

電解処理法による微細構造体作製技術の開発

勝又 信行・石田 正文

Fabrication of Microstructure by Anodization

Nobuyuki KATSUMATA and Masafumi ISHIDA

要 約

フォトリソグラフィとアノード酸化処理を用いた表面加工において、マスク作製条件とAl薄膜の下地層がマスク下部での酸化膜形成状況に与える影響について調査した。その結果、フォトレジストの種類により、マスク下部での酸化膜の形成状況が異なることが明らかになった。またAl薄膜と基盤の間に薄膜の密着力を向上させるために形成したTi層の有無や膜厚によってもマスク下部の酸化膜の形成状況が変化することが明らかとなった。

作製した3次元立体形状の応用分野について検討するために、Al薄膜をエッチングマスクとしてドライエッチングを行った結果、基盤表面に3次元微細形状を加工することができた。

1. 緒 言

筆者らは、スパッタリング法で成膜したAl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凹凸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Al薄膜を形成し(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(2)。その後、アノード酸化することで、開口部で酸化膜が形成されると同時にマスク部にも酸化膜が形成される。このときマスク下部に形成される酸化膜の膜厚は、マスク端部から中央部に向かうにつれて減少し、表面に緩やかな傾斜を有する起伏形状が形成される(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ことで、Al薄膜を凸型形状に加工する(4)方法である。

この表面形状が形成される機構は、アノード酸化処理で生じる酸化物の体積膨張を利用するものである。またこのアノード酸化処理においてアノード酸化膜は、マスク下部方向に数十～数百 μm の範囲に形成される現象が認められている。このマスク下部の酸化膜の形成を利用することで、表面の隆起状態が変化し、特徴的な形状を得ることができる。このため、表面に形成される凹凸形状を制御するためには、マスク下部の酸化膜の形成に関わる諸条件について検証する必要がある。

そこで本研究では、このマスク下部の酸化膜形成に関する基礎的な調査を行う目的で、マスク作製条件とAl薄膜の下地層の影響について調査した。

また本技術で得られるSiやガラス基板上的Al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、Al薄膜をエッチングマスクとしてSi基板のドライエッチング加工を行い、得られた表面形状の評価を行った。

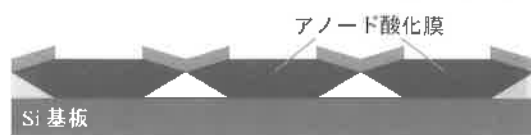
(1) Al薄膜形成



(2) マスク形成



(3) アノード酸化



(4) 酸化膜除去



図1 表面加工の模式図

2. 実験方法

2-1 Al薄膜の作製

被加工物となるAl薄膜の成膜には、カルーセル型マルチターゲット高周波マグネトロンスパッタリング装置(アネルバ製 T.-350S-C)を使用した。基板材料には、約40×60mmに割断したSi基板と約76×52mmのスライ

ドガラスを、ターゲット材には99.99wt%Alと99.99%Tiをそれぞれ用い、スパッタリングガスには、Arガス(99.999mass%)を用いた。またSi基板とAl薄膜間に薄膜の密着性向上を目的として、Ti薄膜を約10nm成膜した。Al薄膜の膜厚は、成膜時間により制御し、目標膜厚を150nmとした。作製したAl薄膜上にフォトリソスト(東京応化製 OFPR-800, OFPR-800LB)を用いてマスク部寸法100~200 μ mのマスクパターンを形成した。このときフォトリソストの塗布にはスピコートを用い、回転数を33.3s⁻¹に設定した。またプレベークおよびポストベークはホットプレート上で行い、設定温度363K、保持時間はそれぞれ50s、180sとした。マスクパターン形成後、基板を約15×40mmの大きさに4分割し、実験に供した。

2-2 アノード酸化処理

Al薄膜のアノード酸化処理は、既報¹⁾と同様にして行った。アノード酸化処理後、光学顕微鏡による表面観察と電子線マイクロアナライザ(EPMA:日本電子製JXA-8900RL)による元素分析を行い、アノード酸化膜の形成状況を調査した。

