

氏名	荒井雅利
生年月日	
本籍	奈良県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第435号
学位授与の日付	平成13年9月28日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	浮遊電極型フラッシュメモリにおけるトンネル酸化膜への窒素導入効果に関する研究
論文審査委員(主査)	長谷川誠一(自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副査)	清水立生(工学部・教授) 畑朋延(工学部・教授) 森本章治(工学部・教授) 猪熊孝夫(工学部・助教授)

学位論文要旨

Abstracts

In this paper, a comprehensive study of nitridation of flash tunnel oxide has been investigated.

Thermally oxynitrided tunnel oxide successfully suppresses gate disturbance with positive bias, while it enhances gate disturbance with negative bias. Further, the gate disturbance with negative bias was degraded with the increase of oxynitridation temperature. The author proposes following 'Dual-quality-layer model', which can explain the degradation. A poor-quality layer compared with base oxide is concurrently formed at the region where nitrogen atoms do not exist during nitridation. Because of the localized band modulation at the surface of oxynitrided tunnel oxide due to the hole trapping into poor-quality layer, the gate disturbance with negative bias is enhanced by thermal oxynitridation.

For ESR analysis, thermal oxynitridation forms E' precursor ($O_3=Si-Si=O_3$), which is capable of trapping holes, due to an out-diffusion of oxygen atoms caused by the higher process temperature. We firmly believe it is the origin of poor-quality layer.

Remote plasma nitridation was demonstrated for flash tunnel oxide in order to improve the gate disturbance with negative bias. RPN successfully improved it due to the suppression of hole trapping at the surface of tunnel oxide. The author recommends RPN for flash tunnel oxide, particularly the combination of thermal nitridation and RPN.

1. 序論

フラッシュメモリは1984年に舛岡らによって提案された不揮発性半導体メモリで、その使いやすさ、集積度、経済性の追求の結果生まれてきたものである。フラッシュメモリは、電圧を制御するコントロールゲートと、電荷を蓄積する電氣的に絶縁されたフローティングゲートと、ソース/ドレイン拡散層を有し、トンネル酸化膜を介したフローティングゲートへの電荷(主として電子)の出し入れによって情報の記憶を行っている。本研究の目的は、トンネル酸化膜の窒化によりその膜質改善を行うことである。トンネル膜として最も適した窒化方法について電気特性と構造解析を基に議論する。

2. 熱酸窒化トンネル膜特性と発見された課題

熱酸窒化は CMOSFET で一般的に用いられている一般的な技術である。ここでは、窒化ガスに、比較的低温で酸窒化が可能である一酸化窒素(NO)と、比較的高温での処理が必要となる一酸化二窒素(N_2O)を用い、その特性を比較した。熱酸窒化の場合、窒素は図1に示すように基板とトンネル膜の界面に偏析する。

図2は正孔捕獲量のゲート電圧極性依存である。正孔捕獲量はゲート極性に大きく依存している。ゲート電圧が負の場合、 N_2O 酸窒化、NO 酸窒化ともに酸窒化量の増加に伴い正孔捕獲量は大きく減少している。一方、ゲート電圧が正の場合、正孔捕獲量は酸窒化量の増加に伴い明らかに増加している。

ゲートディスタープにおいても図3に示すようにゲート電圧極性依存が見られている。 $-V_g$ のゲートディスタープの場合、窒化量の増加に伴いディスタープ特性が劣化している。 $+V_g$ のゲートディスタープの場合、窒化量の増加に伴いディスタープ特性が大きく改善している。

