ナノスケール機械加工と化学エッチングを併用した 3次元微細構造形成

森田 昇*, 川堰 宣隆**

*富山大学 工学部(〒930-8555 富山県富山市五福 3190)

**日本学術振興会特別研究員(富山大学 工学部)(〒930-8555 富山県富山市五福 3190)

Three-dimensional Nanofabrication Using a Combination of Nano-scale Machining and Wet Chemical Etching

Noboru MORITA*, Noritaka KAWASEGI**

*Faculty of Engineering, Toyama University (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555)

**JSPS Research Fellow (Faculty of Engineering, Toyama University) (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555)

Key Words : Tribo-Nanolithography, Focused Ion Beam, Three-dimensional Nanofabrication, Maskless Patterning

1. はじめに

近年、電子・光学・磁気デバイスなどの微小化、高密度化が進んでいる。これにともない、ナノスケールの3次元微細構造の形成技術に期待が寄せられている。微細構造の作製法としては、リソグラフィー技術が一般的である。この方法では、基板材料との化学反応を利用した高精度、高能率な除去加工が可能である。しかしながら、平面的な積層技術を主体としているため、複雑な3次元構造の形成に対しては制約が多い。一方、機械加工や高速粒子ビームを用いたシングルポイント工具を用いれば、3次元構造の作製が原理的に可能であるが、加工精度とスループットの点で実用技術に至っていない。これらの長所を生かした加工が実現すれば、高能率、高精度の3次元微細構造形成が可能であると考えられる。

このような背景から、近年走査型プローブ顕微鏡(SPM)^{1),2)}や集束イオンビーム(FIB)^{3),4)}を利用した微細加工に関する研究が盛んに行われている。これらの技術を応用することで、ナノスケールの微細構造形成が可能となる。筆者らはこの技術をナノスケール機械加工(以下、単にナノ加工)へ応用するため、SPMの一種である摩擦力顕微鏡(FFM)機構に加工専用のカンチレバーを開発・装着し、研究を行ってきた⁵⁾。その過程で、FFM機構を利用してナノ加工(以下、トライボナノリソグラフィー(TNL))とよぶを行った単結晶シリコンをKOH水溶液でエッチングすると、加工領域が周囲に対して溶け残る、すなわちエッチングマスクとして作用する現象を見出した^{6),7)}。また、同様の加工原理がFIB照射においても報告され^{8),9)}、筆者らも追試・確認している。これまでの研究では、強いエッチングマスクを作製し、その後のエッチングによって微細構造を形成する手法、

すなわち2.5次元構造の形成を主体としており、3次元微細構造の形成には至っていなかった。

本稿では、TNLおよびFIBを利用したナノスケール機械加工と化学エッチングを併用した微細構造形成法について解説する。そして、この技術を応用した3次元微細構造形成技術について紹介する。

2. TNLと化学エッチングを併用した3次元微細構造形成

2.1 加工プロセスの概要

図1は、FFM機構の基本原理解である。カンチレバーのたわみ量とねじれ量を光でこの方式で検出する。これより、フックの法則を用いて垂直荷重と水平分力を測定することができる。ここで検出したたわみ量を一定に保つように、チューブ型ピエゾスキャナをフィードバック制御することで、一定の

図1 摩擦力顕微鏡機構の基本原理解図

垂直荷重で加工または摩擦することができる。また、高剛性の加工用カンチレバー⁵⁾を用いることで、任意の垂直荷重による機械(摩擦)加工が可能となる。

まず、単結晶シリコンの(100)面に対して、加工用カンチレバーを用いてナノ加工またはナノ摩擦(両者を含めて以下、TNL加工とよぶ)を行う。次に、濃度10mass%のKOH水溶液で10分間のエッチング処理を行う。最後に、エッチング処理後の表面形状を測定用カンチレバーで観察し、加工部のエッチングレートを算出する。

