Si ウエハの熱酸化に関する基礎研究の現状

須 佐 匡 裕* 後 藤 和 弘**

1. 緒 言

半導体産業に、現在のような著しい進歩をもたらした最大の要因は、もちろん、高品質の Si 単結晶の製造が可能になったことである。そしてその第二の要因は、おそらく熱酸化によって形成された Si ウエハ上の酸化膜が非常に良い特性を持っているということであると考えられる。その特性の最も重要な点は、(1)酸化条件に依らず、化学量論的組成に極めて近い組成の酸化膜が作製することができるので、その構造は非常に安定していること、および(2)Si/SiO₂ 界面の整合性が非常に良いことである。特にこの2点において、SiO₂ は半導体デバイスにおいて非常に重要な役割を演じている。

実際の半導体デバイスの構成要素の中で SiO₂ の用途をみてみると、それはゲート酸化膜、フィールド酸化膜、層間絶縁膜およびパッシベーション膜に使用されている。この中で良質の膜質が要求されるゲート酸化膜とフィールド酸化膜が熱酸化によって作製されている。通常、酸化には2種類の方法がある。その一つは高純度の乾燥酸素による酸化であり、他の一つは水蒸気による酸化である。前者によれば極めて良質の酸化膜の作製が可能であり、したがって乾燥酸素による酸化は最も良質の膜を必要とするゲート酸化膜の形成に使用されている。また、水蒸気による酸化では非常に速い酸化速度が得られるので、比較的膜厚の厚い(～1 μm)フィールド酸化膜の形成に用いられている。

以上のように、Si 酸化膜は工業的に、特に半導体工業において非常に重要な物質である。したがって、Si ウエハの熱酸化の速度論的な研究も従来から非常に多く

行なわれてきた。おそらく、そのような研究は1940年代頃から行なわれているのであろうが、著者らの手元にある最も古い文献は、1957年の Law⁽¹⁾および1958年の Evans と Chatterji⁽²⁾のものである。しかし、これらの研究には、まだ、半導体デバイスへの応用の意図は感じられない。特に、文献(2)では多結晶の Si を用いており、酸化温度も1473–1673 K と非常に高く、成長した酸化膜の厚さも10 μm 程度と非常に厚い。半導体デバイスへの応用を意図した研究は、1960年代から始まっているようである。それらの研究は、酸素や水蒸気による酸化の速度論のほか、酸化種(酸素および水蒸気)の分圧の影響、ハロゲンガスの酸化速度への影響、Si ウエハの面方位の影響、Si ウエハのドーパントの影響および電場の影響などを論じている。それらの詳細は、2節以降で述べる。

一方、Si ウエハの熱酸化は、次のような意味で学問的にも興味深い研究対象であると考えられる。遷移金属を酸化した場合、酸化膜として n 形あるいは p 形の半導体酸化物が形成される。通常、緻密な酸化膜が形成されている場合は、律速段階は酸化膜中の物質移動であり、これらの場合はそれぞれ、interstitial cation と electron のペア、cation vacancy と hole のペアが移動することになる。しかし、SiO₂ の場合は絶縁体であるので、その膜中においては電気的に中性な酸化性のガス分子が拡散することになる。このように Si の酸化は、遷移金属の酸化と異なったマイクロメカニズムで進行するという点で非常に興味深いし、Si の酸化の研究によって他の絶縁性の酸化物の成長速度をある程度推定できるのではないかと考えられる。

以上のことから、Si ウエハの酸化の研究は、工業的にも学問的にも価値のあるものであると考えられる。これらの研究はデバイスプロセスの立場から、伊藤(紉)と伊藤(容)⁽³⁾、伊藤(隆)ら⁽⁴⁾および Burger と Donovan⁽⁵⁾によって明快に解説されている。そこで以上のような背景を踏まえた上で、本報告は、Si ウエハの熱酸化に関する研究を、物理化学的な立場から比較・検討し、今後の研究の指針にすることを目的としてまとめたものである。

