金属クラスターを形成核とするナノ構造のエッチング加工

金山 敏彦^{*1}・多田 哲也^{*1}・古賀 健司^{*2}

(受理1998年11月9日, 掲載決定1999年1月9日)

Etching Fabrication of Nanostructures Using Metal Clusters as Formation Nuclei

Toshihiko KANAYAMA^{*1}, Tetsuya TADA^{*1} and Kenji KOGA^{*2}

^{*1}(Joint Research Center for Atom Technology, National Institute
for Advanced Interdisciplinary Research 1-1-4 Higashi, Tsukuba 305-8562)

^{*2}(National Institute for Advanced Interdisciplinary Research 1-1-4 Higashi, Tsukuba 305-8562)

(Received November 9, 1998, Accepted January 9, 1999)

1. はじめに

微細な構造をシリコンウェーハなどの基板の表面に加工する技術は、半導体集積回路を始めとする様々な最先端産業で製造工程の根幹となっている。その中で加工形状を決める役割を担っているのが、リソグラフィ技術で、紫外線や電子ビームの照射で感光性の材料にパターンを形成し、それをマスクにプラズマを用いたエッチングで下地材料を削るというプロセスを取る。過去20年以上にわたってリソグラフィ技術は絶えざる進展を続け、今では、 $0.1\mu\text{m}$ という寸法までもが開発のターゲットになっている。しかし、この壁を越えて、数10 nm以下の構造、つまりナノ構造をリソグラフィで加工しようとする、多くの本質的な困難が現れる。

そこで、リソグラフィで形状を焼き付ける代わりに、自己組織的あるいは自己形成的にナノ構造を作る方法が盛んに研究されている。これには、単に集積回路の密度の向上という以外に、量子力学的なサイズ効果などを利用して、新たな現象を生み出そうというねらいが、原動力となっている。中でも、化合物半導体のエピタキシャル成長で、ひずみの効果などで結晶粒が自発的に形

成されるのを利用するのが、代表的な例¹⁻³⁾である。このような自己形成的な方法では、均一な大きさのナノ構造を指定した位置に作製できるかが、解決すべき課題となっている。また、エアロゾルの金属微粒子を基板上に降り積もらせ、これをマスクにエッチングすることも試みられている⁴⁾。しかし、この場合には、金属微粒子の大きさをそろえる必要がある上に、小さな微粒子はそれ自体がエッチングで削られやすいので、高精度な加工には向かないと言う本質的な欠点がある。

ここで紹介するのは、ナノ構造の自己形成的な加工方法の一種である。この方法は、Si基板上に置いた金属のクラスターがプラズマエッチング中に凝縮核として働き、大きさのそろったエッチングマスクが自己形成されるという現象に基づく⁵⁾。これを使うと、プラズマエッチングという微細加工の標準的な手法で、直径10 nm程度のSiの円柱を加工できる⁵⁻⁷⁾。以下では、形成されるナノ構造の大きさが、始めに核となる金属クラスターの大きさではなく化学種で決まること、また、電子ビームリソグラフィで金属クラスターを並べ、指定した位置にナノ構造を形成できることを示し、形成の機構を議論する。

2. ナノ構造のエッチング形成プロセス

ここで取り上げるのは、図1のようなナノ構造の形成プロセスである。材料は通常のシリコンウェーハで、は

^{*1} アトムテクノロジー研究体, 産業技術融合領域研究所 (〒305-8562 つくば市東 1-1-4)

^{*1} 電子技術総合研究所に併任 (〒305-8568 つくば市梅園 1-1-4)

^{*2} 産業技術融合領域研究所 (〒305-8562 つくば市東 1-1-4)

