

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5報, マスク層の加工条件依存性)

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

3D Micro-Fabrication using Combination Technique of Nano-scale Processing and Chemical Etching (5th Report, Dependence of Mask on Processing Conditions)

Noritaka KAWASEGI*⁵, Noboru MORITA, Shigeru YAMADA,
Noboru TAKANO, Tatsuo OYAMA and Kiwamu ASHIDA

*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. In previous report, it could be known that height of microstructure fabricated by the TNL and subsequent wet chemical etching can be controlled by adjusting the TNL conditions such as normal load, pitch of processing line and number of processing. This paper reports an etch result by HF solution in order to evaluate the mechanism of height change with the TNL conditions. As a result, it is found that amorphous layer formed by the TNL can be selectively etched in HF solution though non-processed area withstands etching. The mechanism of change of masking effect is evaluated by utilizing this phenomenon. As a result, it can be known that change of masking effect by normal load is resulted from change of thickness of the amorphous layer. On the other hand, those by pitch of processing line and number of processing are resulted from conversion ratio of single crystal to amorphous structure.

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

1. 結 言

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集まっている。本研究では, 摩擦顕微鏡(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⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾, すなわちトライボナリソグラフィ⁽⁸⁾(TNL: Tribo-Nanolithography)について検討している。既報^{(1), (2)}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と, 加工部に強いマスクング作用が発現し, 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。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⁽³⁾。また加工部の構造分析を行い, マスクング作用は加工部のアモルファス化に起因することを示した⁽⁴⁾。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^{(5), (6)}。

本報では, TNL加工条件によりマスクング作用の強弱に変化が生じるメカニズムを解明するため, TNL加工後の試料をHF水溶液でエッチング処理を行った。その結果, 加工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とがわかった。このメ

* 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)。

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

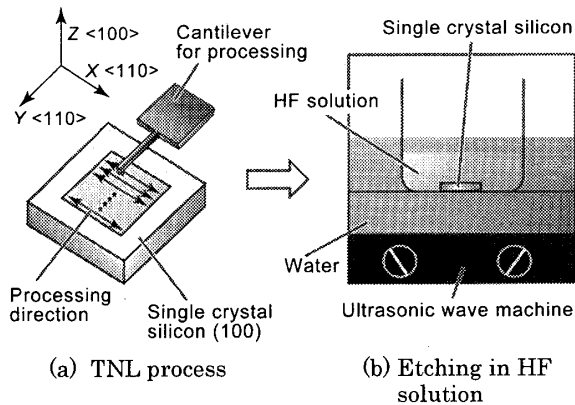


Fig.1 Schematic of experimental method

カニズムを解明するため、加工部の断面 TEM 観察を行い、エッチング処理前後の結晶構造の変化について考察した。さらに、この原理を応用してマスク層の TNL 加工条件依存性について検討し、マスク層作用の強弱が変化するメカニズムの解明を試みた。

2. 実験方法

図 1 は、実験方法の模式図である。単結晶シリコン(100)に対して、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)⁽⁶⁾を用いて TNL 加工を行う。次に試料を洗浄した後、HF 水溶液によりエッチング処理を行う。その際、エッチングむらの改善のため超音波を付加する。最後に、TNL 加工部の形状変化を測定用カンチレバーで観察する。

