

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次元微細構造形成の可能性)

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}

3 D Micro-Fabrication using Combination Technique of Nano-Scale Processing and Chemical Etching (1st Report, Possibility of 3 D Micro-Fabrication using the Mechanism of Friction Force Microscope)

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

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

This study proposes a new method on 3 D micro fabrication using a combination technique of nano-scale processing and wet chemical etching. The (100) surface of single crystal silicon was processed by using the mechanism of friction force microscope (FFM). A processed area was protuberated in the condition where normal load is less than 372 μN . The sample processed in this condition was etched by KOH solution. After the etching process, convex structure was made on processed area. The effect of processing condition on etch rate of processed area was studied. It was found that etch rate was changed with normal load, pitch of processing line and number of processing. Also, mechanism of height change was investigated under those conditions and some 3 D micro-structure were fabricated by these results.

Key Words: Friction Force Microscope, Single Crystal Silicon, KOH Etching, Normal Load, Pitch of Processing Line, Number of 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次元微細構造の製造技術に期待が集まっている。微細構造の作製法としては, リソグラフィ技術が一般的である。この方法では, 被加工材料とエッチング液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, 複雑なマスクプロセスが必要なのに加え, 2次元的なプロセスであるために, 任意の3次元微細構造を作製することが困難である。一

方, 機械加工や集束エネルギービームによる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, 加工能率が低く実用技術には至っていない。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る。

既報⁽¹⁾において, 摩擦力顕微鏡 (FFM) 機構により極微細加工 (以下, FFM加工とよぶ) を行った単結晶シリコンの(100)面を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, マスクング作用は, 加工部最表面に存在するKOH水溶液に耐食性のある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して生じることを明らかにした⁽²⁾。

一方, 単結晶シリコンをFFM機構で摩擦すると,

* 原稿受付 2003年7月9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

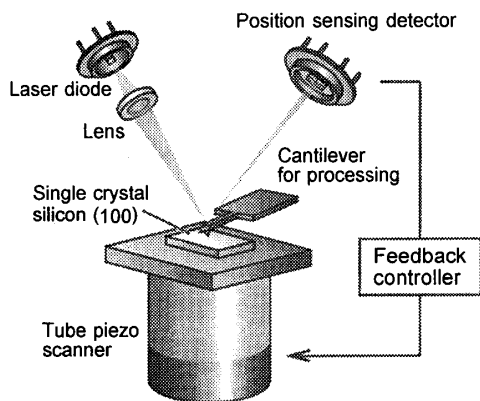


Fig.1 Schematic of experimental apparatus

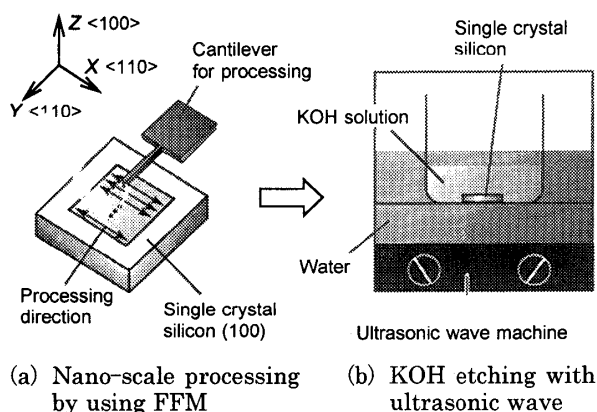


Fig.2 Schematic of experimental method

加工部に隆起が生じることが報告されている^{(3)~(5)}。この隆起現象は、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。また、この現象は探針の先端半径に依存し、先端半径の増加とともに加工形態は除去加工から隆起加工へと変化する⁽⁵⁾。そして、この隆起部が KOH 水溶液に対してマスクング作用を示すことで、加工変質層の小さい極微細構造を作製することができる⁽⁶⁾。

