3次元立体アルミニウムマスクを用いた シリコン基板の反応性イオンエッチング加工

勝又 信行^{*1}・石田 正文^{*1}

Reactive Ion Etching of Si Substrate using Three-Dimensional Aluminum Masks

Nobuyuki KATSUMATA^{*1} and Masafumi ISHIDA^{*1}

^{*1}Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, 2094 Ohtsu-machi, Kofu-shi, Yamanashi 400-0055, Japan

(Received December 22, 2008, Accepted July 4, 2009)

Three-dimensional micro fabrication process is one of the most important processes for micro-electro-mechanical systems field, optical device and many advance applications. This paper describes reactive ion etching of silicon substrates using three-dimensional aluminum masks. Aluminum masks were fabricated by photolithography, anodization and chemical etching. A 150 nm thick aluminum film was deposited on titanium-coated silicon substrates. Subsequently, square masks were patterned on the aluminum film by photolithography. After anodizing the aluminum film in 2 vol% sulfuric acid, an anodic oxide film was formed at the photoresist/aluminum film interface in addition to the open surface regions. After the anodic oxide film was removed by chemical etching in 20 vol% phosphoric acid, the resulting aluminum film surface showed convex features.

Silicon substrates were fabricated using these aluminum masks. By controlling the gas mass flow and pressure, an etching rate of 32–94 nm/min and selectivity of 8.4–218 were achieved. Thus, this process proved to be effective method for fabricated three-dimensional microstructures on silicon substrates.

1. 緒 言

微細加工技術の研究開発は、微小電気機械システム (MEMS: Micro Electro Mechanical Systems) や光学部品等を作製する目的で様々な分野で行われている^{1,2)}。微細加工技術の研究開発は、半導体製造プロセスの応用を中心として進められてきており、めっきやスパッタリングなどの成膜技術とフォトリソグラフィ技術、エッチング技術がその基本技術である。この半導体製造プロセスを応用した微細加工技術は、比較的大面積の一括処理が可能であり、高い量産性と安定した品質を両立できるが、一般的なフォトリソグラフィ技術とエッチング技術では、最近のディスプレイ分野や太陽電池などのエネルギー分野で要望されているような自由曲面や突起形状、傾斜面などの有する3次元微細構を加工することは困難である。このような多様化する3次元微細構造をフォトリソグラフィ技術とエッチング技術で加工するために、ウェットエッチングとドライエッチングのそれぞれにおいて、多くの技術開発が行われ、次のような方法が開発されている。まずウェットエッチングでは、シリコンなどの結晶材料における結晶面方位ごとのエッチング速度差を利用し、3次元微細構造が作製されている³⁻⁵⁾。この方法は、大きなエッチング速度と平滑な表面が得られるという特徴があるが、特定の結晶面方位でのエッチングの進行または停止という原理を利用しているため、加工できる形状に制約があり、また非晶質のガラス類には利用できないという課題がある。

一方、ドライエッチングでは、エッチング条件として側壁保護膜を利用することで加工形状の制御が行われている。そ

れ以外に、グレースケールマスクを用いることで、あらかじめフォトリソマスクを立体形状に成形し、この形状をドライエッチングにより基板に転写することで3次元微細構造を作製する方法も試みられている^{6,7)}。しかし、この方法では、特殊な露光技術により、フォトリソマスクを所定の形状に形成するため、フォトリソマスクを形成するための特殊な露光装置と技術が必要になる。以上のように、ウェットエッチング、ドライエッチングにより3次元微細加工を達成するためには、多くの技術的課題や特殊な装置が必要であり、このためシリコンや各種ガラスに適用でき、簡便で特殊な装置を必要としない加工技術の開発が必要である。

