

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656109

研究課題名（和文）

シリコン結晶基板の新しい微細加工技術の開発：内部・三次元・任意形状除去加工

研究課題名（英文） Development of new microprocessing technology of silicon crystalline substrate: internal, three-dimensional, arbitrary-shape removal processing

研究代表者

松尾 繁樹 (MATSUO SHIGEKI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：20294720

研究成果の概要（和文）：研究代表者らは、超短パルスレーザーの集光照射とエッチングとによる透明固体材料基板の内部・三次元・任意形状除去加工に関する研究を行ってきた。本研究では、可視光に対しては不透明だが波長がおよそ 1.1  $\mu\text{m}$  以上の赤外光に対しては透明なシリコン結晶基板の加工に取り組んだ。種々のエッチング液を試みた結果、フッ硝酸水溶液でエッチングを行うことにより、基板裏面で照射部位をある程度選択的に除去することに成功した。

研究成果の概要（英文）：We have been developing an internal, three-dimensional, arbitrary-shape removal processing technique for transparent solid substrates. The technique consists of two-step: irradiation focused ultrashort laser pulses and chemical etching. In this research, we tried to apply this technique to silicon, which is opaque in visible but transparent in infrared wavelength longer than about 1.1  $\mu\text{m}$ . We examined several kinds of etchant, and found that selective etching occurs on the back surface when nitric hydrofluoric acid was used as etchant.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，ナノ・マイクロ加工

キーワード：シリコン，フェムト秒レーザー，赤外パルス，エッチング，フッ硝酸

## 1. 研究開始当初の背景

代表者らは、フェムト秒レーザーを使った透明固体材料内部の三次元マイクロ除去加工の研究を行ってきた。これは、次の二段階から成る加工技術である。最初に、フェムト秒レーザーパルスで透明固体材料に集光照射し、その焦点近傍を局部的に改質する。試料を掃引し、改質点を固体の表面から内部にかけて設計に従って配置する。次に、試料全体をエッチングする。改質した部分のエッチングレートが高くなっていれば、選択的に溶け出し、改質部分が空洞になる。代表者らはこの加工技術を「フェムト秒レーザー支援エッチング」と呼んでいる。そして、これまで

に、この加工技術が多くの透明固体材料、具体的には、シリカガラス、パイレックスガラス、サファイア、水晶、フッ化カルシウムなどに適用可能であることを報告してきた。また、固体基板の内部に、可動構造物を内包する空洞の作製や、その可動構造物の非接触駆動なども行ってきた。

そして、この技術をシリコンに適用できないかと考えた。シリコンは現代文明を支える材料である。その用途は、CPU・メモリなどだけでなくとどまらず、CCDなどの受光材料、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）などのマイクロマシン用途でも重要な材料となっている。微細加工技術も極め

て進んでおり、LSIの製造などでは、フォトリソグラフィを用いて50 nmをはるかに切る寸法のプロセスが実用化されている。深穴加工も、基板に垂直な穴であれば、反応性イオンエッチングなどにより微細な穴の作製が可能となっている。

しかし、基板に垂直でない穴の作製技術は、それほど進んでいない。さらに、任意形状の空洞をシリコン基板内部に作製する技術は存在しないと言ってよい。MEMS分野で用いられる犠牲層エッチングは、まさに任意形状の空洞を作製する技術だが、あらかじめ異種材料をパターニングしておく必要があり、バルクのシリコン基板そのものの内部を加工することはできない。シリコン基板に対し、細い電極を接触させ高電圧をかけて絶縁破壊を起こし、その部分をウェットエッチングで空洞化することにより斜め方向(<110>方向)の穴を作製する技術が報告されているが、これは制御性が悪く、空間分解能も100 μm程度に限られている。曲がりや分岐を持つマイクロメートルサイズの穴の作製は、基板貫通電極を作製する際の設計自由度を増すために重要な技術であるが、そのような技術は知られていない。ここで、前述したフェムト秒レーザー支援エッチングをシリコンに対して適用できれば、曲りや分岐を持つ穴、さらには任意形状を作製できるようになる。このように考え、研究を構想した。

## 2. 研究の目的

代表者らが透明固体材料を対象として研究してきた加工技術をシリコンに適用し、シリコン結晶基板内部に任意の三次元形状を持つ空洞を作製する除去加工技術を開発することが究極の目的であり、この研究では、

