表面に浅溝構造を有するシリコン基板の選択酸化後残留応力評価*

三浦英生*¹ 斉藤直人*¹
太田裕之*¹, 岡本紀明*¹Residual Stress in the Silicon Substrate with Shallow Trenches
on the Surface after Local Thermal OxidationHideo MIURA, Naoto SAITO,
Hiroyuki OHTA and Noriaki OKAMOTO

Residual stress in the silicon substrate after local thermal oxidation was investigated experimentally and analytically. Shallow trenches about 0.3 μm deep were formed before 1000°C oxidation. Residual stress in the substrate after the oxidation was measured using microscopic Raman spectroscopy. Tensile stress of about 50 MPa initially occurred at the substrate surface. However, the residual stress decreased with increasing thermal oxide film thickness, and then compressive stress increased. The stress development mechanism was analyzed using a finite element method. There were three main mechanisms, oxidation-induced stress at the curved surface, deflection of the nitride film which was used as an oxidation protection mask, and constraint of free volume expansion of the newly oxidized film. The predicted stress change with increasing oxide film thickness agreed well with the measured results.

Key Words: Residual Stress, Experimental Stress Analysis, Structural Analysis, Finite Element Method, Silicon, Thermal Oxidation

1. 緒 言

半導体デバイスの開発は、高集積化・高機能化の観点から進められており、製造時に使用される薄膜加工技術も最小加工寸法がサブミクロンの領域に入っている。その一方で、デバイス寸法の微細化とともに構造の複雑化あるいは使用材料の多様化も進行しているために、製造過程においてデバイス内部に発生する応力も急増する傾向にあり、製品の開発段階において応力起因の不良が発生する場合が多発するようになってきた。このため、製品の信頼性向上あるいは製造時の歩留まり向上を図るためには、製造過程において発生する応力を正確に把握し、その制御あるいは低応力化を達成するための技術開発が重要な課題となっている。

応力起因の不良例としては、堆積した薄膜が割れる、接着界面においてはく離が発生する、あるいは単結晶であるシリコン基板内部に転位が導入されるなどが挙げられる。この中でシリコン基板への転位導入は、半導体素子の電気特性を著しく劣化させる原因となるため、転位発生の防止は重要な検討課題となる。半導体デバイスの製造過程において転位が発生しやすい工程

として基板の熱酸化工程がある。この熱酸化は、電気的な絶縁領域を形成することを目的として、シリコン基板表面近傍に局所的に厚い酸化膜(SiO_2)を作製するために行われるものである。この熱酸化工程においては、シリコン基板表面近傍のSi原子が酸化性ガス(例えば O_2 や H_2O)と反応して SiO_2 に変化するわけであるが、Si原子と SiO_2 分子の体積が約2.25倍異なるために反応時に体積膨張が発生し、シリコン基板と酸化膜界面近傍には大きな応力が発生する。したがって、この熱酸化工程においては、発生応力を転位発生限界応力以下に制御することが重要となる⁽¹⁾⁽²⁾。

実際の熱酸化工程は1000°C近傍の高温で行われることと、デバイス寸法が1 μm 以下と非常に小さいため、熱酸化工程における応力のin-situ測定は現状では不可能となっている。このため、著者らは熱酸化工程における応力評価技術として、室温における残留応力測定技術としてレーザラマン法の適用が有効であることを明らかにするとともに^{(3)~(5)}、熱酸化工程における応力解析技術を開発し⁽⁶⁾、解析精度の実用性を明らかにしてきた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

