

機関番号：32613

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760592

研究課題名 (和文) 非リソグラフィ技術に基づくアルミニウムの表面微細加工技術の開発と応用

研究課題名 (英文) Nanofabrication of Aluminum Surfaces by Nonlithographic Technique and Their Applications

研究代表者

阿相 英孝 (HIDETAKA ASOH)

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号：80338277

研究成果の概要 (和文)：本研究においては、既存のリソグラフィ技術を用いずに、コロイド結晶テンプレート法と呼ばれる手法と湿式プロセスを組み合わせ、主にアルミニウムなどの固体基板を加工対象として、その固体基板表面をナノ・マイクロスケールで加工することを目的とした。この非リソグラフィ技術を用いることで、固体基板上に蜂の巣状の酸化パターンを形成することができ、同手法はアルミニウム以外にもシリコンなどの半導体基板にも適用可能であることを確認した。

研究成果の概要 (英文)：The nano-/microfabrication of solid substrates (e.g. aluminum) using self-assembled colloidal spheres as a mask for anodizing, which is often referred to as colloidal crystal templating, was studied. The preparation of ordered honeycomb oxide patterns based on this nonlithographic approach was applicable to different types of substrate such as silicon.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：表面処理，微細加工，電気化学
 科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理
 キーワード：微細加工，アノード酸化

1. 研究開始当初の背景

エレクトロニクス産業は、今後も急速に進展を続ける情報化社会とともに、一層の高機能化が求められ、5～10年後の半導体等デバイス技術は、シリコンを中心とした従来の技術蓄積の上に更なる高機能化、微細化を実現することが発展の鍵となると予想される。それに合わせてデバイス特性サイズがナノの領域に入るため、量子効果などナノスケール特有の現象を制御・利用した新たな動作原理

のデバイス技術の創出が要求される。

半導体素子をはじめ、現在のマイクロエレクトロニクス回路のほとんどはフォトリソグラフィ技術で作製されているが、ナノ構造を作製するには波長の限界、特殊な装置を開発するための莫大な費用が問題とされ、1990年代以降、ナノテクノロジーの未来を担う新しい微細加工技術の開発が重要視されてきた。1993年にハーバード大学の G. M. Whitesides らにより報告されたソフトリソグラフィ技術あるいは1995年にプリンス

トン大学の S. Y. Chou によって報告されたナノインプリントリソグラフィーは、いずれも最先端のリソグラフィー技術で微細な凹凸パターンを持つマスターを作製後、高分子フィルムなどにプレス加工などを用いて構造を転写する技術であり、一度マスター基板を作製すれば多量にナノ構造を複製できる特徴を持つ。現在これらの手法は、プロセスの簡略化、製品の高性能化を目的として、着実に製品展開へと実用研究が進み、半導体、次世代記憶メディア、光学部品、バイオなどの産業分野で革新をもたらす要素技術として注目を集めている。

一方、申請者らは、既存のリソグラフィー技術の抱える、高コスト、複雑な加工工程などの課題を克服すべく、物質固有の規則構造に着目し、種々の化学処理を併用することで新たな発想に基づくナノ・マイクロ規則構造作製技術の開発に取り組んできた。この基本概念は、現在実用段階にあるナノインプリント技術などとも類似し、普通の実験室で特別な設備を用いずに大面積でナノ・マイクロ加工を実現することを目的にしている。また申請者らの提案するプロセスは、単純なネガ・ポジの転写プロセスに留まらず、様々な湿式プロセスを組み合わせることで、マスター構造から二次元の位置情報のみを抽出し、多様なパターンあるいは高次構造を生み出すことが可能である。また、マスター構造の作製も既存のリソグラフィー技術に依存せず、物質固有の自己組織化能を利用することから全工程を通じて“非リソグラフィー技術”と言える。

これまで、ナノテクノロジーの必須技術であるナノ・マイクロ加工では、フォトリソグラフィー技術に加え電子ビーム露光技術が主役であり、高価な描画装置を保有する機関に研究開発の主体が限定されてきたが、安価かつ高性能転写を実現する加工プロセスが開発されれば、インプリント技術同様に製品展開を目指した要素技術として研究の進展が見込める。つまり、制約の少ない安価な微細加工技術を開発することは、ナノデバイスや機能性材料の創出あるいはナノテクノロジーを利用した産業発展にとっても極めて重要な課題と言える。

