

# 熱分解シリコン窒化膜の製法と特性

古越光雄, 菊間 勲, 村野井徹夫

## Preparation and Properties of Pyrolytic Silicon Nitride Films

Mitsuo FURUKOSHI, Isao KIKUMA and Tetsuo MURANOI

**Abstract:** — Amorphous silicon nitride films have been deposited in a gas flow system by the nitridation of silane with ammonia on heated substrate silicon surfaces. The dependence of the deposition rate on the substrate temperature and the heat treatment are discussed. Infrared absorption, dissolution rate, and cracks of deposited silicon nitride films, and hysteresis phenomena of C-V characteristics of MNS diodes have been examined. The substrate temperature during the deposition process appears to have the most significant influence on these properties, particularly cracks and hysteresis phenomena.

### 1. は し が き

シリコン酸化膜は、MOS電界効果トランジスタのゲート絶縁用およびプレナトランジスタやICの保護膜ならびに選択拡散用マスクとして広く利用されている。しかしシリコン酸化膜は網目構造であるため、容易にNaなどのアルカリオンが膜内に拡散し、これが150°C程度の比較的低温でも、印加電界の作用で移動しやすい。このためシリコン表面電位が変動し、活性部に影響をおよぼす。また酸化膜は親水性で、水蒸気を吸着しやすく、これがシリコン基板と電荷を交換し、同様の影響をおよぼすため酸化膜以上にすぐれた材料の開発が望まれている。その一つとして、シリコン窒化膜が対象となっている。

シリコン窒化膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )は、高温酸化膜( $\text{SiO}_2$ )と同様に無定形であるが緻密で、密度2.78~2.9( $\text{SiO}_2$ , 2.1~2.3)、屈折率2( $\text{SiO}_2$ , 1.45~1.48)、誘電率6~9( $\text{SiO}_2$  3.9~4.1)で、アルカリイオンの拡散は阻止され、シリコン表面の保護膜としてすぐれた性質をもっている。また水蒸気などの吸着ガスに対しても安定であり、さらに選択拡散用マスクとしても、 $\text{SiO}_2$ で有効な不純物のみならず、これでは阻止作用のないGa, O, Znに対しても利用できる。また $\text{SiO}_2$ の場合より薄い膜でもよいから、製造技術で、寸法精度を高くすることも期待される。一方電界効果トランジスタのゲート絶縁膜として、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は放射線に対して、 $\text{SiO}_2$ より安定であることも知られている。このように熱酸化膜と窒化膜を比較すると、後者にはいくつかの利点のあることがわかるが、問題点がないわけで

はない。たとえば、Si と SiO<sub>2</sub> では膨張係数が約 1 桁異なるにもかかわらず、熱酸化ではクラックは発生しないが、ほぼ Si と膨張係数が同じ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>( $\sim 4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) では、膜厚が大になるとクラックが発生する。これは拡散マスクとして、不適当なことである。また SiO<sub>2</sub> は HF で容易に化学的にエッチングされるが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は HF に対しては溶解度が小で、熱リン酸でエッチされる。このためホトレジストの耐酸性から、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の膜厚に制限が加えられる。電気的には、金属—窒化膜—シリコン系 (MNS) の C-V 特性に、ヒステリシスがみられることおよびシリコン表面状態密度が、酸化膜では  $10^{11} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$  程度であるが、窒化膜の場合はシリコン表面の洗浄方法や窒化膜の製法によって  $10^{10} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$  の間で変化し、かつこの値の制御が困難である。これらの問題点が窒化膜本来の特性に起因しているものか否かは、現在のところ明らかではない。

現在窒化膜の製法としては、放電法 (DC スパッタ法および高周波放電法 rf) と熱分解法が主に採用されている。放電法は高温を必要としないが、残留ガスや器壁などからの汚染と生長速度の制御方法に問題があると考えられる。一方熱分解法では、シリコン化合物 (SiH<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub> など) と NH<sub>3</sub> または N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> との適当な組合わせを用い、反応させている。この組合わせの中で SiHCl<sub>3</sub> や SiCl<sub>4</sub> を窒素化合物と反応させる場合は、反応温度により種々の生成物が得られる欠点がある。

本論文は、著者のすでに発表したものをまとめたものである。<sup>(3)</sup>

## 2. 製造方法

シリコン窒化膜の特性を検討するために、SiH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> の熱分解反応法が現在最もすぐれているものと判断し、この方法を採用することにした。しかしこの反応においても

表 1 製造条件

	生長 温度	時間	SiH <sub>4</sub> +Ar	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	熱処理条件	
製 法 A	850°C	10 <sup>min</sup>	(min <sup>-1</sup> )	(min <sup>-1</sup> )	(min <sup>-1</sup> )	温度時間	1100°C 30分
	900	13	cc cc 12+288	250 <sup>cc</sup>	1000 <sup>cc</sup>	Ar 処理	Ar 3l/min
	950	16				NH <sub>3</sub> 処理	NH <sub>3</sub> 500cc/min+Ar2.5l/min
	1000	20				SiH <sub>4</sub> 処理	SiH <sub>4</sub> 12cc/min+Ar 約 3l/min
製 法 B	850	0.75				温度時間	1150°C 30min
	900	1.2				H <sub>2</sub> 処理	H <sub>2</sub> 1l/min
	1000	8	cc cc 10+240	250 <sup>cc</sup>	1000 <sup>cc</sup>	NH <sub>3</sub> 処理	NH <sub>3</sub> 500cc/min+H <sub>2</sub> 1l/min
	1050	13				SiH <sub>4</sub> 処理	SiH <sub>4</sub> 20cc/min+Ar480cc/min +H <sub>2</sub> 1l/min
	1100	16					
(赤 外 線 用)	1050	10	cc cc 20+480	500 <sup>cc</sup>		H <sub>2</sub> 処理	1150°C 30min H <sub>2</sub> 1l/min
	1000	20	cc cc 10+240	250 <sup>cc</sup>	1000 <sup>cc</sup>	NH <sub>3</sub> 処理	1150°C 60minNH <sub>3</sub> 500cc/min +H <sub>2</sub> 1l/min
	900	3				SiH <sub>4</sub> 処理	800°C SiH <sub>4</sub> 20cc/min +Ar480cc/min 後に1150°C に昇温H <sub>2</sub> 1l/min 60min

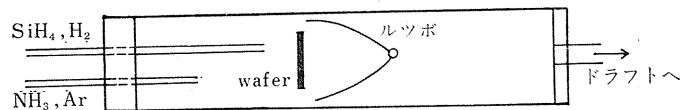
$\text{SiH}_4$  が  $550^\circ\text{C}$  程度の比較的低温で分解するに反し,  $\text{NH}_3$  の場合約  $1000^\circ\text{C}$  の高温を必要とすることから, これらガスの分圧比により生成膜の組成も影響をうけるものと考えられる。

## 2.1 反応方法

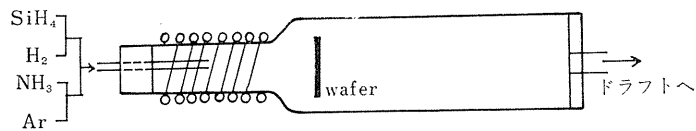
$\text{SiH}_4$  と  $\text{NH}_3$  の熱分解反応法は, 通常基板シリコンを rf 加熱法で加熱し, Si 上で分解反応を行なわせている。この方法を用いると反応ガスは試料の近傍まで比較的低温で導入できるので, 生成膜の組成比と導入ガスの流量比との相関をつかみやすい利点がある。しかし, その反面 rf 加熱法では試料は急熱急冷を受けやすい欠点がある。

