

## MONOS 型メモリデバイスに用いられる薄膜シリコン酸化膜 の物性評価

### Evaluation of silicon-oxide thin film for MONOS-type memories

小椋 厚志<sup>1</sup>, 小瀬村 大亮<sup>1</sup>, 永田 晃基<sup>1</sup>, 武井 宗久<sup>1</sup>, 赤松 弘彬<sup>1</sup>, 服部 真季<sup>1</sup>,  
富田 基裕<sup>1</sup>, 水上 雄輝<sup>1</sup>, 西田 辰夫<sup>2</sup>, 鴻野 真之<sup>2</sup>, 中西 敏雄<sup>2</sup>, 塩澤 俊彦<sup>2</sup>, 片山 大介<sup>2</sup>,  
佐藤 吉宏<sup>2</sup>, 廣田 良浩<sup>2</sup>, 町田 雅武<sup>3</sup>, 孫 珍永<sup>3</sup>, 小金澤 智之<sup>3</sup>, 廣沢 一郎<sup>3</sup>  
A. Ogura<sup>1</sup>, D. Kosemura<sup>1</sup>, K. Nagata<sup>1</sup>, M. Takei<sup>1</sup>, H. Akamatsu<sup>1</sup>, M. Hattori<sup>1</sup>, M. Tomita<sup>1</sup>, Y. Mizugami<sup>1</sup>,  
T. Nishita<sup>2</sup>, M. Kohno<sup>2</sup>, T. Nakanishi, T. Shiozawa<sup>2</sup>, D. Katayama<sup>2</sup>, Y. Sato<sup>2</sup>, Y. Hirota<sup>2</sup>, M. Machida<sup>3</sup>,  
J. Son<sup>3</sup>, T. Koganezawa<sup>3</sup>, and I. Hirosawa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 明治大学, <sup>2</sup> 東京エレクトロン AT(株), <sup>3</sup> (財)高輝度光科学研究センター

<sup>1</sup>Meiji Univ., <sup>2</sup>TOKYO ELECTRON AT Ltd., <sup>3</sup>JASRI/SPring-8

Spin on glass (SOG)膜にプラズマ処理プロセスを導入することによって高い特性の酸化膜を得ることができる。本課題では、硬 X 線光電子分光法および、X 線反射率測定を行い、酸化膜のプラズマ処理による改質効果を評価した。プラズマ条件を変えることにより、酸化膜質の深さ方向分布および、膜組成が変化した。これは、SOG 膜を構成する N の脱離の抑制あるいは促進作用が起因していることが分かった。プラズマ処理を行わない試料では、SOG 膜を熱酸化処理後、膜が大幅にシュリンクする。プラズマ処理プロセスを導入することにより、このシュリンクを改善した。これは、熱酸化処理で、膜内に O を効果的に取り込んでいることを示している。プラズマ処理プロセスを導入することにより、SOG 膜の膜質を詳細に制御できることを明らかにした。

High performance oxide film could be accomplished by plasma treatment to spin on glass (SOG) film. In this study, the effect of oxide film property modification was evaluated by hard X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray reflectivity. The depth profile of oxide property and the stoichiometry of the SOG film were dependent with the plasma treatment condition. This originates from the suppression or promotion of the out-diffusion of nitrogen in the SOG film. The shrinkage of the SOG film without the plasma treatment was promoted during thermal oxidation. On the other hand, the shrinkage was suppressed by the plasma treatment. This indicates that O can be taken into the SOG film effectively during the thermal oxidation. As results, it is possible that the SOG film property can be controlled in detailed by the plasma treatment.

キーワード： SiO<sub>2</sub>、MONOS、硬 X 線光電子分光法、X 線反射率測定

大規模集積回路の主要デバイスであるメモリデバイスとして、金属(metal)、酸化膜(oxide)、窒化膜(silicon nitride)、酸化膜(oxide)、半導体(semiconductor)の構造を有する MONOS 型メモリが提案されている。次世代メモリデバイスの要請として、高い特性を有する酸化膜が求められている。slot

plane antenna (SPA)プラズマ処理によって酸化膜を改質し、高信頼性 MONOS 型メモリを作成することができる。本研究の目的は、SPA プラズマ処理における改質効果を把握することである。本技術が確立されれば、メモリデバイスのみならず、酸化膜を用いる様々なアプリケーションに応用すること

