

氏名	二ツ寺 政友
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第708号
学位授与の日付	平成17年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	プラズマ化学気相成長法により堆積した as-grown シリコン酸窒化薄膜の膜中欠陥に関する研究
論文審査委員(主査)	長谷川 誠一(自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副査)	久米田 稔(自然科学研究科・教授), 森本 章治(自然科学研究科・教授), 佐々木 公洋(自然科学研究科・教授), 猪熊 孝夫(自然科学研究科・助教授)

学位論文要旨

英文要約

Amorphous Si oxynitride ($a\text{-SiO}_x\text{N}_y$) films deposition was carried out at 300°C using a plasma-enhanced chemical vapor deposition technique by varying NH_3 gas flow rate, between $[\text{NH}_3] = 0$ and 28 sccm under fixed SiH_4 and O_2 flow rates, of $[\text{SiH}_4] = 0.9$ sccm and $[\text{O}_2] = 1.35$ sccm, respectively, in order to vary the film composition, x and y . We found a relationship between x and y value, obeying the quasi-stoichiometry. Electron spin resonance (ESR) measurement is used to investigate the paramagnetic defects in films. With increasing y , the ESR spin density, N_s , decreased and then increased again up to a level in SiO_2 . On the basis of a curve fitting procedure for the observed ESR spectra, ESR spectra for as-grown films can be decomposed as follows: (1) E' center signal, (2) three-line signal which may come from N D.B., and (3) non-split signal due to Si D.B. The defect properties were discussed in comparison with the established results, through the above curve fitting procedure using a computer for the ESR spectra.

本文

外熱式誘導結合型グロー放電分解装置を用い $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{NH}_3$ ガスの RF プラズマを励起させるプラズマ CVD によって、Si 酸窒化薄膜を堆積し、その物性を評価した。

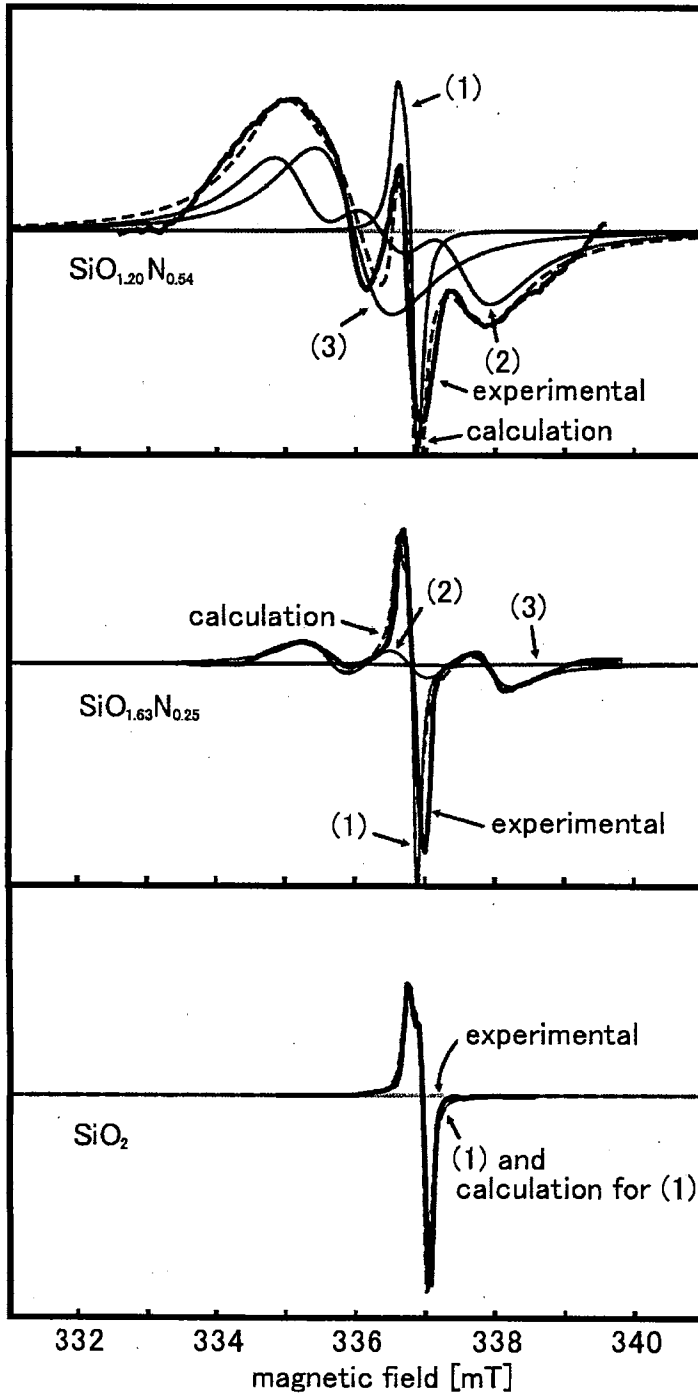
$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ ガスで Si 酸化膜を作製し、 NH_3 ガスも混入していくことで膜中の酸素および窒素の組成比を変化させていった。 NH_3 ガスの量を増やしていくにつれ、酸素の組成比は減少し、窒素の組成比は増加した。各試料の組成比は化学量論組成にのっとるかあるいは非常に近い値をとった。

