

ゲート酸化膜の薄層化と高品質化

逸 見 学

NTT LSI 研究所 ㊟243-01 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

(1994年 7 月 6 日受理)

Gate Oxide Thinning and Quality Improvement

Manabu ITSUMI

NTT LSI Laboratories

3-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-01

(Received July 6, 1994)

この15年, MOSLSI の急激な高集積化高密度化に伴い, 要求されるゲート酸化膜厚は 50 nm から 10 nm に急速に薄層化してきた。この要求を満たすため, ゲート酸化膜の薄層化と高品質化を阻害する要因を解決してきた。まず, LSI の歩留りを支配する酸化膜欠陥対策として, CZ-Si 結晶に起因した酸化膜欠陥, 選択酸化工程に起因したゲート酸化膜欠陥を早期に見出すとともにプロセス上の工夫で解決した。また, LSI の信頼性を損なう汚染物質の低減については, 早期から製造プロセスの清浄化を強力に推進してきた。各種の微量分析技術は, この清浄化の推進に常に重要な役割を果たした。つぎに, 微細加工のために全体的に導入したプラズマプロセスの損傷を低減するためのさまざまな措置を講じた。この間, ゲート酸化膜の薄層化限界を見極める試みや, 薄い酸化膜の長期信頼性試験 (5,000時間以上) を比較的早い時期に行い, 物理と実用の両面から先駆的な貢献を果たした。

1. は じ め に

超LSIは, この15年で高集積化に伴っておおいなる飛躍を遂げた。本稿では MOSLSI の基本技術であるゲート酸化膜形成プロセスの研究開発の歴史を概観する。以下, 「ゲート酸化膜欠陥の低減」, 「ゲート酸化膜の薄層化限界と長期信頼性」, 「プロセス清浄化とプラズマ損傷低減」の順で述べる。

2. ゲート酸化膜欠陥の低減

1970年代後半は, 30~50nmのゲート酸化膜の高品質化を検討していた。その中で, 橋本, 中島, 塩野と筆者は奇妙な酸化膜厚依存性¹⁾をもつ酸化膜欠陥と格闘していた。酸化膜欠陥密度が酸化膜厚 20~100 nm でピークをもつのである。しかも, この依存性は, 酸化方法によらず, ドライ酸化, HCl酸化, パーニング酸化, 分圧酸化に共通して観測され, われわれを驚かせた。この原因として, 1) 重金属汚染説, 2) パーティクル説, 3) Si 表面凹凸説, 4) Si 基板関与説の四つを想定し系

統的な実験を行っていた。

1979年後半からつぎつぎに出てくる実験結果は, 意外なことに第4候補のSi基板関与説²⁾を支持した。決定的なデータは, FZ-Si 基板上の酸化膜欠陥密度が CZ-Si 基板上の酸化膜欠陥密度に比べ, 明らかに小さいこと (図1参照) と犠牲酸化法 (後述) で低下した酸化膜欠陥密度がちょうどFZ-Si のレベルに一致したこと (図2参照) であった³⁻⁵⁾。酸化膜欠陥評価には, 銅析出法を用いた。この方法は, 銅を溶かしたメチルアルコールの中に酸化膜付きのウエハを浸し, その酸化膜に電圧を印加し, 絶縁不良の部分 (局所的に電流の流れやすい部分すなわち酸化膜欠陥) に銅が析出するという現象を利用している。図1と図2の結果を, Si 結晶研究グループの井上和と和田に相談した結果, 欠陥の因子として, CZ-Si 固有の巨大酸素析出物説⁶⁾が急浮上してきた。一方, 欠陥の因子はともかくプロセス側での対策を早急に出せというひっきりなしの要請の中で苦しまぎれに提案したのが犠牲酸化法であった。犠牲酸化法とは, Si 基板表面を 1,150°Cでいったん

