C-3

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_2 films anodized in streaming pure water
~Process voltage waveform dependence~

○張祺[1]，中田友緒[1]，伊藤広起[2]，鈴木健太[2]，呉研[3]，高橋芳浩[3]
*Ki Tyou[1]，Tomoo Nakata[1]，Ito Hiroki[2]，Suzuki Kenta[2]，Yan Wu[3]，Yoshihiro Takahashi[3]

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℃)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]．また，交番電圧の正電圧印加時間を数秒オーダーにまで短くすると，界面特性が向上することが明らかになっている．そこで本研究では更なる特性改善を目的に，正電圧印加時間を 5 秒以下の範囲で細かく変化させた場合に，電気的特性に及ぼす影響について検討を行った．また，Duty 比を変化させたときの影響についても評価した．

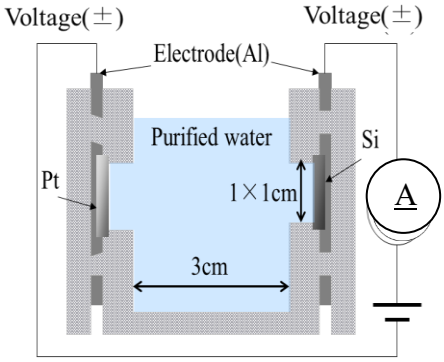


Figure 1. Anodic oxidation system in stationary pure water

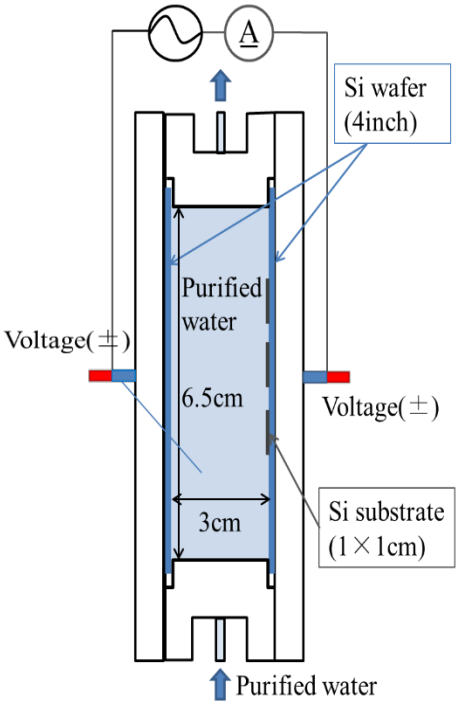


Figure 2. Anodic oxidation system in streaming pure water

２．実験方法

RCA 洗浄を行った p 形 Si（面方位<100>抵抗率 1~10Ω・cm）に対し，流水純水（18 (MΩ・cm)，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^2)を固定し，①Duty 比を 20%と固定し，正電圧印加時間（Tp）を 0.5，1，2，3(sec)と変化させ試料を作製した．②Duty 比 50%と固定し正電圧印加時間（Tp）を 0.5，1，2，4(sec)と変化させ試料を作製した（条件は図 3 に示す）．成膜後は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．

１：日大理工・院・電子　２：日大理工・学部・電子　３：日大理工・学部・教員

３．結果・考察

図 4 に Duty 比 20%の条件で作製した MOS 構造の C-V カーブを示す．なお，測定周波数は 1 MHz であり，掃引電圧方向による変化（ヒステリシス）を実線・点線で示す．Tp≧2 s では可動イオン型のヒステリシスが得られるものの，Tp を短くするとトラップ型のヒステリシスに変化し，Tp＝0.5 s ではヒステリシス幅が抑制できることがわかった．以上の結果より，Tp の短縮化により膜中の可動イオン濃度，固定正電荷密度共に低減可能であることを確認した．なお，本プロセス条件で通過電荷量が 300mC とするには 70 時間程度の時間を要した．図 5 に陽極酸化膜の成膜速度を示す．結果より Tp の短縮化に伴い成膜速度は減少し，Tp＝2s でも 1 nm/h と非常に低い成膜速度となることがわかった．

