



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	集積回路の劣化に関する研究
Author(s)	前田, 正雄; Maeda, Masao; 辻, 力 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 59, 97-105
Issue Date	1971-03-10
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41034">https://hdl.handle.net/2115/41034</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	59_97-106.pdf



# 集積回路の劣化に関する研究

前田 正雄\* 辻 力\*

小西 信武\*\*

(昭和45年9月30日受理)

## Studies on the Deterioration of Integrated Circuits

Masao MAEDA Tsutomu TSUJI

Nobutake KONISHI

(Received September 30, 1970)

### Abstract

An investigation on the chemical reaction occurring at the contact interface between  $\text{SiO}_2$  and metal-electrode were carried out. Aluminum, tantalum and titanium have a strong affinity with oxygen as compared with silicon and it is expected that oxidation of metals and reduction of  $\text{SiO}_2$  occurs at the contact interface. In the present experiment, aluminum, tantalum, titanium and nickel were used as the metal-electrodes.

It is found that oxidation of metals and reduction of  $\text{SiO}_2$  at the contact surface between  $\text{SiO}_2$  and metal-electrode occur in similar fashion with anodic oxidation. Processes of oxidizing reaction were found to depend on the affinity of metals with oxygen and good ohmic characteristics were obtained at the interface where  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was formed.

After the heat treatment of samples for 30 min at  $542\sim 555^\circ\text{C}$  in argon atmosphere, it was observed that metal oxide grew dendritically and there were hillocks on the aluminum film. The Growth of hillocks seems to be related to the dendrite growth. It was observed by X-ray microanalyser that elemental Si was produced on  $\text{SiO}_2$ .

### 1. 緒 論

集積回路はいわば、半導体回路の究極的な形であると考えられる。それだけに半導体材料技術の集大成であるとも言える。このために集積回路を安定に動作させるためには、予期し得ない事態の発生することも考えられ、劣化の原因もはなはだ複雑である。

いわゆるモノリシックな集積回路の構造の主要な部分は、シリコン単結晶の基板上に熱酸化あるいは陽極酸化によって  $\text{SiO}_2$  の被膜を作るところにある。  $\text{SiO}_2$  膜は次のような種々の役割を果たしている。

- (1) シリコンの表面を passivate して不活性化し、保護作用を持たせる。
- (2) ドナーまたはアクセプターの拡散に対して masking の作用をする。
- (3) 絶縁物として、(a) 蒸着金属と素子との絶縁、その他各種素子間の絶縁分離に用いる。
- (4) 誘電体としてコンデンサーの形成。
- (5) MOS 型電界効果トランジスターのゲートの形成。

$\text{SiO}_2$  膜は以上の様に多様の機能を持っているので、  $\text{SiO}_2$  膜の良否が集積回路の機能を制して

\* 電子工学科 国体電子工学講座

\*\* 現在 日立製作所

いると言っても過言ではない。さらに集積回路中の各種の電氣的接続は  $\text{SiO}_2$  膜上に金属を蒸着することによって行なわれるので、 $\text{SiO}_2$  と金属の接触界面における密着性、電気抵抗のオーム性などは回路全体の性能を決定する上で、きわめて重要な意味を持っている。集積回路の電氣的特性の不安定性と、劣化現象の多くは、 $\text{Si-SiO}_2$  界面または  $\text{SiO}_2$ -蒸着金属電極の界面における変化に起因している<sup>1)</sup>。 $\text{SiO}_2$  の表面または内部の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{O}^{2-}$  空孔などのイオンの挙動が素子の特性劣化をもたらし、あるいは逆転層を形成したりすることが知られている。

本報告は、 $\text{SiO}_2$  と金属電極との界面におこる化学反応に関する研究の結果である。電極として用いられる金属はアルミニウムが多いが、本研究ではタンタル、チタン、ニッケルなどの金属についても実験を行なった。特にアルミニウム、タンタル、チタンなどの金属は、シリコンに比して酸素との親和力が大きく、接触界面においておこる化学反応は金属の酸化と、 $\text{SiO}_2$  の還元反応が主要なものと予想されるので、この点を調べることに主眼をおいてある。

