室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

陽極酸化によるシリコン酸化膜の生成と性質

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-07-08
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 南條, 淳二, 野村, 滋, 原, 進一
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3481

陽極酸化によるシリコン酸化膜の生成と性質

南条淳二・野村　滋・原　進一

The Growth and Properties of Anodi Oxide Films on Silicon

Junji Nanjo, Shigeru Nomura and Shin-ichi Hara

Abstract

The anodic oxidation of silicon in the mixtures of boric acid and sodium tetraborate solutions was performed using constant current method. The conditions and apparatus for anodization are described. The several properties of the oxidized films, such as the thicknesses, etch rates and porosities have been determined and compared with those of silicon dioxide films grown thermally and in other solutions. The quality and uniformity of the anodic oxide films were found mainly to be dependent on the current density and the concentration of the electrolyte.

I. まえがき

最近のシリコンを基板とした半導装置の開発は目覚ましく，その最たるものは集積回路(通常 IC と略称されている) であり，本学に納入された表面電離形質量分析計にも，磁場の走査速度の変換の回路に用いられている。シリコンの酸化膜は，多くの電子装置，特に IC の製造過程において，拡散技術およびエピタキシャル成長技術とともに本質的に重要な役割を果している。最も主要な働きは，プレーナ技術と関連して基本的な，不純物拡散に対するマスク作用である。また半導体装置や IC の性能を向上させ，信頼性を高める要因となった表面の不活性化および保護作用も重要である。シリコン酸化膜は良質の絶縁物でもあるので IC の表面で種々の部品を配列する際，部品相互間の絶縁分離に使用されている。さらにその誘電的な性質はコンデンサーの形成に用いられ，金属—酸化物—半導体 (Metal-Oxide or Insulator-Semiconductor より MOS あるいは MIS と言われる) 形の素子や装置の構成要素となり，能動素子，受動素子の作製に役立っている。本論で述べる陽極酸化膜では，この他に拡散層の不純物密度分布の測定の際の表面薄層研摩の手段や陽極酸化中，酸化膜に故意に不純物を含ませ，その酸化膜を拡散源として用いるなどの働きを持たせることができる。

シリコン酸化膜の形成には，熱酸化法[1]，気相成長法[2] 熱分解法[3]，HF–HNO_3 系蒸気[4] による方法，光酸化[5]，プラズマ中で有機硅酸化合物をイオン衝撃する方法[6]，SiO 蒸着膜[7]，陽極酸化[8] 等いろいろな方法がある。半導体装置の表面安定化や MOS トランジスタなどの絶縁膜の作製に最も一般的に用いられているのは，このうち熱酸化である。酸化膜の生成過程[9] か

らみると，シリコン自体が酸化して成長するものと，シリコン酸化物をシリコン上あるいは他の基板上に推積させるものとがあることになるが，前者の方法により得られる酸化膜の方が良質であり再現性の点でも優れている。この方法に相当するものが熱酸化法であり，陽極酸化法である。熱酸化法では昨年我が国で，日立製作所の徳山氏のグループがすぐれた低温表面安定化（Low Temperature Passivation の略として LTP 技術と言われている）技術[10]を開発した。しかしこの技術においても尚数百度の加熱処理を必要とする。酸化膜の高温成長では，長時間加熱のため不純物が凝積したり，偏析したり，また酸化膜とシリコン基板（バルク）界面の熱膨脹係数の差による不可避的な熱的歪があって，長期表面安定性からも好ましくない。酸化膜質の評価は物理的および化学的性質[11]によって行なわれるが，それらには，構造，化学量論性，密度，有孔性，歪，反射係数および表面不活性効率などがある。一方 MOS 装置などでは酸化膜は能動領域となるので，絶縁耐圧，ならびにシリコン－シリコン酸化膜界面の表面準位密度などの電気的な性質も重要である。

陽極酸化法は反応がほとんど室温附近で行なわれるので，熱酸化法のような熱的な歪やその他の欠点が導入される可能性が少ない。しかし現段階では，膜厚が得られないことや，膜中に小さな孔（ピンホール）が出来てしまうなどの因難性を含んでいるため，ほとんど用いられていない。

本論文では，未だ陽極酸化に関する研究が少ないことと，原理的には熱酸化と同質の酸化膜が得られる可能性があることなどの点から，室温附近で質の良いシリコン酸化膜を得ることを試み，膜質の評価で問題とされているピンホールの発生機構を，種々の実験条件の下で調べ，さらに酸化機構の検討と合せて，厚膜を生成させる方法や技術の開発を目的としたなかで，膜質に関する要因と思われる成長条件について一連の結果が得られたので報告する。

陽極酸化は電解液中でシリコン基板に正電圧を加えて陽極とし常温で酸化膜の形成を行なうのであるが，p 形 Si では容易に酸化が起こるが，n 形 Si の場合には陽極酸化の電流が n 形 Si の表面電位障壁に対して逆方向になるため，光を照射して Si–SiO_2 界面に正孔を供給しないと酸化膜が生成されない。

これまで用いられている電解液としては，HNO_3, H_3PO_4, N-メチルアセトアミド溶媒に 0.04 N の KNO_3 を溶かした溶液，エチレングリコールに 0.04 N の KNO_3 を溶かしたもの，テトラハイドロフルフリルアルコールに，$NaNO_2$ や $HNO_{,3}$ あるいは H_4PO_4, NH_4NO_3 などを少量（数 % から十数 % まで）溶かした溶液，および硼酸に 4 硼化ナトリウムを混合した溶液などが報告されている。それぞれの場合のフォーミング電圧や，生成された膜の屈析率，腐食速度などが調べられ，現在では N-メチルアセトアミドに 0.04 N の KNO_3 を溶かした溶液中で生成された酸化膜の質が最も良いようである。

筆者らは初め，不純物を拡散した拡散層中の濃度分布を測定するために，拡散層を表面よ

り少しづつ研摩する手段として陽極酸化を行なった。その過程において均一な酸化膜を得る条件を求めていくうちに，さらに質の良い酸化膜を得る方法へと発展させた。用いた電解液は，硼酸と4硼化ナトリウムの混合液で，膜厚と酸化時間，溶液濃度，電極電位との関係，酸化時間，溶液濃度，電流密度とピンホール密度の関係等を求めた。またN-メチルアセトアミドとKNO_3の溶液で生成した酸化膜，および熱酸化により得られた酸化膜との比較を行ない，膜質に及ぼす種々の要因およびピンホール生成の機構について検討した結果を以下に記述する。

II. 実験装置および方法

1. 試料及び作製

陽極酸化に用いた試料はp形の単結晶Siで，比抵抗が0.5～1.5 Ω-cmのもので，これを$5\times20\times0.8\ mm^3$の丹冊状に切り出し，はじめカーボランダムの#1500で研摩し，次いで，#2000で最終試料の厚さを0.6 mmになるようにした。これを超音波洗浄した後，硝酸，弗酸，酢酸の容積比が4:2:1の混合液で，ラッピングによる加工層が除去されるまで化学研摩（エッチング）を行ない鏡面仕上げとし，酸化に用いた。試料の結晶面は，酸化膜の生成が(111)面になるように選んだ。

