

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-122487

(P2013-122487A)

(43) 公開日 平成25年6月20日(2013.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/18 (2006.01)	G02B 5/18	2G001
G01N 23/04 (2006.01)	G01N 23/04	2H249
A61B 6/00 (2006.01)	A61B 6/00 330Z	4C093
A61B 6/06 (2006.01)	A61B 6/06 370	
C25D 1/00 (2006.01)	C25D 1/00 381	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-270088 (P2011-270088)
 (22) 出願日 平成23年12月9日 (2011.12.9)

(71) 出願人 303000420
 コニカミノルタエムジー株式会社
 東京都日野市さくら町1番地
 (74) 代理人 100067828
 弁理士 小谷 悦司
 (74) 代理人 100115381
 弁理士 小谷 昌崇
 (74) 代理人 100111453
 弁理士 櫻井 智
 (72) 発明者 横山 光
 東京都日野市さくら町1番地 コニカミノ
 ルタテクノロジーセンター株式会社内
 Fターム(参考) 2G001 AA01 BA11 BA18 CA01 EA01
 GA12 HA13

最終頁に続く

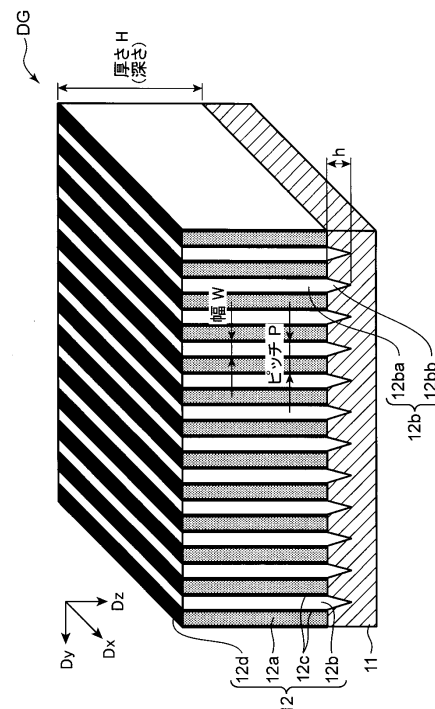
(54) 【発明の名称】 金属格子の製造方法、金属格子およびX線撮像装置

(57) 【要約】

【課題】本発明は、シリコン(Si)基板を用い電鍍法で格子の金属部分をより緻密に形成し得る金属格子の製造方法、金属格子およびX線撮像装置を提供する。

【解決手段】金属格子DGは、第1Si部分11とこの上に形成され第2Si部分12aおよび金属部分12bを交互に平行に配設した格子12とを備え、第2Si部分12aは、金属部分12bとの間に第1絶縁層12cを有し、その頂部に第2絶縁層12dを有している。金属格子DGの製造方法では、シリコン基板上にレジスト層が形成され、これがリソグラフィー法でパターンングして除去され、所定のエッチング法で除去部分を所定の深さHまでエッチングしつつ前記除去部分よりも幅広にエッチングして凹部(例えばスリット溝等)が形成され、この凹部の内表面に絶縁層が形成され、凹部の底部の絶縁層が除去され、そして、電鍍法で凹部が金属で埋められる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シリコン基板の主面上にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、
前記レジスト層をパターニングして前記パターニングした部分の前記レジスト層を除去するパターニング工程と、

所定のエッチング法によって前記レジスト層を除去した部分に対応する前記シリコン基板をエッチングして所定の深さの凹部を形成するエッチング工程と、

前記シリコン基板における前記凹部を形成した側の表面に絶縁層を形成する絶縁層形成工程と、

前記凹部の底部に形成された前記絶縁層の部分を除去する除去工程と、

電鍍法によって、前記シリコン基板に電圧を印加して前記凹部を金属で埋める電鍍工程とを備え、

前記エッチング工程は、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板もエッチングすること

を特徴とする金属格子の製造方法。

10

【請求項 2】

前記エッチング工程は、エッチングすべき部分の表面を削り取る削り取り工程と、削り取った表面を削り取りから保護する保護膜を形成する保護工程とを交互に繰り返すドライエッチング法であり、

前記保護工程の実施時間に対する前記削り取り工程の実施時間の比は、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板をエッチングする場合に較べて、高いこと

を特徴とする請求項 1 に記載の金属格子の製造方法。

20

【請求項 3】

前記エッチング工程は、エッチングすべき部分の表面を削り取る削り取り工程と、削り取った表面を削り取りから保護する保護膜を形成する保護工程とを交互に繰り返すドライエッチング法であり、

前記削り取り工程に、前記保護工程に用いられる前記保護膜を形成するための保護膜形成原料も使用する場合に、該保護膜形成原料は、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板をエッチングする場合に較べて、少ないこと

を特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の金属格子の製造方法。

30

【請求項 4】

前記エッチング工程は、エッチングすべき部分の表面を削り取る削り取り工程と、削り取った表面を削り取りから保護する保護膜を形成する保護工程とを交互に繰り返すドライエッチング法であり、

前記削り取り工程での前記ドライエッチング法のバイアス電圧は、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板をエッチングする場合に較べて、低電圧であること

を特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の金属格子の製造方法。

40

【請求項 5】

前記エッチング工程は、エッチングすべき部分の表面を削り取る削り取り工程と、削り取った表面を削り取りから保護する保護膜を形成する保護工程とを交互に繰り返すドライエッチング法であり、

前記ドライエッチング法における少なくとも削り取り工程の際のプラズマ化に用いられる電力は、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板をエッチングする場合に較べて、大きいこと

を特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の金属格子の製造方法。

【請求項 6】

前記エッチング工程は、所定の第 1 エッチング法によって、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板をエッチングする第 1 工程と、

50

前記第 1 エッチング法とは異なる所定の第 2 エッチング法によって、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板をエッチングする第 2 工程とを備えること

を特徴とする請求項 1 に記載の金属格子の製造方法。

【請求項 7】

前記除去工程は、前記凹部の底部に形成された前記絶縁層の部分を除去するとともに、前記凹部の底部における前記シリコン基板をさらにエッチングすることによって前記凹部の底部分の表面積を該エッチング前より広くする除去広表面積化であること

を特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の金属格子の製造方法。

【請求項 8】

前記絶縁層形成工程は、堆積法、熱酸化法および陽極酸化法のうちのいずれかの方法によって、前記シリコン基板における前記凹部を形成した側の表面に絶縁層を形成すること

を特徴とする請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の金属格子の製造方法。

【請求項 9】

前記ドライエッチング法は、R I E であること

を特徴とする請求項 2 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の金属格子の製造方法。

【請求項 10】

前記シリコン基板は、n 型シリコンであること

を特徴とする請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の金属格子の製造方法。

【請求項 11】

X 線タルボ干渉計または X 線タルボ・ロー干渉計に用いられる回折格子を製造する請求項 1 ないし請求項 10 のいずれか 1 項に記載の金属格子の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載の金属格子の製造方法によって製造された金属格子。

【請求項 13】

第 1 シリコン層と、

前記第 1 シリコン層上に形成され、周期的に配列された複数の金属部分と前記複数の金属部分間に配置される第 2 シリコン部分と持つ 1 次元格子または 2 次元格子とを備え、

前記複数の金属部分と前記第 2 シリコン部分との間に複数の第 1 絶縁層をそれぞれさらに備え、

前記複数の第 2 シリコン部分上および前記複数の第 1 絶縁層上に複数の第 2 絶縁層をそれぞれさらに備えること

を特徴とする金属格子。

【請求項 14】

前記金属部分は、前記第 1 シリコン層内へさらに延設されていること

を特徴とする請求項 13 に記載の金属格子。

【請求項 15】

X 線を放射する X 線源と、

前記 X 線源から放射された X 線が照射されるタルボ干渉計またはタルボ・ロー干渉計と

、
前記タルボ干渉計またはタルボ・ロー干渉計による X 線の像を撮像する X 線撮像素子とを備え、

前記タルボ干渉計またはタルボ・ロー干渉計は、請求項 12 ないし請求項 14 のいずれか 1 項に記載の金属格子を含むこと

を特徴とする X 線撮像装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、タルボ干渉計やタルボ・ロー干渉計に好適に使用することができる

10

20

30

40

50

格子を製造するための金属格子の製造方法に関する。そして、本発明は、この製造方法によって製造された金属格子およびこの金属格子を用いたX線撮像装置に関する。

【背景技術】

【0002】

回折格子は、多数の平行な周期構造を備えた分光素子として様々な装置の光学系に利用されており、近年では、X線撮像装置への応用も試みられている。回折格子には、回折方法で分類すると、透過型回折格子と反射型回折格子とがあり、さらに、透過型回折格子には、光を透過させる基板上に光を吸収する部分を周期的に配列した振幅型回折格子（吸収型回折格子）と、光を透過させる基板上に光の位相を変化させる部分を周期的に配列した位相型回折格子とがある。ここで、吸収とは、50%より多くの光が回折格子によって吸収されることをいい、透過とは、50%より多くの光が回折格子を透過することをいう。

10

【0003】

近赤外線用、可視光用または紫外線用の回折格子は、近赤外線、可視光および紫外線が非常に薄い金属によって十分に吸収されることから、比較的容易に製作可能である。例えばガラス等の基板に金属が蒸着されて基板上に金属膜が形成され、該金属膜が格子にパターンニングされることによって、金属格子による振幅型回折格子が作製される。可視光用の振幅型回折格子では、金属にアルミニウム（Al）が用いられる場合、アルミニウムにおける可視光（約400nm～約800nm）に対する透過率が0.001%以下であるので、金属膜は、例えば100nm程度の厚さで充分である。

20

【0004】

一方、X線は、周知の通り、一般に、物質による吸収が非常に小さく、位相変化もそれほど大きくはない。比較的良好的な金（Au）でX線用の回折格子が製作される場合でも、金の厚さは、100μm程度必要となり、透過部分と吸収や位相の変化部分とを等幅で数μ～数十μのピッチで周期構造を形成した場合、金部分の幅に対する厚さの比（アスペクト比＝厚さ／幅）は、5以上の高アスペクト比となる。このような高アスペクト比の構造を製造することは、容易ではない。そこで、このような高アスペクト比の構造を備えた回折格子の製造方法が、例えば、特許文献1に提案されている。

【0005】

この特許文献1に開示の微細構造体の製造方法は、Si基板に第1の絶縁膜を形成する第1工程と、前記第1の絶縁膜の一部を除去してSi表面を露出する第2工程と、該露出されたSi表面から前記Si基板をエッチングして凹部を形成する第3工程と、前記凹部の側壁及び底部に第2の絶縁膜を形成する第4工程と、前記凹部の底部に形成された前記第2の絶縁膜の少なくとも一部を除去してSiの露出面を形成する第5工程と、前記Siの露出面より前記凹部に金属を電解めっきにより充填する第6工程と、を有している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-157622号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

ところで、前記特許文献1に開示された微細構造体の製造方法における前記第5工程は、前記凹部の底部に形成された前記第2の絶縁膜のみを除去することを意図している。しかしながら、実際には、ドライエッチングによって、前記凹部の稜部（基板表面と凹部側面との境界部分）も比較的強くエッチングされてしまうため、前記特許文献1に開示された微細構造体の製造方法は、前記凹部の底部に形成された前記第2の絶縁膜だけでなく、図16に示すように、前記凹部の稜上の第2の絶縁膜もエッチングされ、前記凹部の稜部が通電可能な状態となってしまう場合がある。このような場合では、前記第6工程によって電解めっき（電鍍法）により前記凹部に金属を充填しようとする、この前記凹部の稜部でも金属が析出成長してしまい、図17に示すように、やがて前記凹部の開口部が閉塞

50

され、前記凹部内で前記金属が成長することができなくなってしまう。この結果、高アスペクト比の前記凹部は、金属で完全に充填されず、金属格子を製造することができなくなってしまう。

【0008】

本発明は、上述の事情に鑑みて為された発明であり、その目的は、シリコン基板を用い、電鍍法によって格子の金属部分をより緻密に形成することができる金属格子の製造方法および前記金属格子を提供することである。そして、本発明の他の目的は、この金属格子を用いたX線撮像装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

10

本発明者は、種々検討した結果、上記目的は、以下の本発明により達成されることを見出した。すなわち、本発明の一態様にかかる金属格子の製造方法は、シリコン基板の主面上にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、前記レジスト層をパターニングして前記パターニングした部分の前記レジスト層を除去するパターニング工程と、所定のエッチング法によって前記レジスト層を除去した部分に対応する前記シリコン基板をエッチングして所定の深さの凹部を形成するエッチング工程と、前記シリコン基板における前記凹部を形成した側の表面に絶縁層を形成する絶縁層形成工程と、前記凹部の底部に形成された前記絶縁層の部分を除去する除去工程と、電鍍法によって、前記シリコン基板に電圧を印加して前記凹部を金属で埋める電鍍工程とを備え、前記エッチング工程は、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板もエッチング

20

【0010】

このような構成の金属格子の製造方法は、シリコンをドライエッチングするので、例えばスリット溝や柱状穴等の凹部における幅や径に対する深さの比（凹部のアスペクト比＝深さ／幅（または径））の高い前記凹部を形成することができる。この結果、このような構成の金属格子の製造方法は、この凹部を金属で埋めることで、高アスペクト比の金属部分を持つ金属格子を製造することができる。そして、前記電鍍工程で電鍍法によって前記凹部を金属で埋める際に、まず、前記絶縁層形成工程で、前記凹部の内表面に絶縁層が形成され、前記除去工程で、この絶縁層における前記凹部の底部の部分が除去される。そして、これら絶縁層形成工程および除去工程の前に実施される前記エッチング工程では、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板もエッチングされる。したがって、前記絶縁層形成工程では、所定膜厚のシリコン酸化膜（ SiO_2 膜、二酸化シリコン膜）等の絶縁層を形成することができ、凹部を構成する壁部であってエッチング工程で残留したシリコン基板の壁部の全表面が絶縁層によって絶縁状態となるとともに、凹部の底部分が通電可能な状態となる。しかも、前記エッチング工程で、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板もエッチングされるため、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層は、笠を被ったように前記壁部における頂部を覆うから、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層における両端部は、前記壁部における頂部の両稜部（両肩部）に対していわゆる庇のように機能することになる。このため、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層における両端部によって、前記凹部の稜部（前記壁部における頂部の両稜部）が除去工程の除去作用から保護されるため、前記凹部の稜部も、前記絶縁層（および場合によっては前記レジスト層）によってより確実に絶縁される。このため、凹部の壁面（内側側面）から金属がより確実に析出および成長することがなく、凹部の底部分から金属がより確実に析出し成長する。したがって、このような構成の金属格子の製造方法は、このように金属が前記凹部の底部分からより確実に選択的に成長するので、ボイドの発生を効果的に抑制することができる。この結果、このような構成の金属格子の製造方法は、電鍍法によって格子の前記金属部分をより緻密に形成することができる。

30

40

【0011】

また、他の一態様では、上述の金属格子の製造方法において、前記エッチング工程は、

50

エッチングすべき部分の表面を削り取る削り取り工程と、削り取った表面を削り取りから保護する保護膜を形成する保護工程とを交互に繰り返すドライエッチング法であり、前記保護工程の実施時間に対する前記削り取り工程の実施時間の比（＝削り取り工程実施時間／保護工程実施時間）は、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板をエッチングする場合に較べて、高いことを特徴とする。

【0012】

この構成によれば、前記保護工程の実施時間に対する前記削り取り工程の実施時間の比を上述のようにより高くするという、比較的簡易な手法によって、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板もさらにエッチングする前記エッチング工程が、より簡易に実現される。

10

【0013】

また、他の一態様では、これら上述の金属格子の製造方法において、前記エッチング工程は、エッチングすべき部分の表面を削り取る削り取り工程と、削り取った表面を削り取りから保護する保護膜を形成する保護工程とを交互に繰り返すドライエッチング法であり、前記削り取り工程に、前記保護工程に用いられる前記保護膜を形成するための保護膜形成原料も使用する場合に、該保護膜形成原料は、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板をエッチングする場合に較べて、少ないことを特徴とする。

【0014】

この構成によれば、前記削り取り工程にも用いられる前記保護膜を形成するための保護膜形成原料を上述のようにより少なくするという、比較的簡易な手法によって、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板もさらにエッチングする前記エッチング工程が、より簡易に実現される。

20

【0015】

また、他の一態様では、これら上述の金属格子の製造方法において、前記エッチング工程は、エッチングすべき部分の表面を削り取る削り取り工程と、削り取った表面を削り取りから保護する保護膜を形成する保護工程とを交互に繰り返すドライエッチング法であり、前記削り取り工程での前記ドライエッチング法のバイアス電圧は、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板をエッチングする場合に較べて、低電圧であることを特徴とする。

30

【0016】

この構成によれば、前記削り取り工程での前記ドライエッチング法のバイアス電圧を上述のようにより低電圧化するという、比較的簡易な手法によって、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板もさらにエッチングする前記エッチング工程が、より簡易に実現される。

【0017】

また、他の一態様では、これら上述の金属格子の製造方法において、前記エッチング工程は、エッチングすべき部分の表面を削り取る削り取り工程と、削り取った表面を削り取りから保護する保護膜を形成する保護工程とを交互に繰り返すドライエッチング法であり、前記ドライエッチング法における少なくとも削り取り工程の際のプラズマ化に用いられる電力は、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板をエッチングする場合に較べて、大きいことを特徴とする。

40

【0018】

この構成によれば、前記ドライエッチング法における少なくとも削り取り工程の際のプラズマ化に用いられる電力を上述のようにより大きくするという、比較的簡易な手法によって、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板もさらにエッチングする前記エッチング工程が、より簡易に実現される。

【0019】

また、他の一態様では、上述の金属格子の製造方法において、前記エッチング工程は、所定の第1エッチング法によって、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維

50

持するように前記シリコン基板をエッチングする第 1 工程と、前記第 1 エッチング法とは異なる所定の第 2 エッチング法によって、前記パターンニング工程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板をエッチングする第 2 工程とを備えることを特徴とする。そして、好ましくは、前記第 1 エッチング法は、ドライエッチング法であり、前記第 2 エッチング法は、ウェットエッチング法である。

【 0 0 2 0 】

この構成によれば、エッチング工程に複数のエッチング法を用いた金属格子の製造方法が提供され、各エッチング法の長所を活かして前記エッチング工程を実施することができる。

【 0 0 2 1 】

また、他の一態様では、これら上述の金属格子の製造方法において、前記除去工程は、前記凹部の底部に形成された前記絶縁層の部分を除去するとともに、前記凹部の底部における前記シリコン基板をさらにエッチングすることによって前記凹部の底部分の表面積を該エッチング前より広くする除去広表面積化であることを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

このような構成の金属格子の製造方法は、前記除去工程の前記除去広表面積化工程で、さらに、前記凹部の底部の絶縁層が除去されるだけでなく、前記凹部の底部に露出した前記シリコン基板がさらにエッチングされ、前記凹部の底部分の表面積が該エッチング前より広くされるので、シリコン基板が露出する面積がより広くなる。この結果、前記電鍍工程における通電面積がより広くなり、各凹部における金属の成長速度のばらつきが低減される。したがって、このような構成の金属格子の製造方法は、電鍍法によって各凹部における金属の成長長の略均一な金属格子を製造することができる。

