

真空紫外光 CVD 法による SiN_x 薄膜の低温作製甘利絃一¹⁾ 石村想¹⁾ 横谷篤至²⁾SiN_x thin film modification at low temperature by Vacuum ultraviolet-CVD method

Kohichi AMARI, So ISHIMURA and Atsushi YOKOTANI

Abstract

We have developed a fabrication technique of SiN_x films which is expected to use for diffusion protector of ultra thin gate oxide films in high density ICs for next generation by means of the VUV-CVD method. Using an Ar₂^{*} excimer lamp as a light source and SiH₄ and NH₃ as raw materials, we could successfully obtained SiN_x films at room temperature. The films obtained at a substrate temperature above 80°C were chemically stable, whereas below 80°C the obtained films are gradually decomposed and changed into SiO_x film in the air ambient. For such an unstable film deposited at 50°C, we have found that photo-annealing by Ar₂^{*} excimer lamp after the deposition was quite effective to stabilize the chemical component of the film.

Key word:

VUV-CVD, Ar₂^{*} excimer lamp, SiN_x film, SiH₄, NH₃ and photo-annealing.

1. はじめに

SiN_x 薄膜は、耐薬品性、バリア性が高いため、半導体分野では、主にパシベーション膜や LOCOS(Local Oxidation of Silicon: 選択酸化)プロセスのマスク材料として利用されている¹⁾。近年、素子の高集積化、微細化に伴い、素子の信頼性の要求が高まってきており、素子の保護の役割を果たすパシベーション膜が、益々重要になってきている。現在、SiN_x 薄膜の作製は、主にプラズマ CVD 法(Cheical Vapor Deposition)によって行われているが、良質な薄膜を得るために基板温度を

300°C程度まで加熱して薄膜作製を行う必要があるため、組み込んだ電極や配線に劣化をもたらす原因となってしまう。また、次世代ディスプレイとして注目されている有機 EL(Electroluminescence)の有機 EL 材料のような低い耐熱性の材料への成膜も望まれているが、既存の方法では、低温下で作製した保護膜の品質が悪いため、低温下でも高品質の保護膜を作製することができる新しい低温作製プロセスが求められている。

真空紫外光(Vacuum UltraViolet: VUV) CVD 法ではプラズマエネルギーや熱エネルギーの代わりに VUV 光が有する高フォトンエネルギーを利用し、原料の分解、薄膜の形成を行うため、低温下で、SiN_x 薄膜を作製できると考えられる。そこで、今回、我々は VUV-CVD による SiN_x 薄膜の低温作製を試みた。

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科助教授

2. 原理

2.1 真空紫外光 CVD 法

VUV-CVD 法は、エキシマランプから放射される VUV 光による原料ガスの分解を利用して、薄膜を堆積させる方法である。VUV-CVD 法による SiN_x 薄膜の作製には原料ガスに SiH₄ と NH₃ を用いる。Fig. 1 に各波長における SiH₄ の吸収特性を示す²⁾。SiH₄ は波長 155 nm 以下の光のみ吸収するため、SiH₄、NH₃ が吸収可能な VUV 光を照射できる Ar₂^{*} ランプと NH₃ にのみ吸収可能な VUV 光を照射できる Xe₂^{*} ランプでは、原料ガスの分解の過程が異なる。

