電流遮断法による単結晶シリコン陽極酸化の解析

柚賀 正光*, 竹内 学**, 大山 昌憲***

Analysis of Anodic Oxidation of Single Crystalline Si by Current Interruption

Masamitsu YUGA*, Manabu TAKEUCHI** and Masanori OHYAMA***

Current interruption was used to measure silicon dioxide layer capacitance and Si oxidation activation energy at 20~70°C.

A current interrupter was built using an electromagnetic relay and integrated circuits. When Si was anodized in an ethylene glycol solution, the current between the n-type Si wafer anode and Pt cathode was interrupted for 5 ms on galvanostatic electrolysis, and the transient phenomena of voltage waveform, from which short term anodic oxidation kinetic parameters are obtained, were observed by a digital memory scope.

Oxide film capacitance increased rapidly beyond a current density of 1 mA cm⁻². Oxide film capacitance increased with electrolyte temperature up to about 40°C, but decreased as temperature increased from 45°C to 50°C. Activation energy for silicon anodic oxidation was about 23.7 kJ mol⁻¹ over 55°C and 122 kJ mol⁻¹ at 20~40°C.

Key Words: Anodic Oxidation, Single Crystalline Silicon, Current Interrupter, Activation Energy for Anodic Oxidation

1. 緒 言

半導体素子作製において半導体表面に酸化膜を成長させる工程は重要である。シリコンは、現在最も広く用いられている半導体であるが、シリコン表面に安定した酸化膜を成長させるには 1100°C 以上の高温が必要である。酸化膜成長装置の維持管理やコストの面を考えると、より低温で酸化膜を成長させられることが望ましい。

低温でシリコンに酸化膜を成長させる方法に陽極酸化法がある。この方法では、電解液中に素材のシリコンを浸漬し直流電圧を印加することにより簡単に酸化膜を成長させることができる。また、アモルファスシリコンのように高温酸化が不可能な素材にも適用できる。従来の研究では、単結晶シリコン表面に陽極酸化法を用いて成長させた膜は、ウェットな工程を含むので、高温酸化膜に比較して膜質が劣る¹⁾とされていた。しかし、酸化膜成長の設定電圧の調整によっては、陽極酸化でもかなり高品質の酸化膜形成が可能である²⁾。

著者らは陽極酸化法を用いてシリコン表面に酸化膜を成長させるとき、成長温度を室温~70°Cの範囲で変化させて、シリコンと酸化膜界面を XPS 分析により解析したところ、得られる酸化膜の膜質が 45°C において大きく変化することを見出し、以前に報告した³⁾。この結果は、酸化膜の膜質は成長温度により変化し、条件によっては安定した酸化膜を得られる可能性を示唆する。

本研究では、単結晶シリコン表面に陽極酸化法を用いて酸化膜を成長させるとき、表面に成長しつつある酸化膜の容量と反応に必要な活性化エネルギーの成長温度依存性を検討した。そのため、電極を介して流す定電流を微少時間遮断して電極間の電圧波形を観測し、過渡応答特性から分極特性を考察した。その結果、XPS 分析と同様に、成長温度 45°C 付近を境として、酸化膜の容量と反応の活性化エネルギーに著しい変化が観測された。特に陽極酸化反応に必要な活性化エネルギーは、低温側と高温側で数値が大きく異なり、今回は以前のアモルファスシリコンの解析⁴⁾では観測されなかった結果を得たので報告する。

2. 実験方法

本実験で用いた陽極酸化測定システムを図 1 に示す。図中の陽極酸化セルは温度制御された恒温槽中に置かれている。電極配置に関しては、単結晶 Si ウェハ(n 型, 10¹⁵ cm⁻³ P ドープ)を陽極, Pt 板を陰極とした。電解液としてエチレングリコール溶液(含 0.04 kmol m⁻³ HNO₃)を用いた。電極を介して流す定電流を微少時間遮断するための回路は、IC および水銀接点の電磁リレーを用いて自作した⁴⁾。電流の遮断時間は 5 ms とし

* 茨城大学 大学院理工学研究科 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)

Graduate School of Sci. and Eng., Ibaraki Univ. (4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

** 茨城大学 工学部 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)

Dept. of Electrical and Electronic Eng., Ibaraki Univ. (4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

*** 東京工業高等専門学校 電気工学科 (〒193-8610 東京都八王子市鶴田町 1220-2)

Dept. of Electrical Eng., Tokyo National College of Technology (1220-2, Kunugida-cho, Hachioji-shi, Tokyo 193-8610)

Fig. 1 Current interrupting system for analysis of an anodic oxidation of silicon wafer.

