

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 金永輝

ULSI デバイスの高集積化に伴い、多層配線における信号伝達遅延（RC 遅延）がデバイス性能向上のボトルネックとなってきた。ギガスケールインテグレーション（GSI）を実現するには、低抵抗金属配線および低誘電率層間絶縁膜を用い、RC 遅延を改善せねばならない。Cu 配線は従来の Al 配線に比べ低抵抗であるだけではなく、高エレクトロマイグレーション耐性も併せ持つため、GSI 配線材料として有望であり、スパッタリングによる Cu 膜をシード層としためっき法による配線形成が実用化されている。さらなるデバイス高集積化に対処するにはシード層形成において段差被覆性に優れた CVD (Chemical Vapor Deposition) プロセスを採用していかなければならない。しかし Cu-CVD はスパッタリングに比べると密着性、エレクトロマイグレーション耐性などにおいて劣っている。下地との密着性低下は CMP (Chemical Mechanical Polishing) による平坦化時の剥離を誘発し、エレクトロマイグレーション耐性劣化はデバイス信頼性低下につながる。本論文は “Interface Control and Observation of the Nucleation Stage in Copper Chemical Vapor Deposition for Advanced Metallization” (Cu-CVD 成長初期過程観察及び界面構造制御) と題し、上記 Cu-CVD プロセスの問題点を解決するため、Cu-CVD 成長初期過程の微視的解析を行い、プラズマ処理と Cu-CVD 製膜の変調操作を採用して核発生・成長制御による理想的な界面構造形成を目指したものであり、全部で 8 章からなる。

第 1 章では、本研究の着眼点、独創性について述べており、第 2 章においては本研究の背景となる ULSI 多層配線の変遷と Cu 配線技術の問題点、および、密着性と界面構造に関する既往の知見についてまとめている。

第 3 章では、有機金属ガスを原料にした CVD-Cu 膜と種々の基板との密着性に関して検討した結果をまとめている。まず、試料の真空搬送が可能な Cu-CVD システムを構築し、Ta, TiN などのバリヤメタルが形成された Si 基板上に Cu 膜を作製して密着力を引っ張り試験機を用いて評価した。また、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて界面組成を測定し、界面に存在する酸素量と引っ張り試験結果との比較を行った。その結果、自然酸化膜が存在すると Cu 原子の弱い酸素親和性のため、基板との相互作用が弱くなり、密着力が弱くなることを明らかにした。

第 4 章では、Cu 原料が分解して残留するフッ素と TiN 薄膜作製時に混入する塩素の密着性に及ぼす影響について検討している。その結果、フッ素は密着性には大きな影響は与えないが接触抵抗增加の恐れがあること、塩素は密着力を増やすことが実験結果から分かった。この二つの不純物が Cu 膜の密着力に与える影響の原因を調べるために、量子化学計算プログラムを用いて Cu 原子と各不純物が存在する TiN 基板表面を想定した  $TiCl_3$ ,  $TiF_3$

などの分子との物理的な相互作用を計算した結果、塩素が存在する場合は分散力が増えることによって密着力が増進されていることを明らかにした。

第5章では、SEMとXPSによりCu膜の成長初期過程観測をした結果について述べている。従来はCu原子が凝集して三次元的に成長すると考えられていた。しかし、SEM、XPS、Micro-AESを用いて観察した結果、まずCu原子単層が形成され、その上に三次元的に核が生成するStranski-Krastanov型であることを明らかにした。

第6章では、段差被覆性と残留不純物制御性に優れた変調操作CVD(Flow Modulation CVD, FMCVD)により生成したTiN膜とCVD-Cu膜とのプロセスインテグレーションについて検討した結果について述べている。TiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>を原料としたTiN薄膜形成では、変調操作を用いると残留塩素濃度を低減することができる。このようにして作製したTiN膜とCVD-Cu膜との密着性を評価した結果、塩素残留濃度が高い場合には密着力が増加するが、CVD-Cu膜の膜質を悪くすることを確認した。また、高残留塩素濃度のTiN膜はCuの拡散を防ぐバリア性が劣るため、残留塩素濃度は数%以下に制御する必要があることも明らかにした。

第7章では、上記の検討結果をもとに、CVD-Cu膜の更なる密着性向上には新たな界面構造制御手段の導入が必要と判断し、プラズマ変調操作を用いたプロセス制御技術について検討した結果をまとめている。Cu-CVD膜とプラズマ処理を行うことができる装置を作製して、周期的にCu原料供給とプラズマ表面処理を行い、密着性向上及び核発生の制御を行った。その結果、初期成長の段階でプラズマ操作を導入することによって密着性の向上ならびに核発生密度の増加という好ましい結果を得ている。

第8章は結論であり、本研究の成果をまとめるとともに、将来展望について述べている。

以上、本論文はULSI多層配線用Cu-CVDプロセスの初期過程を解析し、密着性との相間を検討するとともにプラズマ処理を導入して界面構造制御技術を確立したものであり、デバイスプロセス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。