

化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) は、広範な産業分野において各種機能性薄膜材料の形成に用いられている。薄膜応用分野の拡大や材料科学の発展に伴い、より複雑な構造でかつ高度な機能を実現する薄膜材料とその積層システムを創製するための技術が不可欠となり、CVD 薄膜成長技術のさらなる高度化・高精度化が要求されている。すなわち、高アスペクト比パターン内への均一な製膜、原子層単位での表面平滑性、薄膜配向性、結晶子径制御、膜中残留不純物低減、異質材料上への均一な薄膜成長などの実現が必要である。従来の CVD 薄膜成長では、定常的なプロセス条件を最適化することによりこれらの課題に対処してきたが、既に対応が困難になりつつある。そこで、プロセスの諸条件を動的あるいは周期的に変調し、非定常状態を積極的に利用して表面反応過程や核発生の制御、特定の反応の加速あるいは抑制を行い、高度な反応システム設計を行うのが変調操作の概念である。本論文は、「流量変調操作を用いた ULSI 用バリアメタル形成プロセスの高度化」と題し、変調操作を ULSI (超高集積デバイス, Ultra Large Scale Integration) 用バリアメタル形成プロセスへ導入し、その有効性を示したものであり、全部で 6 章からなる。

第 1 章では、ULSI 用バリアメタル形成プロセスの現状と課題について整理し、流量変調操作の適用可能性について述べている。

第 2 章では、CVD プロセス反応機構解析の手段として、円管型装置を用いた解析結果について述べている。まず、円管型装置を用いた反応機構解析手法について述べており、次に本論文の対象とした TiN-CVD, TaN-CVD プロセスそれぞれについて実際に適用した結果を示している。TiN-CVD においては低温 (400°C 程度) における低残留塩素濃度と良好なカバレッジの両立が困難であること、TaN-CVD においては低比抵抗とカバレッジの両立が困難であることを明らかにしている。つまり、いずれの系においてもデバイス性能の上で要求される膜物性をすべて満足させることは定常操作の最適化では困難であり、変調操作などの新たな概念の導入が必要であることを示している。

第 3 章では、TiN-CVD プロセスに対して流量変調操作という新たな操作概念を導入して製膜を行い、膜特性および膜構造への効果について述べている。具体的には、 $TiCl_4/NH_3$  による TiN 製膜プロセスと  $NH_3$  による還元プロセスを交互に繰り返すことにより、低温 (400°C 程度) での低残留塩素濃度と良好なカバレッジの両立に成功している。また、膜中残留塩素濃度や薄膜比抵抗の製膜温度依存性より、低温において変調操作がより有効であることを述べている。さらに、変調操作パラメータを系統的に変化させ、膜中残留塩素濃度がどのように変化するかを検討することにより、塩素脱離過程は拡散現象が律速していることを示した。粒界拡散とバルク拡散の 2 つの速度の異なる拡散過程が存在するモデルを用いることにより、残留塩素濃度の変調操作パラメータ依存性を説明することに成功している。また、X線マイクロアナライザおよび昇温脱離分析結果よりこのモデ

ルの妥当性も検証している。

第4章では、流量変調操作を行って作製したTiN膜をバリアメタルとして使用した際の配線材料形成プロセス (Cu-CVD) へ及ぼす影響について述べている。通常製膜ならびに変調操作を用いた製膜によるTiN薄膜上にCu-CVDを行い、比較検討した結果、TiN薄膜のCuに対する拡散防止能力、Cu初期成長への影響、いずれの点においても変調操作を行ったTiNの方が通常製膜のものよりも優れていることを明らかにした。すなわち、変調操作で作製したTiN膜は、実用上重要なCu薄膜とのプロセスインテグレーションという観点から大きな利点を有していることを示している。また、膜中に残留する塩素がCuに対する拡散防止能力、Cu初期成長に大きな影響をもたらすことも明らかにしている。

第5章では以上の検討結果をふまえ、既存CVDプロセスに変調操作を導入する際の指針について述べている。具体的に変調操作が適用可能と思われる系をいくつか列挙し、それぞれの系に対して変調操作を有効に利用するためにはさらにどのような観点からの研究が必要なのか述べている。また、変調操作用CVD装置設計の観点から、ガス供給制御系最適化の重要性ならびに検討事項を述べている。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は薄膜作製プロセスにおける変調操作の有効性を明らかにしたものであり、化学システム工学の発展に大いに寄与するものである。よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。