



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	<a href="http://hdl.handle.net/2115/74173">http://hdl.handle.net/2115/74173</a>
Type	theses (doctoral)
File Information	Masaharu_Shimabayashi.pdf



[Instructions for use](#)

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

<b>第1章 序論</b>	<b>5</b>
1.1 エネルギーに関わる諸問題	5
1.2 エレクトロニクス的重要性と多様化	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
<b>第2章 4H-SiC 窒化における <math>N(^4S^0)</math> および準安定状態窒素分子 <math>N_2(A^3\Sigma_u^+)</math> の効果</b>	<b>17</b>
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 $N_2^+$ フラックス測定方法	19
2.2.3 発光分光計測による $N_2(C^3\Pi_u)$ 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 $N(^4S^0)$ , $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , $N_2^+$ 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 4H-SiC の窒化特性	26
2.4 各活性種フラックスの比較	35
2.5 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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 への各窒化活性種の寄与	39
2.8 2章の結論	40

<b>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</b>	<b>41</b>
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 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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 $N(^4S^o)$ 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	47
3.4 $N(^4S^o)$ , および $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度の計測結果	49
3.5 活性種の輸送メカニズムに関する検討	52
3.5.1 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の損失周波数	52
3.5.2 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$ 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章の結論	57
<b>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</b>	<b>58</b>
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
<b>第5章 大気圧プラズマジェットを用いた 4H-SiC の窒化</b>	<b>70</b>
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 $N(^4S^o)$ 密度計測	72
5.3 実験結果	74
5.3.1 $N(^4S^o)$ 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 4H-SiC の窒化特性	78
5.3.3 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度の推定	79

5.3.4	サンプル表面近傍における $N(^4S^o)$ および $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度分布	81
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	83
5.5	5章の結論	84
<b>第6章</b>	<b>液体窒素中でのパルスレーザー照射による 4H-SiC 窒化</b>	<b>85</b>
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-SiC 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 4H-SiC 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章の結論	107
<b>第7章</b>	<b>結言</b>	<b>109</b>
7.1	本研究で得られた結果	109
7.2	今後の課題と展望	111
	<b>参考文献</b>	<b>113</b>
	<b>謝辞</b>	<b>121</b>

# 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、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。

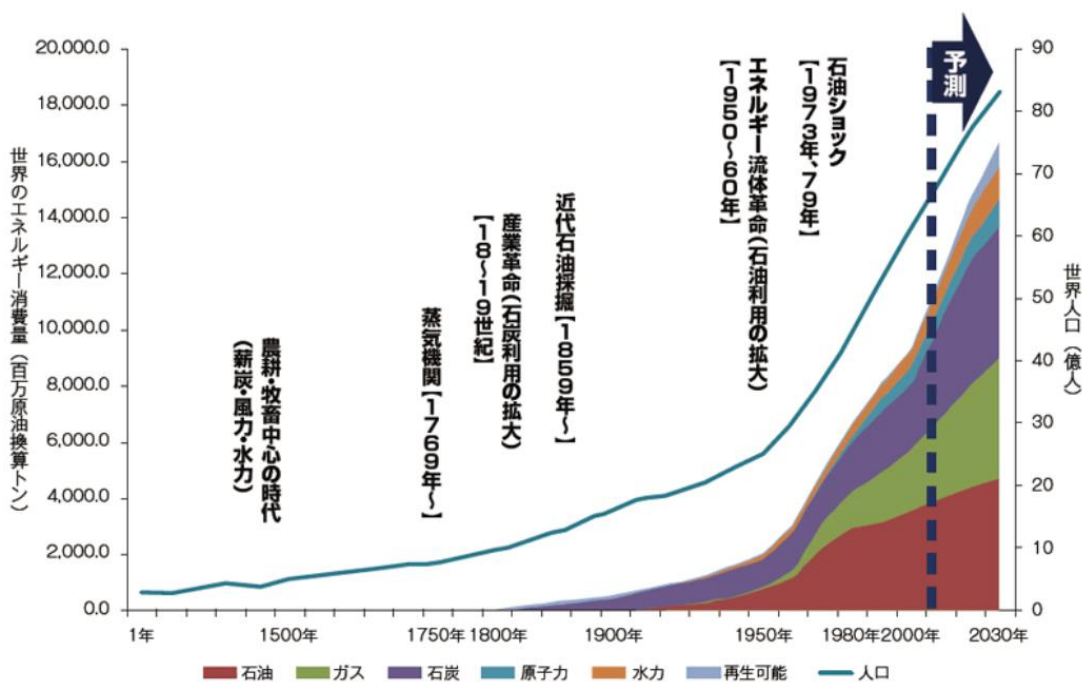


図 1.1 世界のエネルギー消費量と人口の推移[4]



## 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

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、今後の飛躍的發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( $R_{onA}$ )を示した[51]。ここで、 $R_{onA}$  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]。

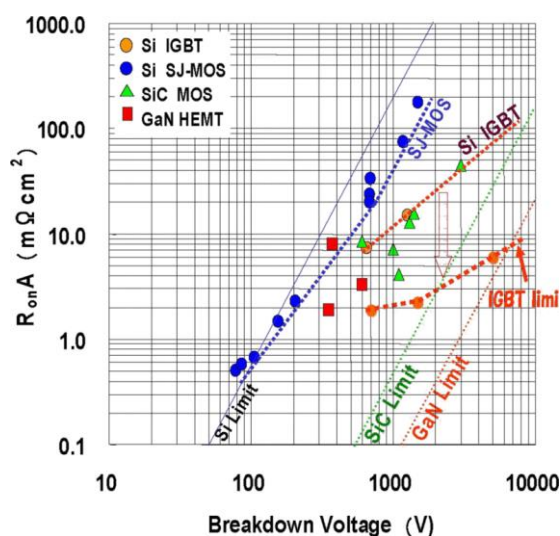


図 1.2 Si, SiC, および GaN パワーデバイスの降伏電圧に対する理想  $R_{onA}$ [51]

## 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. Shockley 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

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、黒煙のろつぼ(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。

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

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

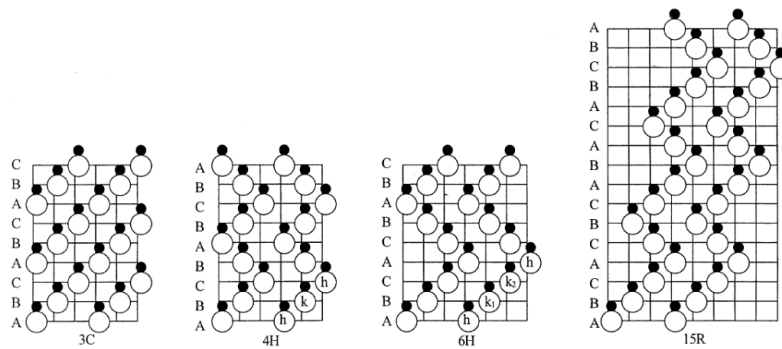


図 1.3 3C-, 4H-, 6H-, 15R-SiC の結晶構造 [74]

## 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、チャン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、チャン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(界面の不動態化)[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。

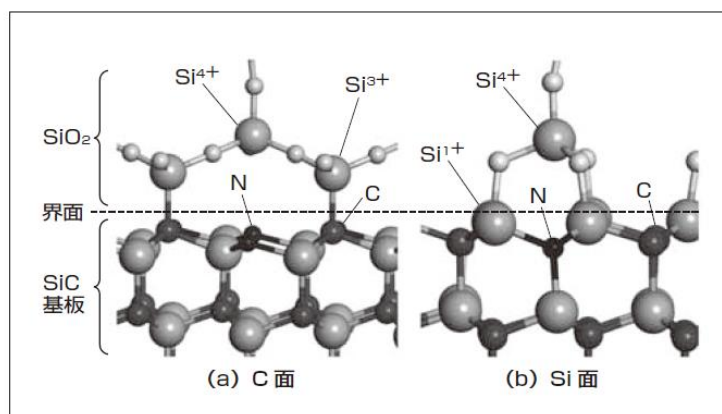


図 1.4 界面において想定される窒素構造のモデル[97]

## 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末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  $N(^4S^0)$ 、 $N_2^+$ 、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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、 $N(^4S^0)$  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ー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て記述する。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 $N(^4S^0)$ および準安定状態窒素分子 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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 ではゲート絶縁膜-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、十分な性能を発揮できていない。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 $[N(^4S^0)]$ または窒素分子イオン $(N_2^+)$ とする報告が一般的である。しかし、準安定状態窒素分子  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2^+$  密度を加えることにより、 $N(^4S^0)$ 、 $N_2^+$ 、および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $10^{-8}$ Torr、ロードロックチャンバーでは  $10^{-6}$ 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。

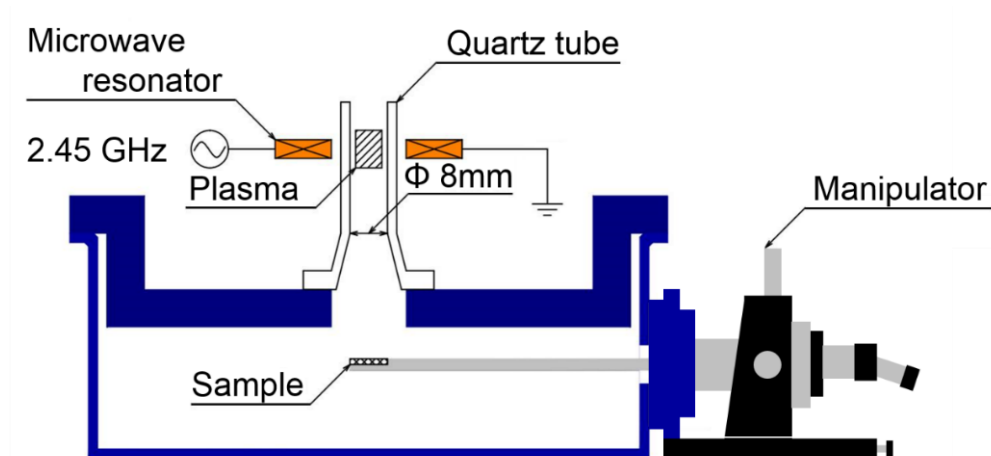


図 2.1 実験装置図

## 2.2.2 $N_2^+$ 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  $4 \times 3 \text{mm}$  で厚さが  $0.1 \text{mm}$  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  $-60 \sim +60 \text{V}$  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  $7 \text{cm}$  とした。

一方、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  $\phi$   $0.25 \text{mm}$  で長さが  $3 \text{mm}$  の円筒とした。プローブにはプラズマ電位に対して  $-70-0 \text{V}$  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 $N_2(C^3\Pi_u)$ 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ロ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  $I(x)$  とすると、 $I(x)$  は以下のように表せる [108,109]。

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

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。

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

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。

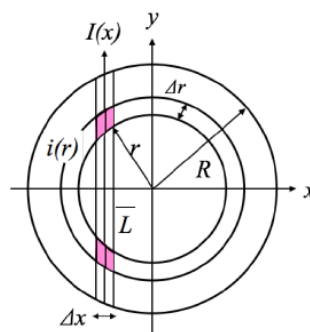


図 2.2 アーベル変換の概略図[108,109]

## 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 基板をサンプルホルダーに固定し、プラズマ照射位置まで搬送した。サンプルホ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ホ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。

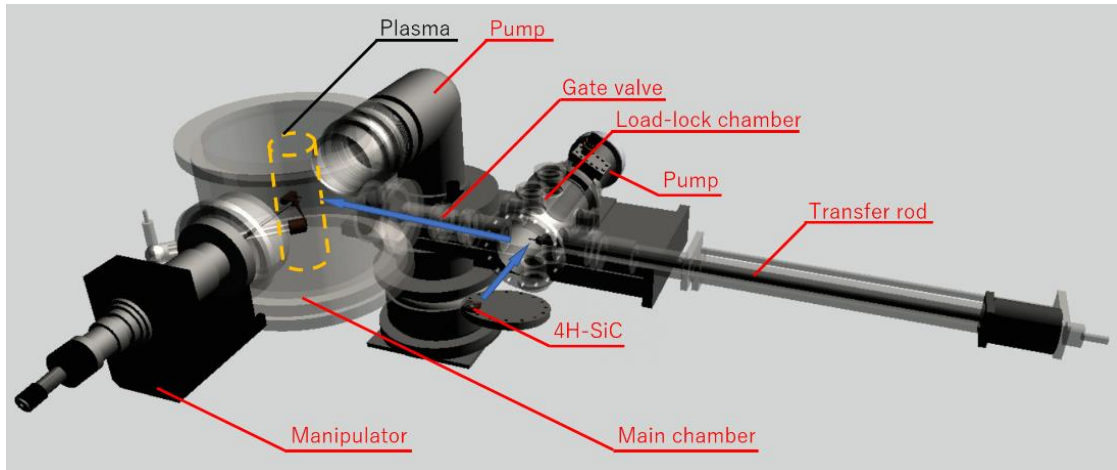


図 2.3 サンプル輸送機構

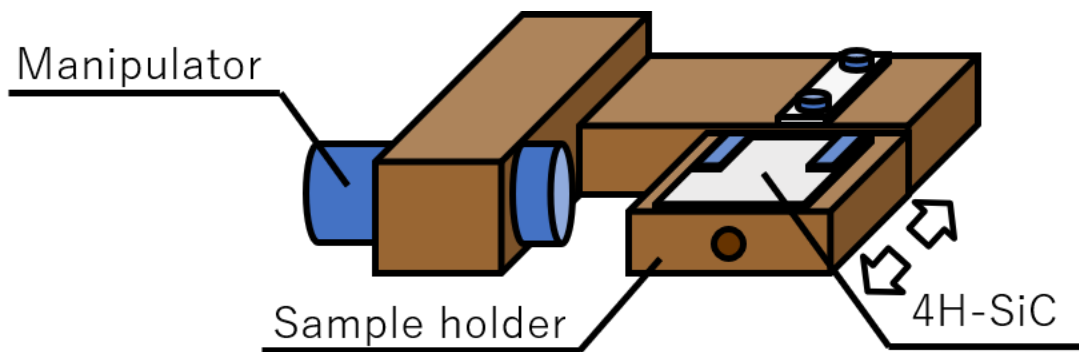


図 2.4 サンプルフォダー概略図



## 2.3 実験結果

### 2.3.1 $N(^4S^0)$ , $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , $N_2^+$ 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、 $T_e$  は電子温度、 $I_i$  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  $Z > 7\text{cm}$  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  $Z > 7\text{cm}$  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  $I_p$  にはプローブ電圧  $V_p = -50\text{V}$  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  $N(^4S^0)$  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  $N(^4S^0)$  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。

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

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。

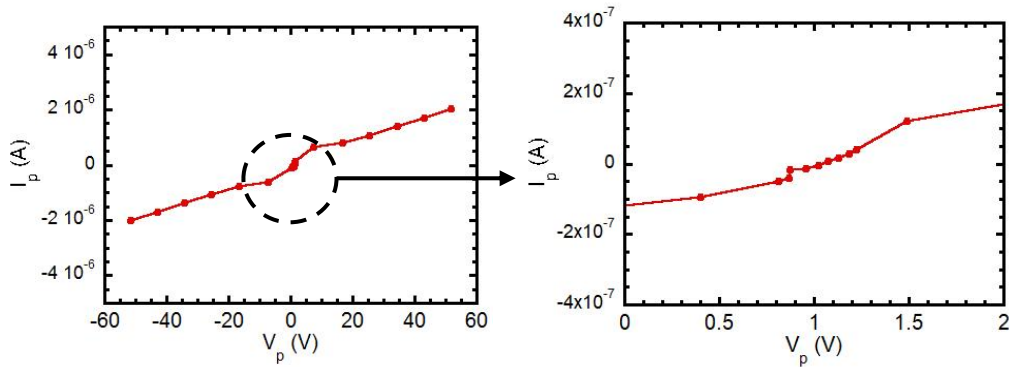


図 2.5  $Z=7\text{cm}$  の時のダブルプローブの電流-電圧特性

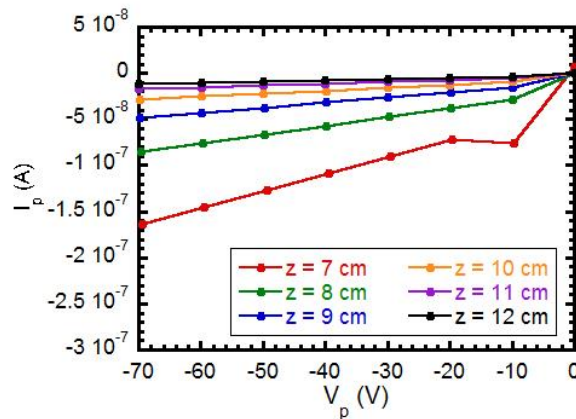


図 2.6 距離  $Z$  を 7-12cm で変化させた場合のシングルプローブの電圧-電流特性

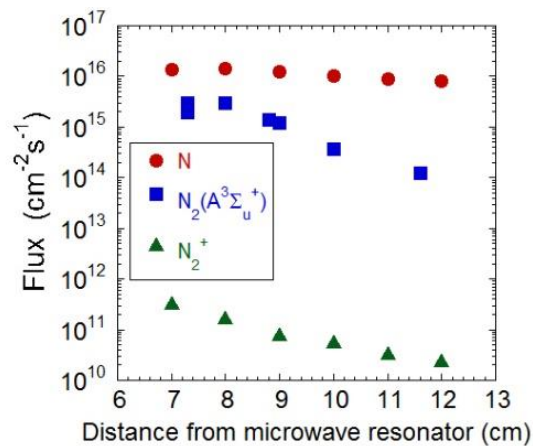


図 2.7  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N(^4S^0)$  および  $N_2^+$  フラックス計測結果[4]

## 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  $I(x)$  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  $Z=12\text{cm}$  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、 $\phi 8\text{mm}$  であると仮定し、 $2R=8\text{mm}$  とした。 $I(x)$  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。

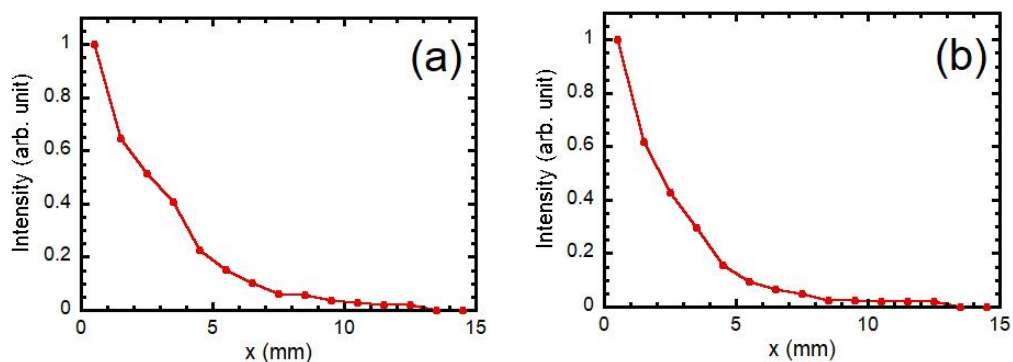


図 2.8 (a)  $Z=7\text{cm}$  の時、および(b)  $Z=12\text{cm}$  の時の観測視線方向に線積分した窒素分子の 2nd positive system の発光強度分布

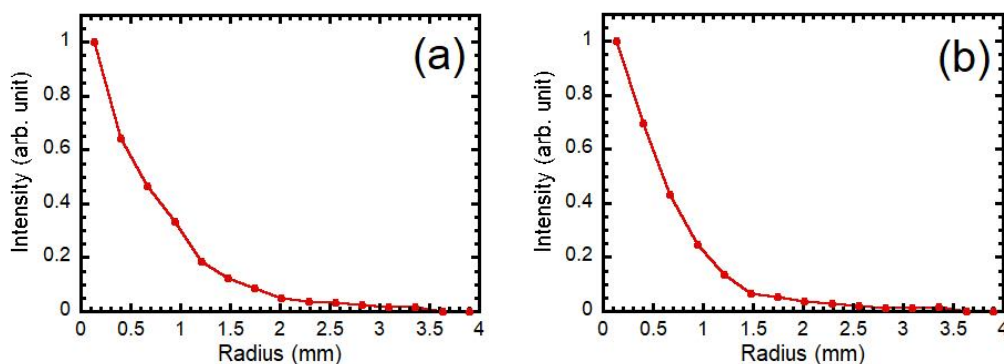


図 2.9 (a)  $Z=7\text{cm}$  の時、および(b)  $Z=12\text{cm}$  の時の窒素分子の 2nd positive system の発光強度の半径方向分布

### 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  $\text{AlK}\alpha$  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  $\phi 0.5\text{mm}$  および  $\phi 3\text{mm}$  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。

