

# 琉球大学学術リポジトリ

## X線二結晶法によるSiO<sub>2</sub>-GaAs基板の反りの曲線分布の測定

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2009-09-14 キーワード (Ja): キーワード (En): x-ray double crystal method, gallium arsenide, silicon dioxide, warpage 作成者: 前濱, 剛廣, 安富祖, 忠信 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/12447">http://hdl.handle.net/20.500.12000/12447</a>

X線二結晶法による $\text{SiO}_2$ -GaAs基板の反りの  
曲線分布の測定

前 濱 剛 廣\*, 安富祖 忠 信\*

Measurement of Curvature Distributions  
in  $\text{SiO}_2$ -GaAs Substrate  
by X-ray Double-Crystal Method

Takehiro MAEHAMA\* and Chushin AFUSO\*

Abstract

A new measurement method for curvature distribution of warped  $\text{SiO}_2$ -GaAs substrate using differential diffraction angles with respect to a standard rocking curve for flat substrate is presented. These rocking curves are measured by x-ray double crystal method for each reflection from the points which are selected at regular intervals on the specimen by moving the slit placed in front of the specimen.

The measurement method is applied at room temperature to three cases of  $\text{SiO}_2$ -GaAs substrate whose  $\text{SiO}_2$  film has been deposited uniformly by CVD at 350 °C. These three cases are : i)  $\text{SiO}_2$  film deposited on the whole substrate, ii)  $\text{SiO}_2$  film partially removed, iii)  $\text{SiO}_2$  film completely removed. The results of measurements reveal the following facts.  $\text{SiO}_2$ -GaAs substrate is warped uniformly independent of the distribution of the lattice defects in the substrate due to the difference of thermal expansion coefficient between  $\text{SiO}_2$  film and GaAs crystal. Namely the  $\text{SiO}_2$  film on the GaAs crystal is in a state of compression. There is an appreciable difference of the curvature between those for  $\text{SiO}_2$  film deposited area and  $\text{SiO}_2$  film removed area.

Key Words : x-ray double crystal method, gallium arsenide, silicon dioxide, warpage.

---

受付 : 1991年 5月13日. 本研究の内容は第51回応用物理学会学術講演会(1990年)で発表済

\*工学部電気工学科

Dep. of Electrical Engineering, Fac. of Eng.

## § 1. はじめに

本論文は、SiO<sub>2</sub>酸化膜を形成したGaAs基板の反りの曲率分布を、X線二結晶法により精密に測定する方法について述べたものである。

半導体基板が多層構造になると基板に反りを生じさせ、その反りが大きくなるとデバイスプロセスに支障を来したり製品の歩留まりが悪くなったりすることがある。しかしながら半導体デバイスプロセスにおいては、酸化膜の形成、不純物拡散層の形成、あるいはエピタキシャル層の形成などは不可欠のプロセスであり、それによる基板の多層構造化は避けることができない。従って、各プロセスにおける基板の反りの程度を予測し、それを制御するためには、あらかじめ多種多様な多層構造基板の反りの曲率を精密に測定し、その構造に対応した反りの生じる過程を理解しておくことは重要なこととなる。それ故また、基板の反りの曲率分布を精密に測定する方法を改良し開発することが必要であると考えられる。

これまでに著者らは、エピタキシャル層と基板との格子定数差の決定<sup>1)</sup>及び不純物拡散層の不純物表面密度の決定<sup>2)</sup>をするために、二層構造基板の反りの測定を行なった経験がある。このときの基板の反りの大きさは、X線二結晶法のロッキングカーブの半値幅の広がりより決定した。しかしこの測定法は、基板の反りの曲率分布の精密測定法としては、次の二つの理由で不適当な方法のように思える。一つは、これが基板全体の平均曲率の測定法であり、曲率分布の測定ができないことにある。他の一つは、半値幅の広がりが基板の反りのみでなく基板自身の格子欠陥の分布にも依存するので、特に基板の反りが小さい場合には、反りの精密な測定ができなくなることである。従って本論文では、同じX線二結晶法を用いるが、格子欠陥分布の影響を除去し純粋な曲率分布の測定を行なうことのできる別の方法<sup>3)</sup>を提案し、さらにこの測定法をSiO<sub>2</sub>-GaAs基板の反りの測定に適用することにより、この測定法の妥当性を検討することを目的とする。

