

182

学位請求論文

$\text{SiO}_2$  中のトラップによる  
電子捕獲に関する研究

指導教官

菅野 卓雄 教授

電子工学専門課程

7568

羽路 伸夫

## 目次

## 第1章 序論

1.1	はじめに	1
1.2	$\text{SiO}_2$ 中のトラップの測定法の現況	2
1.2.1	アブランシェ注入測定法	
1.2.2	光注入法	
1.2.3	トンネル注入	
1.3	$\text{SiO}_2$ 中の電子トラップに関する研究の現況	7
1.3.1	water related trap	
1.3.2	Naによるトラップ	
1.3.3	Wトラップ	
1.3.4	照射損傷によるトラップ	
1.3.5	イオン注入によるトラップ	
1.4	本研究の概要と意義	12

## 第2章 デジタル化アブランシェ注入システム 14

2.1	はじめに	14
2.2	デジタル化アブランシェ注入システムの試作	20
2.3	一定電流注入を行なうためのプログラム	25
2.3.1	一定電流注入を行なうためのアル	

## ゴリズム

## 2.3.2 アバランシェ注入測定用プログラム

2.4 システムの性能評価 31

2.5 むすび 35

第3章 捕獲断面積が連続的に分布したモデルによる  
トラップの解析法 37

3.1 はじめに 37

3.2 最小二乗法による解析 38

3.2.1 解析方法

3.2.2 最小二乗法による解析結果及び  
問題点

3.3  $\text{SiO}_2$  中のトラップに対する連続モデル 46

3.3.1 連続モデルの背景

3.3.2 連続モデルによるトラップ面密度  
分布の算出法

3.4 連続モデルによる解析の検討 60

3.4.1 多項式を用いた解析

3.4.2 標本化関数を用いた解析

3.5 むすび 70

第4章 熱酸化 $\text{SiO}_2$ 中のトラップ	73
4.1 はじめに	73
4.2 通常のドライ酸化膜の評価	75
4.2.1 試料準備	
4.2.2 C-V 測定による影響	
4.2.3 turn around 効果	
4.2.4 エピタキシャル・ウェハー	
4.2.5 薄い酸化膜に対する注入結果	
4.3 ウルトラ・ドライ酸化膜の評価	97
4.3.1 AL ゲート	
4.3.2 poly- $\text{Si}$ ゲート	
4.3.3 W ゲート	
4.4 実験結果に対する検討	114
4.4.1 water related trap	
4.4.2 薄い酸化膜に対する問題点	
4.5 おまけ	
第5章 塩素を添加した酸素プラズマによる $\text{Si}$ の陽極酸化	121
5.1 はじめに	
5.2 酸素 / 塩素プラズマによる $\text{Si}$ の陽極酸化	124

5.2.1	プラズマ陽極酸化装置の構成	
5.2.2	試料の酸化条件	
5.2.3	MOSダイオードの作製	
5.3	酸素/塩素プラズマでの陽極酸化による $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面特性	132
5.3.1	酸素プラズマでの陽極酸化による $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面特性	
5.3.2	塩素の添加による界面特性の変化	
5.4	酸素/塩素プラズマでの陽極酸化による $\text{SiO}_2$ 中のトラップの測定	145
5.5	界面特性及びバルク特性から見たプラズマ 陽極酸化膜の評価	151
5.6	むすび	157
第6章	結論	159
	謝辞	164
	参考文献	165
	本研究に関する公表文献等	174

## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

近年、 $\text{Si}$  の MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor) の縮小化により<sup>1</sup>、LSI (large scale integration) の集積度は著しい向上を示してきた。特に DRAM (dynamic random access memory) では 1 Mbit のものが試作されている。

しかし、MOSFET を縮小化する時に、内部電界一定となるようなスケールリング<sup>2</sup>を行わねないと、短チャネル効果<sup>1</sup>が表われる。実際のデバイスでは、電源電圧を下げることは困難であり、短チャネル効果が問題となってくる。この問題の一つに、キャリアの酸化膜の注入がある。これは、 $n$ チャネル MOSFET を例に取ると、1) チャネル中のホットな電子、2) 熱励起された電子、3) ドレイン近傍でのアバランシェ・プラズマからの電子が、 $\text{SiO}_2 - \text{Si}$  間のバリア ( $\sim 3.7 \text{ eV}$ ) を越えて、酸化膜に注入される現象である<sup>1</sup>。注入された電子は酸化膜中の電界によって伝導帯をゲートへドリフトする

が、このうちの少数は酸化膜中に存在するトラップにより捕獲されて固定電荷となるために、1)しきい値のシフト, 2)チャネル移動度が減少するために生ずる  $f_m$  の劣化, 3)界面準位密度の増加によるサブ・スレッシユホールド電流の増加, 等をおこなうため、デバイス特性の経時劣化の原因となる。<sup>3-6</sup> 本論文は、酸化膜中のトラップによる電子捕獲に関する研究についての報告である。

## 1. 2 $\text{SiO}_2$ 中のトラップの測定法の現況

酸化膜中に存在するトラップを研究するためには、キャリアを酸化膜中に注入し、トラップにキャリアを捕獲させてやらなければならない。このためには、酸化膜とシリコン基板又は電極間のバリア(たとえば、電子では  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  間のバリアは、 $3.7\text{eV}$  ,

$Al/SiO_2$  のそれは  $3.2 eV$  である<sup>7)</sup> を越えるだけのエネルギーをキャリアに与える必要がある。代表的な方法は以下の通りである。<sup>7)</sup>

- 1) シリコン基板からのアバランシェ注入
- 2) シリコン基板かゲート電柱からの光放出による注入
- 3) シリコン基板やゲート電柱からのトンネル電流による注入；酸化膜が厚い時には Fowler-Nordheim トンネル電流，薄い時には直接トンネル電流
- 4) 低エネルギーの電子ビームによる注入

### 1. 2. 1 アバランシェ注入測定法

アバランシェ注入法<sup>8,9)</sup> は、MOS ダイオードの金属電極に少数キャリアが追随しないような高周波の強電界をかけて、シリコンを deep depletion の状態にし、空乏層においてアバランシェ降状を誘起して、電子-正孔対を作り、少数キャリアを酸化膜中に注入するものである。従って、電子注入の場合には p 基板，正孔注入の場合には n 基板が用いられる。電子に対するバリアは  $3.1 eV$ ，正孔

に対するバリアは4.6 eVであるので、電子注入の方が容易に行なえる。この方法によって求まるのはトラップの捕獲断面積と実効的な面密度である。アバランシェ注入法の利点は以下の通りである。

- 1) 他の方法に比べて注入電流密度が大きい。たとえば、 $1000 \text{ A}$ の酸化膜に対して、 $10 \text{ mA/cm}^2$ 程度までとれる<sup>10</sup>。酸化膜中のトラップの捕獲断面積は $10^{-12} \sim 10^{-21} \text{ cm}^2$ 広い範囲にわたって存在するので、小さなトラップにも電子を捕獲させて測定を行なうためには、大きな注入電流がとれることが望ましい。
- 2) アバランシェ注入システムは、光注入システムよりも簡単である。
- 3) フォトンが関与していないので、注入されるキャリアは、電子が正孔のうち一方だけである。
- 4) 光注入法のように、キャリアの再結合やトラップからの再放出が起こらない。
- 5) 最も構造が単純であるMOSダイオードを用いるので、酸化膜

にもともと存在するトラップや、プロセスにより生ずるトラップを研究するものに適している。

これに対し、アバランシェ注入システムの欠点や問題点は以下の通りである。

- 1) 酸化膜に注入されるキャリアのエネルギーは広い分布を持っているので、キャリア捕獲のエネルギー依存性を調べることができない。
- 2) 酸化膜に印加する電界によって、注入電流を決定している。従って、トラップの捕獲断面積の電界依存性を調べることができない。
- 3) 注入電子量が増すと、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面に遅いドナー形の界面準位が発生して正電荷となるために、フラットバンド電圧が逆方向にシフトする turn around が生ずる。但しこれは、他の注入法でも同様に問題となる。

## 1. 2. 2 光注入法

光注入法は、 $100 \text{ \AA}$ 程度のAuやAlを半透明電極として用い光を照射することにより、酸化膜に印加する電界の方向により、Si基板又はゲート電極からキャリアを酸化膜中に注入するものである。光注入法は、アバランシェ注入法と同様に、酸化膜中のトラップを測定するために用いられる<sup>12,13</sup>。しかし、注入電流密度が小さい、トラップからの再放出等の問題点を持つ。

光を用いた測定の大きな特徴は、光I-V測定によって

1) Si-SiO<sub>2</sub>, 電極-SiO<sub>2</sub>間のバリアの高さ<sup>14</sup>

2) SiO<sub>2</sub>膜中の電荷分布や、分布の重心<sup>15~17</sup>

を決定できることである。従って、アバランシェ注入法と光I-V測定法とを組み合わせることにより、有効な測定手段となる。

## 1. 2. 3 トンネル注入<sup>18</sup>

MOSダイオードにおいて、 $7 \text{ MV/cm}$ 以上の高電界をかけると、F-Nトンネル電流が流れ出す。I-V特性を測定することにより、

やはりトラップの捕獲断面積等を知ることができる。しかし、注入電極が小さく、また高電界をかけるためにトラップに捕獲された電子が再放出したり、酸化膜の絶縁破壊を起こしやすいために、あまり用いられない。

### 1. 3 $\text{SiO}_2$ 中の電子トラップに関する研究の現況<sup>11</sup>

$\text{SiO}_2$  中のトラップは water related trap や Na, W 等の不純物によるトラップがあり、至にアブランシェ注入法により測定されている。as grown な酸化膜中に存在するものは、water related trap 及び Na によるトラップである。

#### 1. 3. 1. water related trap

ドライ酸化膜に水を拡散させると、トラップが発生する。<sup>19</sup> このト

トラップにおける電子の捕獲機構は化学反応を伴うものであり、H原子が放出されると考えられている。これらのドラッグはウェット酸化膜<sup>19-22</sup>にもドライ酸化膜<sup>12,20-29</sup>にも存在するが、ウェット酸化膜において密度は大きい。捕獲断面積は $10^{-17} \sim 10^{-18} \text{ cm}^2$ 位で、面密度はプロセスにより異なるが、 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以下程度である。これらのトラップからは、4eVまでの光の照射によって、電子の放出は起こらないが、水分を含んだ雰囲気中で200°C程度に加熱することにより、容易に電子を放出する。これは電子の捕獲過程が化学的な反応を含んでいるためと考えられている<sup>19</sup>。77Kにおける測定では捕獲された電子数は増加したが、捕獲断面積は変化しなかった<sup>21</sup>。

### 1.3.2. Naによるトラップ

#### a) 2.4 eV トラップ

$\text{SiO}_2$ の禁制帯中で伝導帯から2.4eVの所に位置するトラップである。<sup>30,31</sup> このトラップは捕獲断面積の電界依存性より負に帯電していると考えられ<sup>32</sup>、光イオン化断面積は $10^{-18} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2$ である。

このトラップは  $\text{SiO}_2$  格子中に固定された  $\text{Na}$  によるものであると考えられており、清浄なプロセスを経た試料では検出されない。また、 $160^\circ\text{C}$  のアニールにより約80%の電子が放出される。

### b) $\text{Na}^+$ トラップ<sup>33,34,36</sup>

ククKにおける注入測定により検出された。捕獲断面積は  $2 \times 10^{-15}$ ,  $2 \times 10^{-19}$ ,  $5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  の3種類である。面密度  $4 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  までは、拡散した  $\text{Na}^+$  イオンとトラップの数は一致する。このトラップのエネルギー準位は室温では非常に浅いと考えられるが、ククKで電子を捕獲した後室温に戻しても、電子の放出は起らない。電子を捕獲することによって、エネルギー準位が深くなるためと考えられる。

### 1. 3. 3 Wトラップ<sup>35</sup>

熱酸化膜上にWを1原子層程度蒸着した後、CVD- $\text{SiO}_2$ を堆積し熱処理を行なうと、電子トラップが発生する。捕獲断面積は、 $1 \sim 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  で、蒸着量が多い程大きい。このトラップはWの7

ラスタによるものと考えられている。W をイオン注入した場合には捕獲断面積は  $\sim 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  と小さい。捕獲された電子は 6 eV の光を照射しても放出されないが、窒素中で 400°C のアニールを行なうことにより、放出される。

### 1. 3. 4. 照射損傷によるトラップ

X線<sup>23</sup>、や電子ビーム<sup>24</sup>の照射、電子ビーム蒸着<sup>27</sup>等による照射損傷により、トラップが発生する。電子ビーム蒸着の場合にも、X線が原因と考えられる。捕獲断面積は  $10^{-15} \sim 10^{-18} \text{ cm}^2$  であり、water related trap と関係が深いと思われる。これらのトラップは 500°C のアニールにより、かなり回復する。SiO<sub>2</sub> 格子中でボンドが切れたり、歪んだりするために生ずると考えられている。

### 1. 3. 5 イオン注入によるトラップ

イオン注入による損傷によって、多数のトラップが発生するが、1000°C のアニールによりほとんど回復する。打ち込んだイオンの種類によっては、新たにトラップが発生する。

## a) Alによるトラップ

捕獲断面積  $10^{-15} \sim 10^{-18} \text{cm}^2$  であり、密度はイオン注入のドーズ量や加速電圧に依存する。捕獲された電子は  $6 \text{eV}$  の光を照射しても、放出されたり。イオン注入された Al の分布とトラップ分布とは一致する。

b) As や P によるトラップ<sup>37)</sup>

As や P によるトラップは、捕獲断面積が各  $1 \times 10^{-15}$ ,  $3 \times 10^{-15} \text{cm}^2$  であり、トラップ密度は加速電圧によらず、ほぼドーズ量の半分である。光イオン化断面積は  $10^{-18} \sim 10^{-17} \text{cm}^2$  であり、エネルギーは  $4 \text{eV}$  である。また、 $100 \sim 350^\circ\text{C}$  のアニールにより電子の放出が起こる。

## 1.4 本研究の概要と意義

本研究の第2章では、デジタル化アバランシェ注入システムの試作について述べる。一定注入電流を行なうための帰還回路にOPアンプを用いると系が発振しやすくなり、試料を破壊する等安定な注入が行なえない。そこで計算機を用いたデジタルシステムを構成し、更に、一定電流注入のための非線形制御による帰還制御アルゴリズムを開発した。

第3章では、トラップの捕獲断面積と面密度とを求める解析法について述べる。従来用いられてきた最小二乗法によるfittingでは、何種類のトラップの存在を仮定するのかに任意性があり、算出結果の信頼性の評価も困難であることを示した。次に、シリコン酸化膜が非晶質であることを考慮して、捕獲断面積が連続的に分布したモデルによるトラップ面密度分布を求める方法を提案し、実際に実験値に適用した。

第4章では熱酸化膜に対する注入測定について述べる。ドライ酸

化膜においても、一重石英管による通常のドライ酸化膜であれば、空気中の水蒸気による water relater trap がかなり存在し、その捕獲断面積は  $10^{-18} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$  の間に広い分布をしていることを示した。更に、二重石英管を用いて水の影響を最小限にすることにより、トラップ密度を小さくできることを明らかにした。

第5章ではプラズマ陽極酸化膜の特性改善についての試みについて述べる。塩素を微量添加した酸素プラズマ中の陽極酸化では、熱酸化の場合と同様に酸化速度が大きくなる。3%の添加では速度は2倍になるが、界面特性は悪い。1.5%の時にやや改善される。これを800 °Cでアニールしても、塩素の放出は起こらず界面準位密度は減少した。また、耐圧分布も向上した。更に、アバランシェ注入によるトラップの測定を行なった。

## 第2章 デジタル化アバランシェ注入システム

### 2.1 はじめに

アバランシェ注入法は、第1章でも述べたように、 $\text{Si}$  の MOS ダイオードにおいて、ゲート金属に高周波電圧を印加することにより、 $\text{Si}$  を deep depletion にしアバランシェ降伏を誘起するものである。誘起された少数キャリアは空乏層における電界によって加速され、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面へ到着する。これらのキャリアのうち、界面での障壁（電子なら  $\sim 3.1 \text{ eV}$ 、正孔なら  $\sim 4 \text{ eV}$ ）より小さいエネルギーしか持たない大部分は、界面で反転層を形成する。しかし、ごく少数は界面での障壁より大きなエネルギーを持ち、 $\text{SiO}_2$  膜へと注入される。図2.1は、P基板のMOSダイオードにおけるアバランシェ電子注入の様子を示したものである。<sup>38</sup>

$\text{SiO}_2$  膜に注入された電子は、格子との衝突を数回繰り返すことによりエネルギーを失って、熱平衡状態となる。 $\text{SiO}_2$  中での電子の散乱平均自由行程は約  $34 \text{ \AA}$  である。<sup>39</sup> この電子は、 $\text{SiO}_2$  中の電

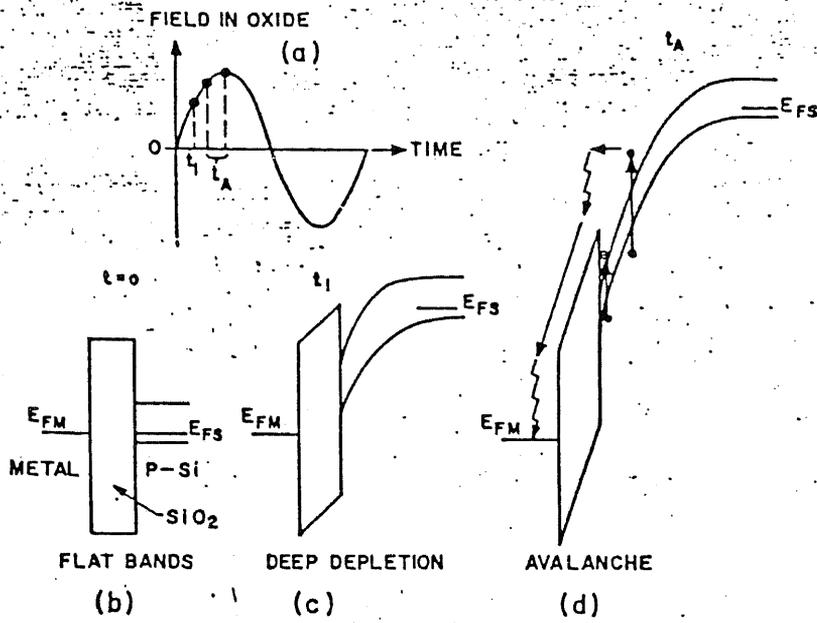


図 2.1 アバランシェ注入の原理 (ref. 38).

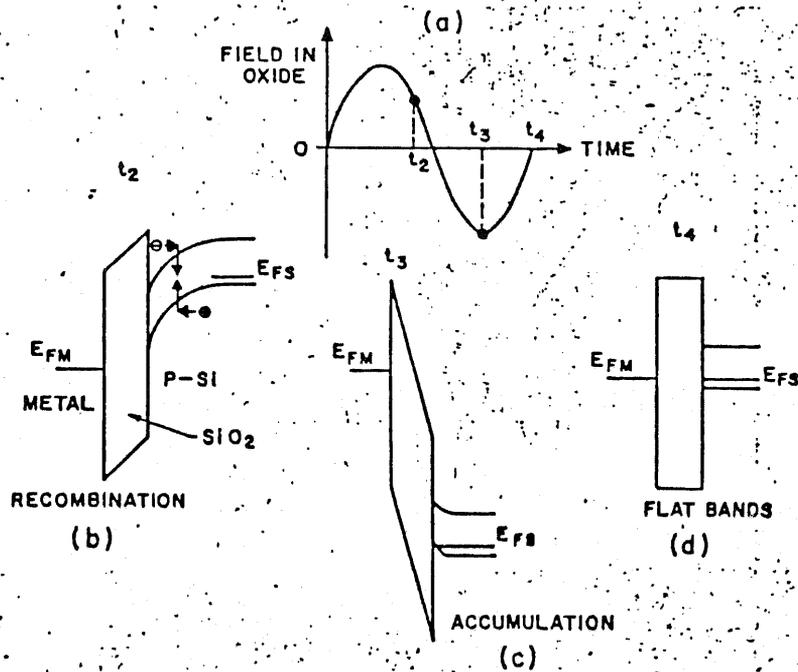


図 2.1' アバランシェ注入の原理 (ref. 38).

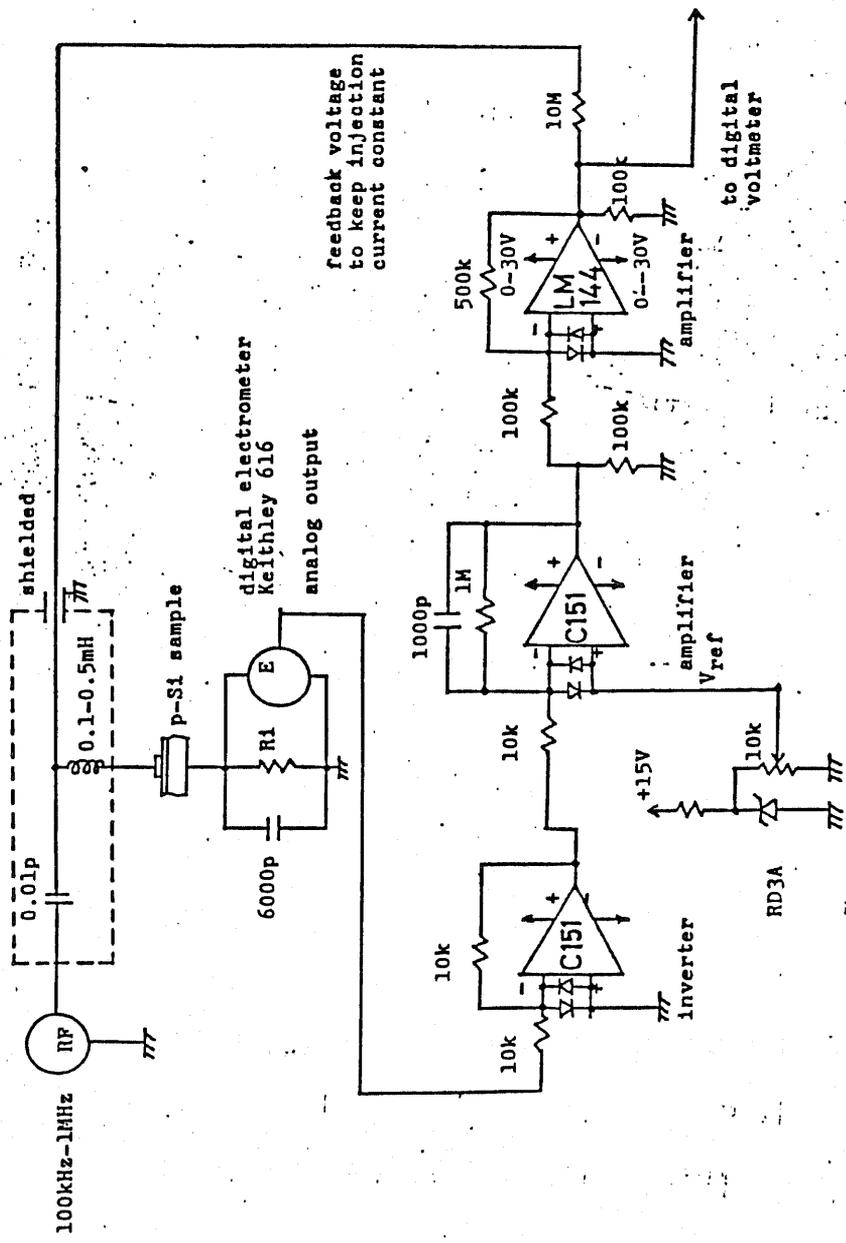
界により走行してゲート金属まで達するが、ごく少数は $\text{SiO}_2$ 中の電子トラップに捕獲されて、固定電荷となり、フラットバンド電圧を変化させる。

アバランシェ降伏が起こると、反転層が形成されるので、印加電界を上げてやらなければ注入は止まってしまう。従って、高周波電界がピークの時に注入は止まる。高周波電界が、ゲート金属に負にかかるようになると、反転層を形成していた電子は、 $\text{Si}$ バルクへドリフト、拡散していく。こうしてこのサイクルが、繰り返されてアバランシェ注入電流は直流的に測定される。

$\text{SiO}_2$ 中に電子が捕獲されると、 $\text{Si}$ 表面の電界強度が弱くなるために、時間が経過するにつれて注入電流は、減少してしまう。そこで、一定電流を注入するためには、i) ゲート金属に直流バイアス電圧を印加する、又はii) 印加高周波電圧を増す、の2通りの方法がある。本研究においては、装置作成の簡便さ等の理由により、直流バイアス電圧を変化する方法を採用した。注

入直流電流は、アバランシェ注入によって界面準位が発生しないならば、印加される高周波電界のピーク値とフラットバンド電圧のシフト分による電界との和に比例する。従って、直流バイアス電圧を変化させて注入電流を一定に保つ場合には、直流バイアスの変化分とフラットバンド電圧の変化分とは等しくなるので、フラットバンド電圧の時間変化を測定する代わりに、直流バイアス電圧の時間変化を測定すれば良いことになる。

直流バイアス電圧を変化させて注入電流を一定とするために、OP.アンプを用いた帰還回路が、しばしば用いられる。図2.2は葉清発が用いたシステムである<sup>40</sup>。このシステムでは、高周波電界は共鳴により昇圧して試料のMOSダイオードに印加するようになっている。従って、測定を開始する時に注入電流をある値に設定にするためには、高周波発生器の振幅と周波数、更に直流バイアス電圧の3つを調節する必要がある。測定前の初期設定時に注入される電子数はできるだけ少ない事が望ましいが、これらの3つを、短時間に調



feedback voltage  
to keep injection  
current constant

digital electrometer  
Keithley 616  
analog output

to digital  
voltmeter

Main electronic circuit for the measurement.

図2.2 ア+D7"・ア11"ランシエ注入システム  
(ref.40).

節して所望する注入電流を得るには非常に困難であるし、同じ試料を用いても、同じ条件下でアバランシェ注入を行なう事は不可能である。更に、系自体が発振しやすいので、この初期設定時に  $\text{SiO}_2$  膜が絶縁破壊される事も多い。

本章では、アナログ帰還回路によるアバランシェ注入システムの持つこれらの欠点を克服し、安定に一定注入電流でのアバランシェ注入を行なうためのデジタル制御システムについて述べる<sup>4)</sup>。このシステムはアナログ帰還回路をデジタル化しており、計算機の非線形制御による帰還制御アルゴリズムによって、発振を抑制した安定なアバランシェ注入を行なうものである。測定データはミニ、フロッピーディスクに記憶されており、測定に用いたのと同じ計算機により簡単な処理をすることが出来る。また、後の複雑な解析も、データを東京大学の大型計算機センターに転送する事により、容易に行なえる。

## 2. 2 デジタル化アバランシェ注入システムの試作

図 2. 3 に、試作したデジタル化アバランシェ注入システムのブロック図を示す。計算機を除く制御回路は、ノイズを考慮して次の3枚のボードから構成し、1つのケースに納めた。

1) マルチプレクサ: 指定されたデジタル出力を、計算機のパラレル I/O へ送る。

2) D/A: パラレル I/O の指示を受けるラッチと、16ビット D/A コンバータ。

3) アナログ部: D/A コンバータの出力を増幅する OP アンプ、Low Pass フィルタ、及び切り換え用の高周波用リレー。

高周波発生器 (YHP 3310B Function Generator) の出力を高周波トランスで約5倍に昇圧し、容量結合により被測定試料である MOS ダイオードに印加して、 $S_c$  表面でアバランシェ降状を誘起する。LCR 回路の共鳴を用いていないので、周波数はアバランシェ降状を起こす程十分高めれば、希望する任意の値に設定できる。

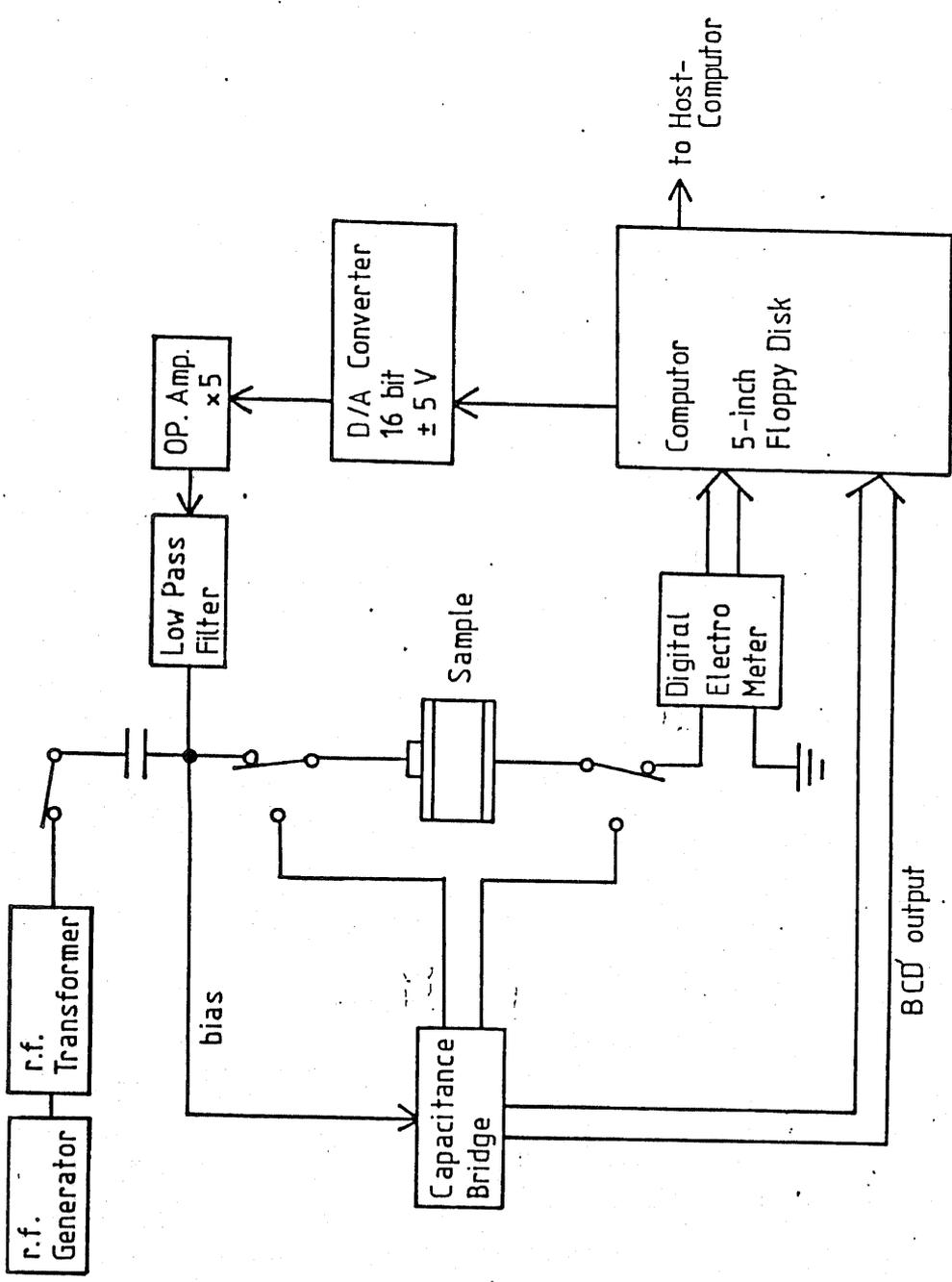


図 2.3 (a) デジタル化アラシメ計入システム (ref. 47).

