

シリコン表面処理が極薄窒化シリコン成長におよぼす影響

AN EFFECT OF SILICON SURFACE TREATMENTS ON THIN SILICON NITRIDE GROWTH

中村 誠

Makoto Nakamura

富士通株式会社 プロセス開発部第5開発部

FUJITSU LTD MATERIAL DEPARTMENT PROCESS DEVELOPMENT DIVISION

〒211-88 神奈川県川崎市中原区上小田中 4-1-1

4-1-1, KAMIKODANAKA NAKAHARA-KU, KAWASAKI 211-88

極薄窒化シリコン膜は、これまで高密度半導体メモリデバイスの誘電体材料として用いられてきており、今日では、薄膜化の限界にまで達している。本報告は、シリコン表面の状態が、極薄窒化シリコン成長初期プロセスに与える影響について、X線光電子分光法(XPS)、二次イオン質量分析法(SIMS)、C-V (Capacitance-Voltage) 特性により、調査した結果、シリコン表面に存在するフッ素が、極薄窒化シリコン成長初期過程に影響を及ぼすことを示す。つまり、シリコン表面に存在するフッ素は、LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 窒化シリコン膜の成長初期過程において成膜速度を低下させるばかりか、窒化シリコン/シリコン基板界面の自然酸化膜の成長を抑制する事がわかった。この事より、シリコン基板表面のフッ素量を制御することが、高密度メモリデバイスの誘電体の作製プロセスにとって重要であることがわかった。

1. はじめに

今日のULSIプロセスにおける窒化シリコン膜は、酸化のバリア層として、保護膜として、コンタクトホール開口時のエッチングストッパー層として、更には、誘電体膜としてなど、デバイス製造プロセスに広く用いられている。特にメモリデバイスのキャパシター誘電体膜としては、 $\text{SiO}_2/\text{SiN}/\text{SiO}_2$ (ONO) または、 SiO_2/SiN (ON) 構造が一般的に用いられており、256M-DRAMにおいては、LPCVD法によって成膜された 6nm の窒化シリコン膜が必要とされている。誘電体膜として高い誘電率を得るためには、 SiN_x と電極Si(不純物含有シリコン)の界面酸化膜(自然酸化膜を含む)の成長を極力抑える事が重要である¹⁾²⁾。今日のULSI製造プロセスでは、シリコン表面の自然酸化膜を制御する技術が、不可欠となっており、種々の薬液処理がシリコン表面に与える影響について多くの研究機関から、様々な報告が行われている³⁻⁷⁾。

シリコン表面に成長した自然酸化膜を除去するにはフッ酸(フッ化水素の水溶液)やフッ化アンモニウムまたは、フッ化水素と水蒸気の混合ガスを用いるのが一般的である。フッ酸に浸した後のシリコン表面は、Si-Si ボンドに比べて化学的に安定なSi-Hボンド

が形成されて表面を覆っているために大気中で酸化されにくく、化学的に極めて安定な状態になっている事が知られている⁸⁻¹¹⁾。このためフッ酸処理は、様々なエピタキシャル成長プロセス等の前処理として用いられている。

極薄窒化シリコンの成長プロセスは、メモリデバイスの製造において、極めて重要なプロセス技術であるにも関わらず、シリコンの表面状態が、窒化シリコン成長に与える影響についての報告例は、少ない。

本報告では、シリコン表面状態の違いがLPCVD法で成膜した窒化シリコン成長初期過程に与える影響について調査した結果を示す。

2. 実験

2.1 試料作製

実験には、CZ法によって作製されたp-Si(100)基板(抵抗値は、 $10\sim 20\ \Omega\cdot\text{cm}$)を用いた。実験に先立って全ての基板を「アンモニア水+過酸化水素水の混合水溶液」に浸し、次に「硫酸と過酸化水素の混合水溶液」に浸し、最後に熱濃硝酸に浸して前処理とした。なお、本報告で使用した薬液処理に関する詳細は、全てTable 1に記載した。

Table 1 Chemical Treatments.

Treatment	Composition	temp. / time (°C) (sec.)
①NH ₄ OH	1 NH ₄ OH 1 H ₂ O ₂ 5 H ₂ O	85±5/600
②H ₂ SO ₄	20 H ₂ SO ₄ 1 H ₂ O ₂	110±5/300
③HNO ₃	1 HNO ₃	80±5/300
④HF dip.	1 HF 50 H ₂ O	R. T. / 18
⑤HF Vapor	refer to Fig.1	
⑥HCl	1 HCl 1 H ₂ O ₂ 6 H ₂ O	80±5/300

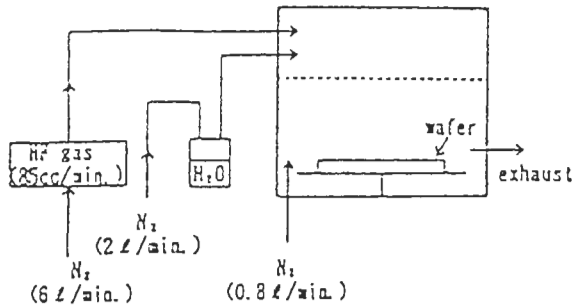


Fig.1 Schematic drawing of the HF vapor etching chamber.