(1) 加工に適した赤外パルスレーザーの選定

(2) 赤外レーザーパルスでシリコン基板に照射するための光学系の構築

(3) 選択的なエッチングを行うためのエッチャントの選択を目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 最初に、数種類のレーザーを使って照射実験を行い、試料であるシリコン基板に変化が起こるかどうか、どのような変化が生じるかを観察した。

(2) 照射実験の結果、およびそこで得た経験に基づき、光学系を構築した。

(3) 構築した光学系で照射実験を行い、照射による変化を、光学顕微鏡、レーザー顕微鏡(形状計測)、およびラマン分光法により評価した。

(4) 数種類のエッチャントを用いてエッチングを行い、その結果を(3)と同様にして

評価した。

## 4. 研究成果

(1) デモ機を借用するなどして、数種類のレーザーを使って照射実験を行った。レーザーは、①Ti:Sapphire フェムト秒 OPO (波長約 1.5 μm, パルス幅約 100 fs, 繰り返し周波数約 80 MHz, 最大平均パワー約 250 mW), ② Ti:Sapphire フェムト秒 OPA (波長約 1.5 μm, パルス幅約 150 fs, 繰り返し周波数 1 kHz, 最大平均パワー 40 mW), ③小型のトリウム (Tm) ドープナノ秒ファイバーレーザー (波長約 1.55 μm, パルス幅約 7 ns, 繰り返し周波数 20 kHz, 最大平均パワー 400 mW), ④Er ドームフェムト秒ファイバーレーザー (波長約 1.55 μm, パルス幅約 800 fs, 繰り返し周波数 100 kHz, 最大平均パワー 5 W), ⑤ナノ秒 Nd:YAG レーザー (波長約 1.06 μm, パルス幅約 5 ns, 繰り返し周波数 10 Hz, 最大平均パワー 5 W)。

これらのレーザーパルスでシリコン基板に集光照射した結果、①②③のレーザーでは改質(試料の変化)が観察できなかった。これは、全く何も起こらなかったのか、生じた変化が小さすぎて見えなかったのかは不明だが、おそらく前者と思われる。④では変化を観察することができた。⑤でも変化を観察することができたが、波長が短いと表面で激しくアブレーションが起こり、内部加工に使うことはやはり困難と思われた。

これらの結果と、現在市場に出回っている赤外パルスレーザーの種類とを考慮合わせ、④のようなフェムト秒レーザーを用いるのが適当だろうと結論した。

(2) 前項の研究過程で、照射している時の試料の様子をその場観察する必要性を痛感した。そのため、新たに構築する照射光学系は、レーザー光源に加え、赤外カメラ、赤外顕微鏡が必要であると考えた。このうち、レーザー光源としては、④に近いスペックを持つもの(波長約 1.56 μm, パルス幅約 800 fs, 繰り返し周波数 200 kHz, 最大平均パワー 0.4 W) が使用可能となった。また、赤外カメラは、学内の研究者より借用できるようになった。そこで、赤外顕微鏡を購入した。また、反射した際に s 偏光と p 偏光とで位相差が生じないという特性を持つ誘電体多層膜ミラーを特注し、光学系に導入した。

(3) 構築した光学系を用いて照射実験を行った。用いた基板は、シリコン(100)面で表面のみ鏡面研磨を行ったものである。裏側は砂面である。これを有機溶剤で洗浄して実験に用いた。

