

## ラジカル改質されたCVD-SiO<sub>2</sub>膜のX線反射率による密度評価

三菱電機(株) 河瀬和雅

化学気相成長(CVD)法で形成されたCVD-SiO<sub>2</sub>膜は、任意の基板上に任意の温度で任意の膜厚まで形成でき、第三元素の添加も容易な極めて汎用性の高い成膜方法である。このためガラス/フレキシブル基板上及び多結晶シリコン上のデバイスや、高誘電率(High-K)ULSIなどに、幅広く適用可能である。しかし、CVD-SiO<sub>2</sub>膜は熱酸化膜と比較して質量密度が低く、また酸素欠損などの欠陥が多いため、膜質改善方法の確立が重要な課題である。我々はマイクロ波励起Ar/O<sub>2</sub>プラズマを用いたラジカル酸化によりCVD-SiO<sub>2</sub>膜の改質を試み、X線反射率法により深さ方向密度プロファイルを求めた。Fig. 1に示すように、熱酸化処理ではSi基板が酸化するだけでCVD-SiO<sub>2</sub>膜の密度に変化が見られないのに対して、Ar/O<sub>2</sub>処理ではCVD-SiO<sub>2</sub>膜の密度が表面側で増加していることが明らかになった。Arプラズマの持つ高いエネルギーとOラジカルの持つ高い反応性により、Si-Oネットワークの高密度化と酸素欠損の修復が起きたと考えられる。

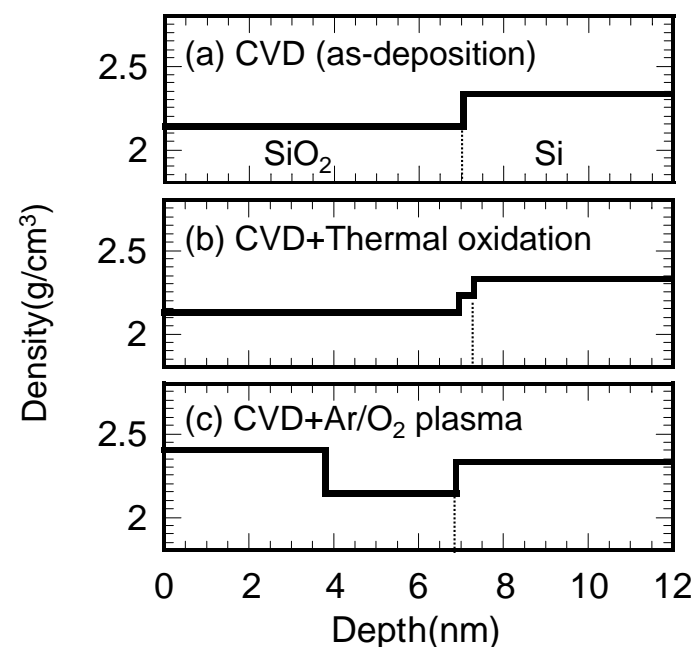
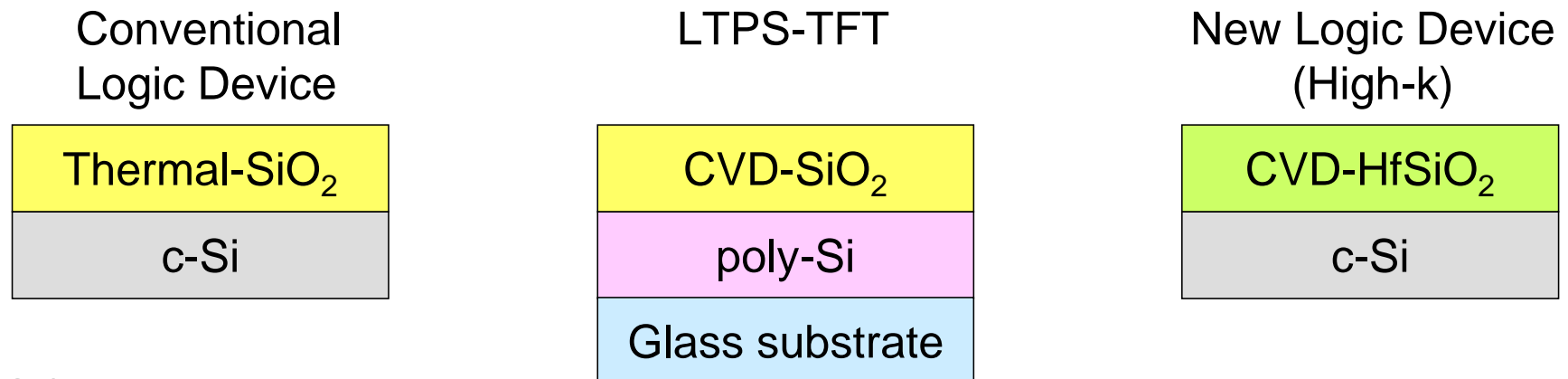


