

学位論文題名

準安定状態窒素分子の診断およびプラズマプロセッシングに
おける役割(Diagnostics of Metastable-State Molecular Nitrogen and its Role to
Plasma Processing)

学位論文内容の要旨

プラズマは、電子工学、機械工学、環境工学などの様々な分野で利用されている。特に、電子デバイスの製造では、回路の微細化に伴い、プラズマプロセスは必要不可欠な技術となっている。様々なプラズマの中で、窒素プラズマは、電子デバイスに必要な窒化物の成膜や、材料の表面窒化プロセスに利用されている。また、シリコンのドライエッチングにおいても窒素プラズマを使用したプロセスが開発され、良好なエッチング特性が得られている。窒素プラズマを用いたプロセスでは、窒素プラズマ中の活性種が重要な役割を果たしていると考えられる。活性種のうち、特に $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ は、寿命が長く、エネルギーが最も低い準安定状態窒素分子であり、プロセスに重要な役割を果たすと考えられる。窒素プラズマを効果的に制御し、目的のプロセスを実現するためには、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ を含めたプラズマ中活性種の絶対密度計測に基づいた窒素プラズマの診断が必要である。絶対密度を直接測定するためには吸収分光法が適しているが、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ は吸収係数が小さく、通常の吸収分光法により密度を測定するのは困難である。そのため、実プロセスで使用されるプラズマで $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の絶対密度を測定し、それに基づいた窒素プラズマの診断が実施されたことはこれまでほとんどなかった。

そこで本研究では、プロセスに用いられる窒素プラズマにおいて、どの活性種が反応に寄与するかを明らかにするため、窒素プラズマ中活性種の絶対密度測定を実施した。特に、これまで困難であった窒素プラズマ中の $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 絶対密度を測定するために、本研究では、キャビティリングダウン吸収分光法 (CRDS: Cavity Ringdown Spectroscopy) による超高感度吸収分光計測システムを開発した。CRDS は 2 枚の高反射率ミラーを向かい合わせに配置し、その中にレーザー光を閉じ込めることにより、吸収長が数千から数万 m に相当する測定が可能な計測方法である。また、CRDS による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 絶対密度の測定とともに、窒素原子密度を真空紫外吸収分光法により測定することで、窒化プロセスやエッチングプロセスにおいて重要な役割を果たすと考えられるすべての活性粒子の密度を測定し、比較した。窒化プロセス特性と活性種密度計測の結果を比較することにより、窒化プロセスに寄与する活性種の特定を試みた。また、窒素プラズマ中で生じている主要な活性種の生成・消滅反応の反応レートを、放電プラズマおよびアフターグロープラズマについて比較し、それぞれにおいて主要な反応過程を議論した。これらの結果は、窒素プラズマのモデリングに活用でき、プラズマプロセス装置の見通しの良い設計・開発につながるだけでなく、学術的な面からも窒素プラズマの研究の発展に貢献するものである。

本論文の構成は以下の通りである。

まず、第 1 章では、本研究の背景について述べ、本研究の目的および意義を示した。

第 2 章では、CRDS 計測システムの開発に関して述べた。開発した CRDS 計測システムにより 10^{-6} オーダーの吸収が測定でき、実プロセスで使用されるプラズマにおいて $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の吸収スペクトルを観測可能なシステムを構築した。また、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の吸収スペクトルの理論計算の結果と比較することで、実測した吸収スペクトルから $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 絶対密度およびガス温度を算出することを可能にした。その結果、 10^{15} m^{-3} オーダーの $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度が測定可能であり、実プロセスで使用されるプラズマにおいて、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 絶対密度の測定が十分行なえるシステムが開発された。

第 3 章では、放電状態にある低ガス圧誘導結合窒素プラズマ中の $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度、基底状態窒素原

子 ($N(^4S^o)$) 密度、および、準安定状態窒素原子 ($N(^2D^o)$) 密度を計測した結果を述べた。 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度の測定には第 2 章で述べた CRDS システムを用い、窒素原子密度の測定には真空紫外吸収分光法を用いた。プラズマの放電電力および窒素ガス圧力を変化させ、それらに対する $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 、 $N(^4S^o)$ 、および $N(^2D^o)$ 密度の変化を調べた。その結果、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 、 $N(^4S^o)$ 、および $N(^2D^o)$ 密度はいずれも 10^{17} m^{-3} オーダーであるとの結果が得られた。特に窒素ガス圧を増加させた場合に、 $N(^4S^o)$ 密度および $N(^2D^o)$ 密度は若干増加するのに対し、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度は大きく減少した。これら計測結果を元に、放電状態にある低ガス圧誘導結合窒素プラズマ中の $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ および $N(^4S^o)$ の消滅レートの変化を拡散による消滅レートと比較した。その結果、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ は拡散およびこれまで知られている消滅反応以外の反応過程によって消滅していることが分かった。

