自己集積化ナノリソグラフィを利用した Si ナノホールアレイ形成と Cu 埋め込み

近藤 英一^{a,*}, 玉井 架^a, 松村 道雄^b

^a山梨大学 工学部 (〒 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11)

^b大阪大学 太陽エネルギー化学研究センター (〒 560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

Formation of Si Nano Hole Arrays Using a Self-assembled Nanolithography Mask and Cu Fill of the Array

Eiichi KONDOH^{a,*}, Kakeru TAMAI^a and Michio MATSUMURA^b

^aFaculty of Engineering, University of Yamanashi (4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511)

^bResearch Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University (1-3, Machikaneyamacho, Toyonaka-shi, Osaka 560-8531)

To fabricate a Si nanohole array, a Ag dot array was patterned on Si using nanolithography with self-assembled polystyrene nanoparticles as a mask, followed by Ag-catalytic etching. The Ag dots were triangular, approximately 80 nm on a side. The nanoholes had an approximately 60-nm-diameter circular cross-section. The nanohole depth was 2-3 μm . The Si nanoholes were filled with Cu by supercritical fluid chemical deposition using bis(diisobutylmethanate)copper ($\text{Cu}(\text{dibm})_2$) as a precursor.

Keywords : Nanoholes, Nanolithography, Supercritical Fluids, Polystyrene Nanosphere

1. 緒 言

Si 集積回路製造技術の微細化は極限に至りつつあり、最先端技術の適用は可能としても製造コストが極めて高くなり、用いられる製品群も限られてしまう。一方、情報機器の多様化・高速化・低消費電力化の要求はますます増大している。そのため、面積あたりの集積度向上と、回路配線短縮による高速化を目的とした三次元集積化技術が必要となった。代表的な技術として貫通配線技術がある。これは、Si チップを貫通する Cu 電極により相互接続するものである。現在の貫通孔は数十 μm 径でアスペクト比が 1 前後のものが多く、その形成にはドライエッチングが、また Cu の充填にはめっき法が用いられている。将来的には、Si 集積回路内部配線のようなサブミクロンで高アスペクトの貫通孔が要求されると考えられる。一方、一般に実装・後工程では低コスト化が要求される。したがって、ドライエッチングを用いない簡便な Si 孔の形成技術、さらに、めっきを凌駕する Cu 埋め込み技術も必要になると思われる。

そこで、本研究ではウェットプロセスで形成した Si ナノホールに Cu 充填を行うこととした。Si ナノホール形成技術には、貴金属の触媒ナノ粒子を用いた手法を^{1,2)}を採用した。これは Si (100) ウェハに垂直に、高アスペクト開孔するウェットエッチング技術である。同法では貴金属ナノ粒子を無電解析出により担持させることが多いが、位置制御が難し

い。本研究では前処理としてポリスチレン (PS) 粒子集積化を利用したナノリソグラフィ手法³⁾によって触媒を整列させ、ナノホールパターンアレイを形成することを試みた。また、ナノホールアレイへの Cu 充填には、めっき法に比べてはるかに埋め込み性が優れている超臨界流体中堆積法^{4,5)}を採用した。本報では、以上の研究の結果について述べる。

2. 実 験

2. 1 集積粒子マスキングと Ag ドットアレイ形成

ポリスチレン粒子懸濁液は Duke Scientific Corporation 製の粒子径 360 nm のもので、純水で 0.1 wt% に希釈して用いた。基板は p-Si (100) ウェハ片である。表面を 1M の NaOH 溶液で親水化した後、上記の懸濁液に浸漬し、一定速度で引き上げた。引き上げ速度は 2.5 $\mu\text{m/s}$ 、引き上げ角は 45° である。

2. 2 触媒付与と Si ナノホールエッチング

触媒金属には Ag を用いた。Ag は真空蒸着で厚さ約 20 nm の薄膜として堆積した。その後、ジクロロメタンにより PS 粒子を溶解除去した。得られた Ag パターンについては次章に記載する。この試料を、HF 5.0 M, H_2O_2 0.9 M 溶液中でエッチング処理し、Si ホールを開孔した。エッチングは室温とし特に温度調整は行わなかった。

2. 3 Cu 充填

Cu 充填には、バッチ式超臨界流体堆積法⁵⁾を用いた。原料には bis(diisobutylmethanate)copper (CAS 17653-77-9, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{CuO}_4$, $\text{Cu}(\text{dibm})_2$) を用い、容器に対して 25 mg/mL で配合した。堆積温度は 230 °C、保持時間は 15 min、堆積圧力 (全圧) は 10 MPa、

