

硬X線光電子分光による SOG 膜のシュリンク改善効果の解明 Investigation of shrinkage mechanism for SOG by hard x-ray photoelectron spectroscopy

小椋 厚志^a、小瀬村 大亮^a、永田 晃基^a、武井 宗久^a、赤松 弘彬^a、服部 真季^a、
富田 基裕^a、水上 雄輝^a、西田 辰夫^b、廣田 良浩^b、
町田 雅武^c、孫 珍永^c、小金澤 智之^c、廣沢 一郎^c
A. Ogura^a, D. Kosemura^a, K. Nagata^a, M. Takei^a, H. Akamatsu^a, M. Hattori^a, M. Tomita^a, Y. Mizugami^a,
T. Nishita^b, Y. Hirota^b, M. Machida^c, J.-Y. Son^c, T. Koganezawa^c, and I. Hirozawa^c

^a 明治大学理工学部、^b 東京エレクトロン AT (株)、^c (財)高輝度光科学研究センター
^aMeiji University, ^bTOKYO ELECTRON AT Ltd., ^cJASRI/Spring-8

次世代半導体デバイスの素子分離膜として spin on glass (SOG)が用いられる。SOG 膜は熱酸化処理でシュリンクすることが知られており、これによりクラック等の欠陥が生じ電気特性に影響を与える。熱酸化処理の前処理として slot plane antenna (SPA)プラズマ処理を施すことによって SOG 膜を改質するとシュリンクが大きく抑えられる。本研究ではシュリンク率改善のための SPA プラズマ条件を最適化するために硬 X線光電子分光 (HAXPES:hard X-ray photoelectron spectroscopy) を用いて SPA プラズマ処理の効果を明らかにすることが目的である。種々の SPA プラズマ条件で作成した SOG 膜の化学状態を評価した。制御された SPA プラズマ処理を施すことにより SOG 膜内の N 原子を効率的に脱離させかつ SOG 膜内の分子間の結合を強固にし O 原子の供給を促進させることが可能であることが明らかとなった。

キーワード： HAXPES、SPA plasma、SOG

背景と研究目的：

Spin on glass (SOG)は shallow trench isolation (STI)や pre-metal dielectric (PMD)等の半導体大規模集積回路におけるギャップフィリング材として用いられる[1]。次世代半導体デバイスでは、SOG スピンコート後の熱酸化処理で膜のシュリンクが生じることによりクラック等の欠陥が導入されることが知られている[2,3]。これにより、絶縁特性の劣化や電流駆動能力の変調が引き起こされる。熱酸化処理前に slot plane antenna (SPA)プラズマ処理を施すことにより SOG 膜のシュリンク低減を達成することができる。SPA プラズマ処理の最適な条件を把握することが肝要である。そこで本課題では、種々の SPA プラズマ処理条件で作成した試料を準備し、SPA プラズマ処理の効果を検討した。

実験：

実験室系の軟 X線光電子分光を用いることにより試料最表面の電子状態および化学結合状態を評価することができる。本実験の目的を達成するためには、膜表面の情報を得ることよりも膜全体の情報を捉えることが重要である。そこで Spring-8 が有する硬 X線源を用い、HAXPES (hard X-ray photoelectron spectroscopy) を行うことにより、SOG 膜全体の化学状態を評価し SPA プラズマ処理の効果を解明する。

測定試料は、SOG 材料をスピンコートし、続く熱酸化処理の前に SPA プラズマ処理を施した。SPA プラズマ処理条件として種々の温度、プラズマ処理時間を準備した (RT/10 s, RT/30 s, RT/60 s, RT/180 s, 100 °C/10 s, 150 °C/10 s, 200 °C/10 s, 300 °C/10 s, 300 °C/180 s)。熱酸化処理の前段階に行われる SPA プラズマ処理の効果は、SOG 膜表面で顕著で、深さ方向に分布を示すと考えられる。そこで HAXPES の take-off angle (TOA)を制御し光電子の脱出深さ依存性を調べることにより、SOG 膜における化学状態の深さ分布を確認した。SOG 膜をスピンコートおよび焼成後、SPA プラズマ処理のみ行った試料、あるいは SPA プラズマ処理は行わずに熱酸化処理のみ行った試料を準備した。さらに、SOG 膜を成膜後、SPA プラズマ処理および熱酸化処理を行わなかった試料も準

