

マイクロ波励起プラズマを用いて成膜された
シリコン窒化膜の膜密度制御に関する研究
A Study on the Density of Silicon Nitride Films by PECVD
Using the Micro-Wave Excited Plasma

中尾 幸久^a, 橋本 圭市^a, 寺本 章伸^a, 田中 宏明^a,
諏訪 智之^a, 黒田 理人^a, 本谷 宗^b, 須川 成利^a, 大見 忠弘^a
Yukihisa Nakao^a, Keiichi Hashimoto^a, Akinobu Teramoto^a, Hiroaki Tanaka^a,
Tomoyuki Suwa^a, Rihito Kuroda^a, Tsukasa Motoya^b, Shigetoshi Sugawa^a, Tadahiro Ohmi^a

^a東北大学, ^b三菱電機 先端技術総合研究所

^aTohoku Univ., ^bMitsubishi Electric Corp. Advanced Technology R&D center

マイクロ波励起プラズマを用いた PECVD 法で形成したシリコン窒化膜の膜質を評価した。シリコン窒化膜の膜質にかかわる組成比(N/Si比)に加え、膜密度を個別に制御できるパラメータ(成膜温度、H₂流量)を明らかにした。Siのプリカーサに対して反応力の高い窒化種を多量に供給することで、200℃の低温成膜温度でも、400℃の高温で成膜したシリコン窒化膜の組成と同等のシリコン窒化膜が形成可能である。400℃より低い成膜温度で高品質なシリコン窒化膜を形成するためには、組成比ではなく膜密度向上が重要であることを示した。

キーワード： シリコン窒化膜、Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)、プリカーサ

背景と研究目的：

情報化社会を支えるLSIの高機能化は、これまで基本構成素子となるMOSFETのスケールングによって支えられてきた。さらなる高速化、高性能化のためには、新規材料系の導入が不可欠であるが、これらの材料は耐熱性に乏しいため、製造工程全体を低温化しなければならない制約が生じる[1, 2]。プロセスの低温化は、非晶質シリコン系絶縁薄膜の低品質化(耐エッチング性の低下)を招き、種々の問題を生じていた。我々の研究グループはマイクロ波励起プラズマを用いることで、低温での高品質化の非晶質シリコン窒化薄膜を作製することに成功した[3]。低温での高品質成膜機構を明らかにすることができれば、さらなる機能向上が見込めるため、成膜パラメータと膜質の関係を詳細に調査した。

実験：

水分酸化法により12nmのSiO₂を形成したシリコン基板上に、マイクロ波励起プラズマを用いたPlasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)法を用いてシリコン窒化膜を成膜した。シリコン窒化膜はマイクロ波パワー、成膜温度、H₂流量、SiH₄流量を変えて成膜した。シリコン窒化膜の膜質を評価するために、分光エリプソメトリを用いてシリコン窒化膜の屈折率を、X線光電子分光法(装置：JEOL製JPS9010MX、X線源：MgK α)を用いてシリコン窒化膜の組成を、X線反射率法を用いてシリコン窒化膜の膜密度を評価した。X線反射率測定はBL46XUに設置された多軸回折装置を用いて行い、X線のエネルギーは15keV、散乱面方向の入射光幅は0.02mm、受光スリット幅は0.20mmとした。反射率測定は散乱角 2θ で0°から4°まで0.02°間隔で測定の解析を行った。

結果および考察：

図1はシリコン窒化膜の膜密度導出のために用いた膜構造を示す。Si基板上にSiO₂を約12nm、SiO₂とシリコン窒化膜の間に遷移層を数nm、シリコン窒化膜表面の酸化層を数nmとした。それぞれの膜厚、膜密度、界面もしくは表面の粗さをフィッティングパラメータとした。成膜パラメータとシリコン窒化膜のバルクの密度を議論するために、以下では図1に示すSiN_x層の膜密度をシリコン窒化膜の膜密度としてプロットしている。

