

# 高分子電解質を用いた半導体の 電解援用微細パターンニング

立命館大学 ○ 梅崎 凌平 立命館大学 ◎ 村田 順二

太陽光パネル等に使用される半導体基板の表面にはその吸光率や撥水性を向上させるために表面に微細な加工を施すことがある。現在それらの加工にはリソグラフィ技術やレーザー加工が主であるが装置のコスト面等の課題が存在する。本研究ではこれらの問題を解決するため高分子電解質を用いた新たな微細化学加工法を提案する。本加工法により基板表面に大きさ約数百  $\mu\text{m}$ 、深さ数十 nm の複数の微細なパターンを施すことができた。

## 1. 緒言

身の回りの物質には目には見えない程度の微小な表面構造を持っていることがある。生物も微細な表面構造を有しており、例えば植物の葉は吸光率や防汚性、撥水性の高い構造を持つ。また蛾の眼は夜間の微かな光も吸収できるような吸光率の高いモスアイ構造と呼ばれる表面構造を持つ。これらの生物由来の表面構造は工業分野にも幅広く応用されており、太陽光パネルの吸光率向上やディスプレイやショーケースの反射防止に使用されている<sup>1)2)</sup>。しかしながらこれらの微細で複雑な表面構造を材料表面に施すにはレーザー加工やリソグラフィ技術等が主でありこれらの技術には装置面でのコスト面や加工時の周囲の環境が限定されることが課題である。これらの問題を解決するため本研究では低コストかつ加工時の環境が制限されないような新規加工法を提案する。

## 2. 高分子電解質

高分子電解質とは水などの極性溶媒にイオン性高分子と低分子イオンが溶解した成分系の総称である。特にフッ素と炭素からなる高分子電解質膜は水分を含むことで水素イオンを透過するイオン交換膜となる。この電解質膜は薄膜であることから電気的抵抗が小さい、固体であるため起電反応中に電解質の減少がない、液漏れなどの可能性がない等のメリットから固体高分子型燃料電池に使用される。

## 3. 新規加工法

村田らの研究で高分子電解質を陰極側、加工物を陽極側とし、接触させた状態で電圧を印加すると、陽極側で水の電気分解に伴う原子状酸素が発生し金属材料と高分子電解質の接触面を酸化するということが見い出された<sup>3)</sup>。また Jeon らの研究でシリコン樹脂である PDMS 表面に高分子電解質である Nafion 分散液を滴下し常温、大気圧下で 24 時間放置すると Nafion が PDMS 表面の構造を転写した独立した膜状の固体になることが確認されている<sup>4)</sup>。

本研究では先行研究と同様の 5 wt% の Nafion 分散液を用い表面にパターン構造を持つ膜を生成し、膜のパターンを Si 基板表面に酸化痕を生成しエッチングしてパターンを施す。

## 4. パターン転写実験

転写するためのパターンとしてステンレスメッシュおよび 3 種類のパターンを有する金属箔を採用した。これらの構造をアルミ皿の底に張り付け、PDMS を流し込み 100°C で 35 分間加熱し硬化させた。パターンを転写した PDMS 上に Nafion 分散

