(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-189083
(P2007-189083A)
(43)公開日　平成19年7月26日(2007.7.26)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01L 21/66	(2006.01)	H01L 21/66	N	4M106

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願2006-6325(P2006-6325)
(22)出願日　平成18年1月13日(2006.1.13)

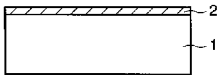
(71)出願人　000003193
凸版印刷株式会社
東京都台東区台東１丁目５番１号
(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(74)代理人　100091351
弁理士　河野　哲
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠
(74)代理人　100108855
弁理士　蔵田　昌俊

最終頁に続く

(54)【発明の名称】窒化酸化シリコン膜の組成評価方法及び物性評価方法

(57)【要約】
【課題】窒化酸化シリコン膜の微小領域における組成及び組成分布を、非破壊でかつ容易に評価すること。
【解決手段】本発明は、基板１上に形成された窒化酸化シリコン膜２の組成を評価する方法であって、光源としてレーザを用い、フォトルミネッセンススペクトルを計測し解析することによって、窒化酸化シリコン膜２の組成又は組成分布を評価する。
【選択図】　図１

図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板上に形成された窒化酸化シリコン膜の組成を評価する方法であって、
光源としてレーザを用い、フォトルミネッセンススペクトルを計測し解析することによって、前記窒化酸化シリコン膜の組成又は組成分布を評価するようにした組成評価方法。
【請求項２】
前記フォトルミネッセンススペクトルの計測において、フォトルミネッセンススペクトル強度の指標として１．７ｅＶ以上１．９ｅＶ以下、又は３．２ｅＶ以上３．４ｅＶ以下のエネルギー領域を用いる請求項１に記載の組成評価方法。
【請求項３】
前記窒化酸化シリコン膜は、化学的気相成長法により作製された膜である請求項１に記載の組成評価方法。
【請求項４】
前記基板を、単結晶シリコン基板又はガラス基板とした請求項１に記載の組成評価方法。
【請求項５】
基板上に形成された窒化酸化シリコン膜の物性を評価する方法であって、
光源としてレーザを用い、フォトルミネッセンススペクトルを計測し解析することによって、前記窒化酸化シリコン膜の物性又は物性分布を評価するようにした物性評価方法。
【請求項６】
前記物性は、応力又はガス透過率である請求項５に記載の物性評価方法。
【請求項７】
前記フォトルミネッセンススペクトルの計測において、フォトルミネッセンススペクトル強度の指標として１．７ｅＶ以上１．９ｅＶ以下、又は３．２ｅＶ以上３．４ｅＶ以下のエネルギー領域を用いる請求項５に記載の物性評価方法。
【請求項８】
前記窒化酸化シリコン膜は、化学的気相成長法により作製された膜である請求項５に記載の物性評価方法。
【請求項９】
前記基板を、単結晶シリコン基板又はガラス基板とした請求項５に記載の物性評価方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、窒化酸化シリコン膜の組成評価方法及び物性評価方法に係り、更に詳しくは、例えば半導体デバイスにおけるゲート絶縁膜、層間絶縁膜、パッシペーション膜として、あるいは、有機半導体を搭載したディスプレイデバイスの封止材に、またはＸ線露光装置、荷電粒子線露光装置におけるマスク構成材料として用いられる窒化酸化シリコン膜の組成評価方法及び物性評価方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
半導体や金属からなる薄膜の作製技術および微細加工技術の発展を背景に、単結晶シリコンや化合物半導体を用いた集積回路、および多結晶あるいは非晶質半導体薄膜を用いたフラットパネルディスプレィテバイスや各種センサが、急速に普及している。
【０００３】
上述のような機能デバイスにおいて、窒化酸化シリコン膜は単結晶、多結晶、非晶質シリコン半導体から成るデバイスのゲート絶縁層、層間絶縁層あるいはパッシベーション層として、広く用いられている。
【０００４】
このような用途では、各種用途に十分な絶縁性、誘電性などの電気特性、ガスバリア性

