

シリコン熱酸化膜形成におけるオゾンの促進効果

清水 秀 己・種 村 修 一*
(技術科教室)

Effects of Ozone on Thermal Oxidation of Silicon

Hideki Shimizu and Syuichi Tanemura
(Department of Technology)

ABSTRACT

Thermal oxidation of Silicon a mixed oxygen and ozone ambient in the temperature range of 400°C-800°C is reported. Between 400°C and 600°C a large enhancement in oxidation is observed compared with conventional oxide growth in a pure oxygen ambient. For temperature above 800°C conventional thermal oxidation dominates and no significant enhancement is found. Effects of Ozone in short-time oxidation is more remarkable than in long-time oxidation, reflecting that surface reaction dominates in short-time oxidation.

1 はじめに

シリコンの熱酸化は、集積回路素子の形成において、重要なプロセスである。SiO₂熱酸化膜は、シリコン表面のパッシベーション層、インプラントレーションやシリコンへのドーパントの拡散に対するマスクとし、あるいは能動素子間の絶縁体として用いられている。典型的な集積回路形成において、SiO₂膜を成長するためには、シリコンはドライ(dry)あるいはウェット(wet)酸素の存在中で、高温(800°C以上)に曝される。シリコンウェハーが長時間、高温に曝されると、ドーパントや不純物が転移し、能動素子の形成において問題を生じる。それゆえ、より低い温度で、早くSiO₂膜を成長させることが望まれる。MOS(金属/酸化膜/半導体)技術における最も重要なステップの一つである高品質のゲート酸化膜の形成は、850°C以上の温度で、ドライ酸素雰囲気中で、通常の管炉あるいは RTP (Rapid Thermal Processor) で通常実行される。これ以下の温度では、酸化膜の成長速度は、実用的にならないほど小さい。しかしながら、例えば、ハロゲン種あるいは水蒸気などを用いた種々な方法で、酸化プロセスの促進が試みられている。また、紫外線によるオゾン発生装置を用いて、微量のオゾン濃度の酸素を用いて、シリコンの酸化の活性が増加したという報告もあったが¹⁾、その後、オゾンによるシリコンの促進効果に関する報告は見られなかった。最近になって、BDO (Barrier Discharge Ozonizer) により比較的オゾン濃度の高い(3%-4%)オゾン/酸素混合ガスを用いて、RTP で高いシリコン酸化促進効果を得た

という報告もある²⁾。

近い将来、シリコンでは達成できない高温領域や放射線環境下などの過酷な条件下でのデバイス材料として有望な SiC (炭化珪素)は、高温下でも安定であり、熱酸化が困難だと言われている。そこで、我々は、シリコン熱酸化がオゾンの存在により促進される可能性があることより、簡単にオゾンを経電的に発生させることのできるコロナ放電を用いたオゾナイザーにより、オゾンを経電的に発生させ、そのオゾンを用いて、通常の石英管炉をにより、先ず最初に、シリコン熱酸化を行った。今回は、シリコン熱酸化におけるオゾンの促進効果について、得られた実験結果とその検討を報告する。

2 実験方法

2-1 実験装置

2-1-1 石英管炉とオゾナイザー

酸化に用いた実験装置は、主に石英管炉とオゾナイザーからなっている。Fig. 1 にその概略図を示す。石英管炉は、通常の熱酸化でよく用いられているもので、電気炉により石英管を熱するホットウォール (Hot Wall) 型を使用した。オゾナイザーに関しては後でも触れるが、コロナ放電を用いたオゾナイザーを使用し

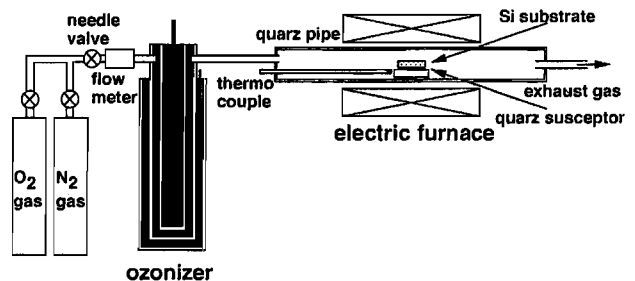


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus.

*現在、武豊町立富貴中学校

た。オゾンナイザーには種々あるが、コロナ放電を用いたオゾンナイザーは、比較的簡単に電氣的にオゾンを生産させることができる。

2-1-2 コロナ放電を用いたオゾンナイザー

オゾンは酸素の同素体で、空気中の放電で発生し、殺菌や漂白作用があることで知られている。今回使用したコロナ放電を用いたオゾンナイザーには、酸素を原料ガスとして用いた。空気を用いるより発生するオゾンの濃度が高く、取量も多いためである³⁾。

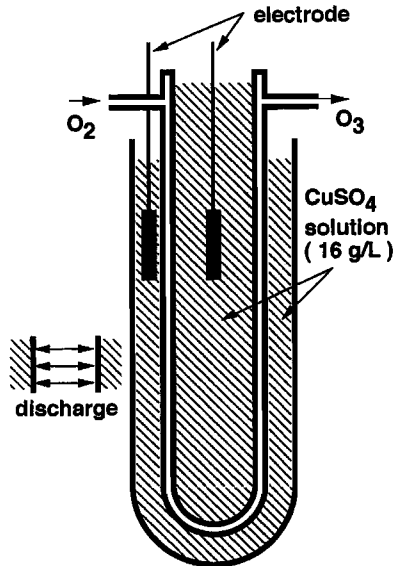


Fig. 2 Schematic of the Ozonizer by using Corona Discharge.

