

Title	窒素プラズマを用いた4H-SiC表面の窒化に関する研究
Author(s)	嶋林, 正晴
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13650号
Issue Date	2019-03-25
DOI	10.14943/doctoral.k13650
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/74173
Туре	theses (doctoral)
File Information	Masaharu_Shimabayashi.pdf



# 窒素プラズマを用いた 4H-SiC 表面の 窒化に関する研究

## 嶋林 正晴

北海道大学 大学院工学院

量子理工学専攻

平成 30 年度(2018)

# 目次

第1	章 序論	5
1.1	エネルギーに関わる諸問題	5
1.2	エレクトロニクスの重要性と多様化	7
1.3	Si パワー半導体の限界	9
1.4	パワーエレクトロニクス材料としての SiC の特徴	10
1.5	SiC パワーデバイスの実用化に対する諸課題	12
1.6	界面特性の向上のための N 原子を用いた不働態化プロセス	13
1.7	本論文の目的および意義	14
1.8	本論文の構成	16

## 第2章 4H-SiC 窒化における N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および準安定状態窒素分子

	N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> )	Σu <sup>+</sup> )の効果	17
2.1	はじめに		17
2.2	実験方法		18
	2.2.1	プラズマ発生装置	18
	2.2.2	<b>N</b> 2 <sup>+</sup> フラックス測定方法	19
	2.2.3	発光分光計測による N <sub>2</sub> (C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> )密度分布の測定	20
	2.2.4	4H-SiC の窒化方法	21
2.3	実験結果		23
	2.3.1	N( <sup>4</sup> S <sup>o</sup> ), N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ), N <sub>2</sub> <sup>+</sup> 密度	23
	2.3.2	窒素分子 second positive system の発光強度分布	25
	2.3.3	リモート窒素プラズマが照射された <b>4H-SiC</b> の窒化特性	26
2.4	各活性種	フラックスの比較	35
2.5	N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> )密度の空間分布に関する推定		35
2.6	窒素のド	ーズ量とサンプル表面の窒素量の比較	38
2.7	4H-SiC ^	の各窒化活性種の寄与	39
2.8	2 章の結請	淪 一	40

第3	章 リモー	・ト窒素プラズマにおける活性種組成の制御	41		
3.1	はじめに		41		
3.2	実験方法		43		
	3.2.1	プラズマ発生装置、および放電管加熱機構	43		
	3.2.2	LIF による N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>4</sub> )密度計測の原理および実験装置 44			
	3.2.3	VUV 吸収分光法による N(⁴S°)密度計測の実験装置	46		
3.3	ECR プラズマ生成条件と吸収率の関係				
3.4	N( <sup>4</sup> S°),およびN <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> )密度の計測結果				
3.5	活性種の輸送メカニズムに関する検討				
	3.5.1	N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> )の損失周波数	52		
	3.5.2	N₂(X¹Σg⁺, v≧5)密度に関する推定	54		
	3.5.3	活性種の輸送メカニズムの考察	56		
3.6	3章の結該	侖	57		

第4章 リモート窒素プラズマによる 4H-SiC 窒化におけるサンプル冷却の

	寄与	58
4.1	はじめに	58
4.2	実験方法	58
4.3	4H-SiC の窒化特性の基板温度依存性測定結果	61
4.4	各窒化活性種による 4H-SiC 窒化メカニズムの検討	68
4.5	4 章の結論	69

第 5	章 大気圧	プラズマジェットを用いた <b>4H-SiC</b> の窒化	70
5.1	はじめに		70
5.2	実験方法		71
	5.2.1	プラズマ発生装置および SiC 窒化処理の方法	71
	5.2.2	2 光子レーザー誘起蛍光法による N( <sup>4</sup> S <sup>o</sup> )密度計測	72
5.3	実験結果		74
	5.3.1	N(4S°)密度の測定結果	74
	5.3.2	大気圧プラズマジェットを用いた <b>4H-SiC</b> の窒化特性	78
	5.3.3	N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> )密度の推定	79

	5.3.4	サンプル表面近傍における N(4S°)および N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>4</sub> +)密度分布	81			
5.4	5.4 大気圧プラズマジェットで生成された活性種のサンプル表面への輸送					
	メカニズムの検討					
5.5	5 章の結請	命	84			
第6	章 液体窒	【素中でのパルスレーザー照射による <b>4H-SiC</b> 窒化	85			
6.1	はじめに		85			
6.2	実験方法		86			
	6.2.1	実験装置	86			
	6.2.2	窒化特性の分析方法	88			
6.3	実験結果		88			
	6.3.1	パルスレーザー照射によって誘起された気泡の可視化	88			
	6.3.2	パルスレーザー照射された 4H-SiC の表面形態	89			
	6.3.3	窒化特性のレーザーフルエンス依存性	91			
	6.3.4	窒素の含有割合および重量密度の空間分布	92			
6.4	固体 4H-Si	C 中への N 拡散モデルの検討	95			
6.5	パルスレー	-ザー照射された <b>4H-SiC</b> の加熱冷却モデル	97			
	6.5.1	はじめに	97			
	6.5.2	レーザーエネルギー吸収過程のモデル化	99			
	6.5.3	エネルギー伝達過程のモデル化	102			
	6.5.4	サンプル温度の境界条件	105			
	6.5.5	パルスレーザーが照射された SiC 表面の温度の平面分布の				
		時間変化	106			
6.6	6章の結請		107			
第7	'章 結言		109			
7.1	本研究で	得られた結果	109			
7.2	今後の課題	題と展望	111			
	参考文		113			
	謝辞		121			

# 第1章 序論

#### 1.1 エネルギーに関わる諸問題

18世紀の産業革命により、工場や輸送機器の動力源に化石燃料が利用されるようになった。これにより、経済活動の活発化や生産性の向上を通して、より豊かで 便利な暮らしを享受できるようになった[1]。 一方で、石炭や天然ガス、石油といった天然資源の消費は飛躍的に増えた[2]。 18世紀において、採掘が容易であることから石炭が主要な天然資源であったが、19世紀に入ると石油が徐々に利用されるようになり、これに石炭やウランなどを含めた一次エネルギーの使用量は、現代までに爆発的に増加している[3]。 図 1.1 に世界のエネルギー消費量と人口推移を示した[4]。 図に示したように、2030年に向けて、人口およびエネルギー消費量が 爆発的に増加する見込みである。これは、近年、先進国では産業構造の見直しや省エネ技術の開発によってエネルギー消費率が鈍化する傾向にあるのに対し、インドや中国といった新興国におけるエネルギー需要の増加が先進国における消費の減少とは比較にならない程大きいためである[5]。 したがって、このような新興国の 急速な発展により、世界のエネルギー需要は2040年までに約33%増加することが予測されている[6]。

この爆発的なエネルギー消費量の増加を原因とした環境問題として,地球温暖化 が近年注目を集めている[7]。エネルギー資源,特に化石燃料の消費を伴うエネルギ ーの生産において生成される二酸化炭素が大気中に放出されることによる温室効 果の地球温暖化に対する影響が大きいことが知られており[8-9],排出量削減目標の 制定や再生可能エネルギーの普及促進[10]といった様々な対策がなされてきた[11]。 また,排出量削減目標に見られるように,地球温暖化の影響や被害は一国内ではな く地球規模での問題であることから[12],1980年代後半から国内外で活発な議論が なされていることも特徴的である。1985年にオーストリアのフィラハで開催され た国際環境計画(UNEP)に端を発し,近年においても締約国会議(COP)において活 発な議論を行うとともに,問題解決を目的とした議定書の協議が行われている。こ のことからも,この問題が世界的に大きな注目を集めていることが理解できる。 それに加えて,エネルギー資源の埋蔵量には限りがあることも深刻な課題であり [14-16],石炭やウランの可採年数は 100 年超であるものの,現在のエネルギー資源 として主流の石油および天然ガスの可採年数は約 50 年であると予測されている [17]。ここで,確認埋蔵量は現在の市場価値で採掘して採算の合うエネルギー資源 埋蔵量であり,可採年数はそれを年間使用料で割って算出したものである。また, これらに依存しないエネルギーとして再生可能エネルギーが挙げられるものの,我 が国における電力構成に占める再生可能エネルギー比率は 16%程度であり[18],未 だ代替エネルギー源とはなり得ていない。一方で,再生可能エネルギー先進国とし て知られるドイツでは,再生可能エネルギーが約 36%もの発電電力比率を占めて いる。[19] しかしながら,ドイツ再生可能エネルギー協会(BEE)の調査では,ドイ ツにおける 2017 年 6 月の最終エネルギー消費量に対する再生可能エネルギーの比 率は 15.2%であり,この値は同国における 2017 年 1 月における再生可能エネルギ ーの比率と比較して 0.4%程度の増加にすぎず,ドイツにおいても早急なエネルギ ー源の転換は容易ではないことがわかる[20]。したがって,限りある天然資源をい かにして上手く使うかは非常に重要な課題であると言える。



図 1.1 世界のエネルギー消費量と人口の推移[4]

#### 1.2 エレクトロニクスの重要性と多様化

エレクトロニクスは 21 世紀の人類社会における情報化社会を持続発展させてい くうえで欠くことのできない基幹技術である。この社会構造を支えているのがネッ トワーク技術と呼ばれるものであり、これは物流、情報流、エネルギー流を適切に 制御する技術であるとされている[21]。 その規模は、近年における科学技術の進展 に伴い、送配電網を含む大規模な電力系統ネット--ワークから、手のひらに収まる ような携帯電話の情報処理回路に至るまで、多様な形態で非常に広い分野で用いら れている。それに加えて、情報流の適切な運用、すなわち需要供給情報に基づいて 物流やエネルギー流を制御する事で利便性の向上や損失の低減が期待できること から、これら3種のネットワークは協調した発展が望ましい[21]。

これらのネットワーク技術は、科学技術の革新に伴い発展してきた。エネルギー の利用としては約 50 万年前の火の利用を始まりとして[22]、風力[23]、水力[24]を 含めて、文明の初期から広く利用されてきたことが知られているが、そのエネルギ ー消費や利用用途は限定的であり、かつ小規模であった。しかし、18 世紀における 産業革命を機に、その状況は大きく変化した。産業革命では、これまでの薪を利用 した火力に代わって、石炭をエネルギー源とした蒸気機関が工場や輸送機器におい て動力源として利用され始めたことで、エネルギー消費量が急速に増加し、その利 用用途も拡大した[25]。特に、蒸気機関を利用した交通輸送手段が確立されたこと で、物流の分野が著しく発展したと言える[26]。その後、石炭から石油への流体革 命を経て、これらのエネルギー源が発電燃料へと利用されることで電力の利用が拡 大し[27]、近年に見られるようにネットーワーク技術が発展した。最後に、20 世 紀後半にはエレクトロニクス技術の革新に伴い、情報流が確立することで[28]、上 記 3 種のエネルギー流が社会インフラとして現代社会に定着したと言える。

エレクトロニクスは、ダイオード[29]やトランジスタ[30]といった半導体素子技術の進展に伴い、電子式卓上計算機の開発に始まり[31]、近年ではLSIの生産により様々な電子機器が幅広く活用される IT(Information Technology)技術[32]による情報化社会に大きく寄与している。将来的には、エレクトロニクスを用いた IT インフラや IT 機器の重要性が増すことで、情報化社会においてより一層大きな役割を担うことになるのは明らかである。しかし、このようにして急速に増加した半導体デバイスを稼働させる上で、そこで消費されるエネルギーもまた膨大なものとなる[33, 34]。このことは前節で説明したエネルギー問題の他に、パソコンやデータサ

7

ーバーにおける発熱という点で大きな問題となっている[35]。

一方で、エレクトロニクス技術の進展に伴い、エネルギーの発生、制御、貯蔵に おいてもこの技術を活用することが有効であるとして、パワーエレクトロニクス分 野が発展してきた[36]。この分野では、先に述べた情報エレクトロニクス分野が情 報流を扱うのに対して、エネルギー流としての電力が対象となる。したがって、前 述の情報エレクトロニクス分野以上に、省エネルギー技術の活用によるエネルギー 問題の解決が期待されている[37]。特に、送電網から家電機器まで高効率電力変換 器が普及し、電力の流れを適切に制御するスマートグリッドが社会に整備されるこ との意義は大きい[38-40]。このように、エレクトロニクスは、ネットワーク技術 の発展に伴い、その多様性を増している。

前節で述べたように、近年、エネルギーの消費量は爆発的に増加している。エネ ルギーは電力や熱といった様々な形態で活用されている。中でも、電力エネルギー は扱いやすいため,我が国の電力化率は高い値である[41]。ここで,電力化率とは, 一次エネルギー需要に占める発電に用いられたエネルギーの比率のことである。 電 気自動車や再生可能エネルギーの活発な利用といった技術的背景から、モーターに おける PWM(Pulse Width Modulation)制御[42],および太陽光発電用 PCS(Power Conditioning System)[43]などといった, 効率的な電力エネルギーの変換や制御を担 うパワーエレクトロニクス技術の発展は今後の省エネルギー社会の実現には必要 不可欠である。パワーエレクトロニクスにおいて,高出力のパワーデバイスとそれ を用いた電力変換器は重要である。パワーデバイスの多くはスイッチとしての役割 を担い、それを用いた電力変換器では電圧、電流、周波数、および位相などを制御 し、任意の正弦波を生成することで、モーターの駆動および送電システムにおける 交直電力変換などを行う。ここで、パワーデバイスに求められるのは、低損失性や 高速スイッチおよび高耐圧性である[45,46]。 これは、パワーデバイス動作時にお けるエネルギー損失の抑制が重要であるだけでなく、高電圧・低電流送電を行うこ とで,送電経路における残留抵抗でのエネルギー損失を低減する必要があるためで ある。現状は、パワーデバイスとして、Siを材料とした IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor)が広く用いられているが、上述で述べた課題解決のために、より一層の スイッチング速度および耐圧性の向上が強く求められている。

#### 1.3 Si パワー半導体の限界

前節で述べたように、電力エネルギーの輸送や電力変換などには多数のパワーデ バイスが利用されている。その導通損失やスイッチング損失などを低減し、高効率 な電力変換および制御を行うことは電力損失の大幅な抑制につながり、スマートグ リッドなどが普及した省エネ社会の実現には不可欠である。

しかし、Siパワーデバイスにおけるオン抵抗やスイッチング速度といった性能は Siの材料物性に起因した理論限界に到達しつつあり、今後の飛躍的発展は難しいと されている[47-50]。図 1.2 に中川らによって作成された Si および SiC パワーデバ イスの降伏電圧に対する理想オン抵抗(RonA)を示した[51]。ここで、RonA とはオン 抵抗とダイ面積の積をとった性能指標である。図に示したように、SiC を用いた パワーデバイスのオン抵抗の理論限界値はSiと比較して低いことが分かる。また、 現在 Si パワーデバイスとして主流である IGBT[52,53],および SJ-MOS(Superjunction MOSFET)では、Siの理論限界を下回るオン抵抗を達成してい るが、これらのデバイスにおいても Si の物性限界によりオン抵抗削減の余地は小 さく、今後のさらなる発展には技術的なブレイクスルーを要する[55]。一方で、発 電所や変電所から家電製品にまで利用される電力変換用パワーデバイスや人工衛 星などで使用される耐放射線性半導体素子では、小型、低損失、高効率、耐高放射 能場化といった需要が大きく、近年では Si の物性限界を超える環境下でも使用可 能な半導体素子を開発することが求められており、それらの物性に優れたワイドバ ンドギャップ半導体材料を用いたパワー半導体に注目が集まっている[56-61]。



図 1.2 Si, SiC, および GaN パワーデバイスの降伏電圧に対する理想 RonA[51]

9

#### 1.4 パワーエレクトロニクス材料としての SiC の特徴

SiC(シリコンカーバイド,炭化ケイ素)はSiとCが化学量論比1:1となるⅣ-Ⅳ族 化合物半導体である共有結合性結晶である。結晶中のSi-Cの原子間距離は0.189nm と短く結合エネルギーは約 4.5eV と高い。このことから, SiC は高い硬度を有し, 1881年に Acheson によって人造ダイヤモンドの研究課程で生成されたことを切っ 掛けとして研磨剤として利用され始めた[62,63]。また、その高い結合エネルギーに 起因する高い熱伝導度から、IC の放熱板およびヒータ材料として幅広く利用され てきた[64]。 一方で, SiC は Si と比較して, 半導体材料として優れた物性を示し ており,次世代パワー半導体材料として期待されている。表1に Si および SiC の 物性比較表を示した[65-67]。 SiC は Si と比較して 2-3 倍のバンドギャップをもつ ことから高温環境での動作が可能であり、それに起因して絶縁破壊電界が 5-10 倍 大きく、デバイスの小型化が可能となる。SiC を用いた MOS 型電界効果トランジ スタ(MOSFET, metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)では電力変換時の オン抵抗が Si を用いたものと比較して理論値で 1-2 桁小さくできることが知られ ている[68-70]。 SiC は Si と比較して, 熱伝導率が約3倍大きいため熱拡散による 冷却性が高く、冷却装置を簡易化することで装置サイズの小型化が期待できる。以 上の物性から,既存のSiパワーデバイスをSiCパワーデバイスに換装することで, 電力損失を約 1/300 に抑制できる[71]。(財)エンジニアリング振興協会の試算によ ると, SiC の普及によって日本だけでも年間約 30TW(原子力発電所 3-4 基分)の省 エネ効果があるとされており[72]、本技術の本格普及による社会への波及効果は極 めて大きいことが分かる。また,4H-SiC は表1に挙げた物性が他の結晶構造と比 較して優れているだけでなく、1)電気伝導の異方性が小さく、2)ドナー準位やアク セプタ準位が浅く,3)比較的生産が容易で高品質なウェハが得られることから,200 種類以上の SiC 結晶多形の中で現在最も注目されている[73]。 ここで,図 1.4 に 3C-, 4H-, 6H, 15R-SiC の結晶構造を示した。この表記法では, 数字は1周期に 含まれる Si-C 単位層の数を表しており、CHR は結晶系(C:立方晶、H:六方晶、R: 菱面体晶)を意味している[75]。

このような SiC の優位性は 1950 年代に認識され始め, 1959 年に始まったワイ ドギャップ半導体分野の会議である International Conference on SiC において, W. Shokley らにより, Si の限界を突破するデバイスの一つの可能性として SiC の利用 が予言された[76]。 このことを受けて, 1960-1970 年代にかけて米国を中心に高温

10

環境下でのエレクトロニクスに関する研究が精力的に行われた。それに加えて、 1955年に J.A. Lely らによって,黒煙のるつぼ(筒)中で原料の SiC 粒を昇華させ, 昇華ガスを低温部(筒の上面,および底面)で再結晶化させることで結晶成長させる 手法が発明されたことも研究を進展させる大きな後押しとなった[77]。この方法は Lely 法と呼ばれ, それまでに主流とされてきた Acheson 法[62]と比較して純度が 高い数 nm 以上の 6H-SiC 結晶(板状)が得られるようになった。しかし、単結晶の 6H-SiC 生成は困難であり, 複数の結晶構造の SiC(6H, 15R, 4H)が混在し, 結晶構 造を制御できないという大きな問題があった[78]。 このことは SiC 半導体研究の 大きな妨げとなり、一時的に研究の停滞を招いた。その困難さは前述の会議 (International Conference on SiC)がその後 1968 年と 1973 年に開かれただけで 終わったことからも理解できる。しかし、1980年代以降に、Tairov らによって昇 華再結晶法(改良 Lely 法)が提案されたことを皮切りに[79], バルク結晶の成長技術, およびエピタキシャル成長技術が相次いで発表されることで SiC 半導体分野が再 び注目を集め、この分野は飛躍的に進展した。それに加えて、近年ではステップ制 御エピタキシーなどの開発により[80], 200 種類以上ある SiC 結晶構造の中から, 応用上重要とされる 3C-, 4H-, 6H-SiC の単結晶を精度よく生成可能となり、より 一層の研究の進展が期待されている。

	Si	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
禁制带幅	1.12	2.23	3.26	3.26
[eV]				
電子移動	1350	1000	1000 (⊥c)	450 (⊥c)
[cm³/Vs]			1200 (//c)	100 (//c)
絶縁破壊電界	0.3	1.5	2.8	3.0
[MV/cm]				
飽和ドリフト速度	1.0×10 <sup>7</sup>	2.7×10 <sup>7</sup>	2.2×10 <sup>7</sup>	1.9×10 <sup>7</sup>
[cm/s]				
熱伝導度	1.5	4.9	4.9	4.9
[W/cmK]				

表1 Si, および SiC ポリタイプ(3C-, 4H-, 6H-)の物性比較表 [65-67]



図 1.3 3C-, 4H-, 6H, 15R-SiC の結晶構造 [74]

### 1.5 SiC パワーデバイスの実用化に対する課題

前節で述べたように、SiC は物性が Si よりも優れていることに起因して、SiC を 用いたパワーデバイスは理論上 Si を用いたものを大幅に上回るデバイス性能を発 揮できるとして,注目が集まっている。しかし,現状の SiC-MOSFET を基幹とし た SiC-MOS パワーデバイスではそのオン抵抗が理論に基づく期待値を大きく上回 っているために本来の性能を発揮しきれていない。このことは、ゲート絶縁膜-キャ リア領域界面における電圧降下や発熱を引き起こし、電力システムの低効率化を招 く。SiC-MOSFET の高オン抵抗の原因は、チャネル領域でのキャリアの移動度が理 論値を下回っていることにあり,低キャリア移動度の原因は,チャネル領域におけ る欠陥であると考えられている[81-87]。 また, SiC ゲート絶縁膜の信頼性に対す る指標である絶縁破壊電界強度や絶縁破壊電荷総量が Si を用いた場合と比較して 低く,この点においても高品質なゲート絶縁膜-キャリア領域界面の形成が不可欠 である[88]。 ゲート絶縁膜-キャリア領域界面では、C を含んだ遷移層、ダングリ ングボンドに起因した界面欠陥、オフ角に起因する表面ラフネスなど様々な要因が 複合的に作用することでデバイス性能の劣化を引き起こしていることが指摘され ているが、まだ結論には至っていない[89,90]。この界面特性を改善する手法として、 水素雰囲気での酸化後アニール(Post Oxidation Anneal, POA)[91]や,界面窒化処理 によるダングリングボンドの除去(界面の不働態化)[92-94]が良く知られている。そ れに加えて、ゲート絶縁膜形成前の水素雰囲気下でのプレアニール[95]やオゾン酸 化法[96]などが検討されているが期待する効果は得られていない。

## 1.6 界面特性の向上のための N 原子を用いた不働態化 プロセス

前節で述べたように、現状の SiC を用いたパワーデバイスでは、オン抵抗が理論 値を大きく上回り、本来の性能を発揮しきれていない。このことは、ゲート絶縁膜 -キャリア領域界面の欠陥によって電荷がトラップされることが原因である。した がって、オン抵抗を低減するには界面における欠陥を低減することが重要である。 近年,SiC 表面に窒素を導入することで界面準位密度が低減する報告がなされてお り、これはゲート絶縁膜-キャリア領域界面に生じた Si ダングリングボンドを原子 状窒素で終端(不働態化)することにより、界面準位密度が低減された界面を形成す ることの効果であると予測されている(図 1.4[97])。ここで、界面準位密度とはダン グリングボンドのような構造欠陥によって、キャリアが捕獲されてしまうエネルギ ー準位の状態密度のことである。また,窒化処理に伴うチャネル領域へのNドーピ ングの効果によって、界面準位密度の低減によるチャネルの移動度の向上だけでな くゲート絶縁膜の誘電率増加が期待できる[73]。これを実現するためのプロセス技 術として、1)アンモニアなどを用いた熱窒化および、2)窒素プラズマを用いた窒化 が挙げられる。しかし、1)では界面準位密度、および界面における実効固定電荷が 低減されず、期待する効果は得られていない[98]。一方、2)では窒化に寄与する活 性種が同定されておらず、有効なプラズマ制御のための指針が得られていないとい う問題がある。そのため、ガス圧力や電力といった外部パラメータを制御すること で,窒化特性を調整するといった試行錯誤的な開発を行う必要がある。これは、個々 のプロセス装置の特性に強く影響を受ける研究方法であるため、効率的な研究開発 を行うことは難しい。