実験は、前述の前処理を終えた基板を以下の(a)~(c)の化学的前処理を施した後に同一バッチとしてLPCVD装置に持ち込み、極薄窒化シリコン膜を成長した。

- (a) フッ酸
- (b) フッ酸蒸気
- (c) フッ酸処理後に塩酸系処理

フッ酸蒸気処理を除く全ての処理において、薬液に浸漬後に純水中で10min.間の水洗を行った。

上記前処理を終えたSi基板は、処理後1時間以内にXPS装置と窒化シリコン成長のためのLPCVD装置内に導入した。窒化シリコンの成膜は、SiHCl₃とNH₃の混合ガスを用い0.4Torrの圧力で、675°Cの熱分解反応を用いて行った。この時の成膜速度は、約0.7nm/min.で、本実験では、6nmの窒化シリコン膜を成膜した。

2.2 評価

2.2.1 シリコン表面状態

各種前処理後のシリコン表面状態を評価するためにXPS分析を行った。シリコン表面状態の評価は、表面構成元素及び自然酸化膜厚に着目して行った。今回の評価に使用したXPS装置は、PHI(Physical Electronics)社のmodel5400MCで、あらかじめCuのピーク位置(Cu 2p_{3/2}=932.67eV, Cu 3p=75.13eV)を用いてエネルギー校正を行った後にMg-Kαを励起源に用いて測定した。ここで、酸化膜厚の算出は、あらかじめ850°C乾燥酸素中でシリコン基板を熱酸化して作製した各種膜厚の薄い酸化シリコン膜(1nm~10nm)をエリブソメータとXPSで測定し、両者の相関関係から求めたλ_{ox}(SiO₂中でのSi 2p光電子の非弾性散乱平均自由行程)を用いた。なお、ピーク分離は、Shirleyの方法でバックグラウンドを除去した後にHF処理後のSi2pスペクトル、850°C乾燥酸素中で作成した20nmの熱酸化膜のSi2pスペクトルを各々基板シリコンの基準スペクトル、SiO₂の基準スペクトルと仮定して非線形の最小自乗法を用いて行った。また、酸化シリコンと基板の界面に存在するサブオキサイド成分の存在を明確に観察することが出来たが、複雑な議論を避けるために、全てのサブオキサイドを一つのピークとして考え、SiO₂とSi(基板)の中心のエネルギー値にサブオキサイドピークを設定した。

$$d_{ox} = \lambda_{ox} * \sin\alpha * \ln(R_1 * \frac{N_{ox}}{N_{Si}} + 1) \quad (1)$$

ここで、αは、アナライザー仰角で、本実験では30°(試料法線方向から60°)を用いた。R₁は、SiO₂/Si系に固有(非弾性散乱平均自由行程、光イオン化断面積、密度等を包括している)の定数で、厚いSiO₂(100nm)とフッ酸処理後のシリコンを同一条件で測定することによって実験的に1.05という値を求め、λ_{ox}は、上記実験によって、2.90nmという値をあらかじめ求めた。また、N_{ox}は、薄い酸化膜から放出されたSi 2p光電子の強度、N_{Si}は、基板シリコンから放出されたSi 2p光電子の強度を各々示している。

2.2.2 極薄窒化シリコン膜の評価

各種前処理の後に同一バッチで窒化シリコン膜を成膜した後にXPSを用いて窒化シリコン膜厚と酸化膜厚を求め、SIMSを用いて深さ方向元素分布を求めた。また、C-V特性より、電氣的に全誘電体膜

の容量を酸化シリコン膜厚に換算して求めた。

XPSを用いて、膜厚を算出する際に、試料構造が、「窒化シリコン/酸化シリコン/基板」という原子レベルで平坦な3層であると仮定した。酸化シリコン膜厚は、酸化シリコンから放出された光電子と基板から放出された光電子が窒化シリコン膜中でエネルギーを失う確率は、等しいと考えられるので、前記(1)式を用いることが出来る。また、窒化シリコン膜厚は、(1)式中の λ_{ox} と d_{ox} を用いることにより、基板から放出された光電子が薄い酸化シリコン層でエネルギー損失を受ける割合が計算できるので、以下の式(2)を導き出すことが出来る。ここで、XPS測定及びピーク分離は、シリコン表面の評価と同様の方法で行い、先に示した条件でシリコン基板上に窒化シリコン(26nm)を成膜したものを窒化シリコンの標準スペクトル形状として用いた。

(2)