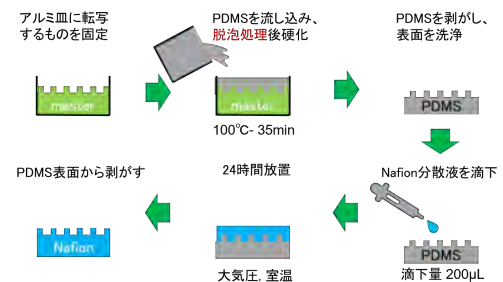


図1 成膜実験フローチャート

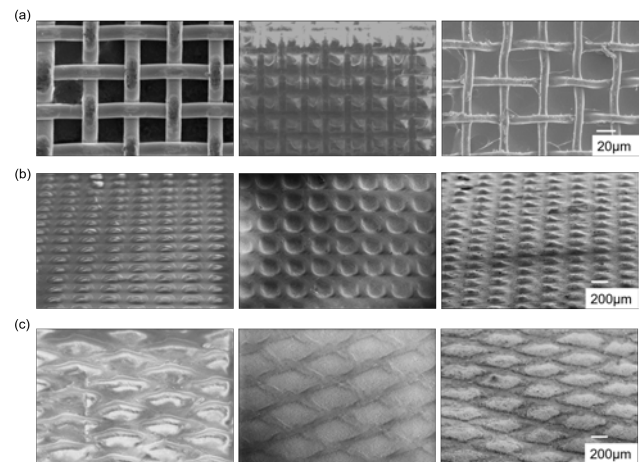


図2 各試料のSEM像 (a) メッシュ、(b) ドット型、(c) ひし形のパターン (左からマスターモールド、PDMS、Nafion膜)

液を 200  $\mu\text{L}$  滴下し常温、大気圧下で 24 時間放置し Nafion 膜を生成した。図 1 に Nafion 膜生成の手順を示す。各試料の SEM 像を見ると図 2 に示すように縮小が見られるもののマスターモールドと同様の表面構造を持つ Nafion 膜を生成できていることが確認できる。

本研究で Si 基板上に滴下した水の上に Nafion 膜を放置すると水が完全に蒸発しきった後、Si 基板と Nafion 膜が強固に密着するということが見い出された。生成した Nafion 自立膜単体では膜厚が薄いことや膜が柔らかいことから扱いが困難であるため膜を Si 基板でサポートして、パターン転写実験を行った。図 3 に示すように基板と膜の間に少量の水を含ませた状態で膜と基板を接触させ 150 V の電圧を 20 分間印加した。

実験後の基板表面に生じたパターン状の変色が Nafion 膜と基板の反応による酸化痕であることを確認するため EDX による元素分析を行った。図 4 に示すようにメッシュ型膜を使用し

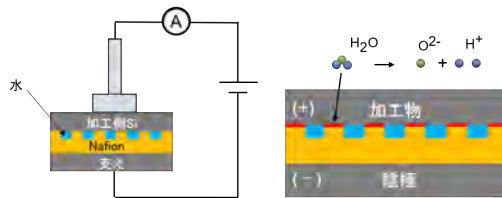


図3 (左図) 実験装置概略, (右図) 実験時の陽極での反応

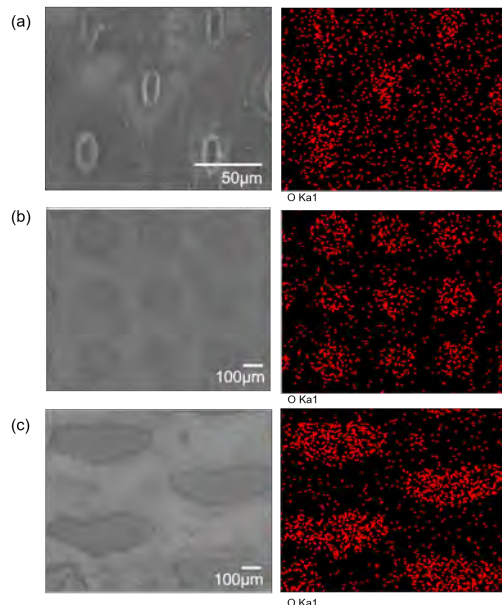


図4 (左図)SEM 像, (右図)EDX 像 (a) メッシュ型, (b) ドット型, (c) ひし形のパターン

た基板では基板全域が変色してしまっているため全体的に酸素元素が検出されているが比較的パターン部に集中していることがわかる。その他の基板では明確な酸素元素のパターンが検出された。この結果から Nafion 膜のパターンを基板に転写できることが確認できた。

