

陽極酸化膜を有する MOS 構造におけるアドミタンスの周波数依存性

Frequency dependence of the admittance in MOS structure with anodic oxide film

○中田友緒¹, 張祺¹, 伊藤広起², 鈴木健太², 呉研³, 高橋芳浩³*Tomoo Nakata¹, Ki Tyou¹, Hiroki Ito², Kenta Suzuki², Yan Wu³, Yoshihiro Takahashi³

Abstract: Measured capacitance of MOS structure with anodic oxide film under accumulation condition changes with signal frequency. We found that the frequency dependence of device admittance could be fitted well by assuming equivalent circuit with a CR serial circuit in parallel with oxide capacitance.

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 [°C] 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問題がある。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、陽極酸化膜の特性改善を目的に、図 2 に示す装置を用いて陽極酸化を行った。この装置を用いることで、密閉空間内に純水を常に流入させ、純水を高抵抗に保ちつつシリコン酸化膜を成膜できる。この方法で陽極酸化を行うと、シリコン酸化膜中の電荷トラップ密度、膜中の水分が静止純水中に比べ低減することを確認している^[1]。更に、リーク電流も低減することを確認している。そこで本研究では、プロセス方法・条件が電気的特性に及ぼす効果を解明することを目的に、陽極酸化膜を有する MOS 構造の蓄積領域におけるアドミタンスの周波数依存性より、陽極酸化膜の等価回路を評価した。また得られた回路定数から、膜中におけるイオンや水分子の振る舞いについて検討を行った。

2. 実験方法

基板には p-Si (面方位<100>, 抵抗率 $\rho=1\sim10$ [Ωcm], サイズ 1×1 [cm]) を使用し, RCA 洗浄後, 図 1 に示した装置を用いて静止純水中にて陽極酸化を, 図 2 に示した装置を用いて流水純水中にて陽極酸化を行った。なお静止純水中陽極酸化の条件は, 印加電圧 ± 500 [V], Duty 比 50 [%], 周期 60 [s], 総電荷量 300 [mC] であり, 流水純水中陽極酸化の条件は, 流量 1000 [ml/min], 純水の抵抗率 18 [$\text{M}\Omega\text{cm}$], 印加電圧 ± 800 [V], Duty 比 50 [%], 周期 60 [s], 総電荷量 100 [mC/cm^2] である。エリプソメトリー法により酸化膜の膜厚測定後, 真空蒸着法により直径 300 [μm] のアルミ電極を蒸着し MOS 構造を作製, 電気的特性の測定・評価を行った。

3. 結果・考察

図 3 に静止純水中で成膜した陽極酸化膜を有する MOS 構造の容量-電圧(C-V)特性の測定周波数依存性を示す。蓄積

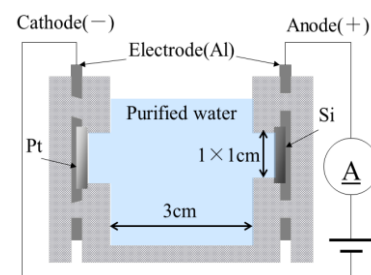


Figure 1. Anodic oxidation system in stationary pure water

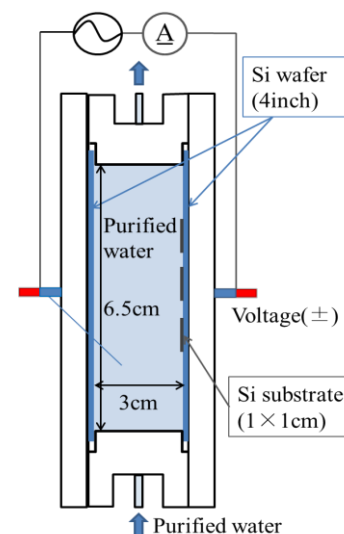


Figure 2. Anodic oxidation system in streaming pure water

状態において容量が周波数増大と共に低下することがわかる。MOS 構造の蓄積領域における容量は酸化膜容量に一致し、一般的な熱酸化膜を有する構造では、基本的に測定周波数に依存しない。すなわち、本周波数依存性は陽極酸化膜における特徴的な特性と言える。図 4(プロット)に $V_g = -10$ [V] の条件における、測定容量及びコンダクタンスの測定周波数依存性を示す。結果より測定容量は、数[kHz]以下及び 100[kHz]以上の各領域で一定となることがわかった。この周波数依存性に対して、図 5 に示す MOS 構造の蓄積領域における等価回路を仮定して解析を行った。 C_{ox} は酸化膜容量、 G_{ox} は漏れ電流に起因する酸化膜コンダクタンス、 R_k は基板抵抗などによる直列抵抗であり、熱酸化膜であれば、これら 3 つの等価回路により測定アドミタンスの周波数依存性を解析できる。しかし、陽極酸化膜は容量が周波数に対し 2 段階となることがわかった。そこで、酸化膜容量と並列に直列接続された容量 C_H 、 R_H を設定した。本回路を用いると、高周波領域では C_{ox} 、低周波領域では $C_{ox} + C_H$ となる 2 段階の容量特性を表現できると考えた。図 4(実線)に本等価回路を用いたフィッティング結果を示す。容量・コンダクタンス共に精度良くフィッティング可能であり、本等価回路の有効性を確認した。また図 6 には、流水純水中で成膜した陽極酸化膜を有する MOS 構造の測定容量及びコンダクタンスの測定周波数依存性を示す。プロットは測定値、実線はフィッティング結果であり、本等価回路は流水純水中で成膜した膜にも適用可能であることを確認した。