図 1.4 界面において想定される窒素構造のモデル[97]

#### 1.7 本研究の目的および意義

前述したように、ゲート絶縁膜-キャリア領域界面に欠陥が形成されることで、 SiCパワーデバイスのオン抵抗が理論値を上回ってしまっている。この欠陥の一つ として、Siダングリングボンドが指摘されており、ダングリングボンドに対して窒 素終端を行う事で界面準位密度が低減することが予測されている[97]。そこで、本 研究では、窒素プラズマを用いた窒化処理により、窒素を用いた 4H-SiC 表面の不 働態化を目的とするとともに、その窒化プロセスに関する活性種の寄与を明らかに する。また、活性種制御、プロセス温度制御、活性種密度の異なるプラズマ源での 窒化処理、および、特殊な高温・高圧場での窒化処理を通して、窒素プラズマを用 いた窒化処理のメカニズムを理解することを目的とした。これらの基礎的研究によ り、4H-SiC 窒化処理のメカニズムを理解することは、窒素プラズマを用いた窒化 処理の技術を進歩させるために重要である。また、このメカニズムへの理解が十分 になれば、最適な窒化層を形成するための窒化処理装置の設計・開発に応用できる。

プラズマを用いた窒化処理技術の研究は、古くから盛んに行われてきており、半 導体の製造プロセス以外にも様々な場面での応用が行われてきた。広い分野で多く の研究が様々なグループから報告されているが、 プラズマ中の活性種をブラックボ ックス化し、経験的な知見の蓄積を行っているものも多く、窒素プラズマを用いた 窒化のメカニズムを解明するための基礎的知見は十分に検討されていない。また, 4H-SiC の窒化において重要な役割を果たす粒子として、様々なエネルギー準位の 窒素分子および原子状窒素、あるいはそれらのイオンが存在するために窒化反応は 非常に複雑である。それに加えて、検出に技術を要する活性粒子が多いことも窒化 処理における主要な窒化活性種の同定を困難にしている。このことを踏まえて、マ イクロ波プラズマのアフターグローガス用いて窒化処理を行う。実験では、真空紫 外吸収分光法、レーザー誘起蛍光法、および発光分光法などのプラズマ診断を行う ことで,窒素プラズマ中における N(<sup>4</sup>S<sup>0</sup>), N<sub>2</sub>+, N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sup>1</sup>)密度を明らかにし,窒化 特性と比較することで、窒化プロセスにおいて重要な役割を持つ活性種を特定する。 得られた結果を元に、放電管加熱による活性種密度の制御、およびプロセス温度制 御による窒化特性の改善を試みる。また, プラズマ源として,  $N({}^{4}S^{0})$ および  $N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+})$ 密度がマイクロ波プラズマと比較して2-3桁高い大気圧プラズマジェットを用いて 窒化処理を行うことで、4H-SiC 窒化処理における窒化条件をより詳細に明らかに する。最後に、液相レーザーアブレーションにより、高密度な窒素プラズマ、およ

び特殊な高温・高圧場が形成されることを利用した,液体窒素中でのパルスレーザ 一照射による窒化処理を試みることで,これまでのドライプロセスでは達成できな かった窒化特性を有する窒化層の形成を試みるとともに,その窒化のメカニズムを 理論的に明らかにする。

本研究の意義は、窒素プラズマを用いた 4H-SiC 表面の窒化プロセスにおける活 性種の寄与、および、その制御に関する基礎的な知見を得ることに加えて、低温窒 化処理や特殊な高温・高圧反応場における窒化処理のメカニズムを明らかにするこ とで、4H-SiC 表面の窒化反応に対する理解を深めることである。現状のゲート絶 縁膜-キャリア領域界面の界面準位密度の低減には、従来のゲート絶縁膜-Si 界面の プロセス技術では困難な点が多く、新たなアプローチによる技術的なブレイクスル ーが求められている。そのような新しい窒化処理装置を設計・開発するには、窒素 プラズマ中の窒化活性種組成、窒化処理時の基板にかかる圧力、および基板温度と いったパラメータが、ゲート絶縁膜-キャリア領域界面の不働態化を目的とした理 想的な窒化膜の形成において、どのような役割を担っているのかを十分に理解する 必要がある。本研究によって得られた知見は、4H-SiC 表面の窒化のメカニズムを 明らかにする足掛かりとなるものであり、窒素プラズマを用いた 4H-SiC の窒化処 理に関する研究の発展に貢献するものである。

#### 1.8 本論文の構成

第1章では、近年の環境問題やエネルギー枯渇などといった人類の経済発展に伴う課題について述べる。そして、その解決手法の一つとして、パワー半導体を用いた省エネ技術発展が注目されていることに言及する。そのことを踏まえて、パワー 半導体デバイスにおける課題を示し、本研究の背景を明らかにするとともに、本研究の目的および意義を述べる。

第2章では、プラズマ診断によって計測した窒素プラズマ中の $N(^4S^0)$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のフラックスと窒化処理を施したサンプルを分析することで得た窒化特性を比較することで、プラズマ中のどの活性種が4H-SiC 窒化に寄与しているのか検討した結果に関して記述する。

第3章では,第2章で得られた指針を元にプラズマ中の各活性種の制御プロセス に関して記述する。さらに,放電管として p-BN 管を用いて石英管の場合と同様の マイクロ波プラズマの生成を行うことで,サンプル酸化のメカニズムを明らかにし た結果についても述べる。

第4章では、サンプル表面の酸化、および炭素の脱離を抑制するために、液体窒素を用いてサンプルを冷却して窒化処理を行う事で、欠陥形成、および酸化の抑制 した結果について述べる。さらに、窒化層の形成される深さから活性種ごとの活性 化エネルギーに関して得られた知見を記述する。

第5章では、大気圧プラズマジェット中の原子状窒素の絶対密度測定を行なった 結果に関し記述する。また、実験で得られた絶対密度を表面分析の結果と比較し、 原子状窒素の4H-SiC 窒化処理への寄与を検討した結果について述べる。

第6章では,液体窒素中でのパルスレーザー照射による4H-SiC窒化処理の結果について述べる。さらに,実験結果に基づき,レーザー照射におけるサンプル温度の時間変化を解析し,液体窒素由来の窒素のサンプル中への輸送過程に関して考察した結果について述べる。

最後に第7章では、本研究で得られた結果を記述し、それを踏まえた今後の課題 および展望を示す。

# 第2章 4H-SiC 窒化における基底状態 窒素原子 N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および準安定状態窒素 分子 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の効果

### 2.1 はじめに

1.5 節において述べたとおり,現状の SiC-MOSFET ではゲート絶緑膜-キャリア領域 界面に欠陥が存在する。そのため,それを基幹とした SiC-MOS パワーデバイスではそ のオン抵抗が理論に基づく期待値を大きく上回り,十分な性能を発揮しきれていない。 本研究では,この界面特性を改善する手法として,マイクロ波プラズマのアフターグロ ーガスを用いた 4H-SiC 表面の窒化処理を行った。窒素プラズマを用いた窒化処理には 様々な報告があり,主要な窒化活性種を原子状窒素[N( $^{4}$ S°)]または窒素分子イオン(N<sub>2</sub>\*) とする報告が一般的である。しかし,準安定状態窒素分子 N<sub>2</sub>( $^{4}$ S<sub>4</sub>)の窒化処理に対す る寄与に関する理解は十分に得られていない[99-101]。本章では,著者の所属研究室に おいて従来得られていた知見[102]にラングミュアプローブを用いて測定した N<sub>2</sub>\*密度 を加えることにより,N( $^{4}$ S°),N<sub>2</sub>\*,および N<sub>2</sub>( $^{4}$ S<sub>4</sub>\*)のフラックスの空間分布を整理し, これらの粒子の SiC 基板表面へのフラックスを算出した。また,同条件の窒素プラズマ を用いて窒化処理した 4H-SiC 表面を X 線光電子分光法(XPS)[103], X 線反射率法 (XRR)[104,105],高分解ラザフォード後方散乱法(HRRBS)[106]によって観察し,窒化特 性を分析した。最後に,得られたプラズマ診断の結果および窒化特性から,各活性種の 4H-SiC 窒化への寄与を明らかにした。

## 2.2 実験方法

#### 2.2.1 プラズマ発生装置

マイクロ波窒素プラズマのダウンフローにおける SiC 基板表面窒化実験装置を 図 2.1 に示した。ステンレス製の直径 30cm の円筒真空容器をメインチャンバーと して利用し、SiC 表面窒化実験を行った。円筒容器は、ロードロックチャンバー、 各種真空計,四重極形質量分析計(QMS),およびマニピュレータに接続されてい る。これらに加えて、メインチャンバー上部には 26mm の穴が開いており、枝管と して内径 8mm の石英管が接続されている。各チャンバーでは、独立したターボ分 子ポンプを用いて、ベース圧力がメインチャンバーでは 10<sup>-8</sup>Torr, ロードロックチ ャンバーでは 10<sup>-6</sup>Torr となるまで真空排気した。石英管の周囲にマイクロ波共振器 を設置した。印加したマイクロ波の周波数は 2.45GHZ である。マイクロ波は電力 100W としてマグネトロンで発振させ、アイソレーター、パワーモニター、スタブ チューナーを通過し、導波管から同軸ケーブルに伝送路を変換し、マイクロ波共振 器へ供給した。石英管内に窒素ガスを流量 288ccm で流し、ガス圧 0.5 Torr で窒素 プラズマを生成した。本実験の放電方式では、石英管内にマイクロ波共振器を用い て局所的に電磁界を印加し、管軸方向の限られた領域に表面波プラズマを生成した。 生成された窒素プラズマのアフターグロー領域を円筒容器内に入射した。マイクロ 波共振器は軸方向に可動であり, 以降の節および章においてはマイクロ波共振器の 下端から測定位置およびサンプル表面までの距離を変化させて実験を行った。 測定 位置およびサンプル設置位置は円筒容器上蓋の端から 1cm である。



図 2.1 実験装置図

#### 2.2.2 N2<sup>+</sup>フラックス測定方法

空間アフターグロープラズマの電子温度はダブルプローブ法[107]を用いて測定 した。プラズマ密度および電子温度はシングルプローブ法で求めることができる。 しかし、本実験では、シングルプローブを用いた時、電子遷移領域および電子飽和 領域における電圧 - 電流特性が得られなかった。これは、表面波プラズマが真空容 器壁に弱くしか接していないために空間電位がプローブの電位に追従して変化し、 プラズマとプローブの間に電位差が生じないことが原因であると考えられる。その ため、電子温度計測にはダブルプローブを用い、得られた電子温度を元にシングル プローブで得たイオン飽和電流領域の電圧 - 電流特性からイオン密度を算出した。

タングステン線の先端に面積が 4×3mm で厚さが 0.1mm の銅板を溶接し, プロ ーブとした。2本のプローブ間におよそ-60~+60V を印加し, その時にプローブに 流れた電流を測定した。マイクロ波共振器の下端と計測点との距離 Z は 7cm とし た。

ー方,シングルプローブのイオン飽和電流から,プラズマからサンプル表面に供給される正イオン( $N_2^+$ )のフラックスを推定した。シングルプローブの先端は $\phi$ 0.25mm で長さが 3mm の円筒とした。プローブにはプラズマ電位に対して-70-0V を印加し,その時のプローブに流れた電流を測定した。

#### 2.2.3 発光分光計測による N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>)密度分布の測定

リモート窒素プラズマの窒素分子の second positive system 対応する 332 -341nm の波長の発光強度分布を石英窓を通して焦点距離 150mm の石英レンズに より約 1.2 倍に拡大し,アフターグローガスの流れ方向に対して垂直に 32 本並ん だ光ファイバーアレイの入り口面に結像した。光ファイバーの出口を焦点距離が 50cm で,1200 grooves/mm の回折格子を持つ分光器の入り口スリット上に並べる ことで,空間分解されたスペクトルを得た。取得した発光スペクトルを波長に対し て積分することで,観測視線方向に線積分した発光強度分布を求めた。本研究では, SiC 基板が設置された位置のプラズマの発光強度の半径方向分布を求めるために, 得られた発光強度の分布に対してアーベル変換を施した。図 2.2 に示したように, プラズマの中心から x の位置における発光強度を l(x)とすると, l(x)は以下のよう に表せる [108,109]。

$$I(x) = 2 \int_{x}^{R} \frac{i(r)rdr}{(r^2 - x^2)^{1/2}} \qquad (2.1)$$

ここで, R はプラズマの半径であり, i(r)は発光強度の半径方向分布である。そして, 式(2.3)を i(r)について解くと以下のように表せる。

$$i(r) = \frac{1}{\pi} \int_{x}^{R} \left[ \frac{dI(x)}{dx} \right] \frac{dx}{(x^{2} - r^{2})^{1/2}}$$
(2.2)

以上より,得られた観測視線方向に線積分した発光強度分布を用いて,式(2.2)から発光強度の半径方向分布を求めた。ここで,窒素分子の second positive system の発光強度はアインシュタインの A 係数と  $N_2(C^3\Pi_u)$ 密度の積に比例する。したがって,計測した窒素分子の second positive system の発光強度の半径方向分布から  $N_2(C^3\Pi_u)$ 密度の半径方向分布を推定することができる。



図 2.2 アーベル変換の概略図[108,109]

#### 2.2.4 4H-SiC の窒化方法

図 2.1 の装置を用いて、4H-SiC 表面の窒化実験を行った。図 2.3 にサンプル搬送機構を示した。また、図 2.4 に示したように 4H-SiC 基板をサンプルフォルダー に固定し、プラズマ照射位置まで搬送した。サンプルフォルダーおよび固定治具は それぞれ銅製および SUS 製である。10 分間、濃度 5%のフッ酸処理の後で一旦真 空パックした一辺が 14 mm の 4H-SiC 基板を大気に暴露した後に、ロードロック チャンバーからメインチャンバーに搬送し、石英管の直下に設置した。C 面をサン プルに用いたのは C 面を用いた MOSFET の方が Si 面を用いたものと比較して、 高いキャリア移動度を有するという報告があるためである[110,111]。窒化はマイク ロ波共振器の下端とサンプル表面の間の距離 Z が 7cm の場合と 12cm の場合で行 った。基板およびサンプルフォルダーはマニピュレータを通して接地している。

窒化特性は、4H-SiC 表面に形成された窒化膜の膜厚,膜中の元素組成比(原子数 比)、および、化学結合状態により評価した。以下の測定は、北海道大学創成科学研 究棟オープンファシリティでの共用機器利用、コベルコ科研による委託分析、およ び共同研究先である株式会社東芝にて実施された。窒化したサンプルは、一旦大気 に暴露した後に、シリカゲルおよび脱酸素剤とともに真空パックし、アルミ製の袋 中に保管され、処理から 1-3 日後に窒化特性を計測した。4H-SiC 表面の窒化膜に おける元素組成比および窒素の化学結合状態は、X 線光電子分光法(XPS)により分 析した。また、膜中の窒素原子数は、XPS、ラザフォード後方散乱分光法(RBS)、 および X 線反射率法(XRR) による観測結果から導出した。



図 2.3 サンプル輸送機構



図 2.4 サンプルフォダー概略図

### 2.3 実験結果

#### 2.3.1 N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>), N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>), N<sub>2</sub><sup>+</sup>密度

ダブルプローブ法を用いて得られた電圧-電流特性を図 2.5 に示した。マイクロ 波共振器の下端とサンプル表面の間の距離 Z は 7cm である。図 2.5 より,電圧-電 流特性の原点からのシフトが大きくないことから,2 枚の銅板の寸法は同じである と仮定した。その場合,以下の式を用いて原点付近における傾きから電子温度を求 められる。

$$\left(\frac{dI}{dV_d}\right) = \frac{eI_i}{2kT_e} \quad (2.3)$$

ここで、k はボルツマン定数、Te は電子温度、Liはイオン飽和電流である。結果 として、電子温度は 0.4eV 程度となった。この値はラングミュアプローブを用いた 電子温度計測の精度の限界に近い値である。そのため、距離 Z>7cm ではイオン飽 和電流に関する分解能が十分に得られず、この方法によって電子温度の距離 Z に対 する依存性を計測することはできなかった。しかしながら、本研究で用いるのはア フターグロープラズマには、電子は加速源を持たないため、電子温度は距離 Z に依 存して低下すると考えられる。したがって、距離 Z>7cm における電子温度は 0.4eV 以下だと考えられる。

シングルプローブ法を用いて得られた電圧-電流特性(イオン飽和電流領域)を図 2.6 に示した。イオンフラックスを算出する際に利用するイオン飽和電流 lpにはプ ローブ電圧 Vp=-50V を印加した時のプローブ電流値を用いた。

なお、イオン飽和電流として電極に流入するイオンはほぼ  $N_2$ \*によるものと考えられる。これは、本研究における窒素分子の解離度が $1 \times 10^{-5}$ 以下であり、窒素原子イオンの密度は無視できる程小さいためである。したがって、計算に用いるイオン質量には  $N_2$ \*の質量を用いた。

以上の方法で算出した  $N_2$ \*のフラックスのマイクロ波共振器の下端から観測位置 までの距離 Z に対する依存性を図 2.7 に示した。それに加えて、当研究室の過去の 研究成果より、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ および  $N(^4S^\circ)$ のフラックスの距離 Z 依存性を示した[112]。  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ および  $N(^4S^\circ)$ 密度は、それぞれキャビティリングダウン分光法 (CRDS)[113]および真空紫外吸収分光法(VUVAS)[114、115] によって計測した結果 である。また、計測粒子のフラックスは以下の式を用いて計算した。

$$\Gamma = \frac{n\bar{\nu}}{4} = \frac{1}{4}n \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (2.4)$$

ここで, **n** は計測粒子の密度, **k** はボルツマン定数, **T** は粒子温度, **M** は粒子の質量である。



図 2.5 Z=7cm の時のダブルプローブの電流・電圧特性



図 2.6 距離 Zを 7-12cm で変化させた場合のシングルプローブの電圧・電流特性



図 2.7 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>), N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub><sup>+</sup>フラックス計測結果[4]

#### 2.3.2 窒素分子 second positive system の発光強度分布

図 2.8 に, 2.2.3 節において述べた方法で計測した観測視線方向に線積分した窒素分子の 2nd positive system の発光強度分布 l(x)を示した。図 2.8(a)ではマイクロ 波共振器の下端と観測位置までの距離 Z が 7cm であり,図 2.8 (b)では Z=12cm の である。図に示すように,発光強度は x に対して急激に減少し,その特性長は距離 Z に依らず 3mm 程度だった。このことから,生成されたプラズマの直径を石英管 の直径と等しく, φ 8mm であると仮定し,2R=8mm とした。l(x)に対してアーベ ル変換を施すことで得られた発光強度の半径方向分布を図 2.9 に示した。図に示し た通り,窒素分子の 2nd positive system の発光強度の半径方向分布はマイクロ波 共振器の下端と観測点との距離によらず中心でピークを持つ分布となった。



図 2.8 (a) Z=7cm の時,および(b) Z=12cm の時の観測視線方向に線積分し た窒素分子の 2nd positive system の発光強度分布



図 2.9 (a) Z=7cm の時,および(b) Z=12cm の時の窒素分子の 2nd positive system の発光強度の半径方向分布

**2.3.3** リモート窒素プラズマが照射された **4H-SiC** の窒 化特性

図 2.10 に、プラズマ照射時間依存性を 1 分および 3 分とした場合に、窒化膜中の N の含有割合を示した。マイクロ波共振器の下端からサンプル表面までの距離 Z は 7cm および 12cm として、サンプル温度は成りゆきの温度として制御しなかった。また、分析には XPS を用いており、モノクロメータを用いて単色化した線源 AlK α の軟 X 線をサンプルに照射した。X 線のスポット径は照射時間が 1 分および 3 分の条件で、それぞれ φ 0.5mm および φ 3mm であり、照射中心を観測した。図 2.10 におけるエラーバーは、同じ方法で作成した別のサンプルを三枚分析した時の最大値最小値を示している。XPS における元素含有割合の分解能は一般的に 1at.%程度であることが知られており、窒化膜中の N の含有割合は、プラズマ照射時間依存しないことが分かった。このことから、1 分以上プラズマに暴露すること で窒化の進行は飽和すると考えられた。

図 2.11 に、マイクロ波共振器の下端からサンプル表面までの距離 Z を 7cm および 12cm として窒素プラズマを照射したサンプル表面の N、O、C、Si の含有割合を XPS を用いて測定した結果を示した。計測点は硝子管の中心軸直下にあたるサンプル上の位置であり、窒素プラズマの照射時間は 1 分である。また、X 線のスポット径は直径 3mm である。元素組成比は 3 枚のサンプルの平均値であり、エラーバーはその最大値と最小値を示している。距離 Z が近い方が N および O の含有割合が高く、C の含有割合が低かった。一方で異なる距離 Z において作成されたサンプルにおいて Si の含有割合に差はなかった。

図 2.12 に N の含有割合の面内分布を示した。図 2.12(a)はマイクロ波共振器下端 から基板設置位置までの距離 Z を 7cm とした場合における N の含有割合の面内分 布である。一方,図 2.12(b)は距離 Z を 12cm とした場合の N の含有割合の面内分 布である。どちらも窒素プラズマの照射時間は 3 分である。面内分布はステップを 2mm としてサンプル表面の 35 点で測定したデータに基づいて描いており,X 線の スポット径は直径 0.5mm である。図 5.1 と同様に,距離 Z を 7cm とした場合にお けるサンプル表面全体の N の含有割合は Z を 12cm とした場合と比較して高い。 それに加えて,Z を 7cm とした場合のサンプル表面の N の含有割合の空間分布は 窒素プラズマの照射中心にピークを持った分布となっている。一方で,距離 Z を 12cm とした場合のサンプル表面の N の含有割合は比較的均一な分布となった。

26

図 2.13 に XPS で分析した N1s の XPS スペクトルを波形分離した結果を示した。プラズマの照射時間は 3 分である。マイクロ波共振器下端から基板設置位置までの距離 Z は(a)で 7cm, (b)で 12cm である。スペクトルは gaussian-lorentZian 型の混合関数を用いて N-Si と N-O<sub>x</sub> に対応する二つのピークに波形分離した。図 2.13 からわかるように,距離 Z を 7cm とした場合に, Z=12cm の場合と比較して,サンプル中の窒素原子の結合は N-Si 結合が支配的となった。



図 2.10 窒素原子の含有割合のプラズマ照射時間依存性



図2.11 Z=7cmとZ=12cmの場合で窒素プラズマ照射されたSiC表面における(a)N, (b)O, (c)Cおよび(d)Siの含有割合



図 2.12 距離 Z を(a)7cm, (b)12cm とした時の N の含有割合の空間分布



図 2.13 距離 Z を(a)7cm, (b)12cm とした時 N1s の XPS スペクトル

図 2.14 にマイクロ波共振器の下端からサンプル表面までの距離 Z を 7cm および 12cm として窒素プラズマを照射したサンプル表面の N, O, C, Si の含有割合およ びチャネリング係数の深さ方向分布を RBS を用いて分析した結果を示した。チャ ネリング係数は結晶中の不純物や欠陥などにより 4H-SiC の結晶結晶構造から乱れ た割合を表しており、100%のときアモルファス構造を意味する。窒素プラズマの 照射時間は3分である。サンプルに照射される He<sup>+</sup>ビームの直径は3mm である。 測定範囲が最表面から 1-3nm であることから, サンプル上の1点で RBS を行う場 合,長時間のHe<sup>+</sup>照射によって表面がエッチングされてしまう。そのため,照射中 心近傍の9点に対してHe<sup>+</sup>照射を行うことで,エッチングによる表面へのダメージ を低減した。以上より、得られた9点の反射イオンのエネルギースペクトルの平均 を用いて, 元素組成比の深さ方向分布を求めた。図 2.14 に示したように, 距離 Z を 7cm とした場合の方が Z=12cm の場合と比較して N の含有割合が高い。この結 果は前節で示した XPS での分析結果と矛盾しない。それに加えて、距離 Z を 7cm とした場合の方が 12cm の場合と比較して窒化膜の存在深さが深い。また、窒化膜 となっている深さ領域のチャネリング係数が 100%であることから、この領域にお ける 4H-SiC の結晶性は完全にプラズマ照射前の 4H-SiC とは異なると言える。そ して、サンプル表面の C の含有割合が特に低下していることから、 リモート窒素プ ラズマの照射によってサンプル最表面が SiO2 化している。

