

C-9

高圧水蒸気中での陽極酸化法におけるプロセス方法の検討

The examination in process technique of anodic oxidation in high pressure steam

○山崎雄大¹, 張義淳¹, 柿沼真一², 高橋芳浩³
Yudai Yamazaki¹, Chang Euisoon¹, Shinichi Kakinuma², Yoshihiro Takahashi³

Abstract: We have tried an anodic oxidation on Si substrate under steam atmosphere with high pressure. Leakage current and the densities of both fixed charge and charge trap in the obtained film were lower than that in the anodic SiO₂ film fabricated in pure water at room temperature.

1. はじめに

シリコン酸化膜は、半導体や精密機械の分野において欠かせない材料の一つである。LSIにおけるトランジスタのゲート絶縁膜として一般的に熱酸化法が用いられている。熱酸化法によって作製したシリコン酸化膜は界面特性や電気的特性に優れているが、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の問題点がある。そこで、室温で成膜が可能な低温プロセスである陽極酸化法に注目した。ただし陽極酸化法は、熱酸化法と比べて電気的特性、界面特性に劣るという欠点を持つ。

これまで我々は、図 1 の装置において純水中で電界を印加しシリコン酸化膜を成膜していた。しかし、時間経過と共に大気中より純水中へ不純物が混入することや直接純水に接触していることが原因で、成膜した膜には水分や可動イオンが存在していた。

そこで、図 2 の装置を作製し、ヒーターの加熱により純水を蒸発させることで、容器内部を高圧にした状態で陽極酸化を行った。直接純水に接触することなく陽極酸化が可能であるため、不純物などの混入を防ぐことにより酸化膜の特性改善に期待できる。

2. 実験方法

図 2 での装置を用いて高圧水蒸気中で SiO₂ 膜を作製した。酸化条件は、内部圧力 0.6MPa、素子温度 200°C に保ち印可電圧 900V、総電荷量 300mC において成膜した。一方、比較対象として図 1 の装置で純水中印加電圧 500V、総電荷量 300mC の条件で試料を成膜した。また、熱処理により電気的特性を改善した試料とも比較を行なうため、純水中での成膜後、200°C 3 時間、窒素中アニールを施した試料も用意した。

エリプソメータにより酸化膜の膜厚を測定した後、直径 300 μm のアルミニウム電極を真空蒸着することにより MOS 構造を作製し、電気的特性を測定・評価した。なお、基板には p-Si(面方位<100>, 抵抗率 ρ=1~10Ωcm)を使用した。

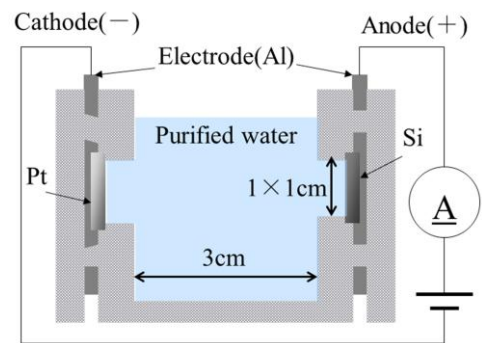


Figure 1. Anodic oxidation system in pure water

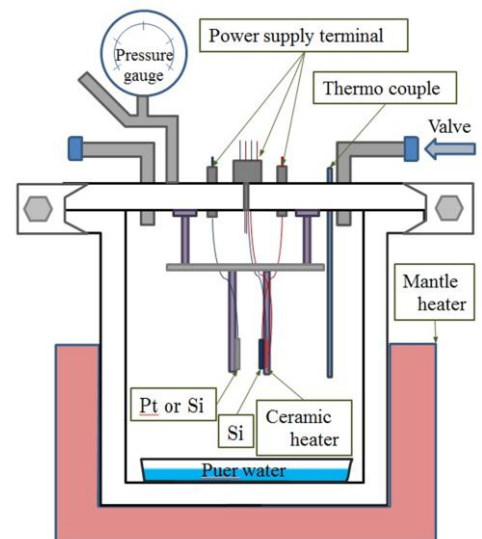


Figure 2. Anodic oxidation system in high pressure steam

3. 結果・考察

エリプソメータによる膜厚及び屈折率の測定結果を表 1 に示す。陽極酸化法により作製された膜厚は、総電荷量に比例することがわかっているが、純粋中に比べ高圧水蒸気中で作成された酸化膜厚は総電荷量が同条件でも厚くなっていることがわかる。また、高圧になるほど印加電圧に対して電流値も増加することを確認している。

次に、図 3 にリーク電流特性を示す。高圧水蒸気中で成膜した試料のリーク電流は純水中で成膜した試料に比べ、2~3桁程度抑制可能であることがわかった。また、純水中で作製した試料は熱処理によりリーク電流の改善が確認できるものの、これに比べても低いリーク電流が達成していることがわかる。