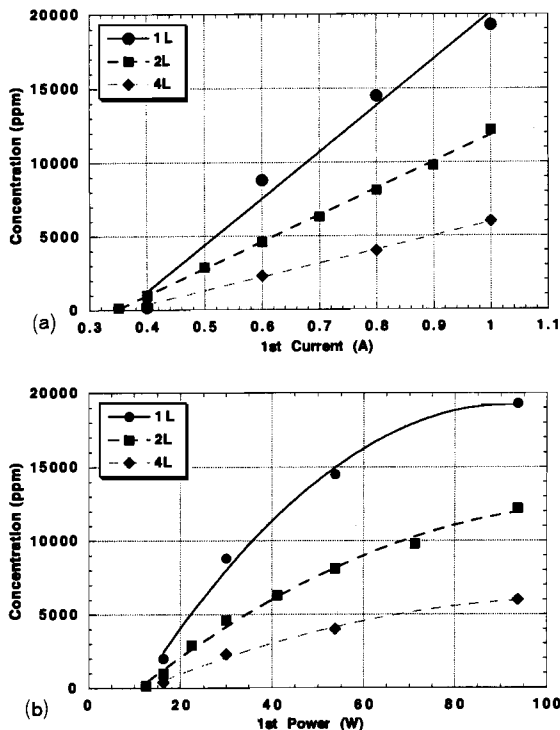


Fig. 3 Ozone concentration as a function of the primary current (a) and the primary electric power (b).

今回使用したコロナ放電を用いたオゾンナイザーの概略図とオゾンの生成過程を Fig. 2 に示す。コロナ放電を発生させるための高圧電源として、漏れ変圧器 (leakage transformer, 通称; ネオトランス) を用い、この1次電圧、1次電流、1次電力をモニターした。これらの値に対する発生するオゾンの濃度をオゾンモニター (紫外線吸収による濃度計: DY-1500ダイレック株式会社製) により測定した結果を Fig. 3 (a)(b) に示す。1次電力とオゾン発生濃度の関係は2次曲線になり、一方1次電流とオゾン発生濃度の関係は直線を示しており、この直線関係から1次電流を調整して、所定のオゾン濃度とした。実際の実験においては流量を 2L/min 一定とした。

2-2 実験方法

2-2-1 シリコン基板の洗浄

Si(100) ウェハを15mm×15mmに切り出したものをシリコン基板とし、以下の手順で洗浄した。

- (1) シリコン基板をアセトンに浸し、超音波洗浄器で15分間洗浄する。
- (2) シリコン基板を純水に浸し、超音波洗浄器で15分間洗浄する。
- (3) シリコン基板を沸酸 (12%) に2分間浸し、シリコン基板表面の自然酸化膜 (native oxide) をエッチングする。

2-2-2 酸化

酸化は以下の手順で行った。

- (1) 洗浄したシリコン基板を石英管炉 (直径30mm, 長さ600mm) の石英サセプターの上に設置する。
- (2) 純窒素により、5分間パージする。
- (3) 純窒素を流した状態で、所定の酸化温度まで温度を上昇させる。
- (4) 所定の温度に到達したら、純酸素 (2 L/min) を流し、直ちにオゾンナイザーを始動させる。
- (5) 所定の酸化時間までシリコン基板にオゾンを供給する (500ppm~10000ppm)。
- (6) オゾンナイザーを止め、直ちに純酸素を止め、純窒素によりパージし、冷却する。

尚、オゾンを用いない純酸素のみによる酸化の場合は、オゾンナイザーを始動せず、シリコン基板に純酸素を供給し、同様の手順で行った。

酸化時間は1分間隔で5分までと、5分間隔で20分までと、30分と、1時間間隔で4時間まで変化させた。酸化温度は100℃間隔で400℃から800℃まで変化させた。

2-2-3 測定

実験によって得られたシリコン基板の酸化膜は、エリプソメーターにより10mm×10mmの範囲で測定間隔1mmのマッピング測定を行った。酸化膜の屈折率は通常

の熱酸化膜で報告されている値である1.4~1.5の範囲に固定し、シリコン基板の光学定数である屈折率と消衰係数は文献値 ($n=3.882$, $k=-0.018$) を用い、酸化膜厚を算出した⁴⁾。

3 実験結果および検討

3-1 温度と膜厚

今回の実験での酸化時間は、1分間隔で5分まで(1分, 2分, 3分, 4分, 5分)と、5分間隔で20分まで(5分, 10分, 15分, 20分)と、30分と、1時間間隔で4時間まで(60分, 120分, 180分, 240分)である。酸化時間は100℃間隔で400℃から800℃まで変化させた。

ここでは、それぞれの酸化時間に対して、酸化温度が上昇していくと、酸化膜厚がどのように変化していくかに注目する。また、オゾンにより酸化膜成長がどの程度促進されたかを知るため、促進率 (Enhancement) を求める。促進率はオゾン混合時の膜厚を X_{O_3} 、酸素のみの時の膜厚を X_{O_2} としたとき、

$$\text{Enhancement} = \frac{X_{O_3} - X_{O_2}}{X_{O_2}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

で表わされる。この促進率を用い、それぞれの酸化時間に対して、酸化温度が上昇していくと、酸化膜成長の促進にどのように影響が出てくるのかに注目した。ここでは全てオゾンの濃度は10000ppm一定とした。尚、オゾン濃度の依存性に関しては後に述べる。

