

高信頼性酸化膜技術——シリコン酸化膜絶縁破壊メカニズムの解明

Highly Reliable Gate Oxide Technology — Study on Dielectric Breakdown Mechanism of SiO₂

佐竹 秀喜
H. Satake

高木 信一
S. Takagi

10 MV/cm 以上の高い電界を印加して使用する場合、10 nm 以下の薄い膜厚のゲート酸化膜の絶縁破壊機構の解明を試みた。ゲート酸化膜の絶縁破壊は、ゲート酸化膜中に存在するシリコン-水素結合および弱いシリコン-酸素結合が、注入された電子によって切断されることが発端となって起こると予想される。電子を注入する方向で絶縁破壊の起こりかたが異なるのは、シリコン-水素結合濃度と弱いシリコン-酸素結合濃度が、膜厚方向で分布をもっていることが原因と考え、実験結果を矛盾なく説明できる。したがって、シリコン-水素結合と弱いシリコン-酸素結合を低減することが、信頼性の高いシリコン酸化膜を実現するためのキーポイントである。

We investigated the origin of dielectric breakdown in ultrathin SiO₂ on the basis of experimental results on the temperature dependence of Q_{bd}. It was demonstrated that, at high temperatures, the activation energy of Q_{bd} is around 0.1 eV, irrespective of the oxidation condition and the stressing polarity. At low temperatures, Q_{bd} has a weak temperature dependence for all cases. Temperature-dependent and temperature-independent breakdown are caused by hydrogen diffusion from the Si-H bonds and breakage of the weak Si-O bonds.

We propose experimentally that the origin of the stressing polarity dependence of Q_{bd} is the strain gradient in gate oxides.

1 まえがき

フラッシュメモリなどに用いられるゲート酸化膜（トンネル酸化膜と呼ばれている）は、書込みおよび消去の動作に際して 10 MV/cm 以上の高電界を印加するため、高い電気的な信頼性が要求される。しかしながら、ゲート酸化膜がどのような機構によって破壊を起こすのか、という問題はいまだ明確になっていない。特に、シリコン基板から電子を注入する場合と、ゲート電極から電子を注入する場合とで、絶縁破壊を起こすまでの寿命が異なることはきわめて深刻な問題となってきた。

これまで、製品に使用されるゲート酸化膜は、形成条件（例えば酸化雰囲気や温度）をパラメータとして種々の酸化膜を形成した後にスペックを満たすものを使用する、という経験的な手法で形成されてきた。しかし、製品の世代交代が激しい現状においては、上述のようなゲート酸化膜製造手法はきわめて非効率的である。

ここでは、ゲート酸化膜の絶縁破壊を正確に理解し、その知見に基づいて高い信頼性をもつゲート酸化膜構造設計のあるべき方向性を探る、という立場で進めてきた研究成果を紹介する。

2 実験手法

実験に使用したのは、図 1 に示したような n 型 MOS トラ

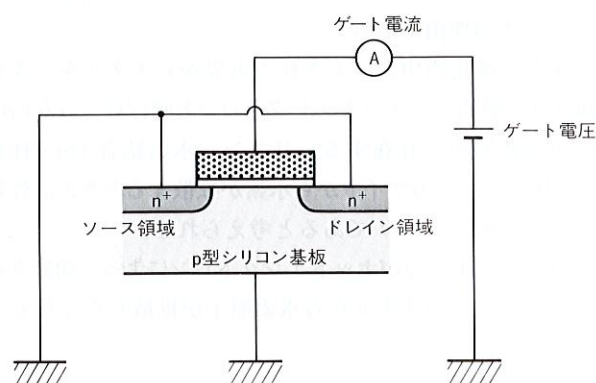


図 1. 測定系の概要 n チャネルトランジスタのソース領域、ドレイン領域および基板を接地して、ゲート電圧の正負を変えて電子の注入方向を制御する。

Experimental setup

ンジスタである。ゲート酸化温度は、水素燃焼酸化によって得られる酸化膜（ウェット酸化膜）と乾燥酸素燃焼酸化によって得られる酸化膜（ドライ酸化膜）のいずれに対しても、850°C である。ゲート電極には、リンをドーピングしたポリシリコン膜を用いた。測定に際しては、ソース端子、ドレイン端子および基板端子を接地して、ゲート電極に正あるいは負の電圧を印加することで、シリコン基板あるいはゲート電極から、電子をゲート酸化膜中へ注入した。電子の注入は一定電流を流すことで行い、その方向は、基板からゲート電極へ向かう方向を正、ゲート電極から基板に向か