* 東京工業大学助手；工学部

** 東京工業大学教授；工学部

A Review on Thermal Oxidation of Si Wafers ;
Masahiro Susa, Kazuhiro S. Goto (Faculty of Eng.,
Tokyo Inst. of Tech., Tokyo)

Keywords : thermal oxidation, silicon wafer, silicon
oxide film, oxidation kinetics, oxidation mechanism,
semiconductor process

1987年8月27日受理

2. 乾燥酸素および水蒸気による熱酸化

半導体プロセスは、一般的に、装置依存性の非常に大きいプロセスであるといわれている。しかし、この乾燥酸素および水蒸気による Si ウェハの熱酸化による SiO_2 膜の作製プロセスは、装置依存性が非常に小さく、したがって非常に再現性良く酸化膜を形成することが可能であるという特徴があり、このプロセスに関する研究は非常に多い。

通常、Si ウェハの酸化は図 1 に示すような装置⁽⁵⁾で行なわれる。Si ウェハは、酸化炉の均熱部分にガスの流れに対して、垂直あるいは平行に設置され、非常に高純度に精製された酸化ガス(O_2 あるいは H_2O)が供給される。温度は、1073–1373 K であり、非晶質の SiO_2 が得られる。Si 酸化膜の成長速度については、従来から多くのデータの蓄積がある。このような研究においては、通常、酸化膜の成長速度はその厚さで評価され、酸化膜の厚さはエリプソメトリにより測定されている。図 2 と図 3 に、それぞれ、 10^5 Pa の乾燥酸素および水蒸気による酸化膜の厚さ(x_0)と酸化時間(t)および温度の関係を示す⁽⁵⁾。2つの図を比較してみると次のようなことが分かる。

(1) 水蒸気による酸化速度は、酸素によるそれより数

図1 Siの酸化装置⁽⁵⁾。

図2 乾燥酸素中におけるSiの酸化膜成長⁽⁵⁾。

図3 常圧水蒸気中でのSiの酸化膜成長⁽⁵⁾。

倍速い。

(2) どちらの場合も、高温での酸化は放物線則に従い、温度が低くなると直線則に近づいてくる。

このような現象を説明するための研究が1960年代から始まっている。集積回路が誕生したのが1959年であるから、ほぼ時期を一にしている。このような研究は非常に多く行なわれているが、最も重要な研究はJorgensen⁽⁶⁾およびDealとGrove⁽⁷⁾のものであると考えられる。この2つの論文は、半導体プロセスを担当する電子工学者に最も広く読まれているものである。その他の多くの研究のほとんどは、DealとGrove⁽⁷⁾の理論をmodifyしたようなものなので、ここでは省略する。

Jorgensen⁽⁶⁾はまず、Siの酸化過程において、酸化膜中を移動する化学種が何であるかを見出すために、図4に示すような、イナートマーカーを用いて酸素による酸化実験を行なった。その結果、白金製のマーカーとSiウェハの間に SiO_2 が生成していることを確認した。つまり、Siの酸化は、酸化種である酸素が酸化膜中を拡散し、 Si/SiO_2 界面で $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ の化学反応が起こり、進行すると推定した。

その後DealとGrove⁽⁷⁾はJorgensenの得た結果に基づいて、次のような酸化膜成長モデルを提唱した。図5にそのモデルを示す。このモデルは、3つの素過程から成っている。

(1) 酸化種がガス境界膜内を拡散し SiO_2 表面に到達する。

図4 イナートマーカーを用いた酸化実験の試料⁽⁶⁾。

図5 Siの熱酸化モデル⁽⁷⁾.