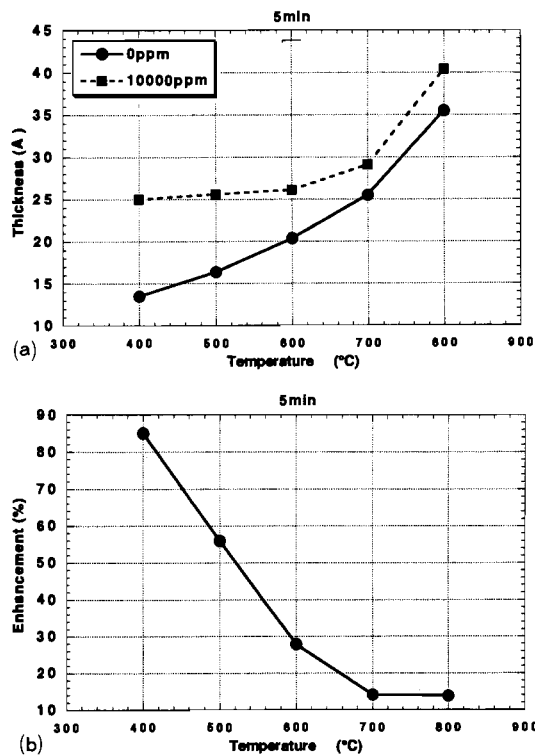


Fig. 4 Oxide thickness(a) and oxidation enhancement (b) for 5 min of the oxidation time as a function of the oxidation temperature.

典型的な変化を示すものとして、酸化時間5分, 30分, 240分での酸化温度に対する酸化膜厚の変化と酸化温度に対する促進率の変化を表わした図を Fig. 4,

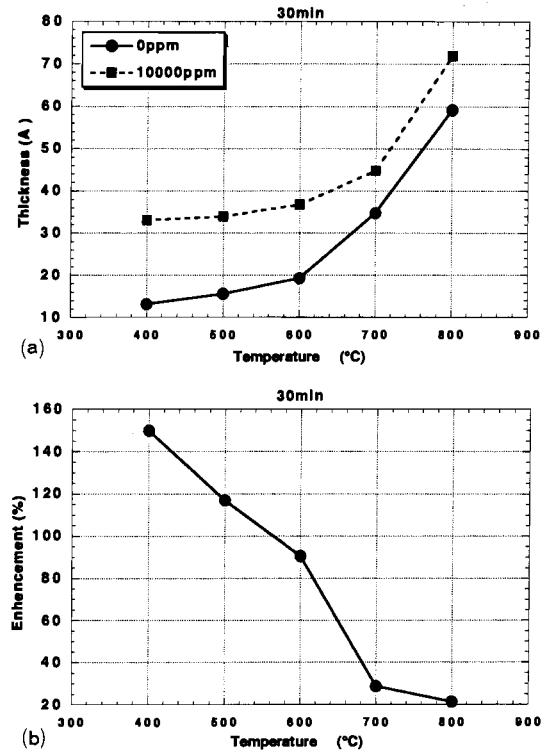


Fig. 5 Oxide thickness(a) and oxidation enhancement (b) for 30 min of the oxidation time as a function of the oxidation temperature.

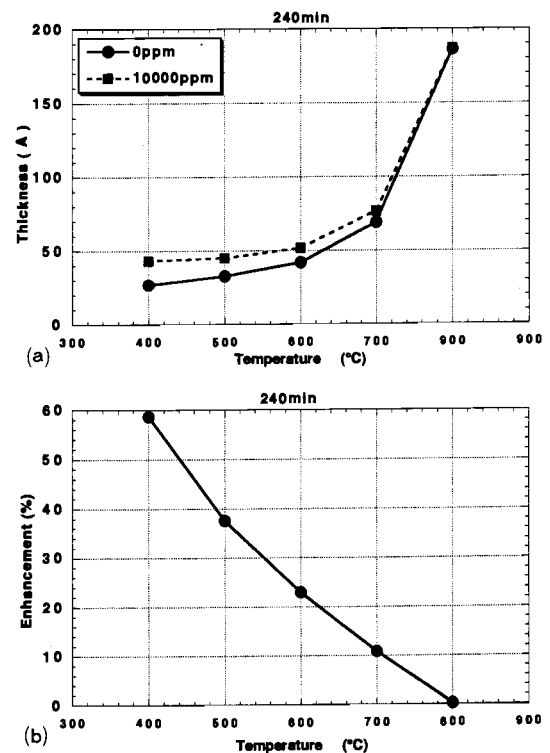


Fig. 6 Oxide thickness(a) and oxidation enhancement (b) for 240 min of the oxidation time as a function of the oxidation temperature.

Fig. 5, Fig. 6 にそれぞれ示す。図よりどの酸化時間に対しても温度の上昇とともに膜厚が上昇している。そして、酸素のみによる熱酸化(図中, 0 ppm と示した。)とオゾンを混合した熱酸化(図中, 10000ppm と示した。)とでは、オゾンを混合したときの方が厚い酸化膜が成長している。しかし、促進率に注目すると、温度の上昇とともに促進率は単調に低下している。これは、高温でのオゾンの効果は低下し、低温でのオゾンの効果が顕著であることを示している。このことより、比較的低温ではオゾンによるシリコン酸化の促進効果があると考えられる。

3-2 酸化時間と促進率

温度と促進率の関係は、前述した通り、比較的低温では高い値を示している。しかし、酸化時間の変化したともない促進率は変化している。それを詳細に示したのが Fig. 7 の酸化時間と促進率の関係である。どの温度においても促進率は酸化時間が20分から30分付近をピークとして、酸化時間とともに増加するが、それを過ぎると単調に低下している。つまり酸化時間が長くなると、オゾンの酸化への効果が少なくなっていると考えられることができる。

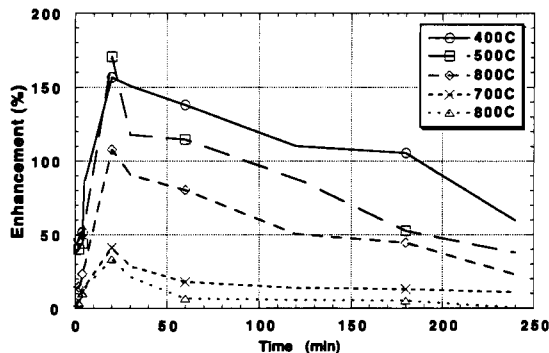


Fig. 7 Oxidation enhancement for various oxidation temperatures as a function of the oxidation time.