2. 研究の目的

本研究では、既存のフォトリソグラフィー技術を用いずに、物質固有の自己組織化能を最大限に活かし、高精度にナノ・マイクロスケールでアルミニウム (Al) 表面の微細構造を制御するプロセスを開発し応用することを目的とした。

(1) Al 基板上に形成したポリスチレン微粒子の自己集積膜をマスクとし、多段階アノード酸化プロセスによりナノ・マイクロメートルオーダーの規則的な周期を持つ二次元酸化物パターンの形成法を確立するために実験条件の最適化に努めた。

(2) 作製した二次元酸化物パターンをマスクとした局所的な電気化学反応 (アノード酸化、電解エッチング) を制御し、それらの二次加工を通じて、さらに複雑な高次構造を持つナノ・マイクロ構造体の構築を試みた。具体的には、二次元酸化物パターンをマスクとした Al の電解エッチングにより、ピット発生位置の制御、ピット発生密度の高密度化、最終的には Al 電解コンデンサの高容量化技術の開発を目指した。

3. 研究の方法

(1) 二次元酸化物パターンの作製

Al の (100) 面に成長するトンネル状のエッチピットは通常ランダムに発生するため、素地の不純物元素やエッチング液組成などを改良した現行の方法においても拡面効率は理論値に及ばず、電解コンデンサの高容量化を阻む課題点の一つとして拡面効率の増加が求められている。本研究で作製を意図するハニカム状の酸化物パターンを用いれば、エッチピットは露出した金属部に選択的に発生し、かつ規則的な最密充填構造を形成することでピット同士の連結をも防ぐことが予測される。Al 基板上にコロイド結晶を形成後、中性の電解液中で Al をアノード酸化することで Al 露出部のみに酸化アルミニウムを位置選択的に形成し、その後微粒子を有機溶媒中で溶解除去することでハニカム状の酸化物パターンの形成を試みた。

(2) ハニカム状マスクを介した Al の電解エッチング

一般に Al の電解エッチングは塩化物イオンを含む高温の電解液中で行われるが、酸化物マスクを介して同条件下でエッチングを行った場合、局所的なピットの集中が起こり、一般的な電解エッチング条件をそのまま適用できないことを予備実験において既に確認していた。本研究においては、汎用性を兼ね備えた電解コンデンサ用電極材の総合製造プロセスを確立するために、酸化物マスクを介した電解エッチング条件の最適化に関し、エッチング液組成、電流密度、電解液温度の影響を系統的に調べた。基礎データの収集を通じてバルク Al との比較から各パラメータの相関性、エッチングメカニズムに関し

でも検討を行った。拡面効率の評価は、エッチング後のAl板に誘電体皮膜 (Al_2O_3) をアノード酸化で付与し、静電容量、誘電率などを現有の装置で電気化学的に測定することで随時実施した。

4. 研究成果

(1) 二次元酸化物パターンの作製

原理的には微粒子の最密充填配置を反映し、規則的な開口部を持つ酸化物パターンの形成が期待されたが、実際にはパターンの規則性は完全ではなく、Al 素地と微粒子の密着性改善、電解条件の最適化が必要であった。申請者が取り組むナノ・マイクロ規則構造作製技術を有用なプロセスとして位置付けるためには、パターンの規則性を高度に制御することに加え、大面積で構造転写することが要求される。デバイス応用の可否に加え特性向上を決定づけるには、パターンの精密性もさることながらまずは加工面積の拡大が優先課題であった。研究計画の初期段階は、加工範囲として直径1インチ以上の大面積化を実現することを目標としていたが、初年度にスピナーを購入したことで、従来の移流集積条件の最適化に加え、人工的な成膜技術の検討を進め、マスク作製の高精度化が達成された。

