

流水純水中で成膜した陽極酸化膜の熱処理効果

Annealing effects on anodic oxide film fabricated in streaming pure water

○中田友緒¹, 伊藤広起¹, 呉研², 高橋芳浩²*Tomoo Nakata¹, Hiroki Ito¹, Yan Wu², Yoshihiro Takahashi²

Abstract: The thermal annealing effects on admittance of MOS structure with anodic oxide film fabricated in streaming pure water was investigated. The capacitance under accumulation region in low frequency region decreased by post metallization annealing. From these results, it was found that the density and reaction rate of polarization molecules can be suppressed by thermal annealing.

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。また、循環純水中で成膜した酸化膜は、静止純水中で成膜した膜に比べ、電荷トラップ密度、水分含有量が低減可能であることも確認している^[1]。図 1 に循環純水中における陽極酸化装置を示す。純水を介してシリコン基板を対向させ、基板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、循環純水を用いた陽極酸化膜においても、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の分極応答によるものと考えられ、これらが原因となり、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に特徴的な周波数特性が表れることも明らかにしてきた。そこで本研究では、陽極酸化膜の特性改善を目的とし、循環純水を用いた陽極酸化膜に対し熱処理を実施し、特に蓄積状態におけるアドミタンスの周波数特性の変化に着目して熱処理効果を評価した。

2. 実験方法

基板には p-Si (面方位 <100>, 抵抗率 $\rho=1\sim 10$ [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流水純水中にて陽極酸化を行った。なお陽極酸化は, 抵抗率 18 [M Ωcm] の純水を流量 1000 [ml/min] で循環させながら, 交番電圧 (± 800 [V], Duty 比 50 [%], 周期 60 [s]) を印加し総電荷量 400 [mC/cm²] となるまで行った。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 構造を作製し, 電気的特性測定を行った。その後, RTP 装置を用いて窒素雰囲気中で熱処理を実施した。なお, 熱処理は同一試料に対し 300 および 400 [°C] の熱処理 (時間: 30 [min]) を繰り返して行い, 各熱処理後に電気的特性測定を行った。

3. 結果・考察

図 2 に熱処理前の試料における容量-電圧特性 (C-V 特性) の測定周波数依存性を示す。蓄積状態における容量

1: 日大理工・院 (前)・電子 2: 日大理工・教員・電子

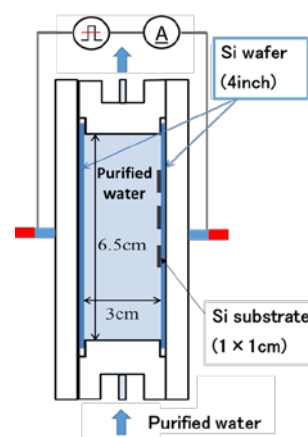


Figure 1. Anodic oxidation system in streaming pure water.

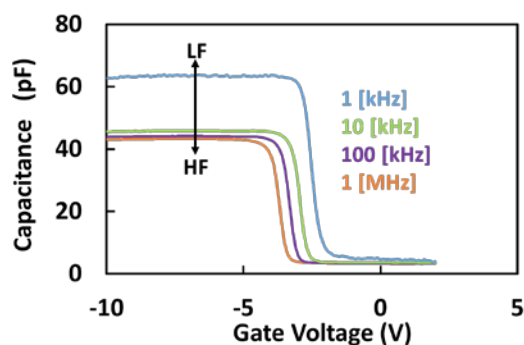


Figure 2. C-V characteristic of MOS structure with anodic oxide fabricated in streaming water.

