



赤外線吸収と電子線回折法によるSi陽極酸化膜の構造評価

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 大竹, 信行, 南條, 淳二, 野村, 滋, 原, 進一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3544

赤外線吸収と電子線回折法による Si陽極酸化膜の構造評価

大竹 信行・南条 淳二
野村 滋・原 進一

Structural Evaluation of the Anodic Oxide Films on Si by IR Absorption Spectrum and Electron- Microscopic Diffraction Methods

Nobuyuki Otake, Junji Nanjyo, Shigeru Nomura
and Shinichi Hara

Abstract

Anodic oxide films on Si were formed by aqueous electrolyte ($0.3\text{ N-H}_3\text{BO}_2+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{THFA}+0.04\text{ N-NH}_4\text{NO}_3$) and non-aqueous one ($\text{THFA}+0.04\text{ N-NH}_4\text{NO}_3$). For the Structural Evaluation of the films, the methods of IR Absorption Spectrum and Electron-Microscopic Diffraction were used and following results were obtained; (i) Behavior of S-shift curves varies with used electrolytes, (ii) Increasing of the water content in the non-aqueous electrolyte, Si-O non-symmetric stretching band transfers from 1030 cm^{-1} to the shorter wavelength, (iii) The oxide films formed with the aqueous electrolyte contain the water or OH in the films, (iv) Structures of the oxide films are amorphous.

I. ま え が き

熱酸化法によるシリコン酸化膜は、全体的に無定形であるが局所的に結晶化が進んでいるところが存在すると報告されている^{1),2)}。Si酸化膜がプレーナ構成やICの表面安定化に使用される時、この局所的な結晶粒界を通して気体分子の拡散などを起し安定性が害なわれるため、その結晶化の原因を追求し、防止することは非常に重要な事である。

陽極酸化法によるシリコン酸化膜は、その生成条件により膜の成長機構や表面状態などに大きな影響を与える³⁾。著者等は使用する電解液が含水性が無水性かによるシリコン酸化膜の構造の相異を、赤外線吸収特性と電子線回折によって検討してみたので報告する。

未だ中途段階であるが先輩諸兄のご批判を仰ぐ次第である。

II. 実験方法

1. 試料作製

陽極酸化膜は鏡面仕上げされた $2\sim 5\ \Omega\text{-cm}$ p型Siの(111)面上に生成させた。使用電解液

は、無水性のものはテトラヒドロフルフリルアルコール (THFA と略称する) に硝酸アンモニウムを 0.04 N 添加したものを、含水性のものは、無水性 THFA に 0.2~8.0 w/o の蒸留水を加えたものと、0.3 N 硼酸+硼砂である。含水量はカールフィッシャー滴定法で定量した。電解槽は前回報告³⁾ のものを一部改良して用いた。特に硼酸+硼砂の電解液を用いるとパッキング部に電解液が浸透し、その部分で非常に激しい反応が起り、ピンホールが集中的に発生するので、これを除去するためにパッキングの形状にそって熱酸化膜をあらかじめ形成しておく、その後 Si 表面に陽極酸化を行なった。これを TOM 法と略省する。使用電流密度は 3 mA/cm² で、THFA 電解液を使用した場合形成電圧が 500 V に達したら酸化を中止した。

2. 赤外線吸収

赤外線吸収は 2.5 μ ~25 μ の範囲にわたり透過法で測定し、そのピーク値、ピーク位置、半値幅および吸収帯の形から膜構造を解析してみた。厚み方向の構造は、酸化膜をステップエッチしながら測定した。エッチング液は緩衝 HF エッチ (Buffered HF etch) B₁ (NH₄F: 46% HF: H₂O=45 g: 70 cc: 680 cc) およびこれを脱イオン水で 20 倍にうすめた溶液 B₂ を用いた。使用した装置は柳本回折格子赤外分光光度計 ISG-25 型である。基準光束側に attenuator の代わりに鏡面仕上げされた Si ウェハを用いた。試料室および基準光束側の Si ウェハの断面積は 5×20 mm² である。

3. 電子線回折

回折は透過法で行なった。回折用検鏡試料は、Si 酸化膜が小さな機械的振動にも破損して回折ホルダーに納まる 2 m/m×3 m/m 角の薄膜を作製することは非常に困難である。Fig. 1 は薄膜作製に用いた装置である。作製手順は、先ず (b) に示す透明プラスチック板上にパラフィンを溶し塗布する。この上にシリコン酸化膜が形成された Si チップを乗せ固定する。これを (a) の研磨装置にセットしてエッチングを行なう。エッチング液の HF: HNO₃: CH₃COOH の体積比を適当に変化してエッチング速度を調整した。

THFA+硝酸アンモニウムの電解液を用いて生成した酸化膜に対しては水分の変化による構造変化の有無、硼酸+硼砂を用いて生成した酸化膜に対しては、酸化時間による構造変化の有無および TOM 法を用いることによる構造変化の有無を明らかににする。使用した電子顕微鏡は日立製作所の HU-125 型電子顕微鏡で、加速電圧は 75 kV, 100 kV で透過法による

