

K321

CuMnOx密着層を用いた超臨界Cu製膜の下地選択性制御

(BEANSプロジェクト/東大生研) (正) 百瀬健*, (東大院工) 上嶋 健嗣,

(BEANSプロジェクト) (正) 山田英雄, (東大院工) (正) 杉山正和, (東大院工) (正) 霜垣幸浩

1. 緒言

これまでに我々は、 scCO_2 中において有機Cu錯体を還元しCuなどの金属薄膜を形成するSCFD(Supercritical Fluid Deposition)に関して検討を行い、微細形状への極薄連続膜形成やボイドフリー埋め込みを報告してきた[1]。本技術は高アスペクト比構造を有するMEMSの配線形成などへの応用が見込めるが、金属材料上のみ選択的に製膜する傾向がある。MEMSデバイスはシリコンや絶縁性材料により構成されていることから、これらの材料上へSCFDを用いて製膜を行うべく新規手法を検討したので報告する。シリコン上には基板表面をフッ酸により水素終端することにより、また、絶縁材料上にはSCFDによりCuMnOxバッファ層を堆積させることにより、Cu-SCFDが可能であることを見出した。これにより、SCFD特有の高ステップカバレッジを活かしつつ、絶縁材料への金属コーティングが可能となった。

2. 実験手法

製膜はコールドウォール型バッチ式リアクタを用いて行った。堆積の際には、反応容器内に基板をセットし、超臨界媒体である CO_2 、原料である有機錯体、還元剤である H_2 を封入したのち昇温した。昇温前の初期圧力は 50°C において10MPaであった。バッファ層であるCuMnOxを堆積させる際には $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{pmcp})_2$ を、Cuを堆積させる際には $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ を原料として用いた。シリコン上のフッ酸前処理は5%HFにて30sec行った。基板はボッシュエッチングにより作製したSiトレンチおよび、同様に形成したトレンチを熱酸化し表面に200nmの熱酸化膜を形成したものをを用いた。

3. Si, SiO_2 上への金属コーティング

金属SCFDにおいては、還元剤となる H_2 が金属基板表面において解離吸着することにより活性化し、製膜が進行する。このため下地依存性が生じる。シリコン基板表面には自然酸化膜が形成されており、解離吸着が難しいことから、フッ酸により自然酸化膜を除去し、水素終端することにより製膜が可能となった(図1)。絶縁性基板の場合には、金属製膜を開始する、つまりは H_2 の解離吸着を促す触媒機能を有するバッファ層(CuMnOx)を形成することにより製膜を可能にした。堆積されたCuMnOxはCu/MnOxのコンポジット構造となっており、Cu/MnOx比率により、膜形状や、絶縁下地との密着性、Cu-SCFD時

の触媒作用が異なることが分かった。MnOxリッチな膜では、酸化物ライクな平坦な膜となるが、触媒作用は小さく、その後に形成したCuは膜とならず粒子状であった。これに対し、Cuリッチな膜では、絶縁性基板との表面エネルギーの差により不連続な膜となった。最適化を図ったところ、連続かつ、触媒作用に優れたバッファ層を得た。この手法により開口幅300nm、深さ15 μm の絶縁性トレンチ内にCuを堆積することに成功した(図2)。

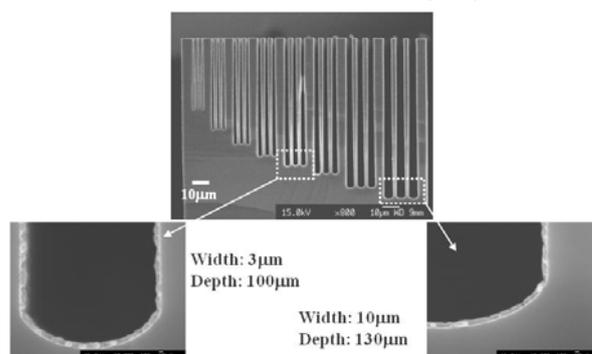


図1. HF処理したSiトレンチへCu-SCFDを行った基板の断面SEM写真

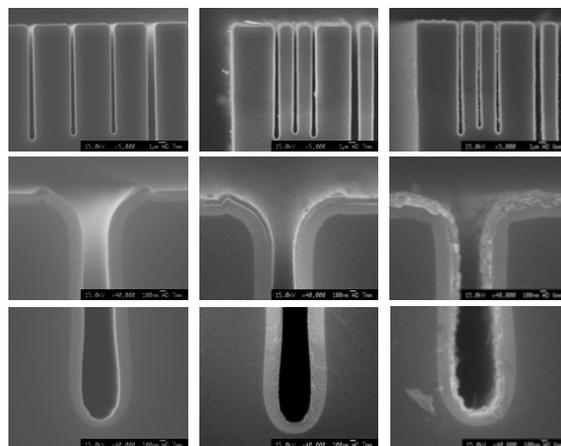


図2. 表面に SiO_2 を有するSiトレンチの断面SEM写真。左) 製膜前, 中)CuMnOx-SCFD後, 右)Cu-SCFD後

謝辞

この成果は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものです。

[1] 百瀬, 杉山, 霜垣; 化学工学会第74年会研究発表講演要旨集(2009) A218.

*TEL: 03-5452-6545, FAX.: 03-5452-6544
e-mail: tmomose@iis.u-tokyo.ac.jp