

6.12.2 ローカルウェットエッチング法の開発

(1) 緒言

X線の集光や極端紫外線露光(EUVL)等に用いられる超高精度な光学素子を作製するためには、無歪かつ再現性の高いナノメートルレベルの形状創成能力が要求される。しかしながら、従来の機械加工法では脆性破壊や塑性変形現象を利用するため、必然的にダメージが導入され、基板が本来有する優れた物理・化学的性質を維持することができない。また、工具が接触する加工であるために外部からの振動や熱変形等の影響により、工具の接触状態が変動して加工特性が変化するという、いわゆる母性原理に支配されてしまうため、ナノメートルオーダーの加工精度を恒常的に達成することは極めて困難である。機械加工法の精度を向上させるには、装置本体の剛性、ワークテーブルの運動精度、工具の品質、温度環境等のすべてにおいて高精度化を図る必要があり、装置価格やユーティリティーが極めて高額になるだけでなく、取扱いの難易度も格段に高くなるため、製造現場に導入する際のバリアが非常に高くなってしまふことは否めない。

そこで本研究では、局所的な液相エッチング領域を速度制御走査することによって形状創成を行う新しい加工法を提案する。本手法は、非接触な化学的無歪加工法であるため、振動等の外乱に対して鈍感であり、また、加工量はエッチャントの滞在時間によりナノメートルオーダーの精度で正確に制御できる。

(2) 実験装置

図 6.12.10 に数値制御ローカルウェットエッチング(Numerically Controlled Local Wet Etching: NC-LWE)加工システムの概略を示す。本システムは、エッチャントを局所的に被加工物の表面に供給および吸引するためのノズルヘッド、ガス吸引用真空ポンプ、循環ポンプ、リザーブタンク、熱交換器、および被加工物もしくはノズルを移動させるためのXYテーブルから構成されている。

ウェットエッチングを利用した光学素子の作製法としては、ローレンスリバモア国立研究所のRushfordらによって開発されたWet-etch figuring(WEF)が報告されている[6.12.2-1,2]。WEFにおいては、鉛直上向きに配したエッチャント供給ノズルの周囲を、アルコール等の揮発性の有機溶媒の蒸気で満たし、マランゴニ効果によって生じた表面張力の差によってエッチャントの接液領域をノズルの近傍のみに限定している。したがって、鉛直上方以外のノズル姿勢をとることは極めて困難であり、また、エッチャントの揮発成分が拡散によって加工ポイント以外の基板上に付着し、意図しない場所における加工の進行や表面粗さの悪化を引き起こすことは否めない。それに対して本手法では、真空排気によって生じた大気圧との差圧によって、強制的に液状のエッチャントとその揮発成分とを同時に吸引するため、重力に対するノズル姿勢の制約は無く、また、ノズルから拡散したエッチャントの揮発成分の付着による表面荒れを防ぐことが可能であるという特長を有する。

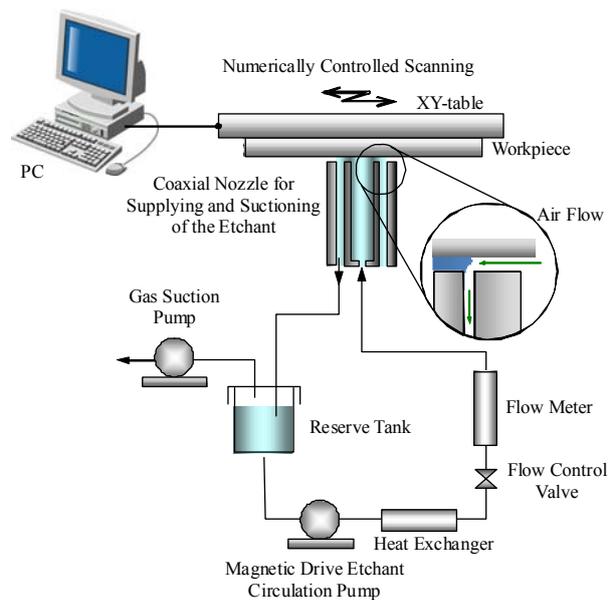


図 6.12.10 NC-LWE 加工システムの概略図

本方法における加工量は、加工物に対するエッチャント供給ノズルヘッドの滞在時間で制御される。したがって、工具の切り込み量、および位置制御によって加工量を制御する一般的な機械加工法と比較すると、装置剛性やワークテーブルの位置決め精度、ならびに設置環境の温度変動に対する加工精度の依存性は小さいため、装置導入におけるイニシャルコストを低く抑えることができる。さらに、エッチャントの濃度と温度を管理するのみの単純なパラメータ制御で非常に安定した加工特性を維持できるため、極めて安価にナノメータオーダの精度を実現する加工システムを構築することが可能である。