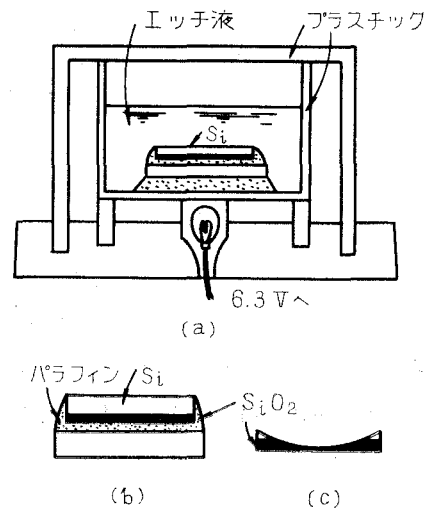


Fig. 1. 電子線回折用 SiO₂ 薄膜作製装置

制限視野回折を行なった。

III. 実験結果と考察

1. 赤外線吸収

1-1 吸収帯とその帰属

Si 酸化膜の基本的振動として 1100 cm^{-1} 付近の非対称伸縮振動、 800 cm^{-1} 付近の対称伸縮振動、 450 cm^{-1} 付近の変角振動および 3400 cm^{-1} 付近の OH による基礎的伸縮振動が上げられる⁴⁾。しかし、有機オキシラン熱分解による重合膜では、これらの他に種々の吸収帯を持ち⁵⁾、 $(\text{Si}_x\text{O}_y)_n$ では表わせない、いわば不純物による吸収を見ることができる。表-1 は著者らが生成した陽極酸化法による Si 酸化膜の吸収スペクトルをまとめたもので、W. A. Pliskin⁶⁾、および S. Yamazaki⁷⁾ 等の結果をもとに振動形をも挙げた。また、Fig. 2 は、表-1 の代表的なスペクトルを示してある。

THFA+H₂O では、含水量によって $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 吸収帯ピーク値が変化する。その模様を Fig. 3 に示した。0.04 N NH₄NO₃+THFA に数 % (w/o) の蒸留水を加えて陽極酸化すると、 3400 cm^{-1} 付近、 950 cm^{-1} 付近および 1640 cm^{-1} 付近に新しい吸収帯が現われた。THFA (無水) による酸化膜の $1030\sim 1035\text{ cm}^{-1}$ 吸収帯は含水量の増加と共に高波数側へ移動し、6.5 w/o H₂O でほぼ 1070 cm^{-1} に達し、それ以上変化しない傾向を示す。この移動は膜中に存在する水酸基によるものと考えられる。また、K. Sato 等は、ピーク位置のずれを Si 原子の dangling 結合に関係づけて、dangling 結合の数を \cdot で表わすと $\nu(\text{Si}) > \nu(\dot{\text{Si}}) > \nu(\dot{\text{Si}}) > \nu(\cdot\text{Si})$ なる不等式が成立することを報告している。この理論を借用すると、電解液中の含水量が増すと無水性電解液による酸化膜よりも dangling が少ないシリコン原子を含んでいることになる。

表-1 Si 陽極酸化膜の生成法の相異による吸収帯の差

波数 (cm^{-1})	熱酸化膜	THFA (無水)	THFA (含水)	硼酸・硼砂	帰属
3650	—	—	⇒ 3650	3650	Free-OH, Si-OH H ₂ O
3400	—	—	⇒ 3300~3500	3300~3500	OH...O, stretch 水素結合
1640	—	—	1640	1630	Free -OH, deformation
1450	—	—	1450*)	—	R-CH ₃ , CH bend
1200 (肩)	1170~1180	1130~1150	1130~1150	1160~1180	Si-O-Si stretch
1000~1100	1080	1030~1035	1070**)	1168~1076	Si-O-Si, stretch
950	—	—	⇒ 925~ 950	920~ 950	-Si 変角 -OH, -OH...O
800	800~ 810	800~ 815	800~ 810	790~ 800	Si-O-Si stretch
420~ 450	428~ 440	425~ 440	425~ 440	425~ 440	Si-O-Si bend

