

審査の結果の要旨

氏名 袁光杰

半導体集積回路 (ULSI) は、比例縮小則 (スケーリング則) に従った微細化・高集積化により、高性能化、低消費電力化、多機能化などを同時に達成し、高度情報化社会を支える基幹デバイスとなっている。しかし、極度に微細化が進展した結果、従来のマテリアル・プロセスでは対応できない物理化学的限界に到達しており、各種の新規マテリアル・プロセスの導入が活発に行われている。なかでも、ALD (Atomic Layer Deposition, 原子層堆積) 技術は、原料ガスを交互に供給することにより、数ナノメートルの極薄膜を膜厚制御性良く、また、均一性高く合成できる手法として着目され、MOS 電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜や電極膜形成技術として活用されている。しかし、残留不純物のさらなる低減や、量産性と均一性の両立など、まだ解決すべき課題も多い。

本論文は、“Process development of Hot-wire-assisted ALD dedicated to High Quality Ni/Ru Thin Films for Microelectronic Devices” (微細電子デバイス用高品質 Ni/Ru 薄膜形成を目指したホットワイヤーALD プロセスの開発) と題し、ULSI デバイス用電極として Ni および Ru 薄膜をホットワイヤーALD (HW-ALD) 法により形成する際の反応機構解析を通じて、同プロセスの最適設計を目指したものであり、全部で6章からなる。

第1章は序論であり、ALD プロセスの基本的な反応機構とプラズマ等によるラジカルを利用した場合の利点や検討事項をまとめ、HW-ALD プロセス開発の課題をまとめている。第2章では、本研究にて用いた HW-ALD 装置の構成と Ni および Ru 原料の選定理由、還元剤としての NH_2 ラジカル利用の優位点などをまとめている。特に HW-ALD 法はプラズマを利用した PE-ALD 法と比較して、下地へのイオン損傷が少ないことが大きな利点になるとしている。

第3章では、HW-ALD 法により高純度 Ni 薄膜の合成を試みた結果を報告している。Ni 薄膜は ULSI の電極材料などに利用され、ALD 法および CVD 法での合成が多数試みられているものの、残留不純物 (特に原料由来の炭素) が多く、高純度化が困難とされていた。ここでは、 NH_3 を HW により熱分解して供給できる NH_2 ラジカルを還元剤として用いることにより、1%程度まで残留炭素を低減できることを示している。また、原料ガス供給時間、 NH_3 供給時間を系統的に変化させ、1サイクルあたりの製膜速度 (Growth per Cycle, GPC) の

変化を解析し、Langmuir モデルをベースに原料ガスや NH_2 ラジカルの成長表面での反応確率を求めている。また、GPC の NH_3 供給時間依存性を、HW と基板の距離を変化させて測定し、還元剤ラジカルの基板到達フラックスを実験的に求めている。この結果と素反応シミュレーションの結果を比較し、主要な還元剤ラジカルは NH_2 であって、H ラジカルなどよりも有効に作用していることを示している。

第4章では、高アスペクト比のトレンチ（細溝）内に均一に Ni 薄膜を形成できる条件を検討している。トレンチ内の膜厚分布から、マイクロキャビティ法により製膜種の反応確率を検討したところ、製膜種は2種存在し、高反応確率の成分は、反応確率の温度依存性が負であることを見出し、この成分が物理吸着由来であると考察している。一方、低反応確率成分は 58kJ/mol 程度の活性化エネルギーを持ち、化学吸着もしくは化学反応由来であるとしている。これら2つの成分の反応確率の合計は、第3章で Langmuir モデルから求めた値に良く一致し、解析モデルの妥当性を示している。得られた知見を集約し、反応条件最適化を実施した結果、均一かつ良質な Ni 薄膜の合成に成功している。また、 NH_2 ラジカルの表面再結合等による消失確率も検討し、0.003 程度であることを示している。この値は、PE-ALD 等で供給されるラジカルの値よりも低く、HW-ALD の方が段差被覆性に優れることを示した。

第5章では、HW-ALD 法を Ru 薄膜の合成に展開した結果をまとめている。Ru 薄膜は DRAM（ダイナミックランダムアクセスメモリ）のキャパシタ電極材料として期待されるものであり、残留不純物（特に炭素）の少ない膜を均一に形成できる手法が求められている。 NH_3 供給時間の最適化等により、均質かつ平滑で、窒素や酸素等の不純物のない Ru 薄膜の合成に成功している。また、熱酸化膜上に Ru 薄膜を形成し、CV 測定を行った結果、Ru 薄膜の仕事関数は 4.85eV となり、PVD 法により得られる Ru とほぼ同等となった。このことは、炭素不純物も少ないことを示唆している。

第6章はまとめであり、上記の検討結果から、HW-ALD 法は高品質金属薄膜の合成に適した手法であること、PE-ALD 法よりも優れた段差被覆性を得られ、かつ、イオン損傷もないこと、各種金属材料のシクロペンタジエニル化合物を原料として様々な金属薄膜の合成に展開できること等を示している。

このように、本論文では、HW-ALD プロセスにおける NH_2 ラジカルの役割および反応性を詳細に解析し、本手法による高品質金属薄膜のプロセス設計手法を確立しており、マテリアル工学の進展に大きな貢献をしている。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。