

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3632256号  
(P3632256)

(45) 発行日 平成17年3月23日(2005.3.23)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

HO 1 L 21/318	HO 1 L 21/318	B
HO 1 L 21/8247	HO 1 L 27/10	4 3 4
HO 1 L 27/115	HO 1 L 29/78	3 7 1
HO 1 L 29/788		
HO 1 L 29/792		

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平7-255635	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー
(22) 出願日	平成7年9月6日(1995.9.6)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(65) 公開番号	特開平8-153718	(74) 代理人	100096998 弁理士 碓氷 裕彦
(43) 公開日	平成8年6月11日(1996.6.11)		
審査請求日	平成14年1月7日(2002.1.7)	(74) 代理人	100118197 弁理士 加藤 大登
(31) 優先権主張番号	特願平6-261595		
(32) 優先日	平成6年9月30日(1994.9.30)	(74) 代理人	100123191 弁理士 伊藤 高順
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査		(72) 発明者	田村 宗生 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
		(72) 発明者	山内 毅 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化シリコン膜を有する半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

紫外線を透過すべき窒化シリコン膜 ( $Si_xN_yH_z$ ) を有する半導体装置の製造方法であって、

前記窒化シリコン膜は、シラン ( $SiH_4$ ) ガス、アンモニア ( $NH_3$ ) ガス、窒素 ( $N_2$ ) ガスの混合ガスのプラズマ化によって形成するものであり、

前記窒素ガスに対するシランガス+アンモニアガスの流量比を0.0560以上とし、前記アンモニアガスに対するシランガスの流量比を1.7以下とし、前記プラズマを生成するためのRFパワー密度を1.39~2.06W/cm<sup>2</sup>とし、前記プラズマを生成する生成室内の圧力を5.0~6.0Torrとすることを特徴とする窒化シリコン膜を有する半導体装置の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、保護膜あるいは層間膜等で紫外線透過を必要とする窒化シリコン膜を有した半導体装置及びその製造方法に関し、特に、紫外線消去型ROMの絶縁膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、紫外線消去型ROMの保護用の絶縁膜の一つとして窒化シリコン膜(以下SiN

20

膜と記す)が用いられている。これはSiN膜が図20の模式図に示すような反応槽でプラズマCVD法により、450以下の温度で形成可能であるため、つまりAl配線とSi基板との反応が抑制できるためである。そして近年、この絶縁膜の特性改善が追求されている。ここでSiN膜は反応ガスのプラズマ化によって形成され、その成膜条件は多数の要素によって決まり、一律に望ましいSiN膜を得る条件というものがない。しかしながらその中でも、特公昭63-53703号公報では、その組成比Si/Nを0.65~0.825として、SiN膜が波長300nm以下の紫外線に対して透明となるようにしている。この膜は組成比Si/Nが0.65以下では化学的性質が劣化し、0.825以上では紫外線を透過しない性質をもつためである。しかし実際の紫外線消去型ROMで使用される消去のための紫外線は波長が約254nmである。従って、紫外線消去型ROMに使用されるSiN膜の吸収端波長を254nmよりも短くする必要がある。

10

#### 【0003】

また、特開平3-129734号公報において、上記組成比0.65~0.825では下地に及ぼすストレスが大きいという難点を指摘しており、下地に別のSiO<sub>2</sub>などの絶縁層を設ける構造を提案している。一方、応用物理学会誌(第50巻第6号、P638~649, 1981年)の「プラズマCVD技術と応用」では、このSiN膜自体の内部に大きな内部応力を有することを指摘し、それが膜内に含有される水素原子量で決まる旨書かれており、かつ、水素含有量が多いと圧縮応力が減少することを指定している。しかし同時に水素原子を多く含むと同じSi/N比でも吸収端波長が長くなり、紫外線透過の面で悪影響を及ぼすことがわかる。従って以上のことから総合的にみると、紫外線消去型ROMの絶縁膜としては必要とされる条件を満たすものが無かったことができる。

20

#### 【0004】

この点について、水素原子の含有量をSi/N比に対して規定した構成が特開平6-267941号公報で提案されている。これにより装置絶縁膜として紫外線透過性を有し、かつ低膜内応力の絶縁膜を提供することが示されている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、さらに研究を進めた結果、次のことが判明した。即ち、この構成の絶縁膜を実際のAl配線上に堆積させると、Al配線の段差が少ない構成の場合は問題なく使用できる。しかし、高段差の場合やAl配線が接近している場合のように段差比が大きい場合には、段差内部に絶縁膜が入りにくく、図6に示す断面図のように、段差の中央部に略三角形の隙間37が残留して、充填性が不足した構造となる。

30

#### 【0006】

この場合には、SiN膜の被覆性が著しく低下してしまっており、ボイドが発生したり、特に段差の底角部から段差間中央部に向けて幅が10nm程度のスリット(以下、「ナノスリット」という)が形成されてしまうなどの問題がある。特に、最近のLSIにおいては、配線幅および配線間隔が狭く、段差比が大きくなっているため、上記のことが問題となる。

40

#### 【0007】

ここで段差部に形成されるナノスリットとは、従来製法により形成されたSiN膜の断面TEM(透過型電子顕微鏡)写真の模式図(図6)において示される38のことである。段差部に絶縁膜35が堆積される場合において、堆積していく成膜前駆体(シランとアンモニアとが反応してできた-(Si<sub>1</sub>-N<sub>m</sub>-H<sub>n</sub>)のことが、シャドウイング現象により、段差部の底角部にあたる部分には届きにくいことから、底角部の部分を残すような形で堆積が進み、残った部分が周囲の堆積で狭まって、極細の間隙として形成される部分がナノスリットである。そして、このナノスリット38は逆Y字形形状となるものであり、断面TEM(透過型電子顕微鏡)や断面FESSEM(電界放出型走査型電子顕微鏡)で観察することができる。このような隙間には水分などが侵入して素子の劣化や配線の腐

50

食を早める原因となり問題である。

【0008】

従って本発明の目的は、紫外線透過性と低膜内応力を維持しつつ被覆性の良い窒素シリコン膜を有する半導体装置を提供すること及びその半導体装置の製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用効果】

本発明者らは、上記目的を達成するため、SiN膜の製造条件等から種々検討を行った。その結果、組成比Si/Nを制御するだけではなく、SiN膜表面をAFM(原子間力顕微鏡)で観察したときに見られる膜表面の粒界の平均面積を制御すれば上記目的を達成できることを初めて見いだした。この点について詳述する。