*) 膜厚が大きいとはっきり検出される。

***) 含水量が増すと THFA (無水) の $1030\sim 35\text{ cm}^{-1}$ から 1070 cm^{-1} へ向って移動する。

⇒ THFA (無水) では現われず、THFA (含水) で始めて現われる。

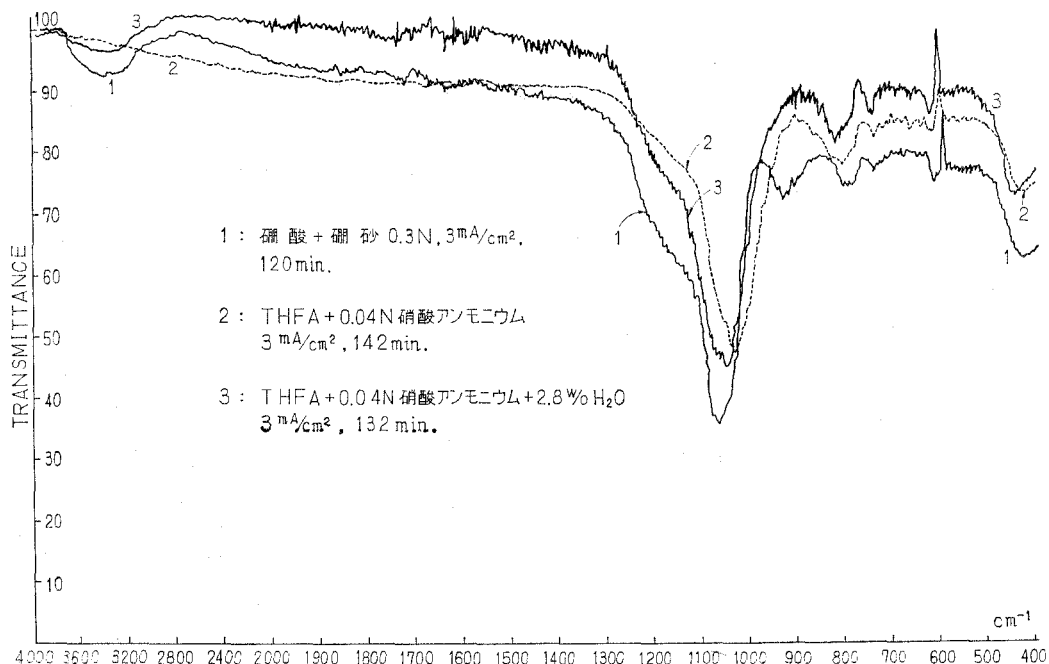


Fig. 2. 代表的な赤外呼吸特性

3400 cm⁻¹ の極めてブロードな吸収帯は、膜厚増大と共に吸収強度が増大し、150°C で数時間乾燥処理しても強度にわずかの減少のみみられるだけであった。この吸収帯は水酸基によるものであるが、膜表面に吸着した吸収種によるものとすれば、観測されただけの吸収強度を示すためには表面密度が極めて高くなければならず、恐らく Si 表面密度以上に達するであろう。以上のことを考慮すると、この吸収帯は膜表面に吸着した水によるものではなく、膜成長中に内部に入り込んだ水又は水酸基によるものと考えられる。

次に、950 cm⁻¹ 付近の吸収帯は、-OH 又は -OH...O (水素結合) の deformation vibration によると考えられるが、-SiH₃, -SiH₂- の変角振動もまたこの領域にある⁸⁾ので、両方とも存在するものと考えてのが妥当であろう。1640 cm⁻¹ 吸収帯は、3400 cm⁻¹ 吸収帯の強度がかなり強い時のみ、はっきりと現われるので、自由 -OH(H₂O) による変角振動と考えられる⁷⁾。この吸収

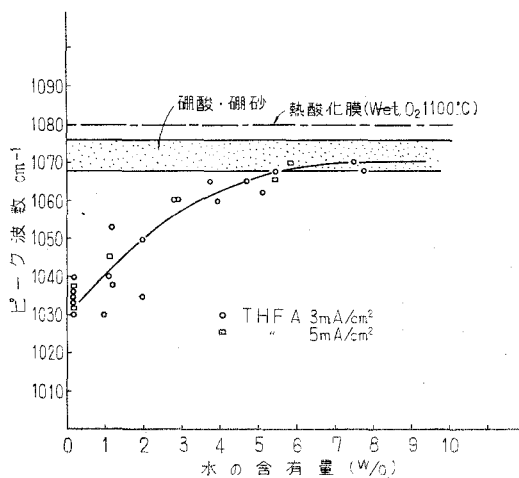


Fig. 3. THFA 中の含有量による Si-O 逆対称伸縮振動帯のピーク波数の変化

帯は、150°Cで乾燥処理(数時間)しても全く変化しないことから、膜内部へとり残された水によるものであろう。1450 cm⁻¹吸収帯は含水量 7.5~7.8 w/o THFA による酸化膜(290 min, 294 min)にのみはっきりと現われた。硼酸+硼砂には認められない。これは、-CH₃, -CH₂の変角振動によるものと考えられるが、炭素を含まない硼酸+硼砂によるより長時間酸化したもので比較する必要がある。

1-2 1000 cm⁻¹~1100 cm⁻¹の吸収帯

1000 cm⁻¹~1100 cm⁻¹の吸収帯の形は、酸化法によって異なる(Fig. 2 参照)。いずれも1200 cm⁻¹付近との重ね合わせとなっていると予想される。特に硼酸+硼砂では顕著である。

このことを、より定量的に考えるため、透過率を吸光度に変換したのが Fig. 4 である。

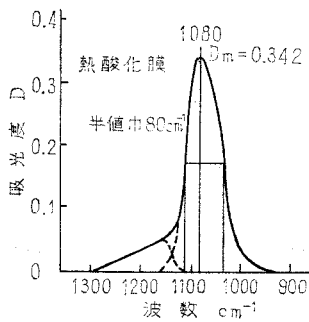


Fig. 4-1

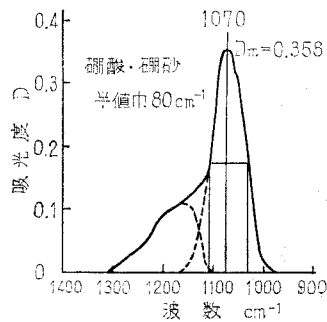


Fig. 4-2

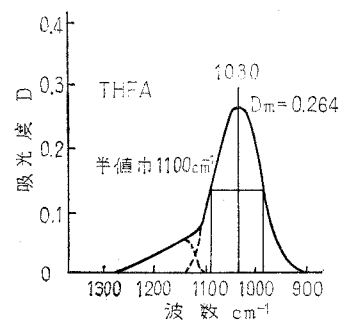


Fig. 4-3

吸光度は次式で定義される。

$$\text{吸光度} \quad D = -\log T \quad (1)$$

ここで、 T は透過率である。

吸光度には、加減性があるため⁹⁾、吸収帯が重なっても差を取ることで吸収ピークを推定できる。

対称性のよい吸収帯は、Lorentz 曲線により、よく表わされる⁹⁾。

$$D = a^2/(\nu - \nu_0)^2 + b^2 \quad (2)$$

ここで、 ν_0 は吸収帯極大の波数、 a 、 b は定数である。吸収の最大値 D_m 、吸収帯の半値幅 $\Delta\nu$ 、吸収帯の面積 A は次の3式で表わされる。

$$D_m = a/b^2 \quad (3)$$

$$\Delta\nu = 2b \quad (4)$$

$$A = \pi a/b \quad (5)$$

Lorentz 曲線は、理論的には分子の周囲から与えられる影響は全く at random である場合に得られるものである⁹⁾。

Fig. 4-2 で、 1070 cm^{-1} 吸収帯は対称性よく描けるが、Fig. 4-3 では低周波側がしばみ、高周波側がふくらんだようになっていて対称性が良くない。熱酸化膜に対しても同様であるが、Fig. 4-3 と逆の傾向を示す。これらから、 1200 cm^{-1} 付近に対し次のことを仮定することによってうまく解釈できる。

