

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	熱酸化シリカ薄膜中の不純物の結合状態と拡散機構
Title(English)	
著者(和文)	川岸京子
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3670号, 授与年月日:1998年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3670号, Conferred date:1998/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

熱酸化シリカ薄膜中の 不純物の結合状態と拡散機構

平成9年度 学位論文

指導教官

永田 和宏 教授
須佐 匡裕 助教授

東京工業大学大学院 理工学研究科
金属工学専攻 博士課程

川岸京子

目 次

第 1 章 緒論	1
1.1 工業的背景	1
1.2 従来の研究	5
1.2.1 拡散技術	5
1.2.2 拡散係数の測定法	7
1.2.3 バルク SiO_2 中の拡散	10
1.2.4 薄膜 SiO_2 中の拡散	17
1.2.5 各種 SiO_2 中の酸素の拡散係数	24
1.3 拡散の原子論	26
1.4 本研究の目的	31
第 2 章 熱酸化シリカ膜中のホウ素の溶解・拡散機構	33
2.1 緒言	33
2.2 実験原理および方法	34
2.2.1 SiO_2/Si 構造における不純物の拡散モデル	34
2.2.2 熱酸化膜の作製	37
2.2.3 シリカ薄膜中へのホウ素の拡散	37
2.2.4 2 次イオン質量分析による濃度分布測定	43
2.2.5 X 線光電子分光による結合状態分析	48
2.3 実験結果	50
2.3.1 シリカ薄膜の構造	50
2.3.2 シリカ中のホウ素の濃度分布	50
2.3.3 拡散係数の算出	54

2.3.4	化学結合状態分析	57
2.3.5	シリカ表面でのホウ素の溶解度	57
2.4	考察	57
2.4.1	拡散係数の従来の研究との比較	57
2.4.2	拡散の活性化エネルギー	62
2.4.3	ホウ素拡散源から生じる蒸気と溶解度	63
2.4.4	溶解のエンタルピーと溶解形態	63
2.4.5	ホウ素の拡散機構	66
2.5	結言	66
第3章	熱酸化シリカ膜中のリン及びアルミニウムの拡散	68
3.1	緒言	68
3.2	実験方法	69
3.2.1	薄膜の作製	69
3.2.2	リン及びアルミニウムの拡散	69
3.2.3	2次イオン質量分析による濃度分布測定	74
3.2.4	X線光電子分光による結合状態分析	74
3.2.5	吸光光度法によるリンの溶解度の測定	74
3.3	実験結果	77
3.3.1	リンの濃度分布と拡散係数	77
3.3.2	リンの溶解度	82
3.3.3	アルミニウムの濃度分布と拡散係数	82
3.3.4	リンの化学結合状態分析	88
3.3.5	アルミニウムの化学結合状態分析	88
3.4	考察	92
3.4.1	リンの拡散係数の従来の研究との比較	92
3.4.2	アルミニウムの拡散係数の従来の研究との比較	94
3.4.3	リンの溶解形態	94
3.4.4	リンの拡散機構	97

3.4.5	アルミニウムの拡散機構	97
3.4.6	ホウ素の拡散係数との比較	98
3.5	結言	100
第4章	Si/SiO₂ 界面におけるホウ素の平衡偏析係数と活量係数	102
4.1	緒言	102
4.1.1	工業的背景と本研究の目的	102
4.1.2	従来の研究	103
4.2	実験方法	106
4.2.1	Si 単結晶薄膜の作製	106
4.2.2	SiO ₂ 熱酸化薄膜の作製	108
4.2.3	ホウ素の拡散	108
4.2.4	濃度分布測定	109
4.2.5	ホウ素蒸気の状態と活量	111
4.3	実験結果	114
4.3.1	濃度分布測定結果	114
4.3.2	SiO ₂ /Si 界面におけるホウ素の平衡偏析係数	114
4.3.3	Si 中のホウ素の活量係数	119
4.3.4	SiO ₂ 中のホウ素の活量係数	119
4.4	考察	127
4.4.1	ホウ素の溶解熱	127
4.4.2	界面における反応と平衡偏析係数	127
4.4.3	SiO ₂ 中の BO _{1.5} の活量係数の濃度依存性	130
4.5	結言	130
第5章	10nm 以下の熱酸化シリカ薄膜中のホウ素の拡散機構	133
5.1	緒言	133
5.1.1	工業的背景と本研究の目的	133
5.1.2	従来の研究	135

5.2	実験方法	140
5.2.1	薄膜の作製	140
5.2.2	ホウ素の拡散	141
5.2.3	濃度分布測定	143
5.3	実験結果	144
5.3.1	ホウ素の濃度分布	144
5.3.2	拡散係数の膜厚依存性	144
5.3.3	化学状態分析	146
5.4	考察	149
5.4.1	従来の研究との比較	149
5.4.2	界面における解析の誤差	150
5.4.3	酸化膜の成長速度と酸化機構	150
5.4.4	薄膜の構造と拡散機構	155
5.5	結言	156
第6章	シリカ中の不純物の拡散機構を支配する因子	157
6.1	緒言	157
6.2	拡散係数の比較	158
6.3	分子軌道計算による結合性に関する考察	161
6.3.1	計算方法	162
6.3.2	解析結果	166
6.4	拡散の活性化エネルギー	166
6.5	光電子分光における化学シフトと構造	168
6.6	結言	169
第7章	総括	170
	参考文献	175
	業績一覧	182

第1章 緒論

1.1 工業的背景

現代社会を情報化社会へと導いた科学的及び技術的背景には、(1) トランジスタの発明、(2) 集積回路の発明、(3) 高度な半導体製造プロセス技術の導入、の3つの出来事がある。これらはその後あいまって集積回路の発展に寄与し、大規模集積回路 (Large-Scale-Integrated circuit, LSI) の製造を可能にし、現在は超大規模集積回路 (Ultra-Large-Scale-Integrated circuit, ULSI) の開発が進められている。このようなデバイスの高密度化、高集積化の流れの中で、シリコンの酸化膜に代表される薄膜材料は重要な位置を占めている。

シリコン (Si) は原子価 4 の代表的な半導体であり、半導体材料として広く用いられている。これは、不純物のドーピングによる電気的特性の制御性、高い許容動作温度などに加えて、Si を酸化したときに得られる SiO_2 酸化膜の持つ優秀な性質によるものである。シリコンを様々な方法で酸化することによって、良質な酸化膜 SiO_2 が簡単に得られるが、この酸化膜は、厚さが一様で欠陥がなく、高い直流絶縁性を持ち、Si との界面における整合性がよいという性質を持っている。このような特性のために、 SiO_2 膜は半導体デバイスにおいて、配線間の絶縁分離層、能動素子間の絶縁膜、不純物拡散の際の選択マスク、Si 表面の不活性化とデバイスの保護といった、数多くの重要な役割を担っている。

Fig.1.1 に、ULSI の構成要素の 1 つである、金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) の断面を示す。 SiO_2 は、図中において、ゲート酸化膜、フィールド酸化膜、層間絶縁膜および保護膜に使用されている。層間絶縁膜および保護膜は、化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法などによって形成される。これに対して、特に良質な膜が要

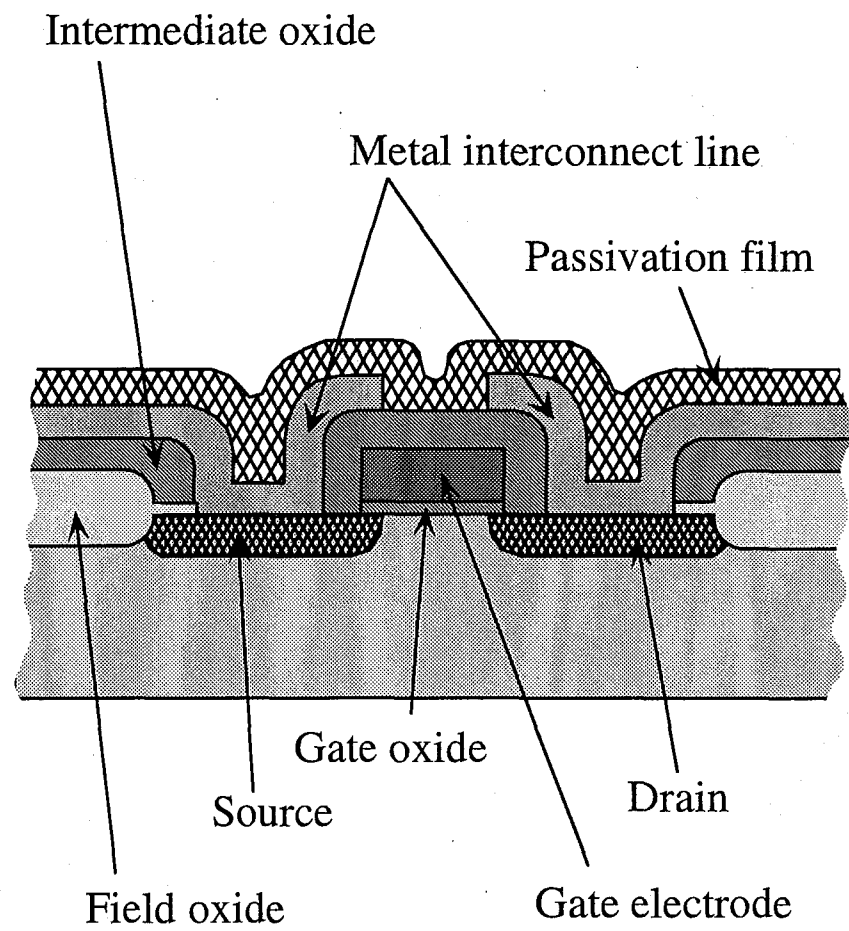


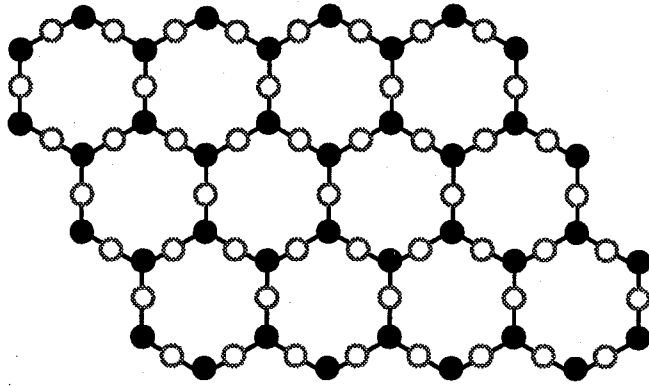
Fig. 1.1: A schematic cross section of MOSFET.

求されるゲート酸化膜とフィールド酸化膜は、熱酸化によって1373K以下の温度で作製される。通常、熱酸化には2種類の方法がある。1つは高純度の乾燥酸素による酸化であり、もう1つは水蒸気を含んだ酸素による酸化である。前者はきわめて良質な酸化膜の作製が可能であるので、最も高品質な膜を必要とするゲート酸化膜（膜厚は100nm以下）の形成に使用されている。また、後者は前者より膜の性能は劣るが、速い酸化速度が得られるので、比較的厚い膜厚（約1 μ m）を必要とするフィールド酸化膜の形成に用いられている。

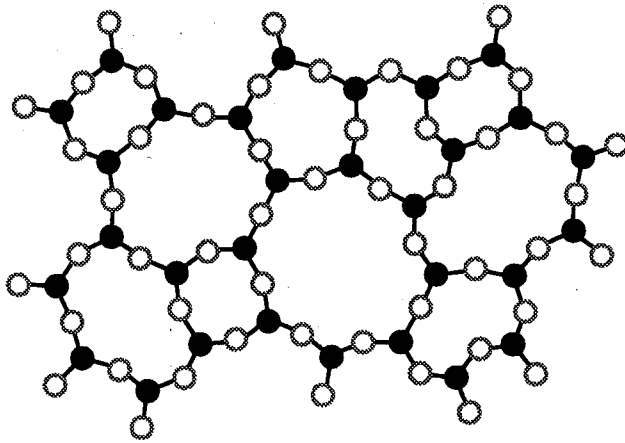
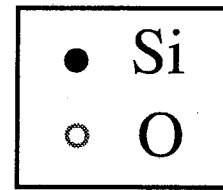
熱酸化によって生成する酸化膜は非晶質である。Fig. 1.2に、SiO₂の結晶と非晶（ガラス）の構造を示す。この図は3次元的な原子配列を単純化して、2次元的に表示したものである。(a)の結晶では原子が規則的に配列しているのに対して、(b)の非晶体ではSiO₄四面体構造は保持されているが、その四面体が無規則に連結している[1]。すなわち、非晶体では短距離秩序はあるものの長距離秩序が失われているのである。このような構造の違いから、非晶体は結晶とは異なる様々な性質を持つ。特に、異方性のないこと、また相変態を起こさず熱膨張率も小さいことから広い温度範囲での使用に耐えうるものが、工業的に優れた材料とされる理由の一つである。本論文では今後、特に記述する場合以外、SiO₂とは非晶質のものを指すこととする。

ところで、MOS製造工程においては、様々な元素がドーパントとして用いられる。一般に、周期表のIII族やV族の原子がシリコン結晶中で格子位置に入ると、Si原子と共有結合を形成するが、価数の違いのために、電子の過不足が生じる。すなわち、B, Ga, Al, Inなどの3価の原子が結晶格子位置に入ると、最外殻電子が1個不足する。この電子が欠けた部分を正孔(hole)と言い、電界が加えられると電子が正孔へ移動してくることによって、あたかも正孔が運ばれているかのような現象が起こり、正電荷の移動を生み出す。このような半導体をp型半導体と呼び、加えられた不純物をアクセプタ(acceptor)と言う。これに対して、5価のP, Sb, Asなどは結晶中で過剰の電子を発生する。このような不純物をドナー(donor)と言い、ドナーが添加された半導体をn型半導体と呼ぶ。

このようなn型、p型不純物を拡散させた領域は、半導体デバイス中で電荷担体



(a) crystalline SiO_2



(b) amorphous SiO_2

Fig. 1.2: Schematic diagram of crystalline and amorphous SiO_2 .

供給源や導電領域として利用されている。すなわち、MOS 集積回路における個別 MOS 素子のソース、ドレインや、バイポーラ集積回路におけるエミッタ、コレクタ領域、埋め込み層などである。このような拡散層の不純物濃度や拡散深さはデバイスの性能に影響を与えるので、それぞれ最適化された製造工程下で十分に制御されて形成されなければならない。つまり、デバイス製造工程において SiO_2 膜中にドーパント不純物を取り込まれ拡散することは、 SiO_2 膜の絶縁性の低下、基板中の不純物濃度の変動など、デバイスの電氣的性質に影響を及ぼすことになるのである。一般に、拡散係数が濃度依存性を持たないような低濃度領域 ($< 10^{19} \text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$) の場合、酸化膜中の不純物の拡散係数はシリコン中のそれより 2 ~ 3 桁小さいが、デバイス技術の更なる発展に伴い、より精密な拡散層の制御が要求されるために、 SiO_2 膜中の不純物拡散の研究は、シリコン中の拡散と同様に、重要な意味を持つ。

1.2 従来の研究

SiO_2 中の不純物拡散についてこれまでに報告されてきた値をまとめる。

まず、バルク、薄膜、融体などの SiO_2 中に不純物を拡散させるために技術と、拡散係数を測定する方法を述べ、次にバルク中の拡散係数、薄膜中の拡散係数についてその作製法ごとにまとめる。また、作製法の異なる SiO_2 中の酸素の拡散係数を比較する。

1.2.1 拡散技術

SiO_2 の固体あるいは融体中に不純物を拡散させる主な方法を以下に挙げる。

塗布法 (Pasteing)

ペースト上に作られた不純物元素を含む材料を母体表面に均一に塗布し拡散させる。高濃度拡散に向いているが、高精度が要求される場合には用いられない。

堆積法 (Deposition)

母体表面に不純物を含んだ固体材料を堆積させ熱処理する。まず低温で堆積させた後、これと独立に熱処理し、拡散させることが可能という利点がある。また、比較的低い不純物濃度の拡散層が要求される場合や、不純物濃度分布を誤差関数の形に近づけたいときに有利な方法である。

封管法 (Closed Tube Method, CT)

母体材料と不純物源を同時に石英管などに真空封入して熱処理し、不純物原子を気体の状態で供給する方法。再現性のよい均一な拡散層を得るのに適している。

開管法 (Open-Tube Method, OT)

不純物原子を含む化合物を、キャリアガスによって母体表面に輸送させ、母体表面で不純物濃度一定の条件下で拡散を行わせる。不純物の蒸気圧を制御することによって表面不純物濃度を制御すると同時に、母体の温度を変えて拡散層の深さを制御することができる。作業性が良く量産に適している。

イオン注入法 (Ion Implantation)

物質を気化し、イオンの形にして電界で加速し、 $10^3 \sim 10^6 \text{eV}$ のエネルギーを与えて直接固体中に打ち込む方法。精密で制御性があり、今日の集積化加工技術の中心的な位置を占める。Offenberg ら [2] は、リンやホウ素をイオン注入法で SiO_2 に導入すると SiO_2 膜が損傷を受け、拡散係数にばらつきが出ることを指摘している。

拡散対法 (Diffusion Couple, DC)

組成の異なる固体同士をはりあわせ、熱処理する方法。一方が融体でも可能。

毛細管法 (Capillary Reservoir, CR)

不純物を含んだ毛細管を融体中に挿入し、一定時間後毛細管を取り出して管中の濃度分布を測定する方法。

透過法 (Permeation)

透過した気体の量を測定して、固体中の気体の拡散係数を算出する方法。

酸化法 (Oxidation)

金属を酸化させ、酸化速度を測定して、酸素の拡散係数を算出する方法。

1.2.2 拡散係数の測定法

SiO₂ 中の不純物の拡散係数の主な測定方法を以下に挙げる。

ステイン法 (Staining)

SiO₂ をフッ酸で除去し、シリコン中の不純物の拡散深さを測定して SiO₂ 中の拡散係数を推測する方法。半導体中の正孔や電子の存在がステイン液と半導体の反応を促進したり遅らせたりする作用を持つことを利用したものである。例えば、シリコンを角度研磨あるいは球状研磨した後、0.5%の硝酸を含むフッ酸液に浸すと p 型拡散層が黒く変色する。そのため顕微鏡観察により拡散層の深さを測定することができる。ただし、不純物濃度が p-n 接合近傍で急峻に変化しない場合、ステインされた領域の端部が明確にならないという欠点がある。

四探針法 (Four-point Probe Method, FP)

シリコン中の拡散層の平均的な面抵抗率を測定する方法。SiO₂ をフッ酸で除去し、シリコンの表面層での電氣的に活性な不純物の濃度を求め、SiO₂ 中の拡散係数を推測する。等間隔に並んだ4本の探針を拡散層表面に当て、電流を外側の2本の探針間に流し、その電流によって生じる電圧降下を内側の2本の探針間で測定

する。半導体の電気伝導度はキャリアの数によって決まるため、電圧-電流特性から面抵抗を求め、不純物濃度に換算することができる。誤差の要因は、電流を流しすぎたときの温度上昇、針先の接触抵抗などが考えられる。特に不純物濃度が低い場合は抵抗率が大きいため接触抵抗が効いてくるので、試料表面の酸化膜は完全に除去されなければならない。また、不純物濃度とキャリア濃度は異なることに注意が必要である。

C-V 法 (Capacitance-Voltage Technique, C-V)

SiO₂ を除去後、シリコン中のキャリア濃度を測定し SiO₂ 中の拡散係数を推測する方法。p-n 接合の空乏層の幅は、含まれている不純物の量と外部から印加する電界によって決まる。この空乏層の幅は電気容量として測定することができる。p-n 接合に逆方向電界を印加して、電気容量を測定し、空乏層付近の不純物濃度を求める。

ホール効果法 (Hole Effect Technique)

磁場印加化で、導電層のホール効果を測定し、電氣的に活性な不純物濃度を測定する。

広がり抵抗法 (Sheet Resistance Technique)

角度研磨した試料表面に 2-3 本の細い針を立て、広がり抵抗を測定することにより不純物濃度を測定する。

MOS C-V 法

SiO₂ を除去せず、SiO₂ 上に拡散源として不純物を含んだ多結晶 Si のゲート電極を堆積させ、拡散実験後電界を印加して電気容量を測定し、多結晶 Si 中の空乏層付近の不純物濃度を求めるて SiO₂ 中の拡散係数を算出する方法。

二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)

Ar^+ 、 O_2^+ などの一次イオンビームを試料表面にあて、試料表面からスパッタされて出てくる二次イオンを質量分析した後、イオン数を計量することにより不純物濃度の測定を行う方法。同位元素の測定もできるため結晶内の自己拡散についての情報も得られる。

ラザフォード後方散乱 (Rutherford Back Scattering, RBS)

高エネルギーの水素あるいはヘリウムイオンビームを試料に照射し、入射イオンと結晶中の不純物原子とのラザフォード散乱によって後方に散乱された入射イオンビームを計量することにより、結晶中の不純物濃度を測定する方法。入射ビームと試料の結晶方位を調整することにより、不純物原子の存在位置に関する情報も得られる。シリコン中の不純物が Si 原子より軽い場合は検出が困難になる。また、検出感度は SIMS に比べて悪い。

赤外吸収 (Infrared Reflection, IR)

赤外吸収法は、分子構造の決定と共に、不純物の振動エネルギーを測定することにより不純物濃度を求めることができる。主に、回折格子を用いる分散型と、走査型マイケルソン干渉計を用いるフーリエ変換型 (Fourier Transform Infrared Reflection, FT-IR) がある。

試料は両面を鏡面研磨した約 2mm 厚さのものが普通である。試料がシリコンウェハである場合、通常厚さ約 1mm 以下であり、測定値のばらつきが大きくなる。また片面研磨であるため裏面の状態による系統的誤差が生じる。

放射化分析法 (Radiation)

試料中の不純物原子を中性子照射によって放射同位元素に変換し、試料から出てくる放射線量を測定しながら不純物量を求める方法。試料表面のエッチングと併用することにより不純物の分布が求められる。

1.2.3 バルク SiO₂ 中の拡散

バルク SiO₂ 中の不純物拡散に関する研究は、過去、ガラスやスラグの分野で多く行われてきた。結晶 SiO₂、熔融 SiO₂ ガラス、20Al₂O₃-40CaO-40SiO₂(重量組成) 熔融スラグ中の拡散に関する過去の研究をまとめる。

結晶 SiO₂ 中の拡散

SiO₂ 結晶はいくつかの構造を持つ。573°C 以下では三方晶系の低温石英 (quartz)、573°C から 870°C では六方晶系の高温石英 (水晶)、870°C から 1470°C ではトリディマイト (tridymite)、1470°C 以上ではクリストバライト (cristobalite) として存在する。トリディマイトは 117°C と 163°C で斜方晶系の α -トリディマイトから六方晶系の β_1 -トリディマイト及び β_2 -トリディマイトに相変態する。また、クリストバライトは 250 ~ 270°C で正方晶系の α -クリストバライトから立方晶系の β -クリストバライトに相変態する。

SiO₂ 結晶中の不純物拡散係数を Fig. 1.3 に示す。また、その値を測定方法と共に Table 1.1 にまとめる。結晶構造や、異方性結晶の場合は拡散の方向などによって、活性化エネルギーが異なることがわかる。

Table 1.1: Self-diffusivities in silica crystal.

Element	Matrix	$D = D_0 \exp(-E/RT)$		$D(T)/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	T/K	Method	Ref.
		$D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	E/kJmol^{-1}				
⁴⁵ Ca	quartz, c	10	285		873-1073	radiation	[3]
⁷² Ga	quartz			1.0×10^{-18}	1123	radiation	[4]
He	α -tridymite	7.7×10^{-8}	50.2		235-335	permeation	[5]
	α -cristobalite	2.0×10^{-6}	57.7		244-335	permeation	[5]
²² Na	quartz, c	7.09×10^{-7}	48.1		873-1073	radiation	[6]
	quartz, c	6.8×10^{-5}	84.5		573-843	radiation	[7]
	quartz, $\perp$ c	4×10^{-6}	113		873-1063	radiation	[8]
	quartz, $\perp$ c	2×10^{-2}	172		713-843	radiation	[8]
Na	quartz, $\perp$ c	3.8×10^{-6}	103		673-1373	IR, neutron activity	[9]
Ne	α -tridymite	6.7×10^{-6}	94.1		336-366	permeation	[5]
	β_1 -tridymite	9.9×10^{-5}	101		418-474	permeation	[5]
	β_2 -tridymite	4.5×10^{-8}	79.9		513-577	permeation	[5]

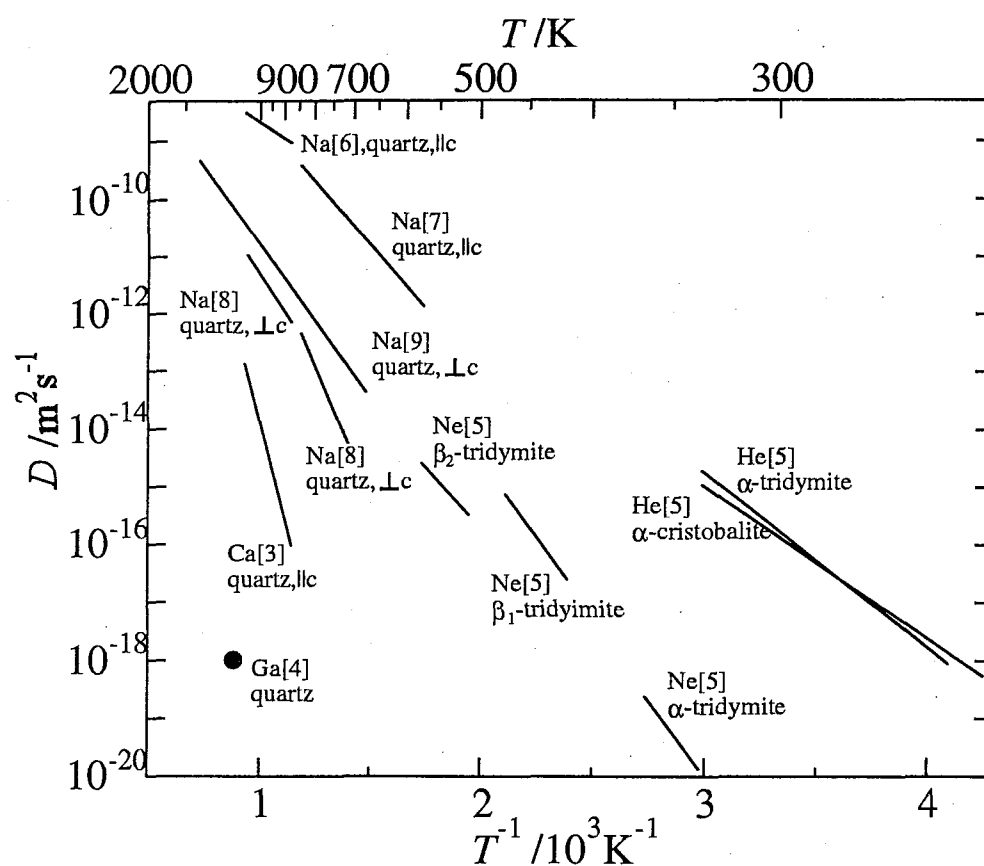


Fig. 1.3: Diffusion coefficients of gases and metals in silica crystals.

融液冷却シリカガラス中の拡散

ガラスを作る最も一般的な方法は、粉末原料混合物を高温で溶融し、得られた融液を急冷固化する融液冷却法である。得られた融液冷却ガラスには、ppm オーダーの不純物が原料あるいはるつぽから混入する。ケイ砂 (SiO_2) 粉末を原料とした融液冷却シリカガラス中の不純物拡散係数を Fig. 1.4 に示す。また、その値を測定方法と共に Table 1.2 にまとめる。

Table 1.2: Self-diffusivities in fused silica glasses.

Element	$D = D_0 \exp(-E/RT)$		$D(T)/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	T/K	Method	Ref.
	$D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	E/kJmol^{-1}				
^{26}Al			1.3×10^{-17}	1271	radiation	[10]
			8.2×10^{-18}	1263		
Ar			1.1×10^{-13}	1323		[11]
^{45}Ca			2.0×10^{-12}	1273	radiation	[10]
^{55}Fe	6×10^{-7}	290		773–1273		[12]
^{72}Ga			4.36×10^{-18}	1123	radiation	[4]
			2.28×10^{-21}	973	radiation	[4]
^{22}Na	3.44×10^{-6}	88		873–1273		[10]
^{18}O	2.6×10^{-4}	454		1473–1673	SIMS	[13]
	1.51×10^{-6}	298		1198–1498	oxidation	[14]
O_2	2.8×10^{-8}	113		1173–1373	oxidation	[11]
	2×10^{-13}	121		1123–1523	oxidation	[15]
^{30}Si	3.28×10^{-2}	579		1383–1683		[16]

このうち、Ar、 O_2 などの気体は非晶質 SiO_2 の網目の隙間を、Na、Ca は塩基性酸化物として網目を切りながら、Si、 ^{18}O は網目の Si、O の位置をそれぞれ拡散すると考えられる。Fig. 1.5 にそれぞれの拡散機構の模式図を示す。

Fig. 1.4 において、Sucov [14] および Williams [15] は、酸化速度から拡散係数を算出しているが、網目の隙間を分子として拡散する O_2 と網目の酸素と置き換わって拡散する O を区別せず、両者を合わせた拡散速度を測定したものと推測される。

Na の値を結晶中の値と比較すると、活性化エネルギーは石英の c 軸方向の拡散よりは大きく、c 軸方向に垂直な拡散よりは小さいことがわかる。

ガラス中のアルカリ拡散の研究は、酸性酸化物である SiO_2 との混合ガラスの作製が容易であることもあって、1960 年代から多く行われてきた。Terai ら [17] がま

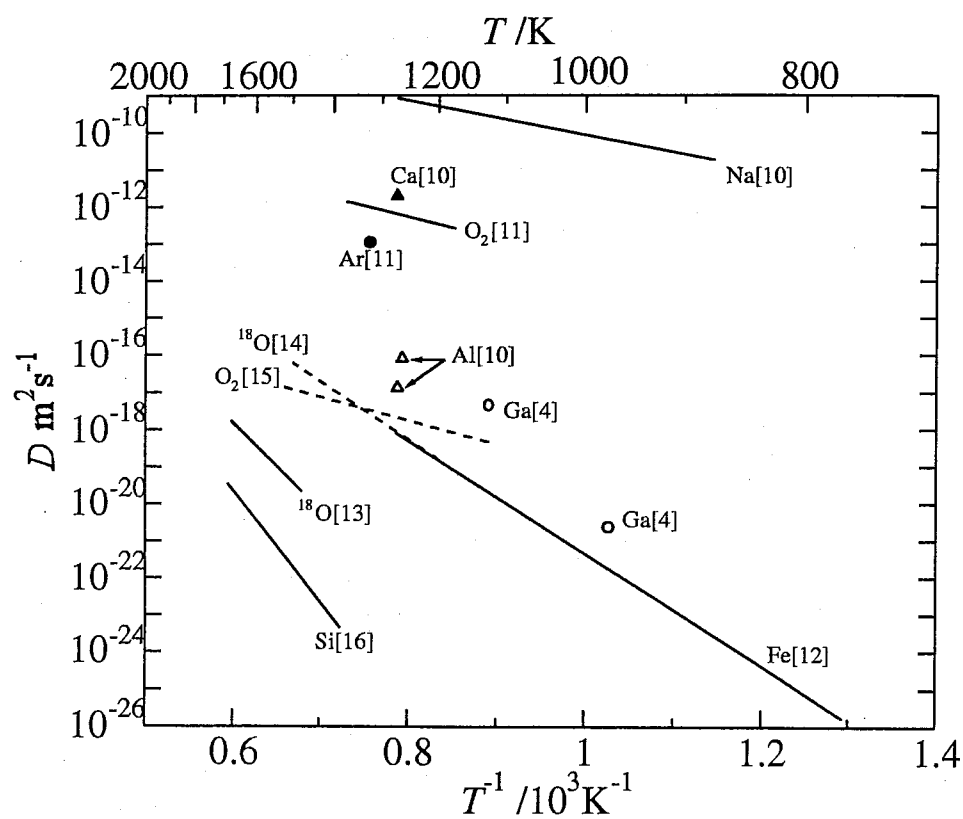
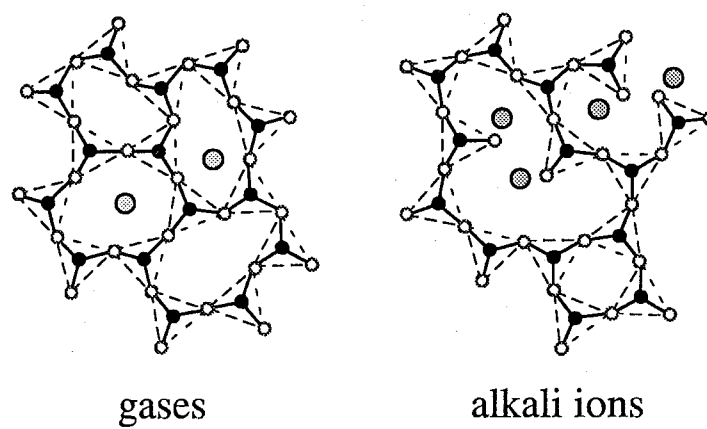
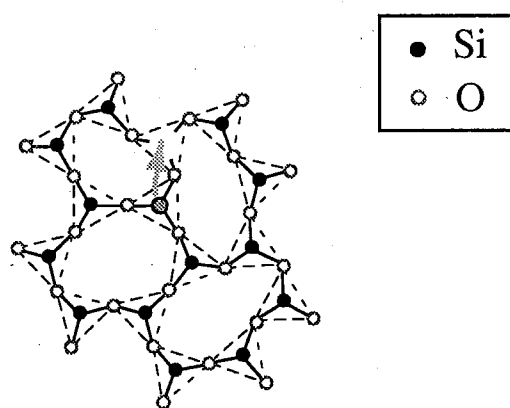


Fig. 1.4: Diffusion coefficients of metals in fused silica glasses.



(a) interstitial site



(b) network site

Fig. 1.5: Diffusion mechanisms in amorphous silica.

とめているように、アルカリ金属は SiO_2 の網目を切りながら網目の隙間を拡散するため、活性化エネルギーとして網目の隙間を移動する際のエネルギーのみを考えればよいとされてきた。つまり、拡散する原子のイオン半径が大きいほど、網目の隙間を通る際に隙間を押し広げるエネルギーが必要となるため、活性化エネルギーが大きくなるのである。活性化エネルギーが大きくなると拡散係数は小さくなる傾向があることを考慮すると、ナトリウムよりもイオン半径の大きいカルシウムの拡散係数が小さいことは、この考え方に一致する。しかし、鉄よりも小さいシリコンの方が活性化エネルギーが大きくなっており、アルカリ金属以外では、イオンの大きさだけでは活性化エネルギーの大きさを説明することができないことがわかる。

スラグ中の拡散

SiO_2 は、工業的にはスラグの主構成材料としても知られている。スラグ中の純物拡散の研究は、永田ら [18] 及び Mills ら [19] によってまとめられている。そのうち、 $20\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}40\text{CaO--}40\text{SiO}_2$ (重量組成) 熔融スラグ中の拡散係数の例を Fig. 1.6 に示す。また、その値を測定方法と共に Table 1.3 にまとめる。

Table 1.3: Self-diffusivities in molten slag for blast furnace ($20\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}40\text{CaO--}40\text{SiO}_2$ (wt%)).

Element	$D = D_0 \exp(-E/RT)$		T/K	Method	Ref.
	$D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	E/kJmol^{-1}			
^{26}Al	5.37×10^{-4}	251	1671–1760	CR	[20]
^{45}Ca	0.1	293	1623–1813	CR	[21]
Fe^{2+}	0.708	279	1623–1723	DC	[22]
Mg	3.31×10^{-6}	97.1	1573–1723	DC	[22]
Mn	1.70×10^{-2}	238	1623–1723	DC	[22]
^{17}O	37.1	356	1645–1808	CR	[23]
^{18}O	46.8	356	1645–1808	CR	[23]
^{31}Si	9.55×10^{-3}	293	1636–1733	CR	[24]
Ti	2.29×10^{-7}	245	1623–1723	DC	[22]

このスラグでは塩基性酸化物である CaO を 40wt% 含むため、網目中の非架橋酸素濃度が非常に高い。よって網目の隙間が大きくなっていることから、融液冷却シ

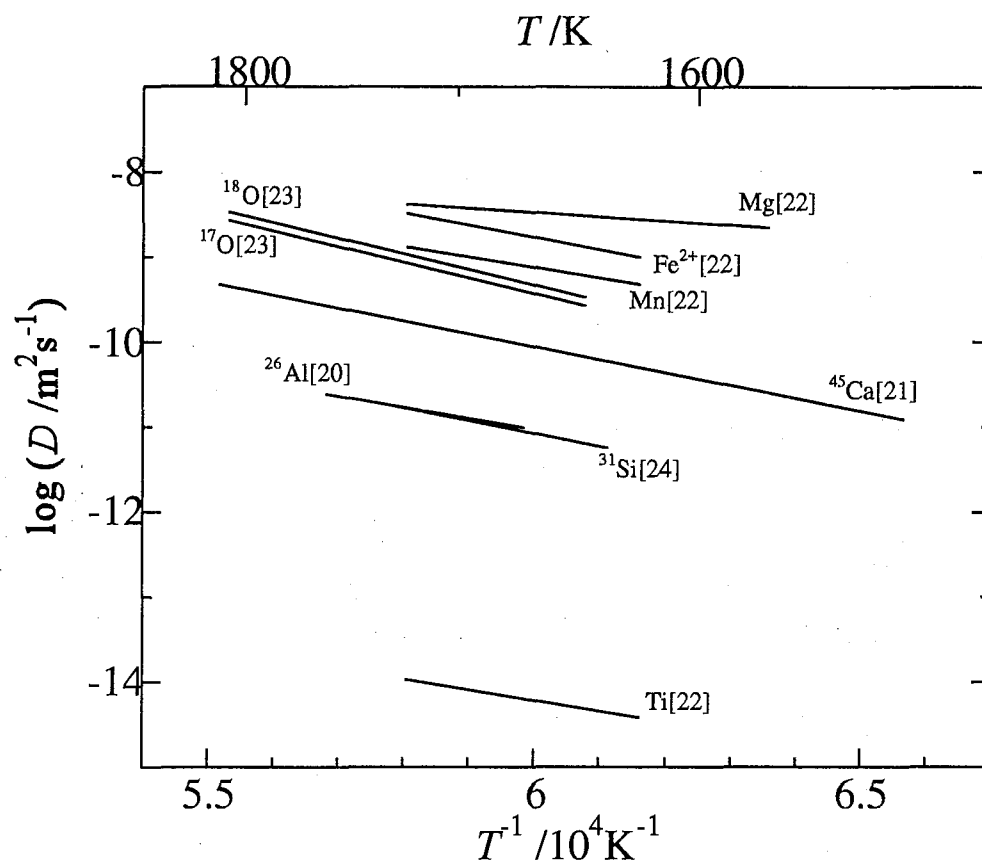


Fig. 1.6: Diffusion coefficients of metals in molten slags.

リカガラスに比べて不純物拡散係数が大きくなる。拡散係数、活性化エネルギーの大きさの傾向が融液冷却シリカガラス中のそれとは異なっているが、これは構造が大きく異なるためによると考えられる。

1.2.4 薄膜 SiO_2 中の拡散

乾燥酸素、湿潤酸素による熱酸化 SiO_2 膜、および CVD SiO_2 膜中の拡散係数の報告例をまとめる。これらは厚さ約 100nm 以上の膜を用いて測定されたものである。

これまでのシリコンの酸化膜に関する研究の多くは、より速く優れた製品を市場に出すことを目的とした特定の素子への応用のためのものであり、その結果酸化膜の性質の基礎的な研究よりも経験的な解決法が優先している状況であった。III 族及び V 族の元素に関しては拡散係数の値を統計的にまとめようとした報告もなされてはいるが [25, 26]、それらも単なる数値の集成に過ぎず、不純物による拡散係数、拡散機構の違いについては考察されていない。

乾燥酸素による熱酸化膜中の拡散

シリコン基板を高純度乾燥酸素中で加熱すると、表面に極めて均質な酸化膜が生成する。デバイスに使用される単結晶シリコン基板は 99.9999% 以上の高純度であり、そのため生成する酸化膜も同様な純度が得られる。

この、乾燥酸素による熱酸化膜中の不純物の拡散係数を Fig. 1.7 に示す。また、その値を測定方法と共に Table 1.4 にまとめる。

実験条件や拡散係数の測定法により値が大きくばらつき、不純物による違いを議論することは難しい。特に、 SiO_2 膜を除去してからシリコン中のキャリア濃度を測定する四探針法、C-V 法や、 SiO_2 を除去せずに MOS コンデンサーを組み立て、電気容量から酸化膜中のキャリア濃度を測定する MOS C-V 法などの電気的方法は誤差が大きい。また、実験の雰囲気によっても拡散係数の値は大きく異なる。

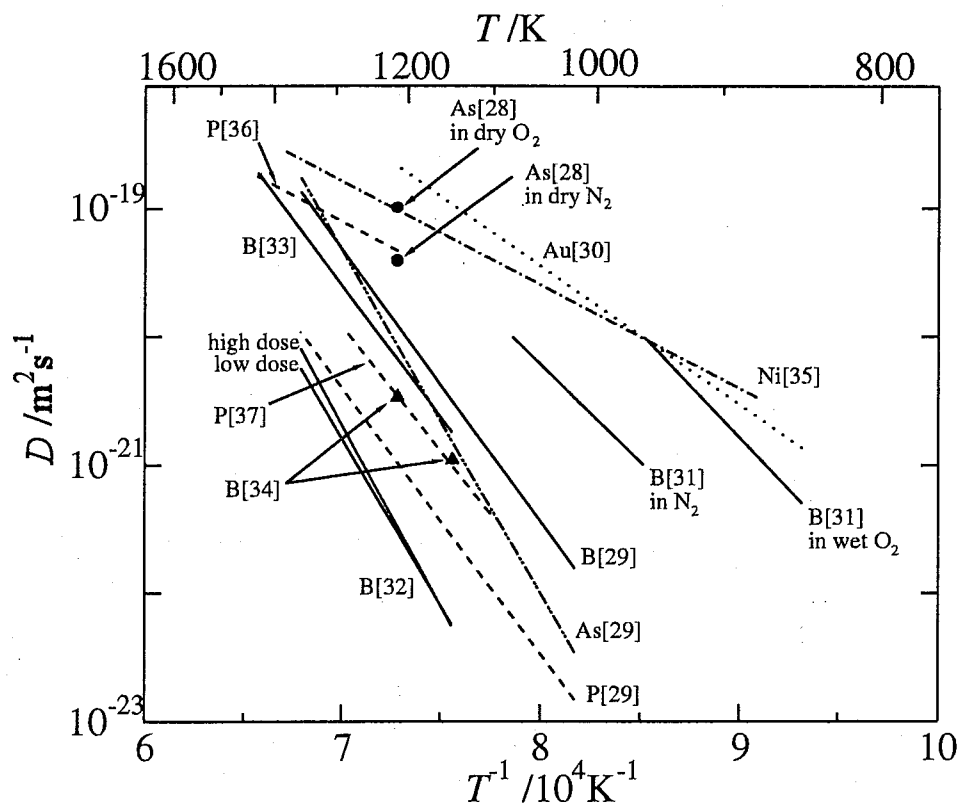


Fig. 1.7: Diffusion coefficients of metals in dry thermal silica films.

Table 1.4: Self-diffusivities in dry thermal silica films.

Element	$D = D_0 \exp(-E/RT)$		$D(T)/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	T/K	Method	Ref.
	$D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	E/kJmol^{-1}				
^{26}Al	8.5×10^{-3}	208		773–838	radiation	[27]
As	0.23	511	3.9×10^{-20}	1373	implant, in dry N_2 , SIMS	[28]
			1.0×10^{-19}	1373	implant, in dry O_2 , SIMS	[28]
				1223–1473	doped poly-Si, FP	[29]
Au	1.52×10^{-11}	206		1073–1373	Au deposit, C-V	[30]
B	5.36×10^{-9}	286	1.1×10^{-21} 3.4×10^{-21}	1173–1273	implant, in N_2 , MOS C-V	[31]
	8.87×10^{-7}	313		1073–1273	implant, in wet O_2 , MOS C-V	[31]
	9.68×10^{-2}	538		1323–1473	implant, high dose, SIMS	[32]
	2.2×10^{-3}	496		1323–1473	implant, low dose, SIMS	[32]
	5.16×10^{-6}	392		1323–1523	B_2O_3 gas in Ar, C-V, FP, staining	[33]
	3.1×10^{-5}	405		1223–1473	doped poly-Si, in dry N_2 , SIMS	[29]
				1323	B_2O_3 deposit, FP	[34]
^{59}Ni	7.2×10^{-14}	154		1100–1490	radiation	[35]
^{32}P	4.0×10^{-14}	156		1373–1523	radiation	[36]
P	5.80×10^{-7}	374		1290–1423	implant, SIMS	[37]
	1.2×10^{-6}	396		1223–1473	doped poly-Si, FP, C-V, SIMS	[29]

湿潤酸素による熱酸化膜中の拡散

シリコン基板を水蒸気あるいは水蒸気を含む酸素中で加熱すると、表面に酸化膜が生成する。この酸化膜は乾燥酸素による熱酸化膜より水酸基 (-OH) を多く含むことが推測される。

この、湿潤酸素による熱酸化膜中の不純物の拡散係数を Fig. 1.8 に示す。また、その値を測定方法と共に Table 1.5 にまとめる。

拡散係数の値は、実験方法や測定方法により大きくばらついている。また、湿潤酸素による熱酸化膜中においても拡散係数は雰囲気依存している。Shimakura ら [40] は四探針法により、ホウ素の拡散係数を水素中 (●)、水蒸気中 (△)、酸素中 (▲) および窒素中 (○) で、またリンの拡散係数を水素中 (●) および窒素中 (○) で求めている。

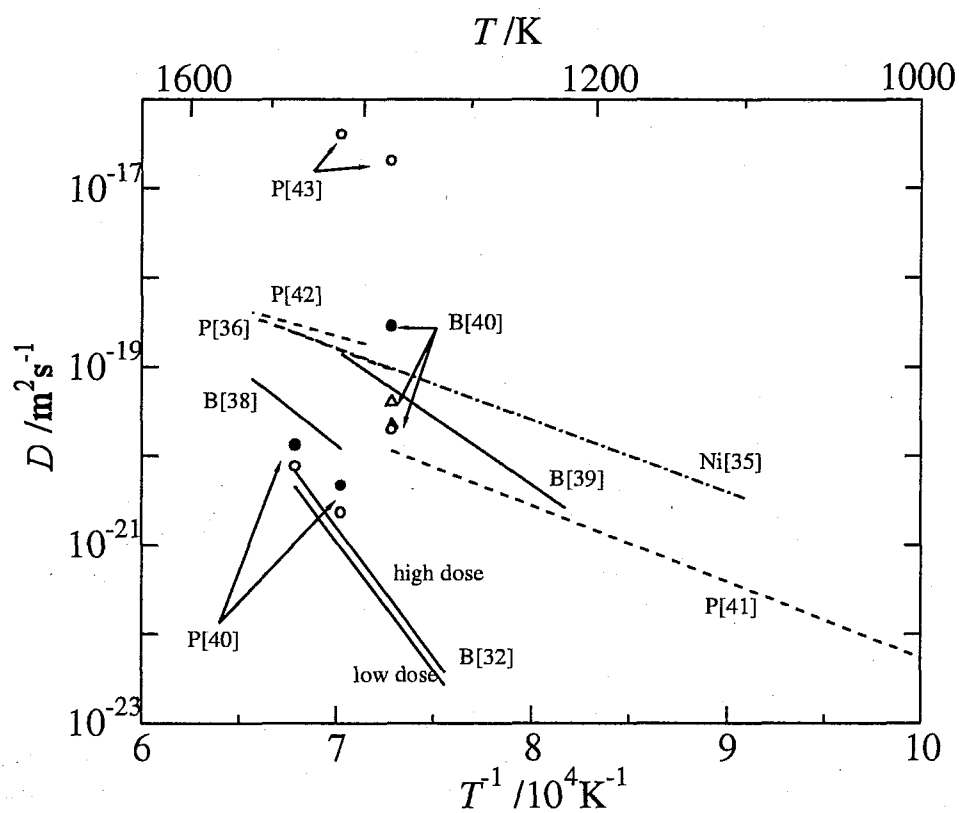


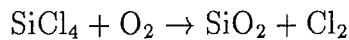
Fig. 1.8: Diffusion coefficients of metals in wet thermal silica films.

Table 1.5: Self-diffusivities in wet thermal silica films.

Element	$D = D_0 \exp(-E/RT)$		$D(T)/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	T/K	Method	Ref.
	$D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	E/kJmol^{-1}				
B	1.7×10^{-9}	326		1423–1523	B ₂ O ₃ gas in Ar, FP, staining	[38]
	6×10^{-9}	289		1223–1423	implant, C-V	[39]
	4.846×10^{-1}	560		1323–1473	implant, high dose, SIMS	[32]
	2.178×10^{-1}	555		1323–1473	implant, low dose, SIMS	[32]
			2.84×10^{-19}	1373	doped poly-Si, in H ₂ , FP	[40]
			4.05×10^{-20}	1373	doped poly-Si, in steam, FP	[40]
			2.24×10^{-20}	1373	doped poly-Si, in O ₂ , FP	[40]
			1.94×10^{-20}	1373	doped poly-Si, in N ₂ , FP	[40]
⁵⁸ Ni	7.2×10^{-14}	154		1100–1490	radiation	[35]
³² P	8.8×10^{-14}	157		1373–1523	³² P deposit, in Ar, radiation	[36]
	2.0×10^{-14}	164		773–1373	³² P gas, radiation	[41]
P	4.2×10^{-15}	117		1398–1523	P ₂ O ₅ gas in dry N ₂ , FP	[42]
			2.0×10^{-17}	1373	P ₂ O ₅ gas in dry N ₂ , FP, staining	[43]
			4.0×10^{-17}	1423	P ₂ O ₅ gas in dry N ₂ , FP, staining	[43]
			2.3×10^{-21}	1423	doped poly-Si, in N ₂ , FP	[40]
			7.6×10^{-21}	1473	doped poly-Si, in N ₂ , FP	[40]
			4.6×10^{-21}	1423	doped poly-Si, in H ₂ , FP	[40]
			1.3×10^{-20}	1473	doped poly-Si, in H ₂ , FP	[40]

CVD 膜中の拡散

気相に存在している粒子が低温基板に堆積すると、冷却速度が速いため規則的に配列する余裕がなく固化して、非晶体が析出する。SiO₂ 膜はSiCl₄ ガスを約1300°Cの酸水素バーナーで加熱して次式のような反応を起こすことで作製する。



また、原料にシラン (SiH₄) とジボラン (B₂H₆) あるいはホスフィン (PH₃) などを用いることで、B や P を添加した SiO₂ 膜や多結晶 Si を作製することができる。

CVD 膜中の不純物の気体の拡散係数を Fig. 1.9 に、金属の拡散係数を Fig. 1.10 に示す。また、その値を測定方法と共に Table 1.6 にまとめる。

気体の拡散では、気体原子あるいは分子の大きさが大きいほど活性化エネルギーが大きく拡散係数は小さいという傾向がほぼ見られる。金属の拡散では、やはり測定方法によってばらつきがある。Schwenker[46] はホウ素の表面濃度が高い方が

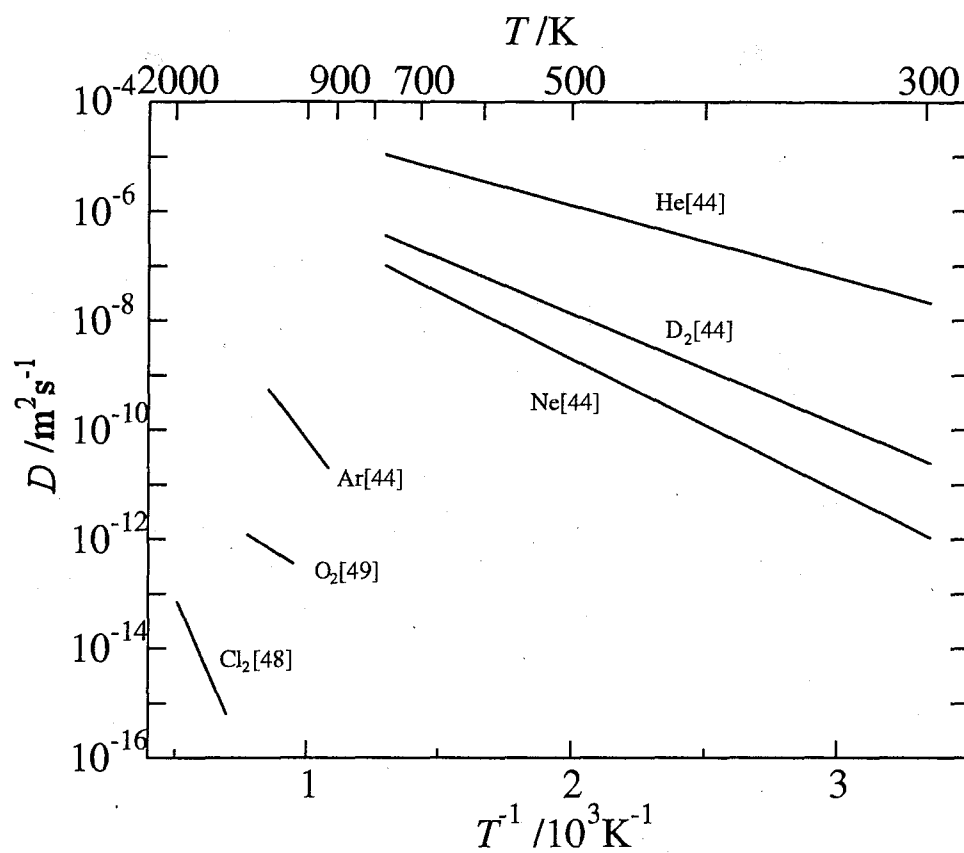


Fig. 1.9: Diffusion coefficients of gases in CVD films.