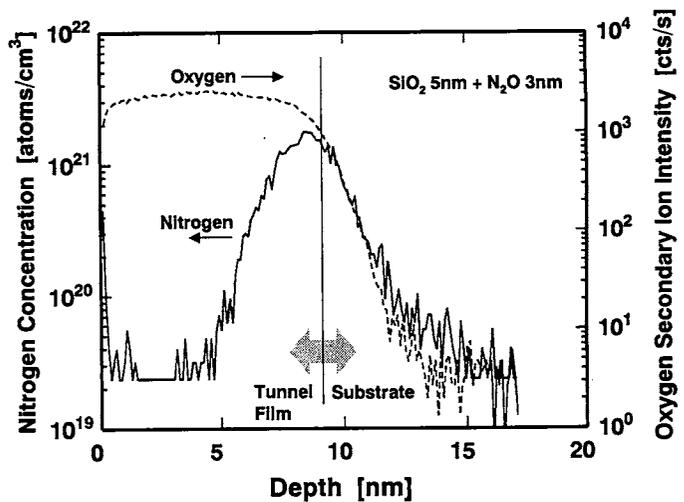


図1 熱酸窒化をしたトンネル膜中の窒素 SIMS プロファイル

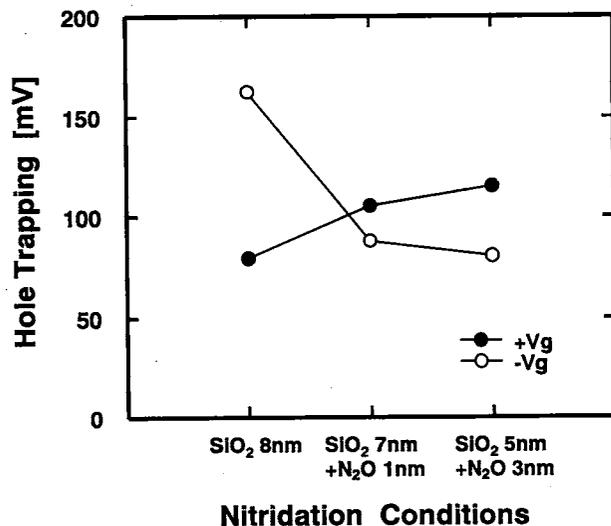


図2 正孔捕獲量の酸窒化条件依存性

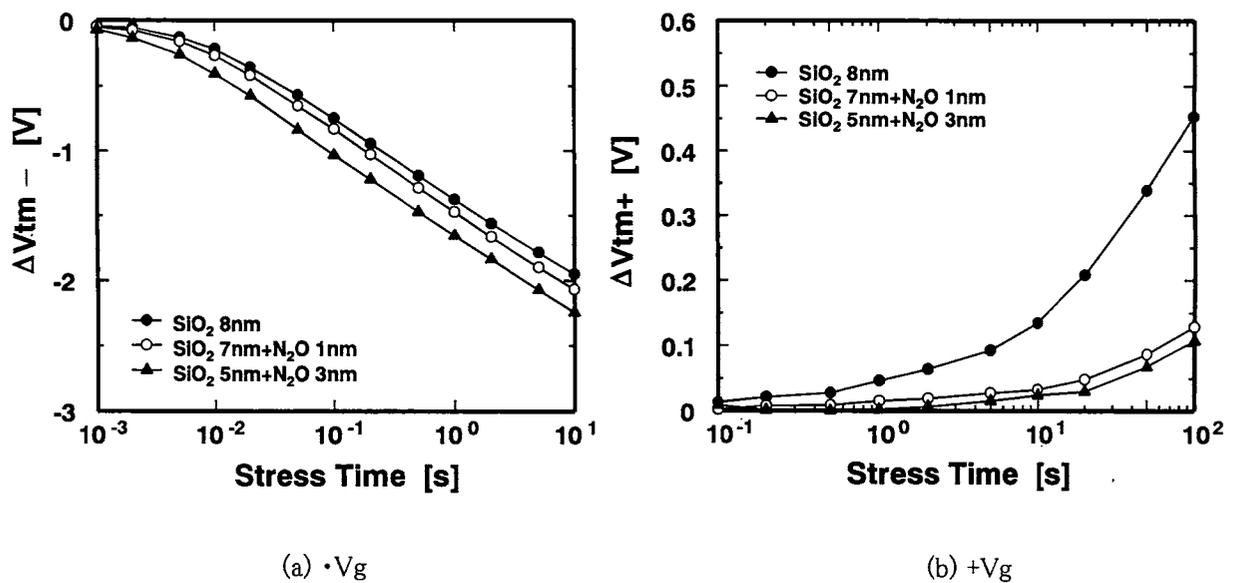


図3 熱酸窒化トンネル膜を適用したフラッシュメモリのゲートディスタープ特性

著者は、図4に示す Dual-quality layer モデルを新たに提案する。窒素は基板界面付近に分布するため、基板界面付近のトンネル膜質は向上する。しかしながら、窒素が分布していない領域においては、むしろ通常の酸化膜より膜質が劣化していると考えることにより、全ての結果が説明できる。

ゲートから電子を注入する場合、衝突電離によって基板に生成された正孔は、ゲート電圧に引かれトンネル膜中に基板側から注入される。正孔の大部分は、その重い有効質量により基板との界面付近に捕獲されるため、窒化されている場合は正孔の捕獲が抑制されることになる。逆に、基板から電子を注入する場合、正孔がトンネル膜中にゲート側から注入される。従って、酸窒化されている場合は膜質劣化層に正孔が注入されるため、通常の酸化膜より正孔捕獲が増加する。

正孔がトンネル膜に捕獲されると、正孔によりバンドが窪む。ゲート電極側に正孔捕獲が存在する場合、ゲートにマイナスを印加すると、ホールによるバンドの落ち込みを介して電子が漏れやすくなり、 $-V_g$ のゲートディスタープが劣化する。

以上のように、窒化されたトンネル酸化膜はこれまで報告されていたような良好な特性ばかりではなく、 $+V_g$ の正孔捕獲や $-V_g$ のゲートディスタープにおいては通常の酸化膜より特性が劣化することが新たに発見された。フラッシュメモリとしては極めて深刻な課題であり、何らかの改善策を施さないことには熱酸窒化のトンネル膜への適用は困難である。