Fig. 4-1 の熱酸化膜に対して、(i) 固有振動数 $1170\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ および 1080 cm^{-1} の吸収種が極めて多量に存在する。(ii) 他にも種々の固有振動の吸収種が存在するが、 1030 cm^{-1} 付近の吸収種が多少多い。Fig. 4-2 の硼酸+硼砂による酸化膜に対して、(i) 固有振動数 $1160\sim 1180$ 及び 1070 cm^{-1} の吸収種が極めて多量に存在する。(ii) 他にも種々の固有振動数の吸収種がある。Fig. 4-3 に示す THFA+0.04 規定 NH_4NO_3 の電解液による酸化膜は、(i) 固有振動数 $1130\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ と 1030 cm^{-1} の吸収種が極めて多量に存在する。(ii) 他に 1080 cm^{-1} 付近の吸収種が多少存在する。

以上のように、Fig. 4 の吸収帯は (i), (ii) の単なる重ね合わせであると解釈出来る。

SiO_2 が結晶化すると、 Si-O 逆対称伸縮振動帯の吸収ピーク波数は高周波側にあり、ほとんどが 1100 cm^{-1} 以上である⁴⁾。また、後述する電子線回折の結果 THFA による酸化膜に局部的結晶化が存在することが予想されるので、 $1140\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ の吸収種は、局部的結晶化領域に存在するものと推察する。

1-3 酸化膜のステップエッチ

1-3-1 エッチング速度

膜厚は Fig. 7 を利用して推定した。エッチング液は、陽極酸化膜に対しては B_2 、熱酸化膜に対して B_1 を使用した。その結果を表-2 に示した。

P. F. Schmidt 等によれば、 0.2 NHF に対するエッチ速度は、水蒸気熱酸化膜 (1050°C) および KNO_3/THF 陽極酸化膜でそれぞれ $20\text{ \AA}/\text{min}$ および $190\text{ \AA}/\text{min}$ である。すなわち THFA 陽極酸化膜は約 10 倍のエッチ速度

を持つ、著者等の結果は、これにほぼ一致する。硼酸+硼砂のエッチ速度は THFA (無水) よりも約 3 倍大きく THFA (含水) よりも約 15 倍大きい。また、THFA (含水) 及び硼酸+硼砂の表面近くでのエッチ速度は、内部に比較すると大きな値を示す。特に THFA (含水) で顕著であった。P. F. Schmidt は、酸化膜中の H 濃度が増すとエッチ速度が増すと報告していることから判断すると、前回の報告³⁾に於いて、膜生成時間と共に膜中のプロトン濃度分布が高くなり、膜表面濃度が内部より高くなってやがて膜破壊を導き膜が歪み有孔性なると報告していたが、このことと合せて、膜表面層のエッチ速度が大きいことは妥当性がありそうである。

表-2 エッチ速度の比較

エッチ液 B_1	THFA (無水) $\sim 100\text{ \AA}/\text{min}$
	" (含水) $\sim 500\text{ \AA}/\text{min}$
	硼酸+硼砂 $\sim 1500\sim 1800\text{ \AA}/\text{min}$
エッチ液 B_2	THFA (無水) $\sim 4000\text{ \AA}/\text{min}$
	熱酸化膜 $\sim 400\sim 600\text{ \AA}/\text{min}$

1-3-2 陽極酸化膜の S-shift 曲線

陽極酸化膜に対して得られた代表的な S-shift 曲線を Fig. 5 に示し、その実測例を THFA +0.04 規定 NH_4NO_3 +5.5 w/o H_2O 電解液で生成した酸化膜について Fig. 6 に示す。

