グレイスケールマスクを用いたガラスの三次元微細加工技術

非会員 鹿又 学* 正員 松本 佳宣*

3-D Micro Machining of Photo Sensitive Glass Using Gray-Scale Mask

Gaku Kanomata*, Non-member, Yoshinori Matsumoto*, Member

A cost-effective gray-scale mask fabrication technique and three dimensional micromachining of photo sensitive glass has been developed. The gray-scale mask was fabricated with wide use computer apparatus, a 1/20 projector and an emulsion glass mask. Multi level structures can be achieved with one-step photolithography and etching process using a gray-scale mask which is modified with gray-scale patterns to vary the energy of UV-light. High aspect ratio complex 3-D structures with different depths of 0.1mm to 1.5mm have been fabricated by use of this technique. These surfaces of fabricated structures can be made smooth by polysilazane coating. The technique can be applied to fabrication of the elements in optical and biomedical applications.

キーワード：三次元微細加工，グレイスケールマスク，感光性ガラス，フォトリソグラフィ，ポリシラザン

Keywords: 3-D micro machining, gray-scale mask, photo sensitive glass, photolithography, polysilazane

1. ま え が き

近年のマイクロマシニング技術の発達は、センサ、光学、医療など様々な分野でデバイスの小形化や集積化に寄与したが、これまでのシリコンやガラスの微細加工はシリコン異方性エッチングの55°加工や等方性エッチングの曲面加工、Deep R.I.E. および LIGA による垂直加工に限られており、任意形状の3次元構造体を簡易に製作できるものではなかった。上記の加工を異なるマスクパターンで組み合わせたり、他の基板と接合する事である程度複雑な構造を作製できるが、この場合マスクや接合の合わせ精度が問題になりプロセスコストも無視できないものとなる。また、化学・生化学分析における小型集積分析システム(μTAS)や光学分野においては複雑な構造のガラス部品の需要が急増しているが、従来技術によるガラス微細加工は深さ数10μm以下の加工の他は、超音波加工やサンドブラストなどの穴開け加工が報告されているのみで数100μmオーダーの三次元微細構造体を製作する技術はいまだ確立されていない。

このような複雑な三次元構造体を製作する手法としてフォトマスクの紫外線透過率を変えるグレイスケールマスクと呼ばれる手法がある。この手法の例としては、レーザービーム等の照射量に応じて透過率が変化する HEBS (High-

Energy-Beam-Sensitive) ガラスを用いる手法やクロムマスクのライン幅等を変える手法が報告されている^{(1)~(3)}。このマスクを用いてレジストに露光すると三次元構造体がレジストに形成され、これをドライエッチングでシリコンやガラスに転写する方法が提案されている⁽⁴⁾。また、紫外線の照射量に応じてエッチングレートが変化する感光性ガラスを用いて三次元構造を形成する手法が提案されている⁽³⁾⁽⁵⁾。しかしながら、これまでの研究は高価なレーザービーム描画装置や電子線描画装置を専用ソフトウェアで独自に制御する必要があり、研究用途に簡易に使用するにはやや難があった。

本報告は、これらを背景として研究用途に簡易廉価にグレイスケールマスクを作製する手法と感光性ガラスを用いて1mm程度の深さの三次元ガラス構造体を医療用、光学用に作製することを目的とする。以下では、始めに新規グレイスケールマスク製法について述べ、続いて感光性ガラスで三次元構造を作る上で重要となるグレイスケール値とエッチング深さの関係について述べる。そして、この技術を用いた構造体の試作例を紹介する。

2. グレイスケールマスク製法

通常のマスク製作には GDS2 フォーマットを出力できる集積回路用 CAD を用いるが、集積回路マスクは黒と白の2値であるため、グレイスケールの濃淡は微細なライン幅の違いやドットの粗密で擬似的に表す必要がある。この手法は、CAD 入力に多大な労力が必要になり、データ量も膨大になるため表現できるグレイスケールパターンの自由度

*慶應義塾大学理工学部物理情報工学科

〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

Faculty of Science and Technology, Department of Applied Physics and Physico-Informatics, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi Kouhoku-ku Yokohama 223-8522 Japan