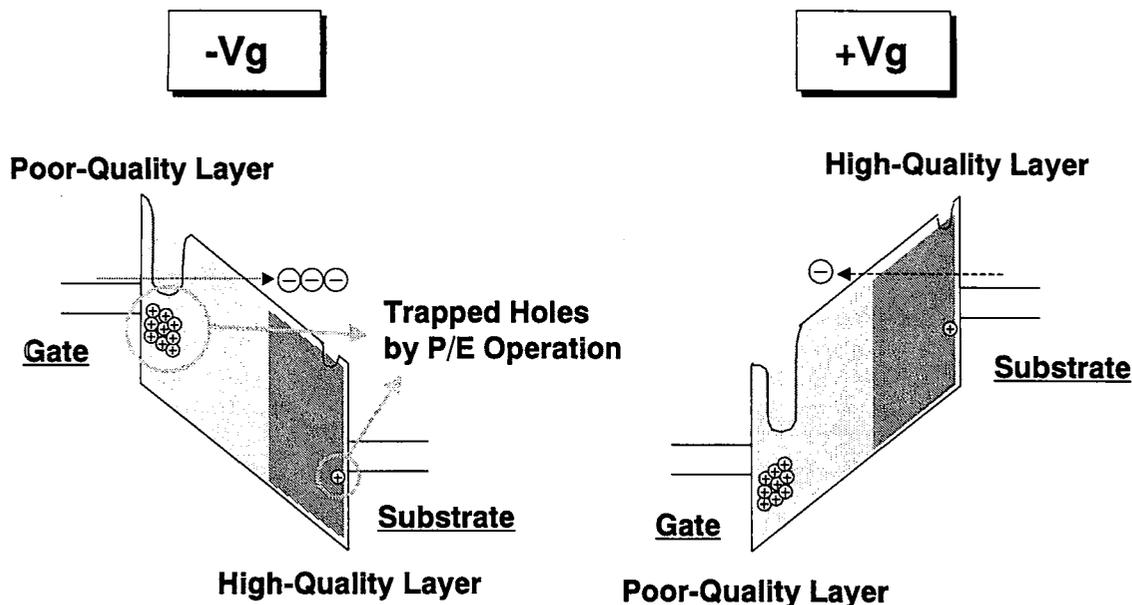


図4 Dual-quality layer モデルの概念図

3. リモートプラズマ窒化のトンネル膜への応用

RPN(Remote Plasma Nitridation)をフラッシュメモリのトンネル膜へ適用し、その有効性を評価した。①低温処理が可能であるため、膜質劣化層が形成されにくいと推測される②膜表面側が窒化されるので、 $-V_g$ のディスタープ特性の改善が期待できる③基板界面への影響が少ないため、高濃度の窒素が拡散可能である④熱酸窒化との組み合わせにより、さらなる膜質改善が期待できるためである。

RPNにより、窒素は図5のようにトンネル膜表面側に分布する。RPNは 600°C の低温で処理されるが、トンネル膜表面側が確実に窒化されることがXPSにより確認された。

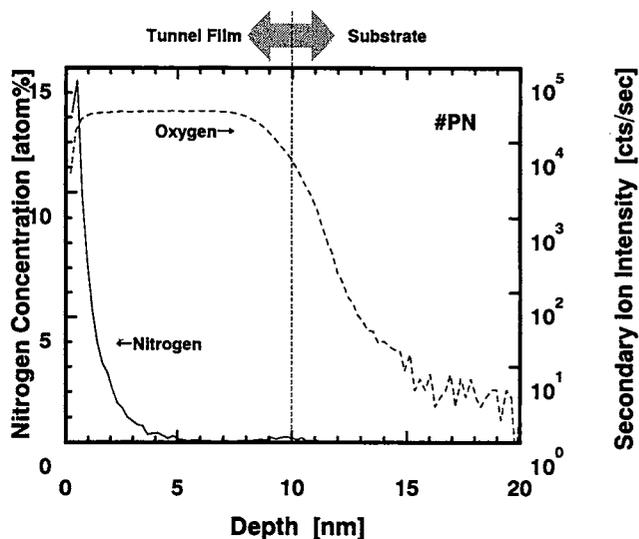


図5 RPNをしたトンネル膜中の窒素SIMSプロファイル

正孔捕獲量は、図6に示すように熱酸窒化と逆のゲート極性依存性が見られた。 $-V_g$ の場合、衝突電離により生成した正孔はゲート電界に引かれ基板界面側に捕獲されるため、ゲート側に窒素の大半が分布するRPN(#PN)では、正孔捕獲抑制に効果がない。一方、 $+V_g$ の場合、RPNにより正孔捕獲量は明らかに減少した。熱酸窒化にRPNの処理を加えた場合(#NO&PN)、熱酸窒化のみ(#NO)と比較して正孔捕獲量が減少した。従来の SiO_2 (# SiO_2)と比較しても正孔捕獲が抑制された。RPNはNO酸窒化で生じた膜質劣化層の膜質改善に有効である。