図 2.15 に放電管を p-BN 管とした場合のマイクロ波共振器の下端からサンプル 表面までの距離 Z を 7cm および 12cm として窒素プラズマを照射したサンプル表 面の N, O, C, Si の含有割合およびチャネリング係数の深さ方向分布を RBS を用 いて分析した結果を示した。放電管材料として p-BN 管を用いた場合においても酸 素が窒化膜よりも深い領域に侵入した。放電管材料に p-BN を用いているため,石 英管を利用した場合と比較して,窒化処理中における放電管表面での酸素ラジカル の生成が抑制されている。しかし,サンプル最表面の酸化抑制効果は確認できなか ったことから,サンプル最表面の酸化膜形成は窒化処理中における石英管由来の酸 素ラジカルによる酸化ではなく,サンプルの大気解放時における酸化が主な原因で あると考えられた。



図 2.14 距離 Z を(a)7cm, (b)12cm とした時のサンプル表面の元素の含有割合およびチャネリング係数の深さ方向分布



図 2.15 放電管を p-BN 管として,距離 Z を(a)7cm, (b)12cm とした時のサンプル 表面の元素の含有割合およびチャネリング係数の深さ方向分布

図 2.16 にマイクロ波共振器の下端からサンプル表面までの距離 Z を 7cm および Z=12cm として窒素プラズマを照射したサンプル表面の重量密度を XRR を用いて 求めた結果を示した。この測定は外部の分析会社に委託して実施したが, XRR プ ロファイルおよびフィッティング曲線に関する報告を受けておらず, それらをここ に示すことはできなかった。無処理の 4H-SiC の重量密度は 3.21g/cm<sup>3</sup> である。図 2.16 より, リモート窒素プラズマに照射されたサンプル表面の重量密度は無処理 の 4H-SiC と比べて低下している。それに加えて, 距離 Z を 7cm とした場合の方が 12cm とした場合と比較して最表面(~1.1nm)における重量密度が高い結果となった。 一方で, 1nm 以上の深さ領域では重量密度は 12cm とした場合の方が 7cm とした 場合よりも高い結果となった。これは距離 Z によって窒化膜の形成する深さ領域が 異なることが原因である。



図 2.16 距離 Z を 7cm および 12cm とした場合の重量密度の深さ方向分布
## 2.4 各活性種フラックスの比較

 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ および  $N(^4S^o)$ フラックスのマイクロ波共振器の下端から観測位置までの距離 *Z*に対する依存性は 2.3.1 節で示した通りである。*Z*=12cm ではサンプルはフラックス が 7.9×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> となる  $N(^4S^o)$ が支配的となる窒素プラズマに暴露される。一方で, *Z*=7cm ではフラックスが 1.3×10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> となる  $N(^4S^o)$ とフラックスが 2.5×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> となる  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ が支配的となる窒素プラズマがサンプルに照射されることとなる。こ の時,距離 *Z* が 7cm の時の  $N(^4S^o)$ のフラックスは 12cm の時の 1.6 倍である。また, 当研究室の過去の研究成果より,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ および  $N_2^+$ の Si 表面窒化への寄与率は同程 度であることが分かっている[112]。そのため、本実験条件では  $N_2^+$ フラックスは他の活 性種と比較して桁違いに低く、窒化の重要活性種にならないと考えられた。

## 2.5 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)密度の空間分布に関する推定

ー般的に $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度の空間分布計測は非常に困難であることが知られている。 本研究では 2.3.3 節で述べた発光分光法の結果に基づき, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の密度の半径方 向分布を推定した。窒素分子の second positive system の発光強度は  $N_2(C^3\Pi_u)$ - $N_2(B^3\Pi_g)$ の電子状態間遷移よって単位時間・単位体積に発生する光子の数を表す。 自然放射では,光子数(発光強度)はアインシュタインのA係数と発光準位にある 粒子数の積で与えられる。そのため,発光強度は $N_2(C^3\Pi_u)$ 密度と比例関係にあり, その分布は $N_2(C^3\Pi_u)$ の密度分布を示す。

 $N_2(C^3\Pi_u)$ は,以下に示したように,基底状態の窒素分子の電子衝突励起,あるい  $k_2(A^3\Sigma_u^+)$ のセルフクエンチングによって生成する。

$$N_2(X^1\Sigma_u^+) + e \to N_2(C^3\Pi_u) + e$$
 (2.5)

$$N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+}) \to N_{2}(C^{3}\Pi_{u}) + N_{2}(X^{1}\Sigma_{u}^{+})$$
(2.6)

ここで,式(2.5)の反応のレート係数は,衝突断面積 σ および電子の速度 v を用いて以下のように表せる。

$$k(T_e) = \langle \sigma v \rangle = \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon}{2m_e}\right)^{1/2} \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) \,\mathrm{d}\varepsilon \quad (2.7)$$

図 2.17 に式(2.5)の反応の電子エネルギーに対する依存性を示した[17]。図 2.17

および式(2.7)を用いて電子衝突励起による N<sub>2</sub>( $C^{3}\Pi_{u}$ )生成の反応レート係数を算出 し,図 2.18 に示した。本研究で生成した窒素プラズマの電子温度は 2.3.1 節より 0.4eV である。電子衝突励起による N<sub>2</sub>( $C^{3}\Pi_{u}$ )生成の反応レート係数  $k_{1}$ は,図 2.16 より 5.3×10<sup>-22</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> である。これに対して,N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )のセルフクエンチングによ る N<sub>2</sub>( $C^{3}\Pi_{u}$ )生成の反応レート係数  $k_{2}$ は,1.5×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> である[18]。電子衝突励起 による N<sub>2</sub>( $C^{3}\Pi_{u}$ )生成の反応レート  $R_{1}$ および N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )のセルフクエンチングによる N<sub>2</sub>( $C^{3}\Pi_{u}$ )生成の反応レート  $R_{2}$ は、反応レート係数 k、N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )の密度  $N_{(A)}$ 、電子密 度  $n_{e}$ および N<sub>2</sub>( $X^{1}\Sigma_{u}^{+}$ )の密度  $N_{(X)}$ 以下の式を用いて算出した。

 $R_1 = k_1 N_{(X)} n_e = 6.5 \times 10^9 \,[\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}] \quad (2.8)$ 

 $R_2 = k_2 N_{(A)} N_{(A)} = 3.57 \times 10^{11} [\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$  (2.9)

式(2.8)および(2.9)の計算結果を比較すると、本研究で使用した窒素プラズマにおいて、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )のセルフクエンチングによる N<sub>2</sub>( $C^3\Pi_u$ )生成の反応レートは電子衝突励起による N<sub>2</sub>( $C^3\Pi_u$ )生成の反応レートの約 55 倍となる。このことから、本実験における N<sub>2</sub>( $C^3\Pi_u$ )の生成反応は式(2.22)で示した N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )のセルフクエンチングが支配的であると考えられた。したがって、窒素分子の second positive system の発光強度から得られた N<sub>2</sub>( $C^3\Pi_u$ )密度の空間分布は、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )密度の空間分布の二乗に比例する。一方で、2.3.3 節において、生成したプラズマ中の窒素分子の 2nd positive system の発光強度分布から得た N<sub>2</sub>( $C^3\Pi_u$ )密度の半径方向分布より、N<sub>2</sub>( $C^3\Pi_u$ )密度の半径方向分布より、N<sub>2</sub>( $C^3\Pi_u$ )密度の半径方向分布となることを示した。従って、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )密度の半径方向分布となることが示唆される。





図 2.18  $N_2(C^3\Pi_u)$ の電子衝突励起による反応レート係数

#### 2.6 窒素のドーズ量とサンプル表面の窒素量の比較

図 2.7 の結果より、 $N({}^{4}S^{\circ})$ および $N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}{}^{+})$ のフラックスから、窒素プラズマを3 分間照射した場合のサンプル表面への窒素原子のドーズ量を見積もると,距離Zに よらず 10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup> のオーダーとなった。これは N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)のフラックスが 1) N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )の フラックスと比較して高く,2)距離 Z に対する依存性が弱いためである。一方で, サンプル表面の窒素量は, RBS で取得した元素組成比の深さ方向分布(図 2.12)およ び XRR で取得した重量密度の深さ方向分布(図 2.13)から算出でき, Z=7cm にお ける窒化膜(~1.7nm)の重量密度を2.1g/cm<sup>3</sup>であるとすると,面密度は4×10<sup>-7</sup>g/cm<sup>2</sup> となる。同様にして, Z=12cm における窒化膜(~1.2nm)の重量密度を 1.8g/cm<sup>3</sup>で あるとすると、面密度は 2×10<sup>-7</sup> g/cm<sup>2</sup>となる。この値と、図 2.12 における同深さ 領域での N の含有割合を深さ方向で積分した結果を用いて単位面積あたりに存在 する窒素原子数が算出できる。Z=7cm の時および Z=12cm の時の単位面積あたり の窒素原子数は、それぞれ 1×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup> および 3×10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup> となった。この値は上 記で計算したドーズ量の0.1%以下である。 したがって,本研究の条件では,距離 Zによらず,  $N(^4S^\circ)$ および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のサンプル表面へのドーズ量はサンプル内部 の窒素量と比較して十分に高い。したがって、距離 Z によるサンプル内部の窒素量 の違いはドーズ量が原因ではないと言える。ここで、サンプルは窒化処理後に大気 暴露しているため、表面には酸化膜が形成されており、窒化膜中の窒素が脱離する ことで窒素の面密度が低下している。そのため、上記の計算ではサンプル内部の窒 素量を低く見積もっている可能性がある。しかし、サンプル表面におけるNの含有 割合が仮に 100%であったとしても、単位面積当たりの窒素原子数は 10<sup>15</sup>-10<sup>16</sup>cm<sup>-</sup> <sup>2</sup>のオーダーであるため, サンプル内部の窒素量が N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)のサンプ ル表面へのドーズ量を上回ることはない。

## 2.7 4H-SiC への各窒化活性種の寄与

2.4 節で述べたように、サンプルに照射した窒素プラズマは、Z=12cmでは N(4S°) が支配的となり、Z=7cmでは N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )および N(4S°)が支配的な活性種フラックス 組成を持つ。この時、Z=7cmの時の N(4S°)フラックスは 12cmの時の 1.6 倍であ る。一方で、2.6 節で述べたように、距離 Z によらずサンプル内部の窒素量は N(4S°) および N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )のサンプル表面へのドーズ量にと比較して著しく低い。従って、 2.3.3 節で述べた Z=7cmの時のサンプル中の N の含有割合が 12cmの場合よりも 高いことは、7cmの時に N(4S°)フラックスが 12cmの時の 1.6 倍となることが原因 ではなく、プラズマ中の活性種の組成の違いによるものであると考えられた。以上 の結果と図 2.7 および図 2.11 の比較から考えると、N(4S°)および N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )はどち らも 4H-SiC 表面の窒化に寄与していると考えられる。また、プラズマ中の N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )/N(4S°)フラックス比が窒化特性を決定する上で重要なパラメータである ことが考えられる。特に、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )/N(4S°)フラックス比の低い窒素プラズマと比較して4H-SiC 表面の窒化レートが高いことは、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )の 4H-SiC 表面窒化への寄与を強く示唆 している。

2.5 節で述べたように、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ 密度の空間分布は中心でピークを持つ分布であることが推定できた。即ち、Z=7cmの時にみられた図2.12(a)に示すような窒素プラズマの照射中心にピークを持つようなNの含有割合の空間分布は $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ 密度の空間分布が原因であると考えられる。一方、 $N(^4S^o)$ 密度はその寿命の長さから空間分布を持たないと考えられる。したがって、Z=12cmの時にみられた図2.12(b)に示すような均一なNの含有割合の分布は $N_2(A^3\Sigma_u^*)/N(^4S^o)$ フラックス比が $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の窒化への寄与が無視できるほど低く、 $N(^4S^o)$ による窒化が支配的であることが考えられる。

図 2.14 および図 2.15 より,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ は酸化層よりも深い領域における窒化膜の 形成に有利であると考えられた。特に, Z=7cmの時にみられた図 2.14(a)および図 2.15(a)では酸素の存在する深さが窒素の存在する深さ以下であることから,これら の窒化膜は深い領域への酸素の拡散を抑制している可能性がある。このことは図 2.13 に示した N1s の XPS スペクトルからも Z=7cm とした時の窒化膜の窒素の結 合において N-Si 結合が支配的であることと矛盾しない。それに加えて,図 2.16 に 示したように距離 Z が 7cm の時に窒化膜の重量密度が 12cm の時と比較して高い こともこの結果を支持している。

2.3.3 節における XRR の分析結果において述べたように, 窒素プラズマの照射さ れたサンプル表面の重量密度は  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N({}^4S^\circ)$ フラックス比(距離 Z)によらず低下 した。これは窒素プラズマの照射によって SiC 表面で生成された HCN や  $C_2N_2$  な どの揮発性分子が脱離することが重量密度低下の原因であることが考えられる。一 方で, Z=7cm とした場合に 12cm とした場合と比較して重量密度の低下が抑制さ れている。

以上より, N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)/N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)フラックス比を制御する事で, 1)窒化膜中の窒素量, 2)窒化膜の膜厚, 3)窒化膜中の窒素の結合状態,および, 4)サンプル表面の重量密 度を制御できることが示された。

#### 2.8 2章の結論

本章では、 4H-SiC 表面の窒素による不働態化を目標として、マイクロ波プラズ マのアフターグローガスを用いた 4H-SiC 表面の窒化処理を行った。プラズマ診断 の結果より、マイクロ波共振器-サンプル表面間の距離 Z に依存して  $N_2(A^3\Sigma_u^*)/N(^4S^o)$ フラックス比が大きく減少した。一方で、 $N_2^*$ フラックスは他の活性粒子を比 較して無視できるほど小さかった。これらの結果と窒化特性を比較することで、窒 化処理における  $N(^4S^o)$ および  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の寄与が明らかとなった。それに加えて、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)/N(^4S^o)$ フラックス比を変化させることで窒化特性を制御できることが明 らかとなった。

しかし、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^\circ)$ フラックス比によらず、窒素プラズマの照射されたサ ンプル表面の重量密度が低下した。これは窒素プラズマの照射によってサンプル表 面で生成された HCN や  $C_2N_2$ などの揮発性分子が脱離することが重量密度低下の 原因であることが考えられ、改善を要する。

# 第3章 リモート窒素プラズマにおける活性種組成の制御

## 3.1 はじめに

第2章では、マイクロ波窒素プラズマの空間アフターグローにおいて、得られたプラ ズマ診断の結果および窒化特性から、各活性種の4H-SiC窒化への寄与を調べた。結果と して、N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )/N( $^{4}S^{o}$ )フラックス比を制御する事で窒化特性を制御できることが示唆さ れた。特に、N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )/N( $^{4}S^{o}$ )フラックス比の高い窒素プラズマを用いた窒化処理では重 量密度および窒素の含有割合が高い窒化層が形成されている。したがって、窒素プラズ マ中のN<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )/N( $^{4}S^{o}$ )フラックス比を制御する技術は、今後のSiC MOSFETのゲート 絶縁膜-キャリア領域界面の窒化層形成のためのプロセス技術の発展に大きく寄与する 可能性がある。本章では、N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )の真空容器壁面での生成・損失プロセスに着目し、 放電管壁面を加熱することでN<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )の真空容器壁面での生成・損失プロセスに着目し、 た述べる。Guerraらによる研究成果より、窒素プラズマのアフターグロー領域における N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )の生成プロセスはV-V pumping-up mechanismが支配的である[117]。一方で、 N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )の損失プロセスの一つとして振動励起状態窒素分子N<sub>2</sub>( $X'\Sigma^{*}_{g}$ ,v)によるクエン チングが考えられる。

 $N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v) + N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, w) \to N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v+1) + N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, w-1) \quad (3.1)$  $N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v \ge 39) + N({}^{4}S^{o}) \to N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N({}^{2}D) \quad (3.2)$  $N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v \ge 5) \to N_{2}(B^{3}\Pi_{g}) + N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}) \quad (3.3)$ 

式(3.1),および式(3.2)はV-V pumping -up mechanismによる $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の生成プロセス を示しており,式(3.3)は $N_2(X'\Sigma^+_{g}, v)$ による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の損失プロセスを示している[118]。 これらの式から, $N_2(X'\Sigma^+_{g}, v)$ の $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 生成・損失への寄与が大きいことが分かる。こ のことから, $N_2(X'\Sigma^+_{g}, v)$ 密度を制御する事で, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度を変化させることを構想し た。また, $N(^4S^\circ)$ ,および $N_2(X'\Sigma^+_{g}, v)$ は放電管表面に衝突する際に余剰エネルギーを壁 面内に放出することで,以下の式の反応を起こす。  $N + N + \text{wall} \rightarrow N_2 (X^1 \Sigma_g^+, v) + \text{wall} \quad (3.4)$  $N_2 (X^1 \Sigma_g^+, v) + \text{wall} \rightarrow N_2 (X^1 \Sigma_g^+, v - n) + wall \quad (3.5)$ 

式(3.4),および式(3.5)はそれぞれN(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)の放電管表面(wall)での再結合,および N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>g, v)の放電管表面での振動緩和を意味している[117]。これらの反応式には,再結 合および脱励起による放電管表面から反応粒子へのエネルギーの流入が含まれている。 したがって,放電管温度を変化させることで,これらの反応のレート係数を制御するこ とが期待できる。この効果によって,プラズマ源を変えずにN<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)/N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)のフラック ス比の制御の実現を目指す。

## 3.2 実験方法

#### 3.2.1 プラズマ発生装置,および放電管加熱機構

本研究では、プラズマ源にマイクロ波窒素プラズマの空間アフターグローを使用 した。その構造などについては 2.2.1 節において述べたので、詳細は割愛する。2.2.1 節からの変更点として、レーザー誘起蛍光法(LIF)[119]や VUV 吸収分光法(VUVAS) を行うために、トランスファーロッド、ロードロックチャンバー、およびマニピュ レータといったサンプル搬送、および保持に必要とされる装置取り外し、石英窓、 ECR プラズマ源、分光器に換装した。また、放電管の周囲に加熱機構を組み込ん だ。加熱機構の構造を図 3.1 に示した。メインチャンバーに枝管として取り付けら れた石英管の周囲にカンタル線をスパイラル加工して設置した。このカンタル線に 0-300W の電力を印加することで熱源とし、その輻射熱によって放電管を加熱した。 放電管の温度は側面に取り付けた熱電対によって計測した。結果として、放電管温 度は 400℃程度まで加熱することが可能となった。以下では、マイクロ波共振器の 下端から計測点までの距離を Z、カンタル線コイルの下端からサンプル表面(観測 点)の距離を Zとする。距離 Z の可動域を最大限利用するために、以下の実験はす べて Z=7cm の位置で行った。



図 3.1 実験装置の概要

#### 3.2.2 LIF による N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)密度計測の原理および実験装置

レーザー誘起蛍光法(LIF)は、被測定粒子の二つの異なるエネルギー準位のエネル ギー差に相当する波長のレーザー光を入射し、低励起準位にある粒子を高励起準位 に励起し、その粒子が脱励起する際に放射する蛍光を観測する方法である。LIF は、 計測するプラズマにおける励起前の被測定粒子の密度に比例するので、レーザー光 を用いて励起する活性種として、その基底状態を選ぶことで、プラズマ中の被測定 粒子の相対密度を求めることができる。前述したように、当研究室の過去の研究成 果として同じ実験装置、実験条件における  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 絶対密度を CRDS で測定して いるため、ここで求めた相対密度を用いて放電管温度を制御した場合のアフターグ ロー領域における  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の絶対密度が算出できる。

図 3.2 および図 3.3 に本研究で用いた LIF における吸収と蛍光放出に関与するエ ネルギー準位図[120],および、レーザー誘起蛍光法の測定装置を示した。波長を 618.624nm に設定した 10HZ の繰り返し周波数で駆動している OPO レーザーを 三個のプリズムおよび絞りを用いてレーザー断面積を 1cm<sup>2</sup> に整形した後に窒素プ ラズマの空間アフターグローに入射した。レーザー光によって N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ , v''=0)は N<sub>2</sub>( $B^3\Pi_g$ , v'=4)励起される。この時、励起された N<sub>2</sub>( $B^3\Pi_g$ , v'=4)は自然放射によって N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ , v''=2)に脱励起する。また、励起された N<sub>2</sub>( $B^3\Pi_g$ , v'=4)は,他の窒素分子と 衝突することで、双方の粒子の励起準位が変化する(V-V energy transfer)ことが考 えられる。しかし、本研究で扱うような低圧プラズマでは粒子の衝突数は十分に低 く、V-V energy transfer の影響は無視できる程小さいと仮定した。本研究では、LIF 光を透過波長 749.9 ± 10 nm の干渉フィルタを介して石英レンズを用いて光ファ イバー上に集光し、分光器を通すことで、N<sub>2</sub>( $B^3\Pi_g$ , v'=4)が N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ , v''=2)に脱励起 する時の LIF 光(750.4nm)以外の発光を十分に除外できる条件で実験を行った。分 光器を通した LIF 光は光電子増倍管(PMT)を用いて検出した。



図 3.2 エネルギー準位図[120]



図 3.3 実験装置図

#### 3.2.3 VUV 吸収分光法による N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)密度計測の実験装置

N(4S<sup>o</sup>)の密度計測に適用した VUV 吸収分光法(VUVAS)[121,122]のための実験装 置を図 3.4 に示す。測定対象のリモート窒素プラズマを生成するメインチャンバー の一端に ECR(Electron Cyclotron Resonance) 窒素プラズマ源を設置した。もう 一端には VUV 分光器を設置した。それぞれの真空容器は MgF2 窓で分離されてお り, 独立して真空排気されている。光源の ECR プラズマは石英管の周囲にリジタ ノコイルを設置し、2.45GHZのマイクロ波を供給することで生成した。ECR 放電 に必要な磁場は放電管の周囲のコイルを用いて発生させた。本測定では ECR プラ ズマ中の窒素原子の線スペクト発光(<sup>4</sup>S<sup>°</sup>-4</sup>P)を光源として用いる。この時, ECR プラズマ中の窒素原子によってこの線スペクトル発光が吸収される現象が起こる。 この現象を自己吸収と呼び, 真空紫外吸収分光法によって測定される窒素原子密度 の精度を低下させる。本研究ではその影響を極力少なくするためにマイクロ波の供 給電力を 50W, ガス圧を 0.5×10<sup>-3</sup>Torr として ECR プラズマを生成した。メインチ ャンバーを透過した光源の ECR プラズマの発光は、VUV 分光器により特定の波長 に分解して、光電子増倍管によって増幅した光電流を計測した。自己吸収を低減す るための放電条件決定方法,および吸収率から N(4S<sup>e</sup>)密度を求める方法に関しては 3.3 節にて述べる



