有機液体原料を用いたラジカルビーム堆積法による 低炭素濃度シリコン窒化膜の堆積[†]

田 口 貢 士* 吉 本 昌 広** 更 家 淳 司**

Silicon Nitride with Low Carbon Concentration Deposited by Radical Beam Deposition Technique with Organic Liquid Source

by

Kohshi TAGUCHI*, Masahiro YOSHIMOTO** and Junji SARAIE**

Silicon nitride (SiN_x) films have been deposited at a substrate temperature ranged from R.T. to 800°C by a new radical-beam deposition technique. In order to reduce carbon incorporation into the film, hexamethyldisilazane was decomposed in a reaction with atomic nitrogen rather than in plasma directly in this technique. The carbon concentration of the film was estimated to be less than the order of 10^{19}cm^{-3} based on secondary ion mass spectroscopy. The density of the film estimated from Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) increased from 2.6 to 3.2g/cm^3 with increasing substrate temperature. The resistivity and the dielectric constant of the film were evaluated to be $10^{13}\Omega \cdot \text{cm}$ at 3MV/cm and 5.7 at 300kHz , respectively. This new technique is promising to obtain high-quality SiN_x film by deposition without using SiH_4 .

Key words: Silicon nitride, Radical-beam deposition, Hexamethyldisilazane, Activated nitrogen atom, Carbon incorporation, Density, Resistivity

1 は じ め に

シリコン窒化 (SiN_x) 膜は、水や不純物の浸透を抑える緻密な構造を持ち、電気絶縁性も良好であり、パッシベーション膜として不可欠な材料である。さらに、組成比を化学量論比から Si リッチあるいは N リッチとすることで屈折率を変化できる。そのため、太陽電池の反射防止膜に応用されている。最近では、マイクロエレクトロメカニカルシステム (MEMS) や有機物の保護膜などに応用されつつある。しかしながら、 SiN_x 膜の形成法には、爆発性や腐食性のある原料を用いて堆積する方法しか存在しておらず、いくつかの問題を抱えている。

SiN_x 膜と並んで電子デバイスに広く用いられているシリコン酸化 (SiO_2) 膜の形成には、爆発性や腐食性のある原料を用いて堆積する方法と有機原料を用いた安全な堆積法、熱酸化法があり、用途によって手法を使い分けられている。 SiO_2 膜の有機原料を用いた安全な膜の形成法にはテトラエトキシシラン [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: TEOS] を用いるのが一般的である。¹⁾ この原料を用いた SiO_2 膜の堆積技術は既に確立されており、広く産業に用いられている。

一方、プラズマ CVD 法や光 CVD 法による SiN_x 膜の形成過程で、前駆体としてジシラザン (別称: シリルシランアミン: $\text{H}_3\text{SiNHSiH}_3$) が存在することが明らかになっている。^{2)~4)} しかし、ジシラザンは化学的に不安定で膜堆積の原料とはならない。ヘキサメチルジシラザン [$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$: HMDS] は、ジシラザンの Si に結合し

ている H がメチル基に置き換わったもので、ジシラザンと類似の構造をもっており、 SiN_x 膜の堆積のための原料として期待される。この原料は、爆発性や腐食性がなく取り扱いが容易であるだけでなく、電子産業でホトレジスト塗布時の界面活性剤として使用されているため、安価である。しかし、通常の熱 CVD 法⁵⁾ やプラズマ CVD 法⁶⁾ を用いて HMDS を原料として SiN_x 膜を堆積すると膜中に炭素が混入し、膜内欠陥密度が増大する。⁷⁾ プラズマや熱によって HMDS が分解され CH_x などが生成し、膜内にそれらが取り込まれると考えられる。

本研究では HMDS をプラズマで直接に分解することなく、プラズマで励起した窒素原子と HMDS の反応により SiN_x 膜を堆積し、膜中の炭素濃度を大幅に低減した。