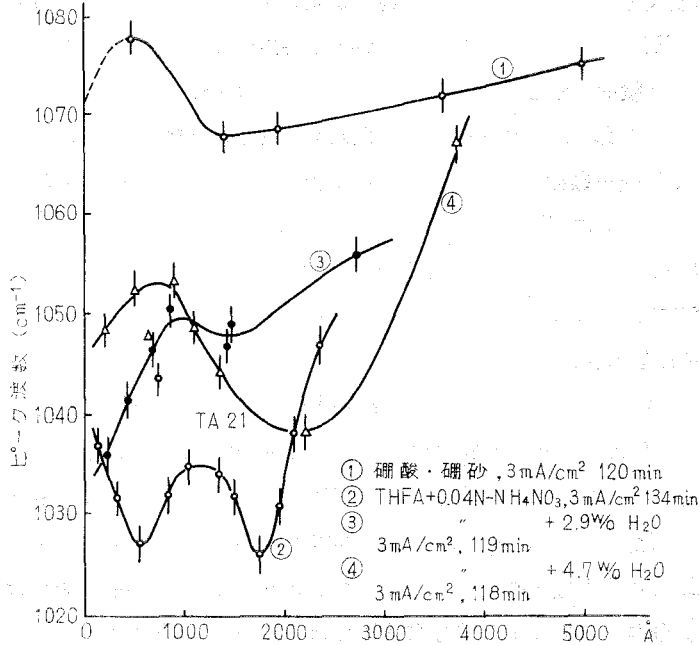


Fig. 5. 各電解液による酸化膜の S-shift 曲線

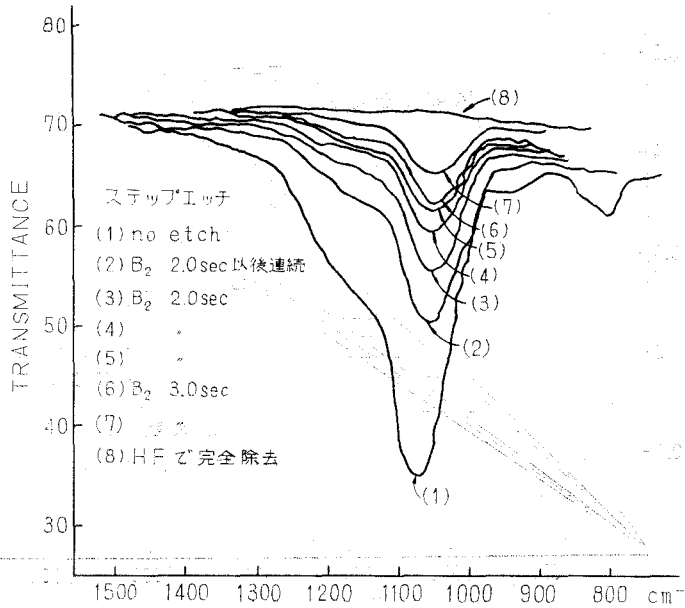


Fig. 6. THFA, 0.04 規定 NH_4NO_3 電解液で生成した酸化膜の S-shift 曲線

THFA の場合、膜厚が半分になると水酸基グループによる 3400 cm^{-1} 付近の吸収帯がほとんど消失していることから、水酸基は表面付近で高濃度であると考えられる。

硼酸+硼砂による S-shift 曲線は、すべて同じパターンを持ち、いずれも Si-SiO₂ 界面付近でピーク値が極大となり、界面の極く近傍で次第にピークは低周波側に移動する傾向を示している。一方、THFA による陽極酸化膜の S-shift 曲線では、3 通り位のパターンを持っている。E. Ritter¹⁰⁾ が実験的に示したところによると、SiO は 980 cm^{-1} 、Si₂O₃ は $1064\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ 、SiO₂ は $1076\sim 1064$ に吸収ピークを持つ。すなわち、酸素含有量が増すほど高い波数ピークを持つ。したがって硼酸+硼砂の場合、Si-SiO₂ 界面から $500\sim 1000\text{ \AA}$ の領域は、ほぼ SiO₂ で占められ、それよりも表面に近いところは、より酸素含有量が少ないと考えられる。

THFA の場合は、膜が異なった相 (phase) に別れているように考えられる。表面近くで高波数側へ移動するのは、表面付近で高濃度の水酸基が存在するためと考えられる。

1-3-3 膜厚と吸光度の関係

Lambert の法則により、透過率 T は、 ℓ を膜厚として $T=e^{-a\ell}=1a^{-a\ell}$ で与えられるから、吸光度 D と a 、 ℓ の間は $D=a\cdot\ell$ が成立する。J. E. Deal¹³⁾ 等は、これを用いて熱酸化膜の $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 吸収帯あるいは 800 cm^{-1} 吸収帯での a を求めている。 a は酸化膜固有の吸光係数であり、 D と ℓ は比例関係にあるので、赤外線を用いて D を求めると ℓ が解るのである。 a は、THFA (KNO₂) 陽極酸化膜の 1030 cm^{-1} で $0.95\sim 1.01\ \mu^{-1}$ 、熱酸化膜では約 $1.45\ \mu^{-1}$ と報告されている¹¹⁾。硼酸+硼砂による陽極酸化膜では $a=0.69\sim 0.76\ \mu^{-1}$ という値が著者等の実験結果より求められた。測定結果を Fig. 7 に示した。ただし、吸光度は基線法で求め、膜厚は、

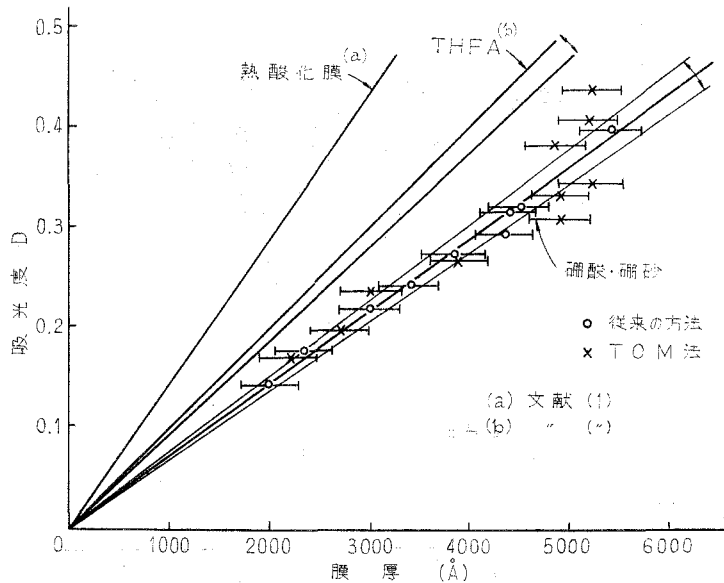


Fig. 7. 膜厚と吸光度の関係。

干渉微鏡で求めた、誤差は $\pm 300 \text{ \AA}$ である。

1-4 赤外線吸収による Si 酸化膜の構造に関する考察

Si 酸化膜は一般に非晶質系であるが、熱酸化膜は微量の結晶化領域を含むと云われている¹¹⁾。著者等が形成した酸化膜でも局所的な結晶化の存在を認めることができるが、大部分は規則性を全く含まない SiO_4 正四面体の三次元網から成っていると考えられる。

