

(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2019-211738

(P2019-211738A)

(43) 公開日 令和1年12月12日(2019.12.12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
GO3F 1/22 (2012.01)		GO3F	1/22	2G188
GO1T 7/00 (2006.01)		GO1T	7/00	B 2H195

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2018-110659 (P2018-110659)	(71) 出願人	396026710 株式会社オプトニクス精密 栃木県足利市富士見町26
(22) 出願日	平成30年6月8日(2018.6.8)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	絹田 精鎮 栃木県足利市富士見町26 株式会社オプトニクス精密内
		(72) 発明者	小林 将士 栃木県足利市富士見町26 株式会社オプトニクス精密内

最終頁に続く

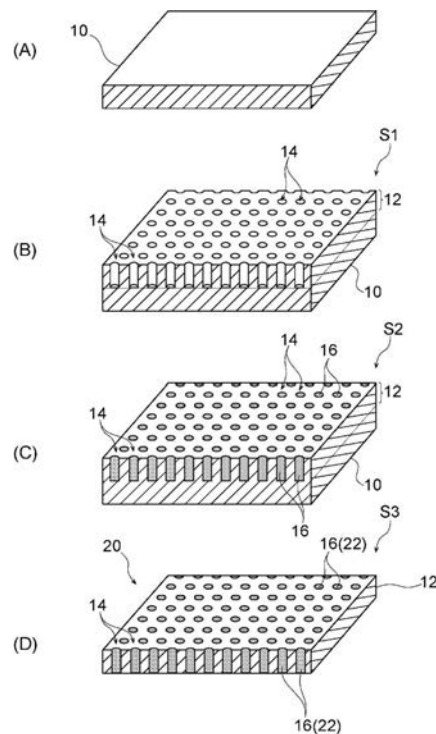
(54) 【発明の名称】 X線マスク及びX線マスクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】陽極酸化により形成されるナノホールを利用し、ナノメートルオーダーのX線吸収部を有するX線マスクを得る。

【解決手段】X線マスク20は、基板10を陽極酸化して基板10の表面にナノホール14を形成した酸化膜12と、酸化膜12のナノホール14に充填されたX線不透過材料16と、を有する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板を陽極酸化して前記基板の表面にナノホールを形成した酸化膜と、前記酸化膜の前記ナノホールに充填された X 線不透過材料と、を有する X 線マスク。

【請求項 2】

基板を陽極酸化して、ナノホールを有する酸化膜を前記基板の表面に形成する陽極酸化工程と、前記酸化膜の前記ナノホールに X 線不透過材料を充填する充填工程と、を有する X 線マスクの製造方法。

10

【請求項 3】

前記充填工程の後に、前記基板を除去する除去工程を有する請求項 2 に記載の X 線マスクの製造方法。

【請求項 4】

前記充填工程では、前記 X 線不透過材料を含むコロイド溶液の前記ナノホールへの充填と前記コロイド溶液の液体の乾燥を繰り返すことにより、前記 X 線不透過材料を前記ナノホールに段階的に充填する請求項 2 又は請求項 3 に記載の X 線マスクの製造方法。

【請求項 5】

前記充填工程では、電鍍により、前記 X 線不透過材料を前記ナノホールに充填する請求項 2 又は請求項 3 に記載の X 線マスクの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、X 線マスク及び X 線マスクの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

基板上に設けられた陽極酸化アルミナ膜のナノホールに半導体又は金属を埋め込む技術が開示されている（特許文献 1 参照）。

また、陽極酸化法を用いて X 線用金属格子を製造する技術が開示されている（特許文献 2 参照）。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特許第 4 6 3 1 0 4 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 6 - 1 4 8 5 4 4 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、上記した特許文献 1 では、ナノホールに半導体を埋め込んで発光素子を得たり、ナノホールに V、Cr、Co、Ni 等を含む金属を埋め込んで磁気記録媒体を得たりする内容となっている。