(2) 酸化種が SiO_2 内を拡散し Si/SiO_2 界面に到達する。

(3) 界面で $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ の化学反応が起こる。彼らはこの様な条件下で、化学反応と拡散の混合律速を仮定し、酸化時間 $t=0$ で、酸化膜厚 $x = x_i$ とした場合、任意の時間において、 x と t の間に次のような関係があることを示した。

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad (1)$$

ここで、 $A = 2D_0(1/k_r + 1/h)$ (2)

$$B = 2D_0C^*/N \quad (3)$$

$$\tau = (x_i^2 + Ax_i)/B \quad (4)$$

である。また、 D_0 は SiO_2 中の酸化種の拡散係数、 k_r は化学反応定数、 C^* は酸化種の SiO_2 中への平衡溶解度、 N は酸化膜の単位体積を構成する酸化種の分子数である。 h は境界物質移動係数 h_g を $h = h_g/HkT$ と書き換えたもので、 H はヘンリーの係数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。また、化学反応についてはその素過程やマイクロメカニズムについては触れていないので、 k_r が何を意味するのかは不明である。

過去の酸化実験のデータに多少複雑な計算を施し、式(1)のような関数にプロットし直すと、図6⁽⁷⁾が得られる。図6は、Deal-Grove理論が、酸素と水蒸気での酸化においては実験結果と非常に良く一致していることを示している。

また、式(1)を2つの極端な条件下で再度考えてみると、 x が小さい領域(酸化時間が短い範囲)では、式(1)は、

$$x = (B/A)(t + \tau) \quad (5)$$

となり、直線則を表す。 B/A は linear rate constant であり、通常、 $k_r \ll h$ であるので、この範囲では酸化反応は界面化学反応律速である。一方、 x が大きい領域(酸化時間が長い範囲)では、式(1)は、

$$x^2 = Bt \quad (6)$$

となり、放物線則を表す。 B は、parabolic rate constant であり、この範囲では酸化反応は SiO_2 中の酸化

図6 Siの酸化の一般則と2つの極限形⁽⁷⁾.

種の拡散律速となる。また、これらの中間の範囲ではそれらの混合律速となっている。

乾燥酸素および水蒸気での酸化における parabolic rate constant B をアレニウスプロットしたものが図7である⁽⁷⁾。乾燥酸素の酸化における活性化エネルギーは 119.1 kJ/mol であり、これは Norton⁽⁸⁾ の求めたシリカガラス中の酸素の拡散の活性化エネルギー 113 kJ/mol に良く一致しており、その絶対値の大きさから酸素は分子状態で拡散していると推定できる。また、水蒸気酸化の活性化エネルギー 68.1 kJ/mol は、Moulson⁽⁹⁾ が求めた水蒸気の拡散の活性化エネルギー 76.5 kJ/mol と良く一致し、 H_2O が分子状態で拡散していると考

図7 放物線速度定数 B に与える温度の効果⁽⁷⁾.

えられる．また，水蒸気酸化のほうが酸化速度が速いのは，拡散係数は， H_2O のほうが O_2 より約 1 桁小さい⁽⁷⁾ ので， SiO_2 中への溶解度が， H_2O のほうが O_2 よりも 3 桁程度大きい⁽⁷⁾ ことに起因すると考えられる．

水蒸気酸化については，Pliskin⁽¹⁰⁾ が同じようなモデルを用いてより精密に研究を行なっているが，ここでは省略する．

3. 酸化速度の酸化種分圧依存性

酸化速度の酸化ガス分圧依存性の研究は，最近工業的に非常に重要なテーマとなってきた．集積回路素子のスケージングによって非常に薄いゲート酸化膜が必要になってきたからである．1987 年には，Miyaka ら⁽¹¹⁾ によって，ゲート酸化膜が 3.5 nm という MOSFET が試作され，そのトランジスタ特性が確認されている．このようなことは，「薄い酸化膜に関する問題」として，プロセス的にも物理的にも非常に注目されている．しかし，薄い酸化膜を再現性良く作製するためには，その物理化学的条件を厳密に制御する必要があるため，薄い酸化膜の作製についての研究の数も多い⁽¹²⁾⁻⁽²⁰⁾．また，極めて薄い酸化膜の成長理論は，すでに 1948 年に，Cabrera と Mott⁽²¹⁾ によって提唱されており，文献 (14) - (20) のデータの解析も，Cabrera-Mott 理論や前出の Deal-Grove 理論に基づいて行なわれている．