う方向を負と定義する。

この実験では、一定電流を注入しながらゲート電圧をモニタしつづけ、急峻(しゅん)に電圧が低下した時間を絶縁破壊時間 τ_{bd} とした。絶縁破壊に至るまでにゲート酸化膜を通過した電子の総量 (Q_{bd}) は、流した電流密度 J_g と τ_{bd} との積を求めることで得ることができる。

3 Q_{bd} の温度変化

図2に、ウェット酸化膜およびドライ酸化膜における Q_{bd} の温度依存性を示す。図からわかるように、いずれの酸化膜においても約 150 K を超える高温領域においては Q_{bd} は温度依存性を示しており、低温ほど Q_{bd} は大きくなる。一方、150 K 以下の温度領域では、 Q_{bd} はほとんど温度依存性を示さなくなって、飽和していくように見える。温度依存性を示す領域の活性化エネルギー E_a の値を求めてみると、約 0.1 eV となる。

この活性化エネルギーが示している機構は、水素原子の拡散であろうと、われわれは考えている⁽¹⁾。約 0.1 eV という値は、酸化膜の結合を切断するエネルギーとしては小さすぎると判断できること、および Griscom が報告した水素原子の拡散の活性化エネルギー (0.18 eV⁽²⁾) と定量的に近いことがその理由である。

つまり、酸化膜中に注入されて電界からエネルギーを得た電子(一般的に、ホットエレクトロンと呼ばれている)が、ゲート酸化膜中に存在するシリコン-水素結合 (Si-H 結合) を切って、このサイトから水素が拡散するときの活性化エネルギーが、0.1 eV であると考えられる。

一方、Si-H 結合がホットエレクトロンによって切断されたとしても、そのサイトから水素原子が拡散しなくなるよ

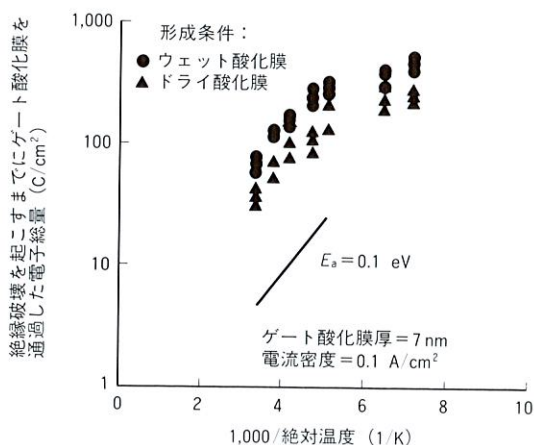


図2. 絶縁破壊に至るまでに酸化膜を通過した電子総量 (Q_{bd}) の温度依存性 ゲート酸化膜の形成条件に依存せず、室温付近では約 0.1 eV の活性化エネルギーを示す。

Temperature dependence of Q_{bd} for wet and dry oxides

うな低温において絶縁破壊を支配している機構は、ゲート酸化膜中に存在するゆがんだ(弱い)シリコン-酸素間の結合 (Si-O 結合) を、ホットエレクトロンが切断することから生ずると予想している。弱い Si-O 結合がホットエレクトロンによって切断されると、その領域がエネルギー的に安定な状態をとるように、不可逆的に局所的な構造変化を起こす。これが、低温でも残ってしまう絶縁破壊の“種”であると考えられる。

