

C-9

## 高圧水蒸気中での陽極酸化法により成膜したシリコン酸化膜の特性評価

### Property of anodic SiO<sub>2</sub> film oxidized in high-pressure steam

○角田将紀<sup>1</sup>, 堅田卓弥<sup>1</sup>, 伊藤隼雄<sup>2</sup>, 呉研<sup>3</sup>, 高橋芳浩<sup>3</sup>\*Masaki Tsunoda<sup>1</sup>, Takumi Katata<sup>1</sup>, Hayao Ito<sup>2</sup>, Yan Wu<sup>3</sup>, Yoshihiro Takahashi<sup>3</sup>

**Abstract:** The anodic oxidation in high-pressure steam is investigated. It was confirmed that the SiO<sub>2</sub> film with lower positive charge density and lower leakage current could be obtained by lowering the applied voltage during oxidation.

#### 1. はじめに

シリコン酸化膜は MOSFET のゲート酸化膜や層間絶縁膜などとして、半導体デバイス作製に欠くことのできない材料である。しかし、一般的な熱酸化では約 1000[°C] の高温が必要であり、酸化前のプロセスが制限される。そこで我々は、室温の純水中で成膜できる陽極酸化法に着目し研究を行ってきた。しかし、膜中に混入した過剰水分などが原因となり、絶縁特性や界面特性が熱酸化膜などに比べて劣ることが問題として残されている。そこで、水分子密度が液体より低い水蒸気中での陽極酸化について検討を行った。これまでに、大気圧水蒸気中では酸化反応が進行しないものの、高圧水蒸気中で陽極酸化を行うと酸化反応が促進される結果を得ている。しかし、今まで成膜時に 900V もの高電圧が必要であることが課題であった。そこで実験装置を再確認したところ、Si 基板を設置しない状態においても大きなプロセス電流が確認され、漏れ電流が発生していることがわかった。そこで、コネクタ部をシールすることにより水蒸気の侵入を防いだところ、漏れ電流を抑制できることを確認した。そして今回低電圧印加による成膜についても試みた。

#### 2. 実験方法

図 1 に高圧水蒸気中における陽極酸化装置を示す。面方位<100>, 抵抗率 1~10 Ωcm の p-Si 基板に対し, 反応圧力 1MPa, 印加電圧 900, 50V, 成膜時間 20min の条件で陽極酸化を行った。また比較対象として, 図 2 に示す純水中における陽極酸化装置を用いて, 同印加電圧で成膜した陽極酸化膜, ならびに酸化温度 1000°C, 成膜時間 10min で作製した熱酸化膜 (膜厚 19nm) を作製した。エリプソメトリ法により膜厚測定を行った後, 真空蒸着法により直径 300μm のアルミニウム電極を蒸着することにより MOS 構造を作製し, C-V 特性およびリーク電流特性を評価した。

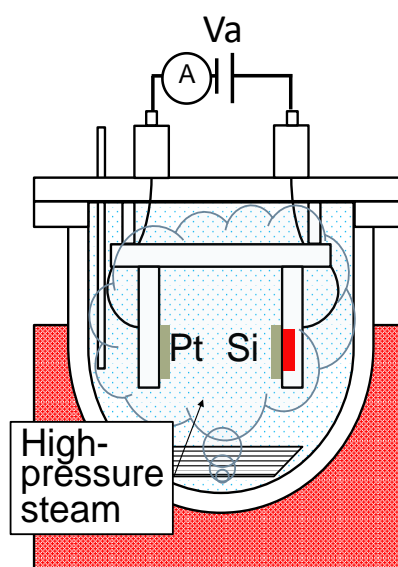


Figure1. Anodic oxidation system in high pressure steam

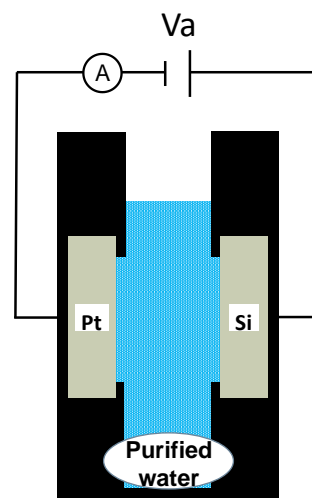


Figure2. Anodic oxidation system in purified water

1: 日大理工・院(前)・電子, 2: 日大理工・学部・電子, 3: 日大理工・教員・電子

3. 実験結果

3-1 酸化膜厚

純水中で成膜した陽極酸化膜の膜厚は 38nm であるのに対し、高圧水蒸気中における印加電圧 900V で成膜した陽極酸化膜の酸化膜厚は 118nm と純水中で成膜した場合と比べ約 3 倍の膜厚を確認した。また高圧水蒸気中において印加電圧 50V で成膜した陽極酸化膜の酸化膜厚は 106nm と印加電圧 900V の場合と同程度の酸化膜厚を確認した。

