

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19760020

研究課題名 (和文) 一次元 X 線集光素子による新しい結晶表面・界面評価手法の開発

研究課題名 (英文) Development of novel structure analysis method using one-dimensional X-ray focusing device

研究代表者

矢代 航 (YASHIRO WATARU)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：10401233

研究成果の概要 (和文)：

X 線回折を利用して、半導体結晶中の埋もれた領域の微小なひずみを次世代シリコンデバイスの評価に対応できる程度の高空間分解能で評価する方法の開発を目指した。様々な方法で作製したシリコン酸化膜および窒化膜の下に誘起された微小なひずみを定量的に評価し、プラズマを利用した酸化あるいは窒化の場合には界面付近に特異的なひずみ緩和構造が存在することを明らかにした。高空間分解能評価のための高性能 X 線集光素子 (レンズ) の設計および試作も行った。設計は Takagi-Taupin 型の動力的回折理論によるシミュレータを開発して行った。試作は WSi_2/Si 多層膜をスパッタ成膜装置で積層することにより行った。最後に、高性能 X 線レンズによって、次世代ひずみシリコン MOSFET 内部の三次元的なひずみの分布を非破壊で可視化する新しい評価方法の可能性について検討した。

研究成果の概要 (英文)：

A method to evaluate structures and strains in the neXt generation silicon device using multiple X-ray diffraction was developed. By using this method it was revealed that strains are locally relaxed at the SiO_2/Si and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ interfaces, which were formed by Kr/O_2 and Xe/NH_3 plasmas, respectively. To apply this method to investigate local structures and strains in silicon devices, a multi-layer Laue lens-type X-ray focusing device was designed by using a simulator based on Takagi-Taupin type dynamical theory of X-ray diffraction. The focusing device was fabricated by using a deposition system. For visualization of three-dimensional strain distribution, another method based on X-ray phase imaging microscopy was also developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,000,000	0	1,100,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	660,000	3,960,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：ビーム応用

1. 研究開始当初の背景

2005年の世界半導体市場は2300億ドルに達し、史上最大規模を記録したといわれている。このような巨大市場の成長は半導体集積回路の目覚ましい性能向上により支えられてきたことは言うまでもない。そしてその性能向上は、これまで主に素子寸法の微細化を押し進めることによって達成されてきた。ULSIの特性長は今や数10nmの時代を迎えつつある。2005年版の国際半導体技術ロードマップ(ITRS)によれば、2010年の技術ノードは45nm、MOSFETゲート長は18nmとされている。しかしながら半導体素子の微細化による性能向上は近い将来物理的限界を迎える。そのような中、低消費電力で高い動作速度が実現できる「ひずみシリコンMOSFET」に代表される結晶中のひずみ制御技術に最近高い関心が向けられている。「ひずみシリコンMOSFET」はIntelのCPUでも既に実証されており、ITRSの「テクノロジーブースター」と称される新技術群の一つに挙げられている将来も有望な技術である²⁾。我が国においては「半導体MIRAIプロジェクト」において産官学連携による次世代半導体の共同集中研究が毎年約45億円の政府予算のもとで実施されており、ひずみシリコンMOSFETについても「新構造トランジスタ及び計測解析技術」研究開発グループ(グループリーダー:東大新領域 高木信一)において精力的な研究が行われている³⁾。しかしながら一方で、埋もれた領域のひずみの三次元的な分布を非破壊で評価する方法が必ずしも整備されていないのが現状である。

1) <http://www.itrs.net/>

2) 高木信一、応用物理 **74** (2005) 1158.

3) <http://www.miraipj.jp/>

2. 研究の目的

本研究ではX線回折を利用して、半導体結晶中の埋もれた領域のひずみを次世代シリコンデバイスに対応できる程度の高空間分解能で評価する方法の開発を目指した。そのため、まずは必ずしも全容が明らかになっていないグローバルなスケールで微小なひずみを定量的に評価する方法の確立を目指した。さらに、より高空間分解能を目指して、高性能のX線集光素子の開発を計画した。最後に、高性能のX線集光素子によって、次世代ひずみシリコンデバイス内部の三次元的なひずみの分布を非破壊で可視化する新しい評価方法の可能性について探ることを目指した。

3. 研究の方法

【試料の準備】

東北大学未来科学技術研究センターの服部健雄教授および山本雅士研究員から、様々な方法で作製した非常に信頼性の高い酸化膜および窒化膜試料を提供していただいた。

【ひずみの評価】

半導体試料中のひずみの評価については、X線の多波回折を利用した先端的な方法で行った。SPring-8のアンジュレータビームラインを使用した。本研究課題のためにBL09XUに課題申請を行い、4回採択された(2007A1695、2007B0176、2008A1466、2009A1072;それぞれ9シフト、12シフト、9シフト、6シフト(1シフト=8時間))。

