



Title	シリコン表面とその酸化膜の電気的特性の研究
Author(s)	枝川, 博
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29078">https://hdl.handle.net/11094/29078</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	枝 川 博 <small>えだ がわ ひろし</small>
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 8 2 6 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 12 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	シリコン表面とその酸化膜の電気的特性の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 犬石 嘉雄 (副査) 教 授 山村 豊 教 授 西村正太郎 教 授 山中千代衛 教 授 藤井 克彦 教 授 菅田 栄治 教 授 中井 順吉

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は著者が昭和32年大阪大学工学部電気工学科修士課程修了後、神戸工業株式会社に入社し、半導体技術部にて Ge および Si に関する物性の研究を進めてきたうち、シリコン表面とその酸化膜の電気的特性についての研究成果をまとめたものであり、本文 8 章および総括よりなっている。

### 第 1 章 序 論

半導体素子の特性の改善および信頼度の向上には、半導体表面物性の研究成果が大きな寄与をしてきた。

半導体表面の電気的安定化の実現のためには、湿気の不透性、吸着物質や汚染に対する保護、および外周からの変調因子を遮断する効果などを備えた表面保護膜が必要である。

本論文の対象とする Si 酸化膜は、もともと Si 表面の安定化を目的として生れたものであるが、その他にも不純物拡散のマスクなどに利用されている。

Si 酸化膜の生成法とその基礎的物性、さらに実際の半導体素子への応用を研究することを目的として次のような実験を行なった。

- (1) 酸化性ガス中における熱的酸化、エチール・トリエトキシ・シランの熱分解、石英および SiO<sub>2</sub> の真空蒸着などによる Si 酸化膜の生成法とその膜厚の制御
- (2) Si 酸化膜の電子回折
- (3) Si 酸化膜の光吸収特性の測定
- (4) 種々の方法で酸化した Si p-n 接合の電気的特性の比較
- (5) MOS (金属-Si 酸化膜-Si) ダイオードの電気伝導と雑音の測定
- (6) 実際の半導体素子および表面安定化への Si 酸化膜の応用

さらに半導体表面構造と表面準位を概説して、表面安定化の手段としては表面準位の不活性化が必要であり、Si 酸化膜による表面安定化の研究が重要であることを述べた。

また表面伝導、表面縦電場効果、チャンネル効果および半導体に発生する雑音などの表面物性に関連した重要な項目について述べ、本論文の実験結果を解釈するために参考となる予備的知識について述べた。

## 第2章 シリコン表面の酸化

Si 表面の酸化の実験を行ない、種々の Si 酸化膜について、その膜厚の制御、成長の法則および再現性などについて検討を加えた。

本研究では、第1章の(1)で述べた三種類の酸化方法を採用し、膜厚の測定は顕微干涉法および秤量法を用いた。

酸化性ガス中の熱的酸化の場合、約  $0.1 \sim 2 \mu$  の膜厚での成長の法則は1気圧において酸化性ガスの種類にかかわらずすべて二乗法則に従う。使用した酸化性ガスによる酸化膜の成長率は、水蒸気中が最も大きく、ついでウェット酸素、ウェット窒素、乾燥酸素、ウェット水素の順に小さくなる。

水蒸気中と乾燥酸素中の酸化反応の活性化エネルギーを求め、それぞれ 1 eV と 1.4 eV が得られた。またそれらの実験式を求め、それぞれ他の実験者の値と比較した。

秤量法によって得られた膜厚は、干涉法のそれと実験誤差内でよく一致した。

酸化反応における Si の侵蝕厚の測定を行ない、その実験式を求め、侵蝕厚  $x_{Si}$  は酸化膜の厚さ  $x_0$  の約44%であることを実験に使用したすべての酸化性ガスについて見出した。Si の添加不純物濃度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下で  $1000^\circ\text{C}$  以上の水蒸気中酸化の場合、膜の成長率は Si の不純物濃度に関係なく一定であるが、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上で  $1000^\circ\text{C}$  の水蒸気中酸化で膜厚の増大が認められた。

