

傾斜エッチングによるSiO₂膜およびSiO₂/Si界面の評価

村司雄一、吉川和宏、中村雅一*、中川善嗣

(株) 東レリサーチセンター表面科学研究部 〒520-8567 滋賀県大津市園山3-3-7

*千葉大学工学部電子機械工学科 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33

(2001年4月16日受付; 2001年5月10日掲載決定)

SiO₂膜などの膜を評価する際の新たな前処理法・傾斜エッチングを確立した。この手法を用いることで、シリコン酸化膜/シリコン界面の評価を容易に行うことができるようになった。製造方法の異なる3種類の酸化膜(HCl酸化、ドライ酸化、ウェット酸化)について、傾斜エッチング後に解析を行った。XPSの結果より、界面付近ではSiO_x (0 < x < 2)が多いことが、また、AFMの結果より、エッチングはスポット状に進行することが、界面の粗さはDry > Wet > HClであることが示された。

Evaluation of SiO₂ films and SiO₂/Si interfaces by Graded Etching

Yuichi Muraji, Kazuhiro Yoshikawa, Masakazu Nakamura* and Yoshitsugu Nakagawa

Surface Science Lab., Toray Research Center, Inc. 3-3-7 Sonoyama, Otsu-shi, Shiga, 520-8567, Japan

*Department of Electronics and Mechanical Engineering, Chiba University

1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba, 263-8522, Japan

(Received April 16, 2001; Accepted May 10, 2001)

We have established a new preparation method for evaluation of SiO₂ films. The method 'graded etching,' a good replacement of conventional step etching, enabled us to analyze the SiO₂/Si interfaces in detail with much less efforts. We evaluated three kinds of SiO₂ films (HCl, dry and wet oxides) after graded etching. The results of XPS showed presence of a SiO_x (0 < x < 2) rich transition layer near the SiO₂/Si interfaces. The AFM images indicated that SiO₂ films are etched spottily at the beginning of etching and the roughness of the Si interfaces is dry > wet > HCl.

1. はじめに

シリコン酸化膜は、MOSFETゲート酸化膜、不揮発性メモリのトンネル酸化膜およびDRAMのキャパシタ絶縁膜として使用されており、近年では、トレンチ形成による素子分離技術においても使用されている。素子の特性、歩留まり、長期的信頼性を得るために、これら酸化膜の特性は非常に重要である。シリコン酸化膜/シリコン界面の粗さや、界面付近の「構造遷移領域」を評価する方法として、酸化膜

の一部をフッ酸によりエッチングし、残り膜厚に対する表面粗さをAFMで計測する方法(ステップエッチング法と呼ばれる)が知られている^{[1]~[3]}。しかし、この方法ではエッチングと測定を繰り返すため実験効率が悪く、さらに界面付近での細かい変化を見落とす恐れがあった。そこで、実験の効率化と精密化を目指して、Figure 1に示したような形態の試料を作製する前処理法・傾斜エッチング法を確立した。

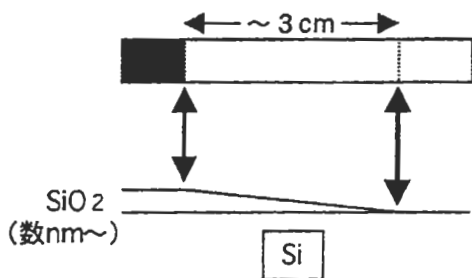


Figure 1. Schematic illustration of the Si chip (top) and its cross section (bottom) after graded etching.

