

高圧水蒸気中での陽極酸化法により成膜したシリコン酸化膜の特性評価 Properties of anodic oxidized SiO₂ film in high-pressure steam

○手原大貴¹, 尾和瀬智成¹, 加藤裕史², 張祺², 呉研³, 高橋芳浩³*Daiki Tehara¹, Tomoaki Owase¹, Yuji Kato², Qi Zhang², Yan Wu³, Yoshihiro Takahashi³

Abstract: We evaluated electrical properties and infrared absorption spectrum of anodic oxidized SiO₂ film in high-pressure steam and were compared to the film anodized in purified water. Suppression of leakage current and reduction of absorption peak due to Si-OH bond were observed in the anodized in high-pressure steam.

1. はじめに

一般的にシリコン酸化膜は、電気的特性に優れた膜が成膜できる熱酸化法で作製される。しかし、熱酸化法は約 1000℃と高温で熱処理を行うため、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といったデメリットがある。そこで低温で成膜が可能であり、総電荷量で膜厚が制御可能な陽極酸化法に着目し研究を行ってきた結果、室温の純水中で酸化が可能であることを確認した。図 1 に純水中における陽極酸化装置を示す。純水中でシリコン基板（陽極）とプラチナ基板（陰極）を対向させ、電極間に電界を印加することで、シリコン基板の酸化を促進させるものである。ただし、本装置を用いて成膜した陽極酸化膜は、熱酸化膜と比較して電気的特性に劣ることが明らかとなっている。これは膜中に混入した水分子や、純水中に混入した不純物の影響などが考えられる。

そこで本研究では、高圧水蒸気中における陽極酸化法について検討を行った。図 2 に陽極酸化装置を示す。本装置はマントルヒータにより加熱された水蒸気が満たされた高圧容器内で電界を印加するものであり、液相中でのプロセスと比較して膜中へ混入する水分子や不純物の密度低減が期待される。また高圧水蒸気中に素子が晒されるため、シリコン酸化膜中の欠陥密度の低減も期待される[1]。今回は、高い圧力雰囲気中 (1[MPa]) における酸化について検討を行い、陽極酸化膜中の欠陥がリーク電流特性に対する影響および膜中水分子密度に対する評価を行った。

2. 実験方法

面方位<100>、低効率 1~10[Ωcm]の p-Si 基板に対し、図 2 の装置を用いて高圧水蒸気中での陽極酸化を行いシリコン酸化膜の成膜を行った。酸化条件は反応圧力 1[MPa]、素子温度 200[℃]、印加電圧 900[V]、総電荷量 300[mC]である。また、比較対象として、同印加電圧、総電荷量の条件で図 1 の装置を用いて純水中で作製したシリコン酸化膜、ならびに酸化温度 1000[℃]、成膜時間 10[min]で作製した熱酸化膜を作製した。エリプソメトリ法により膜厚測定を行った後、真空蒸着法により直径 300[μm]のアルミニウム電極を蒸着することにより MOS 構造を作製し、電気的特性の測定・評価を行った。

また、FT-IR 測定のため、各プロセスの総電荷量を増やし、70~75[nm]の膜厚を成膜し、赤外吸光スペクトルの分析を行い比較検討した。

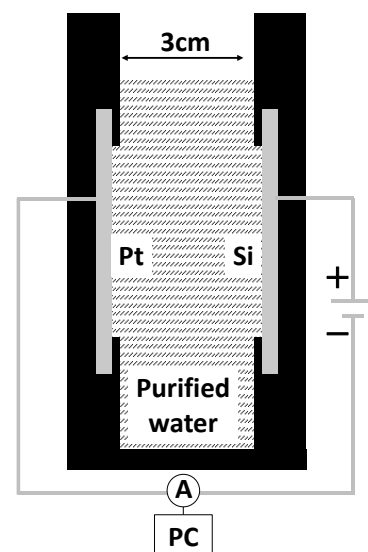


Figure1. Anodic oxidation system in purified water

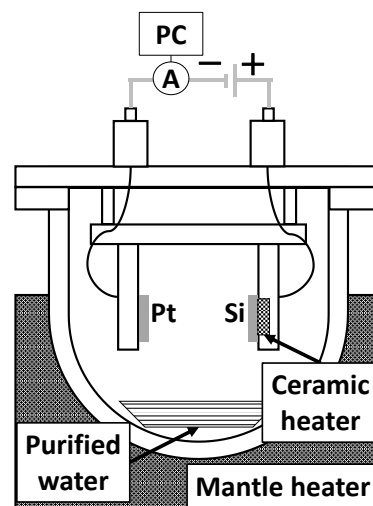


Figure2. Anodic oxidation system in high pressure steam

3. 結果・考察

表 1 にエリプソメトリ法による膜厚, 及び屈折率の測定結果を示す. 純水中と比較し, 水蒸気中での酸化の方が, 通過電荷量あたりの成膜レートが高いことがわかった. なお, 屈折率に関しては有意的な差は確認できなかった.

図 3 にリーク電流特性を示す. 純水中と比べ高圧水蒸気中で酸化を行うことにより, 低電界領域でリーク電流が 1~2 桁程度の抑制ができ, 熱酸化程度となること, また絶縁耐圧が 10[MV/cm]程度まで向上できることを確認した.

