

光 CVD シリコン窒化膜の界面準位密度に及ぼすアニール効果 Thermal annealing effect on interface state density of silicon nitride film formed by photo-assisted chemical vapor deposition

○李一博¹, 鈴木黎², 呉研³, 高橋芳浩³*Yibo Li¹, Rei Suzuki², Yan Wu³, Yoshihiro Takahashi³

Abstract: Low temperature annealing effects on interface state density between silicon and silicon nitride film deposited by photo-assisted chemical vapor deposition were investigated. The interface state density was evaluated by conductance method. It was confirmed that both density and time constant of the interface state could be reduced effectively by post metallization annealing (PMA) at 300°C.

1. 研究背景

半導体集積回路 (LSI) の高性能化は MOSFET の微細化により行われてきた。ただしゲート酸化膜 (SiO₂ 膜) の薄膜化は限界を迎えており、シリコン窒化膜などの高誘電率絶縁膜が使用されている。また、シリコン窒化膜は水分バリア性にも優れており、パッシベーション膜としても多用されている。製膜法として LPCVD 法が一般に用いられるが、700°C 程度の温度が必要であり、製膜前の使用材料が制限される問題がある。そこで我々は、光 CVD 法に注目して研究を行ってきた。光 CVD 法は紫外線のエネルギーにより材料ガスを分解させることにより、300°C 程度の低温で製膜が可能であることを報告してきた[1]。ゲート絶縁膜には、高い絶縁性、良好な界面特性が要求される。なかでも界面準位密度は MISFET のしきい値電圧、相互コンダクタンスに直接影響を及ぼし、また電氣的ストレスによる界面準位密度の増大は、長期信頼性に対して大きな問題となる。しかし、光 CVD シリコン窒化膜の界面準位密度は LPCVD 膜に比べて高いことが確認されている。そこで今回、光 CVD シリコン窒化膜の熱アニールによる界面準位密度の抑制について検討を行った。

界面準位の評価方法には、準静的 C-V 法、高周波 C-V 法 (ターマン法)、コンダクタンス法などが知られている。ターマン法は界面準位が応答しない高周波での C-V 測定が必要になるが、一般的に用いられる測定周波数 1 MHz において、光 CVD 膜の界面準位が応答する可能性も考えられる。準静的 C-V 法はリーク電流による誤差が大きく、低電界リーク電流が比較的大きな光 CVD 膜には適用が困難である。本研究では、MIS 構造に対するインピーダンス解析から、応答時定数も含めた界面準位密度の評価が可能なコンダクタンス法[2]を使用して評価した。

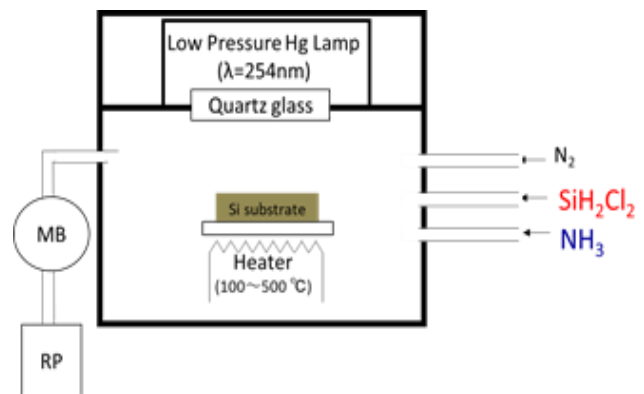


Fig.1 Schematic diagram of photo-CVD system

2. 実験方法

p 形 Si 基板 (抵抗率 1~10Ωcm, 面方位 100) を洗浄後、波長 254nm をピークとする低圧水銀灯を励起光源とした光 CVD 法により窒化膜を製膜した。光 CVD ではプロセス温度 300°C, 材料ガス流量比 NH₃/SiH₂Cl₂ = 100, 反応圧力 300 Pa の条件で製膜を行った。エリプソメトリー法を用いて膜厚を評価した後、真空蒸着法により直径 300[μm] のゲート電極を製膜し MIS 構造を作製した。熱アニール処理は、窒化後堆積後のアニール (Post Deposition Annealing: PDA) およびゲート電極作製後のアニール (Post Metallization Annealing) の 2 種類について検討した。アニール処理は窒素雰囲気中で圧力 300[Pa], 時間 10[min], 温度 300[°C] の条件で行ない、アニール前後においてインピーダンス測定を実施し、界面準位を評価した。

