

シリコンの陽極酸化

岡 田 勝*

Anodic Formation of Oxide Films on Silicon

Masaru OKADA*

(Received September 21, 1974)

Silicon single crystals of p- and n-type were anodically oxidized by the constant current method. The electrolytes used in this work are the concentrated nitric acid and 0.04N solution of potassium nitrate in the organic solvents, i. e., N-methylacetamide, ethylene glycol and tetrahydrofurfuryl alcohol. Different electrolytes have the different profiles of voltage-time curves and increasing rates of voltage, from which the different current efficiencies in each electrolytes are possibly suggested.

The highest forming voltages depend on the electrolytes; 160, 300 ~320 and 500~550 volts in nitric acid, N-methylacetamide, and both ethylene glycol and tetrahydrofurfuryl alcohol, respectively. Slopes of the film thickness-voltage relations are $3.8 \sim 4.0 \text{ A}^\circ/\text{volt}$, regardless of the conductive types of substrates, the electrolytes and the current densities availed.

On the n-type silicon in the dark, anodic currents are influenced by the potential barriers, estimated 40~50 volts, at Si-SiO₂ interface, although the rate controlling steps in film growth turn to the inside transfer and the barrier vanishes when the oxide grows more than 300 A° .

1. 緒 言

シリコンはアルミニウム、チタン、タンタル、ジルコニウムなどと同様にバルブ金属と呼ばれ、これらを適当な水溶液または非水溶液中で陽極酸化(化成)することにより薄い不動態酸化膜がえられる。この方法では造膜反応が常温で進行するので、高温熱酸化法^{1), 2)}や堆積法^{3), 4)}で不可避であった酸化膜-シリコン界面の熱的ひずみのほとんどない膜がえられること、PN接合の幾何学的形状の変化なしに酸化膜をつけることができるなどの特長を有する。

電解液としては、水溶液系では良質で厚い酸化膜がえられないため、主として非水溶液系が用いられる。Schmidt⁵⁾はN-メチルアセトアミドの硝酸カリ溶液を

使用し、定電流法と定電圧法を併用して化成電圧 560 V をえた。その後、溶媒としてエチレングリコール、⁶⁾ テトラヒドロフルフリルアルコール⁷⁾などが用いられ、添加する塩には硝酸カリのほかには亜硝酸カリ、フッ化アンモニウム、フッ化ナトリウムなども試みられた。^{8), 9)} 一般に、陽極酸化膜の最大膜厚や若干の性質などは、それを成長させた電解液に依存するようであるが明確ではない。本報では、水溶液系として濃硝酸、非水溶液系としては N-メチルアセトアミド、エチレングリコール、テトラヒドロフルフリルアルコールのそれぞれ 0.04N-KNO₃ 溶液を使用し、各電解液中でのシリコンの陽極酸化挙動とえられた酸化膜との関連性を比較検討した。

2. 実験方法

陽極材料としてのシリコンは、P型およびN型の比抵抗

* 工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

抗 0.1 および 20 Ω cm のシリコン単結晶を (III) 面に平行に切り出し、その表面を鏡面研磨したものである。電解中、電解液の電極上部への這い上りを防ぎ、陽極面積を正確に限定するために、各種の硬化性樹脂の塗布を試みたが、電解液が非水溶液系の場合には樹脂が軟化して使用できなかった。そこで図 1 のように、シリコン基板表面に熱酸化法 (1150°C, 1 hr) により約 3000 $\text{\AA}$ の酸化膜を成長させ、ユニラック樹脂の塗布—フッ化水素酸処理によって一定面積の電極面を露出させ、残部を SiO_2 で被覆した。なお、3000 $\text{\AA}$ の酸化膜は本実験で用いた陽極酸化の電界に対して十分安定であった。

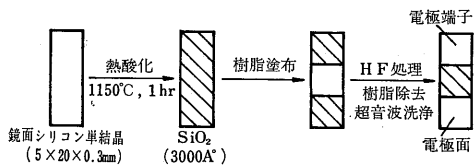


図 1 陽極酸化用電極の作成法

電解液は水溶液系では濃硝酸 (60~62%), 非水溶液系では N-メチルアセトアミド (N-MAA), エチレングリコール (EG), およびテトラヒドロフルフリルアルコール (THFA) のそれぞれ市販特級試薬を使用し、非水溶液系に対しては、導電性を与えるために 0.04N- KNO_3 溶液とした。陽極酸化は白金板を陰極として直流安定化電源により定電流法で行なった。(シリコンの場合、定電流化成膜は定電圧化成膜に比べて緻密で誘電体被膜としてすぐれている。) なお、化成は 30°C の恒温槽中で行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 P型シリコンの陽極酸化