、さらには、積層膜として異種材料との密着性の高さが必要とされる。さらに、デバイスの信頼性の向上には、これら物性の面内均一性の把握は重要となる。また、密着性においては、界面の組成の他に、膜の応力が大きく影響を及ぼし、応力が大きい場合、下地材料からの膜剥がれが発生する。

【０００５】

一方、半導体素子の微細化が急速に進んでいる。半導体のプロセス技術においては、そのような微細パターンを有する素子の製造技術として、様々な露光技術が開発されている。その中で、サブミクロンルールの露光技術として、電子やイオンなどを用いた荷電粒子線露光やＸ線露光が注目されている。

【０００６】

このような露光技術には、荷電粒子線またはＸ線を成形するためにマスクが用いられる。これらのマスクには、マスク材料あるいはメンブレンなどのマスクの構成材料として、あるいは応力調整用膜として、窒化酸化シリコン膜が用いられている。

【０００７】

この場合、膜の形態としては、自立膜として利用されることが多い。このような部材として窒化酸化シリコン膜を適用するためには、それらの膜の応力の計測とその制御が不可欠となる。

【特許文献１】特開２００４－３２７８４３号公報

【非特許文献１】「応用物理学選書　薄膜」（１２７頁～１４６頁）、金原　粲、藤原英夫著、株式会社裳華房発行（昭和５４年６月５日）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

このようなデバイスあるいはプロセス部材に適用される窒化酸化シリコン膜は、通常、気相成長法により合成される。そして、その物性は、膜の組成、すなわち構成元素であるシリコン、窒素、酸素の組成比により決定される。

【０００９】

膜の組成比は、一般的にラザフォード後方散乱法（ＲＢＳ）あるいはＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）により分析される。ＲＢＳでは、正確な元素組成比分析が可能であるが、ビームを照射し材料を破壊する手法であるため、実際のデバイスを評価することが困難である。さらに、ビームを絞ることが困難であるため、ミクロン単位の微小面積単位の分析は不可能で、集積デバイスの組成分布の分析はできない。ＸＰＳでは、最小５０μｍ径の微小領域分析と、非破壊分析を可能とする角度分解法が近年開発されているが、例えば数μｍのトランジスタデバイスの分析は不可能であり、角度分解法で分析できる膜の深さ方向に限界がある。さらに、ＲＢＳ、ＸＰＳともに、超高真空環境に導入する必要があり、分析コストが高いとともに、大面積基板の導入は困難で、デバイスの分布評価などの実テバイスの評価には適用できないのが実情である。

【００１０】

窒化酸化シリコン膜の実用物性の一つである応力評価法としては、結晶性の膜では、Ｘ線あるいは電子線回折法やラマン分光法により、結晶格子の歪みを計測し応力を算出する方法が知られている。しかしながら、実用化しているシリコンおよびその化合物薄膜は、通常、減圧化学気相成長法、または熱化学気相成長法、またはプラズマ化学気相成長法により成膜され、構造的には非晶質膜であり、それらは結晶性を持たないため上述の方法では応力の計測が不可能である。