この問題は集積回路のみならず、MOS トランジスタにおける特性の不安定性と劣化現象にも関連している。

## 2. 実験方法

実験は二つの部分に分かれる。一つは金属を電極として用いた場合におこる、いわゆる陽極酸化類似の現象に関するもの、第二は高温における酸化現象に関する実験である。

### 2.1 陽極酸化

試料の形状と、実験回路を Fig. 1 に示した。この装置によって試料両端に印加される電圧と、

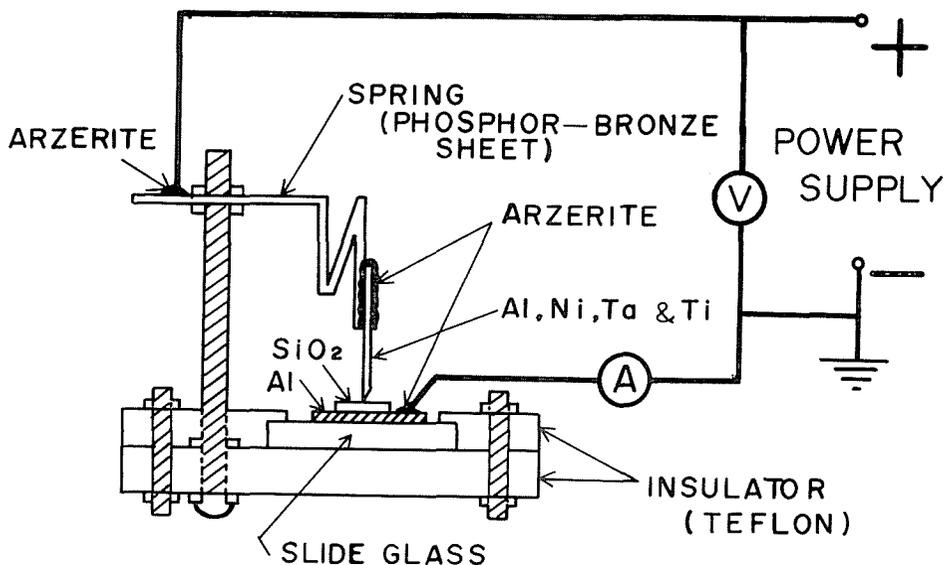


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental arrangement

試料を通して流れる電流の関係を求めた。試料は、顕微鏡用スライドガラス上にアルミニウムを蒸着し、この上に高周波スパッタリングによって  $2,000 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$  の厚さの  $\text{SiO}_2$  膜を作った。この上に直径約  $0.5 \text{ mm}$  のアルミニウム、タンタル、チタン、ニッケル線の先端を針状に研磨 (#1500 研摩紙による) したものを押しつけた。針と下面のアルミニウム膜とが、 $\text{SiO}_2$  膜をはさんで一種の電解槽を形成していると考えるのである。 $\text{SiO}_2$  膜は電解溶液の役目をしている。針の先端の電流密度はきわめて大きくなるが、これに対し下面のアルミニウム電極は面積がきわめ

て広いので、電解に伴う分極を無視され、観測される変化は針先端におこる化学変化によるものと考えてよいであろうと思われる。

針の圧着力をなるべく一定にするように、燐青銅板で作ったスプリングに導電塗料(商品名 Arzerite)によって接着した。測定リード線も Arzerite を用いて試料に接続した。

さらに  $\text{SiO}_2$  はきわめて高い電気抵抗をもっているので、試料の抵抗は外部の測定回路の抵抗に比して著しく高く、近似的にこの測定回路は定電圧回路を構成していると考えてよい。

## 2.2 高温酸化

十分に表面を洗浄、研磨したボロン・フリーの高純度光学石英板 ( $6 \times 6 \times 0.5$  mm) に、99.99% 純度のアルミニウムを真空蒸着したものを試料とした。この試料を、1 気圧のアルゴン雰囲気中で種々の温度で熱処理を行なった。

熱処理後 10~20% NaOH 溶液を用いてアルミニウム膜を除去して検鏡した。検鏡は、アルミニウム膜表面、アルミニウム膜除去後の  $\text{SiO}_2$  表面、アルミニウムを蒸着していない面から、石英板を通しての Al- $\text{SiO}_2$  界面について行なった。

さらに、X 線マイクロアナライザーによって、アルミニウム膜表面、アルミニウム膜除去後の  $\text{SiO}_2$  表面の組成変化を調べた。

Fig. 2 に試料の構造、Fig. 3 に実験に用いた炉系の概略を示した。

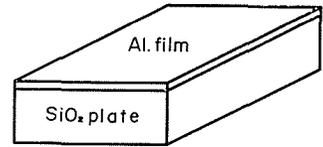


Fig. 2 Schematic diagram of samples.

