

## 技術紹介

有機シランによる高品質・低温( $\leq 120^\circ\text{C}$ )プラズマ CVD-SiN 膜の開発Development of High-quality Low-temperature ( $\leq 120^\circ\text{C}$ ) Plasma Enhanced CVD-SiN Films by Organosilane

高 洋志 \*                      鈴木 克昌 \*                      辻岡 典洋 \*\*                      村上 彰一 \*\*  
 TAKA Hiroshi                      SUZUKI Katsumasa                      TSUJIOKA Norihiro                      MURAKAMI Shoichi

## 1. はじめに

シリコン窒化膜(SiN 膜)は緻密な構造をしており、半導体デバイスや MEMS デバイスのパッシベーション膜、水分バリア膜などに使用されている。加えて、SiN 膜は非常に優れた絶縁性を持つため絶縁膜にも使用される。一般にプラズマ CVD(PECVD)法による SiN 膜は、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )およびアンモニア( $\text{NH}_3$ )、窒素( $\text{N}_2$ )を原料とし、 $350^\circ\text{C}$ 前後に保持された基板上に成膜される。近年、下地層の多様化に伴い成膜温度の低温化が求められている。

例えば、三次元実装技術の一つである Through Silicon Via (TSV)プロセスでは、Cu バリア絶縁膜として高品質 SiN 膜を必要とする。TSV プロセスの SiN 成膜工程前には、シリコン基板の裏面とサポート基板を密着させる工程があり、密着させるための接着層が設けられる。その接着層の耐熱温度が  $200^\circ\text{C}$  付近であるため、SiN 成膜工程の成膜温度を  $200^\circ\text{C}$  以下にすることが求められている。

しかしながら、 $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$  ガスを原料とし成膜温度を  $200^\circ\text{C}$  以下に下げると、膜質が急激に悪化してしまい高品質な SiN 膜を成膜させることは難しい<sup>1)</sup>。加えて、 $\text{SiH}_4$  は毒性および自然発火性ガスであり、高額な設備投資を必要とする。

これらの対策として、過去に比較的安全性の高い有機シランを提案し、成膜温度  $200^\circ\text{C}$  で  $\text{SiH}_4$  より優れた SiN 膜が得られることを実証してきた<sup>2,3)</sup>。具体的には、有機シラン-SiN 膜の耐薬品性を 500 倍程度向上できることを示した。図 1 に示す通り、原料を従来技術の  $\text{SiH}_4$  から有機シランにすると、SiN 膜中の Si-H 結合の存在比率が減少し、耐薬品性が向上する。

今回は、更なる低温化( $\leq 120^\circ\text{C}$ )への取り組みについて報告する<sup>4)</sup>。本開発は PECVD 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実施した。

\* 開発・エンジニアリング 本部 つくば研究所  
 化学合成技術部 電子機材開発課  
 \*\* SPP テクノロジーズ株式会社

## 2. 成膜・評価方法

成膜装置は SPP テクノロジーズ社製の PECVD 装置(図 2)を使用した。平行平板型の PECVD 装置であり、2 種類の周波数の電源を搭載している。

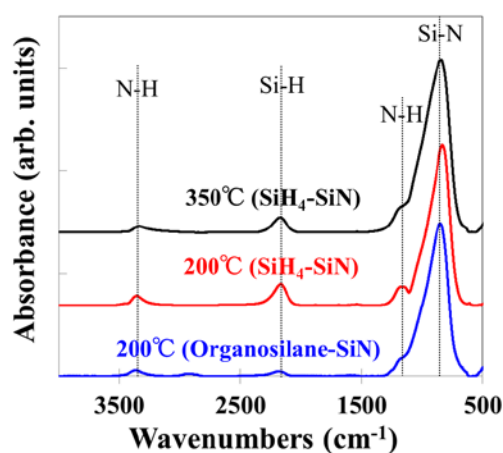


図 1 SiN 膜の FTIR スペクトル



図 2 SPP テクノロジーズ社製 PECVD 装置

成膜は SiN-A 条件と SiN-B 条件で実施した。これらの条件は、電極間距離とプラズマパワーだけが異なり、成膜温度( $\leq 120^\circ\text{C}$ )、成膜原料種(有機シラン)および流量、雰囲気ガス種および流量、圧力、周波数は全て同一条件である。成膜温度は、成膜時のウェハ温度が  $120^\circ\text{C}$  以下になるようにサセプタ温度を調整した。

形成した SiN 膜の物理的および化学的性質は、SOPRA 社製分光エリプソメータおよび PerkinElmer 社

製フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)を用いて評価した。また、電気的性質はSSM社製CV-IV測定装置を用いて評価し、耐薬品性はバッファードフッ酸BHF(16BHF:20.8% NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>水溶液)を用いてSiN膜のエッチングレートにより確認した。耐湿性はプレッシャークッカーテスト(PCT)を用いて評価した。PCT条件は、圧力2.03×10<sup>5</sup>Pa、温度120℃の水蒸気環境下で6時間とした。これは通常的环境下で約7年間静置したときの経時変化量に相当する。PCTによる経時変化量は、PCT前後でFTIRスペクトルを取得し、SiN膜中のSi-N結合の減少量と、Si-O結合の増加量で確認した。