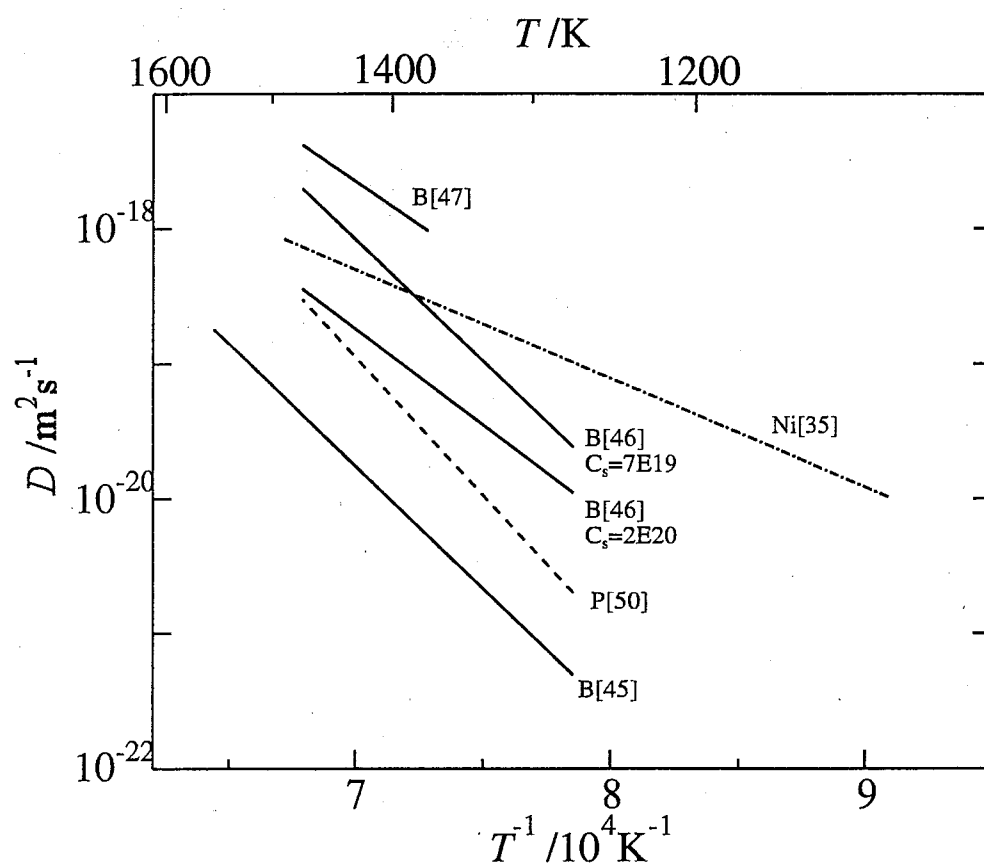


Fig. 1.10: Diffusion coefficients of metals in CVD films.

Table 1.6: Self-diffusivities in CVD films.

Element	$D = D_0 \exp(-E/RT)$		T/K	Method	Ref.
	D_0/m^2s^{-1}	$E/kJmol^{-1}$			
Element	D_0/m^2s^{-1}	$E/kJmol^{-1}$	T/K	Method	Ref.
Ar	1.21×10^{-8}	120	923–1173	permeation	[44]
B	7.38×10^{-8}	371	1273–1553	FP	[45]
	1.61×10^{-9}	272	1273–1473	$C_s = 7 \times 10^{19}cm^{-3}$, FT-IR, FP	[46]
	3.01×10^{-5}	344	1273–1473	$C_s = 2 \times 10^{20}cm^{-3}$, FT-IR, FP	[46]
	2.39×10^{-9}	247	1373–1473	B ₂ O ₃ gas in Ar, staining, interferometry	[47]
Cl ₂	3.2×10^{-8}	212	1438–1965	SEM	[48]
D ₂	1.5×10^{-8}	38.7	298–773	permeation	[44]
He	5.5×10^{-8}	25.3	298–773	permeation	[44]
²⁰ Ne	5.1×10^{-9}	40.0	298–773	permeation	[44]
⁵⁹ Ni	2.2×10^{-13}	154	1100–1490	radiation	[35]
O ₂	2.2×10^{-9}	83	1073–1273	oxidation	[49]
P	2.2×10^{-5}	391	1273–1473	FP, interferometry	[50]

拡散係数は小さくなると報告している。

1.2.5 各種 SiO₂ 中の酸素の拡散係数

須佐ら [49] は、スパッタ膜、CVD 膜、SOG(Spin-on Glass) 膜および乾燥酸素による熱酸化膜中の酸素の拡散係数を測定した。

真空中でイオンをターゲットに衝突させると、ターゲット表面の原子や分子は蒸発する。こうして蒸発した原子や分子を基板上に堆積させて薄膜を形成することをスパッタ蒸着 (sputtering deposition) あるいは単にスパッタリングという。スパッタ SiO₂ 膜は、Ar ガスに高電圧をかけてプラズマ化したものを SiO₂ ターゲットに衝突させて得られる。このスパッタ膜および熱酸化膜中の酸素の拡散係数は、融液冷却シリカガラス中で Norton [11] が求めた値

$$D_{O_2}/m^2s^{-1} = 2.8 \times 10^{-8} \exp(-113kJmol^{-1}/RT) \quad (1.1)$$

と一致した。また須佐 [51] らは、Frenkel [52] によって与えられている、剛性率 G の媒質中に存在する半径 r_D の球形の空洞を半径 r に広げるために必要な弾性エネルギー

$$E = 8\pi Gr_D(r - r_D)^2 \quad (1.2)$$

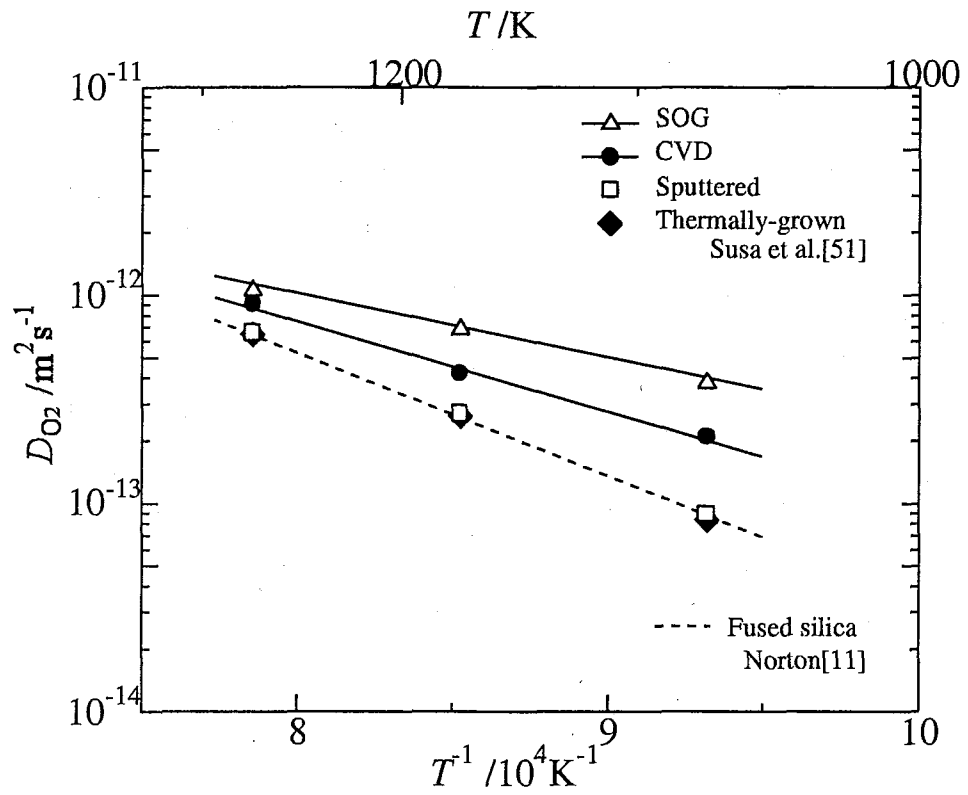


Fig. 1.11: Diffusion coefficients of oxygen in various silicon dioxides.

を、シリカのネットワークの隙間を半径 r の物質が拡散するときの活性化エネルギーと考えられることを示した [51]。シリカの剛性率 G を $9.1 \times 10^9 \text{N/m}^2$ [51] とすると、スパッタ膜、熱酸化膜および融液冷却シリカガラスでは、ネットワークの隙間の平均半径 r_D は 0.055nm となった。

CVD SiO_2 膜は、Si 基板温度 700K で SiH_4 と O_2 を反応させることで成膜した。酸素の拡散係数は次式のように求められた。

$$D_{\text{O}_2}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 2.2 \times 10^{-9} \exp(-83\text{kJmol}^{-1}/RT) \quad (1.3)$$

また r_D は 0.105nm となった。

SOG 法はゾル-ゲル法とも呼ばれる。有機シラノール (ケイ素のアルコキシド $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール溶液) を Si 基板に回転塗布し、加水分解、脱水重縮合によってゾル化、さらにゲル化し、最終的に熱処理によってガラスを得る方法である。SOG SiO_2 膜中の酸素の拡散係数は

$$D_{\text{O}_2}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 3.0 \times 10^{-10} \exp(-59\text{kJmol}^{-1}/RT) \quad (1.4)$$

となった。 r_D は 0.125nm となった。

須佐らは CVD 膜では不規則網目構造の一部が Si-H によって、SOG 膜では $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ によって切られていると、FT-IR による構造分析の結果から報告している。つまり、 SiO_2 膜の作製法が異なると、網目の構造も異なるのである。また、酸素分子のような網目の隙間を拡散する物質では、隙間の大きさが大きくなると拡散の活性化エネルギーが小さくなることがわかる。さらに、酸素の拡散係数が等しいことから、網目の隙間という点においては、融液冷却シリカガラス、スパッタ膜及び乾燥酸素による熱酸化膜の構造には差がないと結論できる。

1.3 拡散の原子論

ここで、 SiO_2 中の拡散機構と拡散係数の関係を原子論的に議論する。

まず、結晶中の空孔拡散機構と格子間拡散機構について述べる。空孔拡散機構とは、結晶中の空孔を通して格子位置を拡散する機構である。

結晶中の面 1 から面 2 への単位面積当たりのトレーサーの流束 J_{12} を考える。

$$J_{12} = \gamma n_1 p_{v2} w_{12} \quad (1.5)$$

ここで、 γ は面 1 上の原子の数、 n_1 は面 1 上の単位面積当たりのトレーサー数、 p_{v2} は面 2 上のサイトが空いている確率、 w_{12} は面 1 から 2 へのジャンプ頻度である。同様に、面 2 から面 1 への単位面積当たりの流束 J_{21} は、

$$J_{21} = \gamma n_2 p_{v1} w_{21} \quad (1.6)$$

となる。純粋金属中では $w_{12} = w_{21}$ 、 $p_{v1} = p_{v2}$ である。また、面 1 と面 2 の距離すなわちジャンプ距離を α とすると、単位面積当たりのトレーサー数は、 $c_1 = n_1/\alpha$ 、 $c_2 = n_2/\alpha$ となる。このとき、全体の流束は次式で表される。

$$\begin{aligned} J &= J_{12} - J_{21} \\ &= \gamma p_v w (n_1 - n_2) \\ &= \gamma \alpha p_v w (c_1 - c_2) \end{aligned} \quad (1.7)$$

拡散が起こっているとき、濃度は位置と共に緩やかに変化する。そこで次式が成り立つ。

$$c_1 - c_2 = -\alpha \frac{dc}{dx} \quad (1.8)$$

式 1.7 に代入すると、

$$J = -\gamma \alpha^2 p_v w \frac{dc}{dx} \quad (1.9)$$

となる。フィックの第 1 法則より、拡散方程式は次式のように表される。

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.10)$$

式 1.9 と比較すると、拡散係数 D は

$$D = \gamma \alpha^2 p_v w \quad (1.11)$$

と表される。ここで p_v を空いたサイトのモル分率 N_v と置き換えると、

$$D = \gamma \alpha^2 N_v w \quad (1.12)$$

となる。つまり、拡散係数はジャンプ距離の自乗、空孔濃度およびジャンプ頻度に比例することがわかる。

次に、空孔の平衡濃度について考える。

純金属中に空孔が理想的に混合したとき、溶液 1mol 当たりのエントロピー増加は次式で表される。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R[(1 - N_v) \ln(1 - N_v) + N_v \ln N_v] \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \delta \Delta S_{\text{mix}} &= \frac{d\Delta S_{\text{mix}}}{dN_v} \delta N_v \\ &= -R \ln \frac{N_v}{1 - N_v} \delta N_v \end{aligned} \quad (1.14)$$

N_v の空孔を含む結晶 1mol にさらに δn_v 個の空孔を加えるときの自由エネルギー変化は、

$$\delta G = \Delta H_v \frac{\delta n_v}{N_A} - T \frac{\partial S}{\partial N_v} \frac{\delta n_v}{N_A} \quad (1.15)$$

と表される。ここで、 N_A はアボガドロ数である。また、 $\Delta H_v/N_A$ は 1 個の空孔が系に加えられたときの熱容量の増加を表す。 $(\partial S/\partial N_v)(1/N_A)$ は、空孔 1 個が添加されたときの格子のエントロピー増大を表し、理想混合のエントロピー増加と空孔導入による原子の振動状態の変化 $\Delta S_v/N_A$ の和で成り立つ。よって

$$\frac{\partial S}{\partial N_v} \frac{\delta n_v}{N_A} = -R \ln \frac{N_v}{1 - N_v} \frac{\delta n_v}{N_A} + \frac{\Delta S_v}{N_A} \delta n_v \quad (1.16)$$

と表される。これを式 1.15 に代入すると、

$$\delta G = \left(\Delta H_v - T \Delta S_v + RT \ln \frac{N_v}{1 - N_v} \right) \frac{\delta n_v}{N_A} \quad (1.17)$$

となる。空孔が希薄なとき、 $N_v \ll 1$ であるから、

$$\delta G = (\Delta H_v - T \Delta S_v + RT \ln N_v) \frac{\delta n_v}{N_A} \quad (1.18)$$

となる。また、平衡状態では微少 δn_v に対して $\delta G = 0$ である。よって、式 1.18 より

$$\Delta H_v - T \Delta S_v + RT \ln N_v = 0 \quad (1.19)$$

となり、空孔の平衡濃度 N_v^e は次式で表される。

$$N_v^e = \exp \frac{\Delta S_v}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H_v}{RT} \right) \quad (1.20)$$

$$= \exp \left(-\frac{\Delta G_v}{RT} \right) \quad (1.21)$$

ここで、 ΔG_v を空孔生成のギブスエネルギー変化と呼ぶ。

次に、ジャンプ頻度について考える。1秒あたりに拡散する原子の数は、活性錯合体の数 n_m 、原子の平均速度 $\bar{v}$ および障壁厚さ δ を用いると $n_m \bar{v} / \delta$ と表される。

1個の原子のジャンプ頻度 w は、

$$w = N_m \bar{v} / \delta \quad (1.22)$$

である。ここで N_m は活性錯合体のモル分率である。正規の位置から鞍点へ1つの原子が移動するときの活性化ギブスエネルギー変化を

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1.23)$$

とする。格子中への活性錯合体の混入を式 1.21 の導出過程と同様に考えると、鞍点近傍に位置する原子の数を n_m としたとき、

$$\frac{n_m}{N_A} = N_m = \exp \left(-\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \quad (1.24)$$

となる。また、鞍点にいる原子が新しい位置へ移る振動数は

$$\nu = \bar{v} / \delta \quad (1.25)$$

と表される。よって、ジャンプ頻度は式 1.22 に式 1.24 と 1.25 を代入して、次式で表される。

$$w = \nu \exp \left(-\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \quad (1.26)$$

$$= \nu \exp \left(\frac{\Delta S_m}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_m}{RT} \right) \quad (1.27)$$

以上より、結晶中の空孔拡散機構では、拡散係数は式 1.12 に式 1.20、1.27 を代入して、

$$D = \left[\gamma \alpha^2 \nu \exp \left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_m}{R} \right) \right] \exp \left(-\frac{\Delta H_v + \Delta H_m}{RT} \right) \quad (1.28)$$

と表されることがわかる。

ここで、式1.28を、よく用いられる拡散係数の温度依存性を表す式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.29)$$

と比較すると、

$$D_0 = \gamma \alpha^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_m}{R}\right) \quad (1.30)$$

$$E = \Delta H_v + \Delta H_m \quad (1.31)$$

となる。 D_0 は空孔生成エントロピー ΔS_v および拡散の活性化エントロピー ΔS_m の項を含むため、式1.29においてエントロピー項と呼ばれている。この項は、ジャンプ距離つまり拡散サイト間の距離や拡散サイトの濃度に大きく影響を受ける。また、 E は空孔生成エンタルピー ΔH_v と拡散の活性化エンタルピー ΔH_m の和であり、見かけの活性化エネルギーと呼ばれている。空孔生成エンタルピーは、拡散原子と隣接原子との結合の強さにより、拡散の活性化エンタルピーは、拡散原子と格子の隙間の大きさによると考えられる。

次に、結晶中で格子の隙間を拡散する、格子間拡散機構について述べる。格子間を原子が拡散するとき、拡散サイトである格子の隙間は大量に存在するため、式1.12において $N_v = 1$ とおけばよい。このとき拡散係数は

$$D = \gamma \alpha^2 w \quad (1.32)$$

となる。この式に式1.27を代入すると、

$$D = \left[\gamma \alpha^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad (1.33)$$

となる。つまり、格子間拡散機構では活性化エネルギーとして拡散の活性化エンタルピーのみを考えればよいことがわかる。

以上、結晶中の空孔拡散、格子間拡散機構について述べてきたが、ここまでで求めた式は非晶 SiO_2 中の拡散についても適用できる。つまり、 SiO_2 の網目の隙間を拡散する物質については式1.33が成り立ち、SiやOの網目の位置を拡散する物質については式1.28が成り立つと考えられる。

1.2.3、1.2.4で述べたように、網目の隙間を拡散するアルカリ金属や気体の場合、拡散の活性化エネルギーとして、イオンの大きさによって決まる拡散の活性化エンタルピー ΔH_m のみを考えればよいことがこの議論からもわかる。しかし、網目の位置を拡散する物質では、式1.28より、拡散の活性化エネルギーとして ΔH_m のみならず空孔生成エンタルピー ΔH_v も考慮しなければならないのである。

そこで本研究では、母相としてSi基板を熱酸化することによって得られる純粋な SiO_2 を用い、母相の構造による違いという因子を排除し、大きさ及び価数の異なる不純物の拡散係数を測定して、不純物による ΔH_m 及び ΔH_v の違いのみを議論する。また、バルクと異なる構造を持つと推測される SiO_2 薄膜を用い、薄膜中の拡散係数とバルク中の拡散係数を比較して、拡散機構に変化があるかどうかを論じる。

1.4 本研究の目的

本研究では、熱酸化シリカ膜中の不純物の拡散機構を明らかにし、不純物による拡散機構の違いとそれを決定する要因について考察することを目的とする。

本論文の構成を述べる。

第1章では、熱酸化シリカ膜の工業的重要性及び熱酸化膜中の不純物拡散に関する研究の重要性を述べ、本研究の背景と目的を明らかにしている。

第2章では、p型の代表的なドーパントであるホウ素に着目し、厚さ500nmの熱酸化シリカ膜中の拡散係数と溶解度を測定し、溶解・拡散機構を考察する。

第3章では、第2章でとり上げたホウ素の拡散機構と比較するために、n型のドーパントであるリン、及びホウ素と同様3価であるが原子半径の大きいアルミニウムを不純物として採用し、厚さ500nmの熱酸化シリカ膜中の拡散係数と拡散機構を決定する。

第4章では、非常に薄い熱酸化膜中の不純物拡散機構を解明するために必要な要素である、Si/ SiO_2 界面における不純物の挙動に着目する。ホウ素の平衡偏析係数及びSi中、 SiO_2 中のホウ素の活量係数を測定し、平衡偏析係数と活量係数の関係について考察する。

第5章では、薄膜としての特性が拡散現象に影響を及ぼすかどうかを調べる。第4章で述べた界面での再分配現象を考慮して、厚さ 10nm 以下の薄膜中のホウ素の拡散係数を測定し、第2章で明らかにした拡散機構と比較して薄膜中の拡散機構を考察する。

第6章では、第2章、第3章で明らかにしたホウ素、リン及びアルミニウムの拡散機構、さらに第5章で明らかにした非常に薄い酸化膜中の拡散機構について、 SiO_2 中の不純物の存在形態、結合エネルギーに着目し、酸化膜中の不純物拡散機構を決定する因子について考察する。

第7章では、以上を総括し、熱酸化シリカ膜中の不純物拡散機構に関する本研究の結論を述べる。

第2章 熱酸化シリカ膜中のホウ素の溶解・拡散機構

2.1 緒言

熱酸化シリカ膜中の不純物の拡散機構を明らかにし、不純物による拡散機構の違いとそれを決定する要因について考察するために、まず本章では、p型半導体を構成するホウ素に着目する。ホウ素は原子番号5、原子価3で、半導体デバイスにおいて代表的なアクセプタとしてシリコン基板中に添加される。このホウ素のゲート酸化膜や層間絶縁膜中への拡散は、酸化膜の絶縁耐力の劣化につながる。

SiO_2 中のホウ素の拡散に関しては、いくつかの報告例がある [29, 31, 32, 33, 34, 38, 39, 40, 45, 46, 47]。しかし、報告されている拡散係数の値には、酸化膜の作製条件、拡散源、実験条件、濃度分布の測定方法の違いによって大きな相違があり、また拡散機構について考察しているものはほとんどない。よって本研究では、ホウ素蒸気を拡散源として用いた厚さ 500nm の乾燥酸素による熱酸化膜中の拡散実験及び光電子分光法による結合状態分析を行い、

1. シリカ膜中でのホウ素の拡散係数と活性化エネルギーを求める
2. ホウ素の溶解度を求め溶解形態を考察する
3. 拡散機構を推定する

ことを目的とする。

2.2 実験原理および方法

2.2.1 SiO₂/Si 構造における不純物の拡散モデル

Fig.2.1 に示すような、半無限厚さ $-x_0 < x < \infty$ の SiO₂/Si 構造において、 $-x_0 < x < 0$ を領域 1 (SiO₂ 膜、厚さ x_0)、 $x > 0$ を領域 2 (Si 基板) とする。ここで、領域 1、2 中の拡散物質の濃度は距離 x 、時間 t の関数で与えられ、 $C_1(x, t)$ 、 $C_2(x, t)$ と表される。また、各領域における拡散係数を D_1 、 D_2 とする。

C_1 、 C_2 は次のような拡散方程式を解くことで得られる。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad (-x_0 < x < 0, \quad t > 0) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (x > 0, \quad t > 0) \quad (2.2)$$

初期濃度は全領域において 0 で、 $t > 0$ において SiO₂ 膜表面 ($x = -x_0$) では濃度 C_0 で一定に保たれているとすると、次式が成り立つ。

$$C_1 = C_2 = 0 \quad (x > -x_0, \quad t = 0) \quad (2.3)$$

$$C_1 = C_0 = \text{const}(t) \quad (x = -x_0, \quad t > 0) \quad (2.4)$$

また、境界条件は次のように与えられる。

$$mC_1 = C_2 \quad (x = 0, \quad t > 0) \quad (2.5)$$

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (x = 0, \quad t > 0) \quad (2.6)$$

2.5 式中の m は、平衡偏析係数と呼ばれ、次式で定義される。

$$m = \frac{\text{界面でのシリコン中の不純物平衡濃度}}{\text{界面でのシリコン酸化膜中の不純物平衡濃度}} \quad (2.7)$$

これらの解は Horiuchi ら [38] によって与えられており、SiO₂ 膜中の不純物の濃度は次のようになる。

$$C_1(x, t) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left\{ \text{erfc} \frac{(2n+1)x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} - \alpha \text{erfc} \frac{(2n+1)x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}} \right\} \quad (-x_0 < x < 0, \quad t > 0) \quad (2.8)$$

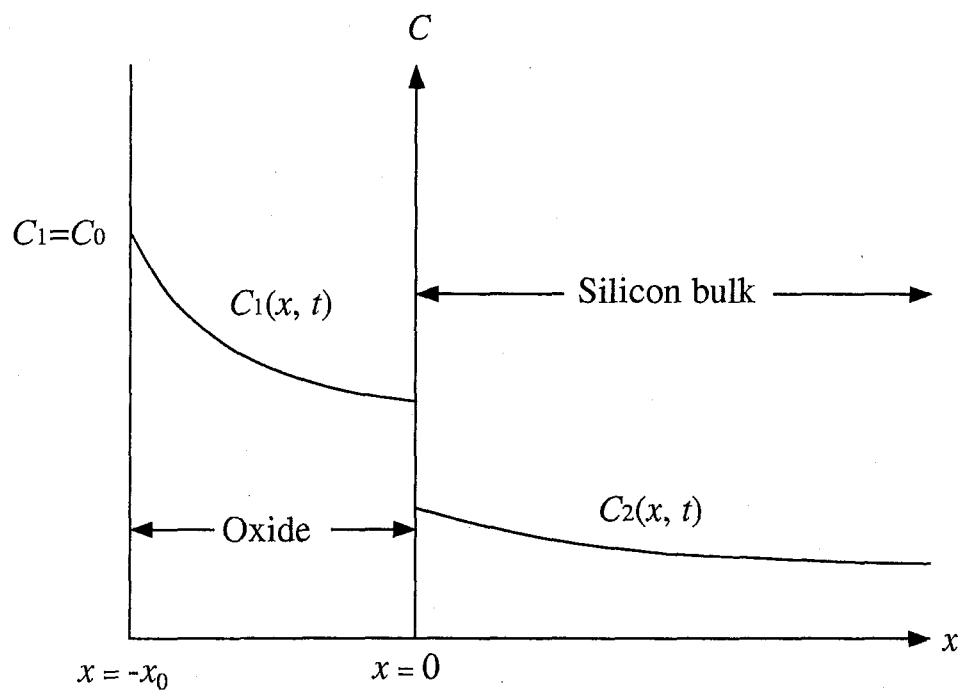


Fig. 2.1: Diffusion model for an impurity in SiO_2/Si structure.

ここで

$$\alpha = \frac{m-r}{m+r}, \quad r = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$$

である。

式 2.8 の erfc の中の n を含む項に着目する。本実験条件では、 $x_0/m \simeq 5 \times 10^{-7}$ 、 $D_1/m^2s^{-1} \simeq 1 \times 10^{-20}$ と仮定できるので、 $x/m = -4 \times 10^{-7}$ 、 $t/s = 8 \times 10^4$ の場合について、 $n = 0$ のときと $n = 1$ のときを比較すると

$$\begin{aligned} \text{erfc} \frac{x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} &\sim 10^{-2} \\ \text{erfc} \frac{3x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} &\sim 10^{-165} \\ \text{erfc} \frac{x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}} &\sim 10^{-112} \\ \text{erfc} \frac{3x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}} &\ll 10^{-165} \end{aligned}$$

となる。よって

$$\begin{aligned} \text{erfc} \frac{x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} &\gg \text{erfc} \frac{3x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} \\ \text{erfc} \frac{x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}} &\gg \text{erfc} \frac{3x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}} \end{aligned}$$

となり、式 2.8 において $n = 1$ 以上の n の項は無視することが出来る。したがって式 2.8 は、 $n = 0$ とおいて次のようになる。

$$C_1(x, t) = C_0 \left\{ \text{erfc} \frac{x + x_0}{2\sqrt{D_1 t}} - \alpha \text{erfc} \frac{x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}} \right\} \quad (2.9)$$

ところで、 SiO_2 膜表面付近 ($x \sim -x_0$) において

$$\text{erfc} \frac{x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} \gg \text{erfc} \frac{x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}}$$

である。また定義より $\alpha \leq 1$ であるから

$$\text{erfc} \frac{x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} \gg \alpha \text{erfc} \frac{x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}}$$

が成り立つ。よって式 2.9 は、 SiO_2 膜表面付近では次のように近似できる。

$$C_1(x, t) = C_0 \text{erfc} \frac{x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (2.10)$$

ここで、 SiO_2 表面からの距離 $X(X = x_0 + x)$ を導入すると、式 2.10 は次のようになる。

$$C_1(X, t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{X}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (2.11)$$

これは、式 2.1 の半無限媒質中への拡散に対する解 [53] と等しい。よって、 SiO_2 膜表面付近において、 $x/2\sqrt{t}$ に対して $\operatorname{erfc}^{-1}(C_1/C_0)$ をプロットすれば、その傾きが $1/\sqrt{D_1}$ と等しいことから SiO_2 膜中の不純物の拡散係数 D_1 が求められる。

2.2.2 熱酸化膜の作製

本実験に用いた Si 基板は、B(ホウ素) ドープの p 型、比抵抗 $3 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、面方位 (100) のものである。B の濃度は、 $8 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度であり、Si の濃度に対する B の濃度の割合は、約 0.01ppm である。Si 基板は、約 5% のフッ化水素酸で自然酸化膜を除去し、イオン交換水で洗浄した後、乾燥させ、酸化した。

Fig.2.2 に酸化装置図を示す。酸化炉は通常の抵抗加熱炉を用い、反応管には直径約 40mm の透明石英管を使用した。酸化ガスとして用いられた酸素は、シリカゲルと塩化カルシウムで脱水した後、酸化炉内に導入した。反応管を流れる酸素の量は、室温で $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ とした。

酸化は、炉内を酸素で 1.8ks 以上置換した後、Si 基板を炉の均熱部に挿入することによって開始した。酸化温度は 1273K とし、およそ 83ks 酸化を行って、厚さ約 500nm の SiO_2 熱酸化膜を作製した。

作製した SiO_2 膜の厚さは、室温、大気中においてエリプソメータを用いて測定した。測定波長は 546nm、入射角は 70° とした。エリプソメータのデータの解析は、工藤と佐藤 [54] の方法を用いた。また、シリコンの複素屈折率には、 $4.05 - 0.028i$ [55] の値を用いた。測定の結果、 SiO_2 膜の屈折率は、1.455 ~ 1.465 であった。

2.2.3 シリカ薄膜中へのホウ素の拡散

Fig.2.3 に、拡散装置図を示す。炉内には、長さおよそ 20mm の 2 つの均熱部があり、その温度がそれぞれ 1073K および 1273K であるとき、2 つの均熱部間の距

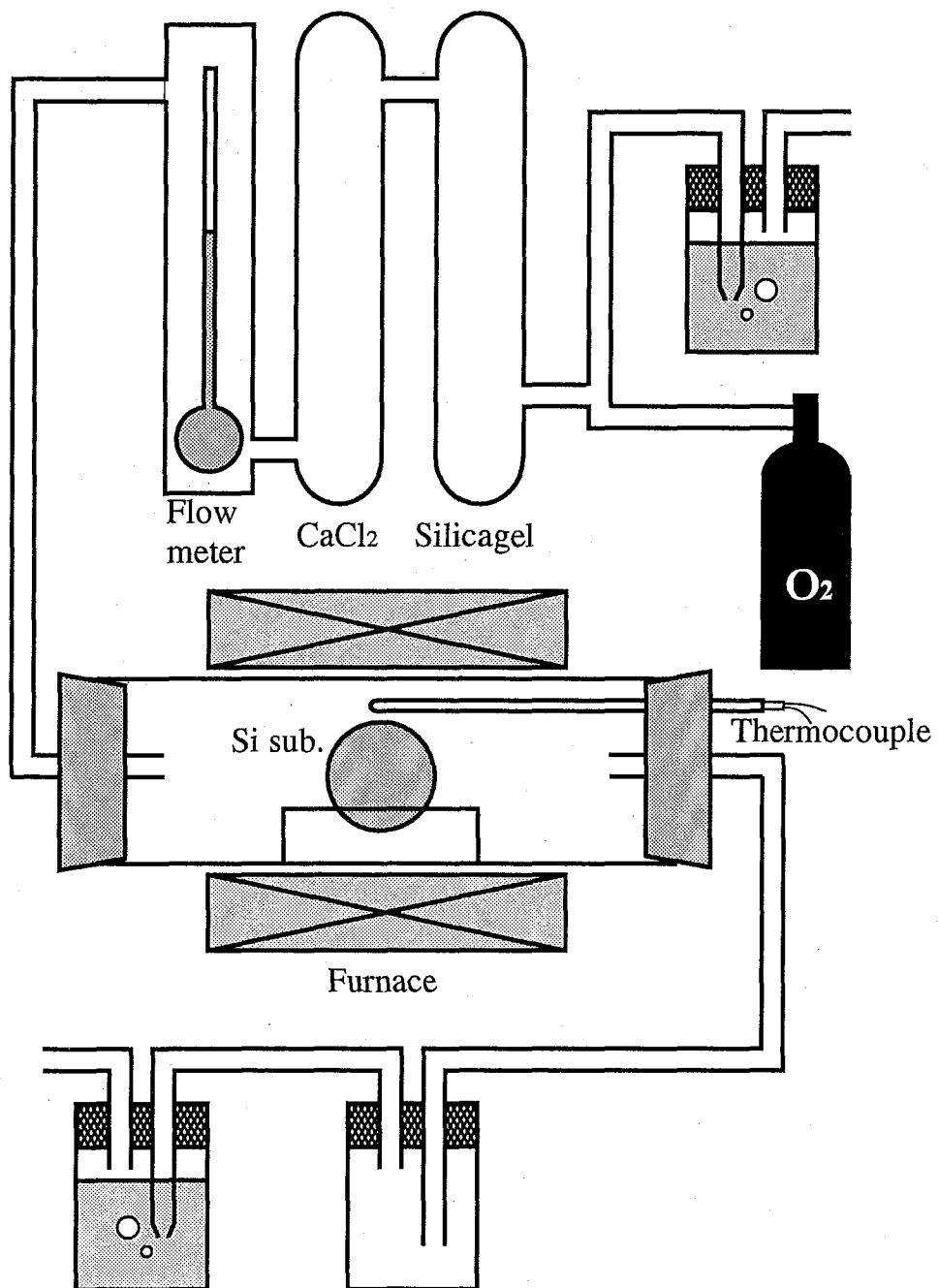


Fig. 2.2: Experimental apparatus for the thermal oxidation of silicon substrates.

離は、205mmであった。一方の均熱部 (Zone 1) は、拡散源の蒸気圧を制御するためのもので、本実験では 973~1273K とした。またもう一方の均熱部 (Zone 2) は、拡散源から生じた蒸気中のホウ素を SiO_2 膜中に拡散させるためのもので、本実験では拡散温度を変化させるため、1173~1373K とした。

次に、試料の作製方法について述べる。まず、2.2.2 で作製した厚さ約 500nm の SiO_2 熱酸化膜のついた Si 基板を、2cm × 1cm の大きさに切り出した。この基板と、長さ 16mm のアルミナポートにいった 0.02g のホウ素粉末を、内径 13mm、長さ約 400mm の透明石英管中に入れる。このときホウ素と基板はそれぞれ炉の均熱部の長さである 20mm 以内に納まっており、それらの距離は炉の 2 つの均熱部の距離である 205mm と一致させた。このようにホウ素粉末と Si 基板を挿入した透明石英管を、油回転ポンプで真空中に引きながら封入した。

このようにして作製した拡散アンプルを Fig.2.3 に示す拡散炉に挿入した。ホウ素粉末とシリカ膜はそれぞれ均熱部 1,2 に入るようにおいた。

このとき、石英管中に残存する酸素によってホウ素拡散源は酸化されるが、すべてのホウ素が酸化されるまでは B(s) と $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s,l})$ が共存していると考えられるので、低温部での酸素分圧 $P_{\text{O}_2,\text{l}}$ は $\text{B/B}_2\text{O}_3$ 平衡酸素分圧と一致する。また、高温部の酸素分圧 $P_{\text{O}_2,\text{h}}$ は Si/SiO_2 平衡酸素分圧で決まる。

拡散源の B(s) から生じると考えられる蒸気は、 B(g) 、 BO(g) 、 $\text{BO}_2(\text{g})$ 、 $\text{B}_2(\text{g})$ 、 $\text{B}_2\text{O(g)}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ の 7 種である。これらの蒸気種の蒸気圧の酸素分圧依存性を、熱力学データ [56] により計算し、温度 1073、1273K について Fig. 2.4、2.5 に示す。図中の点線より低酸素分圧側では、ホウ素は単体 B(s) として存在し、高酸素分圧側では酸化物 B_2O_3 (この温度範囲では液体) として存在する。

図から、 $\text{B/B}_2\text{O}_3$ 共存下において蒸気圧が高いのは B_2O_2 、 B_2O_3 、 BO であり、これらの蒸気が SiO_2 試料表面に到達し、試料内部に拡散する。このようにして 32 ~ 432ks で拡散を行い、ホウ素を拡散した SiO_2 膜試料を得た。本実験では、Table 2.1 に示す各条件でホウ素拡散試料を作製した。

拡散処理後、 SiO_2 膜の状態を調べるために、ホウ素蒸気圧 $3.5 \times 10^{-15}\text{Pa}$ 下、1273K で 144ks 拡散させた試料について、X 線回折を行った。

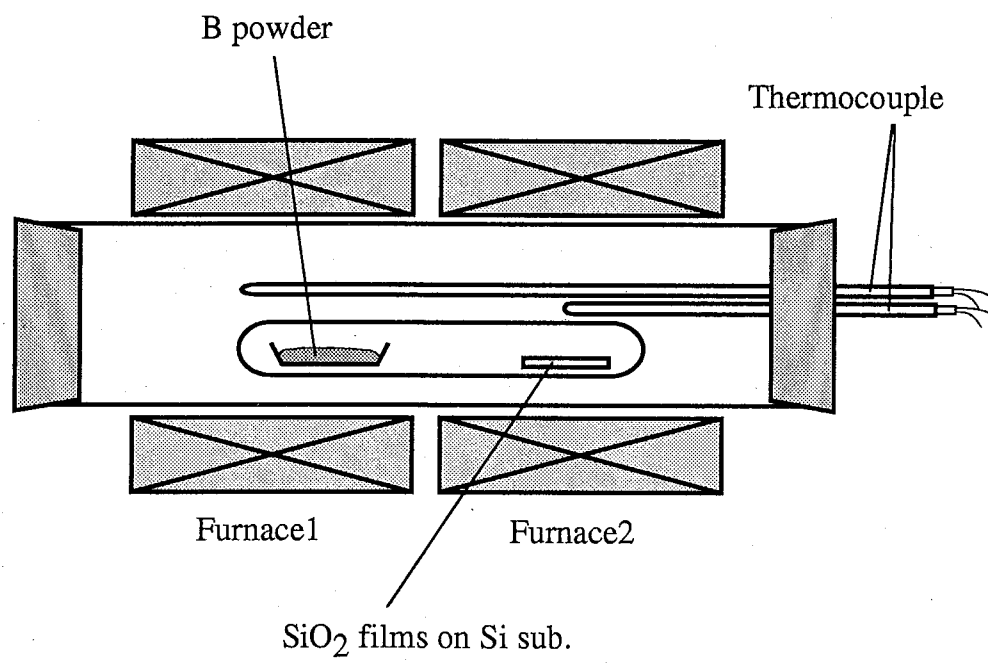


Fig. 2.3: Experimental apparatus for boron diffusion.

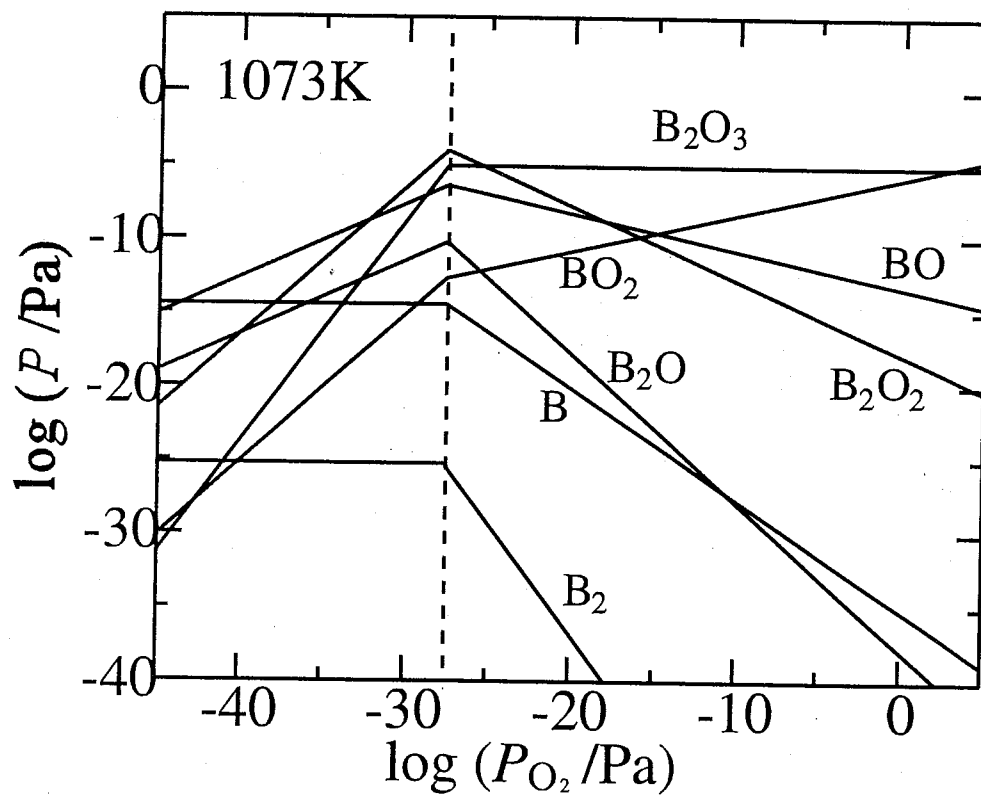


Fig. 2.4: Vapor pressures for BO_x at 1073K.

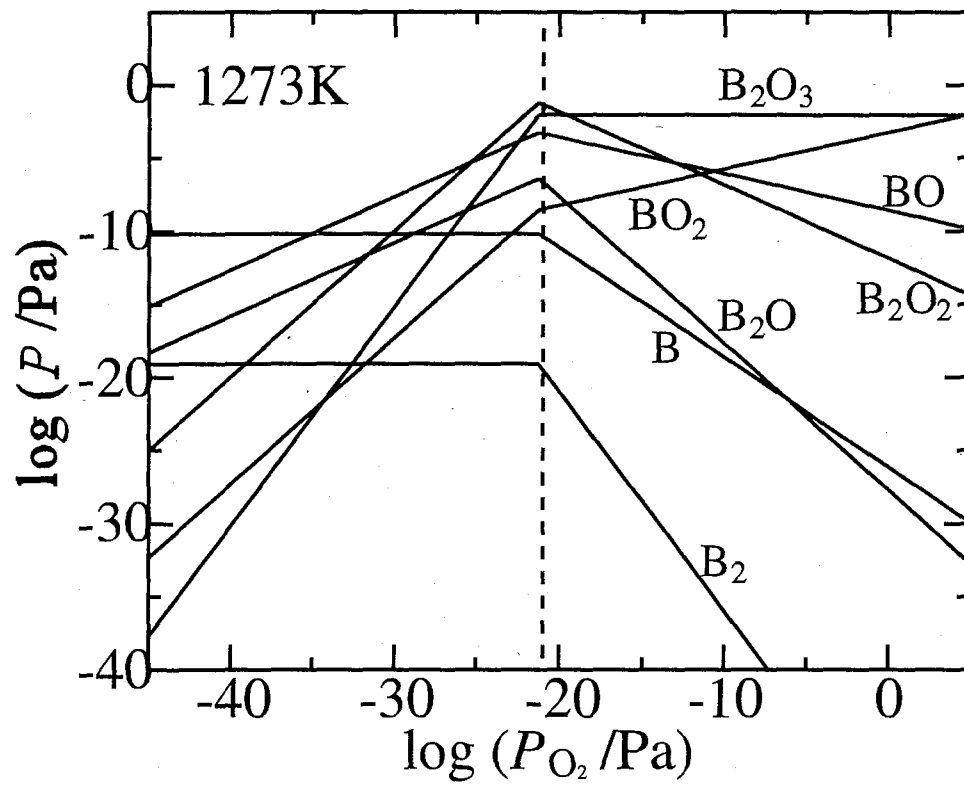


Fig. 2.5: Vapor pressures for BO_x at 1273K.

Table 2.1: Experimental conditions for boron diffusion.

T_1/K	$P_{\text{B}_2\text{O}_3}/\text{Pa}$	T_2/K	t/ks
1073	8.3×10^{-6}	1173	43, 79
1073	8.3×10^{-6}	1223	46, 86, 173
1223	1.9×10^{-3}		173, 432
973	8.4×10^{-8}	1273	86, 173
1073	8.3×10^{-6}		36, 72, 144
1123	6.0×10^{-5}		86, 259
1173	3.6×10^{-4}		86, 432
1223	1.9×10^{-3}		86, 173, 259, 432
1273	8.9×10^{-3}		86, 432
1073	8.3×10^{-6}	1323	36, 79, 149
1223	1.9×10^{-3}		173, 432
1073	8.3×10^{-6}	1373	32, 72
1223	1.9×10^{-3}		173, 432

2.2.4 2次イオン質量分析による濃度分布測定

2次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) は、高エネルギーのイオンビームを固体表面に照射して起こるスパッタリング現象によって、固体表面から放出される試料原子または化合物の2次イオンを、質量分析計に導いて試料の元素分析を行う方法である。本分析方法は、オージェ電子分光、X線マイクロアナリシスなどの他の方法と比較して、微量元素や同位体の分析が可能であること、スパッタリング現象を利用したオングストロームオーダーでの深さ方向の濃度分布の測定ができることなどに特徴がある。Fig. 2.6にSIMS装置の概略図 [57] を示す。

本実験は、SIMS装置に(仏)CAMECA IMS-4F型を使用し、2.2.3で作製した試料の SiO_2 膜中のホウ素の深さ方向の濃度分布を測定した。なお、スパッタ速度の決定は、表面粗さ計 (Sloan Dektak-3030) によるクレーター深さ測定により行った。

Table 2.2に測定条件を示す。

本実験はBの分布を得ることが目的であるため、1次イオン源に O_2^+ を用いた。また、クレーターの壁面からスパッタされるイオンの影響をなくすために、1次

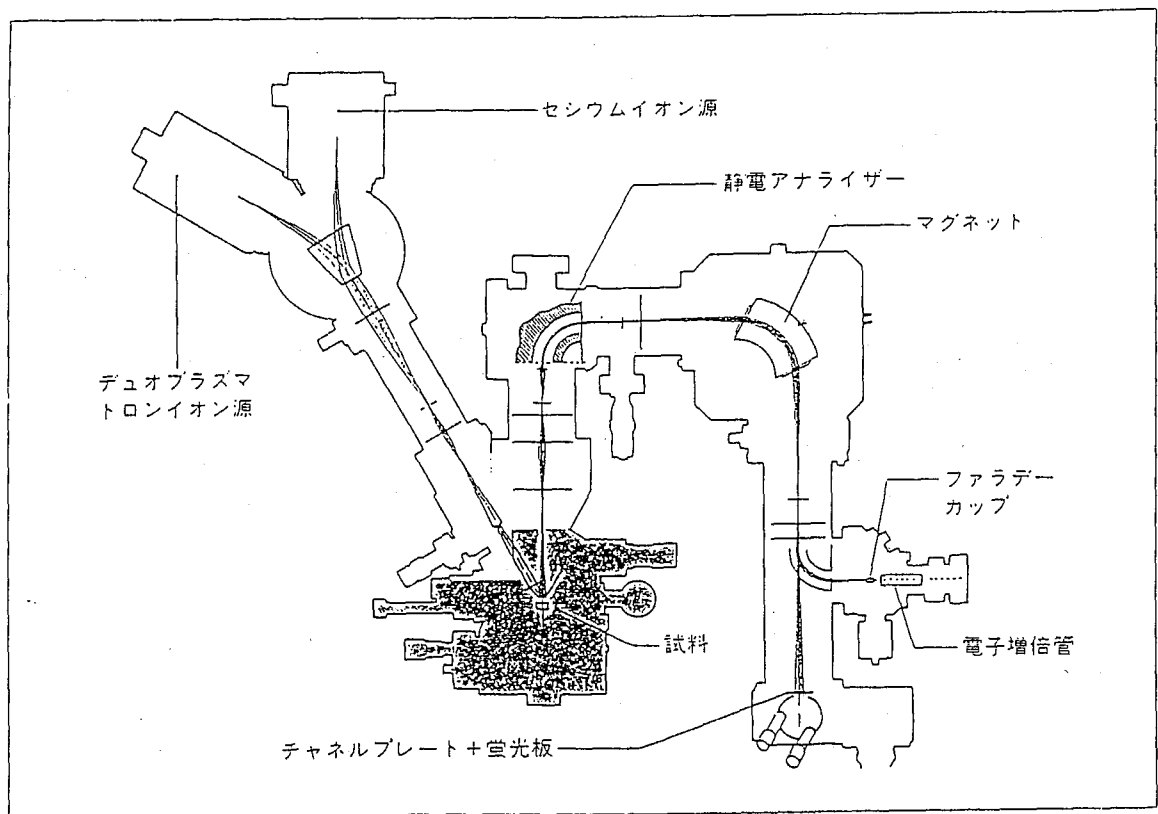


Fig. 2.6: A schematic diagram for the SIMS system.

Table 2.2: Experimental conditions for SIMS measurements.

Primary ion	O_2^+
Primary ion voltage	15kV
Primary ion current	$0.8 \mu A$
Raster	$250 \times 250 \mu m$
Image field	$150 \mu m \phi$
Secondary ion	$^{11}B^+, ^{16}O^+, ^{28}Si^+, ^{30}Si^+, ^{44}Si+O^+$

イオンビーム照射面積 $250 \mu m \times 250 \mu m$ に対して、分析面積は $150 \mu m \times 150 \mu m$ とした。さらに、ニッケルメッシュを試料表面にのせ、メッシュ部分と基板とを同時にスパッタしながらメッシュの隙間から分析を行うことにより、 SiO_2 膜部でのチャージアップを解消した。

この分析で得られる情報は2次イオンの比であるが、実際の濃度に換算するためには、各物質のイオン化率の違いやマトリクスによる効果を考慮しなければならない。そこで、本実験では標準試料として、湿潤酸素による熱酸化 SiO_2 膜中に加速エネルギー 30keV、ドーズ量 $9 \times 10^{14} cm^{-2}$ でホウ素をイオン注入したものを用いた。この標準試料においては、ホウ素の分布は表面から深さ 95.4nm のところにピークを持ち、その濃度は $1.05 \times 10^{20} cm^{-3}$ であることがわかっている。Fig. 2.7 に標準試料の分析結果の生データを示す。このデータについて、 ^{30}Si を基準にして標準化処理を行った。そしてホウ素濃度のピークのカウントを読み、カウントと濃度の関係を出した。こうして得たホウ素の濃度分布は Fig. 2.8 のようになる。参考として ^{30}Si と O の分布も共に示す。なお、横軸は、表面粗さ計によるクレータ深さ測定により得られたスパッタ速度を用いて、サイクルから深さに換算した。この分析では1次イオンに酸素を用いたため O の2次イオンは全体的に高く検出される。しかし Fig. 2.8 の約 $1 \mu m$ 付近に見られるような O のプロファイルの急激な減少から、 SiO_2/Si 界面の位置を知ることができる。

以上のような処理を各試料の分析結果について行い、得られたホウ素の濃度プロファイルから、式 2.11 を用いて SiO_2 膜中のホウ素の拡散係数を求めた。

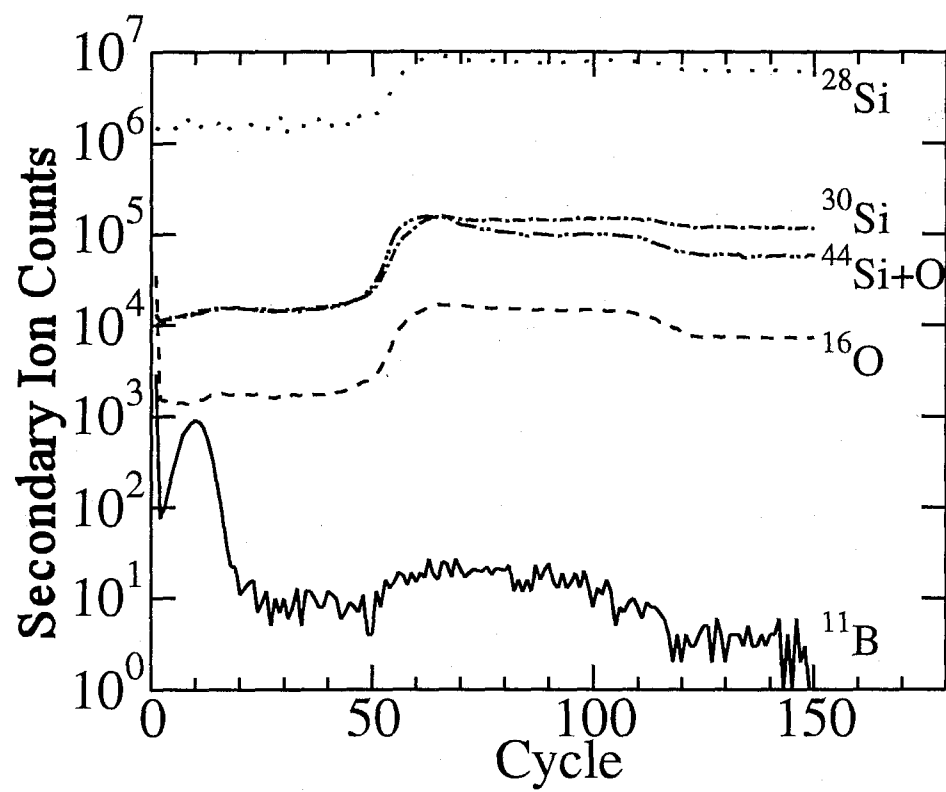


Fig. 2.7: Crude data of B-implanted SiO_2 standard.

