

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760703

研究課題名(和文) 微粒子マスクを用いた構造転写技術によるアルミニウム表面の微細加工とその応用

研究課題名(英文) Fabrication of ordered aluminum surface based on pattern transfer using sphere mask

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：Alや半導体などの基板上に規則的なパターンを作製するために、周期的な開口部を持つフォトリソ製マスクを、光リソグラフィー技術を用いて作製した。マスク開口部の径や周期は、集光レンズとして用いたシリカ微粒子の粒径や露光時間によって制御できた。例えば、最密充填配置の開口部を持つマスクを介して、InPのアノードエッチングにおける孔の成長過程を調査した。マスク内の孤立した開口部は、孔の発生位置として作用し二次元平面で規則的な幾何学パターンの形成をもたらした。自発的に形成されるパターンを利用したナチュラルリソグラフィーは、広範囲で規則的な表面を形成する基礎研究に対して新たな手法を提案すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：To fabricate ordered patterns on various substrates such as aluminum and semiconductors, a photoresist mask with periodic opening arrays was prepared by sphere photolithography. The diameter and interval of the openings of the photoresist mask could be controlled independently by adjusting the diameter of silica spheres used as a lens and exposure time. For example, through this resist mask with a two-dimensional (2D) hexagonal array of openings, the pore growth of InP during anodic etching was investigated. The isolated openings could act as initiation sites for the radial growth of pores, resulting in the formation of 2D hexagonal geometric patterns. A natural lithographic approach based on the structural feature of spontaneously generated patterns will offer a new route to the fundamental study of the fabrication of ordered surfaces over large area.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：微細加工

### 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、今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ことが予想される。それに合わせてデバイス特性サイズがナノメートルオーダーの領域に入るため、量子サイズ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提案・実現が要求される。

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ビーム波長の限界、特殊な装置を開発するための莫大な費用が問題視され、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世界中で活発化してきた。例えば、ナノインプリントリソグラフィは、最先端のリソグラフィ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精力的に研究が展開されている。そのような背景において、申請者は、既存のリソグラフィ技術の抱える、高コスト、煩雑な加工工程などの問題点を克服すべく、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とも類似し、一般的な実験環境でクリーンルームなどの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としている。

### 2. 研究の目的

本研究では、既存のフォトリソグラフィ技術を用いずに、溶液中でのアノード酸化プロセスを基幹技術として、アルミニウム(AI)を主対象とするナノ・マイクロスケールでの高精度加工技術の開発ならびに、微細加工を施した AI 基板を材料としてデバイス応用することを目的とした。本研究では、通常フォトマスクとして利用するレジストの代用として微粒子の自己組織化膜を1次マスクとして利用し、構造転写プロセス、局所的な電気化学反応(アノード酸化、電解エッチング)を通じてパターン形成を検討した。同時に、2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についても検討を行った。応用研究として、2次元絶縁物

パターンをマスクとした AI 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を検討した。

### 3. 研究の方法

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、マスクの耐エッチング性を向上させる必要があった。また、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加工面積の拡大も優先課題であった。そのため、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にスピコート法による微粒子の自己組織化膜の形成条件の最適化を検討した。またアルミナの代用として高分子樹脂からなる絶縁性マスク(フォトレジスト製マスク)の形成法を検討し、半導体を含む種々の固体基板上で成膜条件を模索した。

### 4. 研究成果

(1)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にスピコート法による微粒子の自己組織化膜の形成条件の最適化を検討すると共に、アルミナマスクの代用として高分子樹脂からなる絶縁性マスクの作製、マスクを介した湿式エッチングによる構造転写技術を開発した。スピコート法を用いた微粒子(ポリスチレン、シリカ微粒子)の二次元自己組織化膜形成条件の最適化はほぼ達成した。また、当初下地基板にはアルミニウムを想定していたが、微粒子自己組織化膜の構造制御をより精密に評価するため基板表面が原子レベルで平滑な各種半導体単結晶基板(Si, GaAs, InP)を用い、作製したマスクの有用性に関して検証を行った。例えば、ミクロン周期で規則的な開口部の配列を持つフォトレジスト製ハニカムマスクを介したインジウムリン(InP)基板のアノード電解エッチングにおいては、孔の成長挙動に対する結晶面の影響を明らかにするとともに、孔発生位置を二次元平面上でパターン化することでポラス構造の自己組織化に基づき、既存のリソグラフィ技術では作製困難な幾何学パターンを自発的に誘導することに成功した。作製したレジスト製マスクは規則的な開口部を持つだけでなく、下地基板との密着性にも優れることから、アノード酸化などの湿式プロセスにおいて、反応位置を高度に制御することができた。関連成果は、国内における学術講演会ならびに学術論文(H. Asoh et al., Nanotechnology, 23, 215304 (2012))として発表した。半導体基板に比べて表面の平滑性に劣るアルミニウム基板(圧延板)に対しても同プロセスを適用できることを確認し、AIの電解エッチングにおける、ピット発生位置の制御に関して基礎的な知見を得た。