2 堆 積 方 法

Fig. 1 に本研究で用いた SiN_x 膜の堆積装置を示す。励起窒素原子は、 N_2 ガスを図中の誘導結合型プラズマセル内に導入し、入力電力 250W (13.56MHz) を印加して得た。入力電力が 150W と比較的小さい場合、プラズマからは、励起された窒素分子 (N_2^*) の発光のみがみられる。入力電力を 250W まで増大すると、 746.4nm に励起窒素原子 (N^*) からの発光がみられるようになる (Fig. 2)。励起窒素原子からの発光が最大になるように N_2 ガス流量および入力電力を 1sccm , 250W に設定して、 SiN_x 膜を堆積した。また、プラズマによって発生したイオンによるシリコン基板の損傷を防ぐために、プラズマセルの

[†] 原稿受理 平成 16 年 2 月 27 日 Received Feb. 27, 2004

* 学生会員 (有) 魁半導体 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Sakigake-Semiconductor Co., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部電子情報工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. of Elec. and Infor. Sci., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

Fig. 1. Schematic diagram of radical-beam-deposition equipment.

Fig. 2. Plasma spectra.

吹き出し口に電極を設置し、そこに正電圧 (+250V) を印加し、正イオンがシリコン基板に到達しないようにした。

本装置では、ノズル形状を工夫することで、プラズマセル内の圧力が、 SiN_x 膜を堆積する基板近傍付近の圧力より高く、HMDS がプラズマセル内に混入しないようにした。HMDS がプラズマセル内に混入していないことは、プラズマ分光測定でメタンラジカル (CH_3^*) の発光 (波長 341nm) が観測されないことで確認した。

SiN_x 膜の堆積前に HMDS を流さず、励起窒素原子のみを基板に照射して、5 分間窒化処理を行った。その後、HMDS を基板に照射し SiN_x 膜を堆積した。HMDS は熱やプラズマ等で分解することなく基板近傍のノズルから基板に対して照射した。照射した HMDS のフラックス量は反応室の圧力が $4.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ と一定になるように設定した。窒素を 1sccm 流した時の反応室の圧力は同様に、プラズマのオンオフに関わらず $4.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ であった。

基板には Si (100) とグラッシーカーボンを使用した。グラッシーカーボン基板はラザフォード後方散乱 (RBS) 測定に用いた。それ以外の目的には Si 基板を用いた。Si 基板の洗浄液としては、アンモニア・過酸化水素水、塩酸・過酸化水素水および HF を用いた。グラッシーカーボン基板はアセトンを用いて洗浄した。

基板温度は室温から 800°C とした。いずれの基板温度でも、プラズマ分光測定で励起窒素原子の存在が確認さ

れないと SiN_x 膜は堆積されなかった。Fig. 3 に基板温度に対する SiN_x 膜の堆積速度のアレニウスプロットを示す。図中●印は基板と HMDS のノズル間の距離が 3cm、○印は 5cm の場合をあらわしている。膜厚はエリプソメトリーと針触型段差測定器によって測定した。いずれの測定法でも同じ結果が得られた。基板温度が 600°C から 800°C の高温領域では活性化エネルギーが 0.23eV の活性化型の変化を示し、高温になるほど堆積速度は増大する。また、この温度領域では、膜厚分布が基板温度の面内分布を反映したパターンを示した。これらのことから、この温度領域での堆積速度は基板温度で決まる反応速度に律速されている。熱分解による HMDS の活性化エネルギーは 3.5eV⁵⁾ と報告されていることから、本方法での SiN_x 膜の堆積反応は通常の熱分解反応ではなく、活性な窒素原子の存在により HMDS の分解が促進された反応といえる。

また、HMDS と窒素プラズマのノズルを基板から 3cm に近づけた場合はノズルが基板から 5cm の距離にあるときより 2.3 倍堆積速度が向上した。HMDS のノズルは簡単な管状のものを用いており、HMDS はビーム状ではなく、むしろ、半球状に広がり基板に到達すると考えられ、HMDS の到達量は基板・ノズル間の距離の二乗に反比例すると考えられる。したがって、基板・ノズル間距離が 3cm のときと 5cm のときを比べると、基板に到達する HMDS の量が 2.8 倍になると推定され、本研究で得られた堆積速度の結果 (2.3 倍) とおおむね一致する。

