

機関番号：14401
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560107
 研究課題名(和文) フッ素化剤—シリコン界面固相反応を用いたシリコン表面の光転写・形状創成一括加工
 研究課題名(英文) Shape formation in silicon surface by transfer photo-etching using solid phase reaction at fluorination agent-silicon interface.
 研究代表者
 打越 純一 (UCHIKOSHI JUNICHI)
 大阪大学・工学研究科・助教
 研究者番号：90273581

研究成果の概要(和文)：

本研究ではフッ素化剤を用いた新しい光エッチング法を提案した。シリコン表面にフッ素化剤の *N*-フルオロピリジニウム塩を塗布し、光照射することで、シリコンは照射部で選択的にエッチングされ、液状の *N*-フルオロピリジニウム塩を用いると固相の場合よりも滑らかなエッチング面が得られた。エッチング速度は光強度や光照射時間に依存しており、これらの条件を制御することで一度の光照射でステップ形状と球面形状の作製を行うことができた。

研究成果の概要(英文)：

A new photo-etching method with *N*-fluoropyridinium salts is proposed in this study. Si is etched by applying *N*-fluoropyridinium salts to its surface and exposing the surface to light. The etched surface using liquid *N*-fluoropyridinium salts is smoother than that using solid *N*-fluoropyridinium salts. The etching depth increases with exposure time. H-terminated hydrophobic Si is easier to etch than OH-terminated hydrophilic Si. SiF₄ is produced by photo-etching. The number of processes in the new photo-etching method is fewer than that in the lithography and etching. The etching depth increases with light intensity. A ditch with different depths and a spherical surface are formed by exposing to light with different intensities at a time. It is expected to form arbitrary three-dimensional shape in a silicon surface by controlling light intensity distribution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 生産工学・加工学

キーワード：

- | | | |
|-----------|---------------------------|------------|
| (1) フッ素化剤 | (2) <i>N</i> -フルオロピリジニウム塩 | (3) 光エッチング |
| (4) 光転写 | (5) シリコン | (6) 3次元形状 |
| (7) 半導体表面 | (8) 形状創成 | |

1. 研究開始当初の背景

本研究はシリコン平面ミラーの形状計測により加工と計測を繰り返す必要のない形状創成加工を目指すもので、このような目的の固相反応エッチングは行われていない。申請者はこれまで、シリコン単結晶ミラー表面形状の高精度測定を行うため、波長 1310nm の近赤外半導体レーザーを光源とした位相シフトフィゾー干渉計を製作しており、3 面合わせ法によるシリコン平面ミラーの絶対ライン形状の連続する 2 回の繰り返し精度として PV 値で 1.8~3.2nm を得ている。この繰り返し精度をさらに高精度にするには、シリコン平面ミラーの形状精度が高いことが不可欠であり、シリコン表面の形状創成加工を実現する方法として、フッ素化剤を用いたシリコン表面の固相反応による形状創成加工を提案した。この方法は集光した光をフッ素化剤を塗布したシリコン表面に照射しながら走査して加工するものである。フッ素を含み、シリコン表面に塗布することができる化合物は多く存在するが、単位重量あたりのフッ素原子の含有量が多いフッ素化剤である *N*-フルオロピリジニウム塩を用いて加工実験を行ったところ、溶媒への溶解度が低く、部分的にしか塗布できなかったが、紫外線照射による加工を行うことができた。その後、厚さにむらはあるが、全面に塗布できる *N*-フルオロピリジニウム塩が存在することが分かった。当初、光の波長は紫外領域の必要があると考えていたが、フィルターで、紫外域と可視域に分けて加工を行った結果、可視域でも加工できることが明らかになった。そこで、パソコンでパワーポイントなどのソフトウェアを用いて容易に任意の形状で照射部と非照射部を作成できるプロジェクターを光源として使用することを考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、シンクロトロン放射光用ミラーなどに用いられる単結晶シリコンミラーの形状創成加工を、フッ素化剤によるエッチング加工によりナノメートルオーダーの高い形状精度で行うことにある。本研究では図 1 に示すように *N*-フルオロピリジニウム塩の塗布、露光、*N*-フルオロピリジニウム塩の除去のプロセスだけでシリコン表面にパターンを形成できる新しい光エッチング法を提案する。この方法では、半導体産業で広く用いられているリソグラフィ・エッチングよりプロセス数を減らせるだけでなく、リソグラフィ・エッチングでは一連のプロセスを何度も繰り返さなければならないような 3 次元形状を、照射する光強度を変化させることにより一度のプロセスで形成できると期待される。本研究では、任意の 3 次元形状として

