

「戦略活用プログラム課題利用報告書」

- ・実施課題番号：2005B0814
- ・実施課題名：放射光窒素ドーピングによる誘電体材料の極表面直接窒化
- ・実験責任者所属機関及び氏名：大阪大学 大学院基礎工学研究科 電子光科学領域 金島岳
- ・使用ビームライン：BL27SU
- ・実験結果：近年、不揮発メモリにおいて書き込みが遅く消費電力が大きなフラッシュメモリの欠点を補うべくMRAM (Magnetoresistive RAM)、RRAM (Resistive RAM)、FeRAM (Ferroelectric RAM) など多くの不揮発性メモリが提案され、一部は実用化されつつある。我々はセル面積を小さくすることが出来る1トランジスタ型FeRAMに注目している。これはMetal-Ferroelectrics-Insulator-Silicon (MFIS) 構造を基本とするが、I (絶縁) 層には高い誘電率を持ち、強誘電体に使われている元素 (代表的にはPbやBi) がSi基板へ拡散しない高いバリア性が求められている。さらに、メモリを安定的に保持するためにはI層、F (強誘電体) 層ともに低リーク電流特性が必要である。我々はI層に表面窒化を行ったSiO₂を使うことが有効であることを見いだしている。なお、窒素が表面のみ高濃度で存在する必要があるため、Siとの界面にまで拡散してしまうとデバイス性能が劣化する。またF層のリークを押さえるためにはM (金属)-F界面特性が重要であることも計算から示しており[1]、その改善にも表面窒化が有用であると考えられる。我々は放射光により表面窒化の可能性を見いだしているが[2]、今回はSPring-8の高輝度放射光により、雰囲気ガスおよびSiや誘電体表面を励起し、比較的低温で表面を改質し、デバイス応用に重要な容量-電圧特性 (C-V特性) などを調べた。

照射実験にはSPring-8のBL27SUビームラインのbブランチを使用した。このブランチは、アンジュレータからの光を分光することなく直接試料チェンバーへ導入することが出来、非常に輝度の高い光を10 Pa程度の雰囲気ガス中に置いた試料に照射することが出来る。これを用いてI層のためのSi表面の窒化を行った。リングの蓄積電流はTop-Up運転であったため、実験期間中ほぼ100 mAが維持されていた。Si基板 (p-type(100)) をRCA洗浄+HFエッチングまたは半導体洗浄液 (高純度化学研究所、セミコクリーン23) で洗浄後、SPring-8に持ち込み照射チェンバーへセットした。チェンバーの窒素ガス圧を0 (ガス導入無し) から13 Paまで変化させ、20-80分の照射を行った。アンジュレータを光源として用いているため、高次光が出ておりまた光量も変化するものの、ギャップ幅を変化させることで特定のエネルギーの準単色光を取り出すことが出来る。そこで、1次光および0.5次光がN 1s付近 (410 eV) およびSi 1s付近 (1840 eV) になるようにギャップ幅を設定し、基板またはガスが効果的に励起されるようにした。基板温度は200°Cから800°Cで変化させた。照射終了後、基板を冷却し大気中へ取り出し、大阪大学に持ち帰り電气的特性などの各種評価を行った。またC-Vなどの電气的特性は、持ち帰り後、表面を酸で洗浄し、上部および下部に真空蒸着によりAlの電極を形成して評価した。

まず、窒素ガス中へ分光しない輝度の高い放射光を照射したときにどのような状態になっているかを調べるためにガスの発光スペクトルの測定を行った。発光スペクトルはマルチチャンネル分光計 (ホリバ・ジョバンイボン TRIAX+冷却CCD) を用いて行った。その結果、RF励起窒素プラズマで見られる391 nmのN₂⁺ 1st negativeのピークが明瞭に観測され、放射光により窒素分子が励起されていることが見

られた[3]。この発光は価電子の直接イオン化を経由したものと二次電子で励起された窒素分子からと考えられる。アンジュレータギャップを変化させたときの391 nmの発光強度を調べたところ、70 mm付近で最大となることが見られており（図1）、二次電子による励起からの発光をとらえていることと対応すると考えられる。なお、この状態においてはオージェ過程も起こっているとも考えられるが、これにより窒素分子が解離するパスは非輻射の遷移が優先的であり発光分光では観測しきれていない可能性があり、放射光照射下において窒素はイオン化した分子と原子状態になっていると考えられる。

次に、基板温度800°C、照射時間40～60分で、窒素圧力を0（ガス導入無し）、窒素 1.4×10^{-1} Paおよび13 Paに変化させ、Si基板上へ放射光を照射した。照射面積を大きくするために、基板に対して約60度の角度で光を入射させた。これにより、照射面積は垂直照射に比べて2倍となる。照射試料のXPSを図2に示す。真空中および 1.4×10^{-1} Paで照射したものはピーク強度が小さいが、13 Paで照射したものは明瞭なN 1sピークが観測出来る。アンジュレータギャップをN 1sの内殻エネルギーに合わせたとき（～60 mm）と、Si 1sに合わせたとき（～80 mm）ではピークにほとんど違いがない。これは、391 nmの発光強度がアンジュレータギャップ幅60 mmと80 mmでほとんど同じであったことより、活性種の量があまり変わらなかった可能性がある。なお、放射光と基板を平行におき、光が基板に当たらないようにすれすれまで接近させて照射したものを調べたところN 1sのピークは小さく、窒素ガスの励起だけでなく基板の励起も表面窒化には有効であると考えられる。なお、XPSスペクトルに酸素のピークも観察された。これは、照射に使用したチャンバーのベース圧力が 1×10^{-6} Pa程度であり、またUHVアニールなど表面吸着物の除去を行っていないため、表面に水が吸着していたためと考えられる。なお、強誘電体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ （SBT）薄膜へ同様に13 Paの窒素圧力下で放射光を照射してもN 1sのXPSピークは見られず、Si基板のように表面に多くの窒素は導入されない。しかし、表面仕事関数をUV-PYS（ultraviolet photo-yield spectroscopy）で測定したところ[4]、酸素アニールを行った試料と同様にフェルミレベルがわずかに上がることが分かり、表面が変化していることが示唆された。

