シリコン陽極酸化膜のSi/SiO☒界面の改善に関する研究

シリコン陽極酸化膜の Si/SiO_2 界面の改善に関する研究

南　條　淳　二・水　谷　和　宏・吉　野　正　樹・野　村　　滋

Improvement of Interface between Anodically Grown Silicon Dioxide and Silicon

J. NANJO, K. MIZUTANI, M. YOSHINO and S. NOMURA

Abstract

Properties of Si/SiO_2 interface, whose oxide is anodically grown, have been improved by annealing the specimen at low temperature in hydrogen gas. The properties have been characterized by MOS C-V methode, AES and SIMS methodes. Hydroxyl groops contained in the as-grown anodic oxide films are resolved into oxygen and hydrogen and they combines with silicon dangling bond during annealing. The oxide annealed at 600℃ changes to stoichiometric SiO_2, but because the Si-H bonds are not stable, the transition region at Si/SiO_2 interface get rough and surface state density increases. With annealing at 450℃ Si-H bonds in the oxide and Si/SiO_2 interface become stable and surface state density decreses, but the composition of the oxide is silicon rich type. It was found that optimum annealing condition for getting the high quality composition and Si/SiO_2 interface is to anneal the grown oxide first at 600℃ and then follwed by at 450℃ .

1. 緒　　言

今日，VLSI 等集積回路の製造技術は急速に進歩している。この中で，より薄く，欠陥密度が少なく耐圧不良のない電気的に安定なシリコン酸化膜をできるだけ低温で安価に形成することが重要な課題の1つとなっている。現在，一般に行われている熱酸化法は，質的に多くの利点を有しているが，高温を利用することによる不純物の再分布や偏析，酸化膜と基板に於ける熱的歪等物性的な諸問題がある。

一方，大面積，低価格太陽電池を初めとして，画像情報や能動デバイス等多方面の分野にわたって応用されだした水素化成アモルファスシリコンは，低温で水素を放出し，材料そのものが不安定になる[1~3]。また，高速デバイスで注目されている GaAs のようなⅢ－Ⅴ族化合物半導体も高温では熱分解してしまう。このような材料に対して，現在のこの高温を用いて高度に発達しているシリコン集積回路製造技術をそのまま適用できない。

筆者らは，電気化学的方法である陽極酸化機構でシリコン酸化膜を室温で形成し，それを水素雰囲気中で低温処理を施すことによって，熱酸化膜の諸特性に匹敵する新しい酸化膜形成の技術を開発した[4]。

本報告は，シリコン陽極酸化膜が水素中で低温処理によってどのように膜質や界面特性が改善

されるのか，MOS C-V 法，オージエ電子分光法（以下，AES 法と省略する）並びに二次イオン質量分質法（以下，SIMS 法と省略する）によって解明した結果である。

2．実験方法

用いた試料は，鏡面仕上げされたP型およびN型シリコン単結晶の（111）面である。裏面にはアルミニウムを蒸着してオーム性接触を施してある。陽極酸化は，電解液に無水エチレングリコールに0.04mol/l の硝酸カリウムを溶解したものを用い，電流密度3mA/㎠の定電流法に引き続き定電圧法で行なった。対向電極には白金を用いている。酸化の後，試料は450℃から600℃の温度範囲の水素雰囲気中で60分間アニーリングを施した。膜厚は，エリプソメトリー法で測定した。Si/SiO_2 界面に於ける界面準位密度は MOS C-V 法で測定し，微分法で計算によって求めた。印加電圧は±12V の範囲で変化させ，測定周波数は 1 MHz である。SIMS 法並びに AES 法に使用した装置は ULVAC-PHI　AQM-808 である。試料励起源は電子銃，イオン照射源は Ar^+イオン銃，エネルギー分析器は円筒鏡面型である。SIMS 法は，真空度が 1×10^{-5} Pa，1次イオンビームは 1 KeV，アルゴンイオンをスパッタリングしながら測定した。この方法で，正イオンを検出するプラス SIMS（以下，⊕SIMS と省略する）で酸化膜中の水素分布を，負イオンを検出するマイナス SIMS（以下，⊖SIMS と省略する）で酸化膜中の水酸基を検出した。AES 法による深さ方向の分析の測定条件は，真空度がアルゴンリークで 1×10^{-5} Pa，ビーム電圧が 2 KeV，ビーム電流が 2 μA，約200×200μmのラスターを施し，1 KeV の Ar^+イオンをスパッタしながら行なった。分析に使用したオージェスペクトルは，92eV 付近のシリコン LVV 遷移，酸素 KLL 遷移のピーク値である。

Table 1. Summary of properties of SiO_2.