## 第3章 シリコン酸化膜の電子顕微鏡による研究

酸化膜の生成法とその結晶構造との関連性についての知識を得ること、また結晶構造は一般に加熱、冷却の速度に支配されるので、その相違を調べることを目的として電子回折を行なった。

はじめに電子顕微鏡および電子回折法について概説し、結晶構造の解析法を述べた。

透過法による電子回折の実験から水蒸気などの酸化性ガス中において生成した Si 酸化膜は、それらの酸化性ガスの種類にかかわらず徐熱徐冷（上昇率  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、下降率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ）でも、急熱急冷（上昇率、下降率とも  $600^\circ\text{C}/\text{min}$ ）でもすべて  $\alpha$  クリスタバライト構造をもっている多結晶であるが、急熱急冷の酸化膜は無定形に近くなることがわかった。このように結晶性の良否は、酸化膜生成時の加熱冷却の上昇率および下降率が影響し、長時間の焼鈍は結晶性の良い酸化膜をつくる条件であることを見出した。

さらに反射法による電子回折によって各ステップエッチング後の酸化膜の結晶性の比較を行ない、Si—Si 酸化膜の界面附近が、特に結晶化することがわかった。

しかし膜面全体にわたって同じ結晶構造であることから、異物による核形成によるのではなく、長時間焼鈍による基板 Si の結晶方位配列によってできる  $\alpha$  クリスタバライトの微結晶の集合と考えられる。

## 第4章 シリコン酸化膜の光吸収特性

Si 酸化膜の光吸収特性を  $0.2\sim 1\ \mu$  および  $2\sim 15\ \mu$  の波長範囲において観測した。

$0.2\sim 1\ \mu$  の波長範囲においては Si の基礎吸収端より光子エネルギー  $h\nu$  が大きいから基板 Si を臭化水素による選択エッチングで取除き Si 酸化膜の透過用の窓をつくり光吸収の測定を行なった。

この波長範囲においては水蒸気中で生成した酸化膜は透明で顕著な吸収帯は認められなかった。

しかし SiO 蒸着膜は、紫外から青にかけて SiO の基礎吸収が観測された。この蒸着した SiO は常温においては非常に安定であり、 $150^\circ\text{C}$  から  $250^\circ\text{C}$  の熱処理を数時間から10数時間行なうと、やや表面が酸化されて  $\text{SiO}_2$  になる傾向をもっている。

$2\sim 15\ \mu$  の波長範囲においては、Si—O 結合の伸縮振動に起因する吸収として、水蒸気中で生成した酸化膜およびエチール・トリエトキシ・シランの熱分解膜には  $9.3\ \mu$  と  $12.5\ \mu$  に吸収帯があり SiO 蒸着膜には  $10\ \mu$  に吸収帯があることがわかった。

これらの透過率の変化をステップエッチングによって観測し、水蒸気中で生成した酸化膜と SiO 蒸着膜の Si—O 結合の数  $N_0$  の膜中での場所的分布に顕著な相違のあることを見出した。すなわち前者は Si—Si 酸化膜の界面から約  $2000\ \text{\AA}$  以内の範囲の  $N_0$  が非常に多く、後者では膜全体にわたって均一であった。

しかし  $\text{Co}^{60}$  からの  $\gamma$  線を照射すると、 $N_0$  の不均一性が消滅し、膜全体にわたって均一な分布になることを見出した。

## 第5章 酸化によるシリコン表面の n 型変換

水蒸気などの酸化性ガス中で Si を熱的に酸化すると、Si 中の添加不純物の種類にかかわらずその表面は n 型に変換することを見出した。

まず膜厚を同一にした場合、水蒸気中で熱的酸化、エチール・トリエトキシ・シランの熱分解、石英および SiO の真空蒸着を行なった Si 成長型 p—n<sup>+</sup> 接合を用い、光応答の測定結果から、水蒸気中で酸化した場合は、最も強い n 型変換層ができることを明らかにした。また蒸着膜ではそのような変換層が生じないので、これは熱的生成膜に特有な性質である。