図1 金属クラスターを用いたSiナノ円柱のエッチング形成プロセス。

図2 Heガス中蒸発法で形成した銀クラスターを堆積し、エッチングしたSiウェーハ表面のSEM写真。試料を40°傾けて撮影。

じめに、金や銀などの金属クラスターを表面上に堆積しておく。次に、これを、 SF_6 ガスのプラズマでエッチングする。この時、試料温度やエッチングガス圧力などエッチング条件を最適化しておくと、予め堆積した金属クラスターの周辺部分のみがエッチングされずに残り、大きさのそろったSiの柱が形成できる。われわれは、図のような電子サイクロトロン共鳴（ECR, Electron Cyclotron Resonance）マイクロ波プラズマを用いている。エッチング時の、 SF_6 の圧力は約 1×10^{-2} Paで、250 Wのマイクロ波でプラズマを生成する。試料を乗せた電極には5 W程度の高周波（13.56 MHz）を印加し、約30 Vの自己バイアスを発生させてプラズマからイオンを引き込む。エッチング中は液体窒素で試料を -130°C 付近に冷却しておく。

図3 形成したSi円柱の透過電子顕微鏡像と電子線回折パターン。(001)ウェーハをエッチングして形成した円柱を、(110)方向から観察した。これに対応して、Siの(110)方向に対応する格子像と回折パターンが見える。

図2は、銀のクラスターを堆積した後で、ECRエッチングしたSi表面の走査電子顕微鏡（SEM）写真である。直径20 nmで高さ $0.1 \mu\text{m}$ のほぼ大きさのそろったSiの円柱が形成されている。銀クラスターは、いわゆるガス中蒸発法で、即ち200~1000 PaのHeガス中で銀を加熱蒸発させて形成し、Heの気流でSi基板まで輸送して堆積した⁹⁾。

図3は、形成したSi円柱の透過電子顕微鏡写真である。この円柱は、(100)ウェーハを用いて形成したので、それに対応するSi結晶の(110)方向に対応する格子像が明瞭で、作製した構造が実際に単結晶のSiで構成されていることが分かる。表面の汚染層を除いて、この写真では結晶欠陥は見られない。

3. ナノ構造の形成機構

以上のように、表面上に堆積した金属クラスターが核となって、Siの10 nm オーダの円柱が加工できる。とすると、金属クラスターは、単にエッチングマスクの役割を果たしているというのが、もっとも単純な説明である。しかし、次に述べるように、この説明は当たっていない。その理由は、図4のように、形成される円柱の大きさが、もともなったクラスターの大きさと直接の関係を持たないことである。

図4では、クラスターの平均粒径は、ほぼ1.5 nm前後であるのに対し、これを用いて形成されたSi円柱は5~30 nmとはるかに大きな直径を持つ。また、Si円柱の直径は、クラスターの大きさよりも、クラスターの金属種によって変化する。例えば、金クラスターを使うと

図4 Si 基板上に堆積した金属クラスターの直径分布とそれを用いて形成した Si 円柱の直径の分布. クラスター径は透過電子顕微鏡で, 円柱径は SEM で評価した. クラスターの金属種と Si 円柱の平均直径は, それぞれ, (a)金, 8.9 nm, (b)銀, 19 nm, (c)銅, 24 nm, (d)鉄, 19 nm である.

平均径8.9 nm の, 銀クラスターでは19 nm の Si 円柱が形成される. このことは, 金属クラスター自身がエッチングマスクとして作用しているのではないことを示している. さらに, 10 nm 前後の加工を行っていることを考えると, 形成された Si 円柱の大きさはよくそろっていると言える. 例えば, 金クラスターの粒径のばらつきは, ± 1 nm 以上あるにも関わらず, 円柱径の標準偏差は1.5 nm に留まっている.

