

ナノスケール機械加工と化学エッチングを併用した 3次元極微細構造形成* (第4報, マスキング作用のメカニズム)

川 堰 宣 隆^{*1}, 森 田 昇^{*2}, 山 田 茂^{*3}
高 野 登^{*2}, 大 山 達 雄^{*3}
芦 田 極^{*4}, Jeong Woo PARK^{*5}

3D Micro-Fabrication using Combination Technique of Nano-scale Processing and Chemical Etching (4th Report, Mechanism of Masking Effect)

Noritaka KAWASEGI^{*5}, Noboru MORITA, Shigeru YAMADA,
Noboru TAKANO, Tatsuo OYAMA,
Kiwamu ASHIDA and Jeong Woo PARK

^{*5} Graduate School of Science and Engineering, Toyama University,
3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama, 930-8555 Japan

This study is intended to fabricate 3D microstructures on single crystal silicon by tribo-nanolithography (TNL) and wet chemical etching. The processed area of single crystal silicon by diamond tip withstands etching in KOH solution, and consequently protruding microstructure can be fabricated. Transmission electron microscope (TEM), Auger electron spectroscopy (AES) and secondary ion mass spectrometry (SIMS) analyses are utilized to study the mechanism of masking effect. As a result, it can be known that crystal silicon structures are converted to amorphous silicon by TNL process, resulting in acting to the etch mask against KOH solution. Comparison of etch rate between amorphous and single crystal silicon is conducted. In addition, mechanism of protuberance, which is generated in processing under lower normal load, is studied with minute observation of processed area.

Key Words: Tribo-Nanolithography, 3D Micro-fabrication, Friction Force Microscope, Single Crystal Silicon, Amorphous, KOH, Cantilever for Processing

1. 緒 言

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は, 固体表面を原子スケールで観察するために開発された装置である。近年, SPM 応用した極微細加工の研究が盛んに行われている⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾。この中で最近, SPM によるパターンニングとウエットエッチングを併用した微細構造形成法が多数報告されている⁽⁶⁾⁻⁽¹¹⁾。これらの手法では電

気化学的反應や機械加工により形成した酸化膜⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾, 試料にパターンニングした分子構造⁽¹⁰⁾や自然酸化膜⁽¹¹⁾などをマスクして使用している。これによって, 数十 nm 単位の微細構造をマスクプロセスなしに形成できることから, ナノメートルスケールの微細構造形成に有効な手段であると考えられる。この技術を応用化するには, 加工部に生じる物理化学的な作用を十分に理解した上で, それを制御することが必要となってくる。

本研究では, 摩擦力顕微鏡 (FFM) 機構を利用したナノスケール機械(摩擦)加工と化学エッチングを併用した極微細構造形成法⁽¹²⁾⁻⁽¹⁷⁾, すなわちトライボナリソグラフィー⁽¹⁷⁾ (TNL: Tribo-Nanolithography) について検討している。既報⁽¹²⁾において, ナノスケール機械(摩擦)加工(以下, TNL 加工とよぶ)を行った単結晶シリコンを KOH 水溶液でエッチング処理する

