



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



シリコン陽極酸化に及ぼす水の効果

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 宮内, 幸市, 南條, 淳二, 野村, 滋, 原, 進一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3604

シリコン陽極酸化に及ぼす水の効果

宮内幸市*・南条淳二
野村 滋・原 進一

The Effect of Water on Silicon Anodic Oxidation

Koichi Miyauchi, Junji Nanjo, Shigeru Nomura
and Shin-ichi Hara

Abstract

It has been reported that the physical and chemical properties of the silicon anodic oxides differ with the forming conditions of the oxides, and especially, that the water in the electrolyte has a large influence on the electrode reaction and the mechanism of silicon anodization.

In our experiments, the silicon anodic oxides were formed at constant current density, 3 mA/cm², in the solution of THFA, a protonic solvent, +0.04 N-NH₄NO₃ with added water contents varying from 0.3 to 5.0 W%, and the forming time was 90 min. By measuring the weight, thickness and I-R spectrum of the oxide, several effects of the water in the electrolyte were investigated, and following results were obtained. (1) When the water content was about 3 W%, the ionic current efficiency of the oxide formation had the maximum value, 1.1%. It may be guessed that this result was caused by our using the protonic solvent, because all of the OH⁻ ion which are produced by the dissociation of the water in the electrolyte do not contribute to the oxidation but they hydrate with the proton, cation and anion. (2) It was shown by weighing the silicon oxides before and after the anodization that all of the oxides in this experiments belong to "the less oxygen type" with respect to stoichiometric SiO₂. (3) The resistivity of the oxide had a tendency of decreasing in proportion to the increasing of the water content in the electrolyte.

I. ま え が き

シリコン陽極酸化膜の物理的、化学的性質は、一般に酸化膜の生成条件によって異なる。特に、電解液自身の水および電解液中にできる水の存在とその量は、酸化膜の形成機構をも支配し、膜質に与える影響は大きい。P. F. Schmidt¹⁾は、電解液にN-メチルアセトアミドを用いて酸化膜を形成した場合、電解液中の水の存在は、膜の生成速度を増加させると報告している。秋元²⁾らは、テトラヒドロフルフルアルコール(以下、THFAと省略する)を用いた場合、無水よりも含水性の方が大きな形成電圧の増加率を示すが、酸化の進行と共にその増加率は減少し、ピンホールが発生して膜質の低下を来たすと報告している。また、南条^{3),4)}

* 現 電信電話公社

らは、THFA および多量に水を含んだ硼酸・硼砂で酸化膜を形成し、その赤外線吸収特性から、膜内部は多相構造をとり、特に、膜表面付近に分布している水酸基濃度は電解液中の含水量と共に大きくなり、 1100 cm^{-2} 付近の吸収ピーク値に大きな影響を与える。また、 1100 cm^{-1} 付近のピーク位置とその半値幅から、もし酸化膜が結晶化しているならば、 α -tridymite に近い構造であるとし、また、電子線回折の結果、硼酸一硼砂による酸化膜は全体的に無定形であるが、無水 THFA で形成した酸化膜は、酸化時間の短いものに無定形でない明瞭な回折リングを認めている。E. F. Duffek⁵⁾ らは、電解液にエチレングリコールを使用して酸化膜を形成した場合、酸化速度や膜質に与える電解液中の最適含水量は 0.5~3% であると報告している。

本研究は、THFA 中の含水量を 0.3~5% に変えて酸化膜を形成し、その酸化膜の重量および膜厚を測定し、電流効率、抵抗率および膜の密度を求めて、シリコン陽極酸化に及ぼす水の効果を調べたので報告する。

II. 実験方法

(i) 試料：酸化に用いたシリコンウェハーは、P 形で比抵抗が約 $5\sim 15\ \Omega\text{-cm}$ の単結晶(111)面である。これを、フッ酸：硝酸：酢酸=3:8:1 の混合溶液でエッチングし、鏡面にした。

