研究論文

# 電子線リソグラフィーを用いた三次元微細形状創成技術の研究

宮口　孝司[*]　佐藤　健[**]　平石　誠[*]　丸山　英樹[***]　樋口　智[*]　斎藤　博[*]　坂井　朋之[****]

Development of Creation Process for Three Dimensional Micro Structure Using EB Lithography

MIYAGUCHI Takashi[*]，SATO Takeshi[**]，HIRAISHI Makoto[*]，MARUYAMA Hideki[***]，
HIGUCHI Satoru[*]，SAITO Hiroshi[*]and SAKAI Tomoyuki[****]

**抄　　録**

表面性状の評価を標準化するため，標準面実量器が必要とされている。本研究では，標準面実量器を実現するために，電子線描画装置を用いた三次元微細形状作製技術を開発した。具体的には，電子線の多重露光手法を適用し，フォトレジストに等高線加工による擬似三次元形状を形成し，ニッケル電鋳およびナノインプリントを行うことで，標準面実量器の作製プロセスを確立した。

## 1.　緒　　言

経済のグローバル化，製品の高機能化に伴い，製品や機能部品表面性状の定量化の重要性はますます高まっている。今日，表面性状は主に，表面の代表的な直線上で測定した凹凸形状から算出した表面粗さで規定されているが，異方性や，機能性を十分に評価することができない。評価の際，最も問題とされている要因は，測定方式や演算法の違いによる機種間でのばらつきである。そこで標準となる三次元ランダム表面形状を定義する試みが行われている。

本研究では，粗さパラメータから算出された，ランダム性を有する標準面の形状データを現実の実量器に変換する手法の一つとして，電子線描画装置による擬似三次元形状作製法の開発，電鋳によるニッケル型の作製方法，およびナノインプリントによる複製方法を検討した。

*　　研究開発センター
**　　中越技術支援センター
***　　下越技術支援センター
****　企画管理室

## 2.　電子線描画装置による三次元形状形成技術

電子線描画装置による標準面実量器の製作では，電子線描画装置による三次元形状作製手法の確立のために，三角波形状およびランダム形状の 2 種類について検討を行った。三角波形状に関しては，三次元形状の基本的な形成方法の検討を行うたの基礎的実験である。

標準面実量器を電子線描画装置によって製作する手段として，以下の方法が考えられる。

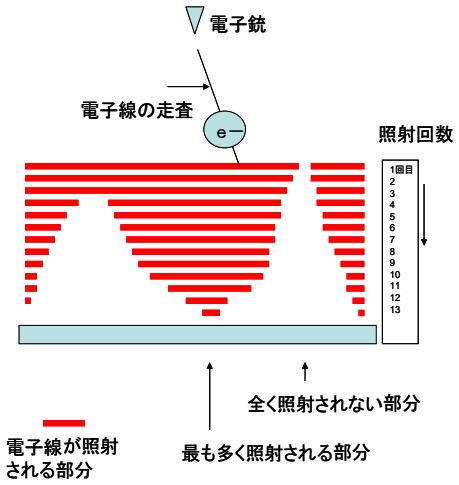



図 1　電子線の多重露光法

ⅰ．ポジ型 EB レジストの遷移領域を用いた多重露光法
ⅱ．上記レジストにエッチングを組み合わせ，シリコンに形状を転写する方法
ⅲ．成膜，パターニングとエッチングを繰り返す積層法

ⅰは図 1 のように電子線を三次元形状に対応させて EB レジストに逐次照射し，現像を行うことによって，EB レジストに三次元形状を形成することができる。

ⅱに関しては，レジストに転写した形状をリアクティブイオンエッチングによって異方性エッチングを行うが，シリコンに転写する際に，選択比に相当する倍率で高さ方向が拡大される。また，リアクティブイオンエッチングではガスの回り込みにより，形状が鈍る恐れがある。

ⅲに関しては，厚み方向の精度を高めることが可能だが，電子線描画装置のチャンバからの基板搬出・搬入の必要があり，既加工部分と追加工部分のつなぎ精度を保つのが困難である。

