シリコン熱酸化過程における応力解析*

太田 裕之^{*1}, 斉藤 直人^{*1}
三浦 英生^{*1}, 岡本 紀明^{*1}

Stress Analysis in Silicon Substrates during Thermal Oxidation

Hiroyuki OHTA, Naoto SAITO,
Hideo MIURA and Noriaki OKAMOTO

The stress development mechanism during local thermal oxidation of silicon substrates is discussed based on the predicted results using a two-dimensional thermal oxidation simulation program, OXSIM 2 D, which the authors developed. Predicted stress changes during the oxidation agree well with the measured data obtained by means of microscopic Raman spectroscopy. There are three main factors which have important roles in stress development in the newly grown oxide film and the substrate. They are the volume expansion of the oxide film, the viscosity of the oxide film, and the bending of the silicon nitride film which is used for the oxidation barrier. These factors give rise to the complicated stress distribution and the stress change near the edge of the nitride film during thermal oxidation.

Key Words: Structural Analysis, Viscoelasticity, Thermal Oxidation, LOCOS, Raman Spectroscopy

1. 緒 言

DRAM(Dynamic Random Access Memory)に代表される高集積半導体素子は、シリコン基板の上に配線用金属膜、絶縁膜等を積層した複雑な形状をもつ薄膜多層構造体となっている。この薄膜多層構造体の製造工程はおもに、PVD(Physical Vapor Deposition)法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法を用いたシリコン基板上への薄膜の堆積、エッチング法による薄膜の部分的除去、高温アニールによる膜質の安定化処理、の三つのプロセスの繰返しからなっている。この製造工程においてシリコン基板内に過大な応力が生じるとシリコン基板中に転位等の結晶欠陥が発生する場合⁽¹⁾があり、これは半導体素子にとって電流のリーク源として働き電気的特性を劣化させる。さらに、急速な素子の集積度の増加に起因した素子内部構造の微細化、三次元化によって、結晶欠陥が発生しなくても残留応力が素子の電気的特性に影響を与えることも明らかとなっている⁽²⁾。このためシリコン基板に働く応力を把握することが半導体素子の信頼性確保のために重

要となってきた。

シリコン基板内に発生する応力は、主としてシリコン基板と薄膜との線膨張係数の相違による熱応力と薄膜の堆積時に発生する応力(真性応力)⁽³⁾とに起因している。特に大きな応力を発生させる膜形成プロセスとして熱酸化プロセスがあげられる。

熱酸化プロセスはシリコン基板を高温酸化性雰囲気中にさらし、その表面に良質な酸化膜(SiO_2 膜)を形成する工程である。この熱酸化プロセスの目的は半導体素子中に多数存在するトランジスタの間を電氣的に絶縁分離する素子分離構造の形成にある。

図1に代表的な素子分離構造であるLOCOS(Local Oxidation of Silicon)構造の製造工程を示す。まず、シリコン基板の表面を、百nm程度の厚さの耐酸化性に優れたマスク(シリコンナイトライド膜)で覆う。このとき応力に起因した結晶欠陥の発生を抑える目的で酸化前にあらかじめ数十nm程度の酸化膜(Pad- SiO_2 膜)をマスクの下に形成しておく場合が多い。そしてトランジスタ間の絶縁分離のための酸化膜を形成する領域のみマスクを除去し、高温(800~1100°C程度)の酸化性雰囲気(水蒸気または酸素雰囲気)のもとでシリコン基板を酸化させ、マスクを除去した部分に厚さ数百nm程度の酸化膜を形成する。Siが酸化されて SiO_2

* 平成3年10月17日 第69期全国大会講演会において講演、原稿受付 平成5年5月27日。

*1 正員、(株)日立製作所機械研究所(〒300 土浦市神立町502)。

(酸化膜)になる際に約 125%もの大きな体積膨張が生じる、すなわち厚さ 1 の酸化膜を生成するのに厚さ約 0.44 の Si が消費されるので、形成された酸化膜は元のシリコン基板表面に対して上下にわたって膨らんだ形状となる。また、酸化種がマスクの端部から Pad-SiO₂ 膜内を横方向に拡散、侵入してマスク下のシリコン基板を酸化させることから、酸化膜がマスクの下側へ食い込んで成長する現象がみられ、この食い込みの部分は鳥のくちばしに似ていることからバースピークと呼ばれている。トランジスタを形成できる領域を確保するためには、このバースピーク成長量が少ないことが望ましいが、バースピークの小さなプロセスでは結晶欠陥の発生を招きやすいことも経験的に知られている⁽⁴⁾。したがって、結晶欠陥の発生がなく、バースピーク成長をより抑えたプロセスを確立することが求められている。