(2) これまで先行研究も含め下地基板には緻密なバルク材を適用してきたが、本研究では下地基板がポーラスな材料でも構造転写が可能であることを実証するため、一例として、ナノポーラスアルミナ皮膜を下地基板として、その上に微粒子マスクを形成し、微粒子間に露出したアルミナ層を選択的に溶解除去することで、ナノ・マイクロ複合周期を持つ構造体の作製も行った。ミクロンサイズの微粒子とポーラスアルミナの接触界面において、2次処理に用いる液の浸透を抑制できることから、位置選択的な溶液の充填に基づきナノ反応場の制御が可能であった。異物質充填によるナノコンポジット化などが期待できることから、種々の反応の組み合わせによる新規構造体の設計に関して、新たな手法を提案したと言える。

(3) マスクを介した種々の微細加工に関しては、系統的な検討はまだ十分には進んでいないが、本プロセスを応用することで、規則的な高次構造体の作製をはじめ、異種材料とのコンポジット化などを実現した。今後、様々な応用分野で、本アプローチを適用した応用研究が展開されることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

S. Ono, S. Kotaka and H. Asoh

Fabrication and Structure Modulation of High-Aspect-Ratio Porous GaAs through Anisotropic Chemical Etching, Anodic Etching, and Anodic Oxidation  
Electrochimica Acta, 110, 393-401 (2013) 査読有  
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.025

H. Asoh, J. Iwata and S. Ono

Hexagonal Geometric Patterns Formed by Radial Pore Growth of InP Based on Voronoi Tessellation  
Nanotechnology, 23, (21), 215304/1-215304/8 (2012) 査読有

Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono

Morphological Control of Periodic GaAs Hole Arrays by Simple Au-Mediated Wet Etching  
Journal of the Electrochemical Society, 159, (5), D328-D332 (2012) 査読有

H. Asoh, K. Uchibori and S. Ono

Anisotropic Chemical Etching of Silicon through Anodic Oxide Films Formed on Silicon Coated with Microspheres  
Semiconductor Science and Technology, 26, 102001/1-102001/4 (2011) 査読有

H. Asoh, S. Kotaka and S. Ono

High-Aspect-Ratio GaAs Pores and Pillars with Triangular Cross Section  
Electrochemistry Communications, 13, (5), 458-461 (2011) 査読有

[学会発表](計10件)

H. Asoh and S. Ono

Micro- and Nanofabrication of III-V Semiconductors by Anodic Etching and Anisotropic Chemical Etching (Invited lecture)  
The 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE2013)  
(Busan, Korea, 2013年11月)

小野幸子, 阿相英孝

結晶異方性エッチングによる半導体のマイクロ・ナノ規則構造体の作製  
第57回日本学会材料工学連合講演会  
(京都テルサ, 京都, 2013年11月)

阿相英孝, 尾熊健一, 小野幸子

GaAsの金属触媒エッチングに対するエッチャント温度の効果  
電気化学会 創立80周年記念大会 (東北大学, 宮城, 2013年3月)

菅原康祐, 阿相英孝, 小野幸子

局所アノード酸化により作製したアノード酸化アルミナパターン上へのカルシウム塩の位置選択的析出  
無機マテリアル学会 第124回学術講演会  
(船橋市民文化創造館, 千葉, 2012年6月)

S. Ono, S. Kotaka, J. Iwata, K. Fujihara and H. Asoh

High-Aspect-Ratio Nanostructures of Pore and Pillar Arrays of Semiconductors Fabricated by Wet Etching Using Sphere Photolithography  
Porous Semiconductors-Science and Technology (PSST-2012) (Malaga, Spain, 2012年3月)

S. Ono, S. Kotaka, J. Iwata and H. Asoh

Nano/Micro-Structured Semiconductors Fabricated by Anodic Etching Using Sphere Photolithography  
220th Meeting of the Electrochemical Society  
(Boston, USA, 2011年10月)

J. Iwata, H. Asoh and S. Ono

Anodic Etching of InP Substrate through Photoresist Mask Formed by Sphere Photolithography  
220th Meeting of the Electrochemical Society  
(Boston, USA, 2011年10月)

S. Kotaka, H. Asoh and S. Ono

Fabrication of GaAs Pore Arrays with High Aspect Ratio by Anodic Etching through Photoresist Mask  
62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry  
(Nigata, Japan, 2011年9月)

H. Asoh, S. Kotaka and S. Ono

Fabrication of High-Aspect Ratio GaAs Pores and Pillars with Triangular Cross Section by Anodic Etching  
XX International Materials Research Congress (IMRC-20) (Cancun, Mexico, 2011年8月)

阿相英孝, 野村直洋, 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上への水酸アパタイトの位置選択的析出  
無機マテリアル学会 第122回学術講演会  
(船橋市民文化創造館, 千葉, 2011年6月)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwb1027/>

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

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし