

技術紹介

PE-CVD シリコン窒化膜用シラン代替材料の開発
Development of SiH₄ Alternative Source for PE-CVD SiN Film

山脇 正也* 高 洋 志* 多田 益夫* 村上 彰一**
YAMAWAKI Masaya TAKA Hiroshi TADA Masuo MURAKAMI Shoichi

1. はじめに

シリコン窒化膜(SiN 膜)は緻密な構造を持ち、電気特性に優れることから半導体デバイス等のパッシベーション膜、水分バリア膜、絶縁膜などに利用されている。一般に SiN 膜はモノシラン(SiH₄)およびアンモニア(NH₃)または窒素(N₂)を原料として基板温度 350°C前後でプラズマ CVD(PE-CVD)法を利用して成膜されている。近年、下地層の多様化に伴い成膜温度の低温化が望まれている。しかしながら従来の方で基板温度を 250°C以下に下げると、膜中の水素含有量が多く緻密でバリア性を有する SiN 膜が得られない課題があった。加えて原料ガスである SiH₄の代替要求もある。SiH₄は特定高压ガスの一つに指定されており、使用には高压ガス保安法に準じた付帯設備が必要となることが課題であった。

そこで我々は比較的安全性の高い有機アミノシラン化合物に注目した。量子化学計算手法を用いて成膜雰囲気下の解離過程を予測した結果、基板温度 250°C以下でも良質な SiN 膜の形成が期待できるプリカーサー(AS1 とする)を選定した。今回、PE-CVD 装置メーカーである SPP テクノロジーズ株式会社と共同で AS1 を原料とした SiN 膜の成膜評価を実施したのでこれを報告する。

2. スクリーニング評価

AS1 の一次評価として、有機アミノシラン化合物の中で成膜材料として広く利用されているビスターシャリーブチルアミノシラン(BTBAS)およびビスジエチルアミノシラン(BDEAS)と比較を行った。成膜装置は 13.56MHz アノードカップル平行平板式プラズマ CVD 装置を用いた。各々の原料はダイレクトインジェクションシステムを用いて供給し、上部電極に印加した RF 電力でプラズマを発生させて分解、成膜温度 250°C、所定の圧力で成膜した。

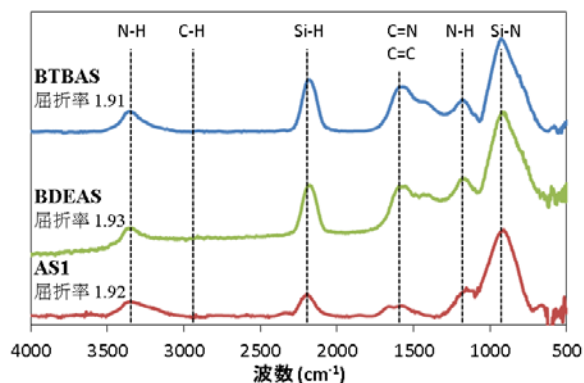


図1 屈折率および FTIR スペクトル

表1 FTIR スペクトル強度比

	BTBAS	BDEAS	AS1
Si-H 強度/Si-N 強度	2.8	2.5	1
N-H 強度/Si-N 強度	1.5	1.6	1
C=N,C=C 強度/Si-N 強度	4.9	4.8	1

得られた薄膜は SOPRA 社製分光エリプソメーターで膜厚および屈折率を、PerkinElmer 社製フーリエ変換型赤外吸収分光光度計(FT-IR)で膜組成を測定した。

図1に薄膜の屈折率と FTIR スペクトルを示す。一般に SiN の屈折率はおおよそ 1.9 以上であり¹⁾、すべての薄膜でその範囲内に入っていることが確認できた。また、FT-IR スペクトルより、いずれの薄膜にも Si-N 結合(900 cm⁻¹)、Si-H 結合(2200 cm⁻¹)、N-H 結合(1200 cm⁻¹, 3350 cm⁻¹)および C=N または C=C 結合(1550 cm⁻¹)のピークが含まれることが確認できた。膜中の不純物濃度を比較するため、Si-N 結合強度に対する各結合強度の比を求めた(表1)。ここでは AS1 の薄膜を基準として数値化した。結果、AS1 を用いた場合、BTBAS、BDEAS を用いた場合よりも膜中の水素、炭素成分の濃度が低いことが推測できる。SiN は膜中の水素が多いとバリア性が低下、炭素が多いと欠陥密度が増大する傾向がある。故に AS1 を原料に使用することで高品位な SiN 膜の形成が期待できる。

