

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 11 月 19 日(19.11.2009)

(10) 国際公開番号
WO 2009/139366 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/28 (2006.01) H01L 29/417 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01) H01L 29/423 (2006.01)
C23C 18/31 (2006.01) H01L 29/49 (2006.01)
H01L 21/288 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/058811
- (22) 国際出願日: 2009 年 5 月 12 日(12.05.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-127836 2008 年 5 月 15 日(15.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日
鉱金属株式会社(NIPPON MINING & METALS C
O., LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二
丁目 1 〇 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊森 徹
(IMORI, Toru) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市
華川町臼場 1 8 7 番地 4 日鉱金属株式会
社磯原工場内 Ibaraki (JP). 日角 義幸 (HISU-
MI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市

華川町臼場 1 8 7 番地 4 日鉱金属株式会社
磯原工場内 Ibaraki (JP).

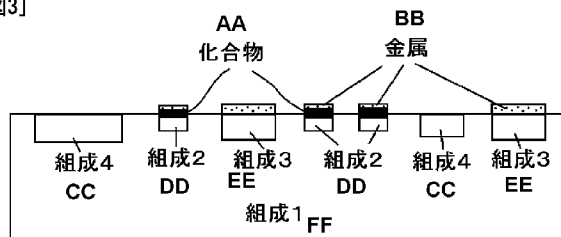
- (74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI, Masami et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂 4 丁目 1 3 番 5 号赤坂
オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 基板

[図3]



AA COMPOUND
BB METAL
CC COMPOSITION 4
DD COMPOSITION 2
EE COMPOSITION 3
FF COMPOSITION 1

(57) Abstract: Provided is a substrate wherein resistances of a gate electrode and a source/drain region are reduced and current efficiency is increased. Furthermore, the substrate makes microminiaturization possible and can be manufactured without requiring a complicated process. A metal is selectively deposited on a surface of one or a plurality of regions composed of a predetermined composition on a base material having, on a surface, the region composed of the composition different from that of the surrounding regions, and heat treatment is performed. On a part of or the entire region whereupon the metal is deposited, a compound, which is composed of the metal and an element constituting the base material surface region whereupon the metal is deposited, is formed. It is preferable that the compound, which is composed of the metal and the element constituting the base material surface region whereupon the metal is deposited, is formed on a part of the region whereupon the metal is deposited, and that a part of the deposited metal is left as an unreacted metal.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2009/139366 A1



CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, 添付公開書類:
TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、ゲート電極およびソース・ドレイン領域の抵抗を下げることができ、電流効率を上げることができる基板を提供することを目的とする。さらに、微細化が可能であり、煩雑な工程を必要とせずに製造可能である基板を提供することを目的とする。表面に周囲とは異なる組成の領域部分を有する基材の、特定の一つまたは複数の該組成の領域部分の表面に選択的に、金属を堆積し、熱処理を施して、金属が堆積した領域部分の一部または全てで当該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成してなる基板であり、金属が堆積した領域部分の一部で当該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成し、かつ堆積させた該金属の一部が未反応の金属として残ってなることが好ましい。

明 細 書

発明の名称 : 基板

技術分野

[0001] 本発明は、トランジスタ等の半導体デバイスに用いる基板に関する。

背景技術

[0002] 近年トランジスタ等の半導体デバイスにおいては、微細化が望まれている。

今までは、トランジスタのゲート長を短くしゲート絶縁膜を更に薄くすることにより微細化を図ってきたが、その限界が認識されるようになってきた。その限界を打ち破る技術として、(1) ゲート絶縁膜およびゲート電極向け新材料、(2) 電子移動度を高める歪シリコン(ゲルマニウム)、(3) 新規構造等が注目されている。

[0003] 例えば上記(1)に関するゲート周りの新技術では、トランジスタにはソースとドレイン間を流れる電流がゲートに流れ込まないようにゲートの下にゲート絶縁膜と呼ぶ薄膜を形成している。その薄膜が薄いほどトランジスタが高速に動作することになるが、そのかわりゲートリーク電流も増大することになる。近年の微細化に伴いリーク電流の問題は顕著になりつつある。それを防ぐ方法として、(a) High-k材料の採用、(b) メタルゲートの採用、が考えられている。例えば、High-k材料として、二酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、二酸化チタン、五酸化タンタルなどが検討されており、ゲートリーク電流が1/1000に削減されることが確認されている。

[0004] 一方、メタルゲートに関しては、従来のポリシリコンではなく抵抗が低いニッケルシリサイドやチタンナイトライド、タンタルシリコンナイトライドなどが検討されている。ゲート電極として抵抗が低いメタルゲートを用いることにより、ゲート抵抗とソース・ドレイン間の抵抗を低減できることになる。更に高機能化を図るためには、薄膜化が望まれている。