熱酸化プロセスにおいては酸化反応自体に応力依存性があり⁽⁵⁾、応力によって膜形状が変化してしまうため、酸化反応の解析と構造解析とを連成させた解析が必要となっている。そこで著者らは、時間とともに成長する酸化膜の形状と発生する応力を解析できる二次元形状・応力シミュレーションプログラム OXSIM 2D の開発を行い⁽⁶⁾、酸化膜形状の予測に有効であることなど⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾の検討を進めてきた。また、シリコン基板内部の局所的な応力測定技術として顕微ラマン法の応用が有効であることを明らかにし⁽¹⁰⁾、熱酸化プロセス後のシリコン基板残留応力の評価も行ってきた⁽¹¹⁾。

本論文では、OXSIM 2D による応力解析結果と顕微ラマン法による測定結果とを比較することにより、解析プログラムの有効性について報告する。また、解析結果を用いて熱酸化プロセスの進行に伴う応力分布

と酸化膜形状の変化の関係について検討する。

2. OXSIM 2D の解析手法の概要

Si の熱酸化現象は以下の過程を経て起こることが放射性同位元素の O¹⁸ をトレーサとして用いた実験の結果などから確認されている⁽¹³⁾。

(1) 気相中の酸化種が気相/酸化膜界面から酸化膜中の格子間位置に溶解する。

(2) 酸化膜中の格子間位置を拡散し、Si/酸化膜界面に到達する。

(3) Si/酸化膜界面において酸化反応が起こる。この Si が酸化されて酸化膜となるとときに 125%の体積膨張が起こる。

そこで OXSIM 2D では、図 2 に示す三つの過程の繰返しとして解析を行っている⁽⁶⁾。まず、酸化膜中の酸化種の拡散を定常拡散方程式を用いて解く。次に酸化反応に伴うシリコンの消費量を求め、Si/酸化膜界面の移動を行う。さらに Si が酸化されて酸化膜になる場合の体積膨張を考慮するために、Si/酸化膜界面の移動で形成された新しい酸化膜の部分(遷移領域)に体積膨張ひずみを等方的に与えて全体構造の応力解析を行い、体積膨張による形状変化とそのときの応力状態を解析する。この三つの過程を所定の酸化膜厚が得られるまで数分程度の小さな時間ステップで繰返すことにより、最終的な酸化膜形状および応力分布が求められる。

また解析の高精度化を図るため、熱酸化現象の応力依存性を考慮している。応力が負荷されたシリコン基板を熱酸化すると酸化速度が変化することが実験的に見出されており⁽⁵⁾、この現象を(1)酸化膜中の圧縮応力が高い場合に酸化種の拡散が抑制される、(2)Si/酸化膜界面の圧縮応力が高い場合に酸化反応が抑制される、という Kao らによって提案されていたモデル⁽¹²⁾を用いて拡散定数と Si/酸化膜界面における反応定数(界面反応定数)を決定している。

応力解析には 4 節点アイソパラメトリック要素を用

図 1 LOCOS 構造の製造工程

図 2 OXSIM 2D の解析フロー

いた有限要素法による粘弾性解析を使用し、Si/酸化膜界面の移動に伴う形状変化に対応した要素の再分割には Body-Fit 法を用いている。

3. 応力解析結果とその妥当性評価

3.1 LOCOS 構造における酸化応力解析結果

マスクの厚さ $0.15\ \mu\text{m}$ 、幅 $1.0\ \mu\text{m}$ 、Pad-SiO₂ 膜厚 $0.03\ \mu\text{m}$ 、酸化温度 1000°C 、酸化膜厚がそれぞれ 0.1 、 0.3 、 0.7 、 $1.0\ \mu\text{m}$ の場合の LOCOS 構造について解析を行った。解析に用いた材料物性は文献にみられる代表的な値⁽⁶⁾で、Si は $E=1.5\times 10^5\ \text{MPa}$ 、 $\nu=0.2$ 、酸化膜は $E=7\times 10^4\ \text{MPa}$ 、 $\nu=0.17$ 、マスク (Si₃N₄ 膜) は $E=3\times 10^5\ \text{MPa}$ 、 $\nu=0.3$ である。この解析では酸化の体積膨張による応力解析を行った後、酸化温度から 20°C までの熱応力を計算することにより室温の残留応力値として結果を得ている。

