

# 陽極酸化によるシリコン表面上への酸化膜の形成と評価

清水秀己\* 岸 稚人<sup>1</sup>

\*技術教育講座

## Formation and Characterization of Oxide Films Anodically Grown on Si Surface

Hideki SHIMIZU\* and Wakato KISHI<sup>1</sup>

\*Department of Technology, Aichi University of Education, Kariya, Aichi 448-8542 Japan

### ABSTRACT

An anodic oxidation on Si surface has been tried in order to gain information for the anodic oxidation on SiC which has been attracted a great deal of attention as a semiconductor material for operating devices at high temperature in near future. In this paper the anodic oxidation on Si surface has been investigated by systematically changing the pH values of electrolyte and electric current. The anodic oxide films have been characterized by ellipsometric and infrared absorption studies. High quality anodic oxide film on Si was formed at pH values of 9.00 and 5.95 in the electrolyte of  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution.

### 1 はじめに

現在, IT革命と言われる新しい時代に突入しているが, これはシリコンテクノロジーの発展なくして考えられない。シリコン酸化膜形成はシリコンテクノロジーの中の重要なプロセスの一つである。シリコン酸化膜形成として主に採用されている熱酸化法は, 酸素雰囲気中で単結晶シリコンを $900^\circ\text{C}$ 以上の高温に暴露し, シリコン表面にシリコン酸化膜を形成する。酸化膜中の酸素の拡散律束で酸化膜が成長するため, 厚い酸化膜を得るためには高温にするか, 長時間酸化を行うかの何れかである。これらは, とともに不純物あるいはドーパントの再拡散を生じ, 素子に重大な影響を与える。そこで, シリコン酸化プロセスの低温化についての研究が多くみられるようになってきた。著者らも, オゾンを用いたシリコン熱酸化膜形成のオゾンの促進効果について系統的に追求した。その結果,  $600^\circ\text{C}$ 以下の低温では, オゾンによる促進効果は認められるが, それ以上の温度では, オゾンが酸素に変化し, 通常酸素による熱酸化と変わらない結果であった。数十

nmのシリコン酸化薄膜形成には, オゾンを用いたシリコン熱酸化は有効であることが示された。しかし, 厚いシリコン酸化膜形成には, オゾンを用いたシリコン熱酸化は現時点では実用的でないと思われる<sup>1)</sup>。

シリコンテクノロジーのたゆまない努力の結果, シリコンを用いた集積回路の集積度の増大は, 限りないように見える。しかし, 集積度の増大は電流密度の増大を引き起こし, シリコンの半導体としての動作温度に限界が生じる。シリコンに代わるものとして熱的に安定なシリコンカーバイド(炭化珪素, SiC)が高温デバイス材料として有望視されている<sup>2)</sup>。近年, 良質のシリコンカーバイド単結晶がえられるようになってきた<sup>3)</sup>。よって, 今後シリコンカーバイドの素子化への研究が盛んになってくる。素子化を考えた場合, またシリコンテクノロジーの継承を考えた場合, シリコンの場合と同様の理由から表面上に不動態膜(passivation film)を作成しなければならない。しかし, このシリコンカーバイドは熱的に非常に安定であるため, 酸素雰囲気中での熱酸化は, なかなか膜を形成することが難しいと言われている。そこで, 昔から金属の酸化法として比較的容易に用いられている陽極酸化法を試行した。

酸化膜形成については, 酸化膜の厚さ, 均一性, 酸

1 愛知教育大学大学院学生 (Graduate Student, Aichi University of Education)

現在, 大治町立大治中学校 (Oharu Junior High School)

化膜厚の制御が可能であることが必要不可欠である。今回、将来的にはシリコンカーバイド表面上での酸化膜形成を目指す基礎として、まずはシリコン表面上で先に述べた条件を満たす酸化膜作成を目指した。著者らの過去の研究において、酸化膜の成長を定電圧法によって酸化を行った結果、電解液の各pH値 (pH 5~pH11)において、10V~100Vの各印加電圧を一定として酸化を行った結果、膜厚はpH値に依存しており、膜電圧 ( $V_{cell}$ ) と膜厚の関係はおおまかに直線関係を示した。しかし全体的に膜の均一性は低く表れた。その中でも pH 9は比較的均一性もよかった。しかし印加電圧70V以上の際、印加直後の電流が200mA以上の大きな電流になり、その影響で酸化膜は不均一になったと考えられる<sup>4)</sup>。この問題を克服するため、電流値を制御できる定電流法を用いて酸化を行った。以下、陽極酸化 (定電流法) を用いたシリコン酸化膜の形成結果ならびにその酸化膜の評価について報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 試料作成手順

#### 2-1-1 陰極作成手順

140mm×25mmの亚克力板に5mmの穴を開け、その上に20mm×20mmの化学的に安定であるプラチナ (99.99%) を置き、エポキシ樹脂でプラチナの端を覆った。その後亚克力板の裏面に塩化ビニルで被覆された導線を置き、直径5mmの穴を導電性樹脂材料で埋めた。そしてリード線と導電性材料を覆うように、エポキシ樹脂で覆ったものを陰極とした。

#### 2-1-2 陽極側試料作成手順

140mm×25mmの亚克力板に5mmの穴を開け、アセトン (超音波洗浄15分)、純水 (超音波洗浄15分)、フッ酸 (濃度12%、処理時間2分) の順で洗浄した15mm×15mmのP型 (100) Si ウエハーをその上に置き、エレクトロンワックスを用いてSiウエハーの端を囲う。その後亚克力板の裏面に塩化ビニルで被覆された導線を置き、直径5mmの穴を導電性樹脂材料で埋めた。そしてリード線と導電性材料を覆うように、エポキシ樹脂で覆ったものを陽極とした。

