

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560123

研究課題名(和文) フッ素化剤 - シリコン界面反応によるシリコン表面の精密位置合わせ光転写形状創成加工

研究課題名(英文) Shape formation in silicon surface by transfer photo-etching using chemical reaction at fluorinating agent-silicon interface

研究代表者

打越 純一 (UCHIKOSHI, Junichi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・招へい教員

研究者番号：90273581

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円、(間接経費) 1,320,000円

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、シリコンのバンドギャップより高いエネルギーの光を照射すると、塩のN-F結合が光励起された電子を受け取って壊れ、F活性種を放出してシリコンと反応し、SiF₄を生成して乖離することで、シリコンが選択的にエッチングされる。

エッチング速度は光強度や光照射時間や温度に依存しており、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や球面形状の作製を行うことができた。

シリコン平面の絶対平面度を、近赤外干渉計を用いた三面合わせ法に基づく三交点法により測定した。

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. Si is etched by the irradiation of light with an energy higher than the band gap of Si. The N-F bond in the salts is broken by receiving excited electrons and releases an active F species. The F species react with Si to produce SiF₄. The SiF₄ is released.

The etching rate increases with exposure time or light intensity or temperature. A ditch with different depths and a spherical surface and a flat 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.

Absolute flatness of three silicon plane mirrors have been measured by a three-intersection method based on the three-flat method using a near-infrared interferometer.

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：フッ素化剤 形状創成 N-フルオロピリジニウム塩 光エッチング 光転写 シリコン 3次元形状 半導体表面

1. 研究開始当初の背景

(1) シリコンの超清浄洗浄法はすでに確立されており、リソグラフィーにおけるドライエッチング技術も半導体デバイスのデザインルールに従って非常に進歩している。フッ素系プラズマをエッチング剤として使った加工としては数値制御プラズマ CVM が行われ、平面や自由曲面の超精密加工が実現されている。

(2) 申請者らはこれまで、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、三面合わせ法に基づく絶対形状測定を行っている。さらに高精度で測定するには、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る。申請者らが開発したフッ素化剤を用いた光エッチングはシリコン表面にフッ素化剤を塗布して光照射するだけでシリコンの加工を行うことができ、加工深さが光強度に依存するので強度に分布を持つ光を照射すると一度の光照射でシリコンの形状創成加工を実現できると考えられる。フッ素化剤は、求電子的で酸化力が強く、官能基を変化させることでフッ素化力が変化し、室温では固体結晶で使いやすく、高温高湿でも安定であるなどの特徴を持つ *N*-フルオロピリジニウム塩を用いている。

2. 研究の目的

(1) 本研究ではシリコン表面にエッチング剤として液体のフッ素化剤を塗布し、プロジェクターでパターンを投影して光転写加工を行う。さらに、走査型白色干渉計や近赤外干渉計を用いたシリコンの加工形状測定データに基づき、目標形状との差をキャンセルする修正加工を行うことで形状創成加工の高精度化を図る。またシリコンの伝導型による加工速度への影響なども調べ、フッ素化剤-シリコン界面反応過程の解明を行う。

(2) 通常の三面合わせ法は平面三枚の絶対形状測定を行うことができるが、一枚の平面は反転して測定する必要があり、原理的にライン形状しか絶対測定できない。本研究では試料の平行移動と回転で得られた 2 つの対角線と上辺の 3 本の絶対ライン形状を三角形の三辺になるように 3 つの頂点を重ね合わせることで絶対平面形状を構築する三交点法を提案し、高精度な平面度測定を目指す。

3. 研究の方法

(1) 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 1 は salt 1

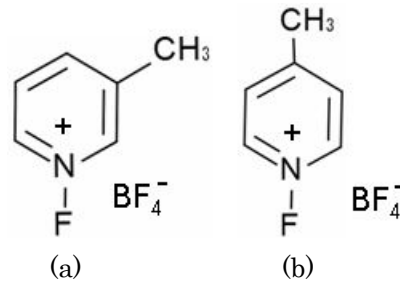


図 1 (a) *N*-フルオロ-3-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート (salt 1) と (b) *N*-フルオロ-4-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート (salt 2) の構造