以下§ 2では曲率分布の測定法の原理について、§ 3ではSiO<sub>2</sub>-GaAs基板の反りの曲率分布を測定するための実験方法を、§ 4では実験結果とその考察について述べ、最後の§ 5にはまとめ示した。

## § 2. 曲率分布測定原理

Fig. 1は試料の反りの曲率分布の測定原理を示したものである。Fig. 1 (a)は反りがなく完全に平坦な試料のX線回折を示している。この場合、入射する

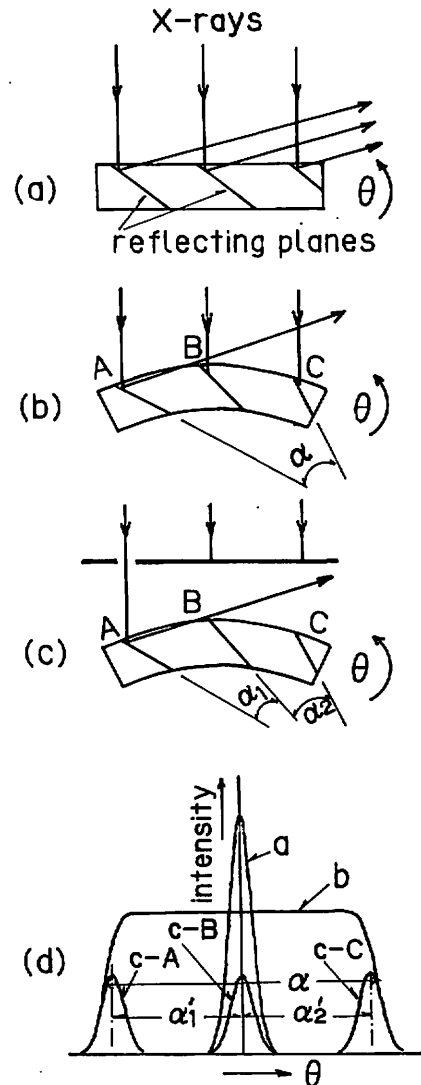


Fig. 1 Principle of measurement of curvature distribution.

- diffraction from flat crystal,
- diffraction from warped crystal,
- diffraction from selected point.
- rocking curves correspond to each diffraction of (a)(b) and (c), respectively.

X線を単色平行なものとするれば、X線は試料前面で同時にブラッグの条件を満足し回折されるので、試料を回転して得られるロッキングカーブ（強度曲線）の半値幅は、Fig. 1 (d)の曲線 a に示されるように、動力学的効果のみで決まる非常に狭いものとなる。

これに対し、Fig. 1 (b)に示すように試料が反っている場合は、反りに応じて各点の回折面は互いに非平行となるので、試料前面同時にはブラッグの条件を満足できず、試料の回転にしたがって回折点もAからCへと連続的に移動する。従って、試料を回転して得られるロッキングカーブの半値幅は、Fig. 1 (d)の曲線 b に示されるように、試料両端の回折面のなす角 $\alpha$ とほぼ同じ大きさに広がる。それ故、この試料の長さと同半値幅より反りの平均的な曲率半径を求めることができる。しかし、§ 1で述べたようにこの測定では反りの曲率の分布を知ることはできない。

試料の反りの曲率分布は、Fig. 1 (c)に示すように試料前面にスリットを置き、そのスリットの移動により各点のロッキングカーブを独立に測定し比較することにより、求めることができる。例えば、点A、B、Cにスリットを移動し測定したロッキングカーブはそれぞれFig. 1 (d)の曲線 c-A、c-B、c-Cのように分布する。それらのロッキングカーブの半値幅は、スリット幅を非常に狭くすると、試料の反りにかかわらず動力学的効果のみによる非常に小さい値になる。それぞれのロッキングカーブのピーク間の分離角 $\alpha'_1$ 、 $\alpha'_2$ はそれぞれ点A、B及び点B、Cの回折面のなす角 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ を与える。従って、スリットの移動間隔を小さくしてロッキングカーブの測定点を増せば、

