Si 上極薄 SiO₂ 膜帯電の X 線照射時間依存性

岩田 誠一* 大路 譲** 石坂 彰利*

*株式会社日立製作所中央研究所

**株式会社日立製作所半導体事業部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 12 (1996), pp. 1192-1199

Time-Dependent Charging by X-ray Irradiation of Ultrathin SiO₂ Films on Si

Seiichi Iwata*, Yuzuru Ohji** and Akitoshi Ishizaka*

*Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji, Tokyo 185

**Semiconductor and IC Division, Hitachi, Ltd., Kokubunji, Tokyo 185

In the study of X-ray-induced surface potential changes of ultrathin SiO₂ films on Si caused by X-ray irradiation, we investigated why the time constant for the X-ray-irradiation time dependence decreases with increasing oxide thickness and saturates at about 10 nm thickness. We conclude that the above changes are caused by the hole trapping at traps close to the SiO₂/Si interface and that the time constant is greater at small thicknesses because the hole concentration is effectively smaller at thicknesses close to the hole mean free path, which could be estimated to be about 1.8 nm.

(Received May 17, 1996)

Keywords: ultrathin silicon oxide films, X-ray irradiation, charging, surface potential changes, dry oxide films, X-ray-irradiation time, time constant, hole traps, silicon oxide/silicon interfaces, oxide thickness, hole mean free path

I. 緒 言

近年の半導体素子の高集積化には目覚ましいものがある。素子の寸法が微細になるとともに、用いる材料はますます厳しい条件で使われることになる。上記高集積化が最も進んでいるシリコン MOS (Metal-oxide-semiconductor) 半導体素子の一番重要な部分は SiO₂/Si の界面部分であり、この SiO₂ の厚さは現在 10 nm 程度で、この厚さが 2, 3 nm になるまで SiO₂ が使えると予測されている⁽¹⁾。

しかし、実際に製品を作るとなると、問題は多い。例えば、記憶素子として使う ULSI (Ultra-large-scale Integration; 超々高集積回路) 一つ当たり 10⁷ 個以上の MOS 素子があり、これらすべてが正常に動作する必要があるので、個々の素子での SiO₂ の膜厚や膜質のばらつきを非常に小さくする必要がある。また、SiO₂ が薄くなると、かかる電界は高くなるので、従来のままの膜質では素子の信頼性を保証できない可能性もある。さらに、これまでの半導体プロセス開発において、MOS 特性の簡易評価法として、CV (Capacitance-voltage) 法が使われてきた⁽²⁾。しかし、用いる SiO₂ が薄くなり、その厚さが数 nm 以下になると、トンネル電流のために測定が難しくなる。したがって、違う評価法が必要となる。

これらのことを念頭において、我々は、ESCA (Electron

Spectroscopy for Chemical Analysis) による極薄 SiO₂/Si 構造 (一部 Al 酸化膜/Al) の試料の測定を行ってきた^{†(3)-(9)}。その中で、ESCA で測定するピークの位置 (電子の運動エネルギー) E_K が表面電位 ϕ の変化に依存することを示した (X 線照射による帯電)⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾。

一般に、

$$E_K = E_{K0} - e\phi \quad (1)$$

と書ける。ここで、 E_{K0} は、用いる X 線のエネルギーと電子エネルギー分析器の仕事関数が一定であれば、元素の種類や化合状態によって決まる E_K の値、 e は単位電荷である。厚い絶縁物であれば、X 線照射による帯電の影響で ϕ が変わり、 E_K の値が変化するのは常識であるが、薄い絶縁膜⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾でも、半導体⁽¹⁰⁾でも、X 線の影響が認められている。半導体では、化合物半導体表面で最近 X 線の影響が指摘されているが⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、多くの場合、表面準位の影響であるとされている⁽¹³⁾。

上記帯電の影響は化合状態の測定の妨げにはなるが、この表面電位変化の情報が MOS 特性との対応付けを可能にすることを示した⁽⁹⁾。さらに、測定中に試料-アース間に流れる電流 (試料電流と呼ぶ) が試料内の電子や正孔トラップ (MOS 特性に影響を与える) の影響で変化することを見出して⁽¹⁴⁾、これらの測定法が、極薄 SiO₂ 膜でも使える、CV 法

† 本研究の最終目標は、ESCA 測定結果と MOS 特性との対応付けを可能にすることである。

(上記参照)のような、特性に関連した評価法(不純物、欠陥検出法)となりうることを示した。これに対して、素子特性に影響を与える微量の不純物や欠陥を ESCA のピークとして検出することは、ESCA の検出感度から考えて、難しい。

従来、SiO₂/Si 試料について行われてきた多くの研究⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾の大部分は、後者の、ピークとして検出しようとする考え方によるものであったので、素子特性を反映する結果を得るのは困難であった。これらの研究の本来の目的も、我々のと同様に、良い特性の半導体素子を作るのに ESCA を役立てようということであるので、その意味では満足できない結果しか得られていない。

本研究では、主として、上記表面電位の X 線照射時間依存性について、特に、この依存性に対する酸化膜厚の影響について検討する。これにより、本手法が極薄 SiO₂ 膜の評価に応用できることを示すと同時に、X 線照射による極薄 SiO₂ 膜の帯電現象についても議論する。

