

薄膜形成法を用いたナノ加工技術の研究 (第2報)

勝又 信行・石田 正文・斎藤 修

Study on Nano-Scale Fabrication by Tin Film (2nd report)

NOBUYUKI Katsumata, MASAFUMI Ishida and OSAMU Saito

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ーとアノード酸化処理を組み合わせた表面加工方法について検討したところ、次のような結果が得られた。

1. マスク形成後にアノード酸化処理を行うことで、開口部からマスク部下にも酸化反応が進行していることが確認できた。この酸化膜の生成に伴う体積膨張を利用することで低アスペクト比形状の凹型形状を得ることができた。
2. アノード酸化膜を化学エッチングで除去することで、アノード酸化されずに残存したAl薄膜が露出し、金属Alで構成された低アスペクト比形状の凸型形状を得ることができた。
3. マスク形状、各処理条件を調整することで、様々な形状を加工できることが明らかとなった。

1. 緒 言

表面への微細凹凸形状の加工は、光学特性やトライボロジなどをはじめとする様々な機能を付与できる可能性があることから、各種加工方法が研究され、その機能の検証が行われている¹⁾。

微細加工の分野では、加工サイズのファイン化に伴い、加工材質の特性も重要になっている。例えば、加工前の表面性状や素材純度、結晶構造、結晶粒径などが加工特性に影響を及ぼすため、材質のバラツキを最小限に抑えることはきわめて重要である。この観点からみるとスパッタリング法やめっきから作製される薄膜材料は、処理条件を整えることで安定した品質が容易に得られることから微細加工には、最適な素材であると考えられる。

一方、微細加工技術の中でフォトリソグラフィーとエッチングの組み合わせは、高い量産性と安定した品質が得られることから様々な分野で利用されている²⁾。通常、溶液中で処理を行うウェットエッチングは、断面形状を制御することが困難であり、加工形状を制御するためには多くのノウハウが必要である。溶液を用いた表面処理技術には、エッチング以外にも電気化学反応を利用したアノード酸化処理や電解エッチングなどがあり、この中でもアノード酸化処理は、除去加工ではなく、表面に酸化膜を形成できるという特徴がある。アノード酸化処理によりアルミニウムを処理した場合、酸化物が生成することで体積膨張することが知られている。前報³⁾では、スパッタリング法で成膜したAl薄膜に対し、アノード酸化処理を行うことで表面に酸化膜が生成できることを確認した。この体積膨張をフォトリソグラフィーと組

み合わせることで、局部的に酸化物が形成でき、その結果、表面に凹凸形状を作製できると考えられるが、実際にフォトリソグラフィーとアノード酸化処理を組み合わせた表面加工は、ほとんどなされていない。

そこで本研究では、加工材料にスパッタリング法により成膜したAl薄膜を用い、これにフォトリソグラフィーとアノード酸化処理を組み合わせた表面加工を行い、新しい表面加工技術としての可能性について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 Al薄膜の作製

被加工物となるAl薄膜は、Siウェハ上に高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて成膜した。Al薄膜の膜厚は、成膜時間により制御した。表1に成膜条件を示す。

作製したAl薄膜上に、フォトレジストを用いて開口部寸法100~200 μm のマスクパターンを形成した。

2-2 アノード酸化処理

マスクパターン形成後、所定の電解溶液中で、Al薄膜を陽極として、表2に示す条件でアノード酸化処理を行った。

アノード酸化処理後、光学顕微鏡による表面観察とエックス線マイクロアナライザー (EPMA: 日本電子製 JXA-8900RL) による元素分析を行い、酸化膜の生成状況の調査した。また得られた表面形状の評価には、非接触表面粗さ計 (WYKO社: TOPO-3D) を用いた。

表1 Al薄膜成膜条件

基板	Siウェハ
成膜方法	高周波 マグネトロンスパッタリング
ターゲット	99.99%Al
下地層	Ti (約10nm)
Al目標膜厚	150~200nm
フォトリジスト	東京応化工業 OFPR-800

