

極薄ゲート酸化膜絶縁破壊機構の解明と新高信頼化成膜プロセスの提案

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

佐竹 秀喜
SATAKE Hideki

三谷 祐一郎
MITANI Yuichiro

微細化が進むシリコンLSIに用いられる膜厚10 nm以下の薄いゲート酸化膜の絶縁破壊機構を、新たに考案した評価手法を用いて検討した。ゲート酸化膜の絶縁破壊後抵抗値の統計分布という指標に初めて注目して、絶縁破壊が起きたときに流れ込む蓄積静電エネルギーの大小と時定数に依存して、破壊モード(完全破壊又は擬似破壊)が決定していることを明らかにした。

いずれの破壊モードにおいても、破壊の起源として作用するゲート酸化膜中の欠陥生成を抑制するために、フッ素(F)原子を添加したゲート酸化膜形成を試み、絶縁破壊に至るまでに通すことができる電子総量(Q_{bd})のウェーハ内分布のすそ部分を消滅させ、寿命分布をより均一にできることを実証した。

We investigated the mechanisms of dielectric breakdown in ultra-thin SiO₂ used for scaled Si LSIs, using newly developed investigation methods. It was found that SiO₂ dielectric breakdown is dominated by the amount of discharging energy and the time constant for discharging of the stored energy in a MOS system. For the suppression of defect generation in SiO₂, we demonstrated that fluorine-incorporating SiO₂ has a great potential for realizing a very steep charge-to-breakdown (Q_{bd}) distribution.

1 まえがき

LSIの高集積化が進むに伴って、高速化・低消費電力化に対する要求はますます高まっていく。LSIの高速性能を維持していくためには、ゲート酸化膜の薄膜化が必須であり、既に3 nmを下回る膜厚が製品で使用される世代になっている。3 nmという膜厚はシリコン原子と酸素原子の積み重ねで言うと、わずか10層程度の薄さである。容易に予想されるように、ゲート酸化膜の薄膜化が進むと、ゲート酸化膜の絶縁破壊がいつそう深刻な問題となってくる。LSIの高速性能を維持するために、ゲート酸化膜に印加される電界が高くなっていくためである。また、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ンネル酸化膜では、書込み・消去動作の際に10 MV/cm以上の高い電界を印加するため、ゲート酸化膜の信頼性確保が極めて重要となっている。

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きている。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過程の具体的なモデルを示す。更に、絶縁破壊の種となる欠陥生成の抑制を目的として、F原子を酸化シリコン(SiO₂)中に導入することによって、ウェーハ内における電氣的に弱い箇所の修復を選択的に行い、絶縁破壊に至るまでに通すことができる電子総量(Q_{bd})のウェーハ内分布のすそ部分を消滅させ、寿命分布をより均一にできることを実証した。

2 ゲート酸化膜の破壊モードを支配する因子

ゲート酸化膜の破壊機構をより正確に理解するために、われわれは今回、ゲート酸化膜が絶縁破壊を起こした後の抵抗値(R_{bd})のウェーハ内分布に初めて注目した。絶縁破壊寿命(t_{bd})やQ_{bd}と比較してR_{bd}の分布は、より直接的に絶縁破壊箇所の情報を反映していると判断したためである。R_{bd}の定義は、絶縁破壊を起こした後に0.5 Vの電圧を印加して、そこに流れる電流をI_{bd}として、(1)式ようになる。

$$R_{bd}(\text{Ω}) = 0.5(\text{V}) / I_{bd}(\text{A}) \quad (1)$$

実測に用いた素子は、n型のSi基板上に形成したpチャネルのMOS(Metal Oxide Semiconductor)トランジスタである。図1は、ゲート電極に正及び負の一定電流ストレスを印加して、絶縁破壊を起こした場合のR_{bd}分布⁽¹⁾を示したものである。ゲート酸化膜厚は8.6 nmであり、破壊時に急峻(きゆうしゅん)な電圧変動を伴う完全破壊(HBD: Hard Break Down)モードですべての素子が破壊している。図に見られるように、ゲート正のストレスを印加した場合には、ゲート負のストレスを印加した場合と比較して、破壊後の抵抗値がめいりように小さくなる。

この理由を考察するために、ゲート正負の両ストレスの場合に対して、絶縁破壊箇所の断面をTEM(透過型電子顕微鏡)観察した結果⁽²⁾を図2に示す。図2に見られるように、ゲート正ストレス印加の場合には、広い領域にわたってSi基板表面に大きなうねりを生じ、ゲート酸化膜を突き抜けて結晶相がゲート電極とSi基板間に存在している。一方、ゲート