反りの状態を反映した各点の回折面のなす角を測定できるので、反りの曲率分布が求められることになる。

実際には、試料結晶の回折面の非平行性はその反りのみでなく、格子欠陥分布にも依存するので、ロッキングカーブのピーク分離角にも両効果が混在することになる。測定結果から反り及び格子欠陥の効果を分離する方法については§ 4で説明する。

### § 3 実験方法

#### 3. 1 試料

反りの測定には2つの試料を用いた。いずれもCrドープ半絶縁性GaAs (100) 面上にCVD法（成膜温度350℃）でSiO<sub>2</sub>薄膜が1000 Å 堆積された基板より切り出した。試料の形状はFig. 2に示すように短冊形で、それぞれの試料のサイズを表1に示す。

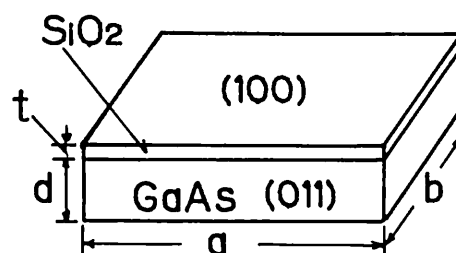


Fig. 2 Figure of specimen for measurement.

Table 1

	a $\mu\text{m}$	b $\mu\text{m}$	d $\mu\text{m}$	t $\mu\text{m}$
specimen1	3750	1600	350	0.1
specimen2	4800	1750	350	0.1

### 3. 2 測定装置の構成

Fig. 3 は試料の反りの曲率分布を測定するためのX線二結晶法の原理図である。X線はCuK  $\alpha_1$  を用いている。結晶の配置は、一般にロッキングカーブの半値幅ができるだけ狭くなるように非対称平行配置を用いるが、必要に応じて対称平行配置も用いる。実際に反りの測定に使用した非対称平行配置は  $\{ (422)^V, - (422)^R \}$  配置で、対称平行配置には  $\{ (400)^S, - (400)^S \}$  配置を用いた。第一結晶と試料との間にはスリットが置かれ、それを移動することにより任意の点 X のロッキングカーブが測定できるようにになっている。

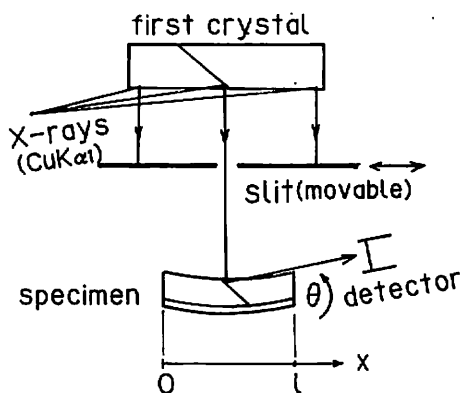


Fig. 3 Schematic arrangement of experimental approach.

### 3. 3 測定手順

試料1に対する測定は、提案している曲率分布の測定法が確かに曲率分布の測定を行なうことを示すためのものである。そのため純粋にSiO<sub>2</sub>のみによる反りの曲率分布の測定ができるように、格子欠陥分布が一樣でその分布が反りにほとんど影響を与えないような試料を用いた。測定はFig. 4に示すように次の手順で行なった。

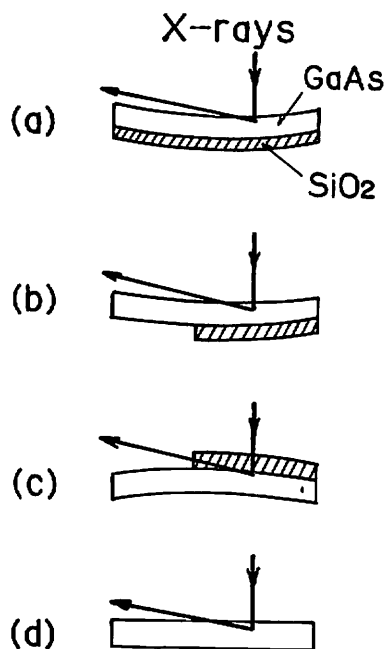


Fig. 4 Experimental processes for specimen 1

- (a) SiO<sub>2</sub> が前面に堆積されたままの状態でも SiO<sub>2</sub> が堆積されていない表面の曲率分布の測定を行なう。(Fig. 4 (a))
- (b) (a) で測定した試料の SiO<sub>2</sub> を一部エッチングで除去し、曲率分布に変化を与え (a) と同様の測定を行なう。(Fig. 4 (b))
- (c) (b) の試料をそのまま裏表逆にして曲率分布の測定を行なう。(Fig. 4 (c))
- (d) GaAs 基板自身の格子欠陥の分布が測定に与える効果を見るために、SiO<sub>2</sub> を完全に除去して曲率分布の測定を行なう (Fig. 4 (d))