ステップ形状および球面の形成を試みた。



図 1 *N*-フルオロピリジニウム塩を用いた光エッチング工程

3. 研究の方法

実験には *N*-フルオロ-3-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート (salt 1) と *N*-フルオロ-4-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート (salt 2) の 2 種類の *N*-フルオロピリジニウム塩を用いた。図 2 は salt 1 と salt 2 の構造を示している。試料は抵抗率が 8.5-12 $\Omega \cdot \text{cm}$ のシリコン(100)ウエハを用い、はじめに有機汚染除去のために UVO_3 で 10 分間処理した。その後、希フッ酸に 1

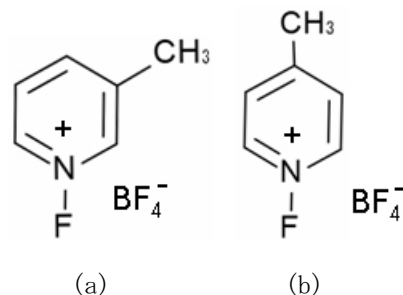


図 2 (a) *N*-フルオロ-3-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート (salt 1) と (b) *N*-フルオロ-4-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート (salt 2) の構造

分間浸漬させて酸化膜を除去し、水素終端化された表面を作製した。また、水素終端化されたシリコンを O_3 水に 10 分間浸漬し、OH 終端化面を作製した。図 3 に示すように、salt

1 と salt 2 は混ぜ合わせることによって融点が下がる。salt 1 と salt 2 は室温では固体であるが、2:1 の割合で混ぜ合わせることで室温でも液体となる。ヒーターで salt 1 と

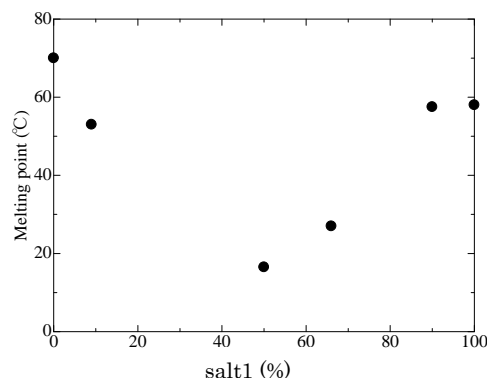


図3 salt 1 と salt 2 の混合比と融点の変化

salt 2 を融解、混合させてシリコン表面に塗布した。塗布後、プロジェクターを用いて可視光(波長 450nm~700nm)を所定時間照射した。照射後に、アセトニトリルとアセトンによって *N*-フルオロピリジニウム塩を除去し、位相シフト顕微干涉計 (Zygo New View 200HR) によってパターンのエッチング深さを測定した。

4. 研究成果

フッ素化剤は固相で塗布すると結晶化して厚さが不均一なため、均一な深さの段差加工はできなかったが、液状にして塗布した結果、深さの均一な段差加工が可能になった。図4に示すようにエッチング深さは時間と

