

11) 20-12

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Formation of Fine Patterned Structures on Silicon

Wafer by means of Electrochemical Methods

(電気化学的手法によるシリコンウェハ上への微細構造体の作製)

M

申請者

高野 奈央

Nao Takano

応用化学専攻 電子材料化学研究

2000 年 10 月

半導体基板上へのナノ構造体作製とその制御は、単電子トランジスタや次世代型超高密度磁気記録材料等、未来デバイス実現の可能性を持つものとしてこれまでも活発な研究がなされてきた。しかしながらその多くは、乾式法を用いたものや、原子操作など非現実的な加工時間を要するものであったりと、将来的な応用性までも視野に入れた場合に、比較的量産性に乏しいものと考えられる。一方湿式法は、これまで技術の発展とともに敬遠されてきた感があるが、近年その有用性が再び注目されてきており、その中で電気化学的手法の担う役割は大きく、更なる発展が期待される。そのためには将来実現されるであろう応用性を視野に入れた上での基礎検討が重要となる。本研究では、「金属ナノドットのウェハスケール形成によるテラビット (Tbits:  $10^{12}$  bits) 級記録材料の作製」および「ULSI Cu 配線技術における新規拡散防止層 (バリア層) 形成」を究極的な目的とし、電気化学的手法によるシリコン基板表面への金属析出挙動、有機単分子膜による表面修飾等に関する様々な基礎検討を行った。また、得られた結果を応用することによって微細構造体の作製を試み、その機能性材料としての可能性について議論した。

本論文は全 6 章から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、序論として、シリコンウェハ上への金属析出、有機単分子膜作製、および微細構造体作製に関する従来の研究に触れ、また超高密度記録ドット媒体および ULSI Cu 配線技術の現状を示すことで、本研究の立場とその応用性を明らかにした。

第 2 章では、シリコンウェハ上への金属析出およびその制御に関し、ニッケルの析出メカニズムを中心に詳細な検討を行った。本研究では、金属析出手法として主に無電解析出法を用いているが、一般的に用いられる触媒化プロセスは省略しており、アルカリ性単純浴を用いることでシリコンウェハ上へ直接金属析出を得ることを確認した。このことは新たな析出メカニズムの存在を示唆しており、考え得る 3 通りのメカニズムに関し議論した。透過電子顕微鏡およびオージェ電子分光深さ分析の結果、ニッケル析出に伴いシリコン酸化物層が形成されていることが明らかとなったことから、本プロセスにおいては、シリコンの酸化によって放出される電子により金属イオンが還元されるというメカニズムにより析出が生じていることが示唆された。ただし、水素終端シリコンウェハを基板として用いた場合には、析出が基板の一部にしか生じないという問題が生じる。そこで、塩酸過水またはエタノールを前処理溶液として用いたところ、基板全体に均一な金属析出を得ることが可能となった。これは、水素終端表面が疎水性であるのに対し、前処理を施した基板表面が親水性であることが主要因と考えられた。このような前処理効果に対し、金属塩を除いたアルカリ水溶液中での反応を X 線光電子分光分析により追跡したところ、前処理を施した基板表面では、アノード反応に相当するシリコン酸化反応が促進されていることが明らかとなった。また、

金属塩を含むアルカリ性浴を用いた場合には、金属イオンの存在によってさらにアノード反応が加速されていることが確認された。以上で明らかにした析出プロセスをもとに、CVD- $\text{SiO}_2$  層をレジストとして利用することで直径約 270nm のニッケルドット作製に成功した。さらに、磁気記録媒体として過去に検討がなされている CoNiP を本プロセスに適用し、ランダムアクセスメモリ (RAM) への応用の可能性を探った。