表2 アノード酸化条件

電源	直流電源
電解液	1% H ₂ SO ₄ 水溶液
カソード電極	99.9% Al板

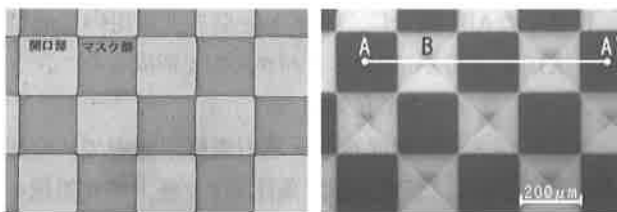
3. 結果および考察

3-1 アノード酸化処理による酸化膜の生成

図1 (a) にAl薄膜上にフォトリジストを用いてマスクパターンを作成した例を、図1 (b) にこのマスクパターンを240秒間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1 (b) 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。240秒間処理することで、開口部のAl薄膜は、透明な酸化物となり、下地のSiウェハを観察することができ、一方、マスク部に相当する部分のAl薄膜は酸化されずに残存しているが、陰影のついた状態となっていることが確認できる。

図1中A-A'間をEPMAを用いて、O(酸素)の線分析を行った結果を図2に示す。また同様に処理時間が60, 120, 180秒とした場合の結果も示した。

図2より開口部では、処理時間の増加とともにOの特性X線強度が増加する傾向が認められる。各処理時間ごとの特性X線強度の変動の様子は、マスク端部からマスク中央部にかけて緩やかに減少しており、このことは酸化膜厚さが緩やかに減少していることを示唆している。



(a) マスク観察例 (b) アノード酸化処理後
図1 表面観察結果

図3に各処理時間ごとのアンダカット長さを示す。アンダカット長さは、Oの特性X線強度の変動に要する距離により算出した。アンダカット長さは、処理時間の増加とともに直線的に増加する傾向を示しており、この

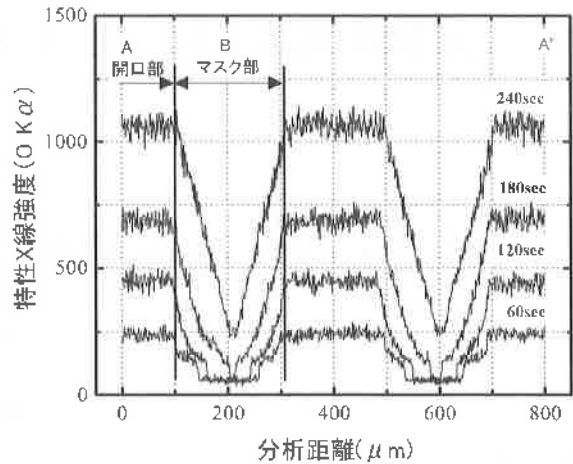


図2 アノード酸化処理後のEPMAによる線分析結果

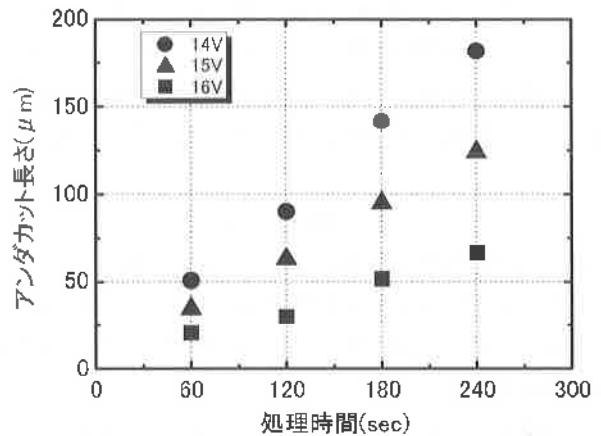


図3 アノード酸化時間とアンダカット長さの関係

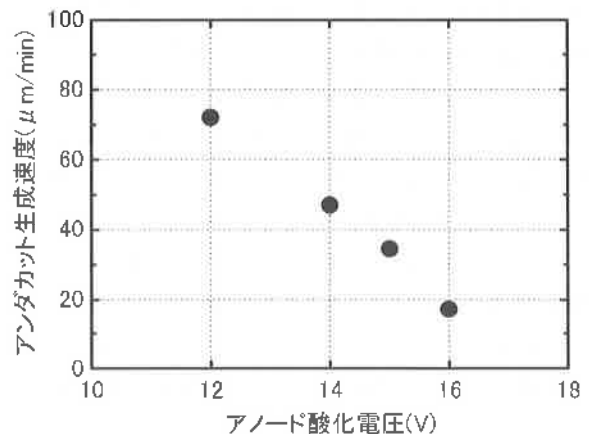
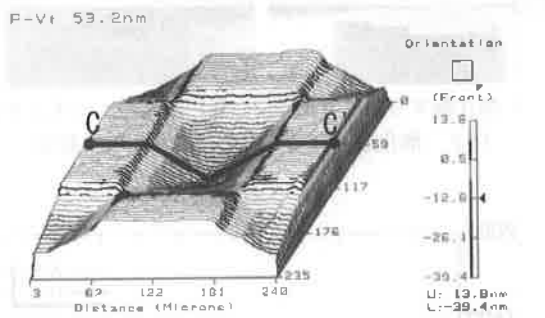