40

【0005】

また、上記した特許文献 2 では、X 線リソグラフィー（LIGA 方式）により金属基板の上にパターンニングをして形成されたレジストの開口部から、金属基板を陽極酸化することにより金属基板にマイクロメートルオーダーの複数の穴を形成し、この穴に X 線吸収部を埋めて X 線用金属格子を製造するものであって、X 線マスクの製造ではない。尚、X 線リソグラフィー（LIGA 方式）には、X 線吸収部を有する X 線マスクが用いられ、X 線マスクは、リソグラフィーと電鍍により製造することが可能であるが、このリソグラフィー及び電鍍ではナノメートルオーダーの X 線吸収部を形成することは極めて困難である。従って特許文献 2 における穴もナノメートルオーダーの X 線吸収部を形成することは極

50

めて困難である。

【0006】

本発明は、陽極酸化により形成されるナノホールを利用して、ナノメートルオーダーのX線吸収部を有するX線マスクを得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

第1の態様に係るX線マスクは、基板を陽極酸化して前記基板の表面にナノホールを形成した酸化膜と、前記酸化膜の前記ナノホールに充填されたX線不透過材料と、を有している。

【0008】

このX線マスクでは、陽極酸化により得られたナノメートルオーダーの微細なナノホールに、X線不透過材料が充填されている。したがって、このX線マスクは、ナノメートルオーダーのX線吸収部を有している。

【0009】

第2の態様に係るX線マスクの製造方法は、基板を陽極酸化して、ナノホールを有する酸化膜を前記基板の表面に形成する陽極酸化工程と、前記酸化膜の前記ナノホールにX線不透過材料を充填する充填工程と、を有する。

【0010】

このX線マスクの製造方法では、基板を陽極酸化することで得られる酸化膜のナノホールに、X線不透過材料を充填し、基板を除去することによりX線マスクとなる酸化膜を得ることができる。この酸化膜は、ナノメートルオーダーの微細なナノホールにX線不透過材料が充填されている。このX線不透過材料の充填部分がX線吸収部となるため、酸化膜をX線マスクとして用いることができる。

【0011】

第3の態様に係るX線マスクの製造方法は、第2の態様に係るX線マスクの製造方法において、更に、前記基板を除去し、前記ナノホールにX線不透過材料が充填されX線マスクとなる前記酸化膜を得る除去工程を有する。

【0012】

このX線マスクの製造方法では、残存する基板を除去することにより、X線の透過率を高めることができる。

【0013】

第4の態様は、第2の態様に係るX線マスクの製造方法において、前記充填工程では、前記X線不透過材料を含むコロイド溶液の前記ナノホールへの充填と前記コロイド溶液の液体の乾燥を繰り返すことにより、前記X線不透過材料を前記ナノホールに段階的に充填する。

【0014】

このX線マスクの製造方法では、充填工程において、X線不透過材料を含むコロイド溶液をナノホールへ充填する。コロイド溶液は、ナノホールにも充填することが可能である。ナノホールに充填されたコロイド溶液の液体を乾燥させると、ナノホールにX線不透過材料が残存しつつ体積が減少する。つまり、ナノホールに空洞が残った状態となる。そこで、更にコロイド溶液のナノホールへの充填と液体の乾燥を繰り返すことにより、ナノホールにおけるX線不透過材料の充填率を高めて行き、結果的にナノホールをX線不透過材料で満たすことができる。

【0015】

第5の態様は、第2の態様に係るX線マスクの製造方法において、前記充填工程では、電鍍により、前記X線不透過材料を前記ナノホールに充填する。

【0016】

このX線マスクの製造方法では、電鍍を用いることで、ナノホールにX線不透過材料を容易に充填することができる。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

本発明に係る X 線マスクの製造方法によれば、陽極酸化により形成されるナノホールを利用して、ナノメートルオーダーの X 線吸収部を有する X 線マスクを製造できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 (A) は、本実施形態に係る X 線マスクの製造方法において、基板の一部を示す斜視図である。(B) は、陽極酸化工程を示す斜視図である。(C) は、充填工程を示す斜視図である。(D) は、除去工程により得られた酸化膜 (X 線マスク) を示す斜視図である。

