ウェットプロセスによる機能ナノ構造の形成

本 間 敬 之*

*早稲田大学 理工学部 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

Fabrication of Functional Nanostructures by Wet Processes

Takayuki HOMMA*

*Department of Applied Chemistry, Waseda University (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555)

Key Words : Electrodeposition, Electroless Deposition, Nanofabrication Process, Nano Patterning

1. はじめに

電解・無電解めっき法に代表されるウェットプロセスは、従来よりエレクトロニクス分野において配線板形成や実装領域で中心的な役割を果たしてきたが、近年では ULSI インターコネクション(Si チップ内部の微細配線)の形成にも適用されている¹⁾。さらに半導体プロセス技術をもとにした各種 MEMS・マイクロシステム分野においても不可欠な基盤技術となっており、今後大きな進展が期待されている。ウェットプロセスにおける機能マイクロ・ナノ構造の形成は、予め形成されたモールド(鋳型)内に金属を充填するような形で析出させるスルーマスク型プロセスと、このようなモールドを用いなくて選択的な析出を行うマスクレス型プロセスに大別される。本稿ではこれらのプロセスによる形成について、最近のトピックスを紹介する。なお関連内容に関しては本誌掲載の既報^{2),3)} もあわせて参照されたい。

2. スルーマスク型プロセスによる形成

フォトリソグラフィにより形成されたモールドを用いたスルーマスク型めっき形成プロセスは 1960 年代より検討が進められ、ハードディスクドライブ用の薄膜型磁気ヘッドの形成プロセスを代表例として広く用いられており⁴⁾、現代の高密度データストレージ技術を支えている。また、上述のように、ULSI インターコネクション形成には、電解 Cu めっきプロセスが用いられている。インターコネクション形成には、従来 Al 系薄膜が用いられ、スパッタ成膜後表面にマスクパターンを形成し、ハロゲンガスを用いたドライエッチングにより、非マスク部の Al をハロゲン化物として揮発除去するというプロセスが適用されてきた。一方、デバイスの一層の高速動作化への要求の高まりから、Al より電気抵抗が低く、またマイグレーション耐性も高い Cu の適用が望まれるようになってきた。しかしながら、Cu のハロゲン化物は揮発性が低く、上記のプロセスを適用すると、エッチング残渣が表面から除去されずその場に堆積してしまう、という問題があるためこのプロセスが適用できず、Cu 配線形成実用化の障害となっていた。ここで全く別のアプローチとして登

場したのが、予め形成された配線溝(トレンチ)に電解めっきで Cu を埋め込み形成し、表面の余剰析出部を研磨除去するという、いわゆる Cu ダマシンプロセスである⁵⁾。このプロセスでは Cu の拡散を防ぐためのバリア層および電解めっきに対し十分な導電性を付与するためのシード層を絶縁体モールド表面に付与するが、配線の微細化・高アスペクト比化が進むにしたがい、両層にはより深いトレンチ内へのより薄い状態での均一形成性が求められている。その解決策として、スパッタ法と CVD 法を併用したバリア層形成プロセス⁶⁾が提案されている。また、無電解めっき法によるバリア層や Cu 埋込層の形成についても検討が進められている⁷⁻¹⁰⁾。さらに、有機金属 Cu 前駆体を溶解した CO₂ 超臨界流体によりトレンチ内部に Cu を埋め込み形成するプロセスも提案されている¹¹⁾。この場合の析出プロセスは、めっき法のような金属イオン種の還元ではなく、前駆体の表面反応という、CVD 法と同様のものである。

一方、既存のような乾式法主体のプロセスで Cu 配線形成を実現する手法も提案されている。上述のように、Cu にドライエッチングを適用すると表面に残渣が堆積するが、この残渣が HCl 溶液により簡単に溶解除去できることが見出され、このようなウェットエッチングを併用することにより、スパッタ成膜とドライエッチングを用いたプロセスでの Cu 配線パターン形成が提案されている¹²⁻¹⁴⁾。

このように、ULSI インターコネクションの分野においては、目標とする形成サイズは一層狭小化する方向に向かっているが、上記の薄膜ヘッドが適用される磁気記録デバイスにおいても、記録の更なる高密度化が図られている。ハードディスクドライブ用記録媒体の面記録密度はすでに数十ギガビット/平方インチに達しているが、現在の研究開発レベルでの目標値は 1 テラビット/平方インチとされている¹⁵⁾。この場合、1 ビットあたりのサイズは約 25 nm×25 nm となるため、極微サイズのビットの均一形成が不可欠となっている。現行の磁気記録媒体にはスパッタ法により形成された連続薄膜が用いられており、用いる材料や成膜条件の調整により膜内部に形成される磁氣的微粒子(ドメイン)の微細化が図られているが、このような自発的なドメイン形成でなく、予めパ