10

【0010】

まず、図21について、本発明が適用される紫外線消去型ROMの構造の一例を説明する。図面では紫外線消去型ROMのメモリ部のみが示されている。この紫外線消去型ROMによれば、Si基板41の中にポリシリコン膜から成るコントロール・ゲート43とフローティング・ゲート42とが積層されている。そして、気相成長により形成されたボロン・リンシリケートガラス膜からなる層間絶縁膜44を通じて設けたコンタクトホールにAl配線45が被着され、その後、最上面に保護膜としてのSiN膜(窒化シリコン膜)46を形成する。そして、このSiN膜を形成する場合、図20に示すプラズマCVD装置を用いる。このプラズマCVD装置の真空チェンバー内に原料ガスとしてシラン(SiH<sub>4</sub>)ガスとアンモニア(NH<sub>3</sub>)ガス、窒素(N<sub>2</sub>)ガスを導入し、下部電極93と上部電極92の間にRF電源により13.56MHzの高周波電力を印加し、プラズマを発生させて、原料ガスを反応させて、SiNを基板上に堆積させる。

20

【0011】

本発明者らは、上記目的を達成する方法について次のように考察した。即ち、プラズマCVDでSiNを成膜する場合に、段差被覆性を支配している要因は、プラズマ中でシラン(SiH<sub>4</sub>)ガスとアンモニア(NH<sub>3</sub>)が反応してできた成膜前駆体が基板表面に到達したときの表面マイグレーション距離にあると考えられる。プラズマCVD反応槽中の反応ガスの成分のうち、窒素(N<sub>2</sub>)ガスの割合が減ると、反応に関与するガスの反応性が高まり、シラン(SiH<sub>4</sub>)とアンモニア(NH<sub>3</sub>)の反応が促進されて、SiとNの結合が多く、しかもH終端の多い高分子状態の成膜前駆体になると考えられる。このような前駆体は基板表面との相互作用が弱く、基板表面上での表面マイグレーション性が出ると考えられ、段差を容易に埋める。

30

【0012】

また、従来経験から、紫外線の吸収端波長を波長254nmよりも短くするには、アンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスに対するシラン(SiH<sub>4</sub>)ガスの流量を小さくすることで、含有Hを少なくすれば良い。更に、膜応力を低い圧縮応力にするために、前記のように表面マイグレーションを活発にすることにより応力緩和を実現し、同時に成膜時のRFパワーを小さくすることによりイオンボンバードメントの影響を少なくすれば良い。

【0013】

以上の考えをもとに、シラン(SiH<sub>4</sub>)ガス、アンモニア(NH<sub>3</sub>)ガス、窒素(N<sub>2</sub>)ガス流量比、RFパワー密度について詳細に検討したところ、窒素(N<sub>2</sub>)ガスに対するシラン(SiH<sub>4</sub>)ガス+アンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスの流量比を0.0560以上、アンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスに対するシラン(SiH<sub>4</sub>)ガスの混合比を1.7以下の条件下で成膜することで、吸収端波長が波長254nmよりも短く、段差被覆性が良好であることを確認した。また、RFパワー密度を1.39~2.06W/cm<sup>2</sup>とすることで低応力が実現できることを確認した。

40

【0014】

ここで、段差被覆性については、図1(a)に示すような結果を得た。

図1(a)及び図2において、段差被覆率とは、図5に示すSiN膜の平坦部の厚みa

50

と段差部の SiN 膜の最も薄い部分すなわち段差部 26 にできたスリットの最も Al 電極 24 に近い距離  $b$  との比  $(b/a)$  で定義され、この段差被覆率が大きい程、良い被覆状態である。そして、図 2 に示すように、この段差被覆率が 56% 以上の領域は、加速劣化耐久試験（プレッシャークッカーテスト等）で十分耐久性が出ていることが判った。又、図 1 (a) 及び図 2 に示す結果から、(シラン (SiH<sub>4</sub>) ガス + アンモニア (NH<sub>3</sub>) ガス) / 窒素 (N<sub>2</sub>) ガス流量比  $R_1$  が 0.0560 以上であれば、耐久性のある 56% 以上の段差被覆率を確保できることがわかる。

#### 【0015】

本発明者らは、上記成膜条件で形成された SiN 膜を詳細に調べることにより、上記目的を満足する SiN の膜質を明らかにすることとした。その考え方を以下に記述する。SiN の光学的な吸収端波長は組成比 Si/N と H 含有量から決まる。また、応力は膜組成（組成比 Si/N と H 含有量）と膜の結晶学的構造から決まると考えられる。段差被覆率は表面マイグレーションを表す物性から決まると考えられる。結晶学的構造と表面マイグレーションを表す物性を明らかにするために種々の分析を行い、AFM（原子間顕微鏡）による表面形態を観察することでそれらが把握されることができていることを明らかにした。その一例を図 15 と図 17 に示す。

#### 【0016】

図 15 はナノスリットの発生した SiN 膜の表面形態を AFM で測定した像であり、図 17 はナノスリットの発生しなかった SiN 膜の表面形態を AFM で測定した像である。SiN はアモルファス構造であるにもかかわらず、金属薄膜と同様の結晶粒を形成していることがわかる。表面マイグレーション性の高い段差被覆率の良好な SiN 膜ほど、結晶粒の面積が大きくなっていることがわかる。また、表面マイグレーション性の高い膜、すなわち、平均粒径の大きな SiN 膜ほど成膜中に応力緩和が起こり、低圧縮応力になると考えられる。

#### 【0017】

この結晶状の粒界に囲まれた領域の平均面積を求めてみたところ、図 15 の SiN 膜では、 $2.9 \times 10^4 \text{ nm}^2$  となり、また図 17 の SiN 膜では、 $5.3 \times 10^4 \text{ nm}^2$  であり、被覆率 56% 以上のものを調査したところ、 $4.5 \times 10^4 \text{ nm}^2$  以上となることが分かった。即ち、上記目的を達成する SiN 膜として、光学的吸収端波長を 254 nm よりも短くし、膜表面の結晶状の粒界に囲まれた領域の平均面積が  $4.5 \times 10^4 \text{ nm}^2$  以上とすることで、紫外線透過性を有し、低応力であり、かつ、被覆性のよい SiN 膜が得られる。

#### 【0018】

以上のように、光学的吸収端波長が 254 nm より短く、段差被覆率が 56% 以上の窒化シリコン膜とすることで、紫外線が透過し、且つ、耐久性の高い膜を得ることができ、例えば、紫外線消去型の ROM 半導体装置に応用することができる。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

図 5 は、本発明を適用して、Si 基板 1 の絶縁膜 (BPSG) 2 の表面上に配置された Al 電極 23、24 を覆うように形成した SiN 膜 25 の模式的な構成断面図である。2 つの Al 電極 23、24 の間の段差部 26 がとくに被覆性の低下する部分であるが、この領域に形成された SiN 膜 25 の形状は、段差中央上部から上に延びる隙間部分 27 が残されているだけとなっている。従来、埋まりにくい段差底隅領域から延びるナノスリット（図 6 の 38）は形成されなくなり、段差被覆性が向上している。このような構成を実現するために、段差被覆率を支配している要因であるプラズマ中の生成物（成膜前駆体）の移動性を高めるように成膜する。