Fig. 1 Density depth profile of SiO<sub>2</sub> films.

# 1. Introduction

## CVD-SiO<sub>2</sub>膜の特徴

	Temperature	Substrate	Hf-doping	Thickness	Oxygen Vacancy	Mass Density
<b>Thermal</b>	High	c-Si	Disable	Arbitrary	Few	High
<b>Radical</b>	Arbitrary	Si	Disable	thin	Few	High
<b>CVD</b>	Arbitrary	Arbitrary	Enable	Arbitrary	Many	Low



### Motivation

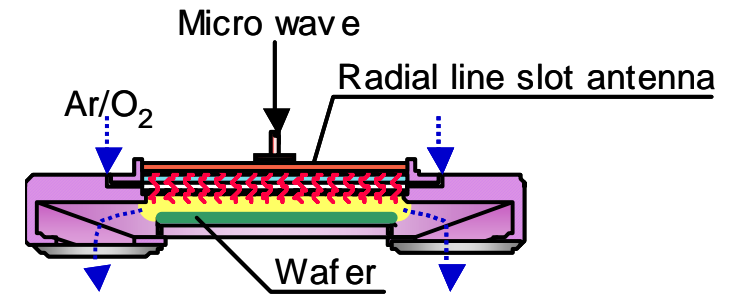
高性能デバイス開発には、「酸素欠損の低減」と「質量密度の向上」が必要

マイクロ波励起Ar/O<sub>2</sub>プラズマラジカル酸化によるCVD-SiO<sub>2</sub>膜の改質を検討

## 2. Experiments

### (1) Sample preparation

- HF (p-type c-Si(100) substrate)
- H<sub>2</sub>O rinse (Ultrapure water)
- CVD-SiO<sub>2</sub> (5~8 nm, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O, 750° C)
- **Thermal** oxidation (2.0, 2.5 nm, RTO, 1000° C)
- **Radical** oxidation (TEL Trias-SPA, Ar/O<sub>2</sub>, 500° C)  
(2.5 nm相当)



