

選択的光エッチングを用いたシリコン表面の 微細加工とサブミクロン回折格子の作成

Micro-Lithography and Fabrication of Sub-Micron Diffraction Gratings

on Silicon by Selective Photo-Electrolytic Etching

榎 裕之*・今井 勇次*

Hiroyuki SAKAKI and Yuji IMAI

1. 序 論

半導体表面を所望のパターンに従って選択的に成形したり変質させることは、種々の半導体素子を作成する上で極めて重要な技術である。殊に、近年光通信との関連で提案試作されつつある各種の新しい素子(例えばDFBレーザや導波路フィルタ)の作製には、従来の素子寸法よりも一桁以上小さい寸法つまり0.1 μ m程度のサブミクロン領域での微細加工が必要とされつつある。

その種の微細な表面加工の標準的な手法は、被加工試料上にあらかじめ塗布したフォトレジストに所望のパターンを転写印刷し、これを保護膜として選択的なイオンエッチングを施すことにより表面加工を行う方法である¹⁾。イオンエッチングでは高速に加速(エネルギー0.5~10keV)したイオン粒子を試料に照射して表面を削り取るため試料内で多くの欠陥を形成することが避けられず、半導体素子の特性を著しく損う難点がある。イオンエッチングの代わりに通常の化学エッチングを用いる場合、フォトレジストに被覆されている部分までエッチングが行われる現象のため、特定種類の結晶の異方性エッチングを除き²⁾、解像度が著しく損われる困難があった。

本研究ではこれらの難点を除くために、ある種の電解液中に浸した半導体のエッチング過程(又は変質)が照射光量に応じて進行する現象を^{3,4,5)}応用し、フォトレジストを用いずにミクロン以下の微細加工を行うことを検討している。具体的には弗酸中に浸したシリコンを対象として、その加工分解能と加工効率(光感度)の決定要因、および表面反応過程の解明のための一連の実験とその考察を記す。殊に表面に周期的凹凸(回折格子)を形成し、これを反応進行中および反応後に光回折法で評価し、走査電子顕微鏡観察の結果と比較検討する。本方法は、半導体材料として、また小形の光学用基板として広く用いられているシリコンを対象としているが、他の半導体にも応用が可能であり、実際硫酸中に浸したn型GaAsについても原理的可能性を実証している⁶⁾。

2. 光電解エッチングの原理と感度

弗酸水溶液中(体積濃度5~10%)にn形シリコン(比

抵抗0.1~100 Ω cm)と白金電極を浸し、両者の間に電圧を印加すると図1中の曲線(A)で示す電流・電圧(IV)特性が観測される。シリコン側の電圧が正の時には、電流は殆んど流れないが(逆方向)、負の場合には著しく流れる。この特性は、化学電池の作用のために原点を通過しない特徴を持つことを除いて、金属とn形半導体の作るショットキー接合の特性と同様の形をしており、半導体表面に空乏層が形成されていることを示唆する。実際、接合容量Cを電圧Vの函数として測定すると、(1/C²)がVの一次函数となりショットキー障壁の存在が確認できる。逆方向に電圧を印加した状態で、接合に光を照射すると図1の曲線(B)-(G)に示すように、光量に比例した電流が流れる。これは通常の光起電力効果であり、光励起により発生した電子・正孔対が接合電界の作用で分離し互いに逆方向に流れるために生ずるものである。ただし、弗酸とSiとの接合では、発生した正孔がSi表面に達し、電解液中の負イオン(F⁻)と電荷の交換を行う際に化学反応を起こし、表面を溶解または変質させる。したがって照射光量に応じてSi表面を加工することができる。これが光電解エッチングの原理である。

この時の反応過程それ自身については諸説があるが、Turnerの研究⁴⁾によれば以下の通りである。まず正孔

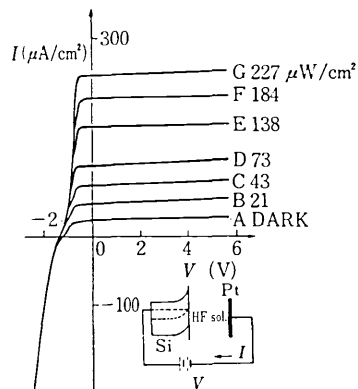


図1 弗酸水溶液(10%)中に浸したシリコン(n形1 Ω cm)と白金電極間の電流電圧特性。パラメータはシリコン表面へ照射した光($\lambda = 488$ nm)の強度を示す。