これまで、GIXR (Grazing Incidence X-ray Reflectivity) やFT-IRで酸化膜の評価が行われてきている^[4]が、GIXRは酸化膜が付いた状態での評価であり、膜全体の評価となってしまふ。また、FT-IRによる評価でも、ステップエッチングで膜厚の変化に応じたスペクトルを測定することはできるが、Si界面付近の情報を充分には得られなかった。ここで開発した傾斜エッチングを用いることで、上記の不利な点を克服し、Si界面付近の詳細な情報を得ることができる。

ここでは、製膜方法の異なる3種類のSiO₂膜 (HCl酸化、ドライ酸化、ウェット酸化) について、AFMで3次元表面粗さを、エリプソメトリで膜厚を、XPSで化学状態を評価した結果について報告する。

2. 実験方法

・傾斜エッチング

Siウェハから1 cm×5 cm程度になるようにSiチップを切り出した。Siチップをアセトンで洗浄後、0.5%フッ酸水溶液を用いて傾斜エッチングを行った。すなわち、試料をフッ酸水溶液に徐々に浸していき、素早く引き上げることで、Figure 1に示したような形態の試料を作製した。

・原子間力顕微鏡 (AFM)

Digital Instruments社製NanoScope IIIを用いて測定した。Figure 2に示すように、場所を少しずつ変えて測定を行った。走査範囲は1 μm²で、タッピングモードを用いた。

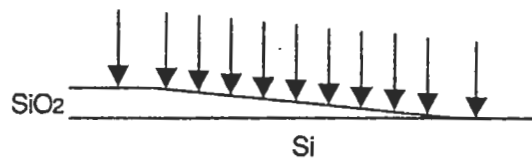


Figure 2. Schematic illustration of the points measured by AFM.

・エリプソメトリ

ガートナー社製全自動エリプソメーターL116Aで解析を行った。これもFigure 2のように場所を少しずつ変えて測定した。膜の屈折率は1.46で固定した。基板の屈折率、消衰係数は、エッチング後の酸化膜が剥離した箇所を補正した。レーザーの入射角は70°、レーザースポットの大きさは1 mm×3 mm (膜厚が変化している方向が1 mm) である。

・XPS

VG Scientific社製ESCALAB220iXLで解析を行った。

3. 結果および考察

(1) HCl酸化SiO₂膜の結果

AFMおよびエリプソメトリの結果をFigure 3に示す。横軸がエッチング時間になっており、縦軸が

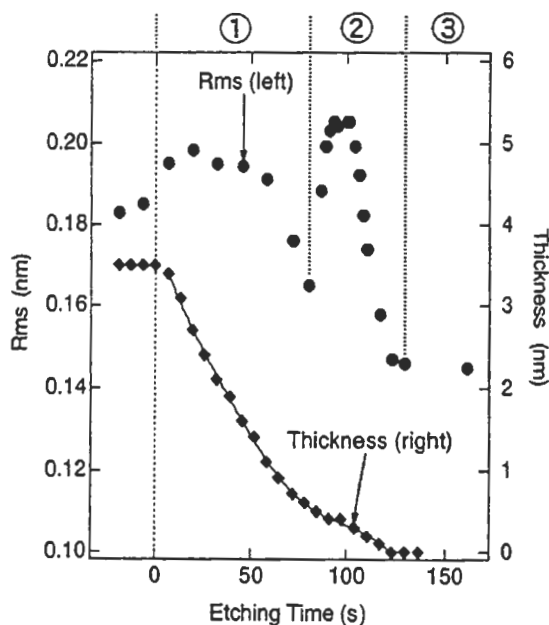


Figure 3. The change of the surface roughness and the SiO₂ thickness after graded etching (HCl oxide film).

Rmsまたは膜厚となっている。Figure 3より、わずか3.5 nmの酸化膜に対して20点以上もの測定点をとれていることがわかる。これが、傾斜エッチングの最大の利点である。

まず、エリプソメトリの結果(◆)より、エッチング速度が界面から0.5 nm付近で遅くなっていることがわかる。これは、構造遷移領域の存在を示唆している。

続いて、AFMの3次元表面粗さ評価の結果(●)より、界面から0.5 nm付近でRmsが急激に変化していることが読み取れる。以上をまとめて、Figure 3の①~③の各領域で、以下のことが示された。