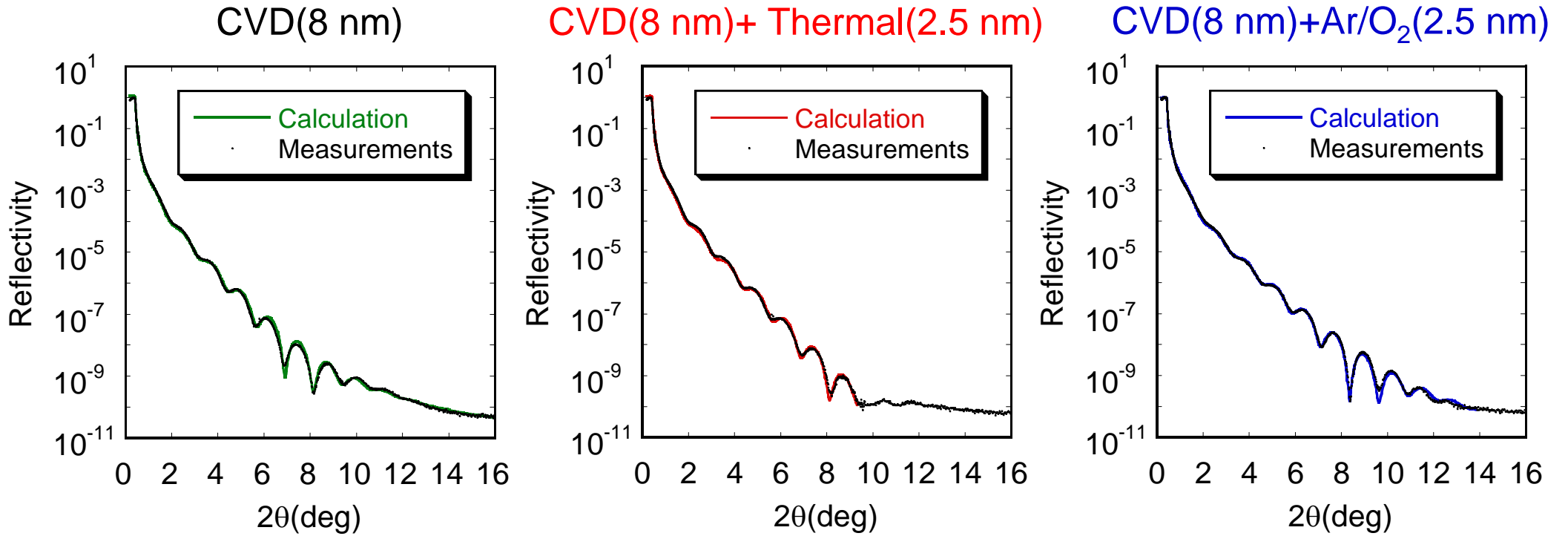
### (2) Measurements

- I-V Leakage current
- TDDB Cumulative failure rate
- XPS (HF step etching) Etching rate
- XPS (Time-dependent)<sup>[1]</sup> Carrier trap
- XRR (SPring-8 BL16XU) Density depth profile

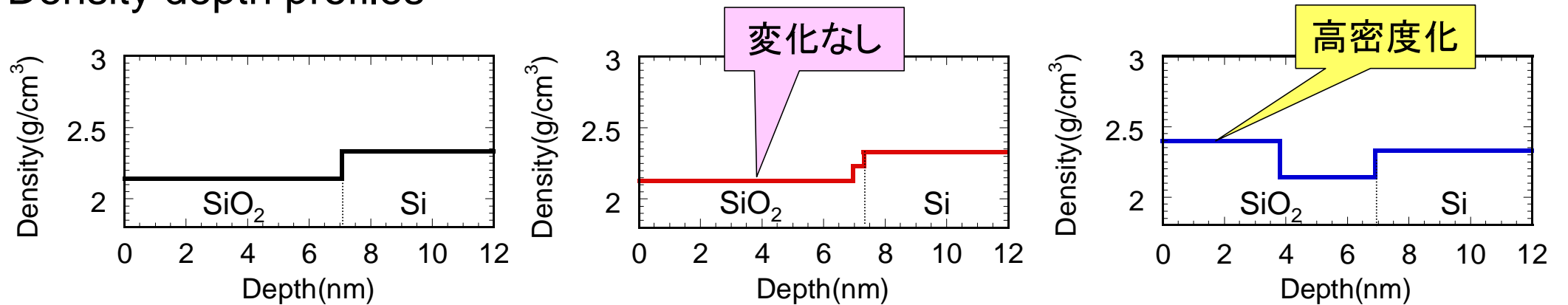
[1] K. Hirose, J. Elec. Spectro. Rel. Phenom. **176** (2010) 46.

