シリコンナイトライド膜へのカーボン添加*

安井 寛治**・金田 重男**

(昭和62年9月4日受理)

Influence of Carbon Addition on the Properties of a-SiN Films

Kanji YASUI and Shigeo KANEDA

(Technological University of Nagaoka, Nagaoka-shi, Niigata)

(Received September 4, 1987)

Some of the optical and mechanical properties of carbon incorporated amorphous silicon nitride films prepared by rf magnetron sputtering were examined. Silicon was sputtered by an Ar+H₂ gas mixture, nitrogen and carbon were introduced by the decomposition of NH₃ and CH₄ gases respectively. Various properties of the films such as composition, infrared absorption, visible and ultraviolet absorption, microvickers hardness and internal stress were measured. Optical band gap was increased from 1.5 to 5.0 eV in proportion to the N content and was barely affected by the addition of carbon. The maximum value of microvickers hardness obtained was about 4200 kg/mm² in Si_{0.4}N_{0.6}; H film, and, at the most, decreased by about 20% with the addition of carbon. Internal stress was compressive in all films and increased up to 7.3×10^9 dyne/cm² in SiN_x; H films in proportion to nitrogen content. By addition of carbon, stress decreased to less than one half of that of carbon free films.

1. 緒 言

集積回路技術における最終保護膜, 層間絶縁膜として, SiN が利用されている¹⁾. SiN 膜は高温まで硬度や機械的強度が高くデバイス表面の摩耗を防ぐ. 又化学的に安定で特に素子の劣化に直接かかわるアルカリイオンや水分への不活性なバリアーとして働く²⁾. 最近半導体プロセスの低温化の必要性からプラズマを用いた膜の堆積が行われているが, 膜内に大きな残留応力が発生ことが指摘されている^{3,4)}. 本研究ではマグネトロンスパッタ法により SiN 膜を堆積させ, この膜に C を 10 at% 程度添加することにより光学ギャップ, 硬度等を殆ど低下させずに内部応力の値を半分以下に低下させようことを見いだした.

本実験では RF マグネトロンスパッタ装置を用いて Si ターゲット, NH₃ ガス, CH₄ ガス, H₂ ガスより SiN; H 膜及び SiHC; H 膜を作成し両者の堆積速度, 組成, 赤外吸収, 硬度, 内部応力を調べ比較し, 内部応力の原

因について考察した.

2. 実 験

実験に用いた RF マグネトロンスパッタ装置の概略図を Fig. 1 に示す. 膜堆積に先立ちチャンバー, ガス配管系を高真空 (2.7×10^{-4} Pa) に排気し H₂ 希釈 Ar にてプラズマを発生させ基板表面の汚れとターゲット表面の汚れや酸化膜を逆スパッタ及び予備スパッタにて除去した. その後 H₂ 希釈 Ar (Ar70%, H₂30%, 99.999%) を 0.61 Pa 導入し, 更に反応性ガスとして条件に応じて H₂ 希釈 NH₃ (NH₃30%, H₂70%, 99.999%) を 0.025~0.3 Pa, CH₄ (99.995%) を 8.4 mPa 導入し膜堆積をしている. 基板温度は膜堆積直後に熱電対により測定した値で Fig. 11 の基板温度依存性のデータ以外は約 100°C である. 膜堆積条件を Table 1 に示す. 基板は可視・紫外吸収測定用に石英ガラス, 応力測定用に円形カーバラス (ホウケイ酸ガラス), 組成, 硬度, 赤外吸収測定用に Si ウエハー (100) を用いた. 膜厚と応力による基板の反りは触針式膜厚計 (東京精密, サンフコム 200D) を用いて測定した. 組成は EPMA (日本電子製 JXA733 型)

* 昭和62年3月29日第34回応用物理学会連合講演会にて講演

** 長岡技術科学大学工学部 (新潟県長岡市上富岡町)

Fig. 1 Schematic diagram of the RF magnetron sputtering apparatus.

