

(21)申請案號：113112268

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 01 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/302 (2006.01)*

(30)優先權：2023/05/31 日本 2023-089319

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：小野良貴 ONO, YOSHITAKA (JP)；佐野耕平 SANO, KOHEI (JP)；林泰夫 HAYASHI, YASUO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：21 共 54 頁

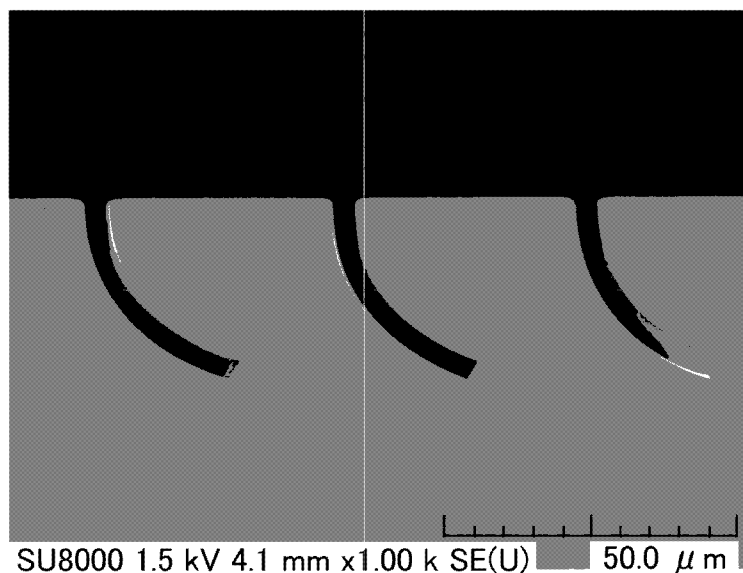
(54)名稱

製造具有凹部構造之構件之方法及具有凹部構造之構件

(57)摘要

本發明之方法具有如下步驟：於被處理體之第 1 表面之第 1 區域中設置觸媒材料之步驟，其中，第 1 表面含有氟化物之沸點為 550°C 以下之元素，上述觸媒材料含有具有極性官能基之有機化合物，於剖面觀察下，上述觸媒材料具備相互對向之具有第 1 高度 H1 之第 1 側面及具有第 2 高度 H2 之第 2 側面，其中， $H1 > 0 \mu\text{m}$ 、 $H2 \geq 0 \mu\text{m}$ ，且高度 H1 高於高度 H2；將包含波長為 380 nm 以下之深紫外線之照射光照射於上述觸媒材料之步驟；及於 80°C 以上，將上述被處理體暴露於含氟氣體中之步驟。

指定代表圖：



【圖21】

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

製造具有凹部構造之構件之方法及具有凹部構造之構件

### 【中文】

本發明之方法具有如下步驟：於被處理體之第1表面之第1區域中設置觸媒材料之步驟，其中，第1表面含有氟化物之沸點為 $550^{\circ}\text{C}$ 以下之元素，上述觸媒材料含有具有極性官能基之有機化合物，於剖面觀察下，上述觸媒材料具備相互對向之具有第1高度 $H1$ 之第1側面及具有第2高度 $H2$ 之第2側面，其中， $H1 > 0 \mu\text{m}$ 、 $H2 \geq 0 \mu\text{m}$ ，且高度 $H1$ 高於高度 $H2$ ；將包含波長為 $380 \text{ nm}$ 以下之深紫外線之照射光照射於上述觸媒材料之步驟；及於 $80^{\circ}\text{C}$ 以上，將上述被處理體暴露於含氟氣體中之步驟。

### 【指定代表圖】

圖21

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

製造具有凹部構造之構件之方法及具有凹部構造之構件

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種製造具有凹部構造之構件之方法及具有凹部構造之構件。

### 【先前技術】

【0002】 各種領域中都需要能夠於試樣之表面形成微細之凹部構造之微細加工技術。作為微細加工技術，此前揭示並實用了各種方法。

【0003】 微細加工技術之一有乾式蝕刻法，於該方法中，使用反應性之氣體、離子、及/或自由基等反應體對試樣之表面進行蝕刻。

【0004】 例如，於以感應耦合型反應性離子蝕刻(ICP-RIE：Inductive Coupled Plasma-RIE)法為代表之反應性離子蝕刻(RIE)法中，藉由使蝕刻氣體電漿化，並使其與試樣相碰撞來進行蝕刻。報告稱藉由此種RIE法，能夠對試樣實現極其微細之加工(例如，非專利文獻1)。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本專利特開2012-42515號公報

非專利文獻

【0006】 非專利文獻1：xiao Li，King Yuk Chan and Rodica Ramer，“Fabrication of Through via Holes in Ultra-Thin Fused SilicaWafers for Microwave and Millimeter-Wave Applications”，micromachines，2018，9，138

**【發明內容】****[發明所欲解決之問題]**

**【0007】** 於微細加工技術之領域中，就新穎光學構件之創生等觀點而言，較佳為能夠對被處理體之表面形成各種形狀之凹部構造。

**【0008】** 然而，於前述之RIE法中存在難以形成複雜形狀之凹部構造之問題。

**【0009】** 例如，於專利文獻1中記載有如下一種凹部構造之製造方法：藉由前述之RIE法，使延伸軸相對於被處理體之表面之垂線斜向傾斜。

**【0010】** 然而，藉由記載之方法，就RIE法之蝕刻特性方面而言，相較於凹部構造之底面，於開口側會優先發生蝕刻。因此，存在於開口附近凹部構造變寬之傾向，從而難以沿深度方向高精度地形成具有均勻之寬度尺寸之凹部構造。

**【0011】** 又，藉由RIE法，就其特性方面而言，配置於被處理體之上部之遮罩材料亦會被同時蝕刻。由於通常遮罩材料之截面為長方體或梯形之形狀，故而於自斜方向實施蝕刻之情形時，遮罩材料之形狀會發生變化。因此，就該方面而言，亦存在如下問題，即相較於凹部構造之底面，於開口側優先發生蝕刻。

**【0012】** 又，藉由專利文獻1中記載之方法，不易沿深度方向形成具有曲線形態之凹部構造。

**【0013】** 本發明係鑒於此種背景而完成者，本發明之目的在於提供一種能夠相對容易地於構件上形成向特定之方向偏向之凹部構造之製造方法。又，本發明之目的在於提供一種具有此種凹部構造之構件。

## [解決問題之技術手段]

【0014】 本發明提供一種方法，

其係製造具有凹部構造之構件之方法，

其具有如下步驟：

(1)於被處理體之第1表面之第1區域中設置觸媒材料之步驟，其中

上述第1表面含有氟化物之沸點為 $550^{\circ}\text{C}$ 以下之元素，

上述觸媒材料含有具有極性官能基之有機化合物，

於該觸媒材料之剖面觀察下，即以相對於上述第1表面垂直之截面進行觀察時，上述觸媒材料具有相互對向之具有第1高度 $H1$ 之第1側面及具有第2高度 $H2$ 之第2側面，其中， $H1 > 0 \mu\text{m}$ 、 $H2 \geq 0 \mu\text{m}$ ，並且上述高度 $H1$ 高於上述高度 $H2$ ；