# 3. Results

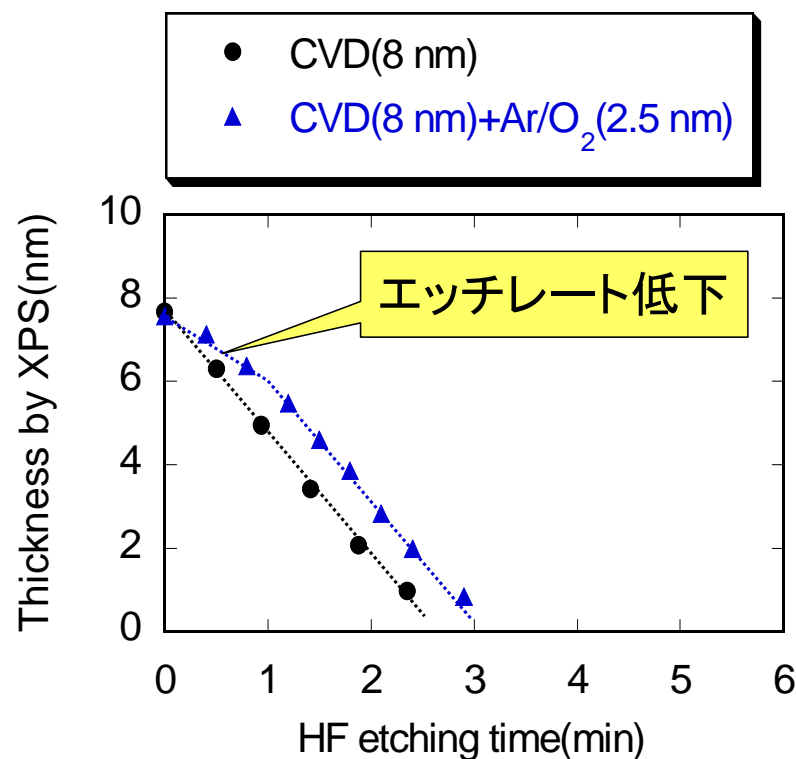
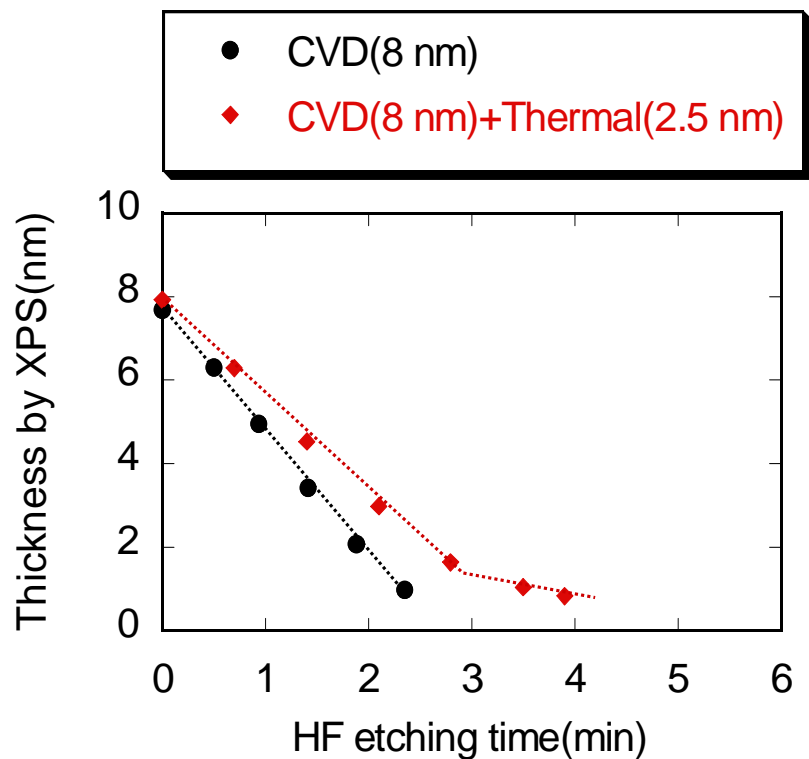
## XRR spectra