* E-mail : kondoh@yamanashi.ac.jp

還元用の水素の分圧は 0.8 MPa である。

3. 結果と考察

3. 1 Ag パターンの形成

図 1 (a) に Ag 蒸着前すなわち PS 粒子整列後の試料表面、図 1 (b) に Ag 蒸着後の試料表面、図 1 (c) に PS 粒子除去後の試料表面の SEM 写真を示す。図 1 (c) では、PS 粒子がマスクとなり三角形の Ag パターンが規則的に配列している様子がわかる。この三角形は、一辺約 80 nm の正三角形に近い形状であった。

図 1 (a) の PS 粒子についてスケールバーから直径を読み取りその平均を求めたところ 345 nm であった。SEM のスケールバーと PS 粒子公称径のどちらを正とするかは注意が必要であるが、SEM 像で形状や大きさを評価するのが簡便であるので、ここでは $d=350\text{ nm}$ とし最密充填の PS 粒子間がつくる非占有部(隙間)の幾何学について考えてみることにする。

Ag パターンの間隔は $d/\sqrt{3}$ で与えられこの場合約 200 nm である。図 1 (c) から同じく平均値を求めると約 215 nm であり 5% 程度大きい。図 1 (a) からわかるように PS 粒子同士は完全に密着しているわけではないので、その影響であると考えられる。

PS 粒子の作る隙間の面積は、 $(\sqrt{3}-\pi/2)d^2/4$ であり 5200 nm^2 と求められる。得られた Ag 形状はやや辺のくぼんだ三角形であるが、単純に三角形と考えて面積を求めると概ね $1500\sim 5500\text{ nm}^2$ の範囲でばらついたものの、最大値の 5500 nm^2 は上記概算値に等しい。PS 粒子同士が完全に密着していないと面積は大きくなり、PS 粒子による Ag 蒸気の陰影効果は面積を減少させる。このような理由により大きさがばらついたのであろう。

以上から、PS 粒子の自己整列と Ag 蒸着を組み合わせると周期的な Ag パターンを作成可能であることを確認した。

3. 2 Si ナノホールアレイの形成

Ag パターン付き基板をナノホールエッチング処理した後

Fig. 1 SEM micrographs of a polystyrene nanolithography pattern before (a) and after (b) Ag evaporation, and obtained Ag dot array (c).

の基板断面 SEM 写真を図 2 に示す。基板表面に垂直にナノホールが形成されていることがわかる。またホールの間隔には周期性がみうけられるようである。今回の観察断面は劈開して得ており完全な平面ではない。ホールパターンを劈開すると、断面はホール間、ホールの断面、あるいはホールの一部などさまざまに通る。(付言すれば、断面研磨してもホールのみを完全に縦断する面を得ることは困難である。)そのため、劈開観察面から直感的にホールの周期性の有無を判断すると誤る可能性がある。

そこで、図 2 の AA' 線上でホール間隔を計測し、累積数分布図を作成した。これを図 3 に示す。周期性があれば特定のホール間隔で累積頻度値は増加することになる。図 3 をみると、観察した視野では 750 nm 付近、980 nm 付近、1200 nm 付近などの発生頻度が高い。幾何学的な考察を行うと、Ag 粒子の間隔を $a=215\text{ nm}$ としたとき、ホールの間隔は $\sqrt{3}a\approx 370\text{ nm}$ 、 $2a=430\text{ nm}$ 、 $\sqrt{13}a\approx 770\text{ nm}$ 、 $\sqrt{21}a\approx 980\text{ nm}$ 、 $2\sqrt{7}a\approx 1140\text{ nm}$ となり(図 4)、図 3 に示した SEM 観察の結果を概ね説明できると思われる。なおホール深さは最大約 $3\text{ }\mu\text{m}$ であった。SEM 像にはこれより浅いものが多数みられるが、それは上記のように劈開面が必ずしもホール断面を

Fig. 2 Cross-sectional SEM micrograph of Si nanoholes. The inset shows top view of nanoholes.

Fig. 3 Cumulative histogram of nanohole spacings measured on A-A' line of Fig. 2.

Fig. 4 Schematic diagram of the Si nanohole or Ag dot spacings.