上記理由から，本研究ではⅰの方法を採用することとした。三次元形状を製作するために必要な電子線レジストの特性は，以下のとおりである。

ⅰ．ポジ型であること
ⅱ．膜厚 1μm 以上
ⅲ．アナログ的な感度曲線
ⅳ．高解像度

これらの特性を満足するレジストとして，東京応化の OEBR1000 を選択した。スピンコートした膜厚は 1472nm であった。

レジスト除去率とドーズ量の関係を図 2 に示す。レジスト除去率の自然対数とドーズ量は比例することがわかる。この感度曲線をもちいて図 3 に示すような三角波を製作した。レジストパターン中心線付近を非接触三次元測定器（三鷹光機製 NH3SP）によって，

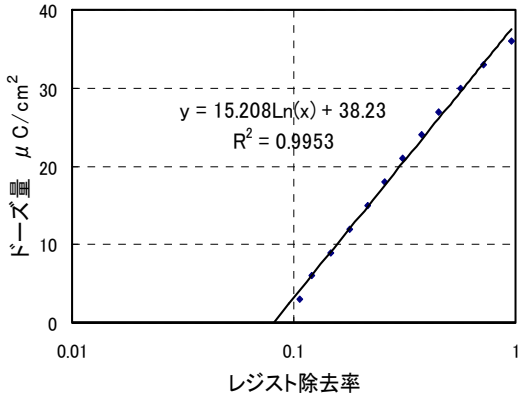



図 2　レジスト除去率とドーズ量の関係

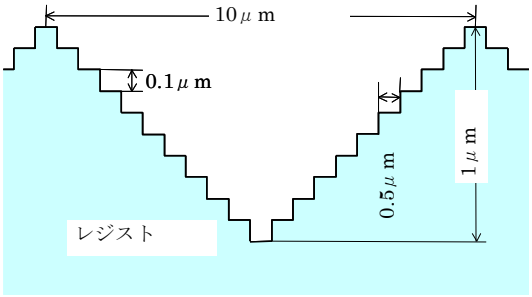



図 3　レジストパターンデータ

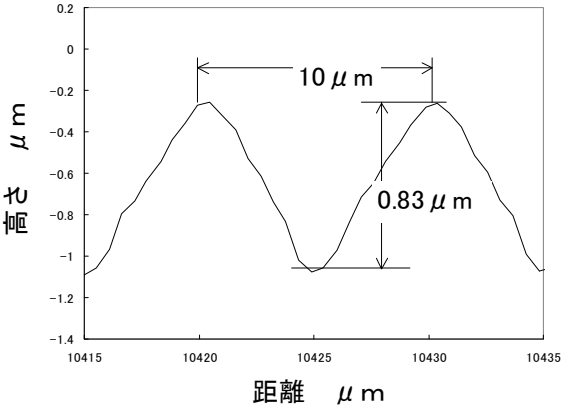
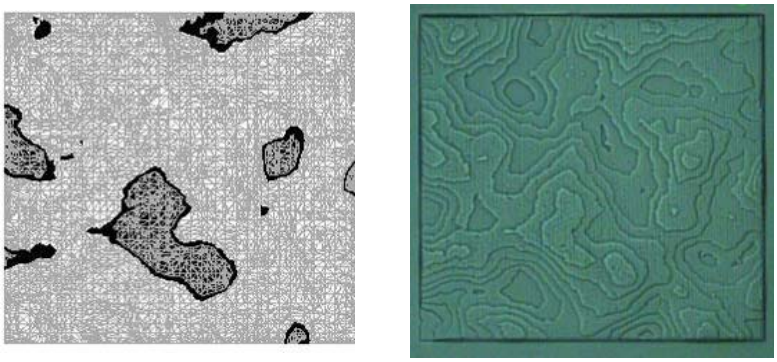