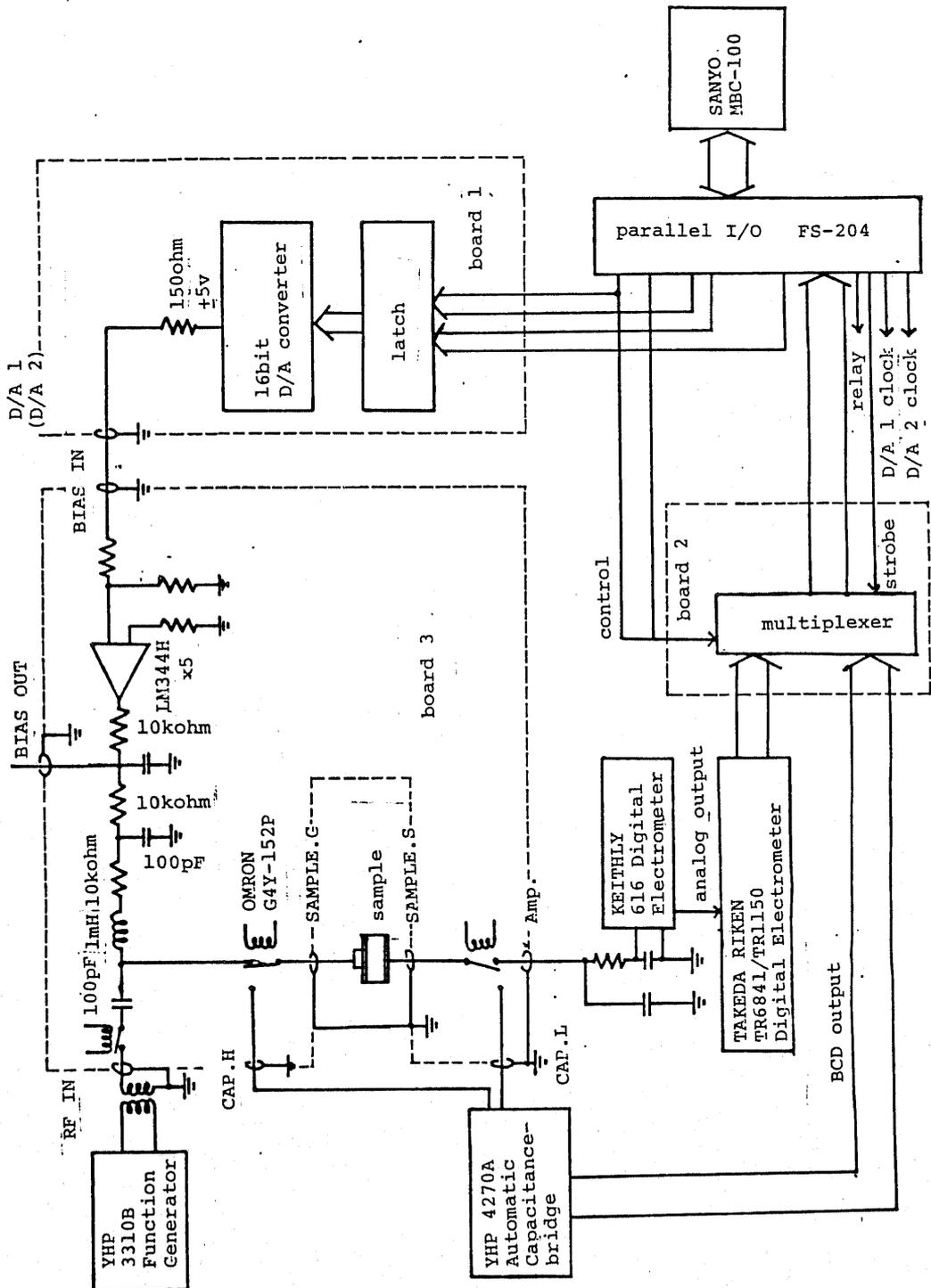


図2.3(b) デジタル化アナログ入システム

アバランシェ注入電流は、前節で述べたようにパルス的なものであるが、これを電流計 (KEITHLY 616 Digital Electro-Meter) により時間平均して、直流電流として読み取る。この電流値を電流計のアナログ出力端子より、BCD デジタル出力ユニットを持つ電圧計 (タケダ理研 TR6841/TR1150 Digital Electrometer) により測定し、BCD 信号に変換される。更に、BCD 信号はマルチプレクサを通して、パラレル I/O を持つ計算機 (三洋 MBC-700) へ送られる。

計算機は取り込んだ電流値に応じて 16 ビット D/A コンバータへの出力を変化して MOS ダイオードのバイアス電圧を変化させ、注入電流を一定に保つ。但し、D/A コンバータの出力は  $\pm 5$  V しかなく、フラットバンド電圧の変化に十分対応することができないので、これを OP アンプにより 5 倍に増幅している。OP アンプの出力を Low Pass フィルタを通した後、試料にバイアス電圧として印加する。Low Pass フィルタを通すのは、高周波電界が OP ア

ンプやD/Aコンバータの出力に加わるのを防ぐためである。

デジタル電圧計は1秒毎にデータを伝送するように設定してあり、以上の帰還制御が1秒毎に繰り返されることになる。従ってバイアス電圧は1秒間変化しないが、その間に注入される電子数は少ないので注入電流の変化はほとんどなく、無視できる。

また、計算機の指令により図2.3の3ヶのリレーを切り換えて、アバランシェ注入を一時中止し試料を容量計(YHP 4270A Automatic Capacitance - Bridge)に接続してC-V測定を行なうこともできる。容量値もBCD信号に変換されて、計算機へ送られる。C-V測定の時にもバイアス電圧はやはり計算機により制御される。

アバランシェ注入測定、及びC-V測定の結果はミニ・フロッピーディスクに記憶され、後に解析される。

## 2.3 一定電流注入を行なうためのプログラム

本節では、2.2で述べたデジタル化アバランシェ注入システムにより一定電流注入を行なうためのプログラムについて述べる。

試験に用いた試料は  $0.5 \Omega \text{ cm}$ . (100) の P-Si を  $1700^\circ \text{C}$  で1時間ドライ酸化した後、Al電極をメタルマスクを通して抵抗蒸着して制作したMOSダイオードであり、 $\text{SiO}_2$ 膜厚は約1100 Åである。またゲート面積は  $0.36 \text{ mm}^2$  である。本節では、酸化膜の評価を行なうことが目的ではないので、これ以上の記述はここでは避ける。ドライ酸化膜の評価は第4章で行なう。

### 2.3.1 一定電流注入を行なうためのアルゴリズム

図2.4はアバランシェ注入電流とバイアス電圧の関係を示したものである。バイアス電圧は0Vから  $0.5 \text{ V/sec}$  の速さで25Vまで増加させた。高周波電圧は周波数400 kHzで、 $60 \text{ V}_{\text{P-P}}$  と  $40 \text{ V}_{\text{P-P}}$  である。但し、ここで  $\text{V}_{\text{P-P}}$  は peak to peak 値を意味する。また電圧は変圧器で昇圧した出力をモニターしている。

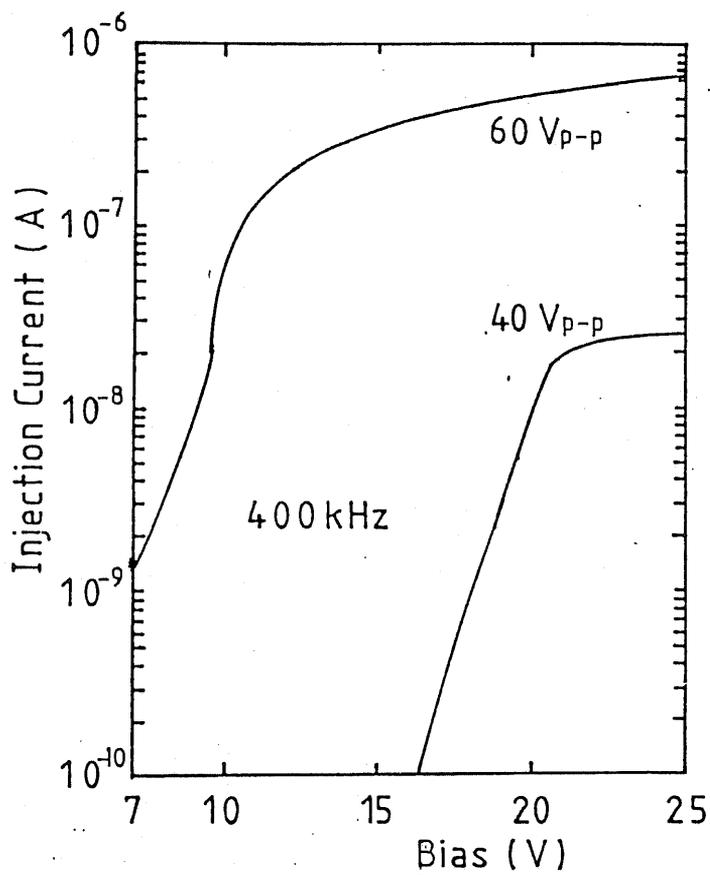


図2.4 アトランシエ注入電流のバイアス  
電圧依存性.

60 V<sub>p-p</sub>の場合にも40 V<sub>p-p</sub>の場合にも、注入電流は最初バイアス電圧に指数的に依存して増加していき、やがて飽和する傾向を示している。60 V<sub>p-p</sub>の場合、40 V<sub>p-p</sub>の場合よりもピーク値が70 V大きいことを反映して、バイアス電圧は約70 V低い方へシフトしている。また飽和値は一桁以上大きかった。

アバランシェ注入測定を行なう場合、通常電流値は $10^{-9} \sim 10^{-7} A$ であり、図2.2の60 V<sub>p-p</sub>の特性曲線の左側の、指数的に増加している部分を用いる。今、この部分を次式で表わすことにする。

$$I = A \cdot \exp(B \cdot V) \quad (2.1)$$

但し、 $I$ は注入電流、 $V$ はバイアス電圧、 $A$ 、 $B$ は定数である。(2.1)式より、バイアス電圧の微小変化 $dV$ による注入電流の変化 $dI$ は、次式により与えられる。

$$\begin{aligned} dI &= B \cdot A \cdot \exp(B \cdot V) \cdot dV \\ &= B \cdot I \cdot dV \end{aligned} \quad (2.2)$$

従って、 $I_0$ を設定注入電流値、 $I_n$ 、 $V_n$ をそれぞれ時間 $t_n$ での注

入電流値とバイアス電圧値とすると、(2.2)式より、

$$dV_n = \frac{dI}{B \cdot I} = \frac{I_0 - I_n}{B \cdot I_0} \quad (2.3)$$

となり、次の時刻  $t_{n+1}$  ではバイアス電圧  $V_{n+1} = V_n + dV_n$  と変化させる事により、注入電流を設定値  $I_0$  に保つ事ができる。但し、初期設定時等に、急に大きな電圧をかけて試料を破壊してしまったり、帰還系が不安定になることを防ぐために、 $dV$  の上限値  $dV_{max}$  を設けておく。 $dV_{max}$  は酸化膜の厚い試料 ( $500 \sim 1000 \text{ \AA}$ ) では通常  $0.5 \sim 1 \text{ V}$ 、薄い試料 ( $\sim 200 \text{ \AA}$ ) では  $0.1 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$  を用いた。

### 2.3.2 アバランシェ注入測定用プログラム

前述した様に、本システムではアバランシェ注入時にはフラットバンド電圧の代わりにバイアス電圧を記録しており、また、アバランシェ注入を一時中止して、C-V測定を行なうこともできる。そこで、以下に述べるようなプログラムを作成し、アバランシェ注入測定を行なった。

先ず、入力すべき主なデータを示す。即ち

$I_{inj}$  : 設定する一定注入電流値

$V_{start}$  : 注入を開始する電圧

$N_{int}$  :  $N_{int}$ 秒毎にデータを取り込む

$N_{max}$  : 取り込むデータの総数。最終的に  $N_{max} \times N_{int}$  秒間のアバランシェ注入を行なうことになる。

$M_{int}$  :  $M_{int} \times N_{int}$ 秒間アバランシェ注入を行なうたびに、C-V測定を行なう。通常  $M_{int}$ の整数倍が  $N_{max}$ となる。

B : 2.3.1 参照

$V_{low}$  : C-V測定時のバイアス電圧の設定値

$V_{high}$  : //

このプログラムは、先ず測定を行なった日付け・及び試料作製・測定条件をディスクに書き込んだ後C-V測定を行ない、結果を記録し、次にアバランシェ注入を行なう。アバランシェ注入を開始する時に、図2.4の様なデータから適当な  $V_{start}$ を入力してあれば、

注入電流を設定値にまで収束する時間を短縮できる。

アバランシェ注入測定を長時間(2/0<sup>4</sup>秒間)行なう場合、1秒毎のすべてのデータを記録するとデータ数は膨大なものとなり、計算処理の時間も非常に長くなる。このような場合  $N_{int}$  秒毎にその間の平均値を記憶することにする。たとえば  $N_{int} = 5$  ならば、5秒間のバイアス電圧と注入電流のそれぞれの平均値を記憶する。このようにし  $M_{int} \times N_{int}$  秒間注入を行なった後結果を、ミニ・フロッピーディスクに記録し、再びC-V測定、アバランシェ注入測定を交互に繰り返す。アバランシェ注入時間の総計が  $N_{max} \times N_{int}$  になると、最後にC-V測定を行なってすべての測定を終了する。このようにアバランシェ注入測定とC-V測定を繰り返す事により注入測定時のバイアス電圧の時間変化とC-V測定から求まるフラットバンド電圧の変化分とを比較検討することができる。

## 2.4 システムの性能評価

2.3で述べたアルゴリズムにより、安定した一定電流でのアバランシェ注入を行なえることが確認された。用いた試料は2.3で述べたのと同じものである。(2.1)の $B$ の値は、図2.4より $B=0.5$   $\mu\text{V}$ であり、別のダイオードでも同じであった。但し、 $B$ は試料の厚さ、電極材料により変化する。

図2.5はアバランシェ注入測定初期の電流収束の一例である。 $I_0$ は設定電流値で $6 \times 10^{-9} \text{A}$ である。この場合注入開始後、20秒で注入電流は設定値に到達している。この図のように最初注入電流が設定値より大きくなるように $V_{\text{start}}$ を選んだ方が、通常収束時間は速い。 $V_{\text{start}}$ が小さい場合でも、注入電流が1分以内に設定値の1%以内の範囲に落ち着くことが、実験的に確かめられた。

注入電流が設定値に到達するまでの間は、バイアス電圧の時間変化とフラットバンド電圧の時間変化は等しくないのが、フラットバンド電圧の時間変化をバイアス電圧の時間変化として測定できるの

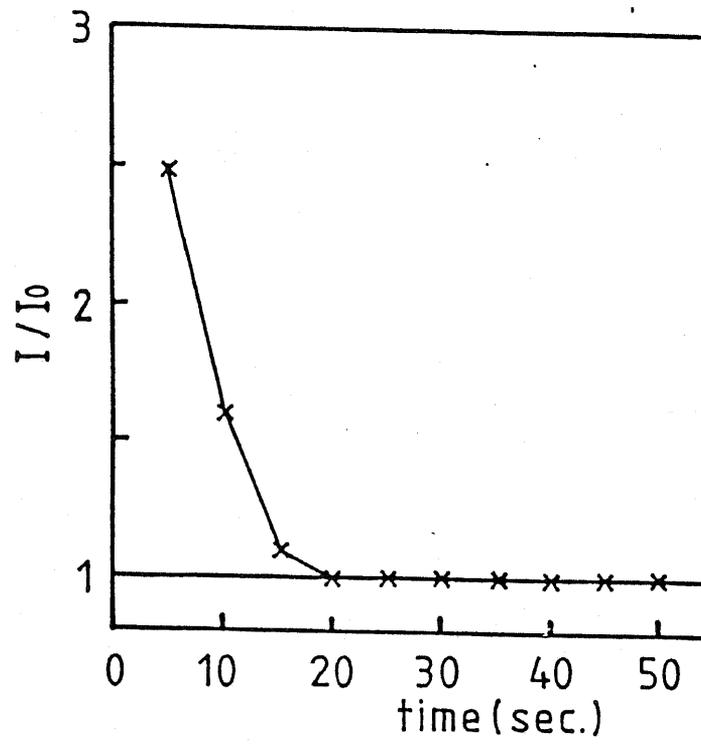


図 2.5 アバランシェ注入電流の収束状況.

は、この時以降である。従って、この間に電子を捕獲したトラップの数だけは少なめに見積られることになる。この影響をできるだけ小さくするために、適切な  $V_{start}$  を与えてやる必要がある。しかし、この間に注入される電子数は通常  $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$  と小さいので、解析で影響を生ずるのは  $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{cm}^2$  程度の大きな捕獲断面積を持つトラップのみである。後に3.4で述べるように、この捕獲断面積の範囲においては推定誤差(信頼性)は本来大きいので、測定結果に及ぼす影響は小さい。

図2.6はアバランシェ注入測定の結果であり、フラットバンド電圧(バイアス電圧)の時間変化を示したものである。注入は  $N_{int} = 5$ 、 $N_{max} = M_{int} = 2000$  として10.000秒間行ない、 $I-V$  測定は注入前後にのみ行なった。注入電流は  $6.00 \times 10^{-9} \text{A}$  (電流密度は  $1.67 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ ) である。データの総数は2000個で、1データ間の注入電子密度は  $5.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  で、最終的な注入電子密度は  $1.0 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  である。第3章ではこの測定データを用

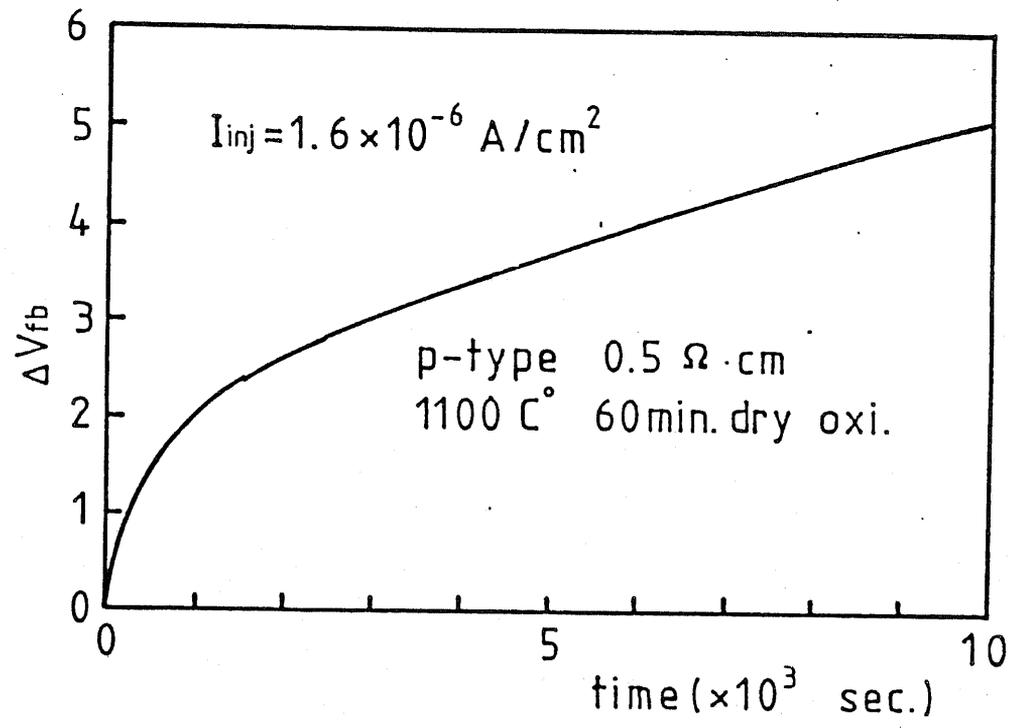


図2.6 アラランシェ注入によるフラットバンド電圧  
 の時間変化...

いて解析法の説明を行なう。

## 2. 5 むすび

デジタル化アバランシェ注入装置の試作を行なった。これは、帰還制御によりバイアス電圧を変化させて $SiO_2$ 膜中へのアバランシェ注入電流を一定とするシステムであるが、従来のようにOPアンプを用いたアナログ制御ではなく、計算機を用いてデジタル制御を行なった点に特徴がある。また計算機の指令によりリレーを切り換えて試料のMOSダイオードを容量計に接続し、アバランシェ注入を一時中止してC-V測定を行なうことができるので、バイアス電圧の時間変化とC-V測定から求まるフラットバンド電圧の変化を比較することができる。

また一定電流注入を行なうために、バイアス電圧を変化する非線形制御による帰還制御アルゴリズムを開発した。これは注入電流がバイアス電圧に指数的に依存して増加することを利用して、この制御により、試料を破壊することなく安定に注入を行なうことができ、注入電流は1分以内に設定電流値の1%以内に落ち着くことが実験的に確かめられた。しかし注入電流が一定値に収束するまでの間に電子を捕獲したトラップの数だけは少なめに見積られることになるので、適切な測定開始電圧を与えてやる必要がある。

測定データはすべてミニ・フロッピーディスクに記憶されるので後の解析処理を容易にしている。記憶されたデータは簡単な処理ならば制御に用いた計算機により行なうことができ、処理能力が不足する場合には大型計算機へデータを転送して処理すればよい。

### 第3章 捕獲断面積が連続的に分布したモデルによる

#### トラップの解析法

##### 3.1 はじめに

アバランシェ注入の結果から得られるのは、 $\text{SiO}_2$ 膜中に存在するトラップの捕獲断面積と実効的面密度である。しかし、熱酸化膜は非晶質であるのでそのボンド長やボンド角は局所的な歪み等のために変化しており、その結果トラップの捕獲断面積も中央値から連続的に分布していると考えられる。従来、トラップの解析には最小二乗法による fitting が行われてきたが、この方法では何種類のトラップが存在するか任意性がある。

本章では、まず 3.2 で最小二乗法による解析を試み、その欠点について述べた後、3.3 で新しい解析法として捕獲断面積が連続的に分布したモデルを提案する。この方法は数桁にわたる捕獲断面積の範囲においてトラップの面密度分布を求めるものである。従って、トラップの種類数に任意性はない。また、面密度分布の信頼区間を

求められるので、解析結果の評価を容易に行なうことができる。更に、3.4で本方法を実際に測定データに適用して有効性を明らかにした。

### 3.2 最小二乗法による解析

図3.1(再出)に示すようなアバランシェ注入の結果測定されたフラットバンド電圧の時間変化から、トラップの捕獲断面積及びトラップ面密度を算出する方法の一つに、最小二乗法によるフィッティングがある。<sup>12,40,41</sup>本節ではこの方法について簡単に述べた後、図3.1に示した実験結果により実際に捕獲断面積及びトラップ面密度を求め、この方法に対する問題点を指適する。

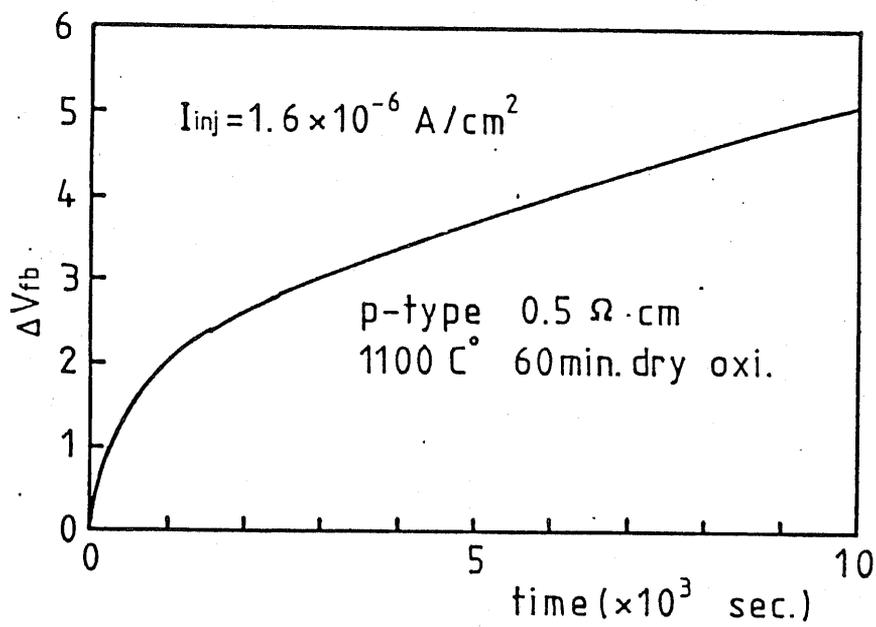


図3.1 アブランシェ注入電流によるフラット  
バンド電圧の時間変化  
(図2.6と同じ).

## 3. 2. 1 解析方法

$\text{Si}$ 基板から  $\text{SiO}_2$ 中へ注入される電流密度を  $j_{inj}$  とする。 $\text{SiO}_2$ 中に注入されたキャリアのうちトラップに捕獲されるのはごく少数であるので、 $j_{inj}$ は  $\text{SiO}_2$ 中の場所によらず一定であると考えられる。従って、 $\text{SiO}_2$ 中に  $k$ 種類のトラップが存在すると仮定し、 $i$ 番目のトラップの捕獲断面積と体積密度を各々  $N_{Ti}$ ,  $\sigma_i$  としたときに、既にキャリアを捕獲したトラップの密度  $n_{Ti}$  は次のレート方程式に従う。<sup>12</sup>

$$\frac{dN_{Ti}}{dt} = \frac{j_{inj}}{q} \cdot \sigma_i (N_{Ti} - n_{Ti}) \quad (3.1)$$

$$(i = 1, 2, \dots, k)$$

但し、 $q$ は単位電荷である。注入電流  $j_{inj}$ はドリフト速度  $v_d$ 、 $\text{SiO}_2$ の伝導帯の電子密度  $n_c$ を用いて次式で表わされる。

$$j_{inj} = n_c v_d q \quad (3.2)$$

故に(3.1)式の  $\sigma_i$ は、電界によりドリフトしている電子に対する捕獲断面積である。MOSFETにおいてゲート酸化膜に注入される電子はホットであり、熱平衡な状態での捕獲断面積よりもこのよ

うな高いエネルギーでの捕獲断面積を求めるのは実際的である。

電界強度が大きく  $0.2 \sim 2 \text{ MV/cm}$  ではドリフト速度  $v_d$  は飽和して熱速度  $v_{th}$  とほぼ等しくなっている。<sup>32,42</sup>

(3.1)式を、 $t=0$  でキャリアを捕獲しているトラップは無い (即ち、 $N_{Ti}(t=0) = 0$ ) という初期条件で解くと

$$N_{Ti} = N_{Ti} [1 - \exp(-\sigma_i N_{inj})] \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (3.3)$$

となる。 $N_{inj}$  は単位面積当りの注入電子数で、注入電流一定の時には、

$$N_{inj} = j_{inj} \cdot t / q \quad (3.4)$$

である。(3.3)式より、 $\text{SiO}_2$  に捕獲されたキャリアの総数は、単位面積当り以下の様になる。

$$\begin{aligned} (N_T)_{total} &= \sum_{i=1}^k \int_0^{t_{ox}} N_{Ti}(x, t) dx \\ &= \sum_{i=1}^k [1 - \exp(-\sigma_i N_{inj})] \int_0^{t_{ox}} N_{Ti} dx \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=1}^k N_{TTi} [1 - \exp(-\sigma_i \cdot N_{imj})] \quad (3.5)$$

但し、 $t_{ox}$  は  $SiO_2$  膜の厚さ、 $N_{TTi}$  は  $i$  番目のトラップの面密度である。従って、フラットバンド電圧の変化分  $\Delta V_{FB}$  は、

$$\begin{aligned} \Delta V_{FB} &= \frac{q}{C_{ox} t_{ox}} \int_0^{t_{ox}} x \sum_{i=1}^k M_{Ti}(x, t) dx \\ &= \frac{q}{C_{ox}} \sum_{i=1}^k \frac{\bar{x}_i}{t_{ox}} \int_0^{t_{ox}} M_{Ti}(x) dx \\ &= \frac{q}{C_{ox}} \sum_{i=1}^k (N_{TTi})_{eff} [1 - \exp(-\sigma_i \cdot N_{imj})] \\ &= \frac{q}{C_{ox}} \sum_{i=1}^k (N_{TTi})_{eff} \left[ 1 - \exp\left(-\sigma_i \frac{j_{imj} \cdot t}{q}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.6)$$

$C_{ox}$  は単位面積当りの  $SiO_2$  膜の静電容量であり、 $\bar{x}_i$ 、 $(N_{TTi})_{eff}$  は各々  $i$  番目のトラップの分布の重心、及び実効的なトラップ面密度で、以下のように定義される。

$$\bar{x}_i \equiv \int_0^{t_{ox}} x \cdot M_{Ti} dx / \int_0^{t_{ox}} M_{Ti} dx \quad (3.7)$$

$$(N_{\text{TT}i})_{\text{eff}} \equiv (\bar{\alpha}_i / t_{\text{ox}}) \cdot N_{\text{TT}i} \quad (2.8)$$

もし、トラップがすべて  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面にのみ存在するならば、  
 $\bar{\alpha}_i / t_{\text{ox}} = 1$  で  $(N_{\text{TT}i})_{\text{eff}} = N_{\text{TT}i}$  であるが、 $\text{SiO}_2$  バルク中一  
 様に存在するならば  $\bar{\alpha}_i / t_{\text{ox}} = 1/2$  で  $(N_{\text{TT}i})_{\text{eff}} = N_{\text{TT}i} / 2$   
 である。

(3.5) 式はフラットバンド電圧の時間変化  $\Delta V_{\text{FB}}(t)$  を表わす  
 ものであり、最小二乗法を用いて測定データに fitting させること  
 より、複数個のトラップの  $(\beta_i, (N_{\text{TT}i})_{\text{eff}})$  の組を求めること  
 ができる。

### 3. 2. 2 最小二乗法による解析結果及び問題点

3.2.1 の (3.5) 式を用いて、図 3.1 に示した測定データの解析  
 を行なった。図 3.1 は 2.4 の図 2.6 と同じものである。解析には、  
 東京大学大型計算機ライブラリープログラム SALS (Statistical  
 Analysis with Least-Square fitting<sup>43,44</sup>) を用いて、各々 3.  
 4. 5 種類のトラップを仮定して  $(\beta_i, (N_{\text{TT}i})_{\text{eff}})$  を算出した。

解析結果を表3.1~3.3に示す。 $\sigma \cdot (N_{\text{TTA}})_{\text{eff}}$ は無次元量で、 $\text{SiO}_2$ 膜の単位面積当りどの位トラップが存在するかを示す。捕獲確率（又は効率）に相当する量を表わす値である。

また、表3.3のNo.5のトラップの実効面密度が負になっているがこれはアバランシェ電子注入によって $\text{SiO}_2$ 膜中に固定正電荷が発生したと解釈することができる。本章は解析方法について考察することが目的であるので、このことについては第4章以下で議論するが、トラップ密度が負と計算されることが誤まりというわけではない。

さて、表3.1~3.3を比較して見ると、表3.1と3.2のNo.1とNo.2のトラップはよく対応が取れており、また表3.3の各々No.1とNo.2のトラップとも対応が取れていることがわかる。しかし、それより捕獲断面積の小さなトラップについては、あまりよい対応が取れなくなる。表3.1~3.3より、最小二乗法で得られる捕獲断面積及びトラップ面密度の有効数字は1桁程度しかなく、また仮定するトラッ

表 3.1 3トラップで解析したSALSの結果

No.	$\sigma(\text{cm}^2)$	$N(\text{cm}^{-2})$	$\sigma \cdot N$
1	$2.1 \times 10^{-15}$	$1.3 \times 10^{11}$	$2.7 \times 10^{-4}$
2	$1.3 \times 10^{-16}$	$2.9 \times 10^{11}$	$3.8 \times 10^{-5}$
3	$1.2 \times 10^{-16}$	$6.0 \times 10^{12}$	$7.2 \times 10^{-6}$

表 3.2 4トラップで解析したSALSの結果

No.	$\sigma(\text{cm}^2)$	$N(\text{cm}^{-2})$	$\sigma \cdot N$
1	$2.1 \times 10^{-15}$	$1.3 \times 10^{11}$	$2.7 \times 10^{-4}$
2	$1.5 \times 10^{-16}$	$2.6 \times 10^{11}$	$3.8 \times 10^{-5}$
3	$1.8 \times 10^{-17}$	$2.5 \times 10^{11}$	$4.3 \times 10^{-6}$
4	$3.1 \times 10^{-19}$	$1.6 \times 10^{13}$	$4.9 \times 10^{-6}$

表 3.3 5トラップで解析したSALSの結果

No.	$\sigma(\text{cm}^2)$	$N(\text{cm}^{-2})$	$\sigma \cdot N$
1	$3.4 \times 10^{-15}$	$1.0 \times 10^{11}$	$3.4 \times 10^{-4}$
2	$2.3 \times 10^{-16}$	$2.0 \times 10^{11}$	$4.5 \times 10^{-5}$
3	$7.7 \times 10^{-17}$	$5.5 \times 10^{10}$	$4.2 \times 10^{-6}$
4	$9.7 \times 10^{-18}$	$1.7 \times 10^{12}$	$1.6 \times 10^{-5}$
5	$2.9 \times 10^{-18}$	$-1.8 \times 10^{12}$	$-5.2 \times 10^{-6}$

プの種類を増す程、捕獲断面積の小さいトラップについて精度が悪くなるのがわかる。更に、本来何種類のトラップが $\text{SiO}_2$ 膜中に存在しているのが不明であるので、解析法に対する信頼性の評価が困難である。

### 3.3 $\text{SiO}_2$ 中のトラップに対する連続モデル<sup>41,45</sup>

前節で述べたように、フラットバンド電圧の時間変化から最小二乗法によりトラップの捕獲断面積及び面密度を求める方法は、精度が悪くなく、また本来何種類のトラップが存在するのか不明である等の欠点がある。そこで本節では新しい解析法として、捕獲断面積が連続的に分布したモデルによるトラップ面密度の算出法について述べる。

### 3. 3. 1 連続モデルの背景

$\text{Si}$ のような結晶体とは異なり、熱酸化 $\text{SiO}_2$ は非晶質なので、ある種類の構造欠陥によるトラップ（たとえば酸素の空孔とか、 $\text{Na}$ 不純物等）であっても、ボンド長やボンド角が異なるために、エネルギー準位や捕獲断面積が連続的に分布している可能性がある。

Bennett<sup>46</sup>らは、図3.2(a)及び(b)のような構造で、分子軌道法によりエネルギー計算を行なった。図3.2(a)は完全な四面体のβ-クリストバライト構造を想定していて $\text{Si-O}$ ボンド長は $1.55 \text{ \AA}$ で、この時バンドギャップは約 $13 \text{ eV}$ であった。この値は実験から求められた値よりかなり大きいので、以下の議論は定量的には正しくないが、定性的には正しいと考えられる。図3.2(b)は酸素空孔による構造欠陥を示すもので、隣接 $\text{Si}$ 原子間の距離 $d_{\text{Si-Si}}$ は構造変形がなければ $d_{\text{Si-Si}} = 3.10 \text{ \AA}$ であるが、非晶質 $\text{SiO}_2$ 中ではこの距離は周囲の歪み等により伸縮するであろう。この酸素空孔のエネルギー準位の計算結果を図3.3に引用した。(a)(b)(c)は、各々 $d_{\text{Si-Si}}$

が、 $3.70 \text{ \AA}$ 、 $2.41 \text{ \AA}$  (圧縮)、 $3.79 \text{ \AA}$  (伸張) の場合である。  
 (d)(e) は各々 (a)(b) と同じ場合であるが、計算に用いられた  $\text{SiO}_2$  分子数を  $Z$  から  $8$  へと増している。この時も (a)(b) とほぼ変わらな  
 い。このように、酸素空孔のエネルギー準位は、 $\text{Si-Si}$  間距離に  
 よって  $\text{SiO}_2$  バンドギャップ中を変化することがわかる。

桜井<sup>47,48</sup> は同様の構造欠陥において、Bethe格子を用いてより精密  
 な計算を行なった。図3.4は酸素空孔のエネルギー準位が、 $d_{\text{Si-Si}}$   
 によって変化する様子を示している。O-vacancyと書いてある位置  
 が、図3.3(a) or (b) に相当する。また、図3.5は  $\text{Si}$  のダングリ  
 ングボンドのエネルギー準位が、 $\text{Si-O-Si}$  ボンド角によって変化  
 する様子を示している。

$\text{SiO}_2$  中のトラップのエネルギー準位の測定としては、Kapoorらの  
 行なったフォト、デポピュレーションの実験がある。<sup>30,31</sup> これは、  
 $\text{Na}$  に寄因すると言われている。 $\text{SiO}_2$  の伝導帯から  $2.4 \text{ eV}$  の所  
 に位置するトラップの準位を測定したが、半値中は約  $0.5 \text{ eV}$  とな

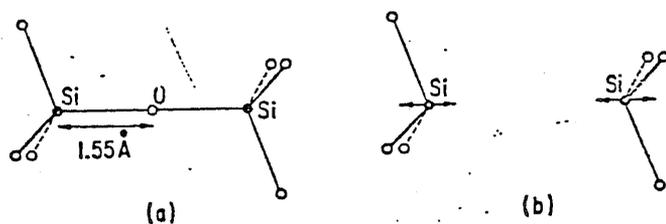


図3.2  $\text{Si}_2\text{O}_2$  中の穴のモデル  
(ref. 46)

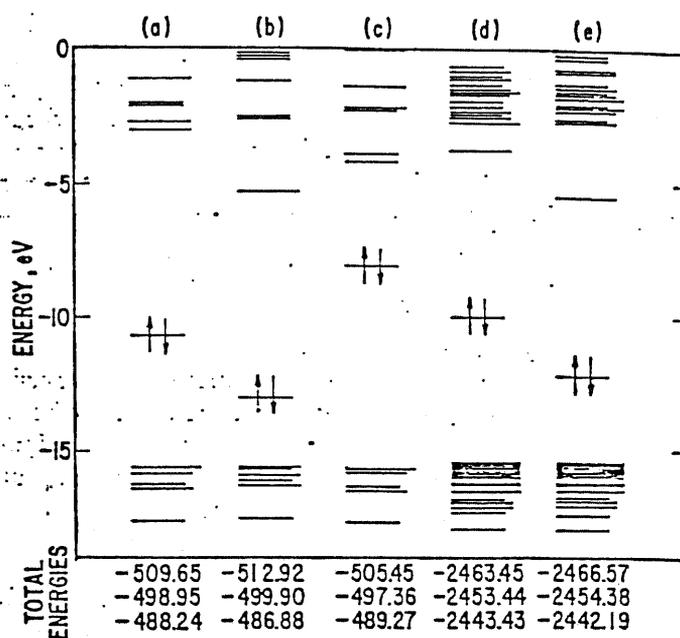


図3.3 酸素空孔のエネルギーレベルの計算結果 (ref. 46)

$$(a) (d) \quad d_{\text{Si-Si}} = 3.10 \text{ \AA}$$

$$(b) (e) \quad d_{\text{Si-Si}} = 2.41 \text{ \AA}$$

$$(c) \quad d_{\text{Si-Si}} = 3.79 \text{ \AA}$$

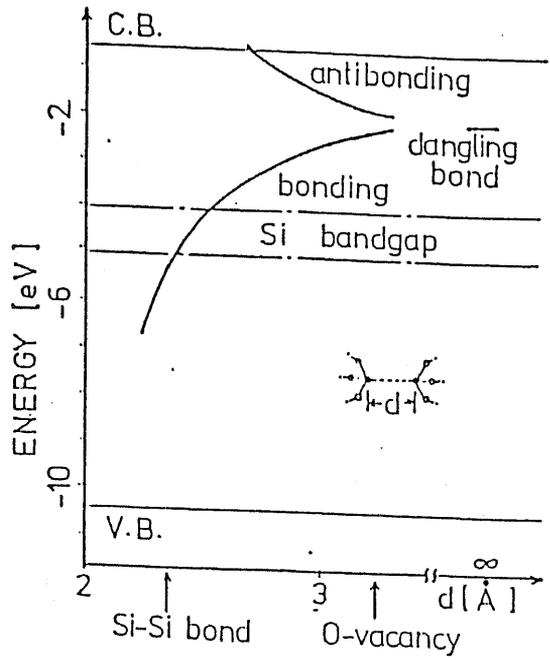


図3.4 酸素空孔のLNLの  
ボンド長依存性 (ref. 47).

