

氏名・(本籍)	S.W.M. SUNIL WICKRAMANAYAKA (スリランカ)
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	工博甲第 74 号
学位授与の日付	平成 4 年 10 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・ 専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学専攻
学位論文題目	CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF HIGH DENSITY OXYGEN PLASMA DOWNSTREAM (高密度酸素プラズマ流の評価と応用)

論文審査委員

(委員長)

教授 深尾正之

教授 染谷太郎      教授 稲垣訓宏

教授 神藤正士      教授 畑中義式

助教授 中西洋一郎      助教授 木下治久

## 論文内容の要旨

The characterization of plasma downstreams attracted much attention with the beginning of plasma downstream applications in semiconductor technology. Even though early applications were carried out in the plasma region the remote plasma utilization are more advantageous as it yields damage-free high quality films. The feasibility of remote plasma processing was increased with the advent of high power plasma generators since they could overcome the major drawback of lower reactive species concentration in downstreams by usual low power glow plasmas. A scrutiny of downstream composition has not been reported yet, therefore, the present work is focused on characterization of high density radio frequency (rf) oxygen plasma downstream flows.

Since the reactivity and the path of reaction of most of the chemical reactions occurring in the downstream depend on the state of atomic or ionic atomic oxygen, the population densities of atomic species in discrete energy levels were first subjected to investigation. The results indicated that the only existent excited atomic oxygen state in the downstream over 60 cm from the plasma exit is  $O(^1D)$ . The concentration of  $O(^1D)$  rises from 45 % to 95 % out of total atomic oxygen

concentration with the increase of rf power from 100 W to 800 W. At 800 W an immediate plasma state transition from glow to high density plasmoidal state occurs. When the plasma belongs to the plasmoidal mode, the downstream O (<sup>1</sup>D) fraction decrease from 95 % to 90 % with further increase of rf power up to 2500 W. However, this power increment causes to the production of ionic atomic oxygen which are found to exist in the downstream.

Secondly, the influence of this variation of downstream composition for the wall recombination of atomic oxygen on Pyrex surface ( $\gamma$ ) was thought out. The  $\gamma$  found to vary from  $1.1 \times 10^{-4}$  to  $6.1 \times 10^{-5}$  having a minimum value of  $5.1 \times 10^{-5}$  at 700W rf power at which point the glow discharge plasma converts to the plasmoidal state. The sharp descendent and consequent slight ascendant of  $\gamma$  with the increase of rf power were found to be responsible for the growing O(<sup>1</sup>D) and ionic atomic oxygen densities in the downstream, respectively.

The downstreams gas temperature ( $T_g$ ) variation with the applied rf power was thirdly examined as it is one of the vital parameter which govern the rates of chemical reactions occurring in the downstreams with added gases. For this calculation, a spectroscopic method based on rotational-vibrational transitions between O<sub>2</sub> ( $b^1 \Sigma_g^+$ ) and O<sub>2</sub> ( $X^3 \Sigma_g^-$ ) was used. In both, glow and plasmoidal plasma regions, the  $T_g$  increases with power but shows a drastic drop at the point where the plasma state transition occurs. This temperature drop can be accounted due to the energy dissipation of atoms/molecules after leaving the localized high density plasma region.

Investigation of  $\gamma$  of different materials by means of a simple and a fast technique is important in order to meet the demand for low  $\gamma$  materials for plasma instrumentations. To accomplish this requirement, a new technique based on NO<sub>2</sub> continuum was developed and demonstrated using an oxygen plasma. The  $\gamma$  of Al, Cu, Ceramic (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and stainless steel measured by this method are 0.0044, 0.026, 0.002 and 0.0099, respectively. Surface treated Al with Ni (8  $\mu$ m)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2  $\mu$ m) and teflon (3  $\mu$ m) were also found to have higher  $\gamma$  as 0.0036 and 0.002, respectively, hence unsuitable for plasma instrumentation. Teflon found to have a lower  $\gamma$  of  $7.3 \times 10^{-5}$ . The other advantage of this new technique is its expandability in deducing the surface poisoning rate for  $\gamma$  by foreign gases.

Finally, the applicability and the superiority of plasmoidal plasma in semiconductor processing were investigated. For this research, one solid state (thin Cu film oxidation) and one gas phase (SiO<sub>2</sub> deposition by TEOS) reactions were included. In both cases it was observed that there is no difference of O (<sup>1</sup>D) and O (<sup>3</sup>P) states for the film growth rates. However, the physical, chemical and electrical properties are found to be better with plasmoidal plasma over glow discharge plasma.

## 論文審査結果の要旨

半導体デバイスの製造に各種プラズマが用いられるようになって、そのプラズマ評価の重要性が増してきている。リモートプラズマ方式は、生成されるラジカルの評価と反応・膜生成過程が分離して取り扱えるため、その有用性が見直されてきている。

本論文は、リモートプラズマ方式によって生成されたラジカルの評価と薄膜形成への応用を取り扱っている。

論文は7章からなり、第1章では、プラズマの一般的性質と歴史について述べられ、本論文の背景と位置づけが与えられている。

第2章では、本論文で使用する高密度状態プラズマ生成のための装置について記述している。13.56MHzの高周波を電磁結合によって給電することにより、800W程度の電力で、グロー放電とは異なった高密度状態プラズマの生成が可能であるとしている。

第3章では酸素プラズマから生成されるラジカル濃度を、ガス適定法によって計測している。この方法により、酸素原子ラジカルのうち、励起状態にあるラジカルの濃度が分離測定できることを示し、高密度状態でプラズマ生成を行うことにより、生成部出口より60cm下流で、95%がO(<sup>1</sup>D)状態となることを示している。これは、100W程度のグロー放電を行った場合に得られる45%程度の収量を大幅に改善したものになっている。この励起原子ラジカルの分離測定結果は、はじめて得られたものとして認められている。

第4章では、プラズマ流中のガス実効温度測定を取り扱っている。高周波プラズマではプローブ測定が困難であるが、ここで酸素分子の振動スペクトルを利用することにより、温度測定に成功している。その結果、ガス温度は、供給電力とガス流量に依存するが、700-1000℃と低いことがわかり、リモートプラズマ方式による薄膜堆積法に有用な示唆を与えている。

第5章では、種々の真空材料壁の酸素原子ラジカルに対する再結合係数の測定について述べ、プラズマを用いる装置の容器壁に対する有益な指針を与えている。

第6章及び第7章では、得られた高濃度酸素ラジカルを薄膜生成に用いた実験例が述べられている。固体金属表面の酸化については銅を例に、ガス相反応による膜形成については、テトラエトキシシラン(TEOS)からのSiO<sub>2</sub>形成を例に取り扱っている。

以上を要するに、リモートプラズマ方式による薄膜堆積法に関わって、プラズマ下流の酸素原子ラジカル濃度の定量評価を行い、そのラジカルを用いたプラズマプロセッシングに有用な多くの知見を得ている。本論文は博士(工学)の学位を授与するのに十分な内容である事を認定する。