(3) 実験結果と考察

3-1 石英ガラスの加工特性

図 6.12.11 に円形同軸ノズルヘッドを用いた場合の加工痕形状を示す。このとき用いたノズルの吸引口径は $\phi 15\text{ mm}$ 、エッチャントの温度と組成は $25\text{ }^\circ\text{C}$ のフッ化水素酸 $22.2\text{ wt}\%$ 、加工時間は 10 分 、試料は合成石英ガラスである。エッチャントを強制吸引することにより、加工領域は吸引口の内側のみに限定され、また、接液部における加工速度は等しいため、加工痕形状は単純な円柱形状になっていることが分かる。

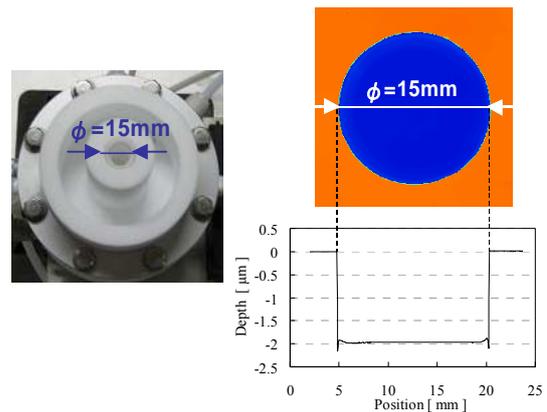


図 6.12.12 は走査速度が一定の条件下で合成石英ガラスを往復加工した際、種々の走査速度において 1 走査当りに形成されたライン加工溝の断面形状を示したものである。このときの加工条件はフッ化水素酸濃度が $22.2\text{ wt}\%$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$)、ノズルの吸引口径が $\phi 13\text{ mm}$ である。これより、走査加工においては、加工幅はほとんど変化することなく走査速度に逆比例して単純に溝深さが増加することが分かる。

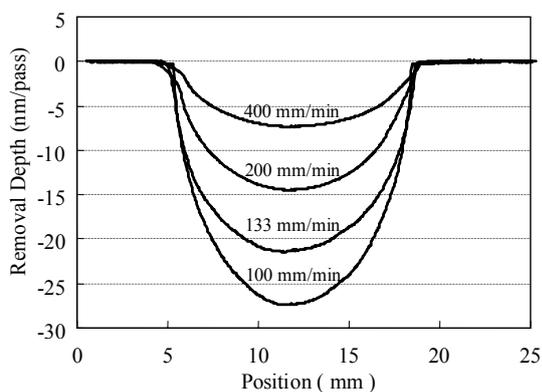


図 6.12.12 種々の走査速度の往復加工によって得られた加工溝の断面形状

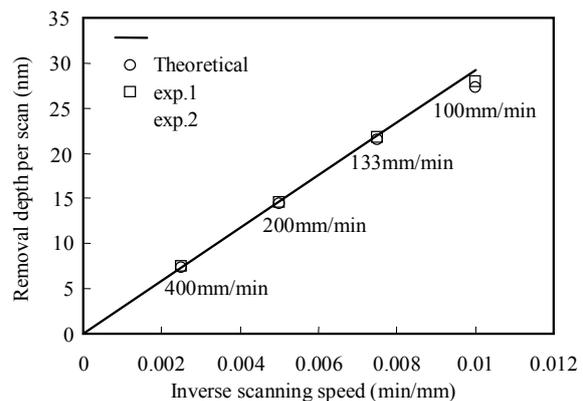


図 6.12.13 走査速度の逆数と 1 パス当りに形成される最大加工溝深さの関係

図 6.12.13 は、図 6.12.12 に示された加工結果を、走査速度の逆数、すなわちノズルヘッドの石英ガラス基板における滞在時間と 1 走査当りに形成される加工溝の最大深さとの関係で表したものである。図中の実線は静止加工痕から導出された理論値である。本図においては 2 回の実験結果を示しているが、走査速度の逆数と加工深さとの関係は、再現性良く比例関係にあり、また、理論値とも良く一致することが分かる。これらの結果より、本加工法においてはノズルヘッドと加工物との相対速度を制御するだけで、ナノメータオーダの加工量が正確に制御できるといえる。