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。

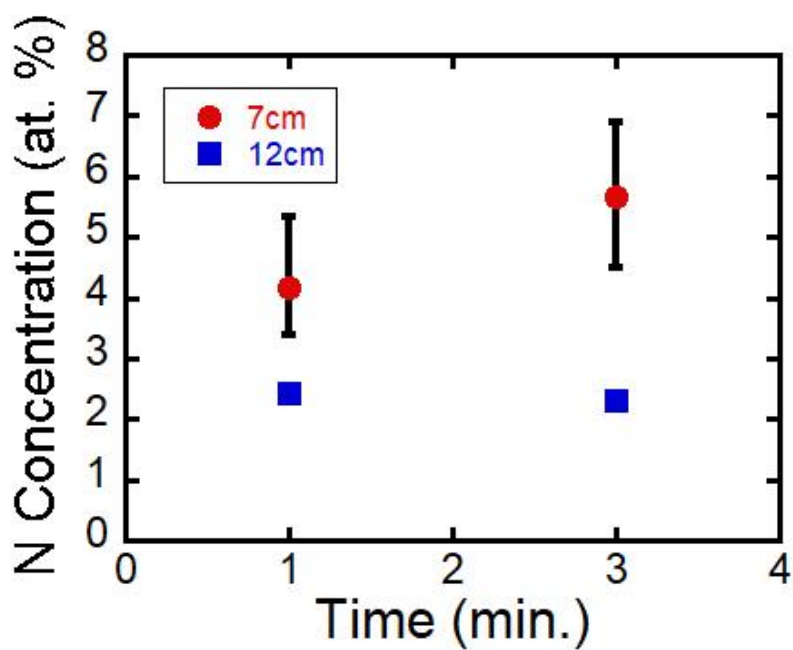


図 2.10 窒素原子の含有割合のプラズマ照射時間依存性

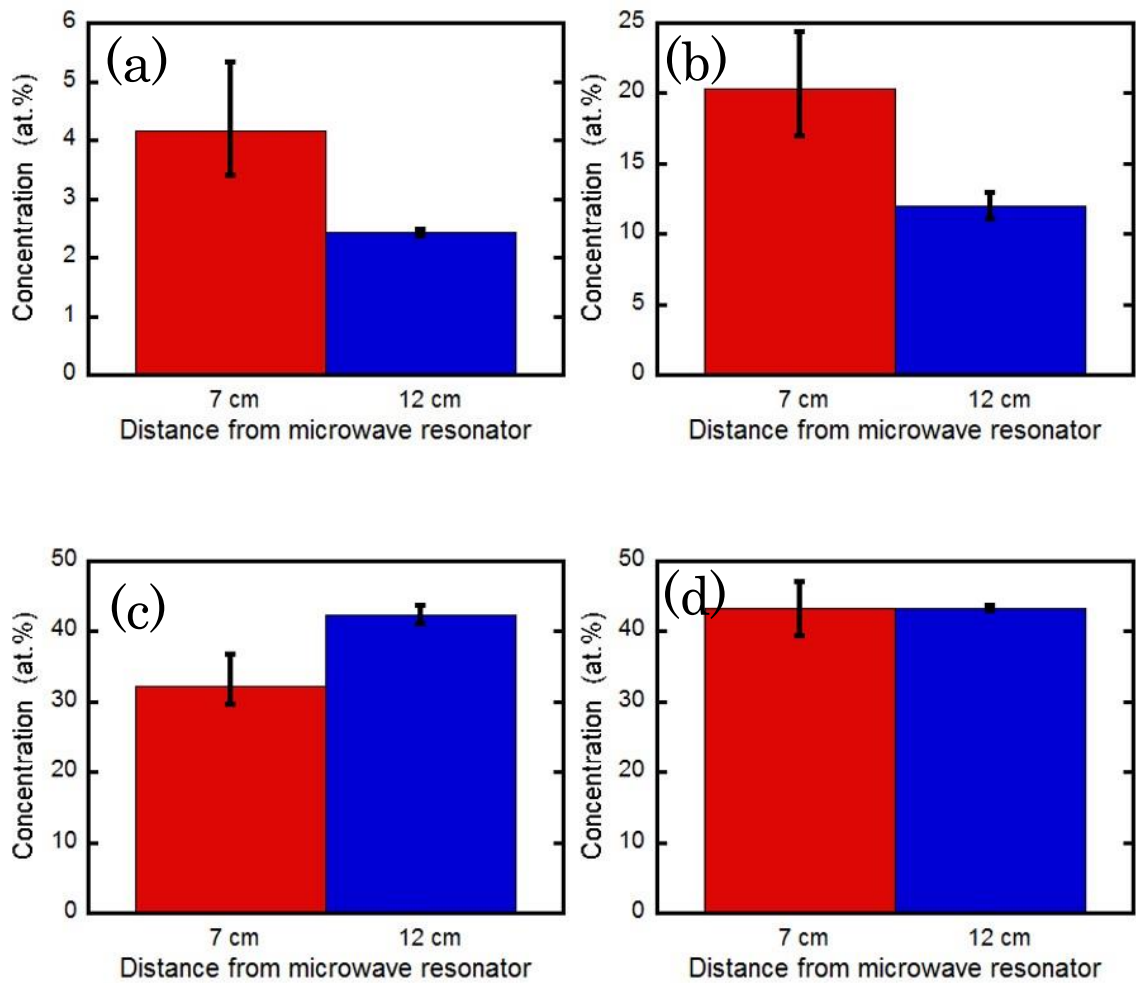


図2.11 Z=7cmとZ=12cmの場合で窒素プラズマ照射されたSiC表面における(a) N, (b) O, (c) C および(d) Si の含有割合

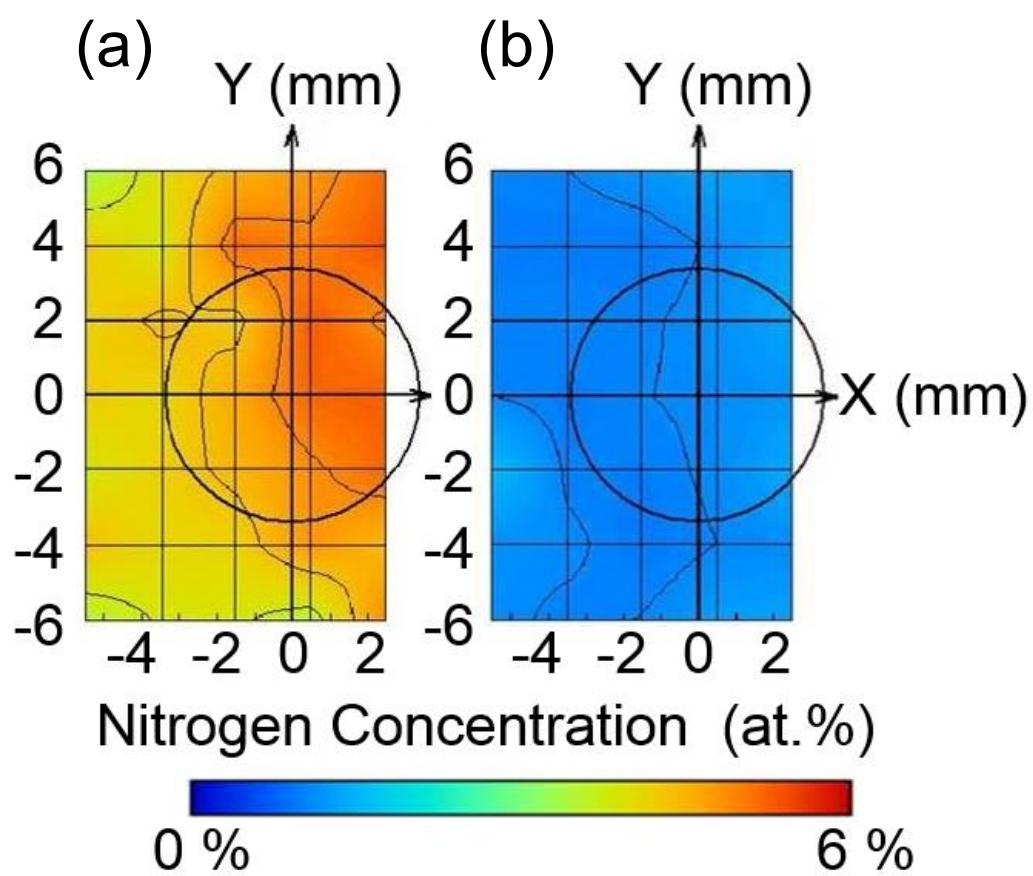


図 2.12 距離  $Z$  を(a)7cm, (b)12cm とした時の N の含有割合の空間分布

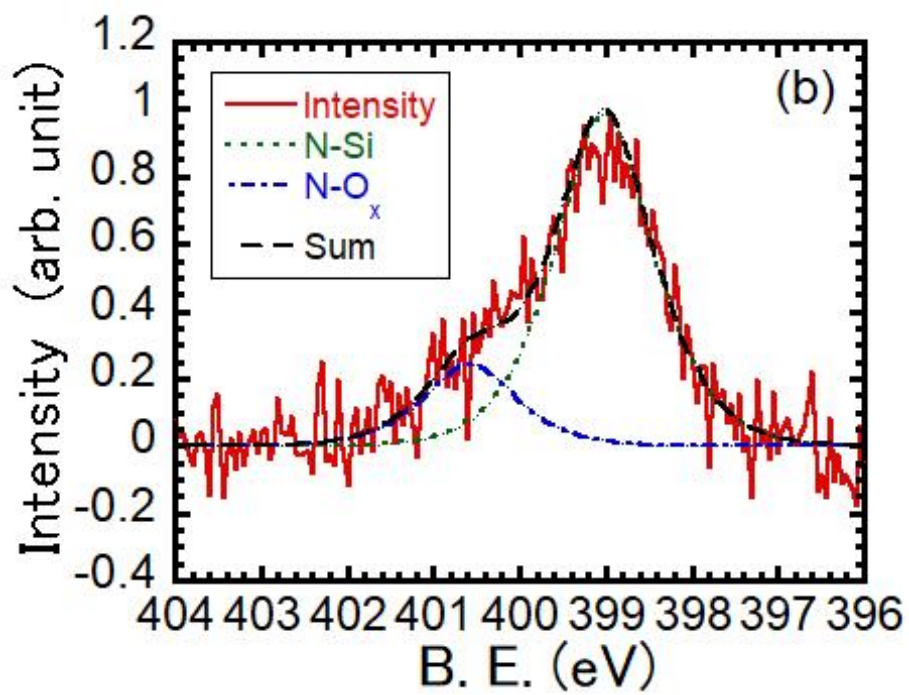
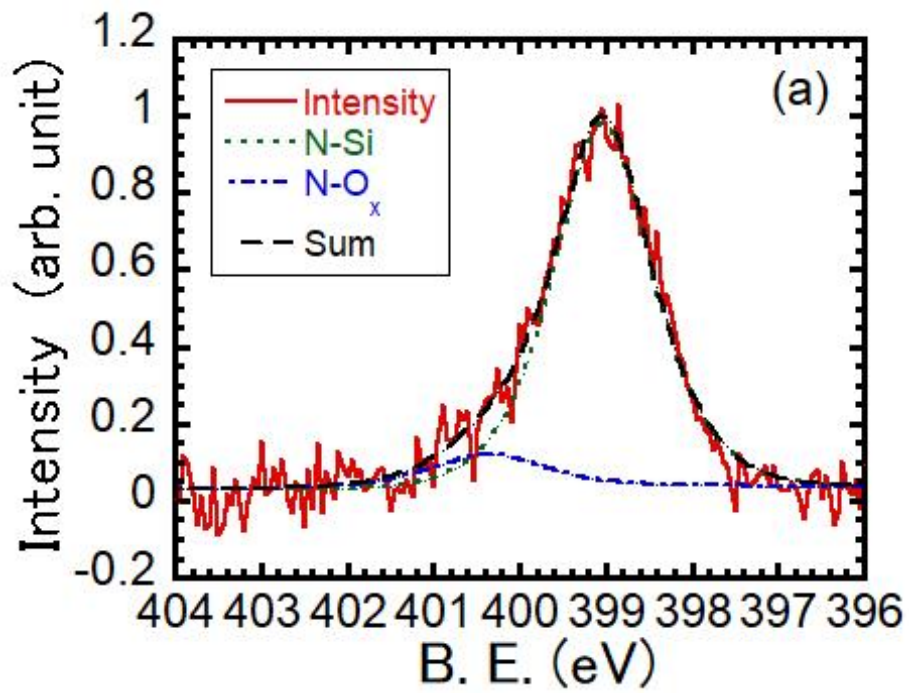


図 2.13 距離  $Z$  を(a)7cm, (b)12cm とした時 N1s の XPS スペクトル



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  $Z=12\text{cm}$  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 SiO<sub>2</sub> 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、サンプルの大气解放時における酸化が主な原因であると考えられた。

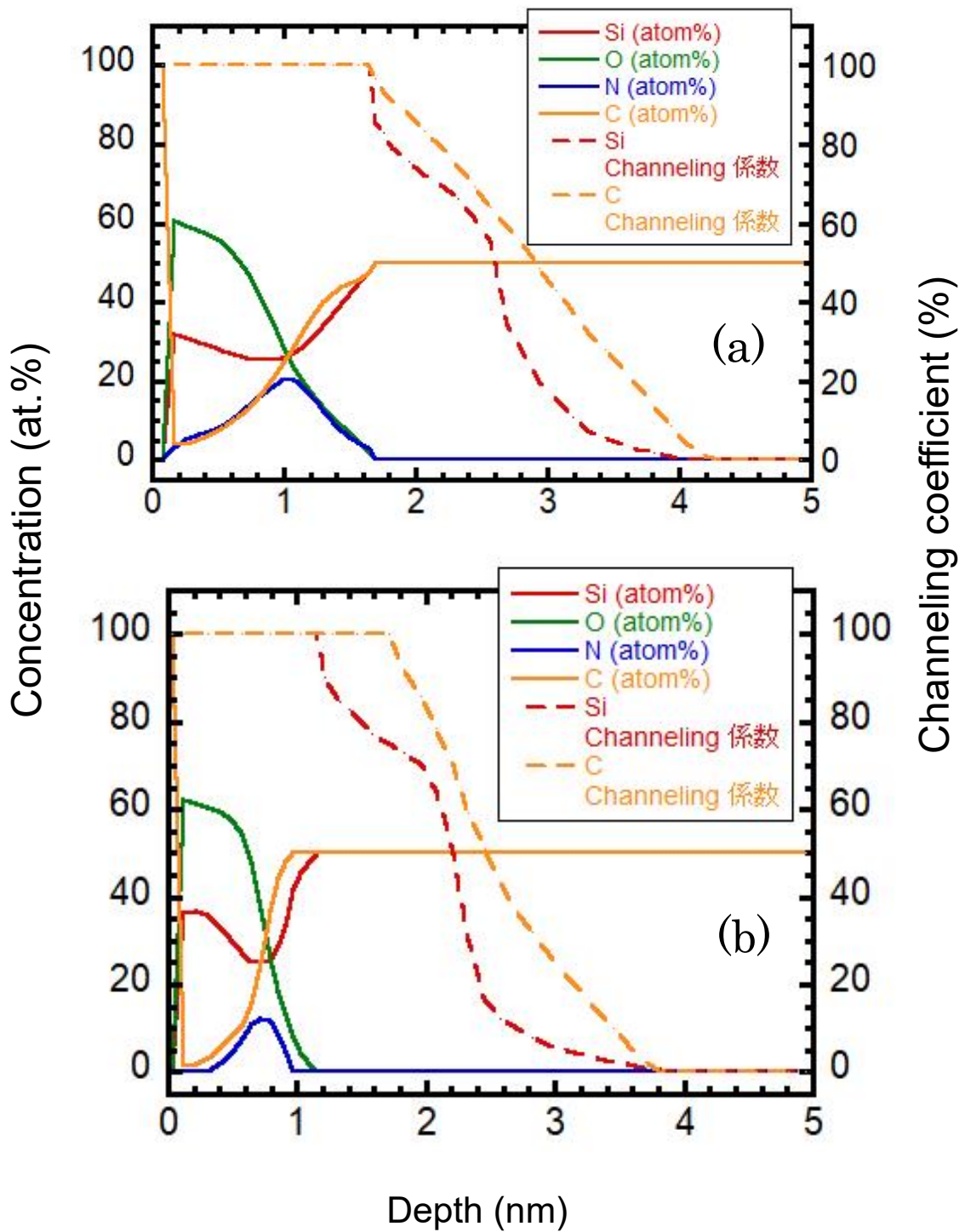


図 2.14 距離  $Z$  を(a)7cm, (b)12cm とした時のサンプル表面の元素の含有割合およびチャネリング係数の深さ方向分布

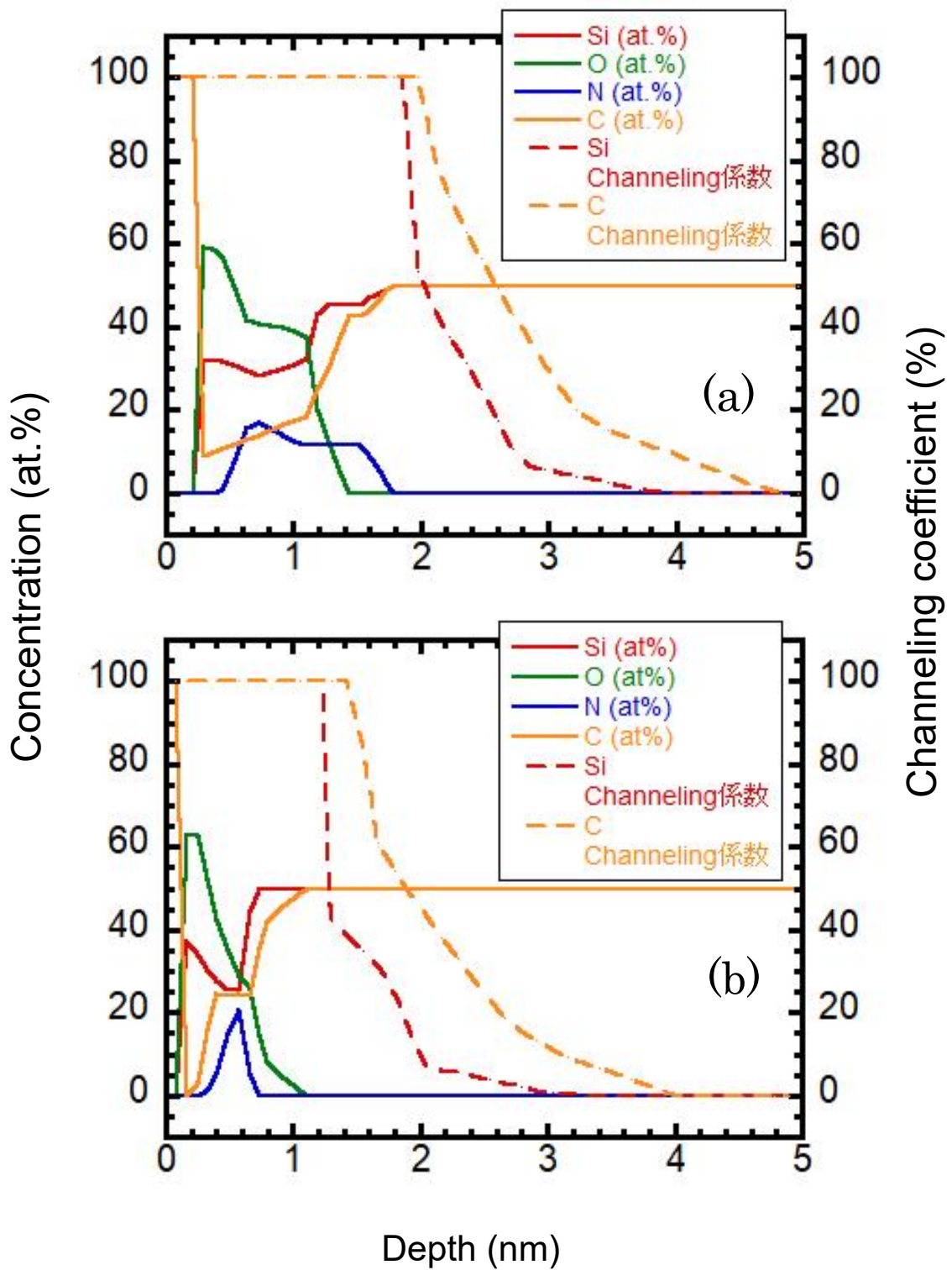


図 2.15 放電管を p-BN 管として、距離 Z を(a)7cm, (b)12cm とした時のサンプル表面の元素の含有割合およびチャネリング係数の深さ方向分布

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  $Z=12\text{cm}$  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  $3.21\text{g/cm}^3$  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( $\sim 1.1\text{nm}$ )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。

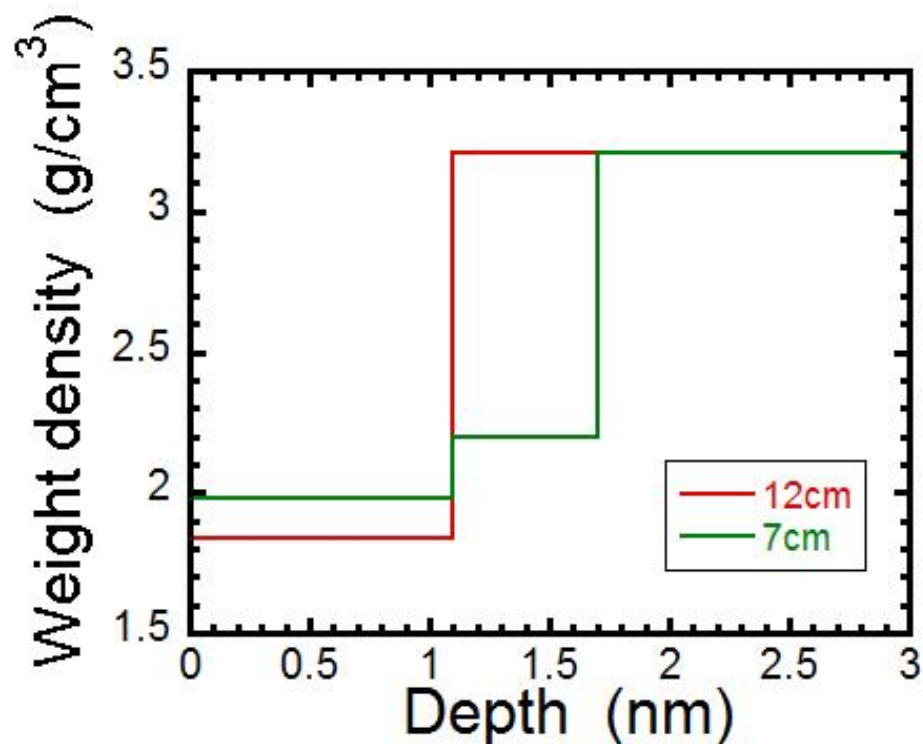


図 2.16 距離  $Z$  を 7cm および 12cm とした場合の重量密度の深さ方向分布

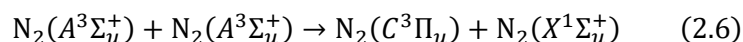
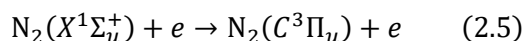
## 2.4 各活性種フラックスの比較

$N_2(A^3\Sigma_u^+)$ および  $N(4S^0)$ 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。 $Z=12\text{cm}$  ではサンプルはフラックスが  $7.9 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  となる  $N(4S^0)$ が支配的となる窒素プラズマに暴露される。一方で、 $Z=7\text{cm}$  ではフラックスが  $1.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  となる  $N(4S^0)$ とフラックスが  $2.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  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  $7\text{cm}$  の時の  $N(4S^0)$ のフラックスは  $12\text{cm}$  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 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度の空間分布に関する推定

一般的に  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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  $N_2(C^3\Pi_u)$ – $N_2(B^3\Pi_g)$ の電子状態間遷移によって単位時間・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、あるいは  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のセルフクエンチングによって生成する。