#### 【0020】

段差被覆率は、図 5 に示す SiN 膜の平坦部の厚み  $a$  と段差部 26 にできたスリットの最も Al 電極 24 に近い距離  $b$  との比  $(b/a)$  で定義される。この段差被覆率が大き

10

20

30

40

50

いほど、良い被覆状態である。

【0021】

図1(a)は、(シラン( $\text{SiH}_4$ )ガス+アンモニア( $\text{NH}_3$ )ガス)/窒素( $\text{N}_2$ )ガス流量比 $R_1$ と段差被覆率との関係を示す。又、図2は、段差被覆率と加速劣化耐久試験(プレッシャクッカーテスト)結果との関係を測定したものである。このプレッシャクッカーテストは、湿度90%、温度121℃、圧力2気圧、バイアス実使用電圧の条件下に96時間放置し、その後、図6における幅50~100程度のスリットすなわちナノスリット38があるかないか、およびリーク電流が0.5μA以上流れるかどうかを調べることで行われた。

【0022】

図1(a)に示すガス流量比と段差被覆率との関係は、ある特定の段差において段差被覆率を測定したものであって、上記に示した段差被覆率は、段差の形状によって値が異なってくる。従って最適条件を求める場合に、最も厳しい段差条件において確実に段差被覆率が高くなる条件を必要とする。このような段差は様々考えられているが、測定上の理由および経験等から、図5に示すように、配線高さAと配線間隔Bとの比が大体1:2程度の形状を代表とする段差26において、段差被覆率および被覆形状の観察を行うことで、ほぼ定量的に最適な $\text{SiN}$ 膜成膜の条件を見いだすことができた。従って、図1(b)及び図2に示すデータは図5に示す模式的断面形状について測定した結果である。

【0023】

図1(a)の主な測定点(a~d)について述べる。データ点aでは、被覆率が50%程度で、図6に示すようなナノスリットが断面TEM写真で(図示はしない)なおも観測されてやはり不合格であった。流量比がわずかに大きいデータ点bでは、ほぼ図6に示す逆三角形の隙間37が狭くなっているものの、なおもわずかにナノスリットが認められ、加速劣化耐久試験では不合格を示した。そして、流量比の大きいデータ点c以上に、上記加速劣化耐久試験に合格することが判明した。

【0024】

図2に段差被覆率と耐久性試験結果との関係を示す。また図3に流量比 $R_1$ と耐久性試験結果との関係を示す。段差被覆率が56%以上のときに耐久性試験は合格となり、また、流量比 $R_1$ が0.0560以上のものについては、耐久試験は合格となった。従って、段差被覆率b/aが56%以上であれば、段差被覆性が良好であるといえる。

【0025】

また、図5のような成膜にとって厳しいと言える段差形状で、耐久性が保証される範囲として、(シラン( $\text{SiH}_4$ )ガス+アンモニア( $\text{NH}_3$ )ガス)/窒素( $\text{N}_2$ )ガス流量比 $R_1$ は0.0560以上であればよいことが判明した。なお、半導体装置の段差形状によっては、この流量比よりも少ない領域で段差被覆率が56%を越えることもある。しかし段差被覆率を上げにくい段差構造で調べているため、どのような状況の段差においても確実に合格となる範囲は上記に示す流量比が0.0560以上であると判定できる。

【0026】

すなわち図5に示す様な段差部26に $\text{SiN}$ 膜が堆積される場合において、堆積していく成膜前駆体である、シラン( $\text{SiH}_4$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )の反応生成物-( $\text{Si}_1 - \text{N}_m - \text{H}_n$ )の分子量が小さいと、基板表面との相互作用が強く、移動性が低いいため、段差部26の隅にあたる部分には届きにくく、隅の部分を残すような形で堆積が進むと考えられる。そこで、基板表面との相互作用が弱く、移動性が高いと考えられる高分子の成膜前駆体-( $\text{Si}_1 - \text{N}_m - \text{H}_n$ )<sub>k</sub>を得るようにすればよいと考えられる。

【0027】

プラズマCVD法において、反応槽内ではシラン( $\text{SiH}_4$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )および窒素( $\text{N}_2$ )ガスとの混合ガスが、RF電源の放電エネルギーによってプラズマ化されて分解が進み、生成物(成膜前駆体)を作りながら基板に到達して堆積していく。このプラズマ状態のうちに反応ガスの会合確率を高めて成膜前駆体の分子量を大きくし、しかもH終端の多い構造とするように、従来よりも反応の度合いを大きくさせる。このた

10

20

30

40

50

めに、混合ガスの窒素 ( $N_2$ ) ガスの比率を少なくしていくと、すなわちシラン ( $SiH_4$ )、アンモニア ( $NH_3$ ) の流量比を大きくすると、プラズマ中で成膜前駆体 - ( $Si_1 - N_m - H_n$ ) が大きくなって高分子化した - ( $Si_1 - N_m - H_n$ )<sub>k</sub> が得られると考えられる。

【0028】

この  $l, m, n, k$  の値は原子の個数を示し、これらの値はもちろん一律ではなく、適度な分布を持つことになるが、詳しい値が観測されているわけではない。しかし、窒素 ( $N_2$ ) ガスの存在確率が小さくなれば、当然シラン ( $SiH_4$ ) ガス、アンモニア ( $NH_3$ ) ガスの存在確率が高くなり、それらの会合確率が高まるので、反応が進むと考えられる。

10

【0029】

このようにして形成した  $SiN$  膜 25 の被覆率が向上していることは、断面の SEM 写真もしくは TEM 写真をとって確認する。成膜した形状をそのまま断面を形成して TEM 写真を撮ってもよいが、ナノスリットは文字通り微細なので観測しにくい。そこで次のようにして確認しても良い。図 5 に示されるような形状のサンプルで  $SiN$  膜を形成したのち、1 : 1 HF (水とフッ酸混合液) によるエッチングで、平坦部分と段差部分とのエッチングレートの比を求めるようにする。すなわち、成膜した状態から一定時間エッチングを行って、その状態の断面の SEM 写真を撮って平坦部と段差部のエッチングレートの比をはかり、その値を比較する。従来図 6 に示すようにナノスリット 38 が形成されていると、エッチング液が浸透するため、エッチングが早く進み、平坦部に比べて段差部は大きく穿たれることになる。従って、平坦部と段差部とのエッチングレート比が小さくなれば、ナノスリットは縮小しており、被覆性が向上していると判定できる。