4 絶縁破壊機構の全体像

われわれが予想している、ゲート酸化膜の絶縁破壊の全体描像を図3に示す。

ゲート酸化膜中に注入されたホットエレクトロンは、Si-H 結合あるいは弱い Si-O 結合を切断する。ホットエレクトロンによって結合が切断された箇所には、シリコン原子のダングリングボンド ($O \equiv Si \cdot$) が形成される。

ここに、正孔が捕獲されてダングリングボンドを打ち消す。一本の結合を失ったシリコン原子は、もはや四面体構造を維持できなくなって、絶縁性の弱い“平面的な”構造へと“崩壊”する⁽³⁾。温度によらずにこの現象は起きる。

温度に依存して変化するのは、Si-H 結合からの水素原子の拡散の度合いである。高温領域では水素原子の拡散が活発に起きるから、Si-H 結合に起因した $O \equiv Si \cdot$ が数多く生成される。一方、低温領域では水素の拡散は起きなくなるから、Si-H 結合に起因した成分は少なくなる。そこで、ホットエレクトロンによって切られた、弱い Si-O 結合が原因となってできた $O \equiv Si \cdot$ が、絶縁破壊の“種”となる正孔トラップとして支配的に働くようになる。上述のように考えることで、実験結果を統一的に説明することができる。

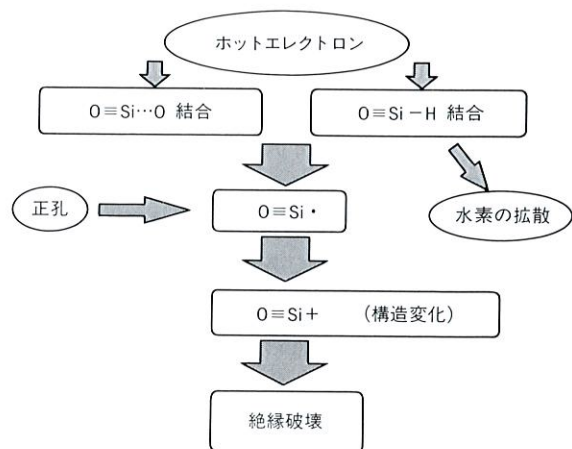


図3. ゲート酸化膜の絶縁破壊機構の模式図 ホットエレクトロンによって形成されたシリコン原子のダングリングボンドが絶縁破壊の“種”になる。

Schematic diagram of oxide dielectric breakdown

5 Q_{bd} のゲート極性依存性の起源

次に、 Q_{bd} のゲート極性依存性の起源について議論する。図4は、ウェット酸化膜およびドライ酸化膜に関する、ゲート極性をパラメータとした Q_{bd} の温度依存性である。図からわかるように、 Q_{bd} の絶対値は異なっているものの、温度依存性そのものは同一であることが明らかになった。また、図4の実験結果は(1)式で表現できることが、実験点と最小自乗近似を用いた計算結果(図4に実線で示している)がよく一致していることからわかる。4章での議論からわかるように、(1)式第1項は、Si-H結合からの水素の拡散に起因して Q_{bd} が決定される寄与、また第2項は、弱いSi-O結合に起因して Q_{bd} が決定される寄与を示している。

$$Q_{bd} = \{C_1 \exp(0.1[eV]/kT)\}^{-1} + C_2^{-1} \quad (1)$$

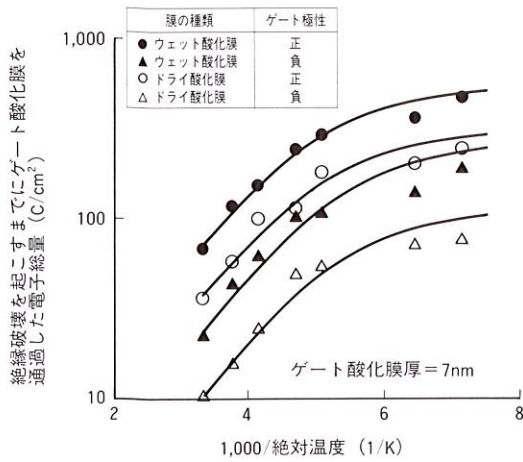


図4. ウェット酸化膜およびドライ酸化膜に対する、ゲート極性をパラメータとした Q_{bd} の温度依存性。ゲート酸化膜の形成条件やゲートの極性が変わっても、 Q_{bd} の温度依存性は不変である。

