

アノード酸化処理による微細構造体作製技術の開発

勝又 信行

Fabrication of Microstructure by Anodization

Nobuyuki KATSUMATA

要 約

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た微細表面加工手法における、アノード酸化膜除去を目的とした化学エッチング条件について検討した。化学エッチングには、リン酸水溶液を用い、エッチング濃度と処理時間の関係について検討し、各濃度における最適なエッチング時間を明らかにした。

また応用技術として、本手法で3次元立体形状に加工したアルミニウム薄膜を、石英ガラスの反応性イオンエッチング用のエッチングマスクに利用することを検討した。この結果、反応性イオンエッチング条件として、処理圧力を制御することでエッチング速度と選択比を制御でき、石英ガラス表面に3次元立体形状を加工できた。

1. 緒 言

筆者らは、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立体形状が得られることを報告した¹⁾。

これは、図1に示すようにスパッタリング法によりシリコンやガラス基板上にアルミニウム薄膜を形成し(工程1)、次いでフォトリソグラフィによりパターンを形成する(工程2)。その後、アノード酸化することで、開口部では酸化膜が形成されるが、それと同時にマスク端部下部へも酸化膜の形成が進む。このときマスク下部に形成される酸化膜の厚さは、マスクの端部から中央部に向かうにつれて減少する(工程3)。さらに化学エッチングにより酸化膜を選択的に除去する(工程4)ことで、アルミニウム薄膜を緩やかな傾斜を有する立体形状に加工する方法である。

以上の工程において、化学エッチング工程は、アノード酸化膜を除去してアルミニウム薄膜を露出させる工程であり、アノード酸化膜とアルミニウム薄膜との選択的エッチングが要求される。このため、化学エッチングの条件設定は、露出したアルミニウム薄膜の形状を整えるために重要である。しかし、これまでにアノード酸化条件については検討してきたが、化学エッチング条件の詳細については検討していない。

そこで本研究では、アノード酸化膜を除去し、アルミニウム薄膜を露出させるための化学エッチング条件について検討した。また本技術で得られるガラス基板上のアルミニウム薄膜による3次元微細構造体の利用分野に

ついて検討するために、化学エッチング後のアルミニウムマスクをエッチングマスクとして石英ガラスの反応性イオンエッチングを試み、このときのエッチング条件としてRF出力、処理圧力の影響について検討した。

2. 実験方法

2-1 化学エッチング条件の検討

スパッタリング法により、Siウェハ上に膜厚約150nmのアルミニウム薄膜を形成した。この薄膜上に、フォト

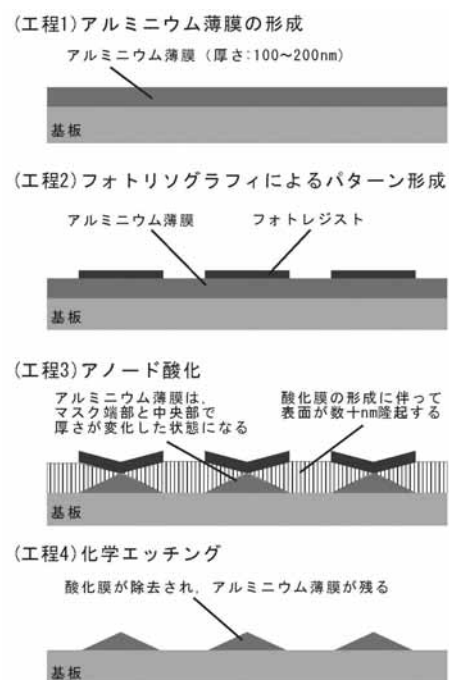


図1 表面加工模式図

レジスト（東京応化工業株製，OFPR-800LB）を用い，マスク部寸法が約200 μm の格子状のマスクパターンを作製した。

マスクパターン形成後，2% H_2SO_4 水溶液でアノード酸化を行い，化学エッチングを行った。化学エッチングは，表1に示すエッチング条件で行い，処理時間ごとのエッチング状況を光学顕微鏡と電子線マイクロアナライザで評価した。