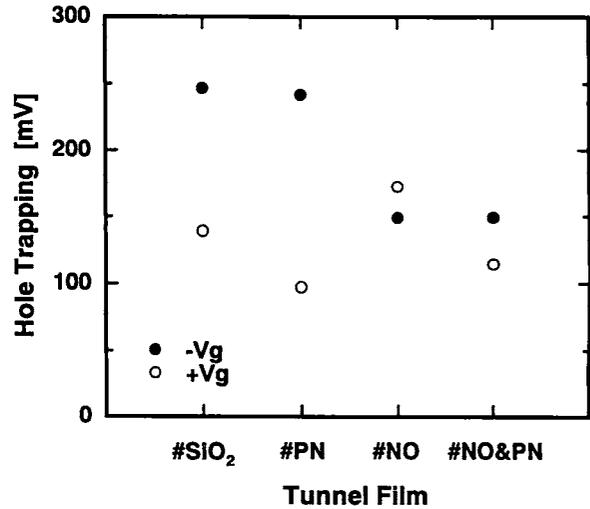


図6 正孔捕獲量の酸窒化条件依存性

ゲートディスタート特性も正孔捕獲と同様、図7に示すように熱酸窒化と逆のゲート極性依存性が見られた。 $+V_g$ の場合、NO酸窒化、RPN両者共にディスタート特性が大きく改善した。特に#NO&PNと#NOは、# SiO_2 と比較して極めて大きくディスタート特性が改善した。 $-V_g$ の場合、# SiO_2 と比較して#NOは僅かにディスタート特性が劣化しているが、RPNを行った#PNと#NO&PNにおいては、明らかにディスタート特性が# SiO_2 と比較して改善されている。NO酸窒化により形成された膜質劣化層は、RPNにより膜質が改善されている様子が示唆される。結果として#NO&PNは両ゲート極性のディスタート特性が改善し、理想的なデバイス特性を示した。

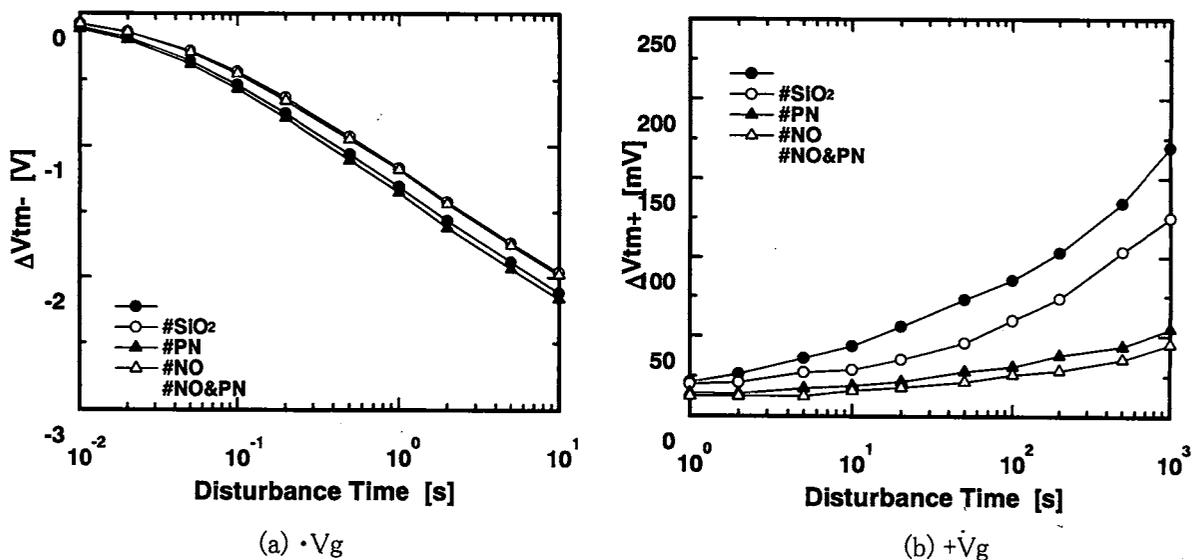


図7 熱酸窒化トンネル膜を適用したフラッシュメモリのゲートディスタート特性

Dual-quality layer モデルを基にした考察によると、図8に示されるように、NO 酸窒化のみで形成される #NO においては、基板界面側に膜質改善層、コントロールゲート側に膜質劣化層が形成される。#PN においては、コントロールゲート側に膜質改善層が形成され、窒素が拡散されていない領域については、窒化温度が低いためピュア SiO₂と同等の膜質がそのまま維持されている。#NO&PN においては、基板界面側とコントロールゲート側両方に膜質改善層が形成されるが、窒素が分布していない膜中央近傍においては NO 酸窒化時に形成された膜質劣化層がそのまま残存していると考えられる。膜質改善層への正孔捕獲はピュア SiO₂より減少し、膜質劣化層への正孔捕獲はピュア SiO₂より増加すると考えると、得られた特性の説明が可能である。

