SnO₂ 膜のテーパエッチ*

笹野 晃**・中野 寿夫**

(昭和56年7月15日 受理)

Taper Etching of SnO₂ Films

Akira SASANO, Toshio NAKANO

(Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji, Tokyo)

(Received July 15, 1981)

A new taper etching technique for SnO₂ transparent conductive films has been successfully developed. The AZ-1350J photoresist patterns with a convex-lens-like cross-section are employed as the mask for rf sputter etching of the SnO₂ films. The primary rectangular cross-section of the photoresist pattern is rounded by a post exposure of UV light and a heat treatment. The taper angle of the SnO₂ pattern is controlled by changing the ratio of the sputter etching rate of the AZ-1350J photoresist to the SnO₂ film. This ratio is controlled by oxygen pressure in the atmosphere of the sputtering chamber. The lowest angle of 4 degrees is obtained at 2% oxygen in argon.

The taper-etched SnO₂ film pattern is used as signal electrodes of a trielectrode pickup tube using Se-Te-As chalcogenide glass photoconductor.

1. 緒 言

SnO₂ 薄膜は古くから透明導電膜として、撮像管や液晶表示素子等種々の光電変換デバイスに使用されている。その化学的性質は製作方法によって若干異なるが、比較的高温で形成した膜は極めて安定で、ホットエッチングによる微細加工は容易とは言えない。そのため、種々の加工方法が提案されており、それぞれの目的にあわせて採用されている。代表的な加工方法としては、電気化学反応を利用したエッチング法やリフトオフ法¹⁾、スパッタエッチ法がある²⁾。しかし、これらはいずれも平面パターンを形成することのみを目的として開発された技術であり、パターンの断面形状の制御を可能にする加工技術についての報告はない。

ところで、撮像管、特に単管カラー撮像管の場合、SnO₂ 膜は 10 μm 程度のストライプ状に加工され、その上に堆積される光導電膜の信号電極として使用される³⁾。この場合、光導電膜はストライプ状の SnO₂ 膜パターン

と光導電膜表面を走査する電子ビームによって電界が印加されるため、ストライプの断面形状が矩形に近いと、そのエッジ部分で光導電膜のブレイクダウンが生じ、画質が劣化する。これを解決するためには、ストライプのエッジ部分をテーパ状に加工する必要がある⁴⁾。

薄膜をテーパエッチする技術については、すでに、半導体プロセスの分野で SiO₂ 膜について、コンタクトホール⁵⁾のテーパエッチに関する報告⁶⁾等があるが、これらは、ホットレジストと薄膜界面の接着性を制御することにより、エッチング液をその界面に浸透させてテーパエッチする方法である。ここでは、より直接的にテーパ角度を制御する方法として、マスクの断面形状とマスクならびに薄膜のエッチ速度の比を制御することによって、マスク形状を薄膜に転写する高周波スパッタエッチ法を開発した。その方法と実験結果、応用例について報告する。

2. テーパエッチ法の原理

スパッタエッチでは、マスクの断面形状がエッチングされる薄膜の断面形状に転写される⁶⁾。したがって、エ

* 昭和56年3月31日 第28回応用物理学関係連合講演会で講演

** 日立製作所中央研究所(東京都国分寺市)

Fig. 1 Process sequence of the taper etching.
A) original AZ-1350J photoresist pattern, B) heat treatment, C) sputter etching and D) removal of photoresist.

ッジがテーパ状を呈しているマスクを使用すればテーパエッチは可能になる。

われわれの検討したプロセスの概略を **Fig. 1** に示す。まず、SnO₂ 膜上にホトレジストパターンを形成し、これを熱処理することにより、その断面形状を円弧状に変形する。これをマスクとして、SnO₂ 膜をスパッタエッチすればマスクの形状が転写されて、SnO₂ 膜パターンのエッジ部をテーパ状に加工することが出来る。この方法では、SnO₂ 膜のテーパ角度 θ はホトレジストの接触角 ϕ と両者のエッチ速度の比で決定される。ホトレジストのエッチ速度を R_p 、SnO₂ 膜のエッチ速度を R_s とすると近似的に

$$\tan \theta \cong (R_s/R_p) \tan \phi \quad (1)$$

となる。したがって、SnO₂ 膜に対してホトレジストのスパッタエッチ速度をより早くすれば、極めてゆるやかなテーパを SnO₂ 膜パターンのエッジに作る事が可能となる。また、 θ を制御するためには、 R_s と R_p の比および ϕ を精度よく制御することが必要となる。

3. 試料の作製方法

SnO₂ 膜は、SnCl₄ 100 g, SbCl₃ 1 g, HCl 10 cc,

Fig. 2 Cross-sections of photoresist patterns.