【 0 0 2 3 】

また、他の一態様では、これら上述の金属格子の製造方法において、前記絶縁層形成工程は、堆積法、熱酸化法および陽極酸化法のうちのいずれかの方法によって、前記シリコン基板における前記凹部を形成した側の表面に絶縁層を形成することを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

このような構成の金属格子の製造方法において、例えば化学気相成長法等の堆積法が用いられる場合には、緻密性に優れた絶縁層が形成され、しかも、その膜厚を比較的容易に制御することができる。熱酸化法が用いられる場合には、緻密で密着性に優れたシリコン酸化膜が形成され、しかも、その膜厚を比較的容易に制御することができる。陽極酸化法が用いられる場合には、緻密性、密着性および膜厚の均一性に優れたシリコン酸化膜が形成され、しかも、その膜厚を比較的容易に制御することができる。したがって、このような構成の金属格子の製造方法は、電鍍工程の電鍍法に対し電気的な絶縁を確保することができる緻密で所定膜厚の絶縁層を形成することができる。

【 0 0 2 5 】

また、他の一態様では、これら上述の金属格子の製造方法において、前記ドライエッチング法は、R I E (Reactive Ion Etching、反応性イオンエッチング)であることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

このような構成の金属格子の製造方法は、R I Eによって異方性エッチングを行うことができるので、深さ方向(主面(表面)に垂直な方向)に沿ってシリコン基板をエッチングすることができ、比較的容易に前記凹部を形成することができる。

【 0 0 2 7 】

また、他の一態様では、これら上述の金属格子の製造方法において、前記シリコン基板は、前記 n 型シリコンであることを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

このような構成の金属格子の製造方法は、前記シリコン基板の導電型が n 型であるので、電鍍法でシリコン基板を陰極とした場合に、容易に、シリコン基板からメッキ液に電子を与え、金属を析出させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

また、他の一態様では、これら上述の金属格子の製造方法は、X線タルボ干渉計またはX線タルボ・ロー干渉計に用いられる金属格子を製造する場合に用いられる。

【 0 0 3 0 】

上述したように、X線では、高アスペクト比が求められるが、これら上述の金属格子の製造方法を用いることによって、より緻密に形成され成長長の均一な高アスペクト比の金属部分を備えたX線タルボ干渉計またはX線タルボ・ロー干渉計に用いられる回折格子やマルチスリット板の金属格子を製造することができる。

【 0 0 3 1 】

そして、本発明の他の一態様にかかる金属格子は、これら上述のいずれかの金属格子の製造方法によって製造される。また、本発明の他の一態様にかかる金属格子は、第1シリコン層と、前記第1シリコン層上に形成され、周期的に配列された複数の金属部分と前記複数の金属部分間に配置される第2シリコン部分と持つ1次元格子または2次元格子とを備え、前記複数の金属部分と前記第2シリコン部分との間に複数の第1絶縁層をそれぞれさらに備え、前記複数の第2シリコン部分上および前記複数の第1絶縁層上に複数の第2絶縁層をそれぞれさらに備えることを特徴とする。また、一次元の金属格子は、好ましくは、第1シリコン層と、前記第1シリコン層上に形成され、一方向に線状に延びる複数の第2シリコン部分と前記一方向に線状に延びる複数の金属部分とが交互に平行に配設された1次元周期構造の格子と、上述の複数の第1絶縁層と、上述の複数の第2絶縁層とを備える。また、二次元の金属格子は、好ましくは、第1シリコン層と、前記第1シリコン層

10

20

【 0 0 3 2 】

これら上述の金属格子は、より緻密に形成された高アスペクト比の金属部分を備えることができる。このため、このような構成の金属格子は、例えば、X線に好適に用いることができ、特に、X線タルボ干渉計またはX線タルボ・ロー干渉計により好適に用いることができる。

【 0 0 3 3 】

また、他の一態様では、上述の金属格子において、前記金属部分は、前記第1シリコン層内へさらに延設されていることを特徴とする。

30

【 0 0 3 4 】

この構成によれば、成長長の略均一な金属部分を持つ金属格子が提供される。

【 0 0 3 5 】

また、本発明の他の一態様にかかるX線撮像装置は、X線を放射するX線源と、前記X線源から放射されたX線が照射されるタルボ干渉計またはタルボ・ロー干渉計と、前記タルボ干渉計またはタルボ・ロー干渉計によるX線の像を撮像するX線撮像素子とを備え、前記タルボ干渉計またはタルボ・ロー干渉計は、上述の金属格子を含むことを特徴とする。

40

【 0 0 3 6 】

このような構成のX線撮像装置は、タルボ干渉計またはタルボ・ロー干渉計を構成する金属格子に、金属部分がより緻密な上述の金属格子を用いるので、より確実に回折され、より鮮明なX線の像を得ることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 7 】

本発明にかかる金属格子の製造方法は、シリコン基板を用い、電鍍法によって格子の金属部分をより緻密に形成することができる。そして、本発明では、このような金属格子の製造方法によって製造される金属格子ならびにこの金属格子を用いたX線撮像装置が提供される。

【 図面の簡単な説明 】

50

【 0 0 3 8 】

【図 1】実施形態における金属格子の構成を示す斜視図である。

【図 2】実施形態における金属格子の製造方法を説明するための図（その 1）である。

【図 3】実施形態における金属格子の製造方法を説明するための図（その 2）である。

【図 4】実施形態における金属格子の製造方法を説明するための図（その 3）である。

【図 5】実施形態における金属格子の製造工程中のシリコン基板を示す斜視図である。

【図 6】エッチング工程後のシリコン基板の様子を示す図である。

【図 7】除去広表面積化工程後のシリコン基板の様子を示す図である。

【図 8】除去広表面積化工程後に電鍍工程を行う場合と、凹部の底部に形成された絶縁層のみを除去する除去工程後に電鍍工程を行う場合とにおける金属成長の相違を説明するための図である。

10

【図 9】凹部における底部分の断面形状の相違による電鍍工程での金属成長の相違を説明するための図である。

【図 10】凹部における底部分の他の形状を示す図である。

【図 11】実施形態における金属格子の他の製造方法を説明するための図（その 1）である。

【図 12】実施形態における金属格子の他の製造方法を説明するための図（その 2）である。

【図 13】実施形態における X 線用タルボ干渉計の構成を示す斜視図である。

【図 14】実施形態における X 線用タルボ・ロー干渉計の構成を示す上面図である。

20

【図 15】実施形態における X 線撮像装置の構成を示す説明図である。

【図 16】従来技術における凹部の底部に形成した絶縁膜を除去するべくエッチングを行った後の前記凹部の稜部分の状態を示す断面図である。

【図 17】図 16 に示すシリコン基板を用いて電鍍法によって前記凹部を金属で充填した場合のシリコン基板の状態を示す断面図であり、その（A）は、全体図であり、その（B）および（C）は、前記（A）の一部拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 9 】

以下、本発明にかかる実施の一形態を図面に基づいて説明する。なお、各図において同一の符号を付した構成は、同一の構成であることを示し、適宜、その説明を省略する。また、本明細書において、総称する場合には添え字を省略した参照符号で示し、個別の構成を指す場合には添え字を付した参照符号で示す。

30

【 0 0 4 0 】

（金属格子）

図 1 は、実施形態における金属格子の構成を示す斜視図である。本実施形態の金属格子 D G は、図 1 に示すように、第 1 シリコン部分 1 1 と、第 1 シリコン部分 1 1 上に形成された格子 1 2 とを備えて構成される。第 1 シリコン部分 1 1 は、図 1 に示すように D x D y D z の直交座標系を設定した場合に、D x D y 面に沿った板状または層状である。格子 1 2 は、所定の厚さ H（格子面 D x D y に垂直な D z 方向（格子面 D x D y の法線方向）の長さ）を有して一方向 D x に線状に延びる複数の第 2 シリコン部分 1 2 a と、前記所定の厚さ H を有して前記一方向 D x に線状に延びる複数の金属部分 1 2 b とを備え、これら複数の第 2 シリコン部分 1 2 a と複数の金属部分 1 2 b とは、前記一方向 D x に直交する方向 D y に交互に、前記方向 D y を法線とする D x D z 面に平行に、配設される。このため、複数の金属部分 1 2 b は、前記一方向 D x と直交する方向 D y に所定の間隔を空けてそれぞれ配設される。言い換えれば、複数の第 2 シリコン層 1 2 a は、前記一方向 D x と直交する方向 D y に所定の間隔を空けてそれぞれ配設される。この所定の間隔（ピッチ）P は、本実施形態では、一定とされている。すなわち、複数の金属部分 1 2 b（複数の第 2 シリコン部分 1 2 a）は、前記一方向 D x と直交する方向 D y に等間隔 P でそれぞれ配設されている。第 2 シリコン部分 1 2 a は、前記 D x D y 面に直交する D x D z 面に沿った板状または層状である。金属部分 1 2 b は、互いに隣接する第 2 シリコン部分 1 2 a に

40

50

挟まれた、 $D \times D_z$ 面に沿った板状または層状の格子部分12baと、この格子部分12baの一方端から第1シリコン部分11内へ延びる成長始端部分12bbとを備えている。

【0041】

そして、複数の第2シリコン部分12aと複数の金属部分12bにおける格子部分12baとの各間には、複数の第1絶縁層12cがそれぞれさらに備えられている。すなわち、第2シリコン部分12aの両側面には、第1絶縁層12cが形成されている。言い換えれば、金属部分12bにおける格子部分12baの両側面には、第1絶縁層12cが形成されている。第1絶縁層12cは、第2シリコン層12aと金属部分12bにおける格子部分12baとを電氣的に絶縁するように機能し、例えば、酸化膜によって形成される。酸化膜は、例えば、酸化シリコン膜(SiO_2 膜、シリコン酸化膜)やアルミナ膜(Al_2O_3 膜、酸化アルミニウム膜)等である。一方、複数の第2シリコン部分12aと複数の金属部分12bにおける成長始端部分12bbとの各間には、上述のような絶縁層は、形成されておらず、第2シリコン部分12aと金属部分12bにおける成長始端部分12bbとは、電氣的に導通している。成長始端部分12bbは、後述するように、電鍍工程で金属部分12bが成長し始めた部分である。

10

【0042】

さらに、複数の第2シリコン部分12aの上面(頂部上)および複数の第1絶縁層12cの上面(上端上)には、第2絶縁層12dがそれぞれさらに備えられている。第2絶縁層12dは、第2シリコン層12aを後述の電鍍法において電氣的に絶縁するように機能する。この第2絶縁層12dは、例えば、酸化膜や感光性樹脂層(フォトレジスト膜)等によって形成される。酸化膜は、例えば、シリコン酸化膜やアルミナ膜等を挙げることができる。

20

【0043】

これら第1シリコン部分11、複数の第2シリコン部分12a、複数の第1絶縁層12cおよび複数の第2絶縁層12dは、X線を透過するように機能し、複数の金属部分12bは、X線を吸収するように機能する。特に金属部分12bの格子部分12baが主体的にX線を吸収するように機能する。このため、金属格子DGは、一態様として、前記所定の間隔PをX線の波長に応じて適宜に設定することにより、回折格子として機能する。金属部分12bの金属は、X線を吸収するものが好適に選択され、例えば、原子量が比較的重い元素の金属や貴金属、より具体的には、例えば、金(Au)、プラチナ(白金、Pt)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)およびイリジウム(Ir)等である。また、金属部分12bの格子部分12baは、例えば仕様に応じて十分にX線を吸収することができるように、適宜な厚さHとされている。この結果、金属部分12bの格子部分12baにおける幅Wに対する厚さHの比(アスペクト比=厚さ/幅)は、例えば、5以上の高アスペクト比とされている。金属部分12bにおける格子部分12baの幅Wは、前記一方向(長尺方向)Dxに直交する方向(幅方向)Dyにおける金属部分12bにおける格子部分12baの長さであり、金属部分12bにおける格子部分12baの厚さHは、前記一方向Dxとこれに直交する前記方向Dyとで構成される平面DxDyの法線方向(深さ方向)Dzにおける金属部分12bにおける格子部分12baの長さである。

30

40

【0044】

このような高アスペクト比の金属部分12bを備える金属格子DGは、シリコン基板の主面上にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、前記レジスト層をパターニングして前記パターニングした部分の前記レジスト層を除去するパターニング工程と、所定のエッチング法によって前記レジスト層を除去した部分に対応する前記シリコン基板をエッチングして所定の深さの凹部を形成するエッチング工程と、前記シリコン基板における前記凹部を形成した側の表面(前記基板における元々の表面および前記凹部の表面)に絶縁層を形成する絶縁層形成工程と、前記凹部の底部に形成された前記絶縁層の部分を除去する除去工程と、電鍍法によって、前記シリコン基板に電圧を印加して前記凹部を金属で埋める電鍍工程とによって製造される。ここで、前記エッチング工程は、前記パターニング工

50

程後に残留している前記レジスト層の下部内側におけるシリコン基板もエッチングする。なお、前記凹部は、１次元格子では、例えば、スリット溝であり、また２次元格子では、柱状穴（柱状孔）等である。以下、前記凹部がスリット溝である前記金属格子ＤＧの製造方法について、詳述する。なお、凹部が例えば柱状穴等の他の形状であっても同様である。

【００４５】

（製造方法）

図２ないし図４は、実施形態における金属格子の製造方法を説明するための図である。図５は、実施形態における金属格子の製造工程中のシリコン基板を示す斜視図である。図６は、エッチング工程後のシリコン基板の様子を示す図である。図６（Ａ）は、壁部３２全体（スリット溝ＳＤ）全体を示し、図６（Ｂ）は、壁部３２の頂部を拡大した一部拡大図である。図７は、除去広表面積化工程後のシリコン基板の様子を示す図である。図６および図７は、写真を図面化したものである。

【００４６】

本実施形態の金属格子ＤＧを製造するために、まず、シリコン基板３０が用意される（図２（Ａ））。好ましくは、シリコン基板３０は、多数キャリアが電子であるｎ型シリコンである。

【００４７】

ここで、ｎ型シリコンは、伝導体電子を豊富に持つため、シリコンを陰極に接続して負電位を印加しカソード分極をすると、後述の電鍍工程では、メッキ液４６といわゆるオーミック接触になり、電流が流れて還元反応が起き易くなり、結果として金属がより析出し易くなる。

【００４８】

次に、シリコン基板３０の主面上にレジスト層３３が形成され（レジスト層形成工程）、このレジスト層３３をパターニングして前記パターニングした部分のレジスト層３３が除去される（パターニング工程、図２（Ｂ）、図２（Ｃ）、図２（Ｄ）、図３（Ａ））。

【００４９】

レジスト層とは、エッチングの際に、該エッチングに抗して保護膜として機能する層である。例えば、レジスト層３３は、次のエッチング工程のエッチング処理に対し耐性のある材料であってよい。耐性のあるとは、エッチング処理において、全くエッチングされないという意味である必要はなく、比較的エッチングされ難いという意味であり、エッチングすべきエッチング対象部分がエッチングされる間、エッチングすべきではない非エッチング対象部分を保護する保護膜として機能するという意味である。

【００５０】

このレジスト層３３は、本実施形態では、例えば、後述の絶縁層３４と同一の材料であってよく、例えば、次のエッチング工程のエッチング処理に対し耐性のある絶縁性のシリコン酸化膜（二酸化シリコン（ SiO_2 ）膜）３３ａであってよい。このシリコン酸化膜３３ａが、パターニングされたレジスト層３３として用いられ、このシリコン酸化膜３３ａをパターニングするために、感光性樹脂層（フォトリソグレイム膜）４０が用いられる。

【００５１】

また例えば、このレジスト層３３は、本実施形態では、絶縁層３４と異なる材料であってよく、例えば、エッチング工程のエッチング処理に対し耐性を有するとともに除去広表面積化工程の除去処理に対し耐性を有する絶縁性の金属酸化膜３３ｂであってよい。このような金属酸化膜３３ｂは、例えば、アルミナ膜（ Al_2O_3 膜）等である。この金属酸化膜３３ｂが、パターニングされたレジスト層３３として用いられ、この金属酸化膜３３ｂをパターニングするために、感光性樹脂層４０が用いられる。

【００５２】

このようなシリコン酸化膜３３ａおよび金属酸化膜３３ｂは、絶縁性を有するとともに、エッチング工程および除去広表面積化工程の後に残留可能な層となる。

【００５３】

また例えば、レジスト層 33 は、絶縁層 34 と異なる材料であってよく、例えば、エッチング工程のエッチング処理に対し耐性を有する酸化可能な金属膜 33c であってよい。このような金属膜 33c は、例えば、アルミニウム膜 (Al 膜) 等である。この金属膜 33c が、パターニングされたレジスト層 33 として用いられ、この金属膜 33c をパターニングするために、感光性樹脂層 40 が用いられる。なお、この場合、金属膜 33c は、後の工程で酸化され絶縁性を持つことになるが、その際に、金属酸化膜の内部に金属部分が残留しても全体が金属酸化膜となってもよい。

【0054】

このような酸化可能な金属膜 33c も、絶縁層形成工程の熱酸化によって絶縁性を有するとともに、エッチング工程および除去広表面積化工程の後に残留可能な層となる。

10

【0055】

このようなレジスト層 33 は、種々の方法によって形成することができる。より具体的には、例えば、レジスト層 33 がシリコン酸化膜 33a である場合には、シリコン基板 30 の表面にレジスト層 33 としてシリコン酸化膜 33a 形成される。このシリコン酸化膜 33a は、例えば、公知の常套手段である熱酸化法、陽極酸化法、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition、CVD) およびスパッタ法等の種々の成膜方法によって形成される。例えば、熱酸化法では、シリコン基板 30 が配置された石英管内に酸素雰囲気 (不活性ガスを含んでもよい) または水蒸気が導入され、前記酸素雰囲気または前記水蒸気の気体雰囲気中でシリコン基板 30 が、前記石英管をヒータによって加熱することで高温に加熱され、その表面に所定の厚さ (例えば約 200 nm 等) のシリコン酸化膜 33a が形成される。また例えば、陽極酸化法では、シリコン基板 30 に電源の陽極が接続され、電源の陰極に接続された陰極電極およびシリコン基板 30 が電解液に浸けられる。そして、通電されると、シリコン基板 30 の表面に所定の厚さ (例えば約 200 nm 等) のシリコン酸化膜 33a が形成される。シリコン酸化膜 33a は、シリコン基板 30 の少なくとも上面に形成されるが、裏面や側面にも形成されてもよい。このようにレジスト層 33 としてシリコン酸化膜 33a が用いられるので、公知、常套手段の熱酸化法、化学気相成長法、陽極酸化法およびスパッタ法等の種々の成膜方法を用いることができるから、比較的容易にシリコン酸化膜 33a を形成することが可能となる。また例えば、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition、CVD) では、有機シランの一種であるテトラエトキシシラン (Tetraethoxysilane、TEOS) が加温され、キャリアガスによってバブリングされることによって TEOS ガスが生成され、この TEOS ガスに例えば酸素やオゾン等の酸化ガスおよび例えばヘリウム等の希釈ガスが混合されて原料ガスが生成される。そして、この原料ガスが例えばプラズマ CVD 装置や常温オゾン CVD 装置等の CVD 装置に導入され、CVD 装置内のシリコン基板 30 の表面に所定の厚さ (例えば 200 nm 等) のシリコン酸化膜 33a が形成される。また例えば、スパッタ法では、スパッタ成膜装置の真空チャンバー内にレジスト層 33 として成膜させたい物質 (例えば石英やアルミナ等) のターゲットが設置され、高電圧を印加することによってイオン化されたアルゴン等の希ガス元素 (普通はアルゴンを用いる) が前記ターゲットに照射および衝突される。この衝突によって前記ターゲットの表面の原子がはじき飛ばされる (スパッタリングされる)。このはじき飛ばされた原子 (スパッタリング粒子) が、シリコン基板 30 に到達することで、シリコン基板 30 の表面に前記スパッタリング粒子が降り積もって堆積し成膜される。また例えば、蒸着法では、真空蒸着装置の真空チャンバー内にレジスト層 33 として成膜させたい物質 (蒸着源) と対面させるようにシリコン基板 30 が配置され、蒸着源を加熱することによって成膜物質 (蒸着物質) が蒸発して気体状態となり、飛翔する。この蒸着物質が、シリコン基板 30 に到達することで、シリコン基板 30 の表面に前記蒸着物質が降り積もって堆積し成膜される。