本報においては、酸化膜を基板の比較的内部に形成することを目的として、シリコン基板表面に約0.3 μm 程度の深さの浅溝を形成した後に熱酸化を行った場合

* 原稿受付 平成4年10月20日。

*¹ 正員、(株)日立製作所機械研究所(●300 土浦市神立町502)。

の基板残留応力を、開発したレーザラマン法を用いて測定するとともに、応力の発生メカニズムを同じく開発した応力解析技術を使用して検討した概要について述べる。

2. ラマン法の応力測定深さ領域の評価

レーザラマン法を用いた応力測定法の概要については前報⁽⁵⁾で述べたので、本報では簡単に述べる。レーザラマン法では、レーザビームをシリコン基板に垂直に照射し、その反射光の中に含まれるラマン散乱光のスペクトル解析を行い、測定されたスペクトルのピーク位置の規準位置(無応力状態で得られる値)からのシフト量を求める。照射位置の残留応力は、このシフト量と近似的に比例すること(応力感度: 約 250 MPa/cm⁻¹, 測定分解能: 約 2.5 MPa⁽⁵⁾)が明らかとなっており、かつシフトの方向(高波数側あるいは低波数側)は圧縮応力あるいは引張応力で反対方向に生じることが確認されているため、一意に決定される。測定される応力成分は、直線偏光させたレーザ光の偏光方向と平行な方向の垂直応力成分である。レーザビームは容易に直径 1 μm 程度には絞り込むことが可能であるこ

とから、表面が平坦なシリコン基板の残留応力測定には本方法が有効であることは既に報告してきた^{(3)~(5)}。

しかし、本報で以下に述べるような表面に段差のあるようなシリコン基板表面近傍の残留応力測定を行う場合に、応力が測定される深さ方向の位置が明確にはなっていなかった。そこで、本方法における深さ方向の応力測定領域の評価をまず行った。

レーザビームのシリコン基板内部への侵入深さを検討するため、GaAs 基板上にスパッタ法を用いてシリコン薄膜を堆積し、シリコン薄膜上からレーザビームを照射して GaAs 基板からのラマン散乱光を検出した。GaAs 基板からの信号が検出できなくなるシリコン薄膜厚さをもってレーザビームのシリコン中の侵入深さの評価を行った。なお、測定に使用したレーザは波長 514.5 nm のアルゴンレーザである。測定例を図 1 に示す。図の横軸は堆積したシリコン薄膜の厚さ、縦軸はシリコン薄膜および GaAs 基板からそれぞれ得られたラマンスペクトルのピーク強度である。GaAs 基板からのラマンスペクトル強度はシリコン薄膜の厚さが厚くなるにつれて単調に減少し、約 0.9 μm 以上の厚さ領域ではスペクトルが得られなかった。一方、シリコン薄膜からのスペクトル強度は膜厚の増加に伴い単調に増加するが、約 0.9 μm 以上の膜厚では強度はほぼ飽和する傾向を示している。したがって、以上の測定結果から、シリコン薄膜中のレーザ侵入深さは約 0.9 μm であると判断した。

次に、応力の測定される領域をより明確にするため、厚さ方向に既知の応力分布を形成したシリコン基板を使用して応力測定を試みた。厚さ方向に応力分布を形成させる方法としては、表面に U 字形溝を形成した

図 1 レーザ光の Si 中侵入深さ測定例

図 2 シリコン基板表面に形成した U 字形溝形状

図 3 四点曲げ試験時の U 溝近傍の応力分布解析例

厚さ約 550 μm の基板に四点曲げ試験を行うという方法を採用した。図 2 に電子顕微鏡写真を示した深さ約 1 μm 、幅約 2 μm の U 字形溝は、FIB(Focused Ion Beam)を応用して作製した。本溝が四点曲げ試験の中心に位置するように設定して負荷を加えた場合に、溝断面周辺に発生する応力場を有限要素法を用いて解析した例を図 3 に示す。本解析例では水平方向の垂直応力分布を示しており、応力値は、溝がない場合に基板表面に発生する値で規格化してある。本解析例から溝近傍表面数 μm の領域には、ほぼ基板表面と平行に応力分布が形成されることがわかる。したがって、溝端近傍の応力分布を、基板上面側から、直径 1 μm 程度に絞るかつその偏光方向を溝の軸と垂直方向とした直線偏光レーザビームを照射して測定し、測定結果とこの解析結果を比較することによって、応力の測定される領域を評価した。