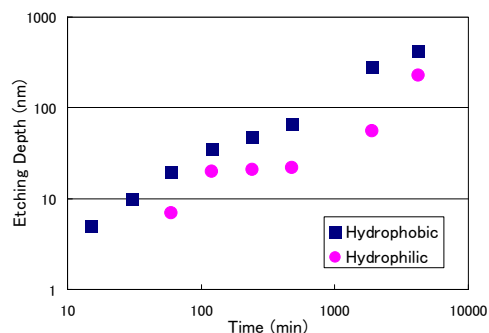


図4 疎水性および親水性表面シリコンのエッチング深さと照射時間の関係

も増加して入ることが分かり、水素終端化された疎水性のシリコン表面は OH 終端化された親水面よりも加工が容易である。また、紫外光によるシリコンのエッチングも確認した。図5は露光後に観察された FT-IR スペクトルを示している。真空引きした容器の中にエッチングによって生成されたガスを閉じ込め、FT-IR スペクトルを測定した。図5

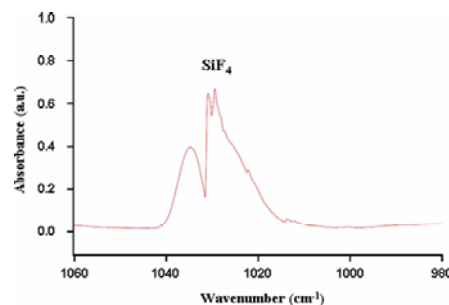


図5 SiF₄ の FT-IR スペクトル

に示すように、SiF₄ のピークが観察されており、エッチングによって SiF₄ が生成されていることが分かる。この光エッチングを説明するために以下のモデルを提案する。シリコン表面に光を照射することで価電子帯から伝導帯に励起された電子がシリコン表面に集まる。この励起電子は求電子的である *N*-フルオロピリジニウム塩に引き寄せられる。電子を受け取った *N*-フルオロピリジニウム塩はシリコンに活性なフッ素種を供給し、フッ素種とシリコンが反応することによって SiF₄ が生成される。この SiF₄ が *N*-フルオロピリジニウム塩の膜を通り抜け、大気中に放出されることによってエッチングが進む。図6は光

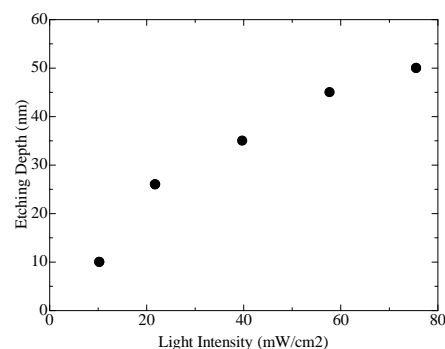
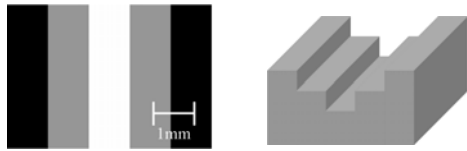
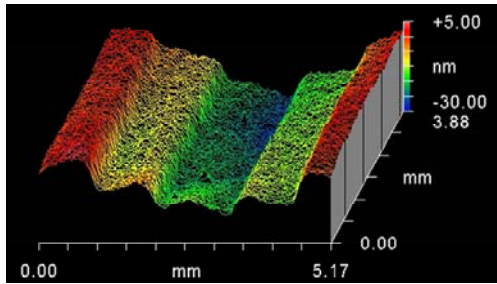


図6 光強度とエッチング深さの関係

照射強度と 1 mm line/space パターンのエッチング深さの関係を示しており、光照射強度が増加するにつれエッチング深さが増加していることが分かる。また、この結果に基づき、76 mW/cm² と 22 mW/cm² の2つの光強度を用いて図7(a)のようなイメージをプロジェクターによって、シリコンに投影した。図7(a)において、白い部分の光強度は 76 mW/cm²、灰色の部分の光強度は 22 mW/cm² である。このイメージの投影によって図7(b)に示すように、一度の露光でステップ形状が作製できると考えられる。露光後のシリコン表面の形状を図7(c)に示す。図7(a)の白い部分と灰色の部分でエッチング深さの差ははっきり