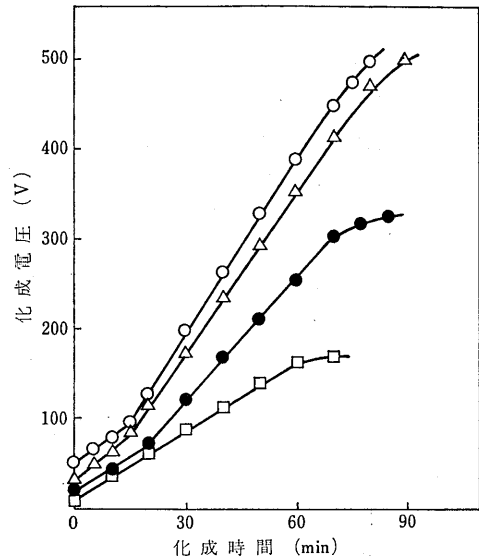
一般に弁作用金属の化成では、酸化膜を通るイオン電流を一定に保つためには膜厚の増加につれて酸化膜にかかる電圧を増加させねばならない。したがって、定電流化成は酸化膜にかかる電圧の上昇速度 dV/dt で記述することができる。酸化膜中の電界 E が時間と距離によらないと仮定すればつぎの関係式が成立する。¹⁰⁾

$$\frac{dV}{dt} = E \frac{dx}{dt} = EJ \left(\frac{\rho ZF}{M} \right)$$

ここで、 x は酸化膜の膜厚、 t は時間、 J はイオン電流密度、 F はファラデー定数、 Z はイオンの電荷数、 M は分子量、 ρ は密度である。 dV/dt はおおよそ J に比例する。したがって、イオン電流密度が一定であれば、電解液の種類に無関係に dV/dt は一定となり、イオン電

流密度が増すほど電圧の上昇は速く、酸化膜の成長速度は大きくなる。このような関係はアルミニウム、タンタルなどでほぼ成り立つことが認められている。^{11), 12)}

図 2 は P 型シリコンを濃硝酸, N-MAA, EG, THFA 溶液中でそれぞれ 5 mA/cm² の電流密度で化成したときの電圧—時間曲線を示す。



電流密度: 5 mA/cm²

電解液

- : THFA + 0.04N- KNO_3 ,
- : N-MAA + 0.04N- KNO_3 ,
- △: EG + 0.04N- KNO_3 ,
- : 濃硝酸

図 2 種々の電解液中での P 型シリコンの陽極酸化

電圧—時間曲線の形状、電圧の上昇速度などが電解液の種類によって異なるのは電流効率によるものと考えられる。すなわち、Schmidt らは N-MAA 溶液中で化成したときの電流効率はわずかに 0.8% で、電流の大部分は他の電解反応に消費されることを報告している。⁵⁾ また、Duffek らは EG 溶液中で電流効率を測定し、2~3% の値をえている。⁸⁾ したがって、図 2 から各電解液中での電流効率の値は、THFA 溶液では EG 溶液とほぼ同程度であり、濃硝酸溶液では N-MAA 溶液よりもさらに小さいことが類推される。

一方、 $t = 0$ に挿した電圧 (V_0) は電解液の種類により 6~40 V の範囲であった。シリコンの自然酸化膜の厚さは 20~40 $\text{\AA}$ と考えられているから、後述するように、 SiO_2 の電界強度を $2.6 \times 10^7 \text{ V/cm}$ とすると 20 $\text{\AA}$ の自然酸化膜にかかる電圧は約 5 V となる。したがって、約 5 V を超える電圧は電解液のオーム損と考えられ

る。化成電圧は時間とともに増大するが、電流密度が 5 mA/cm^2 の場合、 $60 \sim 100 \text{ V}$ で屈曲点を生じ、勾配の変化が観察された。屈曲点を過ぎると、化成電圧は再び時間とともにほぼ直線的に増大する。しかし、最大化成

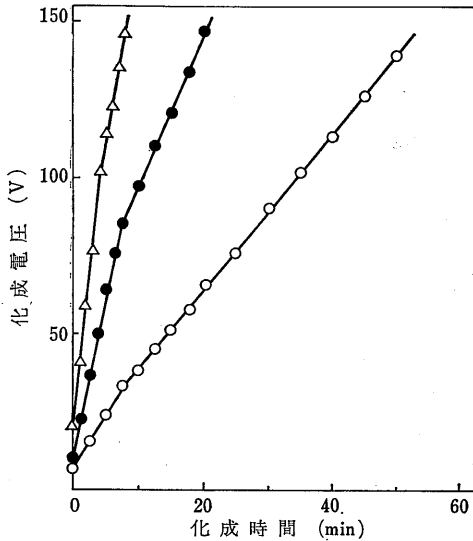
電圧に近づくと電圧が急激に変動しはじめ、その後の電圧の上昇は止まる。これは酸化膜の局部的絶縁破壊によるものと考えられ、最大化成電圧に達した酸化膜にはピンホールや細かいすじが認められた。最大化成電圧は濃硝酸で 160 V 、N-MAA 溶液では $300 \sim 320 \text{ V}$ 、THFA および EG 溶液では $500 \sim 550 \text{ V}$ であった。