[0005] 一方、ソース・ドレインはショートチャネル効果抑制のため接合深さを浅くすることが推進され、接合深さを浅くすることによる抵抗値の増大が問題となっている。抵抗の増大は駆動電流を低下させる。このためソース・ドレインの抵抗を下げる必要がある。従来技術では、ソース・ドレインの抵抗を下げるため、高融点金属を堆積し、熱処理でシリサイドを形成するが、Siを消費するためソース・ドレイン接合深さ以上に厚いシリサイドを形成できない。

[0006] また、従来トランジスタの製造プロセスにおいて、スパッタリングとエッチングを駆使して必要部に金属薄膜を形成するという方法が取られてきた。

いくつかの異なる組成領域部分から構成される基板の表面、例えばシリコンとシリコンオキサイドから構成される基板の表面の一部にシリサイドを形成する場合、従来はスパッタリング法などにより全面に金属を堆積して熱処理を施し、シリコンに接する領域部分のみシリサイド化し、未反応の金属を除去することにより、基板表面の一部を選択的にシリサイド化する工程がとられていた。しかし、この場合は、未反応の金属は除去せざるを得ず、選択的に残すことができず、シリサイド部を含む領域部分の抵抗値がシリサイド化した領域部分の抵抗値で決まる。このシリサイド化した領域部分をゲート電極とする場合、その抵抗値は低いことが望まれる。シリサイド化した領域部分を厚くすると抵抗値が下がるが、薄膜化が望まれ、それ以上抵抗値を下げるができなかった。また、このシリサイド化した領域部分をソース・ドレイン領域とする場合、ソース・ドレイン領域は接合深さが浅く、抵抗値が低いことが望まれる。接合深さより深くシリサイド層を形成するわけにはいかないため、ソース・ドレインの抵抗値をそれ以上下げることができなかった。

[0007] このような問題点に対し、例えば特許文献1（米国特許出願公開第2005/0212058号明細書）では、ゲート電極とソース・ドレイン領域を有するシリコン基板にスパッタリング等の物理的气相成長法（PVD）法により一面に金属薄膜を形成し、熱処理によりシリコンに接する領域部分のみ

をシリサイド化し、未反応の金属薄膜を除去した後に、無電解めっきによりゲート電極とソース・ドレイン領域上に金属膜を形成し、ゲート電極、ソース・ドレイン領域の抵抗値を下げる方法が開示されている。この方法では、PVD法により金属薄膜を形成していることから、選択性がなく、従ってシリサイド化後に不要な部分の金属薄膜を剥離することが必要である。また、その剥離工程で必要な部分の金属薄膜も剥離してしまうことになり、結果的に電極部のシリサイドした膜と金属膜の共存が不可能になっていた。

[0008] また、近年、基板上に形成する金属薄膜を無電解めっきにて形成することが検討されている。

特許文献2（特開平2-63129号公報）には、無電解めっきによるゲート電極の形成方法について開示されているが、ゲート電極の断面を増大させて電界効果トランジスタのゲート抵抗の低下を防ぐためゲート電極の形状をマッシュルーム型にしたことを特徴とするもので、めっきをしたくない場所にはレジストを使用している。

[0009] 特許文献3（特開平3-155629号公報）には、集積回路の電極形成に無電解ニッケルめっきを用いることが開示されている。シリコンウェハー上に酸化シリコン膜を形成し、フォトリソグラフを用いて下地チタン膜を露出させ、塩化パラジウム水溶液によるチタン膜表面への触媒付与により1 μ m厚の無電解ニッケルめっき膜を形成することにより電極を形成する方法が開示されている。無電解ニッケルめっきを開始する触媒として塩化パラジウムを必要とし、形成した電極の膜厚が1 μ mと厚い。

[0010] 特許文献4（特開2005-336600号公報）では、シリコン基板上にめっきをするために、フッ酸、フッ化アンモニウムと無電解めっき用触媒金属となるパラジウム化合物を含む水溶液に浸漬して触媒化後、無電解ニッケルめっきを行っており、触媒の付与が必要である。また、めっき選択性の発現が困難である。

[0011] シリコンと酸化シリコン上のめっきの選択性については、非特許文献1（丹羽大介（Daisuke Niwa）他、エレクトロキミカ・アクタ（Electrochimica

Acta) 48 (2003)、p. 1295-1300) にSi上への選択無電解ニッケルめっきについて紹介している。1段目の核形成段階としては、還元剤が入っていないNi塩水溶液を使用し、2段目の成膜工程においては、還元剤が入った水溶液を使用している。この方法によると、SiとSiO₂の共存する基板において、Si上に選択的にニッケル膜を形成できることが示されている。