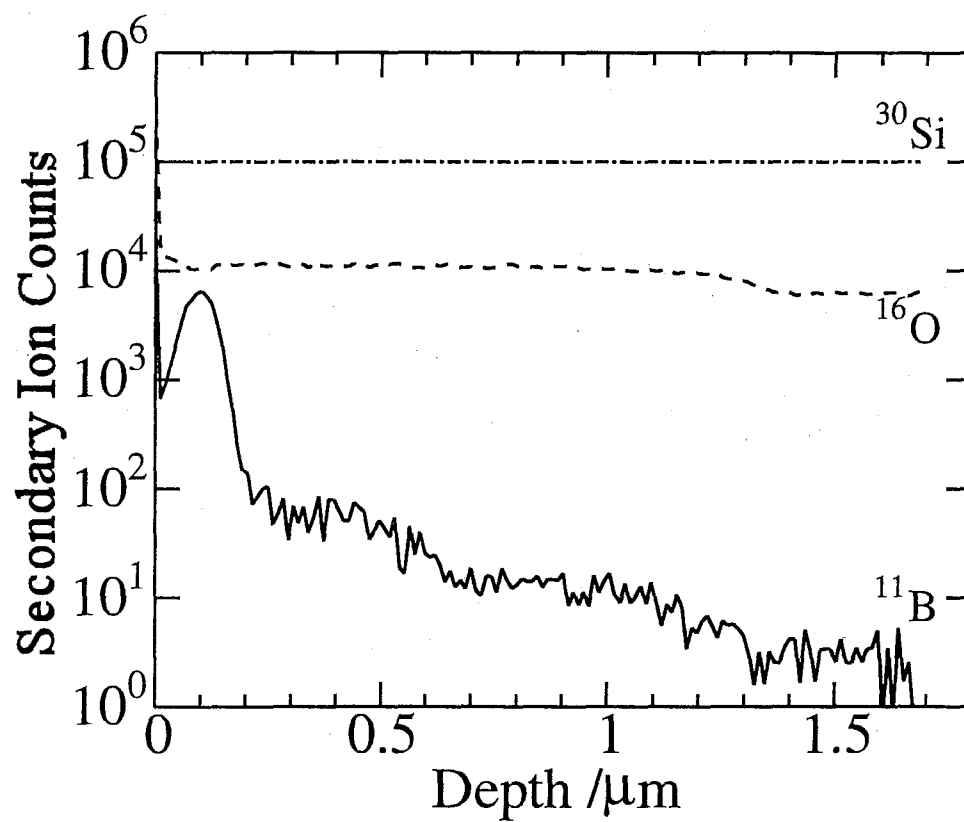


Fig. 2.8: Processed data of B-implanted SiO_2 standard.

2.2.5 X線光電子分光による結合状態分析

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS または Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) は、固体表面に単色軟 X 線を照射し、放射される光電子のエネルギーを測定して、物質固有のスペクトルを得ることによって、構成元素の定性、定量、および化学結合状態分析を行う手法である。

Fig.2.9 に装置の概略図 [58] を示す。

エネルギー $h\nu$ の X 線の照射によって放出される光電子の運動エネルギー KE は、

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (2.12)$$

で与えられる。ここで、 BE は光電子の存在した原子軌道の束縛エネルギー、 ϕ_s は分光器の仕事関数である。束縛エネルギーは原子の特定の殻からのイオン化エネルギーと同等であるとみなすことができるため、光電子の運動エネルギーを分光器で測定すれば、物質の化学状態を知ることができる。

電子の物質との相互作用は光子のそれと比べて著しく大きいので、光子の平均自由行程が μm 単位であるのに対し、電子のそれは $\text{\AA}$ 単位である。そのため、イオン化は数 μm の深さまで起こるが、エネルギー損失無しに固体表面に到達する光電子は表面から数十 $\text{\AA}$ までのものである。ゆえにこの手法は表面のごく微小厚さの分析に適しているといえる。

Table 2.3 に XPS 測定条件を示す。

Table 2.3: Experimental conditions for XPS measurement.

X-ray	Monochromated $\text{AlK}\alpha$, 300W, 14kV
Ion gun	Ar^+ , 10mPa, 25mA, 3kV, $3\times 3\text{mm}$, $27.4\text{\AA}/\text{min}$
Image field	$0.8\text{mm}\phi$
Neutralizer	on

本実験で使用した装置は (米)PERKIN-ELMER PHI Model 5500 である。X 線源には単色化 $\text{AlK}\alpha$ 線を用い、中和銃を併用した。また、スパッタには Ar^+ イオ

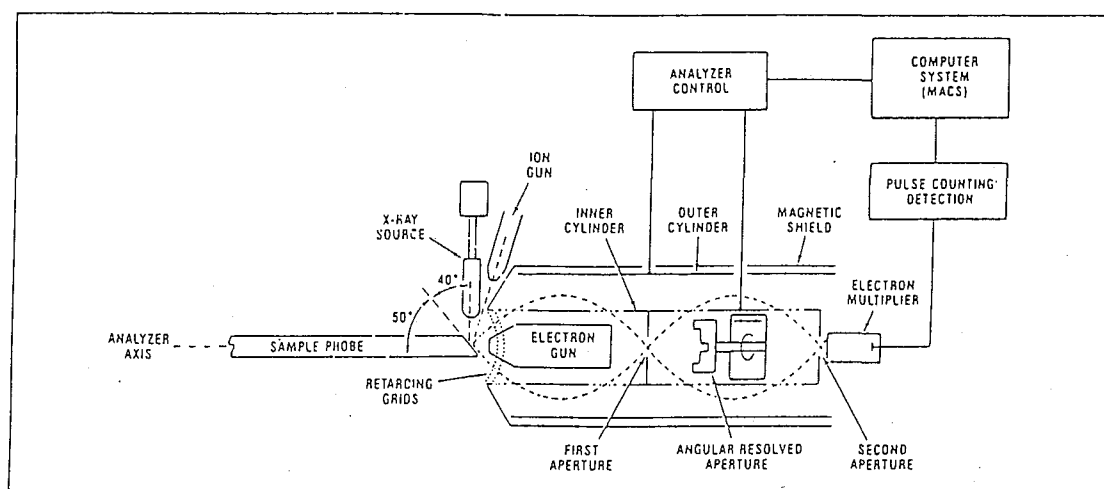


Fig. 2.9: A schematic diagram of the XPS system.

ンを用い、スパッタ速度はエリプソメーターで膜厚を測定した SiO_2 標準試料を用いて決定した。

2.3 実験結果

2.3.1 シリカ薄膜の構造

シリコンの熱酸化膜は非常に均質な非晶質であることが知られている。しかし、Alessandrini と Campbell [59, 41] は、 SiO_2 膜にリンを拡散させると SiO_2 が結晶化を起こすという現象を報告している。そこで、ホウ素蒸気圧 $3.5 \times 10^{-15} \text{Pa}$ 下、1273K で 144ks 拡散させた試料について、X 線回折を行った。

その結果、Fig. 2.10 に示すように SiO_2 の結晶の回折ピークは現れず、非晶質状態を示す幅広い回折像のみが確認された。よって本実験では、ホウ素の拡散によって SiO_2 の結晶化は起こっていないといえる。

2.3.2 シリカ中のホウ素の濃度分布

Fig.2.3 に示す拡散装置において、Table 2.1 に示した条件で作製した試料のホウ素濃度分布の測定結果例を示す。拡散源の温度 T_1 を 1073K、拡散温度 T_2 を 1273K としたときの、SIMS によるホウ素の濃度分布測定結果を Fig. 2.11 に示す。ホウ素の濃度は SiO_2 膜表面で最も高く、内部に入るにつれて低くなっている。また、拡散時間 36ks の試料に比べて 144ks の試料の方が内部での濃度が高くなっており、より内部まで拡散が進んだことがわかる。表面でのホウ素濃度がほぼ等しいことから、拡散時間に関わらず表面濃度一定の条件が保たれていたことがわかる。 SiO_2 膜厚は拡散前とほとんど変化していなかった。よって拡散中は膜厚は一定とみなすことができ、2.2.1 で求めた拡散方程式の解を用いることができる。

拡散温度 T_2 が 1273K、拡散源の温度 T_1 が 973K と 1173K のときの、SIMS によるホウ素の濃度分布測定結果を Fig. 2.12 に示す。拡散温度、拡散時間が等しいため、2つの拡散曲線はほぼ等しい傾きを示している。拡散源から発生したホウ素蒸気圧の低い試料は表面濃度が約 0.1at% であるが、蒸気圧の高い試料の方が表面濃

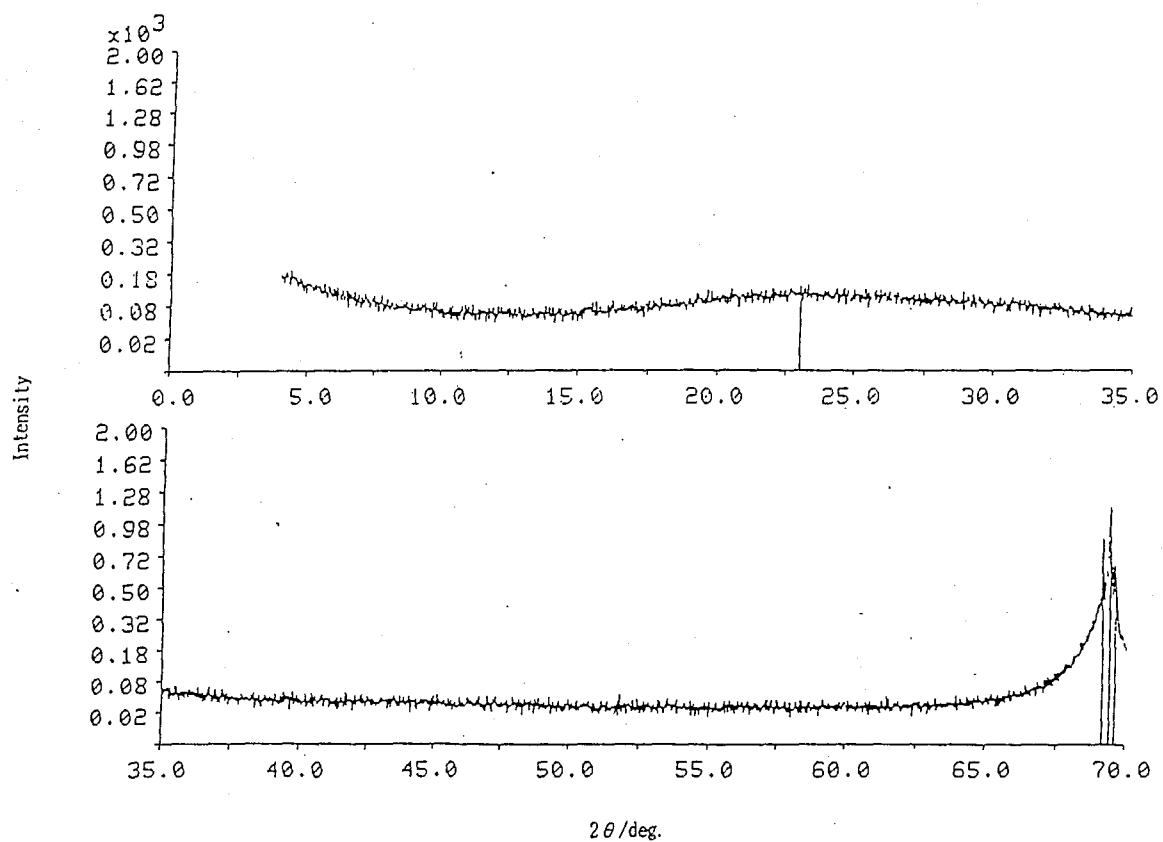


Fig. 2.10: X-ray diffraction profile of B-diffused SiO_2 film.

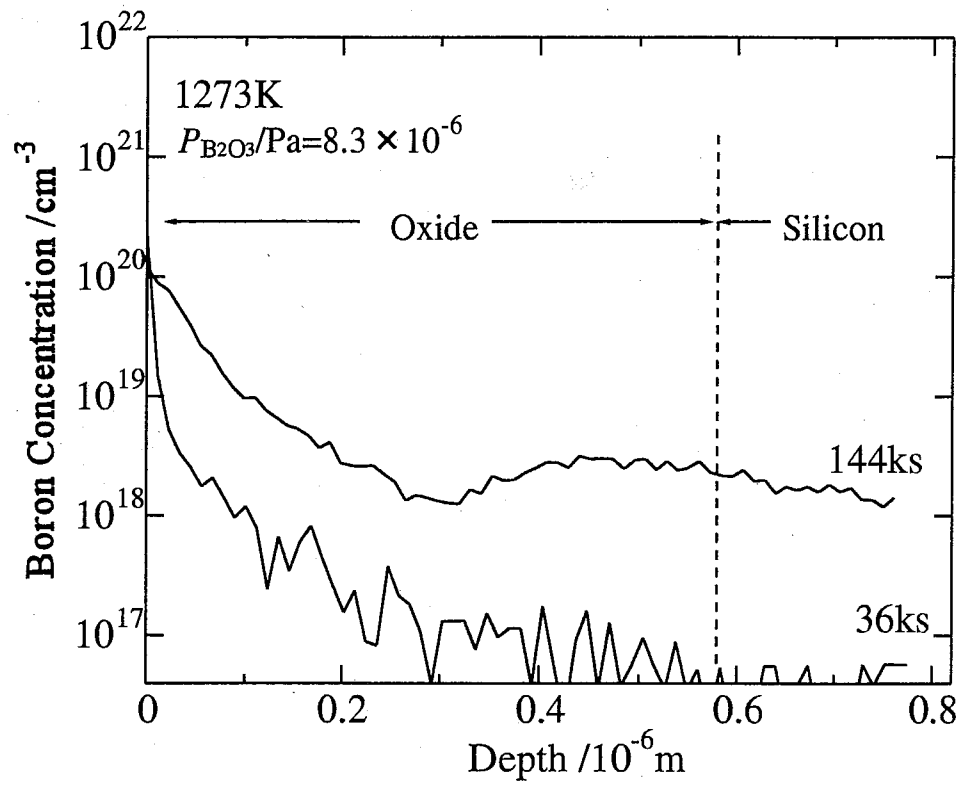


Fig. 2.11: B penetration profile in SiO_2 , diffused at 1273K, $P_{\text{B}_2\text{O}_3}/\text{Pa} = 8.3 \times 10^{-6}$.

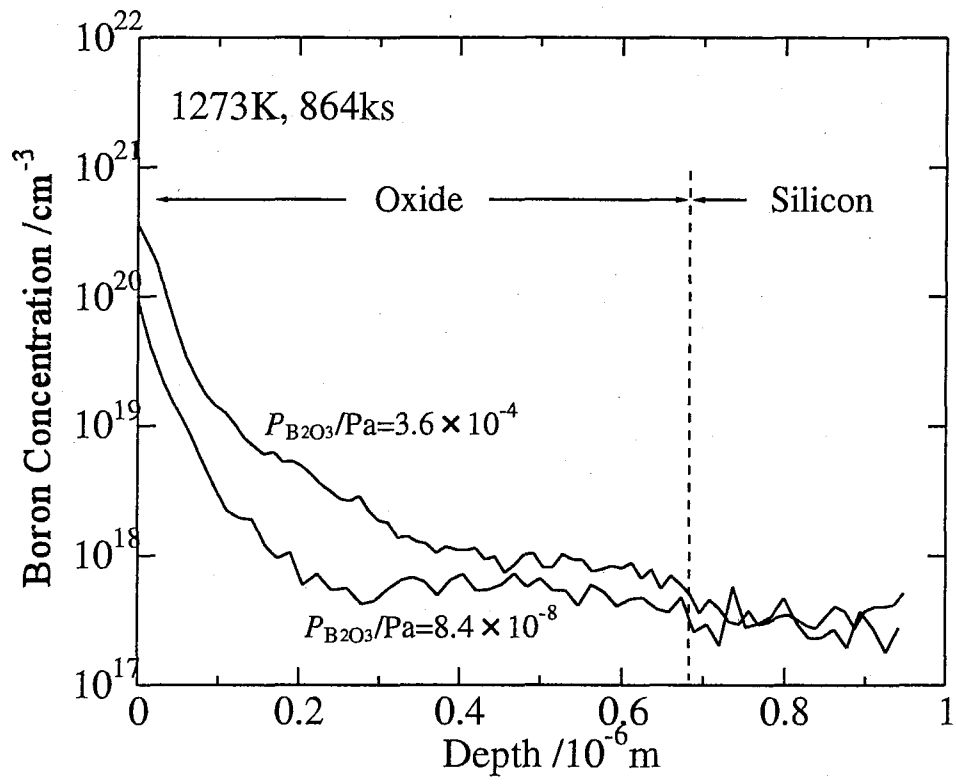


Fig. 2.12: B penetration profile in SiO_2 , diffused at 1273K for 864ks.

度が高く、約 0.5at% となっている。

2.3.3 拡散係数の算出

各拡散温度について、2.3.2 に示したシリカ薄膜中のホウ素の濃度プロファイルから、表面からの距離 x に対するホウ素濃度 C_B を読みとり、 $x/2\sqrt{t}$ に対して $\text{erfc}^{-1}(C/C_0)$ をプロットする。Fig. 2.13 に拡散温度 1273K についてのプロットを示す。SIMS 分析では、表面近傍の濃度が正確に測定できないという装置上の問題があるため、表面濃度 C_0 には得られた拡散プロファイルを外挿した値を用いた。

スパッタ速度による深さの誤差を $\pm 5 \times 10^{-9}\text{m}$ 、試料のクレーター形状などによる濃度の測定誤差を $\pm 10\text{counts}$ 、表面濃度の外挿の際の読みとり誤差を $\pm 10\%$ とすると、Fig. 2.13 にプロットされた点はそれぞれ縦軸について ± 0.05 の誤差を持ち、拡散時間、ホウ素蒸気圧にかかわらず 1 本の直線にのると考えてよい。式 2.11 より、この直線の傾きが拡散係数 D の $-1/2$ 乗になる。それぞれの拡散温度について計算した結果は次のようになる。

$$1173\text{K において} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.16 \times 10^{-21} \quad (2.13)$$

$$1223\text{K において} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 4.83 \times 10^{-21} \quad (2.14)$$

$$1273\text{K において} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 8.32 \times 10^{-21} \quad (2.15)$$

$$1323\text{K において} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 9.86 \times 10^{-21} \quad (2.16)$$

$$1373\text{K において} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 3.59 \times 10^{-20} \quad (2.17)$$

算出した拡散係数の対数を取り、温度の逆数に対してプロットしたものを、Fig. 2.14 に示す。拡散係数を求める際の補誤差関数のグラフにおける、直線からのずれにより生じる傾きの誤差を考慮に入れると、Fig. 2.14 は一本の直線にのり、次のような温度依存性を示す。

$$D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.88 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{205000}{RT}\right) \quad (2.18)$$

ここで気体定数 R は $8.31\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、拡散の活性化エネルギーは 205kJ/mol と求められた。

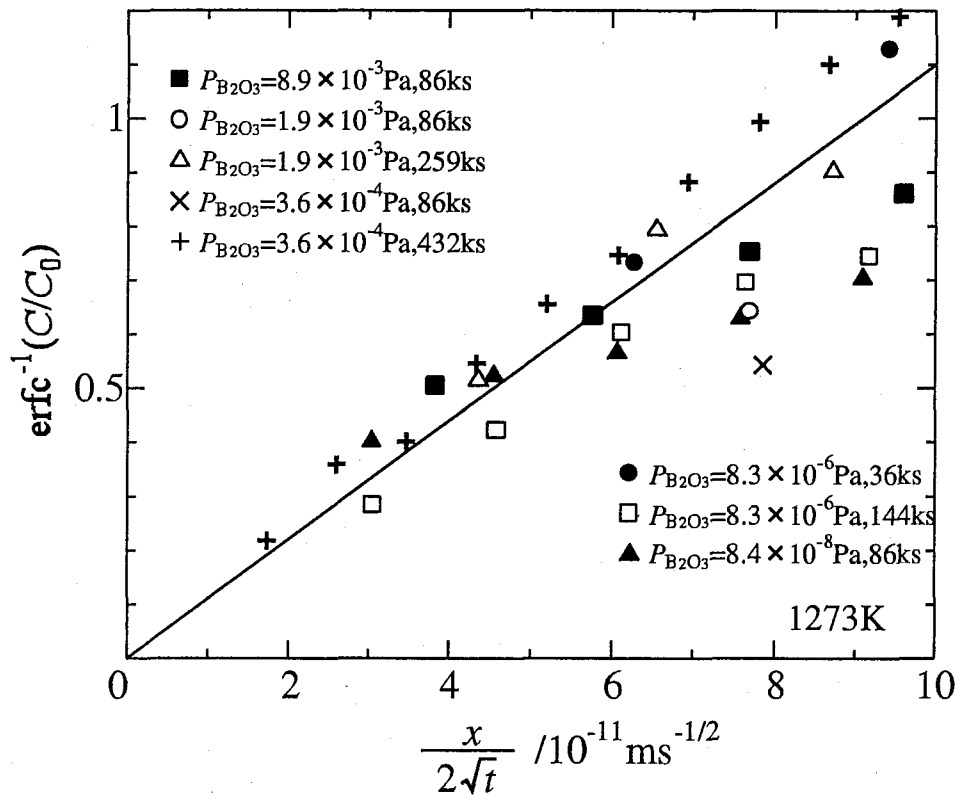


Fig. 2.13: Error function complement plot of boron concentration profile, diffused at 1273K.

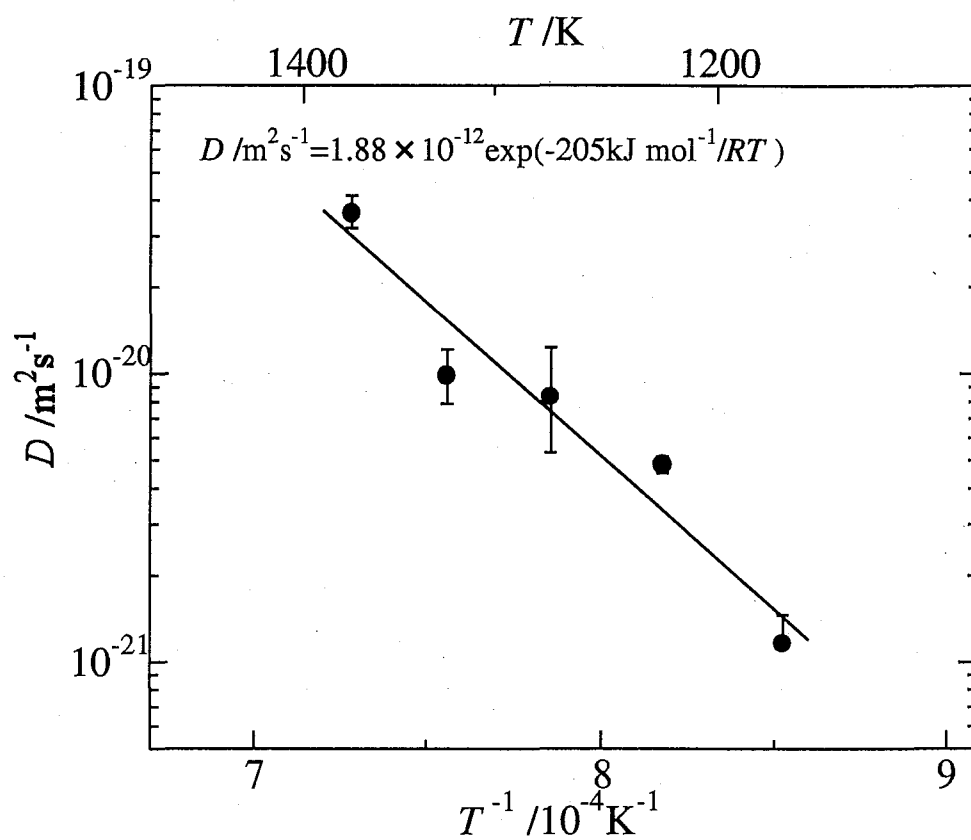


Fig. 2.14: Arrhenius plot of boron diffusivity in SiO_2 film.

2.3.4 化学結合状態分析

拡散温度 1273K、拡散時間 86ks、ホウ素蒸気圧 6.6×10^{-11} Pa で拡散させた試料の XPS 分析を行った。Fig. 2.15 に、最表面の広範囲スペクトルを示す。このとき、Ar イオンでスパッタを行いながら炭素の汚染がほぼ検出されなくなったところを表面とした。最表面で検出されたスペクトルは、Si、O、および B が存在していることを示している。

次に、表面から 40nm の深さでの B1s、Si2p、O1s のスペクトルを Fig. 2.16 に示す。Si2p の束縛エネルギーは 103.4eV、B1s の束縛エネルギーは 193eV である。文献値 [58] との比較から、Si と B は共に酸化されて SiO_2 、 B_2O_3 として存在していることを示している。O1s については、B と結合している酸素、Si と結合している酸素とも束縛エネルギーが 533eV であるため、このデータからは 2 つの結合を判別することができない。また、非架橋酸素の存在も見られない。

2.3.5 シリカ表面でのホウ素の溶解度

Fig. 2.17 に、拡散温度 1273K のものについて、プロファイルから外挿して得られたホウ素の表面濃度の対数を、蒸気圧の対数に対してプロットする。

誤差の範囲で傾き 1 の直線にほぼ一致していることから、ホウ素の表面濃度 C_0 が B_2O_3 の蒸気圧 $P_{\text{B}_2\text{O}_3}$ に比例することがわかる。

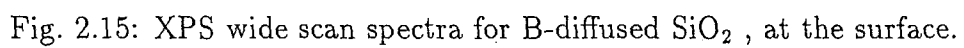
2.4 考察

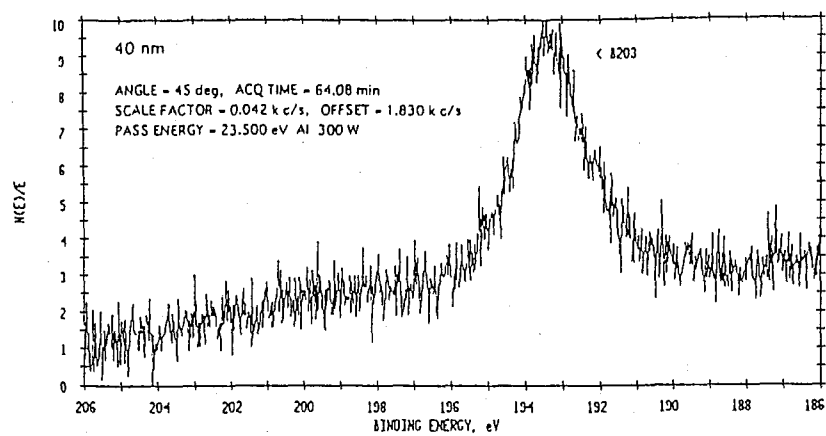
2.4.1 拡散係数の従来の研究との比較

得られた拡散係数を、過去の報告例と比較する。Fig. 2.18 は乾燥酸素による熱酸化膜中のホウ素の拡散係数を示したものである。

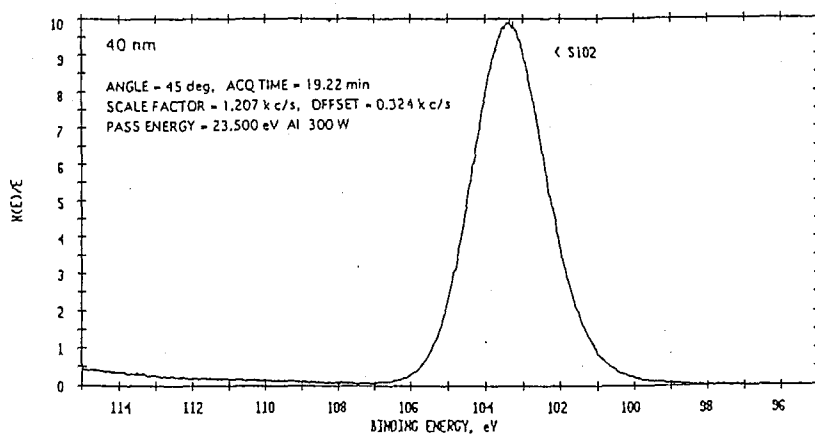
Matsuura ら [29] は、酸化膜上に多結晶 Si を堆積させ、そこに B^+ イオンを注入して拡散源とし、乾燥窒素中で拡散させた。濃度分布は 2 次イオン質量分析により求めている。

Sato ら [31] は、p 型 Si を乾燥酸素で酸化した後、酸化膜上に多結晶 Si を堆積さ

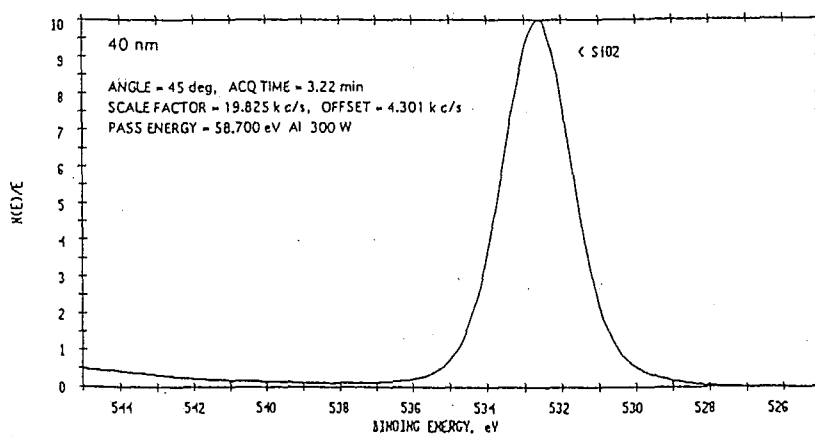




(a) B1s



(b) Si2p



(c) O1s

Fig. 2.16: XPS narrow scan spectra for B1s, Si2p and O1s in B-diffused SiO₂, at 40nm in depth.

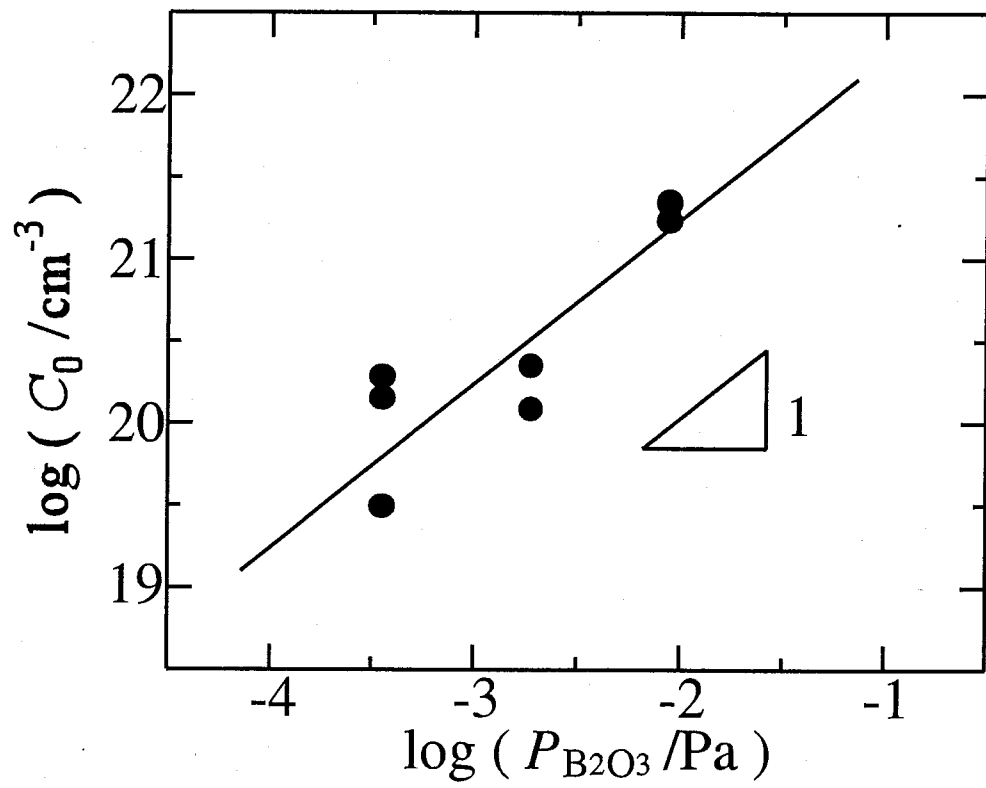


Fig. 2.17: Relation between boron surface concentration in SiO₂ and boron partial pressure.

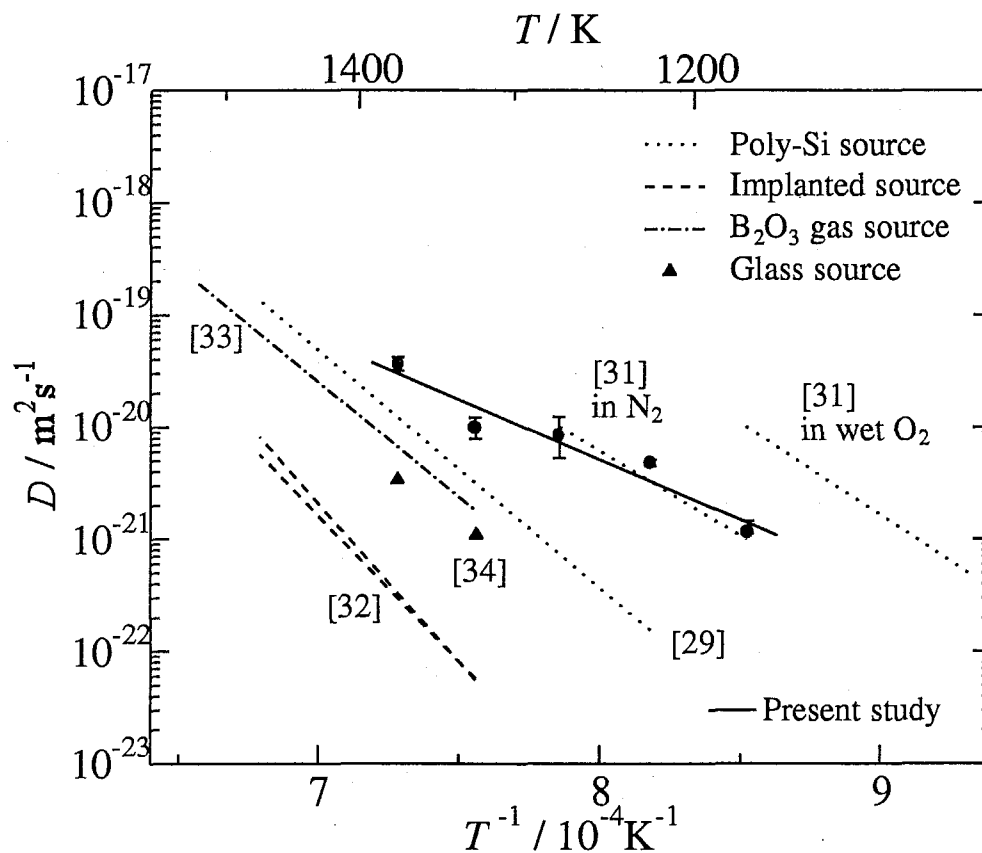


Fig. 2.18: Comparison of the diffusion coefficients for boron in dry thermal silica films.

せ、その多結晶 Si 中に B^+ イオンを $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 注入して拡散源とし、窒素中及び湿潤酸素中で拡散させた。濃度分布は MOS C-V 法により測定している。

Ng ら [32] は酸化膜中に B^+ イオンをドーズ量 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ で注入し、拡散させて 2 次イオン質量分析により濃度分布を測定している。この結果はドーズ量にほとんどよらず、また 1.2.4 に値をあげたように、湿潤酸素による酸化膜中との拡散係数の違いが全くない。酸化雰囲気の水蒸気を含む場合は含まない場合に比べて、酸化膜中の OH 基の濃度にもよるが、拡散係数は 2 倍から 10 倍ほど大きくなるとされている。よって Ng らの研究では、絶縁性の解消など、実験上何らかの問題があったと考えられる。

Wilson [33] は Ar ガスをキャリアとした B_2O_3 蒸気拡散源により、開管式拡散法で拡散させ、その後 SiO_2 膜を除去し、Si 中の p-n 接合深さをステイン法で、キャリア濃度を四探針法、C-V 法で測定し、そこから SiO_2 中のホウ素の拡散係数を算出している。

Brown ら [34] は酸化膜上に、 SiH_4 、 B_2H_6 及び O_2 の混合ガスを用いて 18% B_2O_3 - SiO_2 ガラスを拡散源として堆積させ、拡散させた。拡散後 SiO_2 膜を除去し、四探針法により Si 中のキャリア濃度を求めて SiO_2 中の拡散係数を算出している。

四探針法や C-V 法などの電気的濃度測定法は、真の濃度を直接測定できないため誤差が大きい。本研究の結果は、窒素中で拡散させ 2 次イオン質量分析で濃度分布を測定した Matsuura ら [29] 及び Sato ら [31] の結果とよく一致している。

2.4.2 拡散の活性化エネルギー

2.3.3 において算出した拡散係数は、次式のような温度依存性を示した。

$$D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.88 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{205000}{RT}\right)$$

ここで気体定数 R は $8.31 \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、拡散の見かけの活性化エネルギーは 205kJ/mol と求められた。この、拡散の見かけの活性化エネルギーの値について考察する。

ここで、ホウ素がシリカのネットワークの隙間に位置し、ネットワークを押し広げて拡散が進行すると仮定する。式 1.2 より、シリカのネットワークの隙間の平

均半径 r_D を $5.5 \times 10^{-11} \text{m}$ [49]、シリカの剛性率 G を $9.1 \times 10^9 \text{N/m}^2$ [51]、ホウ素原子の半径 r を $9.8 \times 10^{-11} \text{m}$ とすると、活性化エネルギー E は 14kJ/mol と計算される。これは、本実験で得られた活性化エネルギー 205kJ/mol より 1 桁以上小さい。よって、ホウ素はシリカのネットワークの隙間を移動するよりも大きなエネルギーを必要とする経路、つまりネットワークの Si の位置を拡散すると推定できる。

2.4.3 ホウ素拡散源から生じる蒸気と溶解度

ホウ素蒸気 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ が B_2O_3 として SiO_2 中に溶解する場合を考える。表面濃度が十分低い場合、ホウ素の表面濃度 C_0 と B_2O_3 蒸気圧 $P_{\text{B}_2\text{O}_3}$ には Henry の法則より次のような関係がある。



$$K = \frac{a_{\text{B}_2\text{O}_3}}{P_{\text{B}_2\text{O}_3}} \propto \frac{C_{\text{B}_2\text{O}_3}}{P_{\text{B}_2\text{O}_3}} \propto \frac{C_0}{P_{\text{B}_2\text{O}_3}} \quad (2.20)$$

また、蒸気が低温部 T_1 から高温部 T_2 に移動することによって $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ が $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{BO}(\text{g})$ などに分解し、分圧が変化しても、それらの気体はすべて $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ と平衡しており、蒸気圧は比例関係にある。よって

$$C_0 \propto P_{\text{B}_2\text{O}_3} \quad (2.21)$$

となり、 $\log P_{\text{B}_2\text{O}_3}$ に対して $\log C_0$ をプロットすれば、傾き 1 の直線を示す。

Fig. 2.17 においてプロットした点が傾き 1 の直線に一致したことから、試料の表面に到達した $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{BO}(\text{g})$ などの蒸気は、固体の B_2O_3 と試料中に溶解すると推定できる。

2.4.4 溶解のエンタルピーと溶解形態

さらに溶解形態を解明するために、Fig. 2.19 に、一定のホウ素蒸気圧下で拡散温度を変化させたときの表面濃度の対数を、温度の逆数に対してプロットする。

この図では、表面濃度は温度に対して減少傾向を示している。表面濃度と温度には次のような関係がある。

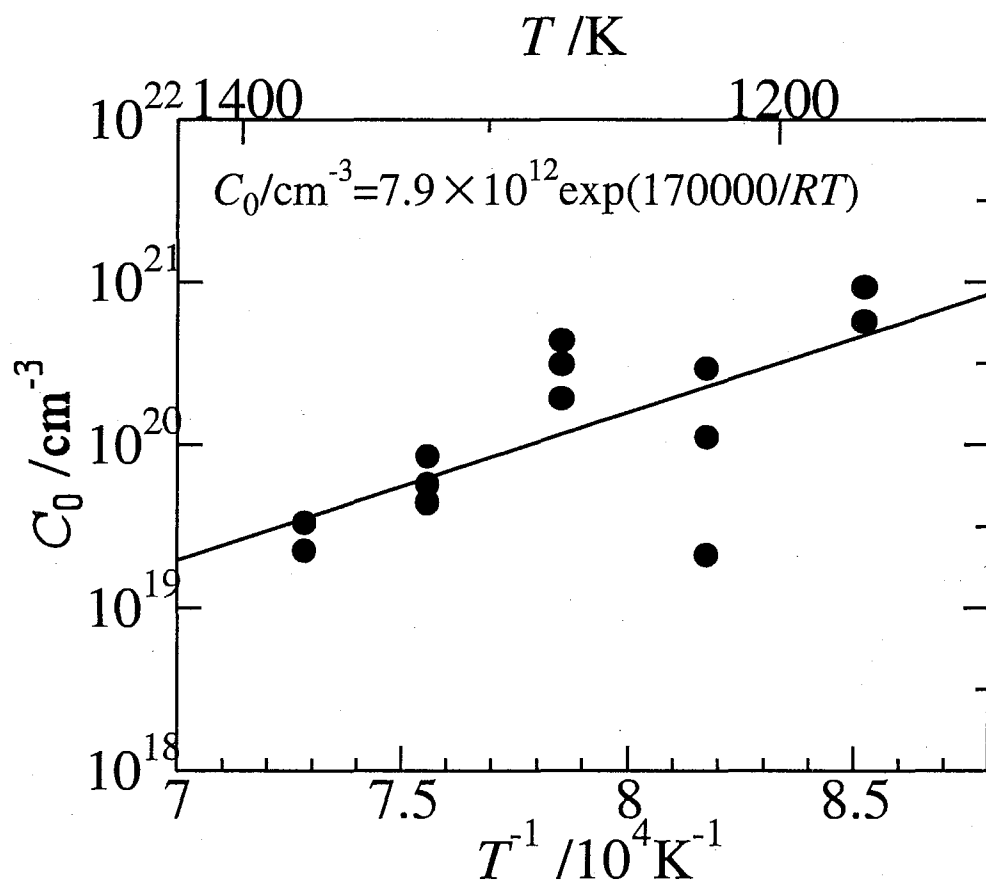
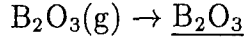


Fig. 2.19: Temperature dependence of the surface concentration of B in SiO₂ film.

式 2.20 に示す、



という反応を考えたとき、式 2.20 より

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{\text{B}_2\text{O}_3}}{P_{\text{B}_2\text{O}_3}} \\ &= -RT \ln \frac{AC_0}{P_{\text{B}_2\text{O}_3}} \quad (A : \text{const.})\end{aligned}\quad (2.22)$$

また、Gibbs-Helmholtz の式より、

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = \Delta H^\circ \quad (2.23)$$

式 2.22 より、 $P_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 一定のとき

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = -R \ln C_0 + A' \quad (2.24)$$

であるから、式 2.23 は次のようになる。

$$-R \left[\frac{\partial \ln C_0}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = \Delta H^\circ \quad (2.25)$$

よって、

$$\ln C_0 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + A'' \quad (2.26)$$

ゆえに、Fig.2.19 は一本の直線にのり、その傾きが溶解のエントルピー ΔH° を表す。最小自乗法により直線に回帰した結果、Fig.2.19 は

$$C_0/\text{cm}^{-3} = 7.9 \times 10^{12} \exp \left(\frac{170000}{RT} \right) \quad (2.27)$$

という温度依存性を示した。ここで気体定数 R は $8.31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、溶解のエントルピーは -170 kJ/mol と求められた。

この、溶解のエントルピーは、He や Ne などのシリカのネットワークの隙間に物理溶解する気体の場合、He で $-3 \sim -6 \text{ kJ/mol}$ [60, 61, 62, 63]、Ne で $-6 \sim -12 \text{ kJ/mol}$ [62, 63, 64] である。ホウ素の場合がそれらの 10 倍以上大きいということは、ホウ素がシリカのネットワークの隙間ではなく、Si のサイトに化学溶解していること、つまり酸化物として SiO_2 の網目構造に組み込まれていることを裏付けている。

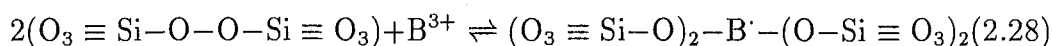
2.4.5 ホウ素の拡散機構

拡散係数および活性化エネルギーに対する考察から、ホウ素はシリカのネットワーク中をSiと置換して拡散していると推定した。一方、XPSによりホウ素は酸素と結合して存在していることを確認しており、この結果は先の推定を裏付ける。

具体的に、どのように拡散が進むかを考える。熱酸化シリカ膜中には、いくつかの欠陥の型が存在すると考えられている。そのうち、主なものは以下の3種である。

1. 非架橋酸素 ($O_3 \equiv Si - O^- \cdots H - O - Si \equiv O_3$)
2. E' 中心 ($O_3 \equiv Si - Si \equiv O_3$)
3. パーオキシ結合 ($O_3 \equiv Si - O - O - Si \equiv O_3$)

ホウ素イオンは正の電荷を持つため、E' 中心の酸素欠陥の位置を拡散することは起こりにくい。よって、次式のような反応で、非架橋酸素やパーオキシ結合のような酸素過剰型欠陥を優先的に拡散すると推定できる。



このような欠陥の濃度は、乾燥酸素による熱酸化膜中では約 10^{13} cm^{-3} 以下 [65] であり、また熱処理によって欠陥の濃度は減少することから、本実験で用いた試料中の欠陥の初期濃度は拡散させたホウ素の表面での濃度よりも大幅に少ない。しかし酸化物として表面に吸着したホウ素がこの欠陥位置に溶解すると、ホウ素の空孔が生成し、これはシリコンあるいはホウ素の拡散サイトとなる。つまり、ホウ素の溶解によりシリコンの空孔が導入されることになる。よって、 SiO_2 の表面で酸素を伴って網目構造に組み込まれたホウ素は、酸素過剰型欠陥の位置及びシリコンの空孔を通して拡散すると推定できる。

2.5 結言

熱酸化シリカ膜中のホウ素の溶解形態と拡散機構を解明することを目的として、ホウ素粉末から生じる蒸気を拡散源に用いて、シリコン熱酸化膜中のホウ素の拡

散実験を行った。その結果、以下のことがわかった。

1. 拡散処理後の X 線回折の結果、 SiO_2 膜はホウ素の添加によって結晶化しないことがわかった。

2. 2 次イオン質量分析による濃度分布測定の結果、以下のことがわかった。

(a) B_2O_3 蒸気圧と表面濃度は比例する。

(b) シリカ中のホウ素の拡散係数は

$$D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.88 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{205000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示す。拡散の見かけの活性化エネルギーは 205kJ/mol である。

(c) 拡散係数は表面濃度に依存しない。

(d) 拡散の活性化エネルギーは網目の隙間を拡散すると仮定した場合よりも大きい。

3. X 線光電子分光による結合状態分析の結果、以下のことがわかった。

(a) シリカ中でホウ素は酸素と結合して存在している。

(b) シリコンは酸素と結合して存在している。

以上の結果より、以下の結論を導いた。

ホウ素は B_2O_3 として非晶質シリカのネットワーク中に溶解する。酸素を伴ってシリカの網目構造に組み込まれたホウ素は、シリカ中の酸素過剰型欠陥及びシリコンの位置を拡散すると推定できる。

第3章 熱酸化シリカ膜中のリン及びアルミニウムの拡散

3.1 緒言

第2章において、熱酸化シリカ膜中のホウ素の拡散係数を測定し、拡散機構を推定した。そこで、本章ではホウ素と比較して拡散機構と拡散の活性化エネルギーの値を決定する要因を明らかにするために、ホウ素と価数の異なるリン及びホウ素と同じ価数で大きさの異なるアルミニウムの拡散係数を測定し、拡散機構を明らかにする。

MOS製造工程において、リン(P)はn型ドーパントとして用いられる。n型不純物であるリンの拡散された領域は、電荷担体供給源や導電領域として利用されているため、拡散層の不純物濃度や拡散深さの制御は非常に重要である。SiO₂中のリンの拡散についての研究は数多く報告されているが、[29, 36, 37, 40, 41, 42, 43, 50, 66]それらは経験的なデータの積み重ねに過ぎず、本質的な拡散機構に触れているものはほとんどない。

半導体デバイスにおいて、酸化膜と並んで重要な役割を担っているのが電極配線である。配線材料は金属膜、合金膜などであり、主としてスパッタ法などのPVD(Physical Vapor Deposition)法によって堆積される。この材料に要求される性質として(1)低い電気抵抗、(2)Siとの良好なコンタクト性、(3)SiO₂膜との良好な密着性、(4)微細パタン加工性、段差被覆性、リード線とのボンディング性が良いことなどがあげられるが、これらを最も満足させる金属膜として、現在ほとんどのLSIの配線にはアルミニウム(Al)が使用されている。この金属膜材料の保護膜やPSG(Phospho-Silicate Glass)への拡散は、熱膨張率の違いによる応力誘起空孔の原因となる[67]ため、超LSIデバイスの発展につれて大きな問題となって

いるが、拡散係数、拡散機構といった基礎的なデータは少ない [10, 27]。

そこで本研究では、厚さ 500nm の熱酸化シリカ膜中のリン、アルミニウムの拡散機構を解明し、第 2 章で明らかにしたホウ素の拡散機構と比較することを目的とする。

3.2 実験方法

3.2.1 薄膜の作製

2.2.2 と同様の方法で Si 基板の酸化を行い、厚さ約 500nm の SiO_2 酸化膜を作製した。

3.2.2 リン及びアルミニウムの拡散

拡散実験は、2.2.3 で述べた方法と同様に行った。

Fig.2.3 に示す拡散炉の拡散源を置く部分に、ホウ素粉末の代わりに赤リンあるいはアルミニウム粉末を置いた。拡散源の温度は、リンは 529–680K、アルミニウムは 773K とした。

このとき、石英管中に残存する酸素によって拡散源は酸化されるが、すべての拡散源粉末が酸化されるまでは P(s) あるいは Al(s) と $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ が共存していると考えられるので、低温部での酸素分圧 $P_{\text{O}_2,\text{l}}$ は $\text{P/P}_2\text{O}_5$ あるいは $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$ 平衡酸素分圧と一致する。また、高温部の酸素分圧 $P_{\text{O}_2,\text{h}}$ は Si/SiO_2 平衡酸素分圧で決まる。

P(s) から生じると考えられる蒸気は、 P(g) 、 PO(g) 、 $\text{PO}_2(\text{g})$ 、 $\text{P}_2(\text{g})$ 、 $\text{P}_4(\text{g})$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ の 6 種である。これらの蒸気種の蒸気圧の酸素分圧依存性を熱力学データ [56] により計算し、温度 529、680K についてそれぞれ Fig. 3.1、3.1 に示す。点線より低酸素分圧側では、リンは単体 P(s) として存在し、高酸素分圧側では酸化物 $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ として存在する。

Fig. 3.1、3.1 より、 P(s) と $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ が共存する領域で蒸気圧が高いのは、 $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ 、 $\text{P}_4(\text{g})$ 及び $\text{P}_2(\text{g})$ であることがわかる。しかしホウ素の場合と比べて $\text{P}_4(\text{g})$ 蒸気圧

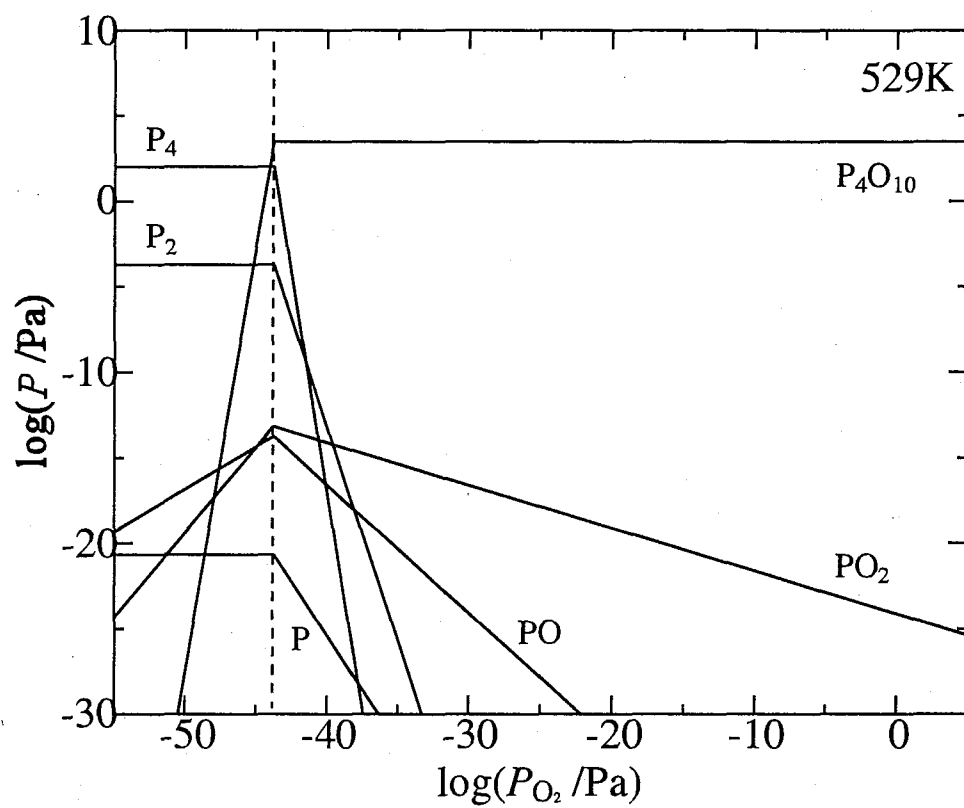


Fig. 3.1: Vapor pressures for PO_x at 529K .