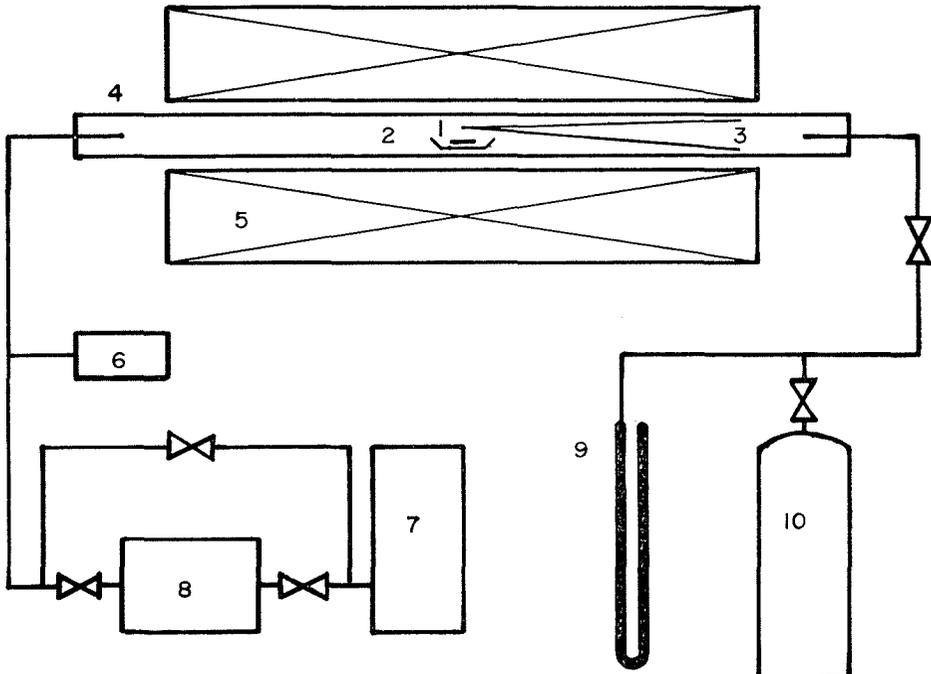


Fig. 3 Apparatus used for heat treatment; 1 Sample, 2 Quartz boat, 3 Pt-Pt Rh thermo couple, 4 Quartz tube, 5 Electric furnace, 6 Vacuum gauge, 7 Rotary pump, 8 Diffusion pump, 9 Torricelli tube, 10 Argon cylinder.

## 3. 実験結果

### 3.1 陽極酸化

Fig. 4 から Fig. 7 に、それぞれ金属針としてアルミニウム、ニッケル、タンタル、チタンを

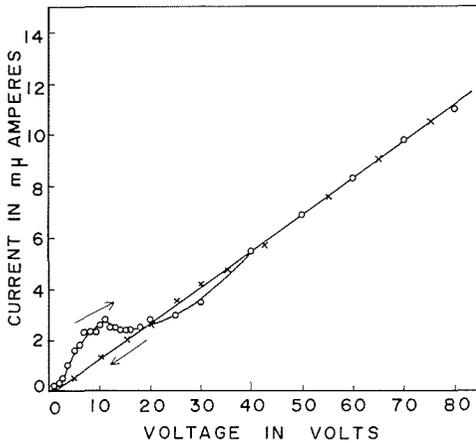


Fig. 4 Current-voltage characteristic for Al-SiO<sub>2</sub> experiment.