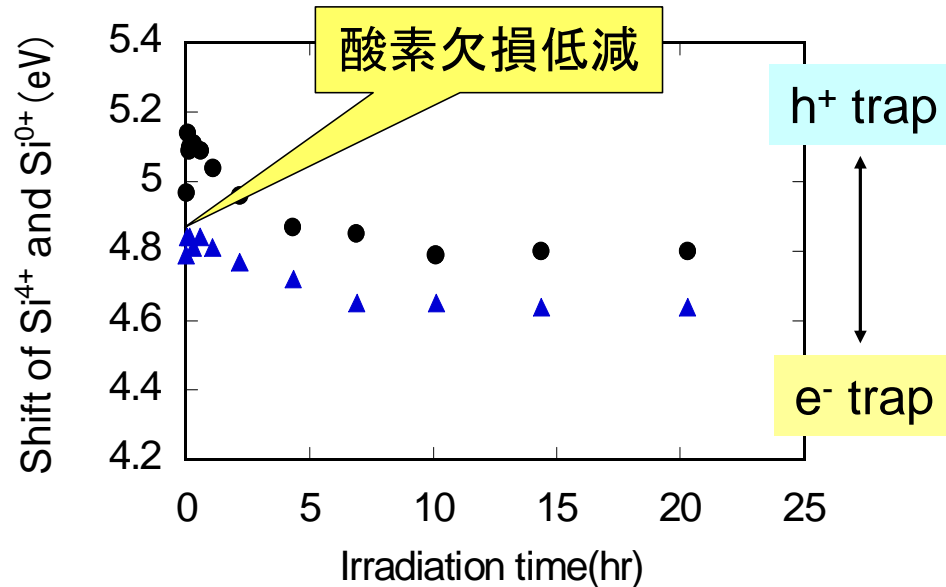
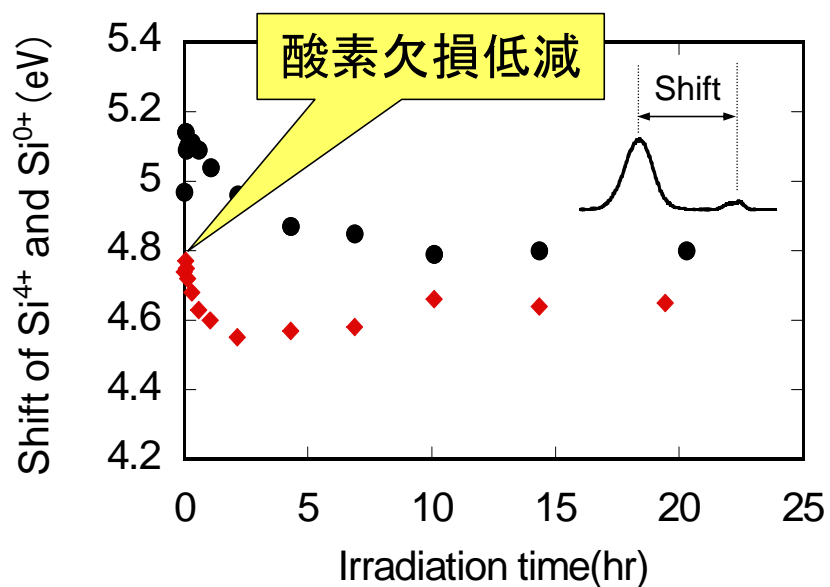
## Density depth profiles



