

## 流水純水中での Si 陽極酸化膜の成膜

Anodic oxidation of Si in streaming pure water

○尾和瀬智成<sup>1</sup>, 手原大貴<sup>2</sup>, 高橋芳浩<sup>3</sup>

Tomoaki Owase<sup>1</sup>, \*Daiki Tehara<sup>2</sup>, Yoshihiro Takahashi<sup>3</sup>

**Abstract:** We have tried the anodic oxidation of Si in streaming pure water. Process current can be reduced by increasing the water flow rate because of keeping the water with high resistivity. Leakage current and charge trap densities in fabricated SiO<sub>2</sub> films were suppressed by flowing the water.

### 1. はじめに

一般的に、トランジスタのゲート絶縁膜に用いるシリコン酸化膜の作製には熱酸化法が用いられている。熱酸化法で作製したシリコン酸化膜は、界面特性、電気的特性共に優れているが、高温(約 1000°C)プロセスのため、不純物の再拡散や基板の反り、酸化膜成膜前のプロセス制限などといった問題がある。そこで、室温での成膜が可能な低温プロセスの陽極酸化法に着目した。ただし、陽極酸化法で成膜した酸化膜は、熱酸化法に比べると電気的特性、界面特性に劣るという欠点を持つ。

これまでは、図 1 のような静止純水中で電界を印加しシリコン酸化膜を成膜してきた。また、印加電圧を交番電圧で行うことで膜中の水分が除去され、特性が改善されることが確認されている。しかし、大気からの不純物の混入のため、時間経過と共に純水の抵抗率が低下し、これが界面特性、電気的特性に劣る一要因と考えた。そこで、陽極酸化膜の特性改善を目的に、密閉空間内で純水を常に流入させ、純水を高抵抗に保ちシリコン酸化膜を成膜した。この方法で陽極酸化を行うと、シリコン酸化膜中の固定正電荷密度および電荷トラップ密度が静止純水中に比べ低減されることが確認されている。また、静止純水中に比べ単位電荷量あたりの成膜レートも高いことが期待されている。本研究では、純水の流量がプロセス電流(純水抵抗率)、成膜された酸化膜の電気的特性に及ぼす影響について検討を行った。

### 2. 実験方法

基板および電極(4inch シリコンウエハー)には p-Si(面方位<100>, 抵抗率  $\rho = 1 \sim 10 \Omega \text{cm}$ )を使用し、図 2 に示した装置を用いて流水純水中で印加電圧  $\pm 500 \text{V}$ , 流量 25~1000ml/min, 電荷量  $100 \text{mC/cm}^2$  の条件で陽極酸化を行った。一方、比較対象として図 1 の静止純水中で印加電圧  $\pm 500 \text{V}$ , 電荷量  $100 \text{mC/cm}^2$  で成膜した試料を作製した。なお、純水採水時の抵抗率は約  $18 \text{M}\Omega \text{cm}$  であった。その後、エリプソメトリー法により酸化膜の膜厚を測定した後、直径  $300 \mu \text{m}$  のアルミニウム電極を真空蒸着法により作製し、MOS 構造を構成することにより、電気的特性を測定・評価した。

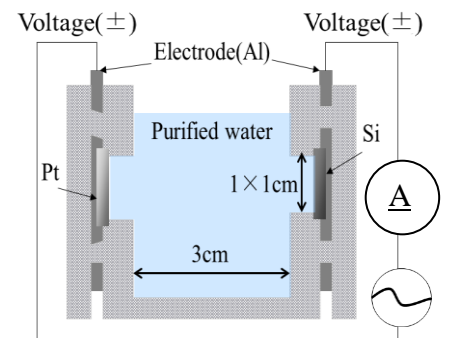


Figure 1. Anodic oxidation system in stationary pure water

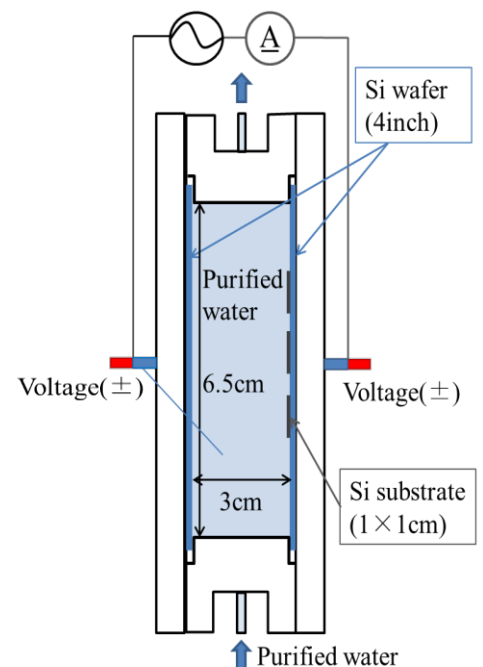


Figure 2. Anodic oxidation system in streaming pure water

### 3. 結果・考察

図 3 に流量を 25ml/min で行ったプロセス時間に対するプロセス電流密度の変化を示す。反応開始時の抵抗率を算出した結果、 $2.7\text{M}\Omega\text{cm}$  となり、採水時の抵抗率に比べ非常に低い値となった。この理由として、反応開始時は装置内の壁面等に不純物が残っており、この不純物の混入により抵抗率が低下したと考えられる。一方、プロセス時間の経過と共に不純物を含んだ純水が排出されるため、抵抗率が上昇しているのが確認できる。しかし、流量 25ml/min では長時間経過しても抵抗率は  $14.5\text{M}\Omega\text{cm}$  までしか上昇しなかった。一方、流量 50ml/min の結果では、抵抗率が  $17.4\text{M}\Omega\text{cm}$  まで上昇した。このように流量増大に伴い、純水抵抗率が高くなる事が確認された。しかし、200ml/min 以上になると純水製造能力が追いつけず、長時間のプロセスが困難となった。