【X線光学素子(レンズ)の作製】

高空間分解能を達成するためのX線光学素子(レンズ)の設計と試作を行った。設計については、Takagi-Taupin型の動学的回折理論に基づいてシミュレータを作製し、東京大学において高性能の計算機を用いて行った。作製については、研究協力者の物質・材料研究機構の三木一司ナノファウンダリーステーション長と共同で、同ステーションの最先端の微細加工装置により開発を行った。また産業技術総合研究所のナノプロセッシング・パートナーシップ・プログラム(NPPP)の微細加工装置も部分的に使用した。

【高空間分解能三次元ひずみ観察のための新しい手法の開発】

上記のひずみの評価はX線の多波回折現象を利用して行ったが、それとは別にX線結像顕微鏡型の新しい評価手法の開発も行った。原理実証のため、空間コヒーレンス度の高いビームが利用可能なSPring-8のBL20XUにおいて実験を行った。課題申請を行い、3回採択された(2008B1596、2009A1073、2009B1083;それぞれ6シフト、9シフト、9シフト)。

4. 研究成果

【半導体中のひずみの評価】

X線の多波回折を利用して、散乱振幅の位相情報を実験的に得ることにより、酸化方法および窒化方法によって、酸化膜および窒化膜下に誘起されている微小なひずみの分布が異なることを明らかにした。図1は熱酸化(ドライ酸化、ウェット酸化)、Kr/O₂プラズマ酸化、およびXe/NH₃プラズマ窒化の場合に誘起される界面下の微小ひずみを表している。熱酸化の場合にはひずみ量が界面付近で大きく変化することはなかったのに対して、プラズマを使用した酸化膜、窒化膜については、界面付近に特異なひずみ緩和構造があるこ

とが明らかになった。
 Kr/O₂ プラズマ酸化および Xe/NH₃ プラズマ窒化は、Si(001)だけでなく Si(111)や Si(110) に対しても、界面準位密度の低い良質な界面の形成が可能であることが実験的に示されており、三次元デバイスのゲート酸化膜あるいは High-k 膜の形成方法として大きな期待が寄せられている。従来の熱酸化の場合には、酸化がレイヤー・バイ・レイヤー的に成長することが報告されているに対して、プラズマを利用した場合は、酸化あるいは窒化がランダムに生じると考えられる。図 1 の結果は、そのようにランダムに膜が形成された結果、界面付近の原子が界面に垂直な方向にランダムに微小変位することで、膜形成に伴う体積膨張により生じるひずみが界面の極近傍で緩和されている様子を捉えていると解釈できる。このことは、Si(111)や Si(110)でも良質な界面が形成できると密接に関係していると考えられる。すなわち界面極近傍でのひずみの緩和機構が、従来の熱酸化プロセスでは不可能であった Si(001)以外の表面における良質な界面の形成において大きな役割を果たしていると解釈できる。

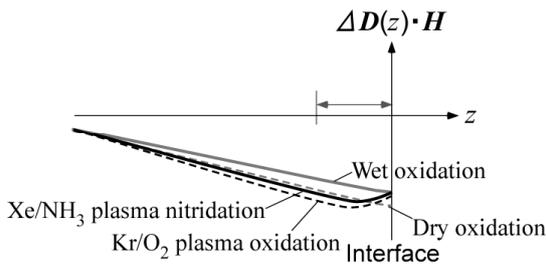


図 1: 酸化膜あるいは窒化膜下の微小ひずみ分布の酸化方法および窒化方法依存性。横軸は深さ方向の座標 ($z < 0$ が界面下)、縦軸はひずみによる格子面のトータルの変位量 (結晶の内部のひずみがゼロの領域から積算した値)。

【X線集光素子の設計】

上記のひずみ分布はグローバルなスケールでの話である。実際のデバイス中のひずみを観察するといった応用を考えた場合、より高空間分解能の観察が必要である。そのため X 線集光素子の設計を高性能計算機により行った。

X 線の集光素子は一般にアスペクト比の非常に大きい構造となる。すなわち X 線と物質との相互作用は非常に小さいため、X 線の進行方向には厚く、また集光のためには、それと垂直な面内では非常に精度の高い加工が必要となる。同様の理由で、X 線の集光サイズを小さくすると、例えばフレネルゾーンプレート型の集光素子の場合、相互作用する体積が有限の大きさをもっている (ボリューム効

