

Si中結晶欠陥制御によるゲート酸化膜寿命分布の改善

中嶋健次, 渡辺行彦, 吉田友幸, 光嶋康一

Improvement in Gate Oxide Lifetime Distribution by Defect Control in Si Substrate

Kenji Nakashima, Yukihiro Watanabe, Tomoyuki Yoshida, Yasuichi Mitsushima

要 旨

Si基板において、ホウ素イオン注入領域で発生する結晶欠陥（積層欠陥）の発生要因を抽出し発生機構を検討した。その結果、ホウ素イオン注入によって誘起される積層欠陥は、注入されたホウ素原子により基板中の酸素原子の析出が促進され、形成された酸素析出物を核として発生するこ

とがわかった。また、標記積層欠陥の抑制には、ホウ素イオン注入後の非酸化性雰囲気での熱処理が有効であることがわかった。

標記積層欠陥のゲート酸化膜寿命分布への影響を調べ、標記積層欠陥を抑制することにより、ゲート酸化膜寿命分布が改善されることがわかった。

キーワード

シリコン, 結晶欠陥, ゲート酸化膜, 信頼性, ホウ素, イオン注入, 格子間酸素濃度, 熱処理

Abstract

The effects of ion implantation, interstitial oxygen concentration, and heat treatment after ion implantation on the formation of stacking faults induced by boron ion implantation were investigated. The stacking faults were formed during oxidation when interstitial oxygen coexisted with boron atoms, and the density of the stacking faults increased with oxygen concentration. From these results, it is found

that boron atoms promote the formation of oxygen precipitates which act as nuclei for stacking faults. In addition, the effect of the stacking faults induced by boron ion implantation on gate oxide lifetime distribution was investigated. The gate oxide lifetime distribution was found to improve by depressing the stacking faults.

Keywords

Silicon, Stacking fault, Reliability, Boron, Ion implantation, Interstitial oxygen concentration, Heat treatment

1. はじめに

結晶欠陥は、LSIプロセスの様々な段階で問題となり、素子の特性や信頼性に影響を与える。LSIの信頼性向上、歩留まり向上を実現する上で、欠陥制御はキーテクノロジーの一つと考えられ、積極的な研究が行われている^{1,2)}。しかしながら、結晶欠陥の発生要因としては、基板中の不純物、重金属汚染、応力、反応性イオンエッチングなどのプロセス誘起損傷、熱履歴など様々な要因が存在し、しかも実プロセスでは種々の要因が複合的に作用して欠陥が発生している場合が多い。従って、結晶欠陥の制御を行うためには、(1) 何が原因でどのような欠陥が発生し(制御についての指針)、(2) デバイス特性にどのような影響をおよぼすか(許容範囲についての指針)を検討する必要がある。

結晶欠陥といっても種類は様々である。本研究では、ホウ素イオン注入領域で発生する積層欠陥(Fig. 1)を対象として検討を行った。LSIプロセスにおいて、ホウ素のイオン注入はチャンネルストップパやウェルなどの局所的な高濃度のドーパント不純物領域を形成する上で必要不可欠なプロセスである。通常は、ホウ素のイオン注入を行った後、熱処理によってホウ素を拡散させチャンネルストップパやウェルを形成するが、微細デバイスでは、不純物濃度を増大させる必要があるため、熱処理により欠陥が発生しやすくなる³⁾。ホウ素イオン注入領域での積層欠陥の発生については、ホウ素の

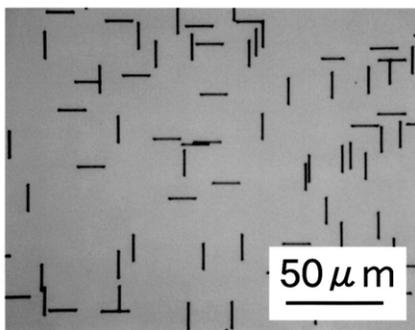


Fig. 1 Stacking fault.

