

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月1日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：23651087

 研究課題名（和文） イオン注入によるシリコン基板中へのシリサイド量子ドット
規則配列格子の作製

 研究課題名（英文） Fabrication of periodic array of silicide quantum dot in silicon
substrate by metallic ion implantation

研究代表者

坂口 紀史 (Sakaguchi Norihito)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70344489

研究成果の概要（和文）：シリコンウェハへの金属イオン注入とその後のウェハ直接接合・アニールにより、接合ウェハ界面にシリサイド量子ドットを規則的に配列させることを試みた。ウェハ直接接合により形成されるらせん転位網の節が析出物の優先核形成サイトになりうるということが明らかとなり、シリコン酸化物量子ドットの規則配列に成功した。一方、シリサイド量子ドット形成のためには、ウェハ表面の損傷を低減した金属イオン注入技術が必要であることが示唆される。

研究成果の概要（英文）：Fabrication of periodic array of silicide quantum dots in silicon wafer were carried out by means of ion implantation and direct wafer bonding. It was clarified that nodes of the screw dislocation network act as the preferential nucleation sites for the precipitate in silicon. The periodic array of silicon dioxide quantum dots was successfully fabricated by present method. It was suggested that low-damage ion implantation technique is required to make the silicide quantum dot array, because the surface degradation strongly affect to the feasibility of wafer bonding.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：表面・界面ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

シリコンウェハの直接接合は比較的古い技術であり、1985年頃には親水化処理した二枚のウェハによる接合が報告されている。これはSi同士の直接接合ではなく、SiO₂酸化膜間の接合であったが、この手法はその後のSOIウェハ作製技術へと発展した。また、フッ酸中で疎水化処理したウェハの接合も同時期に検討され、接合界面ではSi同士の直接結合が生じていること、貼り合わせ時にねじれを加えた場合はらせん転位ネットワークが形成されることが報告された。ただし、接合界面に形成される転位の存在はデバイス特性に悪影響を及ぼすことから、多くの研究はねじれの少ない接合界面の特性評価に

注力されてきた。ごく最近では、界面に形成される転位を利用したデバイス構築や量子構造作製に関する報告がわずかながらなされつつあるが、本研究領域は今なお未開拓の分野である。

2. 研究の目的

結晶性材料のねじれ粒界に現れる特徴的な網目らせん転位ネットワークに着目し、これをテンプレートとして規則整然と配列した量子ドットを埋め込んだシリコン双結晶の作製を目指した。具体的には、シリコンウェハへのイオン注入とウェハ同士の貼り合わせ、さらに高温でのアニールにより、双結晶を作製すると同時に、転位網の交差点への不純物偏析・析出過程を経たナノサイズの析

出相が規則的に並んだ構造を得ることが可能と考えた。これより、従来にない量子構造作製手法の確立を目指した。

3. 研究の方法

熱酸化により厚み 20nm の SiO_2 膜を形成した (001) シリコンウェハに対し、室温で不純物元素を所定の量までイオン注入した。ここで、注入イオンはタングステン (W) とし、注入イオンの加速電圧は 50kV とした。本条件において、W イオンの注入深さ (ピーク位置) はウェハ表面より 10nm と計算された。続いて、イオン注入したウェハ表面の SiO_2 膜を HF エッチングにより除去し、注入面が向かい合うように所定のねじれ角で二枚のウェハを直接接合し、 N_2 ガスを充満した電気炉内で 1000°C まで加熱・1 時間保持後炉冷した。さらに、接合界面の解析のため断面 TEM 試料を作製し、高分解能 TEM 観察や EDS 組成分析、HAADF-STEM 観察により接合界面に形成した析出物の構造を解析した。

次に、(001) シリコンウェハ上に金属膜 (W、Pd、Ni、Cu) を成膜し、加速電圧 50kV で W イオンを注入した。このとき、ウェハの表面直下に金属膜中の原子が弾き出しにより注入されることを TRIM コードを用いた計算により確認した。イオン注入したウェハ表面の金属膜を各種エッチングにより除去、HF による水素終端化したのちウェハを直接接合した。さらに電気炉内で加熱後断面 TEM 試料を作製し、接合界面に形成した析出物の構造を解析した。