*東京大学生産技術研究所 第3部

研究速報

e^+ の供給により二弗化シリコンが形成される過程 ($Si + 2F^- + 2e^+ \rightarrow SiF_2$) が開始する. 次に形成された SiF_2 が重合解離して一部シリコンが再堆積する過程 ($2SiF_2 \rightarrow SiF_4 + Si^*$) が続く. この時作られた SiF_4 は気体として抜け出るほかに $2HF$ との反応で H_2SiF_6 となり取り除かれる. 一方再堆積したシリコン Si^* は水 ($2H_2O$) との緩やかな反応を通して SiO_2 と $2H_2$ を生成するが, SiO_2 は弗酸 ($6HF$) との反応により H_2SiF_6 および $2H_2O$ に変化して除去される. したがって理想的には照射光の光子 2 個に対して 1 個のシリコン原子が電解液と反応して除去又は変質されることが予測される.

実際にシリコンに光を照射して反応させると照射光量に比例してシリコン表面が後退してゆくと同時に表面上には透明薄膜が形成されてゆく. この膜は前記モデルに従えば, Si^* を多く含む SiO_2 膜と推定されるが, Ables の方法で推定した光学屈折率が約 1.5 であること, 高濃度の弗酸で溶解することなどから, それに近いものであることが知れる. その電気的特性などについては別論文に詳述するが, これらの膜を極めて厚く作った後にこれを酸化して, 半導体集積回路の素子間絶縁分離に用いる研究のあることを付記しておく⁷⁾.

3. 周期的表面凹凸の作製と光回折法による評価

光電解エッチングでは照射光強度に比例して化学反応が進行するので, 光強度をあるパターンに従って空間的に変化させておけば, 表面に所望のパターンを印刻することができる. 本節ではこの原理を実証すると共に, パターンを細かくした時にどの程度忠実に刻みこめるかを測定し, 本加工法の限界を決めている要因を考察する.

実験に用いた系を図 2 に示す. アルゴンレーザー (LASER 1) からの光 (波長 $\lambda = 0.488\mu m$, 水平偏波) を半透鏡で 2 分割した後に, 各々をビーム拡大器で拡大し, 試料面に二方向から照射する. この時試料上には光の干渉効果により明暗の縞 (干渉縞) が形成されるが, その周期 Λ は二つのビームのなす角を $2\theta_n$ とすれば, $\Lambda = \lambda / (2n \sin \theta_n)$ で与えられる. ここで n は媒質の屈折率であり, 弗酸水溶液ではほぼ 1.3 である. ここで微細パターンとして干渉縞を用いる理由は, 入射の角 θ_n (水中での入射角であることに注意) を変えることにより, 周期を $0.19\mu m (= \lambda / 2n)$ までの様々な値に選び得ることと同時に, 周期的凹凸の持つ回折作用が, さまざまな光電子素子で実際に広く応用されていることによる.

図 2 左端には弗酸水溶液で満たされた容器 (塩化ビニール製) 中に n 形シリコンと白金 (または金) 電極を入れて, 両者の間に電圧 (通常 $V_a = 2V$) を印加しておく. 容器の壁部に設けたサファイヤ製の光学窓を通して前記の干渉露光を行うと, シリコン表面には局所的反応が進行

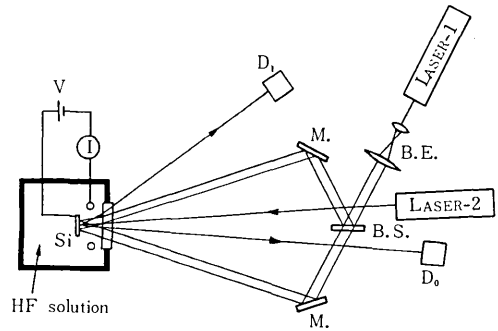


図 2 周期的表面凹凸(回折格子)を形成するための干渉露光系と凹凸の形成に伴う反射と回折光の変化を検出する系.

して干渉縞が刻みこまれた. このことは周期 $1\mu m$ までの縞の場合光学顕微鏡観察で調べることができるほか, 後述のように反応後の試料にレーザー光を照射した時に回折光が観察されることで確認できる.