備した。熱酸化処理を行わない SOG 膜は測定時にチャージアップの影響が大きいため、薄膜化(20 nm)を行なった。これによりチャージアップの影響を大幅に抑制することができた。Si 基板からの Si_{1s}^{0+} のピーク位置と半値幅を確認し、絶縁膜が堆積していない場合と比べほぼ同程度であることを確認した。それ以外の熱酸化処理を含んだ試料の膜厚は 450 nm とした。上記の種々試料を HAXPES 測定し SPA プラズマ処理の SOG 膜に対する改質効果を詳細に調べた。

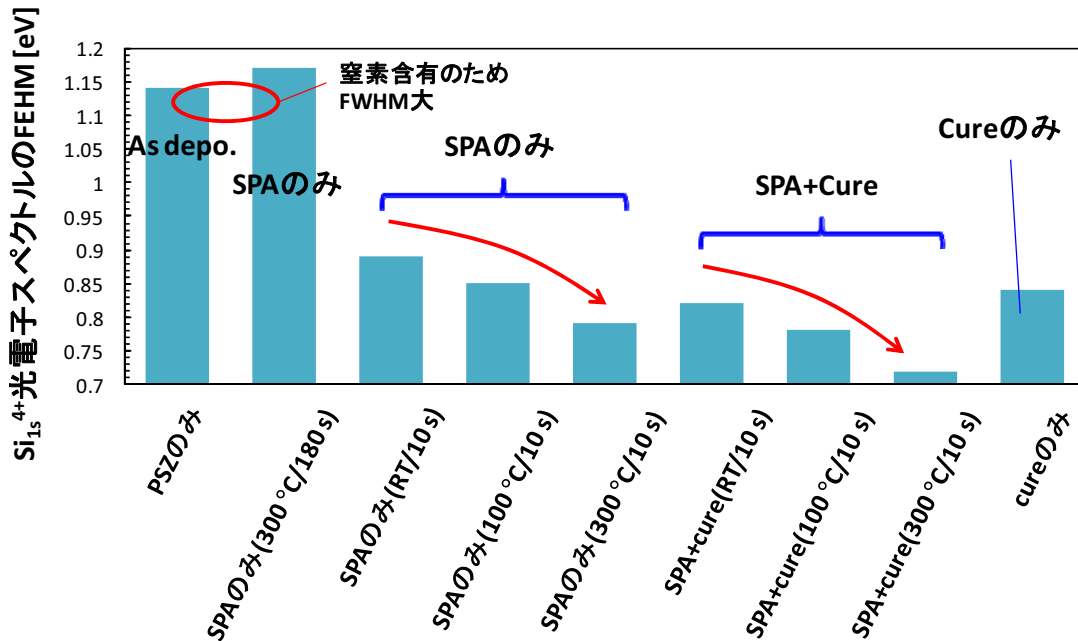


図 1. 種々の SPA プラズマ処理条件で作成した試料における Si_{1s}^{4+} の光電子スペクトルの半値幅比較

結果および考察：

種々の SPA プラズマ処理条件で作成した試料における Si_{1s}^{4+} の光電子スペクトルの半値幅を比較した結果を図 1 に示す。SOG 膜を成膜後未処理の試料、および SPA プラズマ処理条件 (300 °C/180 s) を施した試料の半値幅は大きい値を示した。これは SiN のピークが重畳していることに因る (後述)。図より SPA プラズマ処理の温度依存性が確認できる。さらに SPA プラズマ処理のみ試料と熱酸化処理を施した試料を比較すると、熱酸化処理を施した試料の方が半値幅の値が減少した。熱酸化処理のみ試料よりも小さい値である。この値は乾燥雰囲気 900 °C で熱酸化した SiO_2 膜の値 (0.70 eV) と同程度であった。

