

氏名 安 振 連

授与した学位 博 士

専攻分野の名称 理 学

学位授与番号 博甲第2340号

学位授与の日付 平成14年 3月25日

学位授与の要件 自然科学研究科物質科学専攻

(学位規則第4条第1項該当)

学位論文の題目 Cu(薄膜)/SiC(基板)接合界面及び生成物価電子帯構造の評価：
SXES実験及びDV-X α 計算

論文審査委員 教授 岩見 基弘 教授 澤田 昭勝 教授 原田 勲

学位論文内容の要旨

本研究では、熱処理温度がCuの融点以下の広い温度範囲でのCu(薄膜)/SiC(基板)界面拡散、薄膜モフォロジ変化及び界面反応を軟X線放出分光法(Soft X-ray Emission Spectroscopy(SXES))などにより系統的に調べた。界面拡散については、SXES深さ方向非破壊分析の結果により、250°Cの熱処理でもCu(薄膜)/SiC(基板)界面拡散はすでに起りはじめる。350°Cの熱処理では界面拡散がもとの界面付近から約20nm領域まで進んでいる。450°Cの熱処理では試料表面から約47nm深さ領域に及んでいることがわかった。なお、Cu膜の凝集の重畠効果も考えられる。550°C以上で熱処理したCu(60nm)/3C-SiC試料の薄膜が凝縮し、島状になったことをSXES分析及び走査電子顕微鏡観察により明らかにした。膜厚を増やすことにより、島の形成阻止が成功した。850°C以上で熱処理したCu(180nm)/3C-SiC試料からのSi K β スペクトルの形状の変化は界面反応が生じたことを表した。SXES深さ方向非破壊分析の結果から、反応層が2層構造からなっていることが分かった。この生成物の特定にはX線回折は無力であった。そこで、SXESスペクトルの指紋特性により分析を行った。そのため、Cu(薄膜)/Si(基板)接合系の固相反応によりCu₃Si標準試料を作成した。Cu₃Siが室温において空気中では迅速に酸化する現象をそのSi K β スペクトルの形状変化およびSiO₂のSi K β スペクトルとの比較により、明らかにした。Cu(薄膜)/SiC(基板)試料の反応層からのSi K α スペクトルがCu₃SiとSiO₂の合成スペクトルによりほぼ再現される。この結果から、850°C以上で熱処理することによりCu₃Siが生成され、反応層の上部がその後酸化されたと結論された。これはさらにHF処理前後の試料反応層からのSi K β スペクトルの変化により確かめられた。

SXESによりCu₃Siの価電子帯構造の実験的研究を行うとともに、DV-X α 分子軌道法によりCu₃Siの価電子帯構造の理論計算を行った。実験と理論結果に基づいて、Cu₃Siの価電子帯構造を新しく提案した。理論計算の結果はCu s, p電子の価電子帯全体への重要な寄与を表している。本研究の結果、価電子帯下部はSi s—Si s, Si s—Cu s, p及びSi s—Cu dの結合状態に、価電子帯中央部はSi p, d—Cu s, p, dの結合、Si p—Cu s, pの反結合及びCuの非結合状態に、価電子帯上部はSi s, p—Cu s, p, dの反結合状態により構成されることを提案した。

論文審査結果の要旨

本研究では、熱処理温度が Cu の融点以下の広い温度範囲での Cu(薄膜)/SiC(基板)界面拡散、薄膜モフォロジ変化及び界面反応とその結果生成する銅シリサイドの価電子状態を軟X線放出分光法(Soft X-ray Emission Spectroscopy: SXES)、分子軌道計算法(DV X α 法)などにより系統的に調べている。界面拡散については、SXES 深さ方向非破壊分析の結果から、250°Cの熱処理においても Cu(薄膜)/SiC(基板)界面拡散はすでに起こり始め、その拡散領域は熱処理温度の上昇とともに進み、Cu 薄膜層の厚さが減少することを示した。550°C以上で熱処理した Cu(60nm)/3C-SiC 試料では、Cu 薄膜が凝縮し、島状になるが、Cu 膜厚を増加させると、島の形成が阻止され、850 及び 950°Cで熱処理した Cu(180nm)/3C-SiC 試料の SXES 深さ方向非破壊分析の結果から、Si が SiC とは異なる状態にあることを見い出した。この生成物の特定には X 線回折は無力であったが、SiO₂ 及び Cu₃Si 標準試料の Si K β SXE スペクトルを測定し、その指紋特性によりその分析を実現している。即ち、Cu(180nm)/SiC(基板)試料の反応層からの Si K β スペクトルが Cu₃Si と SiO₂の合成スペクトルによりほぼ再現され、この結果から、850~950°Cで熱処理することにより Cu₃Si が生成され、反応層の上部がその後酸化されたと結論している。

次いで、Cu (薄膜) /SiC (基板) 接合界面に形成される Cu₃Si の価電子帯構造を解明するため、SXES により実験的研究を行うとともに、DV-X α 分子軌道法により理論計算を行っている。実験と計算結果に基づいて、Cu₃Si の価電子帯構造について、Cu s, p 電子の価電子帯全体への重要な寄与など新しい提案を行っている。

以上のように、SXES 実験と DV X α 計算により、Cu (薄膜) /SiC (基板) 接合界面の構造と電子状態の解明を行っており、博士の学位に値するものと判断する。