

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 Al 薄膜の表面加工において、電解液の種類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、マスク下部での酸化膜の形成形態は、電解液により異なることが明らかになった。

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、ドライエッチング条件を最適化することで選択比は 200 以上が得られ、基板表面に 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の上に 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、開口部では酸化膜が形成されるが、それと同時にマスク端部下側に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(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(4)ことで、Al 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。

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成長形態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酸化膜は、マスク端部から下部方向に向かって数十～数百 μm の範囲に形成される現象が認められている。このマスク下部へ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し、そのメカニズムを明らかにする必要がある。

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形成形態を利用するものである。これまでに、特徴的な表面形状が得られる条件

として、希薄な H_2SO_4 水溶液を電解液に用いた場合について検討を行ってきたが、それ以外の電解液については検討されていない。

そこで本研究では、電解液に 2% H_2SO_4 と 5% H_3PO_4 水溶液を用いてアノード酸化処理を行い、酸化膜の形成状況について調査したので報告する。

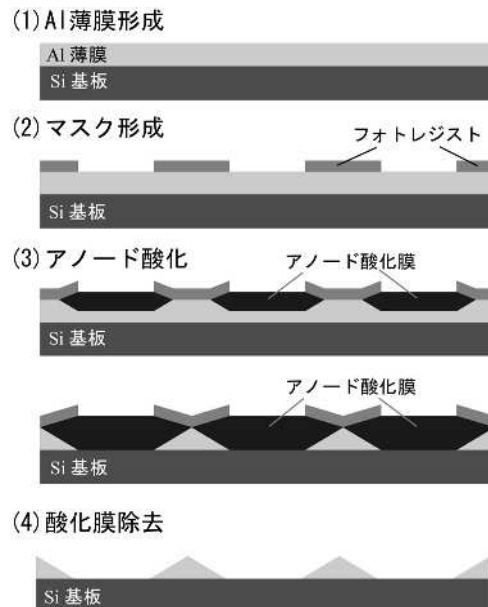


図 1 表面加工の模式図

また本技術で得られるシリコンやガラス基板上の 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。

2. 実験方法

2-1 アノード酸化処理

スパッタリング法により、Si ウェハ上に膜厚約 150nm の Al 薄膜を形成した。この薄膜上に、フォトレジスト（東京応化工業 OFPR-800LB）を用い、マスク部寸法が約 100 μ m の格子状のマスクパターンを作製した。

マスクパターン作製後、2% H_2SO_4 水溶液と 5% H_3PO_4 水溶液を用いて、所定時間アノード酸化処理を行った。作製した各試料に対し、光学顕微鏡による表面観察と EPMA による元素分析を行い、酸化膜の形成状況の評価した。

2-2 ドライエッチング加工

シリコン基板のドライエッチングは、平行平板方式の反応性エッチング装置（サムコインターナショナル研究所 RIE-200L）を用い、加工ガスには CF_4 に O_2 を用いた。エッチング特性を把握するために、RF 電力と $CF_4:O_2$ の混合比を一定とし、ガス流量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について調査した。表 1 に反応性イオンエッチング条件を示す。加工後の表面形状の評価には、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡（日本電子 JXA-840A）による観察および触針式表面粗さ計（小坂研究所 SurfcoorderDSF1000）を用い、エッチング速度ならびに選択比を求めた。

3. 結果および考察

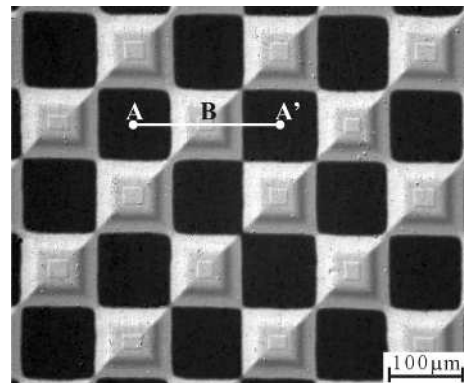
3-1 電解液種がアノード酸化挙動におよぼす影響

図 2 に 2% H_2SO_4 水溶液と 5% H_3PO_4 水溶液を用いてアノード酸化した後、フォトレジストを除去したときの光学顕微鏡による表面観察結果を示す。図 2 において、A、A' 部分は開口部に、B 部分はマスク部に対応する。観察結果から、2% H_2SO_4 を用いた場合には、既報と同様に陰影のついた状態になっているが、5% H_3PO_4 を用いた場合には、陰影のない状態になっていることが確認できた。