(蓄積容量)が周波数により変化していることがわかる. 一般に MOS 構造の蓄積容量は酸化膜容量に一致し, 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. よって, この蓄積容量の周波数依存性は陽極酸化膜の特徴的な特性といえる. 図 3 に印加電圧-10 [V]における測定容量の周波数特性を示す (Before Annealing として表示). 結果より蓄積容量は 1~10 [kHz]の領域で大きく変化した 2 段階の特性を有することがわかる. これまでに, このような容量の周波数特性は, 図4の等価回路で説明できることを明らかにした. 図4において, C_{ox} は酸化膜容量, G_{ox} は酸化膜コンダクタンス (漏れ抵抗), R_k は基板抵抗などによる直列抵抗である. ここで, 酸化膜中に水分子が存在し, これらがある周波数(時定数)以下で分極反応を示すと考えると, これらの等価回路は CR 直列回路を酸化膜容量に並列接続することにより表現できる. このとき, C_H は分極分子密度を反映し, $C_H R_H$ が分極分子の反応時定数を示す. 本等価回路を適用した場合, 高周波領域の測定容量は C_{ox} に, 低周波領域の測定容量は $C_{ox}+C_H$ に各々一致する. 図3の実線に, 本等価回路を用いて測定値にフィッティングした結果を示す. また, 使用したパラメータを表1に示す. 結果より, 測定結果に精度良くフィッティング可能であることがわかる. なお, アドミタンスの実数部 (コンダクタンス) も同パラメータでフィッティング可能であることを確認している.

熱処理後の蓄積容量の周波数特性を図3に併せて示す. 結果より, 熱処理により低周波領域における蓄積容量が低下し, 400[°C]の熱処理後には測定周波数範囲で容量値がほぼ変化しなくなることがわかった. これは, 熱処理により C_H が減少した結果と考えられる. また, 熱処理により容量遷移領域の周波数も低下, すなわち分極反応時定数が大きくなることを示している. 図4の等価回路を用いたフィッティング結果を実線で, このときの使用パラメータを表1に各々示す. 結果より熱処理後の測定結果においても精度良くフィッティング可能であり, 本等価回路が熱処理後においても適用可能であることを確認した. 以上の結果より, 陽極酸化膜は熱処理温度の上昇と共に, 水分子など膜中の分極分子密度が低下し, かつ分極反応速度も低下することがわかった. なお 400[°C]の熱処理後により, 高周波領域の容量も減少することがわかった. これは酸化膜容量 C_{ox} の低下を示す. 酸化膜容量低下の原因として, 熱処理による水分脱離による誘電率低下, ゲート電極を構成している Al と陽極酸化膜中の水分が反応して界面付近にアルミ酸化膜が成膜されたことなどが考えられるが, 詳細な説明は今後の課題である.

4. まとめ

流水純水中で成膜した陽極酸化膜を有する MOS 構造に対し, 低温熱処理を行い電气的特性に及ぼす影響について検討を行った. その結果, 熱処理温度の上昇と共に膜中の分極分子密度, およびこれらの分極反応速度を低減可能であることがわかった. また, これまでに提案してきた等価回路が熱処理後の試料に関しても適用可能であることを明らかにした. 今後, 成膜条件や熱処理条件依存性についてより詳細な検討を行う予定である.

5. 参考文献

[1] 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」, 日本大学理工学部学術講演会 C-23, 2014

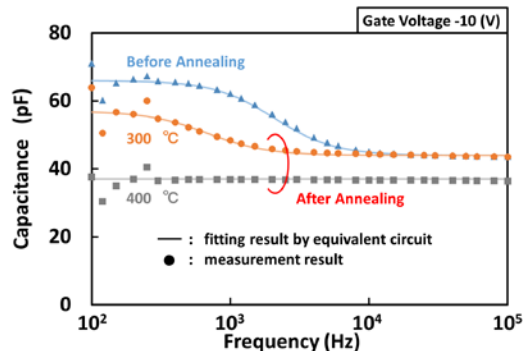


Figure 3. Frequency dependences of capacitance in MOS structure under $V_g = -10$ [V]. Plots and lines show the measured and calculated results.

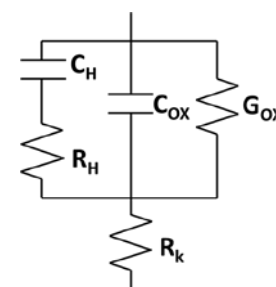


Figure 4. Equivalent circuit of MOS structure with anodic oxide film under accumulation condition.

Table 1. Fitting parameter.

| Annealing temperature (degrees) | C_H (pF) | R_H (Ω) | C_{ox} (pF) |
|---------------------------------|------------|--------------------|---------------|
| As deposition | 22 | 3×10^6 | 44 |
| 300 | 13 | 2×10^7 | 44 |
| 400 | — | — | 37 |