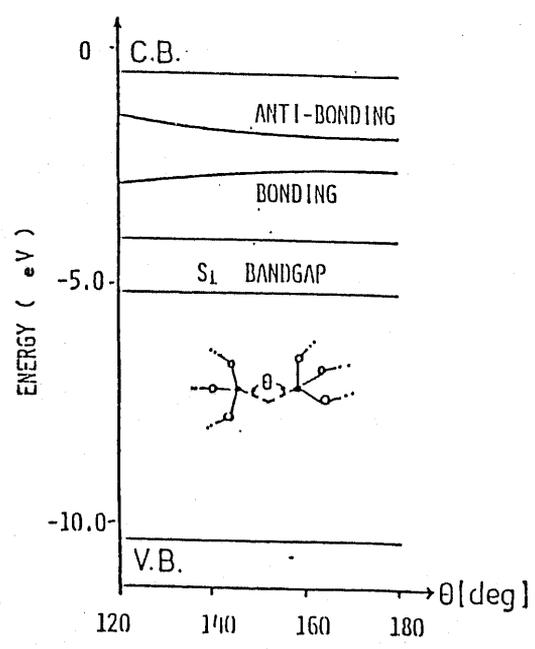


図3.5 酸素空孔のLNLの  
ボンド角依存性  
(ref. 47).

かった。

以上見て来た様に、非晶質である  $\text{SiO}_2$  中のトラップは、歪み等によるボンド長やボンド角の変化に従ってエネルギー準位が変化すると考えられる。同じ成囚によるトラップでも、そのエネルギー準位が変化すると捕獲断面積も変化すると考えられる。

### 3. 3. 2 連続モデルによるトラップ面密度分布の算出法

以下に連続モデルにもとづくトラップの面密度分布の算出法を述べる。前述した様に、このモデルはトラップが捕獲断面積にフック連続的に分布しているものとしてトラップの実効面密度分布、即ち実効面密度の分布関数  $N(\sigma)$  を求めるものである。ここでは  $N(\sigma)$  の代わりに、 $P(\sigma) \equiv \sigma \cdot N(\sigma)$  を求める。  $P(\sigma)$  は捕獲断面積を持つトラップの捕獲確率（又は効率）を表わす分布関数である。無論、 $P(\sigma)$  を  $\sigma$  で割れば  $N(\sigma)$  が得られる。以下、 $P(\sigma)$  を捕獲確率と略称することにする。

今、数値計算の都合上、 $\sigma_{low}$  を解析対象とする捕獲断面積の最小

値、 $\sigma_{up} \equiv \sigma_{low} \times 10^k$  を最大値として、 $\sigma_{low} \sim \sigma_{up}$  までのオクターブの区間において解析を行なう。更に解の分解能を考慮してこの区間を対数目盛で十分小さな区間となるように  $(M-1)$  等分し、 $M$  個の捕獲断面積  $\{\sigma_j\}$  ( $j = 1, 2, \dots, M$ )、即ち、

$$\sigma_j = \sigma_{low} \times 10^{\frac{k(j-1)}{M-1}}, \quad (j = 1, 2, \dots, M) \quad (3.9)$$

について捕獲確率  $P(\sigma_j)$  を求める。

ここで注意すべきことは、 $\sigma$  と  $P(\sigma)$  の両方を同時に精度よく求めることが、本質的に不可能であることである。たとえば、十分近い捕獲断面積  $\sigma_1, \sigma_2$  を持った2種類のトラップを考えると、各々の捕獲確率を  $P_1, P_2$  とすると、フラットバンド電圧の時間変化から求まるのは  $P_1 + P_2$  であって、 $P_1$  と  $P_2$  の値を区別して求めることはできない。従って、研究目的にとって必要な精度で計算を行なう必要がある。

本方法は以下で述べる様に、捕獲確率分布  $P(\sigma)$  を  $(L-1)$  次の多項式を用いて表わすものであるが、捕獲断面積についてより高

い分解能を要求する場合には、 $L$  を大きくすることになる。

ここで、 $P_j \equiv P(\sigma_j)$  とし、 $P \equiv \{P_j\}$  ( $j=1, 2, \dots, M$ ) により列ベクトル  $P$  を定義する。但し、 $P_1$  は  $\sigma_1 = \sigma_{low}$  以下のすべてのトラップ<sup>o</sup>による寄与も含んだ捕獲確率を表わし、 $P_M$  は  $\sigma_M = \sigma_{up}$  以上のすべての捕獲中心による寄与も含んだ捕獲確率を表わすと考える。そのために、この両端の値  $P_1, P_M$  は他の  $(M-2)$  個の捕獲確率と独立に決定することにする。 $P_2 \sim P_{M-1}$  を  $(L-1)$  次の多項式で展開して表わすこととし、 $P$  を次式で表わす。

$$P \equiv A \cdot B$$

但し、

$$A \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & & & & 0 \\ \vdots & A' & & \vdots & \\ 0 & \dots & 0 & 1 & \end{pmatrix}, \quad B \equiv \begin{pmatrix} P_1 \\ B' \\ P_M \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

ここで、 $A$  は  $M \times (L+2)$ 、 $A'$  は  $(M-2) \times L$  の行列で、 $A'$  の第  $k$  列は  $(k-1)$  次の多項式を表わしている。多項式としては、直交多項式を形成する Legendre の多項式<sup>49</sup> を用いた。図 3.6 に 0

次から次までの Legendre 多項式を示す。

$A'$  の各要素は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 A'_{jk} &= A_{j+1, k+1} \\
 &= \frac{1}{2^{k-1}} \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{k-1}{2} \rfloor} \frac{(-1)^m (2k-2m-2)!}{m!(k-m-1)!(k-2m-1)!} x^{k-2m-1}
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

但し、

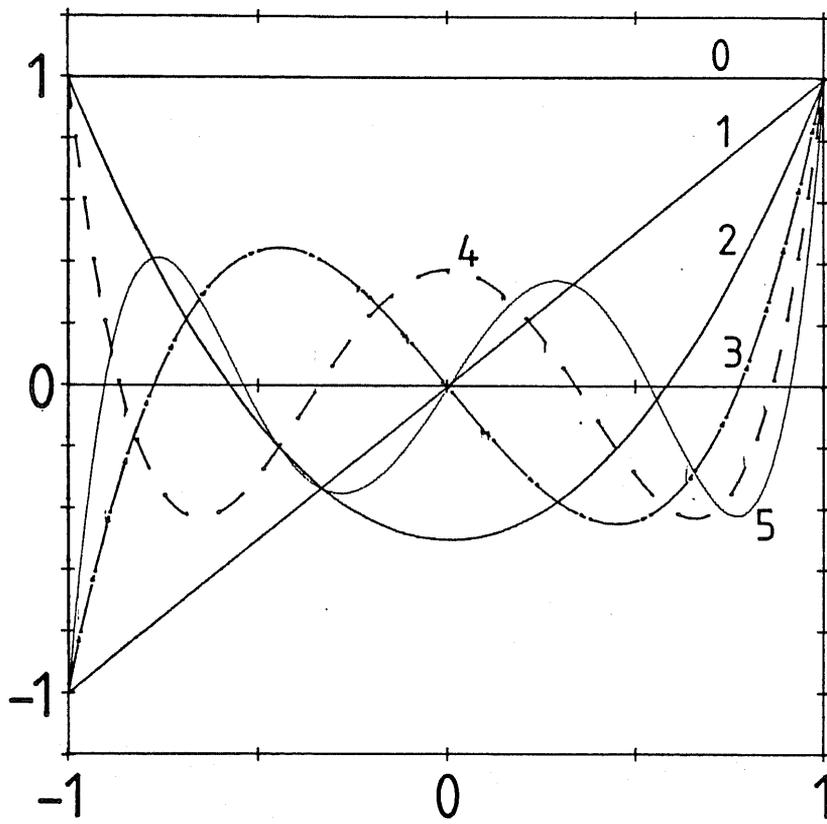
$$x = \frac{\log(\sigma_{j+1}^2 / \sigma_{up} \cdot \sigma_{low})}{\log(\sigma_{up} / \sigma_{low})}$$

$$(j = 1, 2, \dots, M-2; k = 1, 2, \dots, L)$$

ここで、 $\lfloor (k-1)/2 \rfloor$  は  $(k-1)/2$  をこえない最大整数を表わしている。なお、(3.11) 式で  $x = -1, 1$  は各々  $\sigma_{low}, \sigma_{up}$  に対応しており、 $\sigma_j$  は  $[-1, 1]$  の区間を  $M$  等分する。(図 3.6 参照)

$B' \equiv (B'_1, B'_2, \dots, B'_L)^T$  は Legendre 展開時の展開係数の列ベクトルであり、 $B$  が定めれば (3.10) 式より  $P$  が求まる。

一方、解析するフラットバンド電圧の時間変化のデータの総数を  $E$  とし、列ベクトル  $D \equiv \{D_n\}$  ( $n = 1, 2, \dots, E$ ) を定義する。



n-th order Legendre function

图 3.6 Legendre 多项式

$D_i$ は時刻  $t_i \equiv N_{int} \times (i-1)$  秒におけるフラットバンド電圧の変化分である。 $N_{int}$ は第2章で述べたように、フロッピーディスクに記憶されているデータ間の時間間隔であり、図3.1では  $N_{int} = 5$  である。フラットバンド電圧の時間変化の理論値  $V_I \equiv \{V_i\}$  ( $i=1, 2, \dots, I$ ) は、捕獲確率分布  $P$  を用いて、次式により表わされる(3.6)式参照)。

$$V_I = \mathbb{F} \cdot P$$

$$F_{ij} = \frac{q}{C_{ox} \cdot \sigma_j} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{j_{imj}}{q} \cdot \sigma_j \cdot t_i\right) \right\} \quad (3.12)$$

$$(i=1, 2, \dots, I; j=1, 2, \dots, M)$$

$F_{ij}$  は  $j$  番目の捕獲中心による時刻  $t_i$  におけるフラットバンド電圧変化への寄与を表わしている。従って、捕獲確率分布  $P$  を算出する問題は、(3.10), (3.12) 式で計算される理論値  $V_I$  と測定データ  $D$  が一致する様に展開係数  $B$  を決定する問題に帰着される。

実験データと理論値との一致度の評価関数を  $E^2$  として、本方法は  $\|D - V_I\|^2$  を採用した。(3.10), (3.12) 式より、

$$\begin{aligned}
 E^2 &\equiv \|D - V\|^2 \\
 &= (D - F \cdot A \cdot B)^t \cdot (D - F \cdot A \cdot B) \\
 &= D^t \cdot D - 2C \cdot B + B^t \cdot R \cdot B
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

但し、

$$R \equiv A^t \cdot F^t \cdot F \cdot A$$

$$C \equiv D^t \cdot F \cdot A$$

となる。  $E^2$  の最小値を与える  $B$  を  $B_0$ 、  $B_0$  からのずれを  $\delta B$  とする ( $B = B_0 + \delta B$ ) と、 (3.13) 式より  $R$  の対称性を考慮して、次式を得る。

$$\begin{aligned}
 E^2 &= D^t \cdot D - 2C \cdot B_0 + B_0^t \cdot R \cdot B_0 + 2\delta B^t \cdot (R \cdot B_0 - C^t) \\
 &\quad + \delta B^t \cdot R \cdot \delta B
 \end{aligned}
 \tag{3.14}$$

$R$  は正値行列であるから、  $R \cdot B_0 - C^t = 0$  が  $E^2$  の最小値を与える  $B_0$  の必要十分条件である。故に、

$$B_0 = R^{-1} \cdot C^t \tag{3.15}$$

となり、これを (3.10) 式に代入して捕獲確率分  $P$  を得る。

次に、計算された捕獲確率分布  $P$  の信頼区間  $P = \{ \delta P_j \}$  ( $j = 1, 2, \dots, M$ ) について考える。この信頼区間によって解析結果を評価できることが、本方法の特徴の一つである。実験データの測定誤差等がある場合に、算出された捕獲確率が取り得る値の区間を、 $(P - \delta P, P + \delta P)$  とする。1 測定点に含まれる測定データの誤差を  $\varepsilon$  として、(3.14) 式より、

$$\delta B^t \cdot R \cdot \delta B = \varepsilon^2 \cdot I \quad (3.16)$$

となるように  $\delta B$  を定めると、 $\delta P$  は次式により求められる。

$$\delta P = A \cdot \delta B \quad (3.17)$$

$\delta P$  を求めるには以下のようにする。今、

$$\begin{aligned} L &= \delta P_j - \lambda (\delta B^t \cdot R \cdot \delta B - \varepsilon^2 \cdot I) \\ &= \sum_{k=1}^{L+2} A_{jk} \cdot \delta B_k - \lambda \left( \sum_{i=1}^{L+2} \sum_{j=1}^{L+2} \delta B_i \cdot R_{ij} \cdot \delta B_j - \varepsilon^2 \cdot I \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

とおき、これを  $\delta B_m$  で偏微分して、

$$\frac{\partial L}{\partial (\delta B_m)} = A_{jm} - 2\lambda \sum_{i=1}^{L+2} R_{mi} \cdot \delta B_i = 0 \quad (3.19)$$

$$(i = 1, 2, \dots, L+2)$$

これより

$$A_j^t = 2\lambda R \cdot \delta B \quad (3.20)$$

但し、 $A_j$  は  $A$  の第  $j$  行ベクトルであり、 $A_j \equiv \{A_{j1}, A_{j2}, \dots, A_{jL+2}\}$

( $j = 1, 2, \dots, M$ ) である。(3.20) 式より

$$\left. \begin{aligned} \delta B &= \frac{1}{2\lambda} R^{-1} \cdot A_j^t \\ \delta B^t &= \frac{1}{2\lambda} A_j \cdot R^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (3.21)$$

であるので、(3.15) 式に代入して

$$\left(\frac{1}{2\lambda}\right)^2 A_j \cdot R^{-1} \cdot R \cdot R^{-1} \cdot A_j^t = \varepsilon^2 \cdot I$$

$$\therefore \left(\frac{1}{2\lambda}\right)^2 = \frac{\varepsilon^2 \cdot I}{A_j \cdot R^{-1} \cdot A_j^t} \quad (3.22)$$

とより、(3.17), (3.21) 式より  $\delta P_j$  は

$$\begin{aligned} \delta P_j &= A_j \cdot \delta B \\ &= \sqrt{\frac{\varepsilon^2 \cdot I}{A_j \cdot R^{-1} \cdot A_j^t}} \cdot A_j \cdot R^{-1} \cdot A_j^t \end{aligned}$$

$$= \sqrt{\varepsilon^2 \cdot I \cdot (A_j \cdot R^{-1} \cdot A_j^*)} \quad (3.23)$$

$$(j = 1, 2, \dots, M)$$

と求まる。(3.23)式により捕獲確率分布IPの信頼区間SPを評価でき、SP<sub>j</sub>の大きな所ではP<sub>j</sub>の信頼性は小さくなる。

### 3.4 連続モデルによる解析の検討

#### 3.4.1 多項式を用いた解析

3.3に述べた解析法に従って、図3.1に示した測定データの解析を行った。前述した様に、このデータは膜厚約1700 Åのドライ酸化膜に、 $I_{inj} = 1.67 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ で70,000秒間注入を行ったものである。よって、最終的な電子の注入量は約 $1.0 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ であるが、 $N_{int} = 5$ 、 $I = N_{max} = 2000$ であり、フロッピ

一ディスクに記憶され解析に用いられたデータの総数は2000で、1サンプリング時間内(この場合5秒)の注入電子量が $5.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ である。この注入条件及び $\text{SiO}_2$ 膜中の電子トラップの性質を考慮して、 $\sigma_{\text{up}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_{\text{low}} = 1.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ とし、 $M = 61$ の6桁の区間において解析を行なった。

図3.7(a)に $L = 5$ (即ち、0次から4次のLegendre関数を用いて展開)として解析を行なった結果を示す。図3.7(b)は縦軸を捕獲確率 $P$ から捕獲中心面密度 $N$ に換算したものである。(3.13)

式の $E^2$ より次式

$$ERR = \sqrt{E^2 / I} \quad (3.24)$$

により1データ当りの合わせ誤差を求めると、 $ERR = 2.9 \text{ mV}$ となる。本測定システムに用いたOPアンプや電流計等の精度を考えると、測定データ自体に $5 \text{ mV}$ 程度の誤差が含まれていることを考慮すると、この合わせ誤差は十分小さいと言える。従って、図3.7(a)では、(3.16)式において $\varepsilon = 5 \text{ mV}$ として、捕獲確率の信頼区

間  $\delta P$  を求めた。

図 3.7 (a) より、捕獲確率の解析区間の両端から 1 ~ 7.5 桁の所では信頼区間が大きくなっており、この区間の捕獲断面積に対する捕獲確率の値の信頼性が小さいことがわかる。逆に、中央部の約 3 桁の部分では信頼区間は小さくなっており、捕獲確率分布を精度良く知ることができる。これはデータの総数が  $I = 2,000$  で 3 桁しかないことに対応していると考えられる。電子の注入量が  $1.0 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  であるので、 $10^{-18} \text{cm}^2$  より小さな捕獲断面積に対する捕獲確率に対する精度が悪くなる。

図 3.7 (b) では捕獲断面積  $1.0 \times 10^{-16} \text{cm}^2$  の近傍で幅広いピークを持っており、表 3.2, 3.3 の SALS による結果との一致が見られる。この解析では、捕獲断面積 1 桁を対数軸上で 70 等分しているので、トラップ面密度分布  $N(\sigma)$  を合計したものが総トラップ面密度となることに注意しなければならない。また本方法では信頼区間によって、精度良く信頼性の高い捕獲確率分布（又は、トラップ

面密度分布)を得られる区間とそうでない区間とが、容易に判断できる点に特色がある。

図3.7(c)は測定データと解析結果との差をプロットしたものである。多少のうねりは見られるが、零を中心にほぼ正負均等に分布しており、fittingがうまく行なわれたことを示している。

図3.8は $L=6$ として同様に捕獲確率分布を求めた結果である。前述した様に、 $L$ を大きくすると捕獲断面積についての分解能が上がり、一方捕獲確率に対する信頼性は下がる。このため、図3.8でも捕獲確率の信頼区間 $SP$ の算出には1データあたりの誤差を $\epsilon=5\text{ mV}$ と見積ったが、図3.7(a)と比べて $SP$ は大きくなっている。(3.24)式を用いて求めた1データあたりの合わせ誤差は $2.6\text{ mV}$ と小さくなっている。 $L=8$ にしても $EPR=2.6\text{ mV}$ と改善されなかったが、これは主に $IR^{-1}$ の計算時に桁落ちが起るためと考えられる。

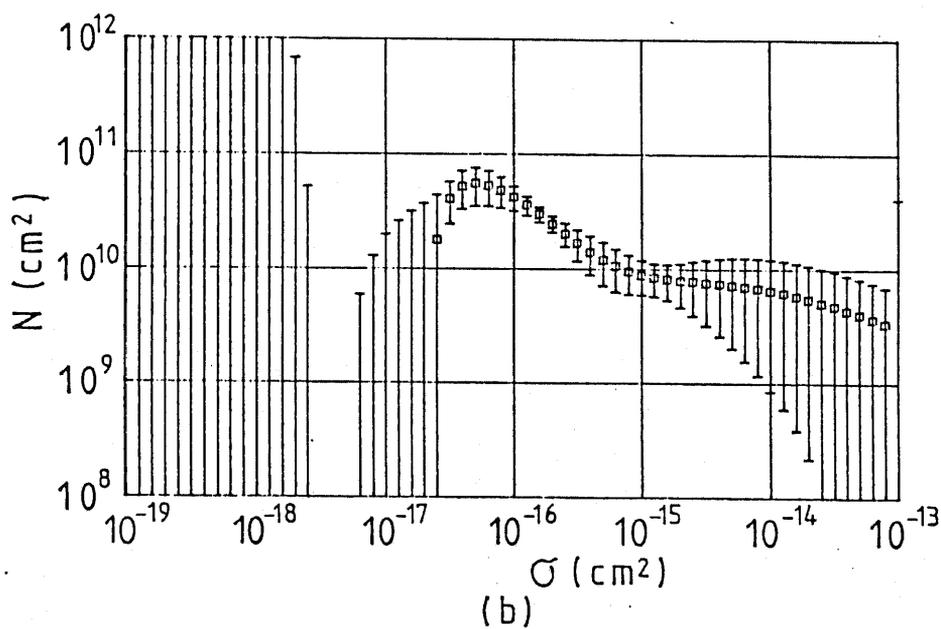
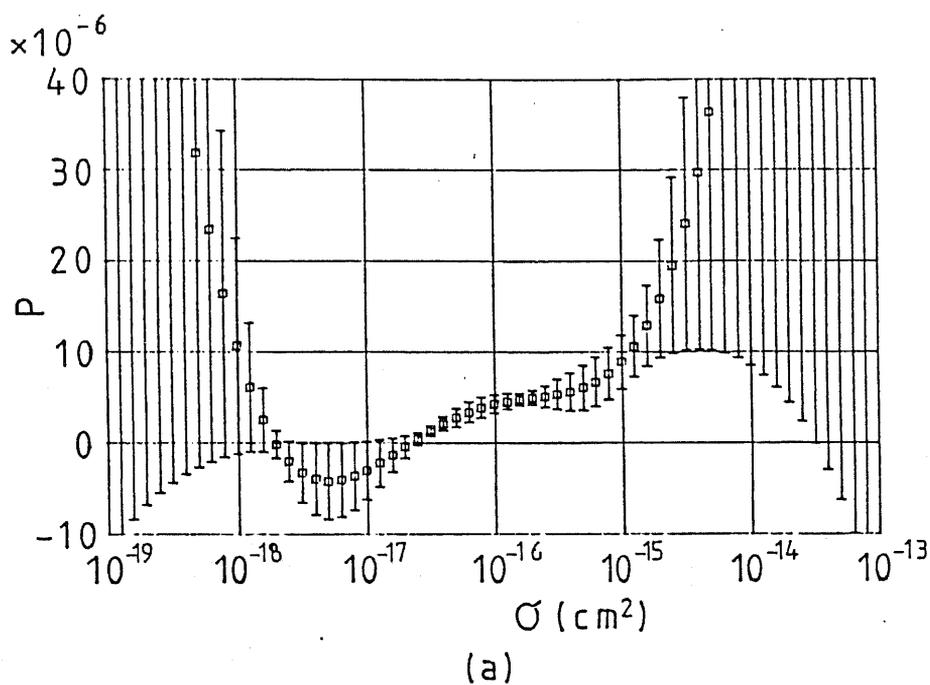


図3.7 連続モデルによる図3.1の解析結果  $M=61$   $L=5$ ,  
 (a) 捕獲確率分布 (b) 面密度分布.

### 3.4.2 標本化関数を用いた解析

3.4.1で明らかになったように、展開する多項式の次数を上げると捕獲断面積に対する分解能は上がるが、捕獲確率の信頼性は下がる。捕獲確率分布 $P$ を表わすのにLegendreの多項式以外の関数系を使用することも考えられる。他の関数系として、標本化関数を用いて解析を行なった。この場合、以下のように(3.10)式の $A'$ を変更する。

まず、 $L$ 個の標本化関数を用いるとし、各標本化関数の中心値 $\{\sigma_{0k}\}$  ( $k=1, 2, \dots, L$ )を次式により定める。

$$\sigma_{0k} = \sigma_{low} \times 10^{\frac{k(k-1)}{L-1}}, \quad (k=1, 2, \dots, L) \quad (3.25)$$

この時、 $A'$ の各要素を次式により定める。

$$A'_{jk} = G(\log \sigma_{j+1} - \log \sigma_{0k}) \quad (3.26)$$

$$(j=1, 2, \dots, M-2; k=1, 2, \dots, L)$$

但し、

$$G(x) = \frac{\sin \pi x}{\pi x}$$

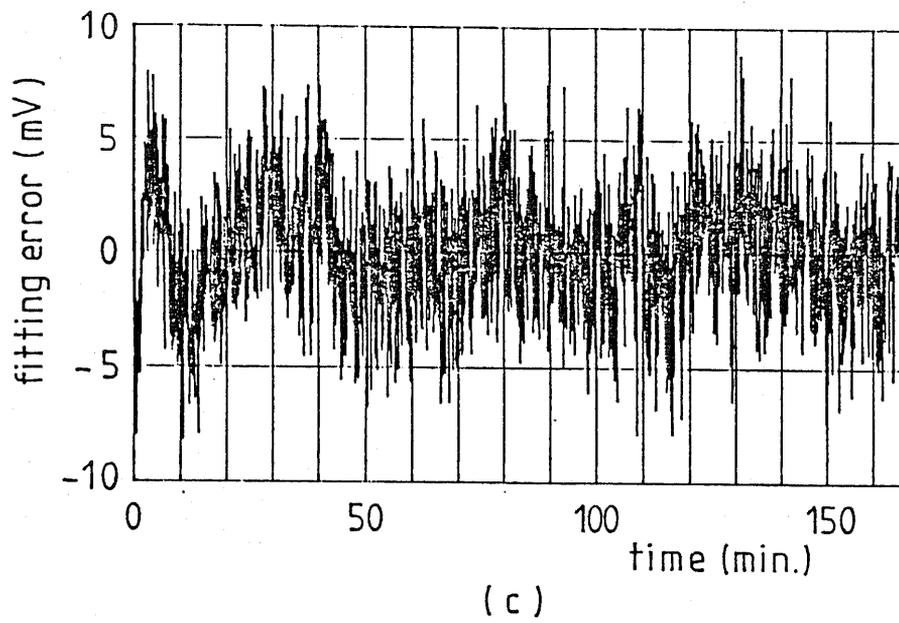


図3.7 連続モデルによる図3.7の解析結果  $M=61, L=5$   
(c) 合わせ誤差

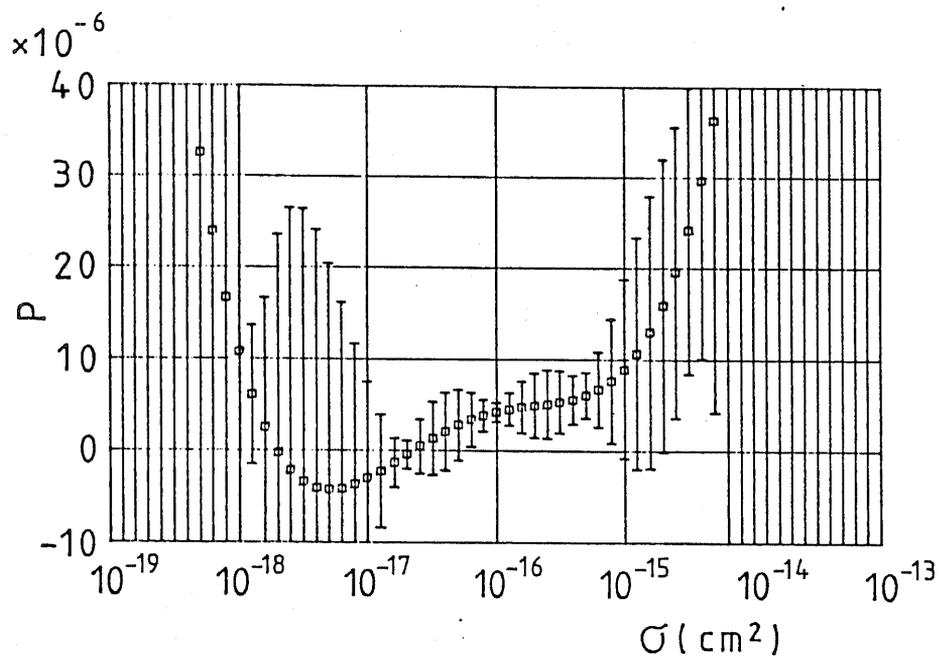


図3.8 連続モデルによる図3.1の解析結果  
 $M=61, L=6.$

である。この変更以外は3.3.2で述べたのと同様にして、 $L=5$ 、 $M=61$ で計算を行なった結果を図3.9に示す。信頼区間の計算にあたって、やはり1データあたりの誤差を $\varepsilon=5\text{mV}$ とした。また、 $ERR=2.9\text{mV}$ であった。

図3.7(a)と図9とは信頼区間を含めてほとんど同じであり、捕獲確率分布 $P$ を求めるのに Legendre 多項式を用いても、標準化関数を用いても、あまり差がないことがわかる。

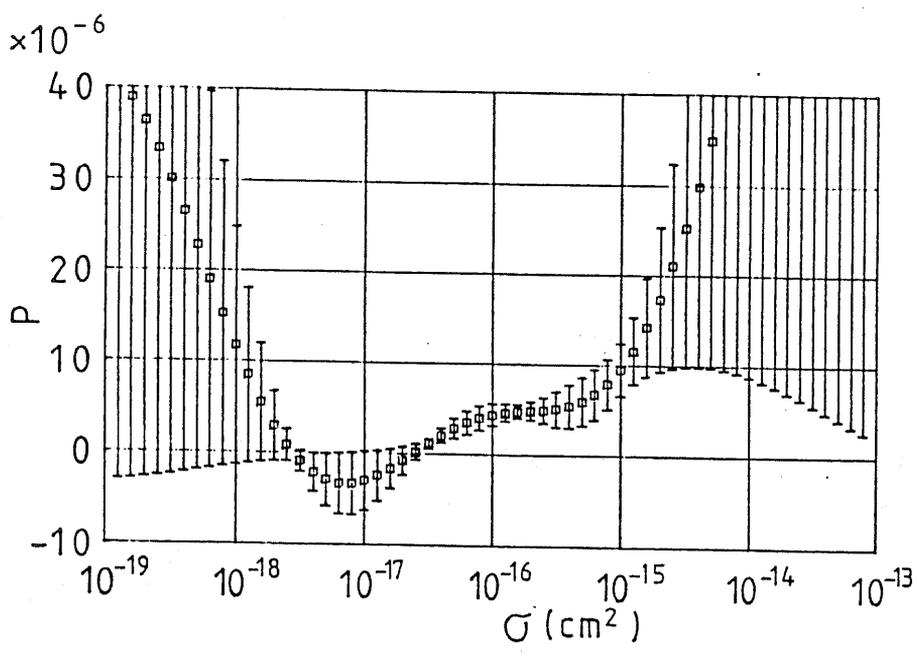


図3.9 連続モデルによる図3.1の解析結果  
(標準化関数による展用)  
 $M=61, L=5$

### 3.5 むすび

一定注入電流条件下でのアバランシェ注入測定より得られる指数的なフラットバンド電圧の時間変化のデータから、 $\text{SiO}_2$ 膜中のトラップの捕獲断面積と実効面密度を求める方法について検討を行った。

まず、最小二乗法を用いて測定データを理論値に fitting させる場合、 $\text{SiO}_2$ 膜中に本来何種類のトラップが存在するのか不明であるので、解析法に任意性がある。東京大学大型計算機センターのライブラリプログラムSALSを用いて、3, 4, 5種類のトラップの存在を仮定し解析を行った結果、捕獲断面積の小さいトラップについては対応が取れにくく、精度が悪くなることが明らかになった。また捕獲断面積及びトラップ面密度の有効数字は約1桁程度しかなく、算出結果の信頼性の評価も困難である。

シリコンの熱酸化膜は非晶質であるので、ある一種類の構造欠陥によるトラップでも、ボンド長やボンド角が一定ではないので、エ

エネルギー準位が変化すると考えられる。これに伴って、トラップの捕獲断面積もまた変化すると考えられる。そこで、捕獲断面積が連続的に分布したモデルでトラップの面密度分布を求める方法を提案した。これは数桁に及び捕獲断面積の範囲において、面密度分布を Legendre 多項式により展開するものである。

更に、本解析法を測定データに適用してその有用性を明らかにした。本方法の特徴はトラップ面密度分布が信頼区間を含めて求まるため、パラメータの信頼性を評価することが容易にできることである。

指数関数的なフラットバンド電圧の時間変化のデータから捕獲断面積と面密度分布の信頼区間とを同時に精度よく決定することは本質的に困難であり、目的に応じて分解能を設定して解析することが必要であることを示した。本方法では多項式の次数を増やると捕獲断面積についての分解能が上がるが、一方面密度の信頼区間は小さくなる。

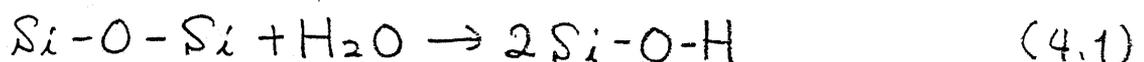
また、Legendre多項式以外に標準化関数を用いて解析を行ったが、解析結果はほとんど差はなく、関数系に依存しないことも明らかになった。

