重要であることがわかった。また表面酸素不純物も影響することがわかった。

3-3 元素の結合状態

Fig. 8に基板温度を変化させたときのSi2p(a)とN1s(b)の結合エネルギーと深さ方向の関係を示す。表面近傍ではSi2pの結合エネルギーはほぼ102 eVでその後エッチング時間に伴い減少した。Si-N結合のSiは100~102.7 eVと報告されており、いずれの試料でもSiが窒化されSi-N結合となっていることを示している⁹⁻¹⁰。また金属SiのSi-Si結合は99.2 eVであり、表面から20 nmまでは窒化層が形成されていた。同様のことはN1sの結合エネルギーでも観察された。Si-N結合のN1sは397.1~397.7 eVでありSi中に侵入した窒素はいずれの濃度でもSiと結合した状態で存在していることがわかる。

基板温度の上昇にともない、Si2pおよびN1sの結合エネルギーがSi-N結合から減少する深さが大きくなっており、表面から深いところまで窒化が進んでおり、AESの結果と一致した。不純

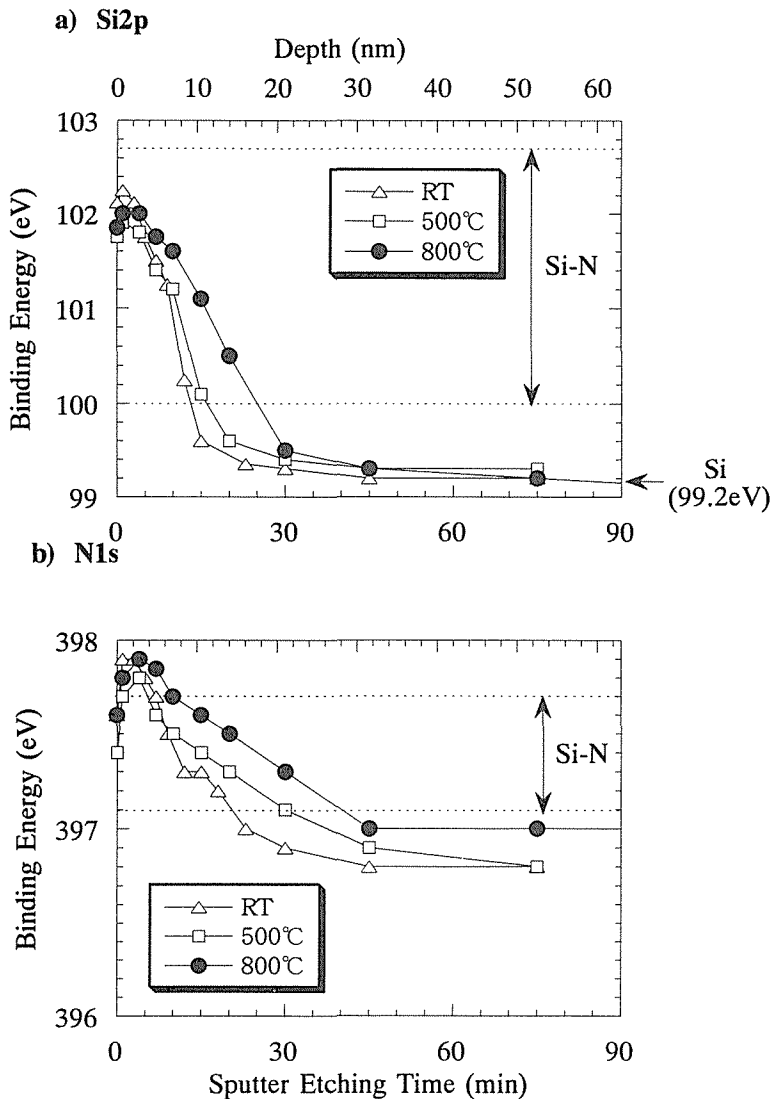


Fig. 8 Binding energies of Si2p and N1s core levels versus sputter etching time

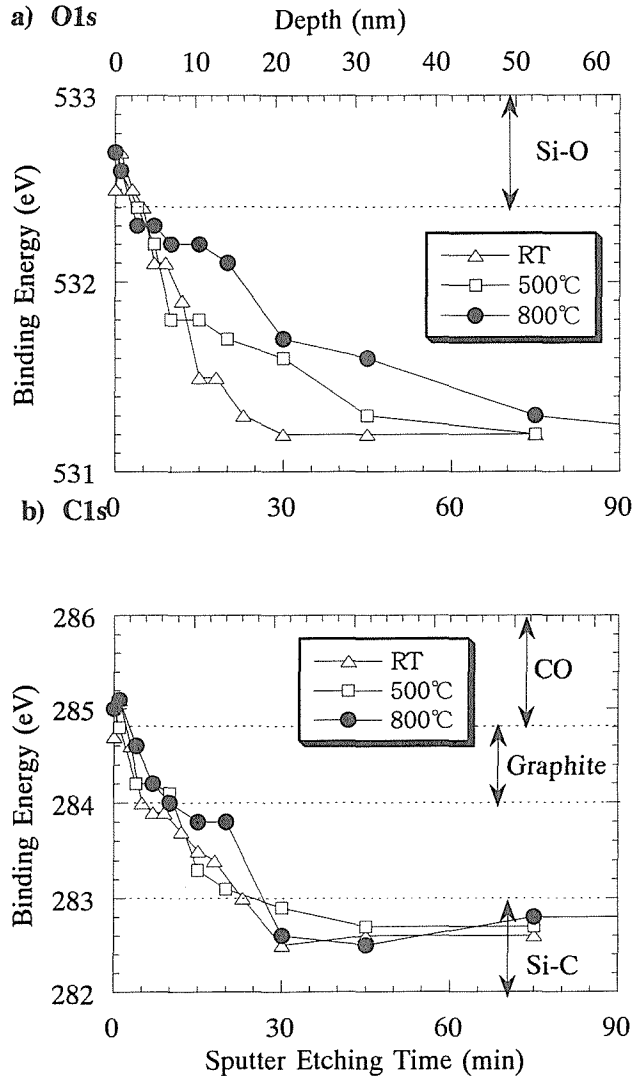


Fig. 9 Binding energies of O1s and C1s core levels as impurity atoms versus sputter etching time.

物として侵入している酸素および炭素についてもその結合状態を調べた。Fig. 9 a)に酸素の結合エネルギーを、b)に炭素の結合エネルギーを示した。O1sの結合エネルギーは532.4~533 eVであり、Siの最表面は酸化していることがわかった。しかし、800°Cでは表面近傍の酸素濃度は減少していた。C1sの結合エネルギーは最表面で285 eVとなった。これは284.8~286.8 eVにピークを持つCOの形で結合し、Si表面に吸着したためと思われる。表面から10 nmまでは284~285 eVのグラファイトの領域となり、20 nmからは282~283 eVのカーバイドの形となって結合していることがわかった。しかし基板温度による炭素の結合エネルギーの差はなくほとんど同じであった。

4. ま と め