ここで、 α はアナライザー仰角で、本実験では、 90° (試料法線方向)を用いた。また、 R_2 は、SiN/SiO₂系に固有(非弾性散乱平均自由行程、光イオン化断面積、密度等を包括した)の定数で実験に先立ち、SiN(100nm)とSiO₂(100nm)を同一条件で測定することにより、0.92という値を実験的に求めた。 λ_{ni} は、窒化シリコン中でのSi2p光電子の非弾性散乱平均自由行程で、今回の実験内でSiO₂上に同様に薄い窒化膜を堆積し、式(2)を用いて膜厚を求める事によって、実験的に4.13nmという値を求めた。また、 N_{ni}/N_{ox} は、Si2p中に占める酸化シリコンに起因する信号成分に対する窒化シリコンに起因する信号成分の専有割合を示している。なお、今回のピーク分離では、酸化シリコンと窒化シリコンの中間成分(SiON)は、考慮に入っていない。

SIMS装置は、PHI社のmodel6600を用い、3kVに加速したCs⁺を試料法線方向から60°の方向から入射させて測定を行った。

3. 結果

3.1 シリコン表面状態

各種前処理後のシリコン表面をXPSで分析した結果は、次の通りである。Si2pのスペクトル領域を高エネルギー分解能で測定した結果をFig.2に示す。

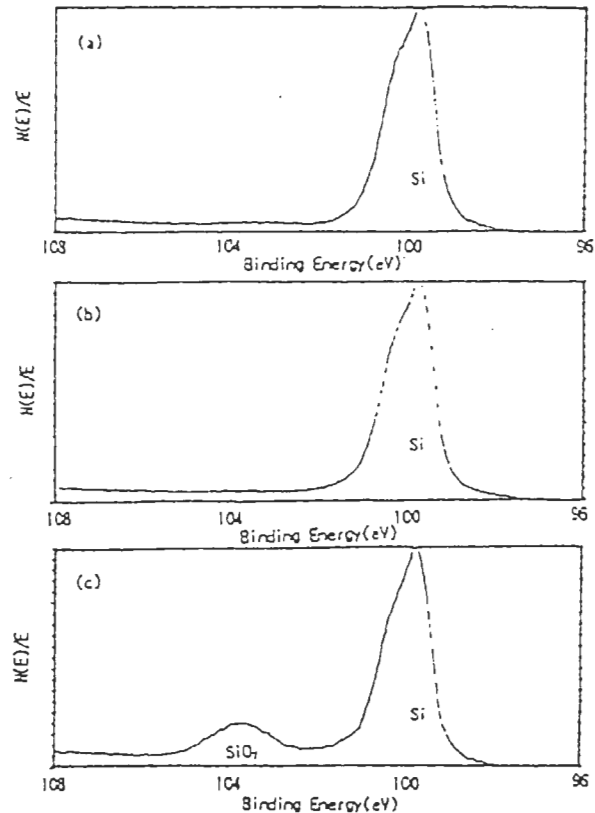


Fig.2 Si-2p XPS spectra from silicon surfaces. (a)HF dip. treatment, (b)HF vapor treatment and (c)HCl treatment.

Table 2 Atomic concentration of silicon surface and native oxide thickness.

	atomic concentration (%)				d_{SiO_2} (nm)
	Si	O	C	F	
H F dip.	85.6	6.9	7.5	0.0	0.02
H F vapor	81.8	8.4	7.1	2.8	0.02
H C l	56.4	32.3	11.3	0.0	0.30

各元素に起因するピークから面積強度を算出し PHIの感度係数を用いて表面組成を求めた結果とFig.2のスペクトルから式(1)を用いて酸化膜厚を算出した結果をTable 2にまとめて示す。これより、フッ酸系の処理を行うことにより、表面の自然酸化膜が除去され、塩酸系の処理を行った場合のみ自然酸化膜が形成されていることがわかった。また、HF蒸気に晒す事により、シリコン表面にフッ素が付着する事がわかった。

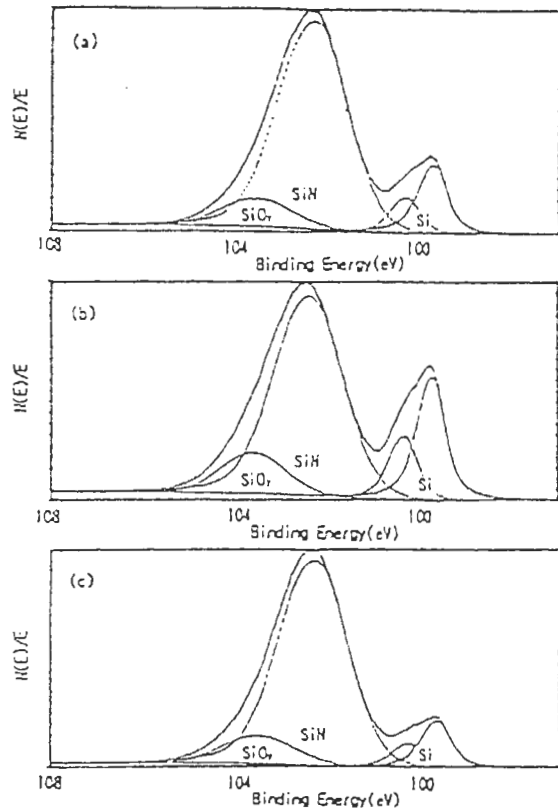


Fig 3 Deconvoluted Si-2p XPS spectra from thin silicon nitride films. (a) HF dip. treatment, (b) HF vapor treatment and (c) HCl treatment.