	Anodic SiO_2	Plasma SiO_2 (5)	Thermal SiO_2 (6)
Refractive index	1.46	1.46	1.46
Infrared absorption	9.3 μm	9.3 μm	9.3 μm
P-etch rate	5 Å/sec	2 Å/sec	2 Å/sec
Breakdown strength	7～9 $MV \cdot cm^{-1}$	6～7 $MV \cdot cm^{-1}$	6.8～9 $MV \cdot cm^{-1}$
Dielectric constant	3.92～4.08	3.5～4.0	3.2
Resistivity	1～5× 10^{16} Ω·cm	0.1～5× 10^{16} Ω·cm	10^{15}～10^{17} Ω·cm

3．結果と考察

シリコン陽極酸化膜を水素中でアニーリングすることにより，諸特性が改善される。その代表的な値を他の方法で形成した酸化膜のものと比較して Table 1 にまとめた。

Fig.－1 は，MOS C-V 特性である。図中，as-grown のものは，膜内部のイオン化した不飽和シリコン原子によるキャリアのトラップや界面での固定電荷に起因する周波数分散やヒステリシスがみられるが，水素雰囲気中で熱処理することによって，これらは消滅し，界面特性が改善されているのが解る。Fig.－2 は，MOS C-V 特性から微分法によって計算した結果得られたシリコン禁制帯内の界面準位密度分布で，アニーリング温度をパラメータにしてある。P 並びに N 型試料とも Revesz[7] の報告した値の 10^{13} cm^{-2}eV^{-1} オーダーの値より小さい。特に，禁制帯の中央付近では測定不可能な位小さな値である。また，N 型試料ではアニーリング温度による差異は明瞭に表われていないが，P 型試料では，600℃でアニーリングしたものが他より大きな値を示している。しかし，600℃でのアニーリングの後再び450℃でアニーリングしたものは，600℃単独のものに比較して界面準位密度分布が減少している。

この原因は，後述の SIMS 法や AES 法で得られた結果との関連で述べる。

Fig.－3 は，⊖SIMS 法によって得られた as-grown 膜中の水酸基の分布である。表面で大きな値を示しているが，これは，試料表面に吸着している水分

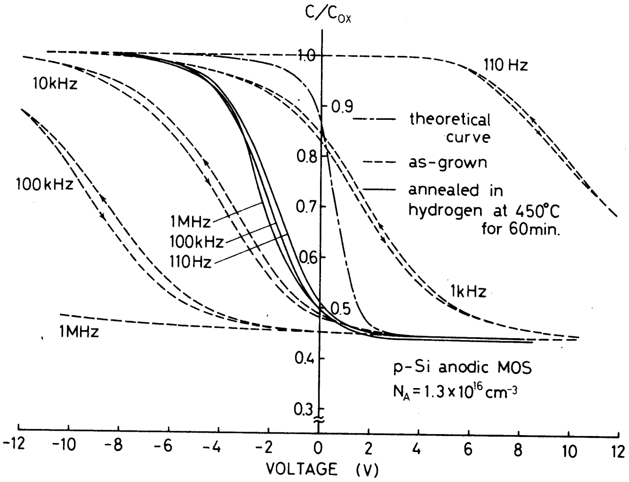

Fig. 1. Chapacitance-Voltage characteristics of MOS structures.

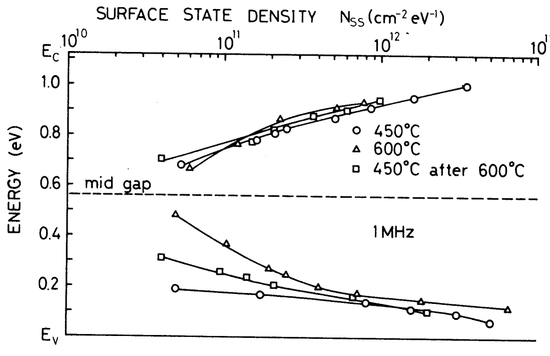

Fig. 2. Surface state density within the silicon forbidden band.