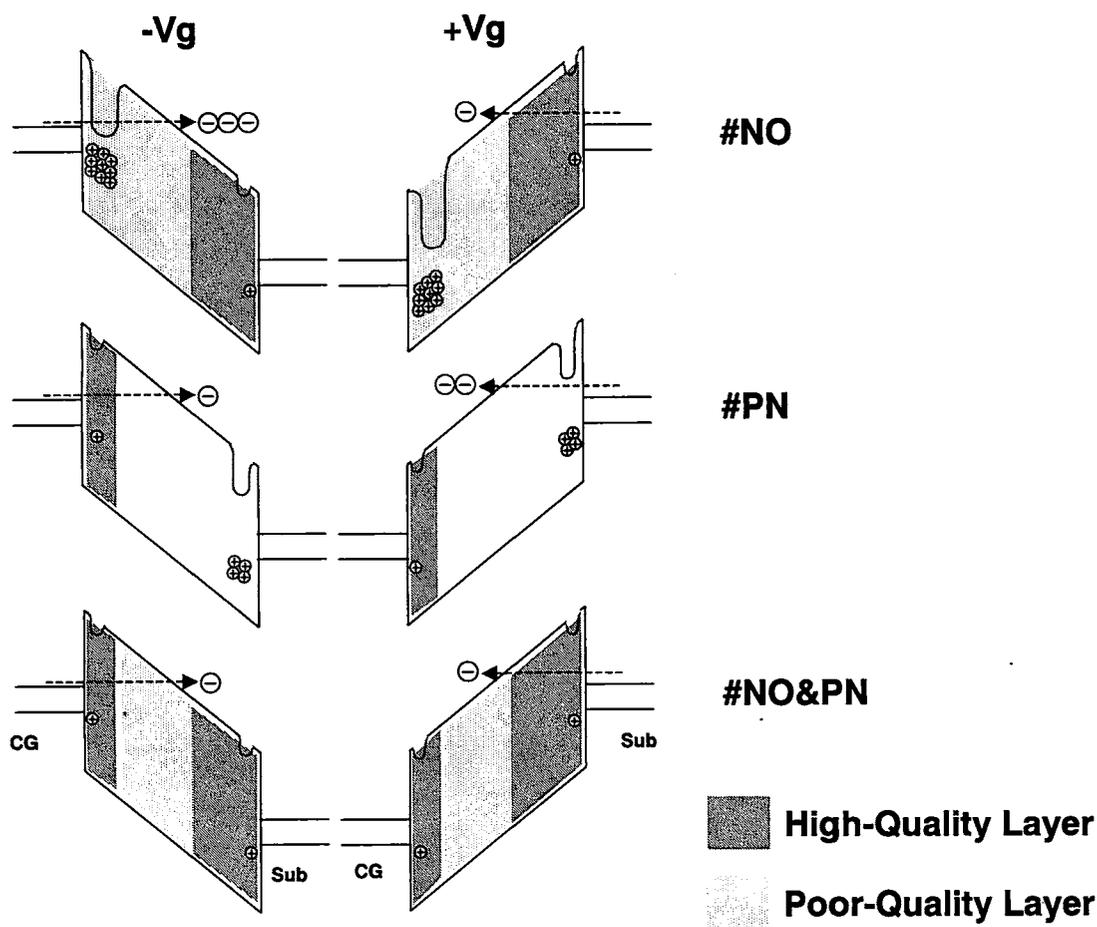


図8 正孔捕獲とディスタープ特性改善の様子を示すエネルギーバンド模式図

4. 構造解析

ESRとFTIRによりトンネル膜の構造解析を行った。図9はESRスペクトルを示す。#SiO₂では、 P_{b0} センター($g=2.0059$)のみが見られる。#NO においては P_{b0} センターが急激に減少し、左右非対称のスペクトルに