第 4 章では、第 3 章において活性種密度を計測した低ガス圧誘導結合窒素プラズマを用いてシリコン基板表面を窒化し、窒化特性と活性種フラックスとを比較することにより、シリコン表面の窒化に寄与する活性種を特定した。第 3 章で計測した活性種密度およびガス温度から、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 、 $N(^4S^o)$ 、および $N(^2D^o)$ のフラックスを算出した。また、 N_2^+ イオンのフラックスをラングミュア・プローブ法により計測した。次に、活性種密度を計測したのと同じプラズマ生成条件でシリコン基板表面を窒化し、窒化の特性を窒化膜厚と膜中窒素原子数により評価した。窒化特性と活性種フラックスとの比較から、シリコン表面の窒化プロセスにおける準安定状態窒素分子の重要性を指摘した。

第 5 章では、13.3 Pa 以下の低ガス圧誘導結合窒素プラズマの電力供給を絶ってからのアフターグローにおいて、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 、 $N(^4S^o)$ 、および $N(^2D^o)$ 密度の時間変化を測定し、これら活性種の寿命を調べた。これらの活性種密度の測定には、第 3 章と同様に CRDS および真空紫外吸収分光法を用いた。測定結果から、 $N(^4S^o)$ は長寿命で表面損失確率が 1 よりはるかに小さいことを示した。また、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の寿命が拡散時定数より長いことを示し、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の表面損失係数が 1 より非常に小さいとは考えられないことおよび第 6 章の結果から、13.3 Pa 以下の低ガス圧窒素プラズマのアフターグローにおいても、準安定状態である $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ が生成される可能性を指摘した。

第 6 章では、0.27 kPa から 1.33 kPa の中ガス圧マイクロ波励起窒素プラズマのダウンフローにおける $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 、 $N(^4S^o)$ 、および $N(^2D^o)$ 密度を測定した。マイクロ波アンテナと密度測定位置との間の距離を変化させ、放電領域からの距離の関数として活性種密度を測定した。活性種密度の測定には、第 3 章と同様に CRDS および真空紫外吸収分光法を用いた。その結果、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ および $N(^2D^o)$ はいずれもダウンフロー領域で計測下限を超える密度を有しているが、それらが放電領域から輸送されているとは考えられないことから、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ および $N(^2D^o)$ がダウンフロー領域で生成されていると結論し、文献を参考に生成反応過程について考察した。また、中ガス圧窒素プラズマのダウンフローを用いたシリコンのエッチングにおいて、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ および $N(^2D^o)$ がエッチング種を生成する活性種であることを示唆した。

最後に、第 7 章では、本研究で得られた成果を取りまとめるとともに、今後の課題および展望について述べた。

以上述べたとおり、本研究により、窒素プラズマにおける $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 、 $N(^4S^o)$ 、および $N(^2D^o)$ の絶対密度が明らかにされ、それらの反応動力学に関する詳細な検討が行われた。また、シリコンの窒化プロセスおよびエッチングプロセスにおいて重要な役割を果たしている活性種についての知見が得られた。これらの知見は、窒素プラズマ源の開発、その効果的制御、および、窒素プラズマを用いたプロセス技術の高度化に貢献するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐々木 浩 一
副 査 教 授 板 垣 正 文
副 査 特任教授 日 野 友 明

学 位 論 文 題 名

準安定状態窒素分子の診断およびプラズマプロセッシングにおける役割

(Diagnostics of Metastable-State Molecular Nitrogen and its Role to Plasma Processing)

プラズマプロセスは、大規模集積回路の製造工程などにおける必要不可欠な技術として発展を遂げているが、様々な材料プロセスに使用される反応性プラズマの内部状態に関する学術的理解は依然として不十分な状況にある。反応性プラズマの内部状態に関する理解を深化し、それに基づいたプラズマの制御方法を確立することは、プラズマプロセスの一層の発展にとって極めて重要である。