筆者らは、通常のフォトリソグラフィ技術にアノード酸化と化学エッチングを組み合わせることで、シリコンやガラス基板上的アルミニウム薄膜を四角錐形をはじめとした立体形状に加工できることを報告している^{8,9)}。この方法は、アノード酸化と化学エッチングの工程を必要とするが、特殊な露光技術を用いることなく、アルミニウム薄膜を立体的に加工できるという特長がある。このときの形状を制御する主な要因は、レジストマスクの形成条件とアノード酸化条件であるため、比較的容易に形状を制御することが可能である¹⁰⁾。この方法で加工したアルミニウム薄膜を炭化フッ素系のガスを用いるシリコンやガラスなどを反応性イオンエッチング加工用のエッチングマスクに適用することで、アルミニウムマスクの形状が基板に転写され、3次元微細構造を加工できると考えられる。また、耐ドライエッチング性に優れた立体形状のメタルマスクの利用は、ドライエッチング条件の選択範囲が広くでき、マスク材料と基板材料のエッチング速度比、すなわち選択比を制御することによって、高さが制御された3次元微細構造を作製できる技術として利用できると考えられる。

^{*1} 山梨県工業技術センター (〒400-0055 山梨県甲府市大津町2094)

そこで本研究では、以上のことを検討するために、シリコン基板上のアルミニウム薄膜をフォトリソグラフィとアノード酸化、化学エッチングにより加工し、このアルミニウム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について報告する。

2. 実験方法

2.1 アルミニウムマスクの加工原理⁹⁾

アルミニウムマスクは、**Fig. 1**に示す原理により作製した。まず、スパッタリング法によりシリコン基板上にアルミニウム薄膜を形成する(A)。次にフォトリソグラフィによりマスクパターンを形成する(B)。マスクパターンを形成後、 H_2SO_4 水溶液中でアノード酸化処理を行う。このときに開口部でアノード酸化膜が形成されると同時にマスク端部から中央部方向に酸化膜が形成され、マスク部直下に形成される酸化膜の膜厚は、マスク端部から中央部に向かうにつれて減少し、表面に緩やかな傾斜を有する起伏形状が形成される(C)。また、アノード酸化されずに残存するアルミニウム薄

膜の膜厚は、酸化膜の形成厚さがマスク端部から中央部に向かうにつれて減少しているため、酸化膜の形成厚さとは対照的に増加した状態になる。この工程での酸化膜の形成状況は、フォトリソグラフィ条件、アノード酸化電圧と処理時間により制御することができる。アノード酸化処理後、アノード酸化膜を H_3PO_4 水溶液で選択的に化学エッチングし、アルミニウム薄膜を凸型形状に加工する(D)。

以上の工程でアルミニウム薄膜を立体形状に加工し、これをエッチングマスクとしてシリコン基板の反応性イオンエッチングを行い、三角形断面を有する3次元微細構造を作製した(E)。

2.2 アルミニウムマスクの作製方法

実際のアルミニウムマスクの作製は、次の手順で行った。まず、シリコン基板を約 50×60 mmに切断し、洗浄した後に、カラーセル型高周波マグネトロンスパッタリング装置(アネルバ L-350S-C)を用いて、下地層としてTi薄膜を約10 nm形成した後、アルミニウム薄膜を約150 nm形成した。次にアルミニウム薄膜上にフォトレジスト(東京応化 OFPR-800LB)をスピコートで約 $0.64 \mu m$ の厚さに塗布し、その後363 Kに設定したホットプレート上でプレベークを50 s行った後、露光、現像、水洗、乾燥工程を経て、ライン/スペースが $100 \mu m$ の線状ならびに一辺が $100 \mu m$ の格子状のレジストマスクを形成した。マスクパターン形成後、363 Kに設定したホットプレート上で300 sポストベークを行い、フォトレジストの硬化を行った。この後、**Fig. 2**に示す実験装置により、 H_2SO_4 水溶液中でアノード酸化を行った。このときのアノード酸化条件は、アルミニウム膜厚150 nm、パターン寸法 $100 \mu m$ を加工するのに最適な条件を予備実験により求め、その結果、濃度2%、アノード酸化電圧15 V、処理時間220 sとした。アノード酸化処理後、アノード酸化膜を除去するために、328 Kに加熱した20% H_3PO_4 水溶液を用いて化学エッチングを行い、3次元立体形状のアルミニウム薄膜をシリコン基板上に作製した。作製したアルミニウムマスクに対し、光学顕微鏡による表面観察と電子線マイクロアナライザ(EPMA: 日本電子 JXA-

Fig. 1 Schematic model of the fabrication process using photolithography, anodizing, chemical etching and reactive ion etching.