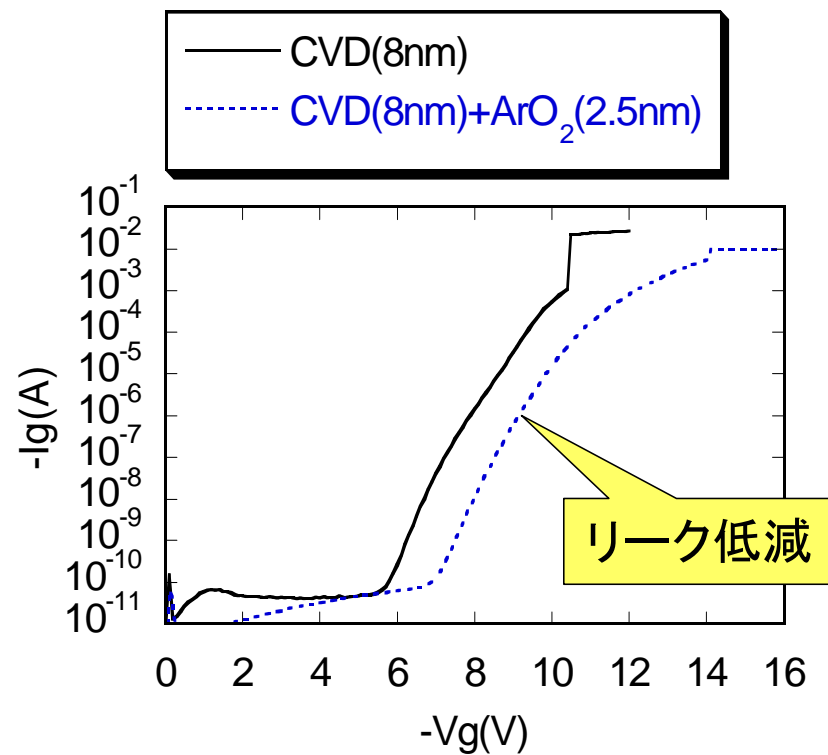
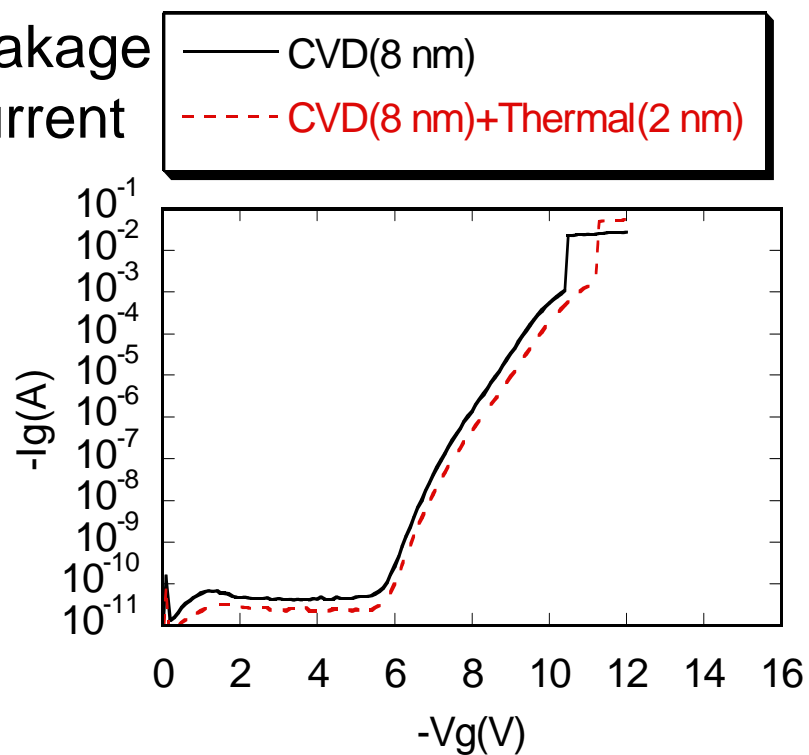
# HF etching rate