た。遮断時間の調整はつぎのように行った。まずスイッチ(SW)を回路に挿入した基準抵抗 R 側(A 点)に倒すと、抵抗の両端(A-G 間)の波形観測から電流波形が得られる。その電流波形を見ながら電流遮断回路中の抵抗とコンデンサを調整し遮断時間を設定した。つぎに、SW をセル側(B 点)に倒す。このときが陽極酸化の開始時点であり、電極間(B-G 間)の電圧波形観測を行った。なお、出力の電圧波形はデジタルメモリスコープで観測し、データを GP-IB によりコンピュータに取り込んで、過渡応答特性の解析を行った。

電圧波形の過渡応答特性の解析方法を図 2 に示す。図 2(a)に電極間の等価回路を示した。R_r は電解液の抵抗、R_e は酸化膜の抵抗、C_d は成長過程での酸化膜容量である。この回路に電流 *i* を流し、時間 *t*=0 において電流を遮断したとき電流波形が図 2(b)である。遮断する時間は 5 ms であり通電時間の数%と短いので、電流を遮断すると反応は一時的に停止するが、定電流陽極酸化の状態として近似される。電流を遮断している間の電圧波形は、図 2(c)のようになる。電流を遮断した瞬間に液抵抗分の電圧降下が生じる。この値を *e*₀ とする。その後容量 C_d があるので、通電を開始するまで電圧は過渡応答特性を示す。

その場合、次の(1)式が成立する。

$$i - i_t = i_d = C_d (de/dt) \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで

- i*_t : 電極反応電流
- i*_d : 酸化膜充電電流
- e* : 電極電位

である。さらに、*i*_t は(2)式の関係があるので、(3)式を得る。

$$i_t = -i_0 \exp \{ \alpha n F (e - e_0) / RT \} \quad \cdots \cdots (2)$$

$$i + i_0 \exp \{ \alpha n F (e - e_0) / RT \} = C_d (de/dt) \quad \cdots \cdots (3)$$

Fig. 2 (a) Equivalent circuit of the cell for the anodic oxidation of silicon wafer.
(b) Current waveform.
(c) Voltage waveform.

初期条件を *e*(0) = *e*₀ として、遮断中の電圧 *e*₀ - *e*(*t*) は、(3)式で示す微分方程式を解くことにより得られる⁵⁾。ここで

- i*₀ : 酸化膜形成反応の交換電流密度
- e*₀ : 酸化膜と電解液界面の平衡電位
- R : 気体定数
- T : 絶対温度
- α : 移動係数
- n* : 反応電子数
- F : ファラデー定数

である。一般解は、次の(4)式となる。

$$e_0 - e(t) = (RT / \alpha n F) \ln (1 + \alpha n F i t / R T C_d) \quad \cdots \cdots (4)$$

上式において、*B* = *RT* / α *nF* (定数) とおくと、

$$e_0 - e(t) = B \ln (1 + i t / B C_d) \quad \cdots \cdots (5)$$

となる。

i *t* / *B* *C*_d ≫ 1 の領域では、

$$e_0 - e(t) = B \ln (i / B C_d) + B \ln t \quad \cdots \cdots (6)$$

であるので、*e*₀ - *e*(*t*) と ln *t* の関係をプロットすれば直線となる。このプロットにおいて、*e*₀ - *e*(*t*) をゼロに外挿して得られる *t* = *t*_d を用いると、

$$i t_d / B C_d = 1 \quad \cdots \cdots (7)$$

となり、C_d の値を計算することができる。

一方、図 2 において、通電が開始される直前の *e*_{re} は経験的に

$$e_{re} = A + B \ln i \quad (A, B \text{ は定数}) \quad \cdots \cdots (8)$$

と表わすことができ、*e*_{re} と ln *i* の間には直線関係がある。このとき、*e*_{re} をゼロに外挿して得られる電流の値 *i*₀ は反応の交換電流密度とよばれる。*i*₀ の温度に関するアレニウスプロットは、

$$i_0 = K \exp (-E / RT) \quad \cdots \cdots (9)$$

であるので、 $\ln i_0$ と $1/T$ のプロットの直線の傾きから陽極酸化反応に必要な活性化エネルギー E を求めることができる。

3. 結果および考察

電流の遮断は充分な通電後短時間行われるが、通電時間が4~10分程度経過すると初期段階での酸化膜が成長し安定する。そのため、通電後5分経過した場合の電流遮断時の電圧波形を観測した。

電解液温度 20°C のときの $e_0 - e(t)$ と $\ln t$ の関係を図3に示す。結果は電流密度が2.5, 5.0, 7.5, 10.0 mA cm^{-2} の場合である。 t が大きい領域で直線性を満足する。温度を変化させ測定した結果も同様な傾向を示した。これらの直線をゼロに外挿して得られた値 t_0 を用いて C_d の値を計算した結果を図4および図5に示す。図4は C_d の電流密度依存性を示し、図5は C_d の電解液温

Fig. 3 Voltage $e_0 - e(t)$ as a function of time for various choices of current densities at 20°C .

Fig. 4 Calculated capacitance of the oxide films as a function of current density at 20 and 45°C .

