

Cat-CVD法による強誘電体上へのSiN_x膜作製

南川俊治* 米澤保人* 部家彰* 藤森敬和** 中村孝** 増田淳*** 松村英樹***

高速・高集積等優れた特性を持つ不揮発強誘電体メモリの開発が進められ、良質の保護膜、銅拡散バリア膜等として窒化シリコン(SiN_x)膜が注目を集めている。触媒(Catalytic)-CVD法によるSiN_x膜は、エッチングレートや残留応力が小さい等の優れた特性が報告されている。しかし、高温のタングステン(W)線触媒体から熱輻射を受け大きな基板温度変化が起こり、膜質などの問題がある。本研究では、Cat-CVD法でのSiN_x膜を強誘電体メモリに適用する検討を行い、以下のことが明らかとなった。光透過性のシャッターを用い堆積時の温度変化を軽減できる。雰囲気(アンモニアならびにシラン)1.3 Pa、基板温度200℃で強誘電体の電気特性を劣化させずにSiN_x膜を形成できた。このSiN_x膜は緩衝フッ酸中でのエッチングレートが20nm/minと高い耐食性を示し、3カ月の大気曝露に対しても酸化が生じない安定な膜である。

キーワード：触媒CVD，SiN_x膜，低温作製，強誘電体，SiH₄，NH₃

Preparation of SiN_x Passivation Films for PZT Ferroelectric Capacitors by Catalytic Chemical Vapor Deposition

Toshiharu MINAMIKAWA, Yasuto YONEZAWA, Akira HEYA, Yoshikazu FUJIMORI, Takashi NAKAMURA,
Atsushi MASUDA and Hideki MATSUMURA

The feasibility of SiN_x films prepared by catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) at low substrate temperatures was studied for passivation of ferroelectric nonvolatile random access memories (FRAMs). The preparation of SiN_x films on ferroelectric capacitors at low substrate temperature was performed. First, the influence of the thermal radiation from a hot catalyzer on the substrate was investigated. When the film deposition using Cat-CVD method starts, the light-transparent shutter prevented substrate temperature from increasing. Secondly, the SiN_x films on PZT capacitors were prepared at silane (SiH₄) and ammonia (NH₃) ambient of 1.3 Pa at 200 °C, without the degradation of the ferroelectricity of PZT. Etching rate of the SiN_x films in buffered HF (16BHF) shows minimum value about 20 nm/min. No oxidation during air exposure for 3 months is observed for the SiN_x film.

Keywords : catalytic chemical vapor deposition, SiN_x film, low deposition temperature, ferroelectric capacitor, SiH₄, NH₃

1. 緒言

ICカード等に利用されている強誘電体メモリは高速動作、低消費電力、高集積性、耐書き換え特性等に優れた不揮発メモリである¹⁾。現在は256kbit程度までの比較的 low容量の商品化が始まったばかりである。さらに、高集積化、低消費電力が進み、急速に進行しているマルチメディアの世界で次世代強誘電体メモリとして期待されている²⁾。

一般に強誘電体メモリの強誘電体として用いられているチタン酸ジルコン酸鉛(Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃:PZT)は、高温プロセスによる劣化や、プロセス中の

水素により劣化が生じることが知られている³⁾。多くの場合、そのプロセス後に酸素処理を行い、回復させている。しかし、最終の窒化シリコン(SiN_x)保護膜形成プロセス後では、Al電極の酸化による劣化等の問題があり、回復のための酸素処理が困難となる。また、SiN_x膜中の水素の強誘電体膜中への拡散による劣化あるいはSiN_x保護膜の残留応力による劣化も懸念されている。そこで、強誘電体に水素劣化を生じさせず、膜中の含有水素量が少なく、残留応力の小さい良好なSiN_x膜の作製プロセスが期待されている。

一方、高温のタングステン(W)線を触媒に用いる触媒化学気相成長(Catalytic chemical vapor deposition

*機械電子部 **ローム(株)