20

30

40

【0056】

レジスト層 33 の厚さ (膜厚) t_1 は、レジスト層 33 の材質に応じ、次工程のエッチング工程および後述の除去広表面積化工程の後に残留するように、適宜に調整される。

【0057】

50

続いて、シリコン基板 30 に形成されたシリコン酸化膜 33 a 上に感光性樹脂層 40 が例えばスピンコート等によって形成される（図 2（B））。続いて、フォトリソグラフィ工程として、リソグラフィ法によって、感光性樹脂層 40 がパターンニングされ（図 2（C））、このパターンニングした部分の感光性樹脂層 40 が除去される（図 2（D））。より具体的には、感光性樹脂層 40 にリソグラフィーマスク 41 を押し当てて、感光性樹脂層 40 にリソグラフィーマスク 41 を介して紫外線 42 が照射され、感光性樹脂層 40 がパターン露光され、現像される（図 2（C））。そして、露光されなかった部分（あるいは露光された部分）の感光性樹脂層 40 が除去される（図 2（D））。

【0058】

続いて、パターンニングされた感光性樹脂層 40 をマスクに、エッチングによって感光性樹脂層 40 の除去された部分のシリコン酸化膜 33 a が除去されてシリコン酸化膜 33 a がパターンニングされる（図 3（A））。より具体的には、例えば、 CHF_3 ガスの反応性リアクティブエッチング（RIE）によってシリコン酸化膜 33 a がパターンニングされる。また例えば、フッ酸のウェットエッチングによってシリコン酸化膜 33 a がパターンニングされる。このパターンニング工程におけるレジスト層 33 としてのシリコン酸化膜 33 a のエッチングは、他のエッチング方法であってもよい。

【0059】

なお、上述のシリコン酸化膜 33 a の場合において、レジスト層 33 としてのシリコン酸化膜 33 a に代え、金属酸化膜 33 b を用いる場合には、金属酸化膜 33 b は、例えば、化学気相成長法およびスパッタ法等の成膜方法によって成膜される。また、前記パターンニング工程における金属酸化膜 33 b のパターンニングには、適宜な反応性ガスを用いた RIE が用いられる。例えば、金属酸化膜 33 b がアルミナ膜 33 b である場合には、スパッタ法によってアルミナ膜 33 b が約 150 nm で成膜され、塩素ガスを用いた RIE によってこのアルミナ膜 33 b がパターンニングされる。

【0060】

また、上述のシリコン酸化膜 33 a の場合において、レジスト層 33 としてのシリコン酸化膜 33 a に代え、金属膜 33 c を用いる場合には、金属膜 33 c は、例えば、真空蒸着法およびスパッタ法等の成膜方法によって成膜される。また、前記パターンニング工程における金属膜 33 c のパターンニングには、適宜な反応性ガスを用いた RIE が用いられる。例えば、金属膜 33 c がアルミニウム膜 33 c である場合には、スパッタ法によってアルミニウム膜 33 c が約 150 nm で成膜され、塩素ガスを用いた RIE によってこのアルミニウム膜 33 c がパターンニングされる。

【0061】

そして、次に、ドライエッチング法によって感光性樹脂層 40 およびレジスト層 33 を除去した部分に対応するシリコン基板 30 が、前記法線方向 D z に第 1 の所定の深さ H までエッチングされる。このシリコン基板 30 のエッチングの際に、本実施形態では、さらに、前記パターンニング工程後に残留している前記レジスト層 33 の下部内側におけるシリコン基板 30 もエッチングされる。これによってレジスト層 33 の開口部分の幅 W A よりも広い幅 W S を持つスリット溝 S D が形成される（図 3（B）、エッチング工程）。すなわち、このエッチング工程によって、スリット溝 S D の幅 W S は、平面視にて、前記パターンニング工程によってレジスト層 33 を除去した開口部分の幅 W A よりも広い幅であり、前記パターンニング工程後に残留している前記レジスト層 33 の端部を深さ方向（D z 方向）に延長した仮想線 R L を想定した場合に、スリット溝 S D の壁面は、前記仮想線 R L よりも、前記パターンニング工程後に残留している前記レジスト層 33 内側に形成されている。言い換えれば、平面視にて、前記パターンニング工程によってレジスト層 33 を除去した開口部分の開口形状を維持するように、シリコン基板 30 をエッチングする場合に較べて、スリット溝 S D を構成する壁部 32 であって前記エッチング工程で残留したシリコン基板 30 の壁部 32 は、幅方向（D y 方向）の長さが細く、痩せている。したがって、前記パターンニング工程後に残留しているレジスト層 33 は、前記壁部 32 における頂部を、笠を被ったように覆うから、前記パターンニング工程後に残留しているレジスト層 33 にお

10

20

30

40

50

る両端部は、前記壁部 32 における頂部の両稜部（両肩部）に対し、いわゆる底のように機能することになる。

【0062】

なお、図 5 には、エッチング工程後におけるシリコン基板 30 の一構造例が示されており、この場合では、図 3（B）には、図 5 に示す A A' 線でのこのシリコン基板 30 の断面が示されている。

【0063】

より具体的には、パターニングされた感光性樹脂層 40 およびレジスト層 33 をマスクとして、シリコン基板 30 における表面から所定の深さ H まで、ICP（Inductively Coupled Plasma）ドライエッチングでシリコン基板 30 がエッチングされる。

10

【0064】

この ICP ドライエッチングは、好ましくは、ICP 装置による ASE（Advanced Silicon Etch）プロセスの一種であるボッシュプロセスである。このプロセスは、SF₆ プラズマ中の F ラジカルと F イオンによる RIE（反応性イオンエッチング）によって、エッチングすべきシリコン基板 30 の部分の表面を削り取ってエッチングを行う削り取り工程と、C₄F₈ プラズマ中の CF_x ラジカルおよびそれらのイオンの重合反応によって、テフロン（登録商標）に近い組成を有するポリマー膜を、削り取った表面に堆積させて、前記削り取った表面を、削り取りから保護する保護膜として前記ポリマー膜を作用させる保護工程とを交互に繰り返すものである。この場合において、前記パターニング工程後に残留している前記レジスト層 33 の下部内側におけるシリコン基板 30 もエッチングするために、次の条件によってエッチングが行われる。

20

【0065】

このようなエッチング法では、前記削り取り工程および前記保護工程を行う場合における、真空度、工程実施時間、腐食ガス（削り取りガス）供給量（上記例では SF₆ ガス供給量）、保護膜形成ガス供給量（上記例では、C₄F₈ ガス供給量、O₂ ガス供給量）、プラズマ化電力、およびバイアス電圧によって、スリット溝 SD の形状が決定される。

【0066】

真空度の条件：真空度が低いほど（高真空であるほど、気圧が低いほど、気体密度が低いほど）、その空間に存在する原子や分子が少ないので、表面の削り取りを行う削り取り粒子（原子やラジカル原子等）は、他の原子や分子と衝突する可能性（確率）が低くなる（平均自由行程が長くなる）。その結果、真空度が低いほど、前記削り取り粒子は、指向性を持ってシリコン基板 30 に向かうことになる。このように真空度は、前記削り取り粒子の指向性を決める要因となり、削り取る場所を決める要因となる。したがって、上述のエッチング工程を実現するためには、真空度は、平面視にて前記レジスト層を除去した部分の形状を維持するように前記シリコン基板 30 をエッチングする場合（以下、この場合を「忠実転写の場合」と適宜に呼称する。）に較べて、高いこと（低真空であること、気圧が高いこと、気体密度が高いこと）が好ましい。

30

【0067】

工程実施時間の条件：保護工程では、保護膜は、削り取ることによって形成された溝の側壁面だけでなく、底面にも形成され、削り取り工程では、シリコン基板 30 だけでなく、この保護膜も削り取る。ここで、削り取り粒子は、シリコン基板 30 の表面（前記パターニング工程によってレジスト層 33 を除去した開口部分の表面）に対し、なるべく垂直に進入するように、装置が構成されているので、前記溝の底面における保護膜およびシリコン基板 30 を優先的に削り取る。このため、忠実転写の場合では、前記側壁面に形成された保護膜が消失する頃合いを見計らって、削り取り工程は、終了され、続けて、保護工程が実施される。削り取り工程が実施される期間である削り取り工程実施時間と、保護工程が実施される期間である保護工程実施時間とが、上述のようにバランスを取りながら、削り取り工程と保護工程とが交互に繰り返し実施され、忠実転写のエッチングが実施される。このように工程実施時間は、深さ方向の削り取り量と、幅方向の削り取り量とのバランスを決める要因となる。したがって、上述のエッチング工程を実現するためには、保護工

40

50

程実施時間に対する削り取り工程実施時間の比（＝削り取り工程実施時間／保護工程実施時間）は、忠実転写の場合に較べて、高いことが好ましい。

【0068】

腐食ガス（削り取りガス）供給量の条件：削り取りは、削り取り粒子によって行われるので、その元となる腐食ガスの供給量が多いほど、削り取り量は、多くなる。このように腐食ガス供給量は、削り取り量を決める要因となる。したがって、上述のエッチング工程を実現するためには、腐食ガス供給量は、忠実転写の場合に較べて、多いことが好ましい。シリコン基板30の場合では、一般に、 SF_6 ガスが腐食ガスとして用いられる。

【0069】

保護膜形成ガス供給量の条件：保護膜は、その元となる保護膜形成ガスの供給量が多いほど、その厚さが厚くなり、削り取りに対する耐性が向上する。このように保護膜形成ガス供給量は、削り取りに対する耐性の程度（度合い）を決める要因となる。したがって、上述のエッチング工程を実現するためには、保護膜形成ガス供給量は、忠実転写の場合に較べて、少ないことが好ましい。また、この観点から、前記削り取り工程に、前記保護工程に用いられる前記保護膜を形成するための保護膜形成原料も使用する場合に、この保護膜形成原料は、忠実転写の場合に較べて、少ないことが好ましい。

10

【0070】

上述の例では、一般に、 C_4F_8 ガスや、 O_2 ガスが保護膜形成ガスとして用いられる。なお、 C_4F_8 ガスは、基本的に保護工程で使用されるが、削り取り工程で腐食ガスと合わせて使用されると、削り取りが行われつつ、保護膜を形成するので、保護膜の消失を、 C_4F_8 ガスを腐食ガスと合わせて使用しない場合に較べて、遅延させることができる。また、上記 C_4F_8 ガスがそれ自身によって保護膜として有機ポリマーの堆積膜を形成するが、これに対し O_2 ガスは、シリコン基板30のシリコンと反応してその表面に石英ライクな保護膜を形成する。これによって前記溝の側面（壁部の側壁面）に対する保護機能が向上し、前記溝がその幅方向に拡がることを防ぐ。この O_2 ガスは、導入し過ぎると、前記溝の側面だけでなく底面も比較的強固な石英ライクな保護膜を形成するので、僅かに導入するものであり、全く導入しなくてもよい。

20

【0071】

プラズマ化電力：プラズマ化電力は、前記腐食ガスおよび保護膜形成ガスのドライエッチング法で導入されるガスをプラズマ化するために装置に供給される電力である。導入ガスをプラズマ化することによって削り取り粒子が生成されて削り取り作用が促進され、また、保護膜形成作用が促進される。このようにプラズマ化電力は、削り取り工程では、削り取り量を決める要因となり、また、保護工程では、削り取りに対する耐性の程度を決める要因となる。したがって、上述のエッチング工程を実現するためには、少なくとも削り取りの際にはプラズマ化電力は、忠実転写の場合に較べて、大きいことが好ましい。

30

【0072】

バイアス電圧：バイアス電圧は、ドライエッチング法において、荷電粒子をシリコン基板の表面にその法線方向から加速させて引き込むための加速電圧である。バイアス電圧が高いほど（高電圧であるほど）、より高速に、より垂直性を持って、荷電粒子は、シリコン基板に衝突する。このため、バイアス電圧は、削り取り工程では、削り取る場所を決める要因となり、また、保護工程では、保護膜を形成する場所を決める要因となる。したがって、上述のエッチング工程を実現するためには、バイアス電圧は、削り取り工程では、忠実転写の場合に較べて、低電圧であることが好ましい。また、保護工程のバイアス電圧は、荷電粒子をシリコン基板に無指向で衝突させて前記溝の側面に保護膜を形成するべく、一般に、印加されずに、0Vとされる（電位差が設けられない）。

40

【0073】

このような趣旨の下に、一具体例を挙げると、エッチング条件は、表1に示す通りである。

【0074】

【表 1】

	忠実転写(従来例)		底あり転写(本実施例)	
	削り取り工程	保護工程	削り取り工程	保護工程
真空度	10mTorr	同左	20mTorr	同左
時間	5s	3s	15s	5s
C4F8	50sccm	100sccm	0sccm	100sccm
SF6	50sccm	—	200sccm	—
O2	10sccm	—	10sccm	—
RF	500W	500W	600W	600W
バイアス	100W	0W	25W	0W

10

【0075】

20

表 1 に示す例では、真空度は、忠実転写の場合の 10mTorr に較べて高い（低真空）20mTorr とされ、保護工程実施時間に対する削り取り工程実施時間の比は、忠実転写の場合の 5 / 3 に較べて 2 以上も高い 15 / 5（= 3）とされ、削り取り工程における保護膜形成ガスの C₄F₈ ガス供給量は、忠実転写の場合の 50sccm に較べて少なく、0 とされ（供給無しとされ）、削り取り工程における腐食ガスの SF₆ ガス供給量は、忠実転写の場合の 50sccm に較べて多い 200sccm とされ、プラズマ化電力である RF 電力は、忠実転写の場合の 500W に較べて大きい 600W とされ、そして、削り取り工程におけるバイアス電圧は、忠実転写の場合の 100W に較べて低電圧の 25W とされた。

【0076】

30

このようなエッチング工程後のシリコン基板 30 の様子の一例を図 6 に示す。図 6 に示すように、前記パターニング工程後に残留しているレジスト層 33 は、前記壁部 32 における頂部を、笠を被ったように覆っており、前記パターニング工程後に残留しているレジスト層 33 における両端部は、前記壁部 32 における頂部の両稜部（両肩部）に対し、いわゆる底のようになっている。

【0077】

なお、ドライエッチング法は、ICPドライエッチングに限定するものではなく、他の手法であってもよい。例えば、いわゆる、並行平板型リアクティブイオンエッチング（RIE）、磁気中性線プラズマ（NLD）ドライエッチング、化学支援イオンビーム（CAIB）エッチングおよび電子サイクロトロン共鳴型リアクティブイオンビーム（ECRIB）エッチング等のエッチング技術であってもよい。また例えば、ウェットエッチングであってもよく、例えば水酸化カリウムを使ったシリコンの異方性エッチングでもよい。

40

【0078】

また、上述では、1つのエッチング法によってエッチング工程が実施されたが、所定の第 1 エッチング法によって、平面視にてレジスト層 33 を除去した部分の形状を維持するようにシリコン基板 30 をエッチングする第 1 工程と、前記第 1 エッチング法とは異なる所定の第 2 エッチング法によって、パターニング工程後に残留しているレジスト層 33 の下部内側におけるシリコン基板 30 をエッチングするエッチング工程が実施されてもよい。このように複数のエッチング法を用いることによって、各エッチング法の長所を活かして前記エッチング工程を実施することができる。

50

【 0 0 7 9 】

例えば、ドライエッチング法とウェットエッチング法との組み合わせがある。より具体的には、例えば、第1エッチング法の第1工程として、ドライエッチング法のボッシュプロセスを使った従来の忠実転写でシリコン基板30にスリット溝SDが形成された後に、第2エッチング法の第2工程として、フッ酸、硝酸および酢酸の混合溶液で軽くウェットエッチングすることで前記忠実転写で形成したスリット溝SDの溝幅が拡大される。これによって前述の底構造を得ることも可能である。より具体的には、フッ酸と硝酸と酢酸とをそれぞれ8 vol %、75 vol %、17 vol %の混合比で混ぜた25度の溶液を用いる場合、約80 nm / 秒程度のレートでシリコンをエッチングすることができるため、例えば10秒程度、この溶液に浸した場合、レジスト層33に対して約800 nm内側に削れた底が得ることができる。

10

【 0 0 8 0 】

これらのエッチング法では、上述の趣旨と同様の趣旨でエッチング条件を調整することによって、上述のエッチング工程を実現することができる。

【 0 0 8 1 】

ここで、このICPドライエッチングによって感光性樹脂層40は、除去される。また、レジスト層33が若干エッチングされてもよい。

【 0 0 8 2 】

上述の例において、レジスト層33がシリコン酸化膜33aである場合には、このシリコン酸化膜33aは、ICPドライエッチングによって、その厚さが約200 nmから約170 nmへ目減りする。また、レジスト層33が金属酸化膜33bとしてのアルミナ膜33bである場合には、アルミナ膜33bは、ICPドライエッチングによって、その厚さが例えば、約150 nmから約130 nmへ目減りする。また、レジスト層33が金属膜33cとしてのアルミニウム膜33cである場合には、アルミニウム膜33cは、ICPドライエッチングによって、その厚さが例えば、約150 nmから約130 nmへ目減りする。

20

【 0 0 8 3 】

ここで、このエッチングされてD x D z面に沿って残ったシリコン基板30の板状部分(層状部分、壁部)32が第2シリコン部分12aとなり、このエッチングされてD x D y面に沿って残ったシリコン基板30の板状部分(基部)31が第1シリコン部分11となる。