①エッチング初期(~50秒)において、膜表面よりもRmsが大きくなっていることから、膜の疎密などの構造ムラがあることが示唆される。局所的なエッチング速度の大小は、ポイドや脆弱な構造による膜の疎密に依存すると考えられる。その上で、膜の疎密部が体積比で半分を越えるような状態ではないと仮定すると(AFM像においてまばらに凹部が増加することが実際に確認されていることから妥当な仮定である)、膜の疎密部の量が多いほどエッチングにより粗さが大きくなると考えられる。

②表面粗さが急激に変化し、Si界面から0.5 nm付近でエッチング速度が遅くなっていることがわかる。このことから、構造遷移領域の存在が示唆される。粗さが急激に変化するのには、構造遷移領域に多く存在している低級酸化物SiO_x (0 < x < 2)のエッチング速度がSiO₂より遅く、SiO_xが空間的にまばらに存在していることに起因していると考えられる

(0.5 nmという厚さは、エリプソメトリから求められた値であるが、屈折率を固定して測定しているため、ある程度の誤差は含むと考えられる)。

③SiO₂膜が過不足なくエッチングされた状態でのSi界面の粗さがRms=0.145 nmであることが示される。

XPSでは、Figure 4に示した5箇所を測定した。各箇所のXPSスペクトル(Si2pピーク)をFigure 5

に示す。なお、各スペクトルはSiのピークで規格化している。

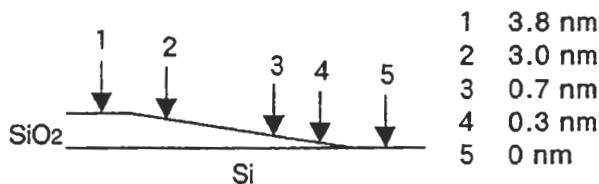


Figure 4. The points measured by XPS and their SiO₂ thicknesses.

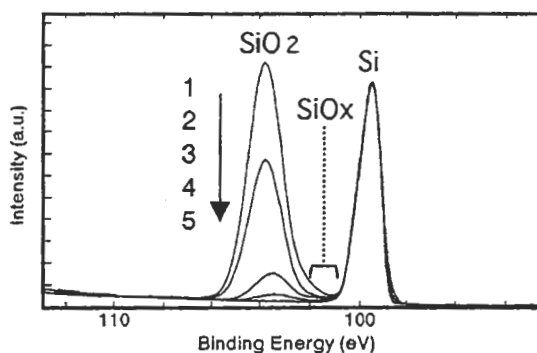


Figure 5. XPS Si2p spectra of the points 1 - 5.

SiO₂のピーク強度が膜厚に応じて変化していることが示された。また、SiO₂のピークの右側のすその引きぐあいより、わずかではあるが、低級酸化物SiO_x (0 < x < 2)の存在が認められた。

Figure 5の各スペクトルを基に、隣り合う位置の差スペクトルをとって、エッチングされた成分を調べた。ピーク分離法による解析結果をTable 1に示す。Table 1より、Si界面付近にSiO_x (0 < x < 2)が多く存在していることが示された。この領域でRmsが大きいことから、SiO_xは面内で均一ではなくばらつきのある分布を有していると考えられる。

Table 1. The result of difference spectrum by XPS. The number of each XPS spectrum corresponds to that in Figure 4.

difference spectrum	SiO ₂ (%)	SiO _x (%)
1 - 2	89	11
3 - 4	89	11
4 - 5	67	33

(0 < x < 2)

(2) ドライ酸化、ウェット酸化SiO₂膜の結果、
3種類の酸化膜の比較

AFMおよびエリプソメトリの結果をFigure 6、
Figure 7に示す。Figure 6はドライ酸化SiO₂膜、
Figure 7はウェット酸化SiO₂膜の結果である。HCl
酸

化SiO₂膜と同様に、Si界面付近でRmsが大きくなっ
ていることが示された。また、ウェット酸化膜で
は、表面近傍でRmsが他の2種類の酸化膜よりも大
きくなっている。