次に、加工能率や加工精度を左右する重要な加工特性のひとつであるエッチングレートの、エッチャント濃度およびエッチャント温度依存性について評価した。加工材料は合成石英ガラス、エッチャントはフッ化水素酸である。加工実験は、所定の濃度、温度のフッ化水素酸をφ15 mmのノズルから25 λ/hで供給・吸引して行った。図 6.12.14 および図 6.12.15 に、それぞれエッチングレートの濃度依存性(液温 25°C)、および濃度変化に対するエッチングレートの変化率を示すが、エッチングレートは濃度に対して指数関数的に変化することがわかる。本加工法における形状創成能力を向上させるためには、エッチングレートの 1 バッチ加工内における安定性、およびバッチ間の再現性を向上させる必要がある。また、図 6.12.16、6.12.17 は、エッチャントの温度および温度変化に対するエッチングレートの変化率を示したものである。これらの結果より、初期濃度および温度を 20 wt%、25°C に設定した場合、エッチングレートを±1%以内で安定化させるためには、濃度と温度に関してそれぞれ±0.11%、±0.18°C 以内に維持する必要があることが明らかとなった。

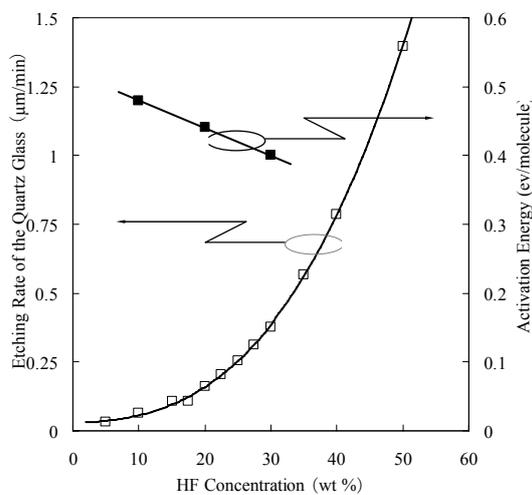


図 6.12.14 25°Cにおけるフッ化水素酸濃度と石英ガラスのエッチングレートの関係

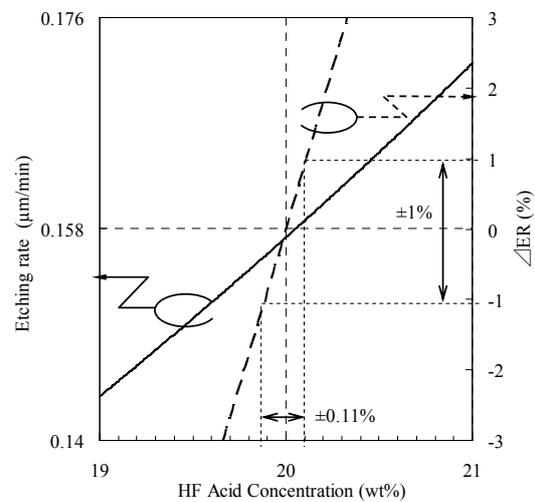


図 6.12.15 20wt%付近におけるフッ化水素酸濃度の変動と石英ガラスのエッチングレートの変化率の関係 (液温 25°C)

