

核反応法を用いた水素とシリコン酸化膜信頼性の直接関連の実証

Verification of Direct Correlation between Hydrogen and Reliability of Silicon Oxide Film Using Nuclear Reaction Analysis

鈴木 正道

東 悠介

高石 理一郎

福谷 克之

■ SUZUKI Masamichi

■ HIGASHI Yusuke

■ TAKAISHI Riichiro

■ FUKUTANI Katsuyuki

シリコン酸化膜 (SiO₂膜) はMOS (金属酸化膜半導体) トランジスタのゲート酸化膜やNAND型フラッシュメモリのトンネル膜など、多くのデバイスに採用されている。シリコン (Si) 基板との界面に凝集する水素がこれらのデバイスの信頼性を劣化させる、というモデルが提案されているが、実験による実証はなされていなかった。

今回、“イオンビーム照射後のMOSトランジスタ特性”と“イオンビーム照射を用いた核反応法 (NRA: Nuclear Reaction Analysis) 測定による水素濃度の評価結果”との比較から、SiO₂膜の信頼性劣化と界面の水素量の相関を世界で初めて^(注1) 定量的に明らかにした。

Silicon oxide (SiO₂) film is employed in many devices, including as a gate oxide film in metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFETs) and as a tunnel oxide film in NAND flash memory cells. Although a model has been reported attributing reliability degradation of these devices to the migration of hydrogen incorporated into the SiO₂ film during the semiconductor manufacturing process to the SiO₂/Si interface, this has not been experimentally verified so far.

Toshiba has now quantitatively verified a direct correlation between hydrogen at the interface and reliability degradation of SiO₂ film for the first time in the world, through demonstration experiments using nuclear reaction analysis (NRA) based on the comparison of MOSFET characteristics and hydrogen depth profiles estimated by NRA.

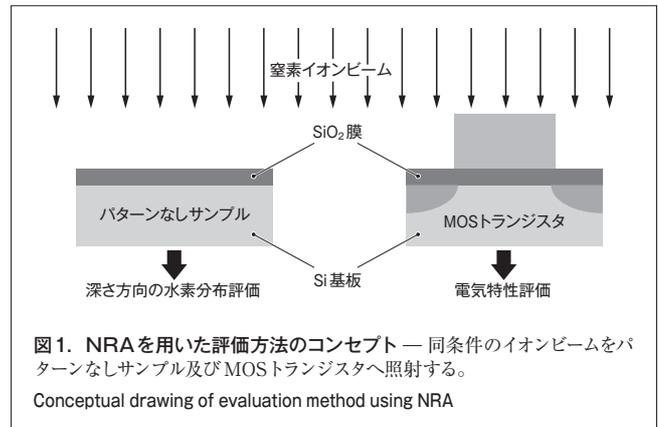
1 まえがき

MOS (金属酸化膜半導体) トランジスタのゲート絶縁膜やNAND型フラッシュメモリのトンネル膜には、高い信頼性を持つシリコン酸化膜 (SiO₂膜) が必要である。これらのデバイスの信頼性劣化と水素とは密接な相関があることが知られている。例えば、第一原理計算^(注2)の結果から、SiO₂膜中に含有される負に帯電した水素はSiO₂/Si界面に凝集しやすく、その結果として界面で酸素脱離を伴うH₂O生成が起これ、シリコン (Si) 未結合手による欠陥が発生することが明らかになっている⁽¹⁾。しかし水素は、現在のLSIの製造工程ではデバイスへの混入は不可避であるため、水素とデバイス信頼性劣化との相関を明らかにする研究を、水素を高感度かつ高分解能のもと深さ方向の分析ができる核反応法 (NRA: Nuclear Reaction Analysis) を利用して進めている。

一方、NRAでは6.4 MeVという高エネルギーのイオンビーム照射を用いるが、照射量が3×10¹⁵/cm²を超えるとデバイスに対しての電気ストレスと同等の作用があるとして、NRA測定中に界面へ水素が再配置すると報告した例がある⁽²⁾。具体的にはイオンビームが試料中に入射されると、試料中の原子との相

(注1) 2013年9月、2013 International Conference on Solid State Devices and Materialsで発表。