2. 2 摩擦作用の強弱による3次元微細構造形成

図2(a)は、垂直荷重310 μ NでTNL加工を行った試料のAFM観察像である。探針との摩擦作用によって、加工部に微小な隆起が生じる¹⁰⁾。この現象は、探針と試料の接触によるアモルファス化に起因し、単線加工時に生じる微小な隆起が重畳し合うことで生じる¹¹⁾。同図(b)は、この試料を10mass%のKOH水溶液で10分間エッチング処理した後のAFM観察像である。TNL加工部にマスキング作用が発現し、非加工部が選択的にエッチングされることで凸状の微細構造が形成された。単結晶シリコンにTNL加工を行うと、加工部にアモルファス層が形成され、この領域がKOH水溶液に対してマスキング作用を示すようになる¹¹⁾。一方、TNL加工した試料をHF水溶液でエッチング処理すると、加工部のアモルファス層のみが除去され、凹み状の微細構造が形成される¹²⁾。すなわち、TNL加工後のマスク層は、化学液の種類によりマスキング作用とエッチング作用のどちらかを選択できることになる。TNL加工によって加工部の化学的性質が大きく変化する現象は、ガリウムヒ素や金属ガラスにおいても生じることが確認されている^{13),14)}。

図3は、KOH水溶液でエッチング処理した時の、加工部のエッチングレート、隆起高さ(または加工深さ)およびエッチング処理後の微細構造高さの垂直荷重依存性¹⁵⁾である。垂直荷重が372 μ N以下の場合、TNL加工による除去は生じず、高さ1~2nm程度の隆起が生じる。372 μ N以上ではこの現象はなくなり除去加工が行われる。これらの試料に対してエッチング処理を行うと、いずれの場合でも加工部はマスキング作用を示し、凸状の微細構造が残留形成される。隆起加工領域のエッチングレートは、垂直荷重の増加にともない減少する。垂直荷重が増加すると、加工による影響が試

料深くまでおよび、マスク層の厚さが増すためである¹²⁾。一方、除去加工領域のエッチングレートは、垂直荷重が増加してもほぼ一定である。すなわち、隆起加工領域で垂直荷重を制御することでマスキング作用の強弱を変化させることがわかる。さらに垂直荷重に加えて、送り量、加工回数によってもマスキング作用の強弱を変化させることが可能である。また切れ刃形状を選択することで、除去加工領域においても微細構造の高さの制御が可能である¹⁶⁾。

図4は、この結果を応用して作製した微細構造の形成例である。図4(a)は、富山県形状の微細構造である。一定の条件でTNL加工することで、高さが一律な微細構造を形成できる。同図(b)は、垂直荷重の変化により形成した3次元微細構造である。垂直荷重を図中AからA'に向かって5段階で増加させてTNL加工を行う。この試料を10mass%のKOH水溶液で10分間エッチング処理すると、垂直荷重の増加にともない加工部のエッチングレートは連続的に低下し、各段の段差が約20nmの5段階の階段状構造が形成される。

2. 3 液中TNL加工による3次元微細構造形成

ここまで、マスキング作用の強弱の制御による3次元微細構造形成法について述べた。次に、KOH水溶液中でのTNL加工による3次元微細構造形成法^{17)~19)}について述べる。

図5は、液中TNL加工による微細構造形成法のメカニズムである。まず単結晶シリコン表面をKOH水溶液で満たすと、試料表面ではエッチングが開始される。試料表面をTNL加工すると、加工された部分の表面にアモルファス層が形成され、その部分でエッチングが停止する。一方、非加

図3 マスキング作用の垂直加重依存性

図2 エッチング処理前後のTNL加工部の変化

工部ではエッチングが持続する。この状態で適切な加工速度 v_y で加工を続けると、加工部にはアモルファス層が形成されるまでの時間差によって、傾斜角 α を持った凸状の微細構造を形成することができる。

図6は、 y 方向の加工速度 v_y に対する微細構造の傾斜角 α の変化である。傾斜角 α から算出したエッチングレートも同時にプロットする。加工速度の増加にともない、傾斜角は小さくなることがわかる。また、いずれの加工速度の場合でもエッチングレートは一定値を示す。これは、加工中にマ

スキング作用が消滅していないことを示している。すなわち、一定のエッチングレートの状態で加工速度を変化させると、マスク層が形成されるまでの時間差によって傾斜角を任意に設定することができる。

図7は、この結果を応用して形成した3次元微細構造である。加工中に加工速度 v_y を78 nm/s から20 nm/s に変化させることで2種類の傾斜角を持った微細構造が形成される。この技術を応用することで、さらに複雑な3次元微細構造の形成も可能であると考えている。