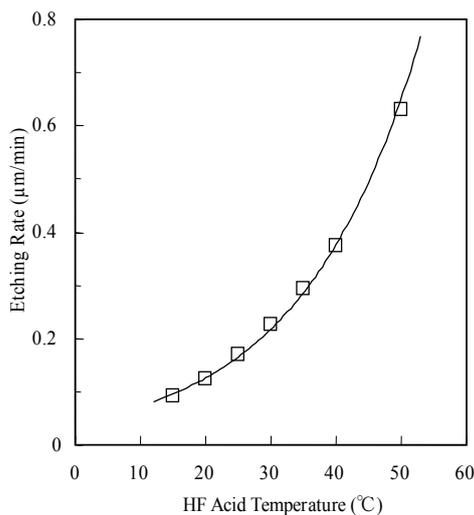


図 6.12.16 20wt%のフッ化水素酸温度と石英ガラスのエッチングレートの関係

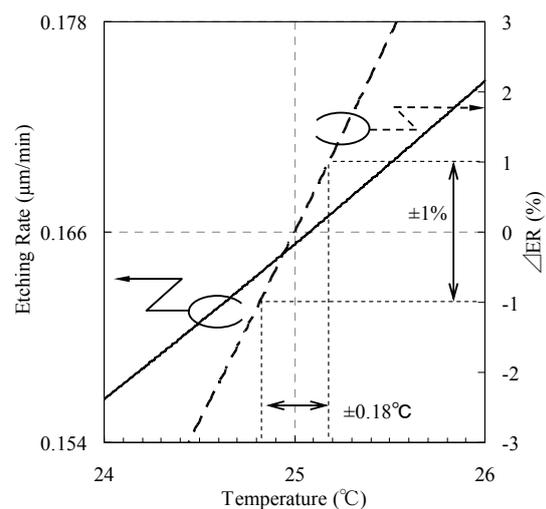


図 6.12.17 25°C付近におけるフッ化水素酸温度の変動と石英ガラスのエッチングレートの変化率の関係 (濃度 20wt%)

以上、明らかとなったエッチャントの温度および組成の許容値に対し、液温に関しては、エッチャントをマグネットポンプにより熱交換器を通して常時循環させることにより、図 6.12.18 に示すように $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内で一定に維持することができた。また、エッチャントの組成に関しては、原液と希釈水の重量をそれぞれ電子天秤を用いて測定することにより、許容値以内に調製できている。

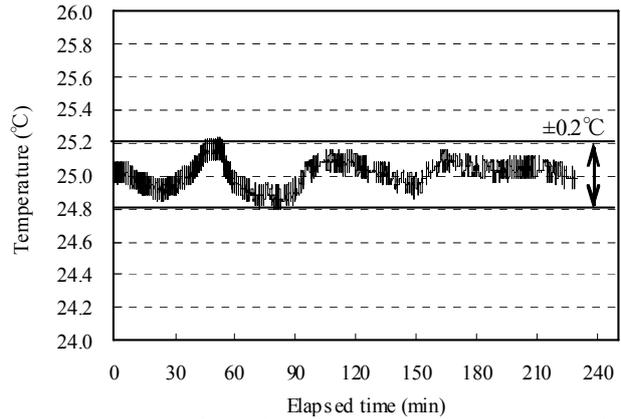
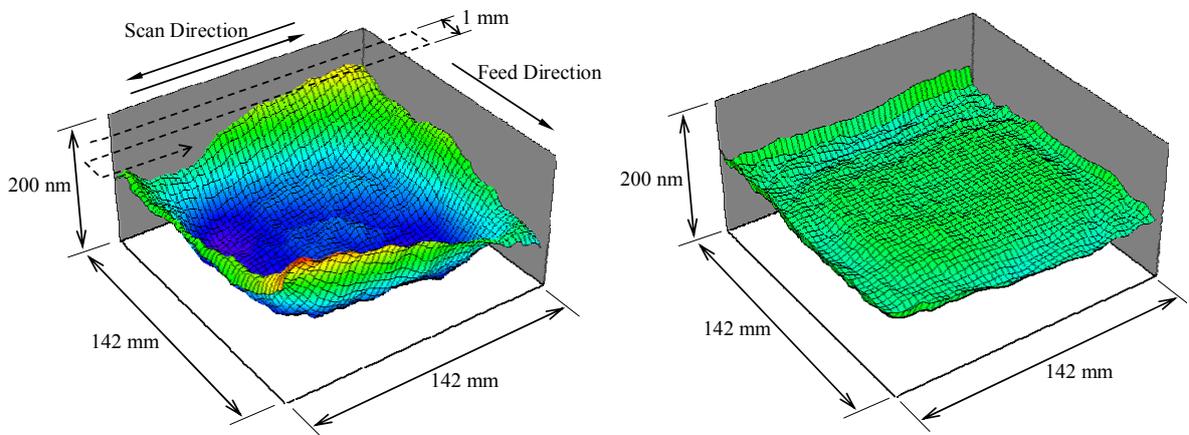