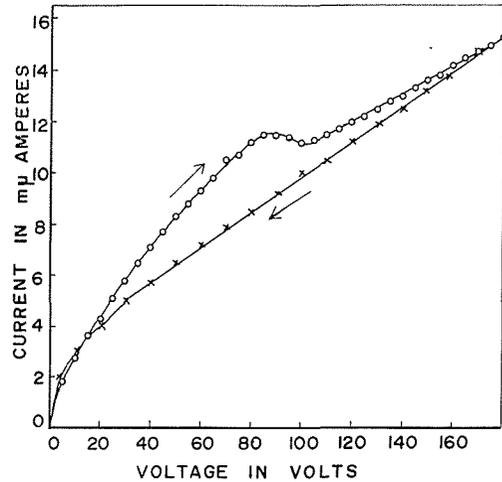


Fig. 5 Current-voltage characteristic for Ni-SiO<sub>2</sub> experiment.

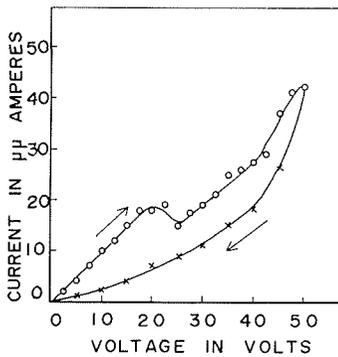


Fig. 6 Current-voltage characteristic for Ta-SiO<sub>2</sub> experiment.

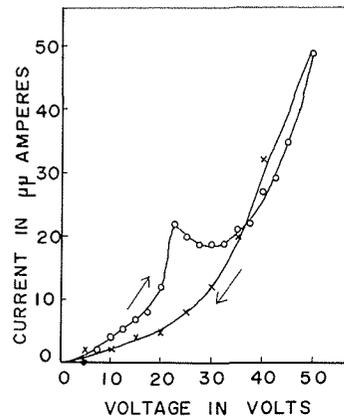


Fig. 7 Current-voltage characteristic for Ti-SiO<sub>2</sub> experiment.

用いた場合の電圧—電流特性の測定結果を示した。いずれの場合にも金属針の側を正，下面のアルミニウム膜が負になる向きにバイアスしてある。

電圧の上昇に伴い，金属によって異なるが，一定の電圧において曲線にピークがあらわれる。金属針を研磨後しばらく放置してから測定するとピークがみられないことがある。電圧を上昇すると電流は増加するが，徐々に減少して定常に達するが，これにはきわめて長時間を必要とするので，測定点は電圧上昇直後の値であって，定常値ではない。

ピークの位置をこえて数 10~100 volt 程度まで電圧を上昇した後，徐々に電圧を下げて行くと，元の曲線上に戻らず，著しい履歴現象が観察される。戻りの曲線は，アルミニウムの場合には直線的であるが，タンタルおよびチタンの場合は近似的に指数関数的である。

ニッケルの場合には，途中までは直線的であるが，ある電圧を境として急激に低下する。次に再び電圧を上昇させると，ニッケルの場合を除いてはほぼ戻りの曲線上をたどる。ニッケルでは最初の曲線上をたどり，再びピークがあらわれる。

次に電流の温度依存性を調べた。Fig. 8 はチタン針についての結果で，温度をパラメーター

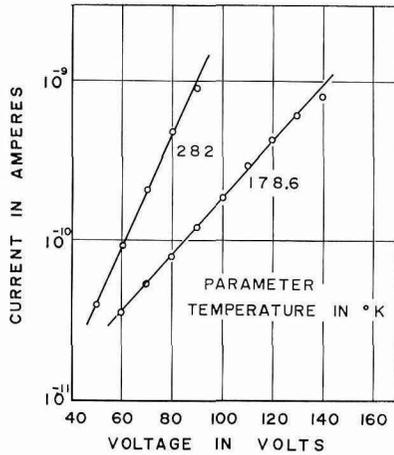


Fig. 8 Variation of I-V curves with temperature.

として電流—電圧特性を測定し、戻りの曲線から求めた電流値をプロットしたものである。図示したものは282°Kと178.6°Kの場合であるが、測定は178°K~335.5°Kの範囲において数点行なった。