微細加工の過程は, 光ビームの干渉性の良さや, 光励起で発生した正孔のシリコン結晶中での移動過程, 弗素イオンの供給および反応の過程等のさまざまな因子で影響を受けるから, 良好な格子の作製には加工条件の最適化が極めて重要である. 本研究では, 加工が電解液中で進行してゆく過程を光の反射と回折を用いて刻々観測することにより, 加工条件を評価する方法を案出した. 図 2 において, LASER 2 から出た光 (波長 $\lambda_2 = 0.633\mu m$) を試料面に照射し, この時生じる反射光と一次回折光の強度とを累積反応時間の函数として測定し図 3 (a), (b) の結果を得た. この際反射と回折との測定に用いるレーザー光によって光電解エッチングが進行してしまうことを防ぐ必要がある. そのためには電子正孔対を発生させないほどに長波長の光 ($\lambda_2 > 1.1\mu m$) を用いるか, あるいは測定時に限り Si と白金電極間の電気的接続を開放状態に保てばよい. 本研究では後者の配慮を払った.

さて図 3 に示す測定結果のうち, 回折光 P_1 は試料表面の周期的凹凸 (振幅 Δa) か, または周期的な屈折率の変化 (振幅 Δn) に基づくものであるから, これより表面加工の進展の様子を知ることができる. 定量的に言えば, Δn や Δa はその値の小さい場合に一次回折光強度 P_1 の平方根に比例するから, 図 3 (b) は周期的凹凸の振幅が初期には反応時間に比例して増大し, やがて飽和することを示している. 過大の露光に対して, 解像特性が著しく劣化する通常の感光材料と比較するとこの飽和傾向は本方法の利点とすることができる. 特性の細部に見られる振動的振舞は, 試料表面に形成される反応膜による干

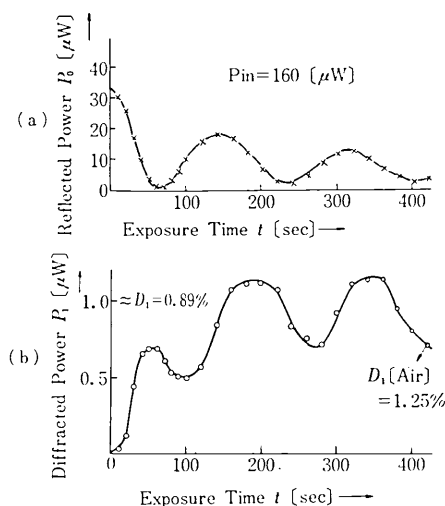


図3 露光時間に伴う反射光 P_0 および回折光 P_1 の強度変化(凹凸の周期 $3 \mu\text{m}$, 露光用レーザーの強度 $1.15 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 波長 $0.488 \mu\text{m}$)

渉効果によるものである。この効果は図3の反射光の測定結果により明瞭に現われている。薄膜の反射特性に関する理論によれば、基板に屈折率 n_f 厚さ d_f のような透明薄膜を付けた場合、干渉効果のために反射率は光学長 $n_f d_f$ が $1/4$ 波長変化すると共に、極大値または極小値をとる。したがって、図3(a)の反射特性の振動的变化は、試料表面にはほぼ一様な透明膜が形成されていることを意味している。二光束の干渉露光により十分に明暗のコントラストを与えたにもかかわらずほぼ一様な膜が形成されるということは、光励起により明部で発生した正孔が拡散現象により、暗部にも達し、そこでの化学反応を開始させていることを意味している。このことは次節で本法の解像度限界との関連で改めて論ずる。

光反射の測定により加工された試料の表面には透明薄膜が形成されたことが明らかとなったが、光回折の原因となる周期的凹凸が形成されている場所は、透明薄膜の表面であろうか、それとも薄膜とシリコンとの界面であろうか。この点を明らかにするために加工されたままの試料(試料A)上にアルミニウム薄膜(厚さ $0.1 \mu\text{m}$)を蒸着した試料(試料B)を作り、その反射率と回折効率(=回折光強度/入射光強度)の測定を行い比較検討した。図4に示す結果では、表面をアルミニウムで覆うことにより回折効率が著しく減少しており、透明薄膜表面は殆んど平坦であることを表している。次に試料Bのアルミ膜と透明薄膜とを化学的方法で(すなわち苛性ソーダおよび濃弗酸で)除去し、加工されたシリコンの地肌を露出させた試料(試料C)を作り、反射光と回折光の強度を調べたところ、図4に示すように強い回折が得られ、その効