われわれは, 反应用熱源として抵抗加熱炉を採用し, 生長温度と膜の特性との関係を調べることにした。 $\text{SiH}_4$  が  $\text{NH}_3$  に比し, かなり低温で分解しやすいことを考慮し,  $\text{NH}_3$  の流量を  $\text{SiH}_4$  の20倍程度にし, 一定流量比のもとで,  $850\sim 1100^\circ\text{C}$  の温度範囲で生長させることにした。しかし高温では, 導入ガスは試料に到達する前に分解しやすいので, ガス導入方法により製法 A と製法 B の2種類の方法で生長させることにした。

製法 A は,  $\text{SiH}_4$  の早期分解を抑制するため,  $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  の混合ガスを石英の細管(内径  $6\text{mm}\phi$ ) で, シリコン基板の近くまで導入し, 基板近辺で反応させようとしたもので, 基板と細管出口との距離を, 約  $7\text{cm}$  とした。製法 B では, A の場合よりさらに早



製法 A



製法 B

図1 熱分解反応管

期分解を抑制させるため, 導入部反応管の一部を冷却したものである。B の場合は, 冷却した部分が十分低温となるので, 反応ガスとキャリアガスとは, 反応管入口で混合し, 冷却部と試料との距離を約  $5\text{cm}$  とした。製法 A および B の反応管の構造, ガス導入方法および試料の位置などを図1に示す。なお製法 A の場合は試料の後方に, 反応管にはほぼ内接する石英るつぼを入れ, その底部に  $5\text{mm}\phi$  の孔を2個あけ, 反応ガスの混合をよくすると同時にガスの流れをできるだけ乱さないようにして, 膜厚の均一性を得ようとした。るつぼの挿入により  $1000^\circ\text{C}$  程度の高温まで生長できるようになった。

電気炉は, 炭化けい素発熱体を用いたシリコン高熱工業 K.K. の BTH-540 型 (3ゾーンの箱型炉) で, 中央ゾーンのみ SCR 制御方式を採用し, これを大倉電気 K.K. の mV 発生器 EC-53C およびコントローラ EC53B で制御した。第1および第3ゾーンは補助炉で, 手動で使用温度により適当な電圧を印加した。中央ゾーンの温度は  $1300^\circ\text{C}$  の時,  $\pm 2^\circ\text{C}$  以下に制御でき, 均熱長約  $80\text{mm}$  である。

反応用石英管は製法 A および B とも内径  $47\text{mm}\phi$  で、A の場合は長さ  $1000\text{mm}$ 、B の場合は、図 1 のように内径  $22\text{mm}\phi$ 、長さ  $430\text{mm}$  の石英管を  $47\text{mm}\phi$  ID に溶接したもので、全長は  $1119\text{mm}$  である。この細管部分を冷却するため、

水冷装置を用いた。その構造は図 2 に示すように、内径  $30\text{mm}\phi$  肉厚  $1\text{mm}$  の銅管の外周に、 $4\text{mm}\phi$  の銅パイプをダブルスパイラル状に巻きつけ、銅管とはんだ付けし、水冷パイプの外周を石綿で保護したもので、石英細管と直接接しないように溶接部ネッ

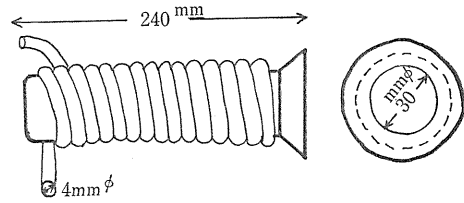


図 2 冷却器

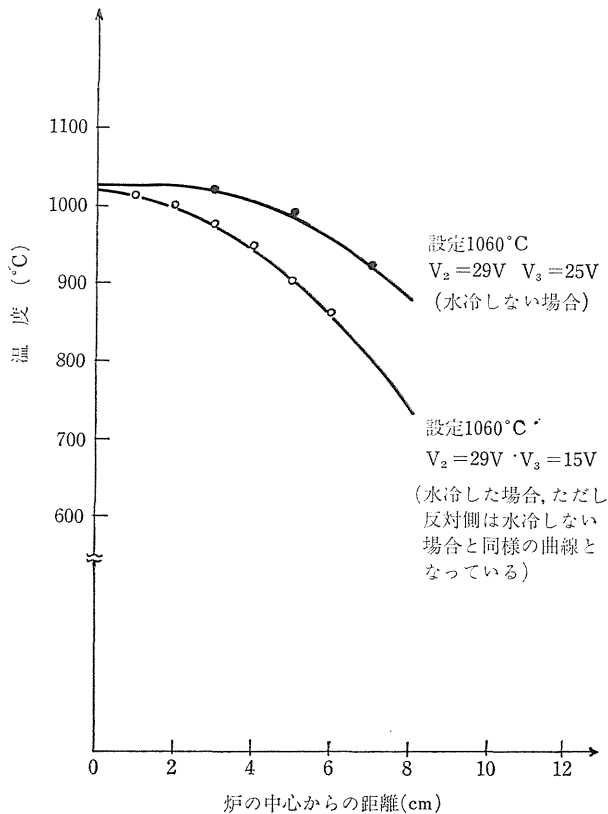


図 3 炉の温度分布

クまで挿入し、電気炉に固定した。水冷した場合の温度分布を、図 3 に示す。シリコン基板を反応ガスの流れに垂直に支持するため製法 A では、アルミナポートの裏側底部に  $0.25\text{mm}$  程度の溝を作り、これに試料を挿入した。製法 B では、超高純度黒鉛で図 4 のような支持台を作り、その前面に密着するようにして支持した。

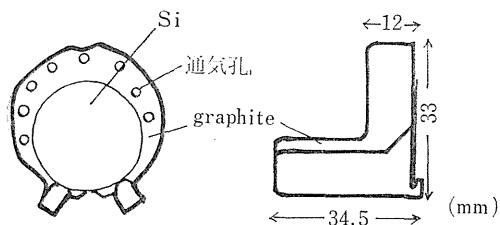


図4 支持具(超高純度黒鉛製)

微量の水分や油分が含有されているものと考え、乾燥塔やフィルターで除去することにした。乾燥塔は、炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1段と水酸化カリウム  $\text{KOH}$  2段の直列系とし、さらに脱水作用をより効果的にするためこれらを $-20\sim-25^\circ\text{C}$ の冷凍器で冷却させた。油分は、乾燥剤でかなり吸着されると考えられるが、 $\text{SiH}_4$ の場合と同様のフィルターを通過させた。 $\text{SiH}_4$ および $\text{NH}_3$ を反応管中に導入するためのキャリアガスとしては、 $\text{Si}$ が高温で微量の酸素によっても酸化しやすいので、酸素を含まないものでなければならない。さらに $\text{SiH}_4$ は $\text{NH}_3$ より低温で分解しやすいから、 $\text{SiH}_4$ の早期分解を抑制できるものであることが望ましいので、 $\text{H}_2$ を採用した。 $\text{H}_2$ は、ポンペ入りの3ナインのものを、パラジウムフィルターを通し、7ナイン(露点 $-70^\circ\text{C}$ )とした。

