

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289017

研究課題名(和文) 求電子型フッ素化剤光反応による機能デバイス半導体表面の三次元形状創成加工

研究課題名(英文) FORMATION OF THREE-DIMENSIONAL SHAPES IN SEMICONDUCTOR SURFACES FOR FUNCTIONAL DEVICES THROUGH PHOTOCHEMICAL REACTION WITH ELECTROPHILIC FLUORINATION AGENTS

研究代表者

森田 瑞穂 (MORITA, Mizuho)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50157905

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：プロジェクター縮小光学系を使用し、N-フルオロピリジニウム塩を用いた光エッチングにより、シリコン表面に凸型球面形状を形成した。プロジェクター縮小光学系を使用した光エッチングを用い、縦方向曲げ構造を有するシリコン光導波路を形成し、曲げ構造による横方向導波路を通った光の縦方向伝送を実証した。多光束干渉系を開発し、三光束干渉系を用いた光エッチングにより、格子状のシリコン表面テクスチャを形成した。

研究成果の概要(英文)：Convex spherical shapes have been formed in silicon surfaces by photoetching with N-fluoropyridinium salts using a system with a projector and reduction optics. Silicon optical-waveguides with a vertical-bend structure have been fabricated using photoetching with the system and the vertical transmission of light passed through a horizontal waveguide with the bend structure has been demonstrated. A multiple beam interference system has been developed and silicon surface textures with a grid-like pattern have been formed by photoetching with the three beams interference system.

研究分野：工学

キーワード：半導体表面 フッ素化剤 三次元形状 光エッチング ナノマイクロ加工

1. 研究開始当初の背景

半導体表面の微細加工は、リソグラフィとエッチングにより行われている。しかし、半導体基板に対して水平方向の曲面形状（長さ方向が基板に垂直な円柱、円筒など）を形成することは可能であるが、基板に対して垂直方向の曲面形状（球面、楕円面、放物面など）を形成することが困難であり、可能な加工法が提案されていない。垂直方向の曲面形状は、新しい光デバイスを実現するうえで不可欠であり、加工法の開発が期待されている。

研究代表者らは、シリコン基板表面に求電子型フッ素化剤である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（1.12eV）以上のエネルギーの光を照射すると、シリコンがエッチングされることを世界で初めて見いだした。そして、光エッチングの解像度（空間分解能）は、水平方向 $1\mu\text{m}$ レベル、垂直方向5nm以下であることを明らかにした。また、N-フルオロピリジニウム塩は常温では結晶であるが、2種類のN-フルオロピリジニウム塩を混合すると、融点が低下して常温で液体になることを見いだした。この結果は、レジストのように、シリコン基板上にN-フルオロピリジニウム塩を塗布できることを意味している。

光エッチングによる単結晶シリコンミラーの形状創成加工法の開発を行った。その結果、エッチング速度の照射強度依存性を基に、設計加工量を光強度に反映させた光強度分布パターンを作成し、プロジェクターと縮小光学系でN-フルオロピリジニウム塩を塗布したシリコン基板表面に1回投影することにより、凹型球面などの三次元形状創成加工が可能であることを実証した。

銅メッシュをシャドーマスクとしてシリコン基板のN-フルオロピリジニウム塩による光エッチングを行ったところ、銅メッシュ下側のシリコン領域のエッチング速度が大きいことを見いだした。金属触媒効果は、9種類の金属の中で銅が最も大きく、銅微粒子を用いて太陽電池表面テクスチャ形成が可能であることを実証した。

核磁気共鳴測定により、使用しているN-フルオロピリジニウム塩が約 200°C まで分解しないことを明らかにした。そして、加熱と照射強度を高くすることにより、金属触媒を用いなくとも、シリコン基板の $7.2\mu\text{m}/\text{min}$ での高速エッチングを達成した。

シリコン(Si)の他に、ゲルマニウム(Ge)、シリコンゲルマニウム(SiGe)、炭化ケイ素(SiC)、ヒ化ガリウム(GaAs)、窒化ガリウム(GaN)、リン化インジウム(InP)、二酸化ケイ素(SiO_2)のN-フルオロピリジニウム塩による光エッチングが可能であることを明らかにし

た。

2. 研究の目的

本研究では、求電子型フッ素化剤であるN-フルオロピリジニウム塩による半導体の光エッチング現象を、光強度分布制御照射による半導体表面の三次元形状創成加工法に発展させる。本研究の目的は、N-フルオロピリジニウム塩を半導体表面に塗布して照射強度分布を制御することにより、半導体基板表面に三次元自由曲面形状を創成する精密加工法を開発することである。

具体的には、次のことを明らかにする。(1) プロジェクター縮小光学系により、凸型球面形状の形成が可能であることを実証する。(2) プロジェクター縮小光学系を駆使した垂直方向曲面加工により、光導波路を形成し、縦方向光伝送が可能であることを実証する。(3) 多光束干渉系を構築し、表面テクスチャの形成が可能であることを実証する。