と salt 2 の構造を示している。試料は抵抗率が 8.5-12Ω・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 UVO₃ で 10 分間処理した。その後、希フッ酸に 1 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。salt 1 と salt 2 は室温では固体であるが、混ぜ合わせることで融点が下がり、室温でも液体となる。salt 1 と salt 2 を 2:1 の割合で混合させ、ヒーターで熔融してシリコン表面に塗布した。塗布後、Xe ランプ (波長 220 ~ 2000nm) を用いて所定時間照射した。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、走査型白色干渉計によってエッチング深さを測定した。また、加工面の微細形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。光強度は光パワーメータで測定した。シリコン基板下の温度は恒温プレートで制御した。

(2) 高輝度 DLP プロジェクター (波長 450 ~ 700nm)、縮小投影光学系、側方視顕微鏡を組み合わせた光転写加工装置を設計製作し、パソコンで作製した任意形状の光強度分布のパターンを所定時間照射して光転写形状創成加工を行った。フッ素化剤を剥離し、加工形状の観察を近赤外干渉計および走査型白色干渉計を用いて行い、シリコンの光転写加工面マイクロラフネスを原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。

4. 研究成果

(1) 本実験で用いた *N*-フルオロピリジニウム塩の空気中の水分による分解の影響を調べるため、重水 (D₂O) と混合して、重アセトニトリル溶媒中で、プロトンの核磁気共鳴 (NMR, nuclear magnetic resonance) ピークとフッ素の NMR ピークの面積比を測定した。*N*-フルオロピリジニウム塩は室温において 23 時間後も変化が無く、水の中で安定であることが分かった。

(2) シリコン表面にフッ素化剤を塗布し、基板下の温度を 28、75、100 に制御し、暗室下と光強度が 0.5W/cm² ~ 4.0W/cm² の下でエッチング速度の時間依

存性、光強度依存性、温度依存性を調べた。高温では熱の影響により光照射しなくてもシリコンがエッチングされ、高温の方でエッチング速度が速いことが分かった。28 ~ 100 では光強度と共にエッチング速度は増加するが、さらに加熱して150 にすると光照射によるエッチング速度の促進効果が低減することが分かった。

(3) Xe ランプを光源としてロングパスフィルターを用いて照射波長領域を制御して光エッチングを行った結果、図 2 に示すように

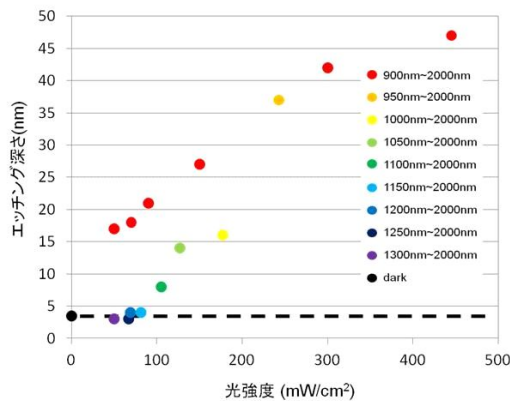


図 2 光波長依存性

シリコンの吸収端波長の1107nmよりも短波長側ではエッチング速度が速くなり、長波長側ではエッチング速度が速くならないことから、シリコンのバンドギャップ以上の光エネルギーによりエッチングが促進されることが分かった。

(4) Cz n-Si、Cz p-Si、Fz n-Si のエッチング速度の時間依存性を暗室下で基板下の温度が 28、75、100 で調べた結果、シリコンの伝導型及びキャリア濃度の影響は無いことが分かった。

(5) 光強度が高い場合のシリコンのエッチング面の微細形状を SEM で観察した。4.0W/cm² の光強度でエッチングを行うと(100)面の方が(111)面よりエッチング速度が速いため、シリコン表面が結晶異方性エッチングされ上に凸のピラミッド構造になり、時間経過と共に下に凸の逆ピラミッド構造になることが分かった。暗室下では 4.0W/cm² の光照射でも逆ピラミッドは形成されないが、125 以上の高温では 1.0W/cm² の光照射で逆ピラミッドが形成された。さらに高温の 175 では暗室下でも逆ピラミッドが形成された。

(6) 光強度 4.0W/cm²、基板下温度 100 でシリコンエッチング面の微細形状の面方位依存性を調べた。どの面方位でも(111)面が表面に現れ、Si(100)面の基板では四角錐で下に凸の逆ピラミッド構造が、Si(110)面では溝型構

造が、Si(111)面では正三角柱状の穴の構造が現れた。

(7) RGB 明度とエッチング深さの関係を基に、加工形状が球面になるような光強度分布の円形像を作製し、シリコン表面に N-フルオロピリジニウム塩を塗布して、DLP プロジェクター(ピーク波長 赤 620nm、緑 550nm、青 440nm)を用いて、直径 2.5mm の円形の像を 1 時間照射した。光照射中は基板温度を 28 に制御した。光強度は像の中心で最大であり、その値は 330mW/cm² である。図 3 に作製し