【００１１】

一方、膜の結晶性に依らない評価方法として、基板の反りの変化量による評価法や、膜をメンブレン状態に加工しその変形量により評価するバルジ法が知られている。

【００１２】

しかしながら、基板の反りの変化量を見る評価法では、基板全体の応力の平均値しか評価することはできない。すなわち、微小領域の応力や面内の応力分布の評価は原理的に不

可能である。
【００１３】
また、バルジ法では、微細加工技術を利用して膜メンブレン状に加工することでｍｍ平方オーダーの領域の応力評価と加工できる範囲の応力分布評価が可能であるが、基板を加工する必要があり、非破壊による計測は不可能である。またμｍ平方オーダーの微小領域の評価や微細領域分割による応力分布評価は不可能である。
【００１４】
その他の実用物性、例えば、電気伝尋度、誘電率、ガス透過率の測定は、電極等を設ける必要があり、また、非破壊で大面積領域を直接評価できる手段がない。
【００１５】
本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、窒化酸化シリコン膜の微小領域における組成及び組成分布を、非破壊でかつ容易に評価することが可能な窒化酸化シリコン膜の組成評価方法及び物性評価方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
上記の目的を達成するために、本発明では、以下のような手段を講じる。
【００１７】
すなわち、請求項１の発明では、基板上に形成された窒化酸化シリコン膜の組成を評価する方法であって、光源としてレーザを用い、フォトルミネッセンススペクトルを計測し解析することによって、前記窒化酸化シリコン膜の組成又は組成分布を評価する。
【００１８】
本発明は、通常化合物半導体の不純物準位等の評価に用いるフォトルミネッセンススペクトル測定を、窒化酸化シリコン膜に適用することにより、その組成とスペクトル形状および特定の波長の発光強度が、膜組成に対応して変化することを見いだしたことによりなされたものである。
【００１９】
フォトルミネッセンス測定においては、光源として可視あるいは紫外の単色レーザを用い、光学顕微鏡を通して計測することで、計測領域は最小１μｍ径まで可能で、ステージを走査することにより面内分布の測定も容易に可能となる。
【００２０】
従って、請求項１の発明の窒化酸化シリコン膜の組成評価方法においては、以上のような手段を講じることにより、基板上に形成された膜の微小領域でのスペクトルを非破壊によって容易に得ることができる。また、光源であるレーザあるいは被評価膜の基板を走査することにより、膜のスペクトル分布を容易に得ることが可能となる。
【００２１】
請求項２の発明は、請求項１に記載の組成評価方法において、フォトルミネッセンススペクトルの計測において、フォトルミネッセンススペクトル強度の指標として１．７ｅＶ以上１．９ｅＶ以下、又は３．２ｅＶ以上３．４ｅＶ以下のエネルギー領域を用いる。なお、１ｅＶ　１．６０２×１０$^{-19}$Ｊである。
【００２２】
窒化酸化シリコン膜の膜中酸素量と窒素量の組成比に対応して、１．８ｅＶならびに３．３ｅＶのピークが組成に対して、即ち酸素量の増加にともない、強度が増加することを見いだした。ここで、双方のピーク値は同様の傾向を示す。請求項２の発明は、この原理を利用することによって、窒化酸化シリコン膜の組成評価を行う方法である。
【００２３】
請求項３の発明は、請求項１に記載の組成評価方法において、窒化酸化シリコン膜は、化学的気相成長法により作製された膜である。
【００２４】
熱あるいはプラズマなどを用いてなされる化学気相成長法によって窒化酸化シリコン膜を作製すると、物理的欠陥の少ない膜が得られる。このため、物理的欠陥によるフォトル

ミネッセンススペクトルピーク等によるノイズがなくなり、より精度の高い組成評価を実現することが可能となる。

【００２５】

請求項４の発明は、請求項１に記載の組成評価方法において、基板を、単結晶シリコン基板又はガラス基板とした。

【００２６】

単結晶シリコン又はガラスによる基板は、少なくとも１．７～３．４ｅＶの領域で明確なピークを示さない。このため、ノイズを低減することができ、より精度の高い組成評価を実現することが可能となる。

【００２７】

請求項５の発明は、基板上に形成された窒化酸化シリコン膜の物性を評価する方法であって、光源としてレーザを用い、フォトルミネッセンススペクトルを計測し解析することによって、前記窒化酸化シリコン膜の物性又は物性分布を評価する。

【００２８】

窒化酸化シリコン膜においては、フォトルミネッセンススペクトルと物性との間に相関関係が存在する。ここで物性とは、請求項６に示すように、応力及びガス透過率等が該当する。したがって、フォトルミネッセンススペクトルを計測し解析することによって、これら物性又は物性分布を評価することができる。

【００２９】

請求項７の発明は、請求項５に記載の物性評価方法において、フォトルミネッセンススペクトルの計測において、フォトルミネッセンススペクトル強度の指標として１．７ｅＶ以上１．９ｅＶ以下、又は３．２ｅＶ以上３．４ｅＶ以下のエネルギー領域を用いる。