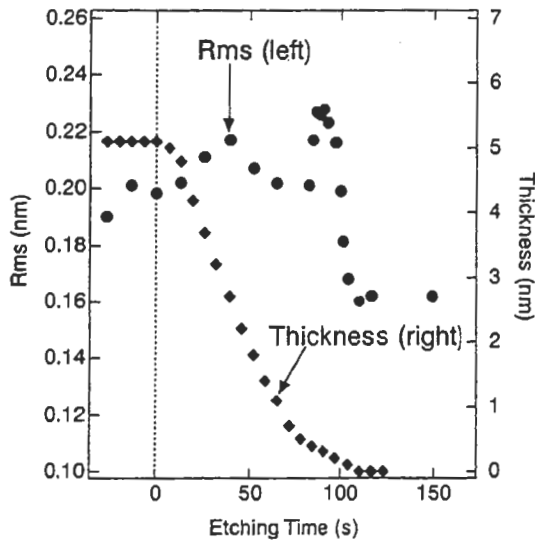


Figure 6. The change of the surface roughness and the SiO₂ thickness after graded etching (dry oxide film).

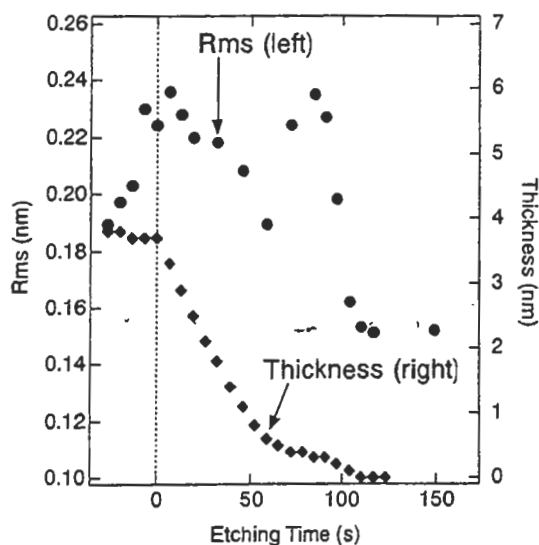


Figure 7. The change of the surface roughness and the SiO₂ thickness after graded etching (wet oxide film).

ここで、測定した3種類の酸化膜について比較・
考察してみる。各酸化膜の膜厚と表面粗さの関係を
グラフにしたものをFigure 8に示す。

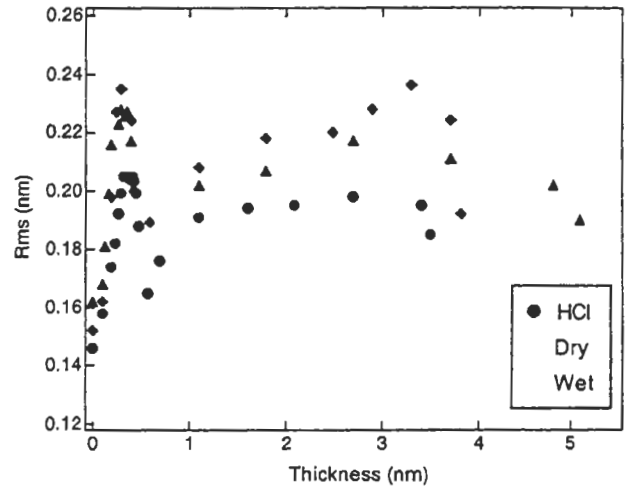


Figure 8. The plots of Rms vs SiO₂ thickness.

Figure 8より3種類の酸化膜を比較して以下のこと
がわかった。

- ・膜厚0 nmのRmsを比較することにより、Si界面の粗さはDry>Wet>HClである。
- ・膜厚0.5 nm付近でRmsが大きくなっていることから、いずれの酸化膜でも界面から0.5 nm付近に構造遷移領域が存在していることが示された。その厚みは同程度であるが、同領域におけるRmsが異なることから、エッチングされにくい微小領域の密度が3種類で異なっていると考えられる。
- ・SiO₂表面近傍（表面から1~2 nm付近）でのRmsの変化量が3種類で異なっている。これを大きい順に並べて、膜の疎密等の構造ムラの大きさを比較すると、Wet>Dry>HClである。

