The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Physical Properties and Electrical Characteristics of Ultrathin SiO2/Si structure Fabricated by Chemical Method at Low Temperatures
Author(s)	金, 佑柄
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57999
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【47】

氏　　名	金（キム）　佑（ウ）　柄（ビョン）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　２３５７７　号
学 位 授 与 年 月 日	平成22年３月23日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第４条第１項該当 理学研究科化学専攻
学　位　論　文　名	Physical Properties and Electrical Characteristics of Ultrathin SiO_2/Si structure Fabricated by Chemical Method at Low Temperatures. （化学低温酸化法により形成した極薄SiO_2/Si構造の物理的性質と電気特性）
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　小林　　光 （副査） 教　授　笠井　俊夫　　教　授　宗像　利明

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、半導体デバイスの薄膜化と共に増加したゲート電極と半導体基板の間に流れるリーク電流密度の低減を目的して、低温酸化である硝酸酸化法用いて、①平坦な Si(111)基板上に形成した硝酸酸化膜の物性及び電気特性、②硝酸酸化の硝酸濃度依存性、③高濃度硝酸蒸気酸化のメカニズム解明及び形成した酸化膜の電気特性を調べた。

Si(111)基板は悪い界面特性のため、半導体デバイスには用いられない。一方、化学エッチングによって原子レベルで平坦な表面の形成が可能である。しかし、高温の酸化法では酸化膜／Si(111)界面の平坦性を保つことは不可能である。一方、120℃の低温で酸化膜の形成が可能な硝酸酸化法では界面の平坦性を保つことが可能であることを AFM 測定結果から見出した。原子レベルで平坦な界面と有する硝酸酸化膜を持つ MOS 構造の電流-電圧測定から同膜厚の熱酸化膜より低いリーク電流密度を持つことが分かった。

40 から 98%の硝酸を用いて酸化膜を形成後、形成した酸化膜の物性及び電気特性を調べた。共沸混合物である 68%硝酸で形成した酸化膜のリーク電流密度は同膜厚の熱酸化膜をほぼ同じであった。また、98%の硝酸で形成した酸化膜は、同等の換算膜厚の SiON 膜とほぼ同じリーク電流密度(順バイアス 1V で 1A/cm^2)を示した。したがって、硝酸の濃度の増加と共に形成した酸化膜のリーク電流密度が低減することが分かった。また、その酸化膜のリーク電流密度は 5%水素雰囲気中 250℃での熱処理によってさらに低減し、98%硝酸酸化膜の場合、同換算膜厚の SiON 膜より低くなった(順バイアス 1V で 1A/cm^2)。この原因は、高濃度硝酸の高い酸化力により、高い原子密度と低い界面準位を持つ酸化膜が形成されたことによると FT-IR 及び XPS 測定結果から結論した。

共沸硝酸(68%)を加熱して発生する硝酸蒸気による酸化では、400℃程度の低温で厚い酸化膜の形成が可能である。共沸硝酸の場合、硝酸蒸気の濃度は 68%である。一方、98%硝酸の蒸気は 99.7%の硝酸濃度を持つ。この~100%硝酸蒸気酸化では、酸化初期には反応律速を、その後拡散律速を示した。拡散律速過程の活性化エネルギーは、熱酸化(Dry:1.2eV, Wet:0.7eV)より低い 0.14eV であった。高濃度硝酸蒸気で形成した 0.65nm の極薄酸化膜は、空気中に 3 週間放置しても変化しなく、酸化膜が高原子密度のため極薄でも酸素の拡散が防止されると結論した。この膜厚のリーク電流密度は、同膜厚の熱酸化膜よりも格段に低かった。