図 4 に最大値で正規化した C-V 特性を示す。純水中で作製した素子の C-V 曲線に比べ、高圧水蒸気中において作製した素子の曲線は電圧軸正方向にシフトすることがわかる。固定正電荷密度を評価した結果、高圧水蒸気中で作製した試料は、純水中で作製したものに比べ 1/10 程度となり、また熱処理を行った試料よりも 1/5 程度となった。これより、高圧水蒸気中で作製することで膜中の固定正電荷密度も大きく減少可能であることが分かった。

図 5 に C-V ヒステリシス特性を示す(最大値で正規化)。純水中で作製したものと、熱処理を加えたものどちらの試料においても大きな負電圧を印加すると、C-V 曲線が電圧軸負方向にシフトすることがわかる。このことから酸化膜トラップ電荷が存在していることが確認できる。高圧水蒸気中で作製した素子ではヒステリシス幅はほぼ抑えられ、酸化膜中の電荷トラップ密度も抑制可能であることがわかった。

4. まとめ

高圧水蒸気中で陽極酸化を行って成膜した SiO₂ 膜では、純水中で成膜した素子よりも、絶縁性の向上が見られた。また酸化膜中の固定正電荷密度と電荷トラップ密度を低減可能であることを確認することが出来た。

今後、更に酸化条件を検討し、特性改善を図っていく予定である。

5. 参考文献

- [1] 東京農工大学部 鮫島研究室技術情報：「高圧水蒸気熱処理」
- [2] 山本 直矢：「高圧水蒸気によって形成された Si 酸化膜の表面解析」

Table 1. Film thickness and refractive index

	thickness	n
As depo	174 Å	1.54
Annealing	171 Å	1.53
High pressure steam	194 Å	1.10

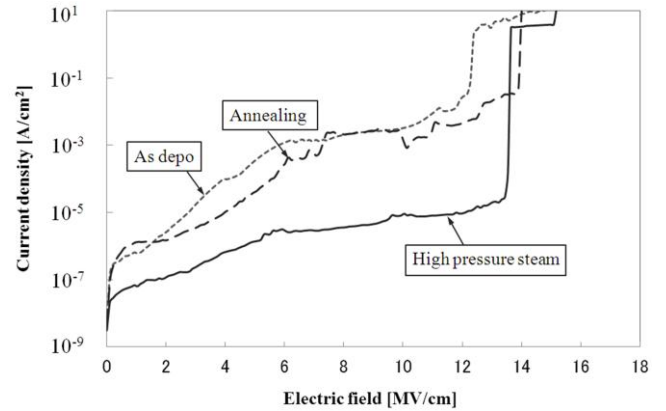


Figure 3. Leakage current

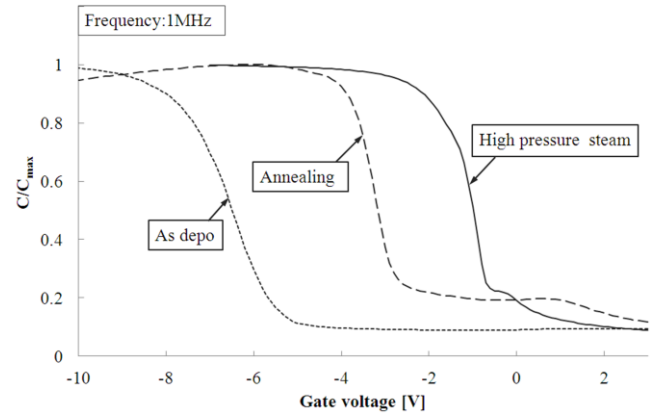


Figure 4. C-V characteristic

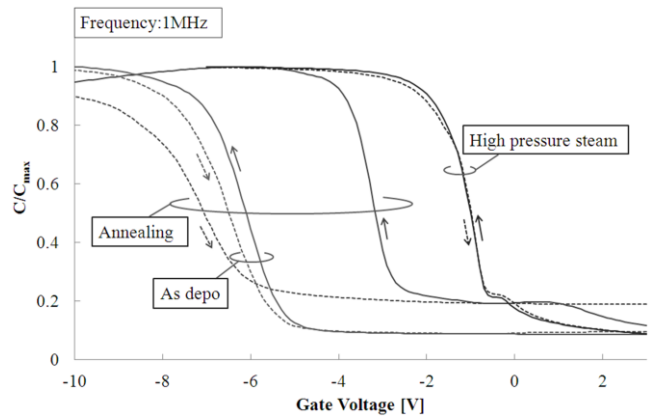


Figure 5. C-V Hysteresis characteristic