子による。酸化膜中の水酸基は Si/SiO_2 界面に向かうに従って次第に増加している。これは，Beckmann ら[8]の報告と一致している。筆者らは，この水酸基が酸化種として電解液中から酸化膜内に侵入し Si/SiO_2 の界面へ向かって移動してゆき，酸化反応が Si/SiO_2 界面で起こっていると考えている。同時にこの水酸基は，酸化膜の as-grown 状態で，酸化膜の至る所でシリコンと反応しているものと考える。水酸基が多量に酸化膜中に混入しているとき界面準位密度が大きくなるという報告がある[9]。Fig.－4 とFig.－5 は，それぞれ450℃及び600℃でアニーリングした試料の分析結果である。両者とも水酸基の量が非常に減少している。これは，水酸基がアニーリングの過程で分解されて酸素と水素になり，後述するように，これらが不飽和シリコン原子と酸化反応したり，Si-H 結合が形成されているものと考える。Kooi ら[10]は，Si/SiO_2 界面に存在する水素が界面準位密度を消滅させると提唱している。そこで，筆者らは，⊕SIMS 法によって陽極酸化膜内の水素を分析し，アニーリング条件との関連を求めてみた。水素は，熱酸化膜であれば 1 ppm 程度，陽極酸化膜では水酸基の形でそれ以上含まれている。また，分析室内の残留ガスの主成分は水素で，水素が至る所で存在するため，酸化膜内の水素をバックグランドに存在する水素から分離することは非常

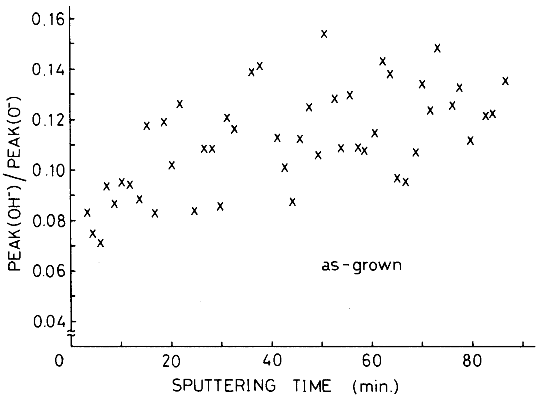

Fig. 3. Distribution of hydroxyl group in the as-grown oxide. Pulse count ; －SIMS.

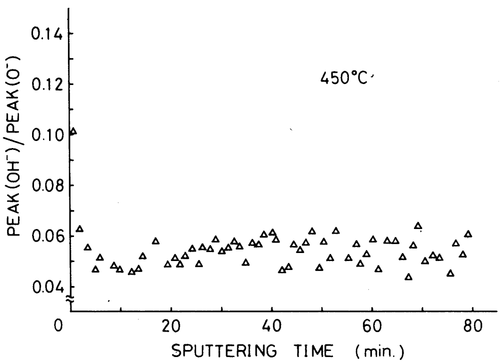

Fig. 4. Distribution of hydroxyl groop in the oxide annealed at 450℃. Pulse count ; －SIMS.

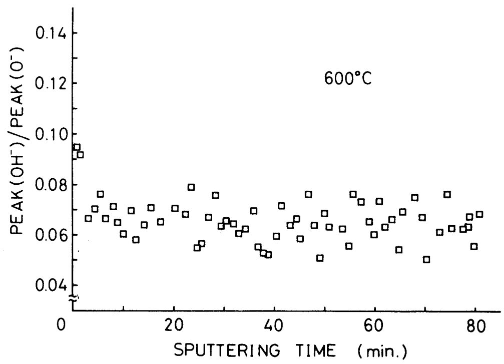

Fig. 5. Distribution of hydroxyl groop in the oxide annealed at 600℃. Pulse count ; －SIMS.

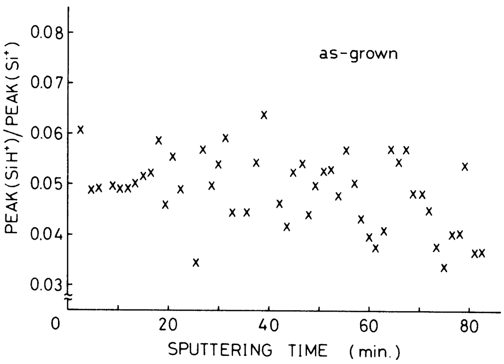

Fig. 6. Distribution of hydrogen in the oxide. Pulse count ; +SIMS.