(ii) 電解液：THFA に硝酸アンモニウムを加えて 0.04 規定にし、これに蒸留水を 0.3~5% 添加した。電解液中の含水量はカールフィッシャーで滴定した。

(iii) 酸化：酸化膜の形成は、電流密度が 3 mA/cm^2 の定電流法で行なった。酸化時間は 90 min である。この理由は、酸化時間対形成電圧との関係が直線的であると膜表面の凹凸が最も少なく、しかも水の影響が良く現われるという本研究室の実験結果に従った結果、90 min が含水量の範囲内で平均的な時間となるからである。

(iv) 重量測定：酸化前後のウェハーの重量、酸化膜除去後の重量は電気天秤で秤量した。測定誤差は $5\ \mu\text{g}$ である。酸化前の重量を $X(\text{g})$ 、酸化後の重量を $Y(\text{g})$ 、酸化膜除去後の重量を $Z(\text{g})$ とすると、

$$(i) \text{ 形成された酸化膜の重量} = Y - Z \quad (\text{g})$$

$$(ii) \text{ 酸化膜内のシリコンの重量} = X - Z \quad (\text{g})$$

$$(iii) \text{ 酸化膜内の酸素の重量} = Y - X \quad (\text{g})$$

となる。(iii) に関しては、酸化膜内部の水酸基の存在を考慮に入れず、酸化膜がシリコンと酸素から成り立っているという仮定のもとで求めた。

(v) 膜厚の測定：エリプソメトリー法で測定した。しかし、この装置は著者等の研究室に於いて試作中のもので、現在、膜厚が $2300\ \text{\AA}$ 以下では測定誤差が $\pm 100\ \text{\AA}$ であるが、それ以上の膜厚では誤差が大きくなる。それで、 $2300\ \text{\AA}$ 以上の膜厚に対しては、比色法と干渉顕微鏡による値⁶⁾を参考にして行なった。

また、Si-O 非対称伸縮振動による 1100 cm^{-1} 付近の赤外線吸収ピークの深さと膜厚との間に、直線的な比例関係があるという J. E. Dial⁷⁾ の熱酸化膜についての実験報告に従って、透過法による赤外線吸収ピークの深さと電解液中の含水量との関係を調べた。

(vi) 膜の抵抗率：酸化膜の形成電圧を $v(V)$ 、電流密度を $i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、膜厚を $d(\text{cm})$ とすると、膜の抵抗率は、 $\rho = v/di (\Omega\text{-cm})$ として求められる。

(vii) 電流効率：酸化膜中の酸素の重量から酸素原子数を求め、この値に単位電荷を乗じたものを酸化膜形成中に流した全電流量で割った値を電流効率とした。

III. 実験結果および考察

Fig. 1 は、電解液中の含水量に対する酸化膜の重量、酸化膜中のシリコンと酸素の含有量の関係を示した。各重量とも含水量が約 3% のとき極大値を示している。Fig. 2 は、電解液中の含水量に対する膜厚および 1100 cm^{-1} 付近の赤外線の吸収率の関係を示した。いずれも、含水量が約 3% のとき最大値を示し、膜厚は 3300 \AA 、赤外線吸収率が 38% となった。以上の測定結果から、一定時間内に生成される酸化膜の量は、電解液中の含水量によって異なり、著者らの行なった実験範囲では、含水量が約 3% のとき最大となっていると考える。すなわち、一定時間内で行なわれる酸化反応の速度は、電解液中の含水量が約 3% のとき最大となっていると考えられる。

酸化膜は、電解液中の水が電離して生じた OH^- イオンが膜中を移動して酸化膜とシリコン界面に到達し、そこでシリコンと結合することによって生成されるものとする。したがって、反応速度の相異は、水酸基イオンの供給率が電解液中の含水量によって異なっているために生じたものとする。このイオン供給率の変化が電流効率の変化となって現われるものと考えられるので、酸化膜形成中に流した全電流のうち、実際に酸化膜の形成に寄与した水酸基イオンの酸素原子がシリコンと結合したものとして、Fig. 1 で求められた酸素重量から電流効率を計算してみた。その結果が、Fig. 3 である。含水量が約 3% のときの電流効率は 1.1% である。しかし、この値は膜中の Si-OH の結合形を無視して計算した値であるから、実際の電流効率は、この値より小さいものとする。

