

バイアス温度ストレスによる  
酸化 SiO<sub>2</sub>/Si 界面欠陥の電荷捕獲挙動

平成22年2月17日

香川大学大学院 材料創造工学専攻

指導教員： 神垣良昭 教授

**08g553 安藤慎一郎**

## 目次

### 第1章 序論

- 1.1 研究の背景
- 1.2 本論分の構成
- 1.3 研究の水準

### 第2章 酸窒化処理過程における SiO<sub>2</sub>/Si 界面欠陥変化の ESR 観察

- 2.1 電子スピン共鳴(ESR)について
- 2.2 酸窒化 SiO<sub>2</sub>/Si の評価サンプルと測定条件
- 2.3 電子スピン共鳴法(ESR)による酸窒化処理過程での SiO<sub>2</sub>/Si 界面欠陥の評価
- 2.4 酸窒化処理 SiO<sub>2</sub>/Si に真空ベークを施したときの界面欠陥の ESR 観察
- 2.5 バイアス温度ストレスを受けた酸窒化処理 SiO<sub>2</sub>/Si 界面欠陥の ESR 観察
- 2.6 電流-電圧特性による界面への BT ストレスの影響の観察

### 第3章 結言

- 3.1 本研究のまとめ
- 3.2 今後の検討への提案

### 付録 発表学会、投稿論文

## 第 1 章 序論

### 1.1 研究の背景

現在、地球上で用いられているトランジスタのほとんどは電界効果型のトランジスタである。これらは MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transister) とよばれ MOS ダイオードと隣接した p-n 接合からなっている。p-n-p や n-p-n の接合を用いるバイポーラトランジスタと比べて電圧でチャンネルをオンさせるために低消費電力である、省スペース、スケールアップが容易という特徴がある。そのため MOS 構造は、VLSI・ULSI の最も重要な構成要素となっており、MOS トランジスタの性能に大きく影響する  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面の研究は数多く行われてきた。 $^{29}\text{Si}$  のダングリングボンド (Si-DB) である  $\text{P}_b$  センターは、(100)Si 界面では、 $\text{P}_{b0}$  センターと  $\text{P}_{b1}$  センターの 2 つの構造をもつ [図 1.1]。  $\text{P}_{b0}$  センターは 3 つの Si バックボンドが対称的な Si-DB であり、  $\text{P}_{b1}$  センターは Si バックボンドのうち 1 つはダイマーを形成している。<sup>6</sup> そのため、2 つの界面欠陥は角度依存性を持つ Si-DB である。 [図 1.2] また g 値の大きい方が  $\text{P}_{b0}$  センター、小さい方が  $\text{P}_{b1}$  センターで、前者は  $g=2.006$ 、後者は  $g=2.004$  辺りとされており、ESR 信号波形で 2 つの信号をみることができる。 $\text{P}_b$  センターが電気的性質に直接影響を与えることは明らかになっており、以後、界面の構造制御および解析が理学的興味だけの問題ではなく、デバイス構成上の重要な研究対象として位置づけられている。デバイスが精密化するほど、より精密な界面制御が必要となり、現在でも多くの不明な点が存在する。

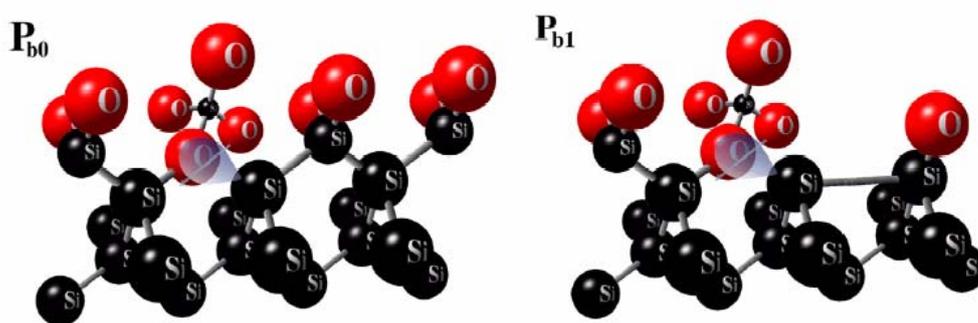


図 1.1  $\text{P}_{b0}$  センター、  $\text{P}_{b1}$  センターの構造

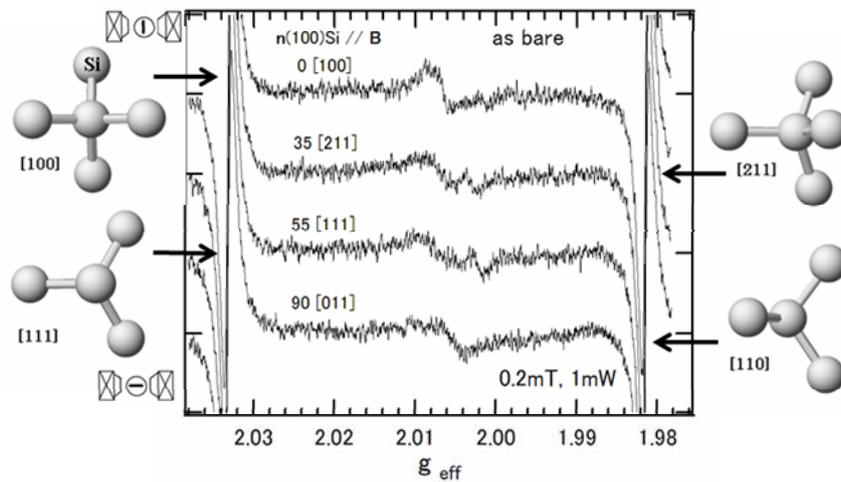


図 1.2  $P_{b0}$  センター,  $P_{b1}$  センターの ESR 信号量の角度依存

## 1.2 本論分の構成

第 1 章では, 本研究の背景と目的について述べた後に本論文の構成および本研究の水準を書く。

第 2 章では, MOS トランジスタの特性改善のための酸化窒化  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面への窒素導入・再酸化処理, また真空ベークによる水素脱離やバイアス温度ストレスが界面欠陥に及ぼす影響を ESR 観察により評価・検討を行う。

第 3 章では本論分をまとめ, 今後の課題と展望について述べる。

## 1.3 本論分の研究水準

今日, MOS トランジスタの特性改善に向け,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面に酸化膜形成後の窒素導入や, その後の再酸化処理が検討されている。<sup>8-10</sup> 窒素を導入する主な目的として,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面で N 原子は Si-N 結合および O-N 結合を形成するために, 4 価の Si 原子と 2 価の O 原子との結合の緩衝材の役割と, 電気的ストレス下でのリーク電流の抑制があげられる。<sup>7</sup> また, その後の再酸化では窒素導入によって荒れた界面を平坦にする役割を持つと考えられている。そこで, われわれはこれまで窒化-再酸化処理を検討してきた。本研究では,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面の不安定性をさらに検討するため, サンプルにバイアス温度 (BT) ストレスをかけて ESR 測定した。このとき, 各処理過程での界面欠陥の増減について評価したので結果を報告する。また, 再酸化処理を施したサンプルに対しては電流-電圧特性を評価し, 界面における欠陥の挙動を詳細に検討する。

## 第2章 酸化処理過程における SiO<sub>2</sub>/Si 界面欠陥変化の ESR 観察

### 2.1 電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance)

常磁性物質または不対電子を持ったラジカルは原子内の電子数が奇数個となるため、電子スピンが存在する。電子スピンを含む試料に強い磁場を与えると、磁場方向にスピンの向きを変える。このとき、一部のスピンは磁場に平行(αスピン)に、一部のスピンは磁場と逆平行(βスピン)になる。[図 2.1]このとき、αスピンの方が、βスピンに比べてエネルギーが低くなる。

このときの両者のエネルギー差(E)は

$$E = E(+1/2) - E(-1/2) = g\beta H_0$$

$$= +\frac{1}{2}g\mu_\beta H_0 - \left(-\frac{1}{2}g\mu_\beta H_0\right) = g\mu_\beta H_0$$

となる。(H<sub>0</sub>:外部から加える磁場, :g 値), (μ<sub>β</sub> を, β = eħ/2mcと表す)