A) original pattern, B) heat treated pattern and C) post exposed and heat treated pattern.

Fig. 3 Width of photoresist patterns vs. heat treatment temperature.

H₂O 100 cc からなる液を小原光学製 E2 ガラス 基板上に、スプレー法で吹きつけて製作した。基板の温度は 500°C である。得られた膜の面積抵抗は、膜厚 0.25 μm で約 50 Ω/□ であった。

ホトレジストとしては、比較的厚く塗布することが出来かつ精度良く製作できるものとして、AZ-1350J を選んだ。これを回転塗布法により SnO₂ 膜上に塗布し、85°C、20 分間のプレバークを行った後、マスクアライナ (Kasper 1800) を使用して、パターンを露光し、通常の現像方法によりホトレジストパターンを作製した。

4. ホトレジストパターンの断面形状

まず、ホトレジストの断面形状を変形する条件を検討した。Fig. 2 (a) に示すような、厚さ 1.3 μm、幅 13 μm のパターンを 180°C、30 分加熱処理したところ、同図(b) のように変形した。一方、パターン形成後、紫外線を全面に照射 (以後、後露光と呼ぶ) してから、同一条件で熱処理したものは同図(c) のとき形状に変形した。後露光の光量は、ホトレジストをパターン化するために必要な適正露光量の 2 倍とした。この図から、後露光をした方がより完全な円弧に近い形状に変形することがわかる。

次に、後露光したものとしめないものを温度を変えて熱処理した。いずれも 150°C 以上で明かな変形を生じたが、パターン幅の変化を測定した結果、Fig. 3 に示すように、後露光しないものは幅が変化しないのに対し、後露光したものは、変形が始まると同時に増加しはじめることがわかった。パターン幅の変化は精度の高いパターンを得るためには好しくないが、断面形状としては円弧に近いほど、より低い接触角を得ることが出来るため、この後は、すべて後露光した試料について検討した。

Fig. 4 に、ホトレジストパターンの厚さと幅によって

Fig. 4 Cross-sections of post UV light exposed and heat treated photoresist patterns with various width and thickness.

断面形状がどのように変化するかを示す。なお、熱処理温度は 180°C 一定である。この図で × 印はパターン形状の劣化が著しく、パターン幅が大幅に拡大したことを示し、○ 印は完全な円弧状で、幅の拡大も 0.5 μm 以下であったことを示す。また、△ 印は上面が平坦なかまぼこ状であったことを示し、・ 印は上面が凹のくら形であったことを示す。測定はいずれも断面を光学顕微鏡で観察して行った。この図から、ほぼ完全な円弧状断面を得る条件としては、厚さと幅の比が 0.1 近辺に設定することが必要であると言える。

ところで、ホトレジストの変形前の断面形状が矩形で変形後が円弧状の場合、体積に変化がないとすれば、変形後のホトレジストの形状は容易に計算できる。今、初期形状の底面の幅を L 、厚さを d とすると断面積 S_0 は

$$S_0 = L \cdot d \quad (2)$$

となり、変形後の断面積 S_1 は、曲率半径 r の円弧が、 $y = a$ の直線で切りとられた面積と考えると

$$S_1 = \frac{\pi r^2}{2} - \int_0^a \sqrt{r^2 - y^2} dy \quad (3)$$

となる。ここで

$$L = 2\sqrt{r^2 - a^2} \quad (4)$$

であり、

$$S_0 = S_1 \quad (5)$$

であるから

$$\begin{aligned} \frac{d}{L} &= \frac{\pi}{2} \left(\frac{r}{L} \right)^2 - \frac{1}{4} \sqrt{4 \left(\frac{r}{L} \right)^2 - 1} - \left(\frac{r}{L} \right)^2 \\ &\quad \times \sin^{-1} \frac{\sqrt{4 \left(\frac{r}{L} \right)^2 - 1}}{2 \left(\frac{r}{L} \right)} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。また、円弧の接触角 ϕ は

$$\phi = 90^\circ - \sin^{-1} \left(\frac{a}{r} \right) = 90^\circ - \sin^{-1} \frac{\sqrt{4 \left(\frac{r}{L} \right)^2 - 1}}{2 \left(\frac{r}{L} \right)} \quad (7)$$

となる。これらの式から、 d/L と ϕ の関係を計算した結

Fig. 5 Ratio of thickness to width of an original pattern (d/L) vs. contact angle of the post exposed and heat treated pattern ϕ . Solid line is calculated result without correction. Dotted line is calculated result corrected with volume reducing, width expansion and original cross-section.