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

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

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  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 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  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 生成の反応レート係数  $k_1$  は、図 2.16 より  $5.3 \times 10^{-22} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  である。これに対して、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ のセルフクエンチングによる  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 生成の反応レート係数  $k_2$  は、 $1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  である[18]。電子衝突励起による  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 生成の反応レート  $R_1$ および $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ のセルフクエンチングによる  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 生成の反応レート  $R_2$ は、反応レート係数  $k$ 、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ の密度  $N_{(A)}$ 、電子密度  $n_e$ および  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_u^+)$ の密度  $N_{(X)}$ 以下の式を用いて算出した。

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

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

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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ のセルフクエンチングによる  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 生成の反応レートは電子衝突励起による  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 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  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ の生成反応は式(2.22)で示した  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ 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  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 密度の空間分布は、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ 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  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 密度の半径方向分布より、 $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ 密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ることを示した。従って、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ 密度の半径方向分布も中心でピークを持つ分布となることが示唆される。

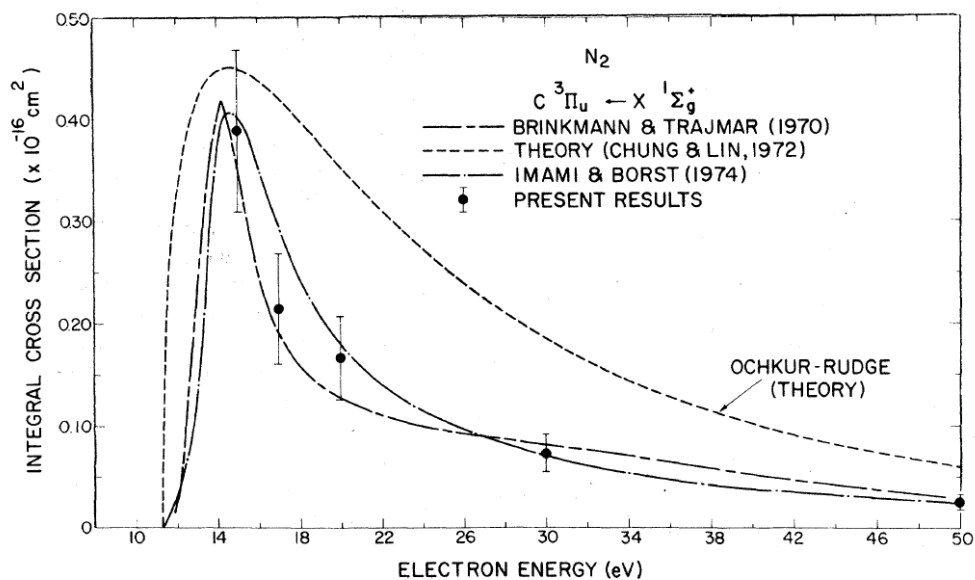


図 2.17 N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>)の衝突断面積データ[17]

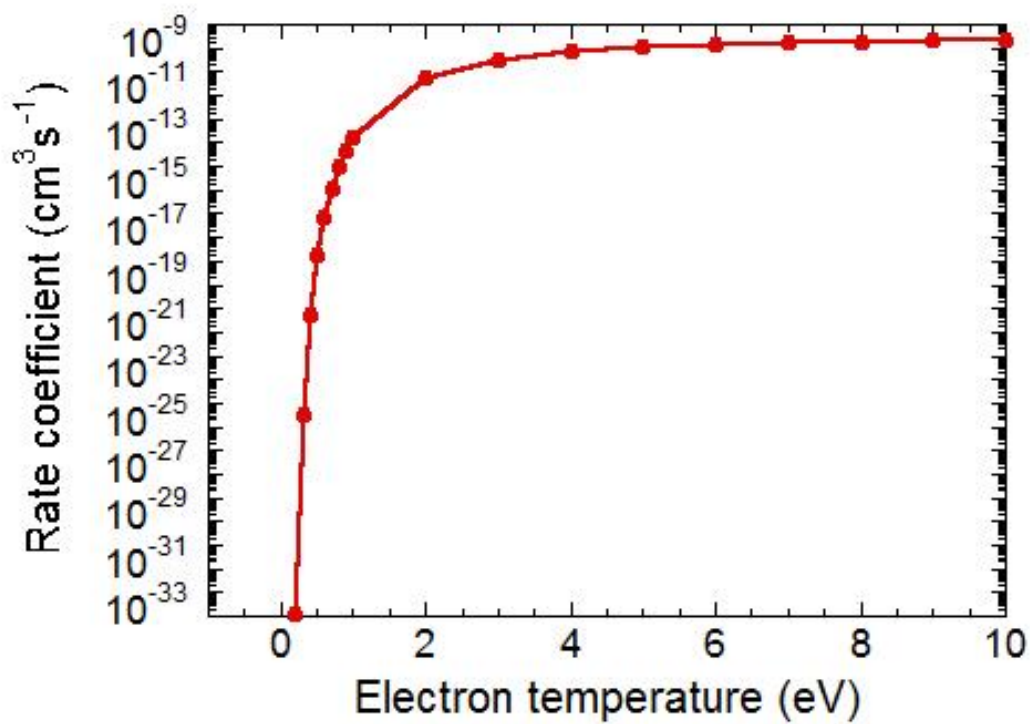


図 2.18 N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>)の電子衝突励起による反応レート係数

## 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、 $N(^4S^0)$  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  $10^{18}\text{cm}^{-2}$  のオーダーとなった。これは  $N(^4S^0)$  のフラックスが 1)  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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、 $Z=7\text{cm}$  における窒化膜( $\sim 1.7\text{nm}$ )の重量密度を  $2.1\text{g/cm}^3$  であるとする、面密度は  $4 \times 10^{-7}\text{g/cm}^2$  となる。同様にして、 $Z=12\text{cm}$  における窒化膜( $\sim 1.2\text{nm}$ )の重量密度を  $1.8\text{g/cm}^3$  であるとする、面密度は  $2 \times 10^{-7}\text{g/cm}^2$  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。 $Z=7\text{cm}$  の時および  $Z=12\text{cm}$  の時の単位面積あたりの窒素原子数は、それぞれ  $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$  および  $3 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$  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、 $N(^4S^0)$  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  $10^{15}\text{-}10^{16}\text{cm}^{-2}$  のオーダーであるため、サンプル内部の窒素量が  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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、 $Z=12\text{cm}$  では  $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  が支配的となり、 $Z=7\text{cm}$  では  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  および  $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  が支配的な活性種フラックス組成を持つ。この時、 $Z=7\text{cm}$  の時の  $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  フラックスは  $12\text{cm}$  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  $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  および  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  のサンプル表面へのドーズ量と比較して著しく低い。従って、2.3.3 節で述べた  $Z=7\text{cm}$  の時のサンプル中の  $\text{N}$  の含有割合が  $12\text{cm}$  の場合よりも高いことは、 $7\text{cm}$  の時に  $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  フラックスが  $12\text{cm}$  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、 $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  および  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)/\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)/\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  フラックス比が高い窒素プラズマ ( $Z=7\text{cm}$ ) では、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)/\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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、 $Z=7\text{cm}$  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  $\text{N}$  の含有割合の空間分布は  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  密度の空間分布が原因であると考えられる。一方、 $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  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、 $Z=12\text{cm}$  の時にみられた図 2.12(b) に示すような均一な  $\text{N}$  の含有割合の分布は  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)/\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  フラックス比が  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  の窒化への寄与が無視できるほど低く、 $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$  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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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、 $Z=7\text{cm}$  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  $\text{N}1s$  の XPS スペクトルからも  $Z=7\text{cm}$  とした時の窒化膜の窒素の結合において  $\text{N-Si}$  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  $7\text{cm}$  の時に窒化膜の重量密度が  $12\text{cm}$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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、 $Z=7\text{cm}$  とした場合に  $12\text{cm}$  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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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

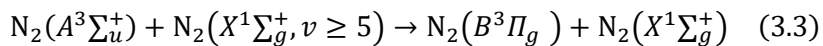
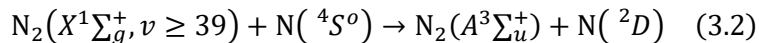
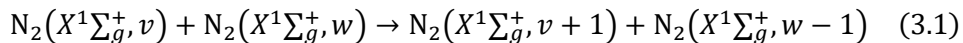
本章では、4H-SiC 表面の窒素による不動態化を目標として、マイクロ波プラズマのアフターグローガスを用いた 4H-SiC 表面の窒化処理を行った。プラズマ診断の結果より、マイクロ波共振器-サンプル表面間の距離  $Z$  に依存して  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  フラックス比が大きく減少した。一方で、 $N_2^+$  フラックスは他の活性粒子を比較して無視できるほど小さかった。これらの結果と窒化特性を比較することで、窒化処理における  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の寄与が明らかとなった。それに加えて、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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。

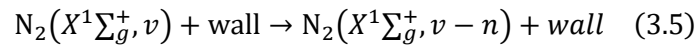
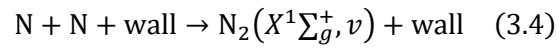
# 第 3 章 リモート窒素プラズマにおける活性種組成の制御

## 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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$ 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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$ 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 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$ 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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$ フラックス比の制御を試みた結果について述べる。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 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の生成プロセスはV-V pumping-up mechanismが支配的である[117]。一方で、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の損失プロセスの一つとして振動励起状態窒素分子 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ によるクエンチングが考えられる。



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 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ 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、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ 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、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ 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、 $N(^4S^0)$ 、および $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ 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。



式(3.4), および式(3.5)はそれぞれ $\text{N}(^4\text{S}^0)$ の放電管表面(wall)での再結合, および $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ 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 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)/\text{N}(^4\text{S}^0)$ 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，トランスファーロード，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られた熱電対によって計測した。結果として，放電管温度は400°C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 $Z'=7\text{cm}$ の位置で行った。

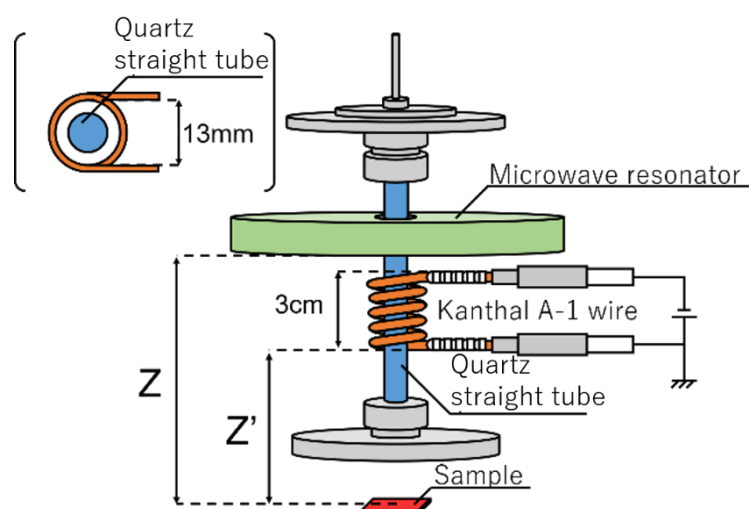


図 3.1 実験装置の概要

### 3.2.2 LIF による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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  $1\text{cm}^2$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v''=0)$  は  $N_2(B^3\Pi_g, v'=4)$  励起される。この時、励起された  $N_2(B^3\Pi_g, v'=4)$  は自然放射によって  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v''=2)$  に脱励起する。また、励起された  $N_2(B^3\Pi_g, v'=4)$  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  $749.9 \pm 10 \text{ nm}$  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、 $N_2(B^3\Pi_g, v'=4)$  が  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v''=2)$  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。

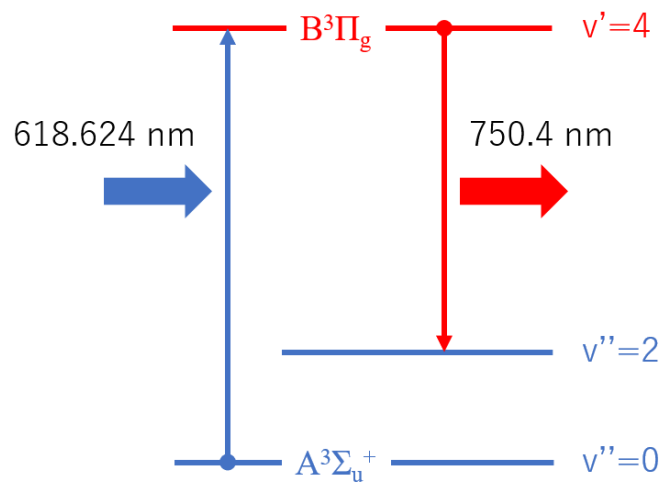


図 3.2 エネルギー準位図[120]

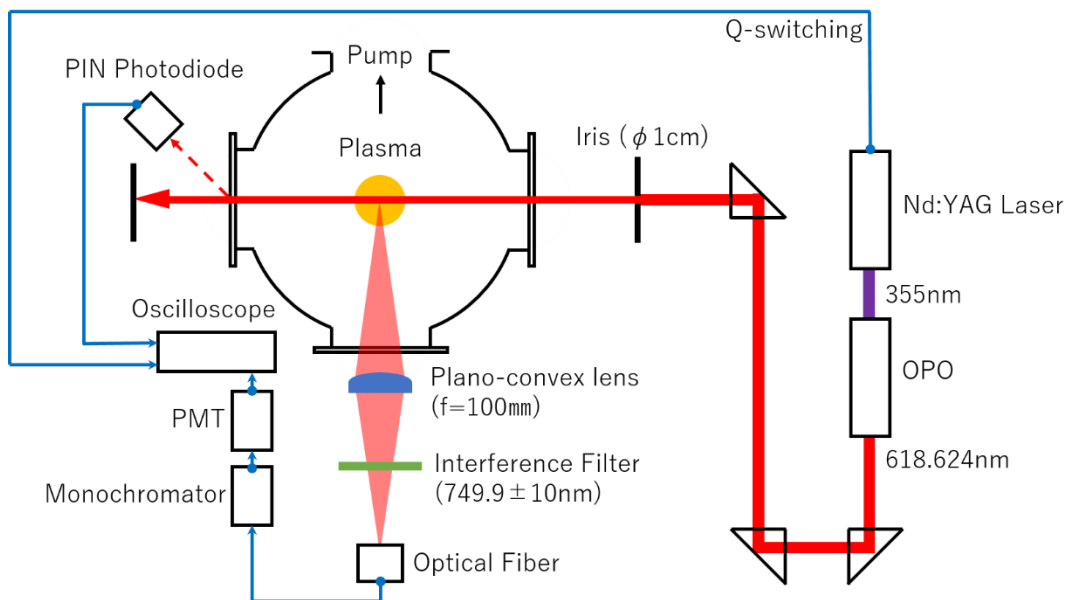


図 3.3 実験装置図

### 3.2.3 VUV 吸収分光法による $N(^4S^0)$ 密度計測の実験装置

$N(^4S^0)$  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  $MgF_2$  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ル発光( $^4S^0 - ^4P$ )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  $0.5 \times 10^{-3} \text{Torr}$  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  $N(^4S^0)$  密度を求める方法に関しては 3.3 節にて述べる

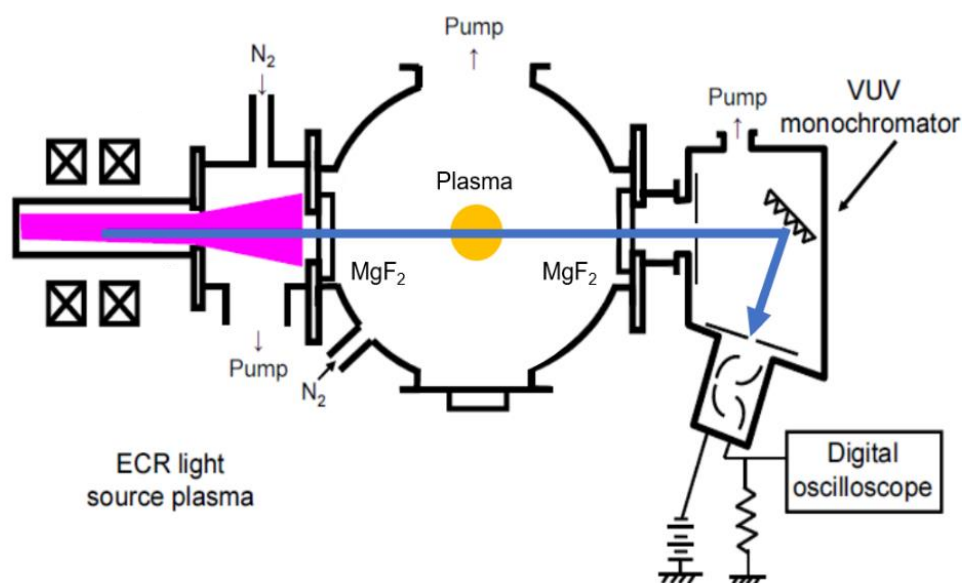


図 3.4 VUV 吸収分光法の実験装置図



### 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に吸収率  $A$  はプラズマ透過前後の ECR プラズマの発光強度  $I_t$  および  $I_0$  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  $N(^4S^o)$  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。

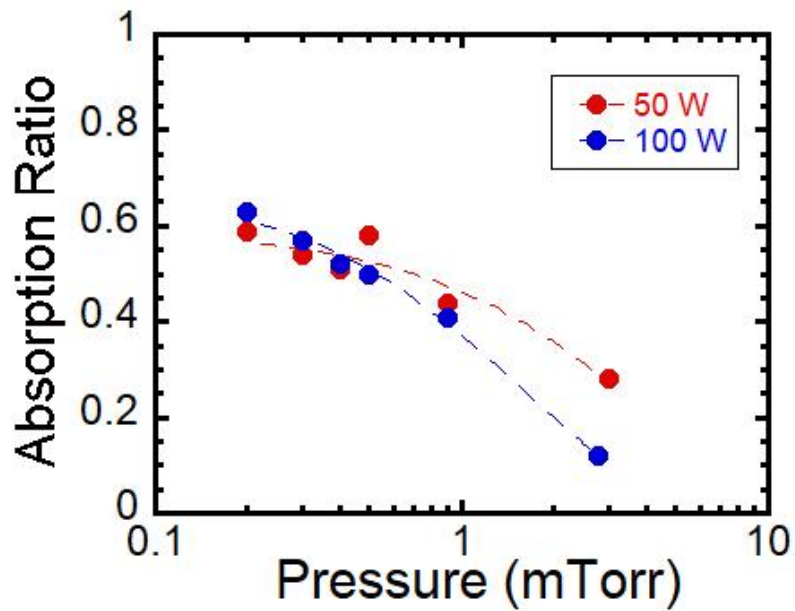


図 3.5 ECR プラズマ中の自己吸収の影響による窒素原子の線スペクトル発光の吸収率の ECR プラズマの窒素ガス圧力依存性

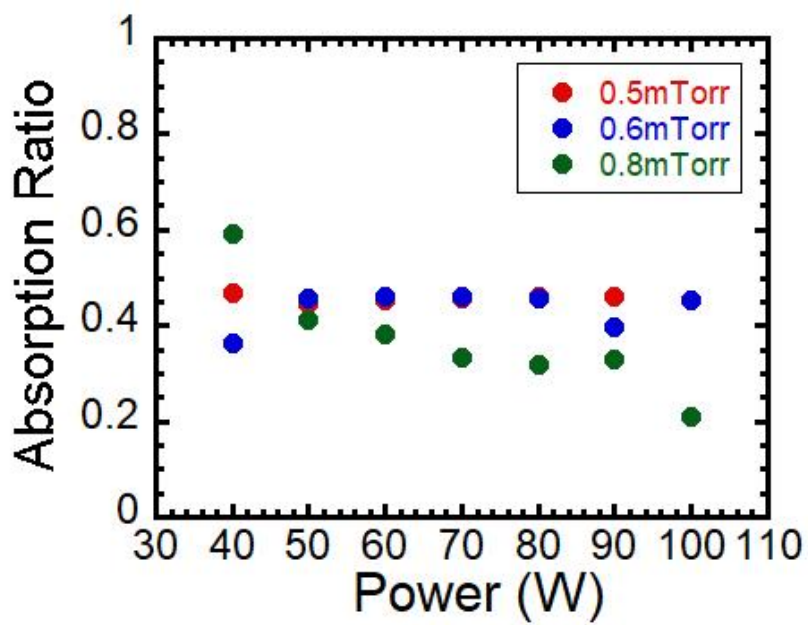


図 3.6 ECR プラズマ中の自己吸収の影響による窒素原子の線スペクトル発光の吸収率の ECR プラズマの供給電力依存性

### 3.4 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>)密度の計測結果

表 3.1 窒素原子の吸収線

Terms	Wavelength (nm)	Transition Probability (×10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> )	g'' - g'
<sup>4</sup> S <sup>o</sup> - <sup>4</sup> P (ground state)	119.955	4.01	4-6
	120.022	3.99	4-4
	120.071	3.98	4-2

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、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  $f_s(\nu)$ , 吸収体の吸収ラインプロファイル関数  $f_a(\nu)$ , 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。

$$A = 1 - \frac{\int (f_{s1}(\nu) \exp[-kf_{a1}(\nu)l] + f_{s2}(\nu) \exp[-kf_{a2}(\nu)l] + \dots)}{\int \{f_{s1}(\nu) + f_{s1}(\nu) + \dots\} d\nu} \quad (3.7)$$

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 <sup>4</sup>S<sup>o</sup> - <sup>4</sup>P 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  $f_s(\nu)$  および  $f_a(\nu)$  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<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)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<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)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(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)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<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)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(<sup>4</sup>S<sup>o</sup>)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。 $N(^4S^0)$ 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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  フラックス比が変化した。

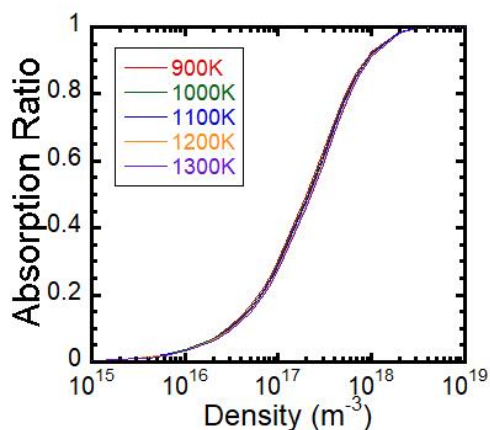


図 3.7  $N(^4S^0)$ の吸収率と密度の関係 (ECR プラズマの窒素原子温度が 400K, 観測対象のリモート窒素プラズマの窒素原子温度が 900-1300K のとき)