次に Fig. 8 から、同じ電圧における電流値を、絶対温度  $T^{\circ}\text{K}$  の逆数に対してプロットしたのが Fig. 9 である。この結果から電流  $i$  は、

$$\ln i \propto 1/T \quad (1)$$

の関係にしたがって変化することを示している。活性化エネルギーは  $\sim 0.08$  eV である。

### 3.2 高温酸化

試料の熱処理は  $480\sim 740^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で 30 分間行なった。  $542\sim 555^{\circ}\text{C}$  の温度範囲において、Al-SiO<sub>2</sub> 界面に Fig. 10 に示したような樹枝状結晶が生成することが観察された。X線マイクロアナライザーによる分析の結果によって、定性的にはこの樹枝状結晶が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることがわかったが、定量分析はできなかった。また界面の近傍において樹枝状結晶の近傍にはシリコ

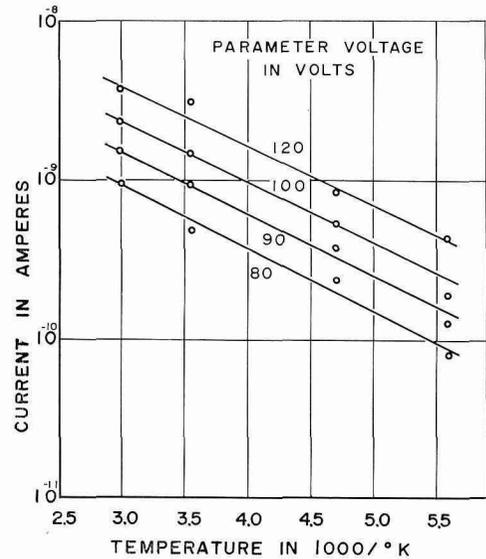


Fig. 9 Linear part of some curves of Fig. 8 replotted against  $1/T$ .

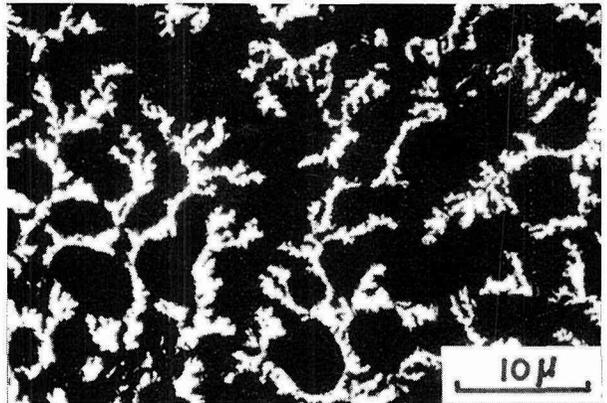


Fig. 10 Dendrites on SiO<sub>2</sub> between SiO<sub>2</sub> plate and Al film, heated for 30 min at 547°C.

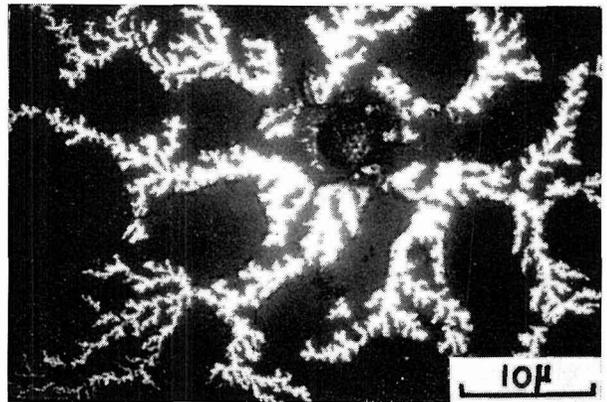


Fig. 11 Dendrites on SiO<sub>2</sub> between SiO<sub>2</sub> plate and Al film, heated for 30 min at 550°C.

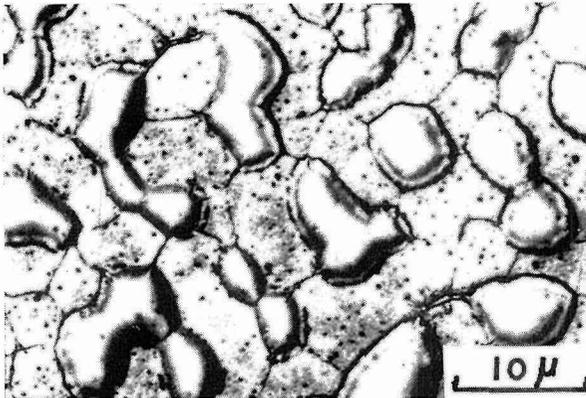


Fig. 12 Aluminum film heated for 30 min at 547°C.