4. 研究成果

熱酸化膜を通して W イオン注入したウェハの張り合わせ後の平面ならびに断面 (S) TEM 観察より、接合界面上に一定間隔で析出物が形成されている様子が明瞭に観察された (図 1)。さらに、析出物の間隔はウェハの回転角から予想されるらせん転位網間隔に一致することが電子回折図形の解析より明らかとなった。一方、析出粒子を EDS 分析したところ、析出物は予想していたタングステンシリサイド (WSi_2) ではなく SiO_2 粒子であることが判明した。これは、表面保護のために形成した SiO_2 膜中の酸素が W イオンにはじき出され、酸素原子がシリコン基板内に注入されたことに起因することが TRIM 計算より明らかとなった。これより、本申請課題で提案したプロセス (イオン注入したシリコンウェハの直接接合と、その後のアニールによる接合界面上へのらせん転位ネットワーク形成、それに続く注入元素とシリコンとの反応によるシリサイド析出) により、材料中に周期的に二次元配列したナノ構造物が作製可能であることが実証された。しかしながら、シリコン中に析出した第二相は目的とした金属シリサイドではなく、酸化シリコンであった。そこで、表面保護層として熱酸化膜の代わり

に注入金属元素で構成される保護膜をシリコンウェハ表面に成膜し、その後イオン注入することで、ウェハ内に酸素原子が混入することを防ぐとともに、金属シリサイドを接合界面上に配列させることを試みた。

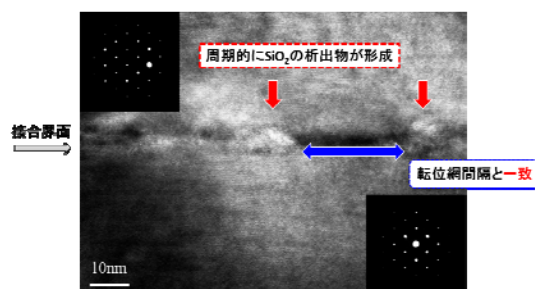


図 1 ウェハ直接接合界面に周期的に形成した SiO_2 ナノ粒子の HRTEM 像。

W、Pd、Ni、および Cu 膜を、RF スパッタを用いて (001) シリコンウェハ上にそれぞれ成膜した。その後 W イオン照射により金属元素をウェハ内に注入し、表面金属膜をエッチング除去したのち、ウェハ直接接合を試みた。しかしながら、Cu 膜を蒸着したウェハ以外では直接接合を達成することができなかった。これは、金属膜エッチング過程でウェハ表面に微細な凹凸が形成されたためであることが AFM を用いた表面凹凸評価より明らかとなった。本研究の範囲では、塩化鉄 (III) 水溶液を用いて Cu 膜を除去した場合のみウェハ直接接合に成功した。以下では、Cu 注入基板についての結果を述べる。

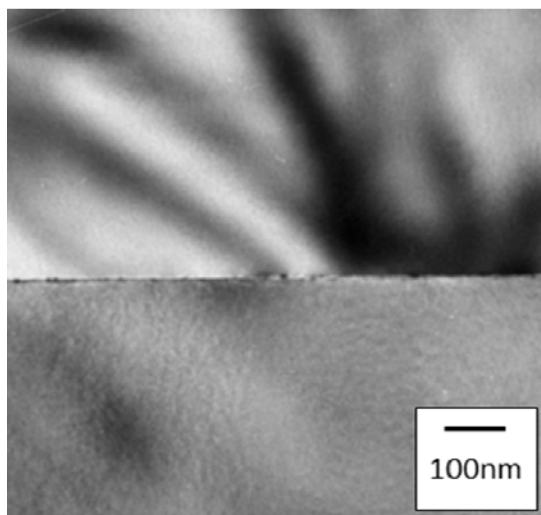


図 2 Cu 成膜・イオン注入後にウェハ直接接合した界面の明視野 TEM 像。

図 2 は接合界面の断面 TEM 明視野像である。これより、接合界面に沿ってコントラストが変化している部分が断続的に形成されていることが分かる。コントラストが変化している部分を EDS 組成分析したところ、接合界面

に沿って Cu リッチな析出物が形成していることが分かった。さらに、断面 HRTEM 像(図 3)において、析出物の形成に伴いコントラストが変化している箇所が約 40nm の間隔で観察された。電子線回折パターンから上下ウェハ間の方位差を解析したところ、粒界のねじれ角は約 1.5° と算出された。これに対応するらせん転位網間隔は約 15nm であると予想される。これより、形成された析出物の間隔と転位網間隔の間には相関はないことが示された。さらに、HRTEM 像より、厚み 1nm 程度の非晶質層(SiO_2 層)が接合界面に存在することも明らかとなった。