* 原稿受付 2004年9月16日。

^{*1} 正員, 富山大学大学院理工学研究科(☎930-8555 富山市五福3190)。

^{*2} 正員, 富山大学工学部。

^{*3} 富山大学工学部。

^{*4} 正員, 産業技術総合研究所(☎305-8564 つくば市並木1-2-1)。

^{*5} 釜山大学 ERC(☎609-735 大韓民国釜山市金井區長箭洞30)。

E-mail: d033011@ems.toyama-u.ac.jp

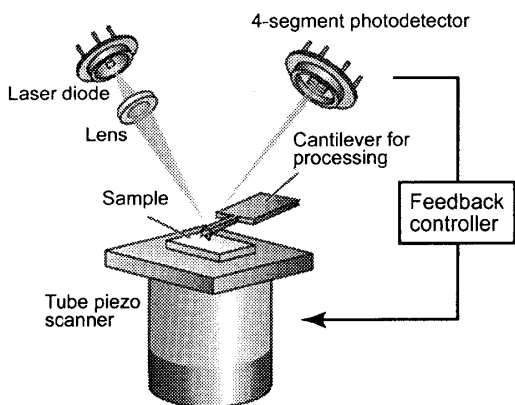


Fig.1 Schematic of TNL experimental setup based on friction force microscope

と、加工部に強いマスクング作用あるいはエッチング促進作用が発現し、マスクレスでの極微細構造形成が可能であることを報告した。また、加工部の構造分析により、除去加工部に生じるマスクング作用は、加工部最表面の結晶性の低い酸化層に起因し、エッチング促進作用は内部の転位生成層に起因することを明らかにした⁽¹³⁾。

一方、単結晶シリコンを FFM 機構で摩擦すると、加工部に微小な隆起が生じる⁽¹⁸⁾。この現象は、ダイヤモンド探針の摩擦作用で、シリコンが雰囲気中の酸素や水と反応層を形成し、容積が増すために生じると推定されている⁽¹⁹⁾。この現象は、加工時の垂直荷重に依存し、垂直荷重の増加にともない隆起加工から除去加工へと変化する⁽¹⁴⁾、⁽¹⁹⁾。さらに、この試料を KOH 水溶液でエッチング処理すると、加工部にマスクング作用が発現し凸状の微細構造を形成できる⁽¹⁰⁾。既報ではこの原理を応用して、TNL 加工条件によりマスクング作用の強弱を制御することで、3次元微細構造を形成できることを示した⁽¹⁴⁾。さらに、KOH 水溶液中で TNL 加工を行い、マスク層の生成とエッチングを同時に行う3次元微細構造形成法を提案した⁽¹⁶⁾、⁽¹⁷⁾。

本報では、隆起加工時に生じるマスクング作用のメカニズムを解明するため、透過型電子顕微鏡 (TEM)、オージェ電子分光法 (AES) および二次イオン質量分析 (SIMS) による TNL 加工部の構造分析を行った。また、結晶構造によるエッチングレートの違いについて検討した。さらに TNL 加工部の観察を詳細に行い、加工部に生じる微小な隆起のメカニズムについて検討した。

2. 実験方法

図 1 は、FFM 機構の基本原理図である。カンチレ

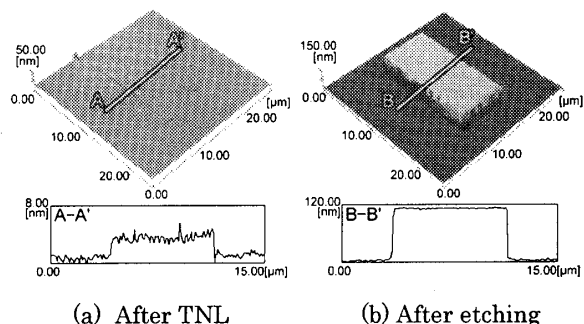


Fig.2 Micro-fabrication method by TNL and wet chemical etching

Table 1 TNL processing conditions

Sample	Single crystal Si (100)
Processing normal load (μN)	350
Pitch of processing line (nm)	Single line, 50, 100
Processing velocity ($\mu\text{m/s}$)	30
Processing direction	<110>

バーのたわみ量とねじれ量を光てこ方式で検出する。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 (探針としてダイヤモンド砥粒を使用)⁽⁴⁾を使用することで任意の垂直荷重による機械加工が可能となる。

試料には、単結晶シリコン (100) を使用した。前処理として、アセトン及び純水による超音波洗浄をそれぞれ 5 分間行った。

図 2(a) は、垂直荷重 $310\mu\text{N}$ で TNL 加工を行った試料の AFM 観察像である。TNL 加工部に微小な隆起が生じた。同図 (b) は、この試料を 10mass% の KOH 水溶液で 5 分間エッチング処理した後の AFM 観察像である。加工部にマスクング作用が発現し、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。

