

極薄ゲート酸化膜の信頼性に及ぼす自然酸化膜の影響

武田実佳子*・大脇武史 (Ph. D)**・藤井秀夫***・楠本栄典****

*技術開発本部・材料研究所 **技術開発本部・化学環境研究所 ***技術開発本部・電子情報研究所 ****技術開発本部・開発企画部

The Influence of Native Oxides on Ultrathin Gate Oxide Reliability

Mikako Takeda・Ph. D Takeshi Ohwaki・Hideo Fujii・Eisuke Kusumoto

The influence of wet cleaning processes on the time-dependent dielectric breakdown (TDDB) of ultrathin gate oxides was investigated. Through Fourier transformed infrared attenuated total reflection (FT-IR-ATR) analysis, it was found that the structural imperfection of native oxides formed in wet cleaning processes resulted in defective thermal oxide surfaces, leading to an increase in the generation and trapping of stress-induced positive charges near the electrode-oxide interface and a shorter TDDB lifetime.

まえがき = 超 LSI の微細化にともない、ゲート酸化膜の極薄膜化、高品質化が要求されている。半導体素子製造工程では、有機物、パーティクルの除去のため、ウェット洗浄がおこなわれる。ゲート酸化膜の薄膜化にともない、ウェット洗浄時にウェハ表面に形成される 10 程度の自然酸化膜がゲート酸化膜の特性に及ぼす影響が懸念され、適切なウェット洗浄プロセスの開発が望まれている。

これまで自然酸化膜中に取込まれた有機物、金属汚染が半導体デバイスの信頼性を劣化させること¹⁾²⁾が指摘されており、種々の環境下で形成される自然酸化膜の構造を XPS (X 線光電子分光法) により調査した例が報告されている^{3)~5)}。しかしながら、自然酸化膜構造とゲート酸化膜構造およびその信頼性との相関は依然明らかにされていない。

本研究では、極薄ゲート酸化膜の信頼性に及ぼすウェット洗浄プロセスの影響を把握するため、異なるウェット洗浄後形成した極薄酸化膜の TDDB (Time Dependent Dielectric Breakdown: 経時絶縁破壊) 特性を評価した。さらにウェット洗浄中に形成される自然酸化膜および極薄酸化膜の構造を XPS, FT-IR (Fourier Transform infrared spectroscopy) により解析し、自然酸化膜構造の差異がゲート酸化膜の構造、信頼性に及ぼす影響について考察した。

1. 実験方法

1.1 MOS ダイオードの作製と評価

ゲート酸化膜の TDDB 特性の評価にあたり、MOS (Metal Oxide Semiconductor) ダイオードを作製した。使用した基板は n 型、p 型の Si (100) 基板で、抵抗率はそれぞれ $5.1 \Omega \text{cm}$, $0.8 \sim 1.2 \Omega \text{cm}$ である。シリコンウェハを 0.5% HF 溶液中で 30 秒洗浄後、超純水中で 1 分洗浄し、その後下記に示す 2 種類のウェット洗浄をおこなった。

- (a) $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$ (以下 H_2O_2) 中、25 , 10 分洗浄。
- (b) $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 20 : 100$ (以下 SC-1) 中 85 , 10 分洗浄。

ウェット洗浄後、乾燥酸素雰囲気中で 850 に加熱し、5.8nm 厚のゲート酸化膜を形成した。なおウェット洗浄をおこなわずにゲート酸化膜を形成した MOS ダイオードも作製した。ゲート酸化膜形成後ただちに 350nm 厚の n^+ ポリシリコン電極を LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) により SiH_4 ガスをもちいて 590 で形成した。各 MOS ダイオードの TDDB 特性は面積 0.25mm^2 のゲート電極に蓄積状態で 6.38V の一定電圧を加えて評価した。