にも限界がある。一方、グレイスケールの濃淡を専用 CAD で入力して、この濃淡情報をもとにレーザービーム描画装置や電子線描画装置の描画時間を変化させて HEBS ガラスへのレーザービーム等の照射エネルギーを変化させる手法も報告されているが⁽¹⁾⁽²⁾、この場合専用の CAD ソフトとレーザービーム描画装置の制御ソフトが必要となり汎用的な手法とは言えない。

本手法では、簡易廉価にグレイスケールマスクを製作するために、パーソナルコンピュータの画像処理ソフトのグラデーション機能に着目した。現在のパーソナルコンピュータの画像処理ソフトは微妙な濃淡を持つ画像を高度なグラデーション機能で容易に作成可能である。この画像をインクジェットプリンタで印刷すると、画像の濃淡はプリンタドライバにより黒色ドットや多色ドットの粗密によって表現される。本研究では市販の 1200dpi の A3 版インクジェットプリンタ (HP DeskJet 1125C) でグレイスケールパターンを透明フィルムに印刷したものをマスク原版として用いた。本研究で用いたインクジェットプリンタ (HP DeskJet 1125C) は $80\mu\text{m}$ 程度のドット径を持つ多色インクの重ね合わせ度合いによりグレイスケールを表現しているが、図 1 のように安価な写真引き延ばし機 (藤本写真工業株式会社 450M-D) とレンズ (Fujimoto $f=50\text{mm}$) を用い、エマルジョンマスク (Konica HRP) へ $1/20$ に縮小転写する事で、このインク粗密がフォトマスクに縮小転写され、グレイスケールパターンとしてエマルジョンマスクに転写される。この際グレイスケール部のインク粗密むらが少ないほど均一な透過光をフォトマスクに与えることが出来るため、高解像度プリンタの使用がよりなめらかなグレイスケールパターンを得るために好ましい。また、黒色ドットのみの粗密によってグレイスケールを表現するインクジェットプリンタの場合、インクの塗布された部分とそれ以外の部分で透過量に大きな差があり、それらが目立つドットとしてフォトマスクに転写されてしまうため好ましくない。このようにして作製したグレイスケールマスクを図 2 に示す。

3. 感光性ガラス

グレイスケールマスクを用いて 3 次元構造体を作成するには、レジストで三次元構造体を形成して、これをドライエッチングでシリコンやガラスに転写する方法もあるが、ガラスのエッチングはシリコン等に比べ遅いため構造体の深さも限界がある。これに比べ感光性ガラスを用いる手法は 1 mm 以上の深さの加工が容易にできるという面で魅力的である。

感光性ガラスは、 $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系のガラスに感光剤として少量の Au, Ag, Cu などの金属イオン、増感剤として CeO_2 などを少量含んだものである。紫外線などを露光した後に熱処理をすることで露光部に $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (メタケイ酸リチウム) 結晶が析出し、フッ酸 (HF) 水溶液に対するエッチングレートが未露光部分のガラスに比べ約 50 倍になる。感光性ガラスにグレイスケールマスクを用

図 1 グレイスケールマスクの作成法

Fig. 1. Fabrication method of gray-scale mask.

図 2 製作したグレイスケールマスク

Fig. 2. Photograph of the fabricated gray-scale mask.

いて露光するとフォトマスクに濃淡がついている上に、ガラスが透明性をもっているためにガラス露光時にも露光量の平均化が起こり、インクジェットプリンタのドットの粗密は、さらに平均化された紫外線露光量の差としてガラスに転写される事になる。熱処理後、露光部に析出するメタケイ酸リチウム結晶の濃度はある一定の紫外線照射量以下で、照射量に依って増加するため⁽⁶⁾、グレイスケールマスクによって紫外線露光量を変化させることで部分的に異なったメタケイ酸リチウム結晶の密度を得ることが出来る。この様に、グレイスケールマスクと感光性ガラスの特性とを組み合わせることで、図 3 のように感光性ガラス内に深さの違う溝や傾斜を持った形状を一回の露光工程のみで製作できる。本研究では、感光性ガラスとして住田光学ガラス社の PSG-1 を用いた。このガラスは、通常マスクによる露光、エッチングではエッチング角 2 度程度の垂直加工が可能であり、エッチング後のガラスに紫外線を照射し高

図3 グレイスケールマスクを用いた溝や傾斜形状の製作方法

Fig. 3. Fabrication process of 3D structures using gray-scale mask.