上記の最後に述べた膜の疎密等の構造ムラの違いは、AFM像で確認できた。各酸化膜の表面近傍でのAFM像をFigure 9に示す。

Figure 9より、いずれの酸化膜でもスポット状にエッチングが速い領域が認められる。特に、ウェット酸化SiO₂膜ではエッチングされやすい局所構造が多いようである。

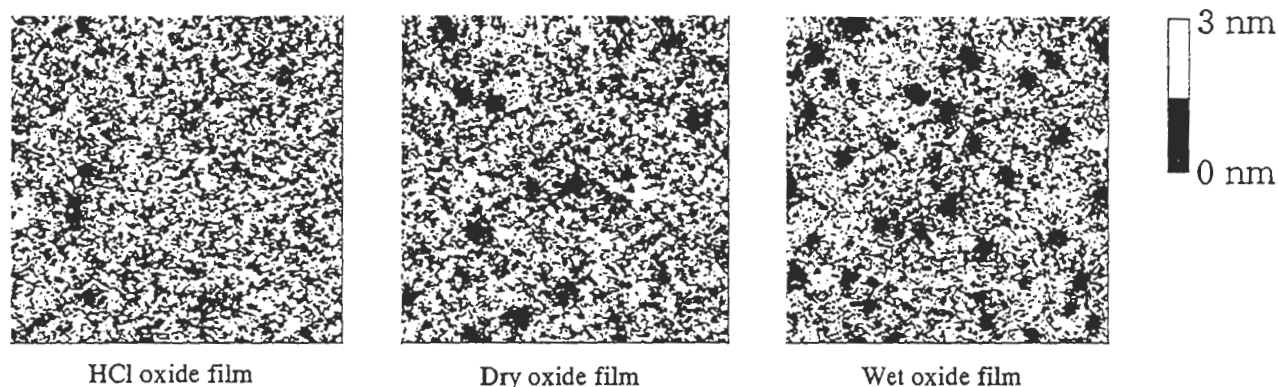


Figure 9. The AFM images of the slightly etched SiO₂ surfaces. Scanning areas are 1 μm×1 μm.

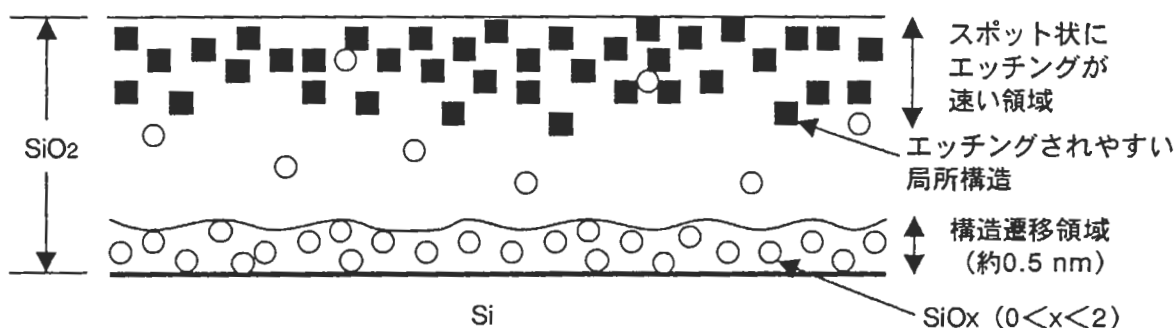


Figure 10. Schematic illustration of the cross section of SiO₂ films.