### 2-2 実験手順

電解液には、酸化膜に取り込まれると悪影響を及ぼす金属イオンを含まない水酸化アンモニウム水溶液 <1:1 v/v 水酸化アンモニウム (30%): 純水 ( $H_2O$ )> を使用し<sup>5,6)</sup>、実験開始直前に電解液のpH値をpHメーター (Piccolo 2, ハンナインストルメントジャパン) により測定した。その際、酒石酸水溶液 <3:100 v/v 酒石酸: 純水 ( $H_2O$ )> を用いてpHを調整した。陽極試料をフッ酸で洗浄した後、Fig. 1に示す実験装置に取り付けて酸化を行った。実験中、両電極表面に

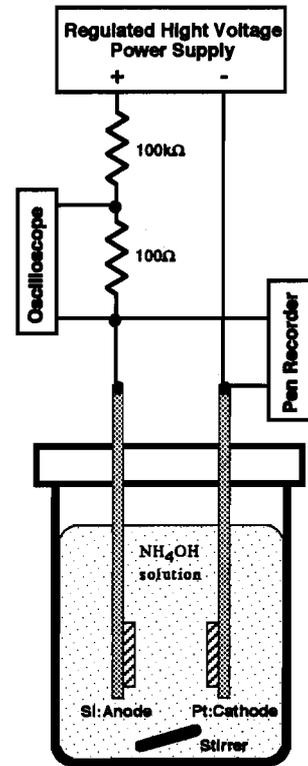


Fig. 1 Schematic illustration of anodic oxidation system.

発生する気泡の影響を取り除くため、攪拌子 (スターラー) を用いて電解液を一定の速度で攪拌した。回路に直列に接続された100Ωの抵抗の両端の電圧をオシロスコープでモニターすることにより試料に流れる電流を監視した。負荷に対して定電流動作させるために、直流高圧電源 (最大3kV) を用いて、100kΩの高抵抗を直列に接続した。試料の電圧 (セル電圧:  $V_{cell}$ ) は両電極の両端をペンレコーダーでモニターすることにより求めた。

酸化終了直後、試料を純水 (超音波洗浄10分) 洗浄し、熱風を当ててエレクトロンワックスを溶かして試料を取り外した。その後、アセトンを3つのビーカーに分けて順に試料を超音波洗浄 (15分) を行い、エリプソメーター (MEL-30S, 日本分光株式会社) を用いて酸化膜の膜厚分布の測定を行った。フーリエ変換赤外分光光度計 (JIR-40X, 日本電子株式会社) を用いて、酸化膜の赤外吸収スペクトルを測定し、Si-Oの吸収係数を求めて酸化膜の微細構造の評価を行った。

## 3 実験結果および検討

### 3-1 pH値に対する依存

酸化膜の形成において、電解液のpH値は重要な要因であると考えられる。定電流酸化においても、電解液のpH値依存性について調べておく必要がある。酸化膜の成長は、成長中の試料表面の干渉色の変化から肉眼でおおよそ確認できるが、実験中は主にセル電圧

(Vcell)をペンレコーダーでモニターした。成長酸化膜の電圧を直接実測することは不可能であるため、両電極間にかかった電圧から、電流投入直後の瞬間的に立ち上がった電圧値を引いた電圧をセル電圧とした。

電流値を5 mA で一定として、pH 5～pH11の各pH 値において、酸化時間を一定として酸化を行った酸化膜を肉眼で観察した図を Fig. 2 に示す。pH 5, pH 7, pH 8 に対しては、酸化膜による干渉色が観測されるものの表面全体が白っぽく見え、シリコン基板と酸化膜の界面に凸凹があるため、エリブソメーターでは膜厚を測定することが不可能なほど不均一な状態を示していた。pH 6 については酸化膜のエッジ上端部に、pH11については酸化膜のエッジ部分に白っぽく見える状態がそれぞれ観測された。このことから、pH 9, pH10が視覚的に見て均一性の高い酸化膜が形成されていることが推測された。肉眼でオプティカルフラットと判断される試料の10mm四方の範囲で(測定間隔1 mm)100ポイントのエリブソメーターによる測定結果から求めた膜厚分布の標準偏差の平均膜厚に対する割合を Fig. 3 に示す。尚、前述したように pH 5, pH 7, pH 8 に関してはオプティカルフラットでないため除外してある。しかし、pH 6 の試料に関しては、測定範囲でオプティカルフラットであるためエリブソメーターにより測定を行った。図より pH 6 の試料が最も均一

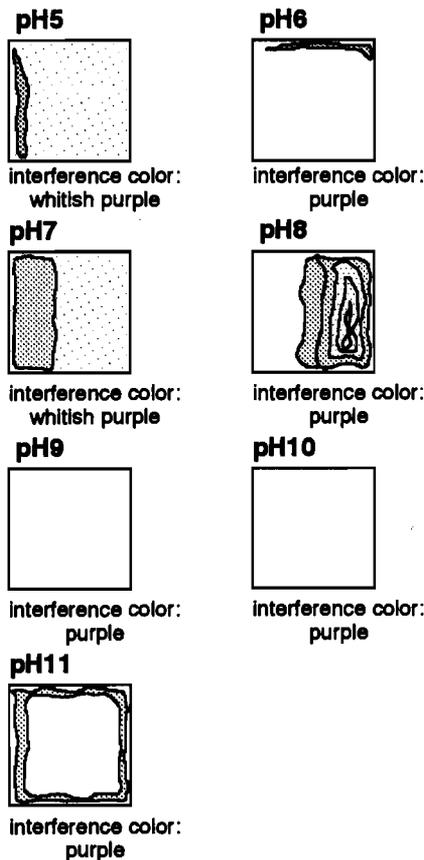


Fig. 2 A surface sketch of the oxide films on Si anodically grown at different pH values.