本研究の目的は、これらの現象を利用し、加工条件によりマスクング作用の強弱を変化させることで、3次元極微細構造の形成を実現しようとするものである。本報では、まず FFM 加工時の加工条件や摩擦条件がマスクング作用に及ぼす影響について検討した。次に、エッチング処理条件を変化させることにより、マスクング作用が変化するメカニズムについて考察した。さらに、これらの結果を応用し、3次元極微細構造の形成を試みた。

2. 実験装置および実験条件

図 1 は、FFM 機構の基本原理図である。カンチレ

Sample	Single crystal Si (100)
Processing area (μm^2)	15 × 7.5
Processing normal load (μN)	62 ~ 557
Processing velocity ($\mu\text{m/s}$)	15 ~ 180
Pitch of processing line (nm)	29 ~ 469
Processing direction	<110>

KOH concentration (mass%)	5 ~ 35
Etch time (min)	5 ~ 60
Solution temperature (K)	296
Iso-propyl alcohol	Including (saturated)
Ultrasonic wave	Addition

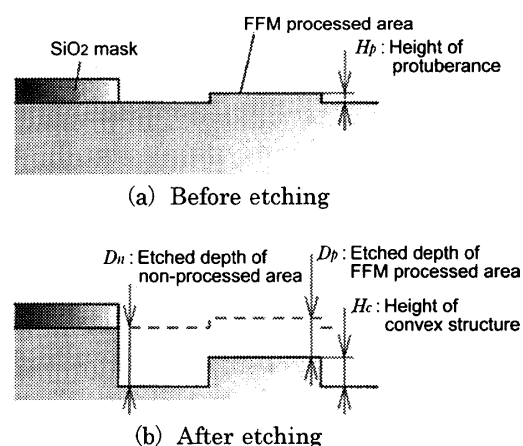


Fig.3 Schematic of FFM processed area

バーのたわみ量とねじれ量を光てこ方式で検出することにより、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)⁽⁷⁾を用いることで任意の垂直荷重による機械加工が可能となる。

図 2 は、実験方法の模式図である。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 FFM 加工を行う。次に、KOH 水溶液でエッチング処理を行う。その際、表面あらさとエッチングむらの改善⁽²⁾のため、超音波を付加する。最後に、エッチング処理後の残留形状を計測用カンチレバーで観測し、加工部のエッチングレートを算出する。表 1 と表 2 は、FFM 加工条件およびエッチング処理条件である。

図 3 は、FFM 加工部のエッチングレート算出方法の概略図である。実験には、試料表面に SiO₂ マスク

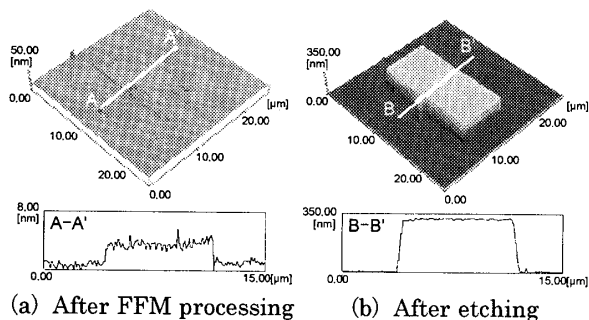


Fig.4 Masking effect of FFM processed area

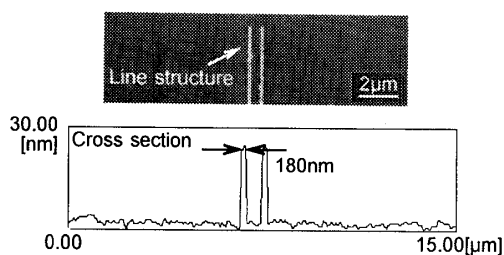


Fig.5 AFM image of line structure etched by 5mass% KOH solution for 1min

を成膜したウエハを使用した。これより、FFM 加工後の隆起高さ（または加工深さ） H_p およびエッチング処理後の非加工部高さ D_n と FFM 加工部の凸状構造高さ H_c を測定し、以下の式より FFM 加工部のエッチングレート E_m を算出した。

$$E_m = D_p / t = (D_n + H_p - H_c) / t \quad (1)$$

ここで、 D_p : FFM 加工部のエッチング量、 t : エッチング処理時間である。

3. 実験結果および考察

3.1 FFM 加工部のマスキング作用

図 4(a) は、垂直荷重 $310\mu\text{N}$ 、走査線送り量 29nm 、加工速度 $30\mu\text{m/s}$ で FFM 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た。同図 (b) は、この試料を $10\text{mass}\%$ 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構造が形成された。