***北陸先端科学技術大学院大学

:Cat-CVD)法が提案されている⁴⁾。Cat-CVD法ではシラン(SiH_4)ガスおよびアンモニア(NH_3)ガスを材料ガスに用い、触媒体の表面での接触分解反応により基板上に SiN_x 膜を形成する。Cat-CVD法による SiN_x 膜は、700 以上の温度を用いる熱CVD法の SiN_x 膜に近い優れた特性を持っている。しかも、熱CVDの作製温度より300~400 は低い400 以下の温度で作製されているため、膜中の残留応力も非常に小さいことが報告されている⁵⁾。このようにCat-CVD法で作製した良好な SiN_x 膜をガリウムヒ素(GaAs)化合物半導体の高移動度トランジスタ(HEMT)デバイスの保護膜に用い、良好なデバイス特性が得られることが服部等⁶⁾により報告されている。しかし、強誘電体デバイスの場合、 SiH_4 および NH_3 を触媒分解反応により SiN_x 膜を形成することから、プロセス中に活性な水素が発生し、強誘電体の特性が劣化することが懸念される。

これまでに高温のW線を触媒体に用い、 NH_3 を分解した雰囲気中で強誘電体キャパシタの曝露処理を行い、次の知見が得られている。基板温度が200 以下ではPZT強誘電体キャパシタが劣化しないこと⁷⁾。

PZT強誘電体の劣化が強誘電体を通過した水素により下部電極の白金(Pt)で促進されること。処理雰囲気の水素分圧が高くなると劣化しやすくなること⁸⁾。

触媒体への投入電力が大きくなり、触媒体からの熱輻射が大きくなっても基板を冷却して200 以下に保てば強誘電体が劣化しないこと⁹⁾。これらの結果から、強誘電体メモリの作製プロセスにCat-CVD法を適用するには、基板温度および、処理雰囲気中の水素分圧を抑え、強誘電体を劣化させず特性の良好な SiN_x 膜を作製することが重要である。

そこで、本報では、Cat-CVD法の強誘電体集積回

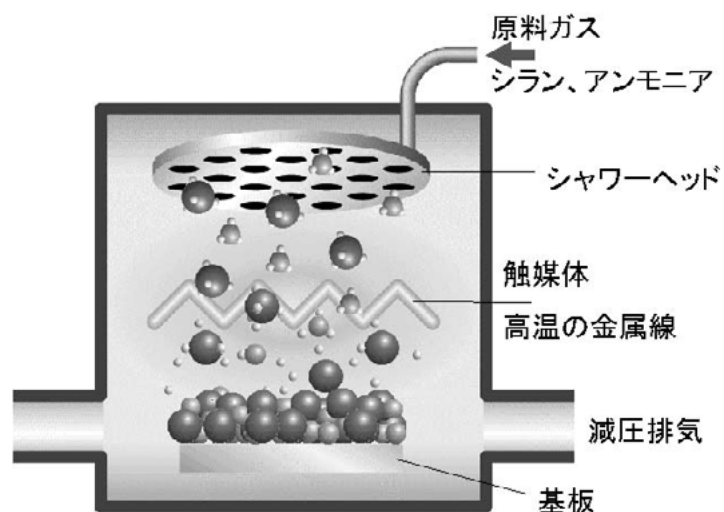


図1 Cat-CVD装置を用いた SiN_x 膜の形成イメージ図

路製造プロセスへの適用を目指し、良質の SiN_x 膜を強誘電体上に形成するために、触媒体からの熱輻射による初期の基板温度の変化を抑制する方法および強誘電体を劣化させない SiN_x 膜の低温(200)での形成について報告する。