陽極酸化のための電極付けは，はじめ，ラッピングしたSiを無電解ニッケルメッキをしリード線を付ける試料の一方の端部をピセインで覆って，上記の$HNO_3:HF:CH_3COOH$の混合液でエッチングし，その後トリクレンでピセインを除去し，ニッケルメッキが残っている部分に半田付けによりリード線をとり付けた。しかしこの方法では，リード線付けに時間がかかること，および酸化前の試料が汚染される可能性が大きいことから好ましくないので，Fig. 1に示すような試料をはさむ電極構造にした。この時SiとHgとの接触状況はFig. 2に示す電流一電圧特性を有していた。この特性の測定のSiの他端はニッケルを無電解メッキし，半田付けを行ないオーミック接触とした。後に述べるように陽極酸化は定電流法によって行なっているので，この電極部分の電圧降下は実験結果にほとんど影響はない。実際には電解液が試料表面をはい上がる現象（クリーピング）があり，SiとHgの間にこの液が入らないようにする

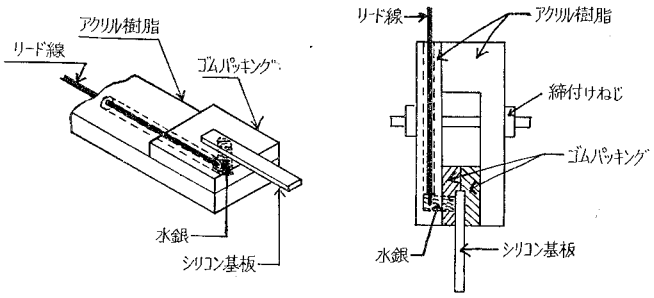


Fig. 1. Electrode Assembry.

工夫の方が問題であった。我々は Fig. 1 の如く，この点はゴムパッキングを適当に入れることにより解決した。

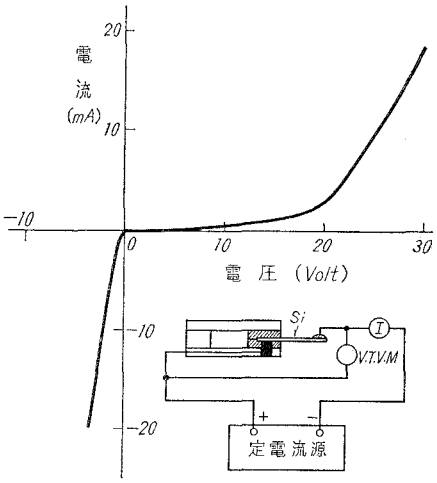


Fig. 2. V–I characteristic.

2. 電解液とその準備

酸化に用いた電解液は初期の目的が不純物拡散層の薄層研摩にあったことから，主に，硼酸と4硼化ナトリウムの混合液を使用した。硼酸および4硼化ナトリウムは市販1級のもので，これをそれぞれ，0.05 規定から，0.1, 0.3, 0.5 規定まで，秤量し，脱イオン水に溶かし所定の濃度の溶液とした。従って，0.1 規定溶液というのは，0.1 規定の硼酸と 0.1 規定の4硼化ナトリウム溶液の混合液を意味する。濃度が高い溶液の場合室温では溶質が析出したり，完全に溶けないので，その場合には液温を外部からアルコールランプで除熱し上昇させ，酸化も除熱しながら行なう方法をとった。

一方 N-メチルアセドアミド溶液に KNO_3 を加えた溶液中でも酸化を行なったが，N-メチルアセドアミドは室温では針状の結晶であり，融解するためには室温以上に加熱する必要がある。我々は Fig. 3 に示す如く容器の外側に細いヒーターを巻き，これに電流を流すことによって融解し，これに 0.04 N に調合した KNO_3 溶液を加え合わせた。N-メチルアセトアミド溶液と，0.04 N の KNO_3 溶液との混合比は 30:2, 30:3, 30:4 の三種の溶液とし，それぞれの溶液で酸化を行なった。

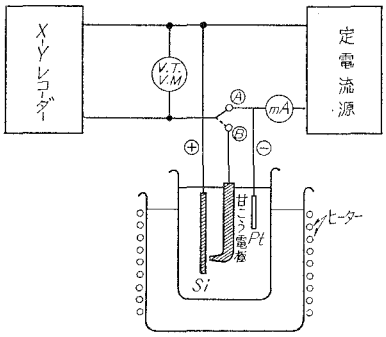


Fig. 3. Circuit Diagram of Anodization.

3. 陽極酸化方法

陽極酸化は Fig. 3 に示される回路により，陽極に Si, 陰極に白金板を用い，電解液 70～80cc 中に入れて，定電流法によって行なった。溶液は一般には室温に保たれたが，濃い，硼酸溶液や N-メチルアセトアミド溶液の場合は外部より液温を暖めて用いた。酸化時の電圧は Pt 電極と Si 電極との間の電圧（フォーミング電圧と呼ぶ）(Fig. 3 で Ⓐ の接続）および甘こう電極と Si 電極との間の電圧 (Fig. 3 Ⓑ) を測定した。甘こう電極を用いたのは Pt 電極による電圧降下を求めるためのものである。

4. 測　　定

陽極酸化は硼酸＋4硼化ナトリウム溶液で 0.1 規定，0.3 規定，0.5 規定のもとで，また N-メチルアセトアミド＋0.04 N 硝酸カリウム溶液では容積比が，30:2, 30:3, 30:4 の三種の溶

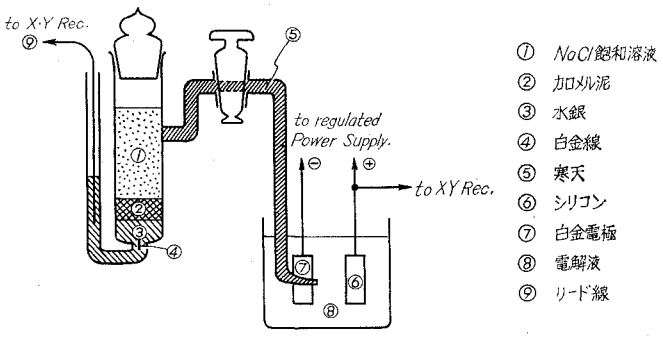


Fig. 4. 甘こう電極

液中で，それぞれ電流密度を 3 mA/cm^2, 5 mA/cm^2 とし，ある場合にはさらに 10 mA/cm^2 とし酸化膜が形成された。酸化時間は 10 分から 100 分の間で行なわれた。酸化膜形成の間は，Si 電極と Si 表面近くにおかれた甘こう電極との電位，および白金板との間の電圧を真空管電圧計で測定すると同時に，X–Y レコーダーに記録した。陽極酸化後の試料は脱イオン水で洗浄した後試料の一部をピセインで覆い，HF 中で酸化膜の一部を除去し，その後ピセインをトリクレンで除去して，酸化膜のある領域とない領域をもった試料とし，これにアルミニウムを真空中で蒸着し，試料の凹凸を利用して干渉顕微鏡により干渉縞を生ぜしめ，その縞のずれの本数より酸化膜の厚さを決定した。このようにして，酸化膜厚と酸化時間，電流密度，溶液濃度の関係を求めた。また膜厚測定以前に，試料の一部を切り出しておき，これを二段プリカ法によって酸化膜表面の電子顕微鏡観察を行なえるようにした。酸化膜の表面構造，特にピンホールの観察は微分干渉金属顕微鏡および電子顕微鏡により表面写真を撮影し，その写真によりピンホール密度を計算し，構造や表面状態と合わせて検討した。屈析率は酸化膜の一部を除去した試料でアルミニウムを蒸着しない場合の干渉縞のずれの大きさと，蒸着した場合のずれの大きさとの両方の値を用いて求めた。一方赤外分光測定は 10 mm×10 mm の大きさの別の Si ウェーハーを同一条件で陽極酸化し，反射法によって吸収特性を測定し，酸化膜の構造と酸化条件との関連を検討した。