試料の出し入れの際は、反応管に $\text{Ar}$ を導入したが、その純度は4ナインであるから $\text{NH}_3$ の場合と同様に脱水したが、酸素の除去は行っていない。

### 2.3 製造工程

製法AおよびBによる製造条件を表1にまとめて記した。この表で生長温度は基板シリコン部の温度で、時間は、シラン導入の正味時間を用いた。反応ガスおよびキャリアガスは、1分間当りの流量で、それぞれの流量計で測定した。なお、赤外線用と記したのは製法Bで厚い試料を得るためにやや時間を長くしている。

反応装置の系統図を図5に示す。製造工程として、反応管およびガスポンペまでの配管

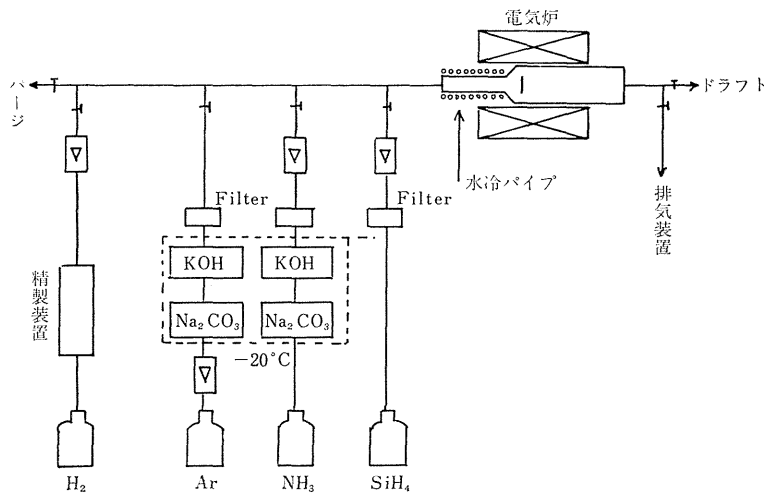


図5 系 統 図

### 2.2 反応ガスとその純化

$\text{SiH}_4$ は小松電子金属K.K.製のもので、5ナインの $\text{Ar}$ で、4%に稀釈したものを使用した。これは純化することなく、テフロンフランジ付のフィルターを通したのみである。

$\text{NH}_3$ は昭和電工K.K.の純度3ナインの液化したものをを用いた。この中に

内の空気は、真空ポンプで十分排気した後、Arのみを導入し他のガス配管のバルブは、閉にした状態で設定温度に保った。

製造順序はつぎの通りである。

1. 試料挿入
2. H<sub>2</sub> 導入, Ar 停止, Ar バルブ閉
3. NH<sub>3</sub> 導入
4. SiH<sub>4</sub> 導入→所定時間(正味反応時間)
5. SiH<sub>4</sub> 停止
6. NH<sub>3</sub> 停止
7. Ar 導入
8. H<sub>2</sub> 停止
9. 試料取出し

シリコン基板は、チッソ K.K. のもので、いずれも(111)面を鏡面仕上げしたもので、超音波で純水洗浄し、水分を除去した後反応管に挿入した。

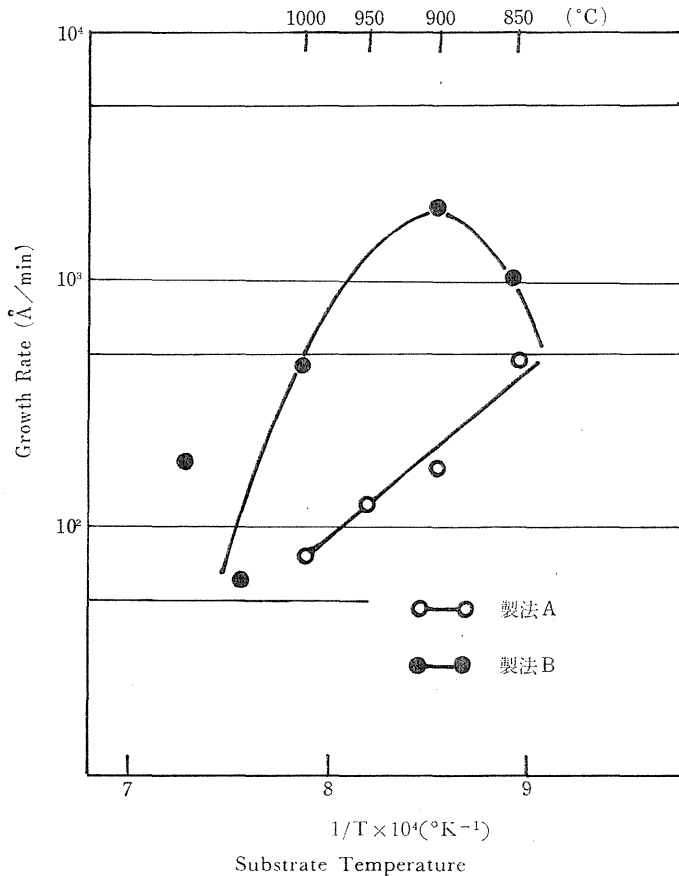


図 6 生 長 速 度

2.4 熱処理

われわれは SiH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> の流量比を一定として生長温度依存性を調べた。しかし、SiH<sub>4</sub> が早期分解しやすいことを考慮すると、すべての反応温度範囲に対し、化学量論的組成のものが得られるとは限らない。これを調べる目的で窒素およびシリコンを含む雰囲気中で熱処理し、特性の変化から生長条件に対する資料を得ようとした。窒化膜を生長させたシリコンウェハーを4分割し、この中で熱処理を加えないものを A・G とし、その他は表 I に示したような熱処理を加えた。製法 A では、Ar, NH<sub>3</sub> および SiH<sub>4</sub> 中で熱処理した。H<sub>2</sub> や Ar は、熱処理のみの効果を検出するために用いた。

2.6 生長速度

製法 A および B の生長速度と 1/T(°K) の関係を図 6 に示す。製法 A の場合は、温度が上昇するにつれて生長速度が減少している。また製法 B の場合は 900°C にピークをもっている。製法 A の場合は、ほぼガス流量は B と同様であるが、生長速度はかなり B より小である。この特性は製法 B に比し A の場合は、SiH<sub>4</sub> がより早期分解をすることを示している。製法 B でも 900°C 以上では生長速度が減少しているが、SiH<sub>4</sub> が基板に到達する前に早期分解し、有効 SiH<sub>4</sub> 量が減少したためである。また製法 B の低温側での減少は、分解反応速度の低下によるためと考えられる。

3. 光学的化学的特性

3.1 顕微鏡観察

シリコン窒化膜を、プレーナ技術や FET のゲート絶縁膜として用いようとする場合に望まれることは、基板シリコンとの密着性のよいことと、均質でクラックのないことである。顕微鏡観察によると、一般に高温で生長した膜は干渉色が鮮明で、クラックが少なく、一様性をもっている。低温成長のものは、これに反し、ポーラス状で膜面が汚なく、クラックも多い。クラックには、結晶軸に対してある方向性を示すものもみられたが、大部分のものは不規則で、低温生長のものほど、クラックの幅が広く乾いた田んぼのひび割れと同様になっていた。表 2 は顕微鏡で一定視野中に見出されるクラック数と生長温度との関係および A・G の試料を各種雰囲気中で、1150°C, 30分間熱処理した際のクラックの発生数を表わしている。

