三次元構造物表面への任意のパターニング および 3D フォトマスクの開発

林 政寛^{***}, 張 毅^{*}, 高木 秀樹^{*}, 早瀬 仁則^{**}, 前田 龍太郎^{*}, 伊藤 寿浩^{*}

Patterning on the Arbitrary Surface for the Development of 3D Photomask

Masahiro HAYASHI^{***}, Yi ZHANG^{*}, Hideki TAKAGI^{*}, Masanori HAYASE^{**}, Ryutaro MAEDA^{*}, and Toshihiro ITO^{*}

^{*} 産業技術総合研究所 (〒 305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1)

^{**} 東京理科大学 (〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

^{*} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (1-2-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8564)

^{**} Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

概要 本論文では、二光子吸収現象を利用した 3D レーザリソグラフィを用いて、三次元構造物表面へ任意の金属膜パターンを形成するプロセスを提案する。さらにこの手法により製作した、3D フォトマスクの製作結果について報告する。3D フォトマスクは石英基板に半円状の溝が形成されたものを使用し、繊維状基材の円筒面へのマスク投影リソグラフィに使用する。3D フォトマスクの製作プロセスは 3D レーザリソグラフィおよびリフトオフプロセスによって構成される。このプロセスにより半円溝に最小線幅 $2\mu\text{m}$ のパターンが形成できることを確認した。また、3D フォトマスクによる繊維状基材へのパターン転写も可能であることを確認した。

Abstract

Micro-patterning on non-planar surfaces is required in the packaging and MEMS fields in order to fabricate new micromechanical devices. In this paper, we propose a new patterning process using a 3D photolithography technique for micro-patterning on a non-planar surface. We also report on the fabrication of a 3D photomask for a substrate using the proposed process. The patterning process is based on a two-photon polymerization laser-writing and lift-off process. We confirmed that fine patterns with line widths down to $2\mu\text{m}$ were successfully formed inside the semi-circular trench. In addition, the transfer of the micro-pattern from the 3D photomask to the cylindrical surface of the fiber substrate was confirmed.

Key Words: 3D Photomask, Two-photon Polymerization, MEMS, Fiber, Non-planar Surface

1. 緒 言

近年、曲面や凹凸面といった非平面を含む三次元表面への任意のパターンの露光形成は半導体技術と MEMS (Micro Electro Mechanical System) 技術との融合、三次元集積化が試みられているパッケージングやマイクロエレクトロニクスといった分野での需要が高まっている^{1),2)}。非平面へのパターン露光形成は本稿で注目した繊維状基材のデバイス製品化においても重要な課題となっている。繊維状基材は半導体分野で使用されるウェハーに比べて、低コストかつ簡単に製造ができる上、さまざまな材料での製造が可能であり、柔軟性や機械的強度、優れた化学的安定性を付加できる。こういった利点から単に一本での使用だけでなく、製織技術を用いることでシート型デバイスのようなフレキシブルかつさまざまな形状へ応用ができるデバイスの製造が期待されている³⁾。繊維状基材のデバイスの製品化には繊維状基材円筒面に微細パターンを形成することが必要不可欠であるが、現在半導体分野や MEMS 分野ではウェハーや基板といった平面へのパターニングが主であり、非平面への微細パターン形成は容易ではない。特に、繊維状基材の

円筒面のような高曲率をもつ面へのパターン形成は困難を極める。現在、非平面への微細パターン形成法としてレーザー直接描画⁴⁾、投影露光^{5),6)}、ソフトリソグラフ^{7),8)}を用いたものなどがある。いずれの方法も良好な微細パターンの形成が可能であることが報告されているが、適応できる面形状、大きさに制限があることや表面への均一なレジスト膜の塗布が求められる場合が多く、幅広い三次元表面への対応が難しい。加えて、加工速度が遅く製品の大量生産、低コスト化に向かない。以前のわれわれの研究⁹⁾でこのような問題を解決すべく、投影露光装置を用いた 3D フォトマスクの製作および同フォトマスクを使用した 3D マスク投影リソグラフィを行った。しかし、投影露光を用いた製作プロセスには形成できるパターンの加工分解能および範囲に限界があった。そのため、さまざまなサイズの繊維状基材デバイスや非平面を持ったデバイスの創出を考えると、より高分解能かつ表面形状に左右されないパターン形成プロセスが求められる。そこで本研究では、3D レーザリソグラフィ装置を用いた非平面への微細パターン形成プロセスおよび同プロセスを用いて製作した 3D フォトマスクによる 3D マスク投影リソグラフィを行ったので、その