1.2 自然酸化膜の構造評価

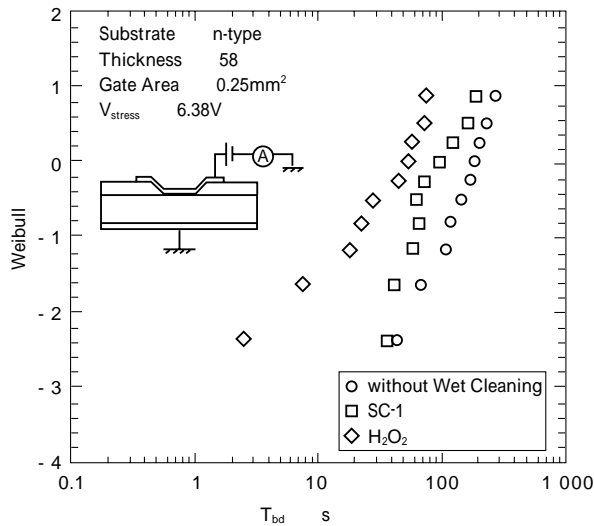
ウェット洗浄時に形成された自然酸化膜の膜厚を測定するため、パーキンエルマー社製 PHI5400 により $\text{MgK}\alpha$ をもちいて XPS 測定をおこなった。光電子の脱出角度は 75° に設定した。分析領域は 1.1mm である。自然酸化膜の構造評価には FT-IR-ATR 法をもちいた。測定は JEOL 製 JIR-100 型フーリエ交換赤外分光光度計をもちいておこなった。内部反射エレメントにはゲルマニウムをもちい、入射角は 60° に設定した。

2. 実験結果および考察

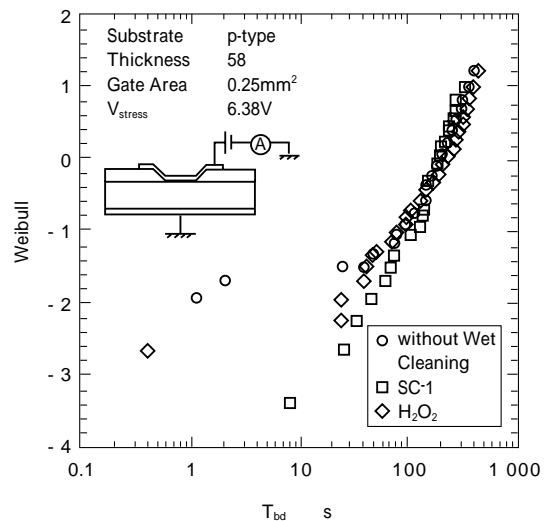
2.1 ゲート酸化膜の信頼性に及ぼすウェット洗浄の影響

酸化膜の絶縁破壊のメカニズムとして以下のようなモデルが提唱されている。蓄積状態で FN (Fowler-Nordheim) 機構⁶⁾によりカソード側から酸化膜中に注入された電子は高エネルギーをえて加速され、その内一部の電子はエネルギーを失って酸化膜/アノード側界面近傍において表面プラズモン機構⁷⁾により正電荷が発生する。発生した正電荷の一部は酸化膜中に注入・蓄積され、局所的に電界が高まって電子の注入量が増大し、この結果さらに正電荷トラップが増加して絶縁破壊に至ると考えられている。

極薄ゲート酸化膜の場合は電極/ SiO_2 界面や SiO_2/Si 界面の影響は無視できず、界面構造の差異が上述のストレス誘起正電荷の発生とトラップ挙動に影響を及ぼし、TDDB 寿命の差異をもたらすと予想される。本研究においては、ウェット洗浄 (H_2O_2 , SC-1 洗浄) したシリコン基板上に n^+/n ダイオード (アノード側が電極/ SiO_2



第1図 各ウェット洗浄後形成した n^+/n ダイオードのTDDB特性
Fig. 1 Cumulative plots of times to breakdown (T_{bd}) for n^+/n diode formed after wet cleaning processes



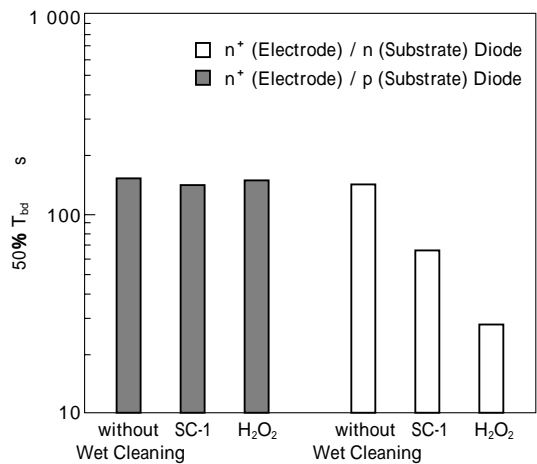
第2図 各ウェット洗浄後形成した n^+/p ダイオードのTDDB特性
Fig. 2 Cumulative plots of times to breakdown (T_{bd}) for n^+/p diode formed after wet cleaning processes

界面)および n^+/p ダイオード(アノード側が SiO_2/Si 界面)を形成して蓄積状態でTDDB特性を評価し、極薄ゲート酸化膜の信頼性に及ぼすウェット洗浄の影響を評価した。

