

論文の内容の要旨

論文題目：シリコン MOS ゲート SiO₂ 膜の電気ストレスによる欠陥形成と

絶縁破壊機構に関する研究

氏 名：三谷 祐一郎

【はじめに】

今から 50 年ほど前にシリコンを用いた電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor: MOSFET) の研究が始まって以来、マイクロプロセッサ、メモリ、ICチップなど、現在それが使われていない電子機器は皆無であると言えるほど、シリコン LSI (Large-scale Integrated) は電子部品として広く汎用されており、小型化、高機能化が進む電子機器技術の発展に大きく貢献してきた。そのシリコン LSI の発展を支えてきた要因は、それを構成する MOSFET の微細化による高性能化である。MOSFET の微細化は、スケーリング則[1]と呼ばれる縮小化ルールガイドラインを指導原理として進められており、それによれば素子サイズを $1/k$ 倍すると面積は $1/k^2$ 倍になり、遅延時間 (処理時間) も $1/k$ に高速化する。この MOSFET の微細化ルールに従えば、ゲート酸化膜の薄膜化も必須となる。実際、年々ゲート酸化膜の薄膜化は進んでおり、ロジック用 MOSFET ではすでに 2 nm を下回る極薄膜が製品で使用される世代になっている。一方で、ゲート酸化膜の薄膜化に従い、信頼性の課題も深刻化している。特に、ゲート酸化膜の膜中欠陥生成に起因した絶縁破壊の分布は、薄膜ほど分布が広がることが知られている[2]。絶縁破壊寿命分布の広がり、不良素子の割合 (累積故障率) を増大させ、一億個を越えている MOSFET から構成される LSI の信頼性を大きく悪化させてしまうことになる。経験的にゲート酸化膜の絶縁破壊寿命分布は、ワイブル分布関

数で記述される。ワイブル分布関数は、

$$f(t) = \beta / \eta (t/\eta)^{\beta-1} \cdot \exp \{-(t/\eta)^{\beta}\} \quad : \beta = \text{ワイブル係数}, \eta : \text{形状パラメータ}$$

で記述され、絶縁破壊時間(tBD)の複数データを累積故障率(F)としてプロットすると (ワイブルプロット)、

$$\ln \{-\ln(1-F)\} = \beta \ln(tBD) - \beta \ln(\eta)$$

となり、分布の形を表すパラメータ (β :ワイブル係数) で特性ばらつきが記述される。つまり、 β 値が大きいほど分布の広がり大きいことを意味し、ゲート酸化膜の薄膜化に従いこの β 値が小さくなっている。一方、絶縁破壊分布はパーコレーション法を用いた解析モデルで実験結果を良く再現できることが報告されている[2]。それによれば、ゲート酸化膜をある任意の大きさ(a_0)の立方体(セル)が膜厚(tox)方向および面積(A_{ox})方向に積み上がっている構造と考え、その一つ一つのセルが電気ストレス印加により、徐々に確率 λ で導電性に変化し、膜厚方向に連結したときに絶縁破壊が起こると考える。すると累積不良率(Fbd)は、

$$\ln[\ln(1-Fbd)] = tox/a_0 \cdot \ln(\lambda) + \ln(A_{ox}/a_0)$$

で表すことができる。 λ はある時間における欠陥生成量と考えることができるので、上式のワイブル分布の式と比較することで、分布形状を表す β は、 tox/a_0 に比例することがわかる。つまり、セルのサイズ、すなわち生成欠陥サイズ(a_0)が一定であれば、薄膜ほど(tox が小さいほど) β 値は小さくなる。したがって、絶縁破壊のワイブル分布を改善し、ある絶縁破壊時間 tbd における累積不良率を低下させるためには、(田)欠陥生成量 λ を低減する(分布の平行シフト)、(月)ワイブル分布の傾き β 値を大きくする(生成欠陥サイズ a_0 を小さくする)、ことが必要となる。これら(田)及び(月)を実現するために、本研究ではゲート酸化膜中の重水素及びフッ素の導入技術に着目した。これらの元素は、チャンネルホットキャリア耐性など、MOS界面特性を向上させることが報告されているが、本

