

## 審査の結果の要旨

氏名 百瀬 健

半導体デバイスのスケーリング則に従った縮小化・高集積化に伴い、ULSIの配線は微細化、多層化、高アスペクト比化が進展しており、微細加工への要求が厳しくなっている。現在のULSI-Cu配線はPVD（スパッタリング）によるシード層形成とめっきによる埋め込みからなるダマシン工程により形成されているが、PVDは段差被覆性に乏しく、今後のさらなる高アスペクト比化に対応しきれない可能性が高い。このような要求に対して超臨界流体薄膜作製（SCFD, SuperCritical Fluid Deposition）やCVD（Chemical Vapor Deposition）などの化学反応プロセスが提案されている。Cu-SCFDプロセスとは、超臨界CO<sub>2</sub>中にCu錯体原料を溶解させ、H<sub>2</sub>により還元することでCuを析出させるプロセスであり、超臨界流体の高拡散性・浸透性から高アスペクト比のビア・トレンチへの均一な薄膜形成が期待できる。

本論文は、「ULSI用Cu配線形成を目指した量産対応超臨界流体薄膜作製プロセスの構築」と題し、上記SCFDプロセスのULSI-Cu配線形成への応用と量産対応装置の概念設計を行ったものであり、全部で7章からなる。

第1章は、序論であり、ULSI配線の進展と新規配線形成手法の必要性、超臨界流体の特性と超臨界流体を利用した薄膜形成手法などについて、既往の研究をまとめ、本研究の研究対象をCu-SCFDの量産化に向けたプロセス開発であると位置づけている。

第2章では、Cu-SCFDにおける初期成長過程について検討を行った結果をまとめている。Cu-SCFDにおいて、成長表面に白色光を入射し、その反射スペクトルを取ると、波長770nm程度にCu薄膜の成長に固有な強度変化が現れることを見出し、この反射光測定を行うことによって、薄膜成長の初期段階である核発生・凝集、成長などの段階をその場観察することに成功している。本手法を用いて初期核発生に影響を及ぼす因子を検討したところ、還元剤であるH<sub>2</sub>濃度が初期核発生を促進することを見出し、H<sub>2</sub>濃度を限界まで高めることにより高密度核発生を可能とし、10nm程度の極薄連続膜が形成できるようになることを示している。

第3章はCu-SCFDの製膜特性について議論しており、フロー型反応器を構築して、製膜速度の原料濃度依存性、H<sub>2</sub>濃度依存性、副生成物濃度依存性などを検討している。その結果、原料濃度およびH<sub>2</sub>濃度依存性はLangmuir-Hinshelwood型速度式にて整理できること、副生成物は製膜阻害効果があることなどを明らかにしている。また、流体中での分解反応も起こることを見出し、その速度の定量的な評価を行っている。輸送特性についても検討を行い、マクロキャビティ法を用いて原料の超臨界二酸化炭素中での

拡散係数を測定している。

第4章では、これまでに得た知見を元に、高アスペクト比のビア構造内へCu埋め込みを検討した結果をまとめている。直径70nm、深さ1.0 $\mu$ mの極細ビア内への埋め込み性を評価した結果、ビア底部まで均一な埋め込みが達成できることを確認し、これは、先に得た速度論から説明できることを示している。また、化学的なプロセスであるCVDプロセスとどちらが埋め込み性に優れるかをシミュレーションを用いて評価し、幅1.0 $\mu$ m以下の微細構造ではSCFDがCVDに比べて有利であることを示している。これはSCFDではCVDと比較して高濃度に原料を供給できるため、0次反応領域をうまく利用できるためである結論している。

第5章では、速度論に基づく考察により、量産対応のCu-SCFD反応器の概念設計を行っている。まず、ULSIでのCu製膜への要求事項から、膜厚1.0 $\mu$ mのCu膜を1時間に40枚製膜する必要があることを前提に、ウェハを1枚ずつ処理する枚様式装置では対応不可能なことを示し、複数枚の一括バッチ式装置を提案している。その際に原料の供給方法として拡散進入型とフローチャネル型を想定し、直径300mmのウェハ面内の均一性について評価を行った。その結果、拡散進入型ではウェハ間隔を広げても面内均一性を保つことが難しいことを明らかにし、フローチャネル型がSCFD量産装置として適していることを示している。また、膜厚均一性が $\pm 1\%$ 以内の精度を得るための条件をシミュレーションにより確認し、その妥当性をチューブフロー型反応器を用いた実験により検証している。

第6章では、SCFDプロセスにおける新規ケミストリの構築について検討した結果をまとめている。アセトンやエタノールなどの有機溶媒を添加すると、反応の促進効果(ソルベント効果)や溶解度の上昇(エントレーナ効果)が期待できる。Cu-SCFDにおいて、これらの効果その場観察手段を駆使して確認したところ、エタノールには反応を促進するソルベント効果があること、アセトンには溶解度を上昇させるエントレーナ効果があることを見出した。これらの特徴を駆使し、製膜速度が速く、埋め込み性に優れたプロセスの構築が可能であることを示している。

第7章は総括であり、ULSI用Cu配線形成プロセスとして、SCFDプロセスの適応性などについて、本研究から分かったことをまとめている。

以上、本論文は超臨界流体薄膜作製(SCFD)プロセスの製膜手法、面内均一性、埋め込み性などについて検討を行い、ULSI量産対応可能なSCFDプロセスの開発指針を明確化したものであり、マテリアルプロセス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。