照射は、基本的に、最初は基板の裏側に焦点を位置し、試料をおよそ 50 μm/s で走査し

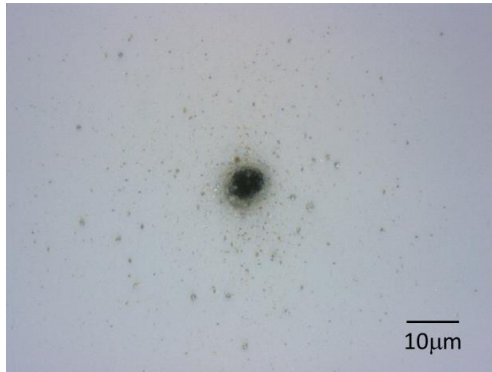


図1 平均パワー100 mW, 50 倍の対物レンズを通して照射した試料の表側の光学顕微鏡写真。

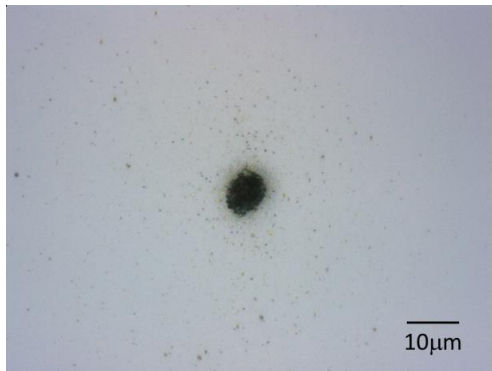


図2 平均パワー100 mW, 20 倍の対物レンズを通して照射した試料の表側の光学顕微鏡写真。

て表側まで焦点を移動した。ただし、手動による走査なので、速さの誤差は大きい。

図1・図2に、平均パワー100 mWとして照射した試料の表側の光学顕微鏡写真を示す。なお、10 倍の対物レンズを用いたときには、平均パワー300 mW まで上げて照射痕は観察されなかった。図1は50 倍の対物レンズを通して照射、図2は20 倍の対物レンズを通して照射した結果である。図からわかるように、どちらの試料でも直径が10 μm 弱の照射痕が観察された。これらの表面形状をレーザー顕微鏡で観察したところ、照射部は、単に穴になっているのではなく、盛り上がりがあることがわかった。盛り上がりは、照射パワーが強いほど高く、照射パワー300 mW では、どちらの対物レンズでも約2 μm の盛り上がりが見られた。これは、レーザーの繰り返し周波数が200 kHz とやや高いため、フェムト秒レーザーといえども熱効果が生じ部分的に熔融したのではないかと考えられる。

図3は、改質部（照射痕）のラマンスペクトルを、照射の影響のない結晶領域と比較したものである。図から、結晶における $520\text{ cm}^{-1}$ のピークが、 $5\text{ cm}^{-1}$ ほど低波数側にシフトと

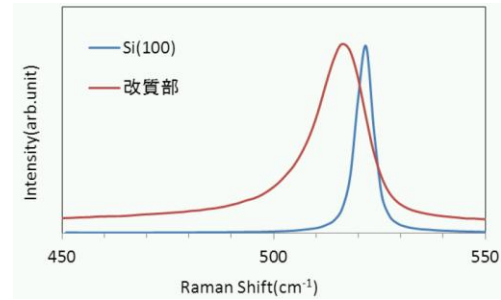


図3 改質部および結晶部のラマンスペクトルの典型例。

していることがわかる。低波数側へのシフトは引っ張り応力として解釈されることもあるが、シフトが極めて大きいことと、線幅が広がっていることから、応力よりもアモルファス化あるいは酸化物 ( $\text{SiO}_2$ ) 形成の効果が表れているのではないかと考えている。

試料裏側についても同様の観察を行いたかったが、裏面は砂面になっているため照射部位の特定ができなかった。

(4) 次にエッチングを行った。エッチングは、①フッ酸水溶液（前処理として）、②水酸化カリウム水溶液、③フッ硝酸水溶液、を用いたウエットエッチングと、 $\text{CF}_4$ を用いたドライエッチングを試みた。なお、以下で示す写真は、とくに断らない限り、平均パワー100 mW, 50 倍の対物レンズを通して照射したものである。

フッ酸水溶液でエッチングした試料の表側の光学顕微鏡写真を図4に示す。エッチング温度は室温、エッチング時間は10分である。レーザー顕微鏡による形状測定では、エッチング前に見られた盛り上がりがなくなり、凹部になったことが確認された。ラマンスペクトルはほぼ元の結晶のスペクトルに戻っており、 $\text{SiO}_2$ が取り除かれたものと思われる。