(2) ハニカム状マスクを介したAlの電解エッチング

Al上に作製した二次元ハニカム状酸化物パターンをアノード電解エッチング時のマスクとして活用し、塩化物イオンを含む電解液中でエッチングを施し、電解エッチング時に発生するピットの位置をマスク開口部に位置選択的に誘導できるエッチング条件を確認した。しかしながら、全ての開口部において均一にピットを誘導するまでには至っていないため、マスクの厚さ、耐酸性、開口部径、開口周期など条件の見直しが今後の課題として残った。しかしながら本手法は、マスター構造(微粒子の自己秩序化構造)が持つ二次元位置情報を既存のリソグラフィ技術によらず、容易に他の物質に転写することができ、アノード酸化以外にも様々な湿式プロセスの組み合わせが可能であった。二次加工により、初期パターンとは異なる多様なパターンあるいは高次構造を生み出せるのも特徴の1つと言える。加工対象としてAl以外にはSiや化合物半導体においても本手法が適用できることを確認し、関連成果を論文、学会などで発表した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

(1) H. Asoh, S. Kotaka and S. Ono
High-aspect-ratio GaAs pores and pillars with triangular cross section
Electrochemistry Communications, 13, 458-461 (2011) 査読有り

(2) 阿相英孝, 小野幸子
自己組織化材料を利用したナノ・マイクロアプリケーション ~ナチュラルリソグラフィ~ (解説)
表面技術, 62, 92-97 (2011) 査読有り

(3) T. Yokoyama, H. Asoh and S. Ono
Site-Selective Anodic Etching of InP Substrate Using Self-Organized Spheres as Mask
Phys. Status Solidi A, 207, 943-946 (2010) 査読有り

(4) H. Asoh, F. Arai and S. Ono
Effect of Noble Metal Catalyst Species on the Morphology of Macroporous Silicon Formed by Metal-Assisted Chemical Etching
Electrochimica Acta, 54, 5142-5148 (2009) 査読有り

(5) H. Asoh, K. Uchibori and S. Ono
Structural Features of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum Substrate Coated with Self-Assembled Microspheres
Corrosion Science, 51, 1496-1500 (2009) 査読有り

[学会発表] (計44件)

(1) 阿相英孝, 小野幸子
ナノ・マイクロ複合周期を持つアノード酸化ポーラスアルミナの作製
表面技術協会 第122回講演大会 (2010/9/6 東北大学, 宮城) 講演要旨集 p. 99

(2) 阿相英孝, 小野幸子
構造制御したアノード酸化アルミナメンブレンの作製 (依頼講演)
表面技術協会・ライトメタル表面技術部会 第30回表面技術協会ライトメタル・サマーセミナー (2010/7/27 工学院大学, 東京) 講演予稿集 p. 25-28

(3) H. Asoh and S. Ono
Morphology of Anodic Alumina Films Formed on Aluminum Substrate Coated with Self-Assembled Polystyrene Spheres
The 1st Joint Symposium between Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (KU-ICCAS; JS1-2009) (Tokyo, Japan, 2009/12/10,) Abstracts p. 33

(4) 阿相英孝, 小野幸子
局所アノード酸化による規則パターンの形成とマイクロ・ナノ加工技術への応用 (依頼講演)
金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 73 回例会 (2009/10/1 工学院大学, 東京)
講演予稿集 p. 10-22

(5) S. Ono and H. Asoh
Micro-Patterning of Semiconductors by Metal-Assisted Chemical Etching through Self-Assembled Colloidal Spheres (Invited lecture)
215th Meeting of the Electrochemical Society (San Francisco, USA, 2009/5/28)
CD-ROM, Abstracts No. 917

(6) 阿相英孝, 山口まみ, 小野幸子
アノード酸化により形成したハニカム状酸化物マスクを介したアルミニウムの電解エッチング
軽金属学会 第 116 回春期大会 (2009/5/22 登別グランドホテル, 登別) 講演概要 p. 89-90

[図書] (計 1 件)
Handbook of Nanophysics :
Functional Nanomaterials
分担執筆 (K. Sattler 編) : Taylor & Francis Books, Inc. Chapter 28 p28-1 - 28-14
(2010. 9) 全 787 ページ
“Nanohole arrays on silicon”
H. Asoh and S. Ono

6. 研究組織
(1) 研究代表者
阿相 英孝 (ASOH HIDETAKA)
工学院大学・工学部・准教授
研究者番号 : 80338277