我々は、この特徴的な周波数依存性は、酸化膜中の不純物イオンや水分子などの移動または分極によるものと考えた。この場合、 C_H は膜中のイオンや水分子の密度に比例し、時定数($\tau = 1/C_H R_H$)はそれらの反応が可能となる速度を示すこととなる。結果より、流水純水中で成膜した素子は、静止純水中で成膜した素子に比べ、 C_H は小さく、 τ は大きくなることがわかった。これより、膜中へのイオン・水分混入量の低減、およびこれらの反応速度の低下が、流水純水中で成膜した素子の界面特性、絶縁特性が勝る理由の一要因であることがわかった。

4. まとめ

純水中で成膜した陽極酸化膜を有する MOS 構造の蓄積状態におけるアドミタンスの周波数依存性に対し、等価回路を用いた解析を行った。その結果、酸化膜容量と並列に C-R 直列回路を設定することにより、陽極酸化特有の測定容量周波数特性を精度良く表現できることを明らかにした。また、この直列回路より膜中に混入したイオンや水分子の密度及び反応速度が予測可能であり、静止中に比べ、流水中で成膜した膜内において、イオン・水分混入量、反応速度が共に低下していることを示唆する結果を得た。今後、成膜条件や成膜後の熱処理が及ぼす影響について評価を行い、本等価回路の物理的意味について検討を進める予定である。

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

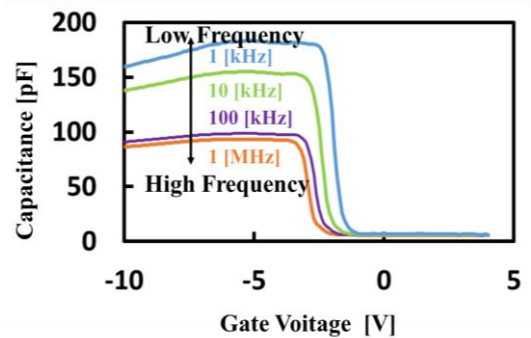


Figure 3. C-V characteristic of MOS structure with anodic oxide fabricated in stationary water

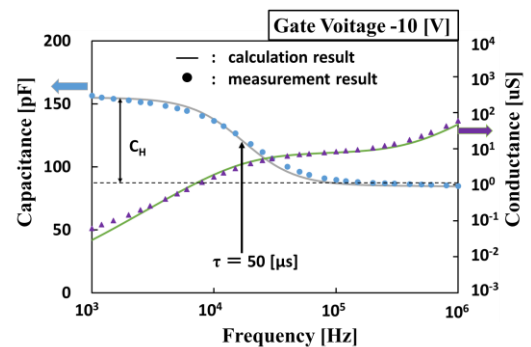


Figure 4. Frequency dependences of admittance in MOS structure with anodic oxide fabricated in stationary water under $V_g = -10$ [V]. Plots and lines show the measured and calculated results.

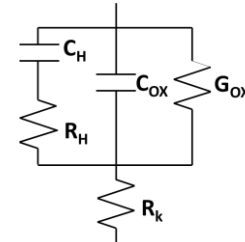


Figure 5. Equivalent circuit of MOS structure under accumulation condition.

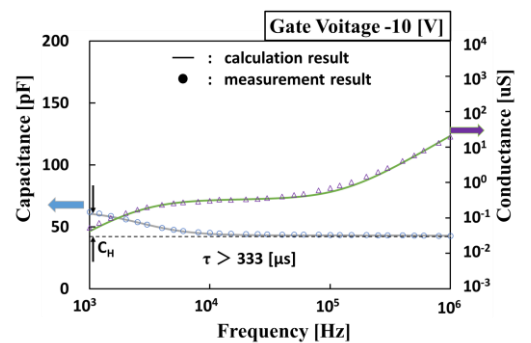


Figure 6. Frequency dependences of admittance in MOS structure with anodic oxide fabricated in streaming water under $V_g = -10$ [V]. Plots and lines show the measured and calculated results.