そこで、さらに流量を増やして実験を行うために、図 2 の装置の排水を純水器にフィードバックし、純水の枯渇を防ぐように装置改造を行った。その結果、流量をさらに多くすることが可能となった。図 4 に流量 1000ml/min のプロセス時間に対する純水中の電流密度の変化を示す。結果より、反応開始時から高抵抗率となる事が確認できた。また、単位電荷量あたりの成膜レートは、静止純水中では  $2100\text{Å/C}$ 、流水純水中では  $2400\text{Å/C}$  となり、若干ではあるが、流水中の方が成膜レートは高いことが確認された。一方、流量増大に対する依存性は確認できなかった。

図 5 に各条件で成膜された素子のリーク電流特性を示す。静止純水中に比べ流水純水中は、リーク電流を 1/100 程度に抑制できることがわかる。しかし、流量によるリーク電流に大きな差は見られなかった。

図 6 に C-V カーブヒステリシス特性を示す。静止純水中に比べ循環純水中ではヒステリシス幅が減少し、電荷トラップ密度が抑制できていることがわかる。しかし、C-V カーブが全体的に負電圧方向にシフトしていることから、固定正電荷密度は高いことがわかる。

### 4. まとめ

流水純水中での陽極酸化法においては、流量増加に伴い、より高抵抗率の純水中でのプロセスが可能となることがわかった。また、静止純水中に比べると流水純水中の方がリーク電流および電荷トラップ密度の低減が可能であることが分かった。しかし、固定正電荷密度は増加してしまうことが分かった。なお、流量による電氣的特性の有意的な変化は確認できなかった。

### 5. 参考文献

- [1] 山崎 雄大：「陽極酸化法のプロセス方法改善に関する研究」，平成 24 年度修士論文
- [2] 張義 淳：「成膜プロセスによる陽極酸化膜の電氣的特性変化」，平成 24 年度修士論文。

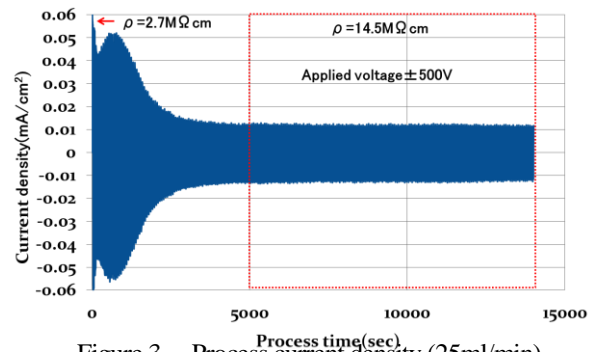


Figure 3. Process current density (25ml/min)

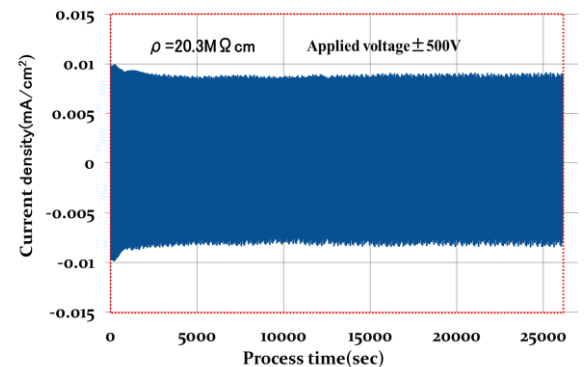


Figure 4. Process current density (1000ml/min)

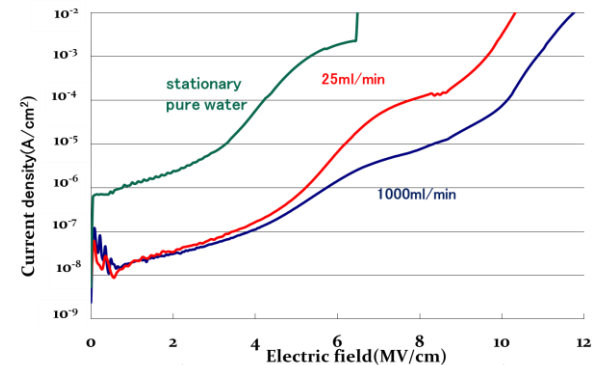


Figure 5. Leakage current properties

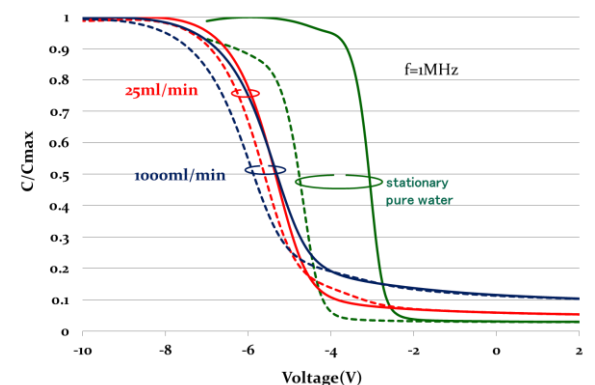


Figure 6. C-V Hysteresis properties