RF反応性スパッタ法によるシリコン窒化膜

倉田勝正*・宮田直之**・三宅清司**

Silicon Nitride Films by RF Reactive Sputtering

Katsumasa KURATA, Naoyuki MIYATA and Kiyoshi MIYAKE

Abstract

Silicon nitride films (from 400Å to 3700Å in thickness) have been prepared on glass substrates by RF reactive sputtering of a silicon cathode in N_2 gas or Ar-N_2 gas mixtures. Gas pressure was in the range of $1\sim8\times10^{-3}$ Torr. Physical properties of silicon nitride films were examined in reference to the sputtering parameters. Dielectric constant of silicon nitride films, which was in the range from 2.6 to 7.4, increased with the rate of deposition. Dielectric strength of films was in the range of $4.2\sim6.3\times10^6$V/cm. Optical band gap of films was about 4.7eV. Film resistivities achieved was in the range of $10^{13}\sim10^{14}\Omega\cdot$cm.

1. 序　論

通常のシリコン酸化膜は，絶縁膜，表面保護膜，拡散マスク等の材料として重要であるが，化学的性質と構造的特性から多くの欠点がある．例えば，ある種の不純物の拡散や電界によるイオンマイグレーションに対する抵抗が小さい．これは電子素子の表面特性の劣化と不安定性の原因となり，特に電界効果素子に対して大きな影響を及ぼす．

これに対して非晶質シリコン窒化膜は，絶縁性がやや劣る事以外はシリコン酸化膜に比較して一般にすぐれた性質をもっている．特に上に述べた様な欠点がないことから，電界効果素子の絶縁膜としての応用が考えられ，1965年ごろから盛んに研究が行なわれて来た．しかし，絶縁性がやや劣ることとシリコンとのインターフェイスに問題があり，結果として，電界効果トランジスタのゲート電極はシリコン酸化膜とシリコン窒化膜を重ねた（MNOS）構造に発展して来た．従って，シリコン窒化膜は表面保護膜としても重要な材料である．

研究の初期においては，シリコン窒化膜の製作には直接熱窒化法が試みられていたが，膜が厚く出来ず微結晶状であったので好ましい性質が得られなかった．最初に均一で非晶質なシリコン窒化膜の製作に成功したのは，Sterling と Swann 及び Doo らであり[1,2]，彼らはシランと無水アンモニアを用いたCVD法により膜を製作した．また，これと同時に S.M. Hu と Pennebaker は，シリコンターゲットを用いた反応性スパッタ法による膜の製作に成功した[3~5]．最近では，プラズマデポジション，低圧CVD法でもシリコン窒化膜が作られている[6~8]．

本研究では，シリコン窒化膜は硫化亜鉛を発光層としたエレクトロルミネッセンスパネルの絶縁層に利用することを目的としたものであり[9]，絶縁層としての薄膜は高絶縁耐圧，高誘電率のものが望ましい．したがって，本実験は絶縁層としてのシリコン窒化薄膜を製作し，その物理的性質と製作条件との関係を明らかにしようとするものである．製作方法としては，基板を高温に加熱する必要がなく，良好な性質の膜が得られる点に着目し，RF反応性スパッタ法を採用した．

2. 実験装置及び実験方法

シリコン窒化膜の製作に用いたスパッタ装置は，日電バリアン(株)製の連続多層スパッタ装置である．その概略図をFig. 1に示す．スパッタチェンバー，排気系は500l/minの油回転ポンプと6インチ油拡散ポンプで構成され，10^{-6} Torr以下に排気可能である．高周波電源は13.56 MHz，1 kWの出力のものである．

* 大学院電気工学専攻
** 電子工学科

ターゲット電極は78φの円形で水冷可能であり，プラズマを集束するためのマグネットが電極の真下に取り付けられている．磁束密度はターゲット電極の中央で約200ガウスである．この装置のサブストレートホルダーは上下に動かすことができ，ターゲットとサブストレートの間隔の調整はできる．その間隔は5.7cmに固定した．サブストレートは300°Cまで加熱でき，温度はクロメルーアルメル熱電対により測定した．スパッタチェンバー内の真空度測定は，高真空用にB-A型ゲージ，低真空用にシュルツ型ゲージを利用して行なった．