3-3 酸化時間と膜厚

ここでは、酸化時間と膜厚の関係について考察する。典型的な場合として、400°C, 600°C, 800°Cにおける酸化時間と膜厚の関係を Fig. 8(a), (b), (c)にそれぞれ示す。図より、どの酸化温度に対しても時間の経過とともに膜厚が増加している。これは、酸素のみによる熱酸化、オゾンを混合した熱酸化それぞれについて見られる。

酸素のみによる熱酸化とオゾンを混合した熱酸化の図を比較すると、400°Cでは2つのグラフに開きがあるが、800°Cではほとんど開きがない。酸化温度と膜厚の項で述べた、温度が高温に達するとオゾンの促進効果が少なくなる様子がここでも分かる。また、20から30

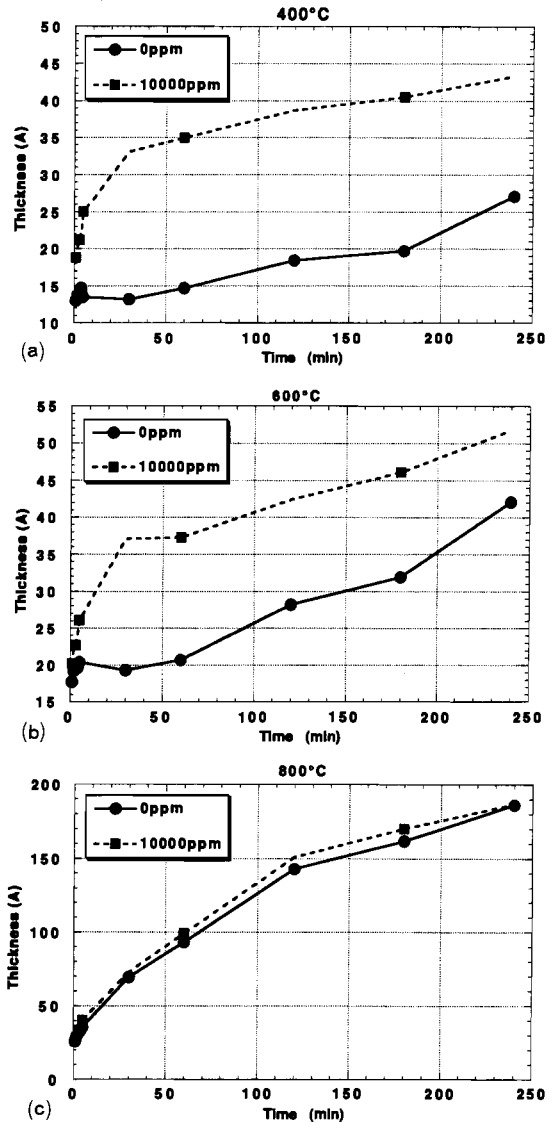


Fig. 8 Oxide thickness at 400°C (a), 600°C (b), and 800°C (c) of the oxidation temperature as a function of the oxidation time.

分付近では2つのグラフに開きがあるが、それ以降時間の経過とともに開きが少なくなっている。酸化時間と促進率の項で述べた、長時間になると促進効果が少なくなる様子も分かる。

次に、それぞれの酸化温度における酸素のみによる熱酸化とオゾンを混合した熱酸化のグラフの変化の仕方に注目してみると、400°Cで見られるような2つグラフが異なった形と、800°Cで見られるような2つのグラフが似た形をしているものに分けることができる。これは、オゾンを用いた場合、酸化膜の成長機構が酸化温度が低温と高温とでは違いがあることを暗示している。そこで、酸化膜の成長機構については後に考察することとする。

3-4 オゾン濃度と膜厚

酸化時間と促進率の関係の項で述べたように、酸化時間が20分から30分でどの温度でも促進率がピークを示した。よって、酸化時間20分におけるオゾン濃度による酸化膜厚の変化に注目した。オゾン濃度は500ppmから10000ppmまで変化した場合の酸化膜厚の変化をFig. 9に示す。オゾン濃度0 ppm (酸素のみによる熱酸化) から500ppmに濃度が上昇すると酸化膜厚はどの温度においても上昇する。特に、低温での膜厚の変化は顕著である。オゾン濃度が500ppmから10000ppmまでの変化に対して、低温においては、ほとんど膜厚は変化せず、飽和の傾向がみられる。一方、高温においては、膜厚は徐々に増加する傾向がみられる。Chao¹⁾らは、酸化温度700℃、酸化時間140分で、酸素のみによる酸化の場合、酸化膜厚が42 [A]で、オゾン濃度2.25ppmの場合、酸化膜厚が62 [A]であったことを報告している。我々のデータ500ppmと照らし合わせてみると、かなり低濃度で飽和する傾向があることを示している。

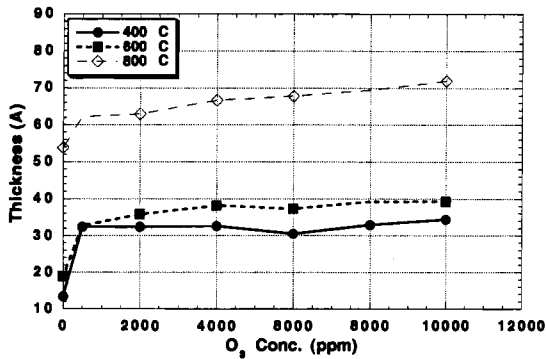


Fig. 9 Oxide thickness for various oxidation temperatures as a function of the Ozone concentration.

