



Title	Low Temperature Formation of Silicon Oxynitride Layers by Use of Nitrogen Plasma Generated by Low Energy Electron Impact and the Application to Gate Insulators
Author(s)	溝黒, 登志子
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42419">https://hdl.handle.net/11094/42419</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#">ご参照ください</a> 。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	溝 黒 登 志 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 6 3 1 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 13 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Low Temperature Formation of Silicon Oxynitride Layers by Use of Nitrogen Plasma Generated by Low Energy Electron Impact and the Application to Gate Insulators (低速電子衝撃により生成した窒素プラズマを用いたシリコンオキシナイトライド膜の低温形成及びゲート絶縁膜への応用)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小 林 光  (副査) 教 授 中 戸 義 禮    教 授 松 村 道 雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

LSI の集積度の増加に伴い、緻密でボロンの拡散を防ぐことができるシリコンオキシナイトライド膜は、金属-酸化物-半導体 (MOS) デバイスのゲート絶縁膜への応用が重要となってきた。従来の窒化方法では1000℃程度の高温加熱が必要であり、さらに絶縁膜中の窒素含有量も2～3%以下であった。

本研究では、低速電子衝撃で生成した窒素プラズマを用いて、700℃以下の低温でSiO<sub>2</sub>を窒化することが出来た。XPS スペクトルの観測から、SiO<sub>2</sub>膜の表面領域(～3 nm)の窒素含有量は、10～25%とかなり高いことが分かった。窒化温度が400℃以下の時にはN(-Si)<sub>3</sub>とO-N(-Si)<sub>2</sub>の2種類の化学種が生成し、450℃以上の時はN(-Si)<sub>3</sub>のみが生成することを見出した。窒素プラズマ生成用のグリッドに対して試料に負の電圧を印加した状態で窒化すると、N(-Si)<sub>3</sub>とO-N(-Si)<sub>2</sub>とも含有量が増加し、窒化反応種はN<sup>+</sup>であると結論した。以上の結果、プラズマ中または表面で生成したN<sup>+</sup>イオンが、Si-O結合間に侵入して、まずO-N(-Si)<sub>2</sub>が形成され、次に活性化エネルギーの障壁を越えたO-N(-Si)<sub>2</sub>は、さらに安定なN(-Si)<sub>3</sub>になると考えられる。450℃以上で窒化すると、すべてのO-N(-Si)<sub>2</sub>は活性化エネルギーの障壁を越え、N(-Si)<sub>3</sub>に変化する。

さらに、本方法で作製したシリコンオキシナイトライド膜の電気的特性を低温の白金処理によって向上できることを見出した。オキシナイトライド膜上に3 nmの白金薄膜を堆積し、酸素雰囲気下、300℃で加熱処理を行った。その結果、界面単位密度、固定電荷量が共に減少し、さらに誘電率が増加するなど電気的特性が向上した。これは白金の触媒作用により生成したO<sup>-</sup>イオンが、オキシナイトライド膜中に注入されて欠陥を消滅させるためであると結論した。

以上、本研究により確立した低速電子衝撃によるプラズマ窒化法を用いて多量の窒素を含むシリコンオキシナイトライド薄膜を低温で形成することに成功した。また、その窒化機構を明らかにし、さらに白金の触媒作用を用いた低温酸化法を組み合わせることでシリコンオキシナイトライド膜の改質が可能であることを見出した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

LSI の最も基本的な構造である金属-酸化物-半導体 (MOS) デバイスのゲート絶縁膜は、集積度の増加と共に

薄膜化が要求される。シリコンオキシナイトライド膜は緻密なため、ゲート電極からのボロンの拡散を防止でき、界面特性も優れているため、ゲート絶縁膜への応用が重要視されている。従来、シリコンオキシナイトライド膜の形成は、シリコンや二酸化シリコン膜を NO や  $N_2O$  と反応させることにより形成されてきたが、この方法では  $1000^{\circ}C$  以上の高温加熱を要する上、薄膜中の窒素濃度は数原子%以下であるため特性の十分な改善がなされないという問題点があった。本論文では、低速電子衝撃法という新規なプラズマ生成法を開発して、この方法で生成した窒素プラズマによって二酸化シリコン膜を窒化してシリコンオキシナイトライド膜を形成した。この方法では、室温でも二酸化シリコン膜の窒化が可能で、その上、含有窒素濃度を十数%にまで増加することができた。更に、本論文では低速電子衝撃法を用いて形成したオキシナイトライド膜の形成機構を解明している。X線光電子分光スペクトルの観測結果と密度汎関数法を用いた第一原理理論計算から、反応種は  $N^+$  イオンであり、種々の反応中間体を検出してそれらの帰属を行っている。

更に、白金の触媒作用を用いて、シリコンオキシナイトライド膜の電気特性を向上させることに成功している。これは、シリコンオキシナイトライド膜の上に 3 nm 程度の白金膜を堆積し、この構造を酸素中  $300^{\circ}C$  で加熱する方法である。この白金処理によって、シリコンオキシナイトライド膜中の欠陥準位や界面準位が消滅して、電気容量－電圧特性や電流－電圧特性が大幅に向上することを見出している。

以上述べた様に、本論文は、シリコンオキシナイトライド膜を低温で形成する方法を開発し、その形成機構を解明し、更にデバイスに应用できるように電気特性を向上させるという一連の研究を完成させており、学問的にも応用面からも重要な成果を得ており、学位（工学）論文として価値のあるものと認められた。