ピーク濃度が一定値を越えると熱処理により積層欠陥が発生し、その際の積層欠陥の発生はホウ素イオン注入後の熱処理条件に依存することが報告されている^{3,4)}。一方、Si基板中の積層欠陥の発生については、過剰な格子間シリコン原子がなんらかの歪みを核として凝集することによって形成されると言われており、その核生成の因子としては、ウエハ表面の機械的ダメージや不純物クラスター⁵⁻⁷⁾、HFによる表面ダメージ⁸⁾、スワール欠陥⁹⁾、酸素析出物¹⁰⁾などが報告されている。しかしながら、ホウ素イオン注入領域で発生する積層欠陥の核あるいは核生成の因子が何であるかについてはわかっていない。積層欠陥のデバイス特性への影響は、その核生成の因子によって異なると考えられることから、デバイス特性の劣化要因を理解する上で積層欠陥の核生成の因子が何であるかを理解することが必要である。

本報告では、ホウ素イオン注入に起因する積層欠陥の発生密度におよぼす、ホウ素イオン注入量、基板酸素濃度およびホウ素イオン注入後の熱処理条件の影響を調べ、積層欠陥発生機構を考察した。その結果を基に、積層欠陥低減指針を示し、ゲート酸化膜寿命分布を改善した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

積層欠陥の発生要因とゲート酸化膜寿命への影響を調べるため、Table 1の条件でMOSキャパシタを作製した。主なプロセスフローをFig. 2に、作製したMOSキャパシタの断面構造をFig. 3に示す。

格子間酸素濃度の異なる3種類のp型シリコン基板(比抵抗: 6~8Ωcm)にホウ素をイオン注入した後、ドライブイン熱処理を行いウェル(p-well)を形成した。次に、パッド酸化膜の形成、Si₃N₄

Table 1 Experimental conditions.

Interstitial oxygen concentration	1.1, 1.3, 1.6 × 10 ¹⁸ cm ⁻³ (old ASTM)
Boron implantation	1 × 10 ¹³ ~ 1 × 10 ¹⁴ cm ⁻²
post-implanted anneal	850 ~ 1100°C

膜の成膜，反応性イオンエッチングによるパターンニング，チャンネルストッパ形成のためのホウ素イオン注入を行った後，LOCOS (LOCAl Oxidation of Silicon) 素子分離酸化を行った。更に， Si_3N_4 膜の除去，犠牲酸化の後，膜厚15nmのゲート酸化膜およびポリシリコン電極を形成した。

2.2 結晶欠陥評価

フッ酸溶液によりポリシリコン電極および酸化膜を除去した後，Secco液によるエッチング¹¹⁾を行い，光学顕微鏡によりエッチング表面を観察した。Secco液によるエッチングの条件をTable 2に示す。

2.3 ゲート酸化膜寿命評価

通常，酸化膜の寿命評価にはTDDB (Time Dependent Dielectric Breakdown：経時破壊)測定

が用いられるが，その寿命は電流密度に依存するため，酸化膜が破壊に至るまでの通過電荷量 Q_{bd} を寿命の指標として用いる。ここでは，一定レートで電圧を増加させる電圧ランプ法¹²⁾による破壊電圧測定 (負電圧印加) を行い，酸化膜が完全破壊に至るまでの通過電荷量 Q_{bd} を求めた。

3. 結果および考察

3.1 結晶欠陥発生要因¹³⁾

まず最初に，積層欠陥の発生要因を検討した。Fig. 4は，格子間酸素濃度 $1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の基板における積層欠陥密度のホウ素イオン注入量依存性である。また，リンをイオン注入した場合の結果についてもあわせて示した。ホウ素イオン注入の場合には，注入量 $7 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 以上で積層欠陥が発生し，ホウ素注入量とともにその密度が増大してい

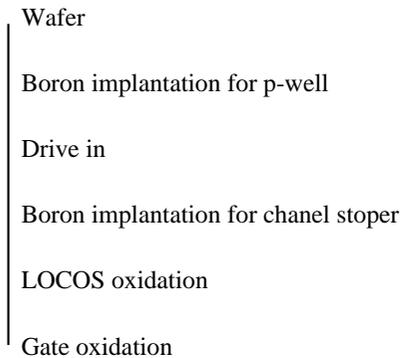


Fig. 2 Process flow.