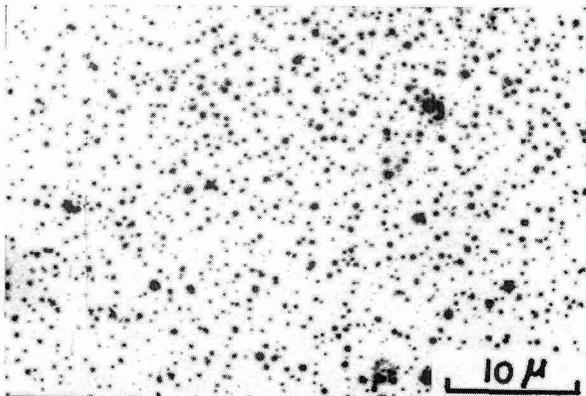


Fig. 13 Aluminum film heated for 30 min at 537°C.

#### 4.1 陽極酸化

Fig. 4 から Fig. 7 までに示した結果は、よく知られた、水溶液中における金属の陽極不働態化現象における電流—電位曲線、あるいは電解研磨浴における電流—浴電圧曲線にきわめてよく類似している<sup>2)</sup>。このことは金属針の先端において金属針の酸化が正在进行であることを示唆する。つまり、いわば固相陽極酸化の現象であって、 $\text{SiO}_2$  膜が電解溶液の役割を果しているのである。

アルミニウムはシリコンより酸素に対する親和力が大きいことは、次の反応の反応熱  $\Delta H = -189.7 \text{ Kcal}$  であり、負の値をとることからわかる。



したがって、 $\text{SiO}_2$  とアルミニウムを接触させると、アルミニウム中の電子によって作られた界面の電気二重層を通して  $\text{Si}^{4+}$  が電子を受けとり、 $\text{Si}$  の単体が生ずる。



同時に、 $\text{SiO}_2$  中の  $\text{O}^{2-}$  は  $\text{Al}^{3+}$  と結合して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を生成する<sup>3)</sup>。



しかし低温では(4)式における  $\text{O}^{2-}$  の拡散がおこらないために酸化速度はきわめておそい。しかし強電界がかかるか、あるいは温度が上昇すれば拡散が促進されて、酸化がおこる。陽極酸化の場合には  $\text{SiO}_2$  中に生ずる二重層がきわめて薄いので、数 volt の印加電圧の場合でも電界は  $10^6 \sim 10^7 \text{ volt} \cdot \text{cm}^{-1}$  の値に達し、 $\text{O}^{2-}$  の拡散はきわめて容易になる。反応に伴って遊離される化

ンが析出していることが確認された。

Fig. 10 に示したものは 547°C で熱処理した試料であるが、Fig. 11 は 550°C で熱処理を行なった試料であり、樹枝状結晶が丸い大きな核を中心として発達していることが観察される。これらの樹枝状結晶は熱処理温度が高くなるにしたがってその幅と長さを増し、隣接の樹枝が互いに合一して円板状となる。

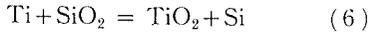
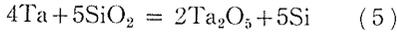
Fig. 12 は樹枝状結晶の生成した試料のアルミニウム膜表面の写真である。アルミニウム上にふくれが観察され、熱処理温度が高くなるにしたがい、ふくれは合一して大きく成長する。熱処理温度が低い場合には樹枝状結晶が生成しない。Fig. 13 に 537°C において熱処理を行なった試料の、アルミニウム膜の表面を示したが、この場合にはふくれは認められない。

#### 4. 考 察

以上に述べた実験結果は次のようにして説明することができる。

学エネルギーは、外部回路を通して電気エネルギーとして電源側に正帰還されるために、酸化の始まるピークの位置に負性抵抗があらわれる。

SiO<sub>2</sub>はSiにまで還元されるとは限らず、SiO<sub>x</sub>、たとえばSiOあるいはSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが生成する可能性も考えられる。Fig. 14(A)にAl-SiO<sub>2</sub>の界面を模型的に示した。Al<sup>3+</sup>はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、O<sup>2-</sup>はSiまたはSiO<sub>x</sub>層を通して界面に拡散して各層が成長する。図にはタンタル、チタン、ニッケルの場合についての同様な模型を示してある。タンタル、チタンもシリコンより酸素親和力が大きいから、