今回の実験から得られた結果をまとめると、酸化膜の断面構造はFigure 10のようになっていると考えられる。すなわち、構造遷移領域の厚さはいずれの酸化膜でも0.5 nm程度であるが、表面近傍の「スポット状にエッチングが速い領域」は、AFMの結果から、酸化膜の種類によって異なると考えられる（ウェット酸化では多く、HCl酸化では少ない）。

4. まとめ

本実験において得られた結論を以下にまとめる。

- ①Si界面から0.5 nm付近に構造遷移領域としてエッチング速度が遅くなる構造がまばらに存在していることが示唆された。
- ②構造遷移領域にはSiO_x (0 < x < 2) が多く存在していることが示された。
- ③酸化膜によって膜の疎密などの構造ムラが異なることが示された。
- ④Si界面の粗さは、Dry>Wet>HClであることが示された。

上記の③以外の結論は、これまでのステップエッチングなどで得られた結論と同じである^[3]が、実験効率が飛躍的に向上したという点で、傾斜エッチングは有効であった。また、③のAFM像で構造ムラが見られたという点は新たな発見であり、傾斜エッチングで前処理を行ったからこそ得られた結論であると考えている。

今回は、SiO₂膜の質を議論する上で界面付近が非常に重要であるという観点からSi界面付近に重点を置いた解析を行ったが、もちろん膜の表面付近の詳細な解析にも傾斜エッチングは有効である。酸化膜の表面付近にはスポット状にエッチングが速い領域が存在することが示されたが、これが何であるかはまだわかっていない。今後、解析を進めていく予定である。

傾斜エッチングは、AFM、XPSだけでなく、SIMS、FT-IRなど他の分析手法への応用も可能である。さらに、酸化膜のみならず、SiON膜やSiN膜への応用も可能であると考えている。傾斜エッチング

は、様々な膜の解析に非常に有利な前処理法である
と言える。

5. 引用文献

[1] Fang SJ. et. al, *Electrochem. Soc.* 1996,
329-337

[2] Fang SJ. et. al, *Electrochem. Soc.* 1996,
338-347

[3] 山部紀久夫ら「高電界ストレスにより損傷を
受けたシリコン酸化膜のエッチング中のラフネス変
化」 極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性第
5回研究会 p.109-p.114

[4] 橋本秀樹、永井直人ら「FTIRとGIXRによる極
薄酸化膜の解析」 極薄シリコン酸化膜の形成・評
価・信頼性第5回研究会 p.209-p.214

査読者 筑波大学物理工学系 山部紀久夫先生

[査読者]

Figure 3について、図と文章の関連が理解できません。図の①と文の①は、内容が対応しているのでしょうか。Figure 3のどこから、事実として何がわかったかを、整理する必要があると思います。

[筆者]

事実と考察がわかりやすくなるように、本文を書き換えました。

査読者 大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻
機能材料デバイス講座 奥山雅則先生

[査読者]

GIXRを略さないFull spellingでつけてもらえませんか。

[筆者]

Grazing Incidence X-ray Reflectivityと本文に括弧つきで書きました。

[査読者]

傾斜エッチングのやり方を述べて下さい。徐々に引き上げる等。

[筆者]

「試料をフッ酸水溶液に徐々に浸していき、素早く引き上げる」と書き加えました。

[査読者]

エリプソメータの検知エリアを記して下さい。

[筆者]

「レーザーの入射角は70°、レーザースポットの大きさは1 mm×3 mm（膜厚が変化している方向が1 mm）である。」と書き加えました。

[査読者]

屈折率を1.46としたとき遷移層付近の膜厚への影響はあまりないのでしょうか。

[筆者]

屈折率を固定しないと、非常に薄いところ（目安としては数ナノメートル以下）で Δ と ψ の誤差が結果に大きく影響して、あり得ない値が出るか計算不能となる。これを防ぐために固定で計算を行っているが、当然真の屈折率とは異なることが予想される。すなわち、膜厚にも誤差が生じると考えられる。ただし、エッチング時間対膜厚のグラフを見てもわかるように、ここで生じる誤差は膜厚の大小関係を逆転させるようなものではない。また、基板の実測の n 、 k 値を計算に入れることで、非常に薄いところでの装置依存性の誤差をそれに入れ込んでおり、実際の測定でも、エッチング時間の増加に伴い、単調に膜厚はゼロにまで到達している。このことから、誤差は小さいものと考えられる。

ただし、遷移層の厚みが0.5 nmであると述べているが、この値に多少の誤差は含まれるというコメントは付けました。