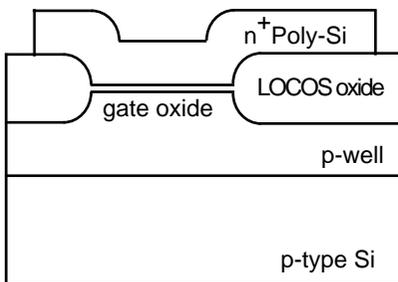


Fig. 3 Cross sectional view of sample.

Table 2 Secco etching condition.

Secco solution	0.15 mol- $K_2Cr_2O_7$: 50%HF=1:2
Etching temperature	R.T.
Etching rate	1.4 $\mu\text{m}/\text{min}$.
Etching time	60s

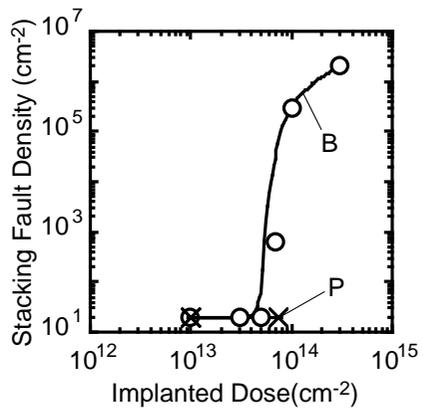


Fig. 4 Relationship between boron dose and stacking fault density.

る。一方、リンを注入した場合には、同一の注入量ではホウ素を注入した場合に比べてイオン注入のダメージが大きいはずであるにもかかわらず、 $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ でも積層欠陥は発生していない。

Fig. 5に、ホウ素注入量 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ における積層欠陥密度の基板酸素濃度依存性を示す。また、ホウ素イオン注入を行わなかった場合の結果もあわせて示した。ホウ素イオン注入を行った場合には格子間酸素濃度とともに積層欠陥密度が増大している。一方、ホウ素イオン注入を行わなかった場合には格子間酸素濃度が高い場合においても積層欠陥は発生していない。

Fig. 4およびFig. 5の実験では、いずれもホウ素イオン注入後に、デバイス作製上必要な酸化性雰囲気での高温熱処理を経ている。積層欠陥発生におよぼす、ホウ素イオン注入後の熱処理の影響を調べるため、ホウ素イオン注入後酸化性雰囲気での熱処理を行う前に非酸化性雰囲気の熱処理を行った。Fig. 6に、格子間酸素濃度 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、ホウ素イオン注入量 $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ における積層欠陥密度の非酸化性雰囲気熱処理温度依存性を示す。非酸化性雰囲気での熱処理温度とともに積層欠陥密度が減少し、 950°C 以上では積層欠陥密度が検出限界以下に抑制されている。

以上の結果から、積層欠陥はイオン注入されたホウ素原子と酸素原子が共存する状態で酸化熱処理

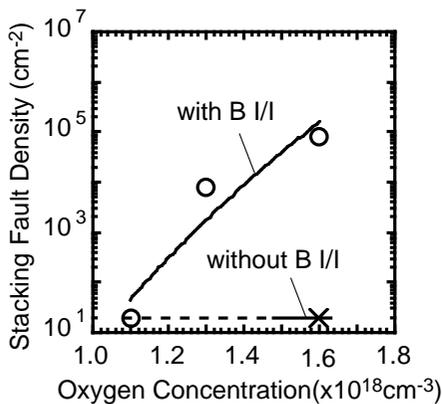


Fig. 5 Effect of interstitial oxygen concentration on stacking fault density.

理を行った場合に発生し、基板酸素濃度が高いほど発生しやすいことがわかる。したがって、Fig. 7に示す積層欠陥発生モデルを考えることができる。すなわち、イオン注入直後の基板表面近傍には注入されたホウ素原子と酸素原子が存在する。ホウ素原子には酸素析出を促進する効果があるので、熱処理の初期において酸素析出物が形成される。引き続き酸化熱処理を行うと、積層欠陥の原料となる格子間シリコン原子が供給されるため先に形成された酸素析出物を核として積層欠陥が成長する。なお、非酸化性雰囲気熱処理を行った後、酸化熱処理を行っても積層欠陥が形成されないことから、格子位置のホウ素原子ではなく、格子間のホウ素原子が積層欠陥の核となる酸素析出物の形成に寄与していると考えられる。積層欠陥