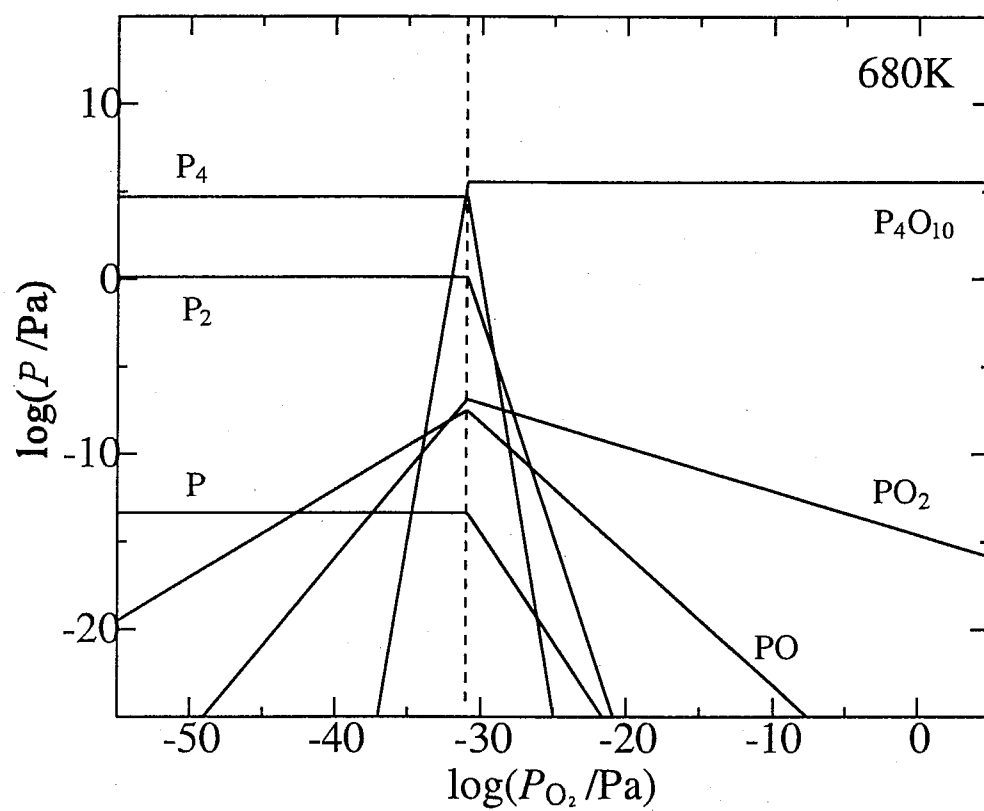


Fig. 3.2: Vapor pressures for PO_x at 680K.

が高いことから、蒸気はほとんど酸化されずに試料表面に到達することができると考えられる。

また、Al(s) から生じると考えられる蒸気は、Al(g)、AlO(g)、AlO₂(g)、Al₂(g)、Al₂O(g)、Al₂O₂(g) の6種である。これらの蒸気種の蒸気圧の酸素分圧依存性を、温度 773K について Fig. 3.3 に示す。点線より低酸素分圧側では、アルミニウムは単体 Al(s) として存在し、高酸素分圧側では酸化物 Al₂O₃(s) として存在する。

Fig. 3.3 から、Al/Al₂O₃ 共存領域で最も蒸気圧が高いのは原子状 Al(g) であることがわかる。しかし同一温度では Si/SiO₂ 平衡酸素分圧の方が Al/Al₂O₃ 平衡酸素分圧よりも高いため、試料表面に到達した Al(g) は酸化されて Al₂O₃(s) となる。

拡散温度となる試料の温度は、リンの場合は 1273–1373K、アルミニウムの場合は 973–1173K とした。このようにして 36–1123ks 拡散を行い、リン及びアルミニウムを拡散した SiO₂ 膜試料を得た。本実験では、Table 3.1 及び 3.2 に示す各条件で試料を作製した。

Table 3.1: Experimental conditions for phosphorous diffusion.

T_1/K	P_{P_4}/Pa	T_2/K	t/ks
680	5×10^4	1273	259–1123
		1323	
		1373	
529	1×10^2	1373	259–1123
577	1×10^3		
633	1×10^4		
680	5×10^4		

Table 3.2: Experimental conditions for aluminum diffusion.

T_1/K	P_{Al}/Pa	T_2/K	t/ks
773	5.6×10^{-11}	923	36, 72, 144
		1073	
		1123	

拡散処理後、SiO₂ 膜の状態を調べるために、P₄ 蒸気圧 $5 \times 10^4 \text{Pa}$ 下、1373K で

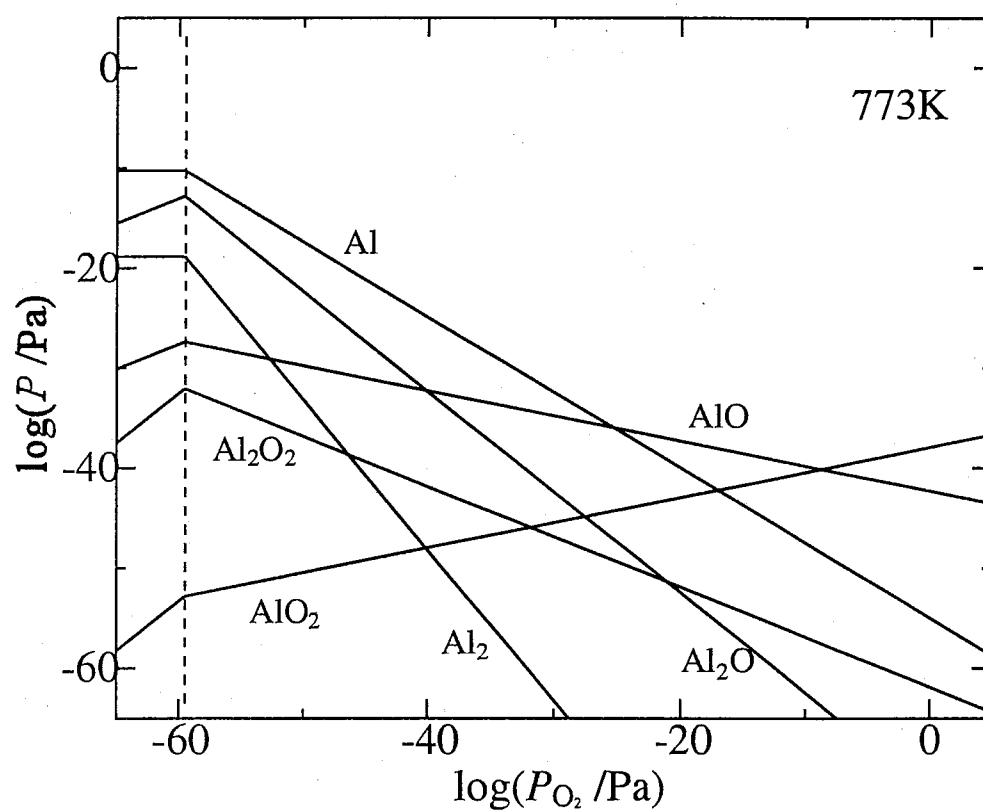


Fig. 3.3: Vapor pressures for AlO_x at 773K.

1123ks 拡散させた試料について、X 線回折を行った。また、比較のために、リン拡散源を入れずに真空中に引いた石英管中で、1373K で 1123ks で熱処理した試料を作製した。

3.2.3 2 次イオン質量分析による濃度分布測定

作製した試料の SiO_2 膜中のホウ素の深さ方向の濃度分布を、2.2.4 と同様の方法で測定した。

得られたリン、アルミニウムの濃度プロファイルから、式 2.11 を用いて SiO_2 膜中の拡散係数を求めた。

3.2.4 X 線光電子分光による結合状態分析

SiO_2 膜中の P、Al の化学状態を明らかにするために、X 線光電子分光分析を行った。測定方法は 2.2.5 と同様であるが、試料中の Al の情報と X 線源の情報が干渉しないように、X 線源として $\text{AlK}\alpha$ ではなく $\text{MgK}\alpha$ を用いた。

Table 3.3 に XPS 測定条件を示す。

Table 3.3: Experimental conditions for XPS measurement.

X-ray	$\text{MgK}\alpha$, 400W, 15kV
Ion gun	Ar^+ , 10mPa, 25mA, 3kV, $3\times 3\text{mm}$, $27.4\text{\AA}/\text{min}$
Image field	$0.8\text{mm}\phi$
Neutralizer	on

3.2.5 吸光光度法によるリンの溶解度の測定

リンの溶解形態を明らかにするために、溶解度の測定を行った。試料表面での溶解度つまり表面濃度は SIMS によって測定することができるが、2.3.3 でも述べたように、SIMS 分析では表面近傍の濃度測定の信頼性に問題があるため、JIS によるモリブデン青吸光光度法 [68] により試料中のリンの量を測定し、SIMS による

測定値と比較した。

吸光光度法とは、試料中の目的成分を吸光物質に変えて、光の吸収量を測定してその成分の濃度を求める方法で、0.1ppm ほどの希薄な溶液の測定が可能であり、本実験のように検出すべきリンの量が微量である場合に適している。

測定は以下のように行った。

1. 試料溶液の調整

- (1) 試料をフッ化水素酸が 5~10ml 入ったビーカーに入れ、リンを含んだシリカ膜を溶かし出す。
- (2) 硝酸 10ml を加えて加熱分解する。
- (3) 過塩素酸を 5~15ml 加えて硝酸とフッ化水素酸を除去する。
- (4) しばらく放冷した後、水約 40ml を加えて振り混ぜ、塩類を溶解する。
- (5) 濾紙 (5 種 A) を用いて 100ml のメスフラスコに濾過し、温水で洗浄する。残渣は捨てる。
- (6) 濾液と洗浄液を常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。

2. 呈色

- (1) 1. で得た試料溶液から 10ml を分取して 100ml のメスフラスコに移し入れ、10%亜硫酸水素ナトリウム 10ml を加えて振り混ぜる。
- (2) 沸騰水浴中で溶液が赤褐色からほとんど無色になり、変化しなくなるまで加熱する。
- (3) 呈色試薬溶液 (モリブデン酸アンモニウム溶液 25ml、0.15%硫酸ヒドラジン溶液 10ml 及び水 65ml を使用の都度混合したもの) を 25ml 加えて振り混ぜる。
- (4) 沸騰水浴中で 10~20 分間加熱して完全に呈色させる。
- (5) メスフラスコを流水中に浸漬して常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。

3. 吸光度の測定

- (1) 2. で得た呈色溶液及び対照溶液 (水) の一部を、それぞれ光度計の 10mm 角形吸収セルにとる。
- (2) 波長 825nm 付近における吸光度を測定する。

4. 検量線の作成

- (1) シリカ膜を溶かしたフッ化水素酸の入ったビーカーに、標準リン溶液 ($20\mu\text{gP/ml}$) を測定するリン量に応じて加える。
- (2) 1.~3. の操作をする。
- (3) 吸光度とリン量との関係を求めて検量線を作成する。
- (4) この検量線に、リンを拡散させた試料から得た吸光度を挿入して、シリカ膜中に含まれるリンの重量を求める。

SiO_2 膜中に m/g のリンが含まれているときの表面濃度については次のように考えればよい。 SiO_2 膜中のリンの濃度 C_1 が式 2.11 で表されることはすでに述べた。この濃度 C_1 を厚さ $-x_0$ から 0 まで積分し、膜の面積 S をかけたものが、 SiO_2 膜に含まれるリンのモル数に等しい。

$$S \int_{-x_0}^0 C_1 dx = \frac{m N_A}{M} \quad (3.1)$$

ここで N_A はアボガドロ数、 M はリンの原子量で、30.97 である。式 2.11 及び 3.1 より SiO_2 膜表面におけるリンの濃度 C_0 は次式のようにになる。

$$C_0 = \frac{m N_A \sqrt{\pi}}{2 S M \sqrt{D_1 t}} \quad (3.2)$$

よって、 SiO_2 膜中に溶け込んだリンの量 m/g 及び SiO_2 膜中の拡散係数 $D_1/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ と拡散時間 t/s がわかれば、表面濃度 C_0/cm^{-3} を求めることができる。

3.3 実験結果

3.3.1 リンの濃度分布と拡散係数

Fig. 3.4 に、 P_4 蒸気圧 $5 \times 10^4 \text{Pa}$ 、1373K において 1123ks 拡散させた試料の SIMS 分析結果を示す。

リン溶解度つまり表面濃度は約 $5.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であり、純粋な SiO_2 中の Si 濃度が $2.3 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ であるので、Si 原子に対する P 原子の割合はおよそ 30% となる。リンの濃度は膜の内部に入るに従って減少している。

X 線回折の結果、 SiO_2 膜は結晶化しておらず、Si/ SiO_2 界面では SiP の生成が見られた。また、用いた基板が p 型であったにも関わらず、基板中のホウ素濃度が 0.01ppm と低いためホウ素の濃度分布は検出できなかった。

Fig. 3.4 の濃度分布について、 C/C_0 を $x/(2\sqrt{t})$ に対してプロットしたものを Fig. 3.5 に示す。

この直線の傾きから、1373K におけるリンの拡散係数は

$$D_P/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 2.0 \times 10^{-21}$$

と求められた。

Fig. 3.6 は、 P_4 蒸気圧 (a) $1 \times 10^4 \text{Pa}$ 、(b) $1 \times 10^2 \text{Pa}$ 下で 1373K において 259ks 拡散させた結果である。

表面濃度はそれぞれ約 1.5×10^{21} 、 $1.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と求められた。

拡散係数は

$$D_P/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 2.0 \times 10^{-21} \quad \text{at 1373K under } 1 \times 10^4 \text{Pa}$$

$$D_P/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.2 \times 10^{-21} \quad \text{at 1373K under } 1 \times 10^2 \text{Pa}$$

と求められ、これらの値は P_4 蒸気圧 $5 \times 10^4 \text{Pa}$ の場合と誤差の範囲で一致している。このことから、表面濃度 1.8×10^{20} – $5.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ の範囲では、リンの拡散係数は濃度に依存しないことがわかる。

Fig. 3.7 にリン蒸気圧 $5 \times 10^4 \text{Pa}$ 下、(a) 1323K で 605ks、(b) 1273K で 518ks 拡散させた試料の濃度分布を示す。

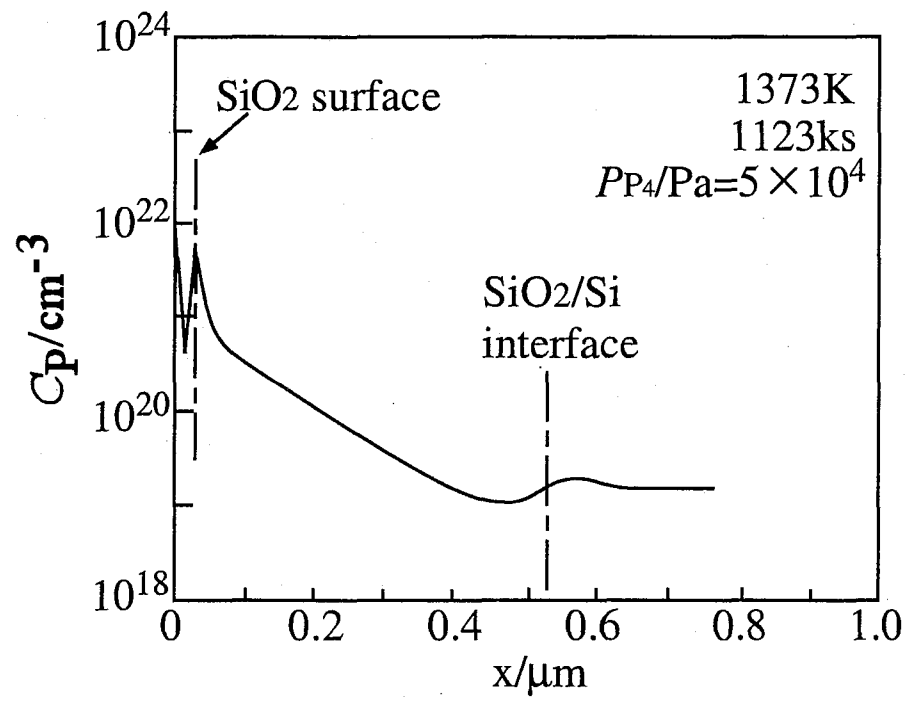


Fig. 3.4: Concentration profiles for phosphorus in the SiO₂ film after the diffusion experiment at 1373K under the phosphorus vapor pressure of 5×10^4 Pa for 1123ks.

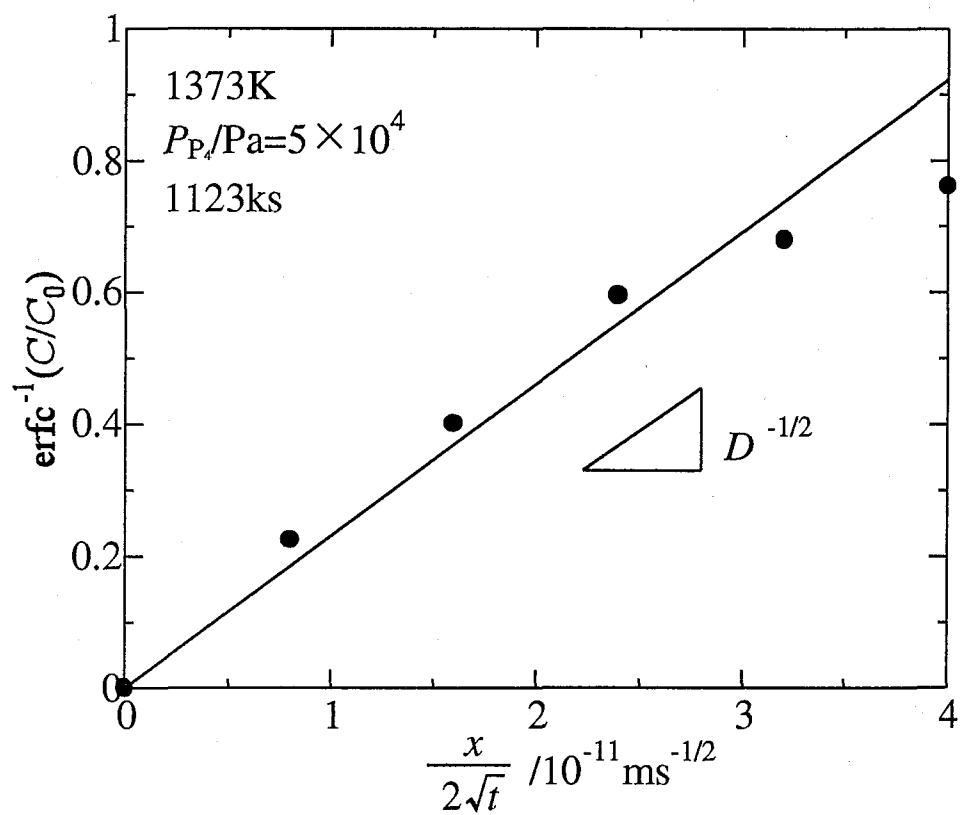


Fig. 3.5: Error-function complement plot for the results shown in Figure 3.4.

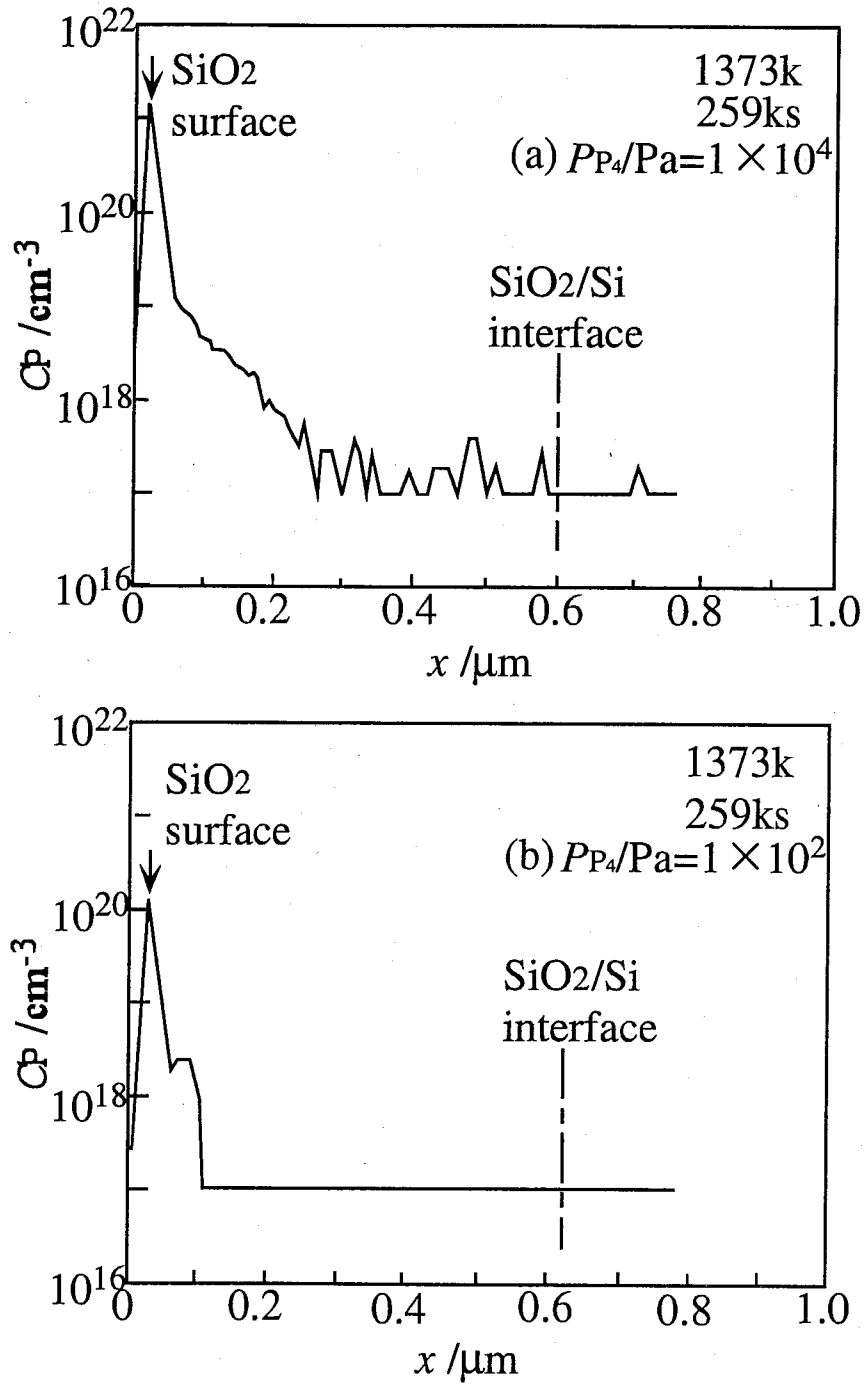


Fig. 3.6: Concentration profiles for phosphorus in the SiO₂ films after the diffusion experiments which were carried out at 1373K for 259ks under the phosphorus vapor pressure of $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ (a) and $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ (b).

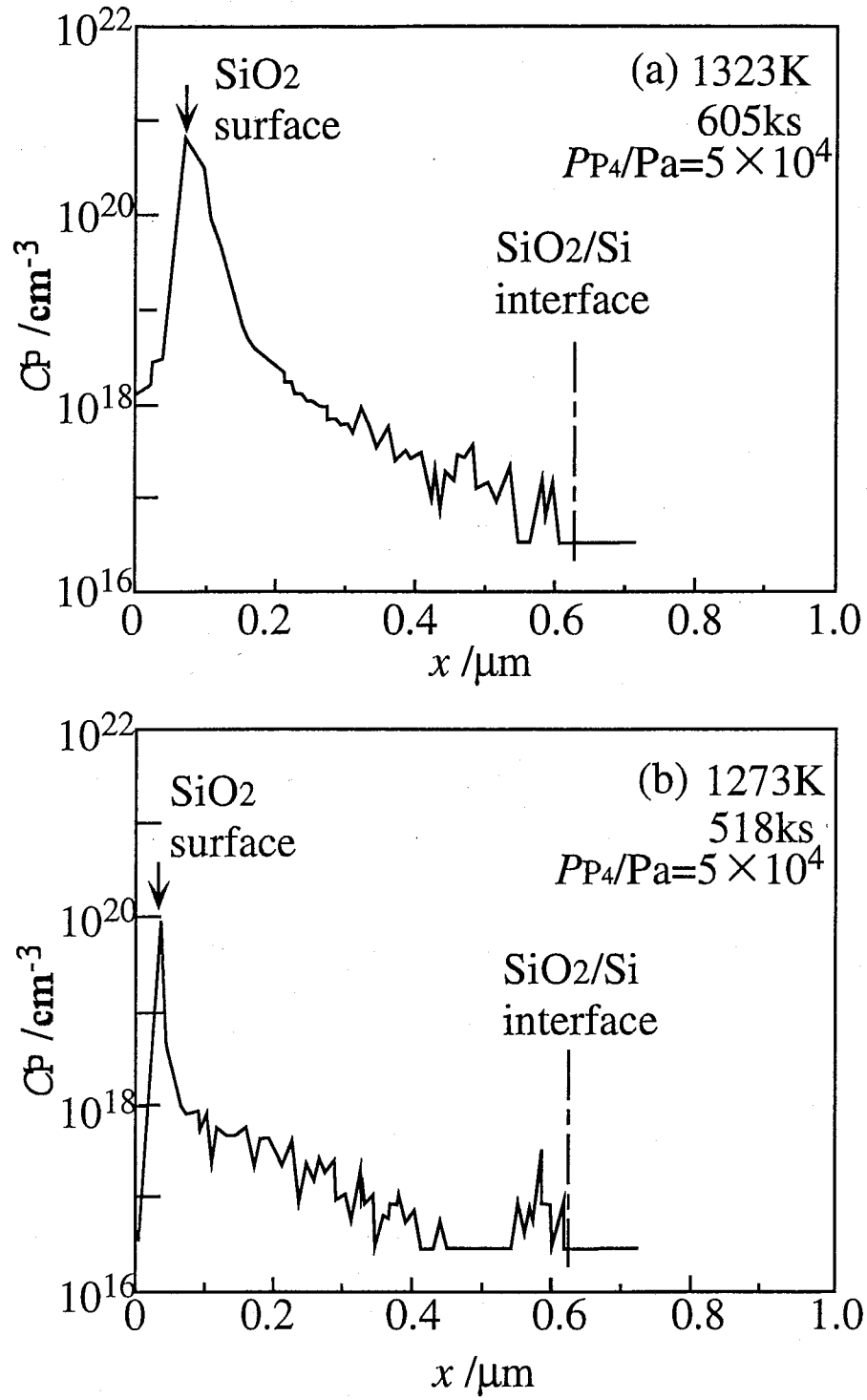


Fig. 3.7: Concentration profiles for phosphorus in the SiO_2 films after the diffusion experiments which were conducted under the phosphorus vapor pressure of $5 \times 10^4 \text{Pa}$ at 1323K for 605ks (a) and at 1273K for 518ks (b).

拡散温度が低い方が表面濃度が小さく、1323K で $7.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、1273K で $9.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ である。

Fig. 3.8 にリンの拡散係数の温度依存性を示す。

各温度における拡散係数は、補誤差関数プロットの点のばらつきから、約10%の誤差を持ち、1273K-1373K において次式のように表される。

$$D_P / \text{m}^2 \text{s}^{-1} = 3.79 \times 10^{-13} \exp \left(-\frac{221000}{RT} \right) \quad (3.3)$$

ここで R は気体定数で $8.31 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ である。また拡散の見かけの活性化エネルギーは約 221kJmol^{-1} である。

3.3.2 リンの溶解度

Fig. 3.9 に、1373K における P_2 蒸気圧に対するリンの溶解度 (C_0) 依存性を示す。

SIMS 分析結果において拡散曲線から外挿した表面濃度と、吸光光度法により測定したリン含有量から計算した表面濃度の値はほぼ一致した。SIMS による値に比べて吸光光度法による値の方が小さくなっているのは、吸光光度分析用の試料の調整の際に、試料溶液の一部がビーカーやフラスコに付着して、含有リンの全量を採取することができなかったためと考えられる。

P_2 蒸気圧の対数に対する表面濃度の対数は直線を示し、傾きは約0.7となった。

3.3.3 アルミニウムの濃度分布と拡散係数

Fig. 3.10 に、1173K で36ks アルミニウムを拡散させた試料の濃度分布を示す。

アルミニウムは表面で最も濃度が高く、内部に入るに従って濃度が減少している。この分布から、 C/C_0 を $x/(2\sqrt{t})$ に対してプロットしたものを Fig. 3.11 に示す。

このとき、直線の傾きからアルミニウムの拡散係数は

$$D_{\text{Al}} / \text{m}^2 \text{s}^{-1} = 2.02 \times 10^{-18}$$

と求められる。

973-1173K の各温度で同様に計算した結果を Fig. 3.12 に示す。

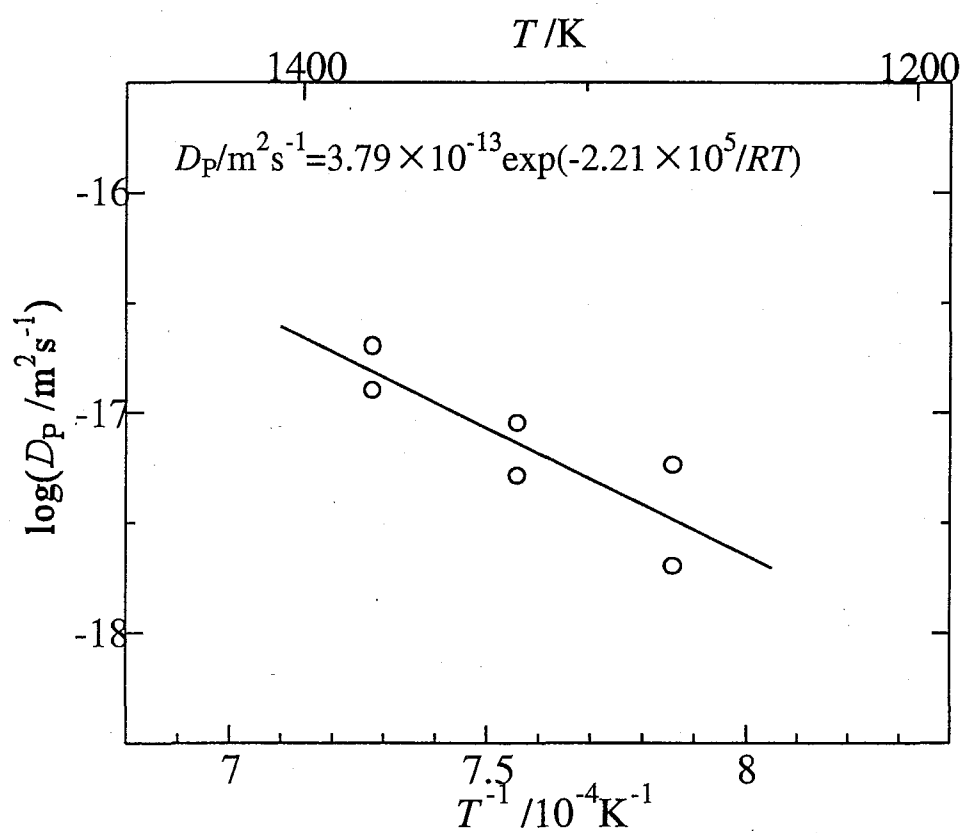


Fig. 3.8: Diffusion coefficients for phosphorus in SiO_2 films as a function of the reciprocal temperature.

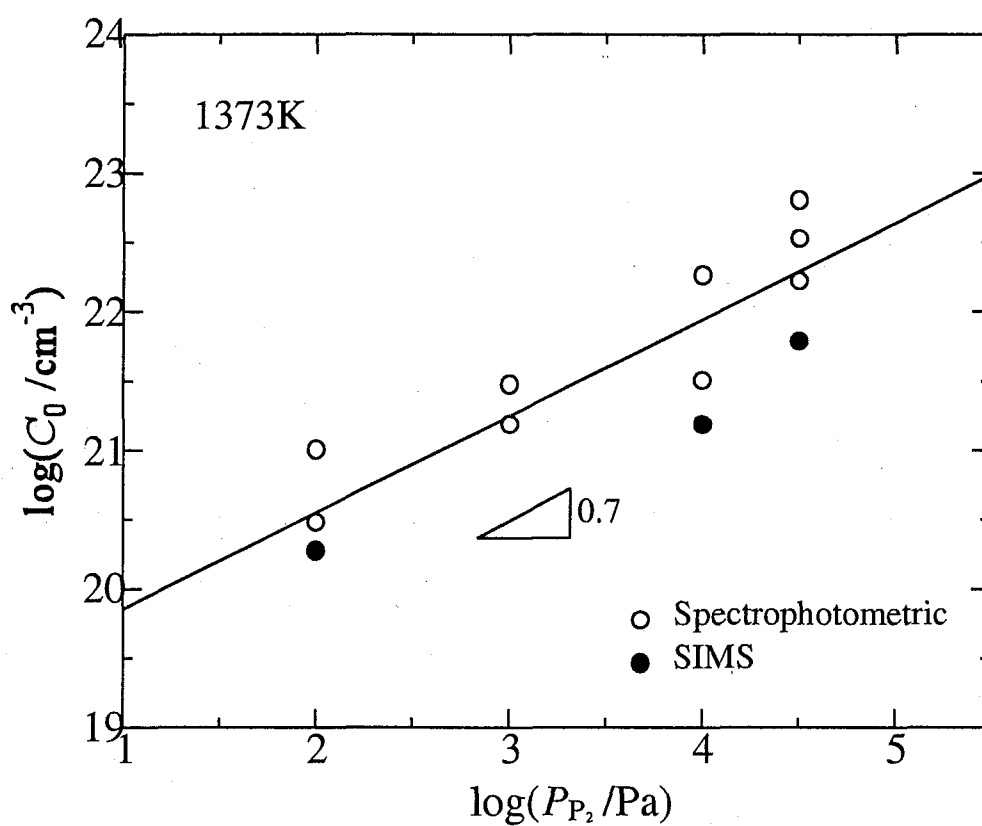


Fig. 3.9: Dependence of the solubilities for phosphorus in SiO_2 films at 1373K on the partial pressure of P_2 .

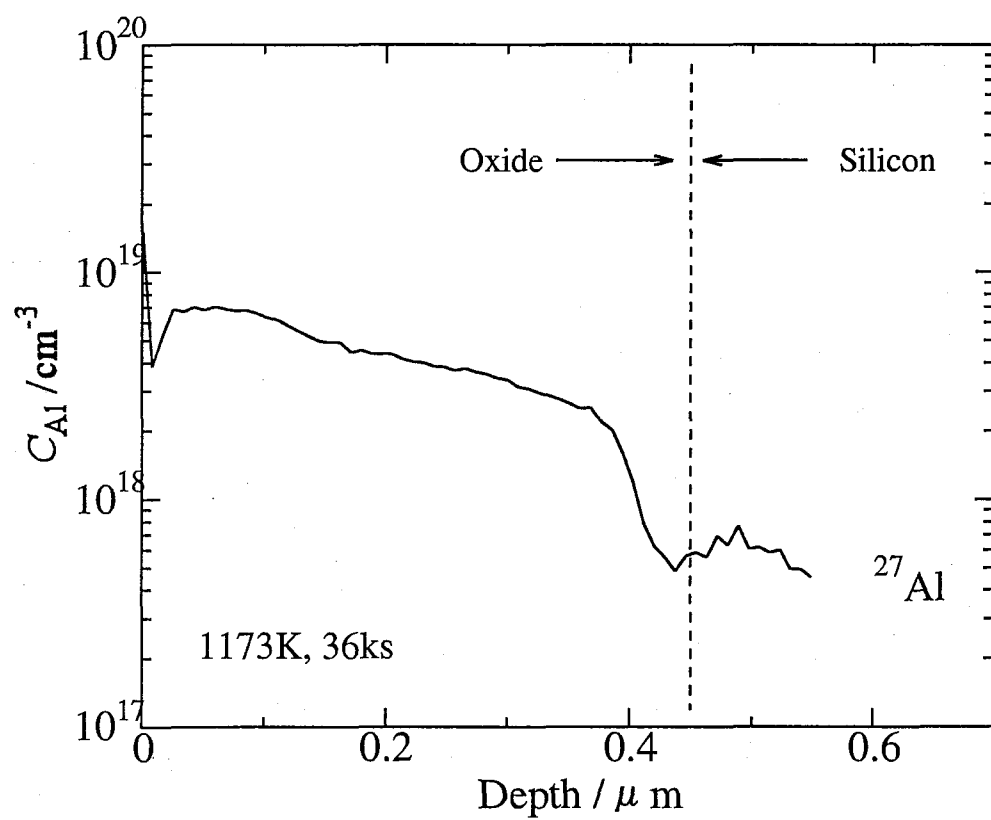


Fig. 3.10: Concentration profiles for aluminum in the SiO_2 film after the diffusion experiment at 1173K for 36ks.

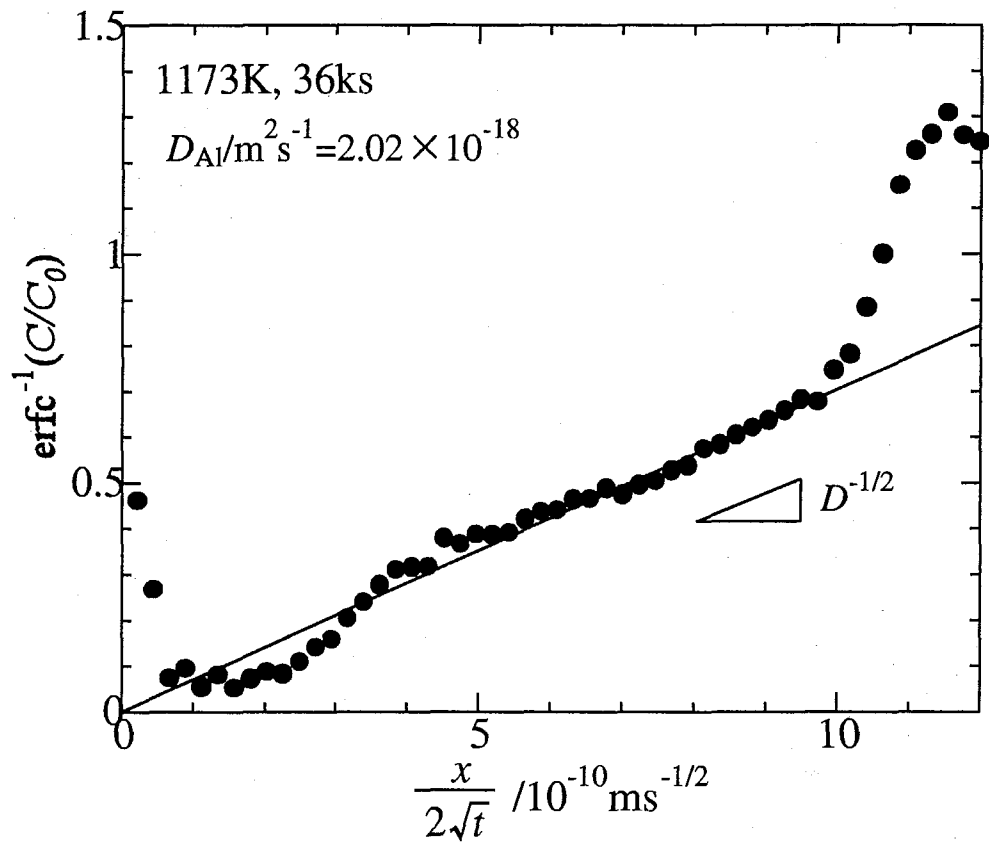


Fig. 3.11: Error-function complement plot for the results shown in Fig. 3.10.

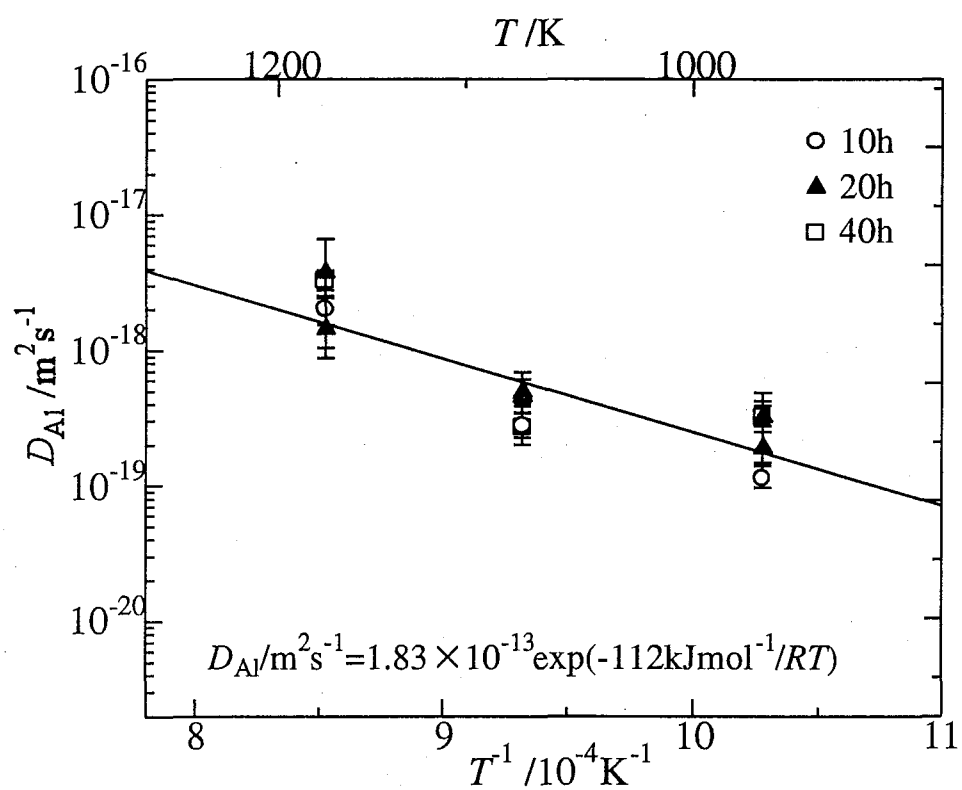


Fig. 3.12: Diffusion coefficients for aluminum in SiO_2 films as a function of the reciprocal temperature.

拡散係数は拡散時間及び表面濃度に依存せず、次式のような温度依存性を示す。

$$D_{\text{Al}}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.83 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{112000}{RT}\right) \quad (3.4)$$

ここでここで R は気体定数で $8.31\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、拡散の見かけの活性化エネルギーは約 112kJmol^{-1} である。

3.3.4 リンの化学結合状態分析

P_4 蒸気圧 $5 \times 10^4\text{Pa}$ 下、 1373K で 1123ks 拡散させた試料の表面から 40nm 深さでの $\text{P}2\text{p}$ 、 $\text{Si}2\text{p}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ の束縛エネルギーを Fig. 3.13 に示す。

このうち、 $\text{P}2\text{p}$ と $\text{Si}2\text{p}$ についてピーク分離を行った結果を Fig. 3.14 に示す。

$\text{P}2\text{p}$ のスペクトルは 134.3 と 132.7eV から成っている。原子状 P と P_2O_5 の束縛エネルギーはそれぞれ 129.9eV [69] と 135.3eV [70] であることから、リンはシリカ中で酸化されていることがわかる。また、 $\text{Si}2\text{p}$ のスペクトルは 103.3 と 99.7eV から成っている。原子状 Si と SiO_2 の束縛エネルギーはそれぞれ 99.15 と 103.4eV [71] であると報告されている。

本研究の結果と比較すると、 SiO_2 の網目構造の中に網目に組み込まれていない原子状 Si の存在が示唆される。リン拡散源を入れずに真空中に引いた石英管中に試料を入れ、 1373K で 1123ks で熱処理した場合、この原子状 Si は検出されなかった。よってこれはリンの拡散によって生成したものであるといえる。またこの原子状の Si の量は、各深さで P の量とほぼ等しかった。

以上の XPS 分析の結果から、リンは非晶質シリカ中でシリコンと置換して拡散していると推定される。

3.3.5 アルミニウムの化学結合状態分析

973K で 36ks 拡散させた試料の表面から 40nm 深さでの $\text{Al}2\text{p}$ 、 $\text{Si}2\text{p}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ の束縛エネルギーを Fig. 3.13 に示す。

$\text{Al}2\text{p}$ の束縛エネルギーは 76.5eV であった。原子状 Al のピークが 72.92eV [58] であることから、 Al はシリカ中で酸化されていることがわかった。 $\text{Si}2\text{p}$ の束縛エ

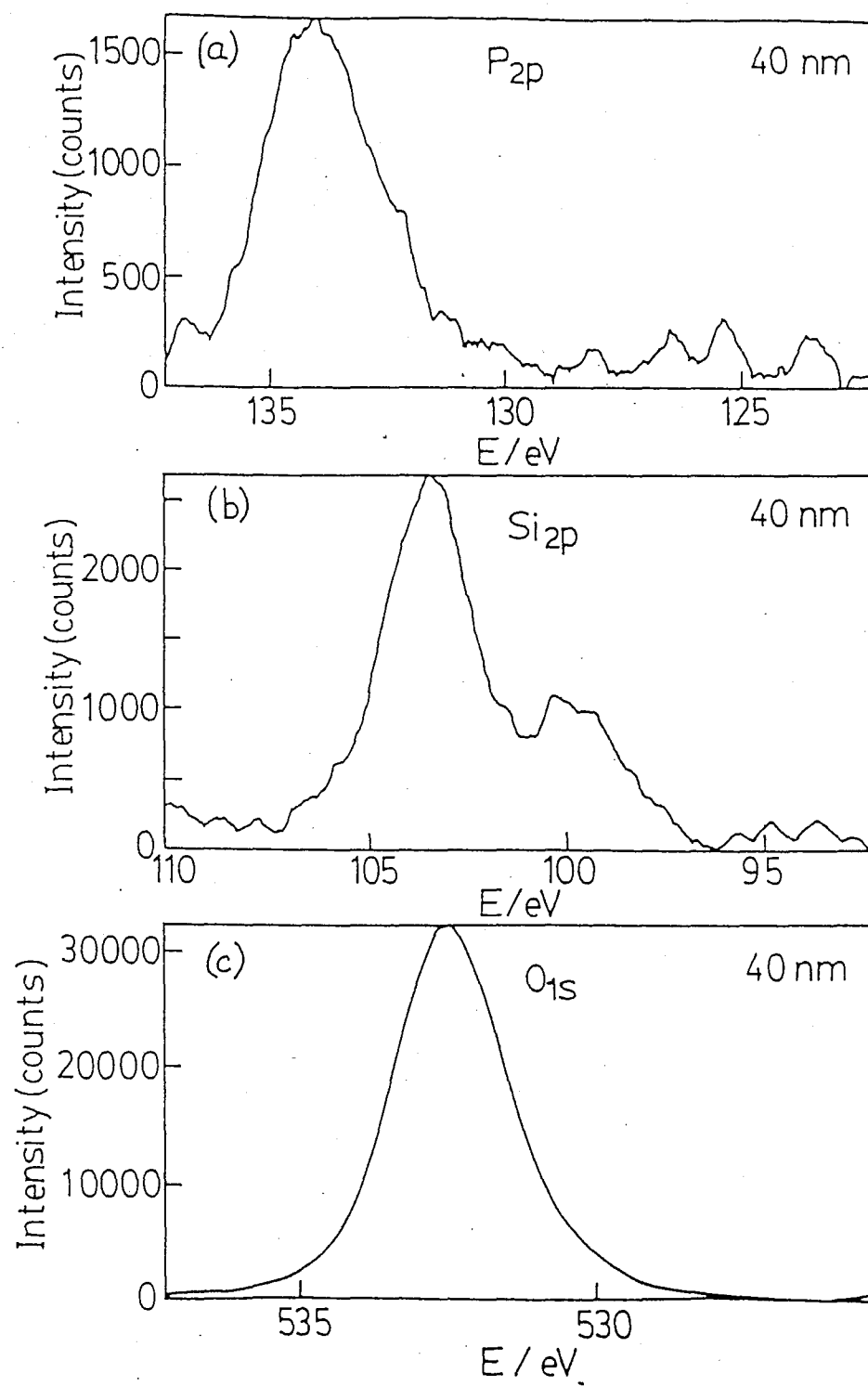


Fig. 3.13: XPS spectra for P_{2p}(a), Si_{2p}(b) and O_{1s}(c) analyzed at 40nm in depth from the SiO₂ surface.

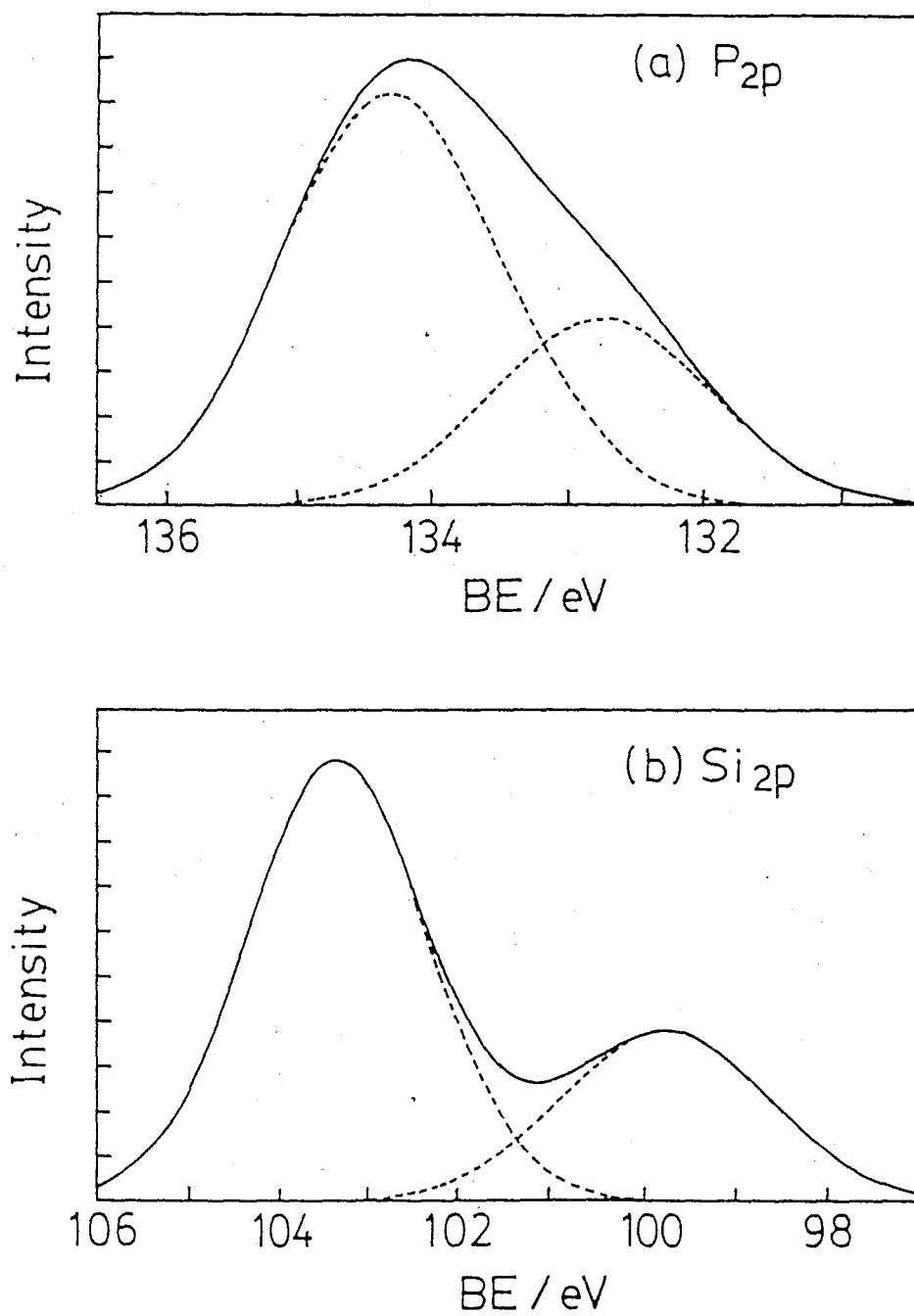
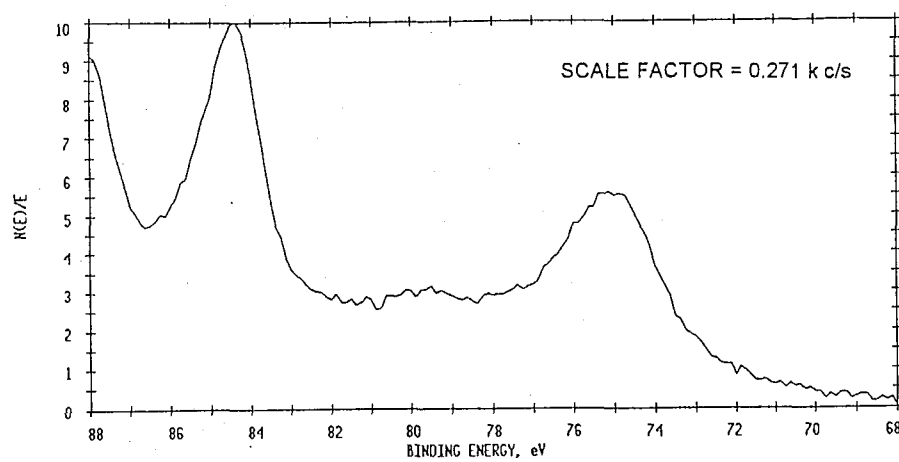
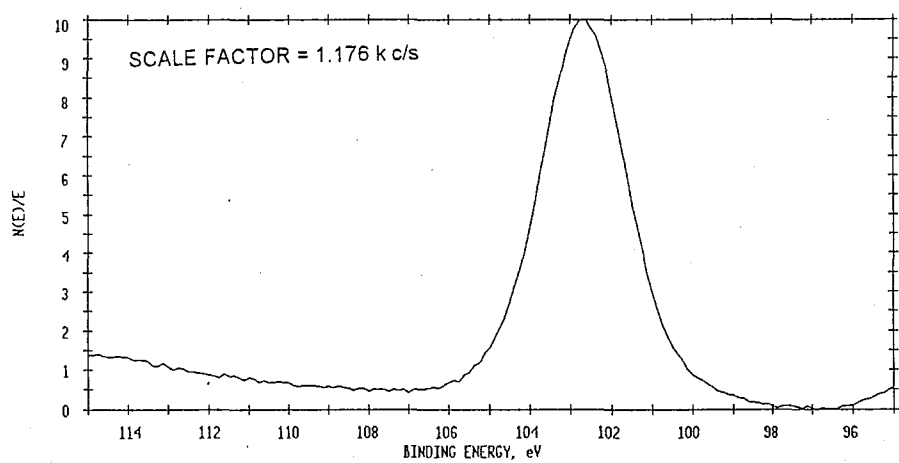


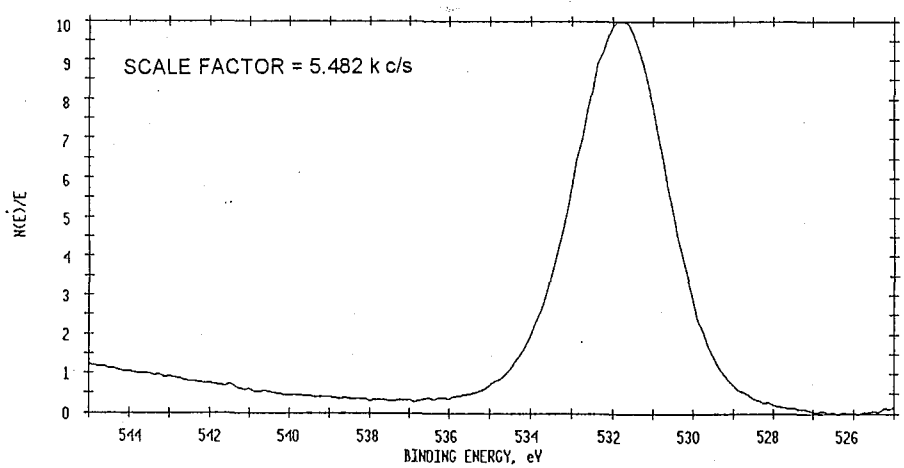
Fig. 3.14: Deconvolution of the XPS spectra shown in Figure 3.13, P_{2p}(a) and Si_{2p}(b).