このように帯電を理解しようとする研究は、半導体プロセス開発に役立てるという観点から、極めて重要であると考えられる。すなわち、SiO₂/Si 試料が帯電している状態は、MOS 型半導体素子の動作時のそれに類似している。素子動作時には、SiO₂ 表面に正の電圧を印加して、SiO₂/Si 界面の Si 側の電子状態を変化させ、この部分で電流が流れやすい状態を形成する。このとき、SiO₂ 内でも電子-正孔対が増加して、欠陥(捕獲中心またはトラップ)に電荷が捕獲されていって⁽¹⁸⁾、電圧印加前とは違う電子状態になっている。それに対して、X 線照射のときも、X 線励起により電子-正孔対が形成されて、上記電荷の捕獲が観察され、電圧印加時に似た電子状態になっている。また、半導体素子の製造工程でも、動作中でも、SiO₂/Si 構造が高エネルギー粒子(X 線、電子線、 α 線その他)の照射にさらされることがあるので、その検討のためにも、帯電の検討は重要である。また、帯電の X 線照射時間依存性の測定は、MOS 素子の信頼性の検討⁽¹⁹⁾に応用できると考えられる。したがって、今後、このような検討の積み上げが将来の MOS 素子の開発や信頼性の問題の解決を可能にすると考えられる。

II. 実験方法

試料に用いた Si は、p 型(100)で、0.1 Ω m のものであった。酸化の前処理としては、1:20 HF-HNO₃ で歪層を除去してから、3:1:20 H₂O₂-HCl-H₂O と 1:1:2 H₂O₂-NH₄OH-H₂O 中で煮沸し、有機汚染をできるかぎり除去して、最後に、これらの処理で形成された酸化膜を 2%HF で除去した。酸化は 1173 K の 1%O₂/Ar 中で行って、この雰囲気中の水分は 1 ppm 以下であった。

測定は、日立 E-507 型 ESCA で行った。真空度は 1×10^{-4} Pa で、X 線には MgK α 線を用い(7 kV-30 mA)、その強度は 10^{16} 光子/m²・s⁻¹ 程度であった。エネルギー分解能は Si2p ピークの半値幅で、0.272 eV(1.7 eV)であった。試

料台(Cu)はスペクトロメーターと同電位になっていて、試料の裏面をダイヤモンドの針で引っ掻いて Si を露出させてから、Ag ペーストで試料台に接触させた。ここで、Si 酸化膜厚は、ESCA で測定する Si2p 電子のスペクトルの酸化した Si と基板 Si とのピーク強度比から求めた⁽⁴⁾⁽²⁰⁾。

III. これまでの結果の概要

当初、我々は、極薄 Si 酸化膜の化合状態を知るために ESCA の測定を始めた。しかし、測定した化学シフト ΔE (Si 基板と Si 酸化膜の電子の運動エネルギー E_K の差)の値が酸化膜厚とともに大きくなって、ほぼ一定の値になることが分かった(Fig. 1)⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾。他の研究者もこの傾向を認めているが、その原因については、膜厚による化合状態の違い⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、SiO₂/Si 界面付近での SiO₂ 中の Si-O-Si 角度の変化⁽¹⁵⁾等、諸説あるが、統一見解はない。

それに対して、我々は、 ΔE に膜厚依存性のある膜厚領域(厚さ数 nm 以下)の Si 酸化膜⁽⁵⁾⁽⁸⁾について、ESCA による詳細な検討を行い、次のような結果(他の研究者の結果も含む)から、上記膜厚依存性の原因が主として X 線照射による帯電にあることを示した⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁽²¹⁾。

- (1) Si 酸化膜中の組成は、膜厚によらず、誤差(5%)範囲内で SiO₂ である⁽⁴⁾。
- (2) 化学シフト ΔE は X 線照射時間⁽⁵⁾や X 線強度⁽⁸⁾に依存する。
- (3) SiO₂ の O の E_K も SiO₂ の Si の E_K も、X 線照射時間、X 線強度や膜厚により同じ変化を示す⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾。
- (4) ΔE は電子線照射により変化する(我々もこれを認めているが未発表)⁽¹⁵⁾。
- (5) 装置または測定条件により違う ΔE の値が得られている⁽⁴⁾⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾⁽²¹⁾⁻⁽²⁴⁾(X 線や電子線照射条件の違いによると考

Fig. 1 Oxide thickness dependence of Si2p chemical shift ΔE is shown as either function of d_{EL} the ellipsometric thickness or d the thickness obtained from the Si2p (oxide)/Si2p (substrate) peak intensity ratio⁽⁴⁾.

えられる). これまで求められた ΔE の値(他の研究者のものも含む)を見ると⁽²¹⁾, 約 3~約 5 eV の値が得られている. そして, 真の値は約 3 eV になると推定される⁽⁵⁾⁽⁸⁾.

(6) SiO_2/Si 界面付近(SiO_2 表面付近にあってもよい)に正電荷が蓄積する(濃度が界面あるいは表面からの距離に指数関数的に減衰する)と考えれば, ΔE が膜厚とともに大きくなること (Fig. 1) を理解できる⁽⁵⁾.

(7) 厚い SiO_2 では, X 線照射により, SiO_2/Si 界面付近に正電荷が形成されていて, それは, 上記界面付近に正孔トラップ(捕獲中心)があるためであるとされている⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.

(8) SiO_2 中のトラップの種類(正孔あるいは電子の)に対応した E_K の X 線照射時間依存性が認められる⁽²⁷⁾.

(9) さらに, このとき, 試料の裏面(SiO_2/Si の Si)とアースとの間に流れる電流も X 線照射時間に依存して変化する⁽¹⁴⁾.

(10) ΔE あるいは E_K の X 線照射時間依存性の時定数も膜厚に依存して, この膜厚依存性は, X 線による正孔濃度の増加と上記界面付近のトラップの存在⁽²⁶⁾を考慮すると, 理解できる(今回の結果).

極薄 SiO_2 の ΔE の膜厚依存性が主として極薄 SiO_2 の帯電によるということは, 我々が既に 15 年以上前に示した⁽⁵⁾⁽⁸⁾が, それを認める研究者⁽¹⁵⁾は少なく, 帯電がないという結果さえ発表されている⁽²²⁾⁽²³⁾. 最近になって, やっと Tao ら⁽²⁴⁾が我々の結果を支持する報告を行っている.