窒素圧力を高くすることで、Si表面に窒素を導入することが出来ることが分かったので、窒素13 Paに固定し、基板温度は800°Cと400°Cに変えて照射した試料のC-V特性を測定した。図3に基板温度400°Cで20分照射した基板のC-V特性を示す。蓄積側の容量が $1.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ とCET（capacitance equivalent thickness）に換算して2.3 nmと比較的薄いものを得ることが出来た。しかし、基板の端、すなわち非照射部においても静電容量の値は小さいものの酸化膜が形成していた。これは基板表面に吸着していた水などの影響ではないかと考えられる。なお、この試料はアニール処理を行っていないため、フラットバンドが正の方向に移動しており、膜中に負電荷が残っていると考えられる。光励起プロセスにおいては、製膜中に膜に欠陥を誘起することがあるが、アニール（PDA; post deposition anneal）を行うことで、欠陥を低減させることが出来る。さらに、基板温度を800°Cにして作製した場合はフラットバンドシフトが大きく、また反転側が理想的なMISからずれるなど、400°Cでの照射に比べて特性が劣化していた。これは光励起による効果以外に熱による影響が大きくなったことがその原因ではないかと考えられ、最適値があることが分かった。本研究の遂行に当たり、大橋治彦博士（JASRI）、為則雄祐博士（JASRI）のご協力やご助言をいただきました。ここに謝辞を示します。

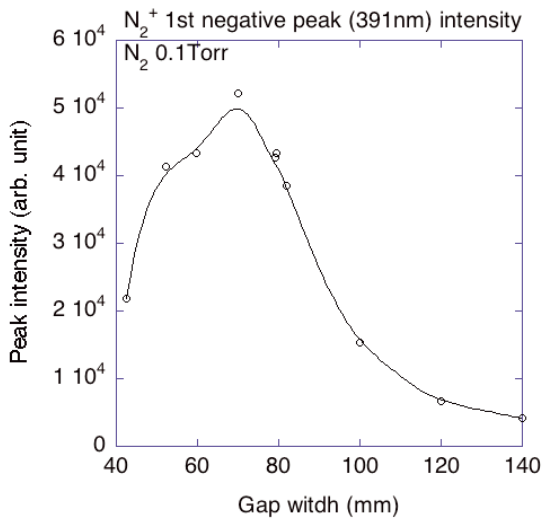


図1 アンジュレータギャップを変化させたときの391nm付近の発光強度。窒素圧力は0.1 Torr。

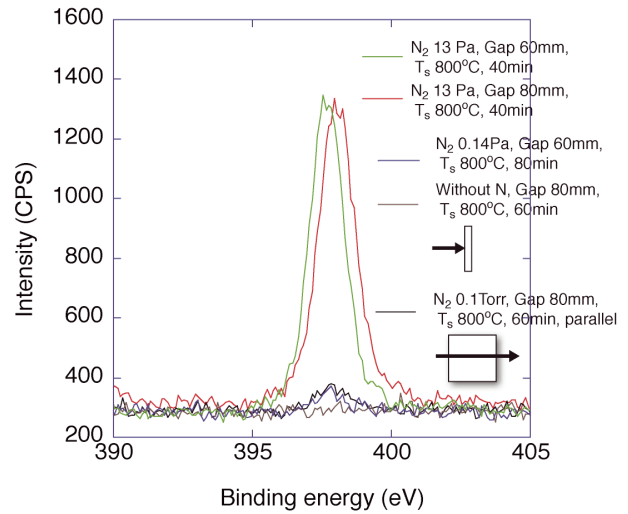


図2 窒素圧力を変化させて放射光を照射したSi基板のXPSスペクトル。基板温度は800°C。

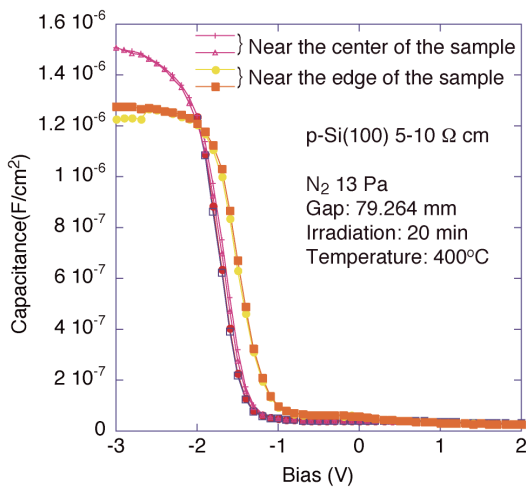


図3 窒素圧力13Paで放射光を照射したSi基板のC-V特性。試料の中心部分（照射部）と試料の端の部分（光が当たっていないと考えられる）を示す。

参考文献

1. M. Takahashi, et. al: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 2923.
2. T. Kanashima, et. al: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 4195.
3. K. H. Becker, et. al: Eur. Phys. J. D **35** (2005) 279.
4. M. Takahashi, et. al: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6797.