30

【 0 0 8 4 】

次に、シリコン基板30におけるスリット溝SDを形成した主面側の表面全体に、熱酸化法によって、後述の電鍍工程の電鍍法に対し絶縁性を有するように所定の厚さの絶縁層34が形成される(図3(C)、絶縁層形成工程)。この絶縁層34は、シリコン基板30を用いていることから、シリコン酸化膜34aであり、この絶縁層34としてのシリコン酸化膜34aは、例えば厚さ約40 nmで形成される。このシリコン酸化膜34aは、シリコン基板30の少なくともスリット溝SDの内表面に形成されるが、シリコン基板30の裏面や側面等にも形成されてもよい。この熱酸化法は、酸化したい素材(本実施形態ではシリコン基板30の凹部内表面)を酸素や水蒸気の気体雰囲気中で加熱することによって前記素材表面から酸化膜を成長させて形成するので、非常に緻密で、前記素材と一体化した密着性のよい酸化膜を得ることができる。そして、この熱酸化法は、気体雰囲気の流れや、加熱時間を調整することによって、その膜厚を精度よく制御することもでき、数nmの膜厚の酸化膜からマイクロオーダーの膜厚の酸化膜まで容易に得ることができる。したがって、電鍍工程の電鍍法における絶縁膜34を形成する方法として、この熱酸化法は、好適である。

40

【 0 0 8 5 】

より具体的には、レジスト層33がシリコン酸化膜33aである場合には、例えば、200ミリリットル/分の割合で導入される酸素の雰囲気中で、1000、60分間、加熱することによって、スリット溝SDの内表面全体に亘ってほぼ均一な約40 nmのシリ

50

コン酸化膜 3 4 a が形成された。また例えば、1 リットル / 分の割合で導入される水蒸気の雰囲気中で、1 1 5 0 、4 分間、加熱することによって、スリット溝の内表面全体に亘ってほぼ均一な約 4 0 n m のシリコン酸化膜 3 4 a が形成された。

【0 0 8 6】

また、レジスト層 3 3 が金属酸化膜 3 3 b (この例ではアルミナ膜 3 3 b) である場合には、1 リットル / 分の割合で導入される水蒸気の雰囲気中で、1 1 5 0 、4 分間、加熱することによって、スリット溝 S D の内表面全体に亘ってほぼ均一な約 4 0 n m のシリコン酸化膜 3 4 a が形成された。

【0 0 8 7】

また、レジスト層 3 3 が金属膜 3 3 c (この例ではアルミニウム膜 3 3 c) である場合には、2 0 0 ミリリットル / 分の割合で導入される酸素の雰囲気中で、1 0 0 0 、6 0 分間、加熱することによって、スリット溝 S D の内表面全体に亘ってほぼ均一な約 4 0 n m のシリコン酸化膜 3 4 a が形成された。

【0 0 8 8】

ここで、レジスト層 3 3 がシリコン酸化膜 3 3 a や金属酸化膜 3 3 b である場合には、この絶縁層形成工程の熱酸化によってその表面に酸化膜は、略形成されない。上述の例において、レジスト層 3 3 がシリコン酸化膜 3 3 a である場合には、このシリコン酸化膜 3 3 a は、この絶縁層形成工程の熱酸化によって、その厚さが約 1 7 0 n m から約 1 8 0 n m となった。レジスト層 3 3 がアルミナ膜 3 3 b である場合には、このアルミナ膜 3 3 b は、この絶縁層形成工程の熱酸化によって、その厚さが約 1 3 0 n m から約 1 4 0 n m となった。

【0 0 8 9】

一方、レジスト層 3 3 が金属膜 3 3 c である場合には、この絶縁層形成工程の熱酸化によってその表面に金属酸化膜が形成される。これによってレジスト層 3 3 としての金属膜 3 3 c は、除去工程の除去処理に対し耐性を獲得するとともに、電鍍工程の電鍍法において絶縁性を獲得する。金属膜 3 3 c がアルミニウム膜である場合には、不動態膜のアルミナ膜が形成される。上述の例では、約 8 0 n m のアルミナ膜が形成された。

【0 0 9 0】

なお、上述では、絶縁層形成工程の絶縁層 3 4 の形成に、熱酸化法が用いられたが、陽極酸化法または堆積法が用いられてもよい。

【0 0 9 1】

この陽極酸化法では、絶縁層 3 4 は、シリコン基板 3 0 であることから、シリコン酸化膜 3 4 a であり、この絶縁層 3 4 としてのシリコン酸化膜 3 4 a は、例えば厚さ約 2 0 n m で形成される。より具体的には、陽極酸化を行うために、シリコン基板 3 0 に電源の陽極が接続され、前記電源の陰極に接続された陰極電極およびシリコン基板 3 0 が電解液に浸けられる。そして、通電されると、シリコン基板 3 0 の表面に所定の厚さのシリコン酸化膜 3 4 a が形成され、絶縁層 3 4 が形成される。このシリコン酸化膜 3 4 a は、シリコン基板 3 0 の少なくともスリット溝 S D の内表面に形成されるが、シリコン基板 3 0 の裏面や側面にも形成されてもよい。

【0 0 9 2】

この陽極酸化法は、酸化したい導電性の素材 (本実施形態ではシリコン基板 3 0) を電解液中に浸し、前記素材を陽極 (正極、+ 極) として通電することによって、素材表面で電解液中の酸素と結合させ、前記素材表面から酸化膜を成長させて形成する方法である。ここで、素材表面に形成される酸化膜を溶解しないか、その溶解度が小さい電解液を用いた場合には、陽極酸化法は、上述のように成膜が進むので、非常に緻密で、前記素材と一体化した密着性のよい酸化膜を得ることができる。また、陽極酸化法では、酸化が進行して素材表面に形成された酸化物によって導電性が阻害されることによって、前記酸化の進行が停止する。したがって、前記酸化の進行中に酸化の進んだ部分と酸化の遅れている部分とがあったとしても、通電を続けることによって、前記酸化の停止する最終時には前記酸化の遅れている部分も酸化の終了している他の部分と同じ膜厚だけ酸化するので、陽極

10

20

30

40

50

酸化法は、最終的には、素材表面全体に、緻密さも膜厚も均一な酸化膜を成膜することができる。また、陽極酸化法は、酸化膜の膜厚が、印加した電圧に比例するので、前記電圧を調整することによって、その膜厚を精度よく制御することもでき、数 nm の膜厚の酸化膜から数 μm の膜厚の酸化膜まで容易に得ることができる。したがって、電鍍工程の電鍍法における絶縁膜 34 を形成する方法として、この陽極酸化法は、好適である。

【0093】

シリコン基板 30 のスリット溝 SD の内表面を陽極酸化する場合には、前記電解液は、酸化力が強く、かつ陽極酸化により生成された酸化膜を溶解しない酸性溶液、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、シュウ酸およびリン酸等の溶液が好ましく、また、ホウ酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム等の中性塩であってもよい。なお、レジスト層 33 が金属膜 33c、例えば、アルミニウム膜 33c である場合には、前記電解液は、酸化アルミを腐食しないホウ酸等の酸化力の強い酸や、酸化アルミの腐食の小さい希シュウ酸、希リン酸等の弱い酸や、ホウ酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム等の中性塩等である。

10

【0094】

そして、陰極電極は、この電解液に対して溶解しない金属、例えば、金 (Au) および白金 (Pt) 等で形成されることが好ましい。

【0095】

より具体的には、レジスト層 33 がシリコン酸化膜 33a である場合には、例えば、濃度 68% の硝酸に浸し、白金を陰極として電圧 40 V を印加すると、約 15 分後に通電が略停止し、スリット溝 SD の内表面全体に亘ってほぼ均一な約 20 nm のシリコン酸化膜 34a が形成された。

20

【0096】

また、レジスト層 33 が金属酸化膜 33b (この例ではアルミナ膜 33b) である場合には、例えば、濃度 35% の塩酸に浸し、白金を陰極として電圧 40 V を印加すると、約 15 分後に通電が略停止し、スリット溝 SD の内表面全体に亘ってほぼ均一な約 20 nm のシリコン酸化膜 34a が形成された。

【0097】

また、レジスト層 33 が金属膜 33c (この例ではアルミニウム膜 33c) である場合には、例えば、濃度 0.5 mol% のシュウ酸水溶液に浸し、白金を陰極として電圧 40 V を印加すると、約 10 分後に通電が略停止し、スリット溝の内表面全体に亘ってほぼ均一な約 20 nm のシリコン酸化膜 34a が形成されるとともに、アルミニウム膜 33c の表面に約 55 nm のアルミナ膜が形成された。

30

【0098】

ここで、レジスト層 33 がシリコン酸化膜 33a や金属酸化膜 33b である場合には、この絶縁層形成工程の陽極酸化によってその表面に酸化膜は、略形成されない。一方、レジスト層 33 が金属膜 33c である場合には、上述の通り、この絶縁層形成工程の陽極酸化によってその表面に金属酸化膜が形成される。これによってレジスト層 33 としての金属膜 33c は、除去工程の除去処理に対し耐性を獲得するとともに、電鍍工程の電鍍法において絶縁性を獲得する。金属膜 33c がアルミニウム膜である場合には、不動態膜のアルミナ膜が形成される。上述の例では、約 55 nm のアルミナ膜が形成された。また例えば、濃度 0.5 mol% のシュウ酸水溶液に浸し、白金を陰極として電圧 20 V を印加すると、約 5 後に、約 30 nm のアルミナ膜が形成された。

40

【0099】

また、堆積法は、絶縁層 34 を堆積作用によって成膜する手法であり、例えば、化学気相成長法等である。このような堆積法によって成膜される絶縁層 34 には、例えば、シリコン酸化膜 34a および金属酸化膜 34b 等が挙げられる。そして、金属酸化膜 34b には、例えば、アルミナ膜 34b が挙げられる。この絶縁層 34 は、シリコン基板 30 におけるスリット溝 SD を形成した主面側から堆積法によって形成されるので、前記主面側の表面全体に亘って形成される。すなわち、絶縁層 34 は、スリット溝 SD の内表面全体 (

50

スリット溝 S D の壁面（内側側面）および底面）、および、スリット溝 S D を構成する壁部 3 2 であってエッチング工程で残留したシリコン基板 3 0 の壁部 3 2 の上面部分（頂部部分）に形成される。なお、この絶縁層 3 4 は、シリコン基板 3 0 の裏面や側面にも形成されてもよい。

【0100】

この堆積法は、堆積作用によって成膜するので、緻密な膜を形成することができる。したがって、電鍍工程の電鍍法における絶縁膜 3 4 を形成する方法として、この堆積法は、好適である。より具体的には、シリコン基板 3 0 におけるスリット溝 S D を形成した主面側の表面全体に、化学気相成長法によって絶縁層 3 4 を堆積して形成する場合には、例えば、上述のように、テトラエトキシシラン（Tetraethoxysilane、TEOS）が加温され、キャリアガスによってパブリングされることによって TEOS ガスが生成され、この TEOS ガスに例えば酸素やオゾン等の酸化ガスおよび例えばヘリウム等の希釈ガスが混合されて原料ガスが生成される。そして、この原料ガスが例えばプラズマ C V D 装置や常温オゾン C V D 装置等の C V D 装置に導入され、C V D 装置内のシリコン基板 3 0 の表面に所定の厚さ（例えば約 40 nm 等）のシリコン酸化膜 3 4 a が形成される。ここで、テトラエトキシシランの代わりに、アルミニウムイソプロポキシド（Aluminium isopropoxide）を用いることによって、絶縁層 3 4 として所定の厚さ（例えば約 30 nm 等）のアルミナ膜 3 4 b が C V D によって成膜される。この C V D は、原料ガスの表面化学反応であるため、特別な工夫を行うことなく、構造物内壁（本実施形態ではスリット溝 S D の内表面）に緻密な膜を形成することができ、その膜厚も数 nm ~ 数 μm まで比較的容易に成膜することができる。

10

20

【0101】

このような各工程におけるレジスト層 3 3 および絶縁層 3 4 の組み合わせは、次の通りである。レジスト層 3 3 が熱酸化法、陽極酸化法および堆積法の各成膜方法によって形成されるシリコン酸化膜 3 3 a である場合において、絶縁層 3 4 が熱酸化法、陽極酸化法および堆積法の各成膜方法によって形成されるシリコン酸化膜 3 4 a（C V D の場合は TEOS）である第 1 A 態様、および、堆積法によって形成されるアルミナ膜 3 4 b である第 1 B 態様の各態様がある。レジスト層 3 3 が堆積法によって形成されるアルミナ膜 3 3 b である場合において、絶縁層 3 4 が熱酸化法、陽極酸化法および堆積法の各成膜方法によって形成されるシリコン酸化膜 3 4 a（C V D の場合は TEOS）である第 2 A 態様、および、堆積法によって形成されるアルミナ膜 3 4 b である第 2 B 態様の各態様がある。レジスト層 3 3 が堆積法によって形成されるアルニウム膜 3 3 c である場合において、絶縁層 3 4 が熱酸化法および陽極酸化法の各成膜方法によって形成されるシリコン酸化膜 3 4 a である第 3 A 態様がある。

30

【0102】

次に、スリット溝 S D の底部 B T に形成された絶縁層 3 4 の部分が除去されるとともに、スリット溝 S D の底部 B T におけるシリコン基板 3 0 の板状部分（基部）3 1 を第 2 の所定の深さ h でさらにエッチングすることによってスリット溝 S D の底部分の表面積が該エッチング前より広くされる（図 4（A）、図 4（B）；除去広表面積化工程）。後述の電鍍工程によってスリット溝 S D の底部から金属を成長させる点では、スリット溝 S D の底部 B T に形成された絶縁層 3 4 の部分を除去する除去工程だけでもよいが、後述するように、各スリット溝 S D の各金属を略等しく成長させるために、本実施形態では、除去工程に続けて、スリット溝 S D の底部におけるシリコン基板 3 0 をさらにエッチングすることによってスリット溝 S D の底部分の表面積を該エッチング前より広くする広表面積化工程を行う除去広表面積化工程が採用されている。

40

【0103】

より具体的には、まず、スリット溝 S D の底部 B T に形成された絶縁層 3 4 の部分が除去され（図 4（A）、除去工程）、続いて、スリット溝 S D の底部 B T におけるシリコン基板 3 0 の基部 3 1 が第 2 の所定の深さ h でさらにエッチングされる（図 4（B）、広表面積化工程）。この広表面積化工程によって、スリット溝 S D の底部分の表面積が該エッ

50

チング前より広くなる。例えば、前記除去工程では、 CHF_3 ガスを用いた ICPドライエッチングによってスリット溝 S D の底部 B T に形成された絶縁層 3 4 の部分がエッチングされ、除去される（図 4（A））。続いて、広表面積化工程では、ガスをシリコンのエッチングに適したガス、例えば SF_6 に変え、 SF_6 ガスを用いた ICPドライエッチングによってスリット溝 S D の底部 B T におけるシリコン基板 3 0 の板状部分（基部）3 1 がさらにエッチングされる（図 4（B））。

【0104】

例えば、ボッシュ（Bosch）プロセスのように、 SF_6 プラズマがリッチな状態と、 C_4F_8 プラズマがリッチな状態とを交互に繰り返す ICPドライエッチングが行われる。ここで、 C_4F_8 プラズマがリッチな状態（デポジション性）の時間を SF_6 プラズマがリッチな状態（エッチング性）の時間より長くすることで、側壁保護が過剰気味となり、図 4（B）に示すように、スリット溝 S D の底部 B T におけるシリコン基板 3 0 の板状部分 3 1 をエッチングすることによって形成された新たな成長始端凹部 A P の側面がテーパ状となる。一具体例を挙げると、このような広表面積化工程のエッチング条件は、表 2 に示す通りである。

【0105】

【表 2】

	削り取り工程	保護工程
真空度	10mTorr	同左
時間	5s	5s
C_4F_8	50sccm	100sccm
SF_6	50sccm	—
O_2	10sccm	—
RF	500W	500W
バイアス	100W	0W

【0106】

表 2 に示す例では、真空度は、削り取り工程および保護工程共に、10mTorr であり、保護工程実施時間に対する削り取り工程実施時間の比は、5 / 5（= 1）であり、保護膜形成ガスの C_4F_8 ガス供給量は、削り取り工程では 50 sccm であり、保護工程では 100 sccm であり、腐食ガスの SF_6 ガス供給量は、削り取り工程では 50 sccm であり、保護工程では 0 sccm であり、保護膜形成ガスの O_2 ガス供給量は、削り取り工程では 10 sccm であり、保護工程では 0 sccm であり、プラズマ化電力である RF 電力は、削り取り工程および保護工程共に、500W であり、そして、バイアス電圧は、削り取り工程では 100W であり、保護工程では 0W である。

【0107】

ICPドライエッチングは、垂直指向性が高いので、スリット溝 S D の内側側面に形成された絶縁層 3 4（シリコン基板 3 0 の壁部 3 2 の両壁面（両側面）に形成された絶縁層 3 4）は、スリット溝 S D の底部 B T に形成された絶縁層 3 4 の部分が除去された時点では、絶縁層として機能するために十分な厚さで残る。スリット溝 S D の内側側面に形成された絶縁層 3 4 は、絶縁性を持つレジスト層 3 3 と協働することによって、次の電鍍工程においてシリコン基板 3 0 の板状部分 3 2 に掛かる電圧を遮断する機能（この壁部 3 2 を電氣的に絶縁する機能）を奏する程度の厚さでよく、例えば、10nm 程度以上であれば

よい。

【0108】

このような除去広表面積化工程後のシリコン基板30の様子の一例を図7に示す。図7に示すように、スリット溝SDの稜部、すなわち、壁部32における頂部の両稜部は、絶縁層によって被膜されており、壁部32は、レジスト層33および絶縁層34によって電氣的に絶縁されている。

【0109】

なお、絶縁層34がアルミナ膜34b、34cである場合には、アルミナをエッチングすることができるBCl₃等のホウ素を含んだ塩素系のガスを用いることによって、ICPドライエッチングが行われる。

【0110】

これら各スリット溝SDの内側側面にそれぞれ形成された各絶縁層34（シリコン基板30の各壁部32の両壁面（両側面）にそれぞれ形成された各絶縁層34）は、複数の第2シリコン部分12aと複数の金属部分12bとの各間における複数の第1絶縁層12cとなる。また、この除去広表面積化工程後に残留している、複数の第2シリコン部分12aの各上面（頂部）におけるレジスト層33は、複数の第2絶縁層12dとなる。