2 種類の電子が自由な空間を自由に運動しているとき、すなわち、外部からの磁場の抑制がないとき、電子スピンによるエネルギー差は生じない。このとき、エネルギーは縮退しているという。この状態で外部からの磁場が加わると2つの電子は磁場の強さに比例した2つのエネルギー状態に分裂する。このことをゼーマン分裂という。[図 2.1]

(このときの比例定数が g 値と呼ばれ、電子スピンが磁場による運動の抑制を受けない条件を満たしたときの磁気的な強さを表しており、磁気的な拘束が強まるほど g 値は大きくなる。)

このエネルギー差(E)に相当する電磁波を照射すると共鳴がおり、入射した電磁波が吸収される。その結果 ESR 信号が観測される。

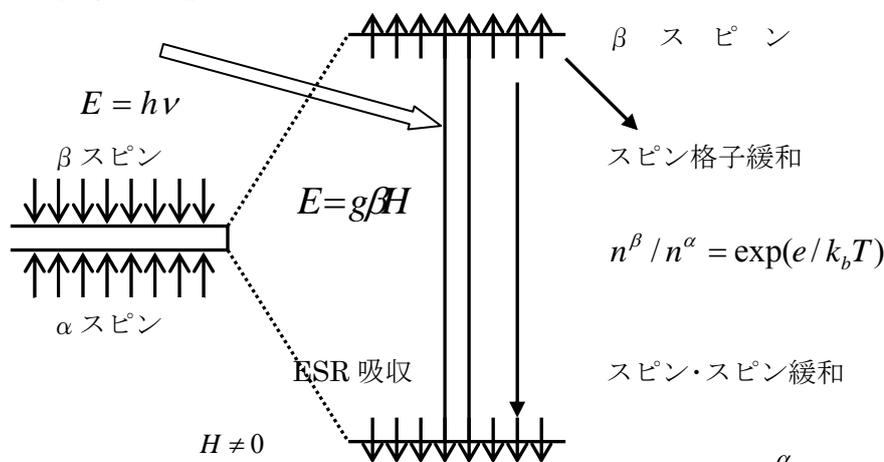


図 2.1 ゼーマン分裂(スピンの集団の場合)

電子スピン共鳴装置の使用するエネルギー源は、マイクロ波領域を用いている。分光の原理はアインシュタインの次式による。

$$E = h\nu$$

$E$ :エネルギー,  $h$ :プランク定数,  $\nu$ :振動数

電子スピン共鳴装置は電子スピンによって誘起される磁気的なエネルギーを観測している。[図 2.2]にその基本構成の概略を示す。

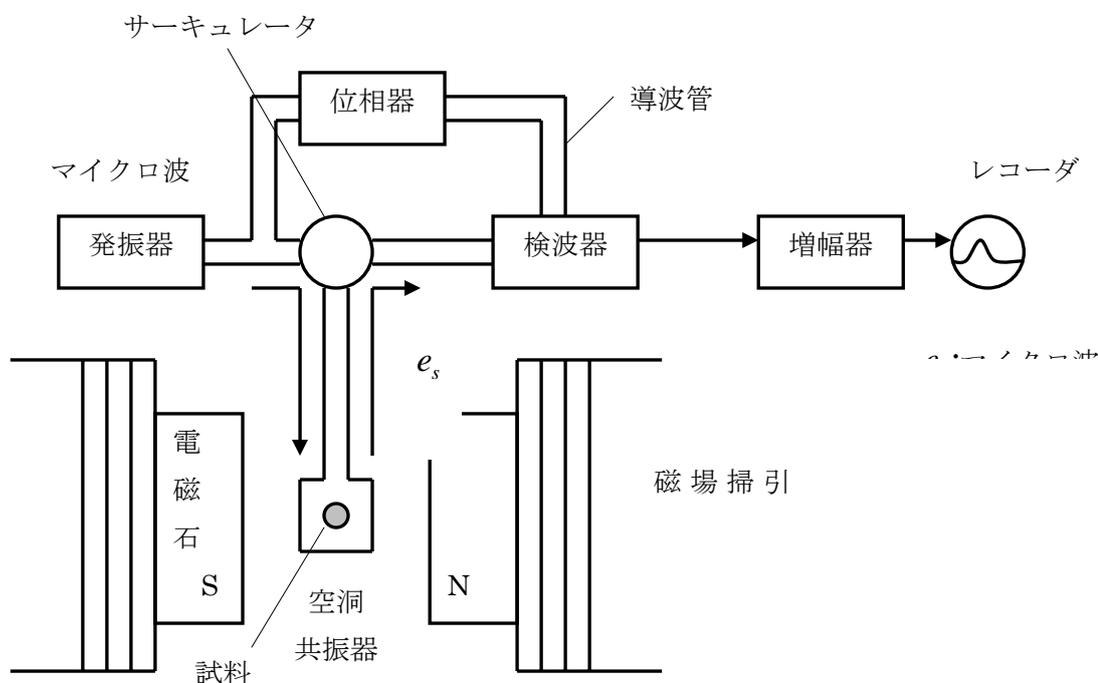
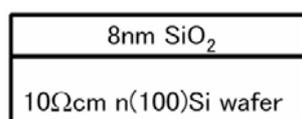


図 2.2 ESR 装置の構成図

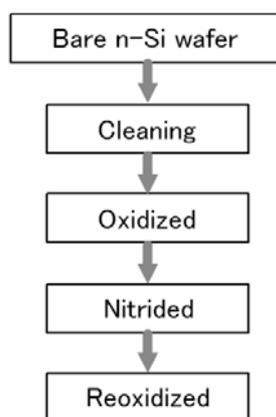
ESR 測定では、不対電子の運動エネルギーが外部から照射するマイクロ波の振動数と等しくなったときに共鳴し、吸収が起きる。その結果 ESR スペクトルが観測される。マイクロ波は光とは異なり、方向性(指向性)がないことに特徴がある。そのため、ESR 装置は導波管を用いて、特定の波長や周波数のマイクロ波を一定方向に伝播させている。導波管で導かれたマイクロ波は、キャビティと呼ばれる共振器の内部に挿入した試料に照射される。また、ESR 装置には電子スピンの特性を利用するため、磁場を付加する機能が付属されている。

## 2.2 酸窒化 SiO<sub>2</sub>/Si の評価サンプルと測定条件

測定サンプルは、購入シリコン基板、洗浄、熱酸化、窒化、再酸化の各工程の5種類のサンプルを評価した。熱酸化膜の膜厚は8nmとする。サンプルサイズは、過去の研究から縦10mm×横3mmのサイズがベストとされているのでこのサイズを採用した。[図2.3]



(a) Sample structure



(b) Sample process

図 2.3 サンプルの形状と種類

## 2.3 電子スピン共鳴法(ESR)による酸窒化処理過程での SiO<sub>2</sub>/Si 界面欠陥の評価

酸窒化処理過程での SiO<sub>2</sub>/Si 界面欠陥の評価を行うために、ESR 装置を用いて測定を行った。ESR 装置は JEOL 製 X バンド JES-RE2X を使用し、室温で測定した。測定サンプルのサイズは約 0.3 × 1.0cm<sup>2</sup> で、信号感度を増すために積算測定を行った。ESR 装置の測定条件については、マイクロ波パワーを 1.0mW、磁場変調を 0.2mT に設定した。[図 2.4]は、購入シリコン基板、洗浄、熱酸化、窒化、再酸化処理した膜のそれぞれの ESR 信号である。この ESR 信号の観察によって酸窒化処理の各プロセス過程において信号の変化がみられた。そこで、各プロセス過程によって変化した信号量の定量化を行った。信号波形のフィッティングとして、界面欠陥 P<sub>b0</sub>、P<sub>b1</sub> の 2 つの成分に分けて定量化を行い、それぞれの成分のフィッティング曲線にはガウス曲線を用いた。定量化は常磁性スピン数既知の標準サンプルをマーカーとともに測定し、マーカーと標準サンプルの信号比を求め、スピン数の知りたいサンプルと先ほどのマーカーをとともに測定して常磁性スピン数の導出を行った。例として再酸化処理を施したサンプルの解析結果を図 2.5 に示す。