図2はXPSで測定したSi2p、N1s、O1sの強度比のマイクロ波パワー依存性を示している。マイクロ波パワーを上げることで、N1sとSi2pの強度比が増加し、O1sの強度は減少していることが分かった。N1sとSi2pの強度比に関して、マイクロ波パワーを上げることで、N₂が解離しやすくなり、Siのプリカーサに対する窒化種の供給量が増加したためであると考えられる。図3はシリコン窒化膜の屈折率と膜密度のマイクロ波パワー依存性と膜密度導出に用いた散乱角2θに対するX線反射強度の測定データとフィッティングデータを示している。マイクロ波パワーを上げることで、屈折率、膜密度は増加している。この結果より、マイクロ波パワーを上げることでO1sが減少したのは、膜密度が増加したためであると考えられる。また、屈折率のマイクロ波パワー依存性はシリコン窒化膜のN/Si比と膜密度の二つの物性が影響していることが分かった。

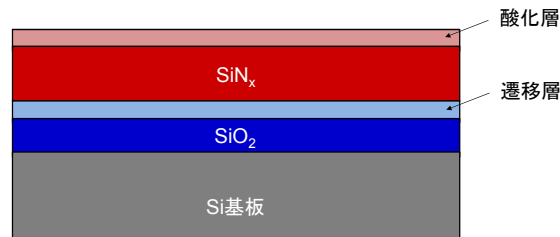


図1. 膜密度導出に用いた膜構造

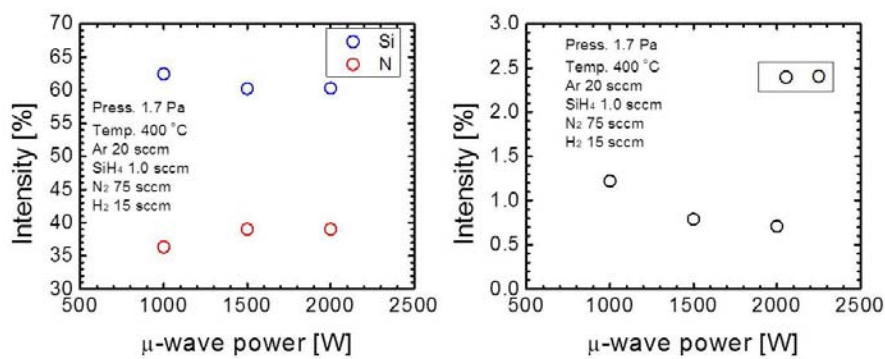


図2. Si2p, N1s, O1s ピーク強度のマイクロ波パワー依存性

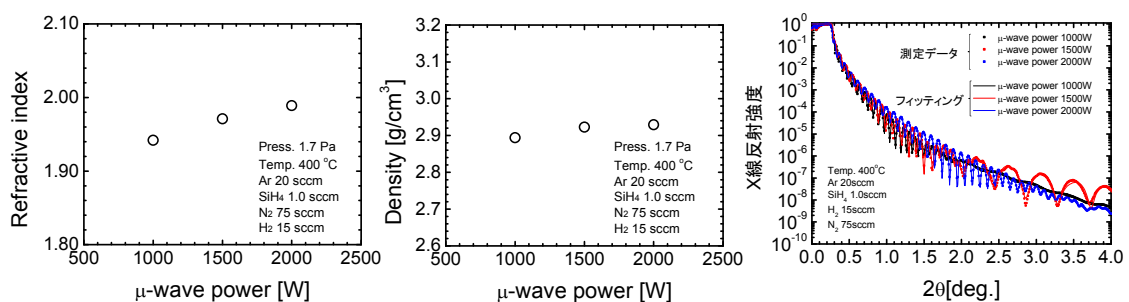


図3. 屈折率と膜密度のマイクロ波パワー依存性と散乱角2θに対するX線反射強度

図4はSi2p、N1s、O1sの強度比の成膜温度依存性を示している。成膜温度に対して、Si2p、N1s、O1sの強度比がほぼ一定であることが分かった。これは、Siのプリカーサと窒化種の反応が熱エネルギーで決まっていなかったことを示している。つまり、Siのプリカーサに対して反応力の強い窒化種が十分に供給されており、200 °Cから400 °Cの範囲で成膜温度に依らず、N/Si比の高いシリコン窒化膜が形成できたと考えられる。SiNx膜の成膜温度依存性についても、前述と同様に解析を実施し、成膜温度が上がるにつれて、屈折率と膜密度がともに増加していた。成膜温度依存を調査した試料群における屈折率の増加は、シリコン窒化膜の組成によらず、膜密度の増加によると

