

# シリコンのプラズマ窒化現象における 活性種の測定技術と有効窒化種の同定

Determination of Effective Nitrogen Species in Silicon Nitridation Plasma Process

栗原 一彰 佐々木 浩一

■ KURIHARA Kazuaki

■ SASAKI Koichi

近年、半導体デバイスをはじめとした先端加工技術には、ナノメートルサイズの微細加工が要求されている。なかでもプラズマプロセスは、非熱平衡状態下での反応性の高さからエッチングや表面処理に用いられているが、表面反応現象の理解とプロセス制御ははまだ研究途上にあり、それらの向上が必要である。しかし、反応現象の解明に必要な、プラズマ中に存在する複数の活性種の定量的な把握は容易でなく、実際には、装置のパラメータを振った試行錯誤でプロセスの適正化が図られている。

東芝は、国立大学法人 北海道大学との共同研究で、産業分野で広く利用されているプラズマ窒化プロセスにおいて、窒素プラズマ中の複数の主要な活性種を同一装置で測定することに世界で初めて<sup>(注1)</sup>成功した。その結果、シリコン (Si) の窒化現象には窒素分子イオンと準安定状態の窒素励起分子の影響が大きいことを見いだした。今後、このような定量的な測定技術に基づいた窒化現象の理解により、更なるプロセス性能の進化とプラズマプロセス装置の制御性の向上が期待できる。

There is a growing need for advanced processing technologies to achieve fine processing with nanometer-order accuracy by semiconductor processing devices. Although a plasma process has been widely used for etching and surface modification due to its high reactivity in thermal nonequilibrium conditions, the improvement of process controllability has become increasingly important. However, the plasma process is usually controlled by changing the device parameters through trial and error because it is difficult to quantitatively measure several important reactive species.

Toshiba, in cooperation with Hokkaido University, has developed systems to measure multiple reactive nitrogen species for plasma nitridation processes, which are widely used in industrial applications, in the same chamber for the first time in the world. From the results of experiments using these systems, we have confirmed that both excited nitrogen molecules and their ions are major precursors of the silicon nitridation process. These quantitative measurement technologies for reactive species in process plasma are expected to improve the process capability and the controllability of plasma process equipment.

## 1 まえがき

プラズマプロセス技術は、半導体デバイスをはじめとして、幅広い材料の加工や表面処理に用いられている。プラズマ中には反応性の高い活性種が存在しているために、一般的な熱処理など熱平衡状態を利用した加工技術と異なり、材料の最表面において非熱平衡状態での加工が可能である。したがって、材料自体を高温にしなくても最表面ではプラズマが反応するので、熱負荷の軽減によるエネルギーコストや環境コストの削減が期待される。

一方、プラズマはある種のガスをマイクロ波などの高周波により電離して生成するので、そのプラズマ中には、電子やイオン及び分子や原子など、様々な種類の活性種が存在している。かつてのプラズマプロセスの研究開発においては、ガスの種類、その圧力、及び投入電力など外部パラメータを調整して、得られた材料の加工形状や状態のよしあしを判断してきたが、その際に、プラズマ中の活性種と材料との相互作用機構に関する議論はあまりされてこなかった。すなわち、制御パラメータはあるものの、反応現象をブラックボックスとして捉えてい

(注1) 2013年3月時点、当社調べ。

たため、試行錯誤による開発が中心となっていた。しかし、ここ15年ほどの間にプラズマ中の活性種の測定技術が発展し、それに伴ってブラックボックス状態からの脱却を目指す試みが着実に進展している<sup>(1)</sup>。

半導体デバイスをはじめとした微細加工プロセスでは、加工性能の向上やばらつき抑制のために、高精度な制御が不可欠である。したがって、表面反応プロセスにおいてどのような活性種が影響を与えているかがわかれば、材料の加工性能や加工効率の向上のために、高精度なプロセス制御が可能になると考えられる。なかでもプラズマ窒化プロセスは材料の表面改質などに幅広く応用されており、半導体デバイスの製造においては絶縁膜の誘電率向上や積層膜中のバリア膜に適用されるなど、重要なプラズマプロセスの一つとなっている。

そこで東芝は、国立大学法人 北海道大学と共同で、プラズマ中に存在する活性種の絶対密度測定技術の開発とプロセスへの影響に関する研究を進めている。今回、シリコン (Si) のプラズマ窒化プロセスを対象に窒素 (N) 活性種の計測技術を開発し、窒化現象における主要な活性種の同定を行った。同定には活性種のフラックス<sup>(注2)</sup>の定量的な測定が必要であり、