【００３０】

上述したような請求項７の発明は、上述したような窒化酸化シリコン膜の膜中酸素量と窒素量の組成比に対応して、１．８ｅＶならびに３．３ｅＶのピークが組成に対して、即ち酸素量の増加にともない、強度が増加する原理を利用することによって、窒化酸化シリコン膜の物性評価を行う方法である。

【００３１】

請求項８の発明は、請求項５に記載の物性評価方法において、窒化酸化シリコン膜は、化学的気相成長法により作製された膜である。

【００３２】

熱あるいはプラズマなどを用いてなされる化学気相成長法によって窒化酸化シリコン膜を作製すると、物理的欠陥の少ない膜が得られる。このため、物理的欠陥によるフォトルミネッセンススペクトルピーク等によるノイズがなくなり、より精度の高い物性評価を実現することが可能となる。

【００３３】

請求項９の発明は、請求項５に記載の物性評価方法において、基板を、単結晶シリコン基板又はガラス基板とした。

【００３４】

単結晶シリコン又はガラスによる基板は、少なくとも１．７～３．４ｅＶの領域で明確なピークを示さない。このため、ノイズを低減することができ、より精度の高い物性評価を実現することが可能となる。

【発明の効果】

【００３５】

本発明によれば、窒化酸化シリコン膜の微小領域における組成及び組成分布を、非破壊でかつ容易に評価することが可能な窒化酸化シリコン膜の組成評価方法及び物性評価方法を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３６】

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【００３７】
図１は、本発明の実施の形態に係る組成評価方法及び物性評価方法によって評価される窒化酸化シリコン膜の一例を示す立面図である。
【００３８】
すなわち本発明の実施の形態に係る組成評価方法は、基板１上の窒化酸化シリコン膜２の組成を評価する方法であって、光源としてレーザを用い、フォトルミネッセンススペクトルを計測し解析することにより、窒化酸化シリコン膜２の組成、特には微小領域の組成、又は組成分布を評価する。
【００３９】
これは、窒化酸化シリコン膜２が１．７ｅＶ以上１．９ｅＶ以下、又は３、２ｅＶ以上３．４ｅＶ以下のエネルギー領域でフォトルミネッセンスによる発光ピークが得られる特性を利用したものである。このようなレーザを光源とするフォトルミネッセンスの計測では、基板１に形成された窒化酸化シリコン膜２を非破壊で、かつ微小領域でのスペクトルを容易に得る。また、光源であるレーザ、又は被評価膜の基板１を走査することにより、窒化酸化シリコン膜２のスペクトル分布を容易に得る。
【００４０】
窒化酸化シリコン膜２におけるフォトルミネッセンスのスペクトルを計測し、解析して得られた解析結果と、ＸＰＳ法で計測した膜組成との関係を詳細に検討した結果、図２に示すように、フォトルミネッセンス強度と膜組成との相関関係を得た。図２のＸ軸は、１．８ｅＶ及び３．３ｅＶのエネルギーの場合のフォトルミネッセンス強度を示し、Ｙ軸は、原子数割合（％）を示す。図２より、フォトルミネッセンスの強度が高くなるほど、酸素（Ｏ）の原子数割合は高くなる一方、窒素（Ｎ）とシリコン（Ｓｉ）の原子数割合は低くなることが分かる。また、フォトルミネッセンスの強度に対する感度は、シリコンよりも窒素の方が大きいことが分かる。このように、フォトルミネッセンス強度値と膜組成とは普遍的な相関関係がある。
【００４１】
また、窒化酸化シリコン膜２におけるフォトルミネッセンスのスペクトルを計測し、解析して得られた解析結果と、基板１の反り量から計測した膜２の応力との関係を詳細に検討した結果、図３に示すように、フォトルミネッセンス強度と膜２の応力との相関関係を得た。図３のＸ軸は、１．８ｅＶ及び３．３ｅＶのエネルギーの場合のフォトルミネッセンス強度を示し、Ｙ軸は、膜２の応力（ＭＰａ）を示す。図３より、フォトルミネッセンスの強度が高くなるほど、膜２の応力は低くなることが分かる。このように、フォトルミネッセンス強度値と膜２の応力とは普遍的な相関関係がある。
【００４２】
更に、窒化酸化シリコン膜２におけるフォトルミネッセンスのスペクトルを計測し、解析して得られた解析結果と、水蒸気透過度との関係を詳細に検討した結果、図４に示すように、フォトルミネッセンス強度と水蒸気透過度との相関関係を得た。図４のＸ軸は、１．８ｅＶ及び３．３ｅＶのエネルギーの場合のフォトルミネッセンス強度を示し、Ｙ軸は、膜２の水蒸気透過度（ｇ／ｍ^2）を示す。図４より、フォトルミネッセンスの強度が高くなるほど、水蒸気透過度は低くなることが分かる。このように、フォトルミネッセンス強度値とガス透過率とは普遍的な相関関係がある。
【００４３】
このように、フォトルミネッセンス強度値と、膜２の応力、電気伝導度、ガス透過率とった物性値とは普遍的な相関関係がある。
【００４４】
次に、上述したような組成評価方法及び物性評価方法によって、窒化酸化シリコン膜２の組成及び応力を評価する場合における具体例について説明する。
【００４５】
まず、評価用サンプルの作製方法について説明する。ここでは、一例として、窒化酸化シリコン膜２を基板１上に形成した評価用サンプルについて説明する。