Fig. 2 Schematic illustration of experimental setup.

Table 1 Reactive ion etching conditions

Radio frequency (MHz)	13.56
Power (W)	120
Gases (sccm)	CF ₄ : O ₂ = 20 : 4 CF ₄ : O ₂ = 30 : 6 CF ₄ : O ₂ = 40 : 8
Base pressure (Pa)	$\leq 7 \times 10^{-3}$
Pressure (Pa)	3.3, 6.7, 10.0, 13.3, 20.0, 23.3, 26.7

8900RL) による元素分析を行った。また、表面形状の評価には非接触表面形状測定機 (WYKO TOPO-3D) を用いた。

2.3 シリコン基板の反応性イオンエッチング

シリコン基板の反応性イオンエッチングは、平行平板方式の反応性イオンエッチング装置 (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 CF₄ と O₂ の混合ガスを用いた。エッチング特性を把握するために、RF 電力と CF₄ : O₂ 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対アルミニウム選択比 (以下、選択比) について調査した。ここでエッチング速度は、各エッチング条件で 10 min エッチングしたときのシリコン基板の加工深さを計測して求めた。また選択比は、アルミニウムマスクの形状をあらかじめ非接触表面形状測定機で測定し、このアルミニウムマスクが完全に消耗するまでエッチングしたときのシリコン基板表面の形状を計測し、シリコン基板加工量をアルミニウムマスクの厚さで除して算出した。

Table 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 JSM-840A) による観察および触針式表面粗さ計 (小坂研究所 Surfcomder DSF1000) を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 アルミニウムマスクの作製

2.1 の工程に従い、アルミニウム薄膜上にマスクパターンを形成し、アノード酸化処理したときの表面観察結果を **Fig. 3** に示す。Fig. 3 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。アノード酸化処理することで開口部のアルミニウム薄膜は、透明な酸化膜になり、一方、マスク部に対応する部分のアルミニウム薄膜は、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た。また化学エッチング後のアルミニウム部分の形状と寸法は、化学エッチング前と比較し、ほとんど変化していないことを確認した。

そこで酸化膜の形成状況とアルミニウム薄膜の残存状況を詳細に確認するために、Fig. 3 の A-A' 部分を EPMA によりライン分析した結果を **Fig. 4** に示す。

Fig. 4(A) より、化学エッチング前では、開口部で O の特性 X 線を検出することができ、マスクの端部から中央部に向かうにつれて、減少していく様子が確認できた。一方、Al の特性 X 線は、マスクの端部から中央部に向かうにつれて増加している。これに対して、Fig. 4(B) に示すように化

Fig. 3 Optical microscope image of aluminum film after anodizing.

(A) Before chemical etching

(B) After chemical etching

Fig. 4 EPMA line analysis of cross section for square masked surface.

学エッチング後では、開口部において O と Al の特性 X 線強度は減少し、酸化膜を除去できていることが確認できた。一方、マスク部に対応する部分では、O の特性 X 線強度は大きく減少し、Al の特性 X 線のみが検出された。このことから、化学エッチング処理により、酸化膜を選択的に除去できていることが確認できた。このときの Al の特性 X 線強度

は、マスク端部から中央部方向にかけて緩やかに増加していることから、エッチングされずに残存したアルミニウム薄膜の膜厚は、マスク端部から中央部方向にかけて増加していることが推測できる。