## 第4章 熱酸化 $\text{SiO}_2$ 中のトラップ

### 4.1 はじめに

$\text{Si}$ ウエハーの熱酸化による $\text{SiO}_2$ 膜は、 $\text{Si}$ 原子が4個の $\text{O}$ 原子と結合した四面体構造を基本としており、これが互いに不規則な結合をすることにより、非晶質な $\text{Si}-\text{O}$ のネットワークを形成している。このような構造における欠陥としては、intrinsicなものとしては酸素空孔や $\text{Si}$ ダングリングボンド等が考えられる。これらはEiセンターとしてESR (electron spin resonance)<sup>50-53</sup> やEPR (electron paramagnetic resonance)<sup>54-56</sup> により、研究が行なわれている。

それに対し、extrinsicな欠陥としては、代表的なものに water related trap<sup>19-29</sup> がある。水又は水素原子は、高温になっている石英管を容易に拡散して通り、熱酸化膜中で次のような反応を起こしてシラノール結合を2つ作り出す。



このシラノール結合が water related trap の成因であると考えられている。

本章では、4.2で通常の一重石英管によるドライ酸化膜に対する注入結果を示した後、4.3では二重石英管を用いる等、水の混入をできるだけ少なくしたウルトラ・ドライ酸化膜に対する注入結果を示し、更に4.4で熱酸化膜中のトラップ、及びアバランシェ注入測定法の問題点について、考察・検討を加える。

## 4. 2 通常のドライ酸化膜の評価

### 4. 2. 1 試料準備

用いた基板はP形, 抵抗率  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ , 面方位 (100) のシリコンウエハーである。基板のキャリア密度が小さいと空気層長が長くなるために電極端に電界が集中してしまう端効果のために、一様なアバランシェ注入が行えな<sup>8.9.57</sup>り。この端効果を避けるために低抵抗基板 ( $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ , キャリア密度  $\sim 4 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ ) を用いた。

以下、ドライ酸化のための前処理及び手順を示す。

- 1) ウエハーをスクライブして割る。
- 2) 純水, トリクロルエチレン, アセトン, エタノール, 純水の順で超音波洗浄をかけて、脱脂及び塵の除去を行なう。
- 3)  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  の溶液中でボイルして重金属をエッチする。
- 4) 表面にできた酸化膜をHFによりエッチした後、 $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 50$  の溶液で30秒間表面をエッチした後、再びHFによ

り処理する。

酸化は以上の前処理の後、ただちに行なった。酸化炉は通常よく用いられている一重の石英管であり、内径約70mmである。石英管に流すガスの流量は1ℓ/min.であり、ドライアイス/エタノールのcold trapにより水分を除去した後、石英管内に導入される。酸化膜は表4.7に示したように、3種類製作した。前処理の終了したウエハーは石英製のポートにのせられ、 $N_2$ を1ℓ/minで流した石英管の中央部まで5分間かけて押し込んだ後、ガスを $O_2$ もしくは $O_2/N_2$ に切り換えて酸化した後、再び $N_2$ のみを流してから5分間かけてゆっくりと引き出した。ウエハーの挿入、引き出し時にガスを $N_2$ に変えるのは、低い温度で酸化が進むのを避けるためである。酸化膜厚では $\psi$ - $\Delta$ 特性より屈折率を正確に測定するのは困難である。

また、Ⅲ)の薄い酸化膜の場合、まおⅠ)と同様にして7700Åの酸化膜を形成した後、HFによりこの酸化膜をエッチし、7000

Oxidation conditions

	Temperature (°C)	Gas	Time (min)	Thickness (Å)	Refractive index
I)	1100	O <sub>2</sub> 1 l/min	60	1100	1.46-1.48
II)	1000	O <sub>2</sub> 1 l/min	60	550	1.46-1.48
III)	1000	O <sub>2</sub> 0.2 l/min N <sub>2</sub> 0.8 l/min	60	220	

表4.1 ドライ酸化の条件

と、 $O_2$  0.2 l/min,  $N_2$  0.8 l/min で酸化を行なった。このような犠牲酸化を行なうことにより、薄い酸化膜でも欠陥の少ない膜が得られた。I), II) のような厚い酸化膜では、犠牲酸化の効果はあまり見られなかった。

酸化後、ゲート金属として Al もしくは Au を坩堝蒸着した。電極パターンは、フォトリソ等を省略してできるだけ簡単なプロセスを行なうために、 $0.6 \times 0.6 \text{ mm}^2$  のメタルマスクを用いて形成した。到達真空度は  $7 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ torr}$ , 蒸着時の真空度は  $1 \sim 2 \times 10^{-5} \text{ torr}$  で、基板加熱は行なっていない。ゲート形成後、裏面の  $SiO_2$  を HF によりエッチし、オーミック電極として Al を同様に蒸着した。基板が  $0.5 \Omega \text{ cm}$  と低抵抗であるのでオーミックは十分に取れると考え、裏面への拡散やイオン注入は行なわれなかった。

#### 4. 2. 2 C-V測定による影響

図4.1は酸化膜II)への注入結果である。注入条件は $N_{int}=4$ 、 $N_{max}=1250$ 、 $M_{int}=250$ 、 $I_{inj}=5.56 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  (電子の注入数に換算すると $3.47 \times 10^{13} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ )である。即ち、1000秒間のアバランシェ注入とC-V測定を5回繰り返したことになる。図4.1(a)はフラットバンド電圧(正確にはバイアス電圧)の時間変化を、図4.1(b)は注入前を含めた6本のC-V特性の変化の様子を示したものである。

図4.1(a)より明らかのように、アバランシェ注入を再開した時にバイアス電圧は一旦下がり、それから増加している。即ち、バイアス電圧を中断前と同じだけ印加すると、設定値より大きな注入電流が流れてしまう。これはC-V測定中に熱的に、またはバイアス電圧による電界( $10^5 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ )によって、一旦トラップに捕獲された電子がdetrapするためと考えられる。water relatedトラップは電子を捕獲する時に化学反応を起こるので、室温でこの

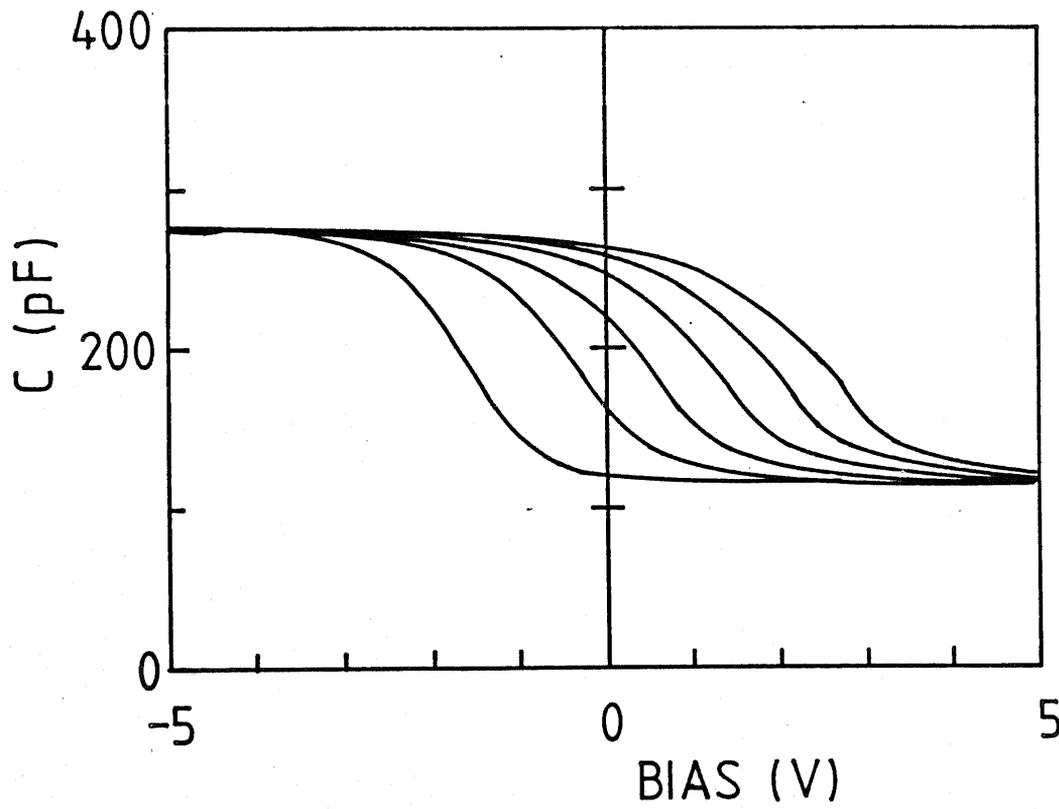
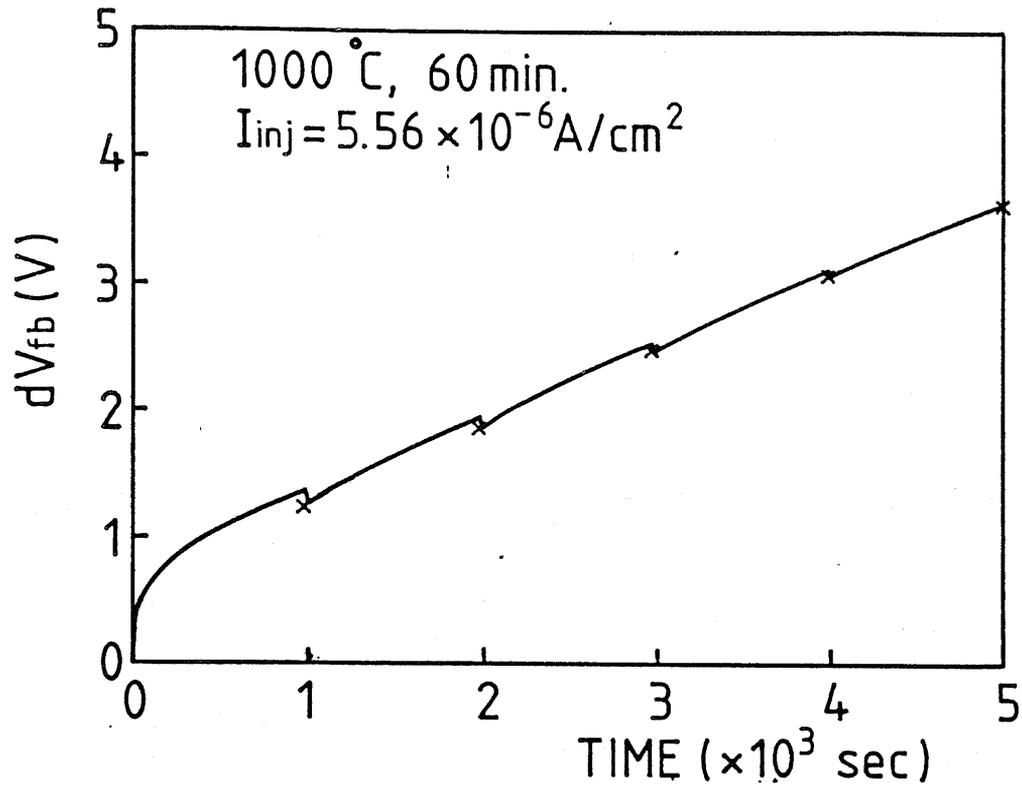


図 4.1 酸化膜 II) の注入結果  
 $N_{int} = 4, N_{max} = 1250$

ような detrapping は生じない<sup>19</sup>。Itsumi<sup>58</sup> は浅いトラップについて報告している。これは 30 ~ 300 K の温度範囲でアバランシェ注入を行なうことにより測定したものであり、 $\text{SiO}_2$  の伝導帯から 2.3 eV, 及び 4 meV の所にあり、捕獲断面積は  $2 \sim 4 \times 10^{-18} \text{cm}^2$  である。

$\text{SiO}_2$  中にはこのような浅いトラップが存在するため、C-V 測定中に detrapping が生じて図 4.7(a) のような変動が起きたと考えられる。図より明らかのように、detrapping した量は捕獲された電子のうち少量である。また、バイアス電圧は、注入再開後すぐに前回の注入の最後の値にまで上昇していることから、その捕獲断面積はかなり大きく、 $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{cm}^2$  と見積られる。

図 4.7(a) には図 4.7(b) の C-V 特性より求めたフラットバンド電圧のシフト分もプロットした。これはバイアス電圧の変化分とよく一致していることがわかる。また、C-V 測定をはずさずに連続して 5000 秒間の注入を行なうと、当然バイアス電圧はただらかに増加していくが、その形は図 4.7(a) とほぼ等しい。

以上の結果より、detrappingによるバイアス電圧の急激な変化をさけるため、これ以降ではアバランシェ注入測定中にC-V測定をほすむことはやめる。ただしこの場合でも、図4.1よりバイアス電圧の時間変化とフラットバンド電圧の時間変化とは等しいと考えられる。このような場合にでもアバランシェ注入前後のC-V測定から、最終的なバイアス電圧の変化分とフラットバンド電圧の変化分とを、比較して確認することができる。

図4.2は酸化膜II)に対する解析結果である。注入電流密度は、 $I_{inj} = 2.78 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  ( $1.74 \times 10^{13} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ )で10.000秒間測定を行った。 $(N_{int} = 5, N_{max} = N_{int} = 2,000)$ 。解析には、図3.7(a)と同様に捕獲断面積 $\sigma_{low} = 1.0 \times 10^{-19}$ から $\sigma_{up} = 1.0 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2$ の区間を対数軸上で60等分( $M = 67$ )し、0~4次のLegendre関数により展開した( $L = 5$ )。図4.2より、酸化膜I), II)ではトラップ分布は同様の傾向を示すことがわかる。即ち、 $5 \times 10^{-12}$  ~  $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ の捕獲断面積の区間に広いピークを持ち、その両側に

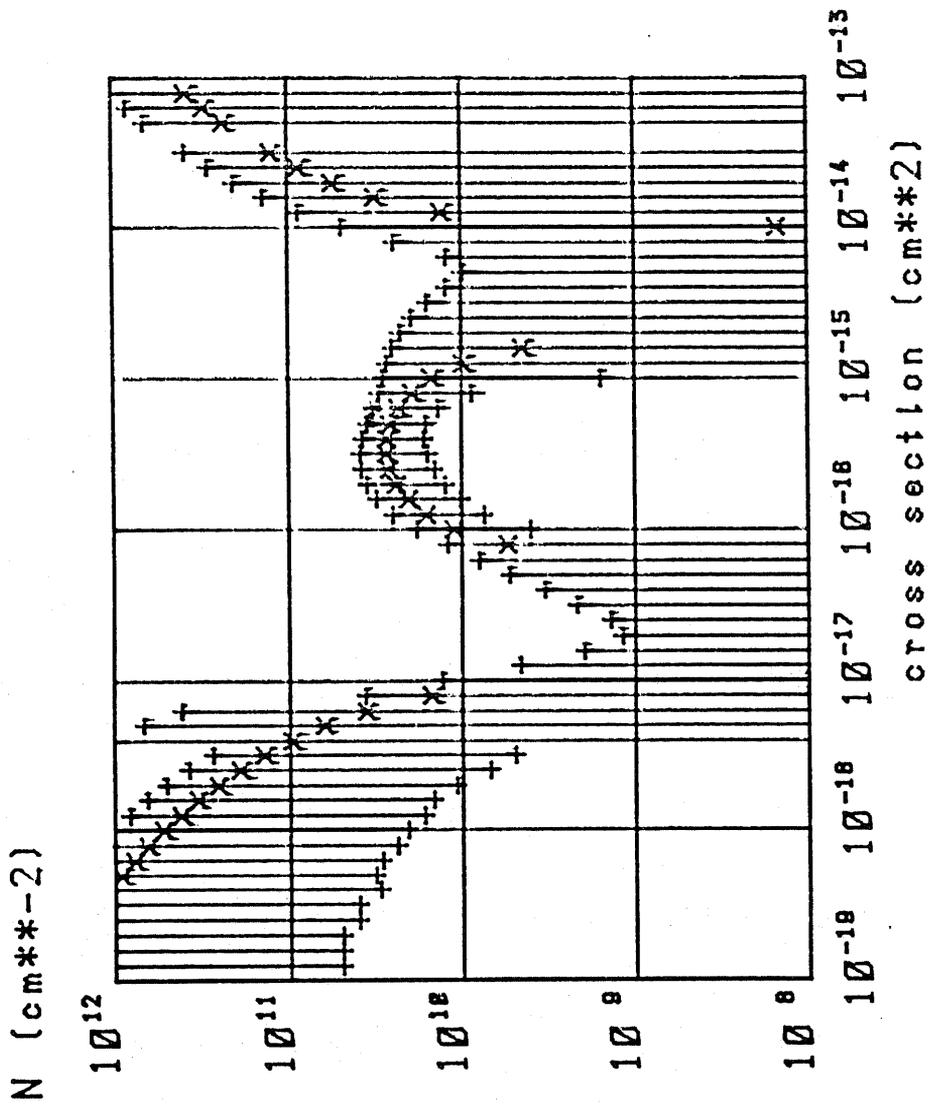


図4-2 酸化膜II)の解析結果

正電荷の発生が見られる。

#### 4. 2. 3 turn around 効果

図4.3は酸化膜I) に対する注入結果であり、横軸は注入電子密度である。a) はAl電極で  $I_{inj} = 1.67 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  ( $1.04 \times 10^{13} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ), 10.000秒間, b) はAl電極で  $I_{inj} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  ( $1.04 \times 10^{14} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ), 1.000秒間, c) Al電極で、 $I_{inj} = 1.67 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  ( $1.04 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ), 10.000秒間 d) はAu電極で  $1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , 1.000秒間の注入結果である。図4.3より、注入電子密度が  $1.0 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  以下では、注入電流密度が、 $1.67 \times 10^{-7} \sim 1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  の範囲では電極が、

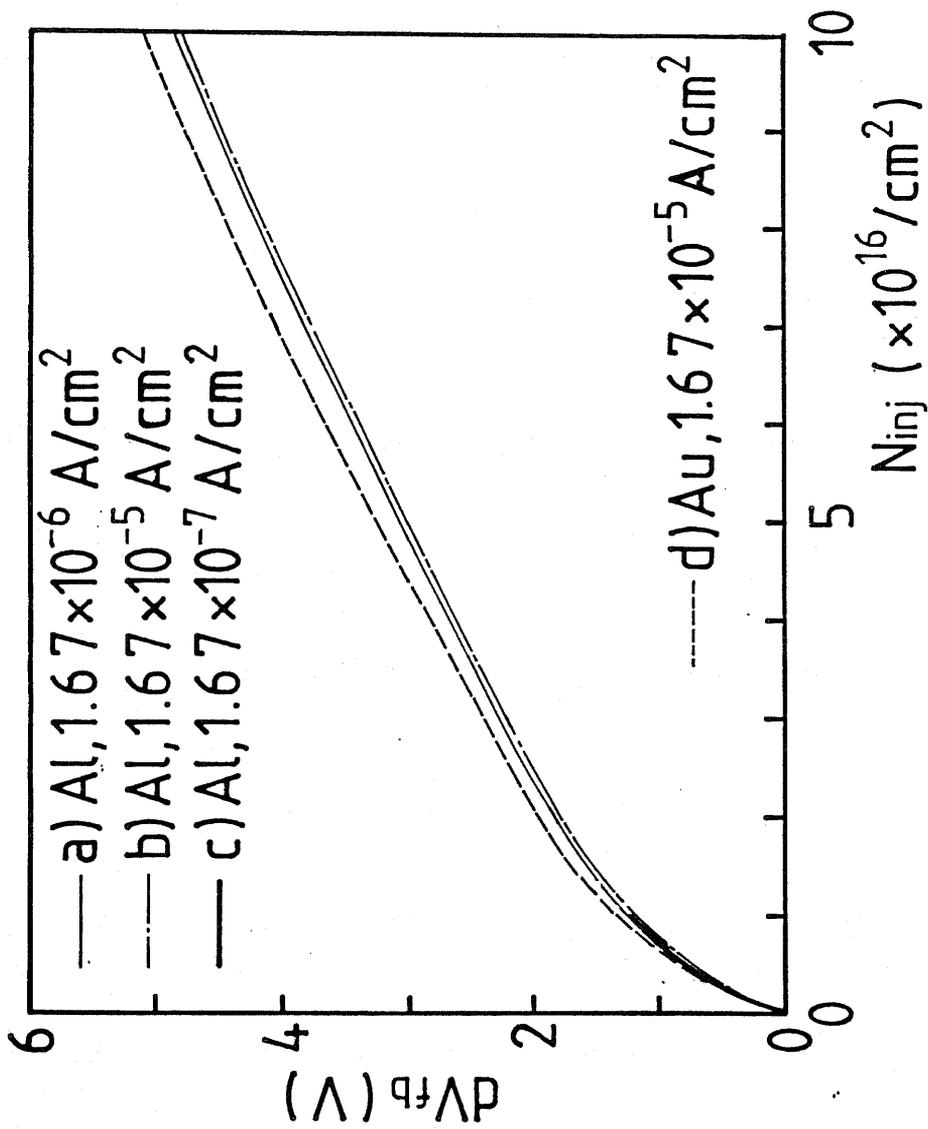


図4.3 酸化膜に対する注入結果の注入電流依存性.

Al でも Au でも同じ結果が得られることがわかる。従って、これらの注入条件では、フラットバンドの変化はもともと as-grown の酸化膜に存在していたトラップに電子が捕獲された結果生じたものであり、注入により酸化膜に新しくトラップが発生しているわけではない。また金属材料による違いも見られな<sup>11</sup>。

これに対し、図4.4は更に注入電子数を増した結果である。a) は Al 電極, b) は Au 電極であり、共に  $I_{inj} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、5.000 秒間の注入結果である。注入電子密度が  $3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  以上では、両者の結果が異なってくる。Al 電極の場合、注入電子密度が増すとフラットバンド電圧の変化分は減少し始める。これは電子注入により界面にドナー形の遅い界面準位が発生して、正電荷になるため<sup>20-22, 26, 28, 59</sup>と考えられており、turn around 効果と呼ばれる。turn around は電極が Au の場合には見られな<sup>28</sup>。Al/SiO<sub>2</sub> 界面において Al と H<sub>2</sub>O とが反応した結果放出された H 原子が酸化膜中を拡散し、SiO<sub>2</sub>/Si 界面において界面準位を発生させると考

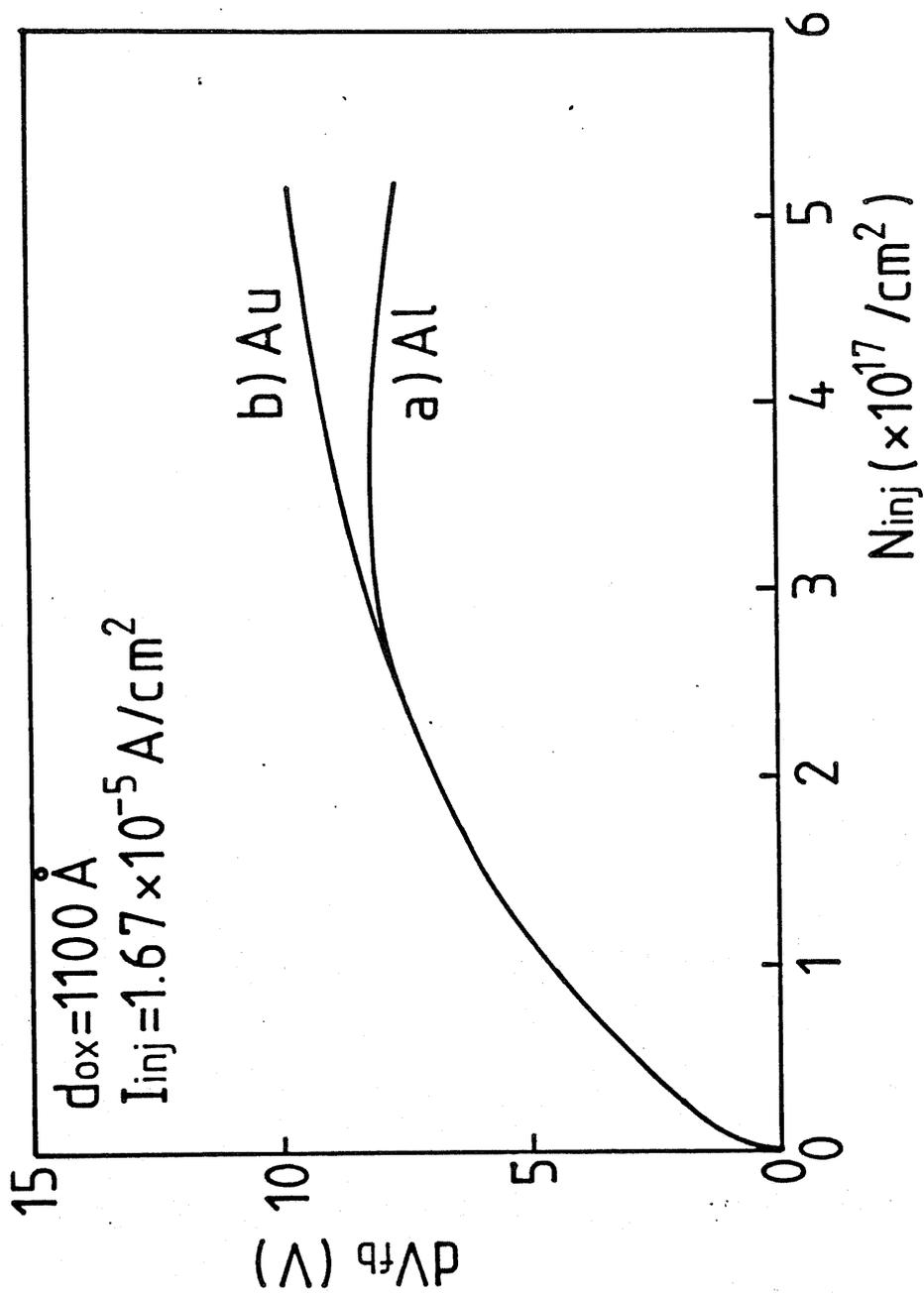


图4.4 turn around 效果の電極材料依存性

えられる。Auは化学反応しにくいので、H原子の放出はAu/SiO<sub>2</sub>界面では起らない。しかし、後述するように water related trap が電子を捕獲する場合にもH原子の放出があるので、注入量を増せば、Au電極のMOSダイオードでも turn around は起ると考えられる。

図4.5は外部より供給された試料についての注入結果である。

$I_{inj} = 1.96 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  ( $1.22 \times 10^{14} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で 10,000 秒間注入した結果である。この試料は膜厚 500 Å であり、企業レベルでの一重石英管の炉で酸化されたものである。電極は Al でフォトリソによりパターンニングされており、ボンディングでパッケージに取り分けられている。これを本研究室で製作した酸化膜と比較してみると、図4.1では注入電子密度  $1.7 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  でフラットバンド電圧の変化約 3.6 V であるのに対し、図4.5では約 0.7 V であり、約 5 倍のトラップが存在していることを示している。またこの試料では  $8 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  以上の注入電子密度において turn around が

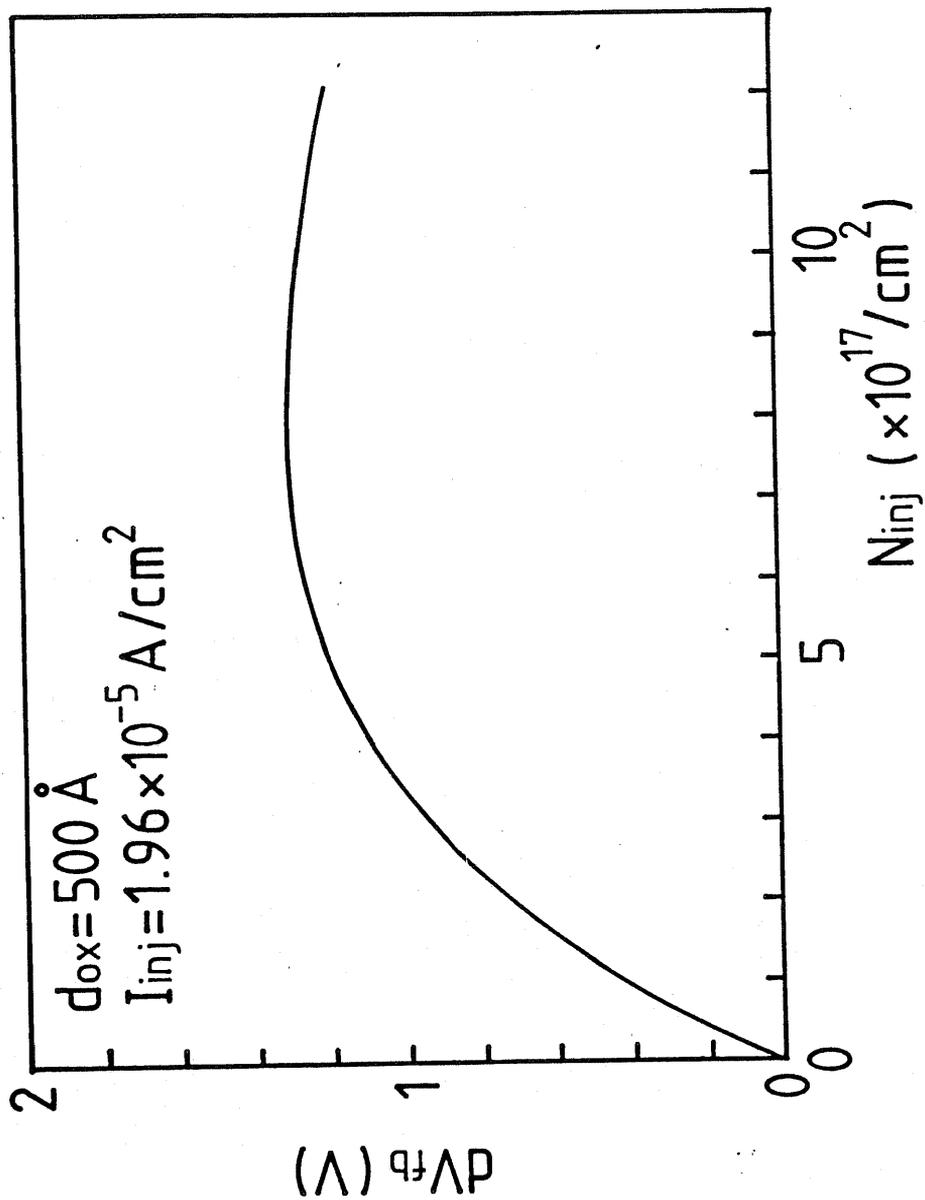


図4.5 企業シリルでの酸化膜に対する注入結果

見られるが、これは図4.4に比較すると注入に対して強いと言える。即ち、この企業レベルにおける酸化膜はバルク及び界面共に、本研究室で酸化した試料よりも優れている。

酸化膜及びその界面は、電気炉や石英等の酸化条件に非常に敏感に影響される。本研究室では設備の制限により、電気炉をつけガスを流すのは酸化を行なう日のみである。このため、石英管内部には空気と共に水蒸気が入ってしまい、汚染源となると考えられる。またドライアイス/エタノールのcold trap温度での飽和水蒸気量は約2 ppmであり、<sup>60</sup>液体酸素を用いている企業に比べればやや多い。水分に対する検討は4.4で詳しく行なう。但し、本研究室で製作したMOSダイオードでも、高周波C-V特性より求めた界面準位密度分布は、企業レベルのものともこれ程変わりはない。

#### 4. 2. 4 エピタキシャル・ウエハー

図4.6はエピタキシャル・ウエハーに対する注入結果である。基板は(100)のp形Siウエハーで、エピ層は抵抗率 $0.3 \sim 0.4 \Omega \text{ cm}$ 、厚さ $5 \mu\text{m}$ である。酸化方法は表4.7のI)と同じである膜厚等はCゾウエハーと同じであった。電極はAlである。注入条件は $I_{inj} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  ( $1.04 \times 10^{14} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ )で1.000秒間である。また、図4.7は解析結果であり、 $\sigma_{low} = 1.0 \times 10^{-9}$ 、 $\sigma_{up} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ 、 $M = 61$ 、 $L = 5$ である。この結果を図4.3のCゾウエハーの結果と比べてみると、捕獲断面積が $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ の範囲ではほぼ同じであるが、 $10^{-14} \text{ cm}^2$ 近辺の大きなトラップ及び $10^{-17} \text{ cm}^2$ 以下の小さいトラップでは密度がかなり大きくなっている。

エピウエハーとCゾウエハーとの大きな相異点は、その中に含まれている酸素及び炭素の濃度である。エピウエハーではこれらの濃度が非常に小さいために、熱酸化後冷却時に $\text{SiO}_2 / \text{Si}$ 界面において応力の影響を受けやすく、これが特に捕獲断面積の小さなトラッ