度依存性を示している。

図4は電解液温度が 20°C と 45°C の場合であるが、特徴として 1 mA cm^{-2} 付近を境として C_d の値は急激に増加する傾向が認められる。電流密度が 1 mA cm^{-2} より小さい条件では電解反応があまり進行せず、酸化膜はほとんど成長していないと考えられる。電流密度が 1 mA cm^{-2} 以上になると酸化膜の成長が促進されるが、 C_d の値が増加していることから、酸化膜の厚みはそれほど増加せず表面の凹凸が大きくなるものと考えられる。これは、酸化膜にかかる電界が表面全域において完全に均一でないことによる⁹⁾。図4に示した温度以外でも同様の傾向が見られた。

図5は C_d の電解液温度による変化であり、電流密度2.5, 5.0, 10.0 mA cm^{-2} の場合を示した。 40°C までの低温側では、電解液温度の上昇につれて C_d の値は増加していくが、 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 付近においてやや減少を示した。以前に報告した XPS 分析の結果³⁾ では、 45°C においてシリコン酸化膜 SiO_2 の Si 2p ピークがシリコン基板の内部においても減少せず、酸化膜が Si 基板に入り込み、結果として見かけの酸化膜の厚みが増加して容量が減少するという結論を得た。しかしそれは、初め定電流電解を行って酸化膜を成長させ、電圧が既定値 (200 V) に達した後、充分定電圧電解を行って表面の均一性を高めた試料の分析結果であった。今回の実験においては、定電流電解期間中での陽極酸化反応解析における容量の値であるので、一律に論ずることはできないが、反応が定電流で進行する過程においても $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 付近において酸化膜容量が減少するという観測結果が得られた。このことから、定電流で酸化膜が成長する過程においても、反応は電解液温度に深く依存していることがわかる。

e_{re} と $\ln i$ の直線関係より得た交換電流密度の温度依

Fig. 5 Calculated capacitance of the oxide films as a function of temperature at the current densities of $2.5 \sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

Fig. 6 Relationship between logarithmic exchange current density and reciprocal absolute temperature.

存性のアレニウスプロットを図6に示す。直線の傾きから陽極酸化反応に必要な活性化エネルギーが計算できる。図6では、45°Cを境として高温側と低温側に傾きの異なる二つの直線が存在する。図6の二本の直線より、本研究で用いた単結晶シリコンの陽極酸化の活性化エネルギーは55~70°Cの高温側で23.7 kJ mol⁻¹、20~40°Cの低温側で122 kJ mol⁻¹と求められた。

一方、プラズマCVD法を用いて成長させたアモルファスシリコンの陽極酸化を電流遮断法により解析した結果では、本研究と同一の温度範囲においてアレニウスプロットは一つの直線となり、陽極酸化の活性化エネルギーは14.5 kJ mol⁻¹であった⁴⁾。本研究の単結晶シリコンで得られた高温側の活性化エネルギーの値はアモルファスシリコンの値と近いことが確認された。つまり、低温側では陽極酸化には大きなエネルギーが必要である

が、40~50°C付近に境界領域が存在し、高温側では比較的低エネルギーで酸化膜が成長することが判明した。境界領域の温度では C_d の値が減少するので、酸化膜の膜厚が増加しているものと考えられる。

4. 結 言

単結晶シリコン表面に低温で酸化膜を成長させる陽極酸化を解析した。定電流電解で反応が進行するとき、酸化膜の容量と反応の活性化エネルギーの電解液温度依存性を考察するため、電極間の電流を微少時間遮断し、その間の過渡応答特性の観測から各パラメータの計算を行った。

その結果、電流密度1 mA cm⁻²付近を境として酸化膜の成長が急激に促進されることが判明した。また、電解液温度を20~70°Cの範囲で変化させて酸化膜容量と成長の活性化エネルギーを測定したところ、45~50°Cを境として高温側と低温側で大きく異なる値が得られた。さらにこの境界温度において、酸化膜の膜厚の増加による容量の減少を見出した。

(Received July 31, 1998; Accepted January 14, 1999)

文 献

- 1) E. F. Duffek, E. A. Benjamini and C. Mylroie; *Electrochemical Technology*, 3, 75(1965)
- 2) G. C. Jain, A. Prasad and B. C. Chakravarty; *J. Electrochem. Soc.*, 126, 89(1979)
- 3) 柚賀正光, 吉岡学洋, 竹内 舞, 高橋三男, 大山昌憲; 表面技術, 47, 607 (1996)
- 4) 柚賀正光, 赤沢 昇, 山崎 珠, 大山昌憲; 表面技術, 43, 335 (1992)
- 5) 仁木克己, 高橋正雄; 電気化学, 39, 909 (1971)
- 6) R. M. Burger, R. P. Donovan; *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology*, pp.41~43 (地人書館, 1970)