図 3 に基板表面と平行な方向の垂直応力成分 (σ_x) の分布を示す。酸化膜中には σ_x はマスク下で引張りの応力場、マスクエッジにおいて強い圧縮の応力場が存在する。酸化初期には酸化の進行に伴って各応力値はともに増加する。しかし酸化膜厚が $1.0\ \mu\text{m}$ 程度と厚くなると各応力値は減少していることがわかる。

一方、シリコン基板には三つの応力場、すなわちマスク中央下の強い引張応力場、さらにその下に緩い圧縮の応力場、マスクエッジ下の圧縮応力場が存在して

いる。酸化の初期には酸化の進行に伴ってそれぞれの値は大きくなるが、酸化膜厚が厚くなると次第にマスクエッジ下の圧縮応力は減少し、マスク下は緩やかな圧縮の応力場に変化することがわかる。

図 4 に基板表面と垂直な方向の応力成分 (σ_y) の分布を示す。酸化膜中の σ_y では σ_x と同様にマスク下では強い引張応力、マスクエッジ下において強い圧縮応力場が存在する。酸化初期には酸化の進行とともにこれらは強くなるが、膜厚が $1.0\ \mu\text{m}$ 程度と厚くなると各応力は減少していく。

一方、シリコン基板には二つの応力場、マスク下に強い引張応力場、マスクエッジに圧縮応力場が存在している。酸化の初期には σ_x の場合と同様にそれぞれの値は増加する。膜厚が厚くなるとそれぞれの値は減少するが、符号の反転等は起こらない。

3.2 解析結果と実験結果との比較

3.2.1 実験方法 次に OXSIM 2D を用いた解析結果の妥当性を検証するため、顕微ラマン法によるシリコン基板内部の残留応力測定結果との比較を行った。顕微ラマン法は、レーザ光を被測定物に照射したときに発生する非弾性散乱光(ラマン散乱光)スペクトルのピーク位置の周波数(波数)のシフト量が被測定物のひずみに比例することを原理としている。測定は、対物レンズで絞った Ar レーザをシリコン基板表面に照射し、その散乱光を JOBIN YBON U-1000 分光器

図 3 応力分布 (σ_x) の酸化膜厚依存性

図 4 応力分布 (σ_y) の酸化膜厚依存性

を用いて分光する。得られたラマン散乱光スペクトルのピーク位置(波数)を無ひずみのシリコン基板の場合の値と比較することにより、そのシフト量からレーザー照射部の応力を求めることができる⁽¹¹⁾。本測定は後方散乱配置とし、Ar レーザの波長を 5145 Å, レーザビーム径を約 0.8 μm φ とした。また偏光板を用いてレーザービームを直線偏光とし、一方向の垂直応力成分(σ_x)のみの測定を行った。測定に用いた試験片は、解析で用いた酸化条件と同条件でシリコン基板上に Pad-SiO₂ 膜を 0.03 μm, その上にマスクを厚さ 0.15 μm, 幅 1.0 μm に形成し、さらに酸化温度 1000°C で熱酸化したものである。

3・2・2 ウエハ断面からの応力測定 まず図 5 に示すように所定の酸化を行った試験片をへき開し、LOCOS 構造に断面からレーザーを照射して基板表面に平行な方向の応力(σ_x)を測定した。酸化膜厚 0.3 μm および 1.0 μm の場合の測定結果を図 6, 7 に示す。ここで斜線で示した領域はレーザーの照射範囲を示しており、図中に示した測定値はこの領域内の平均応力値と考えることができる。図 6 から酸化初期(酸化膜厚 0.3 μm)には、マスク下のシリコン基板に 120 MPa の強い引張応力、マスクエッジ下のシリコン基板に約 50 MPa の圧縮応力が存在していることがわかる。また図

7 より酸化後期(酸化膜厚 1.0 μm)には、シリコン基板のマスク下の領域が全体的に圧縮応力場に変化することがわかる。この応力分布の膜厚の増加に伴う変化は、図 3 に示した解析結果と定性的に一致する。