大規模集積回路の微細化がとどまることなく進展する中であって、最近、窒素プラズマを用いた二つのプロセス技術が注目を集めている。

一つは、金属酸化物半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) のゲート絶縁膜作成のためのシリコンの窒化技術である。MOSFET のゲート絶縁膜には酸化シリコン膜が用いられているが、薄膜化の進行により、酸化シリコンを誘電率の高い窒化シリコンに置き換えることが必要になっている。窒素プラズマを用いたシリコンの窒化を支配する活性粒子については、原子状窒素とする主張が多いが、準安定状態窒素分子の重要性を指摘する主張もあり、結論は未だ得られていない。

もう一つは、窒素プラズマを用いたシリコンのエッチング技術である。リモート窒素プラズマのダウンフロー領域に三フッ化窒素を導入すると、三フッ化窒素がフッ素に分解され、シリコンがダメージレスにエッチングされる現象が見出されている。分子動力学計算により、準安定状態窒素分子または準安定状態窒素原子が三フッ化窒素を分解していると推測されているが、実験的な解明は進んでいない。

本研究は、これら二つのプラズマプロセス技術のメカニズム解明のために、これまでほとんど測定例のない準安定状態窒素分子の絶対密度の計測法を開発し、それを活用することにより、プラズマプロセスにおける準安定状態窒素分子の役割を調べたものである。

第 1 章では、序論として、本研究の背景について述べ、本研究の目的および意義を明らかにしている。

第 2 章では、準安定状態窒素分子の絶対密度を計測するために開発したキャビティリングダウン吸収分光 (CRDS) 計測システムについて詳細に述べている。CRDS において

往々にして問題になる吸収の飽和の問題を回避する簡便な方法を導入するなどの工夫により、実プロセスに使用されるプラズマ生成条件において準安定状態窒素分子の絶対密度を計測することに成功している。

第3章では、低ガス圧誘導結合窒素プラズマにおいて、準安定状態窒素分子、基底状態窒素原子、および、準安定状態窒素原子の絶対密度を測定している。基底状態窒素原子および準安定状態窒素原子の密度測定には真空紫外吸収分光法を用いている。これらにより、放電ガス圧が増加したとき、基底状態および準安定状態窒素原子密度は増加するが、準安定状態窒素分子密度は減少することを見出している。また、実験結果に基づいて、準安定状態窒素分子のプラズマ気相における消滅にこれまで知られていない過程が関与している可能性を指摘している。

第4章では、第3章において活性種密度を測定した低ガス圧誘導結合窒素プラズマを用いてシリコン表面を窒化し、窒化特性と活性種フラックスとを比較することにより、シリコンの窒化において準安定状態窒素分子が窒素分子イオンとともに重大な寄与を果たしていることを示している。従来は窒素原子をシリコン窒化の主要な活性種とする主張が多かったことから、高いインパクトを有する研究成果であると考えられる。

第5章では、低ガス圧誘導結合窒素プラズマのアフターグローにおける準安定状態窒素分子、基底状態窒素原子、および、準安定状態窒素原子の寿命を測定した結果を報告している。準安定状態窒素分子の寿命が幾何学的拡散時間より長いことを指摘し、アフターグローにおいて準安定状態窒素分子が生成される過程が存在することを示唆している。

第6章では、中ガス圧マイクロ波リモート窒素プラズマのダウンフローにおいて準安定状態窒素分子、基底状態窒素原子、および、準安定状態窒素原子の絶対密度を計測している。ダウンフロー領域で観測された準安定状態窒素分子密度が放電部からの輸送では説明できないことを指摘し、ダウンフロー領域における活性種の生成過程について文献に基づき詳細に議論している。本実験により、リモート窒素プラズマのダウンフローにおいて三フッ化窒素が分解され得ることが実験的に明らかにされた。

第7章では、本論文を総括し、本研究で得られた成果を要約するとともに、今後の研究課題と展望について述べている。

以上述べたように、本論文は、プラズマ中の準安定状態窒素分子の絶対密度を測定する方法を確立し、そのプラズマプロセスにおける役割を明らかにしたものである。得られた成果は学術的な重要性を有するだけでなく、プラズマプロセスにおいて有用な指針を与えている。よって、著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。