そこで，Duty 比を 50%に変化させて同様な実験を行い，電気的特性，成膜速度に及ぼす影響について検討した．図 5 に C-V カープの測定結果を示す．Duty 比 20%の結果と異なり，Tp≧2s でもトラップ型のヒステリシスが得られることがわかる．これより Duty 比の増大により，膜中の可動イオン濃度が低減できることを確認した．ただし，C-V カーブ遷移領域は Duty 比 20%の結果に比較し，全体的に負電圧方向にシフトしており，固定電荷密度は増大することがわかった．なお，本プロセス条件の成膜時間は 24 時間程度であった．図 6 に Duty 比 50%に変化させることにより成膜速度が 2 倍程度増大するものの，Tp を短くすると両者の差は小さくなり，Duty 比による増大効果は得られないことが分かった．これは，正電圧に変化直後の成膜速度は低く，時間経過と共に高くなることが原因であると考えられる．

４．まとめ

正電圧印加時間 Tp が 5 秒以下の範囲において，Tp が電気的特性および成膜速度に及ぼす影響を評価した．その結果，Tp を１秒以下にすると膜中可動イオン濃度を低減できることを明らかにした．ただし，この時間領域では Duty 比を増大しても成膜速度は増大しないことがわかった．今後，Duty 比を更に増大した時の影響や成膜後の熱処理効果などについて検討を行う予定である．

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

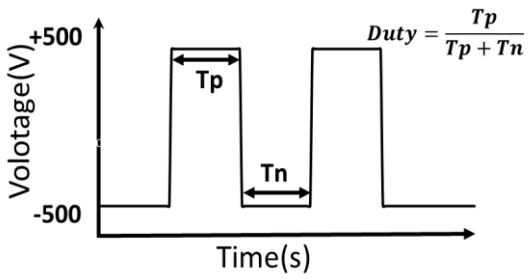
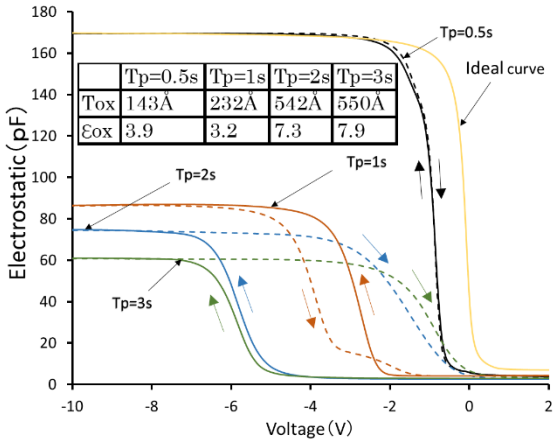


Figure 3 Waveform of alternate voltage for anodizing (Tp dependence)



	Tp=0.5s	Tp=1s	Tp=2s	Tp=3s
Tox	143Å	232Å	542Å	550Å
εox	3.9	3.2	7.3	7.9

Figure 4 C-V characteristics (Tp dependence)

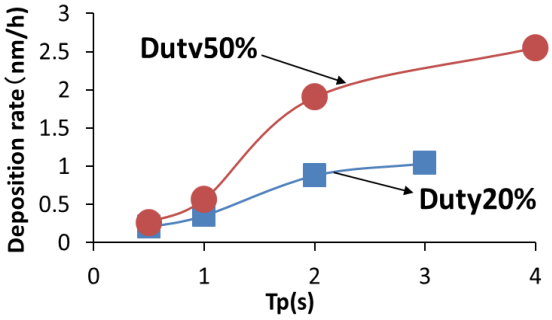
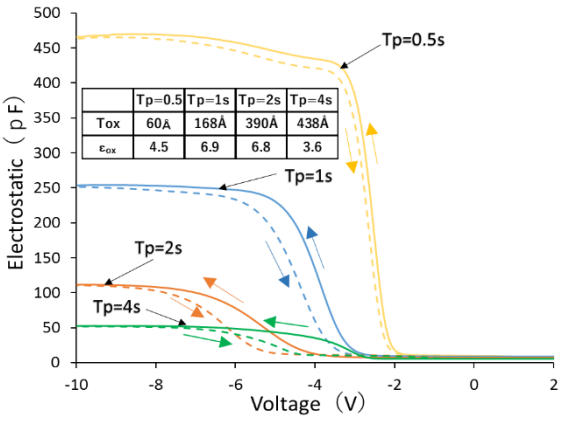


Figure 5 Deposition rate



	Tp=0.5	Tp=1s	Tp=2s	Tp=4s
Tox	60Å	168Å	390Å	438Å
ε_{ox}	4.5	6.9	6.8	3.6

Figure 6 C-V characteristics (Tp dependence)