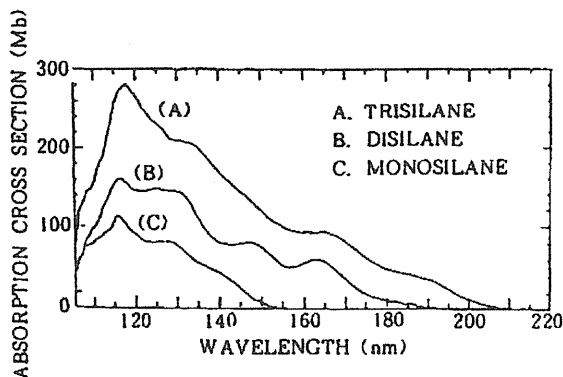
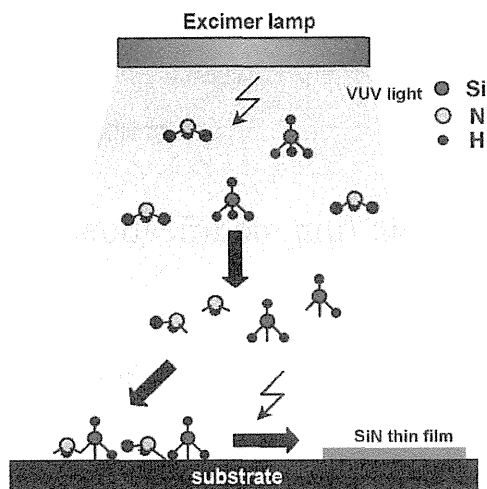
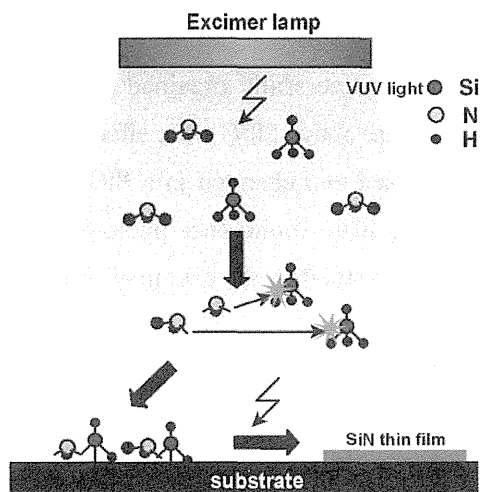


Fig. 1 SiH₄ の吸収特性

Fig. 2 に各エキシマランプを用いた時の VUV-CVD 法の原理図を示す。光源に Ar₂^{*} ランプを用いた場合には、照射される VUV 光を原料ガスである SiH₄ と NH₃ がそれぞれ吸収し、それぞれの光化学反応のみで分解することができる。これに対し、Xe₂^{*} ランプを用いた場合には、照射される VUV 光を SiH₄ が吸収できないため、光化学反応により NH₃ のみが分解される。そして、この NH₃ の解離分子が SiH₄ にアタックすることにより、SiH₄ の解離分子が形成されると考えられている³⁾。その後はどちらのエキシマランプを用いた場合も、生じた解離分子が基板上に吸着し、その解離分子が、原料に吸収されることなく基板に達した VUV 光を吸収することにより光化学反応を起こし、SiN_x 薄膜が形成されると考えられている。



(a) Ar₂^{*} ランプ



(b) Xe₂^{*} ランプ

Fig. 2 VUV-CVD の原理図

3. 実験装置及び方法、条件

3.1 実験装置

Fig. 3 に SiN_x 薄膜の作製に用いた実験装置の概略図を示す。光源には波長 126 nm の Ar₂^{*} ランプ及び波長 172 nm の Xe₂^{*} ランプを用いた。原料ガスには SiH₄ 及び、NH₃ を用いた。SiH₄ は、成膜中の MgF₂ 窓の曇りを防止するために、N₂ と混合して窓に吹き付けながら導入した。SiH₄ と N₂ の混合ガスをチャンパー内に導入するためのノズルの先端から MgF₂ 窓までの距離は 0.5 mm に調節した。また、NH₃ ガスはチャ

ンバー側面に導入ポートを取りつけることにより、チャンバー内へ導入した。基板を設置できるステージは、可動式になっており、エキシマランプのヘッド部分から基板間の距離を変えることができる。真空装置にはドライポンプ及び、ターボ分子ポンプを用い、チャンバー内圧力はキャパシタンスマノメーター及びイオンゲージを用いて測定した。また、SiH₄、NH₃及びN₂をチャンバー内に導入する時のガス流量の調整にはマスフローメーターを用いた。