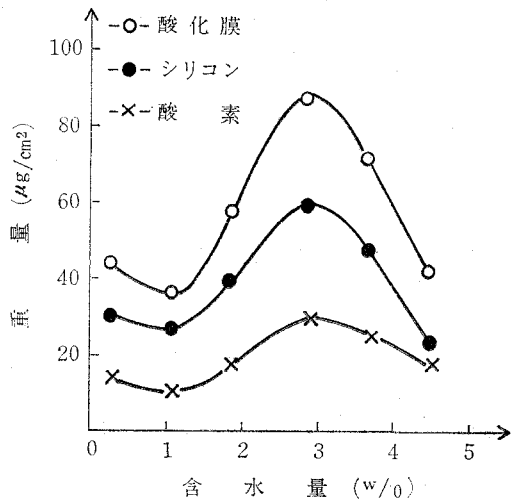


Fig. 1. 電解液中の含水量に対する酸化膜および消費されたシリコンと酸素の重量

さて、著者らの用いた THFA はプロトン溶媒であり、かつ、水酸基イオンは強い水素結合受容体であるために、電解液中の水は、この溶媒や溶質が電離してできたプロトンやカチオン又はアニオン等との水和に費いやされたり、水が電離して生じた水酸基イオンが THFA との溶媒和にも費いやされて、電解液中の水が全て酸化種となって作用していないものと考えられ、結果的にこの影響が Fig. 3 で求められた電流効率となって現われたのではないかと考えられる。すなわち、電解液中の含水量が約 3% のとき水酸基イオンの供給率が最大となって酸化速度が最大となるのは、THFA がプロトン溶媒であるために起こったものと考えられる。この点、極性非プロトン溶媒中では、水酸基イオンは溶媒和しにくく、裸に近い状態で極めて反応性に富み、水が電離して生じた水酸基イオンは直接酸化種となって、含水量と酸化種とが線形な関係になるのではないかと考えられるので、今後、極性非プロトン溶媒を用いて実験を行ない検討する予定である。

次に、含水性電解液中で形成したシリコン陽極酸化膜は多相構造をとり、特に膜表面に水酸基が高濃度に分布しているため⁴⁾簡単には評価できないが、Fig. 1

で得られた実験結果から、酸化膜中のシリコンに対する酸素の比率を求めてみると、Fig. 4 の結果が得られた。これから、著者らの得た酸化膜は、化学量論的にみて酸素不足形である。

次に、J. E. Dial⁷⁾らは熱酸化膜の実験に於いて、酸化膜の厚さと、 1100 cm^{-1} 付近のシリコンと酸素の結合による赤外線吸収ピークの深さとの間に直線的な関係があって、膜厚の増加とともに吸収ピークの深さも大きくなると報告している。著者らの得た酸化膜の膜厚と赤