本研究では、低温プラズマを用いた材料の表面改質法である ECR 窒素プラズマによるシリコンの表面窒化実験を行った。プラズマの状態を発光分析法で、窒化シリコンの深さ方向組成分布をオージェ電子分光法で、結合状態を X 線光電子分光法で調べた。窒素プラズマの状態と作成した窒化シリコンの状態を検討することにより、以下の結論を得た。

- (1) 窒素プラズマ中の N_2^* と N_2^+ の強度は放電圧力の増加とともに増加した。
- (2) 放電圧力を増加すると Si 中の窒素の平均注入深さが浅くなり、注入窒素濃度はプラズマ中の活性種の強度比と一致しなかった。
- (3) 基板温度を増加すると平均注入深さが増大し窒素混入量も増加した。
- (4) 照射量を増加すると窒素混入量は増加し、照射量 2×10^{18} 個/cm² 以上で飽和した。
- (5) 基板の負バイアスを増加すると窒素の平均注入深さが増大した。

参 考 文 献

- 1) S. Nowak, et al ; J. Vac. Sci. Technol. A10(6), p. 3419, (1992)
- 2) M.M. Moslehi and K.C. Saraswat, IEEE Trans. Electron Device, ED-32, p. 106, (1986)
- 3) 藤田静雄, 佐々木昭夫 ; 応用物理, 54, p.1250 (1985).
- 4) 平手晃司 ; 学士論文, p. 49, (1992).
- 5) D.G. Teer : Proc. Ion Plating and Allied Techniques (IPAT'77), Edinburgh, p. 13, 1977 (Audio Litho, Edinburgh, 1977).
- 6) 原田 誠 ; 修士論文, p.120, (1996).
- 7) J.P. Biersack, L.G. Hagmark, Nucl. Instr. and Meth. 174, p. 257, (1980)
- 8) Tomoaki Hino ; 北大工学部研究報告, 175, p. 67, (1995).
- 9) G.M. Ingo, N. Zacchetti ; J. Vac. Sci. Technol. A7(5), p. 3048, (1989).
- 10) R. Karcher, L. Ley, and R.L. Johnson ; Physical Review. 30, p. 1896, (1984).