

氏 名 ^{きゅう ら ぎ} 久 良 木 ^{はかる} 億
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)
 学位記番号 論 工 博 第 3528 号
 学位授与の日付 平 成 12 年 5 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
 学位論文題目 シンクロトロン放射光励起による窒化シリコン薄膜 CVD の研究

論文調査委員 (主 査)
 教 授 松 波 弘 之 教 授 藤 田 茂 夫 教 授 橋 邦 英

論 文 内 容 の 要 旨

窒化シリコン薄膜は酸化シリコン薄膜と並び半導体シリコンプロセスにおける重要な薄膜である。本研究の目的は、真空紫外領域から軟 X 線領域における高強度の連続光であるシンクロトロン放射光を窒化シリコン薄膜の気相化学堆積 (CVD) に用い、真空紫外領域に最大吸収断面積がある原料ガスを高効率で励起・分解することにより、低温において実用的な薄膜堆積速度を達成し、放射光励起 CVD 法という新しい応用分野を開拓することにある。さらに、未踏の波長領域で新現象を見出して従来の低温プロセスにない特徴を明らかにすることも期待している。論文は 6 章から成る。

第 1 章では、放射光科学の現況ならびに窒化シリコン薄膜研究の現状と問題点を論じ、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、高エネルギー物理学研究所内のフォトンファクトリ施設に構築した放射光励起 CVD 実験システムについて述べている。ビーム形状とコンダクタンスを考慮した真空配管系と真空ポンプの多段構成を組み合わせて反応チャンバ内圧力を 80Pa まで高めるようにし、導光部にオリフィスを挿入して反応チャンバ前での光の減衰を極力抑えられる工夫をしている。また、光路中での反応ガスによるフォトンの吸収を考慮したスペクトル特性を、反応チャンバ導光部の差圧実測パラメータを導入して計算する手法を確立している。

第 3 章では、放射光励起 CVD による窒化シリコン薄膜堆積とその基本特性について記述している。堆積した窒化シリコン薄膜の諸特性を、従来光源による光励起 CVD 法やプラズマ CVD 法など他の低温プロセスで堆積した窒化シリコン薄膜の特性と比較して、その特徴を明らかにしている。薄膜中への窒素の混入率が非常に高い、堆積速度が大きい、含有水素量が極めて低い、エッチング速度が低い、膜密度が高い、などの結果を得ている。さらに、負の活性化エネルギーを持つ非熱反応過程であり、表面励起が主要な役割を果たすことを明らかにしている。基板温度 200°C で堆積したにもかかわらずヒステリシスやハンプのない良好な電気特性を示すが、 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 系の代わりに $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ 系を用い、基板温度を 300°C 以上にするにより、電気特性を向上できる指針を得ている。

第 4 章では、放射光励起特有の反応について論じている。放射光励起 CVD においては表面励起反応が支配的な役割を果たすとの知見を基に、有極性ガスで極めて吸着性の強い NH_3 を選択している。 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ による窒化シリコン薄膜の堆積において、基板の種類によって堆積する薄膜組成が異なる現象を初めて見出している。 SiO_2 および Si_3N_4 基板では反応ガス分圧比 $P_{\text{NH}_3} / P_{\text{SiH}_4} = 0.8$ でシリコン過剰から窒素過剰の膜組成に変化するのに対し、単結晶 Si 基板ではガス分圧比 1.4 で変わる。この基板材料依存性は、基板の最表面の特性ではなく基板のバルク特性が関与し、同時に堆積速度の緩やかな増大を伴うことを実証している。また、膜中への高い窒素混入率に約 20eV 以上のフォトンが寄与していることを明らかにし、Si 基板の内殻電子励起に関連していることを示唆している。

第 5 章では、放射光励起 CVD の反応機構について論じている。堆積速度に対する入射ビーム径、入射角、基板配置およびフォトンエネルギー依存性、また、堆積時の基板吸収電流と基板から放出される高速光電子および低速二次電子に関する解析から、反応機構について検討している。特に、基板近傍の気相励起反応、基板からの低速二次電子の役割に注目して、薄膜組成の基板材料依存性についての新たな反応モデルを提案している。まず、基板の内殻電子励起により空孔が生成され、

その緩和過程で生じる外殻空孔の局在化が基板材料のイオン性に依存（Si 基板よりも Si_3N_4 基板の方が外殻空孔の緩和時間が長い）し、ついで基板の電荷中性の観点から、外殻空孔の緩和時間が長ければ、基板からの低速二次電子で生成される NH_3 一時的負イオンとの相互作用時間が長くなって、励起種や負イオンの吸着速度が大きくなり、また吸着層の解離反応が促進されるとしている。

第6章では本研究の結論をまとめた後、今後の研究の方向性を示唆している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、シンクロトロン放射光励起による窒化シリコン薄膜の気相化学堆積（CVD）を試み、薄膜の構造と物性、薄膜堆積過程を明らかにし、放射光励起による CVD の特徴を論じたもので、得られた結果の主なものは次の通りである。

1. 真空配管系と真空ポンプの多段構成で反応チャンバ内圧力を80Paまで高め、導光部にオリフィスを挿入して反応チャンバ前で光の減衰を極力抑えた。また、光路中での反応ガスによるフォトン吸収を考慮したスペクトル特性を計算する手法を確立した。

2. 放射光励起 CVD による窒化シリコン薄膜は、従来光源の光励起 CVD 法やプラズマ CVD 法による薄膜に比べ、薄膜中への窒素の混入率が非常に高い、堆積速度が大きい、含有水素量が極めて低い、エッチング速度が低い、膜密度が高い、などの特徴を持つ。良好な電気特性を示すが、 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ 系の代わりに $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ 系を用い、基板温度を 300°C 以上にするにより、電気特性を向上できる指針を得た。

3. $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ による窒化シリコン薄膜堆積において、 SiO_2 、 Si_3N_4 および単結晶 Si 基板の種類によって薄膜組成が異なる現象を初めて見出した。この基板材料依存性は基板表面の特性ではなく基板のバルク特性が関与し、基板の内殻電子励起に関連することを示唆した。

4. 基板の内殻電子励起により空孔が生成され、その緩和過程で生じる外殻空孔の局在化が基板のイオン性に依存し、外殻空孔の緩和時間が長ければ、基板からの二次電子による NH_3 負イオンとの相互作用時間が長くなって、励起種や負イオンの吸着速度が大きくなり、吸着層の解離反応が促進されて基板依存性が出現するとの反応モデルを提言した。

以上要するに、本論文は、半導体デバイスの重要部を占める窒化シリコン薄膜をシンクロトロン放射光による気相化学堆積法で作製する初めての研究で、薄膜の構造と電子物性を明らかにし、堆積過程を究明したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の論文として価値あるものと認める。また、平成12年4月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。