図 5 は、垂直荷重 $310\mu\text{N}$ 、加工速度 $30\mu\text{m/s}$ で単線加工後、 $5\text{mass}\%$ の KOH 水溶液で 1 分間のエッチング処理を行った試料の AFM 観察像である。幅約 180nm のライン構造が形成された。すなわち、本実験条件下では単線による影響幅は約 180nm である

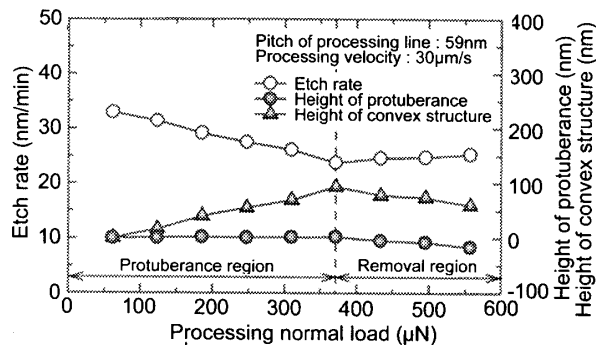


Fig.6 Relationship between processing normal load and etch rate

ことがわかる。

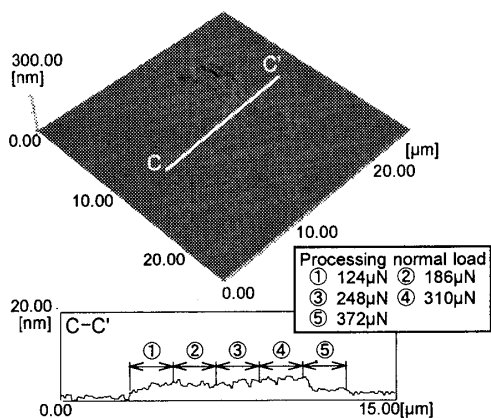
本章では、凸状構造の高さを制御するため、FFM 加工条件がマスキング作用の強弱に及ぼす影響について検討した。エッチング処理は、濃度 $10\text{mass}\%$ の KOH 水溶液を使用し、エッチング時間は 10 分間一定とした。エッチングレートは、10 分間のエッチング処理の平均値である。

3.2 マスキング作用の加工条件依存性

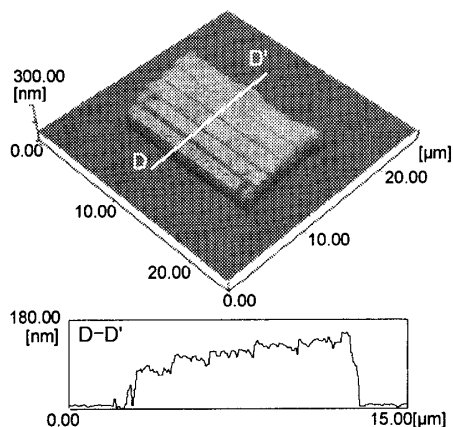
3.2.1 マスキング作用の垂直荷重依存性

図 6 は、FFM 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凸状構造高さの垂直荷重依存性である。垂直荷重が $372\mu\text{N}$ 以下の場合、FFM 加工による除去は生じず、高さ $1 \sim 2\text{nm}$ 程度の隆起が生じた。 $372\mu\text{N}$ 以上ではこの現象はなくなり除去加工が行われた。こ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 FFM 加工部はマスキング作用を示し、凸状構造が残留形成された。隆起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した。垂直荷重の増加にともない、より酸素濃度の高い表面層が形成されるためと考える。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った。 $372\mu\text{N}$ 前後でマスキング作用のメカニズムに変化が生じる。 $372\mu\text{N}$ まではダイヤモンド探針の摩擦作用によって酸素濃度の高い表面層⁽⁴⁾が形成され、それ以降は除去加工部に形成される非晶質化した酸化層⁽²⁾が支配的になると考える。

