

交番電圧を用いて流水純水中で成膜した陽極酸化膜の特性評価

Properties of anodic oxide film fabricated in streaming pure water by alternate voltage

○尾和瀬智成¹, 手原大貴¹, 呉研³, 高橋芳浩³

*Tomoaki Owase¹, Daiki Tehara¹, Yan Wu³, Yoshihiro Takahashi³

Abstract: Anodic oxidation for Si substrate in streaming pure water was carried out with varying the condition of alternate voltage applied for anodizing. Fixed positive charge density in anodic oxide film decreased with reducing the time for positive voltage. However deposition rate dropped when the time was less than 3s. It was also found that the time for negative voltage affected to quality of the film.

1. はじめに

一般的に、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、低温プロセスが可能な陽極酸化法に着目して研究を行ってきた結果、室温の純水中で酸化膜成膜が可能であることを確認したものの、陽極酸化膜は熱酸化法に比べ電気的特性、界面特性に劣るという欠点を持つこともわかった。

静止純水中で陽極酸化を行った場合、大気からの不純物混入のため、時間経過と共に純水の抵抗率が低下し、これが電気的特性を劣化させる一要因と考えた。そこで膜質改善を目的に、プロセス容器内に高純度の超純水を常に流入させた状態で陽極酸化を行った。その結果、膜中電荷トラップ密度、膜中の水分、リーク電流が静止純水中に比べ低減することを確認した^[1]。図 1 に各プロセスで作製した酸化膜のリーク電流特性を示す。流水中の陽極酸化膜のリーク電流は、静止水プロセスに比べ大きく抑制し、ドライ酸化膜の 10 倍程度となることがわかる。一方、陽極酸化時の印加電圧を直流から交番電圧にすることにより、電気的特性が改善することも確認されている^[2]。そこで本研究では、流水純水中で作製した陽極酸化膜の更なる膜質改善を目的に、印加する交番電圧の電圧値、周期、Duty 比などの条件が、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

p 形 Si 基板 (面方位<100>, 抵抗率 $\rho=1\sim 10\ \Omega\text{cm}$) を洗浄後、図 2 に示した陽極酸化装置を用いて流水純水中において陽極酸化を行った。なお、装置は純水製造装置と直結することにより、流量 1000ml/min の超純水 (抵抗率: 約 18M Ωcm) を常に流入させた。印加する交番電圧波形を図 3 に示す。本実験では、正電圧 $V_p=500\text{V}$ とし、負電圧 V_n , 周期 T , Duty 比を各々変化させて陽極酸化を行った。また、これまでに実験を行ってきた、 $V_p, V_n=\pm 500\text{V}, T=60\text{s}, \text{Duty}=50\%$ を中心に変化させた。なお、試料が陽極となっている間の通過電荷量 (電流積分値) は 100mC/cm² となるよう制御することによりプロセス時間を決定した。エリプソメトリ法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。

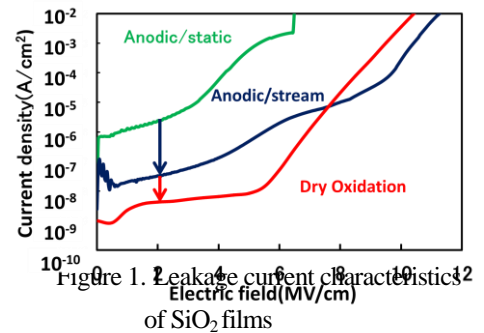


Figure 1. Leakage current characteristics of SiO₂ films

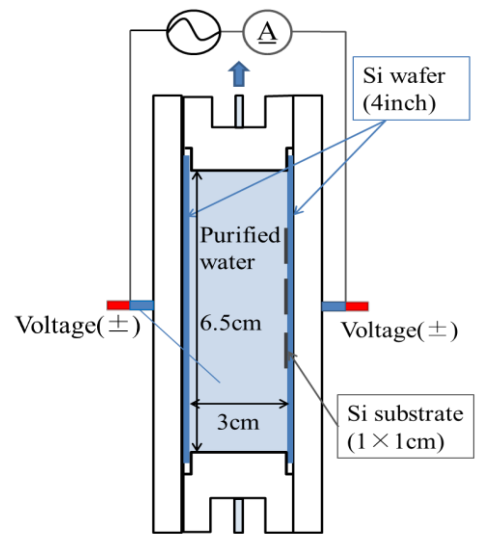


Figure 2. Anodic oxidation system in streaming pure water

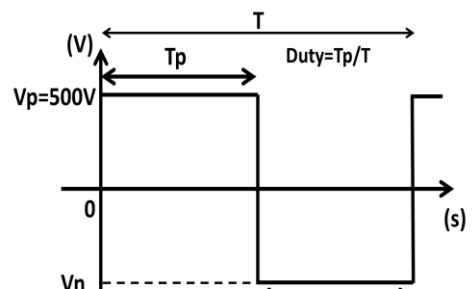


Figure 3. Waveform of alternate voltage for anodizing

1 : 日大理工・院・電子 2 : 日大理工・学部・子情 3 : 日大理工・学部・教員

3. 結果・考察

まず、負電圧 V_n 依存性を評価するため、 $V_p=500V$, $T=60s$, $Duty=50\%$ において V_n を変化させて成膜し、比較を行った。図 4 に C-V ヒステリシス特性を示す。容量遷移領域の電圧に多少の変化が見られるものの、ヒステリシス幅に大きな変化は見られなかった。また、膜厚やリーク電流にも変化は確認できなかった。ただし、比誘電率を算出した結果、 $V_n=-500V$ において熱酸化膜の値 (3.9) に最も近くなった。