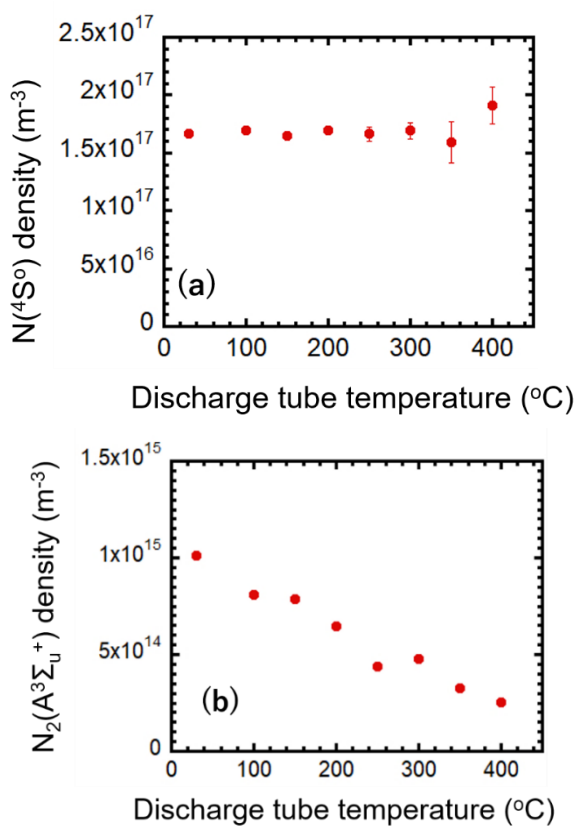


図 3.8 (a)  $N(^4S^0)$ 密度, および(b)  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度の放電管温度依存性

図 3.9 に、放電管温度を 30-400°C とした場合の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の損失周波数が低下することを示している。

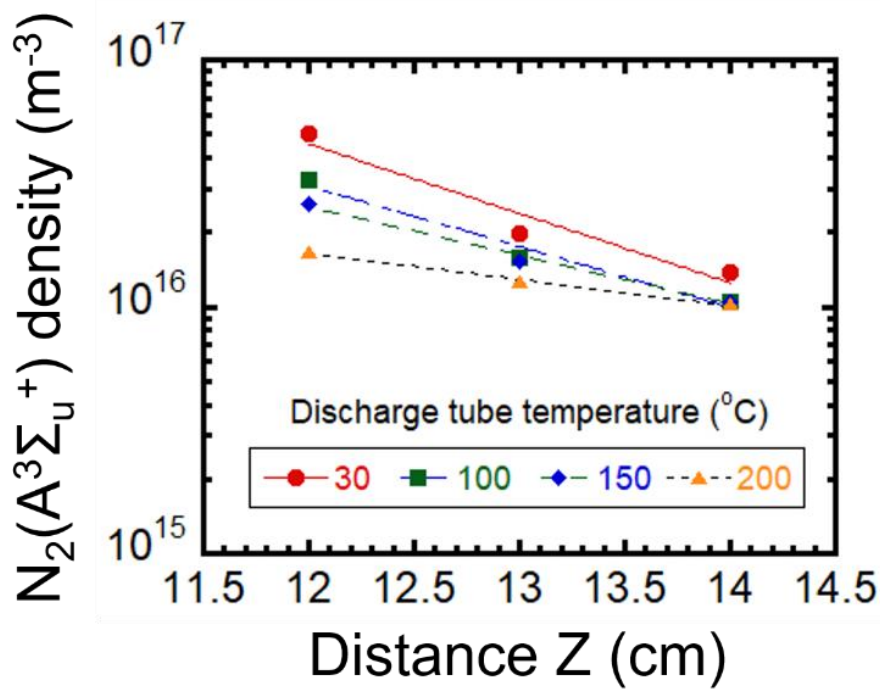


図 3.9 異なる放電管温度における  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  密度の距離  $Z$  に対する依存性

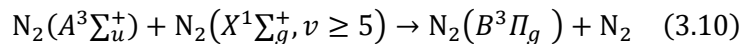
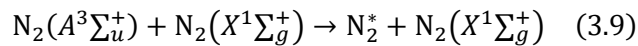
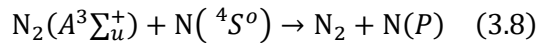
### 3.5 活性種の輸送メカニズムに関する検討

$N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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 $159\text{m/s}$ 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 $N(^4S^0)$ 、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。



式(3.8)-(3.10)はそれぞれ窒素分子 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ 、原子状窒素 $N(^4S^0)$ 、および $N_2(X^1\Sigma_g^+, \geq 5)$ による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の脱励起の反応式である。プラズマ源で生成された $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度の損失周波数は

$$f_{LOSS}^{N_2(A^3\Sigma_u^+)} = k_{ex}^{N(^4S^0)} [N(^4S^0)] + k_{ex}^{N_2(X^1\Sigma_g^+)} [N_2(A^3\Sigma_u^+)] \\ + k_{ex}^{N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)} [N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)] \quad (3.11)$$

と計算できる。ここで、 $k_{ex}^{N(^4S^0)}$ 、 $k_{ex}^{N_2(X^1\Sigma_g^+)}$ 、および $k_{ex}^{N_2(A^3\Sigma_u^+)}$ は損失反応式(3.8)-(3.10)のレート係数であり、それぞれ $5 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$ 、 $(2.6\text{--}370) \times 10^{-18} \text{ (cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$ 、および $3 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$ である[118,124]。図 3.8(a)より、 $N(^4S^0)$ 密度は放電管温度に依らず  $10^{11} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ のオーダーであることから、 $N(^4S^0)$ との衝突によるクエンチング周波数は数  $\text{s}^{-1}$ 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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ との衝突によるクエンチング周波数は  $10^2 \text{ s}^{-1}$ 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、 $N(^4S^0)$ および基底状態の窒素分子による  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 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。

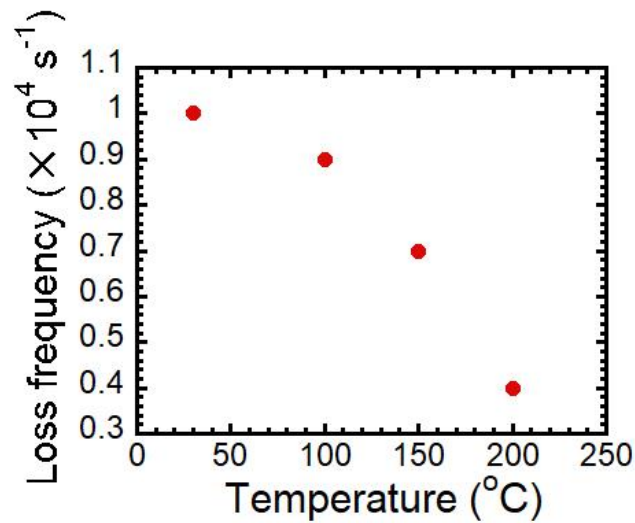


図 3.10  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の損失周波数

### 3.5.2 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$ 密度に関する推定

本研究で用いた窒素プラズマ中の  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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  $100^\circ\text{C}$  であり、発光スペクトルは  $2400 \text{ Grooves/mm}$  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  $100^\circ\text{C}$  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  $N_2(C^3\Pi_u)$  の回転温度は  $1100 \pm 100 \text{ K}$  程度であり、振動温度は  $3350 \pm 50 \text{ K}$  程度であることが分かった。同様に、放電管温度が  $30, 150, \text{ および } 200^\circ\text{C}$  の場合には、回転温度、および並進温度は  $1100 \pm 100 \text{ K}$  程度であり、振動温度は、それぞれ  $3950 \pm 50 \text{ K}, 3150 \pm 50 \text{ K}, \text{ および } 2850 \pm 50 \text{ K}$  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  $N_2(C^3\Pi_u)$  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、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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

$$\frac{[N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)]}{[N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)]} = \sum_{v \geq 5} \left[ -\frac{E_v}{kT_v} \right] \times 100 \quad [\%] \quad (3.12)$$

と表せる。ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $T_v$  は振動温度、 $E_v$  は準位  $v$  の振動エネルギーである。図 3.12 に  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  の密度の放電管温度依存性を示した。 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  による  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の総損失周波数とほぼ同じオーダーを示しており、本研究のマイクロ波プラズマのアフターグローガスにおける  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の損失プロセスでは  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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。

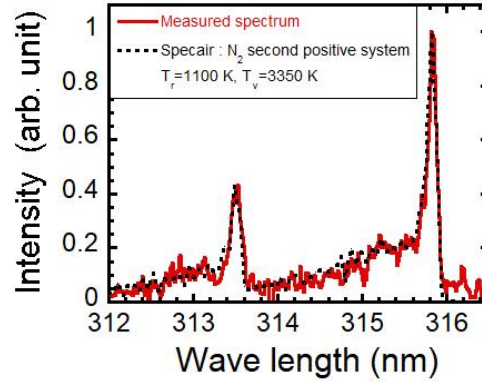


図 3.11 マイクロ波窒素プラズマの空間アフターグロー領域の  $N_2$  second positive system の発光スペクトルと計算によるスペクトル

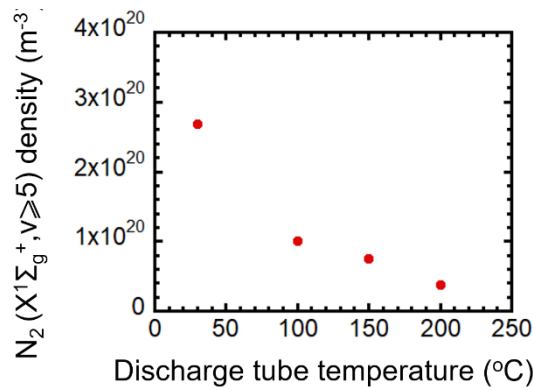


図 3.12  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  密度の放電管温度依存性

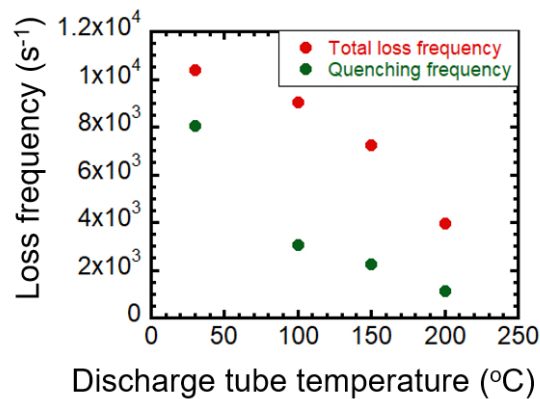


図 3.13  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の特性長から算出した総損失周波数、および  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  によるクエンチング周波数の放電管温度依存性

### 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  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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、 $N(^4S^0)$  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、 $N(^4S^0)$  の生成・損失周波数に対して放電管温度の影響が大きいことを示唆している。しかし、式(3.4)に示したように、 $N(^4S^0)$  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)  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  密度は減少し、2)  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  が減少したことから、加熱領域における  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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、 $N(^4S^0)$ 、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ 、および  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  が考えられるが、 $N(^4S^0)$  密度は放電管温度に依存せず、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$  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、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5) / N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$  が 6% 程度あれば、放電管加熱による  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の損失を説明することができる。式(3.13)より、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5) / N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の生成プロセスは V-V pumping-up 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  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 39)$  の密度が低下することで  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の生成レートが低下ことでも  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の損失は説明できる。以上のことから、加熱領域における  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の損失は  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  の増加は前述した  $N(4S^0)$  の再結合、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  が放電管表面で失活した時に生成される  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$  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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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  $N(4S^0)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(4S^0)$  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  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(4S^0)$ 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、サンプルホ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 $5 \times 10^{-8}$ Torr)において、サンプル温度を $-150^{\circ}\text{C}$ 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 $-150^{\circ}\text{C}$ 程度で一定となった後に窒素ガスを  $0.5\text{Torr}$  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 $-110^{\circ}\text{C}$ まで増加した。本実験ではサンプル温度を $-63\leq T_s\leq -58^{\circ}\text{C}$ 、および $-145\leq T_s\leq -117^{\circ}\text{C}$ 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、 $T_s$  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。

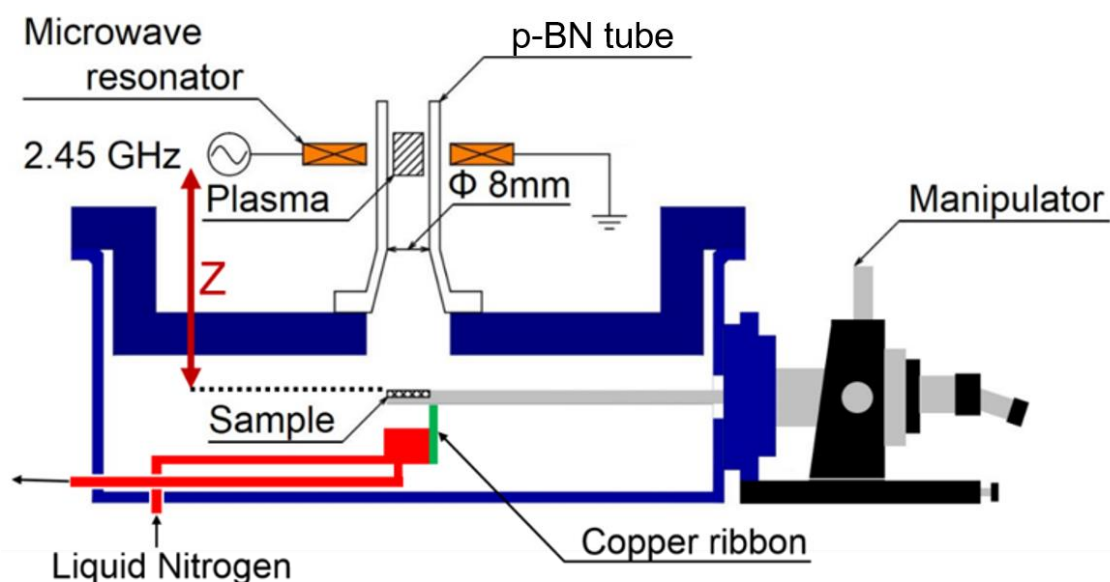


図 4.1 実験装置の概要

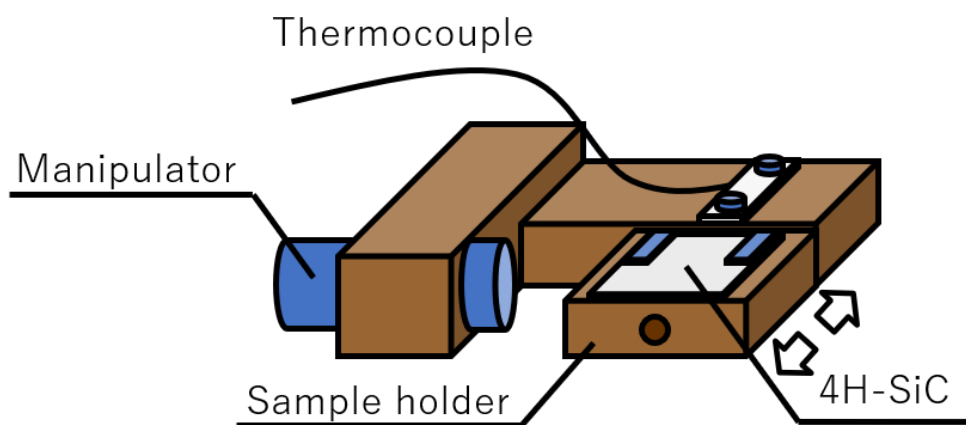


図 4.2 サンプルホルダー上の熱電対位置

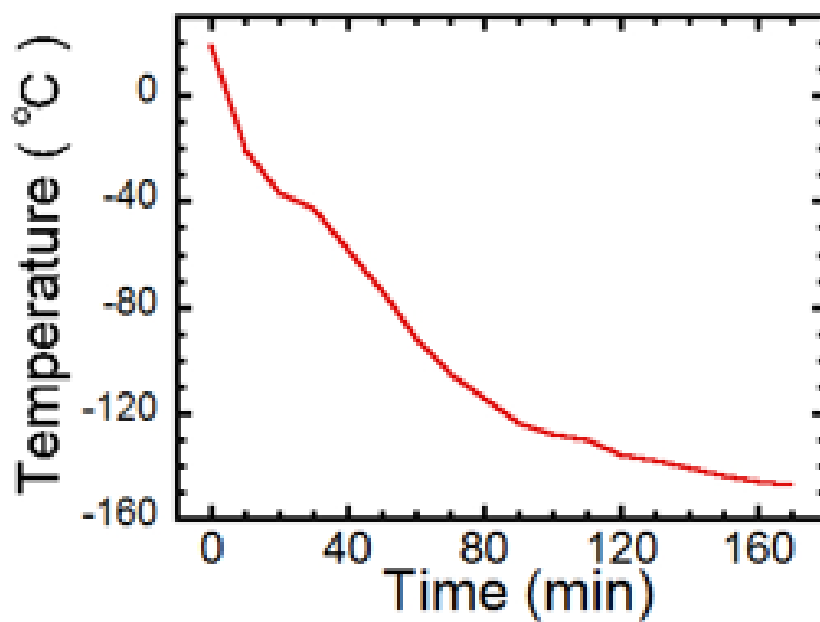


図 4.3 冷却時のサンプル温度の時間依存性

### 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、 $-63 \leq T_s \leq -58^\circ\text{C}$ 、および $-145 \leq T_s \leq -117^\circ\text{C}$ 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  $Z=7\text{cm}$  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、 $Z=7\text{cm}$  の場合には、 $Z=12\text{cm}$  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、 $Z=12\text{cm}$  の時、 $0.2 \leq d \leq 0.6\text{nm}$  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、 $0.2 \leq d \leq 0.6\text{nm}$  の深さ領域の組成比は  $\text{SiO}_2$  に近いことが分かる。一方で、図 4.6(b)より、 $0.6 \leq d \leq 1.0\text{nm}$  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  $1.0 \leq d \leq 1.4\text{nm}$  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、 $Z=7\text{cm}$  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、 $0.2 \leq d \leq 0.9\text{nm}$  の深さ領域では低温窒化の効果は確認できなかったが、 $0.9 \leq d \leq 1.6\text{nm}$  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、 $1.6 \leq d \leq 2.3\text{nm}$  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、 $Z=7\text{cm}$  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  $Z=12\text{cm}$  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  $\text{N1s}$  の XPS スペクトルを示した。XPS スペクトルは線源として  $\text{AlK}\alpha$  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  $Z=7\text{cm}$  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。

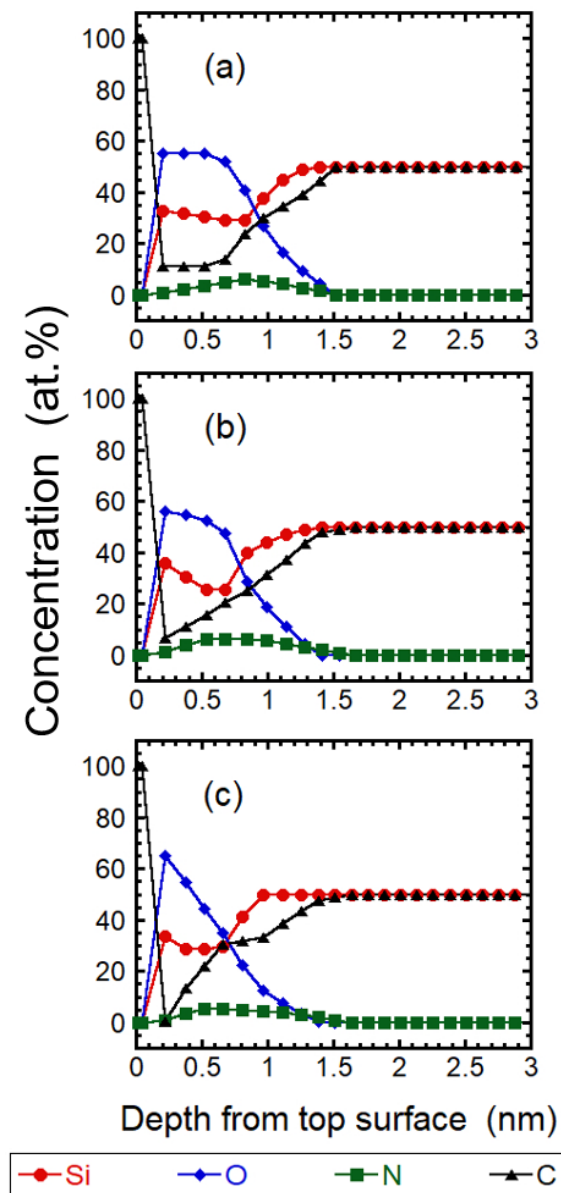


図 4.4 距離  $Z=12\text{cm}$ , サンプル温度を(a)室温, (b)- $63 \leq T_s \leq -58^\circ\text{C}$ , および(c)- $145 \leq T_s \leq 117^\circ\text{C}$ に制御した場合の元素の含有割合の深さ方向分布



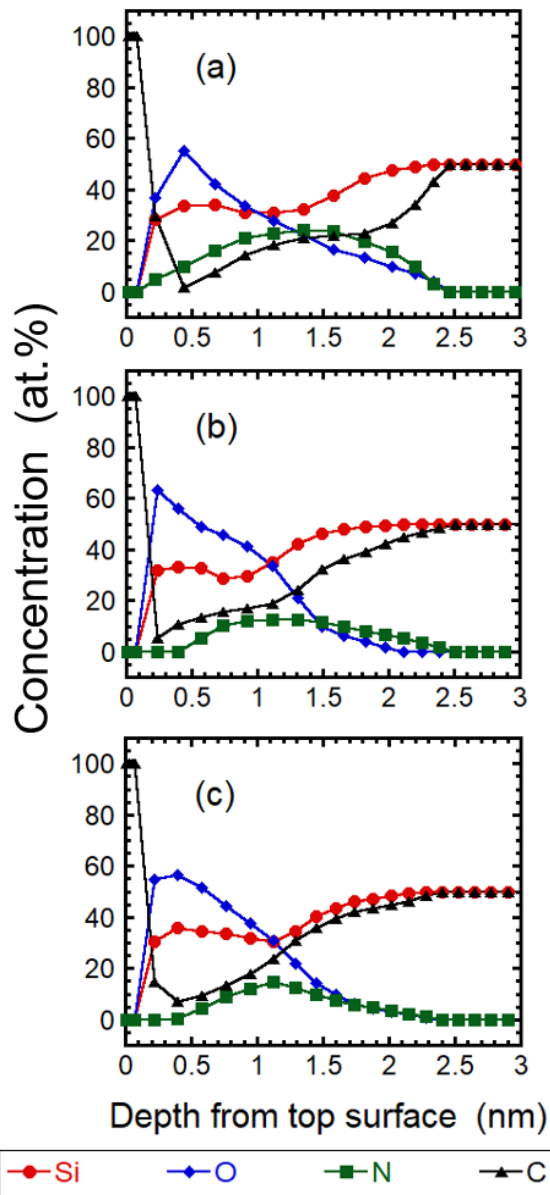


図 4.5 距離  $Z=7\text{cm}$ , サンプル温度を(a)室温, (b) $-63 \leq T_s \leq -58^\circ\text{C}$ , および(c) $-145 \leq T_s \leq -117^\circ\text{C}$ に制御した場合の元素の含有割合の深さ方向分布

