

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	酸素拡散と熱伝導による非晶質シリカ薄膜の構造の研究
Title(English)	
著者(和文)	須佐匡裕
Author(English)	Masahiro Susa
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:乙第2095号, 授与年月日:1990年9月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:永田和宏
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2095号, Conferred date:1990/9/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

酸素拡散と熱伝導による
非晶質シリカ薄膜の構造の研究

1990年

東京工業大学・工学部

須佐 匡裕

謝辞

私は、本研究を実行し、また現在これをまとめる過程において、実に多くの方々から御教示や励しを受けました。心より感謝致します。本来ならば、その方々一人一人のお名前を上げさせていただき、お礼を申し上げるべきですが、ここでは、特にお世話になりました以下の方々に、お礼の言葉を述べさせていただきます。

東京工業大学・助教授・永田和宏 博士 に心より感謝致します。永田先生は、学部の卒業研究以来の10年あまりの私の研究生活において、私の研究に常に關心を寄せ、適切な御助言とインスピレーションを与えて下さいました。本研究は、先生から速度論や熱力学を含んだ物理化学の御教示を受けたからこそ、まとめることができたと認識しています。

また、東京工業大学・助教授・丸山俊夫 博士 に心より感謝致します。丸山先生には、自然現象を厳密に観察し、固体化学の立場からそれを考察する態度を教わりました。本研究には、それを十分に生かし切れてはいませんが、今後の研究の中に、大いに役立てたいと考えています。

東京工業大学・教授・鈴木朝夫 博士、ならびに 東京工業大学・教授・菊池実 博士 には、本論文の審査過程におきまして、非常に有益なコメントをいただきました。心より感謝致します。

日ごろから、研究の方法論について御教示していただき、また私の研究に關心を寄せていただきました東京工業大学・教授・入戸野 修 博士 に感謝致します。

また、東京工業大学・助教授・水流 徹 博士 には、エリプソメータの使用を快く許可していただきました。ありがとうございました。

オハイオ州立大学・教授・後藤和弘 博士 には、「エレクトロニクス材料の物理化学」という研究の方向づけをしていただきました。今後の研究テーマの選択においても、それを念頭に入れておきたいと考えています。

本研究は、私が東京工業大学に奉職した1986年以降の研究をまとめたものです。しかしながら、この研究のシーズは、私が松下電子工業(株)に勤務していたころにあります。当時従事していましたCCD・イメージ・センサや3次元素子の開発研究において培われたエンジニアリング・センスが、この研究を進める上での大きな推進力となったことは言うまでもありません。そのころから大変お世話になっております 寺本 巖 博士, 国井孝雄 氏, 広島義光 氏, 竹島真澄 博士, 千田耕司 博士に心から感謝致します。

本研究の第2章の一部および第3章の一部は、現在、安田火災海上保険(株)に勤務しておられる 篠原秀幸 氏の修士論文として行われたものです。また、第6章は、東京工業大学大学院生の 田中徳彦 氏の卒業研究として行われたものです。両氏に深謝致します。

TEMによる観察は、当時大学院に在籍していました 杉山 弘 博士および新田伸一 氏に協力していただきました。また、SIMSによる分析とそのデータの解釈においては、NKKの 橋本 哲 氏および松岡秀樹 氏の協力を仰ぎました。東京応化工業(株)からは、SOGの試薬の提供を受けました。また、FT-IRによる分析には、(株)島津製作所・東京分析センターの協力を得ました。この場を借りて、お礼申し上げます。

また、永田・丸山研に在籍している方々および先輩の皆様方に感謝致します。

最後になりましたが、私が転職し学究の途を選ぶことに寛大な理解を示してくれた妻、二人の息子および両親に心から感謝致します。彼らの理解がなければ、本研究をまとめることはできなかったと思います。

— 目 次 —

酸素拡散と熱伝導による 非晶質シリカ薄膜の構造の研究

第1章 緒論

1-1. 研究の背景とその目的	1
1-1-1. 材料科学と高度情報化社会	1
1-1-2. 薄膜材料の研究の歴史	2
1-1-3. 本研究の目的	5
文献	10
1-2. シリコン基板の熱酸化に関する従来の研究	11
1-2-1. 緒言	11
1-2-2. 乾燥酸素および水蒸気による熱酸化の速度則	13
1-2-3. 酸化速度の酸化種分圧依存性	19
1-2-4. ハロゲンガスによるSiの加速酸化	27
1-2-5. 酸化速度におけるSi基板の面方位依存性	29
1-2-6. Siの酸化におよぼすドーパント濃度の影響	31
1-2-7. Siの酸化におよぼす電場の影響	35
1-2-8. 将来の研究	38
文献	40

第2章 シリコン基板の熱酸化機構

2-1. 緒言	43
2-2. 実験方法	48
2-2-1. 原理	48
2-2-2. 実験手順	54
2-3. 実験結果	56
2-3-1. 速度定数の温度依存性	56
2-3-2. 速度定数の酸素分圧依存性	62
2-3-3. 2回酸化実験の結果	65
2-4. 考察	68
2-4-1. SiO_2 中の酸素の溶解度 C^* , 酸素の拡散係数 D および 界面反応定数 k の酸素分圧依存性	68
2-4-2. SiO_2 膜中の酸素の存在形態	68

2-4-3. Siの熱酸化機構	71
2-5. 結言	73
文献	75
第3章 シリカ薄膜中の酸素の拡散	
3-1. 緒言	77
3-2. 実験方法	80
3-2-1. 測定原理	80
3-2-2. 実験手順	83
3-2-3. 機器分析	86
3-3. 実験結果	86
3-3-1. 酸化曲線	86
3-3-2. 機器分析の結果	88
3-4. 考察	95
3-4-1. 酸化速度の差の原因	95
3-4-2. CVDSiO ₂ 膜およびSO ₂ SiO ₂ 膜中の酸素の拡散係数	97
3-4-3. SiO ₂ 膜中の酸素の拡散と膜の構造	98
3-4-4. SiO ₂ 膜への酸素の溶解度と膜の構造	103
3-4-5. O ₂ の溶解および拡散とSiO ₂ 膜の構造	105
3-4-6. SiO ₂ 膜の構造モデル	106
3-5. 結言	107
文献	112
第4章 シリコン基板の熱酸化に及ぼす臭素の影響	
4-1. 緒言	114
4-2. 実験方法	116
4-2-1. 酸化実験	116
4-2-2. 機器分析	118
4-3. 実験結果	119
4-3-1. 酸化曲線	119
4-3-2. 直線速度定数k _L と放物線速度定数k _P の計算	119
4-3-3. SiO ₂ 膜の分析結果	127
4-4. 考察	130
4-4-1. SiO ₂ 膜中の臭素の拡散	130
4-4-2. 酸化初期におけるSi表面の化学反応	133
4-4-3. SiO ₂ 膜の構造と酸素の拡散位置	135
4-4-4. O ₂ -Br ₂ による酸化機構	137
4-4-5. 臭素と塩素のSiの酸化への影響の相違	138

4-5. 結言	141
文献	142
第5章 膜の熱伝導率と熱拡散率の測定のための スポット加熱法の開発	
本章で用いる記号	144
5-1. 緒言	145
5-2. 測定原理	147
5-3. 実験方法	152
5-4. 実験結果	154
5-4-1. 表面温度上昇の時間依存性	154
5-4-2. 厚い試料の測定結果	157
5-4-3. 薄い試料の測定結果	157
5-5. 考察	163
5-5-1. 熱伝導率と熱拡散率の測定誤差	163
5-5-1-1. 試料面でのレーザー光の反射	164
5-5-1-2. 透過光の影響	164
5-5-1-3. ふく射の影響	164
5-5-1-4. 空気側への伝熱	165
5-5-1-5. 試料界面の熱抵抗	167
5-5-1-6. 銀ペーストの影響	168
5-5-1-7. レーザパワーの分布の影響	170
5-5-2. 薄膜への適用の可能性	171
5-6. 結言	172
文献	174
第6章 スポットパルス加熱法によるシリカ薄膜の 熱伝導率と熱拡散率の測定	
本章で用いる記号	176
6-1. 緒言	177
6-2. 測定原理	179
6-3. 実験方法	185
6-3-1. 測定装置と測定手順	185
6-3-2. 試料	187
6-4. 実験結果	188
6-4-1. 測定原理の妥当性の検証	188
6-4-1-1. 試料表面の温度変化	188
6-4-1-2. 測定パラメータ, チョッパーの周波数 f ,	

1 周期に対する加熱時間の割合 T_1/T , レーザのパワー Q および熱電対の線径 D の 熱伝導率と熱拡散率への影響 および測定値の妥当性	190
6-4-2. 薄膜を測定する場合の測定パラメータの最適化	197
6-4-3. 熱伝導率および熱拡散率の測定結果	204
6-4-3-1. 薄い SiO_2 の測定結果	204
6-4-3-2. クロメル・コンスタンタン (CRC) 薄膜熱電対の 検討	206
6-4-3-3. SiO_2 薄膜の測定結果	208
6-5. 考察	209
6-5-1. 熱伝導率および熱拡散率の測定誤差	209
6-5-1-1. 相対誤差	209
6-5-1-2. 銀ペーストの影響	212
6-5-1-3. 熱電対の影響	213
6-5-1-4. 反射光の影響	217
6-5-1-5. 透過光の影響	217
6-5-2. スポットパルス加熱法の試料の厚さに対する限界	217
6-5-3. シリカ薄膜の構造と熱伝導率	219
6-6. 結言	224
文献	226
第7章 輸送物性から見たシリカ薄膜の構造	227
文献	240
第8章 結論	
8-1. 本研究のまとめ	241
8-2. 今後の研究	245
表および図のキャプション一覧表	248

第1章 緒論

1-1. 研究の背景とその目的

1-1-1. 材料科学と高度情報化社会

現代社会は、高度情報化社会であるといわれている。この高度情報化社会は、さまざまな科学的、技術的、経済的、政治的および社会的要因が複雑に交錯したところから産出されたものである。これらの要因は、それぞれ情報化社会への大きな駆動力として働いているが、なかでも科学のおよび技術的要因は非常に大きな比重を占めている。

このような意味で、1947年は、高度情報化社会の幕開けであったといえる。それは、この年から始まる約10年間に、情報化社会を築くための科学のおよび技術的シーズとなった3つの出来事が起ったからである。この事情については、Keonjian⁽¹⁾やBernstein⁽²⁾の著書に詳述されているが、ここでもその歴史的な事情を概観する。

第1の出来事は、トランジスタの発明である。BardeenとBrattain⁽³⁾は、1947年に、点接触形トランジスタを発明し、トランジスタが音声信号を増幅することを実証した。そして、翌1948年に、Shockley⁽⁴⁾は、点接触形トランジスタの動作原理に基づいて、p-n接合理論を構築した。さらに彼は、p-n接合理論に基づいて、半導体内部でトランジスタ作用を生ずる接合形トランジスタの構造を提案し、1951年にそれを試作しトランジスタ動作を確認した。

第2の出来事は、集積回路の発明である。集積回路の概念は、1952年に、まずイギリスのDummer⁽⁵⁾によって発表された。その後、Kilby⁽⁶⁾とNoyce⁽⁷⁾は、1959年に独立に集積回路に関する特許を出願し、Kilbyは初めて、集積回路素子を試作した。その後の集積回路およびコンピュータ技術の劇的な発展およびそれが社会に与えたインパクトについては、RogersとLarson⁽⁸⁾によって

著されている。

第3の出来事は、2つの新しい半導体製造プロセス技術が導入されたことである。1958～1959年に、Fairchild社は、フォトリソグラフィ技術とプレーナ技術⁽⁹⁾を半導体プロセスに導入し、トランジスタの一括生産を可能にした。これによって、性能のそろったトランジスタを大量生産することが可能となり、また集積回路のプロセス技術の基礎が築かれた。

これらの3つの出来事は、その後あいまって集積回路素子の発展に寄与し、1969年以降に、LSI(Large-Scale-Integrated Circuit, 大規模集積回路)の製造を可能にしたが、それ以外にも社会の多方面に非常に大きな影響を与えた。社会的には、前述したように、現在に高度情報化社会をもたらし、産業構造や人々の生活様式を変革した。一方、経済的には、日米貿易摩擦という副産物も産出した。

また、これらの出来事とそれによって始った高度情報化社会への過程は、科学や技術においても多岐にわたる発展を促した。材料科学という分野もその例外ではない。それらは材料科学の多くの分野に影響を与えたが、以下に述べる2つにその影響が非常に顕著に現れている。1つは材料の高純度化プロセスの研究を促進させたことである。これによって、非常に高純度で低欠陥のシリコン(Si)基板の製造などが可能になった。そして他の1つは、デバイスの構成材料として薄膜材料を持ち込んだことである。つまり、高度情報化社会は、材料科学にその研究対象の一つとして薄膜材料を提供したのである。

1-1-2. 薄膜材料の研究の歴史

薄膜の研究の歴史を振り返る前に、まず薄膜の定義について述べる。薄膜には、水面に漂う油膜のような液体の薄膜と固体の薄膜がある。しかし、JIS C 5610(1975)集積回路用語によると、薄膜は、「基板上に真空蒸着、イオンスパッタ

などによって得られる膜。膜厚は単原子層，単分子層のものからおよそ $5\mu\text{m}$ までのもの」と定義されており，厚さ $5\mu\text{m}$ 以下の固体の皮膜のことを意味する。これに対して， $5\mu\text{m}$ 以上の厚さの皮膜は厚膜と呼ばれ，薄膜と区別されている。しかしながら，一般的には研究者の立場や研究対象の違いによって，膜の厚さの定義に関しては，ある程度の幅があるようである。本研究では，JIS の定義を参考にし，薄膜を「バルク材料の製造方法とは異なる方法を用いて，基板上に形成された膜」と定義する。

次に，薄膜の研究の歴史を概観する⁽¹⁰⁾。薄膜の発見は，18世紀後半に初めて，Franklinによって行われ，油膜状の液体薄膜が見出された。固体薄膜の研究は，液体薄膜よりも，約1世紀遅れて始められており，1852年に，BunsenとGroveによって行なわれている。このとき，Bunsenは化学反応を用いて，またGroveはグロー放電を用いて，固体薄膜の形成に成功している。

このように，本当の意味での薄膜の研究は18世紀から始まっている。しかし，薄膜の研究が本格化したのは，1960年前後のことであり，それは集積回路の発明と同時期である。これは，薄膜を半導体集積回路や他の機能デバイスの構成材料として用いることを意図して，研究が進められたことによると考えられる。そしてその後，薄膜に関する研究は，爆発的に増加することになった。最近では，最も欠陥密度の低いシリコンが必要とされる MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor, MOS電界効果トランジスタ)の活性領域をも薄膜内に構成することが可能となった。

それでは，なぜ薄膜材料がデバイスに用いられたり，あるいは学問的に研究されるようになったのであろうか。それは端的に言えば，薄膜材料をあるデバイスに用いた場合，そのデバイスが，バルク材料で作製された場合と比較して，良い特性を発揮するからであるという一言に尽きるが，もう少し詳しくその理由を考察する。

材料を薄膜化した場合に、その工業的な利用価値と同時に材料科学における学問的な価値あるいは興味として、次の3点が考えられる。

(1) 薄膜は、バルクとは異なったプロセスによって作製されるので、その相違によって薄膜特有の特性や構造が出現したり、あるいは物性値が変化する可能性がある。

(2) 薄膜は、種々のプロセスによって作製することができるので、同じ物質を薄膜化した場合においても、そのプロセスの相違によって構造や物性値が変化する可能性がある。

(3) 材料が薄いということに起因して、物性値が変化する可能性がある。

上述したような可能性は、実際の研究によって証明されている。たとえば、(1)の例としては、ReadとAltman⁽¹¹⁾によるTaの薄膜化の研究がある。彼らは、Taはバルク状態では体心立方晶であるが、薄膜化によって正方晶になることを見出している。この正方晶のTaは β -Taと呼ばれている。

(2)に関する例は、CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学気相堆積)法によって、シリコン基板上に形成されたシリコン薄膜の構造と電子の移動度の関係において見られる。原理的には同じCVD法を用いても、プロセス条件の違いによって、シリコン薄膜は、単結晶になる場合と多結晶になる場合がある。また、この構造の相違によって、電子の移動度には2桁以上の差が生じる。

(3)の例としては、多結晶シリコン薄膜を薄くするにつれ、電子の移動度が大きくなるという現象が見出されている⁽¹²⁾。その研究では、多結晶シリコン膜の膜厚を100 nmから20 nmまで薄くすると、電子の移動度が $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ から $2 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ まで、1桁程度増大するという結果が得られている。

以上に述べたように、薄膜やその生成過程には、単にバルクからの類推だけでは理解できない物性や現象が観察される。したがって、薄膜特有の物性や現

象について研究し、さらにそれらを実際のデバイスに応用するために、薄膜材料の研究は常に、新しい薄膜作製のプロセスの研究、およびそれによって作製された薄膜の物性と構造の研究が、表裏一体となって進められてきた。そして、その薄膜の特異性のために、薄膜の研究は、バルク材料に関する学問の延長上で行われるだけでなく、新たに「薄膜の物理」や「薄膜の化学」という学問分野を構築するに至っている。

1-1-3. 本研究の目的

前項で述べたように、薄膜の研究においては、その構造や物性が製造方法との関連において研究されてきた。特に、薄膜の製造プロセスとそれによって形成される膜の構造の関係、および薄膜の電磁気学的および光学的な物性の測定に関する研究は、非常に多く行なわれている。これは、デバイス特性がそのような要因に強く依存していることやそのような物性の評価が比較的容易であることに起因していると考えられる。

しかしながら、薄膜材料を輸送現象という観点から研究した例は非常に少ないのが現状である。たとえば、薄膜の物性研究をとり上げても、その電磁気学的な物性に関する研究は多いが、拡散係数や熱伝導率のような輸送物性の研究は非常に少ない。これは、それらの物性値の測定が困難であることに加えて、過去には、それらに対する工業的な要請がほとんどなかったことによる。

しかし、今日に至って、薄膜中の拡散係数や熱伝導率のような物性値に対する工業的な要請が出始めた。それは、最近、デバイスに用いられる薄膜の厚さが、極端に薄くなってきたために、厳密なプロセスの制御が必要となったためである。つまり、このような物性値はプロセス・シミュレーションの基礎的なデータとして要求されている。

たとえば、現在のLSIプロセスでは、MOSFETのソースとドレインを形成した

後で、いくども酸素雰囲気中で熱処理を行っている。このとき、ソースやドレインの一部は酸化されることになる。その一方で、デバイスの縮小化⁽¹³⁾のために、ソースとドレインを浅いpn接合で形成することが要求されている⁽¹⁴⁾。したがって、これからの超LSIプロセスにおいては、浅いpn接合を形成した後、酸素雰囲気中で熱処理を行うことが必須となる。この場合、もしプロセス設計が不適切であれば、ソースとドレインの全部が酸化されてしまうので、デバイスに設計通りの機能を期待することはできない。

このような事態を避けるためには、プロセス・シミュレーションを駆使し、熱処理中にソースとドレインがどれほど酸化されるかを予測し、適切なプロセス設計を行う必要がある。この場合に、シリコン基板上に形成されている非晶質SiO₂薄膜中の酸素の拡散係数の値は重要な意味を持つ。

また、3次元回路素子を実現するために不可欠の技術であるSOI (Silicon-on-Insulator)形成技術は、絶縁膜上に形成された多結晶シリコン膜を、熱処理によって単結晶化することを目的としている。このプロセスの最適条件をシミュレーションで決定するためには、多結晶Si薄膜や非晶質SiO₂薄膜の熱伝導率などの熱物性値が必要となる⁽¹⁵⁾。

ここに述べた拡散係数や熱伝導率などのデータは、バルクの材料についてはある程度そろっているが、薄膜については測定されていない。前項でも述べたように、薄膜の物性値はバルクの材料と異なる可能性があるので、これらの物性値は薄膜状態で測定される必要がある。

一方、学問的な見地からは、薄膜における輸送現象の研究は次のような意味を持つと考えられる。たとえば、シリコンの熱酸化は、生成した非晶質SiO₂膜中を酸素が拡散し、Si/SiO₂界面で反応することによって進行することが知られている⁽¹⁶⁾。しかし、その酸素のSiO₂膜中への溶解および拡散形態については解明されていない。このシリコンの酸化についての最も重要な問題を解明す

ることは、シリコンの酸化に及ぼすハロゲンガスの影響や電場の影響など、他の問題を解決する糸口となる。シリコンの熱酸化は工業的に重要なプロセスであるために、これに関しては従来より多くの研究が行われている。その詳しいレビューは、1-2.において行う。

また多少意味合いは異なるが、シリコンの熱酸化膜以外の薄膜、たとえば真空蒸着膜やCVD膜などの生成機構の解明においても、拡散過程の研究は重要である。

さらに、拡散や熱伝導という物性は、原子に関する物性に属しているので、それらは、ある原子とそれが隣接している原子の間の相互作用についての情報、すなわち物質の構造に関する情報を提供する。

このため、従来より、バルクのシリケートガラスなどの構造の研究においては、その中のガスの拡散を研究し構造を考察する、いわゆるガスプローブ法が用いられている⁽¹⁷⁾。しかしながら、非晶質SiO₂薄膜の構造の研究にこのような方法が適用された例は見当たらない。

また、バルクのSiO₂については、熱伝導率と結晶化度に関する研究⁽¹⁸⁾など、熱物性値から物質の構造を研究している例は多い。しかし、SiO₂薄膜にこのような手法を用いた研究例は皆無であるばかりでなく、薄膜の熱物性値を測定する確立された方法さえ無いのが現状である。

したがって、薄膜中における物質の拡散および熱伝導という現象をその構造との関連において研究することによって、X線回折などの機器分析の観点から見た結果と異なった、別の薄膜像を提供できる可能性がある。

本論文は、以上のような学問的および工業的な背景の下で、非晶質シリカ薄膜（以下、シリカ薄膜あるいはSiO₂薄膜と表記する）における酸素の拡散および熱伝導という輸送現象の観点から、以下のことを目的として研究を行なったものである。

(1) 薄膜中の拡散の研究においては、 SiO_2 薄膜中の酸素の拡散の問題をとり上げる。まずその拡散機構を解明し、それをさらに発展させて、シリコンの熱酸化機構とそれに及ぼすハロゲンの影響、および形成方法が異なる SiO_2 膜中の酸素の拡散係数の差異の原因を SiO_2 薄膜の構造と関係付けて明らかにする。

(2) 薄膜中の熱伝導の研究においては、まず薄膜の熱伝導率と熱拡散率の測定方法を確立する。次にその方法を用いて、形成方法の異なる SiO_2 膜の熱物性値の測定を行い、熱伝導と SiO_2 膜の構造について考察する。

(3) 以上の結果より、輸送現象という観点から、形成方法の異なる SiO_2 薄膜の構造モデルを提案する。

本論文は、8章より構成されており、各章の内容は以下のとおりである。

第1章「緒論」では、本研究の目的とシリコン基板の熱酸化の従来の研究について述べる。

第2章「シリコン基板の熱酸化機構」においては、シリコンの熱酸化速度の温度依存性と酸素分圧依存性を測定する。これらの結果より、熱酸化膜中の酸素の溶解度、拡散係数および Si/SiO_2 界面の化学反応定数の温度依存性および酸素分圧依存性を決定し、熱酸化膜中の酸素の溶解形態と拡散機構、およびシリコンの熱酸化の支配的な機構を解明する。

第3章「シリカ薄膜中の酸素の拡散」では、シリコンの酸化速度を測定することにより、CVD法やSOG(Spin-on glass, 回転塗布)法などの異なった方法でシリコン基板上に形成された SiO_2 薄膜中の酸素の拡散係数を測定する。その結果より、拡散係数と SiO_2 薄膜の構造の関係を議論し、各種の SiO_2 薄膜の構造モデルを提案する。

第4章「シリコン基板の熱酸化に及ぼす臭素の影響」においては、シリコン基板を臭素を含む酸素雰囲気中で酸化し、その酸化速度を測定する。生成した SiO_2 膜中の酸素と臭素の拡散現象に着目して、臭素が存在する場合の熱酸化機

構を解明する。さらに、Siの熱酸化に及ぼす臭素と塩素の影響の相違についても考察する。

第5章および第6章は、薄膜中の熱伝導についての研究である。現状では、薄膜の熱伝導率などの熱物性値の測定方法はまだ確立されていないので、まず、第5章「膜の熱伝導率と熱拡散率の測定のためのスポット加熱法の開発」において、膜に適用できる熱物性値の測定方法の開発を試み、さらにそれを薄膜に応用する場合の問題点を明らかにする。

ついで、第6章「スポットパルス加熱法によるシリカ薄膜の熱伝導率と熱拡散率の測定」においては、第5章の考察に基づきスポット加熱法を改良し、さらに薄い材料に適用可能なスポットパルス加熱法を開発する。本法を用いて、種々の方法で形成された SiO_2 薄膜の熱物性値の測定を行い、熱物性値と SiO_2 薄膜の構造の関係を議論する。また、本法の測定限界についても考察する。

第7章「輸送物性から見たシリカ薄膜の構造」においては、従来から研究のあるバルクのシリケートガラス中のガス拡散と構造に関する研究の結果およびTEM (Transmission Electron Microscopy)による SiO_2 薄膜の断面観察の結果と照合して、第3章で提案した SiO_2 薄膜の構造モデルの妥当性を検証する。

最後に、第8章「結論」では本研究全体の総括を行い、また今後の研究の方向を示す。

文献

1. E. Keonjian: Microelectronics, McGraw-Hill, (1963).
2. J. Bernstein: Three Degrees Above Zero, John Hawkins & Associates Inc., New York, (1984).
3. J. Bardeen and W. H. Brattain: Phys. Rev., 74 (1948), 230.
4. W. Shockley: Bell Syst. Tech. J., 28 (1949), 435.
5. J. S. Kilby: IEEE Trans. Electron Devices, ED-23 (1976), 648.
6. J. S. Kilby: U. S. Patent 3138743, (1959).
7. R. N. Noyce: U. S. Patent 2981877, (1959).
8. E. M. Rogers and J. K. Larson: Silicon Valley Fever, 講談社.
9. J. A. Hoerni: IRE Electron Devices Meeting, Washington, D. C., (1960).
10. 早川茂, 和佐清孝: 薄膜化技術, 共立出版(株), (1982).
11. M. H. Read and C. Altman: Appl. Phys. Letts., 7 (1965), 51.
12. H. Hayashi, T. Noguchi and T. Oshima: Jap. J. Appl. Phys., 23 (1984), L819.
13. R. H. Dennard, F. H. Gauensslen, H-N Yu, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. Leblanc: IEEE J. Solid State Circuit, SC-9 (1974), 256.
14. Y. Wada and N. Hashimoto: J. Electrochem. Soc., 127 (1980), 461.
15. M. Ohkura, M. Ichikawa, M. Miyao, H. Sunami and T. Tokuyama: IEEE Trans. Electron Devices, ED-32 (1985), 1347.
16. 須佐匡裕、後藤和弘: 日本金属学会報, 27 (1988), 266.
17. J. F. Shackelford and B. D. Brown: J. Amer. Ceram. Soc., 63 (1980), 562.
18. W. D. Kingery and M. C. McQuarrie: J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954), 67.

1-2. シリコン基板の熱酸化に関する従来の研究

1-2-1. 緒言

半導体産業に、現在のような著しい進歩をもたらした最大の要因は、もちろん、高品質のシリコン(Si)単結晶の製造が可能になったことである。そしてその第2の要因は、熱酸化によってSi基板上に形成される酸化膜(非晶質SiO₂)が非常に良い特性を持っているということである。その特性の最も重要な点は、(1) 酸化条件に依らず、化学量論組成に極めて近い組成の酸化膜を作製することができるので、その酸化膜の構造は安定していること、および(2) Si/SiO₂界面の整合性が良いことである。特にこの2つの特性が、半導体デバイスにおいて、SiO₂に重要な役割を与えている。

実際の半導体デバイスの構成要素の中でSiO₂の用途をみると、それはゲート酸化膜、フィールド酸化膜、層間絶縁膜および保護膜に使用されている。この中で良質の膜が要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ている。通常、酸化には2種類の方法がある。その1つは高純度の乾燥酸素による酸化であり、他の1つは水蒸気を含んだ酸素による酸化である。乾燥酸素による酸化では、極めて良質の酸化膜の作製が可能であるので、それは最も良質の膜を必要とするゲート酸化膜(膜厚は100 nm以下)の形成に使用されている。また、水蒸気を含んだ酸素による酸化では、速い酸化速度が得られるので、それは比較的厚い膜厚(約1 μm)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。

以上のように、SiO₂膜は工業的に、特に半導体工業において重要な物質である。したがって、Si基板の熱酸化の速度論的な研究は、従来より多く行なわれている。著者の手元にある、それに関する最も古い文献は、1957年のLaw⁽¹⁾および1958年のEvansとChatterji⁽²⁾のものであるが、そのような研究は、1940

年代以前からも行なわれていると考えられる。しかし、これらの研究には、まだ、半導体デバイスへの応用の意図は感じられない。特に、文献(2)では多結晶Siを用いており、酸化温度も1473 ~ 1673 Kと高く、成長した酸化膜の厚さも10 μm 程度と厚い。

半導体デバイスへの応用を意図した研究は、1960年代から始まっている。これらの研究は、乾燥酸素や水蒸気を含んだ酸素による酸化の速度論のほかに、酸化種（酸素および水蒸気）の分圧の酸化速度への影響、ハロゲンガスの酸化速度への影響、Si基板の面方位の影響、Si基板のドーパントの影響および電場の影響などを論じている。それらの詳細は、1-2-2以降で述べる。

また、Si基板の熱酸化は、次のような意味で学問的にも興味深い研究対象であると考えられる。たとえば、遷移金属を酸化した場合には、n形あるいはp形の伝導性をもつ酸化膜が生成する。通常、ち密な酸化膜が形成される場合は、酸化の律速段階は酸化膜中の物質移動であり、多くの場合、それぞれ、格子間に存在する陽イオンと電子のペアおよび陽イオンの空孔と正孔のペアが移動する。

一方、Siを酸化した場合に生成するSiO₂膜は、バンドギャップが約8 eVと広く、また電子濃度は1000 Kにおいても10⁴ m⁻³程度に低い絶縁体であるので、そのSiO₂膜中においては、電気的に中性な酸素ガス分子が拡散すると考えられる。このSiO₂膜中の酸素の溶解・拡散形態は未解決の問題であるが、Siの酸化は、遷移金属の酸化と異なる機構で進行すると考えられる点で興味深い。

以上のことより、Si基板の酸化の研究には、工業的にも学問的にも価値が認められる。これに関する従来の研究は、デバイスプロセスの立場からは、伊藤(糾)と伊藤(容)⁽³⁾、伊藤(隆)ら⁽⁴⁾およびBurgerとDonovan⁽⁵⁾によって解説されている。本節では、以上のような背景を踏まえた上で、Si基板の熱酸化に関する研究を物理化学的な立場から比較・検討し、今後の研究の方向を示す。

1-2-2. 乾燥酸素および水蒸気による熱酸化の速度則

半導体プロセスは、一般的に、装置依存性の大きいプロセスであるといわれている。しかし、Si基板の熱酸化は装置依存性が小さいので、それによって再現性良く酸化膜を形成することが可能であり、またそのために、このプロセスに関する研究は多く行われている。

通常、Si基板の酸化は、Fig. 1-1⁽⁵⁾に示すような装置で行なわれる。Si基板は、酸化炉の均熱部分にガスの流れに対して、垂直あるいは平行に設置され、高純度に精製された酸化ガス(酸素あるいは水蒸気を含んだ酸素)が供給される。温度は、1073 ~ 1373Kであり、非晶質のSiO₂が得られる。

SiO₂膜の成長速度については、従来から多くのデータの蓄積がある。このような研究においては、通常、酸化膜の成長速度はその厚さで評価され、膜厚はエリプソメータによって測定されている。

Fig. 1-2⁽⁵⁾およびFig. 1-3⁽⁵⁾に、それぞれ、10⁵ Paの乾燥酸素と水蒸気を含んだ酸素による酸化(同一の意味の場合、以下では、単に水蒸気と表記する)によって得られた酸化膜の厚さ x と酸化時間 t および温度の関係を示す。2つの図を比較してみると次のことがわかる。

- (1)水蒸気による酸化速度は、酸素による酸化と比較して数倍速い。
- (2)いずれの場合も、酸化速度は、低温では直線則に従い、高温では放物線則に従う傾向がある。

Si基板の酸化速度に関する研究は、1960年代から始められ、非常に多く行なわれているが、最も重要な研究は、Jorgensen⁽⁶⁾およびDealとGrove⁽⁷⁾のものである。

Jorgensen⁽⁶⁾はまず、Siの酸化過程において、酸化膜中を移動する化学種を決定するために、Fig. 1-4⁽⁶⁾に示すようなマーカー実験を行った。彼は、Si基板上に多孔質の白金とSiO₂をスパッタによって形成した試料を酸素中で酸化し

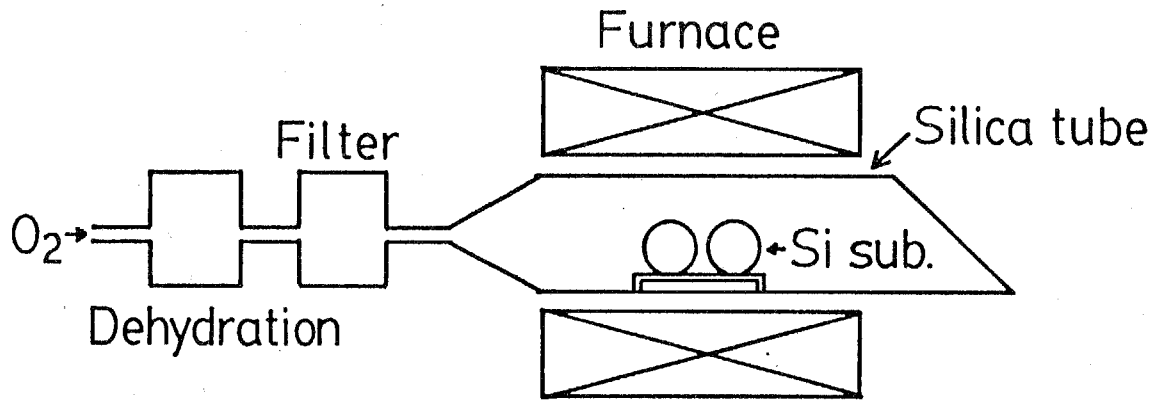


Fig.1-1 Experimental apparatus for the thermal oxidation of silicon substrates⁽⁵⁾.

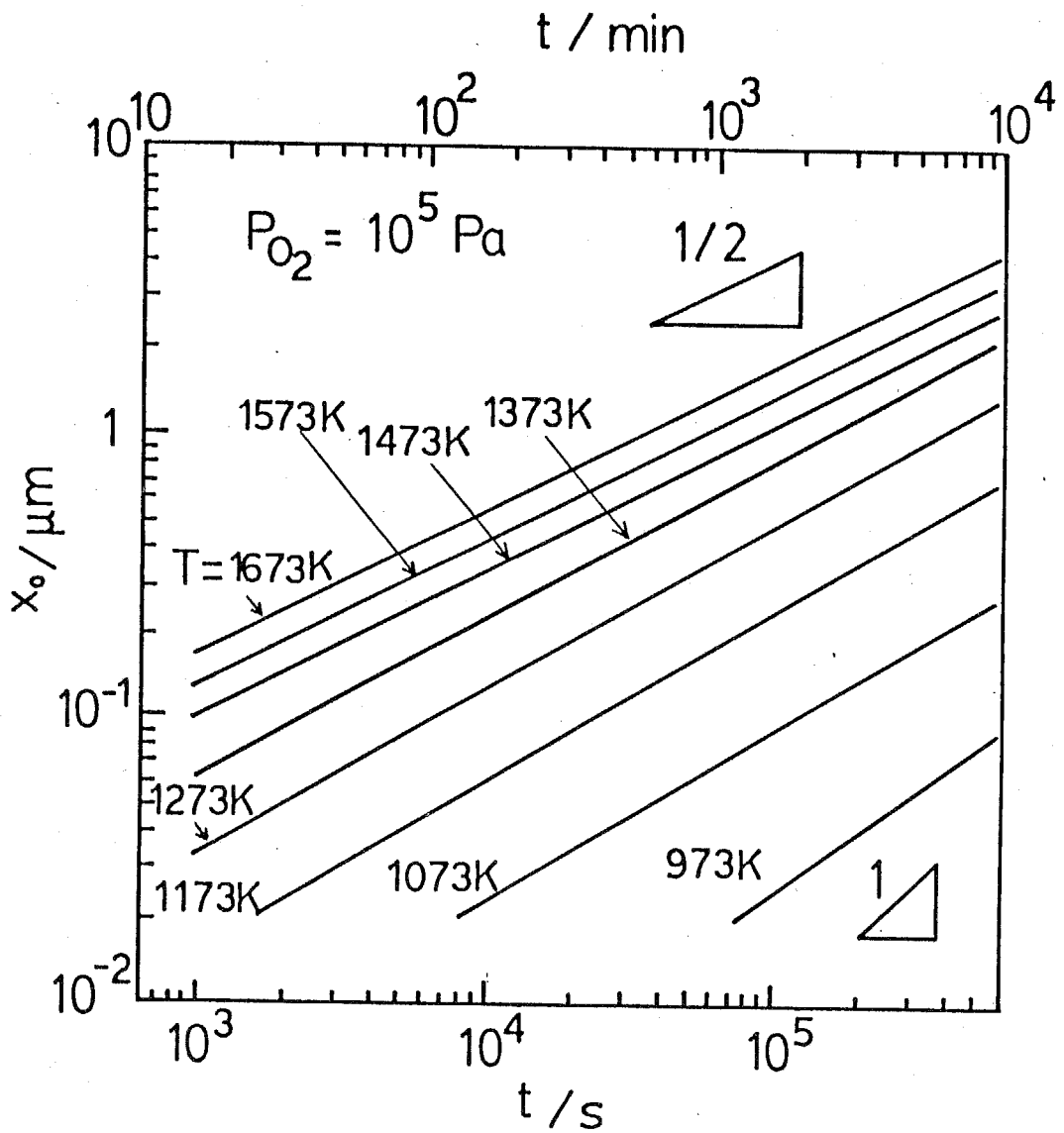


Fig.1-2 Oxidation results of silicon in a dry oxygen ambient⁽⁵⁾.

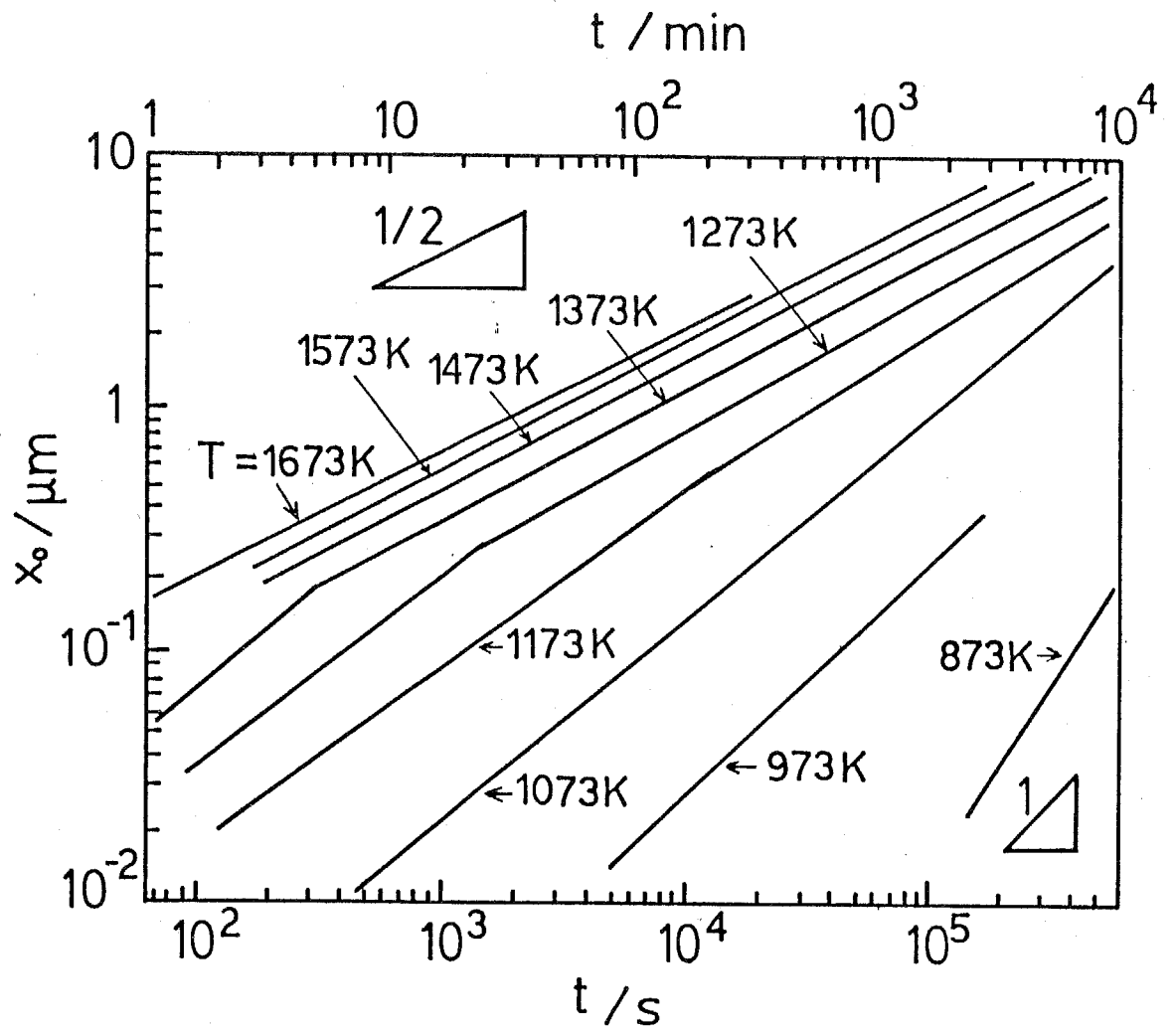


Fig.1-3 Oxidation results of silicon in an oxygen ambient saturated with water vapor at 368K⁽⁵⁾.

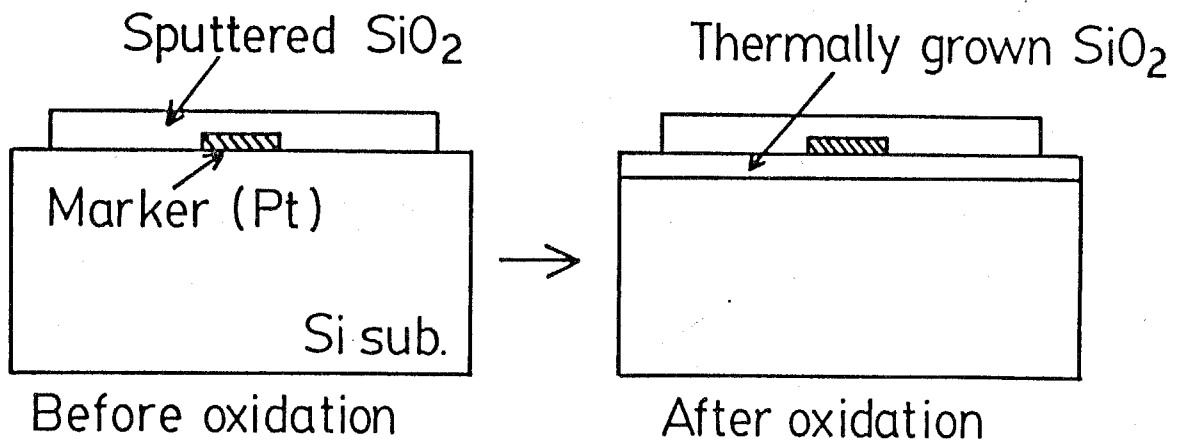


Fig.1-4 Oxidation experiment with an inert marker⁽⁶⁾.

た。酸化後、 SiO_2 はマーカーとSi基板の間に生成することが確認された。つまり、Siの酸化は、酸化種である酸素が SiO_2 膜中を拡散し、 SiO_2/Si 界面で酸化反応を起こすことによって進行すると結論した。

その後、DealとGrove⁽⁷⁾は、Jorgensenの得た結果に基づいて、Siの酸化に関して、次のような酸化膜成長の速度則(直線・放物線則)を提唱した。Fig. 1-5⁽⁷⁾に、そのモデルを示す。 C^* 、 C_0 および C_1 は各位置における酸化種の濃度である。酸化種が 10^5 Paの酸素の場合には、 $C^* = C_0$ 。となり、この C_0 は、 SiO_2 中の酸素の平衡溶解度と等しくなる。

このモデルでは、酸化反応は以下の3つの素過程から成っている。

(1)酸化種が、ガス境膜内を拡散し、 SiO_2 表面に到達する。

$$F_1 = h(C^* - C_0)$$

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

$$F_2 = D_0(C_0 - C_1)/x_0$$

(3)界面で酸化反応を起こす。

$$F_3 = k_r C_1$$

ここで、 F_1 、 F_2 および F_3 は、擬定常状態を仮定した場合の各過程における流束である。また、 x_0 は SiO_2 膜の厚さ、 h は境膜物質移動係数、 D_0 は SiO_2 中の酸化種の拡散係数、 k_r は界面化学反応定数である。

彼らは、これらの素過程の混合律速を仮定することにより、膜厚 x_0 と酸化時間 t の関係を以下のように求めた。ただし、 $t = 0$ で、 $x = x_1$ の初期条件を用いている。

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad (1)$$

$$\text{ここで、 } A = 2D_0(1/k_r + 1/h) \quad (2)$$

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

$$\tau = (x_1^2 + Ax_1)/B \quad (4)$$

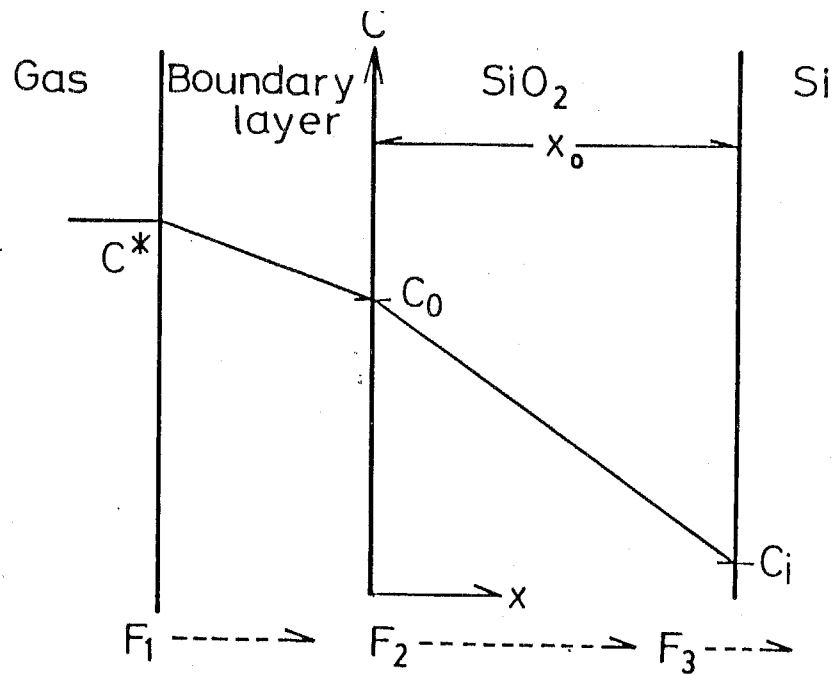


Fig.1-5 An oxidation model for silicon substrates⁽⁷⁾.

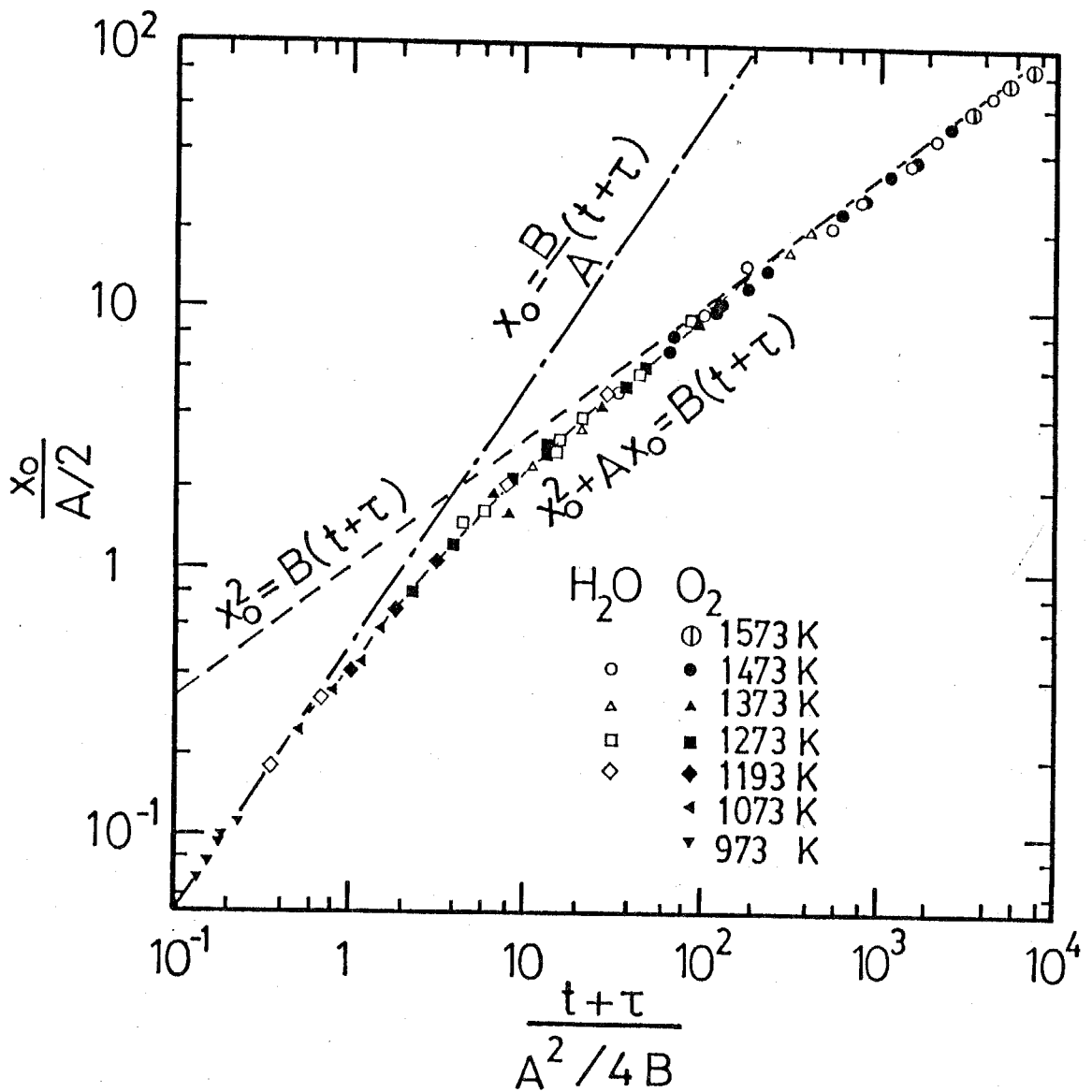


Fig.1-6 General relationship for silicon oxidation and its two limiting forms⁽⁷⁾.

である。また、 N は、単位体積の SiO_2 を構成するために必要な酸化種の分子数であり、たとえば酸化種が O_2 の場合は、 $N/\text{m}^{-3} = 2.25 \times 10^{28}$ である。

式(1)を2つの極端な条件下で考える。 x_0 が小さい領域（酸化時間が短い範囲）では、式(1)は、

$$x_0 = (B/A)(t + \tau) \quad (5)$$

と近似できる。式(5)は直線則を表し、 B/A は直線速度定数と呼ばれる。また通常、 $k_r \ll h$ であるので、この場合、酸化速度は界面化学反応によって律速される。

一方、 x_0 が大きい領域（酸化時間が長い範囲）では、式(1)は、

$$x_0^2 = Bt \quad (6)$$

と近似できる。式(6)は放物線則を表し、 B は放物線速度定数と呼ばれる。この場合、酸化速度は SiO_2 中の酸化種の拡散によって支配される。

また、これらの中間の条件下では、界面反応と拡散の混合律速となり、この場合の x_0 と t の関係は、式(1)で表せる。

式(1)を x_0 について解き整理すると、 $x_0/(A/2)$ と $(t+\tau)/(A^2/4B)$ の関係が得られる。Fig. 1-6⁽⁷⁾は、DealとGroveが過去の酸化実験のデータを計算し直し、 $x_0/(A/2)$ を $(t+\tau)/(A^2/4B)$ に対してプロットしたものである。酸化結果は、全領域において式(1)で整理することができるので、直線・放物線則が、乾燥酸素および水蒸気による酸化速度を説明するモデルとして適切なものであることがわかる。したがって、 Si の酸化が界面反応と拡散の両方に支配されると考えることは、妥当であると結論できる。

また同図において、低温での酸化結果は式(5)で、高温での酸化結果は式(6)で整理できる傾向がある。このことは、低温での酸化の場合には界面反応が、また高温での酸化の場合には拡散が、それぞれ支配的に酸化反応を律速することを示している。

Fig. 1-7⁽⁷⁾は、乾燥酸素および368Kの水蒸気で飽和した酸素による酸化における放物線速度定数 B のアレニウス・プロットを示す。乾燥酸素による酸化の活性化エネルギーは、 $119.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。この値は、Norton⁽⁸⁾が測定したFused-SiO₂中の酸素の拡散の活性化エネルギー $113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と良く一致しており、その絶対値の大きさから、酸素は分子状で拡散すると考えられている。また、水蒸気による酸化の活性化エネルギー $68.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ は、Moulson と Roberts⁽⁹⁾が測定したFused-SiO₂中の水の拡散の活性化エネルギー $76.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と一致している。

また、式(3)より放物線速度定数 B の意味を考えると、水蒸気による酸化のほうが酸化速度が速いのは、SiO₂中の水の拡散係数が酸素の拡散係数より約1桁小さい⁽⁷⁾ことを考慮すると、SiO₂中の水の溶解度が酸素よりも3桁程度大きい⁽⁷⁾ことに起因すると考えられる。

水蒸気による酸化については、Pliskin⁽¹⁰⁾が、直線・放物線則を用いて精密な研究を行なっている。

1-2-3. 酸化速度の酸化種分圧依存性

酸化速度の酸化ガス分圧依存性の研究は、最近工業的に重要なテーマとなってきた。集積回路素子の縮小化にともない、非常に薄いゲート酸化膜が必要とされているからである。たとえば、1987年には、Miyakeら⁽¹¹⁾によって、ゲート酸化膜の厚さが3.5 nmというMOSFETが試作され、そのトランジスタ特性が確認されている。

このような研究は、「薄い酸化膜に関する問題」として、プロセス的にも、物理的にも注目されている。薄い酸化膜を再現性良く作製するためには、物理化学的条件を厳密に制御する必要があるので、そのプロセスについての研究が多く行われている⁽¹²⁾⁻⁽²⁰⁾。極めて薄い酸化膜の成長理論は、すでに1948年

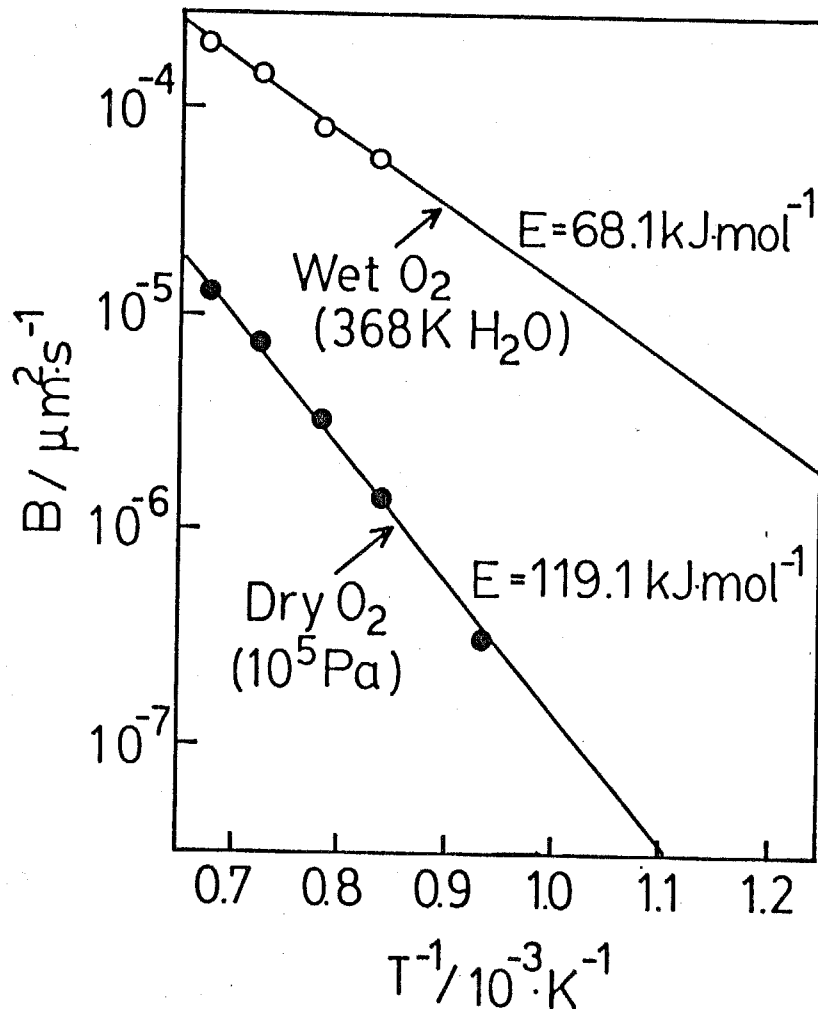


Fig.1-7 Arrhenius plots of the parabolic rate constants, $B^{(7)}$.

に、CabreraとMott⁽²¹⁾によって提唱されている。文献(14)～(20)のデータの解析も、CabreraとMottの理論や前出のDealとGrove⁽⁷⁾のモデルに基づいて行なわれている。

まず、低酸素分圧における酸化速度の研究について調べる。HessとDeal⁽¹²⁾は、 O_2 と N_2 の混合ガスを用いて、1473Kにおいて酸素分圧を $10^5 \sim 2 \times 10^3$ Paの範囲で変化させて、酸化速度を研究した。Fig. 1-8⁽¹²⁾は、そのような酸化実験において生成した SiO_2 膜の厚さ x_0 の対数を酸化時間 t の対数に関して示したものである。酸素分圧(P)の低下にともなって、酸化速度も低下している。直線の勾配は、厳密には $1/2$ ではないが、酸化速度は近似的に放物線則に従うと仮定する。さらに、酸素の溶解度(C^*)に関しては、ヘンリーの法則 $C^* = H \cdot P$ (H は定数)が成り立つと仮定すると、式(3)より放物線速度定数 B は、圧力 P の1乗に比例することになる。

Fig. 1-9⁽⁷⁾は、酸素および水蒸気による酸化の場合の B の酸化種分圧依存性を示す。 B の値は、各温度で酸化種の分圧が 10^5 Paにおける B の値で規格化されている。これらの間には良い直線関係が成り立ち、上述の議論が妥当であることを示している。また、式(6)を用いれば、放物線則が成り立つ範囲では、酸化速度は、酸化ガスの分圧については、その平方根に比例することがわかる。

さらに低い酸素分圧下における研究は、KamigakiとItoh⁽¹³⁾によって行われている。彼らは、 O_2 と N_2 の混合ガスを用いて、酸素分圧が $10^5 \sim 100$ Paの範囲において酸化実験を行った。酸化温度は、1223 ～ 1373 Kの範囲である。自然酸化膜の厚さは、エリプソメータにより、0.6 nmと測定されている。

Fig. 1-10⁽¹³⁾は、酸素分圧が100 Paの場合の酸化実験の結果を示す。彼らは、この結果が逆対数則に従うと結論している。さらに、他の酸素分圧における実験の結果より、酸素分圧が $10^5 \sim 10^4$ Paにおいては、酸化速度は直線・放物線則に従い、酸素分圧が 10^3 Paにおいては、それは放物線則に従うと主張して

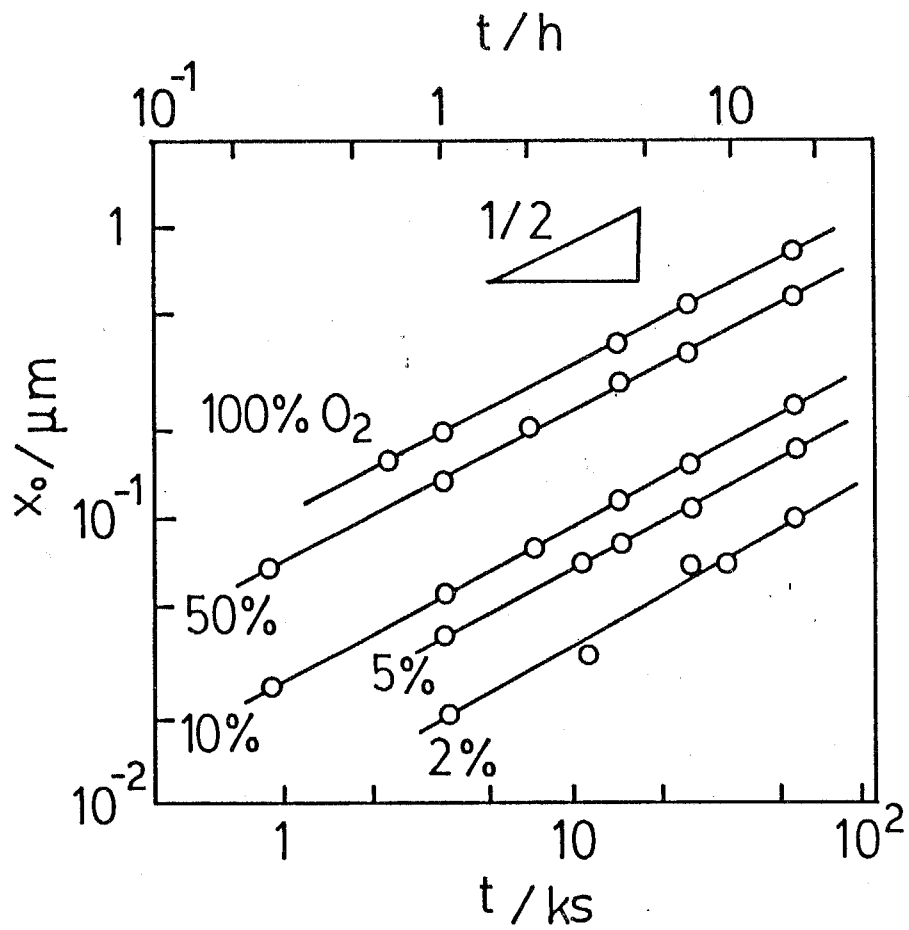


Fig.1-8 Oxidation results of silicon in various O_2/N_2 gas mixtures⁽¹²⁾.

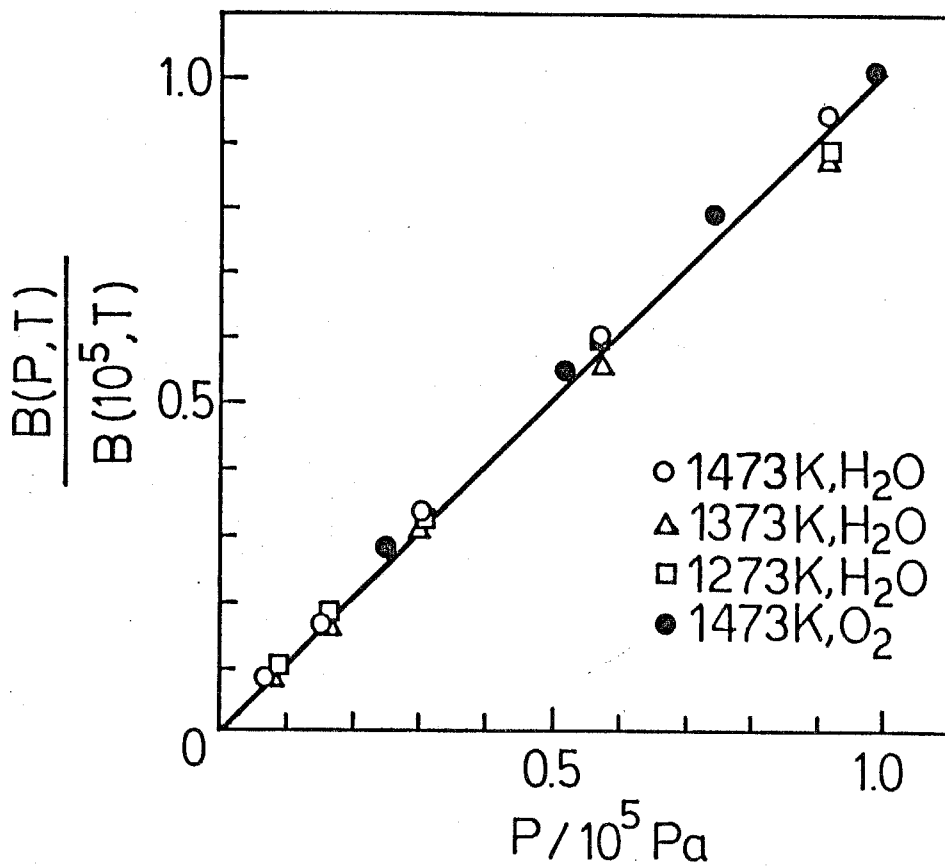


Fig.1-9 Dependence of the parabolic rate constants, B on the oxidant partial pressure⁽⁷⁾. Rate constants are normalized to the 10^5 Pa value at the same temperature.

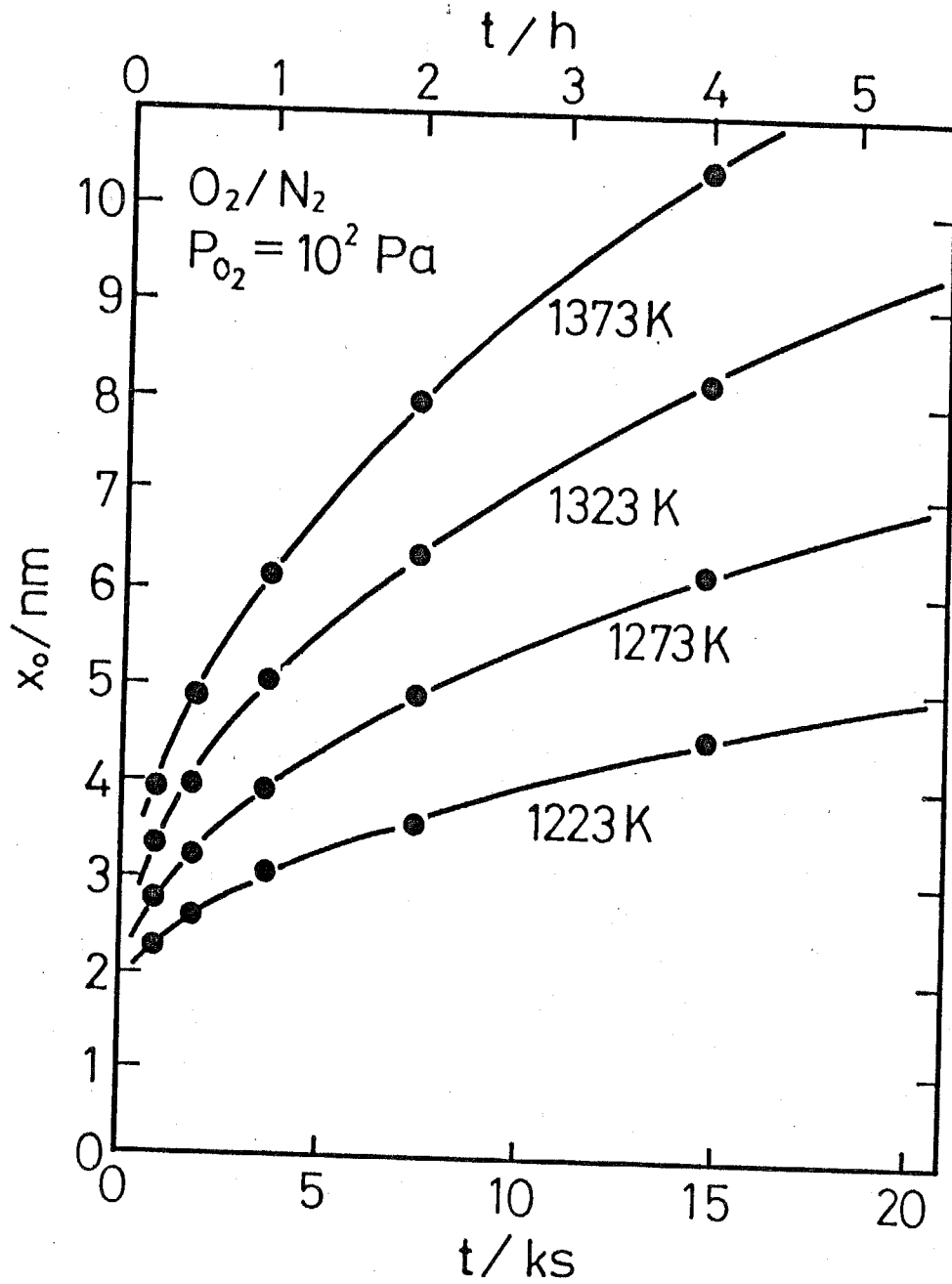


Fig.1-10 Oxidation curves of silicon under the oxygen partial pressure of 10^2 Pa in an O_2/N_2 gas mixture⁽¹³⁾.

いる。

このような低酸素分圧下において、Siの酸化実験を高精度で行なうためには、不純物として混入する水蒸気分圧を 10^{-5} Pa程度にまで抑制しなければならないので、Fig.1-10の実験は厳密なものであると評価できる。

しかし、上記の研究には次のような問題点がある。

(1)酸素分圧が100 Pa程度と低い条件であるにもかかわらず、酸素分圧は混合比によって決められており、酸素センサによる実測は行われていない。

(2)酸素と窒素の混合ガスには、酸素のバッファリング・キャパシティがないので、再現性良く膜を作製するための条件の制御が困難である。

(3)2種類のガスが均一に混合されているかが、確認できない。

したがって、今後このような低酸素分圧下で実験を行う場合は、酸素分圧を実測すること、酸素のバッファリング・キャパシティの大きいガスを用いること、またできれば混合しなくても薄い酸化膜が形成できるような酸化性ガスを見出すことが必要である。

次に、高圧の酸素による酸化速度の研究について調べる。Lieら⁽²²⁾は、酸素および水蒸気分圧が $10^5 \sim 2 \times 10^6$ Paの範囲で、酸化速度の研究を行った。Fig.1-11⁽²²⁾は、1173Kにおける高圧酸素による酸化結果を示す。 x_0 の対数の t の対数に関するプロットの傾きが、おおよそ1/2であるので、酸化速度は、このような高い酸素分圧範囲においても、ほぼ放物線則に従っているといえる。また、酸化速度は、酸素分圧が高くなるにつれて、速くなっている。

Fig.1-12⁽²²⁾は、高圧水蒸気による酸化における B および B/A の水蒸気分圧依存性を示す。 B および B/A の値は、各温度で水蒸気分圧が 10^5 Paにおける B および B/A の値で規格化されている。この場合は、どちらの値も水蒸気分圧1乗に比例している。

一方、Fig.1-13⁽²²⁾の(a)および(b)は、それぞれ、高圧酸素による酸化にお

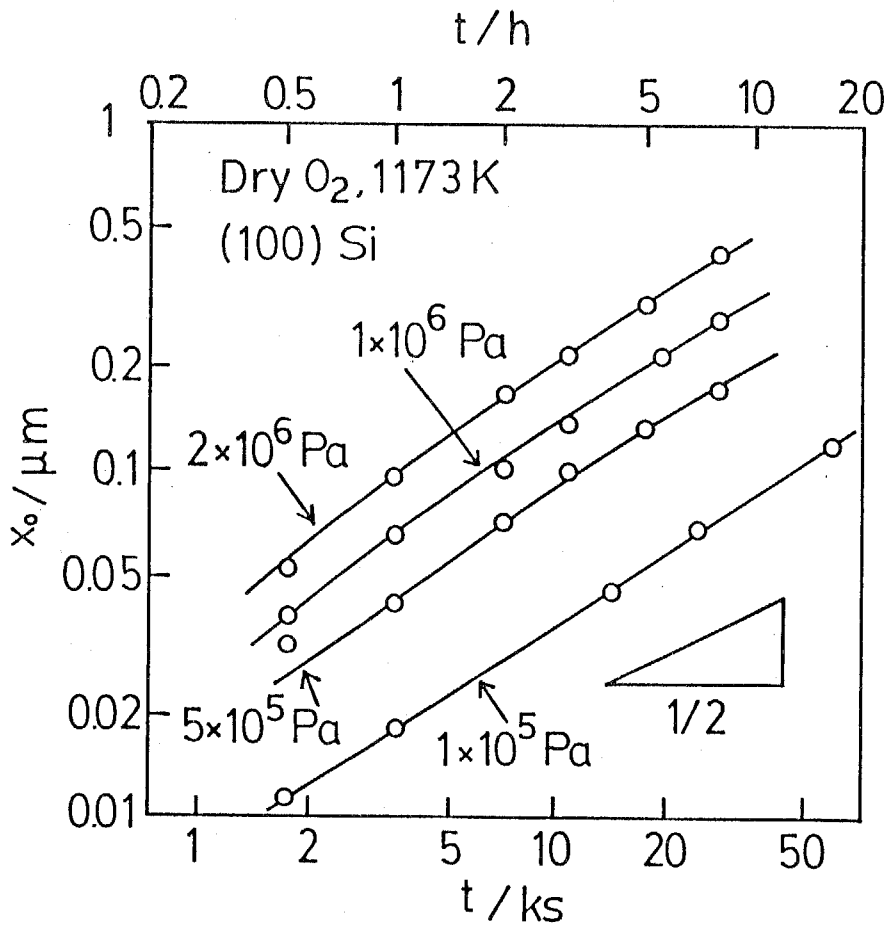


Fig. 1-11 Oxidation results of silicon in high-pressure oxygen ambients⁽²²⁾.

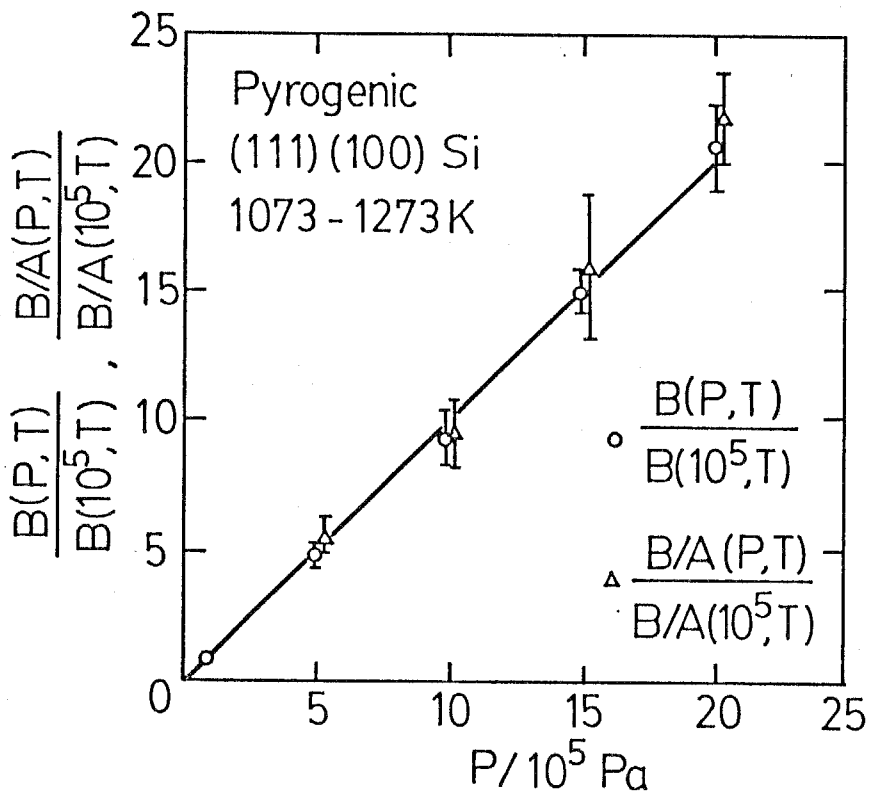


Fig. 1-12 Dependence of the normalized rate constants, B and B/A on the water-vapor pressure⁽²²⁾. Here B is the parabolic rate constant and B/A is the linear rate constant.

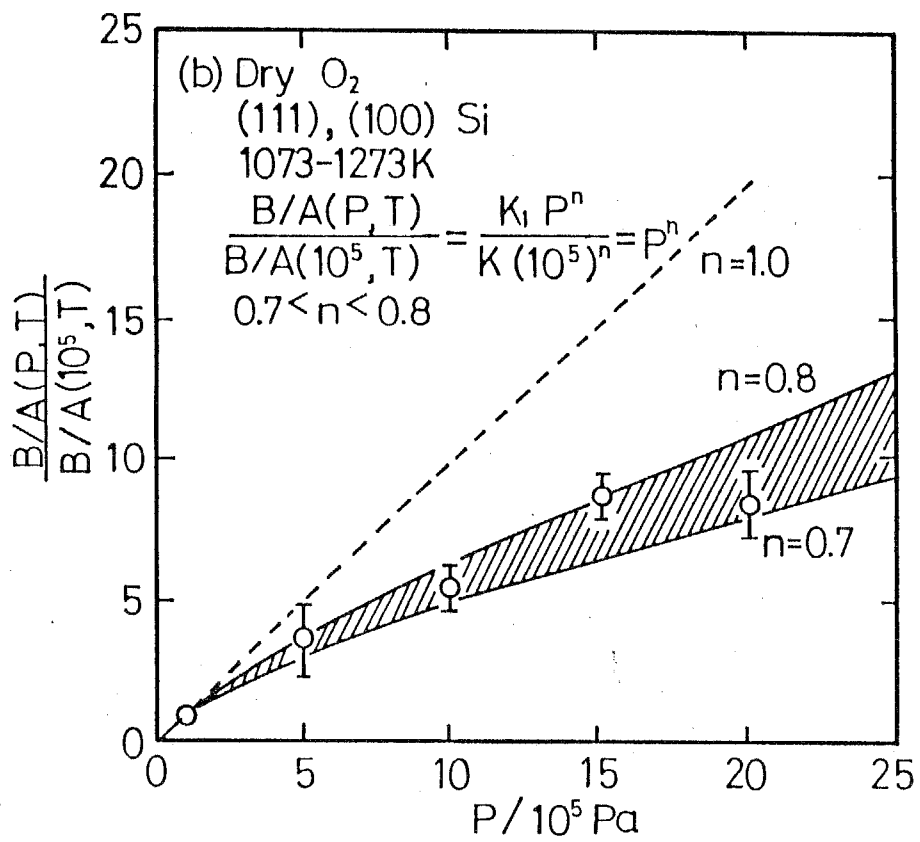
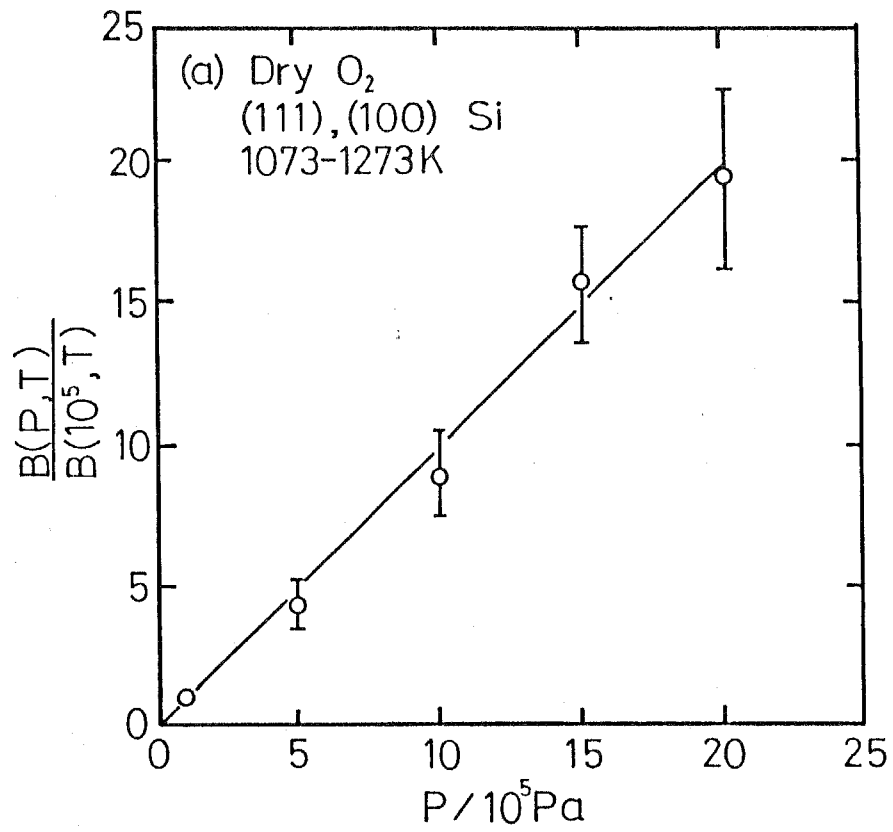


Fig. 1-13 Dependence of the normalized rate constants, B and B/A on the oxygen pressure⁽²²⁾. (a) is for the parabolic rate constant, B and (b) is for the linear rate constant, B/A.