この原理を応用して、3 次元極微細構造の形成を試みた。図 7(a) は、垂直荷重を図中 C から C' に向かって 5 段階で増加させて FFM 加工を行った試料の AFM 観察像である。加工部に高さ数 nm 程度の隆起が生じているが、垂直荷重による変化はほとんどみられない。同図 (b) は、この試料を $10\text{mass}\%$ の KOH 水溶液で



(a) Before etching



(b) After etching

Fig.7 Step structure fabricated by using the change of etch rate with processing normal load

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た。

以上の結果より、垂直荷重が372μN以下の時に、加工形態が隆起加工になることがわかった。そこで、垂直荷重を310μN一定として実験を行い、FFM加工条件がマスク作用の強弱に及ぼす影響について検討した。

3.2.2 マスキング作用の走査線送り量依存性

図8は、走査線送り量に対するエッチングレート、隆起高さおよび凸状構造高さの変化である。いずれの条件でFFM加工を行った場合でも、加工部に隆起が生じた。走査線送り量が最も小さな29nmの場合、FFM加工部でエッチングはほとんど進行せず、高さ約330nmの凸状構造が形成された。走査線送り量の増加にともない、FFM加工部のエッチングレートは

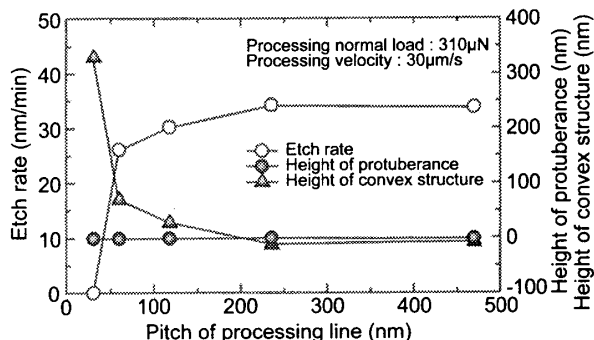


Fig.8 Relationship between pitch of processing line and etch rate

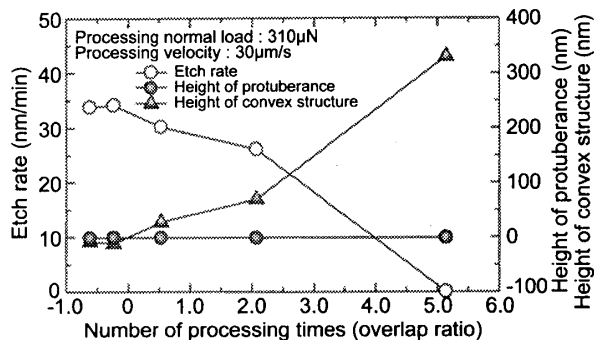


Fig.9 Relationship between overlap ratio and etch rate

急増する。すなわち、走査線送り量が増加すると、マスク作用が弱くなることがわかる。

図9は、単線加工による影響幅を180nmとして、図8の横軸を各単線のオーバーラップ量としてプロットしたものである。オーバーラップ量 O は、以下の式より算出した。

$$O = (W / P - 1) \quad (2)$$

ここで、 W : 単線加工による影響幅、 P : 走査線送り量である。

各単線が重畳しない場合 ($O < 0$)、加工部ではエッチングが進行し、凸状構造は形成されない。一方、オーバーラップ量の増加にともない加工部のエッチングレートが急激に減少し、強いマスク作用を示すようになる。