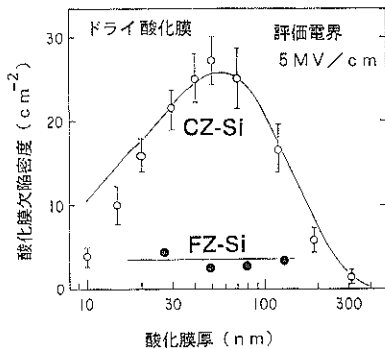


図1 酸化膜欠陥密度の酸化膜厚依存性

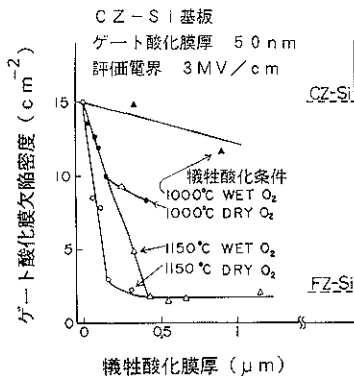


図2 ゲート酸化膜欠陥密度の犠牲酸化膜厚依存性

酸化した後、その酸化膜を除去する方法であり、この処理を施した Si 基板は酸化膜欠陥が減少するのである（図2参照）。この方法は 1,000℃では図1に見るようにほとんど効果がなく、1,100℃以上の高温であることが必要であった。高温であることが使いにくかったが、ほかに方法がないのでとりあえず1980年前半から、この犠牲酸化法を使い始めた。この1年後に、引き上げた Si インゴットの長手方向について巨大酸素析出物分布と酸化膜欠陥密度との関係を調べ正の相関を得た。この問題はさらに検討すべきであるとしていくつかの実験計画が提案されたが、因子が Si インゴット自体の問題であることと、プロセス的にはまがりなりにも犠牲酸化法が導入できたことでこの問題は一応終結させることとした。

Si 基板関与の酸化膜欠陥とほぼ同じ時期に問題になったのが、選択酸化工程に起因するゲート酸化膜欠陥⁷⁻⁹⁾である。これは、選択酸化工程後に、ゲート酸化膜領域にランダムに酸化膜欠陥が発生するというものである。選択酸化膜に接するゲート酸化膜領域ではないので、いわゆるホワイトリボンではない。窒化シリコン膜の膜厚と

選択酸化温度をパラメータとして系統的な実験を行った結果、窒化シリコン膜の欠陥が関与していることが判明した。このときも絶縁膜欠陥検出法として銅析出法が有効な手法であった。銅析出法で測定した窒化シリコン膜欠陥（シリコンリッチな部分）の密度とゲート酸化膜欠陥密度の値がよく一致したからである。さらに窒化シリコン膜の欠陥位置とゲート酸化膜の欠陥位置との一対一対応が確認できた。ゲート酸化膜の欠陥発生機構は、窒化シリコン膜が選択酸化工程の際に局所的に酸化膜に代わり、この局所的な酸化膜を介してその直下の Si 基板表面に耐酸化性の窒化物が生成されるというものである。こうした検討の中で酸化膜欠陥部分で窒素（窒化物）の分析結果が決定的な証拠となった。関与する化学反応は、ホワイトリボンの生成と同じと考えた。この問題の対策として、1,000℃の犠牲酸化法を提案した。Si 表面に生成された窒化物を酸化して除去しようというのである。上述した犠牲酸化法(1,150℃)と違って、この問題の解決には1,000℃で十分であった。しかし、ほぼ同じ時期に二つの異なる犠牲酸化法がプロセスに導入されたため、筆者に確認の問い合わせが相次ぎ閉口した。なんとかしなければと思い窒化物除去法としてプラズマ反応性スパッタエッチング法を提案し、データを示し宣伝につとめたが、犠牲酸化法に取って替わるには至らなかった。

3. ゲート酸化膜の薄層化限界と長期信頼性

ゲート酸化膜の薄層化が急速に進行するなか、長期信頼性のデータ収集も着々と進められていた¹⁰⁻¹³⁾。1980年に、10~30 nm のゲート酸化膜の長期信頼性のデータ収集を系統的に行った。条件は、試験時間1,000時間、印加電界強度 $\pm(3\sim6)$ MV/cm、試験温度150~290℃が選ばれた。Si 基板の極性や基板濃度もパラメータとして選ばれた。試験に供された MOS デバイスの数は8,000個を越えた。測定結果から、電荷発生量、界面準位発生、短絡故障率などのいずれの点でも、10 nmまでゲート酸化膜を薄層化しても問題がないという結論を得た。

