

C-1

## 水蒸気雰囲気中で製膜した陽極酸化膜に対する熱処理効果

Thermal annealing effects on anodic oxide films fabricated in high-pressure steam

○梁成晨<sup>1</sup>, 八ツ橋拓真<sup>1</sup>, 呉研<sup>3</sup>, 高橋芳浩<sup>3</sup>

\*Chengchen Liang<sup>1</sup>, Takuma Yatsuhashi<sup>1</sup>, Yan Wu<sup>3</sup>, Yoshihiro Takahashi<sup>3</sup>

Abstract: The thermal annealing effects on electric characteristics of MOS structure using anodized film formed by high-pressure steam. It was found that the frequency dependence of accumulation capacitance was suppressed by annealing and the dielectric constant of the anodized film decreased with the increase in annealing temperature.

### 1. 序論

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。しかし、熱酸化法では約 1000 °C の高温が必要なため、不純物の再拡散や基板の反りといった問題があり、絶縁膜成膜プロセスの低温化が期待されている。そこで我々はこれまでに、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。陽極酸化法とは Pt 基板(陰極)と Si 基板(陽極)を対向させ電解液中で電圧を印加してシリコン酸化膜の成膜を促す方法であり、これまでに室温の純水中で成膜可能であることを確認している。ただし陽極酸化膜の絶縁特性や界面特性は熱酸化膜に劣り、その原因の一つとして膜中に混入した水分が考えられる。更に高圧水蒸気でも陽極酸化は可能であり、純水中で成膜した陽極酸化膜に比べ電気的特性が改善できることも報告されている。そこで本研究では、更なる膜質改善を目的に高圧水蒸気で成膜した陽極酸化膜の熱処理効果について検討した。

### 2. 実験方法

p 型 Si 基板(面方位 <100>, 抵抗率 1~10 Ωcm)を RCA 洗浄し, Fig. 1 に示す高圧水蒸気中陽極酸化装置を使用し, 基板間隔 1mm, 水蒸気圧力 1MPa, 電圧 900V, 時間 20min の条件で酸化膜を製膜した。酸化膜厚はエリプソメトリ法で測定した。酸化膜上に直径 300[μm]の Al 電極を真空蒸着法により蒸着することにより MOS 構造を作製した。作製された MOS 構造に対して, RTA(Rapid Thermal Annealing)装置を用いて, 大気圧の窒素雰囲気中で, 温度 100, 200, 300°C の熱処理を 30min 実施し, 熱処理前および各熱処理後において電気的特性を評価した。

### 3. 結果および考察

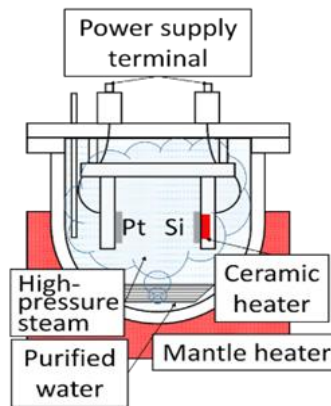


Figure 1. Anodic oxidation system

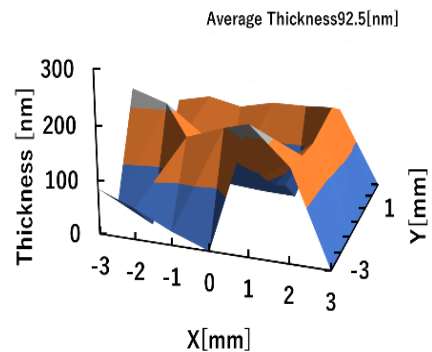


Figure 2. Thickness of anodic oxide film

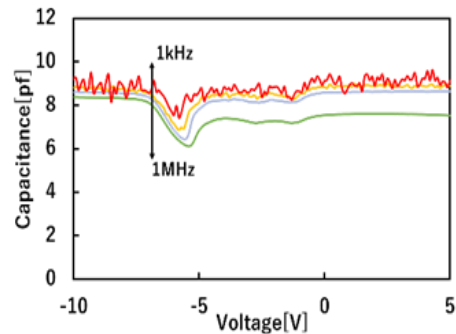


Figure 3. C-V characteristics of MOS capture before annealing

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

Fig. 2 に陽極酸化膜の膜厚分布を示す. 平均膜厚は 92.5 nm であったが, 場所に対して大きく依存することを確認した.