(注2) 単位面積、単位時間当たりに飛来する活性種の個数。

その技術も併せて開発した。

ここでは、それらの測定技術、及び重要と考えられる窒素活性種について述べる。

## 2 窒素プラズマ中の活性種測定技術

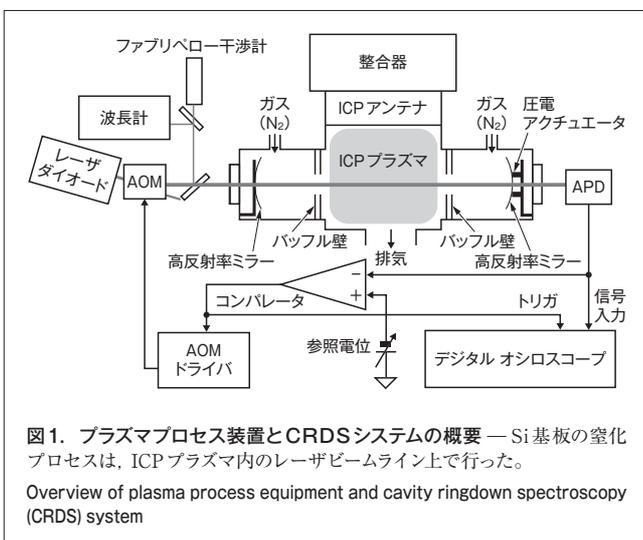
窒素プラズマ中には、大別して中性分子や、窒素原子、原子や分子のイオンなど様々な活性種が存在する。これらのうち、安定的に存在する活性種として今回測定対象としたのは、基底状態の窒素原子  $N(^4S^0)$ 、不対電子の一つの向きを反転して励起された準安定状態の窒素励起原子  $N(^2D^0)$ 、 $\pi$  軌道電子1個が  $\pi^*$  軌道に励起された準安定状態の窒素励起分子  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 、及び窒素分子イオン  $N_2^+$  の4種類である。

準安定状態の窒素励起分子はキャビティリングダウン吸収分光法<sup>(2)</sup> (CRDS: Cavity-Ringdown Spectroscopy)、2種類の窒素原子は真空紫外吸収分光法<sup>(3)</sup> (VUVAS: Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy)、及びイオンは多重グリッド型 静電エネルギーアナライザ<sup>(4)</sup>により測定を行った。なかでもプラズマ中の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  を測定した例はこれまで非常に少なく、更に4種類の活性種を同じ装置で測定した報告例は今までにない。

### 2.1 プラズマプロセス装置におけるCRDSとVUVAS

実験に用いたプラズマプロセス装置とCRDSシステムを図1に示す。真空容器上部の石英窓上にコイル状の誘導結合型 (ICP: Inductive Coupled Plasma) アンテナを設置し、そこに整合器を通して13.56 MHzの高周波電力を投入してICPプラズマを生成した。

プラズマ中の活性種の測定手法はいくつかあるが、今回は、絶対密度の測定に最適な吸収分光法を利用した。この吸収分光法は、特定の活性種が吸収する波長の光をプラズマ中に入れて、その光強度の減衰率から絶対密度を見積もる手法で



ある。

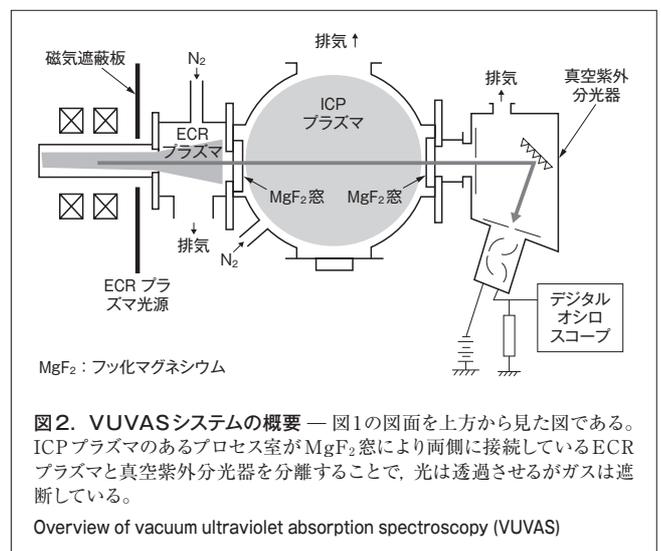
今回測定対象とした活性種の中で、準安定状態の窒素励起分子  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  は吸光度が非常に低いために、CRDSを開発する必要があった。光がプラズマ中を1回通過しただけでは減衰率は極めて小さいが、プラズマ中を何万回も通過させて吸収長を長くすることで、CRDSによる減衰率の測定が可能になる。そのため、真空容器中に高反射率ミラーが対になった共振器が設置されており、入射した光がその反射ミラー間を往復することで実効的な吸収長を確保している。光源である連続発振半導体レーザーダイオードからの光を音響光学素子 (AOM: Acousto-Optic Modulator) へ入力し、その1次回折光を共振器へ入射する。そして共振器から出力される光をAPD (Avalanche Photodiode) で受光し、出力信号をオシロスコープで観測して、その減衰率のデータを基に  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の密度を算出した。