結果を報告する。3D レーザリソグラフィ装置は2光子マイクロ光造形¹⁰⁾を行う装置である。2光子マイクロ光造形法は高い加工分解能で3次元加工ができる技術として、フォトリソ結晶¹¹⁾、マイクロ医療デバイス¹²⁾、MEMSデバイス¹³⁾などの製作に使用され、バイオテクノロジー、ナノ光学、MEMSなどの分野での応用が期待されている。

2. 3D レーザリソグラフィ

本稿では、ネガ型レジスト (IP-L, Nanoscribe) と2光子吸収を利用した3D レーザリソグラフィ装置 (Photonic Professional, Nanoscribe) を用いて三次元表面への微細パターンを形成した。使用した3D レーザリソグラフィ装置概要図をFig. 1に示す。

二光子吸収を利用したリソグラフィでは近赤外光子を2つ同時に吸収させ、紫外光子を1つ照射した場合と同様の効果を得ることによってレジストを硬化させる。そのため従来から使用されている紫外光に感度があるフォトリソレジストにも使用できる。しかし、二光子吸収の起こる確率は極めて低い。そこで、波長 780 nm, パルス幅 150 fs の近赤外フェムト秒レーザー発振器および油浸対物レンズ (Plan-APOCHROMAT 100×/1.4 oil, Carl Zeiss) を用いて光強度を上げることによって二光子吸収を誘起している。二光子吸収の起こる確率は光強度の2乗に比例するため光強度の高い焦点近傍のレジストのみを選択的に硬化させることが可能である。また、赤外光はフォトリソレジストに対して良く透過するため、フォトリソレジストの奥深くに焦点をあわせて集光した場合でも、集光スポットの乱れが小さい。そのため、深溝内へのリソグラフィも行うことができると考えられる。本稿では $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 、高さ $300 \mu\text{m}$ の可動域および $\pm 10 \text{ nm}$ の精度を有する精密ステージにより焦点を走査することによって三次元 CAD によって設計した任意の構造を溝内に形成する。

Fig. 1 Schematic of two-photon direct writing system

3. 実験方法

3.1 3D フォトマスク製作プロセス

今回提案する3D フォトマスクの製作プロセスをFig. 2に示す。まず、厚さ 1 mm の石英ガラス基板へ繊維状基材を挟む溝を形成する。溝の形成にはフッ化水素酸含有の溶液によるウエットエッチングを用いる。今回3D フォトマスクによって微細パターンの転写を試みる繊維状基材は直径 $125 \mu\text{m}$ のファイバーであるためファイバーに塗布するレジストの膜厚を考慮し、深さ $70 \mu\text{m}$ 程度の半円状の溝を形成した。溝の形成された石英ガラス基板の溝内にパーティクルがたまり、微細パターン形成の妨げになるためピラニア溶液により溝内パーティクルを除去した。次に、溝内にHMDSをスピンコートにより塗布し、フォトリソレジストを充填する。溝内へレジストパターンを形成する際の基板の設置図をFig. 3に示す。その後、溝内にレジストを充填しガラス基板と接着する。この接着方法では溝付基板とガラス基板とのあいだにレジストが挟まることにより、ハーフパイプ基板がガラス基板から浮いた状態で接着されてしまうことが予想される。それにより半円状溝の形成された基板が傾き、レジストパターンを溝内へ正しくアライメントできないことが懸念される。そのため、溝付基板の傾きおよびガラス基板からの浮き幅をオートフォーカスにより測定

Fig. 2 Fabrication sequence of the 3D photomask (a) Fill photoresist in the semi-circle trench; (b) Two-photon direct writing; (c) sputter deposition of the Cr film; (d) removal of the resist residual.