3-4 酸化膜成長機構

さて、700℃以下の比較的低温で、オゾンによる促進効果が認められたが、オゾンがシリコンの酸化にどのように関わっているかを検討することは、今後、オゾンを実際のプロセスに採用できるかの鍵となる。そこで、今まで、酸素を用いた熱酸化の解析に用いられていた、Deal-Grove type Linear Parabolic model (拡散モデル)を用いて実験データを整理した⁵⁾。通常酸素を用いた熱酸化で、酸化時間が長時間の場合、酸化膜厚と時間の関係は

$$d^2 = Bt \quad (2)$$

で表わされる。ここで、 d は酸化膜厚、 t は酸化時間、 B は比例定数である。短時間の場合は、

$$d = \frac{B}{A} (t + \tau) \quad (3)$$

で表わされる。ここで、 d は酸化膜厚、 t は酸化時間、 B/A は比例定数、 τ は酸化以前の酸化膜である。そこで、今回の酸化時間30分から240分を長時間、酸化時間1分から5分を短時間とし、酸化膜の成長機構について検討した。

3-4-1 長時間における熱酸化

酸化時間30分~240分での熱酸化の成長機構について、酸素のみによる熱酸化とオゾンを混合した熱酸化とを比較し、オゾンの促進効果について検討した。

(i) 酸素のみによる熱酸化

通常酸素を用いた長時間における酸化膜と時間の関係は、式(2)で表わされることから、実験結果をこの式で整理し、直線近似したものがFig. 10である。(a)は酸化温度400℃~600℃、(b)は酸化温度700℃~800℃を示している。かなりの精度で直線近似できることが図より示される。特に、高温になればより精度が高くなり、拡散モデルの適用が妥当であることを示している。グラフから得られた直線の傾き(B)は絶対温度 T に対して

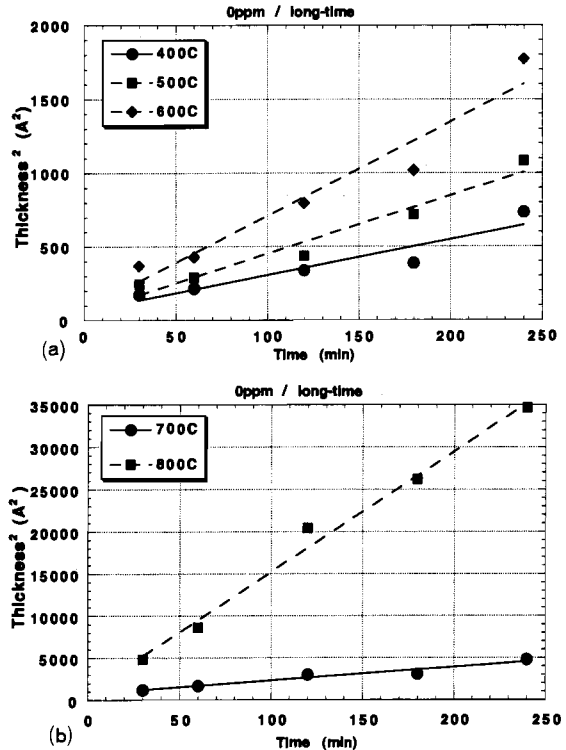


Fig. 10 The fit of oxidation data to Eq. (2) for long oxidation time by using O₂ gas in the range of 400℃~600℃ (a) and 700℃~800℃ (b).

$$B = C \exp(-Ea/kT) \quad (4)$$

の関係をもつことが知られている。ここで、Cは定数、Eaは活性化エネルギー、kはボルツマン定数、Tは絶対温度である。そこで、Fig. 10 (a), (b)に示した各酸化温度に対する直線の傾き(B)を求め、絶対温度の逆数1/Tに対して対数グラフに表わしたもの(アレニウスプロット)がFig. 11である。図中の各点に対して直線近似をすると、酸化温度600℃付近で2つの直線に分けることができる。このことから、酸化膜の成長過程が600℃付近を境に変化していると考えられる。そして、400℃~600℃の低温領域における直線の傾きより、B(成長速度定数)に対する活性化エネルギー(Ea)を求めると、0.2eVという値をとった。同様に600℃から800℃の高温領域における活性化エネルギー(Ea)を求めると1.2eVという値をとった。L. E. Katzらは、700℃以上の高温でドライ酸素を用いた(111)Si熱酸化に対して、活性化エネルギーの値1.24eV、ウェット酸素を用いた(111)Si熱酸化に対して、0.71eVを報告している⁹⁾。我々が得た高温での活性化エネルギーの値と良い一致を示す。

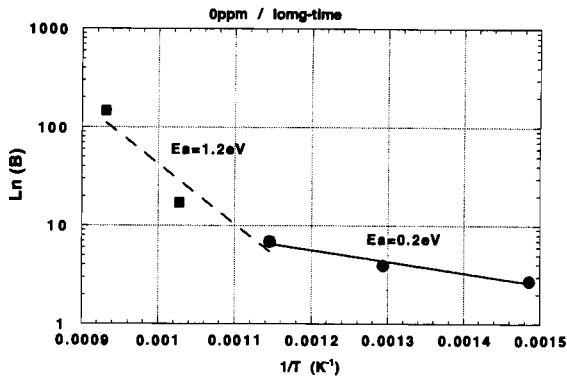


Fig. 11 Arrhenius plot of the rate constant(B) for long oxidation time by using O₂ gas.