2. 実験装置と方法

6インチシリコンウエハ上およびそのウエハ上に強誘電体キャパシタを構成した試料上にCat-CVD装置により SiN_x 膜を作製した。

2.1 Cat-CVD装置

Cat-CVD法は、北陸先端科学技術大学院大学の松村英樹教授がシリコン系の薄膜を作製する際に、高温のW線に触媒のような働きをさせると良好な薄膜ができることから名付けた手法である¹⁰⁾。

Cat-CVD装置は、真空チャンバ内に、ガス導入シャワーヘッド、触媒体、基板ホルダが設置されている。シャワーヘッドから SiH_4 と NH_3 の混合ガスを導入し、真空ポンプにより減圧排気する。触媒体は、基板の面と平行な触媒体設置フレームにW線をジグザグに張り、通電加熱により1800 程度になっている。この高温の触媒体により、材料ガスを活性化し、薄膜形成に用いることから、広範囲のガス圧で薄膜の低温形成が可能である。しかし、高温の触媒体から基板への熱輻射があることから、基板と基板ホルダの熱接触が悪いと基板温度が上昇するなど基板温度の制御性が悪くなる。そこで、基板ホルダには静電チャック(electrostatic chuck :ESC)を用い、基板を固定している。ESCは絶縁物のセラミックスの中に正負の電極を配置し、その電極間に数kVの電圧を印加して基板を吸着することで基板と基板ホルダの熱接触が良好に保つことができる。さらに基板ホルダは裏面にヒータによる加熱機構とエア吹き付けによる冷却機構を有している。触媒体と基板との距離は4cm程度であり、通常、触媒体と基板との間にシャッターが置かれている。

薄膜堆積は、 NH_3 ガスを導入後、触媒体を通電加熱し、 SiH_4 ガスを導入し、安定した反応になった後、シャッターを開放し、薄膜の堆積を開始する。

Cat-CVD装置により SiN_x 膜を形成する概念図を図1に示す。シャワーヘッドから SiH_4 、 NH_3 を真空中に導入する。図中最も大きな球がSi原子、次のものが

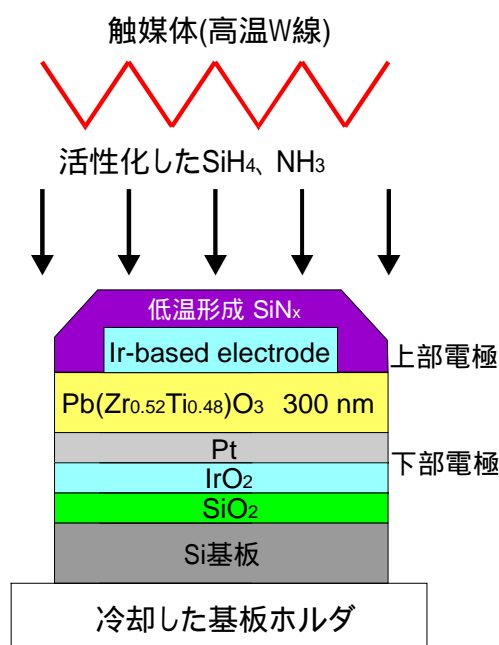


図2 強誘電体キャパシタの構造ならびにSiN_x膜堆積イメージ図

N原子，最も小さいものがH原子を表し，SiにHが4個ついたものがSiH₄分子，NにHが3個ついたものがNH₃分子を表している。高温の金属線触媒体上で分解し，その粒子が基板上に飛来しSiN_x膜が堆積する。

2.2 PZT強誘電体試料

強誘電体メモリは，強誘電体の分極電荷を不揮発の情報として用い，強誘電体キャパシタとトランジスタで構成されている。そこで，PZT強誘電体キャパシタは，共同研究者であるローム(株)より提供を受けて，強誘電体メモリ作製プロセスへのCat-CVD法の適用の検討を行った。PZT強誘電体キャパシタは，6インチのシリコンウエハにシリコン熱酸化(SiO₂/Si)膜を構成し，その上にイリジウム酸化膜(IrO₂)，白金(Pt)の2層の下部電極(Pt/IrO₂)をスパッタリング法により作製し，その上にsol-gel法で300nmのPZTを塗布し，さらにイリジウムベースの上部電極を構成した後，酸素雰囲気中で700℃，1分間の急峻熱処理(rapid thermal annealing：RTA)を施

