室温・低周波 (50 HZ) プラズマ CVD 法による SiN_x 膜の評価*

小田 典明**・下妻 光夫***・田頭 博昭****

(昭和62年4月15日 受理)

Characterization of SiN_x Film by Room Temperature
Low Frequency (50 Hz) Plasma CVD

Noriaki ODA**, Mitsuo SHIMOZUMA***
and Hiroaki TAGASHIRA****

** (Department of Electrical Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060)

*** (College of Medical Technology, Hokkaido University, Sapporo 060)

**** (Department of Electrical Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060)

(Received April 15, 1987)

This paper reports the deposition of silicon nitride films on the substrate held at room temperature using 50 Hz plasma CVD with monosilane and nitrogen mixture.

Characteristics of the silicon nitride films deposited on 5 inches Si wafer were as follows. Refractive index of the silicon nitride films was 2.0, and resistivity and breakdown field strength were about $10^{15} \Omega \text{ cm}$ and above 10^6 V/cm , respectively. The distribution of film thickness on 5 inches Si wafer was $1000 \text{ Å} \pm 30 \text{ Å}$. Fixed charge density and surface state density of Al/SiN_x/SiO₂/Si (MNOS) were about $1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ and $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, respectively. Substrate temperature dependence of the film properties were also discussed. As high the temperature ($< 200^\circ \text{C}$) is, the films become Si rich. However electrical properties were not changed.

1. ま え が き

窒化シリコン (SiN_x) 薄膜は、半導体素子のパッシベーション膜として、多層構造 LSI の層間絶縁材料として、また金属—絶縁体—半導体 (MIS) 形構造素子における絶縁層としての応用がなされつつある。特に、1965年に Sterling らにより初めて 300°C 以下の低温で 13.56 MHz プラズマを用い、アモルファスシリコンが作製されて以来¹⁾、急速にこのプラズマを使った薄膜作

製法 (プラズマ CVD 法) の研究が進められて来た。しかし、薄膜堆積基板となる半導体が III-V 族化合物半導体の場合基板温度が 300°C 以下でも V 族原子が気層に拡散すると言う報告があり²⁾、従来の基板加熱プラズマ CVD 法より低温でのプロセスが必要と考えられる。そこで SiN_x 膜の室温に近い低温での形成の要求の試みとして、マイクロ波 (2.45 MHz) を用いたプラズマ CVD³⁾、エキシマレーザを用いた光励起 CVD⁴⁾ 等が研究されている。また、筆者らも低周波 (50 Hz) プラズマ CVD 法を用いて SiN_x 膜を室温形成し、良好な膜質が得られたことを報告して来た⁵⁾。またこれまでの報告⁶⁾で、50 Hz プラズマと 13.56 MHz プラズマとで発光強度の比較を行い 50 Hz プラズマの方が高エネルギー電子を多く含むこと、及び堆積基板付近でのガスの効率的

* 昭和61年4月1日 第33回応用物理学会(千葉)講演会において講演
昭和61年9月27日 第47回応用物理学会(札幌)

** 北海道大学工学部電気工学科 (札幌市北区北13条西8丁目)
昭和62年4月より日本電気㈱

*** 北海道大学医療技術短期大学部 (札幌市北区北12条西5丁目)

**** 北海道大学工学部電気工学科 (札幌市北区北13条西8丁目)

Fig. 1 Experimental apparatus.

な解離等の点で優れている可能性があることを明らかにしてきた。

本論文は、室温・低周波（50 Hz）プラズマ CVD 法による SiN_x 膜の 5 インチ ϕ Si ウエハー上への均一な薄膜の堆積、またその堆積膜の荷電粒子の衝撃による欠陥等の影響について、実験的に研究したものである。更に、 SiN_x 膜の構造を緻密にし、堆積基板との界面の特性を良くすると考えられている基板加熱にも着目し、プラズマ発光および堆積膜の特性の、堆積基板温度依存性についても知見を得た。

