

シリコン酸化膜技術

—高信頼ゲート酸化膜実現を目指した膜劣化機構の解明と新成膜プロセスの提案

Advanced SiO₂ Process Technology

—Study on SiO₂ Degradation Mechanism and Novel Oxidation Process for Highly Reliable Gate Oxide

佐竹 秀喜
SATAKE Hideki

高木 信一
TAKAGI Shin'ichi

伊藤 仁
ITO Hitoshi

新たに考案した評価手法を用いて、膜厚10 nm以下の薄いゲート酸化膜の絶縁破壊及びストレス誘起リーク電流(SILC)生成機構を検討した。これらの検討から、絶縁破壊に対しては電子と正孔の両者が関与して形成される膜中の欠陥(トラップ)が、また、SILCに対しては電子の捕獲・放出の過程で、エネルギーレベルが可逆的に変化するようなトラップが強く関与していることが明らかになった。

これら酸化膜信頼性を決定する主要因であるゲート酸化膜中のトラップ生成を抑制するために、強い酸化力を持つ活性酸素を用いたゲート酸化膜形成を試み、トラップ生成量の低減と、絶縁破壊に至るまでに通すことができる電子総量(Q_{bd})の向上を実証した。

We investigated the mechanisms of dielectric breakdown and of stress-induced leakage current (SILC) in ultra-thin SiO₂, using newly developed investigation methods. It was found that SiO₂ dielectric breakdown is dominated by generated traps which correlate with both injected electrons and holes, and that SILC is related to energy-changeable traps generated in SiO₂.

For the suppression of trap generation in SiO₂, we demonstrated that oxygen-radical oxidation has great potential for realizing a highly reliable gate oxide.

1 まえがき

LSIの高集積化が進むとともに、高速・低消費電力化に対する要求が高まっている。これに伴い、LSIの高速性能を維持していくために、ゲート酸化膜の薄膜化が急速に進んでいる。ゲート酸化膜の薄膜化が進むとともに、ゲート酸化膜の絶縁破壊やSILC(Stress-Induced Leakage Current)がいっそう深刻な問題となってきている。

SILCは、ゲート酸化膜に高電界を印加することによって、初期の電流-電圧特性においては観測されなかった低電界でのリーク電流成分が増えてしまう現象である。この現象は、フラッシュメモリなどの不揮発性メモリに用いられる、トランジスタの薄膜化を阻害する大きな要因となっている。

上記のような背景の下、ゲート酸化膜の絶縁破壊やSILC生成の物理的起源を明確化して、その知見に基づいて、ゲート酸化膜の形成プロセスのあるべき方向性を探るという立場で、われわれは研究を進めている。

ここでは、新たに開発した評価手法を用いて明らかにした、ゲート酸化膜の絶縁破壊とSILC生成に関連した特徴的なトラップの具体的なモデルを示す。更に、このようなトラップ生成の抑制を目的として、酸化力の強い活性酸素を用いたゲート酸化膜の形成を行い、トラップ生成が抑制されたときに、 Q_{bd} が増加することを実証した。

2 電子と正孔によって作られる絶縁破壊の“種”

これまで、「ゲート酸化膜中を通過した正孔の総量(Q_p)が一定値に達したときに絶縁破壊が起こる」という実験結果^[1]から、正孔を捕獲するトラップが絶縁破壊を決めていると考えられてきた。しかしながら、基板ホットホール注入法を用いて、ゲート酸化膜に注入する電子の量と正孔の量を独立に制御することを試みたところ、ゲート酸化膜の絶縁破壊に対しては、電子と正孔の両者が重要であることがわかった^[2]。

実験に使用したのは、図1に示したようなnウェル^[注1]中に形成したp型のMOS(Metal Oxide Semiconductor)トランジスタである。基板ホットホール注入法の最大のメリットは、電子電流と正孔電流を独立に制御できることである。電子電流 I_e はゲート電圧により制御でき、一方、正孔電流 I_h はp型基板とnウェルとの間の順方向電圧により制御できる。絶縁破壊に至るまでの時間 τ_{bd} を用いて、絶縁破壊に至るまでにゲート酸化膜中を通過した電子の総量 Q_{bd} と正孔の総量 Q_p は、次式のように表すことができる。

$$Q_{bd} = I_e \times \tau_{bd} / S_{ch} \quad (S_{ch} : \text{トランジスタのチャネル領域の面積})$$