表1 ウエハ表面温度測定条件

	(a)	(b)
シャッタ	Mo金属	石英
NH ₃ 流量	200 ml/min	
反応槽圧力	1.3 Pa	
W線触媒体	φ0.5 mm × 1850 mm	
触媒体への投入電力	850 W	
触媒体エリア	160 mm × 170 mm	
基板-触媒体間距離	40 mm	
静電チャック印加電圧	3 kV	
ホルダ設定温度	160	
ホルダ冷却	裏面空冷(100 l/min)	

し，結晶化した。上部電極のサイズは50μm × 50μmである。図2に強誘電体試料の構造ならびにSiN_x膜堆積のイメージ図を示す。

2.3 膜質の評価について

Si基板上に形成したSiN_x膜について，屈折率と膜厚測定は，エリプソメータ(日本真空技術(株)製:ESM-1A)を用いた。光源には波長633nmのヘリウム-ネオンレーザを用いた。SiN_x膜は化学量論組成Si:N=3:4のときは屈折率 $n=2.0$ を示すことから，屈折率2.0を中心にSiH₄流量等の作製条件を変化させた。SiN_x膜のエッチングレートは室温中，緩衝フッ酸(20.8%NH₄HF₂水溶液:16BHF)を用い測定した。また大気曝露後の耐酸化性の評価は，フーリエ変換赤外吸収分光(FTIR)法(株島津製作所製:FTIR-8300)で行った。

PZT強誘電体キャパシタ上にSiN_x膜を形成した試料について，電極部分のSiN_x膜をエッチングし，分極(P)-電界(E)特性を測定し，形成前に測定した結果と比較してPZT強誘電体の電気特性劣化の有無を評価した。P-Eヒステリシスループは1kHzでソーワタワ回路により測定した。

3. 結果

3.1 ウエハ表面温度

Cat-CVD法では，高温の触媒体を真空チャンバ内に配置するため触媒体加熱開始後あるいはシャッタ開放後，高温に加熱された触媒体からの熱輻射により，基板温度が変化する¹¹⁾。特に，低温作製の場合や，実用化を目指して堆積速度の高速化を実現するために触媒体が増加した時等は基板温度に大きく影響を与えると考えられる。そこで，Cat-CVD法によるプロセス中のウエハ表面温度を知るため，Siウエハに熱電対を固定し，NH₃雰囲気触媒体を加熱して，ウエハ表面温度の測定を行った。ウエハ表面温度の測定条件を表1に示す。シャッタに(a)モリブデン(Mo)金属ならびに(b)石英ガラスを用いた場合のウエハ表面温度の変化を図3に示す。Moシャッタを閉じた状態でも触媒体の加熱を開始するとウエハ表面温度は上昇する。触媒体自体は加熱開始5秒以内には1800℃まで達している。次にシャッタを開けるとウエハ表面温度は急激に上昇する。しかし，ESCを用いたことにより基板と基板ホルダの熱接触が良

好で、触媒体からの熱輻射を基板ホルダに逃がし、30秒程度で平衡状態になる。温度の上昇は30 程度に抑制され、さらにその後はほぼ一定の温度になっている。

しかし、Cat-CVD法によるSiN_x膜の低温作製では、屈折率2.0が得られる最適SiH₄流量は基板温度に大きく依存することが分かっている。従ってシャッタにMo金属を用いた場合、温度変動が生じている堆積初期に、期待される特性と異なる膜が堆積することになる。さらに強誘電体デバイス用保護膜堆積が1分程度の処理時間になることを考慮すると、堆積した膜のかなりの領域にわたって膜組成がずれることが懸念される。

