

## 窒化シリコン薄膜の GIXS 解析 Grazing-incidence x-ray scattering study on silicon nitride thin films

上原 康<sup>a</sup>, 後藤 欣哉<sup>b</sup>, 河瀬 和雅<sup>a</sup>, 宮河 義弘<sup>b</sup>, 松浦 正純<sup>b</sup>

Yasushi Uehara<sup>a</sup>, Kinya Goto<sup>b</sup>, Kazumasa Kawase<sup>a</sup>, Yoshihiro Miyagawa<sup>b</sup>, Masazumi Matsuura<sup>b</sup>

<sup>a</sup>三菱電機(株), <sup>b</sup>(株)ルネサステクノロジ

<sup>a</sup> Mitsubishi Electric Corporation, <sup>b</sup> Renesas Technology Corporation

微小角入射 X 線散乱 (GIXS) により, CVD 法で形成した窒化シリコン薄膜の UV 照射に伴う動径分布状態変化を調べた。実験で得られた散乱プロファイルには小角散乱の影響が強く現れたが, それを差し引いて得た構造関数を解析したところ, UV 照射により動径分布関数の第 2 ピークが増大することが分かった。

キーワード: 微小角入射 X 線散乱, 窒化シリコン薄膜, UV 照射

### 【背景と研究目的】

シリコン半導体の移動度向上を目指したシリコン表面の応力制御を目的として, SiN 膜の UV キュア技術開発が進められている<sup>(1)</sup>。薄膜の機能を最大限に発揮するためには膜質評価 (キャラクターゼーション) が重要であるが, SiN 薄膜は「非晶質」であることから, 組成比や不純物, 隣接結合状態評価などの評価に止まり, ネットワーク構造の詳細は分かっていない。

非晶質材料の評価手段としては XAFS (X 線吸収微細構造) が広く知られており, シリコン半導体用材料においても high-k 薄膜や SiGe 薄膜などでその有効性が示されている<sup>(2), (3)</sup>。XAFS は特定元素種の近距離配位状態を明らかにするのに有力な技術であるが, 吸収スペクトル測定が基本になることから, いくつかの制限が存在する。特に, Si や Al といったシリコン半導体において基本となる元素の X 線吸収端エネルギーは, 大気での吸収が強いことから高真空の実験系が必要で, 且つ SR 光を単色化する結晶分光器に特殊な結晶が必要になることから, 研究はあまり進んでいない。

一方, 非晶質材料で X 線による回折線を測定すると, 一般に高角度側になるに従って減衰するハロー (halo) が観測される。このハローは非晶質の構造に対応しており, ここから動径分布関数が得られることは古くから知られていた。しかしながら非晶質材料の X 線散乱解析は, 短波長の単色 X 線を用いて広い角度領域を S/N 良く測定する必要があるが, いわゆる実験室装置での実験は研究レベルに止まっていた。一方で, 放射光の出現によって実験が容易になり, 特に薄膜に対して X 線を表面にすれすれの微小角度で入射させて測定する微小角入射 X 線散乱 (Grazing Incident X-ray Scattering, 以下 GIXS) の適用による実デバイス材料の評価が広まりつつある<sup>(4)</sup>。

本報告では, SPring-8 にて実施した SiN 膜評価実験の結果を紹介し, その有用性を明らかにする。

### 【実験】

SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> および N<sub>2</sub> 混合ガスを用いたプラズマ CVD 法により, シリコン基板の上に SiN 膜を形成した。ガス流量比と基板温度の調節により, 0.3 GPa の引っ張り応力を有する約 50nm 厚の膜を形成した。同じ条件で形成した膜に UV キュアを施したところ, 膜の応力は 1.7 GPa に増大した。また, Cu (銅) を下地とした SiN 膜も同様の手順で作製し, 下地の影響を調べた。

測定は、SPring-8 の共用ビームライン BL46XU に設置された Huber 製多軸 X 線回折装置を用いて行った。標準型真空アンジュレータからの放射光を Si(111)2 結晶分光器で単色化し、横配置の 2 枚ミラーにて高調波を除去の上で実験ハッチに導いた。試料ステージはカプトン膜製のヘリウムドームで覆い、 $2\theta$  アームに取り付けられたビームパスもヘリウム雰囲気とし、空気散乱の影響を最小限に抑えた。試料表面で散乱された X 線は、ビームパス、ソーラーズリットを經由して NaI シンチレーション検出器で検出した。試料は、小型のアルミ製アダプタの上にマニキュアで固定して試料ステージに取り付けた。試料の長さは、微小入射角で X 線が試料からはみ出さないように、約 50mm に揃えた。今回の測定で用いた条件はそれぞれ次の通りである。