試料2に対する測定は、曲率分布の測定に混在する格子欠陥の効果と SiO<sub>2</sub> の効果を分離する方法を示すためのものである。そのためこの試料には、格子欠陥分布も反りに明確な影響を与えているものを選んだ。測定は次の手順で行なった。

- (a) SiO<sub>2</sub> が全面に堆積されたままの状態での SiO<sub>2</sub> が堆積されている表面の曲率分布の測定を行なう。
- (b) GaAs 基板自身の格子欠陥の分布が測定に与える効果を見るために、SiO<sub>2</sub> を完全に除去して (a) と同じ面の曲率分布の測定を行なう。

以上の曲率分布の測定においてスリット幅は0.3 mmとした。

### 5 4 実験結果及び考察

#### 4. 1 ロッキングカーブの測定例

Fig. 5 は、試料1のロッキングカーブの測定結果 (SiO<sub>2</sub> が部分除去された状態、測定手順 (c) に対応) である。横軸は入射X線に対する試料の回転角、縦軸はX線の回折強度を表す。曲線0はスリットを全開

したときのもので半値幅は10.6秒である。これと試料の長さ3.75 mmより、平均曲率半径は73 mとなった。この試料は Fig. 4 (c) のように SiO<sub>2</sub> を一部除去してあるので、除去部と残された部分の曲率は異なるはずであるが、曲線0の半値幅からはこの情報は得られない。ただ曲線0が二つのピークから成っているように見えるので、曲率の異なる二つの領域の存在を予想するのみである。

ロッキングカーブ1~15は図中に示されているように、スリットを試料の長さの1/14の間隔で左端1から右端15まで移動して測定したものである。各ピークに記した数字はスリットの位置に対応する。実際は15点測定しているが見易くするため間引きして示した。ピーク1~4はほぼ重なっているが、これは SiO<sub>2</sub> が除去された領域に対応し、この領域の曲率がほぼゼロであることを示している。一方、ピーク8~14はほぼ等間隔で分布しているが、これは SiO<sub>2</sub> が残

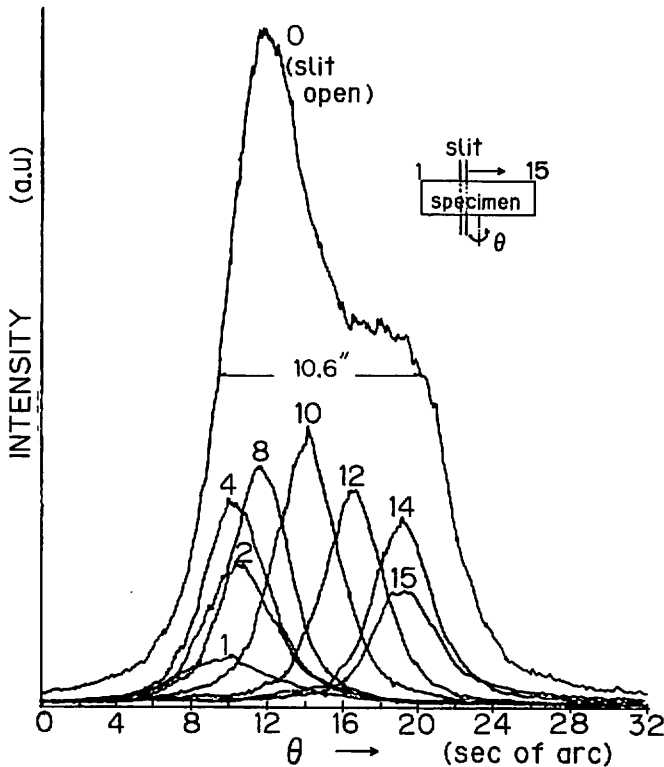


Fig. 5 Rocking curves of specimen 1 in which SiO<sub>2</sub> film is partially removed.