$$Q_p = I_h \times \tau_{bd} / S_{ch}$$

図2は、一定量の正孔を基板から注入する条件の下で、

(注1) 基板の表面部分に形成した広い不純物領域をウェルと呼び、nウェルとはp型基板表面にn型の不純物領域を形成している状態。

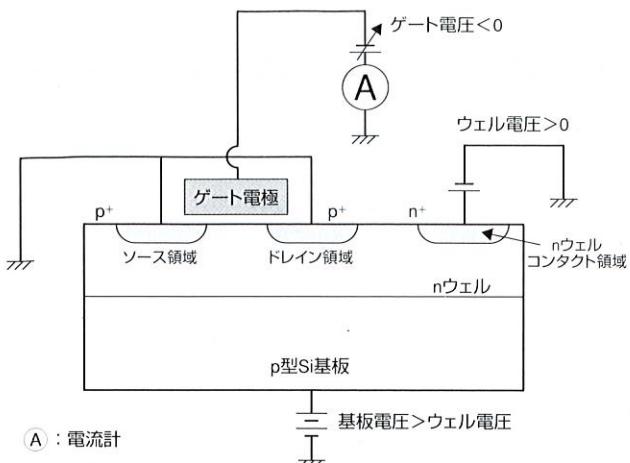


図1. 基板ホットホール注入実験に用いた測定系の概要
ゲート電極から電子を、Si基板から正孔を、それぞれ独立に注入量を制御しながら実験を行う。

Experimental setup for hot-hole injection experiment

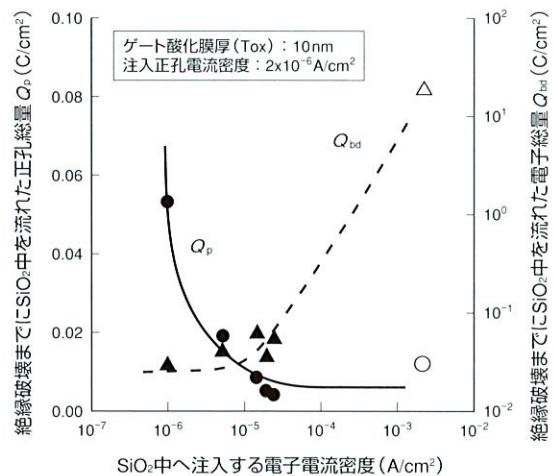


図2. SiO₂中へ注入する電子電流密度を変えたときの、絶縁破壊が起きるまでに流れた正孔総量 Q_p と電子総量 Q_{bd} の変化
 Q_p は注入電子電流密度が小さい領域において変化し、F-Nストレス印加での値(○)に飽和する。一方、 Q_{bd} は、 Q_p が変化している領域では一定値となり、F-Nストレス領域で増加する(△)。

Q_p and Q_{bd} as functions of injected electron current density

Q_{bd} 及び Q_p が、ゲート電極からの電子の注入量によってどのように変化するかを示したものである。図2中には、ファウラノルドハイム(Fowler-Nordheim: F-N)電流ストレスによって得られた Q_{bd} と Q_p も併せて示している。図2に見られるように、注入電子量が少ない領域では Q_p は一定にならない。注入電子量の増加とともに Q_p は減少し、F-N電流ストレスで得られる Q_p の値に近づいていく。一方 Q_{bd} は、 Q_p が変化している領域では一定値をとり、 Q_p が飽和している領域で顕著に増加している。

今回の実験結果に加え、 Q_{bd} の温度依存性を調べた実験

結果^[3]から、ゲート酸化膜の絶縁破壊の起源と絶縁破壊の過程を次のように考えている。ゲート酸化膜中のシリコン(Si)原子と酸素原子からなる網目構造の中には、酸素欠損やひずみの入ったSiと酸素の結合など、構造的に弱い部分が存在する。これらに、高いエネルギーを持つ電子が相互作用することで、正孔トラップが形成される。このトラップが正孔を捕獲すると、不可逆な構造緩和を起こして、導電性を持つ破壊の“種”となる。このような“種”がゲート電極からSi基板まで連結して導電性のパスを作ることによって絶縁破壊が起こる。したがって、図2の実験結果は、注入電子量が少ない領域では、電子が正孔トラップを作る過程が絶縁破壊の寿命を決め、反対に注入正孔量が少ない領域では、トラップに正孔が捕まる過程が絶縁破壊寿命を決めていると考えられる。