入射 X 線： 15 keV, 幅 0.5 mm, 高さ 0.05 mm, 入射角 =  $0.1^\circ$  (全試料で固定)  
 検出器前スリット： 幅 10 mm, 高さ 13 mm, 散乱測定範囲 =  $5 \sim 150^\circ$

得られたデータは、既報の手順<sup>(4)</sup>で解析し、各試料の動径分布関数を求めた。

### 【結果および考察】

図 1 に Si 下地、図 2 に Cu 下地の、それぞれ UV 照射有無試料の GIXS プロファイルをそれぞれ示す。横軸は散乱角、縦軸は X 線散乱強度で、いずれも強度補正は行っていない。Cu 下地試料では、表面膜の臨界角度以下で X 線を入射させたにも関わらず、Cu 結晶に対応する鋭い回折ピークが検出されている。これは逆に、臨界角度以下での入射でも、膜厚方向に全体からの X 線散乱が検出できていることを示している。いずれの試料においても、プロファイルは  $2\theta \sim 7^\circ$  以下の領域において散乱強度は急激に増大しており、小角散乱の影響が大きい。すなわち、膜は均一でなく、密な部分と疎な部分のクラスタリングが生じていることが推定される。非晶質に起因した散乱曲線は、 $2\theta \sim 15^\circ$  と  $35^\circ$  にピークを有するが、いずれの図においても UV キュアしたものにおいて低角度側のピークの相対強度が小さくなっていることが分かる。

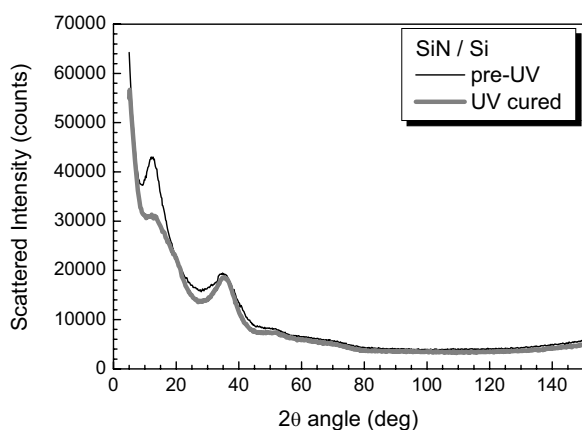


図 1 SiN/Si 試料 GIXS プロファイル

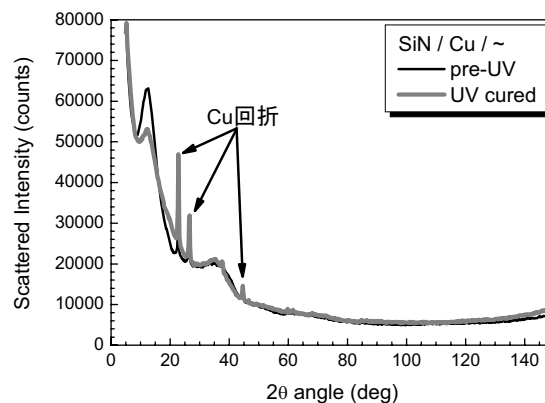


図 2 SiN/Cu 試料 GIXS プロファイル

これら 4 つの試料についてデータ処理を行い、動径分布関数を求めた。その結果を、図 3, 4 にそれぞれ示す。前述の通り、極低角度領域で小角散乱の影響が強く見られたことから、別途測定した  $0.5 \sim 7^\circ$  のプロファイルを外挿したものを小角バックグラウンドとして各プロファイルから差し引き、構造関数を求めた。また Cu 下地試料については、Cu 回折線をプロファイルが滑らかになるように数式的に除去した。なお、計算時に必要な膜の組成比は、 $\text{Si:N} = 1:1$  として計算を行った。