(ii) オゾンを混合した熱酸化

オゾンを混合した場合の実験結果を同様に式(2)で整理すると Fig. 12 (a), (b)で示すように精度よく直線になっている。これは酸素のみによる熱酸化時と同様、シリコンを酸化する反応種が、酸化膜を拡散することによって酸化が進行していることを示している。Fig. 12 (a)は酸化温度400℃~600℃、(b)は酸化温度700℃~800℃を示している。これらより、酸素のみによる熱酸化の場合と同様、各酸化温度に対する直線の傾きBを求め、アレニウスプロットしたのがFig. 13である。図中の各点に対して直線近似をすると、酸素のみによる熱酸化の場合と同様、酸化温度600℃付近で2つの直線に分けることができる。このことから、酸化膜の成長過程が600℃付近を境に変化していると考えられる。そして、400℃~600℃の低温領域における直線の傾きよ

り、B(成長速度定数)に対する活性化エネルギー(Ea)を求めると、0.1eVという値をとった。同様に600℃から800℃の高温領域における活性化エネルギー(Ea)を求めると1.2eVという値をとった。

活性化エネルギーに関して考察すると、まず低温領域(400℃~600℃)において、酸素のみによる熱酸化での活性化エネルギーは0.2eVであった。それに対して、オゾンを混合した熱酸化では0.1eVであった。同じ温度範囲に対して、オゾンを混合した熱酸化では、酸素のみの熱酸化の半分の活性化エネルギーである。

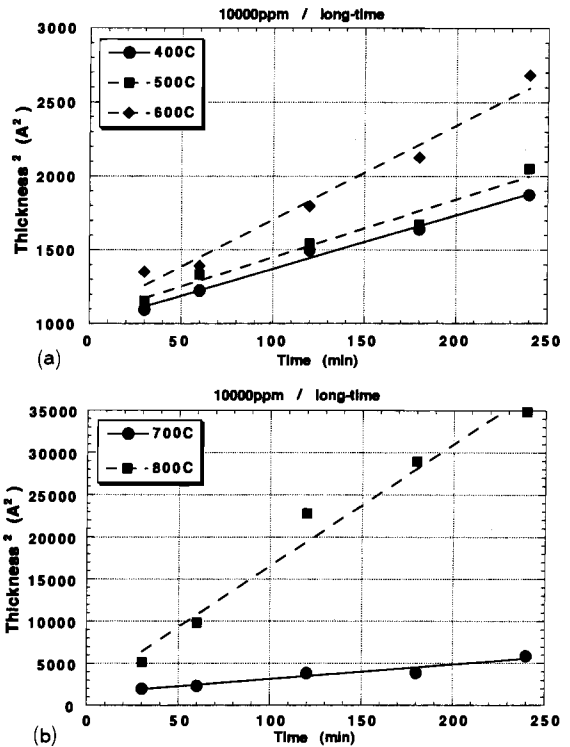


Fig. 12 The fit of oxidation data to Eq. (2) for long oxidation time by using O₃ gas in the range of 400℃-600℃ (a) and 700℃-800℃ (b).

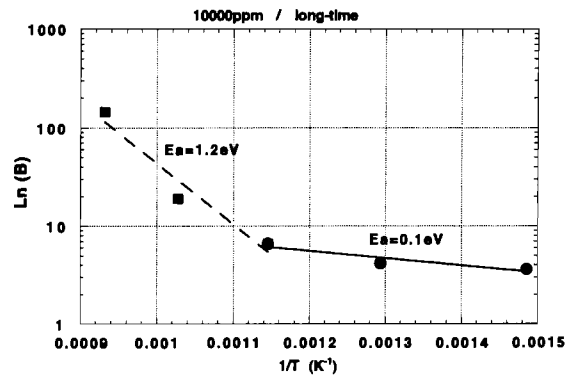


Fig. 13 Arrhenius plot of the rate constant(B) for long oxidation time by using O₃ gas.

つまり、オゾンを混合した場合、温度依存性が低くなり、シリコンの酸化膜成長にオゾンの効果がかなり影響していると考えられる。一方、高温領域（600℃～800℃）の場合、活性化エネルギーは、酸素のみによる熱酸化、オゾンを混合した熱酸化ともに1.2eVという同じ値をとった。このことから、オゾンを用いても、通常の酸素のみによる熱酸化と同じ成長機構であり、高温領域ではオゾンの促進効果が期待できない。

以上のことから、酸化時間が長時間の場合主に拡散律束により酸化が進行し、シリコンの熱酸化におけるオゾンの効果は、低温領域（400℃～600℃）で有効であると考えられる。

3-4-2 短間における熱酸化

酸化時間1分～5分の熱酸化の成長機構について、酸素のみによる熱酸化とオゾンを混合した熱酸化とを比較し、オゾンの促進効果について検討した。

(i) 酸素のみによる熱酸化

通常の酸素を用いた短時間における酸化膜と時間の関係は、式(3)で表わされることから、実験結果をこの式で整理し、直線近似したものが Fig. 14 である。時間の経過とともに酸化膜厚が増加しているのが分かる。そして、それぞれの直線に注目してみると、酸化温度400℃～600℃では成長速度定数である傾き（B/A）にほとんど差がなく、0.56～0.67（Å/min）の範囲に入っている。長時間の場合と同様、短時間での熱酸化においても、直線の傾き（B/A）は

$$B/A = D \exp(-E_a/kT) \quad (5)$$

の関係をもつことが知られている。ここで、Dは定数、 E_a は活性化エネルギー、kはボルツマン定数、Tは絶対温度である。そこで、Fig. 14 に示した各酸化温度に対する直線の傾き（B/A）を求め、絶対温度の逆数1/Tに対して対数グラフに表わしたもの（アレニウスプロット）が Fig. 15 である。図中の各点に注目すると、