次に最初  $5000\ \text{\AA}$  の水蒸気中で生成した酸化膜をステップエッチングすることによって Si—Si 酸化膜の界面から  $2000\ \text{\AA}$  以内で n 型変換が徐々に消滅していくことを見出した。しかし酸化膜を取除くと完全に消滅することから、この n 型変換層は Si 表面の不純物再分布によるものではなく酸化膜自体、または Si—Si 酸化膜の界面に生じた酸素の欠陥に起因するドナー型準位によるものと考えられる。

さらに p 型 Si の比抵抗を変えたプレーナ型 p—n<sup>+</sup> 接合を用い、光応答の実験から n 型変換が生ずる最低の比抵抗の値は p 型  $5\pm 3\ \Omega\text{-cm}$  であることを見出し、この実験値を Si の空間電荷層の理論を用いて解析して、水蒸気中で酸化することによって生ずるドナー型準位の電荷量  $Q_{ss}=1.5\times 10^{-7}\ \text{Coulomb/cm}^2$ 、密度  $N_t=8.7\times 10^{11}/\text{cm}^2$  およびそれによって生ずる電界の強さ  $E_s=1.4\times 10^3\ \text{V/cm}$  を得た。

またこのような n 型変換層は  $\text{Co}^{60}$  からの  $\gamma$  線を照射することによって消滅し、焼鈍すると再び生じてくることを見出し、その焼鈍過程の活性化エネルギーとして  $\Delta E=1.5\ \text{eV}$  を得た。

また MOS ダイオードの容量—電圧特性を測定し、 $\gamma$  線照射効果の結果を裏づけた。

なお、酸化膜がない場合、 $\gamma$ 線照射によって Si 表面層が著しく損傷を受けることを確めた。

次に酸化膜だけによる n 型変換と Si 中の不純物の再分布を分離する実験を行ない、短時間（10 分間程度）酸化では前者だけによる n 型変換、長時間（数時間）酸化では両者の影響が現れてくることを明らかにした。

さらに不純物再分布過程の理論的考察を行ない、分配係数 K, Si 中の不純物の拡散係数 D, 酸化性ガスの種類および反応条件などが n 型変換に少なからぬ影響を及ぼすことを述べた。1200°C において水蒸気中で 2, 4 および 6 時間の酸化を行なって、Si の添加不純物としての Al とボロンは Si-Si 酸化膜の界面で潤滑することを認めた。

## 第 6 章 酸化したシリコン成長型 p-n 接合の電気的特性

種々の酸化を行なった Si 成長型 p-n 接合の電気的特性を測定することによって、酸化した Si 表面を研究し、酸化膜による表面安定化に関して基礎的知識を得ることができた。

V-I 特性については水蒸気中などで熱的酸化によって生じた n 型変換層の影響で電流値が増加し、チャンネル効果で説明できる。

逆方向電流の温度依存性の実験から、水蒸気中などで熱的酸化を行なった Si p-n 接合表面の捕獲中心のエネルギー準位は伝導帯から約 0.2~0.3 eV の位置に生じることがわかった。

しかし SiO<sub>2</sub>、石英蒸着および酸化膜を取除いた試料では、そのような浅い準位は生じないで、禁止帯中央近くに捕獲中心がある。いずれもこのような準位による g-r 電流が観測される。

表面に生じた変換層は、表面破壊を抑える効果があり、厚い酸化膜をつくることによって効果的に表面破壊が抑えられるが、一方この変換層表面から 1/f 雑音が著しく発生するので表面安定化には都合が悪い。

p<sup>+</sup>-n 接合は、p-n<sup>+</sup> 接合に比べて、p<sup>+</sup> 表面が低抵抗であるので、水蒸気中などの熱的酸化による n 型変換の影響を受けにくく、空間電荷層内の誘起キャリアが表面準位に捕獲または放出される場合のキャリアのゆらぎによって発生する 1/f 雑音を充分抑制する効果だけが強調される。また SiO<sub>2</sub> などの蒸着膜も表面伝導型を変えないので、表面保護効果だけが強調され、将来有望な表面保護膜と考えられる。