図 4 に、応力負荷前後において溝近傍で得られたラマンスペクトルのピーク位置シフト測定例を示す。本測定例は、溝がない場合に基板表面に約 75 MPa の引張応力が発生する条件で負荷を加えた場合の測定結果

図 4 四点曲げ試験時のラマンスペクトルピーク位置シフト測定例

図 5 U 溝端近傍解析応力平均値と測定値の比較

を示したものである。溝端近傍ではスペクトルのピーク位置のシフト量は小さく、溝から離れるにつれてシフト量が増加していることがわかる。本測定結果から得られた応力分布と解析結果を比較した例を図 5 に示す。図の横軸は溝端からの距離、縦軸は基板表面と平行方向の垂直応力成分である。測定結果と比較する解析値は、幅 1 μm で基板表面からそれぞれ一定の深さのく形領域を設定し、そのく形領域における解析平均値とした。解析平均を行う深さとしては、図 1 で明らかにしたレーザ光の侵入深さを考慮して 0.9 μm を上限とした。図中には解析深さとして、0.9 μm 、0.7 μm 、0.5 μm 、0.3 μm を選定した場合の評価結果を示している。解析深さを 0.3 μm と仮定した場合の評価結果は測定結果より低い応力値を示しており、逆に解析深さを 0.9 μm まで広げた場合の評価結果は測定値よりも高い値を示していることがわかる。測定値と最も良く対応するのは解析深さを 0.5 μm と仮定した評価結果である。したがって、本評価結果から、応力が測定される領域は近似的に表面から約 0.5 μm の領域であると判断できる。

実際にはレーザ光の深さ方向での減衰を考慮する必要があるため、解析平均は単純平均ではなく深さ方向に重み付け平均を行う必要がある。図 1 の測定結果を考慮して深さ 0.9 μm で線形の重み付け(表面：重み 1、深さ 0.9 μm の位置で重み零)を行った場合の解析値平均と測定値の比較を行った結果を図 6 に示す。測定結果と線形重み付け解析を行った解析結果は良く対応することが確認できた。以上の評価結果から本報で以下に述べる応力測定結果は、幅約 1 μm 、深さ基板表面から約 0.9 μm 以内の領域の線形重み付き平均値で近似的に議論できると結論した。

図 6 線形重み付け解析応力平均値と測定値の比較

3. 基板残留応力の測定

以上の検討結果を踏まえて、実際に浅溝を表面に形成したシリコン基板を酸化した後の残留応力測定を行った。シリコン基板表面に形成した溝断面形状を図7に示す。溝の加工は化学エッチング法を用いて行った。溝の深さは約 $0.35\ \mu\text{m}$ 、幅は約 $4\ \mu\text{m}$ 、周期は約 $5\ \mu\text{m}$ とした。溝側面の傾斜角は約 75° であった。酸化前には溝と溝の間のシリコン基板表面には酸化防止膜として窒化けい素を約 $0.3\ \mu\text{m}$ 堆積した。酸化は、 1000°C において水素と酸素の混合雰囲気で行った。所定の時間酸化を行った後、室温において基板上面側から残留応力測定を行った。なお、測定には溝幅方向と平行に直線偏光させたレーザ光を使用した。

溝底面中央部近傍と窒化けい素膜下のシリコン基板残留応力の酸化膜厚依存性の測定結果を図8に示す。図の横軸の酸化膜厚は溝中央における酸化量である。酸化初期には溝底面および窒化けい素膜下いずれにおいても引張応力が発生していることがわかる。特に、窒化けい素膜下において発生応力が高く、応力値は $50\ \text{MPa}$ にも達している。この残留応力値は酸化膜厚が $300\ \text{nm}$ 程度まではほとんど変化しないことが確認された。しかし、酸化をそれ以上継続すると、残留応力はいずれの位置においても減少する傾向を示し、酸化を約 $500\ \text{nm}$ 以上行った場合には応力場は圧縮応力場に反転することが明らかとなった。酸化膜厚が $1\ \mu\text{m}$ に