Fig. 3 に熱処理前の, Fig. 4 に 300°C の熱処理後における C-V 特性 (容量-電圧特性) を各々示す. 熱処理前では, 蓄積領域 (負のゲート電圧領域) において, 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, 熱処理により周波数依存性が小さくなることがわかった. これは熱処理による膜中混入水分の蒸発によるものではないかと考えている.

Fig. 5 には, C-V ヒステリシス特性 (測定周波数 1MHz) を示す. 図中, 実線は正から負の電圧へ, 点線は負から正の電圧に挿引した結果を示す. 結果より, 負の電圧印加により C-V 特性は正方向にシフトしていることがわかり, これは膜中の可動イオンが原因であると考えられる. また, 蓄積領域での容量値から算出した誘電率は, アニール前では 6.5 だったものが, 100°C の熱処理により 5.5, 200°C で 4.7, 300°C で 3.3 と, 熱処理温度の上昇と共に低下することがわかった. 測定は試料上の同じ電極を用いていることから, 温度上昇による誘電率の低下は確認できるが, 膜厚分布測定結果を参考に酸化膜厚 250nm として評価した値であり, その値の信頼性は低い.

Fig. 6 にリーク電流特性を示す. 参考のために熱酸化膜の結果も併せて示す. 結果より今回の熱処理条件下ではリーク電流特性の大きな改善は見られなかった

5. まとめ

高圧水蒸気で成膜した陽極酸化膜を有する MOS 構造に対する熱処理効果について検討した. その結果, 熱処理により蓄積領域における容量値の周波数依存性が小さくなること, 熱処理温度と共に誘電率が低下することを確認した.

参考文献

- [1] 八ツ 橋拓真: [水蒸気雰囲気中で交番電圧を印加して成膜した陽極酸化膜の特性評価], 令和4年度, 日本大学理工学部学術講演会

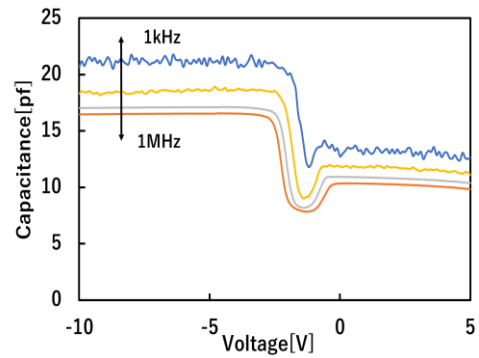


Figure4.C-V characteristics of MOS capture after annealing at 300°C

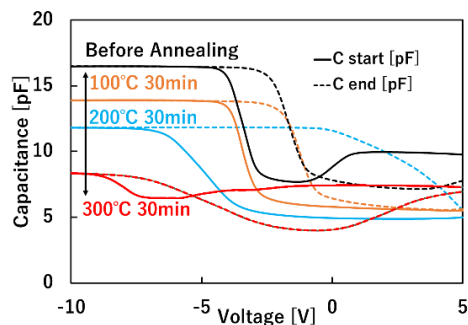


Figure6. C-V hysteresis characteristics

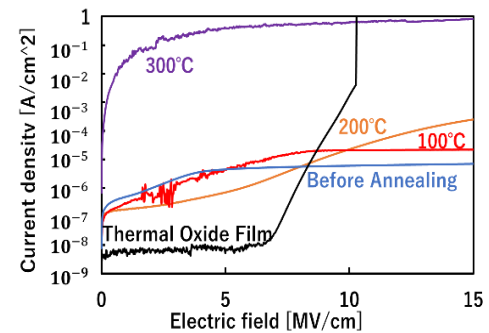


Figure6. Leakage current of each oxide film condition