図4 TNLによる微細構造形成例
(a) 富山県形状の微細構造, (b) 階段状微細構造

図5 液中 TNL による微細構造形成のメカニズム

3. FIBと化学エッチングを併用した3次元微細構造形成

3.1 プロセスの概要

図8(a)は、FIB照射を行った単結晶シリコン表面のAFM観察像である。FIB照射部に高さ約1nm程度の微小な隆起が生じる。この現象は、FIB照射によって誘起されたシリコンのアモルファス化に起因すると考える。同図(b)は、この試料を20mass%のKOH水溶液でエッチング処理した後のAFM観察像である。FIB照射部にマスキング作用が発現し、非照射部が選択的にエッチングされることで、凸状の微細構造を形成できる。一方、FIB照射を行った単結晶シリコンをHF水溶液でエッチング処理すると、同図(c)に示すように照射部のみが選択的にエッチングされ凹状の微細構造が形成される。これらの加工原理を応用して、照

図6 傾斜角の加工速度依存性

射条件により微細構造の形状を制御することで、3次元微細構造の形成を試みた。

3.2 マスキング作用を利用した微細構造形成

図9は、ドーズ量(イオンの照射量)に対する微細構造高さおよびエッチングレートの変化である²⁰⁾。ドーズ量が10.0μC/cm²以下の場合、ドーズ量の増加にともないFIB照射部のエッチングレートは低下した。ドーズ量が増加すると、FIB照射により誘起される結晶性の擾乱が大きくなるためである。一方、ドーズ量が10.0μC/cm²以上になると、照射部では十分な耐食性を持ったアモルファス層が形成され、

図7 液中TNLにより形成した3次元微細構造

図8 エッチング処理前後のFIB照射部の変化
(a)FIB照射後, (b)KOHによるエッチング後, (c)HFによるエッチング後

エッチングレートに変化はなくなる。また、これらの条件では微細構造高さが非照射部よりも約 35 nm 低くなる。これは、FIB 照射部最表面がマスクング作用を発現するのではなく、イオン注入によって変質した厚さ約 35 nm の極表面層が、マスクング作用領域であることを示している。また、ドーズ量に加えて、加速電圧によっても微細構造の高さの制御が可能である。

図 10 は、この結果を応用して形成した微細構造である。図 10(a) と (b) は、それぞれ一定の照射条件で形成したマイクロ地図と文字列である。FIB 照射を利用することで微細なパターンニングが可能である。同図(c) と (d) は、それぞれ階段状とドーム状の 3 次元微細構造の形成例である。ドーズ量によるマスクング作用の強弱の変化を利用することで、微細構造の高さの制御が可能である。さらに、ドーズ量の変化を細かくすることで、滑らかな曲面構造の形成が可能である。

3.3 エッチング加速作用を利用した微細構造形成

図 11 は、エッチング処理後の凹み深さのドーズ量依存性である²¹⁾。ドーズ量の増加にともない FIB 照射後の隆起高さは増加する。ドーズ量が $89.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上になると照射

部はスパッタされ、ドーズ量が $1120.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上になると、照射部に凹みが形成される。この試料を HF 水溶液でエッチング処理すると、照射部の微小な隆起は消滅し、照射部に凹みが形成される。ドーズ量が $6.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の場合、照射部の凹みは約 1 nm である。ドーズ量がそれ以上になると、凹み深さは急激に増加し、ドーズ量 $33.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の時に 34.9 nm となった。それ以降、ドーズ量の増加にともないこの値は連続的に増加する。ドーズ量が小さい場合、FIB 照射によりアモルファス化した層は試料内部に形成されるため、エッチングはほとんど進行しない。ドーズ量が大きくなると、アモルファス化層は試料表面から形成されるようになり、この領域が選択的にエッチングされる。さらに、ドーズ量の増加にともない照射イオンは深さ方向へ広がるため、深い凹みが形成されるようになる。また、ここまでの結果では微細構造の深さは数十 nm 単位であるが、多価高加速イオンビーム照射を利用することで深さ数百 nm 単位の微細構造形成も可能である²²⁾。

図 12 は、ここまでの結果を応用した 3 次元微細構造の形成例である。図 12(a) はドーズ量を 4 段階に変化させて形成

図 9 マスクング作用のドーズ量依存性

図 11 エッチング加速作用のドーズ量依存性

(a) 日本地図

(b) 文字列

(c) 階段状

(d) ドーム状

図 10 微細構造形成例

図 12 エッチング加速作用を利用した微細構造形成例

した階段状の微細構造である。ドーズ量の増加にともない深い凹みが形成される。同図(b)は、ドーズ量を連続的に変化させて形成したフレネルレンズ型の3次元微細構造である。ドットピッチを小さくすることで、滑らかな曲面を持った微細構造の形成が可能である。