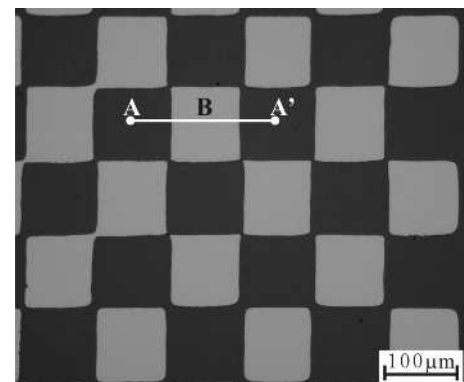
図 2 中 A-A'間を EPMA により、O(酸素)のライン分析を行った結果を図 3 に示す。図 2 の表面観察結果と EPMA によるライン分析結果から、2% H_2SO_4 水溶液を電解液に用いた場合、マスク端部から下部方向にも酸化膜

表 1 反応性イオンエッチング条件

高周波周波数	(MHz)	13.56
RF 出力	(W)	120
ガス流量	(sccm)	$CF_4:O_2=20:4$ $CF_4:O_2=30:6$ $CF_4:O_2=40:8$
到達真空度	(Pa)	$\leq 7 \times 10^{-3}$
処理圧力	(Pa)	3.3, 6.7, 10.0, 13.3, 20.0, 23.3, 26.7



(1) 2% H_2SO_4 (処理時間 220 秒)



(2) 5% H_3PO_4 (処理時間 660 秒)

図 2 試料表面観察結果

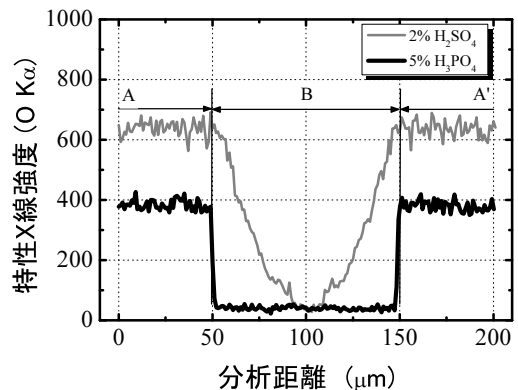


図 3 EPMA によるライン分析結果

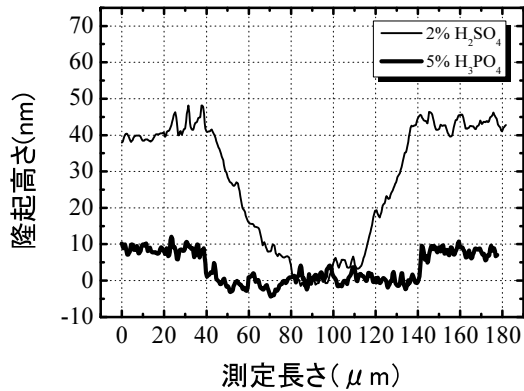


図4 アノード酸化処理後の表面形状測定結果

が形成されていることが確認できたが、5% H_3PO_4 水溶液を用いた場合は、酸化膜は開口部のみに形成され、マスク下部には形成されていないことが確認できた。

またそれぞれの表面形状を測定した結果を図4に示す。2% H_2SO_4 水溶液の場合、マスク開口部は約40nm隆起し、マスク端部からマスク中央部に向かうにつれて緩やかに傾斜していることが確認できた。一方、 H_3PO_4 水溶液の場合では、隆起高さは約10nmであり、 H_2SO_4 水溶液を用いた場合と異なる表面形状が得られた。