3. 研究の方法

三次元表面形状の創成を実現する光学系の設計・構築、N-フルオロピリジニウム塩による光エッチング現象の分析・解明と制御法の開発、三次元表面形状形成法の開発と応用実証、を系統的に遂行する。

光学系としては、プロジェクター縮小光学系、多光束干渉系を構築する。光エッチングメカニズムは、N-フルオロピリジニウム塩の化学結合状態の変化とN-フルオロピリジニウム塩と半導体との化学反応を分析して解明する。具体的加工としては、凸型球面半導体基板の形成法、半導体光導波路曲面形状形成法、半導体表面テクスチャ形成法を開発する。

4. 研究成果

(1) プロジェクター縮小光学系を用い、シリコン基板のN-フルオロピリジニウム塩による光エッチングを行い、凸型球面シリコン基板を製作し、シリコンの凸型球面加工が可能であることを明らかにした。凸型球面加工のための照射強度分布パターンを表計算ソフトウェアを用いて数値化し、プログラムを用いてグレースケール表現画像を作成した。シリコン(100)基板を紫外線オゾン洗浄、希フッ酸洗浄し、シリコン基板表面にN-フルオロピリジニウム塩を液状で塗布し、プロジェクター縮小光学系を用いて光強度分布パターン画像を1回投影した。シリコンの光エッチング後、アセトン中超音波洗浄によりN-フルオロピリジニウム塩を除去した。

(2) 凸型球面シリコン表面の三次元形状を走査型白色干渉計を用いて測定し、表面の形状精度を明らかにした。形状精度の最高最低差(Peak to Valley)値、二乗平均平方根(Root Mean Square)値は、球面と球面頂点を通る断

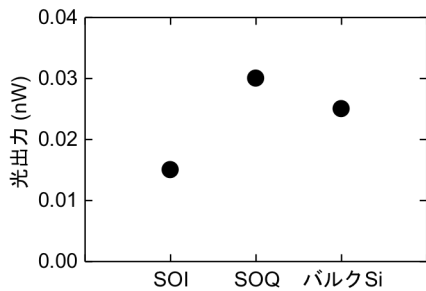


図1 光伝送出力

面との交線の曲率半径に依存しないことを見いだした。光エッチング前後のシリコン基板表面のマイクロラフネスを走査型原子間力顕微鏡を用いて測定し、光エッチングにより表面マイクロラフネスが増大しない条件を明らかにした。光エッチング後のシリコン基板表面の凹凸形状を走査型電子顕微鏡を用いて測定し、表面凹凸形状の光照射強度依存性を明らかにし、結晶異方性エッチングによる表面凹凸形状が観察されない光照射強度を確認した。

(3) N-フルオロピリジニウム塩の核磁気共鳴測定により、構造が異なるN-フルオロピリジニウム塩のフッ素化力の強弱を明らかにした。フッ素化力が強いとシリコンの光エッチング速度が速いことを明らかにし、光エッチングに適したN-フルオロピリジニウム塩を確認した。また、光照射がない条件でシリコンのエッチング速度へのN-フルオロピリジニウム塩にクロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、銀、白金、あるいは金の金属粒子を混合した効果を明らかにした。銅粒子のエッチング促進効果が他の金属より大きいことを確認した。金属二価イオンがつくる錯体の相対的な安定性の順により説明される。

(4) プロジェクター縮小光学系を用いて光照射強度分布パターンを1回投影し、シリコン・オン・インシュレータ基板のシリコン層、シリコン・オン・クォーツ基板のシリコン層、バルクシリコン基板のN-フルオロピリジニウム塩による光エッチングを行い、シリコン表面の曲面形状を走査型白色干渉計を用いて測定し、シリコンの曲面形状加工が可能であることを明らかにした。基板を硫酸・過酸化水素水洗浄、希フッ酸洗浄し、シリコン表面にN-フルオロピリジニウム塩を液状で塗布し、プロジェクター縮小光学系を用いて光照射強度分布パターン画像を投影した。

(5) 光エッチングにより形成したシリコン曲面加工部を光導波路縦方向曲げ部とした構造により、横方向から縦方向への光伝送を実証した。光エッチングによる基板の垂直方向の曲面加工とリソグラフィ・ウェットエッチン

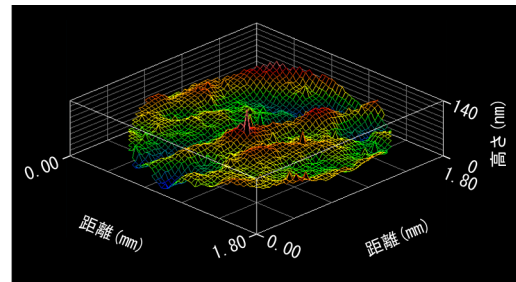


図2 表面テクスチャの走査型白色干渉計像

グを用い、横方向光導波路の一方の端部の形状が曲面の縦方向曲げ構造を有するシリコン光導波路を形成した。光導波路の端部側面から波長 $1.52 \mu\text{m}$ の半導体レーザー光を基板表面に平行にシリコン光導波路に導入し、縦方向曲げ構造部の基板裏面からの出射光強度を光検出器で測定した。測定は、共同研究で広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研究所において行った。シリコン・オン・インシュレータ(SOI)基板、シリコン・オン・クォーツ(SOQ)基板、バルクシリコン(Si)基板上に形成した縦方向曲げ構造を有するシリコン光導波路の光伝送出力を検出した(図1)。縦方向曲げ構造を形成していない光導波路の出力は検出限界未満であった。また、縦方向曲げ構造部の基板裏面からの出射光像を赤外ビジョンカメラで観察し、光伝送を確認した。基板の横方向から縦方向への光伝送は、三次元光配線への応用上重要である。