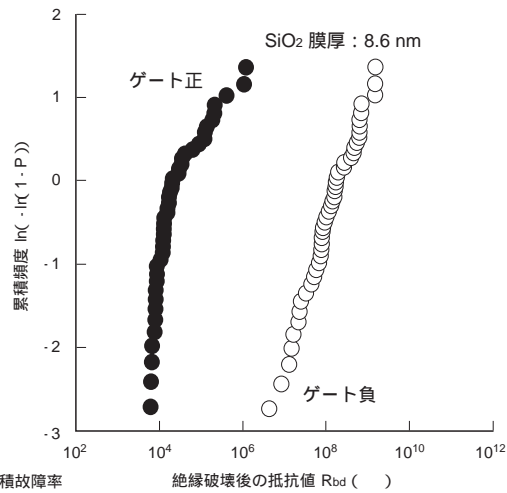


図1. ゲート電極に、正及び負の一定電流ストレスを印加した場合の絶縁破壊後抵抗値 R_{bd} の分布。ゲート正のストレスを印加した場合には、ゲート負のストレスを印加した場合と比較して、破壊後の R_{bd} の値が小さくなる。

R_{bd} distribution for gate-positive and gate-negative stress conditions

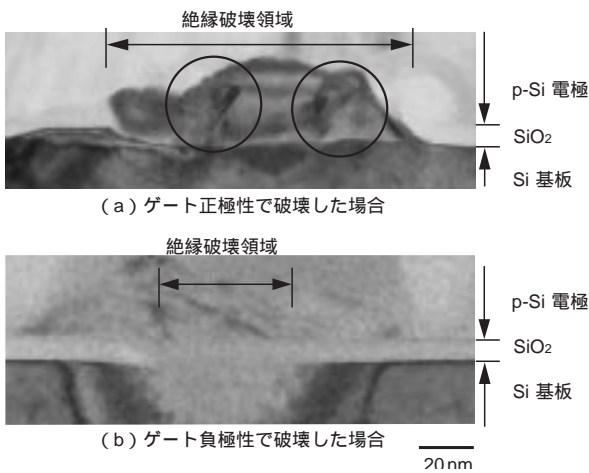


図2. ゲート正極性及び負極性のストレスを印加した場合の絶縁破壊箇所の断面TEM像。絶縁破壊断面形状がめいりように異なっており、ゲート正極性の場合(a)には広い領域にわたって破壊が起きている。TEM images of dielectric breakdown portion for gate-positive (a) and gate-negative (b) stress conditions

負極性の場合には、絶縁破壊領域がめいりように狭い。この絶縁破壊の起き方の違いが、図1の R_{bd} の相違に直接的に反映されている。

ゲート酸化膜厚が薄くなると、図1及び図2に示した完全破壊モードに加えて、破壊時にわずかな電流増加が観測されるだけの擬似破壊(SBD: Soft Break Down)モードが現れる。図3は、絶縁破壊時に放出される静電エネルギー $disc$ と R_{bd} との相関を示している。 $disc$ は(2)式によって見積もった。

$$disc = \{ S_{ch} \times C_{ox} \times (V_{gi}^2 - V_{gf}^2) \} / 2 \quad (2)$$

ここにおいて、 S_{ch} はチャネル面積、 C_{ox} は酸化膜容量、 V_{gi}

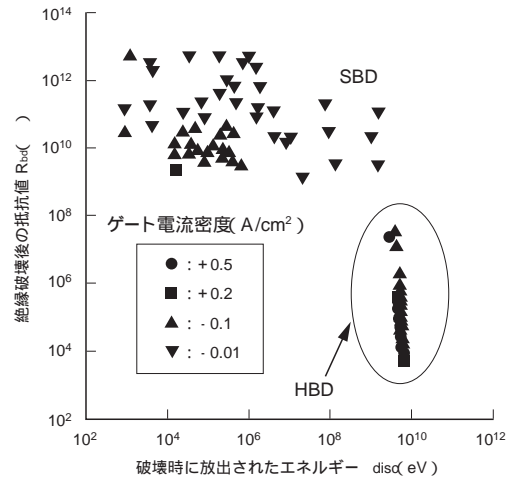


図3. ゲート酸化膜の絶縁破壊時に放出されるエネルギーと R_{bd} との相関。HBDの場合には、 R_{bd} は絶縁破壊時の放出エネルギーに強く依存しているのに対して、SBDが起きた場合には、放出エネルギーにはほとんど依存しない。