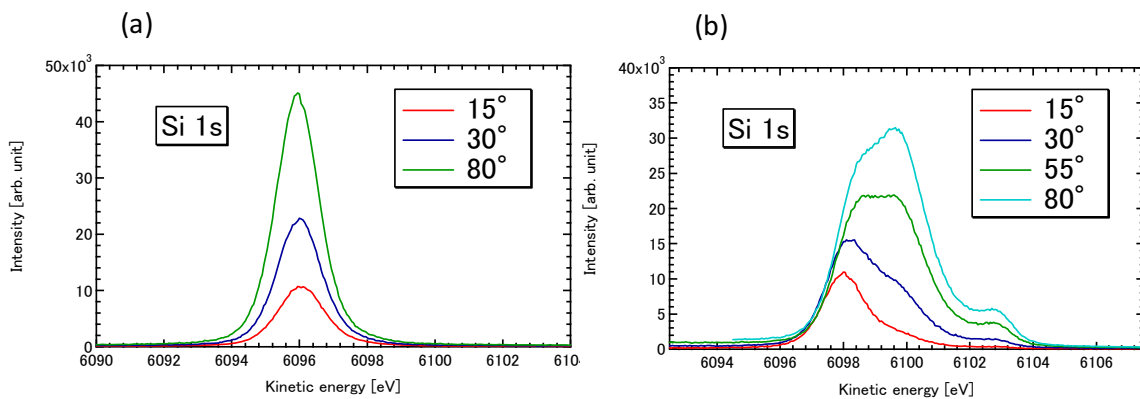


図 2. SOG 膜の Si_{1s} 光電子スペクトルの TOA 依存性。(a) SPA プラズマ処理 (RT/10 s) および熱酸化処理を施した試料、(b) SPA プラズマ処理 (300 °C/180 s) および熱酸化処理の試料

図2にSPAプラズマ処理 (RT/10 s) および熱酸化処理を施した SOG 膜と SPA プラズマ酸化処理 (300 °C/180 s) および熱酸化処理を施した SOG 膜の Si_{1s} 光電子スペクトルを示す。プラズマ処理条件の厳しい試料で TOA によってスペクトルに大きな変化が見られる。つまり化学状態の深さ分布が顕著であることを示している。反射率測定の結果と併せて検討した結果、表面から約 5 nm の領域に高密度な SiO_2 膜が存在し、その下は N 原子を多く含んだ SiO_2 膜が形成されていることが分かった。N 原子はもともと SOG 材料に含有されている。一方、SPA プラズマ処理 (RT/10 s) の試料では、比較的均一な深さ分布を示した。 SiN 起因のピークは見られない。 N_{1s} 光電子スペクトルも同様に全く得られなかった。以上のように SPA プラズマ処理条件によって大きく SOG 膜の化学組成が異なる。

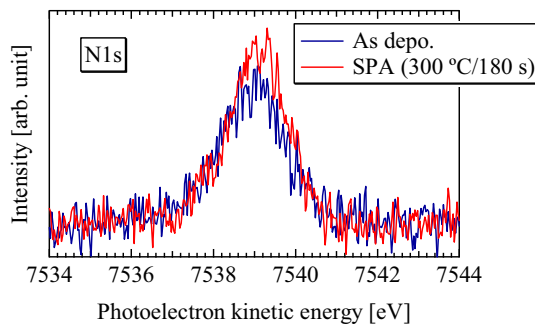


図 3. SOG 膜の N_{1s} 光電子スペクトル。試料：SOG 膜成膜後未処理、SPA プラズマ処理 (300 °C/180 s) のみ

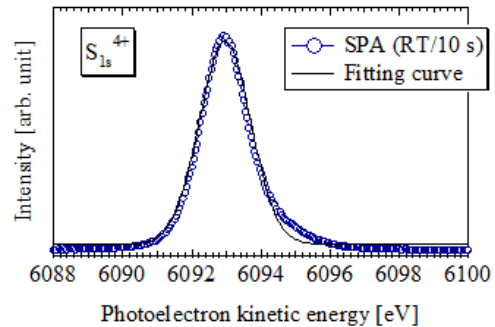


図 4. SOG 膜の Si_{1s}^{4+} の光電子スペクトルとフィッティングカーブ。試料：SPA プラズマ処理 (RT/10 s) および熱酸化処理

SPA プラズマ処理の効果を詳細に調べるためにプラズマ処理後の化学状態を評価した。図3に SOG 成膜後未処理の試料と SPA プラズマ処理 (300 °C/180 s) のみ施した試料の N_{1s} 光電子スペクトルを示す。前述の通り、SOG 材料は N 原子を含んでいるので N_{1s} 光電子スペクトルが検出された。SPA プラズマ処理を施した試料でも N_{1s} 光電子スペクトルが得られた。さらに、光電子スペクトル強度が上昇したことより、高密度化されたと考えられる。一方、その他の SPA プラズマ処理条件では N_{1s} スペクトルは得られなかった。したがって、SPA プラズマ処理の段階で表層に高密度な SiO_2 が形成され N 原子の脱離が制限されたと考えられる。N 原子が存在しない SPA プラズマ処理 (RT/10 s) および熱酸化処理を施した試料の表面の化学状態を TOA = 15°における Si_{1s}^{4+} 光電子スペクトルを図4に示す。図のように高運動エネルギー側にスペクトルの裾が存在することより、試料表面にサブオキサイド成分が多く存在することが分かる。次に、サブオキサイド成分の深さ依存性を図5に示す。