このようにクラスターの粒径とは無関係に, 大きさのそろった構造が形成されるのは, どんな機構によるのだろうか. これを考えるのに, ナノ円柱の形成がエッチング温度に敏感なことが鍵になる. Si 円柱が形成できるのは, エッチング中の基板温度が $-130 \pm 5^\circ\text{C}$ である時に限られる. 一方, エッチング温度が -140°C の時にはエッチングは進行しない. 逆に, -120°C の時には, 全面が一様にエッチングされてしまう. このことから, 円柱の形成は, 図5の機構に基づくと考えている. エッチング中の基板温度を下げて行くと, エッチング反応の生成物が基板表面に凝縮してエッチングが妨害され, ついにはエッチングが起こらなくなることが知られている⁹⁻¹¹⁾. ナノ円柱が形成できるのは, ちょうどエッチングが停止するよりも少し高い温度に限られる. このときには, エッチングガスの反応生成物が Si 表面よりも金属クラスターに凝縮しやすく, クラスターにのみ部分的に凝縮してエッチングマスクを形成する. エッチング温度が低すぎれば, Si 表面の全面に凝集物が形成されてしまうので, エッチングが進行しない. 逆に, 温度が高

図5 金属クラスターを形成核とするエッチングマスクの自己形成機構.

いと, クラスターにも十分な凝集が起こらないので, 全面が均一にエッチングされてしまう. この凝縮マスクを作っている物質は, エッチングガスの反応で生成された重合体 S_xF_y だと推定している. SF_6 自体の蒸気圧は, -130°C で約10 Pa で, エッチング中の圧力 10^{-2} Pa に比べて大きく, 凝縮は起こらない. これに対し, 例えば S_2F_{10} の蒸気圧は -130°C で 10^{-3} Pa, -120°C で0.1 Pa と, 図5のような凝縮を起こす条件を満たしている.

クラスターの構成金属により, 円柱の大きさが異なることは, クラスターと凝縮物との反応性の差異が, マスク形成に影響を与えることを意味している. 銀と金を比

較すると、銀はエッチングガスの成分であるSあるいはFと化合物を形成する反応性が、金よりも大きい。この反応性の差と、できた化合物の結合エネルギーの差により、銀クラスターが金クラスターよりも、大きな凝縮物を作る。現に、硫化物を例に生成エネルギーを見ると、 Au_2S は分解しやすい化合物であるのに対し、 Ag_2S は33 kJ/mol、 Cu_2S は80 kJ/mol、 FeS は100 kJ/molと、図4の直径変化と同じ傾向を示す。一方で、形成される円柱径のばらつきが小さいという結果は、凝縮の停止機能が働き、自己形成されるマスクの直径を一定に保っていることを示唆している。この機構の詳細はまだ明らかではないが、マスクの大きさは、プラズマエッチング中のクラスターの周りへの凝縮とイオンや電子の衝撃による脱離の平衡で決定されているはずである。この平衡を通じて、金属クラスターの凝縮核としての強さが、マスクを決めた大きさにする効果を持つのであろう。何がマスクの大きさを決めているのかははっきりすれば、円柱径のばらつきを図4よりも小さくすることにも、可能性が開ける。

4. クラスターサイズの効果

次に、形成されるSi円柱の径が、もともになるクラスターの大きさに本当に依存しないことを確認しておこう。このために、サイズを選別した銀クラスターイオンをSi表面に堆積し、ECRエッチングを行った。この銀クラスターは、Heガス中で銀蒸気を凝集させて形成したもので、Heプラズマを通過させてイオン化し、電気的に加速した後、飛行時間法(TOF)で質量選別し、最終的に所定のエネルギーまで減速して基板に堆積している¹²⁻¹⁴⁾。

図6は、大きさが200原子から600原子の銀クラスターを500 eVの運動エネルギーで堆積させ、その後にエッチングした表面のSEM写真である。この様に、クラスターの大きさを変えると、円柱の径よりも、形成の効率が変化する。銀クラスターの大きさが200原子の時には、円柱は形成されないが、300原子のクラスターになると、円柱が形成されはじめ、400原子では形成効率が高まる。この振る舞いをまとめたのが、図7である。銀クラスターの大きさが300原子付近に、円柱を形成する下限が存在するのが見て取れる。クラスターの大きさが600原子以上になると、円柱の密度は実験精度の範囲内で、堆積したクラスターの密度と同じになり、ほぼすべてのクラスターがエッチングマスクを形成する能力を獲得するようになる。