3. HF 水溶液によるマスク層の除去

3.1 TNL と化学エッチングを併用した 3 次元極微細構造形成

図 2(a)は、垂直荷重を A から A'へ向かって 5 段階に増加させて TNL 加工を行った試料の AFM 観

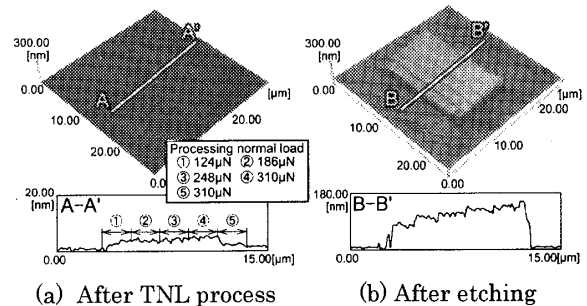


Fig.2 3D microstructure fabricated by control of TNL conditions

察像である。加工部に微小な隆起が生じた⁽⁹⁾。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、加工時に生じる微小な隆起が重畳し合うことで生じる⁽⁴⁾。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。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低下し、高さが 5 段階に変化した階段状構造が形成された⁽³⁾。同様に、走査線送り量(オーバーラップ量)、加工回数によってもマスク層作用の強弱を制御することが可能である。本報では、TNL 加工条件によりマスク層作用の強弱が変化するメカニズムについて検討した。

3.2 HF 水溶液によるエッチング処理前後の TNL 加工部の変化

図 3(a)は、垂直荷重 318μN で TNL 加工を行った試料の AFM 観察像である。加工部に微小な隆起が生じた。同図(b)は、この試料を 25mass%の HF 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。加工部の微小な隆起は消滅し、逆に深さ 8nm 程度の凹みが生じた。同図(c)は、この試料をさらに 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。加工部には深さ 8nm

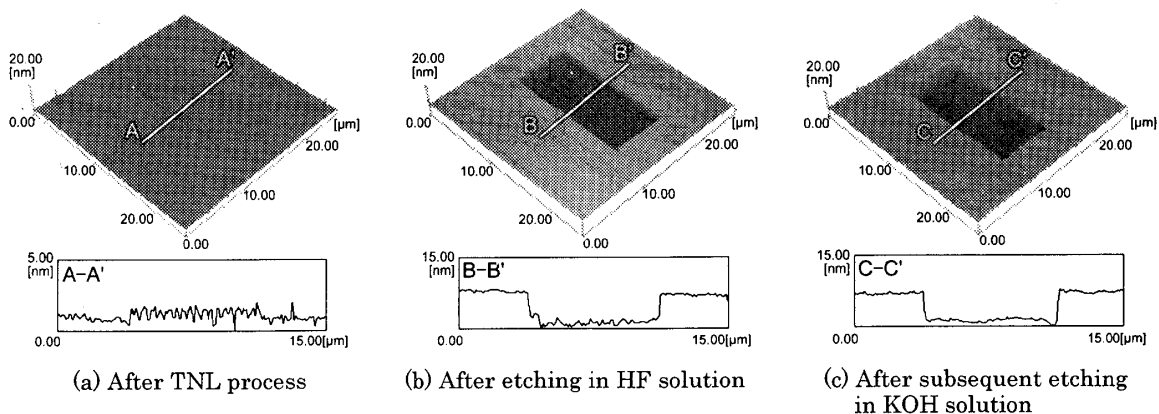


Fig.3 Change of TNL processed area after etching in HF solution and subsequent etching in KOH solution

の凹みが形成されたまま、全体が一樣にエッチングされた。すなわち TNL 加工部に形成されたマスク層が HF 水溶液により完全に除去されたと考える。

このメカニズムを解明するため、HF 水溶液によるエッチング処理前後の試料の断面 TEM 観察を行った。図 4(a) は、走査線送り量 50nm で TNL 加工を行った試料の断面 TEM 観察像である。加工方向(<110>)は、紙面垂直方向である。加工部にはアモルファス層が形成された⁽⁴⁾。その下には結晶性を保持したバルクが存在し、走査線送り量と同様の間隔で凹凸が形成されている。同図(b)は、25mass%の HF 水溶液で 10 分間エッチング処理した後の試料の断面 TEM 観察像である。TNL 加工部に形成されたアモルファス層が消滅し、バルクが表面に露出した。単結晶シリコンの HF 水溶液に対するエッチングレートは極めて小さい⁽¹⁰⁾。すなわち、加工部に形成されたアモルファス層が選択的にエッチングされたと考える。