【 図 2 】 (A) ~ (F) は、充填工程において、コロイド溶液のナノホールへの充填と、コロイド溶液の液体の乾燥を繰り返すことで、X 線不透過材料をナノホールに段階的に充填し行く状態を示す断面図である。

【 図 3 】 (A) は、本実施形態に係る X 線マスクの製造方法において、基板の一部を示す斜視図である。(B) は、陽極酸化工程を示す斜視図である。(C) は、充填工程と、基板を一部残して得られた酸化膜 (X 線マスク) を示す斜視図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明を実施するための形態を図面に基づき説明する。図 1 において、本実施形態に係る X 線マスクの製造方法は、陽極酸化工程 S 1 (図 1 (B)) と、充填工程 S 2 (図 1 (C)) と、除去工程 S 3 (図 1 (D)) と、を有している。

【 0 0 2 0 】

図 1 (A) において、基板 1 0 は、アルミニウム (A l) の板であり、厚さは 3 m m である。図 1 (B) において、陽極酸化工程 S 1 では、基板 1 0 を陽極酸化して、ナノホール 1 4 を有する酸化膜 1 2 を基板 1 0 の表面に形成する。陽極酸化は、公知の方法を用いて行うことができる。陽極酸化により形成されるナノホール 1 4 は、直径がナノメートルオーダーの微細な穴であり、酸化膜 1 2 の厚さの増加、つまり酸化膜 1 2 の成長と共に直線的に成長する。酸化膜 1 2 には、無数のナノホール 1 4 が形成される。基板 1 0 の材料は、アルミニウム (A l) 以外に、チタン (T i)、ケイ素 (S i) であってもよい。基板 1 0 の材料がアルミニウムである場合、酸化膜 1 2 は酸化アルミニウム、所謂アルミナとなる。

【 0 0 2 1 】

図 1 (C) において、充填工程 S 2 では、酸化膜 1 2 のナノホール 1 4 に X 線不透過材料 1 6 を充填する。X 線不透過材料 1 6 は、例えば金 (A u)、タングステン (W)、鉛 (P b)、ニッケル (N i) の微粒子である。この充填工程 S 2 では、例えば X 線不透過材料 1 6 を含むコロイド溶液 1 8 のナノホール 1 4 への充填とコロイド溶液 1 8 の液体の乾燥を繰り返すことにより、X 線不透過材料 1 6 をナノホール 1 4 に段階的に充填する。コロイド溶液 1 8 では、上記した金等の X 線不透過材料 1 6 が、微粒子となって液体中に分散している。

【 0 0 2 2 】

図 2 (A) ~ (F) に示されるように、ナノホール 1 4 内のコロイド溶液 1 8 は、乾燥による液体の減少より体積が減るため、コロイド溶液 1 8 の充填と乾燥を繰り返すことにより、ナノホール 1 4 に X 線不透過材料 1 6 を段階的に充填することができる。具体的には、図 2 (A) において、ナノホール 1 4 にコロイド溶液 1 8 を充填する。このコロイド溶液 1 8 の液体を乾燥させると、ナノホール 1 4 に X 線不透過材料 1 6 が残存しつつ体積が減少する (図 2 (B))。つまり、ナノホール 1 4 のうち X 線不透過材料 1 6 で満たされなかった部分に空洞 1 4 A が残る。この空洞 1 4 A にコロイド溶液 1 8 を充填し (図 2 (C))、液体を乾燥させると、ナノホール 1 4 内に残存する X 線不透過材料 1 6 が増加し、空洞 1 4 A が減少する (図 2 (D))。更に、空洞 1 4 A にコロイド溶液 1 8 を充填し (図 2 (E))、液体を乾燥させると、ナノホール 1 4 が X 線不透過材料 1 6 で満たされる (図 2 (F))。