そこで、シャッタに石英ガラスを用いてウエハ表面温度の測定を行ったところ、図3(b)に示す結果が得られた。石英シャッタ使用すると、触媒体加熱開始後、ウエハ表面温度は大きく上昇するが、シャッタ開放時の初期の温度変化が10 以下に低減されている。これは、シャッタを介した触媒体からの熱輻

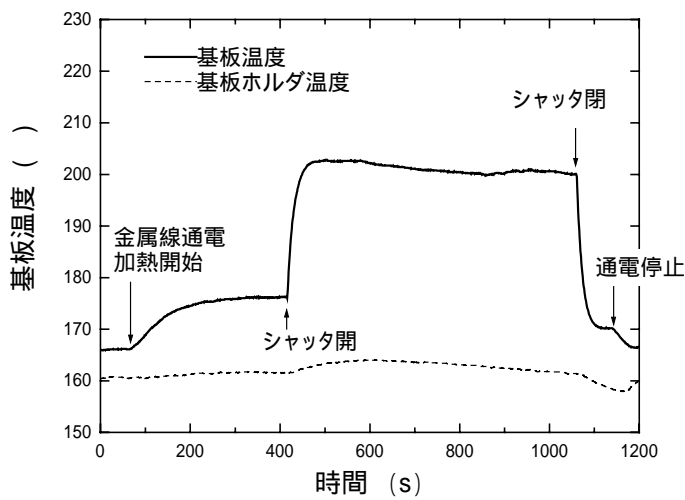
射により、シャッタ開放前にウエハがある程度事前加熱されるので、シャッタ開放時の温度上昇を抑制できるためである。触媒体を用いた予備加熱は不活性なガス雰囲気でも考えられるが、材料ガスとの置換時のガス圧の変動に配慮しなければならない。

石英シャッタの使用による膜堆積初期の温度上昇の低減は、低温でのSiN_x膜作製時の膜厚方向への膜質の均質化に効果を発揮する。また、堆積終了後、シャッタを挿入しても急激な温度変化を示しておらず、膜中のストレスを緩和しながらの降温にもよい影響を与えることができると考えている。

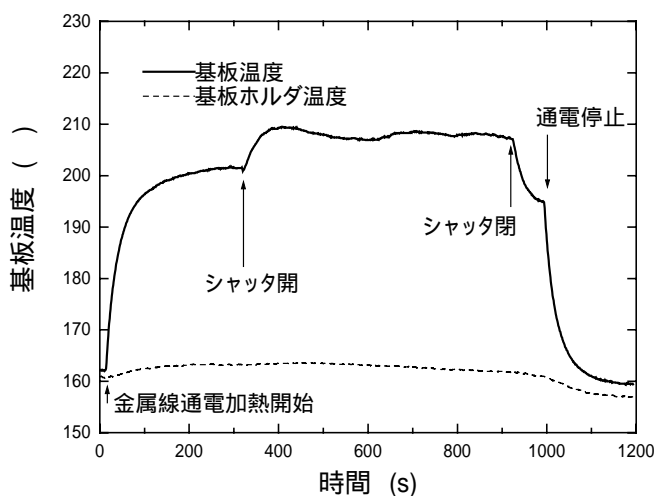
3.2 低温作製したSiN_x膜の特性

PZTの強誘電特性を劣化させないためには、水素分圧および基板温度を下げる必要がある。水素はSiH₄およびNH₃の分解により生じることから、反応圧力を低く設定した方が水素分圧を低くできる。そこで、これまでの高温の触媒体でNH₃を活性化した雰囲気でのPZTキャパシタの曝露処理の結果から、反応槽の圧力を1.3Pa、またSiN_x膜堆積中の基板表面温度が200 になるように基板ホルダ温度を150 に設定し、緻密なSiN_x膜を堆積することを目的に、Siウエハを基板に用いて最適なSiH₄の流量の検討を行った。