さて, この帯電は ESCA による化合状態の測定に妨げになるので, この目的のためには補正したい. 電子線を照射して発生電荷を中和しようとした⁽¹⁵⁾, 表面汚染の炭化水素や, 表面に薄く蒸着した Au 等のピーク位置を基準にしたりするが, どの方法でも完全な補正は困難である⁽²⁸⁾.

一口に帯電と言っても, その電荷が何によるものか, 電荷がどのようにたまっていったり, 消滅したり, あるいは, 逃げていくのか等あまりよく分かっていない. 今回は, X 線照射による帯電に関して観察された各種実験結果のうち, 最も不思議であった, 極薄 SiO_2 の帯電の時間依存性が膜厚により変わるという事実について特に検討する. この事実について我々は既に報告した⁽⁵⁾が (Fig. 2 参照), その原因は分からなかった. 図に示すように, 化学シフト $\Delta E(t)$ は, X 線照射時間 t の関数として,

$$\Delta E_s - \Delta E(t) = A \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

と表すことができる. ここで, ΔE_s は化学シフトの定常値, A は定数で, τ は時定数である. この τ が誘電緩和時間(物体に電荷が与えられたとき, 電荷が逃げるときの時定数)と関係があると考え⁽³⁾と, τ は材料(誘電率と電気伝導度の比; IV.1 節参照)で決まる. もし, 膜厚依存性があり, 薄い方が電流が流れやすいとすると, そのときは τ は小さくなると予想される. ところが, Fig. 2 から分かるように, SiO_2 が薄くなると, τ は大きく(図中の線の傾きが小)なる. 次章では, この結果をさらに詳細に示し, 得られた膜厚依存性の原因について検討する.

Fig. 2 X-irradiation-time dependence of Si2p chemical shift $\Delta E(t)$. ΔE_s is the chemical shift at steady state, and $\Delta E(t)$ is that at time t . The oxide thicknesses are, from the bottom, 1, 3, and 4 nm.

IV. 得られた結果と検討

1. 時定数の膜厚依存性は考えられるのか?

Fig. 3 には, 厚さ約 14 nm 以下の SiO_2 膜について, Fig. 2 のような X 線照射時間依存性の結果から求めた時定数 τ の酸化膜厚 d 依存性を示す. 縦軸には, $1/\tau$ (帯電の速さ)が取ってある. 図から分かるように, 膜厚の小さいところから, $1/\tau$ が次第に大きくなって, ほぼ一定になる傾向が得られている.

$1/\tau$ は何によって決まるのであろうか? SiO_2 内の電子と正孔の数, 分布等が定常状態になるまでの時間と考えると, 電気が流れやすい材料の方が $1/\tau$ は大きいと考えられる. ここで, 前述の誘電緩和時間 τ_D を次の三つの基本式から導いて, τ の意味を考えてみよう. まず, 面内では均一であるとして (X 線の当たる面積約 $6 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ で, SiO_2 厚さの変動は $\pm 0.1 \text{ nm}$ 以内), 電荷密度 ρ の時間 t 依存性を示す式は次のように書ける.

$$\partial \rho / (\partial t) = -\partial J / \partial x \quad (3)$$

ここで, J は電流密度(単位面積当たり)で, x は位置(深さ)である. 次に, 電流密度 J は, 電界 E と電気伝導度 S で,

$$J = SE \quad (4)$$

のように表わせるとする. そして, これらは ($E = -\partial \phi / \partial x$; ϕ は電位), ポアソン方程式,

$$\partial^2 \phi / \partial x^2 = -\rho / (\epsilon_0 \epsilon_r) \quad (5)$$

を満足しなければならない. ここで, ϵ_0 は真空の誘電率で, ϵ_r は比誘電率である. S が定数であると仮定すると, これら三つの式から,

Fig. 3 Oxide thickness dependence of τ . τ is the time constant for the X-irradiation-time (t) dependence of the Si2p chemical shift ΔE in $\Delta E_s - \Delta E(t) = A \exp(-t/\tau)$, where ΔE_s is the steady-state value and $\Delta E(t)$ is the value at time t , respectively, of ΔE .

$$\partial \rho / (\partial t) + S \rho / (\epsilon_0 \epsilon_r) = 0 \quad (6)$$

が得られる。ここで、

$$\tau_D \equiv \epsilon_0 \epsilon_r / S \quad (7)$$

は時間の次元を持ち、誘電緩和時間と呼ばれるものであり、材料中での電荷の動きやすさ(帯電や放電)の目安となる。式(7)を使うと、 τ_D は、SiO₂では 3×10^3 s程度の値になり [$S = 10^{-14} (\Omega \text{m})^{-1}$ とすると]、 $S = 10 (\Omega \text{m})^{-1}$ のSiでは 1.0×10^{-11} sになる。

一方、ESCAの実験では、Siの酸化膜のような絶縁物で測定されるX線照射時間依存性の時間定数 τ は $10^1 \sim 10^3$ sである⁽³⁾⁽⁵⁾のに対して、Siのような半導体ではX線の影響は認められるが、 τ は 10^1 s(測定限界)以下である。金属では良導体につき τ もX線の影響も観測にかからない。酸化膜が厚いときの τ の値をSiO₂のそれと考えると、上の τ_D の値よりかなり小さい。しかし、定性的には、式(7)から予想されるような、材料による違いが認められている。しかし、式(7)において、誘電率や電気伝導度の変化から、10 nm程度の酸化膜厚の違いにより τ が数倍も変わるという結果(Fig. 3 参照)を理解することは難しい。酸化膜の組成は膜厚によらず一定(相対誤差5%)である⁽⁴⁾ので、 ϵ_r が膜厚の減少とともに数倍も大きくなるというのは考えにくい。また、 S については、化学量論組成からのずれにより、大きく変化する(増大する)可能性はある。このずれは酸化膜が薄くなったときに認められると考えられ(厚いときSiO₂になっていると考えられる)、薄くなると、 S が大きくなる考えられる。したがって、このとき τ_D は小さくなるはずである。これでは極薄SiO₂で τ が膜厚大のときに比し大きくなることを説明できない。