率は試料Aのそれを上回る値となった。また試料C上にアルミニウム膜を蒸着して反射率を増した試料(試料D)では、回折効率は更に高まった。これらの事実は、周期的凹凸が透明薄膜表面にはなくシリコン表面に(すなわちシリコンと透明反応膜との界面に)存在することを明瞭に示している。ここで試料Dの回折効率が ± 1 次回折を合わせると 19% にも達していることに注意を促したい。この値は作られた格子(この場合は周期 $3 \mu\text{m}$)の良さを示すものであり、応用を考える上で重要である。

周期的凹凸が主としてシリコン表面に存在することをより直接的に確認するとともに、凹凸の形状を明らかにするために周期 $1 \mu\text{m}$ の格子を刻みこんだ試料につき、化学処理を施して透明膜を除去した後に、走査電子顕微鏡観察を行った。図5(A)は透明膜を除去した後のシリコン表面の写真であり、格子構造の存在が明示されている。図5(B)はその断面写真であり、凹凸の振幅(山と谷との間隔)が約 $0.15 \mu\text{m}$ 程であることを示している。図5の結果からは、(1)周期凹凸がシリコン表面に存在することが確認できるとともに、(2)加工可能な格子の周期が 1 ミクロン以下(いわゆるサブミクロン領域)の値に達すること、(3)印刻された凹凸の振幅と同時に形成された透明膜の厚さ(この試料では約 $0.8 \mu\text{m}$)との比が約 0.1 ないし 0.2 程度であり、明部で作られた正孔が暗部へ拡散して反応を起こさせる過程が重要な役割りを果たしていることが理解される。これらについては、加工解像度との関連で次節で更に考察を加える。

4. 考察—特に加工解像度について—

フォトレジストなど通常の光学材料では、感光粒子の径が描きこみ得る像の最小寸法(解像度)を決定するが、シリコンの感光性を用いる本方法の場合には、そのよう

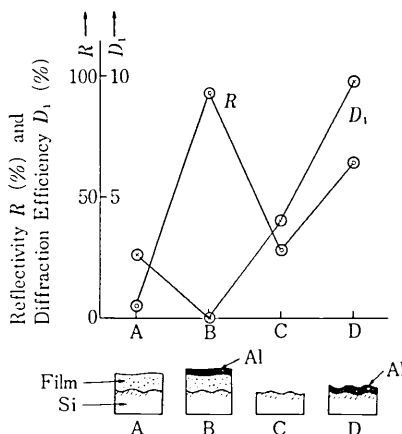


図4 凹凸の形成された試料(A)に各種の表面処理を施した場合の反射率 R , 回折効率 D_1 の変化(凹凸の周期は $3 \mu\text{m}$)

研究速報

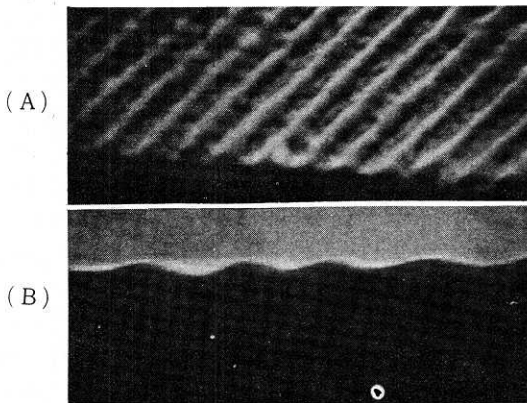


図5 凹凸形成後透明反応膜を除去した試料の走査電子顕微鏡写真(凹凸の周期は約1 μ m)

な制約がない。代りに光照射で発生した正孔が周辺の暗部へ拡散して像をぼかす過程が解像度を決定する。この横方向の拡散による像のぼけの大きさは、定量的には拡散長 L_D 程度、つまり局所的に作られた正孔が消失するまでに拡がる距離程度と考えられる。 L_D は正孔の拡散定数 D と実効寿命 τ^* を用いて、 $L_D \approx \sqrt{D\tau^*}$ の形で与えられるから、 D および τ^* が知られればよい。拡散定数 D は正孔の移動度 μ_H ($\sim 500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)と (kT/e) との積から、室温では約 $13 \text{ cm}^2/\text{s}$ として求められる。他方、正孔の寿命は通常の電子正孔の再結合過程(頻度 τ_{rec}^{-1})だけで定まらず、正孔がシリコン表面で弗素イオンと化学反応して消滅する過程(頻度 $=\tau_{chem}^{-1}$)が寄与するから、形式的には次式で与えられる。 $\tau^* = (\tau_{rec}^{-1} + \tau_{chem}^{-1})^{-1}$