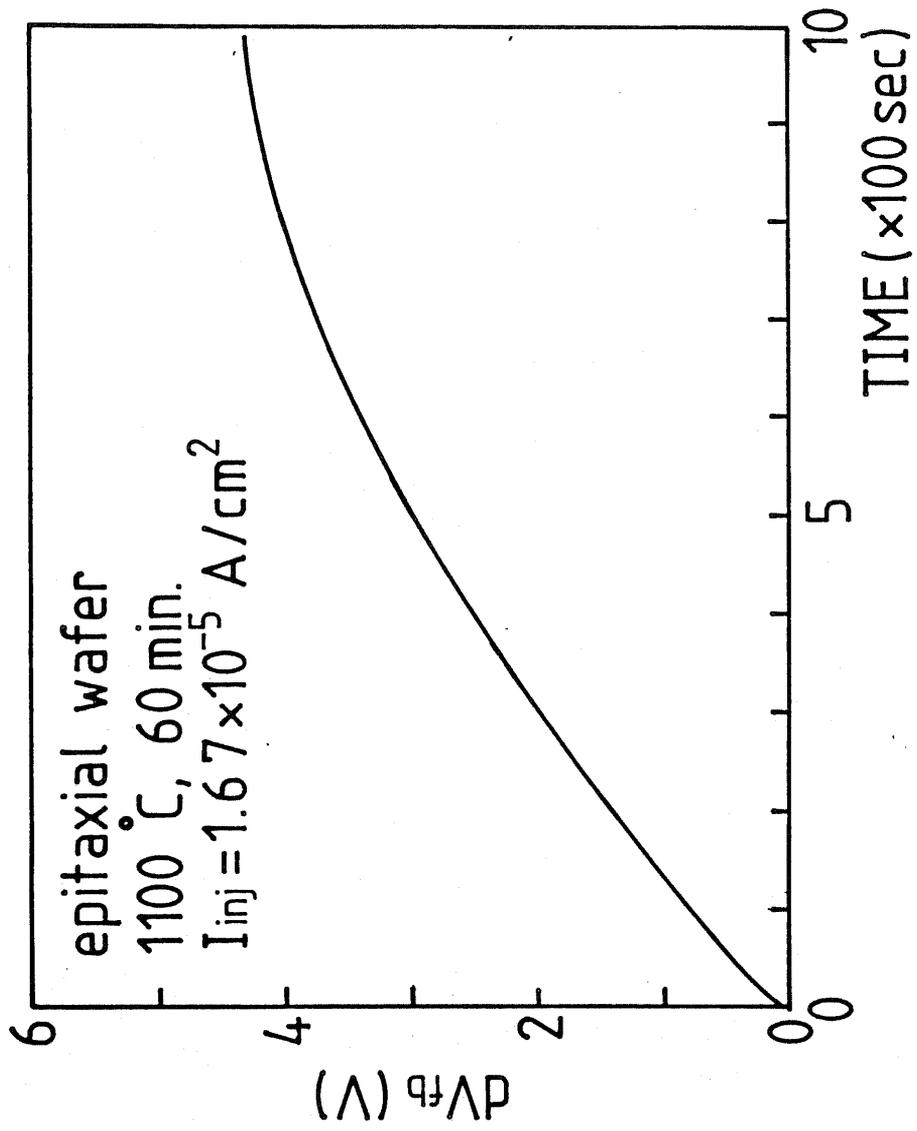


図4.6 エピタキシャル・ウェルに対する注入結果

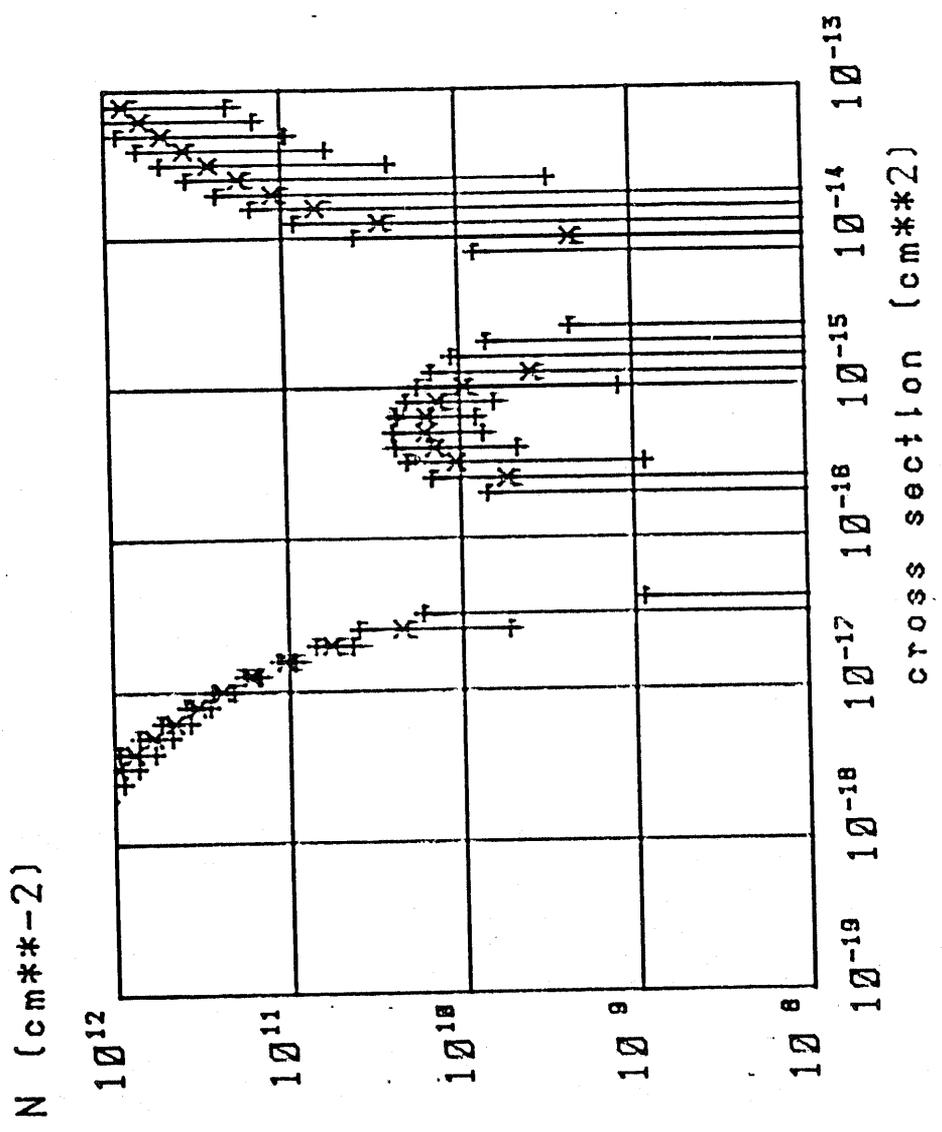


図47 エネルギーシールドに對する解析結果

プを生じていると考えられる。

#### 4. 2. 5 薄い酸化膜に対する注入結果

図4.8は酸化膜Ⅲ)に対する注入結果である。基板の抵抗率は $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ のものを用いた。注入条件は  $I_{inj} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  で1000秒間である。電極はAlであるが、図4.3の場合と同様に、この注入条件ではAu電極の場合も同じ結果が得られている。図4.9はこれの解析結果であり、解析の条件は図4.7と同じである。

Siの熱酸化機構は、DealとGrove<sup>61</sup>による、酸化膜中の酸化種分子 ( $\text{O}_2$  又は  $\text{H}_2\text{O}$ ) の拡散と、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面での反応に基づくモデルがあり、ウェット酸化やドライ酸化(酸化膜が厚い場合)ではよくあてはまる。しかし、ドライ酸化膜では膜厚が $300 \text{ \AA}$ 以下

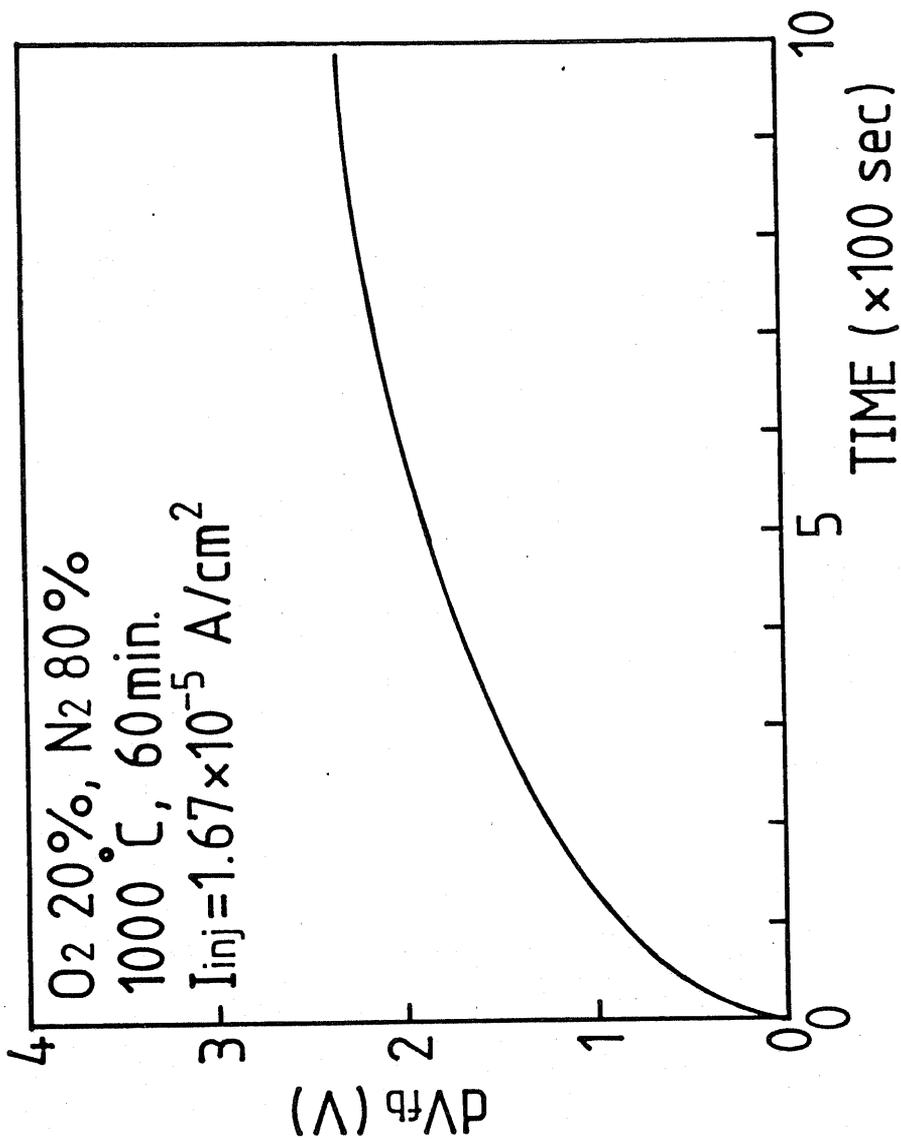


図4.8 酸化膜Ⅱ)に対する注入結果

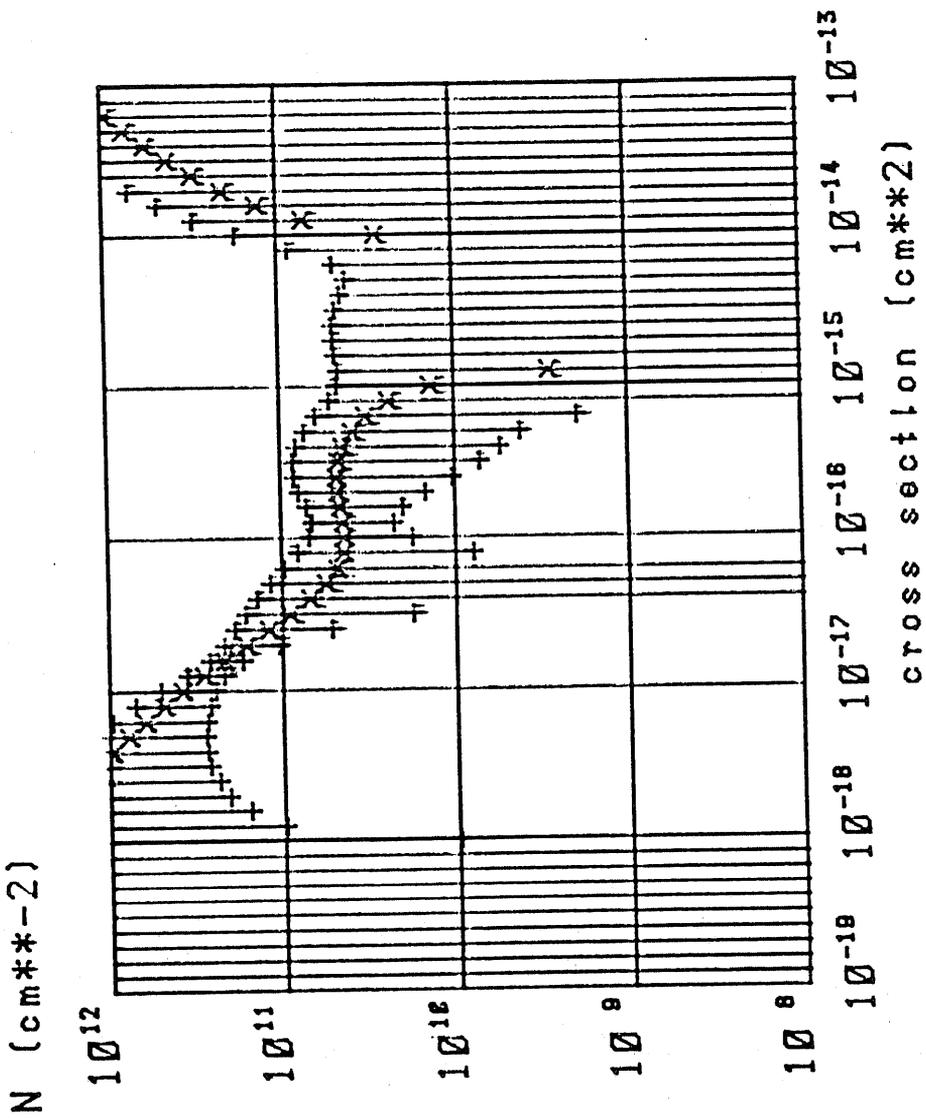


図4.9 酸化膜Ⅲ)に対する3解析結果

では Deal-Grove 則からずれてくる。これについては様々な研究が成されているが、<sup>62-70</sup>明らかになっていない。しかし、図4.84.9より、薄い膜厚においても、酸化膜中のトラップの分布傾向は、厚い場合と比べてほぼ同じである。これは 1000 °C という高温で 7 時間かけてゆっくり酸化しているために、十分 viscous flow が生じたためである。

#### 4.3 ウルトラ・ドライ酸化膜の評価

前述したように、酸化炉を非常に清浄な状態に保つためには、常に炉の温度を上げた状態で、酸素ガスを流し続けなければならない。しかし、本研究室では設備の制限上不可能であるので、ウルトラ・ドライ酸化膜については外部より供給を受けた。

これに用いた炉では、二重石英管を使用しており、外壁と内壁との間に酸素又は窒素ガスを流している。空気中の水蒸気は外壁の外側に付着した後、拡散により外壁を通過して中へ入るが、ここでガスに押し流されるために、酸化炉の中央にまでたどり着くことはできない。またウェハーを出し入れする部分にも気密性の工夫がされており、ガスの出口側から大気が逆流するのを防いでいる。更に、酸素及び窒素は各々の液体を気化させており、水の濃度は非常に小さい。このような点に注意した結果、炉の出口での水蒸気濃度は0.4 ppm (ほぼ検出限界) 以下であった。但し、坩堝加熱炉であるので cold wall 型とは異なる。

酸化膜は4.2と同様にして  $1085 \text{ \AA}$ ,  $500 \text{ \AA}$ ,  $220 \text{ \AA}$  の3種類の膜厚のものを用意し、各々について、Al, poly-Si, W の3種類のゲート材料によりMOSダイオードを作製した。Alは坩堝蒸着, poly-SiはLPCVD (low pressure chemical vapor deposition), Wはスパッタにより堆積し、Al及びpoly-Si

はウエットエッチ, Wはドライエッチによるパターンニングを行なった。

### 4.3.1 Alゲート

図4.10はAlゲートのウルトラ・ドライ酸化膜への注入結果である。注入は  $I_{inj} = 1.60 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  で1000秒間行なった。図4.11(a)~(c)は各々の膜厚に対する解析結果である。

1085 Åの酸化膜では、フラットバンド電圧の変化は注入開始から約70秒後まで増加した後一旦飽和する傾向を示すが、120秒後から今度は直線的に増加しており、指数的な曲線からはずれている。

$10^{17}/\text{cm}^2$ の注入電子量で  $\Delta V_{fb} \approx 160 \text{ mV}$  であり、図4.3の本研究室において一重石英管により酸化して作製したMOSゲイオードの結果と比較すると、約1/30以下である。解析結果では、 $10^{-15} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2$ の捕獲断面積においてトラップ密度の大幅な減少が見られる。しかし、フラットバンド電圧が直線的に増加しているのを反映して、 $10^{-17} \text{ cm}^2$ 以下ではトラップ密度は大きい。

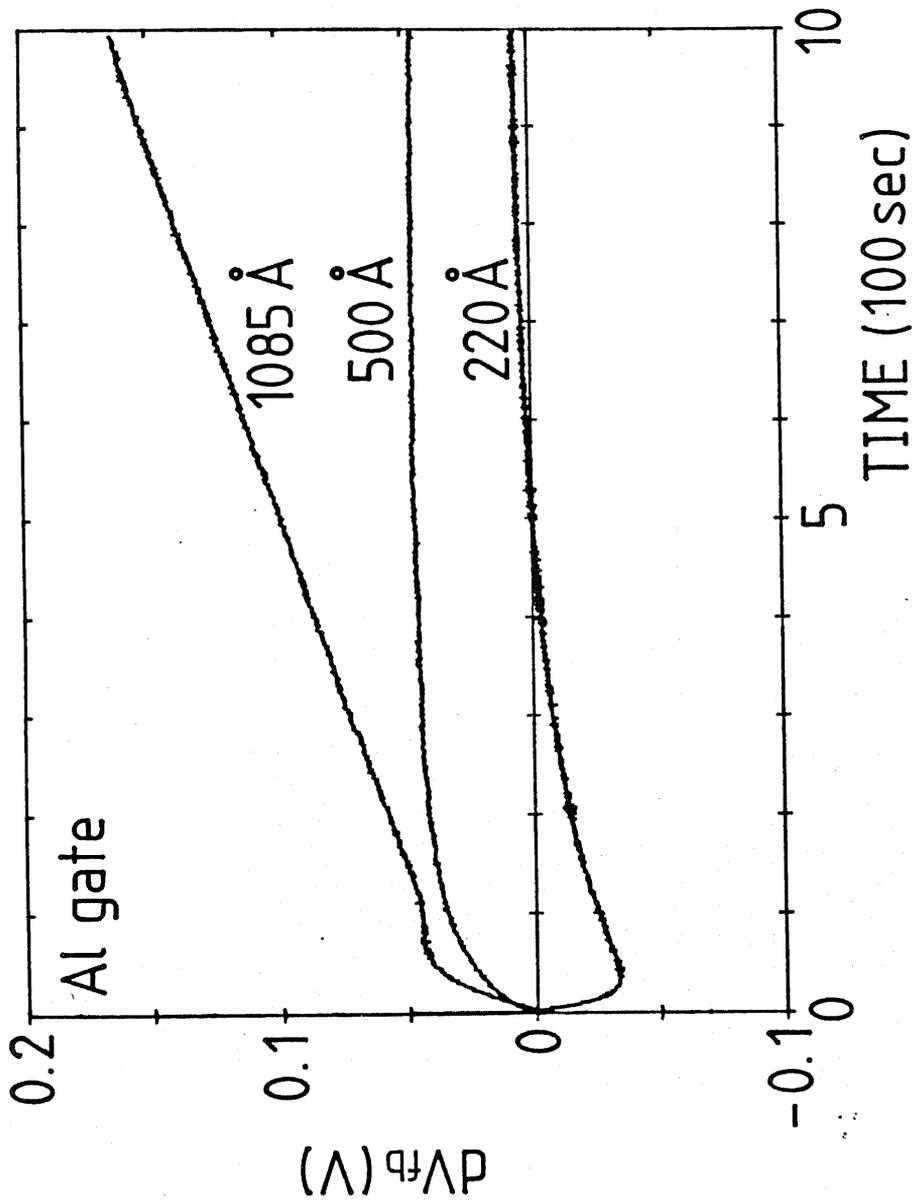
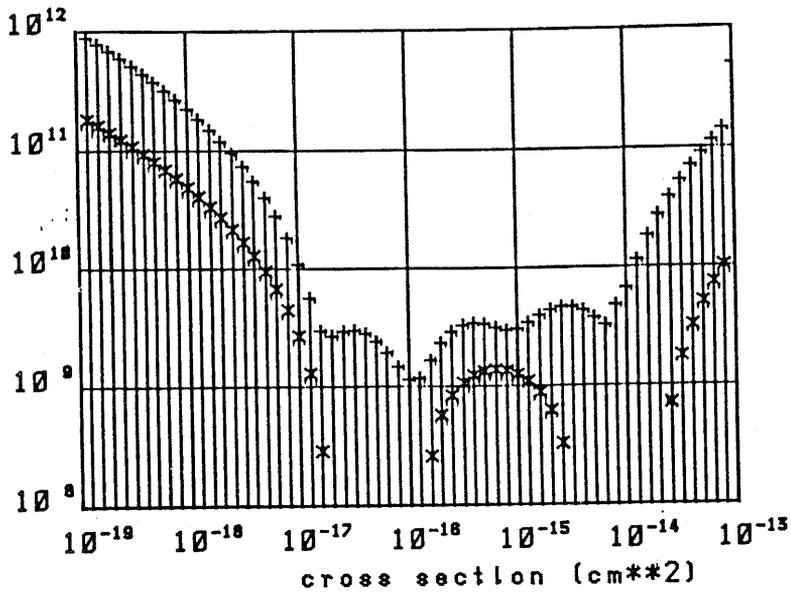
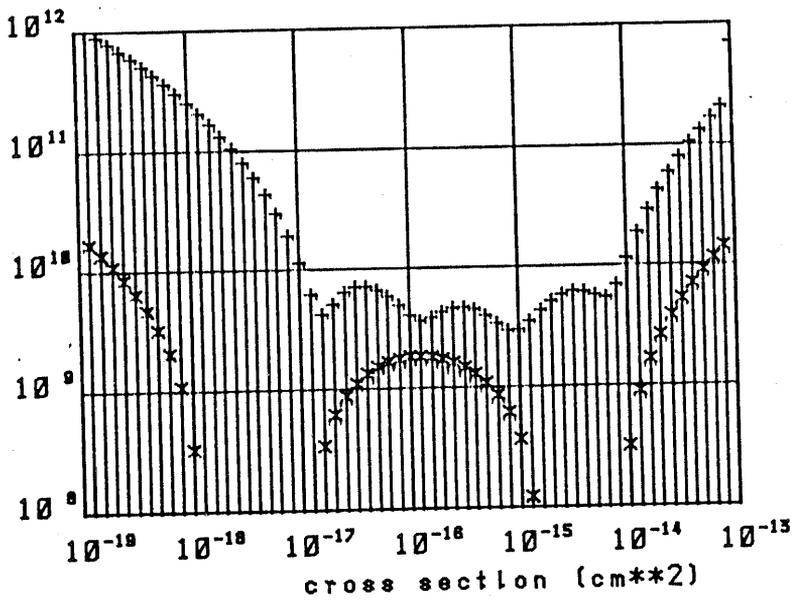


図4.10 ウルトラ・ドライ酸化膜に対する注入結果 (Alゲート)

N (cm<sup>-2</sup>)

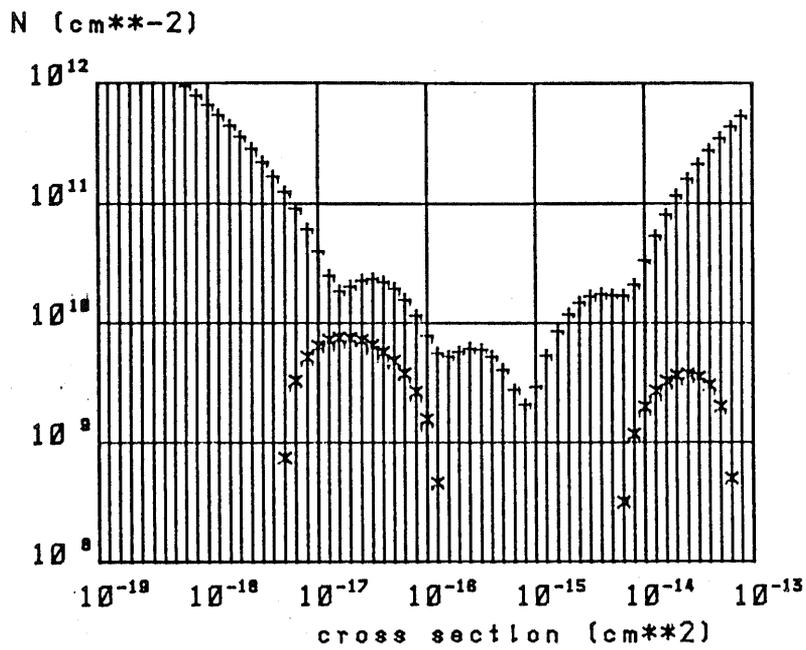
(a)

N (cm<sup>-2</sup>)

(b)

四 4.11 ウルトラ・ドライ酸化膜に対する解析結果 (ALG-T)

(a) 1085 Å, (b) 500 Å



(c)

図4.11 ウィルソン・トラ（酸化膜に対する解析結果（ALG-1）

(c) 220 Å.

500 Å膜厚の試料では、フラットバンド電圧の時間変化は比較的速く飽和する傾向にあり、 $10^{17}/\text{cm}^2$ の注入量では $\Delta V_{fb} \approx 50 \text{ mV}$ である。これは図4.5の企業レベルの一重石英管による酸化膜と比べても約1/8であり、水蒸気の混入を少なくすることにより、酸化膜中のトラップ密度を減少させ得ることを示している解析結果では、やはり $10^{-15} \sim 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$ においてトラップ密度は少なくなっている。

これに対し、200 Å膜厚の試料では、フラットバンド電圧は最初急激に減少した後、指数的に増加している。この初期の負方向へのシフトは界面準位の発生が原因ではない。何故なら、界面準位が発生するには注入電子量が少なすぎるし、200 Å膜厚の場合にしは観測されていないからである。この結果に対する検討は4.4で行なう。

図4.12は負のバイアス・ストレスの結果である。試料は220 Å膜厚のウルトラ・ドライ酸化膜に、本研究室においてALを蒸着して作製したMOSダイオードである。測定はアランジェ注入シ

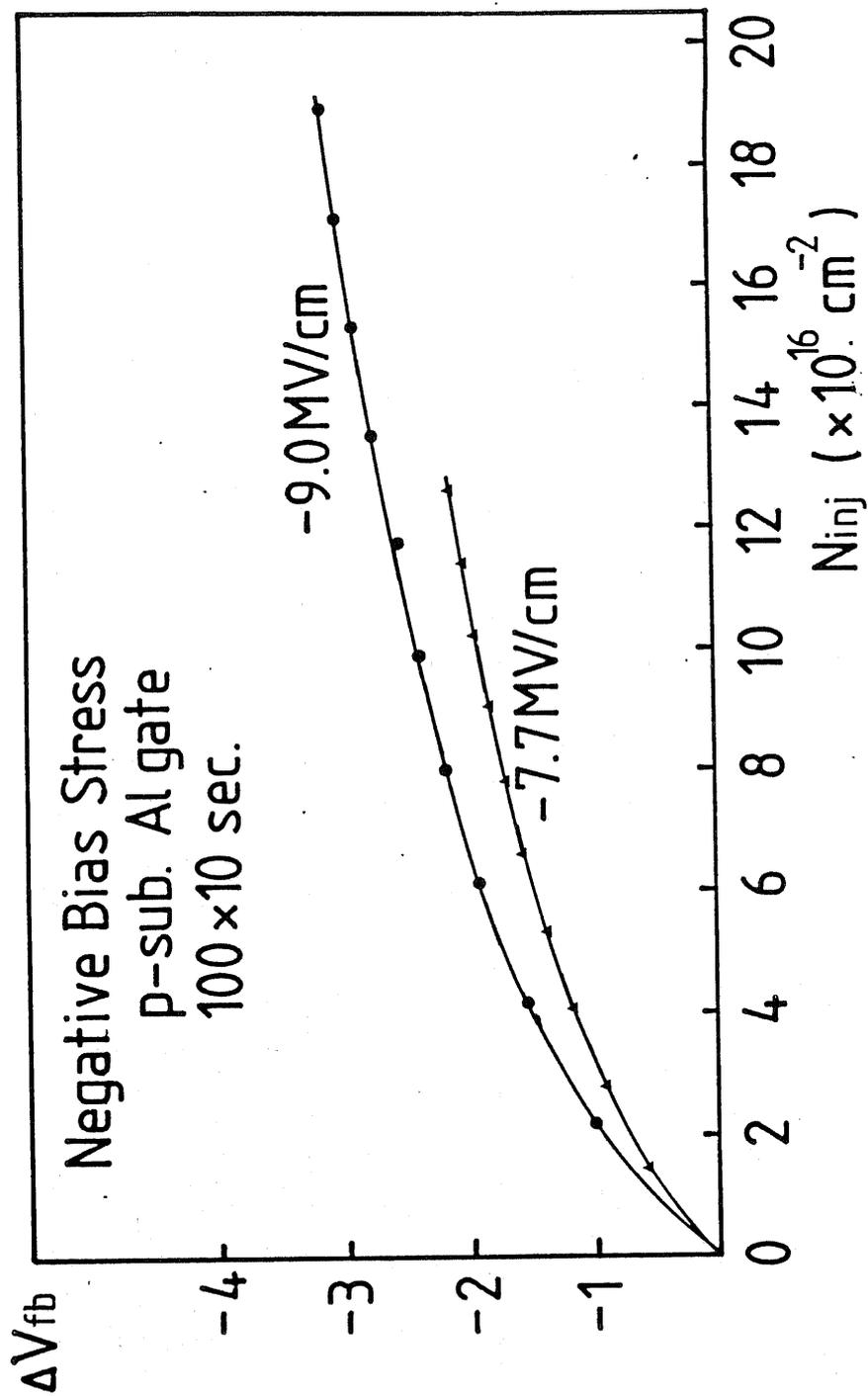


図 4.12. ウルトラ・ドライ酸化膜 (220Å) に対する負バイアス・ストレス  
によるフラットバンド電圧の変化

Electric Field (MV/cm)	Cross-Section (cm <sup>2</sup> )	Electric Trap Density (cm <sup>-2</sup> )
-7.7	$1.7 \times 10^{-17}$	$2.1 \times 10^{12}$
-9.0	$1.4 \times 10^{-17}$	$2.9 \times 10^{12}$

表4.2 ウルトラ・ドライ酸化膜(220Å)中の  
ホ-ル・トラップ

ステムを用いて、高周波電界は与えずにゲートに負の定電圧をかけ、注入電流を測定した。また、100秒毎にC-V測定を行ない、フラットバンド電圧の時間変化を求めた。横軸は注入キャリア密度である。フラットバンド電圧は負にシフトしている。酸化膜中を流れた Fowler-Nordheim トンネル電流はホールによるものであり、これがホール・トラップに捕獲され固定電荷となる。このホール・トラップについてSALSにより一成分解析を行なった。結果を表4.2に示す。

#### 4.3.2 poly-Siゲート

図4.13はpoly-Siゲートに対する注入結果である。プローブでは良好なコンタクトが得られなかったため、パッケージに超音波ボンディングを行なって測定した。膜厚200Åの試料では、超音波ボンディングによるダメージのために、安定した注入が行えなかった。従って図4.13には1085Å、500Åの試料に対する結果のみ示してある。また、図4.14には解析結果を示す。

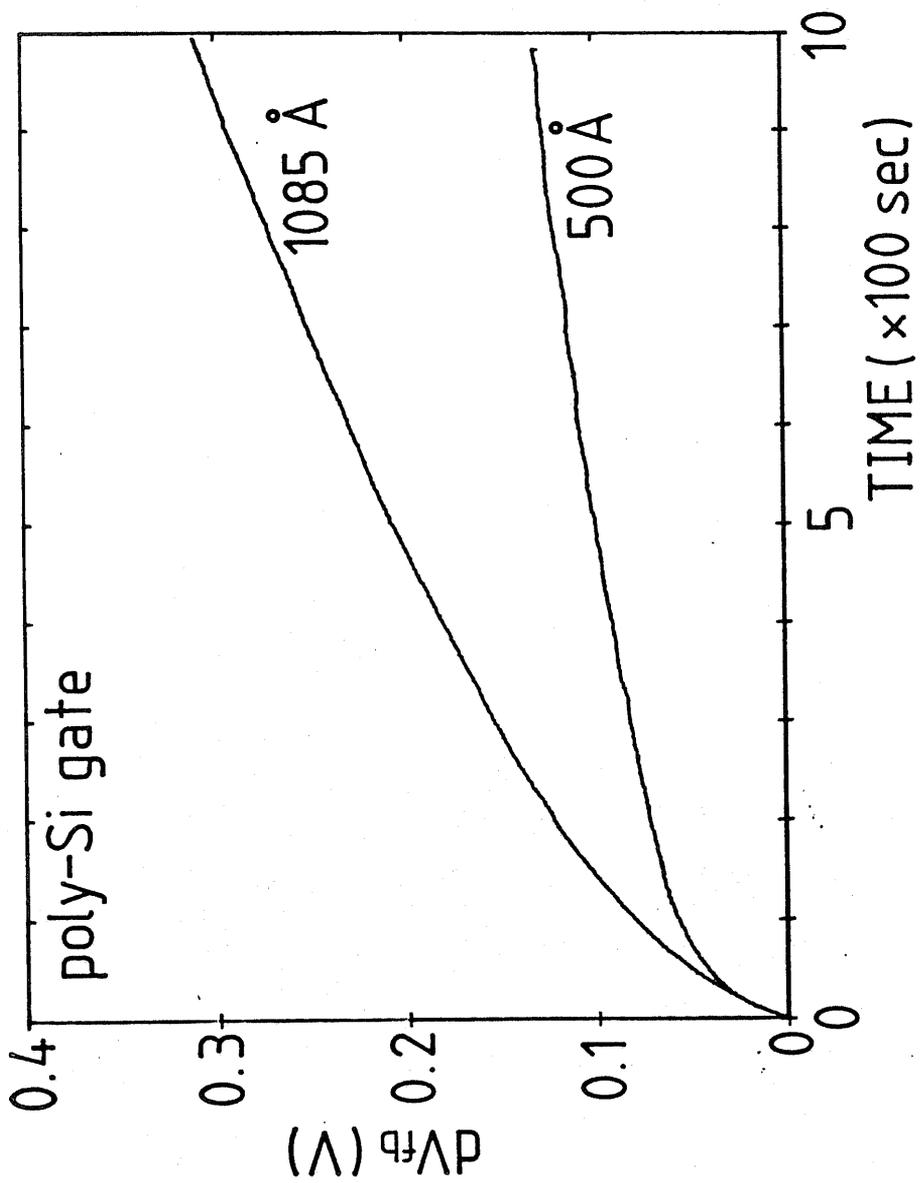
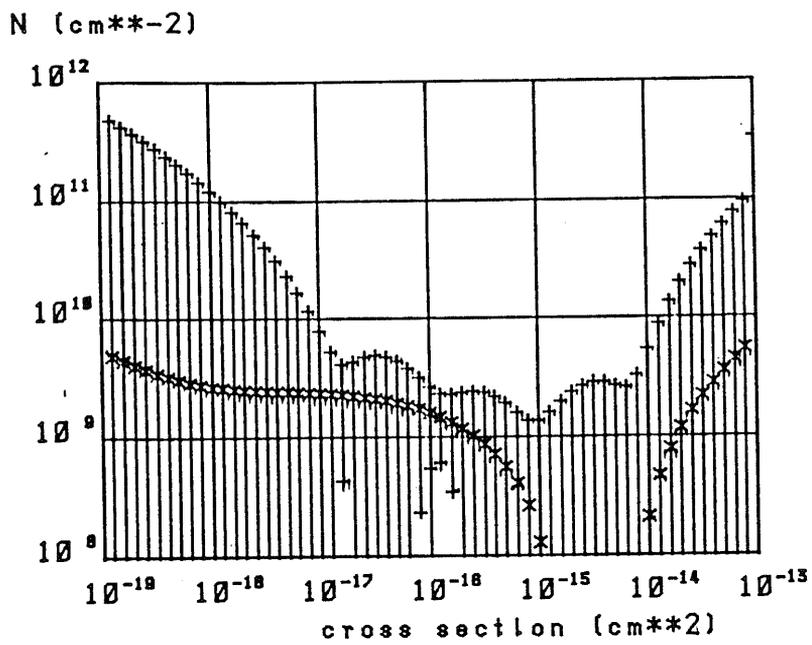
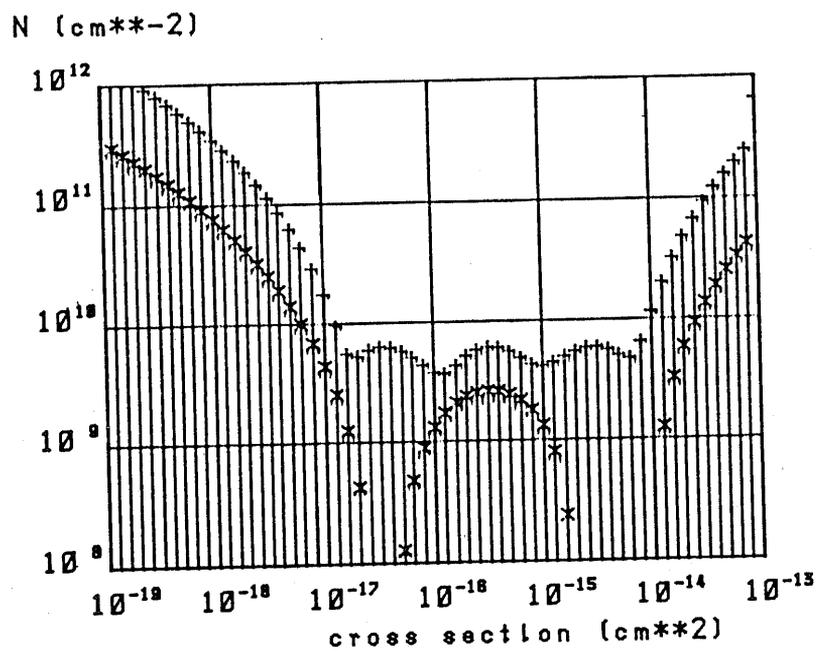


図4.13 カルボドライ酸化膜に対する注入結果  
(poly-Si ゲート)



(a)



(b)

図4.13 ウルトラ・ドライ酸化膜に対する解析結果

(poly-Si).