本報告では、この膜厚依存性について、膜厚によって酸化膜の組成や化合物状態が変わらないとしても、実験で得られた

時定数 τ が膜厚により変わる可能性があるかどうかを検討する。それには、極薄SiO₂/Si試料の帯電を以下のように考える。

まず、これまで次のようなことが分かっている。

- (1) 酸化膜はすべての厚さでSiO₂である(組成と化合物状態)⁽⁴⁾。
- (2) SiO₂中に電荷のトラップがある⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾。
- (3) ここで検討する帯電は、正孔の捕獲によるものである[†]。
- (4) この正孔トラップはSiO₂/Si界面の極近くに分布していると考えられる⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。
- (5) トラップに捕獲される以前の正孔の濃度はX線照射前に比し相当高くなっていると考えられる(Siでは真性担体濃度が3~4桁大きくなっていると考えられる⁽¹⁰⁾)。

次に、簡単のため、Fig. 4に示すような模型を考える。

- (1) SiO₂/Si界面から a の距離に正孔トラップ(濃度 P_t)があり、トラップには濃度 P の正孔が捕獲されている。
 - (2) 正孔の平均自由行程 λ を考慮に入れる。すなわち、トラップから離れたところにある正孔でもトラップに飛び込める。 λ の値は不明であるが、電子のそれは数nm程度であるとされているので⁽²⁹⁾、正孔でもその程度の大きさになると推定する。
 - (3) トラップからの距離 x にある正孔がトラップに到達する確率は $\exp(-x/\lambda)$ に比例する。
- これらの項目のうち、最も重要と考えられるのは、平均自由行程である。これを考慮して正孔捕獲の時定数 τ がどのように表わせるかを検討する。

一般に、捕獲の時定数 τ は、

$$1/\tau = c v \sigma \quad (8)$$

と書ける⁽²⁶⁾。 c は正孔濃度、 σ は捕獲断面積で、 v は正孔の熱速度である。

この c はまだ捕獲されていない正孔の濃度であり、主とし

Fig. 4 Model for hole capturing in SiO₂/Si samples. P_t is the hole trap density, and P is the density of the trapped holes.

† ここで用いたドライ酸化膜(水分を含まない雰囲気中で酸化されたもの)では正孔のトラップはあるが、電子のトラップは少ないと考えられる⁽²⁷⁾。一方、水蒸気中で酸化を行えば、電子トラップを含む酸化膜を作ることができる⁽¹⁴⁾⁽²⁷⁾。

て、価電子帯の上端にあるものである。X線照射により、高エネルギーの正孔が形成されるが、大部分の正孔はエネルギーを失って、価電子帯の上端のエネルギーを持っている。 cv は単位時間、単位面積あたりに到達する正孔の数(個/ m^2/s)である。これに捕獲断面積 $\sigma(\text{m}^2/\text{個})$ を掛けると $1/\tau$ になる。すなわち、1つのトラップに対し、 $\tau(\text{s})$ に1個の正孔が到達するということになる。

ここで、 c について、もう少し詳しく考えてみる。 SiO_2 中の正孔濃度 c が一定であれば、場所のことは考えなくてもよいが、もし、場所によって c の値が違っているなら、トラップのある位置での c の値ということになる。巨視的にはこれでよいかもしれないが、微視的に考えると、どこの c が曖昧になってくる。正孔が原子の拡散の場合のように、すぐ隣の原子位置からトラップに捕獲されるなら、トラップのすぐ回りの濃度ということになる。しかし、正孔の平均自由行程のことを考えに入ると、正孔がトラップからかなり離れた(数nm)位置から直接トラップに飛び込んできて捕獲される可能性がでてくる。そして、 SiO_2 が λ 程度の厚さまで薄くなると、 τ の値が厚いときと様子が違ってることが十分考えられる。これをFig. 5を使って説明する。ここでは、簡単のため、正孔が SiO_2 側からのみトラップに入るとしてある(後で示すように、Si基板側から来て捕獲される正孔の数は少ない。また、 τ の膜厚依存性は SiO_2 側から来る正孔の寄与である)。さらに、ここでは、トラップから λ 以内の距離にある正孔がトラップに捕獲されるとする。(a)のように SiO_2 が薄くなる(膜厚 $d < \lambda$)と、(b)の膜厚が λ より大きい場合に比し、トラップに捕獲されることのできる正孔の数が

Fig. 5 Schematic diagram for showing that τ is larger for thinner SiO_2 .

For a thinner oxide film, less holes can reach the traps in a unit time as compared with a thicker one. Here, only the holes coming from the direction of the SiO_2 surface and becoming trapped are shown for simplicity.