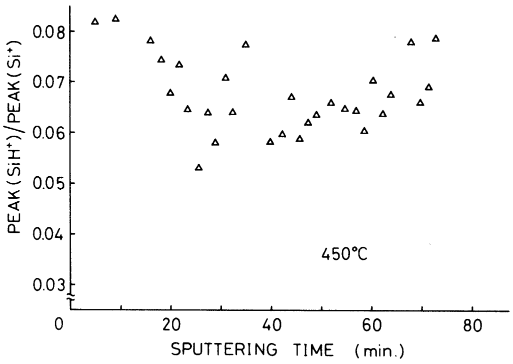

Fig. 7. Distribution of hydrogen in the oxide annealed at 450℃. Pulse count ; +SIMS.

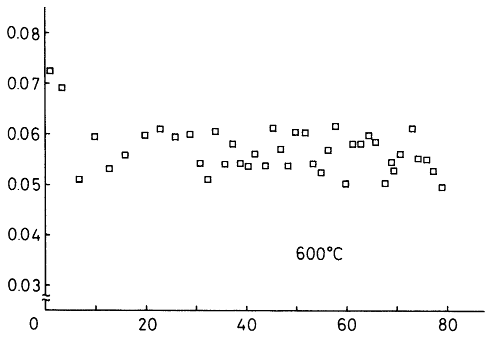

Fig. 8. Distribution of hydrogen in the oxide annealed at 600℃. Pulse count ; +SIMS.

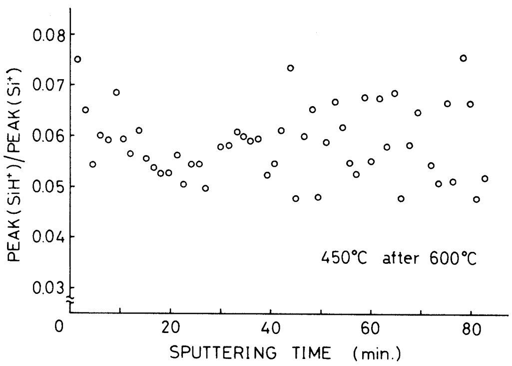

Fig. 9. Distribution of hydrogen in the oxide annealed at 600℃ followed by 450℃. Pulse count ; +SIMS.

に困難である。ここでは，水素を直接分析せず，シリコンと結合している水素を $(Si\text{-}H)^+$ の形でイオン分析して求めている。Fig.－6は，as-grown 状態の酸化膜のものである。表面近傍で大きな値をとるが，酸化膜内部では一様に小さい値をとる。

Fig.－7は，450℃のアニーリングを施した試料の結果である。試料表面と界面近傍で大きな値を示している。Fig.－8は，600℃のアニーリングを施した試料の結果である。as-grown 膜の場合よりわずかに大きな値を示しているが，450℃の場合のものと比較すると，Si/SiO_2 界面近傍では小さい。このことは，600℃のアニーリングにより，Kooi[10]が提唱しているように，Si-H 結合が不安定になる。従って，Si-H 結合の安定な450℃でアニーリングしたものの方が表面電荷や界面準位密度が少なくなると言える。Fig.－9は，600℃でアニーリングした後再び450℃でアニー

リングを施した試料の測定結果である。表面から酸化膜中央部では600℃の試料のものとほぼ同様な値を示すが，Si/SiO_2界面に向かうに従って次第に増加し，界面付近では450℃単独のものと同程度の値を示している。シリコン禁制帯内の界面準位密度が600℃でアニーリングした後再び450℃でアニーリングしたものの方が小さな値を示すのは，Si-H結合の増大による。以上のことから，as-grown状態で酸化膜内部に存在していた水酸基がアニーリング過程で分解して生じた水素，又はアニーリング雰囲気から酸化膜内にとり込まれた水素が，不飽和シリコン原子を埋め電気的に安定な界面状態が形成されるものと考える。

Fig.–10とFig.–11は，AES法によって求められたSi/SiO_2界面の遷移領域に於ける酸素とシリコンの遷移状態である。ここで述べる遷移領域の幅の定義は，酸素90％から10％までの範囲とする。図中零位置は，酸素50％の位置である。遷移領域の幅は，as-grown状