Table 3 Si-2p peak area ratio after thin silicon nitride growth and calculated Interface oxide and nitride thickness

	Si-2p area ratio (%)			d_{SiO_2} (nm)	d_{SiN} (nm)
	Si	SiN	SiO ₂		
H F dip.	17.8	72.0	10.2	1.36	5.12
H F vapor	27.5	60.9	11.6	1.06	3.76
H C I	13.0	76.2	10.8	1.82	5.74

3.2 極薄シリコン窒化膜の評価

各種前処理後に窒化シリコン膜を堆積し、XPSで分析した結果より、Si2pのスペクトル領域を高エネルギー分解能で測定し、先述の方法でピーク分離を行った結果を Fig. 3 に示す。これより、各成分の構成比を求めた結果と先述した式 (1) (2) を用いて膜厚を算出した結果を Table 3 にまとめて示す。これらより、シ

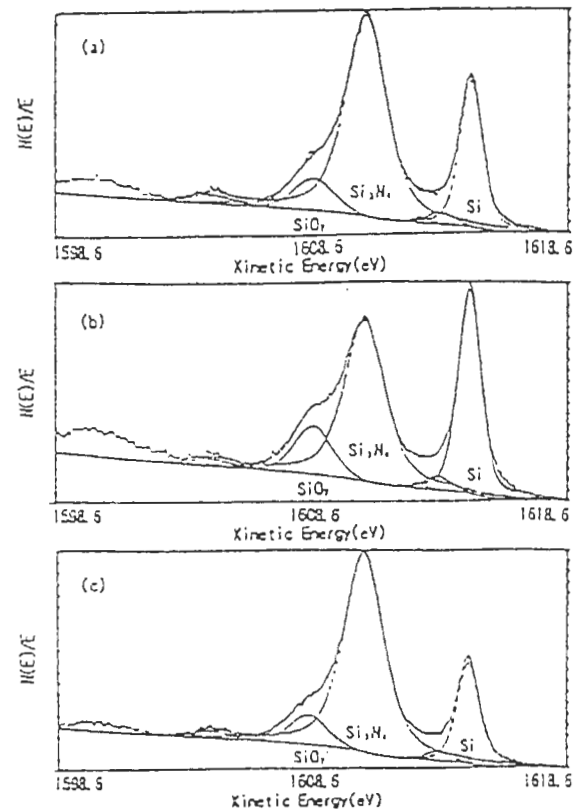


Fig.4 Deconvoluted Si KLL Auger electron spectra excited by Bremsstrahlung X-ray from thin silicon nitride films. (a) HF dip. treatment, (b) HF vapor treatment and (c) HCl treatment.

リコン表面状態の違いによって窒化シリコン膜厚と酸化シリコン膜厚(窒化シリコンと基板の界面)が大きく異なる事がわかる。ここで、今回用いたピーク分離の正当性(窒化シリコンと酸化シリコンの分離に対する正当性)を示すために、同時に測定した制動放射のX線(Mg-K α を発生する際にアノードから発生)によって励起されたSi-KLL オージェ電子スペクトルを Fig. 4 に示す。これより、Fig. 4 で明確に区別がつくSiO₂とSiNの強度関係と Fig. 3 の強度関係の傾向に全く矛盾が無いことがわかる。また、フッ酸蒸気に晒した試料においても極薄窒化シリコンを成長した後のフッ素量は、XPSの検出限界以下であった。

次に同一試料をSIMSで分析した結果を Fig. 5 に示す。これよりフッ酸系の処理を行った後に窒化シリコン膜を成膜すると窒化シリコン膜厚が薄くなる傾向にある(各窒化シリコン膜のエッチング速度が

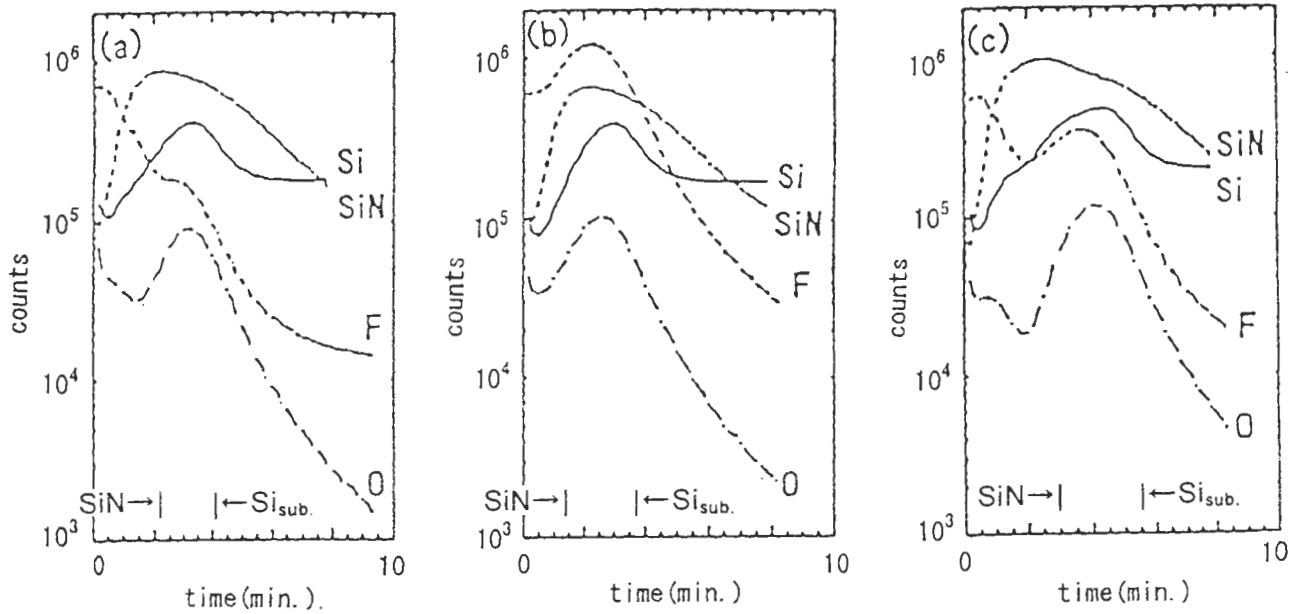


Fig. 5 SIMS depth profile of thin silicon nitride films. (a) HF dip. treatment, (b) HF vapor treatment and (c) HCl treatment.

等しいと考えることができるならば)とともに窒化シリコンと基板との界面の酸化膜が薄くなることがわかった。また、フッ酸蒸気を用いると窒化シリコン膜中に多量のフッ素が含まれる事がわかる。フッ酸蒸気処理以外の試料からもフッ素が検出される理由は、フッ酸に浸けた際のものか、PCVD炉内でのクロスコンタミに起因しているのかは、区別が付いていない。

これまでと同様のプロセスを経た試料表面に不純物含有多結晶シリコン電極を形成し、MIS (Metal Insulator Semiconductor) 構造を作成した後にC-V特性から SiO_2 換算膜厚を算出した結果をTable 4に示す。電気特性の結果からも、先のXPSやSIMSの結果と全く矛盾しない結果が得られた。

今回は、割愛したが、熱濃硝酸後にフッ酸処理を行わないで、窒化シリコン膜を成膜した試料においても塩酸系の処理の場合とほぼ同様の結果を得ている。

4. 考察

各種処理が窒化シリコン成膜速度及び基板表面の酸化に影響を与えることが明らかになった。この事を踏まえてシリコン表面状態の何が重要なのかについて考察する。

Table 4 Equivalent oxide thickness calculated from the C-V characteristics.

	thickness (nm)
HF dip.	5.60
HF vapor	5.25
HCl	6.08

(1) フッ素の存在量は、今回の結果ときれいな相関関係が見えている。つまり、基板表面にフッ素が多く残存している処理ほど、窒化シリコン膜厚が薄くなる傾向にあり、基板の酸化の抑制がなされている。これはSi-Fの結合エネルギー(129.3kcal/mol)が、他のSi-Oの結合エネルギー(88.2kcal/mol)やSi-Siの結合エネルギー(42.2kcal/mol)、Si-Hの結合エネルギー(70.4kcal/mol)に比べて極端に大きい事やフッ素の極端に大きな電気陰性度、活性度合い等が表面初期反応において重要な役割を果たしているものと思われる。

(2) 表面酸素量は、フッ酸系の処理をした試料と塩酸系の試料を行ったものの比較においては、もっともな結果になっているが、フッ酸系の処理間を比較すると

必ずしも説明がつかない。この事からシリコン表面の酸素は、LPCVD窒化膜の成長初期過程に大きな影響を及ぼしていないと思われる。

(3)表面あれについては、現時点で実験的な裏付けを行っていないので、詳細な議論は出来ない。仮にフッ酸蒸気に晒されたシリコン表面が他の処理に比べて荒れているとすると窒化シリコン時に成膜ガスである SiHCl_3 のClによる原子層レベルのシリコンエッチングプロセスを経た後に窒化シリコンの堆積が開始されると考えられるが、表面あれが生じていると大気中やLPCVD炉内で酸化が進行しやすいと考えられるので今回の結果と矛盾する。

5. 結論

各種シリコン前処理が、 675°C における $\text{SiHCl}_3+\text{NH}_3$ の混合ガスの熱分解反応を利用したLPCVD窒化シリコン膜の成膜初期過程に与える影響について調査した。この結果シリコン表面に存在するフッ素がLPCVD装置内での酸化とLPCVD窒化シリコンの成長速度の低下を生じさせる事がわかった。(実際に成膜速度が低下しているのか成長前にインキュベーション時間があるのかは不明。)この事は、窒化シリコン膜/シリコン界面の制御にフッ素が大きな役割を果たしていると考えられる。また、僅かにフッ素を含む窒化シリコン膜の誘電体としての適性は、今後調査していかなければならない事項である。