[0012] また、特許文献5（特許第3235583号公報）においても表面にシリコンの領域と酸化シリコンの領域を有するシリコン基板のシリコン上に無電解めっきにより選択的に金属膜を形成し、加熱処理しシリサイド化する半導体の製造方法が記載されている。シリサイド化する金属膜中にあらかじめ下地のシリコンにイオン注入した元素と同種の導電機構を有する不純物を含有させることにより、高い不純物濃度を有する微細なパターンにおいて、シリサイドを自己整合的に形成した後でもゲートや拡散層の抵抗を低減できるとしている。特許文献5では無電解めっきにより選択的に金属膜を形成できるとしているが、実際にはこの方法では無電解めっきにより選択的に金属膜を形成するのは困難である。即ち、無電解めっきにより選択的に金属膜を形成するために、シリコン上に選択的にPd等の触媒を付与するとしているが、Pd吸着に選択性の問題があり、実際にPdを選択的に付着させるには非選択部分の保護など、何らかの手段が必要となり、煩雑な工程が必要となる。事実、前記特許文献5においても、非選択成長となった金属めっき膜は熱処理を行った後にウェットエッチングすることにより除去することが教示されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：米国特許出願公開第2005/0212058号明細書

特許文献2：特開平2-63129号公報

特許文献3：特開平3-155629号公報

特許文献4：特開2005-336600号公報

特許文献5：特許第3235583号公報

非特許文献

- [0014] 非特許文献1：丹羽大介 (Daisuke Niwa) 他、エレクトロキミカ・アクタ (Electrochimica Acta) 48 (2003)、p. 1295-1300

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0015] 本発明は、ゲート電極およびソース・ドレイン領域の抵抗を下げることで、電流効率を上げることができる基板を提供することを目的とする。

さらに、微細化が可能であり、煩雑な工程を必要とせずに製造可能である基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明者らはかかる状況を鑑み、被めっき材の材質により選択性を発現できる無電解めっき法に着目し、表面に異なる組成の領域部分を有する基材において、特定の一つまたは複数の組成の領域部分の表面に、当該表面を大きく粗すことなく選択的に金属を堆積し、熱処理を施して、金属が堆積した領域部分の一部または全てで当該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成してなる基板とすることにより、煩雑な工程を必要とせず、微細化が可能であり、このような基板を用いることにより、トランジスタにおいてゲート電極およびソース・ドレイン領域の抵抗を下げることを見出し本発明に至った。

即ち、本発明は以下のとおりである。

- [0017] (1) 表面に周囲とは異なる組成の領域部分を有する基材の、特定の一つまたは複数の該組成の領域部分の表面に選択的に、金属を堆積し、熱処理を施して、金属が堆積した領域部分の一部または全てで当該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成してなる基板。
- (2) 前記基板が、金属が堆積した領域部分の一部で当該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成し、かつ堆積させ

た該金属の一部が未反応の金属として残ってなる前記（１）記載の基板。

[0018] （３）前記基板にさらに金属を堆積して、初期に選択的に金属を堆積した基板表面領域部分の範囲を超えて、金属堆積部を延伸させることにより、互いに離れた初期に金属を堆積した基板表面領域部分どうしをさらに堆積した金属堆積部で接続させてなる前記（１）または（２）に記載の基板。

[0019] （４）前記選択的に金属が堆積する基材表面領域部分の組成が、単結晶シリコン、ポリシリコン、化合物半導体、金属、金属のケイ化物のいずれかである前記（１）～（３）のいずれかに記載の基板。

（５）前記選択的に金属が堆積しない基材表面領域部分の組成が、ケイ素の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物のいずれかである前記（１）～（４）のいずれかに記載の基板。

（６）前記初期に選択的に堆積する金属、及びさらに延伸させるために堆積する金属が、C o、N i、C u、またはそれらの合金、もしくはそれぞれを順に重ねて堆積したものである前記（１）～（５）のいずれかに記載の基板。

[0020] （７）前記選択的に堆積する金属が無電解めっきにより堆積されてなる前記（１）～（６）のいずれかに記載の基板。

（８）前記無電解めっきが、フッ素化合物、還元剤、及び金属塩を含有し、p H調整剤としてアンモニアを用い、p H 6以上としてなる無電解めっき液を用いてなる前記（７）記載の基板。

[0021] （９）前記無電解めっき液が、さらにポリカルボン酸またはその塩を含有させてなる前記（８）記載の基板。

（１０）前記ポリカルボン酸またはその塩が、クエン酸またはその塩である前記（９）記載の基板。

[0022] （１１）前記フッ素化合物が、フッ化アンモニウムである前記（８）～（１０）のいずれかに記載の基板。

（１２）前記無電解めっき液が、アルカリ金属を含有しない前記（８）～（１１）のいずれかに記載の基板。

[0023] (13) 前記無電解めっき液の金属塩の金属がNiである前記(8)～(12)のいずれかに記載の基板。

(14) 前記無電解めっき液で金属が堆積する基材表面領域部分が単結晶シリコンまたはポリシリコンである前記(8)～(13)のいずれかに記載の基板。

(15) 前記無電解めっき液で堆積させた金属の厚みが200nm以下である前記(8)～(14)のいずれかに記載の基板。

[0024] (16) 前記基板が、特定の一つまたは複数の組成の領域部分の表面に選択的に、金属を堆積する前に、アルカリ性水溶液で前処理されてなる前記(1)～(15)のいずれかに記載の基板。