一方、円柱の直径は、銀クラスターの大きさにほとんど依存しない。銀クラスターそのものの直径は2 nm程

図6 質量選別した大きさが(a) 600, (b) 400, (c) 300, (d) 200原子の銀クラスターイオンを500 eVでSi基板上に堆積し、エッチングして形成したSi円柱のSEM写真。

図7 質量選別した大きさが200～4000原子の銀クラスターイオンを堆積し、エッチングして形成したSi円柱の密度(●)と平均直径(■)。イオン電流値から見積もったクラスターの堆積量も示す。

度なので、この場合にも円柱径は、クラスター自体よりも大きく、図5の凝縮物によるマスクの自己形成機構を裏付けている。このように、クラスターの大きさを制御しなくとも、一定の大きさの円柱を加工できることは、実用上、極めて有用である。

以上のように、エッチングマスク形成の凝縮核となりうる銀クラスターの大きさには、300原子程度の下限が存在する。しかし、この大きさを境に、銀クラスターの特性が変化し、小さなクラスターがSあるいはFとの反応性を失うとは、考えにくい。一つの可能性として、小さすぎるクラスターは、SやFとの反応や、プラズマからのイオンあるいは電子照射で破壊されてしまうことが考えられる。現に、後で述べるように、鉄クラスターは、金や銀クラスターよりもエッチングの耐性が強く、エッチング時の直流バイアスを増し、イオンの加速エネルギーを大きくして、高く切り立った円柱を加工するの

図8 電子ビームリソグラフィーで金属クラスターを配列してSi円柱を指定した位置に形成するプロセス。

図9 図8のプロセスで銀クラスターを配列したSi表面のSEM写真。

に利用できる。このように、形成効率も、クラスターの大きさだけでなく金属種の影響を受ける。逆に、マスクを形成できるクラスターの大きさに下限値が存在することは、ウェーハ表面上のごく微小な金属汚染などでは円柱が形成されないことを意味する。このことは、この自己形成的な加工プロセスを制御可能なものとしている点で重要である。

5. 電子ビームリソグラフィーを用いた規則構造の形成

これまで述べてきた例では、Si円柱がランダムに形成されていた。もし、凝縮核となる金属クラスターをねらった場所に配置できれば、位置を指定して円柱を形成できるはずである。図8に示す電子ビームリソグラフィーを用いたプロセスで、これを実現できる¹⁵⁾。ここでは、厚さ50 nmのPMMA (poly-methyl-methacrylate) レジストに電子ビームで窓開けし、0.1 nm程度の厚さに金属を蒸着した後に、PMMAを除去し、窓以外の部分に付着した金属を取り除く（いわゆるリフトオフ法）。

図10 電子ビームリソグラフィーで金クラスターを配列して形成したSi円柱の規則列のSEM写真。傾斜角は40°。

こうすると、基板表面で金属原子が拡散し凝集するおかげで、窓の領域にのみ金属クラスターを形成することができる。図9は、このプロセスで銀クラスターを配列したSi表面のSEM像である。この例では、電子ビームリソグラフィーで描画した窓の直径は、ほぼ30 nmでその中に、ほぼ1個ずつ、銀クラスターが形成されている。このように、領域を限定しておく、室温で蒸着しただけで金属原子が表面拡散し、効率よくクラスターを形成できる。同じようにして金や鉄などのクラスターもSi表面に並べることができる。しかし、よく見ると、1つの窓の中にクラスターが2つできてしまっている所もある。これを減らすには、金属原子の蒸着量を最小限にすることが重要である。