図10は、それぞれ走査線送り量29nm ($O = 5.1$)と469nm ($O = -0.6$)でFFM加工後、エッチング処理を行った試料のAFM観察像である。前者の場合、平滑な凸状構造が形成されている。一方、後者の場合、加工部に凸状構造は形成されず、くし歯状構造が形成された。また、このくし歯の間隔は走査線送り量と一致していた。

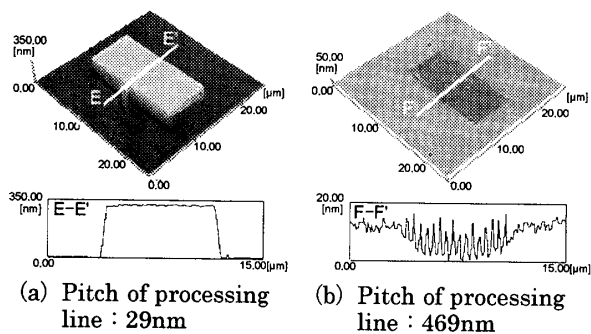


Fig.10 AFM images of the sample processed with different condition

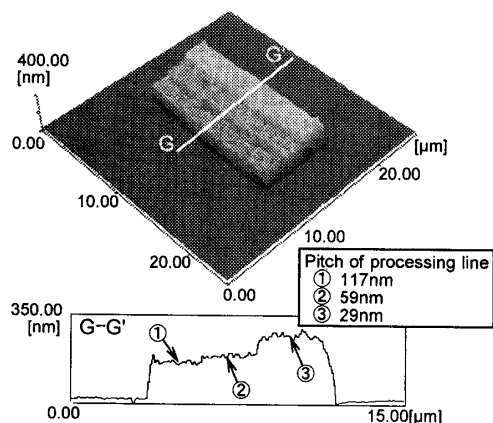


Fig.11 Step structure fabricated by using the change of etch rate with pitch of processing line

以上の結果より、走査線送り量が単線による影響幅よりも小さくなると、各単線が重畳し合うことで酸素濃度の高い表面層が形成され、マスク作用が強く持続する。一方、走査線送り量がそれ以上になると、マスク層の酸素濃度は変化せず、エッチング初期の段階でマスク作用が消滅すると考える。

図 11 は、走査線送り量（オーバーラップ量）によるマスク作用の強弱の変化を利用して作製した階段状構造の AFM 観察像である。垂直荷重を $310\mu\text{N}$ 、加工速度を $30\mu\text{m/s}$ 一定とし、走査線送り量を、図中 G から G' に向かって 117, 59, 29nm と 3 段階に変化させ加工を行った。この試料を 10mass% の KOH 水溶液で 10 分間エッチング処理を行うと、走査線送り量 29nm ($O = 5.1$) の領域では強いマスク作用を示し、エッチングがほとんど進行しないのに対し、走査線送り量 59, 117nm (それぞれ $O = 2.0, 0.5$) の領域ではマスク作用は弱く、エッチングが大きく進行する。その結果、図中①と②部で約 35nm、②と③部で約 120nm の段差のある階段状構造が形成された。