### 5. 酸化痕除去と表面観察

パターン転写実験により基板表面に生成した3通りの酸化痕をフッ酸と蒸留水を用いて除去した後、基板表面を干渉顕微鏡でエッチング深さを測定した。

図5(a)-(c)示すようにどのパターンも深さ30 nmから50 nmエッチングできており、スケールの大きいパターンであるほどエッチング深さは大きいことがわかる。またすべてのパターンに共通してパターン中心部に比べ周辺部のほうがおよそ2倍程度深くエッチングされていることが確認できる。これはパターン転写実験の際、膜と基板の非接触部には水分が存在しているため基板と完全に接触しているパターン中心部に比べ消費できる水が多い周辺部のほうがより酸化され易く、周辺部がよりエッチングされたことによるものだと考えられる。

### 6. 基板の接触角測定

Maらの研究により、Si基板表面にパターンを施すことで基板の接触角が増加することが確認された<sup>5)</sup>。

本研究で生成した3種のパターンおよびパターン無しの基板計4種類のフッ酸洗浄前と後の接触角の変化を測定した。表1に示すようにパターン有りの基板は洗浄前は表面が酸化されていることにより接触角が大幅に低下していることが確認でき

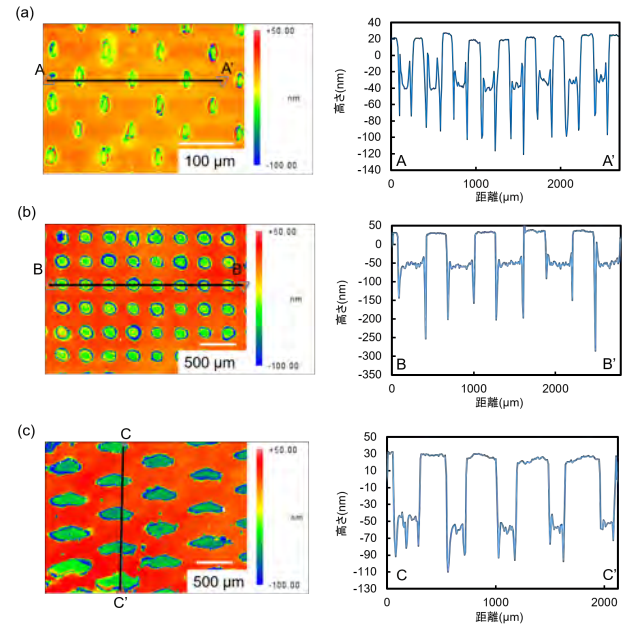


図5 (左図) ビットマップ, (右図) 断面曲線 (a) メッシュ型, (b) ドット型, (c) ひし形

表1 測定した接触角<sup>\*1</sup>

	洗浄前 (°)	洗浄後 (°)
パターン無し	61	89.6
メッシュ型	43.9	76.1
ドット型	32	84
ひし形	42.2	80.7

る。しかしながら洗浄後の基板の接触角を見るとパターン無しの場合が接触角は最も大きく、パターン有りの接触角は5°から10°低下しており、パターンのスケールが比較的大きいことやエッチング深さが数十 nm と小さいことから接触角の向上は確認できなかった。今後は本研究で施すことのできる範囲のパターンで接触角の向上が確認されていないか文献調査を行っていく。

### 7. まとめ

本研究を通して常温、大気圧下でSi基板表面に微細なパターンニングを施すことができた。現状では深さが数百 nm に対してパターンの間隔が数百 μm とアスペクト比の小さいパターンしか施せておらず基板表面の改質には至らなかった。しかしながら使用したパターンが撥水性等の表面構造を持つものではなかったため今後の研究では使用するパターンをスケールがより小さいものや撥水性、吸光率の高いものに変更して転写実験を行い加工物表面の改質が見られないかの確認を行っていく。

### 参考文献

- 1) Z. Huang et. al, Solar Energy, Vol. 159, p. 733-741, 2018.
- 2) U. Yoshihiro, Journal of the Society of Rubber Science and Technology, Japan. Vol. 87, p. 129-132, 2014.
- 3) J. Murata et. al, Electrochemistry Communications, Vol. 97, p. 110-113, 2018.
- 4) Y. Jeon et. al, Scientific Reports, Vol. 5, No. 1, p. 16394, 2015.
- 5) C. Ma et. al, Applied Surface Science, Vol. 266, p. 51-56, 2013.

\*1 6回の平均値