果を **Fig. 5** に実線で示す。ところで、この計算では、初期形状を完全な矩形としたが、実際には、**Fig. 1** にも示したごとく台形であり、 L も **Fig. 3** に示したごとく熱処理前後で異なっている。さらに、処理前後に体積変化はないと仮定したが、均一な厚さのホトレジスト膜の膜厚を処理の前後で測定したところ、膜厚が12%減少していることがわかった。これらの要素を入れて計算しなおした結果を同じ図に点線でしめした。

塗布膜厚 $1.3 \mu\text{m}$ 一定とし、 L を変えて製作したホトレジストパターンの処理後の ϕ の実測値を図中に $\circ$ 印で示す。この内、 d/L が 0.025 のものは断面形状がくら形であり、 0.043 のものは、かまぼこ形に近い円弧状である。残る2点はほぼ完全な円弧状である。この図から、円弧状断面の試料に関する限り計算値と実測値はほぼ完全に一致することがわかる。また、 d/L を小さくすると、 ϕ の値は13度近辺に飽和することがわかる。

5. スパッタエッチ

5.1 スパッタエッチ速度比の制御

スパッタエッチ速度は種々の条件によって変化するが、各種材料のスパッタエッチ速度の比を変えるには、放電ガスの種類を変える方法が有効である。放電ガスと

Fig. 6 AZ-1350J and SnO_2 sputtering rates as a function of oxygen pressure.

しては通常不活性ガスが使用されるが、これに酸素を混入した場合、無機物ではスパッタエッチ速度は低下し⁷⁾ 有機物では増加する。そこで、ここでは、アルゴンに酸素を混入することにより、ホトレジストと SnO_2 膜のスパッタエッチ速度の比を制御することとした。スパッタ装置としては日本真空製 SBR-6D型を使用し、試料は高周波電極上に厚さ 2.5 mm の SiO_2 板を敷いた上に置いた。高周波電力密度は 0.55 W/cm^2 とした。**Fig. 6** に、酸素分圧に対するスパッタエッチ速度の変化を示す。なお、放電ガスの全圧力は $5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ である。この図から酸素を導入しない場合の SnO_2 に対する AZ-1350J ホトレジストのスパッタエッチ速度の比は約2であるが、酸素を $2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ まで導入するとその比を10近くまで拡大できることがわかる。

5.2 スパッタエッチ中のホトレジストの変形

ホトレジストパターンはスパッタエッチ中にも熱的な影響やイオンの斜め入射によって変形することが考えられる⁹⁾。熱的な影響については、矩形断面のままのホトレジストを高周波電力密度を変えてスパッタエッチすることにより調べた。その結果、 0.8 W/cm^2 で変形が始まることがわかった。この条件での温度は約 150°C であった。

次に、イオンの斜め入射による影響を調べるために、イオンミリングマシンを用いてアルゴンイオンに対する SnO_2 膜とホトレジストのエッチ速度の角度依存性を調べた。その結果、**Fig. 7** に示すごとく、ホトレジストは入射角 50° で極大を示し垂直入射に対して約2倍に加速されること、 SnO_2 膜は 40° 以下では大きな変化がないことがわかった。このデータから、D. J. Barber⁹⁾ の方法で、円弧状ホトレジストがスパッタエッチ中に変形する様子を作図した例を **Fig. 8** に示す。ここで仮定したホ

Fig. 7 Ion incident angle dependence of AZ-1350J and SnO_2 sputter etching rates.

Fig. 8 Profile change of a photoresist pattern during rf sputter etching.

トレジストの幅 L は $14\ \mu\text{m}$, 接触角 ϕ は 25° である。

この図から、ホトレジストの垂直方向のエッチ量と水平方向のエッチ量の関係を求めた結果を Fig. 9 に実線で示す。また、ホトレジストのエッチ速度に角度依存性がなく、単に、円弧が基板方向に移動するとして求めた値を同じ図に点線で示す。両者の間には大きな差はない。

また、同じ図に、酸素分圧を種々変えて実験した実測値を示すが、これらの測定点はいずれも理論値に極めて近い。すなわち、ここで扱っている形状では、スパッタエッチ速度の角度依存性も酸素の混入効果も無視できると言える。したがって、ホトレジストよりも角度依存性が小さい SnO_2 膜については、その効果はやはり無視できると考える。