2. 実験装置および SiN_x 膜の堆積方法

50 Hz プラズマ CVD 装置全系を Fig. 1 に示す⁵⁾。放電チャンバーは、直径 40 cm、高さ 60 cm の円筒形ステンレス製である⁷⁾。ギャップ長 2 cm の平行平板電極（直径 15 cm）の上側電極より 50 Hz 電圧を印加して低気圧プラズマを発生させ、下側接地電極上に設置された基板（Si, GaAs）上に SiN_x 膜の堆積を行う。材料ガスは、 SiH_4 及び N_2 で、それぞれのガス純度が 99.99%、99.999% である。これらのガス流量設定は、マスフローメーターにより行った。放電電流は、3 mA（電流密度；約 $24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）一定とした。また、プラズマ診断は、プラズマ中の発光をモノクロメータで分光分析、高帯域高感度光電子増倍管（R-955, 2000–8000 Å）で発光強度および発光スペクトルを観測し行った。

3. 実験結果と考察

3.1 室温 50 Hz プラズマ CVD による SiN_x 膜の諸特性

室温・低周波（50 Hz）プラズマ CVD 法を用いて堆

Table 1 Properties of 50 Hz PCVD Silicon Nitride Film

Gas	SiH_4 and N_2 mixture
Excitation frequency	50 Hz
Substrate temperature	Room temperature (no heating)
Plasma input power	about 1.0 W
Plasma current	about 3.0 mA
Gas pressure	1.2 Torr
SiH_4/N_2 ratio	< 0.05
Refractive index	2.0 ± 0.1
Resistivity	$> 10^{15} \Omega \text{ cm}$
Dielectric strength	$> 10^6 \text{ V/cm}$
Deposition rate	$> 50 \text{ Å/min}$
IR absorption	$\text{Si-N} \gg \text{Si-H}$
Color	None

積させた SiN_x 膜の諸特性を、堆積条件と共に Table 1 に示す。堆積条件の SiH_4/N_2 ratio を種々に変化させて実験を行った結果 0.05 以下で Table 1 のような特性が得られた。これらの値は、13.56 MHz を用いた基板加熱（300°C）プラズマ CVD による薄膜の特性と同様な値である⁸⁾。一方、13.56 MHz プラズマ CVD による堆積実験の結果、基板非加熱で基板上に粉末状の物質が堆積し、50 Hz プラズマ CVD 基板非加熱で得られた様な透明な薄膜は成膜しなかった。これは、プラズマ発光スペクトルの測定結果で明らかのように⁶⁾、13.56 MHz プラズマの平均電子エネルギーが、50 Hz プラズマでの平均電子エネルギーより低いことにより SiH_3 , SiH_2 など解離エネルギーの低い生成物の密度が高く、また気層中でのこれらの解離生成物の二次的衝突反応作用により Si_2H_6 ,

Table 2 Properties of Low frequency (50 Hz~10 kHz) Plasma CVD Silicon Nitride Film

Excitation frequency (Hz)	50	1 k	5 k	10 k
Refractive index	2.0	1.9	2.0	2.0
Resistivity (Ωcm)	3.0×10^{15}	1.2×10^{15}	3.1×10^{15}	3.9×10^{15}
Dielectric strength (V/cm)	7.0×10^6	6.2×10^6	5.0×10^6	5.5×10^6

Si_2H_5 などへの変換も行われることが考えられるため、膜生成に直接寄与と思われる SiH , Si , N , 励起 N_2^* 等の密度が低下し、良質な膜生成がなされないものと思われる。

次に、プラズマ電界周波数と膜質の関係について、50 Hz~10 kHz の範囲で変化させて室温堆積を行った SiN_x 膜の特性を Table 2 に示す。ただし、Table 1 の実験条件での SiH_4/N_2 ratio は、0.05 一定で行った。この表からこれらの周波数範囲では、膜質に変化が見られない。これは、イオンが周波数に追従できる領域でもあり、50 Hz (直流) 的なプラズマ状態が維持されているものと考えられる。