III. 実験結果および考察

1. 陽極酸化時間と生成酸化膜厚との関係

第 3 図に示す回路の如く Si を陽極とし，白金 (Pt) 板を陰極とし，電解液の種類，濃度を変えた溶液中で酸化を行なった結果を以下に述べる。電解液としては，硼酸 (H_3BO_3) と 4 硼化ナトリウム ($Na_2B_4O_7$) の混合液および，N-メチルアセドアミド (N–MA と略記する) と 0.04 N の KNO_3 の混合液を用いたので，それぞれの場合の結果について，はじめに報告する。硼酸と 4 硼酸化ナトリウム ($H_3BO_3+Na_2B_4O_7$) 溶液の 0.1 規定，0.3，0.5 N の溶液中で電流密度を，

3 mA/cm², 5 mA/cm² の定電流のもとで生成した酸化膜の厚さと酸化時間の関係が Fig. 5 から Fig. 9 まで示されている。この結果は，ある酸化時間で酸化を中止し，その時の酸化膜の厚さを測定し，別の時間の点は，新たに試料を用意し，またその時間まで酸化を継続し，膜厚を測定するという方法をとり，1つの測定に1つの試料を用いたもので，測定後の試料を再び酸化し，継続することは行なっていない。Fig. 5 に示さる電流密度一定で，溶液の濃度のみが変えられる場合は，膜厚のみに関しては，溶液 ($H_3BO_3+Na_2B_4O_7$) の濃度が薄いほど厚く成長する傾向

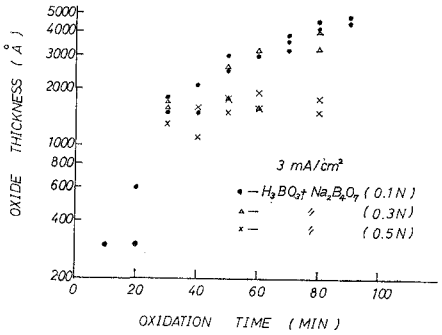


Fig. 5. Film thickness vs Time.

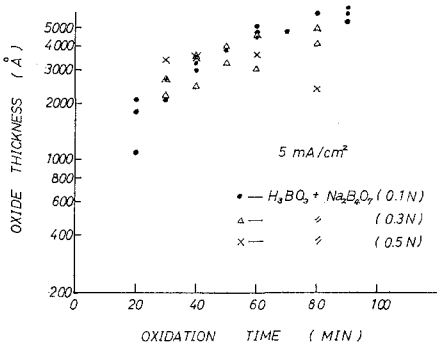


Fig. 6. Film thickness vs Time.

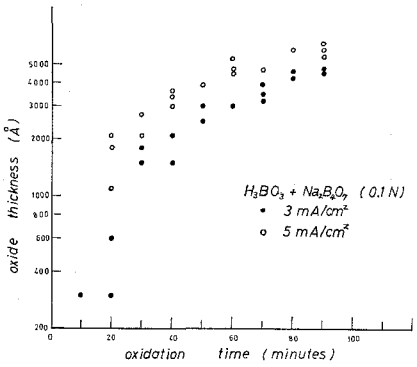


Fig. 7. Film thickness vs Time.

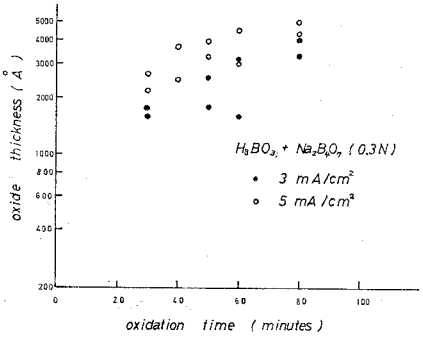


Fig. 8. Film thickness vs Time.

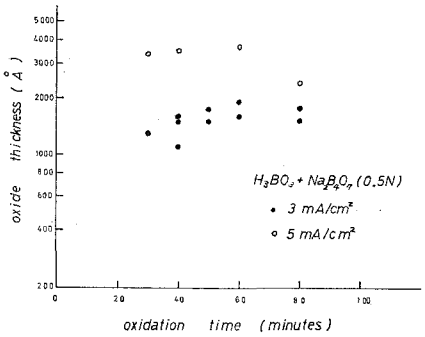


Fig. 9. Film thickness vs Time.

にある。これは Fig. 6 の電流密度が 5 mA/cm^2 の場合にもうかがえる。溶液の濃度の酸化膜の厚さに対する結果は薄い溶液ほど $H_3BO_4+Na_2B_4O_7$ については厚くなることがわかる。一方，この溶液での電流密度の変化は Fig. 7 から Fig. 9 に示されるごとく，いずれも 3 mA/cm^2 よりも 5 mA/cm^2 の方が厚い膜が生成されている。生成された膜厚を考えてみると，陽極酸化では原理的に厚い膜ができないことが推察されるのであるが，4000 Å から 5000 Å という厚い膜ができる原因は酸化に寄与する電流がこの程度の厚さまで有効に存在することになり，それは

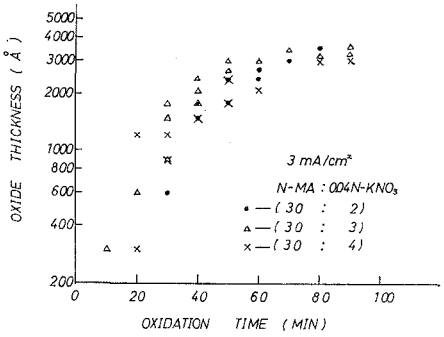


Fig. 10. Film thickness vs Time.

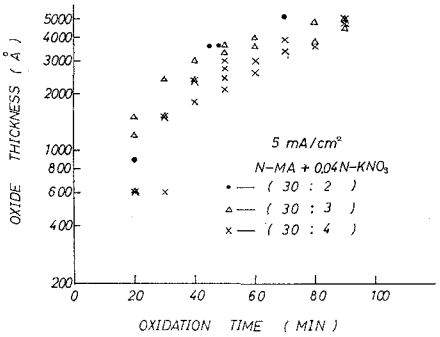


Fig. 11. Film thickness vs Time.

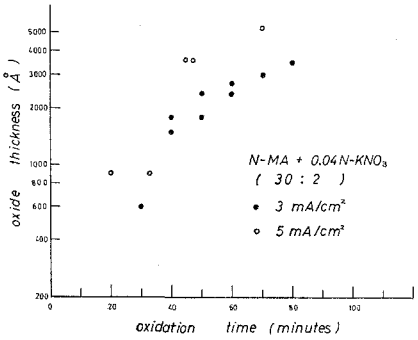


Fig. 12. Film thickness xs Time.

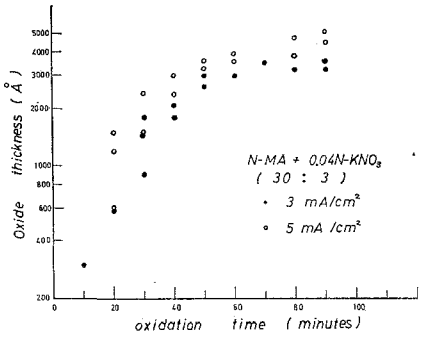


Fig. 13. Film thickness vs Time.