以上の結果から、硝酸を用いて形成した酸化膜は低リーク電流密度を持ち、LSI のゲート酸化膜及び TFT－LCD の絶縁膜に応用が可能であることが分かった。

論文審査の結果の要旨

本研究では、半導体デバイスの微細化と共に極薄化するゲート絶縁膜を流れるリーク電流密度の低減を目的として、低温酸化である硝酸酸化法を用い、1) 平坦な Si(111)基板上に形成した硝酸酸化膜の物性及び電気特性、2) 硝酸酸化膜の物性と電気特性の硝酸濃度依存性、3) 高濃度硝酸蒸気酸化のメカニズム解明及び形成した酸化膜の電気特性を調べた。

Si(111)基板は悪い界面特性のため、半導体デバイスには用いることが困難である。一方、NH_4F を用いる化学エッチングによって原子レベルで平坦な Si(111)表面の形成が可能である。しかし、高温の酸化法では酸化膜／Si(111)界面の平坦性を保つことは不可能である。一方、120℃の低温で酸化膜の形成が可能な硝酸酸化法では界面の平坦性を保つことができ、良好な電気特性、特に低リーク電流密度を得ることができた。良好な電気特性が得られた原因は、1)低い欠陥準位密度、2)均一な SiO_2 膜厚、3)高い原子密度によると結論した。

硝酸酸化膜の特性の硝酸濃度依存性を調べた結果、リーク電流密度は酸化に用いる硝酸濃度の増加と共に低くなることを見出した。濃度 98%の硝酸を用いた場合、最も低いリーク電流密度が得られた。水素雰囲気中 250℃の熱処理後は特に低いリーク電流密度が得られ、同換算膜厚のシリコンオキシナイトライド膜よりも低くなった。硝酸濃度の増加と共に SiO_2/Si 界面に存在するシリコンのサブオキサイドの密度が減少することが分かった。FT-IR 分光法を用いて、形成した硝酸酸化膜の振動スペクトルを測定した結果、Si-O-Si 結合の非対称伸縮振動の TO 及び LO フォノン角振動数は硝酸濃度の増加と共に低周波数及び高周波数側にシフトすることを見出した。これらの角振動数から計算した硝酸酸化膜の原子密度は、硝酸濃度の増加と共に高くなることがわかった。したがって、硝酸濃度の増加に伴うリーク電流密度の低減の主な理由は、酸化膜の原子密度の増加による界面でのバンドの不連続エネルギーの増加とそれに伴うキャリアーのトンネル確率の減少であると結論した。

98%硝酸の蒸気は 99.7%の硝酸濃度を持つ。この~100%硝酸蒸気酸化では、酸化初期には反応律速を、その後拡散律速を示した。拡散律速過程の活性化エネルギーは、熱酸化(乾燥酸化:1.2eV, 加湿酸化 0.7eV)より低い 0.14eV であった。～100%濃度の硝酸蒸気中で形成した酸化膜の膜厚は、酸化時間に依存して 0.65～1.5nm であった。また、硝酸酸化膜の膜厚は均一であり、SiO_2/Si 界面が平坦であることが分かった。一般的にシリコン基板を空気中に放置すると、酸化が進行して 1~2nm 程度の自然酸化膜が形成される。一方、0.65nm の硝酸蒸気酸化膜は、空気中に 3 週間放置してもその膜厚は変化しなかった。FT-IR 測定の結果から、硝酸蒸気酸化膜が高い原子密度を有することが分かった。このため、極薄でも空気中の酸素の拡散を防止でき、自然酸化膜の形成が進行しないと結論した。この極薄酸化膜のリーク電流密度は、同膜厚の熱酸化膜よりも格段に低かった。また、~100%硝酸蒸気酸化膜（膜厚 1.5nm）を 250℃で熱処理した後のリーク電流密度は、同じ膜厚の熱酸化膜より一桁低かった。

以上の結果から、硝酸酸化法を用いて低温で形成した酸化膜は、均一な膜厚、低い界面準位密度、高い原子密度を持ち良好な電気特性、特に低いリーク電流密度を有することを見出した。したがって、硝酸を用いて形成した酸化膜は、LSI のゲート酸化膜や TFT のゲート絶縁膜に応用が可能であることが分かった。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。