【0023】

このように、コロイド溶液18のナノホール14への充填と液体の乾燥を繰り返すことにより、ナノホール14におけるX線不透過材料16の充填率を高めて行き、結果的にナノホール14をX線不透過材料16で満たすことができる。なお、コロイド溶液18のナノホール14への充填と液体の乾燥の繰返し数は、特に限定されない。コロイド溶液18におけるX線不透過材料16の含有料が多ければ、繰返し数は少なくなる。逆に含有量が少なければ、繰返し数は多くなる。

【0024】

なお、ナノホール14にX線不透過材料16を充填する手段は、コロイド溶液18を用いるものに限られず、電鍍を用いてもよい。

10

【0025】

図1(D)において、厚さ2mmの基板10があるとX線の透過率が10%以下となるため、除去工程S3では、残存する基板10を除去し、ナノホール14にX線不透過材料16が充填されX線マスク20となる酸化膜12を得る。基板10を除去する手段としては、例えばエッチングが用いられる。ナノホール14に充填されたX線不透過材料16は、X線吸収部22を構成する。このようなX線吸収部22を有する酸化膜12は、X線マスク20として利用可能である。換言すれば、X線マスク20は、基板10を陽極酸化して基板10の表面にナノホール14を形成した酸化膜12と、酸化膜12のナノホール14に充填されたX線不透過材料16と、を有している。なお、本実施形態では、基板10の表面にナノホール14を形成した酸化膜12を得るために陽極酸化の技術を用いており、陽極酸化を抜きにして当該酸化膜を物の構造又は特性により直接特定することは不可能である。

20

【0026】

変形例に係る図3(A)~(C)は、図1(A)~(C)と同様であるが、図3(A)の基板10の厚さを0.15~1.5mmとしている。図3(C)において、酸化膜12が形成されることで、基板10の厚さは0.1~1.0mmとなる。0.1mmの厚さであれば、X線の透過率が90%となる。1mmの厚さであれば、X線の透過率が60%となる。このように、基板10の部分で60%以上のX線透過率が得られれば、X線吸収部22を有する酸化膜12に基板10が残っていても、X線マスク20として利用可能である。したがって、基板10を除去しなくてもよい。

30

【0027】

(作用)

本実施形態は、上記のように構成されており、以下その作用について説明する。図1において、本実施形態に係るX線マスクの製造方法では、このX線マスクの製造方法では、基板10を陽極酸化することで得られる酸化膜12のナノホール14に、X線不透過材料16を充填し、基板10を除去することによりX線マスク20となる酸化膜12を得ることができる。この酸化膜12は、ナノメートルオーダーの微細なナノホール14にX線不透過材料16が充填されている。このX線不透過材料16の充填部分がX線吸収部22となるため、酸化膜12をX線マスク20として用いることができる。

【0028】

図2に示されるように、このX線マスクの製造方法では、充填工程S2において、例えばX線不透過材料16を含むコロイド溶液18をナノホール14へ充填する。コロイド溶液18は、ナノホール14にも充填することが可能である。ナノホール14に充填されたコロイド溶液18の液体を乾燥させると、ナノホール14にX線不透過材料16が残存しつつ体積が減少する。つまり、ナノホール14のうちX線不透過材料16で満たされなかった部分に空洞14Aが残る。そこで、更にコロイド溶液18のナノホール14への充填と液体の乾燥を繰り返すことにより、ナノホール14におけるX線不透過材料16の充填率を高めて行き、結果的にナノホール14をX線不透過材料16で満たすことができる。

40

【0029】

このように、本実施形態に係るX線マスクの製造方法によれば、陽極酸化により形成さ

50

れるナノホール 14 を利用して、ナノメートルオーダーの X 線吸収部 22 を有する X 線マスク 20 を製造できる。また、この X 線マスク 20 を用いた X 線リソグラフィにより、ナノホール 14 の直径に対応した微細な柱形状や穴形状を成形することができる。

【0030】

変形例（図 3）に係る X 線マスクの製造方法では、X 線の透過率が 60% 以上となる厚さの基板 10 を除去せずに残している。基板 10 の部分の X 線の透過率が 60% であれば、該基板 10 が残っていても X 線マスク 20 として利用可能であるので、該基板 10 を除去する工程が不要となる。このため、製造コストを抑制できる。