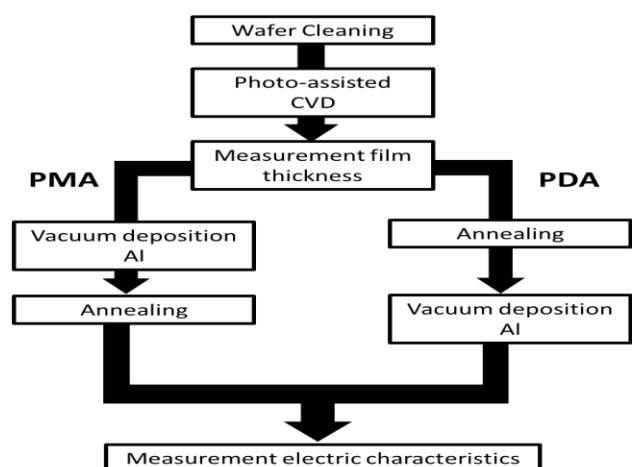


Figure 2. Process flow

3. 結果および考察

Fig.3 に製膜後のアニール処理 (PDA) の有無による C-V 特性の変化を示す。容量遷移領域における測定容量値は測定周波数に対して大きく変動しており、また PDA を実施しても大きく変化しないことがわかった。これは、光 CVD シリコン窒化膜の界面準位密度が高く、PDA を施しても界面準位密度が大きく変化しないことを示唆している。Fig. 4 にコンダクタンス法を用いて評価した界面準位密度を示す。結果より、光 CVD 窒化膜の界面準位密度はフェルミレベル EF から真性フェルミレベル Ei ($E_i - E_F = 0.32\text{eV}$) の範囲において $2 \sim 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 程度であり、PDA を施してもほぼ変化しないことがわかった。また界面準位の応答時定数は、同エネルギー範囲において $10\mu\text{s} \sim 1\text{ms}$ の範囲で変化しており、これも PDA によりほぼ変化しないことがわかった。なお、PDA により蓄積容量が減少しているが、界面準位密度の変化が小さいことを考慮すると、これは基板面内における膜厚の変動が原因であると考えている。

Fig.5 にゲート電極作製後のアニール (PMA) 前後における C-V 特性の変化を示す。結果より、PMA を施すことにより容量遷移領域が正電圧方向 (0V 方向) にシフトし、かつ周波数依存性が大きく抑制されることがわかる。これは、PMA により固定正電荷密度、界面準位密度が共に減少可能であることを示す。Fig.6 にコンダクタンス法を用いて評価した界面準位密度を示す。結果より、EF~Ei の範囲において界面準位密度は PMA 処理により 1 桁程度減少できることがわかった。また界面準位の応答時定数を評価した結果、応答時定数も PMA により 1 桁程度小さくなることを確認した。以上の結果より、光 CVD 窒化膜は PMA 処理により界面特性が大きく改善可能であることを確認した。一般に PMA 処理による界面特性改善は、ゲート金属内の水素が熱処理により絶縁膜中に拡散し、界面付近のダングリングボンドと結合することが原因と考えられる。本試料においても同様なメカニズムにより界面特性が改善されたものと考えている。

4. まとめ

光 CVD 法で製膜したシリコン窒化膜の界面準位密度に及ぼす低温熱処理効果について検討した。その結果、PDA では界面準位密度がほぼ変化しないものの、 300°C の PMA 処理により、界面準位密度、界面準位の応答時定数共に 1 桁程度減少可能であることを確認した。また、固定正電荷密度の減少も確認され、低温 PMA 処理により界面特性が大きく改善可能であることを示した。今後、光 CVD の製膜条件、熱処理条件の最適化により、絶縁特性を含めた膜質の改善を行う予定である。

5. 参考文献

- [1] 高橋芳浩 他:「光 CVD 法によるシリコン窒化膜の熱処理効果」
- [2] 陳士琪 「コンダクタンス法による MIS 構造の界面準位密度評価」

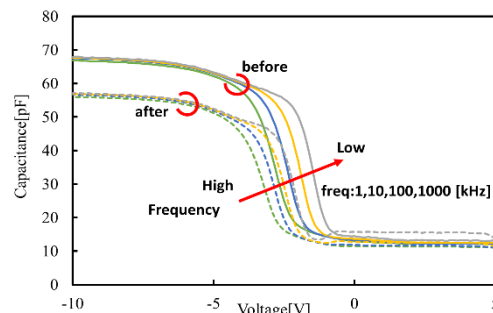


Figure 3. C-V characteristic of MIS

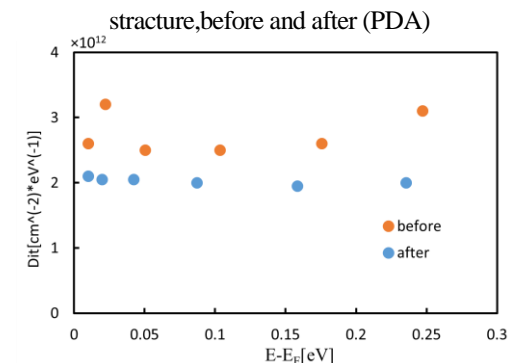


Figure 4. Density of interface state between Si-SiN film, before and after (PDA)

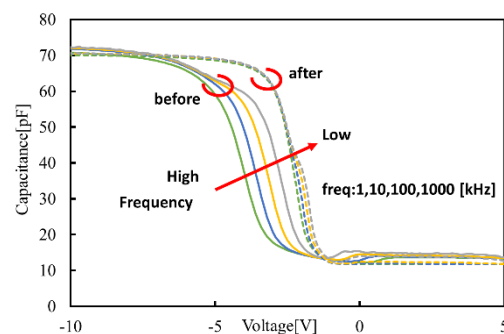


Figure 5. C-V characteristic of MIS

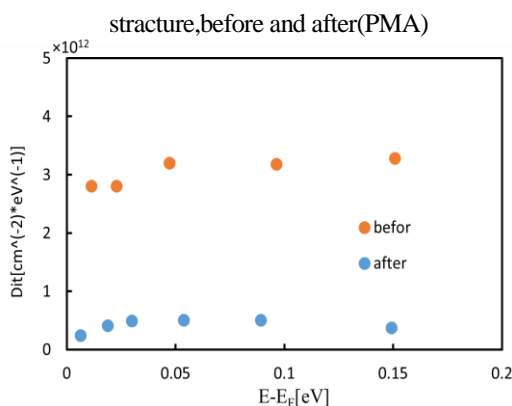


Figure 6. Density of interface state between Si-SiN film, before and after (PMA)