硼酸+硼砂および含水性 THFA による陽極酸化膜では、水酸基グループによる吸収が $3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 領域に現われている。

THFA では Si-O 逆対称伸縮振動帯は、含水量の増加と共に 1030 cm^{-1} から 1070 cm^{-1} へ移動し、以後変化しない傾向を示している。一方硼酸+硼砂は、80 w/o 以上の水を含むがピーク位置は 1070 cm^{-1} である。この帯域でのピーク波数、半値幅は膜の有効性、結合歪を示すと云われている⁶⁾。又酸素含有量の Si 含有量に対する比率によってピーク位置も変動する¹⁰⁾。(Fig. 8 参照) ピーク位置から、THFA (無水) は SiO よりもむしろ Si_2O_3 に近く、硼酸硼砂は SiO に近いと考えられる。しかし、THFA (含水) では、ピーク値が硼酸硼砂のものに近づき、遂には一致するので、O/Si 比だけがピーク値を決定すると結論づけることは出来ないと考えられる。膜中の水酸基もピーク値に影響を与えていると考えられる (Fig. 9)。

THFA (無水) では、Fig. 9(a) と (a) の結合が大部分で、他のものは極めて少ないであろう。

THFA (含水)、硼酸+硼砂では (c) と (d) の含有量が極めて多くある。ステップエッチの結果より、表面近くで -OH 濃度が高いことから、-OH の存在が極めて大きな影響を持っていることが推測される。このことは又、硼酸+硼砂のピーク値が 1070 cm^{-1} にあるのは、この水酸基によるものであると解釈できる。

$1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 吸収帯の半値幅は THFA が 110 cm^{-1} 、硼酸+硼砂が 80 cm^{-1} 、熱酸化膜

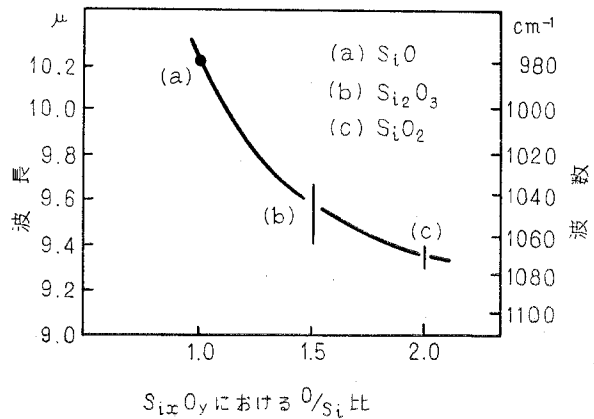


Fig. 8. Si_xO_y における O/Si 比とピーク波数との関係¹⁰⁾

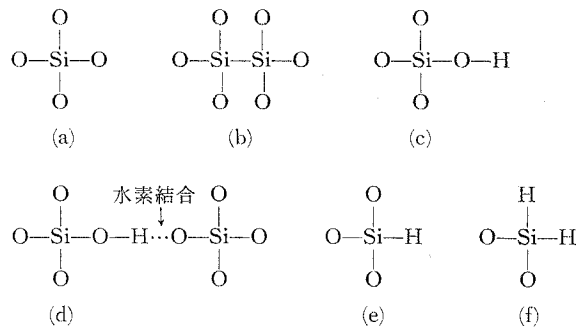


Fig. 9. 酸化膜中に存在する種々の結合

が 80 cm^{-1} である。吸光係数からは硼酸硼砂よりも THFA の方が膜はより密であると考えられる。これを考慮すると、陽極酸化膜は、ピーク値、半値幅からは必ずしも有孔性、結合歪と対応していると結論づけることはできない。硼酸+硼砂による膜のエッチ速度が THFA (無水) による膜より 10 倍大きいのは、水酸基の存在と、結合歪が原因と考えられる。水素の存在も結合歪を大きくするものと考えられる。

2. 電子線回折とその結果および考察

加速電圧 75 kV, 100 kV で透過法による制限視野回折で行なった。試料の酸化条件と結果を表-3 に示し、酸化膜の鏡像と回折パターンを写真-1~8 に示した。写真-7, 8 は、本研究以外の試料で、使用した電解液は THFA+2% NaNO_2 , 3 mA/cm^2 で、酸化時間はそれぞれ 10 min, 30 min である。

回折パターンは全てハローなリングで、電解液、水分、酸化時間等の相違による回折パターンの変化は認められない。写真上で明瞭でないが、フィルム上で 2~4 本の太いリングが認められ、特に写真-1 でそのリングが四本認められたので、面間隔を求め ASTM カードの二酸化 Si と比較したものを Fig. 10 に示した。この図から酸化膜の構造を判定するのは非常に難しいが、強いと言うなら α -クリストバライト或いは β -石英と思われる。顕微鏡による酸化膜の透過像を観ると、THFA で水分が少ないと均一で良質の膜を得るが、水分が多くなると次第に凹凸がついたり、穴があいたりする。水分が 2% 付近から無数の 0.1μ 位の穴や凹凸がつき