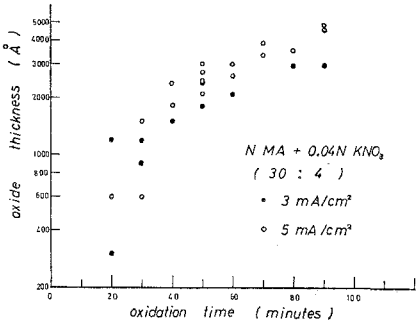


Fig. 14. Film thickness vs Time.

電流が流れることのできる過程，これは後に示す如くピンホールであると思われるが，があるので，厚いからと言って膜質が良いとは言えない。しかし，我々が用いた $H_3BO_3+Na_2B_4O_7$ の溶液では，電流密度を増すほど，厚い膜が生成される結果が得られている。

次に溶液に，N-メチルアセトアミド＋0.04 N KNO_3 を混合比で (30 : 2), (30 : 3), (30 : 4) の三つの種類を用い，電流密度をそれぞその溶液で 3 mA/cm^2，および 5 mA/cm^2 としたときの陽極酸化時間と酸化膜厚の関係の結果が，Fig. 10 から Fig. 14 までである。電流密度が，3 mA/cm^2 の場合は溶液の混合比が (30 : 3) の場合に最も厚い膜が得られ，次いで，(30 : 2), (30 : 4) の順になっている。一方 5 mA/cm^2 の場合は Fig. 11 より 0.04 N-KNO_3 の濃度が薄いものほど厚い膜が生成される傾向にある。これは硼酸＋4 硼化ナトリウム溶液の場合と同じ傾向になっている。N-MA＋0.04 N KNO_3 溶液で 3 mA/cm^2 で生成した酸化膜は 5 mA/cm^2 に比べ，同じ酸化時間では薄いことが Fig. 10 と Fig. 11 を比較してわかる。このことから，酸化膜厚は溶液の濃度と電流密度が同時に影響し，その効果が合わさって左右されることが推察される。濃度を一定にしておき，電流密度のみを変えた場合の酸化膜厚と酸化時間の関係は Fig. 12 から Fig. 14 までに示されているが，この場合はいずれも，電流密度が大きい方が厚い膜が生成される。この結果は Fig. 7 から Fig. 9 までの硼酸＋4 硼化ナトリウム溶液の場合と全く同一の結果になっている。

以上の結果より溶液の濃度，電流密度，酸化膜厚の関係を検討してみると，硼酸＋4 硼化ナトリウム溶液では，0.1 規定で 5 mA/cm^2 で生成した酸化膜が最も厚く，0.5 規定で，3 mA/cm^2 で生成した酸化膜が最も薄いことがわかる。一方，N-MA＋0.04 N KNO_3 溶液では (30 : 2) 溶液で 5 mA/cm^2 で生成したものが最も厚く，(30 : 4) で 3 mA/cm^2 のものが最も薄い結果となっている。両者に共通していることは，濃い溶液中で低い電流密度で酸化すると余り成長せず，逆に薄い溶液で高い電流密度で酸化すると厚い膜が生成される結果となる。膜厚と質について，特に膜の密度を考慮すべきであるが，これは後述する。

2. 陽極酸化時間とフォーミング電圧の関係

一定電流で酸化膜を成長させると，膜が生成するに従って陽極と陰極との電圧が上昇してくる。酸化時間を定め，その時間に達した時，酸化を中止し，酸化膜の厚さおよび到達電圧を測定する。電圧は白金電極にかかる電圧を調べ，Si 電極の正味の電位を求めるため甘こう電極を用いて，Si と白金板，および Si と甘こう電極との間の電圧を測定してみた。しかし，白金電極による電圧降下はほとんど無視されることがわかったので，Si と Pt の間の電圧（これをフォーミング電圧と呼んでいる）を測定することにした。この電圧と酸化時間の関係を調べた結果は以下の如くである。

硼酸＋4 硼化ナトリウムの溶液で，電流密度を 3 mA/cm^2，および 5 mA/cm^2 とし，いろいろの濃度の溶液で酸化時間を決め，その時の到達フォーミング電圧を示したものが Fig. 15 お

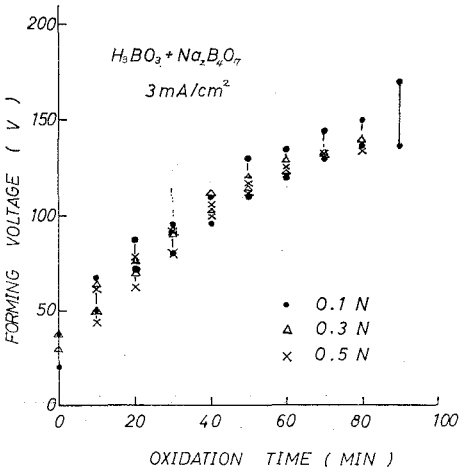


Fig. 15. Forming Voltage—Time.

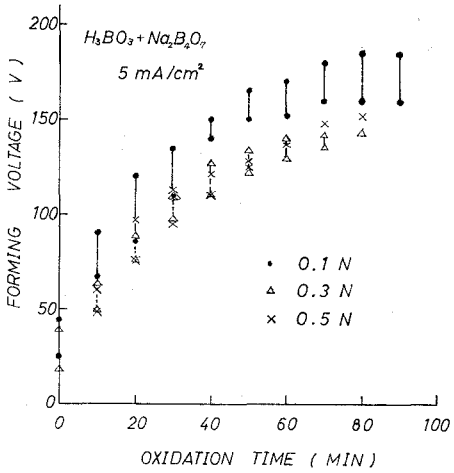


Fig. 16. Forming Voltage—Time.

よび Fig. 16 である。電流密度が 3 mA/cm² の場合は溶液濃度が異なっても，フォーミング電圧に余り差が現われていない。しかし薄い溶液の方がフォーミング電圧が大きくなる傾向が僅かながら認められる。一方 5 mA/cm² の場合は明らかに 0.1 N 溶液を用いた時，高い電圧まで達している。0.3 N 溶液と 0.5 N 溶液では余り差が生じてなく，3 mA/cm² の場合と類似している。次に溶液の濃度を一定に保ち，電流密度を変えた場合のフォーミング電圧を求めてみると Fig. 17 から Fig. 19 までの結果となる。この三つの図に共通に認められることは，いずれも電流密度が高いほどフォーミング電圧が高く，この傾向が酸化時間が長い方で，顕著であること，また酸化時間が短い所では，電流密度による差が少ないことがわかる。これは酸化の初期の過程は溶液濃度に依存せず，ある厚さ以上になると溶液の濃度が，酸化反応に寄与してくるものと思われる。フォーミング電圧が大きくなるのは，膜厚が大きいか，膜の比抵抗が大きいか，電流効率が大きいかのいずれかの場合に相当する。膜厚に関しては，前述のように，電流密度が大きく溶液濃度が薄いと厚くなる傾向にある。このことと Fig. 17 から Fig. 19 までの結果とは一致している。すなわち電流密度が大きいとフォーミング電圧が高いのは膜が厚いためと思われる。一方電流密度が一定で溶液の濃度が異なる場合，3 mA/cm² で電圧の差が明らかでないのは，この条件で出来る膜の

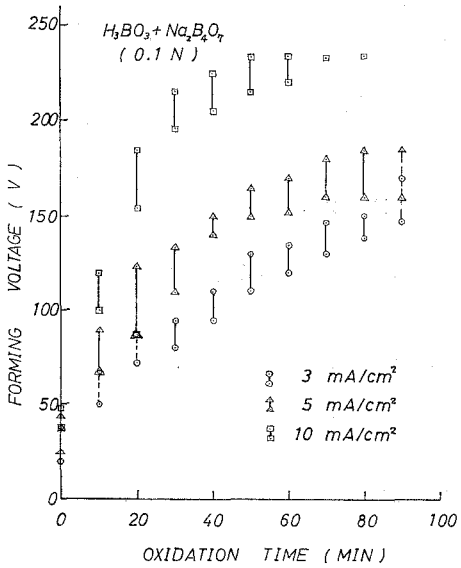


Fig. 17. Forming Voltage—Time.