2-3 ドライエッチング加工

ドライエッチングは、あらかじめアノード酸化と酸化膜除去を行ったSi基板に対して行った。エッチング装置は、RIE-200I。(サムコインターナショナル研究所製)を、エッチングガスはCF₄とO₂を混合したものを用い、処理圧力3.3Pa、RF出力120Wの条件で行った。

3. 結果

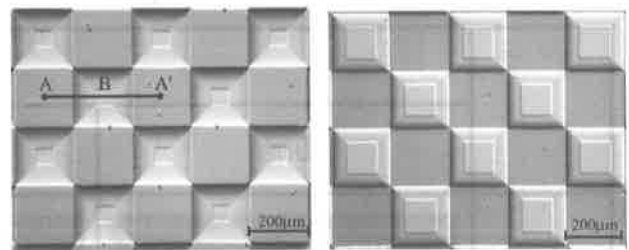
3-1 マスク作製条件がアノード酸化挙動におよぼす影響

マスク下部での酸化膜の形成状況に対するフォトリソスト作製条件の影響を調査するために、それぞれのフォトリソストについて、ポストベーク温度363K、ポストベーク時間180秒とし、マスクパターンを作製した。その後、アノード酸化処理を120秒行った。

図2にそれぞれのフォトリソストでマスクを作製し、アノード酸化処理した試料の光学顕微鏡観察結果を示す。図2において、AおよびA'は開口部に、Bはマスク部にそれぞれ対応する。図2の表面観察結果より、マスク部には陰影のついた状態となっていることから、マスク下部にも酸化膜の生成が起きていることが確認できた。

この酸化膜の生成状況を調査するために、図2中A-A'部分をEPMAによりO(酸素)のライン分析を行った。この結果を図3に示す。

図3より、Oの特性X線強度は、マスク端部から中



(A) OFPR-800 (B) OFPR-800LB

図2 試料表面観察結果例
(浴電圧:15V, 処理時間120秒)

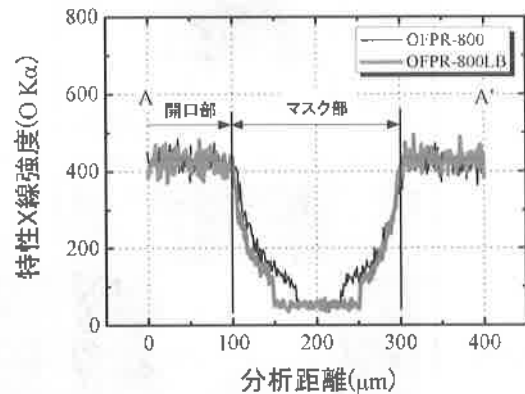


図3 EPMAによるライン分析結果

央部にかけて緩やかに減少する傾向を示した。この時のマスク下部での酸化膜の形成範囲は、OFPR-800を用いたときで約78 μ m、OFPR-800LBでは約52 μ mであり、それぞれの酸化膜の形成速度は、約38 μ m/min、約26 μ m/minと算出できた。このことからフォトリソストの種類により、アンダカット生成速度は異なることが明らかとなった。

以上のことから、フォトリソグラフィとアノード酸化を利用したAl薄膜の表面加工において、フォトリソスト作製条件は、マスク下部での酸化膜形成に影響を与える因子であることが明らかとなった。

3-2 Ti層がアノード酸化挙動におよぼす影響

本研究では、Al薄膜の下地層の密着性を向上させるためにTi薄膜を約10nm形成しているが、このTi層もAl薄膜と同様にアノード酸化されることが考えられ²⁾、マスク部でのアノード酸化挙動に影響を与えている可能性がある。そこで、このことについて検討するために、次の実験を行った。まず、基板材料にスライドガラスを用い、(1)Ti層を形成しない場合、(2)10nm形成した場合、(3)20nm形成した場合の3種類の試料に対し、それぞれAl薄膜を150nm成膜し、OFPR-800でマスクを形成し、アノード酸化処理を行った。この時の浴電圧は15V、処理時間を240、360sに設定し、試料ごとに表面状態を光学顕微鏡で観察した。この表面観察結果を図