ターンに区切った形で磁性体を形成する手法の適用が検討されている。このようにして形成された媒体はパターンドメディアとよばれている。検討の中心はスパッタ法などのドライプロセスにより形成された磁性薄膜をエッチングにより加工する方法であるが^{16),17)}、このような後加工プロセスは磁性体の特性を低下させることが懸念される。一方、予め微細孔配列が形成されたモールド内のみめっき法により磁性体を形成させる方法も検討されている。モールドとしては陽極化成法により形成された多孔質アルミナ¹⁸⁾を中心に研究が進められている^{19)~21)}。また、リソグラフィープロセスを用いたモールド形成も検討されているが、この場合、その解像度が極めて重要である。電子線リソグラフィー法を用いれば10 nm以下のレベルの高い分解能でのパターンニングが可能であるが、レジストを均一に極薄層塗布するのは容易ではない。そこで、自己組織化有機単分子(Self Assembled Monolayer: SAM)膜をレジストに用いる試みがなされている。シランカップリング反応によりSiO₂表面にSAM膜を形成する手法が提案され²²⁾、種々の表面の機能化に応用されているが、このようにして形成した膜をリソグラフィー用のレジストに適用することにより、高い解像度のパターン形成が実現されている。

図1に著者らの検討例を示す²³⁾。図は、SiO₂膜を熱酸化法により表面に形成したSiウェハにODMS (Octadecyltrimethoxysilane)の単分子膜を形成し、これを電子線リソグラフィー用の描画装置で直接パターンニングしたものの表面像である。この場合パターン上部および底部の高低差は単分子膜厚相当の数nmであり、通常のAFM(原子間力顕微鏡)では明瞭なコントラストを得るのが困難であることから、探針とSAM膜部およびSiO₂表面部(孔の底部)との摩擦力の差でコントラストを得るLFM(摩擦力顕微鏡)モードで観察を行っている。図より、20 nm径のパターンが明瞭に形成されていることがわかる。また、このようなプロセスを用いて末端部の官能基の異なる複数のSAM膜を同一平面上にパターン形成することも可能であり、集積化センサー形成などへの応用が試みられている²⁴⁾。SAMの成膜手法は極めて簡

便であるが、精密に単分子厚の膜形成が可能であること、またスピンコート法とは異なり基板形状に対する依存も少ないことから、今後の微細パターンニングに有用な技術であるといえる。なお、Siウェハ清浄表面に直接SAM膜を形成する手法も提案されており^{25)~27)}、各種デバイスへ応用への検討が進められている。

3. マスクレス型プロセスによる形成

スルーマスク型プロセスは、前述のようにULSI配線や微小磁性体配列によるパターンドメディアに代表されるような、析出形態を三次元的に制御する必要のある系の形成に有効であるが、一方、そこまでの精密な形状制御は要求されないため、複雑なリソグラフィー(モールド形成)プロセスなしでナノ構造体を形成したいという要求も高い。このような場合は、一般に、析出箇所へ給電線を配する必要のある電解めっきプロセスより、孤立部位への選択的析出が可能な無電解めっきプロセスの適用が有効であるといえる。無電解析出系においては、反応開始のための触媒化領域のパターンニングによる選択析出は従来より行われており、レーザー照射による局所加熱を利用したパターン析出も検討されている^{28),29)}。

一方、著者らは、Siウェハ表面に存在するナノレベルの欠陥箇所のポテンシャルが局所的に負になることを見出し、この性質を利用したマスクレスナノ構造体形成プロセスを提案している^{30),31)}。図2にダイヤモンド製の探針によるナノインデンテーション法を用いてSiウェハ表面に意図的に形成したナノスケールの欠陥箇所のAFM像、およびSPoM (Scanning Surface Potential Microscopy)法による表面の(相対的な)ポテンシャル分布像を示す³⁰⁾。図より、欠陥形成箇所はポテンシャルが局所的に負側にシフトしており、また欠陥形成時の印加負荷が大きいほど、いわば欠陥の度合いが大きいほどシフト量も大であることがわかる。負方向へのシフトは、金属イオン種の還元析出に対してはより活性が高いことを示している。このようなパターン形成された欠陥を表面に有する基板を、適切な組成の金属イオン含有溶液に浸漬することにより、欠陥箇所のみにて優先的な反応析出を行い、図3に示したような、金属ナノパターンを形成することができ³⁰⁾。このプロセスにより、これまでにCu, Ag, Au, Co, Niなどの金属のナノパターン形成が確認されており³¹⁾、極めて簡便なナノ構造形成手法として、現在各種応用に関する検討が進められている。

4. まとめ

ウェットプロセスを用いた機能ナノ構造形成について、スルーマスクプロセスおよびマスクレスプロセス双方における最近のトピックスをいくつか紹介した。機能デバイスシステムの形成には、ULSIインターコネクションのように10 nmスケールの極微細構造形成が要求されるケースのみならず、MEMSやマイクロ分析システムのように、nmレベルの精度を保ちながらも数百 μ m以上のオーダーでの構造体の形成が必要となる場面も少なくない。このような厚膜構造の形成にドライプロセスを適用するのは現実的でなく、めっき法をはじめとしたウェットプロセスが唯一の選択肢となる。し