実験では TNL 加工後の試料について、TEM、AES および SIMS による構造分析を行った。

3. TNL 加工部の構造分析

3.1 TNL 加工部の断面 TEM 観察

TNL 加工後の試料の結晶構造の変化について検討するため、加工部の断面 TEM 観察を行った。表 1 は、TNL 加工条件である。

図 3(a) は、単線加工を行った試料の断面 TEM 観察像である。加工方向は、紙面垂直方向である。加

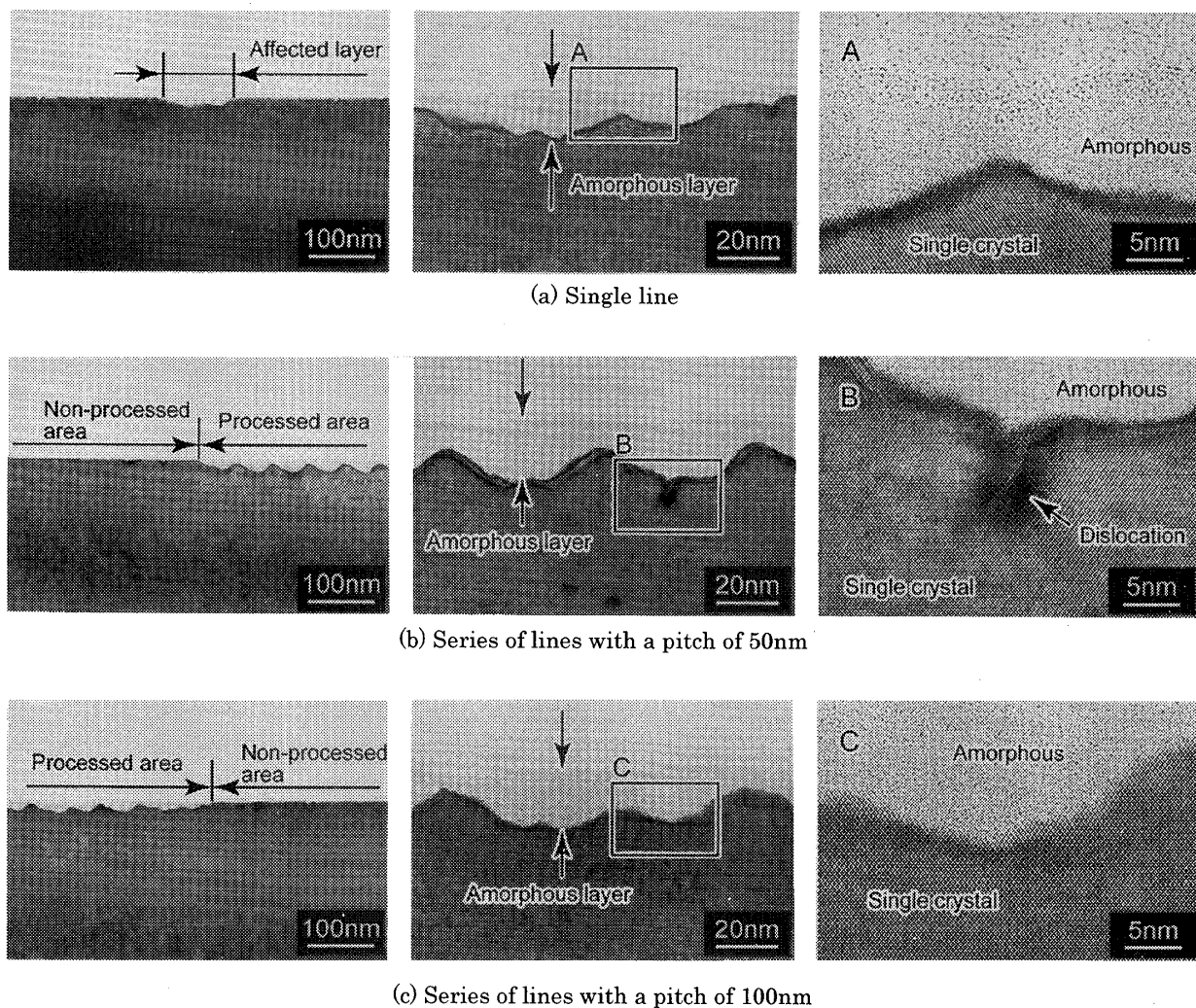


Fig.3 Cross sectional TEM image of TNL processed area

工部には、幅約 100nm、厚さ約 15nm のアモルファス層が形成された。同図 (b) と (c) は、それぞれ走査線送り量 50, 100nm で面加工を行った試料の断面 TEM 観察像である。加工部にはアモルファス層が形成され、その厚さは単線加工時よりも厚くなった。その下には結晶性のある層が存在し、走査線送り量と同様の間隔で凹凸が形成されていることがわかる。また走査線送り量が 50nm の場合、アモルファス層が厚い領域で転位も観察されるが、除去加工時のそれ⁽¹²⁾と比較すると極めて小さい。この転位は、単線加工時および走査線送り量 100nm の時には観察されない。