この1,2年前から、シリコン酸化膜は薄層化が難しく熱窒化膜こそ有望であるという動きが一部に出ており、われわれも熱窒化を手掛けるかどうかの選択を迫られていた。しかし、この10 nmまでは問題ないという長期信頼性のデータがわれわれを押しとどめた。貴重な戦力を分散せずにすんだ。

こうした中で、シリコン酸化膜の薄層化限界を見極めようという気運が高まってきた。堀口と吉野は、1982年に MNOS 素子を用いてシリコン酸化膜を 3.6 nm ま

で薄膜化しても障壁高さ (Si-SiO_2 界面, 3.1 eV) が変化しないことを示した¹⁴⁾。この結果を受けて、小林(敏)も加わりゲート酸化膜厚 5 nm の MOS トランジスタが試作され、さまざまな特性が調べられた¹⁵⁾。1984年に、こうした極薄膜のシリコン酸化膜を系統的に検討するため、酸化膜厚 3~6 nm の MOS キャパシタを多数製作した。薄いゲート酸化膜では、ゲート電極の影響が色濃く出るであろうとの予想のもとに、ひ素ドーパ多結晶シリコン、燐ドーパ多結晶シリコン、ほう素ドーパ多結晶シリコン、モリブデンの四つのゲート材料をパラメータとして選んだ。その結果、前2種のゲート材料では、シリコン酸化膜を 3.3 nm まで薄膜化しても障壁高さ (Si-SiO_2 界面, 3.1 eV) が変化しないこと、電流電圧特性も直接トンネル電流機構とファウラーノルドハイムトンネル電流機構の和で表現できることなどが明らかとなった¹⁶⁾。4 nm のシリコン酸化膜の絶縁耐圧は、図 3 に示すよう

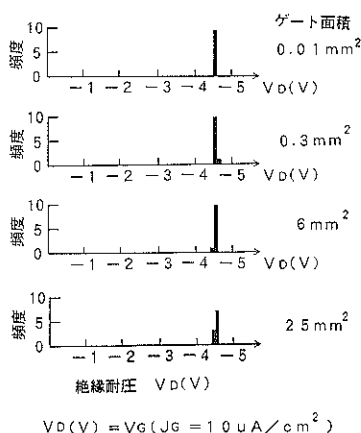


図 3 極薄酸化膜 (4 nm) の絶縁耐圧ヒストグラム

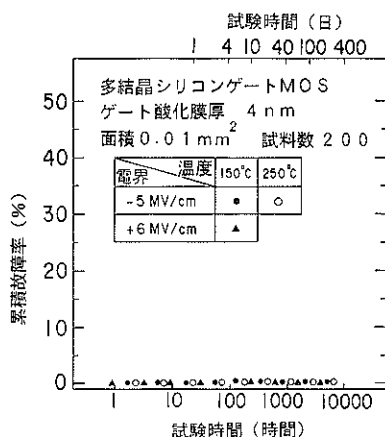


図 4 極薄酸化膜 (4 nm) の長期信頼性試験

に大面積でも良好な結果を示した。これらの試料の一部が 5,000 時間の長期信頼性試験にかけられた。そのデータの全貌^{17,18)}が出てきたのは 1985 年の後半であった。その結果は、4 nm でも短絡故障を含め 5,000 時間の試験に耐えることがわかった (図 4 参照)。これらのデータから、シリコン酸化膜は基本的には 4 nm までは使えるとの判断に至った。