(2)將包含波長為 $380 \text{ nm}$ 以下之深紫外線之照射光照射於上述觸媒材料之步驟；及

(3)於 $80^{\circ}\text{C}$ 以上，將上述被處理體暴露於含氟氣體中之步驟；

於上述(3)步驟之後，於上述第1區域之下側形成凹部構造，於上述剖面觀察下，該凹部構造於上述第1區域之中心具有較自上述第1表面引出之垂線更向上述第2側面之側偏向的形狀。

【0015】 又，本發明提供一種構件，

其係於第1表面具有凹部構造之構件，且

上述第1表面含有選自由B、C、Si、P、S、Ti、V、Cr、Ge、As、Se、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Sn、Sb、Te、I、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及Au所組成之群中之至少1種元素，

上述凹部構造具有形成於上述第1表面上之開口、底面、及將上述開

□與上述底面相連之側壁，

於該凹部構造之剖面觀察下，即以相對於上述第1表面垂直之截面進行觀察時，

上述凹部構造具有曲線形狀，

上述底面之尺寸P2相對於上述開口之尺寸P1之比 $P2/P1$ 處於0.99以上且未達1.1之範圍內，

上述底面之中心相對於自上述開口之中心於相對上述第1表面垂直之方向延伸之延伸軸偏移。

[發明之效果]

**【0016】** 本發明可提供一種能夠相對容易地於構件上形成向特定之方向偏向之凹部構造之製造方法。又，本發明可提供一種具有此種凹部構造之構件。

**【圖式簡單說明】**

**【0017】**

圖1(i)~(iii)係示意性地表示於有機化合物不具有極性官能基之情形時能夠於被處理體之第1表面發生之反應機制的圖。

圖2(i)~(iii)係示意性地表示於有機化合物具有極性官能基之情形時能夠於被處理體之第1表面發生之反應機制的圖。

圖3(i)~(iii)係示意性地表示於有機化合物具有其他極性官能基之情形時能夠於被處理體之第1表面發生之反應機制的圖。

圖4係表示玻璃之氟化氫(HF)氣體蝕刻時之處理溫度與蝕刻反應速度之關係的圖。

圖5係示意性地表示「基本蝕刻技術」中之一過程的剖視圖。

圖6係示意性地表示「基本蝕刻技術」中之一過程的剖視圖。

圖7係示意性地表示於本發明之一實施方式之方法中，於被處理體之第1表面設置有觸媒材料之圖案之狀態的剖視圖。

圖8係示意性地表示於本發明之一實施方式之方法中，於被處理體之第1表面進行蝕刻之狀態的剖視圖。

圖9係示意性地表示於本發明之一實施方式之方法中，於被處理體之第1表面進行蝕刻之狀態的剖視圖。

圖10係概略性地表示本發明之一實施方式之製造具有凹部構造之構件之方法之流程的圖。

圖11係示意性地表示於本發明之一實施方式之製造具有凹部構造之構件之方法中，於被處理體上設置有觸媒材料之情況的立體圖。

圖12係示意性地表示圖11之沿I-I線之截面的圖。

圖13係示意性地表示於本發明之一實施方式之製造具有凹部構造之構件之方法中，蝕刻製程後之被處理體之一例的剖視圖。

圖14係本發明之一實施方式之構件之立體圖。

圖15係圖14所示之本發明之一實施方式之構件之沿II-II線之示意性之剖視圖。

圖16係示意性地表示本發明之一實施方式之構件中之凹部構造之側壁之表面之形態的圖。

圖17係示意性地表示於本發明之一實施方式中所形成之觸媒材料之截面的圖。

圖18係表示本發明之一實施方式(樣品1)之凹部構造之截面之一例的照片。

圖19係表示本發明之一實施方式(樣品2)之凹部構造之截面之一例的照片。

圖20係表示本發明之一實施方式(樣品3)之凹部構造之截面之一例的照片。

圖21係表示本發明之一實施方式(樣品4)之凹部構造之截面之一例的照片。

### 【實施方式】

【0018】 以下，對本發明之一實施方式進行說明。

【0019】 (基本蝕刻技術)

如前文所述，於先前之RIE法中存在如下問題：難以製造沿深度方向具有含有複雜形狀之凹部構造之構件。

【0020】 為了應對此種先前之問題，本案發明人等實施銳意研究開發，發現一種可沿深度方向形成具有複雜之形狀、尤其是曲線形狀之凹部構造之微細加工技術。

【0021】 此處，為了更好地理解本發明之一實施方式之構件之製造方法，首先，由本案發明人等對此前開發之微細加工技術(以下稱為「基本蝕刻技術」)進行說明。

【0022】 於基本蝕刻技術中具有將於第1表面設置有觸媒材料之被處理體於80℃以上之處理溫度下，暴露於含氟氣體中之製程(以下稱為「蝕刻製程」)。如後文中詳細進行之說明，於基本蝕刻技術中，藉由實施此種「蝕刻製程」，能夠於被處理體之第1表面上選擇性地對設置有觸媒材料之區域(以下稱為「被覆區域」)進行蝕刻。

【0023】 又，於基本蝕刻技術中，於對被處理體實施蝕刻製程之

前，藉由將特定之照射光照射於觸媒材料，控制於其後之蝕刻製程中之蝕刻速度。

【0024】 此處，對基本蝕刻技術中之觸媒材料之作用及處理溫度之效果進行說明。

【0025】 再者，以下之記載係基於當前時間點所考察到之機制者，實際之現象亦可藉由其他機制產生。

【0026】 (觸媒材料之作用)

於基本蝕刻技術中，觸媒材料含有具有極性官能基之有機化合物。認為此種具有極性官能基之有機化合物具有降低於被處理體之表面形成氟化物之活化能之作用。

【0027】 以下，使用圖1～圖3，對該作用進行說明。圖1～圖3中示意性地表示於設置有觸媒材料之被處理體之表面之反應之情況。

【0028】 再者，於以下之說明中，作為一例，假設被處理體為 $\text{SiO}_2$ ，被處理體之被處理表面(第1表面)經氫封端。

【0029】 首先，圖1中示意性地表示於有機化合物不具有極性官能基之情形時於被處理體之第1表面假定之蝕刻機制。

【0030】 於作為被處理體之 $\text{SiO}_2$ 之表面，於氟化氫(HF)氣體自環境供給至設置有觸媒材料之區域、即「被覆區域」中之情形時，如(i)所示，HF分子(a)會對Si原子(b)進行親核攻擊。