次に τ_{chem} を評価するために、光励起で正孔が発生してから弗素イオンと結合するまでの過程を考えよう。まず半導体中(深さ z の位置)で発生した正孔は空乏層内の電界 E の作用で表面に走行するが、この時要する時間 $\tau_{transit}$ は電子の走行速度 v を用いてほぼ (z/v) で与えられる。正孔の吸収係数を α とした時、殆どどの正孔発生が $(1/\alpha)$ までの距離で行われることが、電子の走行速度は低電界では $\mu_H E$ で与えられるが、強い電界の作用下では、ほぼ飽和速度 v_{sat} ($\approx 10^7 \text{ cm/s}$)で与えられることを考え合わせると、 $\tau_{transit}$ の平均値はほぼ $(\alpha v_{sat})^{-1}$ で求めることができる。吸収係数は物質(この場合Si)と光の波長に依存するが、大略 $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 程度であり、これより $\tau_{transit}$ は100 ps ないし10 ps (1 ps は 10^{-12} 秒)程の極めて小さな値となることがわかる。

次に表面に到達した正孔が弗素イオンと結合するまでに要する時間を τ_{react} とすると、 τ_{chem} は $(\tau_{transit} + \tau_{react})$ の和で与えられる。 τ_{react} がどの程度の値をとるかについては明らかでないが、 $\tau_{transit}$ に比して十分に小さいと仮定する(走行律速の仮定)と、 τ_{chem} はほぼ τ

$\tau_{transit}$ で定まる。 τ_{rec} は通常のシリコン内では 10^{-6} s程度であるから、実効寿命 τ^* は τ_{chem} つまり $\tau_{transit}$ で定まることになる。この場合、拡散長は $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の値となるから、像のぼけはサブミクロンの値となり、原理的には極めて微細な加工に適していることがわかる。

実際にシリコン表面を加工した結果が、上述のモデルとどの程度一致しているかを考察するために、表面凹凸の振幅(反応量の交流成分)と表面に形成された準一様透明膜の厚み(反応量の直流成分)との比率 r に注目する。今、像のぼけが光学系の不安定性によらず正孔の拡散だけによるとすれば、簡単な考察により比率 r はほぼ $(1 - \exp(-d/2L_D))$ となることが知られる。図5の結果(周期 $d \approx 1 \mu\text{m}$ で $r \approx 0.1 \sim 0.2$)の解釈にこれをあてはめれば L_D は2ないし $5 \mu\text{m}$ 程度であり、したがって τ^* は 10^{-8} 秒程度であることがわかる。これは前述のモデルに従えば、 τ_{react} が律速過程となっていることを示唆している。これより加工解像度の改善には、反応透明膜の形成防止や弗酸濃度および温度の最適化により、反応速度を高めることと正孔の拡散を抑止するために表面での寿命や横方向移動度を下げる(例えば磁界や局在準位を利用して)ことが重要であることが明らかとなった。

5. 結言および謝辞

電解エッチング過程を局所的に光制御することによって、シリコン表面にミクロン以下の微細加工を施すことができることを示した。形成された周期的凹凸を光回折および電子顕微鏡観察することにより、反応過程を明らかにし、解像度に関する理論的考察との比較により解像度の決定要因とその改善策を示すことができた。

最後に、有益な助言を賜った本学浜崎襄二、本多健一両教授、生駒助教授に対し、サファイヤ窓の供給にご尽力頂いた信光社田村氏に対し謝意を表したい。なお本研究には本研究所選定研究費、文部省科学研究費(奨励研究)の援助を受けた。ここに感謝をもって記す。

(1979年1月23日受理)

文 献

- 1) 例えば H. Smith: Proc. IEEE, 62, 1361 (1974)
- 2) Y. Tarui et al: J. Electrochem. Soc. 118(1971) 118
- 3) 例えば、日本化学会編: 界面の電気化学, 第3章, 東大出版会 (1975)
- 4) D. R. Turner: J. Electrochem. Soc. 7, 402 (1958)
- 5) A. L. Dalisa and D. J. De Bittetto: Appl. Opt. 11 (1972) 2007; A. L. Dalisa, W. K. Zwicker, D. J. De Bittetto and P. Harnack: Appl. Phys. Lett. 17, 208 (1970)
- 6) 榊, 今井: 応用物理学会 1979年3月
- 7) 渡辺, 酒井: 通研実用化報告 19, 2101 (1970)
- 8) 坂本, 鴨志田: 応用物理 44, 497 (1975)