すなわち、各単線のオーバーラップ量が大きくなると転位が生じやすくなることを示している。この転位は、KOH 水溶液によるエッチング処理時にエッチング加速作用を示す^{(13), (15)}。

以上の結果より、単結晶シリコンに TNL 加工を行うと加工部最表面にはアモルファス層が形成されること

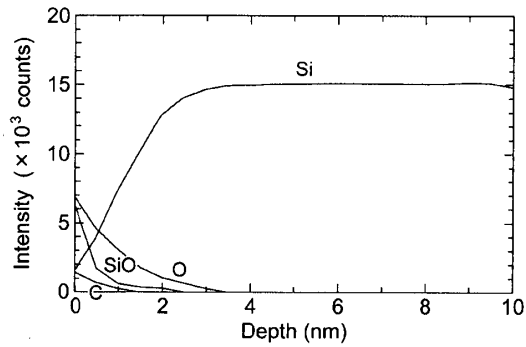
がわかった。

3.2 TNL 加工部の元素分析

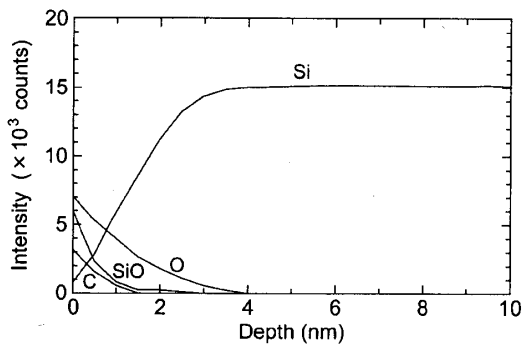
TNL 加工部最表面のアモルファス層の元素組成を明らかにするため AES による深さ方向の元素分析を行った。

図 4 (a) は、非加工部の深さに対する Si, O, SiO, C の濃度変化である。加工部最表面では自然酸化膜に由来する O, SiO が強く検出され、深さの増加にともないその濃度は低くなった。一方、Si の濃度は、深さの増加にともない高くなり、深さ約 3nm 以降は一定値を示した。同図 (b) は、TNL 加工部の深さに対する各元素の濃度変化である。試料表面では O, SiO が強く検出されるが、その濃度および深さ分布は非加工部のそれと一致した。また、非加工部と比較すると C が強く検出された。これは、加工時に摩耗したダイヤモンド探針が試料に拡散したためと考える。