(注2) 実験結果によらず、物質を構成する元素の電子状態から物質の性質を計算する方法。



互作用によって発生する大量の高エネルギーな二次電子により、膜中の水素の結合が破壊され、続いてその水素が界面へ拡散するとしている。

この研究の目的は、NRAが持つ次の二つの特徴を利用して、SiO₂膜に含まれる水素とSiO₂膜の信頼性との直接相関を実証することである。

- (1) 水素分布を正確に評価できる
- (2) 水素を電氣的ストレスと同等の効果により界面へ再配置できる

手段として、図1に表すように、NRA測定におけるイオンビームを、SiO₂膜/Si基板構造のパターンなしサンプル、及び

同じ条件で作製したSiO₂膜を持つMOSトランジスタへ照射し、前者は水素分布を得る“分析手法”として用い、後者は水素を界面へ凝集させる“プロセス”として用いた。これにより、イオンビーム照射によるストレスによって界面に凝集した水素とMOSトランジスタ特性を直接比較した。SiO₂膜は、水素を含有しやすいウエット酸化法及び水素を含有しにくいラジカル酸化法を用いて、それぞれ6 nm成膜した。

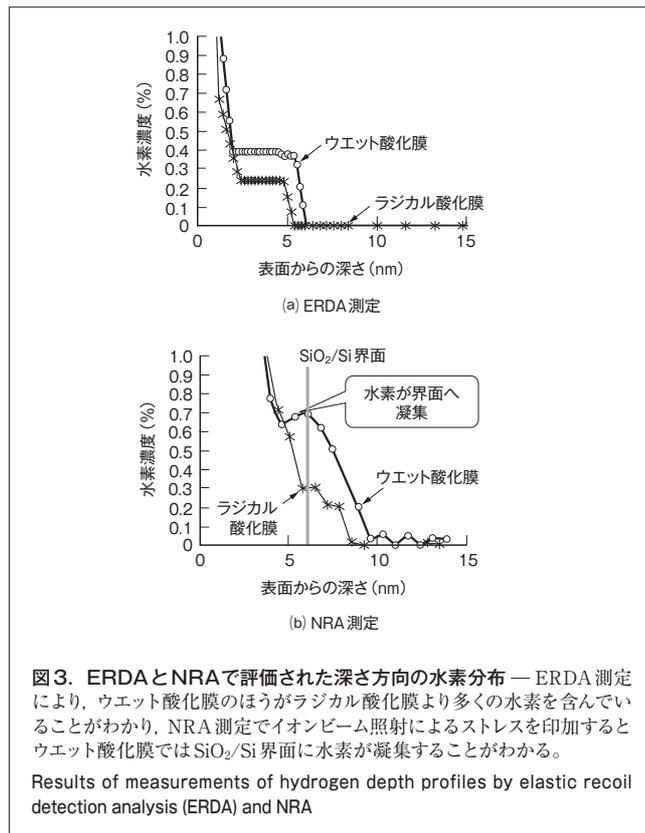
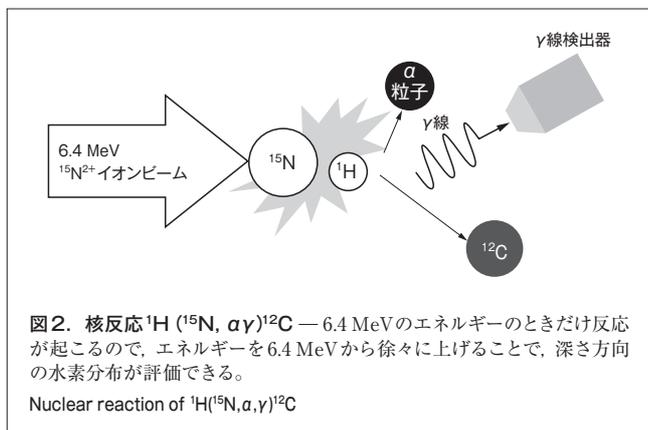
2 NRA

今回用いた核反応¹H (¹⁵N, α γ) ¹²Cの模式図を図2に示す。この核反応は、6.4 MeVのエネルギーを持つ¹⁵N（質量数15の窒素）と¹H（質量数1の水素）とが衝突することで起こる。その際、残留核として¹²C（質量数12の炭素）が残るとともに、α粒子とγ線が放出される。NRAは、そのγ線を計測することで材料中の水素分析を行う分析手法であり、高い感度と高い深さ分解能での水素分析が可能である。

3 NRA測定による水素分布の変化

NRA測定による水素分布の変化を表すために、感度は一般的にNRAより劣るものの、NRAと同様に水素分布が測定できる手法である弾性反跳粒子検出法（ERDA：Elastic Recoil Detection Analysis）を用いた水素分布評価結果と、NRA測定により再配置させた水素の分布評価結果を図3に示す。