温で熱処理を行うことにより $\text{Li}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2$ 結晶が析出して、機械的強度が大きく化学的耐久性に優れたセラミックPSC-1とする事もできる⁽⁷⁾。

図4に実験で用いた汎用PC用CADソフト(Deneva Canvas7.0J)のグレイスケール階調と感光性ガラスにおける切削量の関係を実験的に求めた結果を示す。作製したマスクの透明度からグレイスケールマスクとして機能させるために、CADソフトウェア上でグレイスケール階調50%から完全に黒の100%までの範囲を使用した。露光にはミカサ社の半導体アライナーMA10を用いて紫外線を90分照射した。その後、熱処理を513℃60分、548℃90分行うと露光部はメタケイ酸リチウム結晶が析出することにより白濁して、未露光部は透明のままである。グレイスケールマスクを用いて露光量を変化させると、白濁部の白濁度はグレイスケールの濃度と一致した。この結果から、グレイスケールによってメタケイ酸リチウム結晶濃度の制御がなされている事が確認された。露光時間を増すと白濁度は大きくなるが、最適値を越えると露光部は黄色くなり、散乱光によりパターンの拡大を引き起こすことから最適値以下で露光する必要がある。この状態のガラスを温度30℃の10wt%HF水溶液に入れ、エッチング時間を30分、60分、90分、120分、150分と変化させ切削量を測定したのが図4である。横軸のgray-valueはCADソフトのグレイ階調に対応している。この結果より例えば、露光量90分、階調90%では、エッチング時間150分において深さ1mmが得られており、従来のガラス加工よりもはるかに深い加工が実現できている事がわかる。グレイスケール階調50~60%の範囲においては、切削量に大きな変化が見られなかった。グレイスケールマスクを用いて露光・HFエッチングをした後のガラス表面には、10~30 μm 程度の表面荒れが見られた。これは、エマルジョンマスクに転写されたマスク原版のドット粗密むらによって感光性ガラスへの露光量にむらが出るためであると考えられる。また、低いグレイ

図4 グレイスケールマスクの濃淡とガラスのエッチング深さの関係

Fig. 4. Dependency of gray value and etching depth of photo-sensitive glass.

スケール階調においては、紫外線露光量が少ないため熱処理行程に生成する金属コロイドの量が少なくまばらであり、その少ない金属コロイドを核として成長する径の大きいメタケイ酸リチウム結晶がエッチングされることで表面荒れが大きくなっているとも考えられる。前者の原因に関しては、より高解像度でマスク原版を印刷することにより、ある程度回避できると考えられる。70~90%の範囲においてはグレイスケール階調にほぼ比例した切削量が得られ、切削量はグレイスケール階調とエッチング時間の関数で制御可能であった。また、90%以上の階調では切削量は飽和傾向にあるため、実際の3次元形状の作成には階調70~90%を用いて深さの比率を決定して、絶対的な深さはエッチング時間や露光時間で調整する手法が適切だと考えられる。

4. 三次元微細加工

図5に本手法で製作された穴形状の例を示す。このように深さの異なる穴形状は、従来は個々にマスクを変えエッチング時間を変化させる必要があり多くの工程が必要であったが、これを一枚のマスク、一回のフォトリソグラフィ、エッチング工程で実現できることから、バイオ用のガラスマイクロキャピラリーなどの製作に有益であると考えられる。現在用いている機器構成では、深さ500 μm 程度の単一溝構造

図5 溝形状の作製例

Fig. 5. Photograph of cavities fabricated with varying gray value patterns.

図 6 作製した傾斜形状の SEM 写真
Fig. 6. SEM image of fabricated slope structures.

で最終的にマスク原版パターンから $200\mu\text{m}$ 程度の像広がりを生じる。一般にフォトマスク作成時、波長 λ で F 値のレンズを用いて m 倍に縮小転写したときのフォトマスクの転写可能最小線幅は (1) 式で表される。また、線幅 d のパターンをもつフォトマスクを密着露光したとき、回折によるガラス内部深さ l の場所での像広がり (2) 式で表される。これらに加え、エッチング時の未露光部ガラスへ