* 電子機材事業本部グローバル事業部事業企画部マーケティング課

** SPP テクノロジーズ株式会社

3. 成膜評価



図 2 PE-CVD 装置外観

次に、SPP テクノロジーズ社製の量産 PE-CVD 装置 (図 2)を用いて、AS1 の成膜評価を行った。8 インチ Si 基板および基板温度 200°C を共通条件として、異なるガス条件での成膜特性を比較した。また、比較サンプルとして原料ガスに SiH₄ および NH₃ を用いた SiN 膜 (SiH₄-SiN 膜)も成膜した。

成膜後は、スクリーニング評価と同様の方法で膜厚、屈折率および膜組成を測定した。さらに東朋テクノロジー社製薄膜応力測定装置で膜応力を、SSM 社製 CV-IV 測定装置でリーク電流を測定した。バッファードフッ酸(BHF)エッチング耐性は、常温 16BHF(20.8% NH₄HF₂ 水溶液)によるエッチングレート(E/R)で評価した。表 2 に測定結果の一覧を示す。

AS1 を用いた薄膜の屈折率は 1.84~1.95 であった。この薄膜の BHF によるエッチングレートは 100 nm/min 未満であり、SiH₄-SiN 膜のエッチングレートと比べて 1 ケタ小さい値であった。AS1 を使うことで BHF 耐性が高い SiN 膜を形成できることが確認できた。

膜応力は、②条件で SiH₄-SiN 膜並みの特性が確認できた。さらに成膜条件によっては-338 MPa(引張方向の応力)から+544 MPa(圧縮方向の応力)まで特性が変わることも確認できた。この結果は AS1 を用いることで、SiN 膜応力を引張方向から圧縮方向まで広範囲に調整でき、さらに図 3 に示すように成膜条件を組み合わせることで、所望の膜応力を容易に得ることが可能となる。

また、③条件で SiH₄-SiN 膜並みの低リーク電流が確認できた。図 4 に示す電流・電圧特性(I-V カーブ)より、0~6 MV/cm の広範囲において SiH₄-SiN 膜と同等の電気特性を有することも確認されている。以上の結果は、AS1 を用いることで、絶縁性の高い SiN 膜も形成できることを示唆している。

表 2 薄膜評価結果

原料	SiH ₄	AS1			
Sample No.	-	①	②	③	④
屈折率	1.94	1.95	1.91	1.84	1.87
膜応力 (MPa)	-54	-329	-39	-338	+544
リーク電流 @1MV/cm(A/cm ²)	1.2x10 ⁻⁹	2.6x10 ⁻⁵	9.3x10 ⁻⁶	2.6x10 ⁻⁹	2.2x10 ⁻⁷
E/R (nm/min)	584	17	67	-	20

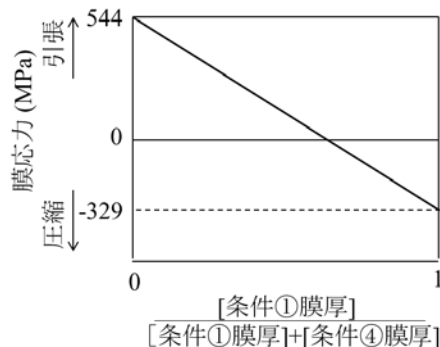


図 3 積層による応力調整

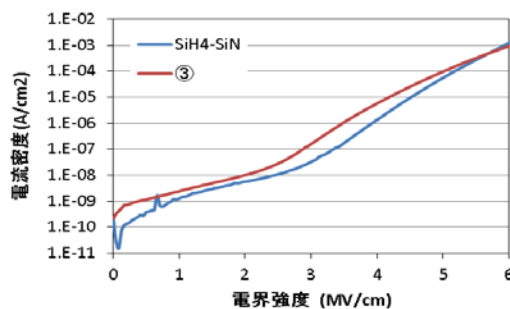


図 4 I-V カーブ

4. まとめ

量子化学計算に基づいて有機アミノシラン化合物プリカーサーを選定し、特に BHF 耐性に優れた SiN 膜を実現した。また、膜応力およびリーク電流についても、プロセス条件の調整によって SiH₄-SiN 膜と同等以上の特性を得られることを確認した。本プリカーサーは安全性の高い低温 SiN 成膜材料として有望であり、これまで SiN 膜を形成できなかったプロセスへの採用が期待される。

参考文献

1) 成田政隆, 横山拓也, 市川幸美: 富士時報 2005, 78(4), p.312-315