された領域に対応し、この領域の曲率がほぼ一定で、一様に分布していることを示している。このようにロックンクカーブの分布の測定から曲率の分布を知ることができる。

#### 4. 2 試料1の測定結果

Fig. 6は、試料1の各測定状態 (Fig. 4 参照) に対する Fig. 5 に示すようなロックンクカーブの測定結果から試料上の位置とその位置の回折角 $\alpha$ の関係を示したものである。横軸は試料の左端を基準とした試料上の測定位置を表し、縦軸は試料左端のロックンクカーブのピークを基準とした各ピークまでの分離角を表す。従ってこの座標に描かれた曲線の傾きが曲率を与えることになる。曲線 (a) は SiO<sub>2</sub> が全面に形成されている状態で測定したときの、(b) 及び (c) は SiO<sub>2</sub> が一部除去された同じ試料であるが、(b) は X 線を SiO<sub>2</sub> が形成されていない面より入射させ、(c) はその逆の面より入射させて測定したときの結果である。曲線 (d) は SiO<sub>2</sub> を全部除去した状態の測定結果である。

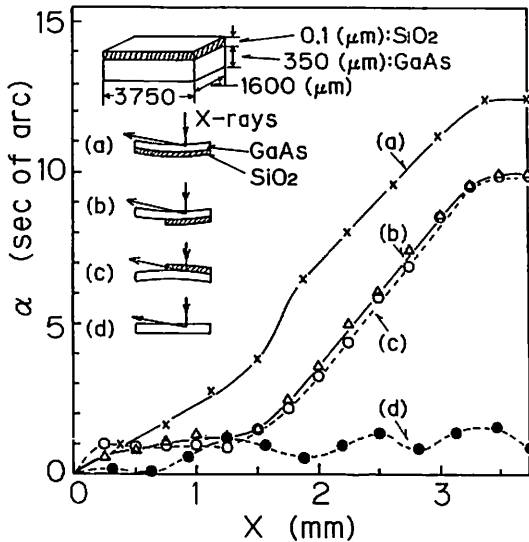


Fig. 6 Differential diffraction angles  $\alpha$  between a standard rocking curve and others as functions of the measurement position  $x$  for specimen 1

曲線 (a) は全体として傾きがほぼ一定となっているので試料が一様に反っていることを示している。このときの平均の曲率半径は 60 m である。曲線 (b) は傾きがほぼゼロの領域と、曲線 (a) とほぼ同じ傾きの領域に明確に別れている。傾きがほぼゼロの領域は SiO<sub>2</sub> が除去された領域に対応し、曲線 (a) とほぼ同じ傾きの領域は SiO<sub>2</sub> が残された領域に対応する。このことは、この測定法が SiO<sub>2</sub> の存在する領域と存在しない領域における基板の反りの状態の違いを明確に検出できることを示している。一方、曲線 (c) は (b) の場合とは X 線の入射面を裏表逆にした場合の結果であるが、曲線 (b) とほぼ一致していることが分かる。これは、基板自身の格子欠陥の分布が一様で、この場合の測定値にはほとんど SiO<sub>2</sub> による基板の反りのみが反映されていることを示している。また、SiO<sub>2</sub> を完全に除去した後の測定結果を表す曲線 (d) の傾きがほぼゼロであることから、曲線 (a), (b), (c) にあらわれた傾きが SiO<sub>2</sub> 堆積による効果であることが分かる。

#### 4. 3 試料2の測定結果

Fig. 7は、試料2に対するロックンクカーブの測定結果よりスリット位置とロックンクカーブのピークとの分離角の関係を示したものである。曲線 (a) は SiO<sub>2</sub> が全面に堆積されている状態の結果であり、試料1に対する測定結果 (Fig. 6 (a)) に比較してかなり複雑な曲線になっていることが分かる。これは、SiO<sub>2</sub> による基板の反りのみでなく基板自身の格子欠陥分布による効果も測定値に含まれていることを示すものである。