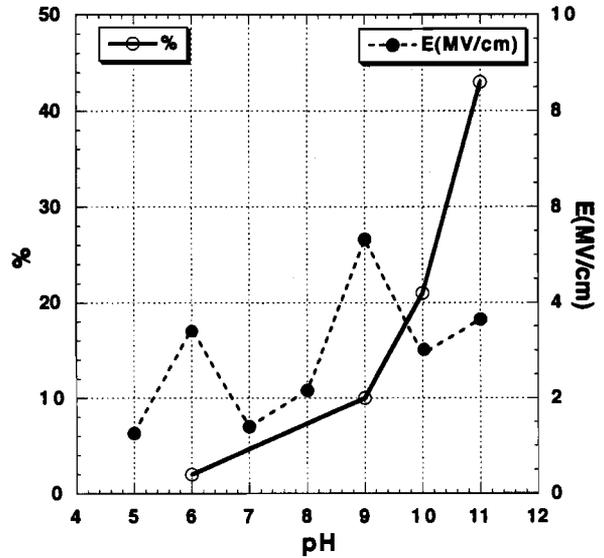


Fig. 3 The ratio of a standard deviation to the average thickness (%) and electric field strength, of the oxide films as a function of the pH value.

性の良い膜のように思われるが、測定範囲外の試料エッジ部分に不均一性が表れているため、エッジをも含めれば pH 9 の試料が最も均一性の高い酸化膜を形成していると考えられる。さらに、セル電圧を膜厚で割った値から求めた電界強度も図より pH 9 で形成した酸化膜が最も高い電界強度を示していることから、電解液の pH 依存においては、pH 9 の電解液を用いることで、最も均一性が高く、電界強度の高い酸化膜を形成可能であると考えられる。

### 3-2 電流値に対する依存 (pH 9)

pH 9 の電解液を用いて0.1mA, 1 mA, 3 mA, 5 mA, 10mA, 15mA, 20mA の各電流値を一定として、セル電圧が時間に対して飽和するまで酸化を行った。各電流値におけるセル電圧の関係を Fig. 4 に示す。0.1mA による酸化においては、膜厚が数 nm で飽和し、厚い膜の成長は困難であり、一方20mA による酸化においては、厚い膜を形成可能であるが、試料全体で不均一性を示していた。このことから、1 mA と15mA は、酸化膜形成に対する電流密度の下限と上限と考えることができる。この図から厚い酸化膜を得るためには、大きな電流密度(データは電流値が示されているが、試料の面積が $2.25\text{cm}^2$ と全て同じであり、表示されている電流値を2.25で割れば電流密度 $\text{A}/\text{cm}^2$ になる。)が必要であるが、上限の電流密度を超えると膜が不均一になる。電流密度が小さいほど電界強度が高くなり(酸化膜の抵抗率が高い)、良質の酸化膜を形成できるが、厚い酸化膜を成長させることは困難であると考えられる。

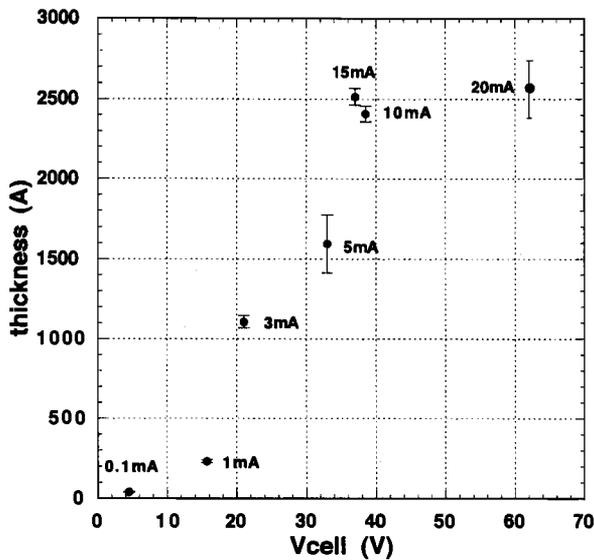


Fig. 4 A saturated thickness of the films anodically grown at different currents as a function of the cell voltage.

### 3-3 セル電圧と膜厚の関係

セル電圧と膜厚の関係を得るために、電流値を 5 mA 一定として pH 9 の電解液において、セル電圧が飽和するまでに酸化を止め、その時のセル電圧と膜厚の関係を調べた結果を Fig. 5 に示す。セル電圧が 10 V ~ 15 V 付近でこのグラフは 2 つの領域に分けることができる。低いセル電圧の領域では、高い電界強度の酸化膜を形成し、高いセル電圧の領域ではこれよりも電界強度の低い酸化膜が成長していると考えられる。この領域ではセル電圧にほぼ比例するように酸化膜厚は増加し、セル電圧をモニターすることにより酸化膜の膜厚制御は可能であると考えられる。

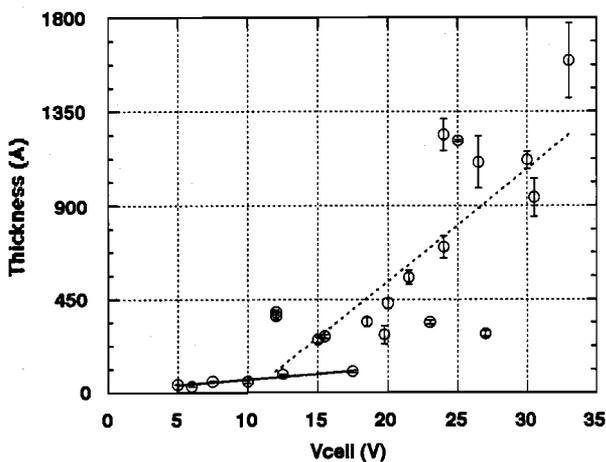


Fig. 5 The thickness of the films anodically grown at a constant current value of 5 mA and pH value of 9.00 as a function of the cell voltage.