4. おわりに

本稿では、トライボナノリソグラフィーおよび集束イオンビーム照射によるナノスケール機械加工と化学エッチングを併用した微細構造形成法について紹介した。これらの手法では、マスクプロセスを必要としないため、従来の微細構造形成技術に比べてプロセスを大幅に簡素化できるうえ、3次元構造形成が可能となる。今後は、メカニズムの詳細説明とともに高精細化についても検討を行い、実用化へ向けた研究を行っていきたいと考えている。本稿がナノスケール加工を目指す研究者・技術者の一助になれば幸いである。

(2005-8-25 受理)

文 献

- 1) D. M. Eigler and E. K. Schweizer ; *Nature*, **344**, 524 (1990)
- 2) R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin ; *Science*, **283**, 661 (1999)
- 3) J. Orloff ; *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 1105 (1993)
- 4) S. Matsui, K. Kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda and Y. Haruyama ; *J. Vac. Sci. Technol.*, B **18**, 3181 (2000)
- 5) K. Ashida, N. Morita and Y. Yoshida ; *JSME Int. J. C*, **44**, (1) 244 (2001)
- 6) 陳 利益, 森田 昇, 芦田 極 ; 精密工学会誌, **66**, 1807 (2000)
- 7) 陳 利益, 森田 昇, 芦田 極 ; 精密工学会誌, **67**, 1455 (2001)
- 8) B. Schmidt, L. Bischoff and J. Teichert ; *Sensors Actuators*, A **61**, 369 (1997)
- 9) M. Koh, S. Sawara, T. Goto, Y. Ando, T. Shinada and I. Ohdomari ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 2186 (2000)
- 10) 三宅正二郎, 金 鍾得 ; 精密工学会誌, **65**, 1725 (1999)
- 11) 川堰宣隆, 森田 昇, 山田 茂, 高野 登, 大山達雄, 芦田 極, J. W. Park ; 日本機械学会論文集(C編), **71**, (706), 2035 (2005)
- 12) 川堰宣隆, 森田 昇, 山田 茂, 高野 登, 大山達雄, 芦田 極 ; 日本機械学会論文集(C編), **71**, (706), 2041 (2005)
- 13) 小池隆宏, 森田 昇, 樋山雅樹, 西口 隆 ; 2002年度砥粒加工学会学術講演会講演論文集, 169 (2002)
- 14) 川堰宣隆, 森田 昇, 山田 茂, 高野 登, 大山達雄, 芦田 極, 大船 仁 ; 2005年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集 (2005)
- 15) 川堰宣隆, 森田 昇, 山田 茂, 高野 登, 大山達雄, 芦田 極 ; 日本機械学会論文集(C編), **70**, (696), 2533 (2004)
- 16) 川堰宣隆, 寥国 新, 森田 昇, 山田 茂, 高野 登, 大山達雄, 芦田 極 ; 精密工学会誌, **70**, 1544 (2004)
- 17) J. W. Park, N. Kawasegi, N. Morita and D. W. Lee ; *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1766 (2004)
- 18) J. W. Park, N. Kawasegi, N. Morita, D. W. Lee ; *ASME J. Manuf. Sci. Eng.*, **126**, 801 (2004)
- 19) N. Kawasegi, J. W. Park, N. Morita, S. Yamada, N. Takano, T. Oyama and K. Ashida ; *Advances in Abrasive Technology*, **7**, 501 (2004)
- 20) 川堰宣隆, 柴田浩一, 森田 昇, 芦田 極, 谷口 淳, 宮本岩男 ; 日本機械学会論文集(C編), **70**, (696), 2541 (2004)
- 21) 川堰宣隆, 森田 昇, 山田 茂, 高野 登, 大山達雄, 芦田 極, 谷口 淳, 宮本岩男 ; 日本機械学会論文集(C編), **71**, (705), 1754 (2005)
- 22) N. Kawasegi, N. Morita, S. Yamada, N. Takano, T. Oyama, S. Momota, J. Taniguchi and I. Miyamoto ; *Proc. LEM* **21** (2005)