以上の結果より、TNL 加工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、加工部に形成されたアモルファス層、すなわちマスク層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とがわかった。本報ではこの原理を応用して、TNL 加工条件によりマスク作用の強弱が変化するメカニズムの解明を試みた。図 5 は、HF 水溶液によるエッチング処理前後の TNL 加工部の模式図である。TNL 加工後の隆起高さやエッチング処理後の凹み深さを測定し、これらの和をマスク層の厚さと定義した。

4. マスク層の TNL 加工条件依存性

4.1 マスク層厚さの TNL 加工条件依存性

4.1.1 実験条件

マスク層厚さの、TNL 加工条件依存性について検討した。TNL 加工条件は、垂直荷重、オーバーラップ量、加工速度および加工回数を変化させて実験を行い、TNL 加工条件がマスク層の厚さに及ぼす影響について検討した。エッチング処理条件は、マスク層を完全に除去するため 25mass%の HF 水溶液を使用し、600 秒のエッチング処理を行った。表 1 と表 2 は、TNL 加工条件とエッチング処理条件である。

4.1.2 マスク層厚さの垂直荷重依存性

図 6 は、垂直荷重に対するマスク層厚さの変化で

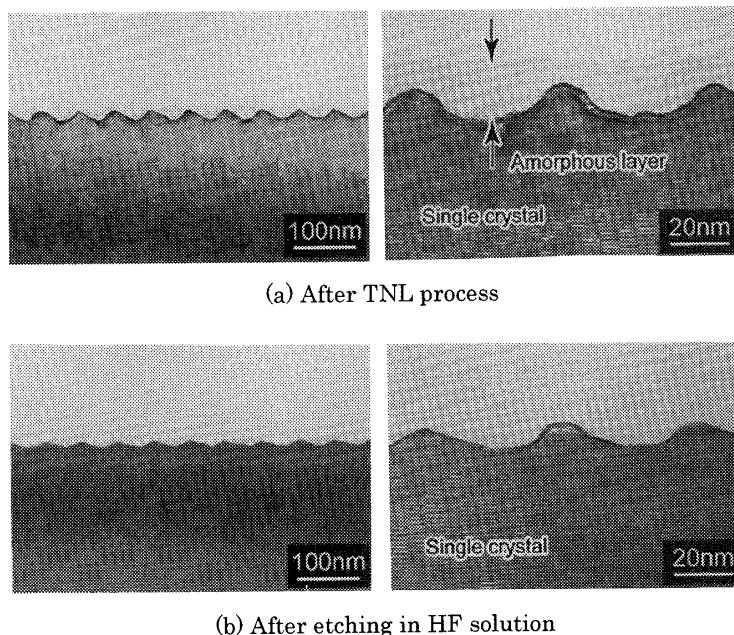


Fig.4 Cross sectional TEM image of TNL processed area

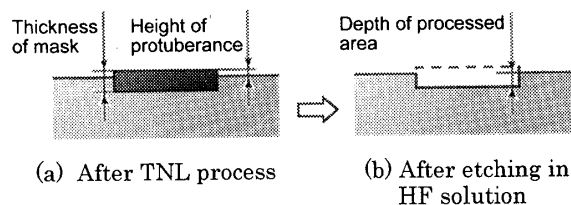


Fig.5 Definition of thickness of mask

Table 1 TNL conditions

Sample	Single crystal Si (100)
Processing area (μm^2)	15 × 7.5
Processing normal load (μN)	79 ~ 358
Pitch of processing line (nm)	29 ~ 469
Processing velocity ($\mu\text{m/s}$)	30 ~ 140
Number of machining	1 ~ 4
Processing direction	<110>

Table 2 Etching conditions

Etchant	25mass% HF solution
Etch time (s)	600
Solution temperature (K)	296
Ultrasonic wave	Addition

ある。TNL 加工後の隆起高さは、垂直荷重 278 μN の時に最大値を示し、それ以降は低下した。一方、エッチング処理後の凹み深さは、垂直荷重の増加にともない大きくなった。TNL 加工により形成されたマスク層は内部に深くまで存在し、垂直荷重が大きくなるにつれて厚さが増加することがわかる。垂直荷重が大きくなると、加工による影響が試料深くまで達し、結晶性

