

## 流水中で成膜した陽極シリコン酸化膜の特性評価 ~印加電圧波形依存性~

Properties of SiO<sub>2</sub> films anodized in streaming pure water  
~Process voltage waveform dependence~

○張祺<sup>1</sup>, 手原大貴<sup>1</sup>, 中田友緒<sup>2</sup>, 呉研<sup>3</sup>, 高橋芳浩<sup>3</sup>

\*Ki Tyou<sup>1</sup>, Daiki Tehara<sup>1</sup>, Tomoo Nakata<sup>2</sup>, Yan Wu<sup>3</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 using streaming water because of keeping the water with high resistivity. We tried changing the conditions of the alternate voltage. Electrical properties were not changed by changing the time of the negative voltage, but were changed by the time of the positive voltage.

### 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。そこで我々は、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、特性が改善されることを確認した[1]。しかし、大気からの不純物の混入が原因で、熱酸化膜程度まで電気的特性を改善できない。そこで、陽極酸化膜の特性改善を目的に、図 2 に示す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を明らかにしている[2]。これまでは流水中陽極酸化における印加電圧を交番電圧し、その正電圧印加時間を短くすると、膜質が改善することを報告した [3]。そこで本研究では、1 周期あたりの正電圧印加時間を 1(sec)程度と短く設定し、その時の負電圧印加時間、Duty 比が電気的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に実験を行った。

### 2. 実験方法

RCA 洗浄を行った p 形 Si (面方位<100>抵抗率 1~10Ωcm) に対し、流水純水 (18(MΩcm), 流量 1000 (ml/min) 中において、陽極酸化法を行い、シリコン酸化膜を成膜した。成膜条件は、印加電圧±500(V), 総電荷量 300 (mC/cm<sup>2</sup>)を固定し、①正電圧印加時間 (Tp) を 1 (sec)と固定し、負電圧印加時間 (Tn) を 1, 4, 9(sec)と変化させた試料 (図 3)。②Duty 比を 20%と固定し、正電圧印加時間 (Tp) を 0.5, 1, 2, 3(sec)と変化させ試料(図 5)を作製した。成膜後エリプソメトリ法により、膜厚測定を行い、真空蒸着法により、直径 300μm の Al 電極を作製した。

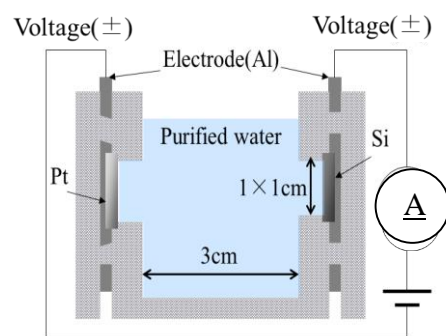


Figure 1. Anodic oxidation system in stationary pure water

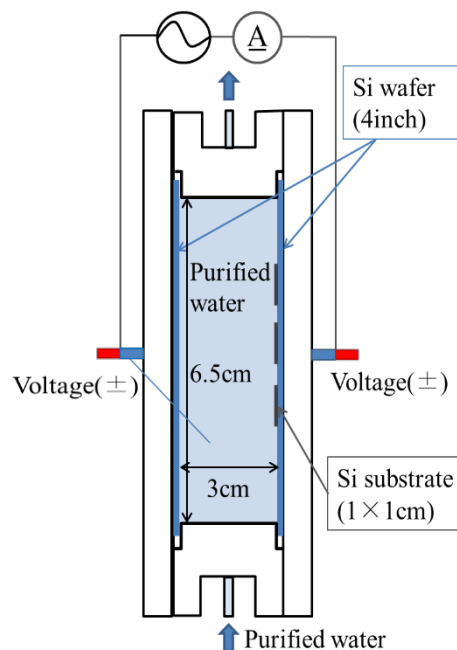


Figure 2. Anodic oxidation system in streaming pure water

### 3. 結果・考察

図 4 に正電圧印加時間 ( $T_p$ ) を 1(sec) と固定し、負電圧印加時間を変化させた実験結果を示す。負電圧印加時間 ( $T_n$ ) を長くすると、酸化膜の誘電率も増加している事が解る、その原因は、プロセス時間を長くすると、酸化膜に水分に起因する可動イオンが混入することが原因であると考えている。また、ヒステリシス幅に関しては有意的な結果を得ることが出来なかった。なお、 $T_n=4s$  (Duty : 20%) において比誘電率は熱酸化膜と同等となり、また、C-V カーブの立ち上がりも他に比べて急峻になることがわかった。