Relationship between discharging energy at SiO_2 dielectric breakdown and R_{bd}

及び V_{gf} は一定電流ストレス印加における絶縁破壊直前のゲート電圧及び絶縁破壊直後のゲート電圧である。図3に見られるように、HBDの場合には、 R_{bd} は $disc$ に強く依存しているのに対して、SBDの場合には、放出エネルギーにはほとんど依存しない。更に、放出エネルギーがほとんど同じ場合でも、HBDとSBDの両方が現れている。

図3の実験事実は、放出されるエネルギーのほかに破壊モードを決定している因子があることを示している。この因子は、エネルギー放出の時定数であるとわれわれは考えている。その根拠となる実験結果を図4に示す。図4は、測定回路中に直列に導入したインダクタンス(L)によるHBDとSBDとの頻度分布の変化を示している。図4から、Lが大きい場合ほどSBDの頻度が大きくなり、エネルギー放出に要する時定数の大きさが絶縁破壊モードの決定に直接的に関与していることを示唆している。以上の結果から、ゲート酸化膜の絶縁破壊は、以下のような過程で進行していると予想している。ゲート酸化膜に高電界を印加することによって、膜中に欠陥が生成される。これらが、ゲート電極からシリコン基板まで連結する。これが絶縁破壊の第一段階である。連結された欠陥パス領域に短時間にエネルギーが流れ込んで、欠陥パスの周囲も含めて破壊された場合には完全破壊として観測される。これが絶縁破壊の第二段階である。一方、ゲート酸化膜厚が小さくなって放出エネルギーが小さくなった場合、あるいは、エネルギー放出の時定数が長くなった場合には、上記の第二段階のステップは起こらずに、SBDとして観測されることになる。いずれにせよ、高電界印加による欠陥の生成を抑制することがゲート酸化膜の信頼性を高めるために必須であると言える。

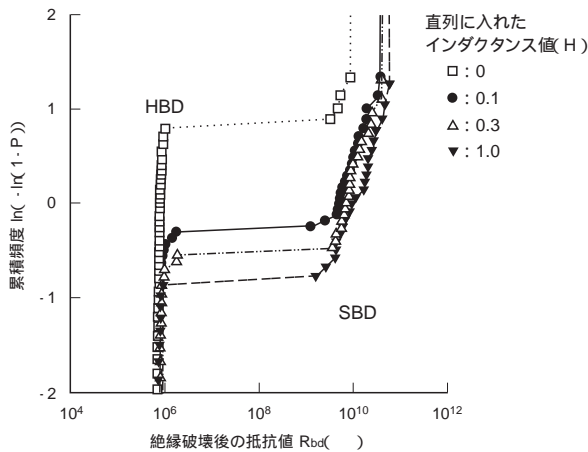


図4 .測定回路中に導入したインダクタンスの大きさによる,HBDとSBD頻度分布の変化 インダクタンスの値が大きくなるほど,SBDの頻度が高くなる。

Change in ratio of hard and soft breakdowns by inductance serially induced into measured circuit

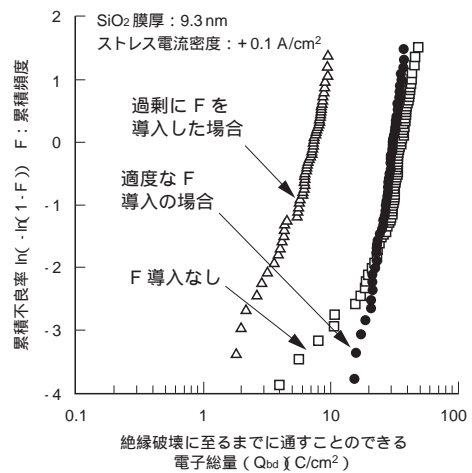


図5 .Fイオン注入ドーズ量を変えた場合における,絶縁破壊に至るまでにゲート酸化膜を通過した電子総量 Q_{bd} のワイブルプロットの変化 適切なF量をゲート酸化膜に導入することにより, Q_{bd} 分布を急峻にできるが,過剰に入れると Q_{bd} 分布全体が悪くなる。 Weibull distribution of Q_{bd} according to fluorine dosage

3 F添加による Q_{bd} 分布の改善

ゲート酸化膜の絶縁破壊には,大きく分けて2種類あり,一つは真性破壊と呼ばれる酸化膜の本質にかかわる破壊モード,もう一つは外的要因により真性破壊よりも寿命の短い偶発的な破壊モードである。ゲート酸化膜の高信頼化という観点からは,両者のいずれも改善させることが重要であり,様々な高信頼化プロセスが提案されてきている。