研究ではこれらがゲート酸化膜の膜中欠陥生成や絶縁破壊寿命に及ぼす影響について詳細に調べた。さらに得られた知見をもとにして、シリコン酸化膜の膜中欠陥生成や絶縁破壊が何によって決まっているのかを明らかにし、今後より信頼性の高い膜を実現するためにはどのようにゲート酸化膜構造を設計すべきかと言う指針を示すことを目的とする。

【シリコン酸化膜への重水素添加による膜中欠陥生成の抑制】

LSI 技術に重水素を用いた研究は、イリノイ大学を中心とした研究グループが報告した、水素アニール工程（シンター工程）で重水素を用いて MOSFET をアニールするとチャンネルホットエレクトロンストレス耐性が数倍から数十倍改善されるという実験が発端となっている[3]。この重水素によるゲート酸化膜界面の信頼性向上は次のように説明されている。ゲート酸化膜界面に電氣的ストレスが印加されると、界面に存在する Si-H 結合あるいは Si-D 結合の首振り（bending mode）振動エネルギー励起されるが、Si 基板の TO フォノンの振動数と近い Si-D 結合の振動エネルギーが共鳴・吸収され、その結果 Si-H 結合よりも切れにくくなると説明されている。上記機構によって Si-H 結合を Si-D 結合に置換する効果が得られるならば、シリコン酸化膜中においても、Si-O-Si 結合の横揺れ（rocking mode）振動数が Si-D 結合の振動数に近いことから、 $O \equiv Si-D$ 結合のように重水素終端することで、膜中の欠陥生成に対しても効果が期待される。そこで本研究では、シリコン基板との界面のみならず、ゲート酸化膜中にも重水素を導入させるために、通常行われている水素燃焼酸化と同様に、高純度精製重水素ガスと酸素の燃焼酸化によりゲート酸化膜を形成した[4]。ゲート酸化膜形成後、ゲート電極としてポリシリコンを堆積した。ポリシリコンの堆積には、通常シランガス（ SiH_4 ）を用いるが、この工程での水素の導入を避けるために、重水素シランガス（ SiD_4 ）によるポリシリコン堆積も用いた。図 1 に MOS 構造のシリコン酸化膜中の重水素濃度プロファイルを SIMS（Secondary Ion Mass Spectroscopy）で分析した結果を示す。酸化によりシリコン酸化膜中に $10^{18} \sim 10^{19} cm^{-3}$ 、さらに SiD_4 を用いたポリシリコン電極で、約 $10^{20} cm^{-3}$ の高濃度に重水素が膜中全体に導入される。図 2 には、重水素添加ゲート酸化膜および通常のゲート酸化膜、さらに重水素アニールした MOS キャパシタに F-N（Fowler-Nordheim）ストレスを印加した場合のストレス誘

起リーク電流 (SILC : Stress-induced Leakage Current) を比較した結果を示す。ここで、SILC とは、電氣的なストレスをゲート酸化膜に印加したときに膜中に形成される欠陥を介して、低電界で流れるリーク電流を示しており、先述の欠陥生成量 λ と強く相関する。図2によれば、重水素添加により SILC が低減していることがわかり [5]、さらにこの結果から生成欠陥量 λ は、15%~20%の低減と見積もられる。図3には絶縁破壊時間のワイブルプロットを比較した結果を示す。重水素を用いることで、絶縁破壊寿命も長寿命化が可能であり、またその改善量は水素燃焼酸化の約、1.3倍となり、これは欠陥生成量の低減分と定量的に一致する。また、この効果は例えば累積故障率 (F) 100ppm を約1/10に低減することに相当する。次に、重水素による信頼性改善のメカニズムを調べる目的で、重水素を用いて酸化したゲート酸化膜と水素を用いたゲート酸化膜の熱脱離分析 (TDS : Thermal Desorption Spectroscopy) を行い、ゲート酸化膜からの水素もしくは重水素の熱脱離過程を比較した結果を図4に示す。その結果、重水素のほうが水素よりもより高温で熱脱離し [5]、スペクトルのピーク値の温度から見積もられる解離エネルギーは、重水素アニールで 2.7eV、重水素燃焼酸化膜で 2.9 e Vと見積もられる。これは、重水素の添加で Si-H 結合よりも Si-D 結合で強化されることによって、電気ストレス印加時に膜中に生成される欠陥 (欠陥生成量 λ もしくはや欠陥生成速度) が抑制されたと考えられる。