けるBおよびB/Aの酸素圧依存性を示す。BおよびB/Aの値は、各温度で酸素圧が 10^5 PaにおけるBおよびB/Aの値で規格化されている。この場合は、Bは酸素圧の1乗に比例しているが、B/Aは酸素圧との間に直線関係はなく、酸素圧の0.7～0.8乗に比例している。

BやB/Aの酸化種分圧依存性を調べることにより、Siの酸化機構を解明しようとする研究も数多く行われており⁽⁷⁾⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾、様々な機構が提案されている。その酸化機構の一部については、第2章の緒言において紹介するが、それらはいずれも、物理化学的に厳密ではなく、Siの酸化の支配的な機構についてさえも解答を与えていない。そこで、本研究の第2章は、Siの熱酸化の支配的な機構を解明することを目的として行う。

1-2-4. ハロゲンガスによるSiの加速酸化

Krieglerら⁽²⁵⁾は、酸素に微量の Cl_2 あるいはHClガスを混合した気流中でSiの酸化実験を行なった。この実験は、元来、環境からの汚染によって SiO_2 膜中に導入される陽イオン（主に、 Na^+ イオン）を固定し、MOSFETの動作を安定化させることを意図して行なわれたものであり、その目的は達成されている。さらに、この実験によって、 Cl_2 やHClを含有する酸素が、Siの酸化を加速するという現象が見出された。

Fig. 1-14⁽²⁵⁾は、1423Kにおける、 Cl_2 およびHClを含有した酸素によるSiの酸化挙動を示している。 Cl_2 やHClの添加量の増加にともなって、酸化速度は速くなっている。また、加速効果は、HClよりも Cl_2 を添加した場合の方が大きい。この原因については、塩素の触媒効果などが論じられているが、厳密な物理化学的議論は行われていない。

また、これと同じような効果は、トリクロルエチレン(C_2HCl_3)⁽²⁶⁾蒸気を含有する酸素を用いても得られている。

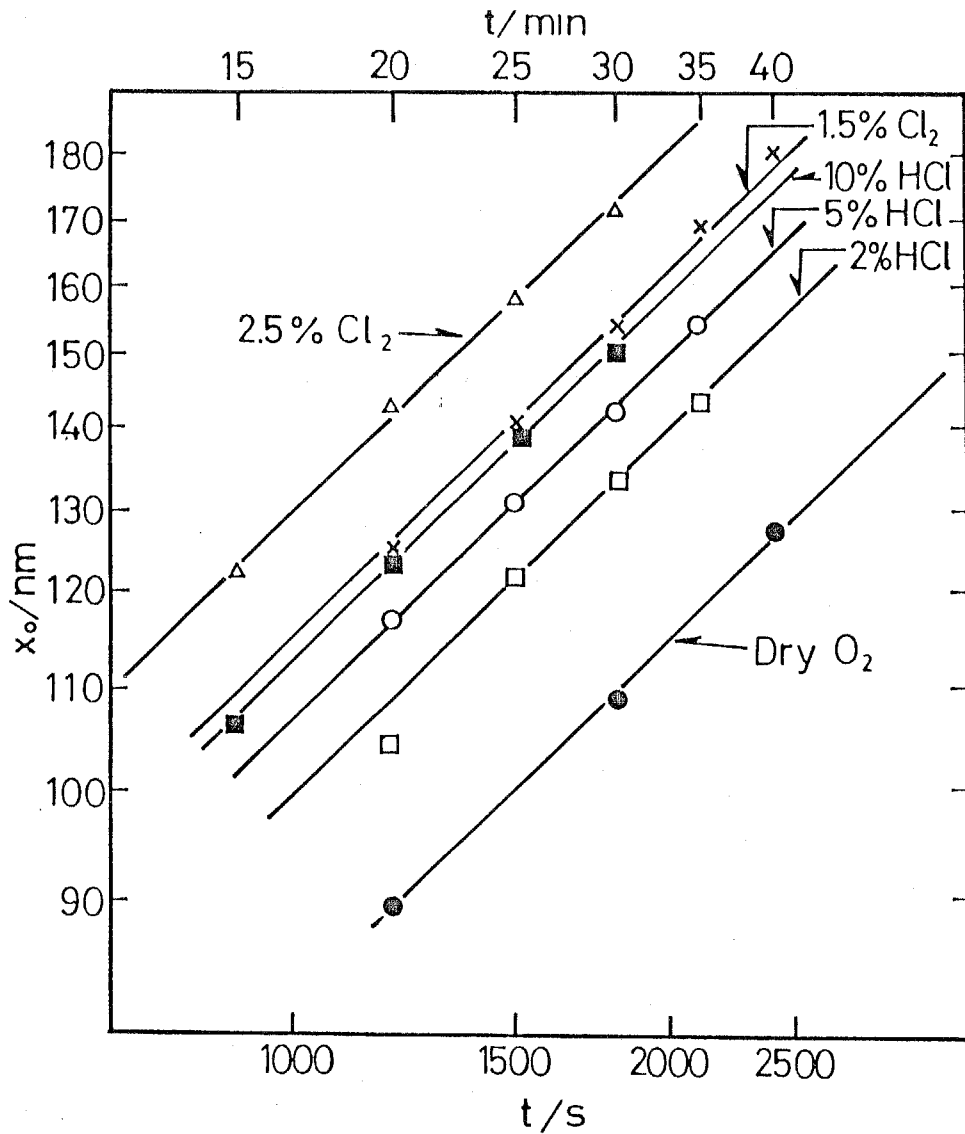


Fig.1-14 Oxidation results of silicon at 1423K in the presence of HCl and Cl₂⁽²⁵⁾.

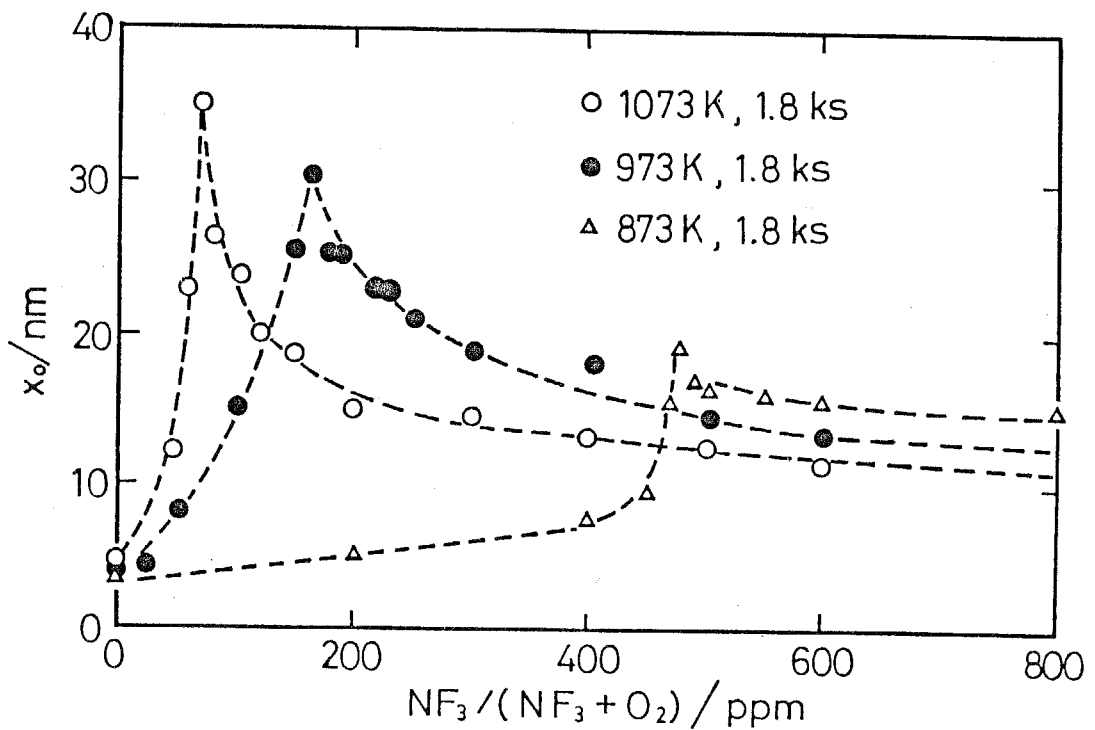


Fig.1-15 Dependence of the thickness of SiO₂ films on the NF₃ concentration⁽²⁷⁾.

広瀬と田中⁽²⁷⁾は、微量のNF₃を混合した酸素による酸化においても、Siの加速酸化の現象を見出している。Fig. 1-15⁽²⁷⁾は、各温度で1.8 ks酸化した場合に生成したSiO₂膜の厚さx。とNF₃濃度の関係を示す。この図は、2つの領域に分かれている。1つは酸化領域であり、他の1つはエッチング領域である。酸化速度は、NF₃の濃度の増大とともに速くなるが、あるところから、NF₃が生成したSiO₂をエッチングする効果が大きくなるために、酸化速度は逆に遅くなる。エッチングは次のような反応によると考えられる。



NF₃による加速酸化の機構については、広瀬と田中⁽²⁷⁾によって、量子化学的に説明が行なわれているが、その説明は想像の域を出ていない。

Siの熱酸化に及ぼすハロゲンの影響を解明するためには、今後、ハロゲンの種類を系統的に変えて実験する必要がある。本研究の第4章では、ハロゲンガスとして臭素を取り上げ、その熱酸化速度への影響を調べる。また、その結果と従来報告されている結果を総合的に考察し、ハロゲンの存在下でのSiの熱酸化機構を議論する。

1-2-5. 酸化速度におけるSi基板の面方位依存性

Irene⁽²⁸⁾らは、(100)、(110)および(111)面のSi基板を1073 Kの乾燥酸素中で酸化させ、その酸化速度の差異について研究した。Fig. 1-16⁽²⁸⁾は、酸化挙動の面方位依存性を示す。(a)は酸化時間が比較的短く、SiO₂膜厚の薄い範囲の結果で、(b)は酸化時間が長く、膜厚の厚い範囲の結果である。この図から、SiO₂膜厚の薄い場合、酸化速度は

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

の順に速く、SiO₂膜厚が約15 nm以上の領域では、それは、

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

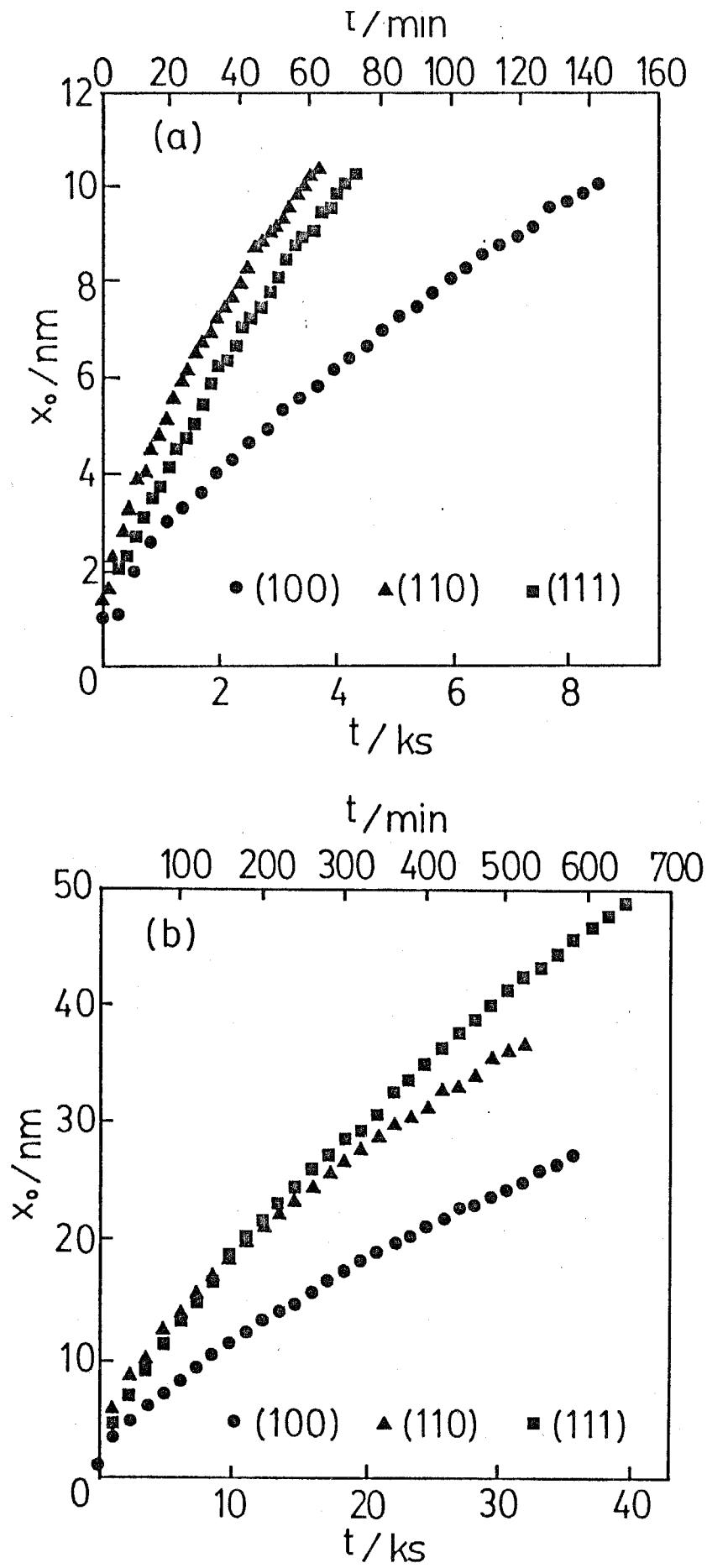


Fig.1-16 Dependence of the oxidation results of silicon substrates on the plane orientations. (a) is a closeup of the early stage of oxidation and (b) is the overall oxidation⁽²⁸⁾.

の順に速いことがわかる。

一方, Deal⁽²⁹⁾は, (100)と(111)の面方位のSi基板を, 1173 ~ 1373 Kにおいて, 8.4×10^4 Paの水蒸気を含む酸素気流中で酸化し, その速度を比較した。その結果, (1)酸化速度は, 常に(111)面のSi基板の方が速い, (2)酸化温度が高くなり, 拡散が酸化を支配的に律速するようになるにつれて, 面方位の依存性が小さくなる, ということが明らかになった。

また, Dealは, この実験結果より, 放物線速度定数Bと直線速度定数B/Aを計算した。その結果, いずれの酸化温度においても, Bの値は面方位に依存せず, 一定であるのに対して, B/Aの値には面方位依存性があり, (111)面のSi基板の方が, 常に1.7倍程度大きいことがわかった。このことより, Siの酸化におよぼす面方位の影響は, Si/SiO₂界面の化学反応が酸化を律速する場合に強く現れるといえる。

酸化速度の面方位依存性は, それぞれの面方位の基板の単位面積当たりのSiの原子数に関係がある。単位面積当たりのSiの原子数⁽²⁸⁾は, それぞれ,

$$(100), 6.8 \times 10^{18} < (111), 7.85 \times 10^{18} < (110), 9.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$$

となっており, これらの値は, Fig.1-16 (a)の結果と対応している。しかし, SiO₂膜厚が約 15 nm以上の部分で, (110)と(111)面のSi基板の酸化速度が逆転するという現象は, 以上の解釈だけでは説明がつかない。これに関する説明としては, SiO₂膜中に発生する応力が原因であるという説があるに過ぎず, 研究の余地は十分にある。

1-2-6. Siの酸化におよぼすドーパント濃度の影響

Si基板に高濃度にドーパントを添加した場合, 酸化速度が速くなるということは経験的に知られていた。ここで, 「高濃度」というのは, Siに対するドーパントの割合が約 0.1 %以上, ドーパントの濃度が約 10^{25} m^{-3} 以上の場合で

ある。

HoとPlummer⁽³⁰⁾⁽³¹⁾および Hoら⁽³²⁾は、ドーパント濃度の酸化速度への影響について系統的な研究を行っている。Fig.1-17⁽³²⁾は、面方位(111)のSi基板にドナーであるP(リン)を高濃度にドーピングした試料を、乾燥酸素中、1173Kおよび1373Kで酸化した場合の結果を示す。Pの濃度は、 $1 \times 10^{21} \sim 2.3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ の範囲で変化させている。図より、Pでは、酸化温度が低い場合に、酸化速度にその影響が強く現れることがわかる。

直線・放物線則においては、酸化温度が低い場合には、界面反応が支配的に酸化を律速する。また他の報告⁽³³⁾によると、Pは、酸化時に、 SiO_2/Si 界面に蓄積する傾向が強いので、Pは界面反応を促進する効果を持つと考えられている。

HoとPlummer⁽³⁰⁾⁽³¹⁾は、この効果を説明するために、次のような機構を提案した。高濃度に不純物をドーピングした場合、Si中の点欠陥の数が増加する。このために、見かけ上、 SiO_2/Si 界面における SiO_2 の生成位置が増加するので、酸化速度は速くなる。

この機構については、現在のところ、これ以上の説明は行われていないが、Siの酸化速度への高濃度のPの影響、前述したハロゲンの影響およびSi基板の面方位の影響などに、界面反応の微視機構を解明するためのヒントがあると考えられる。

一方、アクセプターであるB(ホウ素)を高濃度にドーピングした場合は、Pの場合と比較すると、酸化温度が高いほど、酸化速度はドーパント濃度の影響を強く受ける⁽³⁴⁾。直線・放物線則においては、酸化温度が高い場合には、 SiO_2 中の酸素の拡散が支配的に酸化を律速するので、Bが酸化膜中の酸素の拡散を促進していると考えられる。文献(33)によると、酸化時にBは生成する SiO_2 中に取りこまれる傾向があるので、Bは SiO_2 の構造を変化させ、酸素の拡散を容易

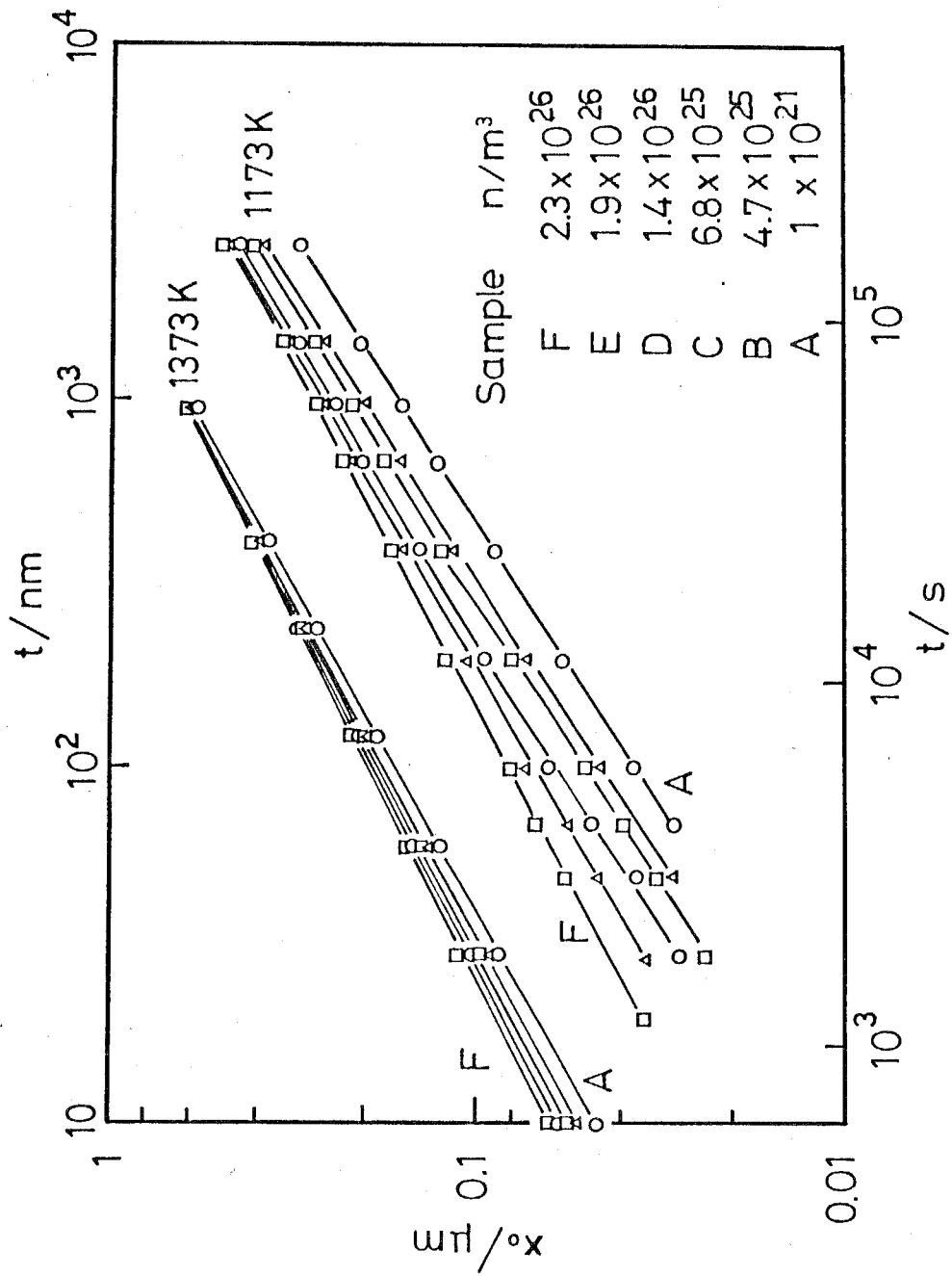


Fig.1-17 Oxidation results of silicon in a dry oxygen ambient with phosphorus doping level as a parameter⁽³²⁾.

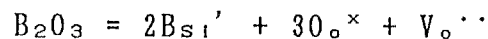
にすると考えられている。

以上のような状況から推し量ると、Pの場合でもBの場合でも、酸化を加速する機構は、定量的にはまだ把握されていないといえる。また、高濃度にPやBがSiO₂中に存在している場合には、そのSiO₂膜は純粋なSiO₂とは電気的特性も異なる可能性があるので、SiO₂膜中を拡散する酸素の形態やSiの酸化機構そのものが、通常のSiの酸化の場合と異なる可能性も出てくる。

たとえば、PあるいはBが高濃度にドーピングされたSi基板を酸化する場合には、それらは、SiO₂膜中において、P₂O₅あるいはB₂O₃として存在する。この場合、それぞれ、



あるいは



という欠陥平衡が成り立つと考えられる。したがって、SiO₂中には、格子間酸素イオンあるいは酸素イオンの空孔が存在し、これらがSiの酸化に寄与する可能性も考える必要がある。

一方、Si基板内に不純物として遷移金属がドーピングされている場合の酸化速度の研究は行なわれていない。その理由は、遷移金属はSiのバンドギャップ内に深い準位の不純物レベルを形成し、電気的性質に有害な影響を与えることが知られており、実用的には遷移金属の添加は行われなからである。しかしながら、Siの酸化機構を研究する上では、純粋なSiの酸化と遷移金属がドーピングされたSiの酸化を比較することは興味深いと考えられる。

「SiO₂に含まれている不純物の違いによって、Siの酸化挙動にどのような差異が出てくるか」、この問題については、さらに実験的な研究と欠陥化学的な考察が必要である。

1-2-7. Siの酸化におよぼす電場の影響

Jorgensen⁽⁶⁾は、前述のマーカ-の実験と同時に、Siの酸化におよぼす電場の影響も調べた。彼は、Fig. 1-18に示すような試料の電極間に、約 $10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ の直流電場を印加し、1123 Kの酸素中において、それを酸化した。電極は、多孔質の白金で形成されている。

Fig. 1-19⁽⁶⁾は、上記の実験における SiO_2 膜の厚さの2乗 x_0^2 と酸化時間 t の関係を示す。通常の酸化結果と比較すると、陰極側では、酸化は加速している。一方、陽極側では、酸化は減速し、約160 ks以上ではほとんど停止している。

Jorgensenは、(1)Siの酸化速度が電場に影響されるという結果より、 O^{2-} イオンのみが SiO_2 中を拡散し、酸化に寄与する、また、(2) (1)の解釈は通常の酸化の場合にも、そのまま適用できると結論した。

結論(1)を用いると、Fig. 1-19の結果は説明することができる。しかしながら、この議論は、以下のような理由で完全に正しいとは言い難い。

Fig. 1-18のような実験において、Jorgensenが主張するように、 O^{2-} イオンが SiO_2 膜中を拡散する場合には、局所的な電気的中性条件を満足させるために、 SiO_2 中には酸素イオンの空孔あるいは格子間酸素イオンが存在している必要がある。このような状態は、前項において述べたように、Siと異なる価電子数をもつ不純物を SiO_2 中にドーピングすることによって実現できる。

ところが、Jorgensenが用いたSiは、比抵抗が $10 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$ のものである。Siの比抵抗とドーパント濃度の関係を示すIrvinの関係⁽³⁵⁾より、このSiのドーパント濃度は約 10^{19} m^{-3} 、すなわちSiに対するその割合は約 $10^{-7} \%$ であり、このSiは非常に高純度であることがわかる。

このような高純度のSiを酸化した場合に生成する SiO_2 は、Siと同程度の純度を持つので、そのバンドギャップは8 eV程度の大きさであると考えられる⁽³⁶⁾。つまり、この SiO_2 は完全に近い絶縁体であり、またその中には、酸素イオン空

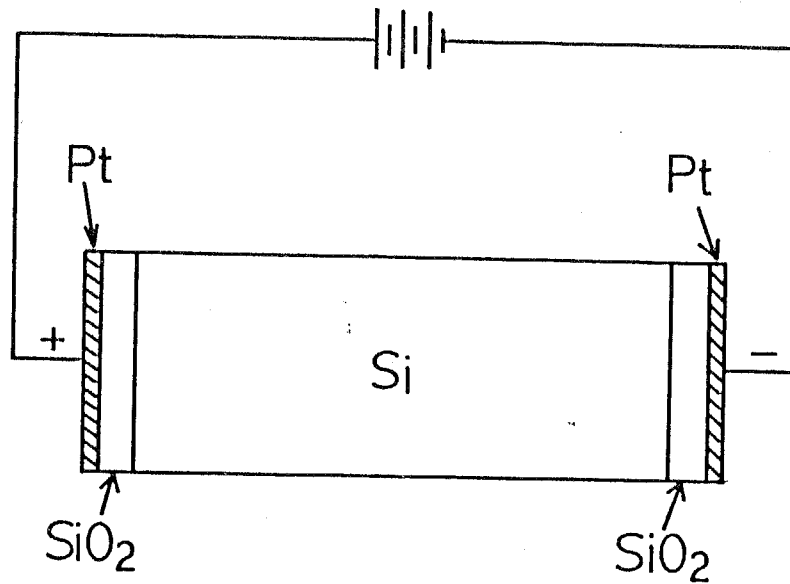


Fig. 1-18 Experimental arrangement for studying the effect of an electric field on the oxidation of silicon⁽⁶⁾.

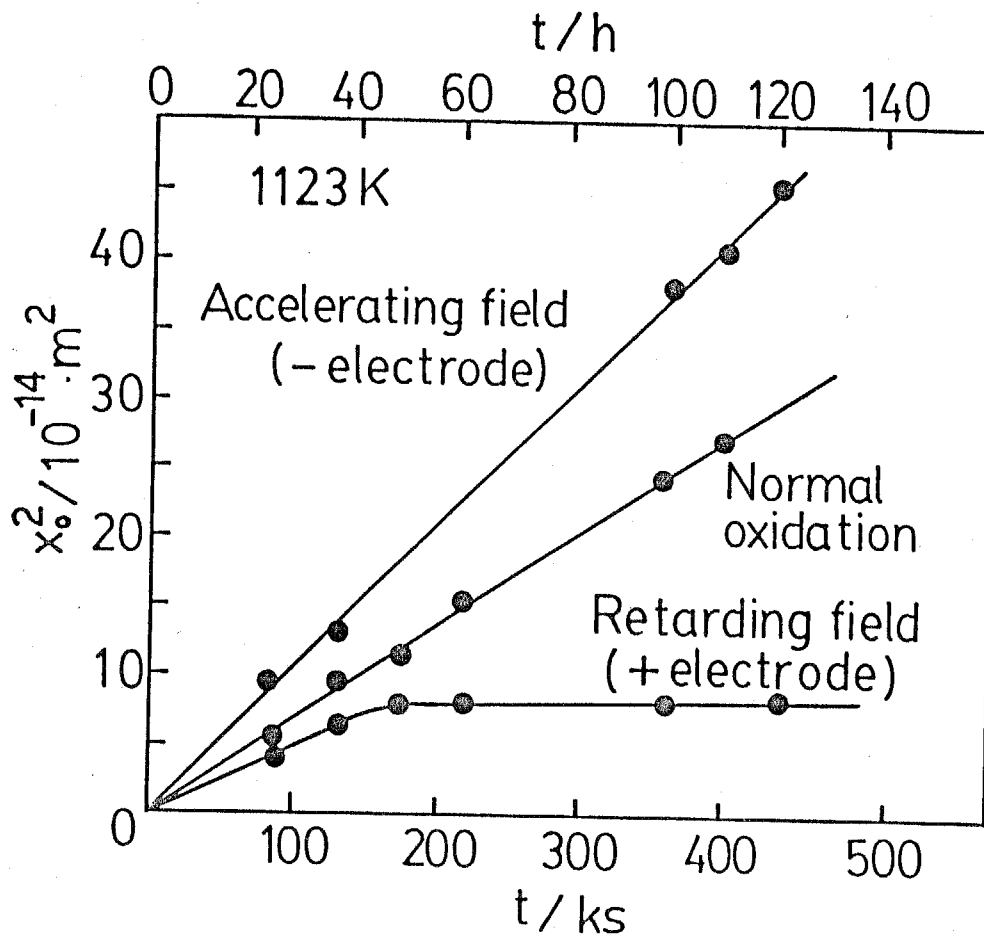


Fig. 1-19 Parabolic plots of the thickness of the SiO_2 films under an accelerating electric field, a retarding electric field and normal oxidation⁽⁶⁾.

孔あるいは格子間酸素イオンは存在するが、それらの濃度は非常に低いと考えられる。

しかしながら、低濃度ではあるが、 SiO_2 中には酸素イオン空孔あるいは格子間酸素イオンが存在するので、電場を作用させた実験においては、 O_2 ガスは電極から電子を受け取り、 O^{2-} にイオン化して SiO_2 中を拡散することが可能である。しかし、これだけでは、 O^{2-} 以外の酸化種の拡散の可能性を否定することはできない。これより、Jorgensenの結論の(1)は部分的に正しいといえる。

一方、通常の酸化においては、純粋な SiO_2 のバンドギャップの大きさを考慮すると、 O_2 は SiO_2 から電子を受け取ることが非常に困難であるので、 O^{2-} のようにイオン化する可能性は極めて小さいと考えられる。すなわち、高濃度にドーピングされていないSiの通常の酸化においては、 O^{2-} が支配的な拡散種にはなり得ないので、Jorgensenの結論の(2)は妥当ではないといえる。

以上のように考察すると、電場を作用させた場合においても、 O^{2-} 以外の電氣的に中性の化学種が拡散する可能性も考えられる。それを分子状の O_2 と仮定すると、以下のような電極反応が推定できる。

陰極側のPt/ SiO_2 では、 $\text{O}_2 + 4e = 2\text{O}^{2-}$ の反応が起こり、 SiO_2 中を O^{2-} と分子状の O_2 の両方が拡散する。 SiO_2/Si 界面で、それぞれ、 $\text{Si} + 2\text{O}^{2-} = \text{SiO}_2 + 4e$ と $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ の反応を起こし、Siを酸化する。ここで生成した電子は、Si中を陽極側に移動し、 SiO_2/Si 界面で、 $4e + \text{SiO}_2 = \text{Si} + 2\text{O}^{2-}$ の反応によって SiO_2 を還元する。生成した O^{2-} は SiO_2 中を拡散し、陽極側のPt/ SiO_2 界面で $2\text{O}^{2-} = \text{O}_2 + 4e$ の反応を起こす。しかし、陽極側においても、分子状の O_2 によるSiの酸化反応が起こるので、減速方向の酸化曲線は、この酸化・還元反応の和として得られたものである。また、減速方向の酸化が途中で停止するという現象は、酸化・還元反応の速度が釣り合った状態であると考えられる。

以上の推定では、イオンとしては O^{2-} だけが SiO_2 中を移動すると仮定したが、

Si⁴⁺が移動するという可能性もある。これに関しては、第2章において詳しく述べるが、SiO₂中のSiのトレーサ拡散係数は、0のそれよりも約7桁小さいので、その可能性はほとんど無いと考えられる。

Siの酸化におよぼす電場の影響を研究した例としては、Jorgensenの研究以外に、MillsとKrogerの実験的な研究⁽³⁷⁾およびRaleighによるJorgensen⁽⁶⁾の実験に対する考察⁽³⁸⁾の2例があるに過ぎない。この問題については、実験方法（電場を作用させた状態においての、(1)マーカー実験、(2)ハロゲンの影響、(3)ドーパントの影響など）をも含めて考え直す必要がある。

1-2-8. 将来の研究

Si基板の熱酸化に関する研究を概観した。酸素による酸化の速度則については、DealとGroveによって、精密な研究が行われているが、その他の研究については、物理化学的な観点から、再度見直す必要がある。その理由については各項で述べた。

また、本節では、1-2-2.乾燥酸素および水蒸気による熱酸化の速度則、1-2-3.酸化速度の酸化種分圧依存性、1-2-4.ハロゲンガスによるSiの加速酸化、1-2-5.酸化速度におけるSi基板の面方位依存性、1-2-6.Siの酸化におよぼすドーパント濃度の影響、および1-2-7.Siの酸化におよぼす電場の影響の6つのカテゴリーに分けて、従来の研究をまとめた。それぞれのカテゴリーには、多くの研究が報告されているが、それらの研究はそれが属しているカテゴリーのことについてしか論じていない。つまり、1-2-2 ~ 1-2-7の研究には横のつながりがほとんどない。Siの酸化の微視機構を解明するためには、本節で便宜的に用いた分類を越えて、もっと広い視野に立って研究する必要がある。

この分野の研究の発展のために、今後行われるべき研究テーマをまとめてみると、次のような課題が挙げられる。

- (1) Siの熱酸化の支配的な機構の解明。
- (2) 酸素や水蒸気以外の酸化性ガス，たとえば， CO_2 ， SO_x ， NO_x などによる酸化挙動とその機構およびその酸化膜の評価。
- (3) 酸素のバッファリングキャパシティの大きい CO-CO_2 混合ガスなどによって作られる酸素分圧が低い範囲での酸化およびその酸化速度の酸素分圧依存性。
- (4) 非常に薄い酸化膜の速度論およびその微視機構の解明。
- (5) ハロゲンガスによるSiの加速酸化機構の解明。
- (6) Siの酸化における電場の影響の厳密な実験とその定量的な解釈。
- (7) Si表面に気孔性の SiO_2 膜，遷移金属あるいはその酸化物が存在している場合のSiの酸化挙動およびその酸化機構。

以上に述べたテーマは，一部実験的に困難な点を含んだものもあるが，物理化学という学問で取り扱えるものであり，学問的にも工業的にも価値のあるものである。本研究では，これらのうち，(1)，(5)および(7)の一部をテーマとして取り上げる。それらの研究の背景や動機については，各章の緒言に詳しく述べる。

文献

1. J. T. Law: J. Phys. Chem., 61 (1957), 1200.
2. J. W. Evans and S. K. Chatterji: J. Phys. Chem., 62 (1958), 1064.
3. 伊藤糾次, 伊藤容吉: 集積回路基礎技術, 昭晃堂 (1983).
4. 伊藤隆司, 石川元, 中村宏昭: VLSIの薄膜技術, 丸善 (1986).
5. R. M. Burger and R. P. Donovan: Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology, vol.1, PRENTICE-HALL, INC., New Jersey.
6. P. J. Jorgensen: J. Chem. Phys., 37 (1962), 874.
7. B. E. Deal and A. S. Grove: J. Appl. Phys., 36 (1965), 3770.
あるいは, A. S. Grove: Physics and Technology of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, Inc., (1967) New York.
8. F. J. Norton: Trans. 8th Vacuum Symposium, Pergamon Press, New York, (1962), 8.
9. A. J. Moulson and J. P. Roberts: Trans. Faraday Soc., 57 (1961), 1208.
10. W. A. Pliskin: IBM J., (1966), 198.
11. M. Miyake, T. Kobayashi, K. Deguchi, M. Kimizuka, S. Horiguchi and K. Kikuchi: IEEE Electron Device Letters, EDL-8 (1987), 266.
12. D. W. Hess and B. E. Deal: J. Electrochem. Soc., 122 (1975), 579.
13. Y. Kamigaki and Y. Itoh: J. Appl. Phys., 48 (1977), 2891.
14. E. A. Irene: J. Electrochem. Soc., 125 (1978), 1708.
15. Y. J. van der Meulen: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), 530.
16. R. Ghez and Y. J. van der Meulen: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), 1100.
17. H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene: J. Electrochem. Soc., 132 (1985), 2685.

18. H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene: J. Electrochem. Soc., 132 (1985), 2693.
19. A. C. Adams, T. E. Smith and C. C. Chang: J. Electrochem. Soc., 127 (1980), 1787.
20. S. Aptekar, M. Fernandes and D. L. Kwong: J. Electrochem. Soc., 132 (1985), 1448.
21. N. Cabrera and N. F. Mott: Rep. Prog. Phys., 12 (1948), 163.
22. L. N. Lie, R. R. Razouk and B. E. Deal: J. Electrochem. Soc., 129 (1982), 2828.
23. M. A. Hopper, R. A. Clarke and L. Young: J. Electrochem. Soc., 122 (1975), 1216.
24. J. Blanc: Appl. Phys. Lett., 33 (1978), 424.
25. R. J. Kriegler, Y. C. Cheng and D. R. Colton: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), 389.
26. R. S. Clark: Solid State Technol., Nov., (1978), 80.
27. 広瀬全孝, 田中武: 応用物理, 56 (1987), 70.
28. E. A. Irene, H. Massoud and E. Tierney: J. Electrochem. Soc., 110 (1963), 527.
29. B. E. Deal: J. Electrochem. Soc., 121 (1974), 1613.
30. C. P. Ho and J. Plummer: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 1516.
31. C. P. Ho and J. Plummer: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 1523.
32. C. P. Ho, J. D. Plummer, J. D. Meindl and B. E. Deal: J. Electrochem. Soc., 125 (1978), 665.
33. 青木昌治, 徳山 巍: 電子材料工学, 電気学会, オーム社, (1983).
34. B. E. Deal and M. Sklar: J. Electrochem. Soc., 112 (1965), 430.

35. J. C. Irvin: Bell System Tech J., 41 (1962), 387.
36. 垂井康夫 : 半導体デバイス, 電気学会, オーム社, (1983).
37. T. G. Mills and F. A. Kroger: J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 1582.
38. D. O. Raleigh: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), 782.

第2章 シリコン基板の熱酸化機構

2-1. 緒言

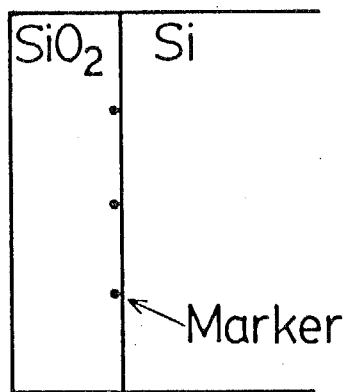
Siの熱酸化は、超LSIプロセスの中で最も重要なものの一つである。その工業的な重要性のために、Siの酸化に関して多くの研究が行なわれてきた⁽¹⁾。それらの研究の中でも、熱酸化機構に関する研究は特に多く、現在でも興味ある研究対象となっている。本節では、まず、従来の研究を簡単にレビューし、酸化機構がどこまで解明されているかを示す。次いで、酸化機構の未解決の問題を明らかにし、本研究の目的を明確にする。

Siを酸化する場合、Siが生成したSiO₂中をSiO₂/Si界面から気相表面へ拡散し、表面で酸素ガスと反応する場合と、酸素がSiO₂中を気相表面からSiO₂/Si界面へ拡散し、その界面でSiと反応する場合が考えられる。したがって、Siの酸化機構を解明する場合には、まず酸化の反応位置の決定が重要な問題となる。

Jorgensen⁽²⁾は、この問に対してマーカー実験を行ない、解答を与えている。Fig. 2-1の(a)に示すように、彼は、Si上にマーカーとして多孔質の白金をスパッタで蒸着し、さらにそれを覆うようにSiO₂膜を形成した試料を作製した。この試料を酸化したところ、新しいSiO₂は、(b)のようにSiとマーカーの間に生成した。この結果より、マーカーに対して、酸素が気相からSiO₂/Si界面に拡散すること、およびSiの拡散速度は非常に小さいことがわかる。したがって、Siの酸化は、SiO₂中を酸素が気相側からSiO₂/Si界面へ拡散し、その界面で新たにSiO₂を生成することにより進行することが明らかになった。

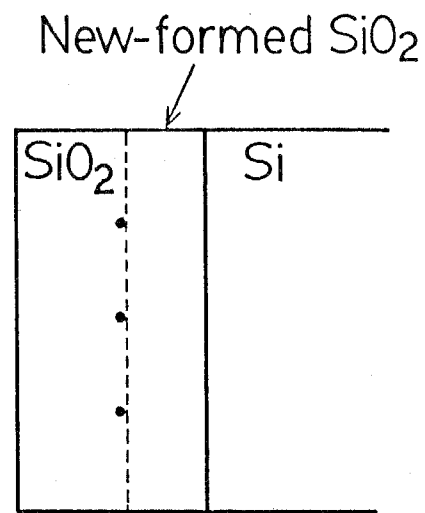
この結果に基づいて、DealとGrove⁽³⁾は、SiO₂中の酸素の拡散と界面反応の混合律速モデルを用いて、Siの酸化速度を説明することを試みた。その結果、SiO₂膜厚 x と酸化時間 t の間には、Fig. 2-1(c)のような $x^2 + Ax = Bt$ という関係(直線・放物線則)があることが明らかになった。また彼らは、直線速度定

o Jorgensen⁽²⁾ (1962)



(a)

Oxidation
→

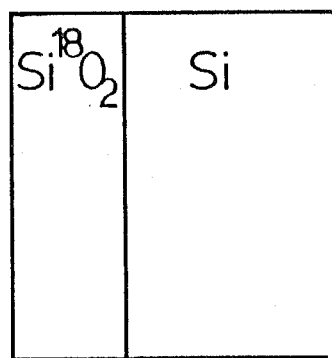


(b)

o Deal and Grove⁽³⁾ (1965)

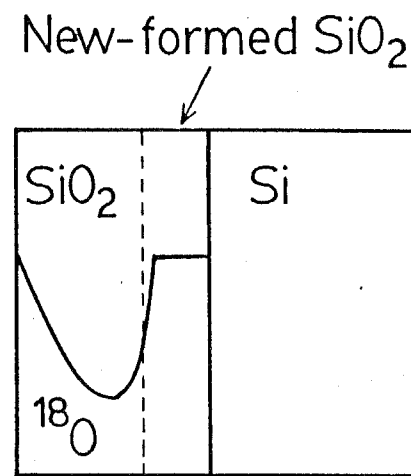
$$X^2 + AX = Bt \quad (c)$$

o Cawley et al.⁽⁷⁾ (1987)



(d)

¹⁸O₂ / ¹⁶O₂
Oxidation
→



(e)

o Lie et al.⁽⁹⁾ (1982)

$$k_L \propto C^* k \propto P_{O_2}^{0.7 \sim 0.8} \quad (f)$$

$$k_P \propto C^* D \propto P_{O_2} \quad (g)$$

Fig. 2-1 Conventional studies on the thermal oxidation mechanism of silicon substrates. (a) and (b) oxidation experiment with an inert marker, (c) linear-parabolic law, (d) and (e) double oxidation with ¹⁸O₂ and ¹⁶O₂, (f) and (g) oxygen pressure dependence of rate constants, k_L and k_P.

数 $k_L = B/A$ の活性化エネルギーが, Si-Siの結合エネルギーに近い値であることと, 放物線速度定数 $k_P = B$ の活性化エネルギーが, Norton⁽⁴⁾が測定したfused-SiO₂中の酸素の拡散係数の活性化エネルギーに近い値であることに言及している。

Siの酸化機構に関する次の課題は, 酸化に寄与する酸素のSiO₂中の拡散経路の解明である。SiO₂中の酸素の拡散経路としては, (1)SiO₂の格子位置を拡散する, (2)SiO₂の格子間位置を拡散する, および(3)SiO₂の格子間位置に溶解し, 格子位置の酸素と位置交換しながら拡散するという3つの経路が考えられる。

この問題は2回酸化法という方法を用いて, Rosencherら⁽⁵⁾, Rochetら⁽⁶⁾, Cawleyら⁽⁷⁾およびHanとHelms⁽⁸⁾によって解決されている。ここでいう2回酸化法とは, Fig. 2-1(d)および(e)に示すように, まずSi基板を¹⁶O₂で酸化し, Si¹⁶O₂/Siという試料を作製し, これを¹⁸O₂を混入したO₂雰囲気中で酸化するというものである。

その後, SIMS (secondary ion mass spectroscopy)を用いて, 酸化膜表面から¹⁸Oの濃度分布の測定を行った。その結果, ¹⁸Oの濃度はSiO₂の表面から深くなるにつれて減少するが, 新たに生成したSiO₂中では, ¹⁸Oは増加し, SiO₂の表面の¹⁸Oと等しい濃度で均一に分布していることが明らかになった。ここで, SIMSによって測定された¹⁸Oの濃度分布は, SiO₂の格子位置にある¹⁸Oの分布である。また, SiO₂表面の¹⁸O濃度は, 気相の¹⁸O₂の分圧と平衡している。

次に, Siの酸化に寄与する酸素のSiO₂中の拡散経路とそのときに得られる濃度分布の関係について考える。前述の(1)のように, 酸素がSiO₂の格子位置を拡散する場合には, それは酸素イオンの空孔と相互拡散することになるので, 2回酸化を行った場合は, ¹⁸Oの濃度は, SiO₂の表面からSiO₂/Si界面にかけて単調に減少するはずである。また, (3)のように, 格子間位置に溶解した酸素が格子位置の酸素と位置交換しながら拡散する場合には, SiO₂/Si界面に到達する酸素の¹⁸Oと¹⁶Oの比は気相中の比とは異なり, ¹⁸Oの数が相対的に少な

くなるので、新たに生成したSiO₂中の¹⁸Oの濃度は、SiO₂の表面の¹⁸O濃度よりも低くなるはずである。

したがって、SIMSによって測定された¹⁸Oの濃度分布より、Siの酸化に寄与する酸素は、(2)のように、格子位置の酸素と位置交換せずに、SiO₂の格子間位置を拡散すると結論できる。

酸素の拡散に関連して、次に、格子間位置における酸素の存在形態を解明する必要がある。これに対して、Lieら⁽⁹⁾はSiの酸化速度の酸素分圧依存性を研究し、Fig. 2-1(f)と(g)に示すように、直線速度定数 k_L は $k_L \propto kC^* \propto P_{O_2}^{0.7-0.8}$ となり、放物線速度定数 k_P は、 $k_P \propto DC^* \propto P_{O_2}$ となる結果を得た。ここで、 k は界面化学反応定数、 C^* はSiO₂中の酸素の溶解度、 D はSiO₂中の酸素の拡散係、および P_{O_2} は酸素分圧である。

彼らは、 k_P の酸素分圧依存性において、 D が酸素分圧に依存しないと仮定すると、 C^* は P_{O_2} の1乗に比例することより、酸素は、O₂としてSiO₂中に溶解・拡散し、SiO₂/Si界面で酸化反応を起こすと結論した。また、Doremus⁽¹⁰⁾は、従来の k_P の酸素分圧依存性の結果を考察することにより、酸素は、O₂としてSiO₂中に溶解すると結論している。

以上の結果を次のように考察してみる。気相中のO₂が、O₂としてSiO₂中に溶解する場合と、2Oとなつて溶解する場合を考える。これらの反応式と平衡定数 K は、活量係数 f を用いて以下のように表現できる。

$$O_2(\text{in gas}) = O_2(\text{in SiO}_2), \quad K = fC^*/P_{O_2}$$

$$O_2(\text{in gas}) = 2O(\text{in SiO}_2), \quad K = (fC^*)^2/P_{O_2}$$

すなわち、O₂として溶解する場合は、溶解度 C^* は、酸素分圧の1乗に比例し、2Oとなつて溶解する場合には、 C^* は、酸素分圧の1/2乗に比例する。したがって、 $C^* \propto P_{O_2}$ を実験的に示せば、酸素は、O₂としてSiO₂中に溶解し拡散すると結論できる。しかしながら、Lieら⁽⁹⁾およびDoremus⁽¹⁰⁾の研究においては、

$C^* \propto P_{O_2}$ が実験的に示されていない。

さらに、Lieら⁽⁹⁾の結果において、Dが酸素分圧に依存しないと仮定した場合、 k_P の酸素分圧依存性より、 $C^* \propto P_{O_2}$ が得られる。したがって、 k_L の酸素分圧依存性より、 $k \propto P_{O_2}^{-0.3} - -0.2$ となるが、このkの酸素分圧依存性を説明し得るモデルは考察されていない。彼らは、このことに対して、 SiO_2/Si 界面では、非常に複雑な現象が生起しているとしかコメントしていない。

また、DealとGrove⁽³⁾は、 k_P が酸素分圧の1乗に比例することと、Siの酸化速度が電場の影響を受ける⁽²⁾ことより、 SiO_2 中の拡散種は O_2^- イオンであると推定している。しかし、この推定にも次のような問題点がある。すなわちそれは、先の例と同様に、酸素の溶解度の酸素分圧依存性が、実験的に求められていないという点と、通常の熱酸化の場合には、電場の影響を測定した酸化実験の場合とは異なり、酸素は SiO_2 から電子の供給を受けられないので、 O_2^- や O^{2-} のようにイオン化できないという点である。

このように、 k_P すなわちDと C^* の積の酸素分圧依存性から、酸素は O_2 として SiO_2 中に溶解すると結論している報告例や、それを先験的に認めて議論を展開している報告例は多い。しかしながら、酸素の溶解度の酸素分圧依存性を実験的に測定し、その結果より SiO_2 中への酸素の溶解形態を考察するという物理化学的に厳密な手法を用いた研究例は見当たらない。

一方、Deal⁽¹¹⁾も最近、直線・放物線則に関して、 SiO_2 膜中の酸素の拡散機構や k_L の酸素分圧依存性などは未解決の問題であると指摘している。

以上のように、Si基板の熱酸化では、直線・放物線則が成り立つような範囲においては、酸素が、 SiO_2 の格子間位置を拡散し、 SiO_2/Si 界面で SiO_2 を生成することは明らかにされている。しかしながら、 SiO_2 中の酸素の形態や酸化の支配的な酸化機構は未解決のままである。

したがって、本研究では、直線・放物線則が成り立つ範囲で、 SiO_2 中の酸素

の溶解度の酸素分圧依存性を測定することにより、Siの熱酸化に寄与する酸素のSiO₂中での溶解および拡散形態とSiの酸化機構を解明することを目的とする。

この目的のために、本研究では、2回酸化法を用いて、SiO₂膜の格子間位置への酸素の溶解度 C^* 、SiO₂中の格子間位置の酸素の拡散係数 D 、および界面化学反応定数 k の温度依存性と酸素分圧依存性を決定した。

ここで用いる2回酸化法とは、Si基板の通常の熱酸化実験とあらかじめ熱酸化膜を形成したSi基板の再酸化実験の両方の酸化速度を解析する方法であり、HirabayashiとIwamura⁽¹²⁾が、塩化水素を混入した酸素によるSiの酸化の研究に用いている。これは、先に引用したRosencherら⁽⁵⁾、Rochetら⁽⁶⁾、Cawleyら⁽⁷⁾およびHanとHelms⁽⁸⁾の方法とは異なる。

2-2. 実験方法

2-2-1. 原理

Fig. 2-2にSiの酸化モデルを示す⁽³⁾。(a)は通常の酸化の場合のモデルであり、(b)はあらかじめ形成された熱酸化膜((SiO₂(I))があるSi基板の酸化の場合のモデルである。2-1.で述べたように、Siの酸化においては、酸素が生成したSiO₂の格子間位置を拡散し、SiO₂/Si界面で酸化反応を起こすことは明らかにされている。したがって、酸化速度が酸素流量に依存しない条件下で酸化実験を行う場合は、素過程として、SiO₂中の酸素の拡散とSiO₂/Si界面での化学反応を考えればよい。

Fig. 2-2(a)の場合、SiO₂中の酸素の拡散流束 J_1 とSiO₂/Si界面での化学反応の流束 J_2 は、擬定常状態を仮定すると、それぞれ、

$$J_1 = -D(C_1 - C^*)/x \quad (1)$$

$$J_2 = kC_1 \quad (2)$$

と表せる。ここで、 D はSiO₂中の酸素の拡散係数、 C_1 はSiO₂/Si界面の酸素

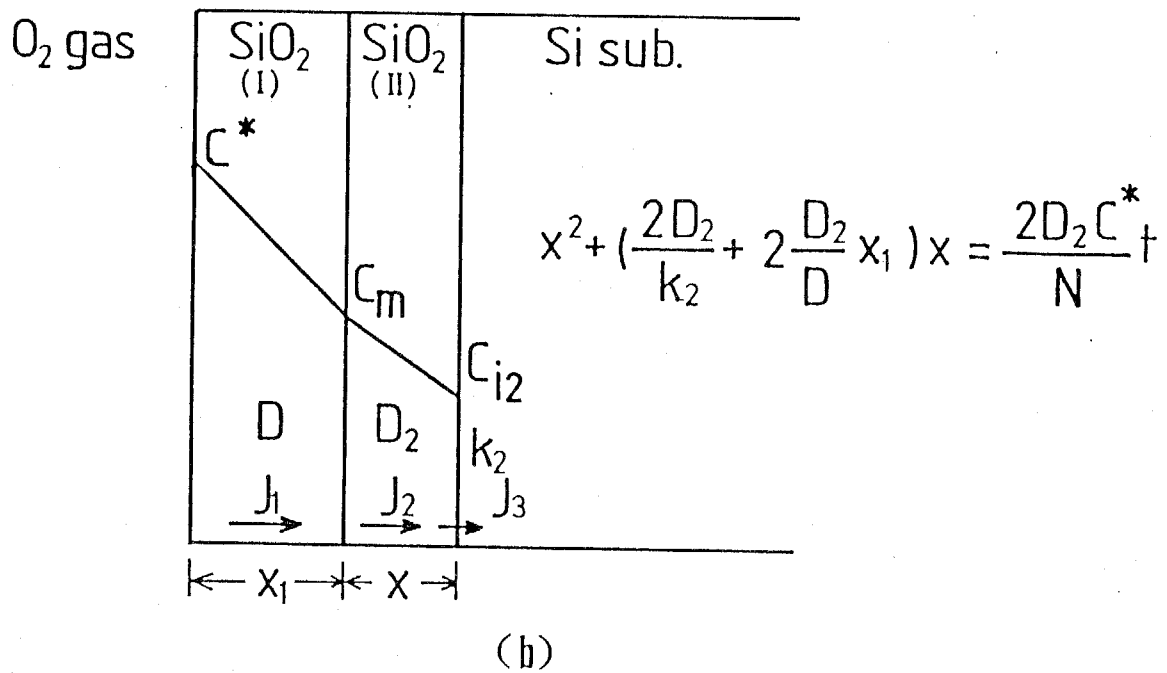
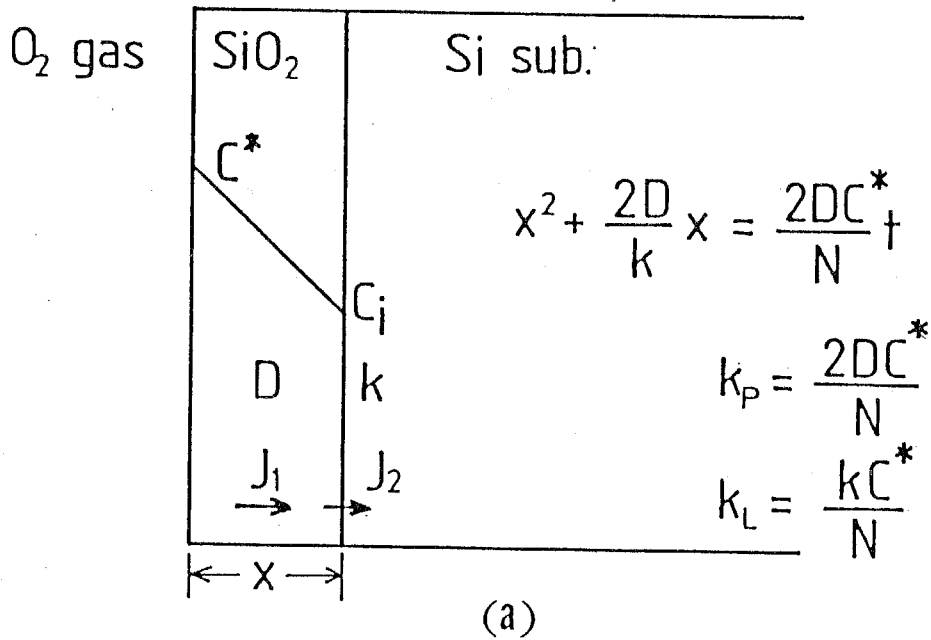


Fig. 2-2 Kinetic models for the thermal oxidation of silicon substrates. (a) is for the normal oxidation and (b) is for the double oxidation.

濃度， C^* は SiO_2 中の酸素の平衡溶解度， k は界面化学反応定数，および x は SiO_2 の膜厚である。

2つの素過程の混合律速を仮定すると， $J_1 = J_2 = J$ の条件より，

$$C_i = (C^*/k)/(x/D + 1/k) \quad (3)$$

が得られる。式(3)を式(2)に代入すると，式(4)のように流束が求められる。

$$J = C^*/(x/D + 1/k) \quad (4)$$

一方， SiO_2 膜の成長速度を流束で表すと，

$$dx/dt = J/N \quad (5)$$

となる。ここで， t は酸化時間， N は単位体積の SiO_2 を構成する酸素分子の数であり， $N/\text{m}^{-3} = 2.25 \times 10^{28}$ である。 SiO_2 の熱膨張率は，常温から1273 Kの温度範囲において， 5×10^{-7} 程度である。したがって， SiO_2 の密度の温度依存性は無視できる程度に小さいので， N の値は温度によらず一定と仮定できる。

式(4)を式(5)に代入して，式(5)を $t = 0$ で， $x \sim 0$ の条件下で解くと，直線・放物線則が式(6)のように得られる。

$$x^2 + (2D/k)x = (2DC^*/N)t \quad (6)$$

ここで， x が充分小さい場合を考える。この場合は，左辺第1項は第2項と比較して無視できるので，式(6)は，

$$x = (kC^*/N)t \quad (7)$$

と近似できる。式(7)は，直線則を表す式であり，右辺の t の係数は，直線速度定数 k_L と呼ばれる。

$$k_L = kC^*/N \quad (8)$$

また，式(6)で x が充分大きい場合を考えると，左辺第2項が無視できる。この場合，式(6)は，

$$x^2 = (2DC^*/N)t \quad (9)$$

と近似できる。これは，放物線則を表す式である。また，右辺の t の係数 k_P は，

放物線速度定数と呼ばれる。

$$k_P = 2DC^*/N \quad (10)$$

速度定数 k_L および k_P は以下のようにして求めることができる。式(6)を次のように変形する。

$$x = (2DC^*/N)(t/x) - 2D/k \quad (11)$$

式(11)は、 x を t/x に対してプロットすると直線関係が得られることを示し、その傾きと切片より、 $2DC^*/N$ と $2D/k$ が求められる。また、 $k_L = (\text{傾き})/(\text{切片})$ 、 $k_P = \text{傾き}$ である。

したがって、酸化温度を変化させてSi基板の酸化実験を行えば、 k_L および k_P の温度依存性、すなわち kC^* と DC^* の温度依存性がわかる。Dと C^* については、Norton⁽⁴⁾による信頼できるデータがあるため、これを用いれば k 、 C^* および Dの温度依存性が分離できる。

また、酸素分圧を変化させて酸化実験を行なうことにより、 k_L および k_P の酸素分圧依存性、すなわち kC^* と DC^* の酸素分圧依存性が決定される。しかしながら、これだけでは k 、 C^* およびDの酸素分圧依存性を分離することは不可能である。

そこで、以下のような2回酸化の実験を行う。Fig. 2-2(b)に示すように、あらかじめ酸化膜 ($SiO_2(I)$)が形成されているSi基板を再酸化する。このとき、新たに $SiO_2(II)$ が、 $SiO_2(I)$ とSi基板の間に生成する。この場合は、素過程として、 $SiO_2(I)$ 中の酸素の拡散、新しく生成する $SiO_2(II)$ 中の酸素の拡散、および界面化学反応を考えればよい。

$SiO_2(I)$ は、再酸化を行うときと同じ酸素分圧下で作製しておく。その場合は、 $SiO_2(I)$ 表面の酸素の溶解度 C^* およびその中の酸素の拡散係数 Dは、温度が等しければ、Fig. 2-2(a)の酸化の場合の C^* および Dと等しい。

しかしながら、 $SiO_2(II)$ は、 $SiO_2(I)$ よりも低い酸素分圧下で生成し、かつ

低い酸素分圧下に存在しているので、 $\text{SiO}_2(\text{II})$ 中の酸素の拡散係数および $\text{SiO}_2(\text{II})/\text{Si}$ 界面の化学反応定数は、Fig. 2-2(a)の場合と異なると仮定する。

したがって、各過程の流束は擬定常状態を仮定すると、それぞれ、

$$J_1 = -D(C_m - C^*)/x_1 \quad (12)$$

$$J_2 = -D_2(C_1 - C_m)/x \quad (13)$$

$$J_3 = k_2 C_{12} \quad (14)$$

と表現できる。 x_1 は $\text{SiO}_2(\text{I})$ の厚さ、 C_m は $\text{SiO}_2(\text{I})$ と $\text{SiO}_2(\text{II})$ の界面の酸素濃度、 D_2 は $\text{SiO}_2(\text{II})$ 中の酸素の拡散係数、 k_2 は $\text{SiO}_2(\text{II})/\text{Si}$ 界面の化学反応定数、 C_{12} はその界面の酸素濃度である。

これらの混合律速を仮定すると、 $J_1 = J_2 = J_3$ である。(a)と同様の手続で計算を行なうと、 x と t の関係が以下のように求められる。

$$x^2 + (2D_2/k_2 + 2D_2x_1/D)x = (2D_2C^*/N)t \quad (15)$$

式(15)より、式(11)と同様な式(16)が導ける。

$$x = (2D_2C^*/N)(t/x) - (2D_2/k_2 + 2D_2x_1/D) \quad (16)$$

Fig. 2-3に、式(11)と(16)の関係を模式的に示す。式(16)より、 x の t/x に対するプロットの傾きと切片は、それぞれ、 $2D_2C^*/N$ と $2D_2/k_2 + 2D_2x_1/D$ を与えることがわかる。ここで、 $2DC^*/N$ の値は、Fig. 2-2(a)の実験より既知となっているので、 $2D_2C^*/N$ を $2DC^*/N$ で割ることにより、 D と D_2 の比が得られる。同様に、切片からは、 k と k_2 の比が求まる。

これらの結果と先に求めた k_L および k_P の酸素分圧依存性の結果より、溶解度 C^* 、拡散係数 D 、および界面反応定数 k の酸素分圧依存性を分離して決定することができる。

また実験に先立って、 SiO_2 の屈折率は、生成する酸素分圧に依存しないことを確認したので、 SiO_2 の密度に酸化条件の違いによる変化はなく、 N は一定である。

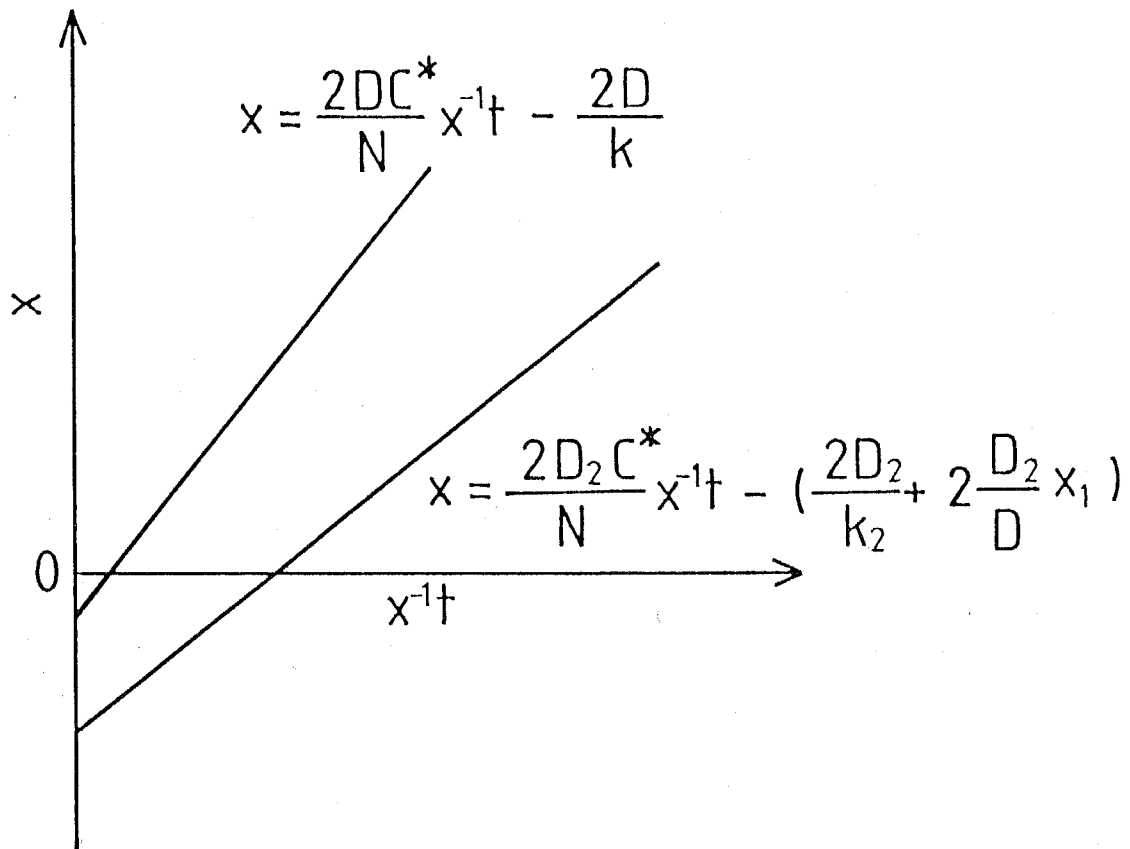


Fig. 2-3 Schematic relationship between equations (11) and (16).

2-2-2. 実験手順

本実験に用いたSi基板は、B（ホウ素）ドープのp形、比抵抗 $0.03 \sim 0.05 \Omega \cdot \text{m}$ 、面方位(100)のものである。Bの濃度は、 $5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 程度であり、Siの濃度に対するBの濃度の割合は、約 $10^{-5} \%$ 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、窒素気流中で乾燥させ、酸化実験に供した。酸化前の状態で、自然酸化膜の厚さは約1 nmであった。

2回酸化に用いる試料の $\text{SiO}_2(\text{I})$ （1次酸化膜）の作製は、2回酸化のときと等しい酸素分圧下で行った。1次酸化膜の厚さは、約90～100 nmとした。この条件下では、Siの酸化は、 SiO_2 中の酸素の拡散と界面反応の両方で律速される。

Fig. 2-4に、酸化装置図を示す。酸化炉は通常の抵抗加熱炉を用い、反応管としては、直径約40 mmの透明石英管を使用した。酸化ガスとしては、酸素を用いた。また酸素分圧は、酸素をアルゴンで希釈することにより決定し、 0.25×10^5 、 0.5×10^5 、 0.75×10^5 および $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ と変化させた。

酸素およびアルゴンガスは、シリカゲルと塩化カルシウムで脱水した後、酸化炉内へ導入した。脱水後のガス中の水蒸気分圧は、20 Pa以下であり、この水蒸気による k_L および k_P への誤差は、それぞれ、1%および2.5%以下である。

酸化実験は、炉内を所定の量で混合した酸素-アルゴンガスで1.8 ks以上パージした後、Si基板を炉の均熱部に挿入することにより開始し、所定時間酸化を行った。反応管内を流れるガスの全量は、酸化速度に流量依存性のないことをあらかじめ確認し、 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ とした。

酸化温度は、1073、1173および1273 Kの3点とし、 $\pm 4 \text{ K}$ の範囲で制御した。温度は、R形熱電対を用いて、Si基板の約5 mm上部で測定した。

酸化速度の温度依存性を調べる場合には、酸素分圧を $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ に固定した。

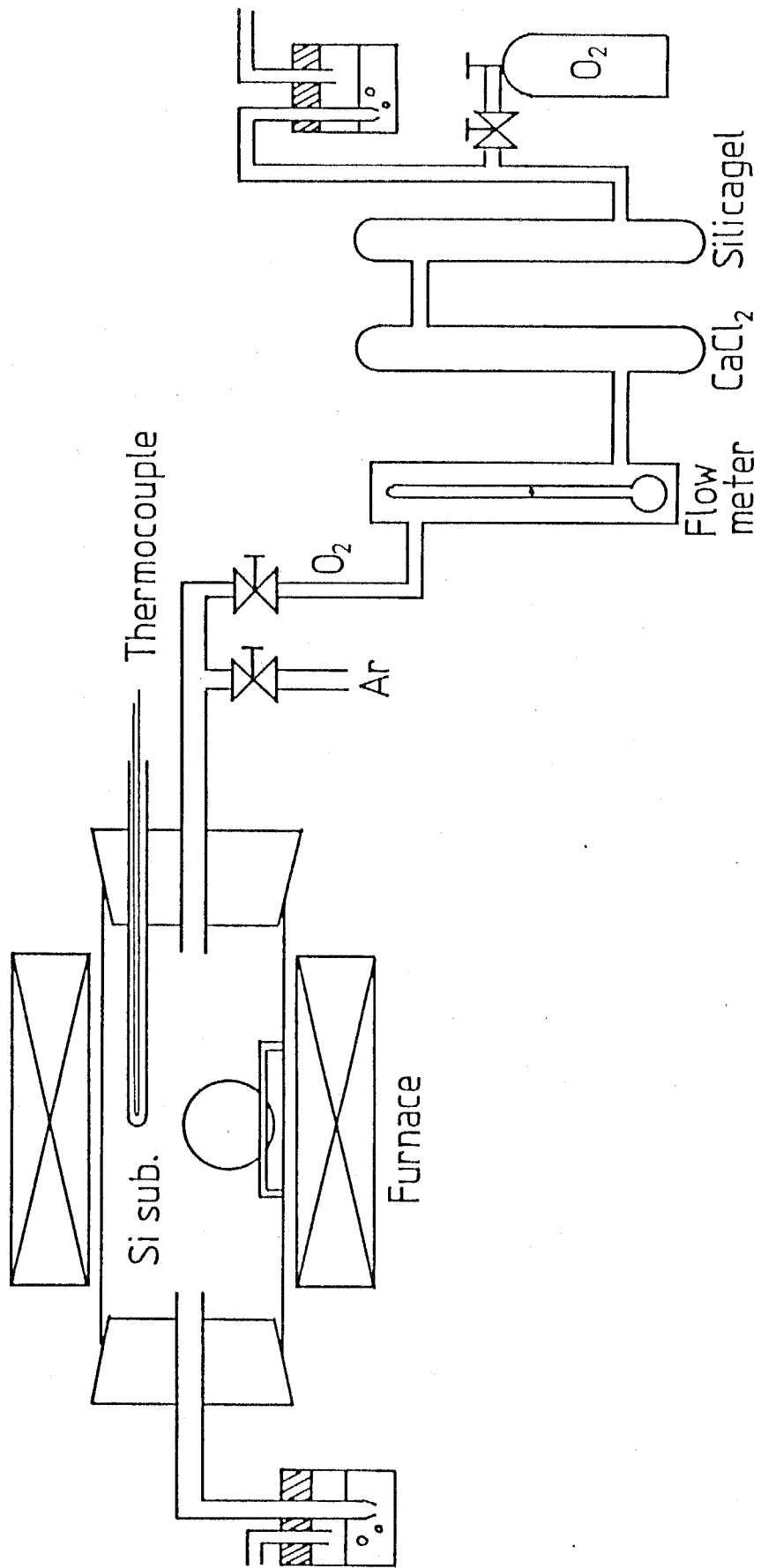


Fig. 2-4 Experimental apparatus for the thermal oxidation of silicon substrates.

また、酸素分圧依存性を調べる場合には、温度を1273 Kに固定した。

SiO₂膜の厚さは、室温、大気中でエリプソメータを用いて測定した。測定波長は546 nmであり、入射角は70°とした。シリコンの複素屈折率としては、 $4.05 - 0.028i$ ⁽¹³⁾の値を用いた。測定の結果、酸化膜の屈折率は、酸化温度や酸素分圧によらず、1.455 ~ 1.465であった。なお、エリプソメータのデータの解析は、工藤と佐藤の方法を用いた⁽¹⁴⁾。

2-3. 実験結果

2-3-1. 速度定数の温度依存性

Fig. 2-5は、酸素圧 1×10^5 Pa、温度1073, 1173および1273 KにおけるSi基板の酸化曲線を示す。xはSiO₂膜の厚さ、tは酸化時間である。酸化曲線は、酸化温度が高いほど放物線的で、酸化温度が低いほど直線的であるという傾向があった。Fig. 2-5の結果を、2-2-1.で述べた直線・放物線則、つまり式(11)に基づいて解析した。

Fig. 2-6は、xのt/xに対するプロットを示す。これらの間には直線関係があり、直線の式はそれぞれ以下のようなになった。

$$T/K = 1273, \quad x/nm = (3.50 \pm 0.10)(t/x) - (80.0 \pm 8.2) \quad (17)$$

$$T/K = 1173, \quad x/nm = (0.97 \pm 0.07)(t/x) - (64.0 \pm 9.5) \quad (18)$$

$$T/K = 1073, \quad x/nm = (0.33 \pm 0.05)(t/x) - (113 \pm 18) \quad (19)$$

これらの直線の傾きと切片より、式(8)および(10)に示した直線速度定数 k_L と放物線速度定数 k_P を求めることができる。すなわち、 $k_P = (\text{傾き})$ であり、 $k_L = (\text{傾き}) / (\text{切片})$ である。この計算の結果は以下のようなになった。

$$T/K = 1273, \quad k_P/nm^2 \cdot s^{-1} = 3.50, \quad k_L/nm \cdot s^{-1} = 0.0438$$

$$T/K = 1173, \quad k_P/nm^2 \cdot s^{-1} = 0.97, \quad k_L/nm \cdot s^{-1} = 0.0152$$

$$T/K = 1073, \quad k_P/nm^2 \cdot s^{-1} = 0.33, \quad k_L/nm \cdot s^{-1} = 0.00292$$

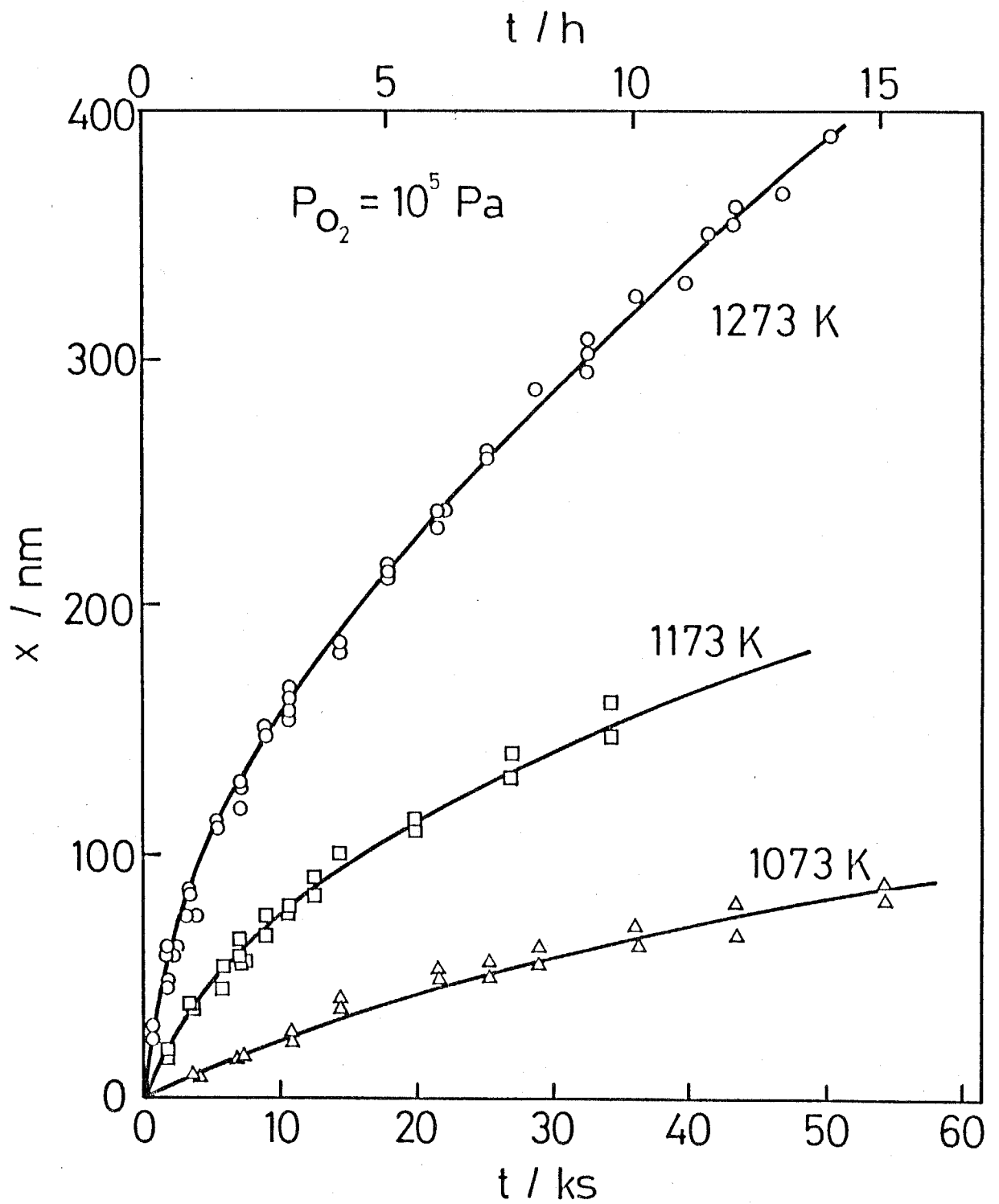


Fig.2-5 Oxidation curves of silicon for different temperatures.

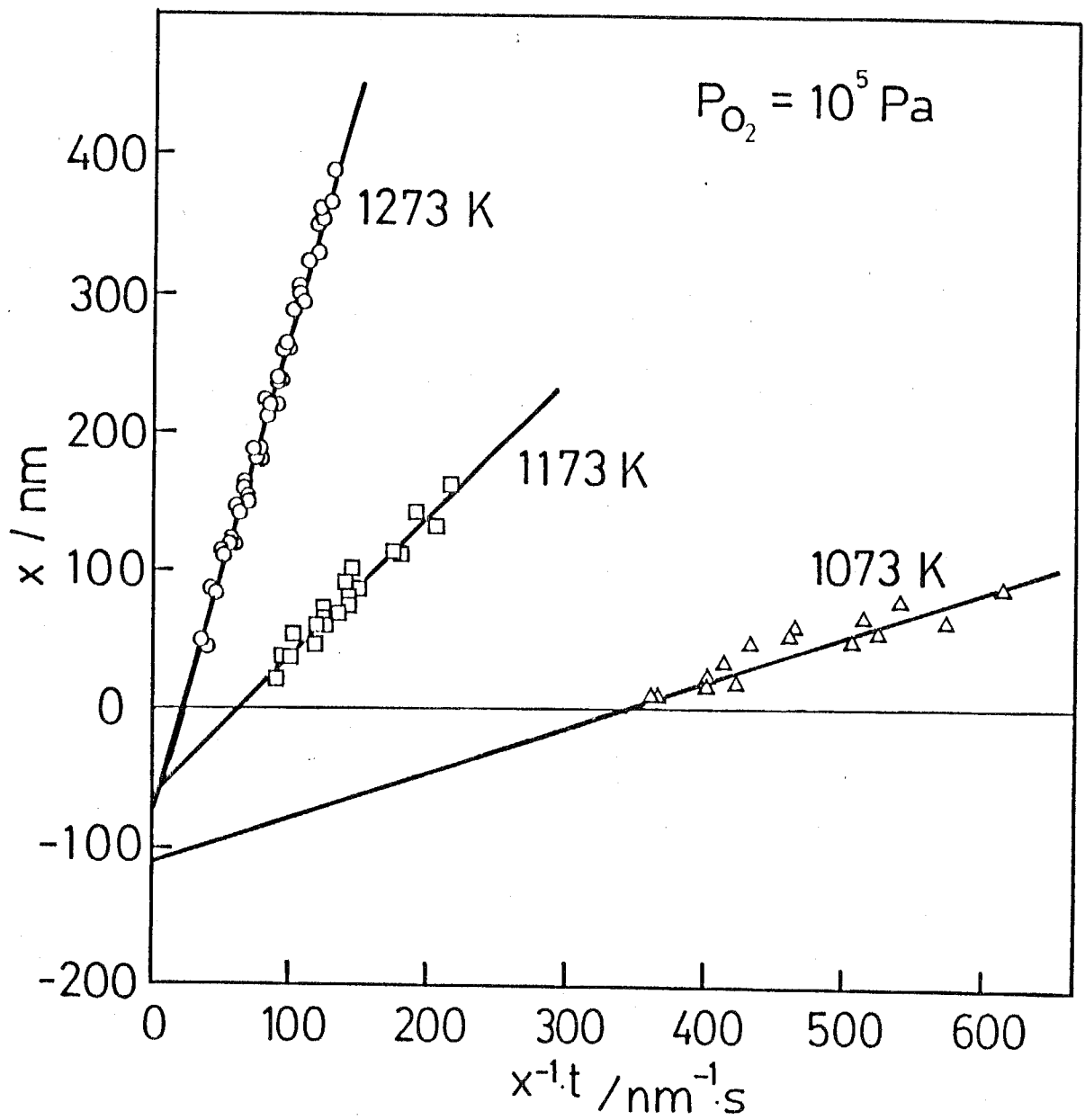


Fig. 2-6 Plots of x vs. t/x of the oxidation results for different temperatures. Here x is the thickness of SiO_2 films and t is the oxidation time.

k_P および k_L のアレニウスプロットをFig. 2-7とFig. 2-8に示す。

Fig. 2-7は k_P のアレニウスプロットを示す。図より、

$$k_P/\text{nm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 6.6 \times 10^5 \exp(-130 \times 10^3 / RT) \quad (20)$$

と求まる。ここで、 R は気体定数、 $R/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31$ であり、 T は絶対温度(単位: K)である。

同図には比較のために、DealとGrove⁽³⁾による酸化実験の結果とNorton⁽⁴⁾によって求められたFused-SiO₂中の酸素の拡散係数 D と溶解度 C^* からの計算値も示している。Nortonは、透過法を用いてその定常状態と非定常状態の実験から、 D と C^* を次のように決定している。

$$T/\text{K} = 1173 \sim 1373, \quad D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 2.8 \times 10^{-8} \exp(-113 \times 10^3 / RT) \quad (21)$$

$$T/\text{K} = 1273, \quad C^*/\text{m}^{-3} = 5.1 \times 10^{22} \quad (22)$$

$$T/\text{K} = 1173, \quad C^*/\text{m}^{-3} = 4.6 \times 10^{22}$$

計算値は、これらの1273 Kと1173 Kの値を式(10)に代入して得られた結果をプロットし、1073 Kまで外挿したものである。計算値は、本実験結果と誤差範囲内で一致している。また、Doremus⁽¹⁰⁾も、1273Kにおいて同様の比較を行ない、実験値と計算値が一致することを示している。これは、Siの熱酸化膜は、ガスの溶解・拡散という点では、Fused-SiO₂と良く似た特性⁽⁴⁾を持つことを示唆している。DealとGroveの結果では、活性化エネルギーが $119 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、本研究の $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ より小さくなっている。しかし、誤差を考慮すると両者は一致していると考えられる。

また、式(10)に、式(20)および(21)を代入すると、

$$C^*/\text{m}^{-3} = 2.7 \times 10^{23} \exp(-17 \times 10^3 / RT) \quad (23)$$

が得られる。酸素の熱酸化膜中への溶解熱は、 $17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、この大きさから、酸素はO₂分子としてSiO₂中に溶解していると推定できる。

一方、Fig. 2-8は k_L のアレニウスプロットを示す。図より、

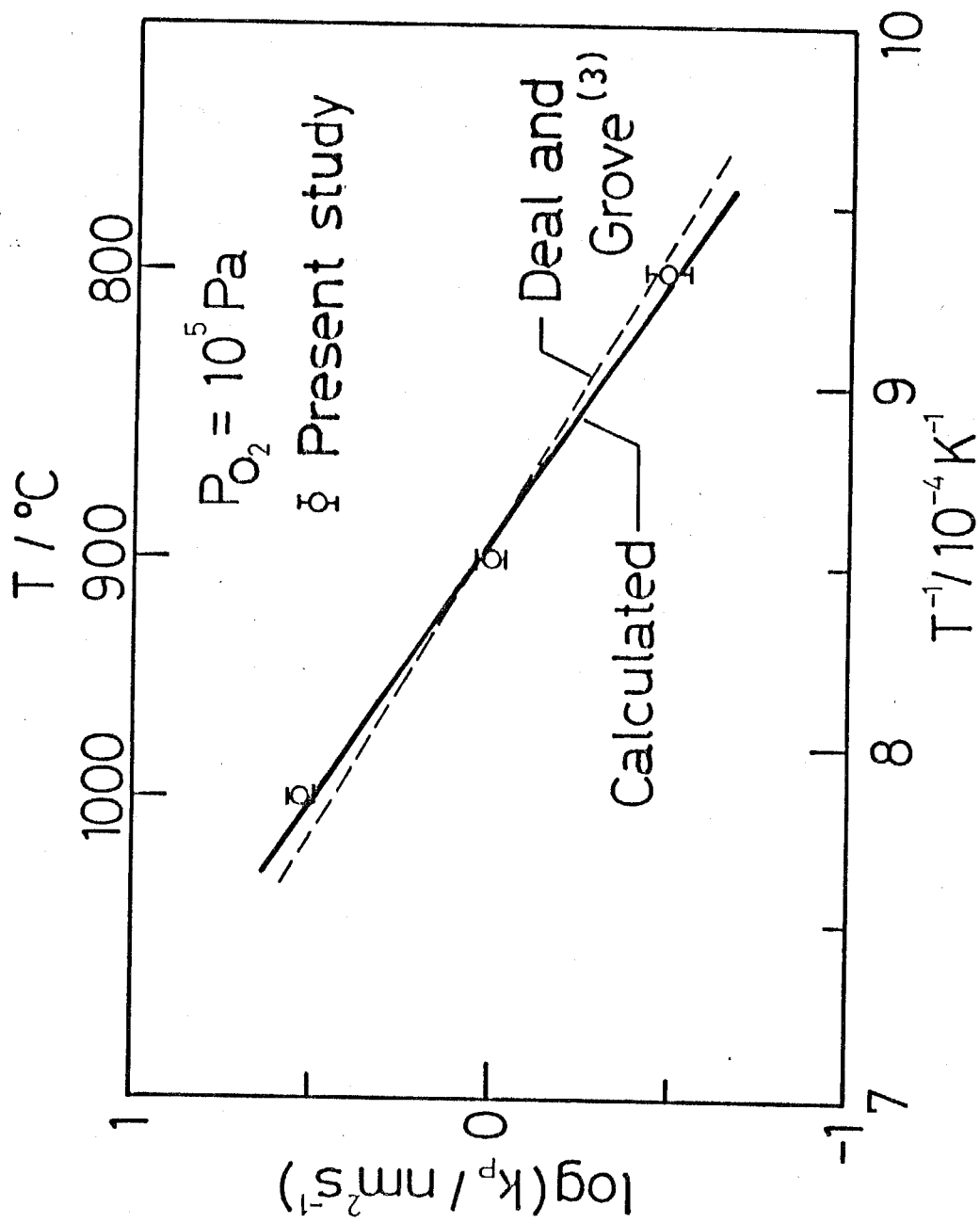


Fig. 2-7 Arrhenius plots of the parabolic rate constants, k_p .