図 3.4 VUV 吸収分光法の実験装置図

## 3.3 ECR プラズマ生成条件と吸収率の関係

光源として ECR プラズマ中の窒素原子の発光を用いた場合に,その発光が ECR プ ラズマ中の窒素原子によって吸収されてしまう事を自己吸収と呼ぶ。自己吸収が大きい 条件で測定を行う場合,光源のスペクトルはガウス型でなくなり,吸収率が低く測定さ れてしまう。この自己吸収の影響を定量的に評価し,補正するのは複雑かつ困難である ため,測定を行う場合には自己吸収の影響を十分に除去できる条件を調べる必要がある。 自己吸収を低減するには低ガス圧・低電力での放電を行う事で,ECR プラズマ中の窒 素原子密度を極力小さくすることが求められるが,このことはプラズマの生成しやすさ とトレードオフの関係にある。したがって,ガス圧および供給電力を変化させて吸収率 を計測することで,放電可能な範囲で自己吸収の影響を除外できる条件を調べた。ここ で,測定される窒素原子の線スペクトル発光がマイクロ波窒素プラズマに吸収されると きの吸収率 A はプラズマ透過前後の ECR プラズマの発光強度 h および h を用いて以下 の式で表せる。

$$A = 1 - \frac{I_t}{I_0} \quad (3.6)$$

自己吸収の影響を評価するために距離 Z を 12cm としてプラズマを生成し, ECR プ ラズマのガス圧を変化させて吸収率 A を測定した。結果を図 3.5 に示した。図に示すよ うに, ECR プラズマのガス圧を 1mTorr 以上の場合に, ECR プラズマの供給電力によ らず吸収率が著しく低下した。このことはガス圧が 1mTorr 以上では自己吸収の影響が 無視できない程大きいことを示している。図 3.6 に 0.5, 0.6, 0.8mTorr とした時の吸収 率の供給電力依存性を示した。図に示すように、ガス圧が 0.5 および 0.6mTorr の時は, 供給電力に対して吸収率はほぼ変化せず, 0.5 程度となった。このことから、ガス圧が 0.6mTorr 以下であれば自己吸収によるリモート窒素プラズマ中の N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)密度計測に影 響しない程度まで十分に低減されると考えられる。以上より、本測定ではガス圧 0.5mTorr および供給電力 50W とした。



図 3.5 ECR プラズマ中の自己吸収の影響による窒素原子の線スペクトル発光の吸収 率の ECR プラズマの窒素ガス圧力依存性



図 3.6 ECR プラズマ中の自己吸収の影響による窒素原子の線スペクトル発光の吸収率の ECR プラズマの供給電力依存性

Terms	Wavelength (nm)	Transition Probability (×108 s-1)	g" – g'
4 <b>S</b> 0 4 <b>D</b>	119.955	4.01	4-6
$3^{\circ} - 7^{\circ}$	120.022	3.99	4-4
(ground state)	120.071	3.98	4-2

表 3.1 窒素原子の吸収線

測定される窒素原子の線スペクトル発光がマイクロ波窒素プラズマに吸収されると きの吸収率AはECRプラズマ中の窒素原子の線スペクトル発光のラインプロファイル 関数 f<sub>4</sub>(v),吸収体の吸収ラインプロファイル関数 f<sub>4</sub>(v),および中心周波数の吸収係数 k を用いて以下の式で表せる。

$$A = 1 - \frac{\int (f_{s1}(v) \exp[-kf_{a1}(v)l] + f_{s2}(v) \exp[-kf_{a2}(v)l] + \cdots)}{\int \{f_{s1}(v) + f_{s1}(v) + \cdots\} dv}$$
(3.7)

計測に用いた波長, アインシュタインの A 係数, および統計重率を表 3.1 に示した [123]。表 3.1 に示したように, 基底状態窒素原子の  ${}^4S^\circ - {}^4P$  遷移には三本の吸収線が 存在する。しかし, これらの吸収線の波長間隔は非常に狭く,分光器を用いた分離は困 難である。したがって,本実験では 120.0nm 中心波長として 3 本の吸収線を計測した。 前述したように自己吸収の影響を極力除外できる条件で計測を行っているため,式(3.7) におけるラインプロファイル関数  $f_6(v)$  および  $f_6(v)$ はガウス関数と仮定できる。当研究 室の過去の研究成果において ECR プラズマ中の N<sub>2</sub>( $C^3\Pi_g$ )の回転温度は 400±50K 程度 であることが分かっている[112]。そのため,本研究では窒素原子温度は N<sub>2</sub>( $C^3\Pi_g$ )の回 転温度と等しいと仮定して,この値を N ラジカル温度としてラインプロファイル関数 の計算に用いた。

ECR プラズマのガス温度を 400K と仮定し、観測対象のリモート窒素プラズマの窒素原子温度を 900-1300K と仮定したときの  $N({}^4S^{\circ})$ の吸収率と密度の関係を図 3.7 に示す。ここで、後述する窒素分子の second positive system の発光分光計測により、リモート窒素プラズマ中の  $N_2(C^{3}\Pi_g)$ の回転温度の回転温度が 1100±100K 程度であることが分かっている。したがって、以下の  $N({}^4S^{\circ})$ 密度の計算では、リモート窒素プラズマ中の窒素原子温度を 1100K と仮定して計算を行った。

図 3.8(a), (b)にそれぞれ放電管温度を変化させたときの N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>), および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)密

度を計測した結果を示した。マイクロ波共振器と計測位置の間の距離 Z は 13cm である。 $N(^4S^\circ)$ の密度は放電管温度依存せずほぼ一定となった。一方で、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ 密度は放電管温度に依存して低下した。すなわち、放電管温度の上昇に伴い、窒素プラズマのアフターグロー中の $N_2(A^3\Sigma_u^*)/N(^4S^\circ)$ フラックス比が変化した。



図 3.7 N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)の吸収率と密度の関係(ECR プラズマの窒素原子温度が 400K, 観測 対象のリモート窒素プラズマの窒素原子温度が 900-1300K のとき)



図 3.8 (a) N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)密度,および(b) N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)密度の放電管温度依存性

図 3.9 に, 放電管温度を 30-400°C とした場合の N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )密度の距離 Z に対する依存 性を示した。マイクロ波共振器と計測位置の間の距離 Z は 12-14cm である。全ての放 電管温度で N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )密度は距離 Z に対して指数関数的に減少した。しかしながら, N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )密度減少の傾きは放電管温度の上昇に対して,緩やかになっている。このこと は, N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )の損失周波数が低下することを示している。



図 3.9 異なる放電管温度における N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>4</sub><sup>+</sup>)密度の距離 Zに対する依存性

## 3.5 活性種の輸送メカニズムに関する検討

 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の密度は放電管温度に対して減少した。このことは、放電管加熱による  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の生成周波数の減少、あるいは損失周波数の増加を意味している。しかし、図 3.9 の結果より、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の損失周波数は放電管温度に対して減少する結果となった。 したがって、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 輸送のメカニズムを解明するためには、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の放電管表面で の損失と気相での損失を切り分けて考える必要がある。

#### 3.5.1 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の損失周波数

図 3.9 を用いて  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の損失周波数を算出する。各温度における  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ 密度の距離 Z に対する依存性のグラフにおいて,指数関数によるフィッティングを行った。フィッティングの結果から、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ 密度が 1/e 倍になる時の距離(減衰長) が算出できる。一方で、本研究における窒素ガスの平均流速は 159m/s である。算 出した  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ 密度の減衰長を平均流速で割ることで、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の損失周波数を 算出できる。結果を図 3.10 に示した。

図 3.10 に示したように、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の損失周波数は放電管温度に対して減少した。 ここで、本研究における  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の損失過程として放電管表面での損失、および 気相中でのクエンチングが考えられる。しかし、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の生成に必要なエネルギ ーに対して放電管温度は十分に低いため、放電管表面での  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の損失周波数 が温度に依存して減少することは考え難い。一方で、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ は気相中において、 基底状態の窒素分子  $N_2(X^1\Sigma_g^*, v=0)$ 、原子状窒素  $N(^4S^\circ)$ 、および  $N_2(X^1\Sigma_g^*, v\geq 5)$ と の衝突によるクエンチングが考えられる。

 $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N({}^4S^o) \rightarrow N_2 + N(P) \quad (3.8)$ 

 $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_q^+) \to N_2^* + N_2(X^1\Sigma_q^+)$  (3.9)

 $N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+}) + N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v \ge 5) \to N_{2}(B^{3}\Pi_{g}) + N_{2} \quad (3.10)$ 

式(3.8)-(3.10)はそれぞれ窒素分子 N<sub>2</sub>( $X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v=0$ ),原子状窒素 N( ${}^{4}S^{\circ}$ ),および N<sub>2</sub> ( $X^{1}\Sigma_{g}^{+}, \geq 5$ )による N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )の脱励起の反応式である。プラズマ源で生成された N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )は,アフターグロー領域においてこれらのクエンチング反応により損失す ることから,N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )密度の損失周波数は

$$f_{LOSS}^{N_2(A^3\Sigma_u^+)} = k_{ex}^{N(^4S)} [N(^4S^o)] + k_{ex}^{N_2(X^1\Sigma_g^+)} [N_2(A^3\Sigma_u^+)] + k_{ex}^{N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu \ge 5)} [N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu \ge 5)] \quad (3.11)$$

と計算できる。ここで、 $k_{ex}^{N(4so)}$ ,  $k_{ex}^{N_2(x^1\Sigma_g^1)}$ , および $k_{ex}^{N_2(a^3\Sigma_v^1)}$ は損失反応式(3.8)-(3.10)のレート係数であり, それぞれ 5×10<sup>-11</sup> (cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>), (2.6–370)×10<sup>-18</sup> (cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>), および 3×10<sup>-11</sup> (cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>)である[118,124]。図 3.8(a)より、N(<sup>4</sup>S<sup>0</sup>)密度は放電管温度 に依らず 10<sup>11</sup>(cm<sup>3</sup>)のオーダーであることから、N(<sup>4</sup>S<sup>0</sup>)との衝突によるクエンチン グ周波数は数 s<sup>-1</sup> と見積もることができる。また、基底状態の窒素分子密度は窒化 処理中のメインチャンバー内の圧力から計算でき、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_v^+$ )との衝突によるクエン チング周波数は 10<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>程度となる。これらの値は図 3.10 の損失周波数と比較して 著しく小さいため、N(<sup>4</sup>S<sup>0</sup>)および基底状態の窒素分子による N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_v^+$ )のクエンチン グに対する寄与は、本研究の窒素プラズマにおいて無視できるほど小さいと考えら れる。



図 3.10 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の損失周波数

#### 3.5.2 N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v≧5)密度に関する推定

本研究で用いた窒素プラズマ中の  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \ge 5)$ の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ クエンチングに対する寄与を調べるために  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \ge 5)$ の密度を推定した。

図 3.11 に窒素分子の second positive system のスペクトルを示した。石英管温 度は 100℃であり,発光スペクトルは 2400 Grooves/mm の回折格子を有する分光 器で測定した。窒素分子の second positive system の発光スペクトルの計算には, スペクトルシミュレーションソフト Specair を使用した[125,126]。計測した発光 スペクトルに対してシミュレーションで算出したスペクトルをフィッティングす ることで回転温度および振動温度を見積もることができる。結果として,放電管温 度を 100℃に加熱した場合のマイクロ波窒素プラズマの空間アフターグロー領域 におけるプラズマ中の N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) の回転温度は 1100±100 K 程度であり,振動温度 は 3350±50 K 程度であることが分かった。同様に,放電管温度が 30, 150,および 200℃の場合には,回転温度,および並進温度は 1100±100 K 程度であり,振動温 度は,それぞれ 3950±50 K, 3150±50 K,および 2850±50 K であることがわかっ た。このことは,放電管加熱によって高い振動励起状態の N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>)密度が減少した ことを示している。

 $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ が $N_2(C^3\Pi_u)$ と同じ振動温度を持つとすれば、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \ge 5)$ の密度を 推定することができる。ここで、振動励起状態の各励起準位における密度分布は BoltZmann 分布に従うと仮定できる。したがって、振動励起状態が5以上となる基 底状態窒素分子の密度のv=0準位に対する割合は

$$\left[ N_2 \left( X^1 \Sigma_g^+, \nu \ge 5 \right) \right] / \left[ N_2 \left( X^1 \Sigma_g^+, \nu = 0 \right) \right] = \sum_{\nu \ge 5} \left[ -\frac{E_\nu}{kT_\nu} \right] \times 100 \quad [\%] \quad (3.12)$$

と表せる。ここで, *k*はボルツマン定数, *T*<sub>v</sub>は振動温度, *E*<sub>v</sub>は準位 vの振動エネル ギーである。図 3.12 に N<sub>2</sub> ( $X^{1}\Sigma_{g}^{*}$ ,  $v \ge 5$ )の密度の放電管温度依存性を示した。N<sub>2</sub> ( $X^{1}\Sigma_{g}^{*}$ ,  $v \ge 5$ )の密度は放電管温度に対して減少した。見積もった密度と 3.5.1 節に 記載した N<sub>2</sub> ( $X^{1}\Sigma_{g}^{*}$ ,  $v \ge 5$ )による N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )のクエンチングレート係数より, クエン チング周波数を算出した結果を図 3.13に示した。算出したクエンチング周波数は, 特性長から算出した N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )の総損失周波数とほぼ同じオーダーを示しており, 本研究のマイクロはプラズマのアフターグローガスにおける N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )の損失プロ セスでは N<sub>2</sub> ( $X^{1}\Sigma_{g}^{*}$ ,  $v \ge 5$ )によるクエンチングが支配的であることを示した。一方 で, 放電管温度に依存して損失 (クエンチング) 周波数が低下する傾向も良く一致 していることから、気相中における放電管温度に依存した  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の損失周波数の低下は放電管加熱の影響で  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$ 密度の減少に起因することを示した。



図 3.11 マイクロ波窒素プラズマの空間アフターグロー領域 の N2 second positive system の発光スペクトルと計算によるスペクトル



図 3.13 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup> $\Sigma_{u}$ <sup>+</sup>)の特性長から算出した総損失周波数,および N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup> $\Sigma_{g}$ <sup>+</sup>,  $v \geq 5$ )に よるクエンチング周波数の放電管温度依存性

#### 3.5.3 活性種の輸送メカニズムに関する考察

実験で得られた結果と前節で述べた考察に基づき,放電管加熱を行った場合の N( $^4$ S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )のマイクロ波窒素プラズマの空間アフターグロー領域にお ける輸送メカニズムについて述べる。まず,図 3.8(a)より,N( $^4$ S<sup>o</sup>)密度は放電管温 度に依存せず,概ね一定の値となった。このことは,N( $^4$ S<sup>o</sup>)の生成・損失周波数に 対して放電管温度の影響が大きくないことを示唆している。しかし,式(3.4)に示し たように,N( $^4$ S<sup>o</sup>)は放電管表面で再結合し,基底状態の窒素分子が生成する。その ため,生成した基底状態の窒素分子の振動準位が放電管加熱によって変化している 可能性がある。一方で,図 3.8(b)および図 3.9 より,放電管温度に依存して 1) N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )密度は減少し,2) N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )の損失周波数は低下した。このことは一見 矛盾した結果であるが,放電管加熱領域と活性種密度の計測点が異なることが原因 であると考えられた。したがって,放電管加熱を行った場合の N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )の輸送の メカニズムを検討するには,1) ヒーター上流域,2) 放電管(加熱)領域,および 3) ヒーター下流域に分けて現象を整理する必要がある。

ヒーター上流域では、プラズマ中の活性粒子は放電管加熱の影響を受けないため、 その密度は放電管温度に依存しないと考えられる。その後、ヒーターによって放電 管が加熱された領域(加熱領域)を通過する際に活性粒子は気相中の反応によって失 活することが考えられる。前述したように、放電管温度に依存して N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>4</sub>)が減 少したことから,加熱領域における N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>4</sub>)の損失レートが放電管加熱によって 増加したと考えられる。この時,気相中でクエンチャーが増加することで N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) が脱励起した可能性がある。残念ながら、加熱領域はマイクロ波共振器およびメイ ンチャンバーに周囲を覆われており、光学的なアプローチを用いた活性種密度の測 定が困難であったため、気相中でのクエンチャーの増加による脱励起、および振動 温度の低下による N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>4</sub><sup>+</sup>)の生成レートの低下について考察した。前節で述べた ように  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のクエンチャーとして、 $N({}^4S^\circ)$ 、 $N_2(X^1\Sigma_q^+, v=0)$ 、および  $N_2(X^1\Sigma_q^+, v=0)$ v≧5)が考えられるが、N(4S<sup>o</sup>)密度は放電管温度に依存せず、N<sub>2</sub> (X<sup>1</sup>Σ<sub>a</sub><sup>+</sup>, v=0)に関し てもガス温度(回転温度)が放電管温度に依存しないことから図 3.6(b)のような結果 の要因となるほど増加しているとは考え難い。一方で, N<sub>2</sub> (X<sup>1</sup>Σ<sub>q</sub><sup>+</sup>, v≧5)/ N<sub>2</sub> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v=0)が 6%程度あれば, 放電管加熱による N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の損失を説明することが できる。式(3.13)より, N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>a</sub><sup>+</sup>, v≧5)/N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>a</sub><sup>+</sup>, v=0)が6%となる時の振動温度は 0.4-0.5eV 程度であり、前節で見積もったアフターグロー領域における振動温度と

比較して加熱領域における振動温度が 10%程度高ければ良いことが分かる。一方 で、3.1節で述べたように、気相における N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )の生成プロセスは V-V pumpingup mechanism が支配的であり、加熱領域の振動温度がアフターグロー領域の振動 温度と同様に放電管加熱に対して低下する、すなわち N<sub>2</sub>( $X^1\Sigma_g^*$ ,  $v \ge 39$ )の密度が低 下することで N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )の生成レートが低下ことでも N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )の損失は説明できる。 以上のことから、加熱領域における N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )の損失は N<sub>2</sub>( $X^1\Sigma_g^*$ ,  $v \ge 5$ )によるクエ ンチング、あるいは加熱領域における振動温度の低下による N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )の生成レー ト低下に起因していることを示唆している。ここで、N<sub>2</sub>( $X^1\Sigma_g^*$ ,  $v \ge 5$ )の増加は前述 した N( $^4S^\circ$ )の再結合、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )が放電管表面で失活した時に生成される N<sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^*$ , v=0)が放電管加熱によって高い振動準位となるなど複数の反応を検討する 必要があり、今後の研究を要する。最後に、ヒーター下流域では気相中での損失が 支配的となる。3.5.1 節で述べたように、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^*$ )の特性長から求めた損失周波数 が、放電管温度に依存して低下したことは、この領域における N<sub>2</sub>( $X^1\Sigma_g^*$ ,  $v \ge 5$ )密度 の減少に起因することが示唆された。

## 3.6 3章の結論

本章では、マイクロ波窒素プラズマの空間アフターグローにおいて放電管加熱による プラズマ中の活性種の制御を試みた。放電管管加熱によって  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ は減少した。そ れに対して  $N(^4S^o)$ は放電管温度依存性を持たなかった。これらの結果は、放電管温度を 制御する事でプラズマ中の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^o)$ フラックス比が制御できることを意味して いる。また、上記の結果と  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の特性長から算出した損失周波数より、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の損失周波数の低下は  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \ge 5)$ 密度の放電管加熱による減少に起因しているこ とが明らかとなった。一方で、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度の放電管加熱による減少は  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \ge$ 5)密度の加熱領域における急激な増加、あるいは加熱領域における振動温度の低下によ る  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の生成レート低下が考えられるが、現状の装置の構造上、加熱された領域 における活性種密度の測定は困難であり、今後の研究を要する。

## 第4章 リモート窒素プラズマによる 4H-SiC 窒化におけるサンプル冷却の効 果

## 4.1 はじめに

第3章では、マイクロ波窒素プラズマの空間アフターグローにおいて、放電管加熱を 行う事によって、N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)/N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)比が制御できることを明らかにした。一方で、2章で は本研究の窒化処理における課題として、窒化処理を行ったサンプル表面の重量密度の 低下、および、表面からの炭素の脱離が指摘された。これらの原因は窒素プラズマの照 射によってSiC表面で生成されたHCNやC<sub>2</sub>N<sub>2</sub>などの揮発性分子が脱離することである と考えられる[127]。本章では、窒化処理中におけるサンプル冷却の効果を調べた。HCN やC<sub>2</sub>N<sub>2</sub>といった揮発性の窒化物の蒸気圧が無視できる温度までサンプルを冷却するこ とで、HCNおよびC<sub>2</sub>N<sub>2</sub>などの揮発の抑制を期待した。低温窒化のアイディアは、低温エ ッチング[128]に影響されて着想したものだが、表面改質プロセスを低温で行うという のは通常の発想とは逆の方向性であると言える。本章では、低温窒化によって窒化特性 が改善した点について述べる。

## 4.2 実験方法

本研究では、プラズマ源にマイクロ波窒素プラズマを用い、その空間アフターグロー (リモート窒素プラズマ)を 4H-SiC に照射した。その詳細は 2.2.1 節において述べたの で、詳細は割愛する。2.2.1 節からの変更点として、以下の二点がある。1 点目は、放電 管材料を石英から p-BN に変更した点であり、p-BN 管の内径は石英管と同じ直径 8mm とした。2 点目は、サンプル冷却機構を組み込んだ点である。サンプル冷却機構の装置 図を図 4.1 に示した。真空容器内に液体窒素溜まりを設置し、サンプルフォルダーと液 体窒素溜まりを無酸素銅のリボンで接続することにより、SiC 基板を冷却した。この方 法により、真空排気時(真空度 5×10<sup>-8</sup>Torr)において、サンプル温度を-150℃以下まで冷 却することが可能となった。図 4.2 に示したように、マニピュレーター先端のサンプル

フォルダー付近に k 型熱電対を設置し、サンプル温度を測定した。図 4.3 に真空排気時 におけるサンプル温度の時間変化を示した。時間軸の原点は液体窒素の流入を開始した 時刻である。サンプル温度が-150℃程度で一定となった後に窒素ガスを 0.5Torr のガス 圧で導入し、プラズマが生成すると、サンプルの温度は 10 分かかって-110℃まで増加 した。本実験ではサンプル温度を-63≤7s≤-58℃,および-145≤7s≤-117℃の間に制御す るために間欠的にプラズマ照射を行った。ここで、Ts は熱電対で計測したサンプル温 度である。間欠照射時のプラズマの照射時間は5分間であり、プラズマの生成と液体窒 素による冷却を交互に4回行う事で合計で20分間サンプルに窒化処理を行った。窒化 処理後のサンプルは、ロードロックチャンバーに搬送し、窒素雰囲気において常温まで 放置し、その後大気に取り出して分析装置に搬送した。分析には2章で用いた方法と同 様にX線光電子分光法(XPS),高分解ラザフォード後方散乱分光法(HRRBS),およびX 線反射率法(XRR)を用いて,窒化処理したサンプル表面の各元素(O, N, Si, C)の含有 割合およびサンプル表面に重量密度を計測した。これらの結果から, マイクロ波窒素プ ラズマの空間アフターグローを用いた窒化処理において、サンプル冷却の窒化特性への 効果を評価した。それに加えて、表面の各元素の含有割合および重量密度から得られる 窒化特性を活性種フラックスと比較した。



図 4.1 実験装置の概要



図 4.2 サンプルフォルダー上の熱電対位置



図 4.3 冷却時のサンプル温度の時間依存性

## 4.3 4H-SiC の窒化特性のサンプル温度依存性測定 結果

図 4.4 にマイクロ波窒素プラズマを照射した 4H-SiC(C 面)における各元素(O, N, Si, C)の含有割合深さ方向分布を HRRBS を用いて測定した結果を示した。マイクロ波共振 器と基板表面間の距離 Z は 12cm である。また,図 4.4(a)-(b)は,それぞれ,室温,-63  $\leq$  Ts  $\leq$  -58°C,および-145  $\leq$  T<sub>s</sub> $\leq$  -117°Cにサンプル温度を制御した場合の結果である。 いずれの場合も、最表面から 1.5nm 程度の深さ領域に窒化層が形成された。一方で、図 4.5 は Z=7cm の場合の結果である。サンプル温度は図 4.4 と同じ温度域で制御した。2 章で述べた結果と同様に、Z=7cm の場合には、Z=12 cmの場合と比較して厚い窒化層が 形成した。また、窒化処理した基板の最表面の O の含有割合は高く、C の含有割合は Si と比較して低下した。しかし、窒化膜の深い領域における O の含有割合はサンプル 温度の低下に対応して低下した。

