

C-6

LPCVD-SiN 膜中電荷トラップ密度の反応ガス流量比依存性

Dependence of reaction gas flow ratio on charge trap density in LPCVD-SiN film

○長谷川 洋介¹, 佐藤 晃太郎¹, 小清水 祐貴², 宮島 秀明², 高橋 芳浩³

*Yosuke Hasegawa¹, Kotaro Sato¹, Yuki Kosimizu², Hideaki Miyazima², Yoshihiro Takahashi³

Abstract: Hole and electron trap densities in SiN film fabricated by LPCVD have been investigated. These densities were changed by the reaction gas flow ratio ($\text{NH}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$) due to changing the composition ratio of N to Si in the film.

1. 研究背景

SiO_2 膜に比べて高密度、高誘電率という特性を有するシリコン窒化膜は、高誘電率ゲート絶縁膜、パッシベーション膜、各種材料のパターニング時の保護膜などとして使用されており、現在の Si 集積回路技術において欠かすことのできない材料のひとつである。また、シリコン窒化膜は膜中に高密度の電荷トラップが存在することが知られており、これを利用した MNOS 型不揮発性メモリが開発されている。現在、不揮発性メモリとしては主にフローティングゲート型 FET を用いたフラッシュメモリが使われている。しかし、フローティングゲートへの電荷注入・放出時に高電圧が必要となり、この電氣的ストレスによるデータの書き換え可能の制限や電荷保持特性の劣化が問題になっている。そこで現在、絶縁膜であるシリコン窒化膜に電荷を蓄積させる MNOS 型不揮発性メモリが再注目されている。フローティングゲートは導電性であるため、電氣的ストレスによりトンネル酸化膜の一部にリークパスが発生した場合、フローティングゲート内の電荷のほとんどがこのパスを介して放出されることによりメモリ状態が消失してしまう。一方、シリコン窒化膜は膜中の電荷トラップに電荷を蓄積するため、トンネル酸化膜の一部にリークパスが発生してもパス近傍の電荷のみが放出されるのでメモリ状態が維持できる。

これまで我々は、主に絶縁性や界面特性に着目してシリコン窒化膜の評価を行ってきた。本研究ではメモリデバイス応用を考慮し、LPCVD 法により作製したシリコン窒化膜の膜中電荷トラップ密度のプロセス条件依存性について検討を行った。また、電荷トラップ密度は組成により変化することが報告されており、今回は反応ガス流量比依存性について評価を行った。

2. 実験方法

面方位<100>,抵抗率 1~10 [Ωcm]の p 形 Si 基板に RCA 洗浄を施し、フィールド酸化膜として膜厚 300 [nm]の SiO_2 膜を wet 酸化法により成膜した。フォトリソグラフィ法により直径 300 [μm]の SiO_2 膜を除去後、LPCVD 法により SiN 膜を成膜した。成膜条件は、反応温度 750 [$^{\circ}\text{C}$]、反応圧力 360 [Pa]とし、流量比($R = \text{NH}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$)を 20~200 と変化させた。なお、各条件において 10 分の成膜を行い成長速度を確認した後、どの条件でも 120 [\AA]程度になるように成膜時間を設定した。その後、真空蒸着法により Al 電極を蒸着することにより、MIS 構造を作製し電氣的特性を評価した。また、XPS による組成比分析を行った。図 1 に素子構造を示す。

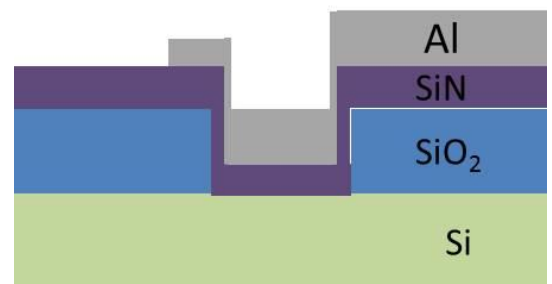


Figure 1. Cross Section of MIS structure

膜中電荷トラップ密度の評価方法として、初めに電圧未印加の試料における C-V カーブのフラットバンド電圧より固定正電荷を評価した。次に+30[V]のゲート電圧を 10 分間印加して電子トラップを満たした状態で測定した C-V カーブを用いて電子トラップ密度を、同様に-6[V]を 10 分間印加後の C-V カーブを用いて正孔トラップ密度を各々評価した。

3. 結果・考察

図2にXPSにより分析した窒化膜中の組成比(N/Si)の流量比依存性を示す。結果より流量比に拘わらず N/Si は 1 以下であることがわかった。シリコン窒化膜の化学量論組成比は N/Si=1.33 であり, 得られた窒化膜は Si-rich であることがわかる。なお, 本原料ガスを用いた CVD プロセスにより得られる膜は, Si 微粒子の含有により Si-rich な組成となりやすいことが報告されている^[1]。また, 流量比の増加に伴い, N/Si 組成比が減少する傾向であることが確認された。流量比の増加は, Si 原料ガス(SiH₂Cl₂)流量の減少を意味することから, N/Si は増加すると予想されるが, 結果は逆の傾向を示した。この理由に関しては現在検討中である。なお膜中には酸素の含有も確認されたが, 組成比は流量比によらず数%程度であった。

