

氏名	ふじ 藤	た 田	しず 静	お 雄
学位の種類	工 学 博 士			
学位記番号	論 工 博 第 2369 号			
学位授与の日付	平 成 2 年 5 月 23 日			
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当			
学位論文題目	CHEMICAL STRUCTURES AND ELECTRONIC PROPERTIES OF SILICON NITRIDE FILMS (シリコン窒化膜の化学構造と電子物性に関する研究)			
論文調査委員	(主 査) 教 授 佐々木昭夫 教 授 松波弘之 教 授 藤田茂夫			

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、半導体デバイスにとって重要なシリコン窒化膜の化学構造と電子物性の解明およびその高品質化に関する研究をまとめたものである。

第1章では、シリコン窒化膜についての従来の研究結果を概観し、本研究の位置付けをしている。

第2章では、シリコン組成の過剰なシリコン窒化膜に対し、赤外吸収とオージェ電子分光の測定結果を基に、組成、原子結合数、最近接元素の種類と平均個数を求める手法を導出している。

第3章では、熱分解法により作製されたシリコン窒化膜の組成を調べ、窒素/シリコン比はほぼ化学量論的値にかなっていることを明らかにしている。また、電子スピン共鳴測定から、膜中にシリコン未結合手が存在すること、スピン密度は作製時のアンモニア/シラン流量比が10から200に増加したとき  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  から  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  に減少すること、この減少には酸素による終端効果に関与していることを示している。

第4章では、熱分解法により作製されたシリコン窒化膜中の捕獲準位を調べる手法を提案し、捕獲準位がシリコン禁制帯に相当する深いエネルギー位置にあること、その密度が  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  台であること、起因がシリコン未結合手であることを示している。

第5章では、プラズマ分解法によるシリコン窒化膜の作製において、窒素ガスを用いることにより膜中水素密度の低減化を図っている。こうした膜は高い密度、遅いエッチング速度、高い熱的安定性、良好な絶縁性を示すことを明らかにしている。

第6章では、プラズマ分解法によるシリコン窒化膜において、フッ素を導入し、水素密度を従来の膜の10~50%に低減化し、熱的安定性が大幅に改善されることを示している。また抵抗率、絶縁破壊電界が膜の作製条件に大きく依存せず、それぞれ  $10^{15} \Omega \text{ cm}$ 、8 MV/cm 以上に保たれることを明らかにしている。その理由として、膜がシリコン過剰の組成をとっても、フッ素がシリコンと結合してシリコン同志の結合が形成されるのを防ぎ、また有効にシリコン未結合手を終端するためであると結論している。

第7章では、透過型電子顕微鏡観察により、シリコン窒化膜の微視的不均質性を調べ、作製方法との相

関を議論している。熱分解法により作製されたシリコン窒化膜は微視的不均質性が最も小さいが、プラズマ分解法により作製された膜では水素・フッ素の混入、プラズマのエネルギーが微結晶化を促進するように作用し、微視的不均質性が増すことを示している。また、このような微視的構造の違いが巨視的な特性に影響を及ぼしていることを指摘している。

第8章では、集積回路における最大の問題点のひとつであるホットエレクトロン効果が、保護膜として用いたシリコン窒化膜中の水素拡散により顕著となることを示し、本研究で得られた低水素化シリコン窒化膜によってホットエレクトロン効果を大幅に抑制することができることを明らかにしている。また、化合物半導体の熱処理、拡散プロセスにおいて従来問題となっているマスクの剝離、クラック発生に対しても、本研究で得られたシリコン窒化膜により解決し得ることを示している。

第9章では、本論文の各章で得られた主要な成果を要約するとともに、アモルファス物性における原子レベル評価の提言と残された問題点について述べている。

### 論文審査の結果の要旨

現在の半導体プロセスにおける絶縁膜の代表は、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜であるが、シリコン窒化膜は密度、比誘電率共に大きく、不純物拡散阻止能力に優れているという特長をもっている。しかし、膜中に存在する捕獲準位の特性が不明で、また膜中に含まれる水素に起因する各種不安定現象が、半導体デバイス応用上、大きな障害となっている。本論文は新しい評価法、膜作製法によりこれらの問題点を解決することを目的に行なったものである。得られた成果の主なものは以下のとおりである。

1. 赤外吸収測定、オージェ電子分光測定からシリコン窒化膜の組成、原子結合数、最近接元素の種類と平均個数を求める手法を導出した。これにより、シリコン窒化膜の特性を議論する上で最も基礎とすべきパラメータを求めることができるようになった。

2. 熱分解法により作製されたシリコン窒化膜に関し、実験結果を基にキャリア輸送が直接トンネルによることを示した。また正・負電界印加時の輸送電荷量の計算値と実験結果の対比により捕獲準位の特性を明確にする手法を導出した。その結果、捕獲準位のエネルギーがシリコン禁制帯内に相当する深い位置にあること、密度が $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 台であること、起因がシリコン未結合手であること、イオン化により不揮発性メモリ動作が行なわれることなどを明らかにした。

3. プラズマ分解法により作製されるシリコン窒化膜において、窒素原料として窒素ガスを用いることにより水素密度の低減化を達成し得ること、膜の緻密度が増すこと、熱的安定性が向上することを明らかにした。さらにシリコン原料としてフッ化シリコンを用いる新しい膜作製法を提案し、一層の水素密度の低減化と熱的安定性の向上に成功した。また、電氣的にも抵抗率、絶縁破壊電界が作製条件に大きく依存せず、それぞれ $10^{15} \Omega \text{ cm}$ 、 $8 \text{ MV/cm}$ 以上に保たれることを明らかにした。またフッ素がシリコンと結合して未結合手を効率よく終端するという新しい知見を得た。

4. 透過型電子顕微鏡によるシリコン窒化膜の観察により、膜の微視的構造と作製条件の相関を初めて明らかにした。すなわち、水素・フッ素の混入、プラズマのエネルギーが微結晶化を促進するように作用し、膜の不均質性を増すことを明らかにした。

5. 本研究で得られた低水素化シリコン窒化膜は、超微細化集積回路において、大きな障害であるホットエレクトロン効果の抑制や、化合物半導体の熱処理、拡散プロセスのマスクにとって有用な特性をもっているという、応用上の利点を明確にした。

以上を要するに、本論文はシリコン窒化膜に対して、膜中捕獲準位の評価法、およびその特性、起因について多くの新しい知見を与え、また将来の半導体デバイスにとって望ましい特性を達成し得る新しい膜作製法を提供したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成2年3月2日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。