図1 電子線リソグラフィーにより20 nm径のパターンを形成したODMS-SAM膜のLFM像²³⁾

たがって、プロセスの特徴を充分活かすとともに、必要に応じてドライプロセスとも組み合わせた、トータルプロセスとしての最適設計が一層重要になっている。そのためには、各プロセスのメカニズムに対する十分な理解も必須となる。新規プロセスの開発と並行して、そのような基礎解析の分野も今後一層進展することを願っている。

(2004-11-30 受理)

図2 ナノインデンテーション法により清浄なSiウエハ表面に形成したナノ欠陥領域のAFM像(a)~(c)およびSPoM像(d)~(f), およびこれらに対応する断面像。欠陥形成時の印加負荷: 16.0 μ N (a)(d), 28.4 μ N (b)(e), 41.2 μ N (c)(f)³⁰⁾

図3 ナノインデンテーション法によりSiウエハ表面にパターン形成した欠陥領域への選択析出を利用したマスクレス金属ナノ構造パターン形成の例³⁰⁾

文 献

- 1) M. Datta ; *Electrochim. Acta*, **48**, 2975 (2003)
- 2) 本間敬之, 本間英夫 ; 表面技術, **53**, 801 (2002)
- 3) 本間敬之 ; 表面技術, **55**, 232 (2004)
- 4) L. T. Romankiw ; *Electrochim. Acta*, **42**, 2985 (1997)
- 5) P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans and H. Deligianni ; *IBM J. Res. Develop.*, **42**, 567 (1998)
- 6) U. Cohen and G. Tzanavaras ; *Solid State Tech.*, **44**, 61 (2001)
- 7) Y. Shacham-Diamand, A. Inberg, Y. Sverdlov, V. Bogush, N. Croitoru, H. Moscovich and A. Freeman ; *Electrochim. Acta*, **48**, 2987 (2003)
- 8) Y. Shacham-Diamand, V. M. Dubin ; *Microelectron. Eng.*, **33**, 47 (1997)
- 9) T. Osaka, N. Takano, T. Kurokawa, T. Kaneko and K. Ueno ; *J. Electrochem. Soc.* **149**, C 573 (2002)
- 10) Z. Wang, T. Ida, H. Sakaue, S. Shingubara and T. Takahagi ; *Electrochem. Solid State Lett.*, **6**, C 38 (2003)
- 11) E. Kondoh and H. Kato ; *Microelectron. Eng.*, **64**, 495 (2002)
- 12) Y. Kuo and S. Lee ; *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1002 (2001)
- 13) Y. Kuo and S. Lee ; *Vacuum*, **74**, 473 (2004)
- 14) S. Lee and Y. Kuo ; *Thin Solid Films*, **457**, 326 (2004)
- 15) G. J. Tarnopolsky ; *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 301 (2004)
- 16) T. Aoyama, K. Uchiyama, T. Kagotani, K. Hattori, Y. Wada, S. Okawa, H. Hatate, H. Nishio and I. Sato ; *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 1646 (2001)
- 17) C. T. Rettner, M. E. Best and B. D. Terris ; *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 1649 (2001)
- 18) 益田秀樹 ; 応用物理, **72**, 1280 (2003)
- 19) N. Yasui, A. Imada and T. Den ; *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3347 (2003)
- 20) S.-Z. Chu, S. Inoue, K. Wada and K. Kurashima ; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5582 (2004)
- 21) Y. H. Huang, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis and D. Weller ; *J. Appl. Phys.*, **91**, 6869 (2002)
- 22) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi and O. Takai ; *Langmuir*, **16**, 885 (2000)
- 23) D. Niwa, K. Omichi, T. Homma and T. Osaka ; *Chem. Lett.*, **33**, 176 (2004)
- 24) D. Niwa, Y. Yamada, T. Homma and T. Osaka ; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3240 (2004)
- 25) C. J. Barrelet, D. B. Robinson, J. Cheng, T. P. Hunt, C. F. Quate and C. E. D. Chidsey ; *Langmuir*, **17**, 3460 (2001)
- 26) T. Yamada, T. Inoue, K. Yamada, N. Takano, T. Osaka, H. Harada, K. Nishiyama and I. Taniguchi ; *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8039 (2003)
- 27) D. Niwa, T. Inoue, H. Fukunaga, T. Akasaka, T. Yamada, T. Homma and T. Osaka ; *Chem. Lett.*, **33**, 284 (2004)
- 28) R. J. von Gutfeld, D. R. Vigliotti, O. C. Wells, V. D. Khanna and E. J. O'Sullivan ; *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 348 (1994)
- 29) Y. Sato, M. Yoshida, T. Nishiyama and K. Kobayakawa ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **75**, 4 (1997)
- 30) T. Homma, N. Kubo and T. Osaka ; *Electrochim. Acta*, **48**, 3115 (2003)
- 31) N. Kubo, Y. Hondo, T. Homma and T. Osaka ; *Electrochim. Acta*, submitted.