また逆方向電流および雑音の表面電場印加後の減衰特性の測定から、厚い酸化膜を通して誘起キャリアが遅い準位に捕獲放出されるためには非常に長い時間を要するか、もしくはほとんど相互作用を失ってしまうことを明らかにした。このように減衰を示さない試料は、本質的に 1/f 雑音を発生しないが、減衰の著しい試料では 1/f 雑音が観測される。減衰を示さない試料で 1/f 雑音が見られるのは水蒸気などで熱的に酸化した p-n<sup>+</sup> 接合である。これは表面電場 V<sub>F</sub> を印加する前にすでに熱的酸化によって、表面に n 型変換層が生じているためその変換層による影響で 1/f 雑音が発生すると考えられる。

一方高抵抗側に堆積層をつくと表面破壊電圧は、一般に低下するが 1/f 雑音は抑えられる。

## 第 7 章 金属-シリコン酸化膜-シリコン系ダイオードの電気伝導と雑音

酸化膜の厚さが 2000 Å の MOS ダイオードを製作し、V-I 特性とそれに伴って発生する雑音の測定を行ない、MS ダイオードのそれと比較した。MOS ダイオードの金属-酸化膜間のポテンシャル

障壁は Schottky 障壁のモデルでよく説明できる。障壁の大きさ  $\phi_0$  は  $0.65 \pm 0.05$  eV が得られた。

逆方向電流の温度依存性は、およそ  $400^\circ\text{K}$  を境として、それ以上の温度では  $\phi_0 = 0.65$  eV の障壁を越す熱電子放射による電流が支配的で、それ以下の温度では  $\phi_0$  よりも小さい障壁  $\phi_1$  が電流を支配していると考えられるが、いまのところこのような障壁が実際存在しているかどうかの確証はない。

さらに雑音の測定結果から、MOS ダイオードに発生する雑音は  $400^\circ\text{K}$  以上では  $1/f$  雑音、 $400^\circ\text{K}$  以下では  $g-r$  雑音が見られた。

Au—Si 系 MS ダイオードおよび通常の Si p—n 接合と MOS ダイオードの電流当りの雑音を比較すると、ONS ダイオードは雑音レベルが高く、順方向の雑音も逆方向の雑音と同じ位のレベルをもっている。

このように MOS 系で Si 酸化膜を絶縁体として用いるためには少なくとも  $3000 \text{ \AA}$  以上の厚さが必要である。

また MOS 型電界効果トランジスタの絶縁ゲートとするためには酸化膜が薄すぎると入力抵抗が小さく、雑音が多くなるなどの点を考慮しなければならない。

#### 第 8 章 シリコン酸化膜の半導体素子への応用とその特性の改善

Si 酸化膜の選択効果を利用して、実際のトランジスタの組立てに用いられる不純物 (Ga, B, Sb および P) を選んで拡散の実験を行なった。選択拡散に用いる Si 酸化膜は、水蒸気中で生成した酸化膜で充分その目的が達せられる。メサおよびプレーナ・トランジスタの組立てにも現在は水蒸気中で生成した酸化膜で選択拡散が行なわれており、さらにプレーナ・トランジスタでは最終の表面保護膜として利用されている。

さらにプレーナ・トランジスタには  $1/f$  雑音が見られず、 $r$  線照射後においても  $1/f$  雑音は現われなかった。

次に MOS 型 FET の組立ておよび特性の改善について、基礎実験の結果を基にして見通しを述べた。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は「シリコン表面とその酸化膜の電気的特性の研究」と題し 8 章より成っている。

第 1 章は序論で半導体素子表面安定化、MOS トランジスタ、拡散用マスクなどのためのシリコン表面酸化膜の研究が半導体工学上に占める地位と重要性について述べて本研究の意義と目的を明らかにしている。さらに以上の記述に必要な半導体表面の物性論についてこれまでの研究結果の概要を述べている。

