

京都大学	博士（工学）	氏名	郷 矢 崇 浩
論文題目	Plasma-Induced Degradation Mechanisms in Dielectric and Semiconductor Materials and Their Characterization Methods （プラズマ曝露による絶縁体および半導体材料の劣化機構とその評価手法に関する研究）		
（論文内容の要旨） 本論文は、電子デバイス製造工程で広く応用されているプロセスプラズマと被加工材料（絶縁体および半導体材料）との相互作用に着目し、プラズマ曝露によるナノメートルスケールでのこれらの材料中の欠陥形成に伴う光学・機械・電気特性変化機構の理解を深め、電子デバイス開発・量産現場に実装可能な新しい評価手法を提案したものであって、6章からなっている。 第1章は序論であり、電子デバイスの高性能化に向けた新材料および新構造開発に関する歴史的変遷をまとめている。続いて、本論文を読み進める上で必要となる、電子デバイス製造工程における半導体微細加工で幅広く利用されているプロセスプラズマ、およびプラズマ曝露による欠陥形成過程（プラズマ誘起ダメージ：PID）について説明している。その後、次世代の電子デバイスへの応用が期待されている多様な絶縁体ならびに半導体材料設計における PID 研究の重要性、および PID によるそれらの劣化機構解明のための光学的・機械的・電氣的評価手法の重要性について説明した上で、本研究の目的を示している。 第2章は、本研究で用いる試料作製法、および光学的・機械的・電氣的評価手法をまとめて説明している。本研究の対象であるシリコン窒化膜およびインジウムリン（InP）基板からなる試料の作製プロセスとプラズマ曝露装置などの実験装置について説明した後、光学的評価手法（分光エリプソメトリー法）の基本原理と PID 評価に用いたその光学モデルをまとめている。続いて、機械的評価手法（ナノインデンテーション法）の基本原理と、ナノインデンテーション法におけるナノメートルスケールでの機械特性評価における課題について説明している。その後、電氣的評価手法（電流-電圧測定法、電気容量-電圧測定法、インピーダンス分光法）の基本原理をまとめている。 第3章では、化学量論的組成比を持つシリコン窒化膜（Si₃N₄ 膜）が形成された Si₃N₄ 膜/シリコン（Si）基板構造に対して PID による機械特性変化を評価し、その劣化機構について議論している。まず、アルゴンおよびヘリウムプラズマ曝露による Si₃N₄ 膜の機械特性変化を評価した。ナノインデンテーション法により得られる機械特性（押し込み硬さ、ヤング率、接触剛性）変化の面内ばらつきを統計的に解析し、プラズマ曝露により Si₃N₄ 膜のヤング率および接触剛性が増大することを明らかにした。続けて、PID による機械特性変化の新しい評価手法として、繰り返しナノインデンテーション法を提案し、繰り返し押し込みによる接触剛性の変動に対する PID の影響を調べた。繰り返し押し込み下では、接触剛性は各押し込みステップに対して最初は増加し、その後一定値に漸近するような振る舞いを示すことを明らかにした。プラズマ曝露により、Si₃N₄ 膜では接触剛性が一定値に漸近するまでに要する押し込み回数が減少することを明らかにした。また、ヘリウムプラズマ曝露後の Si₃N₄ 膜の接触剛性の増加量がアルゴンプラズマ曝露後のそれと比べて大きくなることを同定し、PID による欠陥形成層の膜厚が、プラズマから Si₃N₄ 膜に照射されるイオン侵入長に依存することを示した。 第4章では、窒素（N）あるいは Si を多く含むシリコン窒化膜（SiN_x 膜）への PID に			

京都大学	博士（工学）	氏名	郷 矢 崇 浩
着目し、光学・機械・電気特性変化機構について、組成比（N/Si 比）依存性を議論している。シランとアンモニアのガス流量比を変化させることで、幅広い N/Si 比を示す SiN_x 膜を Si 基板上に作製した。アルゴンプラズマ曝露後の大気曝露により形成される表面改質層の厚さを分光エリプソメトリー法により評価し、窒素を多く含む SiN_x 膜（N-rich SiN_x 膜）と比べて、Si を多く含む SiN_x 膜（Si-rich SiN_x 膜）では表面改質層が厚くなることを明らかにした。さらに、プラズマ曝露後の機械特性変化を、3 章で提案した繰り返しナノインデンテーション法により評価し、N-rich SiN_x 膜と比べて、Si-rich SiN_x 膜ではアルゴンプラズマ曝露後の接触剛性がより大きく増大することを明らかにした。続けて、電流-電圧測定法により得られるアルゴンプラズマ曝露後の SiN_x 膜中を流れるリーク電流の変化を調べた。N-rich SiN_x 膜と比べて、Si-rich SiN_x 膜では PID による高電圧領域でのリーク電流がより大きく減少することを示した。第一原理計算による状態密度解析と電気容量-電圧測定法より得られるフラットバンド電圧の評価から、アルゴンプラズマ曝露による Si-rich SiN_x 膜中の電荷捕獲型欠陥形成が、実験的に観測されたリーク電流減少の要因であることを明らかにした。 第 5 章では、InP 基板への PID に着目している。まず、InP 基板に対するアルゴンおよび水素プラズマ曝露による光学特性変化を分光エリプソメトリー法により評価した。InP 基板の表面近傍に形成される改質層を、InP の自然酸化層の誘電関数を用いてモデル化し、その厚さを評価した。水素プラズマ曝露によって形成される改質層は、アルゴンプラズマ曝露によるものと比べて厚くなることを明らかにし、入射イオンの侵入長が長くなることで改質層厚さが増大すると考察した。続けて、プラズマ曝露後の InP 基板に二酸化シリコン（SiO_2）膜を成膜し、SiO_2 膜/InP 基板構造の電気特性変化に対するガス種依存性を評価した。ここでは、インピーダンス分光法による新たな電気的評価手法を提案し、SiO_2 膜/InP 基板構造のインピーダンスのバイアス電圧依存性を評価した。プラズマ曝露後の SiO_2 膜/InP 基板構造に対し、InP 基板中の空乏層形成をバイアス電圧により最適化することで、インピーダンス実部の変化を検出できることを見出した。そして、インピーダンス実部の増大の要因は、InP のバンドギャップ内に PID により形成される欠陥のエネルギー準位を介した電荷捕獲・放出であることを示した。さらに、SiO_2 膜/InP 基板構造のインピーダンスのバイアス電圧依存性が、SiO_2 膜/Si 基板構造とは異なること、またアルゴンプラズマと水素プラズマで異なることを明らかにした。これらの知見から、PID により形成される欠陥のエネルギー準位は、材料およびプロセスガス種に依存することを示した。 第 6 章は総括であり、提案した光学的・機械的・電気的評価手法を用いて明らかになった、多様な絶縁体および半導体材料におけるプラズマ曝露による欠陥形成に伴う光学・機械・電気特性変化について、本論文で得られた知見を要約するとともに、将来の展望をまとめている。			