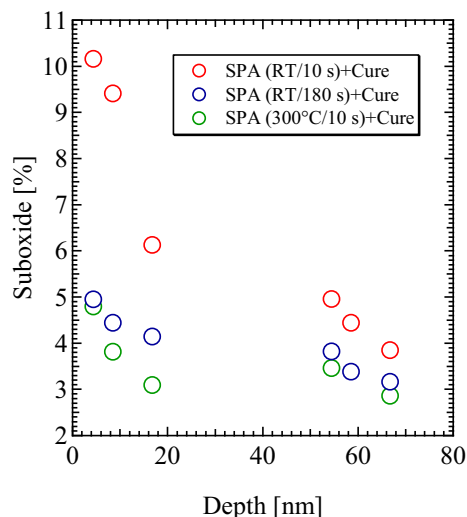


図 5. SOG 膜内サブオキサイド成分の深さ分布

SPA プラズマ処理条件 (RT/180 s および 300 °C/10 s) の試料も同時に示す。横軸は TOA より求めた脱出深さを示す。途中 50 nm のエッチングを行ったので 450 nm の SOG 膜の表面からおよそ 70 nm までの深さ分布が得られる。図のように表面領域でサブオキサイド成分が増大していることが確認できる。特に SPA プラズマ処理条件 (RT/10 s) で顕著である。この試料はシュリンクが最も抑えられた SOG 膜である。SPA プラズマ処理なしの試料ではシュリンク率が約 14% に対して 9% となった。これらの結果より、SPA プラズマ処理 (RT/10 s) の試料では、表面領域に低密度領域が存在し雰囲気から供給される O 原子を効率的に取り込めたことによりシュリンクが抑えられたと考えられる。一方、SPA プラズマ処理を行わないとシュリンクが顕著になることは、熱酸化処理で SOG 膜内の分子が脱離することに因ると考えられる。このことより、SPA プラズマ処理には N 原子の脱離は促進させつつ、SOG 膜内の分子の結合をより強固にする作用があると考えられる。以上の結果より考察される SOG 膜形成の各プロセスにおける効果を図 6 にまとめて示す。

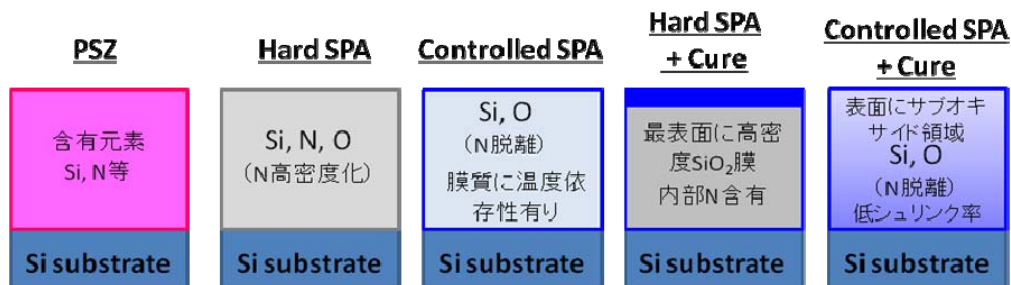


図 6. SOG 膜の各プロセスにおける効果

今後の課題：

HAXPES 測定を行うことにより SPA プラズマ処理の効果の知見が得られた。SPA プラズマ処理の表面改質の特性より、化学状態の深さ分布は重要である。SPA プラズマ処理は SOG 膜のシュリンク改善以外にも様々な応用が考えられる。今後は SiO₂ 膜内の固定電荷などを詳細に評価し膜内の欠陥に関する知見を得て電気特性との相関を検討する。

参考文献：

- [1] C. Y. Ho, K.-Y. Shih, and J. H. He: Microelectronic Engineering **87** (2010) 580.
- [2] H. C. Floresca, J. G. Wang, M. J. Kim, and J. A. Smythe: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 143116.
- [3] K. Horita, M. Ishibashi, H. Umeda, T. Kawahara, T. Ikeda, T. Yamashita, T. Kurai, Y. Inoue, and Y. Horiba: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 2079.