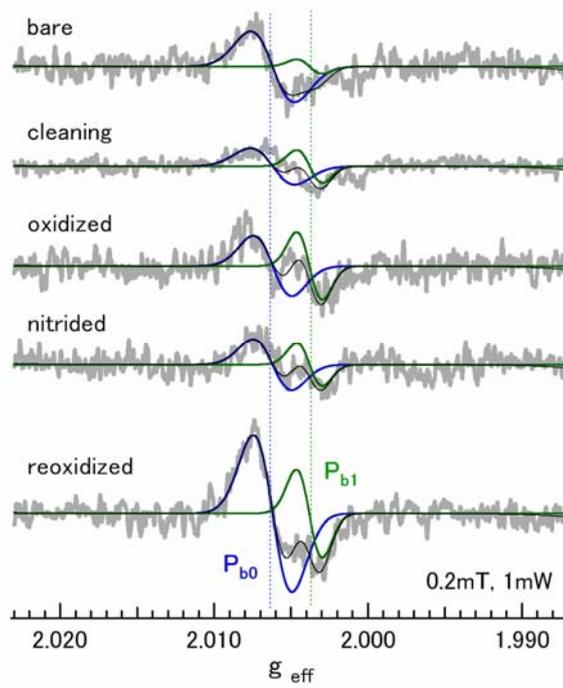


図 2.4 酸窒化過程における界面欠陥の ESR 信号量変化

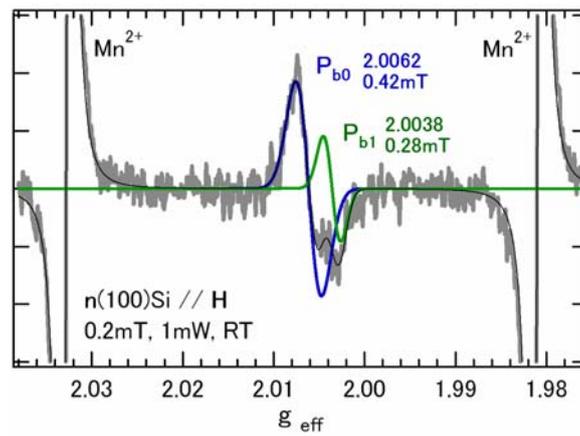


図 2.5 再酸化処理サンプルの ESR 信号解析

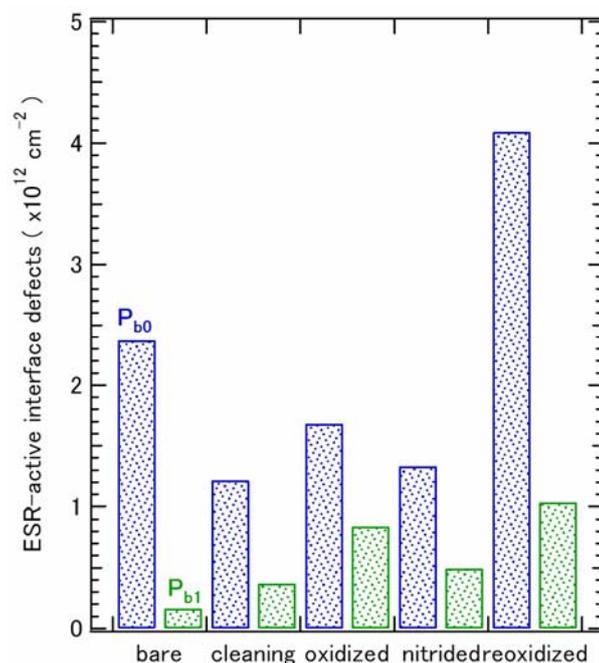


図 2.6 酸窒化過程の  $P_{b0}$  センター、 $P_{b1}$  センターの ESR 信号量

図2.6に、ESR信号を波形分離し、 $P_{b0}$ センターと $P_{b1}$ センターを定量化した結果を示す。界面欠陥を定量的にみると、 $P_{b0}$ センターは購入後から洗浄にかけて一旦減少するが、その後は酸化過程までは増大する傾向にあり、窒化過程で減少した。しかし、再酸化によって界面欠陥は酸化過程よりもさらに増大した。これに対し、 $P_{b1}$ センターは $P_{b0}$ センターに比べて1桁以下と少ないが $P_{b0}$ センターによく似た挙動を示した。これは窒化処理によって界面に3価の窒素が入り、4価のシリコンと2価の酸素との結合の緩衝材となったためSi-DBが減少し、その後の再酸化処理で界面の状態が荒れSi-DBが急激に増大したと考えられる。

#### 2.4 酸窒化処理 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ に真空ベークを施したときの界面欠陥のESR観察

酸窒化処理の各過程で $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面欠陥のESR信号量が変化した原因として、水素終端されたSi-DBの水素脱離の影響を考えた。そこで、真空ベーク装置を用いて水素脱離によって発生する界面欠陥の挙動をESRにより検討・評価した。評価は、とくに酸窒化処理過程でのESR信号量の変化が大きかった酸化、窒化、再酸化の3つのサンプルに対し行い、真空ベーク前と真空ベーク後のESR信号の変化をしらべた。真空ベークはベーク炉に株式会社デンケン製卓上真空・ガス置換炉KDF-75、真空引きはアルバック機工株式会社、直結型油回転ポンプG-50DAを使用した。1.0×0.3cm<sup>2</sup>のESRサンプルを炉の中に入れ、真空度を10Paまで下げた後に温度を700℃まで上昇させた。その後、700℃で30分間維持した後、炉の温度を下げサンプルをとりだしESR評価を行った。サンプルに真空ベークを施す前後のESR信号を図2.7に示す。

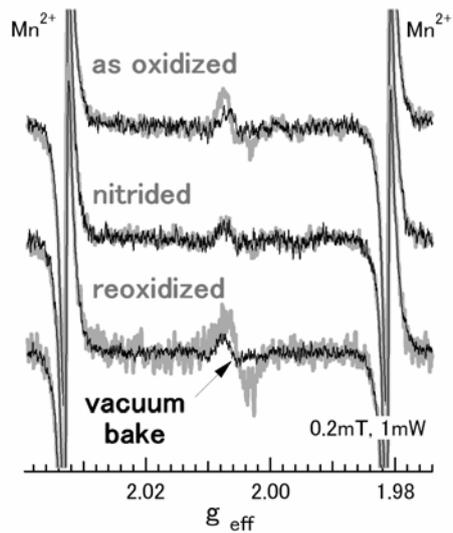


図 2.7 真空ベークによる ESR 信号の変化

酸化, 窒化, 再酸化処理後のサンプルにおいて真空ベーク前では ESR 信号に大きさの違いが見られたが, 真空ベーク後では全てのサンプルの ESR 信号量は同レベルまで減少した。これは, 真空ベークにより水素終端された Si ダングリングボンド ( $\text{H} : \text{Si} \equiv \text{Si}_3$ ) から水素が脱離された後, ベークのエネルギーにより Si ダングリングボンド中の不対電子が外れたため, ESR 信号は同レベルまで減少したと考えられる[図 2.8]

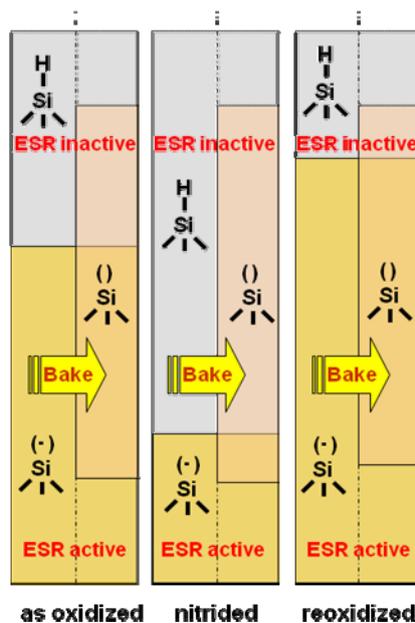


図 2.8 真空ベークによる ESR 信号現象の要因

## 2.5 バイアス温度ストレスを受けた酸窒化処理 SiO<sub>2</sub>/Si 界面欠陥の ESR 観察

SiO<sub>2</sub>/Si界面の不安定性をさらに検討するため、ESRサンプルにバイアス温度(BT)ストレスをかける方法を考案したESR測定した。測定サンプルは、酸窒化処理過程での界面欠陥の増減が大きかった熱酸化、窒化、再酸化の3種類のサンプルを評価した。