Fig. 3 Schematic of two-photon direct writing

Fig. 4 Transfer sequence of reel-to-reel exposure

し、修正を行った。その後、3D レーザリソグラフィ装置 (Photonic Professional, Nanoscribe) を使用しレジストパターンを溝内に形成し、現像およびリンスを行う。レーザーの送り速度は $125 \mu\text{m/s}$ 、出力 10 mW で行った。現像とリンスによりレジストパターンを溝内に形成した。現像、リンスには SU-8 Developer (日本化薬) およびイソプロピルアルコール (IPA: Isopropyl alcohol) を使用した。最後に、スパッタ装置 (JSP-8000, ULBACK) を用いて Cr 膜を成膜し、リフトオフにより微細パターンの形成を行う。Cr 膜は直流出力 100 W 、反応圧力 1.5 Torr で膜厚 100 nm 程度成膜し、レジスト剥離液にはアセトンを使用した。今回溝内に形成したパターンは線幅 $2 \mu\text{m}$ のセンシングパターンと長さ $250 \mu\text{m}$ の配線パターンである。

3.2 繊維状基材へのパターン転写

今回提案する繊維状基材へのパターン転写プロセスを Fig. 4 に示す。今回、繊維状基材は直径 $125 \mu\text{m}$ の石英光ファイバーを使用し、繊維状基材へのフォトレジストの塗布は専用のスプレーコート装置¹⁴⁾を用いた。また、マスク投影リソグラフィには前項で製作した 3D フォトマスク、石英サポートおよびわれわれの開発した Reel-to-Reel 露光装置を使用した。Fig. 5, Fig. 6 に露光装置の写真および 3D フォトマスクと石英サポートの状態を示す。露光には紫外光を使用する。紫外光は多方向から照射され、石英サポートを通り 3D フォトマスクおよび繊維状基材へ達する。

パターン転写手順および条件は以下の通りである。

- (1) UV オゾン表面処理装置を用いた繊維状基材の表面処理。
- (2) 繊維状基材へのフォトレジストの塗布。
- (3) ベーク炉で 120°C 、20 分プリベーク。
- (4) 3D フォトマスクを使用した投影リソグラフィ。
- (5) 現像および 120°C 10 分のポストベーク。

Fig. 5 3D photomask on quartz support

Fig. 6 Reel-to-Reel exposure

UV オゾン表面処理装置による表面処理はフォトレジストと繊維状基材との密着性を上げる目的で行った。フォトレジストおよびシンナーには S1830 (Shipley) と AZ5200 (AZ Electronic Materials) を使用した。また、現像液には MF-319 (Rohm and Haas) を使用した。

4. 実験結果と検討

4.1 3D リソグラフィおよび現像

3D レーザリソグラフィおよび現像の結果を Fig. 7 に示す。(a) に示すように、溝内への 3D リソグラフィが行われている。しかし、現像の際に溝内に形成したレジストパターンの基板からの剥離が確認された。レジストパターンが剥離した状態でスパッタを行うと剥離した箇所に Cr 膜が成膜されてしまい、目標の微細パターンが得られない。そのためレジストと基板との密着をより強固に行う必要がある。レジストパターンが基板から剥離する 1 つの要因として硬化後のレジストパターン内部の応力による変形が考えられる。そこで、変形が少なくなるようレジスト形状の設計変更を行った。また、リフトオフの際にレジスト剥離液の浸透が容易になるようレジストパターン断面が逆テーパ状になるよう設計を行った。その結果、(b) に示すようにレジストパターンと基板との密着が良好なものとなり 3D フォトマスク製作の歩留まりが向上することを確認した。

(a) Non-adjusted resist pattern

(b) Adjusted resist pattern

Fig. 7 SEM image of resist pattern in the semi-circle trench

(a) Sensing pattern

(b) Wiring pattern

Fig. 8 SEM image of 3D photomask

(a) Sensing pattern

(b) Wiring pattern

Fig. 9 Prepared resist patterns on the 125 μm in-diameter optical fiber

4.2 Cr 膜の成膜, リフトオフ

製作した3DフォトマスクのSEM (Scanning Electron Microscope) 画像を Fig. 8 に示す。スパッタ、リフトオフの結果、センシングパターンおよび配線パターンに両方において良好なパターンの形成が行えていることが確認できる。SEMでの観察の結果それぞれのパターン寸法も設計時とくらべ大きな変化がないことから溝内へ設計したレジストパターンを正しくアライメントできており、また、レジスト断面に施した逆テーパも微細パターンの形成に大きな影響がないことが確認できた。

4.3 繊維状基材へのパターン転写

3Dフォトマスクによるパターン転写を行った繊維状基材を Fig. 9 に示す。(a), (b) に示したように、3Dフォトマスクに形成したセンシングパターンおよび配線パターン両者とも繊維状基材円筒面に転写されていることが確認できる。しかし、パターンの一部に乱れが生じている。このような現象が起こった原因として、2つのことが考えられる。はじめに、パターンの場所による露光強度の違いがある。露光強度の違いは主に紫外光が石英サポートを透過する際に起こると考えられる。次に、繊維状基材と3Dフォトマスクに形成された半円状の溝とのプリントギャップによる露