(a) Thinner SiO_2 ($d < \lambda$)

(b) Thicker SiO_2 ($d > \lambda$)

減ってしまう。したがって、捕獲の時定数 τ が薄いほど大きくなり、 d の関数となる。これを式(8)に従って考えると、正孔濃度 c 、 σ や v の値が膜厚や場所によらず一定であっても、膜厚が小さくなると、 c が実効的に小さくなって、 τ が大きくなる。以下これらのことを頭において、 τ がどのような膜厚依存性を有するかを検討する。

Fig. 4に示したような簡単な模型で考えるが、そのとき、正孔の捕獲だけでなく、トラップからの正孔の脱離(放出)も考慮に入れる。それらの時定数を、正孔の捕獲と脱離に対して、各々 τ_1 と τ_2 として、トラップ濃度を P_t 、トラップに捕獲されている正孔の濃度を P とし、X線照射時間を t とすると、

$$\begin{aligned} \partial P / (\partial t) &= (P_t - P) / \tau_1 - P / \tau_2 \\ &= P_t / \tau_1 - P (1 / \tau_1 + 1 / \tau_2) \end{aligned} \quad (9)$$

と書ける。観測される時定数 τ は、

$$1 / \tau = 1 / \tau_1 + 1 / \tau_2 \quad (10)$$

のように表わせる。そして、正孔が離れたところからもトラップに到達する可能性[上記仮定(2), (3)]を考えて、

$$\begin{aligned} 1 / \tau = \left\{ A \int_a^d \exp[-(x-a) / \lambda] dx + B \int_0^a \exp[-(a-x) / \lambda] \right. \\ \left. \times dx + C \right\} + 1 / \tau_2 \end{aligned} \quad (11)$$

と表わす。ここで、 $\{ \}$ の中は $1 / \tau_1$ に相当し、 A, B, C は定数であり、 x は SiO_2/Si 界面からの距離(SiO_2 表面方向が正)、 d は酸化膜厚、 $x=a$ はトラップの位置で、 λ は正孔の平均自由行程である。式(11)の右辺の第一項は SiO_2 中のトラップの位置($x=a$)から表面までの間にある正孔の寄与、第二項は SiO_2 中の SiO_2/Si 界面からトラップの位置までの間にある正孔の寄与で、第三項はSi基板からの寄与である。 $1 / \tau_2$ は、前述のように、トラップからの正孔の脱離の寄与である。ここで、 A, B, a, λ, C と τ_2 はすべて膜厚によらない定数であるとする。

そうすると、式(11)の $1 / \tau$ は膜厚 d の関数として、

$$1 / \tau = 1 / \tau_0 - D \exp[-(d-a) / \lambda] \quad (12)$$

と書ける。ここで、

$$\begin{aligned} 1 / \tau_0 &= A \lambda + B \lambda [1 - \exp(-a / \lambda)] + C + 1 / \tau_2, \\ D &= A \lambda \end{aligned}$$

である。

このように τ の膜厚依存性が得られたのは、帯電が界面近くにあるトラップによる正孔の捕獲に起因するという、我々の模型において、正孔の平均自由行程の影響を考慮したからである。次節では、本節の結果により、実験結果を説明できるかどうかを検討する。

2. 実験結果との比較

前節で示したような、時定数 τ の膜厚 d 依存性が考えられるが、実験で認められた膜厚依存性(Fig. 3)が式(12)で説明できるのであろうか? また、得られた結果から極薄 SiO_2 膜の帯電に関連してなにが言えるか? ここでは、これらの

点について検討する。

(1) 膜厚依存性を説明できるか？

Fig. 3 に示してある破線の曲線は、 $1/\tau$ が式(12)のような膜厚依存性を示すとして求めたものである。そのためには、 $\lambda=1.84$ nm, $a=0.99$ nm にした[ここでの比較だけでは A, B, C, τ_2 等の個々の値は求められない。これらの値については、N2(3)項参照]。まず、 λ の値については、報告された値が見つからなかったが、電子の平均自由行程⁽²⁹⁾に近い値であり、妥当なものと思われる。次に、 a の値については、正孔トラップが SiO₂/Si 界面から 3 nm 以内のところに存在するという結果⁽³⁰⁾と矛盾がない。ただし、正孔トラップはもっと遠いところにもあると考えられ、実際には、SiO₂/Si 界面から離れるに従い少なくなるような分布になっていると思われる[†]。なお、界面に非常に近いところのトラップに捕獲された正孔は Si 側ヘトンネル効果で逃げられる(あるいは Si 側から電子がトラップに入る)ので、電荷分布は、界面からの距離に対して、あるところ(a)で最大になる(トラップが a に集中しているように見える)と解釈できる⁽²¹⁾。

以上の結果は、正孔トラップが界面近くにあり、トラップによる正孔の捕獲が帯電(X 線照射時の)現象であるという我々のモデルを支持している。また、次項の X 線強度依存性の結果も、まだ定量的とはいえないが、我々のモデル[式(8), (12)参照]と矛盾がない。以下、実験で得られた、その他の知見について説明する。

(2) 時定数を決めるその他の要因

ここでは、膜厚の外に、X 線強度と温度の影響についての実験結果を検討する。

まず、X 線強度の影響について検討する。Table 1 に示すように、 τ は X 線強度が大きい方が小さい値をとっている。このことは、X 線強度が大きい方が正孔濃度 c が大きくなることから妥当であるが、X 線強度依存性の詳細は未検討である。

次に、 τ の温度依存性について考察する。誘電緩和時間 τ_D を表す式(7)には電気伝導度 S が含まれていて、 S は移動

度 μ に依存する。そして、SiO₂ の μ の値は温度により大きく変わるので⁽²⁶⁾、 τ も大きな温度依存性を持つのではないかと考えた。そこで、これまでの 300 K の測定に対して、127 K でも測定を行った。Table 2 には、両温度での τ (実験結果)と μ (文献値)の比較を示す。温度を 127 K に下げると、 μ の値は 7 桁も小さくなるのに、 τ は 50% しか増えていない。すなわち、この結果も、 τ_D について考えただけでは実験結果を説明できないことを示している^{††}。