Table 1 Experimental condition for deposition of a-SiNC:H films by magnetron sputtering

Total gas pressure	0.6~0.9 Pa
RF frequency	13.56 MHz
RF power	200 W
Electrode spacing	40 mm
Electrode diameter	65 mm
Strength of magnetic field (surface of the electrode)	600 Gauss
Substrate	Si(100), SiO ₂

を使用した。ビーム加速電圧は膜厚を考慮し 5 kV、ビーム径は $30\text{ }\mu\text{m}\phi$ で行った。水素を除く各元素の組成は各標準試料の X 線強度に対する相対強度を測定し、測定値に対して吸収・原子番号・蛍光励起補正³⁾を施して求めた。標準試料は Si, C, N の各元素に対して単結晶 Si, ダイヤモンド, CVD 法による多結晶 Si_3N_4 を用いている。これらの標準試料や本実験で得た膜の大部分が高抵抗であるため、分析の際のチャージアップを防ぐためアルミニウム蒸着膜を約 50 nm コーティングしている。硬度測定にはマイクロ硬度計（大洋テスター MM2 型）を用い、膜厚を考慮して荷重は 10 g 以下で測定し特に薄い試料（ $d < 3\text{ }\mu\text{m}$ ）においても圧痕の深さが膜厚の 1/5 以下になるようにしている。

3. 結果と考察

3.1 堆積速度と組成

Table 1 に示した条件下で CH_4 を加えた場合と加えない場合での膜の堆積速度と Si, N の組成比の NH_3 ガス依存性を Fig. 2 に示す. 堆積速度は CH_4 の有無にかかわらず NH_3 の増加とともに減少しており NH_3 の増加が

Fig. 2 N/Si ratio and deposition rate of SiN and SiNC films as a function of NH_3 pressure.

Fig. 3 Variations in the composition of SiN and SiNC films at different NH_3 gas pressures.

Ar のスパッタ現象を抑えている事がわかる。組成は NH_3 とともに窒素原子が増加し SiN 膜で最大 N/Si=1.5 に達しており化学量論的組成を越えている。CVD 法においても N/Si $\sim$ 1.42 という値が報告されており⁶⁾、これは水素の導入により多くの N-H 結合が生じたためであろうと考えられる。 NH_3 ガス圧による Si, N, C の組成変化を **Fig. 3** に示す。図中の数字は NH_3 ガス圧である。膜内水素は除外している。SiN 膜では Si から $\text{Si}_{0.4}\text{N}_{0.6}$ まで変化しており SiNC 膜では C がほぼ 10 at% 程度存在している。

3.2 赤外吸収スペクトルと水素含有量

SiNC 膜の赤外吸収スペクトルを **Fig. 4** に示す。赤外域においては N および Si と結合した H の伸縮振動のピークが 3350 cm^{-1} と $2090\sim 2165\text{ cm}^{-1}$ に見られる。また Si-N, Si-C 振動にもとづく吸収のピークが $820\sim 880\text{ cm}^{-1}$ に重畳して見られる。C-H 振動にもとづく吸収は

Fig. 4 IR absorption spectra of SiNC films prepared at NH_3 pressures of 17.3, 104, and 208 mPa.

Fig. 5 Relationship between NH_3 pressure and bond number of SiH and NH in SiN and SiNC films.

殆ど見られない。 NH_3 ガス圧の増加と共に N-H の吸収が Si-H の吸収に対して相対的に増加し、 Si-H のピークが 2090 cm^{-1} から 2165 cm^{-1} へと高波数側にシフトし H の結合した Si の隣接原子が N に順次置き換わってゆく様子が見られる。 また Si-C, Si-N の振動が重畳した吸収のピークも 820 cm^{-1} から 880 cm^{-1} へとシフトしており Si-C を中心とした結合から Si-N を中心とした結合へと変わっていることがわかる。 Lukovsky の電気陰性度と吸収ピークの関係⁷⁾より Si と H の結合は Si-H_2 が中心であると考えられる。 N-H, Si-H の吸収強度より

Fig. 6 Linear plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ to determine the optical gap E_g .

Fig. 7 Dependence of E_g of SiN and SiNC films on NH_3 gas pressure. The substrate is fused quartz.