[0025] (17) 前記(2)～(16)のいずれかに記載の基板を用い、選択的に堆積させた金属の一部が未反応の金属として残してなる部分を電極として備えることを特徴とする半導体素子。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、表面に周囲とは異なる組成の領域部分を有する基材表面の、特定の一つまたは複数の該組成の領域部分の表面に選択的に、金属を堆積し、熱処理を施して、金属が堆積した領域部分の一部で当該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成し、堆積させた該金属の一部を未反応の金属として残した基板は、トランジスタ等の半導体素子に用いた場合、堆積させた該金属の一部を未反応の金属として残した部分を電極とすることにより、ゲート電極およびソース・ドレイン領域の抵抗値を下げることができ、電流効率を上げることが可能な基板となる。

[0027] 特にトランジスタの電極作製において、シリコンとシリコンオキサイドが共存する状態で、特定の無電解ニッケルめっき液を用いると、シリコン上に選択的にニッケル薄膜を形成できる。また、めっき膜と被めっき物の界面も平坦であり、密着性も良好である。

無電解めっきにより、シリコンとシリコンオキサイドが共存する状態で、シリコン上に選択的にニッケル薄膜形成できることにより、従来の選択性の

ないスパッタ法と比較して成膜後の不要部の剥離工程を必要としないことから、プロセス上のメリットが大きい。

また、ソース・ドレイン接合深さと未反応の金属層の厚さを調整することにより、抵抗値を調整することができ、未反応の金属層の厚さを厚くすることにより低抵抗化できる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1] (a) は表面に周囲とは異なる組成の領域部分を有する基材の一例であり、(b) は特定の組成の領域部分の表面に選択的に金属を堆積した基板の一例を示す模式図である。

[図2] 図 1 (b) の基板に熱処理を施した場合の一例を示す模式図である。

[図3] 図 1 (b) の基板に熱処理を施した場合の他の例を示す模式図である。

[図4] 本発明の初期に選択的に堆積した金属の上にさらに金属を堆積させ、金属領域部分どうしをさらに堆積した金属で接続させた場合の一例を示す模式図である。

[図5] 実施例 1 の基板を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 本発明の、表面に周囲とは異なる組成の領域部分を有する基材表面の、特定の一つまたは複数の組成の領域部分の表面に選択的に、金属を堆積してなる基板を図面を用いて模式的に説明する。

図 1 (a) は、表面に異なる組成 1 ～ 4 の領域部分を有する基材の一例であり、図 1 (b) は、特定の一つまたは複数の組成として組成 2、3 にのみ選択的に金属を堆積させた基板の一例である。

[0030] 図 2 及び図 3 に、この基板に熱処理を施した場合の一例を示す。前記金属が堆積した基板を熱処理することにより、金属との接触面から、金属と金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物が形成される。この際、接触面から離れた側の金属は未反応で残っても良く、また、金属と金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物が形成されない金属領域部分を有していても良い。

[0031] 図2においては、組成2上に堆積した金属が全てが、組成2の領域部分を構成する元素との化合物を形成してなる。また、組成2において、金属と、組成2を構成する元素との化合物を形成してなる領域が一部であり、接触面から離れた側の金属が未反応で残っている例を図3に示す。図2、図3においては、組成3上の金属は、組成3を構成する元素との化合物を形成していないが、金属が堆積した全ての領域部分で、全面又は一部が金属化合物を形成していても良い。未反応の金属を選択的に残すことにより、この領域部分の抵抗値を下げることができるので、未反応の金属を残すことが好ましい。

[0032] 図4は初期に選択的に堆積した金属の上にさらに金属を堆積させ、金属堆積部を延長させ、互いに離れた初期に堆積した金属領域部分どうしを、さらに堆積した金属堆積部で接続させた場合の一例を示したものである。

図4においては、熱処理を施す前にさらに金属を堆積しているが、さらに金属を堆積させるのは、熱処理を施した後でもよい。

[0033] 本発明における表面に異なる組成の領域部分を有する基材としては、例えば、トランジスタ（MOS型トランジスタ）に用いる基材が挙げられ、表面に単結晶シリコン、ポリシリコン、化合物半導体、金属、金属のケイ化物、ケイ素の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物等の組成の領域部分を有する基材が挙げられる。このうち金属が選択的に堆積する組成としては、シリコン、ポリシリコン、化合物半導体、金属、金属のケイ化物等であり、金属が堆積しない組成としてはケイ素の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物であることが好ましい。上記化合物半導体としては、InP、GaAs、GaP、GaN、InAs等が挙げられ、金属としてはニッケル、コバルト等が挙げられ、金属のケイ化物としては、ニッケルシリサイド、コバルトシリサイド等が挙げられる。