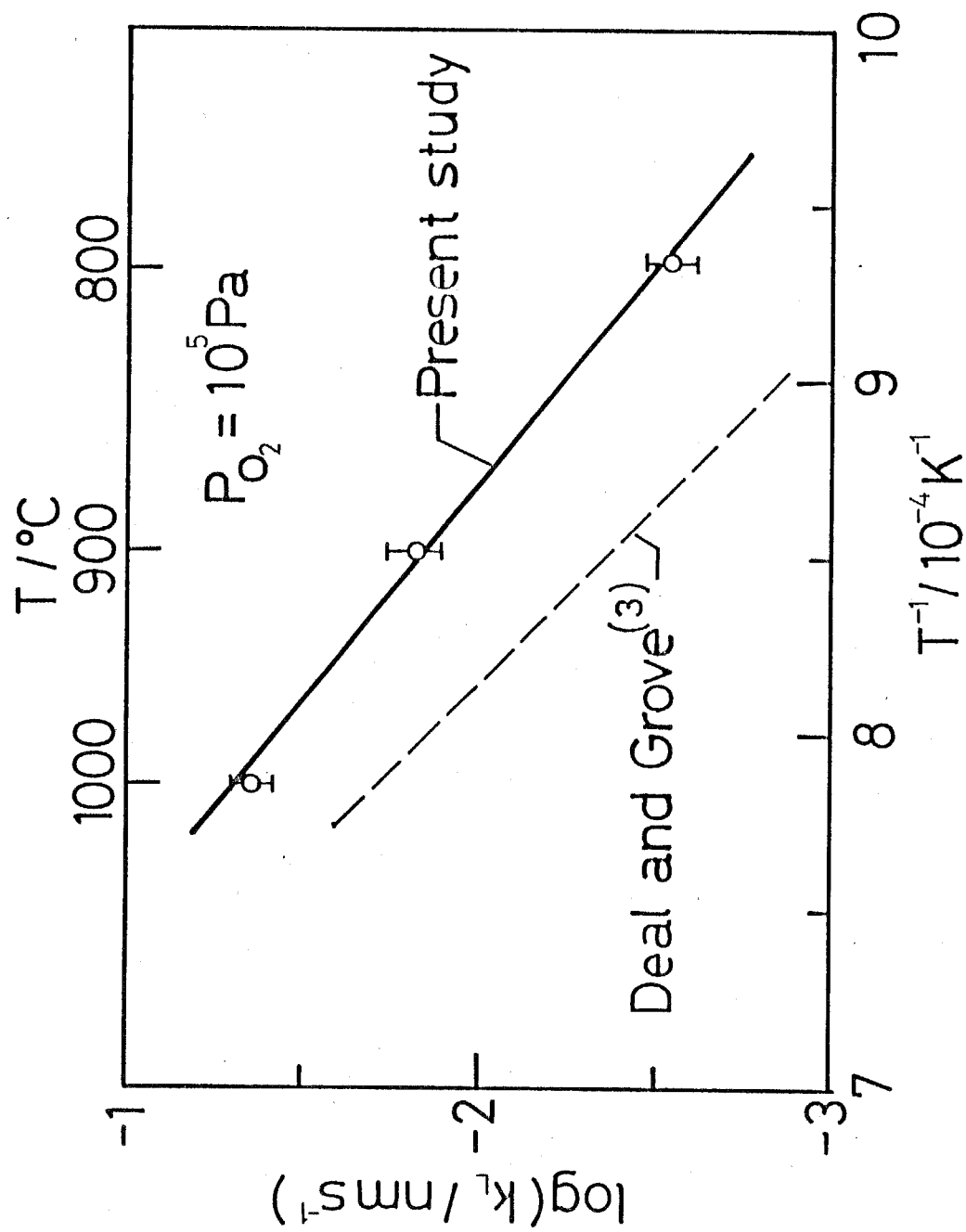


Fig. 2-8 Arrhenius plots of the linear rate constants, k_L .

$$k_L/nm \cdot s^{-1} = 1.4 \times 10^5 \exp(-157 \times 10^3 / RT) \quad (24)$$

と求まる。DealとGrove⁽³⁾によって得られた活性化エネルギーは、192 kJ·mol⁻¹であり、それは本実験の結果の157 kJ·mol⁻¹より大きい。界面反応は、出発試料の表面状態に強く影響されるので、試料の準備方法の違いなどがこの相違の原因の1つであると考えられる。

また、式(8)に式(23)と(24)を代入することにより、界面反応定数 k が次のように計算される。

$$k/nm \cdot s^{-1} = 1.2 \times 10^5 \exp(-140 \times 10^3 / RT) \quad (25)$$

この活性化エネルギーの大きさは、酸素-酸素間の結合エネルギー 139 kJ·mol⁻¹に近い値である⁽¹⁵⁾。このことより、酸素はSiO₂/Si界面付近までO₂として拡散し、界面反応に関与すると推定できる。

2-3-2. 速度定数の酸素分圧依存性

Fig. 2-9は、温度 1273 K、酸素分圧 0.25×10⁵, 0.5×10⁵, 0.75×10⁵ および 1×10⁵ Paにおける酸化実験の結果を、 x と t/x の関係として示す。 x はSiO₂膜の厚さ、 t は酸化時間である。直線を数式で表すと、以下のようなになる。

$$P_{O_2}/Pa = 1 \times 10^5, \quad x/nm = (3.50 \pm 0.10)(t/x) - (80.0 \pm 8.2) \quad (26)$$

$$P_{O_2}/Pa = 0.75 \times 10^5, \quad x/nm = (2.62 \pm 0.05)(t/x) - (90.0 \pm 3.5) \quad (27)$$

$$P_{O_2}/Pa = 0.5 \times 10^5, \quad x/nm = (1.48 \pm 0.04)(t/x) - (90.0 \pm 6.2) \quad (28)$$

$$P_{O_2}/Pa = 0.25 \times 10^5, \quad x/nm = (0.886 \pm 0.017)(t/x) - (89.7 \pm 3.7) \quad (29)$$

次に、直線速度定数 k_L と放物線速度定数 k_P を計算する。Fig. 2-10は、 k_P の対数を酸素分圧 P_{O_2} の対数に対してプロットしたものである。直線の傾きは1であるので、 k_P は、 P_{O_2} の1乗に比例する。このことより、 $DC^* \propto P_{O_2}$ である。この酸素分圧依存性は、Lie⁽⁹⁾らの結果と一致している。また、1×10⁵ Paにおける値は、DealとGrove⁽³⁾の結果とも一致している。

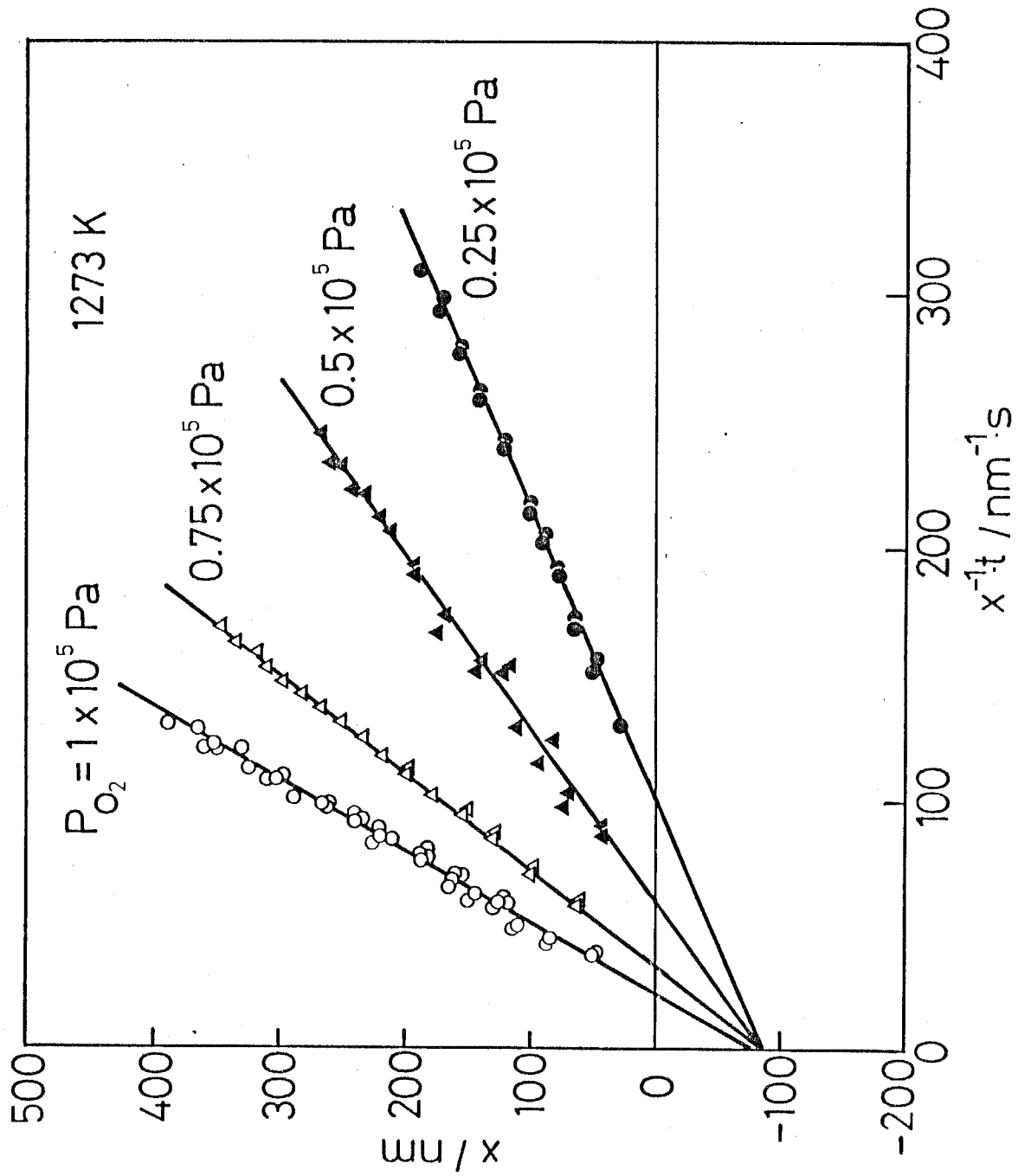


Fig. 2-9 Plots of x^3/x vs. t/x of the oxidation results for different oxygen pressures. Here x is the thickness of SiO_2 films and t is the oxidation time.

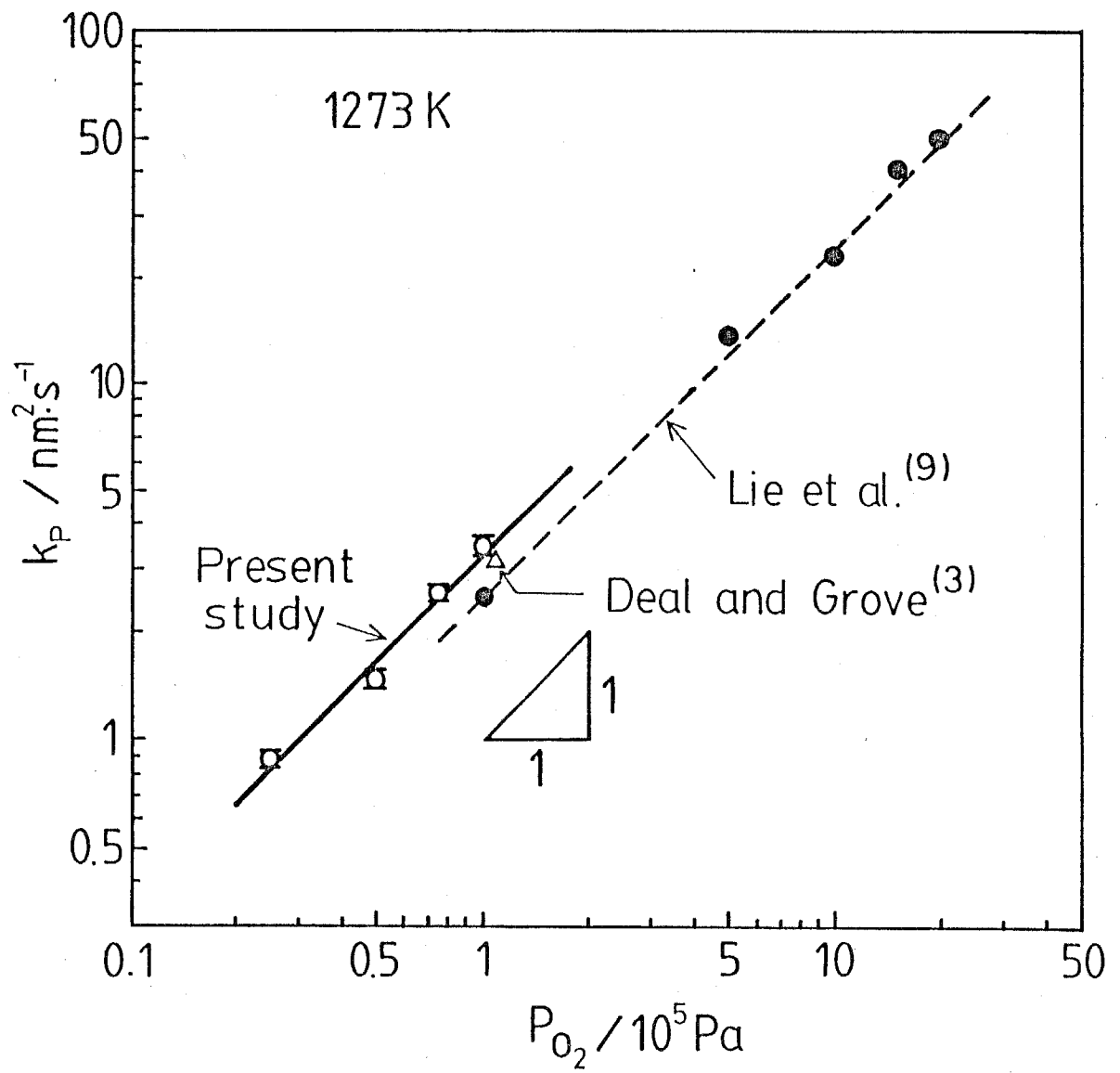


Fig. 2-10 Dependence of the parabolic rate constant, k_p on the oxygen pressure.

Fig. 2-11は、 k_L の対数を酸素分圧 P_{O_2} の対数に対してプロットしたものである。この直線の傾きも 1 であり、 k_L は P_{O_2} の 1 乗に比例する。したがって、 $kC^* \propto P_{O_2}$ である。Lie⁽⁹⁾らの結果では、 $k_L \propto P_{O_2}^{0.7 - 0.8}$ となっており、本実験結果と異なっている。また、Meulen⁽¹⁶⁾は、 $k_L \propto P_{O_2}^{0.66}$ を得ており、その傾向は本実験結果と異なっている。しかし、DealとGrove⁽³⁾が引用しているFlint⁽¹⁷⁾の結果では、 $k_L \propto P_{O_2}$ であり、本実験結果と一致している。このように、 k_L の酸素分圧依存性は測定者によってばらつきが大きい。

また、 1×10^5 Paにおいては、DealとGrove⁽³⁾の結果も示している。この酸素分圧下で k_L の絶対値を比較しても、そのばらつきは大きい。

この k_L のばらつきの原因は定かではないが、 k_L の値が試料の洗浄方法に強く依存するという報告⁽¹⁸⁾から、実験ごとの試料の準備方法の微妙な相違がその原因の一つとして考えられる。本実験では、これを極力避けるために、実験回数を多くし、データの相対誤差を統計的に評価した。

2-3-3. 2 回酸化実験の結果

Fig. 2-12に、2 回酸化実験の結果を、 x と t/x の関係として示す。ここでの x は新たに生成した $SiO_2(II)$ 膜の厚さであり、 t は2 回酸化の時間である。また、 x_1 は $SiO_2(I)$ の膜厚である。この x と t/x の間にも直線関係にあり、図より直線の式を求めると、以下のようなになる。

$$P_{O_2}/Pa = 1 \times 10^5, \quad x_1/nm = 90, \quad x/nm = 3.50(t/x) - 260 \quad (30)$$

$$P_{O_2}/Pa = 0.75 \times 10^5, \quad x_1/nm = 102, \quad x/nm = 2.57(t/x) - 296 \quad (31)$$

$$P_{O_2}/Pa = 0.5 \times 10^5, \quad x_1/nm = 93, \quad x/nm = 1.43(t/x) - 279 \quad (32)$$

$$P_{O_2}/Pa = 0.25 \times 10^5, \quad x_1/nm = 93, \quad x/nm = 0.92(t/x) - 264 \quad (33)$$

2-4-1. でこの結果を用いて、 C^* 、 D および k の酸素分圧依存性を分離する。

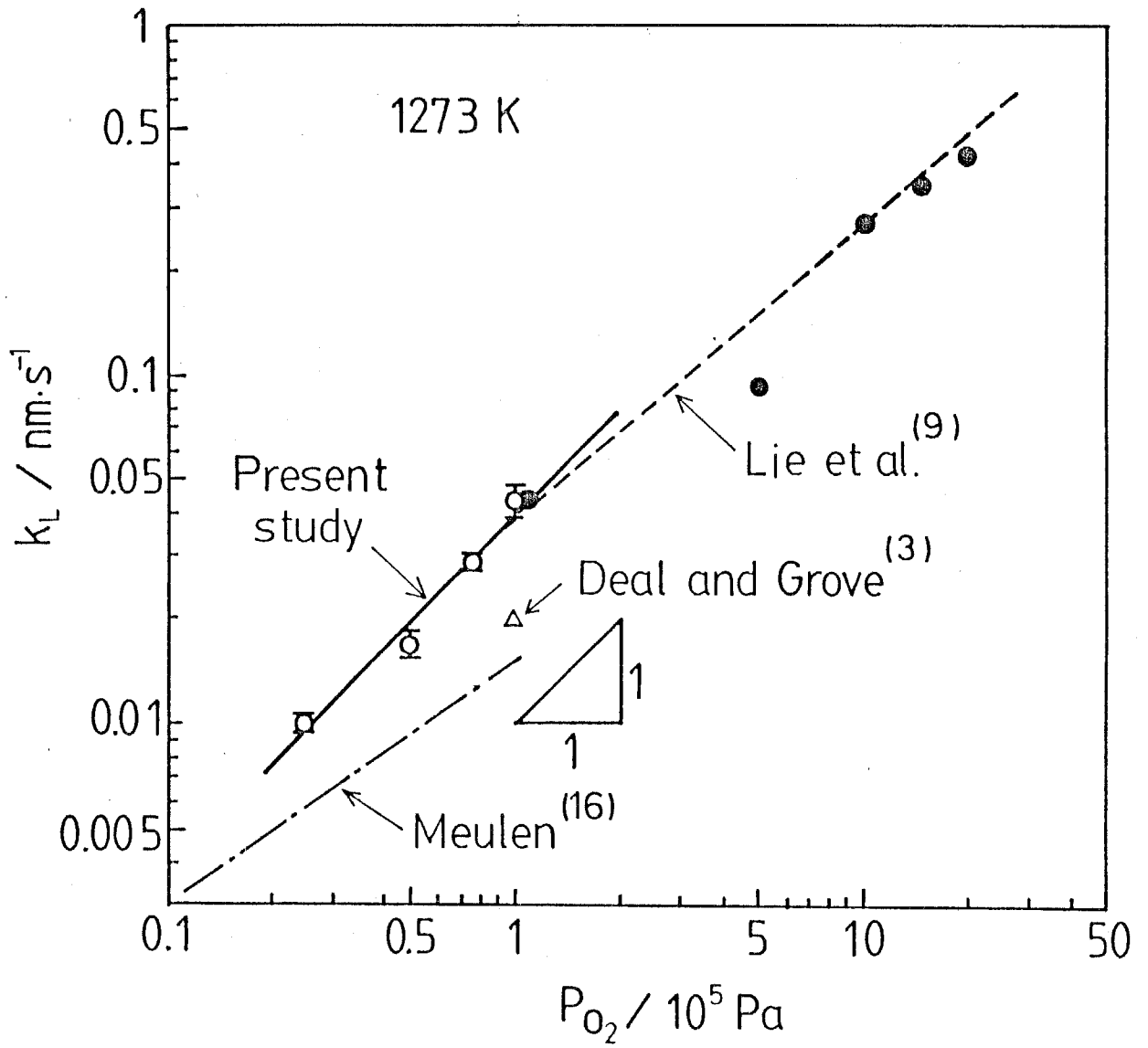


Fig. 2-11 Dependence of the linear rate constant, k_L on the oxygen pressure.

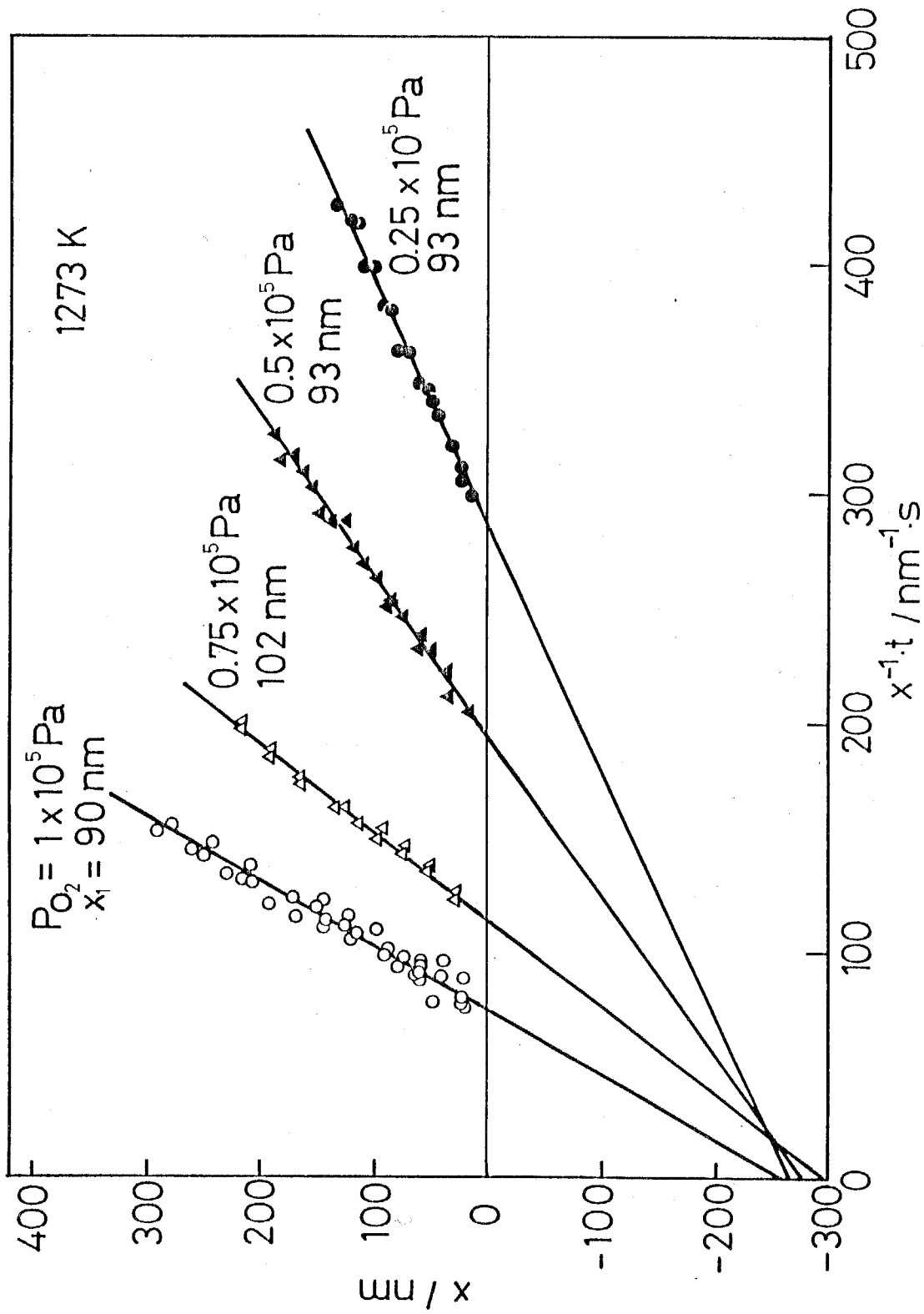


Fig. 2-12 Plots of x vs. t/x of the results of the double oxidation.
Here x is the thickness of new-produced SiO_2 films
and t is the double-oxidation time.

2-4. 考察

2-4-1. SiO₂中の酸素の溶解度 C*, 酸素の拡散係数 Dおよび界面反応定数 kの酸素分圧依存性

式(26) ~ (29)は、一般的には式(11)で表せる。2回酸化の試料のx₁の値を用いて、式(26) ~ (29)を切片 - (2D/k + 2x₁) を通るように平行移動した式を考えると、以下のようなになる。

$$P_{O_2}/Pa = 1 \times 10^5, \quad x/nm = (3.50 \pm 0.10)(t/x) - (260 \pm 8.2) \quad (34)$$

$$P_{O_2}/Pa = 0.75 \times 10^5, \quad x/nm = (2.62 \pm 0.05)(t/x) - (294 \pm 3.5) \quad (35)$$

$$P_{O_2}/Pa = 0.5 \times 10^5, \quad x/nm = (1.48 \pm 0.04)(t/x) - (276 \pm 6.2) \quad (36)$$

$$P_{O_2}/Pa = 0.25 \times 10^5, \quad x/nm = (0.886 \pm 0.017)(t/x) - (276 \pm 3.7) \quad (37)$$

式(34) ~ (37)は、誤差を考慮すると、それぞれ対応する式(30) ~ (33)と良く一致している。式(11)と(16)を比較すると、この一致より、 $D = D_2$ および $k = k_2$ と結論できる。すなわち、拡散係数と界面反応定数は酸素分圧に依存しない。

この結果に、さらに2-3-2.で得られた k_L と k_P の酸素分圧依存性を考慮すると、 C^* は、酸素分圧の1乗に比例するという結果が得られる。

2-1.で述べたように、 C^* の酸素分圧依存性より、酸素はSiO₂中にO₂分子の形で溶解すると結論できる。

2-4-2. SiO₂膜中の酸素の存在形態

2-3-1.では、SiO₂膜中の酸素の溶解度の温度依存性を調べ、その溶解熱の大きさ 17 kJ·mol⁻¹から、酸素はO₂分子としてSiO₂中に溶解すると推定した。また、2-4-1.では、その溶解度の酸素分圧依存性を調べ、 $C^* \propto P_{O_2}$ という結果から、酸素はO₂分子としてSiO₂膜中に溶解すると結論した。さらに本項では、SiO₂膜中の酸素の拡散の活性化エネルギーからも、同じ結論が得られることを示

す。

Frenkel⁽¹⁹⁾は、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 は、以下の式で表せることを示した。

$$E = 8\pi Gr_D \cdot (r - r_D)^2 \quad (38)$$

一方、Anderson と Stuart⁽²⁰⁾ は、 SiO_2 中のある格子間位置にあるガス分子が次の位置に拡散する場合には、それらの間にある空洞をおし広げて移動する過程が活性化過程であるので、その活性化エネルギーとガス分子の半径の間にも、式(38)の関係が成り立つと考えた。

Fig. 2-13は、この考えに基づいて、 SiO_2 中の不活性ガスの拡散の活性化エネルギーの平方根 $E^{1/2}$ をガスの分子半径 r に対してプロットしたものである。これらの間には直線関係があり、このことから、AndersonとStuart⁽²⁰⁾ のモデルは、球形の不活性ガスに対しては妥当であると考えられる。ここで、分子半径は、粘性係数の測定から得られたものである⁽²¹⁾。また、同図は、2原子分子である水素や酸素の活性化エネルギーも、不活性ガスと同じ直線で整理できることを示している。このことは、2つのことを意味する。1つは、このモデルが2原子分子ガスにも近似的に適用可能であること、他の1つは、不活性ガスは SiO_2 中に分子状態で溶解し拡散するので、酸素も O_2 分子の状態で溶解し拡散すると考えられるということである。これと同じ解釈は、Doremusによっても行われている⁽¹⁰⁾。

また、Fig. 2-13の直線の横軸との切片から、 $r_D/\text{nm} = 0.055$ が求まる。この値と直線の傾きを用いて、式(38)より G を計算すると、 $G/\text{N}\cdot\text{m}^{-2} = 0.91 \times 10^{10}$ の値が得られる。一方、Peselnickら⁽²⁷⁾ は室温でFused- SiO_2 の剛性率を測定し、 $G/\text{N}\cdot\text{m}^{-2} = 3.12 \times 10^{10}$ を得ている。また、BucaroとDardy⁽²⁸⁾ は、室温から1900 Kの範囲でFused- SiO_2 の剛性率を測定し、1073 ~ 1273 Kにおいては、 $G/\text{N}\cdot\text{m}^{-2} = 3.3 \sim 3.4 \times 10^{10}$ を得ている。しかしながら、分子半径の物理的意味

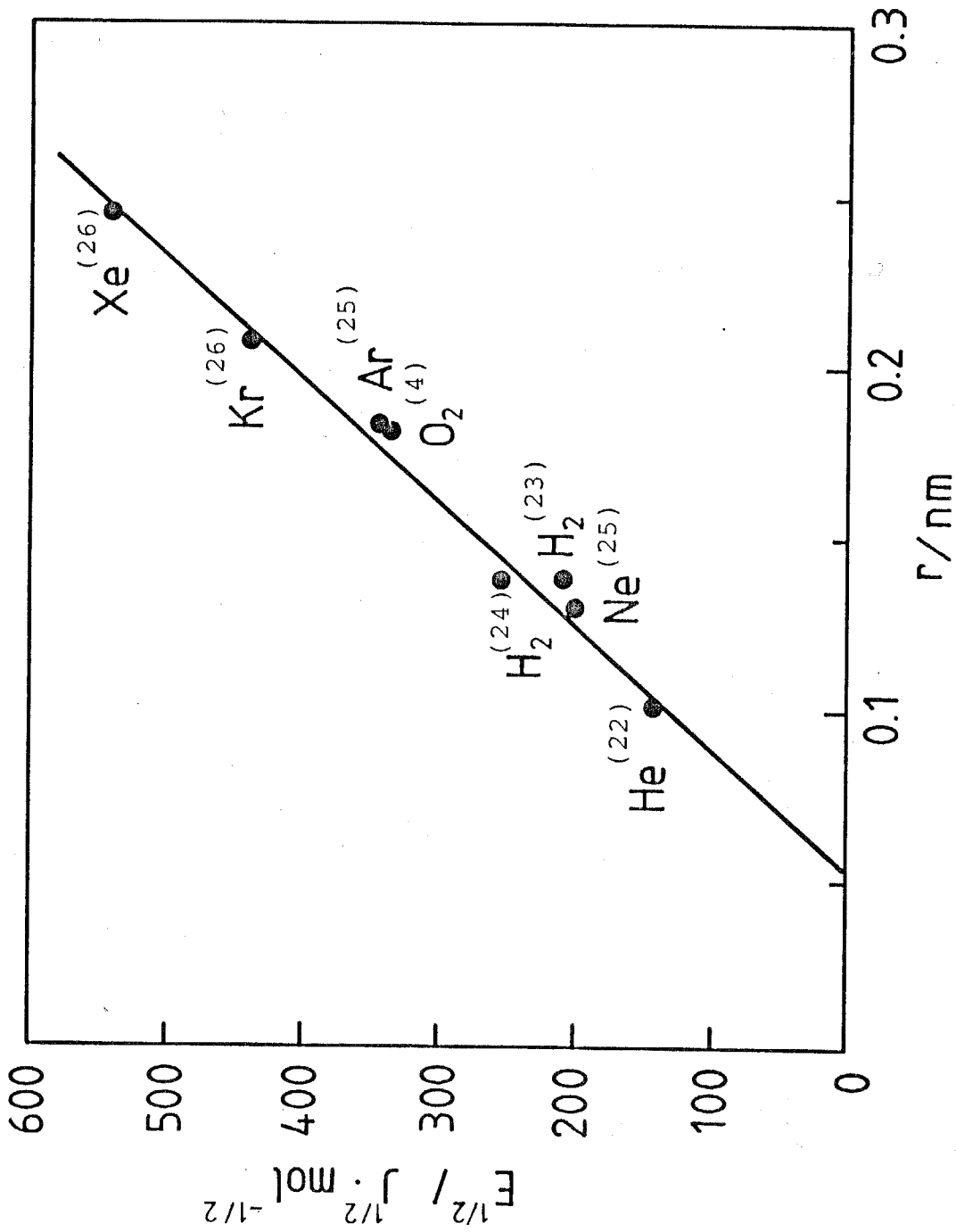


Fig. 2-13 Relation between the square root of the activation energies of gas diffusion in SiO₂ and the radii of gas molecules.

のあいまいさを考慮すれば、これらの値は一致していると考えられる。

以上のように、SiO₂膜中の酸素の溶解熱、溶解度の酸素分圧依存性および酸素の拡散の活性化エネルギーから得られる情報が全て一致していることより、酸化に寄与する酸素は、SiO₂膜中ではO₂分子の状態で存在していると結論できる。

2-4-3. Siの熱酸化機構

Siの酸化は、酸素が生成したSiO₂中の格子間位置を拡散し、SiO₂/Si界面でSiと化学反応を起こすことによって進行することが、実験的に明らかにされている。

しかしながら、マーカーの実験や2回酸化の実験は、巨視的な情報しか与えない。つまり、微視的にはSiO₂の格子位置をシリコンや酸素が拡散するという可能性も残されている。これについては、SiO₂中の酸素やSiの拡散係数の値を比較することによってある程度解決される。

先にも述べたように、Norton⁽⁴⁾は、Fused-SiO₂中の酸素の格子間位置の拡散係数を測定し、式(21)に示したように、

$$T/K = 1173 \sim 1373, \quad D(O_2)/m^2s^{-1} = 2.8 \times 10^{-8} \exp(-113 \times 10^3 / RT)$$

を得ている。この拡散係数の妥当性は、DealとGrove⁽³⁾およびCawleyら⁽⁷⁾の実験によって確認されている。

また、Sucov⁽²⁹⁾は同じく非晶質SiO₂中の酸素のトレーサ拡散係数を測定し、 $T/K = 1198 \sim 1498, \quad D(^{18}O)/m^2s^{-1} = 1.51 \times 10^{-6} \exp(-298 \times 10^3 / RT)$ と決定している。この妥当性も、Cawley⁽⁷⁾によって確認されている。¹⁸Oは、SiO₂の格子位置を拡散する。SiO₂の格子位置を拡散する¹⁶Oの自己拡散係数も、¹⁸Oのトレーサ拡散係数と同程度の大きさであると考えられる。

さらに、Brebecら⁽³⁰⁾は、SiO₂中の³⁰Siのトレーサ拡散係数を、

$$T/K = 1383 \sim 1683, \quad D(^{30}Si)/m^2s^{-1} = 3.28 \times 10^{-2} \exp(-579 \times 10^3 / RT)$$

と測定している。 ^{30}Si は、 SiO_2 の格子位置を拡散する。また、 ^{28}Si の自己拡散係数もこのトレーサ拡散係数と同程度であると考えられる。

これらの値を、1300 Kで比較すると、

$$D(\text{O}_2)/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 8.7 \times 10^{-13},$$

$$D(^{18}\text{O})/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.6 \times 10^{-18},$$

$$D(^{30}\text{Si})/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.7 \times 10^{-25},$$

となる。 SiO_2 の格子位置を酸素やシリコンは拡散するが、拡散係数の大きさを比較すると、それらのシリコンの酸化への寄与はほとんどないと結論できる。

また、格子間位置を拡散して酸化に寄与する O_2 分子は、 SiO_2 中で格子位置の酸素と位置交換することも考えられる。その場合の活性化エネルギーは、空洞をおし広げるために要するエネルギーと位置交換に必要なエネルギーの和を意味する。

しかしながら、Siの酸化において必要な O_2 の拡散の活性化エネルギーは、 $113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、この値は、活性化過程として空洞をおし広げることを仮定して得られたFig. 2-13の直線上にあった。

また、位置交換しながら拡散する場合には、酸素-酸素間の結合およびシリコン-酸素間の結合を切る必要があるので、この場合の拡散機構は ^{18}O のトレーサ拡散の機構に近いと考えられる。したがって、そのような場合には、 ^{18}O の拡散と同程度の活性化エネルギー $298 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ が必要であると推定できる。しかし、Siの酸化において必要な O_2 の拡散の活性化エネルギーは、 $113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、その1/3程度の大きさである。

以上のことから、酸化に寄与する O_2 が SiO_2 の格子位置の酸素と位置交換する可能性も否定される。

これに関しては、2-1.において述べたように、Cawleyら⁽⁷⁾も、 $^{16}\text{O}_2$ と $^{18}\text{O}_2$ を用いる2回酸化の実験から得た、「新たに生成した SiO_2 膜中の ^{18}O 濃度は、 SiO_2 の表面の ^{18}O 濃度と等しい」という結果より、酸化に寄与する O_2 は、 SiO_2

の格子位置の酸素と位置交換せずに、格子間位置を拡散したものであるという結論を得ている。

したがって、2-4-2.の考察を考え合わせると、シリコンの酸化機構は以下のようになる。気相中の O_2 分子が、 O_2 分子の状態で SiO_2 中の格子間位置に溶解し、格子間位置を SiO_2/Si 界面へ拡散し、その界面で $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ の反応を起こす。

一方、界面反応の微視的機構は、 Si の表面状態に敏感に影響されるために、それを解明することは困難である。この問題については、研究の方法から考え直す必要があり、今後の課題である。

2-5. 結言

2回酸化法を用いて、 SiO_2 膜中の酸素の溶解度の酸素分圧依存性を測定し、その結果に基づいて Si の熱酸化機構を考察した。

まず、 Si の熱酸化実験を行った。 SiO_2 膜中の酸素の拡散と SiO_2/Si 界面の化学反応の混合律速モデルに基づいて、酸化曲線を解析し、 Si の熱酸化における直線速度定数 k_L および放物線速度定数 k_P の温度依存性および酸素分圧依存性を明らかにした。温度依存性より、 k_L と k_P の活性化エネルギーはそれぞれ、 $157 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と計算された。 k_L および k_P は、酸素分圧の1乗に比例した。

また、熱酸化膜中の O_2 の拡散係数は、Fused- SiO_2 中の値と等しく、 $T/K = 1073 \sim 1273 \text{ K}$, $D(O_2)/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 2.8 \times 10^{-8} \exp(-113 \times 10^3 / RT)$ で表せることを明らかにした。ここで、 $R/J\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8.31$ である。

次に、2回酸化法を用いて、 SiO_2 中の格子間位置への酸素の溶解度、格子間位置の酸素の拡散係数および SiO_2/Si 界面の反応定数の酸素分圧依存性を明らかにした。その結果、溶解度は酸素分圧の1乗に依存したが、拡散係数および

界面反応定数は酸素分圧に依存しなかった。この結果より、Siの酸化に寄与する酸素は、SiO₂の格子間位置にO₂分子の状態で溶解すると結論した。

以上の結果より、Siの熱酸化機構については、気相中のO₂分子が、O₂分子の状態でSiO₂中の格子間位置に溶解し、格子間位置をSiO₂/Si界面へ拡散し、その界面で $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ の反応を起こすことがわかった。

文献

1. 須佐匡裕, 後藤和弘 : 日本金属学会報, 27 (1988), 266.
2. P. J. Jorgensen: J. Chem. Phys., 37 (1962), 874.
3. B. E. Deal and A. S. Grove: J. Appl. Phys., 36 (1965), 3770.
4. F. J. Norton: Trans. 8th Vacuum Symposium, Pergamon Press, New York, (1962), 8.
5. E. Rosencher, A. Straboni, S. Rigo and G. Amsel: Appl. Phys. Lett., 34 (1979), 254.
6. F. Rochet, B. Agins and S. Rigo: J. Electrochem. Soc., 131 (1984), 914.
7. J. D. Cawley, J. W. Halloran and A. R. Cooper: Oxidation of Metals, 28 (1987), 1.
8. C. J. Han and C. R. Helms: J. Electrochem. Soc., 135 (1988), 1824.
9. L. N. Lie, R. R. Razouk and B. E. Deal : J. Electrochem. Soc., 129 (1982), 2828.
10. R. H. Doremus: J. Phys. Chem., 80 (1976), 1773.
11. B. E. Deal: The Physics and Chemistry of SiO_2 and the Si- SiO_2 Interface, ed. by C. R. Helms and B. E. Deal, Plenum Press, New York, (1988), 5.
12. K. Hirabayashi and J. Iwamura: J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 1595.
13. 青木昌治, 徳山 魏 : 電子材料工学, 電気学会, (1983), 231.
14. 工藤清勝, 佐藤教男 : 北海道大学工学部研究報告, 61(1971), 45.
15. L. Pauling: The Nature of The Chemical Bond, 3rd ed., Cornnel Univ. Press, New York (1960), 85.
16. Y. J. van der Meulen: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), 530.

17. P. S. Flint: The Spring Meeting of The Electrochemical Society, Abstract No. 94, (1962).
18. D. B. Kao, B. E. Deal, J. M. de Larios and C. R. Helms: The Physics and Chemistry of SiO_2 and the Si-SiO₂ Interface, ed. by C. R. Helms and B. E. Deal, Plenum Press, New York, (1988), 421.
19. J. Frenkel: Kinetic Theory of Liquids, Oxford Univ. Press, New York, (1947).
20. O. L. Anderson and D. A. Stuart: J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954), 573.
21. L. Darken and R. Gurry: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Co. Inc., (1953).
22. D. E. Swets, R. W. Lee and R. C. Frank: J. Chem. Phys., 34 (1961), 17.
23. R. W. Lee, R. C. Frank and D. E. Swets: J. Chem. Phys., 36 (1962), 1062.
24. T. Bell, G. Hetherington and K. H. Jack: Phys. Chem. Glasses, 3 (1962), 141.
25. W. G. Perkins and D. R. Begeal: J. Chem. Phys., 54 (1971), 1683.
26. J. E. Shelby: Glass 2, Academic Press Inc., (1979).
27. L. Peselnick, R. Meister and W. H. Wilson: J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967), 635.
28. J. A. Bucaro and H. D. Dardy: J. Appl. Phys., 45 (1974), 5324.
29. E. W. Suvov: J. Am. Ceram. Soc., 46 (1963), 14.
30. G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot and J. C. Martin: Acta Metall., 28 (1980), 327.

第3章 シリカ薄膜中の酸素の拡散

3-1. 緒言

超LSIには、構成材料として多くの種類の SiO_2 膜が使用されている。Fig. 3-1は、超LSIの構成要素の1つであるMOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)の断面図である。同図に示された中で、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は、シリカあるいはシリケート膜で作製されており、通常、前二者は熱酸化法によって、後二者はCVD(Chemical vapor deposition)法によって形成されている。また、保護膜は、シリコンの有機化合物($\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$, R:アルキル基)を含む液体をSi基板上に回転塗布し、それを熱分解して SiO_2 膜を得るSOG(Spin-on Glass)法で形成される場合もある。このように、超LSIには種々の方法で作製された SiO_2 膜が利用されている。

上述した酸化膜の形成方法のうち、CVD法とSOG法は、MOSFETのソースおよびドレインを形成した後に用いられる。また、これらの方法で SiO_2 膜を形成した後には、その膜を安定化させるために、酸素雰囲気中で熱処理を行う。第2章の結果からわかるように、このとき酸素は、形成された SiO_2 膜の格子間位置に O_2 分子の状態溶解して、 SiO_2 膜中を拡散し、 SiO_2/Si 界面で新たに SiO_2 膜を形成する⁽¹⁾。

一方、メモリ素子などでは素子の縮小化⁽²⁾が行われており、これにともなって、ソースとドレインを浅いpn接合⁽³⁾で形成する必要性が出てきた。

このように、これからの超LSIプロセスにおいては、浅いpn接合を形成した後、CVD法やSOG法で SiO_2 膜を形成し、酸化性の雰囲気中で熱処理を行うことが必須となる。このとき、もしプロセス設計が適切でなければ、ソースとドレインの一部あるいは全部が酸化されるので、その素子は設計通りの機能を示さな

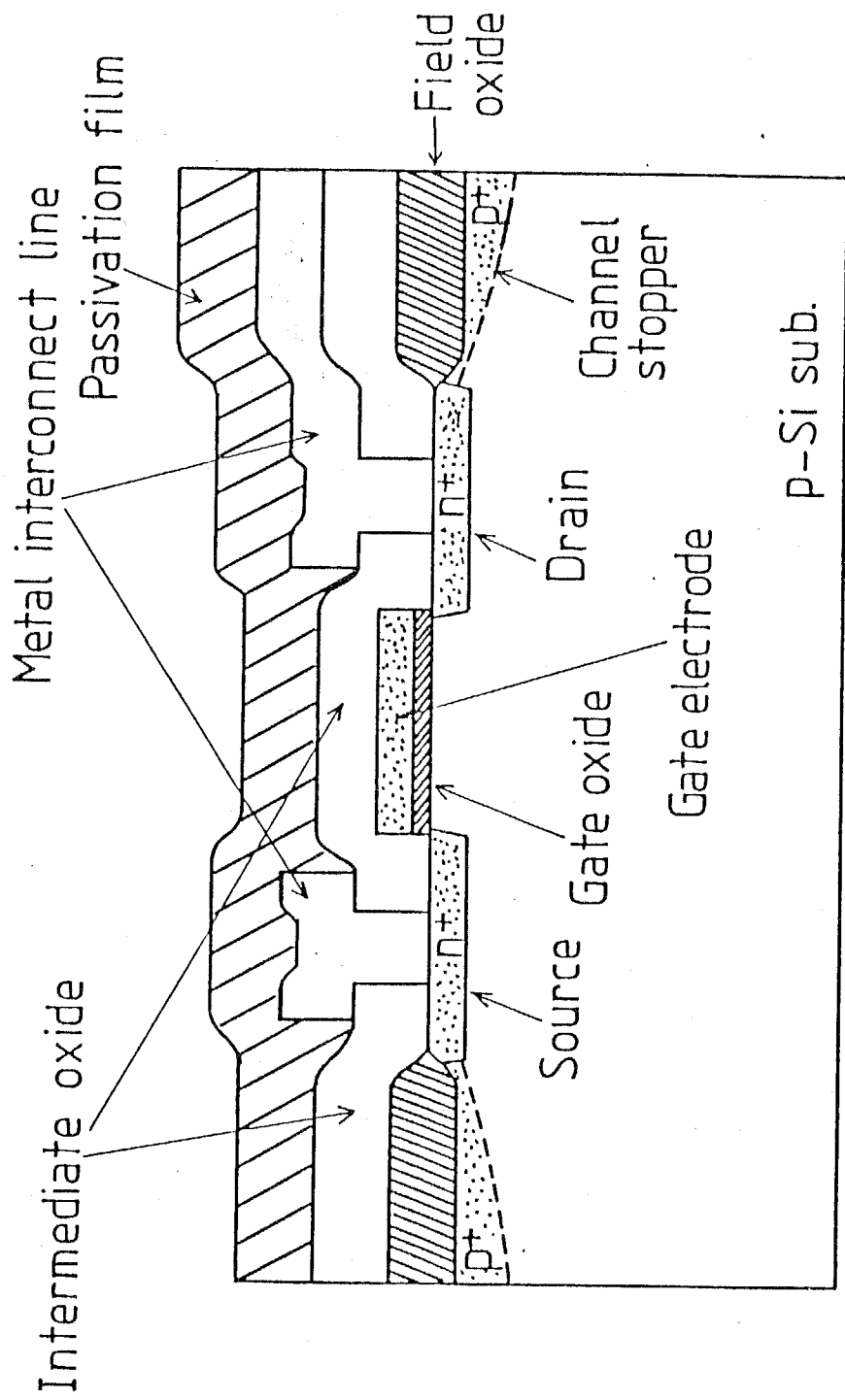


Fig. 3-1 A schematic crosssection of MOSFET.

いものと考えてよい。

このような事態を避けるためには、プロセス・シミュレーションを駆使し、適切なプロセス設計を行う必要がある。この場合、 SiO_2 の格子間位置を O_2 分子の状態で拡散してSiの酸化に寄与する酸素の、CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜中の拡散係数は、工業的に重要なデータとなる。以下において、この「 SiO_2 の格子間位置を O_2 分子の状態で拡散してSiの酸化に寄与する酸素」の拡散係数や溶解度を、単に、酸素の拡散係数および酸素の溶解度と表記する。

第2章では、酸素による酸化によって形成される熱酸化膜中の酸素の溶解度と拡散係数の値としては、Norton⁽⁴⁾によって測定されたFused-SiO₂の値が利用できることを示した。しかしながら、CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜中の酸素の拡散係数は、工業的な必要性があるにもかかわらず、測定例は見当たらない。

また、上記の例だけでなく、一般的に薄膜材料における拡散係数の測定例は少ないのが現状である。この原因としては、次のような理由が考えられる。

(1) 薄膜状態で拡散係数を測定することは、分析機器の空間分解能を考慮すると困難である。

(2) 拡散係数は、材料の厚さよりも、むしろその作製方法に依存して変化する。したがって、バルク材料の拡散係数の測定方法が適用できるような範囲まで膜を厚く形成すれば、測定は可能になる。しかし、CVD法やSOG法などの薄膜の作製方法で厚い膜を作製することは困難である。

そこで、本研究では、CVDSiO₂膜およびSOGSiO₂膜中の酸素の拡散係数を測定するために、Siの酸化を利用する。これは、あらかじめCVD法やSOG法でSiO₂膜（以下、1次酸化膜）が形成されているSi基板を酸化し、そのときの酸化曲線より1次酸化膜中の酸素の拡散係数を測定するという方法である⁽⁵⁾。その方法で、CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜中の酸素の拡散係数を測定し、その結果に基づいて、膜の作製方法の違いによる拡散係数の相違と膜の構造の関係について考察

し、SiO₂薄膜の構造モデルを提案することを本研究の目的とする。

3-2. 実験方法

3-2-1. 測定原理

Fig. 3-2は、Siの酸化モデルを示す。(a)は通常の酸化モデル、(b)は1次酸化膜があるSi基板の酸化モデルである。

酸化速度が酸素の流量に依存性しない条件で酸化実験を行なえば、Fig. 3-2(a)の場合の素過程としては、SiO₂中の酸素の拡散とSiO₂/Si界面での化学反応を考えればよい。この場合、酸素の拡散流束 J_1 と界面化学反応の流束 J_2 は、擬定常状態を仮定すると、それぞれ、

$$J_1 = -D(C_1 - C^*)/x \quad (1)$$

$$J_2 = kC_1 \quad (2)$$

と表せる。ここで、 D は熱酸化膜中の酸素の拡散係数、 C_1 はSiO₂/Si界面の酸素濃度、 C^* は熱酸化膜中の酸素の溶解度、 k は界面化学反応定数、および x は酸化膜厚である。また、第2章でも述べたように、Siの酸化に寄与する酸素は熱酸化膜中をO₂分子の状態で拡散し、その拡散係数 D と溶解度 C^* としては、次のNortonの測定値を用いることができる⁽⁴⁾。

$$D/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 2.8 \times 10^{-8} \exp(-113 \times 10^3 / RT) \quad (3)$$

$$C^*/\text{m}^{-3} = 2.7 \times 10^{23} \exp(-17 \times 10^3 / RT) \quad (4)$$

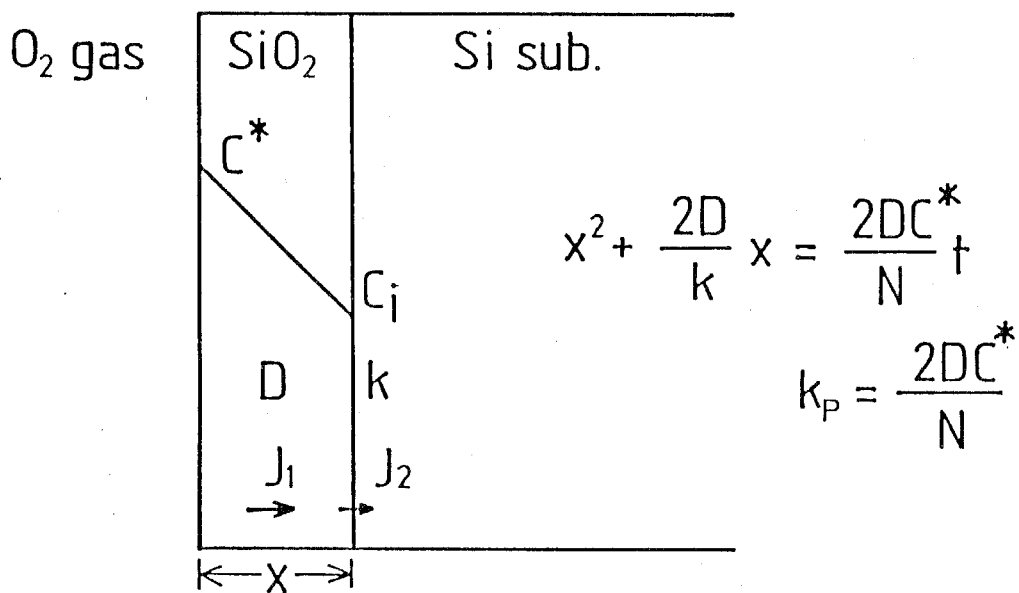
ここで、 R は気体定数、 $R/J \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31$ であり、 T は絶対温度(単位: K)である。

2つの素過程の混合律速を仮定すると、 $J_1 = J_2 = J$ の条件より、

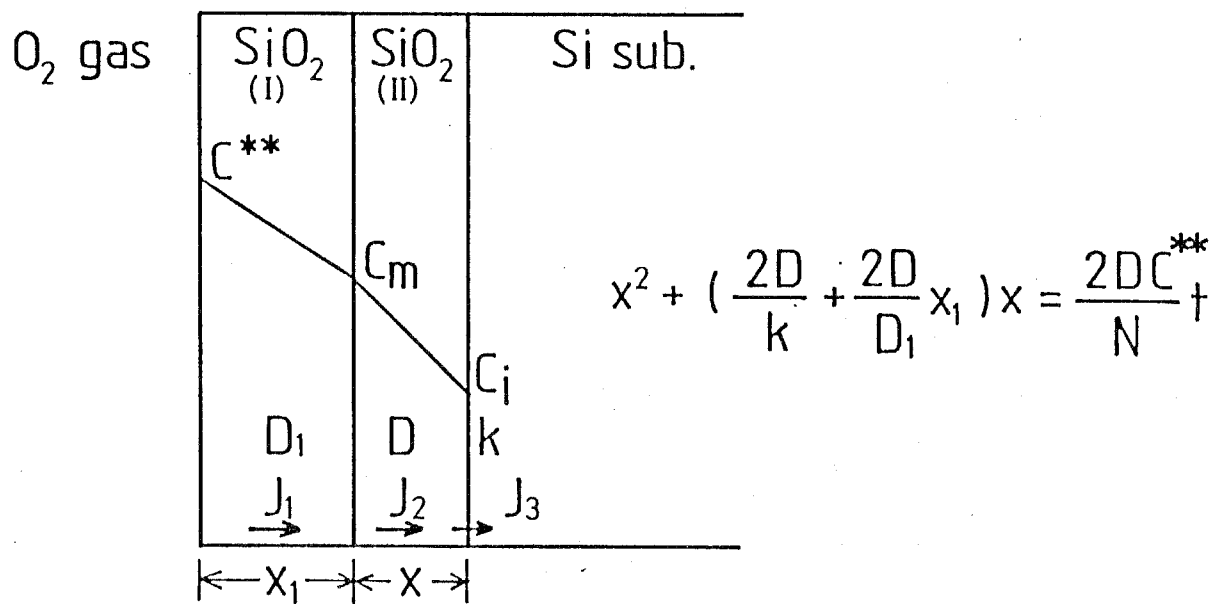
$$C_1 = (C^*/k)/(x/D + 1/k) \quad (5)$$

が得られる。式(5)を式(2)に代入すると、

$$J = C^*/(x/D + 1/k) \quad (6)$$



(a)



(b)

Fig. 3-2 Kinetic models for the oxidation of silicon substrates.

(a) without and (b) with the first SiO_2 films.

と、流束が求められる。

一方、酸化膜の成長速度を流束で表すと、

$$dx/dt = J/N \quad (7)$$

となる。ここで、 t は酸化時間、 N は単位体積の SiO_2 を構成するのに必要な酸素分子の数であり、 $N/\text{m}^{-3} = 2.25 \times 10^{28}$ である。また、第2章においても述べたように、 SiO_2 の熱膨張率は、常温から1273 Kの範囲において、約 5×10^{-7} であり、密度の温度変化は無視できる程度に小さいので、 N の値は温度に依存しないと仮定できる。

式(6)を式(7)に代入して、式(7)を $t = 0$ で $x \sim 0$ の条件下で解くと、 x と t の関係が式(8)のように求められる。

$$x^2 + (2D/k)x = (2DC^*/N)t \quad (8)$$

式(8)を次のように変形する。

$$x = (2DC^*/N)(t/x) - 2D/k \quad (9)$$

式(9)は、 x の t/x に対するプロットが直線になることを示しているので、その傾きと切片より、 $2DC^*/N$ と $2D/k$ が求まる。

一方、Fig. 3-2 (b)のように、あらかじめ1次酸化膜 ($\text{SiO}_2(\text{I})$) が形成されているSi基板を酸化させる場合には、 $\text{SiO}_2(\text{I})$ とSi基板の間に $\text{SiO}_2(\text{II})$ が生成する。この場合の素過程としては、 $\text{SiO}_2(\text{I})$ 中の酸素の拡散(流束: J_1)、 $\text{SiO}_2(\text{II})$ 中の酸素の拡散(流束: J_2)および界面化学反応(流束: J_3)の3つを考える。

$\text{SiO}_2(\text{I})$ 膜は、熱酸化以外の方法で形成された SiO_2 膜である。したがって、 $\text{SiO}_2(\text{I})$ 膜表面の酸素の溶解度 C^* や酸素の拡散係数 D_1 は、熱酸化膜のものと異なると仮定する。一方、 $\text{SiO}_2(\text{II})$ は熱酸化によって生成する酸化膜であるので、第2章の結論より、温度が等しければ、 $\text{SiO}_2(\text{II})$ 中の酸素の拡散係数 D と $\text{SiO}_2(\text{II})/\text{Si}$ 界面の反応定数 k は、それぞれ、Fig. 3-2(a)の酸化の場合の D や k と等しい。

したがって、各過程の流束は、擬定常状態を仮定すると、それぞれ、

$$J_1 = -D_1(C_m - C^{**})/x_1 \quad (10)$$

$$J_2 = -D(C_1 - C_m)/x \quad (11)$$

$$J_3 = kC_1 \quad (12)$$

と表現できる。ここで、 x_1 は $\text{SiO}_2(\text{I})$ 膜の厚さ、 C_m は $\text{SiO}_2(\text{I})$ 膜と $\text{SiO}_2(\text{II})$ 膜の界面の酸素濃度である。

これらの混合律速を仮定すると、 $J_1 = J_2 = J_3 = J$ である。式(5)から(7)と同様の計算を行なうと、 x と t の関係が以下のように求められる。

$$x^2 + (2D/k + 2Dx_1/D_1)x = (2DC^{**}/N)t \quad (13)$$

式(13)を以下のように変形する。

$$x = (2DC^{**}/N)(t/x) - (2D/k + 2Dx_1/D_1) \quad (14)$$

式(14)は、 x と t/x の間に直線関係が成立することを示している。したがって、式(14)の傾きと切片より、 $2DC^{**}/N$ と $(2D/k + 2Dx_1/D_1)$ の値が求められる。

この傾きを式(9)の傾きで割り、 C^* に式(4)を代入すると、 C^{**} が求められる。また、 x_1 と D は既知であり、 $2D/k$ は式(9)の切片と等しいので、式(14)の切片からは、 D_1 を求めることができる。

3-2-2. 実験手順

本実験に用いたSi基板は、B(ホウ素)ドーパのp形、比抵抗 $0.03 \sim 0.05 \Omega \cdot \text{m}$ 、面方位(100)のものである。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、室温の窒素気流中で乾燥させ、さらに酸素分圧が約10 Paのアルゴン気流中、673 Kで乾燥させた。

このように前処理したSi基板に1次酸化膜の形成を行った。1次酸化膜としては、スパッタ膜、CVD膜およびSOG膜の3種類を用いた。

スパッタ膜の作製には、真空機工(株)製のRFS-200を用いた。スパッタガ

スとしてはアルゴンガスを用い、ガス圧1.3 Pa, RFパワー200 Wの条件でSiO₂膜を約60 nmの厚さに形成した。

CVD膜の作製には、Applied Materials社製のAMS-1000を用いた。基板温度700 Kの条件下でSiH₄とO₂を反応させ、Si基板上にCVDSiO₂膜を約90 nmの厚さに堆積させた。キャリアガスとしてはN₂を用いた。

SOG膜の原液は、東京応化工業(株)製のMOF Si-80000-Nを用いた。SOGの原液は、R_nSi(OH)_{4-n} (R:アルキル基)などをアルコールを主成分とする有機溶媒に溶解したものである。この原液をSi基板上に回転塗布することにより、膜厚約260 nmのSOG膜を得た。SOG膜は、塗布直後400 Kの空气中で乾燥させ、次いで、673 Kのアルゴン中で乾燥させ、揮発成分や有機物を分解・除去した。

スパッタ膜、CVD膜およびSOG膜は、酸化実験前に、実験条件をそろえるために1273 K, アルゴン中で1.8 ks熱処理した。このとき、SOG膜は約20%の膜厚の減少を示した。しかし、1.8 ks以上の熱処理を行っても、それ以上の膜厚減少は認められなかった。

次に、これらの試料の酸化実験を行った。実験装置図をFig. 3-3に示す。酸化炉は通常の抵抗加熱炉を用い、反応管としては直径約40mmの透明石英管を使用した。酸化ガスとしては、10⁵ Paの酸素ガスを用いた。酸素は、シリカゲルと塩化カルシウムで脱水した後、酸化炉内へ導入した。

酸化実験は、炉内を酸素で1.8 ks以上パージし、試料を均熱部へ挿入することにより開始し、所定時間酸化を行った。反応管内の酸素流量は、酸化速度が流量に依存性しないことをあらかじめ確認し、5×10⁻⁶ m³・s⁻¹とした。

酸化温度は、1073, 1173および1273 Kの3点とし、±4 Kの範囲で制御した。温度は、R形熱電対を用いて、試料の上部約5 mmのところで測定した。

SiO₂膜の厚さは、室温、大気中でエリプソメータを用いて測定した。測定波長は546 nmで、入射角は70°とした。1273 K, アルゴン中での熱処理後のスパ

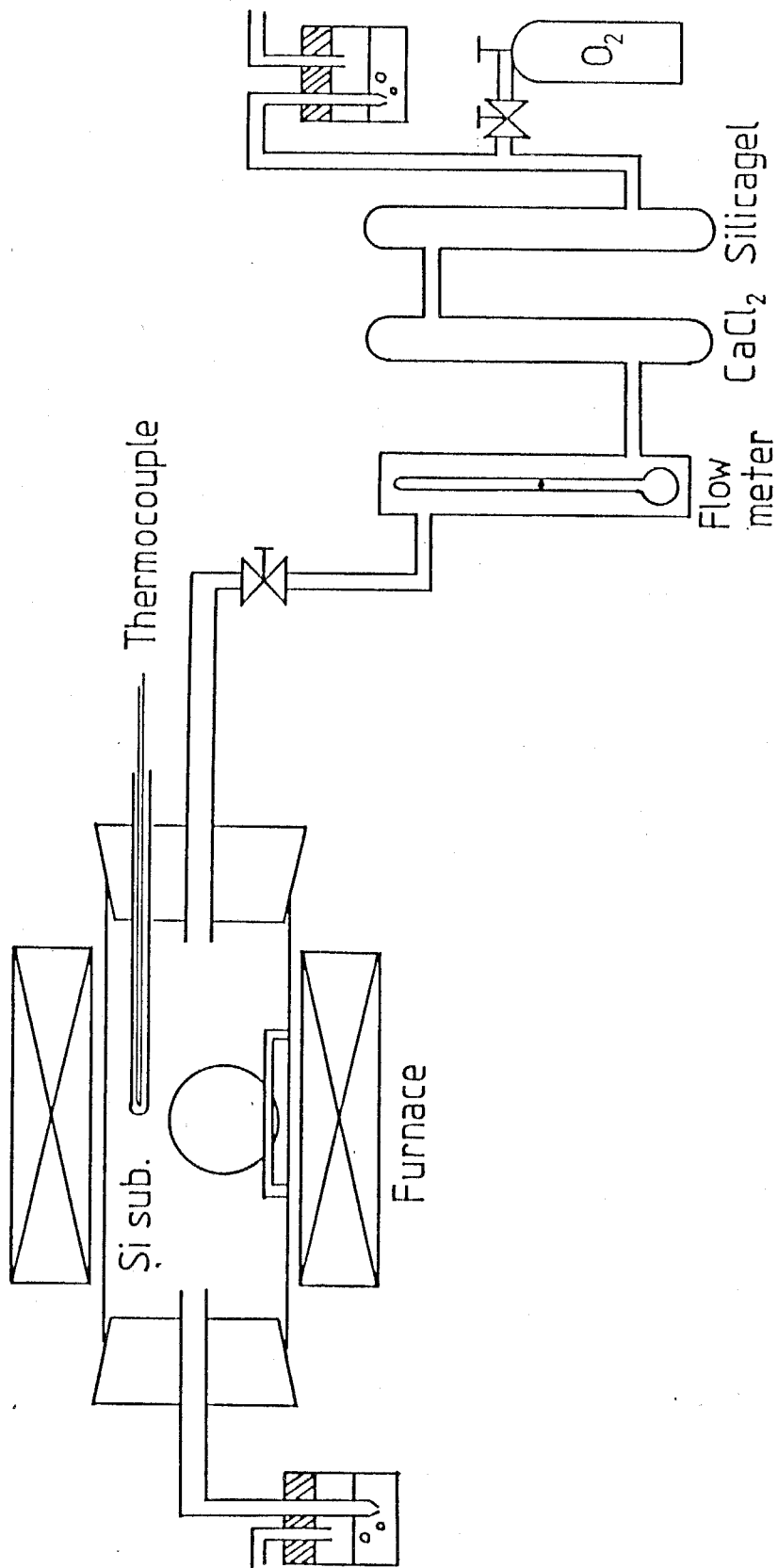


Fig. 3-3 Experimental apparatus for the thermal oxidation of silicon substrates.

ツタ膜，CVD膜およびSOG膜の屈折率は，1.450 ~ 1.465であった。また，熱酸化膜の屈折率は，1.455 ~ 1.465であった。したがって，エリプソメータのデータの解析においては，酸化膜は均一であるとし，基板上に一層の酸化膜があると仮定した。シリコンの複素屈折率としては， $4.05 - 0.028i$ を用いた⁽⁶⁾。なお，エリプソメータのデータの解析は，工藤と佐藤⁽⁷⁾の方法を用いた。

3-2-3. 機器分析

実験に用いた熱酸化膜，スパッタ膜，CVDSiO₂膜およびSOGSiO₂膜の構造や原子の結合状態を調べるために，X線回折，FT-IR(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)およびSEM(Scanning Electron Microscopy)による分析および観察を行なった。

X線回折は，膜が基板上に存在している状態で行なった。X線としてはCu - K α 線を用い，単色化のために，モノクロメータを使用した。試料酸化膜の厚さは，100 ~ 200 nmであった。

SiO₂膜中の原子の結合状態は，FT-IRを用い，高感度反射法で分析した。参照試料には自然酸化膜のついたSi基板を使用し，測定は窒素中，室温で行なった。

また，SiO₂膜の表面形態はSEMで観察した。

3-3. 実験結果

3-3-1. 酸化曲線

Fig. 3-4に，1次酸化膜として，膜厚約60nmのスパッタ膜を用いた場合の酸化曲線を示す。 $x + x_1$ は，酸化膜全体の厚さ， t は，酸化時間である。同図にはまた，同じ膜厚の熱酸化膜を1次酸化膜とした場合の酸化曲線も示している。これら2種類の酸化曲線は，データのばらつきの範囲内で一致している。した

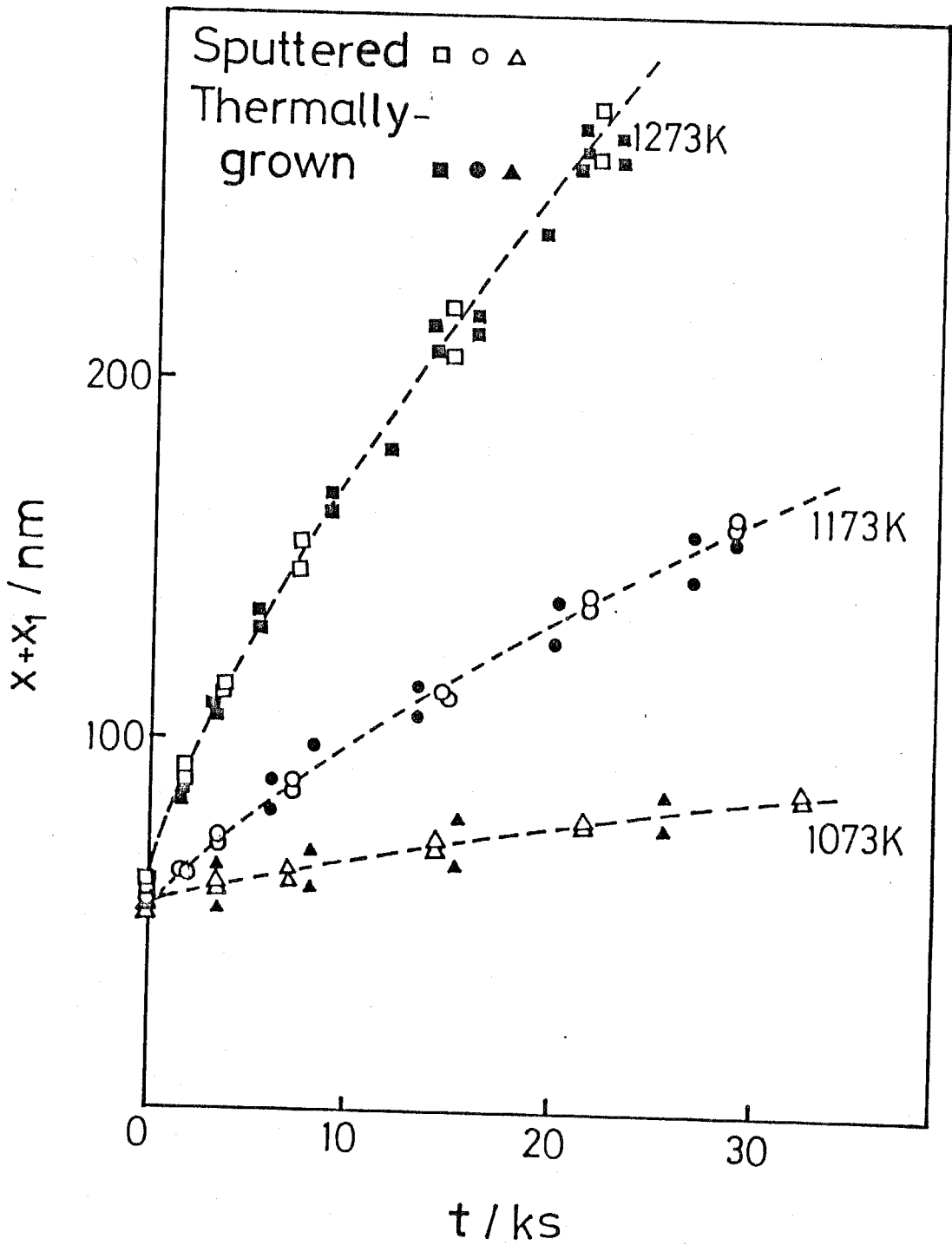


Fig.3-4 Oxidation curves of the silicon substrates with sputtered SiO_2 films and with thermally-grown SiO_2 films.

がって、スパッタ酸化膜は、熱酸化膜と等しい酸素の溶解度および拡散係数を有すると結論できる。ゆえに、スパッタ酸化膜中の酸素の拡散係数と溶解度は、各々、式(3)と(4)を用いて求めることが可能である。

Fig. 3-5は、1次酸化膜として、膜厚約 90 nmのCVD膜を用いた場合の酸化曲線を示す。この場合は、熱酸化膜の酸化曲線と有意差が見られる。

また Fig. 3-6は、1次酸化膜として、膜厚約 210 nmのSOG膜を用いた場合の酸化曲線を示す。この場合も、熱酸化膜の酸化曲線と比較すると有意差が見られる。

3-2-1.のモデルによると、これらの差は、1次酸化膜中の酸素の溶解度 C^{**} や拡散係数 D_1 が、熱酸化膜中の酸素の溶解度 C^* や拡散係数 D と異なるために生じたと考えられる。3-4-1.において、Fig. 3-5および3-6の結果の解析を行い、これらの酸化速度の差が溶解度の差によるものか、あるいは拡散係数の差によるものかを解明する。

3-3-2. 機器分析の結果

Fig. 3-7は、 SiO_2 膜のX線回折の結果を示す。試料の作製方法によらず、Si基板の(400)面による回折ピークのみが観測された。また、エリプソメータによる測定より、 SiO_2 膜の屈折率は、試料の作製方法によらず、全て1.46程度の値であった。結晶質の SiO_2 であるクリストバライトや石英は、非晶質の SiO_2 よりも密度が高いため、それらの屈折率は、それぞれ、1.49および1.55である。したがって、X線回折の結果と屈折率の値より、これらの SiO_2 膜は全て非晶質から成っていると判断できる。しかし、作製方法の違いによる SiO_2 膜の構造の差異は見出せなかった。

また、SEMによる表面観察を30000倍で行なった結果においても、 SiO_2 膜の表面には、作製方法の相違による状態の違いは認められなかった。全ての SiO_2 膜

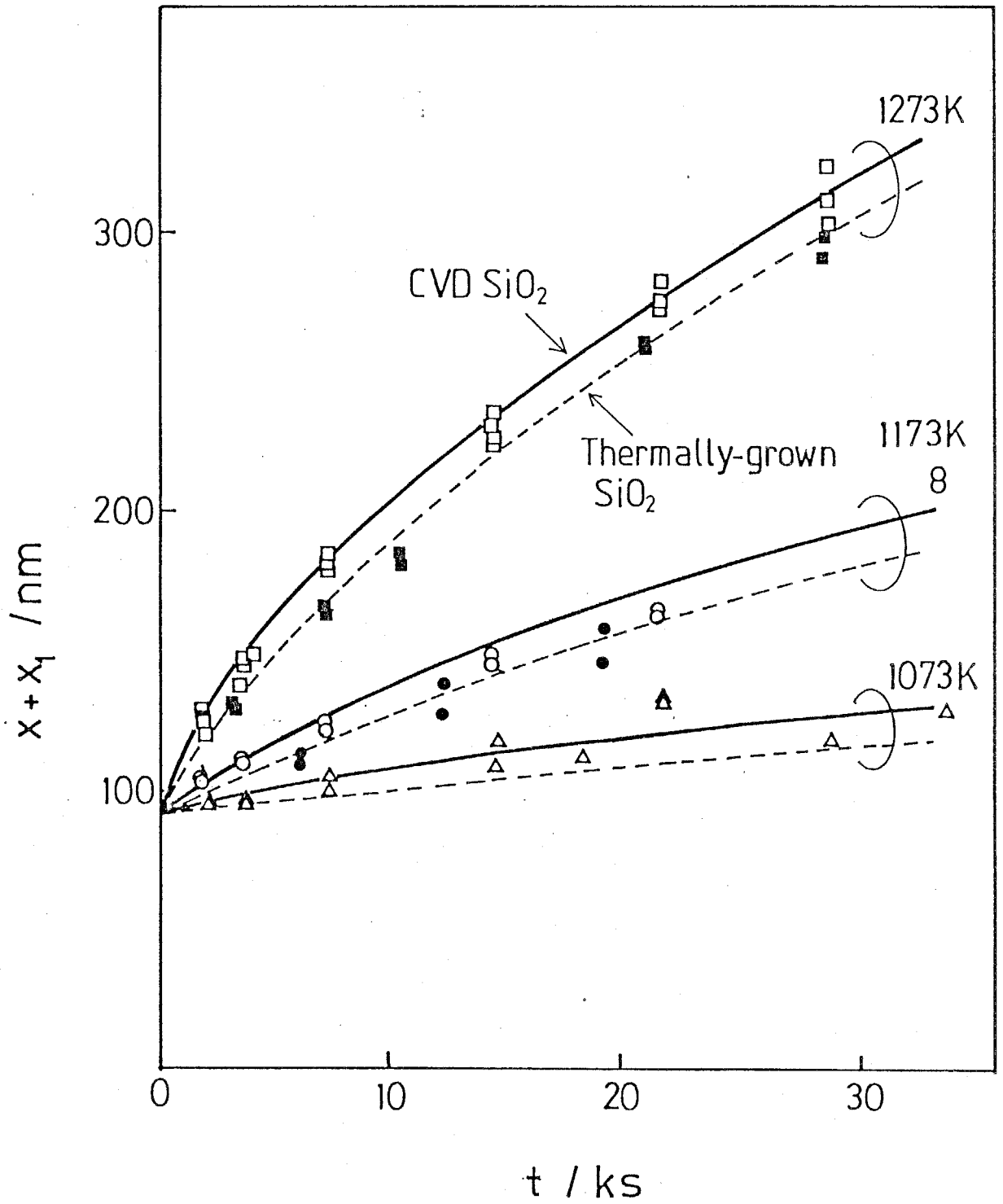


Fig.3-5 Oxidation curves of the silicon substrates with CVD- SiO_2 films and with thermally-grown SiO_2 films.

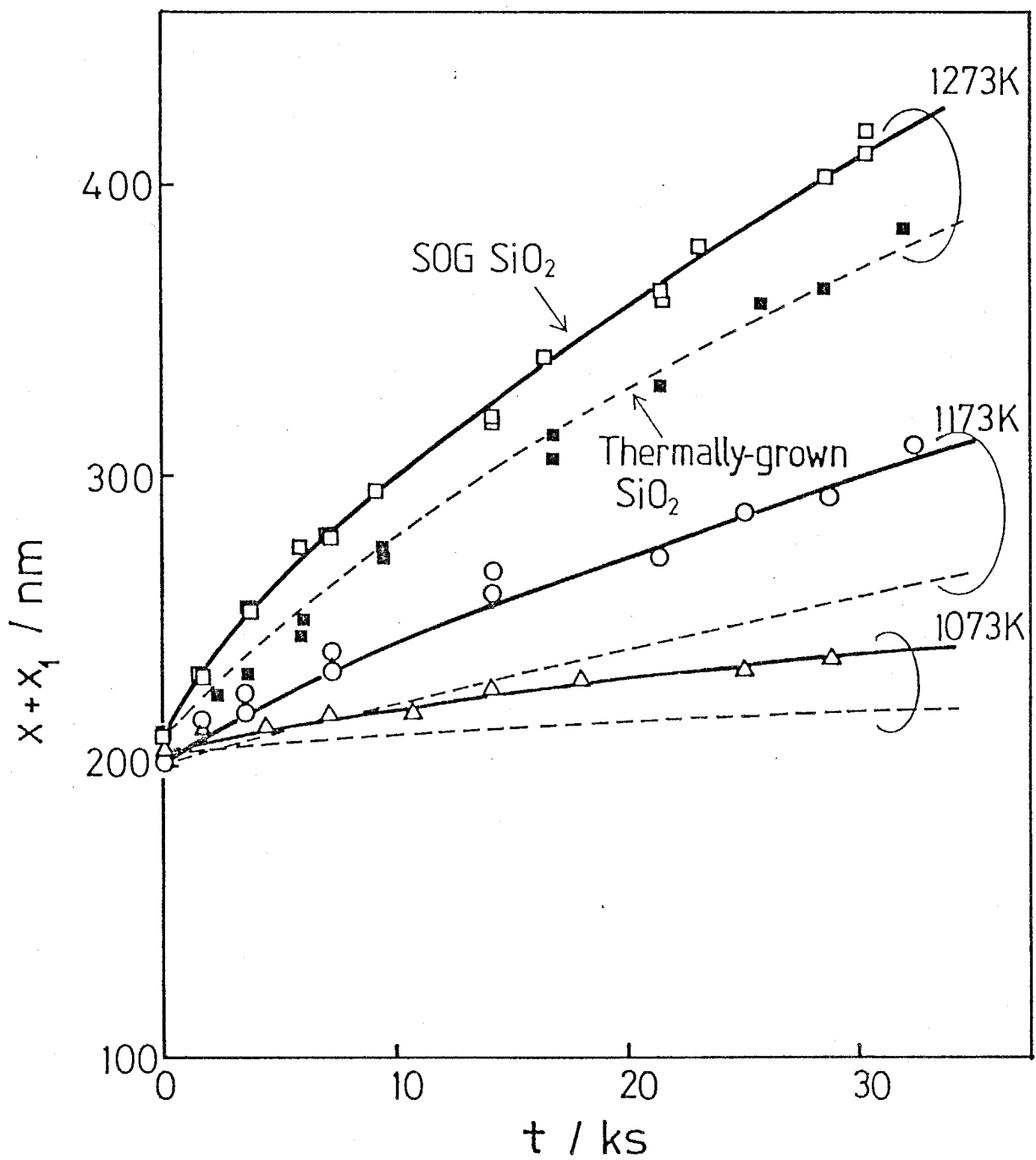


Fig. 3-6 Oxidation curves of the silicon substrates with SOG- SiO_2 films and with thermally-grown SiO_2 films.