3.2 大面積電極上への SiN_x 膜堆積

SiN_x 膜を大面積電極上に均一に堆積させることは、工業的に重要である。低周波プラズマ CVD では、放電形態が直流に近いため荷電粒子の絶縁膜上への蓄積のため放電の消滅が起こり、次の半周期で絶縁膜上の電荷を中和し放電が再開することとなり、絶縁破壊が半周期ごとに起こる。このため絶縁膜上へのピンホールのない均一な膜堆積は困難とされて来た⁹⁾。しかし、本実験では、5 インチ ϕ p 形 Si ウエハ (100) 面上に SiN_x 膜を Table 1 に示した条件下で 50 Hz 室温堆積させると、成膜した SiN_x 膜の屈折率と膜厚のウエハ面内分布は、Fig. 2 に示すように非常に均一 (屈折率は 2.0 ± 0.05 , 膜厚は $1000 \text{ \AA} \pm 30 \text{ \AA}$) であり、更に、顕微鏡による表面観察、またウエハ面へのアルミ蒸着電極付けによる電気的なピンホール検査の結果においてもピンホールのない膜が作製されていることがあきらかであった。このことから、大面積電極上への極めて均一でピンホールのない良好な膜堆積が可能であることが明らかとなった。この矛盾についての考察を行っているが現在適切な説明は得られていない。しかし作製時の SiN_x 膜は、高エネルギー光 (例えば、Si からの 2880, 2550 $\text{\AA}$ や N_2 からの 3371 $\text{\AA}$ など) や荷電粒子の存在する低気圧プラズマにさらされており、絶縁性膜の光導電性などにより抵抗率

Fig. 2 Distribution of film thickness and refractive index deposition silicon nitride on 5 inches ϕ Si wafer.

の低下が起こり、表面到達蓄積電荷を中和させ、薄膜に過大な電界がかからず、破壊せずに放電可能な状態となっているものと考えられる。この現象の確認は、大気中で SiN_x 膜に紫外線照射し、照射 ON-OFF における電流の変化から行った⁹⁾。なお、この実験からこの SiN_x 膜の仕事関数が、5 eV 程度の値を持つものと推定される。

3.3 熱酸化膜との界面特性

一般にプラズマ CVD では、堆積基板および堆積中の薄膜がプラズマ中にさらされるため荷電粒子の衝撃により欠陥を生じることが指摘されている⁹⁾。特に、低周波プラズマでは、大きいことが予想されている。50 Hz プラズマにおいてこのイオン等の衝撃の影響を調べるために次のような実験を行った。

5 インチ ϕ Si ウエハ上に熱酸化膜 (1000 $\text{\AA}$) をつけた試料 (MOS: 試料 A) と、この構造に更に表 1 の条件で SiN_x 膜 (1000 $\text{\AA}$) を室温・50 Hz プラズマ CVD で堆積させた試料 (MNOS: 試料 B) の二通りのもの

Fig. 3 High frequency C-V curves of MNOS.

を作製し、これらの界面準位密度、固定電荷密度の比較を行い、イオン等の衝撃の影響を評価した。まず、熱酸化だけ行った試料Aの高周波C-V特性から求められたフラットバンドのシフト電圧 V_{FB} 、固定電荷密度 N_{FB} は、それぞれ $-1V$ 以下、 $1 \times 10^9 \sim 4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 程度で、面内分布も均一なものであった。また、準静的C-V特性と理想曲線との両者の差から積分法で求めた界面準位密度 N_{ss} はmid-gap付近で約 $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ であった。以上の結果から使用した SiO_2 膜は非常に良質なものであることがわかる。次に、 SiN_x 膜を堆積した試料Bについて同様な検討を行った結果、Fig. 3のような高周波C-V特性が得られた。蓄積側における周波数分散はほとんどなく、また1 MHzにおける蓄積側の飽和容量は、196 pFであり、これから求めた SiN_x 膜の比誘電率は8.0であった。また、この試料Bのフラットバンドのシフト電圧 V_{FB} と固定電荷密度 N_{FB} は、 $-2V$ 以下と、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の範囲で均一な面内分布を示している。試料Bの準静的C-V特性と理想曲線との比較により積分法でもとめた界面準位密度 N_{ss} は、mid-gap付近で $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ であり、試料Aと大きな差がないようである。この場合の界面準位密度はSi基板と SiO_2 膜との界面、 SiO_2 膜と SiN_x 膜との界面の合成されたものの準位密度であるが、この値が SiN_x 膜のない場合とはほぼ同様な値を示すことから、室温50 Hz プラズマCVD法における SiN_x 膜は、荷電粒子によるダメージが少ない良好な性質を持っているものと考えられる。