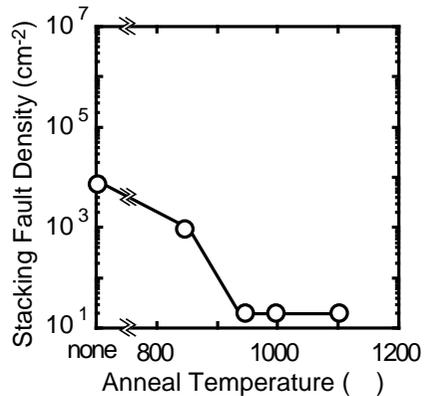


Fig. 6 Effect of post-implanted annealing temperature on stacking fault density.

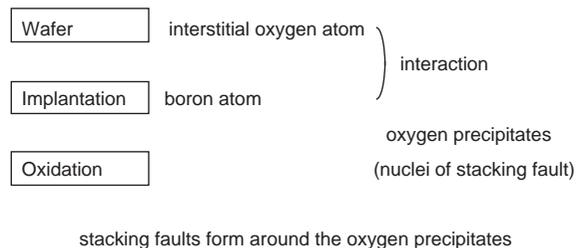


Fig. 7 Formation model of stacking fault nuclei.

の核となる酸素析出物はSecco液によるエッチングでは検出できなかったが、後述する酸化膜寿命測定の結果から積層欠陥の核が酸素析出物であると推測される。

実際のプロセスで検証するため、Fig. 2の各ホウ素イオン注入工程の後に、1000°C、窒素雰囲気、60分の熱処理をそれぞれ追加し積層欠陥密度を評価した。Fig. 8に示すように、積層欠陥を検出下限以下に抑制することができた。

3.2 ゲート酸化膜寿命¹⁴⁾

次に、ホウ素イオン注入に起因する積層欠陥のゲート酸化膜寿命分布におよぼす影響について調べた。Fig. 9に、積層欠陥が発生している試料および窒素熱処理により積層欠陥が抑制された試料の破壊電荷量 Q_{bd} の分布を示す。積層欠陥密度はそれぞれ 10^3cm^{-2} 、 20cm^{-2} である。Fig. 9に示すように、積層欠陥を抑制することにより、破壊電荷量 Q_{bd} の小さいものの割合が減少し、酸化膜の寿命分布が改善されていることがわかる。

ここで、積層欠陥のゲート酸化膜寿命分布への影響について考える。積層欠陥密度が 10^3cm^{-2} の場合には、積層欠陥が各キャパシタあたり2~3個含まれると見積もられる。一方、破壊電荷量 Q_{bd} の小さいものの割合は数十%程度である。もし、積層欠陥自体が酸化膜寿命の低下に寄与しているのであれば、先の破壊電荷量 Q_{bd} の小さいも

の割合は100%となるはずである。このことから、積層欠陥自体が酸化膜寿命の低下要因とは考えられない。積層欠陥の酸化膜特性への影響については、金属汚染などのないクリーンな積層欠陥の場合には酸化膜の絶縁破壊特性への影響はほとんどないことが報告されている^{3, 15)}。一方、酸素析出物を核として形成される積層欠陥の場合には、積層欠陥の核となる酸素析出物が酸化膜中に取り込まれた場合に酸化膜の絶縁破壊特性が劣化することが報告されている¹⁶⁾。今回、ホウ素イオン注入に起因する積層欠陥により酸化膜絶寿命分布の劣化が見られたが、本稿の前半で述べたように、ホウ素イオン注入によって誘起される積層欠陥が酸素析出物を核として形成されていると考えられること、および酸素析出物が酸化膜の絶縁破壊特性を劣化させること¹⁶⁾をあわせて考えると、ゲート酸化膜寿命分布の劣化は積層欠陥そのものではなく積層欠陥の核となる酸素析出物のうちゲート酸化膜中に取り込まれたものによると考えられる。

4. まとめ

ホウ素イオン注入に起因する積層欠陥について、発生要因を抽出し、発生機構を検討した。そ

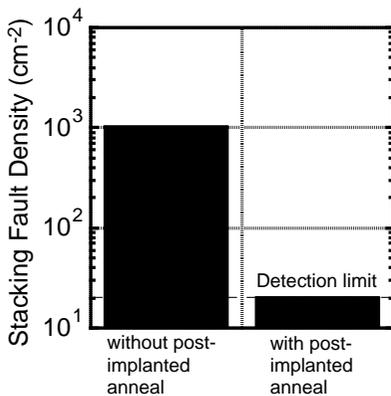


Fig. 8 Depression of stacking fault density by post-implanted anneal.