以上の結果から、フォトリソグラフィとアノード酸化による表面加工において、電解液種は酸化膜の形成状況に大きな影響を与える要因であることが明らかとなった。

3-2 アルミニウム薄膜をマスクとしたシリコン基板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シリコン基板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70~80nmのアルミニウムマスクである。微細形状や高アスペクト比形状をドライエッチングするためには、処理圧力は低い方が有利であるが、本研究で使用しているような比較的大きなマスクパターンでは、チャンバー内の圧力を高くすることでエッチング反応に寄与するラジカルが増加し、エッチング速度を大きくできる。そこでエッチング条件として、RF電力と CF_4 と O_2 の混合比を一定とし、ガス流量と処理圧力を変化させたときのエッチング速度と選択比について検討した。この結果を図5、図6に示す。処理圧力を増加させることでエッチング速度は著しく増加し、ガス流量条件 $CF_4:O_2=20:4$ の場合、処理圧力3.3Paでは約32nm/minであったが、13.3Paになると約55nm/minまで増加し、それ以上の圧力では低下した。またガス流量条件が $CF_4:O_2=40:8$ の場合、処理圧力20Paまでエッチング速度は増加し、最大で94nm/minが得られ、それ以

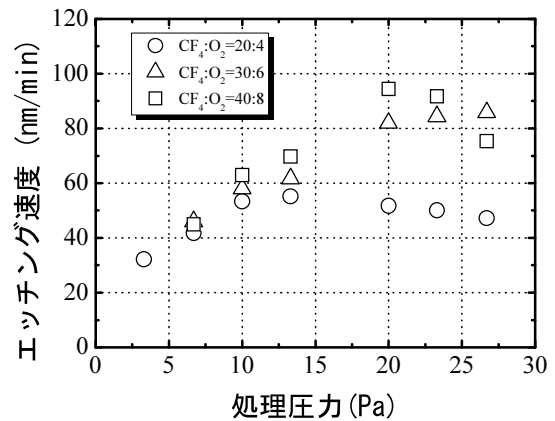


図5 処理圧力とシリコン基板のエッチング速度の関係

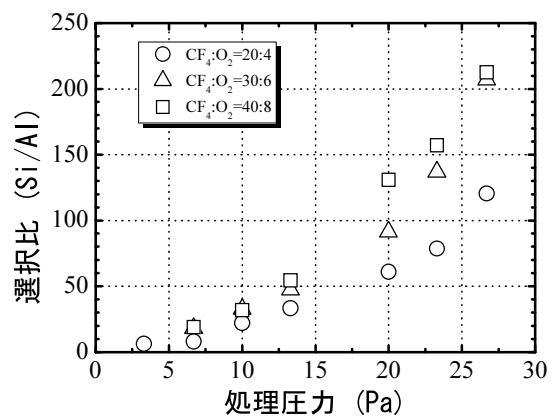


図6 処理圧力とSi/Al選択比の関係

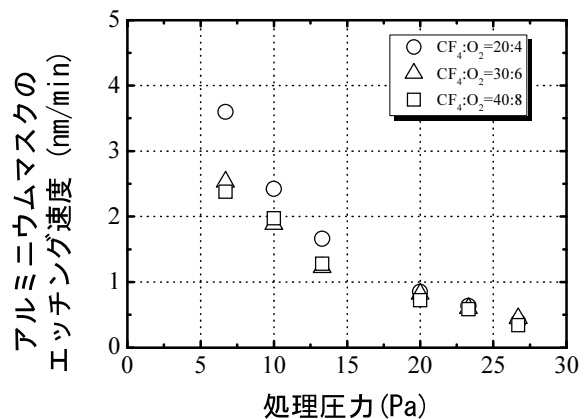


図7 処理圧力とアルミニウムマスクのエッチング速度の関係

上の圧力では低下した。一方、選択比は、ガス流量条件 $CF_4:O_2=20:4$ の場合、処理圧力3.3Paでの約8.4から26.7Paでは約120まで増加した。またガス流量条件 $CF_4:O_2=40:8$ では、処理圧力の増加とともに選択比は著しく増加し、26.7Paでは約218が得られた。エッチング速度と選択比は10Pa以下では、ガス流量条件によらず、同程度の値が得られたが、10Pa以上になるとガス流量の影響を大きく受けている傾向が認められた。