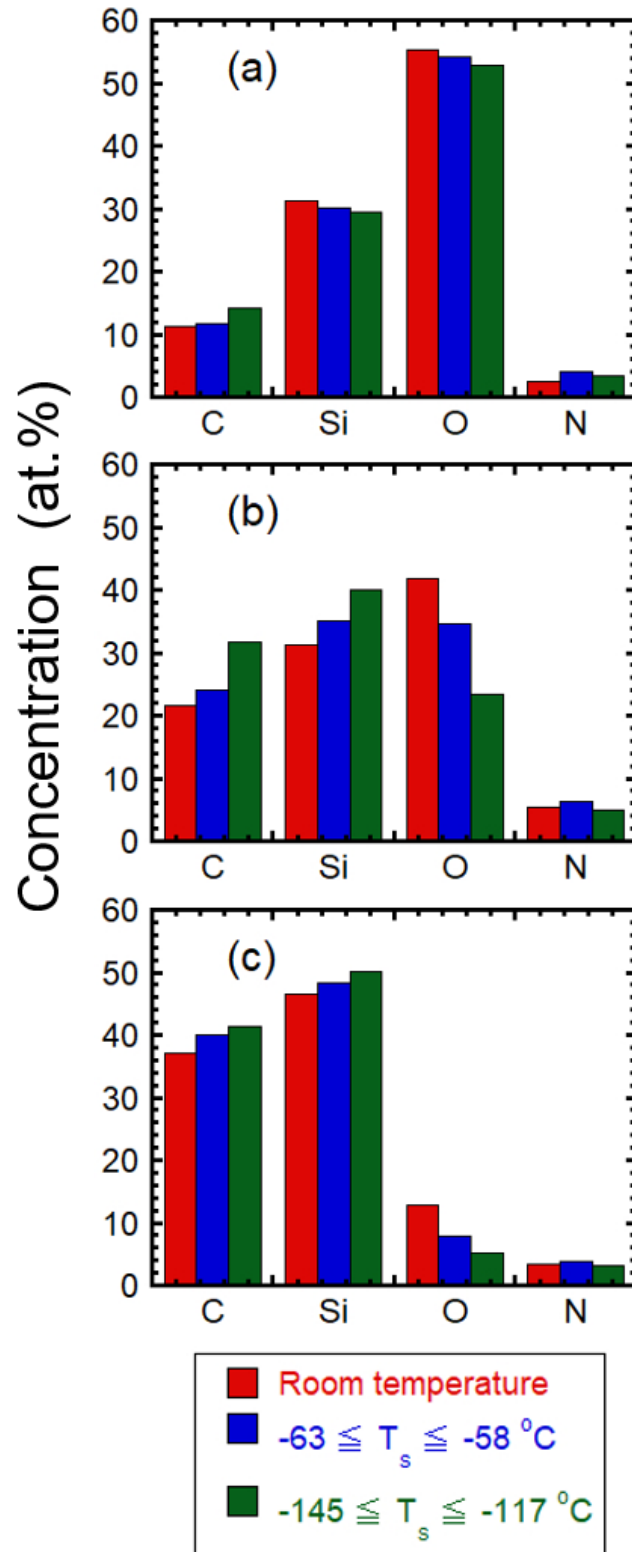


図 4.6 距離  $Z=12\text{cm}$ , 低温窒化処理した場合の(a)  $0.2 \leq d \leq 0.6 \text{ nm}$ , (b)  $0.6 \leq d \leq 1.0 \text{ nm}$ , および(c)  $1.0 \leq d \leq 1.4 \text{ nm}$  の深さ領域における元素の含有割合

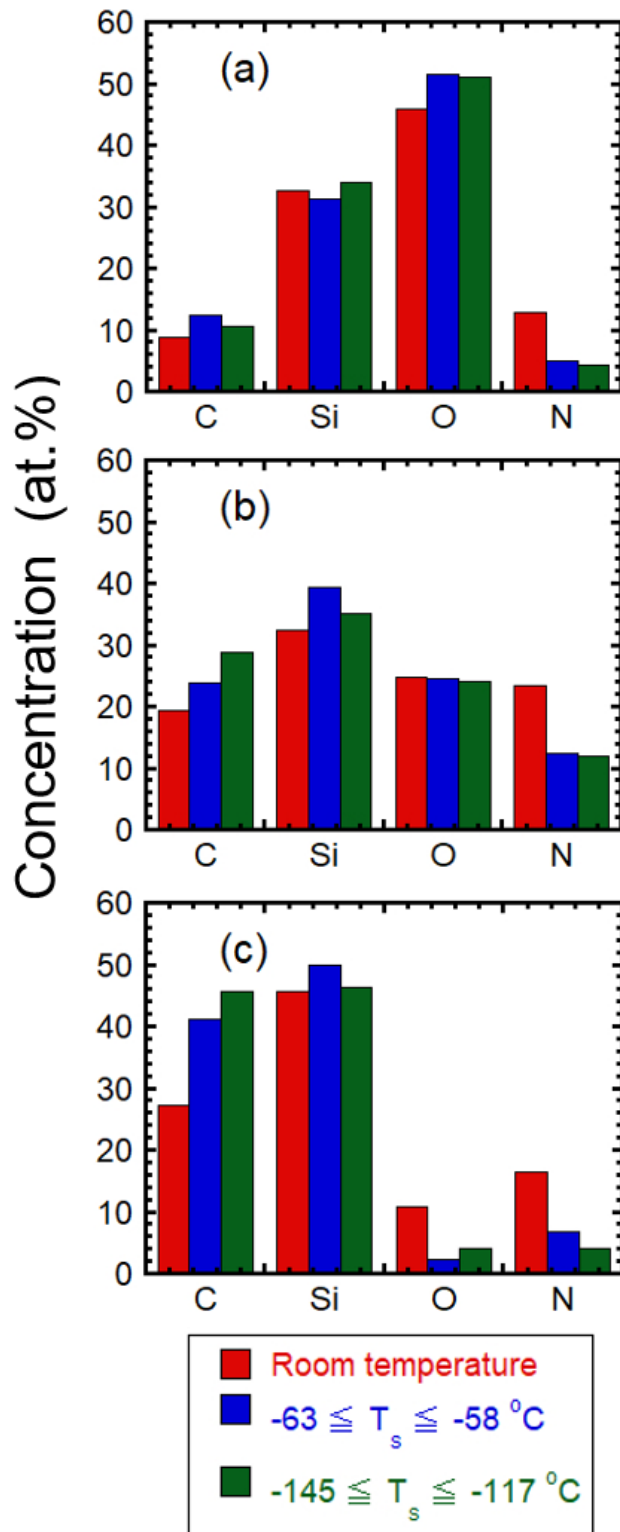


図 4.7 距離  $Z=7\text{cm}$ , 低温窒化処理した場合の(a)  $0.2 \leq d \leq 0.9 \text{ nm}$ , (b)  $0.9 \leq d \leq 1.6 \text{ nm}$ , および(c)  $1.6 \leq d \leq 2.3 \text{ nm}$  の深さ領域における元素の含有割合

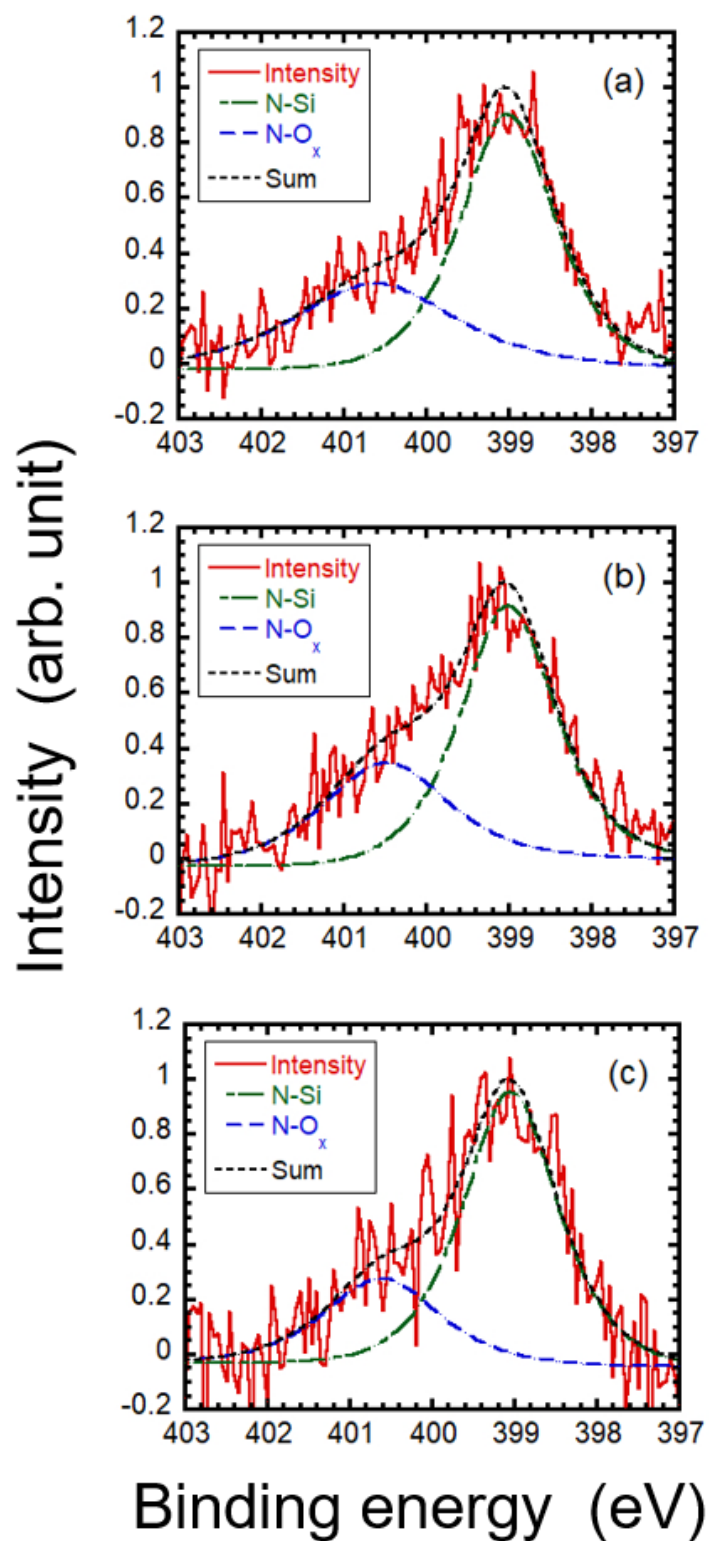


図 4.8 距離  $Z=12\text{cm}$ , サンプル温度を(a)室温, (b) $-63\leq T_s\leq -58^\circ\text{C}$ , および(c) $-145\leq T_s\leq -117^\circ\text{C}$ に制御した場合の N1s の XPS スペクトル

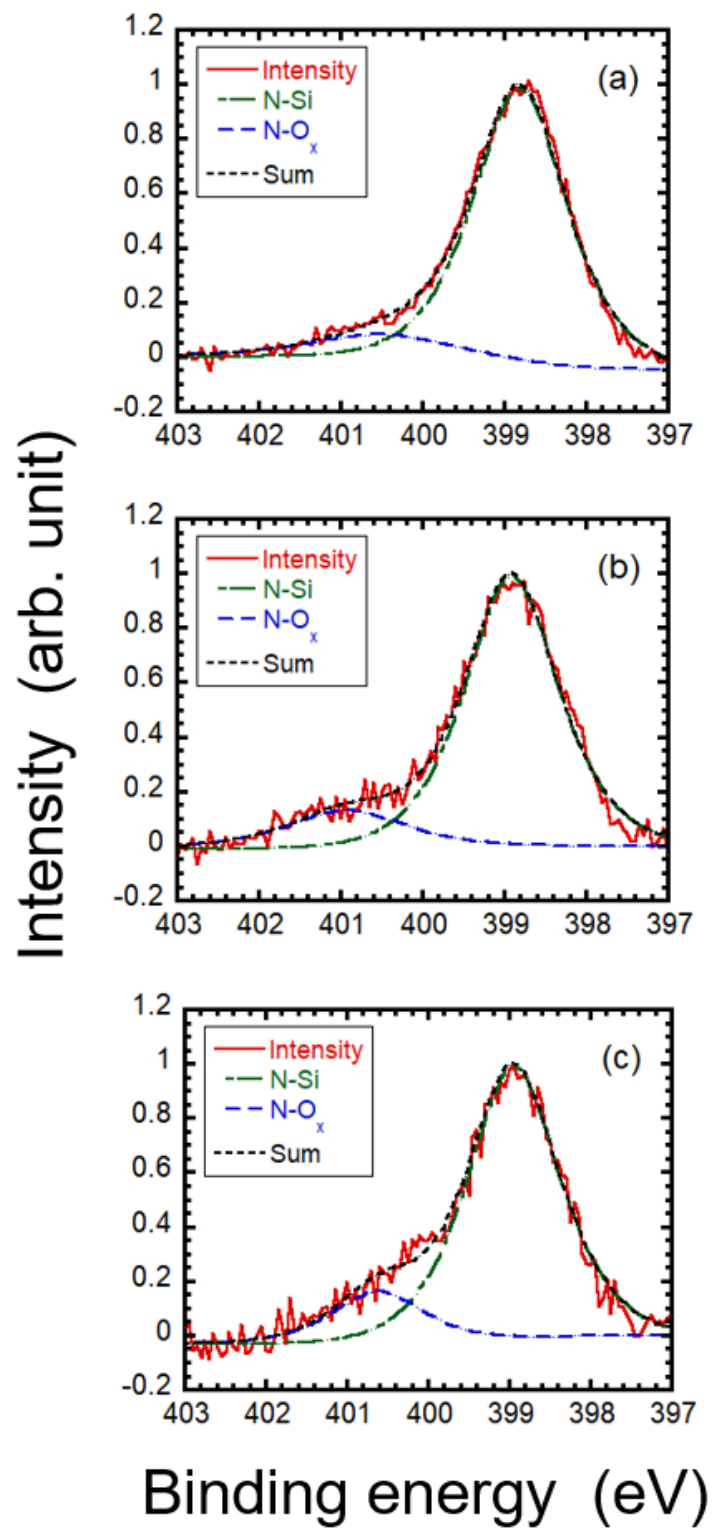


図 4.9 距離  $Z=7\text{cm}$ , サンプル温度を(a)室温, (b)- $63\leq T_s\leq -58^\circ\text{C}$ , および(c)- $145\leq T_s\leq -117^\circ\text{C}$ に制御した場合の N1s の XPS スペクトル

## 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  $Z=12\text{cm}$  の条件では、 $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$ 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  $Z=7\text{cm}$  の条件では、 $\text{N}(^4\text{S}^\circ)$ および準安定状態窒素分子  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ 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( $0.6 \leq d \leq 1.0\text{ nm} : Z = 12\text{ cm}$ ,  $0.9 \leq d \leq 1.6\text{ nm} : Z = 7$ )から底部領域( $1.0 \leq d \leq 1.4\text{ nm} : Z = 12\text{ cm}$ ,  $1.6 \leq d \leq 2.3\text{ nm} : Z = 7\text{ cm}$ )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( $0.2 \leq d \leq 0.6\text{ nm} : Z = 12\text{ cm}$ ,  $0.2 \leq d \leq 0.9\text{ nm} : Z = 7\text{ cm}$ )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  $Z=12\text{cm}$  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  $Z=7\text{cm}$  の条件では、サンプル温度の低下に対する N-O<sub>x</sub> 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( $0.2 \leq d \leq 0.6\text{ nm} : Z = 12\text{ cm}$ ,  $0.2 \leq d \leq 0.9\text{ nm} : Z = 7\text{ cm}$ )の組成を大きく反映する。したがって、 $Z=7\text{cm}$  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( $0.2 \leq d \leq 0.6\text{ nm} : Z = 12\text{ cm}$ ,  $0.2 \leq d \leq 0.9\text{ nm} : Z = 7\text{ cm}$ )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、 $Z=12\text{cm}$  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、 $Z=7\text{cm}$  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、 $\text{N}(^4\text{S}^0)$  および  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  を用いて SiC 表面に窒化層を形成するためには  $\text{N}(^4\text{S}^0)$  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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  を用いた窒化反応の活性化エネルギーが  $\text{N}(^4\text{S}^0)$  よりも高いことを意味している。したがって、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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、 $\text{N}(^4\text{S}^0)$  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  $d \geq 0.6\text{nm}$  ( $Z=12\text{cm}$ )、および  $d \geq 0.9\text{nm}$  ( $Z=7\text{cm}$ ) 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、 $\text{N}(^4\text{S}^0)$  と  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  では 4H-SiC 窒化の活性化エネルギーが異なることを示し、 $\text{N}(^4\text{S}^0)$  と  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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  $N(^4S^0)$  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,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N(^4S^0)$  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装置の装置図を示した。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ブ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  $\mu$ 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  $10^{-5}$ 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。

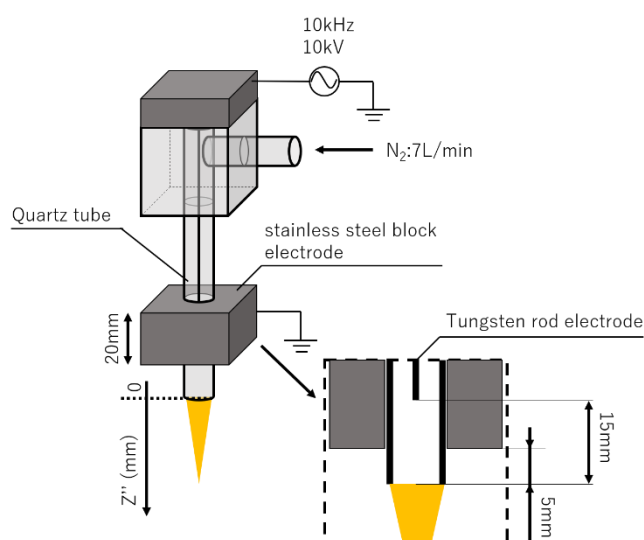


図 5.1 実験装置図

## 5.2.2 2光子レーザー誘起蛍光法による $N(^4S^0)$ 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に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  $N(^4S^0)$ 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  $Kr(^1S^0)$ を基準粒子として用いることで  $N(^4S^0)$ 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  $N(^4S^0)$ および  $Kr(^1S^0)$ 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  $N(^4S^0)$ および  $Kr(^1S^0)$ 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[ $N(2p^3\ ^4S_{3/2})$ ]が2個の光子( $\lambda=206.72\text{nm}$ )を吸収し、 $N(3p^4\ S_{3/2})$ に励起され、自然放射によって  $N(3s^4\ P_{1/2, 3/2, 5/2})$ に742-746 nmの二光子レーザー誘起蛍光を伴い脱励起する。 $Kr(^1S^0)$ においても同様の過程で二光子( $\lambda=204.20\text{nm}$ )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  $N(^4S^0)$ および  $Kr(^1S^0)$ が脱励起する時のレーザー誘起蛍光を、それぞれ、 $749.9 \pm 10\text{nm}$  および  $821.68 \pm 5\text{nm}$ 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。 $N(^4S^0)$ と  $Kr(^1S^0)$ 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  $N(^4S^0)$ の絶対密度  $n_N$ は以下の式で表せる。

$$n_N = n_{Kr} \frac{S_N \sigma_{Kr}}{S_{Kr} \sigma_N} \left( \frac{E_{Kr} \nu_N}{E_N \nu_{Kr}} \right)^2 \frac{\eta_{Kr} T_{Kr} G_{Kr} \alpha_{Kr}}{\eta_N T_N G_N \alpha_N} \quad (5.1)$$

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、 $\nu$ 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  $N(^4S^0)$ の絶対密度を求めることができる。

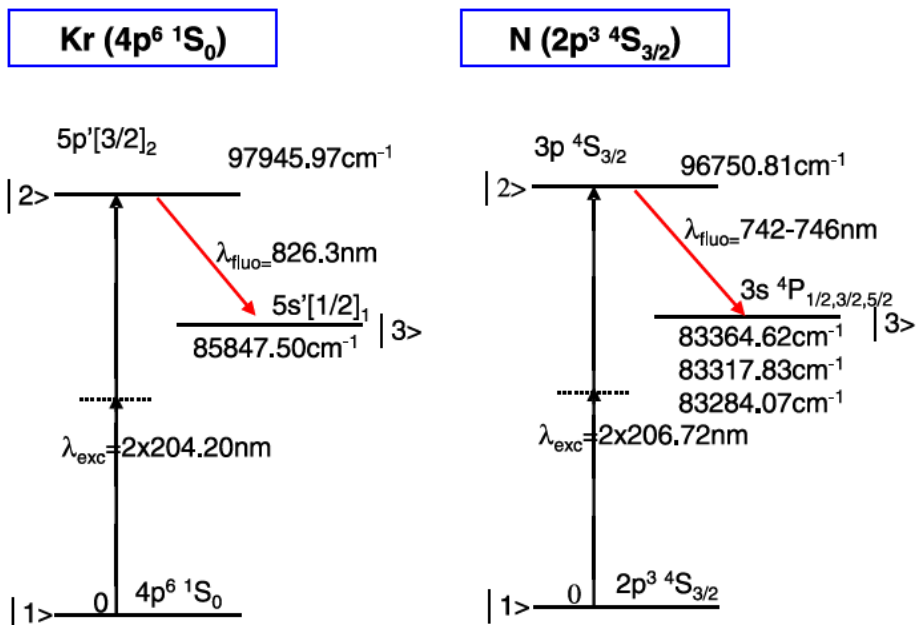


図 5.2  $N(^4S^o)$ , および  $Kr(^1S^o)$  の二光子遷移過程 [131]