20

【0030】

図 7 は、本発明方法で形成された図 5 に示すような  $SiN$  膜をエッチングした後の断面の SEM 写真の模式図であり、図 8 は、従来方法で形成された図 6 に示すような  $SiN$  膜をエッチングした後の断面の SEM 写真の模式図である。尚、図は模式図であるので、エッチングによる寸法変化や比率を正確には示していない。図 7、図 8 において、エッチング後の段差部に凹部 57、67 が形成されているのが分かる。この凹部 57、67 の形状は、それぞれの場合において、平坦部と段差部のエッチングレート比を反映したものである。凹部 57、67 の形状の比較からも明らかのように、本発明ではナノスリットの存在がほとんどないために、エッチングされにくく、充填性すなわち段差被覆率が良好であることがわかる。

30

【0031】

また窒素 ( $N_2$ ) ガスの流量を減少させていくと、段差被覆率は向上するものの、成膜時の圧力維持が不可能になるなどで、紫外線透過性や低膜内応力が実現しなくなることがわかった。この点について、検討したところ、流量比  $R_1$ 、即ち、(シランガス + アンモニアガス) / 窒素ガスが、0.140 までは紫外線透過性がよく、また低応力な  $SiN$  膜が得られた。しかし、窒素ガスの流量をさらに減少させていくと、槽内圧力が安定しなくなり、紫外線透過性が劣化してしまい、実用的な  $SiN$  膜が形成されにくくなってしまふ。

40

【0032】

図 4 は図 1 に示した a ~ e のサンプルの吸収端波長を調べたものである。図 4 から耐久試験に合格した c ~ e のサンプルの吸収端波長が 254 nm よりも短いことが分かる。しかしながら、流量比  $R_1$  が大きくなってくると、吸収端波長も長くなることが分かる。流量比  $R_1$  が 0.14 で吸収端波長は 236 nm となり、流量比  $R_1$  が 0.14 よりも大きくなると吸収端波長が安定して 254 nm 以下にならなかつたり、槽内の圧力が安定せず、 $SiN$  膜の膜応力に問題が生じるといったことがある。

【0033】

従って、基板温度や RF パワー密度等の他の要因で調整したとしても、( $SiH_4 + NH_3$ ) /  $N_2$  の流量比  $R_1$  の上限値はせいぜい 0.14 程度である。これ以上の値にな

50

ると、紫外線透過性、膜応力の観点から実用的なSiN膜が得られなくなる。

【0034】

次に、SiN膜の膜応力について説明する。

SiN膜の膜応力は、条件を変えることで、圧縮応力から引っ張り応力まで幅広く変化させることができる。しかしながら、膜応力を引っ張り応力側に調整すると、SiN膜にクラックが入りやすくなるため、膜応力は圧縮応力側にする必要がある。そして、SiN膜の膜応力は、特にRFパワー密度と槽内圧力によって大きく変化する。以下にRFパワー密度と膜応力、および槽内圧力と膜応力との関係を説明する。

【0035】

図9にRFパワー密度と膜応力との関係を示す。また、図10に槽内圧力と膜応力との関係を示す。どちらもサンプル数は40程度である。図9, 10において、縦軸の膜応力は、圧縮応力を正の値とし、引っ張り応力を負の値とし、また、図中の直線は、データ値から最小2乗法によって求めた回帰直線である。

図9から、RFパワー密度が低下するにつれて、膜応力は引っ張り応力側へ低下していることが分かる。逆に図10から、槽内圧力が低下するにつれて、膜応力は圧縮応力側へシフトしているのが分かる。

【0036】

この膜応力は、他にSiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>流量比R<sub>2</sub>によっても変化する。しかし、その変化度合は、RFパワー密度や圧力の場合に比べると十分小さいものである。RFパワー密度の場合、RFパワー密度が低下すると、膜応力も圧縮応力側から引っ張り応力側にシフトする。また、槽内圧力や流量比R<sub>2</sub>は、これらの値が低下する方向で、膜応力は引っ張り応力側から圧縮応力側にシフトし、RFパワー密度とは逆の傾向を示す。従って、RFパワー密度、槽内圧力、流量比R<sub>2</sub>をコントロールすることで、膜応力を調整することができる。

【0037】

例えば、一部のデータを基に他の条件を一定にして、RFパワー密度、槽内圧力、流量比R<sub>2</sub>をそれぞれ独立に変化させたときの膜応力変化量を求めてみた。RFパワー密度の場合、1000MPa/W/cm<sup>2</sup>、槽内圧力の場合、-320MPa/Torr、流量比R<sub>2</sub>の場合、-69MPa/R<sub>2</sub>となった。尚、この値はあくまで参考程度であり、変化の度合いなどの傾向を示すものである。

【0038】

しかしながら、RFパワー密度、槽内圧力、流量比R<sub>2</sub>は、それぞれ独立して膜応力を調整できるものではなく、互いに影響しているため、その調整は単純にはできない。尚、RFパワー密度は、紫外線透過性にはあまり影響をおよぼさないため、所望の膜応力を得るための必要範囲が求められる。図9において、パワー密度が1.7W/cm<sup>2</sup>以下で引っ張り応力側にシフトしているサンプルも、槽内圧力や流量比R<sub>2</sub>を紫外線透過性を考慮して上昇させることで、圧縮応力側へシフトさせることができ、パワー密度を1.39W/cm<sup>2</sup>まで低下させることができた。それよりパワー密度を低下させた場合には、槽内圧力や流量比R<sub>2</sub>を紫外線透過性を考慮して調節しても膜応力を圧縮応力側へシフトさせることができなかった。

【0039】

また、圧縮応力側でも膜応力を200MPaより小さくすることが望ましい。SiN膜をAl配線上に形成する場合、SiN膜の応力によってAl配線にAlボイドと呼ばれる欠陥が発生することを考慮しなければならない。そして、配線幅2μm以下のAl配線に対して、ボイドが実質的に発生しないSiN膜を形成するためにはSiN膜の応力値200MPaよりも小さくする必要がある(特開平6-333922号公報参照)。図9を見ると、膜応力を200MPa以下とするためには、RFパワー密度を1.85W/cm<sup>2</sup>以下にする必要がある。そこで、槽内圧力や流量比R<sub>2</sub>を紫外線透過性を考慮して減少させることで、膜応力を200MPaとするためにRFパワー密度を2.06まで上昇させることができる。

10

20

30

40

50

なお、被覆性や紫外線透過性の要因が最も良い状態とするために槽内圧力や  $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$  流量比  $R_2$  を所定値にする際には、RF パワー密度を  $1.60 \sim 1.80 \text{ W/cm}^2$  にすることが望ましい。

#### 【0040】

また、槽内圧力においては、図10に示すように、槽内圧力が増加するにつれて膜応力が引っ張り側へシフトしていくことが分かる。尚、図10にて槽内圧力が  $5.2 \text{ Torr}$  の時に膜応力が  $600 \text{ MPa}$  となっているものがあるが、これは、RF パワー密度が  $2.167 \text{ W/cm}^2$  と大きいときである。また、図9においてもパワー密度が  $1.7 \text{ W/cm}^2$  のときに、膜応力が  $800 \text{ MPa}$  となっているものがあるが、これは槽内圧力が  $3.0 \text{ Torr}$  と小さいときであった。従って、膜応力にはRF パワーおよび槽内圧力が大きく影響しており、膜応力を槽内圧力のみ、あるいは、RF パワー密度のみで決められるものではない。