【0111】

なお、上述では、除去工程と広表面積化工程とは、エッチング対象に適したガスを用いるために、ガス種を変えたが、スリット溝SDの底部BTに形成された絶縁層34の厚さが比較的薄い場合には、広表面積化工程で用いるシリコンのエッチングに適したガスが除去工程に用いられてもよい。前記シリコンのエッチングに適したガスであっても、イオン化した分子が前記絶縁層34にイオン衝突することによって、前記シリコンのエッチングに適したガスが持っている運動エネルギーで前記絶縁層34を徐々に除去することができる。逆に、除去工程に用いるガスがそのまま広表面積化工程に用いられてもよく、徐々にシリコンをエッチングすることができる。このように除去工程と広表面積化工程とで同じガスを用いることによって、各工程間でガス種を変更する必要がないので、工程が簡略化される。

【0112】

また、上述では、ドライエッチングが用いられたが、ウェットエッチングが用いられてもよい。例えば、シリコン基板30として（100）基板が選択され、スリット溝SDの長手方向が[110]方向となるようにスリット溝SDが形成され、例えば水酸化カリウムまたはTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）等のエッチング液を用いた異方性エッチングを行うことによって、成長始端凹部APの側面がテーパ状となるように、シリコン基板30の基部31がエッチングされる。

【0113】

次に、電鍍法（電気メッキ法）によって、シリコン基板30に電圧を印加して前記スリット溝SDが金属で埋められる（電鍍工程、図4（C））。より具体的には、シリコン基板30に電源44の陰極が接続され、電源44の陽極に接続された陽極電極45およびシリコン基板30がメッキ液46に浸けられる。この際に、アスペクト比の高い溝SDにより確実にメッキ液46を浸透させるために、被メッキ物であるシリコン基板30の表面をアルカリ処理等の方法によって親水化したり、メッキ液46にシリコン基板30を浸けた状態で超音波振動を印加したり、メッキ液46シリコン基板30を真空チャンバーに入れることによって溝SD内の空気を抜き、この状態でメッキ液46に浸けたり、あるいは、メッキ液46にシリコン基板30を浸けた状態で真空脱泡して溝SD内の空気を抜いたり等の処理が行われてもよい。なお、シリコン基板30における、電源44の陰極に接続される部分にシリコン酸化膜等の絶縁層が形成されている場合には、電源44の陰極とシリコン基板30との導通を図るために、その部分が除去される。

【0114】

このような電鍍法によってスリット溝SDに繋がる成長始端凹部APにおけるシリコン基板30（板状部分31）側から金属が析出し、成長する。そして、この金属が成長始端

10

20

30

40

50

凹部 A P およびスリット溝 S D を埋めると、電鍍が終了される。これによって金属が成長
始端凹部 A P を埋め、さらにシリコン基板 3 0 の板状部分 3 2 と同じ厚さ H だけ成長する
。こうして成長始端凹部 A P およびスリット溝 S D に金属が埋められ、金属部分 1 2 b に
おける成長始端部分 1 2 b b および格子部分 1 2 b a が形成される。

【 0 1 1 5 】

このような各製造工程を経ることによって、図 1 に示す構成の金属格子 D G が製造され
る。

【 0 1 1 6 】

このような構成の金属格子 D G の製造方法は、シリコン基板 3 0 をドライエッチングす
るので、スリット溝 S D における幅 W に対する深さ H の比（スリット溝 S D のアスペクト
比 = 深さ H / 幅 W ）の高いスリット溝 S D を形成することができる。この結果、このよう
な構成の金属格子 D G の製造方法は、この高アスペクト比のスリット溝 S D を金属で埋め
ることで、高アスペクト比の金属部分 1 2 b の格子部分 1 2 b a を持つ金属格子 D G を製
造することができる。そして、電鍍工程で電鍍法によってスリット溝 S D を金属で埋める
際に、まず、絶縁層形成工程で、スリット溝 S D の内表面および上述のように場合によっ
てはレジスト層 3 3 の表面に絶縁層 3 4 が形成され、除去広表面積化工程の除去工程で、
スリット溝 S D の底部の部分 B T に形成された絶縁層 3 4 の部分が除去され、さらに、除
去広表面積化工程の広表面積化工程で、スリット溝 S D の底部に露出したシリコン基板 3
0 の板状部分 3 1 がエッチングされて第 2 の深さ h の成長始端凹部 A P が形成され、これ
によってスリット溝 S D の底部分の表面積が該エッチング前（広表面積化工程を行う前）
より広くされる。そして、これら絶縁層形成工程および除去広表面積化工程の前に実施さ
れるエッチング工程では、パターニング工程後に残留しているレジスト層 3 3 の下部内側
におけるシリコン基板 3 0 もエッチングされる。したがって、絶縁層形成工程では、所定
膜厚のシリコン酸化膜（ SiO_2 膜、二酸化シリコン膜）等の絶縁層を形成することができ
、凹部を構成する壁部 3 2 であってエッチング工程で残留したシリコン基板の壁部 3 2
の全表面が絶縁層によって絶縁状態となるとともに、スリット溝 S D の底部分が通電可能
な状態となる。しかも、エッチング工程で、パターニング工程後に残留しているレジスト
層 3 3 の下部内側におけるシリコン基板 3 0 もエッチングされるため、パターニング工程
後に残留しているレジスト層 3 3 は、笠を被ったように壁部 3 2 における頂部を覆うから
、パターニング工程後に残留しているレジスト層 3 3 における両端部は、壁部 3 2 におけ
る頂部の両稜部（両肩部）に対しいわゆる庇のように機能することになる。このため、パ
ターニング工程後に残留しているレジスト層 3 3 における両端部によって、スリット溝 S
D の稜部（壁部 3 2 における頂部の両稜部）が除去広表面積化工程の除去作用から保護さ
れるため、スリット溝 S D の稜部も、絶縁層 3 4 およびレジスト層 3 3 によってより确实
に絶縁される。このため、スリット溝 S D の壁面（内側側面）から金属がより确实に析出
および成長することがなく、スリット溝 S D の底部分から金属がより确实に析出し成長す
る。したがって、このような構成の金属格子 D G の製造方法は、このように金属がスリッ
ト溝 S D の底部分から選択的に成長するので、ボイドの発生を効果的に抑制することがで
きる。この結果、このような構成の金属格子 D G の製造方法は、電鍍法によって格子の金
属部分 1 2 b をより緻密に形成することができる。特に、X 線タルボ干渉計および X 線タ
ルボ・ロー干渉計に用いられる回折格子は、金属部分 1 2 b の格子部分 1 2 b a が高いア
スペクト比が求められるが、本実施形態における金属格子 D G の製造方法は、上述のよう
に、このような高アスペクト比、例えば 5 倍以上、好ましくは 10 倍以上、より好ましく
は 20 倍以上に対応することができ、しかもより緻密な金属部分 1 2 b の格子部分 1 2 b
a を形成することができ、X 線タルボ干渉計および X 線タルボ・ロー干渉計に用いられる
回折格子の製造方法として好適である。

【 0 1 1 7 】

また、本実施形態における金属格子 D G の製造方法は、エッチング条件が調整されたボ
ッシュプロセスによってシリコン基板 3 0 がドライエッチングされるので、スリット溝 S
D の側面がより平坦となり、この結果、高精度な金属格子 D G を形成することができる。

特に、金属格子 D G が回折格子として機能する場合には、入射面あるいは出射面がより平坦となるので、好ましい。

【 0 1 1 8 】

また、本実施形態における金属格子 D G の製造方法では、エッチング工程において、保護工程実施時間に対する削り取り工程実施時間の比（＝削り取り工程実施時間 / 保護工程実施時間）は、忠実転写の場合に較べて高くされている。このように本実施形態では、このような比較的簡易な手法によって、パターンニング工程後に残留しているレジスト層 3 3 の下部内側におけるシリコン基板 3 0 もさらにエッチングする前記エッチング工程が、より簡易に実現されている。

【 0 1 1 9 】

また、本実施形態における金属格子 D G の製造方法では、エッチング工程において、削り取り工程に、保護工程に用いられる保護膜を形成するための保護膜形成原料、上述の例では C_4F_8 ガスも使用する場合に、この保護膜形成原料は、忠実転写の場合に較べて少なくされている。このように本実施形態では、このような比較的簡易な手法によって、パターンニング工程後に残留しているレジスト層 3 3 の下部内側におけるシリコン基板 3 0 もさらにエッチングする前記エッチング工程が、より簡易に実現されている。

【 0 1 2 0 】

また、本実施形態における金属格子 D G の製造方法では、エッチング工程において、削り取り工程でのドライエッチング法のバイアス電圧は、忠実転写の場合に較べて低電圧とされている。このように本実施形態では、このような比較的簡易な手法によって、パターンニング工程後に残留しているレジスト層 3 3 の下部内側におけるシリコン基板 3 0 もさらにエッチングする前記エッチング工程が、より簡易に実現されている。

【 0 1 2 1 】

また、本実施形態における金属格子 D G の製造方法では、エッチング工程において、ドライエッチング法におけるプラズマ化に用いられる電力は、忠実転写の場合に較べて大きくされている。このように本実施形態では、このような比較的簡易な手法によって、パターンニング工程後に残留しているレジスト層 3 3 の下部内側におけるシリコン基板 3 0 もさらにエッチングする前記エッチング工程が、より簡易に実現されている。

【 0 1 2 2 】

また、本実施形態における金属格子 D G の製造方法では、前記絶縁層形成工程は、堆積法、熱酸化法および陽極酸化法のうちのいずれかの方法によって、シリコン基板 3 0 におけるスリット溝 S D の内表面に絶縁層 3 4 を形成するので、本実施形態における金属格子 D G の製造方法は、緻密性に優れかつ電鍍工程の電鍍法に対し電気的な絶縁を確保することができる所定膜厚の絶縁層 3 4 を形成することができるから、電鍍工程の電鍍法に対し電気的な絶縁を確保することができる。

【 0 1 2 3 】

すなわち、例えば化学気相成長法等の堆積法が用いられる場合には、堆積法は、緻密性に優れた絶縁層を形成することができ、しかも、その膜厚を比較的容易に制御することができる。熱酸化法が用いられる場合には、熱酸化法は、緻密で密着性に優れたシリコン酸化膜を形成することができ、しかも、その膜厚を比較的容易に制御することができる。陽極酸化法が用いられる場合には、陽極酸化法は、緻密性、密着性および膜厚の均一性に優れたシリコン酸化膜を形成することができ、しかも、その膜厚を比較的容易に制御することができる。したがって、このような構成の金属格子の製造方法は、電鍍工程の電鍍法に対し電気的な絶縁を確保することができる緻密で所定膜厚の絶縁層を形成することができる。

【 0 1 2 4 】

例えば、シリコン酸化膜からなる絶縁層は、誘導結合型プラズマ処理装置に酸素を導入することによって形成することができる。しかしながら、非特許文献「大原淳士、外 5 名、「二重側壁保護膜を用いた新しいディーブ R I E 技術の開発」、デンソーテクニカルレビュー、デンソー株式会社、2000 年、V o l . 5 N o . 1 2000、p 45 - 5

10

20

30

40

50

0」を参照すると、その膜厚は、せいぜい2nm程度であり、プラズマ処理にかかわる放電条件や、酸素の流量、酸素を照射する時間等の条件を変えてもこれよりも厚い膜をつけるのは困難である。このため、除去工程における反応性イオンエッチングのマスクとして機能するが、上述の如く膜厚が薄く、そして、実際にはその緻密性に欠けるため、電鍍工程の電気絶縁膜として十分に機能しない場合があり、電鍍工程における適確な膜とはいえない。したがって、誘導結合型プラズマ処理装置による絶縁層の形成に較べて、本実施形態における堆積法、熱酸化法および陽極酸化法による絶縁層の形成は、優位である。

【0125】

また、本実施形態では、除去広表面積化工程で、除去工程によってスリット溝SDの底部BTに形成された絶縁層34が除去されるだけでなく、広表面積化工程によってスリット溝SDの底部に露出したシリコン基板30の基部31が第2の所定の深さhでさらにエッチングされ、スリット溝SDの底部分の表面積が該エッチング前（広表面積化工程を行う前）より広くされる。このため、シリコン基板30が露出する面積がより広くなる結果、電鍍工程における通電面積がより広くなり、各スリット溝SDにおける金属の成長速度のばらつきが低減される。したがって、本実施形態における金属格子DGの製造方法は、電鍍法によって各スリット溝SDにおける金属の成長長の略均一な金属格子DGを製造することができる。

【0126】

図8は、除去広表面積化工程後に電鍍工程を行う場合と、凹部の底部に形成された絶縁層のみを除去する除去工程後に電鍍工程を行う場合とにおける金属成長の相違を説明するための図である。図8(A)は、除去広表面積化工程後に電鍍工程を行った場合における各スリット溝SD内に成長した金属の様子を模式的に示した図であり、図8(B)は、その一例としての写真を図面化したものである。図8(C)は、除去工程後に電鍍工程を行った場合における各スリット溝SD内に成長した金属の様子を模式的に示した図であり、図8(D)は、その一例としての写真を図面化したものである。

【0127】

図8(A)ないし(D)に示すように、スリット溝SDの両側面を絶縁層34で覆うとともにスリット溝SDの底部を通電可能な状態とすることによって、金属がスリット溝SDの底部から選択的に成長するので、ボイドの発生を効果的に抑制することができ、この結果、金属格子12bがより緻密に形成される。しかしながら、図8(A)および(B)と、図8(C)および(D)とを対比すると分かるように、除去工程後に電鍍工程を行った場合(図8(C)および(D))では、製造誤差に起因するスリット溝SDの底部BTにおける面積ゆらぎやメッキ液46の浸透度合いの揺らぎ等の、各スリット溝間における僅かな条件の相違に起因して電鍍工程における金属の成長速度にばらつきが生じ、各スリット溝SD内に成長した各金属の成長長が不均一となってしまう。一方、本実施形態のように、除去広表面積化工程後に電鍍工程を行った場合(図8(A)および(B))では、スリット溝SD内における通電部分の広表面積化によって電鍍工程における金属の成長速度のばらつきが低減され、各スリット溝SD内に成長した各金属の成長長が略均一となる。したがって、本実施形態における金属格子DGの製造方法は、歩留まりが改善され、より低コストで金属格子DGを製造することが可能となる。

【0128】

このようなスリット溝SDの底部分の表面積を広表面積化するため、スリット溝SDの深さHと、成長始端凹部APの深さhとの比は、実験結果によれば経験的に、(スリット溝SDの深さH):(成長始端凹部APの深さh)=99:1~80:20であることが好ましく、より好ましくは、(スリット溝SDの深さH):(成長始端凹部APの深さh)=95:5~85:15である。

【0129】

また、成長始端凹部APの両側面(両側壁)は、スリット溝SDと同様に略垂直(成長始端凹部APの底面と側面とが直交する態様、スリット溝SDの壁面が面一で成長始端凹部APの壁面に続く態様またはスリット溝SDの壁面と成長始端凹部APの壁面との成す

角が略180度である態様)であってもよいが、成長始端部分12bb内に生じる可能性のあるボイドを回避するべく、本実施形態のように、成長始端凹部APの両側面(両側壁)は、テーパ状(成長始端凹部APの底面と側面とが斜交する態様または成長始端凹部APの両側面が交差する態様、スリット溝SDの壁面と成長始端凹部APの壁面との成す角が180度より小さい角度である態様)であることが好ましい。

【0130】

図9は、凹部における底部分の断面形状の相違による電鍍工程での金属成長の相違を説明するための図である。図9(A)ないし(C)は、成長始端凹部APaの両側面がテーパ状である場合を示し、図9(A)は、成長始端凹部APaでの金属成長開始時の様子を模式的に示し、図9(B)は、成長始端凹部APaでの金属成長途中時の様子を模式的に示し、そして、図9(C)は、成長始端凹部APaでの金属成長終了時の様子を模式的に示す。また、図9(D)ないし(F)は、成長始端凹部APbの両側面が垂直である場合を示し、図9(D)は、成長始端凹部APbでの金属成長開始時の様子を模式的に示し、図9(E)は、成長始端凹部APbでの金属成長途中時の様子を模式的に示し、そして、図9(F)は、成長始端凹部APbでの金属成長終了時の様子を模式的に示す。なお、もちろん、図9(C)および図9(F)に示す成長始端凹部AP(APa、APb)での金属成長終了後に、続けて、スリット溝SD内での金属成長が行われる。

【0131】

成長始端凹部APbの両側面が略垂直である場合では、図9(D)ないし(F)に示すように、成長始端凹部APbの底部よりも上部の方が電界強度がやや高くなるため、成長始端凹部APbの底部よりも上部の方が金属の成長速度が速くなる。このため、図9(D)から図9(E)を経て図9(F)に示すように、成長始端凹部APbにおいて、上部より底部方向の部分を金属が埋める前に上部が閉塞する場合があります。成長始端部分12bb内にボイドが生じる場合がある。これに対し、本実施形態のように、成長始端凹部APaの両側面がテーパ状である場合では、図9(A)から図9(B)を経て図9(C)に示すように、成長始端部分12bb内に生じるボイドを防止することができる。この結果、成長始端部分12bbも格子部分12baの一部と見なすことができ、成長始端部分12bbと格子部分12baとを一体とした金属格子DGの設計を行うことができる。このため、このような構成の金属格子DGの製造方法は、プロセス時間を短くすることができ、またスリット溝SDの深さHを成長始端凹部APaの深さhに対応する深さだけ浅くすることでスリット溝SDの加工性を容易化することもできる。

【0132】

なお、図9(F)に示すように成長始端部分12bb内にボイドが形成されている場合でも、格子部分12baにはボイド無しで緻密にX線遮蔽機能を有する金属が十分な厚さHで形成され、X線を略100%遮断することができることから、金属格子DGとしての性能が劣化することはない。このような場合において金属格子DGがX線回折格子として用いられる場合には、成長始端部分12bb内のボイドに起因する本来予定されていない無用なX線散乱等を回避する観点から、X線入射面は、この成長始端部分12bb側ではなく、この成長始端部分12bb側に対向する格子部分12baの表面側(スリット溝SDの開口があった側)であることが好ましい。

【0133】

一方、図9(C)に示すように成長始端部分12bb内にボイドが形成されていない場合には、金属格子DGがX線回折格子として用いられる場合に、X線入射面は、この成長始端部分12bb側であってもよく、また、この成長始端部分12bb側に対向する格子部分12baの表面側(スリット溝SDの開口があった側)であってもよい。なお、電鍍法において厚く金属を埋めた場合に、その表面(格子部分12baの表面)は、荒れ易い。このため、X線入射面は、この成長始端部分12bb側であることが好ましく、直接のX線入射面となる第1シリコン部分11の表面は、鏡面研磨されていることがより好ましい。

【0134】

図10は、凹部における底部分の他の形状を示す図である。なお、上述では、成長始端凹部APは、その両側面（両側壁）が略垂直である成長始端凹部APb、好ましくは、その両側面（両側壁）がテーパ状である成長始端凹部APaであるが、図10に示すように、側面が曲面状である成長始端凹部APcであってもよい。この図10に示す成長始端凹部APcは、その両側面が外方向に凸の球面形状であって、断面形状がいわゆる果実のリンゴの断面形状のような形状となっている。このような形状の成長始端凹部APcは、広表面化工程において、例えば、シリコンのエッチングに適したガス、例えば、 SF_6 を用いたICPドライエッチングを行うことによって形成することができる。また例えば、成長始端凹部APcは、広表面化工程において、硝酸とフッ酸との混合溶液による等方性ウエットエッチングを行うことによって形成することができる。このような形状の成長始端凹部APcを形成することによってもシリコン基板30が露出する面積がより広くなる結果、電鍍工程における通電面積がより広くなり、各スリット溝SDにおける金属の成長速度のばらつきが低減される。この結果、本実施形態における金属格子DGの第2製造方法は、電鍍法によって各スリット溝SDにおける金属の成長長の略均一な金属格子DGを製造することができる。