まず，低酸素分圧における酸化速度の研究について調べてみる．Hess ら⁽¹²⁾ は，酸素と窒素の混合ガスを用いて，酸素分圧を 10^5 - 2×10^3 Pa の範囲で変化させて，酸化速度を調べた．図 8 にその結果を示す．酸素分圧 (P) の低下とともに酸化速度も低下するのがわかる．このグラフ中の直線の勾配は，厳密には $1/2$ ではないが，近似的に放物線則に従っていると仮定すると，ヘンリーの法則より， $C^* = H \cdot P$ だから，式 (2) より，parabolic

図 8 種々の混合比の O_2/N_2 ガス中での Si 酸化膜成長 (1473 K)⁽¹²⁾．

rate constant B は圧力 P に比例することになる．図 9⁽⁷⁾ に規格化された B の値と分圧 P の関係を，酸素および水蒸気酸化の場合について示す．これらの間には非常に良い直線関係が成り立っている．また，式 (6) を用いれば，酸化速度は酸化ガスの分圧の平方根に比例することがわかる．

Kamigaki ら⁽¹³⁾ は，同様に酸素と窒素の混合ガスで酸素分圧が 100 Pa における酸化速度を調べている．図 10 にその結果を示す．native oxide layer の厚さは，エリブソメトリにより 0.6 nm と測定されている．Si の酸化の実験を高精度で行うためには，不純物として混入する水蒸気分圧を 10^{-5} Pa 程度にまで抑制しなければならないので，図 10 の実験は非常に厳密なものである

図 9 放物線速度定数 B/A の酸化種分圧依存性⁽⁷⁾．速度定数は同じ温度の 10^5 Pa の値で規格化されている．

図 10 10^2 Pa の酸素分圧の O_2/N_2 混合ガス中での Si の酸化膜成長⁽¹³⁾．

と評価できる。

しかし、上記の研究には次のような問題点があるものと考えられる。

(1) 酸素分圧は混合比によって決められていて、酸素センサーによって実測されていない。

(2) 酸素と窒素の混合ガスには、バッファリングキャパシティがないので、再現性良く成膜するための条件のコントロールが困難である。

(3) 2種類のガスは、精確に均一に混合されているのだろうか？

したがって、以後このような研究をする場合は、酸素分圧を実測すること、バッファリングキャパシティの大きいガスを用いること、またできれば混合しなくても薄い酸化膜が形成できるような酸化性ガスを見出すことが必要であろう。

次に、高圧の酸素による酸化速度の研究について調べてみる。Lieら⁽²²⁾は、酸素および水蒸気の圧力が 10^5 – 2×10^6 Paの範囲で酸化速度を求めた。図11には高圧酸素による結果を示してあるが、酸化はこのような圧力範囲においてもほぼ放物線則にしたがっている。また酸化速度も圧力とともに大きくなっている。

図12⁽²²⁾には高圧水蒸気酸化における規格化された B/A と B の値がプロットされている。この場合は、どちらの値も圧力の増大に対して直線的に大きくなっている。一方、高圧酸素酸化の B と B/A を図13⁽²²⁾の(a)と(b)にそれぞれ示す。この場合は、 B と酸素圧力の間には直線関係が成り立っているが、 B/A と酸素圧力の間にはそういう関係はない。

また、この B/A の酸化種分圧依存性を調べることで、Siが酸素と化学反応を起こすときの素過程やそのときの律速段階を明らかにしようとする研究も数多くあり^{(13)(16)(22)–(24)}、多くの実験結果が報告され、様々なマイクロメカニズムが提案されている。しかし、その現

図 11 高圧酸素中での Si の酸化膜成長 (1173 K)⁽²²⁾。

図 12 規格化された放物線速度定数 B と直線速度定数 B/A の水蒸気圧力依存性⁽²²⁾。

図 13 規格化された速度定数の酸素圧力依存性⁽²²⁾。(a) 放物線速度定数 B , (b) 直線速度定数 B/A 。

象が非常に複雑であるので、そのメカニズムを解明するのは困難であると考えられる。

4. ハロゲン化ガスによる Si の加速酸化

Kriegler ら⁽²⁵⁾は、 O_2 に微量の Cl_2 あるいは HCl ガスを混合した気流中で Si の酸化実験を行なった。この実験は、元来、酸化膜中の正イオンや界面準位の低減、結晶欠陥のゲッターリング効果を意図して行なわれたものであり、その目的は達成されている。さらに、この実験によって酸素中に含有された Cl_2 や HCl が Si の酸化を加速するという現象が見出された。