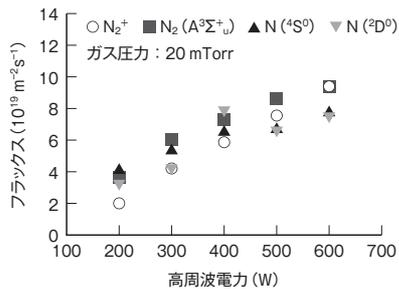
次に、2種類の窒素原子の測定には図2に示すVUVASシステムを用いた。ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマを光源として用い、そこからの光をプロセス容器中に入射し、プラズマを通過した光を光源の反対側に設置された真空紫外分光器で観測する。これらの活性種は吸光度が高いのでプラズマ中を1回通過するだけで減衰率を求めることができる。ここでは吸収線として、 $N(^4S^0)$  の測定には120 nmの波長を、 $N(^2D^0)$  の測定には124.3 nmの波長を用いた。

### 2.2 活性種フラックスの高周波出力とガス圧力依存性

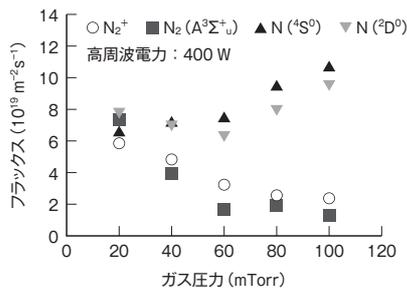
各中性活性種のフラックスは、測定した各密度とCRDSから求めた窒素分子温度を基に、熱速度による流入として見積もった。窒素分子イオンに関しては静電エネルギーアナライザで測定される電流から求めた。

各活性種フラックスの高周波電力とガス圧力への依存性を図3に示す。高周波電力の増加に伴い4種類の活性種のフラックスは一様に増加傾向にある。一方、ガス圧力の増加に





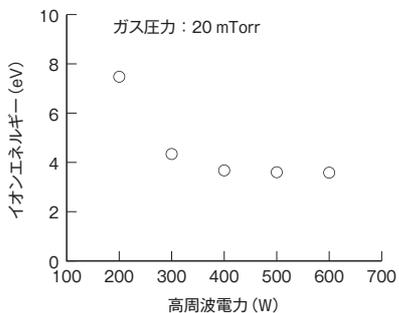
(a) 高周波電力依存性



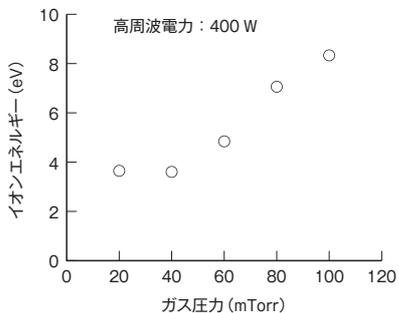
(b) ガス圧力依存性

図3. 各活性種フラックスの高周波電力及びガス圧力依存性 — ガス圧力への依存性においては、窒素原子 ( $N(^4S^0)$ ,  $N(^2D^0)$ ) と窒素分子 ( $N_2^+$ ,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ) で高圧領域でのフラックスの増減傾向が異なっている。

Relationship between flux of reactive nitrogen species and high-frequency power and gas pressure