第 3 章では、シリコンウェハ上への有機単分子膜の作製およびその電子ビームによる改質に関する検討を行った。シリコンウェハ上への有機単分子膜作製法としては、 $\text{SiO}_2$  層上へのシラン系自己集積化単分子膜に関する報告が多数なされているが、本研究では、まずパラフェニレンジアゾニウム塩の電解吸着を用いた。この方法で作製された有機単分子膜は、基板であるシリコンと直接結合するために Si-C 結合を有すると考えられ、それによりシリコン単結晶の原子配列を反映した規則構造を有する単分子層の形成が期待される。まず、p-トルエンジアゾニウム塩を用いて単分子層の作製を試みたところ、走査型トンネル顕微鏡によりシリコン単結晶の原子配列を反映していると見られる像が得られた。しかしながら、シリコン基板表面に酸化物が形成されるという問題が生じた。その原因としては、大気中の水蒸気や酸素等の酸化種による成膜後の酸化進行と、水溶液中で電解吸着反応を行っていることによる成膜中の酸化進行の 2 通りが考えられた。そこで、まず前者の可能性に対し、単分子膜を構成する分子のパラ位の置換基を変化させることによる酸化抑制効果について検討を行った。その結果、3 次元的な広がりを持つイソプロピル基、鎖長の長い n-ヘキシル基を有する分子を用いることでシリコン表面の酸化抑制に成功した。また、トリフルオロメチル基を有する分子を用いた場合にも同様の効果が得られた。これは置換基の 3 次元的な広がりだけでなく、表面エネルギーの低いトリフルオロメチル基が一様に配列することによる化学的効果の寄与も大きいと考えられる。次に第 2 の可能性に対し、有機溶媒中での電解吸着反応、およびグリニャール反応による有機単分子膜の作製を試みた。いずれの方法においても水溶液中での反応と同様、有機単分子膜が形成されており、これらの膜に対してオージェ電子分光分析を行ったところ、シリコンの酸化に起因する酸素のピークは観測されず、シリコンの酸化が抑制されたことが示唆された。さらに、グリニャール反応によって作製した膜に対し  $10^{-7} \sim 10^{-6}$  Torr の酸素雰囲気下で電子ビーム照射を行ったところ、電子ビーム照射による酸素原子の吸着が見られ、電子ビームを利用したパターン作製の可能性が示唆された。

第 4 章では、定電流電解により作製した金属コロイドを用い、電子ビーム照射による直接描画を行った。本手法は、有機電解液中で定電流電解を行うことにより、アノード電極の金属が溶解し、カソード電極近傍で還元され、さらに支持電解質によって安定化されることにより金属コロイドが作製されるというもので、

電流値を変化させることで金属粒子径を制御できるという特徴を有している。まず、微細構造体作製を目的とし、ニッケルコロイドの作製を試み、さらに作製したニッケルコロイド粒子を用い、電子ビームによる直接パターン描画を行ったところ、直径約  $1\mu\text{m}$  のドットパターンの作製に成功した。さらに、この手法を用いた高密度 RAM 作製の可能性を探るため、Co と Pd の合金コロイドの作製を試みた。

第 5 章では、無電解めっき法による ULSI Cu 配線バリア層の作製に関する検討を行った。バリア層に用いる金属材料としては、NiP に高融点金属を共析させた NiWP および NiReP を用いた。共析する高融点金属含有量の制御は主に錯化剤であるクエン酸ナトリウムのめっき浴への添加量を調整することで行った。過去の知見と異なり、NiWP 膜中の W 含量はクエン酸ナトリウムの添加量に関わらずほぼ一定であり、約 7wt%を示した。一方 NiReP 膜においては、クエン酸ナトリウムによる Re 含量の制御が容易であり、約 47wt%~74wt%の範囲で制御が可能であった。これらの金属膜を Cu/Ta/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に成膜し、シート抵抗値測定によってその熱安定性に関する検討を行ったところ、NiWP 膜では 300°C アニール時においてすでに Cu 層との相互拡散に起因すると考えられる比抵抗値の上昇が見られたのに対し、NiReP 膜ではいずれの Re 含有量の膜においても 400 °C までの安定性が確認された。また、熱安定性および膜自身の比抵抗値共に優れていた Re 含有量 64wt%の膜について、400°C アニール前後の NiReP/Cu 界面の状態を走査電子顕微鏡 (FE-SEM) によって観察したところ、アニール前後で NiReP/Cu 界面がはっきりと観察されており、シート抵抗値測定による結果と同様、NiReP 膜が優れた熱安定性を持つことが示唆された。ここまでの結果より、NiReP 膜が ULSI Cu 配線技術においてキャッピング層として有用である可能性が示された。そこでさらに、NiReP 膜のバリア層への適用の可能性を探るため、シード層を用いずに、SiO<sub>2</sub> 層上への金属直接成膜を試みた。このとき重要となるのはアミノ基を有するシラン系単分子膜の SiO<sub>2</sub> 基板上への成膜である。このようなシラン系単分子膜を成膜した基板を Pd<sup>2+</sup>を含む水溶液に浸漬することで、アミノ基がパラジウムに配位した形で化学吸着するため、無電解めっきが可能となる。このプロセスを利用し、まず SiO<sub>2</sub> 上に NiP を成膜したところ均一な金属膜が得られ、かつ密着性も非常に良好であった。同様のプロセスを用いた NiReP の成膜も可能であり、キャッピング層だけでなく、バリア層としても NiReP 膜が適用可能であることが示唆された。

第 6 章では、以上で得られた知見を統括し、電気化学的手法によるシリコンウェハ上への金属微細構造体作製とその応用性、特に微細ドットの作製と超高密度記録材料への応用、および無電解めっき法の ULSI Cu 配線技術における有用性に関し、包括的に議論した。