10

#### 【0041】

また、図11に槽内圧力を変化させたときの紫外線（図中ではUV）が透過するかそうでないかを、紫外線を照射した場合にEPROMのフローティングゲートから電子が消去される時間と吸収端波長が  $254 \text{ nm}$  よりも短いか長いかで評価した。この評価基準は後で説明する。図11から、 $5.0 \text{ Torr}$  が紫外線が透過する場合と、透過しない場合との境界であることが分かる。

#### 【0042】

尚、槽内圧力が  $5.0$ 、あるいは、 $5.2 \text{ Torr}$  で紫外線を透過しなかった理由として、 $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$  流量比  $R_2$  が、 $2.0$  よりも高かったことが挙げられる。尚、槽内圧力が  $3.0 \text{ Torr}$  あるいは  $6.0 \text{ Torr}$  付近のところに見られる白丸は、EPROMの電子消去特性を試験したのではなく、光学的吸収端波長が  $254 \text{ nm}$  よりも短いか長いかで評価したものである。図中で光学的吸収端波長が  $254 \text{ nm}$  よりも短いときは、紫外線が透過する方とし、光学的吸収端波長が  $254 \text{ nm}$  よりも長いときは紫外線が透過しない方とした。尚、図11では、光学的吸収端波長について3つしかデータが見られないが、実際には、多数存在しており、紫外線が透過したかしないかを記した黒丸と重なったため、図中では見えなくなっている。

20

#### 【0043】

光学的吸収端の観点から図11を見ると、紫外線透過性は、槽内圧力が  $6.0 \text{ Torr}$  のところまで良かったことが分かる。更に、図10の膜応力との関係から、RF パワー密度等を考慮して応力を  $200 \text{ MPa}$  程度とするためには、槽内圧力を  $6.0$  以下にすることが望ましい。以上から、槽内圧力を  $5.0 \sim 6.0 \text{ Torr}$  にするとよい。尚、この時、光学的吸収端波長は、 $254 \text{ nm}$  よりも短くなり、 $210 \sim 240 \text{ nm}$  とすることができた。以上から、槽内圧力が、膜応力や紫外線透過性に影響を及ぼすことがわかる。

30

#### 【0044】

しかし、前述したように、 $(\text{SiH}_4 + \text{NH}_3) / \text{N}_2$  の流量比  $R_1$  が  $0.14$  を越えようと、槽内圧力が不安定になることで、UV透過性が低下したり、 $\text{SiN}$  膜の膜応力が所望の範囲内に制御できなかつたりする。よって、槽内圧力の関係から流量比  $R_1$  は、その上限を  $0.14$  とするのが望ましい。

40

#### 【0045】

次に、 $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$  流量比  $R_2$  に関する紫外線透過性について検討する。この紫外線透過性の良否判定は波長が約  $254 \text{ nm}$  の水銀ランプをEPROMに照射して30分以内にフローティングゲートから電子が消去されたかどうかによって判定した。この30分というのは、実用的な消去工程として設定できる最大の時間としてみなしたものである。この結果、図12に示すように、 $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$  流量比  $R_2$  が  $1.7$  までは、良好な消去特性を示したがそれよりも大きくなると消去時間が30分を大きく超えてしまい（流量比  $R_2$  が  $2.0$  で5時間程度）、実用的でないことが判明した。

#### 【0046】

50



尚、図中で流量比  $R_2$  が 1 のときに紫外線が透過しなかったのは、槽内圧力が 4.5 Torr と低かったためと考えられる。また、図中の白丸は、図 11 と同様に、光学的吸収端波長が 254 nm よりも短い長いかをみたものであり、流量比  $R_2$  が大きいと、光学的吸収端波長が 254 nm よりも長くなることが分かる。

また、図 13 に示すように、光学的吸収端波長を調べてみたところ、流量比  $R_2$  が 1.7 を越えると、吸収端波長が 254 nm よりも長くなるのがわかる。

以上のことから、光学的吸収端波長を 254 nm よりも短くするためには、 $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$  流量比  $R_2$  を 1.7 よりも小さくすればよいことが分かる。

#### 【0047】

また、逆に、流量比  $R_2$  を小さくしていくと、図 14 に示すように、膜密度が低下してしまう。この膜密度が低下すると、膜質が低下し、エッチングレートが増加するなど、保護膜の特性として好ましくない。この点を考慮して、流量比  $R_2$  の下限は、0.8 程度となる。以上のことから、 $\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$  流量比  $R_2$  は 0.8 ~ 1.7 とするのが望ましい。尚、このとき、光学的吸収端波長は、254 nm よりも短くなり、210 ~ 240 nm とすることができた。

#### 【0048】

このような条件を満たす SiN 膜 25 の形成方法は、一例として次のような主な工程で成膜される。プラズマ CVD による SiN 膜の成膜には、7 つの要因が関与しており、それらの相互作用で成膜状態が決定される。その 7 つの要因とは、RF パワー密度、シランガス流量、アンモニアガス流量、窒素ガス流量、基板温度、反応ガス圧力、および電極間距離である。この内、電極間距離は発明者らの調査で段差被覆率に大きな影響が無く、ここでは特定せずに固定して成膜するものとする。以上のように関係する要因が多数あることから、最適成膜条件として規定することが難しく、十分解明されていない。しかしながら、幾つかの条件が経験的に明らかにされたので、そのうち実施例に適用した条件を示す。

#### 【0049】

(1) まず図 20 に示すような、プラズマ CVD 装置の反応槽 91 内の下部電極 93 上に、成膜する半導体装置の基板 1 を設置する。

(2) 反応槽 91 内を排気バルブ 97 から真空にして、上部電極を兼ねた反応ガス導入口 92 から、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガス、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガス、窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガスの混合ガス 95 を導入する。このとき、例えばシラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガス 75 sccm、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガス 65 sccm、窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガス 1500 sccm といった流量、槽内圧力 5 Torr 程度に設定する。この場合、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) ・アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) / 窒素 ( $\text{N}_2$ ) の流量比は約 0.09 となり、充分被覆率を高める条件となっている。また、UV 透過性を決めるシラン ( $\text{SiH}_4$ ) / アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 比は約 1.1 であり、充分 UV 透過性が保証される。

(3) 半導体基板を乗せた下部電極 93 をヒータ 96 で温めて半導体基板 1 をおよそ 360 °C に維持し、プラズマ 98 を発生させる RF 電源 94 のパワーを適度に 1.60 ~ 1.80 W/cm<sup>2</sup> にとって成膜を実施する。このようにして、屈折率 1.91 ± 0.01 の良質な SiN 膜 25 が得られる。尚、パワー密度は、RF 電源 94 から生じるパワー (Watt) を基板 1 が搭載される下部電極 93 の面積で割った値である。