Stressing polarity dependence of Q_{bd} for wet and dry oxides

次に、Si-H結合からの水素の拡散に支配される寄与と弱いSi-O結合により支配される寄与の割合を定量的に知るために、すべての条件における C_1 と C_2 を求めた。ウェット酸化膜およびドライ酸化膜に関する、ゲート正極性および負極性での C_1 と C_2 の関係を図5に示す。図5から、形成条件や電子を注入する方向によらず、 C_1 と C_2 の間には比例関係が成り立っている、というきわめて興味深い事実がわかる。この実験事実は、一つの共通の物理パラメータが、Si-H結合起因の絶縁破壊機構と弱いSi-O結合起因の絶縁破壊機構の両方を支配していることを示唆している。

共通の物理パラメータは、ゲート酸化膜中に存在する巨視的なひずみであろうと、われわれは考えている。広く知られているように、シリコン基板/酸化膜界面近傍において

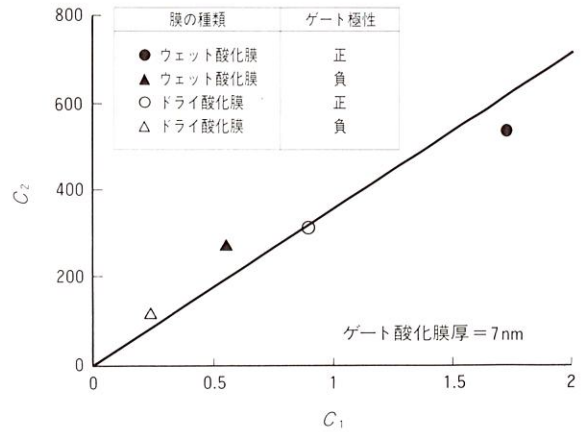


図5. (1)式における定数 C_1 と C_2 の相関関係。 C_2 は C_1 に比例している。

Correlation between C_1 and C_2 in equation (1)

酸化は進行するから、この領域には、格子不整合によるひずみが必ず存在する。このひずみは、酸化膜の成長に伴いゲート電極へ向かうにつれて減少していると考えられる。この点を確認するために、FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) 法を用いて、ゲート酸化膜中の巨視的なひずみの分布を調べてみた。図6に、FT-IR法により得られたウェット酸化膜とドライ酸化膜に対する、Si-O-Siの伸縮振動の吸収ピーク波数のゲート酸化膜厚方向の変化を示す。

図6で注目すべきポイントは2点ある。一つは、すべての膜厚範囲においてウェット酸化膜のピーク波数がドライ酸化膜のそれに比べて大きいこと、もう一つは、ウェット酸化膜とドライ酸化膜のいずれにおいても、シリコン基板/酸化膜界面においてピーク波数が小さく、酸化膜/ポリシ

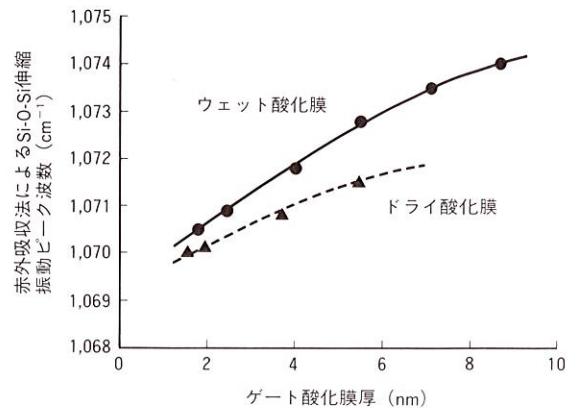


図6. 赤外吸収法によるSi-O-Si伸縮振動ピーク波数のゲート酸化膜厚による変化。ウェット酸化膜、ドライ酸化膜のいずれにおいても、シリコン/酸化膜界面でピーク波数が減少し、膜がひずんでいる。