基板温度 200°C から 400°C では、堆積速度は約 8nm/min にほぼ一定であり、基板・ノズル間距離が 3cm と 5cm で堆積速度に大きな差はない。この基板温度の領

Fig. 3. Deposition rate as a function of substrate temperature. Open and closed circles denote the growth conditions in which the distance between HMDS nozzle and the substrate is set at 5 and 3cm, respectively.

域では、堆積膜の膜厚分布は励起窒素原子のフラックス分布を反映していた。以上より、堆積反応は励起窒素原子の供給量に律速されているといえる。

3 膜内炭素濃度

堆積膜をX線光電子分光法(XPS)で測定したところ、C1sに起因する結合エネルギー284eVのピークは見られなかった。⁸⁾HMDSを原料としてプラズマCVD法や熱CVD法で堆積した膜ではXPS測定やオージェ電子分光(AES)測定において、Si原子やN原子に匹敵するC原子の信号が検出される。^{5)~7)}本研究の堆積法では膜中への炭素混入を大幅に低減できた。

Fig. 4に堆積膜の2次イオン質量分析(SIMS)の結果を示す。評価した膜を形成した基板温度は800℃で、膜厚は20nmである。図中に見られる酸素のピークは、基板洗浄後に基板表面に残留した酸素に起因するものと考えられる。前述したように膜堆積前に5分間の窒化処理をしており、これにより約2nmのSiN_x膜が形成されることを角度分解XPS法で確認している。図中領域①は、この窒化処理によるSiN_x層と考えられる。炭素は界面から2から10nmの領域(図中②)で蓄積しており、界面から5nmの位置に蓄積の最大値がある。本SIMS測定に用いた装置の¹²Cについてのバックグラウンドレベルは10¹⁶~10¹⁷cm⁻³であることから、領域②での¹²Cの信号強度の最大値に対応する炭素含有量は、ただか10¹⁹cm⁻³台と見積もられる。界面からの距離が10nm以上になると、炭素の信号は界面から遠ざかるにつれてなだらかに減少する(図中③)。³⁰Siの信号も同じ傾きで減少していることから、この領域では炭素濃度は一定といえる。領域④は表面で通常みられるSIMS信号の乱れである。

Fig. 5に基板温度と信号強度比¹²C/³⁰Si(Fig. 4の領域②での信号強度比の最大値)の関係を示す。基板温度が600℃あるいは800℃のときは、200℃または300℃のときに比べて炭素含有量が少ない。Fig. 3の説明で述べたように約400℃を境にして堆積の反応機構が異なっており、高温ほど炭素の混入が低減できる。200℃で堆積

Fig. 4. SIMS profile of SiN_x film deposited at 800℃.

Fig. 5. Maximum of I_C/I_{Si} in the SIMS profile as a function of the substrate temperature.

した膜の炭素含有量は、800℃で堆積した膜のそれと比べてただか4倍であり、HMDSを用いた従来の堆積膜に比べて大幅に炭素含有量は少ない。

HMDS中の炭素が励起窒素原子との反応により、シアン基やトリメチルアミンなどに变化し、揮発しているため、本手法により堆積した膜の炭素含有量が極端に小さいと考えられる。

4 緻密性

RBS測定から膜中のN原子密度[N]とSi原子密度[Si]を求め、それより組成比[N]/[Si]を求めた。組成比[N]/[Si]は1.25から1.45の間で变化した。低温で堆積した膜の[N]/[Si]比は化学量論比(1.33)より大きく窒素リッチな膜であり、高温で堆積するに従い[N]/[Si]比は小さくなった。

RBS測定により求めた原子密度から膜密度を算出した(Fig. 7)。基板温度の上昇と共に膜密度は上昇した。基板温度200℃から400℃で堆積した膜の密度は2.9g/cm³

Fig. 6. Composition as a function of substrate temperature.