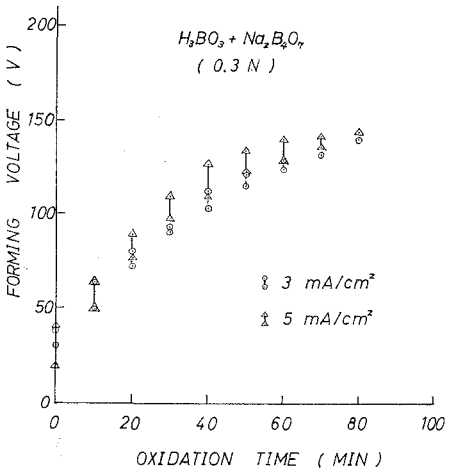


Fig. 18. Forming Voltage—Time.

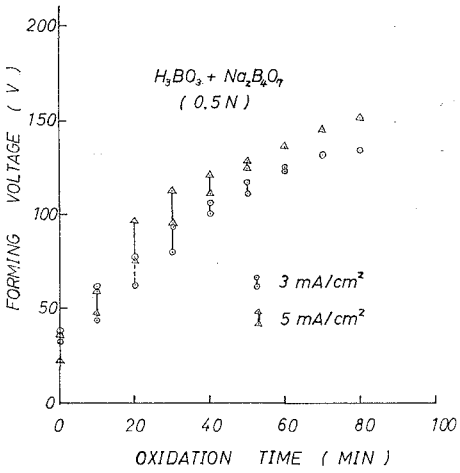


Fig. 19. Forming Voltage—Time.

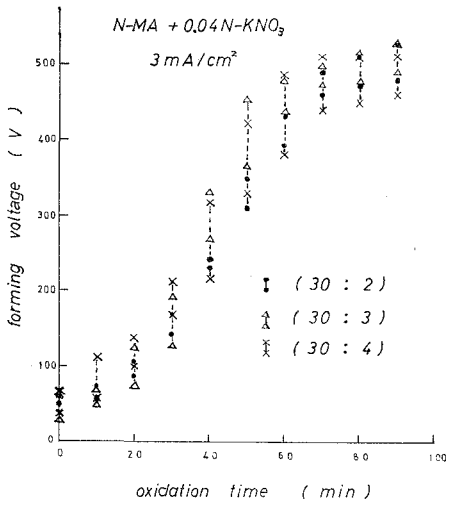


Fig. 20. Forming Voltage—Time.

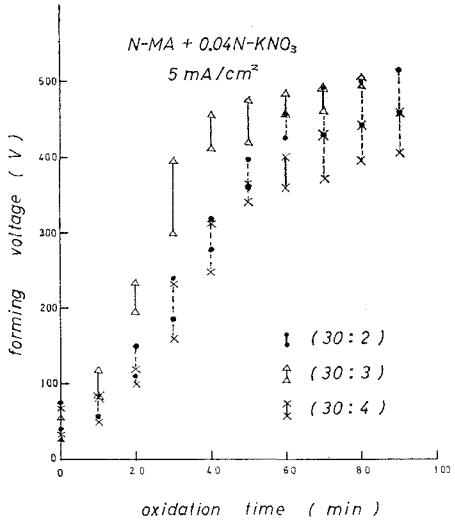


Fig. 21. Forming Voltage—Time.

質が異なり，比抵抗の異なる膜が出来ていると推定される。5 mA/cm² では生成される膜質が 0.3 N と 0.5 N とでは異なるが，0.1 N のものは，そのおのおのと余り異ならず，膜厚の差が電圧に現われたと思われる。

次に溶液の種類が異なった場合のフォーミング電圧を調べてみると，N-メチルアセトアミドナ 0.04 N-KNO_3 の場合 Fig. 20 から Fig. 24 までの結果が得られている。Fig. 20, 21 に示される電流密度一定で溶液の濃度のみが異なる時は，硼酸溶液で得られた結果とほとんど同様の傾向になっている。すなわち，3 mA/cm² ではフォーミング電圧に余り差がなく，薄い溶液が僅かに高い電圧を示すこと，また 5 mA/cm² では (30 : 3) の溶液が特に高い電圧まで達してお

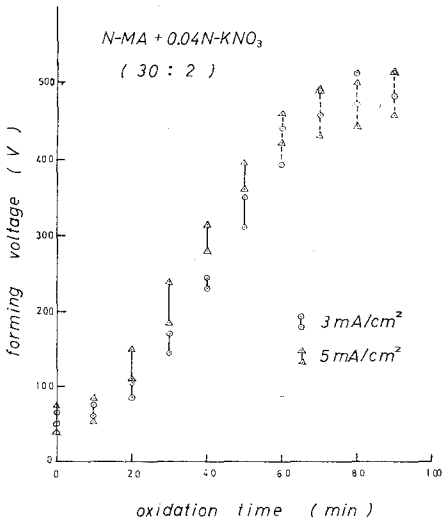


Fig. 22. Forming Voltage—Time.

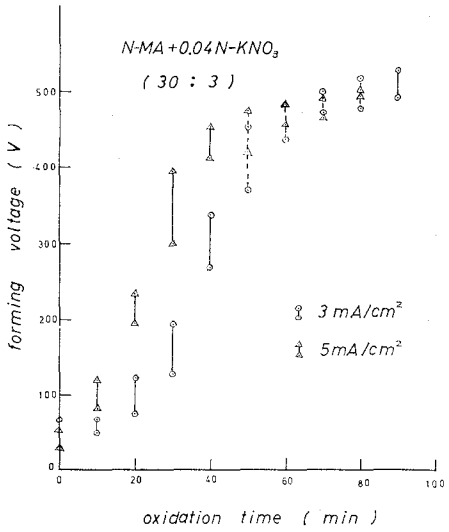


Fig. 23. Forming Voltage—Time.