【シリコン酸化膜へのフッ素添加による絶縁破壊寿命分布の改善】

ゲート酸化膜の信頼性を向上させる方法の一つに、ハロゲン元素をシリコン酸化膜中に導入することが知られている。前章で述べた重水素と同様、ハロゲン元素も Si-X(X : Cl, F, Br といったハロゲン元素)結合を形成し、シリコンを終端する。このハロゲン元素は、前述の重水素技術と同様、始まりはホットキャリア劣化の抑制のように、シリコン表面やシリコン基板/ゲート酸化膜界面の改質技術として広く検討された。特にフッ素と塩素はその効果が報告されており、これらの元素はシリコン酸化膜の界面に導入され、水素結合をフッ素に置換し界面を終端することで、シリコンとの結合が強化され、ホットキャリア耐性が向上すると説明されている。一方、本研究においてゲート電極中へのドーピングイオン注入種を変えた MOSFET の経時絶縁破壊分布を調べたところ、リンや

ヒ素の場合はワイブルプロットに分布のスソと呼ばれる、平均的な経時絶縁破壊よりも短い時間で破壊が起こる偶発不良が多数存在するのに対し、同じゲート酸化膜であっても、 BF_2 をイオン注入した場合は、ワイブル分布形状が改善することを見いだした[6]。この結果から、フッ素は絶縁破壊寿命分布の改善効果があると考えた。そこで、リンをドーピングしたn型ゲート電極からなるnチャネルMOSFETを用いて、ゲート電極中に低加速でフッ素イオンを注入し、その後高温熱処理でゲート電極中のフッ素をゲート酸化膜へ拡散させて信頼性への効果を評価した。このとき、フッ素はゲート酸化膜中および界面に導入される。フッ素を導入した厚さ約9nmのゲート酸化膜からなるMOSFETの経時絶縁破壊寿命分布を測定した結果を図5に示す[7]。これによると、フッ素添加なしの素子で見られていたワイブル分布のスソ（偶発不良）が、 $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ のドーズ量フッ素添加により消失していくことがわかる。また、累積故障率50%以上の領域でワイブル分布の傾き β を比較した結果を図6に示す。これより、 β 値がフッ素添加により4.5から8に増大することがわかる。これは、フッ素添加によって、生成欠陥サイズ a_0 が縮小することを示唆しており、ゲート酸化膜厚と β 値から算出すると2.6nmから1.6nmに縮小する。この破壊寿命分布に対するフッ素添加効果の起源を調べるために、フッ素添加ゲート酸化膜の赤外線吸収スペクトル測定結果を図7に示す。 Si-O-Si の逆対称伸縮振動スペクトルは、吸収ピークがフッ素添加により高波数側にシフトしていき、 1000°C の高温で形成されたドライ酸化膜の吸収スペクトルのピーク波数 1073cm^{-1} に近づいていく。このことから、フッ素添加により、歪んだ Si-O-Si 結合の構造緩和が起こっていると考えられる。つまり、フッ素添加によりゲート酸化膜中の構造歪みが緩和され、それにより電気ストレスにより形成される生成欠陥サイズが収縮したと考えられる。

【シリコン酸化膜界面の欠陥生成と膜中の欠陥生成の関連性】

ゲート酸化膜中に重水素を添加すると、界面準位生成、SILCが抑制され、絶縁破壊寿命が延びる。また、ゲート酸化膜中へフッ素を導入すると絶縁破壊寿命分布が改善する。本章では、この実験結果から、SILCの生成メカニズムと終端元素の効果について考察する。

ゲート酸化膜の劣化モデルの一つに、水素拡散モデル (Hydrogen Release Model: HR モデル) がある[8]。これは、カソード側から注入されるエネルギーの高い電子 (ホットエレクトロン) によって、アノード界面に存在するシリコンと水素の結合 (Si-H 結合) が切断され、その解離した水素がカソード側に拡散し膜中に欠陥を生成し、絶縁破壊に至るというモデルである。図 8 は、F-N ストレス印加後の界面準位量と SILC をプロットした結果である。これによると、SILC は、 $SILC \propto Dit_n$ の相関をもち、ストレス条件や酸化条件によらず、ほぼ一定の関係にあることが実験的に明らかになった[9]。次に、F-N ストレス下での界面準位生成と SILC 生成の結果を水素燃焼酸化と重水素燃焼酸化で比較した結果を図 9 に示す。先述のように、重水素燃焼酸化により、界面準位生成および SILC が抑制されることがわかる。ここで、この界面準位生成量 (ΔDit) と SILC の相関をプロットすると、図 10 の結果が得られる。また、図中には、重水素により界面準位生成量も SILC も低減した実験結果も同様にプロットした。その結果、重水素燃焼酸化のデータが、水素燃焼酸化のデータと同一線上にプロットされることがわかる。つまり、界面準位生成の抑制は膜中の欠陥生成と相関しており、電気ストレスにより MOS 界面から解離する水素が膜中欠陥生成のトリガーになっていることが示唆される[10]。