3・2・3 ウエハ表面からの応力測定 上記測定結果はへき開した断面の応力を得たものであり、へき開による応力解放を考慮せねばならず、へき開前の応力状態を必ずしも正確には表していない。よって、へき開前の定量的な評価を行うために図 8 に示すように LOCOS を形成したシリコン基板の表面に上方からレーザーを照射してマスク下のシリコン基板の応力(σ_x)を測定した。なお、レーザー光はマスクを透過するため、マスクを通してマスク下の応力を測定することは可能である。各膜厚においてマスク膜下の応力(マスクの長手方向と直角の方向の垂直応力 σ_x)を測定した結果を図 9 に示す。測定に使用したレーザー光はシリコン基板中に約 0.5 μm 程度侵入するので、本測定結果はシリコン基板表面から 0.5 μm の深さまでの体積平均値として得られていると考えられる。そこで解析結果を体積平均として扱った場合の値を同時に示した。この測定結果からも酸化初期においてはマスク下のシリコン基板には引張応力が発生しており、酸化の進行とともに

図 5 ウエハ断面の応力測定

図 7 ウエハ断面の応力測定結果(σ_x)
(酸化膜厚 1.0 μm)

図 6 ウエハ断面の応力測定結果(σ_x)
(酸化膜厚 0.3 μm)

図 8 ウエハ表面の応力測定

にその値が増大し、さらに酸化膜厚が厚くなると圧縮の応力場に反転することがわかる。この応力の分布および変化は解析結果やウエハ断面からの応力測定結果と一致している。また、得られた応力値は各膜厚とも解析で得られた値と定量的によく一致しており、本結果は熱酸化現象に対する本解析手法の妥当性を示しているものと考えられる。

4. 熱酸化過程における 応力発生メカニズムの考察

以上、OXSIM 2Dを使用した熱酸化過程の応力解析結果の妥当性が明らかとなったので、次に本解析結果をもとにLOCOS構造を例にとって熱酸化過程に及ぼす応力の影響について考察する。酸化による応力の発生が酸化膜の粘性による応力緩和を上回る酸化初期(膜厚 $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.7\ \mu\text{m}$)と、酸化反応の鈍化によって応力の発生が減少する結果、応力緩和が進行する酸化後期(膜厚 $0.7\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$)に分けて検討する。

4.1 酸化初期(膜厚 $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.7\ \mu\text{m}$)

4.1.1 酸化膜中の応力の変化 酸化初期では図3, 4に見られるようにマスク端近傍で急激に酸化膜厚増加し、これに起因してマスクエッジが持ち上げられる。このマスクの反り変形の反作用として、マスクエッジ下の酸化膜中にY方向に圧縮応力が発生する。またマスク下の部分では酸化膜成長が抑制されてマスク端近傍で酸化膜にくびれが生じる。このくびれのためにマスクエッジにおいて酸化膜のX方向への膨張が阻害され、マスクエッジ下の酸化膜中にX方向にも圧縮応力が発生する。

これらのマスクエッジ下の圧縮応力場の存在によってマスク下の酸化膜中への酸化種の拡散が妨げられるので、マスク下の酸化膜厚の増加は抑制される。これは結果的にマスクの反りを増加させることになるので、マスクエッジ下の圧縮応力が大きくなり、マスク

下の酸化膜厚の増加をさらに抑制する作用がある。このフィードバックのため酸化初期においては図3, 4に見られるように酸化膜中の各部の応力は増加する。

一方、マスクの反り変形によってマスクの裏面(基板側)に曲げの引張応力が発生するため、これに起因してマスク下の酸化膜にもX方向に引張応力が発生する⁽⁹⁾。またY方向にも酸化膜中にマスクの反りの反力としてマスク下に引張応力が発生する。

4.1.2 シリコン基板内の応力の変化 シリコン基板内には前述の酸化膜中と同様に、マスク下の部分においてマスクの反りに起因して引張応力が発生しており、マスクの反り量の増加に伴って増大する。

またマスクエッジ下には圧縮の応力場が形成されている。これは以下の理由により発生する。マスクエッジの下部においてSi/酸化膜界面の形状が凹に湾曲しているので、酸化膜が成長すると互いの体積膨張が干渉し、X方向の圧縮応力が高くなる。一方、 σ_y はマスクの反り変形に起因して、圧縮応力となっている。

またマスク下のシリコン基板の深部に σ_x の圧縮応力場が見られるが、これは以下の原因により発生すると考えられる。酸化が進行すると圧縮応力に起因してマスクの有無による酸化速度の差異が顕著となり、シリコン基板の凸形の段差も大きくなる。シリコン基板の深部の圧縮応力は、この段差が酸化膜の体積膨張によって両側からX方向に押されていることに起因しており、段差の成長とともにこの圧縮応力も大きくなる。