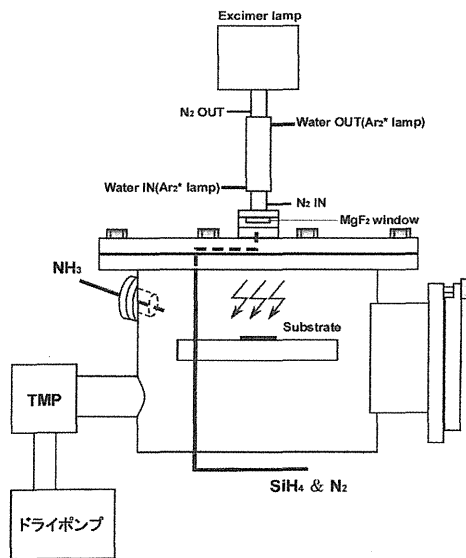


Fig. 3 実験装置概略図

3.2 実験方法及び条件

光源であるエキシマランプをチャンバー上部に設置し、チャンバー内をドライポンプ及びターボ分子ポンプを用いて、約 1.0×10^{-3} Pa まで真空引きした後、ドライポンプでチャンバー内を真空引きしながら、SiH₄ 流量 10 sccm、N₂ 流量 1000 sccm の混合ガスをノズルにより窓に吹き付けながらチャンバー内に導入した。また、チャンバー側面から NH₃ を流量 100 sccm でチャンバー内に導入した。ステージから MgF₂ 窓までの距離を約 55 mm にした後、VUV 光を基板である Si に対して、120 分間照射し、SiN_x 薄膜を作製した。基板温度は室温(25°C)~300°Cまで変化させて成膜した。作製した薄膜は XPS、FT-IR によって膜質の評価を行った。

また、VUV-CVD 法によって成膜を行った後、チャ

ンバー内の原料ガスを真空排気し、Ar₂*ランプを用いて光アニーリングを行い、その効果も評価した。このときの実験条件を Table 1 に示す。

[作製条件]	
光源:	Ar ₂ * lamp
流量:	SiH ₄ ---10 sccm
	NH ₃ ---100 sccm
	N ₂ ---1000 sccm
基板:	Si
基板温度:	50°C
照射時間:	6 min
[アニーリング条件]	
光源:	Ar ₂ * lamp
チャンバー内圧力:	1.0×10^{-3} Pa 以下
基板温度:	50°C
照射時間:	30 min
繰り返し回数:10回	
評価:FT-IR	

Table 1 実験条件(VUV-CVD+光アニーリング)

4. 実験結果及び考察

4.1 成膜速度の評価

Fig. 4 に基板温度 25~300°C で成膜を行った時の成膜速度の温度依存性を示す。Ar₂*ランプ、Xe₂*ランプを用いて作製した SiN_x 薄膜は、室温の 25°C で最大の成膜速度が得られ、最大成膜速度は、それぞれ 0.41 nm/min、0.29 nm/min であった。また、Ar₂*ランプ、Xe₂*ランプともに基板温度 300°C で成膜した時には、成膜速度が増加した。これは、この温度あたりから熱エネルギーにより、SiH₄ あるいは NH₃ の分解がはじまることにより、熱 CVD の効果も合わさったことが原因と考えられる⁴⁾。また、成膜温度が低いほど成膜速度が速いのは、このプロセスが反応種の物理吸着などを伴うものであるということを示唆している。また、測定した成膜温度の範囲において照度の高い Xe₂*ランプより Ar₂*ランプを用いた方が、成膜速度が速いことがわかった。これは、126 nm の光が SiH₄ と NH₃ の両方に吸収されるのに対し、172 nm の光は NH₃ にしか吸収されないためだと考えられる。

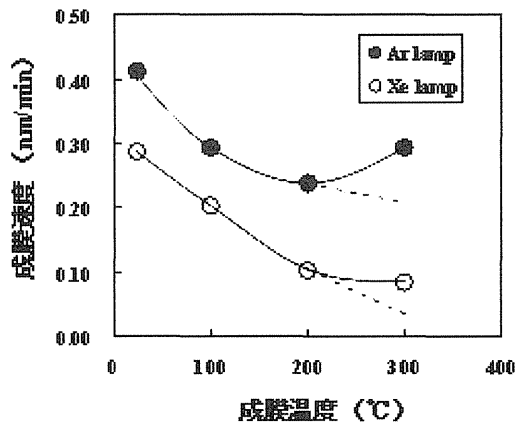


Fig. 4 成膜速度の温度依存性

4.2 膜質の評価

得られた膜の組成比を XPS で測定した結果、膜にはほとんど炭素が含まれていないこと、N/Si 比は Xe₂*ランプを用いた場合、1.3、Ar₂*ランプを用いた場合は 0.8 程度で成膜温度の影響をほとんど受けないことがわかった。化学量論組成比である Si₃N₄ の N/Si 比は 1.33 なので、この数値だけを見ると Xe₂*ランプを用いた方が良質の膜が得られたように見える。しかし、次に示すように、FT-IR 測定により、これは見かけ上のものであることがわかった。