この格子欠陥分布による効果を調べるため、SiO<sub>2</sub> を完全に除去して測定した結果が曲線 (b) である。これから明らかなように、SiO<sub>2</sub> を除去し基板の反りとなる原因を取り去ったにもかかわらず曲線の傾きはゼロとならず、除去前とは逆の方向に反っていることが分かる。この逆の反りが、基板自身の持っている格子欠陥分布による歪効果のあらわれと考えられる。

以上のことより SiO<sub>2</sub> による歪味の基板の反りは、曲線 (a) と (b) の差として与えることができる。この結果を示したのが曲線 (c) である。この曲線がほぼ直線となっていることは、基板自身がもともと持っていた格子欠陥分布による歪に影響されることなく SiO<sub>2</sub> 堆積による反りが一様に生ずることを示している。

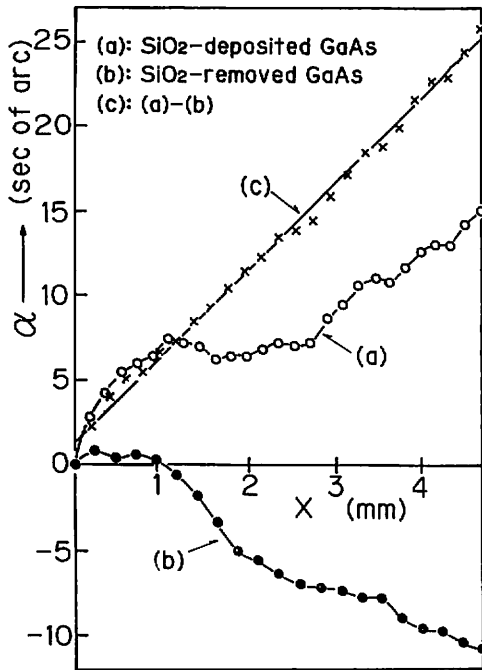


Fig. 7 Differential diffraction angles  $\alpha$  between a standard rocking curve and others as functions of the measurement position  $x$  for specimen 2

#### 4. 4 格子面間隔歪の分離

前述した試料2の測定結果 (Fig. 7 曲線 (a)) には、基板の格子欠陥分布による歪の効果も含まれていることが分かったが、この歪には更に格子面間隔歪と格子面の湾曲歪とが混在している。ここで問題にしているのは基板の反りつまり格子面の湾曲であるので、格子面間隔の歪みがどの程度か分離測定する必要がある。この測定は対称平行配置を用いて行なうことができる。

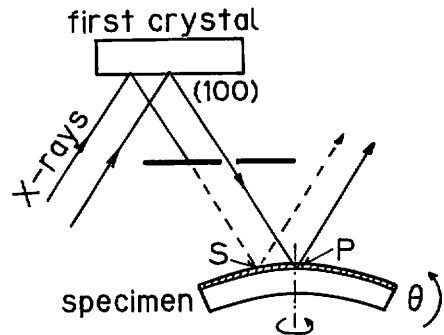


Fig. 8 Division method of diffraction angle into strain effect of lattice constant and warpage effect of lattice plane.

Fig. 8 に  $\{ (400)^S, -(400)^P \}$  対称平行配置の場合の原理図を示した。試料上の点 S と P の面間隔の相対変化  $\Delta d_{sp}$  は格子面の法線のまわりに試料を回転させ、初めの位置 ( $0^\circ$ ) と上下逆にした位置 ( $180^\circ$ ) で回折角を測定することにより求められる。面間隔の相対変化  $\Delta d_{sp}$  は次式で与えられる<sup>4)</sup>。

$$\Delta d_{sp}/d_s = -(\cot \theta_s)(\Delta \alpha^0 - \Delta \alpha^{180})/2 \dots\dots (1)$$

ここで、 $\Delta \alpha^0$  と  $\Delta \alpha^{180}$  はそれぞれ  $0^\circ$  と  $180^\circ$  における S と P の回折角度の差であり、 $d_s$  と  $\theta_s$  は S 点の面間隔とブラッグ角である。この  $\Delta \alpha$  はこれまで説明してきたロックアップカーブの分離角に対応する。