図 4　加工したレジスト断面形状の測定結果



(a)等高線データの一部分　　(b)加工面の光学顕微鏡写真

図 5 加工データと電子描画装置によって作成したランダム面

計測した結果を図 4 に示す。三角波のピッチは，ほぼ設計値どおりであったが，高さが 17%ほど小さい。この原因はレジスト感度曲線を求めるときの形状と三角波形状作成時の形状が異なることが原因である。補正式を用いることで補正可能である。

三次元ランダム形状を EB レジストに転写する方法について検討した。三次元ランダム形状は，CAD 間でデータを交換するための中間ファイルフォーマットである IGES に変換される。IGES は一般に面データであり，加工を行う部分を確定するためには，ソリッドモデル化する必要がある。IGES データを等高線データに変換したものを図 5(a)に示す。

このデータから，ランダム表面を電子線描画装置で製作したレジストパターンを図 5(b)に示す。ソリッドデータから抽出した等高線データと電子描画装置で作製したレジストパターンは良く一致している。

## 3. 電鋳作製条件の検討

### 3.1 試料の固定法

電子描画装置を用いて作製した形状を電鋳によって転写する方法について検討した。ニッケル電鋳によって，電子線レジストで形成したパターンにニッケルを堆積し，剥離することによって，ニッケルに三次元パターンを転写させ，十分な強度を付与させる。

図 6 にニッケル電鋳によるレジストパターンの転写法を示す。方法は 3 つのプロセスからなる。①シリコン上に形成した，レジストにニッケル電気めっき用のシード層になる金属を薄くスパッタする。②スルファミン酸ニッケル溶液中で電気めっきを行う。③シリコンとレジストを剥離する。

上記方法にて，レジストパターンをニッケルに転写させるとともに，十分な強度と耐久性を付与させることができる。

電鋳を行う際問題になるのは，応力によるそり・剥がれおよび気泡の付着である。応力は，スルファミン酸の pH 管理および濃度管理を適切に行うことで安定する。

気泡に関しては，水溶液に投入時に持ち込むものと，水素の発生によって発生するものがある。気泡の持込は，基板をプラズマ等で処理し親水化させ，水溶液には界面活性剤を添加して泡の脱離を促すことによって防止することができる。また，基板を水溶液に浸漬する際，溶液を噴射し，付着した泡を除去することが持ち込み防止に効果的である。水素発生は，通常の電流使用域で加工を行う際にはほとんど問題にならない。

スルファミン酸水溶液は 75℃以上で加水分解し，アンモニアを発生する。また，水溶液の pH を 4 以下にすると，スルファミン酸が加水分解されやすくなる。アンモニアは，電鋳の性状を悪化させる要因であるので，加熱および pH 管理は慎重に行う必要がある。

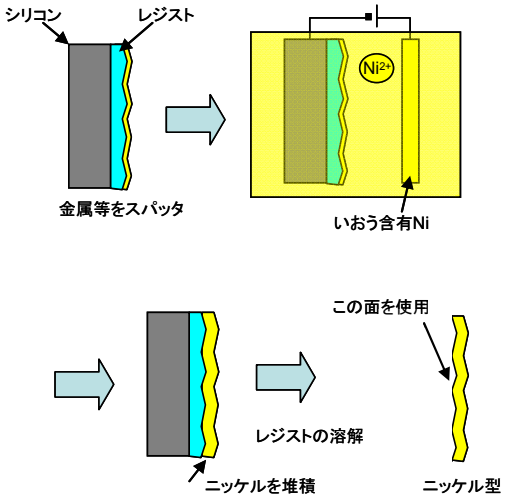



図 6　電鋳を用いたレジストパターンの転写

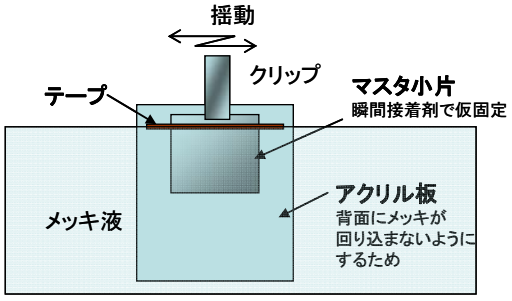



図 7　EB 露光行ったマスタ小片の固定方法

図 7 に EB 露光を行ったマスタ小片の固定方法を示す。アクリル板にマスタ小片を貼り付けることによって，メッキが背面に回りこむのを防ぐ。メッキが回り込むと電鋳の剥離が困難になるためである。また，アクリルに直接金属膜を形成すると，小片表面とアクリル板間で不連続面が生じ，電気伝導がうまく行われない。電気伝導率が低いと金属膜がアクリル表面を移動し，断線することがあったため，試料に直接電極が接するようにした。