果の) ために、各輪帯は単純な位相シフターとしては機能せず、多重散乱を考慮した動力学的回折理論が不可欠となってくる。この効果は集光サイズが小さくなればなるほど顕著に現れると考えられる。

そのため、今回は多重散乱の効果も取り入れることが可能な Takagi-Taupin 方程式に基づくシミュレータを開発した。フレネルゾーンプレート型の素子の屈折率を局所的に Fourier 級数展開し、多波の Takagi-Taupin 方程式を導出し、数値計算によりその解を求めた。

図 2 は焦点距離 1 mm、最外輪帯幅 5 nm の 1:1 型テイルト型マルチレイヤーラウエレンスを 1 Å で使用することを想定して、各回折波の回折効率をシミュレーションした例である (厚さは 10 μm とした)。この例では、素子の全体のサイズは 20 μm となるが、上側および下側の素子のほぼ中央で回折効率が最大になるようにそれぞれ入射光 (平面波を仮定) に対して ±2.5 mrad 傾けた。グラフのように -1 次光に対して高い回折効率が得られることが分かった。動力学的な効果なしで計算する場合には、各輪帯の線と溝の幅の比を 1:1 とすると、2 次、4 次などの偶数次光の回折効率は 0 となるが、図 2 では -2 次、-4 次もゼロでないことが見られる。これは動力学的回折効果によるものである。このように集光サイズがナノメートルのオーダーになると、動力学的な効果を考慮することが不可欠であることが確認された。

図 3 は集光素子の厚さを変化させたときの -1 次回折波 (実際に集光に寄与する成分) の回折効率の変化をプロットしたものである。図のように厚さが 20 μm のときにもっとも集光効率が上がることが分かった。この条件で焦点付近における強度分布を計算したのが図 4 である。シミュレーションによってややサブプリングが目立つ設計であることが分かったが、焦点付近に 5 nm の集光スポットが実現できることが確かめられた。

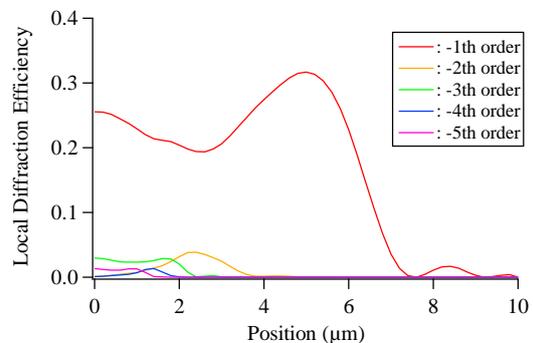


図 2: 集光素子の厚さが 10 μm の場合の各次数の回折波の回折効率。

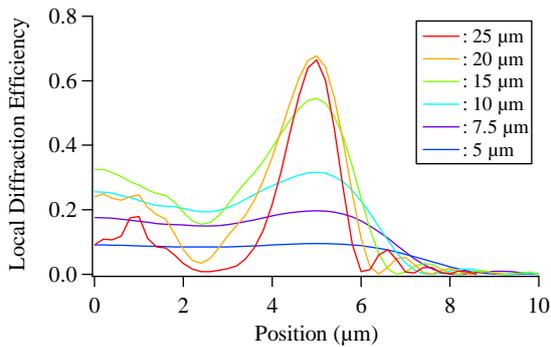


図 3: 集光素子の-1 次回折波（実際に集光に寄与する成分）の回折効率の厚さ依存性。

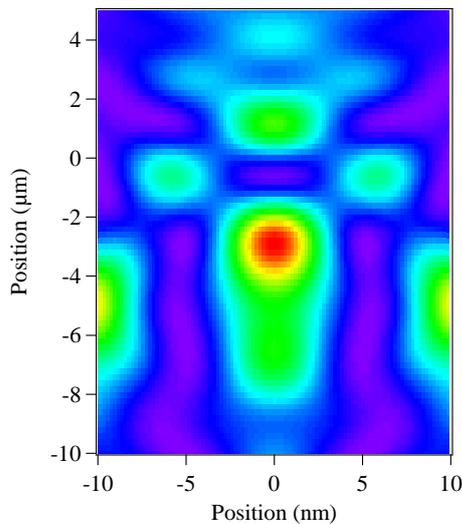


図 4: 図 3 で厚さ 20 μm とした場合の焦点付近における強度分布。

【X 線集光素子の作製】

上記のシミュレータによる設計に基づいて、X 線集光素子の試作を行った。図 5 に実際に作製したマルチレイヤーラウエレンズのための多層膜構造の断面像 (FE-SEM 像) を示す。この多層膜は芝浦メカトロニクス社製四元スパッタ装置により作製した。材料としては WSi_2 と Si を用いた。 WSi_2/Si 多層膜は相互に拡散がほとんどない急峻な界面が形成できることで知られている。