偶発不良の原因としては,一般的に酸化膜中の不純物や欠陥などが考えられており,これらを除くために,ウェーハのクリーニング技術や酸化プロセス技術の研究・開発が進められてきた。更に,酸化後の後工程でこれらの欠陥を修復できれば,より応用性の高い技術となる。

われわれは,2フッ化ボロン(BF_2)をイオン注入して形成したp型ポリSi(p-Si)ゲートトランジスタの Q_{bd} のウェーハ面内分布が極めて均一であるという研究結果⁽³⁾をヒントに,酸化膜の信頼性を向上させる一つの方法として,F原子の役割に着目した⁽⁴⁾。

酸化膜へのFの導入には,まずゲート酸化膜上にゲート電極として堆積した多結晶シリコン膜中に,イオン注入法によりFイオンを打ち込む。これを熱処理することで多結晶シリコン中のF原子をゲート酸化膜中に拡散させる。このように,この技術は簡便で,かつ現状のLSIプロセスとの整合性が高いという特長もある。図5は,F導入した酸化膜としない酸化膜での Q_{bd} の面内分布を累積不良率でプロットしたものの(ワイブルプロット)を示している。図に見られるように,Fをゲート酸化膜中に導入することにより,平均的な Q_{bd} の値は劣化させずに,分布のすそ部分だけを消滅させることができることがわかる。一方,過剰にFを導入した場

合は, Q_{bd} の全体が劣化してしまうことから,F素導入量には最適値があることもわかる。

この実験的事実は,ゲート酸化膜中へのF導入による信頼性向上技術として重要であると同時に,Si原子と酸素(O)原子以外の第3の原子をゲート酸化膜中へ導入することによる,電気的な信頼性向上に対する起源の解明についても重要な示唆を与えている。SiO₂中の導入されたFの分布を二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて分析した結果を図6に示す。ゲート電極多結晶Si膜から拡散したF原子は,主にゲート酸化膜の両界面に分布する。特に,Si基板とゲート酸化膜のヘテロ界面近傍には,界面遷移層と呼ばれる領域があり,この領域は特異な性質を持つことが知られている。F

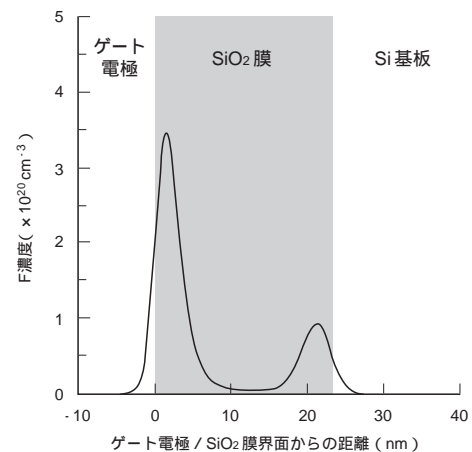


図6 .SIMSによって得られたゲート酸化膜中のFの分布 ゲート電極多結晶Si膜から拡散したF原子は,ゲート酸化膜の両界面に分布する。

Fluorine distribution in R_{bd} obtained by SIMS

はこのような界面遷移層に選択的に導入され、作用していることが予想される。

また、F 導入によりゲート酸化膜の物理膜厚がわずかに増加し、この増加量は F 導入前の SiO₂ 膜厚に依存しないことが、断面 TEM 観察や電気的評価で得られている。このことから、F 添加による SiO₂ 膜厚増加は主に界面近傍で起きていることが考えられる。更に、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) で F 導入によるゲート酸化膜中の Si-O-Si 結合の赤外吸収スペクトルを図 7 に示す。図 7 に示されるように、F 導入により、Si-O-Si 結合の吸収スペクトル波数が高波数側に移動することがわかる。この吸収スペクトルの高波数側への移動は、SiO₂ 膜中の歪 (ひず) んだ Si-O-Si 結合の構造緩和を示していると考えられ、F はゲート酸化膜の構造緩和に寄与していることになる⁽⁵⁾。

以上のように、F は酸化膜界面に主に導入されること、F 導入によって酸化膜厚が増加すること、また、酸化膜の構造緩和が起こること、といった実験結果から、F 導入による高信頼性の機構を次のように考えている。前述の Si 基板とゲート酸化膜の界面近傍に存在する界面遷移層には歪んだ Si-O-Si 結合が多く存在すると考えられる。この歪んだ結合は、通常の Si-O-Si 結合に比べエネルギー的に不安定で、高電界ストレス印加で容易に切断されることで欠陥が生成され、Q_{bd} 分布のすそ部分の原因になる。