例えば、表面にシリコンとシリコンオキシサイドの領域部分を有する基材は、シリコンウェハーを酸化して表面にシリコンオキシサイド膜を形成し、エッチング等によりシリコンオキシサイド膜の必要部を残すことにより得ることができる。

[0034] 特定の一つまたは複数の組成の領域部分に選択的に金属を堆積させる方法としては、例えば、無電解めっき方法、レジストでパターニングし保護した後スパッタリングしたり（リフトオフ）、スパッタリングした後レジストでパターニングし保護してエッチングして不要部分を削除したりする方法等が挙げられる。

これらの方法の中で、無電解めっきにより選択的に金属を堆積させることが煩雑な工程を含まないので好ましい。例えば、少なくともシリコンとシリコンオキシサイドの領域部分を有する基材に、特定の無電解めっき液を用いてめっきを行うことにより、シリコンオキシサイドの領域部分には金属を堆積させずに、シリコンの領域部分に選択的に金属を堆積させることができる。

[0035] 上記表面に異なる組成の領域部分を有する基材の特定の一つまたは複数の組成の領域部分の表面に、無電解めっき方法で金属を堆積させる際の無電解めっき液としては、例えば、フッ素化合物、還元剤、及び金属塩を含有し、pH調整剤としてアンモニアを用い、pH 6以上とした水溶液が好ましい。

[0036] フッ素化合物としては、フッ化アンモニウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム等を用いることができるが、フッ化アンモニウムが好ましい。

還元剤としては、ホスフィン酸を用いることにより、Na、Kを含まない液とすることができるので好ましい。また、ジメチルアミンボラン（DMA B）も好ましく用いることができる。もちろんホスフィン酸ナトリウムなどの塩も用いることができる。

[0037] 金属塩としては、コバルト、銅、ニッケル、それらの合金等の塩が挙げられ、ニッケル塩が好ましい。ニッケル塩としては、一般的な無電解ニッケルめっき液に使用される水溶性ニッケル塩を使用することができる。例えば硫酸ニッケル、塩化ニッケル、次亜リン酸ニッケル、などが挙げられる。

Si上ではめっき時に交換反応が生じるとSi基板が50nm程度侵食され、ボイドが発生する。このめっき時に侵食におけるボイド発生がなく界面を平坦とするためにはアンモニアによりpH 6以上に調整すること、及びフッ素化合物の共存が必要となる。pHは6～10が好ましく、7～9がより

好ましい。これによりSiの侵食が少なく、置換・還元めっきが可能となる。

[0038] 本発明の無電解めっき液には、必要に応じてポリカルボン酸またはその塩を加えることができる。ポリカルボン酸またはその塩としては、クエン酸またはその塩が好ましい。クエン酸等の分子内に複数個のカルボキシル基を有するポリカルボン酸を加えることによりシリコン面が平滑となる。ポリカルボン酸は、シリコンに吸着するためシリコンとニッケル等の金属の置換反応を温和にするために、局部的に置換反応が進まず、結果的に平坦なシリコンとめっき膜の界面にすることができると考えられる。ただし、添加量が多すぎると速度が速く安定性が不安となる。

[0039] その他必要に応じて酒石酸、グリシン、マロン酸等の安定剤、反応促進剤、界面活性剤などを含有することができるが、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属を含んでいないことが望ましい。半導体デバイスではナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属を含むものは汚染の原因となり、リーク電流の発生や金属汚染による酸化膜破壊が生じるので好ましくない。

[0040] これらのめっき浴の成分は、通常用いられている濃度の範囲で用いることができる。例えば、ホスフィン酸は0.01~1mol/L、好ましくは0.05~0.5mol/L、フッ素化合物は0.1~5mol/L、好ましくは0.5~2mol/L、金属塩は0.01~0.5mol/L、好ましくは0.05~0.2mol/L、ポリカルボン酸は0.02~1mol/L、好ましくは0.1~0.4mol/L含有することが好ましい。

[0041] めっき方法としては、前記基材を、前処理として、pH12以上のアルカリ水溶液により脱脂処理を行った後、上記無電解めっき液を用いて無電解めっきを行う。このときめっき液の温度は50~90℃が好ましく、60~80℃がより好ましい。また、めっき時間は0.5~5分、好ましくは1~3分である。

本発明のめっき方法により、シリコン上に200nm以下の薄膜を形成することができる。さらには100nm以下の薄膜とすることもでき、微細化

が可能である。

- [0042] 前処理としては、アルカリ水溶液により脱脂処理を行うことが好ましい。フッ酸系やマンガン系のエッチャントではなくアルカリ水溶液を用いることにより、酸化膜の剥離や損傷を与えることがないため良好なシリコンオキシサイドとシリコンの選択性を発現することが可能となる。従来のフッ素系やマンガン系のエッチャントを用いると、選択的めっき薄膜を形成することが難しい。脱脂処理に用いるアルカリ水溶液としては、リン酸系のアルカリ脱脂剤が好ましい。半導体デバイスではナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属を含むものは汚染の原因となり、リーク電流の発生や金属汚染による酸化膜破壊が生じるのでこれらのアルカリ金属を含むアルカリを用いるのは好ましくない。リン酸系のアルカリ脱脂剤としては、例えば建浴でpH 12.0～12.5である日鉱金属株式会社製クリーナーSTを好ましく用いることができる。