#### 【0050】

なお、上記に示した条件のうち、RF パワー密度は 1.39 ~ 2.06 W/cm<sup>2</sup>、槽内圧力は 5.0 ~ 6.0 Torr、基板温度は 300 ~ 360 °C、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガス流量は 60 ~ 100 sccm、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガス流量は 50 ~ 120 sccm、窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガス流量は 1000 ~ 3500 sccm、として条件にあわせるようにしてもよい。

#### 【0051】

さらに、原子力顕微鏡 (AFM) で SiN 膜の表面を観察してみたところ、図 15 ~ 図 18 に示されるように、表面形状にも特徴点を見いだすことができた。尚、今回使用した

A F Mは、D i g i t a l i n s t r u m e n t s I n c .社製のN a n o s c o p e I Iであり、カンチレバーにはA u - C o コーティングのS i <sub>3</sub> N <sub>4</sub> を用いた。

【0052】

図15は、ナノスリットの発生したS i N 膜の表面形態をA F Mで観測した像であり、図17はナノスリットの発生しなかったS i N 膜の表面形態をA F Mで観測した像である。これらの像からプラズマによって生成したS i N 膜は、アモルファス構造であるにも関わらず、スパッタリングや蒸着により形成したA lやT i , S iなどの多結晶膜と同様の表面形態を示し、結晶粒状の集合体であることが分かる。これらの結晶粒状の境界の最も高さの低い点を結晶粒界と定義し、これら結晶粒界に囲まれた部分を結晶粒と定義する。図16及び図18は、それぞれ図15及び図17から結晶粒をA F M像からトレースしたものである。この結晶粒のA F M像から見た面積を画像処理によって計算し、これを結晶粒面積と呼ぶこととする。画像処理によって観察したのはS i N 膜表面面積2000nm×2000nm内に存在する結晶粒全てについて計算し、その平均値を調べた。これを平均結晶粒面積と呼ぶこととする。

10

【0053】

図15及び図17に示される平均結晶粒面積は2.9×10<sup>4</sup>nm<sup>2</sup>と5.3×10<sup>4</sup>nm<sup>2</sup>であった。また、上記条件で成膜したS i N 膜について調べたところ、平均結晶粒面積は4.5×10<sup>4</sup>nm<sup>2</sup>以上となることが分かった。図19には、図1で示されたサンプルの各平均結晶粒面積を求めたものを示した。(S i H <sub>4</sub> + N H <sub>3</sub> ) / N <sub>2</sub> 流量比R<sub>1</sub> が0.0560であるサンプルcの面積が4.5×10<sup>4</sup>nm<sup>2</sup>となり、流量比R<sub>1</sub> が0.14であるサンプルeの面積が1.1×10<sup>5</sup>nm<sup>2</sup>となった。即ち、平均結晶粒面積が4.5×10<sup>4</sup>nm<sup>2</sup>以上のS i N 膜は、紫外線透過性を有し低圧縮応力であり、且つ、被覆性のよいS i N 膜となると言える。

20

【0054】

(第二実施例)

紫外線消去型ROMであるEPROM等の不揮発性記憶素子を有する半導体素子において、記憶を消去して閾値電圧を再び低くするには、紫外線(以下UVと記す)光照射が用いられている。図21は、そのようなEPROMの一部を示す模式的な断面構成図である。その構成は、S i基板41上にフローティングゲート42およびコントロールゲート43がセルフアラインで絶縁層を介して形成され、層間絶縁膜44で保護されている。さらにA l配線45が施され、その上に最終保護膜として本発明の、プラズマCVD法で成膜されたS i N膜46が形成されている。

30

【0055】

このフローティングゲート42に電荷が溜まり、記憶状態となった装置に対してS i N膜46の上から波長が約254nmのUV線を照射して電荷を放出させ、記憶状態を開放させる。このS i N膜46は構成元素であるS iとNの比S i / Nを小さくしてあり、膜中のS i - S i 結合量が小さくしてあるため、UV線透過率は大きくなっている。また、近年の微細配線(例えば線幅2μm以下)を適用したICのA lボイド抑制の観点からS i N膜46の膜応力を200Pa以下の圧縮応力にすることがよく、ここで用いているS i N膜46もそのように成膜したものである。さらに本発明において

40

【図面の簡単な説明】

【図1】S i N膜を成膜するプラズマCVD法における、段差被覆率のS i H <sub>4</sub> + N H <sub>3</sub> / N <sub>2</sub> 比依存性を測定した特性図。

【図2】S i N膜の耐久性試験結果とその膜の段差被覆率との関係を測定した特性図。

【図3】S i N膜の耐久性試験結果とS i H <sub>4</sub> + N H <sub>3</sub> / N <sub>2</sub> 比との関係を測定した特性図。

【図4】S i N膜の吸収端波長とS i H <sub>4</sub> + N H <sub>3</sub> / N <sub>2</sub> 比との関係を測定した特性図。

50

【図5】本発明を適用して成膜した SiN 膜の断面 SEM 写真の模式図。

【図6】従来の製法による SiN 膜の断面 SEM 写真の模式図。

【図7】1:1 HF エッチングを行った本発明 SiN 膜の断面 SEM 写真の模式図。

【図8】1:1 HF エッチングを行った従来 SiN 膜の断面 SEM 写真の模式図。

【図9】プラズマ CVD におけるパワー密度と成膜された SiN 膜の膜応力との関係を測定した特性図。

【図10】プラズマ CVD における反応槽内の圧力と成膜された SiN 膜の膜応力との関係を測定した特性図。

【図11】プラズマ CVD における反応槽内の圧力と成膜された SiN 膜の紫外線透過及び吸収端との関係を測定した特性図。

10

【図12】プラズマ CVD における SiH<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 比と成膜された SiN 膜の紫外線透過及び吸収端との関係を測定した特性図。

【図13】プラズマ CVD における SiH<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 比と成膜された SiN 膜の吸収端波長との関係を測定した特性図。

【図14】プラズマ CVD における SiH<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 比と成膜された SiN 膜の膜密度との関係を測定した特性図。

【図15】AFM により観測されたナノスリットが存在した SiN 膜の表面の結晶構造を示す写真。

【図16】その写真の像のトレースにより結晶粒界を示した説明図。

【図17】AFM により観測されたナノスリットが存在しない SiN 膜の表面の結晶構造を示す写真。

20

【図18】その写真の像のトレースにより結晶粒界を示した説明図。

【図19】プラズマ CVD における SiH<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> / N<sub>2</sub> 比とグレイン面積との関係を測定した特性図。

【図20】プラズマ CVD 反応槽の模式図。

【図21】第二実施例の EPROM の模式的構成断面図。

【符号の説明】

1 Si 基板

2 BPSG

23、24 Al 配線

30

25 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 (SiN 膜)