(a) Al₂p



(b) Si₂p



(c) O₁s

Fig. 3.15: XPS spectra for Al₂p(a), Si₂p(b) and O₁s(c) analyzed at 40nm in depth from the SiO₂ surface.

エネルギーに原子状の Si は検出されなかった。また、O1s の束縛エネルギーに非架橋酸素のピークは検出されなかった。

以上より、アルミニウムは非晶質シリカ中でシリコンと置換して拡散していると推定できる。

3.4 考察

3.4.1 リンの拡散係数の従来の研究との比較

本実験で得られた得られたリンの拡散係数を、乾燥酸素による熱酸化膜中の拡散係数のこれまでの報告値と比較し、Fig. 3.16 に示す。

Matsuura ら [29] は、乾燥酸素中、800–950°C で厚さ 3.5–40nm の熱酸化膜を作製し、乾燥窒素中でリンの拡散係数を測定した。拡散源は、熱酸化膜上に $\text{SiH}_4\text{--PH}_3/\text{He}$ ガスを用いた CVD 法で堆積させたリン添加多結晶シリコン及び、 SiH_4/He ガスを用いて CVD 法により堆積させた多結晶シリコン中にリンをイオン注入したものを用いた。 SiO_2 中の濃度分布を SIMS により測定し、また Si 中の p-n 接合深さとキャリア濃度を C-V 法、四探針法、ステイン法により測定している。また、拡散係数に膜厚依存性はみられていない。

Ghoshtagore [36] は、厚さ 200nm の乾燥酸素による熱酸化膜上に、CVD 法により ^{32}P を含む PSG を堆積させ、Ar 気流中で拡散させた。濃度分布は、酸化膜を連続的にエッチングし、各区分ごとの濃度を残留放射能分析によって測定することで得た。

Yamaji ら [37] は、厚さ 500nm の乾燥酸素による熱酸化膜中に P をイオン注入し、高純度酸素中で拡散させた。濃度分布は SIMS によって測定した。

本研究の結果は、SIMS を用いて決定された Yamaji らと Matsuura らの値に非常によく一致している。酸化膜をある厚さごと化学的にエッチングする方法では、腐食速度、腐食面の不均一さなどの誤差が大きい。Ghoshtagore の大きな拡散係数は、各厚さごとの濃度変化量が少なくなると拡散係数は実際よりも大きく見積もられてしまうためであると考えられる。

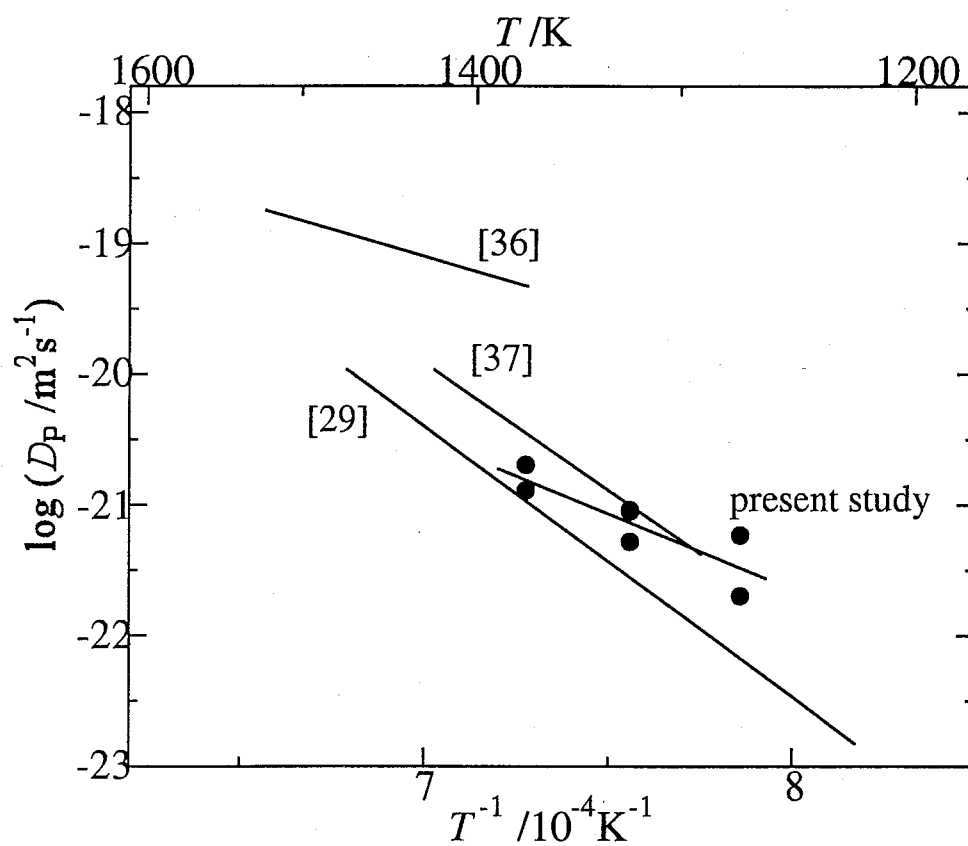


Fig. 3.16: Comparison of the diffusion coefficients for phosphorous in dry thermal silica films.

3.4.2 アルミニウムの拡散係数の従来の研究との比較

本実験で得られたアルミニウムの拡散係数を、乾燥酸素による熱酸化膜及び融液冷却シリカガラス中の拡散係数のこれまでの報告例と比較し、Fig. 3.17に示す。

Frischat [10] は放射能分析により、市販の融液冷却シリカガラス中の ^{26}Al の拡散係数を 1000°C 付近で測定した。その結果、 998°C では $1.3 \times 10^{-17} \text{m}^2/\text{s}$ 、 990°C では $8.2 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$ となった。トレーサを滴下したシリカ表面は結晶化していた。試料には初期濃度 50ppm 以上の不純物 Al が含まれており、著者は ^{26}Al はこの不純物 Al と置換して拡散すると推定している。

また、Cavanagh ら [27] は乾燥酸素による熱酸化膜中の ^{26}Al の拡散係数を、放射能分析により $500 \sim 565^\circ\text{C}$ の範囲で求めた。著者らは ^{26}Al は SiO_2 と反応し、 ^{26}Al ではなく $^{26}\text{Al}_2\text{O}_3$ として拡散すると推定しているが、これは確かめられていない。

本研究の結果は Frischat の値とよい一致を示している。このことは、須佐ら [49] が融液冷却ガラスと乾燥酸素による熱酸化膜に構造の大きな違いはないと報告していることから妥当である。それに対して、本研究と同様に熱酸化膜を用いた Cavanagh らの値とは大きく食い違っている。Cavanagh らは酸化膜の作製には乾燥酸素を用いたとしているが、雰囲気中の水分含有量による酸化膜の変質のみで説明するには、この不一致はあまりに大きい。これは、試料表面に ^{26}Al を蒸着する際、原子状の Al の高速拡散が起こったためと考えられる。

3.4.3 リンの溶解形態

$\text{P}_4(\text{g})$ と $\text{P}_2(\text{g})$ が SiO_2 膜の表面に溶解する反応を考える。それぞれが P_2 という形で溶解するとき、次のような平衡が成り立つ。

$$\text{P}_2(\text{g}) = \text{P}_2(\text{in SiO}_2), \quad K_5 = \frac{[\text{P}_2]}{P_{\text{P}_2}} \quad (3.5)$$

$$\text{P}_4(\text{g}) = 2\text{P}_2(\text{in SiO}_2), \quad K_6 = \frac{[\text{P}_2]^2}{P_{\text{P}_4}} \quad (3.6)$$

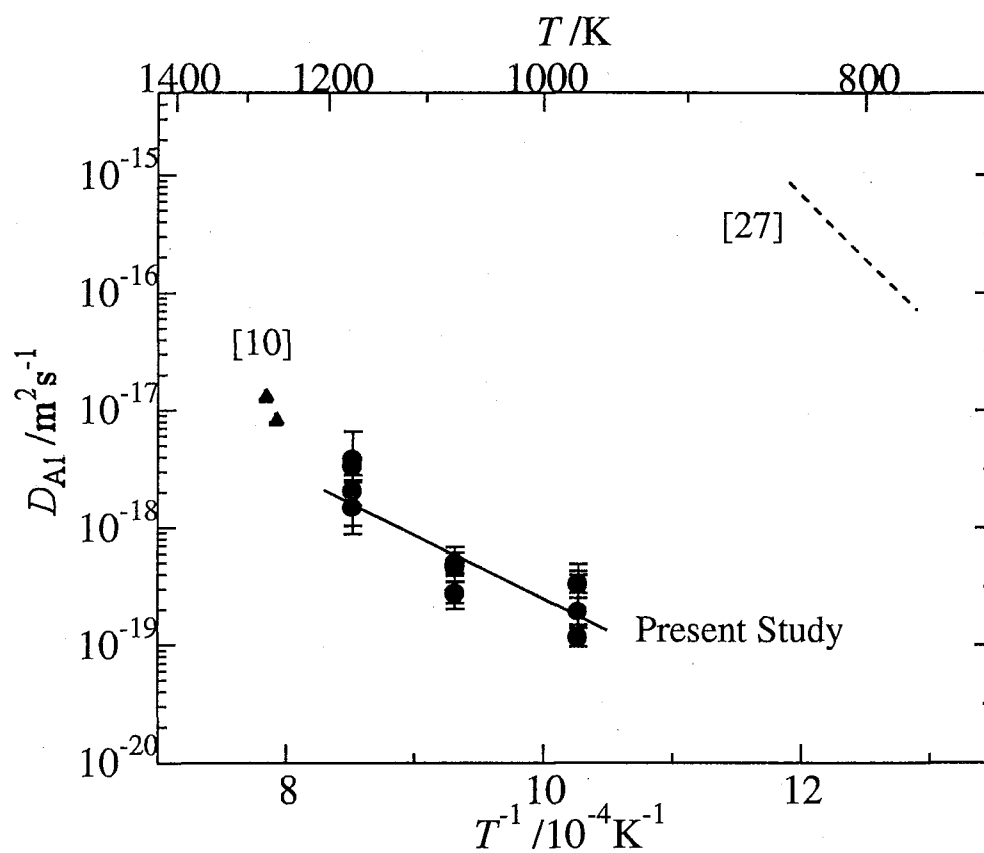


Fig. 3.17: Comparison of the diffusion coefficients for aluminum in fused silica and dry thermal silica films.

ここで、 $[P_2]$ は SiO_2 中に溶解しているの活量であり、 K_i は各平衡の平衡定数である。また、 $P_4(g)$ と $P_2(g)$ の間には次式のような平衡が成り立っている。

$$P_4(g) = 2P_2(g), \quad K_7 = \frac{P_{P_2}^2}{P_{P_4}} \quad (3.7)$$

$[P_2]$ は P の表面濃度 C_0 に比例する。よって、

$$P_{P_2} \propto P_{P_4}^{-\frac{1}{2}} \propto C_0 \quad (3.8)$$

となる。つまり、リンが P_2 として溶解する場合、 P_2 蒸気圧の対数に対して C_0 の対数をプロットすると、傾きは1になる。

同様の議論は P_2O_5 として溶解する場合にも成り立つ。

$$P_2(g) + \frac{5}{2}O_2 = \underline{P_2O_5}(\text{in } SiO_2), \quad K_9 = \frac{[P_2O_5]}{P_{P_2} P_{O_2}^{\frac{5}{2}}} \quad (3.9)$$

より、酸素分圧が Si/SiO_2 平衡酸素分圧で一定であれたため、 P_2 蒸気圧は P_2O_5 濃度に比例する。よって C_0 にも比例し、 P_2 蒸気圧の対数に対して C_0 の対数をプロットすると、傾きは1になる。

次に、 $\underline{P}$ という形で溶解する場合を考える。このとき $P_2(g)$ と $\underline{P}$ には次式のような平衡が成り立つ。

$$P_2(g) = 2\underline{P}(\text{in } SiO_2), \quad K_{10} = \frac{[\underline{P}]^2}{P_{P_2}} \quad (3.10)$$

よって、

$$P_{P_2} \propto [\underline{P}]^2 \propto C_0^2 \quad (3.11)$$

となる。つまりこの場合、 P_2 蒸気圧の対数に対して C_0 の対数をプロットすると、傾きは0.5になる。

Fig. 3.9 において求められた傾き 0.7 は、1 と 0.5 の中間とみなしてよい。よって、リンは $\underline{P}$ 及び $\underline{P_2}$ あるいは $\underline{P_2O_5}$ として溶解していると推測できる。

3.4.4 リンの拡散機構

ホウ素よりの蒸気圧の高いリンは、石英管中に残存する酸素によって酸化される前に試料表面に到達し、 P 及び P_2 あるいは P_2O_5 として SiO_2 中に溶解する。XPS 分析の結果明らかになった原子状 Si の存在と、その濃度が拡散した P の濃度に相当するという事実から、リン蒸気はほとんどが P 及び P_2 として網目の隙間にまず溶解し、その後 Si を還元して網目に酸化物として組み込まれると考えられる。ホウ素の場合と同様、 SiO_2 中に存在する酸素過剰型欠陥は P の拡散サイトとなるが、欠陥濃度よりも拡散する P の濃度の方が多いことから、 Si の空孔を拡散すると推定できる。

3.4.5 アルミニウムの拡散機構

アルミニウムは、本実験条件では原子状 $Al(g)$ という形で試料表面に到達する。しかし、同一温度では Si/SiO_2 平衡酸素分圧の方が Al/Al_2O_3 平衡酸素分圧よりも高いため、試料表面に到達した $Al(g)$ は酸化されて $Al_2O_3(s)$ となる。

XPS 分析の結果からアルミニウムは酸化されて SiO_2 中に存在していることが明らかになった。 Al は 4 配位と 6 配位をとり得るが、酸性酸化物である SiO_2 中ではより塩基性の強い 6 配位をとることが予想される。しかし XPS 分析では、 Al が 6 配位をとる場合に生成する非架橋酸素 O^- のピークを、 $O1s$ の束縛エネルギーにおいて分離することができなかった。また、6 配位 Al_2O_3 の束縛エネルギー 74.15 eV に比べて化学シフトが大きく、半値幅も広いことから、6 配位よりも電子の束縛が強い 4 配位の Al にわずかな 6 配位の Al が混在していると推測される。

よって、 Al の拡散機構を次のように推測する。 Al_2O_3 として酸素を伴って SiO_2 の網目に組み込まれた Al は、まず SiO_2 中の酸素過剰型欠陥の位置を拡散する。その後 (1) 4 配位 Al として Si あるいは Al の空孔を拡散する、(2) 6 配位 Al として SiO_2 の網目を切りながら網目の隙間を拡散する、という二つの機構が考えられるが、主として (1) の 4 配位の形を取って拡散していると考ええる。

3.4.6 ホウ素の拡散係数との比較

本章で求めたリン及びアルミニウムの拡散係数を、第2章で求めたホウ素の拡散係数と比較する。これらはいずれも SiO_2 の網目の Si の位置を拡散することを明らかにしている。Fig. 3.18 にこれらの拡散係数の温度依存性を示す。

また、Table 3.4 にそれぞれのエントロピー項、見かけの活性化エネルギーの値をまとめる。

Table 3.4: Pre-exponential terms and activation energies of Al, B and P in dry thermal silica films.

Element	$D = D_0 \exp(-E/RT)$	
	$D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	E/kJmol^{-1}
Al	1.83×10^{-13}	112
B	1.88×10^{-12}	205
P	3.79×10^{-13}	221

エントロピー項の値は Al、B 及び P とも近い値となった。式 1.31 より、拡散の見かけの活性化エネルギー E は空孔生成エンタルピー ΔH_v と拡散の活性化エンタルピー ΔH_m の和

$$E = \Delta H_v + \Delta H_m$$

であるとする。イオン半径は

$$r_{\text{Al}} > r_{\text{P}} > r_{\text{B}} \quad (3.12)$$

であるから、網目の隙間の大きさを等しいとすれば、拡散の活性化エンタルピーは

$$\Delta H_{m,\text{Al}} > \Delta H_{m,\text{P}} > \Delta H_{m,\text{B}} \quad (3.13)$$

となるはずである。しかし見かけの活性化エネルギーの値が

$$E_{\text{P}} > E_{\text{B}} > E_{\text{Al}} \quad (3.14)$$

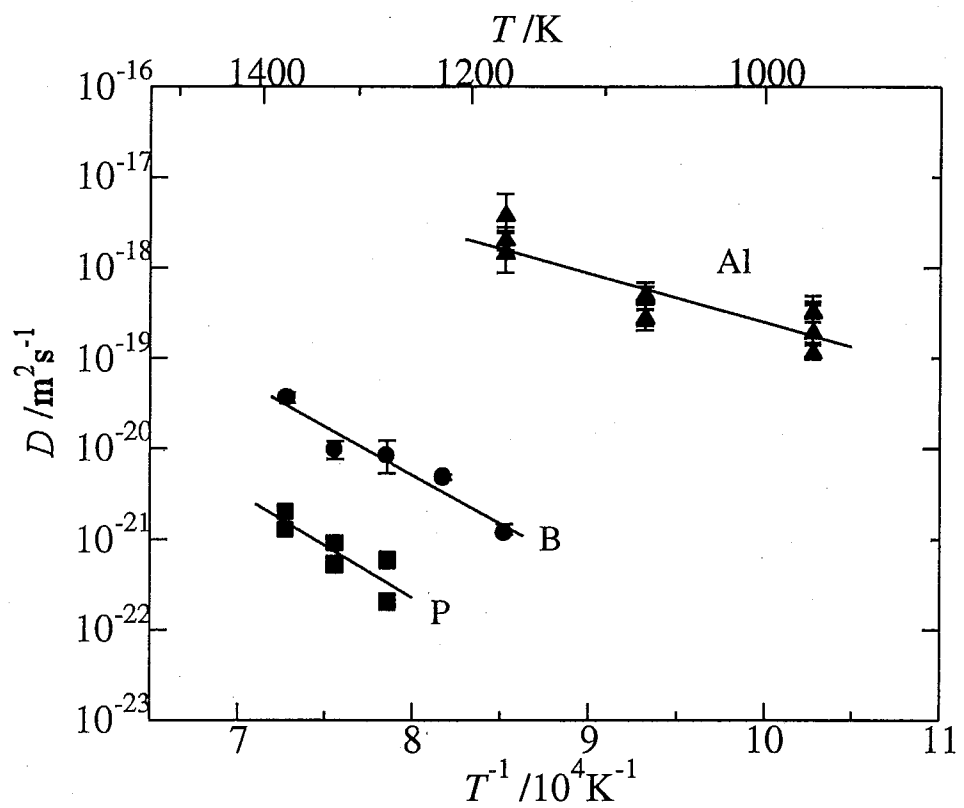


Fig. 3.18: Comparison of the diffusion coefficients for B, P and Al in dry thermal silica films.

となっていることより、空孔生成エンタルピーについて

$$\Delta H_{v,P}, \Delta H_{v,B} > \Delta H_{v,Al} \quad (3.15)$$

とならなければならないことがわかる。

ここで、B、P 及び Al が Si の空孔を拡散することはすでに明らかにした。その場合、Si の空孔が生成するためのエンタルピーは、不純物が何であろうと一定である。つまり、式 3.15 のような関係が成り立つためには、ここで考えている空孔生成エンタルピーに対して Si の空孔のみではなく B、P 及び Al の空孔を生成するためのエンタルピーを考えることが必要であることがわかる。

3.5 結言

シリカ薄膜中のリンの溶解形態と拡散機構及びアルミニウムの拡散機構を解明することを目的として、赤リン及びアルミニウム粉末から生じる蒸気を拡散源に用いて、シリコン熱酸化膜中の拡散実験を行った。

1. 拡散処理後の X 線回折の結果、SiO₂ 膜はリンの添加によって結晶化しないことがわかった。

2. 2 次イオン質量分析による濃度分布測定の結果、以下のことがわかった。

(a) シリカ中のリンの拡散係数は表面濃度に依存せず、

$$D_P/m^2s^{-1} = 3.79 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{221000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示す。拡散の活性化エネルギーは 221kJ/mol である。

(b) リンの溶解度は P₂ 蒸気圧の 0.7 乗に比例する。

(c) シリカ中のアルミニウムの拡散係数は表面濃度に依存せず、

$$D_{Al}/m^2s^{-1} = 1.83 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{112000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示す。拡散の活性化エネルギーは 112kJmol⁻¹ である。

3. X 線光電子分光による結合状態分析の結果、以下のことがわかった。

(a) シリカ中でリンは酸素と結合して存在している。

(b) リンを拡散させた試料ではリンの濃度に相当する原子状 Si が存在する。

(c) シリカ中でアルミニウムは酸素と結合して存在している。

(d) アルミニウムを拡散させた試料では非架橋酸素の存在は確認できず、アルミニウムは 6 配位の Al_2O_3 よりも強い束縛エネルギーを示す。

以上の結果より、以下の結論を導いた。

リンは P_2 及び P として SiO_2 のネットワーク中の隙間に溶解する。次に Si を還元してシリカの網目構造に組み込まれたリンは、シリカ中の酸素過剰型欠陥サイト及びシリコンの位置を通して拡散すると推定する。

アルミニウムは Al_2O_3 として酸素を伴って SiO_2 のネットワークに組み込まれる。次に、シリカ中の酸素過剰型欠陥サイト及びシリコンの位置を通して主に 4 配位の形で拡散すると推定する。

ホウ素、リン、アルミニウムの空孔生成エンタルピーには次式のような関係がある。

$$\Delta H_{v,P}, \Delta H_{v,B} > \Delta H_{v,Al}$$

第4章 Si/SiO₂界面におけるホウ素の平衡偏析係数と活量係数

4.1 緒言

4.1.1 工業的背景と本研究の目的

SiO₂/Si の界面は SiO₂ あるいは Si のバルクとは異なる構造を持ち、界面特有の様々な現象を示す。その一つが不純物の再分配現象である。これは界面の構造、不純物の化学状態に関係し、界面近くでの不純物濃度分布に影響する。酸化膜が十分厚い場合、この界面近くでの挙動は無視して拡散係数を求めることができた。しかし、酸化膜が薄くなるにつれて界面との距離が短くなることから、界面の構造、界面での不純物の挙動を考慮することが拡散係数の算出に必要となる。

そこで、次章に述べる非常に薄い熱酸化薄膜中のホウ素の拡散の研究にはいる前に、界面におけるホウ素の平衡偏析係数の精密な測定を行うことをこの章の目的とする。また、SiO₂ 中、Si 中のホウ素の活量係数を測定して、活量係数から計算して求める平衡偏析係数の値と実測値とを比較し、薄膜中の活量係数について考察する。

Si/SiO₂ などの、2 相から成る連続構造中に不純物を添加し、熱処理を行うと、界面において不純物の濃度分布が不連続となる。これは、両相中の不純物の化学ポテンシャルが界面において等しくなるように、不純物の再分配が起こるためである。不純物 i の化学ポテンシャル μ_i は、部分モルギブスエネルギー $\bar{G}_i$ と等しく、

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \quad (4.1)$$

と表される。 μ_i° は標準状態における i の化学ポテンシャル、 x_i は i のモル分率、 γ_i は i の活量係数である。つまり、2 相中において成分 i 活量係数が違うために、

$\mu_i(\text{相 1}) = \mu_i(\text{相 2})$ となるように濃度が不連続となるのである。

金属/酸化物構造においては、この現象を定量化するために平衡偏析係数 m が次式のように定義されている。

$$m = \frac{\text{界面での金属中の不純物平衡濃度}/\text{cm}^{-3}}{\text{界面での酸化物中の不純物平衡濃度}/\text{cm}^{-3}} \quad (4.2)$$

金属/酸化物構造における不純物濃度分布において、この値は非常に重要な意味を持つ。 m の値と両相中の不純物拡散係数により、不純物が定性的にどのような分布をとるのかを Fig. 4.1 に示す。

SiO₂/Si 構造においても平衡偏析係数は非常に重要である。Fig. 4.1 からわかるように、半導体デバイスにおける拡散層と拡散マスクのキャリア濃度に、平衡偏析係数は大きく影響するためである。Ga、B、In、P、Sb、As などのドーパントについて、Grove ら [72] をはじめとしていくつかの研究例が報告されている。しかしそれらの値は精密さに欠け、多くの経験的データには熱力学的考察がなされていない。

4.1.2 従来の研究

ホウ素の平衡偏析係数は、Colby ら [73] 及び Fair ら [74] によって報告されている。Fig. 4.2 にそれらの値を示す。

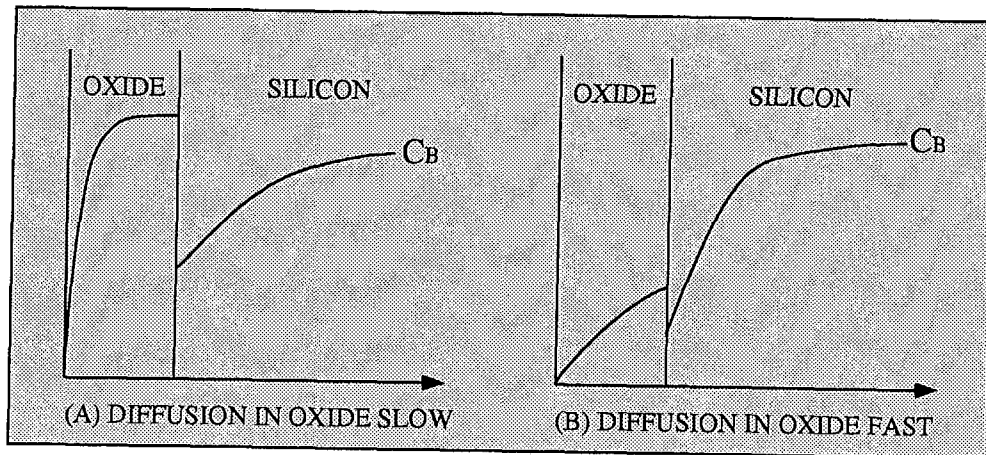
Colby らは、ホウ素が $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 添加されているチョクラルスキー Si ウェハを 100% の乾燥酸素中で 1273–1473K で 18–72ks 加熱し、イオンマイクロプローブ質量分析 (Ion Microprobe Mass Analyzer, IMMA) によって濃度分布を測定した。Si 単結晶の面方位によって界面の構造が異なるために平衡偏析係数も異なると考えて、測定は面方位 (100)Si と (111)Si について行われた。得られた平衡偏析係数は次式のような温度依存性を示した。

$$m_{(100)} = 3.3 \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right) \quad (4.3)$$

$$m_{(111)} = 20 \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right) \quad (4.4)$$

しかしこの実験では、酸化による界面の進行と不純物の界面における再分配が同

CASE 1: OXIDE TAKES UP IMPURITY ($m < 1$)



CASE 2: OXIDE REJECTS IMPURITY ($m > 1$)

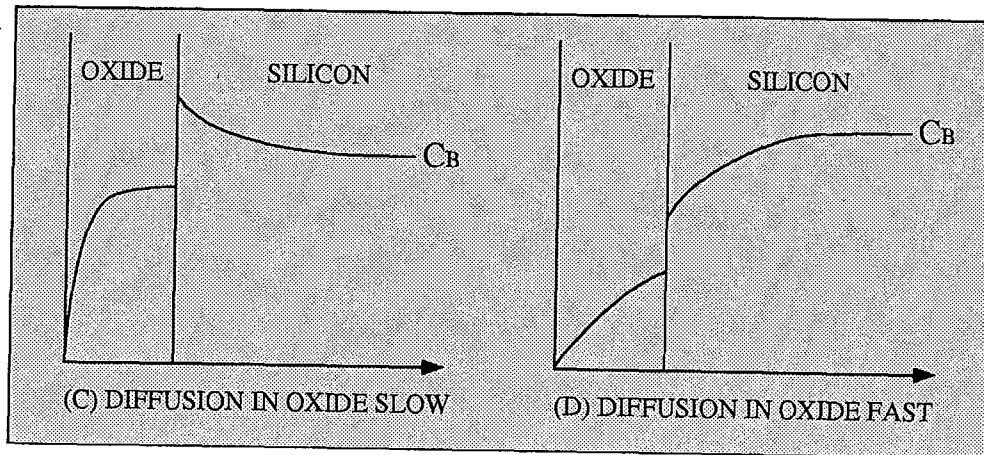


Fig. 4.1: Schematic illustration of the redistribution process.

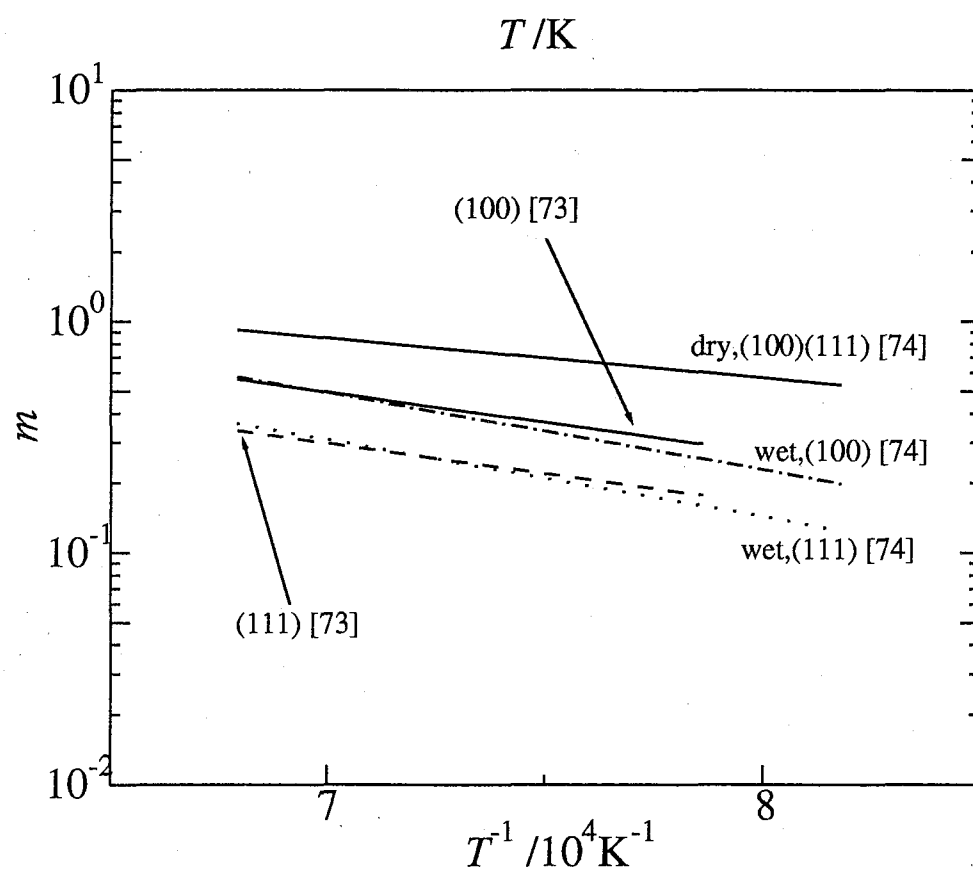


Fig. 4.2: Previous data of boron segregation coefficient.

時に起こっているため、得られた結果が真に界面での平衡濃度と言えるのか疑問である。

また、Fair らは、やはり (100)Si と (111)Si を用いて、まず乾燥酸素あるいは湿潤酸素により酸化を行い、次にイオン注入によりホウ素を添加し、さらに各種雰囲気中で熱処理を行った。濃度分布は SIMS により測定した。界面における Si 中の B のモル分率に対する SiO₂ 中の B のモル分率の比を平衡偏析係数と定義して、次式のように表した。

$$m_{\text{dry}} = 13.4 \exp\left(-\frac{32800}{RT}\right) \quad (4.5)$$

$$m_{\text{wet}(100)} = 104.0 \exp\left(-\frac{63600}{RT}\right) \quad (4.6)$$

$$m_{\text{wet}(111)} = 65.2 \exp\left(-\frac{63600}{RT}\right) \quad (4.7)$$

著者らは平衡偏析係数の熱処理時間に対する依存性がないことを示し、界面における不純物の再配列が平衡に達していることを証明しようとしているが、やはり熱処理中に酸化が進行しているため、見かけ上は界面濃度の比が一定になっているのみで真に界面での平衡が達成されているとは言えない可能性がある。

そこで、本研究ではまず Si ウェハの酸化を行い、SiO₂ 表面から気体移送法によりホウ素を拡散させ、拡散中に酸化が進行しないようにして平衡偏析係数の時間依存性を調べ、界面における平衡が達成されていることを確かめる。

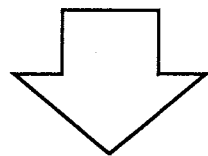
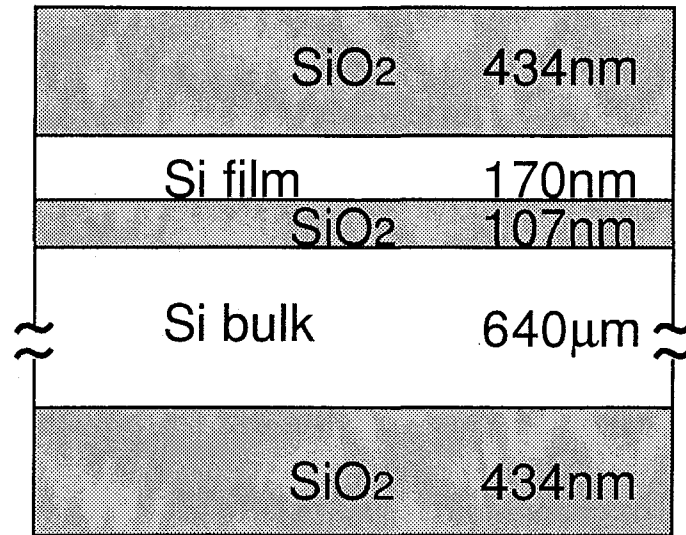
4.2 実験方法

4.2.1 Si 単結晶薄膜の作製

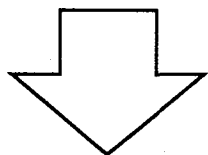
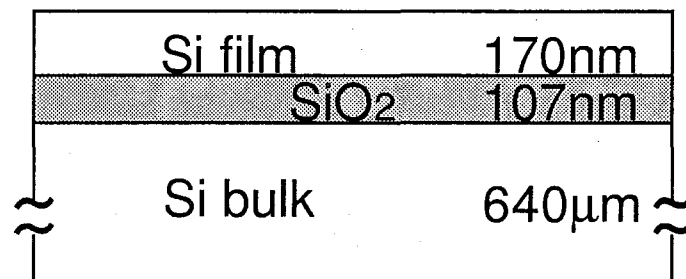
Si 中のホウ素の活量係数の測定には、より短い時間で平衡ホウ素濃度を得るために、Si 単結晶薄膜として SIMOX (separation by implanted oxygen) を用いる。この SIMOX の断面の概略図を Fig. 4.3 に示す。

SIMOX 技術は SiO₂ などの絶縁層の上に単結晶 Si 薄膜を形成する SOI (silicon-on-insulator) 技術の一つである。SIMOX は通常の単結晶 Si 基板の内部の所定深さに高濃度の酸素イオンを注入した後、1573K 以上で熱処理することにより得られる。この熱処理は、イオン注入された O 原子と Si 原子を化学反応させ、SiO₂ 層を

SIMOX



HF_{aq}, 40min



Drying

Initial Sample

Fig. 4.3: Schematic cross section for SIMOX.

生成させるために行われる。またこの熱処理の間に、Si 薄膜と SiO₂ 層の界面においては固相エピタキシャル成長が進行し、無転位な単結晶 Si 薄膜と急峻な Si/SiO₂ 界面が形成されることが知られている。

本実験ではコマツ電子金属株式会社製 SIMOX を用いた。作製条件を Table 4.1 に示す。イオン注入により単結晶 Si 薄膜中に残留する酸素濃度は 10^{17}cm^{-3} 以下で

Table 4.1: Manufacturing condition of SIMOX.

Si 単結晶の製法	CZ
結晶軸	$\langle 100 \rangle$
Type, Dopant	P, boron
抵抗率	20–30 Ωcm
表面酸化層厚さ	434.0–434.4nm
Si 単結晶厚さ	168.3–172.3nm
埋め込み酸化膜層厚さ	105.3–108.6nm

ある。また、熱処理によって母体である単結晶 Si 基板の最表面に 430nm 程度の熱酸化膜が生成する。この SIMOX を 10mm×15mm に切り出し、約 5% のフッ化水素酸水溶液に 40 分間浸して表面酸化膜層を除去し、イオン交換水で洗浄後乾燥させた。表面酸化膜が完全に除去されたことを、Si の破水性及び SIMS により確認した。

4.2.2 SiO₂ 熱酸化薄膜の作製

2.2.2 に述べた方法で、酸化温度は 1173K とし、厚さ約 50nm の SiO₂ 熱酸化膜を作製した。

4.2.3 ホウ素の拡散

拡散実験には、2.2.3 で述べたものと同様の装置を用いた。炉内の二つの均熱部に位置するよう試料及びアルミナボートに入れたホウ素粉末を置き、この石英管を油回転ポンプ及び油拡散ポンプで 10^{-1}Pa 以下の真空に引いた。真空に引きながら、試料を温めないように石英管をバーナーで約 3 分間炙り、石英管に吸着している

水分、酸素あるいは窒素をできるだけ取り除いた。その後管内を 99.99999vol% の高純度 Ar で置換し、もう一度油回転ポンプ及び油拡散ポンプで真空に引いて封入した。また、本実験では管内の酸素分圧をより精密に制御するために、試料及びホウ素粉末と共に、それぞれ均熱部にはいるように酸素ゲッターとして Si 粒を置いた。

このようにして、拡散源の粉末から生じるホウ素の蒸気を Si 薄膜および SiO_2 薄膜中に拡散させた。それぞれの実験条件を Table 4.2、4.3 に示す。

Table 4.2: Experimental conditions for boron diffusion in Si film.

T_1/K	T_2/K	t/ks
823	1064	259
883	1064	259
909	1179	345
906	1175	91
949	1179	91
963	1275	86
1021	1274	87

4.2.4 濃度分布測定

4.2.3 で作製した試料中のホウ素濃度分布を、2 次イオン質量分析 (SIMS) により測定した。

測定条件を Table 4.4 に示す。

得られた 2 次イオンカウントは、 SiO_2 中にホウ素をイオン注入した標準試料及び Si 中にホウ素をイオン注入した標準試料により、 SiO_2 層、Si 層それぞれについてホウ素濃度に換算した。

Table 4.3: Experimental conditions for boron diffusion in SiO₂.

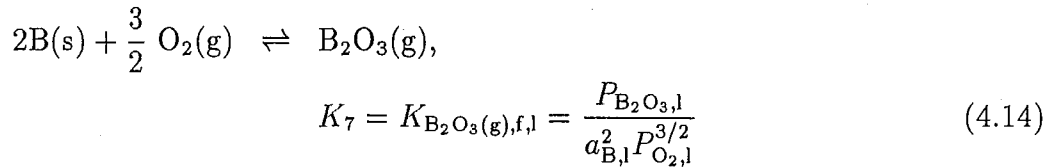
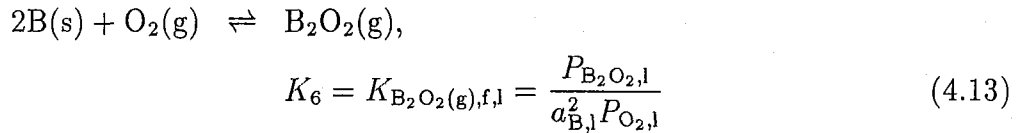
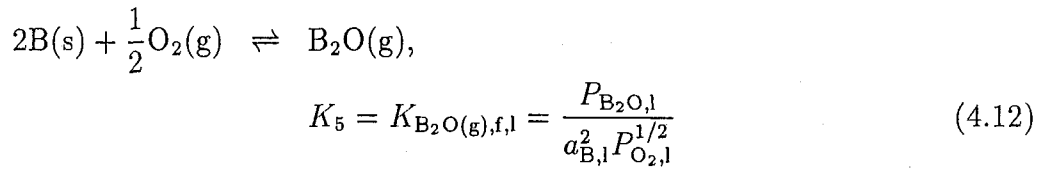
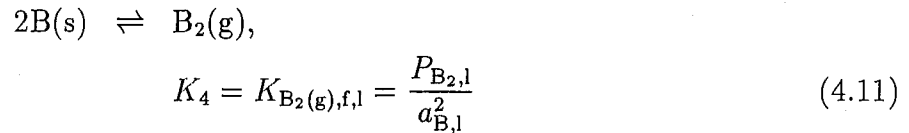
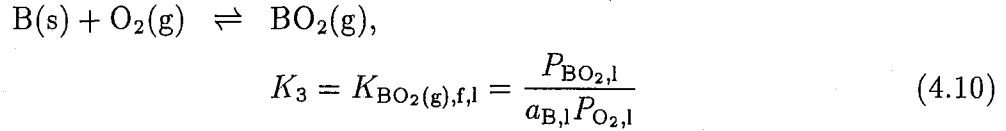
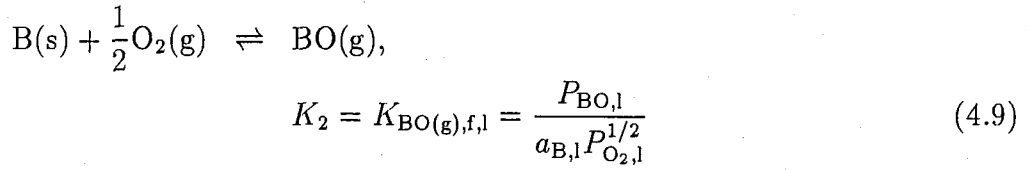
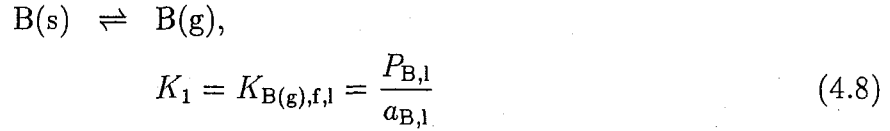
T_1/K	T_2/K	t / ks	with/without Si granule
1073	1173	148, 225, 288	with Si
	1273	36, 72, 144	
	1323	36, 72, 147	
1073	1173	43, 79	without Si
1073	1223	46, 86, 173	without Si
973	1273	86, 173	without Si
1073		36, 72, 144	
1123		86, 259	
1173		86, 432	
1223		86, 173, 259, 432	
1273		86, 432	
1073	1323	36, 79, 149	without Si
1223		173, 432	
1073	1373	32, 72	without Si
1223		173, 432	

Table 4.4: Experimental conditions for SIMS measurements.

Primary ion	O ₂ ⁺
Primary ion voltage	15kV
Primary ion current	0.2 μA
Raster	250 $\times$ 250 μm
Image field	150 $\mu\text{m}\phi$
Secondary ion	¹¹ B ⁺ , ¹⁶ O ⁺ , ²⁸ Si ⁺ , ³⁰ Si ⁺ , ⁴⁴ Si+O ⁺

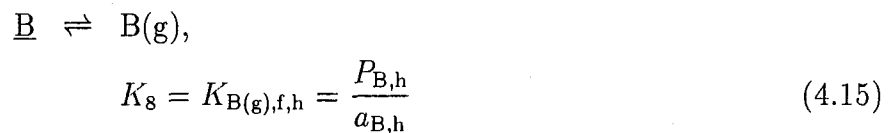
4.2.5 ホウ素蒸気の状態と活量

2.2.3 で述べたように、ホウ素にはいくつかの蒸気種がある。低温部 (温度 T_l) にある固体ホウ素からこれらの蒸気が発生するときの反応式、およびその反応の平衡定数はそれぞれ次のように表される。



このとき、 $a_{\text{B}} = 1$ である。

高温部 (温度 T_h) にある Si 薄膜試料中にホウ素が $\underline{\text{B}}$ として存在していると仮定すると、その $\underline{\text{B}}$ と平衡する蒸気の平衡式及び平衡定数も同様に表される。



$$\underline{\text{B}} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{BO}(\text{g}),$$

$$K_9 = K_{\text{BO}(\text{g}),\text{f,h}} = \frac{P_{\text{BO,h}}}{a_{\text{B,h}} P_{\text{O}_2,\text{h}}^{1/2}} \quad (4.16)$$

$$\underline{\text{B}} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{BO}_2(\text{g}),$$

$$K_{10} = K_{\text{BO}_2(\text{g}),\text{f,h}} = \frac{P_{\text{BO}_2,\text{h}}}{a_{\text{B,h}} P_{\text{O}_2,\text{h}}} \quad (4.17)$$

$$2\underline{\text{B}} \rightleftharpoons \text{B}_2(\text{g}),$$

$$K_{11} = K_{\text{B}_2(\text{g}),\text{f,h}} = \frac{P_{\text{B}_2,\text{h}}}{a_{\text{B,h}}^2} \quad (4.18)$$

$$2\underline{\text{B}} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}(\text{g}),$$

$$K_{12} = K_{\text{B}_2\text{O}(\text{g}),\text{f,h}} = \frac{P_{\text{B}_2\text{O,h}}}{a_{\text{B,h}}^2 P_{\text{O}_2,\text{h}}^{1/2}} \quad (4.19)$$

$$2\underline{\text{B}} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_2(\text{g}),$$

$$K_{13} = K_{\text{B}_2\text{O}_2(\text{g}),\text{f,h}} = \frac{P_{\text{B}_2\text{O}_2,\text{h}}}{a_{\text{B,h}}^2 P_{\text{O}_2,\text{h}}} \quad (4.20)$$

$$2\underline{\text{B}} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_3(\text{g}),$$

$$K_{14} = K_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{g}),\text{f,h}} = \frac{P_{\text{B}_2\text{O}_3,\text{h}}}{a_{\text{B,h}}^2 P_{\text{O}_2,\text{h}}^{3/2}} \quad (4.21)$$

また、SiO₂ 薄膜試料中にホウ素が B₂O₃ として存在していると仮定すると、その B₂O₃ と平衡する蒸気の平衡式及び平衡定数は次のように表される。

$$\frac{1}{2}\underline{\text{B}_2\text{O}_3} \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + \frac{3}{4}\text{O}_2(\text{g}),$$

$$K_{15} = \frac{K_{\text{B}(\text{g}),\text{f,h}}}{K_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}),\text{f,h}}^{1/2}} = \frac{P_{\text{B,h}} P_{\text{O}_2,\text{h}}^{3/4}}{a_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}),\text{h}}^{1/2}} \quad (4.22)$$

$$\frac{1}{2}\underline{\text{B}_2\text{O}_3} \rightleftharpoons \text{BO}(\text{g}) + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}),$$

$$K_{16} = \frac{K_{\text{BO}(\text{g}),\text{f,h}}}{K_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}),\text{f,h}}^{1/2}} = \frac{P_{\text{BO,h}} P_{\text{O}_2,\text{h}}^{1/4}}{a_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}),\text{h}}^{1/2}} \quad (4.23)$$

$$\frac{1}{2}\underline{\text{B}_2\text{O}_3} + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{BO}_2(\text{g}),$$

$$K_{17} = \frac{K_{\text{BO}_2(\text{g}),\text{f,h}}}{K_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}),\text{f,h}}^{1/2}} = \frac{P_{\text{BO}_2,\text{h}}}{a_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}),\text{h}}^{1/2} P_{\text{O}_2,\text{h}}^{1/4}} \quad (4.24)$$

$$\underline{\text{B}_2\text{O}_3} \rightleftharpoons \text{B}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}),$$

$$K_{18} = \frac{K_{B_2(g),f,h}}{K_{B_2O_3(s),f,h}} = \frac{P_{B_2,h} P_{O_2,h}^{3/2}}{a_{B_2O_3(s),h}} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \underline{B_2O_3} &\rightleftharpoons B_2O(g) + O_2(g), \\ K_{19} &= \frac{K_{B_2O(g),f,h}}{K_{B_2O_3(s),f,h}} = \frac{P_{B_2O,h} P_{O_2,h}}{a_{B_2O_3(s),h}} \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \underline{B_2O_3} + \frac{1}{2}O_2(g) &\rightleftharpoons B_2O_2(g), \\ K_{20} &= \frac{K_{B_2O_2(g),f,h}}{K_{B_2O_3(s),f,h}} = \frac{P_{B_2O_2,h}}{a_{B_2O_3(s),h} P_{O_2,h}^{1/2}} \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} \underline{B_2O_3} &\rightleftharpoons B_2O_3(g), \\ K_{21} &= \frac{K_{B_2O_3(g),f,h}}{K_{B_2O_3(s),f,h}} = \frac{P_{B_2O_3,h}}{a_{B_2O_3(s),h}} \end{aligned} \quad (4.28)$$

低温部、高温部における微小体積 ΔV 中の B 原子の数をそれぞれ N_l 、 N_h とすると、

$$N_l = N_A \frac{\Delta V}{R} \frac{P_{BO,l} + P_{BO,l} + P_{BO_2,l} + 2(P_{B_2,l} + P_{B_2O,l} + P_{B_2O_2,l} + P_{B_2O_3,l})}{T_l} \quad (4.29)$$

$$N_h = N_A \frac{\Delta V}{R} \frac{P_{BO,h} + P_{BO,h} + P_{BO_2,h} + 2(P_{B_2,h} + P_{B_2O,h} + P_{B_2O_2,h} + P_{B_2O_3,h})}{T_h} \quad (4.30)$$

と表される。ここで N_A はアボガドロ数である。

$$N_l = N_h \quad (4.31)$$

であることから、式 4.8–4.21 より、高温部に Si 試料を置いた場合、

$$\begin{aligned} \frac{T_h}{T_l} \{ &K_1 + K_2 P_{O_2,l}^{1/2} + K_3 P_{O_2,l} + 2(K_4 + K_5 P_{O_2,l}^{1/2} + K_6 P_{O_2,l} + K_7 P_{O_2,l}^{3/2}) \} \\ &= \{ (K_8 + K_9 P_{O_2,h}^{1/2} + K_{10} P_{O_2,h}) a_{B(s),h} \\ &+ 2(K_{11} + K_{12} P_{O_2,h}^{1/2} + K_{13} P_{O_2,h} + K_{14} P_{O_2,h}^{3/2}) a_{B(s),h}^2 \} \end{aligned} \quad (4.32)$$

式 4.8–4.14、4.22–4.28 より高温部に SiO_2 試料を置いた場合、

$$\begin{aligned} \frac{T_h}{T_l} \{ &K_1 + K_2 P_{O_2,l}^{1/2} + K_3 P_{O_2,l} + 2(K_4 + K_5 P_{O_2,l}^{1/2} + K_6 P_{O_2,l} + K_7 P_{O_2,l}^{3/2}) \} \\ &= \{ (K_{15} P_{O_2,h}^{-3/4} + K_{16} P_{O_2,h}^{-1/4} + K_{17} P_{O_2,h}^{1/4}) a_{B_2O_3(s),h}^{1/2} \\ &+ 2(K_{18} P_{O_2,h}^{-3/2} + K_{19} P_{O_2,h}^{-1} + K_{20} P_{O_2,h}^{1/2} + K_{21} P_{O_2,h}) a_{B_2O_3(s),h} \} \end{aligned} \quad (4.33)$$

となる。 K_1 - K_{21} 及び $P_{O_2,l}$ 、 $P_{O_2,h}$ は熱力学データ [56] を用いて計算することができる。よって式 4.32, 4.33 から各温度における Si 中の B の活量 $a_{B(s),in Si}$ 及び SiO_2 中の B_2O_3 の活量 $a_{B_2O_3,in SiO_2}$ を求めることができる。計算結果を Table 4.5、4.6 に示す。

4.3 実験結果

4.3.1 濃度分布測定結果

Fig. 4.4 に、拡散源温度 1073K、拡散温度 1173K、拡散時間 148ks の SiO_2 試料中のホウ素の SIMS による濃度分布測定結果例を示す。酸化膜の厚さは拡散実験後も変わっていなかった。

この図に示すように、 SiO_2/Si 界面ではホウ素濃度の不連続な分布が見られる。

4.3.2 SiO_2/Si 界面におけるホウ素の平衡偏析係数

得られた SiO_2 中及び Si 中のホウ素の濃度分布について、 SiO_2 中のホウ素の拡散係数は 2.3.3 で求めた値と、Si 中のホウ素の拡散係数は高砂 [75] の値と一致するように拡散曲線を外挿し、界面濃度を求め、濃度の比を求めた。

4.2.3 で作製した試料について同様の計算を行い、界面濃度の比の時間依存性を求めて Fig. 4.5 に示す。短時間側ではばらつきが大きくなっているが、界面濃度の外挿の際の誤差を考慮に入れると、各温度についてはほぼ一定の値をとっているとするでき、界面での平衡が成り立っているということがわかる。

こうして求めた平衡偏析係数の温度依存性を Fig. 4.6 に Colby ら [73] の (100)Si を用いた結果と共に示す。

温度依存性は

$$m = 1.3 \times 10^4 \exp \left(-\frac{110000}{RT} \right) \quad (4.34)$$

と表される。

値はほぼ等しいが、Colby ら [73] の結果は傾きがやや小さい。

Table 4.5: B activity at the Si sample surface.