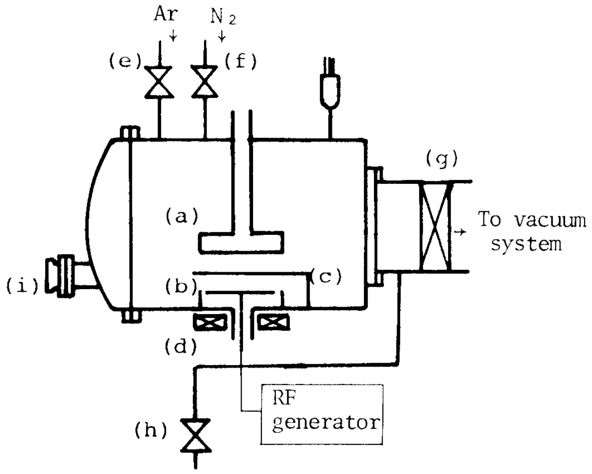

Fig. 1 Schematic diagram of RF sputtering apparatus; (a): substrate, (b): target, (c): shutter, (d): magnet (e), (f): variable leak valve, (g), (h): valve, (i): viewing port.

ターゲットには60φ，または，76φのn型シリコン単結晶(2〜4Ω·cm)を用いた．基板はスライドガラス(12×26×1mm)を用い，電気的特性を調べるため，予めアルミニウムを真空蒸着した．試料としてはアルミニウムーシリコン窒化膜ーアルミニウムのサンドイッチ構造とした．また，光学的特性を調べるためには，同じサイズの石英ガラスを用いた．

スパッタリングガスとして窒素ガス，または，窒素とアルゴンの混合ガスを用い，ガスの導入は，スパッタチエンバー内を予め5×10^{-6} Torr以下の真空度に排気した後に行なった．窒素とアルゴンの混合は，2つのバリアブルリークバルブを用い．アルゴンを先に導入し，次いで窒素を導入し真空計でモニタして所望の混合比にした．なお，ガスの混合と所望の全圧に達するには1〜2時間を要した．ここで使用した窒素とアルゴンガスの純度は，それぞれ99.95%と99.99%である．シリコン窒化膜を基板上に堆積する前には，基板を移動し清浄な膜を堆積するため，約30分間の予備的スパッタを行なった．膜の堆積速度は，5.5〜31 Å/minの範囲であり，試料の膜厚は400〜3700Åの範囲である．Table 1にパッタリング条件を示した．

Table 1 Sputtering conditions

RF Voltage	13.56 MHz, 1〜2.5kV (r.m.s)
基板ターゲット間隔	5.7cm
基板材料	スライドガラス，石英
ターゲット材料	n型 Si単結晶，60φ，または，75φ
スパッタリング雰囲気	N_2，または，N_2+Ar混合ガス
ガス圧力	1〜8 m Torr
基板温度	200°C

試料の膜厚測定は繰返し干渉膜厚計を用い，誘電率の測定はインピーダンスブリッジを使用し1kHzの周波数で行なった．また膜の電流一電圧特性については，2個のエレクトロメータ(タケダ理研，モデルM-100及びKEITHLEY, 610C)を使用し，試料をシールドケースの中に入れ測定した．膜の分光透過率の測定にはダブルビーム自記分光光度計(日立製，323型)を用い，0.19〜2.5μmの波長範囲で測定を行なった．

3. 実験結果

3.1 窒素ガスによるスパッタリング

窒素のガス圧5 mTorr一定としたときのRF電圧と堆積速度との関係をFig. 2に示す．堆積速度はRF電圧の増加に伴い急激に増加している．2.5kV以上の電圧に対してはカソードのシールドとターゲットとの間でスパークが発生することが多く，放電が不安定となる．しかし，堆積速度はなるべく大きい方が都合が良いので，以下の実験では，すべて，2kVのRF電圧で行なった．

次にRF電圧を2kVとしたときの堆積速度と窒素ガス圧との関係をFig. 3に示した．窒素ガス圧の範囲は1〜8 mTorrの範囲であるが，この範囲では窒素ガス圧の増加と共に堆積速度も増加する．またガス圧の増加と共に堆積速度の値の分散の度合も大きくなる．窒素ガス圧が8 mTorr以上になると，このスパッタ条件でもシールド，ターゲット間でスパーク放電が生じ，両電極間の放電状態は不安定となる．また，1 mTorr以下では放電が持続し難い．このため，本実

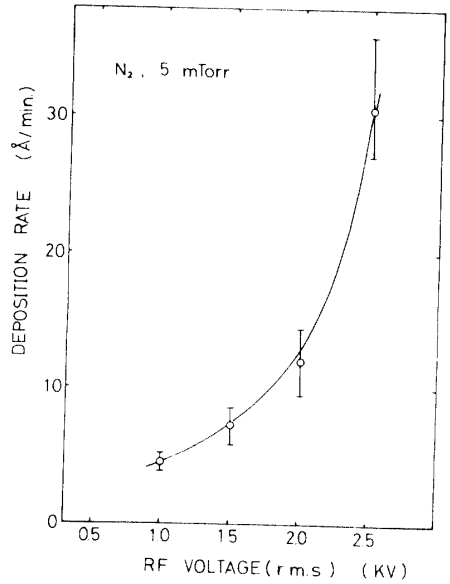

Fig. 2 Deposition rate of silicon nitride films as a function of RF voltage.