【００４６】
基板１は、単結晶シリコン又は石英が好適である。すなわち、基板１として単結晶シリコン又は石英とすると、何れも窒化酸化シリコン膜２のフォトルミネッセンススペクトルが得られるエネルギー領域において、フォトルミネッセンスが全くないため、高いＳ／Ｎ比が得られ、より高精度で窒化酸化シリコン膜２の組成評価又は物性評価が可能となるからである。
【００４７】
このような評価サンプルを作製する場合には、まず、基板１である４インチの単結晶シリコン又は石英からなるウェハー上に、減圧化学気相成長法により窒化酸化シリコン膜２を成膜する。
【００４８】
減圧化学気相成長条件は、次の通りである。
原料ガス：ジクロロシラン、亜酸化窒素、アンモニア。
総流量　：２５０ｓｃｃｍ（なお、１ｓｃｃｍ＝10^{-6} m^3／分である）。
流量比　：亜酸化窒素／アンモニア＝０．３～０．９５。
（ジクロロシラン：５０ｓｃｃｍ固定）
反応圧力：３０Ｐａ。
【００４９】
反応温度：８００℃。
【００５０】
膜厚：５０ｎｍ。
【００５１】
上記条件にて得られた窒化酸化シリコン膜２について各種分析を行った結果、ジクロロシランと亜酸化窒素とアンモニアの流量比により異なる組成を持つことがわかった。また、Ｘ線回折から、いずれの組成においてもピークは認められず非晶質であることが判明した。
【００５２】
次に、ジクロロシランと亜酸化窒素とアンモニアの流量比の異なる条件で成膜した任意の６種類の窒化酸化シリコン膜２のフォトルミネッセンススペクトルの評価を行った。レーザとして３２５ｎｍのヘリウムカドミウムレーザを用いた。このレーザ光を集光光学系を有する顕微鏡を通して窒化酸化シリコン膜２に照射した。同時にグレーティングを用いてフォトルミネッセンス光を３００ｎｍから８００ｎｍの範囲でエネルギー分解しスペクトルを得た。照射面積は直径５μｍとした。なお、最小の照射面積としては、直径１μｍまでが可能である。
【００５３】
その結果、図２に示すように、単色ＸＰＳで評価した膜組成とフォトルミネッセンスピーク値の強度との間に、強い相関関係があることが示された。
【００５４】
また、図３に示すように、基板１の反り量から計測した膜２の応力とフォトルミネッセンスピーク値の強度との間に、強い相関関係があることが示された。
【００５５】
更に、図４に示すように、ガス透過率とフォトルミネッセンスピーク値の強度との間に、強い相関関係があることが示された。
【００５６】
これらの結果から、得られた結果を検量線として用いることにより、特定のエネルギー領域のフォトルミネッセンス強度から、窒化酸化シリコン膜２の組成、応力、及びガス透過率といった膜物性を見積もり、数値化することができることがわかる。
【００５７】
具体的には、窒化酸化シリコン膜２の組成を評価する場合には、図２にその一例を示すような検量線Ａ（Ｓｉ）、Ａ（Ｏ）、Ａ（Ｎ）を用いることによって、非破壊でより微小