3-2 C-V 特性

純水中および高圧水蒸気中で成膜した陽極酸化膜の C-V 特性を図 3 に示す。純水中で成膜した酸化膜 (a) では、蓄積容量に周波数依存性が見られることがわかる。この現象は陽極酸化膜の特徴の 1 つであり、膜中の水分子の分極現象によるものと考えられる。一方、高圧水蒸気中で成膜した酸化膜(a,b)では周波数依存性が抑えられていることがわかる。これは高圧水蒸気中での陽極酸化において、膜中への水分混入が抑制できることを示唆している。また、容量遷移領域における周波数依存性も抑制されることがわかり、高圧水蒸気中で成膜した陽極酸化膜では、界面準位密度も低減可能であることを示している。また印加電圧 900V の時、固定正電荷密度は  $5.89 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  に対し、印加電圧 50V では  $2.01 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  まで低減可能であることがわかった。これは印加電圧を小さくすることにより膜への負担が低減し膜中欠陥密度が低下したと考えられる。

3-3 リーク電流特性

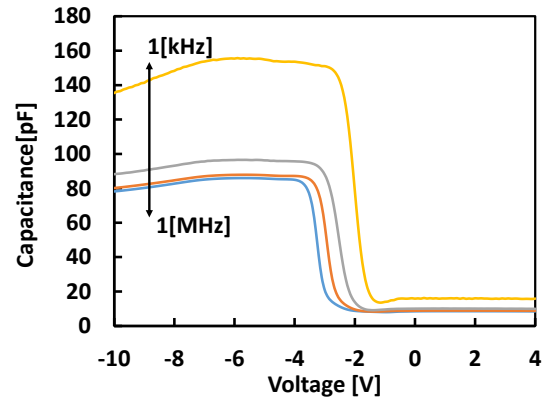
図 4 に各試料のリーク電流特性を示す。結果より、高圧水蒸気中で成膜した酸化膜のリーク電流は、純水中に比べ低電界領域でのリーク電流が 3 桁ほど抑えることができることを確認した。また印加電圧を 50[V]まで小さくすることによりリーク電流をさらに 1 桁程度低減可能になり、熱酸化膜と同程度のリーク電流特性を確認した。

4. まとめ

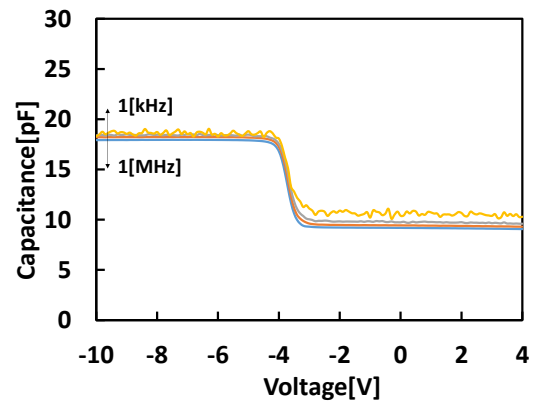
高圧水蒸気中における陽極酸化では成膜時の印加電圧を小さくすることにより固定正電荷密度が低く非常に絶縁性の高い陽極酸化膜が成膜可能であることを確認した。

参考文献

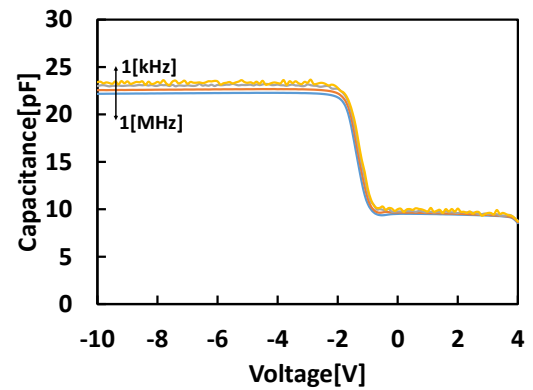
手原大貴「高圧水蒸気下で成膜した Si 陽極酸化膜の特性評価」平成 26 年度 日本大学理工学部 学術講演会



(a)Oxidation in pure water



(b)Oxidation in steam with Va=900V



(c)Oxidation in stem with Va=50V

Figure3.C-V characteristic of MOS structure  
With each anodic oxide film

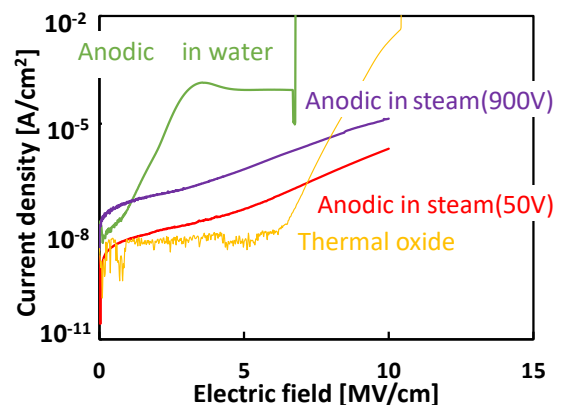


Figure4.Leakage current of each oxide film