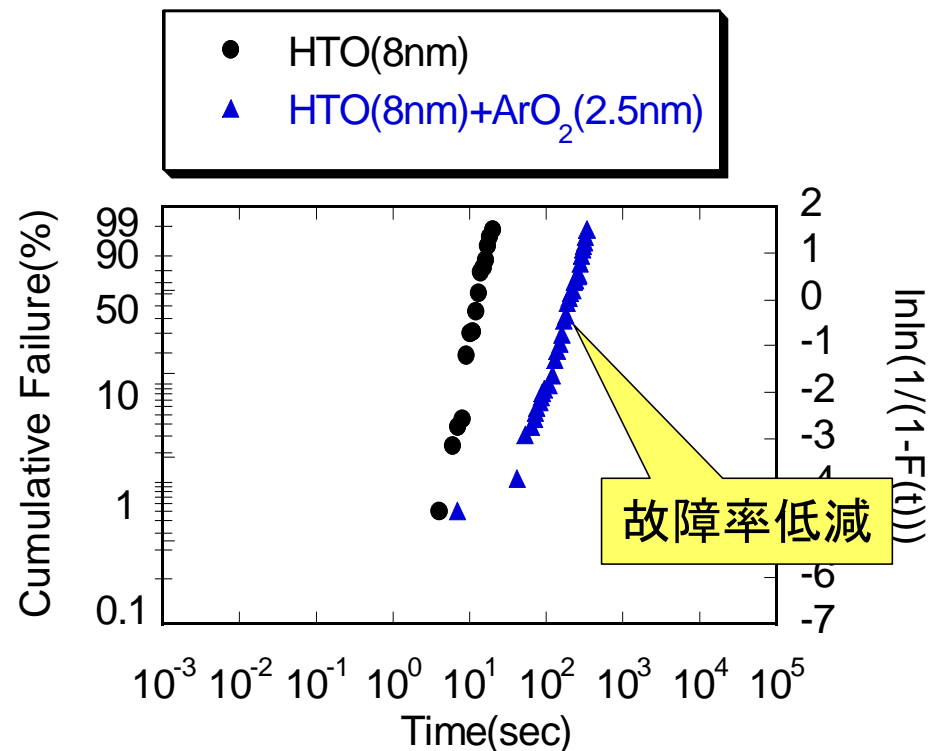
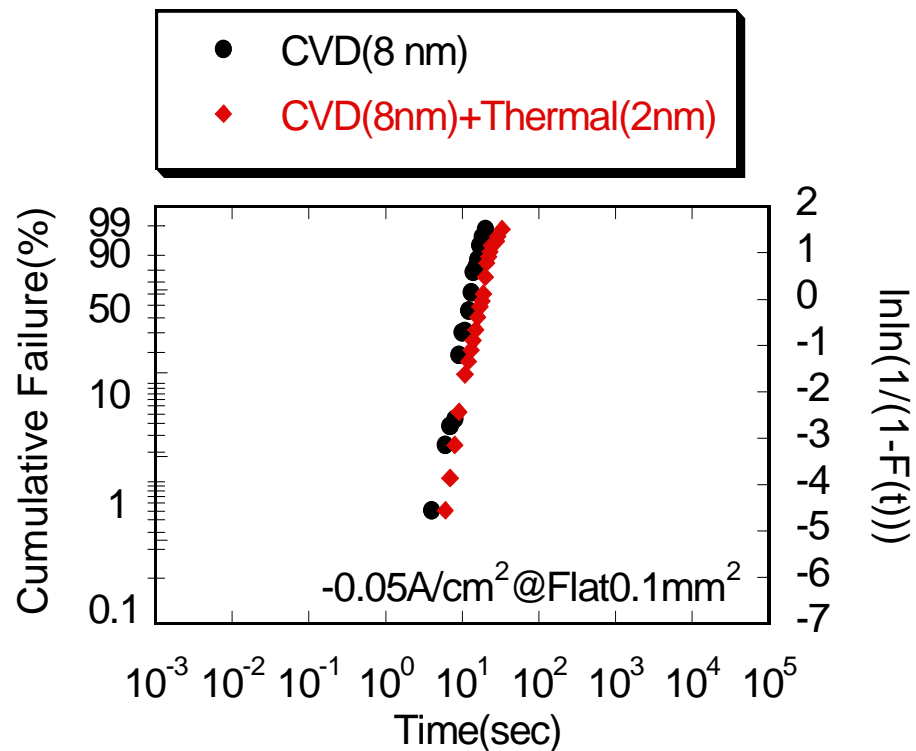
# Time dependence of peak shift