一方、式(8), (12)から考えて、実験で得られた温度依存性は妥当なものであろうか？ これらの式を見ると、 τ は、 c, v, a, λ, σ 等に依存する。これらの温度依存性については不明であるが、これらのうち、熱速度 v は、正孔の有効質量が温度に依らないなら、温度 T の $1/2$ 乗に比例する。そうすると、300 K と 127 K の v を $v(300), v(127)$ とすれば、

$$v(300)/v(127)=1.54$$

になる。すなわち、300 K と 127 K とでの $1/\tau$ の比とほぼ等しい。もし、これが正しいのなら、その他のパラメータの温度依存性はほとんどないということになる。

(3) 捕獲される正孔はどこからくるか？

式(12)を導くときは、正孔が、SiO₂ の表面側(a より)からも、Si 基板側からも来ることを考えた。しかし、Fig. 3 を見ると、 $1/\tau$ の膜厚依存性がかなり大きく、SiO₂ 表面側からの正孔の寄与が大きいのではないと思われる。つまり、これまでの SiO₂/Si 界面の研究結果⁽⁴⁾から、SiO₂/Si 界面状態は膜厚が変わってもほぼ同じであると考えられ、そうすると、 a より Si 基板側からの正孔の数は膜厚によらずほぼ一定であると考えられるので、大きな膜厚依存性があるということは SiO₂ 表面側からの正孔の寄与が大きいことを意味する。実際に、Si 基板の n, p 型の違い、比抵抗の違い、面方位の違いによる τ の値の変化は認められない(Table 3 参照)。

以下、Fig. 3 と式(12)をもっと詳細に検討する。Fig. 3 を見ると、 $1/\tau$ は膜厚 a でほぼゼロである。式(12)で、 $d=a$ のとき、

$$1/\tau_0 \doteq D$$

で、これは、

$$A\lambda + B\lambda[1 - \exp(-a/\lambda)] + C + 1/\tau_2 \doteq A\lambda$$

Table 3 τ for different kinds of Si substrates.

Type	Crystal orientation	Resistivity (Ωm)	Time constant* $\tau/10^2$ s
p	(100)	1×10^{-1}	5.0, 6.0, 4.9
p	(100)	1×10^{-3}	5.0, 6.0
p	(111)	1×10^{-3}	6.0
n	(100)	1×10^{-3}	5.5
n	(111)	1×10^{-3}	5.0

* The oxide thickness is 1.35 nm, and the error in τ is about $\pm 10\%$.

Table 1 Comparison of τ for two X-ray intensities.

Intensity (Arb.)	τ/s
1	9.1×10^1
1.6×10^{-2}	2.5×10^3

Table 2 Comparison of τ and μ for two temperatures.

$T(\text{K})$	Time constant, τ/s	Hole mobility*, $\mu/(\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
300	1.2×10^2	5×10^{-9}
127	1.8×10^2	2×10^{-16}

* Taken from Ref. (26).

† X 線照射中の内の電荷の分布がこのようになっていると仮定すると、化学シフトの膜厚依存性(帯電による)を説明できる⁽⁵⁾。

†† これは次のように解釈している。すなわち、 μ (したがって S) は電界 E が小さく、 $J=SE$ が成り立つときに定義されるが、今回のような高電界⁽⁵⁾の場合はそれができず、正孔の実効的な速度が熱速度になっていると思われる。

ということになる。また、 Al が両辺にあるので、左辺の第 2 から第 4 項までの和はほぼゼロになる。それぞれの項は正であると考えられるので、それぞれの項が測定した $1/\tau$ よりはるかに小さいということになる。すなわち、(1) Si 基板側からの正孔が SiO_2 表面側からのものに比し非常に少ない、(2) また、一度捕獲された正孔が脱離するときの時定数が捕獲のそれに比し、はるかに大きいと考えられる。

はじめの結論は、測定中電子の動く方向は Si 基板から SiO_2 表面に向かうものであり、電位も SiO_2 表面側で高くなっている ($\geq 10^2$ MV/m) と推定される⁽⁵⁾ ことから妥当である。第二の結論も、ESCA の測定終了後、 SiO_2 表面電位が元に戻るのに数日以上かかるという、次に示す実験結果と矛盾していない。すなわち、同じ試料に対し、X 線照射実験を何回も行った結果を Table 4 に示す。測定される E_K の値が二回目以降同じ値で始まらないことから、正孔が X 線照射後一日とか二日たってもまだ SiO_2 内に残っていると考えられる。したがって、 τ_2 は正孔捕獲の時定数に比し相当大きいと推定する。

最後に、正孔が表面側から来ているという結論は、前回の報告⁽¹⁴⁾ の結論とも矛盾がない。すなわち、X 線照射により放出する電子の補給のためアースから試料に流れる電流は、初期負で大きい値(電子が沢山流れ込む)から減少してほぼ一定の値になる。これは、正孔が表面側から正孔トラップで捕獲されて(アース側から来るのではなく)、それと同量の電子がアースから SiO_2/Si 界面の Si 側に補給されているからであると考えられる。

(4) X 線照射によりトラップの数は増えたか？

一般に、MOS 特性の測定より、古くから、X 線照射により SiO_2 内のトラップの数が増えるといわれてきた⁽¹⁸⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。もし、そうであると、ESCA の測定結果から、X 線照射なしの場合の SiO_2 内のトラップ濃度を求めるのは難しくなる(X 線によるトラップのでき易さあるいはできにくさの検討はできるかもしれないが)。ESCA の測定に用いる X 線ではどうであろうか？

Table 4 に結果を示す。まず、約 2 時間ずつ X 線を照射する実験を何回も繰り返しても、 τ の値がほとんど変わらないということは、トラップの種類や SiO_2 の膜質がほとんど