(a) 1085Å, (b) 500Å.

フラットバンド電圧のシフトは、Al ゲートの場合の約2倍となっている。これは LPCVD による poly-Si の堆積時における  $H_2$  と  $SiH_4$  中での熱処理、及びその後の P 拡散における熱処理により酸化膜中の  $Si-OH$  結合の数が増えるためと考えられる。しかし、一重石英管で酸化した試料と比較すれば、トラップ密度は小さい。

#### 4.3.3 Wゲート

図4.15はWゲートに対する注入結果である。注入電流は  $I_{inj} = 1.60 \times 10^{-5} A/cm^2$  である。図4.16には解析結果を示す。

Wは poly-Si よりも低抵抗であり VLSI のゲート材料として期待されるが、スパッタや電子ビーム蒸着が必要であり、プロセスダメージが問題となる。本試料はスパッタにより堆積しているが、解析結果を見るといずれの膜厚においても、 $10^{-16} \sim 10^{-17} cm^2$  及び  $10^{-14} cm^2$  の捕獲断面積において電子トラップが増加している。

Young<sup>35</sup> は  $SiO_2$  中に W を拡散やイオン注入した場合に、電子トラップが発生することを報告しているが、本試料で測定されたトラ

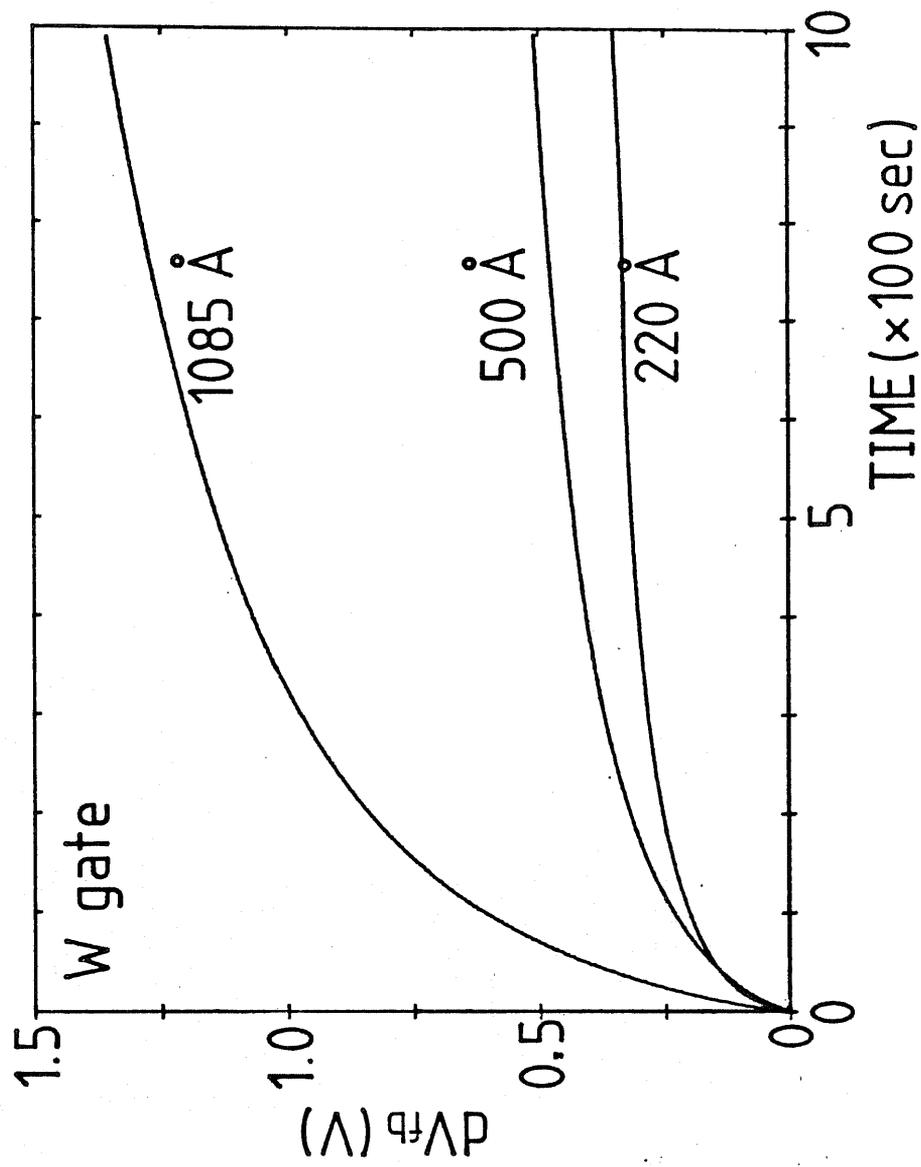
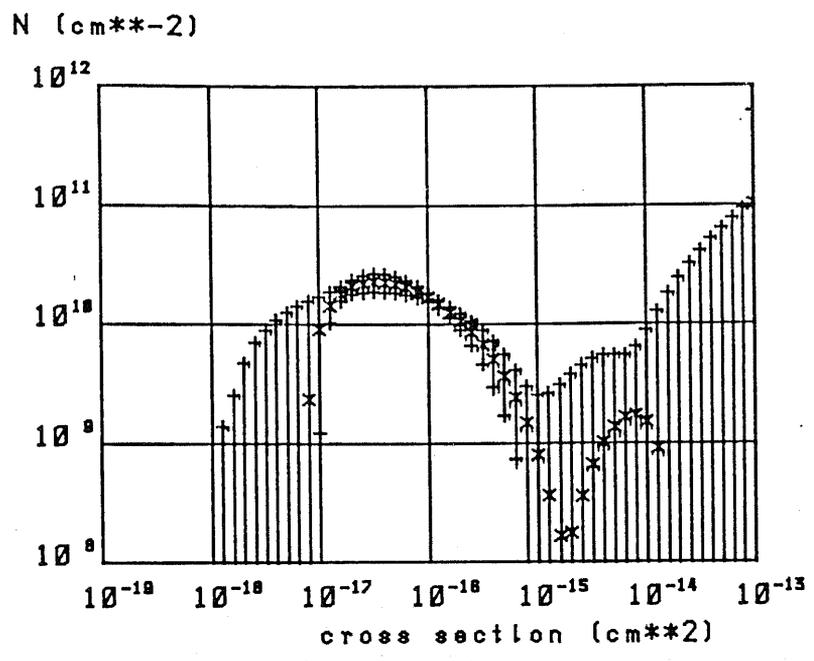
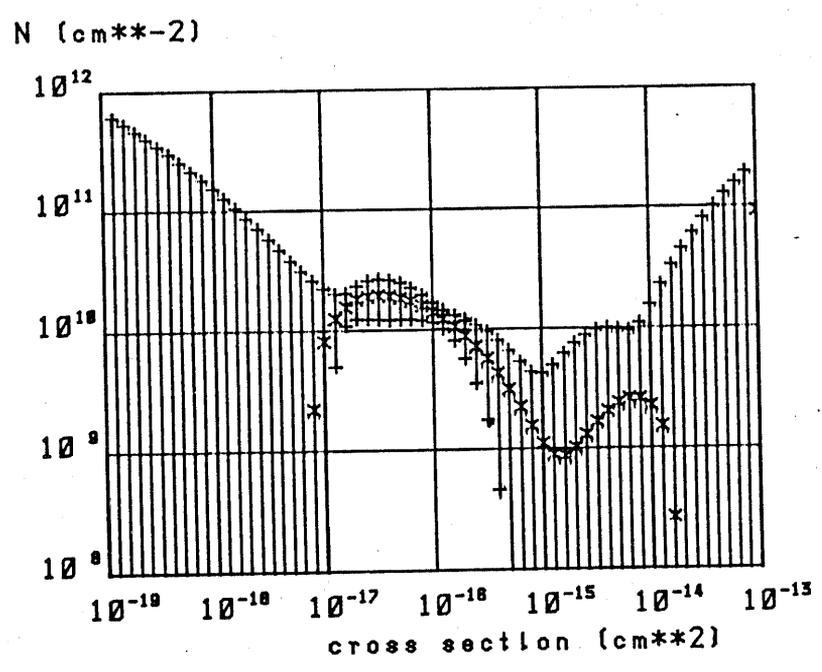


図 415 ウルトラ・ドライ酸化膜に対する注入結果 (Wゲート).



(a)



(b)

図4.16 ウルトラ・ドライ酸化膜に対する解析結果(ワグナー)  
 (a)  $1085 \text{ \AA}$ , (b)  $500 \text{ \AA}$ .

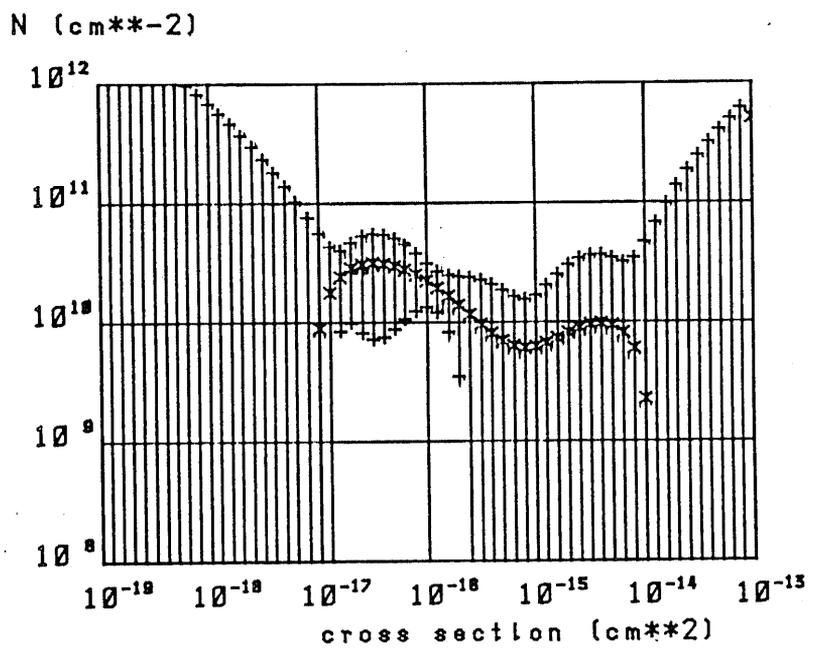


図4.16 ウltra・ドライ酸化膜に対する解析結果  
 (wゲート)  
 (c) 220 Å.

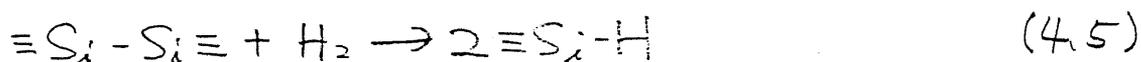
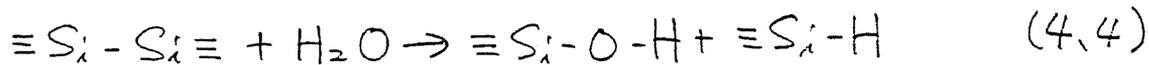
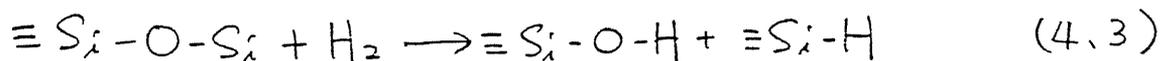
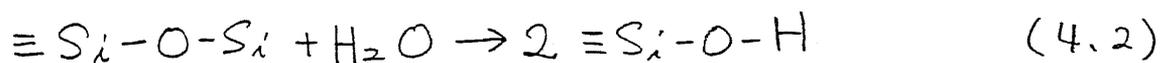
ツプの増加は、スパッタ中にArイオンによる損傷により発生した  
ものと考えられる。X線<sup>17,23</sup>や電子ビーム<sup>24</sup>等の照射損傷により発  
生するトラップの捕獲断面積は $10^{-16} \sim 10^{-18} \text{ cm}^2$ であり、今回割  
定されたものとはほぼ同じである。これはまた、water related trap<sup>19</sup>  
の捕獲断面積ともほぼ同じである。

## 4.4 実験結果に対する検討

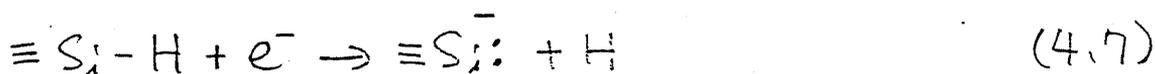
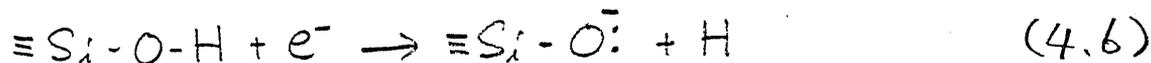
### 4.4.1 water related trap

シリコン酸化膜は四配位の  $\text{Si}$  が  $\text{O}$  と結合した四面体からランダムに結合することによって、非晶質なネットワークを構成している。このようなネットワークの中で主な intrinsic な欠陥は酸素空孔と切断されたボンドとである。前者は E' センター<sup>50-56</sup> であり、隣接  $\text{Si}$  原子間の距離が短い場合には  $\text{Si}-\text{Si}$  ボンドとなり、長い場合には dangling ボンドとなる。これらの欠陥は  $\text{O}$  や  $\text{As}$  等のイオン注入や、X線、電子ビーム等の照射損傷により発生する。1000℃以上でのドライ酸化では局所的な歪みは viscous flow により緩和されるために、このような欠陥密度は少ない。

これに対し、熱酸化時に混入する主な不純物は水<sup>19-22</sup> とナトリウム<sup>33,34,36</sup> である。これらは共に石英管を拡散して炉心に入り、酸化膜に取り込まれる。水(又は水素)は water related trap の原因となり、 $\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$  を作る。



(4.4)、(4.5)は主に界面での反応である。これらの基は次の反応により電子を捕獲し、水素原子を放出する。



電子の捕獲プロセスはこのような化学的反応なので、紫外( $\sim 4\text{eV}$ )を照射しても電子を放出しないが、空気中などの水蒸気を含む雰囲気でのアニールにより容易に電子を放出する。<sup>19</sup> (4.6)、(4.7)の逆の反応が起こるからである。また、放出された水素原子が酸化膜中を拡散して界面にたどりつくと、そこで turn around の原因となる界面準位が発生すると考えられている。

ウルトラ・ドライ酸化膜では水の混入を最小限にして  $\text{Si}-\text{OH}$ 、

Si-H基の数が少なく、電子トラップを減らすことが出来る。トラップ密度は、企業レベルでの一重石英管で酸化した試料と比較すると約1/8~1/10である。ウルトラ・ドライ酸化膜中では、これらの基の他に $\equiv Si\cdot$ ,  $\equiv Si-O\cdot$ のようなダングリングボンドがintrinsicなトラップとして存在していると考えられる。これらのダングリングボンドも(4.6), (4.7)に似た反応により電子を捕獲する。



#### 4.4.2 薄い酸化膜に対する問題点

200 Å程度の薄い酸化膜に対する注入測定の際に、図4.10のような異常はしばしば見られた。また、バイアス電圧が注入開始後減少し続けることもあった。アバランシェ注入により酸化膜中に注入された電子のエネルギーは広い分布を持っており、かなり高いエネルギーを持つものも存在する。また、電子の平均自由行程は約34 Å程度であるので、<sup>39</sup>酸化膜が薄い場合には大きなエネルギーを

持ってゲート電極に飛び込む電子が存在し、このために発生した正孔が酸化膜中に注入される可能性がある。注入された正孔が捕獲されると正電荷となりフラットバンド電圧は負にシフトする。また、設定電流値よりも電子電流が少なくなるためにバイアス電圧は減少する。従って薄い酸化膜の場合、できるだけ小さな高周波電圧を印加する必要がある。

## 4.5 むすび

シリコンのドライ酸化膜中には as grown な状態で存在する電子トラップについて、アバランシェ注入法により測定を行ない、解析を行なった。

アバランシェ注入電流密度が  $1.67 \times 10^{-7} \sim 1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  の範囲で注入電子量が  $10^{17}/\text{cm}^2$  以下では、バイアス電圧の時間変化は同じ注入電子量では注入電流によらず等しいことを明らかにした。また、この条件下では、バイアス電圧の時間変化とフラットバンド電圧の時間変化が等しいことを確認した。また、電極が Al でも Au でも同じである。しかし、注入量が  $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  以上では、バイアス電圧（フラットバンド電圧）のシフトはピーク値を持った後減小し始める。これはアバランシェ注入により発生したドナー形の遅い界面準位が、界面において正電荷となるからである。このような turn around は電極が Al の時にのみ発生し、Au の時には発生しない。Al/SiO<sub>2</sub> 界面における H<sub>2</sub>O の反応により放出された

水素原子が、界面準位発生の原因であると考えられる。

通常の一重石英管により膜厚220, 550, 1100 Åの3種類の酸化膜を作成し、Al電極のMOSダイオードでアバランシェ注入を行なった。解析結果では、いずれの酸化膜厚にかいてもトラップの分布の傾向は同じであり、 $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ の捕獲断面積に2つのピークを持って分布しており、このピークの両側では正電荷の発生が見られる。また、 $10^{-17} \text{ cm}^2$ 以下の範囲では、ほぼ一様にトラップが存在する。これらのトラップは主に water related trap であると考えられる。その構造は  $\equiv \text{Si}-\text{OH}$  (シラノール結合)、 $\equiv \text{Si}-\text{H}$  基である。エピタキシャル・ウエハーでも同様の結果が得られた。

次に、水が酸化炉中に入るのを極力避けたウルトラ・ドライ酸化膜について、アバランシェ注入測定を行なった。これは二重石英管を用いて外壁と内壁の間に乾燥ガスを流し、またウエハーの出入口にも工夫して空気中の水蒸気が酸化炉内部に侵入しないようにした

ものである。また、使用する酸素及び窒素は各々液体ガスを気化したものである。この結果、炉の出口で  $H_2O$  は  $0.4 \text{ ppm}$  以下であり、ウルトラ・ドライ酸化を実現することができた。この酸化炉により、 $220$ 、 $550$ 、 $1085 \text{ \AA}$  の酸化膜を製作し、測定を行なった。電極は抵抗蒸着による  $Al$ 、LPCTD による  $poly-Si$ 、スパッタによる  $W$  の 3 種類である。 $Al$  電極の試料では注入量  $10^{17}/\text{cm}^2$  で比較すると、フラットバンド電圧のシフト量は企業レベルの一重石炭管による試料と比較すると、 $1/8 \sim 1/10$  と小さくなっている。トラップの分布の傾向は一重石炭管による試料と同じである。 $poly-Si$  ゲートでは、トラップ密度は  $Al$  ゲートの約 2 倍であった。 $poly-Si$  の堆積時に  $H_2$  中で熱処理されるために、酸化膜中に  $\equiv Si-OH$ 、 $\equiv Si-H$  基がふえるためと考えられる。また、 $W$  ゲートでは  $Ar$  イオンによる損傷のために、トラップ密度は  $Al$  ゲートの約 10 倍と大きい。 $Al$  ゲートの場合と比較すると、 $10^{17} \sim 10^{16}$ 、 $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  の捕獲断面積において、トラップ密度が増加した。

## 第5章 塩素を添加した酸化プラズマによるSiの陽極酸化

## 5.1 はじめに

プラズマ酸化<sup>72-74</sup>は熱酸化と異なり、基板温度が比較的低い点に特徴がある。基板に正バイアスを印加するプラズマ陽極酸化の場合、低温で短時間に厚い酸化膜が得られ、また電界が酸化膜に垂直に加わっているので反応が横方向にはあまり進まないことなどから、当初フィールド酸化膜やbird's beak shaped 構造の小さい素子分離膜に应用することが検討された。<sup>74-76</sup>

最近、Si-LSIの発達に伴って素子の微細化が進み、低温プロセスが重要になるにつれて、プラズマ陽極酸化のSi MOSFETのゲート酸化膜への応用が検討されるようになった。<sup>74,76-80</sup> 即ち、プラズマ陽極酸化では基板に対する影響が小さく、熱酸化の場合のように積層欠陥が発生することがなく、更に不純物の再分布がほとんどない。MOSFETのショートチャネル効果を押さえるためには、ソース、ドレイン接合を浅くする必要はあるが、せっかく浅く作っ

た接合が後の酸化プロセスにおいて不純物の再分布により拡散してしまうのを防ぐためにも、低温プロセスは非常に重要である。

プラズマ陽極酸化によるSiの酸化膜は屈折率、Pエッチ速度、耐圧、赤外吸収、比誘電率、抵抗率において熱酸化膜とほぼ同じ値を示すが、as grownなものでは界面準位密度がSiの禁制帯中央部で $\sim 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ と大きい。<sup>74,76,77</sup> これは酸化膜中を印加電界によりSiやOのイオンもしくはその空孔が移動するため、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面に多数のSiのdangling bondが発生するためである。従って400°C程度の $\text{H}_2$ 雰囲気でのアニールによりH原子をdangling bondに終端させると、界面準位を $\sim 10^{10}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 程度まで減少させることができる。しかし、Si-H結合は熱的に不安定なので、その後の600°C以上の熱処理により再びHを放出して界面準位が増加してしまう。

これに対し、 $\text{C}_2\text{HCl}_3$  または  $\text{CCl}_4$  蒸気をArまたは $\text{N}_2$ をキャリアガスとして送り込んで、塩素雰囲気中でアニールすると、

やはり界面準位は  $\sim 10^{10}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$  程度に下がり、しかも再度  $\text{Ar}$  中で  $1000^\circ\text{C}$  の熱処理を加えども、 $\text{Cl}$  が放出されず界面準位の増加は見られなかった。しかし、塩素アニールでは  $1000^\circ\text{C}$  程度の熱処理が必要なので低温プロセスとしての意義はなくなってしまふ。

そこで、プラズマ陽極酸化時に塩素を添加して、その界面特性を改善することが検討されている。<sup>72,73,81-84</sup>

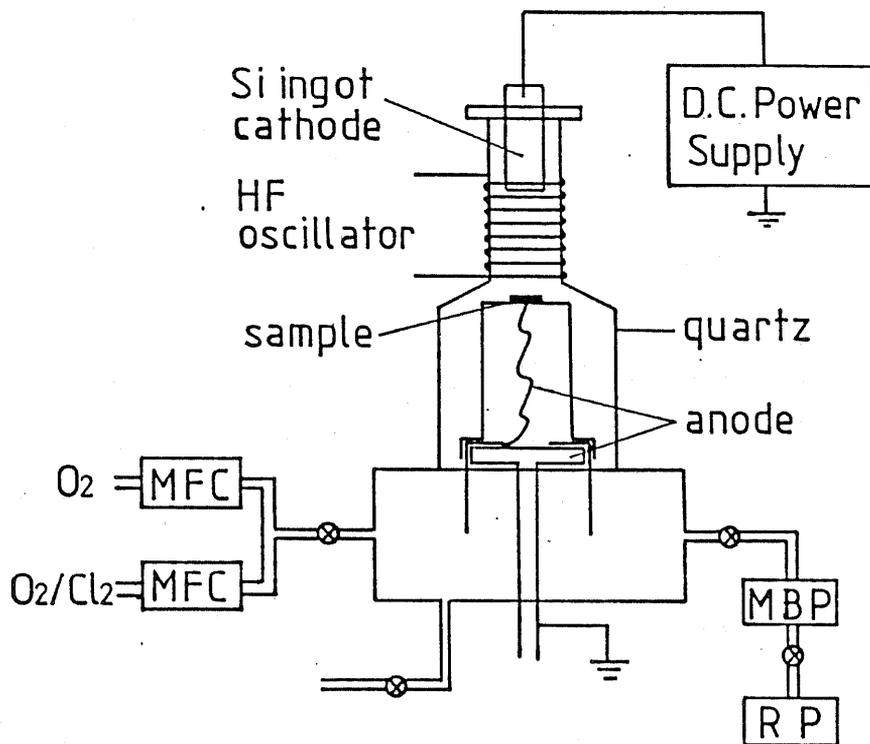
本章では、5.2で塩素を添加した酸素プラズマによる  $\text{Si}$  の陽極酸化について述べた後、5.3で高周波  $\text{C-V}$  特性から得られた界面準位について検討を加え、更に熱処理による変化を詳細に調べた。また、5.4ではアバランシェ注入測定により、プラズマ陽極酸化膜中の電子トラップについて検討を加えた。

## 5. 2 酸素/塩素プラズマによるSiの陽極酸化

### 5. 2. 1 プラズマ陽極酸化装置の構成

図5.1に用いたプラズマ陽極酸化装置を示す。この装置では石英管の周囲にまいたコイルに420kHzの高周波を加え、誘導結合により減圧した管内の酸素を放電させるものである。真空系は油回転ポンプとナカニカル・ブースターポンプとから成っており、到達真空度は0.03 torr程度である。ガスの導入には2台のmass flow controllerを用いて、1台はO<sub>2</sub>専用とし、もう1台でO<sub>2</sub> 90%、Cl<sub>2</sub> 10%の混合ガスの流量を制御することにより、プラズマ中に添加されるCl<sub>2</sub>の量を制御した。腐食性であるCl<sub>2</sub>を取って用いたのは、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>やCl<sub>4</sub>を用いるとプラズマ中で分解したCが、汚染源として避けられないからである。プラズマ放電時の全流量は70 sccmで、圧力は0.1 torrとした。

試料台もやはり石英でできており、その位置はコイルの下端近傍で、プラズマ放電時には試料はプラズマにさらされているので、基



MFC: mass flow controller  
MBP: mechanical booster pump  
RP : rotary pump

図5.1 プラズマ陽極酸化装置

板加熱は行なっていないけれども試料表面は約 $500^{\circ}\text{C}$ 位になっている。試料は裏面に白金線でコンタクトをとって接地電位におとしてある。またプラズマ発生部上端にSiのインゴットが取り付けられており、これが陰極となる。陽極電流は $25\text{mA}/\text{cm}^2$ とした。

### 5. 2. 2 試料の酸化条件

用いた基板はPタイプ、抵抗率 $0.5\Omega\cdot\text{cm}$ 、面方位(100)のCz-Siウェハである。前処理工程は熱酸化の場合とほぼ同じである。まず、ウェハを $2\times 2\text{cm}^2$ に切った後、純水・トリクレソール、アセトン、エタノール、純水の順で超音波洗浄して脱脂した後、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ 溶液でボイルして重金属を取り去り、更に $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:50$ 溶液で30秒間表面のエッチングを行ない、再度HFにより表面の薄い酸化膜を除去し純水により洗浄した後、プラズマ酸化装置の中に入れた。犠牲酸化は行なわなかった。

表5.1は、詳細な測定を行なった試料の作業条件であり、酸化膜厚がいずれも $1000\text{Å}$ となるように酸化時間を選んだ。試料SA,

Sample	Chlorine concentration (%)	Anodization time (min)	Annealing	Oxide thickness (Å)
SA <sub>0</sub>	0	10	no	1050
SA <sub>1</sub>	0	10	400 °C, 30 min, in forming gas	—
SA <sub>2</sub>	0	10	800 °C, 60 min, in argon	—
SA <sub>3</sub>	0	10	400 °C, 30 min, in forming gas and 800 °C, 60 min, in argon	—
SB	0.75	10	no	1100
SC <sub>0</sub>	1.5	7.5	no	1040
SC <sub>1</sub>	1.5	7.5	800 °C, 60 min, in argon	—
SD	3	5	no	1050

forming gas: hydrogen 5 %, nitrogen 95 %.