フッ酸水溶液に引き続き水酸化カリウム水溶液でエッチングした試料の表側の光学

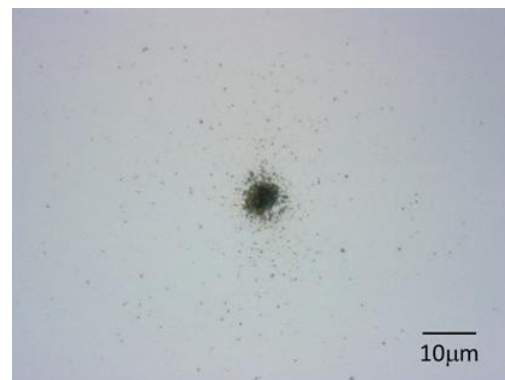


図4 フッ酸水溶液でエッチングを行った試料の表側の光学顕微鏡写真。

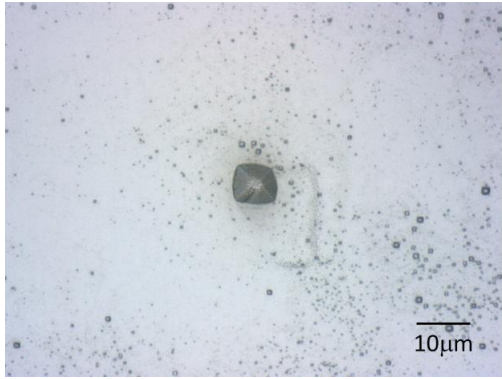


図5 水酸化カリウム水溶液でエッチングを行った試料の表側の光学顕微鏡写真。

顕微鏡写真を図5に示す。濃度は10%，温度は80℃，エッチング時間は60分である。照射痕にやや角ばった形状があり，これは結晶異方性エッチングが生じたものと考えられる。穴の深さは最大で3~4 μmとなった。また，この深さは，レーザー照射のパワーにはほとんど依存しなかった。

フッ硝酸水溶液でエッチングした試料の表側の光学顕微鏡写真を図6に示す。濃度はフッ酸:硝酸:水=1:5:5（試薬の重量比），温度は室温，エッチング時間は30分である。フッ硝酸でエッチングしたときには，照射痕が丸く広がっていくのが観察された。また，穴の深さも深くなり，最大で5~30 μm程度となった。これは，レーザー照射のパワーが強いほど深くなる傾向が見られた。

CF<sub>4</sub>でドライエッチングした試料の表側の光学顕微鏡写真を図7に示す。エッチング時間は60分である。フッ硝酸水溶液エッチングと類似して照射痕が丸い穴になっていく傾向が見られたが，エッチングのスピードは遅かった。

以上は基板の表側（レーザー光入射側）の観察だが，裏側の観察も行った。裏側は砂面のため精密な観察は難しかったが，フッ硝酸水溶液でエッチングした場合のみ，しかもレーザーパワー300 mWで50倍の対物レンズ

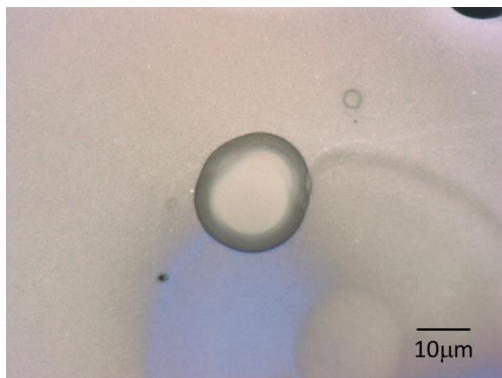


図6 フッ硝酸水溶液でエッチングを行った試料の表側の光学顕微鏡写真。

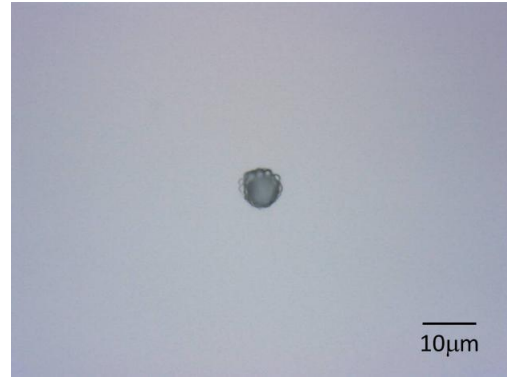


図7 CF<sub>4</sub>でドライエッチングを行った試料の表側の光学顕微鏡写真。

を通して照射した場合のみ，照射部位が選択的にエッチングされ穴が形成されているのが観察された。図8にその様子を示す。(a)の10分エッチングした試料で，中央部が穴になっていることがわかる。なお，その周辺部が白っぽく観察されているが，その原因はわかっていない。さらに，30分エッチングした(b)では，中央部に逆にでっぱり部がある。レーザー顕微鏡による形状測定結果を，図9(a)(b)に示す。このでっぱり部がどのような物質なのか，また，この現象がどの程度の再

