

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 西口 哲也

半導体デバイス製造において必須な酸化層形成プロセスを低温化することにより、デバイスの微細化や基板材料の多様化などの面で大きな飛躍が生まれることが期待されている。本論文は「高濃度オゾンガスを用いた半導体の低温酸化プロセスに関する研究」と題し、従来試みられていなかった高濃度オゾンガスを用いた半導体表面の酸化プロセスに関する一連の研究成果をまとめたものである。論文提出者は、高濃度オゾンのプロセス利用において不可欠な高濃度オゾン濃度計を開発し、この濃度計を用いて計測されたデータを表面反応プロセスの熱流体化学反応シミュレーションと組み合わせることにより、半導体表面での酸化プロセスにおけるオゾンの反応過程を明らかにすることに成功した。また、オゾンの表面反応過程に関する知見を基にして、紫外光照射とオゾン酸化の各々の利点を生かした紫外光励起オゾン処理法を確立し、従来に比べて格段に低い温度においてシリコン基板の直接酸化が可能であることを実証した。

論文は全5章から成っている。

第1章は序論であり、半導体表面の低温酸化技術の研究開発の歴史を概説した上で、高濃度オゾンガスを用いることにより、従来にない酸化プロセスが実現できることを論じている。

第2章は、「高濃度オゾン発生、利用技術の開発」と題し、半導体プロセスに適用可能な高濃度オゾン供給システムの開発とオゾン濃度のリアルタイム高精度計測法について論じている。半導体プロセス用酸化剤供給装置として要求される項目の全てを満たす90vol.%以上の高濃度オゾン発生装置が開発され、真空用材料の改良を経て、高純度オゾン供給システムが完成した。オゾン濃度計測法に関して、著者は紫外線吸収式オゾン濃度計とオゾン完全分解型濃度計を巧妙に組み合わせた測定器を考案し、この測定器によって、実際のプロセス時と同等の圧力・流量条件の下で、10-100 vol.%のオゾン濃度を有効数字2桁の精度でリアルタイム計測しうることを実証した。

第3章は、「オゾンによる酸化メカニズムの解明」と題し、200mmφの水素終端Si(001)基板を試料として、オゾン熱処理炉を用いて行われたオゾンガスによるシリコン熱酸化プロセスに関する研究成果を論述している。反応炉出口でのオゾン濃度計測データと熱流体化学反応シミュレーションを組み合わせることにより、オゾンガスによるシリコン酸化層形成過程に関して、以下のような新しい知見を得た。①400°C以上の表面温度では、シリコン表面でのオゾン解離反応が進行する、②紫外光照射を併用することにより、200°C~300°Cにおいても、オゾンの表面解離反応が有意に存在し、表面解離率は3.3%前後である、③オゾン酸化過程において、基板表面からの酸素原子の脱離過程が共存している、④高濃度オ

ゾンによるシリコン熱酸化速度の活性化エネルギーが、500°Cを挟んで低温側と高温側で変化するの、低温側でオゾンから酸素原子の生成効率が低下することと高温側で酸素分子との反応のためにオゾンの輸送効率が低下するという2つの要因が複合している結果である。

第4章は、「高濃度オゾンによる低温酸化プロセスの開発」と題し、第3章で得られたオゾンの表面反応過程に関する知見から導き出された新しい低温酸化プロセスについて論じている。この低温酸化プロセスは、高濃度に酸素原子を広領域に供給できる紫外光励起オゾン処理法を利用するものであり、低温においてシリコン基板の直接酸化を可能とするのみならず、CVD膜の改質やCVD製膜プロセスにも適用することが可能となった。オゾンガスとHMDSガスを用いたCVD法の場合、200°Cで従来の600°C処理に匹敵する酸化速度での直接酸化が可能であり、形成された酸化膜は、絶縁性に優れ、理想的なバリア高さを有することを実証した。また、紫外光照射によるCVD膜の劣化を修復するためのオゾンアニールにおいて、第2章で開発した「高精度オゾン濃度計」をプロセスモニターとして有効に活用できることを明らかにした。

第5章は、本研究の成果の要約と今後の研究開発の課題に関する考察である。

以上を要約すると、論文提出者は、プロセス用高濃度オゾンの高純度化に取り組むと同時に、オゾン濃度を正確にモニターすることのできる計測手法を完成させ、この計測手法をオゾン酸化プロセスの熱流体化学反応シミュレーションと組み合わせることにより、半導体表面での酸化プロセスにおけるオゾンの表面反応を解明することに成功した。また、表面反応に関する知見を基にして、紫外光照射と高濃度オゾンガスを組み合わせた低温酸化プロセスを設計し、従来の方法に比較して格段に低温で高品質な酸化膜の形成が可能となることを実証した。これらの研究成果は、半導体基板表面とオゾンの表面反応の理解を深化させると同時に、半導体プロセスの高度化に大きく寄与したものであり、物理工学として顕著な貢献があった。よって、本論文は博士（工学）の学位申請論文として合格と認められる。