以上の実験結果から、膜中欠陥生成過程と終端効果を図 11 のように考える。電気ストレスを印加すると MOS 界面で水素の脱離 (Si-H 結合の破断) が起こり、この水素が拡散し膜中で欠陥を生成する。膜中欠陥生成は、膜中に内在する Si-H 結合や歪んだ Si-O 結合のような結合力の弱い結合が切断され、Si と O からなる三角錐構造から導電性を有する平面的な三配位シリコン ($O \equiv Si^+$) 構造に変化することと提案されており[11]、界面からの放出水素がこれらの弱い結合に作用することで構造変化を引き起こし、その周辺の Si-O 構造にゆがみを生じサイズ a_0 の欠陥を生成すると考える。これに対し、重水素を添加することは MOS 界面において Si-D 結合を形成することで水素の放出量を抑制し、かつ膜中で Si-D 結合を形成することで、放出水素との反応による欠陥生成確率を低減させ、結果として欠陥生成量 λ を抑制したと考えられる。一方フッ素の添加は、膜中の Si-H を Si-F に置換するのみならず、歪んだ Si-O 結合の構造緩和を起し、放出水素との反応で生じる局所的な構造変化 (三配位 Si への変化) による影響範囲を縮小させ、これにより a_0 が縮小し β 値が増大したと考えられ

る。

【結論と今後の展望】

極薄ゲート酸化膜の信頼性向上させるためには、シリコン基板との界面およびシリコン酸化膜中の欠陥生成を抑制することが必要である。膜中欠陥の生成は、水素の放出量と放出水素が膜中で反応する確率で表されると考えると、欠陥生成量 λ の低減には、MOS界面のSi-H結合量の低減、界面及び膜中の弱い結合の低減と強化が必要である。また、欠陥サイズ a_0 を縮小させ β 値を増大させるためには、放出水素が生成する欠陥による構造変化の影響範囲を縮小することが必要である。シリコン酸化膜はシリコン基板表面の酸化により形成されるため、新しい酸化手法を用いても、界面準位がなく膜中に欠陥が存在しない構造を実現することは不可能である。したがって、シリコン酸化膜を形成していく際にできる欠陥はシリコン、酸素以外の元素で補間をする必要がある。従来は、水素がこの役割を果たし、界面や膜中のシリコン未結合手を終端し系を安定化させていた。しかし、今やこの水素が信頼性を劣化させている原因となっている。したがって、今後は水素に代わる元素を用いて、界面及び膜中を修復し、系全体を安定化させることが、さらなる高信頼化の鍵となるだろう。

【参考文献】

[1] G. E. Moore: Tech. Dig. of Int. Electron Device Meet., 11 (1975). [2] J. Sune et al.: Thin Solid Films, 185, 374 (1990). [3] J. W. Lyding et al., Appl. Phys. Lett., 2526 (1996). [4] Y. Mitani et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett., vol.39, L564 (2000). [5] Y. Mitani et al.: IEEE Trans. Electron Devices, 49, 1192 (2002). [6] A. Toriumi et al.: in Amorphous and Crystalline Insulating Thin Films - 1997. Symposium, 3 (1997). [7] Y. Mitani et al.: IEEE Trans. Electron Devices, 50, 2221 (2003). [8] D. J. DiMaria et al., J. Appl. Phys., 3368 (1993). [9] Y. Mitani et al.: Proceedings of IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference, P7 [10] Y. Mitani et al.: IEEE IRPS Proceedings, 226 (2007). [11] H. Satake et al.: IEEE IRPS Proceedings, 156 (1997).