この残存したアルミニウム薄膜の形状を確認するために、化学エッチング後のアルミニウム薄膜の形状を非接触表面形状測定機で測定した結果を **Fig. 5** に示す。アルミニウムマスクの高さは、**Fig. 4(B)** に示した EPMA によるライン分析結果で予測されたように、マスク端部から中央部にむかって増加し、底辺長さ約 $100\ \mu\text{m}$ 、頂点高さ約 $80\ \text{nm}$ の四角錐形に加工できていることが確認できた。以上の工程で作製したアルミニウムマスクの頂点高さは、基板内で約 $70\sim 90\ \text{nm}$ の範囲であり、高い再現性でアルミニウムマスクを四角錐形に加工できた。

3.2 反応性イオンエッチング条件の検討

四角錐形に加工したアルミニウム薄膜をエッチングマスクとしてシリコン基板の反応性イオンエッチングを行うための処理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、3.1で作製したパターン寸法 $100\ \mu\text{m}$ 、頂点高さ約 $70\sim 90\ \text{nm}$ 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、処理槽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 **Fig. 6**, **Fig. 7** に示す。処理圧力を増加させることでエッチング速度は増加し、ガス流量条件 $\text{CF}_4 : \text{O}_2 = 20 : 4$ の場合、処理圧力 $3.3\ \text{Pa}$ では約 $32\ \text{nm}/\text{min}$ であ

ったが、 $13.3\ \text{Pa}$ になると約 $55\ \text{nm}/\text{min}$ 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 $\text{CF}_4 : \text{O}_2 = 40 : 8$ の場合、処理圧力 $20\ \text{Pa}$ までエッチング速度は増加し、最大で $94\ \text{nm}/\text{min}$ が得られ、それ以上の圧力では低下した。一方、選択比は、ガス流量条件 $\text{CF}_4 : \text{O}_2 = 20 : 4$ の場合、処理圧力 $3.3\ \text{Pa}$ での約 8.4 から $26.7\ \text{Pa}$ では約 120 まで増加した。またガス流量条件 $\text{CF}_4 : \text{O}_2 = 40 : 8$ では、処理圧力の増加とともに選択比は著しく増加し、処理圧力 $26.7\ \text{Pa}$ で約 218 が得られた。エッチング速度と選択比は $13.3\ \text{Pa}$ 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、 $13.3\ \text{Pa}$ 以上になるとガス流量の影響を大きく受け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 **Fig. 8** 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 $26.7\ \text{Pa}$ では、いずれのガス流量条件においても約 $0.5\ \text{nm}/\text{min}$ 以下と算出できた。通常、アルミニウムは、炭化フッ素のガスとは蒸気圧の高い化合物を生成しないため、アルミニウムマスクの消耗は、イオン衝撃によるスパッタエッチングにより進行していくと考えられる。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

Fig. 5 Surface profile image of aluminum mask.
(A) Three-dimensional image, (B) Cross sectional profile

Fig. 6 Relation between etching rate and pressure.

Fig. 7 Relation between selectivity of Si/Al and pressure.

Fig. 8 Relation between etching rate of aluminum mask and pressure.

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処理槽内の酸素ラジカル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。

3.3 シリコン基板表面の3次元微細構造の評価

Fig. 9にガス流量条件 $\text{CF}_4 : \text{O}_2 = 30 : 6$ 、処理圧力26.6 Pa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。Fig. 9(A)に示すように加工後の表面形状は、アルミニウムマスクの形状を反映して四角錐形であり、またその表面状態は比較的滑らかな状態であることが確認できた。またFig. 9(B)の断面観察結果からもそのことが確認できた。加工形状の詳細について検証するために、ガス流量条件 $\text{CF}_4 : \text{O}_2 = 30 : 6$ でエッチングしたときのライン/スペースパターンを触針式表面粗さ計で測定した結果をFig. 10に、それぞれの計測結果をまとめたものをTable 2に示す。エッチング後の断面形状は、すべての処理圧力で三角形断面を有する凸型形状に加工されており、得られた形状の傾斜角は、処理圧力6.7 Paでは約 1.7° 、13.3 Paで約 4.8° 、20.0 Paで約 8.8° 、26.7 Paで約 17.5° であった。このことから、ほぼ同一形状のアルミニウムマスクを用いた場合でも、反応性イオンエッチング時の処理圧力のみを制御することで、選択比が変化し、高さの異なる3次元微細構造を作製できることが明らかとなった。また形状評価結果から、処理圧力26.7 Pa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180 min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ていることが確認でき

(A) Surface image of square masks pattern.