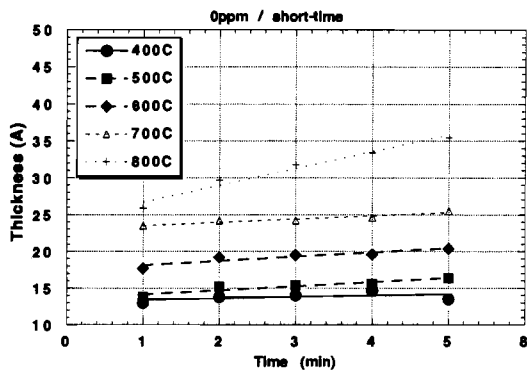


Fig. 14 The fit of oxidation data to Eq. (3) for short oxidation time by using O_2 gas for various oxidation temperature.

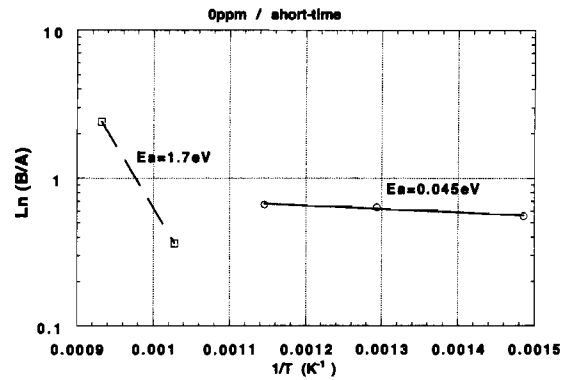


Fig. 15 Arrhenius plot of the rate constant(B/A) for short oxidation time by using O_2 gas.

800℃での値が突出している。グラフ中の各点に対して直線近似をし、活性化エネルギーを求めることを試みた。400℃～700℃では成長速度定数（B/A）に有意差がないため、有効な値を求められなかった。しかし、400℃～600℃に対しては1/Tに対して弱い負の傾きを示しており、直線近似すると、0.045eVという活性化エネルギーの値を示した。成長速度定数（B/A）に差がある700℃～800℃では1.7eVという値をとった。またL. E. Katzらは、短時間酸化において700℃以上の高温でドライ酸素を用いた（111）Si熱酸化に対して、活性化エネルギーの値2.0eV、ウェット酸素を用いた（111）Si熱酸化に対して、1.96eVを報告している⁶⁾。

(ii) オゾンを混合した熱酸化

オゾンを混合した場合の実験結果を同様に式(3)で整理すると Fig. 16 で示すように精度よく直線に沿っている。酸素のみによる熱酸化の場合と同様、時間の経過とともに酸化膜厚が増加している。そして、それぞれの直線に注目してみると、酸素のみによる熱酸化の場合と同様、酸化温度400℃～600℃では成長速度定数である傾き（B/A）にほとんど差がなく、1.45～1.63（Å/min）の範囲に入っている。しかし、酸素のみによる酸化の場合と比較すると、3倍程度大きな値を

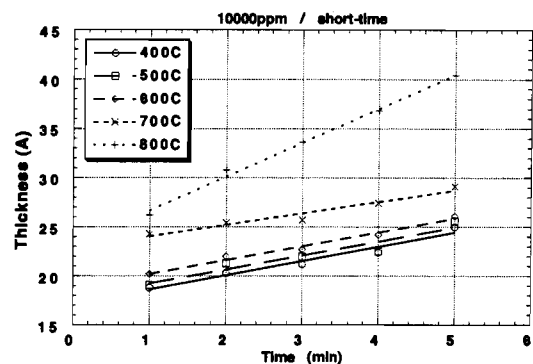


Fig. 16 The fit of oxidation data to Eq. (3) for short oxidation time by using O_3 gas for various oxidation temperature.

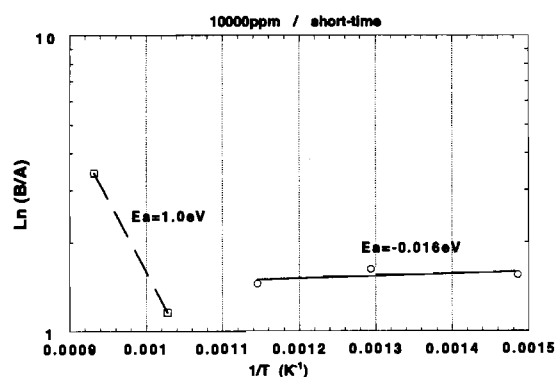


Fig. 17 Arrhenius plot of the rate constant(B/A) for short oxidation time by using O₃ mixture gas.

もち、低温でのオゾンの促進効果を示唆している。Fig. 15 の直線の傾きから求めた成長速度定数 (B/A) をアレニウスプロットしたのが Fig. 17 である。図中の各点に注目すると、酸素のみによる熱酸化で得たグラフと同様、800℃での値が突出している。ここでもグラフ中の各点に対して直線近似をし、活性化エネルギーを求めるを試みたが、400℃～700℃では成長速度定数 (B/A) に有意差がないため、有効な値を求められなかった。しかし強引に直線近似を施すと-0.016 eV という負の活性化エネルギーを得た。成長速度定数 (B/A) に差がある700℃～800℃では活性化エネルギーは1.0eV という値をとった。この値は、E. Katzらが報告した値 (2.0eV) の半分であり、短時間酸化の場合、高温でもオゾンの効果が存在することを示している。