図3に R=20 の条件で成膜した素子の C-V 特性を示す。電圧未印加の試料における C-V カーブ(実線)におけるフラットバンド電圧(-1.7[V])より, 固定正電荷は 5.3×10^{12} [cm⁻²] と評価された。また, +30[V]印加により電子を注入した結果, C-V カーブは正方向にシフトすることが分かる。なお, +30[V], 10[min]の条件でシフト幅は飽和することを確認している。このシフト幅より電子トラップ密度を, 同様に-6[V]印加による負電圧方向へのシフトより正孔トラップ密度を各々評価した。

図4に固定正電荷密度, 各トラップ密度の流量比依存性を示す。結果より固定正電荷密度は流量比にほぼ依存しないことがわかった。一方, 流量比増加と共に, 正孔トラップ密度は減少し, 電子トラップ密度は増加する傾向にあることがわかった。これまでに, シリコン窒化膜中の電荷トラップの起源は Si ダングリングボンドであり, 最近接のバックボンドが N である N₃=Si⁻は正孔トラップとして, バックボンドが Si である Si₃=Si⁺は電子トラップとして振る舞うとの報告がある^[1]。図2より, 流量比増加に対して N/Si 組成比は減少することを示した。よって, 各トラップ密度の流量比依存性は, 流量比増加による N₃=Si⁻ダングリングボンド密度の減少, Si₃=Si⁺ダングリングボンド密度の増加が原因であると考えられる。今後, 各トラップ密度の制御を目的に, 他のプロセス条件依存性についても検討を行う予定である。

4. まとめ

LPCVD 法により成膜した SiN 膜の組成は Si-rich な膜であり, 流量比の増加に伴い, より Si-rich な組成になることが確認された。また, 反応ガス流量比の変化に伴い, SiN 膜中の電子・正孔トラップ密度が変化した。この結果は, N₃=Si⁻, Si₃=Si⁺が各々正孔・電子トラップとして振る舞うとした報告を裏付けるものとなった。

5. 参考文献

[1] 神垣 良昭: 「MNOS 型不揮発性メモリとその実用に関する研究」, 1991 年

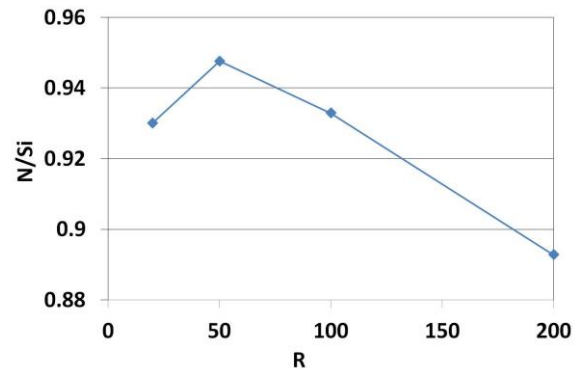


Figure 2. Composition ratio of N to Si in SiN film.

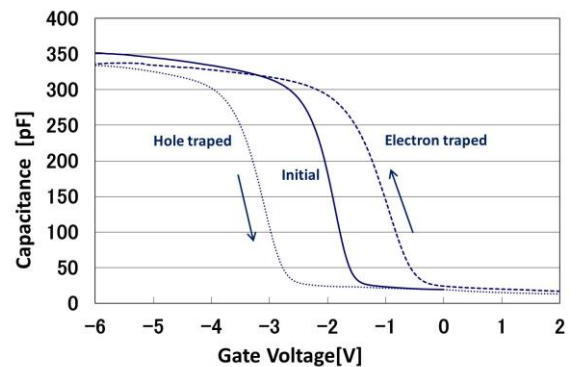


Figure 3. C-V characteristics with each measurement condition. (R=20)

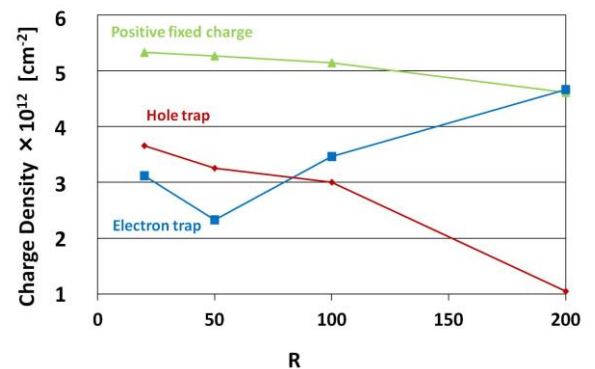


Figure 4. Charge trap densities in SiN film.