### 3-4 酸化時間とセル電圧の関係

pH 9 の電解液で、電流 5 mA の条件で酸化したときの酸化時間とセル電圧の関係を Fig. 6 に示す。dVcell/dt = 0 となる Vcell が 13 V ~ 15 V 付近で見られ(図中、矢印で示す)、これを境にしてセル電圧の増加の仕方に変化が表れている。Fig. 5 と比較すると変化の境がほぼ一致することから、酸化膜は二段階の成長プロセスで成長していることが示唆される。最初の第一段階においては、豊富な酸素によりシリコン表面は容易に酸化され酸素が豊富な抵抗率の高い酸化膜が形成される。すなわち、第一段階は表面反応により酸化膜成長は律束されると考えられる。

そこで、陽極酸化の初期段階は酸化前のシリコンの表面処理によって大きく影響を受けると予想される。よって酸化を行う前に異なる表面処理を施した試料を用いて、第一段階の酸化時間とセル電圧の関係を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。フッ酸処理後純水を用いて 20 分洗浄し、故意に薄い酸化膜をシリコン表面

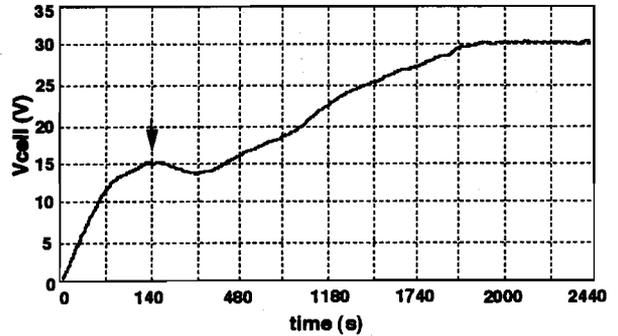


Fig. 6 Changes of the cell voltage as a function of oxidation time during anodic oxidation on Si at a constant current value of 5 mA and pH value of 9.00.

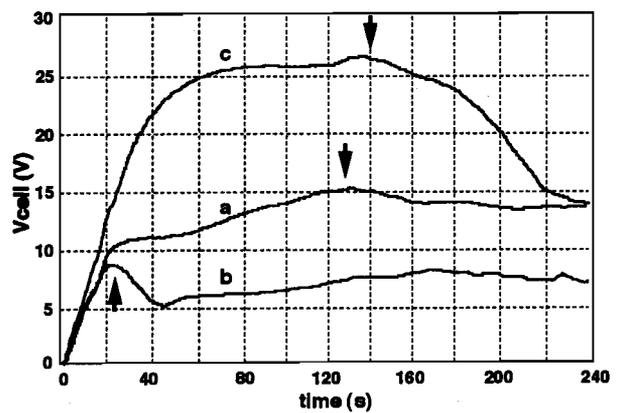


Fig. 7 Changes of the cell voltage as a function of oxidation time during anodic oxidation on Si of different surface pre-treatment, (a) is HF pre-treatment, (b) is HF pre-treatment and deionized water pre-treatment, and (c) is oxidation in pure oxygen at 800°C for 4 hours.

上に形成した場合、フッ酸処理後熱酸化法によりシリコン表面上により厚い酸化膜を形成した場合とを比較した。フッ酸処理後純水を用いて20分洗浄した試料は、最初のピークが最も早く表れ、第一段階の表面反応律束による酸化が早い段階で終了することが考えられ、一般的に言われているフッ酸処理後純水洗浄によるシリコン表面の不完全な酸化<sup>7)</sup>を示唆している。すなわち、表面は多孔質な酸化膜で不完全に覆われていて、陽極酸化により不完全な部分が表面反応により酸化されると考えることができる。その後は通常の酸化膜と同様な振る舞いをする。フッ酸処理後熱酸化法によりシリコン表面上により厚い酸化膜を形成した場合の試料は、最初のピークの出現する時間は、通常の陽極酸化の場合と変わらない。しかし、セル電圧のピーク値は他に比べて大きい。乾燥酸素における800℃4時間の熱酸化膜の膜厚は180Å程度あり、その抵抗分によるセル電圧の上昇と考えられる。電流密度を一定にしているため、酸化膜の抵抗率は同じと考えられることから、他の表面処理の場合と比較してピーク値での膜厚は異なるが電界強度は同じと考えられる。よって熱酸化で覆われた酸化膜が陽極酸化により構造変化している可能性が示唆される。どの表面処理においても、最初のピーク後、セル電圧が時間とともに低下し、 $dV_{cell}/dt = 0$ なる状態が観測される。電流密度が一定であることから、セル電圧の低下は、酸化膜の膜厚の減少あるいは酸化膜自体の抵抗率の低下が考えられる。最終的に酸化膜の膜厚は増大していくことを考慮すれば、このセル電圧の低下期間は酸化膜自体の抵抗率の低下と考える方が妥当のように思われる。この抵抗率の低下期間に酸化膜中のSi-O結合の酸素が切られ、シリコン界面に供給されると考えられる。この繰り返しで酸化膜の成長が進行すると考えられる。第二段階以降ではこの変化が緩やかに進行していると考えられる。