程度であり、 SiH_4 を原料とする従来のプラズマCVD法で堆積した SiN_x 膜⁹⁾と同等な値である。500℃から800℃で堆積した膜の密度は 3.2g/cm^3 で一定となり、焼結法により形成した Si_3N_4 膜とほぼ同等な値である。高温で堆積した SiN_x 膜は焼結膜に匹敵する緻密性を有している。

Fig. 8に300℃と700℃で堆積した SiN_x 膜のフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) スペクトルを示す。膜厚はともに450nmである。観測された主なピークは 860cm^{-1} 付近のSi-N stretching-modeと、 2160cm^{-1} 付近のSi-H stretching-mode、 $1100\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 付近のN-H wagging-mode、 3350cm^{-1} 付近のN-H stretching-modeであった。300℃の方が700℃に比べて、これらの水素に関するピーク強度は小さい。原料となるHMDS中にSi-H結合が存在しないにもかかわらずFig. 8に示したように堆積膜中にSi-H結合が存在している。これは、HMDS中のメチル基が励起窒素原子により分解され、炭素原子から離れた水素原子がSiに結合することを示唆している。膜中に炭素がほとんど混入していないことに対応してC-Hに関する

2960cm^{-1} 付近のピーク⁵⁾はほとんど観測されなかった。 2500cm^{-1} 付近のピークは大気中のC-Oによるものである。

Fig. 9に、Si-H stretching modeおよびN-H stretching modeの吸収係数の最大値と基板温度の関係を示す。吸収係数の各最大値は膜中のSi-HおよびN-H結合密度に比例している。室温から400℃までで形成した膜のSi-HおよびN-H結合密度はともに一定といえる。それ以上の温度では、減少傾向であった。400℃以上の膜形成では水素が堆積表面から脱離しやすくなるため、膜中のSi-HおよびN-H結合密度が減少する。

Fig. 10に SiN_x 膜のバッファフッ酸 (BHF) によるエッチング速度の基板温度依存性を示す。BHFは47% HF : 40% NH_4F = 3 : 17の配合により製作した。高温で堆積した SiN_x 膜ほど小さなエッチング速度を示した。高温で堆積するほど、膜内水素が減少し、膜組成が化学量論比に近づき、緻密な膜が得られている。

Fig. 7. Density as a function of substrate temperature.

Fig. 8. FTIR spectra.

Fig. 9. Absorption coefficient of Si-H and N-H as a function of substrate temperature.

Fig. 10. Refractive index and etching rate as a function of substrate temperature.

エリプソメトリーにより測定した屈折率の基板温度依存性を Fig. 10 に示す。屈折率は基板温度の上昇につれて 1.8 から約 2.0 まで増大した。Fig. 6 に示したように基板温度が高いほど、組成比 $[N]/[Si]$ は小さい。また、Fig. 9 に示すように、基板温度が高いほど水素の含有量は低い。高温で膜堆積を行なうと、窒素組成および膜内水素量が小さくなり、屈折率が増大すると考えられる。

5 電気的特性

Fig. 11 に抵抗率 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ の Si 基板に SiN_x 膜を基板温度 300°C と 700°C で堆積し、その上に Al 電極をつけたものを用いて電気的特性を測定した結果を示す。横軸を電界の平方根とし、縦軸を電流密度の対数とすると、特性は直線的となり、堆積膜中ではプラズマ CVD 法などで堆積した SiN_x 膜と同じくフレンケル・プール型の電気伝導が優勢である。直線の傾きから求めた SiN_x 膜の比誘電率は 300°C と 700°C で、それぞれ、9.3、13.3 であった。一方、インピーダンス測定 (300kHz) で求めた比誘電率は、それぞれ 5.7、7.6 であった。基板温度の違いによる比誘電率の大小関係は、直流 I-V 特性から求めたものとインピーダンス特性で求めたもので一致している。直流特性から求めた比誘電率がインピーダンス測定のそれより大きくなるのは、比誘電率の周波数特性を反映しているためである。また、低温で堆積した膜の方が高抵抗である理由は、低温領域で堆積した膜は膜内水素が多く、ポリマー状²⁾になったため、高抵抗になると考えられる。一方、高温で堆積した膜は膜中にトラップを多く含み低抵抗になっていると考えられる。300°C で堆積した膜の場合、電流密度 $10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ で定義した絶縁破壊