### ESRサンプルにバイアス温度ストレスを印加するにあたっての問題点

1. SiO<sub>2</sub>膜は8nmと大変薄いため、BTストレスをかける際にサンプルが傷つかないようにしなければならない。
2. BTストレス量は、実験に応じて変化させることができなければならない。
3. BTストレスは、SiO<sub>2</sub>膜全体に均一なストレスを印加できるようにしなければならない。
4. BTストレス印加は、再現のできる方法でなければならない。

### 解決策

1. サンプルに直接負荷がかからないように、サンプルに直接端子を落とさないようにした。また、ストレス印加後、アルコールによる超音波洗浄でストレスによるサンプルの汚れを落とした。
2. カーブトレーサや電流測定器(4145A)を用い、実験に応じたバイアスとヒータにより、温度をコントロールできるようにした。
3. ESRサンプルの、絶縁膜側、基板側にそれぞれ導電性テープによる電極をつけた。
4. 再現可能な方法にするため、出来るだけシンプルな方法をとった。

### 実験装置

1. 銅板
2. 導電性テープ(両面)
3. 導電性テープ(片面)
4. ポリイミドテープ
5. カーブトレーサ

## 概要

図 2.9 に ESR サンプルへのバイアス温度ストレス印加方法の概要を示す。銅版に導電性テープ(両面)を貼り、その上から導電性テープ(片面)を粘着部分が上になるように貼る。そこに ESR サンプルを載せ固定する。次に導電性テープと ESR サンプルの厚みと同じ程度の絶縁・耐熱性に優れたポリイミドテープを横に固定する。そして、ESR サンプルとポリイミドテープの一部が覆う程度に導電性テープ(片面)を貼る。銅版とポリイミドテープの上に貼られた導電性テープ(片面)の上にプローブを落とし Heater を用いて温度をかけながら Bias を印加する。Bias 印加後は、超音波洗浄器を用いてサンプルを洗浄した。

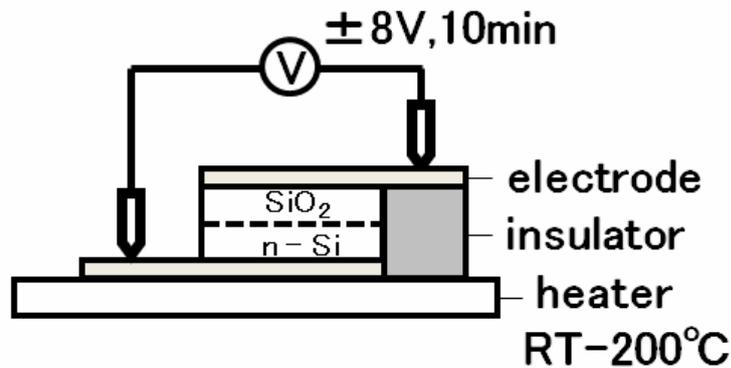
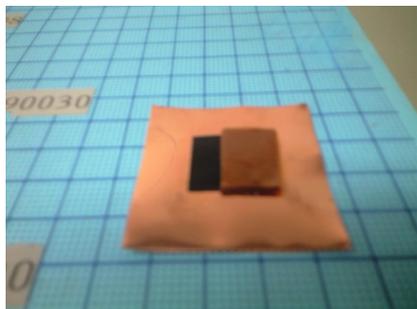
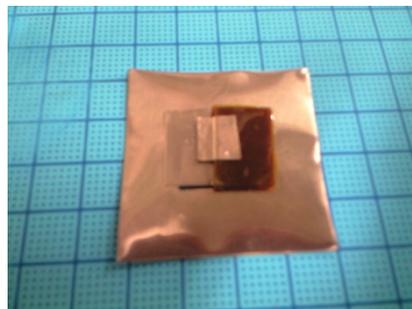


図 2.9 ESR サンプルにバイアス温度ストレス印加の原理

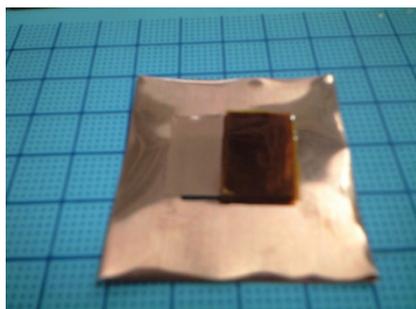
### ESR サンプルへのバイアス温度ストレス印加手順



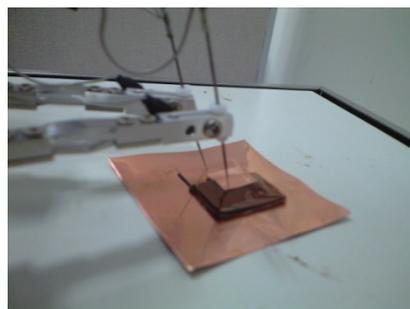
1. 銅板に導電テープ(片面)とポリイミドテープを貼る.



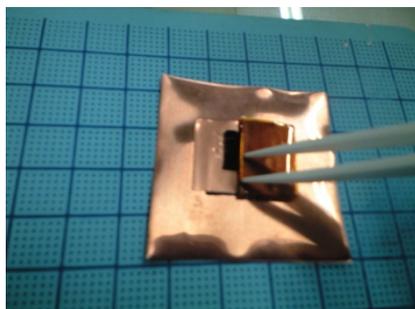
4. ESR サンプルとポリイミドテープをまたぐように導電テープ(片面)を貼る.



2. 導電テープ(両面)の上に導電テープ(片面)の粘着部分が上にくるように貼る.



5. 銅板とポリイミド上の導電テープ(片面)の上に針を落としカープトレーサを電源に用い、バイアスをかける.



3. 導電テープ(片面)の上にESR サンプルを固定する.



6. バイアスストレス印加後、アセトン・エタノールを用いてESR サンプルを洗浄する.

BTストレスは、温度は室温、100℃、200℃のもと、酸化膜中の電界を考慮し、正バイアス(PBT)ストレスは+8V、蓄積層が形成される負バイアス(NBT)ストレスは-8Vにておこなった。またBTストレスは同一サンプルに、10分ずつ追加した。図2.10にサンプルにBTストレスを施したときのESR信号波形(積算回数81回)を示す。示したESR信号波形の大きさは、 $Mn^{2+}$ マーカー検出量とサンプル面積で規格化を施した後であり、直接に大きさを比べることが可能である。図2.11にESR信号量から2種類の界面欠陥( $P_{b0}$ ,  $P_{b1}$ )を分離し定量化し示したもの、図2.12は2種類の界面欠陥( $P_{b0}$ ,  $P_{b1}$ )のトータル量でESR信号量を示している。