表 2 クラック発生状況

生長温度 °C	熱処理	クラック数(個)		膜厚 (Å)
		試料 1	試料 2	
1050	AG	0	0	—
	H <sub>2</sub>	0	—	—
	NH <sub>3</sub>	0	8	—
	SiH <sub>4</sub>	0	0~20	—
1000	AG	0	0	—
	H <sub>2</sub>	0	40	—
	NH <sub>3</sub>	6	30	2000
	SiH <sub>4</sub>	0	60	—
950	AG	0	—	—
	H <sub>2</sub>	30	—	1900
	NH <sub>3</sub>	100	—	1700
	SiH <sub>4</sub>	10	—	2000
900	AG	0	0	—
	H <sub>2</sub>	120	200	1450
	NH <sub>3</sub>	150	80	—
	SiH <sub>4</sub>	90~400	480	—
850	AG	0	—	—
	H <sub>2</sub>	200	—	—
	NH <sub>3</sub>	500	—	—
	SiH <sub>4</sub>	70~200	—	—

但し 試料 1 THPE51~55, 製法 B  
 試料 2 THNE37.39.44, 製法 A  
 発生膜厚は試料 1 の場合を示した。

これらの結果から、 $950^{\circ}\text{C}$  以上の高温成長膜は均質で、クラックも少ないから拡散マスクや保護膜として有利であると判断できる。一方  $950^{\circ}\text{C}$  以下の低温生長膜には製法 A および B とも膜面に斑点状に微粒子がみられた。この斑点は偏光性を示しており、窒化物の微細結晶のようである。低温生長では生長速度が大であるため、基板の転位や付着した不純物が核となり、局部的に結晶化が進んだものとみられる。

高温生長膜がわれわれの場合良質であるのは、高温ほどシランが早期分解し、そのため生長速度が小であることおよび付着した Si-N 結合の表面移動エネルギーが大になるため、基板との密着性がよく、緻密に生長できるためと考える。

### 3.2 赤外線透過特性

熱分解反応膜が、シリコン窒化物であるかどうかを判定する手段として、赤外線透過特性を測定した。結晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の Si-N 結合による吸収ピークは  $10.7\mu$  であることが報告<sup>(4)</sup>されている。われわれは、生長温度と熱処理効果を調べることにした。なお、分解反応膜を電子線回折で調べた結果によると、無定形であることが報告<sup>(4)</sup>されている。

試料は、(111) 面を鏡面仕上げした直径  $25\sim 30\text{mm}\phi$  のシリコン上に、 $0.2\sim 5\mu$  の厚さに堆積させた。測定前に試料の裏面を鏡面仕上げし、トリクロルエチレンおよび純水で超音波洗浄した。

図7は、n型シリコン上に  $900^{\circ}\text{C}$ 、 $1000^{\circ}\text{C}$  および  $1050^{\circ}\text{C}$  でそれぞれ生長させた膜の透過特性である。図からあきらかなように、 $10.5\sim 11.5\mu$  に強い吸収がみられる。 $1050^{\circ}\text{C}$  の試料は全体として透過率が小であるため、吸収ピーク的位置は明確でないが、 $1000^{\circ}\text{C}$  と  $900^{\circ}\text{C}$  では後者の方がピーク的位置がやや短波長がわに移動している。 $900^{\circ}\text{C}$  の試料の膜厚は約  $2\mu$  で、クラックが数本みられることから内部応力が  $1000^{\circ}\text{C}$  の場合より小であることが考えられ、ピーク波長のずれは内部応力に起因するものと判断される。 $900^{\circ}\text{C}$  およ

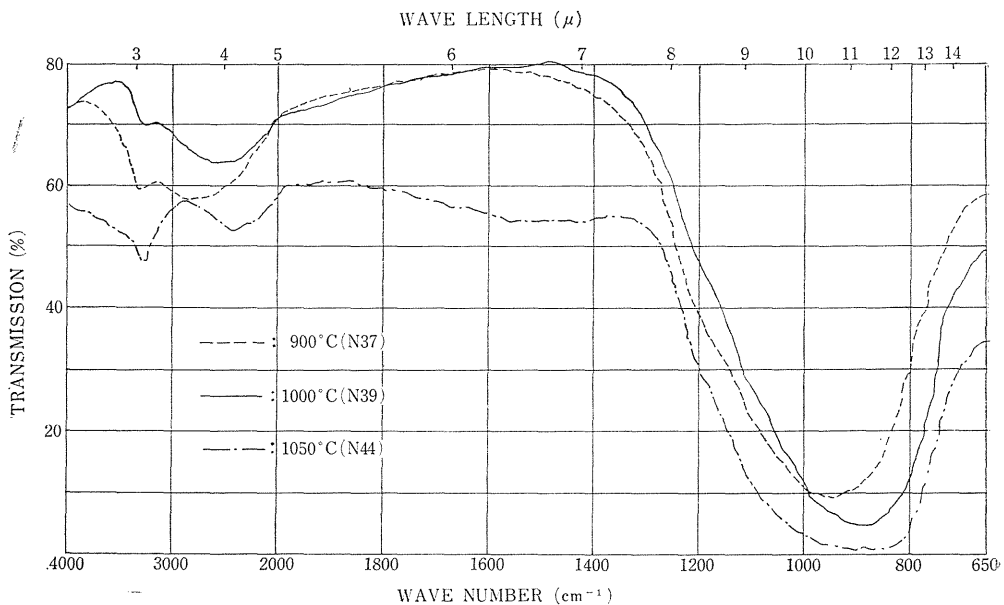


図7 赤外線透過特性



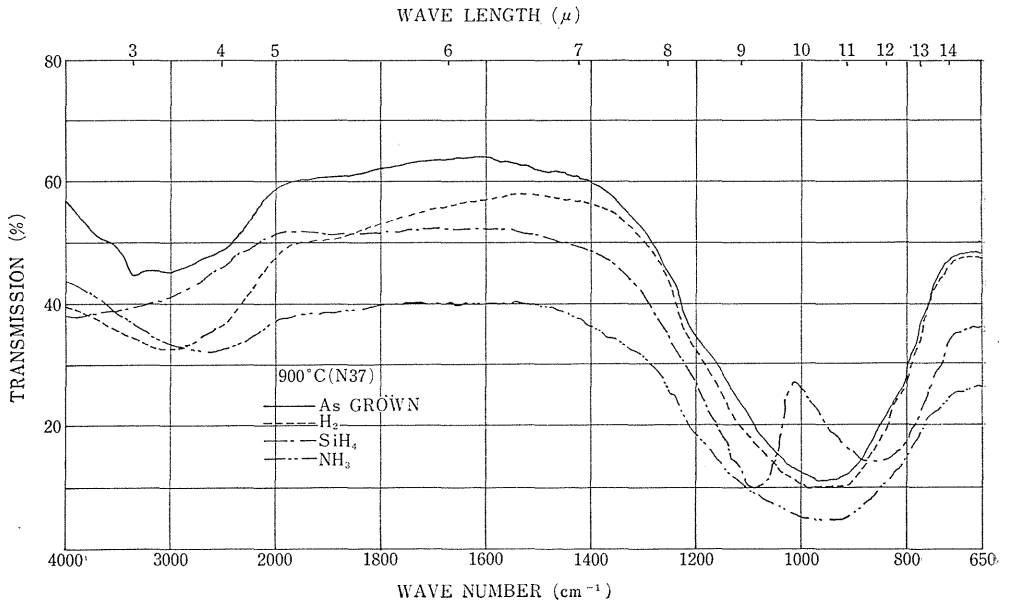


図 8 赤外線透過特性 (熱処理効果)