変わっていないことを意味する。次に、これらの実験で、 E_K の定常値も変わっていないことが分かる。このことは、これらの実験で、トラップ濃度 (P_t) も変わっていないことを示している。ただし、一回目の実験でトラップ濃度が既に増えてしまって以後変わらなかったという可能性は否定できない。ただし、これは我々のトラップ検出手法⁽¹⁴⁾⁽²⁷⁾ が使えないということではない。前回示したように⁽¹⁴⁾、従来の ESCA の手法では区別が困難な、MOS 特性の明らかに異なる SiO_2 膜を我々の方法で容易に識別できる。

(5) MOS 特性との関連

第 I 章でも述べたように、我々の研究が役に立つためには、素子特性との対応付けが必要である。また、用いる SiO_2 の厚さが減少するとともに、新しい評価法の必要性が増し、我々が行っているような研究の意義が大きくなる。ここでは、ESCA で測定する電子エネルギーの X 線照射時間依存性の結果を踏まえて、 SiO_2 の絶縁破壊電界とホットキャリア効果(後述)について検討する。

まず、絶縁破壊電界について考えてみよう。使う SiO_2 の厚さが減少するとともに、材料の限界に近い状態で使われることになる。しかし、帯電の時定数 τ が膜厚の減少とともに大きくなるということは、膜厚減少とともに絶縁性が向上するとも考えられる。これを絶縁破壊電界に関係付けて物理的に考えると、次のような現象が考えられる。

絶縁破壊が起きるには、電子(あるいは正孔)が電界により加速されて高エネルギーを得て、 SiO_2 内での原子との衝突により結合をこわすためであると考えられる。そのためには、電子(あるいは正孔)が平均自由行程 λ 程度の距離だけ動かなければならない(その間に加速される)。ところが、 SiO_2 が薄いと、結合をこわすだけの高エネルギーにならないうちに電子(あるいは正孔)が SiO_2 外に出る確率が膜厚大の場合に比し大きくなる。つまり、 SiO_2 が絶縁破壊を起こしにくくなる(同じ電界に対して)と考えられる。また、このことは、酸化膜が薄くなると、実効的に高エネルギーの電子(や正孔)濃度が減少したとも解釈できる。

実験では、Harari ら⁽³¹⁾ が、各種不純物濃度、面方位の Si で、各種 SiO_2 膜厚(4~17 nm)の多くの試料について、絶縁破壊電界を測定して、膜厚約 10 nm 以上で 1.5 GV/m であるものが膜厚 4 nm で 2.5 GV/m になることを報告している(予想に合っている)。さらに、我々の測定した化学シフト ΔE の膜厚依存性からも SiO_2 が薄い方が正孔トラップが少ないと考えられるので(Fig. 1)⁽⁵⁾⁽⁸⁾、薄い方が電界を局所的に大きくする効果が少ないと思われる。なお、最近、 SiO_2 の膜厚が 1.5 nm でも MOS トランジスタが動作するという結果が報告されている⁽³²⁾。したがって、 SiO_2 を薄くしたとき、膜厚や膜質を均一にできれば、絶縁破壊電界は高くなると考えられる。ただし、実験結果としては、膜厚が小さくなると、膜厚の不均一性や欠陥の影響が大きくなるし、膜厚の相対誤差も大きくなる⁽²⁰⁾ ので、絶縁破壊電界の値として小さい値が得られる場合も出てくる⁽³³⁾。

Table 4 Effect of repeated X-ray irradiation of τ .

Date of measurement*	$\tau/10^2$ s	Variation** in initial E_K /eV
6/6	6.0	0
6/8	6.0	-0.10
6/13	5.0	-0.15
6/14	6.0	-0.18

* Each measurement took about two hours. The measurements were made on a same 1.35-nm-thick SiO_2/Si [p-type, 0.1 Ω m, (100)] sample.

** The initial electron kinetic energy E_K is defined as that at X-irradiation time $t=120$ s because we cannot measure E_K at $t=0$, and it is difficult to make accurate measurements for t less than about 100 s. The final values of E_K (after measuring for about 2 h each time) were the same for the above four measurements.

今後の課題としては、極薄 SiO₂ 膜の膜厚と膜質を均一にすることは勿論重要であるが、トラップ等の欠陥をさらに減らして、膜質を向上させる必要がある。なお、これらの欠陥のうち、今回の正孔トラップを減らすのが特に難しい。このトラップは SiO₂/Si 界面にある O(酸素)の空孔であるといわれているが⁽²⁹⁾、まだ確証はなく、その成因は Si の酸化の機構と密接な関係があるとされている⁽²¹⁾⁽²⁶⁾。

次に、ホットキャリア効果[†]については、この効果に対する耐性(寿命)と、ESCA で測定する電子エネルギー値の X 線照射に対する安定性との間に相関が認められている⁽⁹⁾。すなわち、O₂ 中で形成した SiO₂(ドライ酸化膜)での電子エネルギー $E_K(t)$ の X 線照射時間 t 依存性の測定において、はじめ $E_K(t)$ が t とともに小さくなる⁽⁹⁾⁽²⁷⁾(正孔の捕獲)が、長時間の照射により $E_K(t)$ が若干元に戻ろうとする傾向が認められる⁽⁹⁾。これは電子トラップの存在または形成によるものと考えられるが、戻り始めるまでの時間が長い(t 大)方がホットキャリア効果による MOS 特性劣化に対する寿命が長くなる⁽⁹⁾。この結果は、我々の、MOS 電極にタングステン(W)を使う半導体プロセス開発の検討で役に立った⁽¹⁹⁾。こちらの問題についても、絶縁破壊電界の場合と同様に、今後膜質の改善(トラップを減らすこと)が重要となってくる。