(B) Cross sectional image of line-and-space pattern.

Fig. 9 SEM image of Si substrate after reactive ion etching.

Fig. 10 Surface profile of line-and-space pattern after reactive ion etching.

た。また、処理圧力の増加により、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する可能性があったが、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イオンエッチング加工を行う際に、ガス流量と処理圧力を設定することで、エッチング速度と選択比を広い範囲で

Table 2 Results of reactive ion etching of Si substrate

Pressure (Pa)	6.7	13.3	20.0	26.7
Mask thickness (nm)	82	85	80	76
Etching rate (nm/min)	46	62	82	86
Height (μm)	1.5	4.2	7.8	15.8
Selectivity	18	49	97	208
Taper angle ($^{\circ}$)	1.7	4.8	8.9	17.5

制御できることが明らかとなった。このことは、高さの異なる微細形状を多数試作する際に、アルミニウムマスクを作製するためのフォトリソグラフィ、アノード酸化と化学エッチングの各工程の処理条件を一定とし、反応性イオンエッチング条件のみを制御することで3次元微細形状を作製できることを示唆している。特に Fig. 7 に示したように、シリコン基板とアルミニウムマスクの選択比は処理圧力3.3から26.7 Pa の範囲で約8~200以上という広い範囲で選択できるため、処理圧力を適切に設定することで高精度に加工形状を制御できると考えられる。

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られるため、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適用でき、同様の3次元微細構造を加工できると考えられる。

4. 結 言

シリコン基板表面に三角形断面を有する3次元微細構造を加工するために、シリコン基板上にアルミニウム薄膜を形成し、この薄膜をフォトリソグラフィとアノード酸化と化学エッチングを用いて立体形状に加工し、これをエッチングマ

スクとしてシリコン基板を反応性イオンエッチングにより加工したところ、次の結果が得られた。

1. シリコン基板上のアルミニウム薄膜は、フォトリソグラフィにアノード酸化と化学エッチングを組み合わせることで、立体形状に加工することができた。
2. シリコン基板の反応性イオンエッチング加工において、処理圧力を増加させることで、シリコンのエッチング速度とアルミニウムマスクとの選択比は増加し、エッチング速度は約32~94 nm/min、選択比は、約8.4~218が得られた。
3. あらかじめ立体形状に加工したアルミニウムマスクを用い、シリコン基板を反応性イオンエッチングする際の条件として、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広い範囲で制御でき、三角形断面を有する3次元微細構造を加工できることが明らかとなった。

〔文 献〕

- 1) T. Hirano: J. Surface Finish. Soc. Jpn, **54** (2003) 630.
- 2) T. Hattori: IEEEJ Trans. SM, **126** (2006) 211.
- 3) H. Tanaka and K. Inoue: Hyomen Gijutsu, **51** (2000) 780.
- 4) S. Yamashita, H. Tanaka, Y. Abe, T. Yamauchi, O. Takenaka and K. Inoue: Hyomen Gijutsu, **52** (2001) 783.
- 5) S. Nagao, F. Oohira, M. Hosogi and G. Hashiguchi: IEEEJ Trans. SM, **127** (2007) 443.
- 6) C. Gimkiewicz, D. Hagedorn, Jurgen Jahns, E. Kley and F. Thoma: Appl. Opt., **38** (1999) 2986.
- 7) Y. Satoh, Y. Kiyosawa, T. Ishii and H. Mifune: Ricoh Technical Report, **29** (2003) 13.
- 8) N. Katsumata, M. Ishida and O. Saito: Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center Report, **20** (2006) 33.
- 9) N. Katsumata, M. Ishida and O. Saito: J. Surface Finish. Soc. Jpn., **59** (2008) 333.
- 10) N. Katsumata and M. Ishida: Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center Report, **22** (2008) 44.