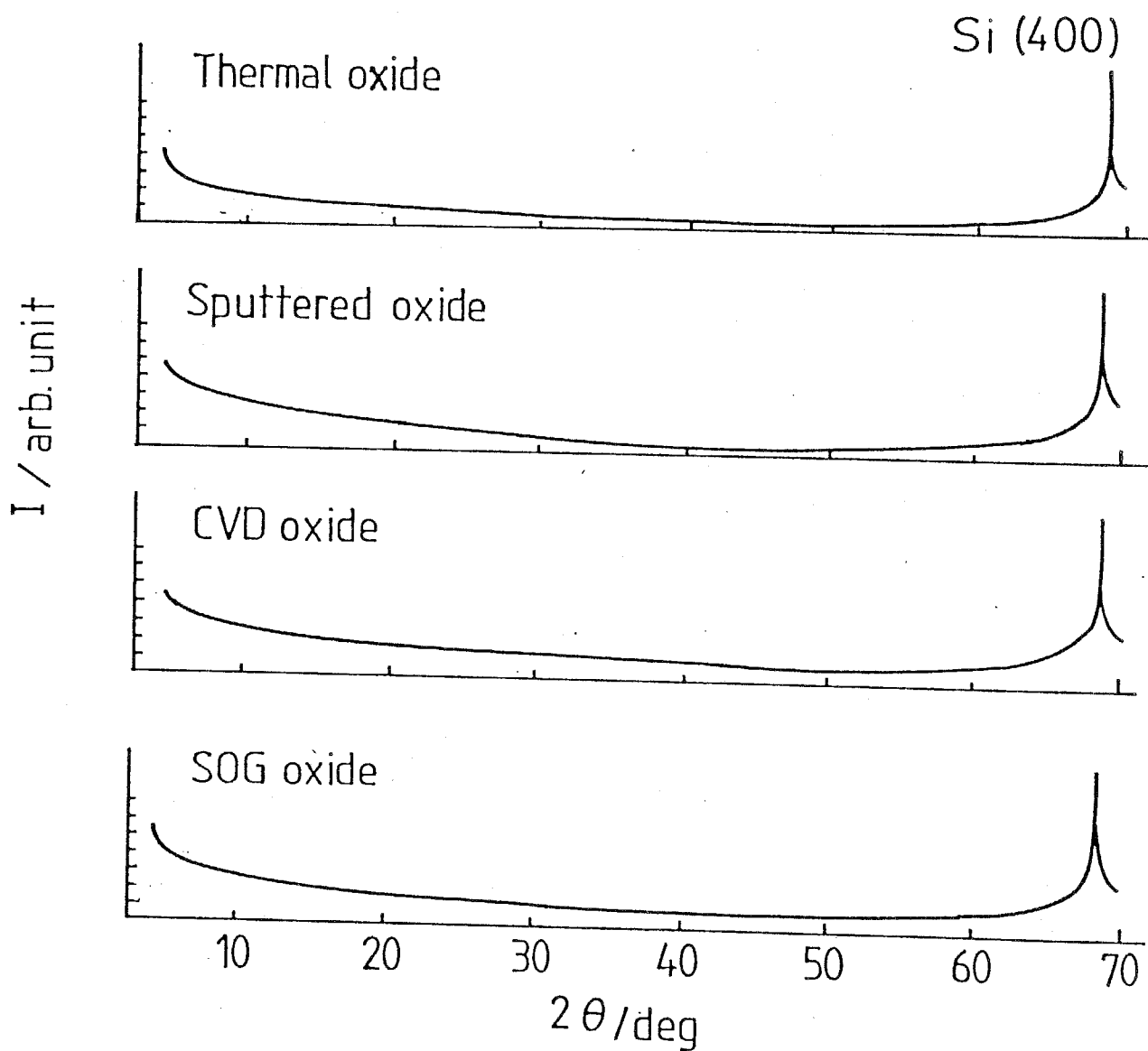


Fig. 3-7 X-ray diffraction patterns for thermally grown, sputtered, CVD- and SOG-SiO₂ films.

の表面は平滑であった。

Fig. 3-8は、酸化実験前後のCVDSiO₂膜のFT-IRスペクトルを示す。横軸は波数を、縦軸は参照試料のSi基板の反射スペクトルを100%としたときの試料の反射率を表している。酸化前の試料は、Ar中、1273 Kで1.8 ks熱処理したもの、また、酸化後の試料は、O₂中、1273 Kで約30 ks熱処理したものである。透過法で測定する場合には、Si-Oによる吸収は100000 ~ 110000 m⁻¹に観測されるが⁽⁸⁾、本研究で用いた反射法の場合には、SiO₂の固有振動数付近で、屈折率の異常分散の影響を受けるため、スペクトルの形が変化する。Fig. 3-8において、110000 m⁻¹付近に見られるスペクトルの歪は、このSiO₂の屈折率の異常分散によるものである。一方、85000 m⁻¹付近には、試料の酸化前後においてSi-Hによる吸収が観測された⁽⁸⁾。したがって、CVDSiO₂膜では、SiO₂の不規則網目構造の一部が、Si-Hによって切られていると解釈できる。このSi-H結合は、膜の作製時にSiH₄の未反応の部分がSiO₂中にとり残されたものであると考えられる。また、酸化前の試料に見られる235000 m⁻¹付近の吸収は、試料表面に吸着したCO₂による吸収である。

Fig. 3-9は、SOGSiO₂膜のFT-IRスペクトルを示す。65000 m⁻¹付近には、試料の酸化前後において、Si-(CH₃)₃結合中のSi-Cによる吸収が観測された⁽⁸⁾。したがって、SOGSiO₂膜では、不規則網目構造の一部が、Si-(CH₃)₃によって切られていると解釈できる。このSi-(CH₃)₃結合は、SOG原液の成分であるシリコンの有機化合物 (R_nSi(OH)_{4-n}) を構成するアルキル基が、未分解のままSiO₂中にとり残されたものであると考えられる。

以上をまとめると、Fig. 3-8および3-9より、熱酸化膜では、SiO₂の不規則網目構造は連続的に構成されているが、CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜では、不規則網目構造の一部が、それぞれ、Si-HおよびSi-(CH₃)₃によって切られていると解釈できる。SiO₂中のSi-HおよびSi-(CH₃)₃結合は、通常酸化処理によって消失す

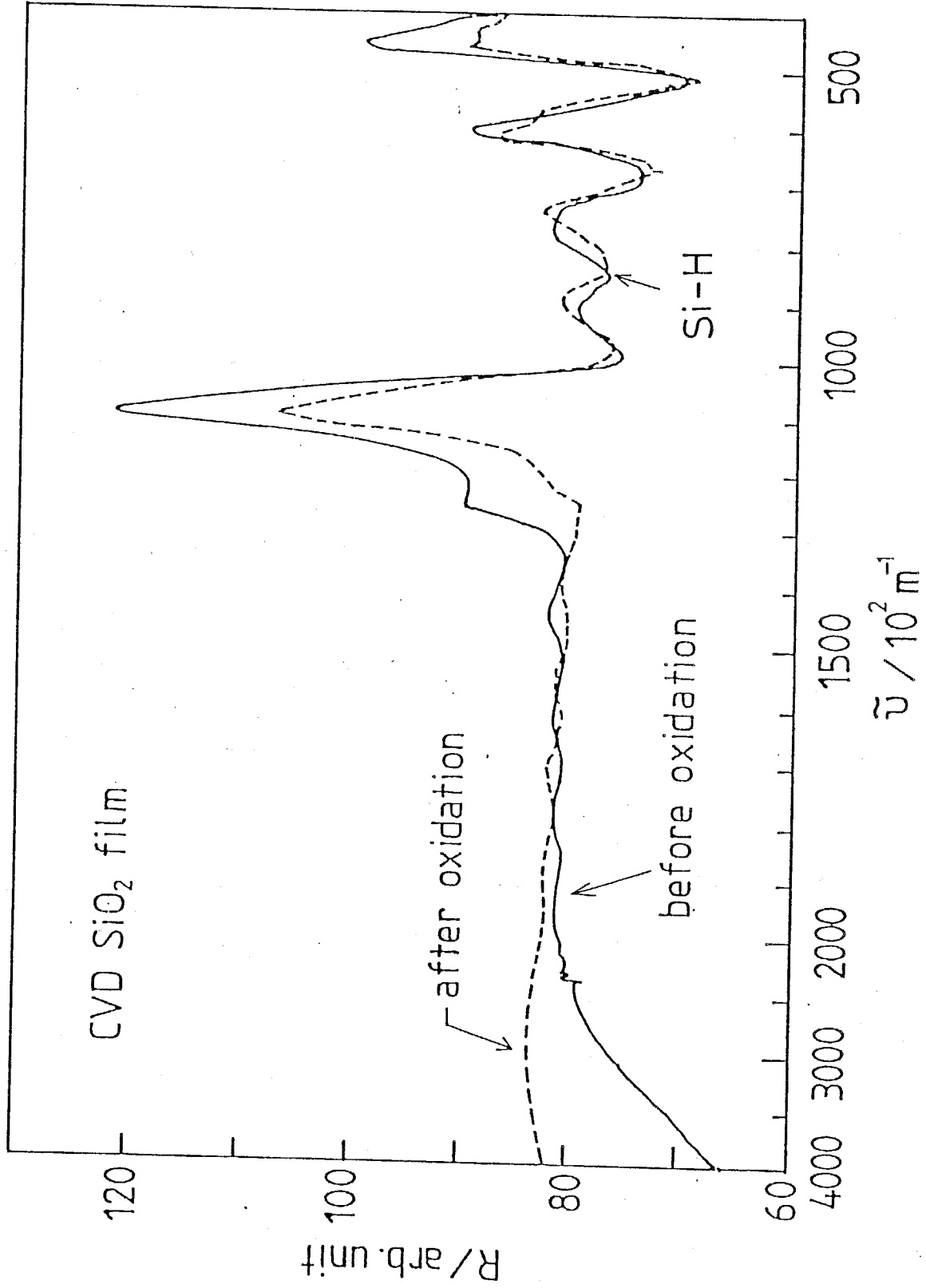


Fig. 3-8 FT-IR spectra of the CVD-SiO₂ films before and after the oxidation.

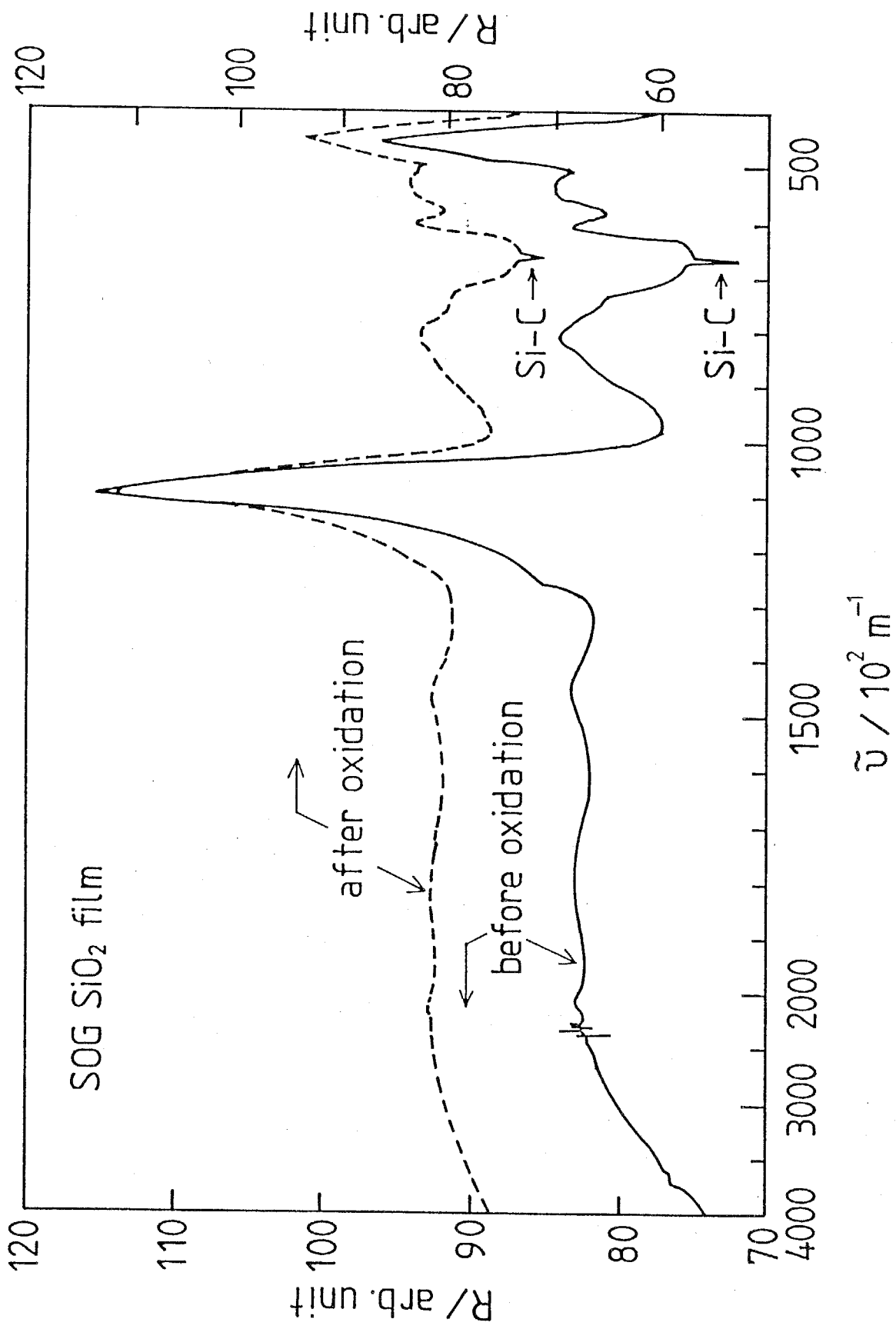


Fig. 3-9 FT-IR spectra of the SOG-SiO₂ films before and after the oxidation.

ると考えられるが、本実験の結果では酸化後においてもそれらの結合は残っていた。この理由は明らかではないが、以下の考察は、試料の酸化前後において、Si-HやSi-(CH₃)₃結合がSiO₂膜中に存在したという実験結果に基づいて行う。

3-4. 考察

3-4-1. 酸化速度の差の原因

Fig. 3-6を式(14)に基づいて解析する。Fig. 3-10は、Fig. 3-6に示された1273 Kのデータを、 x と t/x の関係としてプロットし直したものである。ただし、 x は酸化実験によって新たに生成したSiO₂膜の厚さ、 t は酸化時間である。

x と t/x の間には、SOG膜と熱酸化膜の両方において、直線関係が得られた。また、これらの直線の切片は異なったが、その傾きは一致した。式(14)によると、これらの傾きの一致は、SOG膜中の酸素の溶解度が熱酸化膜の値と等しいことを意味する。

一方、これらの切片の不一致は、SOG膜中の酸素の拡散係数が熱酸化膜の値と異なることを意味している。式(14)より、

$$\text{切片/nm} = - (2Dx_1/D_1 + 2D/k) \quad (15)$$

である。1次酸化膜が熱酸化膜の場合は、 $D_1 = D$ であるから、式(15)は、

$$\text{切片/nm} = - (2x_1 + 2D/k)$$

となる。ここで、 $x_1/\text{nm} = 210$ 、また第2章の結果より、 $2D \cdot k^{-1}/\text{nm} = 80$ であるから、これらを上式に代入すると、

$$\text{切片/nm} = - (2 \times 210 + 80) = - 500$$

となり、この値はグラフの切片と一致する。

一方、SOG膜の場合は、グラフの切片は $- 330 \text{ nm}$ である。

式(15)に値を代入すると、

$$- 330 = - (2 \times 210 \times D/D_1 + 80)$$

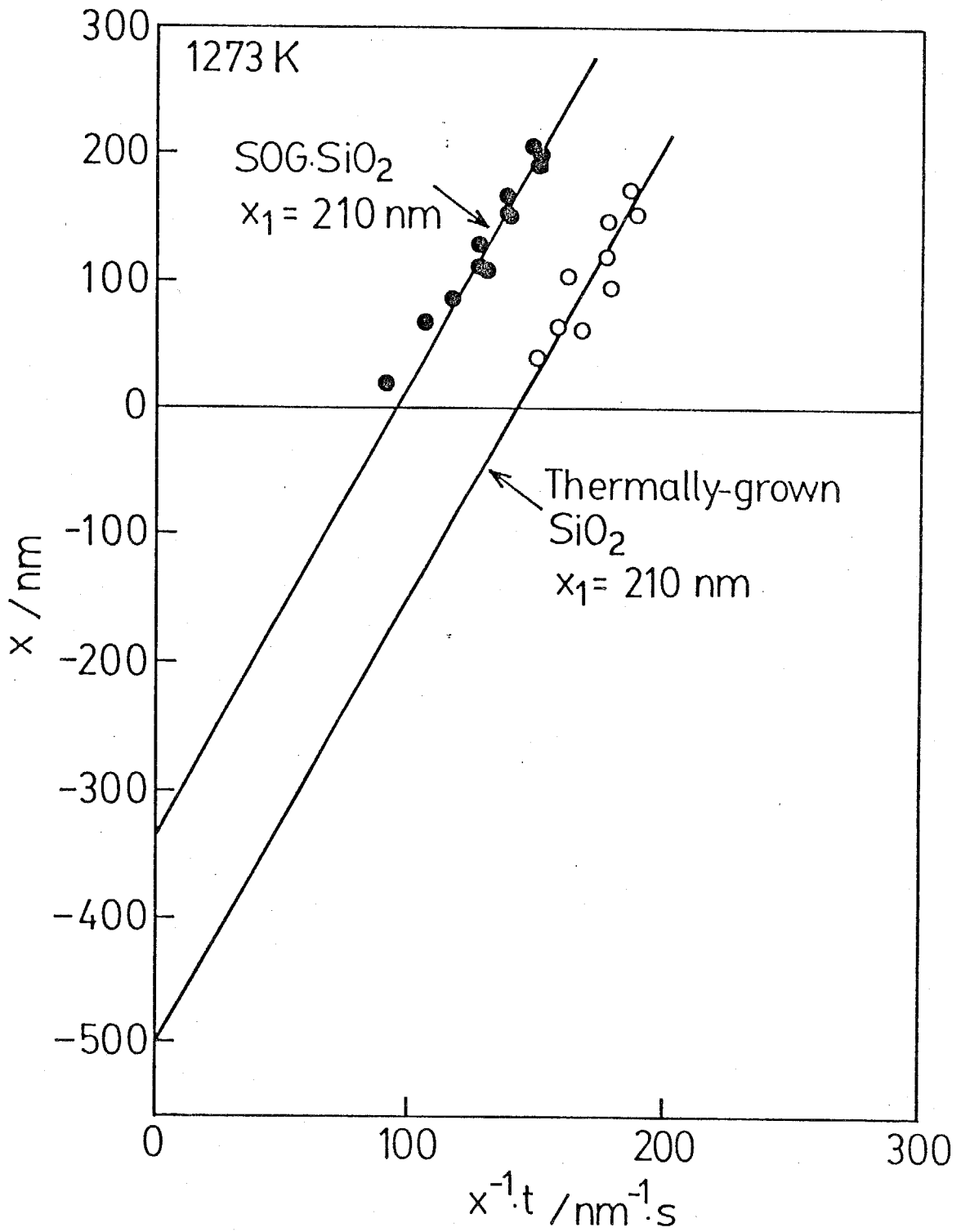


Fig. 3-10 Plots of x vs. t/x of the oxidation curves in figure 3-6. Here x is the thickness of new-produced SiO₂ films and t is the oxidation time.

よって $D_1/D = 1.68$

となり、SOG膜中の酸素の拡散係数は、熱酸化膜中のそれよりも約1.7倍大きいことがわかる。

CVI膜の結果もFig. 3-10のようにプロットすると、SOG膜の場合と同様に、溶解度はSiO₂膜の種類によらないが、拡散係数はSiO₂膜の種類によって異なるという結果が得られた。

したがって、Fig. 3-5および3-6において見られた酸化速度の差は、1次酸化膜と熱酸化膜中の酸素の拡散係数の差が原因であると結論できる。

3-4-2. CVDSiO₂膜およびSOGSiO₂膜中の酸素の拡散係数

CVDSiO₂膜およびSOGSiO₂膜中の酸素の拡散係数は、Fig. 3-10に示したようなxとt/xのプロットの切片から求めることができる。しかし、この方法ではデータのばらつきが大きいので、精度が良くない。

そこで、以下の解析においては、Fig. 3-5および3-6に示した2つの酸化曲線の差(Δx)から拡散係数を求める方法を用いた。式(14)を1次酸化膜が熱酸化膜の場合とそれ以外の場合について書き下すと、

$$\text{熱酸化膜の場合, } x^2 + (2D/k + 2x_1)x = (2DC^*/N)t \quad (16)$$

$$\text{それ以外の場合, } x^2 + (2D/k + 2Dx_1/D_1)x = (2DC^*/N)t \quad (17)$$

となる。ここで、両者の酸素の溶解度は等しいという3-4-1.の結果を用いた。式(16)および(17)を、それぞれ、xについて解き、式(17)から(16)を差引くと、任意の時間における酸化曲線の差(Δx)が、以下のように求められる。

$$\begin{aligned} \Delta x = x_1(1 - D/D_1) + [(D/k + Dx_1/D_1)^2 + (2DC^*/N)t]^{1/2} \\ - [(D/k + x_1)^2 + (2DC^*/N)t]^{1/2} \end{aligned} \quad (18)$$

式(18)において、Δx, x₁, D, D/k, および 2DC^{*}/Nは、実験結果から既知であるので、時間 tにおける D₁を求めることができる。

ここでは、CVDSiO₂膜とSOGSiO₂膜の酸化曲線の $t/k_s = 10, 20, 30$ における Δx を用いて、 D_1 の値を求めた。

計算の結果をTable 3-1に示す。1273 Kの値で比較すると、CVDSiO₂膜中の酸素の拡散係数は、熱酸化膜のそれよりも約1.4倍大きく、SOGSiO₂膜中の酸素の拡散係数は、熱酸化膜のそれよりも約1.7倍大きかった。また、これらの比率は、温度が低くなるほど大きくなった。

Fig. 3-11は、Table 3-1の D_1 値をアレニウスプロットしたものである。比較のために、Fused-SiO₂、熱酸化膜およびスパッタ膜中の拡散係数も示している。それぞれの膜中の酸素の拡散係数を温度の関数で表すと、 $T/K = 1073 \sim 1273$ の範囲において、

熱酸化膜

$$\text{スパッタ膜} \quad D/m^2 \cdot s^{-1} = 2.8 \times 10^{-8} \exp(-113 \times 10^3 / RT)$$

Fused-SiO₂

$$\text{CVDSiO}_2\text{膜} \quad D/m^2 \cdot s^{-1} = 2.2 \times 10^{-9} \exp(-83 \times 10^3 / RT)$$

$$\text{SOGSiO}_2\text{膜} \quad D/m^2 \cdot s^{-1} = 3.0 \times 10^{-10} \exp(-59 \times 10^3 / RT)$$

となった。ここで、 R は気体定数、 $R/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 8.31$ である。

酸素の拡散の活性化エネルギーは、熱酸化膜では113 kJ·mol⁻¹であるのに対し、CVDSiO₂膜では83 kJ·mol⁻¹、SOGSiO₂膜では59 kJ·mol⁻¹と小さくなった。

3-4-3. SiO₂膜中の酸素の拡散と膜の構造

Fig. 3-7に示したように、X線的には、熱酸化膜、CVDSiO₂膜およびSOGSiO₂膜の構造に違いが見出せなかった。しかし、3-4-2.に示した酸素の拡散係数の値やその活性化エネルギーの値の相違は、これらの膜の構造に違いがあること示唆している。膜の構造の違いは、この実験結果だけでは十分な議論はできないが、以下のような推定を行った。

Table 3-1. Diffusivities of O₂ molecules in CVD- and SOG-SiO₂ films.

	T/K	t/ks	D/D ₁	D ₁ /m ² s ⁻¹ (average)
CVD-SiO ₂ film	1073	10	0.25	2.1x10 ⁻¹³
		20	0.42	
		30	0.43	
	1173	10	0.60	4.2x10 ⁻¹³
		20	0.62	
		30	0.66	
	1273	10	0.68	9.1x10 ⁻¹³
		20	0.72	
		30	0.73	
SOG-SiO ₂ film	1073	10	0.22	3.8x10 ⁻¹³
		20	0.22	
		30	0.26	
	1173	10	0.37	6.9x10 ⁻¹³
		20	0.38	
		30	0.38	
	1273	10	0.62	10.6x10 ⁻¹³
		20	0.62	
		30	0.59	

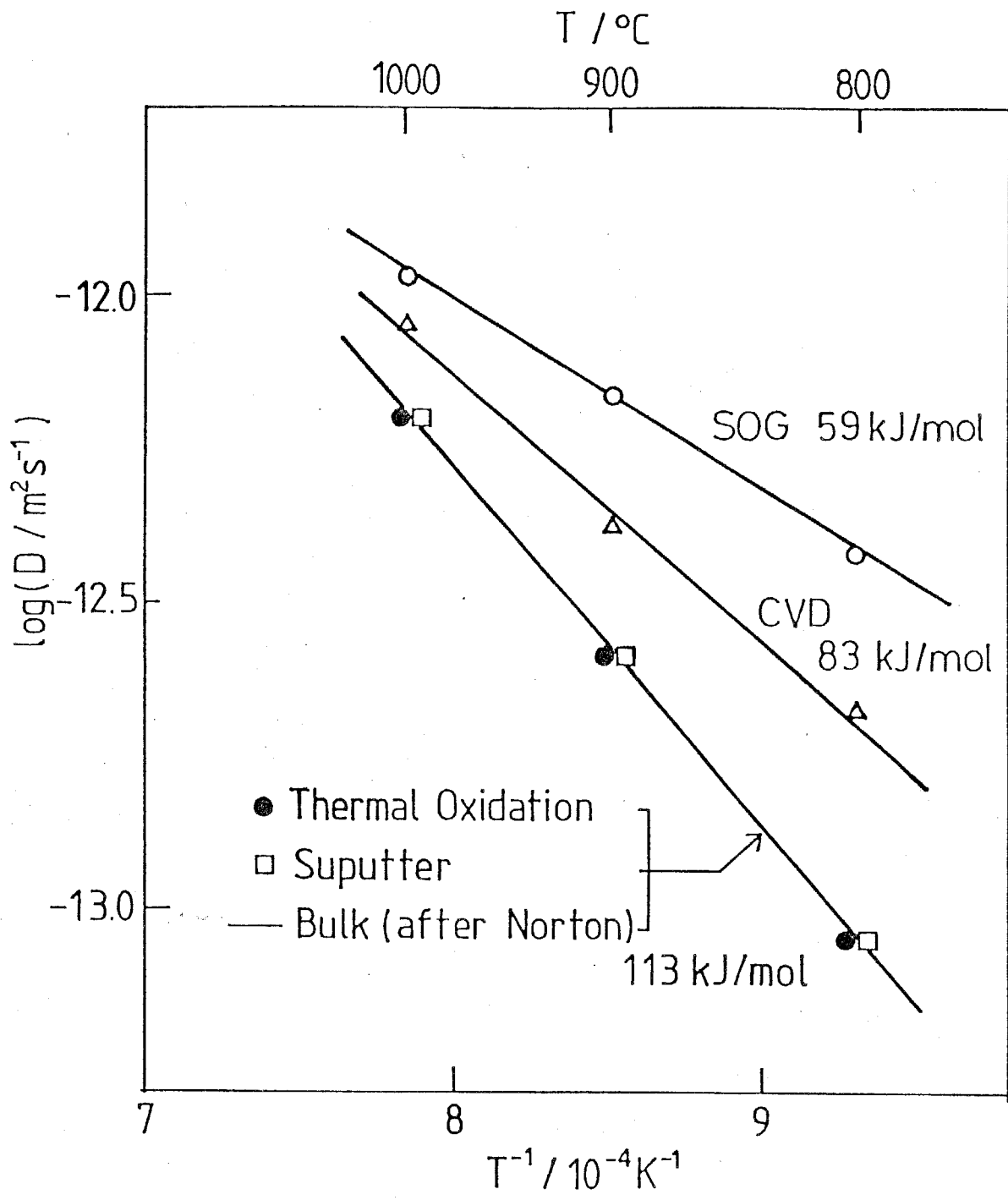


Fig. 3-11 Arrhenius plots of the diffusivities of O_2 molecules in various SiO_2 films.

第2章の考察2-4-2.で、 SiO_2 中のガス分子の拡散における活性化エネルギー E は、 SiO_2 の剛性率 G およびガス分子の半径 r と以下のような関係にあることとそのモデルの妥当性を示した⁽⁹⁾。

$$E = 8\pi G r_D \cdot (r - r_D)^2 \quad (19)$$

ここで、 r_D は、ガス分子が SiO_2 中のある格子間位置から次の格子間位置に移動するときに通る空の半径である。

この関係を不活性ガス、水素および酸素ガスについて図示したのが、Fig. 3-12である。熱酸化膜およびスパッタ SiO_2 膜中の酸素の拡散の活性化エネルギーは、Fused- SiO_2 中の値と等しいので、Fig. 3-12の直線によって整理できる。

ここで、式(19)と3-4-2.で得られた膜の種類による活性化エネルギーの違いを考え合わせると、CVDS SiO_2 膜やSOGS SiO_2 膜の中にある空洞は、熱酸化膜やスパッタ膜の中にある空洞よりも大きい、あるいは、それらの剛性率が熱酸化膜やスパッタ膜の剛性率よりも小さいと推定できる。

剛性率は転位などの欠陥に敏感に影響される物性値である。しかしながら、ここで用いた SiO_2 膜はすべて非晶質であるので、どの SiO_2 膜においても構造欠陥には大きな相違はないと仮定すると、剛性率の値は SiO_2 膜の種類によらず、ほぼ等しいと考えられる。この仮定は、 SiO_2 と $\text{SiO}_2-10 \text{ mol}\% \text{Li}_2\text{O}$ の剛性率の値が、室温における測定値ではあるが、それぞれ、 $3.12 \times 10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ ⁽¹⁵⁾ および $3.05 \times 10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ ⁽¹⁶⁾ であり、これらの差が約2%であることを考慮すると、妥当であるといえる。

したがってここでは、 G の値は SiO_2 膜の種類によらず一定であるが、各 SiO_2 膜中に存在する空洞の大きさ r_D が異なると仮定し、3-4-2.で求めた酸素の拡散の活性化エネルギーと式(19)を用いて、各々の膜の r_D の大きさを推定した。ここで、 r の値としては O_2 の分子半径の値、 $r/\text{nm} = 0.182$ ⁽¹⁷⁾を、 G の値としては、Fig. 3-12に示した直線の傾きから計算される値、 $G/\text{N}\cdot\text{m}^{-2} = 0.9 \times 10^{10}$ を用いた。

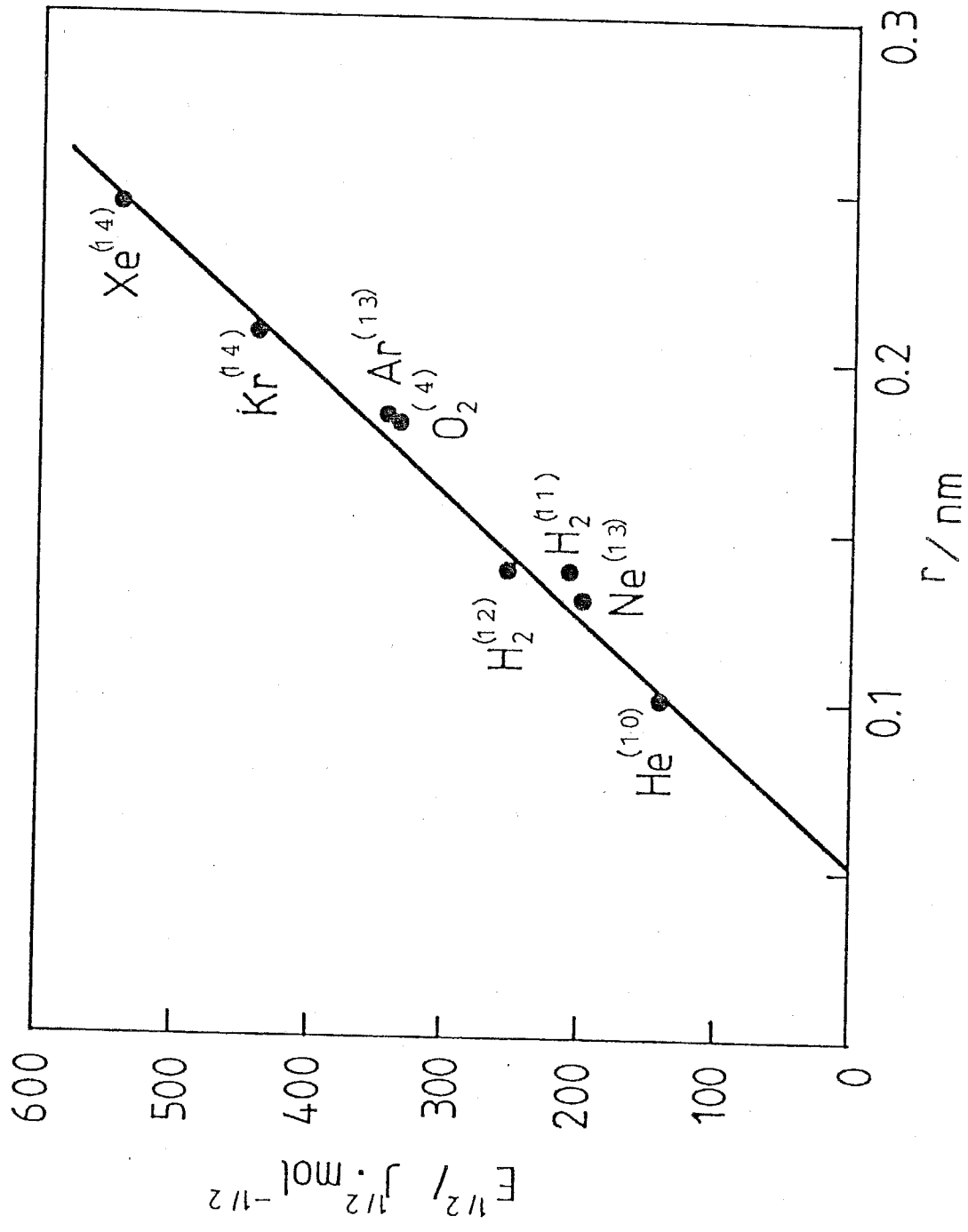


Fig. 3-12 Relation between the square root of the activation energies of gas diffusion in SiO₂ and the radii of gas molecules.

計算の結果、熱酸化膜とスパッタ膜では $r_D/nm = 0.055$ であったが、CVDSiO₂膜では $r_D/nm = 0.105$ 、SOGSiO₂膜では $r_D/nm = 0.125$ となり、これらの r_D の大きさは、熱酸化膜やスパッタ膜の値の約2倍になった。

この空洞の大きさの違いは、SiO₂の格子間位置の平均的な大きさ、すなわち不規則網目構造の単位セルの平均的な大きさの違いに対応すると考えられる。この推定は、3-3-2.のFT-IRによる分析結果に対する「CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜では、不規則網目構造の一部が、それぞれ、Si-HおよびSi-(CH₃)₃によって切られている」という解釈と符合する。また、このモデルで仮定した「空洞」の意味については、3-4-5.において考察する。

3-4-4. SiO₂膜への酸素の溶解と膜の構造

3-4-1.の解析で、SiO₂膜中の酸素の溶解度は、SiO₂膜の種類に依存しないことが明らかにされた。この理由について、以下に考察する。

第2章において述べたように、シリコンの酸化に寄与する酸素は、O₂分子の状態でSiO₂の格子間位置に溶解する。また、不活性ガスであるHeやNeなども同様に、SiO₂の格子間位置に溶解する。

非晶質のSiO₂の中には、直径が0.1 ~ 0.4 nm程度の種々のサイズの格子間位置が存在しており、その総数は $2.22 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ である⁽¹⁸⁾。この格子間位置の中には、ガス分子が溶解できないほど小さいサイズの位置も含まれている。したがって、溶解するガス分子の大きさによって、溶解に利用できる格子間位置の数が異なることになる。この溶解可能な格子間位置の数は、HeとNeについては、ShackelfordとMasaryk⁽¹⁸⁾によって求められている。彼らは、この数を以下のようにして求めている。

SiO₂の格子間位置へのガス分子の溶解度を表す理論式は、統計力学を用いて、Studtら⁽¹⁹⁾によって導出されている。この式には、パラメータの1つとして、

ガス分子が溶解可能な格子間位置の数が用いられている。

ShackelfordとMasaryk⁽¹⁸⁾は、この式で計算されるHeとNeの溶解度が、実測値と一致するように、ガス分子が溶解可能な格子間位置の数を決定している。その数は、Heについては $2.3 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ 、Neについては $1.3 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ と求められている。

また、ReveszとSchaeffer⁽²⁰⁾は、ShackelfordとMasaryk⁽¹⁸⁾と同様の方法を用いて、 O_2 分子が溶解可能な格子間位置の数を約 10^{26} m^{-3} と計算している。一方、1273 K、 10^5 Pa の酸素中における SiO_2 中の O_2 の溶解度は、Norton⁽⁴⁾によって測定されており、その値は約 $5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ である。溶解可能な格子間位置に溶解した O_2 は安定であり、またその場合、系全体も最も安定な状態、つまり平衡状態にあると考えられる。さらに溶解度が平衡状態において定義できる概念であることを考慮すると、Nortonが溶解度を測定した O_2 は全て、溶解可能な格子間位置に存在していると考えられる。したがって、上記の値より、 O_2 分子の溶解可能な格子間位置の占有率は、約 0.05 %と計算される⁽²⁰⁾。

以上のことより、 SiO_2 中への O_2 の溶解においては、元来、 O_2 が溶解可能な格子間位置の占有率が非常に小さく、多くの溶解可能な位置が空いた状態にあるといえる。したがって、 SiO_2 膜の構造に微小な変化が生じ、その不規則網目構造が切れたとしても、そのことは、溶解度を増加させるだけの効果はないと考えられる。

次に、 O_2 の溶解度と SiO_2 膜の表面状態について考える。

SiO_2 膜の表面に開いた孔がある場合には、それが無い場合と比較して、表面積が大きくなるので、表面付近の O_2 の溶解度は見かけ上増えると考えられる。本研究では、 O_2 の溶解度を SiO_2 膜の表面で測定した。その結果では、CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜の表面の O_2 の溶解度は、Fused-SiO₂や熱酸化膜の値と一致していた。したがって、 O_2 の溶解度は SiO_2 膜の種類に依存しないという結果より、

CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜には，表面に開いた孔は存在しないと考えられる。

3-4-5. O₂の溶解および拡散とSiO₂膜の構造

ここでは，「O₂が溶解可能な格子間位置」という概念を用い，3-4-3. および3-4-4. の考察と関連づけて，O₂の溶解および拡散現象から，SiO₂の構造について考察する。

前述したように，SiO₂中の格子間位置の数は $2.22 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ であり，その約0.5 %の位置に酸素が溶解することができる。また，溶解可能な位置の実際の占有率は，約0.05 %である。「溶解可能な格子間位置」に溶解したO₂は，安定な状態にあり，また系全体としても最も安定な状態，すなわち平衡状態にあると考えられる。別の表現をすれば，溶解度が定義できる平衡状態においては，O₂は全て「溶解可能な格子間位置」に存在していると考えられる。

しかしながら，SiO₂中でO₂の拡散が起こる非平衡状態においては，全てのO₂が常に「溶解可能な格子間位置」にあるとは限らない。

ここで，ある「溶解可能な格子間位置」にあるO₂が，次の「溶解可能な格子間位置」に移動する過程を考える。この場合，ある「溶解可能な格子間位置」の最近接の位置に，別の「溶解可能な格子間位置」がある確率は約0.5 %に過ぎない。したがって，通常の拡散過程においては，O₂は，多くの「溶解不可能な格子間位置」を経由して，次の「溶解可能な格子間位置」に到達すると考えられる。

このことより，3-4-3. の拡散の活性化エネルギーを説明するモデルで仮定した，「ガス分子がSiO₂中のある格子間位置から次の格子間位置に移動するときに通る抜けの空洞」とは，ガス分子が「溶解不可能な格子間位置」を意味すると考えることができる。また，そのモデルで用いた格子間位置とは，「溶解可能な格子間位置」である。

したがって、空洞の大きさ r_D は、溶解不可能な格子間位置の大きさを意味する。さらに、 O_2 の移動が最も困難で、それが全体の拡散を律速する過程において必要なエネルギーが、活性化エネルギーとして観測されることを考慮すると、3-4-3.において、活性化エネルギーから求めた空洞の大きさ r_D は、 SiO_2 中にある最もサイズの小さい格子間位置の大きさに対応すると考えられる。

ShackelfordとMasaryk⁽¹⁸⁾によると、Fused- SiO_2 中の最も小さい格子間位置の直径は0.1 nm程度である。一方、3-4-3.で求めた熱酸化膜の r_D から計算される直径は0.11nmであり、これらは良く一致している。この一致は、上述の推論に妥当性を与える。

また、CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜においては、 r_D が熱酸化膜のものより、大きかった。このことより、CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜においては、 O_2 の移動が最も困難な、最も小さい格子間位置のサイズが、熱酸化膜のものよりも大きくなっていると解釈できる。したがって、それらの SiO_2 膜中にある格子間位置の平均的なサイズも大きくなっており、それは不規則網目構造の単位セルの平均的なサイズが大きくなっていることを意味すると考えられる。

3-4-6. SiO_2 膜の構造モデル

従来、熱酸化膜、スパッタ膜、CVDSiO₂膜およびSOGSiO₂膜は非晶質であると認識されているに過ぎなかった。また、実際、X線回折やSEMによる分析や観察では、それらの間に差を認めることができなかった。

しかし、それらの SiO_2 膜中の酸素の拡散を研究することによって、 SiO_2 の構造に相違があることが明らかになった。

その構造の違いを、酸素の拡散の活性化エネルギー、酸素の溶解度および膜のFT-IRによる分析結果より、以下のように推定した。

すなわち、Si基板上に形成する限りにおいては、 SiO_2 膜の表面状態はその作

製方法に依存しない。しかし、作製方法の違いは SiO_2 の不規則網目構造に変化をもたらす。熱酸化膜やスパッタ膜では、不規則網目構造は連続的に構成されているが、CVDS SiO_2 膜やSOGS SiO_2 膜の不規則網目構造は、それぞれ、部分的にSi-HおよびSi-(CH_3) $_3$ によって切られており、その単位セルの平均的なサイズが熱酸化膜などより大きくなっている。

以上に述べた酸素の拡散現象からの構造の推定に基づいて、熱酸化膜、スパッタ膜、CVDS SiO_2 膜、SOGS SiO_2 膜の構造を模式的に描いた。Fig. 3-13は、熱酸化膜とスパッタ膜の構造モデルであり、Zachariasen⁽²¹⁾が提唱したFused- SiO_2 の不規則網目構造と同じものである。また、Fig. 3-14および15は、それぞれ、CVDS SiO_2 膜とSOGS SiO_2 膜の構造モデルである。これらは、Zachariasenのモデルを基本形として、上述したような構造の差異を考慮して描いた。

逆に、Fig. 3-14および15のように SiO_2 膜を構成する不規則網目構造が部分的に切れると、格子間位置の大きさが増大するので、 O_2 が容易に拡散できる位置の数が増加する。したがって、 SiO_2 膜中の O_2 の拡散係数は大きくなり、その活性化エネルギーは小さくなると考えられる。ゆえに、実験結果とモデルの間には論理的な矛盾はない。

Fig. 14および15に示した構造モデルの妥当性は、さらに第7章において、従来のバルクのシリケートガラス中のガスの拡散と構造に関する研究の結果と比較して、検証する。

3-5. 結言

熱酸化膜、スパッタ膜、CVDS SiO_2 膜およびSOGS SiO_2 膜の格子間位置の O_2 の拡散係数を、シリコンの酸化実験を利用して測定した。

その結果、 $T/K = 1073 \sim 1273$ の範囲において、熱酸化膜、スパッタ膜では、

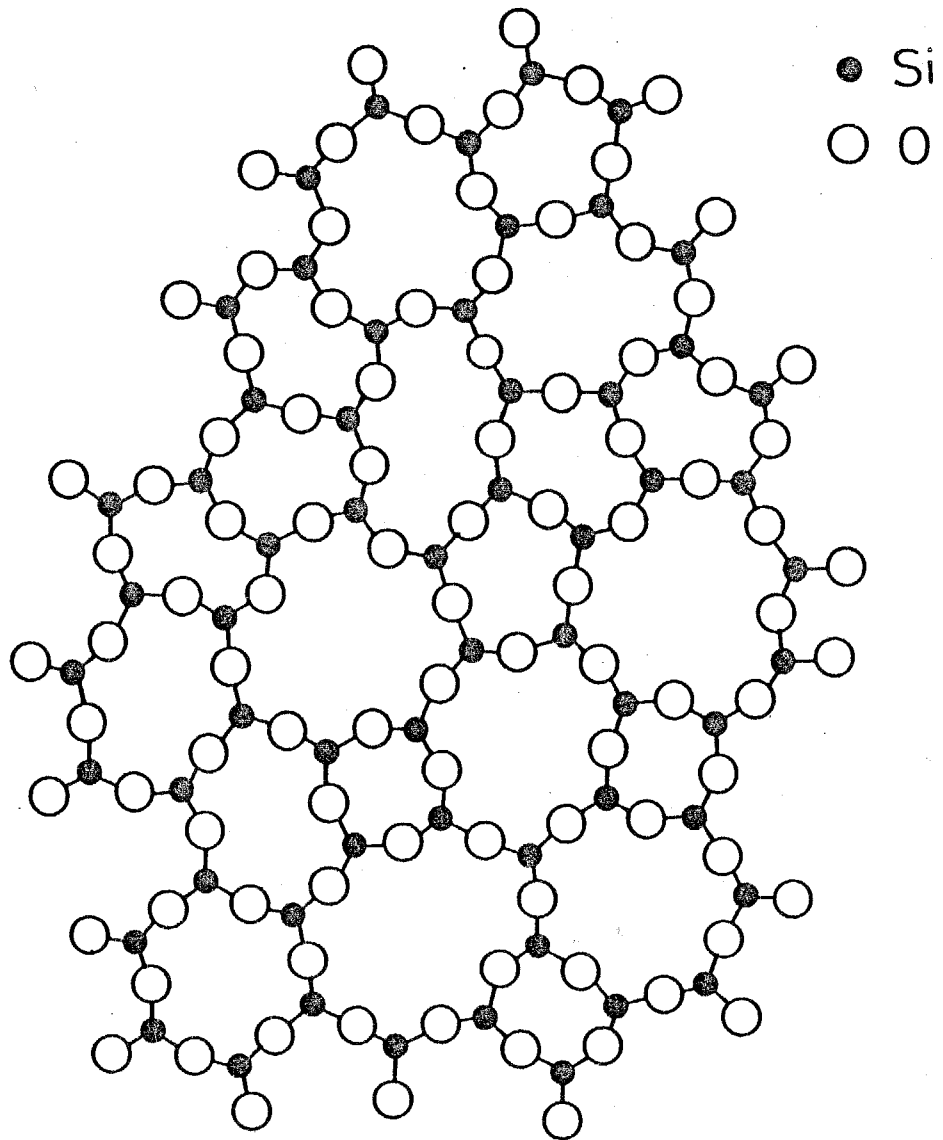


Fig. 3-13 Structure model for thermally-grown and sputtered SiO₂ films.

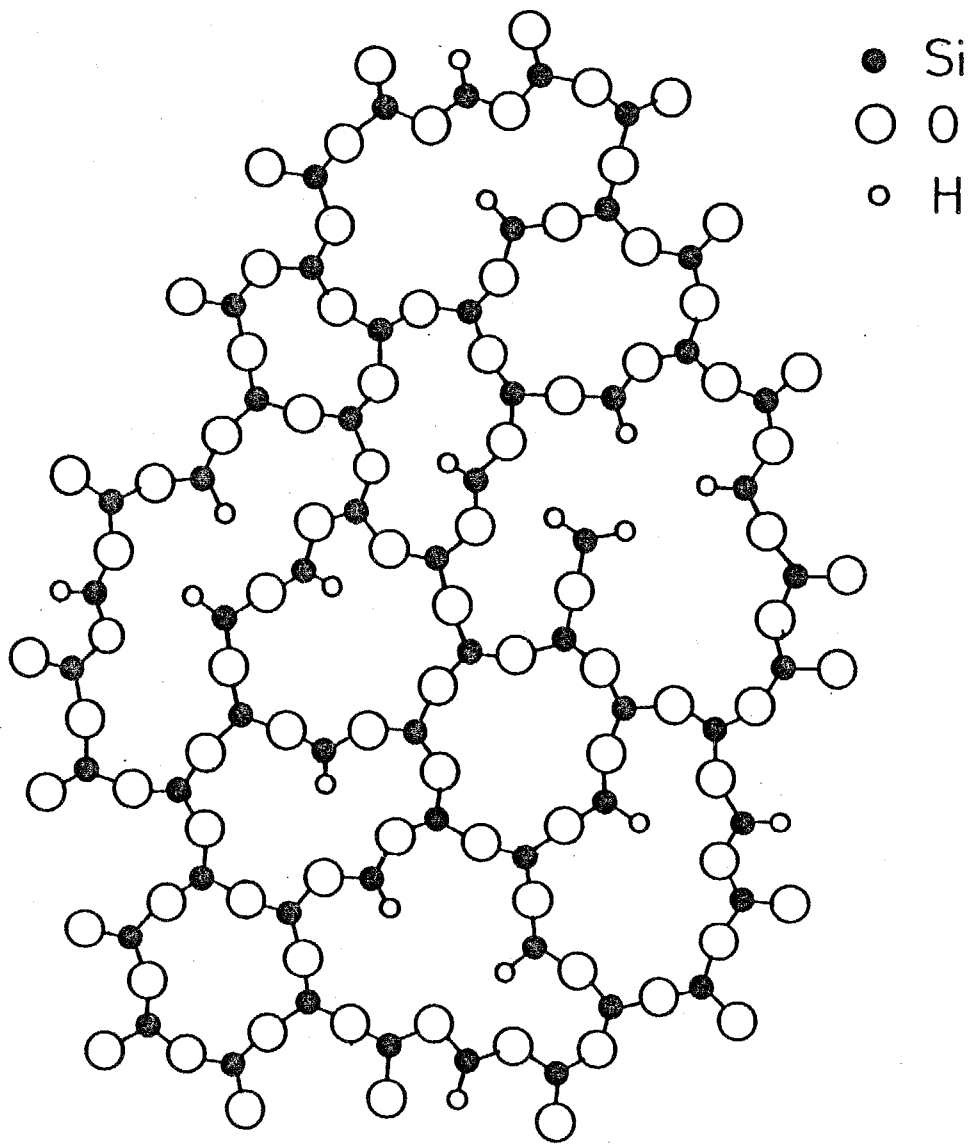


Fig. 3-14 Structure model for CVD-SiO₂ film.

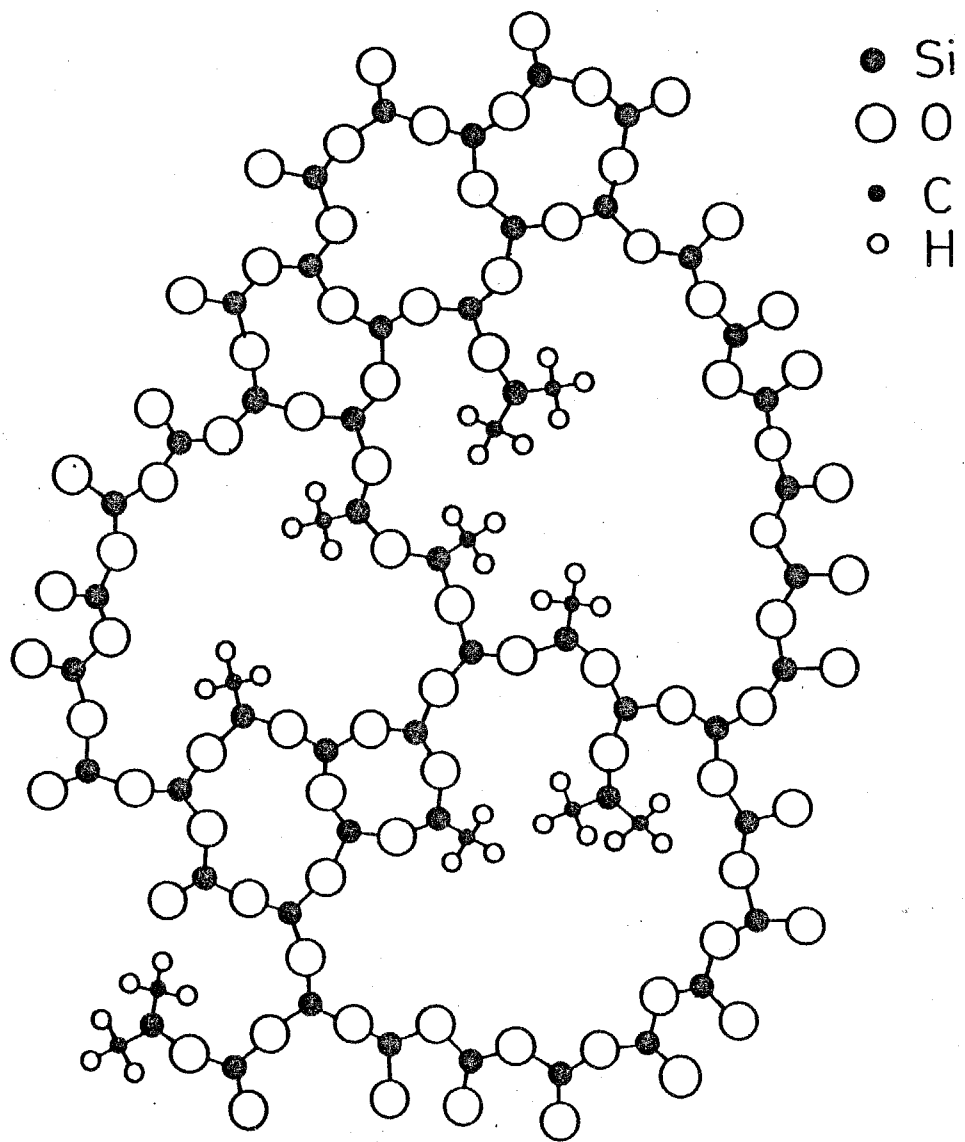


Fig. 3-15 Structure model for SOG-SiO₂ film.

$$D/m^2 \cdot s^{-1} = 2.8 \times 10^{-8} \exp(-113 \times 10^3 / RT)$$

CVDSiO₂膜では,

$$D/m^2 \cdot s^{-1} = 2.2 \times 10^{-9} \exp(-83 \times 10^3 / RT)$$

SOGSiO₂膜では,

$$D/m^2 \cdot s^{-1} = 3.0 \times 10^{-10} \exp(-59 \times 10^3 / RT)$$

と測定された。ここで, Rは気体定数, R/J·K⁻¹·mol⁻¹ = 8.31である。

熱酸化膜とスパッタ膜中の拡散係数は等しく, CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜中の拡散係数は熱酸化膜のものより, 1.3 ~ 4.5倍大きいという結果を得た。また, 拡散の活性化エネルギーは, 熱酸化膜やスパッタ膜では 113 kJ·mol⁻¹ であるのに対し, CVD SiO₂膜では 83 kJ·mol⁻¹, SOGSiO₂膜では 59 kJ·mol⁻¹ と小さくなった。

これらの結果と機器分析の結果より, 薄膜の作製方法の相違によるSiO₂膜の構造の違いを考察した。熱酸化膜やスパッタ膜では, 不規則網目構造は連続的に構成されているが, CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜の不規則網目構造は, それぞれ, 部分的にSi-HおよびSi-(CH₃)₃によって切られており, その単位セルの平均的なサイズが熱酸化膜などより大きくなっていると推定した。

また, 以上に述べた推定に基づいて, 熱酸化膜, スパッタ膜, CVDSiO₂膜およびSOGSiO₂膜の構造モデルを提案した。

文献

1. 須佐匡裕, 永田和宏, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 54 (1990), 33.
2. R. H. Dennard, F. H. Gauensslen, H-N Yu, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. Leblanc: IEEE J. Solid State Circuit, SC-9 (1974) 256.
3. Y. Wada and N. Hashimoto: J. Electrochem. Soc., 127(1980) 461.
4. F. J. Norton: Trans. 8th Vacuum Symposium, Pergamon Press, New York, (1962), 8.
5. K. Hirabayashi and J. Iwamura: J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 1595.
6. 青木昌治, 徳山 巍: 電子材料工学 2版, 電気学会, (1983), 231.
7. 工藤清勝, 佐藤教男: 北海道大学工学部研究報告, 61(1971), 45.
8. L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules 3rd ed., Chapman and Hall, London, (1975), 374 - 384.
9. O. L. Anderson and D. A. Stuart: J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954), 573.
10. D. E. Swets, R. W. Lee and R. C. Frank: J. Chem. Phys., 34 (1961), 17.
11. R. W. Lee, R. C. Frank and D. E. Swets: J. Chem. Phys., 36 (1962), 1062.
12. T. Bell, G. Heterington and K. H. Jack: Phys. Chem. Glasses, 3 (1962), 141.
13. W. G. Perkins and D. R. Begeal: J. Chem. Phys., 54 (1971), 1683.
14. J. E. Shelby: Treatise on materials science and technology, vol.17, Glass II, ed. by M. Tomozawa and R. H. Doremus, Academic Press Inc., (1979), 1.
15. L. Peselnick, R. Meister and W. H. Wilson: J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967), 635.
16. R. R. Shaw and D. R. Uhlmann: J. Non-Cryst. Solids, 5 (1971), 237.

17. L. Darken and R. Gurry: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Co. Inc., (1953), 15.
18. J. F. Shackelford and J. S. Masaryk: J. Non-Cryst. Solids, 30 (1978), 127.
19. P. L. Studt, J. F. Shackelford and R. M. Fulrath: J. Appl. Phys., 41 (1970), 2777.
20. A. G. Revesz and H. A. Schaeffer: J. Electrochem. Soc., 129 (1982), 357.
21. W. H. Zachariasen: J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932), 3841.

第4章 シリコン基板の熱酸化に及ぼす臭素の影響

4-1. 緒言

Si基板の熱酸化において、酸素に微量の塩化水素(HCl)ガスや塩素(Cl₂)ガスを添加する手法は、1972年に、Krieglerら⁽¹⁾によって開発された。彼らの研究の目的は、MOSFET (Metal-oxide-semiconductor Field Effect Transistor) のゲート酸化膜の形成工程にこの方法を導入し、SiO₂膜中の Na⁺イオンを固定することにより、MOSFETの動作を安定化させることにあった。その結果によると、所期の目的は達成されている。また、この新しいプロセスによって形成された酸化膜は、従来の熱酸化によるものと比較して、高い絶縁破壊電圧、同程度の誘電率および屈折率を有していることが明らかにされた。このことは、O₂-HClやO₂-Cl₂による酸化プロセスが、従来の製造工程に適用可能であることを示唆している。

これと同時に、Krieglerらは、HClやCl₂のO₂への添加が、Siの熱酸化速度を酸化初期から加速する効果のあることを見出している。その後、ハロゲン元素によるSi基板の加速酸化という現象がプロセス技術者の興味の対象となり、これに関して多くの研究が行なわれてきた⁽²⁾⁻⁽⁸⁾。それらは大別すると2種類の研究に分類できる。1つは加速酸化の効果のあるガス種に関するものであり、NF₃⁽²⁾、C₂HCl₃(トリクロルエチレン)⁽³⁾およびCH₃CCl₃(トリクロルエタン)⁽⁴⁾にも、その効果があることが示されている。

他の1つは、加速酸化の機構の解明を目的とした研究である。HirabayashiとIwamura⁽⁵⁾は、O₂-HClによる酸化では、SiO₂/Siの界面が通常の酸化の場合の界面よりも荒れていることをSEM(scanning electron microscopy)によって観察している。彼らは、この界面の荒れは、Si側にエッチピットが存在するためであり、SiO₂中にはピンホール欠陥などは存在していないことも確認してい

る。また、酸化後の排気ガス中に SiCl_4 や Si_2OCl_6 などのSiのエッチングによって生成したと考えられるガス種をIR(infrared spectroscopy)分析によって検出している。

しかしながら、これらの結果に対する物理化学的な考察はなく、 O_2 -HClによる全体的な酸化機構のモデルは提案されていない。加速酸化の原因については、 O_2 やHClと O_2 の反応により生成した H_2O の拡散係数が O_2 -HClによる酸化で生成した SiO_2 膜中では増大すること、およびHClの触媒作用によって界面反応が促進されることによると推定しているに過ぎない。

HessとDeal⁽⁶⁾およびDealら⁽⁷⁾はそれぞれ、 O_2 -HClおよび O_2 - Cl_2 による酸化実験を行ない、いずれの酸化においても、直線速度定数と放物線速度定数が、通常の酸化の場合よりも大きくなることを指摘している。また、Rouseら⁽⁸⁾は、ASP(Auger sputtering profiling)およびSIMS(Secondary ion mass spectroscopy)を用いて、 O_2 -HClによって形成された酸化膜中の元素の分布を測定し、塩素が SiO_2 /Siの界面に蓄積していることを確認している。しかし、これらの研究においても、得られた結果に基づいて、酸素-ハロゲン混合ガスによる酸化現象の全体を説明するような物理化学的機構に関する議論は展開されていない。

以上のように、 O_2 -HClおよび O_2 - Cl_2 による酸化に関しては、多くの実験結果が報告されているが、その加速酸化機構は把握されていないのが現状である。

本研究では、 SiO_2 膜中の酸素とハロゲンの拡散現象に着目して、ハロゲンの存在下におけるSiの酸化機構を解明することを目的とする。

このためには、従来の結果を総合的に考察するとともに、Siの酸化に及ぼすハロゲン元素の影響を系統的に研究する必要がある。そこで本研究では、 SiO_2 中における拡散速度が塩素よりも遅いと考えられる臭素を用い、 O_2 - Br_2 雰囲気中でSi基板の熱酸化実験を行なう。その結果に物理化学的考察を加え、Siの酸

化に及ぼす臭素の影響を明らかにし、その機構を考察する。また、本研究の結果を従来の O_2 -HClおよび O_2 -Cl₂による酸化実験の結果と比較し、臭素と塩素のSiの酸化への影響の相違についても考察する。

4-2. 実験方法

4-2-1. 酸化実験

本実験に用いたSi基板は、B（ホウ素）ドーパのp形、比抵抗 0.03 ~ 0.05 $\Omega \cdot m$ 、面方位（100）のものである。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、窒素気流中で乾燥させ酸化実験に供した。この状態で、自然酸化膜の厚さは約1 nmであった。

Fig. 4-1に酸化装置図を示す。酸化炉は通常の抵抗加熱炉を用い、反応管としては直径40 mmの透明石英管を使用した。 O_2 ガスは、シリカゲルと塩化カルシウムで脱水した後、酸化炉内へ導入した。酸化実験は、炉内を O_2 で1.8 ks以上パージし、Si基板を炉の均熱部に挿入した後、雰囲気気を O_2 -Br₂に切換えて開始した。

Br₂ガスは、273 Kの液体臭素の平衡蒸気を用い、キャリアガスとして O_2 ガスを使用した。臭素の蒸気圧 P は、SchefferとVoogd⁽⁹⁾によって与えられている下記の式で計算した。

$$T/K = 263.4 \sim 576.1, \quad \log(P/Pa) = -2087.0/T - 3.449 \log T + 19.9958$$

臭素濃度は、 O_2 /Br₂混合ガスを O_2 ガスで希釈することにより決定し、0, 2, 4 および 8 %と変化させた。臭素濃度の表記は混合比より求めたものである。

また、反応管を流れるガスの全量は、酸化速度に流量依存性のないことをあらかじめ確認し、 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ とした。反応後の排ガスはエタノール中を通し、臭素を除去した後大気中に放出した。酸化実験終了時には、炉内をアルゴンガスで約300 s パージし、試料を取り出した。

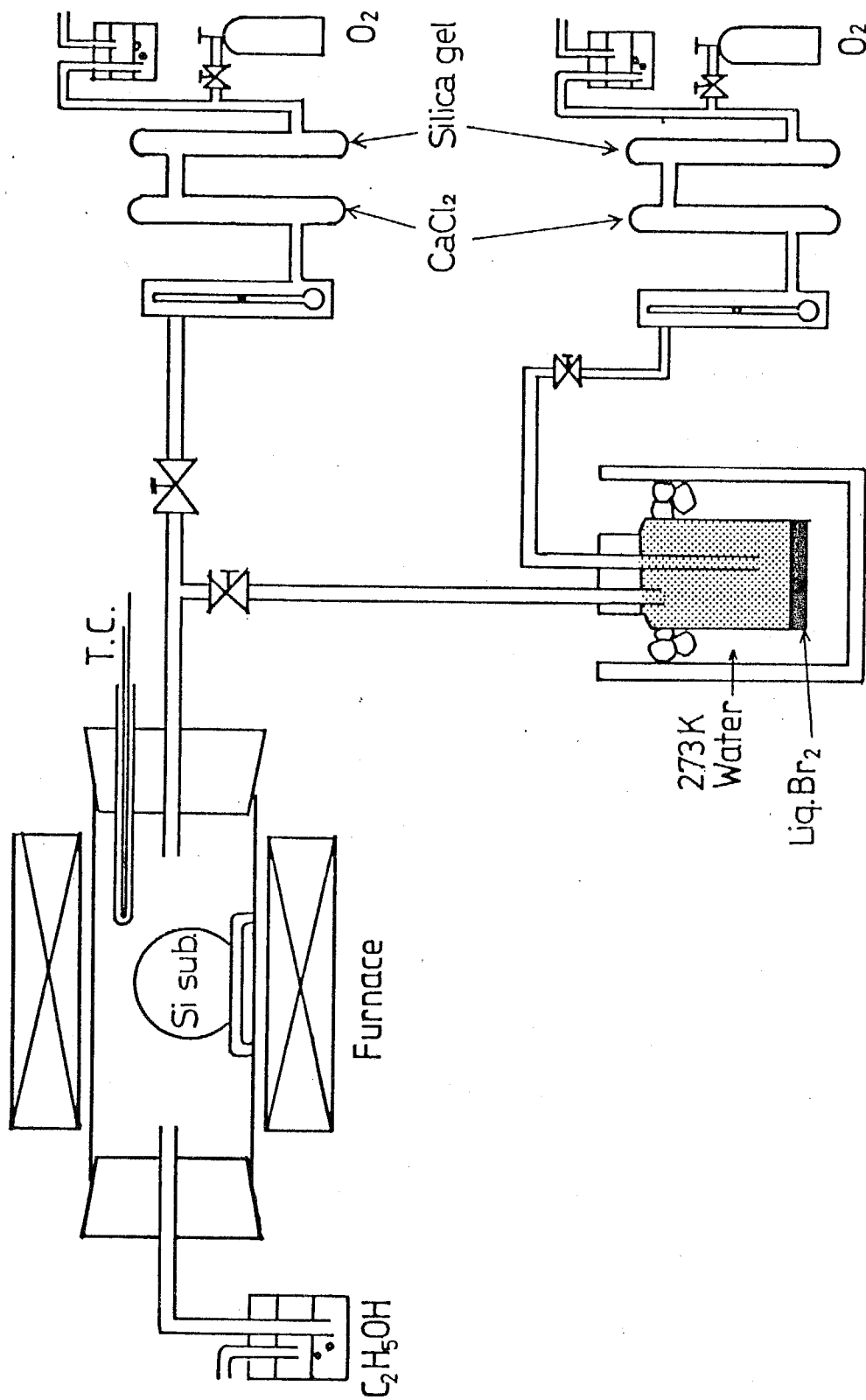


Fig. 4-1 Experimental apparatus for the thermal oxidation of silicon substrates.

酸化温度は、1173, 1223および 1273 Kの3点とし、 ± 4 Kの範囲で制御した。温度は、R形熱電対を用いてSi基板の上部約5 mmのところ測定した。

SiO₂膜厚は、室温、大気中でエリプソメータによって測定した。測定波長は、546 nmであり、入射角は70°とした。通常の熱酸化膜およびO₂-Br₂酸化による酸化膜ともに、屈折率は、酸化温度によらず、1.455 ~ 1.465であり、両者の屈折率には有意差はなかった。したがって、エリプソメータのデータの解析においては、酸化膜は均一であるとし、基板上に一層の酸化膜があると仮定した。ただし、O₂-Br₂酸化による酸化膜では、膜厚が20 nm以下の範囲において、屈折率が1.3程度の値を示した。エリプソメータの原理より、この部分は測定精度が低い範囲ではあるが、通常の酸化膜においては合理的な結果が得られている。現在のところ、この異常に小さい屈折率に対する原因が不明であるため、そのデータの解析が不可能であるので、この範囲のデータは採用しなかった。また、Siの複素屈折率は、 $4.05 - 0.028i$ を用いた⁽¹⁰⁾。なお、エリプソメータのデータの解析は、工藤と佐藤による方法を用いた⁽¹¹⁾。

4-2-2. 機器分析

SiO₂膜の構造、SiO₂膜中の臭素の濃度分布および臭素の存在形態を調べるために、それぞれ、X線回折、SIMSおよびIRによる分析を行なった。

X線回折では、SiO₂膜を基板から剥がして測定するのは困難なため、膜が基板上に存在している状態で分析を行なった。X線としてはCu-K α 線を用い、単色化のために、モノクロメータを使用した。試料SiO₂膜の厚さは、100 ~ 200 nmであった。

SiO₂膜表面からの元素の濃度分布は、SIMSによって測定した。スパッタイオンはAr⁺であり、シリコン、酸素および臭素は、それぞれSi²⁺、O⁺およびBr⁺として分析した。また、Ar⁺のスパッタによるチャージアップを防ぐために、電

子線照射を行なった。

SiO₂膜中の原子の結合状態は、FT-IR(Fourier-transform Infrared Spectroscopy)を用い、高感度反射法で分析した。参照試料には自然酸化膜のついたSi基板を使用し、測定は窒素中、室温で行なった。

また、O₂-Br₂による酸化時の排ガスの成分を調べるために、光路長100 mmのガスセルを用いてFT-IRで分析を行なった。このガスセルの検出限界は約5%である。

4-3. 実験結果

4-3-1. 酸化曲線

Fig. 4-2に、O₂-2%Br₂雰囲気中でのSi基板の酸化曲線を純酸素による酸化結果と比較して示す。縦軸 x は酸化膜厚を、横軸 t は酸化時間を示す。いずれの温度においても、O₂-Br₂による酸化速度は、酸化の初期においては純酸素による速度よりも遅く、途中からその関係が逆転するという傾向があった。またO₂-Br₂による酸化では、酸化速度の遅い領域は酸化温度が低いほど長くなった。Krieglerら⁽¹⁾が報告したO₂-HClやO₂-Cl₂による酸化では、酸化速度は酸化初期より通常の酸化よりも速くなっている。この点に、臭素と塩素の効果の違いが見られる。

また、Br₂濃度を2, 4, 8%と変化させて酸化実験を行なったが、酸化速度にその影響は認められなかった。しかしHClやCl₂を用いた場合には、酸化速度はその濃度に依存すると報告されている⁽¹⁾。

4-3-2. 直線速度定数 k_L と放物線速度定数 k_P の計算

第2章の結果および従来の報告⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾によると、Siの酸化は、Fig. 4-3に示すように、酸素が生成したSiO₂膜中の格子間位置に溶解・拡散し、SiO₂/Si

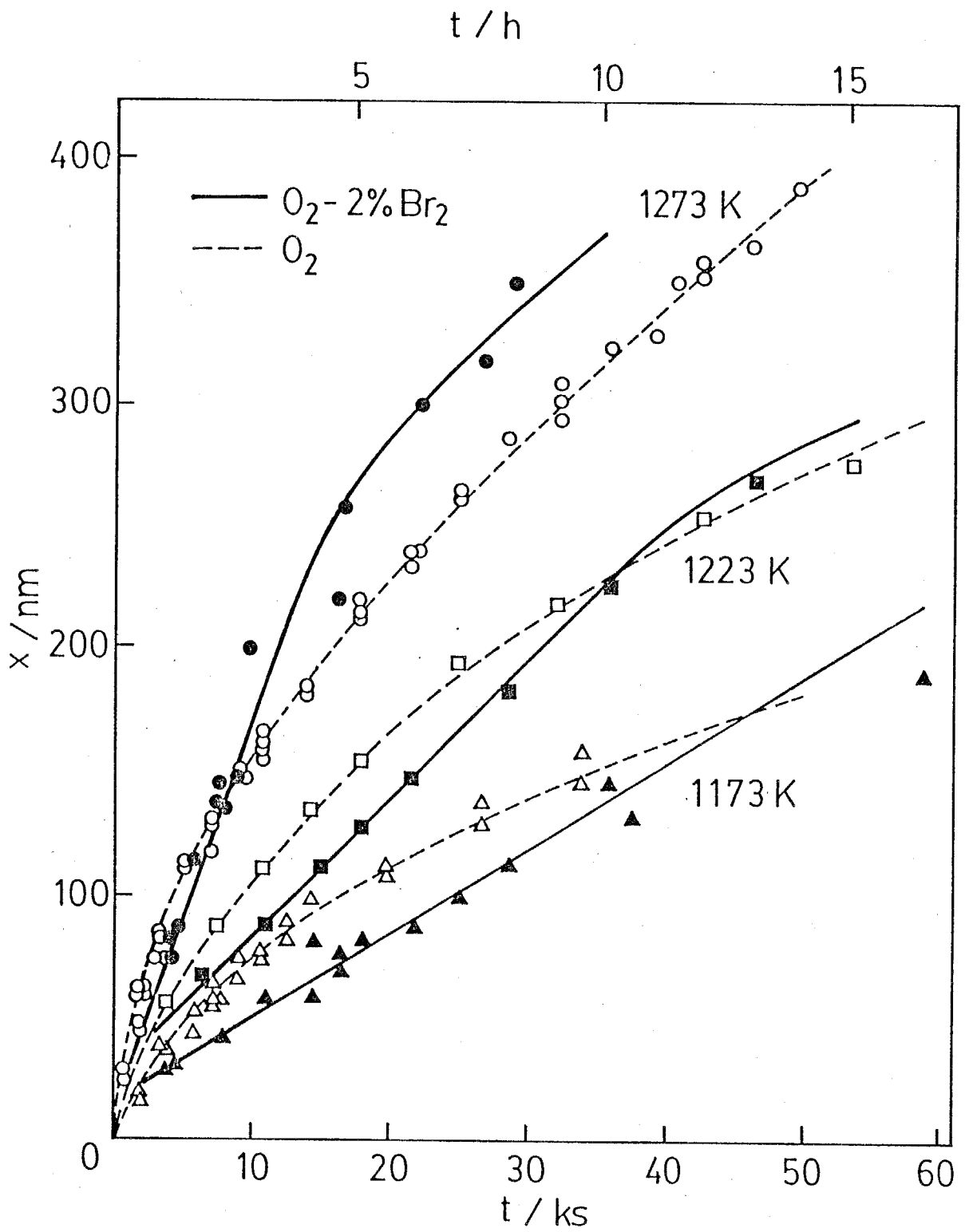


Fig. 4-2 Oxidation curves for O₂-Br₂ and O₂ oxidation.

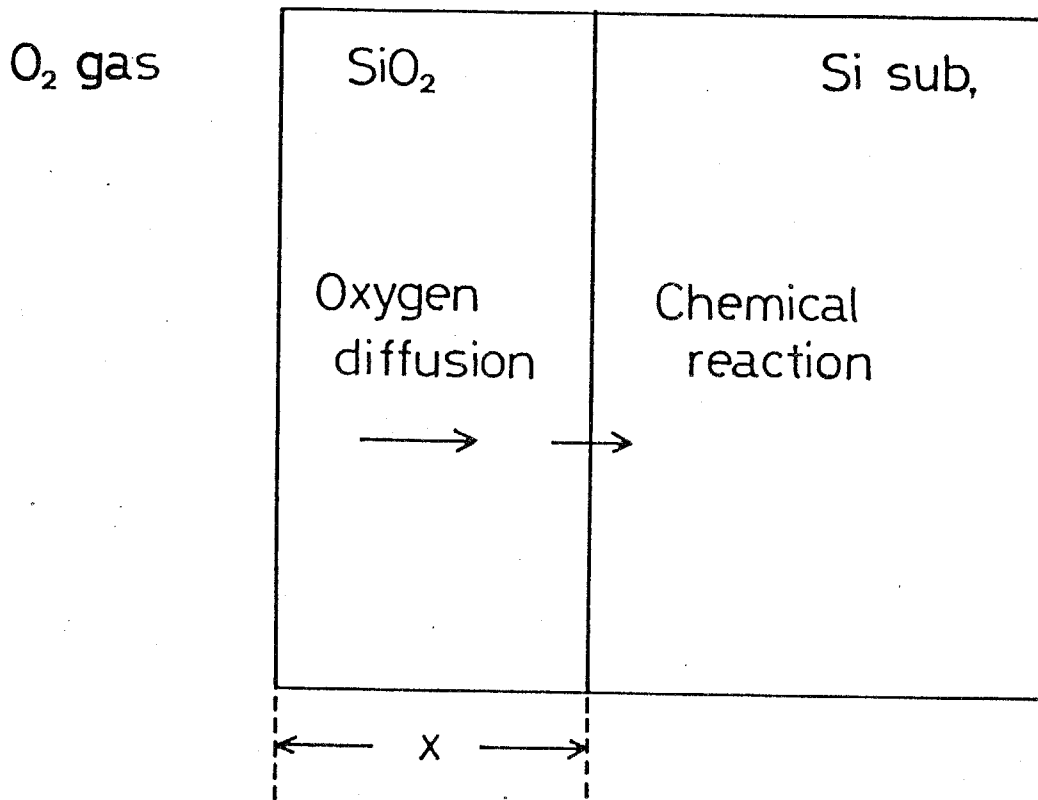


Fig.4-3 Kinetic model for the oxidation of silicon substrates.

