

金属/Si 構造に対する化学溶液酸化法の検証と評価

Inspection and evaluation of chemical solution oxidation methods for metal / Si structures

農工大院工、○原田和輝、志村溪太、岩崎好孝、上野智雄

Tokyo Univ. of Agri. & Tech. ○Kazuki Harada, Keita Shimura, Yoshitaka Iwazaki, Tomo Ueno

Email : s199345z@st.go.tuat.ac.jp

1.研究背景

半導体産業が始まって以来、半導体素子の製造コストの低下のためにシリコンウェハの大口径化が続けられている。しかし、従来の気相による製膜手法では、加熱した大口径ウェハの均熱性を得ることが困難となり、温度依存性を強く有する製膜速度がバラつき、結果として膜厚均一性を保つことが困難となる。絶縁膜の膜厚の不均一は、MOS素子の容量Cの変動、ひいてはトランジスタの V_{TH} のバラつきにつながるなど半導体チップの物性を大きく劣化させることになる。その対策として我々は化学溶液酸化法の研究を行っている。この方法は化学溶液の等温性を利用しているため、シリコンウェハを溶液に漬けることで絶縁膜を均一に製膜できると考えられる。

このことから本研究では化学溶液酸化法を用いて SiO_2 や高誘電率材料である HfO_2 を作成し、電気特性を測ることで製膜手法としての有効性を評価した。

2.実験方法

2-1, SiO_2 の製膜

p-Si基板に有機洗浄, HF 洗浄を行った後、温度 $130[^\circ C]$ に加熱したピラニア溶液(硫酸：過酸化水素水：水=2：1：4)を用いて酸化時間5~15[min]で化学溶液酸化を施し SiO_2/Si 構造を作製した。その後、電極を作成しC-V測定, I-V測定を行い、電気特性を評価した。

2-2, HfO_2 の製膜

2-1と同様の洗浄を行ったp-Si基板にスパッタリング法でHfを10~30[nm]堆積させたサンプルを用意した。その後、温度 $100[^\circ C]$ に加熱したピラニア溶液を用いてこれらのサンプルに酸化時間5~15[min]の化学溶液酸化を施した後XPS測定を行い、物理解析を行った。そして電極を作製しC-V測定を行い、電気特性を評価した。

3.実験結果

3-1, SiO_2 の製膜

化学溶液酸化法で作製した SiO_2/Si 構造のC-V特性(周波数 $1000[kHz]$)とJ-V特性をそれぞれ図1,2に示す。図1のC-V特性より、全ての酸化時間において各ゲート電圧に対応し、表面電位が制御されていることが分かる。また、蓄積容量値から SiO_2 の膜厚が酸化時間5~15[min]の間で増大していることが分かる。しかし、酸化時間を進めることでフラットバンド電圧も増大していることから、膜中に欠陥が生じていると考えられる。そして図2のJ-V特性より、膜厚が増大したことでリーク電流が減少したと考えられる。

3-2, HfO_2 の製膜

Hfをそれぞれ10[nm],30[nm]堆積させて作製した

Hf/Si構造に、化学溶液酸化を施したサンプルのXPS測定図の一例を図3,4に示す。図3に示す、30[nm]堆積し酸化時間15[min]で処理したサンプルではHf 4d(5/2)と4d(3/2)のピークがともに高結合エネルギー側にシフトしていることから、低温の化学溶液酸化でも HfO_2 を製膜できたと考えられる。対して図4に示す、堆積膜厚10[nm]酸化時間5[min]で処理したサンプルからはHf 4dからのXPSシグナルが全く見られないことから膜厚10[nm]のHfが全てエッチングされたことが分かる。図5にHfを30[nm]堆積し化学溶液酸化を施したサンプルのC-V特性(周波数 $1000[kHz]$)を示す。図5を見ると酸化時間10[min]までは電圧に対し容量値が一定であり、15[min]ではゲート電圧によって表面電位を制御できることが分かる。これらのことから化学溶液酸化を施したサンプルの構造は図6のようであると考えられる。また図5によると、酸化時間5~10[min]では膜厚が増大しているが、10[min]以降は減少していることが分かる。これはHfを全て酸化し終えてもエッチング作用が働き続けたことで減少したと考えられる。

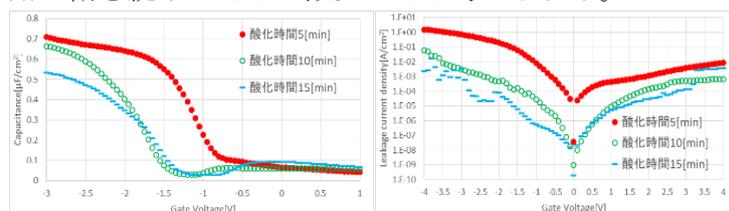


図1 SiO_2/Si 構造のC-V特性

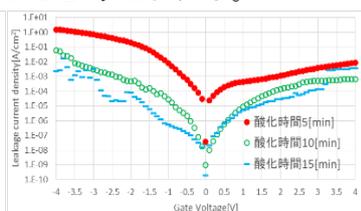


図2 SiO_2/Si 構造のJ-V特性

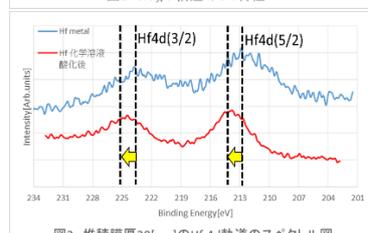


図3 堆積膜厚30[nm]のHf 4d軌道のスペクトル図

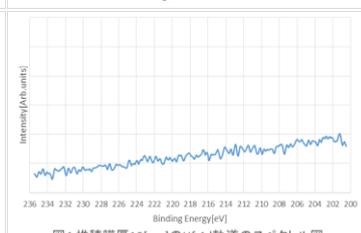


図4 堆積膜厚10[nm]のHf 4d軌道のスペクトル図

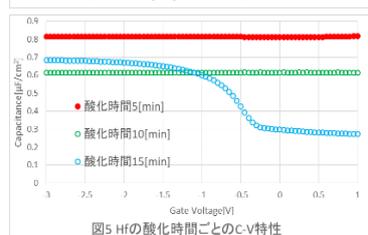


図5 Hfの酸化時間ごとのC-V特性

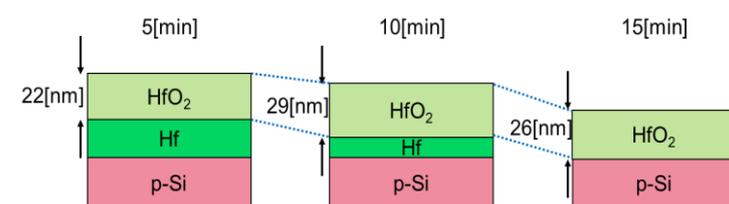


図6 Hfの酸化時間ごとの構造図