SiN_x膜を低温作製する条件を表2に示す。得られたSiN_x膜の堆積速度ならびに屈折率のSiH₄流量依存性を図4に示す。SiH₄流量に依存してSiN_x膜の屈折率ならびに堆積速度が増加し、NH₃流量に対して1/100 ~ 1/50程度のSiH₄を供給することにより、屈折率 $n=2.0$ に近いSiN_x膜が得られる。室温での16BHFに対するSiN_x膜のエッチング速度と屈折率の関係を図5に示す。屈折率2.0近傍でエッチング速度は最小値を示し、



(a) Mo金属シャッタ



(b) 石英シャッタ

図3 触媒体加熱開始/終了に伴うウエハ表面温度の変化

表2 SiN_x膜低温作製条件

SiH ₄ 流量	1.5 - 4.0 ml/min
NH ₃ 流量	200 ml/min
反応槽圧力	1.3 Pa
W線触媒体	φ0.5 mm × 1850 mm
触媒体への投入電力	850 W
触媒体エリア	160 mm × 170 mm
基板-触媒体間距離	40 mm
静電チャック印加電圧	3 kV
基板ホルダ温度	150 °C
ホルダ冷却	裏面空冷(100 l/min)
Si基板サイズ	6 inch Siウエハ
シャッタ	石英
堆積時間	2 - 10 min