通っていないためである。

表面はかなり荒れていたため、周期配列を確認しやすかった部分のみを選んで図2中の差し込み図に示す。六角形の周期配列が確認できる。ホールは直径約60 nmの円形であり、アスペクト比としては50程度が得られたことになる。Agパターンは三角形であったので、パターン中央の厚く堆積したAgのみが実効的に円形の触媒粒として働いたのか、あるいはエッチング中に粒状にAgが凝集したのであらうと考えている。なお底部に触媒粒子が残存しているとの例が報告されているが^{1),2)}、今回のAg触媒の場合SEM断面観察した限りでは残存は明瞭には確認できなかった。

3.3 Si ナノホールアレイへのCu埋め込み

Cu埋め込みを行った試料を劈開し、断面をSEM観察した。SEM像を図5に示す。すべての細孔に埋め込まれているわけではないが、矢印で示した細孔の場合は、途中にくびれも見られるものの2 μm超の埋め込みが達成されている。これはアスペクト比でいえば30以上となる。充填されていない細孔の場合も10 nm程度の細かいCu粒が底部に観察され、流体が到達していることがわかる。

Fig. 5 Cross-sectional SEM micrograph of Si nanoholes after Cu deposition.

超臨界流体中堆積法自体の優れた埋め込み性は、著者らも含め多くの報告がある^{4)~9)}。たとえば、集積回路のビアでは50 nm径・長さ1 μmの構造内への完全充填(アスペクト比=20)⁶⁾や、20 nm径のポラスシリコンに対して1 μm程度(アスペクト比で50)の良好な埋め込み⁹⁾が達成されており、いずれの場合も観察視野内で今回の試料よりもはるかに良好な埋め込み性が得られている。

埋め込み性は堆積条件もちろんであるが、表面の構造や下地材質にも大きく依存する。これには、表面の化学性状によるものと、トポグラフィによるものをあげることができる。超臨界流体中堆積法による金属成長は、金属下地上で優先的に進行することが知られている⁵⁾。Si上では本来成長が起きにくく、また酸化反応を利用したSiナノホールエッチング後には表面酸化により表面の電子供与性は失われていると予想され、Cu堆積・埋め込みは困難になるのであらう。さらに、今回のSiナノホールの場合、表面が比較的荒れていたため細孔内部に比べて表面で核発生がはるかに早く進行し、細孔が閉塞して良好な埋め込みに至らなかったのかもしれない。

4. 結 言

PS粒子集積化プロセスを用いたナノリソグラフィで周期配列Agドット触媒アレイをSi基板上に形成した。その後酸処理によりSiナノホールアレイを形成した。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) Agドットの配列周期性はPS粒子の最密充填配置から期待されるものと一致した。Agドットは一辺80 nm程度の三角形で、幾何学的に期待される大きさよりは小さかった。
- (2) 得られたナノホールアレイは深さ2~3 μmの円管状であった。ナノホールアレイの配列周期性は幾何学的に期待されるものと一致した。ホールは直径約60 nmの円形であり、Agドットの三角形は転写されなかった。
- (3) 超臨界流体中堆積法によりこのホールを2 μm程度までCu埋め込みすることができた。

(Received July 3, 2013 ; Accepted October 8, 2013)

文 献

- 1) K. Tsujino, M. Matsumura ; *Electrochimica Acta*, **53**, 28 (2007).
- 2) C.-L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura ; *J. Mater. Chem.*, **18**, 1015-1020 (2008).
- 3) Y. Masuda, W. S. Seo, K. Koumoto ; *Thin Solid Films*, **382**, 183 (2001).
- 4) M. Matsubara, E. Kondoh ; *J. Surf. Finishing Soc., Jpn.*, **60**, 533 (2009).
- 5) E. Kondoh, H. Katoh ; *Microelectr. Eng.*, **64**, 495 (2002).
- 6) T. Momose, M. Sugiyama, E. Kondoh, Y. Shimogaki ; *Appl. Phys. Expr.*, **1**, 097002 (2008).
- 7) J. M. Blackburn, D. P. Long, A. Cabanas, J. J. Watkins ; *Science*, **294**, 141 (2001).
- 8) X. Ye, Y. Lin, C. Wang, C. M. Wai ; *Adv. Mater.*, **15**, 316 (2003).
- 9) L. Jin, E. Kondoh, T. Oya, B. Gelloz ; *Thin Solid Films*, **545**, 357 (2013).
- 10) A. H. Romang, J. J. Watkins ; *Chem. Rev.*, **110**, 459 (2010).