本試作により下記の問題点が明らかとなった。一つは成膜の精度についてである。本成膜システムではフィードバック制御ができないため、膜厚を成膜時間でコントロールしたが、そのため所望の精度で膜厚を製作することができなかった。また精度高く 10 μm 成膜を行うには、膨大な時間を要することが分かった。今回は期待する結果が得られなかったが、今後の改善すべき点として、①フィードバック制御による膜厚精度の向上、②プログラム制御による成膜プロセスの自動化、③

膜厚分布の評価と制御、などの問題が明らかになった。

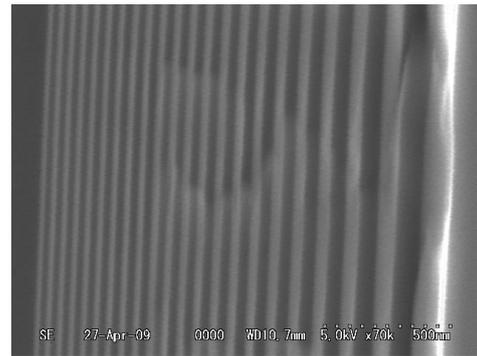


図 5: スパッタ成膜装置により試作したマルチレイヤーラウエレンズの WSi_2/Si 多層膜構造の断面像 (FE-SEM 像)。

【高空間分解能三次元ひずみ観察のための新しい手法の開発】

次世代のシリコンデバイス中の微小なひずみを三次元的に評価するための一つのアプローチとして、一枚の位相型回折格子を用いた位相差分型結像顕微鏡の開発を行った⁴⁾。従来の方法として、回折格子を二枚用いて、X 線 Talbot 干渉計型の結像顕微鏡が最近提案されたが、この方法は微分位相を測定する方法であるため、拡大によって感度が下がってしまうという欠点があった。これを克服する方法として、一枚の回折格子の自己像を検出器で十分に解像できる程度まで十分に大きくして拡大する方法を提案した。図 6 にこの方法で撮影された微小ポリマー球の位相差分像を示す。この方法では、感度ははるかに改善されるだけでなく、空間分解能についても、回折格子がない場合の結像顕微鏡とほぼ同じ値（すなわち X 線レンズの性能で決まる空間分解能）が達成できることが示された。高感度の X 線位相顕微鏡としては、Zernike 型の位相差顕微鏡がよく知られているが、強位相物体に対しては定量性が保証されないという問題があった。今回提案した方法は、強位相物体に対しても定量性があることが示されており、結像顕微鏡に一枚の位相格子を加えるだけで実現できるという簡便性と合わせて、将来広く普及することが期待している。

上記は結像型の X 線位相顕微鏡であったが、さらなる工夫を加えることで、微小なひずみの評価へも応用可能と考えている。X 線集光素子 (レンズ) についても、現在の世界記録は 7 nm であるが、今後さらなる発展が見込まれることから、それと合わせて用いることによって、次世代の半導体デバイスの評価に対応可能なパワフルな評価方法の開発に繋げていきたいと考えている。

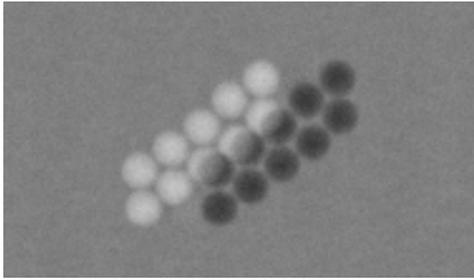


図 6: X 線結像顕微鏡に一枚の位相格子を加えることにより撮影された直径約 6 μm の微小ポリマー球の位相差分像。

4) W. Yashiro *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009), 180801.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① W. Yashiro, Y. Takeda, A. Takeuchi, Y. Suzuki, and A. Momose, “Hard X-ray phase-difference microscopy using a Fresnel zone plate and a transmission grating”, 査読有, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009), 180801.
- ② W. Yashiro, Y. Yoda, T. Aratani, A. Teramoto, T. Hattori, and K. Miki, “Quantitative Analysis of the Strain Field beneath the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(001)$ Interface Formed by the Xe/NH_3 Plasma Nitridation using a Multiple-Wave X-ray Diffraction Phenomenon”, 査読有, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **34** (2009) 597.
- ③ W. Yashiro, Y. Yoda, Y. Matsushita, T. Aratani, A. Teramoto, T. Hattori, and K. Miki, “Similarity between Strain Fields Induced by the Xe/NH_3 Plasma Nitridation and the Kr/O_2 Plasma Oxidation Revealed by a Multi-Wave X-ray Diffraction Phenomenon”, 査読有, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **33** (2008) 607.
- ④ W. Yashiro, O. Sakata, K. Sakamoto, and K. Miki, “X-ray Diffraction from Buried Bi atomic wire formed on $\text{Si}(001)$ — near the Bi LIII Absorption Edge”, 査読有, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **33** (2008) 623.