ここで、両方の測定に共通して観測される表面付近の強いピークは、表面に吸着している成分に由来する水素である。二つの評価結果はそれぞれ、NRA測定によるストレスの印加前と印加後の水素分布に相当している。ERDA測定結果から、ウエット酸化膜のほうが多くの水素を含んでいることがわかる。また、NRA測定のイオンビーム照射によるストレスを印加すると、水素含有量が多いウエット酸化膜ではSiO₂/Si界面へ水素が顕著に凝集し、水素濃度が最大で0.7%程度になっていることがわかる。これに対して、ラジカル酸化膜は、ストレスの印



加前後で大きな水素分布の変化はほとんど観測されない。

4 NRA測定のイオンビーム照射によるストレス印加後のMOSトランジスタ特性の変化

NRA測定のイオンビーム照射によるストレスによって図3(b)に示したような水素分布がもたらされた場合の電気特性の変化を、MOSトランジスタを用いて調べた結果について述べる。

4.1 イオンビーム照射前後のゲートリーク電流特性

ウエット酸化膜とラジカル酸化膜それぞれを持つMOSトランジスタについて、イオンビーム照射前後のゲートリーク電流特性を図4に示す。両者は、同一のSiO₂膜厚6 nmを持っており、照射前はまったく同じ特性を示しているが、水素が界面へ移動した場合は顕著な変化がもたらされる。

照射後のラジカル酸化膜は照射前に比べ、ゲート電圧4 V程度の領域でゲートリーク電流が1桁ほど増加しているが、5 Vを超えると挙動が一致するのに対して、ウエット酸化膜では広い電圧範囲で、ゲートリーク電流が顕著に増加している。この両者の顕著な差異は、ウエット酸化膜における水素の界面への凝集現象に起因すると考えられる。すなわち、SiO₂膜内で結合していた水素がイオンビームのストレスにより結合が破壊されることで放出され、界面へ拡散していくのと同時に、結合が破壊されたSiO₂膜内には欠陥が残り、この膜内に残された欠陥がゲートリーク電流の増加をもたらしていると考えられる。

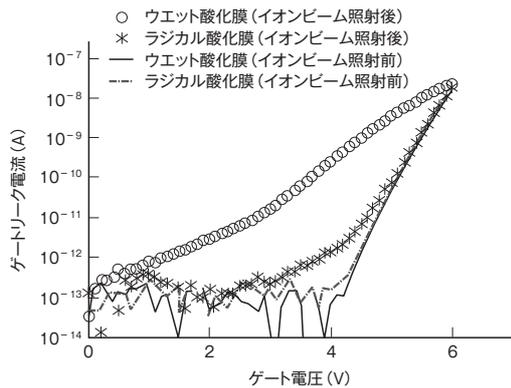


図4. イオンビーム照射前後のMOSトランジスタのゲートリーク電流特性 — ウェット酸化膜ではイオンビーム照射後のゲートリーク電流の増加が顕著である。
Gate leakage current characteristics of MOS transistors before and after ion beam irradiation

4.2 界面欠陥密度の変化

水素の移動先である界面で起こっている事象について、界面欠陥密度の評価結果をもとに述べる。NRA測定時のビーム照射前後の界面欠陥密度の評価結果を図5に示す。

イオンビーム照射前は、図5のゲートリーク電流特性と同様、両者の膜で特性に有意な差異は観測されない。しかし、イオンビーム照射によるストレス印加後は、ゲートリーク電流特性と同じようなふるまいを見せる。イオンビーム照射後は、ラジカル酸化膜でも界面欠陥密度はストレス印加により増加しているが、ウェット酸化膜では、それがより顕著であり、ラジカル酸化膜の2倍程度にまで増加している。この結果は、1章で述べた、第一原理計算の結果に基づいた、 SiO_2/Si 界面に凝集した水素が界面で欠陥を発生させるというモデルと一致するものである。

4.3 界面欠陥密度の定電流ストレス時間依存性

NRA測定時のイオンビーム照射によるストレスと電気的ストレスによる違いを調べるために、イオンビームを照射していないMOSトランジスタに対して正バイアスを印加して定電流ス

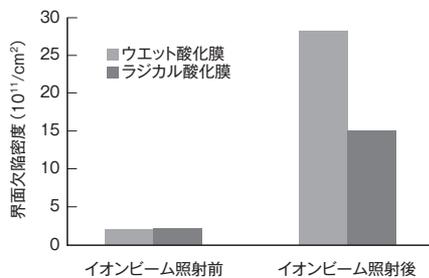


図5. イオンビーム照射による界面欠陥密度の変化 — 界面へ移動した水素が、界面欠陥密度を増加させるという現象を実証している。
Changes in interface trap density before and after ion beam irradiation