### 3. 評価結果・考察

SiN-A膜とSiN-B膜の評価結果を表1に示す。比較のため、図1に示した3種類のSiN膜の膜質を併記する。屈折率(R.I.)、耐薬品性(BHF E/R)は同程度の性能であり、なお、膜応力についても評価しており、SiN-A膜が-11MPaでありSiN-B膜が-74MPaとともに弱い圧縮応力を有することが確認された。一方で、電気的性質は大きく異なる結果となった。

図3に耐湿性評価結果を示す。SiN-A膜ではPCTを実施すると、大きくSi-N結合が減少し、Si-O結合が増加していることが分かる。一方で、SiN-B膜は、PCT前後でほとんど変化しない。このことよりSiN-B膜は通常的环境下で7年間静置しても、ほとんど膜の経時変化はせず、成膜直後と同等の膜性能を有することが明らかとなった。

次に電気的性質を図4に示す。SiN-A膜は1×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> @ 1MV/cmであり、SiN-B膜は6×10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup> @ 1MV/cmであった。SiN-B膜は、SiH<sub>4</sub>-SiN膜とほぼ同程度の電気的性質を持っており、絶縁膜としても十分に適用できる性能である。

これらの結果より、有機シランを原料とし、成膜条件を最適化することで成膜温度120℃以下でも高品質なSiN膜を形成できることが明らかとなった。

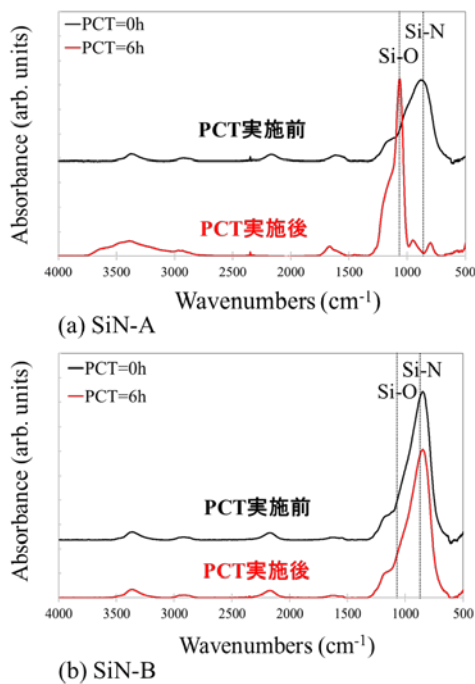


図3 耐湿性評価結果

表1, SiH<sub>4</sub>-SiN膜と有機シラン-SiN膜の膜質比較

| Condition                                   | SiH <sub>4</sub>   |                     | Organosilane       |                    |                    |
|---|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|   |                    |                     | SiN@200°C          | SiN-A              | SiN-B              |
| Deposition Temperature (°C)                 | 350                | 200                 | 200                | 99-103             | 110-115            |
| R.I.  | 2.04               | 1.93                | 1.90               | 1.81               | 1.83               |
| BHF E/R (nm/min)                            | 12.9               | 194.2               | 0.4                | 27.6               | 34.6               |
| Laekage Current (A/cm <sup>2</sup> @1MV/cm) | 3×10 <sup>-9</sup> | 8×10 <sup>-10</sup> | 3×10 <sup>-9</sup> | 1×10 <sup>-6</sup> | 6×10 <sup>-9</sup> |

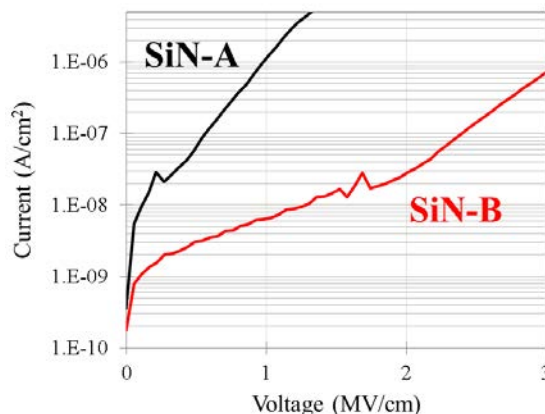


図4 リーク電流評価結果

#### 4. まとめ

我々は、有機シランを原料に用いて成膜温度 120℃以下で高品質な PECVD-SiN 膜を形成させることに成功した。具体的には、耐湿性、耐薬品性、絶縁性で、従来手法である SiH<sub>4</sub> による高温(350℃)SiN 膜と同程度の性能を示した。この成果により、半導体および MEMS デバイス製造工程における耐熱性の低い下地層に対し、高品質な SiN 膜を提供できる。また、従来原料である SiH<sub>4</sub> と比べ新規原料である有機シランは安全性でも優れており、原料導入に伴う設備投資を軽減することもできる。今後、この高品質低温 PECVD-SiN 成膜技術を

半導体および MEMS 分野に浸透させ、更なる技術発展に貢献したい。

#### 5. 参考文献

- 1) Y. Kobayashi, et al., The Institute of Electrical Engineers of Japan (IEEJ) Division-C Technical Meeting, (2013) 1234. (in Japanese)
- 2) H. Taka et al., Advanced Metallization Conference 2014: 24th Asian Session, 5-2 (2014).
- 3) M. Yamawaki et al., TAIYO NIPPON SANSO Technical Report, 32 (2013) 31. (in Japanese)
- 4) H. Taka et al., IEEE International Conference on 3D System Integration (3DIC) 2015: Poster Session VIII-2