考えられる。これらの結果から、成膜温度を制御することで、シリコン窒化膜の組成を変えることなく、膜密度を制御できることが分かった。

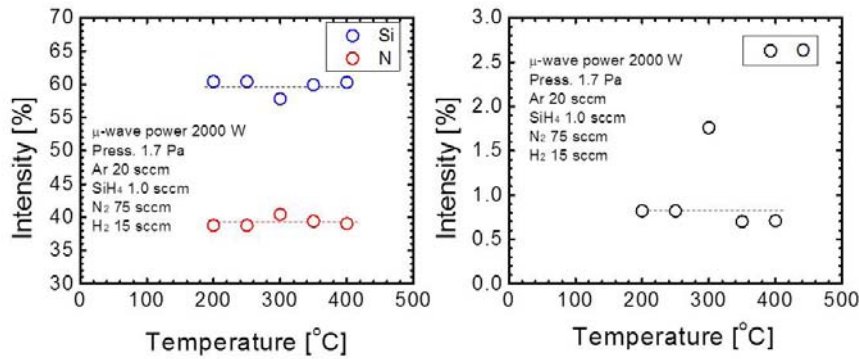


図 4. Si2p、N1s、O1s ピーク強度の成膜温度依存性

図 5 は Si2p、N1s、O1s の強度比の H₂ 流量依存性を示している。H₂ 流量が 5 sccm から 50 sccm の範囲では、シリコン窒化膜の組成比は一定であるが、H₂ 流量 0 sccm のとき N/Si 比が減少している。図 6 はシリコン窒化膜の屈折率と膜密度の H₂ 流量依存性と膜密度導出に用いた散乱角 2θ に対する X 線反射強度の測定データとフィッティングデータを示している。H₂ 流量を 50 sccm から 5 sccm まで下げると、屈折率と膜密度は増加している。この H₂ 流量の範囲では、シリコン窒化膜の組成比は一定で、膜密度を制御できることが分かった。また、H₂ 流量が 0 sccm のとき、屈折率と膜密度が減少している。屈折率の減少は、N/Si 比と膜密度の減少が原因であることが分かった。シリコン窒化膜の成膜時に、窒化種となる N₂ とともに H₂ を入れることが、シリコン窒化膜の膜質向上に重要であるということが分かった。しかし、H₂ がシリコン窒化膜の膜質向上にどのように作用しているかは、さらなる調査が必要である。

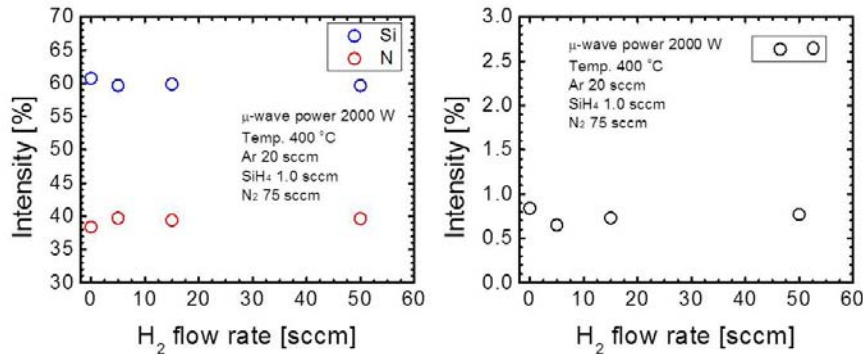


図 5. Si2p、N1s、O1s の強度比の H₂ 流量依存性

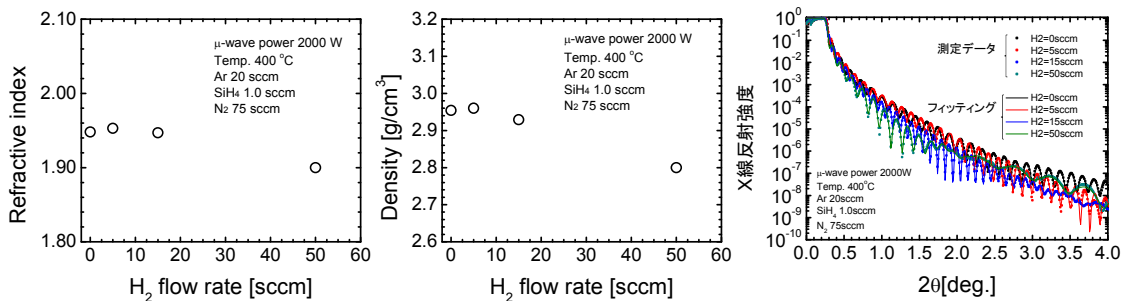


図 6. 屈折率、膜密度の H₂ 流量依存性と散乱角 2θ に対する X 線反射強度

図7はシリコン窒化膜の屈折率と膜密度のSiH₄流量依存性と膜密度導出に用いた散乱角2θに対するX線反射強度の測定データとフィッティングデータを示している。H₂流量が0、5、15 sccmのときで、屈折率が最大値を取るSiH₄流量が異なることが分かった。一方で、H₂流量に依らず、SiH₄流量を下げることで膜密度は増加している。この屈折率の変化はシリコン窒化膜の組成比に関係すると考えられる。