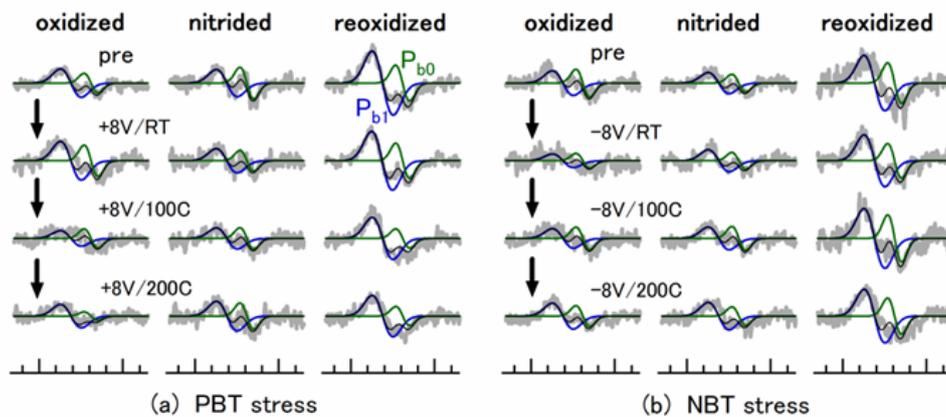


図 2.10 各サンプルの BT ストレスによる ESR 信号変化

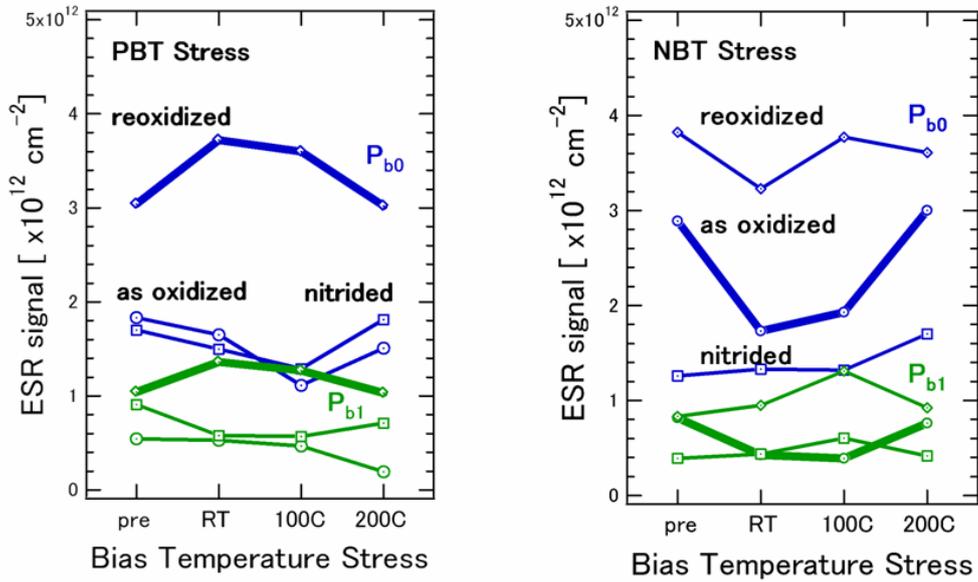


図2.11 各サンプルのBTストレスによる $P_{b0}$ ,  $P_{b1}$ の欠陥量の変化

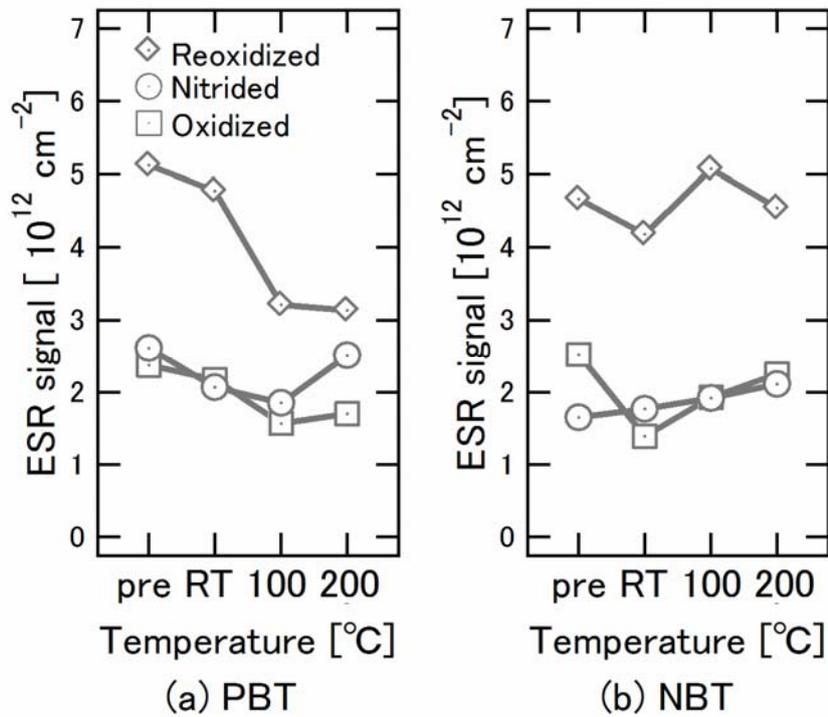


図2.12 各サンプルのBTストレスによる界面欠陥量( $P_{b0}+P_{b1}$ )の変化

BTストレスによる信号量の変化には、PBTとNBTの場合でそれぞれ特徴的な違いが見られる。PBTストレスの場合は、再酸化後のサンプルで高温になるにつれESR信号の減少が顕著であった。また、他のサンプルにおいても再酸化後のサンプルほどではないがESR信号量はストレス温度があがるにつれ減少した。一方NBTストレスの場合、全てのサンプルにおいて特に特徴的な信号の増減は見られなかった。ここでESR信号量の増減変化を、界面欠陥の状態がESR活性あるいは不活性となることに対応させて考えてみる。ESR活性とはSi-DBの不對電子が観測されることであり、ESR不活性とはSi-DBがH原子で終端されるあるいはSi-DBが正孔を捕獲することに相当する。このように、PBTストレスとNBTストレスの場合において、ESR信号量変化の特徴的な違いをもとにBTストレス現象のモデルを考察することは有意義であると考えられる。そこで、PBTおよびNBTストレスの状況を、バンド図および界面欠陥の原子結合モデルを用いて示したのが、図2.13である。

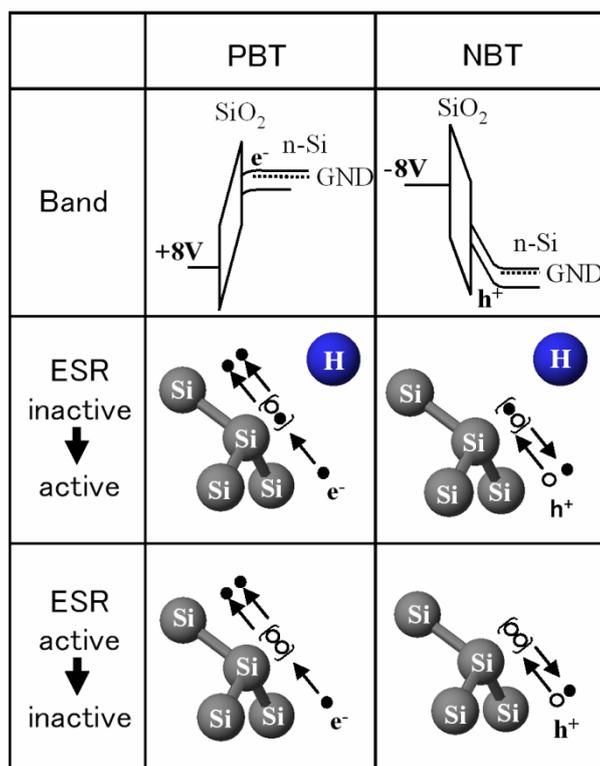


図2.13 NBT, PBTストレスによる界面欠陥の挙動

**PBT ストレスの場合：** バンド図に示すように、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面の N 型 Si 基板側から多数キャリアである電子が界面に注入される。ESR 信号が不活性から活性になる現象は、この Si 基板側から注入された電子が、界面に分布する  $\text{H-Si}\equiv\text{Si}_3$  の H 原子結合の電子を弾き飛ばし、主に  $\text{H-Si}\equiv\text{Si}_3 \rightarrow \text{H}\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3 \rightarrow \cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3$  の反応を進行させ、ESR 活性な  $\text{Si-DB}(\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3)$  信号が増加したと考えられる。また、ESR 信号が活性から不活性になる現象は、さらに Si 基板側から注入された電子が ESR 活性な  $\text{Si-DB}(\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3)$  の不対電子を弾き飛ばし、 $\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3 \rightarrow \text{Si}\equiv\text{Si}_3$  の反応を起こし ESR 信号が不活性になるか、 $\text{Si-DB}(\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3)$  の電荷捕獲により  $\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3 \rightarrow \text{:Si}\equiv\text{Si}_3$  の現象が起こったためと考えられるが、今回の実験においては判断することはできない。

**NBT ストレスの場合：** バンド図に示すように、 $\text{SiO}_2$  膜内の大きな電界と電束密度一定で連続的に接続する Si 基板側界面電界によって多数キャリアの正孔が Si 基板側から  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面に注入される。正孔の注入により界面では  $\text{Si-DB}(\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3)$  が正孔を捕獲し、 $\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3 \rightarrow \circ\text{Si}\equiv\text{Si}_3$  の反応が起こる。正孔を捕獲した  $\circ\text{Si}\equiv\text{Si}_3$  は ESR 不活性なので信号量は減少を示す。また、このとき正孔の注入により  $\text{H-Si}\equiv\text{Si}_3$  の H 原子結合にて正孔捕獲が進行し、 $\text{H-Si}\equiv\text{Si}_3 \rightarrow \text{H}\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3 \rightarrow \cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3$  の反応も起こるため、これらの現象が競合して起こり ESR 信号量は不安定な増減減少を示したと考えられる。

