

# アノード酸化による機能性表面作製技術の開発（第3報）

勝又 信行・柴田 正実\*1

## Fabrication of Microstructure by Anodization

Nobuyuki KATSUMATA and Masami SHIBATA\*1

### 要 約

ガラス上のアルミニウム薄膜をフォトリソグラフィ、アノード酸化、化学エッチングの工程で加工したときの膜厚を計測する手法として電子線マイクロアナライザによる膜厚測定を試みた。あらかじめ、アルミニウム膜厚と特性X線強度の関係を求め、そこから算出した換算式から膜厚を計算した。その結果、フォトリソグラフィ、アノード酸化、化学エッチングにより加工したアルミニウムパターンの中央部の膜厚は、パターン幅約200 $\mu\text{m}$ では40nmと20nm、パターン幅150 $\mu\text{m}$ では20nmと10nmと計算でき、パターンの端部から中央部にむかうにつれて膜厚が増加していることが確認できた。また光学顕微鏡による観察結果から、アルミニウム膜厚が10nmでは光が透過されるのに対し、20nm以上では遮光されることが確認できた。

### 1. 緒 言

新しい表面加工技術として、スパッタリング法で成膜したアルミニウム薄膜に対し、フォトリソグラフィとアノード酸化処理、化学エッチングを組み合わせることで、極めて低いアスペクト比構造を有する凹凸形状が得られることを報告している<sup>1)</sup>。

この技術をガラス上の成膜したアルミニウム薄膜に適用すると、アルミニウム薄膜の膜厚を徐々に変化させたパターンに加工でき、このように加工されたアルミニウム薄膜のパターンは、光の透過特性がパターン端部と中央で異なる、ハーフトーンになっている。このパターンは、エキシマレーザ加工用マスクとして利用できることを報告している<sup>2)</sup>が、このように作製したアルミニウム薄膜は、非常に薄い膜で構成されているため、表面形状測定機では評価しにくく、膜厚を管理することは難しい。

そこで本研究では、アルミニウム薄膜の厚さの変化を予測する手段として、電子線マイクロアナライザによる膜厚測定を試みた。

また前報<sup>3)</sup>では、アルミニウム圧延板の表面加工について報告したが、その際に使用したマスクパターンは幅約0.1mmのマスクパターンであり、このパターンサイズでは、表面加工された形状を肉眼で認識することは難しい。このため、装飾性を高めるためには、より幅の広いパターンでの加工が必要である。そこでより広いパターンの加工に対応するために低電圧でアノード酸化を試

みた結果について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 EPMAによるアルミニウム薄膜の膜厚測定

アルミニウム薄膜の膜厚をEPMAで推定するためには、あらかじめ膜厚を測定したアルミニウム薄膜を数種類用意し、それぞれの薄膜の特性X線強度を測定し、膜厚と特性X線強度の関係を求めることが必要である。膜厚の異なるアルミニウム薄膜は、次の手順で作製した。まずシリコン基板上にスパッタリング装置でアルミニウムを成膜する。次にアルミニウム薄膜上にマスクパターンを形成し、化学エッチングでアルミニウム薄膜の一部を除去する。形成した段差部分の高低差を走査型プローブ顕微鏡(SII株, Nanopics2100)で測定し、アルミニウム薄膜の膜厚を求める。この工程で成膜時間を変えた5種類のアルミニウム薄膜を作製した。次にそれぞれのアルミニウム薄膜を電子線マイクロアナライザ(以下、EPMA)(日本電子株, JXA-8900RL)でライン分析し、特性X線強度を測定した。またバックグラウンドの特性X線強度は、シリコン基板表面での測定結果を用いた。

また膜厚計測用のハーフトーンマスクは、石英ガラス上にアルミニウム薄膜を成膜し、フォトリソグラフィ、アノード酸化、化学エッチングを行い、作製した。

#### 2-2 アルミニウム圧延板表面への陽極酸化条件の検討

アルミニウム圧延板表面への陽極酸化条件は、前報<sup>3)</sup>

\*1 国立大学法人山梨大学

と同様に行った。試料は、市販のアルミニウム圧延板 (A1080, 板厚 0.3mm) を 50×30mm に切断したものをを用いた。圧延加工の影響を低減する目的で、523K で 3.6ks 焼なましを行った。その後、333K に加熱した 10vol% リン酸水溶液に 180s 浸漬して表面を洗浄し、水洗、乾燥した。