3.4 低周波プラズマCVDにおける基板加熱の影響

50 Hz プラズマCVDにおける基板加熱のプラズマ発光及び堆積薄膜に及ぼす影響について検討を行った。

基板温度を室温(約20°C)から200°Cまで変化させた時の電極間発光分布をFig. 4に示す。これは、モノクロメータ、ホットマルチプライヤーおよび前面のスリットの光学系全体を上下に移動し電極間の発光を幅約1 mm

Fig. 4 Emission intensity of N_2 2nd positive band and N_2^+ 1st negative band for silane and nitrogen mixture against gap space at 22.5°C to 195°C.

の板状に測定したものである。(a)は、 N_2 中性励起分子からの2nd Positive Band (3371 Å)、(b)は、 N_2^+ イオン分子からの1st Negative Band (3914 Å)の発光である。横軸のGap Space 0 mmが下部基板電極表面に、またGap Space 20 mmが上部電極表面に対応している。プラズマ発光分布は、室温において、両電極からの距離が約5 mmのところに2つのピークを持ち、中央部の発光強度が減少している。これら N_2 中性励起分子、 N_2^+ イオン分子からの発光に共通した傾向として、温度上昇について発光のピーク位置が中央部に寄って行くことと、中央部の谷の深さが浅くなって行くことがあげられる。このような傾向となる原因としては、次のようなことが考えられる。すなわち、基板温度が上昇することで電極間ガス温度も上昇し、分子・イオンの拡散速度が増加し、電極付近のシースを形成している空間電荷がギャップ中央部に広がり、シース長を伸ばし、発光分布が中央に寄るものと考えられる。なお、拡散の速度を決定する拡散係数は、温度の関数であり、同時に気圧の関数でもあるので、この確認の実験として非加熱において気圧を $p=0.47 \text{ Torr}$ と下げ、発光分布を観測した。その結果をFig. 5に示す。 N_2 分子、 N_2^+ イオン共に谷の部分が無くなり、一つの山形をなしており基板加熱の場合の発光分布が再現されていることがわかる。また、基板を加熱することで、励起・解離などの盛んに起こり、薄膜堆積

Fig. 5 Emission intensity against gap space at $p=0.47$ Torr with nonheating electrode.

Fig. 6 Refractive index of silicon nitride film against substrate temperature.

に寄与するプラズマ分解生成物の発生部であるプラズマ発光部が電極面から遠ざかるため、薄膜堆積速度は低下することが予想される。実際に堆積した SiN_x 膜のエリプソメトリーによる屈折率、及び膜厚より求めた堆積速度の基板温度依存性を Fig. 6, 7 に示す。屈折率は、非加熱において2.0であるが基板温度を上昇するにつれて増加する傾向にある。すなわち、加熱により H 原子の脱離が起こり、Si 過剰になっているものと思われる。このことは、後に述べる赤外吸収の測定からも明らかと考えられる。堆積速度は基板温度上昇とともに減少の傾向にあり、このことは、発光分布の変化から予想されたことに一致する。

次に、BHF によるエッチング速度の堆積基温度依存性を Fig. 8 に示す。室温で堆積した膜は、エッチング速度が非常に大きい、温度を上げると激減する傾向にある。基板温度が高いほど緻密な、また水素が抜けてシリコン過剰な膜が形成されている可能性がある。

赤外線吸収特性の堆積基板温度依存性を Fig. 9 に示す。いずれの温度で堆積した SiN_x 膜も 810 cm^{-1} 付近に

Fig. 7 Deposition rate of silicon nitride film against substrate temperature.