図7 シリコン基板表面に形成した浅溝形状

図8 ラマン法を用いたシリコン基板表面残留応力測定例

達した段階では、溝底面中央近傍の残留応力値は約 $70\ \text{MPa}$ 、窒化けい素膜下の残留応力値は約 $100\ \text{MPa}$ のそれぞれ圧縮応力となっている。以上の測定結果から、表面に浅溝を形成したシリコン基板表面近傍の残留応力は酸化膜厚に応じて複雑に変化することが明らかとなった。

酸化膜厚の増加に伴い酸化膜下のシリコン基板表面近傍の残留応力が引張応力場から圧縮応力場に変化する現象は、浅溝を形成しなかったシリコン基板を酸化した場合にも認められたが、溝を形成しない場合には厚い酸化膜下のシリコン基板残留応力は酸化膜厚の増加に伴い引張応力側で単調に増加するだけであった⁽⁵⁾。したがって、厚い酸化膜下のシリコン基板残留応力まで引張応力場から圧縮応力場に反転したのは、酸化前にシリコン基板表面に浅溝を形成したことに起因した現象と考えてよい。そこで、この表面に浅溝を形成したことが酸化誘起応力に及ぼす影響について解析的に検討した。

4. 浅溝表面酸化の応力解析

酸化反応時に応力が発生するのは、主としてシリコン基板が酸化されて酸化膜(SiO_2)に変化する際に生じる酸化膜の体積膨張のためである。さらに酸化反応そのものも酸化膜中あるいはシリコン基板表面近傍の応力の影響を受けるために解析においては全体構造の応力解析と酸化反応を連成させて解かなければならない。そこで、著者らはシリコン基板の表面を酸化した場合に、シリコン基板に発生する応力を解析するプログラムを独自に開発している⁽⁶⁾。このプログラムの概要およびその実用性については既に報告している^{(6)~(8)}ので、ここでは詳細な説明は省略する。図9に開発プログラムの解析フローの概要を示す。基本的な解析は3ステップの有限要素法解析〔酸化種の拡散解析、酸化界面における反応解析と酸化膜の体積膨張による界面移動解析、酸化膜の体積膨張起因の全体構造応力解析(粘弾性モデル)〕からなっている。酸化種の拡

図9 酸化応力解析プログラムの解析フロー

散解析には応力依存拡散モデル⁽²⁾,

$$D = D_0 \exp(-\sigma V/kT)$$

を取り込んでいる。ここで、 D は酸化種の拡散定数、 D_0 は従来から用いられている温度の関数としての拡散定数、 σ は酸化膜中の応力、 V は活性化体積、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。酸化反応に伴う界面移動は Body-Fit 法を応用して要素の再分割を行い、微小時間ステップで増分解析を行っている。

本応力解析プログラムを使用して表面に浅溝を形成したシリコン基板の酸化応力解析を行った。解析初期形状は実験に使用した試料の初期形状(図 7 参照)と同

図 10 酸化プロセスにおける酸化膜成長およびシリコン基板内部応力(垂直応力成分: σ_x)解析例

一とし、酸化温度も 1 000°C 一定とした。解析は構造の対称性を考慮して窒化けい素膜中心から溝中心までの 1/2 について行った。酸化時間の増加に伴う酸化膜の成長状況およびシリコン基板内部における応力の発生状況(室温における残留応力)の解析例を図 10 に示す。なお、図中には応力の等応力線図を示しているが、表示している応力成分は x 方向の垂直応力成分である。また、図中には解析結果の中から溝端近傍のみを拡大して示している。

