

陽極酸化 SiO₂ 膜の熱処理効果 Thermal annealing effect on Anodized SiO₂ film

○張義淳¹, 山崎雄大¹, 安井良平², 高橋芳浩³

* EuiSoon Chang¹, Yudai Yamazaki¹, Ryohei Yasui², Yoshihiro Takahashi³

Abstract: The annealing effects on the properties in SiO₂ film fabricated on Si substrate by anodic oxidation in pure water have been investigated. Reduction of leakage current and of density of fixed charge in the film due to annealing in N₂ can be observed. However, the density of fixed charge increases by high temperature annealing in O₂ due to re-oxidation.

1. はじめに

一般に MOS トランジスタの製作や犠牲酸化膜に用いられる SiO₂ 膜は熱酸化法により製膜される。熱酸化法は界面特性が良好で絶縁性の良い膜が形成できる一方、熱による不純物の再拡散や基板へのストレス発生などのデメリットがある。そこで、低温で酸化できる陽極酸化法に注目した。陽極酸化法は室温で製膜が可能であり、低コストというメリットがある。しかし、熱酸化法で作製した SiO₂ に比べ、界面特性、電気的特性が劣るという欠点がある。本研究では陽極酸化膜を異なる二つの雰囲気中で熱処理を行い、効果を確かめて電気的特性を改善、陽極酸化時の詳細な酸化メカニズムの解明を目指した。

2. 実験方法

RCA 洗浄後、p形シリコン基板(面方位<100>、抵抗率 1~10Ωcm)を図 1 の装置を用いて総電荷量 500mC、電圧 500V 一定の条件で陽極酸化を行った。試料に対し窒素雰囲気・酸素雰囲気中で熱処理(温度:400~800℃、時間 60min)を行った。なお熱処理前後においてエリプソメータによる酸化膜厚を測定した。裏面エッチング後、アルミ電極を両面に蒸着し(ゲート電極直径 300μm)MOS を作製後、電気的特性を評価した。

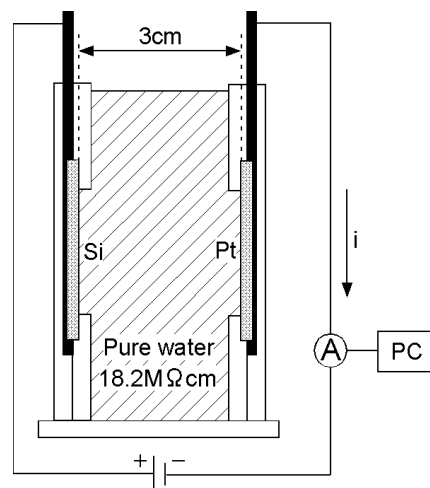


Figure 1. Anode oxidation system

3. 結果・考察

①膜厚分布

表 1 に熱処理前後における膜厚を示す。窒素雰囲気では熱処理によって膜厚が減少している。これは熱処理によって膜が緻密化したことによる。酸素雰囲気中の熱処理においても低温においては膜厚の減少が観測されたが、800℃では顕著な膜厚の増加が確認された。このことから酸素雰囲気中 800℃の熱処理では再酸化が進行したことが分かる。酸素雰囲気中 600℃の熱処理では膜厚の変化は殆どないことから、膜厚の緻密化と再酸化の両方が起きていると考えられる。

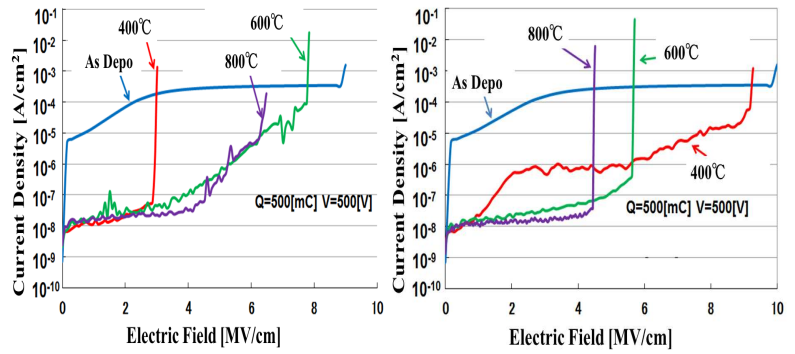
Table 1. Film thickness

Temp	Thickness			
	400℃	600℃	800℃	
N ₂ =0.50ℓ/min Time 60min	As Depo	207 Å	215 Å	225 Å
	After annealing	188 Å	180 Å	196 Å
	Changing rate	91%	84%	87%
Temp	Thickness			
	400℃	600℃	800℃	
O ₂ =0.50ℓ/min Time 60min	As Depo	187 Å	181 Å	174 Å
	After annealing	161 Å	185 Å	431 Å
	Changing rate	86%	102%	248%