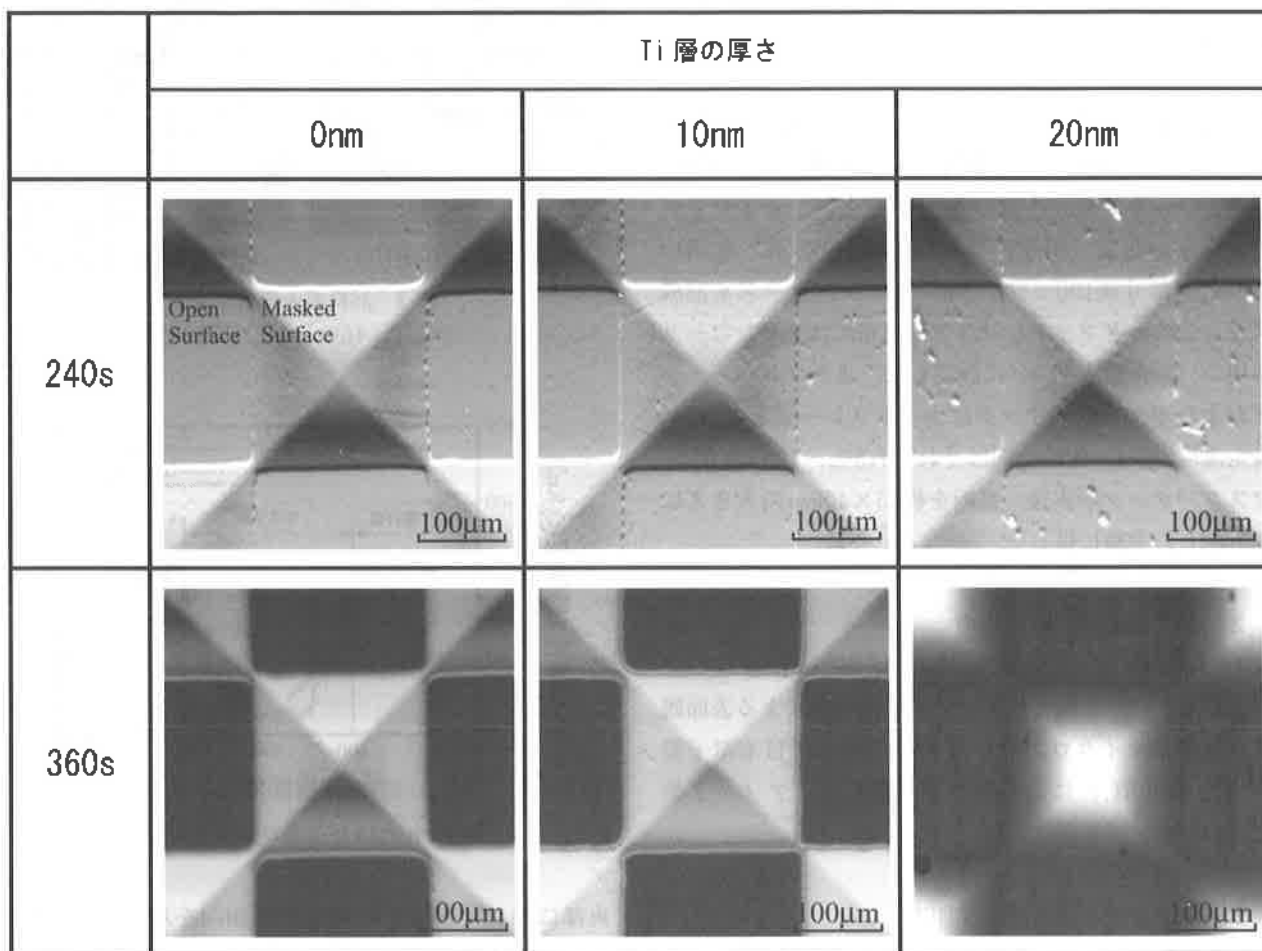


図4 アノード酸化処理後の試料表面観察結果
(浴電圧：15V，処理時間240s，360s，基板：スライドガラス)