図4 アンダカット生成速度とアノード酸化電圧の関係

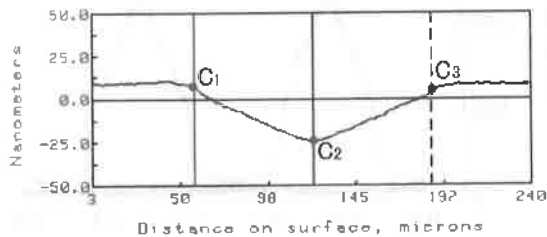
ことは、アンダカット方向への酸化膜の生成は、アノード酸化初期から一定速度で進行していることを示している。

図4にアノード酸化電圧とアンダカット生成速度の関係を示す。アンダカット生成速度は、各処理条件におけるアンダカット長さを処理時間で除した値である。この結果から、アンダカット生成速度は、アノード酸化

電圧と良好な直線関係にあり、アノード酸化電圧の低下とともに生成速度は増加する傾向を示している。ここで厚さ方向の酸化膜生成速度について考えてみると、電解電圧15Vの時、膜厚150nmのAl薄膜をアノード酸化処理するのに要する時間は240秒であり、酸化膜生成速度は、37.5nm/minと算出できる。酸化膜の生成速度を厚さ方向とアンダカット方向で比較した場合、厚さ方向が約37.5nm/minに対しアンダカット生成速度は37 μ m/minであり、約1000倍の速度差が発生していることになり、極めて興味深い現象を確認することができた。



(a) 表面形状測定結果



(b) C-C' 断面形状測定結果

図5 アノード酸化処理後の表面形状測定結果

マスク形成後にアノード酸化処理した結果、開口部とマスク部分では、酸化膜の生成厚さが異なる表面状態がえられた。このことから酸化膜の生成による隆起量も変化し、その結果、表面に起伏が生じていることが予想される。そこでアノード酸化処理した表面の形状を光学式非接触表面粗さ測定機で測定した。試料表面に生成した酸化膜は透明であり、そのままでは測定が困難であるため、表面反射を整える目的で、Ti薄膜を約30nm成膜し、測定に供した。

図5に、一辺約130 μ mの四角形を格子模様配列させたパターンをアノード酸化電圧15V、270秒処理したときの表面形状を示す。表面形状測定結果から開口部は、平坦な表面であり、均一に酸化膜が生成していることがわかる。一方、マスク部に対応する部分は、マスク端部から中央部にむけて緩やかに斜度を有する四角錐形の窪みが形成されている様子が確認できる。この時のC1-C3間距離は、約127 μ m、C1-C2の高低差は、約30nmであることから、アスペクト比(高低差/パターン寸法)は

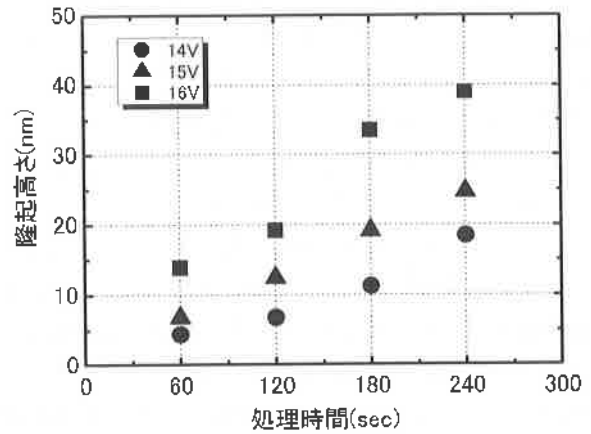


図6 各アノード酸化電圧における処理時間と表面隆起高さの関係

0.00024と算出でき、極めて低アスペクト比構造であることが判る。

図6に各アノード酸化条件ごとの隆起高さを測定した結果を示す。いずれのアノード酸化電圧の場合でも、処理時間の増加とともに隆起高さは、直線的に増加する傾向を示した。これは、よく知られているようにアルミニウムのアノード酸化時に発生する体積膨張によるものである。このときの隆起高さは、アノード酸化電圧に影響し、アノード酸化電圧の増加とともに隆起量も大きくなる傾向を示した。

