

## 液体有機ケイ素化合物原料を用いたプラズマCVDによるSiN成膜技術

(株)サムコインターナショナル研究所 開発部 第2グループ

### 開発背景

弊社では、有機ケイ素化合物の一種であるTEOSを用いたSiO<sub>2</sub>成膜に関しては実績があり、用途に応じた成膜プロセスを提供している。装置は平行平板型アノードおよびカソードカップリングタイプをラインナップしている。

一方、SiNの成膜は一般的にモノシラン(SiH<sub>4</sub>)を用いている。周知のようにSiH<sub>4</sub>は可燃性のため運用が厳しく、さらに使用に際し高圧ガス関係法に従った高価な付帯設備が必要となる。ここではSiH<sub>4</sub>の代わりに有機ケイ素化合物を用いてSiN成膜を行うプロセスの提供を目的とする。また1種類の有機ケイ素化合物原料でSiNとSiO<sub>2</sub>の成膜が可能であることを目的とする。用途としてはSiH<sub>4</sub>を用いた場合と同様に光関係部品、パッシベーション、層間絶縁膜等である。特性として実用上問題のないことは当然であるが、他に例えばTEOS同様ステップカバレッジがよいなど優位性を見いだすことを考えている。

### 実験概要および結果

実験には、弊社PD-10C(カソードタイプ)を用いた。有機ケイ素化合物原料としてはSi-N結合を有し、安価で入手が容易な材料を用いた。以後、SN1と記す。SiO<sub>2</sub>はSN1+O<sub>2</sub>、SiNはSN1+NH<sub>3</sub>を用い、基本的にはRFパワーと膜質の関係を調べた。有機ケイ素化合物を使用していることから原料に含まれる炭素の混入が懸念される。評価は、基本的に実験で得られた炭素混入量が一番少ない条件で成膜したものである。

(1) SiO<sub>2</sub>成膜; SN1+O<sub>2</sub>系で成膜した。屈折率は $n \sim 1.47$ でありSiO<sub>2</sub>の成膜が可能であった。ESCAの評価では炭素の含有は認められなかった。

成膜レートはSN1流量(ただしSN1 $\ll$ O<sub>2</sub>)、RFパワー等に依存する。

0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上のレートが得られている。

(2) SiN成膜; SN1(10sccm)+NH<sub>3</sub>(200sccm)系で成膜した。Fig.1にRFパワー-屈折率および成膜レートの関係を示す。RFパワーの増加により屈折率は $n \sim 1.92$ まで増加する。成膜レートも同様に増加し $\sim 0.17 \mu\text{m}/\text{min}$ (300W)が得られた。Fig.2にESCAで測定したRFパワー-窒素

および炭素の含有量(Siのピークで規格化してある)の関係を示す。RFパワーの増加とともに炭素含有量(C/Si)は減少し、窒素含有量(N/Si)は増加する。

(3) SiN膜の光学特性; 熔融石英基板上に1  $\mu\text{m}$ 厚のSiN成膜を行った。目視では着色は認められない。Fig.3に350~850nmでの透過特性を示す。レンズのコーティング膜等に応用できるレベルにある。次に光導波路(光ファイバとの結合を考慮する)への応用を図るために1.3  $\mu\text{m}$ 帯での伝送ロスをオンウェハで評価した。現状、伝送ロスは4.82dB/cmと非常に大きい。また、炭素含有量が多いほどロスが大きい。

(4) SiN膜の耐湿性; 有機ELへパッシベーション性を評価するためにPETフィルム上に低温でSiN成膜を行い(1  $\mu\text{m}$ 厚)、耐湿性を評価した。評価環境は60、90%RHである。水蒸気透過率は $\sim 3\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ であった。

この値はPETフィルム(188  $\mu\text{m}$ 厚)の1/3程度であるが、モノシランガスによるSiN膜が $0.5\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ くらいであることより、膜特性というよりピンホールの存在のため低下した可能性もあり、実用上2桁の改善が必要である。有機ELの用途では低温成膜であり、SiN単層では難しく、他の膜との積層が必要となる。

(5) SiN膜の耐圧; 層間絶縁膜等の応用を図るために絶縁耐圧を評価した。

0.1  $\mu\text{m}$ 以下の膜厚で評価を行い、 $\sim$ 数MV/cmの耐圧を得ている。

応用分野によるが、実用可能な耐圧が得られていると判断している。

### 考察

現状、学術的にはSN1を用いたプラズマCVDによる分解・反応・成膜課程はわかっていない。この点を解明し、かつ炭素混入のメカニズムを知り、混入量の制御法を確立する必要がある。これにより炭素混入量を少なくして光導波路応用時の伝送ロスの低下、炭素混入(SiO<sub>2</sub>:C、SiN:C)によるlow-k膜の可能性等、応用範囲が広がる。必ずしも炭素混入が問題とは考えていない。用途に応じて炭素混入時の膜物性を生かしたプロセスを提供したいと考えている。