【0031】

[他の実施形態]

以上、本発明の実施形態の一例について説明したが、本発明の実施形態は、上記に限定されるものでなく、上記以外にも、その主旨を逸脱しない範囲内において種々変形して実施可能であることは勿論である。

10

【0032】

ナノホール 14 に X 線不透過材料 16 を充填する手段は、コロイド溶液 18 を用いるものや、電鍍に限られず、例えば CVD（化学的気相成長法）、スパッタリング、蒸着であってもよい。この場合、X 線不透過材料がナノホールのみでなく、同時にナノホールの周辺の平面部にオーバーコートされたら、このオーバーコートの部分を機械的に研磨して除去すれば良い。

【符号の説明】

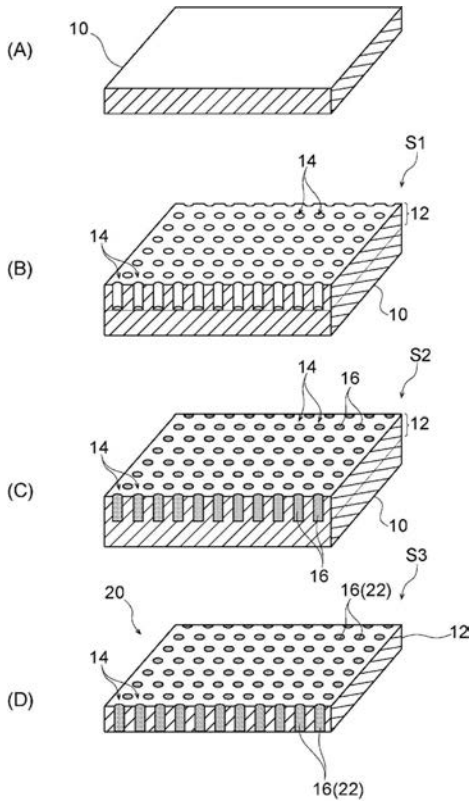
20

【0033】

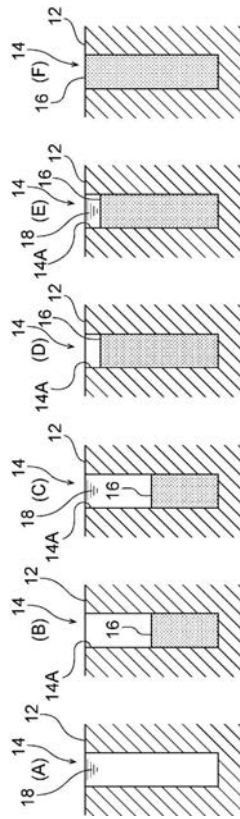
- 10 基板
- 12 酸化膜
- 14 ナノホール
- 16 X 線不透過材料
- 18 コロイド溶液
- 20 X 線マスク
- S1 陽極酸化工程
- S2 充填工程
- S3 除去工程

30

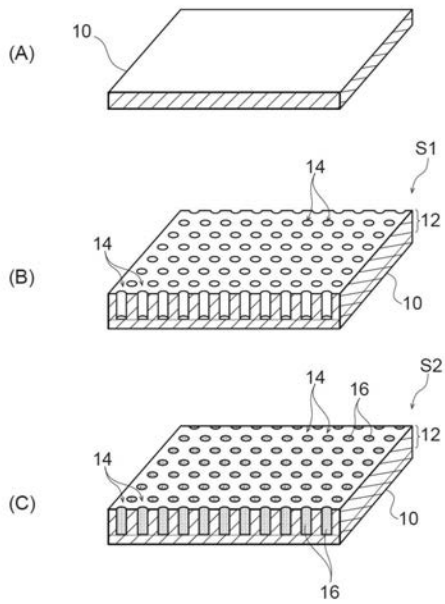
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G188 BB02 DD18 DD42 DD43
2H195 BA10 CA01 CA12 CA13 CA14