(6) シリコン基板上のN-フルオロピリジニウム塩に金属探針を接触させ、シリコンと塩に電圧を印加し、塩に正の電圧を印加することにより、光照射がない条件でエッチング速度が増加することを明らかにした。シリコンからN-フルオロピリジニウム塩への電子の供給量が増加することにより、塩からシリコンへのフッ素の供給量が増加し、エッチング速度が増加したと考えられる。

(7) 二光束干渉光学系、多光束干渉光学系を構築し、干渉縞を形成して干渉縞の制御法を開発した。二光束干渉光学系は、中心波長が 785nm の波長安定化半導体レーザー、ビームスプリッター、ミラーを用いて構築し、二光束干渉縞を観察した。多光束干渉光学系は、中心波長が 785nm の波長安定化半導体レーザー、多光束干渉用ハーフミラーを用いて構築し、二光束干渉縞、三光束干渉縞を観察した。そして、多光束干渉光学系による干渉縞の制御法を活用し、光エッチングによりシリコン基板表面に規則的なテクスチャを形成できることを実証し、テクスチャ形状の制御法を開発した。表面の形状は、走査型白色干渉計を用いて測定した。N-フルオロピリジニウム塩を

塗布したシリコン基板表面への三光束干渉系を用いた1回の光照射により、シリコン基板表面に断面が波型のラインが形成され、続けてシリコン基板を90°回転させた光照射によりテクスチャが格子状に形成されることを明らかにした(図2)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Yuki Miyata, Yasunori Nakamukai, Cassia Tiemi Azevedo, Miho Morita, Junichi Uchikoshi, Kentaro Kawai, Kenta Arima, Mizuho Morita, Photoetching method that provides improved silicon-on-insulator layer thickness uniformity in a defined area, *Microelectronic Engineering*, Peer-reviewed, in press.
- ② Masaki Otani, Kentaro Kawai, Kentaro Tsukamoto, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Junichi Uchikoshi, Kenta Arima, Mizuho Morita, Effect of metal particles on the rate of Si etching with N-fluoropyridinium salts, *Japanese Journal of Applied Physics*, Peer-reviewed, 55, 2016, pp. 108003-1~108003-3, <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.108003>.

[学会発表] (計 4 件)

- ① 熊田 竜也、川合 健太郎、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光エッチングによる Si 表面ランダムダブルテクスチャ形成、応用物理学会、2016年03月21日、東京工業大学 大岡山キャンパス、東京都目黒区。
- ② Tatsuya Kumada, Kentaro Kawai, Toshinori Hirano, Masaki Otani, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kenta Arima, Mizuho Morita, Texturing Low Reflecting Surface of Random Double Inverted Pyramids Using N-fluoropyridinium Salt, 40th IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, June 11, 2014, Denver, USA.
- ③ Kentaro Kawai, Tatsuya Kumada, Takabumi Nagai, Kenji Adachi, Kenta Arima, Mizuho Morita, Mask-less formation of anti-reflecting inverted-pyramids to single-crystal Si solar cell by N-fluoropyridinium salts, EMN Summer Meeting(Invited), June 10, 2014, Cancun, Mexico.
- ④ Kenji Adachi, Takabumi Nagai, Junichi Uchikoshi, Masaki Otani, Toshinori Hirano, Kentaro Kawai, Mizuho Morita, Development of Silicon Photo-Etching with N-Fluoropyridinium Salts,

INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLUORINE CHEMISTRY, May 29, 2014, Pacifico Yokohama, Yokohama, Kanagawa.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：エッチング処理用組成物及びエッチング処理方法
発明者：川合 健太郎、森田 瑞穂、足達 健二、永井 隆文
権利者：ダイキン工業株式会社、国立大学法人大阪大学
種類：特許
番号：中国 201610124361.6
出願年月日：2016年03月04日
国内外の別：国外

名称：エッチング処理用組成物及びエッチング処理方法
発明者：足達 健二、永井 隆文、森田 瑞穂、川合 健太郎
権利者：ダイキン工業株式会社、国立大学法人大阪大学
種類：特許
番号：特願 2015-43031
出願年月日：2015年03月04日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

(3) 連携研究者

足達 健二 (ADACHI, Kenji)
大阪大学・大学院工学研究科・招へい教授・ダイキン工業株式会社
研究者番号：60521739