

審査の結果の要旨

氏名 三谷 祐一郎

現在、マイクロプロセッサ、メモリなど、シリコン電界効果トランジスタ (MOSFET : Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors) を使っていない電子機器は皆無と言えるほど、シリコン LSI (Large Scale Integrated Circuits) は汎用の電子部品として電子機器技術の発展に大きく貢献してきた。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、スケーリング則と呼ばれる縮小化ルールを指導原理として進められており、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。このスケーリング則はゲート酸化膜の薄膜化を要求し、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ている。ゲート酸化膜の薄膜化は LSI の信頼性低下をもたらし、その原因解明と対策明確化が現在最も重要な課題となっている。ゲート酸化膜中の電気的な欠陥生成に起因した絶縁破壊は、薄膜ほど分布が広がるということが知られている。絶縁破壊寿命分布の広がりや、不良素子の割合 (累積故障率) を増大させ、一億個を超える MOSFET から構成される LSI の信頼性や歩留まりを劣化させる。言い換えれば、絶縁破壊のワイブル分布を改善し絶縁破壊時間 t_{BD} における累積不良率を低下させるためには、①電気的欠陥生成量 λ を低減する (ワイブルプロットの平行移動)、②生成欠陥サイズ a_0 を小さくする (ワイブルプロットの傾き β 値を大きくする)、ことが必要となる。

本論文では、①および②を実現するためゲート酸化膜中への重水素及びフッ素の導入に着目した。導入効果の評価には、膜中の電気的欠陥の生成量 λ と強い相関を持つストレス誘起リーク電流 (SILC: Stress induced leakage current)、すなわち電気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、流れるリーク電流を測定した。また、生成欠陥サイズ a_0 と強い相関を示す、MOSFET の経時絶縁破壊寿命のワイブル分布のスロ (偶発不良) および傾き (β 値) を測定した。全六章からなる。

第一章は研究の目的と背景を述べている。第二章は重水素の効果とその機構について述べている。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、ゲート電極として堆積するポリシリコン成膜に重水素シランガス (SiD_4) を用いた。その結果、ゲート酸化膜中に $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の重水素を膜中全体に導入することに成功し、ストレス誘起リーク電流が低減し、絶縁破壊時間も長寿命化した。この結果は累積故障率 (F) 10 ppm を約 $1/10$ に低減することに相当し、工業的に信頼性向上技術として有望であることを示している。重水素を用いて酸化したゲート酸化膜の熱脱離分析により、重水素の添加で Si-H 結合よりも強固な Si-D 結合が形成され、電気ストレス印加時に膜中に生成される欠陥量 (欠陥生成量 λ や欠陥生成速度) が低減したことが重水素の効果の起源であるとのモデルを提案した。

第三章はフッ素の効果とその機構に関する結果について述べている。ハロゲン元素も MOS 界面で Si-X (X : Cl, F, あるいは Br) 結合を形成し、MOS 界面を改質することが知られていた。本論文では、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。フッ素を導入した MOSFET ではワイブル分布のスロが消失し、またワイブル分布の傾き β 値も 4.5 から 8 に増大したことから、フッ素添加は生成欠陥サイズ a_0 を縮小したことが示される。フッ素添加ゲート酸化膜では Si-O-Si の逆対称伸縮振動スペクトルの吸収ピークがフッ素添加量の増加に伴い高波数側にシフトしていき、高温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に近づくことを赤外吸収スペクトル測定により明らかにした。以上より、フッ素はゲート酸化膜中の構造歪みを緩和し、電気ストレスにより生じる生成欠陥サイズを収縮させることを明らかとした。

第四章は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を考察している。電気ストレス印加による界面準位量と SILC の生成には $\text{SILC} \propto (\text{Dit})^n$ の関係があること、さらにこの関係はストレス条件や酸化条件によらずほぼ一定となることが明らかとなった。さらに、重水素による界面準位生成および SILC 抑制も上式により示されることが分かった。このことは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を示唆している。

第五章は膜中欠陥生成過程と終端効果との関係を考察している。これまでに膜中欠陥の実態と成因については、導電性を有する平面的な三配位シリコン ($0 \equiv \text{Si}^+$) 構造に起因し、その生成は 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へと変化するというモデルが支持されている。換言すれば、界面から放出させた水素は膜中に存在するこれらの不安定な結合と反応することによりその周辺の Si-O 構造にゆがみを生じ、特定のサイズ (a_0) の欠陥を生成する。これに対し、本論文が明らかにしたことは以下の通りである。

- 1) 重水素は 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 結合を形成し MOS 界面からの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 を抑制する。
- 2) フッ素は、膜中の Si-H を Si-F に置換し、同時に歪んだ Si-O 結合を構造緩和させることで放出水素との反応で生じる三配位 Si への変化を抑制し、これにより a_0 が縮小し β 値が増大する。

第六章は結論と提言を述べている。

以上のように、本論文は、LSI の構成要素である MOSFET のゲート酸化膜の信頼性向上において、水素の同位体である重水素の添加による効果、フッ素添加による効果を検証した。さらに、シリコン酸化膜中欠陥生成および絶縁破壊の起源を明らかにし、さらに得られた知見をもとにシリコン酸化膜の膜中欠陥生成や絶縁破壊の機構をモデル化し、より信頼性の高いゲート酸化膜を実現するための構造設計に関する指針を与えており、マテリアル工学上極めて重要な知見を明らかにしており、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。