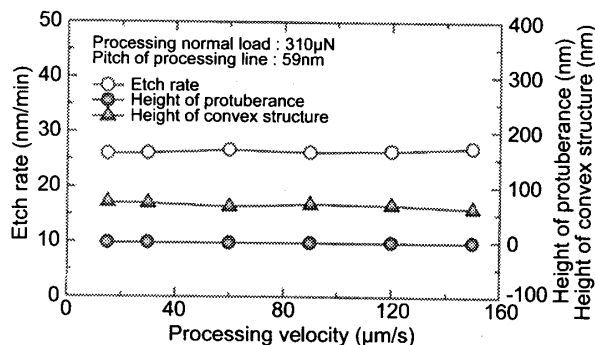


Fig.12 Relationship between pitch of processing speed and etch rate

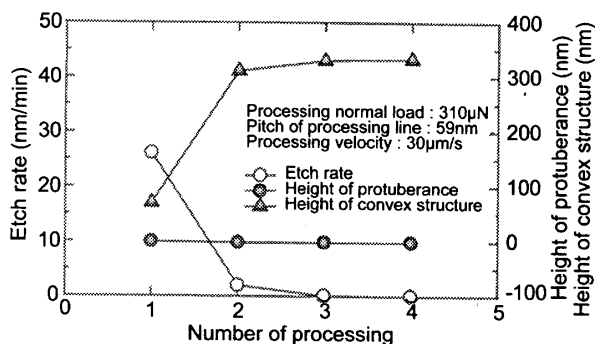


Fig.13 Relationship between number of processing and etch rate

3.2.3 マスキング作用の加工速度依存性

図 12 は、加工速度に対するエッチングレート、隆起高さおよび凸状構造高さの変化である。本実験の範囲内では加工速度によるエッチングレートの変化はみられず、いずれの条件でもほぼ同じ高さの凸状構造が形成された。すなわち、加工速度の変化がマスク作用へ及ぼす影響はないと考える。

3.2.4 マスキング作用の加工回数依存性

図 13 は、同一部分の加工回数に対するエッチングレート、隆起高さおよび凸状構造高さの変化である。走査線送り量は 59nm である。加工回数の増加にもかかわらず、エッチングレートは急激に減少した。加工回数が増加すると、マスク作用の及ぶ領域（幅、深さ）が増すためと考える。加工回数 3 回以上では、FFM 加工部でエッチングは進行せず、強いマスク作用が現れることがわかる。

図 14 は、加工回数によるエッチングレートの変化を利用して作製した階段状構造の AFM 観察像である。垂直荷重を $310\mu\text{N}$ 、走査線送り量を 59nm、加工速度を $30\mu\text{m/s}$ 一定とし、図中 H から H' に向かって加工回数を増加させ FFM 加工を行う。この試料を

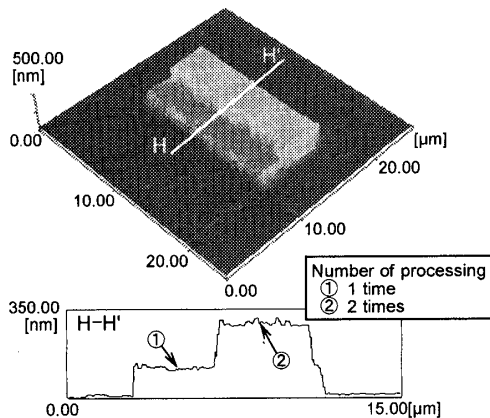


Fig.14 Step structure fabricated by using the change of etch rate with number of processing

10mass%の KOH 水溶液で 10 分間エッチング処理を行うと、加工回数が 2 回の領域はエッチングがほとんど進行しないのに対し、1 回の領域ではエッチングが大きく進行する。その結果、図中①と②部で約 190nm の段差がある階段状構造が形成された。

3.3 凸状構造高さの変化(マスクング作用の強弱)のメカニズム

3.3.1 マスクング作用のエッチング処理時間依存性

前節までの結果より、FFM 加工条件を制御することで、加工部のマスクング作用に強弱が生じ、凸状構造高さが変化することがわかった。そこで、エッチング処理中に、凸状構造高さがどのように変化するかを明らかにするため、エッチング処理条件を変化させた実験を行った。FFM 加工条件は垂直荷重 310 μ N、加工速度 30 μ m/s で一定とし、走査線送り量を図 8 でエッチングレートの変化が大きかった 29nm と 59nm の 2 種類の条件とし加工を行った。

図 15 は、エッチング処理時間に対するエッチングレートおよび凸状構造高さの変化である。エッチングレートは、各プロット間の平均値とした。マスクング作用の強い走査線送り量 29nm の場合、エッチング処理時間が 40 分になるまで加工部のエッチングは進行せず、凸状構造高さは線形的に増加した。すなわち、マスクング作用が加工部最表面層で生じていることがわかる。その後、エッチングレートの急増にともなって凸状構造高さは減少しはじめる。一方、走査線送り量 59nm の場合、エッチング処理時間 5 分までは加工部でエッチングは進行せず、凸状構造高さは増加するが、それ以降エッチングレートは急激に増加する。その後、加工部のエッチングレートは、非加工部のそれ(図中点線で図示)と同様となり、凸状構造高さの