⑤ W. Yashiro, “Recent Progress in Solving the Phase Problem in Surface and Interface Crystallography”, 査読有, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **33** (2008) 551.

⑥ W. Yashiro, Y. Yoda, K. Takahashi, M. Yamamoto, T. Hattori, and K. Miki, “Oxidation process dependence of strain field under the $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ interface revealed by X-ray multiple-wave diffraction”, 査読有, *J. Phys: Conf. Ser.* **83**, 012009 (2007).

[学会発表] (計 14 件)

- ① 矢代航, 「X 線結像光学系と X 線透過格子の組み合わせによる位相差分顕微鏡」、第十回 X 線結像光学シンポジウム、2009 年 11 月 7 日、つくば(エポカルつくば)。
- ② 矢代航, 「X 線の位相計測によるシリコン酸化膜およびシリコン窒化膜/シリコン界面下のひずみの測定」、埋もれた界面の X 線・中性子解析に関するワークショップ 2009、2009 年 7 月 13 日、東京(秋葉原)。
- ③ W. Yashiro, “X-ray imaging microscopy using a Fresnel zone plate and a transmission grating”, SRI09, 2009 年 9 月 29 日、メルボルン(オーストラリア)。
- ④ 矢代航, 「X 線多波回折現象を利用した Si 結晶中の微小ひずみの測定」、大見研究室研究会、2009 年 5 月 29 日、仙台(東北大学)。
- ⑤ 矢代航, 「X 線の位相計測による Si 窒化膜/Si 界面下の微小格子ひずみの評価」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 31 日、筑波大学(つくば市)。
- ⑥ 矢代航, 「単一格子 X 線位相差分顕微鏡による高解像度位相イメージングの試み」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 30 日、筑波大学(つくば市)。
- ⑦ 矢代航, 「多波回折現象を利用した Si 窒化膜/Si 界面下のひずみの測定 — 面方位依存性」、第 22 回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2009 年 1 月 11 日、筑波大学(つくば市)。
- ⑧ 矢代航, 「位相敏感 X 線回折法による NH ラジカル窒化 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(001)$ 界面下のひずみの測定」、第 55 回応用物理学関係連

合講演会、2008年3月28日、日本大学
(船橋キャンパス)。

- ⑨ 矢代航、「多波回折現象を利用した Si 酸化膜/Si および Si 窒化膜/Si 界面下のひずみの測定」、日本放射光学会、2008年1月14日、立命館大学(びわこ・くさつキャンパス)。
- ⑩ 矢代航、「位相敏感 X 線回折法による Kr/O₂ プラズマ酸化 SiO₂/Si(111) 界面下のひずみの測定」、第18回日本 MRS 学術シンポジウム、2007年12月9日、日本大学(駿河台キャンパス)。
- ⑪ 矢代航、「埋め込み Bi 原子細線からの X 線回折 — Bi L₃2p_{3/2} 吸収端付近の強度変化」、第18回日本 MRS 学術シンポジウム、2007年12月9日、日本大学(駿河台キャンパス)。
- ⑫ 矢代航、「イントロダクトリートーク：X 線による表面・界面構造解析における位相問題」、第18回日本 MRS 学術シンポジウム、2007年12月9日、日本大学(駿河台キャンパス)。
- ⑬ 矢代航、「位相敏感 X 線回折法による SiO₂/Si 界面下のひずみの測定 — 酸化プロセス依存性」、第68回応用物理学会学術講演会、2007年9月8日、北海道工業大学。
- ⑭ 矢代航、「多波回折現象を利用した SiO₂/Si 界面下のひずみの測定 — 深さ方向分布の酸化プロセス依存性」、埋もれた界面の X 線・中性子解析に関するワークショップ 2007、2007年7月23日、東北大学金属材料研究所。

[図書] (計 2 件)

- ① 矢代航 (桜井健次編)、講談社サイエンスティフィク、X 線反射率法入門、2009、
- ② 矢代航、(社) 応用物理学会 埋もれた界面の X 線・中性子解析グループ編、X 線反射率法入門、2007、125-130 および 183-186。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢代 航 (YASHIRO WATARU)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教
研究者番号：10401233

(2) 研究分担者 ()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：