図 4.6 および図 4.7 に,図 4.4 および図 4.5 で示した元素の含有割合を3 領域に分け て、各元素の含有割合を領域ごとの深さに関して平均した結果を示した。この時、最表 面の元素の含有割合の深さ方向分布は不純物の影響を強く受けているため上記の **3** 領 域から除外した。図 4.6(a)より, Z=12cm の時, 0.2≤d≤0.6 nm の深さ領域において, 元素の含有割合はサンプル温度に依存しなかった。また, Si と比較して C の含有割合 が著しく低く, 0.2≤d≤0.6 nm の深さ領域の組成比は SiO₂に近いことが分かる。一方 で,図4.6(b)より,0.6 ≤ d ≤ 1.0 nm の深さ領域では,サンプル温度にの低下に対して Oの含有割合が低下し、Siおよび Cの含有割合が増加した。また、図 4.6(c)に示した 1.0≤d≤1.4 nmの深さ領域でも同様の傾向を示した。全ての領域において,窒素の含 有割合はサンプル温度の低下に対して概ね一定の値となった。図 4.7 に示したように, **Z=7cm**の場合においても、最表面の領域を除いて、上述の結果と同様の傾向が見られ、 0.2 ≤ *d* ≤ 0.9 nm の深さ領域では低温窒化の効果は確認できなかったが、0.9 ≤ *d* ≤ 1.6 nm の深さ領域では O の含有割合はサンプル温度の低下に対して一定であったものの, Cの含有割合は増加した。そして、1.6≤d≤2.3nmの深さ領域では、サンプル温度の低 下に対応して O の含有割合は低下し、C の含有割合は増加した。また、Z=7cm の条件 ではサンプル温度の低下に対応して窒素の含有割合が低下した。

図 4.8 に, 距離 Z=12cm の条件で様々なサンプル温度で窒化処理を行った基板表面を XPS で分析し, 取得した N1s の XPS スペクトルを示した。XPS スペクトルは線源と して A1Ka を用い, 取り出し角は 45 度である。取得した XPS スペクトルは N-Si およ び N-Ox 結合を表す2つのピークに波形分離した。図に示すように、サンプル温度の低下に対して N-Ox 結合を表すスペクトルの割合が減少し、N-Si 結合を表すスペクトルが支配的となることが分かった。一方で、図 4.9 は距離 Z=7cm の場合の結果を示しており、サンプル温度の低下に対応して N-Ox 結合を表すスペクトルが支配的となった。



図 4.4 距離 Z=12cm, サンプル温度を(a)室温, (b)-63≤Ts≤-58℃, および(c)-145≤Ts≤-117℃に制御した場合の元素の含有割合の深さ方向分布



図 4.5 距離 Z=7cm, サンプル温度を(a)室温, (b)-63≤Ts≤-58℃, および(c)-145≤Ts≤-117℃に制御した場合の元素の含有割合の深さ方向分布



図 4.6 距離 Z=12cm,低温窒化処理した場合の(a) 0.2 ≤ *d* ≤ 0.6 nm, (b) 0.6 ≤ *d* ≤ 1.0 nm,および(c) 1.0 ≤ *d* ≤ 1.4 nmの深さ領域における元素の含有割合



図 4.7 距離 Z=7cm,低温窒化処理した場合の(a) 0.2 ≤ d ≤ 0.9 nm, (b) 0.9 ≤ d ≤ 1.6 nm,および(c) 1.6 ≤ d ≤ 2.3 nmの深さ領域における元素の含有割合



図 4.8 距離 Z=12cm, サンプル温度を(a)室温, (b)-63≤Ts≤-58℃, および(c)-145≤Ts≤-117℃に制御した場合の N1s の XPS スペクトル



図 4.9 距離 Z=7cm, サンプル温度を(a)室温, (b)-63≤Ts≤-58℃, および(c)-145≤Ts≤-117℃に制御した場合の N1s の XPS スペクトル

## **4.4** 各窒化活性種による **4H-SiC** 窒化メカニズムの 検討

2章で述べたように、距離 Z=12cm の条件では、 $N(^4S^\circ)$ が支配的な活性種である窒素 プラズマが基板に照射される。一方で、距離 Z=7 cmの条件では、 $N(^4S^\circ)$ および準安定状 態窒素分子  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ が同程度含まれた窒素プラズマがサンプルに照射されることが分 かっている。本節では、これらの結果と 4.3 節の実験結果を比較することで、窒化活性 種の 4H-SiC 窒化メカニズムを検討する。

図 4.4-4.7 より, 窒化層の中間領域(0.6 ≤ d ≤ 1.0 nm : Z = 12 cm, 0.9 ≤ d ≤ 1.6 nm : Z = 7)から底部領域(1.0 ≤ d ≤ 1.4 nm : Z = 12 cm, 1.6 ≤ d ≤ 2.3 nm : Z = 7 cm)におい て、サンプル温度の低下に対して Si および C の含有割合が増加し、O の含有割合が低 下した。一方で,最表面領域(0.2≤d≤0.6 nm:Z=12 cm, 0.2≤d≤0.9 nm:Z=7 cm) では低温窒化による窒化特性の改善は確認できなかった。また、図 4.8 より、距離 Z=12cmの条件ではサンプル温度の低下に対して N-O<sub>x</sub> 結合を表すスペクトルの割合が 減少し、N-Si 結合を表すスペクトルが支配的となることが分かった。これらのことは、 低温窒化による窒化層の酸化抑制効果と、それに伴う窒化膜の高純度化を示している。 それに対して,距離 Z=7cm の条件では,サンプル温度の低下に対する N-Ox 結合を表 すスペクトルの減少は確認できなかった。このことは HRRBS で測定した元素の深さ方 向分布と一見矛盾するが、HRRBS と XPS によって分析できるサンプル最表面からの 深さ領域が異なることで説明ができる。XPS 測定における,電子の脱出距離は SiC お よび SiO<sub>2</sub>中で, それぞれ 2.0nm, および 2.9nm であり, HRRBS の結果における最表 面領域(0.2 ≤ *d* ≤ 0.6 nm : Z = 12 cm, 0.2 ≤ *d* ≤ 0.9 nm : Z = 7 cm)の組成を大きく反映 する。したがって, Z=7cm の条件における N-O<sub>x</sub> 結合を表すスペクトルの増加は, 図 4.7(a)より最表面領域(0.2≤d≤0.6 nm: Z=12 cm, 0.2≤d≤0.9 nm: Z=7 cm)におい て, O の含有割合がサンプル温度の低下に対して増加していることに対応すると考えら れる。また、図4.4および図4.5より、窒素の含有割合の深さ方向分布が、最表面では なく基板内部にピークを持つ分布となった。この分布は, 窒素プラズマ照射によって基 板表面に窒化層が形成された直後は窒素の含有割合の深さ方向分布は基板表面にピー クを持つが、大気暴露時にサンプル表面の窒素が酸素に置換されたことに起因すると考 えられ、サンプル温度によらず、基板の表面領域に形成された窒化層は不安定であるこ とを示唆している。この窒化層崩壊によって窒素の含有割合の深さ方向分布が形成され るとすれば、そのピークを示す点から最表面にかけての領域においてプラズマ照射中に

形成された窒化層は大気暴露に対して不安定であったと考えられる。

図 4.4 および図 4.5 における窒素の含有割合の深さ方向分のピーク位置を確認する と、サンプル温度の低下に対してピーク位置が基板表面側にシフトしていることが分か る。このことは、低温窒化によって基板表面の不安定な窒化層が薄くなったことを意味 している。一方で、Cの含有割合が増加し、Oの含有割合が低下する領域が前述の窒素 の含有割合の深さ方向分布のピーク位置よりも深いことは、低温窒化によって揮発性の 窒化物の脱離が抑制されたためである可能性がある。対照的に、サンプル温度に依らず 窒化層の厚さが一定であることは、窒化層の形成メカニズムを窒素原子の単純な拡散現 象では説明ができないことを意味している。

図 4.6 および図 4.7 に示すように、Z=12cm の条件ではサンプル温度に依らず窒素の 含有割合が一定であるのに対して、Z=7cm の条件では基板の冷却によって窒素の含有 割合が低下した。これらの結果は、N( $^4$ S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )を用いた SiC 窒化のメカニ ズムを検討する上で重要な知見となりうる。なぜなら、この結果から、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )を用い て SiC 表面に窒化層を形成するためには N( $^4$ S<sup>o</sup>)と比較して高いエネルギーを必要とす ることがわかる。すなわち、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )を用いた窒化反応の活性化エネルギーが N( $^4$ S<sup>o</sup>)よ りも高いことを意味している。したがって、N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )は窒素分子の電子励起状態であり、 基板表面で化学反応を起こすためには高い活性化エネルギーを必要とするために、冷却 条件では化学反応を伴わずに脱励起し、N( $^4$ S<sup>o</sup>)はラジカルであるために基板表面と化学 反応を起こしやすく、活性化エネルギーが低いためにサンプル温度の影響を受けなかっ たのだと考えられた。

## 4.5 4章の結論

本章では、マイクロ波窒素プラズマの空間アフターグローを用いた 4H-SiC 窒化処理 における窒化特性改善のために基板冷却を試みた。基板表面の分析結果より、低温窒化 処理では  $d \ge 0.6$ nm(Z=12cm)、および  $d \ge 0.9$ nm(Z=7cm)の深さ領域において、Si および C の含有割合が増加し、O の含有割合が低下した。当初期待した最表面の窒化特性の改 善は確認できなかったが、サンプル温度の低下に対して不安定な窒化層が薄くなった。 それに加えて、N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)と N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )では 4H-SiC 窒化の活性化エネルギーが異なることを 示し、N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)と N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )の窒化反応のメカニズムを明らかにするための重要な知見を 得た。

# 第 5 章 大気圧プラズマジェットを用 いた 4H-SiC の窒化

## 5.1 はじめに

第2章および第4章で述べたように、窒素プラズマ中の $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N({}^4S^\circ)$ 比によって 形成される窒化層の窒化特性が異なること(2章)、および、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ と $N({}^4S^\circ)$ とで4H-SiC表面窒化のメカニズムに違いがあること(4章)が示唆された。そのため、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/$  $N({}^4S^\circ)$ フラックス比の制御を行う事で、窒素の含有割合が高く、結晶性に優れた窒化層 の形成が期待できるが、第2章から第4章の実験で用いたマイクロ波窒素プラズマの 空間アフターグローを用いた窒化によって活性種密度および $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N({}^4S^\circ)$ フラック ス比を3章で示したのより広い範囲で制御する事は困難である。したがって、これまで の窒素プラズマでは実現が難しい活性種組成を持つプラズマを用いた窒化処理を行う ためには新しいアプローチによるブレイクスルーが不可欠である。

本章では、プラズマ源として大気圧プラズマジェットを用いた窒化処理を試みた。これは、本研究で用いたプラズマジェットにおけるノズル先端でのN<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)密度がマイクロ波窒素プラズマの空間アフターグローと比較して高いことが推測されているためである。それに加えて、大気圧プラズマによる4H-SiCの窒化が可能であれば、マイクロ波窒素プラズマの空間アフターグローでの窒化処理と比較して、真空装置を利用しないため簡単な装置となり、窒化処理工程を簡略化できるだけでなく、装置コストを削減できる。大気圧プラズマジェット中のN(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)密度は二光子吸収レーザー誘起蛍光法(TALIF)で計測した。また、同条件の窒素プラズマを用いて窒化処理した4H-SiC表面をX線光電子分光法XPSよって窒化特性を分析した。以上より、全く異なるプラズマ源を用いた実験で前章までのマイクロ波窒素プラズマの空間アフターグローを用いた窒化処理で得られた実験結果と同じ結果が得られるかを検証し、プラズマ源を限定しない窒素プラズマを用いた窒化処理に対する理解を深めることを目的とした。
### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 プラズマ発生装置および SiC 窒化処理の方法

図5.1に、大気圧プラズマジェットの装置図を示した。同軸型の誘電体バリア放 電方式に分類可能なプラズマジェット装置である。ノズルには、外径が直径 6mm, 内径が直径 4mm の石英管を用いた。石英管内部に設置した直径 1.0 mmのタングス テン棒を内部電極とし、石英管の周囲に設置したステンレス製のプロックを外部電 極とした。これらの内部電極および外部電極はそれぞれ電源装置の給電側および接 地側に接続した。電源は双極性パルス電源であり、尖頭値 10kV, 半値全幅 2.7 µ s, 繰返し周波数 10kHz の電圧を内部電極に印加することでプラズマを生成した。動 作ガスとして流量 7L/min の窒素ガスを窒素ボンベからフロート式流量計を介して ノズル先端からジェット状に噴出させた。また、窒素ガスには高純度窒素 (99.99vol%以上)を使用した。生成したプラズマジェットを SiC 基板とノズル先端 の間隔 を 2 mm として照射した。大気中の酸素の影響を抑制するために、前章ま でに利用していたメインチャンバー内に装置を全て納め、一旦 10<sup>5</sup>Torr 程度まで排 気した後に、窒素ガスを流入させることによって陽圧環境で窒化処理を行った。窒 化処理後の SiC 基板を一旦大気に取り出し、X 線光電子分光法(XPS)により分析し た。



図 5.1 実験装置図

### 5.2.2 2光子レーザー誘起蛍光法による N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)密度計測

二光子吸収レーザー誘起蛍光法(TALIF)[129,130]は,強い光電場において2個の 光子が測定対象の粒子に吸収されることで励起されることを利用したレーザー誘 起蛍光法である。測定対象の粒子と絶対密度が確認された基準粒子の二光子吸収遷 移おけるレーザー誘起蛍光強度を比較することで測定対象の粒子の絶対密度を求 めることができる。測定対象をN(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)とし,感度校正に用いる基準粒子にはエネル ギー準位の近い Kr(<sup>1</sup>S<sup>o</sup>)を基準粒子として用いることで N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)の絶対密度を算出し た。

図 5.2 および図 5.3 に本研究における N( ${}^{4}$ S°)および Kr( ${}^{1}$ S°)の二光子遷移過程[131], および,二光子吸収レーザー誘起蛍光法の測定装置を示した。波長を N( ${}^{4}$ S°)および Kr( ${}^{1}$ S°)の二光子吸収の励起波長に設定した 10Hz の繰り返し周波数で駆動してい る色素レーザー光を焦点距離 100mm の石英レンズで集光し,大気圧プラズマジェ ットに入射した。レーザー光によって基底状態の窒素原子[N( ${}^{2}$ P ${}^{3}$ A}S\_{3/2})]が 2 個の光 子( $\lambda$ =206.72nm)を吸収し,N( ${}^{3}$ P ${}^{4}$ S\_{3/2</sub>)に励起され,自然放射によって N( ${}^{3}$ S ${}^{4}$ P ${}^{1/2}$ ,3/2, 5/2)に 742-746 nm の二光子レーザー誘起蛍光を伴い脱励起する。Kr( ${}^{1}$ S°)においても 同様の過程で二光子( $\lambda$ =204.20nm)を吸収し,826.3nm のレーザー誘起蛍光を伴い 脱励起する。本研究では、レーザー光によって励起された N( ${}^{4}$ S°)および Kr( ${}^{1}$ S°)が脱 励起する時のレーザー誘起蛍光を,それぞれ、749.9±10nm および 821.68±5nm の干渉フィルタを介して ICCD カメラで撮影した。

図 5.2 に示した 3 励起準位間の遷移過程におけるレーザー誘起蛍光の強度について考える。 $N(^4S^\circ)$ と  $Kr(^1S^\circ)$ のレーザー誘起蛍光の強度をそれぞれ  $S_N$ ,および  $S_{Kr}$ とすると、基底状態の  $N(^4S^\circ)$ の絶対密度  $n_N$  は以下の式で表せる。

$$n_{\rm N} = n_{\rm Kr} \frac{S_{\rm N}}{S_{\rm Kr}} \frac{\sigma_{\rm Kr}}{\sigma_{\rm N}} \left(\frac{E_{\rm Kr}\nu_{\rm N}}{E_{\rm N}\nu_{\rm Kr}}\right)^2 \frac{\eta_{\rm Kr}T_{\rm Kr}}{\eta_{\rm N}T_{\rm N}} \frac{G_{\rm Kr}}{G_{\rm N}} \frac{a_{\rm Kr}}{a_{\rm N}} \quad (5.1)$$

ここで、nは原子密度、Sはレーザー誘起蛍光の強度、 $\sigma$ は二光子吸収断面積、 Eはレーザー光強度、vは波数、 $\eta$ は量子効率、Tは透過率、Gは分析装置の増幅 率であり、添え字のNおよび Kr はそれらの量がNおよび Kr に関する量であるこ とを表す。また、 $\alpha$ は自然放射とクエンチングによる脱励起を考えた場合の自然放 射による脱励起の割合である。式(5.1)より、絶対密度が正確にわかる Kr ガスを基 準ガスに用いて基底状態のN( $^4S^{\circ}$ )の絶対密度を求めることができる。



図 5.2 N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>),および Kr(<sup>1</sup>S<sup>o</sup>)の二光子遷移過程 [131]



図 5.3 二光子吸収レーザー誘起蛍光法の実験装置図

### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)密度の測定結果

5.2 節で述べた二光子吸収レーザー誘起蛍光法を用いて、N(4S®)密度を測定した 結果について述べる。前述したように、二光子レーザー誘起蛍光法では3準位間で の遷移の過程で放射されるレーザー誘起蛍光の強度を計測する。この時、入射する レーザー光のパワーが高いと 2 光子を吸収後にさらに別の光子を吸収することで N(4S<sup>o</sup>)がイオン化する現象が起こり、絶対密度の算出が困難になる。これは、測定 対象の粒子が2光子以上の粒子を吸収することで、レーザー誘起蛍光の強度がレー ザーエネルギーの二乗に比例しなくなるためである。したがって、このようなイオ ン化の影響を無視できるレーザーパワーで実験を行うことが重要であるが、低レー ザーエネルギーでは生じるレーザー誘起蛍光が弱まる。レーザーパワーを変化させ てレーザー誘起蛍光の強度を計測することで,計測可能な範囲でイオン化の影響を 除外できるレーザーエネルギーの上限値を求めた。図 5.4 および図 5.5 にノズル先 端直下における N(4S<sup>o</sup>)および Kr(1S<sup>o</sup>)のレーザー誘起蛍光の強度分布のレーザーエ ネルギー依存性を示した。レーザー誘起蛍光の強度は ICCD カメラのゲート幅を 80ns として計測したもので, N(4S°)および Kr(1S°)の場合でそれぞれレーザーパル ス 40 ショットおよび 1600 ショットを積算した結果である。プラズマ自体の発光 強度はレーザー誘起蛍光の強度および迷光強度と比較して十分に小さいため,計測 した発光強度からプラズマを生成しない条件で計測した迷光強度を引くことでレ ーザー誘起蛍光の強度を算出した。また、図 5.6 は、図 5.4 および図 5.3 おける点 線中のレーザー誘起蛍光の強度分布を積算した結果であり, エラーバーは計測を行 うレーザーエネルギーを精度±1mJ以内で調整したことを示している。エラーバー を考慮して、本研究ではレーザーエネルギーが 6mJ<sup>2</sup> 以上においてレーザー誘起蛍 光の強度はレーザーエネルギーに対して飽和傾向であると判断した。このことは, 6mJ<sup>2</sup> 以下であれば二光子吸収の遷移過程がイオン化の影響を受けないことを示し ている。したがって、本測定ではレーザーエネルギーを 2.4mJ (5.76mJ<sup>2</sup>)とした。

式(5.4)および図 5.4 を用いてノズル先端直下における N( ${}^{4}S^{\circ}$ )の密度が算出できる。二光子吸収断面積の比および,量子効率の比として  $\sigma_{Kr}/\sigma_{N}$ =0.67 [132],および  $\eta_{Kr}/\eta_{N}$ =0.71 を用いた。また、クエンチングレート係数として $k_{N_{2}}^{N}$ =0.41×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, $k_{Kr}^{Kr}$ =3.35×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, $k_{Kr}^{Kr}$ =1.46×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>を用いた。そして、N(3p<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) および Kr (5p' [3/2]<sub>2</sub>)の放射寿命は、それぞれ  $\tau_{N}$ =29.6 ns、および  $\tau_{Kr}$ =34.1 ns を用

いた。また、干渉フィルタの透過率の比は  $T_{Kr}T_N$ =1.8 であり、Kr の密度には 4.2× 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> を用いた。この値は蒸留水を満たした水槽中に倒立させたビーカーを沈め、 その下方からガスの導管入れてビーカー内部の蒸留水とガスが置換される速度を 側面からカメラすることで計測したガスの流量を元に算出した。結果として、ノズ ル先端直下における N( $^4S^\circ$ )密度は 4.9×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> であることが分かった。この値を 用いることで、レーザー誘起蛍光の相対強度から異なる計測点における N( $^4S^\circ$ )の絶 対密度を求めることができた。



図 5.4 N(4S<sup>o</sup>)のレーザー誘起蛍光の強度分布のレーザーパワー依存性



図 5.5 Kr(1S°)のレーザー誘起蛍光の強度分布のレーザーパワー依存性



図 5.6 (a) N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>), および(b) Kr(<sup>1</sup>S<sup>o</sup>)のレーザー誘起蛍光の強度のレーザーパワー依存

レーザー光および観測光学系の位置を固定した状態で、プラズマ源を移動させる ことにより、ノズル先端を Z"=0mm として N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)密度の軸方向分布を計測した結 果を図 5.7 に示した。また、図 5.8 は図 5.7 で示したレーザー雪蛍光の相対強度を ノズル先端での密度を用いて絶対密度に変換した結果である。図に示した様に、 N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)の密度は距離 Z"に依存して指数関数的に減少した。



図 5.7 N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)のレーザー誘起蛍光の強度分布の距離 Z 依存性



### 5.3.2 大気圧プラズマジェットを用いた 4H-SiC の窒化特性

ノズル先端とサンプル表面の間の距離 Z"を 2mm として大気圧プラズマジェットを照射したサンプル表面の N, O, C, Si の含有割合を XPS を用いて測定した結果を図 5.9 に示す。計測点は照射中心であり,窒素プラズマの照射時間は 20 分である。結果として,大気圧プラズマジェットによる窒化処理ではサンプル表面において N は検出されなかった。一方で,O の含有割合が未処理の SiC 基板と比較して増加し,C の含有割合は低下した。また,図 5.9(b)に示した未処理のサンプルにおいて,Si:C=1:1 とならなかったことはフッ酸処理によって SiO<sub>2</sub> および SiO が除去されることで相対的に炭素の含有割合が増加したためであると考えられる。



図 5.9 (a)大気圧プラズマジェットを照射した 4H-SiC, および(b)未処理の 4H-SiC 表面の元素組成

#### 5.3.3 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)密度の推定

本研究室の過去の研究成果より、プラズマジェットの動作ガスとして窒素(7L/min)に加 えて微量の酸素(0.05L/min)を混合することによって、プラズマジェットの発光色に変化 が見られた。特筆すべき点として、酸素添加量の調整によって緑色のプラズマジェット を生成できたことである。この緑色の発光(*λ*=557.734nm)はオーロラなどにみられる 酸素原子の <sup>1</sup>D - <sup>1</sup>S 禁制遷移によるものであり、その遷移確率は 1.26 s<sup>-1</sup> であることが 知られている。したがって、このような非常に小さい遷移確率であるにも関わらず、こ の <sup>1</sup>D - <sup>1</sup>S 遷移による発光が、クエンチングによる消失を上回り、肉眼で確認できる程 に高強度であることは非常に驚くべき結果であると言える。ここで、O(<sup>1</sup>S)の損失過程 について考えると、それは以下の過程によるものである[133,134]。

 $0({}^{1}S) + N_{2} + N_{2} \rightarrow N_{2}O({}^{1}S) + N_{2} \quad (5.2)$  $0({}^{1}S) + O_{2} \rightarrow \text{products} \quad (5.3)$  $0({}^{1}S) + N_{2} \rightarrow \text{products} \quad (5.4)$ 