界面で反応することにより進行する。本実験は酸化速度に流量依存性のない条件下で行なったので、この反応はSiO₂中の酸素の拡散とSiO₂/Si界面での化学反応との混合律速として取り扱うことができる。この場合、SiO₂膜厚 x は、酸化時間 t と式(1)の関係にある⁽¹⁷⁾。

$$x^2 + Ax = Bt \quad (1)$$

ここで、 $A = 2D/k$ 、 $B = 2DC^*/N$ であり、 D はSiO₂中の酸素の拡散係数、 k は界面化学反応定数、 C^* はSiO₂中の酸素の平衡溶解度、 N はSiO₂膜の単位体積を構成する酸素の分子数である。式(1)において、 x が小さいときは x の1次の項が支配的となるので、式(1)は、

$$x = (B/A)t \quad (2)$$

と近似でき、直線則の式となる。したがって、直線速度定数 k_L は、

$$k_L = B/A = kC^*/N \quad (3)$$

と表せる。一方式(1)において、 x が大きいときは x の2次の項が支配的となり、式(1)は、

$$x^2 = Bt \quad (4)$$

と近似でき、放物線則の式となる。ゆえに、放物線速度定数 k_P は、

$$k_P = B = 2DC^*/N \quad (5)$$

と表せる。

式(3)および(5)より、 k_L は界面化学反応定数とSiO₂中の酸素の溶解度の情報を含んだ定数であり、 k_P はSiO₂中の酸素の拡散係数と溶解度の情報を含んだ定数であることがわかる。 k_L と k_P は、式(3)および(5)より、 A と B を求めれば計算することができる。 A と B は、Fig. 4-2の結果を次のように解析すると求めることができる。式(1)を式(6)のように変形すると、

$$x = B(t/x) - A \quad (6)$$

x と t/x は直線関係にあることがわかる。したがって、Fig. 4-2のデータを x と

t/x の関係としてプロットすると、その切片と傾きより、それぞれ、AとBを求めることが可能である。

Fig. 4-4は、Fig. 4-2の1273 Kのデータを x と t/x の関係としてプロットし直したものである。酸化の雰囲気にかかわらず、 x と t/x は直線関係を示した。これよりAとBを求め、さらに k_L と k_P を算出すると、

O_2-Br_2 では、 $k_L = 0.032 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $k_P = 6.4 \text{ nm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、

O_2 では、 $k_L = 0.044 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $k_P = 3.5 \text{ nm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、

となった。これらの値を各温度で計算し、アレニウスプロットしたものがFig. 4-5とFig. 4-6である。

Fig. 4-5は、 k_L のアレニウスプロットを示す。誤差は統計的に評価したものである。 O_2-Br_2 による酸化の k_L の値は、 O_2 による酸化の k_L の値の1/3程度の大きさである。また、第2章で述べた従来の研究における k_L の値の不一致を考慮すると、活性化エネルギーは、酸化雰囲気によらず一定であり、約 $196 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。同図には比較のために、DealとGrove⁽¹⁷⁾が測定した O_2 による酸化の k_L の値も示しているが、その活性化エネルギーは約 $192 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、本研究の結果と良く一致している。

これより、 O_2-Br_2 および O_2 による酸化においては、 SiO_2/Si 界面での反応機構には、両者で大きな違いはないが、式(3)より O_2-Br_2 による酸化では、酸化の反応位置の数が減少しているか、あるいは SiO_2 膜中の格子間に溶解する酸素の溶解位置の数が減少していると考えられる。

一方、Fig. 4-6は、 k_P のアレニウスプロットを示す。 k_P の値は、 O_2-Br_2 による酸化の方が2倍程度大きくなっている。活性化エネルギーは、誤差を考慮すると、 O_2-Br_2 による酸化の場合および O_2 による酸化の場合とも、約 $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。これより、 SiO_2 膜中の酸素の拡散機構には両者に大きな違いはないが、 O_2-Br_2 による酸化では、式(5)より SiO_2 中の酸素の拡散位置の数や溶解位置の

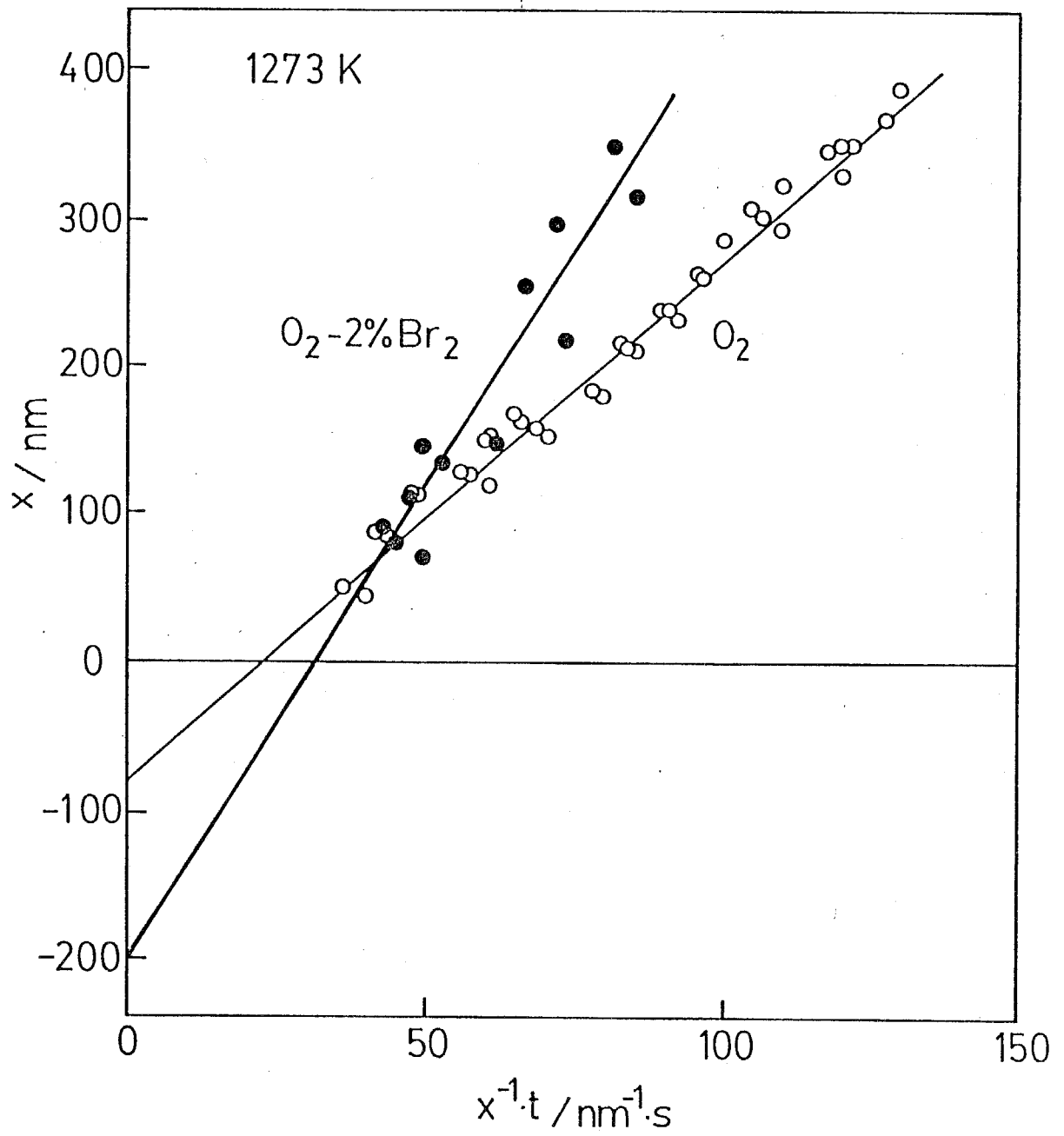


Fig. 4-4 Plot of x vs. t/x of the oxidation results.

Here x is the thickness of SiO_2 films and t is the oxidation time.

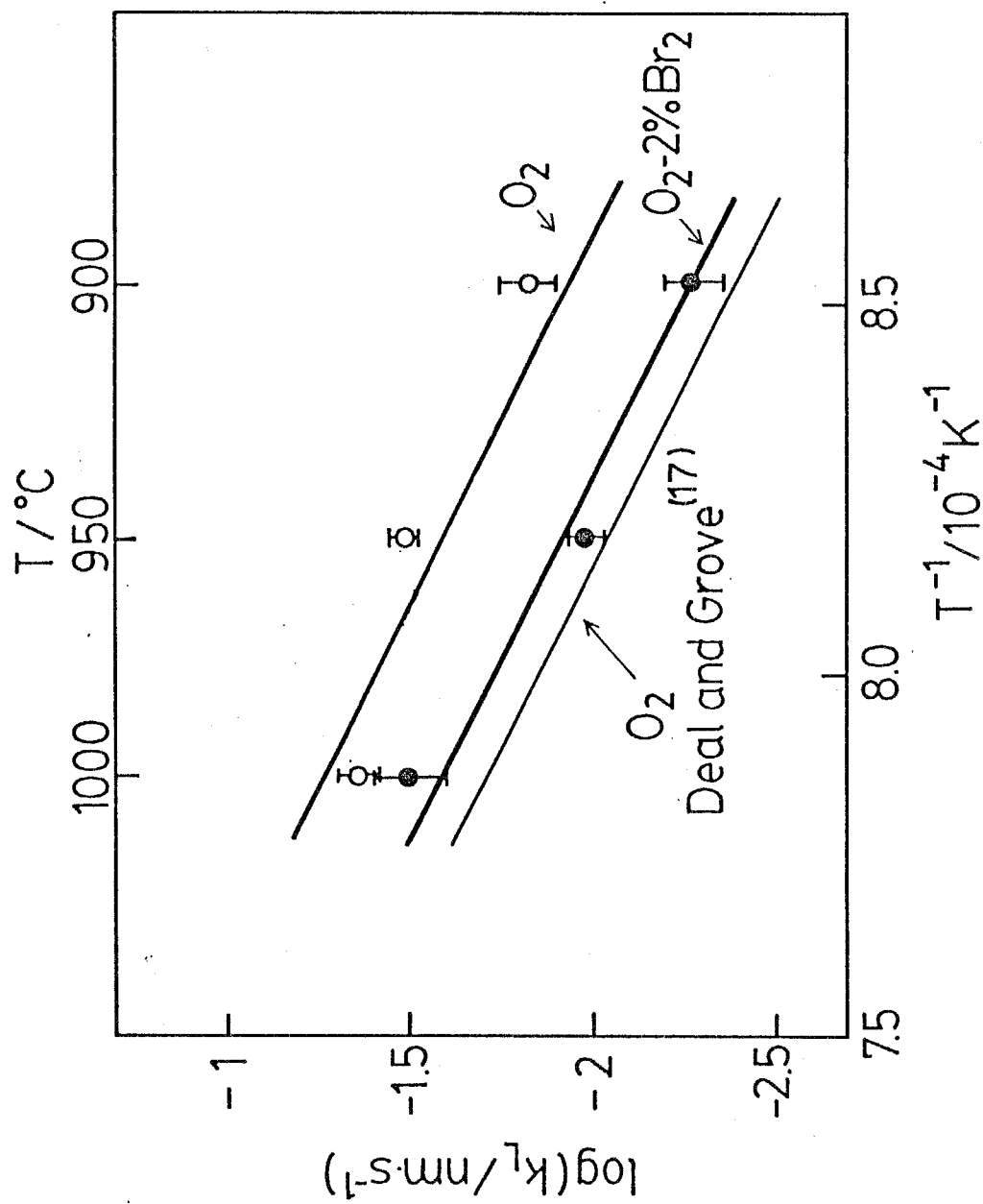


Fig. 4-5 Arrhenius plots of the linear rate constants, k_L .

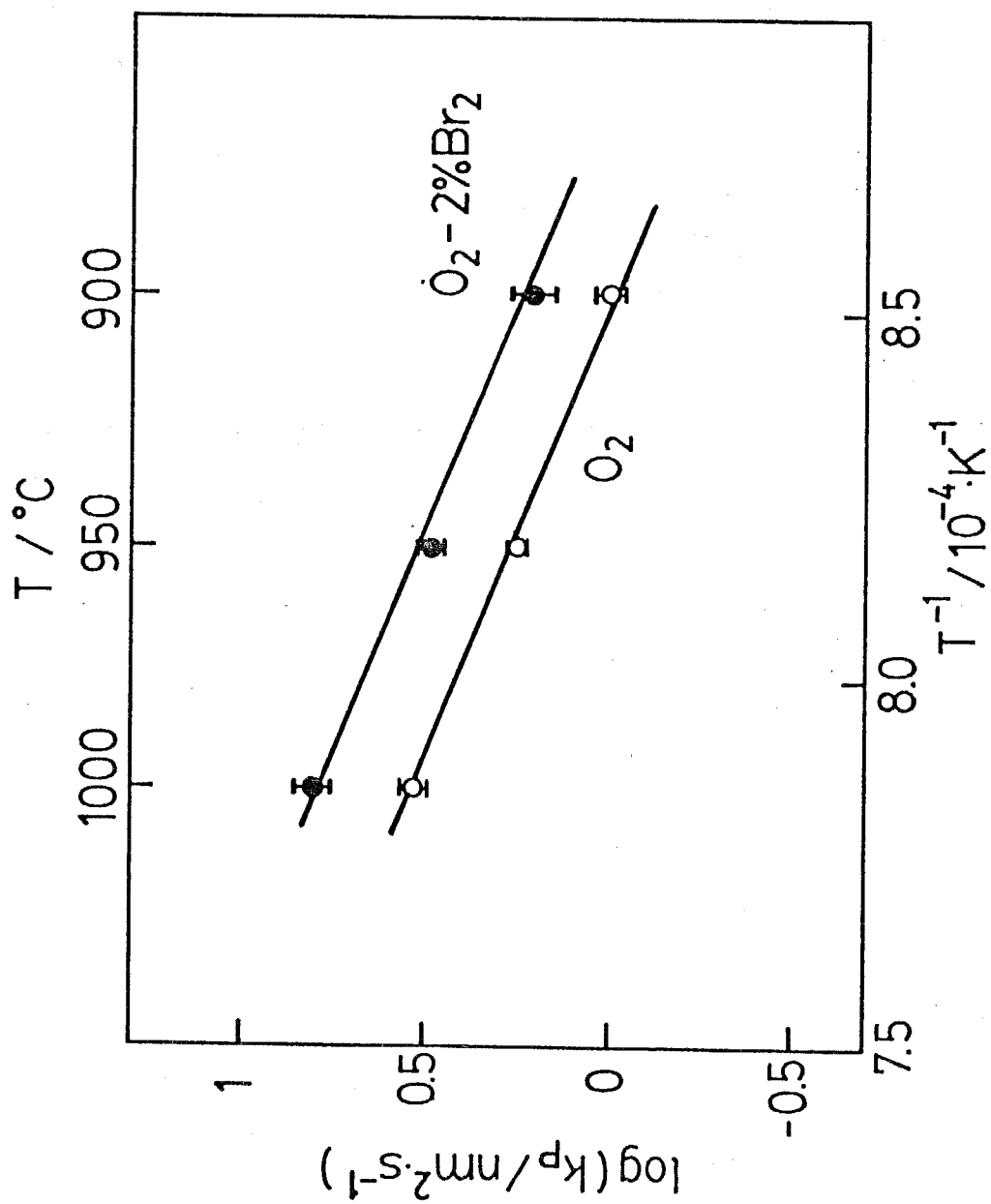


Fig. 4-6 Arrhenius plots of the parabolic rate constants, k_p .

数が増えていると考えられる。

この推察の妥当性については、「考察」の節で議論する。

4-3-3. SiO₂膜の分析結果

X線回折の結果においては、酸化の雰囲気にかかわらず、Si基板の(400)面による回折ピークのみが認められた。また、SiO₂膜の屈折率が1.46程度の値であることより、Si基板上に生成したSiO₂薄膜は非晶質から成り立っていると判断できる。

Fig. 4-7は、O₂-2%Br₂雰囲気中、1223 Kで、18 ks酸化して得られた試料のSIMSによる分析結果である。縦軸 Nは、スパッタされたイオンのカウント数の対数を、横軸 tは、スパッタ時間を表している。SiO₂膜の厚さは、126 nmである。このSIMS分析のバックグラウンドレベルは、logN = 0.5の程度である。臭素はSiO₂薄膜の表面から60 nm付近まで分布しており、臭素の拡散速度はSiO₂膜の成長速度に比べて遅いことがわかった。また、O₂-Br₂中の酸化によって生成したSiO₂膜では、酸化時間や温度にかかわらず、Fig. 4-7と同様な臭素の濃度分布が得られた。

Fig. 4-8は、O₂-2%Br₂雰囲気中、1273 Kで28.8 ks酸化して得られた試料のIRスペクトルを示す。横軸は波数を、縦軸は参照試料のSi基板の反射スペクトルを100 %としたときの試料の反射率を表している。110000 m⁻¹付近のスペクトルの歪は、SiO₂の屈折率の異常分散の影響によるものである。また、44000 m⁻¹付近には、Si-Brによる吸収が観測された⁽¹⁸⁾。したがって、O₂-Br₂による酸化で得られたSiO₂膜中には、Si-Brという形態で溶解した臭素が存在していることがわかった。さらに、この結果に電気的中性条件を考慮すると、臭素はSiO₂の不規則網目構造を切っていると解釈できる。

また、O₂-Br₂による酸化時の排ガスをFT-IRで分析した結果、100 mmのガス

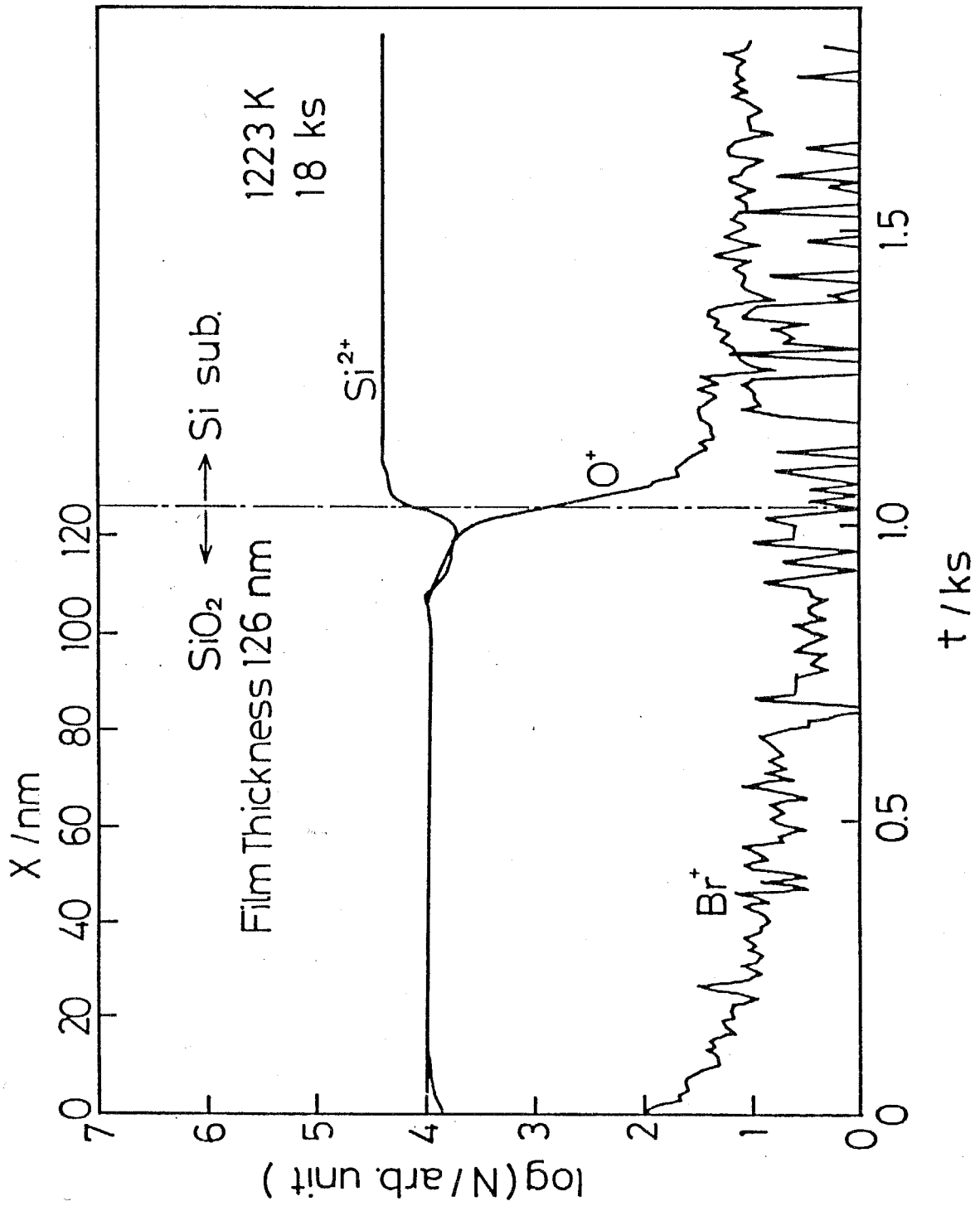


Fig.4-7 SIMS profiles of Si, O and Br in the SiO₂ film grown in an O₂-Br₂ ambient.

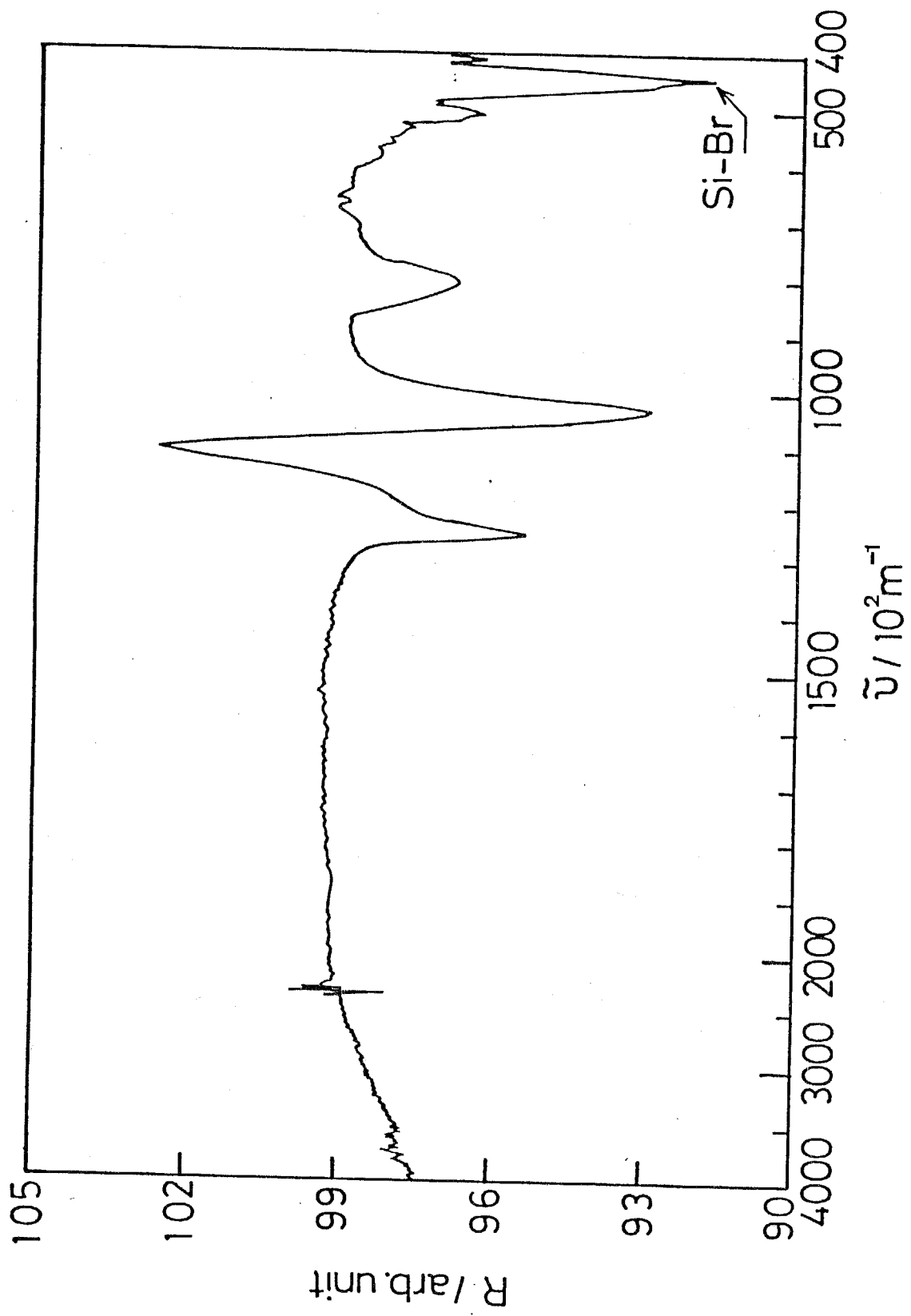


Fig. 4-8 FT-IR spectrum of the SiO₂ film grown in an O₂-Br₂ ambient.

セルの検出限界内（約 5%）では、シリコンの臭化物は検出されなかった。

4-4. 考察

4-4-1. SiO₂ 薄膜中の臭素の拡散

Fig. 4-7の濃度分布から、臭素の拡散速度はSiO₂膜の成長速度に比べて遅いことがわかった。したがって、この拡散現象は、SiO₂膜表面の臭素濃度が一定で半無限の物質中への拡散として、近似的に取り扱うことができる。この条件下でのフィックの拡散方程式の解は、

$$C = C_0 \operatorname{erfc}(x/2(D_{Br}t)^{1/2}) \quad (7)$$

と表せる⁽¹⁹⁾。ここで、 C は任意の位置における臭素濃度、 C_0 はSiO₂膜表面の臭素濃度、 D_{Br} はSiO₂中の臭素の拡散係数、 x は表面からの距離および t は拡散時間、本研究では酸化時間である。したがって、正規確率分布用紙に $C/2C_0$ を $x/2t^{1/2}$ に対してプロットすると、これらの間には直線関係が成り立ち、その傾きは $D_{Br}^{-1/2}$ を与えることになる。

Fig. 4-9は、1273 K, O₂-2%Br₂雰囲気中で、それぞれ16.2 ks, 7.9 ksおよび4.3 ks酸化した試料の臭素の濃度分布を正規確率分布用紙にプロットしたものである。 $C/2C_0$ の $x/2t^{1/2}$ に対するプロットは、酸化時間によらず同一の直線上に得られた。これより、 D_{Br} を求めると、

$$D_{Br}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 2.8 \times 10^{-20}$$

となった。この値は、Siの酸化に寄与する酸素のSiO₂膜中の拡散係数より、約7桁小さい値である⁽²⁰⁾。

また、他の温度についても同様の解析を行ない、 D_{Br} を求めた。Fig. 4-10は、 D_{Br} のアレニウスプロットを示す。SiO₂中の臭素の拡散係数は、1173 ~ 1273 Kの温度範囲において、式(8)で表せる。

$$D_{Br}/\text{m}^2 \text{s}^{-1} = 2.52 \times 10^{-9} \exp(-268 \times 10^3 / RT) \quad (8)$$

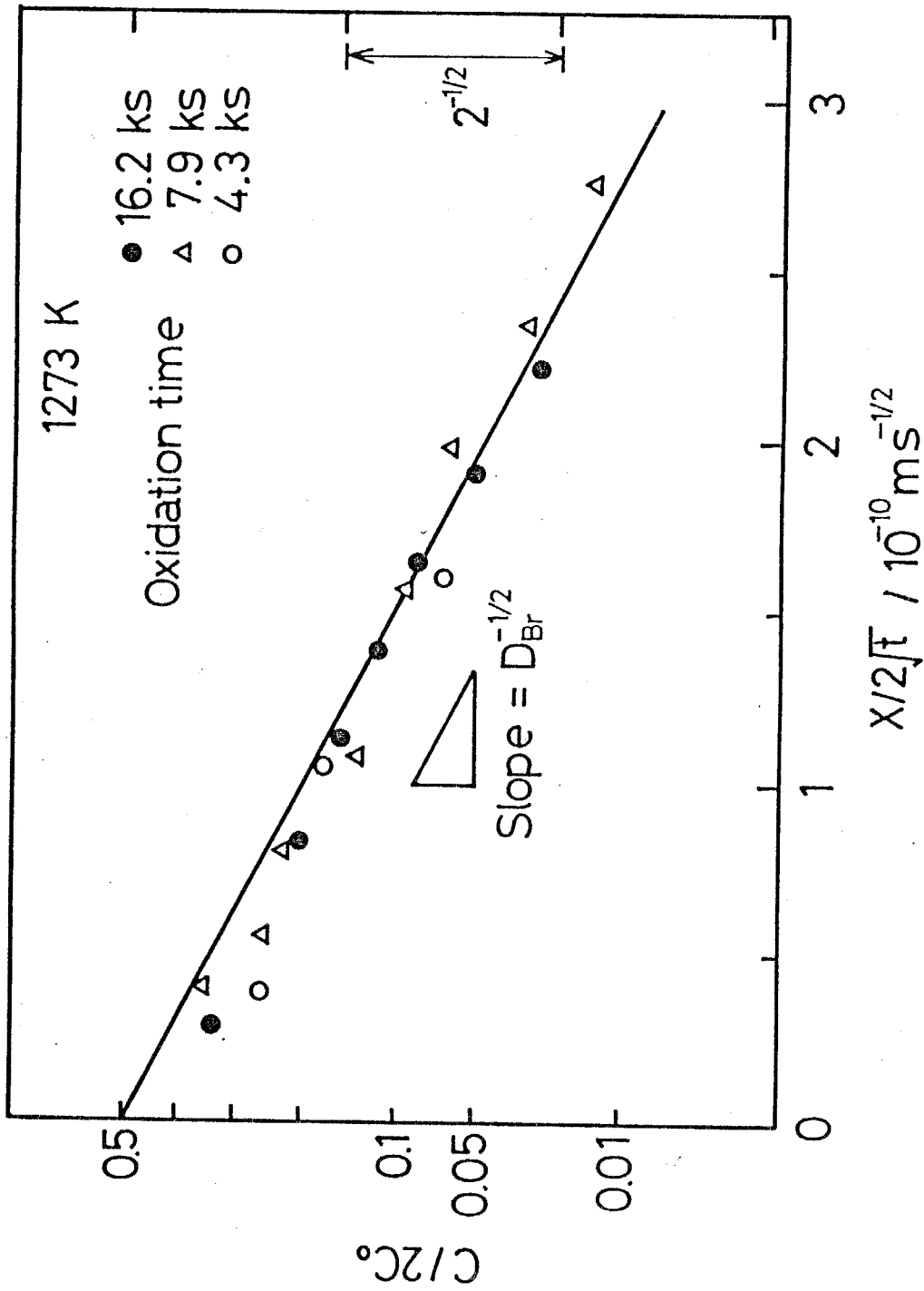


Fig. 4-9 Complimentary errorfunction plots of bromine concentration profiles.

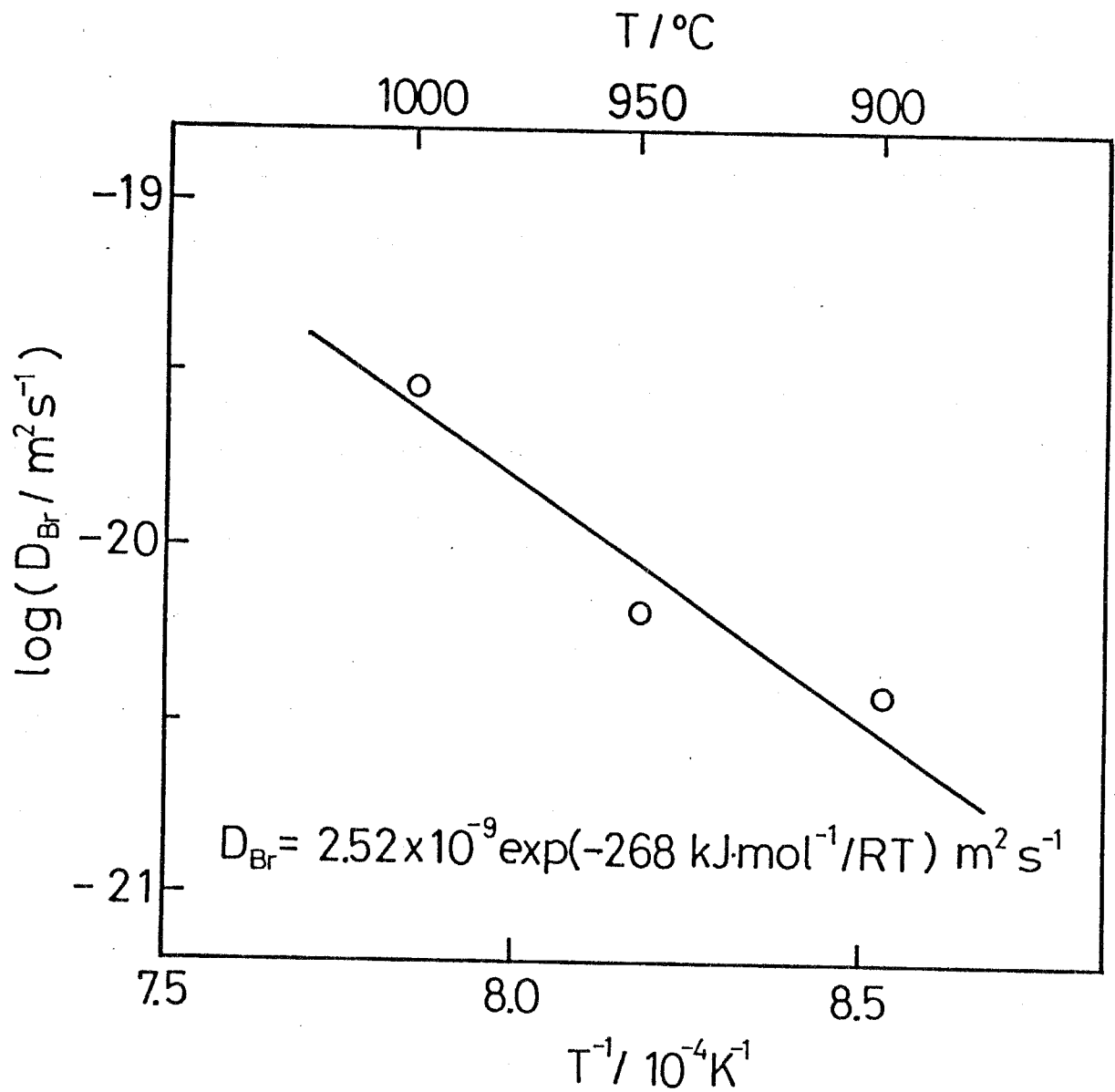


Fig. 4-10 Arrhenius plot of the diffusivity of bromine in the SiO_2 film.

ここで、 R は気体定数で、 $R/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 8.31$ である。

臭素の拡散の活性化エネルギーは $268 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ であり、この値がSi-Brの結合エネルギー $291 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ ⁽²¹⁾とほぼ等しいことと、IRでSi-Brによる吸収が観測されたことより、ほとんどの臭素は SiO_2 中にSi-Brという形態で溶解して存在し、不規則網目構造の中を Br^- として拡散していると推定できる。

4-4-2. 酸化初期におけるSi表面の化学反応

SiO_2 の膜厚が薄い酸化初期においては、 SiO_2/Si 界面への酸素や臭素の供給が速く行われるために、界面の酸素濃度および臭素濃度は、それぞれ一定に保たれる。その界面で、酸素は SiO_2 を生成するのに消費される。一方、臭素は、IRの結果より、Siに吸着しSi-Br結合を生成する。その結果として、臭素は、 SiO_2 の生成位置の数を減少させることになる。これが、反応初期の減速酸化の原因であると考えられる。

しかし、臭素の拡散速度が SiO_2 の生成速度に比べて遅いので、酸化が進行するにつれて、界面への臭素の供給速度は遅くなる。このために、Si-Br結合は酸化されて SiO_2 中に取り込まれ、Fig. 4-7に示したように、 SiO_2 膜の表面付近にとり残されることになる。一方、 SiO_2/Si 界面においては、酸化の進行とともに、臭素濃度は減少するので、臭素が SiO_2 の生成位置の数を減少させるという影響は小さくなる。

つぎに、 SiO_2/Si 界面で生成するSi-Br結合の安定性の温度依存性を調べる。直接これを評価することは不可能であるので、ここではSi-Brのかわりに、それと同じイオン性結合を有する $SiBr_4$ の安定性の温度依存性を調べた。このために、 $Si(s)$ 、 $SiO_2(s)$ および $SiBr_4(g)$ の相安定図を作成した。Fig. 4-11にその相安定図を示す。この図の作成には、KubaschewskiとAlcock⁽²²⁾およびJANAF Thermochemical Tables⁽²³⁾のデータを用いた。縦軸は、 P_{O_2} の対数で、横軸は、

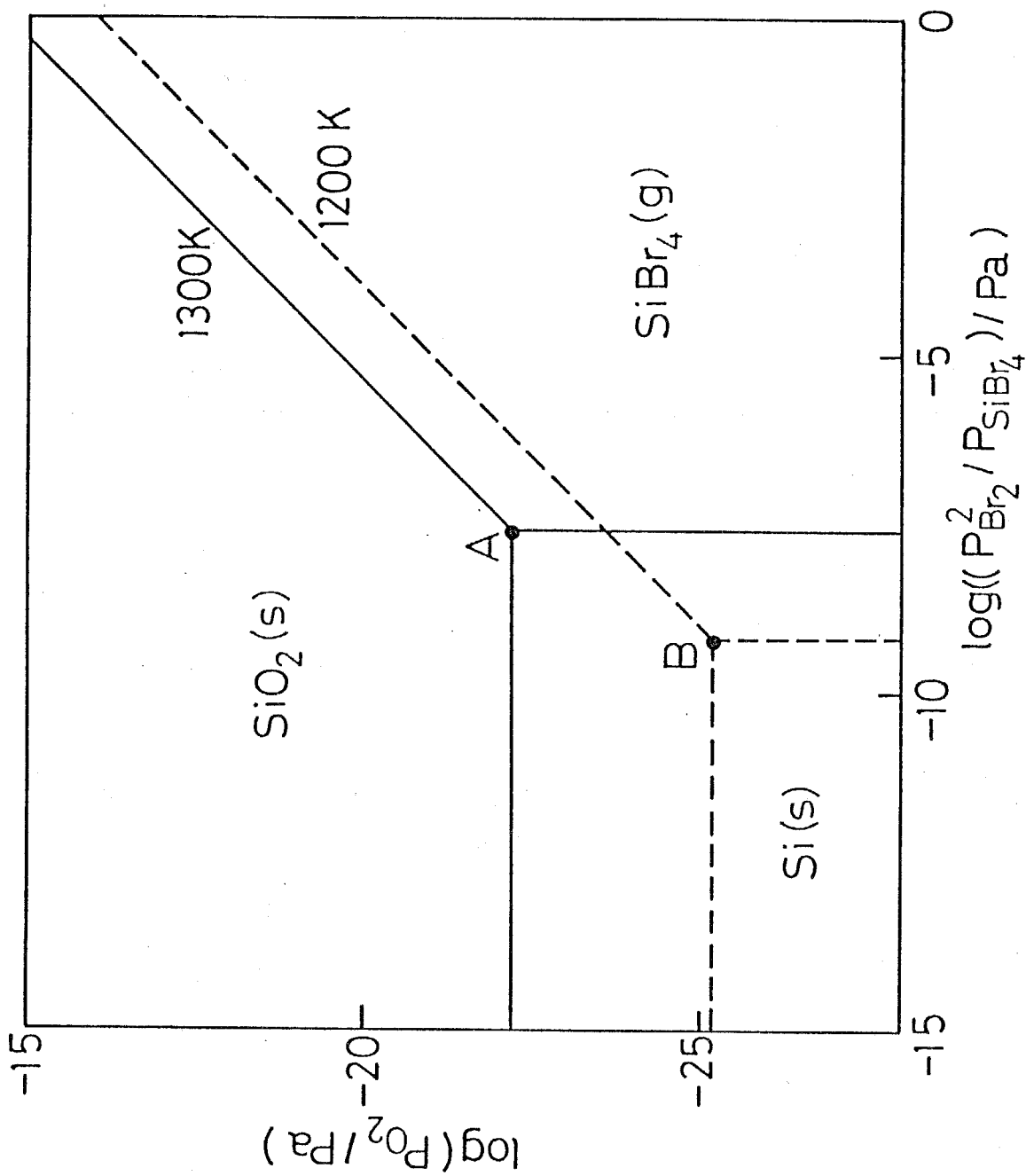


Fig. 4-11 Phase stability diagram of Si(s), SiO₂(s) and SiBr₄(g).

$P_{Br_2}^2 / P_{SiBr_4}$ の対数で表している。

酸化初期には、 SiO_2 とSi-Br結合が同時に生成するので、この状態は、酸化温度が1300 Kの場合にはFig. 4-11の3相共存点Aに、1200 Kの場合には点Bに対応すると考えられる。すなわち、酸化温度が低くなると、3相共存点は臭素ポテンシャルが低くなり、 $SiBr_4$ ポテンシャルが高くなる方向に、つまり $SiBr_4$ が安定な方向に移動する。

Si-Br結合の結合様式が、 $SiBr_4$ と同じイオン性結合であることを考慮すると、定性的には、Si-Br結合の安定性にも $SiBr_4$ と同じ傾向があると考えられる。

したがって、Fig. 4-2に示した、 O_2-Br_2 による酸化の減速領域は温度が低いほど長くなるという現象は、熱力学的には、温度が低いほどSi-Br結合が安定であるということによると考えられる。

また、速度論的な原因としては、酸化温度が低いほどSiの酸化速度が遅くなるので、酸化初期に SiO_2/Si 界面に供給された臭素が、界面に存在する時間が長くなることが考えられる。

4-4-3. SiO_2 膜の構造と酸素の拡散位置

FT-IRの結果と4-4-1の考察より、臭素は、Siの酸化にともなって SiO_2 の不規則網目構造の中にSi-Brとして取り込まれ、網目構造を切断していることがわかった。Fig. 4-12に、 SiO_2 薄膜の構造モデルを示す。Fig. 4-12 (a)は通常熱酸化によって形成される SiO_2 膜のモデルであり⁽²⁴⁾、(b)は O_2-Br_2 による酸化で形成される SiO_2 膜の臭素の存在している部分の構造モデルである。 O_2-Br_2 によるSiの酸化がある程度進んだ状態では、 SiO_2 膜の表面付近は(b)のような構造を持っている。

第2章の結果によると、Siの酸化に寄与する酸素は、 SiO_2 の不規則網目構造の格子間位置に O_2 として溶解し拡散する。また、第3章の結果によると、Fig.

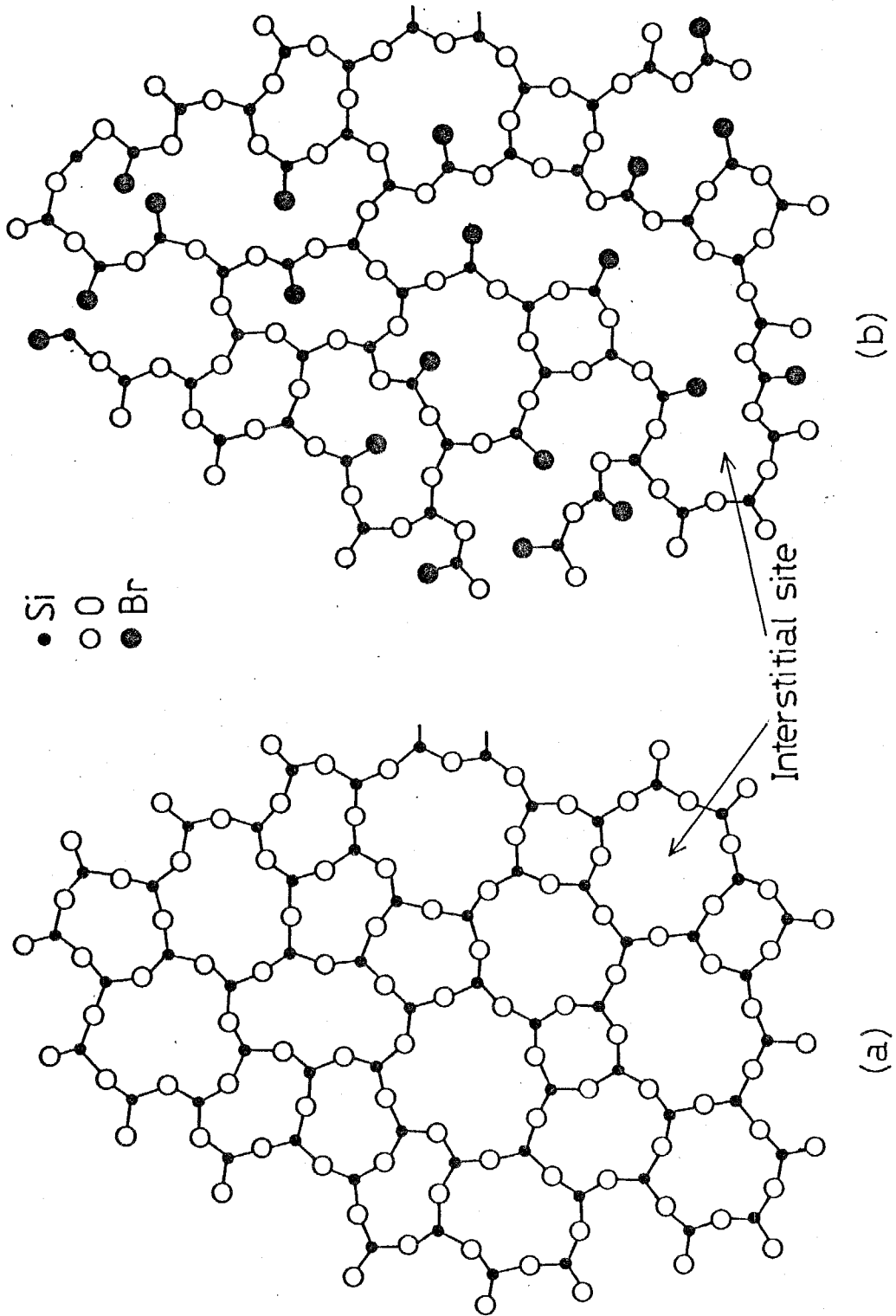


Fig.4-12 Structure models for SiO₂ films.
 (a) normal oxidation, (b) O₂-Br₂ oxidation.

4-12 (b)のように SiO_2 の網目構造が切断されると、その単位セルの平均的な大きさが大きくなる。すなわち、格子間位置の大きさが増大するので、酸素が容易に拡散できる位置の数が増加する。このために、 SiO_2 膜中の酸素の拡散係数が大きくなり、酸素の輸送量が増加すると考えられる。

一方、第3章では、「 SiO_2 膜中の酸素の溶解度は、 SiO_2 膜の微小な構造変化には依存しない」という結果を得た。したがって、この場合も、臭素による網目構造の切断は、酸素の溶解度には強くは影響しないと考えられる。

Siの酸化がある程度進んだ状態では、 SiO_2/Si 界面において、臭素が SiO_2 の生成位置の数を減少させるという影響は小さくなっている。したがって、酸化の中期以降の加速現象は、 SiO_2 の不規則網目構造がSi-Br結合によって切断されたために、酸素が容易に拡散できる位置の数が増加し、酸素の拡散係数が大きくなったためであると考えられる。

また、 k_P の活性化エネルギーの値が通常の酸化の場合と等しいという結果は、臭素が高濃度に分布している部分は SiO_2 膜の表面付近に限られているので、酸素の拡散が遅く、かつ臭素の存在していない SiO_2 膜中における酸素の拡散の活性化エネルギーが観測されたためであると解釈できる。

4-4-4. $\text{O}_2\text{-Br}_2$ による酸化機構

以上の実験結果と考察をまとめて、 $\text{O}_2\text{-Br}_2$ による酸化の全体的な機構を提案する。

SiO_2 膜の薄い酸化初期には、臭素の供給が速く行われるので、臭素は酸素とともに SiO_2/Si の界面付近に存在する。その界面では、Si-Br結合と SiO_2 の生成が同時に起こり、その結果として、 SiO_2 の生成位置の数が減少する。Siの酸化反応は、 SiO_2 膜中の酸素の拡散と界面化学反応の混合律速であるが、酸化初期には、界面反応が支配的に反応を律速する。したがって、界面における SiO_2

の生成位置の数の減少が、酸化速度を通常の酸化の場合よりも遅くしたと考えられる。

次に SiO_2 膜がある程度成長した場合を考える。臭素の拡散速度は、 SiO_2 の生成速度と比較して遅いので、酸化の進行とともに、臭素は SiO_2 中に取り込まれ、 SiO_2 膜の表面付近にとり残される。したがって、表面付近には臭素が高濃度に分布した領域が形成される。この領域の SiO_2 中において、臭素は Si-Br の形態で存在しており、 SiO_2 の不規則網目構造を切断する。その結果として、酸素が容易に拡散できる位置の数が増加するので、酸素の拡散係数が、通常の熱酸化膜中の拡散係数よりも大きくなる。

一方、 SiO_2/Si 界面付近には、臭素はほとんど存在しなくなるので、界面では SiO_2 の生成のみが起るようになる。

ある程度酸化が進んだ状態では、混合律速であっても、 SiO_2 膜中の酸素の拡散が支配的に酸化を律速する。したがって、表面付近の SiO_2 中の酸素の拡散係数が大きくなり、また SiO_2/Si 界面の臭素濃度が減少するという2つの現象が同時に起るために、中期以降の酸化速度は、純酸素による酸化速度よりも速くなると考えられる。

4-4-5. 臭素と塩素のSiの酸化への影響の相違

$\text{O}_2\text{-Br}_2$ によるSiの酸化挙動は、以下の3点において、 $\text{O}_2\text{-HCl}$ や $\text{O}_2\text{-Cl}_2$ のものと違いが見られた。すなわち、

- (1) $\text{O}_2\text{-Br}_2$ による酸化の場合には、 SiO_2/Si 界面には臭素の蓄積はなかったが、 $\text{O}_2\text{-HCl}$ や $\text{O}_2\text{-Cl}_2$ による酸化の場合には、塩素の蓄積が観測された。
- (2) $\text{O}_2\text{-Br}_2$ による酸化の場合には、酸化初期に減速領域が観察されたのに対し、 $\text{O}_2\text{-HCl}$ および $\text{O}_2\text{-Cl}_2$ による酸化の場合には、酸化初期から加速酸化が起こった。
- (3) $\text{O}_2\text{-Br}_2$ による酸化の場合には、 Br_2 の存在は酸化速度に影響を与えたが、酸

化速度の臭素濃度依存性は、2 ~ 8 %の臭素濃度の範囲では見られなかった。これに対してHClやCl₂の場合は、酸化速度はそれらの濃度に依存していた。

界面での蓄積の有無については、SiO₂中の臭素と塩素の拡散係数の差を考慮すると、以下のように解釈できる。Hermann⁽²⁵⁾らは、SiO₂中の塩素の拡散係数 D_{Cl}を 1438 ~ 1970 Kの温度範囲で測定し、次の結果を得ている。

$$D_{Cl}/m^2 \cdot s^{-1} = 3.17 \times 10^{-8} \exp(-212 \times 10^3 / RT)$$

この式を1273 Kまで外挿すると、 $D_{Cl}/m^2 \cdot s^{-1} = 6.2 \times 10^{-17}$ という値が得られる。一方式(8)より、1273 Kにおける臭素の拡散係数は、 $D_{Br}/m^2 \cdot s^{-1} = 2.5 \times 10^{-20}$ となり、臭素の拡散係数は塩素のそれよりも3桁以上小さい。

これらの拡散係数の値と式(7)を用いて、SiO₂/Si界面における臭素および塩素濃度のSiO₂表面における濃度に対する比を推定する。ここで、界面における臭素と塩素濃度をそれぞれ、C_{Br}およびC_{Cl}、SiO₂表面における臭素と塩素濃度をそれぞれ、C_{Br0}およびC_{Cl0}とする。一例として、O₂-Br₂およびO₂-Cl₂雰囲気中、1273 Kで18 ks酸化して、210nmの酸化膜を得た場合を考える。式(7)にそれぞれの値を代入して計算すると、 $C_{Br}/C_{Br0} = 2.5 \times 10^{-12}$ および $C_{Cl}/C_{Cl0} = 0.89$ が得られる。

したがって、塩素の界面濃度は表面濃度の約90 %に達するが、臭素はほとんど界面に存在していないことがわかる。Si中の塩素の溶解度に関するデータは見当たらないが、Si中の塩素の溶解度がSiO₂中より小さいと仮定すれば、塩素はこの界面でシリコンの塩化物を形成して蓄積する可能性がある。

つぎに、界面の塩素濃度が臭素濃度よりも高くなるにもかかわらず、酸化速度がO₂-Cl₂酸化のほうが速い原因について考察する。ここで、Si-SiBr₄とSi-SiCl₄の平衡を考える。Si-SiBr₄の平衡は、 $P^2_{Br_2} \cdot P_{SiBr_4}^{-1}/Pa = 2.6 \times 10^{-8}$ で成立するのに対し、Si-SiCl₄では、 $P^2_{Cl_2} \cdot P_{SiCl_4}^{-1}/Pa = 9.0 \times 10^{-15}$ ⁽²²⁾において成立する。すなわち、SiCl₄は塩素ポテンシャルの非常に小さい状態で

も安定であることがわかる。さらに、 SiO_2/Si 界面の塩素濃度が臭素濃度よりも高いことを考慮すると、塩素は単に Si-Cl 結合を形成するのではなく、 SiCl_4 を形成する可能性がある。

生成した SiCl_4 は外に拡散し、酸素ポテンシャルがある程度高くなった領域で酸素と反応し、 SiO_2 を形成すると考えられる。すなわち、 $\text{O}_2\text{-Cl}_2$ による酸化の場合は、 $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4$ および $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ の2段階の反応で酸化が進み、これが通常の酸化の界面反応より速く進む⁽²⁶⁾ために、酸化初期から加速酸化が観察されると考えられる。

実際、 SiCl_4 が界面で形成され、外に拡散することは、 Si 側にエッチピットが存在することや排ガス中に SiCl_4 や Si_2OCl_6 が検出されることで確認されている⁽⁵⁾。一方、 $\text{O}_2\text{-Br}_2$ による酸化においては、5000倍のSEM観察の結果では、 Si にエッチピットは観察されず、また検出限界が約5%のIRによる分析の結果では、排ガス中に Si の臭化物の存在は確認されなかった。

以上のことから、臭素は、 SiO_2/Si 界面で Si-Br 結合を形成し、 SiO_2 の生成位置を減少させる吸着毒として作用することによって、酸化初期の速度を減速させるのに対し、塩素では、まず SiCl_4 が形成され、次にそれが SiO_2 を生成することにより、酸化速度を初期から加速する効果が現れると考えられる。

また、酸化速度に臭素濃度依存性がないのは、臭素の拡散速度が遅く、 SiO_2 膜表面で臭素が見かけ上飽和しているためであると考えられる。

本研究では、 Si の酸化挙動の臭素と塩素による相違を、それらの SiO_2 薄膜中の拡散現象やシリコン化合物の熱力学的安定性というハロゲン元素の巨視的性質に着目して、定性的に考察した。しかしながら、ハロゲン元素の Si の酸化への影響の違いを定量的に解明することは、今後の課題として残された。また、 $\text{O}_2\text{-Br}_2$ と $\text{O}_2\text{-Cl}_2$ による酸化では、初期段階にける酸化機構は全く違う可能性があるため、その機構については、通常の Si の酸化の界面反応の微視機構の研究

とも関連づけて、研究する必要があると考えられる。

4-5. 結言

O_2-Br_2 雰囲気中で、Si基板の酸化を行なった。酸化速度は、通常の酸化の場合と比較して、酸化初期では遅く、途中から速くなるという結果が得られた。

生成した SiO_2 膜中の酸素の拡散と SiO_2/Si 界面の化学反応の混合律速を仮定して、この酸化反応を解析した。その結果、通常の純酸素による酸化と比較して、直線速度定数 k_L は小さくなり、放物線速度定数 k_P は大きくなった。しかし、それらの活性化エネルギーは、誤差を考慮すると、通常の酸化のものと一致していた。

また、 SiO_2 膜中の臭素の濃度分布とその存在形態を、それぞれ、SIMSとFTIRを用いて調べた。その結果、臭素は SiO_2 膜の表面付近にSi-Brという形態で存在していることがわかった。

これらの結果より、酸化初期の減速領域は、 SiO_2/Si 界面でのSi-Br結合の形成が SiO_2 の生成位置の数を減少させるために現れ、また中期以降の加速現象は、表面付近の SiO_2 膜中に存在するSi-Br結合が、 SiO_2 の不規則網目構造を切断し、酸素が容易に拡散できる位置の数を増加させ、酸素の拡散係数を大きくするために生じると結論した。

文献

1. R. J. Kriegler, Y. C. Cheng and D. R. Colton: *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972), 389.
2. 広瀬全孝, 田中武: *応用物理*, 56 (1987), 70.
3. R. S. Clark: *Solid State Technol.*, Nov., (1978), 80.
4. J. R. Flemish, R. E. Tressler and J. R. Monkowski: *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), 1192.
5. K. Hirabayashi and J. Iwamura: *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973), 1595.
6. D. W. Hess and B. E. Deal: *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977), 735.
7. B. E. Deal, D. W. Hess, J. D. Plummer and C. P. Ho: *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978), 339.
8. J. W. Rouse, C. R. Helms, B. E. Deal and R. R. Razouk: *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984), 887.
9. F. E. C. Scheffer and M. Voogd: *Rec. Trav. Chim.*, 45 (1926), 214.
10. 青木昌治, 徳山 義: *電子材料工学*, 電気学会, (1983), 231.
11. 工藤清勝, 佐藤教男: *北海道大学工学部研究報告*, 61 (1971), 45.
12. P. J. Jorgensen: *J. Chem. Phys.*, 37 (1962), 874.
13. E. Rosencher, A. Straboni, S. Rigo and G. Amsel: *Phys. Lett.*, 24 (1979), 254.
14. F. Rochet, B. Agins and S. Rigo: *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984), 914.
15. J. D. Cawley, J. W. Halloran and A. R. Cooper: *Oxidation of Metals*, 28 (1987), 1.
16. C. J. Han and C. R. Helms: *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), 1824.
17. B. E. Deal and A. S. Grove: *J. Appl. Phys.*, 36 (1965), 3770.

18. A. L. Smith: *Spectrochimica Acta*, 16 (1960), 87.
19. J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1975), 20.
20. F. J. Norton: *Nature*, 171 (1961), 701.
21. L. Pauling: *The Nature of The Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, New York (1960), 85.
22. O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon, (1979), 382.
23. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud: *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd ed., the American Institute of Physics, the American Chemical Society, New York, (1985), 517.
24. W. H. Zachariasen: *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932), 3841.
25. W. Hermann, H. Rau and J. Ungelenk: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 (1985), 423.
26. C. L. Claeys, R. F. de Keersmaecker and G. J. Declerck: *THE Si-SiO₂ SYSTEM*, ed. by P. Balk, Elsevier, Amsterdam, (1988), 54.

第5章 膜の熱伝導率と熱拡散率の測定のためのスポット加熱法の開発

本章で用いる記号

	意 味	単 位
a	: 加熱部分の半径	m
C_p	: 単位質量当りの比熱	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
d	: 銀ペーストの塗布部分の直径	m
$f(\tau)$: $f(\tau) = \tau \{ \pi^{-1/2} - ierfc(1/\tau) \}$	-
F	: 熱流束	$W \cdot m^{-2}$
g	: 重力加速度	$m \cdot s^{-2}$
L	: 代表長さ	m
Q	: レーザのパワー	W
Ra	: レイリー数	-
S	: ΔT を $1/t^{1/2}$ に対してプロットしたときに 得られるの直線の傾き	$K \cdot s^{1/2}$
t	: 時間	s
t_s	: 長時間領域において近似解が成立する時間	s
ΔT	: 温度上昇または温度差	K
$\Delta T(\infty)$: $t/s = \infty$ における温度上昇	K
x	: 試料表面の位置	m
y	: 試料表面の位置	m
z	: 試料表面からの深さ	m

β	:	体積膨張率	-
η	:	粘性係数	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
κ	:	熱拡散率	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
λ	:	熱伝導率	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ν	:	動粘性係数 $\nu = \eta / \rho$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
ρ	:	密度	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
τ	:	$\tau = 2(\kappa t)^{1/2}/a$	-

5-1. 緒言

薄膜材料は多くの電子デバイスの構成材料として利用されている。このような薄膜の工業的な用途の拡大にともなって、その物性値の測定に関する研究が精力的に行われている。しかしながら、それらの測定は電磁気的な物性値に限られており、薄膜の熱物性値に関する研究は、それらが熱処理工程における伝熱現象の解析などに必要であるにもかかわらず、非常に少ないのが現状である。これは、薄膜を含めた薄い材料の熱物性値の測定が困難であり、測定方法がまだ確立されていないためである。

膜の熱物性値測定に関する研究としては、放射冷却を利用したダイヤモンド薄膜の熱伝導率(λ)の測定⁽¹⁾とACカロリメータを用いた熱拡散率(κ)⁽²⁾の測定⁽²⁾の2件が報告され、 $7\mu\text{m}$ の厚さまでの材料について測定されている。しかし、前者は試料を基板から剥がして測定しなければならないので薄膜への適用には限界がある、また後者は薄膜の正確な厚さや基板の物性値が解析に必要であるという問題点があるため、膜の熱物性値の測定には必ずしも適切な方法であるとは言い難い。したがって、薄膜の熱伝導率などの物性値を測定する適切な方法を開発するだけでも非常に価値のある研究であるといえる。

著者は以前、バルク材料の熱伝導率の測定のために、非定常熱線法⁽³⁾を用

いた。この方法は、測定原理や測定セルの構造が非常に単純であるにもかかわらず、高い精度で熱伝導率を測定することができる方法である。しかしながら、熱線法では熱伝導率以外の、熱拡散率や比熱という熱物性値を測定することが不可能であった。工業的な熱処理プロセスの中には、レーザアニールやフラッシュランプ照射などのように非定常下で行うものもあり、これらの現象をシミュレートするためには、熱伝導率、熱拡散率および比熱の3つの熱物性値が必要である。

したがって、これらの3つの物性値を同時に測定できる方法の開発が必要となった。そのために、熱線法を改良することによって、ホットストリップ法を開発した⁽⁴⁾。この方法は、白金箔ヒータを半無限の試料の中に埋設し、それを抵抗加熱したときのヒータ温度上昇から試料の熱物性値を測定する方法であり、これによりバルク材料の熱伝導率、熱拡散率および比熱の同時測定を可能にした。しかしながら、加熱源として白金箔ヒータを用いているために、その熱容量を無視できる状態にするには、ヒータ部分の温度を10 K以上上昇させなければならなかった。このような状態で、試料が半無限である条件を成立させるためには、試料の熱伝導率の大きさにもよるが、例えばSiO₂などではその厚さが少なくとも10 mm以上必要であった⁽⁵⁾。したがって、ホットストリップ法は薄膜材料には適用できないことがわかった。

これらのことを考え合わせると、薄膜の熱物性値の測定には、(1)試料の温度上昇をできるだけ小さくすること、したがって、(2)加熱源として抵抗加熱以外の方法を用いることが必要となる。ここから、試料をレーザビームで加熱し、その部分の温度上昇から試料の3つの熱物性値を測定するという発想が生れた。この方法を以下では、スポット加熱法と称する。

本章では、薄い材料の熱伝導率と熱拡散率の測定のための新しい方法としてスポット加熱法を開発し、その薄膜への適用の可能性について考察することを

目的とする。この方法は、解析の際に試料の厚さや基板の物性値を必要としないという特徴を備えている。またこの方法は、加熱源が試料と非接触であるので、電気伝導度の大きい試料にも適用できる、小出力のレーザービームを用いるので試料の温度上昇が小さく、したがってふく射の影響が小さいという特徴も有している。このような意味では、スポット加熱法は従来の非定常熱線法とレーザーフラッシュ法の両方の利点を備えた方法である。

この研究目的のために、本報告ではまず (1)スポット加熱法の測定原理を理論的に考察する。次に、(2)その原理に基づいた熱伝導率と熱拡散率の測定を厚い材料と薄い材料について行い、測定誤差について詳細な考察を加えることにより、本方法の妥当性を確認する。そして、最後に (3)スポット加熱法の薄膜への適用の可能性について考察する。

5-2. 測定原理

Fig. 5-1に示すように、半無限の大きさをもつ試料が $z \geq 0$ の部分にあり、試料の端面である $z=0$ の平面の一部が半径 a の円状に均一に加熱されているとする。さらに熱が試料側だけに散逸すると仮定する。このような条件下でのフーリエの方程式の解は、CarslawとJaeger⁽⁶⁾によって与えられており、 $x=y=z=0$ の位置の温度上昇 (ΔT) は次式のように表せる。

$$\Delta T = (Q/\pi a \lambda) \tau \{ \pi^{-1/2} - \text{ierfc}(1/\tau) \} \quad (1)$$

ここで、 Q は単位時間当りに供給される熱量である。また τ は、

$$\tau = 2(\kappa t)^{1/2}/a$$

で定義された無次元数であり、 $\text{ierfc}(x)$ は、

$$\text{ierfc}(x) = \exp(-x^2)/\pi^{1/2} - \text{xerfc}(x)$$

で定義された関数である。

式(1)を次のように書き換える。

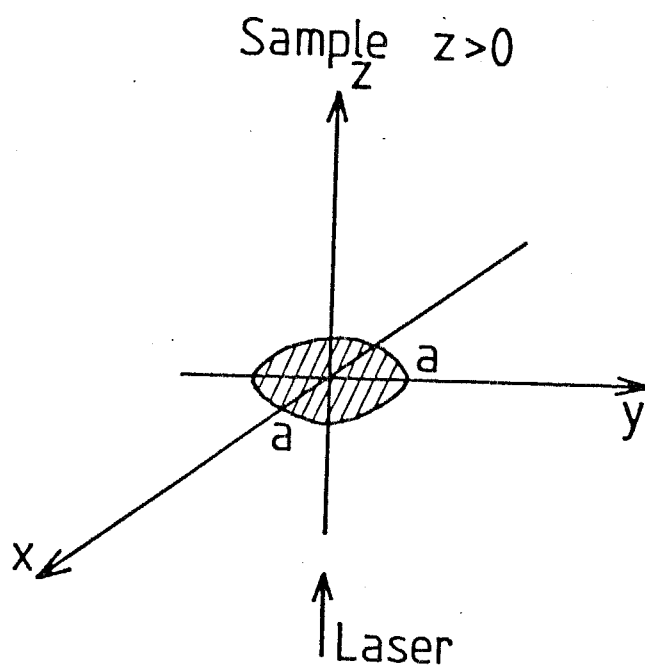


Fig.5-1 Principle of the spot heating method with the coordinate system used for analyzing the Fourier's equation.

$$\Delta T = (Q/\pi a \lambda) \cdot f(\tau) \quad (2)$$

$$f(\tau) = \tau \{ \pi^{-1/2} - \text{ierfc}(1/\tau) \} \quad (3)$$

ここで、 $f(\tau)$ は τ の大きさの範囲によって以下のように近似できる。

$$\tau \leq 0.7, \quad f(\tau) = \pi^{-1/2} \tau \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \tau \geq 1.0, \quad f(\tau) &= 1 - (1 - \pi^{-1/2})/\tau \\ &= 1 - 0.4358/\tau \end{aligned} \quad (5)$$

$f(\tau)$ の厳密な値と式(4)および(5)による近似式の値を比較して、それぞれ、Fig. 5-2とFig. 5-3に示す。Fig. 5-2および5-3より、 $f(\tau)$ の値は、 $\tau \leq 0.7$ では3%以下の誤差で、また $\tau \geq 1.0$ では10%以下の誤差で簡単な関数に近似できることがわかる。

ここで式(4)と $\tau = 2(\kappa t)^{1/2}/a$ の関係を式(2)に代入し、 ΔT を $t^{1/2}$ で微分することにより、 $\lambda/\kappa^{1/2}$ の値を次式で表すことができる。

$$\lambda/\kappa^{1/2} = (2Q/\pi^{3/2}a^2)/(d\Delta T/d(t^{1/2})) \quad (6)$$

すなわち、 $\lambda/\kappa^{1/2}$ は試料の温度上昇 ΔT と時間の平方根 $t^{1/2}$ との直線の傾きから求められる。

また、式(5)と $\tau = 2(\kappa t)^{1/2}/a$ を式(2)に代入し、 ΔT を $1/t^{1/2}$ で微分することにより、 $\lambda \kappa^{1/2}$ の値を次式で表すことができる。

$$\lambda \kappa^{1/2} = -0.2179(Q/\pi)/(d\Delta T/d(1/t^{1/2})) \quad (7)$$

よって、 $\lambda \kappa^{1/2}$ は試料の温度上昇 ΔT と時間の平方根の逆数 $1/t^{1/2}$ との直線の傾きから求められる。

さらに、式(5)で $t = \infty$ の部分を考えると式(2)より、式(8)が得られる。

$$\lambda = Q/\pi a \Delta T(\infty) \quad (8)$$

したがって、試料表面の温度変化を測定すれば、式(6)から式(8)のうちの2式を用いて λ と κ が求められる。また、 $\rho C_p = \lambda/\kappa$ (ρ :密度、 C_p :単位質量当りの比熱)の関係を用いると、単位体積当りの比熱も求めることができる。

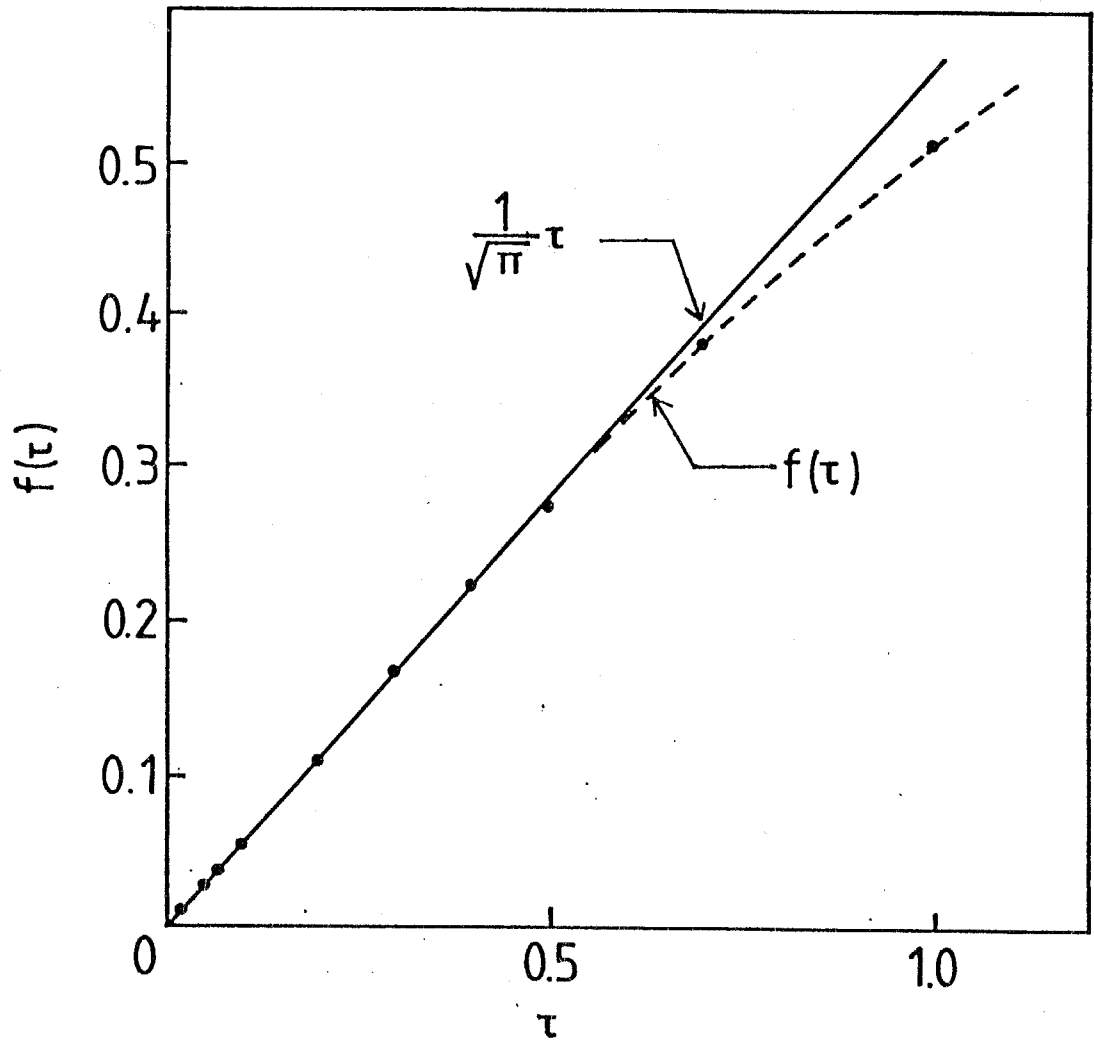


Fig. 5-2 Relation between $f(\tau)$ or $\pi^{-1/2}\tau$ and τ .

Here $\pi^{-1/2}\tau$ is the approximation equation of $f(\tau)$ for short time.

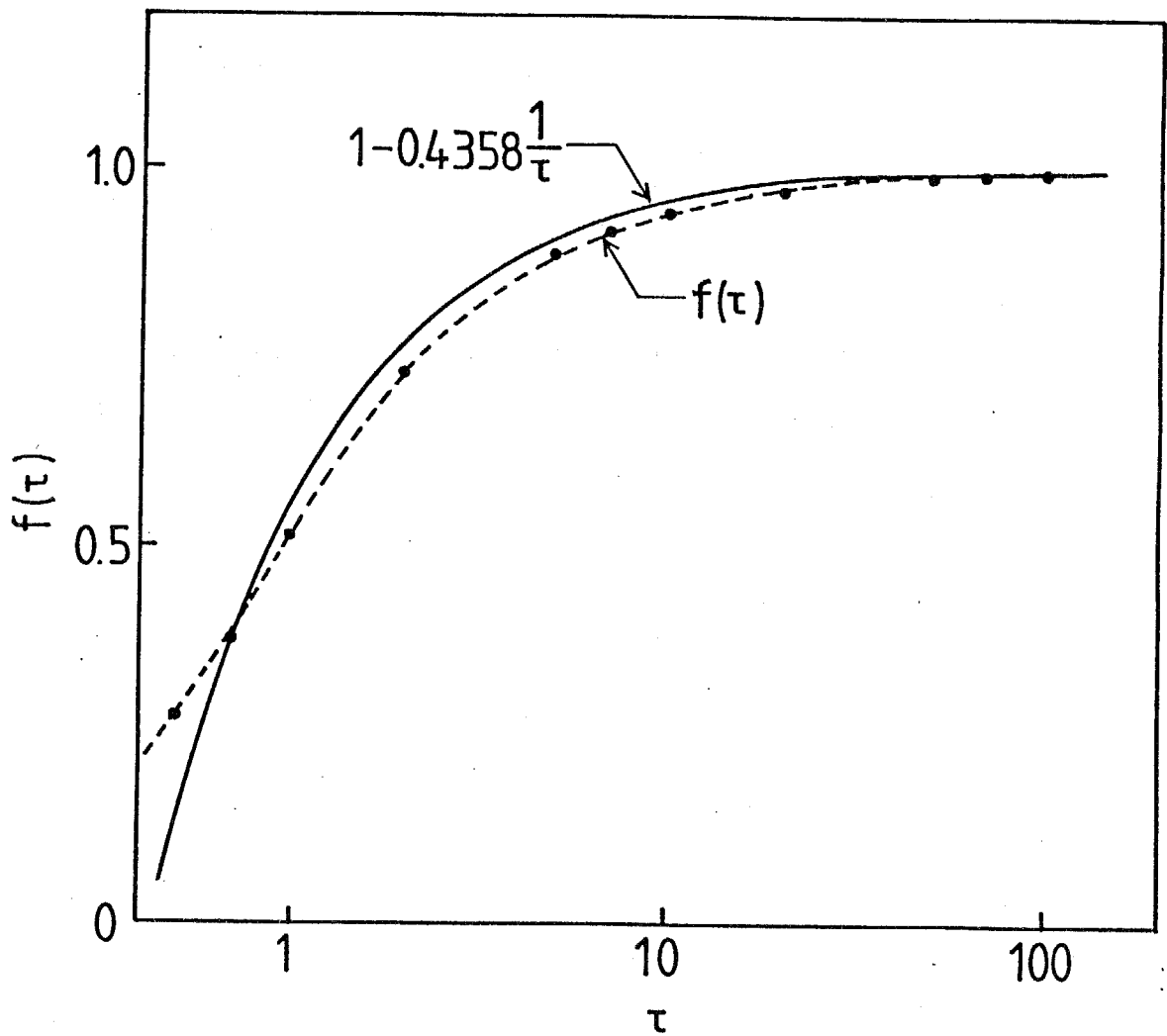


Fig.5-3 Relation between $f(\tau)$ or $1 - 0.4358/\tau$ and τ .

Here $1 - 0.4358/\tau$ is the approximation equation of $f(\tau)$ for long time.

5-3. 実験方法

Fig. 5-4. に実験装置図を示す。試料の代表的な大きさは、縦20 mm, 横20 mm, 厚さ10 mmであった。試料の表面に直径 100 μm のクロメル・アルメル(C.A.)熱電対を銀ペーストで覆うようにして固定した。銀ペーストは直径 2 ~ 3 mm, 厚さ 100 ~ 200 μm 程度の円状に塗布し, その上を黒色塗料で着色した。また, 試料は, 空気の流れの影響を受けないように, 円筒形の容器の中に設置した。

加熱源としては, He-Neレーザー(出力 :3.5 mW, スポット径 :1 mm)を用いた。レーザーの光軸は, あらかじめビームの中心が熱電対の測温接点に当るように調整した。シャッターを閉じた状態でレーザーを発振させておき, ある瞬間にシャッターを開け, レーザーを試料に照射すると, 試料の表面温度が上昇する。表面温度の時間変化は, 熱電対の電圧変化としてレコーダで約 100 s間記録した。このときの電圧変化は約40 μV であり, 信号電圧の変化分に対するノイズ成分の割合は約0.6 %であった。レコーダでは, 100 μV の電圧変化を記録紙上で25 mmの変化として記録した。記録紙の送り速度は, 測定開始から約20 sまでは, 20 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, それ以降は2 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ とした。また, 測定は全て室温で行った。

データの解析は, 5-2. で述べた方法で行なった。レーザー出力(Q)は, 測定終了直後パワーメータを用いて測定した。加熱部分の半径(a)の値としては, レーザーを試料面に照射した場合に観察される輝度の高い部分の半径(1 mm)を用いた。したがって, 加熱部分の直径は, レーザーのスポット径の2倍の大きさとなる。本実験で用いたHe-Neレーザーはガウス形の強度分布を有しているので, スポット径の2倍の大きさの範囲には, ほぼ100 %のパワーが含まれる。

本研究ではスポット加熱法の開発という目的のために, まず, 従来に測定例のある10 mm程度の厚い試料を測定した。このための試料として, Fused-SiO₂, 50PbO-50SiO₂(mol%), 板ガラス, 雲母およびシリコンゴムを用いた。雲母に

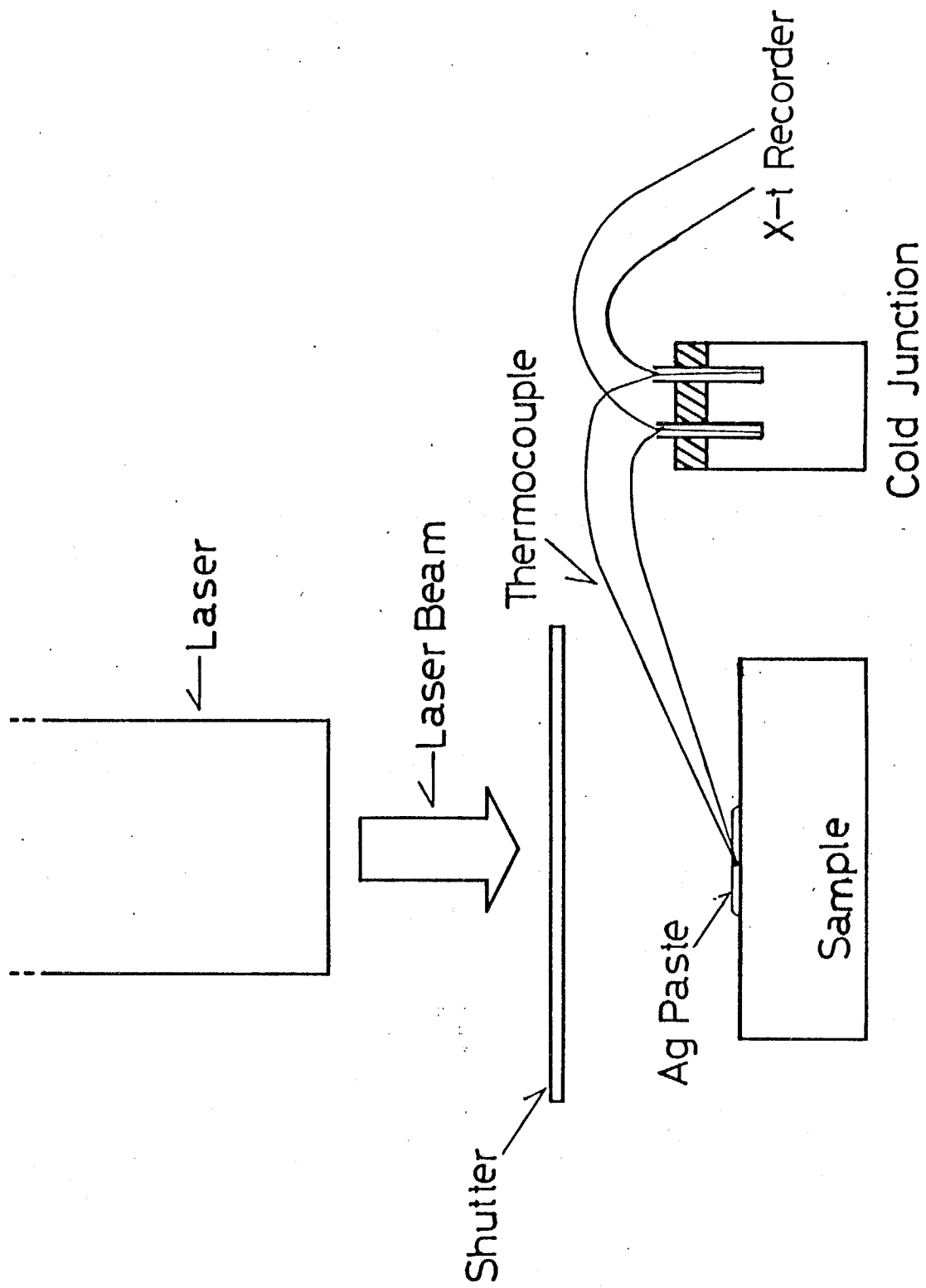


Fig. 5-4 Schematic diagram of the experimental apparatus for the spot heating method.

については、厚さは約2 mmであった。

次に、本測定法の薄膜への適用の可能性を調べるために、厚さが1 mm以下の薄い試料について測定した。この測定には、厚さ1 mmのFused-SiO₂、200 μmの板ガラスおよび750 ~ 230 μmのポジ形のフォトレジスト膜を用いた。フォトレジスト膜は、その原液を基板上に滴下し、デシケータ中で約260 ks、自然乾燥させたものである。

薄い試料の測定では、基板あるいは下地の影響を受けない部分を解析できるように、熱伝導率の大きい基板（シリコンあるいは窒化ケイ素）と小さい基板（ガラスあるいはシリコンゴム）の上に試料を設置し測定した。

5-4. 実験結果

5-4-1. 表面温度上昇の時間依存性

Fig. 5-5とFig. 5-6に、Fused-SiO₂についての測定から得られた温度変化を2つの時間範囲に分けて示す。短時間側の変化を示すFig. 5-5では、 $t/s \leq 0.4$ の範囲で ΔT は $t^{1/2}$ に対してよい直線関係にある。測定原理で述べたように、この直線の傾きから $\lambda/\kappa^{1/2}$ の値が求められる。

一方、長時間側の変化を示すFig. 5-6では、 $0.8 \leq t/s \leq 30$ の範囲で、 ΔT は $1/t^{1/2}$ に対してよい直線関係を示している。この直線の傾きは $\lambda \kappa^{1/2}$ の値を、また、 $t=\infty$ の切片は λ を与えることになる。

これらのデータを、まず式(6)と式(7)で解析した。その結果、 $\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} = 1.04$ 、 $\kappa/m^2 \cdot s^{-1} = 8.78 \times 10^{-7}$ 、 $\rho C_p/J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1} = 1.18 \times 10^6$ の値がそれぞれ得られた。次に、式(7)と式(8)を用いて解析した結果、 $\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} = 1.07$ 、 $\kappa/m^2 \cdot s^{-1} = 8.27 \times 10^{-7}$ 、 $\rho C_p/J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1} = 1.30 \times 10^6$ が得られた。これらの2種類の解析の結果は良く一致している。したがって、以降は比較的計測が容易な長時間側のデータの使える式(7)と式(8)を用いた。

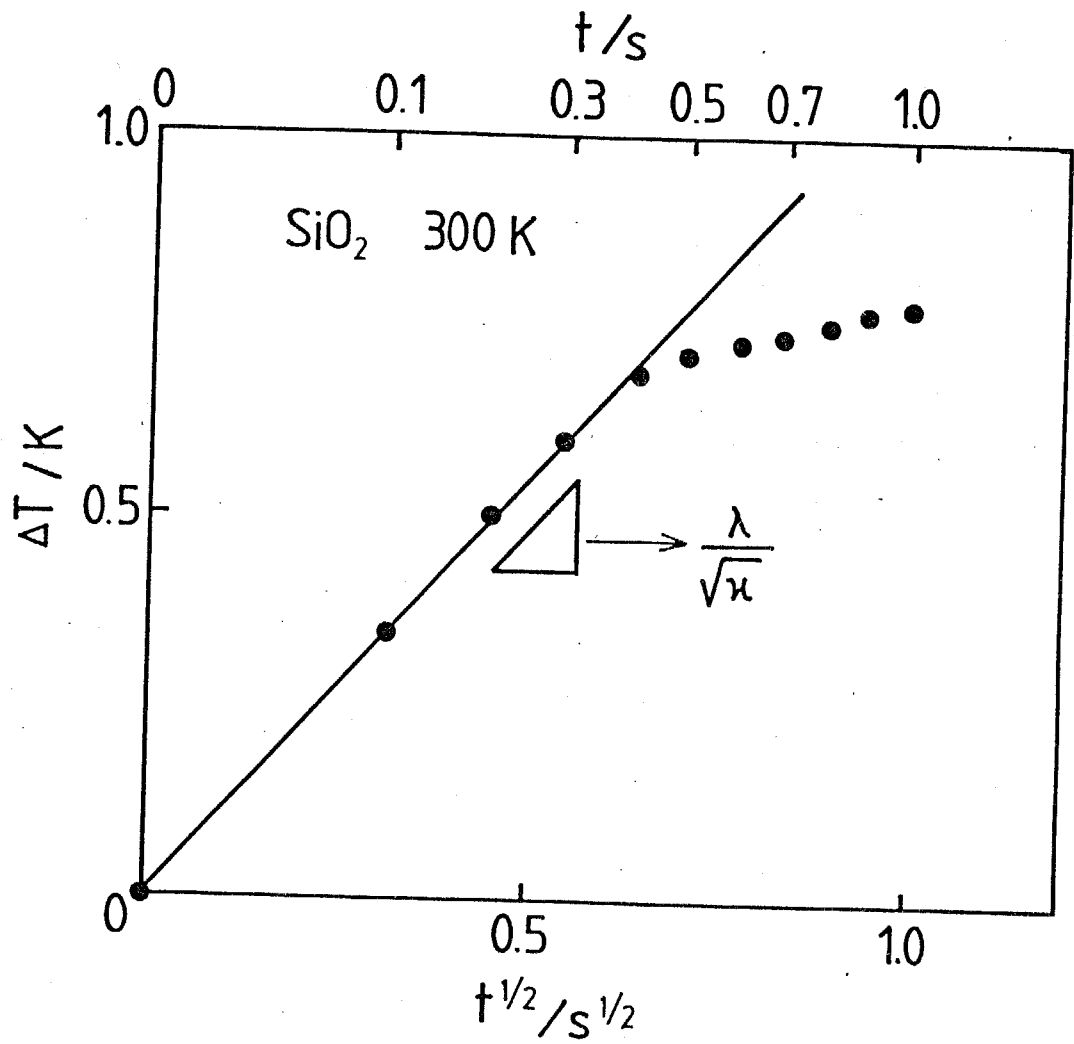


Fig. 5-5 Relation between the surface-temperature increase and the square root of time for a short time measurement.