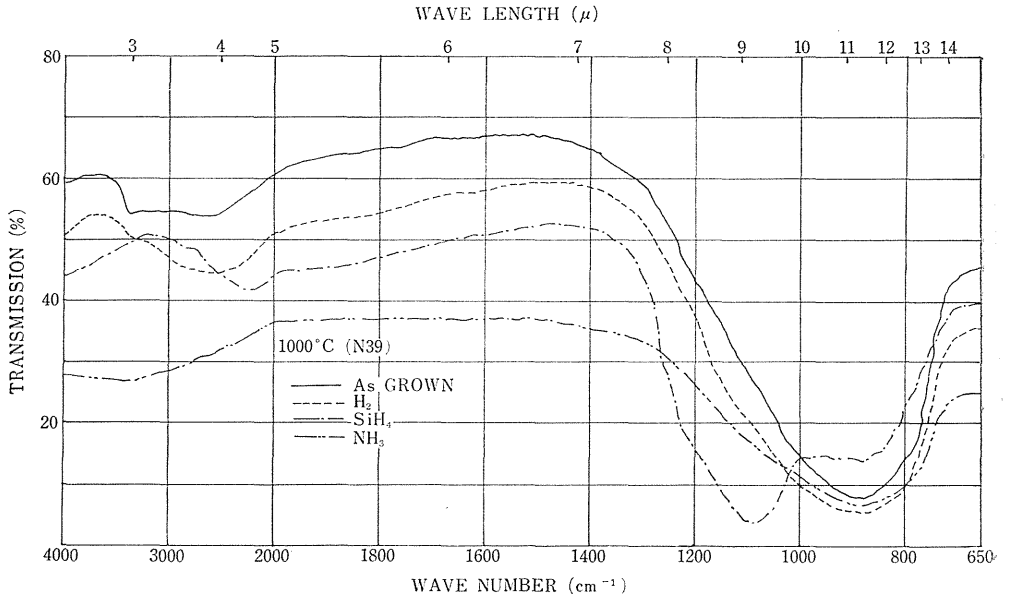


図 9 赤外線透過特性 (熱処理効果)

び  $1000^{\circ}\text{C}$  の試料を  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  および  $\text{SiH}_4$  雰囲気中で、 $1150^{\circ}\text{C}$  で60分間熱処理した。この結果を図8および図9に示す。これらの特性で、 $\text{SiH}_4$  処理以外はほとんど熱処理により、 $\text{Si-N}$  結合による吸収ピークに変化はみられない。 $\text{SiH}_4$  処理の場合は、試料表面に  $\text{SiH}_4$  を  $800^{\circ}\text{C}$  で分解させ薄い  $\text{Si}$  層を堆積したのち、 $\text{Ar}$  気流中で  $1150^{\circ}\text{C}$  まで昇温しつつ  $\text{H}_2$  中で60分間処理したものであるが、昇温中に脱酸しない  $\text{Ar}$  を使用したため、堆積  $\text{Si}$  が酸化し、 $\text{SiO}_2$  による吸収があらわれたものである。

赤外線透過特性から、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{NH}_3$  の分解生成物は、ほぼ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の組成をもつ窒化物で、 $1150^{\circ}\text{C}$  での熱処理では、吸収ピークの位置は変化しないことがわかった。

### 3.3 エッチング速度

製造した窒化膜は、物理的・化学的に安定であることが要求される。またトランジスタや IC の製造工程で、不純物元素を選択拡散するために、レジストの耐酸性を保障する範囲で適当な速度で腐蝕できることが望まれる。われわれは、生長温度と膜の緻密性の関係を調べる目的で、化学的なエッチ速度を測定した。

エッチングの実験は、電気的特性を測定したあとで行ったので、試料面に蒸着したアルミニウム電極を I 規定の水酸化ナトリウムで除去したのち、純水で十分超音波洗浄をした。

エッチング速度を求めるため、つぎのようにした。窒化膜上に三弗化塩化エチレン（商品名、ダイフロイル大金 K.K. 製）を真空蒸着し、膜に干渉色がみられる場合は、図10のようにエッチングにより移動する干渉色の变化速度から求めるか、窒化膜がすべてエッチされるまでの時間から求めた。

エッチ液としては、生長温度による膜の相違を調べる目的から、弗化水素酸に弗化アンモンを適当に混合し、相対的变化が検出されやすい方法を選んだ。製法 A の場合は、 $\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} : \text{H}_2\text{O} = 30\text{cc} : 20\text{g} : 20\text{cc}$  とし、製法 B の場合は、 $\text{HF}$  に  $\text{NH}_4\text{F}$  の飽和溶液を 1:2 の割合で混ぜた液を用いた。

エッチング終了後、酢酸イソアミルでダイフロイルを溶解除去し、アルミニウムを薄く膜面に蒸着し、顕微干涉計で膜厚を測定した。

生長温度とエッチング速度の関係を図11に示す。図からわかるように、高温生長のものほどエッチ速度が小になっていることから、膜がより緻密に生長していると判断される。

## 4. 電気的測定とその結果

製法 A および B で生長させた窒化膜の特性とシリコンの表面状態を調べるため、金属-窒化膜-シリコン (MNS) 構造の素子を製作し、C-V 特性および I-V 特性を測定した。MNS 素子の概略を図12に

示す。窒化膜を生長したのち、まずシリコン裏面に付着した窒化膜を弗化水素酸で除去し、十分純水で清浄にしてから、アルミニウム (4 ナイン) を蒸着させ、熱処理を加えてシリコンとオーム性接触をさせた。窒化膜側の表面電極は、直径  $1\text{mm}\phi$  に  $\text{Al}$  を点状に蒸着し、蒸着後  $300^{\circ}\text{C}$  で10分間熱処理をした。しかし  $\text{SiH}_4$  で熱処理した製法 B の試料のみは、表面に付着しているとみられる  $\text{Si}$  の影響を除くため、さらに  $500^{\circ}\text{C}$  で熱処理した。