表 5.1 フラスマ陽極酸化による試料作製条件

SB, SC, SDは各々塩素濃度が0, 0.75, 1.5, 3%である。塩素を添加するに従って酸化速度が加速されるため 各々の酸化時間は10, 10, 7.5, 5分であったが、酸化膜厚は7050, 7100, 7040, 7050 Åであった。酸化膜厚はエリプソメトリにより測定した。前述したように塩素は10%に酸素で希釈した混合ガスをタンクに詰め、これを更に酸素で希釈しているが、塩素は酸素に比べて質量が大きくタンク内で十分に混合していない可能性もあり、塩素濃度の絶対値にはいくつかの誤差が含まれている。

塩素によって酸化速度が加速される機構は明らかではない。塩素以外に $CF_4$ によりフッ素を添加しても、プラズマ酸化速度は増速される。また、熱酸化においても、 $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $C_2HCl_3$ 、を添加する塩素酸化<sup>75-90</sup>では、酸化速度が大きくなる。塩素酸化は酸化温度が $7000^\circ C$ 以上の高温の時にのみ有効で、この時

- 1) 酸化膜中および界面に存在するアルカリイオンをゲッタする。
- 2) 外部から侵入するアルカリイオン等の不純物をゲッタし、すぐ

れたパッシベーション効果を示す。

3) 耐圧分布の向上<sup>92</sup>

4) 酸化誘起積層欠陥 (oxidation induced stacking fault) の抑制。<sup>93</sup>

等の利点を持つ。プラズマ陽極酸化でも塩素の添加により、このように  $\text{SiO}_2$  /  $\text{Si}$  系の改善が期待される。(もっとも、プラズマ陽極酸化は真空装置内で行なわれるドライ・プロセスであり、基板は正にバイアスされているので、アルカリイオンによる汚染は本質的に少ない。)

さて、本装置では表5.7に示したように塩素濃度0.75%では、酸素のみとほぼ同じであったが、塩素をそれ以上添加すると酸化速度は加速され、濃度3%では酸素のみの場合より約2倍の酸化速度となった。塩素を添加すると放電を持続するのが段々困難になり、塩素濃度3%以上ではプラズマ状態はかなり不安定になる。また塩素による  $\text{SiO}_2$  のエッチングが顕著になってくるので、酸化速度は

それ程大きくなるまい。

### 5. 2. 3 MOSダイオードの作製

表5.7に示した4種類の試料のうち、試料SA及びSCは酸化後、いくつかの条件でアニールを行なった。

試料SA<sub>1</sub> ; フォーミングガス (H<sub>2</sub> 5%, N<sub>2</sub> 95%) 中 400°C  
で30分間のアニール。界面特性の改善を試みる。

試料SA<sub>2</sub> ; Ar 中 800°C 60分間のアニール。やや高い温度で  
のアニール特性を調べる。

試料SA<sub>3</sub> ; フォーミングガス中 400°C 30分間のアニールの後  
更にAr中 800°C 60分間のアニール。木素処理した試料  
SA<sub>1</sub> と比較する。

試料SC<sub>1</sub> ; Ar 中 800°C 60分間のアニール。試料SA<sub>3</sub> と比較  
して塩素の効果を調べる。

アニール終了後(試料SA<sub>0</sub>, SB, SC<sub>0</sub>, SD はプラズマ酸化  
後)、ゲートとしてAlを蒸着した。蒸着は通常の坩堝蒸着装置で、

0.6 × 0.6 mm<sup>2</sup>のメタルマスクを通して行なわれた。これは、プロセスをできるだけ簡略化して、余分な熱処理等を加えないようにするためである。更に裏面にオーミック接触を取るために、全面にAlを蒸着した。プラズマ陽極酸化では熱酸化とちがって裏面には酸化膜が形成されないのので、エッチングは不要である。電極形成後のアニール(PMA; post metallization annealing)は原則として行なわれなかったが、試料SA<sub>0</sub>の一部にのみPMAを行なった。

PMAの条件はフォーミングガス中400°C 30分とした。

これらの試料について、高周波C-V測定による界面特性の検討を5.3に、アバランシェ注入測定による電子トラップの検討を5.4に述べる。

### 5.3 酸素/塩素プラズマでの陽極酸化によるSi/SiO<sub>2</sub>界面特性

#### 5.3.1 酸素プラズマでの陽極酸化によるSi/SiO<sub>2</sub>界面特性

前述したようにプラズマ陽極酸化によるSi/SiO<sub>2</sub>界面準位密度は非常に高い。図5.2は試料SA<sub>0</sub>の1MHz及び70kHzにおけるC-V特性であるが、大きな周波数分散を示している。この試料は酸素100%で酸化したものである。フラットバンド電圧は-4.9Vとかなり負方向にシフトしており、非常に多くの正に帯電した固定電荷がSiO<sub>2</sub>中やSiO<sub>2</sub>/Si界面に存在していることを示している。1MHzのC-V特性より求めた界面準位密度<sup>94,95</sup>を図5.3に、また禁制帯中央における界面準位密度とフラットバンド電圧を表5.2に示す。図5.3と表5.2には他の試料の結果についてもまとめて示した。界面準位密度は禁制帯を通じて $\sim 10^{12}/\text{cm}^2\text{eV}$ と大きく、禁制帯中央でも $7 \times 10^{11}/\text{cm}^2\text{eV}$ と大きい。

試料SA<sub>1</sub>(酸素100%での酸化, フォーミングガス中400°C)

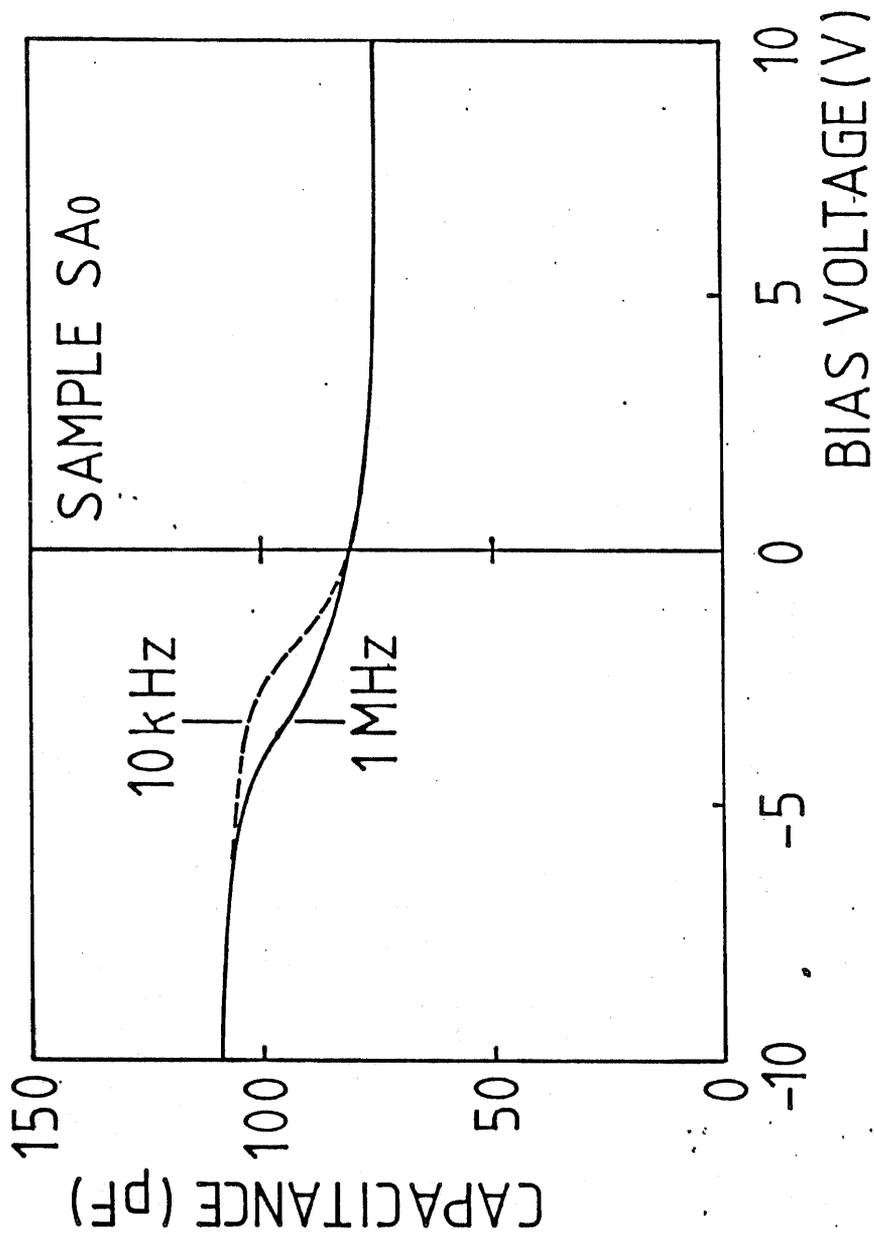
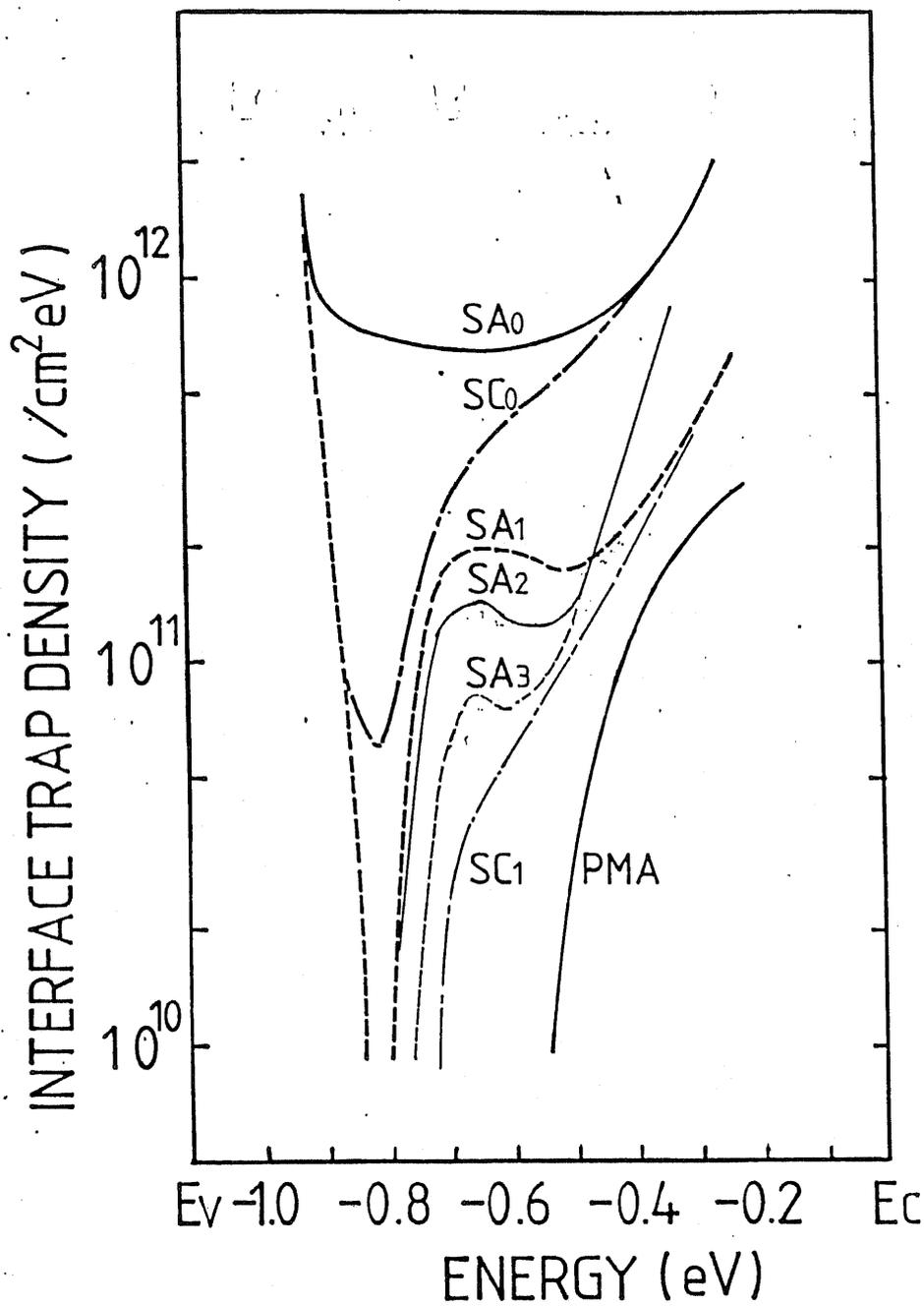


圖5.2 試料SA0のC-V特性



四 5.3 プラズマ陽極酸化膜の界面準位密度

Sample	$D_{it}$ at midgap ( $/\text{cm}^2\text{eV}$ )	Flatband voltage (V)
SA <sub>0</sub>	$7 \times 10^{11}$	-4.9
SA <sub>1</sub>	$2 \times 10^{11}$	-3.4
SA <sub>2</sub>	$1 \times 10^{11}$	-1.9
SA <sub>3</sub>	$9 \times 10^{10}$	-1.4
SC <sub>0</sub>	$5 \times 10^{11}$	-3.9
SC <sub>1</sub>	$8 \times 10^{10}$	-1.6

表5.2 禁制帯中央での界面準位密度と  
フラットバンド電圧.

30分間のアニール)の1MHzでのC-V測定ではフラットバンド電圧は-3.9Vとやや回復しているが、周波数分散は小さくなったものの、依然として残っている。界面準位密度は禁制帯を通じてかなり回復しており、特に価電子帯寄りではかなり減少している。これはH<sub>2</sub>分子が分解してSiO<sub>2</sub>/Si界面のSiダングリンボンドを終端したことによる。しかし、それでもまだ禁制帯中央では、 $2 \times 10^{11} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ と大きい。

図5.4は試料SA<sub>0</sub>にPMAを施したもののC-V特性であり、PMAの有効性を示すものである。フラットバンド電圧は十分に回復し、10kHzと1MHzで周波数分散も小さくなっており、熱酸化によるMOSダイオードのC-V特性とほぼ同じである。界面準位密度は禁制帯中央付近では $10^{10} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 以下となっている。Al/SiO<sub>2</sub>界面に存在していたH<sub>2</sub>Oは400°CのアニールによりAlと反応して分解し、SiO<sub>2</sub>/Si界面へ拡散していく。Al-H<sub>2</sub>Oの反応により生成したH、OHまたは他のイオンは非常に活性が強い。

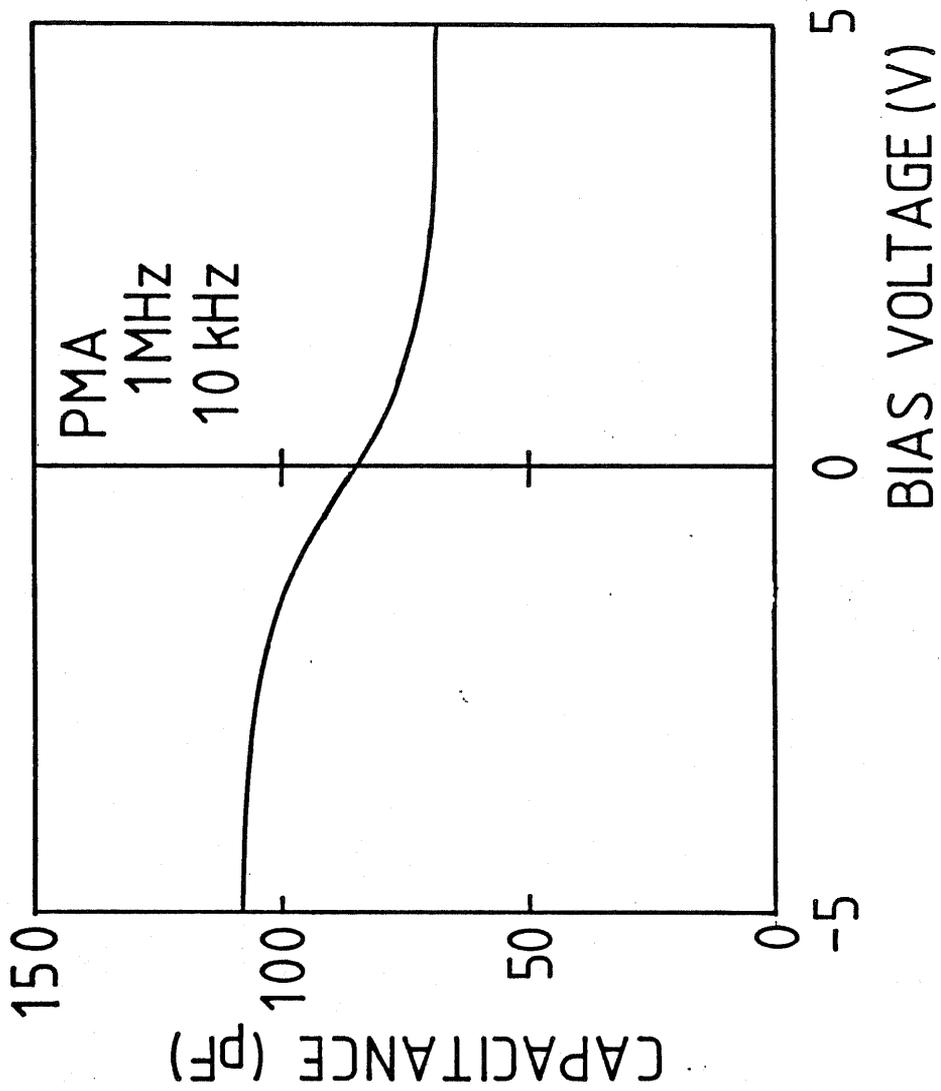


図5.4 PMAを施した試料のC-V特性

く、ダングリングボンドを終端して界面準位を減らすのに、 $H_2$ 分子中のアニールより有効であると考えられる。従ってPMAはAlのような反応しやすい金属材料において有効である。<sup>96</sup> 但し、Alは $Si$ や $SiO_2$ と反応しやすいので、電極形成後 $500^\circ C$ 以上のプロセスを使うことはできない。

次に、 $800^\circ C$ でのアニールを行なった材料 $SA_2$ 及び $SA_3$ について検討する。試料 $SA_2$  ( $Ar$ 中 $800^\circ C$  60分間のアニール) 及び $SA_3$  (フォーミングガス中 $400^\circ C$  30分間のアニールの後、 $800^\circ C$  60分間のアニール)の禁制帯中央での界面準位密度とフラットバンド電圧は、各々 $1.2 \times 10^{11}/cm^2 \cdot eV$ ,  $-1.9V$ と $9 \times 10^{10}/cm^2 \cdot eV$ ,  $-1.4V$ である(図5.3及び表5.2参照)。試料 $SA_2$ の界面準位は禁制帯中央では試料 $SA_1$ より小さいが、伝導帯寄りでは逆に大きくなっている。プラズマ陽極酸化は $500^\circ C$ 位で行なわれているので、 $800^\circ C$ 程度のアニールでもかなり特性が改善されていることがわかる。

一方、試料 $SA_3$ では伝導帯寄りではフォーミングガス中のアニールのみを行なった試料 $SA_1$ よりもかなり大きく、試料 $SA_2$ の値とほぼ等しくなっている。これは、試料 $SA_1$ において $Si$ のダンピングボンドを終端することにより界面準位密度を減少させていた水素原子が、 $800^\circ C$ におけるアニールにより分解して抜けてしまったことによるものと考えられる。即ち、 $Ar$ 中 $800^\circ C$ でのアニールは禁制帯中央付近の界面準位密度を下げるのにある程度有効であるが、伝導帯付近での水素アニールの効果をなくしてしまう。

### 5. 3. 2 塩素の添加による界面特性の変化

前述したように酸素プラズマ中の塩素濃度を $0.75$ ,  $1.5$ ,  $3\%$ と変えて試料を作製した。塩素を $0.75\%$ 添加した試料 $SB$ では、酸素速度、 $C-V$ 特性、界面準位密度は試料 $SA_0$ とほぼ等しく、塩素の影響は見られなかった。塩素を $3\%$ 添加した試料 $SD$ では、 $C-V$ 特性はかなり傾斜がだれていて界面準位の増加を示しており、更に注入形のヒステリシスを示した(図5.5)。 $Si$ 表面や $SiO_2$

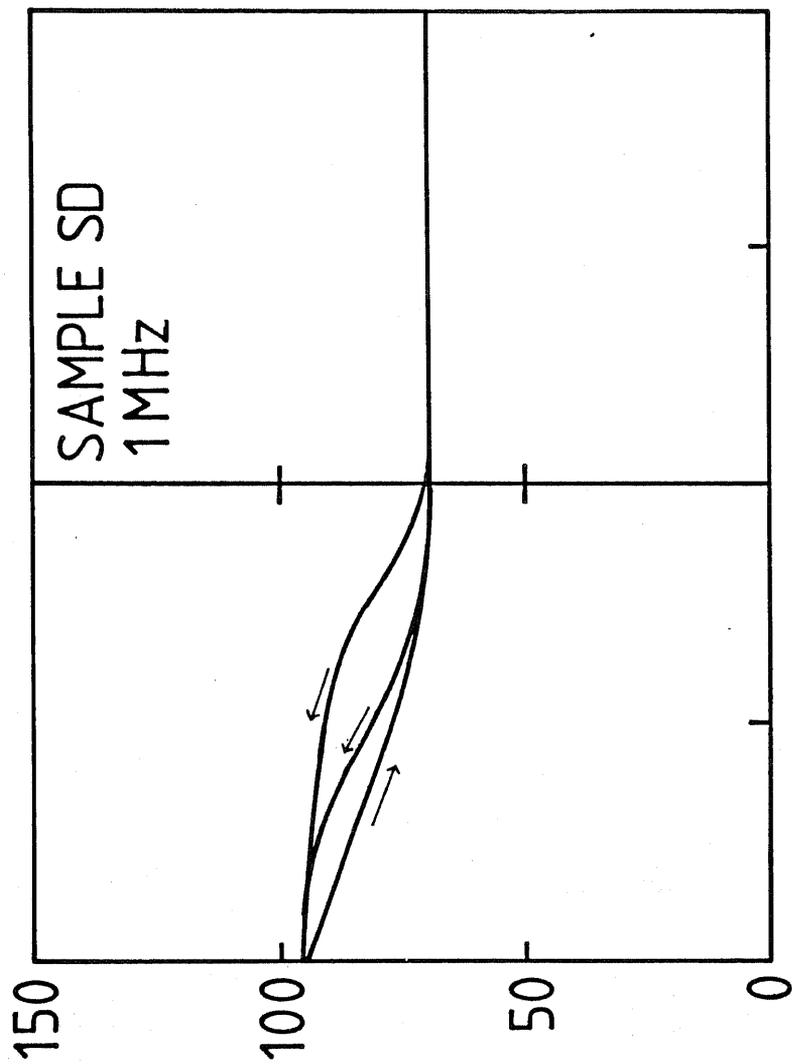


图 5.5 試料 SD の C-V 特性

が塩素により損傷を受けているためと考えられる。また、真空容器の材料である石英が塩素プラズマによりスパッタ・エッチングされて試料表面に堆積した可能性もある。

試料SC<sub>0</sub>のC-V特性を図5.6に示す。これは塩素を1.5%添加したものであり、フラットバンド電圧は-0.39Vと試料SA<sub>0</sub>より若干改善されている。また図5.3に示したように、界面準位密度も減少はしているが、MOSFETのゲート酸化膜に適用するには大きすぎる。

試料SC<sub>1</sub>(塩素濃度1.5%で酸処理、Ar中800℃60分間のアニール)の界面準位密度は熱処理により、かなり改善されており、禁制帯中央で $8 \times 10^{10} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ である。しかも、伝導帯寄りではフォーミングガス中のアニールのみ行なった材料SA<sub>1</sub>とほぼ等しく、酸素プラズマにより酸化して800℃のアニールを行なった試料SA<sub>2</sub>の値よりは小さい。これは酸化時に界面に取り込まれた塩素が、800℃に加熱しても分解・放出されなかったためである。

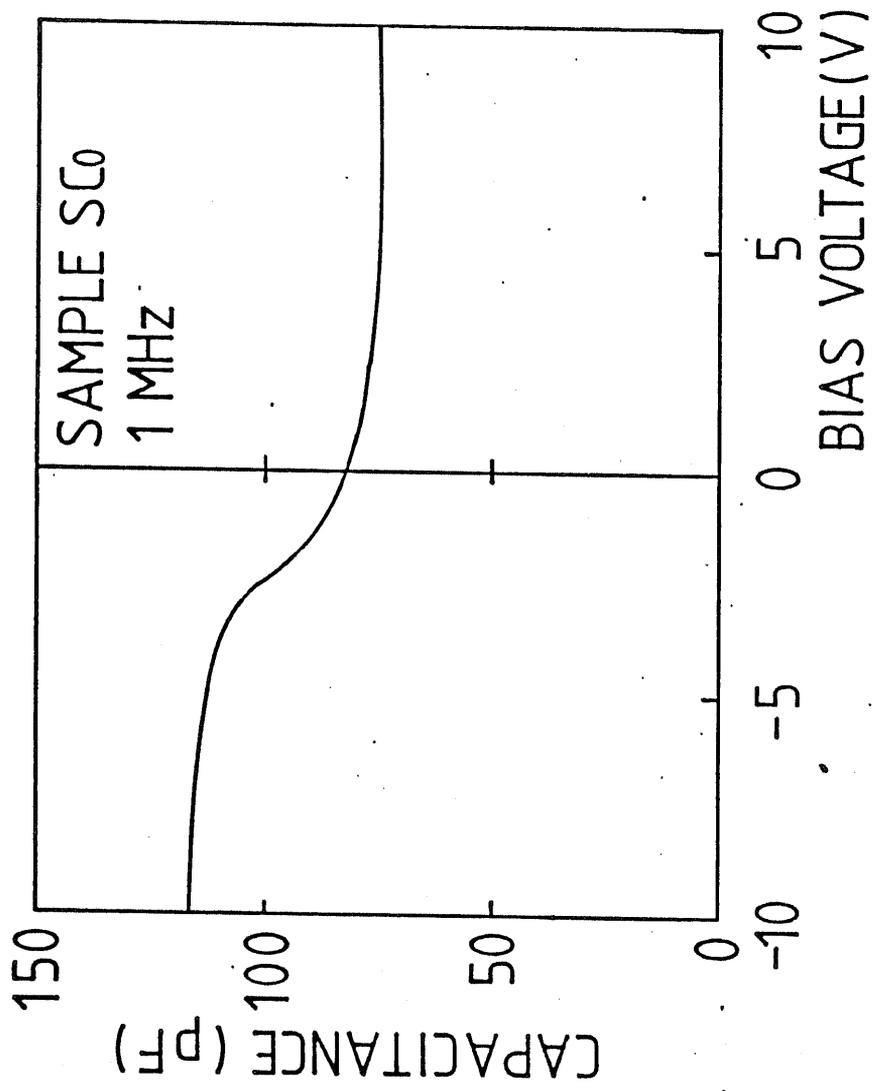


図5.6 試料SC<sub>0</sub>のC-V特性

次に、試料SA<sub>0</sub>と試料SC<sub>0</sub>の耐圧分布を調べた。測定には、100 Hzで掃引されるカーブ・トレーサを用いた。結果を図5.7に示す。耐圧はどちらも7~8 MV/cmと同じであるが、塩素を添加した試料SC<sub>0</sub>では低電界で破壊する試料はほとんど無くなっており、酸化膜の欠陥密度が減少したことを示している。

酸化膜中の塩素プロファイルを測定するために、AES (Auger electron spectroscopy) 及びSIMS (secondary ion mass spectroscopy) を行なったが、AESでは検出限界以下で検出できなかった。また、SIMSでも塩素の存在が確認できた程度であり、膜中に取り込まれている塩素はごく微量である。

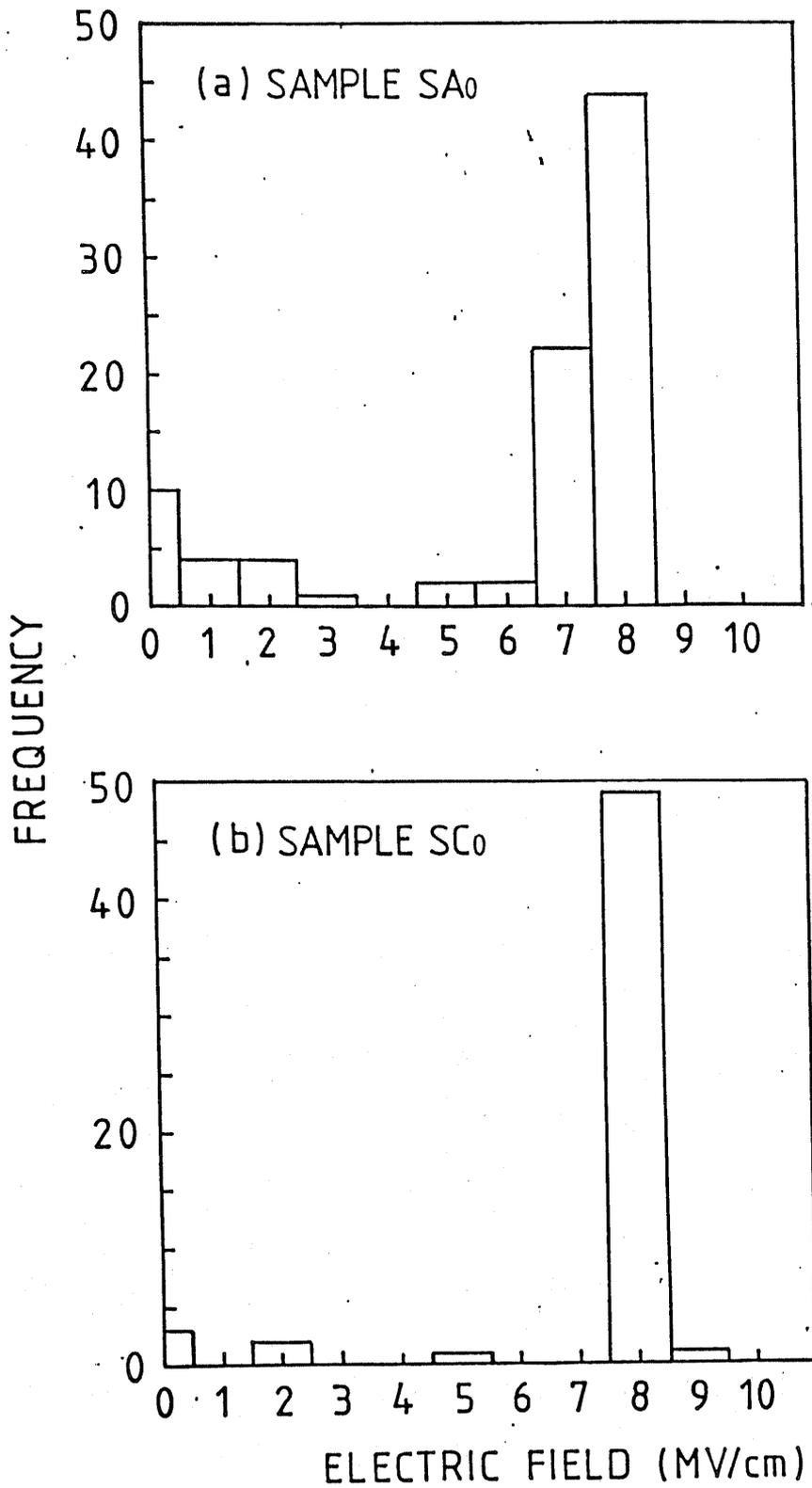


図5.7 耐圧分布  
(a) 試料SA<sub>0</sub>, (b) 試料SC<sub>0</sub>.

#### 5. 4 酸素/塩素プラズマでの陽極酸化による $\text{SiO}_2$ 中のトラップの測定

試料  $\text{SA}_0, \text{SA}_1, \text{SA}_2, \text{SA}_3, \text{SC}_0, \text{SC}_1$  にアバランシェ注入を行なった結果を、図5.8にまとめた。注入電流密度は  $1.67 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  で1000秒間行なった。従って、注入電子密度は  $1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  である。

試料  $\text{SA}_0, \text{SA}_1, \text{SC}_0$  ではフラットバンド電圧の時間変化はよく似た形をしており、1000秒間の注入を行なっても飽和せずなお増加する傾向にあり、捕獲断面積のかなり小さなトラップが多数膜中に存在していることを示している。これらの試料はいずれも高温(800℃)でのアニールを受けていない。試料  $\text{SA}_0$  をPMAしたものは、試料  $\text{SA}_1$  とほぼ同じであった。これに対して、試料  $\text{SA}_2, \text{SA}_3, \text{SC}_1$  では、注入開始後2~300秒でフラットバンド電圧の変化分は飽和しており、この捕獲断面積の小さなトラップは消滅している。これらの試料は800℃でのアニールを行なった

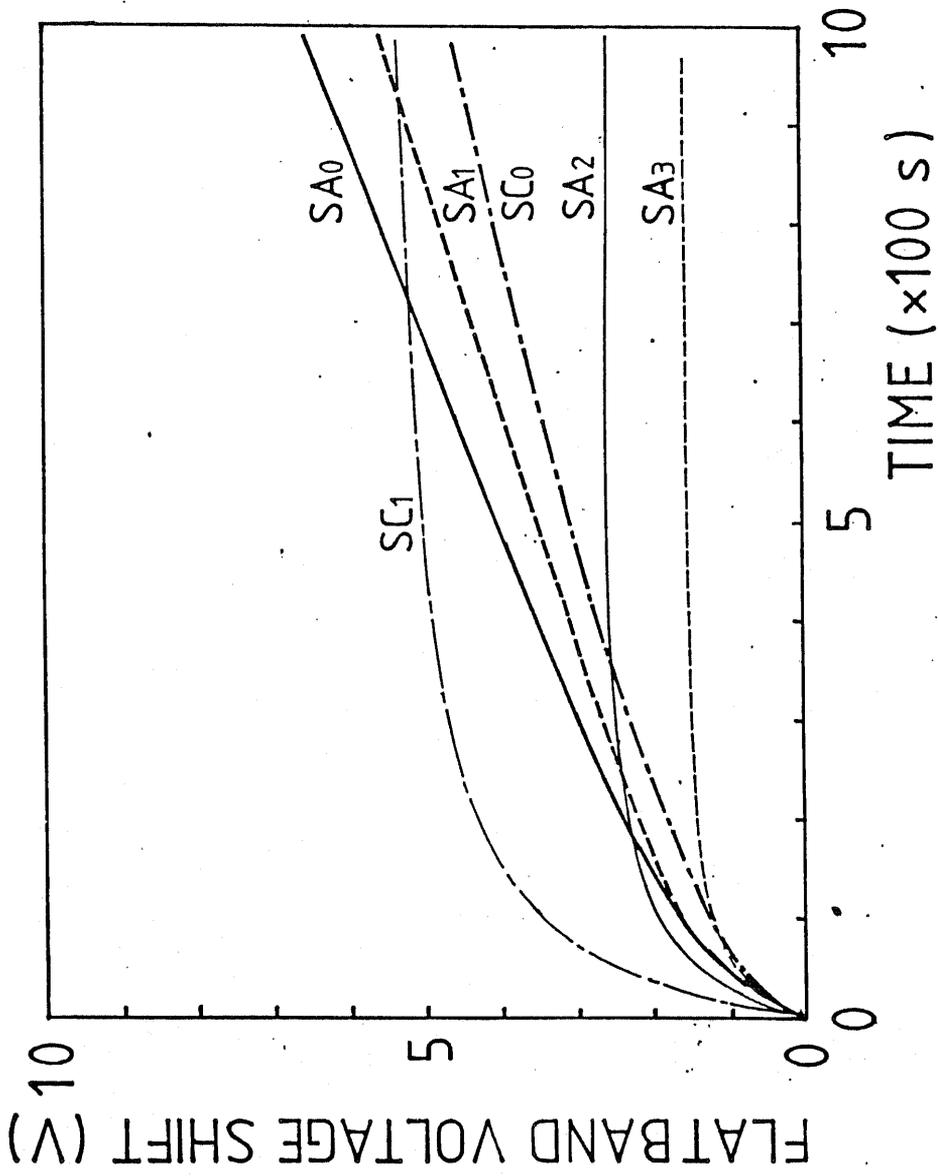


図5.8 プラスマ陽極酸化膜に対する注入結果

ものである。これらの実験結果と、更にアラスマ酸化時の試料の温度が500℃程度であることから考えて、このトラップは酸化中に $\text{SiO}_2$ のviscous flow<sup>68,99</sup>が起らなかったために生じたものであると考えられる。

また、800℃でアニールを行なったもののうち、試料 $\text{SA}_2$ 、 $\text{SA}_3$ ではトラップ密度はかなり減少しているが、塩素を添加した試料 $\text{SC}_1$ では、図5.8よりかなり大きな捕獲断面積( $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2$ )を持つトラップが存在していることがわかる。 $\text{SiO}_2$ の中で塩素が酸素位置に入ると $\text{SiO}_2$ の禁制帯の価電子帯近傍にレベルができるという計算<sup>97</sup>や実験<sup>98</sup>が報告されている。塩素の原子半径は酸素に比べてかなり大きいので、本実験では、構造上の歪みから電子トラップの原因となったと考えられる。

図5.9には試料 $\text{SA}_0$ 、 $\text{SC}_1$ のトラップの解析結果を示した。総注入電子数が $1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ であることを考慮して、捕獲断面積の解析区間を $1.0 \times 10^{-17} \sim 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ とした。また $L = 5$ ,

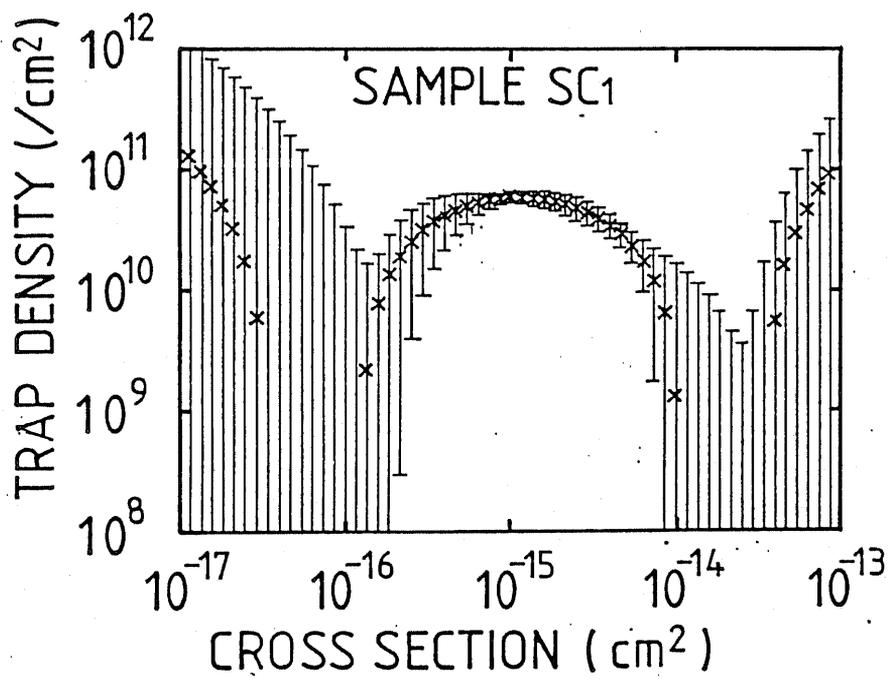
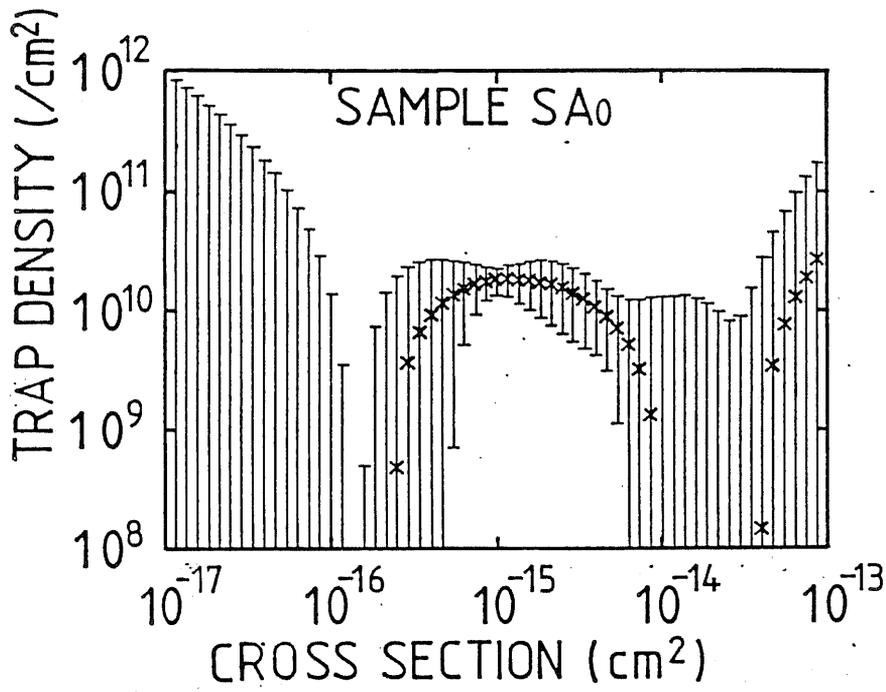