T_l/K	$P_{O_2,l}/Pa$	T_h/K	$P_{O_2,h}/Pa$	$a_{B, \text{in Si}}$
823	5.2×10^{-44}	1064	5.0×10^{-31}	1.3×10^{-5}
883	4.1×10^{-40}	1064	5.0×10^{-31}	1.0×10^{-3}
909	1.4×10^{-38}	1179	1.0×10^{-26}	4.7×10^{-5}
906	9.3×10^{-39}	1175	7.6×10^{-27}	4.5×10^{-5}
949	2.1×10^{-36}	1179	1.0×10^{-26}	5.4×10^{-4}
963	1.1×10^{-35}	1275	1.1×10^{-23}	4.2×10^{-5}
1021	6.8×10^{-33}	1274	1.0×10^{-23}	9.7×10^{-4}

Table 4.6: B_2O_3 activity at the SiO_2 sample surface.

T_l/K	$P_{O_2,l}/Pa$	T_h/K	$P_{O_2,h}/Pa$	$a_{B_2O_3, \text{in } SiO_2}$
1073	1.2×10^{-30}	1173	6.5×10^{-27}	1.8×10^{-6}
		1273	9.3×10^{-24}	3.7×10^{-8}
		1323	2.3×10^{-22}	3.5×10^{-9}
1073	2.8×10^{-28}	1173	6.5×10^{-27}	4.8×10^{-2}
1073	2.8×10^{-28}	1223	2.8×10^{-25}	7.0×10^{-3}
1223	2.3×10^{-23}			1
973	2.1×10^{-32}	1273	9.3×10^{-24}	9.7×10^{-7}
1073	2.8×10^{-28}			1.0×10^{-3}
1123	1.7×10^{-26}			9.2×10^{-3}
1173	7.4×10^{-25}			3.0×10^{-2}
1223	2.3×10^{-23}			2.7×10^{-1}
1273	5.6×10^{-22}			1
1073	2.8×10^{-28}	1323	2.3×10^{-22}	1.3×10^{-4}
1223	2.3×10^{-23}			5.7×10^{-2}
1073	2.8×10^{-28}	1373	4.6×10^{-21}	1.5×10^{-5}
1223	2.3×10^{-23}			1.4×10^{-2}

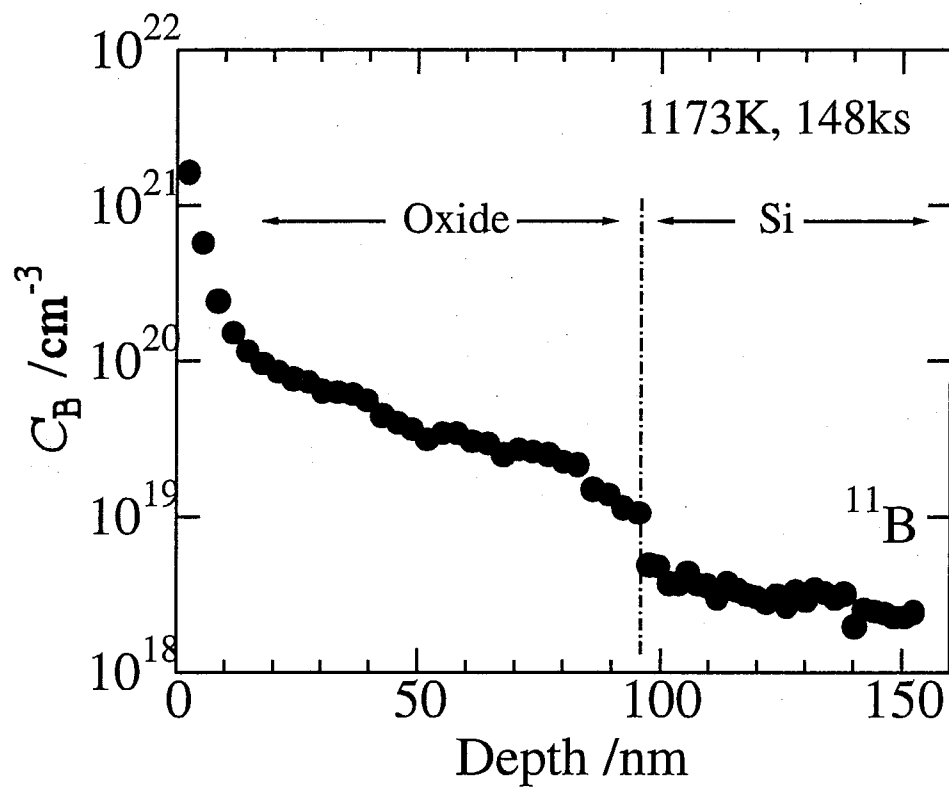


Fig. 4.4: Boron penetration profile in SiO₂, diffused at 1173K for 148ks.

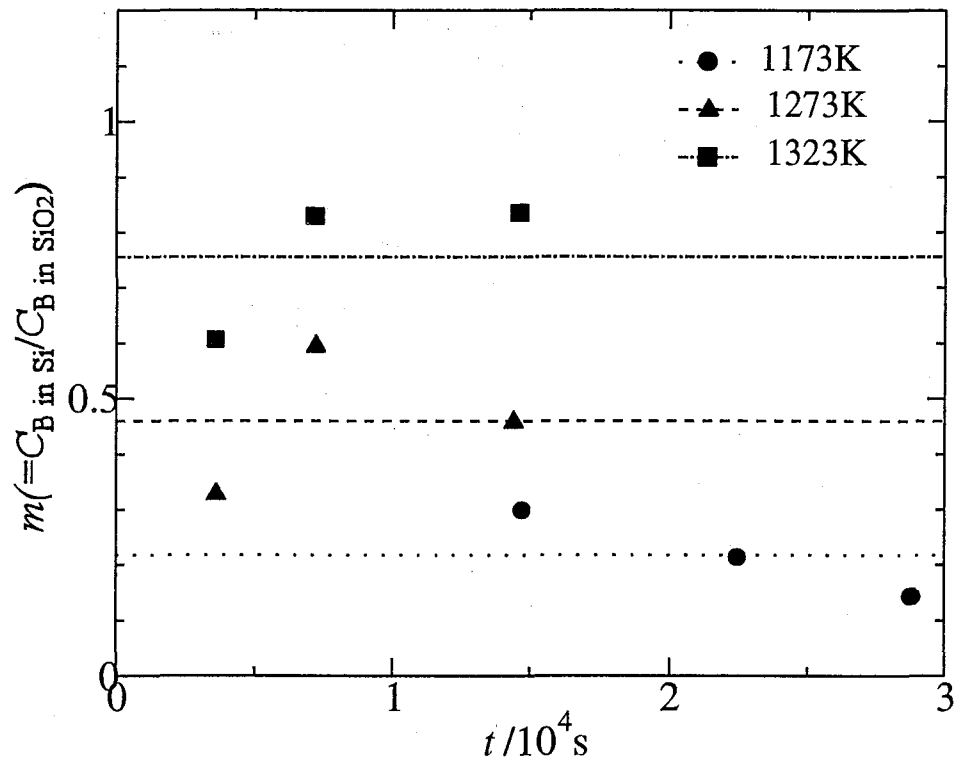


Fig. 4.5: Time dependence of boron segregation coefficient at SiO_2/Si interface.

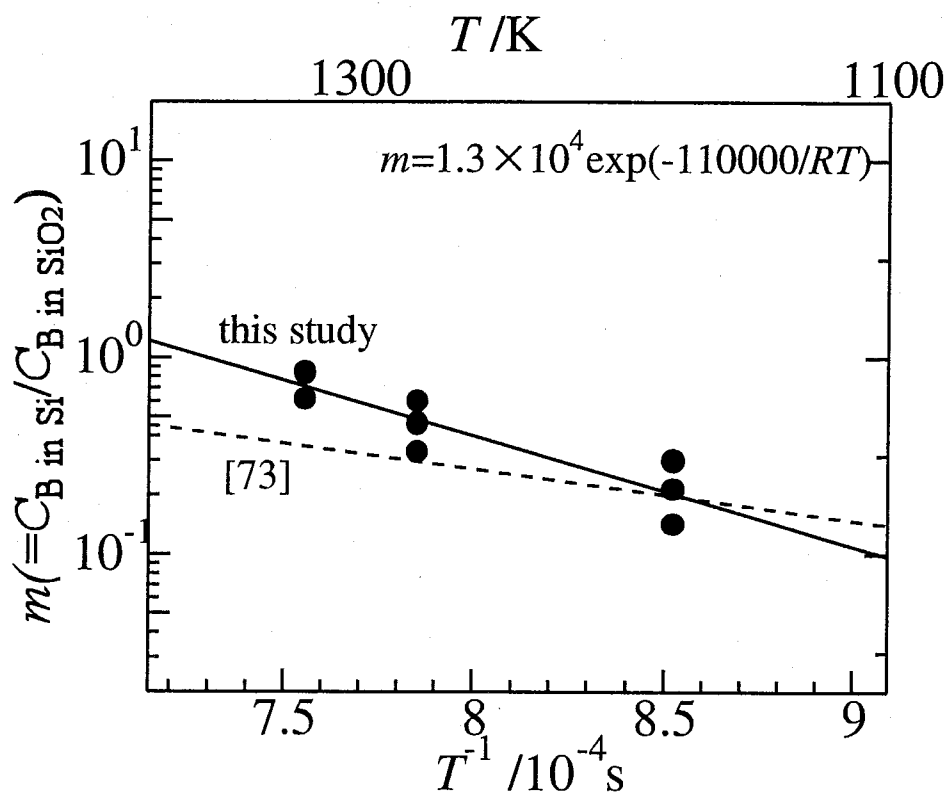


Fig. 4.6: Temperature dependence of boron segregation coefficient at SiO_2/Si interface.

4.3.3 Si 中のホウ素の活量係数

Fig. 4.7 に、拡散源温度 909K、拡散温度 1179K、拡散時間 346ks の Si 試料中のホウ素の濃度分布測定結果を示す。

また $^{16}\text{O}^+$ のカウント数も同時に示す。左縦軸は Si 層中のホウ素濃度のみを表している。170nm 付近で見られる $^{16}\text{O}^+$ の急激な増加から、Si/SiO₂ 界面の位置を知ることができる。また、表面では酸素はほとんど検出されておらず、拡散実験中に試料表面の酸化はおこらなかったことが確認される。同様に各試料中のホウ素濃度分布を測定し、 $^{16}\text{O}^+$ カウントが安定したところでの B 濃度を表面濃度とした。

求めたホウ素濃度をモル分率 x_B に換算し、その対数に対して、実験的に制御した活量 a_B の値の対数をプロットしたものを Fig. 4.8 に示す。

温度による違いはあまり明確に見られないが、1179K の値を結んだ直線は傾き 1 に近い。これは、 a_B が x_B に比例すること、つまり Henry 則が成り立っていることを示している。

この関係から、次式に従って Si 中のホウ素の活量係数 γ_B を求めた。

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (4.35)$$

得られた活量係数の温度依存性を Fig. 4.9 に示す。

Si 中のホウ素の活量係数の温度依存性は、B のモル分率 $x_B = 10^{-3} \sim 10^{-2}$ の範囲で

$$\gamma_{B \text{ in Si}} = 4.5 \times \exp\left(-\frac{54000}{RT}\right) \quad (4.36)$$

と表される。

活量係数の値は負に偏寄し、温度が高くなると 1 に近づいている。このことから、ホウ素はシリコン中に取り込まれやすい傾向にあるといえる。

4.3.4 SiO₂ 中のホウ素の活量係数

Fig. 4.4 に示すホウ素濃度分布から、表面濃度を求めた。 $^{16}\text{O}^+$ カウントが安定したところでの B 濃度を表面濃度とした。4.2.3 で作製した試料についても同様に表面濃度を求めた。

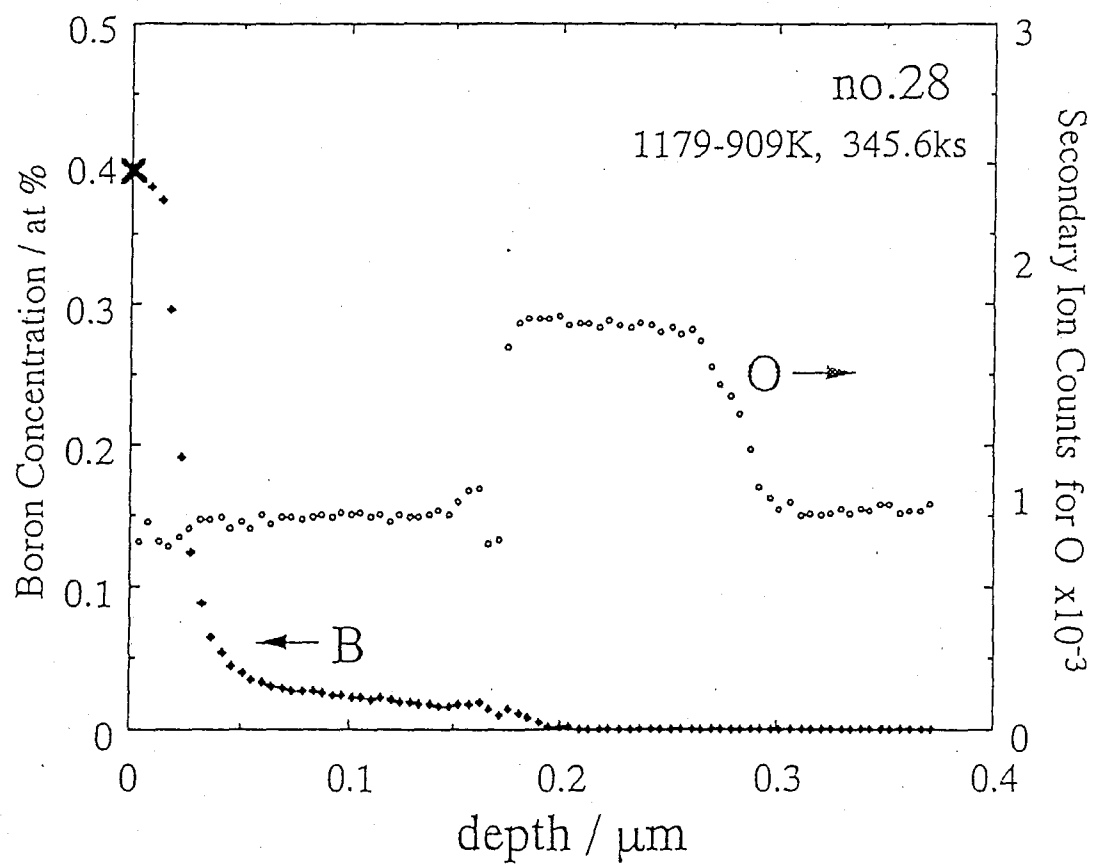


Fig. 4.7: Boron penetration profile in Si, diffused at 1179K for 346ks.

ホウ素は SiO_2 中で B_2O_3 として存在しているが、 $\text{BO}_{1.5}$ という形にして結果を整理する。求めたホウ素濃度をモル分率 $x_{\text{BO}_{1.5}}$ に換算し、その対数に対して、実験的に制御した活量 $a_{\text{BO}_{1.5}}$ の値の対数をプロットしたものを、1273KについてFig. 4.10に示す。

この $a_{\text{BO}_{1.5}}$ の値は、4.2.5で求めた $a_{\text{B}_2\text{O}_3}$ に対して、

$$a_{\text{BO}_{1.5}} = \sqrt{a_{\text{B}_2\text{O}_3}} \quad (4.37)$$

という関係にある。

この図から、 $a_{\text{BO}_{1.5}}$ の値が0.032以下の範囲では、 $\log(a_{\text{BO}_{1.5}})$ は $\log(x_{\text{BO}_{1.5}})$ に対して傾き1の直線にほぼ乗っている。つまり、この範囲ではHenry則に従うということがわかる。

式4.35より、 $a_{\text{BO}_{1.5}} = 0.032$ 以下の値について活量係数 $r_{\text{BO}_{1.5}}$ を求め、濃度の関数としてFig. 4.11に示す。

この濃度範囲ではHenry則に従うため活量係数に濃度依存性はなく、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5}} = 0.5$ と求められる。

そのほかの温度についても同様の計算を行い、活量係数の温度依存性を得る。その結果をFig. 4.12に示す。

温度依存性は、 $\text{BO}_{1.5}$ のモル分率 $x_{\text{BO}_{1.5}} = 10^{-3} \sim 10^{-1}$ の範囲で次式のように表される。

$$\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in } \text{SiO}_2} = 7.2 \times \exp\left(-\frac{29000}{RT}\right) \quad (4.38)$$

活量係数の値は負に偏寄し、温度が高くなると1に近づいている。このことから、 $\text{BO}_{1.5}$ は SiO_2 中に取り込まれやすい傾向にあるといえる。

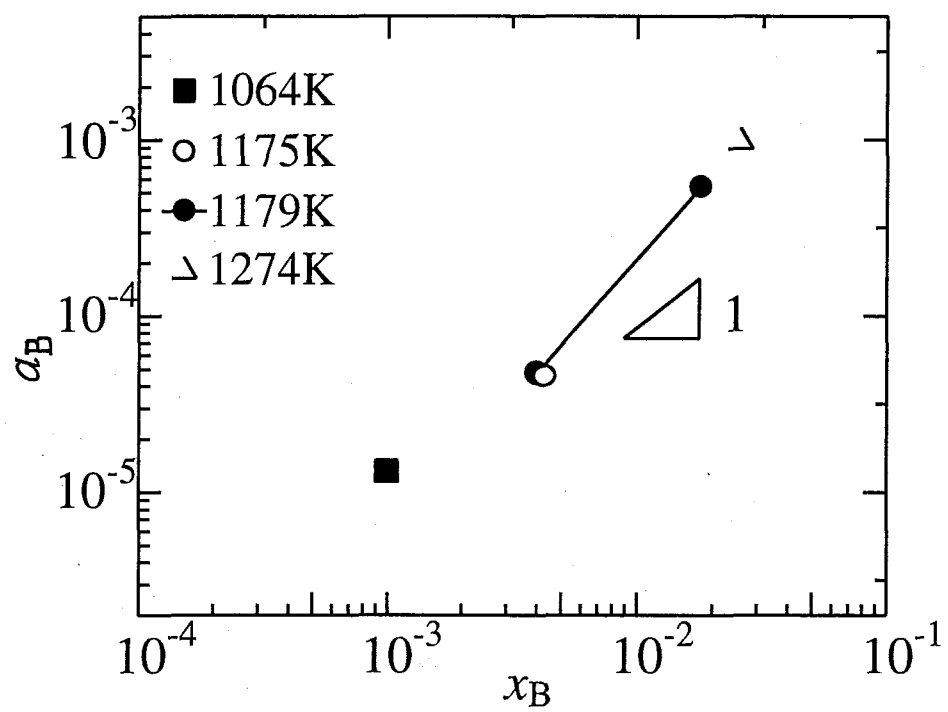


Fig. 4.8: Relation between boron activity and mole fraction for B in Si.

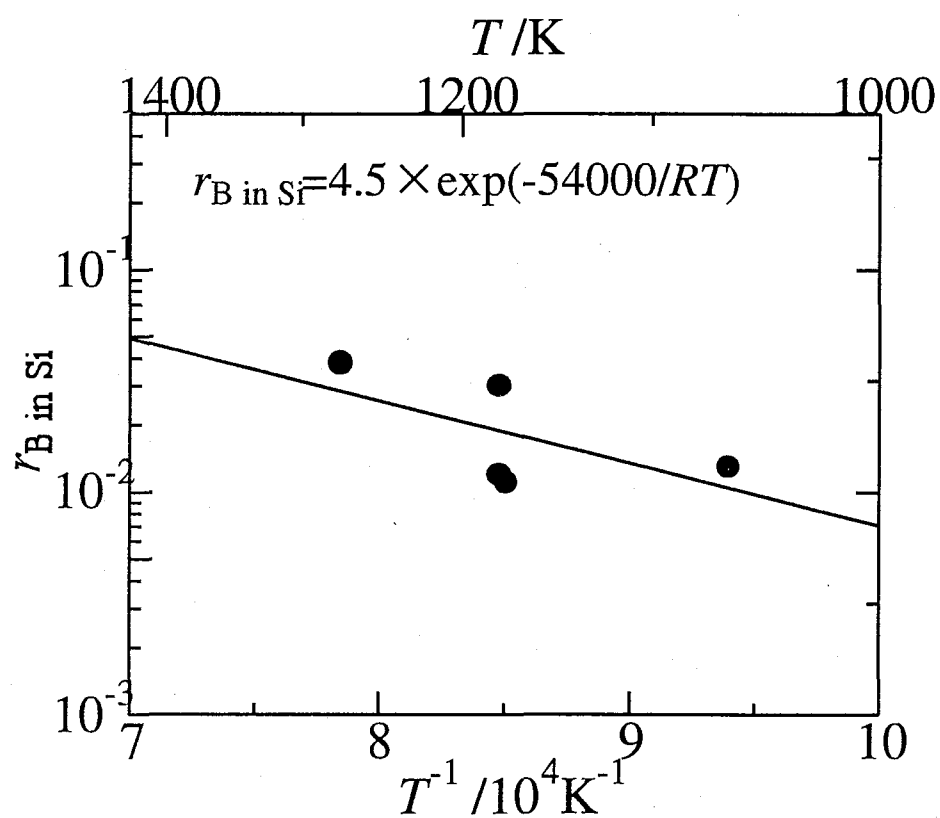


Fig. 4.9: Temperature dependence of boron activity coefficient in Si.

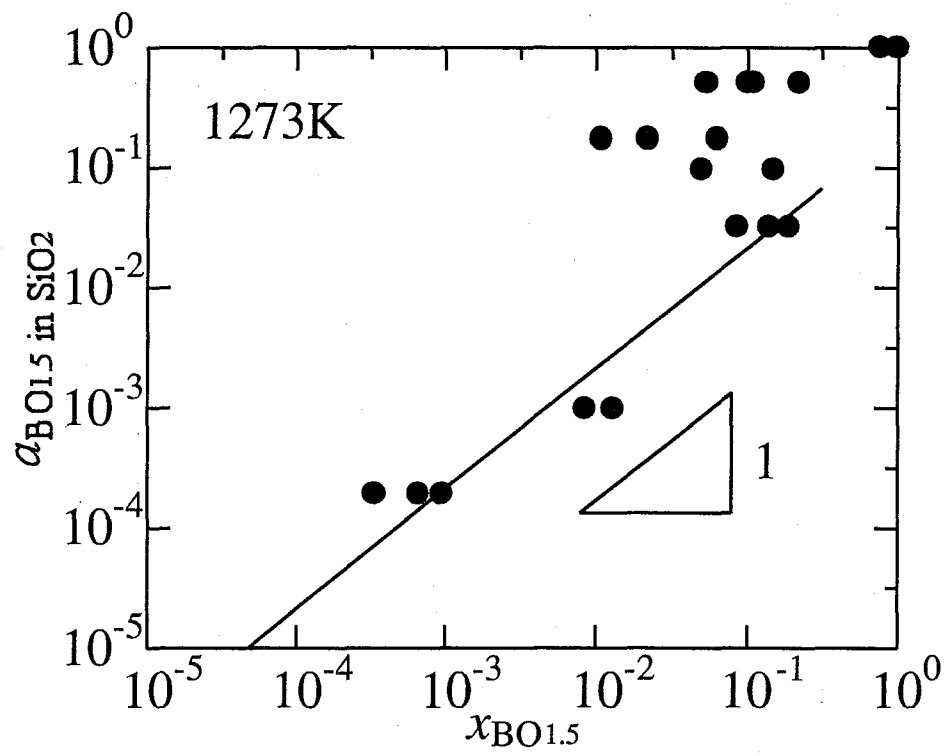


Fig. 4.10: Relation between boron activity and mole fraction of $\text{BO}_{1.5}$ in SiO_2 at 1273K.

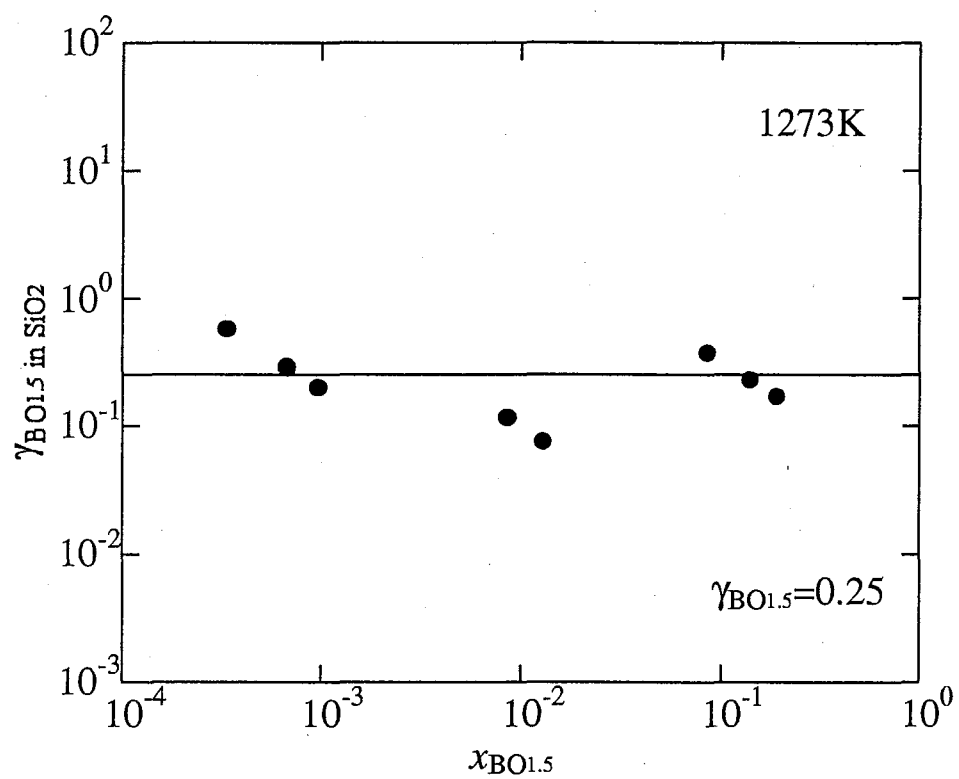


Fig. 4.11: Activity coefficient of $\text{BO}_{1.5}$ in SiO_2 at 1273K.

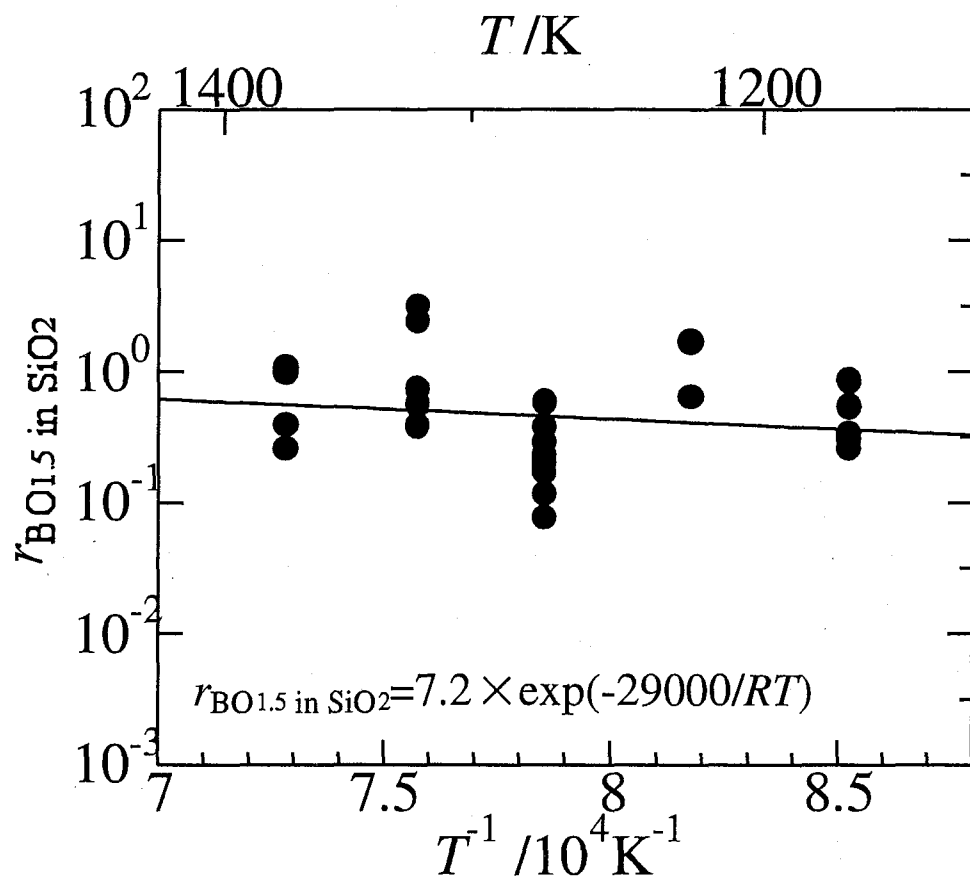


Fig. 4.12: Temperature dependence of $\text{BO}_{1.5}$ activity coefficient in SiO_2 .

4.4 考察

4.4.1 ホウ素の溶解熱

成分 i の活量係数 γ_i は、微量 δn_i mol を温度 T 、圧力 P 一定で溶液に溶かしたときに 1mol 当たり吸収される熱量である、混合の部分モルエンタルピー（溶解熱） $\Delta \bar{H}_i^M$ と次式のような関係がある [76]。

$$\frac{\partial(R \ln \gamma_i)}{\partial(1/T)} = \Delta \bar{H}_i^M \quad (4.39)$$

本実験の結果から、Si 中の B の活量係数の温度依存性は式 4.36 で表される。よって、式 4.39 より、Si(s) 中の B の溶解熱 $\Delta \bar{H}_B^M$ は、

$$\Delta \bar{H}_B^M / \text{kJmol}^{-1} = -54 \quad (4.40)$$

という値を持つ。この値より、Si(s) 中に B(s) が溶解する反応は、発熱反応であることがわかる。

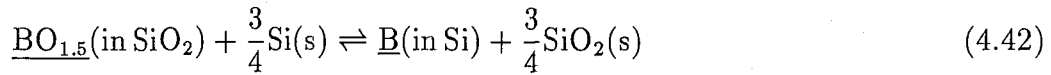
SiO₂ 中の BO_{1.5} の活量係数の温度依存性は式 4.38 で表される。式 4.39 より、SiO₂(s) 中の BO_{1.5}(s) の溶解熱 $\Delta \bar{H}_{\text{BO}_{1.5}}^M$ は、

$$\Delta \bar{H}_{\text{BO}_{1.5}}^M / \text{kJmol}^{-1} = -29 \quad (4.41)$$

という値を持ち、SiO₂(s) 中に BO_{1.5}(s) が溶解する反応は、発熱反応であることがわかる。

4.4.2 界面における反応と平衡偏析係数

SiO₂/Si 界面において



という平衡が成り立っているとする。この反応の平衡定数は、

$$K = \frac{a_{\text{B in Si}} a_{\text{SiO}_2}^{3/4}}{a_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2} a_{\text{Si}}^{3/4}} \quad (4.43)$$

ここで $a_{\text{SiO}_2} = a_{\text{Si}} = 1$ とすると、式 4.43 は

$$K = \frac{a_{\text{B in Si}}}{a_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}} \quad (4.44)$$

となる。また、反応 4.42 の標準ギブスエネルギー変化 ΔG° は、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4.45)$$

と表される。平衡偏析係数 m を、界面における、Si 中の B のモル分率に対する SiO_2 中の $\text{BO}_{1.5}$ のモル分率の比と定義し直すと、次式のようになる。

$$\begin{aligned} m^* &\equiv \frac{x_{\text{B in Si}}}{x_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}} \\ &= \frac{\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}}{\gamma_{\text{B in Si}}} \frac{a_{\text{B in Si}}}{a_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}} \\ &= \frac{\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}}{\gamma_{\text{B in Si}}} K \\ &= \frac{\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}}{\gamma_{\text{B in Si}}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \end{aligned} \quad (4.46)$$

4.3.2 で求めた界面濃度をモル分率に換算し、その比 m^* の温度依存性を Fig. 4.13 に示す。温度依存性は次式で表される。

$$m^* = 5.2 \times 10^4 \exp\left(-\frac{110000}{RT}\right) \quad (4.47)$$

また、Fair ら [74] の (100)Si を用いた dry 酸化と wet 酸化の値も共に示す。値はほぼ近いが、Fair らの値の方がやや大きく、傾きは小さい。

ここで、式 4.46 において、活量係数 $\gamma_{\text{B in Si}}$ 、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}$ に式 4.36、4.38 に示す値を用い、 ΔG° を熱力学データ [56] から計算した m^* の値を Fig. 4.13 に一転鎖線で示す。この計算結果は非常に大きく、過去の報告例からもかけ離れている。経験的にホウ素の平衡偏析係数は 1 より小さくなることは明らかになっているので、この計算結果が 1 以上になっていることだけでも現実的な値ではないと言える。この原因として、計算に用いた ΔG° は純粋な結晶のものであること、あるいは m^* を求める際に用いた界面濃度よりも $\gamma_{\text{B in Si}}$ 、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}$ を求める際に用いた表面濃度の方が 1 桁以上大きいことが考えられる。

非晶質 SiO_2 の ΔG° はデータがないため、ここでは結晶の値で近似するよりない。そこで、表面濃度と界面濃度の差による活量係数の誤差について考える。

4.3.3、4.3.4 では活量係数に濃度依存性はないとしたが、これは見かけ上のものでありさらに濃度が低くなると活量係数が変化すると仮定する。Fig. 4.9、4.12 か

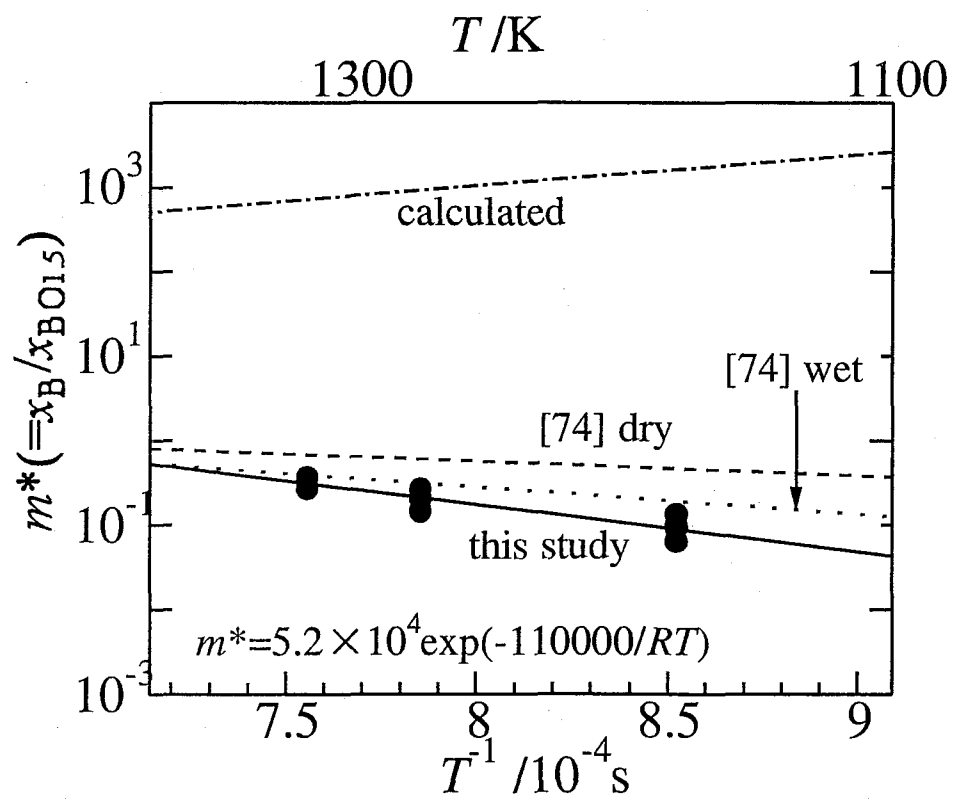


Fig. 4.13: Temperature dependence of boron segregation coefficient, m^* at SiO_2/Si interface.

らわかるように、 $\gamma_{\text{B in Si}}$ 、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}$ は共に負に偏寄しているため、濃度が低くなると活量係数は小さくなることが予測される。式 4.46 より、 m^* が小さくなるためには $\gamma_{\text{B in Si}}$ は大きくなり、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}$ が小さくならなければならない。本実験で測定した表面濃度より低い濃度で活量係数を求めた場合、 $\gamma_{\text{B in Si}}$ が大きくなることはないので、ここでは測定した $\gamma_{\text{B in Si}}$ は正しいと仮定して、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}$ に濃度依存があると考ええる。

4.4.3 SiO₂ 中の BO_{1.5} の活量係数の濃度依存性

本実験で求めた m^* 及び $\gamma_{\text{B in Si}}$ が正しいと仮定して、SiO₂ 中の BO_{1.5} の活量係数 $\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}$ を逆算する。計算結果を Fig. 4.14 に示す。逆算した結果は、

$$\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2} = 2.9 \times 10^4 \exp \left(-\frac{210000}{RT} \right) \quad (4.48)$$

となり、4.3.4 で求めた値より 3–4 桁小さくなった。この違いは、4.3.4 において活量係数の算出に用いた表面濃度 $x_{\text{BO}_{1.5}}$ が $10^{-3} \sim 10^{-1}$ であったのに対して、界面濃度は $x_{\text{BO}_{1.5}}$ が $10^{-5} \sim 10^{-3}$ であることを考慮すれば適当な値であるといえる。

4.5 結言

SiO₂/Si 界面におけるホウ素の平衡偏析係数の精密な測定を行い、また SiO₂ 中、Si 中のホウ素の活量係数を測定して、平衡偏析係数の値と比較することを目的として、ホウ素粉末から生じる蒸気を拡散源に用いて、SiO₂/Si 試料にホウ素を拡散させ、2 次イオン質量分析により濃度分布を測定した。

1. SiO₂/Si 界面におけるホウ素の平衡偏析係数は、1173–1323K の温度範囲で、

$$m = 1.3 \times 10^4 \exp \left(-\frac{110000}{RT} \right)$$

という温度依存性を示す。

2. 平衡偏析係数を、Si 中の B のモル分率に対する SiO₂ 中の BO_{1.5} のモル分率の

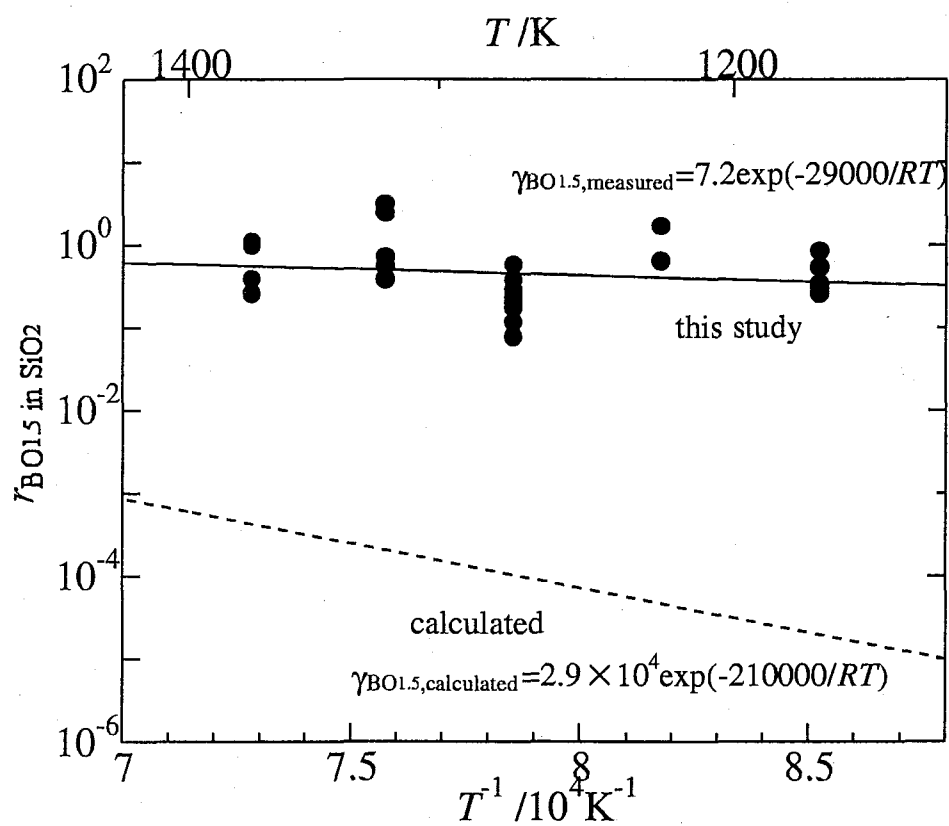


Fig. 4.14: Calculated $\text{BO}_{1.5}$ activity coefficient from boron segregation coefficient.

比と定義し直すと、

$$m^* \equiv \frac{x_{\text{B in Si}}}{x_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2}} = 5.2 \times 10^4 \exp\left(-\frac{110000}{RT}\right)$$

と表される。

3. Si中のホウ素の活量係数は、温度1064–1273K、Bのモル分率 $x_{\text{B}} = 10^{-3} \sim 10^{-2}$ の範囲で

$$\gamma_{\text{B in Si}} = 4.5 \times \exp\left(-\frac{54000}{RT}\right)$$

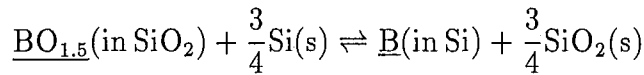
という温度依存性を示す。

4. SiO₂中のBO_{1.5}の活量係数は、温度1173–1373K、BO_{1.5}のモル分率 $x_{\text{BO}_{1.5}} = 10^{-3} \sim 10^{-1}$ の範囲で

$$\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2} = 7.2 \times \exp\left(-\frac{29000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示す。

5. 界面において



という平衡が成り立っているとすると、SiO₂中のBO_{1.5}の活量係数は、BO_{1.5}のモル分率 $x_{\text{BO}_{1.5}} = 10^{-5} \sim 10^{-3}$ の範囲で

$$\gamma_{\text{BO}_{1.5} \text{ in SiO}_2} = 2.9 \times 10^4 \exp\left(-\frac{210000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示すと求められる。

以上の結果より、以下の結論を導いた。

SiO₂/Si界面におけるホウ素の平衡偏析係数は1173–1323Kの温度範囲で1よりも小さく、正の温度依存性を示す。また、Si中、SiO₂中のB、BO_{1.5}は発熱混合し、Si、SiO₂に取り込まれる傾向にある。

第5章 10nm以下の熱酸化シリカ薄膜中のホウ素の拡散機構

5.1 緒言

5.1.1 工業的背景と本研究の目的

第2章及び第3章において、酸化膜の構造を変えずに不純物による拡散係数・拡散機構の違いについて考察した。そこで本章では、非常に薄いシリカ薄膜中のホウ素の拡散係数を測定し第2章と比較することで、拡散する不純物という因子は固定して、薄膜という構造が拡散機構にどのような影響を与えるかを調べる。

これまでに報告されている SiO_2 中の不純物拡散の研究の多くは、 SiO_2 バルクあるいは厚さ 100nm 以上の薄膜に関して行われたものである。しかし、近年の半導体デバイスの高密度化・微細化に伴って、厚さ 10nm 以下の熱酸化膜をゲート酸化膜として実用化することがすでに実用化されている。

Fig. 5.1 に、プロセス技術の推移を示す。この 20 年の間に、DRAM (Dynamic Random Access Memory) 集積度は 64Kbit から 256Kbit に高集積化している。その間にウェハの大きさが 125mm から 300mm と巨大化しているのに対して、ゲート電極の加工長さは $2\mu\text{m}$ から $0.3\mu\text{m}$ へ、p-n 接合の深さは $0.5\mu\text{m}$ から $0.1\mu\text{m}$ へ、そしてゲート酸化膜の厚さは 50nm から 7nm へと微細化が進んでいる。近い将来にはさらに薄いゲート酸化膜の MOS デバイス実用化が期待されており、5nm あるいは 3nm のゲート酸化膜についてはすでに研究段階に入っている。

このような極薄膜は、果たしてバルクと同じ物理的及び化学的性質を持つと考えてよいのだろうか。例えば厚さ 8nm 以下の薄膜領域の酸化においては、シリコン酸化膜の生成速度は、Deal-Grove 理論 [77] によって説明される通常の酸化速度よりも速くなるという報告がある。このごく初期段階の速い酸化速度は、空間電

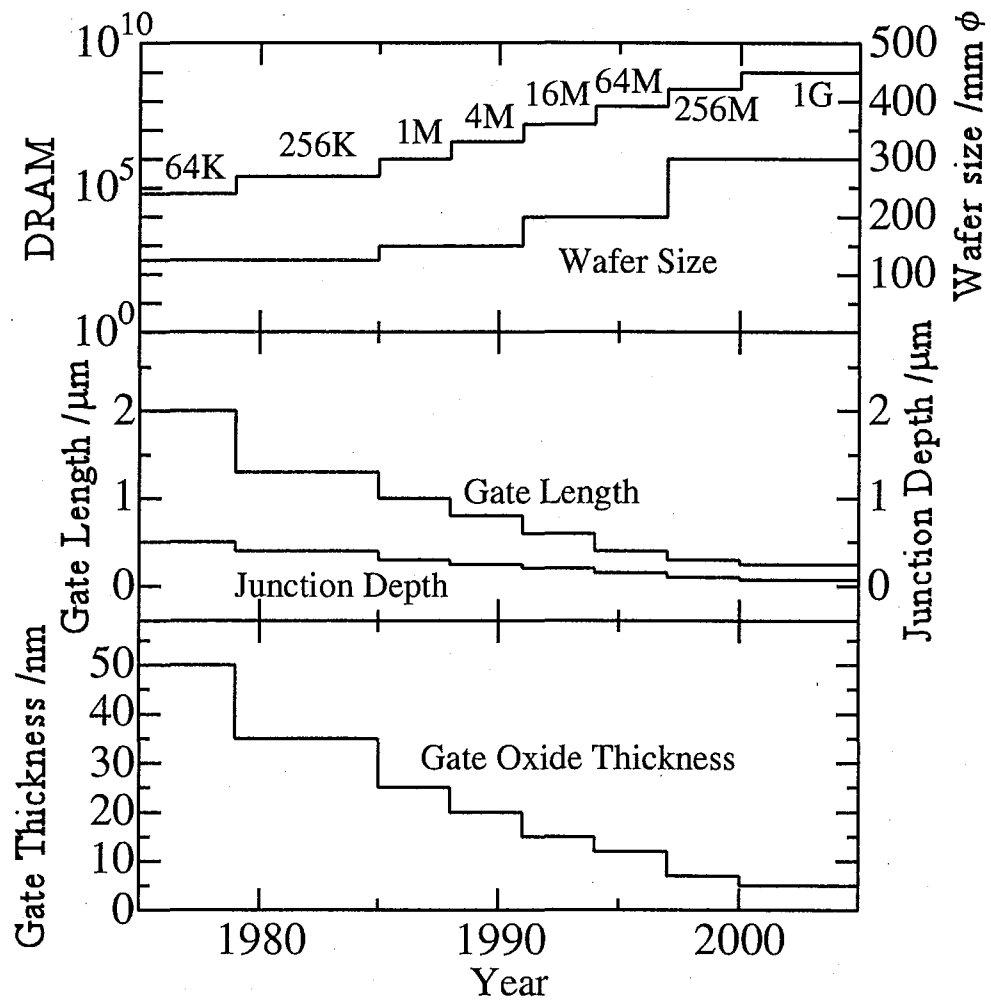


Fig. 5.1: Progress in the process technology.