図 4 に FT-IR による赤外線吸光度スペクトルを示す. また図中に各素子の膜厚を合わせて示す. 最大吸収ピークは Si-O-Si 結合に起因するものであり, そのピーク波数は, 熱酸化膜=1075[cm⁻¹], 高圧水蒸気中=1072[cm⁻¹], 純水中=1064[cm⁻¹]であることがわかる. ピーク波数は膜中欠陥密度に関係しており, 純水で成膜した陽極酸化膜中の欠陥密度が他の酸化膜と比較し高いことを意味する[1]. なお図 3 に示した絶縁耐性と, 本ピーク波数には相関性があることも分かった. 一方, 波数 930[cm⁻¹]程度のピークは Si-OH 結合に起因する. 熱酸化膜ではほぼピークを確認できないが, 陽極酸化膜ではピークが確認された事がわかる. これは, 陽極酸化膜は吸湿性を有することを示す[1]. 更に, 本ピーク強度は純水中で成膜した場合に比べ, 高圧水蒸気中で成膜することにより小さくなることがわかった. これは, 純水中に比べ, 高圧水蒸気中で陽極酸化を行うことにより, 膜中への水分混入量を抑制可能であることを示唆するものである.

図 5 に, 各酸化膜を有する MOS 構造のゲート電極に-6[V]を印加し, 蓄積状態としたときの容量の測定周波数依存性を示す. 一般的な熱酸化膜を有する MOS 構造では, 測定結果同様, 測定周波数を 100[kHz]程度から低くしても容量はほぼ変化しない. しかし, 陽極酸化膜を有する MOS 構造では測定周波数の低下に対して容量が増大することが, これまでの研究で明らかとなっている. この容量増大は, 100[kHz]以下の周波数に対応する比較的大きな時定数を持つ可動イオンを想定することにより説明できる. この現象は陽極酸化膜の特徴のひとつであり, 膜中に混入した水分子によるものと考えている. 測定周波数 100[kHz] (基準) と 1 [kHz]との容量値の比 (変化率) を評価したところ, 純水中に比べ, 高圧水蒸気中で陽極酸化を行うことにより変化率が減少することがわかった. 本結果も, FT-IR 測定結果と同様に, 高圧水蒸気中での陽極酸化により膜中への水分混入量が低下可能であることを示唆するものである.

4. まとめ

純水中, および 1[MPa]の高圧水蒸気中での陽極酸化法を用いてシリコン酸化膜を成膜し, 電気的特性の測定および, 赤外吸光スペクトルの分析を行い比較検討した. その結果, 高圧水蒸気中での陽極酸化は, 純水中での陽極酸化と比較して, 欠陥密度および膜中への水分混入密度が低減された酸化膜が成膜できることを示唆する結果を得た. 今後, 成膜条件依存性について更なる検討を行い, 陽極酸化プロセスの最適化を図っていく予定である.

参考文献

[1] 鮫島俊之「水蒸気処理による欠陥低減と SiO₂/Si 界面改質」信学技報 SDM2001-191(2001-12) pp45-50
 [2] 山崎雄大「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」平成 24 年度 日本大学 学術講演会論文集

Table1. Film thickness and refractive index

	Thickness	n
Anodic/water	13.5[nm]	1.57
Anodic/steam	39.4[nm]	1.51
Dry O ₂	19.9[nm]	1.54

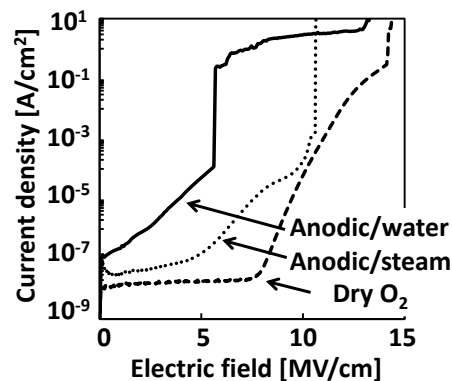


Figure3. Leakage current

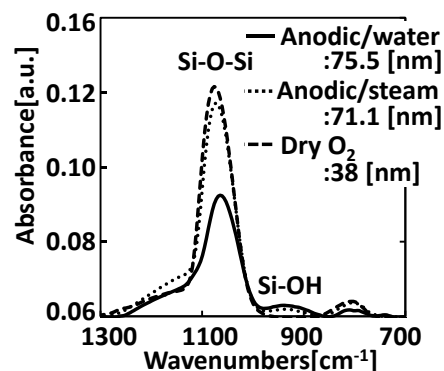


Figure4. FT-IR Absorbance spectrum

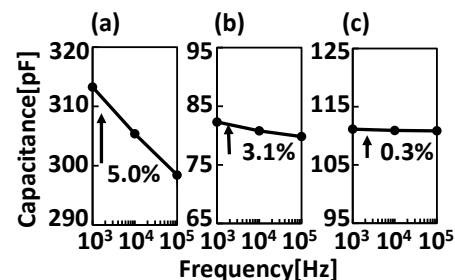


Figure5. Frequency characteristic
 (a)Anodized in purified water
 (b)Anodized in high-pressure steam
 (c)Oxidized in dry O₂