この圧延板の表面に、フォトレジスト(東京応化工業株, OFPR-800LB)を塗布し、露光、現像、水洗、乾燥工程により、マスクパターンを作製した。このときのマスクパターンは、直径約 0.3mm の円形マスクを用いた。水洗後の乾燥は、363K に加温したホットプレート上で 300s 行った。

マスクパターン形成後、0.2dm<sup>3</sup> のビーカーを用い、硫酸水溶液、直流電源を用いて定電圧法によるアノード酸化を行った。このときの硫酸濃度は、10, 7, 5, 3%とし、浴電圧は 11 から 15V, 浴温は 293K に設定した。またマスクとアルミニウム界面部分の酸化膜の形成長さ(以下、くさびの長さ)は、表面から光学顕微鏡で観察し、計測した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 EPMA によるアルミニウム薄膜の膜厚測定

図 1 にアルミニウム薄膜の膜厚と特性 X 線強度の関係を示す。このときのアルミニウム膜厚は、アルミニウムの成膜時間を変えて試料を作製し、これを化学エッチングでパターンニングした試料の膜厚を走査型プローブ顕微鏡で測定した値を用いた。アルミニウム膜厚と特性 X 線強度には、高い相関が認められた。この関係を最小二乗法で求めた結果を図 1 に示す。

次にこの関係を用い、パターンニングしたアルミニウム薄膜の膜厚予測を試みた。試料は、石英ガラス上にスパッタリングによりアルミニウム薄膜を形成し、これをマスクパターン形成-アノード酸化-化学エッチングの工程でパターンに加工したものをを用いた。図 2 に前述の工程で作製した石英ガラス上のアルミニウム薄膜パターンの光学顕微鏡観察結果を示す。図 2 はパターン幅 200 μm, 図 3 はパターン幅 150 μm であり、それぞれについて同一箇所です反射像と透過像を観察した。また図 4 にそれぞれのパターンについて、A-A' に相当する部分を EPMA でライン分析し、得られた特性 X 線強度を図 1 の加速電圧 15kV の関係式から計算した結果を示す。

パターン幅 200 μm の場合、パターン中央部の膜厚はパターン A で約 40nm, パターン B で約 20nm と推定でき、パターン端部から中央部で膜厚が連続的に変化しているのが確認できた。このパターンの透過像の観察結果では、パターン A, B のいずれもマスク端部から中央部まで光の

透過量がほぼ同様であることから、この膜厚では、ハーフトーンマスクとして機能させることは難しいと考えられる。一方パターン幅 150 μm の場合、パターン中央部

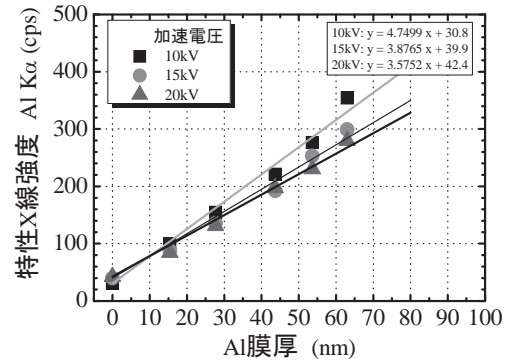
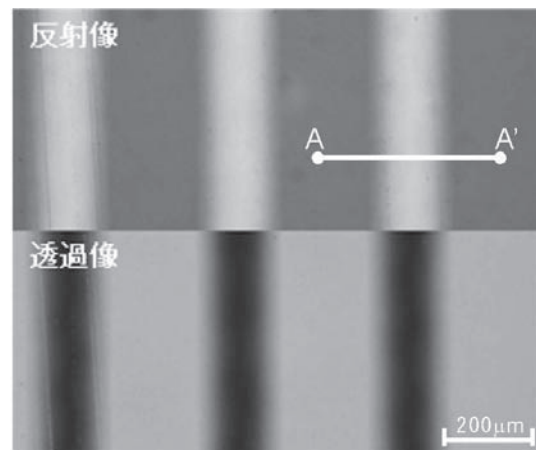
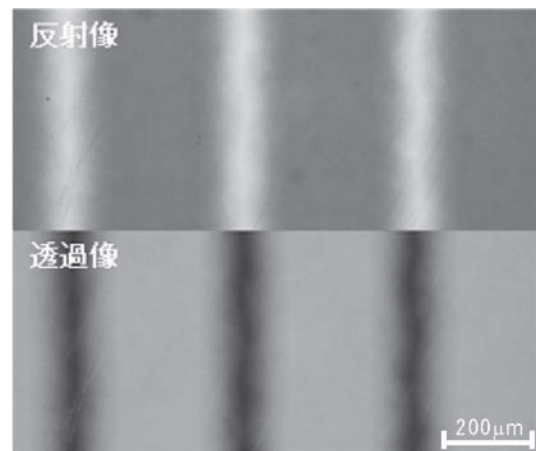