3 ストレス印加後に発生するリーク電流の伝導機構

一方、SILCは前章で述べたような、ストレス印加時にホットな電子によって作られたトラップに電子がトンネルし、速やかに抜けていく過程と考えることができる。このような電子のトンネル過程では、ゲート酸化膜の網目構造で、可逆的な構造変化が起こっており、結果として、非弾性なトンネリング(通り抜け)がSILCを支配していることが、新たな測定法を通じて明らかになった^[4]。

図3(a)に簡単に測定法の原理を示す。ゲート電極からゲート酸化膜に注入された電子は、酸化膜に印加されている電圧に相当するボテンシャルエネルギーを持って、Si基板に入る。この高いエネルギーのために、Si中で電子-正孔対を生成する。この現象はインパクトイオン化と呼ばれている。n型ポリSiゲートpチャネルMOSFET(MOS型電界効果トランジスタ)を用いると、Si基板側で生成された正孔は、MOSFETのチャネルを通してソース/ドレイン電流として検出できる。

このとき、一つの電子が、基板で何個の正孔を生成するか(インパクトイオン化の量子効率)は、図3(b)に見られるように、電子が基板に飛び込んだときのエネルギーに極めて強く依存する。このことは、イオン化の量子効率が、Si中の電子のエネルギーを測定するためのよい指標になるということを意味している。

そこで、MOSFETに高電界ストレスを加えてSILCを発生させ、SILCの量子効率を調べると、SILCとしてゲート電極から流れる電子は、Si基板に到達するまでに、1.5 eV程度の大きなエネルギー損失を起こしていることがわかった。

このような大きなエネルギー損失を伴う伝導の一つのモデルを図3(c)に模式的に示す。電子を受け取ることで構造変化を起こし、大きなエネルギー緩和を起こすようなトラップを介したトンネリングによってSILCが流れていると考えれ

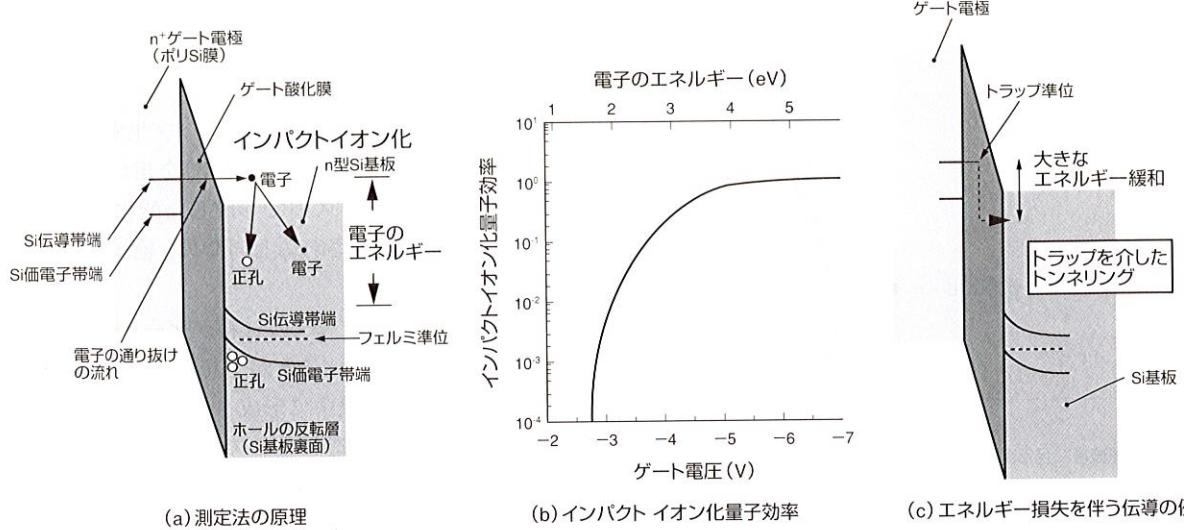


図3. ストレス印加により発生するリーク電流の伝導機構 (a)では、n型Si基板にトンネルした電子が、インパクトイオン化により、電子-正孔対を作成しており、(b)では、インパクトイオン化効率は、基板に飛び込んだ電子のエネルギーに強く依存し、(c)では、電子がトラップ準位に入ることで、大きなエネルギー緩和を起こしながらトンネリングが起きている、ことなどがわかる。