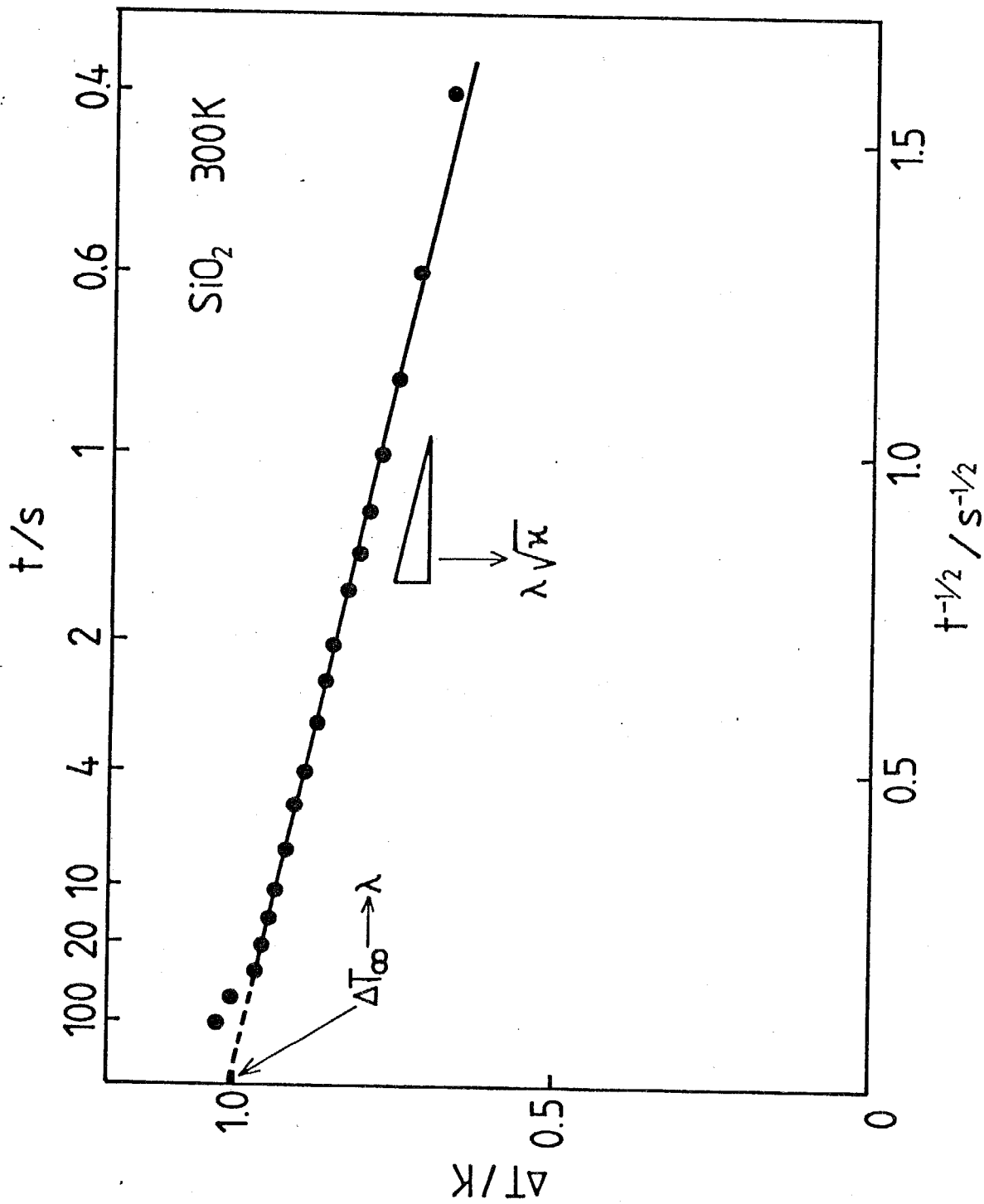


Fig. 5-6 Relation between the surface-temperature increase and the reciprocal of the square root of time for a long time measurement.

5-4-2. 厚い試料の測定結果

Table 5-1に、Fused-SiO₂, 50PbO-50SiO₂(mol%), 板ガラス, 雲母およびシリコンゴムの厚い試料についての測定結果を示す。

Fused-SiO₂の熱伝導率の値は、Gustafssonら⁽⁷⁾のホットストリップ法による値より小さいが、WrayとConnolly⁽⁸⁾の定常法による値とは一致している。熱拡散率は、Gustafssonら⁽⁷⁾の結果と良く一致している。また、測定された熱伝導率および熱拡散率の値と $\rho C_p = \lambda / \kappa$ の関係より、単位体積当りの比熱が計算できる。このようにして計算された比熱の値は、Kelley⁽⁹⁾が与えている単位質量当りの比熱に密度を掛けて得られた値より小さい。

50PbO-50SiO₂(mol%)の熱伝導率については、著者⁽¹¹⁾が熱線法で測定した結果と良く一致している。また、熱伝導率と熱拡散率より計算された単位体積当りの比熱も、単位質量当りの比熱に密度を掛けて得られた値と一致している。ここで、50PbO-50SiO₂の単位質量当りの比熱は、加成性を仮定して、Kelley⁽⁹⁾が与えているPbOとSiO₂の単位モル当りの比熱から計算したものである。

残りの板ガラス, 雲母およびシリコンゴムについても、熱伝導率の結果は文献値と良く一致している。

以上の結果より、スポット加熱法は、少なくとも厚さが10 mm以上の試料については適用が可能であることが確認された。

5-4-3. 薄い試料の測定結果

次に、厚さが1 mm ~ 200 μ mのSiO₂, 板ガラスおよびポジ形のフォトレジスト膜の測定を行なった。

Fig. 5-7は、厚さ1 mmのSiO₂の ΔT と $1/t^{1/2}$ の関係を、厚さ10 mmのSiO₂試料の ΔT と $1/t^{1/2}$ の関係と比較して示す。ここでは、2種類の実験を行なった。1つは、この試料を熱伝導率の大きい窒化ケイ素上に密着性良く設置して測定

Table 5-1 Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of thick materials.

Fused SiO ₂	$\lambda / W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\kappa / m^2 \cdot s^{-1}$	$\rho C_p / J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$	
	1.00	9.03×10^{-7}	1.11×10^6	
	0.911	7.45×10^{-7}	1.22×10^6	
	1.07	8.27×10^{-7}	1.30×10^6	
	1.09	7.33×10^{-7}	1.49×10^6	
	1.01	8.19×10^{-7}	1.24×10^6	
Gustafsson et al. ⁽⁷⁾	1.42	8.63×10^{-7}	1.65×10^6	(Hot Strip)
Wray and Connoly ⁽⁸⁾	1.09-1.38			(Steady State Method)
Kelley ⁽⁹⁾			1.63×10^6	($\rho = 2.20 \times 10^3$ kg/m ³) ⁽¹⁰⁾
PbO-SiO ₂ (50-50mol%)	$\lambda / W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\kappa / m^2 \cdot s^{-1}$	$\rho C_p / J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$	
	0.594	3.83×10^{-7}	1.55×10^6	
	0.621	3.38×10^{-7}	1.84×10^6	
	0.588	3.70×10^{-7}	1.59×10^6	
Susa ⁽¹¹⁾	0.6			(Hot Wire)
Kelley ⁽⁹⁾			1.77×10^6	($\rho = 5.57 \times 10^3$ kg/m ³) ⁽¹²⁾
Glass	$\lambda / W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\kappa / m^2 \cdot s^{-1}$	$\rho C_p / J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$	
	0.692	5.44×10^{-7}	1.26×10^6	
	0.663	5.41×10^{-7}	1.23×10^6	
	0.740	7.03×10^{-7}	1.05×10^6	
Chronological Scientific Tables ⁽¹³⁾	0.55-1.0			
Mica	$\lambda / W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\kappa / m^2 \cdot s^{-1}$	$\rho C_p / J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$	
	0.608	1.65×10^{-7}	3.70×10^6	
	0.552	1.99×10^{-7}	2.78×10^6	
	0.598	1.51×10^{-7}	3.95×10^6	
Chronological Scientific Tables ⁽¹³⁾	0.55-0.79			
Silicone rubber	$\lambda / W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\kappa / m^2 \cdot s^{-1}$	$\rho C_p / J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$	
	0.329	1.53×10^{-7}	2.15×10^6	
	0.356	1.42×10^{-7}	2.52×10^6	
Lynch ⁽¹⁴⁾	0.2 - 0.6			

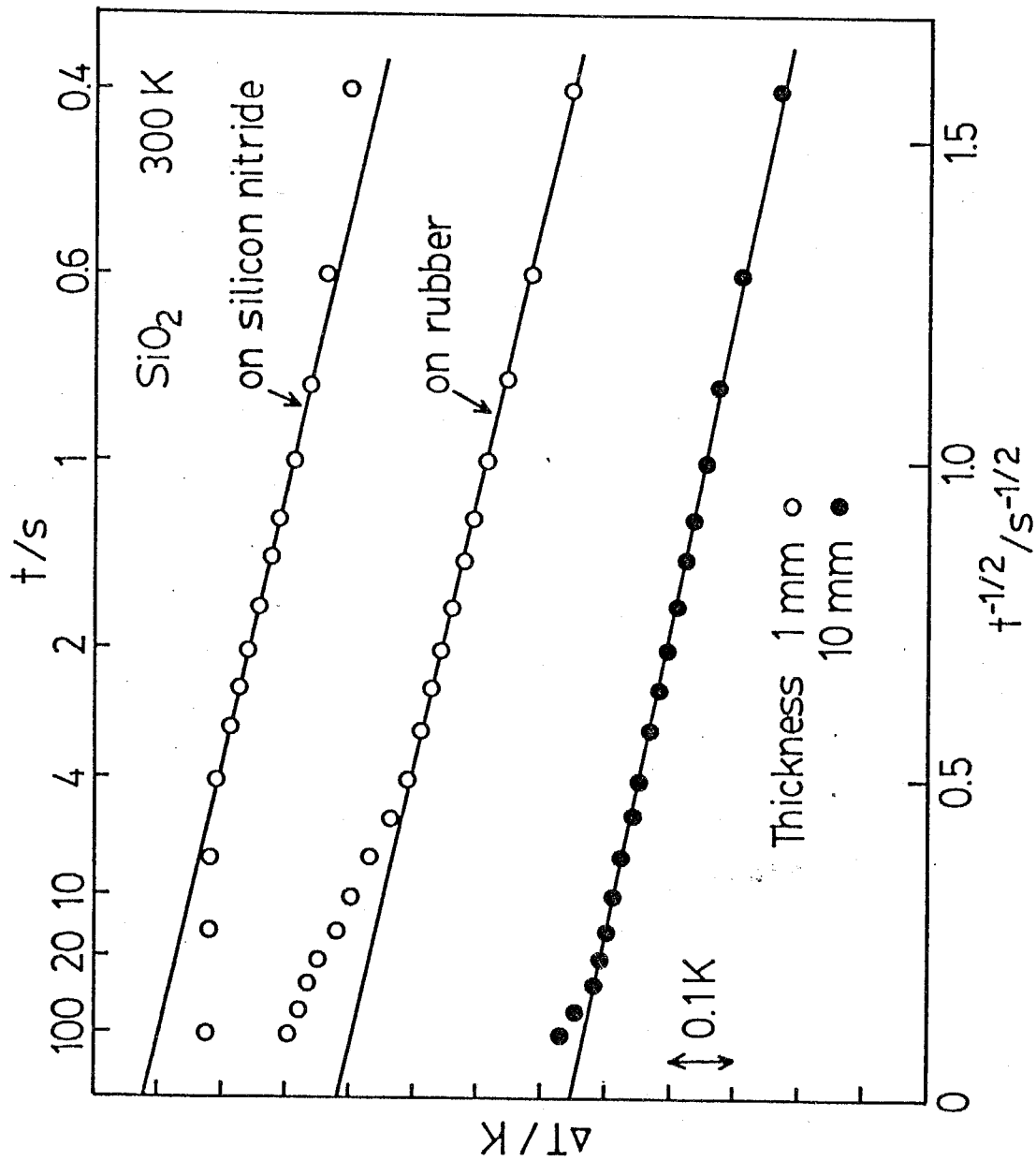


Fig. 5-7 Surface-temperature increase of the thin fused-SiO₂ plates adhered to a silicon nitride and a rubber substrates.

したものであり、他の1つは熱伝導率の小さいシリコンゴムの上に密着性良く設置して測定したものである。試料や下地の表面は平滑であった。両者の結果は、約4 sまで良い直線関係を示し、その傾きは厚さ10 mmの試料の測定で得られた直線の傾きと良く一致している。4 s以降では直線から離脱しているが、その離脱の方向は、下地が熱伝導率の大きい窒化ケイ素の場合は温度上昇の小さい方向であり、熱伝導率の小さいシリコンゴムの場合は温度上昇の大きい方向である。したがって、4 s以内の部分は下地の影響を受けていないと考えられ、解析には4 s以内の部分を用いた。

Fig. 5-8は、500 μm のフォトレジスト膜の測定結果を示す。レジスト膜は、ガラス基板と同程度の熱伝導率をもっているので、ガラス基板での測定では良い直線性を示している。一方、熱伝導率の大きいシリコン基板上での測定では約3 sで直線から離脱している。この場合も、3 s以内では基板の影響を受けていないと考えられる。

Table 5-2には、厚さ1 mmの SiO_2 、200 μm の板ガラスおよび750 ~ 230 μm のフォトレジスト膜の熱伝導率と熱拡散率の解析結果を示す。 SiO_2 とガラスの薄い試料については、熱伝導率、熱拡散率とも、厚い試料の結果と良く一致している。また、それらの値は基板の種類にも依存していない。

一方、フォトレジスト膜の場合は、熱伝導率は、試料の厚さにも基板の種類にも依存せず一定であるが、試料の厚さが230 μm 程度に薄くなると、熱拡散率は大きくなるという結果が得られた。この原因はまだ説明できていない。

以上の実験結果より、スポット加熱法は、 SiO_2 では1 mm程度の厚さの試料まで適用可能であることがわかった。これ以上薄い試料への適用の可能性については、後に考察する。

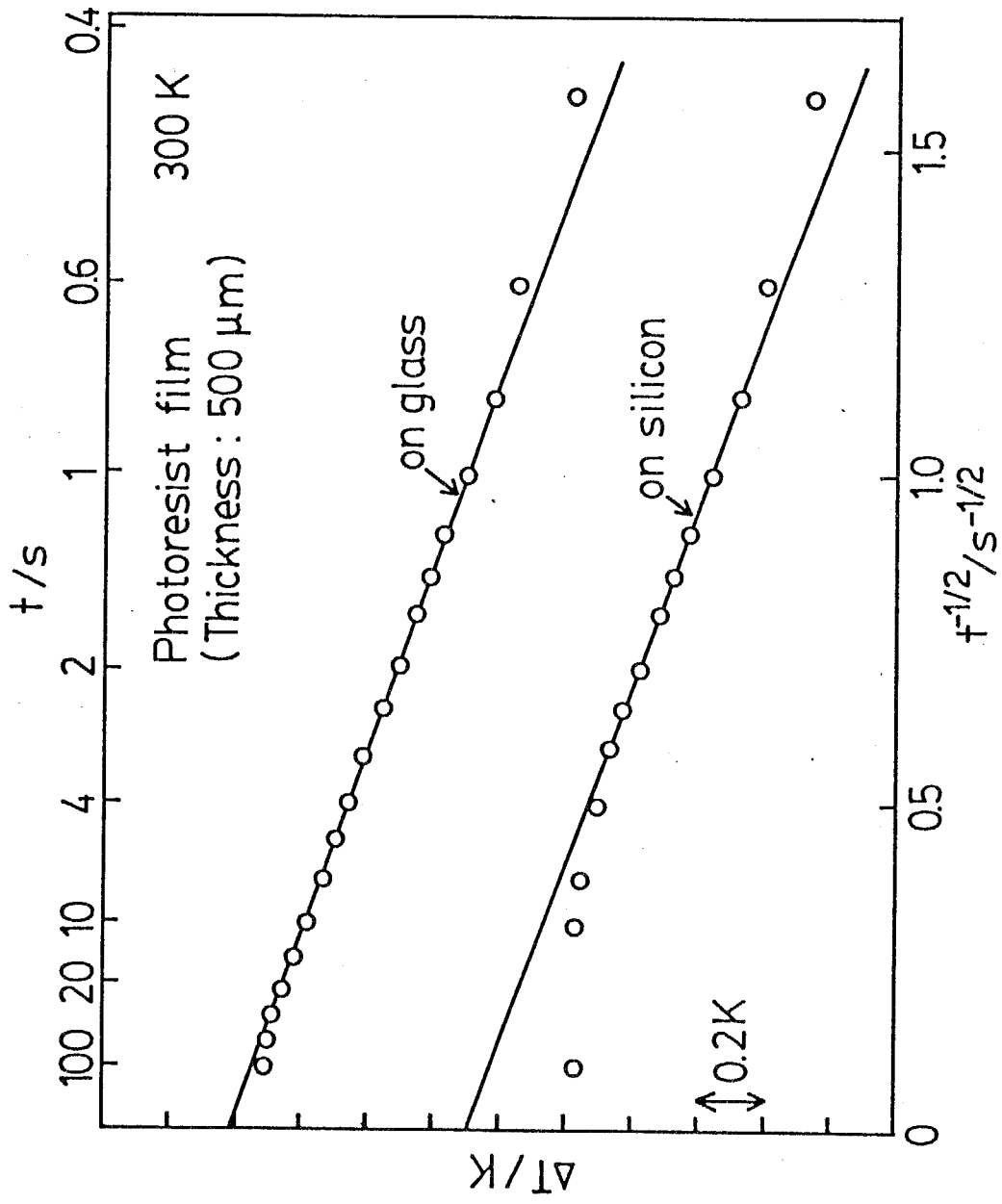


Fig. 5-8 Surface-temperature increase of the photoresist films formed on a glass and a silicon substrates.

Table 5-2 Thermal conductivity and thermal diffusivity of thin materials.

SiO ₂ (Thickness:1mm)	$\lambda / W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\kappa / m^2 \cdot s^{-1}$
SiO ₂ /Si	0.948	8.75x10 ⁻⁷
	0.927	9.00x10 ⁻⁷
SiO ₂ /Si ₃ N ₄	1.06	8.97x10 ⁻⁷
	1.04	7.97x10 ⁻⁷
SiO ₂ /rubber	1.05	11.2x10 ⁻⁷
	1.22	8.68x10 ⁻⁷
	0.908	8.03x10 ⁻⁷
SiO ₂ (Thickness:10mm)	0.911 - 1.09	7.33 - 9.03x10 ⁻⁷
Glass(Thickness:200 μm)	$\lambda / W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\kappa / m^2 \cdot s^{-1}$
Glass/Si	0.758	5.33x10 ⁻⁷
	0.797	5.74x10 ⁻⁷
Glass/Si ₃ N ₄	0.824	6.83x10 ⁻⁷
	0.815	6.28x10 ⁻⁷
Glass/rubber	0.753	5.17x10 ⁻⁷
	0.765	5.02x10 ⁻⁷
Glass(Thickness:10mm)	0.663 - 0.740	5.41 - 7.03x10 ⁻⁷
Photoresist film (positive type)	$\lambda / W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\kappa / m^2 \cdot s^{-1}$
on silicon		
Thickness:750 μm	0.428	2.73x10 ⁻⁷
	0.443	2.85x10 ⁻⁷
	0.446	2.81x10 ⁻⁷
:500 μm	0.521	2.05x10 ⁻⁷
	0.498	2.33x10 ⁻⁷
	0.515	2.46x10 ⁻⁷
on glass		
Thickness:500 μm	0.521	3.14x10 ⁻⁷
	0.530	3.27x10 ⁻⁷
	0.545	2.82x10 ⁻⁷
:230 μm	0.488	6.36x10 ⁻⁷
	0.496	6.61x10 ⁻⁷
	0.493	6.64x10 ⁻⁷
glass	0.766 - 0.800	9.17 - 10.3 x10 ⁻⁷ (measured)
silicon ⁽¹⁵⁾	145	0.9x10 ⁻⁴
silicon nitride	20	8x10 ⁻⁷ (measured)

5-5. 考察

5-5-1. 熱伝導率と熱拡散率の測定誤差

まず、 λ および κ の相対誤差の計算を行う。式(7)および(8)より、 λ と κ は、それぞれ、次式のように表せる。

$$\lambda = Q/\pi a \Delta T(\infty) \quad (8)$$

$$\kappa = (0.2179Q/\pi S \lambda) \quad (9)$$

ここで、 $S = d\Delta T/d(1/t^{1/2})$ である。

式(8)および(9)に誤差伝播の法則を適用すると、以下の式が導ける。

$$|\Delta \lambda / \lambda| = [(\Delta Q/Q)^2 + (\Delta a/a)^2 + \{ \Delta (\Delta T(\infty)) / \Delta T(\infty) \}^2]^{1/2} \quad (10)$$

$$|\Delta \kappa / \kappa| = 2 \times [(\Delta Q/Q)^2 + (\Delta S/S)^2 + (\Delta \lambda / \lambda)^2]^{1/2} \quad (11)$$

式(10)および(11)における各因子は、計測器の精度から以下のように見積もれる。

$$|\Delta Q/Q| = 0.029, \quad |\Delta a/a| = 0.050,$$

$$|\Delta (\Delta T(\infty)) / \Delta T(\infty)| = 0.0073, \quad |\Delta S/S| = 0.046$$

ただし、 $\Delta T(\infty)$ と ΔS については、 ΔT の $1/t^{1/2}$ に対するプロットから最小二乗法を用いて統計的に求めた。これらの値を式(10)に代入して計算すると、

$$|\Delta \lambda / \lambda| = 0.058$$

となる。また、この値を用いて式(11)を計算すると、

$$|\Delta \kappa / \kappa| = 0.16$$

となる。したがって、熱伝導率および熱拡散率に対する相対誤差は、それぞれ、5.8 % と 16 % である。

つぎに、測定値のばらつきについて考察する。測定は、8種類の試料を用いて、1つの試料について少なくとも3つの異なったセルで行なった。その結果を示したTable 5-1およびTable 5-2から、熱伝導率に対するばらつきの程度と再現性は約10 %、また熱拡散率に対するばらつきの程度と再現性は約20 %で

ある。このばらつきの大きさは、それぞれ、ホットストリップ法の10%と50%という値⁽⁴⁾と比較すると小さい。この原因は、ホットストリップ法では、電圧測定の困難な測定開始から1 s以内のデータを用いなければならないのに対して、スポット加熱法では電圧測定の比較的容易な1 s以降のデータで解析が可能であるためであると考えられる。

一方、本測定法には実験上の誤差要因として、(1)試料面でのレーザー光の反射、(2)透過光の影響、(3)ふく射の影響、(4)空気側への伝熱、(5)試料界面の熱抵抗、(6)銀ペーストの影響、(7)レーザーパワーの分布の影響の7つが考えられるので、以下順番にその影響を考察する。

5-5-1-1. 試料面でのレーザー光の反射

この影響を見積もるために、3.5 mWのレーザー光出力時に銀ペーストと黒色塗料を塗った試料面からの反射光のパワーを測定した。その結果、反射光のパワーはパワーメータのドリフト内であり、大きく見積もっても0.1 mW以下である。よって、これによる誤差は3%以内であると推定できる。

5-5-1-2. 透過光の影響

薄いガラス上に銀ペーストと黒色塗料を塗り、3.5 mWのレーザー光を照射した。このときの裏面への透過光のパワーを測定した。透過光は目では確認できるが、そのパワーもパワーメータのドリフト内であり、最大0.1 mW程度と見積もれる。したがって、これによる誤差も3%以内であると推定できる。

5-5-1-3. ふく射の影響

測定による試料面の温度上昇は、高々2 Kである。300 Kでの測定におけるふく射による熱流束の最大値を、黒体近似でシュテファン-ボルツマンの法則を

用いて計算すると、

$$F_{\text{radiation}}/\text{W}\cdot\text{m}^{-2} = 5.67 \times 10^{-8} \times (302^4 - 300^4) = 12.37$$

となる。一方、3.5mWの熱が全て格子伝導で散逸とした場合、その流束は、

$$F_{\text{lattice}}/\text{W}\cdot\text{m}^{-2} = 3.5 \times 10^{-3} / \pi a^2 = 1115$$

と計算される。この比を考えれば、ふく射による誤差は1%程度である。また、試料の放射率を考慮すれば、この誤差はさらに小さくなり、無視できると考えられる。

5-5-1-4. 空気側への伝熱

空気側への伝熱機構として、熱伝導と対流が考えられる。まず、熱伝導による影響について考察する。粗い近似として、CarslawとJaeger⁽⁶⁾の、「異なった材料の接合面に一定の熱流束を供給する熱源がある場合、各々の材料に散逸する熱流束の比はどうか」という問題に対する解を用いる。試料面から試料側へ流れる熱流束を F_s 、空気側へのそれを F_a とすると、この比は、

$$F_s/F_a = (\kappa_a^{1/2} / \lambda_a) \times (\lambda_s / \kappa_s^{1/2})$$

で表せる。添え字のsとaは、それぞれ試料と空気を表している。試料として、 SiO_2 を考える。 $\kappa_a/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 0.187 \times 10^{-4}$ ⁽⁶⁾、 $\lambda_a = 0.024 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ⁽⁶⁾、 $\kappa_s/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 9 \times 10^{-7}$ 、 $\lambda_s/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 1$ を代入すると、 $F_s/F_a = 189.9$ となり、ほとんどの熱は SiO_2 側に流れることになる。これによる誤差は約0.5%である。

また、対流の影響については、強制対流と自然対流の2つを考える必要がある。しかしながら、実際の実験においては、試料は円筒形の容器の中に設置されているので、強制対流の影響は無いと考えて良い。したがって、ここでは自然対流の影響についてのみ考察を加える。

自然対流の影響についても、定常的な対流（層流）によるものと非定常的な

対流（乱流）によるものの2つについて考える必要がある。

温度の異なる無限に広がる2つの平板の間の流体において、定常的な対流の発生の有無は、レイリー数の大きさを予測することができる⁽¹⁶⁾。レイリー数は、

$$Ra = L^3 \beta g \Delta T / \nu \kappa \quad (12)$$

で定義された無次元数であり、上面が一定温度ではあるが自由面の場合には、この値が1100以上で、定常的な対流が生ずる。ここで、Lは代表長さ、 β は流体の体積膨張率、gは重力加速度、 ΔT は温度差、 ν は流体の動粘性係数である。

スポット加熱法では、加熱部分の半径が1 mmであるので、上記の「無限に広がる」という条件を満たしているとは言い難い。しかし、対流が発生する可能性については、近似的に、レイリー数の大きさを予測できると考えられる。そこで、以下で、本実験条件の場合のレイリー数を計算する。

室温における空気の場合、 $\beta = 3.673 \times 10^{-3}$ ⁽¹³⁾、 $\nu / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 1.408 \times 10^{-5}$ 、 $\kappa / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 0.187 \times 10^{-4}$ ⁽⁶⁾である。ここで ν の値は、空気の密度 $\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1.293$ ⁽¹³⁾と粘性係数 $\eta / \text{Pa} \cdot \text{s} = 1.82 \times 10^{-5}$ ⁽¹³⁾の値を用いて、 $\nu = \eta / \rho$ の関係式から求めた。また、 $g / \text{m} \cdot \text{s}^{-2} = 9.8$ である。

試料表面の温度が初期の温度より約3 K上昇した時点においても、試料表面から上部に少なくとも7 mm離れた空気の温度は、初期の温度と等しかった。そこで、代表長さと温度差をそれぞれ、 $L / \text{m} \leq 7 \times 10^{-3}$ 、 $\Delta T / \text{K} = 3$ とする。

これらの値を式(12)に代入して、レイリー数を計算すると、

$$Ra \leq 140$$

となる。この値は、対流発生の臨界値である1100の1/8程度の大きさである。また、通常の実験においては、 $\Delta T(\infty)$ が1～2 K程度であることと、データの解析において重要な、測定開始から10 s以内の時間範囲においては、 ΔT がさらに小さいことを考慮すると、Raの大きさはさらに小さくなる。したがって、

本測定においては、定常的な対流が発生する可能性は低く、その伝熱への影響は無視できると考えられる。

また、非定常的な対流が発生する場合には、熱電対の起電力が揺らぐので、データの解析にはその影響のない部分を用いればよい。通常の実験条件下では、測定開始から10 s以内においては、このような対流は発生しなかった。しかし、試料表面の温度上昇が2 K以上となるシリコンゴムなどの測定の場合には、10 s以降において起電力の揺らぎが観測された。

以上のように、本測定においては対流の影響は無視できると考えられる。しかし、熱伝導率の小さい試料を測定する場合には、 ΔT が大きくなるので、対流の影響が無視できなくなる可能性がある。そのような場合は、試料を下向きに設置し、レーザを試料の下から照射するようにする、あるいは試料を真空チャンバ内に設置することが必要である。

5-5-1-5. 試料界面の熱抵抗

長時間側のみのデータを用いた解析においては、試料表面の温度上昇の絶対値を用いるので、界面抵抗の影響を受けると考えられる。しかし、短時間側と長時間側の両方のデータを用いる場合は、温度上昇の時間に対する変化、つまりFig. 5-5および5-6に示した直線の傾きしか用いないので、界面抵抗の影響は受けない。

5-4-1.において、 SiO_2 に関して短時間側と長時間側の両方のデータを用いて解析した場合は、 $\lambda / W \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1.04$ 、 $\kappa / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 8.78 \times 10^{-7}$ と計算された。一方、長時間側のデータのみを用いて解析した場合は、 $\lambda / W \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1.07$ 、 $\kappa / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 8.27 \times 10^{-7}$ となり、これらはよく一致していた。以上のことより、界面抵抗の影響は無視できると考えられる。

5-5-1-6. 銀ペーストの影響

銀ペーストの熱容量によって、試料に与えることを目的とした熱流束の一部が失われる可能性がある。この影響について、実験的および理論的考察を加える。

銀ペーストの影響を実験的に調べるために、塗布面積を変えて測定を行なった。用いた試料は、Fused-SiO₂である。

Fig. 5-9は、測定された熱伝導率および熱拡散率と塗布部分の直径との関係を示す。塗布部分の直径が3～5 mmの範囲内では、熱伝導度はその直径に依存せず、ばらつき誤差内で一定となっている。一方、熱拡散率は3～4 mmでは直径に依存せず、ばらつき誤差内で一定となっているが、4 mmより大きい部分では直径とともに大きくなる傾向がある。本実験では塗布部分の直径を2～3 mm程度としているので、銀ペーストの影響は、ばらつき誤差内で無視できるものと考えられる。

また、銀ペーストの厚さに関しても、その厚さが約200 μm以下の場合には、熱伝導率と熱拡散率に及ぼす銀ペーストの影響がばらつき誤差内で無視できることを確認した。

次に、試料を加熱するために与えられた熱流束が銀ペーストによって損失する割合を以下のようにして計算した。

本実験では、銀ペーストを直径2～3 mm、厚さ100～200 μmの範囲に塗布している。また、レーザーによる加熱部分の直径は2 mmである。したがって、銀ペースト内では、熱は1次元的に伝導していると考えられる。

その場合、銀ペースト内の熱流束の分布 F は、半無限を仮定すると、以下の式で表せる⁽⁶⁾。

$$F = F_0 \operatorname{erfc}(z/(4\kappa t)^{1/2}) \quad (13)$$

ここで、 F_0 は銀ペーストの表面に供給された熱流束、 z は表面から深さ方向へ

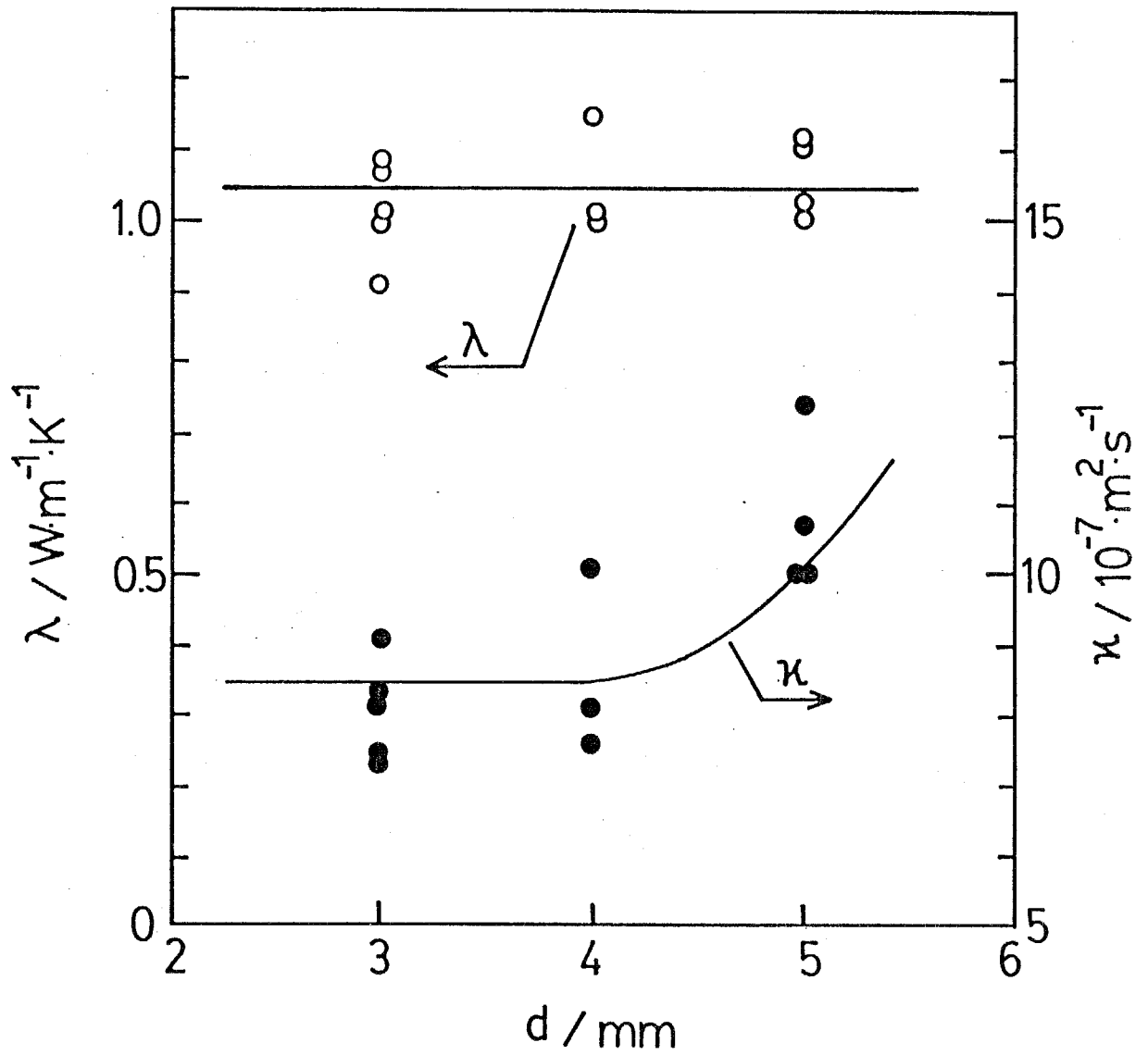


Fig. 5-9 Dependence of the thermal conductivity, λ and the thermal diffusivity, κ of fused-SiO₂ on the diameter, d of the portion coated with silver paste.

の距離， κ は銀ペーストの熱拡散率， t は熱を供給し始めてからの時間である。

銀ペーストの熱拡散率は，金属の銀の熱拡散率⁽⁶⁾より1桁小さいと仮定して， $\kappa/m^2 \cdot s^{-1} = 1.71 \times 10^{-5}$ を用い， $z/\mu m = 200$ における F/F_0 の値を $t/s = 1$ について計算すると， $F/F_0 = 0.97$ となる。したがって，測定開始1 s後の供給熱量の銀ペーストによる損失は，3%である。

しかし，式(13)からわかるように， F/F_0 の値は，時間とともに1に近づくこと，また実際の実験においては，銀ペーストは半無限ではなく，熱伝導率の小さい SiO_2 などの試料上に塗布されていることを考慮すると，銀ペーストの深さ方向には熱流束はほぼ一定であり，銀ペーストの測定への誤差は無視できると考えられる。また逆に，測定試料の熱伝導率の大きさが銀ペーストと同程度以上となった場合には，この影響は大きくなってくるので，温度の測定方法を考え直す必要がある。

なお，銀ペーストの影響に関するさらに詳細な検討は，6-5-1-2.において行う。

5-5-1-7. レーザパワーの分布の影響

フーリエの方程式を解く際に，パワーの分布は均一であると仮定した。しかし，実際はレーザビームはガウス形の強度分布を持っているので，このことが誤差の要因となり得る。この影響による誤差の定量的な考察は非常に困難であるが，以下のような理由でこの分布の影響を受けていないと考えている。

5-5-1-6.において，銀ペーストの深さ方向には熱流束が一定であることがわかった。これは，銀ペーストの熱拡散率が高いことに起因している。また，このことは，熱流束の平面分布も一定になるように作用する。したがって，レーザのパワーの分布は銀ペースト内で均一化され，試料表面には均一な熱流束が供給されると考えられる。

以上に述べた推論の妥当性は、実験結果によって裏付けられる。この測定がレーザの強度分布の影響を受けていると仮定する。熱電対はレーザビームの中心部分の温度を測定するように設置されているので、この場合、パワーの分布が平均化されパワーが加熱半径内で均一である場合より、温度を高く測定することになる。温度が高く測定された場合、式(8)より熱伝導率は実際の値より小さく測定されることがわかる。しかし、実験結果は文献値とよく一致していた。この結果は、レーザのパワーが加熱半径内で均一化されていることを示唆する。

したがって、レーザパワーの分布の影響は無視できると考えられる。

5-5-2. 薄膜への適用の可能性

現在までの実験では、 SiO_2 では厚さが1 mmの試料まで測定が可能であることが確認された。しかしこれ以上試料が薄くなると、(1)試料が半無限であるという仮定が破綻し、5-2.で述べた解析解が成立しなくなる、(2)試料の厚さと比較して、熱電対の大きさが相対的に大きくなり、温度測定が不適切となるという問題が出てくる。そこで、スポット加熱法の薄膜への適用可能性について、測定系の改良をも含めて考察する。

まず(1)に関して、スポット加熱法を1 mmより薄い SiO_2 に適用した場合は、温度上昇が $1/t^{1/2}$ に比例する部分がますます短くなり、測定誤差が大きくなる、あるいは測定が不可能になることが考えられる。この事態を回避する方法として以下のことが考えられる。

式(5)の近似の適用範囲より、長時間側のデータが直線にのり始める時間 t_s は、加熱部分の半径 a と次のような関係にある。

$$1 = 2(\kappa t_s)^{1/2}/a$$

この式より、 a を小さくすると t_s も小さくなることが分る。このことは、レー

ザビームをレンズによって絞り，加熱半径 a を小さくすると，より短時間側から直線にのり始め，直線部分が長くなることを意味している。

また，試料表面に照射する熱量 Q を小さくすれば，温度上昇が小さくなるので，直線からの離脱時間が長時間側に延びることが期待できる。

したがって， a や Q を小さくすることによって，スポット加熱法をさらに薄い材料に適用することが可能であると考えられる。

次に，(2)の熱電対の大きさの問題に関しては，薄膜の場合の温度測定には，(1)市販のより細い熱電対(直径 $25\ \mu\text{m}$)を用いる，(2)蒸着によって作製される薄膜熱電対を用いる，(3)放射温度計に代表される非接触形の温度計を用いるなどの改良を加える必要がある。

第6章では，以上に述べた2つの問題点を解決することにより，新しい方法を開発し， SiO_2 薄膜の熱伝導率と熱拡散率の測定を行ない，その構造と熱物性値の関係について考察する。

5-6. 結言

薄い材料の熱伝導率と熱拡散率の測定方法として，スポット加熱法を開発した。

まず，その測定原理を理論的に考察した。次に，その測定方法を厚さ $10\ \text{mm}$ 程度の材料に適用し測定した結果，測定値は文献値と非常に良く一致した。これより本測定方法の妥当性が確認できた。また，本方法で，厚さ $1\ \text{mm} \sim 200\ \mu\text{m}$ 程度の薄い材料についても測定を行なった。その結果，測定値は厚い材料の値と良く一致し， SiO_2 では $1\ \text{mm}$ 程度の厚さまで適用可能であることを確認した。

最後に，測定誤差の要因とその大きさについて考察を行なった。また，さらに薄い試料に適用する場合の測定系の改良についても考察した。

スポット加熱法は、種々の材料、特に厚さの薄い材料の熱伝導率と熱拡散率の測定法として非常に期待できる方法である。

文献

1. A. Ono, T. Baya, H. Funamoto and A. Nishikawa: Jap. J. Appl. Phys., 25, (1986), L808.
2. 八田一郎, 加藤良三, 安積忠彦, 岸証, 前園明一: 第35回応用物理学関係連合講演会, 28p-T-3 (1988).
3. 永田和宏, 須佐匡裕, 後藤和弘: 鉄と鋼, 69 (1983) 1417.
4. 須佐匡裕, 永田和宏, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 51 (1987) 651.
5. 久芳完治: 卒業論文, 東京工業大学, (1987).
6. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids, Oxford Univ. Press (1959), 264, 87, 497, 75.
7. S. E. Gustafsson, E. Karawachi and M. N. Khan: J. Phys. D, Appl. Phys., 12 (1978), 1411.
8. K. L. Wray and T. J. Connolly: J. Appl. Phys., 30 (1959), 1702.
9. K. K. Kelley: Critical evaluation of high temperature heat capacities of inorganic compounds, US Bur. Mines, Bull No. 476 (1949), quoted by O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon (1979).
10. R. M. Burger and R. P. Donovan: Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology, Vol. 1, PRENTICE-HALL, INC., New Jersey (1967).
11. 須佐匡裕: 修士論文, 東京工業大学, (1982).
12. 大内義昭, 吉田俊明, 加藤栄一: 日本金属学会誌, 41 (1977), 865.
13. 東京天文台編: 理科年表, 丸善, (1985).
14. W. Lynch: Handbook of Silicone Rubber Fabrication, Litton Educational Publishing, Inc. (1978).

15. 垂井康夫：半導体デバイス（電気学会），オーム社，（1983）.
16. エリ・ランダウ，イェ・リフシツ（竹内 均 訳）：流体力学1，
東京図書(株)，（1982），231.

第6章 スポットパルス加熱法によるシリカ薄膜の熱伝導率と熱拡散率の測定

本章で用いる記号

	意 味	単 位
a	: $a = T_1/T$ 1周期に対する加熱時間の割合	-
c	: $c = r/(\kappa T)^{1/2}$ 温度変化の周期的な項を計算するためのパラメータ	-
C_p	: 単位質量当りの比熱	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
d	: 試料の厚さ	m
D	: 熱電対の線径 (直径)	m
f	: $f = 1/T$ チョッパーの周波数	Hz
l	: フォノンの平均自由行程	m
n	: 負でない整数 $n = 0, 1, 2, \dots$	-
P	: $P = \pi \lambda r^2 T^{1/2} v_p / \kappa^{1/2} Q T_1$ 温度変化の周期的な項を計算するためのパラメータ	-
q	: 熱流束	$W \cdot m^{-2}$
q_0	: 試料表面に供給される熱流束	$W \cdot m^{-2}$
Q	: レーザのパワー	W
r	: 加熱部分の半径	m
S	: $\Delta \theta$ を $1/t^{1/2}$ に対してプロットしたときに得られる直線の傾き	$K \cdot s^{1/2}$
t	: 時間	s
t_d	: $\Delta \theta$ と $1/t^{1/2}$ 間の直線関係が破綻する時間	s
t_s	: $\Delta \theta$ と $1/t^{1/2}$ 間に直線関係が成立する時間	s

T	: $T = 1/f$ 加熱周期	s
T_1	: 1周期の間に加熱される時間	s
v	: 音速	$m \cdot s^{-1}$
v_p	: 温度変化の周期的な部分を表す項	K
ΔV	: 熱電対の起電力変化	V
x	: 試料表面の位置	m
X_{SiO_2}	: SiO_2 のモル分率	-
y	: 試料表面の位置	m
z	: 試料表面からの深さ	m
$\Delta \theta$: 試料表面の温度上昇	K
$\Delta \theta(\infty)$: $t = \infty$ における $\Delta \theta$	K
κ	: 熱拡散率	$m^2 \cdot s^{-1}$
λ	: 熱伝導率	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
λ_0	: バルクの熱伝導率	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
λ_z	: 試料表面から深さ z における熱伝導率	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
ρ	: 密度	$kg \cdot m^{-3}$
τ	: $\tau = 2(\kappa t)^{1/2}/r$	-

6-1. 緒言

第5章においては、比較的薄い材料の熱伝導率と熱拡散率を測定する方法として、スポット加熱法を開発し、さらにスポット加熱法を薄膜に適用する場合に生じると予測される問題点、すなわち(1)半無限の仮定が破綻する可能性があること、(2)直径100 μm の熱電対による温度測定が不適切となる可能性が強いことを指摘した。また、(1)に関しては、加熱半径を小さくすることや照射する熱量を小さくすることが有効であること、(2)に関しては、さらに微小な

熱電対を用いることや非接触形の温度計を使用することが有効であることを提案した。

本章では、薄膜の熱伝導率と熱拡散率を測定するために、以上の提案の中で照射熱量を小さくする方法と熱電対をさらに微小化する方法を用いる。それは、以下のような理由による。

(1)の問題に関して、加熱半径を小さくする方法を採用する場合には、レーザービームをレンズによって縮小することが必要となる。その場合、縮小された加熱半径の大きさの決定は、幾何光学的に単純には行えないので、困難である。また測定の実作業の観点からは、光学系のわずかなくいるが加熱半径に大きく影響するので、加熱半径を常に一定にしておくことが困難であるという問題が出てくる。

そこで、本研究では照射熱量を小さくする方法を選択する。この方法としては、レーザーの出力を低下する方法とチョッパーによって断続的に熱を供給し、実効的に熱量を小さくする方法とがある。ここでは、チョッパーを用いる方法を採用する。それは、熱を断続的に供給した場合には、熱の供給が行われていない時間に試料内のフォノンの減衰が起こるので、連続的に供給した場合と比較して、半無限の仮定が破綻するまでの時間が延長されると予想されるからである。ここで、チョッパーによって周期的に熱を供給する方法を用いたスポット加熱法という意味で、本章で開発する方法をスポットパルス加熱法と称する。

また(2)に関しては、測定原理から考えれば、非接触形の温度計を用いることが望ましい。しかしながら、室温付近の温度測定が可能な既存の非接触形温度計の温度分解能および時間分解能が、それぞれ、 0.1 K および 0.4 s であるので、本測定における温度変化を追従することは不可能である。そこで、本研究においては、熱電対が測定に影響しないことを確認して、それを微小化する方法を選択した。

本章では、第5章の結果および上述の考察に立脚して、以下のことを目的として研究を行う。すなわち、それは、

(1) スポット加熱法の問題点に着目して、それを解決できるように測定方法を改良することによって、さらに薄い膜に適用可能な方法として、スポットパルス加熱法を開発すること、

(2) スポットパルス加熱法を用いて、形成方法の異なるシリカ薄膜の熱伝導率と熱拡散率を測定すること、および、

(3) シリカ薄膜の構造と熱伝導率の関係について考察することである。

6-2. 測定原理

Fig. 6-1に示すように、半無限の大きさをもつ試料が $z \geq 0$ の部分にあり、試料の単面である $z = 0$ の平面の一部が半径 r の円状に均一に加熱されているとする。さらに、加熱は周期的に行われ、熱は試料側だけに散逸すると仮定する。加熱周期をFig. 6-2に示す。加熱は、周期 T (s) のうち、 T_1 (s) だけ行われるものとする。この場合、加熱部分の温度は、Fig. 6-3に示すように変化すると予想される。

以上のような条件下でのフーリエの方程式の解は、Jaeger⁽¹⁾およびCarslawとJaeger⁽²⁾によって求められており、試料の $x = y = z = 0$ の位置の温度上昇($\Delta \theta$)は、次式によって表せる。

$$\Delta \theta = (QT_1/\pi r \lambda T) \tau \{ \pi^{-1/2} - \text{ierfc}(1/\tau) \} + v_p \quad (1)$$

ここで、 Q は単位時間当りに供給される熱量、 λ は熱伝導率である。また、 τ は、熱拡散率 κ を用いて、 $\tau = 2(\kappa t)^{1/2}/r$ で定義される無次元数であり、 $\text{ierfc}(x)$ は、 $\text{ierfc}(x) = \exp(-x^2)/\pi^{1/2} - x \cdot \text{erfc}(x)$ で定義される関数である。

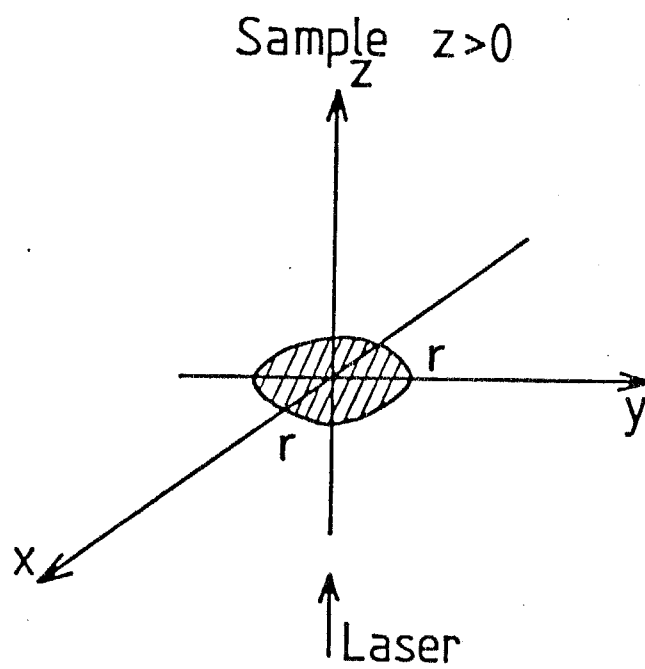


Fig. 6-1 Principle of the spot pulsed-heating method with the coordinate system used for analyzing the Fourier's equation.

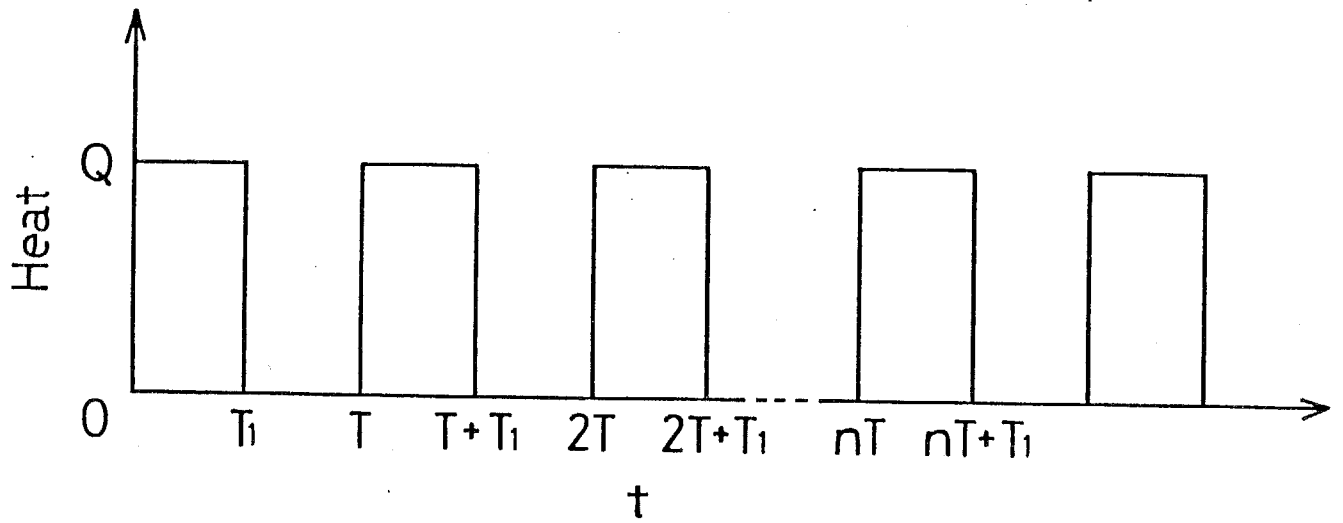


Fig. 6-2 Timing chart for supplying heat pulse.

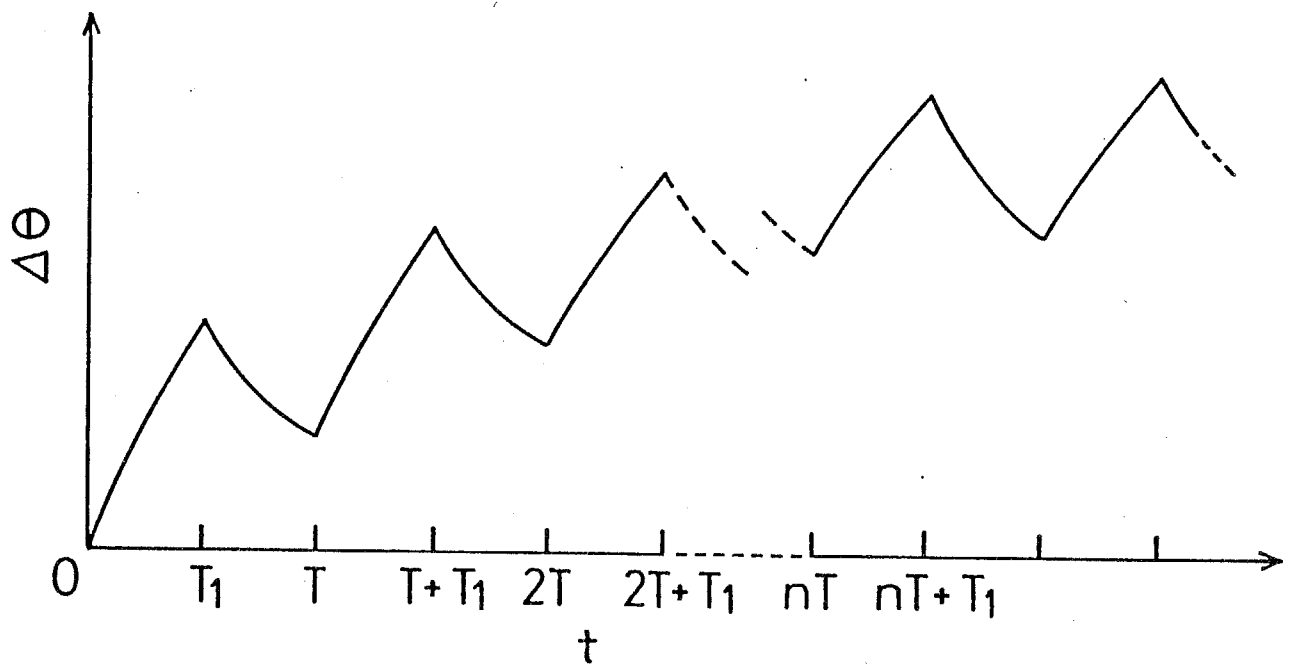


Fig. 6-3 Expected temperature increase of the sample surface during supplying heat pulse shown in figure 6-2.

v_p は温度変化の周期的な部分を表す項であり，各加熱パルスの加熱終了時，すなわち， $t = nT + T_1$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)における v_p の値は以下の式で表せる。

$$\begin{aligned}
 v_p = & (QT_1 \kappa^{1/2} / \pi r^2 \lambda T^{1/2}) \cdot [\{2/(\pi a)^{1/2}\} \cdot \{1 - \exp(-c^2/4a)\} \\
 & + (c/a) \operatorname{erfc}(c/2a^{1/2}) - c \\
 & + (2/\pi a) \int_0^\infty [\exp(-a\xi^2) \cdot \{\exp(-(1-a)\xi^2) - \exp(-\xi^2)\} \cdot \\
 & \quad \{1 - \cos(c\xi)\} / \xi^2 \{1 - \exp(-\xi^2)\}] d\xi] \quad (2)
 \end{aligned}$$

ここで， $a = T_1/T$ ， $c = r/(\kappa T)^{1/2}$ である。

式(2)を次式のように変形する。

$$\begin{aligned}
 & v_p \pi r^2 \lambda T^{1/2} / QT_1 \kappa^{1/2} \\
 = & \{2/(\pi a)^{1/2}\} \cdot \{1 - \exp(-c^2/4a)\} \\
 & + (c/a) \operatorname{erfc}(c/2a^{1/2}) - c \\
 & + (2/\pi a) \int_0^\infty [\exp(-a\xi^2) \cdot \{\exp(-(1-a)\xi^2) - \exp(-\xi^2)\} \cdot \\
 & \quad \{1 - \cos(c\xi)\} / \xi^2 \{1 - \exp(-\xi^2)\}] d\xi \\
 = & P \quad (3)
 \end{aligned}$$

Pの値は， a と c の値を与えれば数値計算によって求めることができる。Fig. 6-4は，その計算結果を示す。 c が1以上の範囲で，Pはほとんど c に依存しなくなることは，Jaeger⁽¹⁾によって示されているが，Fig. 6-4からも確認できる。

測定に際しては， T ， T_1 および r の値は既知であるから，試料の κ のおおよその値がわかれば，Fig. 6-4からPを求めることができる。たとえば， SiO_2 の場合は， $\kappa \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であるから，測定条件を $T/\text{s} = 0.5$ ， $T_1/\text{s} = 0.1$ ， $r/\text{m} = 1 \times 10^{-3}$ と設定すると， $a = T_1/T = 0.2$ ， $c = 1.41$ となり， $P = 1.62$ と決定される。したがって，Pは定数となり，式(3)より v_p は，

$$v_p = QT_1 \kappa^{1/2} P / \pi r^2 \lambda T^{1/2} \quad (4)$$

と表せる。

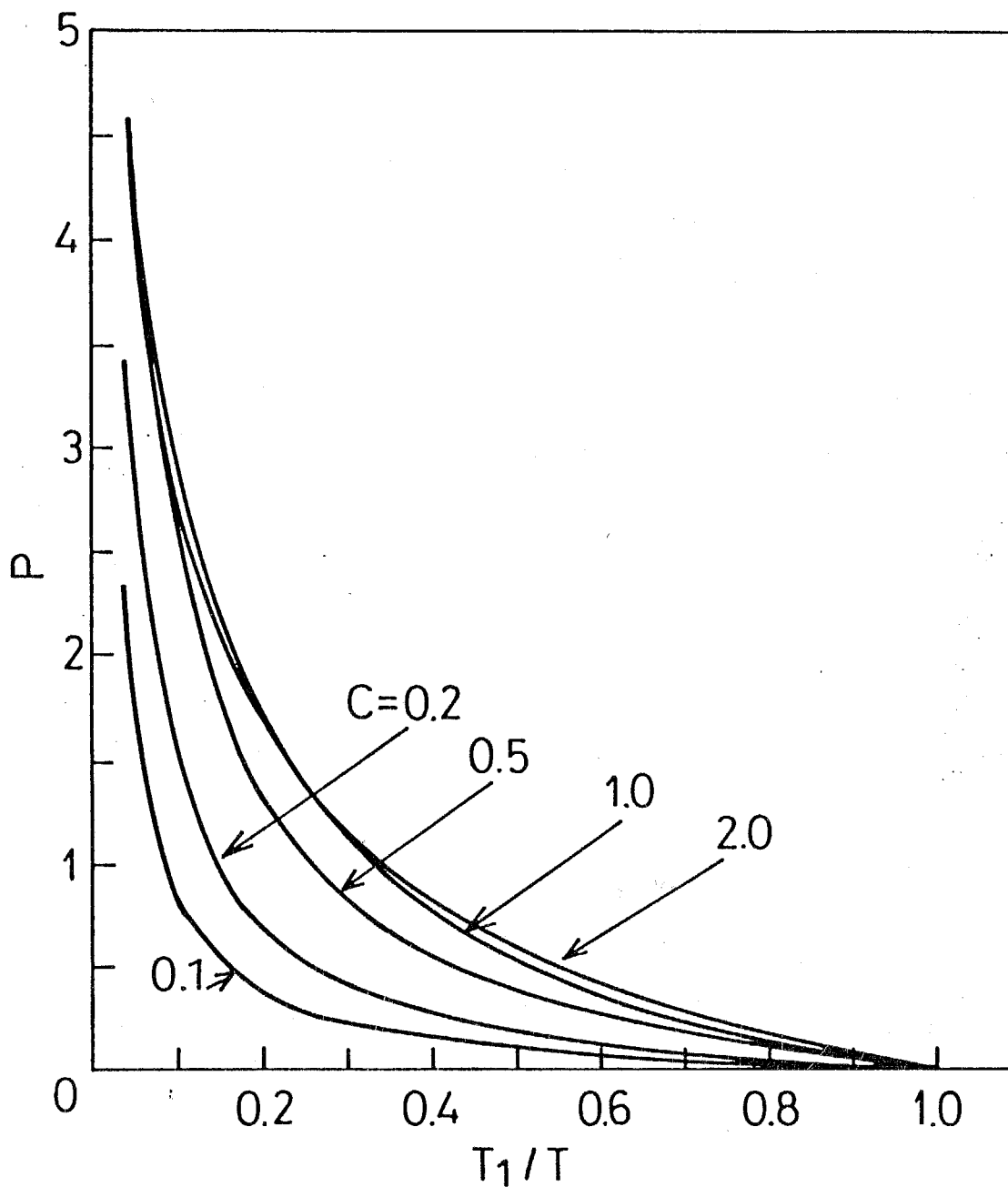


Fig. 6-4 Relation between P and T_1/T for various values of c.

Here P is the calculated values of equation (3). T_1/T is the ratio of heating time to the period and c is the value of $r/(\kappa T)^{1/2}$, where r, κ and T express the radius of heating circle, thermal diffusivity and the period for heat supply, respectively.

式(4)を式(1)に代入すると、 $t = nT + T_1$ における温度上昇 $\Delta \theta$ は次式のよう
 に与えられる。

$$\Delta \theta = (QT_1/\pi r \lambda T) \tau \{ \pi^{-1/2} - \text{ierfc}(1/\tau) \} + QT_1 \kappa^{1/2} P / \pi r^2 \lambda T^{1/2} \quad (5)$$

ここで、 $a = T_1/T = 1$ の場合を考える。この場合、Fig.6-4より $P = 0$ と
 なるので、式(5)は次のような簡単な式になる。

$$\Delta \theta = (Q/\pi r \lambda) \tau \{ \pi^{-1/2} - \text{ierfc}(1/\tau) \}$$

この式は、5-2.で用いたスポット加熱法の式である。

また、5-2.においても述べたように、 $\tau \geq 1$ の場合は、

$$\tau \{ \pi^{-1/2} - \text{ierfc}(1/\tau) \} = 1 - 0.4358/\tau \quad (6)$$

と近似することができる。この近似を式(5)に適用し、また $\tau = 2(\kappa t)^{1/2}/r$
 を代入すると、以下のような式が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta \theta = & (QT_1/\pi r \lambda T^{1/2}) \cdot (1/T^{1/2} + \kappa^{1/2} P/r) \\ & - (0.2179T_1 Q/\pi \lambda \kappa^{1/2} T) \cdot (1/t^{1/2}) \end{aligned} \quad (7)$$

式(7)は、 $t = nT + T_1$ における温度上昇 $\Delta \theta$ と $1/t^{1/2}$ との間に直線関係が
 成り立つことを意味している。式(7)の傾きを S とし、 $t = \infty$ に対応する $\Delta \theta$
 軸の切片を $\Delta \theta(\infty)$ とすると、それぞれ、次式が成立つ。

$$S = - 0.2179T_1 Q/\pi \lambda \kappa^{1/2} T \quad (8)$$

$$\Delta \theta(\infty) = (QT_1/\pi r \lambda T^{1/2}) \cdot (1/T^{1/2} + \kappa^{1/2} P/r) \quad (9)$$

式(8)および(9)において、未知数は λ と κ のみであり、他は測定条件として設
 定する値や測定結果より得られる値である。したがって、式(8)と(9)を連立さ
 せて解くことにより、熱伝導率 λ と熱拡散率 κ を求めることができる。さらに、
 $\rho C_p = \lambda/\kappa$ (ρ :密度, C_p :単位質量当りの比熱)の関係を用いると、単
 位体積当りの比熱も求めることが可能である。

また、 P の値を求めるために必要な κ のおおよその値は、以下のような方法
 で推定することができる。近似式(6)を用いることが可能な τ の最小値は、Fig.

5-3より約1である。したがって、 $\tau \sim 1$ のときに、 $\Delta\theta$ は $1/t^{1/2}$ に対して直線的に変化し始めると考えてよい。その時間を t_s とすると、 t_s は、

$$1 \sim 2(\kappa t_s)^{1/2}/r \quad (10)$$

の関係を満足する。 t_s は、 $\Delta\theta$ と $1/t^{1/2}$ のグラフより読み取ることができるので、式(10)より、 κ の値を見積もることが可能である。

6-3. 実験方法

6-3-1. 測定装置と測定手順

Fig. 6-5は実験装置図を示す。試料の表面に直径100, 50, 25 μm のクロメル・アルメル(CA)熱電対あるいはクロメル・コンスタンタン(CRC)の薄膜熱電対を設置した。CA熱電対は、銀ペーストを直径2~3mm, 厚さ100~200 μm の円状にそれを覆うように塗布することによって固定した。CRC薄膜熱電対は高周波スパッタ装置を用いて幅約1mmに形成した。クロメルの厚さは約0.25 μm , コンスタンタンの厚さは約0.13 μm であった。また、試料表面は光の反射を抑えるために黒色塗料で着色した。

加熱源としては、He-Neレーザーあるいは Ar^+ レーザーを用いた。レーザーの光軸は、あらかじめビームの中心が熱電対の測温接点に当るように調整した。

測定は、以下のような手順で行った。まず、シャッターを閉じた状態で、チョッパーを回転させ、レーザーを発振させた。次に、シャッターを開け、レーザーを試料に照射すると、試料の表面温度は、Fig. 6-3のように上昇した。

表面温度の時間変化は、熱電対の電圧変化としてレコーダに約100s間記録した。このときの電圧変化は10~40 μV であり、信号電圧に対するノイズ成分の割合は1.5%以内であった。レコーダでは、100 μV の電圧変化を記録紙上で50mmの変化として記録した。記録紙の送り速度は、測定開始より約20sまでは20 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, それ以降は2 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ とした。

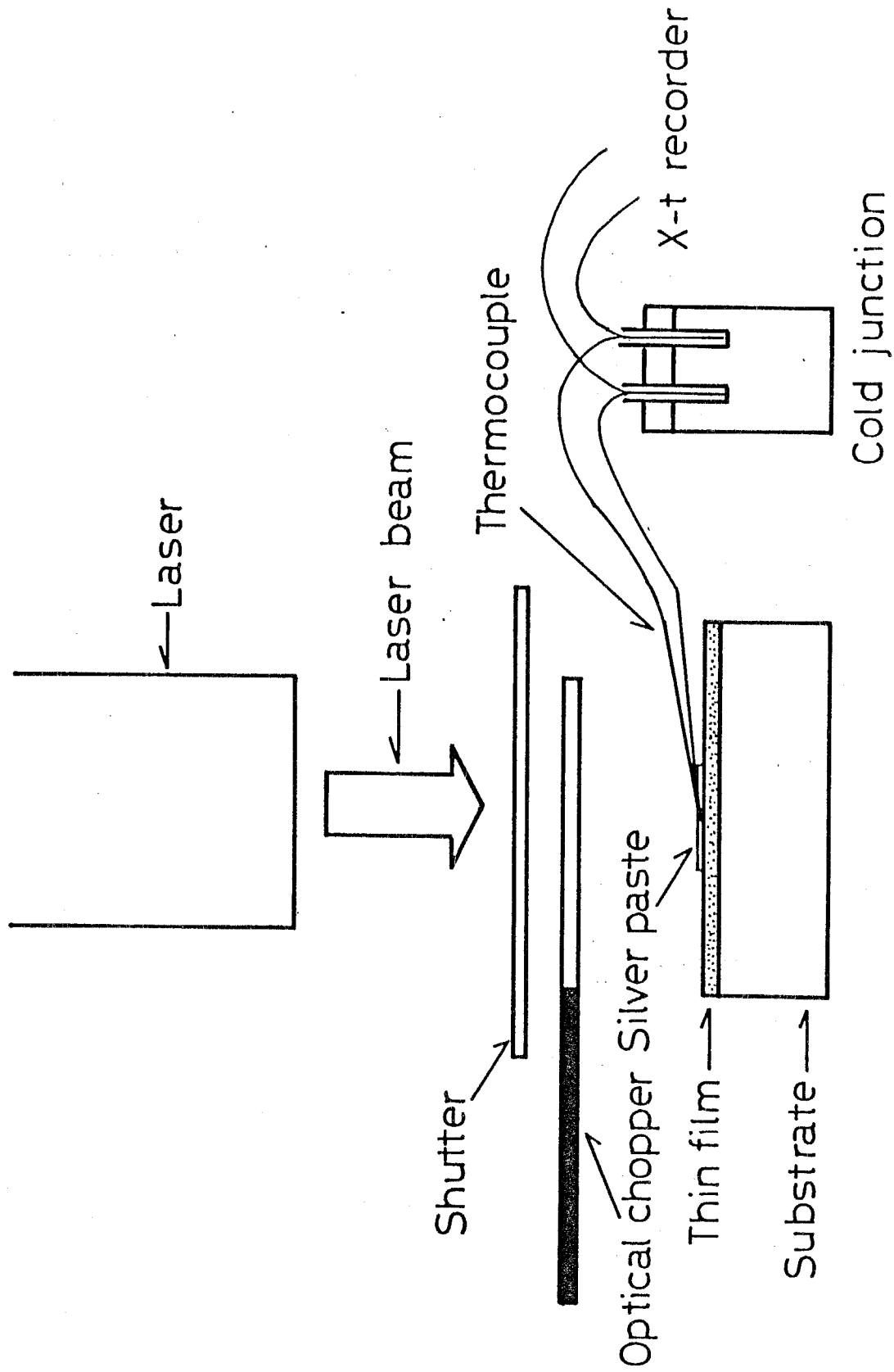


Fig. 6-5 Schematic diagram of the experimental apparatus for the spot pulsed-heating method.

測定終了後、レーザのパワー(Q)をパワーメータで測定した。Qの値は、2.5 ~ 10 mWとした。また、加熱部分の半径(r)は、1.0 mmである。測定は全て室温で行った。データの解析は、6-2.で述べた方法で行った。

測定に際しては以下のような点に注意を払った。レーザの出力は発振直後は不安定であるので、測定は、安定なレーザ出力が得られた、発振後約1.8 ks以降に行った。また、チョッパーの周波数 f ($1/T$)は、レコーダの性能を考慮し、次のようにして決定した。ファンクション・ジェネレータより発生させた1 ~ 10 Hzの交流電圧をレコーダで記録した。その結果、レコーダは3 Hzの交流電圧の変化まで追従可能であったので、チョッパーの周波数は1 ~ 3 Hzとした。また、周期とその間の照射時間の比 a (T_1/T)は、チョッパーブレードの(マーク/スペース)比を変えることによって、0.1, 0.2および0.5と変化させた。

6-3-2. 試料

本研究は、スポットパルス加熱法を開発し、それをシリカ薄膜へ適用することを目的の一部として行っている。

そこでまず、従来より測定例のある厚さが約10 μm のFused-SiO₂, 50 mol% PbO-SiO₂, PZT ($\text{Pb}_{1.015}(\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.1})\text{U}_{0.006}\text{O}_{3.033}$)の測定を行い、6-2.で述べた測定原理の妥当性を検証した。PZTについては文献値がないので、熱線法による測定も行い、両者の値の比較を行った。

次に、スポットパルス加熱法を薄膜に適用する場合の測定パラメータの最適化を図った。ここで、測定パラメータとは、チョッパーの周波数 f , 1周期に対する加熱時間の割合 T_1/T , 供給熱量 Q および熱電対の線径 D である。特に、厚さ500 μm のSiO₂を用いて、半無限の仮定が破綻したために温度上昇が式(7)で表される直線から離脱する時間 t_d と測定パラメータ T_1/T および Q の関係を調べた。

求められた最適条件を用いて、厚さが10 mm, 1 mm, 500 μm , 200 μm , 100 μm および60 μm のFused-SiO₂の測定を行い、スポットパルス加熱法でどの程度の厚さのSiO₂まで測定が可能であるかを確認した。薄い試料については、熱伝導率の大きいシリコン上とそれの小さいシリコンゴム上に試料を密着性良く設置して測定を行い、下地の影響のない範囲のデータを解析した。

ここで、厚さ200 μm 以下の試料は、1 mmあるいは500 μm のFused-SiO₂をフッ化水素酸でエッチングすることによって作製した。試料の厚さは、マイクロメータで測定した。

最後に、スポットパルス加熱法を薄膜に適用した。用いた試料は、シリコン基板上に形成された熱酸化膜(厚さ約 2 μm)、スパッタSiO₂膜(厚さ約 3 μm)、CVDSiO₂膜(厚さ約 4.5 μm)、SOGSiO₂膜(厚さ約 0.5 μm)およびFused-SiO₂基板上に形成されたスパッタSiO₂膜(厚さ約 3 μm)、SOGSiO₂膜(厚さ約 0.5 μm)である。

薄膜の形成は、3-2-2. で述べた方法によった。また、薄膜の厚さの測定は、SEM(Scanning electron micro-scopy)による断面観察によって行った。

シリカ薄膜の構造と熱伝導現象について、測定された熱伝導率および熱拡散率を用いて考察する際には、第3章で行ったSiO₂薄膜の機器分析の結果を参考にした。

6-4. 実験結果

6-4-1. 測定原理の妥当性の検証

6-4-1-1. 試料表面の温度変化

Fig. 6-6は、厚さ10 mmのFused-SiO₂の測定において得られたCA熱電対の起電力変化を示す。測定パラメータは、 $f/\text{Hz} = 2$, $T_1/T = 0.5$, $Q/\text{mW} = 2.6$, $D/\mu\text{m} = 100$ である。CA熱電対の起電力は、温度変化の小さい範囲では温度の1

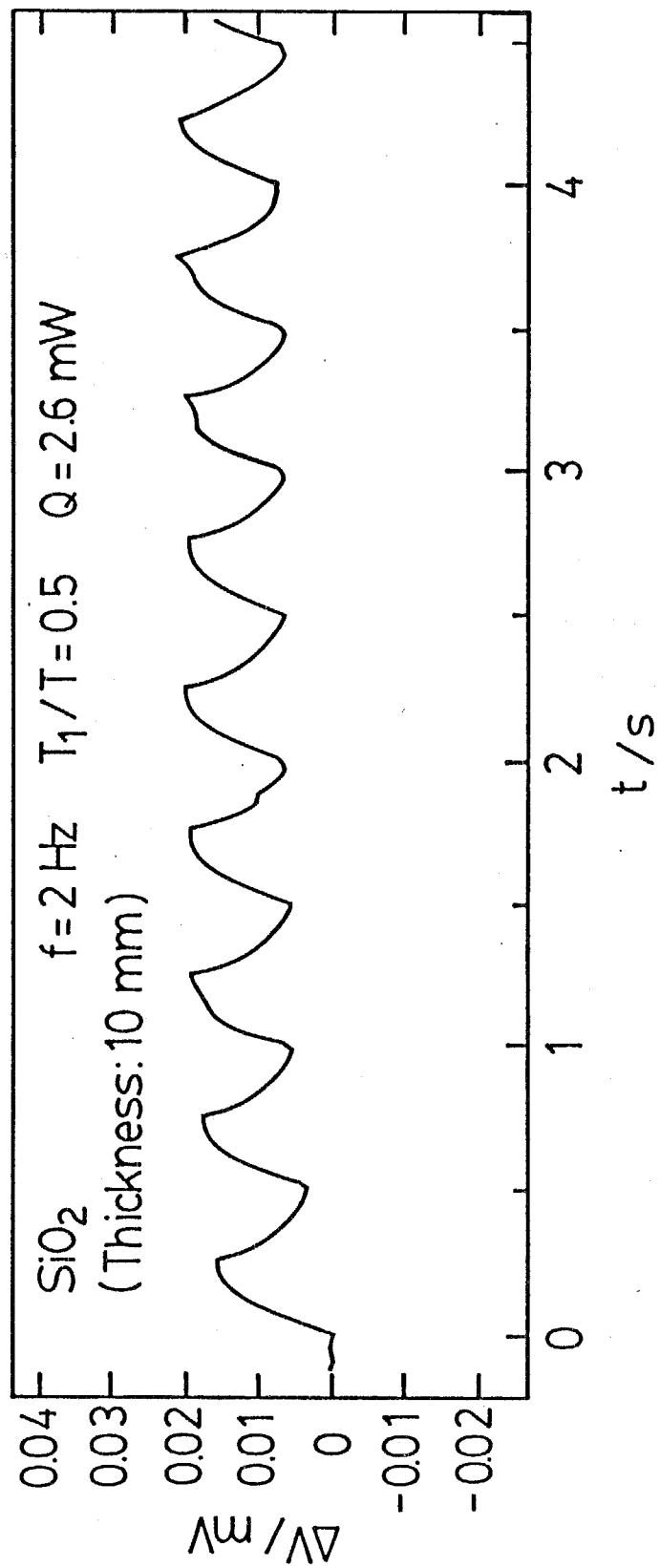


Fig. 6-6 Electromotive force change of the thermocouple on the SiO_2 sample during the measurement.

次に比例するので、Fig. 6-3に示した温度変化と同様の変化を示した。また、その変化は、 $f/\text{Hz} = 2$ 、 $T_1/T = 0.5$ という加熱周期と一致している。

Fig. 6-7は、Fig. 6-6の $t = nT + T_1$ における温度上昇 $\Delta\theta$ を $1/t^{1/2}$ に対してプロットしたものである。 $t \geq 0.75$ s 以上の範囲で、 $\Delta\theta$ と $1/t^{1/2}$ の間に良い直線関係が成立している。6-2. で述べたように、式(8)および(9)を用いると、この直線の傾き S と切片 $\Delta\theta(\infty)$ より、熱伝導率 λ と熱拡散率 κ を求めることができる。計算の結果、 $\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0.95$ 、 $\kappa/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 7.4 \times 10^{-7}$ の値が得られた。これらの値は、第5章でスポット加熱法によって測定された値と一致している。このことより、6-2. で述べた測定原理によって λ と κ の測定が可能であることがわかった。

6-4-1-2. 測定パラメータ、チョッパーの周波数 f 、1周期に対する加熱時間の割合 T_1/T 、供給熱量 Q および熱電対の線径 D の熱伝導率と熱拡散率への影響および測定値の妥当性

λ と κ は物理定数であるので、測定パラメータを変化させても一定の値が得られるはずである。スポットパルス加熱法の妥当性を主張するためには、 λ と κ が従来の測定値と一致することを示す以外に、それらが測定パラメータに依存しないことを確かめる必要がある。ここでは、熱伝導率と熱拡散率の測定パラメータ依存性を調べ、また同時に本法による測定値と従来の測定値の比較を行う。

Fig. 6-8およびFig. 6-9は、 SiO_2 、PZTおよび PbO-SiO_2 の熱伝導率と熱拡散率のチョッパー周波数依存性を示す。試料の厚さは、いずれも10 mm程度である。 $T_1/T = 0.5$ 、 $Q/\text{mW} = 2.7$ 、 $D/\mu\text{m} = 100$ と固定し、 f を $0 \sim 5$ Hzの範囲で変化させた。プロットの印の違いは、測定セルの違いを表す。 SiO_2 、PZTおよび PbO-SiO_2 の λ と κ の値は、ばらつきを考慮すると f によらず一定であると判断でき

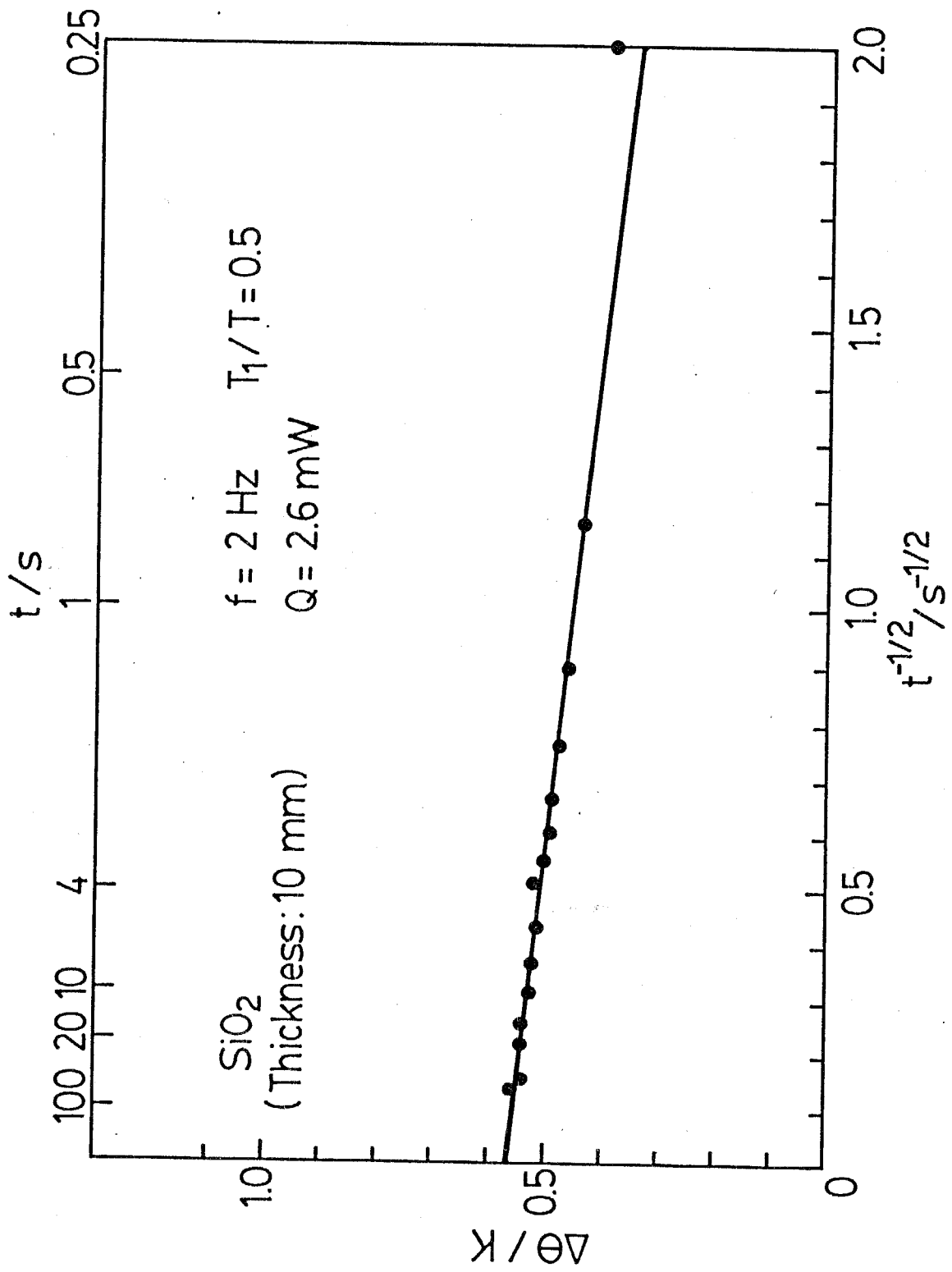


Fig. 6-7 Relation between the surface-temperature increase and the reciprocal of the square root of time at the end of each heating interval.