## Leakage current

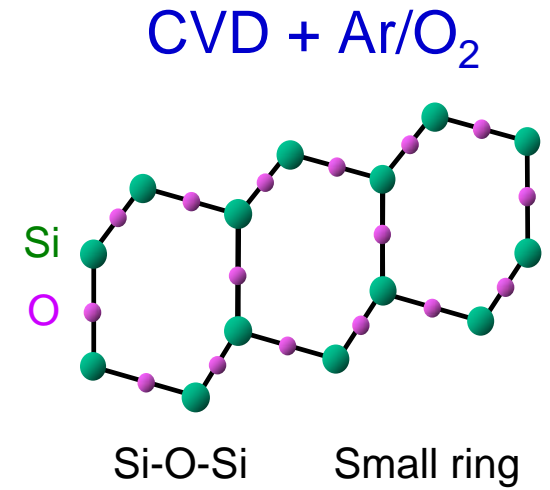
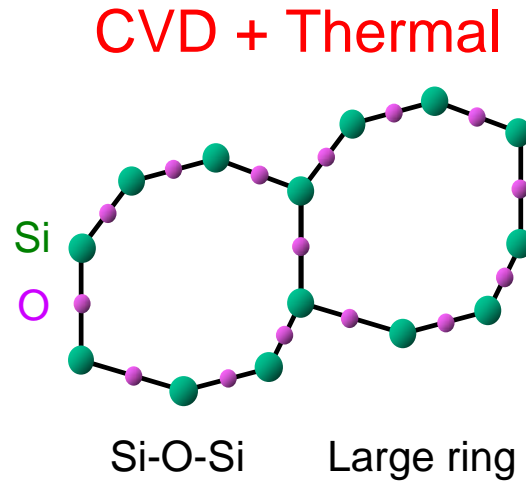
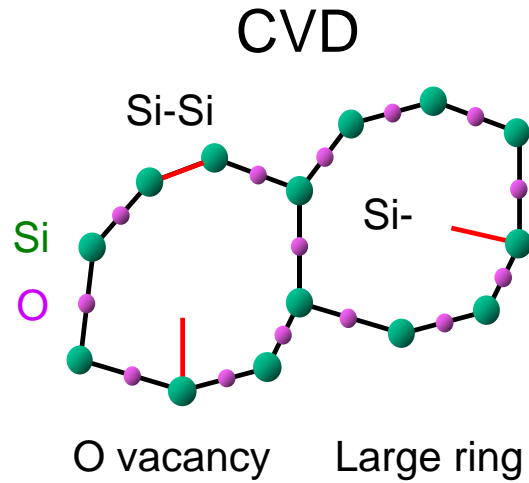


## Cumulative failure rate



# 4. Discussion

## Si-O network model



- 酸素欠損低減

- 酸素欠損低減
- 高密度化

## 5. Conclusion

	CVD + thermal	CVD + Ar/O <sub>2</sub>
Si-Oネットワーク再構成(高密度化)		✓
Si-Oネットワーク修復(酸素欠損低減)	✓	✓
絶縁特性向上		✓

- 絶縁特性の向上のためには、酸素欠損の低減だけでなく、Si-Oネットワークの**高密度化が必要**。
- **低温**で、Ar/O<sub>2</sub>プラズマが**融剤**(Flux)として働くことにより、高密度化が進行すると考えられる。
- **マイクロ波励起**Ar/O<sub>2</sub>プラズマによるラジカル酸化は、CVD-SiO<sub>2</sub>膜の改質に非常に有効。