## 2.5 電流-電圧特性による界面への BT ストレスの影響の観察

正バイアス温度ストレスによって  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面の界面欠陥が減少した原因が  $\text{Si-DB}$  の電子捕獲によるものか、それとも電子脱離かということを検討するため、BT ストレス印加後のサンプルにおいて電流特性を観察しサンプル帯電状況から検討する。今回は、詳細な電流-電圧特性を観察するためサンプルへの BT ストレス印加に使用していたカーブトレーサに変わり半導体パルスメータアナライザ (4145A) を使用した。

## 2.6 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ サンプルの PBT ストレスによる電流-電圧特性

再酸化処理を施した三種類のサンプルに対し、温度ストレスを室温 (RT) ~ 200 度まで、BT ストレスを対し  $0 \sim 10 \text{ MV/cm}^2$  まで変化させて電流-電圧特性を観察した結果を図に示す。また、電流値  $1 \mu\text{A}$  あたりの電圧に対しに着目した結果を図に示す。これにより、温度ストレス量が増えるにつれて電圧の立ち上がりははやくなっていることが分かった。

このことを、再酸化処理を施したサンプルの PBT ストレスでの界面欠陥が減少したこととあわせて考察すると、この電流のシフトはサンプルが正に帯電していることを示しているので、Si 基板側から注入された電子が ESR 活性な  $\text{Si-DB}(\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3)$  の不対電子を弾き飛ば

し、 $\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3 \rightarrow \text{Si}\equiv\text{Si}_3$ の反応を起こしESR信号が不活性になったと判断することができる。

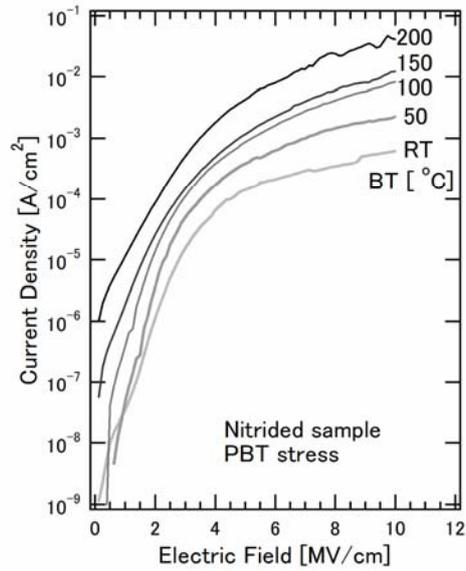


図2.14 NBT, PBTストレスによる界面欠陥の挙動

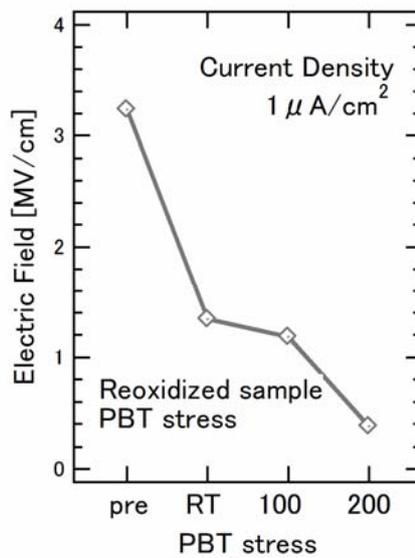


図2.15 NBT, PBTストレスによる界面欠陥の挙動

## 第3章 結言

### 3.1 本研究のまとめ

第1章では、本研究の背景と目的について述べた後に本論文の構成および本研究の水準を書いた。

第2章では、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面に N を注入する前後の処理過程の購入直後の Si 基板、前洗浄後、熱酸化後、窒化処理後、再酸化処理後の 5 つのサンプルに対し界面欠陥の挙動を ESR 観察した。検出された界面欠陥の [g 値、半値幅] は、 $\text{P}_{b0}$  では [2.0062, 0.42mT] および  $\text{P}_{b1}$  では [2.0038, 0.28mT] であった。 $\text{P}_{b0}$ ,  $\text{P}_{b1}$  ともに窒化処理を行うことで熱酸化処理後に比べ欠陥量は減少するが、その後の再酸化処理後には元の酸化処理後より欠陥量が大きく増大した。その後、変化が顕著に見られた熱酸化、窒化、再酸化処理後の 3 つのサンプルに対し、真空ベークをおこない ESR 信号の変化を観察した。そして、ESR 信号の増減と界面欠陥である Si-DB の水素脱離の関係を見出した。また、この 3 つのサンプルにバイアス温度 (BT) ストレスを施し、その界面欠陥を ESR 観察した。負バイアス温度ストレス (NBT) ストレスでは界面に基盤の少数キャリアである正孔注入されることにより、Si-H 結合を分断することにより Si ダングリングボンド (Si-DB) を生成し、ESR 活性となる変化と、Si-DB の正孔捕獲による ESR 不活性となる様子を捉えることができた。また、正バイアス温度ストレス (PBT) ストレスにおいては、基盤の多数キャリアである電子が加速され界面に注入されて Si-H 結合を分断し Si-DB が生成され ESR 活性となる変化を捉えることができた。さらに正バイアス温度ストレスにより、界面欠陥の減少が顕著に観察された再酸化を施したサンプルに対して電流-電圧特性を測定した。その結果、正バイアスによって基板側から多数キャリアである電子が注入されて、ESR 活性である Si-DB 中の孤立電子と衝突することにより、孤立電子が追い払われ ESR 不活性となる様子を捉えることができた。

## 参考文献

1. M. L. Polignano, M. Alessandri, B. Crivelli, R. Zonca, A. P. Caricato, M. Bersani, M. Sbetti, and L. Vanzetti, *J. Non-Crystalline Solids*, **280**, 39 (2001).
2. T. Yamasaki and C. Kaneta, *Technical Report of IEICE*, SDM2004-49, 13 (2004).
3. H. Jin and K. J. Weber, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, H5 (2007).
4. H. Jin, K. J. Weber, and P. J. Smith, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, H417 (2007).
5. J. H. Stathis and S. Zafar, *Microelectronics Reliability*, **46**, 270 (2006).
6. P. M. Lenahan, *Microelectronics Reliability*, **47**, 890 (2007).
7. S. Ando and Y. Kamigaki, 214<sup>th</sup> ECS Meeting A1-111, Honolulu, Oct. 13, 2008.
8. T-M. Pan and C-H. Liu, *Electrochemical and Solid-State Lett.*, **8**, G348 (2005).
9. D.K. Schroder, *Microelectronics Reliability*, **47**, 841 (2007).
10. M.A. Alam, H. Kufluoglu, D. Varghese, and S. Mahapatra, *Microelectronics Reliability*, **47**, 853 (2007).

## 謝辞

本研究を遂行するに当たって、終始懇切丁寧なご指導をいただきました指導教官の神垣良昭教授に心より感謝の意を表します。また、ESR サンプルへの電荷注入技術の開発には当研究室の社会人博士である青笹浩氏に貴重な意見をいただきました。また、電流－電圧特性の評価については、当研究室の修士2年の丹原健治氏、学部4年の平尾拓磨氏にご指導いただきました。深く御礼申し上げます。終わりに、6年間指導して頂いた材料創造工学科教授各位および研究環境を提供して頂いた香川大学工学部関係者に深く御礼申し上げます。

## 発表講演

### A. 国際学会発表

1. Shinichiro Ando and Yoshiaki Kamigaki,

“Biased  $P_{b0}$  and  $P_{b1}$  defects at the interface of oxidized/nitrided/ reoxidized-(100)Si substrates ”

Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science 214<sup>th</sup> Meeting A1-111

Hilton Hawaiian Village Beach Resort & Spa, Honolulu, HI Oct. 12-17, 2008

### B. 国内学会発表

1. 安藤慎一郎, 神垣良昭

“酸窒化処理過程における  $SiO_2/Si$  界面欠陥変化の ESR 観察”

2007 年度 中国四国支部学術講演会 Ca2-1(岡山大)

2. 安藤慎一郎, 神垣良昭

“バイアス温度による熱  $SiO_2$  膜/(100)Si 界面欠陥の変化”