各々の結合に含まれる水素量は以下の式により求めることができる⁸⁾。

$$[\text{H}]_{\text{N-H}} = 2.8 \times 10^{20} \int \alpha(\omega) / \omega d\omega$$

$$[\text{H}]_{\text{Si-H}} = 1.4 \times 10^{20} \int \alpha(\omega) / \omega d\omega$$

上式より求めた結合水素量を Fig. 5 に示す。 C の有無にかかわらず NH_3 ガス圧により Si-H の減少と N-H の増加がみられ、 NH_3 0.21 Pa では N-H 結合の水素量は SiN 膜で $2.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、 SiNC 膜で $3.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 含まれる。

3.3 紫外・可視吸収

紫外・可視分光による吸収端部分の測定結果により、吸収係数と光子エネルギーの関係を求めた、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ と $h\nu$ の関係を Fig. 6 に示す。 光学ギャップ E_{g0} を Fig. 6 の吸収端スペクトルの直線部分の外挿より求め、 NH_3

Fig. 8 Dependence of the microvickers hardness of SiN and SiNC films on NH_3 gas pressure. The substrate is Si crystal.

ガス圧との関係を Fig. 7 に示す。C の有無によらず、1.6 eV から 5 eV まで NH_3 の導入とともに光学ギャップは単調に増加している。後藤らによると CVD 法による SiCl_4 , NH_3 , 及び H_2 混合ガスより作成したアモルファス Si_3N_4 のバンドギャップは 4.6~5.0 eV と報告されており⁹⁾ また、Brown らによると SiH_4 , NH_3 混合ガスより作成された CVD Si_3N_4 も 4.5 eV と報告されている¹⁰⁾。本実験でアンモニア 0.21 Pa で得た膜はこれからの値と同程度もしくは少し大きい。これは上記の方法より基板温度が低く膜内に含まれている水素が多いためであると思われる。

3.4 硬度と内部応力

ビッカース硬度の NH_3 ガス圧依存性を Fig. 8 に示す。Si の 1500~2000 kg/mm^2 の値から 3500~4200 kg/mm^2 まで増加している。焼結法により Si_3N_4 の 1350~1900 kg/mm^2 や¹¹⁾、 SiH_4 , NH_3 ガスを用いたプラズマ CVD による膜¹²⁾ の 2000 kg/mm^2 に比べ倍以上の硬度が得られている。C 添加による硬度の低下はあまりなく、せいぜい 20% 程度低下しているにすぎない。焼結法や上述のプラズマ CVD 法における膜は本実験での膜に比べ水素量が少ないものと考えられる。水素の混入は硬度の低下には寄与せず、ダングリングボンドのターミネートにより構造の緩和を行い、より硬い膜になるよう寄与していると考えられる。基板との間にできる残留応力は応用上大変重要な問題である。一般に SiN 膜は熱 CVD 法による膜では引っ張り応力を示すが¹³⁾、プラズマを用いた堆積法では条件によって引っ張り応力や圧縮応力を示す^{3,4,14)}。本実験における膜の内部応力の変化を Fig. 9 に示す。このデータはホウケイ酸ガラス上に堆積した膜の応力であるが Si 上に堆積した膜でもほぼ同じ応力値を示している。得られた膜はいずれも圧縮応力を示し

Fig. 9 NH_3 gas pressure dependence of internal stresses in SiN and SiNC films. The substrate is borosilicate glass.

Fig. 10 NH_3 gas pressure dependence of Ar/Si content ratio in SiN and SiNC films.

た。Sinha らによると SiH_4 と HN_3 を用いプラズマ CVD 法により得られた膜の多くは引っ張り応力を示すが、RF 電力密度が約 0.2 W/cm^2 以上で堆積した膜は圧縮応力を示し¹⁴⁾、Claassen による同じ方法では基板温度が低い場合に圧縮応力を示す傾向にあることが報告されている³⁾。

また Martin らによると SiH_4 , N_2 , H_2 を用いたスパッタ法では全ての膜で圧縮応力を示すことが報告されている⁴⁾。本実験の膜も基板温度、RF 電力密度などの条件を考えるとこれらの報告と同じ傾向のデータである事がわかる。

SiN 膜は N の増加と共に圧縮応力で $7.3 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ まで大きく増加している。一方 C を添加した膜では半分以下になっており大きく応力が低下している。内部応力の原因として、プラズマ中のイオンが膜内に入射し Si-N 結合が切れ、短距離秩序が乱れ膜が膨張するため圧縮応力になるという説³⁾とラマン散乱の測定をもと

Fig. 11 Dependence of internal stress and SiN+NH bond number on substrate temperature for SiN films.