4.2 酸化後期(膜厚 $0.7\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$)

4.2.1 酸化膜中の応力の変化 すでに酸化膜が厚くなると、それまでSi/酸化膜界面の酸化反応により律速されていたものが酸化種の拡散によって酸化が律速されるようになるため、酸化速度が低下する。このため酸化膜中では粘性流動による応力緩和が酸化膜の膨張による応力の増加分を上回り⁽¹⁴⁾、マスクエッジ下の酸化膜の圧縮応力が小さくなる。すなわちマスク下への酸化種の拡散が容易になるのでマスク下の酸化反応が促進され、マスク下の酸化膜が急速に成長するようになる。このためマスクの反りも増加しなくなる。またマスク下の酸化膜成長による圧縮応力の発生や、膜厚の増加による酸化膜中の引張応力の緩和によって、マスク下の引張応力場は急速に減少する。

4.2.2 シリコン基板内の応力の変化 マスクの反り変形に起因するマスク下の引張応力場は、酸化膜中の引張応力と同様に応力緩和のために減少する。またマスク下の酸化が進むのに伴ってシリコン基板の凸形の段差も小さくなる。その結果、マスクエッジ下の

図9 シリコン基板の応力の酸化膜厚依存性(σ_x)

Si/酸化膜界面の曲率が大きくなるので、酸化界面での酸化膜膨張の干渉が少なくなり、マスクエッジ下の σ_x の圧縮応力場は小さくなる。またマスク下の引張応力場の減少に伴って、シリコン基板の凸形の段差部が両側から X 方向に押されていることに起因している応力が優勢となり、マスクの下シリコン基板の σ_x は全体的に圧縮の応力場となる。

5. 結 言

シリコンの熱酸化過程を解析するプログラムOXSIM 2Dを用いてLOCOS構造の応力解析を行い、顕微ラマン法を用いた応力測定結果と比較することにより本解析の妥当性を確認した。さらにこのOXSIM 2Dの解析結果、応力測定結果を用いて以下の結論を得た。

(1) 酸化膜厚の増加に伴う酸化膜形状、およびシリコン基板の応力の変化は、酸化膜の体積膨張に起因して発生する応力、酸化膜の粘性による応力緩和挙動、およびマスクの反り変形に起因して発生する応力により説明できる。

(2) マスク下部におけるシリコン基板内の基板と平行な方向の応力は、酸化初期には引張応力であるが酸化膜厚の増加に伴って圧縮に変化する。これは酸化

初期にはマスクの反りに起因する引張応力が支配的であったものが、次第にマスク下部の酸化膜が成長するために引張応力場が減少する結果、圧縮応力場となったものである。この圧縮応力場は、シリコン基板の凸形の段差部が酸化膜の膨張によって X 方向に押されることに起因するものである。

文 献

- (1) Isomae, S., *J. Appl. Phys.*, 57-15 (1985), 216.
- (2) 濱田・ほか1名, 秋期応物講演会予稿集, (1992-9), 657.
- (3) 例えば, 日本学術振興会薄膜第131委員会編, 薄膜ハンドブック, (1983), 330, オーム社.
- (4) 伊藤・岸野, 超LSI材料プロセスの基礎, (1987), 172, オーム社.
- (5) Kao, D., ほか3名, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-34 (1987), 1008.
- (6) 斉藤・ほか7名, 機論, 57-541, A (1991), 115.
- (7) 太田・ほか3名, 機講論, No. 910-62 (1991-10), 311.
- (8) 三浦・ほか3名, 第4回計算力学講演会講演論文集, (1991-11), 219.
- (9) Miura, H., ほか4名, *Int. Workshop on VLSI Process and Device Modeling*, (1991), 48.
- (10) Sakata, H., ほか2名, *Proc. of 9th Int. Conf. Experimental Mechanics*, 3 (1990), 1307.
- (11) 三浦・ほか3名, 機論, 58-550, A (1992), 902.
- (12) Kao, D., ほか3名, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-35 (1988), 25.
- (13) 須佐・ほか2名, 日本金属学会誌, 54-1 (1990), 33.
- (14) 山部, 日本金属学会会報, 14-21, 1 (1989), 28.