図 1 アルミニウム膜厚と特性 X 線強度の関係



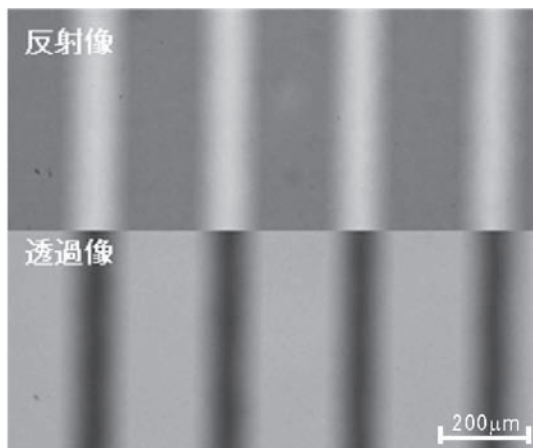
パターン A



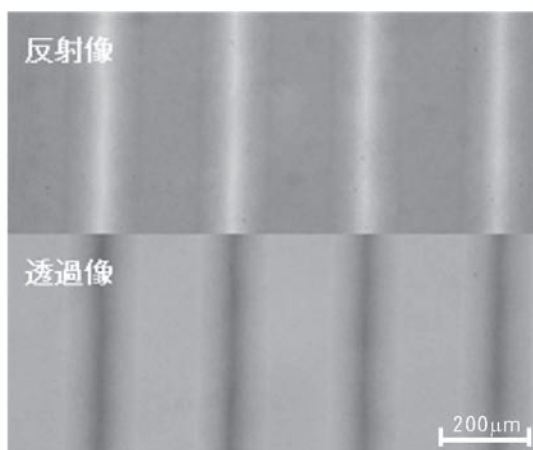
パターン B

図 2 アルミニウムパターン観察結果(1)  
(パターン幅:200 μm)

の膜厚はパターン C で約 20nm, パターン D で約 10nm と推定でき, パターン幅 200 $\mu\text{m}$  と同様にパターン端部から中央部まで膜厚が連続的に変化しているのが確認できた. パターン幅 150 $\mu\text{m}$  の場合, 透過像は, パターン C



パターン C



パターン D

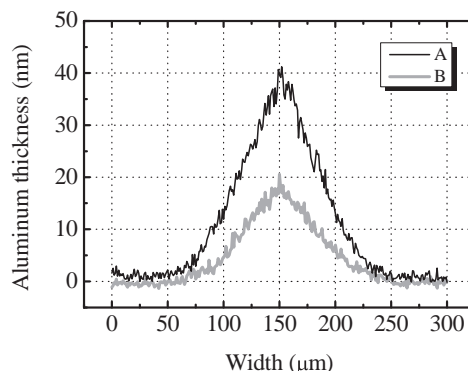
図 3 アルミニウムパターン観察結果(2)  
(パターン幅:150 $\mu\text{m}$ )

では, パターン端部がわずかに光の透過が認められ, パターン D では, パターン中央部でも光が透過している様子が認められた. このパターン C と D の中央部の膜厚の差は約 10nm であることから, ハーフトーンマスクとして機能させるためには, 中央部の膜厚を 10~20nm にすることが必要であると考えられる.

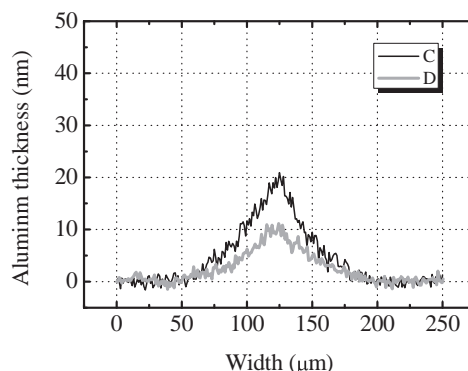
### 3-2 アルミニウム圧延板表面への陽極酸化条件の検討

前報<sup>3)</sup>のアルミニウム圧延板の表面加工では, 硫酸濃度と浴電圧の組合せにより, 同一形状のマスクパターンから高さの異なる突起形状を作製できることを報告している. このときの傾向として, 硫酸濃度と浴電圧を低く設定することでアルミニウムとマスク界面部分にくさび