酸化シリコン膜と窒化シリコン膜を含む系の分析において、通常シリコンの化学状態の評価に用いるSi 2p光電子スペクトルに比べ、制動放射X線で励起されたSi-KLL Auger電子スペクトルの解析が有効である(化学状態の違いがスペクトルに明確に現れる。)事がわかった。

6. 参考文献

- 1) T. Ohmi : Technical Digest, Inter. Elect. Device Meeting, (1989) 53
- 2) N. Miki, I. Kawanabe and T. Ohmi : Inter. Conf. on Solid State Devices and Materials, (1990) 1095
- 3) M. Morita and T. Ohmi : J. Ultra Clean Tech. , 1 (1989) 22
- 4) T. Hattori : J. Ultra Clean Tech. , 1 (1989) 29
- 5) K. Sugiyama, T. Igarashi, K. Moriki, Y. Nagasawa, T. Aoyama, R. Sugino, T. Ito and T. Hattori : Inter. Conf. Solid State Devices and Materials, (1990) 1075
- 6) J. M. deLarios, D. B. Kao and B. E. Deal : J. Electrochem. Soc. , 38 (1991)
- 7) W. Kern : J. Electrochem. Soc. , 137 (1990) 6
- 8) M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and K. Suma : Symp. on VLSI Tech. , (1989) 75.
- 9) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari : Appl. Phys. Lett. , 56 (1990) 656
- 10) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa : J. Appl. Phys. , 64 (1988) 3516
- 11) T. Sunada, T. Yasaka, M. Takakura, T. Sugiyama, S. Miyazaki, and M. Hirose : Inter. Elect. Conf. Solid State Devices and Materials, (1990) 1071

ABSTRACT

Ultra thin silicon nitride films have been necessary in high density memory devices as a dielectric. In order to investigate the effect of the silicon surface states on initial silicon nitride growth process, I have used X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), and Capacitance-Voltage (C-V) characteristics. The results clearly show that the fluorine on silicon surface give influence to initial silicon nitride growth. The presence of fluorine delays low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) silicon nitride growth as well as restraining native oxide growth at the silicon nitride/silicon substrate interface.

査読者

田中 彰博 (アルバック・ファイ)

鈴木 峰晴 (NTT境界領域研究所)

一村 信吾 (電子技術総合研究所)

田中：内容は、とても素敵な内容で、読んでいて楽しくなる論文です。しかしながら、次に述べる点が不適切と考えます。最も大きな気がかりは、図4についての説明文中で、括弧にくくってある部分です。

(ピーク位置がハンドブックの値とずれているのは・・・回路毎にエネルギーの較正が必要になる)という部分です。ここで、ハンドブックと仰っているのは、どのハンドブックでしょうか？オージェ電子分光用のハンドブックではないでしょうか？オージェ電子分光法のためのハンドブックに掲載されているピークエネルギー値は、微分型であるために、まず、分解能分だけエネルギー値の高い値を計測している事情がありますので、ここでのピーク位置に参照すべきではありません。積分型で記述されたハンドブックも現在2種類ありますが、1982年のものはフェルミ順位の取扱い、分解能の問題、相対性原理に基づくロレンツ収縮という問題がいずれも数eV以上効いてきますから、ここで参照する事はできません。そこで、Practical Surface Analysisを調べますと、SiO₂のエネルギー値として、1608.8eV,1608.64eV,1608.6eV,1608.5eV,1607.87eVというような値が文献値として報告されています。1608eVha,丁度グラフの中央で蟻、まさにこの位置にSiO₂のピークを計測されています。このことから考えると、ご利用になった装置のエネルギー値が、論文での記述にあるようにピーク位置がハンドブックの値とずれているのはと仰るほどずれているとは考えられません。むしろ、個の場合には、引用なさったハンドブックの値の方に問題があると思われる。また、ご利用になった装置の較正の程度ですが、仰るほどのずれが1600eVのところでは存在しているならばそこにスペクトルが段差を示すはずですが、しかし、それらしい段差は観察されておられません。この点からも図から目でそれと分かる程にエネルギーがずれているとは考えられません。Siのピークを見ると、およそ1615eVにあり、文献値の1616~1617eVとは1~2eV差があるように見えますが、この試料における試料電位の問題はどのよう

になっていたのでしょうか？ピークの間隔が問題になってきますが層間で電位の差を生じる事もあり、窒化シリコンは、その蛍光が最も強い系であることを申し添えたいと存じます。絶縁物に関してピークエネルギー値の議論を行うためには、実はこれほどの議論が記述されていなければいけないのですが、それほどの記述をした議論を見る事は稀にしかありません。私としては、括弧にくくられた記述は削除なさった方が適切であろうと考えます。