できる。本課題を達成するために、硬 X 線光電子分光法(HAX-PES)、X 線反射率法(XRR)を用いた。SPring-8 における X 線のエネルギーは、8 keV (HAX-PES)および 12.4 keV(XRR)とした。

spin on glass (SOG)膜を SPA プラズマ処理し、その後熱酸化処理を行ったものを測定試料とした。初期酸化膜の SOG 膜は主に、Si, N, O で構成されている。酸化膜の膜厚は、およそ 450 nm とした。SPA プラズマ処理時間、および温度を振ったものを準備した(RT/10s, RT/30s, RT/60s, RT/180s, 100°C/10s, 150°C/10s, 200°C/10s, 300°C/10s, 300°C/180s)。Fig. 1 に、SPA プラズマ条件が 300°C/180s [Fig. 1(a)]、および RT/10s [Fig. 1(b)]の試料からの Si1s 光電子スペクトルをそれぞれ示した。Fig. 1(a)では、Si-O<sub>4</sub>のピークの他に、Si-N<sub>4</sub>のピークが顕著に確認された。角度分解 HAX-PES により、これらのピークは酸化膜表面から深さおよそ 17 nm の範囲内で分布を持つことが明らかとなった。一方、Fig. 1(b)では、Si-N<sub>4</sub>のピークは見られず、深さ方向に均一な Si-O<sub>4</sub>ピークを確認した。比較的 SPA プラズマ条件の厳しい試料では(300°C/180s)、SOG 膜内含有 N の脱離が抑制され、SPA プラズマ条件(RT/10s)の試料では、N 脱離が促進されたことを示す。このように SPA プラズマ条件により、酸化膜の膜質が大きく異なることが明らかとなった。

Fig. 2(a)、2(b)にそれぞれ、XRR の反射率プロファイルより求めた、SPA プラズマ処理時間に対する酸化膜のシュリンク率、SPA プラズマ処理温度に対する酸化膜のシュリンク率を示す。図より明らかなように、SPA プラズマ処理を行わず熱酸化処理のみを行った試料では大きな酸化膜のシュリンク率であったのに対して、SPA プラズマ処理を行ったものでは、シュリンク率が改善した。このことは、N 脱離促進に加えて、熱酸化処理において膜内に O を効果的に取り込めていることを示している。このこと

は XRR で得た密度からも示された。つまり、SPA 処理を施した試料でより高い密度が得られた。以上のことより、SPA プラズマ処理を行うことにより、酸化膜の組成、シュリンク率等を詳細に制御することができることを確認した。今後、その理由について検討を行い、SPA プラズマ処理の効果を明確にしていく。

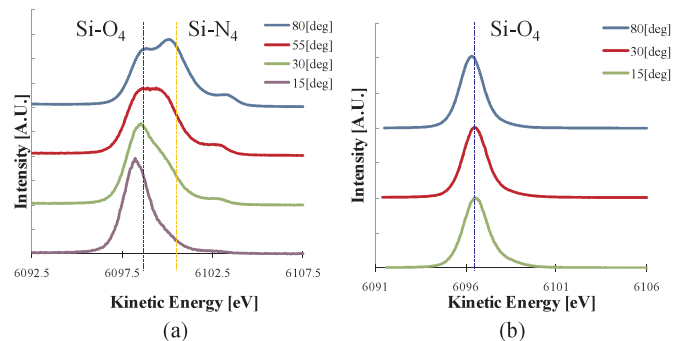


Fig. 1 Si1s 光電子スペクトル、(a)SPA プラズマ条件が 300°C/180s、(b)RT/10s

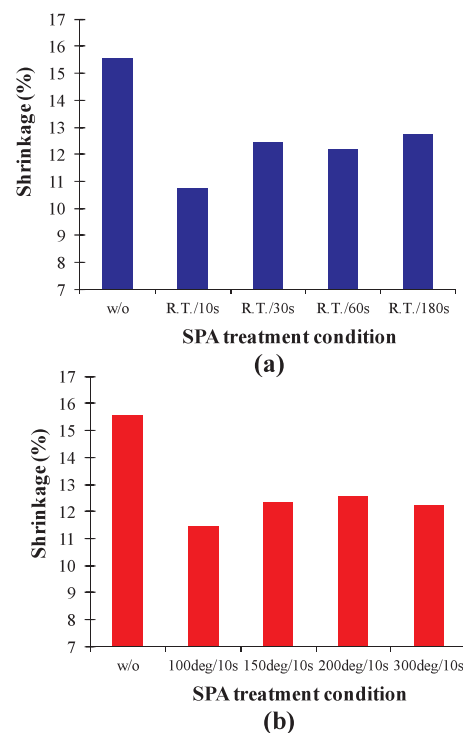


Fig. 2 酸化膜の熱酸化処理後におけるシュリンク率、(a)プラズマ処理時間依存性、(b)プラズマ処理温度依存性