

高エネルギーX線光電子分光によるトンネル膜向け 酸化窒化膜構造の評価

Microstructure evaluation of tunneling dielectric SiON films using high energy X-ray photoelectron spectroscopy

劉 紫園、井手 隆、笹木宣良、国宗依信

Ziyuan Liu, Takashi Ide, Nobuyoshi Sasaki, Yoriobu Kunimune

NEC エレクトロニクス
NEC Electronics Corporation

不揮発メモリ用トンネル酸化窒化膜の劣化問題について、SPRING-8 の BL15XU の 3 keV X 線を使い、NO または N_2O で酸化窒化処理を行った酸化膜の光電子分光測定を行った。 $(Si-Si_{3-x}N_x)_3N$ と帰属される界面窒素が NO 処理膜のみ検出され、電気特性との比較よりこの結合状態はトンネル膜の電子トラップと関連することが明らかとなった。

We have investigated the effects of nitrogen incorporation on endurance improvement of tunneling oxide films using synchrotron radiation photoemission spectroscopy. $N1s$ photoemission spectra have revealed that $(Si-Si_{3-x}N_x)_3N$ state existed in the interface of NO-treated films relate to the electron traps generated in the interface layer of the oxide films.

背景と目的

不揮発メモリ用トンネル絶縁膜にとって、トンネル電流に伴う膜劣化が信頼性に関わる重要な問題であり、デバイス開発の重要課題である。酸化膜成膜後の酸化窒化処理によってトンネル膜の信頼性向上が報告されている⁽¹⁾が、そのメカニズムが不明である。われわれは、微量の窒素添加によるトンネル膜のストレス耐性の変化、更に、この変化が酸化窒化処理に強く依存することを確認した。膜特性の劣化と微量窒素との関係を理解し、信頼性向上の指針を得るため、トンネル膜中の窒

素分布及びその結合状態の解明が不可欠である。しかし、厚さ 7 nm 以上の膜中の微量窒素 (< 1 %) の結合状態を測定するには、感度と分解能に加えて、検出深さが要求されるため、従来の実験室 ESCA 装置では対応できない。高輝度且つ X 線のエネルギーを変化させることが可能な放射光光源が必須である。検出感度と深さがトレードオフ関係にあり、ともに X 線のエネルギーに依存するため、SPRING-8 にて微量窒素検出に最適なエネルギー選択実験を予め行った。その結果 BL15XU の 3 keV X 線が本研究の目的である

微量窒素の分析に適することが分かり、今回の実験に至った。

光電子分光測定により明らかにされた膜の特性を決定する膜中Nの結合状態の分布と、電気的特性の相関を検討することにより、信頼性の高いトンネル膜構造の指針を得ることが本研究の目的である。

不揮発メモリはユビキタス社会に欠かせないデバイスであり、トンネル膜技術は開発のキーである。トンネル膜の信頼性向上の指針を得ることにより、競争力のある新しい不揮発メモリ製品開発の加速が期待でき、ナノテクノロジー分野における研究として大変重要である。

実験

実験はBL15XUの光電子分光測定装置を用いて行った。サンプルはNOとN₂Oで酸化窒素処理を行った2種類SiON(約7nm)/Siであり、カーボンテープでサンプルホルダに固定して測定を行った。

実験条件パラメータ：

X線：3 keV±0.3eV,

analyzer pass energy:23.5eV

FE slit:0.8mm×0.8mm

図1は測定における入射光と検出器とサンプルの配置図である。本測定ではサンプル

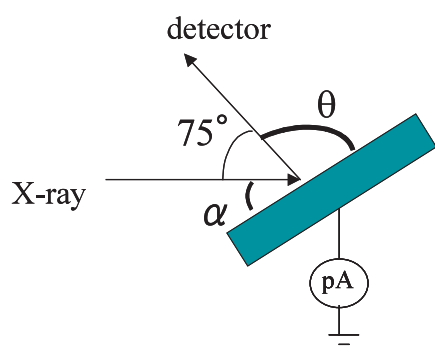


Fig.1 Schematic diagram of sample assembly.