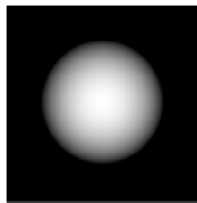


(a) 照射イメージ(白い部分の光強度は $76\text{mW}/\text{cm}^2$ 、灰色の部分の光強度は $22\text{mW}/\text{cm}^2$ である) (b) 予想される加工形状

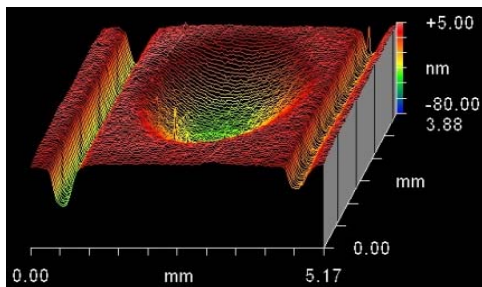


(c) 位相シフト顕微干渉計によるエッチングされたシリコン表面像
図7 ステップ形状の光エッチング

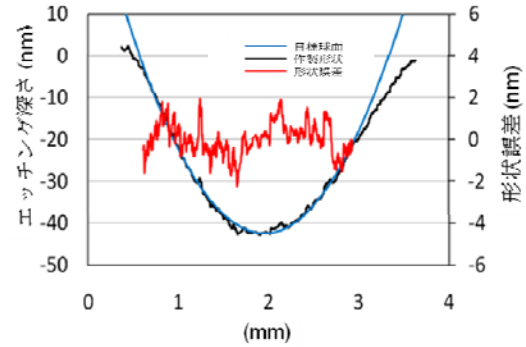
と判断でき、予想通りのステップ形状が作製できていることが分かる。次にステップ形状と同様に球面形状の作製を試みた。図8(a)に照射イメージを示す。像の直径は3mmで、像の中心の光強度が最も高く $76\text{mW}/\text{cm}^2$ であり、照射時間は16時間である。図8(b)にエッチ



(a) 球面の照射イメージ



(b) 位相シフト顕微干渉計によるエッチングされたシリコン表面像



(c) エッチングされたシリコン表面の断面プロファイルと、球面との差

図8 球面形状の光エッチング

ングされたシリコン表面の位相シフト顕微干渉像を、図8(c)に断面プロファイルと球面形状との差を示す。図8(b)、(c)より中心がなだらかに凹んだ球面が形成出来ていることが分かる。図8(c)の測定結果から、形状誤差は $\pm 2\text{nm}$ 以下となっており、非常に高い精度で球面形状を作製することができた。これらの結果から、本研究で提案したフッ素化剤による光エッチング法を用いることによりシリコン表面に任意の3次元形状を高精度に創成加工できることが明らかになった。

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3件)

- (1) Kentaro Tsukamoto, Junichi Uchikoshi, Shigeharu Goto, Tatsuya Kawase, Noritaka Ajari, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kenta Arima, and Mizuho Morita, Photoetching of Silicon by *N*-Fluoropyridinium Salt, Electrochemical and Solid-State Letters, 査読有, 13, 2010, D80-D82.
- (2) Junichi UCHIKOSHI, Amane TSUDA, Noritaka AJARI, Taichiro OKAMOTO, Kenta ARIMA, and Mizuho MORITA, Absolute Line Profile Measurements of Silicon Plane Mirrors by Near-Infrared Interferometry, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 47, 2008, 8978-8981.
- (3) Xing WU, Junichi UCHIKOSHI, Takaaki HIROKANE, Ryuta YAMADA, Akihiro TAKE

UCHI, Kenta ARIMA and Mizuho MORITA, Characterization of Patterned Oxide Buried in Bonded Silicon-on-Insulator Wafers by Near-Infrared Scattering Topography and Microscopy, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 47, 2008, 3041-3045.