10

【0135】

なお、上述の製造方法では、レジスト層33は、シリコン酸化膜33a、金属酸化膜33bまたは酸化可能な金属膜33cであったが、これらに代え、感光性樹脂層33dがレジスト層33として用いられてもよい。

【0136】

20

図11および図12は、実施形態における金属格子の他の製造方法を説明するための図である。

【0137】

本実施形態の金属格子DGを製造するために、まず、シリコン基板30が用意される（図11（A））。好ましくは、シリコン基板30は、多数キャリアが電子であるn型シリコンである。

【0138】

次に、シリコン基板30の主面上にレジスト層33として感光性樹脂層（フォトリソレジスト層）33dが形成され（レジスト層形成工程、図11（B））、この感光性樹脂層33dをパターンニングして前記パターンニングした部分の感光性樹脂層33dが除去される（パターンニング工程、図11（C）、図12（A））。そして、感光性樹脂層33dは、後工程のエッチング工程および除去広表面積化工程の後に残留する厚みで形成される。

30

【0139】

より具体的には、シリコン基板30上に感光性樹脂層33dが例えばスピコート等によって形成される（図11（B））。この感光性樹脂層33dは、後工程のエッチング工程のエッチング処理および除去広表面積化工程の除去処理に対しシリコン基板30の板状部分32（壁部32、第2シリコン部分12a）を保護する保護膜として機能する所定の膜厚、例えば約 $2\mu m$ で形成される。ここで、感光性樹脂層33dは、リソグラフィーにおいて使用され、光（可視光だけでなく紫外線等も含む）や電子線等によって溶解性等の物性が変化する材料である。なお、これに限定されるものではなく、例えば、感光性樹脂層33dに代え、電子線露光用のレジストであってもよい。続いて、フォトリソグラフィー工程として、リソグラフィー法によって感光性樹脂層33dがパターンニングされ（図11（C））、このパターンニングした部分の感光性樹脂層33dが除去される（図12（A））。より具体的には、感光性樹脂層33dにリソグラフィーマスク41を押し当てて、感光性樹脂層33dにリソグラフィーマスク41を介して紫外線42が照射され、感光性樹脂層33dがパターン露光され、現像される（図11（C））。そして、露光されなかった部分（あるいは露光された部分）の感光性樹脂層33dが除去される（図12（A））。

40

【0140】

そして、次に、所定のエッチング法によって感光性樹脂層33dを除去した部分に対応

50

するシリコン基板 30 が、前記法線方向 D_z に第 1 の所定の深さ H までエッチングされる。このシリコン基板 30 のエッチングの際に、図 3 (B) を用いて説明した上述と同様に、さらに、前記パターニング工程後に残留しているレジスト層 33 d の下部内側におけるシリコン基板 30 もエッチングされる。これによってレジスト層 33 d の開口部分の幅 W_A よりも広い幅 W_S を持つスリット溝 S_D が形成される (図 12 (B)、エッチング工程)。より具体的には、パターニングされた感光性樹脂層 33 d をマスクとして、シリコン基板 30 における表面から第 1 の所定の深さ H まで、上述と同様のエッチング条件で、ボッシュプロセスの ICP ドライエッチングでシリコン基板 30 がエッチングされる。なお、このドライエッチングによって感光性樹脂層 33 d は、目減りするが、後工程の除去広表面積化工程に対しシリコン基板 30 の板状部分 32 (第 2 シリコン部分 12 a) を保護する保護膜として機能する所定の膜厚で残留する。例えば、上述の例では、感光性樹脂層 33 d は、約 2 μm から約 1 μm へ目減りし、約 1 μm 残留する。

10

【0141】

次に、シリコン基板 30 におけるスリット溝 S_D を形成した主面側の表面全体に、陽極酸化法によって、電鍍工程の電鍍法に対し絶縁性を有するように所定の厚さの絶縁層 34 が形成される (図 12 (C)、絶縁層形成工程)。以下、上述した、除去工程あるいは除去広表面積化工程が行われ、電鍍工程が行われる。ここで、このドライエッチングによって感光性樹脂層 33 d もエッチングされるが、この除去工程あるいは除去広表面積化工程後に残留する十分な厚さを感光性樹脂層 33 d が形成されているため、このドライエッチングも感光性樹脂層 33 d は、残留する。例えば、上述の例では、1 μm から 700 nm の厚さになる。

20

【0142】

このような各製造工程を経ることによって、上述と同様に、図 1 に示す構成の金属格子 D_G が製造される。

【0143】

また、上述の実施形態では、回折格子 D_G は、一次元周期構造であったが、これに限定されるものではない。回折格子 D_G は、例えば、二次元周期構造の回折格子であってもよい。例えば、二次元周期構造の回折格子 D_G は、回折部材となるドットが線形独立な 2 方向に所定の間隔を空けて等間隔に配設されて構成される。このような二次元周期構造の回折格子は、平面に高アスペクト比の穴を二次元周期で空け、上述と同様に、その穴を金属で埋める、あるいは、平面に高アスペクト比の円柱を二次元周期で立設させ、上述と同様に、その周りを金属で埋めることによって形成することができる。

30

【0144】

(タルボ干渉計およびタルボ・ロー干渉計)

上記実施形態の金属格子 D_G は、高アスペクト比で金属部分を形成することができるので、X 線用のタルボ干渉計およびタルボ・ロー干渉計に好適に用いることができる。この金属格子 D_G を用いた X 線用タルボ干渉計および X 線用タルボ・ロー干渉計について説明する。

【0145】

図 13 は、実施形態における X 線用タルボ干渉計の構成を示す斜視図である。図 14 は、実施形態における X 線用タルボ・ロー干渉計の構成を示す上面図である。

40

【0146】

実施形態の X 線用タルボ干渉計 100 A は、図 13 に示すように、所定の波長の X 線を放射する X 線源 101 と、X 線源 101 から照射される X 線を回折する位相型の第 1 回折格子 102 と、第 1 回折格子 102 により回折された X 線を回折することにより画像コントラストを形成する振幅型の第 2 回折格子 103 とを備え、第 1 および第 2 回折格子 102、103 が X 線タルボ干渉計を構成する条件に設定される。そして、第 2 回折格子 103 により画像コントラストの生じた X 線は、例えば、X 線を検出する X 線画像検出器 105 によって検出される。そして、この X 線用タルボ干渉計 100 A では、第 1 回折格子 102 および第 2 回折格子 103 の少なくとも一方は、前記金属格子 D_G である。

50

【 0 1 4 7 】

タルボ干渉計 1 0 0 A を構成する前記条件は、次の式 1 および式 2 によって表される。
式 2 は、第 1 回折格子 1 0 2 が位相型回折格子であることを前提としている。

$$l = \frac{a}{L + Z_1 + Z_2} \cdots (\text{式 1})$$

$$Z_1 = (m + 1/2) \times (d^2 / \lambda) \cdots (\text{式 2})$$

ここで、 l は、可干渉距離であり、 λ は、X 線の波長（通常は中心波長）であり、 a は、回折格子の回折部材にほぼ直交する方向における X 線源 1 0 1 の開口径であり、 L は、X 線源 1 0 1 から第 1 回折格子 1 0 2 までの距離であり、 Z_1 は、第 1 回折格子 1 0 2 から第 2 回折格子 1 0 3 までの距離であり、 Z_2 は、第 2 回折格子 1 0 3 から X 線画像検出器 1 0 5 までの距離であり、 m は、整数であり、 d は、回折部材の周期（回折格子の周期、格子定数、隣接する回折部材の中心間距離、前記ピッチ P ）である。

10

【 0 1 4 8 】

このような構成の X 線用タルボ干渉計 1 0 0 A では、X 線源 1 0 1 から第 1 回折格子 1 0 2 に向けて X 線が照射される。この照射された X 線は、第 1 回折格子 1 0 2 でタルボ効果を生じ、タルボ像を形成する。このタルボ像が第 2 回折格子 1 0 3 で作用を受け、モアレ縞の画像コントラストを形成する。そして、この画像コントラストが X 線画像検出器 1 0 5 で検出される。

【 0 1 4 9 】

タルボ効果とは、回折格子に光が入射されると、或る距離に前記回折格子と同じ像（前記回折格子の自己像）が形成されることをいい、この或る距離をタルボ距離 L といい、この自己像をタルボ像という。タルボ距離 L は、回折格子が位相型回折格子の場合では、上記式 2 に表される Z_1 となる（ $L = Z_1$ ）。タルボ像は、 L の奇数倍（ $= (2m + 1)L$ 、 m は、整数）では、反転像が現れ、 L の偶数倍（ $= 2mL$ ）では、正像が現れる。

20

【 0 1 5 0 】

ここで、X 線源 1 0 1 と第 1 回折格子 1 0 2 との間に被検体 S が配置されると、前記モアレ縞は、被検体 S によって変調を受け、この変調量が被検体 S による屈折効果によって X 線が曲げられた角度に比例する。このため、モアレ縞を解析することによって被検体 S およびその内部の構造が検出される。

【 0 1 5 1 】

このような図 1 3 に示す構成のタルボ干渉計 1 0 0 A では、X 線源 1 0 1 は、単一の点光源であり、このような単一の点光源は、単一のスリット（単スリット）を形成した単スリット板をさらに備えることで構成することができ、X 線源 1 0 1 から放射された X 線は、前記単スリット板の前記単スリットを通過して被写体 S を介して第 1 回折格子 1 0 2 に向けて放射される。前記スリットは、一方向に延びる細長い矩形の開口である。

30

【 0 1 5 2 】

一方、タルボ・ロー干渉計 1 0 0 B は、図 1 4 に示すように、X 線源 1 0 1 と、マルチスリット板 1 0 4 と、第 1 回折格子 1 0 2 と、第 2 回折格子 1 0 3 とを備えて構成される。すなわち、タルボ・ロー干渉計 1 0 0 B は、図 1 4 に示すタルボ干渉計 1 0 0 A に加えて、X 線源 1 0 1 の X 線放射側に、複数のスリットを並列に形成したマルチスリット板 1 0 4 をさらに備えて構成される。

40

【 0 1 5 3 】

このマルチスリット板 1 0 4 は、上述した実施形態における金属格子 DG の製造方法によって製造された格子であってよい。マルチスリット板 1 0 4 を、上述した実施形態における金属格子 DG の製造方法によって製造することによって、X 線をスリット（前記複数の第 2 シリコン部分 1 2 a）によって透過させるとともにより確実に前記複数の金属部分 1 2 b によって遮断することができるので、X 線の透過と非透過とをより明確に区別することができるから、マルチスリット板 1 0 4 は、X 線源 1 0 1 から放射された X 線を、より確実にマルチ光源とすることができる。

【 0 1 5 4 】

そして、タルボ・ロー干渉計 1 0 0 B とすることによって、タルボ干渉計 1 0 0 A より

50

も、被写体 S を介して第 1 回折格子 102 に向けて放射される X 線量が増加するので、より良好なモアレ縞が得られる。

【0155】

このようなタルボ干渉計 100A やタルボ・ロー干渉計 100B に用いられる第 1 回折格子 102、第 2 回折格子 103 およびマルチスリット板 104 の一例を挙げると、諸元は、次の通りである。なお、これらの例では、第 2 シリコン部分 12a と金属部分 12b とは、同幅に形成され、金属部分 12b は、金によって形成される。

【0156】

一例として、X 線源 101 またはマルチスリット板 104 から第 1 回折格子 102 までの距離 R1 が 2 m であって、X 線源 101 またはマルチスリット板 104 から第 1 回折格子 102 までの距離 R2 が 2.5 m である場合には、第 1 回折格子 102 は、そのピッチ P が 5 μ m であり、その金属部分 12b の厚さが 3 μ m であり、第 2 回折格子 103 は、そのピッチ P が 6 μ m であり、その金属部分 12b の厚さが 100 μ m であり（アスペクト比 = 100 / 3）、そして、マルチスリット板 104 は、そのピッチ P が 30 μ m であり、その金属部分 12b の厚さが 100 μ m である。

【0157】

また、他の一例として、X 線源 101 またはマルチスリット板 104 から第 1 回折格子 102 までの距離 R1 が 1.8 m であって、X 線源 101 またはマルチスリット板 104 から第 1 回折格子 102 までの距離 R2 が 2.5 m である場合には、第 1 回折格子 102 は、そのピッチ P が 7 μ m であり、その金属部分 12b の厚さが 3 μ m であり、第 2 回折格子 103 は、そのピッチ P が 10 μ m であり、その金属部分 12b の厚さが 100 μ m であり（アスペクト比 = 100 / 5）、そして、マルチスリット板 104 は、そのピッチ P が 20 μ m であり、その金属部分 12b の厚さが 100 μ m である。

【0158】

（X 線撮像装置）

前記金属格子 DG は、種々の光学装置に利用することができるが、高アスペクト比で金属部分 12b を形成することができるので、例えば、X 線撮像装置に好適に用いることができる。特に、X 線タルボ干渉計を用いた X 線撮像装置は、X 線を波として扱い、被写体を通過することによって生じる X 線の位相シフトを検出することによって、被写体の透過画像を得る位相コントラスト法の一つであり、被写体による X 線吸収の大小をコントラストとした画像を得る吸収コントラスト法に較べて、約 1000 倍の感度改善が見込まれ、それによって X 線照射量が例えば 1 / 100 ~ 1 / 1000 に軽減可能となるという利点がある。本実施形態では、前記回折格子 DG を用いた X 線タルボ干渉計を備えた X 線撮像装置について説明する。

【0159】

図 15 は、実施形態における X 線撮像装置の構成を示す説明図である。図 15 において、X 線撮像装置 200 は、X 線撮像部 201 と、第 2 回折格子 202 と、第 1 回折格子 203 と、X 線源 204 とを備え、さらに、本実施形態では、X 線源 204 に電源を供給する X 線電源部 205 と、X 線撮像部 201 の撮像動作を制御するカメラ制御部 206 と、本 X 線撮像装置 200 の全体動作を制御する処理部 207 と、X 線電源部 205 の給電動作を制御することによって X 線源 204 における X 線の放射動作を制御する X 線制御部 208 とを備えて構成される。

【0160】

X 線源 204 は、X 線電源部 205 から給電されることによって、X 線を放射し、第 1 回折格子 203 へ向けて X 線を照射する装置である。X 線源 204 は、例えば、X 線電源部 205 から供給された高電圧が陰極と陽極との間に印加され、陰極のフィラメントから放出された電子が陽極に衝突することによって X 線を放射する装置である。

【0161】

第 1 回折格子 203 は、X 線源 204 から放射された X 線によってタルボ効果を生じる透過型の回折格子である。第 1 回折格子 203 は、例えば、上述した実施形態における金

10

20

30

40

50

属格子 D G の製造方法によって製造された回折格子である。第 1 回折格子 2 0 3 は、タルボ効果を生じる条件を満たすように構成されており、X 線源 2 0 4 から放射された X 線の波長よりも十分に粗い格子、例えば、格子定数（回折格子の周期） d が当該 X 線の波長の約 2 0 以上である位相型回折格子である。なお、第 1 回折格子 2 0 3 は、このような振幅型回折格子であってもよい。

【0162】

第 2 回折格子 2 0 2 は、第 1 回折格子 2 0 3 から略タルボ距離 L 離れた位置に配置され、第 1 回折格子 2 0 3 によって回折された X 線を回折する透過型の振幅型回折格子である。この第 2 回折格子 2 0 2 も、第 1 回折格子 2 0 3 と同様に、例えば、上述した実施形態における金属格子 D G の製造方法によって製造された回折格子である。

10

【0163】

これら第 1 および第 2 回折格子 2 0 3、2 0 2 は、上述の式 1 および式 2 によって表されるタルボ干渉計を構成する条件に設定されている。

【0164】

X 線撮像部 2 0 1 は、第 2 回折格子 2 0 2 によって回折された X 線の像を撮像する装置である。X 線撮像部 2 0 1 は、例えば、X 線のエネルギーを吸収して蛍光を発するシンチレータを含む薄膜層が受光面上に形成された二次元イメージセンサを備えるフラットパネルディテクタ（FPD）や、入射フォトンが光電面で電子に変換し、この電子をマイクロチャネルプレートで増倍し、この増倍された電子群を蛍光体に衝突させて発光させるイメージインテンシファイア部と、イメージインテンシファイア部の出力光を撮像する二次元イメージセンサとを備えるイメージインテンシファイアカメラなどである。

20

【0165】

処理部 2 0 7 は、X 線撮像装置 2 0 0 の各部を制御することによって X 線撮像装置 2 0 0 全体の動作を制御する装置であり、例えば、マイクロプロセッサおよびその周辺回路を備えて構成され、機能的に、画像処理部 2 7 1 およびシステム制御部 2 7 2 を備えている。

【0166】

システム制御部 2 7 2 は、X 線制御部 2 0 8 との間で制御信号を送受信することによって X 線電源部 2 0 5 を介して X 線源 2 0 4 における X 線の放射動作を制御すると共に、カメラ制御部 2 0 6 との間で制御信号を送受信することによって X 線撮像部 2 0 1 の撮像動作を制御する。システム制御部 2 7 2 の制御によって、X 線が被写体 S に向けて照射され、これによって生じた像が X 線撮像部 2 0 1 によって撮像され、画像信号がカメラ制御部 2 0 6 を介して処理部 2 0 7 に入力される。

30

【0167】

画像処理部 2 7 1 は、X 線撮像部 2 0 1 によって生成された画像信号を処理し、被写体 S の画像を生成する。

【0168】

次に、本実施形態の X 線撮像装置の動作について説明する。被写体 S が例えば X 線源 2 0 4 を内部（背面）に備える撮影台に載置されることによって、被写体 S が X 線源 2 0 4 と第 1 回折格子 2 0 3 との間に配置され、X 線撮像装置 2 0 0 のユーザ（オペレータ）によって図略の操作部から被写体 S の撮像が指示されると、処理部 2 0 7 のシステム制御部 2 7 2 は、被写体 S に向けて X を照射すべく X 線制御部 2 0 8 に制御信号を出力する。この制御信号によって X 線制御部 2 0 8 は、X 線電源部 2 0 5 に X 線源 2 0 4 へ給電させ、X 線源 2 0 4 は、X 線を放射して被写体 S に向けて X 線を照射する。

40

【0169】

照射された X 線は、被写体 S を介して第 1 回折格子 2 0 3 を通過し、第 1 回折格子 2 0 3 によって回折され、タルボ距離 L （ $= Z_1$ ）離れた位置に第 1 回折格子 2 0 3 の自己像であるタルボ像 T が形成される。