図 6 に Duty 比 20% の条件で正電圧印加時間 ( $T_p$ ) を変化させた実験の結果を示す。 $T_p$  を短くすると、酸化膜の比誘電率は  $SiO_2$  の比誘電率 3.9 に近づく傾向があることがわかる。また、 $T_p$  を短くすると、C-V ヒステリシス幅の減少も見られた。よって、 $T_p$  を短くすると、酸化膜中の電荷トラップ量と可動イオン量が低減可能であると言える。つまり、この酸化条件では熱酸化膜と同等の電気的特性を得ることが可能であると示唆される。

### 4. まとめ

負電圧印加時間を長くすると、酸化膜の比誘電率はプロセス時間の増加によって大きくなる。それは、プロセス時間を長くすると、膜中に混入する不純物の影響と考えられる。また、負電圧印加時間を長くすると膜の C-V ヒステリシス幅の減少ははっきり見えなかった。つまり、負電圧印加時間による、膜中の固定正電荷密度と可動イオンの低減は見えなかった。

Duty 比 20% を固定した場合、正電圧印加時間が短くすると、膜の C-V ヒステリシス幅の減少することがわかった。つまり、同じ Duty 比の場合、正電圧印加時間が短くすると、膜中の固定正電荷密度と可動イオンを抑制可能であることがわかった。

### 5. 参考文献

- [1] 張義淳：「負電圧印加した陽極酸化膜の電気的特性」, 平成 24 年度 日本大学学術講演会論文集
- [2] 山崎 雄大：「純水中での陽極酸化法におけるプロセス方法の改善」, 平成 23 年度 日本大学学術講演会論文集
- [3] 尾和瀬 智成：「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」, 平成 26 年度 日本大学学術講演会論文集

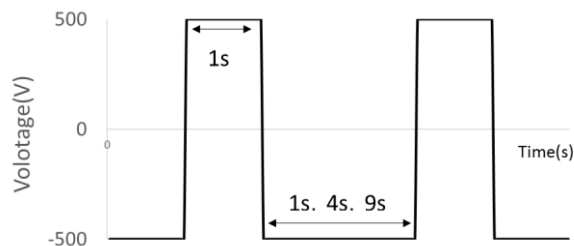


Figure 3 Waveform of alternate voltage for anodizing ( $T_n$  dependence)

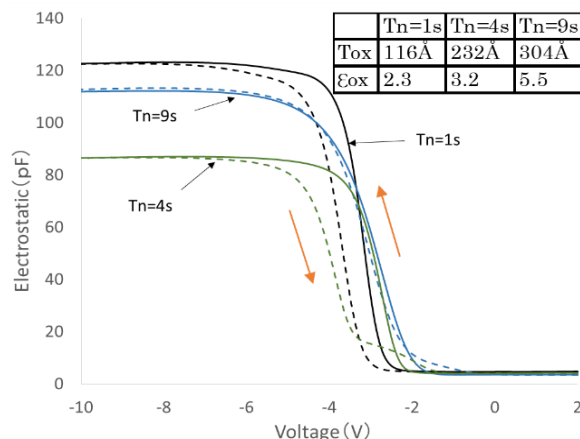


Figure 4 C-V characteristics ( $T_n$  dependence)

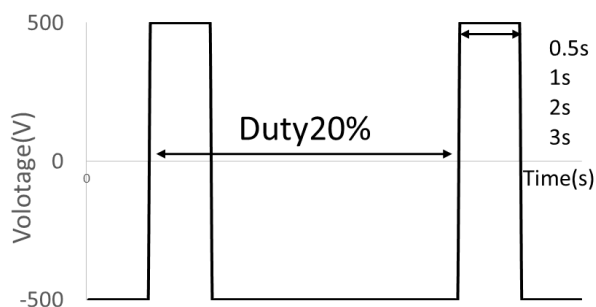


Figure 5 Waveform of alternate voltage for anodizing ( $T_p$  dependence)

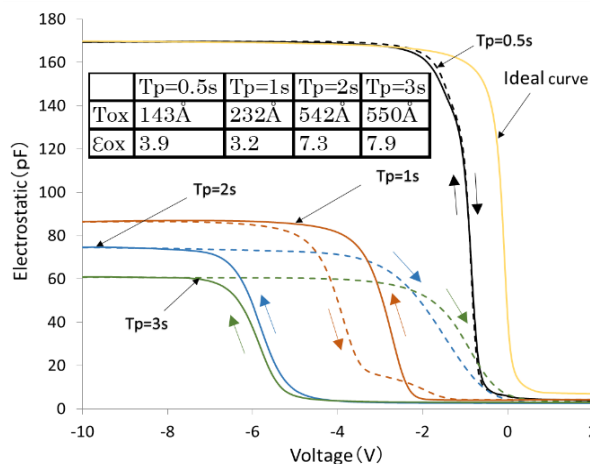


Figure 6 C-V characteristics ( $T_p$  dependence)