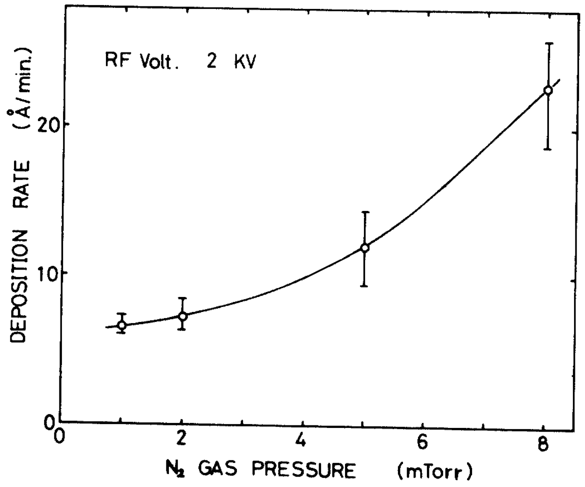

Fig. 3 Deposition rate of silicon nitride films as a function of nitrogen gas pressure.

験ではガス圧力として上記の範囲の窒素ガス圧を選びスパッタリングを行なった．

Fig. 4は，RF電圧2kV一定としたときの試料膜の誘電率を製作時の，異なる窒素ガス圧に対してプロットして得られた関係である．窒素ガス圧が高くなるに従い誘電率の分散が増加する傾向にあるが，値そのものは，ガス圧の大小に余り依存していないことがわかる．

3.2 アルゴンと窒素の混合ガスによるスパッタリング

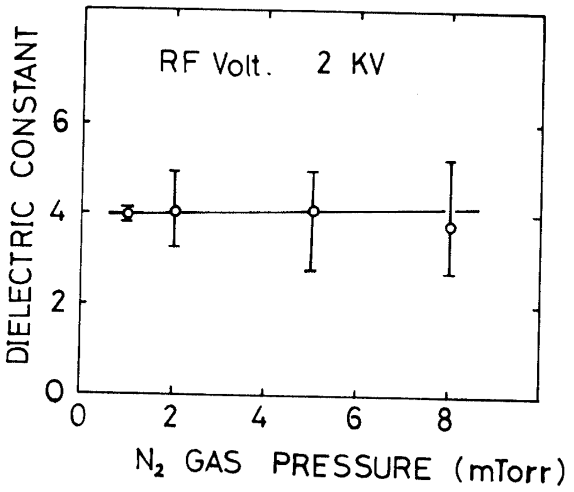

Fig. 4 Dielectric constant of silicon nitride films vs. nitrogen gas pressure.

混合ガスを用いるスパッタリングの場合も，窒素ガスのみの場合と同様，全圧力が低いときも，高いときも，何れも放電状態は不安定となる．このため，以下の実験では全圧力を5 mTorr一定として膜の製作を試みた．Fig. 5はRF電圧2kV，混合ガスの全圧力5 mTorrとしたときの堆積速度と窒素ガス濃度との関係を示す．図にみられるように，窒素ガスの混合ガス中の濃度の増加に伴い膜の堆積速度は減少し，60％付近で最小となる．しかし，窒素ガス濃度がさらに増加すると逆に僅かではあるが，堆積速度が増加する傾向が見られる．

植松らの報告でも本結果と同様に，窒素濃度が約60％で堆積速度が最小とはなっているが[10]，彼の結果では，Fig. 5に示す結果とは異なり，窒素ガス濃度が30～40％において，堆積速度にある程度の最大値を示す範囲がある．

試料膜の誘電率の測定値の窒素濃度に対する関係はFig. 6に示した．図から明らかなように，濃度の低い場合は誘電率が高く，窒素濃度30％以上ではガス圧に余り依存していない．この関係は，堆積速度と窒素濃度との関係とほぼ同様であって，誘電率は，堆積速度の高いとき，その値も大きい事がわかる．従って，窒素ガスだけでスパッタしたときとは異なり，堆積速度と誘電率の間には密接な関係があることになる．