膜の堆積速度と、比誘電率はともに、酸素の組成比が減少していくにつれて値が大きくなっていった後減少に転じた。また、FT-IR スペクトルの測定した結果から、N-H 結合 stretching モード (3350cm^{-1}) のピーク波数、ピーク強度、および堆積速度、比誘電率は値の挙動に同じような傾向が見られ、何らかの関連があるものと思われる。

FT-IR スペクトルの中で一番大きな部分を占めているピークの波数 (Si-O 結合 stretching モードかまたは Si-N 結合 stretching モードによるもの) の挙動から、膜中の酸素の組成比の減少し Si 原子と結合する O 原子が減ると入れかわりに N 原子が増えていっていることがわかり、組成比の値の変化を支持する結果となっている。

ESR 測定をして得たスペクトルから、酸素の組成比の減少とともに E' センターによるシグナルは減少し、入れ替わりに別のシグナルが顕著になっていることがわかった。本研究で作製した試料には上記の E' センターのほかに、N ダングリングボンドの関係した常磁性欠陥、および Si ダングリングボンドが入っていると考えられ、その仮定の下に、測定で得た ESR スペクトルのフィッティングを行った。その結果、仮定は正しいという感触を得た。

ESR スペクトルから計算される電子スピン密度は膜中の窒素の組成比の上昇とともに減少した後、また酸化膜のときの値と同レベルまで戻る。この値と、カーブフィッティングに用いた成分のうちの N ダングリングボンドに関する欠陥の密度、および Si ダングリングボンドの密度の値の挙動には共通点が見られ、なんらかの要因があるものと思われる。



波形(1)の E' センターのシグナルは $g_x = g_y = 2.0003$ 、 $g_z = 2.0018$ で固定

波形(2)の g 値と、超微細結合定数はそれぞれ $g = 2.0017 \pm 0.001$ と 1.17 ± 0.06 mT という結果となった

波形(3)の g 値は、 $g = 2.0045 \pm 0.0008$ という結果となった

図 SiO_2 、 $\text{SiO}_{1.63}\text{N}_{0.25}$ 、 $\text{SiO}_{1.20}\text{N}_{0.54}$ の各試料のフィッティング結果

学位論文審査結果の要旨

各審査委員によって、提出学位論文に関して個別に審査を行うと共に、平成 17 年 1 月 25 日に第 1 回論文審査委員会を開催し、平成 17 年 2 月 4 日に開催した口頭発表の結果を踏まえて、同日に第 2 回論文審査委員会を開催して協議を行った。その結果、以下のように判定した。

シリコン酸窒化 (SiO_xN_y) 膜は、高電界印加時における、極薄 SiO_2 層における漏れ電流の増加を抑制し、かつ、比誘電率が大きくなるために、 SiO_2 膜に対する「換算膜厚」を厚くすることができる。一方、 SiN_y 膜より、欠陥密度は少ない。これらのために、 SiO_xN_y 膜の研究は、精力的に進められている。本研究では、 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{NH}_3$ 混合ガスを使用して、プラズマ CVD 法によって、種々の組成をもつ SiO_xN_y 膜を堆積した。これらの試料において、酸素や窒素原子は、Si 原子に結合し、擬化学量論組成をもつことが示唆された。本博士論文の主要テーマの一つである、電子スピン共鳴 (ESR) によるダングリング・ボンドに関しては、観測された ESR 波形を、E' センター、Si および N に関する欠陥の、3 種に起因する波形に分解して解析した。その結果として、N ダングリング・ボンドに対する hyperfine 定数が先に報告されている値より小さいことが示唆された、しかし、その原因は不明である。これらの結果は、同分野の研究の進展に寄与するものとなる。よって、本論文は博士 (工学) の学位に値するものと判断する。