

軟X線発光・吸収分光による極薄シリコン酸窒化膜界面の電子構造研究

高田 恭孝^a, 徳島 高^a, 原田 慈久^a, 野平 博司^b,
服部 健雄^b, 辛 埴^a

^a 理研/SPring-8, ^b 武蔵工業大学工学部

酸化膜に替わるゲート絶縁膜としてシリコン酸窒化膜が有望視されている。半導体の特性を決定付けるキャリア移動度は酸窒化膜/Si界面に導入される窒素原子量に強く依存しており、過度の窒素原子導入によって界面構造が粗くなりキャリア移動の低下をもたらす。内殻の光電子分光研究によって、(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)その窒素原子は、界面に局在する2個のシリコン原子、3個の酸素原子と結合した1個のシリコン原子と結合していること、(iii)最大窒素濃度3 at.%では、窒素原子は酸窒化膜/Si界面に局在し、最大窒素濃度6 at.%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】。

本研究の目的は界面に存在する窒素原子の化学結合、電子構造をN 1s内殻吸収(NEXAFS)と軟X線発光分光(SXES)によって明らかにすることである。特にSXESはプローブ深さが光電子分光に比べて大きくナノスケールの薄膜界面の研究に最適である。さらに励起エネルギーをN 1s吸収端に合わせることで、窒素原子に由来する価電子帯部分状態密度を選択的にかつ高感度で調べることができるという特徴を有している。

測定に用いた試料は、Si(100)基板上に形成したwet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、SIMS(二次イオン質量分析)により最大窒素濃度は酸窒化膜/Si界面においてそれぞれ3 at.%および6 at.%と見積もられたものである。酸窒化膜の膜厚はSiO₂膜に換算して約

2.7nm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水平・垂直両方の直線偏光、さらに垂直方向10μm以下の集光ビームが利用でき、SXES測定に最適かつ不可欠である。

図1に、軟X線励起(1000eV)で測定した酸窒化膜の価電子帯光電子スペクトルを示した。観測されている構造は酸化膜のスペクトルとほとんど同じであり、3 at.%および6 at.%の酸窒化膜の界面の電子構造は反映されていない。運動エネルギー1000eVの光電子のシリコン酸窒化膜中での平均自由行程は3 nm程度で膜厚と同程度であり、しかも窒素濃度も

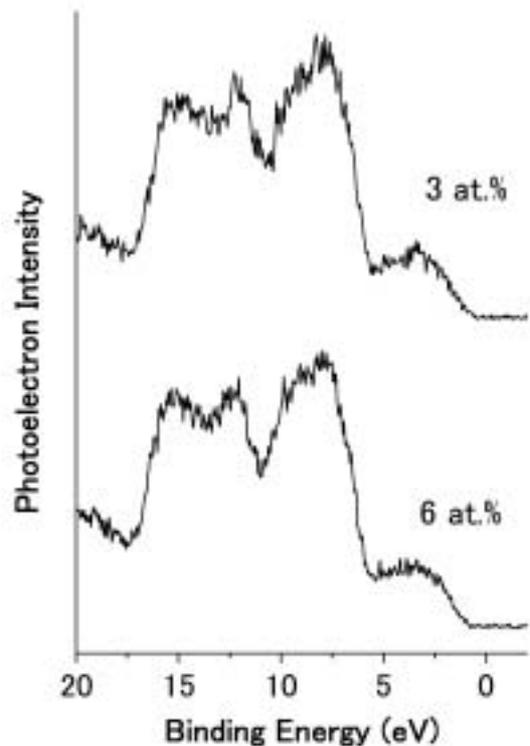


図1 励起エネルギー1000eVで測定した最大窒素濃度3 at.%および6 at.%の酸窒化膜の価電子帯光電子スペクトル。エネルギーは金のフェルミ端で補正。

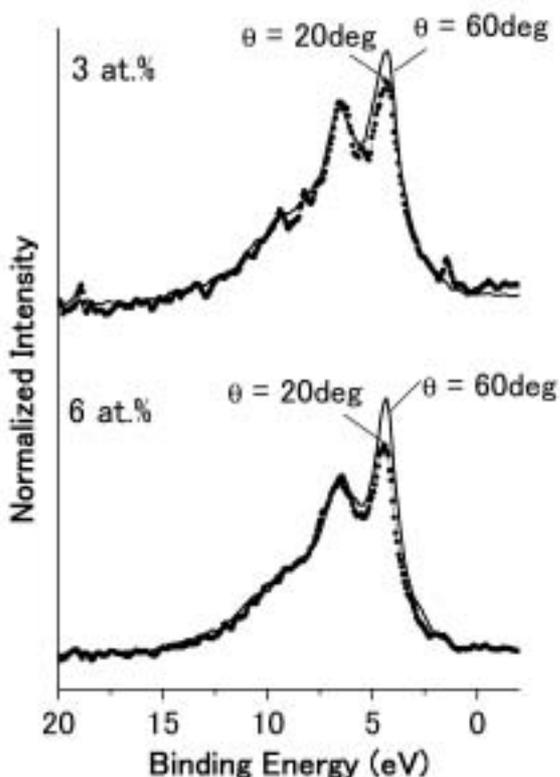


図2 励起エネルギー420eVで測定した酸窒化膜のN 1s→2p軟X線発光スペクトル。 θ は試料表面に対する軟X線の検出角度。

低いこの試料について通常の光電子分光で界面の価電子帯構造を得ることが如何に困難であるかがわかる。

図2に酸窒化膜の軟X線発光スペクトルを示した。励起エネルギーはN 1s吸収端(約400eV)を超えた420eVである。横軸の結合エネルギーは金のフェルミ端で補正したN 1s電子の結合エネルギーから発光エネルギーを差し引いて求めた。これらのスペクトルは光吸収によって生じたN 1sホールをN 2p電子が埋める過程で生じる発光によるものであり、界面に存在する窒素原子の2p軌道に起因する価電子帯部分状態密度を反映している。3 at.%の酸窒化膜に対して6 at.%まで窒素濃度を増加させるとゲート絶縁膜として特性が悪くなるが、発光スペクトルを見る限り両者の間にほとんど違いは現れていない。この結果は、界面での窒素原子周りの化学結合およ

び電子状態は、3 at.%と6 at.%の酸窒化膜で大差ないことを示唆している。また、界面における単位体積あたりの窒素濃度も変化せず、窒素の深さ方向の分布がブロードになるという内殻光電子分光の結果を強く支持している。

次に発光スペクトルの試料表面に対する検出角度(θ)依存性(図2の実線と点線)をみると、4.3 eVの最も強いピークの強度がどちらの酸窒化膜においても変化していることがわかる。発光過程は双極子遷移でありN 2p→1s過程では検出軸と化学結合軸のなす角度が90°に近くなるほど発光は強く観測される。検出角度依存性があるということは、界面での窒素周りの化学結合に異方性があり、かつある程度の長距離秩序を有していることを意味している。窒素の部分状態密度の解釈について検討を行っているところであり、内殻光電子分光から得られている化学結合モデルの検証が可能であると考えている。

窒素原子周りの化学結合およびその異方性を調べるにはN 1s吸収端NEXAFSも有効である。電子収量法による測定を行ったが界面に局在する窒素原子のオージェ電子は2.7nmの膜厚を抜け出ることができないために測定ができなかった。SXESで示したように軟X線は脱出深さが大きく、蛍光収量法で吸収がモニターできるようになれば測定が可能になる。半導体検出器の導入も視野に入れて装置の改造を検討している。

[1] K.Nishizaki et al., to be published in Appl. Surf. Sci.