また、基材を予めアルカリ水溶液で前処理することにより、選択的にめっき薄膜を形成できると同時に、めっき膜の均一性が良好となる。

- [0043] 無電解めっきによる選択性の発現は、従来の選択性がないスパッタ法と比較して成膜後の不要部の剥離工程を必要としないことから、プロセス上のメリットは大きい。

- [0044] 選択的に金属を堆積させた後に行う、熱処理としては、金属が堆積した領域部分の一部又は全てで当該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成する温度でよく、例えば、不活性ガス雰囲気中、1000℃で数秒から数十分間行えばよく、反応の程度により、より低温の300～800℃で行ってもよい。

堆積した金属との化合物を形成する基材表面領域部分の組成としては、単結晶シリコン、ポリシリコン、金属、金属のケイ化物等が挙げられる。また、基材表面領域部分の組成が、化合物半導体の場合は、金属との化合物を形成しにくく、金属は未反応で残る。堆積させた金属の一部を未反応の金属として残した部分をトランジスタのゲート電極として用いることにより、ゲー

ト電極の抵抗値を下げることができる。従って、目的によって残す金属の量を調整することにより、ゲート電極の抵抗値を調整することができる。

[0045] ソース電極やドレイン電極がゲート電極と同じ素材を使用している時は、同時に選択的に金属を堆積させ、電極を形成しても構わない。熱処理をして、金属が堆積した領域部分の一部で該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成し金属の一部を未反応の金属として残すことにより、ソース・ドレイン電極の抵抗値を下げるすることができる。目的によって前記金属と金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成した部分（ソース・ドレイン接合深さ）と未反応の金属層の厚さを調整することにより、抵抗値を調整することができ、未反応の金属層の厚さを厚くすることにより低抵抗化できる。

[0046] 前記初期に金属を堆積した基板表面領域部分に、更に金属を堆積させ、金属堆積領域部分を延伸させ、互いに離れた初期に金属を堆積した基板の表面どうしを、更に堆積した金属堆積部で接続させる方法としては、無電解めっき方法が挙げられる。無電解めっきの時間を長くとり、側方への膜成長を利用することにより、互いに離れた初期に金属を堆積した基板の表面どうしを接続することができる。無電解めっき方法により更に堆積する金属としては、初期に選択的に堆積する金属と同様な金属、即ち、コバルト、ニッケル、銅、またはそれらの合金、もしくはそれぞれを順に重ねて堆積したものが挙げられる。

実施例

[0047] 以下、実施例に基づき本発明を詳述する。

実施例 1

不純物濃度調整等をしたシリコンウェハー上に 1000°C で 1 時間乾燥酸素により酸化してシリコンオキサイド (SiO_2) 膜を形成し、フォトエッチングにより必要部のみを残し、それ以外は除去した。シリコンとシリコンオキサイドの組成の領域部分を有するシリコンウェハーを、リン酸系のアルカリ脱脂剤（日鉱金属株式会社製クリーナー ST）に 60°C で 3 分間浸漬し、

下記組成の無電解ニッケルめっきを用いて無電解めっきを行い、シリコン上にのみ選択的にニッケル薄膜を形成した。選択的にニッケル薄膜を形成した基板を図5に示す。無電解めっきによるニッケル薄膜厚は80nmであり、めっき界面の侵食度も良好であった。次に400℃で30分間不活性ガス雰囲気中で熱処理を施してニッケルとシリコンの化合物を形成した。熱処理後、40nmがシリサイド化していた。

めっき液組成

硫酸ニッケル	0.08mol/L
クエン酸	0.1mol/L
フッ化アンモニウム	0.25mol/L
ホスフィン酸	0.2mol/L
pH	8.0
pH調整剤	NH ₄ OH
浴温度	70℃
浸漬時間	3分間
界面の侵食度	良好