荷の影響を取り入れて Cabrera と Mott [78] により説明されている。

一般に、薄膜中の拡散係数は膜厚に依存しないとされているが、このような非常に薄い薄膜においてもバルクと同様の拡散機構を持つという確証はない。

横堀 [79] は熱酸化シリカ膜中のホウ素の拡散実験を行い、厚さ 10nm の SiO_2 膜までは 500nm の SiO_2 膜とほぼ等しい拡散係数が得られると報告している。そこで、本研究では厚さ 10nm 以下の熱酸化膜を作製しホウ素の拡散係数を測定して、第 2 章で求めた拡散係数と比較する。そして 500nm と 10nm 以下という厚さによる構造の違いが拡散機構に与える影響を考察することを目的とする。

5.1.2 従来の研究

Nédélec ら [80] は、p、n 型 (100)Si を乾燥酸素中、1173K で酸化し、厚さ 5-17nm の酸化膜を作製した。その酸化膜の上に多結晶 Si を CVD 蒸着し、多結晶 Si 中に B^+ をイオン注入して拡散源とした。B の外方拡散を防ぐための SiO_2 膜をさらに堆積させ、1173-1373K で窒素中で拡散させた。拡散後 SiO_2 マスク、多結晶 Si、 SiO_2 薄膜を除去し、Si 基板中のホウ素濃度を SIMS により測定した。

多結晶 Si 中のホウ素濃度が常に一定である場合、多結晶 Si の界面における SiO_2 中のホウ素濃度も一定であるから、2.2.1 で述べたと同様に、 SiO_2 中、基板 Si 中について拡散方程式は式 2.1、2.2 で表される。また、初期条件、境界条件は式 2.3-2.6 で与えられる。このとき、Si 中のホウ素濃度は次式で表される。

$$C_2(x, t) = m(1 - \alpha)C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \text{erfc} \left\{ \frac{(2n+1)x_0 + rx}{2\sqrt{D_1 t}} \right\} \quad (5.1)$$

ここで、

$$\alpha = \frac{m-r}{m+r}, \quad r = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$$

である。 $x_0/(2\sqrt{D_1 t}) > 0.7$ のとき、式 5.1 は

$$C_2(x, t) = m(1 - \alpha)C_0 \text{erfc} \left\{ \frac{x_0}{2\sqrt{D_1 t}} \right\} \quad (5.2)$$

と近似することができる。よって次式より、拡散時間を t 、 t' と変えて SiO_2/Si 界面における Si 中のホウ素濃度を測定すれば、 SiO_2 中の拡散係数 D_1 を求めること

ができる。

$$\frac{C_2(0,t)}{C_2(0,t')} = \frac{\operatorname{erfc}\left\{\frac{x_0}{2\sqrt{D_1t}}\right\}}{\operatorname{erfc}\left\{\frac{x_0}{2\sqrt{D_1t'}}\right\}} \quad (5.3)$$

このようにして算出した SiO_2 中のホウ素の拡散係数の温度依存性を Fig. 5.2 に示す。酸化膜中の拡散係数は

$$D_{\text{ox}}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 2 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{310000}{RT}\right) \quad (5.4)$$

と求められ、拡散係数は膜厚に依存しないと結論している。

Aoyama ら [81] は、n 型 (100)Si を用いて 10% O_2 中、1273K で酸化を行い、厚さ 3.5、4.5、6.0nm の酸化膜を作製した。そして Nédélec らと同様の実験及び多結晶 Si 中に B^+ イオンに加えて F^+ イオンを注入する実験を行い、1073–1373K で拡散させた。B の拡散係数の膜厚依存性を Fig. 5.3 に示す。 B^+ のみを拡散させた試料では、拡散係数に膜厚依存性は見られなかった。ところが、 B^+ に加えて F^+ を注入すると、B の拡散係数は 1 桁から 2 桁大きくなっている。これは F^+ が SiO_2 のネットワークを切り、拡散サイトを増やすためであると推測している。また F^+ 存在下では、膜が薄くなると拡散係数が大きくなり、その変化は温度が高いほど著しい。著者らは、膜が薄いほど、また温度が高いほど、(ドーズ量が同じであっても) SiO_2 薄膜中に含まれる F 濃度が高くなっており、そのためにホウ素の拡散係数も大きくなったと説明しているが、F 濃度が高くなった理由については述べられていない。

Miyake[82] は厚さ 3.5nm の酸化膜中の B の拡散係数を測定した。実験方法は Nédélec ら、Aoyama らとほぼ同様であるが、B の外報拡散を防ぐための SiO_2 の堆積は行わず、多結晶 Si への B^+ イオン注入後、窒素中、1173K で 10min 熱処理し、注入した B^+ イオンを多結晶 Si の表面から SiO_2 との界面までの範囲で拡散させた。次に湿潤酸素中及び窒素中で 1173–1223K で拡散させた。その結果、1173K において、窒素中の拡散では $1.6 \times 10^{-22}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ 、湿潤酸素中の拡散では $1.7 \times 10^{-21}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ という値を得た。

Fair[83] は、これらの値をまとめて Fig. 5.4 に示している。この図では、明確な

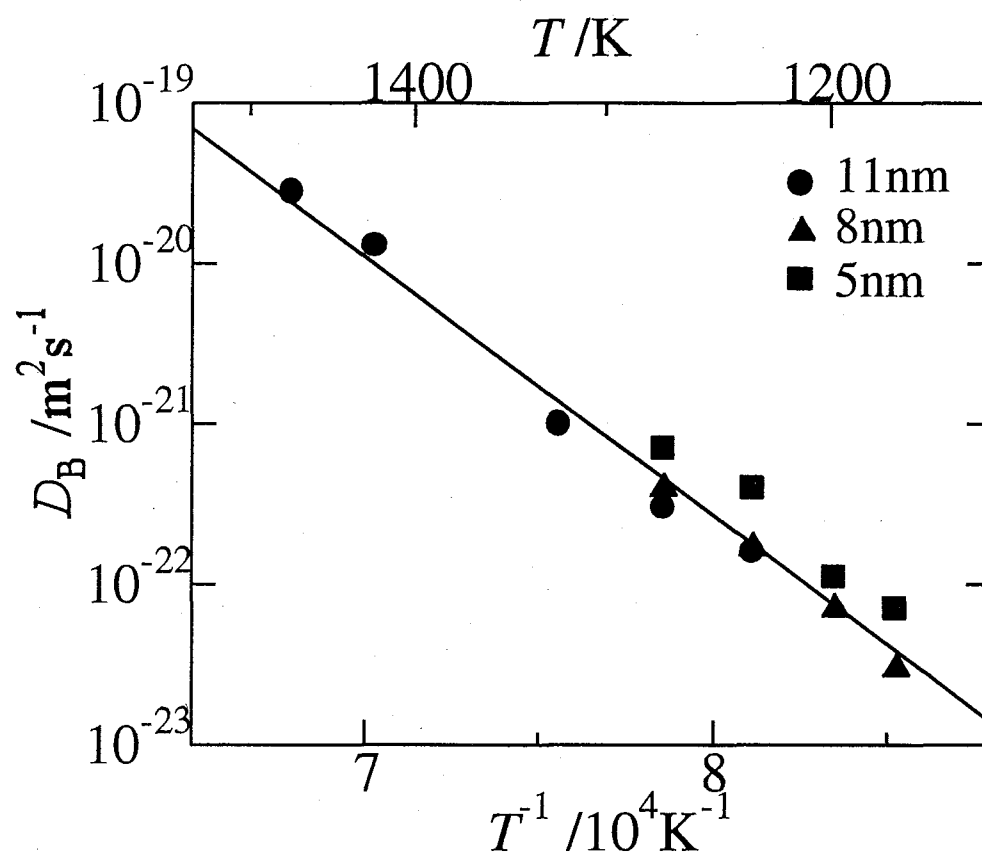


Fig. 5.2: Boron diffusion coefficients in SiO_2 film.

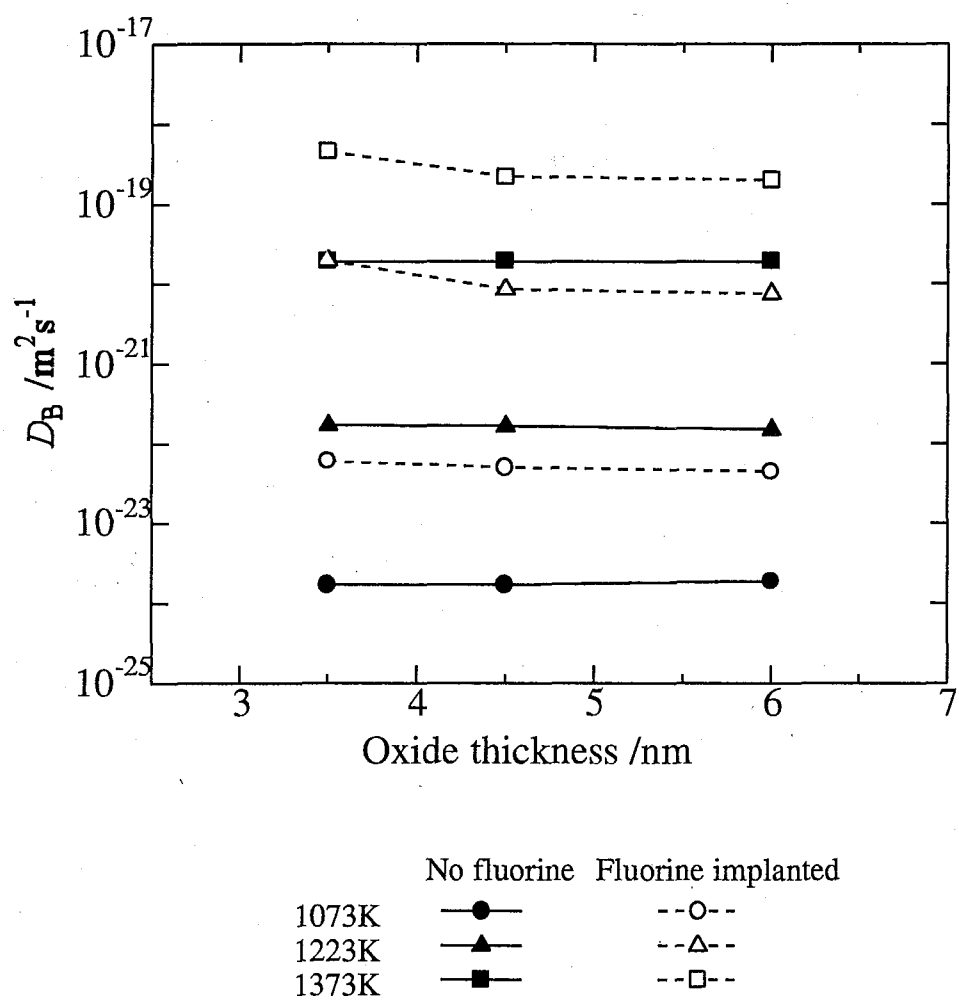


Fig. 5.3: Thickness dependence of boron diffusion coefficients in SiO₂ film.

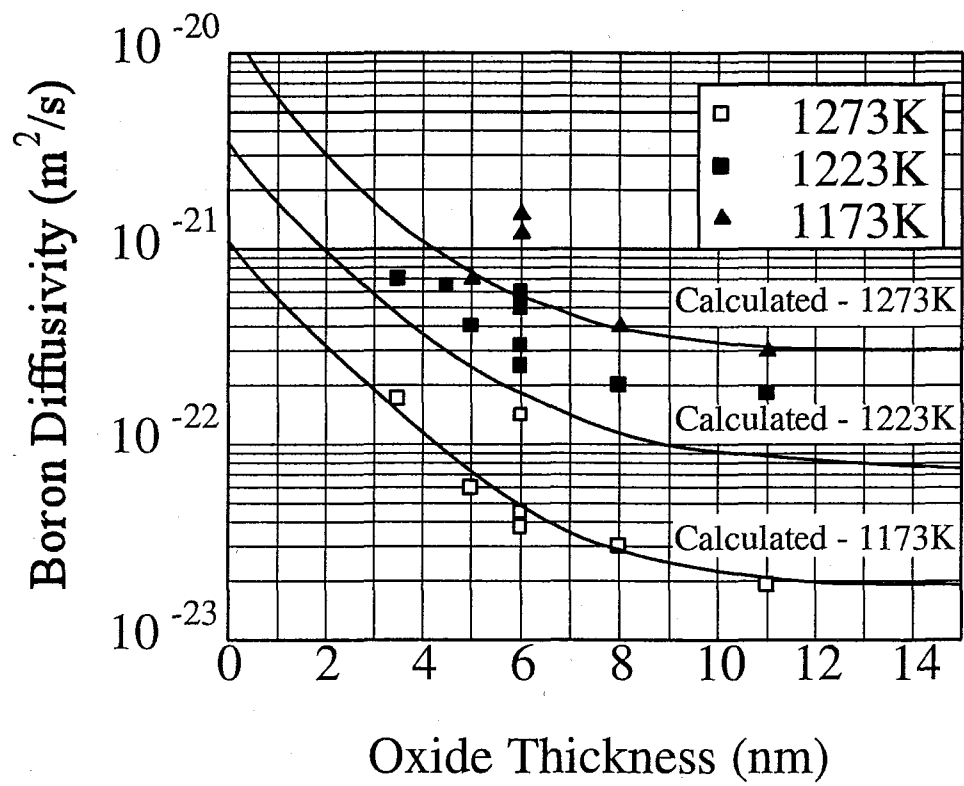
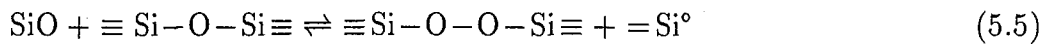


Fig. 5.4: Measured and calculated B diffusivities in SiO_2 from B-implanted poly-Si over SiO_2 as a function of temperature and oxide thickness.

膜厚依存性が現れているように見える。著者は、膜が薄くなると拡散係数が大きくなる理由を次のように説明している。

SiO₂/Si 界面には、熱力学的には SiO が存在する。これは SiO(g) となって SiO₂ 中に拡散し、次式のような反応でパーオキシ欠陥を生成する。



生成した $=\text{Si}^{\circ}$ は SiO₂ と反応するか、Si 中に入る。パーオキシ欠陥 $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ はドーパントの拡散サイトとなる。この欠陥の分布は SiO の拡散によるため、その存在密度は界面に近いほど高くなる。つまり、膜が薄いほど膜中のパーオキシ欠陥濃度が高くなり、それだけ拡散サイトが増えるために、拡散係数が大きくなる。

この説明では拡散サイトとしてパーオキシ欠陥のみを考えているが、そのほかの E' 中心や非架橋酸素などの欠陥が関わっていないという確証はない。また、Fig. 5.4 では 3.5nm で Aoyama ら、Miyake のデータ、4.5、6.0nm で Aoyama らのデータ、5.0、8.0、11nm で Nédélec らのデータを用いており、すべてのデータが同じ条件で得られたものではない。しかも、被引用者らは膜厚依存性を認めていないのである。このような議論はやや厳密さに欠けると言えるだろう。さらに、引用されているデータは、すべて Si 中のホウ素プロファイルから計算して得られたもので、実際に SiO₂ 中の濃度分布を測定しているわけではないという問題がある。

そこで、本研究では薄膜中のホウ素の濃度分布を直接測定し、拡散係数を求めて、厚さ 10nm 以下の酸化膜中の拡散係数を 500nm の膜中のそれと比較し、膜厚依存性があるかどうかを確認する。

5.2 実験方法

5.2.1 薄膜の作製

本実験に用いた Si 基板は、B(ホウ素) ドープの p 型、比抵抗 3 ~ 5Ω・cm、面方位 (100) のものである。B の濃度は、 $8 \times 10^{14} \text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度であり、Si の濃度に対する B の濃度の割合は、約 0.01ppm である。Si 基板は、約 5% のフッ化水素酸で自然酸化膜を除去し、イオン交換水で洗浄した後、乾燥させ、酸化した。

酸化装置には Fig.2.2 に示したものと同様のものを用いた。酸化ガスとして用いられた酸素は、シリカゲルと塩化カルシウムで脱水した後、酸化炉内に導入した。反応管を流れる酸素の量は、室温、大気圧中で $5 \times 10^{-6} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ とした。酸化は、炉内を酸素で 1.8ks 以上置換した後、Si 基板を炉の均熱部に挿入することによって開始した。酸化温度は 1073K とし、0.6–2.4ks 酸化を行って、厚さ約 4.5–18.0nm の SiO_2 熱酸化膜を作製した。

作製した SiO_2 膜の厚さは、室温、大気中において多入射角多波長自動エリプソメータを用いて測定した。測定波長は 430–640nm、入射角は 65–75° とした。なお、エリプソメータのデータの解析は、工藤と佐藤 [54] の方法を用いた。

5.2.2 ホウ素の拡散

Fig.5.5 に、拡散装置図を示す。炉内には、長さおよそ 20mm の 2 つの均熱部があり、その温度がそれぞれ 1073K および 1273K であるとき、2 つの均熱部間の距離は、205mm であった。一方の均熱部 (Zone 1) は、拡散源の蒸気圧を制御するためのもので、本実験では 973–1073K とした。またもう一方の均熱部 (Zone 2) は、拡散源から生じた蒸気中のホウ素を SiO_2 膜中に拡散させるためのもので、本実験では拡散温度を変化させるため、1173–1273K とした。

次に試料の作製方法について述べる。炉内の二つの均熱部に位置するよう試料及びアルミナボートに入れたホウ素粉末を置き、この石英管を油回転ポンプ及び油拡散ポンプで 10^{-1}Pa 以下の真空に引いた。石英管に吸着している水分、酸素あるいは窒素を除去するために、試料を温めないように石英管をバーナーで約 3 分間炙った。その後管内を 99.99999vol% の高純度 Ar で置換し、もう一度油回転ポンプ及び油拡散ポンプで真空に引いて封入した。また、本実験では管内の酸素分圧をより精密に制御するために、試料及びホウ素粉末と共に、それぞれの均熱部にはいるように酸素ゲッターとして Si 粒を置いた。

本実験では拡散係数の膜厚依存性を得ることを目的とするため、拡散実験中に SiO_2 膜厚が一定でなければならない。しかし、酸化膜が非常に薄いために、微量の酸素によっても Si の酸化が起こってしまう。そこで石英管の外側から透過して

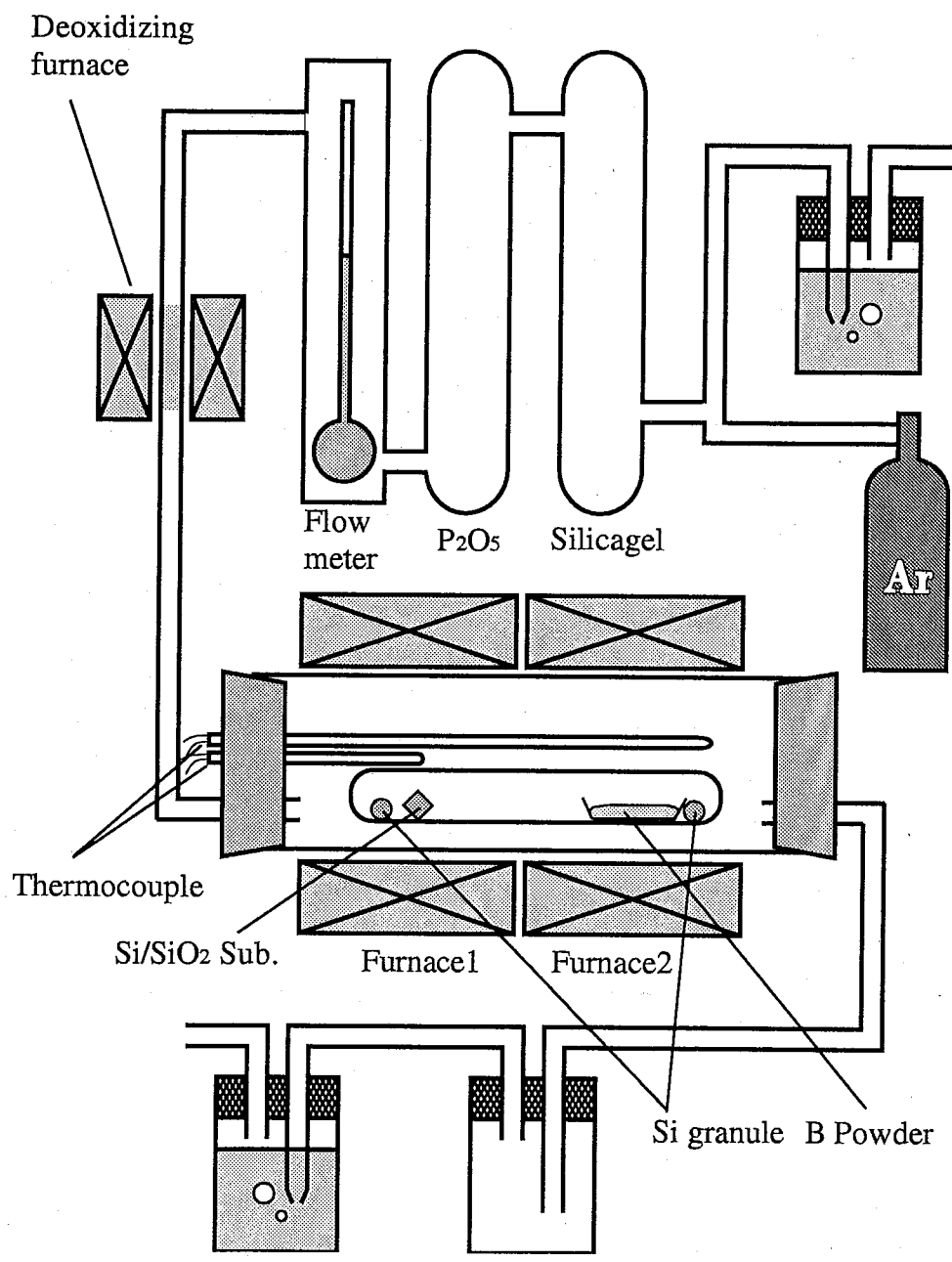


Fig. 5.5: Experimental apparatus for boron diffusion in ultra thin SiO_2 film.

くる酸素による Si の酸化を防ぐために、炉内にマグネシウムによる脱酸 Ar ガスを流した。このようにして、Table 5.1 に示す条件でホウ素の拡散実験を行った。

Table 5.1: Experimental conditions for boron diffusion.

T_1/K	T_2/K	t/ks	d/nm
973	1173	1.8, 3.6	5.0
			6.0
			6.5
			7.5
			8.5
			9.5
1023	1223	1.8, 3.6	6.0
			6.5
			7.5
			8.5
1173	1273	1.8, 3.6	5.0
			9.5

5.2.3 濃度分布測定

5.2.2 で作製した試料中のホウ素濃度分布を、2 次イオン質量分析 (SIMS) により測定した。測定条件を Table 5.2 に示す。

Table 5.2: Experimental conditions for SIMS measurements.

Primary ion	O_2^+
Primary ion voltage	15kV
Primary ion current	$0.02\ \mu\text{A}$
Raster	$250 \times 250\ \mu\text{m}$
Image field	$150\ \mu\text{m}\phi$
Secondary ion	$^{11}\text{B}^+, ^{16}\text{O}^+, ^{28}\text{Si}^+, ^{30}\text{Si}^+, ^{44}\text{Si}+\text{O}^+$

本実験では非常に薄い試料の測定を行うために、1 次イオンビーム強度を小さくしてスパッタ速度が遅くなるようにした。厚さ 500nm の SiO_2 膜を測定したとき

に比べるとビーム強度は約1/40であり、そのためスパッタ速度は単純計算では40倍になる。標準試料による濃度への換算を行うためには、測定試料と標準試料を同じビーム強度で測定する必要があるため、今回のビーム強度では標準試料の測定に時間がかかりすぎるという点で実験的に困難であり、よって濃度への換算は行わなかった。

5.3 実験結果

5.3.1 ホウ素の濃度分布

膜厚7.5nm、拡散温度1173K、拡散時間1.8ksの試料のSIMSによる濃度分布測定結果例をFig. 5.6に示す。

縦軸は2次イオンカウントであり、標準試料を用いた濃度への換算は行っていない。¹⁶Oのカウントの減少から界面の位置を知ることができる。表面粗さ計による測定の結果、拡散実験の前後では膜厚は変化していなかった。また表面濃度は拡散時間に依存しなかった。

5.3.2 拡散係数の膜厚依存性

2.2.1に述べたように、酸化膜中のホウ素の拡散係数は

$$C_1(x, t) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)x_0 + x}{2\sqrt{D_1 t}} - \alpha \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)x_0 - x}{2\sqrt{D_1 t}} \right\} \quad (-x_0 < x < 0, \quad t > 0) \quad (5.6)$$

と表される。ここで

$$\alpha = \frac{m-r}{m+r}, \quad r = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$$

である。

Fig.5.6に示した拡散温度1173K、拡散時間 $t/\text{ks} = 1.8$ 、膜厚 $x_0/m = -7.5 \times 10^{-9}$ の試料について、4.3.2で求めた平衡偏析係数 $m = 0.164$ 、Si中のホウ素の拡散係数 $D_2/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 5.98 \times 10^{-20}$ [75]を用いて、 $n = 2$ まででコンピューターによるフィッティングを行った。フィッティングの結果をFig. 5.6中に実線で示す。

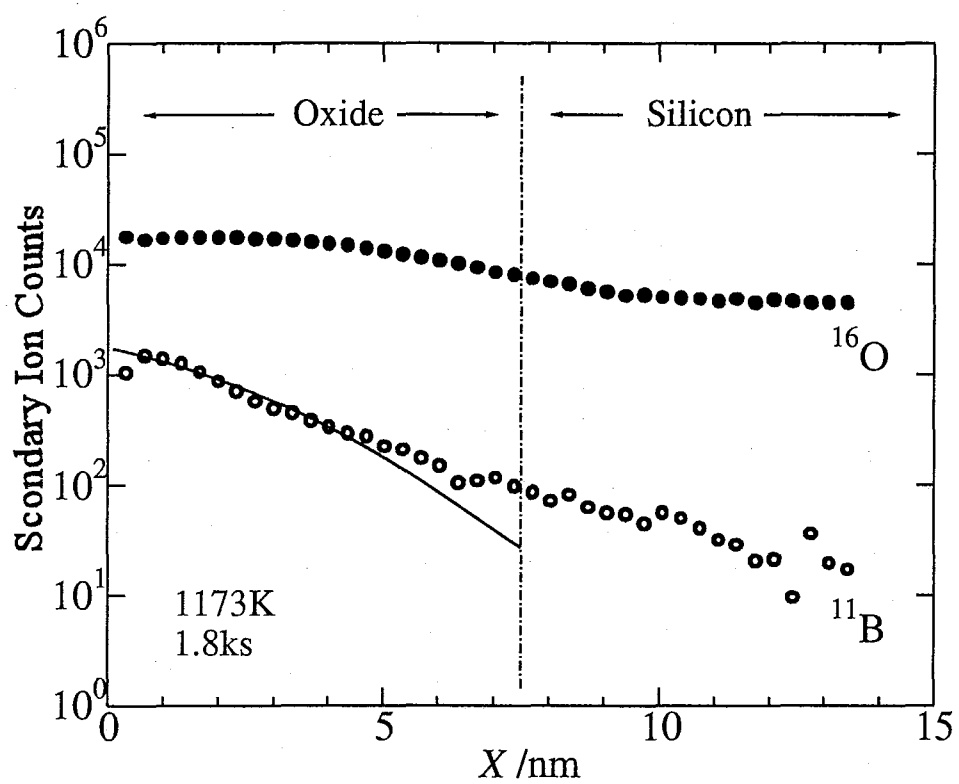


Fig. 5.6: B penetration profile in SiO_2 of 7.5nm in thickness, diffused at 1173K for 1.8ks.

その結果、7.5nmのSiO₂膜中のホウ素の表面カウントは1780、拡散係数は $2.57 \times 10^{-21} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と求められた。測定点のばらつきによる誤差は約10%であった。

同様に、そのほかの試料についても拡散係数を求めた。

拡散係数の膜厚依存性をFig. 5.7に示す。

拡散係数は拡散時間に依存しなかった。よって拡散時間に対する試料が所定温度まで到達するのに要する時間は誤差の範囲内であることがわかる。

また、1173K、1223Kにおいて、拡散係数は誤差の範囲で一定であることがわかった。厚さ500nmのSiO₂膜と比較しても、厚さ10nm以下のSiO₂膜中のホウ素の拡散係数はほぼ一致し、以下のように求められた。

$$1173\text{Kにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.18 \times 10^{-21} \quad (5.7)$$

$$1223\text{Kにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.54 \times 10^{-21} \quad (5.8)$$

1273Kにおいては拡散係数に膜厚依存性がみられた。各厚さについて以下のよう求められた。

$$5.0\text{nmにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.46 \times 10^{-20} \quad (5.9)$$

$$9.5\text{nmにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 9.20 \times 10^{-21} \quad (5.10)$$

$$500\text{nmにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 8.32 \times 10^{-21} \quad (5.11)$$

5.3.3 化学状態分析

極薄酸化膜中のホウ素の拡散機構を考察するために、膜厚5.0nm、拡散温度1273K、拡散時間3.6ksの試料のXPS分析を行った。Fig. 5.8に深さ1.5nmにおけるB1s、Si2p、O1sの束縛エネルギーを示す。Si2pの束縛エネルギーは103.4eVと99eV、B1sの束縛エネルギーは193eVである。最表面における測定でも同じ値が得られた。B1sの値は第2章で得られた厚さ500nmの膜中の束縛エネルギーの値と等しく、深さ3nmまでは深さ方向にもシフトの変化はなかった。深さ3nm以降はホウ素の濃度が低すぎたために明瞭なピークが得られなかった。

文献値[58]より、Si2pの103.4eVのピークはSiO₂と、99eVのピークは原子状Siと一致する。103.4eVのピークは界面に近づくにつれて減少していったが、99eV

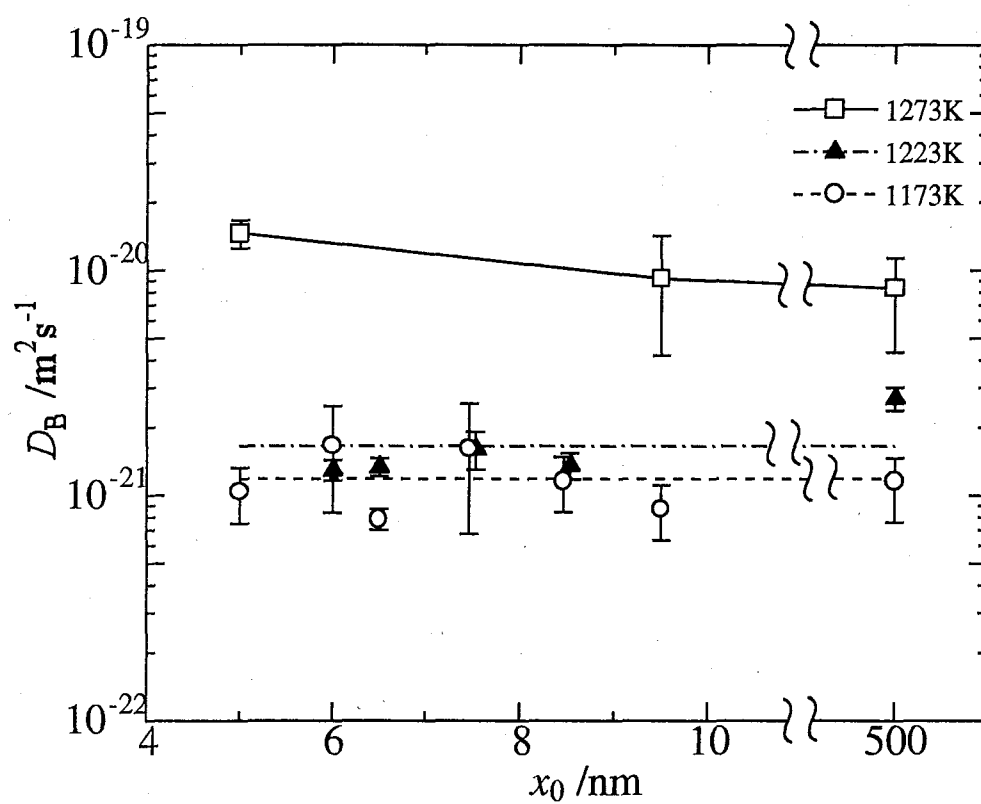
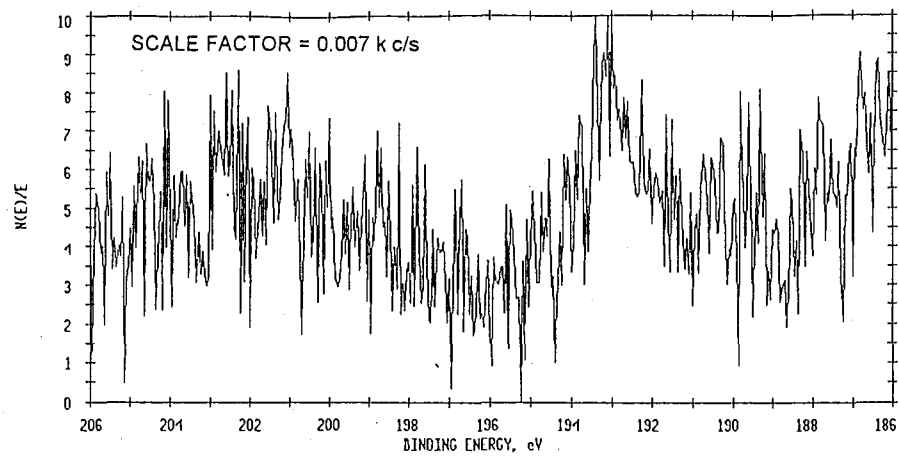
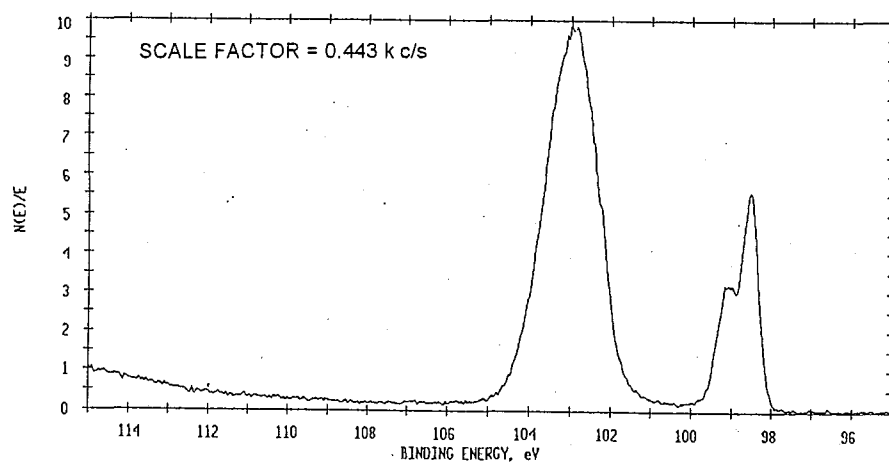


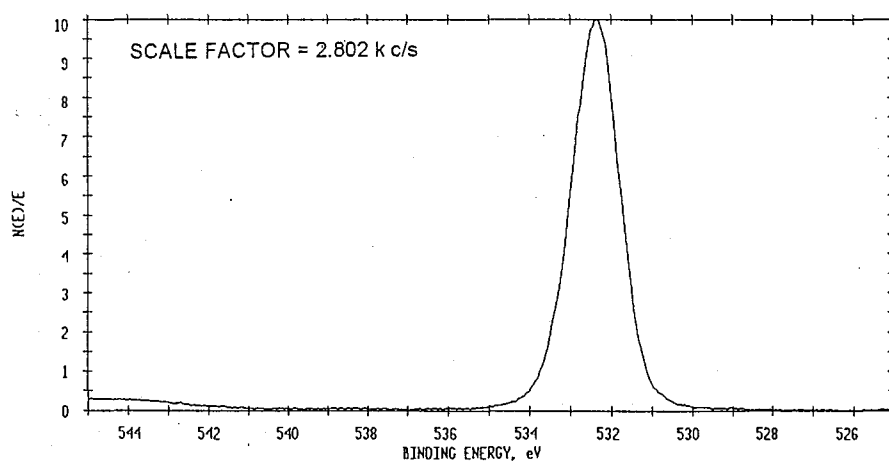
Fig. 5.7: Thickness dependence of boron diffusion coefficients in SiO_2 film.



(a)B1s



(b)Si2p



(c)O1s

Fig. 5.8: XPS narrow scan spectra for B1s, Si2p and O1s in B-diffused ultra thin SiO_2 film, at 1.5nm in depth.

のピークは増大していった。よって 99eV のピークは基板の Si の情報であると考えられる。また、B1s の 193eV のピークは B_2O_3 と一致する。

B が酸化されて存在していることから、ホウ素は 10nm 以下の SiO_2 膜中においても Si の位置を拡散すると推定できる。

5.4 考察

5.4.1 従来の研究との比較

拡散係数の過去の報告値 [80, 81, 82] は本研究の結果よりおよそ 1 桁ほど小さい。これらの文献では報告値はすべて SiO_2 中のホウ素濃度を直接測定しておらず、また拡散係数の算出の際、拡散源である多結晶 Si 中のホウ素濃度を一定と仮定している。しかし、外方拡散は防いだとしても内部の酸化膜、基板への拡散によって実際は拡散源の濃度は拡散中に減少しているはずである。そのため拡散源の濃度を一定と仮定した場合、実際の拡散係数よりも小さい値が得られてしまう。

これに対して、本研究では SiO_2 膜中のホウ素濃度を SIMS により直接測定し、また初期条件、境界条件が満たされていることを濃度分布から確認している。この点で過去の報告値に比べて拡散係数のデータとしては信頼性があると結論する。

また、本実験では O_2^+ 1 次イオンビームの強度を下げて、厚さ 5nm までの酸化膜中の濃度分布を分析した。しかし、SIMS の特性としてスパッタ開始後 1 サイクル目はビーム強度に関わらず約 3nm 近くスパッタしてしまう、あるいはノックオンを起こすという可能性がある。

本実験の結果、SIMS により得られた界面の位置と SIMS 測定前にエリプソメーターにより求めた酸化膜厚は一致した。よって 1 サイクル目で 3nm 近く掘ってしまったという可能性は排除してよい。

次に表面でノックオンが起こった場合を考える。その場合、SIMS により得られる濃度分布は実際のものよりなだらかな曲線となるはずであり、拡散係数は大きく見積もられる。今回得られた結果がノックオンの影響を含んだものであるとすると真の拡散係数は Fig. 5.7 に示したものより小さくなり、Fair らの提唱する、膜厚が薄くなると拡散係数は大きくなるという仮説にはさらに当てはまらなくなる。

ゆえに、SIMS 分析において表面でノックオンが起こったという可能性は排除できないまでも、本実験の結果からは、1173K と 1223K においては膜が薄くなると拡散係数が大きくなるという傾向はみられなかったと結論する。

5.4.2 界面における解析の誤差

Fig. 5.6 中に示すフィッティングの結果において、深さ 6nm 付近から界面にかけて、式 5.6 による解析曲線と測定点が一致していない。これは、まず標準試料による濃度への換算を行っていないために、 SiO_2 中と Si 中のスパッタ効率の違いを考慮していないことが原因と考えられる。スパッタ効率は SiO_2 に比べて Si の方が高いため、濃度に換算すれば Si 側のホウ素濃度は SiO_2 側よりも低くなると予想される。

界面において解析曲線と測定点が一致しないもう一つの理由として、SIMS 分析の際の界面における構造の乱れが考えられる。Fig.5.6 中の ^{16}O のプロファイルからわかるように、界面での酸素の変化は急峻ではなく 3nm ほどの幅を持っている。実際には SiO_2 と Si の界面の遷移層はこれほど大きな幅を持っていない。よってこのプロファイルは、SIMS 分析において界面ではスパッタ速度が変わることによるノックオン現象が起こり、得られたものだと推測できる。 SiO_2 中の ^{16}O のプロファイルが減少し始めるのは 6nm 付近からであり、ホウ素のプロファイルが解析曲線からはずれる範囲と一致している。つまり、界面におけるノックオンによりホウ素は実際の濃度分布よりも高い濃度を持つように測定されてしまったのであろう。

5.4.3 酸化膜の成長速度と酸化機構

Fig. 5.9 に、Si ウェハーを酸化後の膜厚測定結果を示す。初期酸化膜の厚さは約 1nm である。

Deal-Grove 理論 [77] は、Si の酸化機構として

1. 酸化種が酸化膜表面に吸着する。
2. 酸化種が酸化膜中を拡散する。

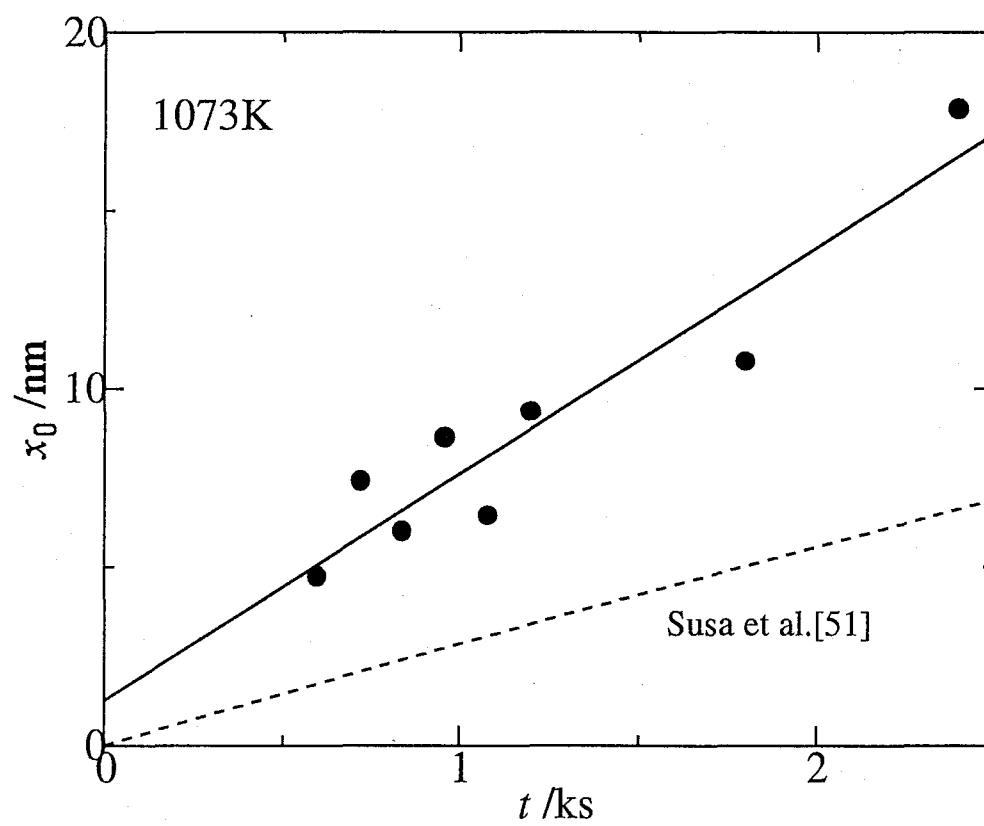


Fig. 5.9: Oxidation curves of Si substrates at 1073K.

3. Si と酸化膜の界面で反応して新しい Si-O 結合を作る。

という行程を考え、酸化膜厚 x_0 と酸化時間 t には次のような関係が成り立つと結論した。

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad (5.12)$$

ここで A 、 B は定数である。また τ は初期酸化膜厚を x_i として $\tau = (x_i^2 + Ax_i)/B$ で表される変数であり、時間の単位を持つ。 $t \gg A^2/4B$ であるとき拡散律速が成り立ち、酸化速度は放物線則に従う。また $t \ll A^2/4B$ であるとき界面反応律速となり、酸化速度は直線則に従う。

須佐ら [51] は、厚さ 10nm 以上の酸化膜の成長速度を測定している。その結果 1073K では酸化時間 t/s と膜厚 x_0/nm には

$$x_0 = (0.33 \pm 0.05)(t/d) - (113 \pm 18) \quad (5.13)$$

という関係があると報告している。これは、酸化膜中の酸素の拡散と SiO_2/Si 界面での化学反応の混合律速を仮定した Deal-Grove 理論に基づいている。この関係をさらに短時間側に外挿して Fig. 5.9 に破線で示す。この図より本実験で得られた酸化速度は須佐らの結果の外挿値よりも大きいことがわかる。つまり、本実験の結果は Deal-Grove 理論に従わない。

酸化膜が極めて薄い場合の酸化膜の成長機構にはいくつかの説が提唱されている。まず Mott-Cabrera 理論 [78] について述べる。これは、酸化膜に吸着した酸化種とシリコン基板との電位が一致するように、シリコン基板側から吸着した酸化種へ電子がトンネル効果で移行し、酸化膜表面に生ずる電界によってイオン化した酸化種あるいはシリコンが酸化膜内部へドリフトすることで酸化膜が成長するというものである。この場合の酸化速度は次式で表される。

$$\frac{dx_0}{dt} = 2u \sinh\left(\frac{x_1}{x_0}\right) \quad (5.14)$$

ここで、 u は係数で速度の単位を持ち、拡散などの熱活性化過程を含んでいる。 x_1 は酸化膜にかかる電界に比例した量である。

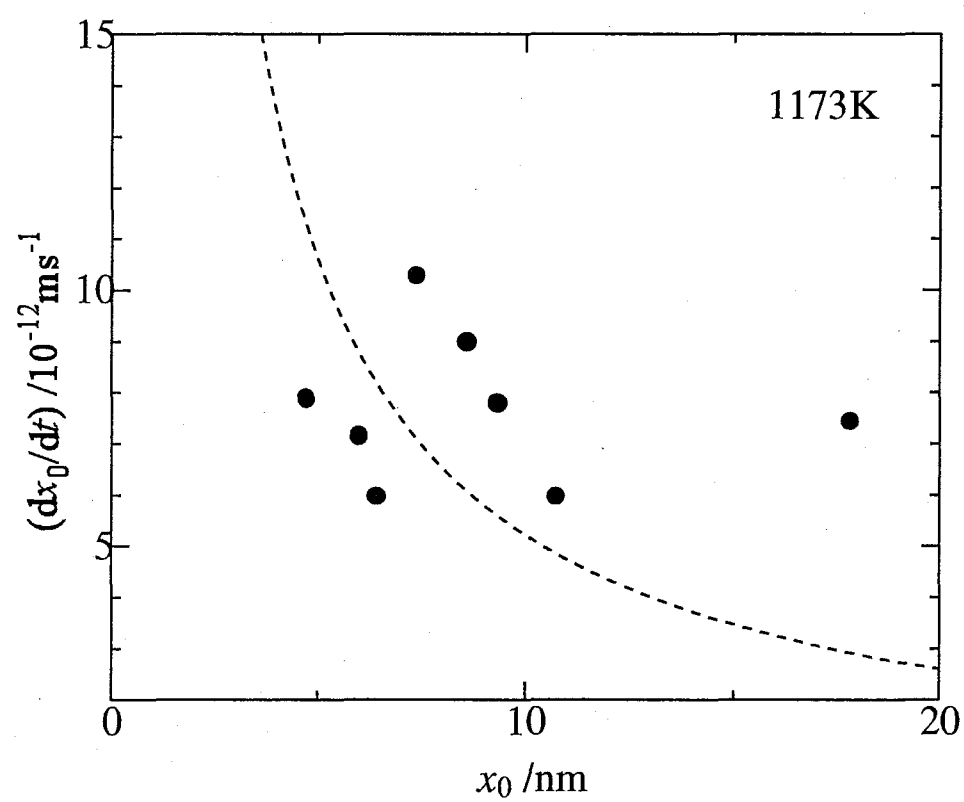


Fig. 5.10: Relation between oxidation rate and oxide thickness at 1073K.

この理論に本実験の結果が従うか確かめるために、酸化膜厚 x_0 に対して酸化速度 dx_0/dt をプロットし Fig. 5.10 に示す。

破線は最小自乗法により求めた Mott-Cabrera 理論に基づく近似曲線で、 $u/\text{ms}^{-1} = 1.5 \times 10^{-11}$ 、 $x_1/m = 1.7 \times 10^{-9}$ となった。しかし点のばらつきが大きいためこれらの値の確からしさは小さい。また、本実験の結果が Mott-Cabrera 理論に従うと確定することはできない。

その他の薄い酸化膜の成長機構に関する仮説として、Fargeix ら [84] は応力効果を提唱している。酸化膜の成長初期には膜中に圧縮応力が発生し、その応力が酸素の拡散係数 D_{O_2} を小さくする。よって、酸化速度は式 5.12 において A は十分小さいとして、

$$x_0^2 - x_i^2 = Bt \quad (5.15)$$

と表される。ここで初期酸化膜厚 x_i は SiO_2 中の平衡固溶酸化種濃度 C^* 、酸化物単位体積当たりに取り込まれる酸化種の分子数 N_1 と次式のような関係にある。

$$x_i = \sqrt{2D_{\text{O}_2}C^*\tau/N_1} \quad (5.16)$$

この場合、酸化速度は放物線則に従う。

また、Raider [85] は SiO_2/Si 界面において



という反応に従って SiO(g) が発生し、その SiO(g) が中間介在物となり次式に従って SiO_2 が生成すると報告した。



この場合 SiO(g) が存在することで反応界面積が大きくなり、酸化速度が大きくなることが予想される。

本実験の結果からは、Deal-Grove 理論よりも速い機構で酸化が起こっていることは確認したが、測定点のばらつきが大きいため酸化膜の成長機構を確定することはできない。

5.4.4 薄膜の構造と拡散機構

Raider [85] は、 SiO_2 膜が薄くなると膜中の空洞 (void) 密度が大きくなると報告している。熱酸化膜を He 気流中、1303K で 108ks 熱処理した結果、空洞密度は厚さ 20nm 以上の膜中においてはほとんど 0 に等しいが、厚さ 10nm の膜においては約 500cm^{-2} となる。この空洞は、基板の Si あるいは界面から移動してくる $\text{SiO}(\text{g})$ による SiO_2 の還元によって生成する。還元された Si は Si 基板中に取り込まれる。

本実験において、XPS 分析によって存在が確認された原子状 Si は、基板の Si によるものではなく、 $\text{SiO}(\text{g})$ によって還元されたものである可能性もある。しかし、空洞や Fair [83] が提唱するパーオキシ基の存在は、 $\text{O}1\text{s}$ の束縛エネルギーからは確認できなかった。

欠陥濃度に膜厚依存性がある場合、拡散係数において式 1.30 に表す D_0 の項にも膜厚依存性が生じるはずである。本実験の結果、1273K において、ホウ素の膜が薄くなると拡散係数が大きくなる傾向がみられた。これは膜が薄くなるにつれて欠陥濃度が高くなり、拡散サイトが増えたために式 1.29 における D_0 の項が大きくなったためと考えられる。

1173K と 1223K においては、ホウ素の拡散係数は膜厚に依存しなかった。この原因として、拡散温度が Raider の行った実験よりも低いために、生じた $\text{SiO}(\text{g})$ の量が少なかったこと、また拡散実験が減圧大気中で行われたため、熱処理によって SiO_2 膜中の欠陥濃度が減少したことなどが考えられる。

Motto-Cabrera 理論 [78] では、 SiO_2 膜表面から Si との界面の方向へ電子の移動が起こるため、 O^- が表面から界面へ、 Si^{4+} が界面から表面へドリフトする。この理論をホウ素の拡散に適用すると、+ イオンである B^{3+} は SiO_2 膜表面に引きつけられるため拡散係数は小さくなる。また Fargeix ら [84] の仮説は、薄膜の界面近傍に発生する圧縮応力が網目の隙間を拡散する不純物の拡散係数を小さくするというものである。本実験の結果からは、膜が薄くなるとホウ素の拡散係数が小さくなるという傾向は得られなかった。よって Motto-Cabrera 及び Fargeix らの理論は非常に薄いシリカ膜中のホウ素の拡散に関しては適用できないことがわかった。

5.5 結言

極薄膜中のホウ素の拡散係数を測定して、第2章で求めた拡散係数と比較し、厚さによる構造の違いが拡散機構に与える影響を考察することを目的とした。厚さ5-10nmの熱酸化膜を作製し、ホウ素粉末から生じる蒸気を拡散源に用いて、シリコン熱酸化膜中のホウ素の拡散実験を行った。その結果以下のことがわかった。

1. 厚さ5-10nmのシリカ中のホウ素の拡散係数は、拡散温度1173K及び1223Kにおいては厚さ500nmの酸化膜で得られた拡散係数とほぼ一致し、

$$1173\text{Kにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.18 \times 10^{-21}$$

$$1223\text{Kにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.54 \times 10^{-21}$$

と求められる。拡散係数の膜厚依存性は見られない。

2. 拡散温度1273Kにおいては拡散係数に膜厚依存性が以下のようにみられる。

$$5.0\text{nmにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.46 \times 10^{-20}$$

$$9.5\text{nmにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 9.20 \times 10^{-21}$$

$$500\text{nmにおいて} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 8.32 \times 10^{-21}$$

3. X線光電子分光による結合状態分析の結果、シリカ中でホウ素は酸素と結合して存在する。

以上の結果より、以下を結論として導いた。

厚さ5-10nmのシリカ膜中において、ホウ素はシリコンの位置を拡散する。拡散温度1273K以上では SiO_2/Si 界面において生じる SiO(g) が SiO_2 膜中に拡散して欠陥を生成するため、 SiO_2 膜が薄くなると拡散サイトの濃度が増大し、拡散係数が大きくなる。

第6章 シリカ中の不純物の拡散機構を支配する因子

6.1 緒言

前章までにおいて、非晶質 SiO_2 膜中のホウ素、リン、アルミニウムの拡散係数を求め、拡散機構を推定した。また、 SiO_2 超薄膜中のホウ素の拡散係数を測定し、厚さ 5nm までの範囲では拡散機構に膜厚依存性はないことを確かめた。

これらの不純物の拡散係数の大きさや、拡散機構は、何によって支配されるのだろうか。拡散する不純物の大きさ、価数、非晶質 SiO_2 に組み込まれるときの位置、酸素との親和力など、様々な因子が考えられる。1.3において、 SiO_2 の網目構造中を拡散する不純物の拡散係数は次式で表すことができると述べた。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6.1)$$

$$D_0 = \gamma \alpha^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_m}{R}\right) \quad (6.2)$$

$$E = \Delta H_v + \Delta H_m \quad (6.3)$$

空孔を通らず、網目の隙間を拡散する場合は ΔS_v 及び ΔH_v の項は無視することができる。

これらの式において、 D_0 は SiO_2 の構造及び不純物の拡散する位置に依存する。また、 ΔH_m は不純物の大きさと不純物が活性錯合体を作るときの経路の大きさに依存し、 ΔH_v は第3章で述べたように不純物と酸素の親和力つまり結合の強さに依存すると考えられる。

ここでは、不純物の酸素との結合の強さ及び不純物の大きさに着目して、得られた結果を整理する。

6.2 拡散係数の比較

本実験で得られたホウ素の拡散係数を、熱酸化膜とほぼ等しい構造を持つと考えられる融液冷却シリカガラス中の他の物質の拡散係数と比較する。

Norton [11] は融液冷却 SiO_2 中の酸素の拡散係数を 1173–1373K の範囲で求めた。このとき、酸素はシリカのネットワークの隙間を拡散することが明らかにされており、また拡散係数は次のよう表されている。

$$D_{\text{O}_2}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 2.8 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{110000}{RT}\right) \quad (6.4)$$

Mikkelsen [13] は、融液冷却 SiO_2 中の ^{18}O のトレーサー拡散係数を 1473–1673K の範囲で求めた。このとき、 ^{18}O はシリカのネットワークの O の位置を拡散する。また、拡散係数は次のように報告されている。

$$D_{^{18}\text{O}}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 2.6 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{450000}{RT}\right) \quad (6.5)$$

Brebec [16] らは、融液冷却 SiO_2 中の ^{30}Si のトレーサー拡散係数を 1383–1683K の範囲で求めた。このとき ^{30}Si はシリカのネットワークの Si の位置を拡散する。また拡散係数は次のように報告されている。

$$D_{^{30}\text{Si}}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 3.28 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{579000}{RT}\right) \quad (6.6)$$

Frischat [10] らは、融液冷却 SiO_2 中の ^{22}Na 及び ^{45}Ca の拡散係数を求めた。このとき ^{22}Na はシリカのネットワークの隙間を拡散すると報告されており、873–1273K で拡散係数は次のように表されている。

$$D_{^{22}\text{Na}}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 3.4 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{88000}{RT}\right) \quad (6.7)$$

また ^{45}Ca もシリカのネットワークの隙間を拡散すると報告されており、1273K で拡散係数は $2.0 \times 10^{-12}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ となる。

これらの拡散係数を、本実験の結果と共に Fig.6.1 に示す。また各物質のエントロピー項 D_0 、活性化エネルギー E を Table 6.1 に示す。

Fig. 6.1 において、B、P 及び Al は本研究の結果 Si の位置を拡散することがわかっている。そして ^{30}Si 、 ^{18}O もやはりネットワークの位置を拡散する。それらに

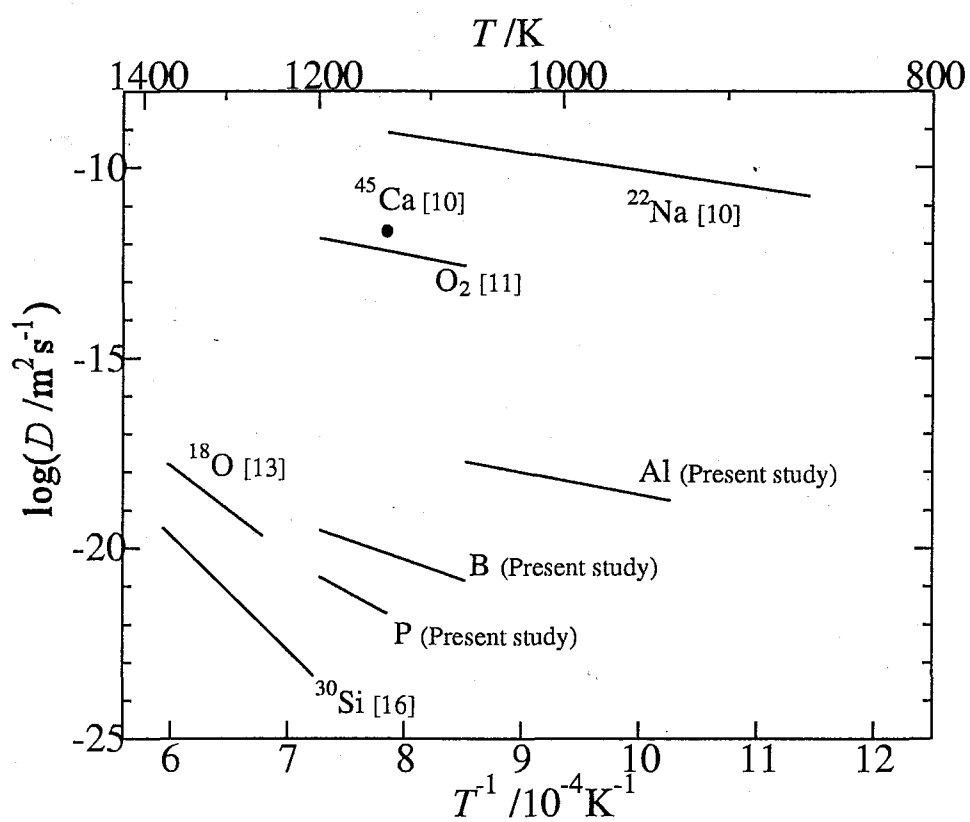


Fig. 6.1: Diffusivity of O_2 , ^{18}O , ^{30}Si , P and B in SiO_2 .

