

軟X線吸収発光分光法による酸窒化膜/Si 界面電子状態 のサイト選択的観測

Site-specific observation of the valence electronic structure at silicon-oxynitride/Si interface

山下良之^a、小口和博^a、向井孝三^a、吉信 淳^a、原田慈久^b、徳島 高^b、辛 埴^{a,b}
Y. Yamashita^a, K. Oguchi^a, K. Mukai^a, J. Yoshinobu^a, Y. Harada^b, T. Tokushima^b, and S. Shin^{a,b}

^a東大物性研、^b理研/SPring-8

ISSP. Univ. of Tokyo and RIKEN/SPring-8

界面窒素濃度の異なる酸窒化膜/Si(100)界面の価電子及び伝導電子状態を軟 X 線吸収発光分光法により調べた。N-K 端吸収スペクトルにより界面窒素濃度が高い酸窒化膜/Si(100)界面では CBM が減少することがわかった。一方、軟 X 線発光分光法により窒素原子の価電子状態密度を測定すると界面窒素濃度が増加するのに伴い窒素原子の非結合状態のエネルギー位置はほぼ変化しないがその状態密度がブロードになることがわかった。以上の結果より、局所的に窒素濃度が増加するのに伴い界面がラフになりキャリア移動度が減少すると結論した。

The conduction and valence electronic states at the SiON/Si interface were investigated by soft X-ray absorption and emission spectroscopy. At the interface, CBM was shifted to lower direction with increasing concentration of nitrogen atoms at the interface. For valence states, non-bonding states of nitrogen atoms exhibited similar energy position irrespective of the concentration, but the width increased with increasing the concentration. Thus, we concluded that excessive incorporation of nitrogen atoms in the interface region increases interface roughness, decreasing the carrier mobility.

シリコン酸化膜に替わるゲート酸化膜としてシリコン酸窒化膜が次期ゲート酸化膜として活発に研究がなされている。半導体の特性を決定づける界面のキャリア移動度は酸窒化膜/Si 界面に導入される窒素濃度に強く依存しており、過度の窒素原子導入によりキャリア移動度の低下をもたらす。武蔵工

大の服部グループらの研究により(i)酸窒化膜中の窒素原子は主に酸窒化膜/Si 界面に存在し(ii)最大窒素濃度 3at.%では、窒素原子は酸窒化膜/Si 界面に局在化し、6at.%では窒素原子は酸窒化膜/Si 界面に加えて界面近傍の酸化膜中に分布することが明らかになっている[1]。しかしながら、窒素濃度が異なることに

よる界面局所伝導電子及び価電子状態の変化がキャリアの移動度にどのように影響を与えるかは未だ解明されていない。

本研究では、窒素濃度が異なるそれぞれのサンプルに対して、界面の化学的環境の異なる窒素原子の伝導電子及び価電子状態を軟 X 線吸収発光分光法により測定する[2, 3]。そして界面の窒素濃度と界面局所電子状態との相関を明確にすることにより、界面の電子状態がキャリアの移動度を与える影響を原子レベルで明らかにすることを目的として研究を行った。

実験

測定に用いた試料は、Si(100)基板上に形成したウエット酸化膜を 900℃において NO 処理することにより形成した 2 種類の酸窒化膜で二次イオン質量分析により最大窒素濃度は酸窒化膜/Si(100)界面においてそれぞれ 3at% 及び 6at%と見積もられた試料である。酸窒化膜の換算膜厚(シリコン酸化膜)は約 2.7 nm である。実験は軟 X 線アンジュレータライン BL27SU で行った。このビームラインは 10 μ m 以下の集光ビームが利用でき、SXES 測定に最適である。

結果及び考察

図 1 は 3at%及び 6at%酸窒化膜/Si(100)の N K-edge 全電子収量吸収スペクトルである。3at%及び 6at%酸窒化膜/Si(100)のスペクトルをみると 6at%酸窒化膜/Si(100)では低エネルギー側(398.5eV)に状態密度を持つことがわかる。このことから界面において 6at%酸窒化膜/Si(100)ではバンドギャップ幅が小さくなっていることが示唆される。よって、3at% 及び 6at%酸窒化膜/Si(100)界面ではキャリ

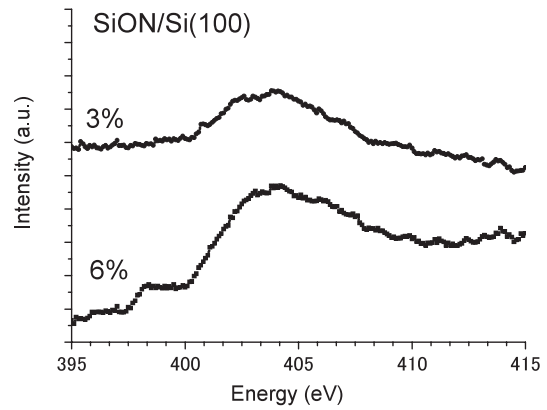


図 1 N K-edge 全電子収量吸収スペクトル。
(a) 3at%酸窒化膜/Si(100), (b) 6at%酸窒化膜/Si(100)

アの移動度が異なることがわかる。398.5eV 付近の状態密度だが、シリコン酸窒化アロイを用いた理論計算によると、酸素濃度が減少するのに伴い伝導帯が低エネルギー側にシフトする[4]。このことから 398.5eV 付近に観測された窒素原子の部分状態密度は窒素原子が N-Si₃ 構造をとり、その窒素原子近傍において酸素原子濃度が低いものに由来すると結論した。一方、3at%及び 6at%酸窒化膜/Si(100)において観測される 404eV 付近のブロードなピークは過去の結果と比較することにより、界面で N 原子と Si 原子の反結合性軌道に由来するものと結論した。

次に酸窒化膜/Si(100)の価電子帯について議論を行う。N K-edge 軟 X 線発光分光スペクトルは N1s ホールを N2p 電子が埋める過程で生じる発光によるものであり、窒素原子の価電子帯部分状態密度を示す。現在、CCD のエネルギーの絶対値を見積もっている段階のため得られたスペクトル形状についてのみここで述べることにする。得られたスペクトルをみると、界面窒素濃度が増加するのに伴い窒素原子の非結合状態のエネルギー位置はほぼ変化しないがその状態密度がブロードになることがわかった。この結果は窒素濃度の増加

に伴い、界面がラフになることを示唆する。
以上の結果より局所的に窒素濃度が増加する
のに伴い界面がラフになりキャリアー移動度
が減少すると結論した。

まとめ

界面窒素濃度の異なる酸窒化膜/Si(100)界面の価電子及び伝導電子状態を軟X線吸収発光分光法により調べた。N-K 端吸収スペクトルにより界面窒素濃度が高い酸窒化膜/Si(100)界面では CBM が減少する。一方、価電子帯では界面窒素濃度が増加するに伴い窒素原子の非結合状態のエネルギー位置はほぼ変化しないがその状態密度がブロードになることがわかった。以上の結果より局所的に窒素濃度が増加するに伴い界面がラフになりキャリアー移動度が減少することが明らかになった。

- [1] H. Kato et al., Appl. Surf. Sci. **190** (2002) 39.
- [2] Y. Yamashita et al., cond-matt, 0506128.
- [3] Y. Yamashita et al., submitted to PRL.
- [4] C. Ance et al., Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 1399