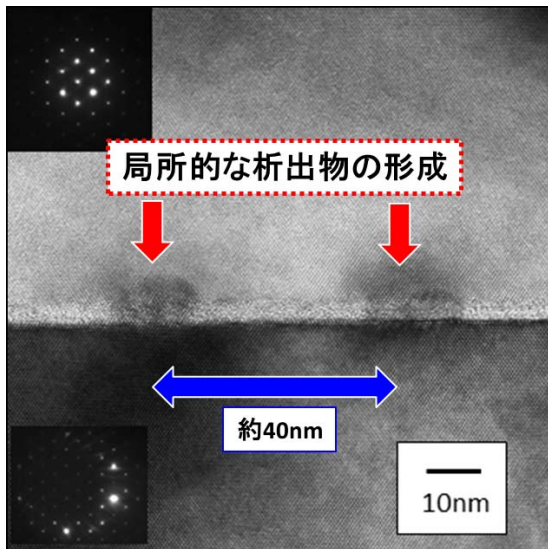


図 3 Cu 成膜・イオン注入後にウェハ直接接合した界面の HRTEM 像。

Cu 注入後にウェハを接合させると、接合界面に Cu 析出物が形成されるのと同時に非常に薄い酸化膜層も形成され、ウェハ同士の直接接合が達成されなかった。この理由について図 4 を用いて説明する。

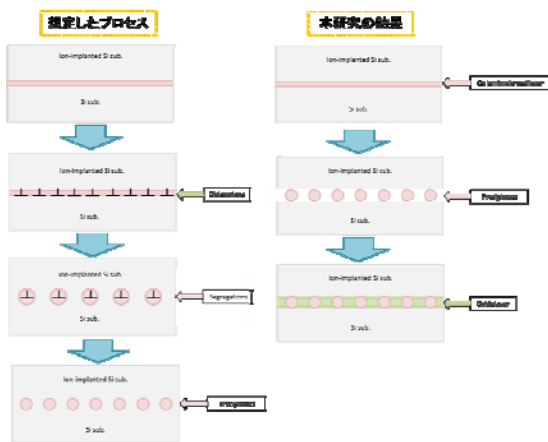


図 4 Cu 成膜・イオン注入後にウェハ直接接合した界面における接合メカニズム。

理想的なプロセスでは、はじめに接合界面上に転位網が形成され、その後で Cu が転位網の節に偏析し、析出物が形成されるといったプロセスをたどる。しかし、本研究の結果からは、界面での転位形成の前に析出物が形成され、さらに界面に沿って SiO_2 層が形成されることが示唆される。 SiO_2 層が形成された理由は、界面上に生成した析出物が接合界面を押し広げることでわずかな空隙が界面に沿って広がり、ウェハ表面上の Si 原子が残留 O_2 や H_2O と反応することによって酸化物(SiO_2)が形成し、界面に沿って空隙が酸化物で埋められたためと推察される。一般に、ウェハ内での Cu の拡散速度は酸素や Si と比較して桁違いに速いことが知られている。通常のウェハ直接接合では、 700°C 程度の温度で Si 同士の直接的な結合と、それによる界面での転位網形成が起こると考えられている。この温度では酸素の拡散係数は十分小さく、酸素の拡散による移動は無視できる。一方、Cu はこの温度以下でも非常に動きやすく長距離拡散が可能であり、接合界面に偏析していると考えられる。さらに、イオン照射により注入された Cu 原子は Si 中に過飽和に強制固溶されていることから、結果として界面での Si 同士の結合が生じる前に Cu を含む析出物を形成することになり、Si ウェハ同士の直接接合界面が得られなかったと考えられる。

以上の結果より、今後のプロセス改善法として以下の 2 点を挙げる。

(1) イオン加速電圧を下げる

本研究で用いたイオン加速器の最低加速電圧は 50kV であり、これ以下に加速電圧を下げることはできなかった。よって、より低加速が可能なイオン加速器を用いれば、表面へのダメージを低減しつつ注入量を増やすことが可能となる。結果として、表面保護のためのマスク材なしで元素注入ができるため、マスク材除去の工程が不要となりウェハ直接接合が可能となる。

(2) 注入元素の変更

本研究では、表面保護用の金属膜として W、Pd、Ni、Cu を選定したが、マスク材エッチング過程での表面荒れのため、直接接合に成功したのは Cu の場合のみであった。しかし、Cu は Si ウェハ内での拡散が著しく速いため、ウェハ直接接合前に接合界面に Cu 析出物を形成するといった問題が生じ、結果として金属シリサイドの二次元配列には至らなかった。今後は、マスク材としてエッチングによる除去がしやすく、さらに Si 内での拡散係数が小さく、かつ Si 中に固溶しない元素を選定することが重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

①坂口紀史、大森ちひろ、村上優、渡辺精一、
「イオン注入およびウェハ直接接合を用いた埋め込み量子構造作製手法の検討」、第 150 回日本金属学会春期講演大会、横浜国立大学常盤台キャンパス、横浜、2012 年 3 月 30 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂口 紀史 (Sakaguchi Norihito)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70344489