式(5.2)-式(5.4)はそれぞれ O(<sup>1</sup>S)の N<sub>2</sub> との三体衝突による損失, O<sub>2</sub> との衝突による損 失,および N<sub>2</sub> との衝突による損失を表している。これらに加えて,O(<sup>1</sup>S)の自然放射に よる損失が考えられるが,前述したように遷移確率が非常に小さいため無視することが できる。ここで,式(5.2)-式(5.4)のレート係数はそれぞれ, $k_{ex}^{2N_2} = 2 \times 10^{-36}$  (cm<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>),  $k_{ex}^{O_2} = 2.8 \times 10^{-13}$  (cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>),および $k_{ex}^{N_2} = 5 \times 10^{-17}$  (cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>)である[133,134]。以上よ り,O(<sup>1</sup>S)の気相中における寿命  $\tau$ は

$$\tau = \frac{1}{k_{ex}^{2N_2}[N_2][N_2] + k_{ex}^{O_2}[O_2] + k_{ex}^{N_2}[N_2]}$$
(5.5)  
$$\approx \frac{1}{k_{ex}^{O_2}[O_2] + k_{ex}^{N_2}[N_2]}$$

と表せる。ここで、大気圧における N<sub>2</sub>および O<sub>2</sub>の密度を用いて式(5.5)を計算すると、 2.0×10<sup>-5</sup> s となった。一方で、大気圧プラズマジェットの窒素ガスの平均流速は 9m/s であるため、放電部で電子衝突によって生成された O(<sup>1</sup>S)はアフターグロー領域に輸送 できないことが分かった。したがって、計測された O(<sup>1</sup>S)はアフターグロー領域で生成 されていることになる。一方で、O(<sup>1</sup>S)の主要な生成過程は以下の 3 式で表せる[135]。

$$N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}^{+}) + O({}^{3}P) \to N_{2} + O({}^{1}S) \quad (5.6)$$
$$O_{2} + e \to O + O({}^{1}S) + e \quad (5.7)$$

79

$$O_2^+ + e \to 0 + O({}^1S)$$
 (5.8)  
 $O({}^3P) + e(E) \to O({}^1S) + e(E - 4.17\text{eV})$  (5.9)

式(5.6)-式(5.9)はそれぞれ酸素原子の  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ との衝突励起,電子との衝突解離,酸素 分子イオンの周囲の電子との解離性再結合,および酸素原子の電子衝突励起である。こ こで, e は電子であり, E は入射する電子の持つ運動エネルギーである。式(5.7)-式(5.9) より,  $O(^1S)$ が電子衝突によって生成される場合を考える。この時,アフターグローの 電気抵抗が小さいことからアフターグロー領域における電子密度は非常に低く,この領 域における電子衝突励起による  $O(^1S)$ の生成は無視できる。したがって,気相中におけ る  $O(^1S)$ の生成は式(5.6)によるものと考えられる。当研究室の過去の研究成果より,  $O(^1S)$ のノズル先端の密度は  $3 \times 10^{13}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>であることが分かっている。 $O(^1S)$ 密度が 時間的に変化しないとすると,その反応速度式は  $O(^1S)$ の生成レート(P)を用いて以下の 式で表すことができる。

$$\frac{d[O({}^{1}S)]}{dt} = P - \frac{1}{\tau} [O({}^{1}S)] = 0 \quad (5.10)$$

式(5.10)を計算した結果, $O({}^{1}S)$ の生成レートは $P=5.7 \times 10^{16} \text{ cm}{}^{3}\text{s}{}^{-1}$ となった。また,過 去の研究成果より, $O({}^{3}P)$ のノズル先端の密度は $3 \times 10^{13} \text{ cm}{}^{3}\text{s}{}^{-1}$ であることが分かって いる。それに加えて,式(5.6)の反応のレート係数は $2.1 \times 10^{-11} \text{ cm}{}^{3}\text{s}{}^{-1}$ である[136]。した がって,ノズル先端における $N_{2}(A^{3}\Sigma_{u}{}^{*})$ 密度は以下の式で求めることができる。

$$[N_2(A^3\Sigma_u^+)] = \frac{P}{k[O({}^3P)]} \quad (5.11)$$

式(5.11)を計算した結果,ノズル先端における  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度は  $9 \times 10^{13}$  cm<sup>-3</sup> と推定できた。

前節までで述べたように、二光子吸収レーザー誘起蛍光法および当研究室の過去の研究成果より、ノズル先端における  $N({}^4S^{\circ})$ および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の密度は、それぞれ  $5 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>、および  $9 \times 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>であることがわかった。しかし、大気圧プラズマの場合  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のような表面損失確率の高い粒子では、サンプル表面近傍で微小な領域に急峻な密度分布が形成されるため、上記の計測方法による  $N({}^4S^{\circ})$ および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の密度は、実際のサンプル表面近傍におけるこれらの粒子の密度とは異なる可能性がある。Chantry の研究[137]によると、壁面が存在する場合の  $N({}^4S^{\circ})$ および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の 1 次元での密度分布は以下の式で表すことができる。

$$n(x) = n(0)\cos(\frac{\pi x}{L}) \quad (5.12)$$

ここで、n(x)は N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の密度, L は n(L)=0 となる距離であり、N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)お よび N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の計測点から壁面までの距離  $\lambda$ および線形外挿長 d を用いて L=  $\lambda$ +d と 表せる(図 5.10)。また、線形外挿長 d は N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の平均自由行程  $\lambda_m$  とサ ンプル表面における N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の反射率 R を用いて、

$$d = \frac{2}{3}\lambda_m \frac{(1+R)}{(1-R)} \quad (5.13)$$

と表せる。ここで、平均自由行程  $\lambda_m$ は散乱源である窒素分子の密度および衝突断面 積を用いて算出した。これらを用いて、ノズルの先端を原点として、ノズルから 2mm 離れた位置に設置したサンプル表面までの  $N({}^4S^\circ)$ および  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の密度分布を計算し た結果を図 5.11 に示す。ただし、 $N({}^4S^\circ)$ の反射率 Rは、および  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ のサンプル表 面での反射率 Rは、それぞれ 0.995[138]および 0[139]を仮定した。また、横軸の x'はサ ンプル表面からの距離である。図に示したように、サンプル表面近傍において、 $N({}^4S^\circ)$ の密度はサンプル表面でノズル先端と比較して 1 桁程度低下するのに対して、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の密度は 4 桁程度低下することが分かった。また、 $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ 密度の急激な低下はサンプ ル表面からの距離が 50  $\mu$  m の領域で生じるため、その分布を実測するには特殊な方法 が必要であることがわかった。それに加えて、推定されたサンプル表面における  $N({}^4S^\circ)$ および  $N_2(A^3\Sigma_u^*)$ の密度を用いて、これらの粒子のフラックスを次式を用いて計算した。

$$\Gamma = D(\frac{dn(x)}{dx})_{x=0} \quad (5.14)$$

ここで、D は拡散係数であり、N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )の平均自由行程  $\lambda_{m}$ および平均速度  $v \in H$ いて D=  $\lambda_{m}v/3$  から算出した[137]。結果として、N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{*}$ )のフ ラックスは、それぞれ 2.6×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>、および 1.4×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> であることがわかった。



図 5.10 サンプルを設置した場合における N(4S°)および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の密度分布の模式



図 5.11 N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の密度分布。(b) は(a)のサンプル表面の近傍(0-0.2mm) に注目したもの

## 5.4 大気圧プラズマジェットで生成された活性種の サンプル表面への輸送メカニズムの検討

5.3.1 および 5.3.3 節で述べたように、ノズル先端における N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)密 度は,それぞれ 5×10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup> および 9×10<sup>13</sup>cm<sup>-3</sup> であることがわかった。この値は,マ イクロ波窒素プラズマの空間アフターグローにおける N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>)および N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)のサンプ ル設置位置(Z=7cm)での密度と比較して、いずれも4桁程度高い値である。しかし、サ ンプル表面近傍における拡散によって N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>4</sub><sup>+</sup>)の密度に分布ができるた め,計測した活性種の密度はサンプル表面での密度を反映していない可能性が考えられ る。そこで、5.3.4節で述べたように、サンプル表面近傍での N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の 密度の分布を見積もった結果, N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)の密度はノズル先端のサンプル表面で1桁程度低 下しているのに対して, N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>4</sub><sup>+</sup>)の密度は4桁程度低下していることが分かった。計算 された密度分布にもとづきサンプルへ届く N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)および N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)のフラックスを算出 した結果,それらはマイクロ波窒素プラズマでの Z=12cm の時と同程度の値となった。 したがって、 $N_2(A^3\Sigma_{\mu^*})/N({}^4S^{\circ})$ フラックス比が $N_2(A^3\Sigma_{\mu^*})$ の窒化への寄与が無視できるほ ど低く、N(4S<sup>o</sup>)による窒化が支配的となり、均一なNの含有割合の面内分布となる窒化 層がサンプル表面に形成することが考えられる。しかし、5.3.2節に示したように、大 気圧プラズマジェットを用いた窒化処理では 4H-SiC 表面に窒化層は形成されなかった。 2.3 節で示したように、マイクロ波窒素プラズマの場合には Z=12cm では窒化層が形成 されているため、活性種フラックスとは異なる要因によって大気圧プラズマジェットで は窒化層形成されなかった可能性がある。ここで,図2.11 および図5.9 が示すように, 大気圧プラズマジェットを用いて窒化処理を行ったサンプル表面ではマイクロ波窒素 プラズマ(Z=12cm)の場合と比較して、Oの含有割合が増加し、Cの含有割合が低下し た。このことは、大気圧プラズマジェットを用いた窒化処理では、マイクロ波窒素プラ ズマの場合と比較してチャンバー内の酸素密度が高いために酸化が進行していること が原因であると考えられる。また,2.3.3 説において,窒素の含有割合が低い窒化層で は N-Ox 結合が支配的になることを述べた。このことから、酸素を豊富に含んだ窒化層 は安定的にサンプル表面に存在できず,窒化処理中に脱離してしまうことが考えられる。 したがって、本研究では酸素ラジカルを多く含んだ窒化処理により、サンプル表面に NOSi2, あるいは NO2Si といった酸素が豊富な窒化層が形成されたために、サンプル表 面に安定な窒化層が残らなかったのだと考えられた。

### 5.5 5章の結論

本章では、大気圧プラズマジェットを用いた 4H-SiC 窒化処理を試みた。プラズマ診断の結果を用いたサンプル表面近傍における  $N_2(A^3\Sigma_a^*)$ および  $N(^4S^\circ)$ の密度分布の計算結果より、 $N(^4S^\circ)$ および  $N_2(A^3\Sigma_a^*)$ のフラックスがマイクロ波窒素プラズマの空間アフターグロー(Z=12cm)と同程度になることが示唆された。しかし、同じプラズマ源を用いて窒化処理を行ったサンプル表面を分析した結果、窒素は検出されなかった。これは、大気圧プラズマジェットを用いた窒化処理では、マイクロ波窒素プラズマの場合比較してチャンバー内の酸素密度が高く、サンプル表面に NOSi2、あるいは NO<sub>2</sub>Si といった酸素が豊富な窒化層が形成されたために、サンプル表面に安定な窒化層が残らなかったのだと考えられた。この考察を確かめるには  $N(^4S^\circ)$ および  $N_2(A^3\Sigma_a^*)$ のサンプル表面近傍の密度分布を計測する必要があるが、現状の計測方法では困難である。これは、活性種の密度分布範囲が極めて狭い領域であるためであり、異なる方法による計測、解析を要する。以上のように、前章までで用いたマイクロ波窒素プラズマとは活性種の寄与に対する理解と著しく異なるプラズマ源を用いて 4H-SiC 表面の窒化処理を行ったところ、前章までの窒化処理とは異なる結果が得られたが、その原因を考察することによって、窒素プラズマを用いた窒化処理に対する理解を深めた。

# 第6章 液体窒素中でのパルスレーザ 一照射による4H-SiC 窒化

### 6.1 はじめに

前章までの研究において,SiC MOSFETを作製した際の窒化層直下の4H-SiC層にお ける欠陥形成の抑制を目的とした,マイクロ波窒素プラズマの空間アフターグロー,お よび,大気圧プラズマジェットを用いた窒化処理を行い,4H-SiCの窒化処理における活 性種の寄与に対する知見が得られた。それに加えて,サンプルの低温窒化実験では,課 題とされていた窒化層における酸化および炭素の脱離が抑制できた。しかし,1)サンプ ル表面における窒素の数at.%程度という低い含有割合であること,および,2)窒素プラ ズマを照射したサンプル表面の重量密度が低下することは改善する必要があり,前章ま でに用いたドライプロセスを上回る新しいアプローチによるブレイクスルーが不可欠 である。本章では,新しい窒化方法として,液体窒素中でのパルスレーザー照射による 窒化処理を試みた結果について述べる。

レーザー光を固体ターゲットに照射することにより,固体表面から様々な粒子が飛び 出し,発光を伴うプラズマ(プルーム)を生成する。この手法を液相で行う事により,液 体によるプルームの閉じ込め効果が得られる。具体的には、プラズマの膨張が抑制され, 気相の場合より顕著な高密度状態のプラズマが得られる。このプラズマを窒化に利用す ることで、サンプル表面中の窒素の含有割合の増加が期待できる。また、プラズマの発 光終了後、ターゲット表面にはキャビテーション気泡が誘起される場合がある。この気 泡が崩壊するときに内部に1万気圧[140]の高圧場を形成する。また、気泡が崩壊する際 にはターゲット方向に固体内衝撃波が発生しうる。この現象を利用した表面粗さの調整 技術は、佐野らにより熱心に研究が行われており[141]、レーザーピーニングと呼ばれて いる。佐野らの研究によると、Siターゲットに対してこの手法を用いると、サンプルの 重量密度が向上することが報告されており、高圧相に位置する結晶性の高い材料の合成 が期待できる。それに加えて、サンプルはレーザー光の照射によって局所的に高温とな る。このような高温・高圧場によってGiCが相変化を起こすことで液体窒素由来の窒素 がサンプル内部に拡散や対流によって侵入することによる窒化が期待される。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 実験装置

本章では、液体窒素中における液相レーザーアブレーションによって 4H-SiC 表面の窒化処理を行った。図 6.1 に実験装置を示した。真空容器で周囲を囲まれたステンレス製の直方体型容器を利用して、液体窒素中でのパルスレーザー照射による 4H -SiC 表面の窒化を行った。外側の真空容器はターボ分子ポンプを用いて 1×10<sup>-5</sup>Torr に排気することで、液体窒素層と大気との熱絶縁の役割を担っている。液体窒素は円筒容器上部から供給した。空気中の酸素が液体窒素中へ混入することを抑制するために、開口部には直径 2mm の穴の開いた樹脂製の蓋を取り付けることで円筒容器内部を陽圧としている。

第1章で述べたように、4H-SiC はワイドギャップバンドギャップ半導体であり、 そのバンドギャップは 3.26eV と高いため、380nm から 800nm の範囲の波長をも つ光は透過する。したがって、本研究で行う 4H-SiC 表面へのパルスレーザー照射 には、Nd: YAG レーザーの 4 倍高調波(266nm)を用いた。

図 6.1 に示したように、サンプルを固定するサンプルホルダーの位置はレーザー の光軸方向に可変であり、照射されるレーザー光のサンプル上でのレーザーフルエ ンスを 1.8-9.9J/cm<sup>2</sup> で制御することができる。14×14cm<sup>2</sup>程度のサンプル表面にレ ーザーパルス(照射時間 3 分、周波数 10Hz)を集光照射する。また、サンプル表面に 平行な方向に高速度カメラおよびメタルハライドランプを設置し、レーザーアブレ ーションによってサンプル表面に誘起された気泡のサイズおよびダイナミクスを シャドウグラフ法によって撮影した。実験に用いたサンプルは、事前に 5%の HF を用いて 10 分間の処理を行う事で表面の酸化膜を除去した。サンプルの温度は計 測しておらず、成り行きの温度としている。また、サンプルホルダーを液体窒素中 に挿入してから 15 分以上経過した後にパルスレーザー照射を行った。サンプルホ ルダーおよびサンプルの体積は液体窒素の量と比較して十分に小さいため、サンプ ル温度は十分に液体窒素の温度まで冷却できていると考えられる。

窒化処理後のサンプルは円筒容器上部から一旦大気中に取り出した後に, 走査型 電子顕微鏡(SEM), X線光電子分光法(XPS), および X線反射率法(XRR)により分 析した。

86



図 6.1 実験装置の概要

#### 6.2.2 窒化特性の分析方法

前節で述べたように、サンプル表面の分析には 2 章で用いた方法と同様に X 線 光電子分光法(XPS)、および X 線反射率法(XRR)を用いて、窒化処理したサンプル 表面の各元素(O, N, Si, C)の含有割合およびサンプル表面に重量密度を計測した。 それに加えて、本実験では Ar イオンビームを用いてサンプル表面をスパッタする ことでサンプル表面を任意の深さで除去した後に XPS 計測を行うことで、HRRBS と同様に各元素の含有割合の深さ方向分布を計測した。これらの結果から、液体窒 素中でのパルスレーザー照射を用いた窒化処理によって形成された窒化膜におけ る窒素数密度の深さ方向分布を算出した。

### 6.3 実験結果

6.3.1 パルスレーザー照射によって誘起された気泡の可視化

図 6.2 に 5µs/flame のフレーム速度の高速度カメラを用い,パルスレーザー照射 (6.2J/cm<sup>2</sup>)によって誘起された気泡のシャドウグラフ像を撮影した結果を図 6.2 に 示す。図に示すように,サンプル表面に誘起された気泡は膨張した後に表面から脱 離し,容器上方へ消失した。このことから,本実験本実験でパルスレーザー照射に よって誘起された気泡には,6.1 節で説明したようなキャビテーションバブルとし ての性質を備えていないことが分かる[142]。



図 6.2 パルスレーザー照射によってサンプル表面に誘起された気泡のシャドウ グラフ画像

#### 6.3.2 パルスレーザー照射された 4H-SiC の表面形態

図 6.3 に SEM で観察したパルスレーザー照射されたサンプルの表面形態を示し た。サンプル表面にはレーザー照射痕が確認でき,そのエッジは明確に形成されて いることから,液体窒素中の気泡によるミー散乱によってレーザー光が散乱される 影響は大きくないことが示唆される。したがって,レーザーパワーの殆どがこのレ ーザー照射痕が形成された領域に一様に集中していると仮定し,その面積からレー ザーフルエンスを算出した。レーザー照射痕の面積は 0.65mm<sup>2</sup> であり,レンズで 集光される前のレーザーエネルギーが 4mJ であるため,この条件におけるレーザ ーフルエンスは 6.2J/cm<sup>2</sup> となった。また,図 6.3(a)-(c)は窒化処理を行った同じサ ンプルのレーザー照射痕を赤丸で囲んだ部分を中心として,異なる倍率で拡大した SEM 画像である。高倍率で撮影した図 6.3(b)-(c)より,レーザー照射痕内部に高温 割れが確認でき,サンプルが溶解した後に,液体窒素によって冷却されることで凝 固したことを示唆している。

図 6.4 に図 6.3 と同じサンプルの表面凹凸形状をレーザー顕微鏡で計測した結果 を示した。レーザー照射痕から離れた平坦なサンプル表面と比較して 100µm 程度 陥没している領域が確認できる。これはパルスレーザー照射によってレーザーアブ レーションが生じ、サンプルがエッチングされたことを示している。したがって、 レーザー照射痕は、液相レーザーアブレーションによってサンプル表面の構成粒子 が液体窒素中に放出されることで形成されたと考えられる。一方で、図 6.4 の-0.8mm から-0.6mm におけるレーザー照射痕のエッジ部分では、レーザー照射痕か ら離れた平坦なサンプル表面と比較して隆起していることが分かる。これは、レー ザーアブレーションによって放出されたサンプル由来の C や Si の堆積、あるいは 熱的過程によるサンプルの変形が原因だと考えられる。



図 6.3 液体窒素中でパルスレーザー照射されたサンプル表面の SEM 画像。 (点線は図 6.6 におけるレーザー顕微鏡による計測範囲を示す。)



図 6.4 液体窒素中でパルスレーザー照射されたサンプル表面の深さ方向分布

### 6.3.3 窒素の含有割合のレーザーフルエンス依存性

パルスレーザー照射されたサンプル表面を XPS で観察した結果,レーザーを集 光照射したサンプル内部に窒素が確認された。6.2.1 節で述べたように,本実験で 利用した装置では,サンプルホルダーをレーザー光の光軸に沿って前後させること で,サンプル上でのレーザーフルエンスを 1.8-9.9J/cm<sub>2</sub>の範囲で制御することがで きる。図 6.5 に窒素の含有割合のレーザーフルエンス依存性を示した。X 線のスポ ット径はレーザー照射痕を中心として直径 1mm とした。図に示したように,窒素 の含有割合はレーザーフルエンスに依存して増加し,飽和する傾向を示した。



図 6.5 窒素の含有割合のレーザーフルエンス依存性

#### 6.3.4 窒素の含有割合および重量密度の空間分布

図 6.6 に O, N, C, および Si の含有割合の深さ方向分布を示した。分析は Ar イ オンビームによるスパッタエッチングを備えた XPS を用いて行い, (a)レーザー照 射中心,および(b)中心から 1mm 離れた位置を計測した。また,レーザーフルエン スは 6.2J/cm<sup>2</sup> とした。図 6.6 に示すように,1000nm 程度の厚さの窒化層が形成さ れた。特筆すべき点として、図 6.3 では再結晶化に伴う表面形態の変化が確認でき なかった、レーザー照射中心から 1mm 離れた位置においても、レーザー照射痕内 部と同程度の厚さの窒化層が形成したことである。また、照射中心では窒素の含有 割合は深さ方向に一様であったが、照射中心から 1mm 離れた位置ではサンプル表 面にピークを持つ分布となった。以上の結果は、照射中心のレーザー照射痕が形成 された領域と, 再結晶化に伴う表面形態の変化が確認できなかった周辺の領域にお いて窒化のメカニズムが異なる可能性を示唆している。一方で、どちらのサンプル においても最表面における炭素の含有割合が高く, Siの含有割合が低い結果となっ た。このことは窒化処理後にサンプルを大気解放した際に表面に堆積した不純物に よるものであると考えられる。また,200nmよりも深い領域では炭素の含有割合が 低く,Siの含有割合が高く,選択的に炭素が脱離し,酸素や窒素に置換している。 そして、酸素の含有割合はサンプル表面ピークを持つ分布となった。

図 6.7 にサンプル表面(照射中心から 1mm)より得られた代表的な XRR プロファ イルおよびフィッティング曲線を示した。また,図 6.8 に図 6.7 の方法を用いて分 析した照射中心,および照射中心から 1mm における重量密度の深さ方向分布を示 した。サンプルは図 6.3 および図 6.4 と同じ条件で作成し,計測点は照射中心およ び中心から 1mm の位置である。未処理の 4H-SiC の密度は 3.21g/cm<sup>3</sup> であること から,形成された窒化層の重量密度は計測点に依らず,未処理の 4H-SiC と比較し て低下している。それに加えて,照射中心の方が 1mm 離れた領域と比較して重量 密度が低い結果となった。

図 6.6 および図 6.8 を用いて窒素の数密度の深さ方向分布が算出できる。結果を 図 6.9 に示した。図 6.9 に示したように、中心から 1mm 離れた領域では照射中心 と比較して窒素の数密度が高いことが分かった。また、窒素の数密度は照射中心で は深さに依存せず一定であったのに対して、中心から 1mm 離れた領域ではサンプ ル表面にピークを持つ分布となった。