図 14⁽²⁵⁾は、ハロゲン化ガスを添加した場合の酸化挙動を示している。添加量の増加にしたがって、酸化速度は大きくなっている。また、その増速効果は HCl よりも Cl_2 のほうが大きい。この原因については、塩素の触媒効果などが論じられているが、厳密な物理化学的議論

は行なわれていないようである。また、これと同じような効果は、トリクロロエチレン(C_2HCl_3)⁽²⁶⁾ 蒸気を含有するガスを用いても得られている。

広瀬ら⁽²⁷⁾は、酸素に微量の NF_3 を混合したガスで、Si の増速酸化の現象を見出している。図 15 にその結果を示す。このグラフは、2つの領域に分かれていて、1つは酸化領域、他の1つはエッチング領域である。すなわち、酸化速度は NF_3 の増大とともに大きくなっていくが、あるところから NF_3 が生成した SiO_2 をエッチングする効果が大きくなり、酸化速度が遅くなる。おそらく、酸化反応とエッチング反応は両方常に起こっていて、図 15 の結果はそれらの和として得られたものであろう。また、エッチングは次のような反応によるものと考えられる。

NF_3 による増速酸化の機構については、量子化学的な解釈が行なわれているが、あまり明快な説明ではない。

5. Si の酸化速度における Si ウエハの面方位依存性

Irene ら⁽²⁸⁾は、(100), (110) および (111) 面の Si ウエハを 1073 K の乾燥酸素中で酸化させ、その酸化速度の違いについて研究した。図 16 は、その結果を示しているが、(a) は比較的酸化時間が短く、膜厚の薄い範囲のデータで、(b) は酸化時間が長く、膜厚の厚い範囲のデータである。この図から、膜厚の薄い場合、酸化速度は

$$(110) \geq (111) > (100)$$

の順に速く、膜厚が約 15 nm 以上の領域では、それは、

$$(111) \geq (110) > (100)$$

の順に速いということがわかる。

また、Deal⁽²⁹⁾は、(100) と (111) の面方位の Si ウエハを 1173–1373 K, 8.4×10^4 Pa の H_2O 気流中で酸化し、その速度を比較している。その結果、(1) 酸化速度は常に (111) 面のほうが大きい、(2) 酸化温度が高くなり、厳密に放物線則に従ってくるほど、面方位の依存性が小さい、ということが明らかになった。また、Deal はこの実験から得られたデータを解析し、parabolic rate constant B と linear rate constant B/A を計算したところ、どの酸化温度においても B の値は面方位に依存せず、ほとんど同じ値を示すが、 B/A の値には面方位依存性があり、常に (111) のほうが約 1.7 倍くらい大きいことがわかった。

これらのことより、Si の酸化におよぼす面方位の影響は、Si/SiO₂ 界面化学反応律速の場合に強く現れるが、酸化膜中の酸化種の拡散律速の場合には、その影響はほとんどないといえる。化学反応律速の領域において、酸化速度に面方位依存性があるのは、単位表面積当たりの Si の原子数に関係があるのではないかと考えられてい

図 14 HCl と Cl_2 ガスを含んだ酸素による Si の酸化膜成長 (1423 K)⁽²⁵⁾。

図 15 Si の酸化膜成長の NF_3 濃度依存性⁽²⁷⁾。

図 16 Si の酸化膜成長の Si 基板面方位依存性⁽²⁸⁾.

●(100), ▲(110), ■(111).

(a) 酸化の初期段階, (b) 全体(O_2 , 1073 K).