Fig. 5 に各エキシマランプを用いて基板温度 25～300°C で作製した薄膜の IR スペクトルを示す。Ar₂*ランプを用いた場合、1180 cm⁻¹ 付近に N-H 結合、820～840 cm⁻¹ 付近に Si-N 結合のピークを確認することができた。また、基板温度 50°C 以下では、2175 cm⁻¹ 付近に Si-H₂ 結合のピークを確認することができ、基板温度 80°C 以上では 2140 cm⁻¹ 付近に Si-H 結合のピークを確認することができた。一方、Xe₂*ランプを用いた倍位では N-H のピークの他に、870 cm⁻¹ 付近に Si-NH のピークを確認することができた。このピークは基板温度 300°C で作製した薄膜にも見られ、Xe₂*ランプによる成膜では Si-NH 結合が主体の薄膜ができてしまうことがわかった。これにより、Xe₂*ランプにより得られた膜の方が N の存在量が多く、XPS 測定では見かけ上化学量論組成比に近い値が得られたのである。よって、SiN_x 薄膜の作製には Ar₂*ランプによる成膜が適していることがわかった。

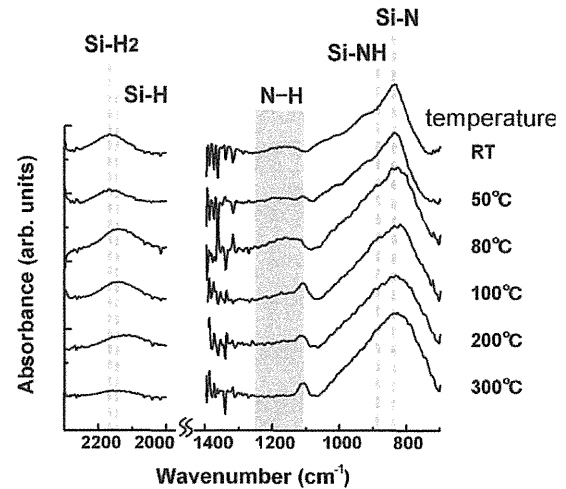
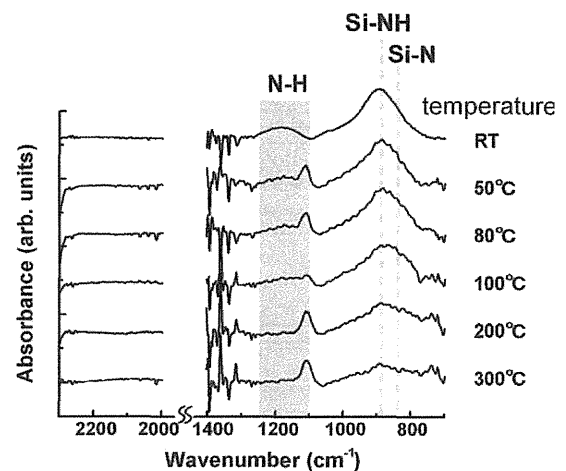
(a) Ar₂*ランプ(b) Xe₂*ランプ

Fig. 5 各基板温度で作製した薄膜の IR スペクトル

パシベーション膜として利用する場合、作製後、酸素などによって膜質が変化してしまうものは利用できない。そこで、FT-IR を用いて作製後の時間経過に伴う結合状態の変化を調べた。Fig. 6 に Ar₂*ランプを用いて作製した薄膜の 2 週間後の IR スペクトルを示す。基板温度 25°C 及び 50°C で作製された薄膜は、作製当日は Si-N 結合が主体であったが、2 週間後には Si-O-Si の構造に変化してしまった。しかしながら、基板温度 80°C で作製された薄膜は二週間後でも Si-N の構造を維持していることがわかった。よって、VUV-CVD を用いた SiN_x 薄膜の作製は、基板温度 80°C 以上で成膜を行う必要があることがわかった。