【0031】 但是，如(ii)所示，為了於被處理體之表面使Si原子(b)與F原子反應，需要使表面之OH基(c)與HF分子(a)之H原子相互作用，以減弱H-F鍵。即，只有提供如對HF分子(a)中之H-F鍵進行切割之能量，才會產生如(iii)中所示之伴隨 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 之脫離之Si-F之鍵(d)。

【0032】 然而，於本反應系統中不存在有助於降低Si-F之鍵(d)之活化能之物質。因此，於被覆區域中不會進行顯著之蝕刻反應。

【0033】 再者，於該系統中，如普通之遮罩圖案處理，存在如下傾向：被處理體與HF氣體直接接觸之部分、即表面之未設置有觸媒材料之區域(以下稱為「非被覆區域」)之蝕刻速度提高。

【0034】 另一方面，圖2中示意性地表示於有機化合物具有極性官能基之情形時於被處理體之第1表面之反應機制。此處，假定羥基為極性官能基。

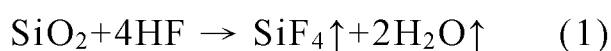
【0035】 於該情形時，於HF氣體自環境供給至觸媒材料之被覆區域之情形時，亦如(i)所示，HF分子(a)會對Si原子(b)進行親核攻擊。

【0036】 但是，於此次之情形時，除此以外，極性官能基之- $\delta$ 部(e)之O原子亦會與HF分子(a)之H相互作用。又，極性官能基之+ $\delta$ 部(f)之H原子會與表面之OH基(c)相互作用。

【0037】 因此，如(ii)所示，HF分子(a)之H-F鍵被減弱。又，Si(b)-OH(c)之鍵亦被減弱。藉此，降低了Si原子與F原子之鍵結反應所需之活化能。

【0038】 其結果是，如(iii)所示，因極性官能基之- $\delta$ 部(e)之O原子，HF分子(a)之H原子被奪去，並且+ $\delta$ 部(f)之H原子與表面之OH基反應，發生H<sub>2</sub>O(g)之脫離。

【0039】 藉此，Si原子(b)與氟原子鍵結。最終，藉由以下反應式(1)形成SiF<sub>4</sub>及H<sub>2</sub>O。



反應中所產生之SiF<sub>4</sub>及H<sub>2</sub>O均在處理溫度下為氣體，並且迅速逸散至

系統外。

【0040】藉由以上之反應機制，於被處理體中，觸媒材料之被覆區域之正下方被選擇性地蝕刻。

【0041】再者，上述反應不限於極性官能基包含羥基之情形。例如，於極性官能基具有醛基、羥基、羧基、胺基、磺基、硫醇基、及醯胺鍵中之至少1種之情形時，亦可發生相同之反應。

【0042】又，於圖2中，以有機化合物之極性官能基包含H原子之情形為例，對其反應機制進行說明。然而，有機化合物之極性官能基不一定限於具有H原子者。

【0043】圖3中示意性地表示有機化合物具有其他極性官能基之情形時之反應機制。此處，假定不具有H原子之羰基( $>C=O$ )為極性官能基。

【0044】於該例中，於HF氣體自環境供給至觸媒材料之被覆區域之情形時，亦如(i)所示，HF分子(a)會對Si原子(b)進行親核攻擊。又，極性官能基之 $-\delta$ 部(e)之O原子會與HF分子(a)之H原子相互作用。

【0045】藉此，如(ii)所示，HF分子(a)之H-F鍵被減弱。

【0046】繼而，如(iii)所示，因極性官能基之 $-\delta$ 部(e)之O原子而自HF分子(a)脫附之H原子與OH基(c)鍵結，生成 $H_2O(g)$ 。

【0047】如此，於該情形時，亦會降低Si原子與F原子之鍵結反應所需之活化能。其結果是，發生前述之反應式(1)所示之反應，於被處理體中，被覆區域之正下方被選擇性地蝕刻。

【0048】例如，於極性官能基具有羰基、硝基、氰基、醚鍵、及酯鍵中之至少1種之情形時，亦會發生相同之反應機制。

【0049】如此，於基本蝕刻技術中，因觸媒材料中所含之具有極性

官能基之有機化合物之存在，能夠於被處理體之被覆區域中促進氟化物生成反應，並選擇性地對被覆區域之正下方進行蝕刻。

**【0050】** (處理溫度之影響)

繼而，對處理溫度之影響進行說明。

**【0051】** 於基本蝕刻技術中，處理溫度為80°C以上。其原因在於若未達80°C，則於被處理體之第1表面，於被覆區域與非被覆區域之間，不會產生適當正確之蝕刻選擇性。

**【0052】** 以下，參照圖4對處理溫度之影響更詳細地進行說明。

**【0053】** 圖4中表示由本案發明人等獲得之玻璃之氟化氫(HF)氣體蝕刻時之處理溫度與蝕刻反應速度之關係。

**【0054】** 根據圖4，玻璃之蝕刻速度於處理溫度達到80°C前，相對於溫度逐漸增加。但是，處理溫度達到80°C以上後，蝕刻速度急遽減小。其結果是，蝕刻速度於未達80°C之溫度下顯示出峰值。

**【0055】** 認為該現象與HF氣體之締合/非締合狀態相對應。即，HF氣體於未達80°C下，處於締合狀態，於80°C以上時變為非締合(單獨)狀態。又，於HF氣體處於締合狀態之情形時，以1個分子進行觀察時，H-F鍵之鍵結力相對減弱。因此，HF分子之F原子容易與被處理體之表面鍵結，從而容易形成氟化物。認為藉由此種行為，於未達80°C下，可獲得較高之蝕刻速度。

**【0056】** 於基本蝕刻技術中，於假設處理溫度未達80°C之情形時，會產生此種HF氣體之締合狀態之影響，於觸媒材料之非被覆區域中，被處理體受到蝕刻。因此，降低了基於前述反應機制之於被覆區域中之蝕刻選擇性。

【0057】 與之相對，於將處理溫度設為 $80^{\circ}\text{C}$ 以上之情形時，於觸媒材料之非被覆區域中，可抑制藉由締合狀態之HF氣體所產生之較高之蝕刻力。又，基於前述之反應機制，於被覆區域之正下方能夠實現被處理體之蝕刻。其結果是，於 $80^{\circ}\text{C}$ 以上之處理溫度下，於觸媒材料之被覆區域/非被覆區域之間，可獲得較高之蝕刻選擇性。又，藉此，於基本蝕刻技術中，能夠選擇性地對被覆區域進行蝕刻。

【0058】 (所形成之凹部構造)

藉由基本蝕刻技術，能夠相對容易地形成具有沿被處理體之表面之垂線實質上平行地延伸之側壁的凹部構造(以下稱為「垂直凹部構造」)。

【0059】 以下，參照圖5及圖6對該理由進行說明。

【0060】 圖5及圖6中示意性地表示基本蝕刻技術之一過程。

【0061】 圖5中示意性地表示於被處理體1之表面設置有觸媒材料3之狀態。再者，於圖5及圖6中，就顯示之關係方面而言，被處理體1與觸媒材料3係以相互相隔之方式進行展示，但實際上兩者是相接觸的。