V. 結 論

ESCA 測定時に、X 線照射時間に依存して極薄 SiO₂/Si 試料が帯電するという実験結果のうち、特に、「帯電の時定数が SiO₂ 膜厚 10 nm 程度以上では一定であるが、それ以下になると時定数が大きくなる。」という結果について検討して、この現象を次のように解釈した。すなわち、これを、X 線照射により発生した正孔がトラップに捕獲される現象として捕らえて、SiO₂ の厚さが正孔の平均自由行程に近づいてくると、トラップを感じる正孔濃度が実効的に小さくなり、上記時定数が大きくなると説明した。具体的には、平均自由行程約 1.8 nm の正孔が、SiO₂/Si 界面から約 1 nm の位置にあるトラップに SiO₂ 表面側から飛び込むと考えると、上記膜厚依存性を理解できる。

これらの結果は、これからの MOS 素子に使う、厚さ数 nm 以下の SiO₂ 膜の、素子製造プロセスあるいは素子動作中の電子状態を把握するとき重要となるので、今後さらに詳細な検討を行っていきたい。また、時定数 τ の X 線強度依存性、温度依存性、および正孔トラップの発生要因についても今後検討する予定である。そして、最終的には、正孔トラップがより少ない極薄 SiO₂ 膜を作る方法を見いだしたい。

文 献

- (1) 逸見 学, 堀口誠二: 次世代超 LSI プロセス技術(基礎編), リアライズ社, 東京, (1988), 56.
- (2) H. Lefevre and M. Schulz: *The Si-SiO₂ System*, Ed. by P. Balk, Elsevier, Amsterdam, (1988), 273.
- (3) 岩田誠一, 石坂彰利: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1020.
- (4) A. Ishizaka, S. Iwata and Y. Kamigaki: *Surf. Sci.*, **84**(1979), 355.
- (5) 岩田誠一, 石坂彰利: 日本金属学会誌, **43**(1979), 380.
- (6) 岩田誠一, 石坂彰利, 大路 譲: 日本金属学会秋期大会講演概要集, (1991), 147.
- (7) 岩田誠一: 日本金属学会春期大会講演概要集, (1995), 347.
- (8) 岩田誠一, 石坂彰利: 日本金属学会誌, **43**(1979), 388.
- (9) S. Iwata: *Technical Proceedings, SEMICON/Osaka*, (1989), 91.
- (10) 岩田誠一, 山本直樹: 日本金属学会誌, **51**(1987), 165; **52**(1988), 771.
- (11) M. H. Hecht: *Phys. Rev.*, **B**, **41**(1990), 7918.
- (12) M. Alonso, R. Cimino and K. Horn: *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1947.
- (13) W. Eberhardt, G. Kalkoffen, C. Kunz, D. Aspenes and M. Cardona: *Phys. Status Solidi (b)*, **88**(1978), 135.
- (14) 岩田誠一, 山本直樹, 矢野史子: 日本金属学会誌, **60**(1996), 469.
- (15) F. J. Grunthaner and J. Maserjian: *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces*, Ed. by S. T. Pantelides, Pergamon Press, (1978), 389.
- (16) R. Flitsch and S. I. Raider: *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**(1975), 305.
- (17) R. A. Clarke and R. L. Tapping, M. A. Hopper and L. Young: *J. Electrochem. Soc.*, **122**(1975), 1347.
- (18) A. S. Grove and E. H. Snow: *Proc. IEEE (Correspondence)*, **54**(1966), 894.
- (19) S. Iwata, N. Yamamoto, N. Kobayashi, T. Terada and T. Mizutani: *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-31**(1984), 1174.
- (20) 岩田誠一: 日本金属学会会報, **30**(1991), 625; S. Iwata and A. Ishizaka: *Mater. Trans., JIM*, **33**(1992), 675.
- (21) S. Iwata and A. Ishizaka: *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 6653.
- (22) G. Hollinger: *Appl. Surf. Sci.*, **8**(1981), 318.
- (23) C. D. Wagner, L. Gulbrandsen and B. E. Deal: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2**(1984), 107.
- (24) Y. Tao, Z. H. Lu and M. J. Graham: *Abst. 21st Conf. Phys. Chem. Semicond. Interfaces*, Mohonk, New York, (1994), Tu1150.
- (25) E. H. Snow, A. S. Grove and D. J. Fitzgerald: *Proc. IEEE*, **55**(1967), 1168.
- (26) C. Svensson: *The Si-SiO₂ System*, Ed. by P. Balk, Elsevier, Amsterdam, (1988), 221-288.
- (27) 岩田誠一, 石坂彰利, 大路 譲: 日本金属学会誌, **56**(1992), 863.
- (28) P. M. A. Sherwood: *Appendix III in Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. by D. Briggs and M. P. Seah, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Sussex, (1990).
- (29) 菅野卓雄: 第 1 回ワークショップ「Si-SiO₂ 系の物理」, 電気・電子情報学術振興財団, 東京, (1989), 55.
- (30) M. Bakowski, R. H. Vockram, N. Zamani, J. Maserjian and C. R. Viswanathan: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-25**(1978), 1233.
- (31) E. Harari: *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 247.
- (32) H. S. Momose and H. Iwai: *IEDM Tech. Dig.*, (1994), 593.
- (33) C. L. Claeys, R. F. De Keermaecker and G. J. Declerck: *The Si-SiO₂ Systems*, Ed. by P. Balk, Elsevier, Amsterdam, (1988), 129.

† MOS 半導体素子が小さくなると、SiO₂ 直下の Si 基板内でも電界が高くなり、電界により加速された担体(ホットキャリア; 電子でも正孔でもよい)が SiO₂ 中に飛び込みトラップに捕獲されて特性を不安定にする。