②リーク電流特性

図 2(a)に窒素雰囲気中で熱処理した試料のリーク電流特性を示す。熱処理により低電界領域のリーク電流が 3 桁程低減すること、リーク電流低減効果は熱処理温度に依存しないこと、400°C の熱処理では絶縁破壊電界が低下することがわかった。

図 2(b)に酸素雰囲気中で熱処理した試料のリーク電流特性を示す。窒素雰囲気と同様に熱処理により低電界領域のリーク電流の低減が可能であることがわかる。ただし、温度が高くなると絶縁破壊電界が低下することがわかった。



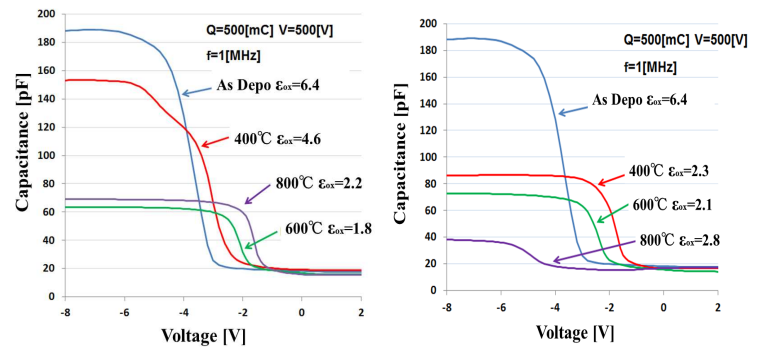
(a) Annealed in N₂ (b) Annealed in O₂

Figure 2. Leek current properties

③C-V 特性

図 3 に各雰囲気における C-V 特性を表す。また図の中には評価された比誘電率を示す。熱処理前の試料の比誘電率は、熱酸化法により作製された SiO₂ の比誘電率 3.9 に対して、大きいことがわかる。これは膜中に混入した水分によるものと考えられる。

図 3(a)に窒素雰囲気中で熱処理した試料の C-V 特性を示す。熱処理により最大容量値が減少している。特に高温で熱処理を行った試料では最大容量値が大きく減少し、比誘電率は 2 程度にまで減少することがわかった。この理由については今後詳細な調査が必要である。また、高温であるほど、C-V カーブが電圧正方向にシフトした。これは熱処理によって膜中の固定正電荷密度が減少したことを示す。



(a) Annealed in N₂ (b) Annealed in O₂

Figure 3. C-V characteristics

図 3(b)に酸素雰囲気中で熱処理した試料の C-V 特性を示す。熱処理前と比べて 400°C で熱処理した結果では電圧正方向にシフトしている。しかし、熱処理温度の上昇に伴い電圧負方向にシフトすることがわかった。これは膜の再酸化によって新たに製膜した膜中、ないしは、陽極酸化膜との界面に固定正電荷が発生したことによるものと考えられる。また窒素中の熱処理同様、高温処理により最大容量値が大きく低下し、評価された比誘電率が 3.9 を大きく下回ることがわかった。

4. まとめ

窒素雰囲気中の熱処理では、膜厚分布から全ての熱処理温度で膜の緻密化が見られた。しかし酸素雰囲気では高温であるほど再酸化が進行し、膜厚の増加が見られた。

リーク電流特性では窒素雰囲気・酸素雰囲気両方とも熱処理によりリーク電流の低減が見られた。窒素雰囲気では低温で絶縁破壊電界が低下する一方、酸素雰囲気では高温で絶縁破壊電界の低下することがわかった。

C-V 特性では、窒素雰囲気・酸素雰囲気両方とも熱処理により最大容量値の減少が見られた。特に高温で熱処理を行った試料では最大容量値の大きく減少していることは、今後詳細な調査が必要である。窒素雰囲気では高温の熱処理による固定正電荷密度の減少が確認された。高温酸素雰囲気では膜の再酸化により、固定正電荷密度が増加することがわかった。

5. 参考文献

[1]はじめての半導体プロセス, 前田和夫, 工業調査会, 2001 年
 [2]宮崎俊助 平成 12 年度 日本大学院理工学研究科 電子工学専攻 修士論文