2-2 ドライエッチング加工

石英ガラスの反応性イオンエッチングは，平行平板方式の反応性エッチング装置（株サムコインターナショナル研究所製，RIE-200L）を用い，加工ガスには CHF_3 を用いた。エッチング特性を把握するために，ガス流量を一定とし，RF出力と処理圧力を変化させた場合のエッチング速度と選択比を調査した。表2にドライエッチング条件を示す。加工後の表面形状の評価は，光学顕微鏡と走査型プローブ顕微鏡（SII・ナノテクノロジー株製，Nanopics2100）で行った。石英ガラスのエッチング速度は，各エッチング条件で15minエッチングしたときの石英ガラス表面の凹凸形状を計測し，このときの最大高低差を加工量とし，算出した。また石英ガラスとアルミニウムマスクの選択比（以下，選択比）は，アルミニウムマスクの形状をあらかじめ非接触表面形状測定機で測定し，このアルミニウムマスクが完全に消耗するまでエッチングしたときの石英ガラスの加工量を計測し，算出した。

3. 結果および考察

3-1 化学エッチング条件の検討

図2にアノード酸化後のアルミニウム薄膜表面の観察結果を示す。図2のA，A'は開口部に，Bはマスク部に対応する。化学エッチングによるAl，Oの除去効果は，図2のA-A'ラインを電子線マイクロアナライザでライン分析し，評価した。図3にリン酸添加量5ccで化学エッチングしたときのライン分析結果を示す。図3に示すように化学エッチング時間の増加とともに，開口部では，Al，Oのいずれの特性X線が減少していることから，アノード酸化膜が除去できていることがわかる。一方，マスク中央部でのAlの特性X線強度は，マスク開口部と比較し減少量は少なくなっている。この傾向を調査するため，マスク開口部でのAl，Oとマスク部のAlの特性X線強度と化学エッチング時間との関係をまとめた結果を図4に示す。図4に示すように，化学エッチング時間の経過とともに開口部，マスク部でのそれぞれ特性X線は減少している。リン酸添加量5ccでは80秒で，リン酸添加量10ccでは60秒，リン酸添加量20ccでは45

秒で，開口部のAl，Oの特性X線がほとんど検出されなくなっている。このことは，酸化膜が除去されていることを示している。一方，マスク部でのAlの特性X線は，いずれの添加量の場合でも，エッチング時間の経過とともに減少したが，その傾向は，開口部と比較し，緩やかである。また，添加量10cc，20ccの場合では，開口部でアノード酸化膜が除去される時間が経過するとマスク部でのAlの特性X線強度も急激に減少した。これと併せて，マスク部に残存していたアルミニウム薄膜のパターン寸法も急激に減少した。このことから，エッチング時間の超過は，露出させるアルミニウム薄膜の厚さとパターン寸法を大きく減少させるため，適切なエッチング時間の設定が必要である。

この化学エッチング工程において，アノード酸化膜とアルミニウム薄膜では，化学エッチングの状況が異なった原因は，次のように考えることができる。通常，アノード酸化膜は，多孔質構造をとり，この多孔質構造とアルミニウムの境界には，バリア型構造と呼ばれる緻密な酸化膜が存在することが知られている。化学エッチング工程では，開口部の多孔質の酸化膜を溶解させることが

表1 化学エッチング条件

| | |
|-------------|-----------|
| イオン交換水 (mL) | 100 |
| リン酸添加量 (mL) | 5, 10, 20 |
| 液温 (°C) | 60 |
| 処理時間 | 0~100秒 |

表2 ドライエッチング条件

| | |
|-------------|------------------------|
| RF周波数 (MHz) | 13.56 |
| RF出力 (W) | 180, 210, 240 |
| ガス流量 (sccm) | CHF_3 : 30 |
| 処理圧力 (Pa) | 3.3, 5.0, 6.7, 8.3, 10 |