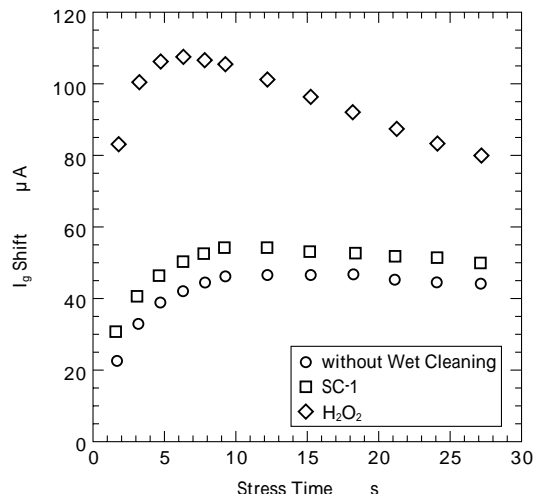
ウェット洗浄後作製した n^+ (電極)/ n (基板)ダイオードおよび n^+ (電極)/ p (基板)ダイオードの絶縁破壊に至るまでの寿命(T_{bd})を第1図および第2図に示す。なお、ウェット洗浄をおこなわずに作製したMOSダイオードのTDDB寿命も示した。 n^+/n ダイオードの場合、ウェット洗浄なしのMOSダイオードの T_{bd} がもっとも大きい値を示したのに対し、 H_2O_2 洗浄のMOSダイオードがもっとも小さい値であった(第1図)。いっぽう、 n^+/p ダイオードの場合、ウェット洗浄の有無、およびウェット洗浄方法による T_{bd} の差異は見られなかった(第2図)。

ウェット洗浄なし、およびウェット洗浄後作製したMOSダイオードの累積故障率50%における T_{bd} の比較を第3図に示す。SC-1、 H_2O_2 溶液中で洗浄した n^+/n ダイオードの T_{bd} は n^+/p ダイオードより劣化した。しかしながらウェット洗浄なしのMOSダイオードでは基板タイプ依存性は認められなかった。

TDDB特性と密接な相関があるとされる電荷のトラッピング特性を評価するため、一定電圧印加後のゲート電流(I_g)の時間変化をモニタリングした。 n^+/n ダイオードおよび n^+/p ダイオードの I_g-t 特性を第4図と第5図に示す。 H_2O_2 洗浄した n^+/n ダイオードの場合、電圧印加直後に I_g が急激に増大し、その後減少することがわかる(第4図)。いっぽうSC-1およびウェット洗浄なしの場合では、 H_2O_2 の場合より電圧印加直後のゲート電流増加が少なく、その後わずかに減少傾向にある。電圧印加直後のゲート電流の増大はアノード側酸化膜界面でのストレス誘起正電荷の発生とトラッピングに起因し、その後のゲート電流の減少は既存、あるいは新たに生成されたサイトでの電子トラッピングによると考えられる。前述のように主にアノード側酸化膜界面近傍でス

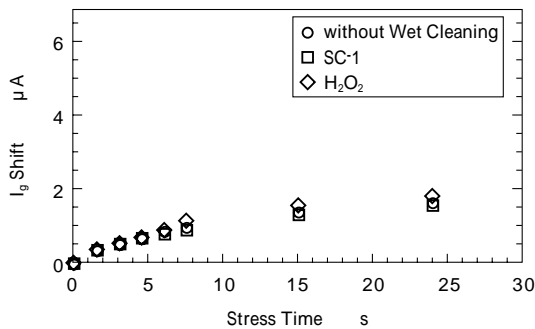


第3図 n 、 p 型ウェハに形成したMOSダイオードの50% T_{bd} の比較
Fig. 3 Comparison of the 50% T_{bd} (s) of the diodes on n -and p -type wafers



第4図 各ウェット洗浄後形成した n^+/n ダイオードの電荷トラッピング特性
Fig. 4 Charge trapping characteristics of n^+/n diode formed after wet cleaning processes

トレス誘起正電荷が発生する³⁾ことから、 H_2O_2 洗浄により電極-酸化膜界面近傍の構造欠陥発生が助長され正電荷生成およびトラッピングが増大してTDDB特性劣化に繋がったと考えられる。