表面に浅溝を形成した場合には、酸化反応は溝底面における厚さ方向と溝側面における水平方向に同時に進行する。このため、溝側面近傍では溝側面と底面からの酸化膜の膨張が競合することになるため大きな応力が発生することになる。また、溝上端あるいは下端近傍の酸化反応は曲率を持ったシリコン基板表面の酸化となるために応力集中場を形成することになる⁽⁵⁾。ただし、図に示したように、シリコン基板側が凸面となる溝上端には圧縮の応力集中場が形成され、シリコン基板側が凹面となる溝下端近傍は引張りの応力集中場が形成される。さらに、窒化けい素膜中央下近傍に引張りの応力集中場が形成されていることがわかる。この引張りの応力集中場は、窒化けい素膜の反り変形に起因して発生する⁽⁷⁾。すなわち、酸化初期には溝側面および窒化けい素膜端からの酸化の進行に伴う酸化膜の体積膨張に伴って窒化けい素膜が持ち上げられる。一方、窒化けい素膜中央下部では酸化反応が進行していないためこの点は変形のいわば固定点となる。したがって、窒化けい素膜は上方に三点曲げを受けたような変形を受けることになり、膜下面側すなわちシリコン基板表面近傍には引張応力場が形成されることになる。溝底面における応力場は、基本的には酸化膜が上方に自由に体積膨張が生じるので、酸化膜の水平方向の体積膨張に起因した引張応力場となる。ただし、この体積膨張の方向が制限される場合には後で述べるように圧縮応力場が形成される場合もある。以上の 4 種の応力発生メカニズムによってシリコン基板内部の応力場が決定されているものと考えてよい。特に、酸化初期(図中では酸化時間が 40 分程度まで)においては酸化膜厚がまだ薄いため、溝側面からの酸化膜の体積膨張と溝底面からの酸化膜の体積膨張がさほど競合せずほぼ自由に生じるので、上記 4 種の応力集中発生メカニズムは独立に作用するものと考えられる。

しかし、酸化がさらに進行するとこの溝両面(底面と側面)からの酸化膜の体積膨張が競合し始めるために、酸化膜が自由に体積膨張できなくなり、酸化膜中には次第に大きな応力(圧縮応力)が発生し始める。こ

の体積膨張の拘束が溝側面(壁)の圧縮力を生み出し、窒化けい素膜下のシリコン基板内部に大きな圧縮応力を発生させる。なお、酸化膜中の圧縮応力の増加は酸化種の酸化膜中における拡散速度を低下させるために酸化反応速度も低下してしまう(この酸化膜厚の無応力状態と比較した場合の減少現象は実際に観測されている)。さらに、この溝側壁からの酸化膜の膨張に伴い、溝底面側から成長する酸化膜の水平方向の体積膨張方向は、溝側壁近傍の圧縮応力を緩和するために溝中央側に向くことになる。この酸化膜の膨張挙動が溝中央底面のシリコン基板に圧縮応力を発生させることになる。また、酸化反応の進行に伴い、窒化けい素膜下の酸化も進行するため窒化けい素膜の反り変形はある時間を境に減少し始める。このために窒化けい素膜中央下部近傍に発生する引張応力の集中場も次第に領域が減少していく。したがって、窒化けい素膜下のシリコン基板は全体的に圧縮応力場になっていく。

以上の解析結果の妥当性を評価するため、酸化膜形状および応力値について実験結果との比較を行った。酸化時間を275分とした場合の解析酸化膜形状と、実験試料をへき開して断面形状を走査形電子顕微鏡を使用して観察した結果を比較して図11に示す。解析結果の酸化膜形状は実際の試料形状と良く一致していることが明らかとなり、解析プログラムの実用性が確認された。