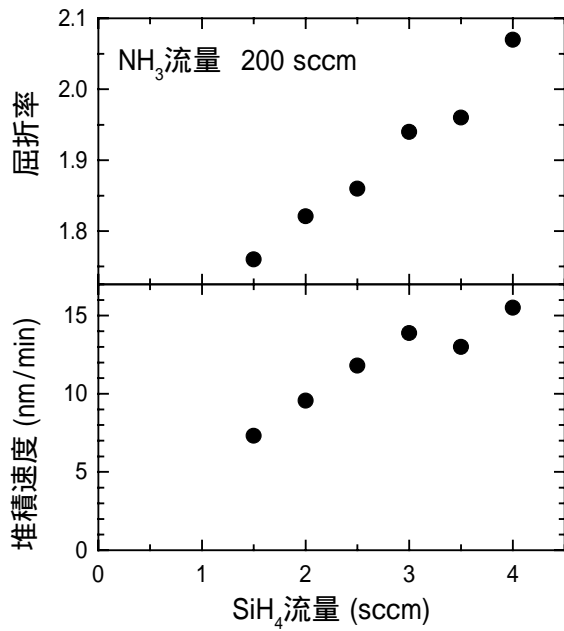


図4 基板ホルダ温度150 で堆積したSiN_x膜の堆積速度ならびに屈折率のSiH₄流量依存性

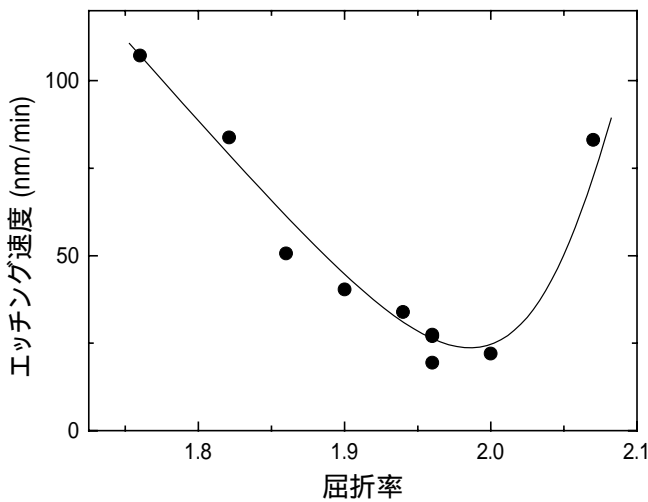


図5 基板ホルダ温度150 で堆積したSiN_x膜の室温でのBHFに対するエッチング速度と屈折率の関係

20nm/min程度となっている。しかし、Cat-CVD法で作製したSiN_x膜としては比較的大きなエッチング速度である。エッチング速度の最小値を示したSiN_x膜のFTIRスペクトルを図6に示す。堆積後3カ月の大気曝露を施した場合においても、シリコン-酸素(Si-O)結合に起因する信号強度の増大は観測されなかった。これはかなり緻密な膜ができていると言える。しかし、この膜のFTIRスペクトルには、窒素-水素(N-H)結合ならびにシリコン-水素(Si-H)結合に起因する信号が明瞭に観測され、膜中にかなりの量の水素(H)の含有が予測される。

図7には表2に示す堆積条件でSiH₄流量を3.0sccmとしてPZTキャパシタ上にSiN_x膜を堆積した場合の残留分極-電界(P-E)特性を示す。SiN_x膜の堆積前後においても、P-Eヒステリシスループの変化はほとんど観測されず、低電圧駆動も可能であり、SiN_x膜堆

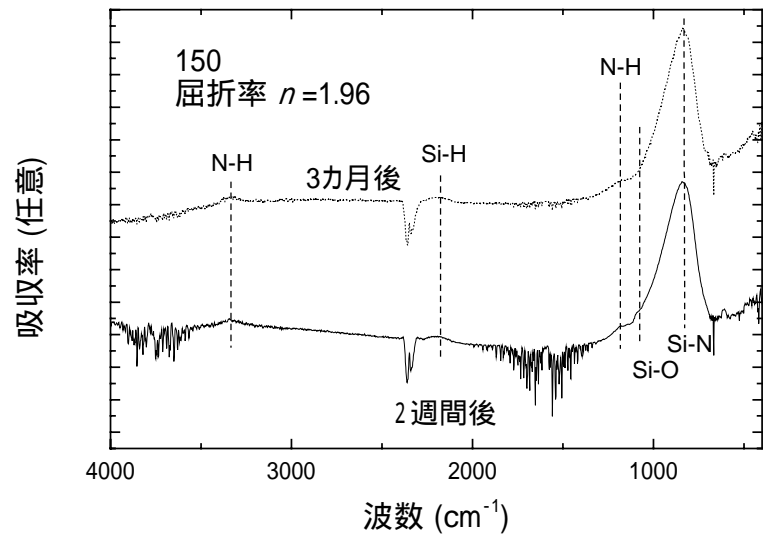


図6 基板ホルダ温度150 で作製したSiN_x膜の堆積から2週間ならびに3カ月後の赤外吸収スペクトル

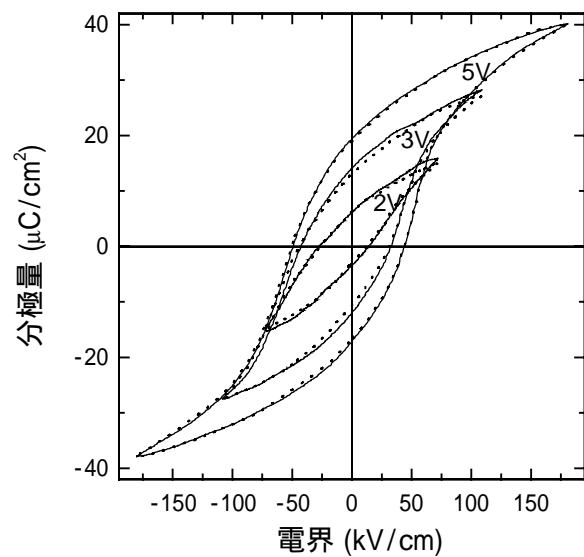


図7 強誘電体キャパシタにおけるSiN_x膜堆積前後のP-E特性 (実線はSiH₄流量3ml/min, NH₃流量200ml/minでSiN_x膜を作製した試料, 点線はSiN_x膜の堆積を行っていない試料)