26 段差部

27、37 隙間部分 (スリット)

38、39 ナノスリット

57、67 エッチング後の隙間部分

91 プラズマ CVD の反応槽

92 反応ガス導入口を兼ねた上部電極

93 下部電極

94 RF 電源

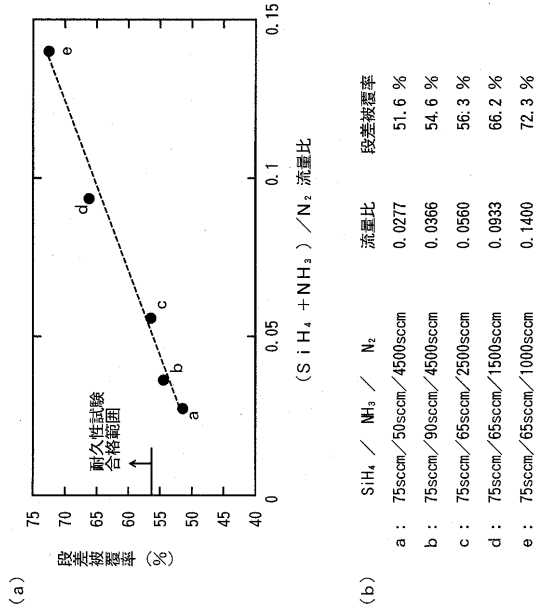
96 ヒータ

40

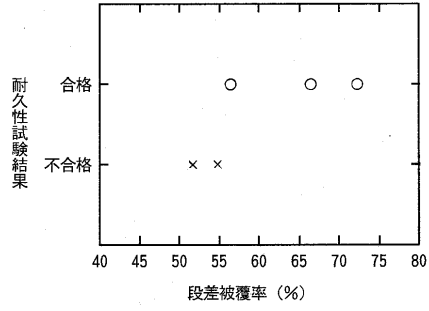
97 排気バルブ

98 プラズマ

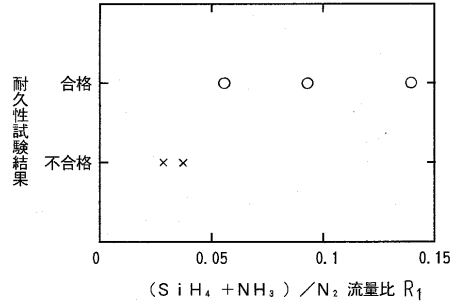
【図1】



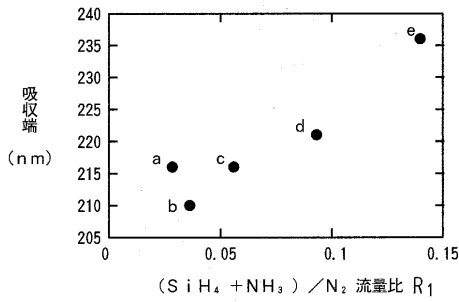
【図2】



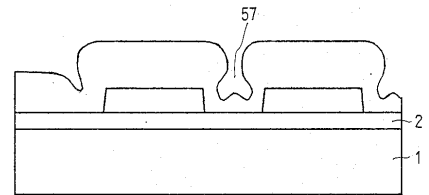
【図3】



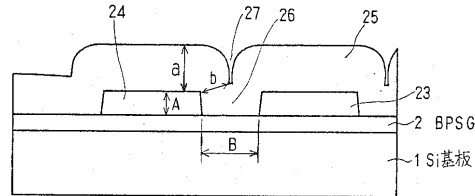
【図4】



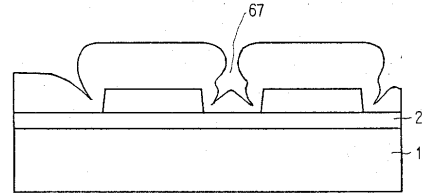
【図7】



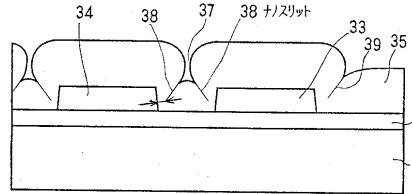
【図5】



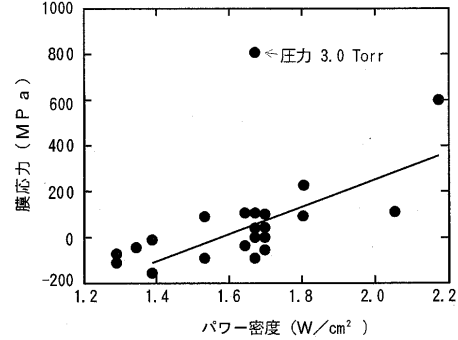
【図8】



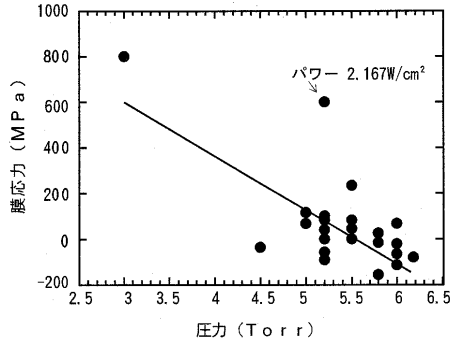
【図6】



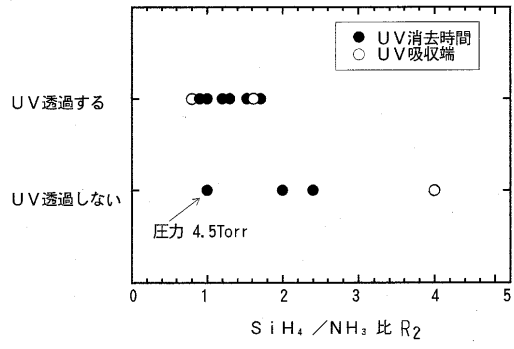
【図9】



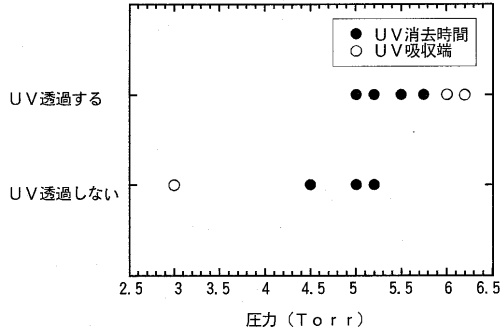
【 図 1 0 】



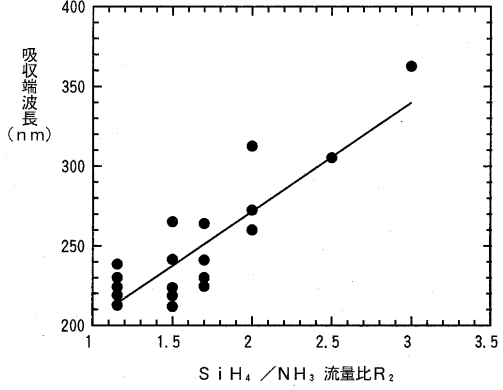
【 図 1 2 】



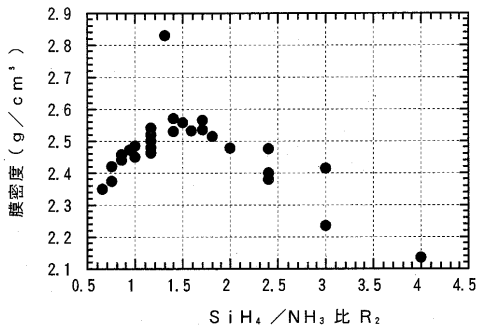
【 図 1 1 】



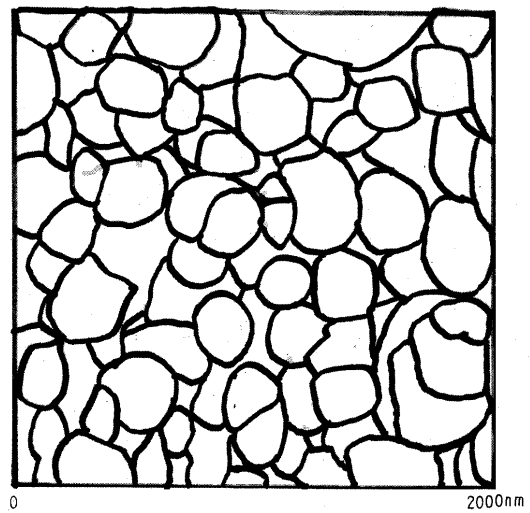
【 図 1 3 】



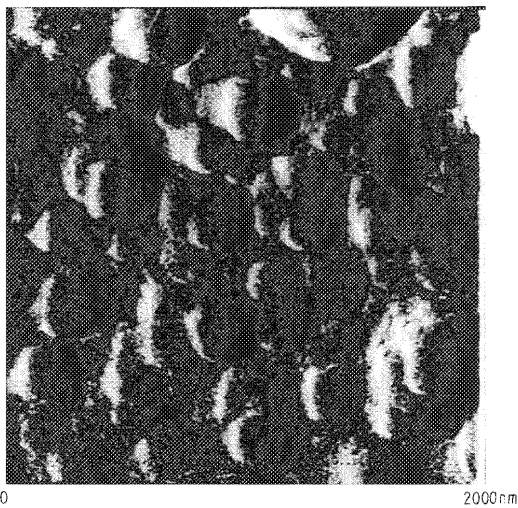
【 図 1 4 】