【0062】 如前文所述，假設被處理體1為 $\text{SiO}_2$ ，並且假設表面經H封端。

【0063】 觸媒材料3係具有極性官能基之有機化合物，此處，假設OH基為極性官能基。藉由將觸媒材料3設置於被處理體1之表面，於被處理體1上形成被覆區域8a及非被覆區域8b。

【0064】 如前文所述，藉由將加熱至 $80^{\circ}\text{C}$ 以上之被處理體1暴露於HF氣體中，於設置有觸媒材料3之被覆區域8a之正下方，選擇性地進行蝕刻。藉此，於被覆區域8a之正下方形成凹部構造。

【0065】 圖6中表示使被處理體1之蝕刻進行一定程度，形成一定深

度之凹部構造5之狀態。

【0066】如前文所述，於被覆區域8a中設置有觸媒材料3。因此，即便蝕刻反應進行，於凹部構造5之底面6之上依然存在觸媒材料3。即，於繼續蝕刻處理期間，凹部構造5之底面6持續與觸媒材料3相接觸。藉此，凹部構造5之底面6因前述之反應機制而持續被蝕刻，底面6持續沿深度方向行進。

【0067】另一方面，於著眼於凹部構造5之側壁7之情形時，一旦開始蝕刻，該側壁7之與觸媒材料3相接觸之部分會按照前述之機制進行蝕刻反應。更準確而言，僅被處理體1之與觸媒材料3之側面相接觸之部分被蝕刻。藉此，於與觸媒材料3之側面相接觸之部位形成由側壁7劃分出之凹部構造5。

【0068】但是，由於觸媒材料3持續更深地下降，於某一時間點以後，側壁7之上側之部分會不再與觸媒材料3之側面相接觸。以下，將此種不與觸媒材料3之側面接觸之側壁7稱為「第1側壁部分7a」。

【0069】此處，如前文所述，於非被覆區域8b這類不存在觸媒材料3之部位，實質上不進行蝕刻。換言之，於被處理體1上，蝕刻反應僅在與觸媒材料3接觸時發生，於除此以外之狀態下不會發生。因此，於側壁7上，第1側壁部分7a這類一旦不與觸媒材料3接觸之部位此後事實上會停止進行蝕刻。

【0070】於基本蝕刻技術中，此種於不與觸媒材料3接觸之第1側壁部分7a停止蝕刻之作用之結果是，可僅於觸媒材料3之正下方選擇性地進行被處理體1之蝕刻，最終形成垂直凹部構造。

【0071】即，於基本蝕刻技術中，形成開口之面積與底面之面積實

質上相等之凹部構造5。

【0072】 又，基本蝕刻技術具有於對被處理體實施蝕刻製程之前，將包含波長為380 nm以下之深紫外線(DUV)之照射光照射於觸媒材料之步驟(以下稱為「DUV照射製程」)。於追加有此種DUV照射製程之情形時，於後續之蝕刻製程時，能夠控制被處理體之蝕刻速度。

【0073】 再者，認為於基本蝕刻技術中，於實施DUV照射製程之後實施蝕刻製程，藉此可以控制被處理體之蝕刻速度之原因在於藉由DUV照射製程而極性官能基之數量發生了變化。

【0074】 以下，再次參照前述之圖5對該現象進行說明。

【0075】 如圖5所示，於被處理體1之表面設置有觸媒材料3之情形時，於被處理體1上形成有被覆區域8a及非被覆區域8b。

【0076】 如前文所述，於被覆區域8a中，因觸媒材料3之存在，反應式(1)中之反應障壁降低，於蝕刻製程時，於被覆區域8a中會選擇性地進行蝕刻。

【0077】 但是，於實施DUV照射製程之情形時，暴露於波長為380 nm以下之深紫外線中之結果是，於觸媒材料3內發生交聯反應。因交聯反應，觸媒材料3中所含之極性官能基(例如，C-OH基)之數量減少。因此，認為於其後之蝕刻製程時，前述之反應式(1)之反應中之反應障壁之降低效果減弱，使蝕刻速度降低。

【0078】 又，於該情形時，於DUV照射製程中，藉由改變包含深紫外線之照射光之照射強度、及照射光之照射時間，觸媒材料3中所含之極性官能基之數量亦發生變化。因此，藉由變更DUV照射製程中之照射條件，於蝕刻製程中，可以控制被處理體1之蝕刻速度。

【0079】 例如，於形成深度相對較淺之凹部構造之情形時，可提高DUV照射製程中之照射光之照射強度，及/或延長照射時間。藉此，能夠顯著地降低蝕刻製程中之蝕刻速度，防止對被處理體之過蝕刻。

【0080】 又，於形成相對較深之凹部構造之情形時，可減弱DUV照射製程中之照射光之照射強度，及/或縮短照射時間。藉此，提高了蝕刻製程中之蝕刻速度，可以縮短加工時間。

【0081】 如此，藉由基本蝕刻技術，可以各種蝕刻速度製造具有垂直凹部構造之構件。

【0082】 (由本案發明人等開發之新穎微細加工技術)

由本案發明人等開發之新穎微細加工技術係以此種「基本蝕刻技術」為基礎者。

【0083】 即，於本發明之一實施方式中，

提供一種方法，其係製造具有凹部構造之構件之方法，

其具有如下步驟：

(1)於被處理體之第1表面之第1區域中設置觸媒材料之步驟，其中上述第1表面含有氟化物之沸點為 $550^{\circ}\text{C}$ 以下之元素，

上述觸媒材料含有具有極性官能基之有機化合物，

於該觸媒材料之剖面觀察下，即以相對於上述第1表面垂直之截面進行觀察時，上述觸媒材料具有相互對向之具有第1高度 $H1$ 之第1側面及具有第2高度 $H2$ 之第2側面，其中， $H1 > 0 \mu\text{m}$ 、 $H2 \geq 0 \mu\text{m}$ ，並且上述高度 $H1$ 高於上述高度 $H2$ ；

(2)將包含波長為 $380 \text{ nm}$ 以下之深紫外線之照射光照射於上述觸媒材料之步驟；及

(3)於80°C以上，將上述被處理體暴露於含氟氣體中之步驟；

於上述(3)步驟之後，於上述第1區域之下側形成凹部構造，於上述剖面觀察下，該凹部構造於上述第1區域之中心具有較自上述第1表面引出之垂線更向上述第2側面之側偏向的形狀。

【0084】再者，凹部構造之向第2側面之側偏向之形狀可為直線形狀，亦可為曲線形狀。

【0085】於本發明之一實施方式中，設置於第1表面上之觸媒材料具有如下特徵：於該觸媒材料之剖面觀察下，具有相互對向之第1側面及第2側面，且上述第1側面之高度H1高於第2側面之高度H2( $H2 \geq 0 \mu\text{m}$ )。