つぎに、TNL 加工に伴う SiO の生成の可能性に

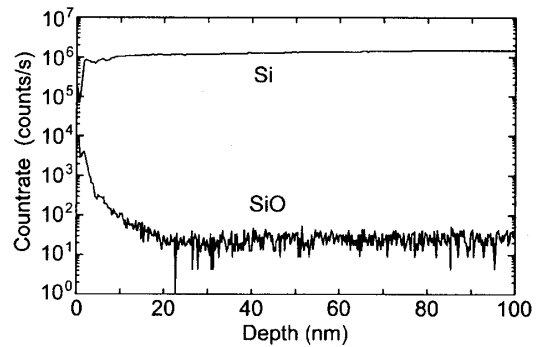


(a) Non-processed area

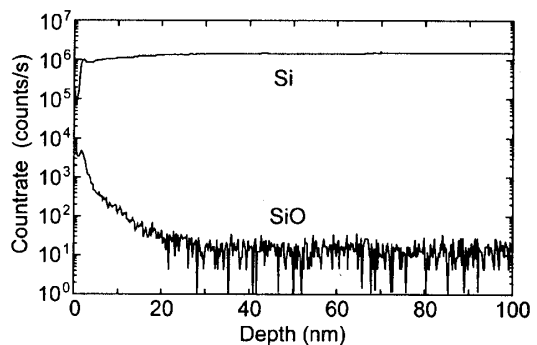


(b) Processed area consisting of a series of lines with a pitch of 50nm

Fig. 4 Depth profile of TNL processed area analyzed by AES



(a) Non-processed area



(b) Processed area consisting of a series of lines with a pitch of 50nm

Fig. 5 Depth profile of TNL processed area analyzed by SIMS

ついて詳細に検討するため、測定感度の優れた SIMS により Si, SiO の深さ方向の濃度変化を測定した。図 5 (a) は、非加工部の深さに対する Si, SiO 濃度の変化である。AES 分析と同様に、加工部最表面では SiO が強く検出され、深さの増加にともないその濃度は小さくなった。同図 (b) は、TNL 加工部の深さに対する Si, SiO 濃度の変化である。SIMS 分析においても、Si, SiO の濃度および深さ分布は非加工部と同様である。また、垂直荷重および走査線送り量を変化させても、濃度の変化は見られなかった。すなわち、TNL 加工に伴う化学的変化の可能性は極めて小さく、加工表面で酸素や水酸化基との結合は生じないことを示している。

以上の結果より、隆起加工時に生じるマスキング作用は除去加工時のそれ⁽¹³⁾とは異なり、シリコンのアモルファス化に起因することがわかった。

4. 結晶構造によるエッチングレートの変化

ここまでの結果より、TNL 加工部のマスキング作用はシリコンのアモルファス化に起因することがわかった。そこでアモルファスシリコンと単結晶シリコンのエッチ

ングレートを測定し、結晶構造によるエッチングレートの違いについて検討した。アモルファスシリコン試料としては、マグネトロンスパッタ法とヘリコン波を併用して、ガラス上に厚さ 500nm の薄膜状に作製されたものを使用した。マグネトロンスパッタ法を利用することで、ス

Table 2 Deposition conditions

Target	Silicon	
Deposition method	Magnetron sputtering, Helicon wave	
RF power (W)	100	
Helicon wave RF power (W)	50	
Sample temperature (K)	Room temperature	
Pressure (Pa)	8.2×10^{-2}	
Thickness (nm)	500	

Table 3 Etching conditions

Sample	Single crystal Si (100), Amorphous Si
KOH concentration (mass%)	5 ~ 30
Etch time (min)	30
Solution temperature (K)	296
Isopropyl alcohol	Including (Saturated)
Ultrasonic wave	Addition