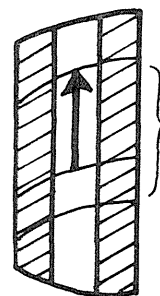


図10 エッチング  
斜線部分：ダイフロイル括弧：同じ干渉色

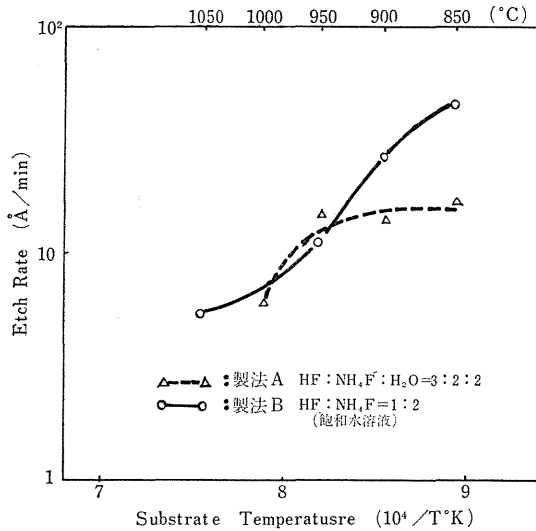


図11 エッチング速度

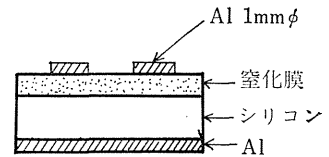


図12 素子の構造

#### 4.1 C-V 特性

MNS 素子に直流電圧を印加しながら, 微小交流信号 (1MHz, 20mV 程度) で素子のアドミタンスを測定し, 窒化膜の容量, 比誘電率およびシリコン表面状態などを測定した。

##### 4.1.1 ヒステリシス特性

絶縁ゲート電界効果トランジスタ (IG-FET) は, ゲート電圧  $V_G$  でチャンネルの導電率を変調させるから, ある  $V_G$  に対し導電率がある一定値を持つ必要がある。またピンチオフ電圧  $V_P$  が, 使用中に変動することは好ましくない。シリコン窒化膜をゲート絶縁材として使用しようとする場合, MNS ダイオード素子で, C-V 特性にヒステリシスがみられることが報告されている<sup>(4)</sup>。ここでは, 直流電圧を増加する時の容量と減少するときのそれとが, 同じ電圧で異なる値をもつ履歴現象をヒステリシスと称することとする。

C-V 特性は, すべて Boonton のキャパシタンスブリッジ 75A-S8 で測定した。この測定は, 印加直流電圧ごとに平衡をとるため, 一定の速さで測定することはできない。さらに測定電圧範囲が試料により異なるため, 窒化膜内の電界も異なるので, ヒステリシス現象を定量的につかむことはできないが, その有無や発生機構を調べることはできる。

図13は製法 A の A・G の特性である。シリコンは n 型, 15~20 ohm-cm のもので, #31, #32, #33, #34は, それぞれ 1000°C 20分, 950°C 16分, 900°C 13分, 850°C 10分間で製造したもので, 膜厚は最も厚い部分で, それぞれ 1500Å, 1800Å, 1.2μ および 1.65μ である。この図から判ることは, 低温生長のものほど, C-V 特性にヒステリシスを描きやすいことである。また低温試料ほど, 容量の減少し始める電圧が大になっているが, これは窒化膜の厚さが低温試料では厚いためである。

図14は製法 B の A・G の特性で, シリコンは P 型, 25~40 ohm-cm のもので, ヒステリシスの傾向は製法 A の場合とほぼ同様である。

900°C で生長した試料を, NH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub> および H<sub>2</sub> 雰囲気 で 1150°C で熱処理した場合の特性を図15に示す。製法 A および B の A・G の特性は, 傾向として, 低温生長の試

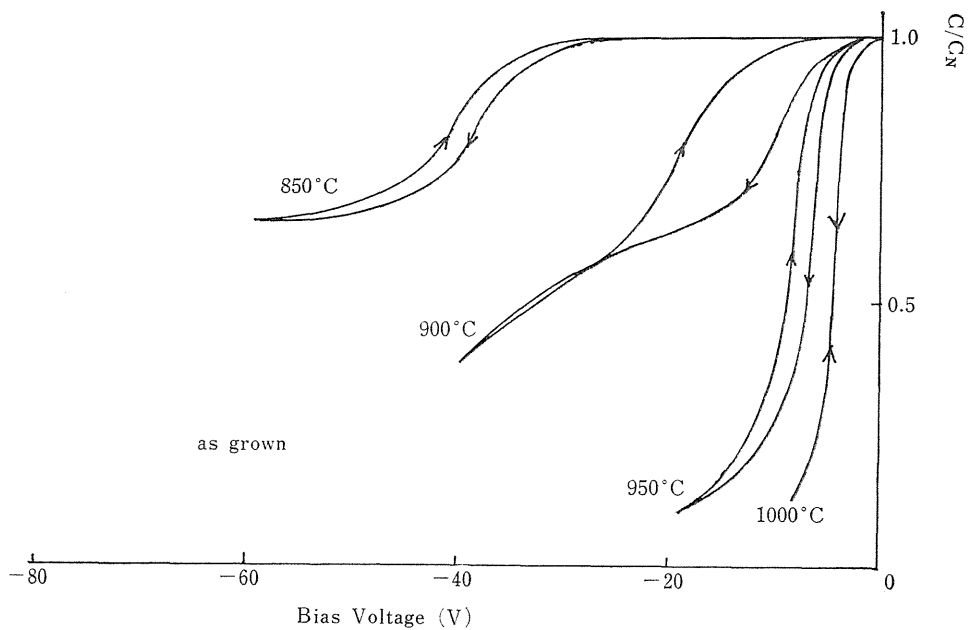


図 13 as grown の C-V 特性 (製法A)

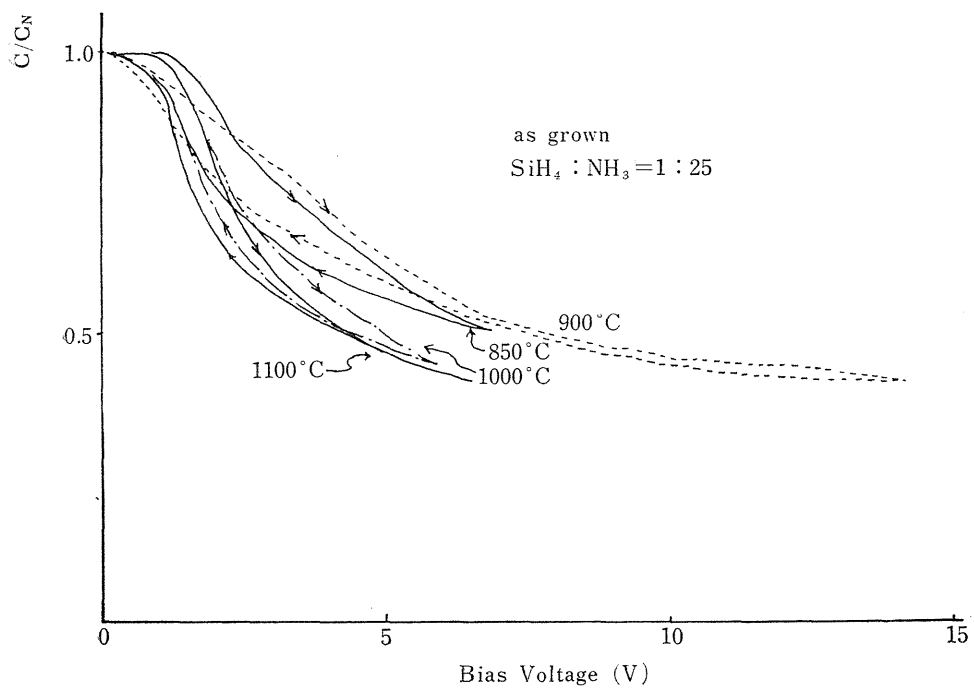


図 14 as grown の C-V 特性 (製法B)