[0048] 実施例2

めっき時間を1分間とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。実施例1と同様にシリコン上にのみ選択的にニッケル薄膜が形成され、熱処理によりニッケルとシリコンの化合物が形成された。無電解めっきによるニッケル薄膜は、60nmであり、めっき界面の侵食度も良好であった。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に周囲とは異なる組成の領域部分を有する基材の、特定の一つまたは複数の該組成の領域部分の表面に選択的に、金属を堆積し、熱処理を施して、金属が堆積した領域部分の一部または全てで当該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成してなる基板。
- [請求項2] 前記基板が、金属が堆積した領域部分の一部で当該金属と、金属が堆積した基材表面領域部分を構成する元素との化合物を形成し、かつ堆積させた該金属の一部が未反応の金属として残ってなる請求項1記載の基板。
- [請求項3] 前記基板にさらに金属を堆積して、初期に選択的に金属を堆積した基板表面領域部分の範囲を超えて、金属堆積部を延伸させることにより、互いに離れた初期に金属を堆積した基板表面領域部分どうしをさらに堆積した金属堆積部で接続させてなる請求項1又は2に記載の基板。
- [請求項4] 前記選択的に金属が堆積する基材表面領域部分の組成が、単結晶シリコン、ポリシリコン、化合物半導体、金属、金属のケイ化物のいずれかである請求項1～3のいずれかに記載の基板。
- [請求項5] 前記選択的に金属が堆積しない基材表面領域部分の組成が、ケイ素の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物のいずれかである請求項1～4のいずれかに記載の基板。
- [請求項6] 前記初期に選択的に堆積する金属、及びさらに延伸させるために堆積する金属が、C o、N i、C u、またはそれらの合金、もしくはそれぞれを順に重ねて堆積したものである請求項1～5のいずれかに記載の基板。
- [請求項7] 前記選択的に堆積する金属が無電解めっきにより堆積されてなる請求項1～6のいずれかに記載の基板。
- [請求項8] 前記無電解めっきが、フッ素化合物、還元剤、及び金属塩を含有し

、pH調整剤としてアンモニアを用い、pH6以上としてなる無電解めっき液を用いてなる請求項7記載の基板。

[請求項9] 前記無電解めっき液が、さらにポリカルボン酸またはその塩を含有させてなる請求項8記載の基板。

[請求項10] 前記ポリカルボン酸またはその塩がクエン酸またはその塩である請求項9記載の基板。

[請求項11] 前記フッ素化合物が、フッ化アンモニウムである請求項8～10のいずれかに記載の基板。

[請求項12] 前記無電解めっき液が、アルカリ金属を含有しない請求項8～11のいずれかに記載の基板。

[請求項13] 前記無電解めっき液の金属塩の金属がNiである請求項8～12のいずれかに記載の基板。

[請求項14] 前記無電解めっき液で金属が堆積する基材表面領域部分が単結晶シリコンまたはポリシリコンである請求項8～13のいずれかに記載の基板。

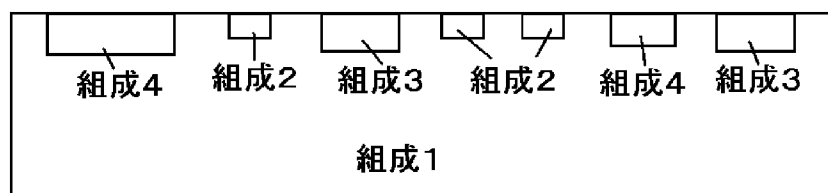
[請求項15] 前記無電解めっき液で堆積させた金属の厚みが200nm以下である請求項8～14のいずれかに記載の基板。

[請求項16] 前記基板が、特定の一つまたは複数の組成の領域部分の表面に選択的に、金属を堆積する前に、アルカリ水溶液で前処理されてなる請求項1～15のいずれかに記載の基板。

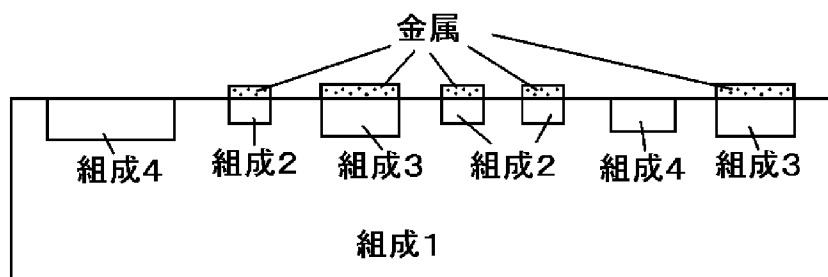
[請求項17] 請求項2～16のいずれかに記載の基板を用い、選択的に堆積させた金属の一部が未反応の金属として残してなる部分を電極として備えることを特徴とする半導体素子。

[図1]

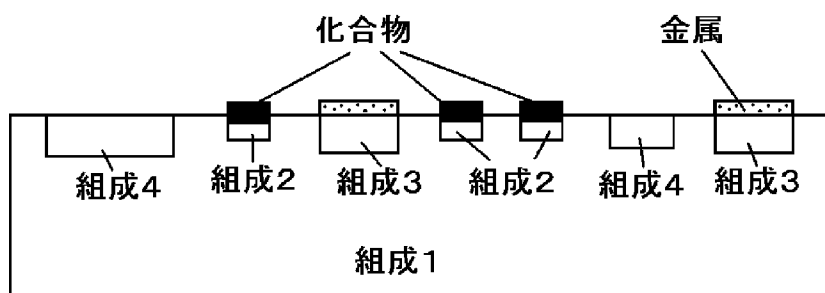
(a)