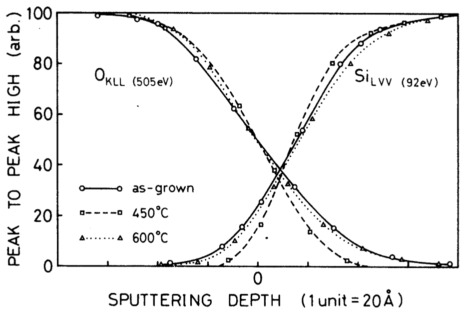

Fig. 10. Chemical depth profile in the oxide annealed at 450℃ or 600℃.

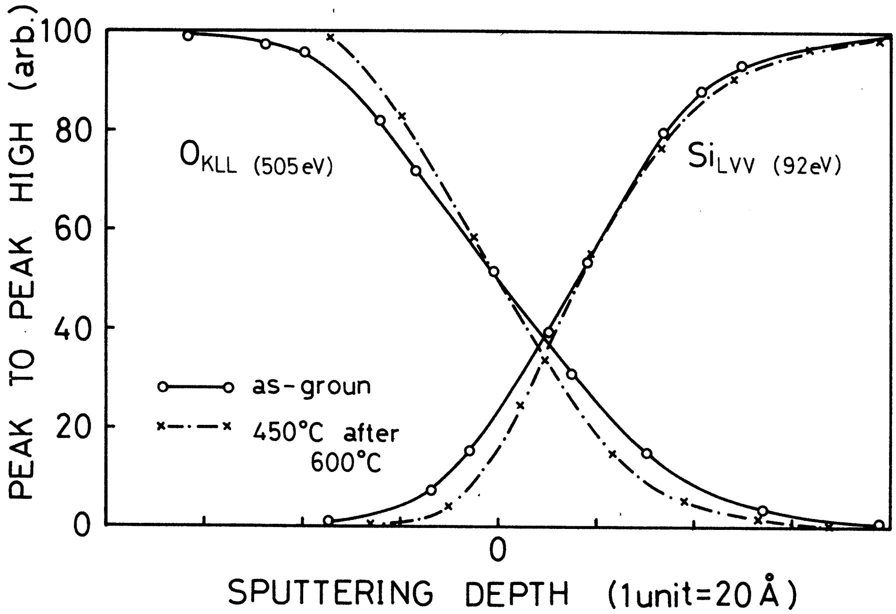

Fig. 11. Chemical depth profile in the oxide annealed at 600℃ followed by 450℃.

態で69 Åであったものが，450℃でアニーリングを施すと53 Åに狭まっている。600℃でアニーリングするとその幅は64 Åとなり，界面が荒れることを示している。600℃のアニーリングに引き続き再び450℃でアニーリングすると，54 Åとなり450℃単独でアニーリングを施した試料のものと同程度になる。図には示さなかったが，450℃のアニーリングの後再び600℃でアニーリングを施すと，600℃単独の場合と同程度になる。これらの結果より，Si/SiO_2 界面の遷移領域の幅は，最後のアニーリング温度の影響を受けることが解った。

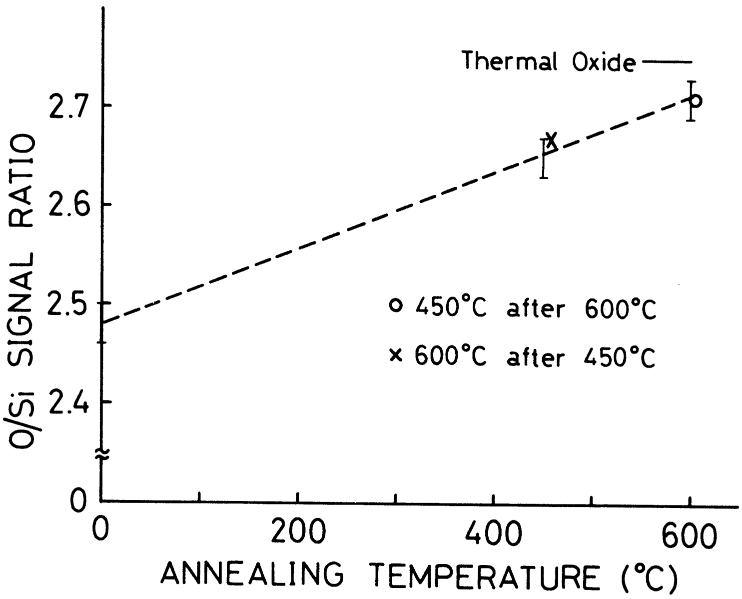

Fig. 12. O/Si signal ratio measured by AES method vs. annealing temperature of the oxide.