4に示す。またアノード酸化処理中の電流値の挙動を測定した結果を図5に示す。

図4より、処理時間240sでは、Ti層の膜厚によらず、いずれの試料でもマスク端部から中央部にかけて陰影のついた状態になっており、マスク下部にも酸化膜が形成されていることが確認できた。一方、処理時間360sになると、Ti層を形成しない試料と10nm成膜した試料では、マスク形状が維持されているのに対し、20nm成膜した試料では、マスク下部に対応する部分のAl部分が縮小していることが確認できた。このことは、図5に示した時間-電流曲線から説明することができる。Ti層を形成しない試料と10nm成膜した試料では、ほぼ同様の時間-電流値の挙動を示し、処理時間約270sでAl薄膜が厚さ方向に全てアノード酸化され、そのためにマスクを形成した部分と電極部分が通電しなくなり、マスク下部のAl薄膜は、アノード酸化されずにパターン形状を維持した状態で360sまで経過したと考えられる。ここで、電流値が処理時間約240sと約270sの2カ所で急激に低下しているのは、基板中央部と端部でAl薄膜の膜厚が異なるために、先にAl薄膜が薄い端部のマスクパ

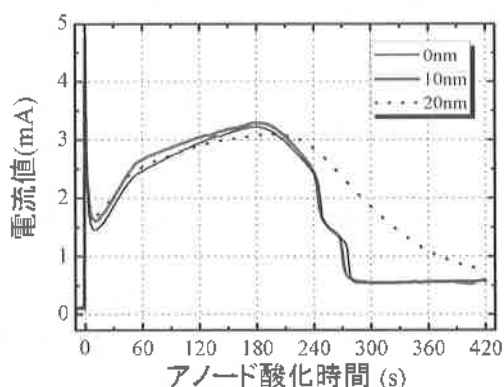


図5 スライドガラス上のAl薄膜をアノード酸化したときの電流-時間曲線

ターン部分のアノード酸化が終了し、ついで中央部のマスクパターン部分のアノード酸化が終了したことが電流値の変化として現れたためである。一方、Ti薄膜を20nm成膜した試料では、開口部のAl薄膜が厚さ方向に全てアノード酸化された後、マスク下部に残存していたAl薄膜はTi薄膜を介して通電することでアノード酸化され、この結果、マスク下部のAl薄膜は酸化膜に変化したことでマスク寸法からのずれが生じたと考えられ

る。また処理時間を増加させるとAl部分は、さらに縮小していく傾向を示した。この時間-電流曲線から、Ti層を10nm成膜した場合には、Ti層のアノード酸化はAl薄膜のアノード酸化とほぼ同時終了すると考えられる。一方、Ti層を20nmとした場合、Ti層のアノード酸化は、緩やかに進行していく様子が認められる。

このTi層の膜厚によるアノード酸化挙動の違いは、Ti層の構造による影響が考えられる。膜厚が極めて薄い薄膜は、構造的に不安定になりやすく、Ti層が10nmの場合では、Al/Ti界面の一部が合金化したことで、Ti層を形成しない場合と類似したアノード酸化挙動を示したと考えられる。

