

光 CVD 法により作製したシリコン窒化膜の膜質評価 ～反応圧力およびガス流量比依存性～

Properties of silicon nitride film fabricated by Photo-CVD process ～Dependence of reaction pressure and reaction gass-flow ratio～

○佐藤 晃太郎¹, 長谷川 洋介¹, 高橋 芳浩²*Kotaro Sato¹, Yosuke Hasegawa¹, Yoshihiro Takahashi²

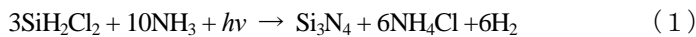
Abstract: Properties of silicon nitride film fabricated by photo assisted CVD have been investigated. Etching rate by HF solution is much higher than that of SiO₂ film. The higher reaction pressure and the higher gas flow ratio (NH₃/SiH₂Cl₂) cause both reduction of oxygen content in the film and increment of dielectric constant.

1. はじめに

Si は熱的安定性を持ち、また絶縁性、界面特性に優れた酸化膜が容易に作製可能などの理由から、広く半導体デバイスに用いられている。しかし、デバイスの縮小化に伴いゲート絶縁膜の薄膜化が進むなど、物理的限界が近づいている。そのため近年、ポスト Si 材料として Ge が再度注目されている。Ge は Si と同じ IV 族半導体であり、電子移動度・正孔移動度が共に Si の数倍高く、Si よりバンドギャップが小さいことから、デバイスの高性能化・低消費電力化が期待されている。しかし、Ge は Si に比べて耐熱性に劣ることから、デバイス作製プロセスの低温化が必要である。我々はこれまで、低温プロセスの一つであるプラズマ CVD 法により作製した SiO₂ のゲート絶縁膜への適用について研究を行ってきた[1][2]。しかし、Ge のデバイス化の為には、ゲート絶縁膜だけではなく、拡散防止膜など、様々な絶縁膜の低温作製が必要である。そこで我々は、反応ガスを変化させることで種々の絶縁膜が低温で作製可能な光 CVD 法に着目した。今回は、光 CVD 法を用いて作製したシリコン窒化膜の諸特性を調べるため、Si 基板上で成膜プロセス依存性について検討を行った。

2. 原理

光 CVD 法とは、反応エネルギーとして紫外光を利用する CVD 法のことである。反応に必要なエネルギーを光によって賄うため絶縁膜の低温堆積が可能であり、基板へのダメージが小さい特徴がある。本研究に用いた光 CVD 装置は図 1 のような構成となっている。材料ガスとして SiH₂Cl₂、反応ガスとして NH₃ を用いる事により、主に以下の反応によりシリコン窒化膜が作製できる。



3. 実験方法

p 形 Si 基板 (面方位<100>, 抵抗率 $\rho=1\sim 10$ [Ωcm]) を RCA 洗浄後、波長 185, 254 [nm] をピークとする低圧水銀灯を励起光源とした光 CVD 法にてシリコン窒化膜の成膜を行った。今回はプロセス温度を 300 [°C] とし、反応圧力およびガス流量比が各種特性に及ぼす影響を評価した。反応圧力依存性評価のため、流量比 NH₃/SiH₂Cl₂ を 100 とし、反応圧力を 100~300 [Pa] まで変化させて成膜を行った。一方、流量比依存性評価では、反応圧力 200 [Pa] とし、流量比 (SiH₂Cl₂/NH₃) を 50~200 まで変化させて成膜を行った。なお、光透過窓への反応物付着による励起光の減衰を防ぐために、N₂ を 50 [ccm] で吹きつけている。各条件において 30 [min] の成膜により成膜速度を確認した後、どの条件でも膜厚が 150 [Å] 程度となるよう成膜時間を設定した。絶縁膜成膜後、エリプソメトリー法による膜厚測定および XPS による組成比分析を行い、真空蒸着法にて直径 300 [μm] の Al 電極を作製することにより、MIS 構造を作製し、リーク電流特性および容量-電圧特性の測定を行った。一方、絶縁膜成膜後の試料に対し、0.92% の HF によるエッチングレート測定を行った。

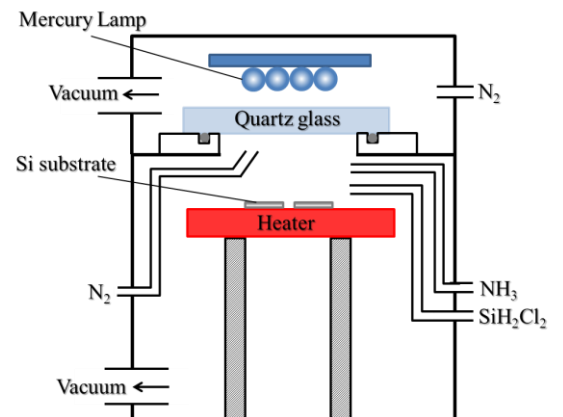


Figure 1. Photo-CVD system

4. 結果

図 2 に試料の成膜レート (図中○) および 0.92% の HF に対するエッチングレート (図中■) を示す. 反応圧力の増加と共に成膜レートは増加することがわかった. また, エッチングレートは 13 [$\text{\AA}/\text{sec}$]程度であり, 熱酸化 SiO_2 膜と比較して耐薬品性に劣ることがわかった. なお, 反応圧力によるエッチングレートの大きな変化はみられなかった.