表-3 試料作製条件と回折パターン

(V: ハロー)

写 真	陽 極 酸 化 の 条 件				回 折 パター ン
	電 解 液	水 分 (w/o)	電 流 (mA/cm^2)	時 間 (min)	
	THFA+0.04 規定 $\text{NH}_4 \text{NO}_3$	0.19	5	72	V
	"	0.275	3	140	V
	"	0.30	3	106	V
	"	0.985	5	70	V
	"	1.0	3	180	V
	"	1.17	3	139	V
	"	1.94	3	148	V
	"	2.96	3	130	V
	"	3.96	3	120	V
	"	7.55	3	294	V
	硼 酸 + 硼 砂	—	3	60	V
	"	—	3	70	V
	"	—	3	70	V
	"	—	3	100	V

始め、それ以上水分を増加させても大きな変化はない。エッチングによって凹凸がつくということは、 0.1μ 位の大きさでエッチングされ易いところとされにくいところがあるということで、これは、酸化膜が 0.1μ 位の粒子に分かれていると考えるべきか、 0.1μ 位の距離で極部的に弱い所があると考えるべきか判然としないが、膜質が不均一になっていることは言える。写真-7と8は、これまで得られた多くの回抗パターンで、かなり結晶化が進んだ構造のものと考えべきか、又は薄膜作成時、エッチングによる反応熱により SiO_2 が結晶化したものか、あるいは、電子ビームの照射によって結晶化したものか明確ではないが、二つの写真で共通して云えることは、電解液が THFA に塩として 2% NaNO_2 を用い短時間の酸化を行なっていることと、膜の透過像が稿模様であることである。この点は、今後更に検討の余地がある。本回折で得られたパターンは全てハローなリングであり、膜構造はほとんど無定形と考えられるか、中にはいくらか結晶化していると考えられ、それは、 α -クリストバライトか又は、 β -石英と考えられる。

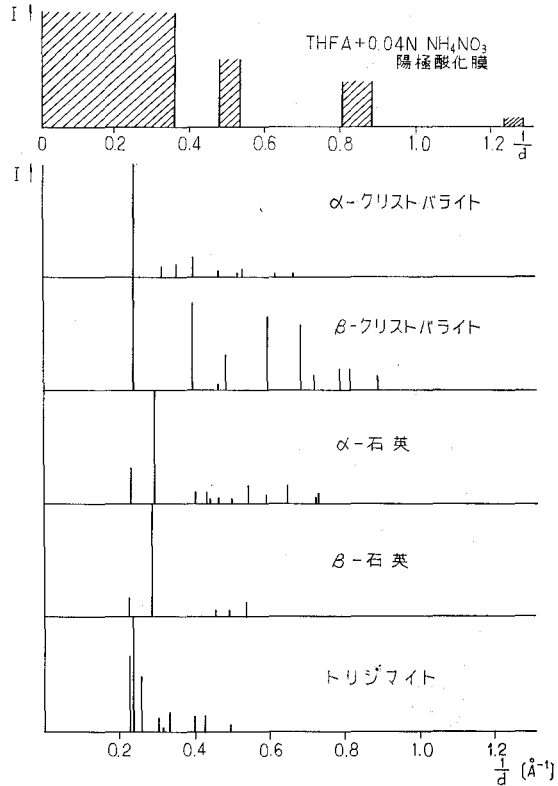


Fig. 10. 酸化膜と ASTM 値の面間隔 α の逆数の比較

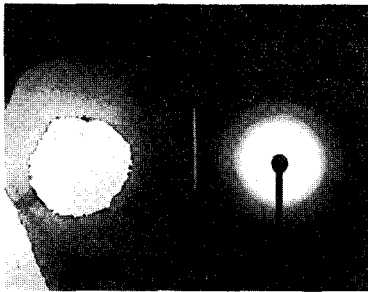


写真-1 THFA+0.04N-NH₄NO₃・0.19 w/o H₂O.
5 mA/cm², 72 min, 75 kV, I_p=60 mA, ×4300.

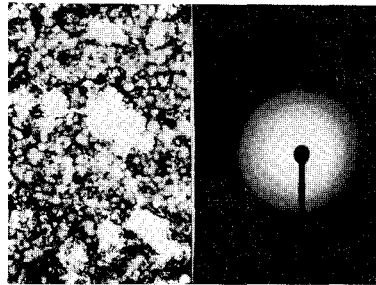
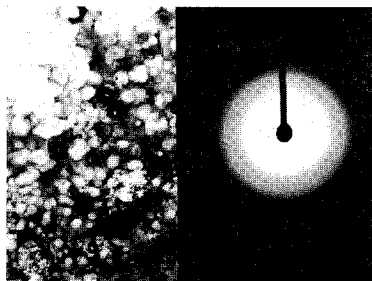
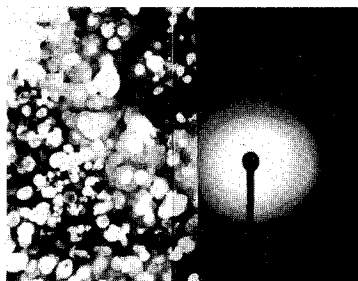


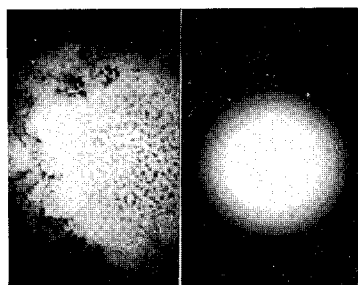
写真-2 THFA+0.04N-NH₄NO₃・1.9 w/o H₂O.
3 mA/cm², 148 min, 75 kV, I_p=110 mA, ×3200.



