

## 審査の結果の要旨

氏名 全基栄

ULSI デバイスの高集積化に伴い、金属配線のコンタクト・ビアホールのアスペクト比が向上した結果、従来はスパッタリング法により形成されていた TiN などのバリアメタルは、ステップカバレッジ（段差被覆性）に優れる CVD 法による形成が必須となっている。また、多層配線の信号伝達遅延時間低減のため、誘電率の低い配線間絶縁膜を利用する傾向にあるが、これらの絶縁膜の耐熱性は弱く、バリアメタル形成プロセスには 450°C 以下の低温化も要求されている。本論文は、“Kinetic study and optimization of TiN, TiSiN flow modulation chemical vapor deposition process for ULSI barrier metal” (ULSI バリアメタル用 TiN、TiSiN 膜形成流量変調 CVD プロセスの速度論的解析と最適化)と題し、上記 ULSI 用バリアメタル形成 CVD プロセスに流量変調操作という新しい概念を導入して TiN、TiSiN 膜低温合成プロセスの構築、ならびに、速度論的解析に基づく最適化を検討したものであり、全部で5章からなる。

第1章では、ULSI 多層配線形成技術の変遷と既存のバリアメタル形成技術に関する既往の研究結果をまとめ、バリアメタルおよびその形成プロセスに対する課題を整理している。その結果、コンタクト・ビアホール用 TiN 膜に対しては、良好なステップカバレッジと 200 $\mu\Omega$ -cm 以下の比抵抗、450°C 以下のプロセス温度が要求されること、DRAM などのメモリーキャパシタ電極用には耐酸化性にも優れたバリアメタル形成 CVD プロセスの開発が必要なことなど、本研究課題の到達目標を明確化している。

第2章では、TiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>を原料とした CVD プロセスによる TiN 製膜特性の操作条件依存性を検討し、薄膜成長速度は TiCl<sub>4</sub> 分圧に対してはラングミュア-ヘンシェルウッド型速度式に従うが、NH<sub>3</sub> 分圧に対しては2次の依存性を持つことを報告している。TiCl<sub>4</sub> 分圧 0.01~0.02Torr 以上では成長速度は飽和し、濃度依存性が見かけ上0次となるためにステップカバレッジはほぼ均一となること、また、膜中の残留塩素濃度および比抵抗は TiCl<sub>4</sub> 分圧に比例して増大することから、最適な TiCl<sub>4</sub> 分圧は 0.01~0.02Torr 程度であるとしている。一方、NH<sub>3</sub> 分圧に関しては、0.25Torr のときに残留塩素濃度と比抵抗が最小値を示すことから、この値が最適値であるとしている。これは、NH<sub>3</sub> 分圧が低いと残留塩素の除去効果が不足するため、また、NH<sub>3</sub> 分圧が高いと成長速度が NH<sub>3</sub> 分圧の2乗に比例して増大するために十分に塩素を除去できなくなるためであると考察している。

第3章では、TiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> による TiN 形成と NH<sub>3</sub> による塩素除去を交互に行う流量変調操作 CVD (Flow Modulation CVD, FMCVD) による TiN 膜低温合成について検討した結果をまとめている。まず、各ガスの分圧については、第2章における検討結果から得られた最適値に設定し、FMCVD 1サイクルの時間を変化させ、製膜特性への影響を評価した。その結果、1サイクルの時間を短くし、効率的な塩素除去効果を期待したところ、残留塩素濃度および比抵抗の低減は実現できたものの、ステップカバレッジが50%程度にまで劣化することを見出した。これは TiCl<sub>4</sub> の供給停止直後に反応

器内に残存する低濃度の  $\text{TiCl}_4$  による製膜が無視できず、また、その製膜特性が1次反応領域にあるためにステップカバレッジが悪いためであると説明し、対策として  $\text{TiCl}_4$  供給停止直後に Ar を用いて残存  $\text{TiCl}_4$  をパージするシーケンスを導入した。パージ時間は熱流体解析シミュレーションにより1秒程度で十分であることを示し、1秒間の TiN 製膜+1秒間の Ar パージ+0.3 秒間の  $\text{NH}_3$  による塩素除去を繰り返すシーケンスを構築した。その結果、ステップカバレッジは 98%程度にまで劇的に改善した。また、Ar パージ時間、 $\text{NH}_3$  による塩素除去時間を系統的に変化させ、成長速度および膜物性への影響を考察している。その結果、TiN 製膜表面には3モノレイヤー程度の吸着物が存在すること、この吸着物は  $\text{NH}_3$  による塩素除去工程において  $\text{NH}_3$  と反応して TiN として析出すること、Ar パージ時間中には吸着物は脱離し、その結果、Ar パージ時間を長くすると成長速度は低減するが同時に残留塩素濃度も低減することなどを明らかにした。 $\text{NH}_3$  による塩素除去工程における TiN 膜成長は FMCVD による TiN 膜合成速度を向上させる効果があり、Ar パージは塩素濃度低減に効果的であることから、最適化を検討し、最終的には Ar パージ7秒+ $\text{NH}_3$  による塩素除去工程7秒というシーケンスを用いて、比抵抗:  $150\mu\Omega\text{-cm}$ 、ステップカバレッジ: 95%以上、スループット(全成長膜厚/全プロセス時間):  $1.9\text{nm}/\text{min}$  のプロセス構築に成功している。これは、2007年に量産が開始される 65nm ノードデバイス作製に適したスペックとなっている。これらの結果は、通常の CVD 成長最表面に存在する吸着物の成長への寄与を確認し、それを有効活用した成果と言える。

第4章では、DRAMなどのメモリーキャパシタ電極用に耐酸化性に優れた  $\text{TiSiN}$  膜の CVD 合成について検討した結果をまとめている。まず、 $\text{TiCl}_4/\text{NH}_3$  反応系に  $\text{SiH}_4$  を添加しても有意な量の Si を含有させることができなかった。これは、 $\text{TiCl}_4$  による  $\text{SiH}_4$  反応阻害効果があることを実験的に示し、 $\text{SiH}_4$  が気相分解してラジカル類を生成する条件に設定することによって Si を数%含有する  $\text{TiSiN}$  膜の合成に成功している。また、本プロセスにも FMCVD を応用し、Si 含有量の増大ならびに残留塩素濃度の低減に成功し、その結果として耐酸化性が向上することを示している。

第5章は本論文の成果をまとめるとともに、FMCVD による TiN 形成プロセスのさらなる製膜特性改善への指針をまとめている。

以上、本論文は、TiN-CVD 製膜反応において流量変調操作を用いて数分子層もの表面吸着層の成長への寄与を確認し、これを活用することによって良質な薄膜の低温合成を実現したものであり、CVD プロセスの今後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。