に N-H 結合の存在が結晶化を阻み圧縮応力を残すという説がある⁴⁾。そこでイオンの入射による応力の変化を調べるため膜内に含まれる Ar 原子数を EPMA のエネルギー分散法によりカウントした。Fig. 10 は Ar の Si に対するカウントの比である。

各原子に対する装置の感度補正はおこなっていない。図より NH₃ の導入とともに Ar の混入は減少しておりプラズマからのイオンの入射は減少していると考えられる。これからわかるようにイオンの入射による応力の蓄積では説明がつかない。一方 Fig. 5 に見られるように N-H の結合数の増加と共に応力が増加している。基板温度を 100°C から 300°C まで変化させた時の Si-H + N-H の結合水素量と応力値の変化を Fig. 11 に示す。Fig. 5, Fig. 11 より主に N-H 結合が構造の歪みを引き起こし圧縮応力の発生に寄与しているものと考えられる。C の導入による応力低下は N-H 結合が減少するためであろうと思われる。

4. ま と め

反応性マグネトロンスパッタ法により SiN 膜を作成した。更に C を 10 at% 程度添加しその効果を調べた結果以下のことが判った。

- 1) 光学ギャップは NH₃ の導入とともに 5 eV 迄増加し、C 添加による変化は小さい。
- 2) 硬度は SiN 膜において最大 4200 kg/mm² という大

きな値を得た。C の添加によって硬度は低下したが 10~20 程度であり従来の Si₃N₄ 膜の値に比べ十分大きな値を示した。

- 3) 基板との内部応力は SiN 膜においては最大 7.3×10^9 dyne/cm² を示したが、C の添加により半分以下に減少した。

応力の値は N-H 結合数と相関があり N-H 結合の存在により秩序が乱れ膜内部に圧縮応力が蓄積されるものと考えられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり硬度測定、内部応力測定について指導をいただいた本学工学部鎌田喜一郎助教授に厚くお礼申し上げます。また基板用透明石英を提供していただいた信越石英株式会社開発部中村達政課長に深く感謝の意を表します。

〔文 献〕

- 1) 吉見武夫：半導体研究 18 第 6 章 工業調査会 (1982) 145.
- 2) 高崎金剛, 小山堅二, 高木幹夫：半導体プラズマプロセス技術 第 4 章 産業図書 (1980) 338.
- 3) W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C. Willemsen and W. M. v. d. Wijgert: J. Electrochem. Soc. **132** No-4 (1985) 893.
- 4) P. M. Martin and G. J. Exarhos: J. Vac. Sci. Technol. **A3**(3) (1985) 615.
- 5) 副島啓義：電子線マイクロアナリシス 日刊工業新聞社 (1987) 360.
- 6) T. Makino and M. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys. **25** No-9 (1986) 1300.
- 7) G. Lucovsky: Solid State Commun. **29** No-8 (1979) 571.
- 8) A. Morimoto, I. Kobayashi, M. Kumeda and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L752.
- 9) T. Goto and T. Hirai: J. Mater. Sci. **18** (1983) 383.
- 10) D. M. Brown, P. G. Grey, F. K. Heumann, H. R. Philipp and E. A. Taft: J. Electrochem. Soc. **115** (1968) 311.
- 11) 日本化学会編：化学便覧：応用化学編 第 12 章 丸善 (1986) 959.
- 12) 吉見武夫：薄膜ハンドブック 第 4 章 オーム社 (1983) 245
- 13) W. Kern: J. Vac. Sci. Technol. **14** No-5 (1977) 1082.
- 14) A. K. Sinha, H. J. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana and S. E. Haszko: J. Electrochem. Soc. **125** No-4 (1978) 601.