### 3-4 pH値に対する依存(2)

先に、pH6の電解液により、電流5mAの条件で陽極酸化を行った場合、エッジ部分に若干不均一性を示していたが、その不均一部分を除いたエリプソメータによる測定からの均一性は他のpH値の電解液で酸化した試料より、群を抜いて良い結果であった。また、電界強度も他のpH値の電解液で酸化した試料より高い値を示した。酸化膜の品質の点から、pH6近傍を詳細に調べる価値があると考え、エッジでの不均一性を避けるため電流を2mA一定とし、pH5.95, pH6.00, pH6.05の各pH値において、任意にセル電圧を設定し、酸化膜を成長させ、セル電圧に対する膜厚と均一性について調べた。Fig.8に各々のpH値における酸化膜厚に対する膜厚分布の標準偏差の平均膜厚に対する割合を示す。pH5.95が膜厚の広い範囲でおおよそ

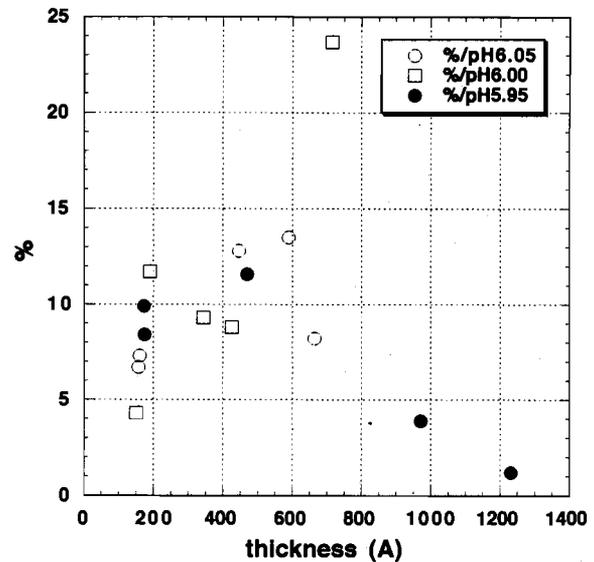


Fig. 8 The ratio of a standard deviation to the average thickness (%) of the films anodically grown at different of pH as a function of the thickness.

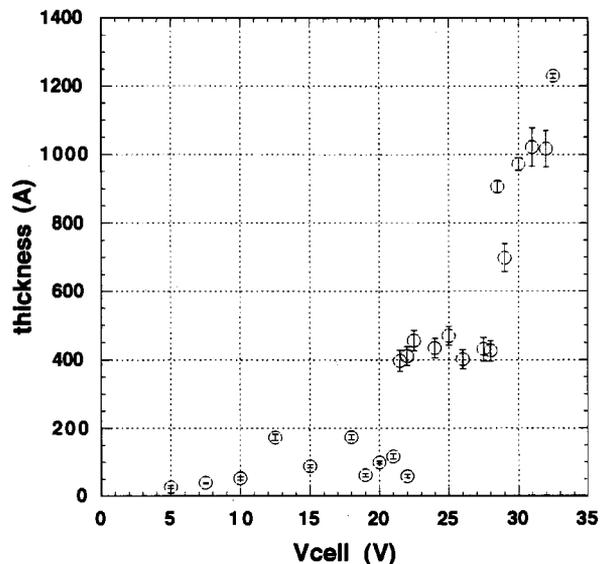


Fig. 9 The thickness of the films anodically grown at a constant current value of 2mA and pH value of 5.95 as a function of the cell voltage.

10%以下の値を示しており、均一な酸化膜が形成されていると考えられる。Fig.9にそのpH5.95の電界液において、電流2mA一定として、詳細にセル電圧と酸化膜厚の関係を調べた結果を示す。図より膜成長は3段階に分かれているように思われる。即ち、セル電圧に関して、0V~20V, 20V~30V, 30V~の3領域、膜厚に関して、0~200Å, 400Å付近, 900Å~の3領域である。電界強度で考えてみると、第一段階は15MV/cm, 第二段階は5~6MV/cm, 第三段階が2MV/cmと変化している。やはり第一段階は、豊富な酸素による表面酸化反応に律束されており、酸素結合の豊富な酸化膜により高抵抗率な酸化膜が形成されてい

ると考えられる。この高電界を緩和するため第二段階に移行する。第二段階でセル電圧の増大に対して酸化膜厚は増加せず一定値を示しており、この領域での電界強度の増加を示している。酸化膜中の電界強度の増加により第三段階に移行すると考えることができる。第三段階では電界強度も低く、低い電界強度を保持した状態で酸化膜が成長すると考えられる。この第三段階でセル電圧と酸化膜厚が直線的に変化すると考えられる。セル電圧と膜厚の関係が直線関係になる領域が、セル電圧にして30V付近以降、膜厚で800~900Å以降であるため、酸化膜の膜厚を制御するという意味では問題が残る。しかし、酸化膜の均一性の観点からは、pH 9の場合より優れている。

### 3-5 酸化膜の評価

#### 3-5-1 赤外吸収スペクトル

pH 9, 5 mA と pH5.95, 2 mA の条件の下で形成された酸化膜の評価を FT-IR を用いて赤外吸収スペクトルの Si-O 吸収ピーク ( $1060\text{cm}^{-1}$ ) の吸収係数より行った。Fig. 10 は、各 pH 値において、膜厚の異なる3つの試料(第1:薄い酸化膜<50Å程度>, 第2: pH5.95においてセル電圧の増加に対して膜厚が一定な領域<約400Å程度>, 第3:厚い酸化膜<約1200Å程度>)を用いて Si-O 吸収係数を測定した結果を示す。pH 9については、薄い酸化膜は Si-O の吸収係数は高く、酸化膜厚が厚くなるに伴って低下していく。これは、セル電圧に対する膜厚の関係から電界強度を求めた結果 (Fig. 5) とよく一致する。即ち、酸化直後の薄い酸化膜は豊富な酸素により十分に表面が酸化され、Si-O 結合が十分行われていることを示している。その結果、電界強度の高い、即ち抵抗率の高い酸化膜が形成されていることを明確に示している。それから酸化膜厚が増加すると膜中の Si-O 結合が低下し、電界強度即ち抵抗率の低い酸化膜が形成されることが示される。一方、pH5.95に関しては薄い酸化膜は、pH 9の場合に比べて、Si-O の吸収係数が低い値を示しているが、膜厚の増加に対して少しの低下は見られるが。