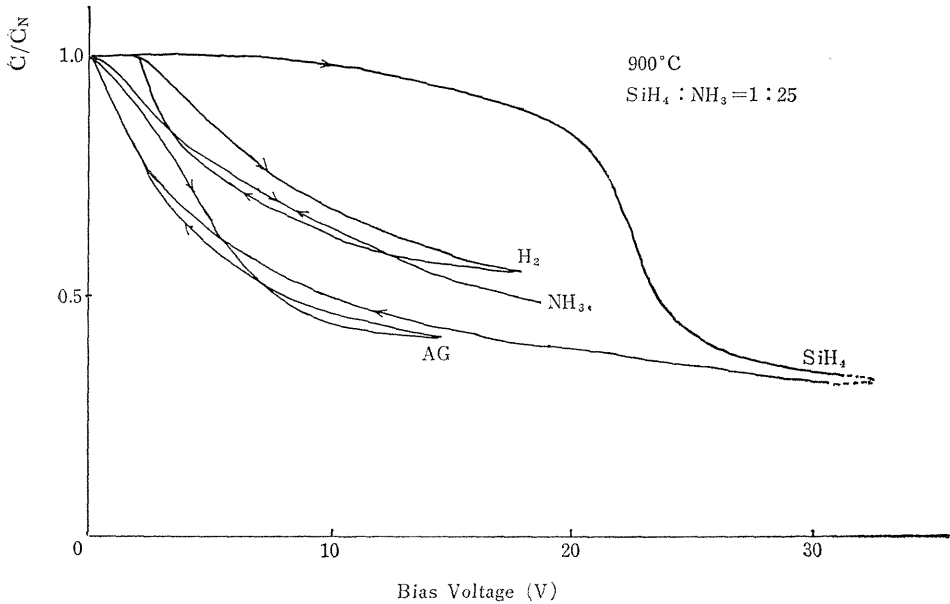


図 15 熱処理後の C-V 特性

料ほどヒステリシスを描く。また製法 B の熱処理後の特性からは、 $\text{SiH}_4$  処理では、A・G に比べて顕著なヒステリシスを描くが、 $\text{NH}_3$  処理のものは、ほとんどみられなくなる。

これらの結果から、ヒステリシスの主な原因として、窒化膜に過剰シリコンが存在する場合には、ヒステリシスがあらわれると考えてよさそうである。 $\text{NH}_3$  での熱処理では、膜内に存在する過剰シリコンが窒化し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の化学量論的な組成に近づくことが予想される。

このことは、 $\text{SiH}_4$  の分解温度が  $\text{NH}_3$  に比しかなり低いため、低温生長の場合は膜内に過剰 Si が存在しやすいが、高温生長では、 $\text{SiH}_4$  が早期分解するため基板での有効  $\text{SiH}_4$  量は減少するに反し、 $\text{NH}_3$  の分解速度が大となるから、基板で遊離した Si が化学量論比をもって生長しやすく、したがって、ヒステリシスを示さないと考えるならば、実験結果を矛盾なく説明できる。

C-V 特性のヒステリシスは、以上のごとく過剰シリコンの有無に起因すると推論できるが、その機構として、バイアス電圧により窒化膜内に形成される電界により、過剰シリコンがイオン化し、遊離電子は電界により、膜中から逸脱し、これが戻りの方向では、より高電界で遊離した電子が、同じ電圧でもイオン化したシリコン原子に復帰するための障壁が高く、かなり長い時定数をもつためと考えれば説明できる。このことは、さらに初期特性を、くり返し測定している間に、ほとんどヒステリシスを描かなくなり、戻りの特性曲線に添って往復するようになるが、長時間経過後の C-V 特性は、再び初期と同様の経過をたどることからも検証される。

#### 4.1.2 実効表面準位数

半導体表面では不飽和結合、格子欠陥および酸素や水分の吸着により、表面状態が形成される。

表面状態の準位には、電子が占有できるため、表面電位の変動にしたがって母体とある時定数をもって電荷の交換が行なわれる。シリコンの場合は、表面を酸化させると、清浄表面に比し、顕著に表面状態密度が減少し、 $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$  の値となるため、水蒸気などの脱着による、シリコン表面電位の変動が抑制されるから、素子の活性部保護用として、酸化膜はプレーナ技術ならびに IC に現在広く利用されている。

窒化膜を同様の目的で利用できるか否かは、表面状態密度の大小に依存するので、C-V特性からこれを測定することにした。この測定で、窒化膜上の Al 電極とシリコンとの仕事関数の差を考慮しなければならないが、便宜的にこの差も含めた実効表面準位数  $N_{FB}$  を求めることにする。この値は、シリコンの母体に対し表面電位を零にするに要する電圧  $V_{FB}$  と窒化膜容量  $C_N$  から、 $N_{FB} = \frac{1}{q} V_{FB} \times C_N$  として求められるものである。 $V_{FB}$  は母体シリコン内に空間電荷が存在しない時の理論的な容量  $C(0)$  (これに並列に入る表面状態容量は無視) と窒化膜の容量との直列合成容量を与える電圧として C-V 特性から求めた。ここで  $C(0) = (q\epsilon_0\epsilon_N\beta)^{\frac{1}{3}}$ ,  $\beta = q/kT$  で与えられる。

表 3  $N_{FB}$  の生長温度ならびに熱処理依存性単位:  $\times 10^{11}/\text{cm}^2$ 

温度 処理	1100°C	1000°C	950°C	900°C	850°C
AG	1.18	1.25	1.38	2.03	2.45
H <sub>2</sub>	-1.58	28.6	5.30	2.70	6.90
NH <sub>3</sub>	-9.25	20.0	1.45	1.85	6.30
SiH <sub>4</sub>	-1.80	10.3	5.47	5.42	—

表 3 は P 型試料の場合の生長温度と各種雰囲気中での熱処理による  $N_{FB}$  の変化を示した。表からわかるように高温生長のものほど  $N_{FB}$  は小さい傾向にある。一方 n 型試料ではややばらつきが大である。さらに C-V 特性の往きと戻りの曲線からそれぞれ求めた  $N_{FB}$  の差を  $\Delta N_{FB}$  とするとこの値は低温生長のものほど大となっている。このことはヒステリシス特性で述べたごとく、低温生長のものほど過剰シリコンが存在しやすいため、 $N_{FB}$  が大になったものである。

ところで、 $N_{FB}$  の値は酸化膜の場合  $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$  の範囲にあるが、われわれの場合、窒化膜でもほとんど酸化膜と同程度の値で高温ほど小さくなっている。このことは、高温生長の窒化膜では、基板シリコンの不飽和結合をある程度みたくすることが可能となるが、低温生長のものは、クラックも多いことから、密着性もよくなり、 $N_{FB}$  が大になったものと推定される。

#### 4.1.3 比誘電率

われわれは、シリコン基板上に生長させた窒化膜の比誘電率  $\epsilon_N$  の、生長温度依存性を調べた。比誘電率は膜の緻密性および化学量論比からのずれにより変化することが期待される。