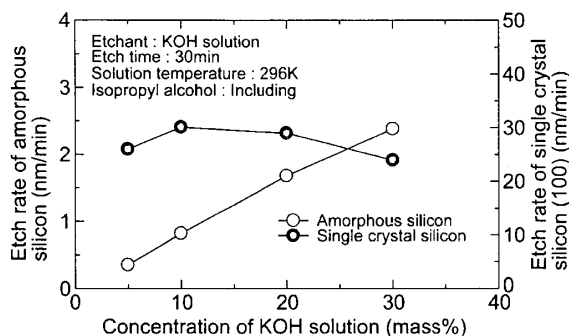


Fig. 6 Comparison of etch rate between amorphous and single crystal silicon

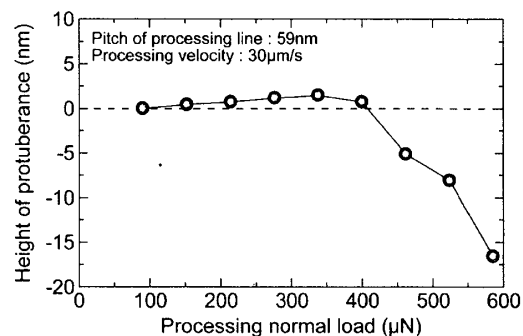


Fig. 7 Dependence of height of processed area on normal load

パッタ時のプラズマの影響が小さく、ち密なアモルファス膜を形成することができる。また、エッチングレートを正確に算出するため、アモルファスシリコン膜上にゲルマニウムのマスクを作製し、エッチング処理後の非エッチング部との段差を測定した。表 2 は、アモルファスシリコン膜の成膜条件である。またエッチングレートは、30 分間のエッチング処理を行い、その平均値とした。表 3 は、エッチング処理条件である。

図 6 は、KOH 水溶液濃度を変化させたときのアモルファスおよび単結晶シリコン(100)のエッチングレートの変化である。アモルファスシリコンのエッチングレートは、単結晶シリコン(100)のそれよりも極端に小さな値を示した。単結晶シリコン(100)の場合、濃度が変化しても、エッチングレートに大きな変化は見られず、その値は 25~30nm/min の範囲にあった。一方、アモルファスシリコンの場合、エッチングレートは KOH 水溶液濃度に強く依存し、その値は濃度の増加にともない線形的に増加した。アモルファスシリコンと単結晶シリコン(100)のエッチングレートの比は KOH 水溶液濃度に依存し、その値は 1/70~1/10 の範囲にあった。この傾向は、TNL 加工部のマスクング作用が KOH 水溶液の濃度に強く依存する結果と同様である⁽¹⁴⁾。すなわちこの結果は、TNL 加工部に形成されたアモルファス層が KOH 水溶液に対してマスクとして作用することを裏打ちしている。