2008 年秋季 第 69 回応用物理学術講演会 2a-Y-7(中部大)

3. 安藤慎一郎, 神垣良昭

“BT ストレスを受けた酸窒化処理  $SiO_2/Si$  界面欠陥の ESR 観察”

2009 年度 中国四国支部学術講演会 Ca2-1(広島大)

## 投稿中論文

**Paramagnetic Defect Activities and Leakage Current Shifts of**

**Bias-Temperature Stressed Oxidized/Nitrided/Reoxidized–n(100)Si Interfaces**

**Shinichiro Ando and Yoshiaki Kamigaki \***

*Department of Advanced Materials Science, Faculty of Engineering, Kagawa*

*University, Takamatsu, Kagawa, 761-0396, Japan*

\*Electrochemical Society Active Member

Fax: +81-87-864-2438

E-mail: kamigaki@eng.kagawa-u.ac.jp

---

We have evaluated paramagnetic defect activities and leakage current shifts of BT stressed oxidized/nitrided/reoxidized  $\text{SiO}_2/\text{n}(100)\text{Si}$  interfaces. We applied models of band diagram and ESR-active/inactive signal change in the PBT/NBT stresses. In case of PBT stress, all samples showed that ESR signal quantity decreased with temperature, and injected electrons were thought to force out of unpaired electron in the Si DB, considering voltage shift in leakage current. In case of NBT stress, featureless change in ESR signal quantity were observed, and it can be considered that minority carrier of hole is captured at the mixture of  $\text{H}:\text{Si}\equiv\text{Si}_3$  and the  $\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ .

---

Nitrogen is introduced to the interface of metal-oxide-silicon (MOS) structures in order to improve the device performance.<sup>1-4</sup> Bias-Temperature (BT) instability has come to the forefront of critical reliability phenomena in advanced CMOS technologies.<sup>5</sup> The physical and chemical natures of several defects involved in MOS devices instabilities have become fairly well understood through studies using electron spin resonance (ESR).<sup>6</sup> However, in spite of its usefulness, BT stressed MOS diode samples have not been evaluated with ESR technologies. In this work, we have overcome the difficult sample-preparation technique<sup>7</sup> and studied various behaviors of BT stressed oxide-silicon interface. We have evaluated paramagnetic defect activities and leakage current shifts of BT stressed oxidized/nitrided/reoxidized SiO<sub>2</sub>/n(100)Si interfaces. We have tried to apply the positive/negative bias temperature (PBT/NBT<sup>5</sup>) stresses to the ESR samples. From the data, we have discussed the charge trapping phenomena at the BT stressed MOS interfaces.

### **Experimental**

As is shown in Fig. 1, oxidized/nitrided/reoxidized-n(100)Si substrate were prepared, of which film thicknesses were 8 nm and substrate resistivity was 10-30 ohm-cm for ESR measurement.<sup>7</sup> Samples were biased with ±8 Volt for PBT/NBT

stress in the temperature range between RT and 200°C. As for the electrode formation of the oxide-Si substrate structure, Cu-plate electrodes via organic-conduction bonding tape on both sides of the oxide and the Si substrate. After the electrodes were removed, the ESR measurements were performed at room temperature using an X-band spectrometer (JES-RE2X). The external magnetic field was modulated by 0.2 mT at a frequency of 100 kHz. The microwave power was selected to be 1 mW to avoid carefully absorption saturation. It required two days for each sample to actualize an interface defect ESR signal from noise. Current-voltage (I-V) characteristics were measured between RT and 200°C on the electric heater, with an Agilent 4145A semiconductor parameter analyzer. In this case, Ag-paste electrodes were formed on both sides of the oxide and the Si substrate.

## Results and Discussion

Figure 2 (a) and (b) shows the results of ESR measurements in cases of PBT and NBT stresses to each oxidized/nitrided/reoxidized SiO<sub>2</sub>/n(100)Si samples, respectively. The ESR waveform shows the paramagnetic interface defects, which is named P<sub>b</sub> centers.<sup>6</sup> Those can be separated precisely to two components of P<sub>b0</sub> and P<sub>b1</sub> centers because normal (100)Si was parallel to ESR magnetic field. We adopt g value 2.0062

and half width 0.42 mT for  $P_{b0}$  center and 2.0038 and 0.28 mT for  $P_{b1}$  center to all ESR waveforms fitted with Gaussian function. Then, we derived the quantity of the actualized ESR signals. We think the accuracy of data fitting was sufficient to present the tendency of signal quantity change with BT stress.

Figure 3 (a) and (b) shows the relation of the total interface defects ( $P_{b0}$  and  $P_{b1}$  centers) and temperature (pre to 200°C). The interface defect quantities of the reoxidized sample were two times larger than those of oxidized and nitrided samples. We consider that the paramagnetic interface defects increased with nitrogen redistribution in the neighborhood of the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface after reoxidation.<sup>2</sup> In case of PBT stress, all samples showed that the signal quantity decreased with temperature. On the contrary, in case of NBT stress, signal quantity after BT stress was not so much changed and systematical tendencies were not observed. The change of the ESR signal quantity reflects the in-and-out of charges at interface defects. In each case, we consider what happens at the interface.

Figure 4 shows the models of the band diagram and the ESR-active/inactive signal change in the PBT/NBT stresses.<sup>5, 8-10</sup> An ESR-active means that the silicon dangling bonds (Si DBs) have an unpaired electron. To the contrary, an ESR-inactive means the three cases such as the hydrogen terminated Si DBs ( $\text{H}:\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ ), Si DBs with paired

electrons, and Si DBs with no electron.

In case of PBT stress; an accumulation layer is formed with majority carrier of electrons because of n-type Si substrate, and the electrons are injected into the oxide with the strong insulator electric field. As for the change of ESR inactive to active, the injected electron with high energy may be thought to force out one electron of the hydrogen covalent bond in the  $\text{H}:\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ . Thus the ESR-active Si DB generates. As for the change of ESR active to inactive, the injected electron forces out of unpaired electron in the Si DB, or the injected electron is possible to be trapped in the Si DB.

In case of NBT stress; a depletion layer is formed with minority carrier of holes, and the holes are accelerated in the depletion layer and injected into the oxide. As for the change of ESR inactive to active, the injected holes may be thought to be captured in the  $\text{H}:\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ . Thus the ESR-active Si DB generates. As for the change of ESR active to inactive, the injected holes captured at the Si DBs, that is, the unpaired electron releases to the Si substrate side.

According to the Si DB model explained in Fig. 4, the decrement of ESR signal in PBT stress as shown in Fig. 3 (a) can be considered to attack to  $\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3$  but can not be distinguished whether Si DB has no or paired electrons. Moreover, the featureless change of ESR signal in NBT stress as shown in Fig. 3 (b) can be considered that the

minority carrier of holes are captured moodily at the mixture of  $\text{H}:\text{Si}\equiv\text{Si}_3$  and the  $\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ .

In order to distinguish the state of the Si DB between empty or paired electrons, we tried to observe the shift in I-V characteristics of the reoxidized sample as is shown in Fig. 5, because it reflects the electric charge of interface. The shift toward the minus voltage with temperature elevation was observed. This means that the interface becomes charged positively and specifically the Si DBs lose unpaired electrons. Therefore, we can judge that the change from ESR active to inactive in PBT stress is due to the electron-empty Pb center.

### Conclusion

We have evaluated paramagnetic defect activities and leakage current shifts of BT stressed oxidized/nitrided/reoxidized  $\text{SiO}_2/\text{n}(100)\text{Si}$  interfaces. We have found that the interface defect quantities of the reoxidized sample were two times larger than those of oxidized and nitrided samples. We applied the models of band diagram and ESR-active/inactive signal change in the PBT/NBT stresses. In case of PBT stress, all samples showed that the signal quantity decreased with temperature, and the injected electrons were thought to force out of unpaired electron in the Si DB,

considering the voltage shift in leakage current. In case of NBT stress, featureless change in signal quantity after BT stress were observed, and it can be considered that the minority carrier of holes is captured moodily at the mixture of H:Si≡Si<sub>3</sub> and the • Si ≡Si<sub>3</sub>.

### **Acknowledgments**

We thank to Dr. Y. Yonamoto of Hitachi, Ltd. and Dr. H. Aozasa of Sony Corp. for their discussions. We also thank to K. Tanbara and T. Hirao for their corporation.