Fig. 7は，10～100％の窒素濃度の混合ガスを用いスパッタし製作した試料膜の誘電率を堆積速度に対しプロットしたものである．図に示すように，試料膜の誘電率は堆積速度に対してほぼ直線関係にあることがわかった．この関係は，S.M. Huによって得られた結果では[3]，堆積速度がある値まで大きくなると誘電

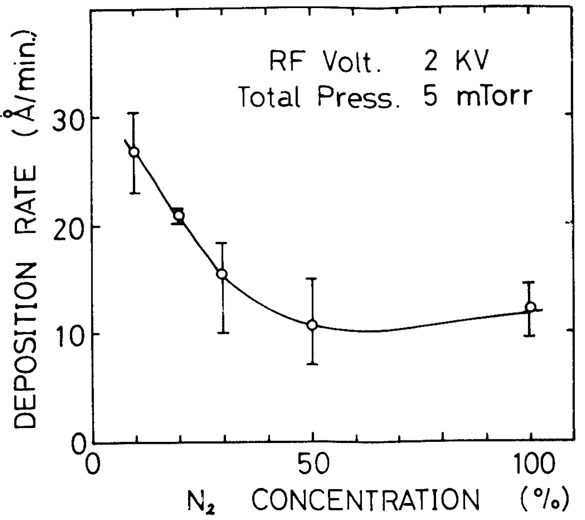

Fig. 5 Deposition rate of silicon nitride films as a function of nitrogen concentration.

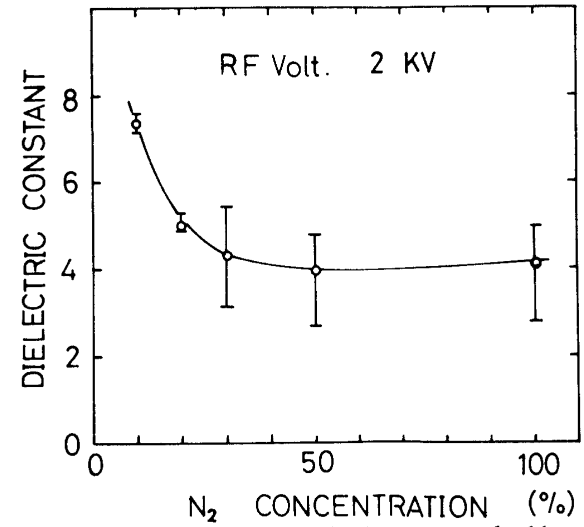

Fig. 6 Dielectric constant of silicon nitride films vs. nitrogen concentration.

率が飽和すると報告されているので，ここで得られた関係は30Å/minまでの堆積速度についてのみ妥当と考えられる．

また，試料膜の誘電率は膜の密度と密接な関係があり，膜の密度は堆積速度によって大きく影響されていると考えられる．従って，本実験条件の下では，窒素ガスの分圧を低くし，堆積速度を大きくする事が，高い誘電率の膜を得るためには必要であることがわかる．

これらの試料膜についての電流—電圧特性を測定した結果をFig.8に，その代表例として示した．Fig.8の縦軸は電流値の対数をとり，横軸は電界強度の平方根でプロットしその関係をあらわした．一般に，低電界ではオーミックな関係を示すが，電界が高くなるとある範囲で，$\log I$ と $\sqrt{E}$ との関係はほぼ直線関係を示す $\log I$ と $\sqrt{E}$ が直線関係を示す理由は，高電界で

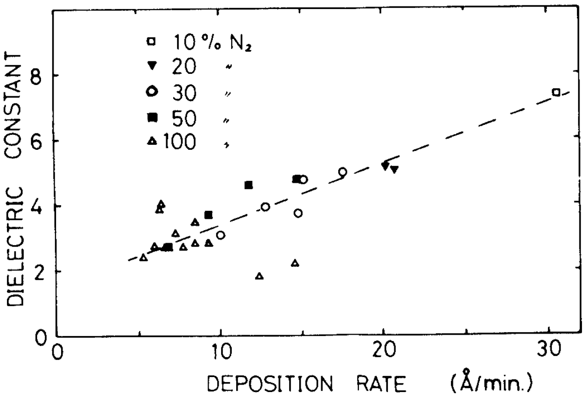

Fig. 7 Dielectric constant of silicon nitride films vs. deposition rate.