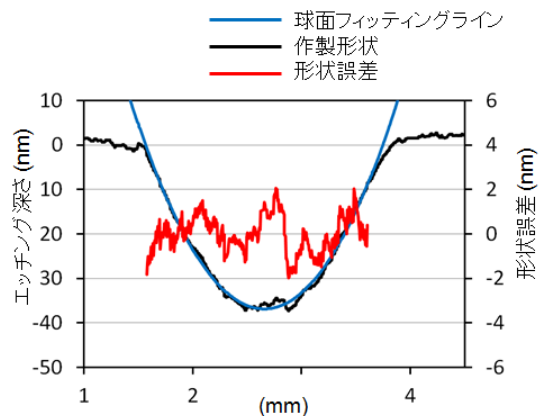


図 3 作製した球面の断面形状と形状誤差

た球面の断面形状と形状誤差を示す。作製形状と球面フィッティングした形状との差は PV 値が 4nm、RMS 値が 0.85nm であった。

(8) 設計製作した近赤外干渉計の、光学系、測定プログラム、測定温度や微振動などの測定環境を改良して測定精度の向上を図った。近赤外干渉計を用いて三面合わせ法で正方形のシリコン平面の絶対ライン形状測定を行った。試料の平行移動と回転で得られた 2 つの対角線と上辺の 3 本の絶対ライン形状を三角形の三辺になるように 3 つの頂点を重ね合わせることで絶対平面形状を構築する三交点法を提案した。絶対平面形状の測定精度は 4.5nm であった。

(9) 高輝度 DLP プロジェクター(波長 450 ~ 700nm)、縮小投影光学系、側方視野顕微鏡を組み合わせた光転写加工装置を設計製作した。光転写加工装置の光強度 - エッチング深さ特性を調べた。縮小投影レンズの F 値とパソコンで作製したパターンの RGB 明度により、光強度の範囲と光強度を 0.014 ~ 373mW/cm² に変化させて各条件でのエッチング深さを走査型白色干渉計で測定した。光強度が高いとエッチング速度は速いが、マイクロラフネスは粗く、光強度が低いとエッチング速度は低い、マイクロラフネスの小さい平滑なエッチング面を得ることが分かった。

(10) 光転写修正加工を極薄シリコン MOS 構造に用いる SOI (Silicon on Insulator)

ウエハの SOI 層の薄膜化と膜厚均一化に応用した。試料は、SOI 層の厚さ 100nm、均一性 10nm 以下の SOI ウエハを熱酸化で犠牲酸化後、HF でエッチングして 15 × 15mm² の範囲で平均厚さが 16.4nm、均一性が PV 値で 10nm となったものを用いた。縮小投影レンズの F 値を 32 とし、RGB 値最大時の光強度が 12.9 mW/cm² の条件で光転写加工を行った。SOI 層の厚さは分光エリプソメータで測定した。測定結果に基づき SOI 層の厚さむらをキャンセルして、薄くかつ均一になるように修正加工を行い、平均厚さを 7.7nm に、均一性を PV 値で 4nm にすることができた。

(11) AFM を用いて光転写加工によるマイクロラフネスの影響を調べた。光転写加工後 SOI 層表面のマイクロラフネスは加工前の 0.32nmRMS から 0.63nmRMS と粗くなったが、加工面を熱酸化することにより加工前と同程度の 0.28nmRMS に改善することができた。

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 2 件)

Junichi Uchikoshi, Yoshinori Hayashi, Noritaka Ajari, Kentaro Kawai, Kenta Arima and Mizuho Morita, Absolute flatness measurements of silicon mirrors by a three-Intersection method by near-Infrared Interferometry, Nanoscale Research Letters, 査読有, 8, 2013, 275-1-275-7
DOI 10.1186/1556-276X-8-275
Kentaro Tsukamoto, Junichi Uchikoshi, Masaki Otani, Toshinori Hirano, Yutaka Ie, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kentaro Kawai, Kenta Arima, and Mizuho Morita, Characterization of Si etching with N-fluoropyridinium salt, Current Applied Physics, 査読有, 12, 2012, S29-S32
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/15671739/12/supp/S4>

[学会発表](計 13 件)