### Reference

- 1) M. L. Polignano, M. Alessandri, B. Crivelli, R. Zonca, A. P. Caricato, M. Bersani, M. Sbeti, and L. Vanzetti, *J. Non-Crystalline Solids*, **280**, 39 (2001).
- 2) T. Yamasaki and C. Kaneta, Technical Report of IEICE, SDM2004-49, 13 (2004).
- 3) H. Jin and K. J. Weber, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, H5 (2007).
- 4) H. Jin, K. J. Weber, and P. J. Smith, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, H417 (2007).
- 5) J. H. Stathis and S. Zafar, *Microelectronics Reliability*, **46**, 270 (2006).
- 6) P. M. Lenahan, *Microelectronics Reliability*, **47**, 890 (2007).
- 7) S. Ando and Y. Kamigaki, 214<sup>th</sup> ECS Meeting A1-111, Honolulu, Oct. 13, 2008.
- 8) T-M. Pan and C-H. Liu, *Electrochemical and Solid-State Lett.*, **8**, G348 (2005).
- 9) D.K. Schroder, *Microelectronics Reliability*, **47**, 841 (2007).
- 10) M.A. Alam, H. Kufluoglu, D. Varghese, and S. Mahapatra, *Microelectronics Reliability*, **47**, 853 (2007).

### Figure captions

- Fig. 1 Sample fabrication flow (a) and bias temperature (BT) stress schema (b).
- Fig. 2 ESR waveforms of the  $P_{b0}$  and  $P_{b1}$  centers in cases of PBT and NBT stresses to the oxidized/nitrided/reoxidized  $\text{SiO}_2/\text{n}(100)\text{Si}$  substrates.
- Fig. 3 The relation of total interface defects ( $P_{b0}$  and  $P_{b1}$  centers) and the temperature in case of PBT(a) and NBT (b) stresses.
- Fig. 4 The proposed models of the band diagram and the ESR-active/inactive silicon dangling bonds in the PBT/NBT stresses.
- Fig. 5 Current-voltage (I-V) characteristics of reoxidized  $\text{SiO}_2/\text{n}(100)\text{Si}$  sample .

Figure 1

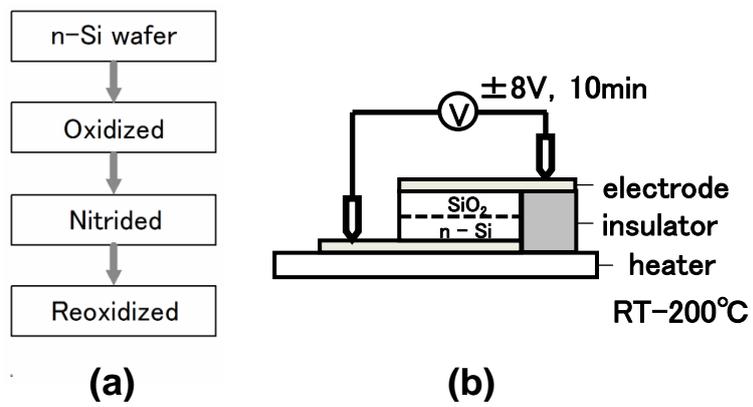


Figure 2

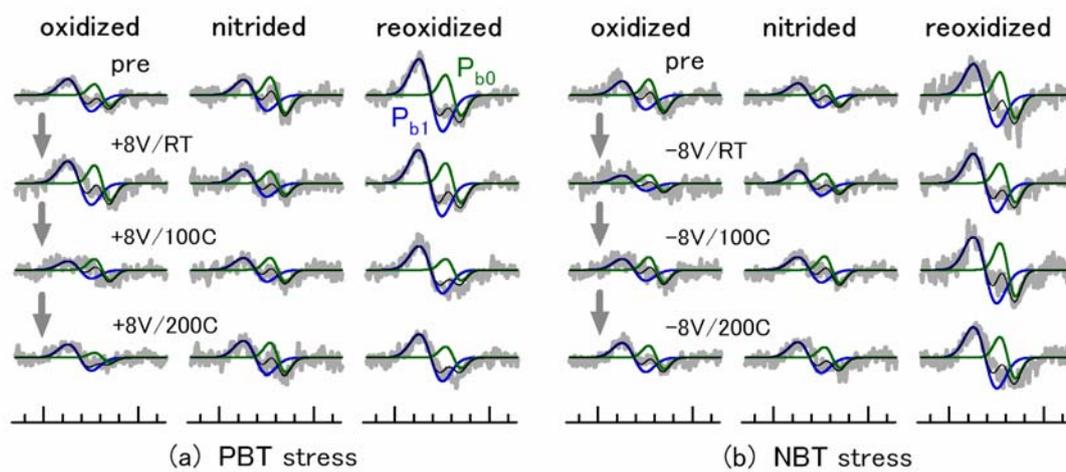


Figure 3

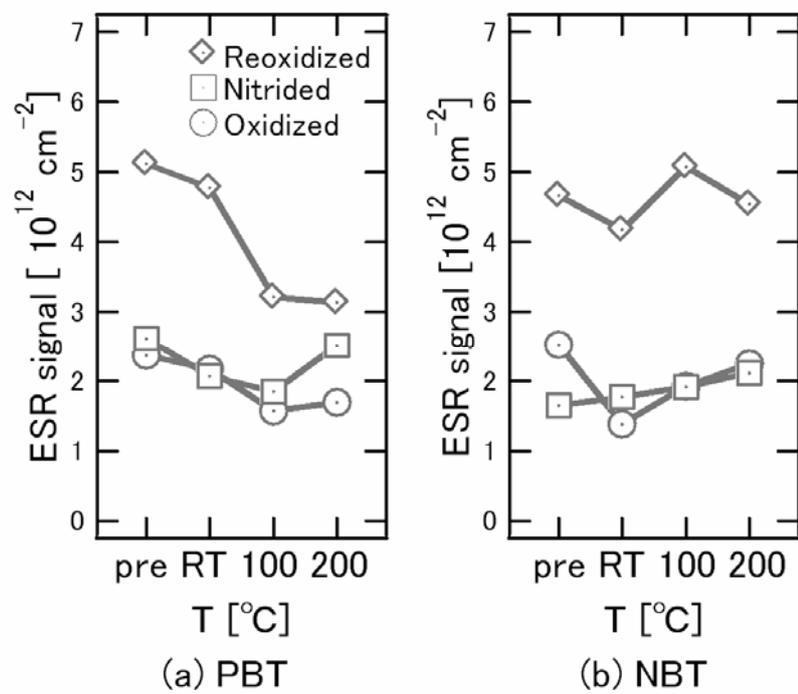


Figure 4

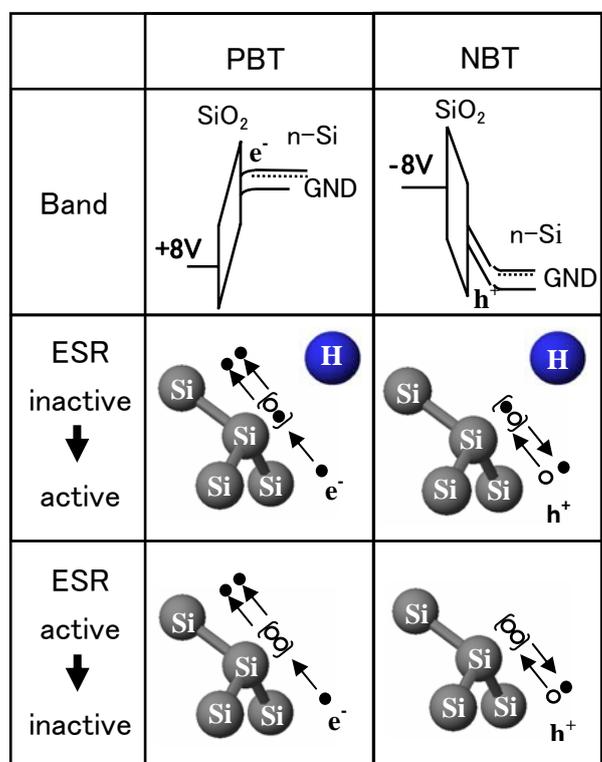


Figure 5