る. その値は,

(100), $6.8 \times 10^{18} < (111)$, $7.85 \times 10^{18} < (110)$, 9.6×10^{18} (no./ m^2)となっており⁽²⁸⁾, 図 16(a)の結果と対応している. (110)と(111)面の酸化速度が 15 nm 以上のところで逆転する理由として, 酸化膜に発生する応力に起因するという説明もあるが, 研究の余地は十分にあると考えられる.

6. Si の酸化におよぼすドーパント濃度の影響

Si ウエハに高濃度($\sim 10^{26} m^{-3}$)にドーパントを添加した場合, 酸化速度が速くなるということは経験的に知られていた. Ho ら⁽³⁰⁾⁻⁽³²⁾は, 図 17⁽³²⁾に示すように, (111)の Si ウエハにドナーである P(リン)を高濃度にドーブし, ドーパントの影響を系統的に研究した. P の場合,

酸化温度が低いほどドーパントの影響が強く現れている. 他の報告⁽³³⁾によると, P は Si/SiO₂ 界面にパイルアップすることがわかっている, P は界面化学反応が支配的な領域において酸化速度を促進する効果を持っていると考えられるが, そのマイクロメカニズムはわからない. 逆に, 拡散律速に厳密に従う範囲では, 高濃度の P の影響はないと考えられる. Si の酸化速度への高濃度の P の影響や前述した塩素の影響および Si ウエハの面方位の影響などに, 界面化学反応の素過程あるいはマイクロメカニズムを解明するためのヒントがあると考えられる.

一方, アクセプターである B(ボロン)を高濃度にドーブした場合は P の場合とは違って, 酸化温度が高いほどドーパント濃度の影響を強く受ける. これは, SiO₂ 中の拡散が支配的な領域であるから, B が酸化膜中の酸化種の拡散を促進しているであろう. 文献(33)によれば, B は生成した SiO₂ にとりこまれる性質があるので, それによって SiO₂ の構造が変化し, 拡散が容易になると考えられている.

しかし, ドナーの場合でも, アクセプターの場合でも, 酸化を加速するメカニズムは, 定量的にはまだ把握されていないのではないかと考えられる. 非常に高濃度に, P や B が SiO₂ 中に存在している場合は, 純粋な SiO₂ とは電気的特性などにも違いが出てくるであろうから, SiO₂ 膜中を拡散する酸素の形態や Si の酸化のメカニズムそのものも変わる可能性はある.

一方, Si ウエハ内に不純物として遷移金属がドーブされている場合の酸化速度の研究はあまり行なわれていない. その理由は, 遷移金属は Si のバンドギャップ内に深い準位の不純物レベルを形成し, 電気的性質に有害

図 17 高濃度にリンがドーブされている Si の酸化膜成長(O_2)⁽³²⁾.

な影響を与えることが知られており、実用的には遷移金属の添加は行われないからである。しかしながら、Si の酸化のメカニズムを研究する上では、純粋な Si の酸化と遷移金属がドーパされた Si の酸化を比較することは非常に興味深いと思う。

「 SiO_2 に含まれている不純物の違いによって、Si の酸化挙動にどのような違いが出てくるか」、この問題については、さらに実験的な研究と欠陥化学的な考察が必要であると考えられる。

7. Si の酸化におよぼす電場の影響

Jorgensen⁽⁶⁾は、前述のイナータマーカーの実験と同時に、Si の酸化におよぼす電場の影響も調べた。彼は、図 18 に示すようなセルを用いて、1123 K の酸素中において、約 10^6 V/m の直流電場を印加した。図 19 は非常に興味深い結果を示している。負極側では酸化は加速され、正極側では減速され、あるところではほとんど停止