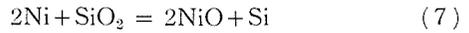


の反応熱はいずれも負で、それぞれ -2.5

Kcal, -16.1 Kcalである。したがって反応の機構はアルミニウムの場合とほぼ同じと考えられる。

針先端を研磨して放置すると大気中の酸素により先端が酸化してしまうので、ピークがあらわれない。

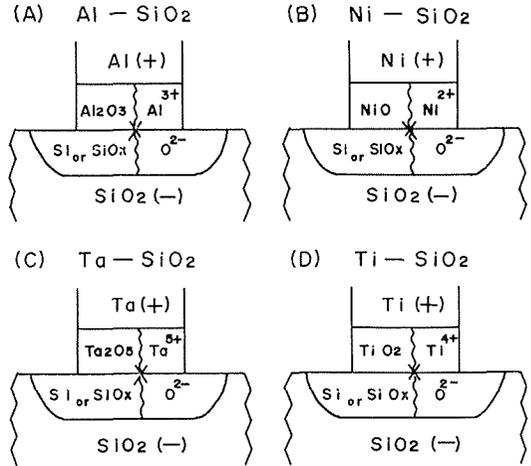
ニッケルはシリコンより酸素に対する親和力が小さいから、接触しただけで、



$$\Delta H = +84.5 \text{ Kcal}$$

なる反応が自然におこることはない。Fig. 15にこの関係をポテンシャルダイアグラムで示してある。実線で示したのが反応系(左辺)と生成系(右辺)との間のポテンシャルを示したもので、ニッケルの場合には生成系のポテンシャルの方が高い。したがって外部電界によって点線で示したように右側の谷を左側より低くしてやらなければ反応はおこらない。電圧を下げて行くと、両側の谷が同じ高さになったときにNiOの還元が始まり、電流は急激に低下し始める。

アルミニウムの場合には、酸化膜が生成すると、非常に良好なオーム性を示し、電気的なリードとしてはきわめてすぐれた特性を持つ。アルミニウム、タンタル、チタンなどの酸化物は、このような実験条件の下ではあまり厚く成長することはないと考えられている。したがって酸化膜厚がある厚さに達すると、電流はほとんど電子電流と考えてよいであろう。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>はいずれもn型半導体であるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の伝導度はきわめて小さく、1000°C以上でも10<sup>-6</sup>Ω<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>以下である。これに対し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は



SiO<sub>x</sub> : reduced SiO<sub>2</sub>

Fig. 14 Schematic representation of the solid-state anodization process.

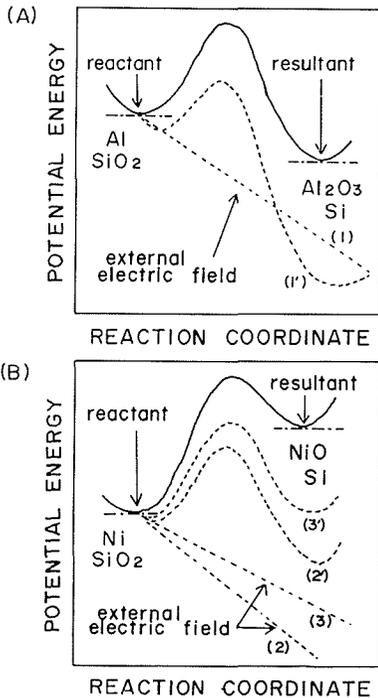


Fig. 15 Potential diagram of oxidation reaction.