Table 6.1: Diffusion parameters for ^{30}Si , ^{18}O , P, B, Al, O_2 , Na in SiO_2 .

Diffusing element	$D_0 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	E / kJmol^{-1}
^{30}Si [16]	3.28×10^{-2}	579
^{18}O [13]	2.6×10^{-4}	450
P	3.79×10^{-13}	221
B	1.88×10^{-12}	205
Al	1.83×10^{-13}	112
O_2 [11]	2.8×10^{-8}	110
Na [10]	3.4×10^{-6}	88

比べて、ネットワークの隙間位置を拡散する ^{22}Na 、 ^{45}Ca 、 O_2 の拡散係数は大きく、活性化エネルギーは小さい。これらの拡散係数の違いを各物質の性質から説明する。

Table 6.2 に、純粋な酸化物中の各物質の価数、配位数、酸素との結合エネルギー [86]、光学的塩基度 [19]、ポーリングの電気陰性度 [87] の酸素との差を示す。

Table 6.2: Characteristics of impurities.

Element	P	Si	B	Al	Ca	Na
Valence electron	+5	+4	+3	+3	+2	+1
Coordination number	4	4	4	4	6	6
Bonding energy / kJmol^{-1} [86]	464	443	372	334	222	134
Optical basicity, Λ_{th} [19]	0.40	0.48	0.42	0.605	1.0	1.15
Pauling's electronegativity gap between impurity and oxygen [87]	1.4	1.7	1.5	2.0	2.5	2.5

結合エネルギーの大きさによって、P、Si、B の酸化物は非晶質ガラス中で酸性酸化物として振る舞い、Na と Ca の酸化物は塩基性酸化物として、 Al_2O_3 は中性酸化物として振る舞うとされている。

また、光学的塩基度 Λ は、Duffy ら [88, 89, 90] によって提案された酸化物ガラスの塩基性度の尺度である。彼らは Pb^{2+} イオンの $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 遷移による紫外線吸収帯のピーク波数を用いて、

$$\Lambda_{\text{Pb(II)}} = \frac{\nu_{\text{free}} - \nu}{\nu_{\text{free}} - \nu_{\text{in CaO}}} \quad (6.8)$$

と定義した。ここで ν_{free} は Pb^{2+} が遊離イオンとして真空中にあるときの吸収ピーク波数であり、 $\nu_{\text{in CaO}}$ は非常に塩基性度の高い CaO 中の Pb^{2+} イオンの吸収ピーク波数である。 ν は塩基性度を測定しようとするガラス中での Pb^{2+} イオンの吸収ピーク波数である。

これに対して、Table 6.1 に示した値は、「ガラスの塩基性度とは酸素イオンの塩基性度であり、酸素の隣にあるカチオンの種類と数で決まる」という考えから定義された理論的塩基性度 Λ_{th} である。これは次式で定義される。

$$\Lambda_{\text{th}} = 1 - \left\{ \frac{Z_A r_A}{2} \left(1 - \frac{1}{\gamma_A} \right) + \frac{Z_B r_B}{2} \left(1 - \frac{1}{\gamma_B} \right) + \dots \right\} \quad (6.9)$$

ここでサフィックス A、B、 $\dots$ はカチオン A、カチオン B、 $\dots$ を表す。 Z は酸化物、 r は全酸化物数に対するそれぞれのカチオンの数の比、 γ はポーリングの電気陰性度から求められる塩基度調整パラメーターである。この値 Λ_{th} が大きいということは酸素との結合がイオン性であることを示す。

電気陰性度も同様に、酸素との差が大きい場合は酸素との結合にイオン性が強く、小さい場合は共有結合性が強いということを表す。

これらの性質と、Fig. 6.1 に示した拡散係数、活性化エネルギーの値から、不純物と酸素の結合においてイオン性が強くなると、拡散係数は大きくなり活性化エネルギーは小さくなる。また、共有結合性が強くなると、拡散係数は小さくなり活性化エネルギーは大きくなるという推論が成り立つ。

ここで、本論文で明らかにしたように B、P 及び Al が空孔を通して拡散する場合、共有結合性が強い、すなわち酸素との結合が強いということは、空孔生成エンタルピー ΔH_v の値が大きいということを意味する。

6.3 分子軌道計算による結合性に関する考察

6.2 で述べた結合性に関する考察は、純粋な酸化物の性質を示した Table 6.1 によるものであった。そこで、本節では SiO_2 中に微量の不純物が添加された場合でも前節のような考察が成り立つのかを調べるために、分子軌道計算によって P、Si、B、Al 及び Na と酸素との間の Bond Overlap Population を求める。

6.3.1 計算方法

計算にはMOPAC93を用いた。MOPAC [91]は化合物の電子状態、最適化構造、生成熱、反応過程、振動解析、熱化学諸量(エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー、分配関数)、超分極率などを半経験的分子軌道法で計算するためのプログラムパッケージである。原理は、1個の分子に対するシュレディンガー方程式の解をスレーター行列により原子軌道の一次結合 (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) で近似し、ハートリー-フォック行列を用いてエネルギー固有値とLCAO係数を求めるというものである。具体的には、適当に分子の初期構造を仮定し、分子構造が収束するようにLCAO係数を求め、構造最適化後の分子軌道から様々な物理量を計算する。

計算に用いる初期構造として、Fig. 6.2-6.4に示すようなクラスターモデルを仮定した。リンは SiO_2 中で4配位をとる[92]。このときPの周りの4つのOのうちの1つは二重結合でPと結合している。またSiは正四面体構造をとるとし、O-Si-Oの結合角は 109.47° 、Si-O距離はすべて等しいとした。クラスターの終端は水素で終結させた。Pを含む SiO_2 クラスターモデルをFig. 6.2に示す。

ホウ素は SiO_2 中で3配位と4配位をとる[93, 94]が、4配位のSiと置換したホウ素は、そのまま4配位の位置に入ると仮定する。またSi、Bは正四面体構造をとるとし、O-Si-O、O-B-Oの結合角は 109.47° 、Si-O及びB-O距離はそれぞれすべて等しいとした。クラスターの終端は水素で終結させた。系全体の電荷は-1とした。Bを含む SiO_2 クラスターモデルをFig. 6.3に示す。

アルミニウムは、4配位のSiとそのまま置換すれば4配位に入る[95]。しかし中性酸化物という性質から、酸性酸化物である SiO_2 の中では塩基性に近い性質をとる[94]と考えられるため、6配位のAlも存在すると仮定した。6配位のAlのクラスターモデルをFig. 6.4に示す。Siは正四面体構造をとるとし、O-Si-Oの結合角は 109.47° 、Si-O及びAl-O距離はそれぞれすべて等しいとした。クラスターの終端は水素で終結させた。系全体の電荷は-3とした。

Si及び4配位のAlは、Fig. 6.3のBをSiあるいはAlに置き換えた構造を仮定して計算した。系全体の電荷はSiは0、4配位Alは-1とした。Naは、Fig. 6.4の

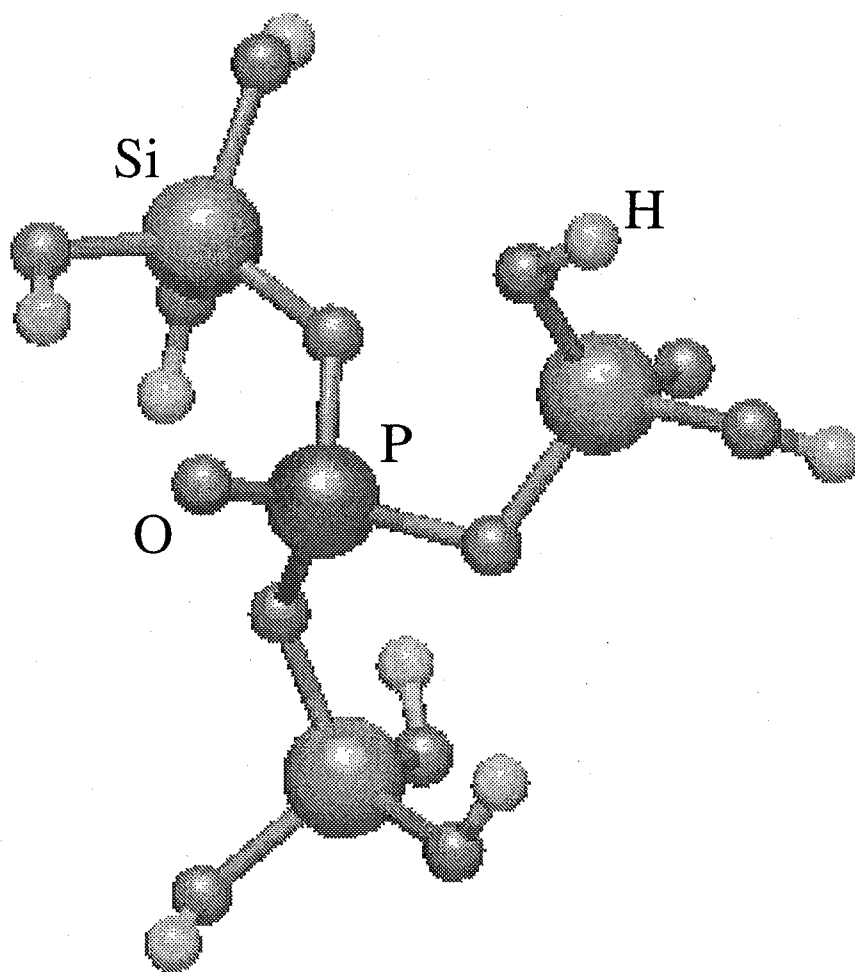


Fig. 6.2: Cluster model for P in SiO₂ .

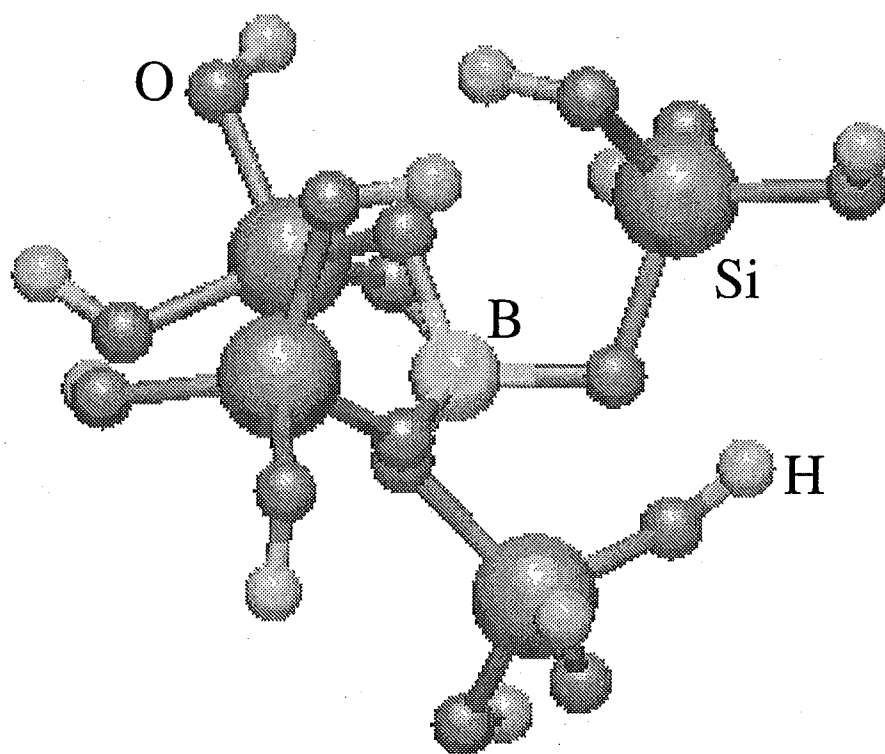


Fig. 6.3: Cluster model for B in SiO_2 .

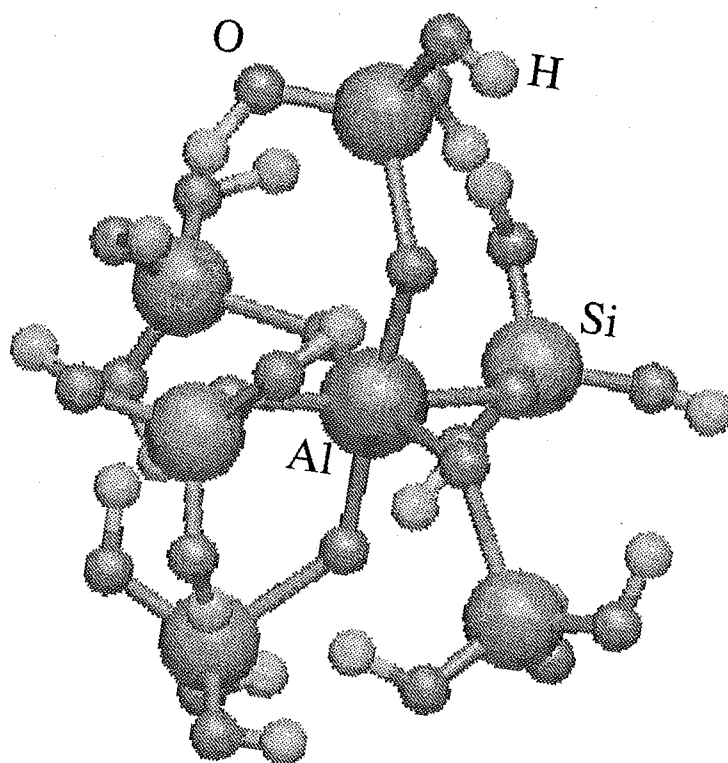


Fig. 6.4: Cluster model for 6 coordinated Al in SiO₂ .

Al を Na に置き換えた構造を仮定して計算した。

6.3.2 解析結果

Mulliken のポピュレーション解析により求められた Bond Overlap Population の値を、同時に得られた酸素との結合距離と共に Table 6.3 に示す。

Table 6.3: MOPAC calculation for P, B, Al, Na in SiO_2 .

Element	P	Si	B	Al	Na
Coordination number	4	4	4	4	6
Bond Length /Å	1.54	1.74	1.53	1.74	1.97 (10.5)
Bond Overlap Population	0.186	0.174	0.231	0.186	0.126 (0)

この計算では仮想的なクラスターを仮定したため、Na の計算においては結合距離 10.5Å という非現実的な値となった。実際には周囲にほかの SiO_2 分子が存在するため、より束縛された状態で存在すると推定できるが、いずれにせよ Na と O の結合はイオン性が大きいことが証明されたと言えよう。

Bond Overlap Population は、電子雲の重なり密度を表す値である。つまり、この数字が大きければ共有結合性が強く、小さければイオン結合性が強いという、結合の度合いを表す因子である [96]。Table 6.3 に示す計算結果と Table 6.2 の比較から、 SiO_2 中の不純物としての B、Al 及び Na の共有結合性の強さは純粋な酸化物中の傾向と変わらないが、P と B の関係は逆転することが明らかになった。

6.4 拡散の活性化エネルギー

第 1 章において明らかにしたように、拡散の活性化エネルギーは式 1.31 に示すとおり、空孔生成エンタルピー ΔH_v と拡散の活性化エンタルピー ΔH_m の和で表すことができる。このとき、空孔生成エンタルピー ΔH_v は、6.2 で述べたように不純物と酸素の間の結合の強さに依存する。また、拡散の活性化エンタルピー ΔH_m は、不純物の大きさと不純物が通り抜ける隙間の大きさに依存する。

Table 6.4 に、分子軌道計算により求めた Bond Overlap Population の値とイオン半径 [97] の値を見かけの拡散の活性化エネルギーの値と共に示す。

Table 6.4: Bond overlap population and ion radius for Si, P, B, Al and Na in SiO₂

Element	Si	P	B	Al	Na
Coordination number	4	4	4	4	6
Activation energy, E/kJmol^{-1}	579	221	205	112	88
Bond Overlap Population	0.174	0.186	0.231	0.186	0.126
Ion Radius, $r/\text{\AA}$	0.26	0.17	0.12	0.39	0.53

空孔生成エンタルピー ΔH_v の値は、Bond Overlap Population の値が大きいほど大きくなる。

網目の隙間を拡散する Na 及び 6 配位 Al の拡散の活性化エンタルピー ΔH_m の値は、活性錯合体を作るときに隣接原子を押し広げる弾性エネルギーに等しいとして、式 1.2 よりイオン半径 r と拡散経路となる隙間の大きさの平均半径 $r_D = 0.055\text{nm}$ [49] の差の自乗 $(r - r_D)^2$ に比例する [52]。

網目の Si サイトの空孔を拡散する Si、P、B 及び 4 配位 Al の場合、活性化状態となるのは SiO₂ の正四面体の底面 (3 個の O で囲まれた正三角形) を通るときである。この場合にも網目の隙間を拡散する場合と同じく Frenkel [52] の考え方を適用できるとすると、正三角形の中心の隙間の半径は幾何学的には $0.21\text{\AA}$ となる。この値は 4 配位の P 及び B のイオン半径よりも大きいので、これらの拡散の活性化エンタルピー ΔH_m に 0 となる。しかし、幾何学的にはイオン半径より隙間の方が大きくても、不純物原子と酸素原子の間には何らかの相互作用があると考えられ、その場合有効隙間半径はさらに小さくなる。よって空孔を拡散する不純物においても、拡散の活性化エンタルピー ΔH_m はイオン半径 r と正四面体の底面の隙間の大きさの差の自乗に比例すると考えてよいと仮定する。

Table 6.4 に示す拡散の見かけの活性化エネルギーの値は、拡散の活性化エンタルピー ΔH_m がイオン半径と拡散経路の隙間の大きさの差で決まる弾性エネルギーに相当し、空孔生成エンタルピー ΔH_v が不純物と酸素の結合の強さに依存すると

仮定したときに、これらの和として説明することができる。

6.5 光電子分光における化学シフトと構造

X線光電子分光における、各原子の束縛エネルギーと酸化状態における束縛エネルギーを文献値 [58] と共に Table 6.5 に示す。

Table 6.5: XPS chemical shift.

Peak	E /eV	E_{OX} /eV	δE /eV	$E_{OX,measured}$ /eV	$\delta E_{measured}$ /eV
Na2p	30.80	31.30	0.50		
Ca2p	345.90	346.65	0.75		
Al2p	72.90	*74.30	1.40	76.0	3.1
Si2p	99.45	103.60	4.15	103.4	4.0
P2p	130.00	135.30	5.30	134.0	4.0
B1s	187.30	193.30	6.00	193.0	5.7

* 6 配位 Al_2O_3

ここで、原子状態と酸化状態の束縛エネルギーの差 δE は、酸化されることによって電子がどれだけ取り除きにくくなるかを表している。つまり、 δE が大きいということは、イオン化しにくいということなのである。2p 軌道の束縛エネルギーについての比較から、純粋な酸化物中では Na、Al、Si、P という順に酸素との結合は共有結合性を増していることが確認できる。また本研究における実測値から、 SiO_2 中に不純物として存在しているときは、Si と P では共有結合性の大きさに差がないことがわかる。

また、膜厚 5nm の超薄膜中の拡散実験により得られた試料中のホウ素の束縛エネルギーは、500nm の膜中で得られた値と変わらず、深さ方向にもシフトの変化はなかった。よって、酸素との結合状態は 5nm の超薄膜中においても 500nm の膜中と等しく、ホウ素と酸素の間の結合の強さ、空孔生成エンタルピー ΔH_v の値は変わらないことがわかる。すなわち、1273K の拡散実験における $SiO(g)$ による欠陥生成という構造の変化はエントロピー項 D_0 の値を大きくしたが、空孔生成エンタルピーの値が変わらなかったために、1173K と 1223K において拡散係数が膜厚に依存しなかったと結論する。

6.6 結言

不純物の酸素との結合の強さ及び不純物のイオン半径に着目して、不純物の拡散係数の大きさや、拡散機構を決定する要因を考察した。その結果、以下の結論を得た。

1. MOPAC による半経験的分子軌道計算、及び X 線光電子分光における化学シフトに関する考察より、 SiO_2 中に存在するときは、4 配位 B の共有結合性が最も強く、4 配位 P、4 配位 Al、4 配位 Si、6 配位 Al、6 配位 Na という順に弱くなることがわかった。
2. 拡散の見かけの活性化エネルギーの値は、拡散の活性化エンタルピー ΔH_m がイオン半径と拡散経路の隙間の差によって決まる弾性エネルギーに相当し、空孔生成エンタルピー ΔH_v が不純物と酸素の結合の強さに依存すると仮定したときに、これらの和として説明することができる。
3. 厚さ 5nm の薄膜中でも X 線光電子分光によるホウ素の化学シフトが膜厚に依存しないことから、酸化膜が薄くなるとホウ素の拡散係数が大きくなるのは、拡散サイトである酸化膜中の欠陥濃度が高くなるためであり、空孔生成エンタルピー ΔH_v は膜厚に依存しないことがわかった。

第7章 総括

半導体デバイス中でゲート酸化膜として用いられている、乾燥酸素による熱酸化膜中の、不純物の拡散係数を測定し、拡散機構を決定する要因と Si/SiO₂ 薄膜構造が拡散に及ぼす影響について研究した。

以下に、各章において得られた結果を具体的に示す。

第1章では、シリコンの熱酸化膜の工業的重要性と、熱酸化膜中の不純物拡散に関する研究の重要性を述べ、本研究の背景と目的を明らかにした。

第2章では、p型半導体を構成する代表的なドーパントであるホウ素に着目し、その溶解形態と拡散機構を解明することを目的として、ホウ素粉末から生じる蒸気を拡散源に用いて、厚さ 50nm の熱酸化シリカ膜中のホウ素の拡散実験を行った。

拡散処理後の X 線回折の結果、SiO₂ 膜はホウ素の添加によって結晶化しないことがわかった。

ホウ素蒸気圧と表面濃度の関係から、ホウ素は B₂O₃ として非晶質シリカの網目構造のシリコンの位置に溶解すると結論した。

シリカ中のホウ素の拡散係数は表面濃度には依存せず、

$$D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.88 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{205000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示した。拡散の活性化エネルギーは 205kJ/mol である。

X 線光電子分光による結合状態分析の結果から、酸素を伴ってシリカの網目構造に組み込まれたホウ素は、シリカ中の酸素過剰型欠陥サイト及びシリコンの欠陥を拡散すると推定できる。

第3章では、第2章で採り上げたホウ素の拡散機構と比較するために、n型半導体を構成するリン、及びホウ素と同様3価であるが原子半径の大きいアルミニウ

ムの拡散係数と拡散機構を解明することを目的として、赤リン及びアルミニウム粉末から生じる蒸気を拡散源に用いて、厚さ 500nm の熱酸化シリカ膜中の拡散実験を行った。

拡散処理後の X 線回折の結果、 SiO_2 膜はリンの添加によって結晶化しないことがわかった。

シリカ中のリンの拡散係数は表面濃度に依存せず、

$$D_{\text{P}}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 3.79 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{221000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示した。拡散の活性化エネルギーは 221kJ/mol である。

シリカ中のアルミニウムの拡散係数は

$$D_{\text{Al}}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.83 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{112000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示した。拡散の活性化エネルギーは 112kJ/mol である。

リン蒸気圧と表面濃度の関係及び X 線光電子分光による結合状態分析の結果から、リンは P_2 及び P として SiO_2 のネットワーク中の隙間に溶解し、次に Si を還元してシリカの網目構造に組み込まれたリンは、シリカ中の酸素過剰型欠陥サイト及びシリコンの空孔を通して拡散すると推定した。

また、アルミニウムは Al_2O_3 として酸素を伴って SiO_2 のネットワークに組み込まれ、次に、シリカ中の酸素過剰型欠陥サイト及びシリコンの空孔を通して主に 4 配位の形で拡散すると推定した。

第 4 章では、熱酸化膜中の不純物拡散機構を解明するために必要な要素である、Si/ SiO_2 界面での不純物の挙動に着目した。 SiO_2 /Si 界面におけるホウ素の平衡偏析係数の精密な測定を行い、また SiO_2 中、Si 中のホウ素の活量係数を測定して、平衡偏析係数の値と比較することを目的として、ホウ素粉末から生じる蒸気を拡散源に用いて、 SiO_2 /Si 試料にホウ素を拡散させ、2 次イオン質量分析により濃度分布を測定した。

SiO_2 /Si 界面におけるホウ素の平衡偏析係数は、1173–1323K の温度範囲で、

$$m = 1.3 \times 10^4 \exp\left(-\frac{110000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示した。

平衡偏析係数を、Si 中の B のモル分率に対する SiO₂ 中の BO_{1.5} のモル分率の比と定義し直すと、

$$m^* \equiv \frac{x_{B \text{ in Si}}}{x_{BO_{1.5} \text{ in SiO}_2}} = 5.2 \times 10^4 \exp\left(-\frac{110000}{RT}\right)$$

と表された。

Si 中のホウ素の活量係数は、1064–1273K の温度範囲で

$$\gamma_{B \text{ in Si}} = 4.5 \times \exp\left(-\frac{54000}{RT}\right)$$

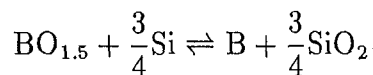
という温度依存性を示した。

SiO₂ 中の BO_{1.5} の活量係数は、1173–1373K の温度範囲で

$$\gamma_{BO_{1.5} \text{ in SiO}_2} = 7.2 \times \exp\left(-\frac{29000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示した。

界面において



という平衡が成り立っているとすると、SiO₂ 中の BO_{1.5} の活量係数は

$$\gamma_{BO_{1.5} \text{ in SiO}_2} = 2.9 \times 10^4 \exp\left(-\frac{210000}{RT}\right)$$

という温度依存性を示すと求められる。

第5章では、薄膜としての特性が拡散現象に及ぼす影響を調べることを目的として、第4章で述べた界面での再分配現象を考慮して、厚さ5–10nmの熱酸化膜を作製し、ホウ素粉末から生じる蒸気を拡散源に用いて、シリコン熱酸化膜中のホウ素の拡散実験を行った。その結果以下のことがわかった。

2次イオン質量分析による SiO₂ 中のホウ素の濃度分布測定の結果、拡散温度1173K と1223K においては、シリカ中のホウ素の拡散係数は厚さ500nmの酸化膜

で得られた拡散係数とほぼ一致し、拡散係数の膜厚依存性は見られなかった。拡散温度 1273K においては膜が薄くなると拡散係数は以下のように大きくなった。

$$5.0\text{nm において} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.46 \times 10^{-20}$$

$$9.5\text{nm において} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 9.20 \times 10^{-21}$$

$$500\text{nm において} \quad D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 8.32 \times 10^{-21}$$

X 線光電子分光による結合状態分析の結果、シリカ中でホウ素は酸素と結合して存在していることから、厚さ 500nm の酸化膜中と同様にホウ素はシリコンの位置を拡散することがわかった。

拡散温度 1273K 以上では SiO_2/Si 界面において生じる $\text{SiO}(\text{g})$ が SiO_2 膜中に拡散して欠陥を生成するため、 SiO_2 膜が薄くなると拡散サイトの濃度が増大し、拡散係数が大きくなると結論した。

第 6 章では、 SiO_2 中の不純物の酸素との結合の強さ及び不純物のイオン半径に着目して、不純物の拡散係数の大きさや、拡散機構を決定する要因を考察した。

半経験的分子軌道計算、及び X 線光電子分光における化学シフトに関する考察より、 SiO_2 中に存在するときは、共有結合性は 4 配位 B が最も強く、4 配位 P、4 配位 Al、4 配位 Si、6 配位 Al、6 配位 Na という順に弱くなることがわかった。

拡散の見かけの活性化エネルギーの値は、拡散の活性化エンタルピー ΔH_m がイオン半径と拡散経路の隙間の大きさの差によって決まる弾性エネルギーに相当し、空孔生成エンタルピー ΔH_v が不純物と酸素の結合の強さに依存すると仮定したときに、これらの和として説明することができた。

厚さ 5nm の薄膜中でも X 線光電子分光によるホウ素の化学シフトが膜厚に依存しないことから、酸化膜が薄くなるとホウ素の拡散係数が大きくなるのは、拡散サイトである酸化膜中の欠陥濃度が高くなるためであり、空孔生成エンタルピー ΔH_v は膜厚に依存しないことがわかった。

第 7 章では、本研究全体の総括を行った。

以上に述べた本研究の結論をまとめると次のようになる。

1. ホウ素、リン、アルミニウムは SiO_2 中のシリコンの位置の空孔を通して拡散する。
2. 不純物と酸素の結合状態において共有結合性が強くなると網目の位置を拡散し、見かけの拡散の活性化エネルギーは大きくなり、拡散係数は小さくなる。
3. 不純物と酸素の結合状態においてイオン結合性が強くなると網目を切って隙間位置を拡散し、見かけの拡散の活性化エネルギーは小さくなり、拡散係数は大きくなる。
4. 不純物が大きくなると見かけの活性化エネルギーは大きくなり、拡散係数は小さくなる。
5. 厚さ 5-10nm の薄膜中において、膜が薄くなると欠陥濃度が高くなり拡散係数は大きくなるが拡散の活性化エネルギーは変わらない。

参考文献

- [1] 南努. ガラスへの誘い-非晶体の科学入門. 産業図書, 1993.
- [2] M. Offenbergl, M. Maiyer, and P. Balk. *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A4, No. 3, pp. 1009-1012, 1986.
- [3] G. H. Frischat. *Ber. Deut. Keram. Ges.*, Vol. 47, pp. 364-368, 1970.
- [4] S. Mizutani. *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, No. 3, pp. 1470-1473, 1982.
- [5] R. M. Barrer and D. E. W. Vaughan. *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 63, pp. 2277-2290, 1967.
- [6] G. H. Frischat. *J. Am. Ceram. Soc.*, p. 357, 1970.
- [7] G. H. Frischat. *Ber. Deut. Keram. Ges.*, Vol. 47, pp. 238-243, 1970.
- [8] G. H. Frischat. *Ber. Deut. Keram. Ges.*, Vol. 47, pp. 313-316, 1970.
- [9] L. Rybach and F. Laves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 31, pp. 539-546, 1967.
- [10] G. H. Frischat. *J. Am. Ceram. Soc.*, p. 625, 1969.
- [11] F. J. Norton. *Trans. 8th Vacuum Symposium*. Pergamon Press, New York, 1962.
- [12] A. Atkinson and J. W. Gardner. *Corr. Sci.*, Vol. 21, pp. 49-58, 1981.
- [13] J. C. Mikkelsen, Jr. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 45, No. 11, pp. 1187-1189, 1984.

- [14] E. W. Sucov. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 46, No. 1, pp. 14–20, 1963.
- [15] E. L. Williams. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 48, No. 4, pp. 190–194, 1965.
- [16] G. Brebec, R. Seguin, C. Cella, J. Bevenot, and J. C. Martin. *Acta Metall.*, Vol. 28, pp. 327–333, 1980.
- [17] R. Terai and R. Hayami. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 18, pp. 217–264, 1975.
- [18] 永田和宏, 佐多延博, 後藤和弘. 鉄と鋼, Vol. 68, No. 13, pp. 1694–1705, 1982.
- [19] K. C. Mills. In Verein Deutscher Eisenhütteleute, editor, *Slag Atlas*. Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 2nd edition, 1995.
- [20] J. Henderson, L. Yang, and G. Derge. *Trans. AIME*, Vol. 221, p. 56, 1961.
- [21] H. Tpwers, M. Paris, and J. Chipman. *J. Metals*, Vol. 5, p. 769, 1957.
- [22] 右京良雄, 後藤和弘. 鉄と鋼, Vol. 68, p. 14, 1982.
- [23] P. Koros and T. B. King. *Trans. AIME*, Vol. 224, p. 299, 1962.
- [24] H. Tpwers and J. Chipman. *J. Metals*, Vol. 9, p. 304, 1957.
- [25] A. H. Van Ommen. *Applied Surface Science*, Vol. 30, pp. 244–264, 1987.
- [26] M. Ghezze and D. M. Brown. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 120, No. 1, pp. 146–148, 1973.
- [27] E. Cavanah, J. I. Franco, and N. E. Walsøe de Reca. *Japan. J. Appl. Phys.*, Vol. 15, No. 9, p. 1808, 1976.
- [28] Y. Wada and D. A. Antoniadis. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 128, No. 6, pp. 1317–1320, 1981.
- [29] T. Matsuura, J. Murota, N. Mikoshiba, I. Kawashima, and T. Sawai. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, pp. 3437–3481, 1991.

- [30] D. R. Collins, D. K. Schroder, and C. T. Sah. *Appl. Phys Lett.*, Vol. 8, No. 12, pp. 323–325, 1966.
- [31] Y. Sato, K. Ehara, and K. Saito. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 6, pp. 1777–1781, 1989.
- [32] J. Ng, J. F. Gibbons, and T. Sigmon. *AIP Conf. Proc.*, Vol. 122(Phys.VLSI), pp. 20–33, 1984.
- [33] P. R. Wilson. *Solid-State Electron.*, Vol. 15, pp. 961–970, 1972.
- [34] D. M. Brown and P. R. Kennicot. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 118, No. 2, pp. 293–300, 1971.
- [35] R. N. Ghoshtagore. *J. Appl. Phys.*, Vol. 40, No. 11, pp. 4374–4376, 1969.
- [36] R. N. Ghoshtagore. *Thin Solid Films*, Vol. 25, pp. 501–513, 1975.
- [37] T. Yamaji and F. Ichikawa. *J. Appl. Phys*, Vol. 59, No. 6, pp. 1981–1985, 1986.
- [38] S. Horiuchi and Y. Yamaguchi. *Japan. J. Appl. Phys*, Vol. 1, No. 6, pp. 314–323, 1962.
- [39] Y. Shacham-Diamand and W. G. Oldham. *J. Electron. Mater.*, Vol. 15, No. 4, pp. 229–233, 1986.
- [40] K. Shimakura, T. Suzuki, and Y. Yadoiwa. *Solid-State Electron.*, Vol. 18, pp. 991–997, 1975.
- [41] D. R. Campbell, E. I. Alessandrini, K. N. Tu, and J. E. Lewis. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 121, No. 8, pp. 1081–1085, 1974.
- [42] R. B. Allen, H. Bernstein, and A. D. Kurtz. *J. Appl. Phys*, Vol. 31, No. 2, pp. 334–337, 1960.

- [43] C. T. Sah, H. Sello, and D. A. Tremere. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 11, pp. 288–298, 1959.
- [44] W. G. Perkins and D. R. Begeal. *J. Chem. Phys.*, Vol. 54, No. 4, pp. 1683–1694, 1971.
- [45] M. L. Barry and P. Olfen. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 116, No. 6, pp. 854–860, 1969.
- [46] R. O. Schwenker. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 118, No. 2, pp. 313–317, 1971.
- [47] S. P. Mukherjee and P. E. Evans. *Thin Solid-Films*, Vol. 14, pp. 299–303, 1972.
- [48] W. Hermann, H. Rau, and J. Ungelenk. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. 89, pp. 423–426, 1985.
- [49] 須佐匡裕, 篠原秀幸, 永田和宏, 後藤和弘. 非晶質シリカ薄膜中の酸素の拡散. 日本金属学会誌, Vol. 54, No. 2, pp. 193–200, 1990.
- [50] M. L. Barry. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117, No. 11, pp. 1405–1410, 1970.
- [51] 須佐匡裕, 永田和宏, 後藤和弘. シリコン基板の熱酸化機構. 日本金属学会誌, Vol. 54, No. 1, pp. 33–40, 1990.
- [52] J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids*. Oxford Univ. Press, New York, 1947.
- [53] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Univ. Press, Bristol, 1956.
- [54] 工藤清勝, 佐藤教夫. 北海道大学工学部研究報告. Vol. 61, p. 45, 1971.
- [55] 青木昌治, 徳山巍. 電子材料工学. 電気学会, 1983.
- [56] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDnald, and A. N. Syverud. *JANAF Thermochemical Tables*. the American Institute of Physics, the American Chemical Society, New York, 3rd edition, 1985.

- [57] イオンマイクロアナライザー. 東京工業大学総合理工学研究所, 1991.
- [58] C. D. Wagner, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Minnesota, 1976.
- [59] E. I. Alessandrini and D. R. Campbell. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 121, No. 8, pp. 1115-1118, 1974.
- [60] D. R. Olander. *J. Chem. Phys.*, Vol. 43, No. 3, pp. 785-788, 1965.
- [61] J. E. Shelby. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 56, No. 5, pp. 263-266, 1973.
- [62] J. F. Shackelford, P. L. Studt, and R. M. Fulrath. *J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 4, p. 1619, 1972.
- [63] J. E. Shelby. *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 1, pp. 135-139, 1976.
- [64] P. L. Studt, J. F. Shackelford, and R. M. Fulrath. *J. Appl. Phys.*, Vol. 41, No. 7, pp. 2777-2779, 1970.
- [65] D. L. Griscom, D. B. Brown, and N. S. Saks. In C. R. Helms and B. E. Deal, editors, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, pp. 287-297, New York, 1988. Plenum Press.
- [66] 田中徳彦. シリカ薄膜中のリンの拡散機構の研究. 東京工業大学修士論文, 1992.
- [67] A. Tanikawa. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 10, pp. 3047-3049, 1991.
- [68] 日本工業標準調査会. *JIS G 1214-1980*.
- [69] C. E. Myers, H. F. Franzen, and J. W. Anderegg. *Inorg. Chem.*, Vol. 24, p. 1822, 1985.
- [70] R. Nishitani, H. Iwasaki, Y. Mizokawa, and S. Nakamura. *Japan. J. Appl. Phys.*, Vol. 17, p. 321, 1978.

- [71] L. C. Feldman and J. W. Mayer. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. Elsevier Science Publishing Co., Inc., Amsterdam, 1986.
- [72] A. S. Grove, Jr O. Leistiko, and C. T. Sah. *J. Appl. Phys.*, Vol. 35, No. 9, pp. 2695–2701, 1964.
- [73] J. W. Colby and L. E. Katz. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 123, No. 3, pp. 409–412, 1976.
- [74] R. B. Fair and J. C. C. Tsai. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 125, No. 12, pp. 2050–2058, 1978.
- [75] 高砂淳. シリコン酸化膜中のホウ素の活量係数の測定. 東京工業大学修士論文, 1997.
- [76] D. R. Gaskell. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*. Tailor & Francis, 1981.
- [77] B. E. Deal and A. S. Grove. *J. Appl. Phys.*, Vol. 36, p. 3770, 1965.
- [78] N. Cabrera and N. F. Mott. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 12, pp. 163–184, 1948.
- [79] 横堀浩一. シリコン熱酸化膜中のホウ素の拡散. 千葉工業大学卒業論文, 1997.
- [80] S. Nédélec, D. Mathiot, E. André, A. Straboni, and M. Gauneau. In V. J. Kappor and W. D. Brown, editors, *Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films*, pp. 295–304, Pnnington, NJ, 1994. Electrochem. Soc. Proc. PV94-16.
- [81] T. Aoyama, K. Suzuki, H. Tashiro, Y. Toda, T. Yamazaki, K. Takasaki, and T. Ito. *J. Appl. Phys.*, Vol. 77, No. 1, pp. 417–419, 1995.
- [82] M. Miyake. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 6, pp. 1702–1708, 1994.
- [83] R. B. Fair. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 2, pp. 708–717, 1997.

- [84] A. Fargeix and G. Ghibando. *J. Appl. Phys.*, Vol. 54, p. 7153, 1983.
- [85] S. I. Raider. In C. R. Helms and B. E. Deal, editors, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, pp. 35–42, New York, 1988. Plenum Press.
- [86] K. Sun. *J. Am. Chem. Soc.*, p. 277, 1947.
- [87] L. Pauling. *The Nature of The Chemical Bond*. Cornell University Press, New York, 3rd edition, 1960.
- [88] J. A. Duffy and M. D. Ingram. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 93, p. 6448, 1971.
- [89] J. A. Duffy and M. D. Ingram. *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 16, p. 119, 1975.
- [90] J. A. Duffy and M. D. Ingram. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 21, p. 373, 1976.
- [91] 平野恒夫, 田辺和俊. 分子軌道法 MOPAC ガイドブック (2 訂版). 海文堂, 1994.
- [92] D. P. Poenar, N. van der Puil, P. J. French, and R. F. Wolffenbuttel. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 3, pp. 968–973, 1996.
- [93] A. K. Hassan, L. M. Torell, L. B  rejesson, and H. Doweidar. *Physical Review B*, Vol. 45, No. 22, pp. 797–805, 1992.
- [94] 作花済夫. ガラス科学の基礎と応用. 内田老鶴圃, 1997.
- [95] B. T. Poe, P. F. Mcmillan, C. A. Angell, and R. K. Sato. *Silicate Melts. Chem. Geol.*, Vol. 96, pp. 333–349, 1992.
- [96] 足立裕彦. 量子材料化学入門-DV-X α 法からのアプローチ. 三共出版, 1991.
- [97] R. D. Shannon and C. T. Prewitt. *Acta Cryst.*, Vol. B25, p. 925, 1969.

業績一覽

投稿論文

1. Masahiro Susa, Kyoko Kawagishi, Norihiko Tanaka and Kazuhiro Nagata
"Diffusion Mechanism of Phosphorus from Phosphorous Vapor in Amorphous Silicon Dioxide Film Prepared by Thermal Oxidation"
Journal of Electrochemical Society, Vol.144, No.7, pp.2552-2558, 1997.
(第3章)
2. Kyoko Kawagishi, Masahiro Susa, Toshio Maruyama and Kazuhiro Nagata
"Boron Diffusion in Amorphous Silica Films"
Journal of Electrochemical Society, Vol.144, No.9, pp.3270-3275, 1997.
(第2章)
3. Kyoko Kawagishi, Hiroyuki Fukuyama, Masahiro Susa and Kazuhiro Nagata
"Aluminum Diffusion in Amorphous Silica Film"
Proceedings of Electrochemical Society (accepted).
(第3章)
4. Kyoko Kawagishi, Hiroyuki Fukuyama, Masahiro Susa and Kazuhiro Nagata
"Boron Distribution in SiO₂/Si Structure."
(第4章, 投稿準備中)
5. Kyoko Kawagishi, Hiroyuki Hukuyama, Masahiro Susa and Kazuhiro Nagata
"Boron Diffusion Mechanism in Ultra Thin Amorphou Silica Film."
(第5章, 投稿準備中)

その他紀要など

1. 川岸京子

”シリカ薄膜中のホウ素の拡散” イオンマイクロアナライザー装置利用平成4年度成果報告書

東京工業大学大学院総合理工学研究科, p.95, 1993.9.

2. 川岸京子, 須佐匡裕, 丸山俊夫, 永田和宏

”シリカ薄膜中のホウ素の拡散”

イオンマイクロアナライザー装置利用平成5年度成果報告書

東京工業大学大学院総合理工学研究科, p.160, 1994.9.

3. 永田和宏, 須佐匡裕, 川岸京子

”SIMS および ESCA によるシリコン熱酸化膜中のホウ素の溶解形態と拡散機構の決定”

日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼計測化学研究会提出試料

19委-11582, 製鋼計測化学-23

4. 陶 曉傑, 川岸京子, 須佐匡裕, 永田和宏

”溶鉄中のマンガン, 酸素および炭素の反応と拡散におけるカップリング現象”

イオンマイクロアナライザー装置利用平成6年度成果報告書

東京工業大学大学院総合理工学研究科, p.123, 1995.5.

国際学会

1. Kyoko Kawagishi, Masahiro Susa and Kazuhiro Nagata

”Boron Solution into Thermally Grown Silicon Dioxide Films”

JIM Fall Annual Meeting, Hawaii, 1995.12.

優秀ポスター賞受賞

2. Kyoko Kawagishi, Hiroyuki Fukuyama, Masahiro Susa and Kazuhiro Nagata

”Aluminum Diffusion in Amorphous Silica Film” The 192nd Meeting of The

Electrochemical Society, Paris, 1997.9.

国内の学会

1. 川岸京子, 丸山俊夫, 永田和宏
”シリカ薄膜中のホウ素の拡散”
日本金属学会秋期大会, 名古屋, 1993.10.
2. 川岸京子, 須佐匡裕, 丸山俊夫, 永田和宏
”シリコン熱酸化膜中のホウ素の溶解・拡散機構”
日本金属学会秋期大会, 九州, 1994.10.
3. 川岸京子, 永田和宏
”シリコン熱酸化膜中のホウ素の溶解形態と拡散機構”
日本鉄鋼協会講演大会, 学生ポスターセッション, 東京, 1995.4.
最優秀賞受賞
4. 川岸京子, 永田和宏
”SIMS および ESCA によるシリコン熱酸化膜中のホウ素の溶解形態と拡散機構の決定”
日本学術振興会 製鋼第19委員会 製鋼計測化学研究会, 東京, 1995.5.
5. 川岸京子, 須佐匡裕, 永田和宏
”熱酸化膜中のホウ素の溶解及び拡散機構”
応用物理学会学術講演会, 金沢, 1995.8.
6. 東工大(院) 川岸京子, 東大(院) 小林能直, 東工大(総理工) ○ 藤井俊之,
東大(工) 相沢龍彦, 東工大(総理工) 加藤雅治, 東北大(工) 長坂徹也, 千葉工大(工) 雀部 実, 住友金属 佐藤 駿, 日立中研 北田正弘
”金属学会・鉄鋼協会の高校生向けパンフレット製作(中間報告)”
日本鉄鋼協会講演大会, 千葉, 1996.9.

7. 川岸京子, 福山博之, 須佐匡裕, 永田和宏
”シリコン熱酸化膜中のアルミニウムの拡散”
日本金属学会秋期大会, 北海道, 1996.9.
8. 東工大(院) ○川岸京子, 東大(院) 小林能直, 東工大(総理工) 藤井俊之,
東大(工) 相沢龍彦, 東工大(総理工) 加藤雅治, 東北大(工) 長坂徹也, 千
葉工大(工) 雀部 実, 住友金属 佐藤 駿, 日立中研 北田正弘
”金属学会・鉄鋼協会の高校生向けパンフレット製作(最終報告)”
日本金属学会秋期大会, 北海道, 1996.9.
9. 東工大(院) 川岸京子, 東大(院) ○小林能直, 東工大(総理工) 藤井俊之,
東大(工) 相沢龍彦, 東工大(総理工) 加藤雅治, 東北大(工) 長坂徹也, 千
葉工大(工) 雀部 実, 住友金属 佐藤 駿, 日立中研 北田正弘
”金属学会・鉄鋼協会の高校生向けパンフレット製作(最終報告)”
日本鉄鋼協会講演大会, 北海道, 1996.9.
10. 川岸京子, 福山博之, 須佐匡裕, 永田和宏
”シリコン熱酸化膜中の不純物の拡散機構”
日本鉄鋼協会講演大会, 仙台, 1997.9.

謝辞

工学博士永田和宏教授には、学部2年次の講義からご指導をいただきました。学部4年次の卒業研究のための研究室配属後は、公私にわたり暖かいご指導、ご助言を賜りました。何度となく投げ出しそうになった長い学生生活を、どうにか無事に終え、本論文をまとめることができたのは、すべて先生のご指導とお人柄を信じることができたためです。どうもありがとうございました。

本研究をすすめるにあたって常に深い関心を寄せ、的確な御助言で導いてくださいました、工学博士須佐匡裕助教授に深く感謝いたします。時に厳しく、また時に学生の立場から親身になってご指導していただきました。思えば学部生時代、材料科学の教科書に先生の執筆なさった「エレクトロニクス材料」に関する記事を読んだことが、この鉄冶金学講座を志望するきっかけでした。こうして、そのエレクトロニクス材料の一端であるシリカ薄膜に関する研究で論文をまとめられたことをうれしく思います。

工学博士丸山俊夫教授には、実験方法や結果に関心を寄せていただき、数々の鋭く的確なご指摘をいただきましたことを、深く感謝致します。学部では私たちの学年のクラス担任として、さらに学部4年次、修士課程と指導教官として指導していただきました。先生の誠実で魅力的なお人柄に触れることも多く、進学、就職といった節目の度に相談に乗っていただきました。本当にありがとうございました。

2年間という短い時間でしたが、工学博士福山博之助教授にご指導いただけたこ

とを幸せに思います。研究上の新しい着眼点だけでなく、研究に対する姿勢も教
わることができました。ありがとうございました。

SIMS の使用にあたってご指導、ご協力いただきました、大学院総合理工学研究
科材料物理科学専攻、工学博士小田原修教授には、御忙しい中、本当にお世話に
なりました。学部4年次からご指導いただき、ようやく一人立ちしてもよいとい
う許可をいただいたのは修士2年の夏のことでした。不肖の生徒であり、どれほ
どご迷惑をおかけしたか計り知れません。研究内容についても暖かいご助言をい
ただき、博士論文の審査をお引き受けいただきましたことを、ここに厚く御礼申
し上げます。

エリプソメーターの使用を許可して下さいました、工学博士水流徹教授、無機
材料工学科工学博士鶴見敬章助教授には心からお礼申し上げます。実際の装置使
用にあたっては馬躍飛氏(鶴見研究室)にご指導いただきました。ご自身も博士論
文準備中にもかかわらず、常に快く装置の使用を許可して下さいました。どうも
ありがとうございました。

XPS の使用に際してきめ細やかな御指導を与えてくださいました、工学博士菅
原昭助手(元・入戸野研究室)、工学博士芳賀由美子助手(入戸野研究室)に深く感
謝いたします。

工学博士神尾彰彦教授、工学博士中村吉男助教授には、博士論文の審査をお願
いいたしました。どうもありがとうございました。

第4章で試料として用いたSIMOXは、コマツ電子金属株式会社のご厚意により
提供いただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

実験及び解析方法に対する御助言をいただきました、宮川裕子技官に深く感謝

致します。細やかなお心配りのおかげで常に快適な研究室生活を送ることができました。まだまだ女性の少ない研究室生活において、宮川技官を始め優秀な女性
の先輩方に恵まれたことは大変に心強いものでした。

そして、本論文を書くにあたってご助力いただきました永田・須佐研究室の皆様
に、心より御礼申し上げます。特に、高砂淳氏(現・NTT)、岡本純氏(現・神戸製
鋼)、横堀浩一氏(千葉工業大学)、腰越史浩氏の協力なくては本研究の完成はあり
ませんでした。私がいたらないばかりに、たくさんのご迷惑をおかけしましたが、
みなさんとの仕事は私にとっては大変勉強になりました。本当にありがとうございました。
いました。

最後に、今日まで私を支え、導いてきてくれた両親に、心よりの感謝を捧げたい
と思います。

平成10年2月24日

川岸京子

川岸京子