また、240s処理したときのアンダカット長さを光学顕微鏡による観察結果から求めたところ、Ti膜厚0nmで約100 μm 、10 μm で120 μm 、20 μm では約150 μm であった。このことから、下地層として形成したTi層は、アノード酸化処理時にAl薄膜の通電状態に影響を与え、アンダカット形成状況に影響することが明らかとなった。また基板にスライドガラスを用いた場合のアンダカット長さは、Si基板を用いた場合と異なる値を示した。この両者の違いは、アンダカット長さの測定方法が異なるため厳密な比較はできないが、Ti層の膜厚の影響を受けた結果と関連して推測することができる。基板材料がスライドガラスとSi基板では抵抗率が異なり、基板にスライドガラスを使用した場合、基板が絶縁材料であるためにAl薄膜とTi層のみを介してアノード酸化が進行するのに対し、Si基板を使用した場合では、薄膜（Al薄膜とTi層）とSi基板を介して通電しアノード酸化が進行するため、基板材料によりアンダカット長さが増加したと考えられる。

以上の結果から、Al薄膜のアノード酸化挙動は、下地層（Ti薄膜）の有無やその膜厚、基板材料の種類に影響されることが示された。

3-3 ドライエッチング加工

シリコンやガラスをドライエッチングする場合、Al薄膜は、エッチングマスクとして利用でき、また選択比は、1~10倍程度が期待できる。このことから、本技術で作製した、立体的なAl薄膜をマスクしてドライエッチングを行うことで、ガラスやシリコン基板表面を立体形状に加工できると考えられる。そこで、このことについて検証を行った。まず、図1に示した手順により、シリコン基板上に形成したAl薄膜に対し、アノード酸化と酸化膜除去を行い、マスク寸法約160 μm 、高さ約80nmの四角錐形にAl薄膜を加工した。その後、このアルミニウム薄膜をエッチングマスクとしてドライエッチングを行い、Si基板の加工を行った。加工後のSi基板

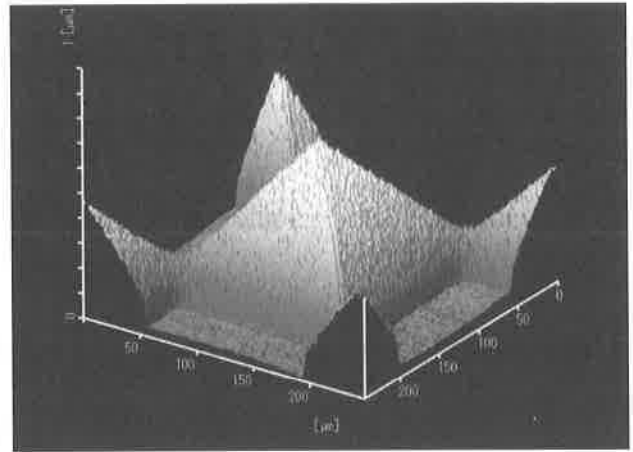


図6 ドライエッチング後のSi基板の表面形状測定結果

表面を走査型プローブ顕微鏡で観察した結果を図6に示す。この結果、シリコン表面は、底辺長さ約160 μm 、高さ約650nmの四角錐形状に加工されていることが確認できた。加工後の形状は、底辺長さはほとんど変化せずに高さは約8倍に増加していた。このことから、選択比は約8倍と見積もることができた。

以上のことから、本技術で加工したAl薄膜をエッチングマスクとしてドライエッチングを行うことで基板表面に3次元微細形状を加工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処理を用いた表面加工において、マスク作製条件とAl薄膜の下地層がマスク下部での酸化膜形成状況に与える影響について調査し、また本技術で得られる立体的なAl薄膜の応用分野について検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) フォトレジストの種類により、マスク下部での酸化膜の形成状況が異なることが明らかになった。
- 2) Al薄膜と基板の間に薄膜の密着力を向上させるために形成したTi層の有無や膜厚によってもマスク下部の酸化膜の形成状況が変化することが明らかとなった。
- 3) 加工したAl薄膜をエッチングマスクとしてドライエッチングを行った結果、Si基板表面に3次元微細形状を加工することができた。

参考文献

- 1) 勝又信行, 石田正文, 斎藤修: 山梨県工業技術センター研究報告, No.21, p.33 (2007)
- 2) S.Z.Chu, S.Inoue, K.Wada, S.Hishita, K.Kurashima: J.Electrochem.Soc., 152, B116 (2005)