以上のことから、アノード酸化電圧と処理時間を制御することで、アンダカット生成状況と隆起量が制御でき、ナノメートルオーダーの起伏を有する表面凹凸形状の作製が可能になることが明らかとなった。

3-2 エッチングによる酸化膜の除去

フォトリソグラフィ後アノード酸化処理を行うことで、酸化膜の生成による凹凸形状が形成できることが明らかとなったが、この時の形状は、隆起部分が平州となり、マスク部分は緩やかな斜度を有する深さ数~数十nmの窪み形状である。この部分は、光学顕微鏡観察結果とEPMAによる線分析結果から明らかなように、酸化物の厚さが変化しているため、窪み部分に相当する酸化膜部分の下には、Al薄膜が酸化されずに金属Alとして残存している。この金属Al部分を露出させることができれば、凹凸形状が反転され、平州部分に凸形状を得ることができると考えられる。

このことについて検証するため、化学エッチングによる酸化膜の除去を試みた。通常、アルミニウム合金などのエッチングには、リン酸や硫酸、アルカリ水溶液などが用いられており⁴⁾、本研究では、これらの中でも広く利用されているリン酸水溶液による酸化膜除去を試みた。

処理条件について検討するために、膜厚約150nmのAl薄膜を同条件でアノード酸化した酸化膜を、処理温度60℃に加熱したリン酸水溶液中に所定時間浸漬した。

それぞれの処理時間浸漬した試料に対し、EPMAにより、Alの特性X線強度の測定を行い、酸化膜の除去効果について検討を行った。この結果を図7に示す。

図7より、リン酸水溶液中への浸漬時間の経過とともにO, Alの特性X線強度は低下し、およそ45秒間の浸漬でO, Alのピークはほとんど認められなくなった。

そこで、このエッチング条件を用いて、実際にパターンニングした試料に対しアノード酸化処理を行い、その後酸化膜をエッチング除去を行った。図8に酸化膜エッチング前後の試料表面の観察結果を示す。このときの浸漬時間は45秒である。アノード酸化で生成される酸化膜は、透明であるため基板のSiウエハと酸化されずに残存しているAl薄膜を観察することができ、エッチング後も同様の形状を観察することができる。そこで酸化膜エッチングした試料の表面をEPMAにより分析し、酸化膜エッチングの効果について検討した。図9にその結果を示す。EPMAによる線分析結果から、開口部で生成した酸化膜は除去され、一方、マスク部に対応する部分では、Alが存在していることが確認できる。このときのAlの特性X線強度は、緩やかに変化していることから、Al膜厚は変化していることが予測できる。このことについて検証するため、処理表面の形状測定を行った。

図10に酸化膜エッチング後の試料表面を非接触表面粗さ計で測定した結果を示す。試験に供したマスクとアノード酸化処理は、図5で作製条件と同一の条件である。測定面は、Al薄膜と下地のSiウエハ間の反射率を整える目的で、Ti薄膜を約30nm成膜し測定に供した。試料表面は、EPMAによる線分析結果から明らかのようにAl薄膜が残存することで凸形状を呈しており、初期のマスク形状を反映して四角錐型である。この時のD1-D3間距離は、128 μ m、D1-D2の高低差は、82nmであることからアスペクト比（高低差/パターン寸法）は0.0064と算出でき、極めて低いアスペクト比構造の四角錐であ

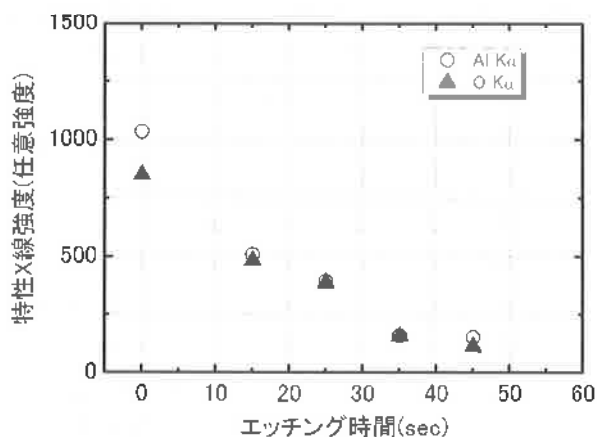
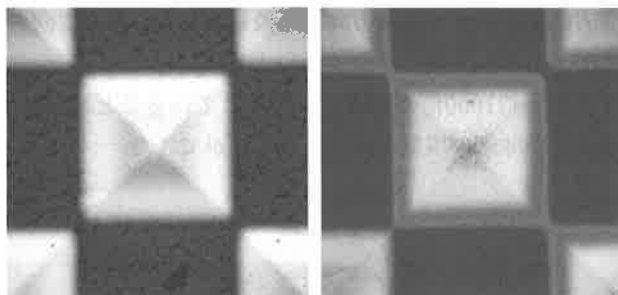