のサイドエッチを考慮すると、実現可能な最小加工精度を見積もることが出来る。例えば F 値=4.5 のレンズを用いて作製したフォトマスクを使用した場合、 λ_1 をエマルジョンマスクの感光波長 540nm 、倍率を $1/20$ 、 λ_2 を感光性ガラスの感光波長 365nm とすると、例えば深さ $500\mu\text{m}$ の構造では l を $500\mu\text{m}$ として $60\mu\text{m}$ 程度の加工精度が達成できると考えられる。

$$1.22 \times \lambda_1 F \left(1 + \frac{1}{m}\right) \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{\lambda_2}{d} \times l \dots \dots \dots (2)$$

図 6 に光学プリズムなどへの応用を目指して、グレイスケール値を様々に連続的に変化させることで、傾斜形状を作製した例を示す。図 7 に紫外線露光時間 90 分、10% の HF 水溶液で 1 時間エッチングをした後の試料表面を表面形状測定顕微鏡 (KEYENCE VF-7500) で測定した結果を示すが、グレイスケール値の変化の度合いの違いに応じて異なる角度を持った傾斜形状が得られていることが確認できる。例えば、70~85% までのグラデーションでは深さ $166\mu\text{m}$ 、角度約 20 度の傾斜が得られ、50~100% では深さ $446\mu\text{m}$ 、角度約 50 度の傾斜が得られた。しかしながら、グレイスケール値の低い範囲に $20\mu\text{m}$ 程度の表面荒れが生じることや、傾斜形状が一定の角度を持つまでには至っていないため、現時点での光学部品への応用にはやや難がある。

図 7 作製した傾斜形状の表面プロファイル
グレイスケール値 (a)70~85% (b)50~85% (c)70~100% (d)50~100%

Fig. 7. Surface profile of slope structures fabricated with varying gray value (a)70~85% (b)50~85% (c)70~100% (d)50~100%.

図 8 多段構造用のパターンと作製した試料の SEM 写真
(a) 通常のマスクの場合 (b) 遮光部を設けたマスクの場合

Fig.8. SEM images of multi level structures fabricated with (a)a normal pattern and with (b)a pattern which has opaque regions between different gray values.

図 9 ポリシラザンを用いてコーティングをした多段構造の SEM 写真
(a) コーティング前 (b) コーティング後

Fig.9. SEM images of multi level structures (a)before polysilazane coating and (b)after polysilazane coating.

一方で、HEBS ガラスとレジストとドライエッチングを用いた手法ではかなり良好なプリズムやレンズ形状が得られていることから⁽⁴⁾、本手法でもプリンタ解像度の向上や縮小光学系の最適化を行い、より均一な光学濃度を持つグレ

イスケールマスクを作成することで表面荒れが改善され、光学部品への応用も可能になると期待している。

図 8(a) にグレイスケール値を段階的に変化させたマスクパターンと、そのマスクを用いて階段形状を作製した例を

示す。紫外線露光時間 90 分、10%の HF 水溶液でエッチングした後の試料において、グレイスケール値の変化に応じて異なるエッチング深さが得られていることが確認できた。しかしながら、(a) のマスクを用いた場合グレイスケール値が変化する境界のアスペクト比が非常に悪くなってしまうという問題が発生した。感光性ガラス内に高アスペクト比の三次元形状を作製するには、マスクの完全な透明と黒との露光量の差から得られる大きなエッチングレート比が必要である。この例のように同一穴内でグレイスケール値を変化させるようなパターンでは、それぞれの領域間のエッチングレートの差が小さくなり、境界壁面でサイドエッチが進行しアスペクト比の低下を招く。このサイドエッチを防ぐために、マスク上でグレイスケール値が変化する境界に $50\mu\text{m}$ 程度の細い完全な遮光部を設け、壁面付近の極狭い領域のみのエッチングレートを落とすようにしたマスクパターンと、このパターンを用いて作製した例を図 8(b) に示す。サイドエッチ防止用の遮光部を設けたマスクを用いることで、図 8(a) に比べ非常にアスペクト比の高い形状を作製することが可能であった。

5. エッチング後のガラス表面改質

グレイスケールマスクを用いて作製した三次元形状の表面には、前述の通り $10\sim 30\mu\text{m}$ 程度の表面荒れが生じる。また、未露光部分のガラス表面にも 2 時間のエッチング後において微細な表面荒れが生じる。このため、エッチング後の試料は、全体的に白濁し不透明となる。光学分野や医療分野等への応用を考えたとき、このような表面荒れを改善する必要がある。本研究ではエッチング後の感光性ガラスのコーティング材として報告されている⁽⁸⁾ ポリシラザンを用いて表面コーティングを施した。