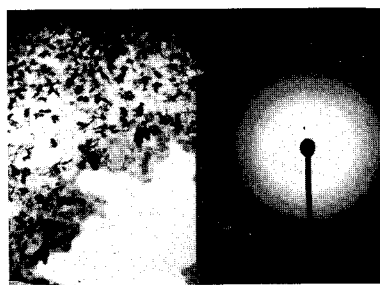
写真—3 THFA+0.04N-NH₄NO₃·
3.96 w/o H₂O.
3 mA/cm², 120 min, 75 kV,
×3200.



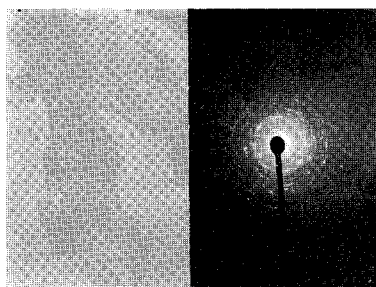
写真—4 THFA+0.04N-NH₄NO₃·
7.55 H₂O.
3 mA/cm², 75 kV, I_p=60 mA,
×4000.



写真—5 硼酸+硼砂 (80 w/o H₂O)
3 mA/cm², 60 min, 75 kV, I_p=
85 mA, ×3500.



写真—6 硼酸+硼砂 (80 w/o H₂O)
3 mA/cm², 70 min, 100 kV, I_p=
85 mA, ×4200.



写真—7 THFA+2% NaNO₂.
3 mA/cm², 30 min, 75 kV, ×2000.



写真—8 THFA+2% NaNO₂.
3 mA/cm², 30 min, 75 kV, ×2000.

IV. 結 論

陽極酸化膜の構造評価を赤外線スペクトルと電子線回折で行なった。先ず、赤外吸収スペクトルによって、次の結果を得た。

先ず (i) 無水性電解液による酸化膜は水酸基グループの吸収が現われず、含水性 THFA および硼酸硼砂で生成された酸化膜は、膜中に存在すると考えられる水又は OH の吸収が現

われる。又、THFA 溶液中の含水量が多いほどエッチング速度が大きい結果を示す。

(ii) Si-O-Si 逆対称伸縮振動帯において THFA では吸収ピークが含水量の増加にともない高波数側へ移動し、硼酸硼砂の 1070 cm^{-1} と同じ値に達し、それ以上含水量が増しても変化しない。なおこの原因は、膜表面で高濃度分布している水酸基の存在によるものと考えられる。

(iii) S-shift 曲線から硼酸+硼砂の場合 Si-SiO₂ 界面付近はほぼ SiO₂ で占められ、表面付近はより酸素含有量が少なくなっていると考えられ、THFA では膜が異なった phase に別れているように考えられる。しかし、各電解液によって生成された酸化膜の全ての S-shift 曲線が膜表面で再び高波数側へ shift しているのは、膜表面に存在している OH 基に原因していると考えられる。以上、(ii)、(iii) から 1100 cm^{-1} 付近のピーク波数は O/Si 比だけでなく、膜中の OH 基濃度を考慮に入れて決定しなければならないと考える。 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯の吸収係数は硼酸硼砂で $0.69\sim 0.76\text{ cm}^{-1}$ であり、THFA、熱酸化膜のものよりもかなり小さい。以上、酸化膜中の OH グループは赤外線吸収特性に大きな影響を示すので酸化膜中の OH 分布をより詳細に調べることにより陽極酸化生成のメカニズムを考察する大きな助けとなるであろう。

次に電子線回折の結果、膜構造は全体的に無定形であり局所的に結晶化の進んだと考えられるパターンを得たが、SiO₂ の薄膜作製は非常に困難で先ず膜作製技術を完全にしてからより微細な部分の回折パターンを得なければならず現段階ではまだ結論は出せない。

(昭 47. 5. 20 受理)

文 献

- 1) S. W. Ing: J. Electrochem. Soc., **109**, p. 221 (1962).
- 2) M. M. Atalla et al: BSTJ, **38**, p. 749 (1959).
- 3) 井上・南条・野村・原: 室工大研報 (理工編), **7** (1), p. 37.
- 4) 半導研究振興会編: 半導体研究 3. “トランジスタと IC のパッシベーション”, 産報, p. 40 (1967).
- 5) J. Kleler: J. Electrochem. Soc., **112** (5), p. 503 (1965).
- 6) W. A. Pliskin et al: J. Electrochem. Soc., **112** (10), p. 1013 (1965).
- 7) S. Yamazaki et al: Surface science, **7**, p. 68 (1967).
- 8) 島内武彦他編: 赤外線吸収スペクトル. 一理論と応用一, 化学の領域増刊 45 号, p. 128, 南江堂.
- 9) 日本化学会編: 実験化学講座 続 10. “赤外線吸収スペクトル”, p. 306, 丸善.
- 10) K. Sato and M. Shibata: J. Phys. Soc. Japan., **21** (6), p. 1088 (1966).
- 11) P. F. Schmidt and M. J. Rand: Solid State Comm. **4**, p. 169 (1966).
- 12) P. F. Schmidt et al: J. Electrochem. Soc., **118** (2), p. 325 (1971).
- 13) J. E. Dieal et al: ibid, **115** (3), p. 326 (1968).