のシリコン窒化膜の電気伝導機構として提案されている内部ショットキー効果（または，Pool-Frenkel効果）によるものと考えられている[11]．

Fig. 8の破線は，S.M. SZEによって報告されたシリコン窒化膜の電流—電圧特性を比較のため示したものであるが，このシリコン窒化膜はCVD法により作られたものである[12]．SZEの結果では，$\log I$ と $\sqrt{E}$ が直線関係を示す部分は $\sqrt{E}$ が $2.0\times10^3(V/cm)^{1/2}$ より大きな場合にあらわれるが，本実験による膜ではこの部分が $\sqrt{E}$ の約 $0.5\times10^3(V/cm)^{1/2}$ 以上のところにあらわれている．

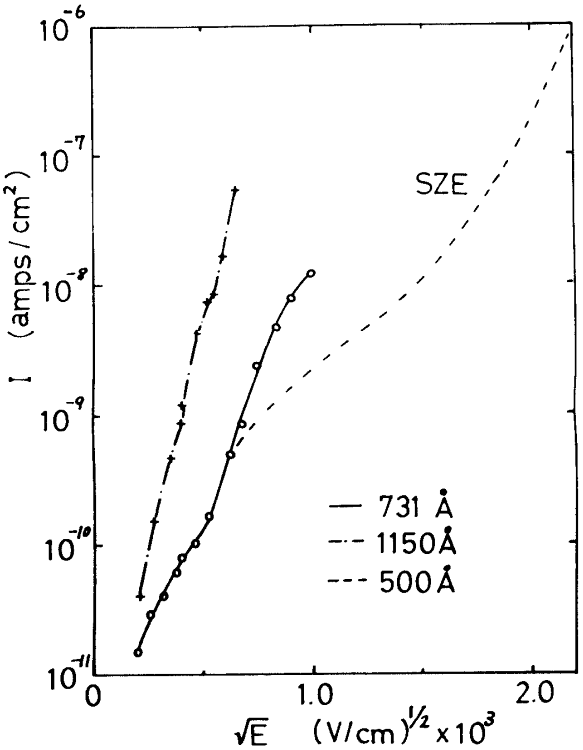

Fig. 8 Current-voltage characteristics of silicon nitride films.

窒素濃度の異なるスパッタ雰囲気中で製作した代表

的試料膜の分光透過率をFig. 9に示した．膜の分光透過率は，波長約0.2μmで急激に増加し，約0.3μm以上の波長範囲では80％以上の透過率を示した．試料膜の，分光透過率の急激な立ち上がりの様子は，スパッタ雰囲気の窒素の濃度に依存し，濃度の高い方が短波長側へシフトしていることがわかる．

Fig. 9の分光透過率曲線から吸収係数αを求め，$(\alpha \cdot d)^{1/2}$と$h\nu$の関係としてプロットしたものがFig. 10である．ここでdは膜厚である．この図から，光学的エネルギーギャップとして約4.7eVが得られた．この値は，四極RF反応スパッタ法で製作した豊蔵らの報告によると，基板温度50°Cで4.0eV，500°Cで4.3eVであった[5]．また，Huの得たシリコンを基板とした窒化膜の値は約5 eVと報告されている．なお，

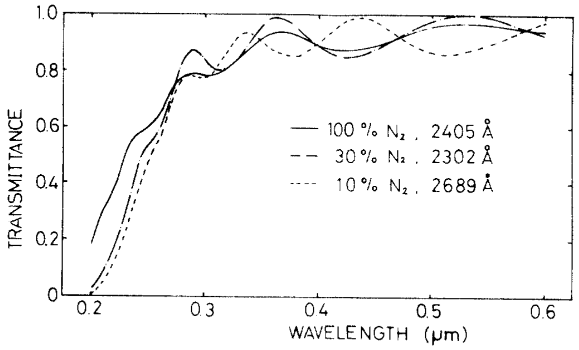

Fig. 9　Spectral transmission of reactively sputtered silicon nitride films.