を回転させることにより、角度分解光電子分光測定を行った。

結果と考察

図2にNO、N₂Oで処理した酸化窒素膜から得られたN1sの光電子スペクトルを示す。ここでは結合エネルギーが酸化膜からのO1sピークより補正されている。Voigt関数でピークフィッティングを行った結果、結合エネルギーが(Eb)=397.7eVから0、0.6、1.8、3.2eVにシフトした位置に四つのピークが得られ、それぞれが(Si-Si₃-xNx)₃N, (Si-Si₃-xOx)₃N, Si₂NOとSiNO₂に帰属される⁽²⁾。SiON膜中に窒素が4種類の結合状態(N1—N4)で存在することがわかった。N1成分がNO処理膜では多く存在するのに対し、N₂O処理膜では殆ど検出されなかった。窒素の結合状態が酸化窒素処理に強く依存することを確認した結果である。

図3にO1sで規格化したN1sの検出角度依存性を示す。検出角度が小さくなるにつれて、N1とN2が大きく減少し、N3、N4が僅

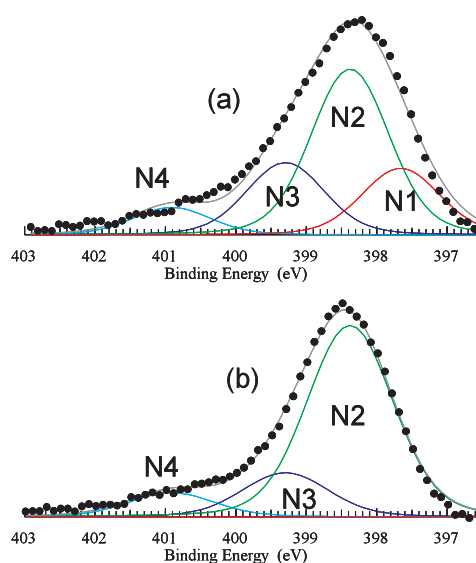


Fig.2 N1s photoelectron spectra of the tunneling oxide films with 1% nitrogen incorporated by (a) NO, (b)N₂O nitridation.

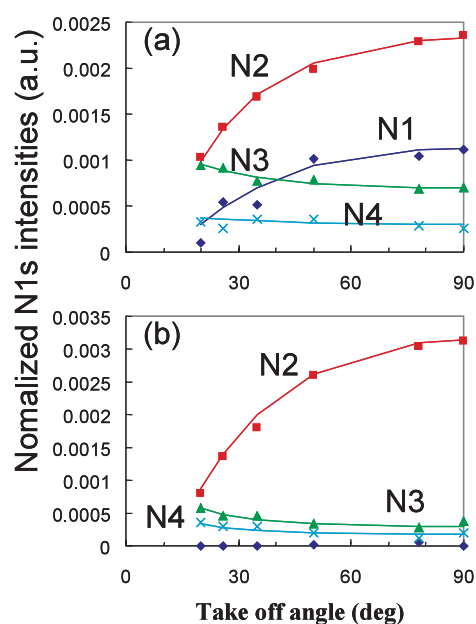


Fig.3 N1s normalized by O1s as a function of take-off angle. (a) NO-treated film, (b) N₂O-treated films.

かながら増加した。これはN 1 とN 2 が界面側、N 3 とN 4 がバルク中（表面側寄り）に分布することを示唆している。エッチングしながらの光電子分光測定ではN 1 が界面に局在して存在することが既に確認されている⁽³⁾。定電流ストレスの電特評価では、NO 処理膜はN₂O 処理膜より電子トラップの傾向が強かった。以上の結果を合わせて考えると、界面 N1 成分が電子トラップのプリカーサの一つであるといえる。

まとめ

トンネル膜界面に存在する (Si-Si_{3-x}N_x)₃N 成分が電子トラップサイトと関連し、ストレスによる劣化の原因の一つであることが本研究で明らかとなった。

参考文献

- (1)Y. kim, et al. IEEE EDL. **14**, (1993)342.
- (2) M.Oshima,et al. Appli. Surf. Sci.**216** (2003) 291.

(3) Z.Liu et al. to be published.