### 3.2　シード層作製条件

電鋳を行う際，レジスト面にスパッタによってシード層を形成する必要がある。シード層は，電鋳の下地になるだけではなくそれ自体で表面の形状を保つ役割を担っているため，均一に厚くつけることが重要である。シード層として，Cr と Ni に関して，亀裂等が生じないスパッタ条件を検討した。

使用した EB レジストは，OEBR1000LB である。塗布条件は 300rpm×3sec，1000rpm×3min，ベークはホットプレートにて 90℃×1.5min である。同条件で 2 度塗布を行い膜厚 1479nm とした。

図 8 に Cr のスパッタ条件と亀裂の有無の関係を示す。20nm 程度の膜厚が限度で，それ以上の膜厚では亀裂が生じる。電力を 100W に下げても厚さを 85nm 以上に厚くすることができない。一方，表 1 に示す Ni は 565nm の膜厚（Ar 25sccm，RF250W，30min）でも亀裂が生じないことが分かった。Ni の引張り残留応力が低いためと考えられる。

上記結果から EB レジストのシード層には Ni のほうが適していることが分かった。上記構成で EB レジスト上に作成した三角波形状を電鋳によって転写した。電鋳条件を表 2 に示す[1)]。電流密度の後に記した括弧内の数字は通電時間である。攪拌は試料を揺動装置によって試料面に並行に水平揺動させることで行った。

作製した EB レジストパターンに Cr を約 10nm スパッタしたものとそれを基に電鋳に転写したものを非接触三次元測定器にて測定した。それぞれの形状を比較したのが図 9 である。スパッタによる金属膜の厚みを考慮すると，両者

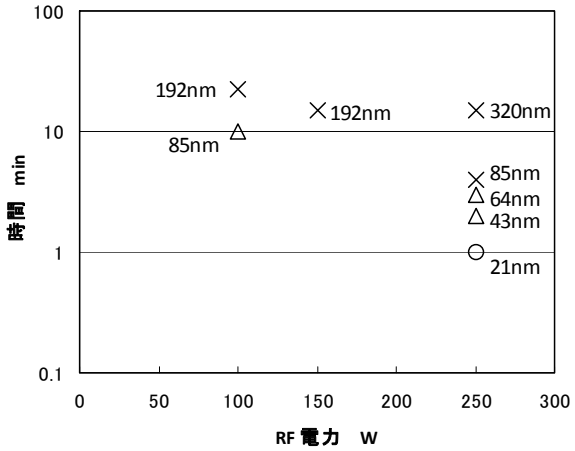



図 8　Cr スパッタ条件と亀裂の有無
（〇亀裂なし，△一部亀裂，×全面亀裂）

表 1　Ni スパッタ条件と亀裂の有無
（〇亀裂なし，△一部亀裂，×全面亀裂）

| 250W | |
|---|---|
| 3min (72nm) | 〇 |
| 10min(200nm) | 〇 |
| 20min(383nm) | 〇 |
| 30min(565nm) | 〇 |

表 2　電鋳条件

| | |
|---|---|
| スルファミン酸ニッケル濃度 | 450g/l |
| ホウ酸濃度 | 30g/l |
| 界面活性剤濃度 | 5ml/l |
| 温度 | 40℃ |
| 電流密度 A/dm$^2$ | 2　(1000 sec)<br>4　(1000 sec)<br>8　(12000 sec) |

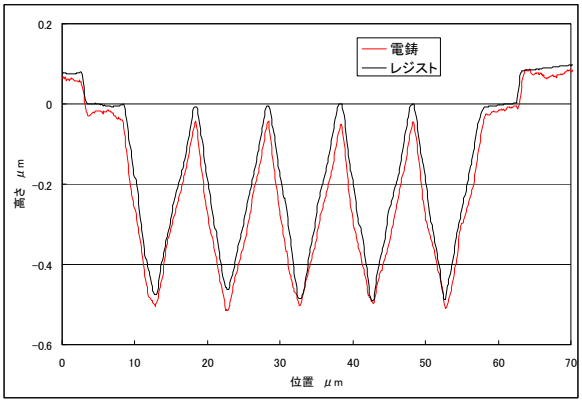



図 9　EB レジストパターンと転写形状の比較

はほぼ一致しており，電鋳による転写精度は非常に高いことが分かる。

## 4. ナノインプリントによる三次元形状の複製

ニッケル電鋳では，電子線レジストの形状を 1 対 1 にしか転写することができない。実量器を量産するには，ほかの方法を併用する必要がある。本研究では，ナノインプリントによる転写技術を導入することとした。ナノインプリントは，UV 硬化式と熱転写式があるが，UV 硬化式では，材料の種類が限られるうえ，型に紫外線透過性が求められるため，ニッケル電鋳で作成した型を用いられない。一方熱転写式は，形状保持に不可欠な厚い材料に転写可能であり，転写可能な形状も数十 nm と十分な転写能力を有することから，熱転写式について検討することとした。使用したナノインプリント装置は SCIVAX 製 X200 であり，加圧はメカニカルプレス方式である。

ナノインプリント時の部材配置を図 10 に示す。型には前述の電鋳型およびシリコンウエハを用いた。転写を行う樹脂材料は COC(Cyclic Olefin Copolymer)である。COC の下に敷いたシリコンウエハは，COC が装置に付着するのを防止するとともに，平坦性を維持するためのものである。グラファイトシートには型の歪みを吸収する役目がある。

この装置を用いて 60nm の L/S を COC に転写した。型は，シリコン上に形成した EB レジストをマスクとして RIE（リアクティブイオンエッチング）によってシリコンをドライエッチングすることによって作製した。形成したシリコン型を図 11 に示す。レジストの側壁に生じた粗さが転写されているが，おおむね 60nm の L/S が形成されている。型表面には単分子相当の厚さで離型処理を行った。

成形条件を表 3 に示す。一般に成形温度は樹脂のガラス転移温度より 20～30℃高温で行われるが，今回の実験では 150℃が最適であった。また，COC 全体が溶融することを防止するため，基板側の温度をガラス転移点以下に保った。インプリントが終了した後，冷却時にも圧力を一定に保ち，溶融された材料の表面張力によって形状が消失するのを防いだ。ガラス転移点より 30℃ほど下がった時点で離型を行い，取り出し温度まで冷却後，取り出した。

図 12 に転写物の SEM 写真を示す。全体的に欠陥はなく，ピッチは約 110nm となり，ほぼ型のピッチに等しい。

次に，擬似三次元形状である 3 角波のナノインプリントを行った。型は前述の EB 多重露光によって作製したものを基に電鋳によって作製した。離型処理を次の手順で行った。①クリーンエース S（洗浄剤）の 10 倍希釈水溶液に 2 時間浸漬したのち，超純水の流水でリンスを行う

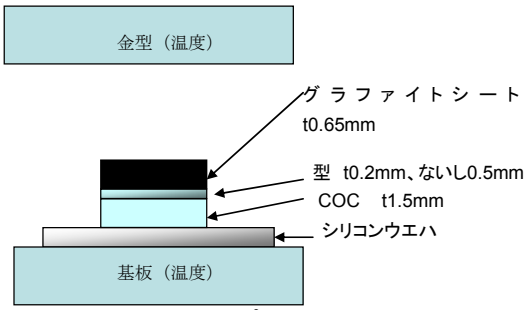



図 10 ナノインプリント時の部材配置

表 3 COC の成形条件

| | | |
|---|---|---|
| 成形雰囲気 | 大気 | |
| 成形 | 温度 | 金型150℃，基板 120℃ |
| | 圧力 | 1.5MPa |
| | 時間 | 180sec |
| | 速度 | 10μm/sec |
| 離型 | 冷却時圧力 | 成形時と同じ |
| | 温度 | 金型および基板 100℃ |
| 取出し | 温度 | 金型および基板 70℃ |