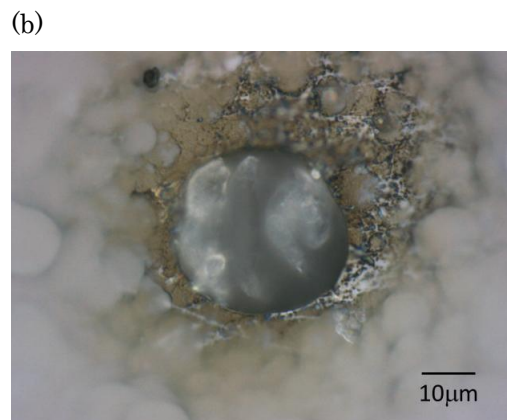
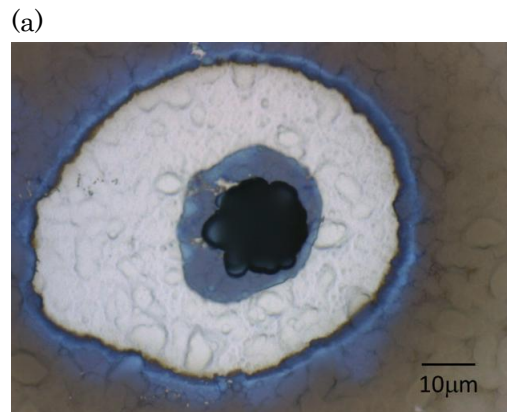
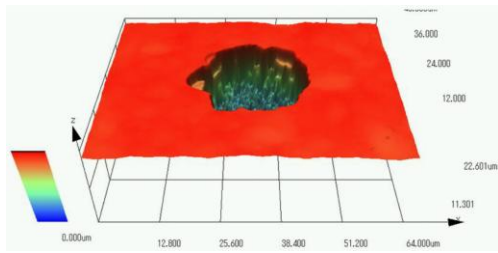


図8 フッ硝酸水溶液でエッチングを行った試料の裏側の光学顕微鏡写真。(a)はエッチング時間10分，(b)はエッチング時間30分。

(a)



(b)

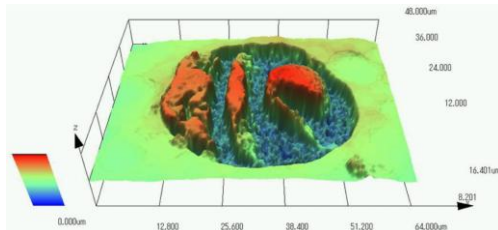


図9 フッ硝酸水溶液でエッチングを行った試料の裏側のレーザー顕微鏡による形状測定結果。図8(a)(b)と同じ試料。

現性があるのかなどは、まだ明らかになっていない。

基板裏面において選択的なエッチングが観察されたことは、マイクロサイズの曲がり穴や分岐を持つ穴などを作製できることを示唆する、重要な結果である。今後は、各ステップでの試料の結晶状態等の分析、レーザー照射およびエッチング条件の最適化により、より選択性が高いエッチングを実現することを目指す。そして、より複雑な形状を持つ空洞の作製に取り組みたい。

## 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)

[学会発表] (計1件)

① 松尾 繁樹 他 Three-Dimensional Micro Modification and Selective Etching of Crystalline Silicon Using 1.56- $\mu$ m Subpicosecond Laser Pulses, CLEO Pacific Rim, 2013年06月30日～2013年07月04日, 国立京都国際会館(京都府)

[その他]

ホームページ等

[http://www.opt.tokushima-u.ac.jp/lab/a-4/matsuos/matsuos\\_j.html](http://www.opt.tokushima-u.ac.jp/lab/a-4/matsuos/matsuos_j.html)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松尾 繁樹 (MATSUO SHIGEKI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス  
研究部・准教授

研究者番号：20294720

(2) 研究分担者

直井 美貴 (NAOI YOSHIKI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス  
研究部・教授

研究者番号：90253228

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：