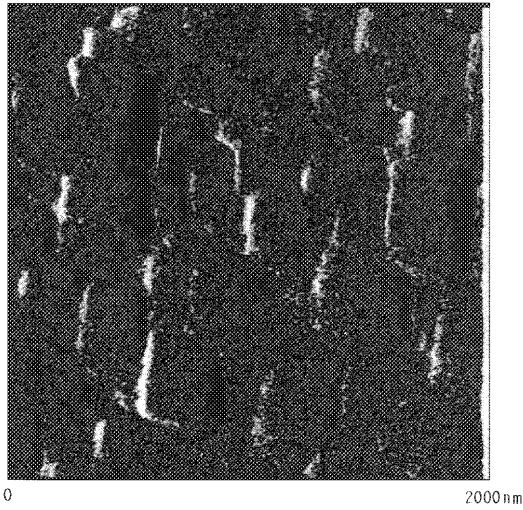
【 図 1 6 】



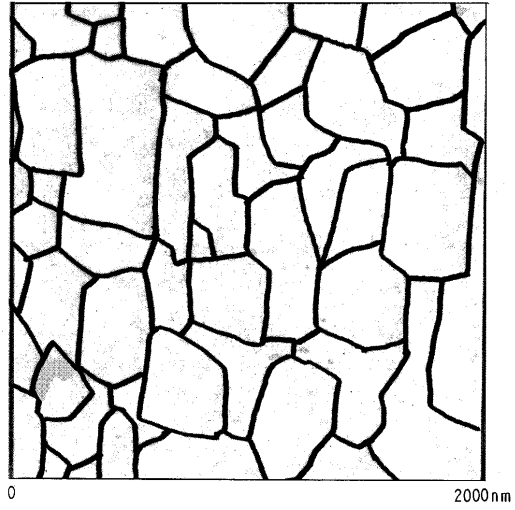
【 図 1 5 】



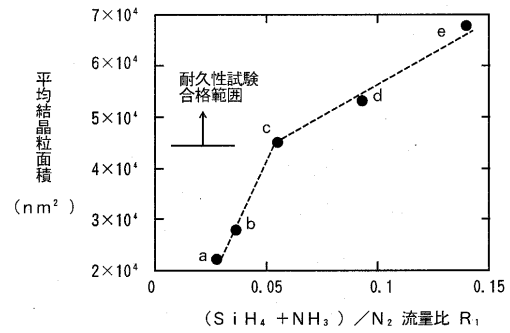
【 図 1 7 】



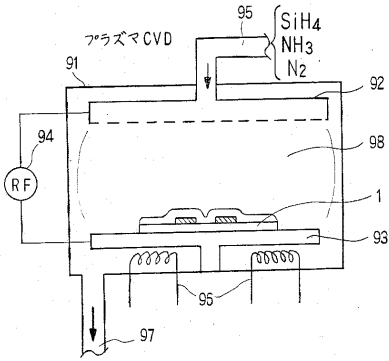
【 図 1 8 】



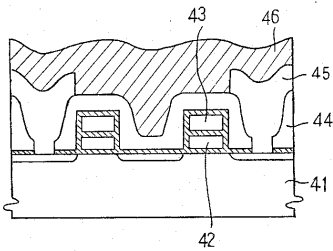
【 図 1 9 】



【 図 2 0 】



【 図 2 1 】



- 41 … Si基板
- 42 … フローティング・ゲート
- 43 … コントロール・ゲート
- 44 … 層間絶縁膜
- 45 … Al配線
- 46 … 窒化シリコン保護膜  
(本発明膜)

---

フロントページの続き

- (72)発明者 丹羽 克英  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
- (72)発明者 深沢 剛  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
- (72)発明者 黒柳 晃  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
- (72)発明者 山岡 徹  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

審査官 今井 拓也

- (56)参考文献 特開平06-267941(JP,A)  
特開平03-129734(JP,A)  
特開昭57-177555(JP,A)  
特表昭62-501600(JP,A)  
特開平02-148843(JP,A)  
特開平05-006890(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01L 21/318  
H01L 21/8247  
H01L 27/115  
H01L 29/788  
H01L 29/792