比較的化学量論的組成に近い場合でも 400°C で  $10^{-8} \sim 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  であり,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比して大きい。このことから, アルミニウムの場合には試料の抵抗はほとんど  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中のオーム抵抗がきいているものと考えられる。これに対し, チタンやタンタルの場合には,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Ta 界面, あるいは  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  界面の電位障壁が抵抗をきめているものと考えられる。すると障壁の高さを  $A$  としたとき, 電流の温度依存性は

$$i \sim \exp(-A/kT) \quad (8)$$

の形にしたがうことが予想される。すなわち, Fig. 6, Fig. 7 に示したような変化が得られる。Fig. 9 から, チタンの場合には活性化エネルギーとして,  $A \simeq 0.08 \text{ eV}$  が得られる。

## 4.2 高温酸化

試料を加熱することによって, 熱エネルギーによる拡散によっても酸化膜が生成する。金属の酸化物が生成するためには, まず酸化物核の発生が必要とされる。この核が  $\text{O}^{2-}$  のアクセプターとなる。

核の発生は  $\text{SiO}_2$  表面の格子欠陥, 析出した不純物や汚染に依存すると考えられるが, これを確認することはきわめて困難である。核の存在が認められないものもあったが, 恐らく核が微量であるために観測にかからなかったのであろうと考えられる。

アルミニウム表面のふくれの発生については種々の原因が考えられる。すなわち最も単純には素地とアルミニウムの熱膨張の違いによる応力のために生じたしわと考えることである<sup>4)</sup>。また, アルミニウム膜の  $\text{SiO}_2$  に対する密着性に原因する blister とする考え<sup>5)</sup>, アルミニウムに対する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の体積比が 1.28 であることから,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成によるアルミニウム膜の隆起したものとする考え方などがある<sup>6)</sup>。

しかし本研究の結果ではふくれと樹枝状酸化物の成長と関連していることが明らかとなった。このため, アルミニウムと  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , あるいは  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との体積比の違いによると考えるのが自然であろうと考えられる。一旦小さいふくれが生ずると, ふくれの曲率半径に応じて, 平衡大きさになろうとしてアルミニウムの表面拡散がおこり, ふくれが成長することも考えられる。

また  $\text{SiO}_2$  との界面にはかなり大きな応力が存在していると考えられるので, この応力により空孔などが集まり, これもふくれの原因となりうると考えられるが, 確認はできなかった。

樹枝状結晶の成長の機構については, 定量的な結論を得られなかったが,  $\text{O}^{2-}$  などの拡散にやはり界面の応力が大きな役割を演じていると考えられる。酸化物の成長速度の測定も今後の問題である。

## 5. 結 論

本実験によって得られた結果を要約すると次のようになる。

(1)  $\text{SiO}_2$  と金属との接触面においては, 陽極酸化類似の機構および熱的機構によって金属の酸化と  $\text{SiO}_2$  の還元がおこる。

(2) 酸化の挙動はアルミニウム, タンタル, チタンのような酸素に対する親和力が, シリコンに比して大きな金属と, ニッケルのように親和力の小さい金属とで異なる。

(3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成した界面では, きわめてよいオーム性接触が得られるが, チタン, タンタルではオーム性はない。これは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の比抵抗が著しく大きいことによるものと思われる。

(4) 542~555°C で 30 分, アルゴン雰囲気中で熱処理すると, 金属の酸化物は樹枝状に成長する。シリコンとアルミニウムの共晶温度は 571.1°C であるが, 上の温度範囲より高い温度では酸化物の成長はみられない。

- (5) アルミニウム膜の表面に生ずるふくれは樹枝状結晶の成長と密接に関係している。
- (6)  $\text{SiO}_2$  の表面には、シリコンの単体が検出され、これは従来の報告と一致する<sup>7)</sup>。

#### 謝 辞

本研究を行なうに当り、X線マイクロアナライザーの使用に際しご便宜をはかっていただいた本学工学部冶金工学科、桑島弘道氏に深く感謝する。また応用電気研究所メディカルテレメータ部門の松本伍郎教授をはじめ各位に種々の点でお世話になったことを記して深甚の謝意を表する。

#### 文 献

- 1) 和野, 宮嶋, 大口: 電気通信研究所実用化報告, **16**, 1363 (1967).
- 2) 前田: “腐食科学入門”, オーム社 (1970).
- 3) O. K. Rice: Phys. Rev., **31**, 1051 (1928).
- 4) C. J. Santoro: J. Electrochem. Soc., **116**, 361 (1969).
- 5) C. Upthegrove and D. W. Murphy: Trans. Amer. Soc. Steel Treat., **21**, 73 (1933).
- 6) O. Kubaschewski and B. E. Hopkins: “Oxidation of Metals and Alloys”, Butterworth Sci. Pub., London (1953).
- 7) 横沢: National Technical Report, **14**, 183 (1968).