【0086】此處，「(觸媒材料)之剖面觀察」意指以被處理體之相對於第1表面垂直之截面來視認作為對象之構件(例如，觸媒材料)。

【0087】又，觸媒材料之第1側面具有某一正值之高度H1，而第2側面之高度H2可為0。即，於本案中，高度H1以 $H1 > 0 \mu\text{m}$ 進行表示，與之相對，高度H2以 $H1 \geq 0 \mu\text{m}$ 進行表示。再者，於 $H2 = 0$ 之情形時，此種觸媒材料例如亦可具有大致三角形狀之截面。

【0088】於在設置此種形態之觸媒材料後，實施前述之DUV照射製程及蝕刻製程之情形時，可以於被處理體上形成具有向第2側面之側偏向之形狀之凹部構造。

【0089】以下，參照圖7～圖9對該機制進行說明。

【0090】圖7～圖9中示意性地表示於本發明之一實施方式中，於被處理體之第1表面形成凹部構造之過程。

【0091】圖7表示於被處理體1之第1表面12設置有觸媒材料3之圖案之狀態。圖8中表示對DUV照射製程後之被處理體1開始蝕刻製程後(蝕刻

時間 $t_1$ )之狀態。又，圖9中表示進一步進行對被處理體1之蝕刻製程後之狀態(蝕刻時間 $t_2$ 。 $t_2 > t_1$ )。

【0092】於圖7所示之例中，於第1表面12設置有於剖面觀察下為三角形狀之觸媒材料3。觸媒材料3具有頂面18及底面19。頂面18之高度自圖7之左側之最大值起連續減少至右側之最小值(零)。

【0093】再者，亦可以說圖7所示之觸媒材料3具有如下形態，即於第1側(圖7之左側)具有高度為 $H_1$ 之第1側面17A，於第2側(圖7之右側)具有高度為 $H_2$ 之第2側面17B。但是，於所示之例中， $H_2 = 0$ 。即，於本案例中， $H_1 > 0$ ，與之相對， $H_2 \geq 0$ 。

【0094】於此種狀態下，於對觸媒材料3之DUV照射製程後之被處理體1實施蝕刻製程之情形時，因觸媒材料3，第1表面12沿箭頭F1之方向進行蝕刻。

【0095】此處，如圖7所示，關於觸媒材料3之高度，於設為 $H_1 > H_2$ 之情形時，於第1側面17A之側及第2側面17B之側，觸媒材料3中所含之極性官能基之量出現差異。因此，於兩側，被處理體1之蝕刻速度發生變化。即，於極性官能基較多之第1側面17A之側，蝕刻速度大於第2側面17B之側。

【0096】其結果是，如圖8所示，於進行蝕刻製程後，與觸媒材料3之第2側面17B之正下方相比，所形成之凹部構造50於第1側面17A之正下方更深。

【0097】若繼續進一步進行蝕刻製程，則於第1側面17A與第2側面17B之間，蝕刻速度之差將變得更顯著。因此，如圖9所示，所形成之凹部構造50之與觸媒材料3之第1側面17A相對應之側壁57A比與第2側面17B

相對應之側壁57B長。其結果是，凹部構造50成為向第2側面17B偏向之形態。例如，於圖9所示之例中，凹部構造50成為朝向第2側面17B彎曲之非直線狀之形態。

【0098】 以上之結果是，於本發明之一實施方式中，可以製造於第1表面12之下側具有向特定之方向偏向之凹部構造5之構件。

【0099】 再者，於本發明之一實施方式中，如圖9所示，根據前述之機制，於蝕刻製程中之任一階段中，凹部構造50之底面56與開口52之面積均大致一致。即，於本發明之一實施方式中，所形成之凹部構造50具有如下特徵：於剖面觀察下，於延伸方向上，寬度之尺寸大致一定。

【0100】 (本發明之一實施方式之製造具有凹部構造之構件之方法)

繼而，參照圖10~圖12，對本發明之一實施方式之製造具有凹部構造之構件之方法更詳細地進行說明。

【0101】 圖10中概略性地表示本發明之一實施方式之製造具有凹部構造之構件之方法(以下，簡稱為「第1方法」)之流程。

【0102】 如圖10所示，第1方法具有如下步驟：

(1)步驟(S110)，其係提供具有第1表面之被處理體之步驟，其中上述第1表面含有氟化物之沸點為550°C以下之元素；

(2)步驟(S120)，其係於上述被處理體之上述第1表面之第1區域中設置觸媒材料之步驟，其中

上述觸媒材料含有具有極性官能基之有機化合物，

於該觸媒材料之剖面觀察下，上述觸媒材料具有相互對向之具有第1高度H1之第1側面及具有第2高度H2之第2側面，

上述第1側面之高度H1( $H1 > 0 \mu\text{m}$ )高於上述第2側面之高度H2( $H2 \geq 0$ )

μm)；

(3)步驟(S130)，其係將包含波長為380 nm以下之深紫外線(DUV)之照射光照射於上述觸媒材料之步驟；及

(4)步驟(S140)，其係於80°C以上，將上述被處理體暴露於含氟氣體中之步驟。

【0103】 以下，對各步驟進行說明。

【0104】 (步驟S110)

首先，準備被處理體。

【0105】 被處理體可由單一之構件構成，亦可由複數個構件構成。

【0106】 於被處理體由單一之構件構成之情形時，被處理體含有藉由與氟(F)之反應而形成沸點為550°C以下之氟化物之元素。

【0107】 例如，被處理體可含有選自由B、C、Si、P、S、Ti、V、Cr、Ge、As、Se、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Sn、Sb、Te、I、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及Au所組成之群中之至少1種元素。又，被處理體進而亦可含有選自由H、N、Cl、Br、及O所組成之群中之至少1種元素。

【0108】 被處理體尤佳為含有藉由與氟之反應而形成沸點為200°C以下之氟化物之元素。

【0109】 例如，矽(Si)之氟化物SiF<sub>4</sub>之沸點為-86°C，含有矽之被處理體可適宜地用作第1方法中之被處理體。

【0110】 再者，Al及Ca各自之氟化物(AlF<sub>3</sub>)及(CaF<sub>2</sub>)之沸點超過550°C。因此，Al及Ca不能稱之為可藉由與氟(F)之反應而形成沸點為550°C以下之氟化物之元素。

【0111】 被處理體例如可為石英玻璃基板、水晶基板、或矽基板。

【0112】 另一方面，於被處理體由複數個構件之積層體構成之情形時，被處理體於最表面(對應於本案之「第1表面」)含有氟化物之沸點為 $550^{\circ}\text{C}$ 以下之元素。

【0113】 如前文所述，此種元素例如可選自由B、C、Si、P、S、Ti、V、Cr、Ge、As、Se、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Sn、Sb、Te、I、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及Au所組成之群。又，第1表面進而亦可含有選自由H、N、Cl、Br、及O所組成之群中之至少1種元素。