(a) 高周波電力依存性



(b) ガス圧力依存性

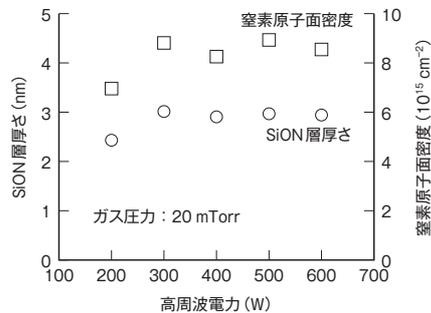
図4. 窒素分子イオンエネルギーの高周波電力及びガス圧力依存性 — イオンエネルギーはガス圧力の増加に伴い大きくなり、窒化への影響が強くなる。

Relationship between nitrogen molecule ion energy and high-frequency power and gas pressure

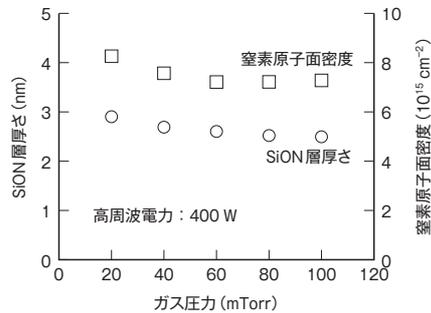
に伴い、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  と  $N_2^+$  のフラックスは減少するが、 $N(^4S^0)$  と  $N(^2D^0)$  はいったん減少するものの、その後増加傾向にあることがわかった。また、窒素分子イオンのエネルギーに関しては、図4に示すように、高周波電力の増加に伴って減少し、一方でガス圧力の増加とともに上昇していることがわかった。次に、このような窒化活性種の存在状態が判明した条件下において、Siのプラズマ窒化を試みた。

### 3 Siのプラズマ窒化処理による実験結果<sup>5)</sup>

プラズマ窒化の条件は、基板温度が320℃、高周波電力が400 W、及びガス圧力が20 mTorrである。Siのプラズマ窒化現象では処理時間とともに窒化の程度が飽和する傾向にあるので、各活性種からの影響を見やすくするために、表面状態の変化が大きい窒化の初期過程として処理時間を30秒に設定した。そして窒素プラズマからSi中へ取り込まれた窒素量を測定するために、X線光電子分光測定、高分解能ラザフォード後方散乱分光法、及びX線反射率法により、Si表面に形成されたシリコン酸窒化 (SiON) 層の厚さや、その層中の窒素原子面密度を算出した。その結果を図5に示す。この実験ではプラズマ窒化後に表面分析をするまで大気中で保管するため、最表面では酸化が発生し、一部の窒素が酸素と置換してしま



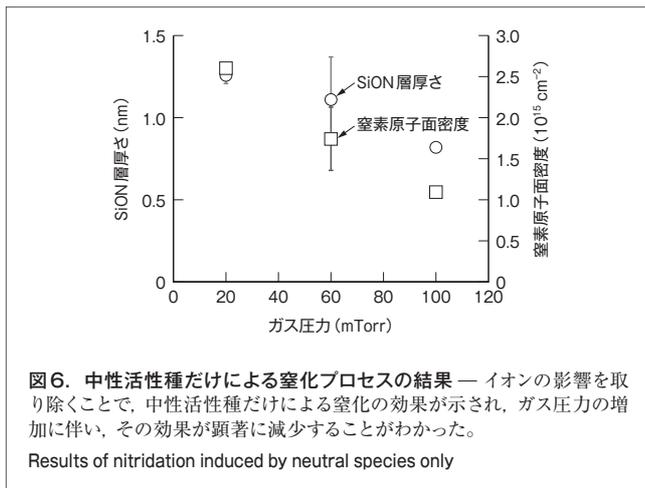
(a) 高周波電力依存性



(b) ガス圧力依存性

図5. SiON層の厚さと窒素原子面密度の高周波電力及びガス圧力依存性 — ガス圧力の増加に伴い、Siに取り込まれる窒素の量は緩やかに減少している。

Relationship between thickness of SiON layer and nitrogen atom area density, and high-frequency power and gas pressure



う。そこで、SiON層の厚さだけでなく層中の窒素原子面密度も表示した。したがって、面密度は取り込まれた窒素原子数の下限値に相当する。

図5(a)では、高周波電力の増加に伴いSiON層の厚さ及び窒素原子面密度とも増加しているが、図5(b)では、ガス圧力の増加に伴いそれらは減少する傾向にあることがわかる。この結果を図3の結果と比較すると、 $N(^4S^0)$ と $N(^2D^0)$ の傾向と反することから、これらが主な窒化種であるとは考えられない。したがって、 $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ と $N_2^+$ の両方、あるいは一方が主な窒化種と考えられる。