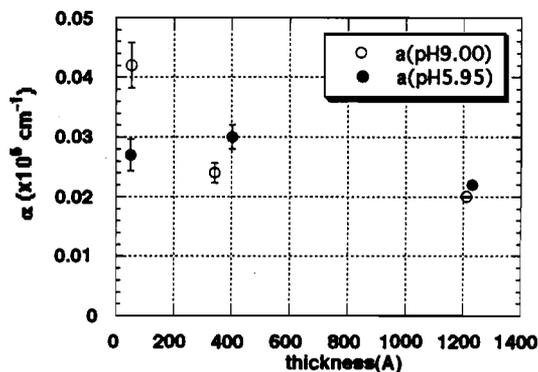


Fig. 10 An absorption coefficient ( $\alpha$ ) of different oxide thickness.

何れの膜厚に対しても同程度の値を示し、酸化膜の厚さ方向への均一性が良いことを示している。

#### 3-5-2 酸化膜の厚さ方向の吸収係数分布

前述での吸収係数は成長した酸化膜の Si-O の吸収度を単純にその膜厚で割ることにより求めた値、即ち測定した酸化膜の厚さ方向に吸収係数が一定であると仮定して求めた値である。しかし、陽極酸化により酸化した酸化膜が深さ方向に一様であるという保証はない。そこで、厚い酸化膜を形成し、その酸化膜をエッチング液により段階的に表面からエッチングにより酸化膜厚を薄くしていき、逐次その酸化膜厚に対する吸収係数を測定し ( $\alpha'$ )、簡単な計算より Si-O に関する酸化膜の厚さ方向における吸収係数の分布を求めた。ステップエッチングにより除去した酸化膜厚における単位膜厚当たりの吸収係数 ( $\alpha$ ) の算出式は

$$\alpha_1 = \alpha'_1$$

$$\alpha_n = \frac{\alpha'_n t_n - \alpha'_{n-1} t_{n-1}}{t_n - t_{n-1}}$$

$$t \geq 2$$

ここで、 $\alpha'$ は Si 表面から厚さ  $t$  までの酸化膜の吸収係数 (ステップエッチ後の酸化膜の厚さに対する吸収係数) を表す。厚さ方向への分解能はステップエッチングの制御性に依存する。pH 9, pH5.95ともに約1000Å程度の酸化膜を用いてステップエッチングを行った。エッチング液としてフッ酸 (濃度0.14%) を用いてステップエッチングを行ったときの酸化膜厚に対するエッチング速度を求めた結果を Fig. 11 に示す。pH 9に関しては、データにかなりのばらつきはあるものの400Å以下で酸化膜の深さ方向にエッチング速度が低下する傾向を、一方 pH5.95に関しては、酸化

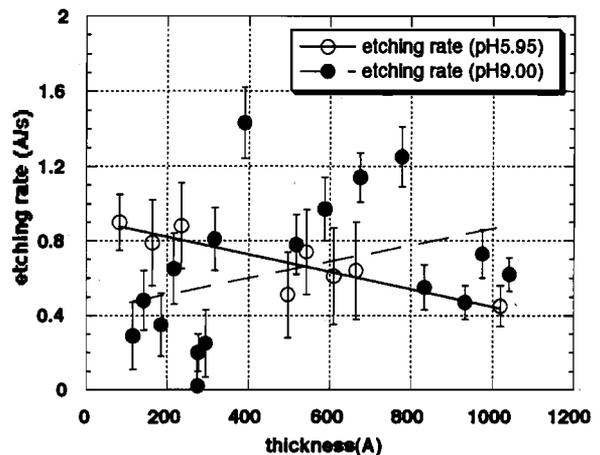


Fig. 11 Changes of the etching rate for the oxide film anodically grown at pH5.95 and pH9.00 as a function of the oxide thickness.

膜の深さ方向に増加する傾向を示した。フッ酸が Si-O 結合に活性で、Si-Si 結合に不活性であると考え、この酸化膜の厚さ方向に対するエッチング速度の変化の結果より、pH 9 の電解液により酸化された酸化膜はシリコン界面に近いほど Si 豊富な(酸素結合の欠乏した)酸化膜であることが示唆される。すなわち、シリコンの酸化反応はシリコン界面で起こっていると考えられる。一方、pH5.95 の電解液により酸化された酸化膜は、シリコン界面ほど酸素結合の豊富な酸化膜が形成されていることが示唆される。すなわち、シリコンの酸化反応は酸化膜と電界液の界面で起こっていると考えられる。上記に示した算出式により求めた pH 9 と pH5.95 の酸化膜の Si-O 吸収係数の厚さ方向への分布を Fig. 12 に示す。pH5.95 に関してはばらつきはあるものの吸収係数は pH 9 より高い値を示しており、Si-O 結合が pH 9 より多いことを示している。このことは、pH5.95 の酸化膜の電界強度が pH 9 の酸化膜より高いことと一致する。分布の様子に関しては pH5.95 に関しては、両界面 (Si との界面と電解液との界面) での急激な低下を除いてはほぼフラットな分布を示していると思われる。一方、pH 9 に関しては、酸化膜の厚さ方向の中央付近 (500~600 Å 付近) から Si 界面に向かって Si-O の吸収係数はだんだんと低下し、同様に表面から 200 Å 付近から表面に向かっても低下し、フラットな領域が pH5.95 に比較して狭い。