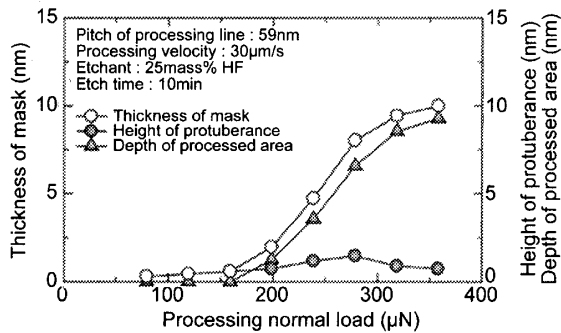


Fig.6 Relationship between processing normal load and thickness of mask

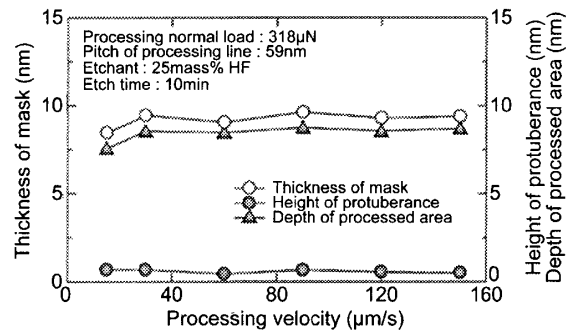


Fig.8 Relationship between processing velocity and thickness of mask

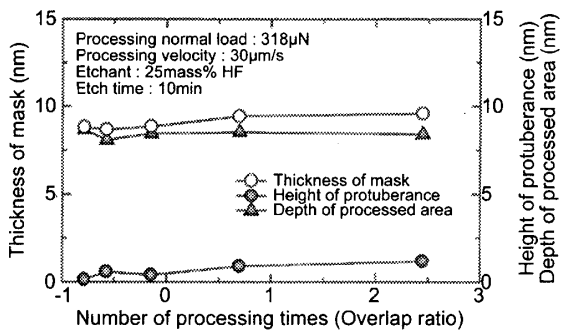


Fig.7 Relationship between overlap ratio and thickness of mask

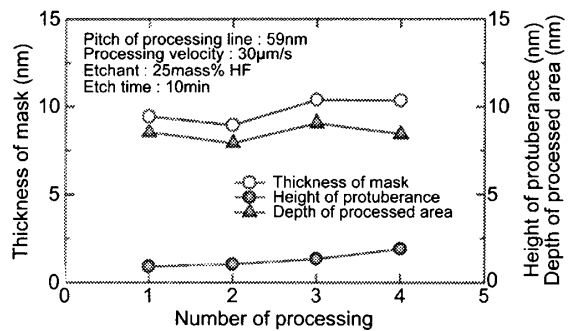


Fig.9 Relationship between number of processing and thickness of mask

の擾乱が内部にまで及ぶためと考える。

以上の結果より、垂直荷重によるマスクング作用の強弱の変化は、マスク層の厚さの変化に起因すると考える。

4.1.3 マスク層厚さのオーバーラップ量依存性

図7は、オーバーラップ量に対するマスク層厚さの変化である。オーバーラップ量 O は、以下の式より算出した。

$$O = (W / P - 1) \quad (1)$$

ここで、 W : 単線加工による影響幅、 P : 走査線送り量である。また W は、単線加工時の結果より 100nm とした。

TNL 加工後の隆起高さは、オーバーラップ量の増加にともない高くなった。一方、オーバーラップ量が変わっても、エッチング処理後の凹み深さは一定値を示しており、マスク層厚さに大きな変化はみられない。すなわち、オーバーラップ量によるマスクング作用の強弱の変化⁽³⁾は、マスク層厚さに起因しないと考える。

4.1.4 マスク層厚さの加工速度依存性

図8は、加工速度に対するマスク層厚さの変化である。加工速度が変化しても、TNL 加工後の隆起高

Table 3 TNL processing conditions

Sample	Single crystal Si (100)
Processing area (μm^2)	15 × 7.5
Processing normal load (μN)	239, 318
Pitch of processing line (nm)	29, 59
Processing velocity ($\mu\text{m/s}$)	30, 120
Number of processing	1, 4
Processing direction	<110>