図 6.12.18 加工中におけるエッチャント温度

3-2 合成石英製 6 インチフォトマスク基板の平坦化

次に数値制御速度走査により、フォトマスク基板の平坦度を修正加工した結果について述べる [6.12.2-3,4]。使用したエッチャントは 22.2 wt% (25°C) のフッ化水素酸、ノズル-試料間距離は 500 μm 、加工物は 152×152 mm^2 ×厚さ 10 mm の合成石英製フォトマスク基板で、加工前後の表面形状はレーザ干渉計 (Zygo 社製 Mark-GPIxps) により計測した。計測した形状データをもとにデコンボリューションシミュレーションにより走査速度分布のデータを算出し、固定したノズルヘッド (吸引口径 $\phi 15 \text{ mm}$) に対して加工対象基板をラスタ型に速度制御走査して平坦度の修正を行った。また、このときの走査加工の重ね合わせピッチは 1 mm とした。



(a) 修正加工前 192 nm p-v

(b) 修正加工後 56 nm p-v

図 6.12.19 NC-LWE による合成石英製フォトマスク基板の平坦度の修正結果

図 6.12.19 に加工結果を示す。尚、基板の表面形状は SEMI (Semiconductor Equipment and Materials Institute) 規格において平坦度の保証が要求されている 142×142 mm^2 の領域内で評価した。図 6.12.19(a) は市販レベルのフォトマスク基板の形状であるが、機械研磨における面圧ムラ等の影響により凹形状となっており、平坦度は 192 nm であった。この基板を NC-LWE により修正加工した結果、図 6.12.19(b) に示すように平

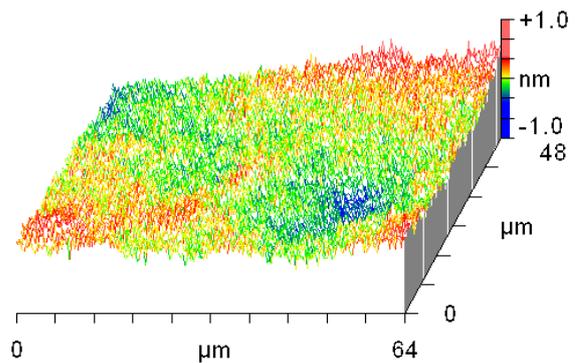


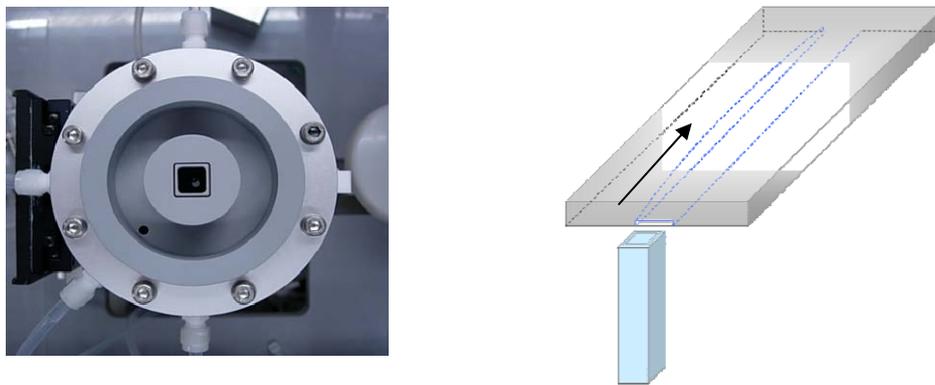
図 6.12.20 LWE 加工後の表面粗さ

平坦度を 56 nm まで向上することができた。

また、図 6.12.20 は加工面の表面粗さを走査型白色顕微干渉計 (Zygo 社製 New View 200CHR) で測定した結果であるが、 0.15 nm rms ($64 \times 48 \text{ } \mu\text{m}^2$) 以下が得られており、光学面として十分な表面粗さを維持していることが分かる。

3-3 1次元数値制御加工による硬 X 線集光用楕円面ミラーの作製

第 3 世代の放射光施設である SPring-8 のビームラインにおいて 40 keV の硬 X 線を 550 mm の焦点距離で集光するため楕円面ミラーを試作した。本ミラーは、Kirkpatrick-Baez (KB) 配置および全反射条件で使用し、X 線の斜入射角は約 2 mrad であるため、必要とされるミラー形成領域の幅は約 $200 \text{ } \mu\text{m}$ で、幅方向には同一形状が良い。したがって、ラスターズキャンによって必然的に生じる送りマークがミラー面上に形成されるのを防ぐため、 $13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ の単位加工痕を生成する角型ノズルを用いた 1 次元の数値制御加工によりミラーを作製した。図 6.12.21 に使用した角型ノズルの外観と 1 次元数値制御加工の概念図を、また、図 6.12.22 にレーザー干渉計で計測したミラー形状と形状誤差を示す。