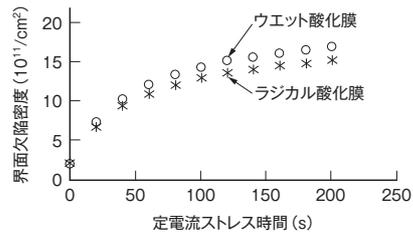


図6. 界面欠陥密度の正バイアス印加による定電流ストレス時間依存性 — 図5の結果に反し、正バイアス印加による定電流ストレス時は、両者の変化に差はほとんどない。
Dependence of interface trap density on constant current stress application time with positive bias

レスを与え、界面欠陥密度の定電流ストレス時間依存性を調べた結果を図6に示す。

定電流ストレスの時間依存性は、両膜ともにストレス時間に依存して界面欠陥密度は増加し、ある量で飽和傾向にあり、ウェット酸化膜の飽和量はラジカル膜のその約1.11倍で、あまり差が観測されない。したがって、定電流ストレスによる界面欠陥密度の増加に対して、水素の寄与はほとんどないと考えられる。これは、この定電流ストレス印加には正バイアスが用いられていることから、 SiO_2 膜内で負に帯電した水素は基板側ではなくゲート電極側へ拡散するためである。

そこで、電気的ストレスでも水素を界面へ移動させ、信頼性劣化現象が観測されるかどうかを検証するため、負バイアス印加条件下で界面欠陥密度の変化を調べた。ウェット酸化膜/ラジカル酸化膜の界面欠陥密度比の、負及び正バイアス印加による定電流ストレス時間依存性と、水素に注目して模式化したウェット酸化膜のエネルギーバンド図を図7に示す。

界面欠陥密度比は、正バイアスストレス条件下では定電流ストレス時間依存性がほとんどない。これは図6の結果からも示されていた。これに対し、負バイアスストレス条件下では定電流ストレス時間に強く依存して増加する。この結果は、負に帯電した水素が基板界面へ拡散し界面欠陥を生じさせる、というモデルの妥当性を更に強く支持するものである。

4.4 イオンビーム照射による界面欠陥の生成

これまで述べた結果から、イオンビーム照射による界面欠陥の生成機構を、文献(1)の格子モデルを引用した図8を用いて以下に説明する。

水素量の少ないラジカル酸化膜の場合は、主にイオンビーム照射によって生じた高エネルギーの電子(二次電子)により、もともと界面に存在していたSi-H結合を破壊することで生成する。

これに対し、ウェット酸化膜は、前述の高エネルギーの電子による界面に存在していたSi-H結合の破壊による欠陥生成に加え、 SiO_2 中から界面へ移動してきた水素に起因した欠陥が生成される。更に、この水素の移動に伴い、 SiO_2 膜中には欠陥が残され、ゲートリーク電流の増加がもたらされる。