Table 4 Etching conditions

Etchant	10mass% HF solution
Etch time (s)	0 ~ 270
Solution temperature (K)	296
Ultrasonic wave	Addition

さおよびエッチング処理後の凹み深さに変化はみられず、マスク層厚さは一定値を示した。この結果は、加工速度によってマスクング作用の強弱に変化が生じない結果⁽³⁾を裏打ちしている。

4.1.5 マスク層厚さの加工回数依存性

図9は、同一箇所の加工回数に対するマスク層厚さの変化である。TNL 加工後の隆起高さは、加工回数の増加にともない大きくなった。一方、加工回数が変わっても、エッチング処理後の凹み深さに大きな変

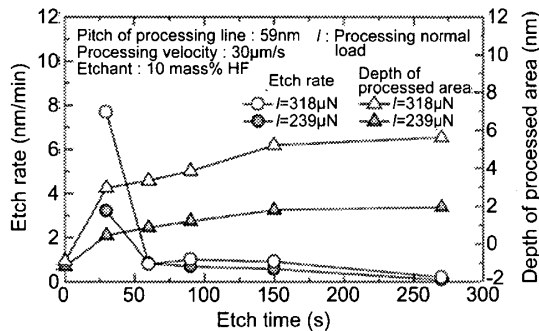


Fig. 10 Change in etch rate of the area processed under various normal loads plotted as a function of etch time

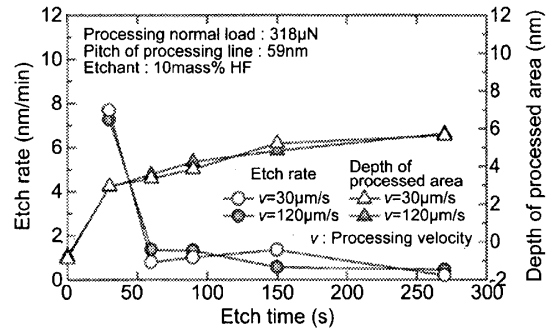


Fig. 12 Change in etch rate of the area processed under various processing velocities plotted as a function of etch time

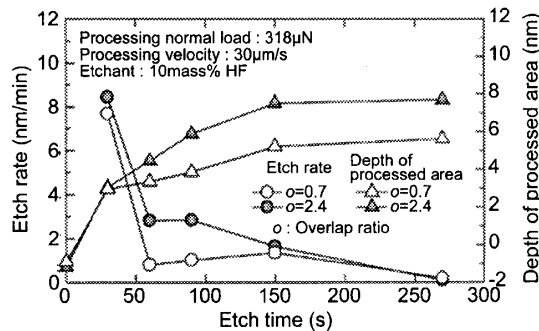


Fig. 11 Change in etch rate of the area processed under various overlap ratios plotted as a function of etch time

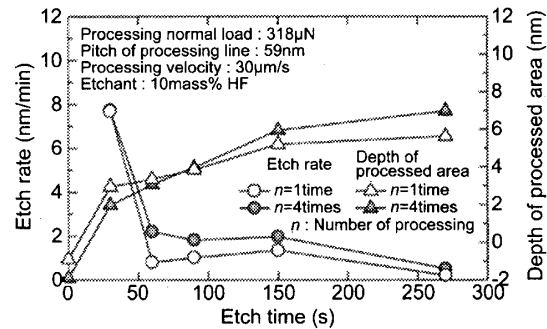


Fig. 13 Change in etch rate of the area processed under various number of processing plotted as a function of etch time