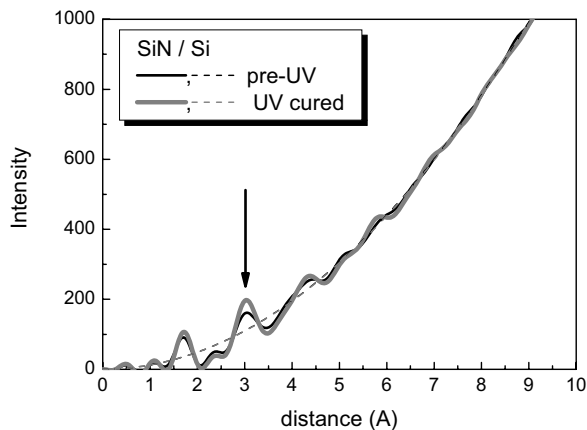


図 3 SiN/Si 試料 動径分布関数

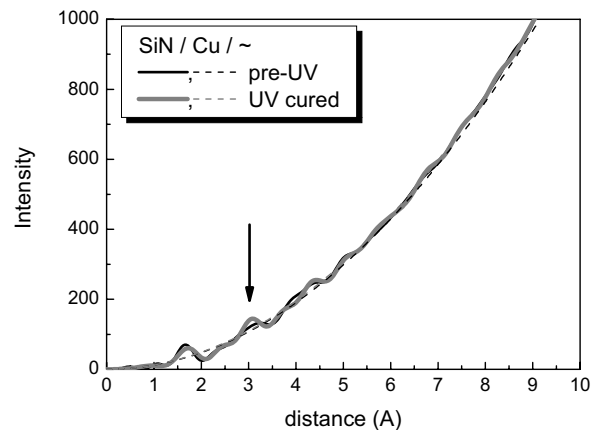


図 4 SiN/Cu 試料 動径分布関数

4つの試料共に、中心原子から第1散乱原子までの距離は $1.73\text{\AA}$ 、第2散乱原子までの距離は約 $3\text{\AA}$ であり、それぞれSi-N、Si-(N)-Si結合に対応すると考えられる。これらの距離に試料間で有意差は認められない。また、電子密度関数も4つの試料の間に違いは認められず、局所的な膜密度にも4試料間で有意差はないと判断される。一方で、矢印で示した第2散乱原子のピーク強度は、いずれの下地においてもUVキュアを行った試料の方が相対的に大きい。動径分布関数を逆フーリエ変換して構造関数と比較したところ、構造関数における $k \sim 2\text{\AA}^{-1}$ の強度は第1散乱原子による振動と第2散乱原子による振動が干渉により増減し、第2散乱原子の影響が強いと弱くなることが分かった。すなわち、本系においては、構造関数から第2散乱原子の配位状態が、ある程度推定できることが判明した。本手法における強度、すなわち配位数に関する決定精度は未知であり、数値的な比較は行わなかったが、UVキュアによってSi-N-Siのネットワーク構造が明確になる、といったFT-IR等からの推測<sup>(1)</sup>を裏付ける結果が得られたと考えられる。一方、膜応力が増加するという事実に対して近接原子間距離は変化しない、といった、結晶性物質とは異なる結果となった。非晶質薄膜と応力、といった観点から、今後更に調べていく必要がある、と考える。

#### 【今後の課題】

成膜条件やUV照射等の後処理で変化する膜応力と原子間距離等の動径分布情報との相関を調べ、非晶質薄膜の応力とマイクロな膜構造との関係を明らかにすることにより、より適切なプロセス開発が進められると考える。

今回の試料系では、膜構造のマイクロ不均一によると推定される小角散乱の影響が強く現れた。小角散乱域の情報を積極的に解析することにより、膜構造をより詳細に明らかにできると考えられる。また、このような系における中角散乱データを的確に解析する手順も確立していく必要があると考える。

#### 【参考文献】

- (1) Y. Miyagawa, et al.; Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 1984.
- (2) 上原, 河瀬, 土本, 芝野: 信学技報 SDM2003-71 (2003).
- (3) Y. Uehara, et al. AVS 53<sup>rd</sup> International Symposium, EM-ThP28 (2006).
- (4) I. Hirohara, et al.; J. Ceramic Soc. Jpn. **112-1** (2004) S1476.