光不良が挙げられる。今回石英基板に形成した半円状溝は完全な半円でないため、繊維状基材と3Dフォトマスクとの間に隙間ができ、光の回折によるパターンの広がりやぼやけが生じていると考えられる。現状、良好なパターンの転写ができる最少線幅は $5\mu\text{m}$ （アライメントマーク）であるが、石英サポートや溝形状の改良によってさらなる解像度の向上、パターンの乱れ防止が期待できる。

5. まとめ

本稿では、二光子吸収を利用した3Dレーザーリソグラフィを用いた製作プロセスにより、微細パターンを有する3Dフォトマスクを製作することができた。また、製作したフォトマスクを使用した投影リソグラフィでは繊維状基材へパターンの転写が可能であることが確認できた。3Dレーザーリソグラフィによる微細パターンの形成は今まで困難であった非平面への任意のパターン形成法として新たなMEMSデバイス製作や三次元配線などへの応用が期待できる。そして、繊維状基材への高速・準連続なパターンの転写はフレキシブルシートデバイスやファイバタイプデバイスなどの製作、量産に期待が持てる。

今回提案した製作プロセスおよび3Dフォトマスクを用いたマスク投影リソグラフィには以下の利点がある。

- ・従来、三次元構造物表面への微細パターンニングの際に必要とされていた均一なレジスト薄膜の形成が必要なく、微細パターンを施す面近傍にレジストを満たすことにより微細パターンの形成が良好に行える。
- ・従来製作が困難であった深溝内への高加工分解能の微細パターンの形成を行うことができる。具体的には、最小線幅 $2\mu\text{m}$ の加工が可能である。
- ・3Dフォトマスクを用いたマスク投影リソグラフィにより非平面に微細パターンの形成されたデバイスの大量生産、低コスト化が期待できる。

今後は、フォトマスクに形成する微細パターンの正確性にかかわるレジストと基板との密着性の改良および石英サポート、半円状溝形状の改善を行うことで、繊維状基材円筒面へより高分解能、広範囲な微細パターンの形成が期待できる。また、今後本稿で提案した手法の実用化にむけて3Dフォトマスクを使用したマスク投影リソグラフィにより、デバイスの試作、評価を行うことを検討している。

謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) BEANS プロジェクトの成果としてえられたものである。

(2013.10.31- 受理)