図5.9 試料SA<sub>0</sub>とSC<sub>1</sub>に対する解析結果

$M=67$ である。

図5. 70は注入電流は同じく  $1.67 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  で 70.000秒間注入を行なった結果であり、注入電子密度は  $1.0 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  である。試料  $SA_0$ ,  $SA_1$ ,  $SC_0$  では turn around が見られるが試料  $SC_1$  ではまだ生じていない。熱酸化膜では turn around が生ずるのは注入電子密度が  $\sim 10^{18} / \text{cm}^2$  位からであり、これに比べて1~2桁低い注入密度で生じていることになる。800°Cでアニールした試料  $SC_1$  では見られないことから考えて、低温の酸化のために  $Si/SiO_2$  界面が電氣的に弱いためであろう。

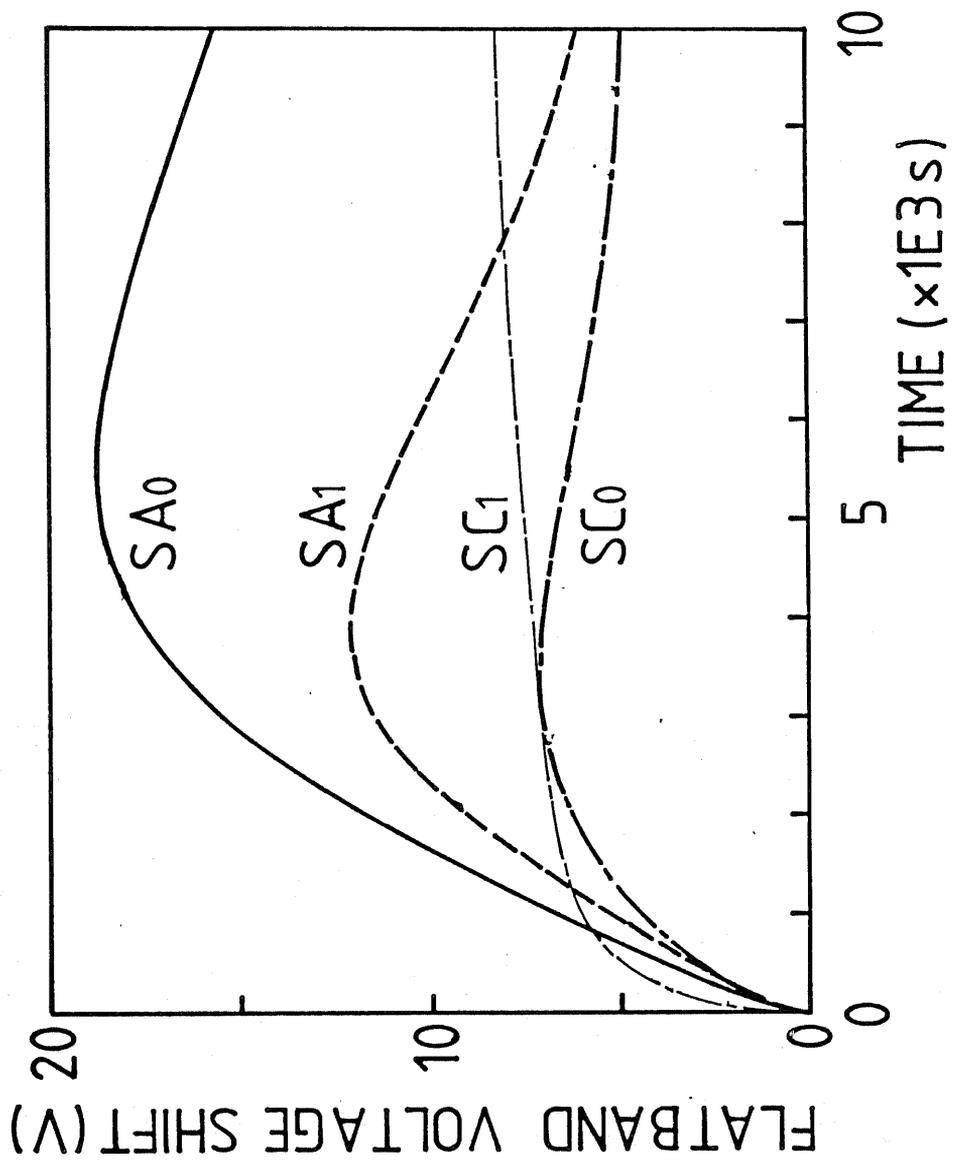


図5.10 プラスマ陽極酸化膜に対する注入結果

## 5.5 界面特性及びバルク特性から見たプラズマ陽極酸化膜 の評価

プラズマ陽極酸化による  $\text{SiO}_2$  膜は、屈折率、比誘電率、耐圧等の点では熱酸化膜と等しいが、MOSダイオードでは界面準位密度が禁制帯中央でも  $\sim 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$  と大きく、フラットバンド電圧も P 基板で  $-4.9 \text{ V}$  と大きく負方向にシフトしていた。このような界面における不完全さや多数の正電荷の存在は、主に  $\text{Si}$  ダングリングボンドによると考えられる。このような不完全さの原因には以下の3つが考えられる。

- 1) 酸化時に  $\text{Si}$ , O イオン又はその空孔が移動するため発生する  $\text{Si}$  ダングリングボンド
- 2) プラズマ中の高エネルギー粒子が衝突することによる損傷
- 3) 低温酸化に伴なう欠陥。たとえば *viscous flow* が起こらないために生ずる  $\text{SiO}_2$  中又は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面における歪み等。

以上3つによる欠陥はそれぞれ明確に分離できるものではなく、相

互に関係し合っていると考えられる。

MOSFETの絶縁膜として用いられるためには界面準位密度を下げることがあるが、このためには水素雰囲気中での400℃でのアニール。特にAl電極形成後に行なうPMAが有効である。これはH原子がSiダングリングボンドを終端することによる。しかし、H原子はこの後の熱処理により放出されて伝導帯近傍で界面準位密度が再び増加すること、Al電極形成後では500℃以上には加熱できないこと等その後のプロセスが制限される。更に5.4で見たように、酸化時より低い温度によるアニールでは $\text{SiO}_2$ 膜中の電子トラップは減少しない。

これに対し、不活性ガス中でも800℃のアニールでも禁制帯中央から価電子帯にかけてかなり界面準位密度は減少し、また $\text{SiO}_2$ 中のトラップ(特に捕獲断面積の小さいもの)密度も減少する。これは前述したプラズマ損傷や低温による欠陥が熱処理によって回復したことによると思われる。しかし、プラズマ陽極酸化後に熱アニ

ールが必要ということになれば、全体としては高温プロセスとなつてプラズマ陽極酸化の低温プロセスとしての特徴が失われてしまふ上、プロセスとしても複雑となつてしまふ。

また、図5.11はプラズマ発生時の高周波電源のアノード電流を、1.3 Aから1.0 Aに減少させることにより、プラズマ密度を下げて陽極酸化を行なった試料の1 MHz及び10 kHzでのC-V特性である。塩素は添加してない。プラズマ密度は減少し、基板温度は下がっていると考えられる。陽極電流は $25 \text{ mA/cm}^2$ 、酸化時間は10分と同じであり、酸化膜厚は約 $1000 \text{ \AA}$ である。しかし、アノード電流1.3 Aの時の試料J-A。(図5.2参照)と比べてフラットバンド電圧は更に負方向にシフトしており、周波数分散は大きくなっている。これはプラズマ損傷が減少しても、基板温度が下がると界面に残る欠陥密度は逆に多くなっていることを示す。プラズマ密度を同一にして、基板位置を下けても同様の結果となる。最近、マイクロ波プラズマによりプラズマ損傷の少ない酸化装置が報告さ

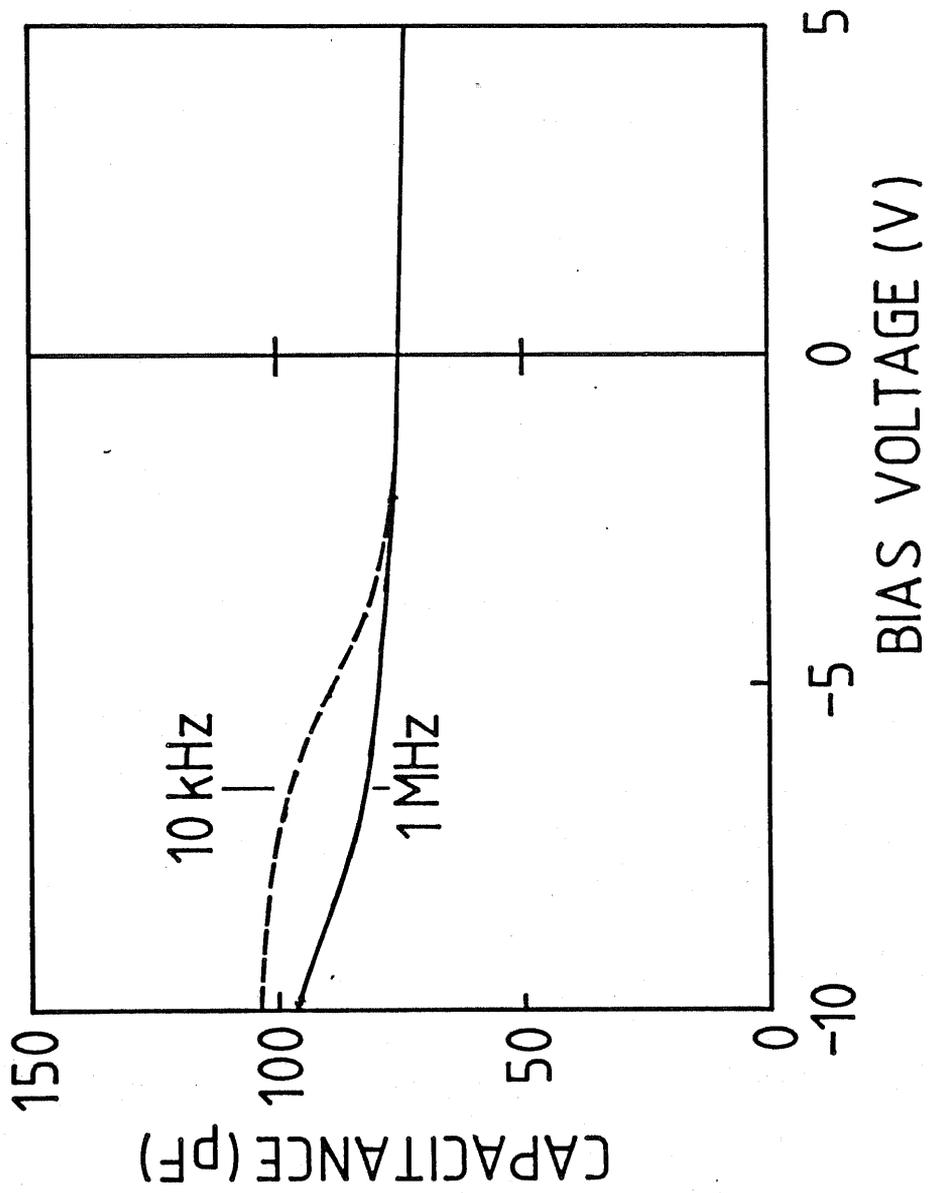


図5.11 プラズマ密度を下げた場合のC-V特性

れているが、この場合でも基板を700℃に加熱しないとよいC-V特性は得られていない。

熱アニールをせずに as grown な状態で良好な界面特性を得る試みとして、塩素を添加した酸素プラズマによる陽極酸化を行なった。塩素濃度を大きくするにつれて酸化速度は速くなり、塩素濃度3%でほぼ2倍になるが、塩素プラズマによるエッチングや周囲の石英管からのスパッタにより界面特性は悪く、C-V特性は注入型のヒステリシスを示す。塩素濃度1.5%の時には良好なC-V特性が得られ、界面準位密度は酸素のみの時(試料SA<sub>0</sub>)よりも下がったが、水素処理(試料SA<sub>1</sub>)より悪り。ただ、800℃のアニールでも塩素は放出されないので、界面準位をかなり減少させることが可能となる。また、塩素の添加により最高耐圧は変わらないが、耐圧分布では低電界での破壊頻度が顕著に減少し、酸化膜の欠陥密度が減少していることが明らかになった。これに対し、塩素を添加した試料を800℃でアニールすると、捕獲断面積の大きいトラップが多数発

生することが実験的に確かめられた。このトラップの成因は明らかでないが、酸素位置に塩素が入ると原子半径の差から歪みを生ずるためと考えられる。

以上見た様に、現状ではプラズマ陽極酸化による  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  系では界面準位密度が大きく、ゲート絶縁膜として用いるためには酸化後アニールが必要で、低温プロセスとしての利点は失なわれており熱酸化膜にとって代わるのは困難である。しかし、*bird's beak shaped* 構造の小さな選択酸化による素子分離や、低温での酸化が基板の特質上必要な  $\text{NTD-Si}^{74,78}$  や  $\text{InP}^{100}$  には応用が進められるであろう。

## 5.6 むすび

酸素プラズマによる陽極酸化膜では界面準位密度が大きく、禁制帯中央で  $7 \times 10^{11} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$  である。これは界面に存在する Si-タンゲリングボンドのためであり、水素雰囲気中での400℃の熱処理により減少させることができる。しかし、この後800℃まで加熱すると水素の結合エネルギーは小さいので分解してしまい、伝導帯近傍での界面準位密度は再び大きくなってしまふ。しかし、禁制帯中央では800℃のアニールにより低温での酸化時に発生した欠陥が熱的にアニールされるためである。

一方、プラズマ中に塩素を添加して陽極酸化を行なうと酸化速度は速くなり、3%で2倍となった。しかし、この試料では塩素プラズマによるエッチングのために特性はかえって悪くなった。塩素濃度1.5%の時に特性は最も改善されたが、それでも禁制帯中央で  $5 \times 10^{11} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$  と大きい。この試料を800℃でアニールすると最もよい界面特性を得ることができ、禁制帯中央で  $8 \times 10^{10} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$  と

可であった。塩素の結合エネルギーは大きいので、高温で熱処理を行なっても分解されないためである。また、酸化膜中のピンホールが減少したために耐圧分布は著しく改善された。

次に、アルランシェ注入によりプラスマ陽極酸化膜中のトラップの解析を行なった。as grown な状態では捕獲断面積の小さいトラップが多数存在することがわかった。これは低温での酸化であるので viscous flow が起こらないためと考えられる。塩素濃度 1.5% では 0% のものよりもトラップ密度はわずかに小さい。800℃でのアニールを行なうと、この捕獲断面積の小さいトラップは消滅した。しかし、塩素濃度 1.5% の試料では 800℃のアニール後、捕獲断面積の大きいトラップが多数発生した。塩素が酸素と置換したために局所的な歪みが生ずるためと考えられる。

## 第6章 結論

シリコン酸化膜にアバランシェ注入測定を行なうことにより、以下のことを明らかにした。

計算機を用いて帰還回路をデジタル化することにより、安定した注入測定が可能なアバランシェ注入システムを構成し、更に一定電流注入を行なうために、非線型制御による帰還制御アルゴリズムを開発した。この制御により安定に、試料を破壊することなく測定を行なうことができるようになり、注入電流は1分以内に設定電流値の1%以内に落ち着くことが、実験的に確かめられた。また、計算機の指令により、アバランシェ注入を中断してC-V測定を行なうこともできる。測定データはミニ・フロッピーディスクに記憶されており、大型計算機センターに送って解析を行なえる。

一方、トラップの面密度算出法に関し、フラットバンド電圧の時間変化から捕獲断面積と面密度を求めるのに最小二乗法を用いると、何種類のトラップの存在を考えるのかということに任意性があり、

算出結果の信頼性の評価も困難であることを明らかにした。シリコン酸化膜は非晶質であるので、ある構造欠陥によるトラップは、単一の捕獲断面積を有するのではなく、連続的に分布した捕獲断面積を有すると考えられる。このようなモデルに基づいたトラップの解析法を提案した。この方法は捕獲断面積を変数としたトラップ面密度分布を求めるものであるが、このときに4~5次のLegendre関数により展開するものである。これを用いて実験値よりトラップ面密度分布を算出し、その有用性を明らかにした。本方法の特徴は、トラップ面密度分布が信頼区間を含めて求まることであり、パラメータの信頼性の評価が容易である。また、指数関数的なフラットバンド電圧の時間変化から捕獲断面積と面密度分布とを算出する場合には、捕獲断面積の分解能と面密度分布の信頼区間とを同時に精度よく決定することは本質的に困難であり、目的に応じて分解能を設定して解析することが必要であることを示した。

また、ドライ酸化膜に対する結果から、次のことが明らかになっ

た。アバランシェ注入電流密度が  $1.67 \times 10^{-7} \sim 1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  の範囲で注入電子量が  $10^{17}/\text{cm}^2$  以下では、同じ注入電子量におけるバイアス電圧の変化分は注入電流によらず一定であり、更にバイアス電圧とフラットバンド電圧の変化分は等しい。しかし、注入量が  $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  以上になると Al ゲートの場合には  $\text{turn around}$  が起こることかわかった。Au の場合には起こらない。

Al/SiO<sub>2</sub> 界面に存在していた H<sub>2</sub>O が Al と反応して H 原子を放出し、これが SiO<sub>2</sub>/Si 界面でドナー形の遅い界面準位を発生させるためと考えられる。酸化膜中のトラップは捕獲断面積  $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$  に広いピークを持って存在しており、 $10^{-17} \text{ cm}^2$  以下にも広く一様に分布している。これらのトラップは、ドライ酸化膜であっても微量に存在する H<sub>2</sub>O により発生した water related トラップである。二重石英管を用いたウルトラ・ドライ酸化膜では、トラップ密度は通常の酸化膜と比較して、約  $1/8 \sim 1/10$  と減少した。

最後に、塩素を添加した酸素プラズマで陽極酸化を行ない、

$\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面特性の改善を図った。酸素プラズマにより酸化した MOS ダイオードは界面準位密度が高く、禁制帯中央で  $7 \times 10^{11} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$  である。これは酸化時に界面において多数の  $\text{Si}$  ダングリングボンドが発生するためであり、水素雰囲気中での  $400^\circ\text{C}$  程度のアニールにより減少するが、再び  $800^\circ\text{C}$  でアニールすると水素が分解されるために増加してしまふ。一方、塩素を添加したプラズマ陽極酸化では、熱酸化の場合と同様に酸化速度が増加する。塩素濃度 3% では酸化速度が 2 倍となるが、界面特性はかえって劣化する。塩素濃度 1.5% の時には  $C-V$  特性は改善されるが、それでも禁制帯中央で  $5 \times 10^{11} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$  と大きい。これを  $\text{Ar}$  中  $800^\circ\text{C}$  でアニールすると、塩素は結合エネルギーが大きいので放出されず、界面準位密度は減少して禁制帯中央で  $8 \times 10^{10} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$  となった。更に、塩素を添加することにより耐圧分布は向上した。プラズマ陽極酸化膜は低温酸化膜であるので捕獲断面積の小さなトラップが多数存在するか、 $800^\circ\text{C}$  のアニールで除去できることがわかった。

しかし、塩素を添加した試料を800℃でアニールすると捕獲断面積の大きなトラップが多数発生した。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり遅々として進まぬ私に常に適切な御助言を下さり、暖かい御指導をして下さった菅野卓雄教授に、心から感謝いたします。また、適切な御助言と励ましをいただいた岡部洋一助教授、浅田邦博講師、新井夫差子助手に心から感謝いたします。特に、浅田氏にはデジタルをアバランシェ注入システムの設計や試作、及び連続モデルによる解析法について、貴重な御援助をいただいた。また、新井氏にはプラスマ陽極酸化について御指導いただいた。卒論生として今村圭一氏、三谷英三氏にはu3 u3と御協力いただいた。ホー・コック・ガー氏、平山祥郎氏をはじめとする菅野研究室、岡部研究室の先輩、後輩の皆様には御討論、御激励いただいた。北川学技官にはシステムの試作にあたり御援助いただいた。工作室の渋谷武夫助手には様々な御援助をいただいた。心より感謝いたします。

最後に、本研究を遂行するにあたり、常に筆者を支え、励ましてくれ、本論文の清書を行なってくれた妻に心より最大の感謝を贈る。

## 参考文献

- 1) S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., John Wiley & Sons, NY (1981).
- 2) R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous, and A. R. Leblanc, IEEE J. Solid State Circuits, SC-9, 256 (1974).
- 3) H. Hara, Y. Okamoto, and H. Ohmura, Japan J. Appl. Phys., 9, 1103 (1970).
- 4) S. A. Abbas and R. C. Dockety, Appl. Phys. Lett., 27, 147 (1975).
- 5) T. H. Ning, C. M. Osburn, and H. N. Yu, J. Electron. Mater., 6, 65 (1977).
- 6) T. H. Ning, P. W. Cook, R. H. Dennard, C. M. Osburn, S. E. Schurster, and H. N. Yu, IEEE Trans. Electron Devices, ED-26, 346 (1979).
- 7) E. H. Nicollian and J. R. Brews, MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, John Wiley and Sons, NY (1982).
- 8) A. Goetzberger and E. H. Nicollian, Appl. Phys. Lett., 9, 444 (1966).
- 9) A. Goetzberger and E. H. Nicollian, J. Appl. Phys., 38, 4582 (1967).
- 10) E. H. Nicollian, A. Goetzberger, and C. M. Berglund, Appl. Phys. Lett., 15, 174 (1969).

- 11) D. J. DiMaria, The Physics of  $\text{SiO}_2$  and Its Interfaces, ed. by S. T. Pantelides, Pergamon Press, NY, pp. 160 (1978).
- 12) T. H. Ning and H. N. Yu, J. Appl. Phys., 45, 5373 (1974).
- 13) T. H. Ning, J. Appl. Phys., 47, 3203 (1976).
- 14) R. J. Powell, J. Appl. Phys., 41, 2424 (1970).
- 15) R. J. Powell and C. N. Berglund, J. Appl. Phys., 42, 4390 (1971).
- 16) D. J. DiMaria, J. Appl. Phys., 47, 4073 (1976).
- 17) D. J. DiMaria, Z. A. Weimberg, and J. M. Aitken, J. Appl. Phys., 48, 898 (1977).
- 18) P. Solomon, J. Appl. Phys., 48, 3843 (1977).
- 19) E. H. Nicollian, C. N. Berglund, P. F. Schmidt, and J. M. Andrews, J. Appl. Phys., 42, 5654 (1971).
- 20) Z. A. Weimberg, D. R. Young, D. J. DiMaria, and G. W. Rubloff, J. Appl. Phys., 50, 5757 (1979).
- 21) D. R. Young, E. A. Irene, D. J. DiMaria, R. F. DeKeersmaecker, and H. Z. Massoud, J. Appl. Phys., 50, 6366 (1979).
- 22) F. J. Feigl, D. R. Young, D. J. DiMaria, S. Lai, and J. Calise, J. Appl. Phys., 52, 5665 (1981).

- 23) J.M. Aitken and D.R. Young, J. Appl. Phys., 47, 1196 (1976).
- 24) J.M. Aitken, D.R. Young, and K. Pan, J. Appl. Phys., 49, 3386 (1978).
- 25) S.K. Lai, D.R. Young, J. A. Calise, and F.J. Feigl, J. Appl. Phys., 52, 5697 (1981).
- 26) S.K. Lai and D.R. Young, J. Appl. Phys., 52, 6231 (1981).
- 27) S.K. Lai, D.W. Dong, and A. Harstein, J. Electrochem. Soc., 129, 2042 (1982).
- 28) S.K. Lai, J. Appl. Phys., 53, 7104 (1982).
- 29) C.T. Sah, J.Y.C. Sun, and J.J.T. Tzou, J. Appl. Phys., 55, 1525 (1984).
- 30) V. J. Kapoor, F. J. Feigl, and S.R. Butler, J. Appl. Phys., 48, 739 (1977).
- 31) V. J. Kapoor, F. J. Feigl, and S.R. Butler, Phys. Rev. Lett., 39, 1219 (1977).
- 32) D. J. DiMaria, F. J. Feigl, and S.R. Butler, Phys. Rev. B, B-11, 5023 (1975).
- 33) D.J. DiMaria, J.M. Aitken, and D.R. Young, J. Appl. Phys., 47, 2740 (1976).

- 34) D.J. DiMaria, J. Appl. Phys., 52, 7251 (1981).
- 35) D.R. Young, D. J. DiMaria, and N.A. Bojarczuk, J. Appl. Phys.,  
48, 3425 (1977).
- 36) D. J. DiMaria, J. Appl. Phys., 48, 5149 (1977).
- 37) R.F. DeKeersmaecker and D. J. DiMaria, Inst. Phys. Conf. Ser.,  
50, 40 (1980).
- 38) E.H. Nicollian and C.N. Berglund, J. Appl. Phys., 41, 3052 (1970).
- 39) C. N. Berglund and R. J. Powell, J. Appl. Phys., 42, 573 (1971).
- 40) 葉清發, 學位請求論文, 東京大学 (1982).
- 41) 羽路伸夫、浅田邦博、菅野卓雄, 電子通信学会論文誌, J-66C,  
1064 (1983).
- 42) R. C. Hughes, Phys. Rev. Lett., 35, 449 (1975).
- 43) 中川徹、小柳義夫, "最小二乗法による実験データの解析", 東京大  
学出版会 (1982).
- 44) 中川徹、小柳義夫, "最小二乗法標準プログラムSALS (第2  
版) 利用の手引き, 第1部基礎篇, (1979).
- 45) T. Sugano, K. Asada, T. Sakurai, and N. Haneji, Proceedings of  
Seoul International Conference on Physics of Semiconductor (to be  
published).

- 46) A. J. Bennett and L. M. Roth, *Phys. Chem. Solids*, 32, 1251 (1971).
- 47) 桜井貴康, 学位請求論文, 東京大学 (1981).
- 48) T. Sakurai and T. Sugano, *J. Appl. Phys.*, 52, 2889 (1981).
- 49) 犬井鉄郎 "特殊函数," 岩波全書 (1962).
- 50) D. L. Griscom, E. J. Friebele, and G. H. Sigel Jr., *Solid State Commun.*, 15, 479 (1974).
- 51) D. L. Griscom, *Phys. Rev. B*, 20, 1823 (1979).
- 52) R. A. B. Devine, *J. Appl. Phys.*, 56, 563 (1984).
- 53) A. Stesmans, J. Breast, and J. Wittiers, *J. Appl. Phys.*, 55, 1551 (1984).
- 54) R. A. B. Devine and M. H. Deboux, *J. Appl. Phys.*, 54, 4197 (1983).
- 55) A. Golanski, R. A. B. Devine, and J. C. Oberlim, *J. Appl. Phys.*, 56, 1572 (1984).
- 56) R. A. B. Devine and A. Golanski, *J. Appl. Phys.*, 55, 2738 (1984).
- 57) A. Rusu and C. Bulucea, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-26, 201 (1979).
- 58) M. Itsumi, *J. Appl. Phys.*, 54, 1930 (1983).

- 59) M.U. Fischetti, R. Gastaldi, F. Maggioni, and A. Modelli, J. Appl. Phys., 53, 3129 (1982).
- 60) 理科年表、東京天文台編纂、丸善 (1983).
- 61) B.E. Deal and A.S. Grove, J. Appl. Phys., 36, 3770 (1965).
- 62) J. Blanc, Appl. Phys. Lett., 33, 424 (1978).
- 63) A.C. Adams, T.E. Smith, and C.C. Chang, J. Electrochem. Soc., 127, 1787 (1980).
- 64) E.A. Irene, Appl. Phys. Lett., 40, 74 (1982).
- 65) E.A. Irene, J. Electrochem. Soc., 129, 413 (1982).
- 66) A. Fargeix, G. Ghibaudo, and G. Kamarinos, J. Appl. Phys., 54, 2878 (1983).
- 67) S.M. Hu, Appl. Phys. Lett., 42, 872 (1983).
- 68) E.A. Irene, J. Appl. Phys., 54, 5416 (1983).
- 69) S.M. Hu, J. Appl. Phys., 55, 4095 (1984).
- 70) Y.Z. Lu and Y.C. Cheng, J. Appl. Phys., 56, 1608 (1984).
- 71) A. Harstein and D.R. Young, Appl. Phys. Lett., 38, 631 (1981).
- 72) 植野卓雄 編著, 半導体プラズマプロセス技術, 産業図書 (1980).

- 73) 超LSI時代のプラズマ化学, 「電子材料」編集部編, 工業調査会 (1983).
- 74) V.Q. Ho, 学位請求論文, 東京大学 (1982).
- 75) V.Q. Ho and T. Sugano, Jap. J. Appl. Phys., 19, suppl. 19-1, 103 (1980).
- 76) V.Q. Ho and T. Sugano, IEEE Trans. Electron Devices, ED-27, 1436 (1980).
- 77) V.Q. Ho and T. Sugano, IEEE Trans. Electron Devices, ED-28, 1060 (1981).
- 78) V.Q. Ho and T. Sugano, IEEE Trans. Electron Devices, ED-29, 487 (1982).
- 79) V.Q. Ho and T. Sugano, Thin Solid Film, 95, 315 (1982).
- 80) A. K. Ray and A. Reisman, J. Electrochem. Soc., 128, 2424 (1981).
- 81) R. P. Chang, C. C. Chang, and S. Darack, Appl. Phys. Lett., 36, 999 (1980).
- 82) 越賀夫差子, ホーコック・ブー, 菅野卓雄, 第42回応用物理学会  
学術講演会予稿集 (1981).
- 83) 越賀夫差子, ホーコック・ブー, 菅野卓雄, 第43回応用物理学会  
学術講演会予稿集 (1982).
- 84) N. Haneji, F. Arai, K. Asada, T. Sugano, IEEE Trans. Electron

Devices, ED-32 (Feb. 1985, to be published).

- 85) R.J. Kriegler, Y.C. Cheng, and D.R. Colton, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 388 (1972).
- 86) D.W. Hess and B.E. Deal, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 735 (1977).
- 87) B.R. Singh and P. Balk., *J. Electrochem. Soc.*, 125, 453 (1978).
- 88) B.E. Deal, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 576 (1978).
- 89) C. Hashimoto, S. Muramoto, N. Shiomo, and O. Nakajima, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 129 (1980).
- 90) J. Steinberg, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1778 (1982).
- 91) K. Kobayashi, K. Tanabashi, K. Ohta, and T. Nakajima, *Denki Kagaku*, 42, 294 (1974).
- 92) C.M. Osburn, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 809 (1974).
- 93) H. Siraki, *Jap. J. Appl. Phys.*, 15, 1 (1976).
- 94) L.M. Terman, *Solid-State Electro.*, 5, 285 (1962).
- 95) 甲藤久郎, 伊藤容吉, *電子通信学会論文誌*, J-57c, 195 (1974).
- 96) B.E. Deal, E.L. Mackenna, and P.L. Castro, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 957 (1969).

- 97) S. T. Pantelides, *Thin Solid Film*, 89, 103 (1982).
- 98) L. Manchanda, J. Vasi, and A. B. Bhattacharyya, *Appl. Phys. Lett.*, 37, 744 (1980).
- 99) E. A. Irene, E. Tierney, and J. Angilello, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2594 (1982).
- 100) 平山祥郎, 学位請求論文, 東京大学 (1983).

## 本研究に関する公表文献等

### 本研究に関する公表文献

- 1) 羽路伸夫、或田邦博、菅野卓雄、"デジタル化電子なだれ注入装置の試作と $\text{SiO}_2$ 中の捕獲中心面密度分布の新しい算出法" 電子通信学会論文誌, J-66C, 1064 (1983).
- 2) N. Haneji, F. Arai, K. Asada, and T. Sugano, "Amodic oxidation of Si in oxygen/chlorine plasma," IEEE Trans. Electron Devices, ED-32 (1985, to be published).
- 3) T. Sugano, K. Asada, T. Sakurai, and N. Haneji, "Model for traps with broad energy level and determination of trap-density vs. capture cross section," Proceedings of Seoul International Conference on Physics of Semiconductor (to be published).

### 本研究に関する研究発表

- 1) 羽路伸夫、菅野卓雄、"走査電子ビームアニールによる自己整合型MOSFETの試作" 電子通信学会 半導体・トランジスタ研究会 信学技報 SSD 82-17.
- 2) 羽路伸夫、或田邦博、菅野卓雄、" $\text{SiO}_2$ 中の捕獲中心密度の新しい算出法" 電子通信学会 半導体・トランジスタ研究会 信学技報 SSD 83-65.

- 3) 羽路伸夫、菅野卓雄、"イオン注入したSiの電子ビームアニール" 第42回応用物理学会学術講演会予稿集, p. 616 (1981).
- 4) 羽路伸夫、浅田邦博、菅野卓雄 "アトランシエ・インジェクション法のデジタル化" 第30回応用物理学関係連合講演会予稿集 p. 572 (1983).
- 5) 羽路伸夫、浅田邦博、菅野卓雄 "捕獲断面積が連続的に分布したモデルSiO<sub>2</sub>中のトラップ面密度の算出法" 第44回応用物理学会学術講演会予稿集 p. 450 (1983).
- 6) 羽路伸夫、新井夫差子、浅田邦博、菅野卓雄 "O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>プラズマによるSiの陽極酸化" 第45回応用物理学会学術講演会予稿集 p. 437 (1984).