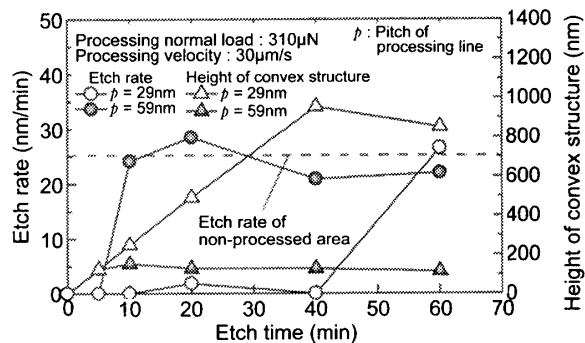


Fig.15 Relationship between etch time and etch rate

変化はなくなる。すなわち、FFM 加工部の加工変質層は完全に消滅したことがわかる。これらのことから、FFM 加工条件により生じる凸状構造高さの差は、加工部のマスクング作用が消滅するまでの時間が異なるために発生することがわかる。

以上の結果より、エッチング処理後の凸状構造高さ H_c は、以下の式で表すことができる。

$$\begin{aligned} H_c &= t(E_s - E_m) + H_p \quad (t < t_d) \\ H_c &= t_d \cdot E_s - (T - H_p) \quad (t \geq t_d) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 E_s :シリコンのエッチングレート、 E_m マスク層のエッチングレート、 t :エッチング処理時間、 t_d :マスク層が消滅するまでの時間、 T :マスク層の厚さである。また t_d は、

$$t_d = T / E_m \quad (4)$$

である。すなわち、FFM 加工部のエッチングレートより凸状構造高さを算出できることがわかる。マスク層の厚さを 10nm⁽²⁾一定と仮定すると、本実験条件では、走査線送り量 29nm, 59nm の時に E_m はそれぞれ約 0.17nm/min, 2.0nm/min を示していることがわかる。

3.3.2 マスクング作用の水溶液濃度依存性

図 16 は、KOH 水溶液濃度に対するエッチングレートの変化である。また、同時に走査線送り量の異なる 2 種類の条件で形成した凸状構造高さの差をプロットした。エッチング処理時間は 10 分とした。エッチングレートは、10 分間のエッチング処理の平均値である。走査線送り量が 29nm の場合、濃度 20mass%以下では FFM 加工部のエッチングは進行せず、濃度 25mass%以上で濃度の増加にともないエッチングレートは大きくなった。一方、走査線送り量が 59nm の場合、走査線送り量 29nm よりもマスクング作用は弱く、濃度が 5mass%を超えると FFM 加工部の