図 3、図 4 はそれぞれ濃硝酸および THFA 溶液中で化成したときの電圧—時間曲線に対する電流密度の影響を示す。両者とも電流密度にほぼ比例して電圧の上昇速度が大きくなるのがわかる。ただ特徴的な現象として水溶液系の濃硝酸では屈曲点を境にして勾配が小さくなり、非水溶液系の THFA、N-MAA 溶液などでは逆に上昇することが観察された。

3-2 N型シリコンの陽極酸化

図 5 は電圧—時間曲線に対するシリコンの導電型および光照射の影響を THFA 溶液で調べたものである。N 型シリコンの場合、陽極電流はシリコン上の酸化膜バリエーに対して逆方向となり、シリコン—酸化膜界面の電位障壁の影響をうける。すなわち、通電直後の N 型と P 型シリコンの印加電圧の差 ($40 \sim 50 \text{ V}$) が N 型シリコンの空乏層にかかる電位障壁と考えられる。

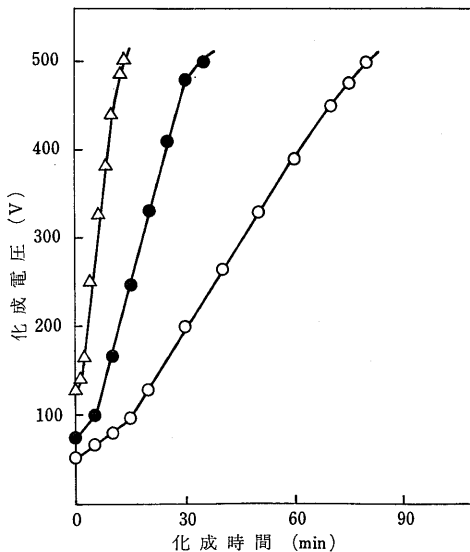
N 型シリコンの表面に光照射 (200 W の赤外線ランプを 15 cm の距離から照射) を行なうと、表面近傍の少数キ



電解液：濃硝酸

電流密度 ○： 5 mA/cm^2 ，●： 10 mA/cm^2 ，
△： 20 mA/cm^2

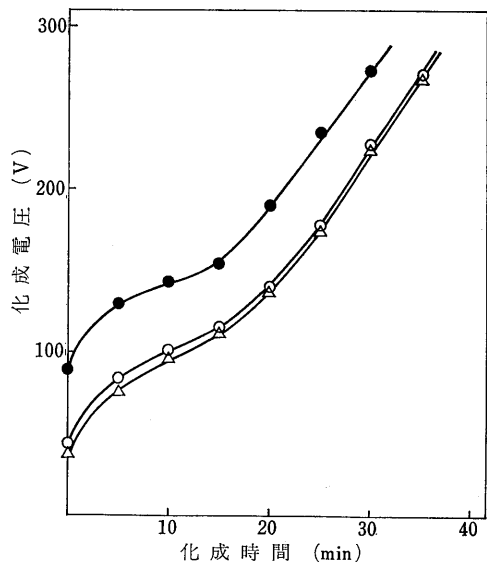
図 3 化成電圧—時間曲線に対する電流密度の影響（濃硝酸）



電解液：THFA+0.04N KNO_3

電流密度 ○： 5 mA/cm^2 ，●： 10 mA/cm^2 ，
△： 20 mA/cm^2

図 4 化成電圧—時間曲線に対する電流密度の影響（THFA）



電解液：THFA+0.04N KNO_3 ，

電流密度： 5 mA/cm^2

●： N 型シリコン（暗所），

○： N 型シリコン（赤外線照射），

△： P 型シリコン

図 5 シリコンの陽極酸化における基板の導電型と光照射の影響

キャリア（正孔）濃度が増加し、空乏層の電位障壁が消失してP型シリコンの分極曲線にはほぼ一致する。したがって、N型シリコンの陽極酸化速度はシリコン—酸化膜界面への少数キャリアの供給によって律速されることが明らかである。

電流密度 5 mA/cm^2 で約15分間化成を行なうと、酸化膜の厚さが $270 \sim 300 \text{ \AA}$ となる。この膜厚で化成電圧の上昇速度に変曲点を生じ、それ以上の膜厚では化成電圧は時間とともにほぼ直線的に上昇する。これは、 $300 \text{ \AA}$ 以上の膜厚では酸化膜中を通るイオンの移動が酸化膜自体の性質にのみ依存し、電位障壁の影響を受けなくなるためと考えられる。