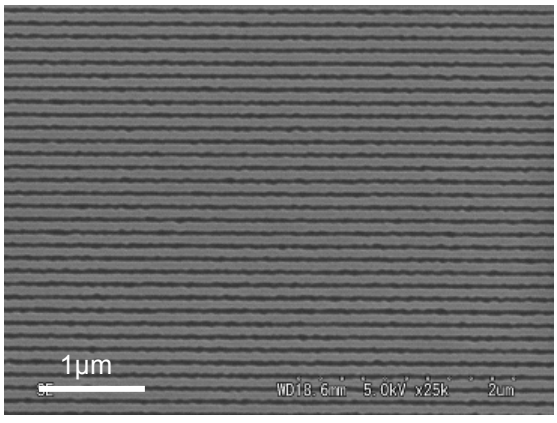



図 11 60nmL/S のシリコン型

ことで洗浄を行った。②単分子層離型剤 DURASURF HD-2101TH にディッピング後，エアブローを行い，1 日放置した。

上記離型処理後，表 3 の成形条件にて実験を行った。図 13 にニッケル型の断面形状示す。計測には非接触三次元測定器を用いた。

図 14 に転写 12 回めの転写物の断面形状を測定した結果を示す。図中に記入した数字は，各頂点と谷の高さである。頂点の平均値から谷の平均値を引くと，ニッケル型は 0.4997μm，転写物は 0.4814μm であり，高精度に転写が行われた。

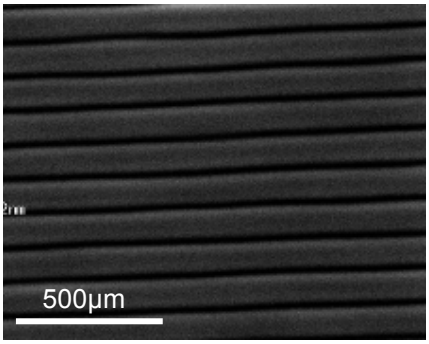



図 12　シリコン型から転写した COC 表面

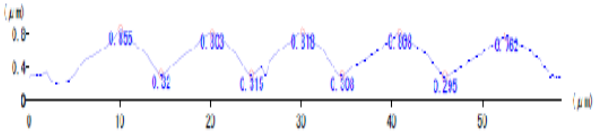


図 13　ニッケル型の断面形状

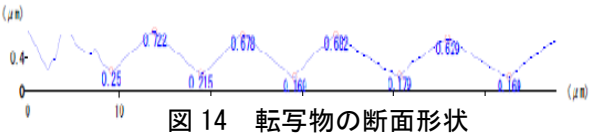


図 14　転写物の断面形状

## 5. 結　　言

（1）電子線描画装置による多重露光法によって任意の三次元微細形状を作製するプロセスを開発した。

（2）ニッケル電鋳によるレジストパターンの転写技術を確立し，ピッチ 10μm 深さ 0.47μm の三角波を転写することが可能になった。

（3）メカニカルプレス方式によるナノインプリント技術を確立し，サブマイクロ形状の量産技術が可能であることを示した。

本研究は，(独)科学技術振興機構 JST イノベーションサテライト新潟の実用化のための育成研究課題「ナノメートル領域までの表面粗さ測定を向上させる標準面実量器の製作」において実施されたものである。

**参考文献**

1）早乙女康典，“金属材料のマイクロ・ナノ成形法”，平成 18 年 1 月 20 日にいがたナノテク研究会　第 5 回 MEMS 技術分科会資料