著者：私が今回引用させていただいたハンドブックは、PHIの1992年版のHand book OF X-Ray Photoelectron Spectroscopyです。これによりますと、Siのピーク位置は、1616.6eVで、SiO₂は、1608.8,1608.5,1608.6,1608.3eV、さらにSi₃N₄は、1612.6eVと記載されており、私は、これまで自分でエネルギーキャリアレーションを行う際に0.05eV以下を目標に行っているために今回のSi-KLLのエネルギー値を見た時ずれてると直観的に感じました。しかし、田中さんが仰るとおり、窒化膜や酸化膜といった絶縁膜を評価する際に各層間電位の違い等が大きくピーク位置に影響するとすれば、単純にハンドブックの値と比較比較できない気がします。光電子ピークが比較的正常な位置にいるのにオージェ電子だけずれているのが気に入りませんが、Si-KLLスペクトルは、Si2pのピーク分離の正当性を主張したかっただけですので、仰るとおり削除いたします。(本当は、皆さんが気づかない所(負の結合エネルギー領域)に意外な室(正の結合エネルギー領域より化学状態に敏感なピーク)があることを知ってほしかったのです。)

田中：図5中にどのようにして膜厚を読み取ったのか記述もしくはマーカーを図に加えて下さると分かりやすくなると思います。このグラフから膜厚を読み取るのは、あまり容易とは言えないと思いますので。(図3,4からは、一目で膜厚の違いが分かります。)

著者：図5に関しては、私も正直言って細かい解釈はしておりませんので、専門の方に御鞭撻願いたいのですが、膜中で酸素イオンの強度が高くなっているところが、窒化膜と基板の界面(自然酸化膜を含む)と考

えました。いい加減とは思いますが私なりの解釈でマーカーを入れさせていただきます。

鈴木：一般に、大気を経由した窒化シリコンの表面では酸素が検出されます。酸化シリコンと窒化シリコンの生成エネルギーを比較すれば当然の帰結かと思えます。また、窒化シリコン層とシリコン基板との界面付近には用いた三層モデルではなく、「酸化（もしくは酸窒化）層／窒化層／酸化層／基板」という四層モデルが正しいように思えるのですが、いかがでしょうか。

著者：仰るとおり、窒化膜の表面には窒化シリコン表面には酸化膜が形成されます。私の経験では、約0.2nmの酸化層があると思っています。今回は、同一条件で、100nm堆積した窒化膜の酸化膜を含んだピークをリファレンスにしたのですが正確には、膜厚を求めることは出来ません。測定直前にHF Dipを試みてみたのですが、SiNが薄いためやられてしまい制御性良く除去できませんでした。今回用いたTake Off Angleが90°では、0.2nmの酸化層は、おおむね目をつむって良いのでは？と考えました。また4層モデルについてですが、表面の酸化層が無視できれば使う必要がなくなります。仮に無視できなければ、上層酸化膜と下層酸化膜の区別を着けなければならなくなり、計算が非常に厄介になると思われれます。実験の目的がが界面の酸化膜の薄い順に順番を着ける事であったので簡単な3層モデルにしました。実際のプロセスでは、この窒化膜を熱酸化する必要がありますので簡便な評価方法を確立する必要はあるかと思っています。

鈴木：2.2.1項で酸化シリコンに対しては基板界面でのサブオキサイド成分が明確に観察できたと記述されています。Table 2また3の酸化物成分比の中にはサブオキサイド成分の量も含まれていますか。

著者：中間酸化物は、無視しました。つまり酸化物成分比の中には入っていません。これは、エリプソと熱酸化膜の相関を取った時も全く同じです。界面が原子レベルで平坦であれば、1原子層のサブオキサイドがあると考えるのが普通だと思います。膜厚を算出する際にサブオキサイドをどう取り扱うかという事を議論するためには、酸化膜の定義をするところから始める必要があります。私は、SiO₂になっているも

のが酸化膜と考えサブオキサイドを切り捨てました。(異論もあると思いますが・・・)

鈴木：基板の化学処理により、表面にフッ素が残っているものが窒化シリコンの成長が遅くかつ酸化物も形成しにくいと記述されています。CVD成長させるためには、基板を600度以上に加熱します。LPCVDの場合の基板加熱プロセスでも表面のフッ素は保持されていると考えてよろしいでしょうか。ちなみにシリコン基板上の酸化物の場合は、超高真空中では600+α度で昇華されてしまいます。

著者：フッ素のLPCVD装置内へでの脱離については、文中に記しました様に現時点では、不明です。はっきりしているのは、文中に明記いたしましたようにSi-OボンドよりSi-Fボンドの方が強い事と超高真空と低真空では、蒸気圧が全く違う事です。今回使用した試料は、全てHFの洗札を受けていますので、HFフリープロセス試料をに窒化シリコンを成膜してみなければならぬと思います。APIMSを用いるのが手っとり早いかもしれません。いくらかのフッ素成分がLPCVD装置内に飛び出すのかは分かりませんが、はっきり言って全てのフッ素が真空中へ飛び出すとは思っていません。

鈴木：フッ酸蒸気に晒した基板上に窒化シリコンを成長するとXPSではフッ素は検出されなかったと報告されています。SIMSの結果では、フッ素は窒化膜中に拡散していると解釈するのか、基板界面に局在していると解釈するのですか。もし、後者であれば約6nmの厚さの窒化層の下側にある数%のフッ素は検出されなくて当然のように思われます。