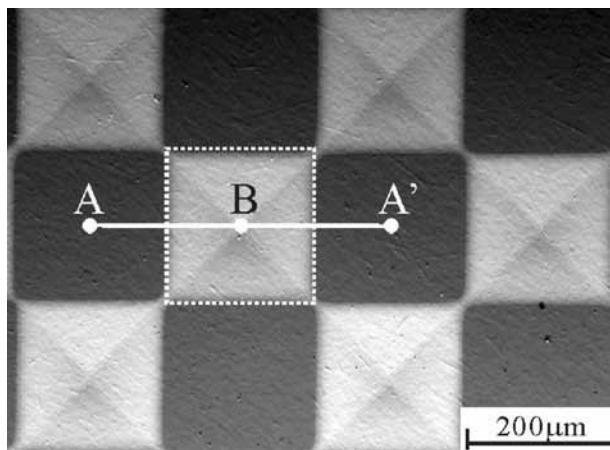
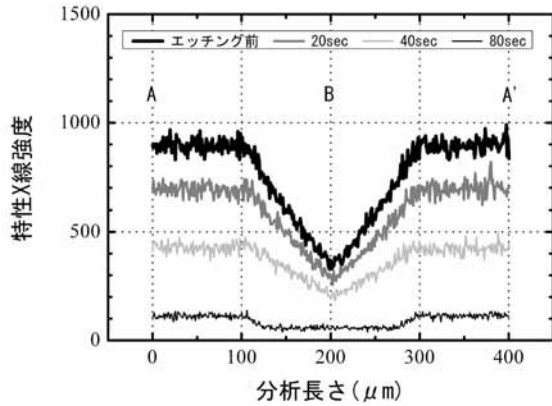
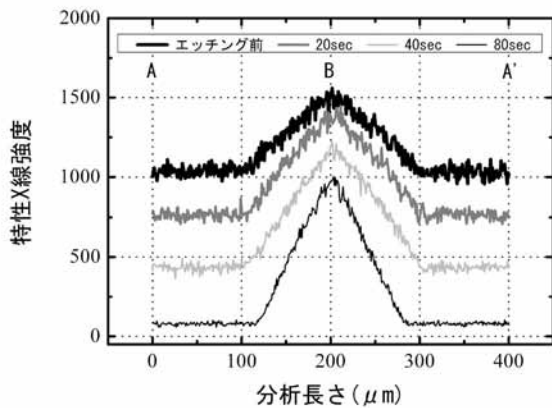


図2 アノード酸化後の表面観察結果

必要であり、これに必要なエッチング時間は、多孔質構造のセル壁を溶解する時間に相当すると考えられる。また多孔質酸化膜とアルミニウムの境界に形成されるバリア型構造は、緻密な酸化膜であることから、多孔質部分と比較し、溶解しにくいと考えられ、この溶解しにくい緻密層がアルミニウム表面を覆っているため、化学エッチング速度に差を生じ、アルミニウム薄膜を立体形状に形成できたと考えられる。



(A) O K α 分析結果



(B) Al K α 分析結果

図3 EPMAによるライン分析結果

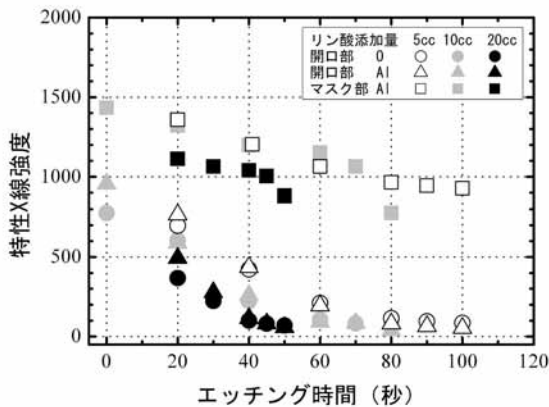


図4 エッチング時間と特性X線強度の関係

以上のことから、アノード酸化膜を選択的に除去し、アルミニウム薄膜を露出させるための化学エッチング条件として、リン酸濃度と処理時間を適切に選択する必要があることが明らかになった。