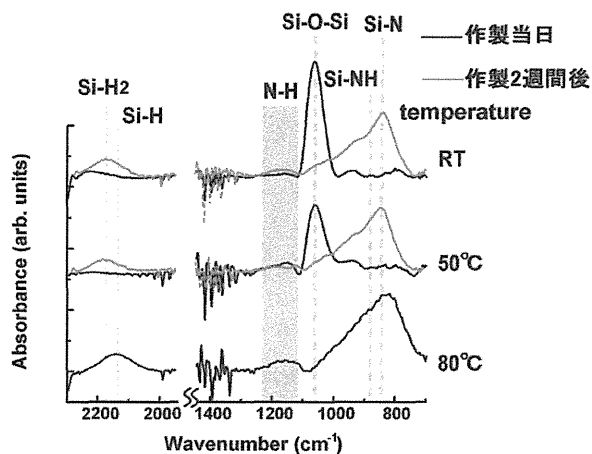


Fig. 6 作製当日と作製2週間後のIRスペクトルの比較 (Ar₂*ランプ使用)

そこで、基板温度 50°C以下でも酸化しない安定な SiN_x 薄膜を作製するために、Ar₂*ランプを用いて成膜後不安定となった膜に対して、Ar₂*ランプを用いて光アニーリングを試みた。Fig. 7 に Ar₂*ランプにより基板温度 50°Cで 30 分間光アニーリングを行った薄膜の作製2週間後のIRスペクトルを示す。光アニーリングを行わなかった薄膜は作製2週間後にはSi-N構造からSi-O-Si構造に変化しているのに対し、光アニーリングを行った薄膜は、基板温度 50°Cで作製したにもかかわらず、作製2週間後でもSi-N結合を維持できていることがわかった。よって、光アニーリングを行うことにより膜の安定化を図ることができることがわかり、今回、基板温度 50°Cという低温下でSi-N結合を維持できるSiN_x薄膜を作製することができた。

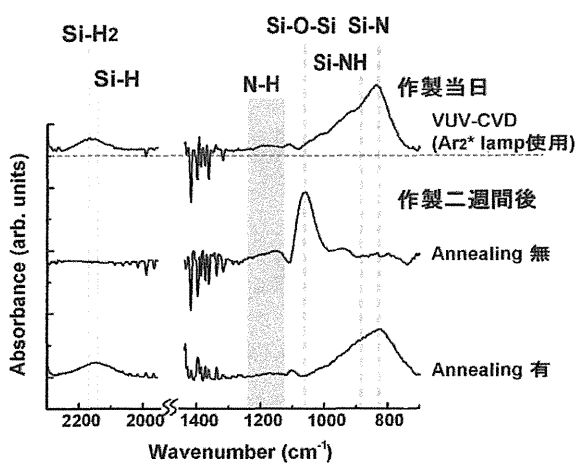


Fig. 7 光アニーリング効果 (Ar₂*ランプ使用)

5. まとめ

今回、我々は VUV-CVD 法による SiN_x 薄膜の低温作製を試みた。その結果、成膜速度は成膜時の基板温度に依存していること、Xe₂*ランプより Ar₂*ランプの方が効率よく成膜を行えることがわかった。また、膜質の評価からは、Xe₂*ランプで作製された薄膜は Si-NH 結合が主体であるが、Ar₂*ランプで作製された薄膜は Si-N 結合が主体であり、Ar₂*ランプの方が SiN_x 薄膜の作製に適していることがわかった。また、Si-N 結合を維持できる SiN_x 薄膜は、VUV-CVD 法を用いる場合は基板温度 80°C以上で成膜する必要があることがわかった。しかしながら、Ar₂*ランプを用いて VUV-CVD 法にて成膜後、光アニーリングを行うことにより、基板温度 50°Cで Si-N 結合を維持できる薄膜を作製できることがわかり、気相での光化学反応に加え、表面への光照射も薄膜の形成に大きく関わっていることがわかった。よって、今後、光強度の高い VUV 光を照射することのできるエキシマランプが開発されれば、益々、低温化での SiN_x 薄膜の作製を行うことができると思われる。

参考文献

- 1) 前田 和夫：「最新 LSI プロセス技術」，第2版，工業調査会 (1984)
- 2) 高橋 清，小長井 誠：「光励起プロセスハンドブック」，サイエンスフォーラム (1987)
- 3) P. Bergonzo and Ian W. Boyd： Appl. Phys. Lett. 63 (13) (1993) pp. 1757-1759
- 4) M. Yoshimoto, K. Takubo, T. Ohtsuki, M. Komoda and H. Matsunami: J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1976.