5. TNL 加工部の微小な隆起のメカニズム

低荷重で TNL 加工を行うと、加工部には微小な隆起が生じる⁽¹⁸⁾。本章では、TNL 加工部の観察を詳細に行い、そのメカニズムについて考察した。

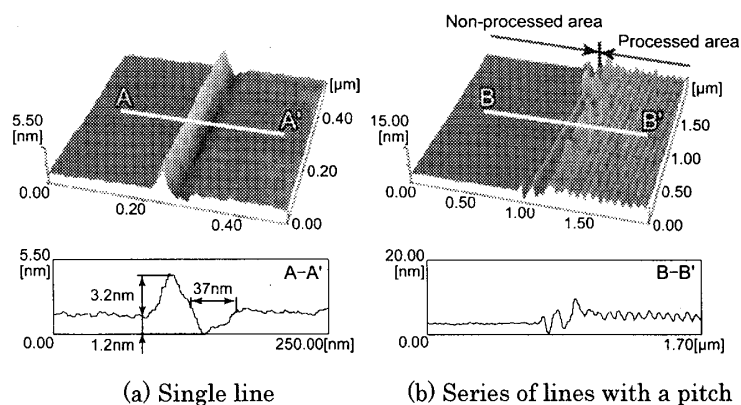


Fig. 8 Enlarged AFM topography images of processed area

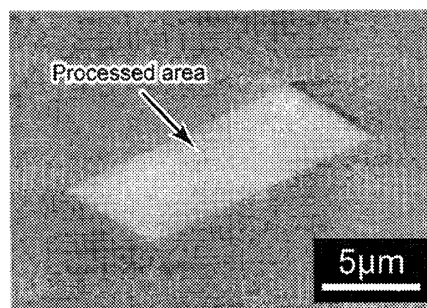


Fig. 9 SEM image showing the chip generation around the processed area

図 7 は、TNL 加工部隆起高さの垂直荷重依存性である。垂直荷重の増加にともない、加工部の隆起高さは漸増し、338μN の時に最大値を示した。その後、垂直荷重の増加にともない隆起高さは減少し、垂直荷重 400μN 以上では除去加工に転じた。

図 8(a)は、垂直荷重 400μN で単線加工を行った試料の AFM 観察像である。ダイヤモンド探針で加工された部分には凹みが形成されており、その側面で隆起が生じた。断面プロファイルから、隆起部の体積は凹み部のそれと比較して大きいことがわかる。また図 3 の断面 TEM 観察より、この隆起現象はシリコン

のアモルファス領域で生じている。すなわちこの現象は、探針で加工した時に、塑性流動によって探針側面で微小な隆起が生じ、この隆起部がアモルファス化により体積増加したためと考える。同図(b)は、面加工を行った試料の AFM 観察像である。加工部には微小な隆起が生じ、走査線送り量と同様の間隔で凹凸が形成されていることがわかる。さらに、加工開始部あるいは終了部には単線加工時と同様に加工による凹みが生じた。図 9 は、面加工を行った試料の SEM 観察像である。除去加工時⁽⁶⁾とは異なり、微小な隆起が生じる条件では切りくずが観察されない。すなわち、シリコンはほとんど除去されず、塑性流動が主体となって加工部に凹凸が形成されると考える。

以上の結果より、TNL 加工で生じる微小な隆起は、探針で加工した際に加工部側面に塑性流動とアモルファス化によって微小な凹凸が形成され、その凸部が重畳し合うことで形成されると考える。

6. 結 言

本報では、加工部の構造分析を行い、マスキング作用が発現するメカニズムについて検討した。また、結晶構造によるエッチングレートの変化について検討した。さらに、低荷重時に生じる微小な隆起メカニズムについて検討した。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) 単結晶シリコンに TNL 加工を行うと、加工部にはシリコンのアモルファス層が形成される。
- (2) アモルファスシリコンのエッチングレートは、単結晶シリコンのそれよりも極端に小さく、本実験条件では 1/70~1/10 である。またこの値は、KOH 水溶液の濃度に強く依存し、濃度の増加にともない大きくなる。
- (3) TNL 加工時に生じる微小な隆起は、探針で加工した際に加工部側面に塑性変形やアモルファス化によって凹凸が形成され、その凸部が重畳し合うことで形成される。