3-2 アルミニウム薄膜をマスクとした石英ガラスのドライエッチング加工

アルミニウム薄膜をエッチングマスクとしたときの石英ガラスの反応性イオンエッチング条件について検討した。反応性イオンエッチングに使用したマスクは、パターン寸法100 μm 、高さ約100nmのアルミニウムマスクである。石英ガラスの反応性イオンエッチング条件について基礎的な知見を得るために、ガス流量条件を一定とし、RF出力と処理圧力を変化させたときのエッチング速度を図5に、選択比を図6に示す。

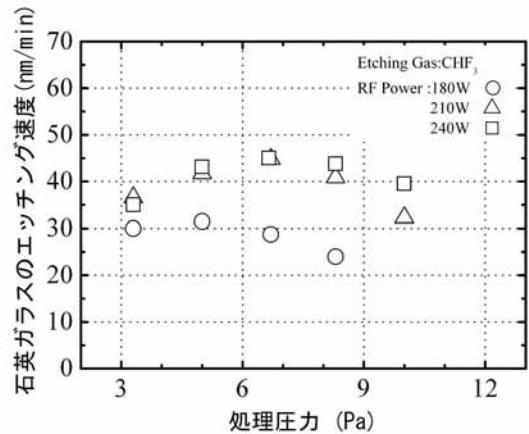


図5 処理圧力と石英ガラスのエッチング速度の関係

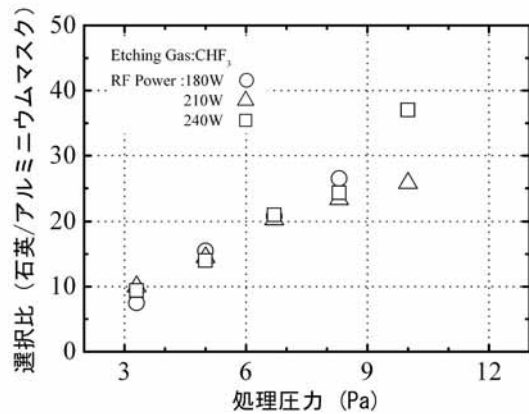


図6 処理圧力と選択比の関係

エッチング速度は、RF出力180Wの場合、処理圧力5.0Paで約32nm/minが得られ、8.3Paでは約24nm/minまで低下した。また10Paでは加工面に堆積物の付着が多くなり、ほとんど加工されなくなった。またRF出力210W, 240Wの場合、エッチング速度は、処理圧力6.7Pa

で約45nm/minが得られ、それ以上の処理圧力では低下した。

選択比は、いずれのRF出力においても処理圧力の増加とともに増加した。各RF出力での選択比は、RF出力180Wの場合、処理圧力3.3Paから8.3Paの間で約7.5から27まで増加し、210Wの場合では処理圧力3.3Paから10Paの間で約10から26であった。また240Wの場合、処理圧力3.3Paから10Paの間で約10から37まで増加した。

図5に示したようにRF出力を180Wから210Wに増加させることで、エッチング速度は大きく増加した。これは、RF出力を増加させることでプラズマ密度が高まり、Fラジカルやイオン衝撃が活発化したためと考えられる。また石英ガラスのエッチング速度が処理圧力6.7Pa以上で低下した原因は、SiO₂などの加工ではイオン衝撃が重要であり、処理圧力が増加することで試料に照射するイオンエネルギーが小さくなったためと考えられる¹⁰。

以上のことから、アルミニウムマスクを用いて石英ガラスを反応性イオンエッチングするうえで、RF出力と処理圧力の設定が、エッチング速度、選択比に大きく影響することが明らかになった。