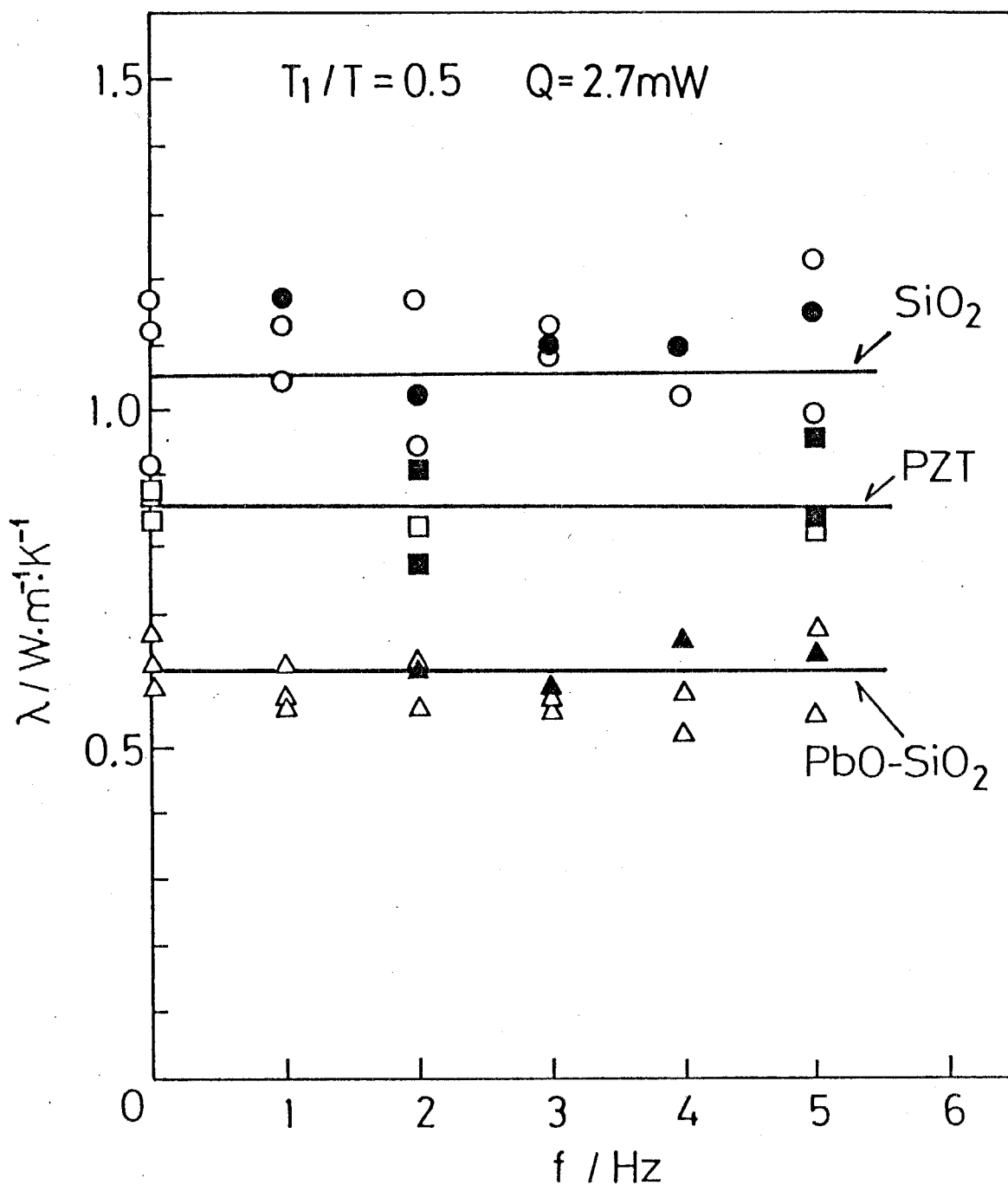


Fig. 6-8 Dependence of thermal conductivities, λ on the frequency of heat pulse, f . Different marks of the plots mean different cells to show the magnitude of the reproducibility.

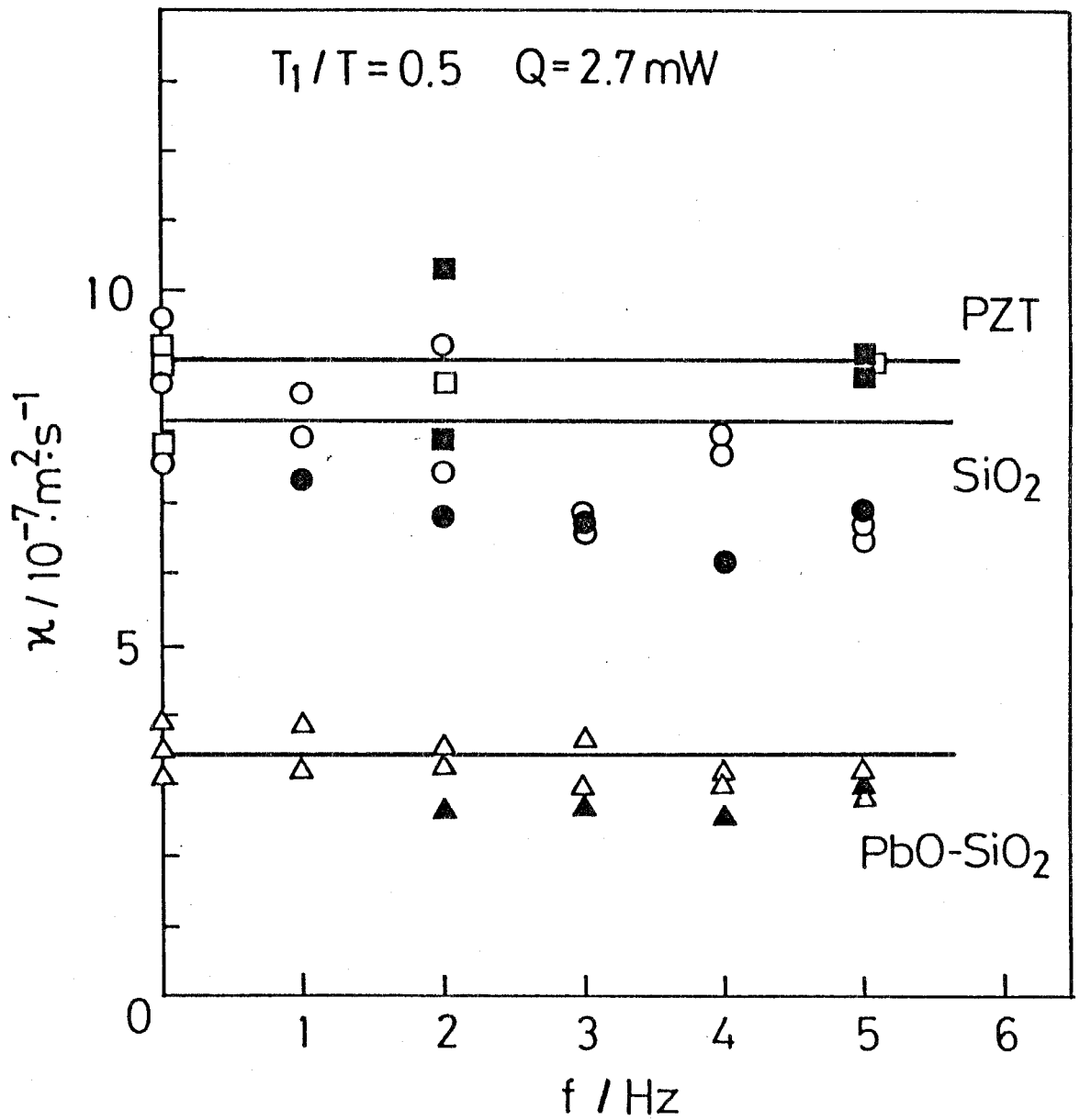


Fig. 6-9 Dependence of thermal diffusivities, κ on the frequency of heat pulse, f .

る。ここで、 $f/\text{Hz} = 0$ の測定はスポット加熱法によるものである。λおよびκの値は、スポット加熱法による測定値と一致している。また、6-3-1.で述べたように、レコーダの追従可能な最大周波数は3 Hzであったので、4 および5 Hzの結果は参考値である。

Fig. 6-8および6-9に示された各試料の測定値と従来の測定値の比較を行う。SiO₂では、λは $0.95 \sim 1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ である。この値は、第5章のスポット加熱法による値、 $0.9 \sim 1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ および定常法による値⁽³⁾、 $1.09 \sim 1.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と一致しているが、ホットストリップ法による値⁽⁴⁾、 $1.42 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ より小さくなっている。一方、κは $6.8 \sim 9.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ であり、スポット加熱法による値、 $7.3 \sim 11 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ およびホットストリップ法による値⁽⁴⁾、 $8.63 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ と一致している。

PZTでは、λは $0.77 \sim 0.92 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と測定された。熱線法による測定では、 $0.9 \sim 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、これらは一致している。

またPbO-SiO₂では、λの値は $0.55 \sim 0.63 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、スポット加熱法による値、 $0.59 \sim 0.62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ および熱線法による値、 $0.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と一致している。κの値は $2.6 \sim 4.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ であり、これは、スポット加熱法の値、 $3.4 \sim 3.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ と一致している。

以上より、スポットパルス加熱法による測定は、測定パラメータ fには依存しないこと、および測定値は従来の値と一致することが確かめられた。次に、他の測定パラメータへの依存性について調べる。

Fig. 6-10は、SiO₂の熱伝導率および熱拡散率の T_1/T への依存性を示す。f/Hz = 2, Q/mW = 2.7, D/μm = 100と固定し、 T_1/T を0.1, 0.2, 0.5と変化させた。ばらつきを考慮すると、λおよびκの値は T_1/T に依存せず一定であり、またそれらの値はFig. 6-8および6-9の値と一致している。

Fig. 6-11は、SiO₂の熱伝導率および熱拡散率のレーザーパワー依存性を示す。

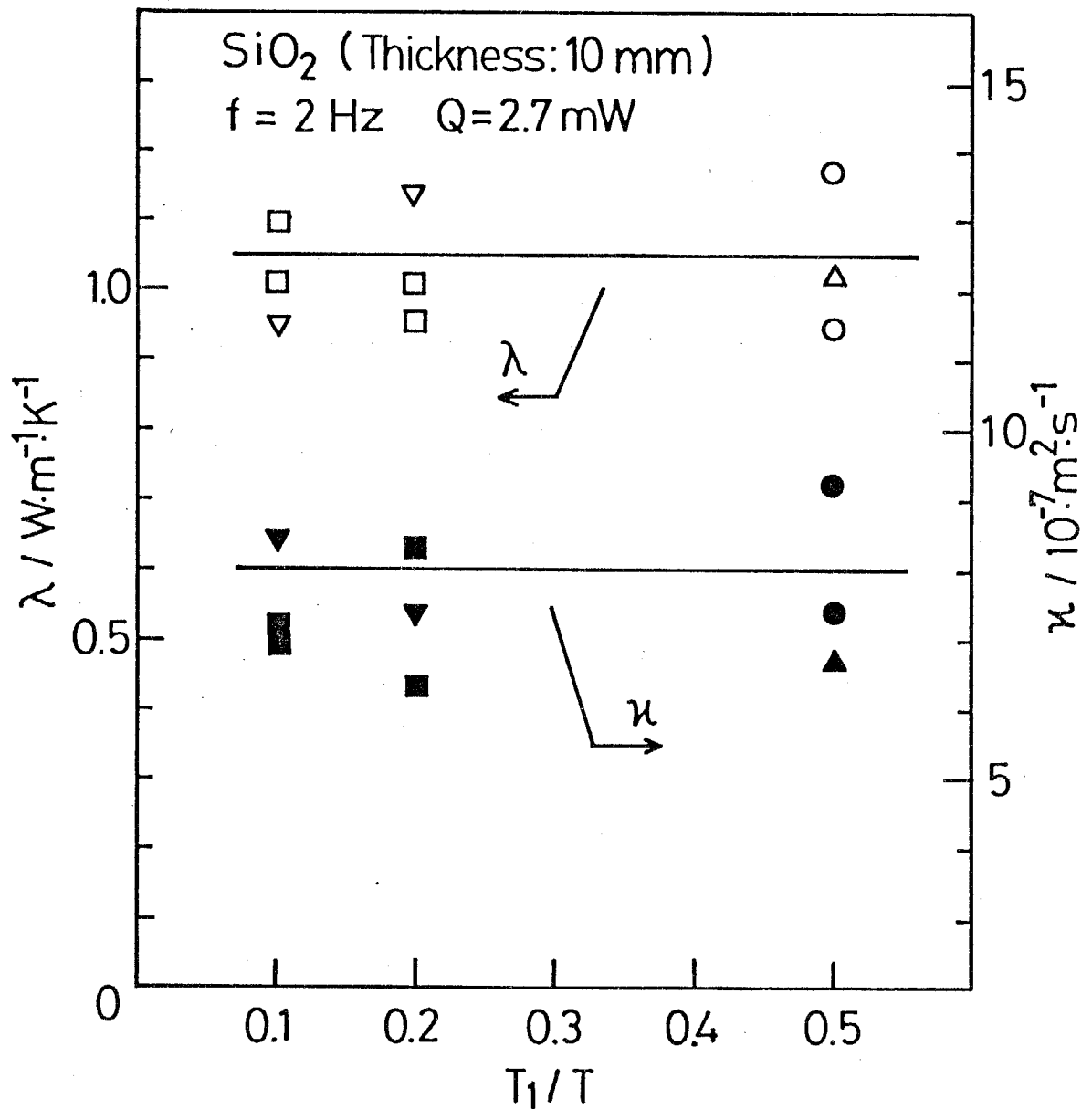


Fig. 6-10 Dependence of thermal conductivity and thermal diffusivity of fused-SiO₂ on the ratio of heating time to the period, T_1/T .

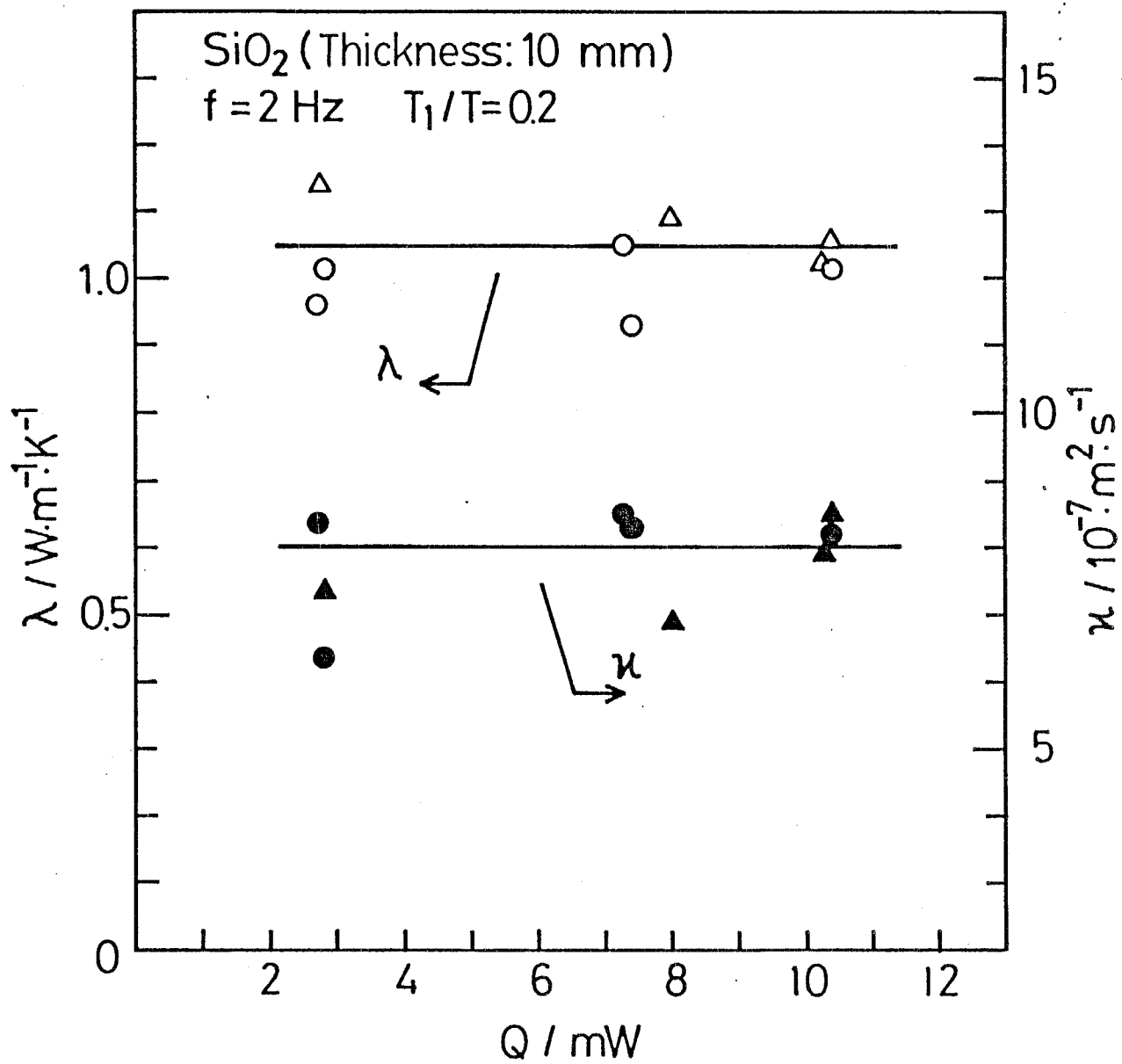


Fig. 6-11 Dependence of thermal conductivity and thermal diffusivity of fused-SiO₂ on laser power, Q.

$f/\text{Hz} = 2$, $T_1/T = 0.2$, $D/\mu\text{m} = 100$ と固定し, Q を2.5 ~ 10.5 mWの範囲で変化させた。 λ および κ は, ばらつきの範囲内で Q によらず一定であり, それらの値はFig. 6-8および6-9の値と一致している。また, Q が大きいほど, 測定値のばらつきが小さいという傾向があった。

Fig. 6-12は, SiO_2 の熱伝導率および熱拡散率への熱電対の線径の影響を示す。 $f/\text{Hz} = 2$, $T_1/T = 0.2$, $Q/\text{mW} = 7.0$ と固定し, D を25, 50, 100 μm と変化させた。 λ および κ の値は, ばらつきを考慮すると一定であり, D による影響は見られない。また, それらの値は Fig. 6-8および6-9の値と一致している。

以上より, スポットパルス加熱法で測定された SiO_2 , PZTおよび PbO-SiO_2 の λ と κ の値が従来の測定値と一致していること, および λ と κ の値が測定パラメータに依存しないことを確認した。このことより, スポットパルス加熱法の測定原理が妥当であることが検証できた。

λ と κ が測定パラメータに依存しないということは, この範囲内で測定パラメータを任意に選択できることを意味する。次に, 本方法を薄膜に適用する場合の測定パラメータの最適化を行う。

6-4-2. 薄膜を測定する場合の測定パラメータの最適化

スポットパルス加熱法の薄膜への適用可能性は, 離脱時間 t_d をある程度の大きさに取れることに依存している。この t_d の大きさを強く支配する測定パラメータは, T_1/T と Q であるので, まず, t_d の T_1/T と Q への依存性を実験的に調べた。

まず, t_d の測定方法を説明する。Fig. 6-13は, 500 μm の SiO_2 を測定した場合の $\Delta\theta$ を $1/t^{1/2}$ に対してプロットしたものである。測定は, 試料を熱伝導率の大きいシリコン上に設置した場合と熱伝導率の小さいシリコンゴム上に設置した場合について行った。また, 比較のために厚さ10 mmの試料の結果も示し

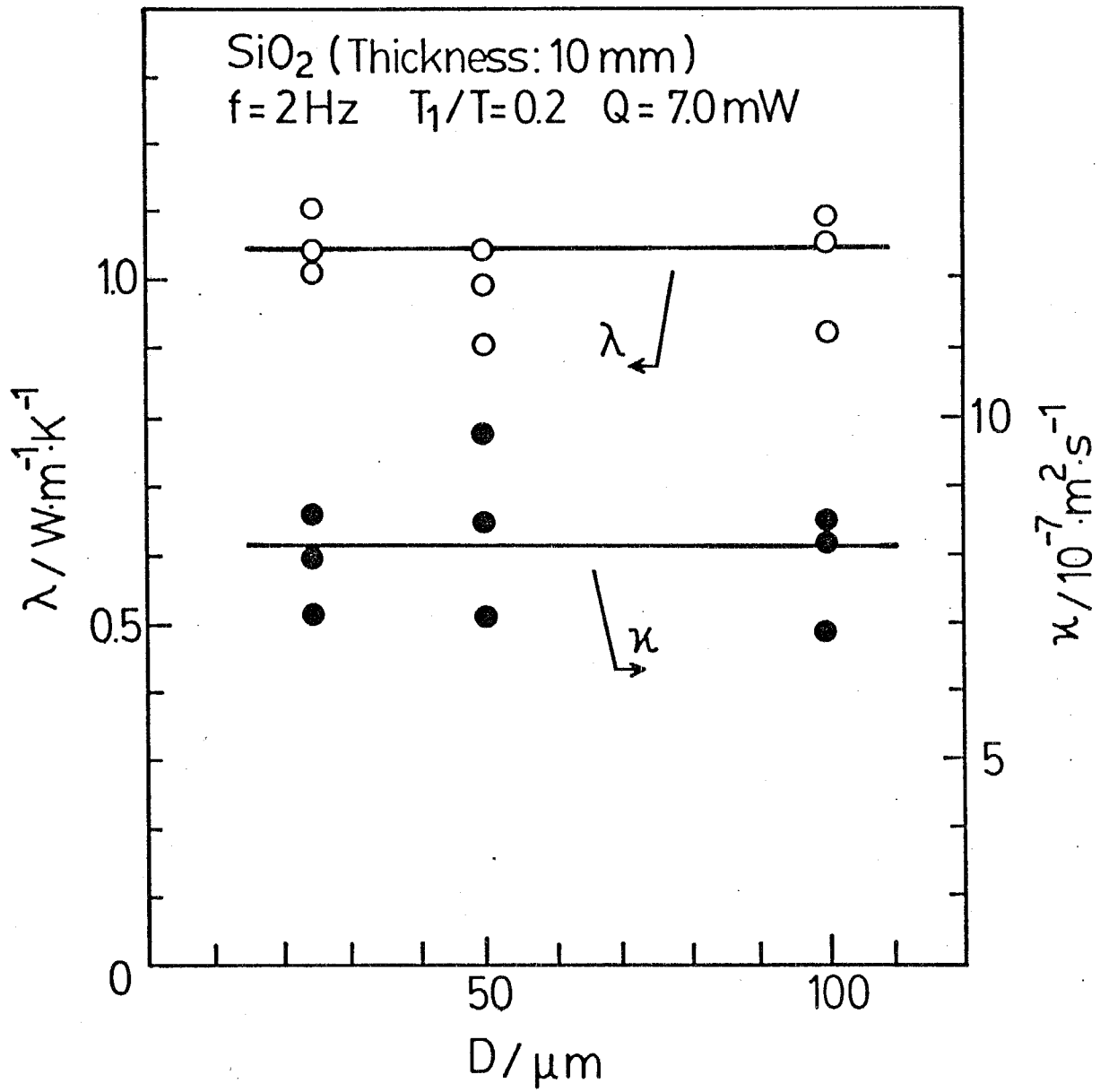


Fig. 6-12 Influence of the diameter, D of chromel-alumel thermocouples on thermal conductivity and thermal diffusivity of fused-SiO₂.

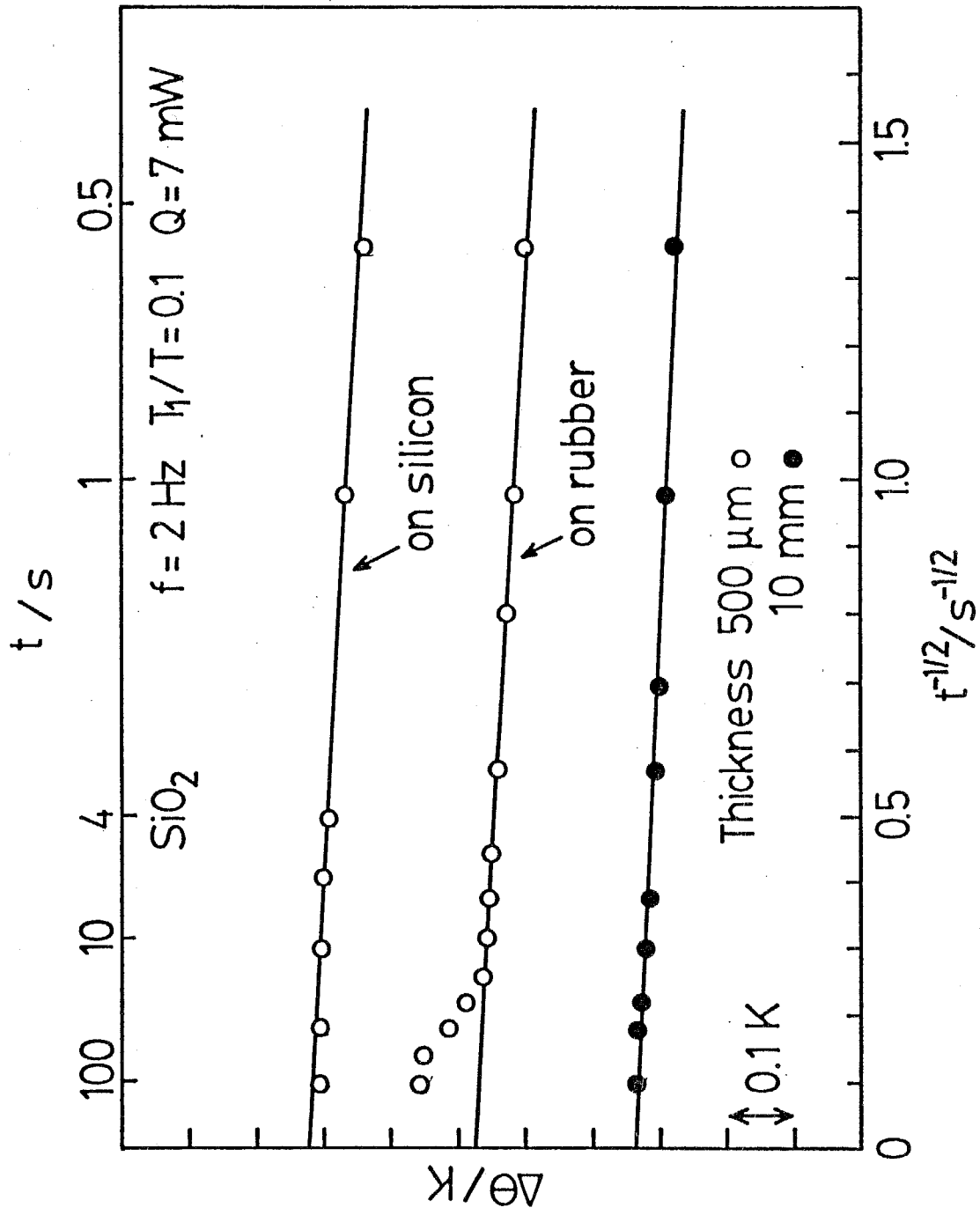


Fig. 6-13 Surface-temperature increase of thin fused-SiO₂ plates in thickness of 500 μm .

ている。測定パラメータは、 $f/\text{Hz} = 2$ 、 $T_1/T = 0.1$ 、 $Q/\text{mW} = 7$ 、 $D/\mu\text{m} = 50$ である。

500 μm の試料の $\Delta\theta$ は、いずれも短時間側では $1/t^{1/2}$ と良い直線関係にあり、その傾きは10 mmの試料の傾きと一致している。しかし、約15 sで測定点は直線より離脱している。さらに離脱は、シリコン上での測定の場合は $\Delta\theta$ が小さい方向に、シリコンゴム上での場合は $\Delta\theta$ が大きい方向に起こっている。以上のことより、15 s以内の部分では $\Delta\theta$ に下地の影響はなく、半無限の仮定が成立していると判断でき、この点を t_d とすることができる。

Fig. 6-14は、 T_1/T を変化させた場合の $\Delta\theta$ と $1/t^{1/2}$ の関係を示す。試料は、500 μm の SiO_2 であり、他の測定パラメータは、 $f/\text{Hz} = 2$ 、 $Q/\text{mW} = 2.6$ 、 $D/\mu\text{m} = 50$ である。 $T_1/T = 1$ は、スポット加熱法による測定である。 T_1/T が小さいほど、 t_d は長時間側に延長されている。 $T_1/T = 0.1$ の場合の t_d の値は、約20 sであり、 $T_1/T = 1$ の場合の約2 sの10倍の大きさとなっている。

Fig. 6-15に、 t_d と T_1/T の関係を示す。これらの間には双曲線的な関係があり、 T_1/T が小さくなると、 t_d は急激に大きくなっている。薄膜を測定する場合は、 t_d を大きくしなければならないので、 T_1/T を可能な限り小さくする必要がある。しかし、 T_1/T が小さすぎると、 $\Delta\theta$ が小さくなり、温度の測定が困難となる。これらのことを考えて、以降の実験では、 $T_1/T = 0.1$ の条件を採用する。

Fig. 6-16は、 t_d と Q の関係を示す。 t_d の測定においては、500 μm の SiO_2 を用い、他の測定パラメータは $f/\text{Hz} = 2$ 、 $T_1/T = 0.1$ 、 $D/\mu\text{m} = 50$ とした。 t_d と Q の間には直線関係があり、 Q が小さいほど t_d の値が大きくなる傾向があった。したがって、薄膜の測定においては Q を小さくすることが必要である。しかしながら、 Q が小さすぎると、 $\Delta\theta$ も小さくなるので、温度の測定が困難となる。これを考慮して、測定時に $Q/\text{mW} = 2.5 \sim 7$ の範囲から条件を選んだ。

また、 f と D の条件の決定は次のように行った。 f を大きくするにつれて、

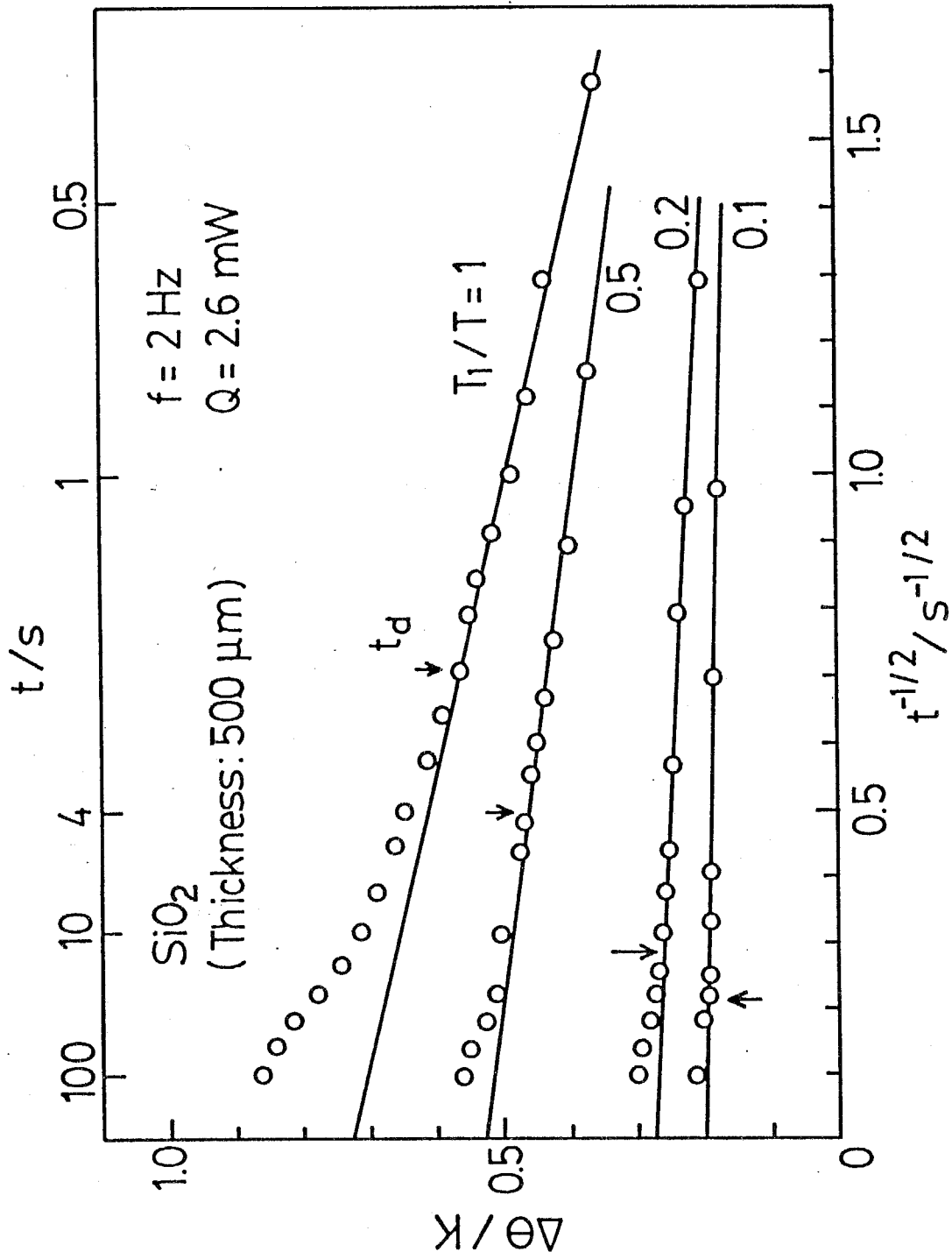


Fig. 6-14 Variation of surface-temperature increase of thin fused-SiO₂ plates in thickness of 500 μm with the change of the ratio of heating time to the period, T₁/T.

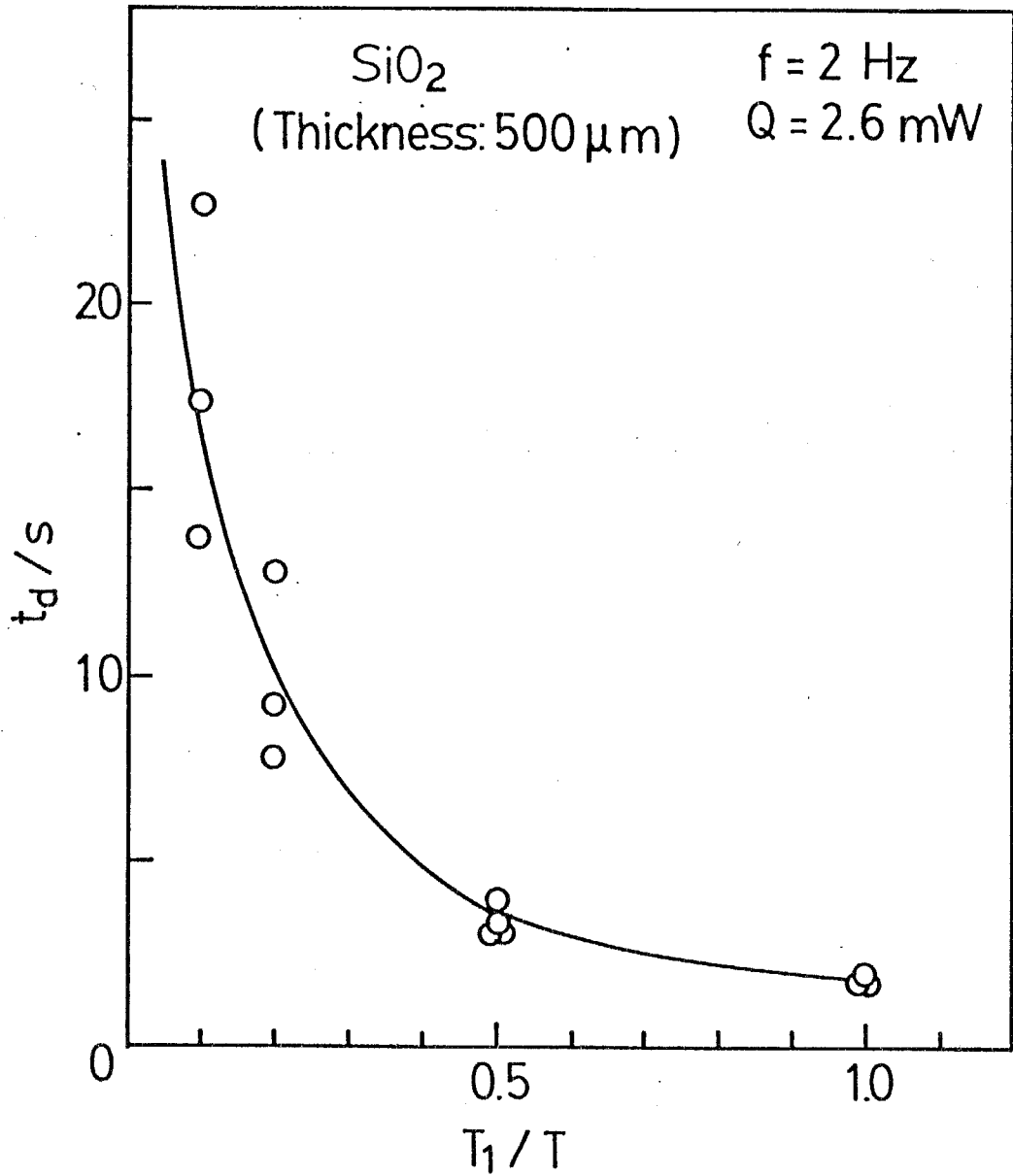


Fig. 6-15 Relation between the deviation time, t_d and the ratio of heating time to the period, T_1/T .

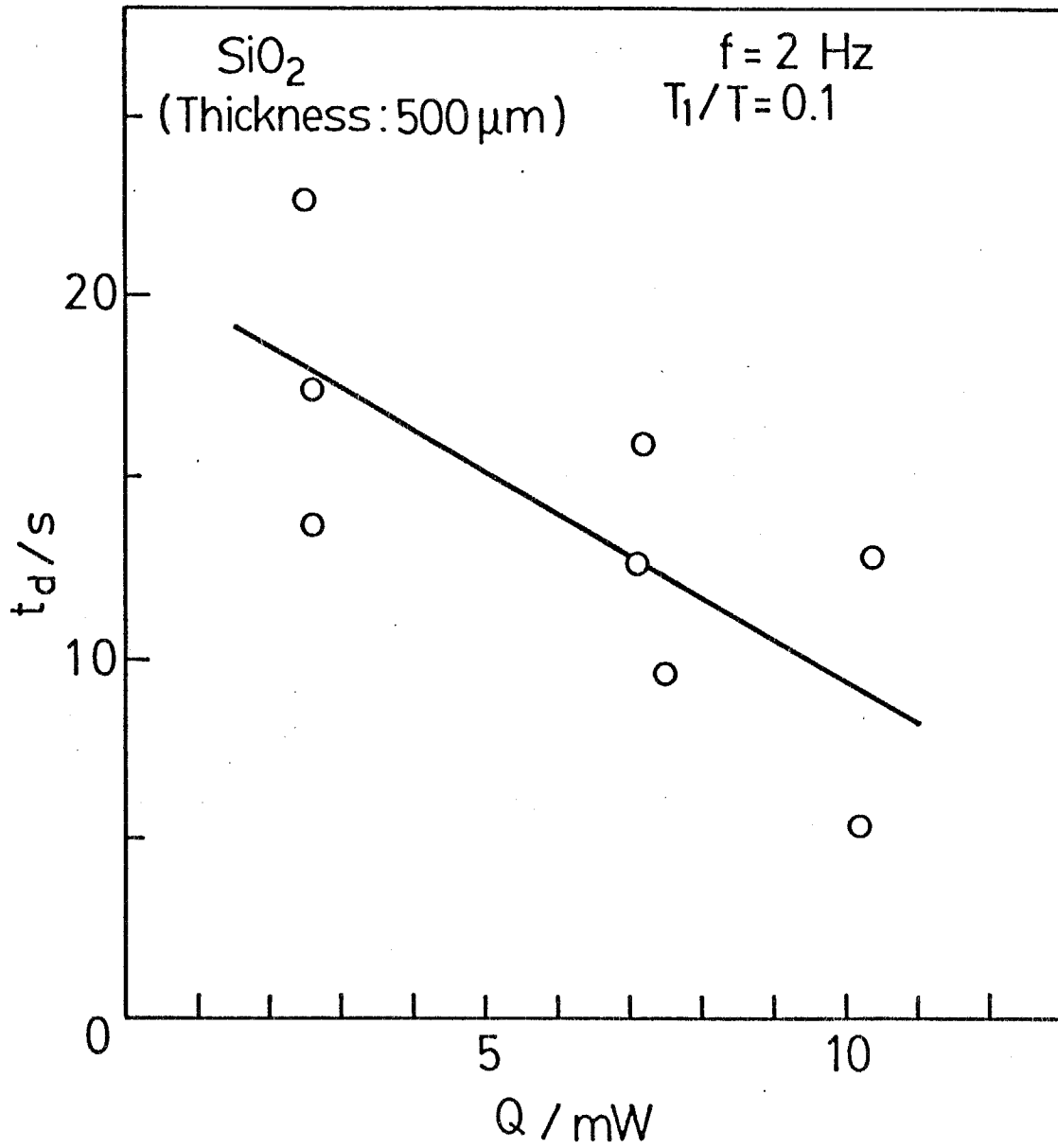


Fig.6-16 Relation between the deviation time, t_d and laser power, Q.

$\Delta\theta$ の $1/t^{1/2}$ に対するプロットの数が増えるので、測定精度は向上する。しかし、レコーダの性能によって、 f は 3 Hz までと制約されている。この外に、プロットが容易に行えることを考慮すると、 $f/\text{Hz} = 2$ の条件が最も測定に適していることになる。しかしながら、高速のサンプリングと微小電圧の測定が可能な計器を用いた場合には、この条件を変更して、熱電対の時定数が問題にならない範囲において、 f をさらに大きくすることが望ましい。

また、熱電対の伝導誤差を小さくするためには、試料の厚さにかかわらず、 D の小さい熱電対を用いたほうが良い。しかし、 D の小さい熱電対は加工が困難であるという問題がある。Fig. 6-12において、厚い試料では D が測定値に影響しないこと、つまり熱電対の熱容量が無視できることを確かめたが、薄い試料では、試料の厚さと比較して、熱電対の線径が相対的に大きくなるので、その熱容量による誤差が生じる可能性がある。以上のことより、1 mm 以上の厚さの試料については $D/\mu\text{m} = 100$ 、500 μm の厚さの試料については $D/\mu\text{m} = 50$ 、200 μm 以下の試料については $D/\mu\text{m} = 25$ の熱電対を用いることにした。また、薄膜の測定のために、CRC 薄膜熱電対を用いる実験も行った。

以上より、薄膜を測定する場合の測定パラメータとして、 $f/\text{Hz} = 2$ 、 $T_1/T = 0.1$ 、 $Q/\text{mW} = 2.5 \sim 7$ 、 $D/\mu\text{m} = 25$ あるいは CRC 薄膜熱電対を採用する。

6-4-3. 熱伝導率および熱拡散率の測定結果

6-4-3-1. 薄い SiO_2 の測定結果

Fig. 6-17に、厚さ 100 μm の SiO_2 の測定における $\Delta\theta$ の $1/t^{1/2}$ に対するプロットを示す。測定パラメータは、 $f/\text{Hz} = 2$ 、 $T_1/T = 0.1$ 、 $Q/\text{mW} = 5$ 、 $D/\mu\text{m} = 25$ である。厚さ 100 μm の試料においても、 $\Delta\theta$ は、約 3.5 s まで下地の影響を受けず、 $1/t^{1/2}$ との間に良い直線関係が認められる。解析には、この部分を用いた。

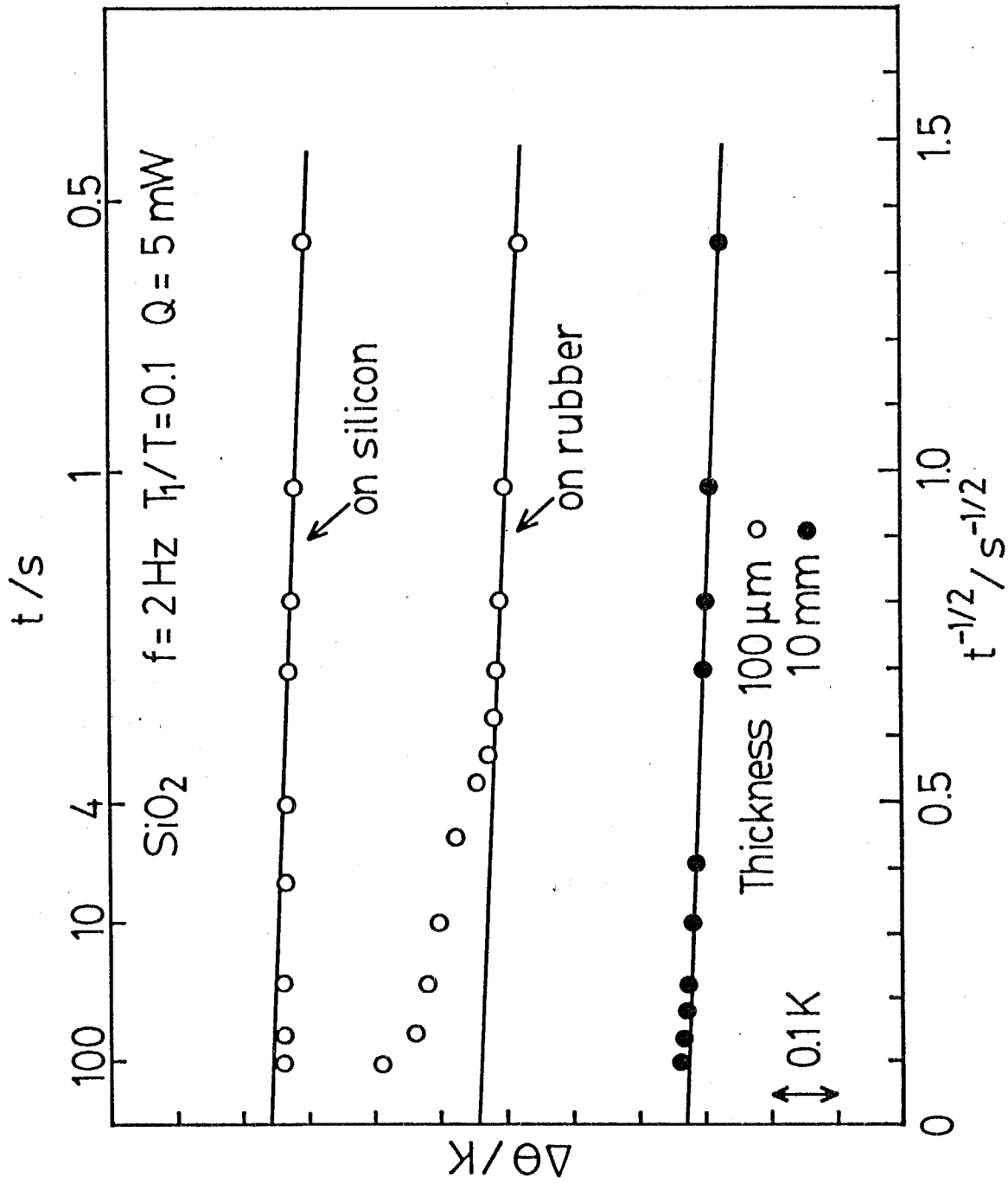


Fig. 6-17 Surface-temperature increase of thin fused-SiO₂ plates in thickness of 100 μm.

Fig. 6-18は、SiO₂について測定した熱伝導率と熱拡散率の全ての値を試料の厚さに対してプロットしたものである。プロットの印の違いは、下地の違いを表す。λおよびκの値は、下地の違いに依存せず、それぞれ、1.05 W・m⁻¹・K⁻¹ および 6.5×10⁻⁷ m²・s⁻¹を中心にばらついている。そのばらつきを考慮すると、λおよびκの値は厚さによらず一定であると判断できる。

Harringtonは、気体分子運動論を用いて、試料表面から深さ z方向への熱伝導率の変化を次式のように表した⁽⁵⁾。

$$\lambda_z = \lambda_0 [1 - \exp(-1.40z/l)] \quad (11)$$

ここで、λ_zは深さzにおける熱伝導率、λ₀はバルクの熱伝導率、lはフォノンの平均自由行程である。一方、Kittelによると、室温付近のSiO₂中のフォノンの平均自由行程は、約 0.7 nmである⁽⁶⁾。1/nm = 0.7 を式(11)に代入して、λ_z/λ₀が0.99となるzの値を計算すると、z/nm = 2.3となる。したがって、これ以上厚い試料の熱伝導率は、バルクの値と同一であると考えて良い。以上のことより、Fig. 6-18において、熱伝導率が60 μmまで厚さによらず一定であったことは妥当であるといえる。

このことは、スポットパルス加熱法は少なくとも60 μmの厚さのSiO₂までは適用可能であることを示している。また、厚さ60 μmの試料の測定において、t_dは約 3 sであったので、さらに薄い試料にも適用が可能である。

測定値のばらつき誤差については、後に考察する。

6-4-3-2. クロメル・コンスタンタン(CRC)薄膜熱電対の検討

スポットパルス加熱法をSiO₂薄膜に適用する場合には、熱容量による誤差を考慮すると、線状の熱電対より、薄膜熱電対を用いたほうが有利である。そこで、厚さ約 2 mmのガラス基板上にCRC薄膜熱電対を形成し、それが測定に使用可能かを検討した。

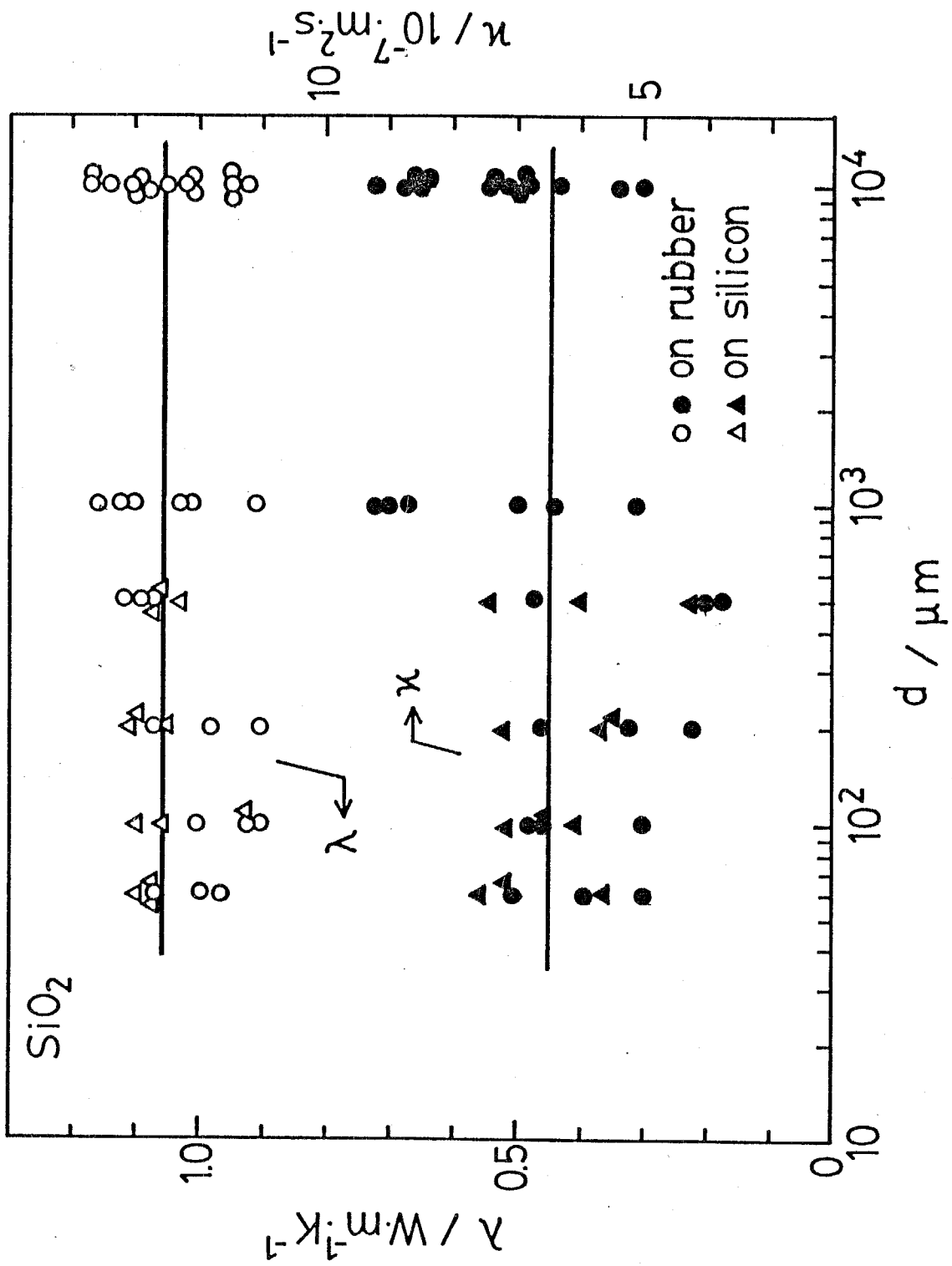


Fig. 6-18 Thermal conductivity and thermal diffusivity of fused-SiO₂ shown as a function of the SiO₂ thickness, d .

熱電対の形状は、幅が約1 mmで、クロメルの厚さが約0.25 μm 、コンスタンタンの厚さは約0.13 μm である。この熱電対は、それぞれ、リード線として用いられた直径0.5 mmのクロメルおよびコンスタンタン線を通して冷接点を取り、レコーダに接続した。また、測温接点部は黒色塗料で着色した。

その結果をまとめると以下のようなになる。

- (1)室温においては、それに対応する起電力を発生した。たとえば、295.5 Kにおける起電力は1.340 mVであり、文献値⁽⁷⁾を内挿して求めた値は1.334 mVである。
- (2)ノイズが大きかった。CA熱電対の場合はノイズは $\pm 0.15 \mu\text{V}$ 程度であるのに対し、CRC薄膜熱電対の場合は $\pm 5 \mu\text{V}$ であった。
- (3)5 mWのレーザを照射しても、起電力に変化はなかった。
- (4)クロメルとコンスタンタンの蒸着の順を逆にしても上記の結果に変化はなかった。

以上の結果だけでは、熱電対として動作しなかったのか、あるいは熱電対として動作したが、熱伝導率の高い熱電対を通して熱が散逸してしまったため、非定常状態の過渡的な温度変化を測定できなかったのかは判断できない。これを確かめるには、さらに幅の細い薄膜を形成する必要があるが、技術的に困難であった。また、幅を細くした場合には、薄膜熱電対の時定数が大きくなるため、過渡的な信号変化を追従することが困難になるという可能性もある。

以上のように、現時点で、薄膜熱電対をスポット加熱法に応用することは、技術的に困難であることがわかった。薄膜熱電対の使用は今後の検討課題とし、今回の SiO_2 薄膜の測定にはそれを用いず、線径25 μm のCA熱電対を採用した。

6-4-3-3. SiO_2 薄膜の測定結果

6-4-3-1で行った式(11)による計算によると、 SiO_2 では厚さが2.3 nm以下の

試料でのみサイズ効果が観測され、熱伝導率に違いがみられることになる。しかしながら、SiO₂の作製方法が異なる場合には、式(11)のλ₀の値が異なる。したがって、そのような場合には、ある程度厚い試料においても熱伝導率に相違がみられるはずである。

そこで、作製方法の異なる4種類のSiO₂薄膜について測定を行った。

Fig. 6-19は、スパッタ法で作製したSiO₂膜の測定におけるΔθと1/t^{1/2}の関係を示す。SiO₂膜は、Si基板上とSiO₂基板上に厚さ約3 μmに形成されている。Δθは、同じSiO₂薄膜を測定しているにもかかわらず、基板によって異なっている。さらに、Δθの切片および傾きは、それぞれの基板のみを測定した結果と等しかった。このことは、Δθは測定直後から基板の影響を受けていることを意味する。

また、Si基板上に形成された熱酸化膜(厚さ約2 μm)およびCVDSiO₂膜(厚さ約4.5 μm)、SiおよびSiO₂基板上に形成されたSOGSiO₂膜(厚さ約0.5 μm)についても測定を行ったところ、Fig. 6-19と同様な結果が得られた。

これらのことより、現状のスポットパルス加熱法では、4.5 μm以下の厚さの試料の測定は不可能であることがわかった。

6-5. 考察

6-5-1. 熱伝導率および熱拡散率の測定誤差

6-5-1-1. 相対誤差

式(8)および(9)より、λとκは、それぞれ、式(12)と(13)のように表せる。

$$\lambda = QT_1/2\pi r(\Delta\theta(\infty))T + \{(QT_1/2\pi r(\Delta\theta(\infty))T)^2 - 0.2179Q^2PT_1^2/\pi^2r^2S(\Delta\theta(\infty))f^{1/2}T^2\}^{1/2} \quad (12)$$

$$\kappa = (0.2179QT_1/\pi\lambda ST)^2 \quad (13)$$

λの誤差 Δλおよびκの誤差 Δκは、誤差伝播の法則より、それぞれ、式

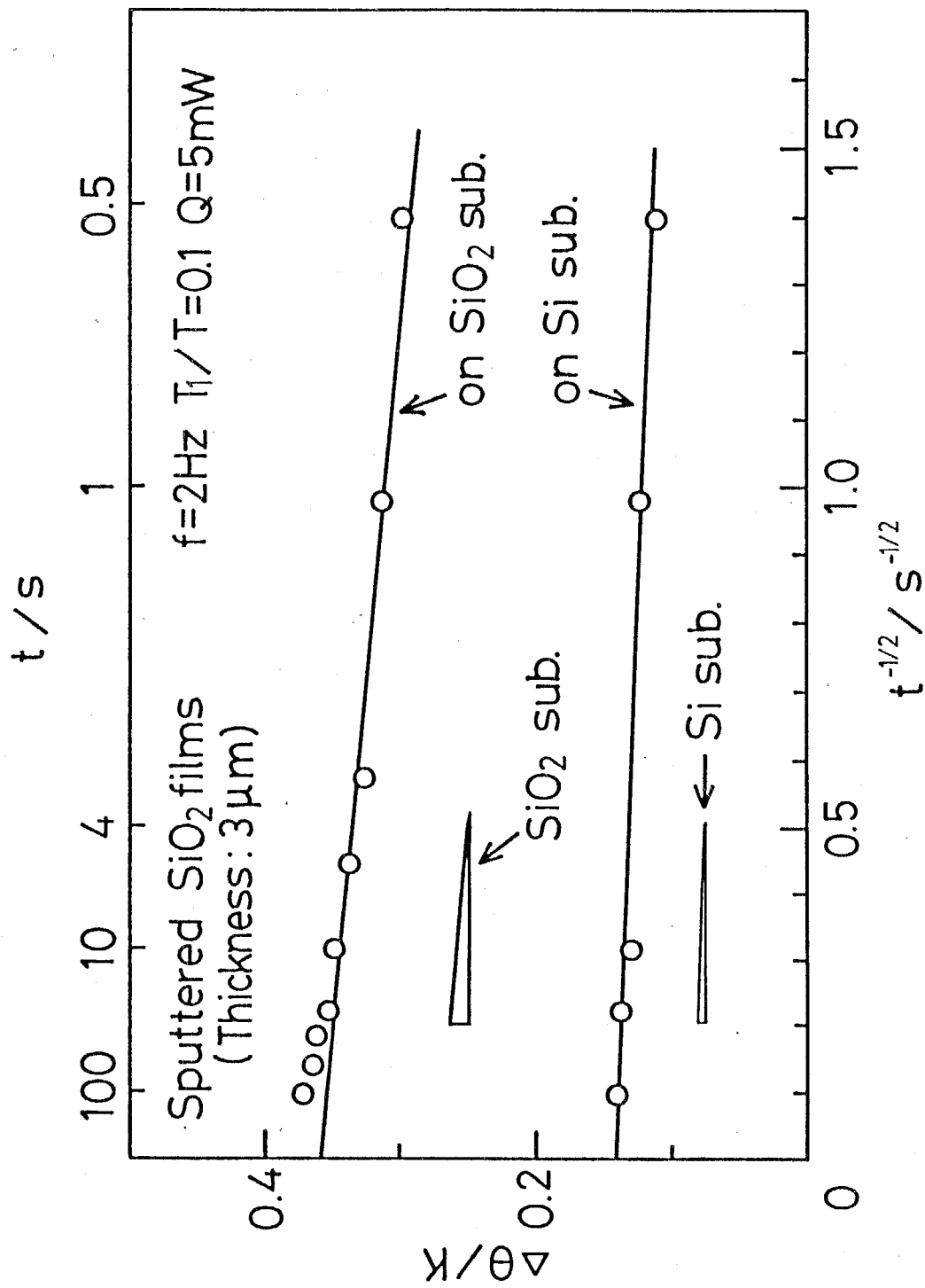


Fig. 6-19 Surface-temperature increase of the SiO₂ films in thickness of 3 μm, formed on a silicon and a fused-SiO₂ substrates with radio-frequency sputtering equipment.

(12)および(13)の最確値とその誤差を用いて、次式のように表せる。

$$\begin{aligned} \Delta \lambda^2 = & (\partial \lambda / \partial Q)^2 \Delta Q^2 + (\partial \lambda / \partial (T_1/T))^2 \Delta (T_1/T)^2 + (\partial \lambda / \partial P)^2 \Delta P^2 \\ & + (\partial \lambda / \partial f)^2 \Delta f^2 + (\partial \lambda / \partial (\Delta \theta (\infty)))^2 \Delta (\Delta \theta (\infty))^2 \\ & + (\partial \lambda / \partial S)^2 \Delta S^2 + (\partial \lambda / \partial r)^2 \Delta r^2 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta \kappa^2 = & (\partial \kappa / \partial Q)^2 \Delta Q^2 + (\partial \kappa / \partial (T_1/T))^2 \Delta (T_1/T)^2 \\ & + (\partial \kappa / \partial \lambda)^2 \Delta \lambda^2 + (\partial \kappa / \partial S)^2 \Delta S^2 \end{aligned} \quad (15)$$

また、式(15)の場合は、式(13)を代入することにより、次式のような簡単な式で表せる。

$$\begin{aligned} |\Delta \kappa / \kappa| = & 2 \{ (\Delta Q/Q)^2 + (\Delta (T_1/T)/(T_1/T))^2 \\ & + (\Delta \lambda / \lambda)^2 + (\Delta S/S)^2 \}^{1/2} \end{aligned} \quad (16)$$

$Q/mW = 2.7$, $T_1/T = 0.1$, $f/Hz = 2$ の測定パラメータを用いて、 SiO_2 の測定を行った結果から誤差を推定する。また、実験条件より、 $r/mm = 1$, $P = 2.79$ である。このとき得られたデータを、以下に示す。

$$\Delta \theta (\infty)/K = 0.2275, \quad S/K \cdot s^{1/2} = -0.02152$$

$$\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} = 1.01, \quad \kappa/m^2 \cdot s^{-1} = 7.18 \times 10^{-7}$$

また、それぞれの最確値に対する誤差を以下のように見積もった。

$$\Delta Q/mW = \pm 0.1, \quad \Delta (T_1/T) \sim 0, \quad \Delta f/Hz = \pm 0.1,$$

$$\Delta r/mm = \pm 0.05, \quad \Delta P = \pm 0.01,$$

$$\Delta (\Delta \theta (\infty))/K = \pm 1.95 \times 10^{-3}, \quad \Delta S/K \cdot s^{1/2} = \pm 3.88 \times 10^{-3}$$

ここで、 $\Delta (\Delta \theta (\infty))$ と ΔS は、最小二乗法を用いて統計的に求めた値である。

これらの値を式(14)および(16)に代入して計算すると、以下のような結果が得られた。

$$|\Delta \lambda / \lambda| = 0.095$$

$$|\Delta \kappa / \kappa| = 0.41$$

すなわち、熱伝導率に対する相対誤差は約10%、熱拡散率に対する誤差は約40%である。この誤差の大きさは、Fig. 6-18に示したデータのばらつきと同程度である。

また、最確値に対する誤差の割合が最も大きい因子は S であり、その値 $\Delta S/S$ は約18%である。次に大きい因子は f と r であり、値は約5%である。したがって、 S の誤差が、熱伝導率と熱拡散率の誤差を支配しており、それは温度測定の精度に起因していると考えられる。この考えの妥当性は、Fig. 6-11において、 Q を大きくするほど、 λ と κ のばらつきが小さくなったという結果によって裏付けられる。以上のことより、スポットパルス加熱法の測定精度を改善するためには、温度測定の精度を向上させることが最も重要であることがわかる。

一方、本測定方法には実験上の誤差要因として、(1)銀ペーストの影響、(2)熱電対の影響、(3)反射光の影響、(4)透過光の影響、(5)ふく射の影響、(6)空気側への伝熱の影響、(7)試料界面の熱抵抗の影響、(8)レーザーパワーの分布の影響が考えられる。このうち、(5)~(8)については5-5-1.の場合と同じであるので省略し、(1)~(4)の影響について以下に考察する。

6-5-1-2. 銀ペーストの影響

5-5-1-6.では、銀ペーストの塗布が直径3 mm、厚さ200 μm 以下で行われていれば、その影響はばらつき誤差内で無視できることを実験的に示した。また、銀ペースト内の深さ方向には、熱流束はほぼ一定であるという結果を理論的に導いた。ここでは、銀ペーストの影響に関して、さらに理論的考察を加える。すなわち、実際の実験では温度変化を測定しているので、以下において銀ペーストおよび SiO_2 中の温度分布について考察する。

本実験では、銀ペーストを直径2 ~ 3 mm、厚さ100 ~ 200 μm の範囲で塗布している。また、レーザーによる加熱部分の直径は1 mmである。したがって、

銀ペーストでは平面熱源で、熱は一次元的に伝導する、またSiO₂ではスポット状の熱源で、熱は放射状に散逸すると仮定する。さらに、熱を断続的に与えた場合の解析は非常に困難であるので、熱を連続的に供給している場合を考える。

銀ペーストおよびSiO₂の両方において、半無限を仮定すると、温度分布 $\Delta\theta$ は、それぞれ、以下のように表せる⁽²⁾。

銀ペースト内

$$\Delta\theta = (2q/\lambda)(\kappa t)^{1/2}\text{ierfc}\{z/(4\kappa t)^{1/2}\} \quad (17)$$

SiO₂内

$$\Delta\theta = (2q/\lambda)(\kappa t)^{1/2}[\text{ierfc}\{z/(4\kappa t)^{1/2}\} - \text{ierfc}\{(z^2 + r^2)^{1/2}/(4\kappa t)^{1/2}\}] \quad (18)$$

銀ペーストの熱物性値を銀⁽²⁾の10%程度と見積もると、 $\lambda/W\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 41.8$ 、 $\kappa/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 1.71\times 10^{-5}$ となる。また、SiO₂については測定結果より、 $\lambda/W\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 1.05$ 、 $\kappa/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 6.5\times 10^{-7}$ である。 $Q/W\cdot\text{m}^{-2} = 1114$ とし、これらの値と式(17)および(18)より温度分布を計算する。

Fig. 6-20およびFig. 6-21は、それぞれ、半無限を仮定した場合の銀ペースト内およびSiO₂内の温度分布を示す。SiO₂中には温度勾配が存在するが、銀ペースト内では、厚さ1 mmの範囲においても、温度はほぼ一定であることがわかる。

以上より、実験系においては、Fig. 6-22に示すような温度分布が形成されていると考えられる。このことより、試料表面の温度上昇はSiO₂中の熱伝導によって支配されており、銀ペーストの影響は無視できると考えられる。

さらに厳密に評価するためには、銀ペーストの λ と κ を実測する必要がある。

6-5-1-3. 熱電対の影響

熱電対を通して散逸する熱の影響を調べるために、Fig. 6-12に示したように、熱電対の線径 D を変化させて測定を行った。単純には、 $D/\mu\text{m} = 25$ のときと $D/$

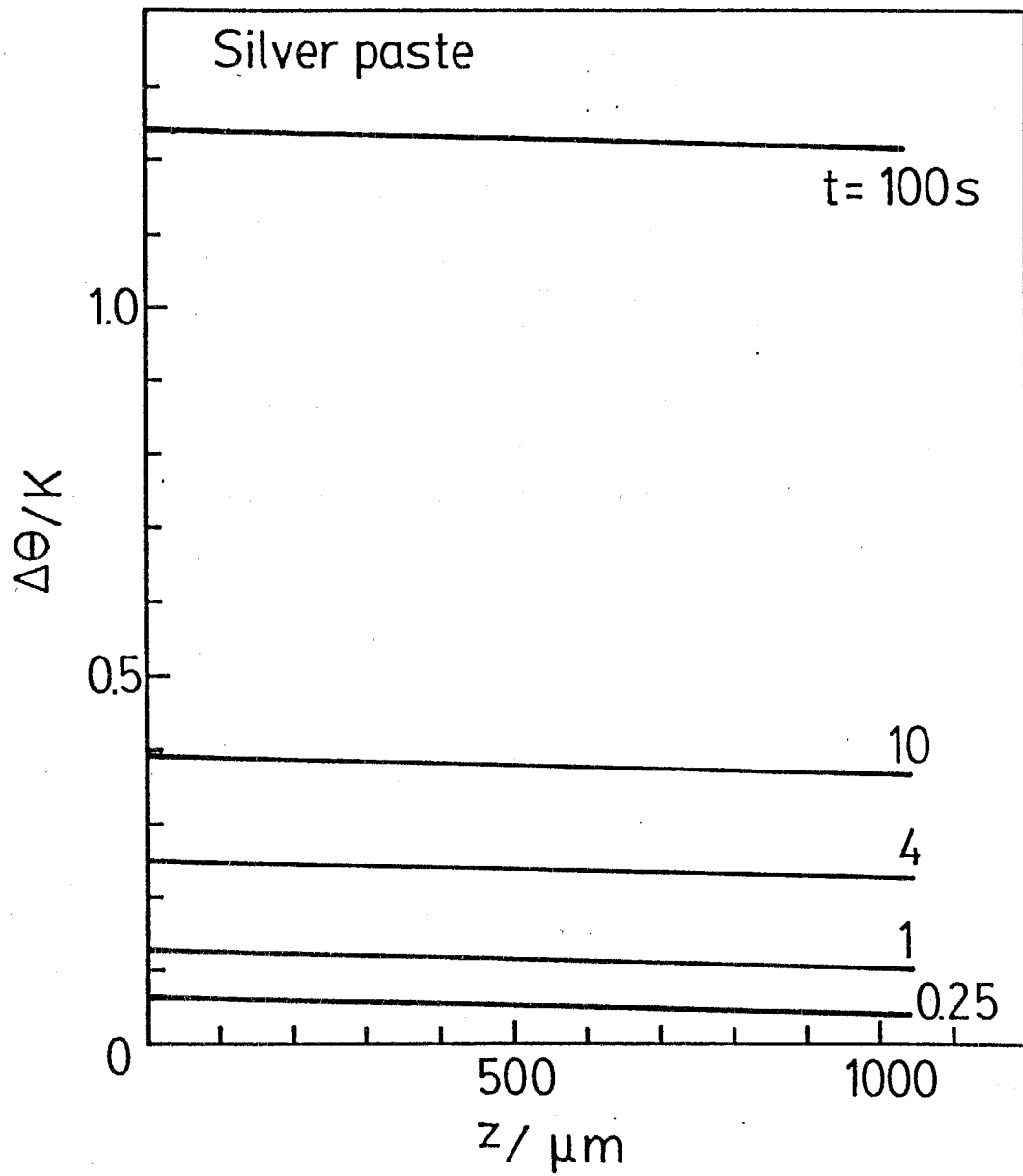


Fig. 6-20 Temperature distribution in the semi-infinite silver paste for various times.

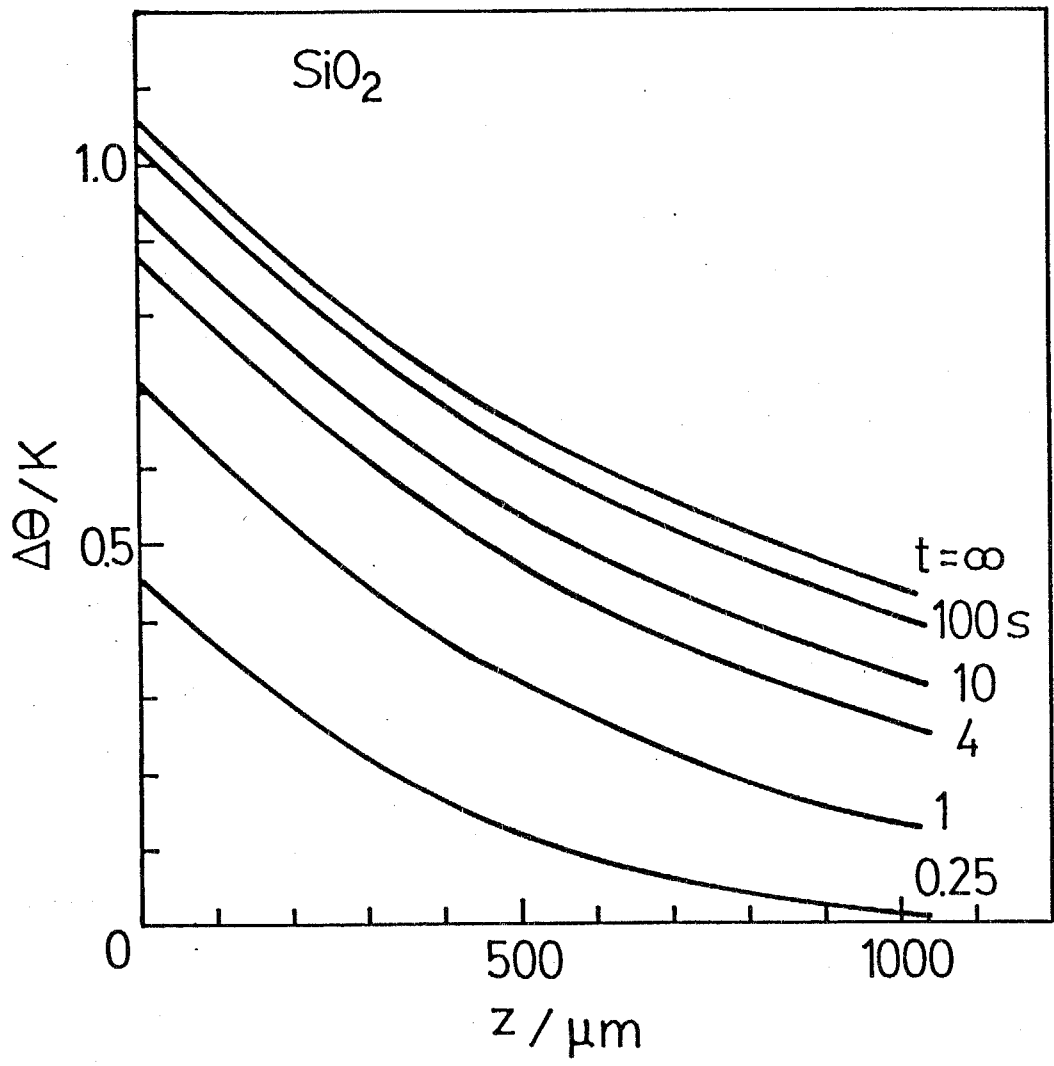


Fig. 6-21 Temperature distribution in the semi-infinite fused-SiO₂ for various times.

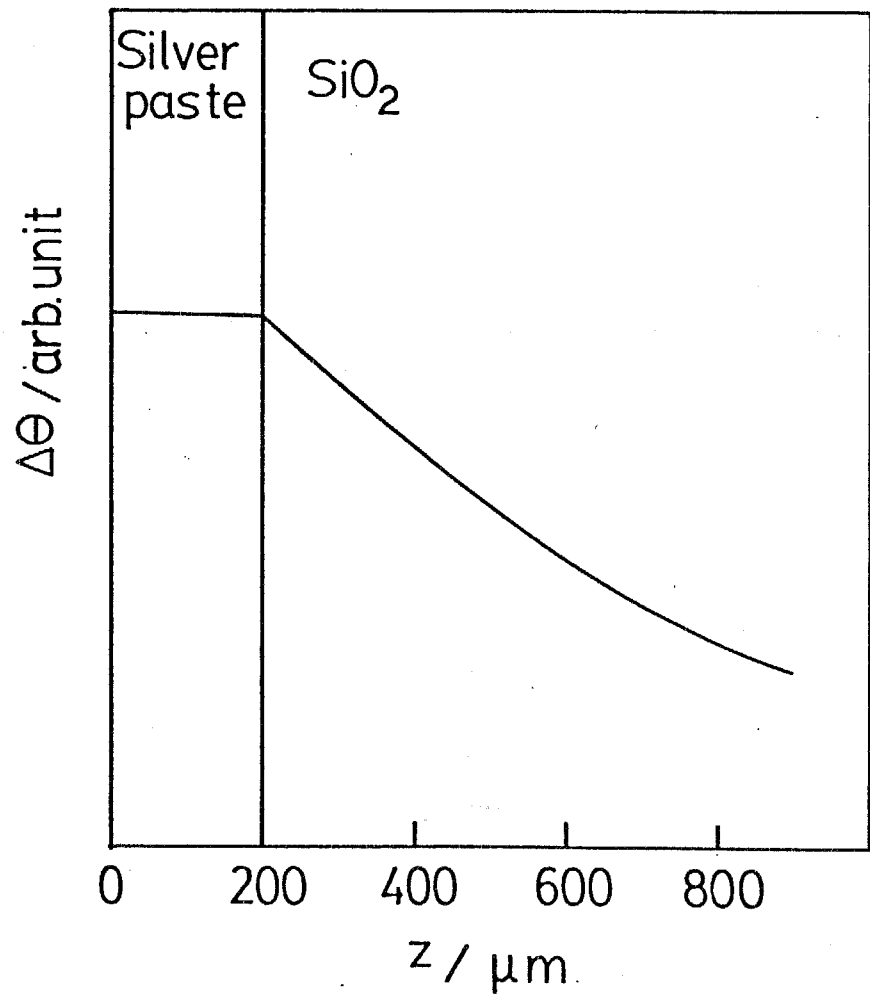


Fig. 6-22 Schematic temperature distribution in the sample coated with the silver paste.