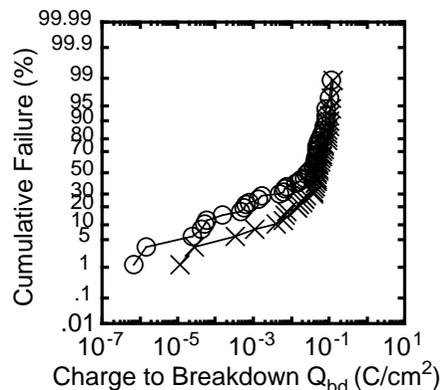


Fig. 9 Cumulative failure plot of charge to breakdown.
(○:without post-implanted anneal, ×:with post-implanted anneal)

の結果，ホウ素イオン注入によって誘起される積層欠陥は，注入されたホウ素原子により基板中の酸素原子の析出が促進され，形成された酸素析出物を核として発生することがわかった。また，標記積層欠陥の抑制には，ホウ素イオン注入後の非酸化性雰囲気での熱処理が有効であることがわかった。

標記積層欠陥のゲート酸化膜寿命分布への影響を調べ，標記積層欠陥を抑制することにより，ゲート酸化膜寿命分布が改善されることがわかった。

参考文献

- 1) 津屋英樹：超LSIプロセス制御工学，(1995)，丸善
- 2) 志村史夫：半導体シリコン結晶工学，(1993)，丸善
- 3) Kolbesen, B. O., et al. : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 55(1991), 124
- 4) Chen, L. J., et al. : J. Appl. Phys., 52(1981), 3310
- 5) Queisser, H. J., et al. : J. Appl. Phys., 35(1964), 3069
- 6) Pomerantz, D. I. : J. Electrochem. Soc., 119(1972), 255
- 7) Shimura, F., et al. : J. Appl. Phys., 51(1980), 269
- 8) Drum, C. M., et al. : J. Appl. Phys., 43(1972), 4465
- 9) Pearce, C. W., et al. : J. Vac. Sci. Technol., 14(1977), 40
- 10) Miyamura, Y., et al. : Proc. Symp. on Adv. Sci. and Technol. of Silicon Mater., Kona, Hawaii, (1991), 63
- 11) Seccod' Aragona, F. : J. Electrochem. Soc., 119(1972), 948
- 12) Lee, J. C., et al.: IEEE Trans. on Electron Devices, 35-12 (1998), 2268
- 13) 中嶋健次，他：第45回応用物理学関係連合講演会予稿集，29p-K-9，(1998)，809
- 14) 中嶋健次，他：第59回応用物理学学術講演会予稿集，18a-ZL-10，(1998)，771
- 15) Satoh Y., et al. : Appl. Phys. Lett., 64(1994), 303
- 16) Satoh Y., et al. : J. Appl. Phys., 79(1996), 7944

(2000年3月29日原稿受付)

著者紹介



中嶋健次 Kenji Nakashima
 生年：1964年。
 所属：集積化デバイス研究室。
 分野：結晶欠陥評価とシリコンデバイスの信頼性。
 学会等：応用物理学会会員。



渡辺行彦 Yukihiro Watanabe
 生年：1959年。
 所属：集積化デバイス研究室。
 分野：MOSデバイスの信頼性に関する研究。
 学会等：IEEE Electron Device Society, 応用物理学会，電子情報通信学会会員。



吉田友幸 Tomoyuki Yoshida
 生年：1955年。
 所属：集積化デバイス研究室。
 分野：シリコン集積化デバイスの信頼性。
 学会等：応用物理学会会員。
 工学博士。



光嶋康一 Yasuichi Mitsushima
 生年：1953年。
 所属：集積化デバイス研究室。
 分野：シリコン電子デバイス分野。
 学会等：応用物理学会会員。
 工学博士。