そこで、 $V_p, V_n=\pm 500V$, $Duty 50\%$ において周期 T を変化させた。その結果、膜厚が周期により大きく変化した。図 5 に酸化膜厚の印加電圧周期 T 依存性を示す。結果より、 $T=6s$ 未満となると、急激に通過電荷量に対する成膜レートが減少することがわかった。酸化膜成長は試料が陽極となる時間(T_p)のみであることが確認されており、十分な酸化には $T_p \geq 3s$ が必要であることがわかった。

次に、 $V_p, V_n=\pm 500V$, $T=60s$ において、 $Duty$ を変化 (10~80%) させることにより T_p を変化 (6~48s)させた。ただし、 $Duty=10\%$ の条件で $100mC/cm^2$ とするには 24h 程度の時間が必要であることから、 $T=30s$, $Duty=10\%$ の条件を用いて $T_p=3s$ (必要最小酸化時間) を評価した。図 6 に C-V ヒステリシス特性を示す。結果より、 T_p の減少に伴い容量遷移領域の電圧が正にシフトする傾向が見られ、 $T_p=3s$ において大きく正にシフトすることがわかった。これは、固定正電荷密度が低減していることを示す。なお、リーク電流の大きな変化は確認できなかった。

そこで、 $V_p, V_n=\pm 500V$, $T_p=3s$ の条件において、 T_n を 3~27s と変化させて実験を行った。図 7 に C-V ヒステリシス特性を示す。結果より、 T_n を減少させると、固定正電荷密度が増加する傾向であることがわかった。また、 $T_n=3s$ の条件で成膜した素子のリーク電流測定時において、絶縁破壊電圧が同一基板内で大きく「ばらつく」ことも確認した。このことから、陽極酸化膜の高品質化において、正電圧印加時間 T_p と負電圧印加時間 T_n の最適化が、非常に重要なパラメータであることが確認された。

4. まとめ

流水純水中の陽極酸化において、印加交番電圧の各条件が酸化膜の電気的特性に及ぼす影響について評価を行った。その結果、正電圧印加時間を短くすることで固定正電荷密度を低減できる。ただし、本陽極酸化装置において効率良く酸化を行うには、正電圧印加時間を 3s 以上にする必要がある。また、陽極酸化膜の高品質化において、負電圧印加時間の制御が重要であることを確認した。

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気的特性変化」, 平成 24 年度修士論文。

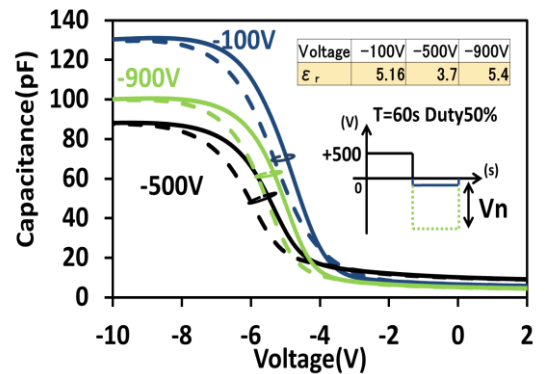


Figure 4. C-V characteristics (V_n dependence)

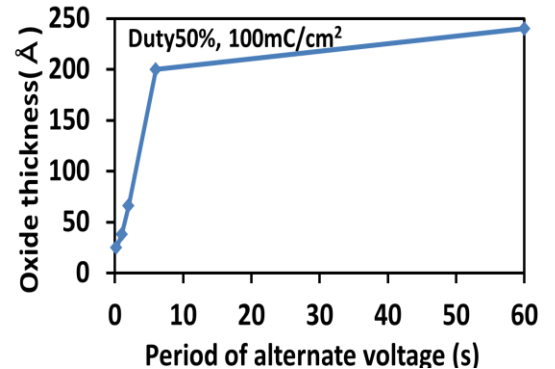


Figure 5. Oxide thickness as a function of period of alternate voltage

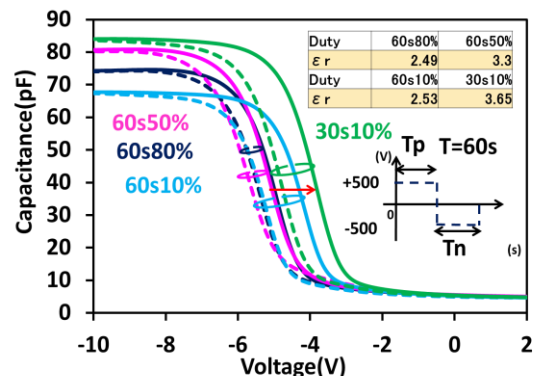


Figure 6. C-V characteristics (Duty dependence)

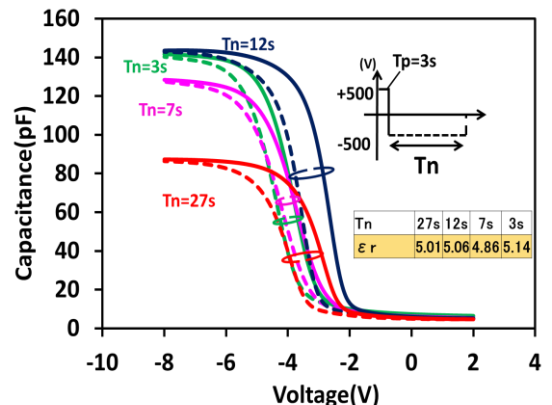


Figure 7. C-V characteristics (T_n dependence)