な直径１μｍの領域の膜組成、および４インチウェハー上における組成分布を評価することが可能となる。

【００５８】

さらに、窒化酸化シリコン膜２の物性を評価する場合、例えば、応力を評価する場合には、図３にその一例を示すような検量線Ｂを用いることによって、非破壊でより微小な直径１μｍの領域の応力を評価することが可能となる。

【００５９】

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、基板１上に成膜した窒化酸化シリコン膜２に、レーザを照射することにより計測したフォトルミネッセンスの結果に基づいて、組成及び物性を評価することができる。したがって、非破壊で微小領域の組成及び物性、並びにそれらの分布評価することが可能となる。

【００６０】

本発明の好適な実施の形態について、添付図面を参照しながら説明したが、本発明はかかる構成に限定されない。特許請求の範囲の発明された技術的思想の範疇において、当業者であれば、各種の変更例および修正例に想到し得るものであり、それら変更例および修正例についても本発明の技術的範疇に属するものと了解される。

【図面の簡単な説明】

【００６１】

【図１】本発明の実施の形態に係る組成評価方法及び物性評価方法によって評価される窒化酸化シリコン膜の一例を示す立面図。

【図２】窒化酸化シリコン膜の組成とフォトルミネッセンス強度との相関図。

【図３】窒化酸化シリコン膜の応力とフォトルミネッセンス強度との相関図。

【図４】窒化酸化シリコン膜の水蒸気透過度とフォトルミネッセンス強度との相関図。

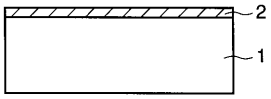
【符号の説明】

【００６２】

１…基板、２…窒化酸化シリコン膜、Ａ、Ｂ…検量線

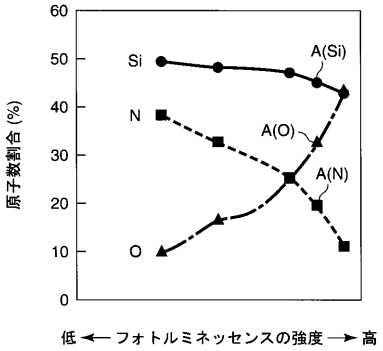
【図１】

図１



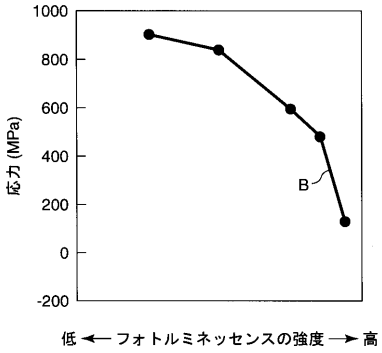
【図２】

図２



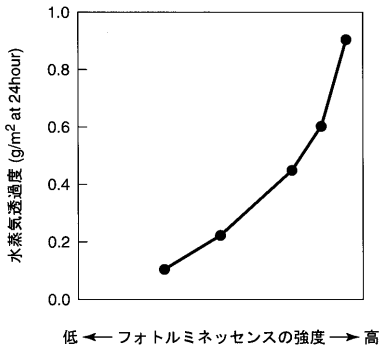
【図３】

図３



【図４】

図４



フロントページの続き

(74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司
(74)代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘
(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
(74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
(72)発明者 蒲生 秀典
東京都台東区台東１丁目５番１号 凸版印刷株式会社内
(72)発明者 黒須 敏明
東京都台東区台東１丁目５番１号 凸版印刷株式会社内
(72)発明者 安藤 寿浩
茨城県つくば市千現一丁目２番１号 独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考) 4M106 AA01 AA13 BA05 CA18 CA70 CB21