Conduction mechanism of SILC

ば⁽⁴⁾、今回測定された大きなエネルギー損失をよく説明できる。すなわち、まず最初にホットな電子によってトラップが形成され、このトラップ準位を介して電子がゲート電極からSi基板へトンネルする。このトンネリングの際にトラップ準位が構造変化を起こす結果として、大きなエネルギー損失が観測されたものと考えられる。

化膜と、100%酸素ガス中で形成した酸化膜（乾燥酸化膜と呼ぶ）との、ゲート電圧変動の時間変化を図4に示す。この図では、負の方向に変化が大きいほど正孔トラップ生成が多く、正の方向に変化が大きいほど、電子トラップ生成が多いことを示している。また、酸素ラジカルを用いた酸化膜では、正孔トラップと電子トラップの両方の生成が顕著に抑制され

4 トラップ生成を抑制可能なSiO₂を創る新酸化技術

前章までに示してきたように、電子や正孔を捕まえて、構造変化を起こすようなトラップあるいは、その“種”となるものを効果的に減らすことができれば、酸化膜の信頼性向上が期待できる。

そこで当社は、二酸化シリコン(SiO₂)の成長過程において、このようなトラップの種となる膜中の構造欠陥を修復する手法として、酸化力の強い活性な酸素（酸素ラジカル）を用いたSiの酸化技術を検討した⁽⁵⁾。

この酸化技術では、酸素ガスのマイクロ波放電で生成する酸素ラジカルを用いて900°CでSi基板を酸化する。酸化力の強い酸素ラジカルは、SiO₂中に存在するSi原子のダングリングボンド^(注2)やひずんだSi-O結合、酸素欠損(O₃≡Si-Si≡O₃)といった構造欠陥を修復しながら酸化が進行して、電気的なストレスに強いSiO₂を実現することを意図した。

その結果、酸素ラジカルを用いた酸化によって、高電界のF-Nストレスを印加した場合において、トラップ生成が抑制されるとともに、絶縁破壊寿命が長いSiO₂膜が得られることを証した。

一定電流F-Nストレスを印加した場合の、酸素ラジカル酸

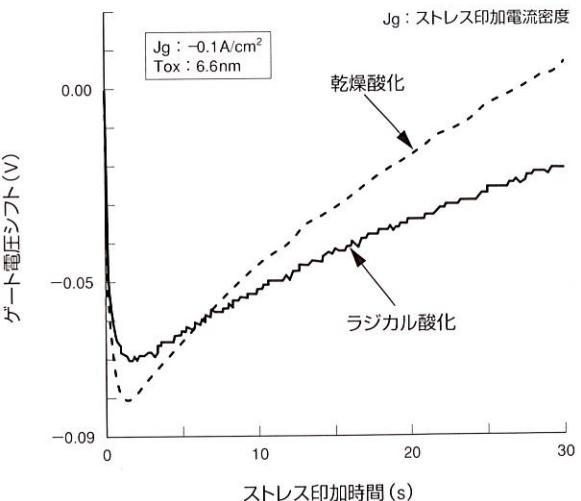


図4. ゲート電圧シフト量のストレス印加時間依存性 酸素ラジカルを用いた酸化膜は乾燥酸素雰囲気中で形成した酸化膜よりもゲート電圧シフト量が小さく、正孔トラップ、電子トラップとも生成しにくいことがわかる。

Measured gate-voltage shift of MOS capacitors for radical and dry oxides under constant-current-stress condition

(注2) 正常に結合を作っていないボンドで、未結手のこと。

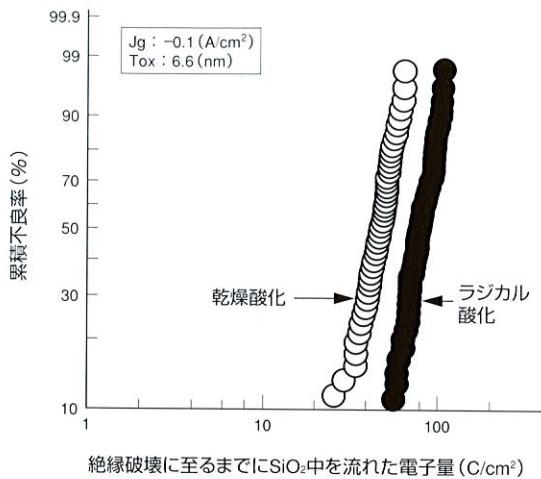


図5. 酸素ラジカルを用いた酸化膜と乾燥酸素雰囲気中で形成した酸化膜の絶縁耐性の相違　酸素ラジカルを用いて形成した酸化膜は、乾燥酸素を用いた場合より約50%絶縁耐性に優れる。