第5図 各ウェット洗浄後形成したn⁺/p ダイオードの電荷トラッピング特性

Fig. 5 Charge trapping characteristics of n⁺/p diode formed after wet cleaning processes

n⁺/p ダイオードでは、ゲート電流の変化はn⁺/n ダイオードの場合より少なく(第5図)、正電荷発生とトラッピング量は各洗浄法でほぼ同じであると考えられる。これは、n⁺/p ダイオードの場合各洗浄法でTDDB寿命に差異がないことに関連し、酸化膜-基板界面状態がほぼ同じであったためと推察される。

いっぽう、ウェット洗浄なしのMOSダイオードでは累積故障率50%におけるTDDB寿命の基板導電型依存性は認められなかった(第3図)。しかしながら、n⁺/pダイオードのゲート電流はn⁺/nダイオードの場合と比較して大きく減少している(第4図、第5図)。現段階では理由は明らかではないが、ウェット洗浄プロセスがゲート酸化膜のTDDB寿命を劣化させることは間違いない。

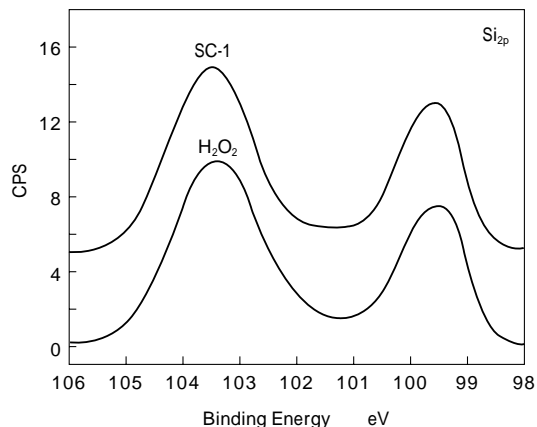
以上よりウェット洗浄後形成したMOSダイオードのTDDB寿命は、電極側をアノードとした場合に顕著に差異が認められた。また、H₂O₂洗浄後形成したMOSダイオードのTDDB寿命はSC-1洗浄の場合より劣ることが判明した。これらの結果は、ウェット洗浄プロセスが酸化膜/基板界面よりもむしろ電極/酸化膜界面に影響を及ぼすことを示している。また、H₂O₂洗浄後形成した酸化膜はSC-1の場合より表面欠陥が多いと推察され、FNストレス中に電極/酸化膜界面でのストレス誘起正電荷を増大させたと考えられる。

本研究ではウェット洗浄プロセスの違いによりゲート酸化膜のTDDB寿命に差異が生ずる原因を明らかにするため、熱酸化膜および自然酸化膜の構造を評価した。

2.2 酸化膜構造とゲート酸化膜の信頼性との相関

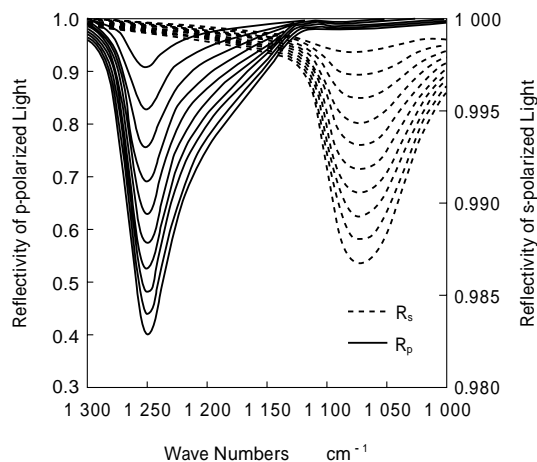
各ウェット洗浄後形成した5.8nm厚の熱酸化膜のFT-IR透過法(平行偏光, 70°入射)による評価を試みた。H₂O₂、SC-1洗浄後形成した熱酸化膜のSiO₂のピーク位置はいずれも1255cm⁻¹であり、ウェット洗浄の違いによる熱酸化膜の化学構造上の差異は検知できなかった。そこで熱酸化膜形成以前の工程に逆のぼり、ウェット洗浄直後の自然酸化膜の膜厚、構造を評価した。

第6図にH₂O₂、SC-1洗浄時に形成された自然酸化膜のXPS Si_{2p}スペクトルを示す。99.5eVに位置するピークはSi-Si結合に、103.5eVのピークはシリコン酸化物に帰属される。自然酸化膜厚は式(1)^{9)~11)}をもちい、XPSスペクトルよりえられるシリコン酸化物とシリコン基板