金クラスターを配列しエッチングした結果が図10で、直径約10 nmのSiの円柱が0.1 μm 間隔で形成されている。ほぼ1本ずつ柱が並んでいるが、所々に2本組になっているところも見られる。このように規則的に配列した金クラスターを使うと、形成されたSi円柱径の標準偏差は1.3 nmと、図4のランダムな配置の値よりも、ばらつきが小さくなっている。この理由は、クラスターの間隔が一定になったことにより、図5の凝縮機構で自己形成されるマスクのサイズがそろったことだと考えている。

鉄クラスターを使うと、そのエッチング耐性の高さを利用して図11のように、直径が20 nmで高さ280 nmの円柱を0.1 μm 間隔に規則正しく配列した構造を加工できる。ここでも、円柱径のばらつきは、ランダムな配置の場合よりも小さい。この背の高い円柱を加工するために、エッチング中の高周波電力を0.64 W/cm²にして自己バイアスを ~ 40 Vに増すと共に、他の例よりも長い時間（2分間）、エッチングした。このように、鉄クラ

図11 電子ビームリソグラフィーで鉄クラスターを配列して形成したSi円柱の規則列のSEM写真。傾斜角は40°。

スターのエッチング耐性が高いのは、鉄と硫黄が広い組成比にわたって安定な化合物を形成できることに関係していると推定している。ここで示したプロセスを使うと、リソグラフィーではなく金属クラスターの種類で円柱の径を制御できるため、図10や11で紹介したように電子ビームリソグラフィーの解像度を超える加工を行えるのが特長である。

6. ま と め

基板上に堆積した金属クラスターがプラズマエッチング中にエッチングマスクを自己形成する凝縮核として働くことを利用し、直径10 nm程度のSiの柱を加工できることを述べた。形成される構造の大きさは、クラスターの金属種で制御でき、クラスターの大きさには依存しない。このため、電子ビームリソグラフィーで金属クラスターを配列させることで、リソグラフィーの解像度を超えた加工を実現できる。

このプロセスは、ナノ構造の大きさと位置の制御という、自己形成法に対する2大要求を満たしている。プラズマエッチングという標準的な加工手法を用いていて、他の加工プロセスとの組み合わせが容易だという特長も

併せ持つ。今後、様々な目的のナノ構造の作製に活用されることを期待している。

謝 辞

質量選択した銀クラスターを堆積して頂いた Univ. Birmingham, U.K. の Prof. R. E. Palmer のグループに謝意を表する。本研究の一部は NEDO から ATP への委託に基づいて行われた。

〔文 献〕

- 1) R. Notzel, J. Temmyo and T. Tamamura: *Nature* **369** (1994) 131.
- 2) J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida and Y. Arakawa: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1421.
- 3) M. Yazawa, K. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa and K. Hiruma: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2051.
- 4) A. Wiedensohler, H-C. Hansson, I. Maximov and L. Samuelson: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 837.
- 5) T. Tada, A. Hamoudi, T. Kanayama and K. Koga: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2538.
- 6) T. Tada, T. Kanayama, K. Koga, P. Weibel, S. J. Carroll, K. Seeger and R. E. Palmer: *J. Phys. D: Applied Physics*, **31** (1998) L21.
- 7) T. Kanayama and T. Tada: *Materials Chemistry and Physics* **54** (1998) 238.
- 8) K. Koga and H. Takeo: *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996) 4092.
- 9) C. B. Mullins and J. W. Coburn: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 7562.
- 10) J. W. Coburn: *Appl. Phys.* **A59** (1994) 451.
- 11) S. Tachi, K. Tsujimoto and S. Okudaira: *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 616.
- 12) I. M. Goldby, L. Kuipers, B. von Issendorff and R. E. Palmer: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2819.
- 13) S. J. Carroll, P. Weibel, B. von Issendorff, L. Kuipers and R. E. Palmer: *J. Phys. Condens. Matter Letters* **8** (1996) L617-L624.
- 14) G. M. Francis, I. M. Goldby, L. Kuipers, B. von Issendorff and R. E. Palmer: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, No. 5 (1996) 665.
- 15) T. Tada and T. Kanayama: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B16** (1998) 3934.