り，他の溶液との違いは，Fig. 11 の膜厚を考慮すると，硼酸溶液の 0.1 N 溶液に相当し，厚い膜が生成されているためで，この場合も膜の厚さがフォーミング電圧の値の高い原因となっていると思われる。一方，溶液濃度一定で，電流密度を変えた場合は，溶液濃度が (30 : 2), (30 : 3) の場合では，電流密度が大きいほど高い電圧を示し，これは酸化時間が短いところで顕著である。(30 : 4) の溶液および酸化時間が長いところでは電流密度に関係なく一定の電圧になる傾向がある。これは，N-MA 溶液では，最終的な膜の質は，どのような条件で酸化を行なっても同一になる傾向があり，膜厚もほぼ一定になるためと思われる。膜厚に関する結果も Fig. 10, 11 よりある酸化時間以上では膜厚に差がなくなってくる傾向を示しており，上の説明と合致しているものと思われる。

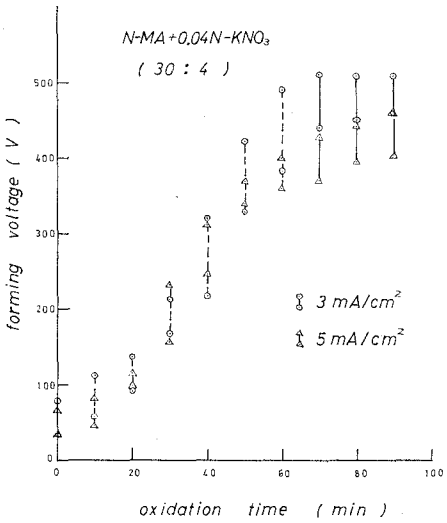


Fig. 24. Forming Voltage—Time.

3. 膜厚とフォーミング電圧の関係

1. および 2. の結果よりフォーミング電圧と膜厚の関係を調べてみると，硼酸溶液の結果が Fig. 25, 26, N-MA 溶液の結果が，Fig. 27, 28 の如くである。硼酸溶液の場合，フォーミング電圧が小さく膜厚が大きいが，N-MA 溶液はこの関係が逆でフォーミング電圧が大きく膜厚が小さい。これは溶液の種類が異なることによる顕著な差で膜質が全く異なることを意味してい

ると考えられる。同一溶液の場合は同じフォーミング電圧値における膜の厚さと，1ボルト当たりに生成される膜の厚さ（図の傾斜）とが意味をもってくると思われる。硼酸溶液では，3 mA/cm² より 5 mA/cm² の方が同じフォーミング電圧に対し膜厚が大きい。電流密度一定の

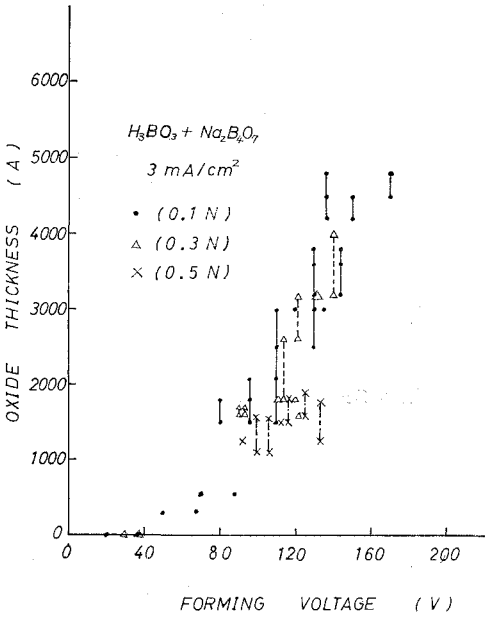


Fig. 25. Forming Voltage—Thickness.

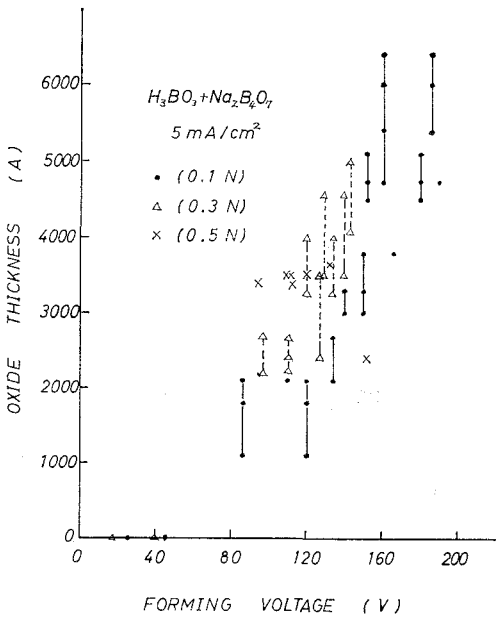


Fig. 26. Forming Voltage—Thickness.

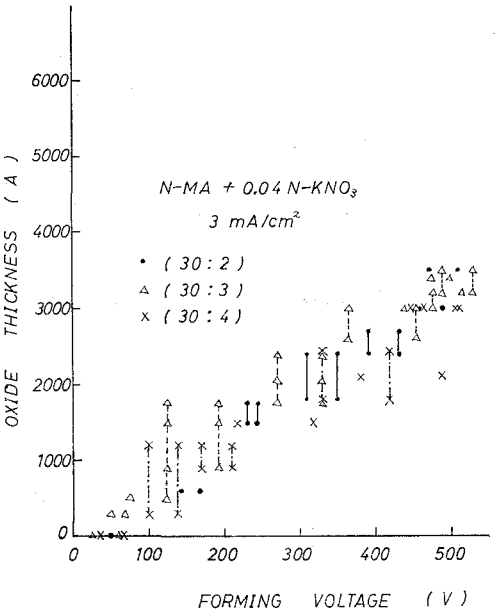


Fig. 27. Forming Voltage—Thickness.

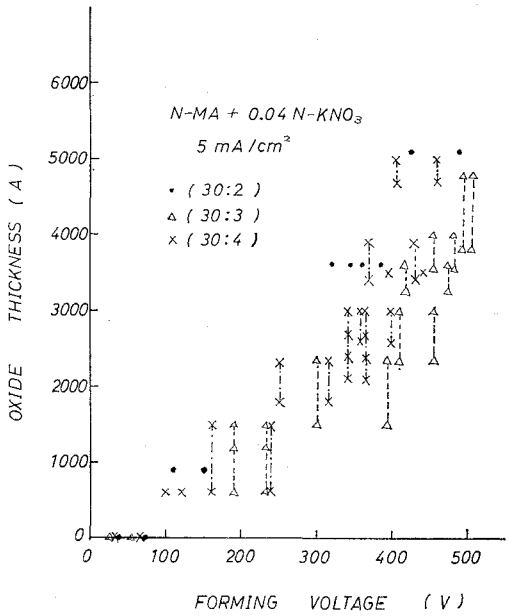


Fig. 28. Forming Voltage—Thickness.

もとで同じフォーミング電圧に対する膜の厚さは，溶液の濃度が高いものほど薄い傾向にある。また1ボルト当たり生成膜厚は溶液が薄いほど大きく，これはFig. 25, 26に共通してみられる。

N-MA溶液では電流密度が3 mA/cm^{2}の場合，フォーミング電圧と膜厚の関係は溶液濃度にほとんど依存していない。しかし5 mA/cm^{2}では(30:2)の薄い溶液のみが厚い膜になることを示し，他の二つの溶液では3 mA/cm^{2}の場合と同じ様子を示している。電流密度の違いによるFig. 27とFig. 28の差は同じフォーミング電圧では5 mA/cm^{2}の方が幾分厚い膜になっており，特に高い電圧領域では違いが大きくなっている。1ボルト当たりの生成膜厚の値は，およそ6 Å/Vであるが，N-MA溶液ではこれまで5.6 Å/Vと報告[8]されている値と比較してかなり近い値となっている。ちなみに硼酸溶液の場合のおおよその値を求めてみると，50 Å/V～60 Å/Vで，1桁程の差がある。この差は後に示す膜質を考慮するとN-MA溶液で生成された酸化膜はち密で比較的均一であるが，硼酸溶液で生成した酸化膜はかなり有孔性であり，酸化されるSi原子の数が同じと仮定すると，酸化膜の密度が異なり，密度が小さい膜は厚い膜となる結果と考えられる。硼酸溶液で生成した酸化膜は密度が小さいと考えられる。