第6図 SC-1、H₂O₂洗浄時に形成された自然酸化膜のXPS Si_{2p}スペクトル

Fig. 6 XPS Si_{2p} spectra of native oxides formed in SC-1 and H₂O₂ solutions



第7図 Ge/SiO₂/Si配置を仮定した場合のスペクトル計算結果
Fig. 7 Simulated spectrum assuming Ge/SiO₂/Si configuration

のピーク強度比をもちいて算出した。

$$d_{ox}(nm) = \frac{1}{\cos \theta} \left[\frac{n_{Si}}{n_{ox}} \frac{N_{ox}}{N_{Si}} + 1 \right] \dots (1)$$

ここで d_{ox} は自然酸化膜厚、 θ は垂直方向から測った光電子脱出角度、 n_{Si} 、 n_{ox} はそれぞれSi中、酸化膜中のSi_{2p}光電子の脱出深さ、 n_{Si} 、 n_{ox} はそれぞれSi中、酸化膜中のSiの原子濃度、さらに N_{Si} 、 N_{ox} はそれぞれSi、酸化膜に対して検出されたSi_{2p}光電子積分強度である。

測定されたH₂O₂、SC-1の自然酸化膜の膜厚はそれぞれ0.87、0.83nmであった。なお、Si₂O、SiOあるいはSi₂O₃などが存在すると酸化物のピークは形状が変化するが、H₂O₂、SC-1の自然酸化膜のXPSスペクトル形状はほぼ同一であった。したがって、両者の自然酸化膜のサブオキサイド量に差異はないと考えられる。

自然酸化膜構造はFT-IR-ATR法により評価したが、ATRスペクトルは光学的影響により歪むことが報告されている¹²⁾。まずこの影響を確かめるため、自然酸化膜をSiO₂と仮定してスペクトルシミュレーションをおこなった。スペクトル計算には、フレネルの式¹³⁾とSiO₂、Siの複素屈折率¹⁴⁾をもちいた。赤外光の入射角は60°とし、酸化膜厚を0.1nmから1nmまで0.1nmおきに

変化させ計算した。

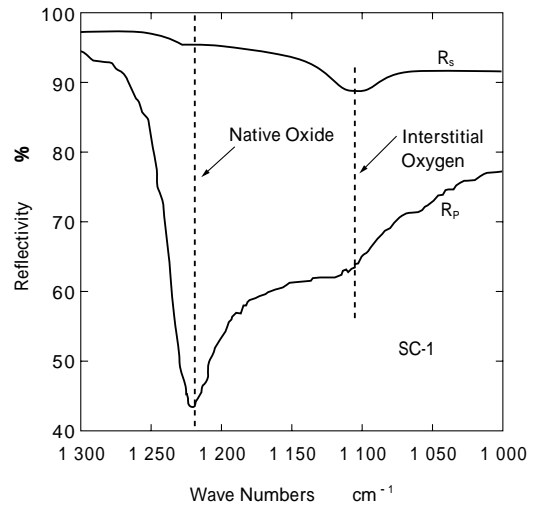
第7図に Ge/SiO₂/Si 配置を仮定した場合のスペクトルを示す。第7図に示されるように、酸化膜厚が0.1nmから1nmの範囲であればそのピーク位置およびスペクトル形状は変化しない。したがって自然酸化膜のATRスペクトルは光学的影響により歪まないことが確認できた。

第8図に SC-1 洗浄の自然酸化膜の ATR スペクトルを示す。p 偏光スペクトルに観測されるピークは自然酸化膜とシリコン基板中の格子間酸素に起因し、s 偏光スペクトルには格子間酸素に起因するピークのみ観測された。バルクである格子間酸素のスペクトルに関する限り、ピーク位置ならびに形状は p, s 偏光で同一であり¹⁵⁾、自然酸化膜のピークは p 偏光のみで観測されることから(第7図)、p 偏光スペクトルから s 偏光スペクトルを差し引くことにより格子間酸素のピークが除去できる。

第9図に H₂O₂, SC-1 洗浄の自然酸化膜の ATR スペクトルを示す。上述の方法により格子間酸素のピークは除去している。H₂O₂, SC-1 の自然酸化膜のピーク位置はそれぞれ 1172cm⁻¹, 1222cm⁻¹ に観測された。観測されたピーク位置は計算結果(第7図, 1250cm⁻¹)とずれが生じているが、これは自然酸化膜中のポイド量の差異に起因し、酸化膜中のポイド量が多いほど低波数側にシフトすることが知られている¹⁶⁾。したがって、第9図から H₂O₂ 洗浄で形成される自然酸化膜は SC-1 の場合よりポイドを多く含有すると推定される。