著者：フッ素は、界面にも有ると思いますがSiN中にもかなり入っていると考えています。シリコン表面に局在していたからかろうじて検出されていたフッ素が6nm程度とはいえ膜中に散らされた為もしくは、一部はLPCVD装置内に飛びだしている為かも知れません。

鈴木：エリプソメータとXPSの相関をとって酸化膜厚を評価したと述べられていますが、分析の観点と同時にシリコンプロセスの観点からも興味深いと感じます。詳細を簡潔に述べて頂ければと思います。

著者：詳細を簡潔に述べるなんてご無体な課題です。エリプソメータとXPSの相関関係は、大抵の人がお取りになっています。私の知るかぎり多くの方はエリプソメータの値を信じてXPSを校正しています。私は、エリプソメータの値が正しくない事を前提に相関関係を求める事を考えました。(傾向だけは、あっているだろうと考えました。)本文中(2.2.1)に記しました種々の膜厚のSiO₂をとりあえず、エリプソメータで計測し、同じ試料をXPSで測定しました。ここで、(1)式をじっくり見ていただくと実験的に直接求まらないのは、 d_{ox} (膜厚)と λ_{ox} (酸化膜中での非弾性散乱平均自由行程)だけなのです。田沼さんのTPPシリーズを使う事も考えましたが d_{ox}/λ_{ox} が酸化膜厚に比例するという当たり前の事に気づけばしめたものです。先のエリプソの値を縦軸に d_{ox}/λ_{ox} を横軸にとってプロットするとぴったり直線に乗りました。この時の傾きがずばり λ_{ox} に相当しているわけです。この結果エリプソメータは、0.5~0.6nm水増しした膜厚を読んでいる事が分かりました。実際HF Dip後のSi基板をエリプソメータでお計りになると0.5~0.6nm位の値を表示すると思います。あまり簡潔でなくて申し訳ありません。

一村：(1)式、及び(2)の式の中で現れる非弾性平均自由行程については、実験的に求めた値を使っておられますが、TPPの式で求められる値と比較するとどの程度違いますか？その比較、並びに、それらの値の信頼性についてコメントして頂けると、大変興味深いと思います。

著者：TPPとの比較についてですが、SiO₂に関して考えますとMg励起のSi2pの運動エネルギーは1145-1150eV位になり、TPPの計算結果がおおむね3.25nm(ユーザーのためのオージェ電子分光法より)であり私の結果より0.35nm大きめの値を示しています。またAl励起の場合を考えますとSi2pの運動エネルギーは1375-1380eV位になり、TPPの計算結果がおおむね3.71nmに対して今回示しませんが、私の実験結果は、3.42nmでTPPの方が0.29nm大きめの値を示しています。私の実験に起因する誤差は、Mgに関して言えば各膜厚で角度を変えてトータル30ポイントの測定を行いフッティングをかけていますのでかなりいい値になっていると思います。誤差は、0.1-0.2nm位では

ないかと考えています。(大した根拠は、ありませんが)TPPの誤差は、10%位だった様に記憶しておりますので、これを合わせて考えるといい値になっているのではないかと改めて思っています。

一村：サブオキサイドピークについて(1)式の直前に、サブオキサイドに関する記述があります。この記述と、図3(及び図4)に見られるピークとの関係が対応つかない様に思います。図3(及び図4)でシリコンピークの近傍に現れている分離されたピークは、サブオキサイドに相当するものでしょうか。それとも、別のピークでしょうか。

著者：図3では、SiNに起因するピークが大きいこととサブオキサイドが基板表面に局在していることからサブオキサイドは、見えておりません。図4でSiNのピークとSiのピークの間にある小さなピークは、図3同様にサブオキサイドとは考えていません。Siのオージェピークを対象ピークと考えたのですが、単にSiピークの非対象成分を1つのピークと考えている可能性があります。もしかしたらSi-H(窒化膜中の)を間接的に見ている可能性もあります。図4は、図3より化学状態が明確に見えている事を示したかったので細かい点は、現時点では、検討しておりません。

一村：SiO₂換算膜厚についてCV特性から見積もった換算膜厚と、XPS等で見積もった膜厚とが矛盾しないとあります。表4と表3を比べると、ここで考えられている換算膜厚は $d=C_1d_{SiO_2}+C_2d_{SiN}$ で記述できるものでしょうか。その場合、各係数がいくらだと、矛盾しない結果になるのでしょうか。

著者：SiO₂換算膜厚について膜厚が矛盾しないと申ししたのは、膜厚の厚い順が逆転していないと言う程度の話です。科学としては、各膜厚の違いを議論するのが重要ですが、プロセスエンジニアとしては、どちらが容量が大きいのか？それはなぜか？というところまでで終わりなのです。一村さんのお書きになられた膜厚換算式は、理想的には、正しいと思いますが、SiO₂とSiNの間の中間領域を何らかの形で見積もる必要があると言うことと今回のようにフッ素等が不純物として混入している場合どうするのかなど難しいと思います。これらのことから係数を決めるのはかなり厄介かと思えます。