3-3 陽極酸化膜の膜厚と性質

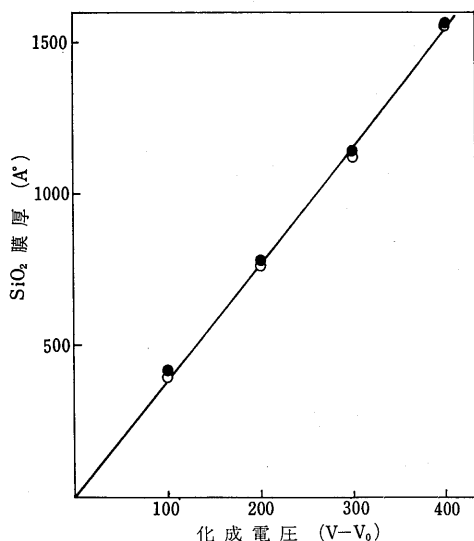
図6は化成電圧 ($V-V_0$ で示した) と酸化膜の膜厚の関係を示したものである。Schmidt ら⁵⁾ はN-MAA溶液で化成電圧に伴う酸化膜の増加量を測定し、 $3.8 \text{ \AA/V}$ 、Duffek ら⁸⁾ は同じ溶液で $3.5 \text{ \AA/V}$ をえている。図6から $\text{ \AA/V}$ の値を求めると $3.8 \sim 4.0$ がえられ、Schmidt の値と一致した。しかもこの値はシリコンの導電型、電解液の種類、電流密度 ($5 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ の実験範囲) などにはほとんど無関係に一定値となり、化成電圧によって酸化膜の膜厚を容易に制御しうることが明らかである。この値は、アルミニウムの $14 \text{ \AA/V}$ 、タ

ンタルの $17 \text{ \AA/V}$ 、チタンの $29 \text{ \AA/V}$ などに比しきわめて小さい。¹⁸⁾ また、 $3.8 \text{ \AA/V}$ の値は酸化膜にかかる電界強度が $2.6 \times 10^7 \text{ V/cm}$ に相当する。陽極酸化膜は電解液の種類によってきまる最大化成電圧より 50 V 程度低いところでは、いずれも膜厚に対応した均一な干渉色を示し、局所的な損傷は認められなかった。しかし、この方法でえられる膜厚は最大化成電圧によって制限され、最大化成電圧が最も大きい THFA- 0.04 N-KNO_3 溶液を用いた場合でもほぼ $2000 \text{ \AA}$ が限度と考えられ、それ以上の膜厚をうるには電解液と化成方法の再検討が必要である。

陽極酸化膜は熱酸化膜や堆積酸化膜と同様に溶融石英に類似の無定形構造と考えられる。しかし、それらの酸化膜の特性やシリコン—酸化膜の界面の状態は、酸化膜の生成方法や条件によって若干の差異が認められる。陽極酸化膜を熱酸化膜と比較すると、たとえば赤外吸収スペクトルの Si-O 結合の吸収ピークが 9.3μ から 9.6μ へとシフトし、またPエッチ (48%HF : 15ml, 70% HNO_3 : 10ml, H_2O : 300ml) に対する溶解速度が約10倍も大きくなることが認められた。これらの特性は陽極酸化膜の密度が小さいことに起因すると考えられ、とくに酸化膜を成長させた電解液の種類にも依存し、水溶液系でえられる酸化膜の密度が非水溶液系に比し小さいという報告もある。⁸⁾

文 献

- 1) B.E. Deal, *J. Electrochem. Soc.*, **110** 527 (1963)
- 2) B.E. Deal, A.S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36** 3770 (1965)
- 3) W. Steinmaier, J. Bloem, *J. Electrochem. Soc.*, **111** 206 (1934)
- 4) J. Klerer, *ibid*, **108** 1070 (1961)
- 5) P.M. Schmidt, W. Michel, *ibid*, **104** 230 (1957)
- 6) A.J. Moulson, J.P. Robert, *Trans. Faraday Soc.*, **57** 1208 (1961)
- 7) R. Dreiner, *J. Electrochem. Soc.*, **113** 1210 (1966)
- 8) E.F. Duffek, E.A. Benjamini, C. Mylroie, *Electrochem. Tech.*, **3** 75 (1965)
- 9) J. Kaitchman, J. Oroschnik, *J. Electrochem. Soc.*, **114** 405 (1967)
- 10) H.A. Johansen, G.B. Adams, P.V. Rysselberghe, *ibid*, **104** 339 (1957)
- 11) 金属表面技術協会編 “陽極酸化” p.15 (1969)
- 12) 中田維明, 飯田義男, 電気化学, **37** 366 (1969)
- 13) 石田春雄, 金属表面技術, **4** 143 (1965)



○ : N型シリコン, ● : P型シリコン

図6 化成電圧と SiO_2 膜厚の関係