

陽極シリコン酸化膜に対する熱処理効果（雰囲気ガス依存性）

Annealing Effects on Anodic Silicon Oxide Films (Dependence of Annealing Gas)

○平田幸暉<sup>1</sup>, 高橋芳浩<sup>2</sup>

\*Yukiteru Hirata<sup>1</sup>, Yoshihiro Takahashi<sup>2</sup>

Abstract: We investigated annealing effects on electric properties of MOS structures with anodic oxidized silicon film fabricated in pure water. Annealing was carried out in several gas environment. As the results of experiments, it was found that the improvement of electric properties was obtained by low temperature NH<sub>3</sub> gas annealing.

1. 序論

シリコン酸化膜はトランジスタのゲート絶縁膜や層間絶縁膜のみでなく、微小機械システムにおける絶縁膜としても多用される。一般的な熱酸化法では高温が必要となるが、酸化前に使用できる材料が限定されるため、酸化温度の低温化が求められる。我々はこれまでに、室温の純水中で対向させた Si 基板に正電圧を印加することにより陽極酸化が進行することを確認してきた。ただし、陽極酸化膜の電気的特性は熱酸化膜に比べ劣り、これは、成膜中に膜中に混入した水分ないしは OH 基が主要因と考えている。これまでに、酸化後の窒素中熱処理について検討し、400°C程度の低温熱処理により、ある程度の特性格改善が可能であることを報告している[1]。一方、低温 CVD 法により成膜した酸化膜に NH<sub>3</sub> 雰囲気中で熱処理を施すと、OH 基が効果的に減少可能であるとの報告がある[2]。そこで本研究では、更なる特性格改善を目的に、室温純水中で成膜した陽極酸化膜の電気的特性に、NH<sub>3</sub> を含む各種ガス雰囲気中での熱処理が及ぼす効果について評価した。

2. 実験方法

Fig. 1 に陽極酸化装置を示す。本装置において、面方位<100>、抵抗率 1~10Ωcm、寸法 1×1cm の p-Si 基板を間隔 3cm で純水を介して対向させ、陽極酸化を行った。基板間に±900V、周期 60s、Duty 比 50%の交番電圧を印加し 20min の酸化を行った。その後、N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>(4%)+N<sub>2</sub>の各々の雰囲気中(大気圧)で、また LPCVD 装置を流用し、圧力 1000Pa の NH<sub>3</sub> ガス雰囲気においても、400°C、30min の熱処理を行った。エリプソメータで膜厚を測定後、酸化膜上に真空蒸着法により直径 300μm の Al 電極を蒸着することで MOS 構造を作製し、容量-電圧 (C-V) 特性、リーク電流特性を評価した。

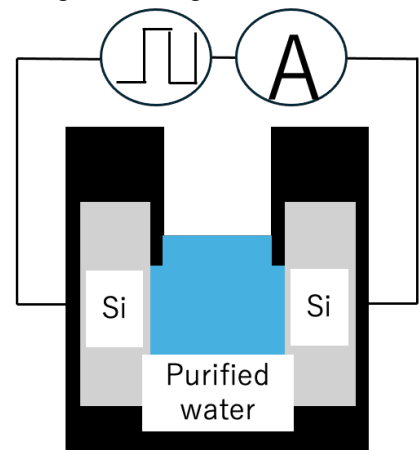
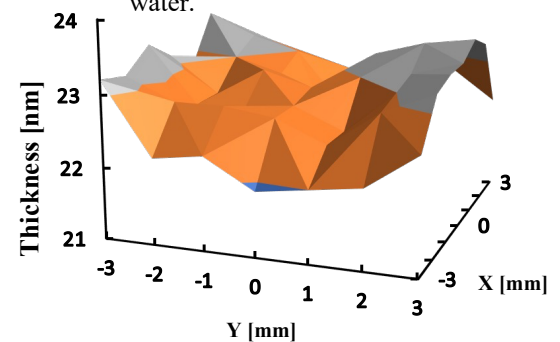
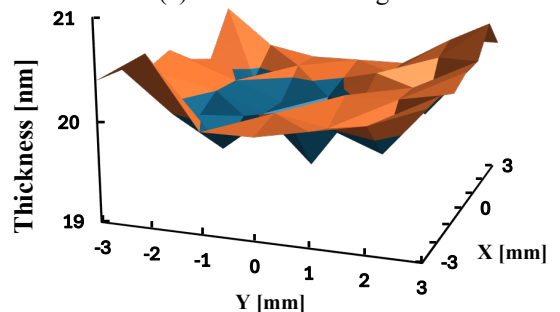


Figure 1. Anodic oxidation system in pure water.



(a) Before annealing.



(a) After annealing in NH<sub>3</sub> at 1000Pa.

Figure 2. Thickness distribution of anodic oxide film fabricated with applying alternative voltage.

