

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名： 杵淵 郁也

本論文は、オゾンによるシリコン表面の酸化反応機構を分子線実験により明らかにし、半導体デバイス製造プロセスにおいてオゾンを効率的に利用するための基礎的知見を得ることを目的としている。

現在、オゾンを用いたシリコン表面の低温酸化反応は、ポリシリコン TFT (Thin Film Transistor)のゲート絶縁膜作成プロセスへの適用が検討されている。ポリシリコン TFTはガラスあるいはプラスチック等の非耐熱性基板上に形成されるため、プロセス温度が200 - 400°C程度に制限される。オゾンを用いることにより、このような低い温度においても、良質な酸化膜を実用的な反応時間で形成することが可能になると期待されている。プロセス最適化のためには、気体分子-固体表面間相互作用および表面反応過程に関する知見が必要とされている。そこで本研究では、オゾンによるシリコン表面の酸化反応機構について、分子線法を用いた解析を行なった。超高真空中に保持された試料表面に分子線としてオゾンを照射することにより、気相におけるオゾンの分解反応の影響を排除した測定が実現できるので、表面反応過程に関して明確な情報が得られる。

本論文は、「分子線法によるシリコン表面の酸化反応機構の解析」と題し、全5章からなる。

第1章は「序論」であり、研究の背景と目的、また過去に行われたシリコン表面の酸化過程に関する研究を挙げ、これらに対する本論文の位置づけを述べている。

第2章は「研究手法」であり、はじめに本論文において中心的役割を果たす超音速分子線および飛行時間法の理論を述べている。次に、実験装置および実験手順の概要について説明している。最後に、本実験装置により生成される分子線の特性評価を行なっている。

第3章は「昇温脱離分析による初期酸化過程の解析」であり、オゾンによるシリコン(100)面の初期酸化過程を調べるために、分子線照射により酸化された酸素被覆率が3原子層未満の表面に対して昇温脱離分析法を用いた解析を行なっている。分子線照射時間を変えて作成した多数の酸化表面に対して脱離スペクトルを取得し、吸着特性や表面構造の被覆率依存性を調べることにより、酸化反応機構を検討している。その結果、オゾンを用いて表面を酸化したときには、酸素分子の場合と比較してより深い位置にある反応サイトまで酸素原子が結合できることを明らかにしている。さらに、被覆率増加に伴ってオゾンによる酸化表面が酸素分子による酸化表面と比較してより安定な構造をとるようになる原因を、反応に関与できる反応サイト数の違いから考察している。また、表面酸化層の熱分解は不均一に進み、表面上の酸化領域と非酸化領域の境界における反

応素過程が律速になっていることを示している。

第4章は「分子線散乱測定によるアクティブ酸化反応機構の解析」であり、分子線の変調に対する反応生成分子の脱離量変化を測定することで、表面反応機構の解析を行なっている。オゾンによるシリコン(100)表面のアクティブ酸化反応機構は、入射オゾンとシリコン表面の反応により脱離前駆体が生成される過程と、反応生成分子の脱離過程から成る2段階1次反応となっていることを明らかにしている。入射オゾンは表面において解離して酸素原子を生じており、この酸素原子の関与する反応経路によって、脱離前駆体が生成されるまでの反応時間が酸素分子との反応と比較して短くなっていることを示している。また、入射分子数あたりの反応生成分子の生成量から、オゾンは酸素分子と比較して高い反応性を持つことを確認している。さらに、アクティブ酸化からパッシブ酸化への反応形態の遷移についても考察している。

第5章は「結論」であり、以上の考察によって明らかになった、オゾンによるシリコン表面の酸化反応機構について、酸素分子による反応機構と比較しながらまとめている。

先に述べたような背景から、分子線法を用いて、オゾンによるシリコン表面の酸化反応素過程に関する詳細な知見を明らかにしたことの意義は大きい。特に、清浄表面における反応機構から酸化膜の成長機構までを関連付けながら考察しており、非常に優れた論文となっている。

よって本論文は博士（工学）学位請求論文として合格と認められる。