4. プロセス清浄化とプラズマ損傷低減

汚染 (ナトリウム、重金属など) 問題はシリコン酸化膜の薄膜化にとって重大であり、1970 年代後半からさまざまな清浄化技術が導入されてきた。荒井は、薬品中の汚染の一因が薬品ビンから徐々に溶け出す汚染にあることを指摘し、関東化学 (株) の協力を得て暫定的に薬品ビンのリンク制に踏み切ると同時に、藤永と大型薬品供給システム (S ワゴン) の開発を行った¹⁹⁾。秋谷は、小林 (健)、川島、尾嶋と、1980 年前半に放射化分析法、原子吸光分析法を用い、フォトレジスト中に相当のナトリウムがあることを指摘した²⁰⁾。これは、その後のフォトレジストの汚染低減のきっかけとなった。及川、天沢は、1981 年に日本鉱業 (株) と共同でモリブデンターゲットの高純度化に着手した。翌々年に、従来の 3N から 5N への高純度化が達成され、続いてこの効果が 6 nm の酸化膜の耐圧試験で確認された²¹⁾。この高純度化の技術は、他の材料 (タンタル²²⁾など) の高純度化にも引き継がれ、その後の半導体産業の大きな潮流となった。このほか、二重石英管の採用、ウエハの洗浄方法、治具類の選別、各種装置内の清浄度の見直し、クリーンルームの清浄度の維持技術など、枚挙に暇がない。数多くの関係者の地道な努力の結果、ひとつひとつ問題を解決してきた。特に、こうした清浄化の検討は評価データが基本であり、分析グループの果たした役割が大きい。放射化分析、XPS、オージェ分析、SIMS 分析などのデータが、しばしば問題解決の糸口を示唆していたからである。

一方、プラズマダメージ問題の中でゲートリーク発生問題も、しばしばわれわれを悩ませた。プラズマダメージでも MOS デバイスの特性変動の問題 (しきい値変動、サブスレッシュホルド特性変動、界面準位発生など) は、その都度、電場や磁場の低減、プラズマ条件の変更、メンテナンス基準の見直しを余儀なくされたが、MOS キャパシタや MNOS 素子での評価法で順調に解決できた。しかし、ゲートリーク発生問題は、再現性の乏しさと適切な評価法がないことが問題を複雑にした。MOS キャパシタや MNOS 素子での特性変動量の評価法は、狭い範囲の評価では有効のように見えるが、広範囲

の試験をするするとすぐに破綻が生じたからである。いきおい、MOS素子のゲートリク評価に頼らざるをえなくなった。

1987年頃、 $0.8\ \mu\text{m}$ BiCMOSLSI プロセス技術²³⁾開発計画の中でも、一時期、汚染とプラズマダメージが重大な問題となっていた。主要装置類の汚染検査と主要プラズマ装置類のプラズマダメージ検査を系統的に行った。波動的な検査を繰返した結果、汚染源がいくつか特定され徐々に解決の方向に向かった。この検討の中で、UVアニール法²⁴⁾が開発された。ナトリウム汚染を受けたMOSデバイスに 200°C でUV光を照射すると、ナトリウムの影響が消失するのである。この方法は、ナトリウムで汚染されたMOSデバイスの初期特性を測定する際にたいへん重宝した。一時期この方法は愛用されたが、こうしたパシベーション技術（あるいは、ゲッターリング技術）は邪道であり、あくまで汚染物質の低減を目指すべきであるという意見が徐々に強くなっていった。一方、この計画の中で、プラズマダメージ（ゲートリク）問題は、幸運にもほとんど解決したが、このときばかりは道具不足を痛感した。このためゲートリク評価用に、アンテナ率3万倍までのMOSキャパシタのマスクを製作した。

1990年頃、 $0.5\ \mu\text{m}$ BiCMOSLSI プロセス技術開発計画の中でも、汚染とプラズマダメージが深刻な問題となっていた。藪本²⁵⁾らは全反射蛍光X線分析法や原子吸光分析法で大量の汚染検査をこなした。一方、重金属汚染検査の簡易化を目指して、p形Siとn形Siのライフタイムの相関関係から金属の種類と量を推定する手法^{26,27)}も開発された（図5参照）。こうした、検討の結果、汚染問題は鎮静化に向かった。一方、プラズマダメージ（ゲートリク）問題は、汚染問題ほど順調ではなかった。町田は、評価の感度を向上させるためアンテナ率10万倍までのMOSキャパシタのマスクを製作した。こうした道具立てを利用して、筆者、町田、各プラズマ装置担当者は、つぎつぎにMOSキャパシタを製作し、評価をし続けた^{28~30)}。この時期評価したウエハ枚数は2,000枚、測定したMOSキャパシタの個数は100万個を越えた。こうした豊富なデータから、各プラズマ装置の最適条件がつぎつぎに決められていった。こうして立ち上げた $0.5\ \mu\text{m}$ プロセスを利用して製作した11nmのゲート酸化膜をもつMOSデバイスについて塩野が2年間に及ぶ長期信頼性試験を行い、良好な結果³¹⁾を得たのは、1992年の後半になってからだった。シリコン結晶に関しては、スリップの発生はきわめて少ないものの、その頻度がシリコンペンダに依存していることを見出した。そのメカニズムを解明するためにウエハの過