4. ピンホール密度について

これまで示してきた酸化膜厚やフォーミング電圧についての解釈を正確にするためには生成された酸化膜の構造や質について調べておく必要がある。生成される膜質がどんな条件においても等しいなら膜厚とフォーミング電圧や酸化時間との関係の説明が容易となる。しかし実験結果によると膜質は生成の都度異なっていることがわかる。そこで同一条件で何度も酸化し，再現性があると思われるものについてのみ考察しなければならない。我々は最も頻繁に観測され，しかも膜厚やフォーミング電圧に大きな影響をおよぼすと考えられるピンホールに感心をおき，初めに膜質の評価としてピンホール密度を測定してみた。この密度は生成後の酸化膜表面を金属顕微鏡あるいは電子顕微鏡にて写真撮影し，その写真上でピンホールの数を求め，既知の倍率から単位面積当たりの数へ換算しピンホール密度とした。このようにして求めた硼酸溶液で生成した酸化膜のピンホール密度がFig. 29である。この結果から判断される大略の傾向は，ピンホール密度に関しては，電流密度が大きく，溶液濃度が高いと多くなり，低い電流密度で薄い溶液だと少なくなる傾向になっていることである。溶液濃度と電流密度のそれぞれの寄与を検討すると，溶液濃度は余りピンホール生成には関係なく，電流密度の違いの効果が非常に影響していることがわかる。

5. 酸化膜表面構造について

ピンホール密度と生成条件の関係はFig. 29に示されているが，その時の表面状態の顕微鏡写真を次に掲げる。ピンホールは初め小さな円形状であるが，これが次第に大きくなり最終的には星形の亀裂を生じて，丁度火山が噴火したような形状となる。またある場合にはかなり

の大きさの領域に歪をもった丸い形状で現われるものが見受けられる。

ピンホールの発生は，結晶基板の欠陥を核として発生するであろうし，また膜の成長過程で，シリコン原子と酸素原子の結合の度合により応力が働き歪みが生ずる原因とも考えられる。また膜の内側にガスが包含され，これが電界により外へ飛び出し，膜を破損することも考えられる。さらに酸化反応が，シリコンウェハー上で局部的に差があり，そのためピンホールが発生するとも考えられる。現在得られている実験のみでは，まだいずれが原因となっているかを判定することは困難であり，今後更に検討してゆく必要がある。

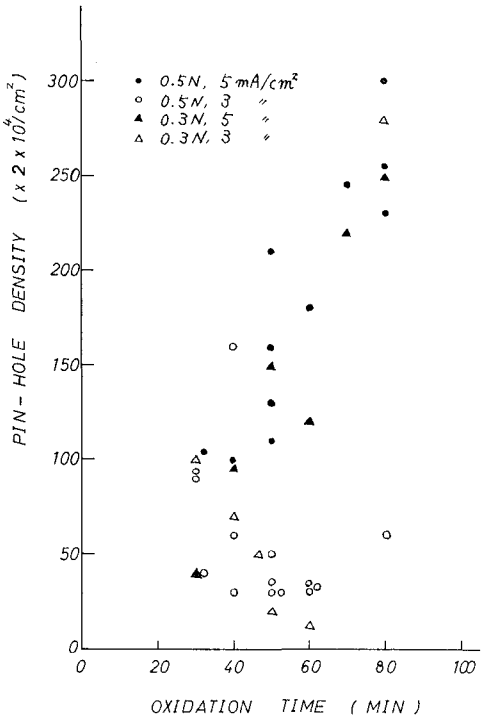


Fig. 29. Pin-hole Density.

Photo 1～3 はピンホールの発生の原因とその出来方の一例を示したものである。特に Photo 3 はピンホール密度測定に用いた資料例として掲げた。また Photo 4 および 5 は，いろいろの条件の下で発生したピンホールであり，その密度，形状，大きさ，種類などを表わすものである。酸化膜とピンホールの構造との関連は未だはっきりとしていない。

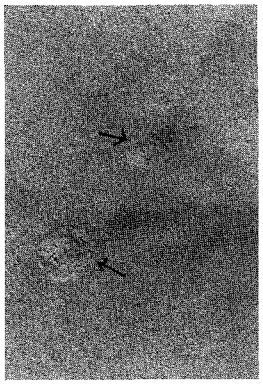


Photo 1. 酸化膜上の歪とその中に発生したピンホール
(二段レプリカ，6000 倍)

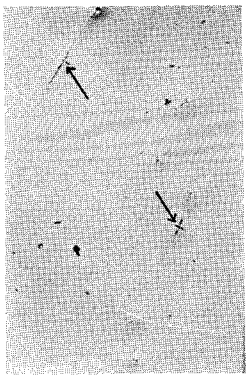
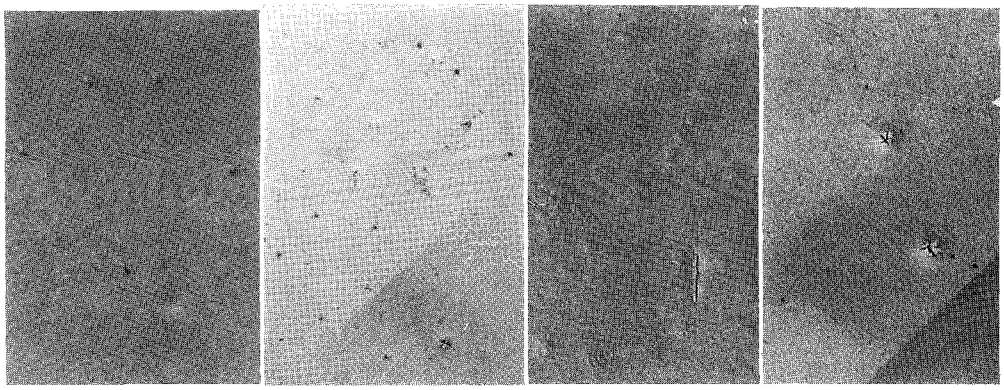


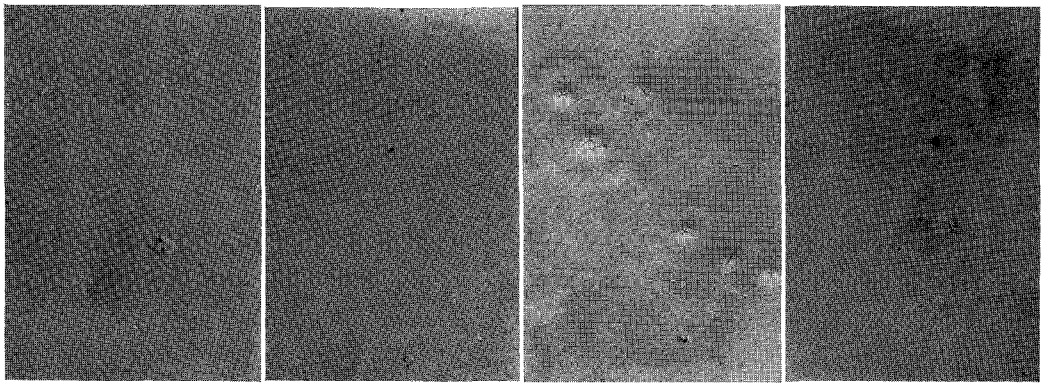
Photo 2. 成長前 Si 表面にあった傷に沿って発生したピンホール
(二段レプリカ，6000 倍)