積中に強誘電特性が劣化していないことが分かる。

4. 結 言

高温のW線を触媒体として用いたCat-CVD法を強誘電体キャパシタ上にSiN_x膜を形成する手法として適用する試みを行った。

Cat-CVD法では、高温の触媒体からの熱輻射により、基板ならびにその上に形成したSiN_x膜に大きな影響を及ぼし、堆積開始初期には基板に大きな温度変化が生じていた。これには、シャッタに光透過性の材料を用いることにより、シャッタを閉じた状態(膜堆積前)で触媒体の熱輻射を基板に与えることができ、基板温度が触媒体からの熱輻射との平衡状態に達し、シャッタ開直後の基板温度変化の軽減が可能となった。これはSiN_x膜の低温作製および高速作

製等触媒体への投入電力が大きくなった時に効果的である。

Cat-CVD法を用いてSiN_x膜を基板温度200 という低温で形成した。その膜の16BHFによる室温でのエッチングレートは20nm/minであった。また、3カ月の大気曝露を行ったが、酸化が進まないことがわかった。さらにPZT強誘電体の電気特性を劣化させずにPZT強誘電体キャパシタ上にSiN_x膜が形成できることが分かった。

この結果、次世代強誘電体メモリ作製にCat-CVD法により作製したSiN_x膜が適用可能であることが分かった。また、Cat-CVD法での低温で良好な薄膜を形成できるということは、有機膜上へのSiN_x膜の形成の期待ができ、今後、Cat-CVD装置の活用がさらに広まるものと考えている。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご助言をいただいた北陸先端科学技術大学院大学助教授梅本宏信氏ならびに助手和泉亮氏に感謝します。

本研究の一部は通商産業省大学連携型産業科学技術研究開発プロジェクト「Cat-CVD法による半導体デバイス製造プロセス」の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)より石川県産業創出支援機構に委託され、北陸先端科学技術大学院大学で実施されたものです。

参考文献

- 1) 中村孝:Pb(Zr,Ti)O₃膜による強誘電体メモリの開発,応用物理学会誌, Vol.67,No.11,p.1263 (1998)
- 2) 塩寄忠,阿部東彦,武田英次,津屋英樹編:強誘電体薄膜メモリ,日本,(株)サイエンスフォーラム (1995)
- 3) 塩寄忠,宮坂洋一,望月博,崎山恵三:強誘電体メモリ先端プロセス,日本,(株)サイエンスフォーラム (1999)
- 4) 松村英樹:触媒CVD(cat-CVD)法によるシリコン系薄膜堆積,応用物理学会誌,Vol.66,No.10,p.1094 (1997)
- 5) LSI,LCDの4分野に向け企業が実用化に取り組み始めた「Cat-CVD」,日経マイクロデバイス,No.176, p.155 (2000)
- 6) R.Hattori, G.Nakamura, S.Nomura, T.Ichise, A.Masuda and H.Matsumura: Tech. Dig. 19th IEEE

GaAs IC Symp., Anaheim, p.78 (1997)

- 7) T.Minamikawa, Y.Yonezawa, T.Nakamura, Y.Fujimori, A.Masuda and H.Matsumura: Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38,p.5358 (1999)
- 8) T.Minamikawa, Y.Yonezawa, Y.Fujimori, T.Nakamura, A.Masuda and H.Matsumura: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.596,p.271 (2000)
- 9) 南川俊治,米澤保人,中村孝,藤森敬和,増田淳,松村英樹:強誘電体キャパシタに対するCat-CVD法を用いた活性アンモニア処理における基板冷却効果,第17回強誘電体応用会議予稿集,p.115 (2000)
- 10) 松村英樹:アモルファスシリコンの低水素化,応用物理学会誌,Vol.61,No.10,p.1013 (1992)
- 11) 松村英樹,野村秀二:cat-CVD法による薄膜堆積,アネルバ技報,Vol.2,p.5 (1996)