そこで、これらの切り分けを行うために、Si基板を載せたステージを三重グリッド型のファラデーケージ内に設置し、グリッドに電位をかけることで、イオンがステージに届かない状況下での実験を行った。その結果、図6に示すように、ガス圧力の増加に従いSiON層の厚さと窒素原子面密度ともに減少傾向にあることがわかった。

#### 4 窒化に寄与する活性種の検討

図3(a)、図5(a)と図6を比較すると、窒素原子の $N(^4S^0)$ と $N(^2D^0)$ はSiの窒化には寄与していないと考えられる。一方、図5(b)から、窒化に寄与しているのは $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ 及び $N_2^+$ であると考えられる。

これらの寄与の程度を定量的に考察する。図3(a)と図5(a)を比較すると、高周波電力を200 Wから600 Wに増加した場合、 $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ と $N_2^+$ のフラックスはそれぞれ約2倍と約4倍に増加するが、SiON層の厚さと窒素原子面密度はそれぞれ1.3倍程度に抑えられている。また、同様に図3(b)と図5(b)を比較した場合も、フラックスの減少割合に比べて変化が少なくなっている。

一方、イオンエネルギーは、図4に示すように高周波電力の増加に伴って減少し、ガス圧力の増加とともに増加する。よっ

て、 $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ と $N_2^+$ のフラックスの変化をイオンエネルギーの変化が打ち消していると考えられる。また、図6に示したとおり、中性活性種だけで窒化した場合は、プラズマを直接照射した場合よりもSiON層の厚さや窒素原子面密度の減少量がフラックスの減少量に近づいた。これは、イオンによる窒化の影響がなくなり、イオンエネルギーの変化による寄与がなくなったためと考えられる。

#### 5 あとがき

誘導結合型プラズマプロセス装置において、Si基板へ流入する $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ 、 $N(^4S^0)$ 、 $N(^2D^0)$ 、及び $N_2^+$ の4種類の窒素活性種のフラックスを測定し、Siの窒化現象との関係を調べた。

その結果、窒化に主に寄与する(有効に働く)活性種は $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ と $N_2^+$ であることが示唆された。また、イオンエネルギーが10 eV未満の条件下では、 $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ と $N_2^+$ の寄与率は同程度であり、イオンエネルギーも窒化特性に影響を与えることがわかった。ここではフラックスや窒素原子面密度の絶対値を測定したが、他の実験結果との比較検討ができることも重要な知見である。

今後、これらの知見を基に、活性種の選択的な生成方法や形成した膜の詳細な特性に加え、他の材料に対するこの測定技術の適用も検討していく。

#### 文 献

- (1) Hori, M. et al. Insights into sticking of radicals on surfaces for smart plasma nano-processing. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 16, 2007, p.6657 - 6671.
- (2) Horikawa, Y. et al. Absolute Densities of  $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ ,  $N(^4S^0)$  and  $N(^2D^0)$  in an Inductively Coupled Nitrogen Plasma Source. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 2, 2010, 026101.
- (3) Sasaki, K. et al. Determination of fluorine atom density in reactive plasmas by vacuum ultraviolet absorption spectroscopy at 95.85 nm. *Rev. Sci. Instr.* **70**, 1, 1999, p.76 - 81.
- (4) Kurihara, K. et al. Energy Analysis of ECRH-Induced End-Loss Warm Electrons in a Tandem Mirror. *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 10, 1989, p.3453 - 3456.
- (5) Horikawa, Y. et al. Effective Species in Inductively Coupled Nitrogen Plasma for Silicon Nitriding. *Appl. Phys. Express.* **4**, 8, 2011, 086201.



栗原 一彰 KURIHARA Kazuaki, D.Sci.  
研究開発センター LSI基盤技術ラボラトリー主任研究員、博士(物理学)。次世代LSIに関するプラズマプロセスの研究・開発に従事。応用物理学会、プラズマ・核融合学会会員。Advanced LSI Technology Lab.



佐々木 浩一 SASAKI Koichi, D.Eng.  
北海道大学 大学院工学研究院 量子理工学部門教授、工博。プラズマ応用工学に関する教育・研究に従事。応用物理学会、プラズマ・核融合学会、電気学会、レーザー学会会員。Hokkaido University