Weibull plot of charge-to-breakdown for radical and dry oxides

ていることがはっきりとわかる。

酸素ラジカルを用いた酸化膜及び乾燥酸素中で酸化させた酸化膜での、 Q_{bd} を指標とした累積不良率の比較を図5に示す。この図から、酸素ラジカルで形成した酸化膜は、従来の乾燥酸化で形成した酸化膜よりも約1.5倍絶縁耐性が向上していることがわかる。

この新たな酸化技術では、反応性に富む酸素ラジカルを用いるため、低温でも大きなSiの酸化速度が得られ、また、ラジカル酸化膜は原子レベルで平坦なSiO₂/Si界面を持つという特長があることも実証した。良好な界面平坦性が得られる理由は、Siとの反応速度が大きいと同時に失活^(注3)しやすい酸素ラジカルを利用しているため、極端に酸素ラジカルの供給が抑制された状況で生ずると考えられる。この技術は従来技術との互換性に優れるため、その利点が確認できた工程から量産プロセスに採用できると考えている。

5 あとがき

急激な薄膜化の要求の高まりに伴って、信頼性確保が重要な課題となってきているゲート酸化膜の絶縁破壊とSILC

(注3) 勵起された状態からエネルギーを失って低エネルギー状態になることを失活と呼び、ここでは、活性な酸素が酸素分子の状態になること。

生成機構について、新たな評価手法を用いて調べ、キャリアの捕獲によって構造緩和を伴うトラップが重要な役割を果たしていることを明らかにした。

そこで、上記のような膜中のトラップ生成を抑制する手法として、活性な酸素(酸素ラジカル)を用いた酸化膜形成を試み、100 %の酸素ガス中で形成した酸化膜と比較して、トラップの生成が抑制されると同時に、絶縁破壊耐性が向上することを確認した。

今後、SiO₂に限らず多くの材料がゲート絶縁膜として使用されるようになっていくことが予想されるが、電界を印加した際に、ゲート絶縁膜中に形成されるトラップの生成を抑制できる素子構造や製造プロセスが、高信頼化のために必須になっていくと予想される。

文 献

- (1) Chen, I.C., et al. Hole trapping and breakdown in SiO₂. IEEE Electron Device Lett. 7, 1986, p.164-167.
- (2) Satake, H., et al. "Evidence of electron-hole cooperation in SiO₂ dielectric breakdown". 1997 International Reliability Physics Symposium.1997-04, IEEE. 1997, p.156-163.
- (3) 佐竹秀喜, 他. 高信頼性酸化膜技術. 東芝レビュー. 51, 9, 1996, p.23-26.
- (4) Takagi, S., et al. Experimental Evidence of Inelastic Tunneling for Stress-induced Leakage Current. IEEE Transaction on Electron Devices. 46, 1999, p.335-341.
- (5) Nagamine, M., et al. "Radical Oxygen (O^{*}) Process for Highly-Reliable SiO₂ with Higher Film-Density and Smoother SiO₂/Si Interface," IEDM Tech. Dig.. 1998, IEEE. 1998, p.593-596.



佐竹 秀喜 SATAKE Hideki

研究開発センター LSI基盤技術ラボラトリー研究主務。
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、日本結晶学会会員。
Advanced LSI Technology Lab.



高木 信一 TAKAGI Shin'ichi, D.Eng.

研究開発センター LSI基盤技術ラボラトリー主任研究員、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。
Advanced LSI Technology Lab.



伊藤 仁 ITO Hitoshi, D.Eng.

研究開発センター LSI基盤技術ラボラトリー主任研究員、工博。
ULSIプロセスの開発、特に絶縁膜形成技術の研究・開発に従事。応用物理学会会員。
Advanced LSI Technology Lab.