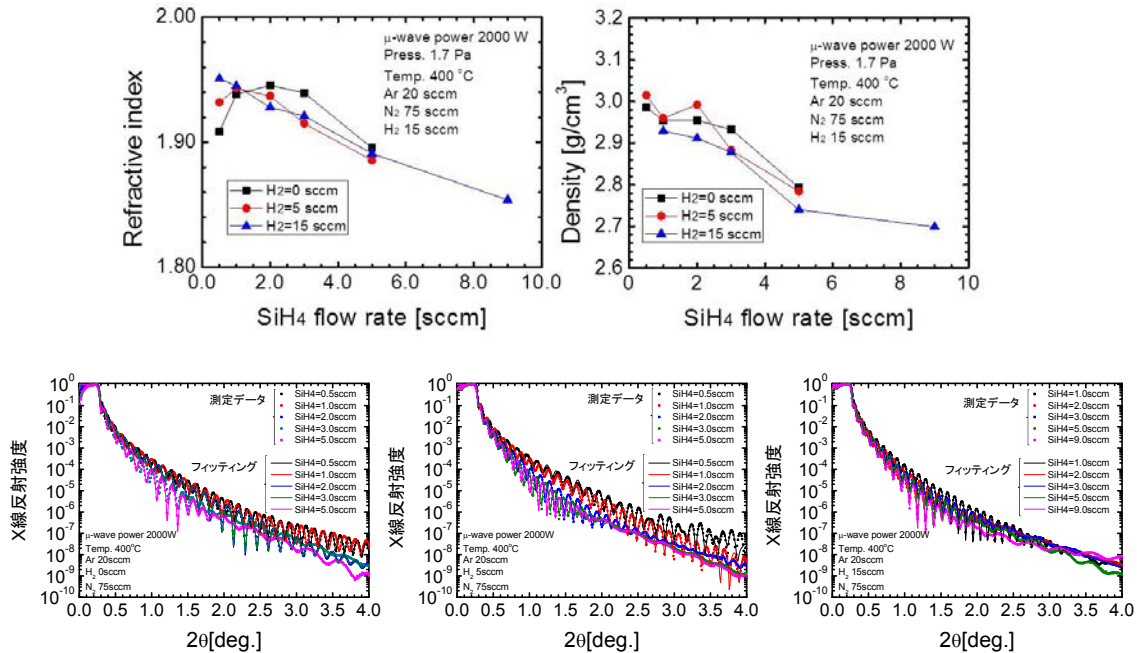


図7. 屈折率、膜密度のSiH₄流量依存性と散乱角2θに対するX線反射強度(H₂=0, 5, 15sccm)

今回の実験により、N/Si比シリコン窒化膜の膜質にかかわる組成比、膜密度を個別に制御できるプロセスパラメータ(成膜温度、H₂流量)が存在することが分かった。また、400℃より低い成膜温度で高品質なシリコン窒化膜を形成するためには、組成比ではなく膜密度向上が重要であることが分かった。

今後の課題：

本報告では、成膜温度やH₂流量というパラメータで、なぜ組成比、膜密度を個別に制御できるのかを考察しきれていない。特に、シリコン窒化膜の膜質向上に、成膜時のH₂流量が大きな影響を与えている結果が得られたが、反応時のH₂の役割に代表される成膜の反応メカニズムが解明されていない。今後、シリコン窒化膜中の水素結合量や欠陥密度などの評価を行い、H₂の役割を明らかにする必要がある。

参考文献：

- [1] S. C. Song, *Thin Solid Films*, **504**, 170 (2006).
- [2] A. Lauwers, *Mater. Sci. Eng. B*, **114**, 29 (2004).
- [3] Y. Nakao, *ECS Trans.*, **45**, 421 (2012).