### 3-5-2 熱処理を行った酸化膜の評価

一般的に電解液中で陽極酸化により形成した酸化膜が安定であると考えすることはできない。そこで、熱処理 (anneal) による酸化膜の変化を調べた。熱処理温度 500°C と 700°C、熱処理時間は 1 時間と 2 時間で窒素雰囲気中で熱処理を行った。Fig. 13 に熱処理前 (as-grown) と熱処理後 (after-annealed) の酸化膜の赤

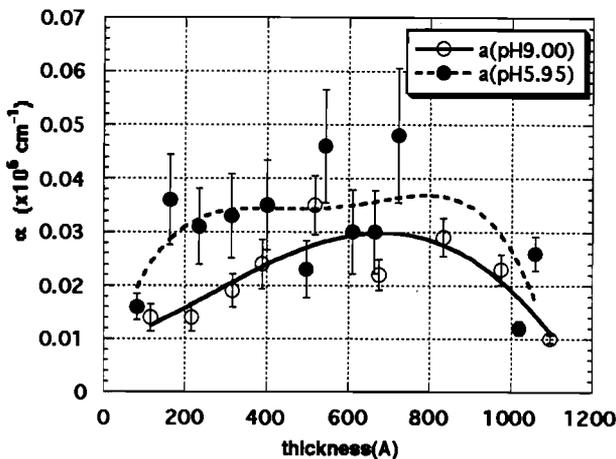


Fig. 12 Distribution of an absorption coefficient ( $\alpha$ ) for the oxide film anodically grown at pH5.95 and pH9.00 as a function of the oxide thickness.

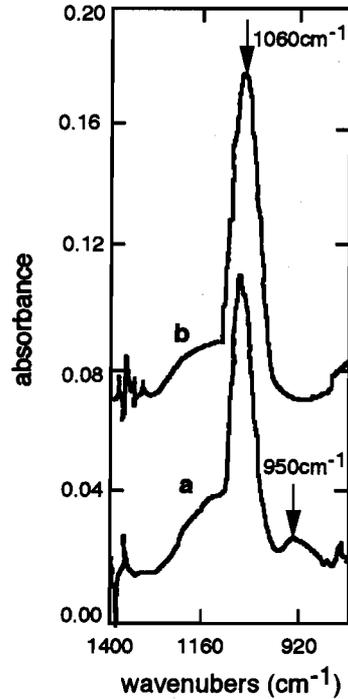


Fig. 13 FT-IR spectra of the as-grown film (a) and the after-annealed film (b).

外吸収スペクトルを示す。1060 $\text{cm}^{-1}$  付近の Si-O に関する吸収ピーク<sup>8)</sup>は熱処理により増加している。一方、950 $\text{cm}^{-1}$  付近 Si-OH に関する吸収ピーク<sup>9)</sup>は、熱処理により消失している。一般的に言われている熱処理前の陽極酸化膜の不安定性の要因はこの Si-OH のピークによると考えられる。Fig. 14 に pH 9 において酸化された酸化膜の熱処理温度に対する酸化膜厚の変化と Si-O の吸収係数の変化をそれぞれ示す。膜厚の変化に関して、700°C での熱処理より 500°C での熱処理のほうが膜厚の縮みは一見大きく変化しているように見えるが熱処理前 (as-grown) の酸化膜の厚さが同じでない

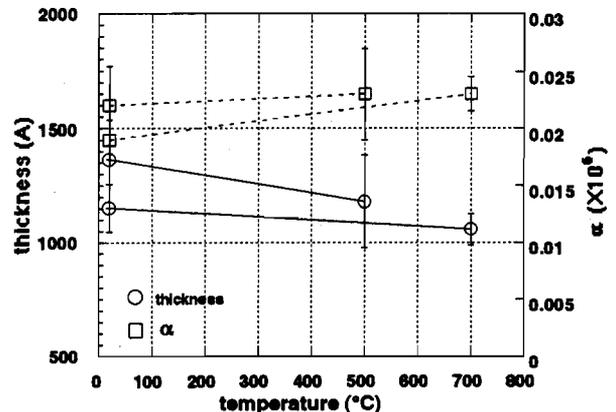


Fig. 14 Changes of the thickness and absorption coefficient ( $\alpha$ ) of the oxide film anodically grown at pH value of 9.00 as a function of annealing temperature.

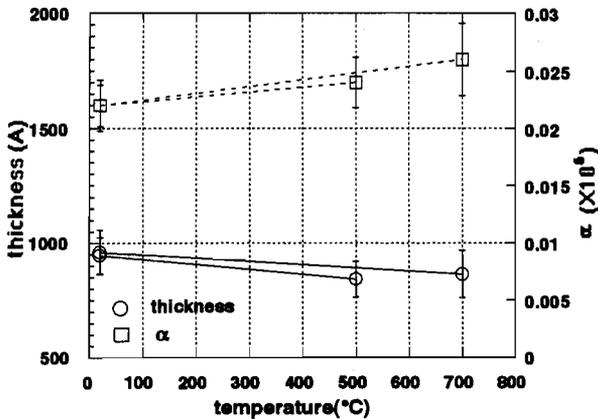


Fig. 15 Changes of the thickness and absorption coefficient (a) of the oxide film anodically grown at pH value of 5.95 as a function of annealing temperature.