図 6.6 (a)照射中心,および(b)照射中心から 1mm における元素の含有割 合の深さ方向分布



図 6.7 サンプル表面(照射中心から 1mm)より得られた代表的な XRR プロ ファイルおよび理論曲線によるフィッティング結果



図 6.8 照射中心および照射中心から 1mm における重量密度の深さ方向分 布



図 6.9 照射中心および照射中心から 1mm における窒素の数密度の深さ方 向分布

### 6.4 固体 4H-SiC 中への窒素の拡散モデルの検討

本節では、図 6.9 に示した窒素の数密度の深さ方向分布から、4H-SiC 中における窒素の拡散について考察する。本実験条件における窒素原子の拡散現象を4H-SiC 表面に 一定の密度の窒素原子が存在し、その窒素原子が深さ方向に半無限の固相 SiC へ拡散 すると考えてモデル化した(図 6.10)。実際には、1)窒素分子のサンプル表面における解 離性吸着による窒素原子の生成、2)酸素の拡散および未処理のサンプル表面の酸化層の 影響、3)レーザーアブレーションによって局所的に極短時間サンプルが高温・高圧状態 にあることで相変化を起こしている可能性がある点を考慮すべきである。しかし、これ らの条件を考慮したモデルを構築し拡散方程式の解を求めることは非常に困難である から、本研究では半無限 4H-SiC 固相への窒素の拡散として本現象の考察を行った。ま た、窒素分子がサンプル内部に拡散する場合の拡散係数は窒素原子の拡散係数と比較し て低いと考えられるため、以下の計算では窒素分子のサンプル内部への拡散は考慮しな かった。この条件下での Fick の拡散方程式の解は

 $C = C_0 erfc(x/2(D_N t)^{1/2}) \quad (6.1)$ 

で表され、C<sub>0</sub>は4H-SiC 表面での窒素数密度、C(x)はサンプル内部の深さxにおける窒素数密度, D<sub>N</sub>は4H-SiC 中における窒素原子の拡散係数,xはサンプル表面からの距離,およびtは拡散に要する時間であり,ここではレーザーパルスの照射時間(3分)とした。縦軸に C/2C<sub>0</sub>,横軸に x/2t<sup>1/2</sup>をプロットすることで、その勾配から D<sub>N</sub>を算出した(図 6.11)。このような方法により,拡散係数 D<sub>N</sub>を求めた結果,x=0mm の場合はプロットが勾配を持たないため拡散係数を計算ができなかった。この原因は、アブレーションによって、サンプル最表面に形成された窒化層が除去されることによる損失が大きく見かけ上深さ方向に分布を持たないことが原因であると考えらた。この推測は、照射中心における重量密度および窒素の数密度が x=1mm と比較して低い値となっていることと矛盾しない。一方で、1mm での窒素の拡散係数は4.6×10<sup>-15</sup> [m<sup>2</sup>/s]となった。この値は一般的に知られる固体の SiC における窒素の拡散係数と比較して9桁程度大きい値である[143]。したがって、本研究における窒化のメカニズムは、上で仮定した単純な SiC 固体内部への窒素の拡散ではなく、アブレーションによって形成された局所的な高温・高圧状態によって SiC が相変化を起こすことで、液体窒素由来の窒素原子の SiC の液相への拡散あるいは対流によってサンプル内部に輸送されることを示唆している。



図 6.10 4H-SiC サンプルへの窒素の拡散の概略図



図 6.11 窒素数密度分布の相補誤差関数プロット

# 6.5 パルスレーザー照射された 4H-SiC の加熱冷却 モデル

6.5.1 高圧環境下における SiC の状態変化

6.4 節では半無限 4H-SiC 固相への窒素原子の拡散モデルによって算出した拡散 係数と固体 SiC 中の窒素原子の拡散係数を比較し,液体窒素中でのパルスレーザー 照射を用いた窒化処理における窒化層形成のメカニズムを調べた。結果として、こ の方法を用いて算出した見かけ上の拡散係数は文献値と比較して著しく大きく, 上 述のモデルでは説明ができないことが分かった。一般に SiC は常圧において固体 SiC と化学組成が一致した液相を持たないことが知られている[144]。しかし, Dolloff らによる研究によると、圧力が約 510 気圧で Si に対する C の原子数比が 27%以上の場合に 2540±40℃で C を含む Si の液体と C の固体に分解溶融を起こ すことが確認されている[144]。一方で, Gröbner らによるシミュレーション結果で は, 3100K で SiC が分解溶融して C を含む Si の液体と C の固体になることが予測 されている[145]。また,図 6.12 に Togaya らによるアンビルセル(AC)を用いた高 圧環境下での SiC の加熱実験の結果に基づいて予測された SiC の状態図を示した [146]。図 6.12 より,高圧環境場では温度上昇に伴い,SiC は分解溶融を経て,最 終的に液体 SiC へと一致溶融することが分かる。それに加えて、約 10 万気圧を超 える高圧力環境場では分解溶融を起こさずに一致溶融が起こることが予測されて いる。本実験の条件では、レーザーが照射される領域付近のサンプル内は、アブレ ーションによって1万気圧,1万Kのような高温,高圧場[147]が生じている可能 性があり、そこにおいて窒化処理が進行するため、プロセスを通して局所的に分解 溶融あるいは一致溶融を起こしている可能性がある。したがって、レーザーパルス 照射中におけるサンプル中温度の空間分布および時間変化を調べることは、本研究 における窒化のメカニズムを理解する上で非常に重要である。このことを踏まえて、 本節ではサンプル中における温度の時間変化の数値解析を行い、プロセス中におけ るサンプルの相変化を考察した。



図 6.12 Togaya らによって予測された高圧環境場での SiC 状態図[146]

#### 6.5.2 レーザーエネルギー吸収過程のモデル化

図 6.13 に液体窒素中のパルスレーザー照射による窒化処理におけるエネルギー の伝達モデルを示した。液体窒素中に設置したサンプル表面に波長 266nm の Nd: YAG レーザーの 4 倍波を集光照射する。この時,実際にはレーザー照射によって アブレーションが生じ,サンプルを構成する粒子が爆発的に放出されることによる エネルギーの損失が生じる。しかし,放出された粒子の運動エネルギーとして失わ れる現象は複雑な過程を含むことから本研究ではレーザー照射によるエネルギー は全て SiC に蓄積されるとしてモデルを構築した。蓄積されたエネルギーは,周囲 の領域に熱伝導で伝達するとともに,液体窒素中に自然対流熱伝達によって損失す る。このようなモデルであれば,レーザーが直接照射されていない(再結晶化に伴う 表面形態の変化が確認できなかった)領域においても温度が上昇する可能性がある。



図 6.13 エネルギーの伝達モデル

図 6.14 に, レーザー光のサンプル表面におけるエネルギー吸収モデルを示した。 レーザーが照射されたサンプル表面に吸収されるエネルギーは

$$\frac{dE_{abs}}{dt} = Q \cdot S \cdot J(t) \quad (6.2)$$

と表せ、Qは吸収係数、Sは吸収断面積、およびJはレーザー強度の時間変化であ る。上述したように、本計算では照射したレーザー光のエネルギーが全てサンプル に吸収されると仮定して計算を行った。また、6.3.3 節と同様に、照射面積はレー ザー照射痕から算出した。レーザー強度の時間変化は全半値幅 9ns のガウス関数で あると仮定した。計算結果を図 6.15 に示した。この結果と式(6.2)を用いて、サン プル表面において蓄積されるエネルギーの時間変化を見積もることができる。



図 6.14 蓄積エネルギーの吸収モデル



図 6.15 レーザーパワー密度の時間変化

図 6.16 に、レーザー光のサンプルにおけるエネルギー蓄積領域の計算モデルを示した。図に示したように、エネルギー蓄積領域の高さを x= a<sup>-1</sup> とした。サンプル に照射されたレーザー光のエネルギーはサンプル内を伝達する間に吸収され、減衰 する。サンプル中でのレーザー光の強度分布は beer の法則より、

#### $I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (6.3)$

と表せ、I(x)は深さxにおけるレーザー強度、 $I_0$ は最表面におけるレーザー強度、 $\alpha$ は吸収係数である。図 6.17 に 4H-SiC の光子エネルギーに対する吸収係数を示し た[148]。ここで、図 6.17 を報告している論文では高光子エネルギー領域において、 光子エネルギーと $\alpha^{1/2}$ は比例関係として良く近似できることが主張されており、本 研究では近似直線を外挿することで、4.66eV(266nm)における吸収係数を算出した。 その結果、光子がサンプル内部に侵入する際の $\alpha^{-1}$ は1870nm であると推定された。



図 6.16 レーザー光のサンプルにおけるエネルギー蓄積領域の計算モデル



図 6.17 4H-SiC の光子エネルギーに対する吸収係数[148]

#### 6.5.3 エネルギー伝達過程のモデル化

図 6.13 で述べたように、レーザー光を吸収してサンプル表面が加熱されると、 液体窒素への自然対流熱伝達、および、周囲のレーザーが照射されていない領域へ の熱伝導によって、エネルギーはレーザー照射領域から失われる。十分な時間が経 過すると、レーザー照射領域を含めたサンプル全体が液体窒素と等しい温度になる まで冷却されると考えられる。図 6.18 にレーザー照射直後のエネルギー伝達モデ ル示した。実際には、上述のモデル化で述べたように、レーザーが照射される円柱 領域には、beer の法則に従い、表面にピークを持つ分布でエネルギーが蓄積され る。しかし、本章では計算の簡易化のために円柱領域に均等にエネルギーが蓄積さ れるとして計算を行った。Q1 は円柱領域の側面からの周辺領域への熱伝導による エネルギーの損失、Q2 は円柱領域底部から周辺領域への熱伝導によるエネルギー の損失、および Q3 は液体窒素への自然対流熱伝達によるエネルギー損失である。 これらは伝熱工学を用いて以下の式(6.4)のように表せる。Q1、Q2 は熱伝導による

$$\frac{dQ_{1,2}}{dt} = k \cdot S_{1,2} \cdot \frac{[T(t) - T'(t)]}{l} \quad (6.4)$$

と表せる。kは熱伝導率,T(t)は円柱領域の温度,T'(t)は隣接する領域の温度,Iは 領域間の距離,および,Sは熱伝導する面積である。ここで, $S_1$ , $S_2$ はそれぞれ 円柱領域の側面および底面の面積を用いた。また, $Q_3$ は自然対流熱伝達によるエ ネルギー損失であり,

$$\frac{dQ_3}{dt} = h \cdot S_2 \cdot \frac{[T(t) - T_{LN}]}{l} \quad (6.5)$$

と表せ, h は対流熱伝達係数である。

これらの式を用いて、円柱領域に蓄積するエネルギーの時間変化を求めた。円 柱領域はレーザー光を吸収することでエネルギーを蓄積し、上記で説明したエネ ルギー損失プロセスを通して周囲の領域および液体窒素中にエネルギーが流出す る。したがって、円柱領域に蓄積されるエネルギーの時間変化は

$$\frac{dE}{dt} = \frac{E_{abs}}{dt} - (\frac{dQ_1}{dt} + \frac{dQ_2}{dt} + \frac{dQ_3}{dt}) \quad (6.6)$$

と表せ, Eabsはレーザーの照射によってサンプルが吸収したエネルギーを表している。したがって,式(6.2),(6.4),(6.5)を用いて式(6.6)は以下のように表せる。

$$\frac{dE}{dt} = Q \cdot S \cdot J(t) - (k \cdot S_1 \cdot \frac{[T(t) - T'(t)]}{l} + (k \cdot S_2 \cdot \frac{[T(t) - T'(t)]}{l} + h \cdot S_2$$
$$\cdot \frac{[T(t) - T_{LN}]}{l}) \quad (6.7)$$



図 6.18 レーザー照射直後のエネルギー伝達モデル

エネルギーが周辺領域に伝達することで周辺領域においてもエネルギーの蓄積 が起こる。図 6.19 に周辺領域を含めたエネルギーの伝達を計算するためのモデル を示した。領域1をレーザー照射領域(レーザー照射痕)の下として、その外周部に 1mm 間隔で5つの円筒領域を仮定した。円筒領域の深さは円柱領域と同じ1870nm とした。また、それぞれの領域の底部においても熱伝達によるエネルギー損失が考 えられるため、全ての領域において底部にも円柱状の領域を仮定した。このモデル を用いた場合の、各領域における蓄積エネルギーの変化は以下のように表せる。

$$\frac{dE_1}{dt} = \frac{dE_{abs1}}{dt} - \left(\frac{dq_1}{dt} + \frac{dq_2}{dt} + \frac{dq_3}{dt}\right) \quad (6.8)$$
$$\frac{dE_2}{dt} = \frac{dE_{abs2}}{dt} + \frac{dq_1}{dt} - \left(\frac{dq_4}{dt} + \frac{dq_5}{dt} + \frac{dq_6}{dt}\right) (6.9)$$
$$\frac{dE_3}{dt} = \frac{dE_{abs3}}{dt} + \frac{dq_4}{dt} - \left(\frac{dq_7}{dt} + \frac{dq_8}{dt} + \frac{dq_9}{dt}\right) (6.10)$$
$$\frac{dE_4}{dt} = \frac{dE_{abs4}}{dt} + \frac{dq_7}{dt} - \left(\frac{dq_{10}}{dt} + \frac{dq_{11}}{dt} + \frac{dq_{12}}{dt}\right) (6.11)$$
$$\frac{dE_5}{dt} = \frac{dE_{abs5}}{dt} + \frac{dq_{10}}{dt} - \left(\frac{dq_{13}}{dt} + \frac{dq_{14}}{dt} + \frac{dq_{15}}{dt}\right) (6.12)$$
$$\frac{dE_6}{dt} = \frac{dE_{abs6}}{dt} + \frac{dq_{10}}{dt} - \left(\frac{dq_{13}}{dt} + \frac{dq_{14}}{dt} + \frac{dq_{15}}{dt}\right) (6.13)$$

式(6.8)-(6.13)は、それぞれ領域 1-6 での蓄積エネルギーの変化である。また、各 式に含まれるレーザーエネルギーの吸収項は領域 1 を除いて、本研究では十分に小 さいとして計算を行った。



図 6.19 周辺領域を含めたエネルギー伝達モデル

#### 6.5.4 サンプル温度の境界条件

領域**1-6**におけるサンプル温度は各領域に蓄積されるエネルギーの増減に応じて 変化する。この関係は熱力学より以下のように表せる。

$$\frac{dT}{dE} = \frac{1}{\rho \cdot c \cdot V} \{ E(t) < E_{m.s.}, E_{m.c.} < E(t) \} \quad (6.14)$$
$$\frac{dT}{dE} = 0 \{ E_{m.s.} < E(t) < E_{m.c.} \} \quad (6.15)$$

ここで、 ρ は重量密度、 c は比熱、 V は各領域の体積である。 図 6.20 に式(6.14)お よび式(6.15)を用いた蓄積エネルギーとサンプル温度の関係の概略図を示した。 図 中の E<sub>m.s.</sub>, および E<sub>m.c</sub>.はそれぞれ分解溶融が始まるとされるエネルギー,および 溶融が終わるエネルギーである。分解溶融が起こる温度は文献値から 3096K(1 気 圧)は文献値を用いた[144]。

式(6.14)-(6.15),および式(6.8)-(6.14)より,以下のように粒子温度の時間変化を 表すことができる。



$$\frac{dT}{dt} = \frac{dE}{dt} \cdot \frac{dT}{dE} \quad (6.16)$$

図 6.20 蓄積エネルギーとサンプル温度の関係

**6.5.5** パルスレーザーが照射された SiC 表面の温度の平面分布の時間変化

図 6.21 にこれまでの節で述べたモデルを用いてサンプル温度の時間変化を計算 した結果を示す。微分方程式の解は4次のルンゲクッタ法を用いた数値計算によっ て求めた。照射痕内部の温度が1万Kを超えていることが分かる。また、レーザー の照射中心から1mm 離れた地点の温度はレーザー照射開始から10µsまでの間に 2000-3000K程度まで加熱される。この温度は文献値におけるSiCが相変化する温 度と同程度であり、この領域におけるSiCが相変化を起こしていることが考えられ る。したがって、この結果は、本章における窒化処理では、再結晶化に伴う表面形 態の変化が確認できなかった領域であってもSiCが相変化を起こしうる温度まで 加熱されており、固体SiCへの拡散ではなく、溶融したSiCへの拡散、および対流 により液体窒素由来の窒素がサンプル内部に入り込むことで窒化層を形成するこ とを示唆している。しかし、6.5.2-6.5.4 説における加熱・冷却モデルでは、1)計算 領域のアスペクト比が低く、2)各領域の底部における熱伝導によるエネルギー損失 が過剰に見積もられていることが考えられる。そのため、実際のSiC表面の温度の ピークは図 6.21 と比較して高い可能性があり、今後の改善を要する。



図 6.21 サンプル温度分布の時間変化
## 6.6 6章の結論

本章では、液体窒素中でのパルスレーザー照射による 4H-SiC 表面の窒化処理を調べ た。6.3.3 節で述べたレーザーフルエンスと窒化特性の比較結果より, レーザーフルエ ンスに依存して窒素の含有割合が増加することが分かった。このことは、蓄積されるエ ネルギーが高い、すなわち、サンプル温度が高いほど窒化が起こりやすいことを示唆し ている。また、レーザーフルエンスに対して窒素の含有割合は飽和傾向にある。このこ とは、形成された窒化層がより顕著にアブレーションされ除去されたことに起因すると 考えられる。それに加えて,6.3.4 節で述べた照射中心からの距離が 0mm および 1mm における数密度の深さ方向分布の結果は、固相 SiC への窒素原子の拡散によって説明 できないことを示しており,SiC が相変化し,液相 SiC への拡散および対流によって窒 化層が形成されている可能性が考えられた。そのことを踏まえて、6.4節ではサンプル 温度分布の時間変化を計算した。その結果、レーザーの照射中心ではサンプル内部の温 度が1万 K まで加熱されていることが分かった。また,レーザーの照射中心から 1mm の位置では SiC が相変化を起こすとされる 2000-3000K 程度まで加熱されることが分 かった。このことは 6.3 節で指摘した SiC の相変化による窒化メカニズムを強く支持す る結果であると言える。また、レーザー照射痕周囲の領域では再結晶化に伴う表面形態 の変化を起こさずに窒化層が形成する点が本窒化処理における非常に優れた点である と言える。しかし、X線回折装置(XRD)を用いた結晶性の分析を行った結果、特定の結 晶構造が検出されなかったため, SiC の結晶構造は完全に失われている可能性が高い。 これは, 6.3.1 節で述べたように, 本研究ではキャビテーション気泡が誘起されないた め、キャビテーション気泡崩壊時における複数回の固体内衝撃波が発生せず、レーザー ピーニングによる結晶性の向上が十分に行われなかったことが原因であると考えられ る。本研究では 1000nm を超える窒化層が形成されたため SiCMOSFET のゲート絶縁 膜-キャリア領域界面として直接利用することはできない。しかし,照射するレーザー の波長、およびレーザーフルエンスといったパラメータを調整することで、窒化層の厚 さを制御できる可能性があり、今後の研究を要する。また、n型 SiC 半導体では、SiC 中のドナーとして5族の元素をドープする必要があり、一般的にはSiCを数千℃近く まで加熱することで,窒素ガスを SiC 中に拡散させる方法が用いられている。この方法 では、1)サンプルを極めて高い温度環境に置く必要があること、および2)窒素ガスの SiC への拡散係数は小さくドナー密度を向上させることは難しい。本研究で試みたパル スレーザー照射を用いた窒化処理では,ごく短時間に局所的に高温となることを利用し

ているため、サンプル全体への負荷は窒素ガスを用いた熱窒化と比較して低減できると 考えられる。また、瞬間的に相変化を起こすことを利用して固相の SiC を大幅に上回る 拡散係数を実現している点で優れている。しかし、1)サンプル温度がレーザー照射中心 にピークを持つ分布となり、窒素の数密度の平面分布がそれに追従し、2)窒化範囲が狭 く、3)レーザー照射中心に照射痕が形成されてしまうことは問題であり、今後の研究に よる改善が期待される。

# 第7章 結言

## 7.1 本研究で得られた成果

本研究では、SiC MOSFET 作成において、ゲート絶縁膜を堆積させた際に形成され るキャリア領域の欠陥を低減することを目標として、マイクロ波窒素プラズマのアフタ ーグローガス、大気圧プラズマジェット、および液体窒素中でのパルスレーザー照射を 用いた 4H-SiC 表面の窒化処理を行った。この時、窒素プラズマ中の活性種の 4H-SiC 窒化への寄与を調べるとともに、活性種制御、プロセス温度制御、および特殊な高温・ 高圧反応場での窒化処理を通して、窒素プラズマを用いた固体表面の窒化処理、特に 4H-SiC に関する理解を深めることを目的として研究を行った。

第2章では、プラズマ診断によって計測した窒素プラズマ中の $N(^4S^\circ)$ 、 $N_2$ \*および $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のフラックスと窒化処理を施したサンプルを比較することで、 $N(^4S^\circ)$ および $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ が4H-SiCの窒化において重要な役割を持つことを明らかにした。また、窒素プラズマを用いた4H-SiC表面の窒化処理において、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^\circ)$ フラックス比を制御する事で、1)窒化膜中の窒素量、2)窒化膜の膜厚、3)窒化膜中の窒素の結合状態、および、4)サンプル表面の重量密度を制御できることを示した。

第3章では、N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )の放電管表面との相互作用に着目し、放電管温 度を制御することで、N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ ) /N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)フラックス比を制御できることを示した。具体 的には、放電管加熱によって N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)密度が変化しなかったのに対して、N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )密度が 減少した。N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )密度の減少は放電管表面における失活、あるいは、N<sub>2</sub>( $X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v \ge 5$ ) 密度の加熱放電管領域における急激な増加による N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )の局所的な損失が原因とし て考えられることを指摘した。また、放電管加熱によって N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )のマイクロ波窒素 プラズマの空間アフターグロー領域における N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )の現失周波数が低下した。この ことは N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ )密度の低下と一見矛盾するが、アフターグロー領域における N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ ) の主要なクエンチャである N<sub>2</sub> ( $X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v \ge 5$ )密度が放電管加熱によって減少することに より説明できることを明らかにした。

第4章では、マイクロ波窒素プラズマの照射によって、4H-SiC表面の酸化および炭素の脱離を抑制するために、液体窒素を用いてサンプルを冷却する事で、炭素の脱離による欠陥形成および酸化の抑制を試みた。残念ながら当初期待していたサンプル最表面

の窒化特性の改善は見られなかったが, 基板温度に依存してサンプル内部の窒素が大気 暴露の際に酸素に置換されてしまう不安定な窒化層が薄くなった。また, 低温窒化処理 によって d≥0.6nm(Z=12cm), および d≥0.9nm(Z=7cm)の深さ領域において Si および C の含有割合が増加し, O の含有割合が低下した。一方で, N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )/N( $^4S^\circ$ )フラックス 比の低い条件では基板温度に対して窒素の含有割合が一定であったのに対して, N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )/N( $^4S^\circ$ )フラックス比の高い条件では基板の冷却によって窒素の含有割合が低 下した。このことから, N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ ) と N( $^4S^\circ$ )では窒化の活性化エネルギーが異なること を示した。すなわち, N<sub>2</sub>( $A^3\Sigma_u^+$ )は窒素分子の励起状態であり, 基板表面で化学反応を起 こすためには解離するための高い活性化エネルギーを必要とするために, 冷却条件では 化学反応を伴わずに脱励起し, 原子状窒素はラジカルであるために基板表面と化学反応 を起こしやすく, 活性化エネルギーが低いために基板温度の影響を受けないことが示唆 された。

第5章では、窒素プラズマを用いた窒化処理に関する理解を深めるために、マイク ロ波窒素プラズマとは生成条件やプラズマパラメータの著しく異なる大気圧窒素プラ ズマジェットを用いた 4H-SiC 表面の窒化処理を行うと共に、N( $^{4}$ S<sup>o</sup>)密度の測定および N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}$ )密度の推定を行った。結果として、この大気圧プラズマジェットでは、サンプ ル表面への N( $^{4}$ S<sup>o</sup>)および N<sub>2</sub>( $A^{3}\Sigma_{u}$ )フラックスが前章までのマイクロ波窒素プラズマと 同程度となることが分かった。しかしながら、このプラズマ源を用いた 4H-SiC 表面の 窒化処理ではサンプル表面において窒素は検出されなかった。これは、大気圧プラズマ ジェットを用いた窒化処理ではマイクロ波窒素プラズマの場合と比較して、チャンバー 内の酸素の密度が高いことによってサンプル表面の酸化が進行し、NOSi<sub>2</sub>、あるいは NO<sub>2</sub>Si といった酸素が豊富な窒化層が形成されたために安定な窒化層が残らなかった ことが原因であると考えられた。以上のように、前章までで用いたマイクロ波窒素プラ ズマとは活性種の寄与に対する理解と著しく異なるプラズマ源を用いて 4H-SiC 表面 の窒化処理を行ったところ、前章までの窒化処理とは異なる結果が得られたが、その原 因を考察することによって、窒素プラズマを用いた窒化処理に対する理解を深めた。