$\mu\text{m} = 100$ のときでは、熱電対に散逸する熱量には16倍の違いがある。しかし、Fig. 6-12では、 λ および κ ともに、線径の影響を受けず、ばらつき誤差内で一定であった。したがって、この影響はばらつき誤差内で無視できると考えられる。

6-5-1-4. 反射光の影響

第5章のスポット加熱法と比較して、高出力のレーザを用いたので、反射光の影響を再評価した。銀ペーストと黒色塗料を塗布した厚さ $200 \mu\text{m}$ のガラス板に、 10 mW のレーザを照射した。反射光のパワーは、パワーメータのドリフト内であり、 0.1 mW 以下であった。よって、これによる誤差は1%以下である。

6-5-1-5. 透過光の影響

6-5-1-4.の実験において、透過光のパワーの測定を行った。その値は約 0.1 mW であったので、透過光による誤差は1%程度である。

6-5-2. スポットパルス加熱法の試料の厚さに対する限界

6-4-3.より、スポットパルス加熱法による測定は、厚さ $60 \mu\text{m}$ の SiO_2 では可能であるが、 $4.5 \mu\text{m}$ 以下の SiO_2 では不可能であることがわかった。ここでは、現状のスポットパルス加熱法における厚さに対する測定限界を推定する。

6-4-2.においても述べたように、本法の適用可能性は離脱時間 t_d の大きさに依存している。そこで、測定パラメータを、 $f/\text{Hz} = 2$ 、 $T_1/T = 0.1$ 、 $Q/\text{mW} = 5 \sim 7$ としたときの t_d と試料の厚さ d の関係を調べる。

Fig. 6-23に、 t_d と d の関係を示す。図中の t_s は、温度の測定点が生線にのり始める時間で、 0.55 s である。下地に依存せず、 t_d と d の間には直線関係があり、次のような経験式が成り立つ。

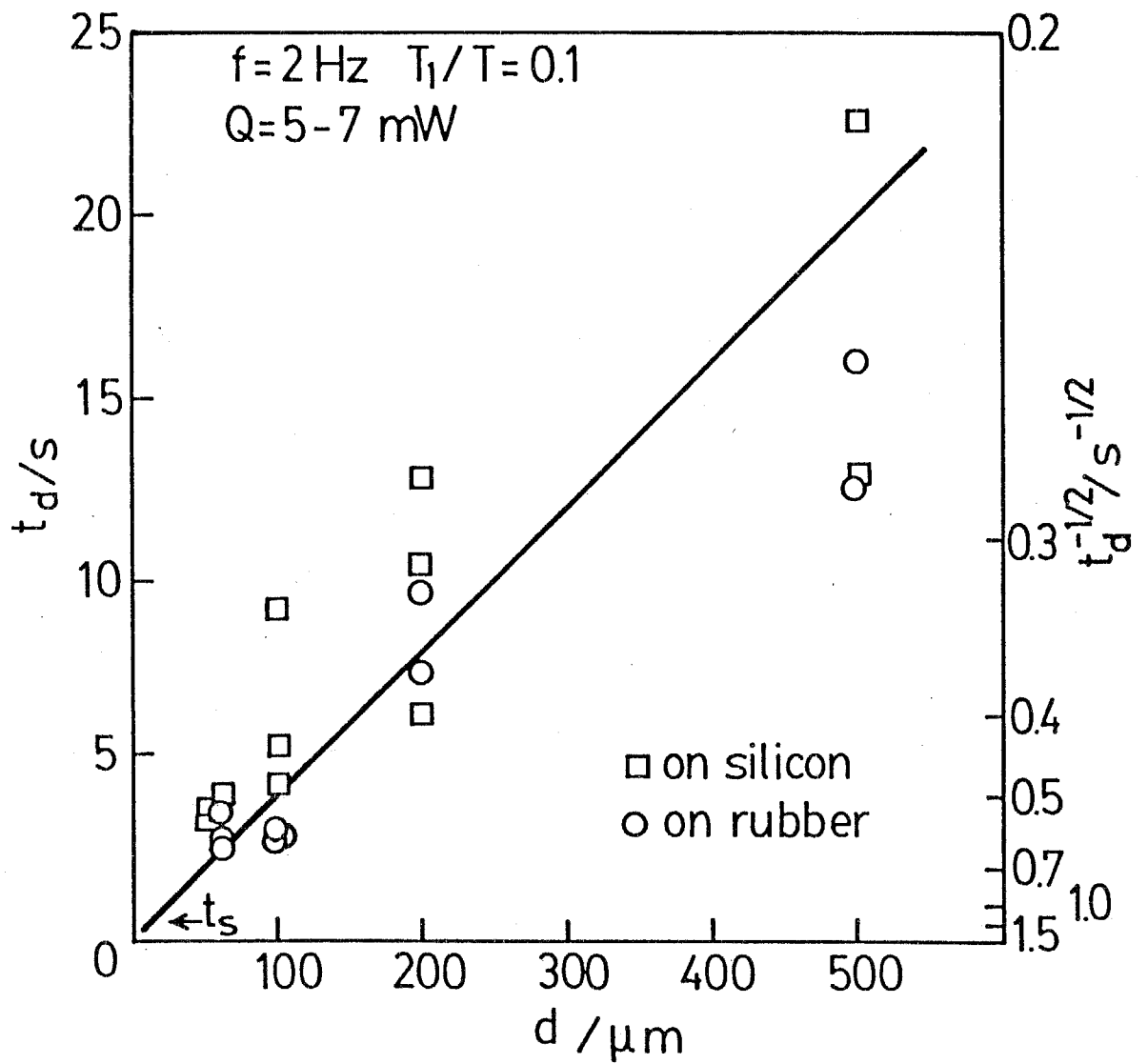


Fig. 6-23 Relation between the deviation time, t_d and the thickness of fused-SiO₂, d .

$$t_d = 0.04d \quad (19)$$

$\Delta\theta$ を $t^{1/2}$ に対してプロットし、直線を引き、その傾きと切片を求めるためには、少なくとも測定点は3点必要である。したがって、この測定パラメータの設定の場合には、 $t_d/s = 1.55$ となるので、式(19)より、 $d/\mu\text{m} \sim 40$ となる。よって、現状における本法の試料の厚さに対する測定限界は、 SiO_2 を試料とした場合で、約40 μm であると推定できる。

しかしながら、6-4-2.で行った測定パラメータの最適化の結果から考えると、 T_1/T および Q をさらに小さくし、また f を大きくして温度変化の頂点の部分の数を増やせば、さらに薄い範囲まで測定できる可能性は残されている。その場合には、Fig. 6-19から、 $\Delta\theta$ は数十mK以下に小さくなる、また、膜厚が薄くなるにつれて、熱電対の熱容量の影響が大きくなることが予想される。したがって、スポットパルス加熱法を薄膜に適用する場合には、温度の測定精度が0.1 mK以上で、チョッパーの周波数に追随できる応答性を持った非接触形の温度計を用いることが必要であり、信号処理システムを含めた温度計測システム全体を改良する必要がある。

また、薄膜の測定に限らず、スポットパルス加熱法の測定精度を向上させるためには、上述した計測システムの改良の外に、式(6)の近似の精度を上げることも必要である。これらの改良は、今後の課題である。

6-5-3. シリカ薄膜の構造と熱伝導率

熱酸化膜、スパッタ SiO_2 膜、CVDS SiO_2 膜、SOG SiO_2 膜の熱伝導率と熱拡散率の測定は、現状のスポットパルス加熱法では不可能であった。そこで、従来のシリケートガラスの熱伝導率と構造に関する研究に基づいて、それらのシリカ薄膜の熱伝導率を定性的に推定する。

Fig. 6-24は、300 Kの $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ および PbO-SiO_2 の熱伝導率と SiO_2 のモル分率

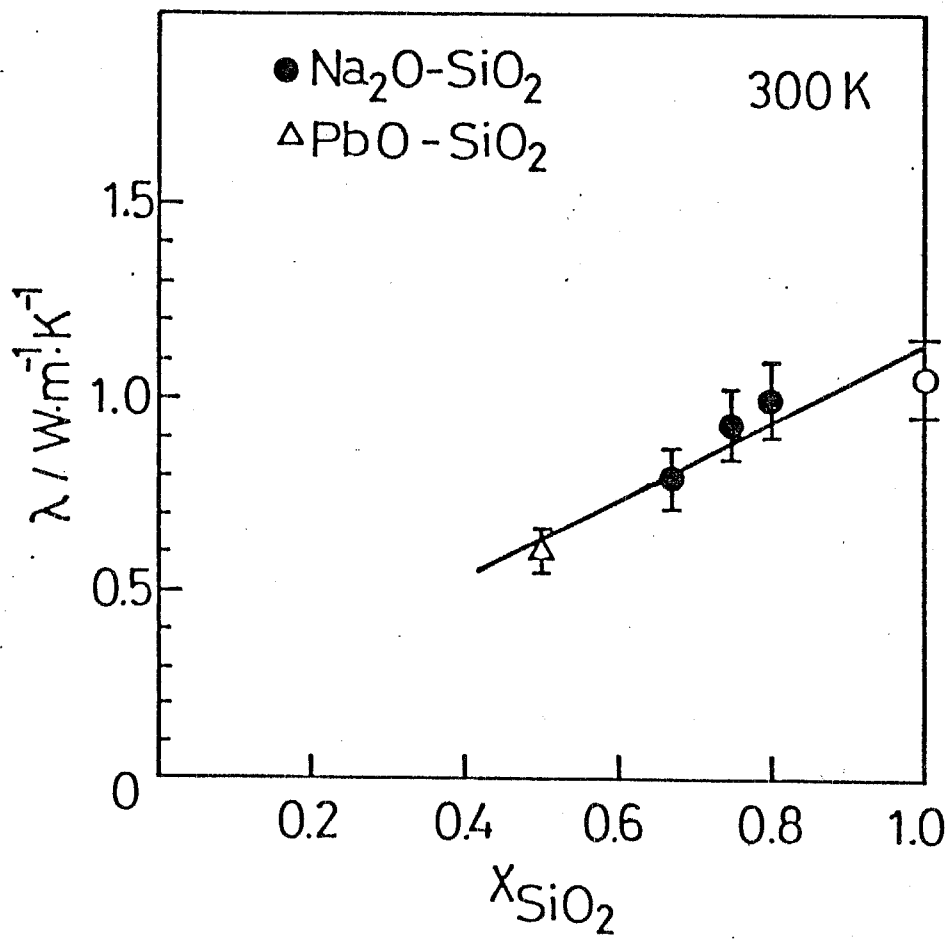


Fig. 6-24 Dependence of the thermal conductivity of silicate glass on the SiO₂ content.

の関係を示す。Na₂O-SiO₂系の結果は、NagataとGoto⁽⁸⁾によって熱線法で測定された値、PbO-SiO₂系はスポット加熱法による値である。λの値は、SiO₂の割合が減少するにつれて、近似的には1次関数的に小さくなっており、Na₂Oが20 mol%添加されると、λは約20%減少している。

熱伝導率は、試料の単位体積当りの比熱ρC_p（ρ:密度、C_p:単位質量当りの比熱）、試料中の音速v、フォノンの平均自由行程lを用いて、

$$\lambda = (1/3) \rho C_p \cdot v \cdot l \quad (20)$$

と表せる⁽⁹⁾。一方、従来より、SiO₂にNa₂OやPbOなどのガラス修飾酸化物が添加されると、SiO₂の網目構造が切断されることが知られている。これらのことより、λの減少は、SiO₂の網目構造が切断されることによってlが小さくなることに起因すると考えられる。

そこで、これを確かめるために、Na₂O-SiO₂系において式(20)を用いて、lとSiO₂のモル分率の関係を調べる。

Fig. 6-25は、300 KのNa₂O-SiO₂のvとρC_pのSiO₂に対する組成依存性を示す。vは、組成依存性が小さいが、Na₂Oを添加することにより最大10%程度減少している。一方、ρC_pはNa₂Oの添加とともに大きくなる傾向がある。

ここで、vはNagataら⁽¹⁰⁾によって、ρはMoreyとMerwin⁽¹¹⁾によって測定された値である。また、C_pは、SiO₂とNa₂Oの分子量およびモル当りの比熱に加性を仮定して計算した値である。SiO₂のモル当りの比熱は、分子量と密度（ρ/kg·m⁻³ = 2.2×10³⁽¹²⁾）の値を用いて、スポット加熱法による測定値から計算した。また、Na₂Oのモル当りの比熱は、この系が非晶質であることを考慮して、Spencerによって与えられている液体のNa₂Oの値を用いた⁽¹³⁾。

Fig. 6-26は、式(21)、Fig. 6-24および6-25から計算したlのSiO₂に対する組成依存性を示す。20 mol%のNa₂Oの添加によって、lは約33%減少している。この減少率は、vのものよりも大きい。したがって、SiO₂にNa₂Oを添加した場

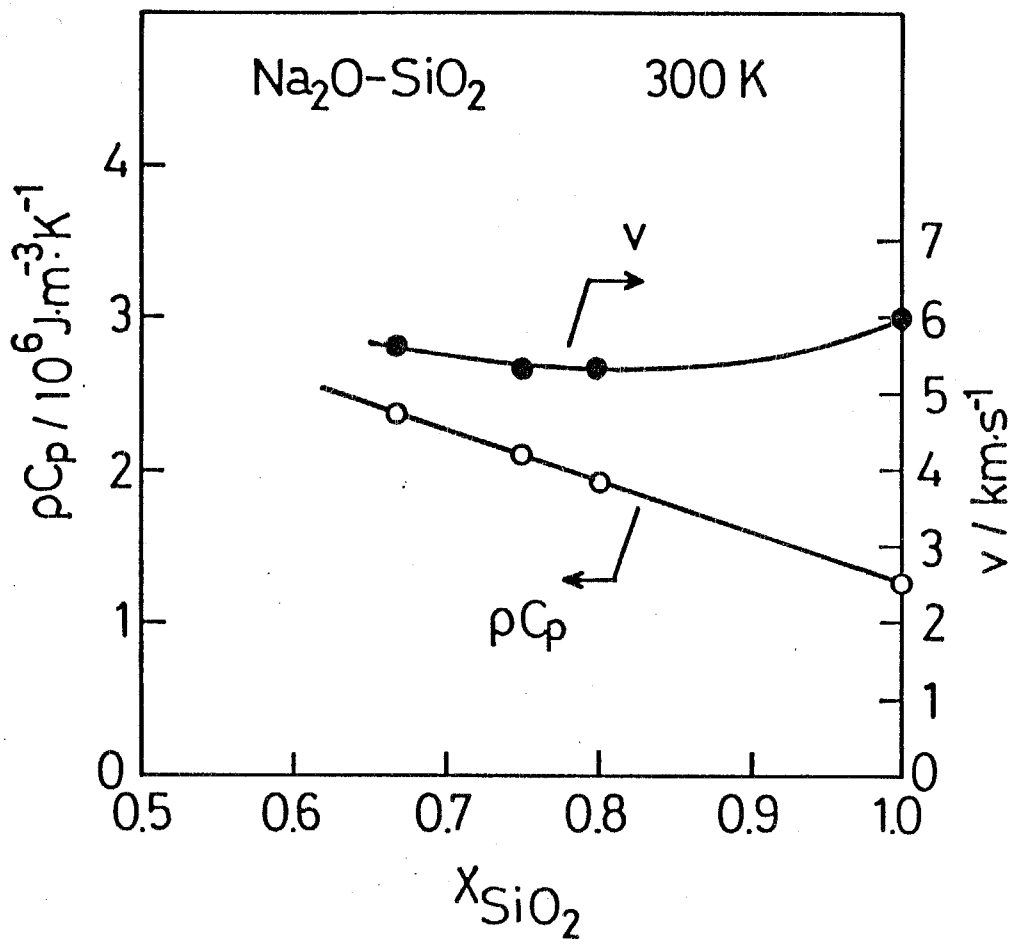


Fig. 6-25 Dependence of the velocity of sound and the specific heat for Na₂O-SiO₂ system on the SiO₂ content.

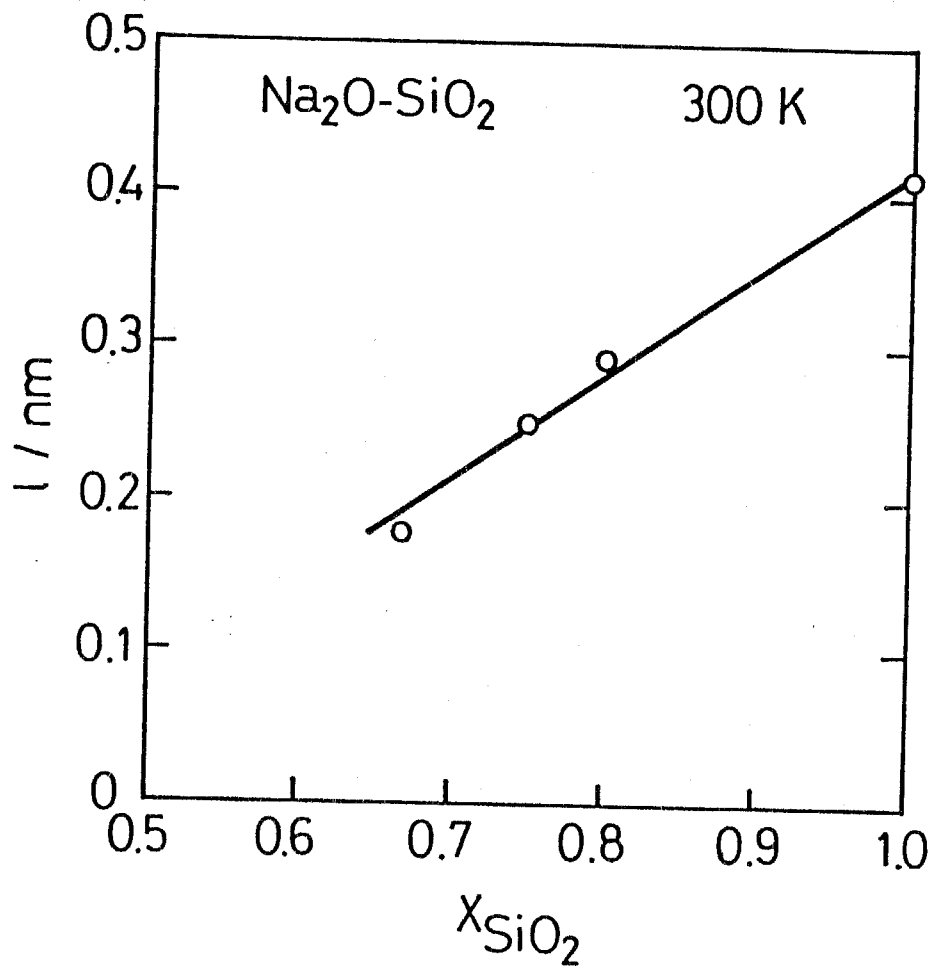


Fig. 6-26 Dependence of the mean free path of phonon in Na₂O-SiO₂ system on the SiO₂ content.

合の λ の減少は、 SiO_2 の網目構造が切れることによって、 l が小さくなったことに支配されていると考えられる。

第3章においては、拡散の研究から、熱酸化膜とスパッタ膜では、その構造はFused- SiO_2 のものと同様に、 SiO_2 の不規則網目構造は連続的に構成されているが、CVDS SiO_2 膜やSOGS SiO_2 膜では、網目構造の一部が、それぞれSi-HやSi- CH_3 結合によって切られていると推定した。また、拡散係数の大きさやその活性化エネルギーから、SOGS SiO_2 膜の方が切断箇所が多いと推定される。

第3章の結果と上述した $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ の構造と熱伝導率の関係より、シリカ薄膜の熱伝導率を推定する。熱酸化膜とスパッタシリカ膜の熱伝導率は、Fused- SiO_2 と同程度の値 $1.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であると考えられる。また、絶対値は推定できないが、CVDS SiO_2 、SOGS SiO_2 と網目構造の切断箇所が増えるにしたがって、 l が小さくなるので、熱伝導率の値は小さくなると考えられる。

また、Fig. 6-24に示したように、 λ は SiO_2 の構造変化に対して敏感ではなく、 Na_2O のモル分率に対して1次関数的な変化しか示さないことを考慮すると、以上のような推定を実験的に証明するためには、測定精度が少なくとも1%以内の測定方法が必要であると考えられる。また、 SiO_2 の構造と熱伝導の関係を研究するためには、熱伝導率を測定するだけでなく、分光学的手法を駆使して、 SiO_2 中のHや CH_3 の濃度および網目構造の切断箇所の定量化を行う必要がある。

6-6. 結言

シリカ薄膜の熱伝導率と熱拡散率を測定するための新しい方法として、スポットパルス加熱法を開発し、それをシリカ薄膜にて適用した。

測定原理を理論的に考察した上で、それを用いてバルクの SiO_2 、 PbO-SiO_2 、PZTの測定を行ったところ、従来報告されている値と一致した。また、測定値は測定パラメータに依存しないことを実験的に証明し、本測定原理の妥当性を

検証した。

つぎに、本法を薄膜に適用する場合の測定パラメータの条件の最適化を行った。その条件を用いて測定した結果、厚さ60 μm の SiO_2 の測定は可能であったが、厚さ4.5 μm 以下の SiO_2 薄膜の測定は不可能であった。

本法における測定誤差について考察し、温度測定の精度が誤差の最大の要因であることを明らかにした。また、本法の現状における試料の厚さに対する測定限界を推定し、さらに薄い試料を測定する場合の測定系の改良の方針を示した。

従来のバルクのシリケートの熱伝導に関する研究結果に基づいて、シリカの構造と熱伝導の関係について考察を加えた。その結果、熱伝導率の値は、シリカの構造変化に対して敏感ではないことがわかった。また、シリカ薄膜の熱伝導率について定性的な推定を行った。

スポットパルス加熱法は、温度測定の精度を向上させることによって、薄膜材料の熱伝導率と熱拡散率を測定できる可能性のある方法である。

文献

1. J. C. Jaeger: *Quart. Appl. Math.*, 11 (1953) 132.
2. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger: *Conduction of Heat in Solids*, Oxford Univ. Press, (1959), 399, 497, 75, 264.
3. K. L. Wray and T. J. Connolly: *J. Appl. Phys.*, 30(1959), 1702.
4. S. E. Gustafsson, E. Karawachi and M. N. Kahn: *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 12(1978), 1411.
5. R. E. Harrington: *J. Appl. Phys.*, 39 (1968), 3699.
6. C. Kittel: *Phys. Rev.*, 75 (1949), 972.
7. 栗野 満 : 高温・熱技術, 東京大学出版会, (1977), 66.
8. K. Nagata and K. S. Goto: *Metallurgical Slags and Fluxes*, ed. by H. A. Fine and D. R. Gaskell, *Met. Soc. AIME*, (1984), 875.
9. P. Debye: *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, Teubner, Leipzig und Berlin, (1914), 17.
10. K. Nagata, K. Ohira, H. Yamada and K. S. Goto: *Met. Trans. B*, 18B (1987), 549.
11. G. W. Morey and H. E. Merwin: *J. Opt. Soc. Am.*, 22 (1932), 632.
12. O. V. Mazurin, M. V. Streltsina and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya: *handbook of glass data Part A*, Elsevier, Amsterdam, (1983), 16.
13. P. J. Spencer: *The Thermodynamic Properties of Silicates and Alkali Metal Alloys*, Teddington, NPL, DCS Reports 21 and 10, quoted by O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon, (1979).

第7章 輸送物性から見たシリカ薄膜の構造

第3章においては、シリカ薄膜中の酸素の拡散をその構造と関連づけて研究を行った。具体的にいえば、形成方法の異なるシリカ薄膜中の酸素の拡散係数の測定を行い、その結果に基づいて、シリカ薄膜の構造の差異を考察し、それぞれのシリカ薄膜の構造モデルを提案した。本章では、従来より報告されているバルクのシリカおよびシリケートガラス中のガスの拡散と構造に関する研究結果およびTEM(Transmission Electron Microscopy)によるシリカ薄膜の断面観察の結果を、提案したシリカ薄膜の構造モデルと照合することによって、その妥当性を検証する。

ここでまず、3-4-5.で示したシリカ薄膜の構造モデルをFig.7-1 ~ 3に再度示す。Fig.7-1は、Zachariasen⁽¹⁾が提唱したFused-SiO₂の構造モデルである。酸素の拡散現象の観点からは、熱酸化膜とスパッタ膜もこれと同じ構造であると解釈できた。Fig.7-2および7-3は、それぞれ、CVDSiO₂膜とSOGSiO₂膜の構造モデルである。これらの図は、酸素の拡散係数とその活性化エネルギーの大きさの違いから、薄膜の構造の差異を推定して描いたものである。

また逆に、図のように、SiO₂の不規則網目構造が部分的にSi-HやSi-CH₃によって切られると、酸素が容易に拡散できる格子間位置の数が増加するため、酸素の拡散係数は大きくなり、その活性化エネルギーは小さくなる。したがって、この構造モデルは、説明する対象を本実験結果だけに限定した場合は、それを矛盾なく説明することができる。

次に、本研究で得たモデルが、バルクのシリカおよびシリケート中のガス拡散から構造を考察する、いわゆるガスプローブ法の研究結果と矛盾しないことを確認する。

従来より、SiO₂中にNa₂OやCaOなどのガラス修飾酸化物が溶存している場合、

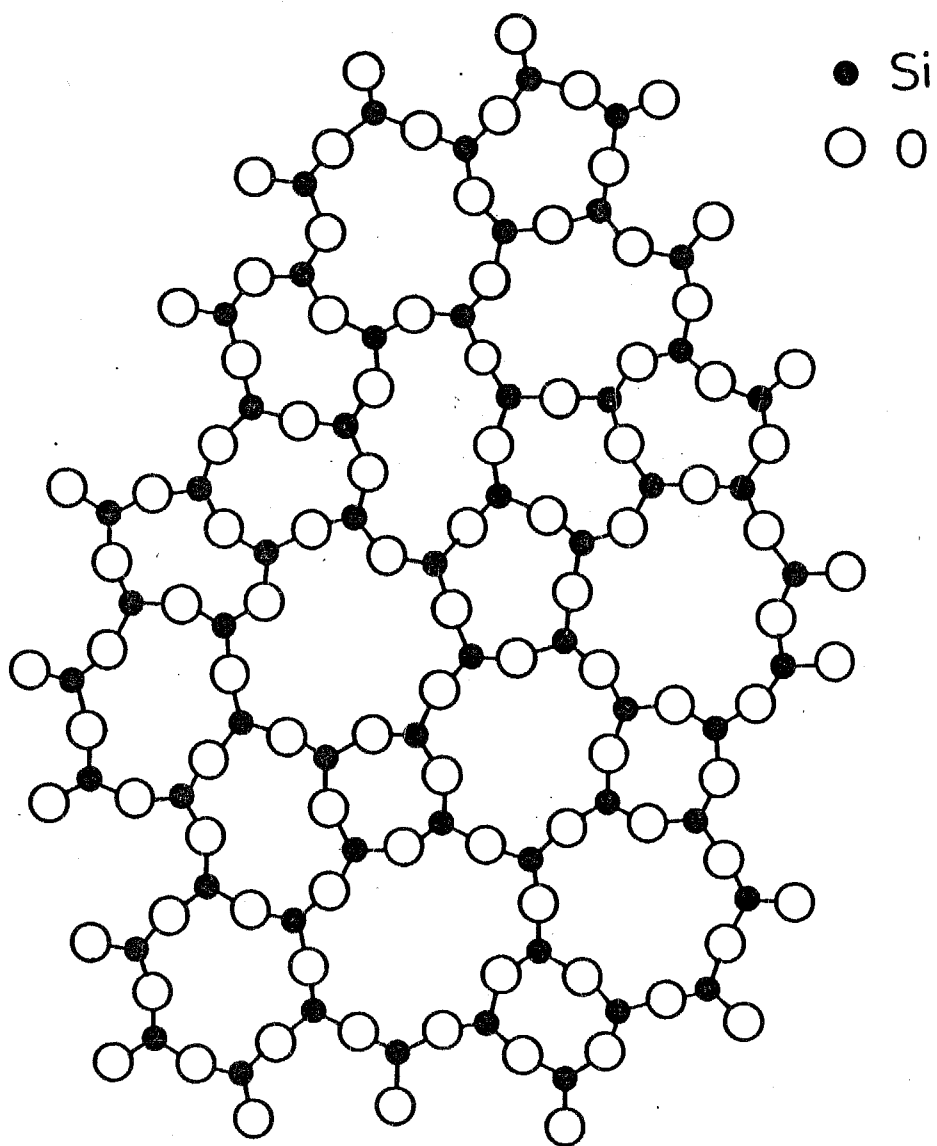


Fig.7-1 Structure model for thermally-grown and sputtered SiO_2 films.

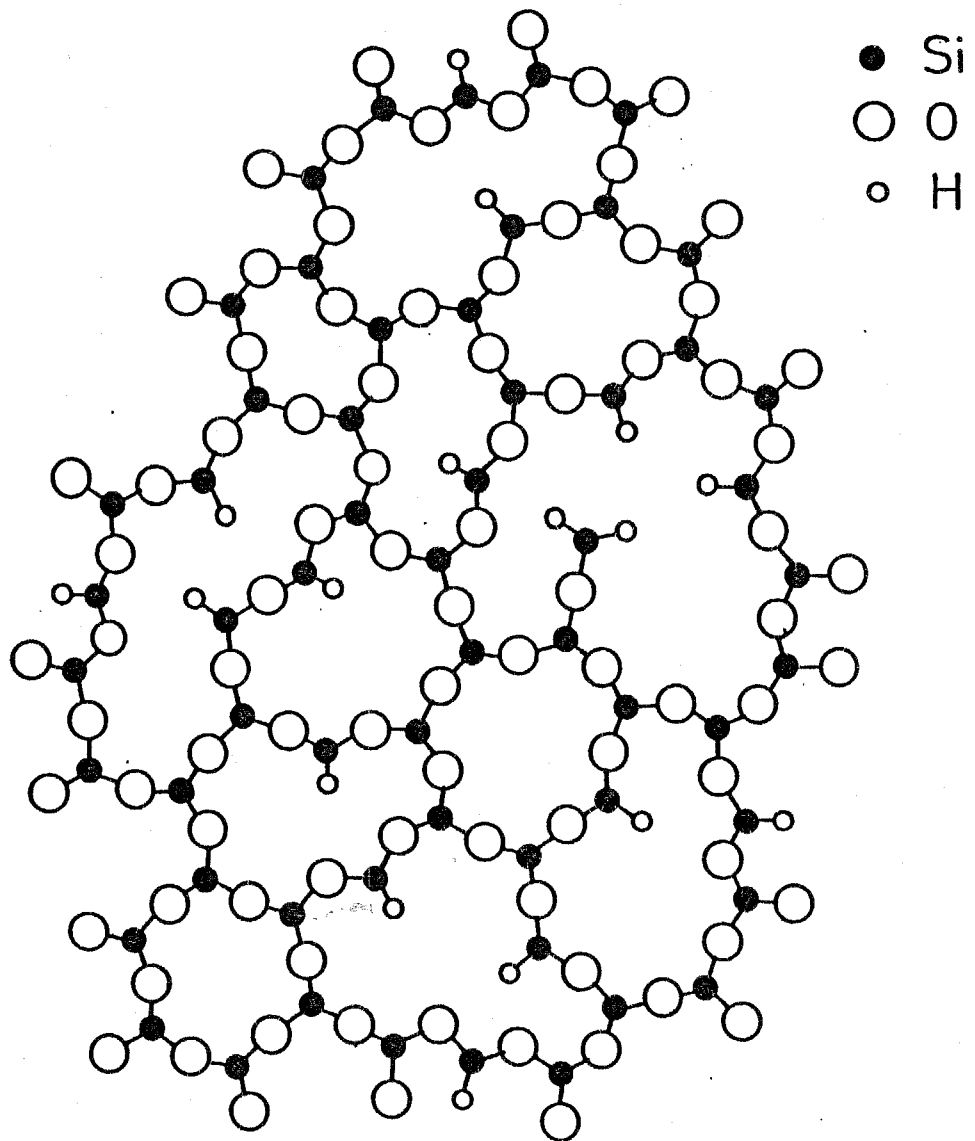


Fig. 7-2 Structure model for CVD-SiO₂ film.

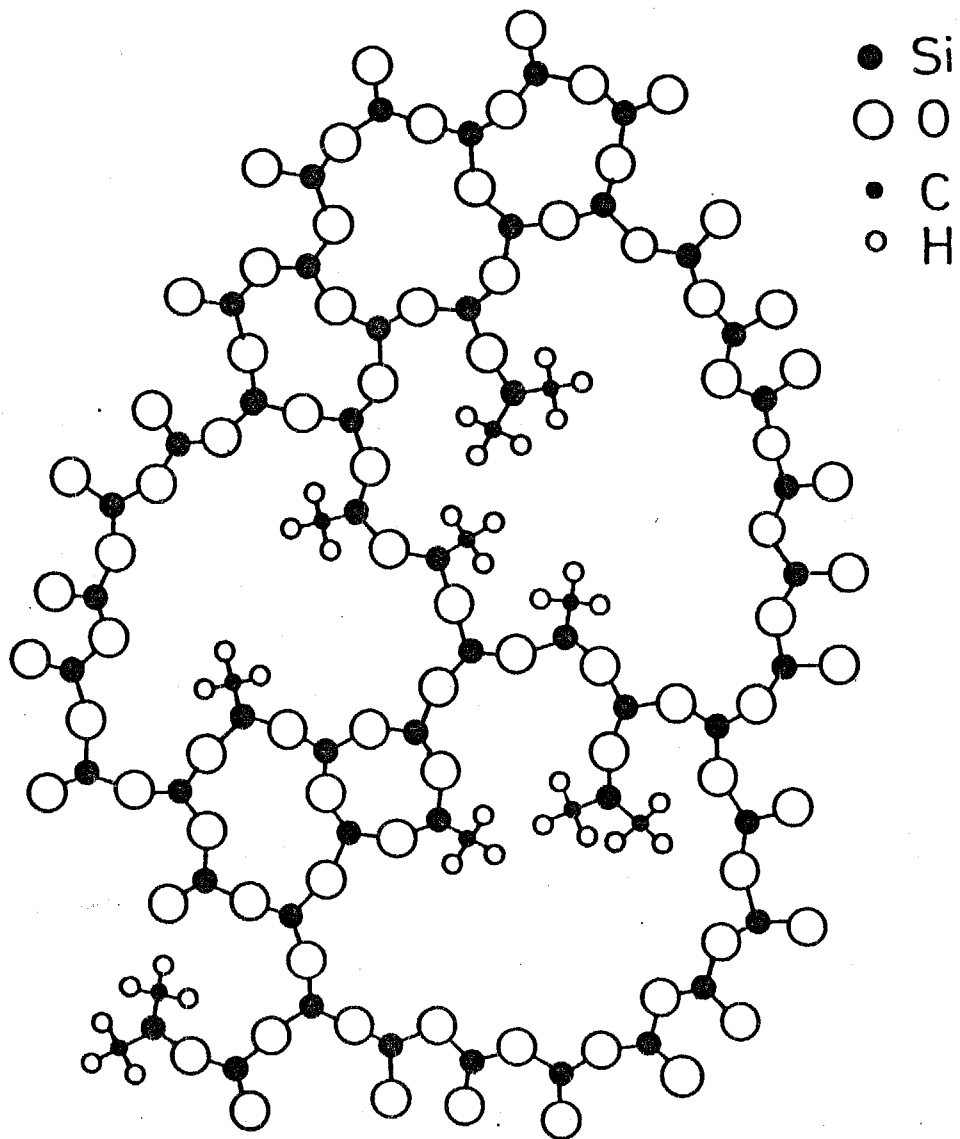


Fig. 7-3 Structure model for SOG-SiO₂ film.

SiO₂の不規則網目構造は部分的に切れていることは知られている。単純には、たとえば1個のNa₂OがSiO₂中に導入されると、網目構造が1ヵ所切断される。

Shelbyは、質量分析器を用いたガス透過法で、Na₂O-SiO₂中のHeの透過度と拡散係数を測定している⁽²⁾。Fig. 7-4は、その結果より計算された、500 KにおけるNa₂O-SiO₂中のHeの溶解度 Cと拡散係数 DのSiO₂のモル分率に対する依存性を示す。分相を起こす領域もあるが、CおよびDともに、Na₂Oの割合が増えるにつれて指数関数的に小さくなる傾向がある。換言すれば、SiO₂の構造変化は拡散係数に強く影響し、網目構造の切断箇所が多くなるにつれて、ガスの拡散係数が小さくなる。この傾向は、本研究結果と全く逆のものである。

また、Fig. 7-5は、Na₂O-SiO₂中のHeの拡散の活性化エネルギーをSiO₂のモル分率に対してプロットしたものである。ガラス修飾酸化物の割合が増え、網目構造の切断箇所が多くなるにつれて、活性化エネルギーは大きくなっている。

Shelbyが得た傾向は、他のシリケートガラス中の拡散の研究結果と一致しており、一般的なものである。たとえば、Nortonは、種々のガラス修飾酸化物を含有するボロシリケートガラス中のHeの透過度を質量分析器を用いて測定している⁽³⁾。Nortonは、Table 7-1 に示すような試料を用い、Fig. 7-6のような結果を得た。同図は、373 KにおけるHeの透過度のガラス形成酸化物のモル分率に対する依存性を示す。この場合も、ガラス修飾酸化物の割合が増え、網目構造の切断箇所が多くなるにつれて、Heの透過度は減少している。透過度は、溶解度と拡散係数の積であるから、この結果も本研究の結果と逆の傾向を示している。

ここで、この傾向の相違を説明するために、ガラス修飾酸化物が存在するシリケートガラスの構造について考察する。

Shelbyは、「ガラス修飾酸化物の割合が多くなるほど、Heの拡散係数が小さくなり、その活性化エネルギーが大きくなる」という傾向を次のような機構を用

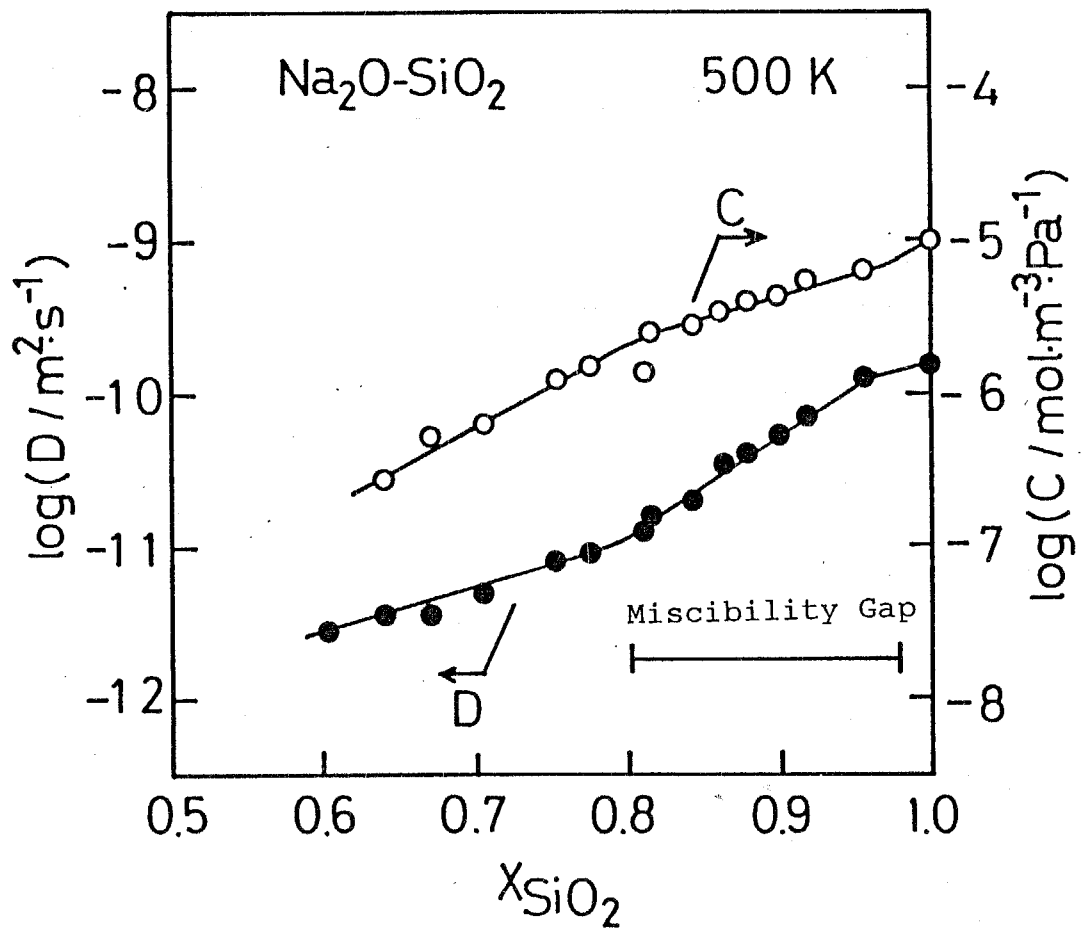


Fig. 7-4 Dependence of solubility and diffusivity of He in Na₂O-SiO₂ on the SiO₂ mole fraction⁽²⁾.

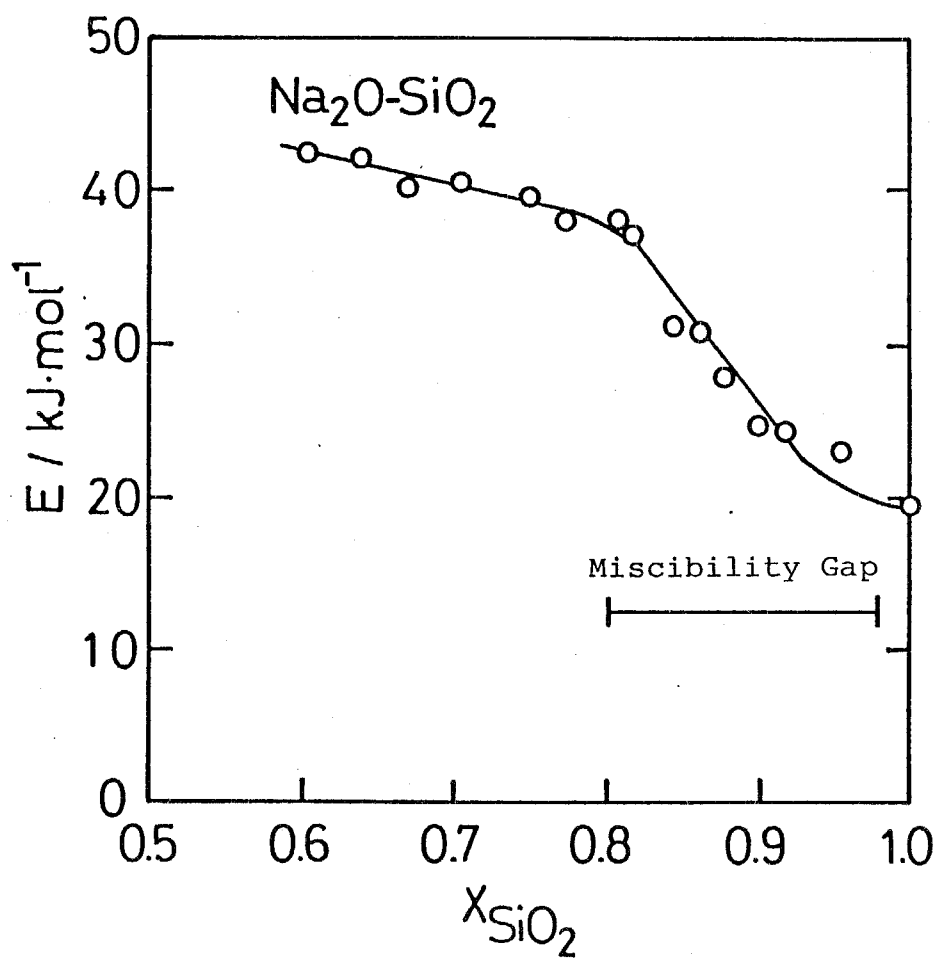


Fig.7-5 Dependence of the activation energy of He diffusion in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ on the SiO_2 mole fraction⁽²⁾.

Table 7-1 Compositions of silicate sample used by Norton⁽³⁾.

Specimen No.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
SiO ₂	100	96.8	84.0		73.3	64.8	61.3
B ₂ O ₃		2.6	11.6	92.1		4.5	
Al ₂ O ₃		0.6	1.2	2.0	0.6	11.1	
CaO } MgO }					12.7	19.6	
BaO							6.2
PbO							32.5
Na ₂ O } K ₂ O }			3.2	5.9	13.4		
Sum of mol% of network- formers	100	99.4	95.6	92.1	73.3	69.3	61.3

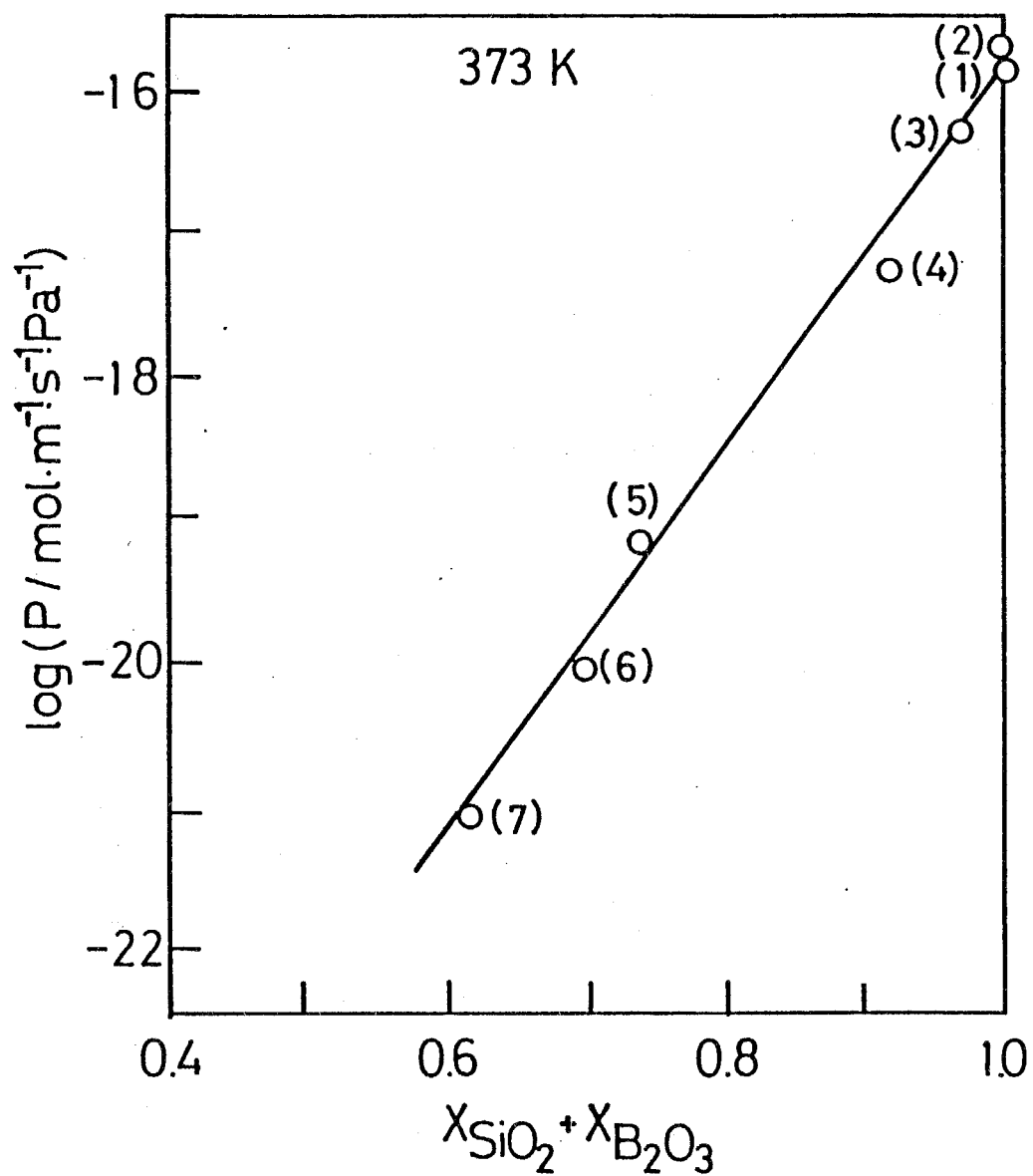
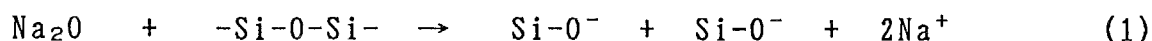


Fig. 7-6 Dependence of permeability of He in silicate glass on the mole fraction of the network-former oxides⁽³⁾.

いて説明している。式(1)に示すように、 Na_2O は SiO_2 中に導入されると、網目構造を形成している架橋酸素に作用しそこを切断し、2個の非架橋酸素と2個の Na^+ を生成する。



非架橋酸素は-1価に帯電しているので、電気的中性条件を満たすために、その近傍の格子間位置に Na^+ が配位する。すなわち、 Na^+ はガスの拡散経路を占有することになる。この構造の模式図をFig. 7-7に示す。この構造モデルの妥当性は、Warren⁽⁴⁾およびBiscoe⁽⁵⁾によってX線的に証明されている。

以上より、ガラス修飾酸化物を SiO_2 中に導入した場合には、網目構造は1箇所³で切断されるが、2個の格子間位置が陽イオンによって塞がれることになる。このような理由で、添加量の増大とともに、拡散係数は小さくなると解釈できる。また、活性化エネルギーが徐々に増大するのは、Heの拡散が容易な大きな格子間位置から順番に Na^+ が配位するためであると考えられる。

これに対して、本研究で用いたCVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜は、Si-HやSi-CH₃によって網目構造が切断されている。この場合は、非架橋酸素が存在しないので、格子間位置に陽イオンが存在する必要はない。また、Si-HおよびSi-CH₃は、共有結合であるので、その結合距離は、イオン性結合のO⁻-Na⁺の距離と比較すると短い。したがって、網目構造が切れていれば、ガスが容易に拡散できる格子間位置の数が増大するので、拡散係数が大きくなり、その活性化エネルギーは小さくなる。

以上のように、本研究で提案したCVD法およびSOG法で作製したシリカ薄膜の構造モデルは、従来の研究と矛盾するものではなく、妥当性のあるものであると考えることができる。

また、本研究で提案したモデルでは、熱酸化膜、CVDSiO₂膜およびSOGSiO₂膜の構造の差は、原子的なオーダーにおいて現れる。これを確かめるために、拡

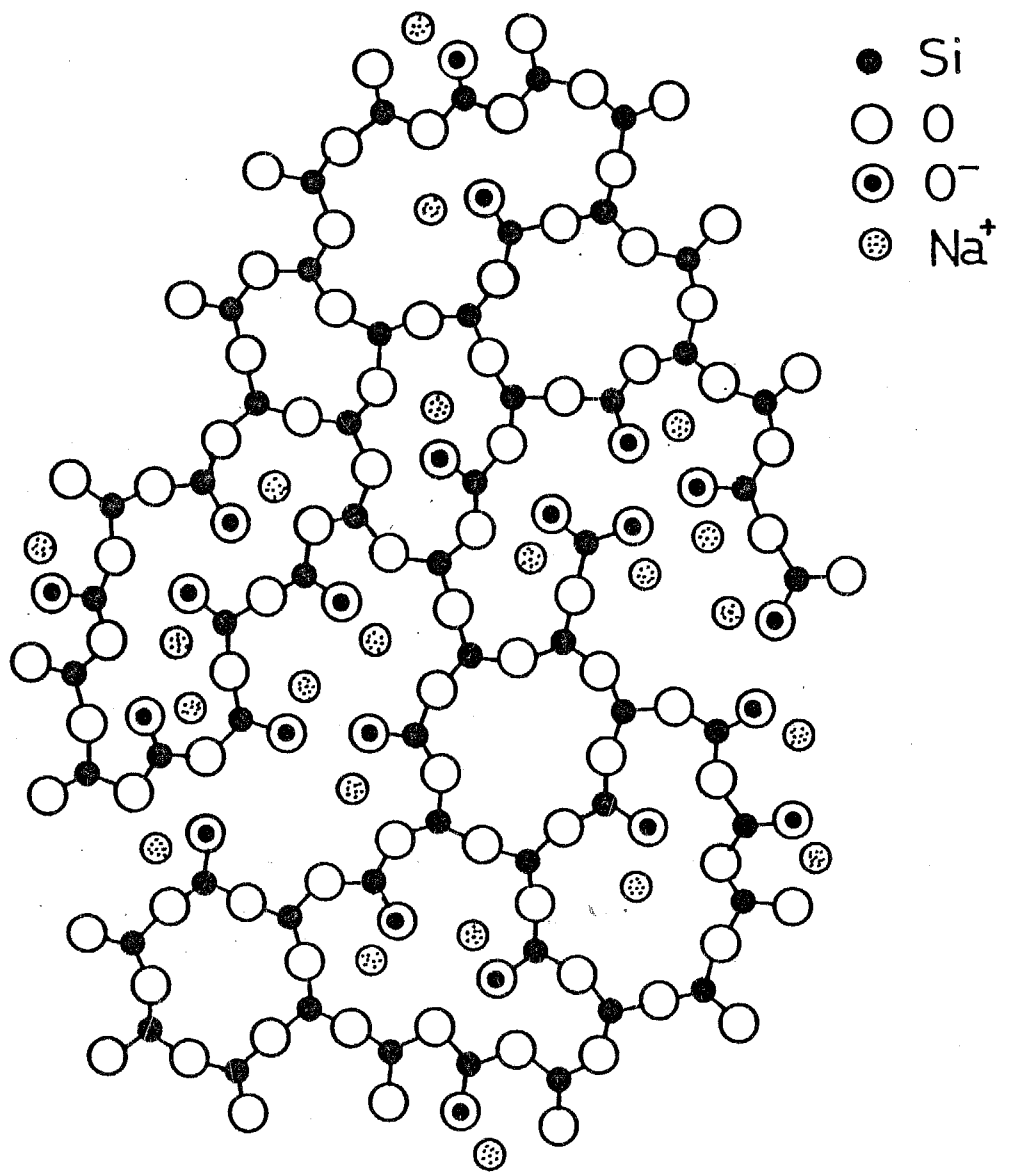
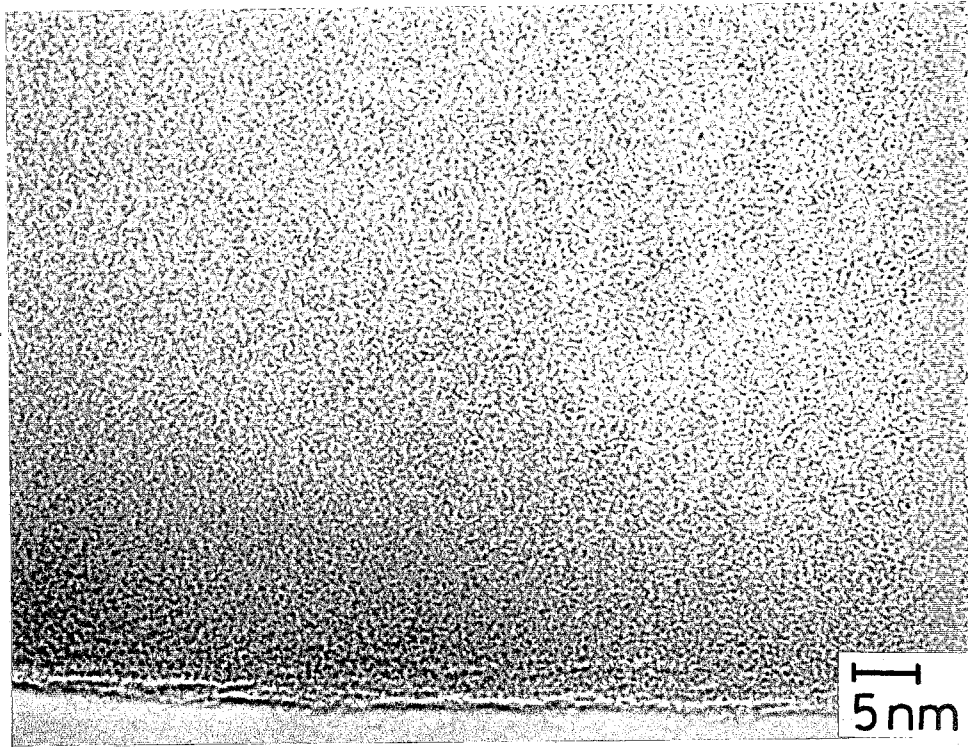


Fig. 7-7 Structure model for $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glass⁽⁴⁾.

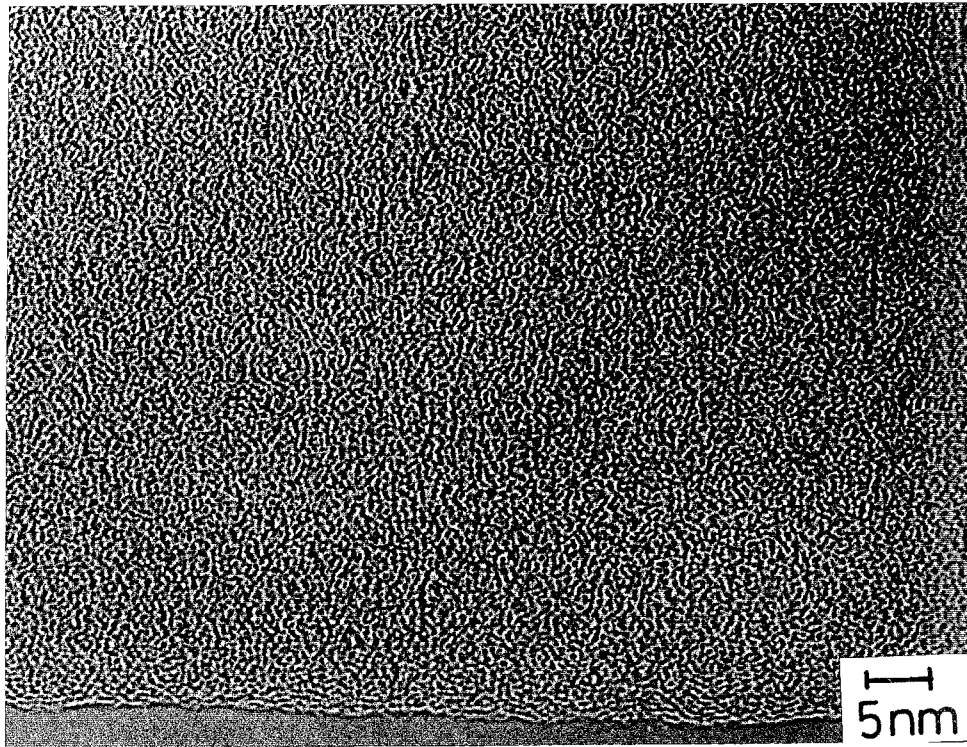
散係数に最も大きな相違が見られた熱酸化膜とSO₂SiO₂膜の断面をTEMを用いて観察した。

Fig. 7-8の(a)および(b)に、その結果を示す。(a)は、O₂中、1273 Kで約 18 ks、Siを酸化して得られた熱酸化膜、(b)は、回転塗布した後、Ar中、673 Kおよび1273 Kで、それぞれ 1.8 ks熱処理して得られたSO₂SiO₂膜の断面像である。いずれの薄膜も非晶質から成っていることは確認できるが、この写真の分解能と考えられる1 nm以上のオーダーにおいては両者に差を認めることができない。このことは、製法の異なったシリカ薄膜中の酸素の拡散係数の違いは、1 nm以下のオーダーにおける原子配列の差異によるものであるということを示唆している。この結果も、本研究で提案したシリカ薄膜のモデルと矛盾しない。

以上のように、従来のバルクのシリケートガラス中の拡散と構造に関する研究とTEMによる観察の2点から、第3章において提案したシリカ薄膜の構造モデルの妥当性を検討した。その結果、それらの間には矛盾はなく、本研究の構造モデルは妥当であると考えた。



(a)



(b)

Fig. 7-8 TEM crosssection of thermally-grown SiO_2 film (a) and SOG- SiO_2 film (b).

文献

1. W. H. Zachariasen: J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932), 3841.
2. J. E. Shelby: J. Amer. Ceram. Soc., 56 (1973), 263.
3. F. J. Norton: J. Amer. Ceram. Soc., 36 (1953), 93.
4. B. E. Warren: J. Amer. Ceram. Soc., 24 (1941), 256.
5. J. Bischoe: J. Amer. Ceram. Soc., 24 (1941), 262.

第 8 章 結論

8-1. 本研究のまとめ

薄膜に関する研究は、集積回路素子が発明された1960年頃から本格的に始められた。従来の薄膜の研究においては、デバイス特性を直接的に支配する薄膜の構造や物性が、その製造方法との関連において研究されてきた。すなわち、薄膜の新しい製造プロセスの開発に関する研究、そのプロセスと形成される薄膜の構造の関係に関する研究、薄膜の電磁気学および光学的な物性に関する研究などは非常に多く行われている。

しかしながら、拡散および熱伝導という輸送現象の観点から、薄膜の研究を取り上げた例は極めて少ないのが現状である。ところが、工業的には、薄膜における物質の拡散係数や熱伝導率の値はプロセスシミュレーションのデータとして重要であり、また学問的には、薄膜における輸送現象の研究は、薄膜の生成過程の解明やその構造を解明する上で重要な位置を占める。

本論文では、酸素拡散と熱伝導の観点から非晶質シリカ薄膜の構造について研究した。

シリカ薄膜における拡散の研究では、シリカ薄膜中の酸素の拡散を取り上げ、シリコン基板の酸化機構および拡散現象からみたシリカ薄膜の構造について研究した。

一方、薄膜材料における熱伝導の研究では、薄膜の熱伝導率と熱拡散率の測定方法の開発と熱伝導とシリカ薄膜の構造の関係について研究した。

以下に、各章において得られた結果を具体的に示す。

第1章においては、本研究に至る背景とその目的とするところを明らかにした。また、シリコンの熱酸化に関する従来の研究を整理し、今後行われるべき研究テーマと本研究との関連を示した。

第2章においては、直線・放物線則が成り立つような比較的酸化膜が厚い範囲において、シリコン基板の熱酸化機構について研究した。Siの熱酸化実験を行い、その結果を直線・放物線則を用いて解析し、直線速度定数 k_L と放物線速度定数 k_P の温度依存性および酸素分圧依存性を明らかにした。 k_L と k_P は、アレニウス形の温度依存性を示し、また酸素分圧の1乗に比例した。次に、2回酸化法を用いて、 SiO_2 の格子間位置への酸素の溶解度 C^* 、酸素の拡散係数 D および界面反応定数 k の酸素分圧依存性を明らかにした。 C^* は酸素分圧の1乗に比例したが、 D および k は酸素分圧に依存しなかった。 C^* の酸素分圧依存性より、酸素は O_2 分子として SiO_2 の格子間位置に溶解・拡散し、 SiO_2/Si 界面で酸化反応を起こすと結論した。また、熱酸化膜中の O_2 の拡散係数は、Fused- SiO_2 中の値と等しいことを明らかにした。

第3章においては、第2章の結果を用いて、4種類の異なった方法で形成されたシリカ薄膜中の O_2 の拡散について研究した。Siの酸化を利用して、熱酸化膜、スパッタ膜、CVDSiO₂膜およびSOGSiO₂膜の格子間位置の O_2 の拡散係数を温度の関数として測定した。熱酸化膜とスパッタ膜中の拡散係数は等しく、CVD SiO₂膜やSOGSiO₂膜中の拡散係数は熱酸化膜の値より、1.3 ~ 4.5倍大きかった。また、拡散の活性化エネルギーは、熱酸化膜とスパッタ膜では113 kJ·mol⁻¹であるのに対し、CVDSiO₂膜では83 kJ·mol⁻¹、SOGSiO₂膜では59 kJ·mol⁻¹と小さくなった。これらの結果とFT-IRの結果より、熱酸化膜やスパッタ膜では、SiO₂の不規則網目構造は連続的に構成されているが、CVDSiO₂膜やSOGSiO₂膜の不規則網目構造は、部分的に、それぞれSi-HおよびSi-(CH₃)₃によって切られており、その単位セルの平均の大きさが熱酸化膜などより大きくなっていると推定した。また、この推定に基づいて、SiO₂薄膜の構造モデルを提案した。

第4章においては、第2章および第3章の結果を踏まえて、シリコン基板の熱酸化に及ぼす臭素の影響について研究した。 $\text{O}_2\text{-Br}_2$ 雰囲気中でSi基板を酸化

したところ、酸化速度は、通常の酸化と比較して酸化初期では遅く、途中から速くなるという結果が得られた。直線・放物線則を用いて酸化曲線を解析したところ、通常酸化の場合と比較して、 k_L は小さく、 k_P は大きくなったが、活性化エネルギーには変化はなかった。SIMSとFT-IRの分析によると、臭素は SiO_2 膜の表面付近にSi-Brという形態で存在していた。これらの結果より、初期の減速酸化は、臭素が吸着毒として働き、Si-Br結合の生成が SiO_2 の生成位置の数を減少させるために起こり、中期以降の加速酸化は、 SiO_2 中に存在しているSi-Br結合が、 SiO_2 の不規則網目構造を切ることにより、 O_2 が容易に拡散できる格子間位置の数を増加させるために起こると結論した。また、Siの熱酸化に及ぼす臭素と塩素の影響の相違についても考察した。

第5章においては、膜の熱伝導率と熱拡散率の測定のためにスポット加熱法の開発を行った。これは、レーザー光を試料表面に照射し、その部分の温度上昇曲線を解析することにより、熱伝導率と熱拡散率を同時に測定するという方法である。まず、測定原理を理論的に考察した。本方法をバルク材料に適用したところ、測定値は従来の文献値とよく一致した。また、測定誤差の要因とその大きさについて詳細に考察した。薄い材料への応用においては、 SiO_2 では厚さが1 mmの試料まで測定可能であることを明らかにした。本方法をさらに薄い試料に適用する場合の問題点を考察し、そのためには加熱半径や照射熱量を小さくすることおよび温度の測定方法を改善する必要があることを指摘した。

第6章においては、第5章のスポット加熱法の問題点を改良した新しい方法、スポットパルス加熱法によるシリカ薄膜の熱伝導率と熱拡散率の測定に関する研究を行った。この方法は、試料表面にレーザー光を断続的に照射し、その部分の温度上昇曲線を解析することにより、熱伝導率と熱拡散率を同時に測定する方法である。まず、バルクの試料について測定を行い、測定値が文献値と一致すること、およびそれが測定パラメータに依存しないことを確認し、本法の妥

当性を検証した。また、本法を薄膜へ適用する場合の測定パラメータの最適化を行い、その条件で SiO_2 薄膜の測定を行った。その結果、厚さ60 μm の試料の測定は可能であったが、4.5 μm 以下の試料については測定ができなかった。ついで、本法の測定誤差と測定限界を考察し、それらを改善するためには、測定パラメータの最適化を図るとともに、温度測定の精度を向上させる必要があることを指摘した。また従来の報告に基づいて、 SiO_2 の構造と熱伝導率に関して考察した結果、熱伝導率は SiO_2 の構造変化に対して敏感ではないことがわかった。最後に、この考察から、シリカ薄膜の熱伝導率の定性的な推定を行った。

第7章においては、従来のバルクのシリケートガラス中の拡散と構造の研究とTEMによるシリカ薄膜の断面観察の結果と照合して、第3章で提案した SiO_2 薄膜の構造モデルの妥当性を検証した。また、拡散係数は、 SiO_2 の構造変化に対して敏感に変化することがわかった。

第8章においては、本研究全体の総括を行った。また、次節において今後の研究の方向を指摘した。

以上に述べた本研究の結果を端的にまとめると、以下のようになる。

- (1) SiO_2 中の酸素の拡散に着目して研究を行い、Si基板の熱酸化においては、 SiO_2 膜中の支配的な拡散種が O_2 分子であることを明らかにした。
- (2) SiO_2 中の酸素と臭素の拡散に着目して研究を行い、Si基板の熱酸化速度に影響を及ぼす臭素の役割を明らかにした。
- (3) 厚さ60 μm の SiO_2 膜の熱伝導率と熱拡散率を測定できる方法を開発した。
- (4) SiO_2 膜中の酸素の拡散現象から、 SiO_2 膜の構造モデルを提案した。

また、本研究全体を通して、「Siの酸化速度は、その表面に存在する、製法の異なる SiO_2 膜の構造の相違によって変化するので、 SiO_2 膜中のガスの拡散係数は構造敏感であるが、一方、熱伝導率は、拡散係数と比較すると構造敏感ではない」ことがわかった。

8-2. 今後の研究

第2章においては、直線・放物線則の成り立つような比較的酸化膜が厚い範囲においては、酸素は SiO_2 膜中の O_2 分子として溶解し、拡散して SiO_2/Si 界面で酸化反応を起こすことを明らかにした。しかしながら、界面反応の微視的機構は未解決の問題であり、今後の課題である。これを解決することにより、第2章で指摘した、直線速度定数 k_L の値とその酸素分圧依存性が測定者によって大きくばらつくという事実の解釈が可能となると考えられる。また、界面反応に関連して、Siの初期酸化機構に関する物理化学的研究も今後行われるべき研究の1つである。これらに関しては、Siの清浄面の酸化実験が不可欠であるので、以下のような実験が有効であると考えられる。Si基板を常温の真空チャンバー内で長時間保持した後、へき開する。チャンバー内に酸素を導入し、Si基板をレーザー光あるいは赤外線によって急熱し、へき開面を酸化させる。このときの酸化反応をFT-IRやラマン分光分析によってその場観測し、また酸化膜厚をエリプソメータによってその場測定する。このような実験を行えば、 k_L に関してはかなり普遍的な値が得られ、また初期酸化や界面反応機構に関しても厳密な議論が展開できると考えられる。

第3章においては、形成方法の異なる、4種類の SiO_2 薄膜中の酸素の拡散係数を測定し、その拡散係数が SiO_2 膜の形成方法に依存し、変化することを明らかにした。また、FT-IRによる SiO_2 膜の分析も行い、この拡散係数の変化は、 SiO_2 の不規則網目構造が連続的であるか、あるいは部分的に切れているかの差によるものであると推定した。しかしながら、本実験においては、酸化実験中における SiO_2 膜の構造変化は、厳密には考慮されていない。酸化前後の試料のFT-IRスペクトルには大きな変化がなかったため、CVDS SiO_2 膜ではSi-Hによって、SOGS SiO_2 膜ではSi-(CH_3)₃によって不規則網目構造が切られていると推定したが、今後は、FT-IRスペクトルの吸収位置や吸収率の微妙な変化も厳密に考慮し、

SiO₂膜中の原子配列の決定および網目構造の切断箇所の定量化を行う必要があると考えられる。また、SiO₂中のSi-HやSi-(CH₃)₃結合は、通常、酸化処理によって消失すると考えられるが、本実験では、定性的ではあるが、酸化後においてもそれらの結合は残っていた。この理由も定かではない。

第4章においては、O₂-Br₂雰囲気中でのSi基板の酸化速度は、酸化初期では通常の酸化よりも遅く、途中から速くなることを示した。物理化学的考察を加え、この現象は、臭素がSi表面で吸着毒として作用する役割とSiO₂の不規則網目構造を切る役割を持つために生じると定性的に説明した。このような研究は、他に塩素について多く行われており、その結果についても本実験で行った考察は矛盾しないことを確認した。しかしながら、他のハロゲンガスの影響については、ほとんど研究がないのが現状である。今後は、ハロゲンガスのシリコンの熱酸化への影響について系統的な研究を行い、ハロゲンガスの違いによる酸化挙動の差異を微視的機構の観点から定量的に考察する必要がある。また、本節の第2章の部分に記述したような実験方法を用いて、ハロゲンガスの影響を、界面反応やSi表面へのガスの吸着の問題と関連させて基礎的に研究する必要があると考えられる。

第5章および第6章においては、薄膜の熱伝導率と熱拡散率を測定する方法として、それぞれ、スポット加熱法とスポットパルス加熱法を開発した。この方法によって、60 μmのSiO₂膜の熱物性値の測定が可能であることを実験的に確認した。この厚さは、JISで定義された薄膜の厚さ、5 μmには達していない。しかし、それ以上薄い材料については半無限の仮定が破綻し、測定が不可能であった。そのような領域の測定においては、第6章で述べたように現状のスポットパルス加熱法を改良すること、あるいは抜本的に考えを変えて、フーリエの式を解析する際に、試料の厚さが有限であるという条件を付し、測定結果をコンピュータによって解析することが必要である。しかしいずれの場合におい

ても、精度良く温度測定ができるように、SN比が充分とれるような計測システムを作製する必要がある。そのような方法で、 SiO_2 薄膜の熱伝導率を少なくとも1%以内の精度で測定した上で、再度、 SiO_2 薄膜の構造と熱伝導率の関係について考察することが必要である。

また、本実験では測定試料は SiO_2 膜に限定したが、 SiO_2 薄膜以外の薄膜や多層膜、人工超格子などの熱物性値の研究を、薄膜の熱的安定性やパーコレーション理論との関連において研究することは非常に興味深いと考えられる。

以上に述べたように、薄膜材料における輸送過程、すなわち拡散と熱伝導に関する研究領域には、未解決な問題のほかに、未着手の問題でかつ学問的にも工業的にも重要な課題が非常に多く残されている。この分野における研究の今後の一層の発展を期待する。

表および図のキャプション一覧表

第1章

- Fig.1-1 Experimental apparatus for the thermal oxidation of silicon substrates⁽⁵⁾.
- Fig.1-2 Oxidation results of silicon in a dry oxygen ambient⁽⁵⁾.
- Fig.1-3 Oxidation results of silicon in an oxygen ambient saturated with water vapor at 368K⁽⁵⁾.
- Fig.1-4 Oxidation experiment with an inert marker⁽⁶⁾.
- Fig.1-5 An oxidation model for silicon substrates⁽⁷⁾.
- Fig.1-6 General relationship for silicon oxidation and its two limiting forms⁽⁷⁾.
- Fig.1-7 Arrhenius plots of the parabolic rate constants, B⁽⁷⁾.
- Fig.1-8 Oxidation results of silicon in various O₂/N₂ gas mixtures⁽¹²⁾.
- Fig.1-9 Dependence of the parabolic rate constants, B on the oxidant partial pressure⁽⁷⁾. Rate constants are normalized to the 10⁵ Pa value at the same temperature.
- Fig.1-10 Oxidation curves of silicon under the oxygen partial pressure of 10² Pa in an O₂/N₂ gas mixture⁽¹³⁾.
- Fig.1-11 Oxidation results of silicon in high-pressure oxygen ambients⁽²²⁾.
- Fig.1-12 Dependence of the normalized rate constants, B and B/A on the water-vapor pressure⁽²²⁾. Here B is the parabolic rate constant and B/A is the linear rate constant.
- Fig.1-13 Dependence of the normalized rate constants, B and B/A on the oxygen pressure⁽²²⁾. (a) is for the parabolic rate constant, B and (b) is for the linear rate constant, B/A.
- Fig.1-14 Oxidation results of silicon at 1423K in the presence of HCl and Cl₂⁽²⁵⁾.
- Fig.1-15 Dependence of the thickness of SiO₂ films on the NF₃ concentration⁽²⁷⁾.
- Fig.1-16 Dependence of the oxidation results of silicon substrates on the plane orientations. (a) is a closeup of the early stage of oxidation and (b) is the overall oxidation⁽²⁸⁾.
- Fig.1-17 Oxidation results of silicon in a dry oxygen ambient with phosphorus doping level as a parameter⁽³²⁾.
- Fig.1-18 Experimental arrangement for studying the effect of an electric field on the oxidation of silicon⁽⁶⁾.
- Fig.1-19 Parabolic plots of the thickness of the SiO₂ films under an accelerating electric field, a retarding electric field and normal oxidation⁽⁶⁾.

第 2 章

- Fig. 2-1 Conventional studies on the thermal oxidation mechanism of silicon substrates. (a) and (b) oxidation experiment with an inert marker, (c) linear-parabolic law, (d) and (e) double oxidation with $^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}_2$, (f) and (g) oxygen pressure dependence of rate constants, k_L and k_P .
- Fig. 2-2 Kinetic models for the thermal oxidation of silicon substrates. (a) is for the normal oxidation and (b) is for the double oxidation.
- Fig. 2-3 Schematic relationship between equations (11) and (16).
- Fig. 2-4 Experimental apparatus for the thermal oxidation of silicon substrates.
- Fig. 2-5 Oxidation curves of silicon for different temperatures.
- Fig. 2-6 Plots of x vs. t/x of the oxidation results for different temperatures. Here x is the thickness of SiO_2 films and t is the oxidation time.
- Fig. 2-7 Arrhenius plots of the parabolic rate constants, k_P .
- Fig. 2-8 Arrhenius plots of the linear rate constants, k_L .
- Fig. 2-9 Plots of x vs. t/x of the oxidation results for different oxygen pressures. Here x is the thickness of SiO_2 films and t is the oxidation time.
- Fig. 2-10 Dependence of the parabolic rate constant, k_P on the oxygen pressure.
- Fig. 2-11 Dependence of the linear rate constant, k_L on the oxygen pressure.
- Fig. 2-12 Plots of x vs. t/x of the results of the double oxidation. Here x is the thickness of new-produced SiO_2 films and t is the double-oxidation time.
- Fig. 2-13 Relation between the square root of the activation energies of gas diffusion in SiO_2 and the radii of gas molecules.

第 3 章

- Table 3-1 Diffusivities of O_2 molecules in CVD- and SOG- SiO_2 films.
- Fig. 3-1 A schematic crosssection of MOSFET.
- Fig. 3-2 Kinetic models for the oxidation of silicon substrates. (a) without and (b) with the first SiO_2 films.
- Fig. 3-3 Experimental apparatus for the thermal oxidation of silicon substrates.
- Fig. 3-4 Oxidation curves of the silicon substrates with sputtered SiO_2 films and with thermally-grown SiO_2 films.
- Fig. 3-5 Oxidation curves of the silicon substrates with CVD- SiO_2 films and with thermally-grown SiO_2 films.
- Fig. 3-6 Oxidation curves of the silicon substrates with SOG- SiO_2 films and with thermally-grown SiO_2 films.

Fig. 3-7 X-ray diffraction patterns for thermally grown, sputtered, CVD- and SOG-SiO₂ films.

Fig. 3-8 FT-IR spectra of the CVD-SiO₂ films before and after the oxidation.

Fig. 3-9 FT-IR spectra of the SOG-SiO₂ films before and after the oxidation.

Fig. 3-10 Plots of x vs. t/x of the oxidation curves in figure 3-6.

Here x is the thickness of new-produced SiO₂ films and t is the oxidation time.

Fig. 3-11 Arrhenius plots of the diffusivities of O₂ molecules in various SiO₂ films.

Fig. 3-12 Relation between the square root of the activation energies of gas diffusion in SiO₂ and the radii of gas molecules.

Fig. 3-13 Structure model for thermally-grown and sputtered SiO₂ films.

Fig. 3-14 Structure model for CVD-SiO₂ film.

Fig. 3-15 Structure model for SOG-SiO₂ film.

第 4 章

Fig. 4-1 Experimental apparatus for the thermal oxidation of silicon substrates.

Fig. 4-2 Oxidation curves for O₂-Br₂ and O₂ oxidation.

Fig. 4-3 Kinetic model for the oxidation of silicon substrates.

Fig. 4-4 Plot of x vs. t/x of the oxidation results.

Here x is the thickness of SiO₂ films and t is the oxidation time.

Fig. 4-5 Arrhenius plots of the linear rate constants, k_L .

Fig. 4-6 Arrhenius plots of the parabolic rate constants, k_P .

Fig. 4-7 SIMS profiles of Si, O and Br in the SiO₂ film grown in an O₂-Br₂ ambient.

Fig. 4-8 FT-IR spectrum of the SiO₂ film grown in an O₂-Br₂ ambient.

Fig. 4-9 Complimentary errorfunction plots of bromine concentration profiles.

Fig. 4-10 Arrhenius plot of the diffusivity of bromine in the SiO₂ film.

Fig. 4-11 Phase stability diagram of Si(s), SiO₂(s) and SiBr₄(g).

Fig. 4-12 Structure models for SiO₂ films.

(a) normal oxidation, (b) O₂-Br₂ oxidation.

第 5 章

Table 5-1 Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of thick materials.

Table 5-2 Thermal conductivity and thermal diffusivity of thin materials.

Fig. 5-1 Principle of the spot heating method with the coordinate system used for analyzing the Fourier's equation.

Fig. 5-2 Relation between $f(\tau)$ or $\pi^{-1/2}\tau$ and τ .

Here $\pi^{-1/2}\tau$ is the approximation equation of $f(\tau)$ for short time.

Fig. 5-3 Relation between $f(\tau)$ or $1 - 0.4358/\tau$ and τ .

Here $1 - 0.4358/\tau$ is the approximation equation of $f(\tau)$ for long time.

Fig. 5-4 Schematic diagram of the experimental apparatus for the spot heating method.

Fig. 5-5 Relation between the surface-temperature increase and the square root of time for a short time measurement.

Fig. 5-6 Relation between the surface-temperature increase and the reciprocal of the square root of time for a long time measurement.

Fig. 5-7 Surface-temperature increase of the thin fused-SiO₂ plates adhered to a silicon nitride and a rubber substrates.

Fig. 5-8 Surface-temperature increase of the photoresist films formed on a glass and a silicon substrates.

Fig. 5-9 Dependence of the thermal conductivity, λ and the thermal diffusivity, κ of fused-SiO₂ on the diameter, d of the portion coated with silver paste.

第 6 章

Fig. 6-1 Principle of the spot pulsed-heating method with the coordinate system used for analyzing the Fourier's equation.

Fig. 6-2 Timing chart for supplying heat pulse.

Fig. 6-3 Expected temperature increase of the sample surface during supplying heat pulse shown in figure 6-2.

Fig. 6-4 Relation between P and T_1/T for various values of c .

Here P is the calculated values of equation (3). T_1/T is the ratio of heating time to the period and c is the value of $r/(\kappa T)^{1/2}$, where r , κ and T express the radius of heating circle, thermal diffusivity and the period for heat supply, respectively.

Fig. 6-5 Schematic diagram of the experimental apparatus for the spot pulsed-heating method.

Fig. 6-6 Electromotive force change of the thermocouple on the SiO₂ sample during the measurement.

Fig. 6-7 Relation between the surface-temperature increase and the reciprocal of the square root of time at the end of each heating interval.

Fig. 6-8 Dependence of thermal conductivities, λ on the frequency of heat pulse, f . Different marks of the plots mean different cells to show the magnitude of the reproducibility.

- Fig. 6-9 Dependence of thermal diffusivities, κ on the frequency of heat pulse, f .
- Fig. 6-10 Dependence of thermal conductivity and thermal diffusivity of fused-SiO₂ on the ratio of heating time to the period, T_1/T .
- Fig. 6-11 Dependence of thermal conductivity and thermal diffusivity of fused-SiO₂ on laser power, Q .
- Fig. 6-12 Influence of the diameter, D of chromel-alumel thermocouples on thermal conductivity and thermal diffusivity of fused-SiO₂.
- Fig. 6-13 Surface-temperature increase of thin fused-SiO₂ plates in thickness of $500 \mu\text{m}$.
- Fig. 6-14 Variation of surface-temperature increase of thin fused-SiO₂ plates in thickness of $500 \mu\text{m}$ with the change of the ratio of heating time to the period, T_1/T .
- Fig. 6-15 Relation between the deviation time, t_d and the ratio of heating time to the period, T_1/T .
- Fig. 6-16 Relation between the deviation time, t_d and laser power, Q .
- Fig. 6-17 Surface-temperature increase of thin fused-SiO₂ plates in thickness of $100 \mu\text{m}$.
- Fig. 6-18 Thermal conductivity and thermal diffusivity of fused-SiO₂ shown as a function of the SiO₂ thickness, d .
- Fig. 6-19 Surface-temperature increase of the SiO₂ films in thickness of $3 \mu\text{m}$, formed on a silicon and a fused-SiO₂ substrates with radio-frequency sputtering equipment.
- Fig. 6-20 Temperature distribution in the semi-infinite silver paste for various times.
- Fig. 6-21 Temperature distribution in the semi-infinite fused-SiO₂ for various times.
- Fig. 6-22 Schematic temperature distribution in the sample coated with the silver paste.
- Fig. 6-23 Relation between the deviation time, t_d and the thickness of fused-SiO₂, d .
- Fig. 6-24 Dependence of the thermal conductivity of silicate glass on the SiO₂ content.
- Fig. 6-25 Dependence of the velocity of sound and the specific heat for Na₂O-SiO₂ system on the SiO₂ content.
- Fig. 6-26 Dependence of the mean free path of phonon in Na₂O-SiO₂ system on the SiO₂ content.

第 7 章

Table 7-1 Compositions of silicate sample used by Norton⁽³⁾.

Fig. 7-1 Structure model for thermally-grown and sputtered SiO₂ films.

Fig. 7-2 Structure model for CVD-SiO₂ film.

Fig. 7-3 Structure model for SOG-SiO₂ film.

Fig. 7-4 Dependence of solubility and diffusivity of He in Na₂O-SiO₂ on the SiO₂ mole fraction⁽²⁾.

Fig. 7-5 Dependence of the activation energy of He diffusion in Na₂O-SiO₂ on the SiO₂ mole fraction⁽²⁾.

Fig. 7-6 Dependence of permeability of He in silicate glass on the mole fraction of the network-former oxides⁽³⁾.

Fig. 7-7 Structure model for Na₂O-SiO₂ glass⁽⁴⁾.

Fig. 7-8 TEM crosssection of thermally-grown SiO₂ film (a) and SOG-SiO₂ film (b).