ここで、シリコンのエッチング速度と選択比およびアルミニウムマスクの膜厚からアルミニウムマスクのエッチング速度を求めた結果を図7に示す。処理圧力の増加に伴い、アルミニウムのエッチング速度は低下していく傾向を示し、処理圧力26.7Paでは、いずれのガス流量条件においても約0.5nm/min以下と算出できた。処理圧力の増加に伴いアルミニウムのエッチング速度が低下した要因は、次のように考えることができる。エッチング時にアルミニウムマスク表面は、酸素と反応することで強固な酸化アルミニウムに変化し、この反応は処理圧力の増加によりチャンパー内の酸素プラズマの量が増加したことで促進され、この酸化アルミニウムが強固な保護層となり、スパッタエッチング速度が低下したと考えられる。また各処理圧力で算出されたアルミニウムのエッチング速度は、ガス流量によらず、ほぼ同程度の値が得られた。このことからガス流量の増加による選択比の増加は、主にシリコンのエッチング速度に起因していると考えられることができる。

図8にガス流量条件 $CF_4:O_2=40:8$ 、処理圧力26.6Paで加工したシリコン基板表面および断面のSEM観察結果を示す。図8に示すように加工後の断面形状は、アルミニウムマスクの形状を反映していることが確認できた。また、ガス流量条件 $CF_4:O_2=40:8$ の時の各処理圧力でのエッチング後のライン/スペースパターンの表面形状を表面粗さ計で測定した結果を図9に示す。エッチング後の断面形状は、すべての処理圧力で突起状に加工されており、作製された突起形状の傾斜角は、処理圧力26.7Paで約20.2°、20.0Paで約12.8°、13.3Paで約5.7°、6.7Paでは約1.4°であった。以上の形状評価結果から、処理圧力26.7Paの場合では、シリコンとアルミニウムマスクのそれぞれのエッチング速度と選択比の関係から処理時間は200min以上を必要としたが、このような長時間の加工にもかかわらず、加工中にアルミニウムマスクの剥離は起こらず、初期のアルミニウムマスクの形状を反映した立体形状を加工できていることが確認できた。また、処理圧力が増加することで、エッチング特性は、異方性エッチングから等方性エッチングになりやすく、マスク寸法とのずれが発生しやすくなるが、今回の形状評価結果では、この影響は認められなかった。

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ガス流量と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、様々な形状を加工できることが明らかとなった。また本研究で作製したアルミニウムマスクは、長時間の加工に耐えることができ、炭化フッ素系のガスを用いるガラス類の反応性イオンエッチング加工にも適用した場

合、同様の3次元立体加工を行うことができると考えられる。

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、電解液種の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) 2% H_2SO_4 水溶液でアノード酸化した場合、マスク下部にも酸化膜が形成されたが、5% H_3PO_4 でアノード酸化した場合、マスク下部には酸化膜は形成されなかった。このことから電解液種により、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) 加工したAl薄膜をエッチングマスクとしてシリコン基板を反応性イオンエッチング加工した結果、エッチング条件を最適化することで、選択比は200以上が得られ、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: 表面技術, No.59, p.333 (2009)

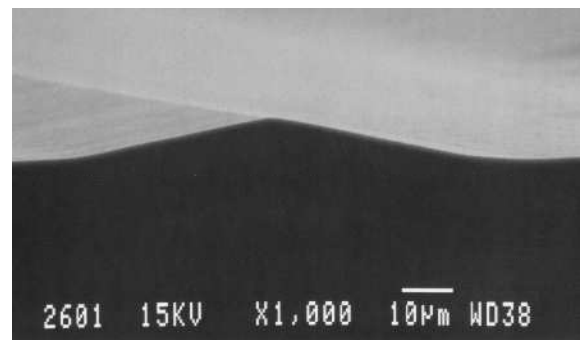


図8 反応性イオンエッチング後のシリコン基板断面形状観察結果

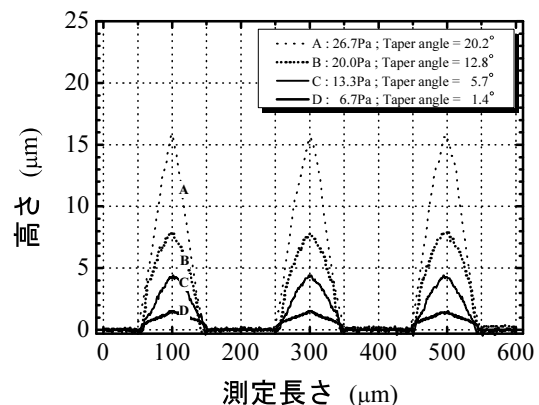


図9 反応性イオンエッチング後の表面形状測定結果