形に酸化膜を形成させることができる. 図 5 に浴電圧 15V 以下でアノード酸化したときのくさびの形成速度を



(1) パターン幅 150 $\mu\text{m}$  (A,B) 計算結果



(2)パターン幅 150 $\mu\text{m}$  (C,D) 計算結果

図 4 アルミニウムパターンの膜厚計算結果

を示す. くさびの形成速度は, 浴電圧の低下とともに増加し, いずれの硫酸濃度でも 12V で最大になった. 12V から 15V の間では浴電圧の低下とともにくさびの形成速度は大きくなり, これは前報と同様である. また 11V になるとくさびの形成速度は低下したが, これは, 浴電圧の低下に伴い, 酸化膜の形成速度自体が低下したことで, マスクとアルミニウム界面で酸化膜が形成されにくくなったためと考えられる. また硫酸濃度が低くなるにつれてくさびの形成速度は大きくなった. これは, 前報<sup>3)</sup>と同様の傾向であり, パターン幅に合わせて硫酸濃度を調整することが必要であることを示している. 図 5 より, 直径約 0.3mm のマスクパターンを加工するための処理時間は, 硫酸濃度 7%—浴電圧 12V では約 150 秒, 硫酸濃度 5%—浴電圧 12V では約 120 秒である. 前報で浴電圧 16V のときの酸化膜の形成速度は, 硫酸濃度が 7%以下になると 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$  以下になり, 化学エッチング後の高さは酸化膜厚さの 70%前後になることを報告している. このことから, 0.3mm のマスクパターンでは, 処理

宮川 和幸：精密工学会学術講演会春季大会講演論文集， p.161 (2011)

3) 勝又 信行，柴田 正実：山梨県工業技術センター研究報告， No.25， p.103-106 (2011)

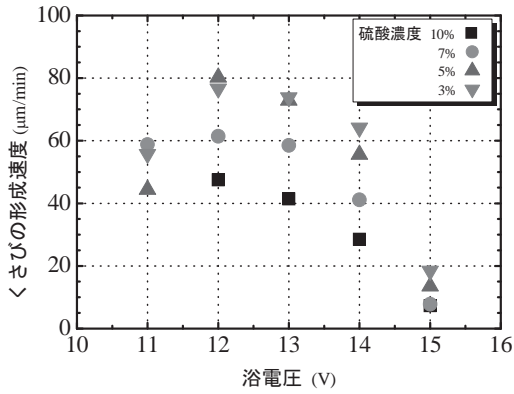


図5 浴電圧とくさびの形成速度の関係

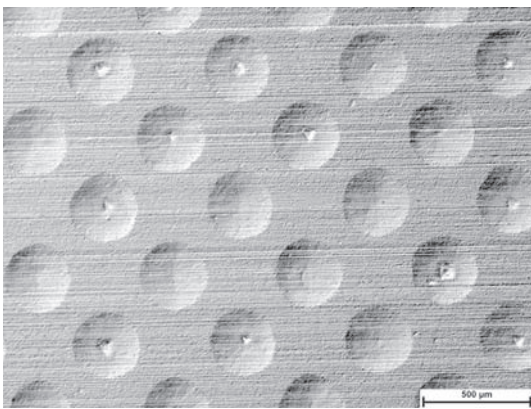


図6 円形パターンによる加工結果  
(硫酸濃度:5%，浴電圧:14V，処理時間:420s)

時間を考慮すると加工後の高さは  $1\mu\text{m}$  以下になる．このような形状でも図6に示すようなパターンに加工できていることが確認できた．

#### 4. 結 言

フォトリソグラフィ，アノード酸化，化学エッチングの工程で加工したガラス上のアルミニウム薄膜の膜厚を計測する手法として電子線マイクロアナライザ(EPMA)による膜厚測定を試みた．その結果，膜厚と特性 X 線強度の関係から算出した関係式を利用することで，数十 nm 以下の膜厚を求めることができた．

またアルミニウム圧延板に表面加工するためのアノード酸化条件として，浴電圧 11 から 15V でのマスク下側の酸化膜の形成速度を求めたところ，くさびの形成速度は浴電圧 12V 付近で最大になった．

#### 参考文献

- 1) 勝又 信行，石田 正文，斎藤 修：表面技術，58，5，p.333 (2008)
- 2) 山田 博之，西村 通喜，吉田 善一，勝又 信行，