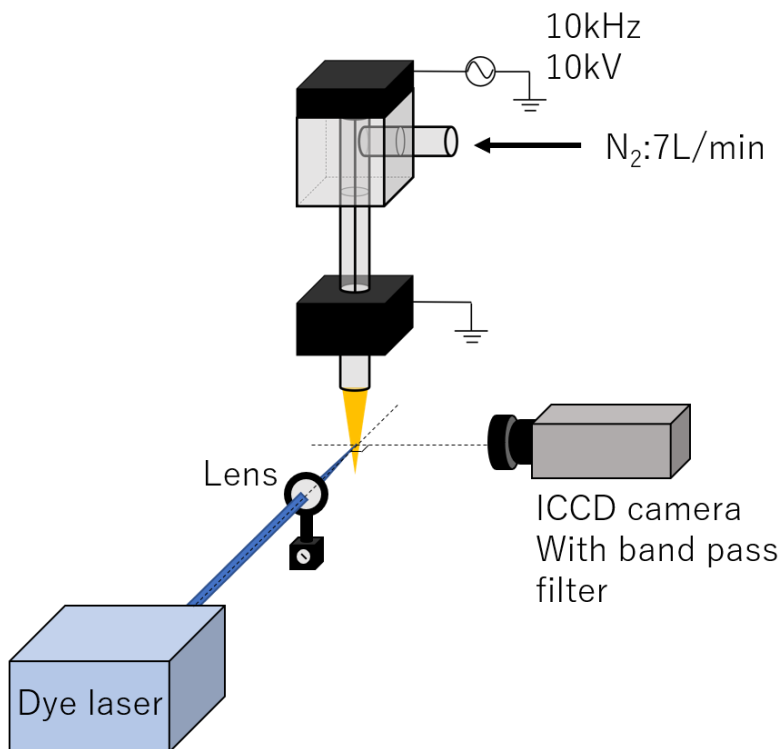


図 5.3 二光子吸収レーザー誘起蛍光法の実験装置図

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 $N(4S^{\circ})$ 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、 $N(4S^{\circ})$ 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 $N(4S^{\circ})$ 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 $N(4S^{\circ})$ および $Kr(1S^{\circ})$ 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、 $N(4S^{\circ})$ および $Kr(1S^{\circ})$ 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に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 $\pm 1mJ$ 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 $6mJ^2$ 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、 $6mJ^2$ 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 $2.4mJ$  ( $5.76mJ^2$ )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 $N(4S^{\circ})$ 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 $k_{N_2}^N=0.41 \times 10^{-10} cm^3s^{-1}$ 、 $k_{N_2}^{Kr}=3.35 \times 10^{-10} cm^3s^{-1}$ 、 $k_{Kr}^{Kr}=1.46 \times 10^{-10} cm^3s^{-1}$ を用いた。そして、 $N(3p^4S_{3/2})$ および $Kr(5p^1[3/2]_2)$ 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  $T_K/T_N=1.8$  であり、Kr の密度には  $4.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  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  $\text{N}(^4\text{S}^0)$  密度は  $4.9 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  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  $\text{N}(^4\text{S}^0)$  の絶対密度を求めることができた。

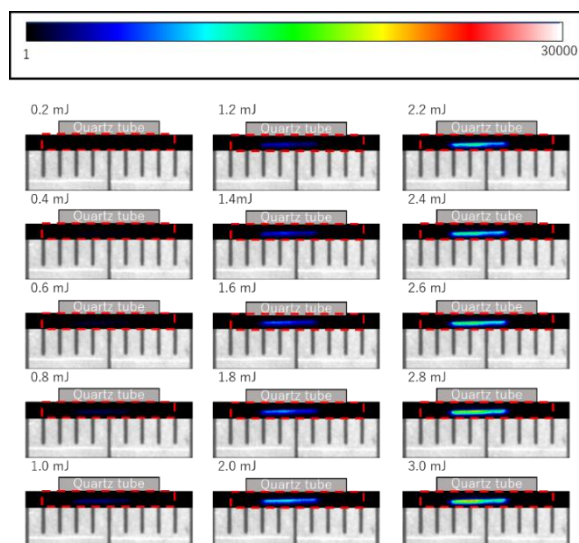


図 5.4  $\text{N}(^4\text{S}^0)$  のレーザー誘起蛍光の強度分布のレーザーパワー依存性

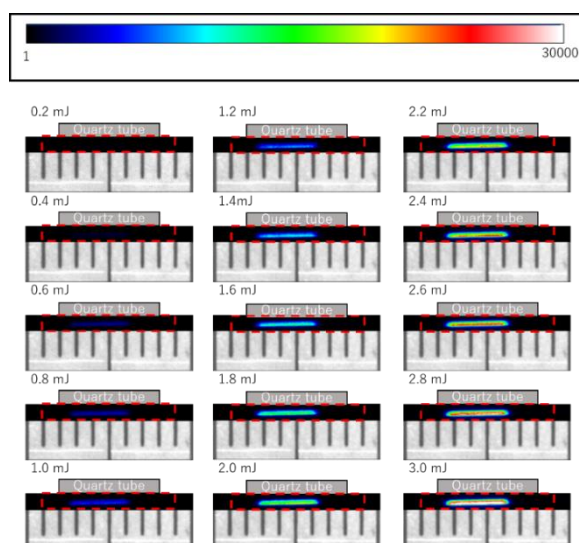


図 5.5  $\text{Kr}(^1\text{S}^0)$  のレーザー誘起蛍光の強度分布のレーザーパワー依存性

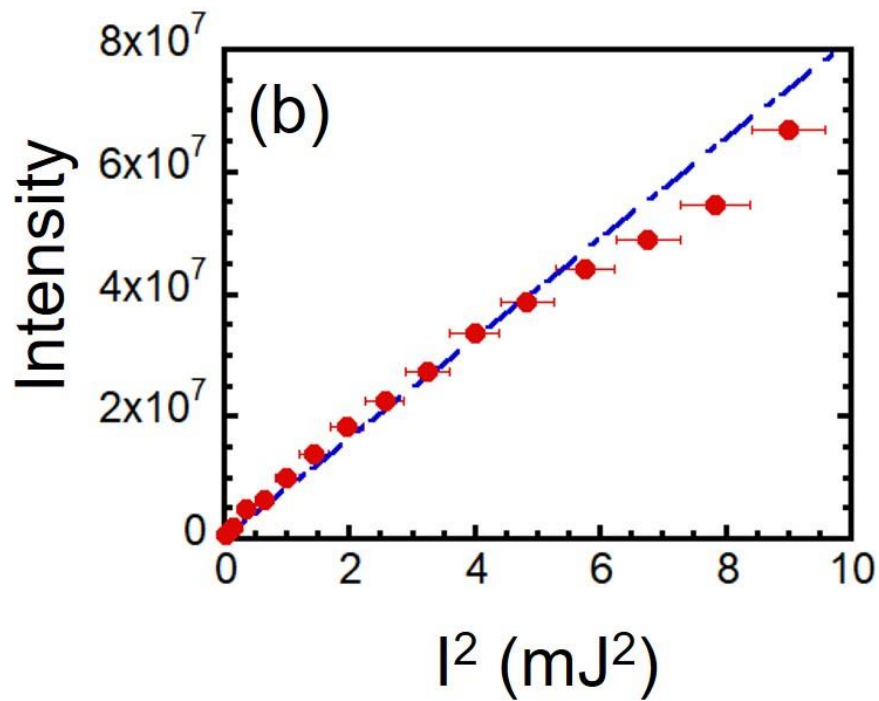
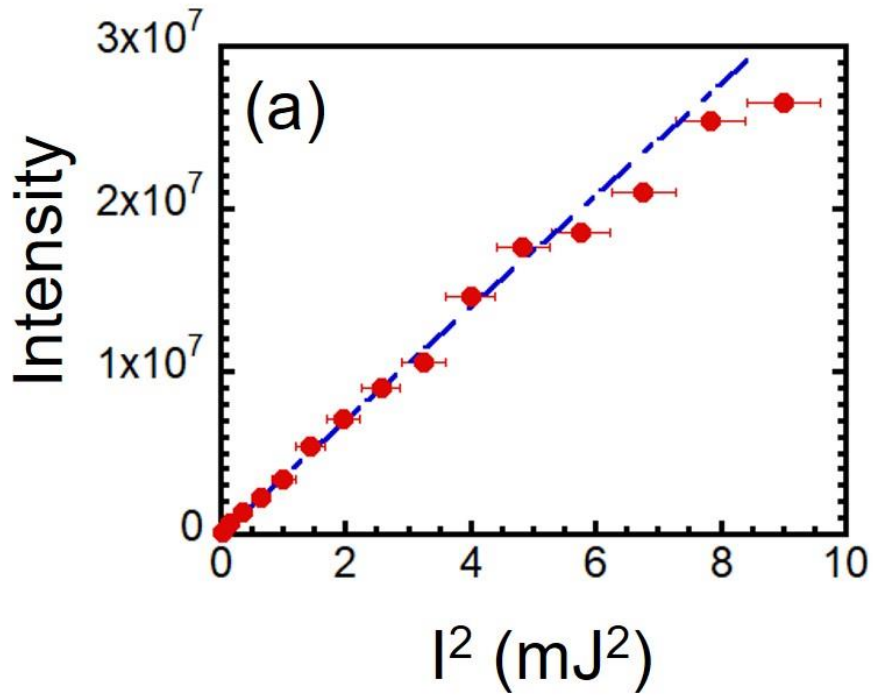


図 5.6 (a)  $N(4S^0)$ , および(b)  $Kr(1S^0)$ のレーザー誘起蛍光の強度のレーザーパワー依存

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  $Z''=0\text{mm}$  として  $N(^4S^o)$ 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、 $N(^4S^o)$ の密度は距離  $Z''$  に依存して指数関数的に減少した。

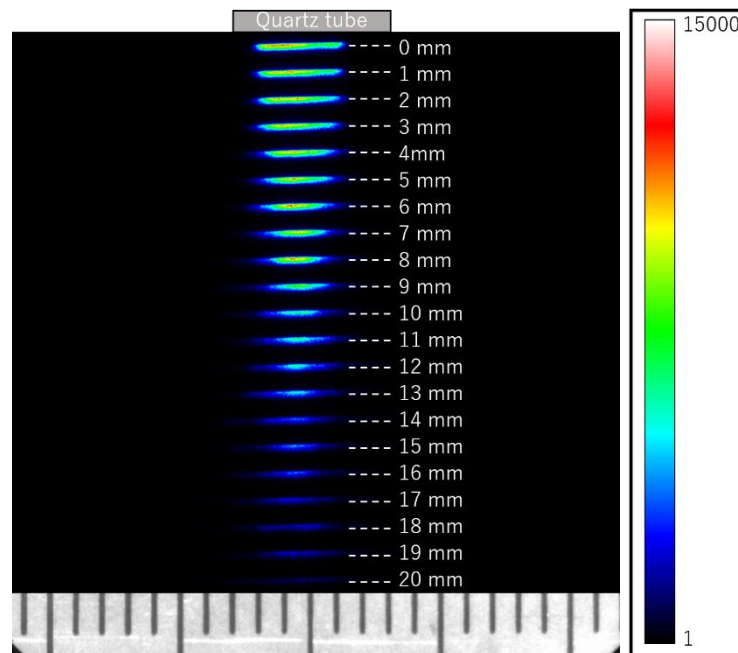


図 5.7  $N(^4S^o)$ のレーザー誘起蛍光の強度分布の距離  $Z$  依存性

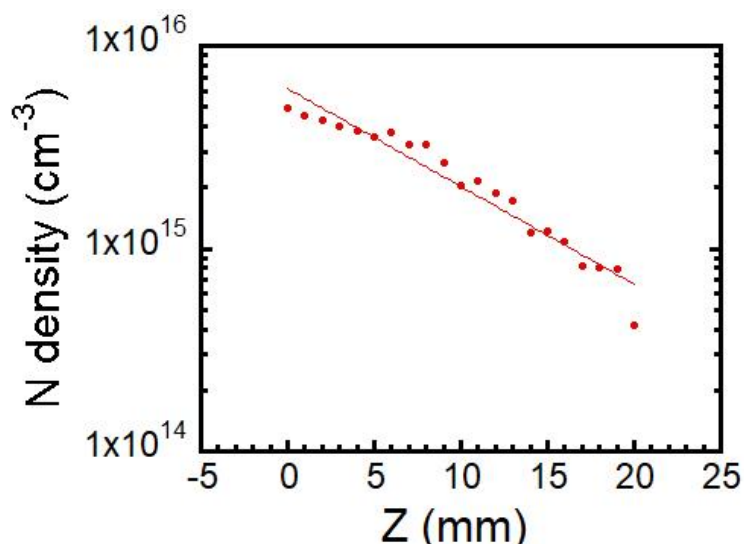


図 5.8  $N(^4S^o)$ 密度の距離  $Z$  依存性

### 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。

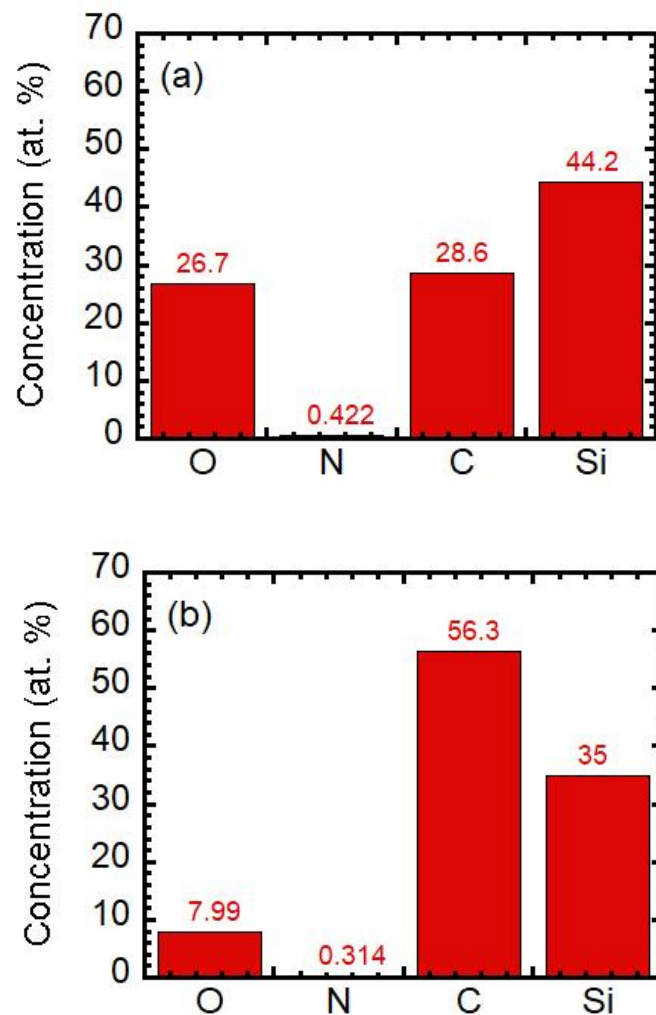
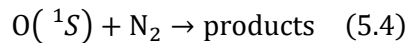
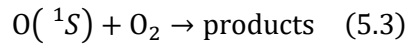
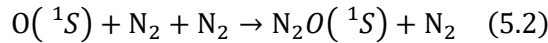


図 5.9 (a)大気圧プラズマジェットを照射した 4H-SiC, および(b)未処理の 4H-SiC 表面の元素組成



### 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]。

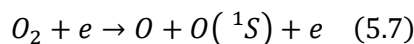
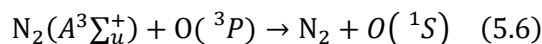


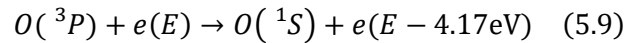
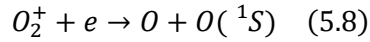
式(5.2)-式(5.4)はそれぞれ O(<sup>1</sup>S)の N<sub>2</sub> との三体衝突による損失，O<sub>2</sub> との衝突による損失，および N<sub>2</sub> との衝突による損失を表している。これらに加えて，O(<sup>1</sup>S)の自然放射による損失が考えられるが，前述したように遷移確率が非常に小さいため無視することができる。ここで，式(5.2)-式(5.4)のレート係数はそれぞれ， $k_{ex}^{2N_2} = 2 \times 10^{-36}$  (cm<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>)， $k_{ex}^{O_2}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

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

$$\approx \frac{1}{k_{ex}^{O_2}[O_2] + k_{ex}^{N_2}[N_2]}$$

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]。





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  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  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。

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

式(5.10)を計算した結果， $O(^1S)$  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， $O(^3P)$  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  $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  と推定できた。

### 5.3.4 サンプル表面近傍における $N(^4S^0)$ および $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度分布

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  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の密度は、それぞれ  $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、および  $9 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  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  $N(^4S^0)$  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  $N(^4S^0)$  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。

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

ここで、 $n(x)$  は  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の密度、 $L$  は  $n(L)=0$  となる距離であり、 $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の平均自由行程  $\lambda_m$  とサンプル表面における  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N(^4S^0)$  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、 $N(^4S^0)$  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、 $N(^4S^0)$  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  $50 \mu\text{m}$  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  $N(^4S^0)$  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。

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

ここで、 $D$  は拡散係数であり、 $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の平均自由行程  $\lambda_m$  および平均速度  $v$  を用いて  $D = \lambda_m v / 3$  から算出した[137]。結果として、 $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  のフラックスは、それぞれ  $2.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、および  $1.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  であることがわかった。

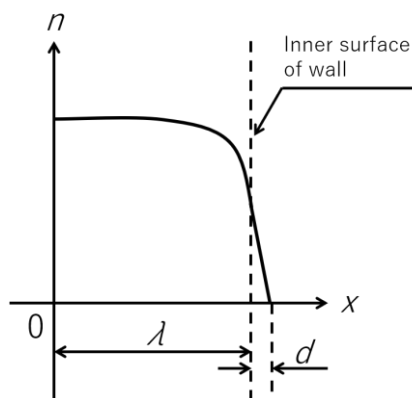


図 5.10 サンプルを設置した場合における  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の密度分布の模式

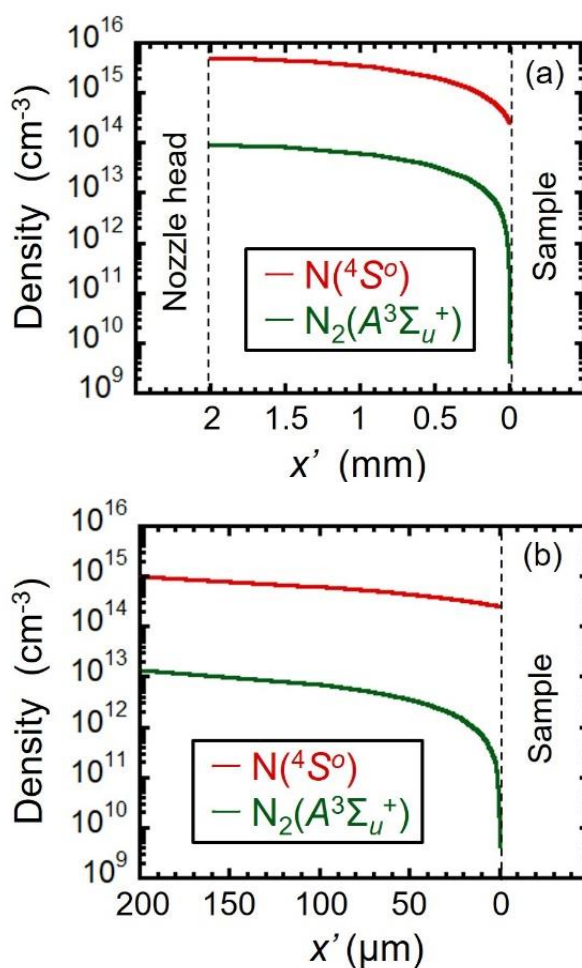


図 5.11  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の密度分布。(b) は(a)のサンプル表面の近傍(0-0.2mm)に注目したもの

## 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  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  密度は、それぞれ  $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  および  $9 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  および  $N(^4S^0)$  のサンプル設置位置 ( $Z=7\text{cm}$ ) 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  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の密度の分布を見積もった結果、 $N(^4S^0)$  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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  および  $N(^4S^0)$  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  $Z=12\text{cm}$  の時と同程度の値となった。したがって、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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、 $N(^4S^0)$  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  $Z=12\text{cm}$  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 ( $Z=12\text{cm}$ ) 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  $N\text{-Ox}$  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  $\text{NOSi}_2$ 、あるいは  $\text{NO}_2\text{Si}$  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。

## 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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  および  $N(^4S^0)$  の密度分布の計算結果より、 $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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 ( $Z=12\text{cm}$ ) 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  $\text{NOSi}_2$ 、あるいは  $\text{NO}_2\text{Si}$  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  $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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ー照射による 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る、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は内部に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SiC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  $1 \times 10^{-5}$  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  $1.8-9.9\text{J}/\text{cm}^2$  で制御することができる。 $14 \times 14\text{cm}^2$  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。



