

C-7

H₂O₂ を用いた陽極酸化膜の熱処理効果 Thermal annealing effects on oxide film fabricated with H₂O₂

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

Abstract: Thermal annealing effects on electrical characteristics of MOS structure with anodic oxide film fabricated in H₂O₂ was investigated. Oxide film thickness and relative permittivity of the film are decreased by PDA. Leakage current and C-V hysteresis width could be suppressed by PMA. From these results, it was found that the PMA at 400°C could improve electric characteristics of the MOS structure.

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] の高温が必要なため、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、高消費エネルギー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。純水中における陽極酸化装置を図 1 に示す。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。また、純水を用いた成膜プロセスでは純水の抵抗率が高いため、長時間プロセスが必要となる。これは、陽極酸化法の利点である低消費エネルギーに反するものである。

一方、酸化力が強い H₂O₂ を用いると短時間で成膜ができることを確認している^[1]。しかし、純水中で成膜した酸化膜に比べ電気的特性が劣ってしまうことも確認された。そこで本研究では電気的特性の改善を目的として、熱処理効果について評価した。なお熱処理方法として、成膜後の熱処理(PDA: Post Deposition Annealing)及び電極形成後の熱処理(PMA: Post Metallization Annealing)について比較を行った。

2. 実験方法

プロセスフローを図 2 に示す。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て H₂O₂ 中にて陽極酸化を行った。成膜条件は, H₂O₂ 濃度 30%, 印加電圧 +500 [V], 総電荷量 300 [mC] とした。エリプソメトリー法により酸化膜の膜厚測定後, 400 および 800 [°C] で熱処理 (PDA) を行った。酸化膜上に直径 300 [μm] のアルミゲート電極を蒸着することにより MOS 構造を作製し, 電気的特性測定を行った。一方 PMA 用の試料では酸化膜成膜後, 全面に Al を蒸着し, 200 および 400 [°C] で熱処理を実施した。その後, ウェットエッチングにより Al を除去し, PMA による膜厚変化を測定した後に, ゲート電極を形成し電気的特性測定を行った。なお, 両熱処理は RTP 装置を用いて, 流量 0.5 [l/min] の N₂ 雰囲気中で 20 [min] 実施した。

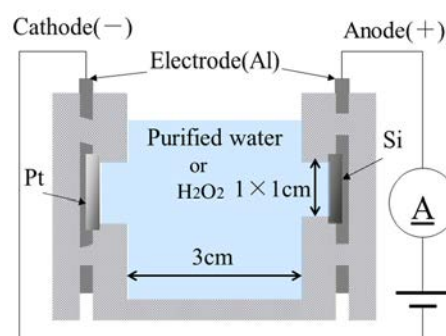


Figure 1. Anodic oxidation system

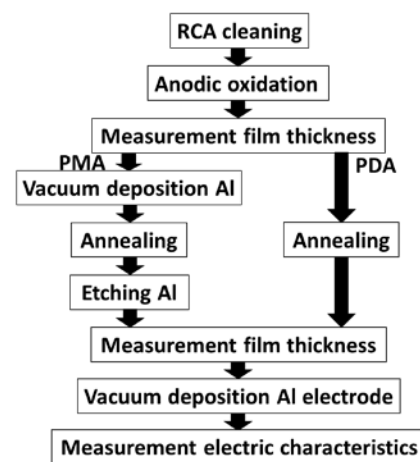


Figure 2. Process flow

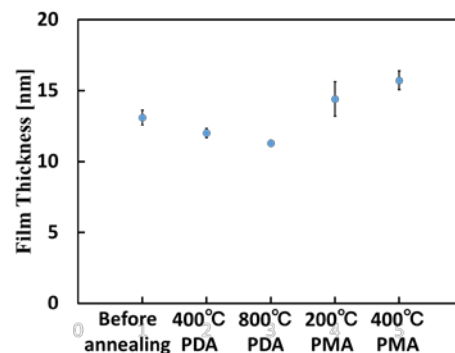


Figure 3. Changes of film thickness after annealing

3. 結果・考察

熱処理による酸化膜厚の変化を図 3 に示す。PDA では熱処理温度とともに膜厚が減少することがわかる。これは、温度上昇とともに膜中の水分除去が促進されたことが原因と考えられる。一方、PMA では熱処理温度の上昇に伴い膜厚が増大することがわかった。これは、熱処理中に膜中から発生する水分とアルミが反応して界面近傍でアルミナを形成されたことが原因と考えている。

H₂O₂ 陽極酸化膜のリーク電流特性を図 4 に示す。熱処理により特に低電界時のリーク電流が抑制可能であることを確認した。この効果は 200 [°C] の低温熱処理(PMA)においても観測され、電界が 5 [MV/cm] におけるリーク電流密度は 5 桁程度改善できることがわかった。しかし、800 [°C] の PDA では特性改善が見られなかった。純水中で成膜した陽極酸化膜では、同熱処理によりリーク電流の改善が確認されており、この原因の追求は今後の課題である。