これに対し、反応性の高い F はこのような歪んだ Si-O-Si 結合と選択的に反応し、Si-F 結合を形成すると同時に構造緩和させる。また、F により結合を切られた O 原子は酸化膜界面に拡散し、界面を再酸化して膜厚を増加させる。

以上のようにして、導入された F が、ゲート酸化膜のネットワーク構造を再構築することで、すそ部分を消滅させてい

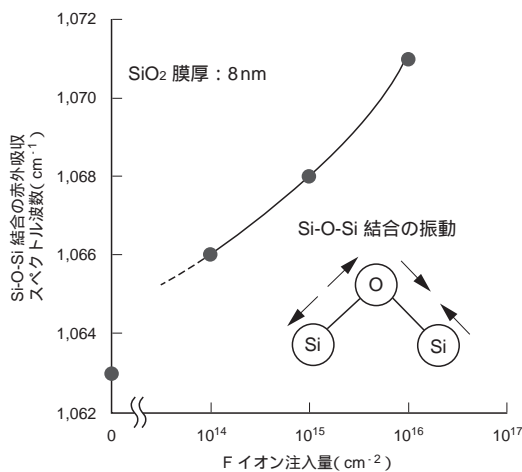


図 7 . フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) で得られた F 導入による O-Si 結合の赤外吸収スペクトルの変化 F を多く導入するほど、Si-O-Si の吸収スペクトル波数が高波数側へシフトする。
Change in absorption spectrum of Si-O-Si asymmetry stretching vibration by fluorine incorporation, measured by FT-IR

ると考えられる。

4 あとがき

急激な薄膜化の要求の高まりに伴って、長期的な信頼性の確保が重要な課題となってきたゲート酸化膜の絶縁破壊機構について、新たな評価手法を用いて得られた実験結果を報告した。更に、ここで得られた知見に基づいて、新たなゲート酸化手法を提案し、その実効性を確認した。

ゲート酸化膜の絶縁破壊機構について、ゲート酸化膜が絶縁破壊を起こした後の抵抗値の統計的な分布に初めて注目して解析を行い、ゲート酸化膜の絶縁破壊は、膜中に形成された欠陥が連結する第 1 ステップと、連結した欠陥の周囲を含めて蓄積エネルギーが瞬時に放出される第 2 ステップの 2 段階の連続する過程であることを示した。更に、蓄積されたエネルギーの大きさに加えて、エネルギー放出の時定数が、絶縁破壊の起き方に強く影響していることを示した。

新たな評価手法から得られた SiO₂ の絶縁破壊機構に関する知見を基礎に、膜中の欠陥生成を抑制する手法として、F 原子をゲート酸化膜に導入する技術の構築に取り組み、F が添加されたゲート酸化膜では絶縁破壊耐性のウェーハ面内分布が抑制されることを確認した。今後は、この検討での結果に基づき、電気的な信頼性の高いゲート絶縁膜プロセス技術開発を加速していく。

文 献

- (1) Satake, H., et al. Dielectric Breakdown of Thin-SiO₂ Studied by the Post-Breakdown Resistance Statistics. IEEE Trans. on Electron Devices. 47, 2000, p.741 - 745.
- (2) Satake, H., et al. SiO₂ dielectric breakdown mechanism studied by the post-breakdown resistance statistics. Semiconductor Science and Technology. 15, 2000, p.471 - 477.
- (3) Toriumi, A., et al. " Gate Electrode Effect on Dielectric Breakdown of SiO₂ ". Proceedings of the Material Research Society Symposium. 446, 1997, p.3 - 13.
- (4) Mitani, Y., et al. " Reexamination of Fluorine Incorporation into SiO₂ - Significant Improvement of Charge-to breakdown Distribution Tail - ". 1999 IEEE International Reliability Physics Proceedings. 1999, p.93 - 98.
- (5) Yasuda, N., et al. " Spectral Shape Analysis of Infrared Absorption of Thermally Grown Silicon Dioxide Films ". Appl. Surface Science. 117/118, 1997, p.216 - 220.



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。
LSI 用絶縁膜形成プロセス技術・信頼性評価技術の研究・開発に従事。応用物理学会会員。
Advanced LSI Technology Lab.



三谷 祐一郎 MITANI Yuichiro

研究開発センター LSI 基盤技術ラボラトリー研究主務。
LSI プロセス技術の研究・開発に従事。応用物理学会会員。
Advanced LSI Technology Lab.