ポリシラザンは、珪素と窒素の結合を持つシラザンをユニットとする有機溶媒に可溶な無機ポリマーで、有機溶媒を塗布液とし大気中で焼成することにより、水分や、酸素と反応し 450 度程度で緻密な高純度シリカ膜に転化する。本研究では、クラリアントジャパン製ポリシラザン NN110-20 を用いた。グレイスケールマスクを用いて露光、10%HF 水溶液で 1 時間エッチングをした後の試料写真とエッチング後のガラスに対し、35%に希釈したポリシラザンを窒素雰囲気中で dip コーティングし、 380 度程度で 1 時間焼成した後の試料写真を図 9 に示す。エッチングによって生じた荒れがポリシラザンによって平滑化され、表面荒れが改善されていることが確認できる。未露光部分のガラス表面の平均表面粗さ R_a は、エッチング直後の $0.52\mu\text{m}$ からコーティング後 $0.26\mu\text{m}$ へと改善され、試料全体としても透明度が向上した。

6. おわりに

本研究では、汎用的な機器で簡易にグレイスケールマスクを製作する手法について報告した。そしてこのグレイス

ケールマスクを感光性ガラスに適用して深さ 1mm 程度の複雑な 3 次元構造体を製作する手法に関して報告した。また、エッチング後の感光性ガラス表面に生じる荒れをポリシラザンを用いたコーティングにより改善した。今後、さらなる最小分解能とエッチング面の平坦性の向上を行いより広い分野への応用を模索していきたい。

(平成 13 年 12 月 26 日受付, 同 14 年 5 月 29 日再受付)

文 献

- (1) W. Daschner, P. Long, R. Stein, C. Wu, and S.H.Lee: "Cost-effective mass fabrication of multilevel diffractive optical elements by use of a single optical exposure with a gray-scale mask on high-energy beam-sensitive glass", *Appl. Opt.*, **36**, 2, pp.4675-4680(1997)
- (2) M.R. Wang and H. Su: "Laser direct-write gray-level mask and one-step etching for diffractive microloens fabrication", *Appl. Opt.*, **37**, 32, pp.7568-7576(1998)
- (3) K. Feindt, A. Harnisch, V. Zoppig, D. Hulsenberg, and E. Kallenbach: "3D-Structuring of Photosensitive Glasses", *Proc. MEMS98*, pp.207-211(1998)
- (4) C. Gimkiewicz, D. Hagedorn, Jurgen Jahns, E. Kley, and F. Thoma: "Fabrication of micropisms for planar optical interconnections by use of analog gray-scale lithography with high-energy-beam-sensitive glass", *Appl. Opt.*, **38**, 14, pp.2986-2990(1999)
- (5) 感光性ガラスの加工法とそれに使用するフォトマスク, 特許公報平 7-88230
- (6) M. Tashiro, S. Sakka: "Fundamental Studies on the Photosensitive Glass Relation between the Exposure Time and Transparency." *J. Ceram. Assoc. Japan*, **67**, 8, pp.55-60(1999) (in Japanese)
田代 仁, 作花清夫: "感光オパールガラスの基礎的研究", *J. Ceram. Assoc. Japan*, **67**, 8, pp.55-60(1999)
- (7) 住田光学ガラス: PSG-1, PGC-1, 技術資料
- (8) T.Fujimura, S.Etoh, S.Ishikawa, A.Ikeda, R.Hattori, and Y.Kuroki: "New Microchip-Based Capillary Electrophoresis Device for Biochemical Analysis", *Int. Sympo. on Smart Struct. and Microsyst.* (2000)

鹿 又 学 (非会員) 2001 年慶應義塾大学理工学部物理情報工学科卒業。同年同大学院基礎理工学研究科前期博士課程入学, 現在に至る。ガラスの三次元微細加工の研究に従事。

松 本 佳 宣 (正員) 昭和 63 年東北大学・工学部・電子工学科卒。平成 5 年同大学院博士課程修了, 工博, 同年豊橋技術科学大学・電気・電子工学系助手, 平成 11 年慶應義塾大学・理工学部・物理情報工学科講師, 現在に至る。半導体センサ, 集積回路, マイクロマシンニングに関する研究に従事。電子情報通信学会会員。