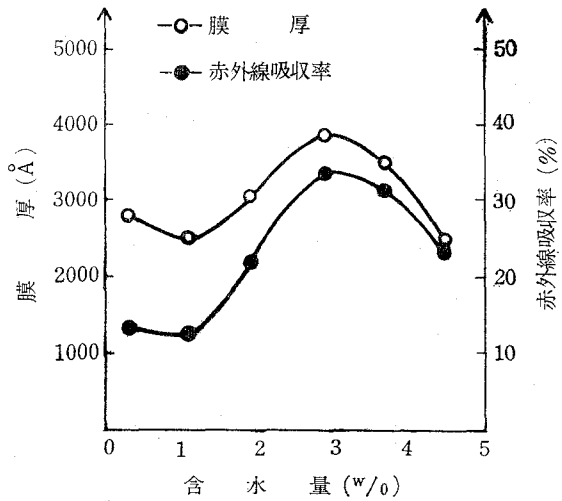


Fig. 2. 電解液中の含水量に対する膜厚および赤外線吸収率

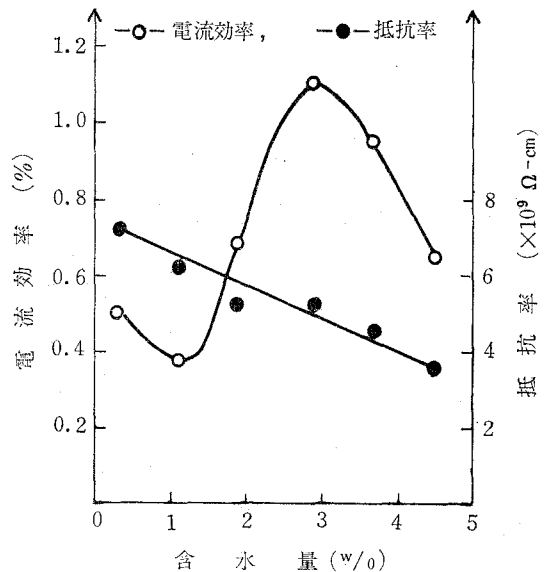


Fig. 3. 電解液中の含水量に対する酸化膜形成につかわれた電流効率と酸化膜の比抵抗

外吸収ピークの深さとの間には、Fig. 2 で示すように、含水量が約4% まではほぼ同様な傾向を示し、直線性が保たれているが、含水量が4% を越えると直線性からはずれて膜厚に比較して吸収ピークの深さは浅くなっている。これは、含水性電解液で形成した酸化膜の場合、膜の構造が 1100 cm^{-1} 付近の吸収種となるシリコンと酸素の結合形の他に、シリコンと水酸基の結合の様な他の結合形が存在している⁴⁾ ことに起因していると考えられる。

Fig. 3 には、電解液中の含水量と酸化膜の抵抗率との関係をも示したが、全体的に、含水量の増加に伴って抵抗率が減少する傾向を示している。陽極酸化の場合、膜中を移動するキャリアは、電子、水酸基イオン、プロトンなどが考えられるが、酸化膜の電子伝導率がイオン伝導率よりも小さいうち、すなわち、同図に示した電流効率が增大している電解液中の含水量が3% までは、酸化膜内を水酸基イオン又は、プロトンが移動することによって電荷が運ばれているものと考えられる。したがって、含水量が約3% までの間の抵抗率の減少は（キャリアの移動速度が一定として）、

水酸基イオンの供給量が増大するために起こったものと考えられる。また、含水量が3% 以上での抵抗率の減少は、電流効率が減少していることと、Fig. 1 で示したように、酸化膜の重量が減少していることから、電子伝導が支配的になって電解液と酸化膜界面から膜中へ向って電子の注入が活発になることに起因していると考えられる。電子の注入が活発になると、酸化膜と電解液界面付近のプロトンが電子をトラップして水素ガスとなり、ある圧力に達すると酸化膜を破壊して電解液中に出る。この結果ピンホールが発生して低抵抗路をつくり、さらに酸化膜の抵抗率を減少させる要因となっているものと考えられる。