第6章では、液体窒素中でのパルスレーザー照射を用いた4H-SiC表面の窒化処理を 行い、窒化特性を調べた。また、レーザーフルエンスに対する窒化表面の元素組成の空 間分布の変化を調べた。これらの結果から、液体窒素中でのパルスレーザー照射による 4H-SiC窒化メカニズムを議論した。表面分析の結果から、パルスレーザー照射を用い た窒化処理によって4H-SiC内部深く(1000nm)まで窒素が侵入することがわかった。ま た、重量密度および各元素の含有割合の深さ方向分布を用いて、見かけ上の窒素の拡散 係数を計算した結果,固相状態の SiC における窒素の拡散係数と比較して著しく大き い値となった。このことから,プロセス中に SiC が相変化を起こし,固相の SiC ではな くなっていることを示した。それに加えて,パルスレーザー照射されたサンプル内部の 温度の時間変化を解析した結果,文献値における SiC が相変化を起こす温度と同程度 までサンプルが加熱されることがわかった。以上より,実験で観測したサンプル内部の 窒素は相変化を起こした SiC 内部を拡散あるいは対流によって侵入したことがわかり, 液体窒素中でのレーザーアブレーションによってサンプル内部に窒化層を形成するメ カニズムを明らかにした。

## 7.2 今後の課題および展望

本研究により,窒素プラズマを用いた 4H-SiC 表面の窒化プロセスにおける活性種の 寄与,および,その制御に関する基礎的な知見が得られた。それに加えて,特殊な高温・ 高圧反応場における窒化処理のメカニズムを明らかにした。本研究で得られた知見に基 づいて,絶縁膜-キャリア領域界面に窒化膜が形成された SiC-MOS デバイスを作成し, その電気特性の最適化を行うことは今後の展望の一つである。

また,本研究で着目した N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) や N(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)による 4H-SiC 表面の窒化過程を第一原 理分子動力学計算によってシミュレーションを行うことが挙げられる。この方法では, 原子レベルで窒化膜構造と窒素プラズマによる窒化過程を明らかにすることができ,活 性種フラックス,サンプル温度,窒化処理時の圧力といったパラメータの制御に対する 新たな指針を得るとともに,実験,解析の双方から窒素プラズマを用いた 4H-SiC 窒化 処理のメカニズムを明らかにすることが期待できる。

窒素プラズマを用いた 4H-SiC 窒化処理では,窒化過程の理解が不十分であり,未だ 多くの研究の余地を残す分野である。本研究によって得られた基礎的知見は,4H-SiC 表 面の窒化のメカニズムを明らかにする足掛かりとなるものであり,窒素プラズマを用い た 4H-SiC の窒化処理に関する研究の発展および窒化処理装置の設計・開発に貢献でき るものと期待される。それに加えて,窒素プラズマを用いた固体表面の窒化処理は 4H-SiC に限らず,様々な半導体の絶縁膜や回路を形成するプロセスで不可欠であるだけで なく,産業機械や工作機械といった鉄鋼材料の表面改質においても多く用いられている。 しかし,前述したように  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ は難検出ラジカルであり, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の固体材料表面 の窒化に対する寄与は十分に検討されておらず,他の材料においても  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ フラッ クスや  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$ フラックス比といったパラメータが窒化層の特性を決定する重 要なパラメータの一つである可能性がある。そのため、本研究で明らかにした窒素プラ ズマを用いた **4H-SiC** 表面の窒化処理に対する知見は,他の材料の窒化処理における窒 化特性を制御する指針としても有用であると考えられる。

参考文献

- 1. S. Chu, A. Majumdar, Nature **418**, (2012) p.294 -303.
- 2. 電力中央研究所:次世代エネルギー構想(電力新報社 1998年) p.20
- 3. Zu<sup>"</sup>ttel A, Naturwissenschaften **91**, (2004) p.157–172.
- (出典) United Nations,"The World at Six Billion"United Nations,"World Population Prospects 2010 Revision"Energy Transitions: History, Requirements, ProspectsBP Statistical Review of World Energy June 2012 BP Energy Outlook 2030: January 2013

(引用)経済産業省 エネルギー白書 2014

- 5. 高橋洋:エネルギー政策論(岩波書店 2017年) p14-15
- 6. BP Energy Outlook 2018 edition
- 7. R. An, M. Ji, S. Zhang, OBESITY REVIEWS 19, 2 (2018) p.150-163
- 8. M. Lowe, Aust N Z JPublic Health 38, (2014) p.19–24
- 9. S. C. Peter, ACS Energy Lett. 3, 7 (2018) p.1557–1561
- 10. Energies 2017 10, 12 (2017)
- 11. 湯原哲夫:エネルギービジョン 地球温暖化抑制のシナリオ(海文堂 2015年)
- G.-R. Walther, E. Post, P. Convey, A. Menzel, C. Parmesan, T.J.C. Beebee, J.-M. Fromentin, O. Hoegh-Guldberg, F. Bairlein, Nature 416, (2002), p. 389-395
- A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, Chem. Soc.
   43, (2014), p. 7995–8048
- 14. A. Merino-Saum, M. G. Baldi, I. Gunderson, et al., RESOURCES CONSERVATION AND RECYCLING **139**, (2018) p. 90-103
- 15. C. A. S. Hall, S. Balogh, D. J. Murphy, Energies 2, (2009) p. 25-47
- J. Szargut, A. Ziezbik, W. Stanek, Energy Conserv. Manage. 43, (2002) p. 1149-1163
- 17. British Petroleum, BP Statistical Review of World Energy (2017)
- 18. 経済産業省 資源エネルギー庁, エネルギー需給実績 (2017)
- 19. Erneuerbare Energien, Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien

in Deutschland (2018)

- 20. Bundesverband Erneuerbare Energie e.V., Entwicklung der Erneuerbaren Energien im ersten Halbjahr 2017
- 21. 奥村 元 他:次世代パワー半導体:省エネルギー社会に向けたデバイス開発の最 前線
- 22. S. R. James, a review of the evidence. Current Anthropology 30, (1989) p. 1-11
- 23. A.G. Drachmann, Centaurus, 7, (1961) p. 145-151
- 24. T. S. Reynolds: 水車の歴史(平凡社 1989年)
- 25. D.I. Stern, Ann NY Acad Sci 1219, (2011) p. 26-51
- 26. 荒井政治 他: 産業革命の展開(有斐閣 1981 年)p. 13
- 27. C.N. Zou, Q. Zhao, G. Zhang, B. Xiong, Nat. Gas Ind. 36, 1 (2016) p. 1-10
- 28. P. T. Kirstein, IEEE Annals of the History of Computing 21, 1 (1999) p. 38-44
- 29. M. Guarnieri, IEEE Ind. Electron. Mag. 5, 4 (2011) p. 46-47
- 30. M. Guarnieri, IEEE Ind. Electron. Mag. 12, 1 (2018) p. 36-40
- 31. M. Hilbert, P. López, Science 332, 6025 (2011) p.60-65
- 32. F. D. Davis, MIS Quarterly 13, 3 (1989) p.319-340
- V. Zhirnov, R. Cavin, J. Hutchby, and G. Bourianoff, Proceedings of the IEEE 91, (2003) p. 1934-1939
- 34. R. W. Keyes, Proceedings of the IEEE, 89, 3 (2001) p. 227-39
- C. Mora,R. L. Rollins, K. Taladay, M. B. Kantar, M. K. Chock, M. Shimada, E. C.Franklin, NATURE CLIMATE CHANGE 8, 11 (2018) p.931 -933
- J. D. van Wyk, F. C. Lee, IEEE J. Emerging Sel. Topics Power Electron. 1, 2 (2013) p. 59-72
- 37. B.K. Bose, IEEE Ind Electron Mag 4, 1 (2010) p. 6-17
- J. M. Guerrero, J. C. Vasquez, J. Matas, L. G. de Vicuna, M. Castilla, IEEE Trans. Ind. Electron. 58, 1 (2011) p. 158-172
- 39. H. Farhangi, IEEE Power Energy Mag, 8, (2010) p. 18-28
- X. Fang, S. Misra, G. Xue, D. Yang, IEEE Commun Surv Tutorials 14, 4 (2012) pp. 944-980
- 41. (出典)資源エネルギー庁「総合エネルギー統計」(引用)経済産業省 エネルギー白書 2018
- 42. J.I. Leon, S. Kouro, J. Rodriguez, Bin Wu, IEEE Transactions on Industrial

Electronics 63, 5 (2016) p. 2688-2701

- 43. C. J. Tseng, C. L. Chen, IEEE Trans. Power Electron. 13, 5 (1998) p. 861-869
- 44. J. M. Kwon, K. H. Nam, B. H. Kwon, IEEE Trans. Ind. Electron., 53, 4 (2006) p. 1048-1054
- 45. S. Castagno, R. D. Curry, and E. Loree, IEEE Trans. Plasma Sci. **34**, 5 (2006) p. 1692–1696
- 46. D. H. Lee, J.W. Ahn, IEEE Trans. Power Electron. 22, 5 (2007) p. 2034-2041
- 47. B. J. Baliga, IEEE Electron Device Lett. 10, 455 (1989)
- F. Roccaforte, F. Giannazzo, F. Iucolano, J. Eriksson, M. H. Weng, and V. Raineri, Appl. Surf. Sci. 256, 5727 (2010)
- D. Han, J. Noppakunkajorn, and B. Sarlioglu, IEEE Trans. Veh. Technol. 63, 3001 (2014)
- T. J. Flack, B. N. Pushpakaran, and S. B. Bayne, J. Electron. Mater. 45, 2673 (2016)
- A. Nakagawa, in:Proc. IEEE 2006 International Symposium on Power Semiconductor Devices & IC's (2006) p. 5-8
- M. Kitagawa, I. Omura, S. Hasegawa, T. Inoue, and A. Nakagawa, in:Proc. IEDM Tech. Dig. (1993) p. 679–682
- 53. O. Spulber et al., IEEE Electron Device Lett. 21, 12 (2000) p. 613–615
- B. Duan, Z. Cao, S. Yuan, Y. Yang, IEEE Electron Device Lett. 36, 12 (2015) p. 1348-1350
- H. Wang, M. Su, K. Sheng, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES
   64, 10 (2017) p. 4184-4192
- 56. K. Ito, S. Tsukimoto, and M. Murakami, Sci. Technol. Adv. Mater. 7, 496 (2006)
- A. Frazzetto, F. Giannazzo, R. L. Nigro, V. Raineri, and F. Roccaforte, J. Phys. D 44, 255302 (2011)
- I. Pesic, D. Navarro, M. Fujinaga, Y. Furui, and M. Miura-Mattausch, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 04DP11 (2015)
- 59. M. Bhatnagar and B. J. Baliga, IEEE Trans. Electron Devices 40, 645 (1995)
- J. Biela, M. Schweizer, S. Waffler, and J. W. Kolar, IEEE Trans. Electron Devices 58, 2872 (2011)
- 61. A. Itoh, T. Kimoto, and H. Matsunami, IEEE Electron Device Lett. 16, 139 (1996)

- 62. E. G. Acheson, J. Franklin Inst. 136, 194 (1893)
- 63. P.V. Kumar, G.S. Gupta, S.G. Verlag, Steel Research 73, (2002), p. 31-38
- T. Dinh, H. P. Phan, T. K. Nguyen, et al., IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS 39, 4 (2018) p. 580-583
- 65. O. Madelung : Data in Science and Technology, Semiconductors, Group IV Elements and III-V Compounds (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1991年)
- 66. W. J. Choyke, H. Matsunami, and G. Pensl : Silicon Carbide, A Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology (Akademie Verlag Berlin 1997 年)
- 67. L. Patrick, W.J. Choyke, D.R. Hamilton, Phys. Rev. 137, (1965) p. A1515
- M. Bhatnagar and B. J. Baliga, IEEE Trans. Electron Devices 40, 3 (1993) p. 645–655
- T. Kimoto, T. Urushidani, S. Kobayashi, and H. Matsunami, IEEE Electron Device Lett. 14 (1993) p. 548–550
- K. Shenai, R. S. Scott, B. J. Baliga, IEEE Trans. Electron Devices 36, 9 (1989) p. 1811–182
- 71. K. Takahashi, A. Yoshikawa, and A. Sandhu : Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices (Springer, New York, 2007 年)
- 72. 中村孝, SiC パワーデバイス・モジュール開発の現状とその応用, パワーエレクト ロニクス学会誌, 41, (2006) p. 3-10
- 73. 松波 弘之, 木本 恒暢, 中村 孝, 大谷 昇:半導体 SiC 技術と応用(日刊工業新聞 社, 2011年)
- 74. M. Iwami, Nucl. Instrum. and Meth. A 466, 2 (2001) p. 406-411
- L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.S. Byun, S. Kondo, D.A. Petti, J Nucl Mater, 371 (2007), pp. 329-377
- 76. J. P. Stephen : GaN and Related Materials (CRC Press, 1997年)
- 77. J. A. Lely, Ber. dtsch. Keram. Ges. 32, 229 (1955)
- 78. T. KimotoJames, A. Cooper : Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications (John Wiley & Sons, 2014)
- 79. Y.M. Tairov and V.F. Tsvetkov: J. Crystal Growth 43, 209 (1978)
- 80. N. Kuroda, K. Shibahara, W.S. Yoo, S. Nishino, and H. Matsunami, Ext. Abstr.

of the 19th Conf. on Solid State Devices and Materials (1987) p.227.

- G. Y. Chung, C. C. Tin, J. R.Williams, K. McDonald, M. Di Ventra, S. T. Pantelides, L. C. Feldman, and R. A. Weller, Appl. Phys. Lett. 76, 1713 (2000)
- S. Wang, M. Di Ventra, S. G. Kim, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 86, 5946 (2001)
- J. L. Cantin, H. J. von Bardeleben, Y. Shishkin, Y. Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, Phys. Rev. Lett. **92**, 015502 (2004)
- 84. J. M. Knaup, P. Deak, T. Frauenheim, A. Gali, Z. Hajnal, and W. J. Choyke, Phys. Rev. B 71, 235321 (2005)
- P. Deak, J. M. Knaup, T. Hornos, C. Thill, A. Gali, and T. Frauenheim, J. Phys. D 40 6242 (2007)
- 86. X. Shen and S. T. Pantelide, Appl. Phys. Lett. 98, 053507 (2011)
- 87. C. J. Cochrane, P. M. Lenahan, and A. J. Lelis, J. Appl. Phys. 109, 014506 (2011)
- J. Senzaki, A. Shimozato, K. Kojima, T. Kato, Y. Tanaka, K. Fukuda, and H. Okumura, Mater. Sci. Forum 717–720 (2012) p. 703-708
- M. A. Anders, P. M. Lenahan, C. J. Cochrane, and A. J. Lelis, IEEE Trans. Electron Devices 62, 2 (2015) p. 301–308
- M. Maekawa, A. Kawasuso, M. Yoshikawa, A. Miyashita, R. Suzuki, and T. Ohdaira, Phys. B: Condens. Matter 376–377, (2006) p. 354-357
- 91. E. Okuno, S. Amano, Mater. Sci. Forum 389, (2002) p. 989-992
- 92. S. Dhar, L. C. Feldman, S. Wang, T. Isaacs-Smith, and J. R. Williams, J. Appl. Phys. 98, 014902 (2005)
- 93. G. Y. Chung et al., IEEE Electron Device Lett. 22, 4 (2001) p. 176-178
- 94. P. Jamet, S. Dimitrijev, and P. Tanner, J. Appl. Phys. 90, 5058 (2001)
- K. Fukuda, S. Suzuki, T. Tanaka, and K. Arai, Appl. Phys. Lett. 76, 1585 (2000)
   p. 866-868
- 96. V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, M. Bassler, G. Pensl, M. J. Schulz, and C. I. Harris, Appl. Phys. Lett. 68, 2141 (1996)
- 97. T. Hirose, D. Mori, and Y. Terao. Simulation Technologies for Product Development 62, 1 (2016) p. 23-27.
- G. Chung, C. C. Tin, J. R. Williams, K. McDonald, M. D. Ventra, R. K. Chanana,
   S. T. Pantelides, L. C. Feldman, and R. A. Weller, App. Phys. Lett. 77, 3601

(2000)

- 99. Y. Fujisaki and H. Ishiwara, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1075 (2000)
- R. Hayakawa, T.Yoshimura, AS. Ashida, T. Uehara, and N. Fujimura, Thin Solid Films 506-507, 423 (2006)
- 101. J. Osaka, M.S. Kumar, H. Toyoda, T. Ishijima, H. Sugai, and T. Mizutani, Appl. Phys. Lett. 90, 172114 (2007)
- 102. A. Bultel, B.G. Cheron, and P. Vervisch, Plasma Sources Sci. Technol. 4, 597 (1995)
- 103. S. Takashima, S. Arai, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda, J. Vac. Sci. Technol. A 19, 599 (2001)
- 104. K. W. Busch, M. A. Busch, editer, Cavity RingDown Spectroscopy, American Chemical Society (1997)
- 105. K. Siegbahn, K.I. Edvarson, Nuclear Phys., 1 (1956), p. 137-159
- 106. L. G. Parratt, Phys. Rev. **95** (1954)
- 107. V. Holy, J. Kubena, I. Ohlidal, K. Lischka, W. Plotz, Phys. Rev. B 47 (1993)
- 108. W. Chu, J. Liu, Mater. Chem. Phys. 46 (2–3) (1996), p. 183-188
- 109. E. O. Johnson and L. Malter, Phys. Rev. 80, 58 (1950)
- 110. K. Fukuda, M. Kato, K. Kojima, and J. Senzaki, Appl. Phys. Lett. 84, 2088 (2004)
- T. Kimoto, Y. Kanzaki, M. Noborio, H. Kawano, and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 1213 (2005)
- Y. Horikawa, Diagnostics of Metastable-State Molecular Nitrogen and its Role to Plasma Processing, Hokkaido University, 2012, Ph. D. thesis
- K. W. Busch, M. A. Busch, editer, Cavity RingDown Spectroscopy, American Chemical Society (1997)
- A. Bultel, B.G. Cheron, and P. Vervisch: Plasma Sources Sci. Technol. 4, 597 (1995)
- S. Takashima, S. Arai, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda: J. Vac. Sci. Technol. A 19, 599 (2001)
- D.C. Cartwright, S. Trajmar, A. Chutjian, and W. Williams: Phys. Rev. A 16, 1041 (1977)
- 117. V. Guerra, P.A. S'a and J. Loureiro, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28, 125 (2004)

- 118. M. Simek, Plasma Sources Sci. Technol. 12, 3 (2003)
- 119. W. J. Tango, J. K. Link, R. N. Zare, J. Chem. Phys. 49 (1968)
- M. Šimek, P.F. Ambrico, V. Prukner, J. Phys. D: Appl. Phys., 48, 265202 (2015),
- 121. K. Sasaki, Y. Kawai, and K. Kadota: Appl. Phys. Lett. 70, 1375 (1997)
- 122. K. Sasaki, Y. Kawai, and K. Kadota: Rev. Sci. Instrum 70, 76 (1999)
- 123. NIST Atomic Spectra Database: www.nist.gov/pml/data/asd.cfm
- 124. J. T. Herron J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (1999), p.1453–92
- 125. C. O. Laux: Radiation and Nonequilibrium Collisional-Radiative Models, von Karman Institute for Fluid Dynamics, Lecture Series 2002-07, Rhode Saint-Genese, Belgium (2002)
- C.O. Laux, T.G. Spence, C.H. Kruger, and R.N. Zare: Plasma Sources Sci.Technol. 12, 125 (2003)
- D. Naujoks : Plasma-Material Interaction in Controlled Fusion (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006) p.222
- 128. S. Tachi, K. Tsujimoto, and S. Okudaira, Appl. Phys. Lett. 52, 616 (1988)
- 129. J. Amorim, G. Baravian and J. Jolly, J Phys. D: Appl. Phys. 33, R51–65 (2000)
- 130. K. Sasaki, M. Nakamoto and K. Kadota, Rev. Sci. Instrum. 72, 2298 (2001)
- 131. E. Es-sebbar, Y. Benilan, A. Jolly and M-C Gazeau, J. Phys. D: Appl. Phys.
  42, 135206 (2009)
- 132. K. Niemi, V. Schulz-von der Gathen and H. F. D"obele, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001)
- 133. R. Brandenburg, V. A. Maiorov, Yu. B. Golubovskii, H-E. Wagner, J. Behnke and J. F. Behnke, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005)
- 134. F. Tochikubo and T. H. Teich, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 1343 (2000)
- 135. A. W. Yau, and G. G. Shepherd, Planet. Space Sci. 27 (1979)
- B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. L. Guerra, J. M. A. H. Loureiro, J. Nahorny,
  D. Pagnon, M. Touzeau and M. Vialle, IEEE Trans. Plasma Sci. 23, 750 (1995)
- 137. P. J. Chantry, J. Appl. Phys. 62, 1141 (1987)
- 138. C. S. Moon, K. Takeda, S. Takashima, M. Sekine, Y. Setsuhara, M. Shiratani

and M. Hori, J. Appl. Phys. 107, 103310 (2010)

- 139. M. Sode, W. Jacob, T, Schwarz-Selinger, H. Kersten, J. Appl. Phys. 117, 083303 (2015)
- 140. T. Sakka, K. Saito, and Y. H. Ogata, Appl. Surf. Sci. 197, 246 (2002)
- M. Tsujino, T. Sano, T. Ogura, M. Okoshi, N. Inoue, N. Ozaki, R. Kodama, K. F. Kobayashi, and A. Hirose, Appl. Phys. Express 5, 022703 (2012)
- 142. K. Sasaki Koichi, S. Harada, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 6 (2017)
- 143. L. J. Kroko et al., Solid State Electron. 9, 1129 (1966)
- 144. R. Dolloff : Research Study to Determine the Phase Equilibrium Relations of Selected Metal Carbides at High Temperatures (Union Carbide Corp. Parma Research Lab.: Parma, 1960)
- 145. J. Gröbner, H. L. Lukas, F. Aldinger, Calphad 20 (1996), p. 247–254.
- M. Togaya, S. Sugiyama, Rev. High Press. Sci. Technol. 7 (1998), p. 1037– 1039
- 147. K. shigemori, Rev. High Pressure Sci. Technol. 16, 3 (2006)
- 148. S. G. Sridhara, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, J. Appl. Phys. 84, 2963 (1998)

# 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、熱心なご指導と終始適切な御指摘して いただき、本論文に関し主査を引き受けて下さった北海道大学大学院工学研究院佐々木 浩一教授に心より御礼申し上げます。副査をご担当くださった北海道大学大学院工学研 究院朝倉清高教授,同越崎直人教授,ならびに同富岡智教授に心より厚く御礼申し上げ ます。また、本研究の遂行の上で適切な助言および支援をしていただいた北海道大学大 学院工学研究院白井直機准教授にお礼申し上げます。同じく,実験装置の構成やデータ 処理などで適切な御指導をしていただいた、北海道大学大学院工学研究院西山修輔助教 に御礼申し上げます。本研究を進めるにあたり、適切で的確な御指導に加え、各種分析 で多くの助言をいただいた、(株)東芝メモリ 栗原一彰氏に深く御礼申し上げます。ま た、本研究の遂行に御協力いただいた北海道大学工学院量子理工学専攻プラズマ環境プ ロセス研究室所属の大学院生、学部生の皆様のほか、修了、卒業研究生の皆様に深く感 謝いたします。