ため直接的な比較はできない。ここでは、熱処理することにより酸化膜が構造変化し酸化膜厚が減少し、縮むということは明確である。Si-Oの吸収係数の変化に関して、500°C、700°Cの熱処理ともに、Si-Oの吸収係数は増加しており、ともに同程度の値を示し、500°C以上の熱処理で構造変化が飽和すると考えられる。Fig. 15にpH5.95において酸化された酸化膜の熱処理温度に対する酸化膜厚の変化とSi-Oの吸収係数の変化をそれぞれ示す。膜厚の変化に関して、500°Cも700°Cも同程度の減少を示し、やはり熱処理することにより酸化膜が構造変化し酸化膜厚が減少し、縮むということは明確である。Si-Oの吸収係数の変化に関して、500°Cより700°Cの方がSi-Oの吸収係数の値は高く、500°Cでは構造変化は止まらず、700°C以上で飽和すると考えられる。

#### 4 ま と め

将来的にはシリコンカーバイド表面上での酸化膜形成を目指す基礎として、シリコン表面上で、酸化膜の厚さ、均一性、酸化膜厚の制御が可能である陽極酸化条件を目指しかつその酸化膜の評価を行った結果、以下の結論を得た。

pH 値に対する依存性から pH 9 の電解液が最も均一性が良く、電界強度の高い酸化膜であった。そこで、pH 9 の電解液を用いて電流密度に対する依存を調べた結果、低い電流密度ほど電界強度が高くなり良質な酸化膜を形成できるが、厚い酸化膜を形成することは困難であった。厚い酸化膜を形成するには高い電流密度が必要となるが、形成した膜の電界強度は低くなり、膜質の低下をとまなう。そこで、pH 9 の電解液、電流 5 mA 一定として酸化を行った結果、二段階で酸化膜は成長し、セル電圧 0 ~ 15V においては電界強度の高い酸化膜が形成し、セル電圧 15V 以上においては、セル電圧と膜厚の関係が直線関係を示し、膜厚制御が可

能でかつ均一性の良い酸化膜が形成可能であることが示された。

pH 6 付近における pH 値に対する依存性を調べた結果、pH5.95の電解液を用いた場合が、最も均一性が良いことを示した。pH5.95の電解液を用いて酸化時間を一定として電流密度を変化させて酸化したときの電界強度は、pH 9 に比べて全体的に高く表れていた。しかし、電流密度が高いとエリプソメータで測定不可能なほど不均一な状態となった。そこで、電流密度の低い電流 2 mA を用いて酸化を行った結果、膜成長は階段状で成長しており、膜厚制御が困難な領域が一部あるが、酸化膜の均一性ならびに電界強度は pH 9 より同程度以上である。

FT-IR により酸化膜の赤外吸収スペクトルを調べ、主に Si-O の吸収係数より酸化膜の評価を行った。pH 9 に比べ pH5.95の方が早い段階で Si-O の高い吸収係数を示す酸化膜を形成し、酸化膜中全体を通してその値を一定に保ち続けながら酸化膜を形成している。

熱処理を行うことで各 pH 値ともに、Si-O の吸収係数は高くなっている。また、Si-OH 吸収ピークは、熱処理により消失し、その代わりに Si-O の新たな形成により、Si-O の吸収係数が増加したと考えられる。

pH 9 の電解液で酸化された酸化膜は、500°C 以上で熱処理することにより Si-O の吸収係数は飽和し、一方 pH5.95は700°C以上で飽和し、安定することが明確になった。

酸化膜成長の膜厚制御性から考えると pH 9 の方が pH5.95より良好のように思えるが、酸化膜の評価からは、Si-O の吸収係数も高かつ厚さ方向に一様に分布していることより、pH5.95の方が pH 9 より優れていると思われる。

最後に、成長中のセル電圧をモニターし、成長後の酸化膜厚を測定した結果から陽極酸化膜の成長機構についても検討を加えたが、常に推論の域を越えられない議論であった。今後、成長途中の膜厚をモニターすると、陽極酸化膜の成長機構に関して明確になると思う。

#### 参 考 文 献

- 1) 清水秀己, 種村修一: 「シリコン熱酸化膜形成におけるオゾンの促進効果」, 愛知教育大学研究報告, 第49巻, pp. 57-65, (2000)
- 2) J. A. Powell and L. G. Matus: "Recent Development in SiC (USA)", Springer Proceedings in Physics, vol. 34, (1989), pp. 2-11
- 3) V. Tsvetkov et al.: "SiC Seeded Boule Growth", Materials Science Forum, vols. 264-268, (1998), pp. 3-8
- 4) 岸稚人, 清水秀己: 「陽極酸によるシリコン基板上への酸化膜の形成」, 第16回日本産業技術教育学会東海支部大会講演論文集, (1999)
- 5) Y. Khlebnikov et al.: "Rapid Anodic Oxidation of 6H

- SiC", Materials Science Forum, vols. 264-268, (1998), pp. 873-876
- 6) J. A. Bardwell et al.: "Physical and Electrical characterization of thin Anodic Oxides on Si (100)", J. Electrochem. Soc., vol. 142, No 11, (1995), pp. 3933-3939
- 7) 清水秀己, 村瀬圭二: 「HF 洗浄後の Si 基板表面の偏光解析」, 愛知教育大学研究報告, 第45巻, pp. 31-37, (1996)
- 8) C. T. Krik: "Qualitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica", Physical Review B, vol. 38, No. 7, (1988), pp. 1255-1273
- 9) T. Homma et al.: "A Room Temperature Chemical Vapor Deposition SiOF Film formation Technology for The Interlayer in Submicron Multilevel Interconnections", J. Electrochem. Soc., vol. 140, No. 3, (1995), pp. 687-691

(平成12年9月8日受理)