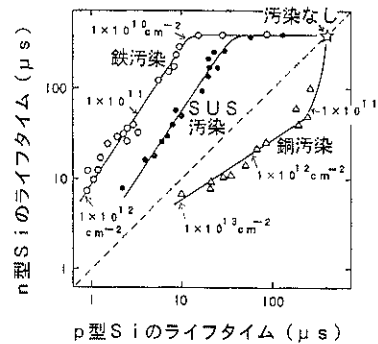


図5 p型Siライフタイムと
n型Siライフタイムの関係

渡変形の観察系を試作し^{32,33)}系統的な観察を行ったのが1991年であった。また、プラズマ損傷を受け再結合ライフタイムが大幅に低下した酸化膜付きウエハを、回転させ純水を注ぐとライフタイムがもとの値に戻るという現象³⁴⁾を見出したのは1992年であった。これを機に、このウエハ回転・純水処理を多角的に調べたところ、酸化膜欠陥（ウィークスポット）の除去にも効果がある^{5,35)}ことがわかった。これらの検討を重ねて一步一步プロセスの改善をはかっていった。

最近、秋谷、藪本、筆者はウエハ洗浄の見直しを進めており1992年前半にピュアレックス社の協力を得てキレート剤の導入検討に着手し、キレートを導入すると薄い酸化膜の歩留りが向上することを見出した^{36,37)}。この分野は、今後、数nmのゲート酸化膜が本格的に採用される段階に入ると、ますます重要になると思われる。こうした観点からも、Siウエハ表面の精密制御が必要であり、それを支えるSi表面の物理の把握とその観察法の確立がますます重要になっている。この領域を充実させるために、大学と産業界の結び付きが従来以上に強く望まれる。

5. おわりに

本研究テーマの遂行にあたり、NTT LSI研究所荒井英輔主席研究員とNTTエレクトロニクステクノロジー社LSI生産本部 村本進本部長（元NTT LSI研究所主席研究員）が一貫して、われわれの指導にあたり、われわれの検討を支持し激励し続けてくださった。ここに深く感謝の意を表したい。また、本研究テーマの遂行にあたり、文中でお名前を表記した方々以外にも多くの方々のご協力を多数いただいた。ここに、あわせて深く感謝したい。