壊強度は 3.5MV/cm となり、3MV/cm での抵抗率は $3 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ と良好な値を示した。

6 ま と め

HMDS を直接分解することなく、プラズマで励起した窒素原子と HMDS の反応により SiN_x 膜を堆積した。基板温度 200°C から 400°C では、堆積速度はほぼ一定で、励起窒素原子の供給量に律速されている。基板温度 600°C から 800°C では、堆積速度は、活性化エネルギーが 0.23eV の活性化型の変化を示した。すべての基板温度で、励起窒素原子の存在が膜堆積に不可欠である。

膜中の炭素含有量は基板温度に関わらず XPS 測定の検出限界以下であった。また、基板温度 300°C および 700°C で堆積した膜の FT-IR スペクトルで、2960 cm^{-1} 付近の C-H に関するピークは観測されない。SIMS 測定により、膜中の炭素含有量はたかだか 10^{19}cm^{-3} 台と推定される。基板温度 200°C から 400°C で堆積した膜密度は 2.9g/ cm^3 程度であり、 SiH_4 を原料とする従来法で堆積した SiN_x 膜と同等な値が得られた。500°C から 800°C では 3.2g/ cm^3 で一定となり焼結法により形成した緻密な膜とほぼ同等な値を示した。高温で堆積するほど膜中の Si-H および N-H 結合密度が減少した。基板温度が高くなるにしたがい膜組成は窒素リッチから Si リッチに近づいた。これに対応し、基板温度 300°C では屈折率 1.79、比誘電率 5.7 が、基板温度 700°C でそれぞれ 1.98、7.6 と増加した。300°C で堆積した場合、 $10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ で定義した絶縁破壊強度は 3.5MV/cm、抵抗率は $3 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ となり、良好な絶縁性を示した。

本研究の一部は、京都工芸繊維大学ベンチャーラボラトリ助成金および、文部科学省京都ナノテク事業創成クラスター助成金により行われた。

参 考 文 献

- 1) C. Y. Chang and S. M. Sze, "ULSI Technology" p.216 (1996) McGraw-Hill, New York.
- 2) D. K. Smith, A. S. Alimonda, C. C. Chen, S. E. Ready and B. Wacker, J. Electrochem. Soc., **137**, 614 (1990).
- 3) C. Wu, J. Phys. Chem., **91**, 5054 (1987).
- 4) M. Yoshimoto, K. Takubo, T. Ohtsuki, M. Komoda and M. Matusnami, J. Electrochem. Soc., **142**, 1976 (1995).
- 5) I. Kleps, F. Caccavale, G. Brusatin, A. Angelescu and L. Armelao, Vacuum, **46**, 979 (1995).
- 6) M. T. Kim and J. Lee, Thin Solid Films, **303**, 173 (1997).
- 7) Y. Hatanaka, K. Kitamura, S. Wickramanayaka, Y. Nakanishi and J. Tyczkowski, Proc. of 6th Int. Conf. Silicon Carbide and Related Materials Kyoto, IOP Conf. Ser., **142**, 1055 (1995).
- 8) K. Taguchi, M. Yoshimoto and J. Saraie, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, L148 (2004).
- 9) S.-M. Lee and D. G. Cahill, J. Appl. Phys., **81**, 2590 (1997).

Fig. 11. Current density as a function of applied electric field for SiN_x/Si MNS diode under the bias condition of accumulation.