各試料における C-V ヒステリシス特性(測定周波数:100 [kHz])を図 5 に示す。400 [°C] の熱処理により、蓄積領域における容量が大きく減少することがわかった。この容量変化は酸化膜厚の変化(図 3)と比較すると非常に大きいことから、熱処理による誘電率の減少が考えられる。また、400 [°C] の PMA を施した試料ではヒステリシス幅が抑制されており、本熱処理により Si-SiO₂ 界面付近の電荷トラップ密度が減少したことを示唆する。これは、Al 電極中の水素が界面近傍に存在しているダングリングボンドを終端したことが原因と考えられる。なお、200 および 800 [°C] の熱処理でもヒステリシス幅の減少が確認されたが、蓄積容量の大きな変化は見られなかった。

測定された酸化膜厚および蓄積容量から求めた酸化膜の比誘電率を図 6 に示す。熱処理前では 6 程度と、理想的な SiO₂ の比誘電率 3.9 に比べて大きな値となった。この値は純水中で成膜した陽極酸化膜と同等であり、膜中に含有している水分が原因と考えている。一方、熱処理(PDA)により比誘電率が低下し、3.9 以下になることがわかった。熱処理による膜厚減少は膜の緻密化を示唆しているが、この結果は、膜厚減少よりも熱処理による水分除去の効果が大きく、熱処理後においても理想的な SiO₂ に比べて膜密度が低いことが原因であると考えられる。なお、200 [°C] の熱処理では大きな比誘電率の減少は得られないことがわかった。また、400 [°C] の PMA では、比誘電率の大幅な低下が確認された。ただし、屈折率の増大、膜厚の増大も確認されている。これらの原因については不明であり、説明は今後の課題である。

4. まとめ

H₂O₂ 中で成膜した陽極酸化膜の熱処理効果について検討した。その結果、成膜後の熱処理(PDA)により膜厚、誘電率ともに減少することがわかった。一方、電極形成後の熱処理(PMA)を行うと膜厚が増大し、特に 400 [°C] の PMA により、リーク電流密度の低減、C-V ヒステリシス幅の抑制など電気的特性が改善可能であることを明らかにした。今後、熱処理時間や成膜条件が電気的特性に及ぼす影響について評価を行う予定である。

5. 参考文献

[1] 渡辺 竜太：「陽極酸化法によるシリコン酸化膜の特性」, 平成 15 年度修士論文

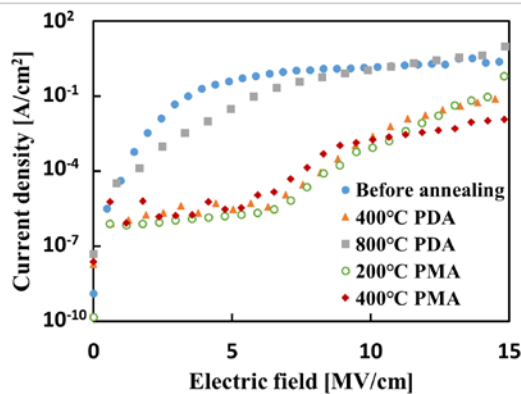


Figure 4. Leakage current characteristic

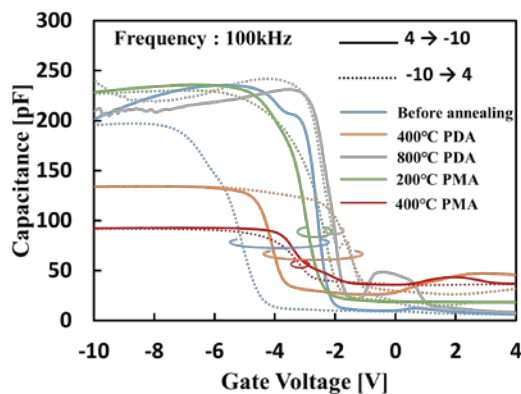


Figure 5. C-V Hysteresis characteristic

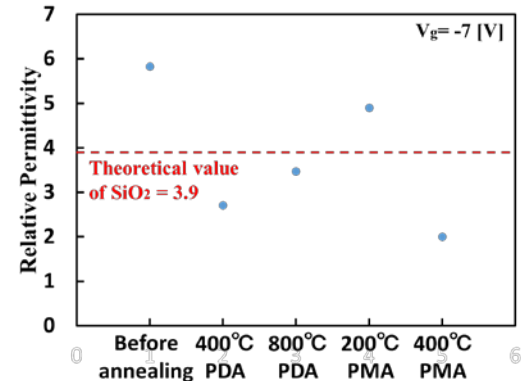


Figure 6. Relative permittivity of anodic oxide film