Peak wave number of Si-O-Si stretching vibration measured by FT-IR as function of oxide thickness

リコン電極界面に向かうにつれてピーク波数は大きくなっていくことである。

つまり、ゲート酸化膜中の巨視的なひずみは、ドライ酸化膜よりもウェット酸化膜において小さくなっており、また、いずれの膜においても、シリコン基板からポリシリコン電極界面に向かって、ひずみこう配が存在していることを示している。

われわれは、ゲート酸化膜がひずんでいる部分には、Si-H結合と弱いSi-O結合のいずれも多く、その量が膜厚方向で比例して変化していると予想している。つまり、ゲート酸化膜中に存在している弱いSi-O結合の濃度とSi-H結合の濃度の両者が、ゲート酸化膜中のネットワークのひずみと直接的に関係していると考えられる。

シリコン基板/ゲート酸化膜界面近傍では、酸化膜のひずみが大きい。このことから、弱いSi-O結合はシリコン基板/ゲート酸化膜界面近傍において多く存在し、ポリシリコンゲート電極へ向かって減少していくものと考えられる。膜中に存在するひずみが、微視的な欠陥(例えば酸素欠損)を生じさせ、このサイトを素子形成過程においてゲート酸化膜に導入される水素原子が終端していると考えられる。つまり、ゲート酸化膜中のひずみがSi-H結合の量をも決定しているのではないかと推察している。

以上の議論から、シリコンと水素間の結合の濃度が、弱いシリコン-酸素間の結合の濃度との比例関係を保ちながら、シリコン基板/ゲート酸化膜界面において高く、ゲート酸化膜/ポリシリコン電極界面に向かって減少していくようなこう配をもっていることが、 Q_{bd} のゲート極性依存性の原因であると、われわれは予想している。

6 あとがき

高い電界が印加されて使用されるトンネル酸化膜の劣化機構に関して、 Q_{bd} の温度依存性に着目して絶縁破壊の起源の解明を試みた。

その結果、ゲート酸化膜の絶縁破壊には、大別すると2種類の機構があることが明らかになった。一つは、注入された電子によって、ゲート酸化膜中に存在するシリコン-水素間の結合が切断されることが発端となるものであり、もう一つは、ゲート酸化膜中の弱いシリコン-酸素間の結合が電子によって切断されることが発端となって起こるものである。さらに、ゲート酸化膜中のシリコン-水素間の結合濃度と弱いシリコン-酸素間の結合濃度のいずれもが、比例関係を保ちながら、シリコン基板/ゲート酸化膜界面において高く、ゲート酸化膜/ポリシリコン電極界面に向かって減少していくようなこう配をもっていると考えると、電子を注入する方向で絶縁破壊の起こりかたが異なるという実験結果を矛盾なく説明できる。

したがって、ゲート酸化膜中のひずみおよびそのこう配を低減することが、電気的な信頼性の高いトンネル酸化膜を実現するためのキーポイントであると結論できる。

文献

- (1) H. Satake, A. Toriumi: Common origin for stress-induced leakage current and electron trap generation in SiO_2 , Appl. Phys. Lett., **67**, 23, pp.3489-3490 (1995)
- (2) D. L. Griscom: Diffusion of radiolytic molecular hydrogen as a mechanism for the post-irradiation buildup of interface states in SiO_2 -on-Si structures, J. Appl. Phys., **58**, 7, pp.2524-2533 (1985)
- (3) F. J. Feigl, et al: OXYGEN VACANCY MODEL FOR E' CENTER IN SiO_2 , Solid State Commun., **14**, 3, pp.225-229 (1974)



佐竹 秀喜 Hideki Satake

研究開発センター ULSI 研究所研究主務。
微細 MOS デバイスプロセスの研究開発に従事。応用物理学会会員。
ULSI Research Labs.



高木 信一 Shin'ichi Takagi, D.Eng.

研究開発センター ULSI 研究所研究主務、工博。
微細 MOS デバイスの研究開発に従事。応用物理学会、IEEE 会員。
ULSI Research Labs.