【0170】

この形成された X 線のタルボ像 T は、第 2 回折格子 2 0 2 によって回折され、モアレを

50

生じてモアレ縞の像が形成される。このモアレ縞の像は、システム制御部 272 によって例えば露光時間などが制御された X 線撮像部 201 によって撮像される。

【0171】

X 線撮像部 201 は、モアレ縞の像の画像信号をカメラ制御部 206 を介して処理部 207 へ出力する。この画像信号は、処理部 207 の画像処理部 271 によって処理される。

【0172】

ここで、被写体 S が X 線源 204 と第 1 回折格子 203 との間に配置されているので、被写体 S を通過した X 線には、被写体 S を通過しない X 線に対し位相がずれる。このため、第 1 回折格子 203 に入射した X 線には、その波面に歪みが含まれ、タルボ像 T には、それに応じた変形が生じている。このため、タルボ像 T と第 2 回折格子 202 との重ね合わせによって生じた像のモアレ縞は、被写体 S によって変調を受けており、この変調量が被写体 S による屈折効果によって X 線が曲げられた角度に比例する。したがって、モアレ縞を解析することによって被写体 S およびその内部の構造を検出することができる。また、被写体 S を複数の角度から撮像することによって X 線位相 CT (computed tomography) により被写体 S の断層画像が形成可能である。

10

【0173】

そして、本実施形態の第 2 回折格子 202 では、高アスペクト比の金属部分 12b を備える上述した実施形態における金属格子 DG であるので、良好なモアレ縞が得られ、高精度な被写体 S の画像が得られる。

20

【0174】

また、金属格子 DG がボッシュプロセスによってシリコン基板 30 の板状部分 32 (第 2 シリコン部分 12a) がドライエッチングされるので、スリット溝 SD の側面がより平坦となり、高精度に第 2 回折格子 202 を形成することができる。このため、より良好なモアレ縞が得られ、より高精度な被写体 S の画像が得られる。

【0175】

なお、上述の X 線撮像装置 200 は、X 線源 204、第 1 回折格子 203 および第 2 回折格子 202 によってタルボ干渉計を構成したが、X 線源 204 の X 線放射側にマルチスリットとしての上述した実施形態における金属格子 DG をさらに配置することで、タルボ・ロー干渉計を構成してもよい。このようなタルボ・ロー干渉計とすることで、単スリットの場合よりも被写体 S に照射される X 線量を増加することができ、より良好なモアレ縞が得られ、より高精度な被写体 S の画像が得られる。

30

【0176】

また、上述の X 線撮像装置 200 では、X 線源 204 と第 1 回折格子 203 との間に被写体 S が配置されたが、第 1 回折格子 203 と第 2 回折格子 202 との間に被写体 S が配置されてもよい。

【0177】

また、上述の X 線撮像装置 200 では、X 線の像が X 線撮像部 201 で撮像され、画像の電子データが得られたが、X 線フィルムによって撮像されてもよい。

【0178】

本発明を表現するために、上述において図面を参照しながら実施形態を通して本発明を適切且十分に説明したが、当業者であれば上述の実施形態を変更および/または改良することは容易に為し得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態または改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態または当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

40

【符号の説明】

【0179】

DG 金属格子

SD スリット溝

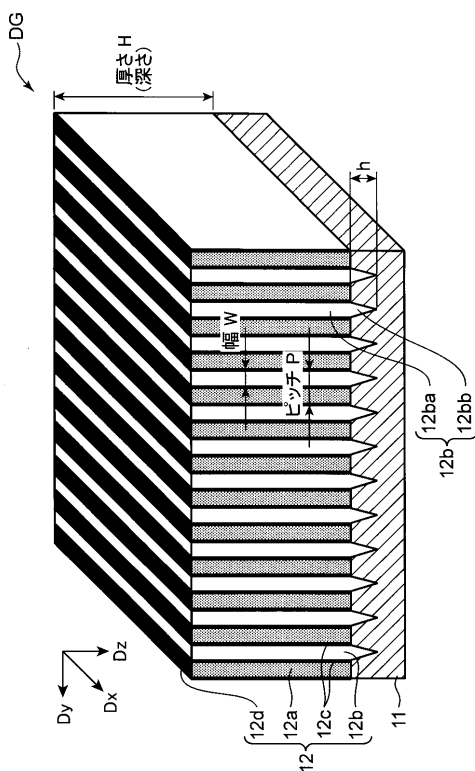
50

- A P、A P a、A P b、A P c 成長始端凹部
 1 1 第 1 シリコン部分
 1 2 格子
 1 2 a 第 2 シリコン部分
 1 2 b 金属部分
 1 2 c 第 1 絶縁層
 1 2 d 第 2 絶縁層
 1 2 b a 格子部分
 1 2 b b 成長始端部分
 3 0 シリコン基板
 3 1 シリコン基板の基部
 3 2 シリコン基板の壁部
 3 3、3 3 a、3 3 b、3 3 c、3 3 d レジスト層
 3 4、3 4 a、3 4 b 絶縁層
 1 0 0 A X 線用タルボ干渉計
 1 0 0 B X 線用タルボ・ロー干渉計
 1 0 2、2 0 3 第 1 回折格子
 1 0 3、2 0 2 第 2 回折格子
 1 0 4 マルチスリット板
 2 0 0 X 線撮像装置

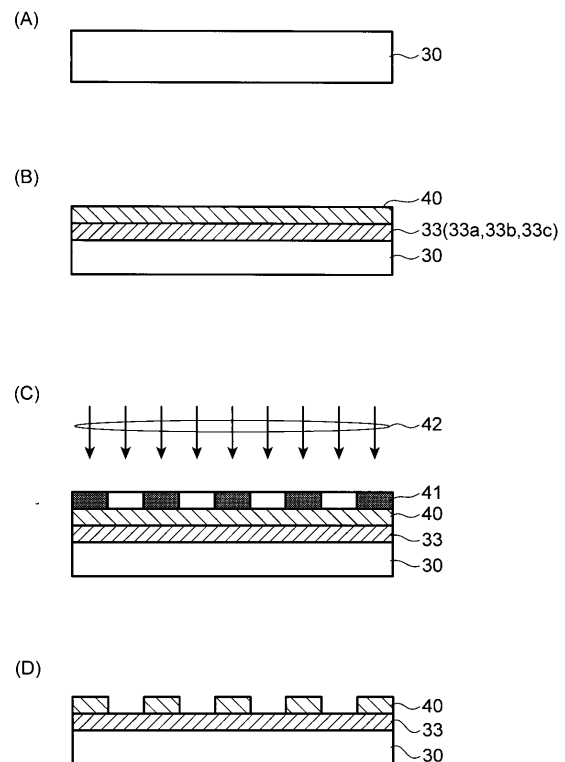
10

20

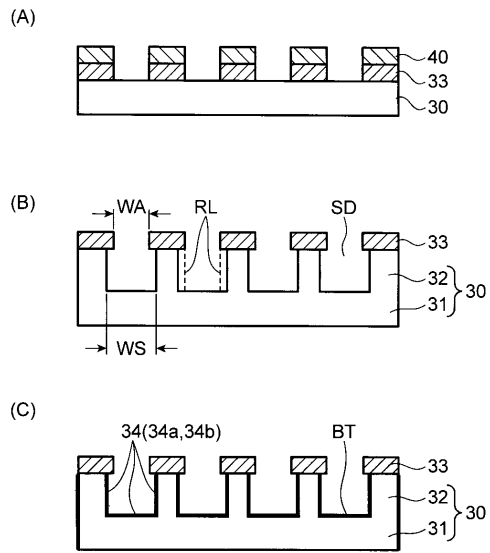
【図 1】



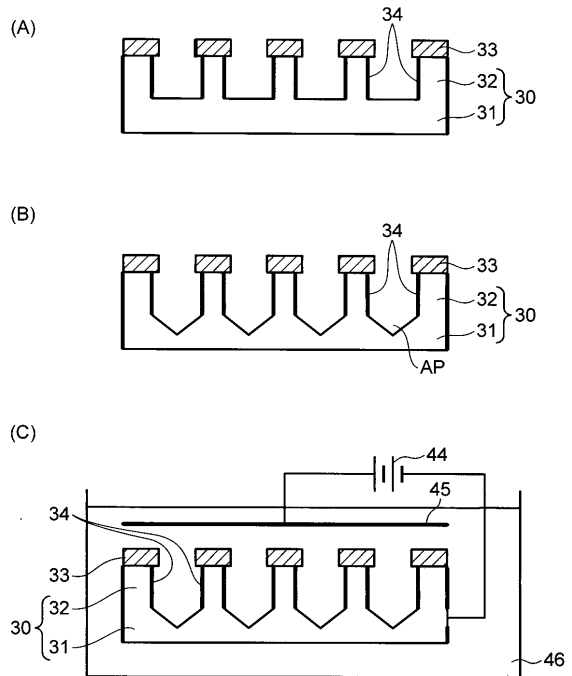
【図 2】



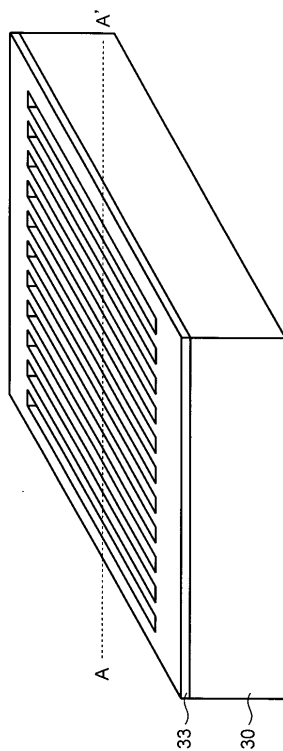
【図 3】



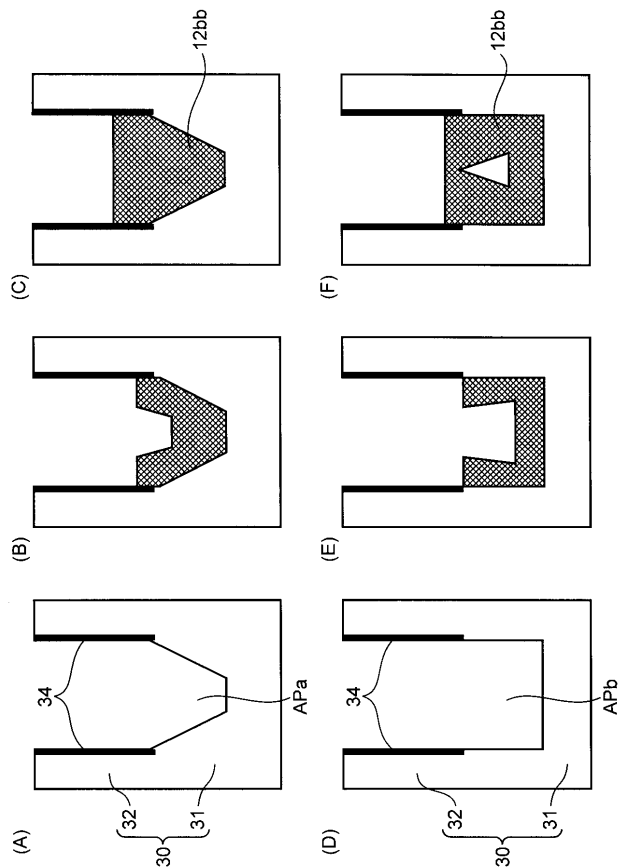
【図 4】



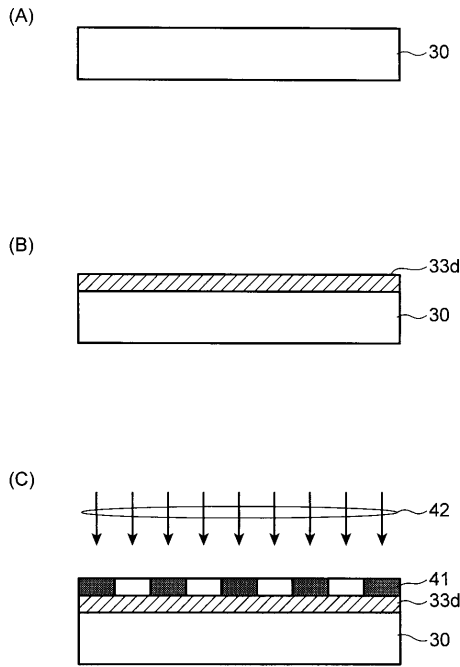
【図 5】



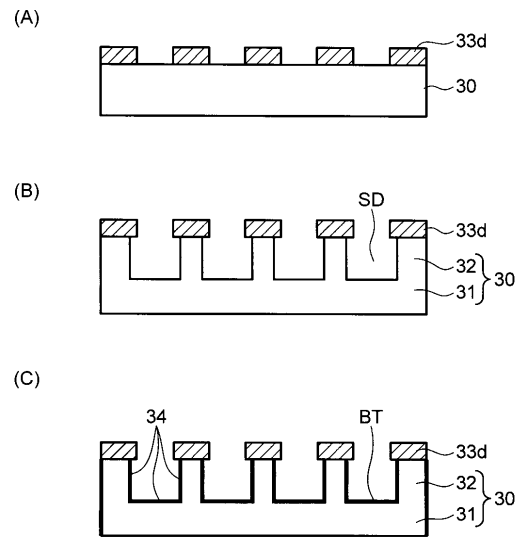
【図 9】



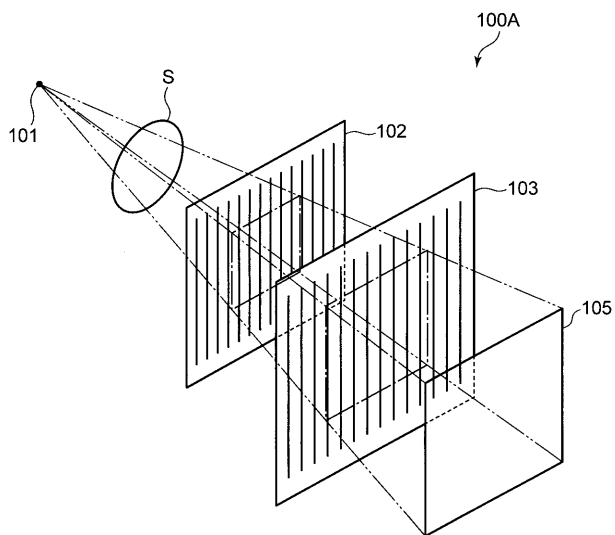
【図 1 1】



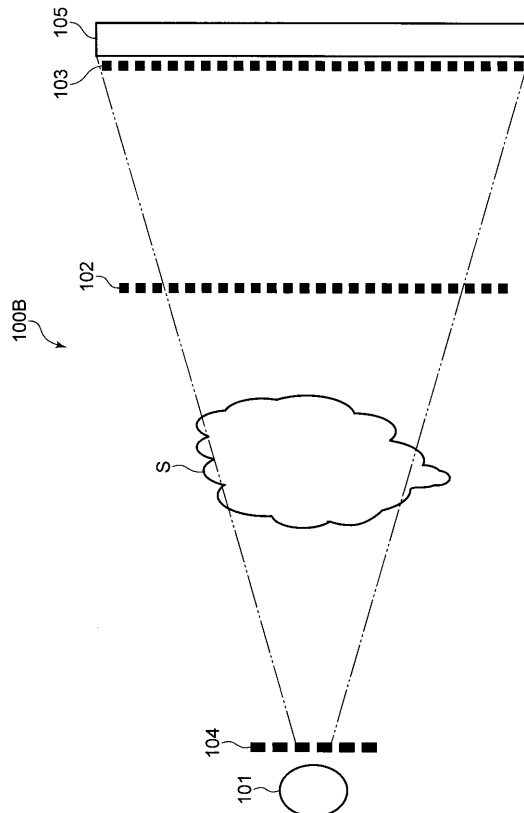
【図 1 2】



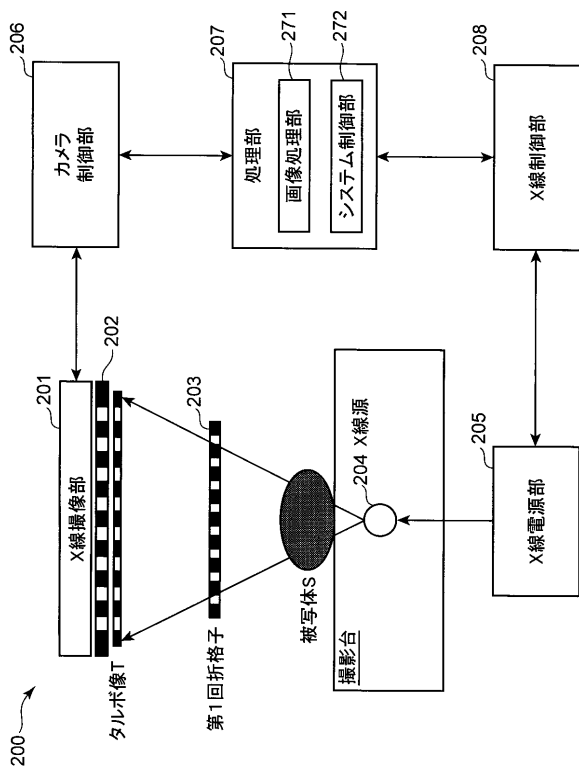
【図 1 3】



【図 1 4】



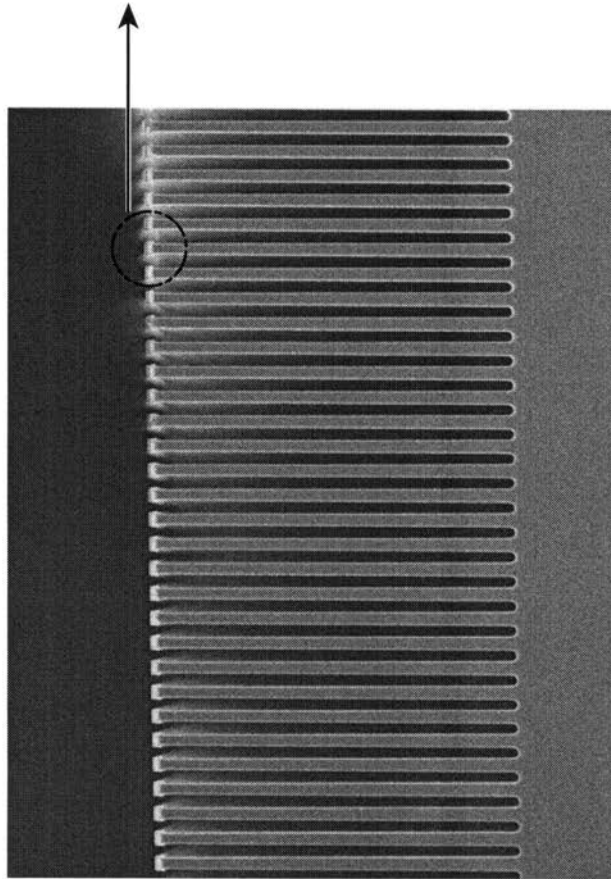
【図 15】



【図 6】

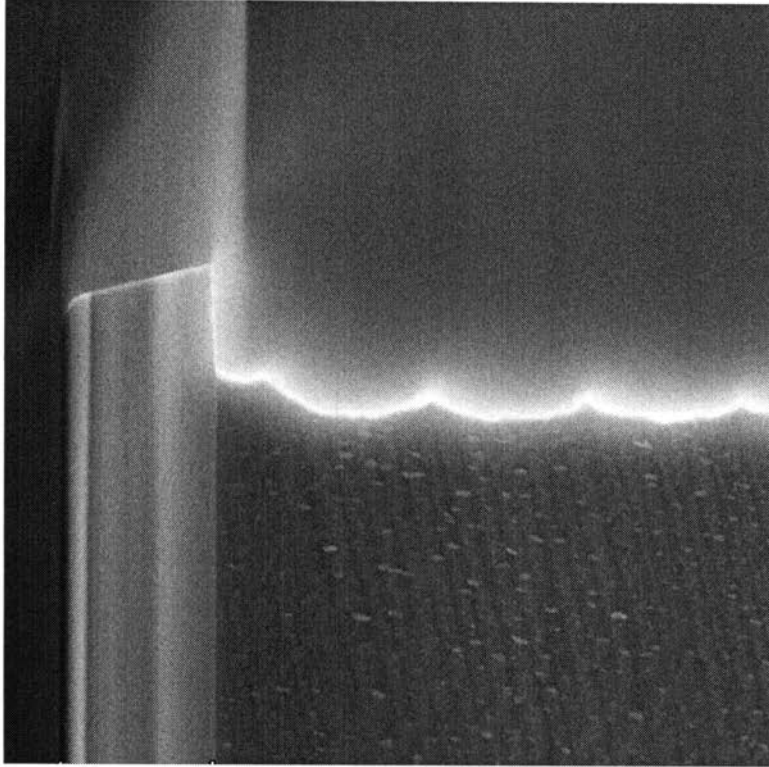
(A)