【0114】 例如，被處理體可具有設置於基板之上之1或2層以上之膜，且最表面之膜滿足前述之特徵。或者，亦可複數片之膜整體滿足前述之特徵。

【0115】 此種膜例如亦可具有 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、及SiC中之至少1種。

【0116】 或者，基板亦可與膜同樣具有前述之特徵。於該情形時，藉由第1方法，可製造凹部構造形成至基板之內部之構件。基板例如可為石英玻璃基板、水晶基板、或矽基板。

【0117】 再者，於以下之說明中，為了避免繁雜化，假設被處理體係由單一之石英玻璃構成，且於該石英玻璃之第1表面形成有凹部構造。

【0118】 (步驟S120)

繼而，於被處理體之第1表面設置觸媒材料。觸媒材料設置於第1表面之特定之區域中。

【0119】 觸媒材料含有具有極性官能基之有機化合物。極性官能基例如可含有選自由羥基、醛基、羧基、胺基、磺基、硫醇基、醯胺鍵、羰基、硝基、氰基、醚鍵、及酯鍵所組成之群中之至少1種。

【0120】 此種有機化合物之代表例例如為酚樹脂、丙烯酸樹脂、及

甲基丙烯酸樹脂等。

【0121】 觸媒材料可僅由具有前述之極性官能基之有機化合物構成，亦可以與其他添加劑之混合物之形式提供。

【0122】 於後者之情形時，觸媒材料可含有溶劑、黏合劑、及/或微粒等。

【0123】 觸媒材料之設置方法並無特別限定。

【0124】 觸媒材料例如可使用塗佈法、印刷法、旋轉塗佈法、或噴霧法等，設置於被處理體之第1表面。

【0125】 圖11中示意性地表示於被處理體設置有觸媒材料之情況。

【0126】 如圖11所示，被處理體110具有第1表面112及第2表面114。觸媒材料130設置於被處理體110之第1表面112之一部分。

【0127】 再者，於圖11所示之例中，觸媒材料130被設置為複數個平行之線狀之圖案131。然而，其僅為一例，觸媒材料130亦可根據所需之凹部構造，以任意之態樣進行設置。觸媒材料130例如可配置為一根直線。或者，觸媒材料130例如亦可配置為圓形之點狀之圖案、或1個圓形之點。

【0128】 再者，根據前述之定義，於第1表面112中，設置有觸媒材料130之區域被稱為被覆區域140a，其他區域被稱為非被覆區域140b。

【0129】 圖12中示意性地表示圖11之以I-I線進行切割所成之截面之一部分。

【0130】 如圖12所示，於剖面觀察下，各個觸媒材料130具有左右厚度(高度)不同之形態。

【0131】 即，各觸媒材料130具有頂面118及底面119、以及高度不

同之第1側面117A及第2側面117B。又，第1側面117A之高度H1被構成為高於第2側面117B之高度H2。因此，觸媒材料130之頂面118具有第2側面117B之側下降之傾斜表面。

【0132】 但是，觸媒材料130之形狀並無特別限定，只要高度H1>高度H2即可。於剖面觀察下，觸媒材料130例如除了具有如圖12所示之將梯形90°旋轉這類形狀以外，亦可具有前述之圖7所示之三角形等各種形態。

【0133】 又，於剖面觀察下，觸媒材料130之頂面118不一定需要為將第1側面117A之頂部與第2側面117B之頂部連結之直線狀。例如，於剖面觀察下，觸媒材料130之頂面118亦可為朝下凸起之曲線狀、朝上凸起之曲線狀等非直線狀。或者，頂面118亦可具有一個或複數個階差(階梯)。

【0134】 此處，於剖面觀察下，觸媒材料130之將第1側面117A與第2側面117B連結之直線E(於圖12所示之例中，與頂面118一致)與第1表面112所成之角 $\phi$ ( $0^\circ < \phi < 90^\circ$ )可為 $1^\circ \sim 80^\circ$ 之範圍。

【0135】  $\phi$ 較佳為 $3^\circ \sim 50^\circ$ 之範圍，更佳為 $5^\circ \sim 15^\circ$ 之範圍。

【0136】 又，觸媒材料130之寬度W(參照圖12)並無特別限定，例如為 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 之範圍，較佳為 $0.3 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 之範圍。

【0137】 (步驟S130)

繼而，對觸媒材料130照射照射光。照射光包含波長為380 nm以下之深紫外線(DUV)。深紫外線之波長可為200 nm~365 nm之範圍。

【0138】 於通常之情形時，照射光係自光源進行照射。此種光源可為發射單一波長(或單一之波長範圍)之光之光源，亦可為發射複數種波長

(或複數種波長範圍)之光之光源。

【0139】 照射光之照射強度及照射時間等照射條件係由於以後之步驟S140中所要採用之蝕刻速度決定。即，照射光之照射強度越強，照射時間越長，越會降低步驟S140中之被處理體之最大蝕刻速度。

【0140】 但是，於步驟S140之後所形成之凹部構造之偏向之程度係由因觸媒材料之兩側面(側面17A之側及第2側面17B之側)中所含之極性官能基之量之差所引起之蝕刻速度差決定。因此，即便改變照射於觸媒材料整個表面之DUV照射之強度，凹部構造之偏向程度本身亦不會發生太大變化。

【0141】 例如，照射光之照射量 $P(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 可為 $20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上。

【0142】 此處，照射光之照射量 $P$ 係由以下之式(2)表示：

$$\text{照射量 } P(\text{mJ}/\text{cm}^2) = \text{燈A之照射強度}(\text{mW}/\text{cm}^2) \times \text{照射時間}(\text{sec}) \quad (2)$$

(步驟S140)

繼而，將設置有觸媒材料130之被處理體110收容於處理腔室內。其後，因被處理體之蝕刻製程，而將處理腔室內加熱至特定之溫度，並供給處理氣體。

【0143】 處理氣體包含氟化氫氣體或氟氣。例如，處理氣體可根據氫氣或氮氣這類載氣而調整為特定之濃度。於該情形時，氟化氫氣體或氟氣之濃度例如可為 $0.1 \text{ vol}\% \sim 100 \text{ vol}\%$ 之範圍。

【0144】 如前文所述，處理溫度為 $80^\circ\text{C}$ 以上。實際之處理溫度係根據被處理體110(尤其是第1表面112)中所含之元素、以及凹部構造之種類及深度等而發生變化，於通常之情形時，為 $200^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 之範圍，較佳

為250°C ~ 400°C之範圍。藉由將處理溫度設為450°C以下，可抑制觸媒材料130中所含之有機化合物之變質。

【0145】如前文所述，藉由於此種環境下之被處理體110之蝕刻處理，於被覆區域140a中發生前述之反應式(1)。又，藉由反應所產生之氟化物及水成為氣體並逸散至系統外。其結果是，於第1表面112之被覆區域140a中形成向特定之方向偏向之凹部構造。