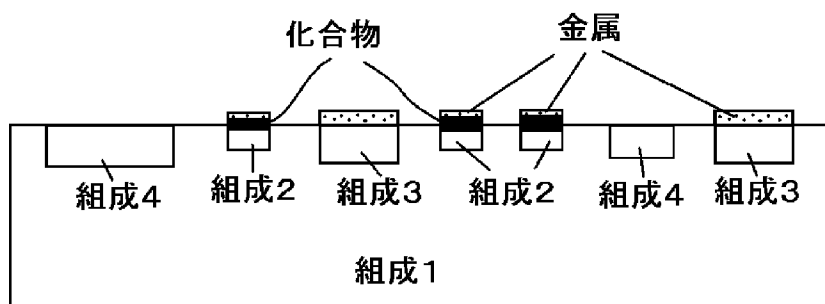
(b)



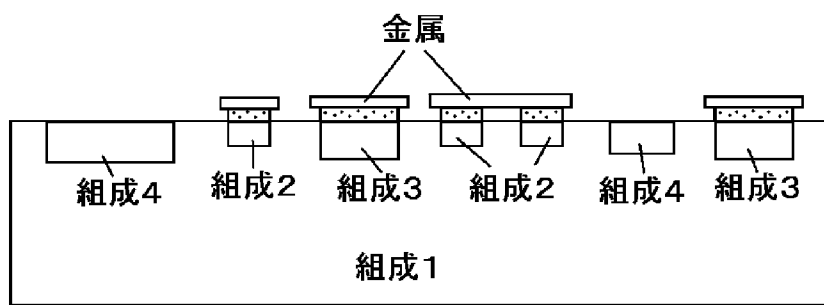
[図2]



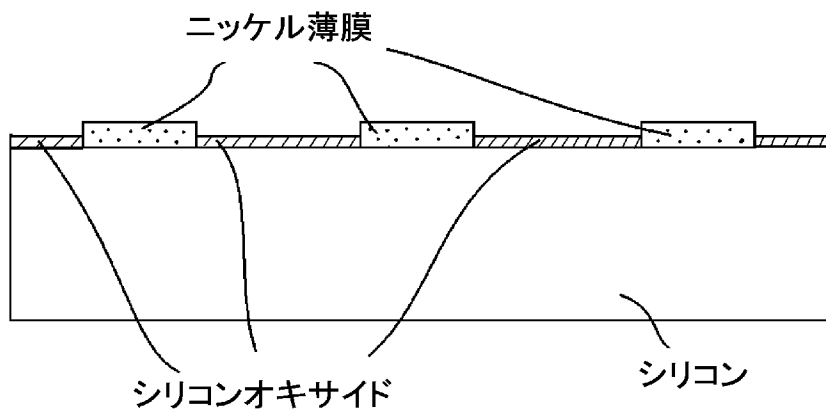
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/28(2006.01)i, C23C18/16(2006.01)i, C23C18/31(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L29/417(2006.01)i, H01L29/423(2006.01)i, H01L29/49(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/28, C23C18/16, C23C18/31, H01L21/288, H01L29/417, H01L29/423, H01L29/49

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 51-024176 A (New Nippon Electric Co., Ltd.), 26 February, 1976 (26.02.76), Full text (Family: none)	1-17
A	WO 06/065221 A1 (Polymer Kompositer I Goteborg AB.), 22 June, 2006 (22.06.06), Examples & JP 2008-523253 A & US 2008/0206474 A1	1-17
A	JP 2005-336600 A (Alps Electric Co., Ltd.), 08 December, 2005 (08.12.05), Examples (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2009 (03.08.09)

Date of mailing of the international search report
18 August, 2009 (18.08.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-073843 A (Hiroshima-Ken), 12 March, 2003 (12.03.03), Examples (Family: none)	1-17
A	JP 04-180573 A (Nippon Hyomen Kagaku Kabushiki Kaisha), 26 June, 1992 (26.06.92), Page 3, lower left column to page 4, upper right column (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/28(2006.01)i, C23C18/16(2006.01)i, C23C18/31(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L29/417(2006.01)i, H01L29/423(2006.01)i, H01L29/49(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/28, C23C18/16, C23C18/31, H01L21/288, H01L29/417, H01L29/423, H01L29/49

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 51-024176 A (新日本電気株式会社) 1976.02.26, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	WO 06/065221 A1 (ポリマー コンポジター イー エーテボリ アクチボラゲット) 2006.06.22, 実施例 & JP 2008-523253 A & US 2008/0206474 A1	1-17
A	JP 2005-336600 A (アルプス電気株式会社) 2005.12.08, 実施例 (ファミリーなし)	1-17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村岡 一磨

4 L

3 4 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-073843 A (広島県) 2003. 03. 12, 実施例 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 04-180573 A (日本表面化学株式会社) 1992. 06. 26, 第 3 頁左下欄ー第 4 頁右上欄 (ファミリーなし)	1-17