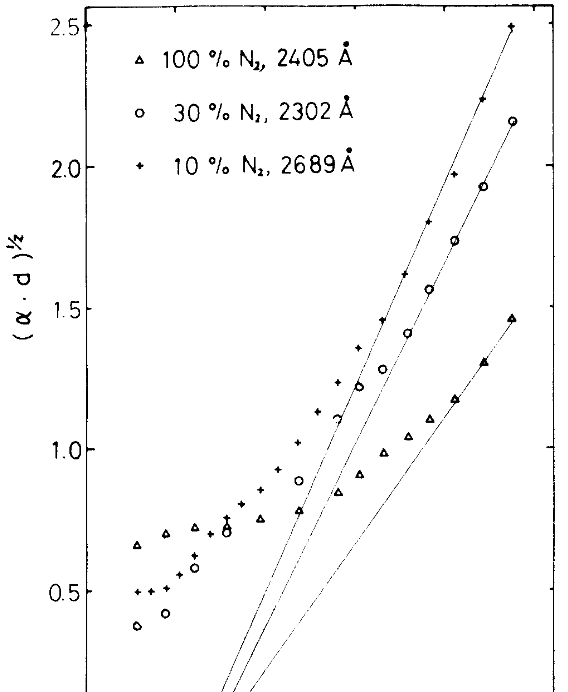

Fig. 10　$(\alpha \cdot d)^{1/2}$ vs. $h\nu$ for reactively sputtered silicon nitride films.

本実験における試料膜の抵抗率は，オーミックな領域で10^{13}～$10^{14}\Omega \cdot$cmであった．

試料膜の絶縁破壊強度は，試料膜にramp入力電圧を印加し，そのときの試料膜の両端にあらわれる電圧をシンクロスコープにより観測し測定した．その結果，破壊強度として4.2～6.3×10^{6}V/cmの範囲の値が得られた．これらの値と製作条件や膜厚との関係は明らかではない．なお，他の報告によると，絶縁破壊強度として8×10^{6}V/cm，または，約10^{7}V/cmの値が得られており，本実験の結果と同程度である[5]．

シリコン窒化膜のX線回折による解析の結果，回折ピークは観測されなかったが，膜は，恐らくアモルファスであると推察される．このことは，他の報告によっても同様である．

以上の主な性質をまとめるとTable 2に示したようになる．

Table 2　Physical properties of silicon nitride films.

比誘電率	2.6～7.4
絶縁破壊強度	4.2～6.3×10^{6} V/cm
光学的エネルギーギャップ	4.7eV
比抵抗	10^{13}～$10^{14}\Omega \cdot$cm

4. 結　論

本研究は，n型シリコン単結晶をターゲットとして，RF反応性スパッタ法によりアルミニウム―シリコン窒化膜―アルミニウム構造の試料を製作した．種々の測定をした結果，次の事柄がわかった．膜の誘電率と堆積速度との間にはほぼ直線的関係が存在し，誘電率は窒素ガス濃度には可成影響される．膜の堆積速度の大きい時は誘電率は高く，窒素ガスの濃度を50％以下とし，堆積速度を10～30Å/minとすると3～7.4程度の誘電率が得られる．窒素ガスのみの場合誘電率は堆積速度の影響は少なく，平均3程度である．

このようにして作成されたシリコン窒化膜の絶縁破壊強度は4.2×10^{6}V/cm以上である．また，可視光に対する分光透過率は80％以上であり，したがって，本研究により，RF反応性スパッタ法によって得られた膜は，エレクトロルミネッセンスパネルの絶縁層として利用できることが明らかとなった．

終りに，本研究を行なうにあたり，多大の御援助を戴いた関係者各位に心からの感謝の意を表したい．

参 考 文 献

1) H.F. Sterling and R.C.G. Swann: Solid-State Electronics, **8**, 653 (1965)
2) V.Y. Doo, et al.: Paper presented at the Buffalo Meeting of the Society, October, (1965)
3) S.M. Hu and L.V. Gregor: J. Electrochem. Soc., **114**, 826 (1967)
4) Alan R. Janus and George A. Shirn; the Journal of Vacuum Science and Technology, **4**, 37 (1966)
5) 豊蔵信夫，前川俊一：薄膜131委員会研究会資料No.156 (昭和42年12月15日)
6) Y. Kuwano: J.J.A.P., **8**, 876 (1969)
7) R.C.G. Swann, et al.: J. Electro-chem. Soc., **114**, 713 (1967)
8) C.H.J.v.d. Brekel and P.J. Severin: J. Electrochem. Soc., **119**, 372 (1972)
9) B. Kazan: IEEE Trans. on Consumer Electronics, **CE-21**, 237 (1975)
10) 植松滋幸，中尾晥治：薄膜131委員会研究会資料No.155 (昭和42年12月15日)
11) J.R. Yeargan: J.A.P, **39**, 5600 (1968)
12) S.M. SZE: J.A.P, **38**, 2951 (1967)

(昭和 53 年 4 月 15 日 受理)