【0146】圖13中示意性地表示蝕刻處理後之被處理體110之截面之一例。

【0147】如圖13所示，於第1方法中，於步驟S140後亦可形成向右側偏向之曲線狀之凹部構造150。

【0148】其後，亦可實施將殘留於凹部構造150之底面之觸媒材料130去除之步驟。例如，亦可利用酸溶液、鹼溶液、有機溶劑、腐蝕性氣體或電漿對被處理體110進行洗淨，藉此將觸媒材料130去除。

【0149】藉由以上之步驟，可製造於第1表面112具有向特定之方向偏向之凹部構造150之構件100。

【0150】凹部構造150之深度例如為10 μm以上，亦可為15 μm以上。

【0151】(本發明之一實施方式之具有凹部構造之構件)

繼而，參照圖14~圖16，對本發明之一實施方式之具有凹部構造之構件進行說明。

【0152】圖14中表示本發明之一實施方式之具有凹部構造之構件(以下稱為「第1構件300」)之立體圖。又，圖15中表示圖14所示之第1構件300之沿II-II線之示意性之擴大剖視圖。

【0153】 如圖14所示，第1構件300具有相互對向之第1表面302及第2表面304。又，第1構件300於第1表面302之側具有凹部構造350。

【0154】 再者，於圖14所示之例中，第1構件300之第1表面302及第2表面304為大致矩形形狀。然而，第1表面302及第2表面304之形狀並無特別限定。

【0155】 又，於圖14所示之例中，於第1表面302形成有2個凹部構造350，2個凹部構造350相互平行地配置。又，各凹部構造350具有沿一方向延伸之直線狀之開口。

【0156】 然而，其僅為一例，凹部構造350之數量、形狀及配置並無特別限定。

【0157】 如圖15所示，凹部構造350於第1表面302具有開口352。又，凹部構造350具有底面356及側壁357。

【0158】 換言之，凹部構造350由開口352、底面356及側壁357進行劃分。

【0159】 此處，於第1構件300中，凹部構造350具有向特定之方向偏向之形狀。具體而言，凹部構造350之側壁357並非沿鉛直方向平行地延伸，而是向右方向偏向，並且凹部構造350之側壁357具有曲線形狀。

【0160】 但是，於自相對於第1表面302垂直之截面進行觀察時(即剖面觀察)，凹部構造350具有如下特徵：上述開口352之尺寸P1(可視為開口352之面積)與底面356之尺寸P2(可視為底面356之面積)實質上相等。

【0161】 具體而言，比 $P2/P1$ 為0.90以上且未達1.1。比 $P2/P1$ 尤佳為0.94~1.05之範圍。

【0162】 此種第1構件300例如可藉由前述之第1方法進行製造。

【0163】 於第1構件300中，凹部構造350可具有10  $\mu\text{m}$ 以上之深度。

【0164】 又，如圖15所示，凹部構造350亦可具有如下形態，即自開口352起至底面356，側壁357相對於與第1表面302平行之平面之角度 $\alpha$ ( $0^\circ < \alpha < 180^\circ$ )連續性地發生變化。再者，角度 $\alpha$ 意指穿過凹部構造350之「外側」之側壁357之切線與水平面之間之角度。又，於本案中，如圖15所示，將於側壁357與底面356之交點處所測得之側壁357之角度 $\alpha$ 特別地稱為「 $\alpha_b$ 」。

【0165】 角度 $\alpha_b$ 可為任意之值，例如，可為 $10^\circ \sim 80^\circ$ 之範圍。

【0166】 尤其是，如後述之圖21所示，於剖面觀察下，凹部構造350亦可具有無法以直線將開口352之中心與底面356之中心連結之曲線形狀。

【0167】 又，第1構件300具有如下特徵：於凹部構造350中構成側壁357之表面相對平滑，具有5 nm以下之表面粗糙度Ra。側壁357之表面粗糙度Ra尤佳為4.5 nm以下，進而較佳為4.0 nm以下。

【0168】 以下，對該特徵進行說明。

【0169】 如參照前述之圖5及圖6所作之說明，於以基本蝕刻技術為基礎之第1方法中，藉由設置於被覆區域8a上之觸媒材料3，選擇性地對被覆區域8a進行蝕刻。又，凹部構造5可持續朝深度方向進展，只要觸媒材料3與被覆區域8a之關係持續即可。

【0170】 於為此種蝕刻機制之情形時，藉由蝕刻所產生之凹部構造5之側壁7會受到該側壁7所接觸之觸媒材料3之側面之狀態之影響。

【0171】 一般而言，認為觸媒材料3之側面為凹凸較少且相對平滑之表面。反映此種觸媒材料3之側面之凹凸之影響，凹部構造5之側壁7亦

為相對平滑之表面。其結果是，認為於凹部構造5之側壁7，可獲得表面粗糙度得到顯著抑制之表面。

【0172】 此種平滑性係無法於先前之經蝕刻處理之構件上確認到之顯著者。例如，於常見之RIE法中，凹部之側壁因在加工期間受到離子碰撞之影響，故而可具有相對較大之凹凸。

【0173】 又，第1構件300可具有如下特徵：於側壁357存在沿凹部構造350之延伸方向之條痕(streak)花紋。

【0174】 以下，參照圖16對該特徵進行說明。

【0175】 圖16中示意性地表示凹部構造350之側壁357之表面之形態。圖16中示意性地表示側壁357之表面之一部分。

【0176】 如圖16所示，於第1構件300中，於凹部構造350之側壁357形成有自開口352起至底面356連續之連續性之條痕(以下稱為「連續條痕」)380。

【0177】 再者，於圖16中，示出3條連續條痕380。然而，其僅為一例，連續條痕380之數量並無特別限定。

【0178】 認為此種連續條痕380之花紋亦是藉由前述之機制而形成。

【0179】 即，如圖6所示，基本蝕刻技術中之藉由蝕刻所產生之凹部構造5之側壁7會受到該側壁7所接觸之觸媒材料3之側面之狀態之影響。

【0180】 又，於第1方法中，於側面具有此種凹凸之觸媒材料3沿凹部構造5之深度方向，行進至凹部構造5之底面6。因此，於最終所獲得之凹部構造5之側壁7亦容易形成與此種凹凸相對應之連續條痕之花紋。

【0181】 其結果是，認為於側壁357產生了沿深度方向之連續條痕380。

【0182】 (第1構件300之其他特徵)

第1構件300可為單一之構件，亦可由複數個構件構成。

【0183】 於第1構件300由單一之構件構成之情形時，第1構件300含有藉由與氟(F)之反應而形成沸點為550°C以下之氟化物之元素。

【0184】 例如，第1構件300可含有選自由B、C、Si、P、S、Ti、V、Cr、Ge、As、Se、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Sn、Sb、Te、I、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及Au所組成之群中之至少1種元素。又，第1構件300進而亦可含有選自由H、N、Cl、Br、及O所組成之群中之至少1種元素。