図 18 Si の酸化におよぼす電場の影響を調べるための実験セル⁽⁶⁾。

図 19 電場が作用している状態での酸化実験における Si の酸化膜厚と酸化時間の放物線プロット⁽⁶⁾。

している。この論文では実験の詳細な条件(セルのサイズや流れた電気量など)や電極反応については一切触れていない。

そこで、著者らは電極反応を以下のように推定した。おそらく、負極側では $\text{O}_2 + 4\text{e} = 2\text{O}^{2-}$ の反応が起こり、 SiO_2 中を O^{2-} と分子状の O_2 の両方が拡散し、Si/SiO₂ 界面でそれぞれ、 $\text{Si} + 2\text{O}^{2-} = \text{SiO}_2 + 4\text{e}$ 、 $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ の反応式で Si を酸化すると考えられる。ここで生成した電子は正極側に移動し、Si/SiO₂ 界面で $4\text{e} + \text{SiO}_2 = \text{Si} + 2\text{O}^{2-}$ の反応により SiO_2 を還元する。また生成した O^{2-} は、 SiO_2 中を拡散することにより、Pt/SiO₂ 界面で $2\text{O}^{2-} = \text{O}_2 + 4\text{e}$ となる。しかし、正極側でも分子状の O_2 による Si の酸化反応が起こるため、減速方向の酸化曲線はこの酸化・還元反応の和として得られたものと考えられる。ただし、酸化が途中で停止するという現象は非常に複雑で、これだけの単純な議論では説明がつかない。以上の推定では、イオンとして O^{2-} だけが移動すると仮定したが、 Si^{4+} が拡散する可能性もあるからである。

またこの論文には、得られた結果がファラデーの法則に一致するのかどうかという議論もされていない。しかも Jorgensen は、Si の酸化は電場に影響されるから、酸化種である酸素は O^{2-} として拡散する、そしてこの議論はまた通常の Si の酸化の場合にもそのまま適用できると非常に性急に結論を出しているが、この結論は疑わしい。なぜなら、Si の表面に電子が供給される場合とそうでない場合では、酸素の拡散メカニズムは違うと考えられるからである。また、電子が供給される場合には酸素だけでなく、シリコンも拡散するという可能性もあるからである。著者らと同様なコメントは Raleigh⁽³⁴⁾ によっても与えられている。

しかし、Si の酸化におよぼす電場の影響を研究した例は、Jorgensen の論文以外には見当たらない。この問題については、実験方法(電場を作用させた酸化条件下でイナータマーカーを用いた実験など)も含めて考え直す必要があると考えられる。

8. 将来の研究

以上、Si ウェハの熱酸化による SiO_2 薄膜の形成に関する研究を概観した。

酸素および水蒸気による酸化については、Deal-Grove および Pliskin によって非常に精密な理論が展開されているが、その他の研究については物理化学的な観点から再度見直す必要があるように思われる。その理由については各節で述べた。

また、この報告書においては、2-7 節まで 6 つのカテゴリーに分けて、いままでの研究をまとめてみた。それぞれのカテゴリーには多くの研究例が示してあるが、そ

これらの研究はそれが属しているカテゴリーのことについてしか論じていない。つまり、2-7節の研究には横のつながりがあまりないように思われる。Siの酸化のマイクロメカニズムあるいはその本質を探るためには、この報告書で便宜的に用いた分類を越えて、もっと広い視野に立って研究する必要があると考えられる。

