

C-20

陽極酸化膜の界面準位密度に及ぼす低温熱処理効果

Low temperature annealing effects on interface state density of anodic oxide film

○伊藤広起¹, 角田将紀¹, 堅田卓弥², 齋藤理紗², 呉研³, 高橋芳浩³*Hiroki Ito¹, Masaki Tsunoda¹, Takumi Katata², Risa Saito², Yan Wu³, Yoshihiro Takahashi³

Abstract: Thermal annealing effects on interface state density of MOS structure with anodic oxide film fabricated in various electrolytic solutions were investigated. The interface state density was evaluated from difference of measured capacitance at high and low frequency. It was confirmed that the density of anodic oxide film could be reduced by low temperature annealing and the reduction was most effective on the oxide film fabricated in H₂SO₄ solution.

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、純水の抵抗率が非常に高いためプロセス電流が小さく成膜レートが低いというデメリットがある。

そこで、酸化力が強い電解液を用いると短時間で成膜でき^[1]、0.1% H₂SO₄ を用いると成膜レートが 1.5 [nm/s] と純水を用いて成膜した場合よりも約 100 倍成膜レートが高いことを確認している。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、低温熱処理が界面準位密度に及ぼす影響について評価した。

2. 実験方法

プロセスフローを図 2 に示す。基板は 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電解液中にて陽極酸化を行った。なお、今回用いた電解液は純水、30% H₂O₂, 0.1% H₂SO₄ である。成膜条件は表 1 に示す通りで総電荷量 1000 [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、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 構造を作製した。熱処理には RTP 装置を用いて、熱処理温度 400 [°C], 流量 0.5 [l/min] の N₂ 雰囲気中で 20 [min] 実施した。高周波 C-V 特性を測定し、続いて低周波 C-V 特性を測定した。その後、界面準位密度の計算を行った。

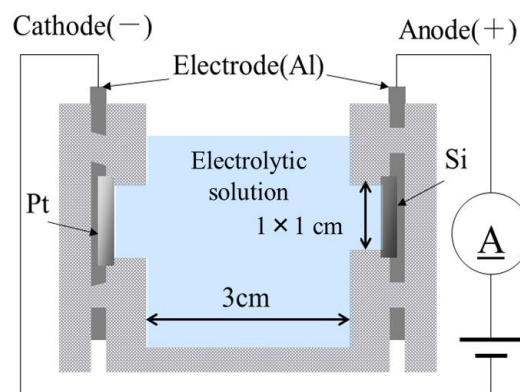


Figure 1. Anodic oxidation system

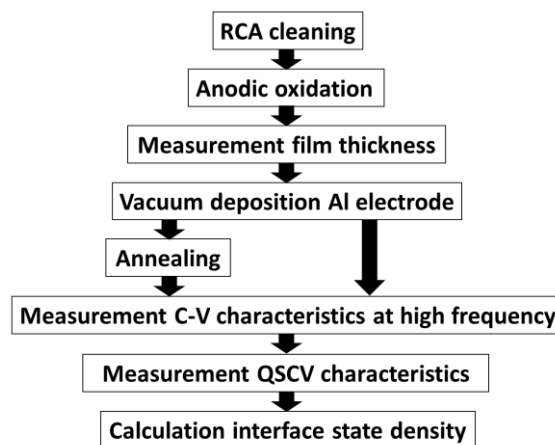


Figure 2. Process flow

Table 1. Film forming condition

Electrolytic solution	Process voltage or current
Pure water	± 500 [V]
30% H ₂ O ₂	+ 500 [V]
0.1% H ₂ SO ₄	+ 45 [mA]

3. 結果・考察

純水, H₂O₂, H₂SO₄それぞれを用いて作製した MOS キャパシタの高周波(HF), 低周波(LF)C-V 特性を図3から図5に示す. 熱処理を行うことで酸化膜容量が低下することが確認された. 原因としては, 成膜中に混入した水分が熱処理を行うことで除去されたためであると考えられる. そのため, 膜の比誘電率は熱処理前で純水で成膜した膜が 11.9, H₂O₂で成膜した膜が 8.14, H₂SO₄で成膜した膜が 15.2であったのに対して熱処理を行うことにより比誘電率が 6.30, 3.48, 2.76 になり, 理想的な SiO₂の比誘電率 3.9 に近づいていくことも確認された.