Fig.–12は，酸化膜の組成を表わす酸素 KLL とシリコン LVV の AES 信号比である。as-grown 状態で約2.46～2.50であったものが，600℃でアニーリングを施すと約2.69～2.73となり，この値は熱酸化膜の2.7～2.8にほぼ匹敵する値である。また，600℃でアニーリングを施したものを再び450℃でアニーリングした場合，組成は600℃単独の場合と同程度の結果を得た。このことから，膜組成が as-grown 状態でシリコン過剰型であったものが，アニーリングにより化学量論的組成に変化することが解った。これは，前述した SIMS 法の実験結果と合せて考えると，酸化膜内に存在していた水酸基がアニーリングによって酸素と水素に分解される。これらが，酸化膜内部の不飽和シリコン原子と反応する。アニーリング温度が450℃では，Si-H 結合が安定なために Si-O 結合の組成が少なくなる。600℃のアニーリングでは Si-H 結合は不安定となり，不飽和シリコン原子は主に酸素とのみ反応する。半面，遷移領域の未反応シリコン原子の量が増大する。したがって，MOS C-V 特性で得られたように界面準位密度が増大するものと考える。600℃でアニーリングした後再び450℃でアニーリングすると，酸化膜の組成が化学量論的になると同時に不飽和シリコン原子が水素と結合して電気的に安定化されるため界面特性も改善されて，良質な酸化膜が得られると考える。

結　　論

シリコン陽極酸化膜は，水素中で低温処理を施すと膜質，界面特性が改善され，熱酸化膜に匹敵する良質な酸化膜が得られる。その原因は，as-grown 状態で酸化膜内部に存在する水酸基がアニーリングの過程で分解されて水素と酸素になり，これらが不飽和シリコン原子と反応する。600℃でアニーリングすると化学量論的組成の酸化膜が得られるが，Si-H 結合が不安定となり Si/SiO_2 界面の遷移領域の幅が広がり界面特性を劣下させる。450℃のアニーリングでは，酸化膜内部に出来た Si-H 結合が安定になり表面電荷や界面準位を減少させて界面特性が改善される反面，化学量論的組成の酸化膜が得られない。600℃でアニーリシグした後再び450℃でアニーリングすると良質な酸化膜が得られるのは，600℃のアニーリングで酸化膜が化学量論的組成になり，引き続き行われる450℃のアニーリングで遷移領域の不飽和シリコン原子と水素が反応して，電気的に安定な界面状態が得られることによる。

参考文献

1）A. Madan, J. McGill, W. Czubatyj, J. Yang and S. R. Ovshinsky：Appl. phys. Lett.,*37*（9）1（1980）
2）M. Matsuda, H. Hayama, Y. Mara and Ishibashi：IEEE Electron Device Letters, *EDL-1*, 9（1980）
3）T. Kodama, N. Takagi, S. Kawai, S. Yanagisawa and K. Asama：IEEE Electron Device Letters, *EDL-3*, 7（1982）
4）南條，山本，沢田，長谷川：電気化学 51, 5（1983）
5）Vu Quoc Ho and T. Sugano：Proceeding of the 11th conference (1979 Int. Nat.) on Solid State Devices, Tokyo 1979 ; J. J. A. P, 19 (1980) Supplement 19−1, 103−106.
6）W. A. Pliskin and H. S. Lehman：J. Electrochem. Soc., 112. (10) (1965).
7）A. G. Revesz：J. Electrochem. Soc., Solid State Science *114*,（6）(1967)
8）K. H. Beckmann and N. J. Harrick：J. Electrochem. Soc., *118*,（4）(1971)
9）E. H. Nicollian and C. N. Bergland：J. Appl. Phys., *42*,（13）(1971)
10）E. Kooi：Philips Res. Repts., *21*,（4）(1968)