文 献

- 1) V. K. Singh, M. Sasaki, and K. Hane: "Angled Exposure Method for Patterning on Three-Dimensional Structures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **46**, No. 9B, pp. 6449–6453, 2007
- 2) M. Murugesan, T. Fukushima, K. Kiyoyama, J. C. Bea, and T. Tanaka: "High-Step-Coverage Cu-lateral Interconnections over $100\mu\text{m}$ Thick Chips on a Polymer Substrate – an Alternative Method to Wire Bonding," *J. Micromech. Microeng.*, Vol. **22**, No. 8, 2010
- 3) S. Takamatsu, T. Kobayashi, N. Shibayam, K. Miyake, and T. Itoh: "Meter-Scale Surface Capacitive Type of Touch Sensors Fabricated by Weaving Conductive-Polymer-Coated Fibers," *Proc. Of DTIP*, pp. 142–147, 2011
- 4) C. Siewert and F. Löffler: "Photolithographic Structuring of a Thin Metal Film Coil on a Zerodur Cylinder," *Surface & Coatings Technology*, Vol. **200**, pp. 1061–1064, 2005
- 5) S. Uchiyama, Z. Q. Yang, A. Toda, M. Hayase, H. Takagi, T. Itoh, R. Maeda, and Y. Zhang: "Novel MEMS-Based Fabrication Technology of Micro Solenoid-Type Inductor for Micro Energy Application," *Proc. PowerMEMS*, pp. 26–29, 2012
- 6) Z. Yang, A. Uchiyama, Y. Zhang, M. Hayase, and T. Itoh: "3D Microcoil Fabricated on the Capillary Surface by Cylindrical Projection Lithography for NMR Application," *μTAS* , pp. 647–649, 2012
- 7) A. M. Bowen and R. G. Nuzzo: "Fabrication of Flexible Binary Amplitude Masks for Patterning on Highly Curved Surfaces," *Advanced Functional Materials*, Vol. **19**, pp. 3243–3253, 2009
- 8) J. G. Kim, N. Takama, B. J. Kim, and H. Fujita: "Optical-Softlithographic Technology for Patterning on Curved Surfaces," *J. Micromech. Microeng.*, Vol. **19**, 055017 (8 p.), 2009
- 9) Y. Lu, Y. Zhang, J. Lu, A. Mimura, S. Matsumoto, and T. Itoh: "Three-Dimensional Photolithography Technology for a Fiber Substrate Using a Microfabricated Exposure Module," *J. Micromech. Microeng.*, Vol. **20**, 125013 (10 p.), 2010
- 10) S. Kawata, H. Sun, T. Tanaka, and K. Takaba: "Finer Features for Functional Microdevices," *Nature*, Vol. **412**, pp. 697–698, 2001
- 11) M. Thiel, M. S. Rill, G. V. Freymann, and M. Wegener: "Three-Dimensional Bi-Chiral Photonic Crystals," *Advanced Materials*, Vol. **21**, pp. 4680–4682
- 12) F. Klein, T. Striebel, J. Fischer, Z. Jiang, C. M. Franz, G. V. Freymann, M. Wegener, and M. Bastmeyer: "Elastic Fully Three-Dimensional Microstructure Scaffolds for Cell Force Measurements," *Advanced Materials*, Vol. **22**, pp. 868–871, 2010
- 13) S. Tottori, L. Zhang, F. Qiu, K. K. Krawczyk, A. F. Obregon, and B. J. Nelson: "Magnetic Helical Micromachines: Fabrication, Controlled Swimming, and Cargo Transport," *Advanced Materials*, Vol. **24**, pp. 811–816, 2012
- 14) S. Uchiyama, M. Hayase, H. Takagi, T. Itoh, and Y. Zhang: "Spray Coating Deposition of Thin Resist Film on Fiber Substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **51**, 2012

林 政寛（はやし まさひろ）

2013年東京理科大学理工学部機械工学科卒業。同年4月同大学大学院理工学研究科機械工学専攻に入学。2012年4月より、独立行政法人産業技術総合研究所にて技術研修。現在、同研究所集積マイクロシステム研究センターヘテロ融合研究チームに所属。三次元リソグラフィ、繊維状基材デバイスの研究開発を進めている。

早瀬仁則（はやせ まさのり）

1997年東京工業大学情報理工学研究科情報環境学専攻博士課程修了。同年4月より同大学助手。2005年4月より東京理科大学講師を経て、同大学准教授。超小型燃料電池の開発、銅めっきスーパーフィリング、細胞の吸引固定操作デバイス等の研究に従事。

張 毅（ざん い）

1997年中国科学院金属研究所材料科学系修了。2000年博士（材料科学）を習得。同年より、上海交通大学特別研究員。2001年より、独立行政法人物質・材料研究機構日本学術振興特別研究員。現在、独立行政法人産業技術総合研究所集積マイクロシステム研究センターヘテロ融合研究チーム主任研究員。三次元微細加工、MEMSおよび微小エネルギー、健康、環境モニタリング等の研究に従事。

前田龍太郎（まえだ りゅうたろう）

1980年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了。通商産業省工業技術院機械技術研究所に入所。現在、独立行政法人産業技術総合研究所、集積マイクロシステム研究センター長。グリーンセンサネットワークによるライフイノベーション、MEMSの高効率製造と産業化、三次元MEMS-IC集積化、ユビキタスMEMSシステムなどの研究開発を進めている。

高木秀樹（たかぎ ひでし）

1991年東京大学大学院工学系研究科精密機械工学専攻修了。同年4月通商産業省工業技術院機械技術研究所に入所。1999年博士（工学）。2001年4月より、独立行政法人産業技術総合研究所主任研究員。現在同研究所集積マイクロシステム研究センター大規模インテグレーション研究チーム長。マイクロデバイスの接合、パッケージングおよび集積化技術の研究開発に従事。

伊藤寿浩（いとう としひろ）

1994年1月東京大学大学院工学系研究科精密機械工学専攻博士課程修了。同年、東京大学先端科学技術研究センター助手、同講師、同助（准）教授を経て、2007年7月産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門ネットワークMEMS研究グループ長。2010年4月より集積マイクロシステム研究センター副研究センター長。主にMEMS実装、無線センサ端末等の研究に従事。