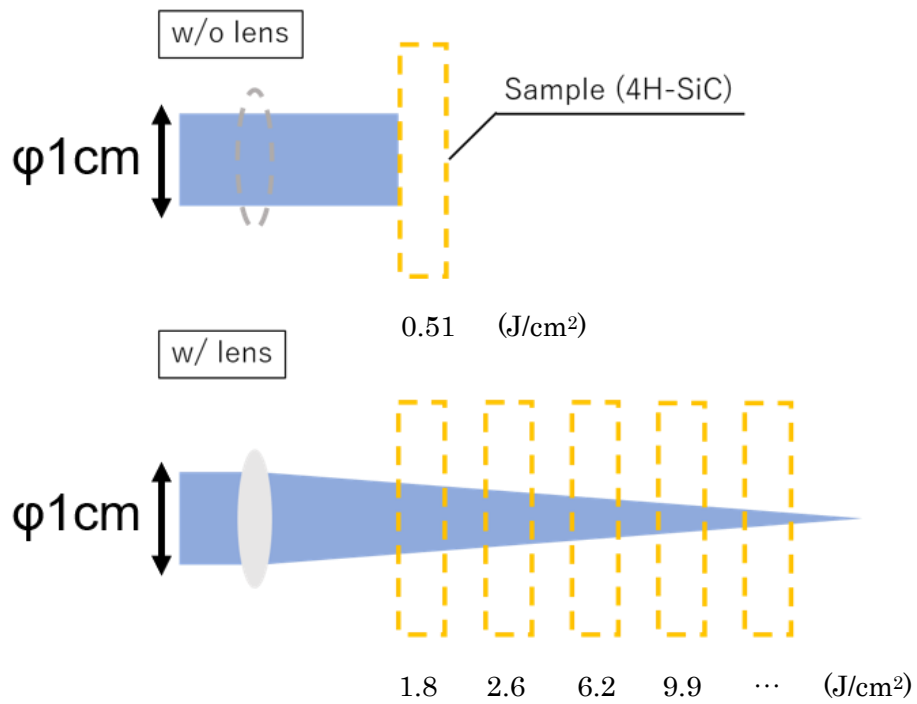
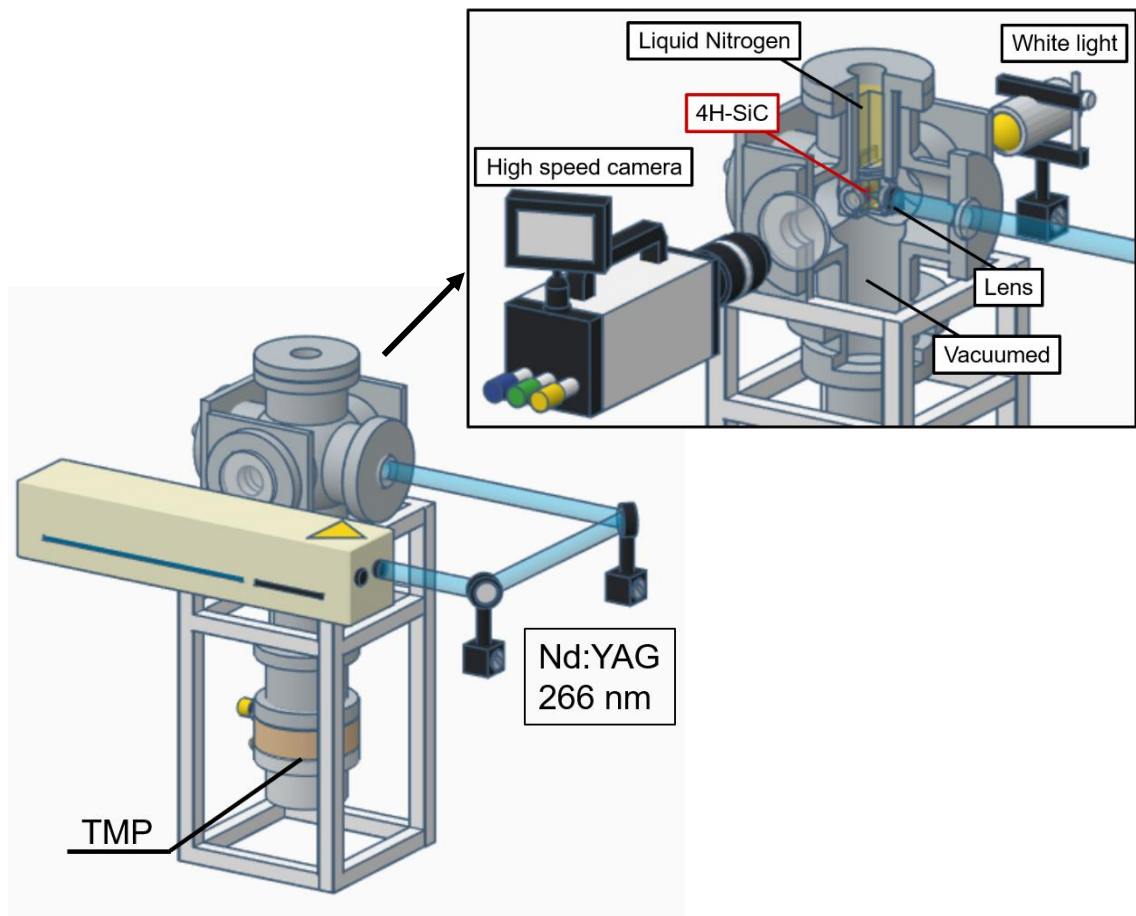


図 6.1 実験装置の概要

## 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  $5\mu\text{s}/\text{flame}$  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 ( $6.2\text{J}/\text{cm}^2$ )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]。

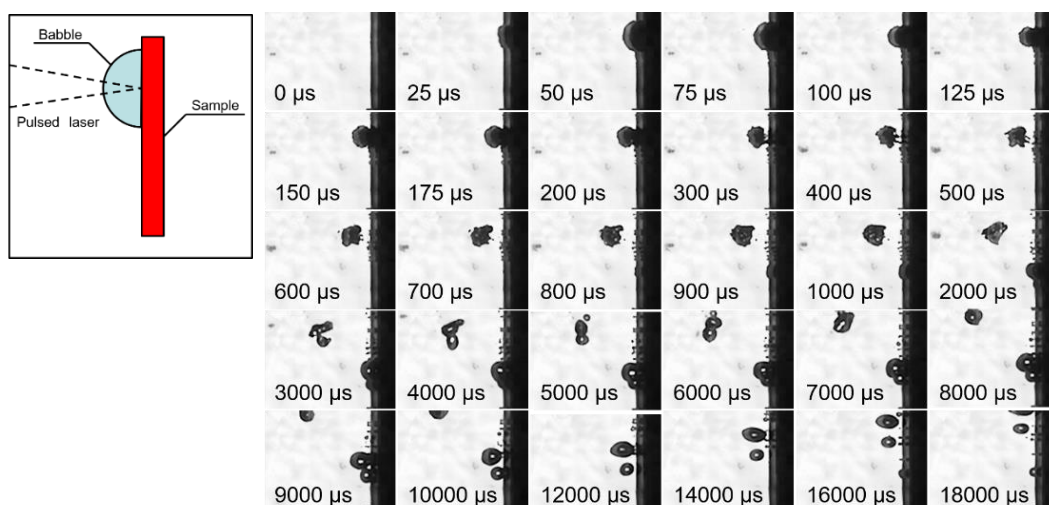


図 6.2 パルスレーザー照射によってサンプル表面に誘起された気泡のシャドウグラフ画像

### 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樣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  $0.65\text{mm}^2$  であり、レンズで集光される前のレーザーエネルギーが  $4\text{mJ}$  であるため、この条件におけるレーザーフルエンスは  $6.2\text{J/cm}^2$  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  $100\mu\text{m}$  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  $-0.8\text{mm}$  から  $-0.6\text{mm}$  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。

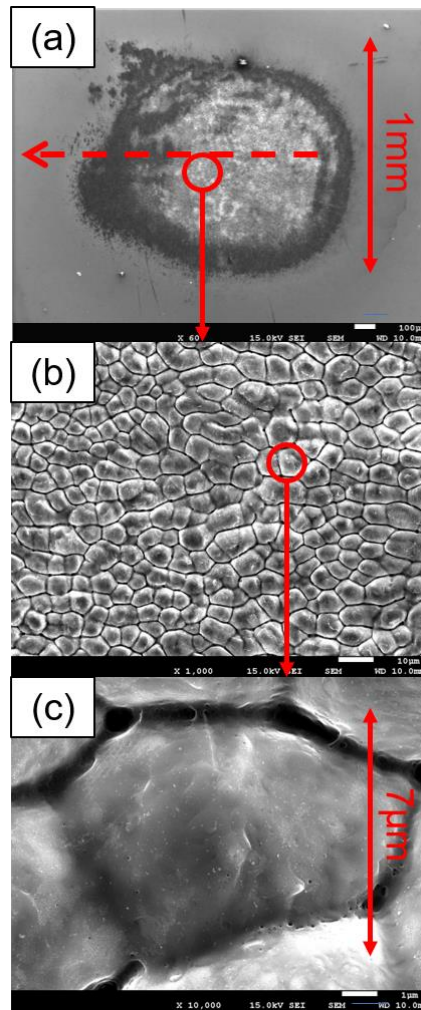


図 6.3 液体窒素中でパルスレーザー照射されたサンプル表面の SEM 画像。  
 (点線は図 6.6 におけるレーザー顕微鏡による計測範囲を示す。)

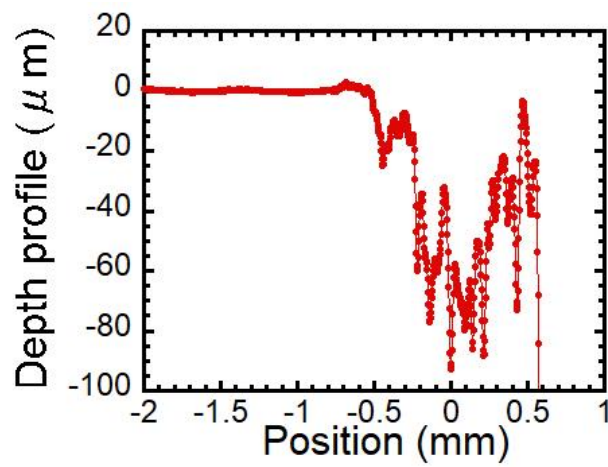


図 6.4 液体窒素中でパルスレーザー照射されたサンプル表面の深さ方向分布

### 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<sup>2</sup> 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。

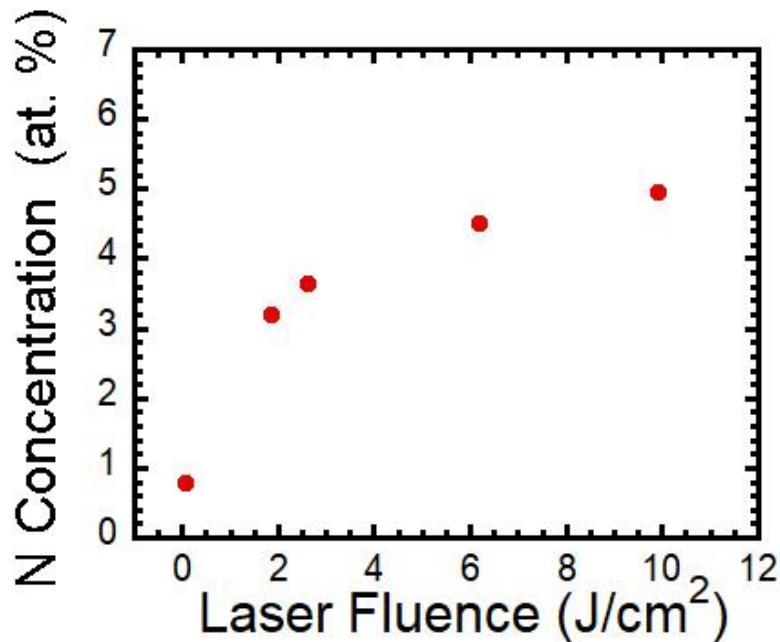


図 6.5 窒素の含有割合のレーザーフルエンス依存性

### 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  $6.2\text{J}/\text{cm}^2$  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  $3.21\text{g}/\text{cm}^3$  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。

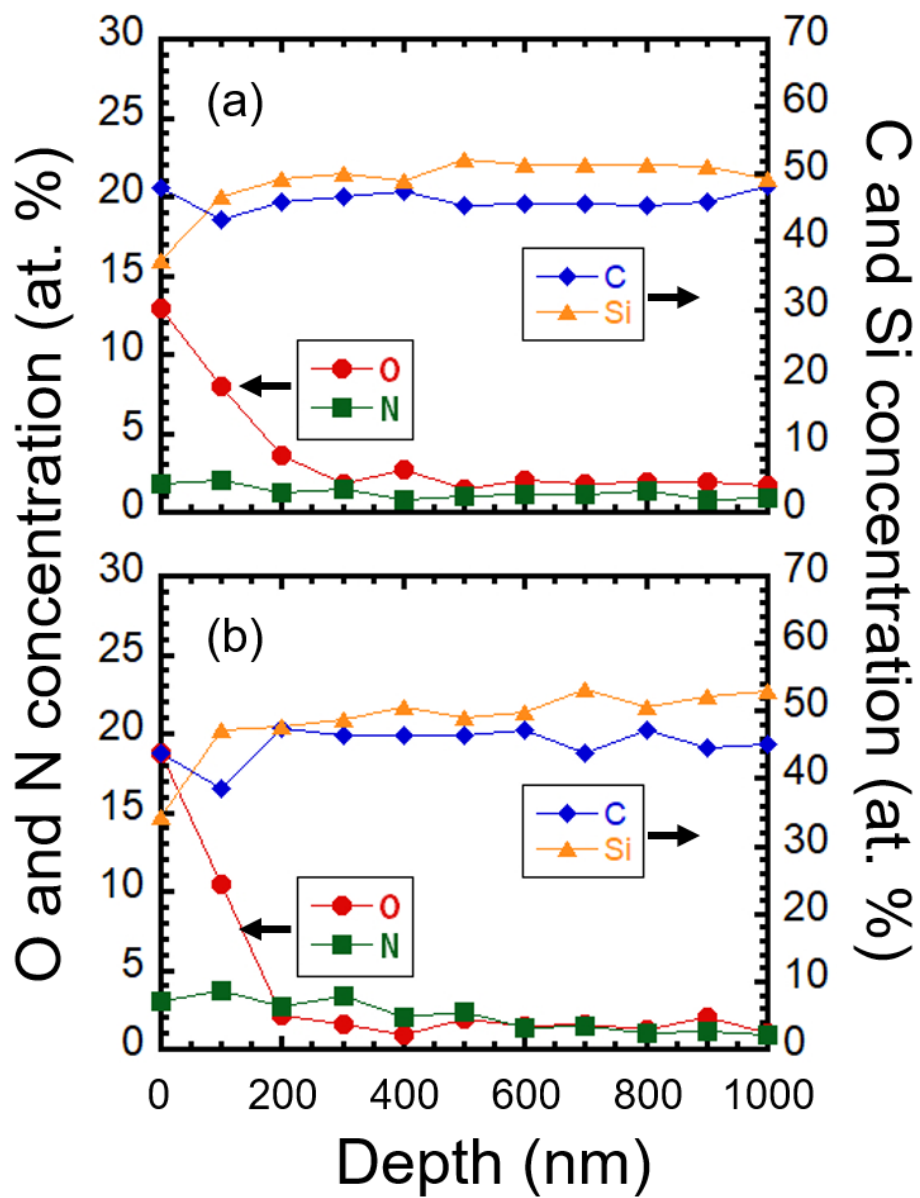


図 6.6 (a)照射中心, および(b)照射中心から 1mm における元素の含有割合の深さ方向分布

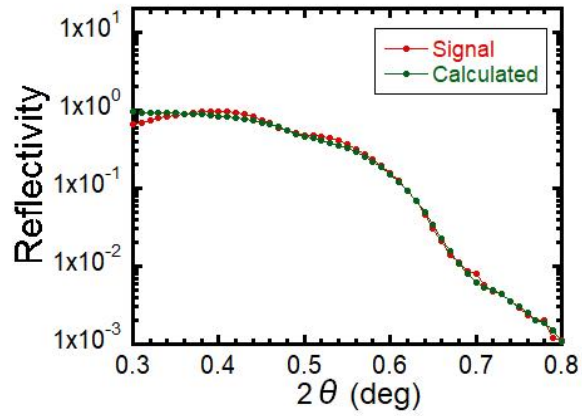


図 6.7 サンプル表面(照射中心から 1mm)より得られた代表的な XRR プロファイルおよび理論曲線によるフィッティング結果

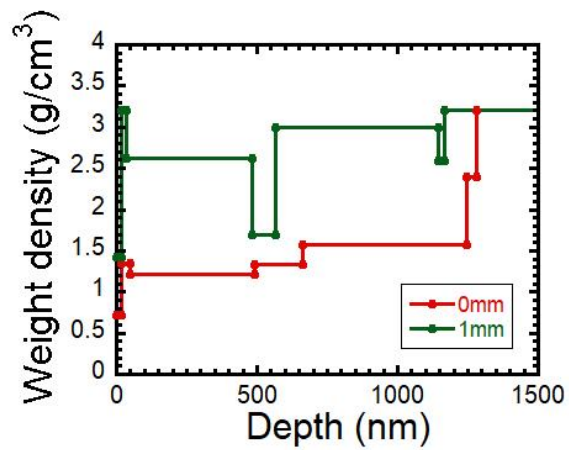


図 6.8 照射中心および照射中心から 1mm における重量密度の深さ方向分布

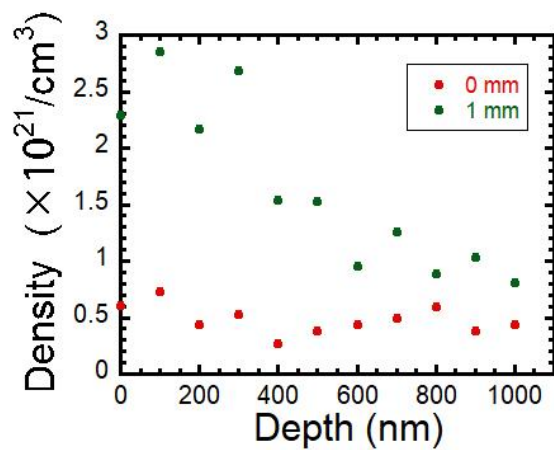


図 6.9 照射中心および照射中心から 1mm における窒素の数密度の深さ方向分布



## 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

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

で表され、 $C_0$ 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、 $D_N$ 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  $C/2C_0$ 、横軸に  $x/2t^{1/2}$  をプロットすることで、その勾配から  $D_N$  を算出した(図 6.11)。このような方法により、拡散係数  $D_N$  を求めた結果、 $x=0\text{mm}$  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れた。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  $x=1\text{mm}$  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、 $1\text{mm}$  での窒素の拡散係数は  $4.6 \times 10^{-15} \text{ [m}^2/\text{s]}$  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。

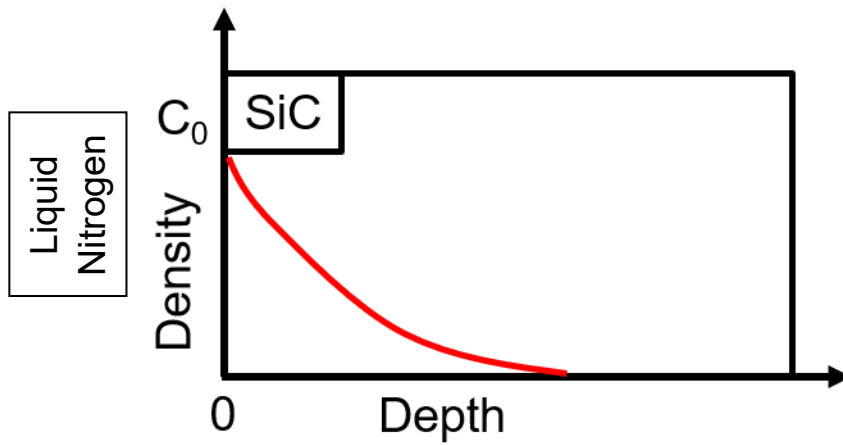


図 6.10 4H-SiC サンプルへの窒素の拡散の概略図

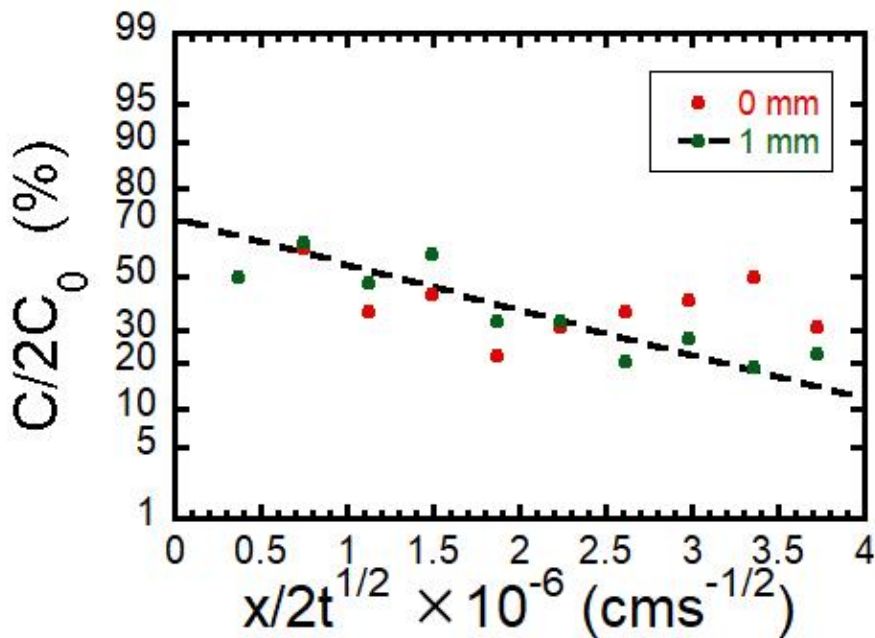


図 6.11 窒素数密度分布の相補誤差関数プロット

## 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、Doloff 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  $2540 \pm 40^\circ\text{C}$  で C を含む Si の液体と C の固体に分解溶解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 が分解溶解して 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 は分解溶解を経て、最終的に液体 SiC へと一致溶解することが分かる。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解を起こさずに一致溶解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解あるいは一致溶解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。