第 2 章はシリコン表面の酸化についてのべたもので、水蒸気中、酸素中の高温酸化など種々の酸化膜形成方法、酸化条件による酸化膜の成長とその活性化エネルギーを詳細にしらべている。また添加不純物濃度が大きいときは膜の生長率が大きくなることを認めている。

第3章はシリコン酸化膜の電子顕微鏡による研究について取りあつたもので、色々の生成法による酸化皮膜の構造を電子回折および電子顕微鏡によって調べた結果をのべている。その結果、膜全体にわたって  $\alpha$  クリソバライトに近い構造の多結晶であるが熱的酸化では Si 界面に近いほど結晶性がよいことを推論している。また結晶性は皮膜生成時の温度上昇および下降率や焼鈍条件により影響されることをのべている。

第4章はシリコン酸化膜の光吸収特性と題しシリコン酸化膜の主として赤外吸収スペクトルについて述べている。またステップ・エッチングによって酸化膜の Si—O 吸収（9 ミクロン）の場所的分布を求めると水蒸気中での熱的酸化膜では酸化膜—Si 界面で 9  $\mu$  の吸収がふえるが蒸着やシラン熱分解による酸化膜ではこのような傾向がないことを述べている。

第5章は酸化によるシリコン表面の n 型変換をあつたものである。すなわち、水蒸気中の高温酸化などによってシリコン表面を酸化すると、表面に n 型逆転層が生ずることを見出し、種々の酸化方法のばあいの n 型変換の等価表面準位密度を求め、 $\gamma$  線照射によって n 型変換が消失するが焼鈍によって再出現することを見出した。また長時間酸化のばあいには従来からとなえられていた添加不純物の再分布による表面逆転層（n 型および p 型）が生じることを明らかにし、上述の n 型逆転層の生成とこれを分離することを試みている。

第6章は酸化したシリコン成長型 p—n 接合の電気的特性についてであって酸化皮膜をつけた pn 接合の電圧電流特性、電流雑音、表面電界効果などを種々の酸化方法のばあいについて温度の関数として測定し、その結果も前章にのべた n 型チャンネルの発生と関連づけて考察している。上述の諸特性に関するかぎりでは蒸着によるシリコン酸化膜がもっともよい特性を示すことを結論している。

第7章は金属—シリコン酸化膜—シリコン系ダイオードの電気伝導と雑音に関するもので、シリコン酸化皮膜を用いた MOS ダイオードを製作しその電圧—電流特性と電流雑音を測定し、その機構に考察を加え Schottky 障壁のモデルで説明されることを述べている。

第8章はシリコン酸化膜の半導体素子への応用とその特性の改善に関するもので、前章までに述べられたシリコン酸化皮膜に関する結果の応用について述べている。

すなわち、酸化皮膜を通じての選択、拡散とマスク効果に関する実験結果、その応用としてのメサプレーナトランジスターの製作と酸化皮膜の表面安定効果をのべ、さらに熱的酸化の際生じる n 型変換層を利用したシリコン MOS 電界効果トランジスターの開発と特性について述べている。

第9章は結論で、前章までの結果をまとめてある。

半導体素子製作過程においてシリコン酸化皮膜の生成による拡散の制御と表面安定化は基本的な重要性を有するがさらに最近 MOS トランジスターの出現によってシリコン—酸化皮膜界面の電気的特性の究明とその安定化は早急に解決されるべき重要課題となった。本研究はこのような要請に答えて酸化皮膜の生成法による構造、電気的特性の相違の詳細を明らかにし、さらに巧みな実験によってはいじめて表面の n 型逆転層の原因がシリコン—酸化皮膜の界面または酸化皮膜中の格子欠陥によることを明らかにした。この結果は半導体機器の表面安定化およびシリコン MOS トランジスターの特性安定化に応用されて顕著な実績をえている。以上のように本論文は半導体工学および工業上きわめて寄与するところが大きく博士論文として価値あるものと認める。