文 献

- 1) 中島長明, 逸見 学, 塩野 登, 撰 梅豊: 第26回応用物理学関係連合講演会予稿集 (春期), 30p-R-1, p. 512 (1979).
- 2) 逸見 学, 撰 梅豊, 中島長明, 塩野 登: 第27回応用物理学関係連合講演会予稿集 (春期), 3p-E-1, p. 553 (1980).
- 3) M. Itsumi and F. Kiyosumi : Appl. Phys. Lett. **40** (6), 496 (1982).
- 4) M. Itsumi, O. Nakajima and N. Shiono : J. Appl. Phys. **72** (6), 2185 (1992).
- 5) M. Itsumi and S. Aoyama : Extended Abstracts of The Electrochem. Soc. Fall. Meeting 93-2, New Orleans 256, 412 (1993).
- 6) K. Wada, H. Nakanishi, H. Takaoka and N. Inoue : J. Cryst. Growth **57**, 535 (1982).
- 7) 逸見 学, 清住文雄, 撰 梅豊, 中島長明, 塩野 登: 第40回応用物理学学会学術講演会予稿集 (秋期), 30a-M-8, p. 479 (1979).
- 8) M. Itsumi and F. Kiyosumi : J. Electrochem. Soc. **129**, 800 (1982).
- 9) M. Itsumi, O. Nakajima and K. Minegishi : J. Electrochem. Soc. **130** (5), 1160 (1983).
- 10) M. Itsumi : J. Appl. Phys. **52** (5), 3491 (1981).
- 11) M. Itsumi : J. Appl. Phys. **54** (4), 1930 (1983).
- 12) N. Shiono, O. Nakajima and C. Hashimoto : J. Electrochem. Soc. **130**, 138 (1983).
- 13) N. Shiono, M. Shimaya and O. Nakajima : Appl. Phys. Lett. **48**, 1129 (1986).
- 14) S. Horiguchi and H. Yoshino : J. Appl. Phys. **58** (4), 1597 (1985).
- 15) T. Kobayashi, S. Horiguchi and K. Kiuchi : IEDM **84**, 414 (1984).
- 16) M. Itsumi and S. Muramoto : Symposium on VLSI, IV-2 (1985).
- 17) 塩野 登: 半導体研究 (西沢編) 28, 超 LSI 技術 12, その 2, 181 (1988).
- 18) M. Itsumi, N. Shiono and M. Shimaya : J. Appl. Phys. **73** (11), 7515 (1993).
- 19) K. Fujinaga, K. Yano, H. Harada and E. Arai : 昭和58年度電子通信学会総合全国大会講演論文集 (2), 2-331 (1983).
- 20) H. Akiya, K. Saito and K. Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys. **20** (3), 647 (1981).
- 21) T. Amazawa, H. Oikawa, N. Shiono and N. Honma : Jpn. J. Appl. Phys. **23** (11), L859 (1984).
- 22) C. Hashimoto, H. Oikawa and N. Honma : IEEE Trans. **ED 36** (1), 14 (1989).
- 23) M. Itsumi, S. Nakayama, H. Yoshino and H. Akiya : to be published in IEEE Trans. Sem. Manufact.
- 24) M. Itsumi, H. Yoshino, S. Nakayama, H. Akiya and S. Muramoto : Extended Abstract, Spring Meeting, The Electrochem. Soc. Vol. 91-1, Washington, DC May Abstract No. 348, 524 (1991).
- 25) N. Yabumoto, N. Kawamura and Y. Komine : Extended Abstracts of The Electrochem. Soc. Fall Meeting 93-2, New Orleans 299, 490 (1993).
- 26) M. Itsumi : Appl. Phys. Lett. **63** (8), 1095 (1993).
- 27) M. Itsumi : J. Electrochem. Soc. **141** (5), 1304 (1994).
- 28) K. Machida, M. Itsumi and K. Minegishi : Extended Abstracts of the 1991 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, Yokohama PB7-1, 553 (1991).
- 29) K. Machida, M. Itsumi and K. Minegishi : Digest of Papers, The 5th Int. Micro Process Conf. Kawasaki B-6-3, 138 (1992).
- 30) K. Kishi, K. Kamoshida and K. Minegishi : Digest of Papers, The 5th Int. Micro Process Conf. Kawasaki B-6-4, 140 (1992).
- 31) N. Shiono and M. Itsumi : IEEE/IRPS, 1 (1993).
- 32) M. Itsumi and J. Kai : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (12) 5468 (1993).
- 33) M. Itsumi and J. Kai : J. Electrochem. Soc. **141** (5), 1299 (1994).
- 34) M. Itsumi and S. Aoyama : J. Appl. Phys. **75** (12) 8153 (1994).
- 35) M. Itsumi : J. Electrochem. Soc. **141** (9) 2460 (1994).
- 36) H. Akiya, S. Kuwano, T. Matsumoto, H. Muraoka, M. Itsumi and N. Yabumoto : J. Electrochem. Soc. **141** (10), L139 (1994).
- 37) H. Akiya and M. Itsumi : Extended Abstract, Fall Meeting, The Electrochem. Soc. 94-2, Miami Beach 476 (1994).