図3から図5の特性より界面準位密度を求めたものを図6に示す. 界面準位密度 D_{it}の計算には High-Low 法を用いた. High-Low 法は高周波の C-V 特性と低周波の C-V 特性から求める方法である. D_{it}は以下の式を用いて計算した.

$$D_{it} = \frac{C_{it}}{qS} \quad (1)$$

$$C_{it} = C_{SL} - C_{SH} \quad (2)$$

$$C_{SL} = \frac{C_{ox}C_{LF}}{C_{ox} - C_{LF}} \quad (3)$$

$$C_{SH} = \frac{C_{ox}C_{HF}}{C_{ox} - C_{HF}} \quad (4)$$

式中の S は電極面積, C_{SL}, C_{SH}は低周波, 高周波で測定したときの半導体容量, C_{LF}, C_{HF}は低周波, 高周波それぞれで測定した時の容量である. C_{LF}の最低容量値となる条件から求めた界面準位密度は, 純水で成膜を行った膜の界面準位密度は 4.83 × 10¹² [cm⁻²eV⁻¹], 熱処理を行うと 5.47 × 10¹¹ [cm⁻²eV⁻¹] となり, 熱処理を行うことで界面準位密度を低減できることを確認した. 同様に H₂O₂では界面準位密度は 3.06 × 10¹² [cm⁻²eV⁻¹], 熱処理を行うと 9.44 × 10¹¹ [cm⁻²eV⁻¹] となった. H₂SO₄では界面準位密度は 5.36 × 10¹² [cm⁻²eV⁻¹], 熱処理を行うと 4.74 × 10¹¹ [cm⁻²eV⁻¹] となった. 純水と H₂SO₄では熱処理を行うことで界面準位密度を 1 桁程度低減できることが確認された.

4. まとめ

3種類の電解液中で成膜した陽極酸化膜の界面準位密度の評価を行った. その結果, 熱処理を行うことで界面準位密度を低減できることを明らかにした. また, H₂SO₄中で成膜を行った場合が低温熱処理により最も界面準位密度を低減できることも明らかにした.

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

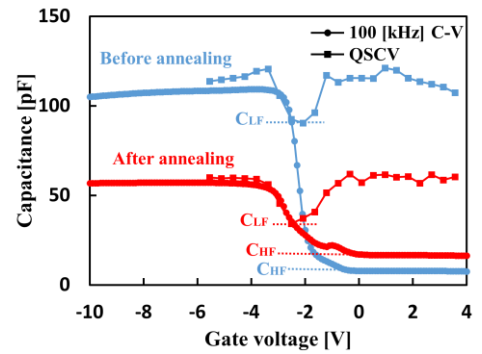


Figure3. C-V characteristic of MOS structure with anodic oxide fabricated in pure water, before and after annealing.

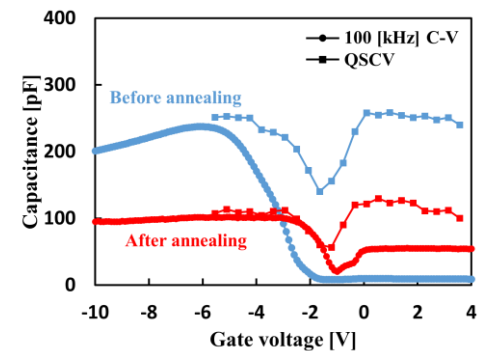


Figure4. C-V characteristic of MOS structure with anodic oxide fabricated in H₂O₂, before and after annealing.

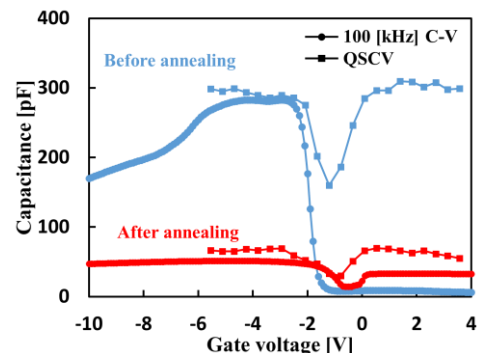


Figure5. C-V characteristic of MOS structure with anodic oxide fabricated in H₂SO₄, before and after annealing.

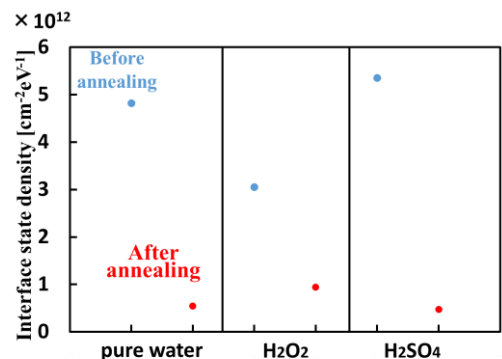


Figure 6. Interface state density of MOS structures, before and after annealing.