化はみられない。すなわち、加工回数によるマスクング作用の強弱の変化⁽³⁾は、マスク層厚さの変化には起因しないと考える。

4.2 結晶性変化の TNL 加工条件依存性

4.2.1 実験条件

ここまでの結果より、TNL 加工時の垂直荷重によるマスクング作用の強弱の変化は、マスク層の厚さの変化に起因することがわかった。一方、オーバーラップ量および加工回数によるマスクング作用の強弱の変化はマスク層の厚さの変化に起因しない。この要因を検証するため、結晶性変化の TNL 加工条件依存性について検討した。エッチャントは 10mass% の HF 水溶液を使用し、エッチング処理時間を 270 秒まで変化させて実験を行った。表 3 と表 4 は、TNL 加工条件とエッチング処理条件である。

4.2.2 結晶性変化の垂直荷重依存性

図 10 は、垂直荷重を変化させた時のエッチング処理時間に対するマスク層のエッチングレートの変化である。エッチング処理時間 30 秒まで、マスク層のエッチングレートは大きな値を示した。加工部最表面では、TNL 加工によるシリコンの結晶性の擾乱が大きく、HF 水溶液に対するエッチングレートが大きくなったと

考える。また、垂直荷重 318 μ N の時にエッチングレートは大きな値を示した。これは、主にマスク層の厚さの違いに起因すると考える。エッチング処理時間 60 秒以降は、エッチングレートに大きな違いは見られなかった。

4.2.3 結晶性変化のオーバーラップ量依存性

図 11 は、オーバーラップ量を変化させた時のエッチング処理時間に対するエッチングレートの変化である。エッチング処理時間が 30 秒以降、オーバーラップ量が 2.4 の時にエッチングレートが大きな値を示した。すなわち、オーバーラップ量が大きくなると、加工部の結晶性の擾乱が大きくなることわかる。オーバーラップ量が大きくなると同じ箇所が重畳して加工されるため、結晶性の擾乱が大きくなると考える。

以上の結果より、オーバーラップ量にともなうマスクング作用の強弱の変化は、マスク層の結晶性変化に起因すると考える。

4.2.4 結晶性変化の加工速度依存性

図 12 は、加工速度を変化させた時のエッチング処理時間に対するエッチングレートの変化である。加工速度が変化しても、エッチングレートに違いは見られない。この結果は、加工速度によってマスクング作用

の強弱に変化が生じない結果を裏打ちしている。

4.2.5 結晶性変化の加工回数依存性

図13は、加工回数を変化させた時のエッチング処理時間に対するエッチングレートの変化である。エッチング処理時間60秒以降、加工回数4回の時にエッチングレートが大きな値を示した。すなわち、加工回数が増加すると、結晶性の擾乱が大きくなることがわかる。

以上の結果より、加工回数にともなうマスクング作用の強弱の変化は、マスク層の結晶性変化に起因すると考える。

5. 結 言

本報では、TNL加工条件によってマスクング作用の強弱に変化が生じるメカニズムについて検討した。TNL加工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、加工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が変化するメカニズムの解明を試みた。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) TNL加工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、加工部に形成されたアモルファス層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。
- (2) TNL加工時の垂直荷重によるマスクング作用の強弱の変化は、主にマスク層の厚さの変化に起因する。一方、オーバーラップ量および加工回数によるマスクング作用の強弱の変化は、結晶性変化の違いに起因する。
- (3) TNL加工部のマスク層は一様ではなく、約2~4nmの最表層部に結晶性の擾乱の大きな層が形成される。

今後は、微細構造の応用化に関する研究を行っていく。

謝 辞

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) 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.
- (2) 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.
- (3) 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.
- (4) 川堰 宣隆, 森田 昇, 山田 茂, 高野 登, 大山 達雄, 芦田 極, J. W. Park: 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, マスクング作用のメカニズム), 日本機械学会論文集(C編), **71**, 706 (2005) 2035.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) 芦田 極, 森田 昇, 吉田 嘉太郎, 平井 聖児: 原子間力顕微鏡一体型加工評価装置の開発(加工用AFMカンチレバーの開発), 砥粒加工学会誌, **41**, 7 (1997) 276.
- (9) 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.
- (10) P. Walker and W. H. Tarn: *CRC Handbook of Metal Etchants* (CRC Press, Boston, 1990) p. 998.