シリコン表面に多数キャリアが蓄積される直流印加電圧の範囲では、素子の容量は  $C_N$  のみとなるので、素子を平行平板コンデンサーとみなし、 $\epsilon_N$  を求めた。

$$\epsilon_N = \frac{d}{\epsilon_0 A} C_N$$

ここで  $d$  : 窒化膜の膜厚  
 $A$  : 電極面積  
 $\epsilon_0$  : 真空中の誘電率

表 4 比誘電率の生長温度依存性

生長温度	1100°C	1050°C	1000°C	950°C	850°C
$\epsilon_N$	8.3	7.6	5.7	5.2	5.3

測定結果は表4にまとめたとおりで,  $\epsilon_N$  は5~8の範囲にあり高温ほどやや大となっている。

高温生長の場合,  $\epsilon_N$  が大である原因は膜の密着性ならびに緻密性から理解できる。一方, 化学量論比からのずれがあり, シリコンがきわめて過剰になるなら  $\epsilon_{Si} = 12$  に漸近する傾向を示すはずであるが, われわれの場合低温生長膜の  $\epsilon_N$  がやや小であることは, 化学量論比からのずれによる過剰シリコンの効果以上に, 窒化膜が多孔質になっているためと判断される。

#### 4.2 直流電圧電流特性

IGFET のゲート絶縁用にシリコン窒化膜を使用する場合は, 良質の絶縁体であることが望まれる。絶縁性を調べるため, 直流の I-V 特性を測定した。

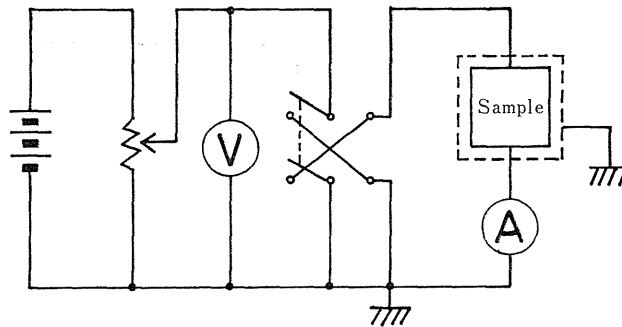


図 16 直流電流電圧特性測定回路

測定回路は図16で, 電流はタケダ理研の TR-84B (トランジスタ式振動容量型微小電流電位計) を用い, 試料部は遮蔽箱に入れ, りん青銅のスプリングを電極に接触させて測定した。

製法 A の場合の測定結果を図17に示す。B の場合も, ほぼ同様の結果で, 低電圧範囲では, I-V 特性はオーム性とみられるがある電界以上では, 電圧の高次関数となっている。オーム性領域での抵抗率は表5の値をもち, 生長条件により異なるが,  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  程度のものが得られている。

高電界における電流は, すべてが同じ機構で伝導しているとは考えがたい。生長した窒化膜は無定形であるから, 膜内で高電界のかかる領域を通して伝導が行なわれるものと考えられる。しかし特性を大別すると電圧の2乗にしたがうものと  $\log I$  と  $\sqrt{E}$  とが直

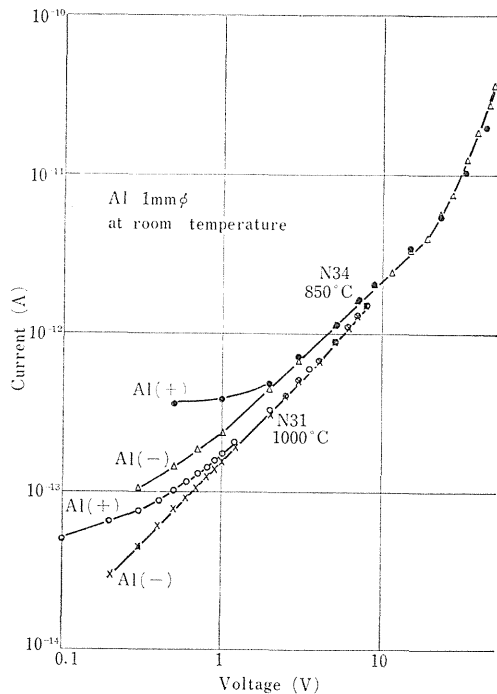


図 17 I-V 特性

線性をもつものに分類できる。前者は絶縁体中の空間電荷制限電流が、後者は $10^5\text{V/cm}$ 以上の高電界で Schottky 効果による電流がそれぞれ支配的となるためとみられる。図18は後者の1例を示すものである。

5. むすび

シランとアンモニアを一定流量比の下で熱分解反応させ、シリコン上に窒化膜を生長させ、生長温度と生長後の熱処理による膜の光学的ならびに電気的特性を測定した。この研究からわかったことをまとめると、つぎようになる。

1. 赤外線透過特性から、吸収ピーク的位置が結晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  とほぼ一致することから、生成膜は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の組成をもつ窒化膜であると判定した。
2. クラックは、高温生長の場合は発生しがたく、またエッチング速度も小であることから、 $950^\circ\text{C}$  以上の高温で生長した窒化膜は基板との密着性もよく、緻密で均一性に富むと判断した。しかしシランとアンモニアの流量比を一定としたが、高温ではシランが早期分解しやすいため、基板面での流量比は混合比と異なる。
3. C-V 特性にみられるヒステリシス現象は、膜内の過剰シリコンに起因し、低温生長の

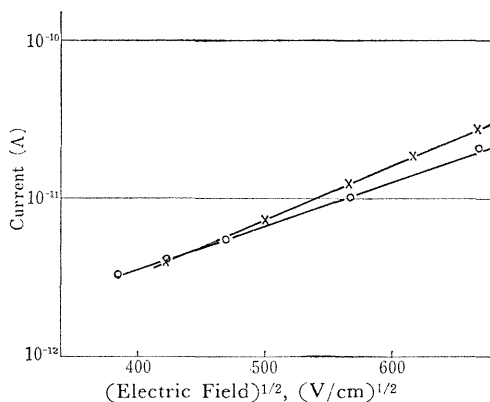


図 18 高電界における I-V 特性



ものでは, この効果が顕著となった。

4. 実効表面準位数は,  $10^{11} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$  の範囲にあり, 高温生長のものが小なる傾向を示した。

以上のことから, シリコン窒化膜は熱酸化膜に比し, 種々のすぐれた特性をもつから, 製造条件を十分制御するなら, 熱酸化膜におきかわるものであると云える。しかしプレーナ素子や IC 用としては, 長期間の信頼性に関する検討を試みねばならないものと考ええる。

## 6. 謝 辞

この研究を進めるにあたり, 電々公社電気通信研究所 三輪企画調査室長, 浜田, 色摩, 橋本各研究室長のご援助とご激励をうけた。小松電子金属 K K からは, シランを提供して頂いた。本学工業化学科半田助教授ならびに小又氏には赤外線分光光度計を借用させて頂いた。本学卒業研究生北野満, 野崎淳一, 小沢茂君らには, 製作ならびに実験で協力を受けた。以上の諸氏に厚く御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

1. A. G. Stanley; IEEE Trans. **NS-13**, 248 (1966)
2. V. Y. Doo, D. R. Nichols, and G. A. Silvey; J. Electrochem. Soc., **113**, 1279 (1966)
3. 古越, 菊間, 村野井 : 応物講演会 昭42.10  
古越, 菊間, 村野井 : 学振第 131委研究会資料 (昭42.12)  
古越, 菊間 : 応物講演会 昭43.3
4. S. M. Hu.; J. Electrochem. Soc., **113**, 698 (1966)
5. L. M. Terman; Solid-State Electron., **5**, 285 (1962)