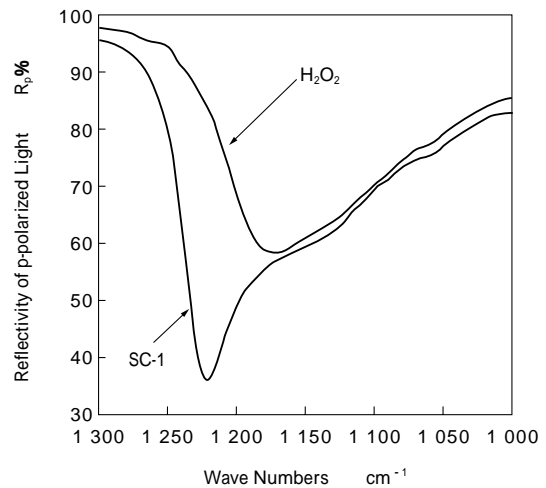
2.1 節で述べた n⁺/n ダイオードの TDDDB 寿命の大小関係は各自然酸化膜の ATR スペクトルのピーク位置の SiO₂ からのシフト量の関係、すなわち自然酸化膜中のポイド量の大小関係に対応している。今回、熱酸化膜構造の差異は検出できなかったが、自然酸化膜中のポイドは熱酸化膜表面近傍に残り n⁺/n ダイオードの TDDDB 寿命を劣化されたと推察される。以上の結果より、自然酸化膜中のポイドは熱酸化膜表面近傍に残留して、ラフネス増大などの構造欠陥を熱酸化膜表面に引き起こして、ストレス誘起正電荷発生とトラッピングを増大させたと考えられる。

むすび=極薄ゲート酸化膜の信頼性に及ぼすウェット洗浄プロセスの影響を検討した。ウェット洗浄プロセスによるゲート酸化膜の信頼性の差異は電極側をアノードとした場合に顕著であり、ゲート酸化膜の信頼性はウェット洗浄時に形成される自然酸化膜中のポイド量が多いほど劣化することが明らかとなった。これらの結果はウェット洗浄プロセスで形成される自然酸化膜中のポイドが熱酸化膜表面で構造欠陥を生成させ、ストレス誘起正電荷の生成とトラッピングを増大させ、このため TDDDB 寿命が低下することを示唆している。



第8図 SC-1 洗浄時に形成された自然酸化膜の FT-IR-ATR スペクトル (p, s 偏光)

Fig. 8 Measured p-polarized and s-polarized ATR spectra of native oxides formed in SC-1 solution



第9図 SC-1, H₂O₂ 洗浄時に形成された自然酸化膜の FT-IR-ATR スペクトル (p 偏光)

Fig. 9 The p-polarized ATR spectra of native oxides formed in SC-1 and H₂O₂ solutions

参考文献

- 1) T. Ohmi : J. Vac. Sci. & Technol. A13 (1995), p.1665.
- 2) R. Takizawa et al. : J. Appl. Phys. Vol.62 (1987), p.4933.
- 3) M. Morita et al. : J. Appl. Phys. Vol.68 (1990), p.1272.
- 4) M. Egawa et al. : Jpn. J. Appl. Phys. Vol.33 (1994), p.943.
- 5) T. Hattori et al. : Jpn. J. Appl. Phys. Vol.28 (1989) L296.
- 6) M. Lenzlinger et al. : J. Appl. Phys. Vol.40 (1969), p.278.
- 7) M. V. Fischetti et al. : J. Appl. Phys. Vol.57 (1985), p.418.
- 8) H. Yamada et al. : Appl. Phys. Lett. Vol.59 (1991), p.2159.
- 9) S. I. Raider et al. : IBM J. Res. & Dev. Vol.22 (1978), p.294.
- 10) R. Flitsh et al. : J. Vac. Sci. & Technol. Vol.12 (1975), p.305.
- 11) J. M. Hill et al. : Chem. Phys. Lett. Vol.44 (1976), p.225.
- 12) C. H. Bjorkman et al. : J. Appl. Phys. Vol.77 (1995), p.313.
- 13) O. S. Heavens : Optical Properties of Thin Solid Films (Dover Publications, New York, (1965).
- 14) Handbook of Optical Constants of Solids, ed. E. D. Palik (Academic, New York, (1985), p.760.
- 15) A. Masui et al. : Bunseki Kagaku Vol.41 (1992), T49.
- 16) T. Ohwaki et al. : Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 (1997), p.5507.