

Title	Low Temperature Formation of Si-based MOS Structure by Use of Catalytic Activity of a Metal Layer
Author(s)	湯浅, 俊郎
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42193">https://hdl.handle.net/11094/42193</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	湯 浅 俊 郎
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 5 5 0 6 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Low Temperature Formation of Si-based MOS Structure by Use of Catalytic Activity of a Metal Layer (金属の触媒作用を用いたシリコン MOS 構造の低温形成)
論文審査委員	(主査) 教授 小林 光  (副査) 教授 奥山 雅則 教授 中戸 義禮 教授 松村 道雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、高い酸化触媒活性を持つ白金やパラジウムを用いて、LSIの基本構造である金属-酸化物-半導体(MOS)構造を従来は困難であった400℃以下の低温で形成する新規な方法、およびその方法を応用した二酸化シリコン膜の電気的特性を向上させる方法について記述する。

第1章では、シリコン表面にあらかじめ1nm程度の極薄酸化膜を形成し、その上に白金薄膜を堆積して酸素雰囲気中で熱処理を施すという新たな方法を用いて、白金薄膜とシリコン基板の間に4~5nmの二酸化シリコン膜が形成できることをX線光電子分光法および、透過電子顕微鏡写真の観測によって確認した。

第2章では、白金と同様に高い触媒活性をもつパラジウムを用いて、第1章と同様の方法を用いて二酸化シリコン膜の低温成長を試みた。その結果、パラジウム薄膜とシリコン基板の間にも4~4.5nmの酸化膜を形成することができることを、X線光電子分光法および電気容量-電圧特性の結果から確認した。

第3章では、白金の触媒作用による二酸化シリコン膜の低温成長機構について研究を行った。酸化膜厚と熱処理中に白金-シリコン間に印加するバイアス電圧の関係の測定や、熱処理時間と二酸化シリコン膜の膜厚との関係の測定から、二酸化シリコン膜中での移動種が陰イオンである解離酸素イオンであることがわかった。また、界面酸化反応の活性化エネルギーが0.55eVと非常に小さいことを見出した。

第4章では、白金薄膜の触媒作用によって生成する活性の高い解離酸素イオンを二酸化シリコン膜に注入することによって、MOSデバイスの電気的特性を向上させることを試みた。二酸化シリコン膜の上に白金薄膜を堆積して酸素雰囲気中で熱処理を施し、その後白金と二酸化シリコン膜の一部をエッチングで除去することによって、二酸化シリコン膜の膜厚を増加させることなくリーク電流密度を大幅に低減させることができることを見出した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

LSIの基本構造であるSi/SiO<sub>2</sub>構造は、一般的にシリコンを酸素雰囲気中800℃以上の高温で加熱することにより作成されている。高温加熱のために、ドーパントの拡散や欠陥の生成が起こるといった問題点がある。本学位論文の研究では、白金の触媒作用を用いて、Si/SiO<sub>2</sub>構造を300℃程度の低温で作成することに成功した。白金をシリコン上

に直接堆積した場合シリサイドが形成され、この構造に酸素を露出した場合  $\text{SiO}_2$  膜が白金膜上に形成されるが、あらかじめ 1 nm 程度の  $\text{SiO}_2$  膜を作成しその上に白金を蒸着した場合シリサイドの形成が防止され、その結果、 $\langle \sim 3 \text{ nm 白金} / \sim 1 \text{ nm SiO}_2 / \text{Si} \rangle$  構造を酸素中  $300^\circ\text{C}$  程度で加熱することによって、白金とシリコンの間に  $\text{SiO}_2$  膜が成長することを見出した。低温加熱処理中に白金膜に対してシリコンに正電圧を印加した場合、酸化がさらに促進され、 $300^\circ\text{C}$ 、2 時間の加熱で 8 nm の  $\text{SiO}_2$  膜を作成することに成功した。また、界面酸化反応の活性化エネルギーは、0.55 eV と通常の酸素分子との反応の活性化エネルギー 2 eV に比較してかなり小さいことを見出した。これらの結果から、酸素分子が白金膜上で解離し、 $\text{SiO}_2$  膜中に解離した酸素イオンが注入され、これが  $\text{SiO}_2$  中の電界に促進されて  $\text{Si} / \text{SiO}_2$  界面に移動し、ここで Si と反応するという酸化メカニズムを提案した。さらに、熱酸化膜に同様の白金処理を施し、その後白金膜をエッチングにより除去することによって、酸化膜厚は増加させないで  $\text{SiO}_2$  膜を流れるリーク電流を  $1 / 1,000$  以下に低減させることに成功した。この結果は、反応性の高い解離酸素イオンが  $\text{SiO}_2$  膜中に注入されることによってサブオキサイドやシリコンダングリングボンドなどの欠陥と反応しこれが消滅すること、酸化膜厚の薄い部分で選択的に酸化反応が進行する結果酸化膜厚が均一になることによると結論した。

以上、本論文は白金の触媒作用を用いて生成する解離酸素イオンによるシリコンの酸化という今までにない全く新しい発想によってシリコンの低温酸化と MOS 構造の電気的特性の向上を達成しており、学問的のみならず半導体技術の発展に貢献するところが大きく、博士論文として価値あるものと認める。