3-3 3次元立体形状の評価

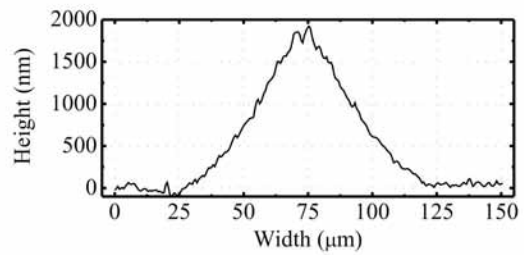
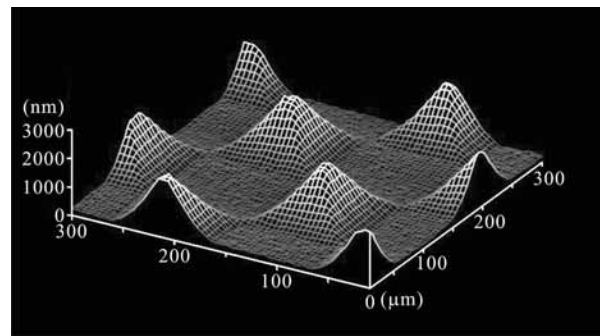
図7に四角錐形ならびに円錐形マスクを用い、RF出力210W、処理圧力6.7Paで加工した石英ガラスの表面形状測定結果を示す。図7に示すように加工後の表面形状ならびに断面形状は、アルミニウムマスクの形状を反映し、それぞれ底辺長さ約100μm、高さ約1900nmの四角錐形と直径約100μm、高さ約1900nmの円錐形である。

以上のことから、同一形状のアルミニウムマスクを用いて、反応性ドライエッチングを行う際に処理圧力を制御することでエッチング速度と選択比を制御でき、マスクパターンの形状が石英ガラス表面に転写できることが確認できた。

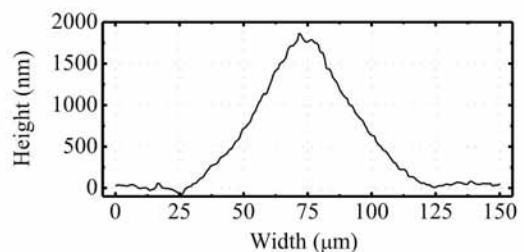
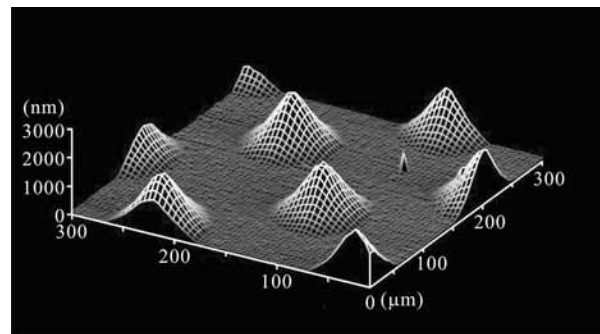
4. 結 言

フォトリソグラフィとアノード酸化、化学エッチングを用いた表面加工において、化学エッチング条件について検討した。また応用技術として、石英ガラス加工用のドライエッチングマスクとしての利用について検討し、次のことが明らかになった。

- (1) アノード酸化膜を選択的に除去し、アルミニウム薄膜を露出させるための化学エッチング条件として、リン酸濃度と処理時間を適切に選択する必要があることが明らかになった。
- (2) 加工したアルミニウム薄膜をエッチングマスクとして石英ガラスをドライエッチング加工した結果、RF出力と処理圧力を制御することでエッチング速



(A) 四角錐加工例



(B) 円錐加工例

図7 石英ガラスの表面加工例

度と選択比を制御できることが明らかになった。またアルミニウムマスクの形状は石英ガラス表面に転写され、石英ガラス表面に3次元立体形状を加工できた。

参考文献

- 1) 勝又 信行, 石田 正文, 斎藤 修: 表面技術, Vol.59, No.5, p.333 (2009)