6. SnO_2 膜のテーパエッチとその応用

膜厚約 $0.25\ \mu\text{m}$ の SnO_2 膜上に、幅 $13\ \mu\text{m}$, 厚さ $1.3\ \mu\text{m}$ のホトレジストパターンを形成し、円弧状に変形した後スパッタエッチした。放電ガス中の酸素の濃度は 0%, 1%, 2% とした。Fig. 10 に酸素濃度 0% と 2% の場合について、試料の初期形状、スパッタエッチ直後の形状、ホトレジスト除去後の形状を干渉顕微鏡写真で

Fig. 9 Etched depth vs. etched width of a photoresist pattern. Solid line shows theoretical value calculated from ion incident angle dependence of sputter etching rate. Dotted line is a theoretical curve ignoring the ion incident angle dependence.

示す。酸素を含んだ条件のものは SnO_2 膜パターンのエッジ部のテーパ角度がゆるやかになっていることがわかる。Fig. 11 に、酸素濃度と SnO_2 膜エッジのテーパ角度の関係を示す。なお、図中の実線は(1)式による計算値であるが、実測値とほぼ一致している。また、Fig. 12 に、酸素濃度 2% でスパッタエッチした SnO_2 膜パターンの走査電子顕微鏡像を示す。

次にテーパエッチされた SnO_2 膜パターンを信号電極とし、Se-Te-As 系光導電膜をターゲットとする三電極方式カラー撮像管を試作した。その結果、高感度、低残像で極めて画質のすぐれた撮像管を得ることが出来た。Fig. 13 にそのターゲット構造を、Fig. 14 に再生画像の一例を示す。

なお、ここで開発したテーパエッチ法は他の材料にも適用可能である。 SnO_2 膜のかわりに Au の蒸着膜について同様の実験を行った結果、酸素 0% で 23° , 1% で 15° , 2% で 8° のテーパ角度を示した。

7. 結 言

SnO_2 膜上に形成した円弧状断面の AZ-1350J ホトレジストをマスクとしてスパッタエッチすることにより、 SnO_2 膜パターンのエッジを極めてゆるやかなテーパ状に加工することを可能にした。本研究の結果、以下の事実が明らかになった。

- 1) AZ-1350J は、膜厚とパターン幅の比を 0.1 近辺に設定した場合、後露光と熱処理によりほぼ完全な円弧状断面に変形することが出来る。

Fig. 10 Interference microphotographs of the samples in the taper etching process.

Fig. 11 Oxygen pressure dependence of taper angle of SnO_2 pattern. Solid line shows the calculated result from equation (1).

Fig. 12 SEM photograph of the taper etched SnO_2 pattern. (NESA= SnO_2 film)

Fig. 13 The target structure of a trielectrode pickup tube.

- 2) 変形後の形状は、後露光と熱処理による体積収縮ならびに初期形状を考慮することにより、矩形から円弧への変形として計算できる。
- 3) AZ-1350J と SnO_2 膜のエッチ速度の比は放電ガス中に酸素を混入することにより2から10の範囲で変えることが出来る。
- 4) 放電ガス中の酸素濃度により、 SnO_2 膜パターンエッジのテーパ角度を変化させることが出来、4度まで下げることが出来た。

また、ここで開発した技術により、三電極カラー撮像管の信号電極を作製し、良好な結果を得た。さらに、 SnO_2 膜以外の薄膜材料についても、本技術が適用可能であることを見出した。

Fig. 14 A reproduced color image from the trielectrode pickup tube employing the taper etched SnO_2 stripe signal electrodes.

終りに当り、本研究の間ご激励いただいた、日立電子佐藤技術長、青木部長、当所武田副所長、丸山主管研究員に感謝の意を表する。

〔文 献〕

- 1) 熊田明生：固体物理 **6** (1971) 164
- 2) 笹野晃他：テレビジョン **29** (1975) 485
- 3) A. Sasano et al.: IEDM Technical digest (1974) **74**
- 4) 笹野晃他：1979年テレビジョン学会全国大会予稿 p. **83**
- 5) J. C. North et al.: IEEE Trans. on E.D. ED-**25** (1978) 809
- 6) J. J. Hanak et al.: RCA Rev. **32** (1971) 319
- 7) M. Cantagrel et al.: J. Material Sci. **8** (1973) 1711
- 8) 例えば、P. G. Glöersen: J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) 28
- 9) D. J. Barber et al.: J. Material Sci. **8** (1973) 1030