同様に、シリコン基板内部の応力解析結果の妥当性についても検討した。実験に使用したラマン法の測定空間分解能が約 $1\mu\text{m}$ であったので、細かい応力分布妥当性評価は困難である。そこで、実験結果との対応を考慮して実験でレーザー光が照射された応力測定領域における解析平均値と測定値の比較(室温における残留応力)を行った。解析平均は、応力測定を行った窒化けい素膜中央下部と溝底面中央下部のシリコン基

板内において、幅 $1\mu\text{m}$ 、深さ $0.9\mu\text{m}$ の領域において基板表面から線形重み付け平均を行うという方法で行った。評価結果を図12に示す。図の横軸は溝中央近傍における酸化膜厚、縦軸は水平方向の垂直応力成分である。図中には窒化けい素膜下部と溝中央下部のシリコン基板応力の測定結果と解析結果をまとめて示している。本評価結果から解析応力値は測定値と良く一致していることが明らかとなった。本評価結果は、あくまで幅 $1\mu\text{m}$ 、深さ $0.9\mu\text{m}$ の領域における解析平均値が測定値と良く一致したことが確認できただけで領域内部の応力集中発生等細かい応力分布の妥当性までは厳密には議論できないものの、解析酸化膜形状の妥当性を考慮すると応力解析結果が実際から著しく異なっているとは考えられない。したがって、これまで述べてきた、解析結果から明らかとなった応力の発生メカニズムは妥当なものであると結論することができる。

5. 結 言

表面に浅溝を形成したシリコン基板の熱酸化を行った場合に、シリコン基板内部に発生する応力をラマン法により測定するとともに、その応力発生メカニズムを解析的に検討した。その結果、以下の知見を明らかにした。

(1) 波長 514.5nm のArレーザを使用してラマン法によってシリコン基板内部の応力測定を行う場合、深さ方向の応力測定領域は約 $0.9\mu\text{m}$ であり、測定値は近似的に表面からの線形重み平均となる。

(2) 浅溝内部を選択的に酸化した場合、溝底面中央下部のシリコン基板表面近傍には酸化初期には約 10MPa の引張応力が発生するが、応力値は酸化膜厚の増加に伴い単調に減少し、 500nm 以上の酸化膜厚では圧縮応力に反転する。

図11 解析酸化膜形状と実験酸化膜形状の比較例
(酸化時間はいずれも275分一定)

図12 解析応力値と測定値の比較例

(3) 酸化を防止する窒化けい素膜を表面に設けたシリコン基板内部にも初期には最大約 50 MPa の引張応力が発生するが、酸化膜厚の増加に伴い応力値はやはり減少して反転し、1 μm 酸化後には応力値は 100 MPa を越える圧縮応力となる。

(4) 開発した酸化応力解析プログラムを用いた解析結果と測定結果との比較検討結果から、応力の発生メカニズムとしては、溝上下端近傍における曲率を持ったシリコン基板酸化に伴う応力集中の発生、窒化けい素膜の反り変形、および酸化膜の体積膨張の拘束条件等が存在することを明らかにした。

(5) ラマン法を使用した残留応力測定結果と開発した酸化応力解析プログラムの解析結果は良く一致す

ることを確認した。

文 献

- (1) Isomae, S., *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 216.
- (2) Kao, D. B., ほか 3 名, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-35, No. 1(1988), 25.
- (3) Sakata, H., Hatuda, T and Kawai, S., *Proc. 9th Int. Conf. on Experimental Mechanics*, (1990), 1307.
- (4) Miura, H., Sakata, H. and Sakata, S., *Mat. Res. Soc. Proc.*, **226**(1991), 345.
- (5) 三浦・ほか 3 名, 機論, **58**-550, A(1992), 902.
- (6) 斎藤・ほか 7 名, 機論, **57**-541, A(1991), 2057.
- (7) 太田・ほか 3 名, 第 69 期全国大会講演論文集, (1991-4), 311.
- (8) 三浦・ほか 4 名, 第 4 回計算力学講演会講演論文集, (1991-11), 219.