Photo 3. 金属顕微鏡によるピンホール
0.3 N, 5 mA/cm², 50 分
(150×2×10⁴/cm²)



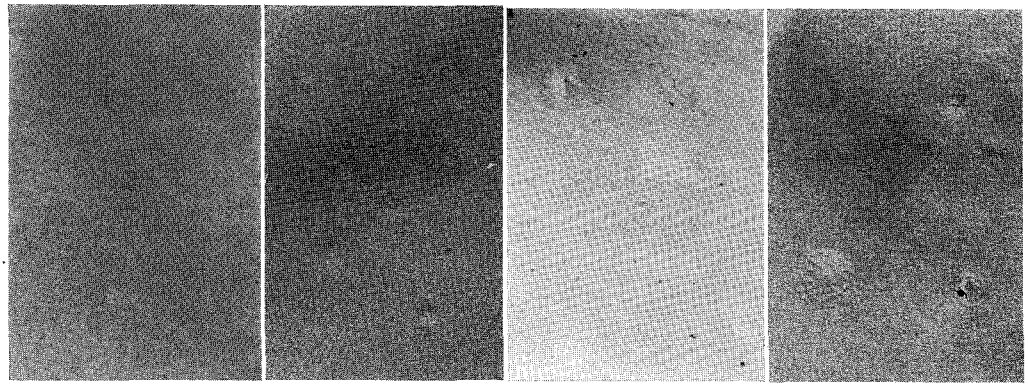
(a) 30 min (b) 40 min (c) 60 min (d) 80 min

Photo 4-1. ピンホール 3 mA/cm² $H_3BO_3+Na_2B_4O_7$ 溶液 0.3 N



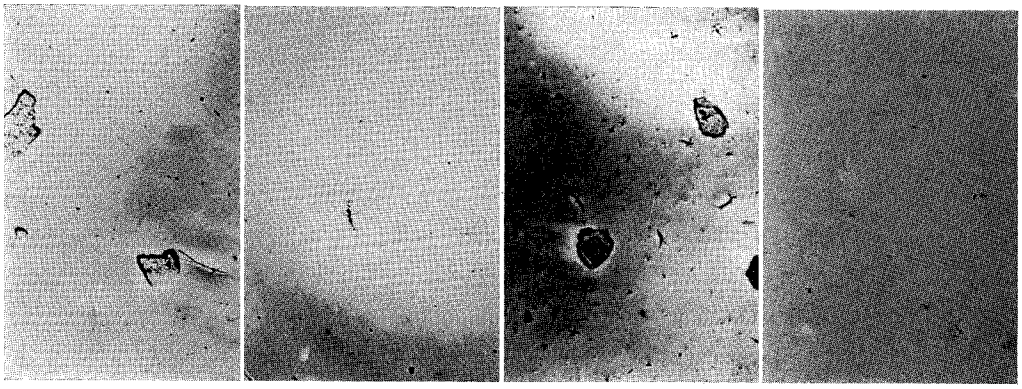
(a) 30 min (b) 40 min (c) 50 min (d) 60 min

Photo 4-2. ピンホール 5 mA/cm² $H_3BO_3+Na_2B_4O_7$ 溶液 0.3 N



(a) 30 min (b) 40 min (c) 60 min (d) 80 min

Photo 5-1. ピンホール 3 mA/cm² $H_3BO_3+Na_2B_4O_7$ 0.5 N



(a) 40 min (b) 50 min (c) 60 min (d) 80 min

Photo 5-2. ピンホール 5 mA/cm² $H_3BO_3+Na_2B_4O_7$ 0.5 N

IV. 結　　論

いろいろの条件の下で Si を陽極酸化し，酸化膜を生成したが，行なった実験範囲内から次のような事が結論される。膜厚やフォーミング電圧，表面構造写真より硼酸溶液より，N-MA+0.04 N-KNO_3 溶液中での酸化の方が高密度の良質の膜が形成される。硼酸溶液に関しては，濃い溶液を用いて低い電流密度で酸化すると良質の膜になる傾向があるようである。ピンホールは電流密度が低いと少なくなる。密な膜になると膜厚は減少し，フォーミング電圧は高くなることが推察され，現在までのところでは，膜が余り密でないため，比較的厚い膜が出来，フォーミング電圧も高くなっていない。酸化の機構には水の存在が大きな影響をおよぼすことが報告されているが[1,8]，我々が用いた硼酸溶液ではかなりの量の水が加えられている。この水の量を適当な値に選ぶことにより，より質の良い酸化膜が得られると予想される。

硼酸溶液で得られた膜の屈折率は 1.33～1.34 という値が得られているが，これは既に報告されている 1.32～1.49 と比較するとやや小さい。また赤外吸収特性では熱酸化膜では Si-O 結合を示す 9 μ 附近のピークが顕著であるが，陽極酸化膜では僅かにピークが存在するらしいという程度にしか認められない。吸収特性は表面の状態，ピンホール密度などにより変わることが予想されるので，顕著なピークが得られないのはまだ膜質が充分なものでないことを意味するものと思われる。

以上，これまで得られた実験の一部を報告したが，今後，硼酸溶液の水の量を制抑し，より質の良い膜を得る条件を見い出していきたい。あわせて酸化膜の評価法や応用面を更に研究するのも課題と考えられる。

V. お わ り に

本実験を行なうにあたり各方面の先達に並々ならぬ援助と助言をいただいた，特に問題を

とり上げるきっかけを作って下さった東北大学，電気通信研究所教授，西沢潤一博士にはその後の方針等の示唆をいただき感謝に耐えない。実験を遂行するに当たっては，本学，金属工学科，太刀川哲平助教授，化学工学科，向井田健一助教授の援助に負うところが大である。ここに深甚の謝意を表する。

(昭和44年4月30日受理)

文　　献

1) B. E. Deal: J. Electrochem. Soc. **109**. Feb. p. 73 (1962).
2) C. R. Barnes, C. R. Geesner: J. Electrochem. Soc. **110**, p. 361 (1963).
3) H. Edagawa, Y. Morita, S. Maekawa, Y. Inuishi: J. J. Appl. Phys. **2**, 12, p. 763 (1963).
4) 小野員正・古荘勝久: 通研研究実用化報告, **10**, 8 p. 1741 (1961).
5) 中井康夫: 電子通信学会, トランジスタ研究会資料, 1965年4月.
6) L. L. Alt, S. W. Ing. Jr, K. W. Laendle: J. Electrochem. Soc. **110**, 5, p. 465 (1963).
7) D. B. York: J. Electrochem. Soc. **110**, p. 271 (1963).
8) P. F. Schmidt, W. Michel: J. Electrochem. Soc. **104**, 4, p. 230 (1957).
9) R. M. Burger. R. P. Donovan: Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology Vol. 1. Chap 2. p. 36 (Prentice-Hall Inc. 1967).
10) 山本雅幸・徳山　巍: 電子材料, **7**, 9, 1968.
11) W. A. Pliskin, H. S. Lehman: J. Electrochem. Soc. **112**, p. 1013 (1965).