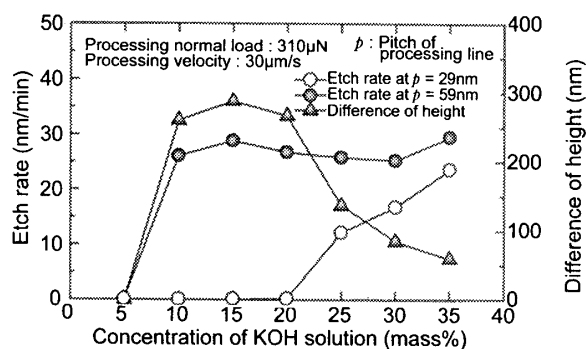


Fig. 16 Relationship between concentration of KOH solution and etch rate

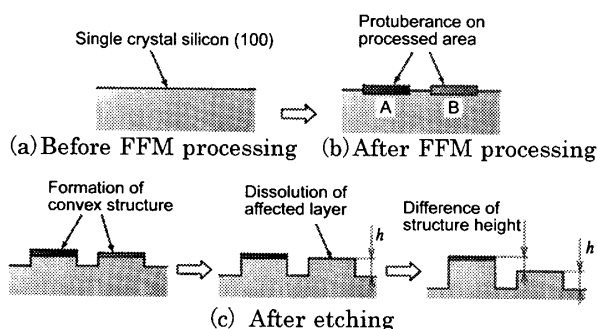


Fig. 17 Changing model of convex structure in etching process

エッチングは急激に進行し、その後エッチングレートはほぼ一定となる。FFM 加工部のエッチングレートは KOH 水溶液濃度に強く依存し、濃度の増加にもない、大きくなることわがかる。

KOH 水溶液濃度が高い場合、いずれの条件でもエッチング初期の段階でマスク作用が消滅するため凸状構造高さの差は小さくなる。一方、濃度が低い場合、加工部は KOH 水溶液によって浸食されにくいため、エッチングは進行しない。このため、KOH 水溶液濃度が 10 ~ 20mass% の時に凸状構造高さの差が大きくなると考える。

3.4 凸状構造高さの変化モデル

図 17 は、凸状構造高さの変化モデルである。単結晶シリコンの (100) 面に垂直荷重 372 μN 以下の異なる条件 (マスク作用の強い条件: A, 弱い条件: B) で FFM 加工を行う。いずれの場合にも、加工部には隆起が生じる (同図 (b))。この試料にエッチング処理を行うと、加工部がマスク作用を示し、凸状構造が残留形成される (同図 (c))。エッチング処理を続けると加工部のエッチングが進行し、条件 B のマスク作用は消滅する。その後、条件 B のエッチングレートは非加工部と同様となるため凸状構造高さ h は変化しない。一方、条件 A ではマスク

作用が存続するため凸状構造高さは増加し続ける。このため、条件 A, B で形成した凸状構造高さに差が生じる。

ここで示したマスク作用の強弱は、垂直荷重、走査線送り量および加工回数によって制御することができる。これは、加工部に形成される加工変質層の密度や幅が変化するために生じると考えられる。今後 FFM 加工部の構造分析を詳細に行い、このメカニズムを検証する。

4. 結 言

本研究では、摩擦力顕微鏡機構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 3 次元極微細構造形成法を提案した。摩擦力顕微鏡機構を利用して低荷重で加工することにより、加工部には微小な隆起が生じる。この加工部が、KOH 水溶液に対してマスク作用を示すことを利用して、加工条件がエッチングレートに及ぼす影響について検討した。また、エッチング処理条件を変化させることで、凸状構造高さが増加するメカニズムについて検討した。さらに、この結果を応用して 3 次元極微細構造の形成を試みた。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) FFM 加工の垂直荷重、走査線送り量および加工回数を変化させることで、FFM 加工部のエッチングレートを変化させることが可能である。一方、このエッチングレートは加工速度に依存しない。
- (2) FFM 加工条件によって生じる凸状構造高さの差は、加工時に形成される加工変質層の密度や幅に依存し、それがエッチングにより消滅するまでの時間の差によって生じる。また、この差は KOH 水溶液濃度によって大きく異なり、本実験条件においては 10 ~ 20mass% の時に最も大きくなった。
- (3) 加工条件によるエッチングレートの変化を利用して 3 次元の極微細構造の形成が可能であることを示した。

今後は、FFM 加工部の構造分析を行い、加工条件によってマスク作用が変化するメカニズムを解明する。さらに、加工条件を最適化することで、極微細構造の高精細化について検討する。また、本研究で明らかにした加工原理は、雰囲気等の条件に影響を受けやすく高さの絶対値に変化が生じた。今後の実験では、これらの影響についても検討していく必要がある。

本研究の一部は、平成 14 年度科学研究費補助金基盤研究 C (課題番号 13650112) 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リケーション, 精密工学会誌, **67**, 9 (2001) 1455.
- (3) Y. Ando and R. Kaneko: Microwear Process, *Proceeding of the International Tribology Conference*, Yokohama 1995, 1913.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 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.