(a) 角型ノズル ($13 \times 13 \text{ mm}^2$) の外観 (b) 1次元数値制御加工の概念図

図 6.12.21 加工に使用した角型ノズルの外観と 1次元数値制御加工の概念図

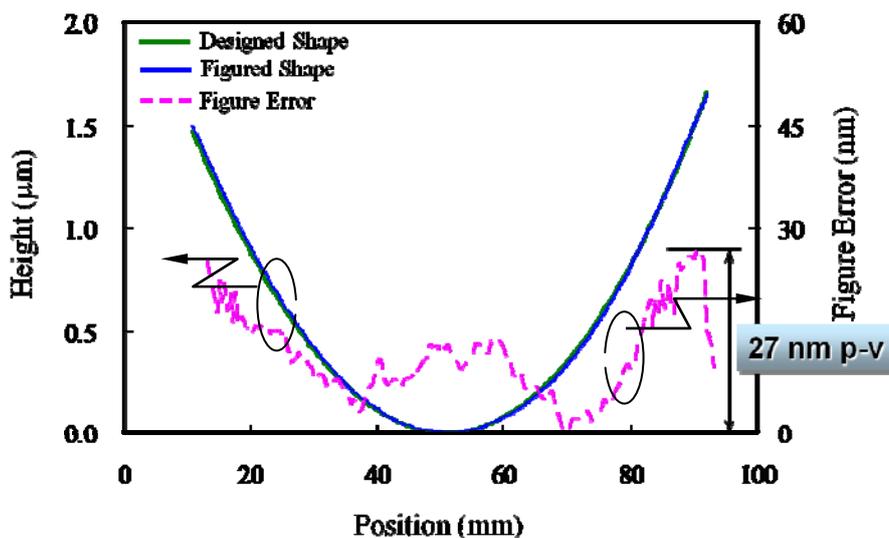


図 6.12.22 試作した硬 X 線集光用楕円面ミラーの形状と形状誤差

このときに要した加工時間は 45 分であり、本加工法は形状誤差 50nm 以下の非球面形状を極めて高能率、かつ決定論的に作製できる能力を有すると言える。

(4) 結言

ナノメータオーダの形状精度が要求される光学素子や機能材料の加工に応用できる新しい加工法として、数値制御ローカルウエットエッチング法を提案した。本加工法は、エッチャントの供給部と吸引部とを同軸状に配置したノズルを用いることによって局所的な液相エッチング領域を形成し、これを速度制御走査することによって形状創成を行う。工具の接触を伴う機械加工とは異なり、非接触な化学的無歪加工法であるため、振動等の外乱に対して鈍感である。また、加工量はエッチャントの滞在時間によりナノメータオーダの精度で正確に制御できる。エッチャントとしてフッ化水素酸を用いた合成石英ガラスの加工特性を評価した結果、加工量は走査速度に対して理論値通りにかつ再現性良く逆比例し、制御性に優れた加工法であることが確認された。また、数値制御加工により6インチ(152 mm)角の合成石英製フォトマスク基板の平坦度を修正し、192 nm の平坦度を 56 nm にまで向上することに成功した。また、硬 X 線集光用楕円面ミラーの作製においては、1 次元数値制御加工の適用により 45 分の加工時間で形状誤差 27 nm を達成した。以上より、本加工法は平面のみならず非球面形状においても高能率・高精度に作製できる能力を有することが示せた。

参考文献

- [6.12.2-1] M. C. Rushford, J. A. Britten, C. R. Hoaglan, I. M. Thomas, L. J. Summers and S. N. Dixit, “Wet-etch figuring : Optical surfacing by controlled application of etchant solution using the marangoni effect,” SPIE **4451**, (2001) 249.
- [6.12.2-2] M. C. Rushford, J. A. Britten, S. N. Dixit, C. R. Hoaglan, M. D. Aasen and L. J. Summers, “Wet-etch figuring for precision optical contouring, ” Appl. Opt. **42**, (2003) 5706.
- [6.12.2-3] K. Yamamura, “Development of numerically controlled local wet etching, Science and Technology of Advanced Materials,” **8** (2007) 158.
- [6.12.2-4] K. Yamamura, “Fabrication of Ultra Precision Optics by Numerically Controlled Local Wet Etching, Annals of the CIRP,” **56** (2007) 541.