図 3 に XPS により評価した元素組成比 (O/Si および N/Si) を示す. 反応圧力によらず O/Si は 0.4 以上となっており, 多くの酸素が膜中に存在していることがわかった. この酸素は基板導入時におけるベルジャー壁面への水分付着など, 残留水分によるものと考えている. また, 反応圧力の増加と共に O/Si が低下することがわかる. これは, 成膜レート上昇 (反応時間短縮) による影響と考えられる.

図 4 にリーク電流特性を示す. リーク電流密度および絶縁耐圧ともに大きな変化はみられず, 反応圧力依存性は確認できなかった.

図 5 に C-V 特性のヒステリシス特性を示す. 反応圧力の増加に伴い, 最大容量から算出した比誘電率およびヒステリシス幅から算出した電荷トラップ密度は増加する傾向がみられた. これは膜中酸素の減少によるものと考えられる.

流量比依存性について評価を行った結果を以下に述べる.

HF に対するエッチングレートは各条件において 12 [$\text{\AA}/\text{sec}$]以上であり, 明らかな流量比依存性は確認できなかった. また, 成膜レートは流量比増加と共に減少した. しかし, O/Si 組成比は低成膜レート時 ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3=200$) に最低となった. 流量比増加に伴い, 反応時に吸湿性の反応副生成物である NH_4Cl の発生が顕著となることも確認されており, 膜中酸素含有率の低下は, NH_4Cl による吸湿によるものと推測される. リーク電流特性は, 反応圧力同様大きな変化は確認できなかった. なお, 比誘電率および膜中の電荷トラップ密度は, 流量比と共に増加する傾向が見られた.

5. まとめ

光 CVD 法により成膜したシリコン窒化膜について, 反応圧力およびガス流量比 $\text{NH}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ を変化させて膜特性について検討を行った. その結果, 光 CVD 法で成膜したシリコン窒化膜は, 熱酸化 SiO_2 膜と比較して耐薬品性に劣ることがわかった. また, 膜中の酸素含有率は非常に高い (O/Si>0.4) ことがわかった. 反応圧力の増加および流量比の増加により, 膜中酸素含有率は低下し, 比誘電率は増加する傾向にあることを確認した.

6. 参考文献

- [1]常清 悠介:「Ge 基板を用いた MIS 構造の特性評価」, 平成 23 年度修士論文
- [2]古瀬 達也:「PECVD-SiO₂ 膜の電気的特性に及ぼすアニール効果」, 平成 24 年度修士論文

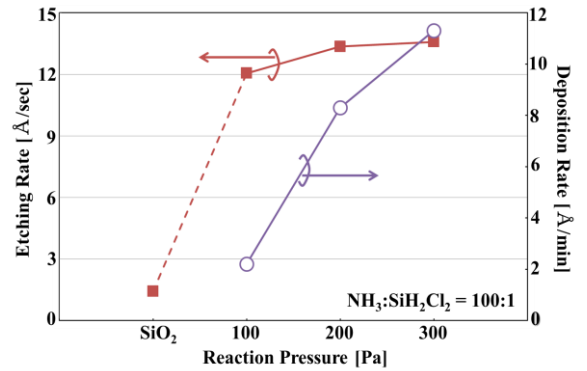


Figure 2. Etching rate and Deposition rate

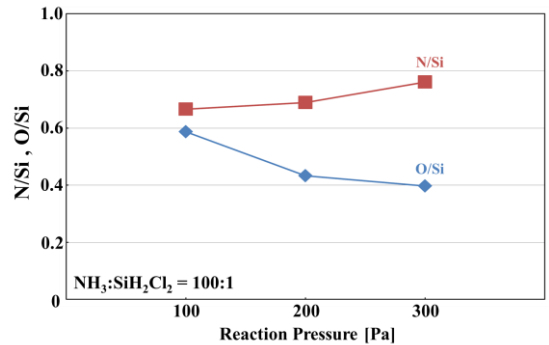


Figure 3. Composition ratio of N/Si and O/Si

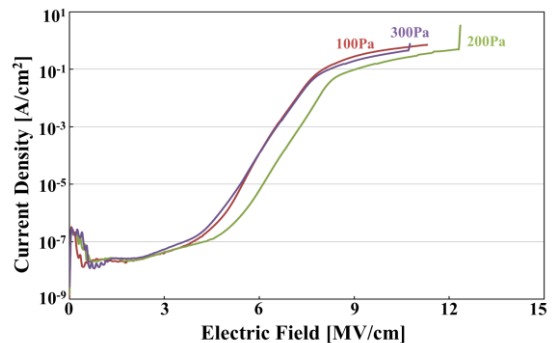


Figure 4. Leakage current properties

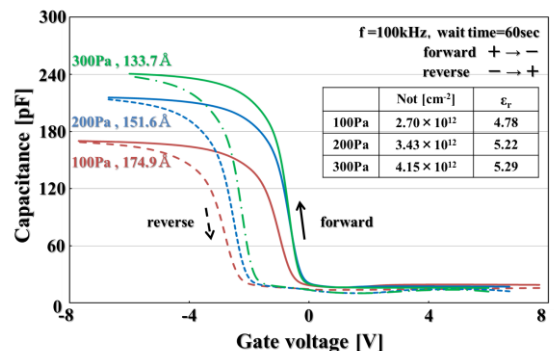


Figure 5. C-V characteristics