次に、Fig. 1 で得られた酸化膜の重量と、Fig. 2 の膜厚とから、電解液中の含水量に対する酸化膜の密度を求めた結果が Fig. 5 に示されてある。

含水量の増加に伴って酸化膜の密度が減少する傾向を示した。

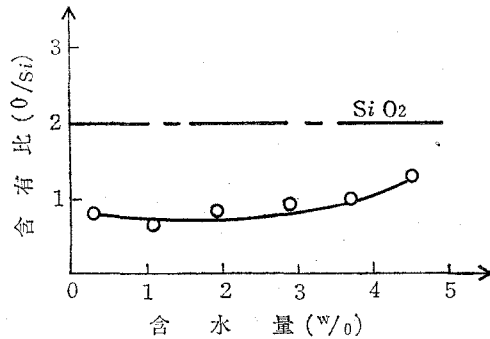


Fig. 4. 電解液中の含水量に対する酸化膜中の O/Si 比率

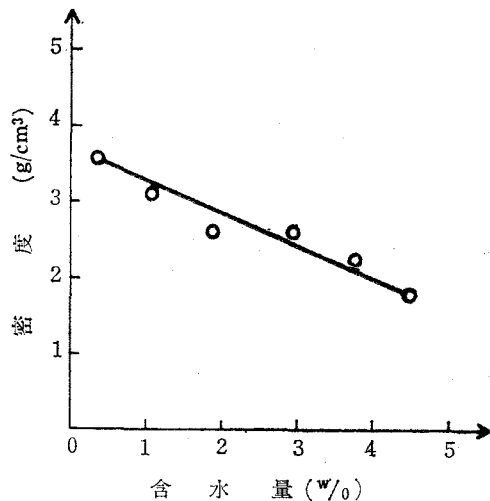
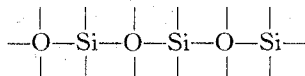


Fig. 5. 電解液中の含水量に対する酸化膜の密度

著者らの報告⁴⁾によると、膜の表面水酸基濃度は電解液中の含水量と共に増大し、この濃度の増大に伴って 1100 cm^{-1} 付近の赤外吸収ピーク位置を高波数側へ移動する。又、含水水性電解液で形成した酸化膜を脱水縮合反応を行なわせて膜中の水酸基濃度を減少させるとこのピーク位置が低波数側へ移動する。このことは、膜中の水酸基濃度の増加に従がい、酸化膜の網目構造の中に Si-OH による結合系が増加することによって、結合の直鎖を短かくし、ポーラスな酸化膜が形成されているものと考えられる。したがって、含水量が少ないうちは、



のシリコンと酸素による結合が比較的広範囲に連続していて、密度の高い酸化膜が形成されているが、含水量が増加するにしたがって、上記シリコンと酸素の結合形の中に



の結合形が増加していき、その結果、網目構造が疎になって、酸化膜の密度は減少していくものとする。

IV. 結 言

THFA 中で 90 分間、シリコンを陽極酸化した場合、全体的に酸素不足形の酸化膜が形成されるが、電解液中の含水量が約 3% のとき酸化膜の重量および膜厚が最大の値を示した。また、電流効率を求めた結果、この含水量のとき酸化速度が最大となり、水の効果が最も大きく現われたものとする。これは、THFA がプロトン溶媒であるため、酸化種である水が電離してできた水酸基イオンが全て酸化に寄与しているのではなく、電解液中のプロトンやアニオン又はカチオンと水和することに起因しているものとする。非プロトン溶媒中では水酸基イオンは溶媒和しにくく、裸に近い状態で極めて反応性に富み、直接酸化種となるものとする。したがって、今後の研究に於いて、両溶媒の電解液の赤外線吸収特性等からイオンの溶存度を調べ、さらに、電解液中の含水量を一定にしておき、酸化時間をパラメータにして酸化膜を形成することによって、酸化速度、酸化機構および膜質に与える水の効果を調べる必要がある。

おわりに、本研究をすすめるにあたり、御助言と測定装置を貸与下さいました本学金属工学科太刀川哲平教授、化学工学科原弘助教授、工業化学工学科武田新一助手に感謝する。

(昭和 49 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) P. F. Schmidt: J. Electrochem. Soc., **115**, 2 (1968).
- 2) 秋元・柴田・南条・野村・原: 電四北支連大, 昭 46.

- 3) 南条・野村・原：電四北支連大，昭46.
- 4) 南条・野村・原：電子通信学会，電子部品・材料研究会資料 CPM 73-49 (1973-07).
- 5) E. F. Duffek, C. Myloie and E. A. Benjamini: *Electrochem. Technol.*, **3**, 75 (1965).
- 6) R. M. バーガー, R. P. ドノファン編, 菅野卓雄監訳: シリコン集積素子技術の基礎, 初版, 67 p (地人書館, 1970).
- 7) J. E. Dial, R. E. Gong and J. N. Fordemwalt: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 3 (1968).