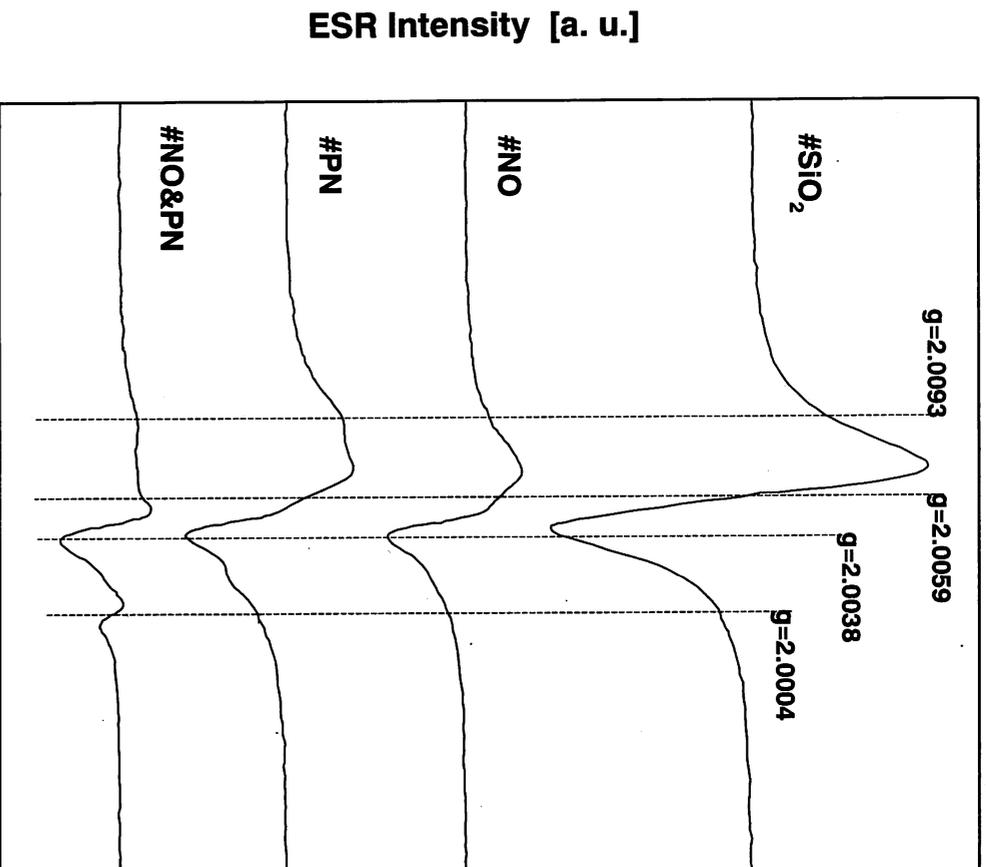
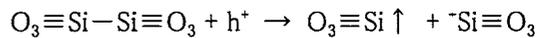


図9 ESRスペクトル

なっている。 P_{60} センターの減少は、基板界面に拡散された窒素が未結合手に結合したためと推測される。左右非対称の原因は、何らかのセンターが P_{60} センターが低 g 値側に新たに発生しているためである。この新たなセンターの原因は明らかではないが Bridging Nitrogen センターか或いは P_{60} センターにおいてシリコンの一部が窒素に置換された状態を考えている。 $\#PN$ においては、 $g=2.0093$ 付近に新たなセンターが現れている。これが何を示すかは現在のところはっきりしていないが、 Si 等に結合していないバレーな状態の窒素が持つスピンの可能性がある。

$\#NO\&PN$ においては、はつきりと $g=2.0004$ を持つスペクトルが現れている。著者はこのスペクトルを E' センターであると考えている。このスペクトルは、 $\#NO\&PN$ において発生しているのに対し、 $\#PN$ においては現れていないので、 NO 酸化によって形成されたものと考えてよい。しかしながら、 $\#NO$ では極めて小さいピークしか見えていない。著者はこの原因を以下のように推測している。 E' センターは下式に示されるように酸素空孔にホールが捕獲された状態になって初めて ESR に検知される。