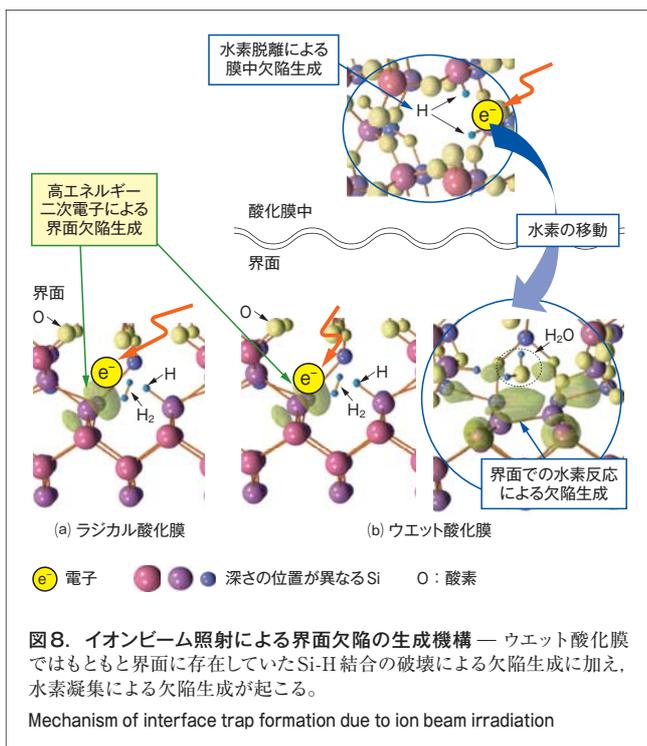
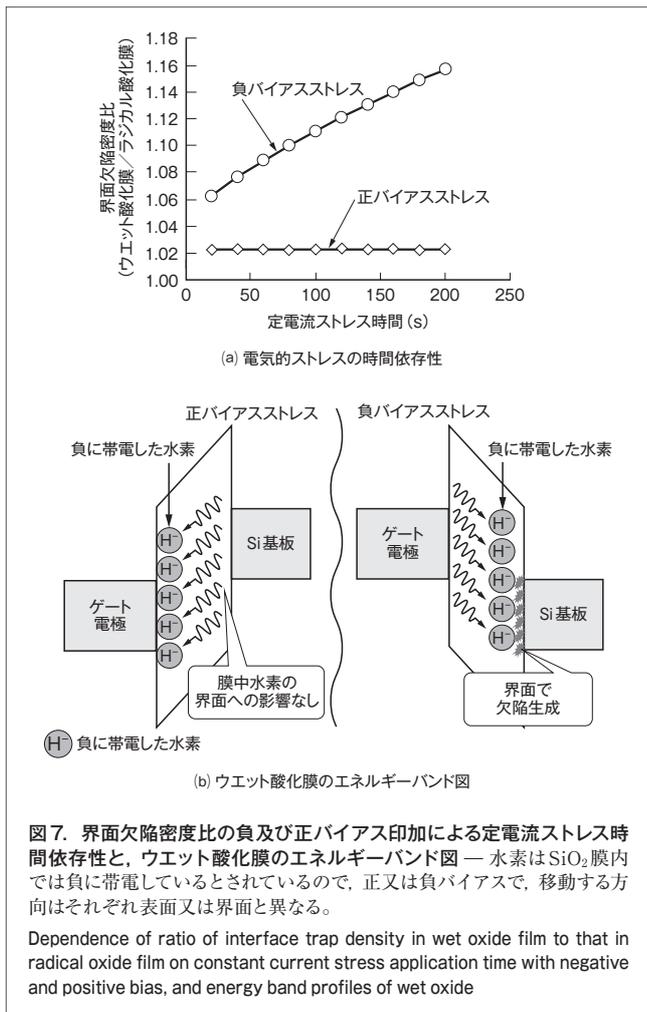
5 あとがき

MOSトランジスタのゲート酸化膜やNAND型フラッシュメモリセルのトンネル膜に採用されるSiO₂膜に含まれる水素とSiO₂膜の信頼性と直接相関を実証することを目的に、NRA測定中のストレスにより水素の再配置が起こることを利用して、界面に凝集させた水素とMOSトランジスタ特性とを比較した。ゲートリーク電流特性は、ストレス後に膜中水素の移動が観測される、水含有量の多いウエット酸化膜では顕著な劣化が観測されたのに対し、ラジカル酸化膜では劣化がわずかであったことから、水素の再配置がゲートリーク電流特性劣化の原因であることの直接相関を確認した。更に界面欠陥密度の変化でも水素が界面に凝集したウエット酸化膜で顕著な劣化が観測された。

一般にゲート絶縁膜の信頼性は、MOSトランジスタの高性能化と二律背反の関係にある。そのため、信頼性の劣化メカニズムを解明していくことは、情報化社会を支えるLSIの発展において極めて重要である。ここで示した結果は、そのメカニズム解明におおいに役だつものであり、高信頼化された超高性能LSIの実現に大きく寄与するものと期待される。

文献

- (1) Kato, K. Gate bias polarity dependent H migration and O vacancy generation through Si=O-H complex formation in SiO₂/Si (100). Phys. Rev. B. **85**, 8, 2012, 085307.
- (2) Liu, Z. et al. Current Understanding of the Transport Behavior of Hydrogen Species in MOS Stacks and Their Relation to Reliability Degradation. Electrochemical Society (ECS) Trans. **35**, 4, 2011, p.55 - 72.



鈴木 正道 SUZUKI Masamichi
 研究開発センター LSI 基盤技術ラボラトリー研究主務。
 先端半導体材料、プロセス、及びデバイス技術開発に従事。
 応用物理学会会員。
 Advanced LSI Technology Lab.

東 悠介 HIGASHI Yusuke
 研究開発センター LSI 基盤技術ラボラトリー研究主務。
 デバイス信頼性モデリングの研究・開発に従事。応用物理学会
 会員。
 Advanced LSI Technology Lab.

高石 理一郎 TAKAISHI Riichiro
 研究開発センター LSI 基盤技術ラボラトリー。
 先端分析技術の研究・開発に従事。応用物理学会員。
 Advanced LSI Technology Lab.

福谷 克之 FUKUTANI Katsuyuki, D.Sc.
 東京大学 生産技術研究所教授、理博。
 表面界面物性の研究に従事。応用物理学会、日本物理学会
 会員。
 Institute of Industrial Science, University of Tokyo