今後、この分野の研究の発展のために、なされるべき研究の重要なテーマをまとめてみると、次のようなものが挙げられるであろう。

(1) 酸素や水蒸気以外の酸化性ガス、たとえば、 CO_2 、 SO_x 、 NO_x による酸化挙動とそのメカニズムおよびその酸化膜の評価。

(2) バッファリングキャパシティの大きい CO/CO_2 混合ガスなどによって作られる酸素分圧が非常に低い範囲での酸化およびその酸化速度の酸素分圧依存性。

(3) 非常に薄い酸化膜の作製における速度論およびその膜生成のマイクロメカニズムの解明。

(4) ハロゲン化ガスによるSiの加速酸化のメカニズムの解明。

(5) Siの酸化における電場の影響の厳密な実験とその定量的解釈。

(6) Si表面に気孔性の SiO_2 膜、遷移金属あるいはその酸化物が存在している場合のSiの酸化挙動およびそのメカニズム。

以上に述べたテーマは、一部実験的に困難な点を含んだものもあるが、物理化学という学問で取り扱えるものであり、学問的にも工業的にも価値のあるものであると考えられる。

文 献

- (1) J.T.Law: J. Phys. Chem., 61(1957), 1200.
- (2) J.W.Evans and S.K.Chatterji: J. Phys. Chem., 62(1958), 1064.
- (3) 伊藤糾次, 伊藤容吉: 集積回路基礎技術, 昭晃堂, (1983).
- (4) 伊藤隆司, 石川 元, 中村宏昭: VLSIの薄膜技術, 丸善, (1986).
- (5) R.M.Burger and R.P.Donovan: *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology*, vol.1, PRENTICE-HALL, INC., New Jersey, (1967).
- (6) P.J.Jorgensen: J. Chem. Phys., 37(1962), 874.
- (7) B.E.Deal and A.S.Grove: J. Appl. Phys., 36(1965), 3770. あるいは, A.S.Grove: *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1967).
- (8) F.T.Norton: Trans. 8th Vacuum Symposium, 8 Pergamon Press, New York, (1962).
- (9) A.J.Moulson and J.P.Roberts: Trans. Faraday Soc., 57(1961), 1208.
- (10) W.A.Pliskin: IBM J., (1966), 198.
- (11) M.Miyake, T.Kobayashi, K.Degichi, M. Kimizuka, S. Horiguchi and K.Kikuchi: IEEE Electron Device Letters, EDL-8, (1987), 266.
- (12) D.W.Hess and B.E.Deal: J. Electrochem. Soc., 122(1975), 579.
- (13) Y.Kamigaki and Y.Itoh: J. Appl. Phys., 48(1977), 2891.
- (14) E.A.Irene: J. Electrochem. Soc., 125(1978), 1708.
- (15) Y.J.van der Meulen: J. Electrochem. Soc., 119(1972), 530.
- (16) R.Ghez and Y.J.van der Meulen: J. Electrochem. Soc., 119(1972), 1100.
- (17) H.Z.Massoud, J.D.Plummer and E.A.Irene: J. Electrochem. Soc., 132(1985), 2685.
- (18) H.Z.Massoud, J.D.Plummer and E.A.Irene: J. Electrochem. Soc., 132(1985), 2693.
- (19) A.C.Adams, T.E.Smith and C.C.Chang: J. Electrochem. Soc., 127(1980), 1787.
- (20) S.Aptekar, M.Fernandes and D.L.Kwong: J. Electrochem. Soc., 132(1985), 1448.
- (21) N.Cabrera and N.F.Mott: Rep. Prog. Phys., 12(1948), 163.
- (22) L.N.Lie, R.R.Razouk and B.E.Deal: J. Electrochem. Soc., 129(1982), 2828.
- (23) M.A.Hopper, R.A.Clarke and L.Young: J. Electrochem. Soc., 122(1975), 1216.
- (24) J.Blanc: Appl. Phys. Lett., 33(1978), 424.
- (25) R.J.Kriegler, Y.C.Cheng and D.R.Colton: J. Electrochem. Soc., 119(1972), 389.
- (26) R.S.Clark: Solid State Technol., Nov., (1978), 80.
- (27) 広瀬全孝, 田中 武: 応用物理, 56(1987), 70.
- (28) E.A.Irene, H.Massoud and E.Tierney: J. Electrochem. Soc., 110(1963), 527.
- (29) B.E.Deal: J. Electrochem. Soc., 121(1974), 1613.
- (30) C.P.Ho and J.Plummer: J. Electrochem. Soc., 126(1979), 1516.
- (31) C.P.Ho and J.Plummer: J. Electrochem. Soc., 126(1979), 1523.
- (32) C.P.Ho, J.D.Plummer, B.E.Deal and J.D.Meindl: J. Electrochem. Soc., 125(1978), 665.
- (33) 青木昌治, 徳山 巍: 電子材料工学, 電気学会, オーム社, (1983).
- (34) D.O.Raleigh: J. Electrochem. Soc., 113(1966), 782.