底形状加工後のシリコン形状



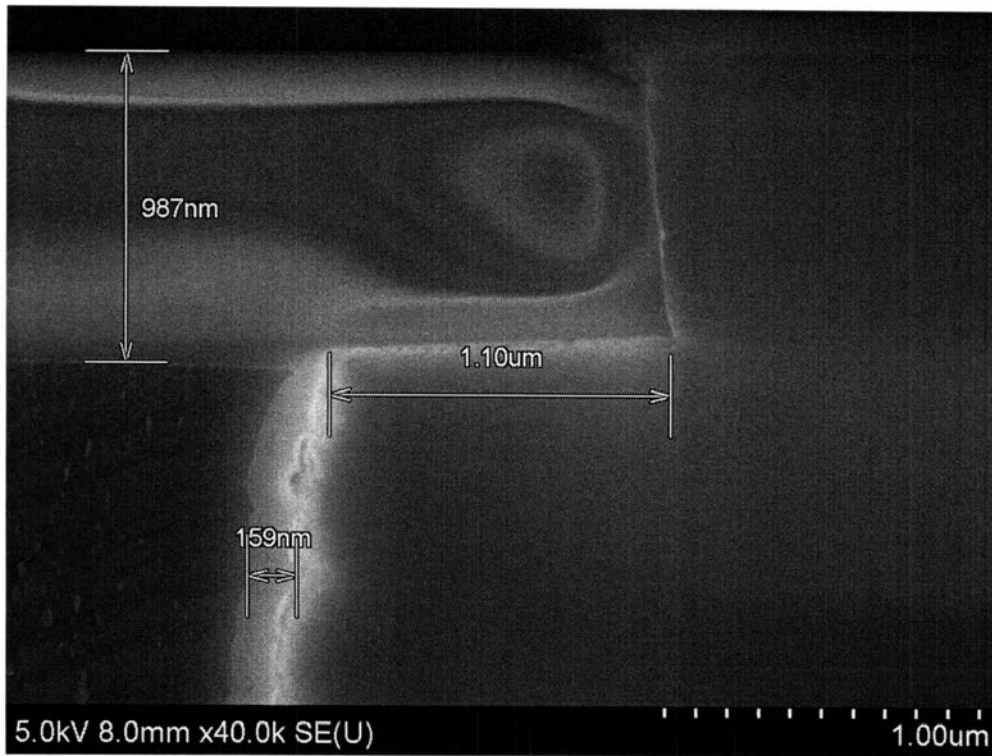
(B)

一部拡大図

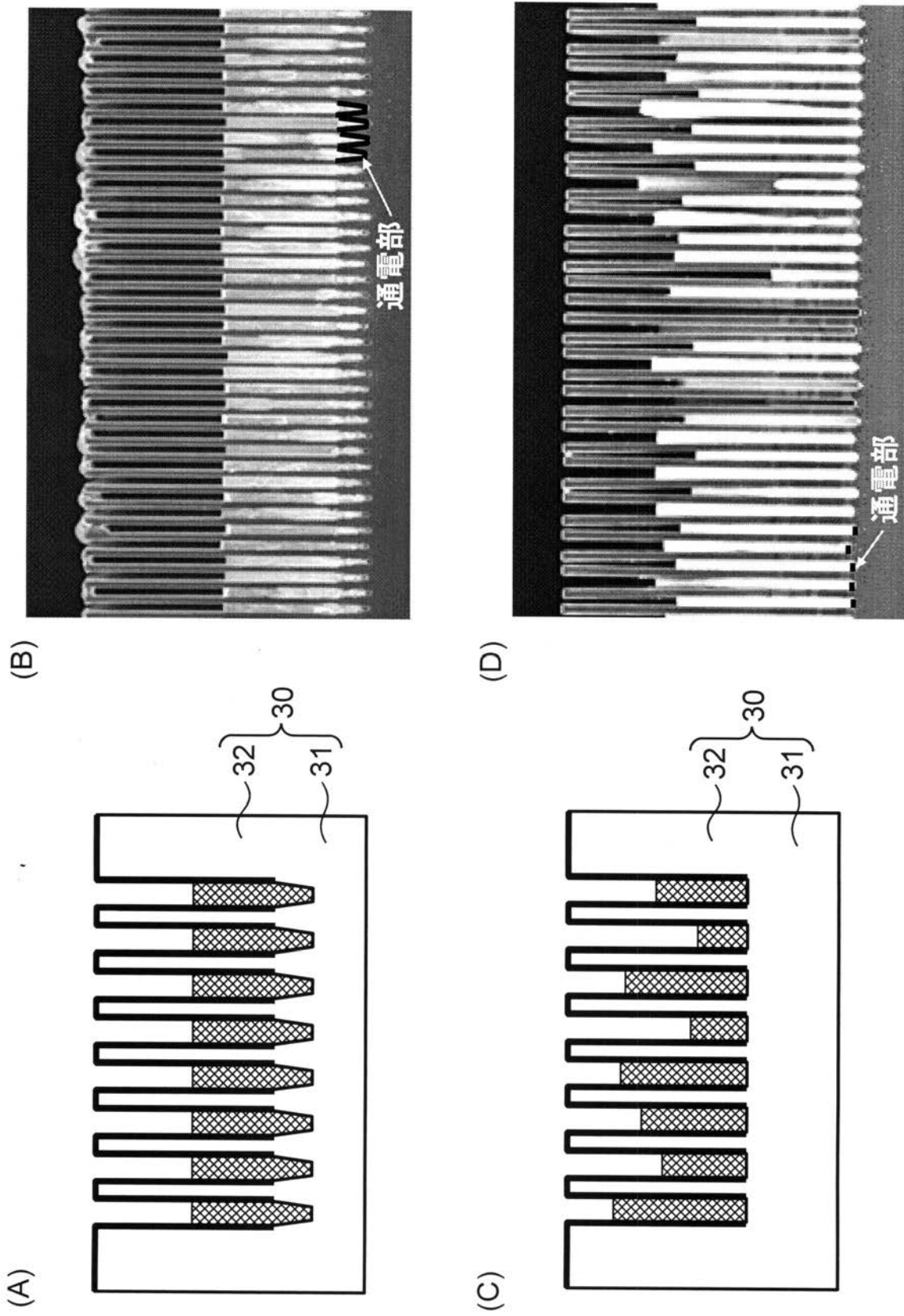


【図 7】

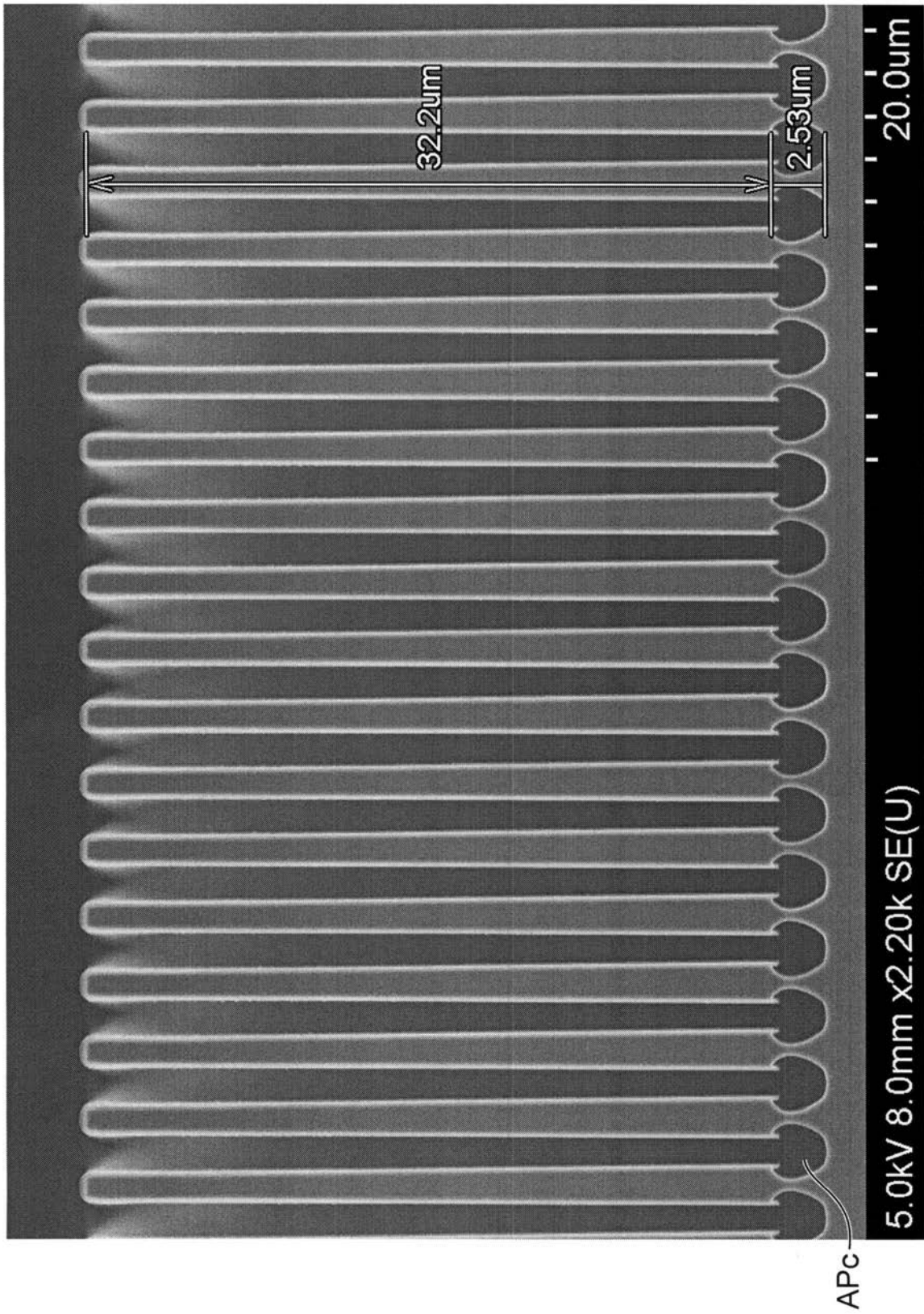
底部酸化膜除去後の底部の形状



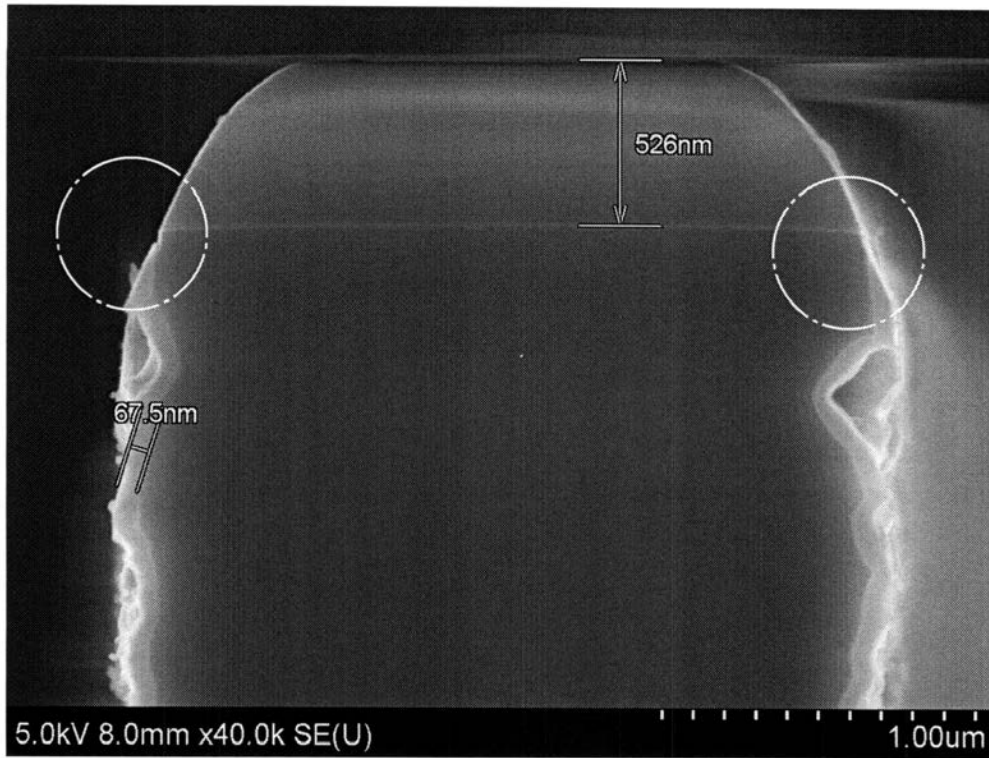
【図 8】



【図 10】

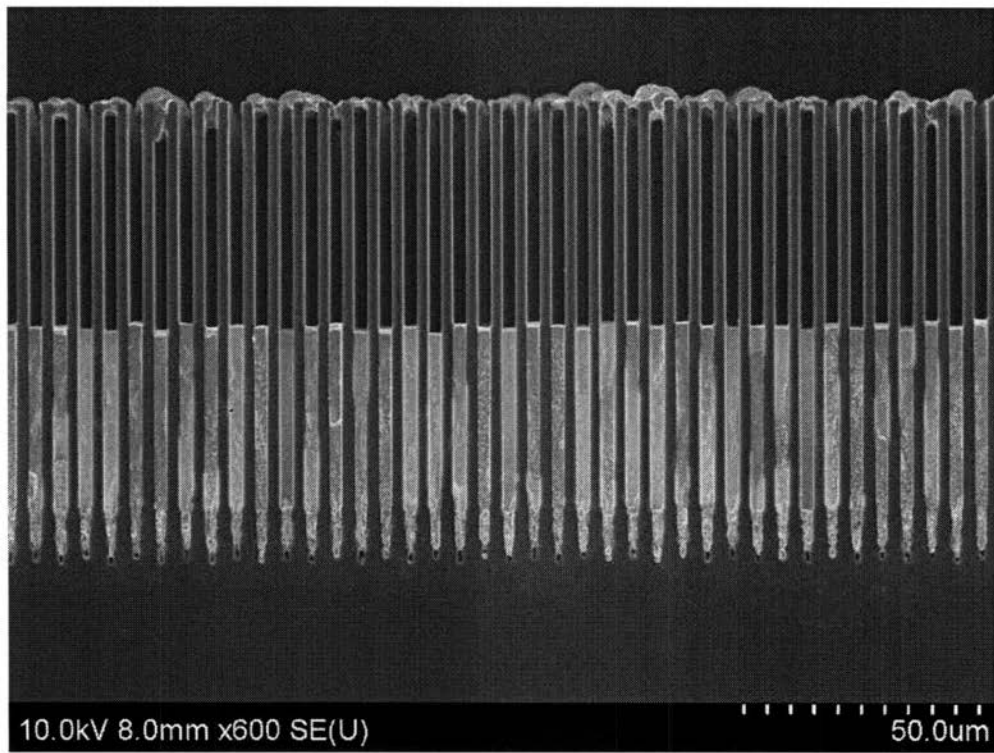


【図 16】

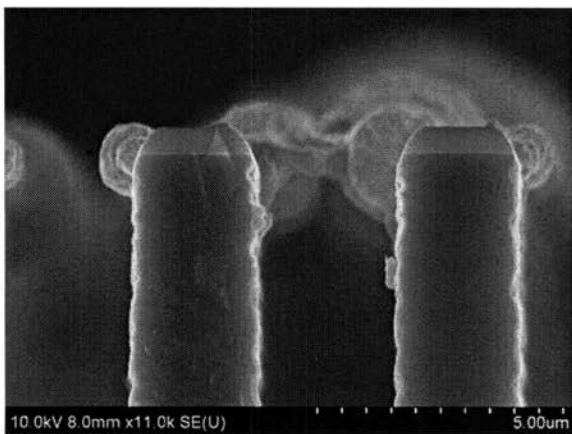


【図 17】

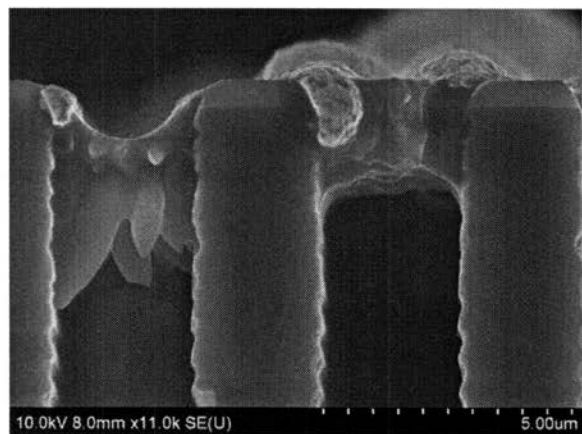
(A)



(B)



(C)



(51) Int.Cl.

テーマコード（参考）

C 2 5 D 1/10

F ターム(参考) 2H249 AA03 AA13 AA33 AA37 AA42 AA46 AA50 AA58 AA65
4C093 AA07 AA14 EB22