これらのことより、短時間における熱酸化は、長時間に見られたような拡散ではなく、表面反応で成長速度が律束されていると考えられる。すなわち、ある程度の膜厚がなければ拡散が成立しないことを意味する。今回の酸素のみによる熱酸化とオゾンを混合した熱酸化の実験結果から、400℃～700℃において、各温度の成長速度定数に大きな有意差はなく、温度に対する依存性が低いことを示している。しかし、酸素のみによる熱酸化は、活性化エネルギーの値は0.045eV と小さいが、正の活性化エネルギーを示しており、弱い温度活性であることを示した。一方、オゾンを混合した熱酸化の場合は、活性化エネルギーの値は-0.016 eV とさらに小さいが、負の活性化エネルギーを示しており、長時間酸化より短時間酸化の方がより低温でのオゾンの活性を示している。すなわち、オゾンは材料表面に到達すると、酸素分子と活性の強い酸素原子に乖離し、その酸素原子がシリコンと表面反応し酸化膜を形成すると考えられる。しかし、温度が高くなると、その酸素原子どうしの再結合により、酸素分子になり不活性になって表面反応に寄与しなくなる。短時間での熱酸化は、表面反応が律束過程と考えられるか

ら、低温領域においてはシリコン表面も不活性であるため、オゾンすなわち酸素原子の表面反応に律束されていると考えられる。長時間になると酸化膜が存在するため、拡散過程も入ってくるため、温度活性となり、温度依存性がでてくる。高温になると、シリコン表面自身の活性も高くなり、ほとんど拡散律束となり、温度依存性が強くなる。なお、高温領域において、オゾンの効果がなくなるのは、オゾンが乖離し、酸素原子になったものが瞬時に再結合し、酸素分子になるためと考えることができる。

4 ま と め

オゾン分子は高温に触れると容易に乖離し、反応性の高い酸素原子を放出する。酸素原子は酸素分子より小さいため、熱拡散律束の場合、シリコンと酸化膜の境界面に到達し易い。よって、到達した酸素原子によって酸化膜の成長が促進される。また、表面反応律束の場合、酸素原子は、酸素分子より反応性が高いため、容易に、シリコンと結合しシリコン表面を酸化する。

今回我々は、シリコン熱酸化膜の成長促進に関する研究として、オゾンを混合した酸化を行い、その促進効果について考察してきた。240分という長時間に及ぶ熱酸化を行い、酸化膜の成長過程においてオゾンがどのように関わっているかを探究した。

先ず最初に、オゾンの促進効果を知るため、酸素のみによる熱酸化とオゾンを混合した熱酸化を行い、膜厚の測定値の比較により促進率を求めた。その結果、どの酸化温度、酸化時間に対してもオゾンによる促進効果が見られ、特に低温においてその効果が顕著であった。

次にオゾンの有用性について、酸化膜の成長機構という側面から実験結果の分析を試みた。今後、オゾンを実際の熱酸化プロセスに応用するためには、酸化膜の成長機構について理解しておく必要がある。

酸化膜の成長過程には、シリコンと反応種との表面反応過程と酸化膜中での反応種の拡散過程である。我々はこれらの過程が、最初は反応種による表面反応に律束され、ある程度酸化膜ができると反応種の拡散過程に律束されると予想した。酸化時間を短時間の熱酸化と長時間の熱酸化とに区別して実験結果を解析した。その結果、長時間の熱酸化において、高温でも低温でもともに温度依存性を示し、予想どおり酸化が拡散律束で進行していることが確認された。低温領域においては、オゾンの存在によりその活性化エネルギーが半分ほど低下し、オゾンの効果が有効であることが示された。一方、高温領域においては、オゾンを混合した熱酸化も酸素のみの熱酸化もともに同じ活性化エネルギーをもち、オゾンの分解により生成された酸素原子が酸化膜中を拡散する前に、再結合し、酸素分子に変化したことを暗示している。

短時間の熱酸化において、かなりの温度範囲で熱活性を示さず、表面反応律束であることが確認された。低温領域では、酸素のみの熱酸化は若干の熱活性を示すが、その成長速度定数はかなり低い。一方、オゾンと酸素を混合した熱酸化は、全く熱活性を示さず、むしろ負の活性化エネルギーをもち、その成長速度定数は酸素のみの酸化の3倍程度あり、オゾンの促進効果が示された。

最後にオゾン濃度依存性について、500ppm~10000ppm とオゾン濃度を20倍も変化したにもかかわらず、酸化膜の膜厚の変化は最大で20~25%であった。我々が測定したオゾンの濃度は、室温での石英管炉の入り口であり、実際の石英管炉内のシリコン基板のある位置でない。よって、実際、シリコン表面での濃度はもっと低いと予想される。さらに、石英管炉の入り口で10000ppm であったオゾン濃度が、シリコン基板の温度を300℃に設定し、石英管炉の出口で測定したオゾン濃度は数ppm であった。このように、オゾンは数百℃

で消滅するため、シリコン基板に有効にオゾンが供給されるよう装置にさらなる工夫が必要であると思われる。

参考文献

- 1) S. C. Chao, R. Pitchai and Y. H. Lee : J. Electrochem. Soc., Vol.136, No.9, pp.2751-2752 (1989)
- 2) A. Kazor, R. G. Willian and L. W. Boyd : Appl. Phys. Lett., Vol. 65(4), pp. 412-414 (1994)
- 3) 電気学会オゾンマイザ専門委員会編：オゾンマイザハンドブック，コロナ出版，1960年
- 4) 清水秀己：愛知教育大学研究報告，第45巻，pp. 31-37 (1996)
- 5) A. S. Grove : Physics and Technology of Semiconductor Devices, Wiley, New York (1967)
- 6) L. E. Katz, in VLSI Technology, 2nd ed., ed. S. M. Sze, Mcgraw-Hill, New York (1988)

(平成11年 8 月23日受理)