足達健二、永井隆文、平野利典、大谷真輝、川合健太郎、打越純一、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のランダム逆ピラミッドの形成、第36回フッ素化学討論会、2013年10月04日、つくば国際会議場(つくば市)
平野利典、打越純一、大谷真輝、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のランダム逆ピラミッドの形成、第60 回応用物理学会春季学術講演会、2013年03月28日、厚木市

Junichi Uchikoshi, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kentaro Kawai, Kenta Arima and Mizuho Morita, Development of Silicon Photo-Etching with N-Fluoropyridinium Salts, Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 2012年10月24日, Osaka, Japan

Masaki Otani, Junichi Uchikoshi, Toshinori Hirano, Kentaro Tsukamoto, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kentaro Kawai, Kenta Arima and Mizuho Morita, Formation of Three-Dimensional Shape in Silicon Surface by Photo-Etching with N-Fluoropyridinium Salts, Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 2012年10月23日, Osaka, Japan

Junichi Uchikoshi, Yoshinori Hayashi, Noritaka Ajari, Katsumi Oda, Taro Arai, Kentaro Kawai, Kenta Arima and Mizuho Morita, Absolute Flatness Measurements of Silicon Mirrors by A Three-Intersections Method Using Near-Infrared Interferometry, Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 2012年10月23日, Osaka, Japan

Toshinori Hirano, Junichi Uchikoshi, Masaki Otani, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kentaro Kawai, Kenta Arima and Mizuho Morita, Formation of Si Random Inverted-Pyramids by Etching with N-Fluoropyridinium Salts, Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 2012年10月23日, Osaka, Japan

Masaki Otani, Junichi Uchikoshi, Kentaro Tsukamoto, Toshinori Hirano, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kentaro Kawai, Kenta Arima, and Mizuho Morita, Optical property of random inverted-pyramid textures on Si surface by etching with N-fluoropyridinium salts, PACIFIC RIM MEETING ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE SCIENCE, 2012年10月10日, Honolulu, Hawaii, U.S.A.
平野利典、打越純一、大谷真輝、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

ニウム塩を用いたエッチングによるSiのランダム逆ピラミッドの形成、2012年度精密工学会秋季大会学術講演会、2012年09月14日、北九州市

Kenji Adachi, Takabumi Nagai, Junichi Uchikoshi, Kentaro Tsukamoto, Masaki Otani, and Mizuho Morita,

Photo-etching of Silicon by

N-Fluoropyridinium Salts, 20th

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FLUORINE CHEMISTRY 2012, 2012

年07月24日, Kyoto, Japan

大谷真輝、打越純一、塚本健太郎、平野利典、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Si表面テクスチャの形成、2012年度精密工学会春季大会学術講演会、2012年03月15日、八王子市

Kentaro Tsukamoto, Junichi Uchikoshi, Masaki Otani, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kentaro Kawai, Kenta Arima, and Mizuho Morita, Cu assisted etching with N-fluoropyridinium salts,

Extended Abstracts of Fourth

International Symposium on

Atomically Controlled Fabrication

Technology, 2011年10月10日, Osaka,

Japan

Masaki Otani, Junichi Uchikoshi,

Kentaro Tsukamoto, Takabumi Nagai,

Kenji Adachi, Kentaro Kawai, Kenta

Arima, and Mizuho Morita, Metal

Particulates on Si Etching with

N-Fluoropyridinium Salts, Extended

Abstracts of Fourth International

Symposium on Atomically Controlled

Fabrication Technology, 2011年10月10

日, Osaka, Japan

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

の精密位置合わせ3次元形状創成、2011

年度精密工学会秋季大会学術講演会、

2011年09月22日、金沢市

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称：エッチング方法

発明者：森田瑞穂、打越純一、塚本健太郎、

大谷真輝、永井孝文、足達健二

権利者：国立大学法人大阪大学、ダイキン工

業

種類：特許

番号：特願 2012-044861

出願年月日：2012年02月29日

国内外の別：国内

名称：エッチング方法

発明者：森田瑞穂、打越純一、塚本健太郎、永井孝文、足達健二

権利者：国立大学法人大阪大学、ダイキン工業

種類：特許

番号：特願 2011-264131

出願年月日：2011年12月01日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

打越 純一 (UCHIKOSHI, Junichi)

大阪大学・大学院工学研究科・招へい教員

研究者番号：90273581

(2)研究分担者

森田 瑞穂 (MORITA, Mizuho)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50157905

川合 健太郎 (KAWAI, Kentaro)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90514464