1:日大理工・院 (前)・電子, 2:日大理工・教員・電子

3. 結果・考察

Fig. 2(a), (b)にNH<sub>3</sub>熱処理前後の膜厚分布を示す。熱処理により膜厚は10%程度減少することがわかった。なお、その他のガスによる熱処理では、膜厚変化はほぼ見られなかった。

Fig. 3(a)にO<sub>2</sub>熱処理後におけるMOS構造のC-V特性を示す。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わかる(N<sub>2</sub>処理でも同様)。低周波数における容量増大は膜中の水分の分極が原因と考えており、熱処理により水分が減少したことが原因と考えている。なお、H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>では熱処理による周波数依存性の抑制は見られなかった。Fig. 3(b)にNH<sub>3</sub>熱処理後のC-V特性を示す。熱処理により蓄積領域、容量遷移領域での周波数依存性は共に抑制でき、理想的なC-V特性に近づくことがわかった。これは、水分とともに界面準位密度が低減されたことを意味する。

Fig. 4に各試料のリーク電流特性を示す。どの雰囲気においても、熱処理により低電界におけるリーク電流を低減できることがわかった。ただし、窒素雰囲気での熱処理では絶縁破壊電界が低下することも確認された。一方、NH<sub>3</sub>熱処理後の試料では、電界によらずリーク電流が低下し、絶縁破壊電界は増大することがわかった。これも、水分およびOH基の減少が原因と考える。なお、熱酸化膜では6MV/cm程度以上でFNトンネル電流により電流が増大するが、陽極酸化膜では増大が見られないことがわかる。今のところ原因は不明だが、高電界領域においてもトラップを介した電流が支配的になっている可能性が考えられる。なお、NH<sub>3</sub>熱処理は減圧下で実施したものであり、今後、熱処理時の圧力の影響についても確認する必要がある。

4. まとめ

室温純水中で成膜した陽極酸化膜の各種ガス雰囲気中における熱処理効果について評価した。その結果、減圧NH<sub>3</sub>ガス雰囲気中での低温熱処理により、界面特性、絶縁特性、共に大きく改善可能であることを明らかにした。これは、NH<sub>3</sub>熱処理により膜中の水分が除去されたことが原因と考えている。今後、NH<sub>3</sub>熱処理の温度、圧力が及ぼす影響について評価を進める。

参考文献

- [1] 梁成晨, 他:「高圧水蒸気雰囲気中で成膜した陽極酸化膜に対する熱処理効果」, 日本大学理工学部学術講演会, C-3, 2023.
- [2] Susumu Horita: “Highly effective removal of OH bonds in low-temperature silicon oxide films by annealing with ammonia gas at a low temperature of 175 °C”, Jpn. J. Appl. Phys. 58, 038002, 2019.

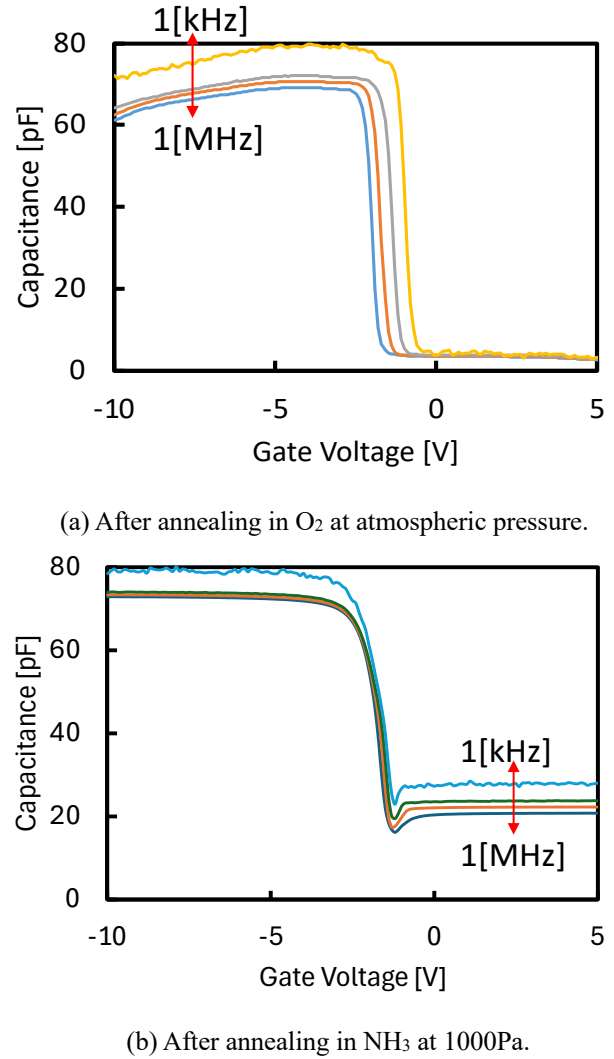


Figure 3. C-V characteristics of MOS capacitors with anodic oxide film.

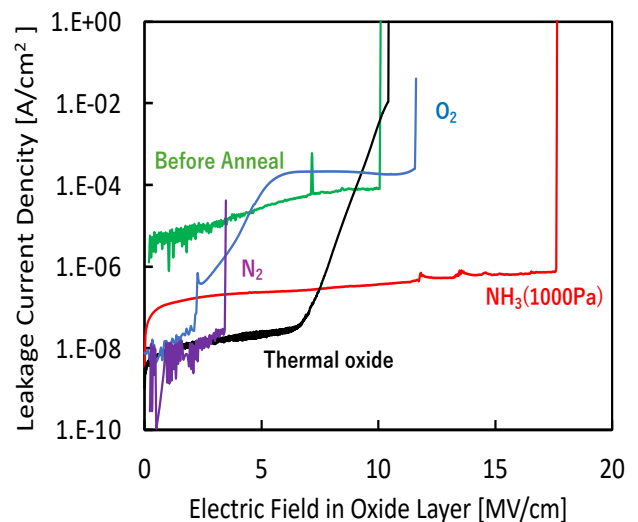


Figure 4. Leakage current of MOS capacitors with anodic oxide films.