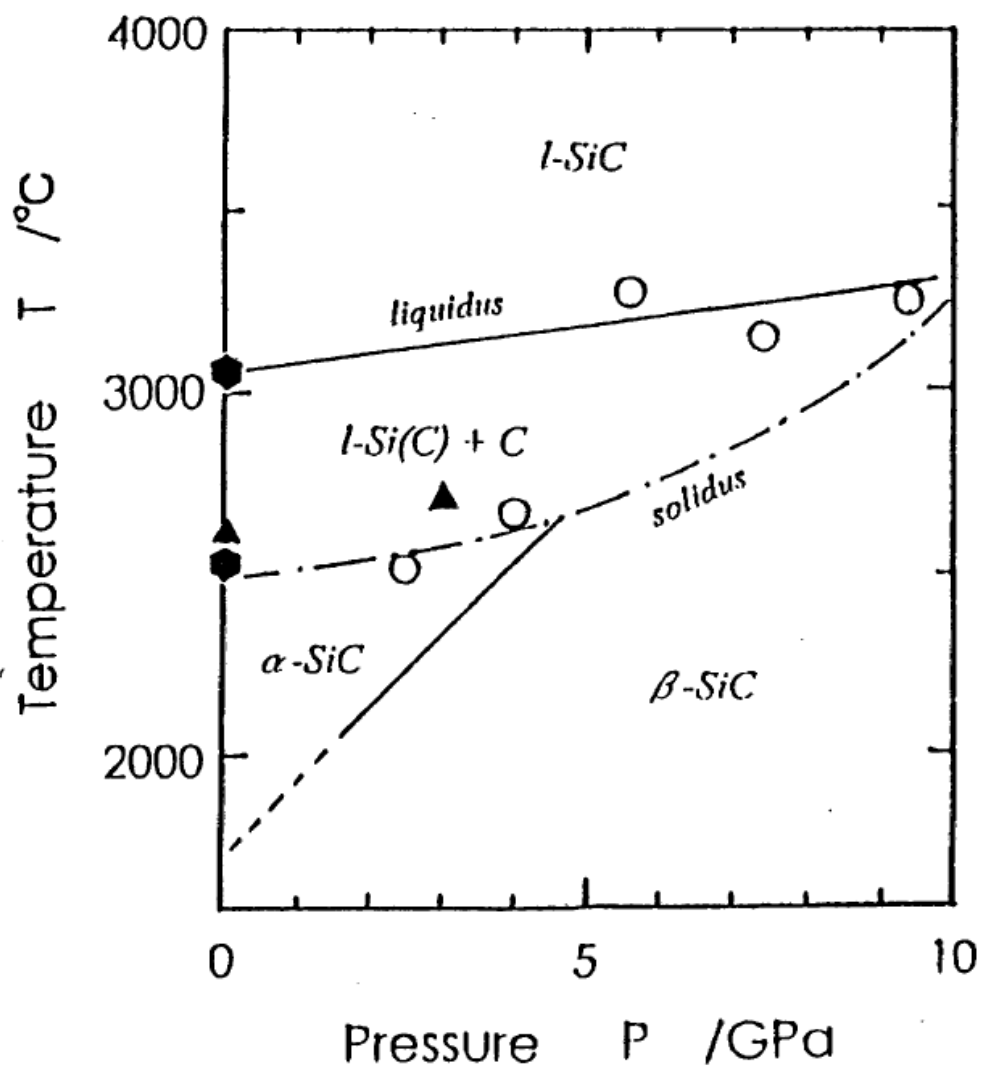


図 6.12 Togaya らによって予測された高圧環境場での SiC 状態図[146]

## 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。

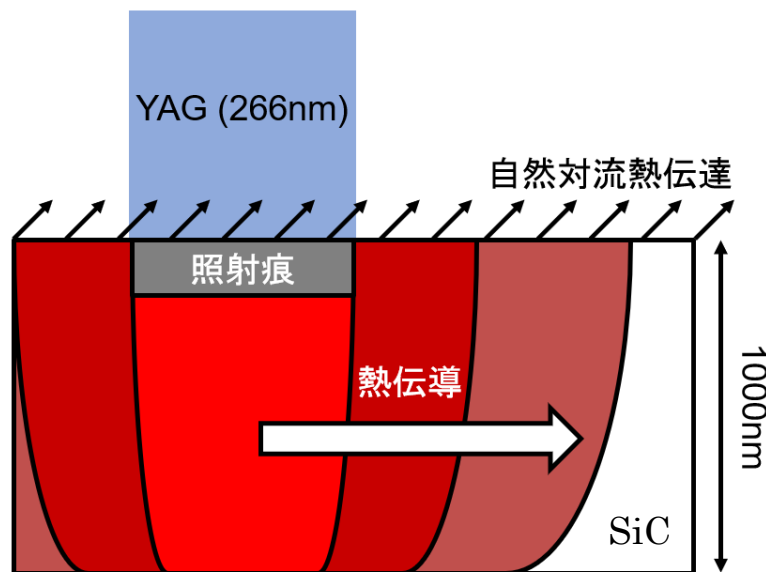


図 6.13 エネルギーの伝達モデル

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。

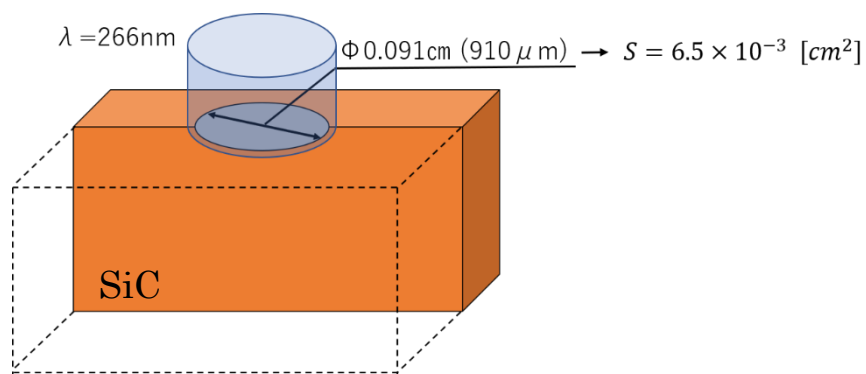


図 6.14 蓄積エネルギーの吸収モデル

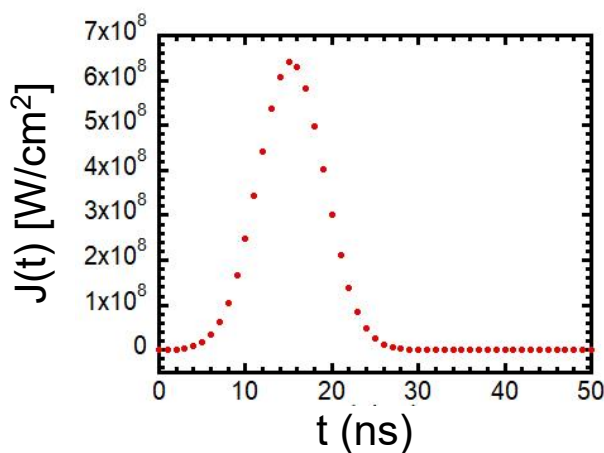


図 6.15 レーザーパワー密度の時間変化

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  $x = \alpha^{-1}$  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。

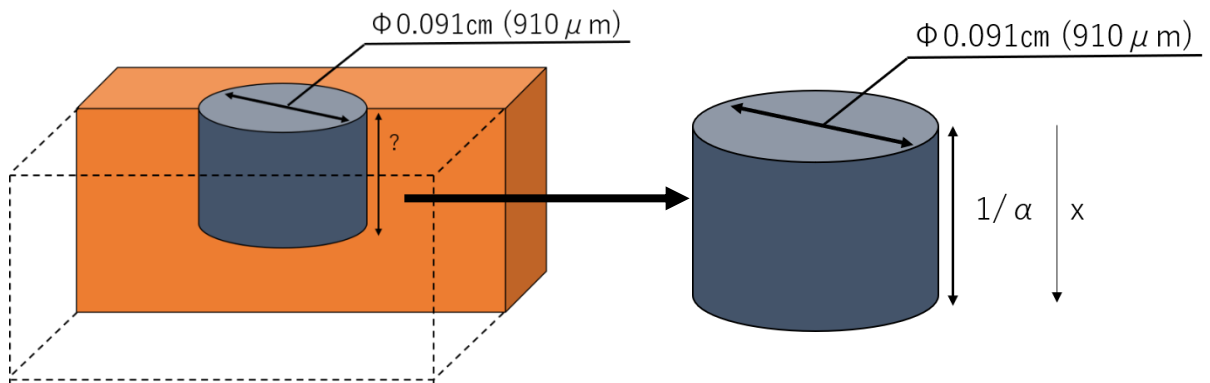


図 6.16 レーザー光のサンプルにおけるエネルギー蓄積領域の計算モデル

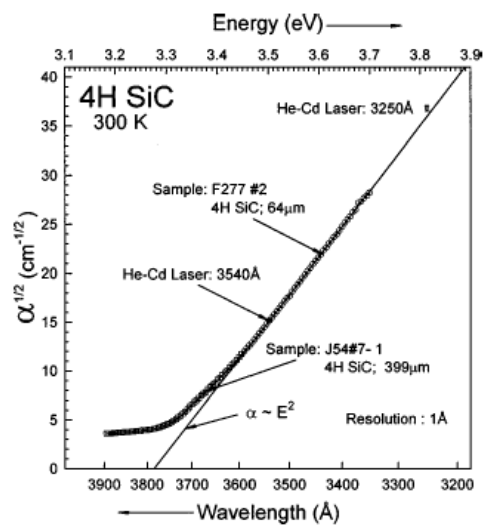


図 6.17 4H-SiC の光子エネルギーに対する吸収係数[148]

### 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を示した。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。 $Q_1$  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、 $Q_2$  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  $Q_3$  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。 $Q_1$ 、 $Q_2$  は熱伝導によるエネルギー損失であり、

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

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、 $l$  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

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



と表せ、 $E_{\text{abs}}$  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。

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

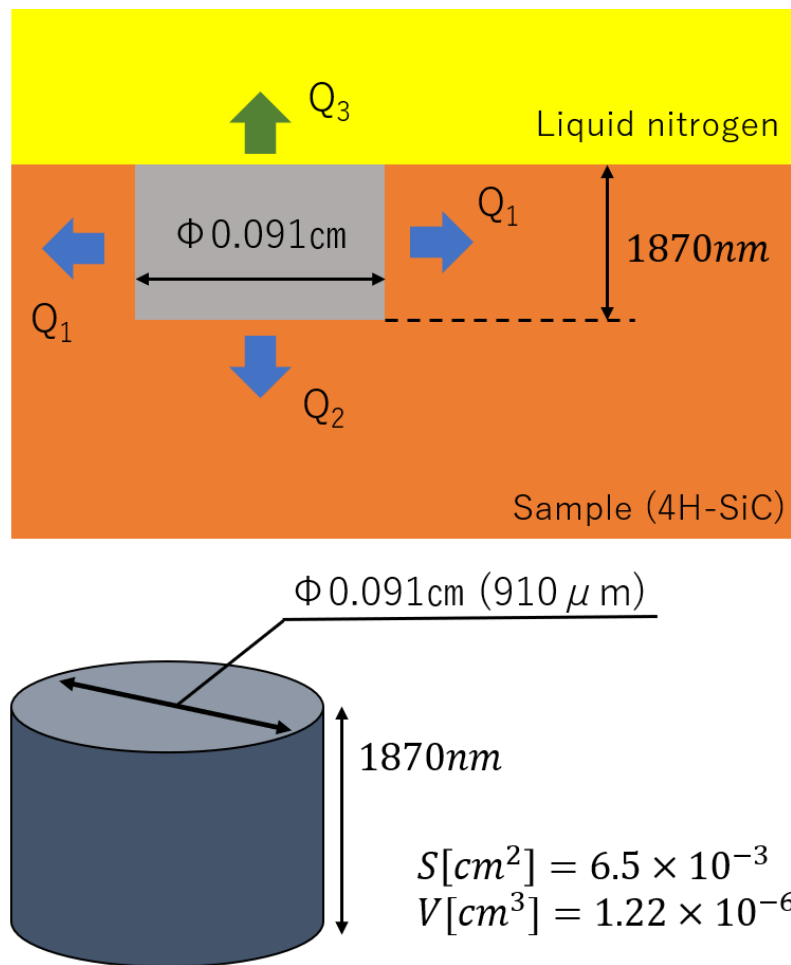


図 6.18 レーザー照射直後のエネルギー伝達モデル

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。

$$\frac{dE_1}{dt} = \frac{dE_{abs1}}{dt} - \left( \frac{dq_1}{dt} + \frac{dq_2}{dt} + \frac{dq_3}{dt} \right) \quad (6.8)$$

$$\frac{dE_2}{dt} = \frac{dE_{abs2}}{dt} + \frac{dq_1}{dt} - \left( \frac{dq_4}{dt} + \frac{dq_5}{dt} + \frac{dq_6}{dt} \right) \quad (6.9)$$

$$\frac{dE_3}{dt} = \frac{dE_{abs3}}{dt} + \frac{dq_4}{dt} - \left( \frac{dq_7}{dt} + \frac{dq_8}{dt} + \frac{dq_9}{dt} \right) \quad (6.10)$$

$$\frac{dE_4}{dt} = \frac{dE_{abs4}}{dt} + \frac{dq_7}{dt} - \left( \frac{dq_{10}}{dt} + \frac{dq_{11}}{dt} + \frac{dq_{12}}{dt} \right) \quad (6.11)$$

$$\frac{dE_5}{dt} = \frac{dE_{abs5}}{dt} + \frac{dq_{10}}{dt} - \left( \frac{dq_{13}}{dt} + \frac{dq_{14}}{dt} + \frac{dq_{15}}{dt} \right) \quad (6.12)$$

$$\frac{dE_6}{dt} = \frac{dE_{abs6}}{dt} + \frac{dq_{10}}{dt} - \left( \frac{dq_{13}}{dt} + \frac{dq_{14}}{dt} + \frac{dq_{15}}{dt} \right) \quad (6.13)$$

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。

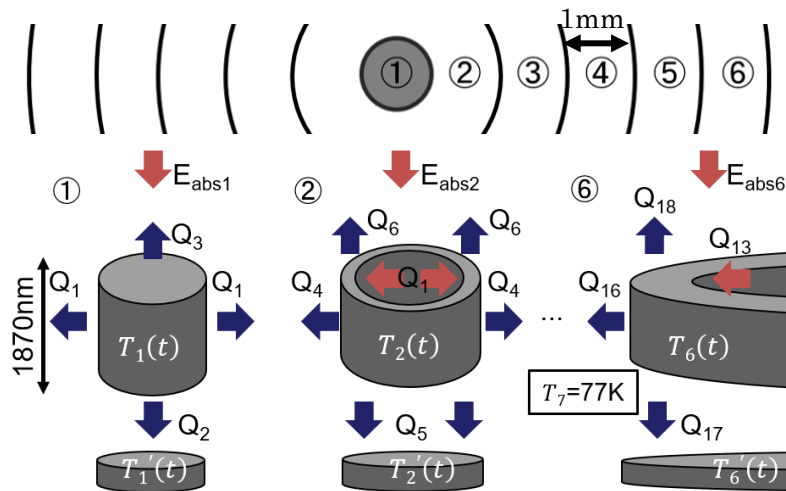


図 6.19 周辺領域を含めたエネルギー伝達モデル

## 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、 $\rho$  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  $E_{m.s.}$ 、および  $E_{m.c.}$  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。

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

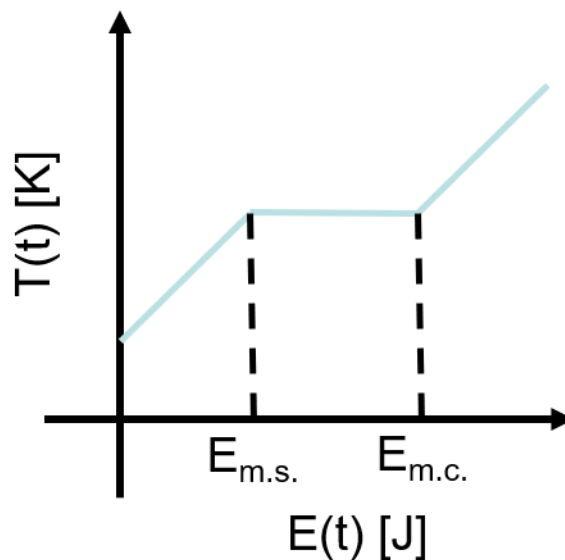


図 6.20 蓄積エネルギーとサンプル温度の関係

### 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 10 $\mu$ s 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、熔融した 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。

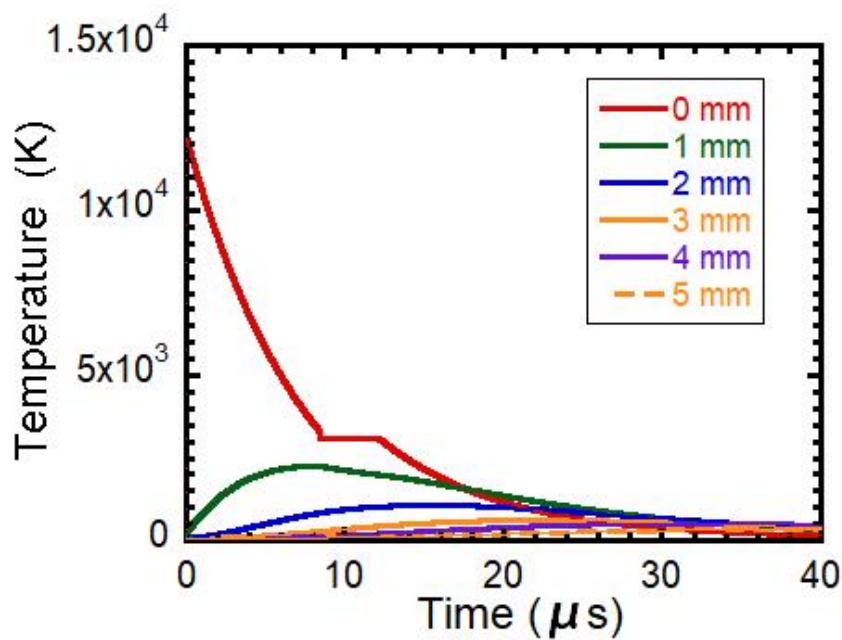


図 6.21 サンプル温度分布の時間変化

## 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 族の元素をドーピングする必要があり、一般的には SiC を数千°C 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  $N(^4S^0)$ 、 $N_2^+$  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、 $N(^4S^0)$  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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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、 $N(^4S^0)$  および  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)/N(^4S^0)$  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  $N(^4S^0)$  密度が変化しなかったのに対して、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  密度が減少した。 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  密度の減少は放電管表面における失活、あるいは、 $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  密度の加熱放電管領域における急激な増加による  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の損失周波数が低下した。このことは  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の主要なクエンチャである  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$  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  $d \geq 0.6 \text{nm}$  ( $Z=12 \text{cm}$ )、および  $d \geq 0.9 \text{nm}$  ( $Z=7 \text{cm}$ ) 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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) / \text{N}(\text{A}^4\text{S}^0)$  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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) / \text{N}(\text{A}^4\text{S}^0)$  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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  と  $\text{N}(\text{A}^4\text{S}^0)$  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、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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、 $\text{N}(\text{A}^4\text{S}^0)$  密度の測定および  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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  $\text{N}(\text{A}^4\text{S}^0)$  および  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  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、 $\text{NOSi}_2$ 、あるいは  $\text{NO}_2\text{Si}$  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  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  や  $N(4S^0)$  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な知見は、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. Züttel A, *Naturwissenschaften* **91**, (2004) p.157–172.
4. （出典） United Nations, "The World at Six Billion" United Nations, "World Population Prospects 2010 Revision" Energy Transitions: History, Requirements, Prospects BP 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 J Public 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）
12. 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
13. A. Goepfert, 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
16. 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
33. 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
35. 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
36. 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
38. 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
40. X. Fang, S. Misra, G. Xue, D. Yang, *IEEE Commun Surv Tutor* **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)
  48. F. Roccaforte, F. Giannazzo, F. Iucolano, J. Eriksson, M. H. Weng, and V. Raineri, Appl. Surf. Sci. **256**, 5727 (2010)
  49. D. Han, J. Noppakunkajorn, and B. Sarlioglu, IEEE Trans. Veh. Technol. **63**, 3001 (2014)
  50. T. J. Flack, B. N. Pushpakaran, and S. B. Bayne, J. Electron. Mater. **45**, 2673 (2016)
  51. A. Nakagawa, in:Proc. IEEE 2006 International Symposium on Power Semiconductor Devices & IC's (2006) p. 5-8
  52. 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
  54. B. Duan, Z. Cao, S. Yuan, Y. Yang, IEEE Electron Device Lett. **36**, 12 (2015) p. 1348-1350
  55. 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)
  57. A. Frazzetto, F. Giannazzo, R. L. Nigro, V. Raineri, and F. Roccaforte, J. Phys. D **44**, 255302 (2011)
  58. 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)
  60. 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
64. 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
68. M. Bhatnagar and B. J. Baliga, *IEEE Trans. Electron Devices* **40**, 3 (1993) p. 645–655
69. T. Kimoto, T. Urushidani, S. Kobayashi, and H. Matsunami, *IEEE Electron Device Lett.* 14 (1993) p. 548–550
70. 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
75. 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. dtsh. Keram. Ges.* **32**, 229 (1955)
78. T. Kimoto, James, 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.

81. 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)
82. S. Wang, M. Di Ventra, S. G. Kim, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5946 (2001)
83. 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)
85. 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)
88. J. Senzaki, A. Shimosato, K. Kojima, T. Kato, Y. Tanaka, K. Fukuda, and H. Okumura, *Mater. Sci. Forum* **717–720** (2012) p. 703-708
89. M. A. Anders, P. M. Lenahan, C. J. Cochrane, and A. J. Lelis, *IEEE Trans. Electron Devices* **62**, 2 (2015) p. 301–308
90. 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. Dimitrijević, and P. Tanner, *J. Appl. Phys.* **90**, 5058 (2001)
95. 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.
98. 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)
100. R. Hayakawa, T. Yoshimura, A.S. 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, editor, *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)
111. T. Kimoto, Y. Kanzaki, M. Noborio, H. Kawano, and H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1213 (2005)
112. Y. Horikawa, *Diagnostics of Metastable-State Molecular Nitrogen and its Role to Plasma Processing*, Hokkaido University, 2012, Ph. D. thesis
113. K. W. Busch, M. A. Busch, editor, *Cavity RingDown Spectroscopy*, American Chemical Society (1997)
114. A. Bultel, B.G. Cheron, and P. Vervisch: *Plasma Sources Sci. Technol.* **4**, 597 (1995)
115. S. Takashima, S. Arai, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 19**, 599 (2001)
116. 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. Šimek, Plasma Sources Sci. Technol. **12**, 3 (2003)
119. W. J. Tango, J. K. Link, R. N. Zare, J. Chem. Phys. **49** (1968)
120. 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](http://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)
126. C.O. Laux, T.G. Spence, C.H. Kruger, and R.N. Zare: Plasma Sources Sci.Technol. **12**, 125 (2003)
127. 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. Döbele, 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)
136. 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)
141. 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.
146. 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。