謝 辞

薄膜の作製にご協力いただきました、富山県工業技術センターの小幡勤氏にお礼申し上げます。本研究の一部は、平成 16 年度科学研究費補助金萌芽研究(課題番号 15656039)、笹川科学研究助成および NEDO 産業技術研究助成により行われたことを記してお礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) D. M. Eigler and E. K. Schweizer: Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope, *Nature*, 344 (1990) 524.
- (2) R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin: "Dip-pen" Nanolithography, *Science*, 283, 29 (1999) 661.
- (3) E. S. Snow and P. M. Campbell: AFM Fabrication of Sub-10 Nanometer Metal-Oxide Devices with in-Situ Control of Electrical Properties, *Science*, 270, 8 (1995) 1639.
- (4) K. Ashida, N. Morita and Y. Yoshida: Study on Nanomachining Process Using Mechanism of a Friction Force Microscope, *JSME Int. J., Ser. C*, 44, 1 (2001) 244.
- (5) 左光大和: AFM による原子スケールの加工法の研究, 精密工学会誌, 65, 12 (1995) 1121.
- (6) J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, C. J. Postek and J. Bennett: Modification of Hydrogen-Passivated Silicon by a Scanning Tunneling Microscope Operating in Air, *Appl. Phys. Lett.* 56, 20 (1990) 2001.
- (7) F. S. -S. Chien, C. -L. Wu, Y. -C. Chou, T. T. Chen, S. Gwo and W. -F. Hsieh: Nanomachining of (110)-Oriented Silicon by Scanning Probe Lithography and Anisotropic Wet Etching, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 16 (1999) 2429.
- (8) 金 鍾得, 三宅 正二郎: メカノケミカル反応によるシリコンのナノメータ隆起・除去加工とそのエッチングマスクへの応用, 精密工学会誌, 68, 5 (2002) 695.
- (9) S. Miyake and J. Kim: Increase and Decrease of Etching Rate of Silicon due to Diamond Tip Sliding by Changing Scanning Density, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 (2002) 1116.
- (10) D. A. Weinberger, S. Hong, C. A. Mirkin, B. W. Wessels and T. B. Higgins: Combinatorial Generation and Analysis of Nanometer- and Micrometer-Scale Silicon Features via "Dip-Pen" Nanolithography and Wet Chemical Etching, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 1600.
- (11) H. Lee, J. Oh, S. Park, K. Park, J. Ha, H. Yoo and J. Koo: Nanometer-Scale Lithography on H-passivated Si(100) by Atomic Force Microscope in Air, *J. Vac. Sci. Technol.* A15, (1997) 1451.
- (12) 陳 利益, 森田 昇, 芦田 極: 摩擦力顕微鏡機構による極微細加工とアルカリエッチングを併用した単結晶シリコンへのマスクレスパターン形成, 精密工学会誌, 66, 11 (2000) 1807.
- (13) 陳 利益, 森田 昇, 芦田 極: ナノスケール機械加工とアルカリエッチングを併用した単結晶シリコン表面のマイクロファブ리케이션, 精密工学会誌, 67, 9 (2001) 1455.
- (14) 川堰 宣隆, 森田 昇, 山田 茂, 高野 登, 大山 達雄, 芦田 極: ナノスケール機械加工と化学エッチングを併用した 3 次元極微細構造形成(第 1 報, 摩擦力顕微鏡機構を利用した 3 次元極微細構造形成の可能性), 日本機械学会論文集(C 編), 70, 696 (2004) 2533.
- (15) 川堰 宣隆, 森田 昇, 山田 茂, 高野 登, 大山 達雄, 芦田 極: トライボナノリソグラフィーと化学エッチングを併用した単結晶シリコンのマイクロファブ리케이션(微細構造の高精細化に関する検討), 砥粒加工学会誌, 48, 8 (2004) 456.
- (16) J. W. Park, N. Kawasegi, N. Morita and D. W. Lee: Tribo-Nanolithography of Silicon in Aqueous Solution Based on Atomic Force Microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 1766.
- (17) N. Kawasegi, J. W. Park, N. Morita, S. Yamada, N. Takano, T. Oyama and K. Ashida: Nanoscale Fabrication in Aqueous KOH Solution by Tribo-Nanolithography, *Advances in Abrasive Technology* 7 (2004) 501.
- (18) 三宅 正二郎, 金 鍾得: 原子間力顕微鏡(AFM)によるシリコンのマイクロ隆起加工, 精密工学会誌, 65, 12 (1999) 1725.
- (19) 三宅 正二郎, 金 鍾得: シリコンのナノメータ隆起と除去加工, 電気学会誌 E, 120, 7 (2000) 350.