Fig. 8 Etching rate of BNF against substrate temperature.

Si-N 結合にもとづく吸収が大きな幅を持って見られる。 2150 cm^{-1} 付近の Si-H 結合にもとづく吸収は、 200°C において堆積した薄膜で、ほぼ見られなくなり、堆積した薄膜中の水素含有量は減少しており、先に述べた Si 過剰になることの裏付けがなされたものと思われる。また、 1050 cm^{-1} 付近にあるとされている Si-O 結合による吸収、また 3300 cm^{-1} 付近の N-H 結合による吸収は見られないようである。

Fig. 10 に薄膜の抵抗率、絶縁破壊電界強度の堆積基板温度依存性を示す。図の抵抗率は、 10 V 印加時の値を用いた。抵抗率は $10^{15}\ \Omega\text{cm}$ 、絶縁破壊電界は、 10^6 V/cm のオーダーであり、良好な絶縁特性を示している。また、測定点が少ないがこの図から基板温度に依存せず、ほぼ一定となっているようである。

4. ま と め

室温・低周波 (50 Hz) プラズマ CVD 法により SiN_x 膜を作製して、次のような結果を得た。

Fig. 9 Infrared spectral transmittance of silicon nitride films deposited on silicon substrate at room temperature to 200°C.

Fig. 10 Breakdown field strength and resistivity of silicon nitride film against substrate temperature.

(1) SiN_x膜の基板加熱 (300°C) 高周波 (13.56 MHz) プラズマ CVD 法によるものと比較してほぼ同様なものであった。

(2) 5 インチ φSi ウェハ上に堆積を行った結果、屈折率 2.0 ± 0.05 、膜厚 $1000 \text{Å} \pm 30 \text{Å}$ のウェハ内分布をもつ均一な、またピンホールのない電気的特性のよい薄膜が得られ、室温低周波 (50 Hz) プラズマ CVD 法によっても大面積均一堆積ができることが明らかとなった。

(3) ウェハ上に均一な膜厚分布を持った、Si 熱酸化膜上に SiN_x 膜を堆積し、高周波 C-V、準静的 C-V 測定を行い、固定電荷密度 N_{FB} 、界面単位密度 N_{ss} を求めた結果、

$$N_{FB} = 10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

$$N_{ss} = 8 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

と、良好な値が得られた。このことから、低周波プラズマ CVD にもかかわらずプラズマ中の荷電粒子による基板へのダメージは非常に少ないと思われる。

(4) 低周波 (50 Hz) プラズマ CVD における基板加熱の影響について実験を行った結果、基板温度が高いほど、緻密な膜が形成されるが、わずかに Si 過剰な膜となるようである。また電気的特性は、基板温度に大きく依存しないことがわかった。これらの結果から、室温低周波プラズマ CVD 堆積 SiN_x 膜は、低温プロセスが必要な III-V 族化合物半導体、アモルファスシリコン上の

絶縁膜，表面保護膜としての十分な特性を持っているものと考えられる。

〔文 献〕

- 1) H. F. Sterling and R. C. G. Swann: Solid State Electronics, **8** (1965) 653.
- 2) F. Olcaytug, K. Riedling and W. F. Allmann: Thin Solid Films, **67** (1980) 321.
- 3) 加藤，幸山，野口，電子通信学会論文誌，**J68-C** (1985) 788.
- 4) P. K. Boyer, G. A. Roche, W. H. Ritchie and G. J. Collins: Appl. Phys. Lett., **40(8)** (1982) 716.
- 5) M. Shimozuma, K. Kitamori, H. Ohno, H. Hasegawa and H. Tagashira: J. Electronic Materials, **14** (1985) 5.
- 6) 田頭，下妻，小田，北守，第3回プラズマプロセッシング研究会資料，No. 18 (1986)
- 7) 下妻，田頭，長谷川，日本化学会雑誌，No. 10, 1582, (1984)
- 8) 菅野，“半導体プラズマプロセス技術”，産業図書，(1980)
- 9) Williams and Hayes: Nature, **209** (1966) 769.