#NO においては、高温の熱処理によって酸素が外方拡散し、ホールが捕獲される前の状態 (E' precursor) ができる。この状態では正孔が捕獲されていないので、 E' センターはスペクトルとして現れない。この状態に RPN を行うと、RPN はプラズマによるラジカル窒化であるため、正孔が容易に E' precursor に捕獲され ESR に検知される E' センターになる。

以上のことから、熱酸窒化により形成される膜質劣化層の起源は、高温処理で酸素が外方拡散することによる E' precursor 形成と推測される。 E' precursor は正孔の捕獲サイトとして働くため、膜質劣化層においては正孔捕獲が増加する。

SIMS からは窒化による水素の離脱が確認されていたが、FTIR によると Si-H や Si-OH 結合の窒化条件依存性は見られなかった。また、機械的なストレスによる Si-O-Si 結合角の変化は、透過法、ATR 法両方で明確な窒化条件依存性は見られなかった。

5. 総括

- ・ 熱酸窒化においてトンネル膜表面側への正孔捕獲が従来の酸化膜より増加し、 $-V_g$ のゲートディスタートブ特性が劣化するという課題が新たに発見された。
- ・ 高温の酸窒化により、窒素が存在しない領域においては従来の酸化膜より膜質が劣化した領域が形成されるという Dual-quality layer モデルを新たに提案し、その原因を明確に説明した。
- ・ RPN はトンネル膜表面側を低温で窒化可能であるため、熱酸窒化のように膜質劣化層を形成しないことが明らかになった。
- ・ RPN は低温処理でも十分窒化されており、 $-V_g$ のゲートディスタートブが改善された。
- ・ 結果として NO 酸窒化と RPN の組み合わせは両ゲート極性のディスタートブ特性が改善し、最も理想的なデバイス特性を示した。
- ・ 総合的に、RPN はフラッシュトンネル膜の信頼性改善に対して極めて有効な手段であることが明らかになった。特に NO 酸窒化と RPN の組み合わせが推奨される。
- ・ ESR 分析から、熱酸窒化により E' precursor が形成されることが明確に示された。
- ・ RPN 処理をしたサンプルにおいては、特有のスピンの観測された。
- ・ SIMS からは窒化による水素の離脱が確認されていたが、FTIR によると Si-H や Si-OH 結合の窒化条件依存性は見られなかった。

学位論文審査結果の要旨

各審査委員によって、提出学位論文に関して個別に審査を行うと共に、平成13年8月6日に第1回論文審査委員会を開催し、また、平成13年8月6日に開催した口頭発表の結果を踏まえて、同日に第2回論文審査委員会を開催して協議を行った。その結果、以下のように判定した。

不揮発性半導体メモリとしてのフラッシュメモリは、その使いやすさ、集積度、経済性の観点から極めて有用である。フラッシュメモリは、電圧を制御するコントロールゲート、電氣的に絶縁された記録媒体となるフローティングゲート、トンネル絶縁体膜、およびソース/ドレイン拡散層を有し、トンネル絶縁体膜を介した、フローティングゲートへの電荷の蓄積・放出によりメモリ作用を得ている。本研究では、トンネル絶縁体膜(Si酸化膜)におけるリーク電流の減少を目的として、Si酸化膜の窒化により、その膜質が改善されることを示し、また窒化の方法について検討を行っている。

Si酸化膜の窒化方法として、熱窒化法およびプラズマ窒化法で得られた酸窒化膜の特徴を示し、またその特性の違いをもたらす原因について調べている。これらの結果を基に、熱窒化およびプラズマ窒化の両用がトンネル絶縁体膜の改質に極めて有用であることを示した。以上の研究成果は、フラッシュメモリのみでなく、Si酸化窒化膜の製法およびその応用に関する重要な指針を与える。よって、本論文は博士(工学)の学位に値するものと判断する。