図7 酸化膜エッチングにおけるエッチング時間と特性X線強度の関係

ることが判る。

以上のことから、アノード酸化膜をエッチングにより除去することで、金属Alにより構成されたナノメートルオーダーの微細凸型形状を作製できることが明らかとなった。



(a) 酸化膜エッチング前 (b) 酸化膜エッチング後
図8 酸化膜エッチング前後の表面観察結果

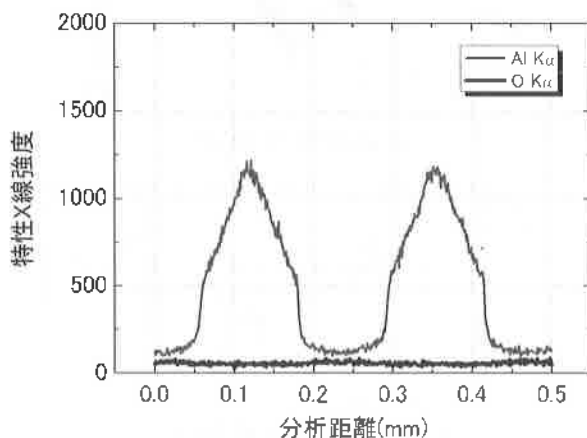
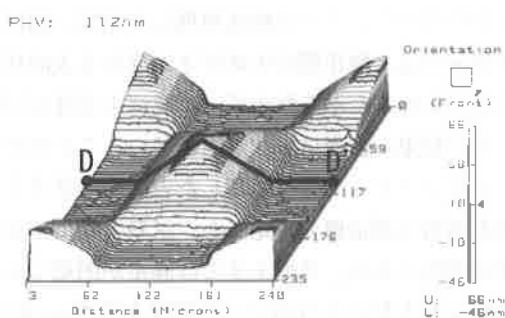
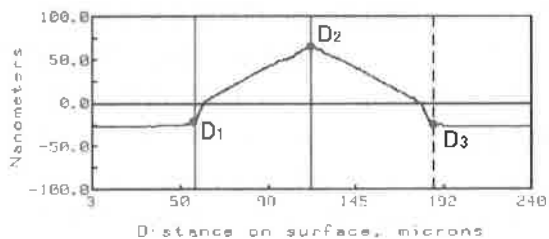


図9 酸化膜エッチング後のEPMA線分析結果



(a) 表面形状測定結果



(b) D-D' 断面形状測定結果

図10 酸化膜エッチング後の表面形状測定結果

5. 結 言

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と化学エッチングを利用した表面加工について検討を行った結果、次のことが明らかになった。

- 1) マスク形成後にアノード酸化処理を行うことで、マスク端部から下部方向にも酸化反応が進行していることが確認できた。このときのアンダカット長さは、処理時間の増加とともに直線的に増加する傾向を示した。
- 2) 酸化膜の生成に伴う隆起高さは、アノード酸化電圧、処理時間に影響されることが明らかになった。このことから、アノード酸化電圧と処理時間を制御することで、アンダカット生成状況と隆起量が制御でき、ナノメートルオーダーの起伏を有する表面凹凸形状の作製が可能になることが明らかとなった。
- 3) アノード酸化膜を化学エッチングで除去することで、金属Alで構成された、低アスペクト比の凸型形状を作製することができた。

参考文献

- 1) 馬場宣良：電解法による酸化皮膜，槇書店，p.97 (1996)
- 2) 渡辺徹：ナノ・プレーティング，日刊工業新聞社，p.109 (2004)
- 3) 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.20，p.33-35 (2006)
- 4) 日本アルミニウム協会：アルミニウムハンドブック (第6版)，p.164 (2001)