氏　名	花（はな）　岡（おか）　建（けん）　一（いち）
学位(専攻分野)	博　士　（学　術）
学位記番号	博　甲　第　97　号
学位授与の日付	平成 7 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科情報・生産科学専攻
学位論文題目	**A STUDY ON METAL-ORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF COPPER THIN FILMS USING *IN SITU* FOURIER-TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY** （フーリエ変換赤外分光法を用いた銅薄膜の有機金属化学気相堆積法に関する研究）
審査委員	（主査）教授 橘　邦英 教授 熊尾章宏　教授 更家淳司

論文内容の要旨

本論文では、将来の大規模集積回路（超 LSI）の配線材料として、現在のアルミニウムに代わって、より優れた導電性、エレクトロマイグレーション耐性、腐食耐性、熱安定性をもった材料として銅に注目し、その薄膜を形成する際に、微細なコンタクトホールに埋め込んだり、基板材料によって選択的に堆積させる技術を確立するための基礎となる研究を遂行したものである。すなわち、有機金属錯体を原料として、それを蒸気化してキャリアガスとともに反応容器に輸送し、基板上で熱化学的に分解して薄膜を形成する、有機金属化学気相堆積（MOCVD）法と呼ばれる技術において、プロセス中での観測の手法にフーリエ変換赤外（FT — IR）分光法を駆使して、薄膜形成に関与する気相や表面での反応過程を解析し、選択性の発現機構などを調べており、申請論文は英文による10章で構成されている。

第 1 章は序論で、本研究の背景となる銅の MOCVD 法によるメタライゼーションにおける現状の問題点と、それを解決するための反応過程解析の必要性を述べ、その手法としての FT — IR 分光法の適用性と MOCVD 法でその場計測法への応用における問題点を明らかにし、本研究の目的と位置付けを行っている。

第 2 章では MOCVD に用いる原料の検討を行っている。すなわち、銅を含む有機化合物として $Cu(HFA)_2$、(hexafluoroacetylacetonato) と $Cu(DPM)_2$、(dipivaloylmethane) を選び、その昇華温度、不活性ガスや水素などのキャリアガス中での分解温度などの熱的性質を調べ、MOCVD 原料としての使用可能な条件を示した。

第 3 章では実験装置の概要を述べている。まず、原料供給系と反応室の構成を示し、次に、気相と表面での FT — IR 分光法の実験装置と測定原理、データ解析法を示している。

第 4 章では、$Cu(DPM)_2$ を原料に用いた実験で、赤外光を反応室に導入する方法を検討している。特に、反応室の窓に原料や分解生成物が付着しないような方法を施し、気相での赤外吸収スペクトルとの変化と堆積膜の組成の対応から、この方法によるインプロセスの解析が有効であることを示した。

第 5 章では、$Cu(HFA)_2$ を原料に用いた膜堆積で、TiN 基板と SiO_2 基板に対して、適当な温度範囲（220 ℃ 以下）では前者の上で選択的な成長が起こることを示し、その機構を解析した。X 線光電子分光法（XPS）や FT — IR 高感度反射分光法（RAS）による測定で、原料中の — CF_3 基の導電性基板上へ

の選択的な吸着が選択堆積の原因であり、原料の分解は基板から配位子への電子移動に起因すると推定している。逆に非選択領域では、熱的な励起とキャリアガスの水素との反応によって、銅と配位子中の酸素の結合が切れると結論している。

第6章では、TiN基板上の自然酸化膜の有無に対して、堆積機構の変化を検討している。自然酸化膜を除去した基板では基板表面のフッ化により銅の堆積は途中で停止してしまうが、自然酸化膜が存在すると水素による還元反応によってOH基をもつ生成物が発生してフッ化を防ぐため、連続的に堆積が進行すると推論している。一方、熱酸化シリコン(SiO_2)基板上では銅の堆積は見られなかった。従って、膜形成には基板の導電性と不安定な（堆積条件程度の温度で水素に対して反応できる）酸素の存在が必要であると結論している。

第7章では、雰囲気ガスとしての水素の役割をより詳細に調べている。雰囲気ガスとして前章の水素に代えてヘリウムを用いて実験を行ったところ、自然酸化膜の有無に関係なく、TiN基板上には銅は堆積しなかった。このときにも基板表面のフッ化が起こっていたと考えている。従って、雰囲気ガスとして用いられる水素の重要な役割として、自然酸化膜の還元効果を指摘している。

第8章では、TiN基板とSiO_2基板を用いて選択堆積域における分解反応の相違を、反応生成物の気相での吸収測定から検討している。TiN基板上では堆積の初期と後期で脱離生成物が異なり、初期に見られる脱離物が生成している間だけ銅の堆積が起こっていることが示された。一方、清浄なSiO_2基板上では、TiN基板での後期に見られる生成物のみが検出され、銅の堆積が起こっていないことが示された。

第9章では、TiN基板でのフッ化による堆積の停止が、基板材料に固有のものか否かを検討する目的で、W基板を用いた実験を行っている。その結果、W基板上では—CF_3基は分解せず、水素雰囲気中では連続的な膜堆積も起こったので、フッ化はTiN基板に固有なものであったと結論している。また、W基板上での堆積は不均化反応によって起こり、水素の役割は解離生成物の安定化であることを示した。

第10章は結論で、本研究で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本研究では、次世代の集積回路で要求される高度な配線材料として、現在のアルミニウムに代わり得べき銅をとりあげ、その薄膜を堆積させるMOCVD法について基礎的な実験及び考察を展開している。まず、原料の気相や基板表面での熱分解過程や反応過程をその場で計測できる手法として、フーリエ変換赤外分光法をMOCVDの系に適用するために、技術的な問題の解決や解析の方法を考察し、実用的な解析手法として完成させた。次にその手法を用いて、TiN、SiO_2、Wなどの基板上での薄膜堆積時における気相や表面での反応生成物の計測を行っている。まず、導電性のTiN基板上で堆積し、絶縁性のSiO_2基板上で堆積しない選択性の機構について、原料の$Cu(HFA)_2$中のCF_3基のTiN基板への選択吸着と、基板から配位子への電子移動が原因であると結論している。更に、TiN基板上の自然酸化膜の有無による反応の違いとして、表面でのフッ化をその要因であるとし、自然酸化膜のように不安定な酸素を有する系では、水素との反応で生成したOH基をもつ生成物がそれを防止し、連続的な膜堆積が可能であることを示した。また、W基板上では、このようなフッ化は起こらないが、分解生成物の一つが原料の分解を阻害していることもつきとめ、水素によってその生成物を安定化させて連続的な堆積が実現することも示した。

このように本論文では、MOCVD過程における反応のその場解析によって、銅薄膜の堆積過程における反応機構、基板の特性に対する反応の依存性を基礎的な観点から研究し、その結果、大規模集積回路プロセスにおいてより重要となる選択的な金属薄膜形成技術に対して、その実現に必要な基礎データを提供したものであり、学術的に高い価値を有するものと評価される。また、本申請論文の主要な内容は、4編の論文として国際的な学術雑誌等に公表されている。以上の審査から結論して、申請者の論文は博士の学

位授与に値するものと判定する。