[学会発表] (計9件)

- (1) 大谷真輝、打越純一、塚本健太郎、永井隆文、足達健二、川合健太郎、有馬健太、森田瑞穂、*N*-フルオロピリジニウム塩を用いた光エッチングによるシリコン表面の3次元形状の作製、2011年度精密工学会春季大会学術講演会、2011.3.14、東京都
- (2) Kentaro Tsukamoto, Junichi Uchikoshi, Masaki Otani, Shigeharu Goto, Yutaka Ie, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kenta Arima and Mizuho Morita, Consideration of photo-etching mechanism of Si with N-fluoropyridinium salt, Extended Abstracts of Third International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, November 24, 2010, Osaka, Japan
- (3) 足達健二、永井隆文、打越純一、塚本健太郎、大谷真輝、森田瑞穂、*N*-フルオロピリジニウム塩を用いたシリコンの光エッチング、第34回フッ素化学討論会、2010.10.19、札幌市
- (4) 塚本健太郎、打越純一、後藤栄晴、大谷真輝、永井隆文、足達健二、有馬健太、森田瑞穂、*N*-フルオロピリジニウム塩を用いたシリコンの光エッチング機構の考察、第71回応用物理学会学術講演会、2010.9.14、長崎市
- (5) K. Tsukamoto, J. Uchikoshi, S. Goto, T. Nagai, K. Adachi, K. Arima and M. Morita, Formation of Three-Dimensional Shape in Silicon by Photo-etching with *N*-Fluoropyridinium Salts, Extended Abstracts of Second International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, November 25, 2009, Osaka, Japan
- (6) Shigeharu Goto, Kentaro Tsukamoto, Tatsuya Kawase, Noritaka Ajari, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Junichi Uchikoshi, and Mizuho Morita, Photo-etc

hing of Silicon by *N*-Fluoropyridinium Salt, Abstracts of 216th Meeting of The Electrochemical Society, October 6, 2009, Vienna, Austria

- (7) Junichi Uchikoshi, Noritaka Ajari, Kentaro Tsukamoto, Shigeharu Goto, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kenta Arima and Mizuho Morita, Surface Shape Measurements of Silicon Photo-etched with *N*-fluoropyridinium salts by Near-infrared Transmission Interferometry, Extended Abstracts of International Workshop on X-ray Mirror Design, Fabrication, and Metrology, September 22, 2009, Suita, Osaka, Japan
- (8) 塚本健太郎、後藤重晴、永井隆文、足達健二、打越純一、森田瑞穂、*N*-フルオロピリジニウム塩を用いたシリコンの3次元形状の作製、2009年度精密工学会秋季大会学術講演会、2009.9.10、神戸市
- (9) 後藤栄晴、塚本健太郎、川瀬達也、阿砂利典孝、永井隆文、足達健二、打越純一、森田瑞穂、*N*-フルオロピリジニウム塩を用いたシリコンの光エッチング、応用物理学会2009年度春季関係連合講演会、2009.4.1、つくば市

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

- (1) 名称：少なくとも片面が粗面化された太陽電池用基板
発明者：森田瑞穂、打越純一、足達健二、永井隆文
権利者：大阪大学、ダイキン工業
種類：特許
番号：特願 2009-273464
出願年月日：2009.12.1
国内外の別：国内
- (2) 名称：
発明者：森田瑞穂、打越純一、足達健二、永井隆文
権利者：大阪大学、ダイキン工業
種類：国内優先権主張出願
番号：(基礎出願：特願2008-85942)
出願年月日：2009.3.28
国内外の別：国内及び外国

[その他]
ホームページ等

<http://www-pm.prec.eng.osaka-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

打越 純一 (UCHIKOSHI JUNICHI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：90273581

(2) 研究分担者

森田 瑞穂 (MORITA MIZUHO)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：50157905