Fig. 9 は  $\text{SiO}_2$  を全面に堆積された状態の試料2の  $\Delta \alpha^0$  と  $\Delta \alpha^{180}$  の測定結果である。これよりこの試料では面間隔歪が曲率分布の測定に与える効果はせいぜい1秒程度であることが分かる。



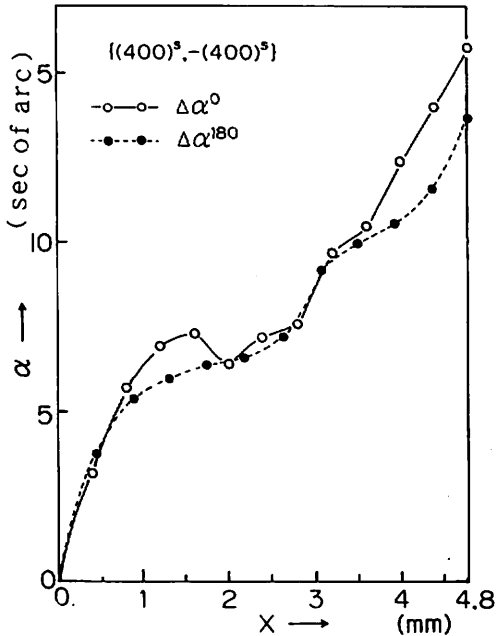


Fig. 9 Differential diffraction angles  $\alpha$  versus measurement position  $x$  obtained by  $\{(400)^s, -(400)^s\}$  arrangement for specimen 2.

#### 4. 5 反りの方向

反りの方向即ち反りの曲率の正負もロッキングカーブの測定より求めることができる。例えば Fig. 8 において試料を反時計方向に回転して得た S 及び P 点のロッキングカーブのピーク位置 (回折面) をそれぞれ  $\theta_s, \theta_p$  とすると、 $\theta_s > \theta_p$  であれば凸でその逆であれば凹となる。この方法で得られた結果は試料 1, 2 のいずれにおいても SiO<sub>2</sub> 側に凸になっていることを示した。これは SiO<sub>2</sub> よりも GaAs の線膨張率が大きいことにより説明される。つまり SiO<sub>2</sub> を 350℃ で堆積し温室まで下げると SiO<sub>2</sub> よりも GaAs の縮まる量が大きくなるためである。ところで、この反り量をバイメタルモデルにより計算し、それと測定値とを比較することにより SiO<sub>2</sub> の弾性定数を求めることができると考え現在計算をすすめている。

#### § 5 まとめ

半導体結晶基板の反りの曲率分布を X 線 2 結晶法で測定する方法を提案し、実際に SiO<sub>2</sub>-GaAs 基板に適用し次の結果を得た。

- (1) この測定法は、SiO<sub>2</sub> が部分除去されたため生じた SiO<sub>2</sub>-GaAs 基板の反りの変化の分布を明確に測定できる。
- (2) この測定法による測定値には結晶基板自身の格子欠陥分布による反りの効果も混在するが、SiO<sub>2</sub> を除去した基板自身の測定結果との比較により、SiO<sub>2</sub> のみによる基板の反りを求めることができた。
- (3) この結果 SiO<sub>2</sub> による基板の反りは、基板自身の格子欠陥分布に影響されることなく一様に生じることが分かった。
- (4) SiO<sub>2</sub>-GaAs 基板の反りは SiO<sub>2</sub> 側に凸である。このことは SiO<sub>2</sub> よりも GaAs の線膨張率が大きいことによる。

#### 謝 辞

本研究の遂行にあたり、X 線測定で熱心に協力頂いた電気・情報工学専攻修士 1 年の新里樹君及び試料を提供頂いた三菱マテリアル (株) 中央研究所富山能省工学博士に謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) 前濱, 宮里, 安富祖; 第 36 回応用物理学関係連合講演会予稿集第 1 分冊 (1989) 3 P-ZL-6, 前濱, 宮里, 安富祖; 琉球大学工学部紀要第 38 号 (1989) P.11
- 2) 前濱, 宮里, 宮城, 安富祖; 琉球大学工学部紀要第 39 号 (1990) P.87
- 3) 前濱, 安富祖; 第 51 回応用物理学学会学術講演会予稿集第 1 分冊 (1990) 27P-S24
- 4) 高良和武編; X 線回折, (共立出版 1988), P.449