【0185】 於第1構件300由單一之構件構成之情形時，第1構件300例如可為石英玻璃基板或水晶基板。

【0186】 另一方面，於第1構件300由複數個構件構成之情形時，第1構件300之第1表面302中含有氟化物之沸點為550°C以下之元素。

【0187】 如前文所述，此種元素例如可選自由B、C、Si、P、S、Ti、V、Cr、Ge、As、Se、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Sn、Sb、Te、I、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及Au所組成之群。又，第1表面302進而亦可含有選自由H、N、Cl、Br、及O所組成之群中之至少1種元素。

【0188】 例如，第1構件300可具有設置於基板材料之上之1或2層以上之膜，且最表面之膜滿足前述之特徵。或者，亦可複數片膜整體滿足前述之特徵。

【0189】 此種膜例如亦可具有SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、及SiC中之至少1種。

或者，基板材料亦可與膜同樣具有前述之特徵。

【0190】具有此種特徵之第1構件300例如可適用於MEMS(microelectromechanical system，微機電系統)器件、微流體器件、半導體器件、光學器件、超表面器件、樹脂成型用模、窗玻璃、及覆蓋玻璃等各種用途。

實施例

【0191】以下，對本發明之實施例進行說明。再者，於以下之記載中，例1～例4為實施例。

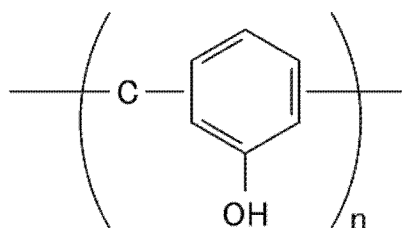
【0192】(例1)

藉由以下之方法，於被處理體之一個表面(第1表面)形成凹部構造。

【0193】首先，作為被處理體，準備石英玻璃製之基板。又，準備含有觸媒材料之塗佈液。於觸媒材料中使用i光線抗蝕劑，並將其與溶劑(乳酸乙酯、乙酸正丁酯)混合，藉此製備塗佈液。

【0194】所使用之i光線抗蝕劑含有由以下化學式所表示之酚醛樹脂。

【0195】[化1]



因此，i光線抗蝕劑具有羥基作為極性官能基。

【0196】其次，藉由旋轉塗佈法，於基板之第1表面設置塗佈液。

【0197】繼而，藉由灰度曝光、及其後之顯影處理，於基板之第1

表面設置觸媒材料之線圖。

【0198】 圖17中示意性地表示所形成之觸媒材料之截面。

【0199】 如圖17所示，觸媒材料430具有將梯形90°旋轉這類四邊形之截面。即，觸媒材料430具有相互對向之第1側面417A及第2側面417B、以及頂面418。

【0200】 第1側面417A與第2側面417B之間之距離、即寬度W為10  $\mu\text{m}$ 。又，第1側面417A之高度H1約為1.0  $\mu\text{m}$ ，第2側面417B之高度H2約為0.5  $\mu\text{m}$ 。頂面418之傾斜角、即角度 $\theta_r$ 為2.9°。

【0201】 繼而，使用低壓水銀燈(以下稱為「燈A」)，將照射光照射於觸媒材料。

【0202】 燈A係主波長為254 nm之DUV燈，將對觸媒材料之照射量P設為72000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

【0203】 繼而，將基板切割為約10 mm×約10 mm之尺寸，以觸媒材料之側朝上之方式設置切割成之試樣，並設置於處理腔室內。又，於處理腔室內實施試樣之氣體蝕刻處理。處理氣體使用氮氣與氟化氫氣體之混合氣體( $\text{HF}/\text{N}_2 = 20 \text{ vol}\%$ )。將處理溫度設為250°C，將處理時間設為40分鐘。

【0204】 蝕刻處理後，於表面形成凹部構造。將所獲得之被處理體稱為「樣品1」。

【0205】 (例2)

藉由與例1相同之方法，於基板之第1表面形成凹部構造。但是，於該例2中，與例1之情形不同，改變觸媒材料之形狀，形成凹部構造。具體而言，於圖17中，將頂面418之傾斜角 $\theta_r$ 設為5.7°，將第2側面417B之高

度 $H_2$ 設為0。因此，觸媒材料之截面為三角形狀。

【0206】蝕刻處理後，於表面形成凹部構造。將所獲得之被處理體稱為「樣品2」。

【0207】(例3)

藉由與例2相同之方法，於基板之第1表面形成凹部構造。但是，於該例3中，與例2之情形不同，將照射光之照射量設為 $144000 \text{ mJ/cm}^2$ 。

【0208】蝕刻處理後，於表面形成凹部構造。將所獲得之被處理體稱為「樣品3」。

【0209】(例4)

藉由與例1相同之方法，於基板之第1表面形成凹部構造。但是，於該例4中，與例1之情形不同，改變觸媒材料之形狀，形成凹部構造。具體而言，於圖17中，將頂面418之傾斜角 $\theta_r$ 設為 $11.3^\circ$ ，將第2側面417B之高度 $H_2$ 設為0。因此，觸媒材料之截面為三角形狀。又，觸媒材料之寬度為 $5 \mu\text{m}$ 。

【0210】又，於該例4中，與例1之情形不同，改變照射光之照射量 $P$ ，形成凹部構造。

【0211】蝕刻處理後，於表面形成凹部構造。將所獲得之被處理體稱為「樣品4」。

【0212】(評估)

於各樣品中，利用掃描型電子顯微鏡(SEM)對凹部構造之截面進行觀察，並測定凹部構造之各種尺寸。尤其是，測定如前文所述所規定之凹部構造之角度 $\alpha_b$ 及比 $P_2/P_1$ 。

【0213】將各樣品之製作條件及評估結果彙總並示於以下之表1

中。

【0214】 [表1]

樣品	觸媒材料			照射量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	於凹部構造之 底面上之角度 $\alpha_b$ (°)	比P2/P1
	截面形狀	寬度(μm)	角度 $\theta_r$ (°)			
1	四邊形	10	2.9	7200	74.5	1.02
2	三角形	10	5.7	7200	66.2	0.97
3	三角形	10	5.7	144000	65.2	0.96
4	三角形	5	11.3	72000	14.0	0.94

於圖18～圖21中分別表示於樣品1～樣品4中所獲得之凹部構造之截面之一例。

【0215】 如該等圖中所示，可知於所有樣品中均形成有向右方向偏向之凹部構造。尤其是，於樣品1、樣品3及樣品4中，凹部構造之彎曲顯著。

【0216】 又，根據表1，於各樣品中，比P2/P1極其接近於1。由此可知，於各樣品中所形成之凹部構造係沿延伸方向具有大致一定之截面形狀之形態。

【0217】 (本發明之態樣)

本發明包括以下態樣。

【0218】 (態樣1)

一種方法，其係製造具有凹部構造之構件之方法，  
其具有如下步驟：

(1)於被處理體之第1表面之第1區域中設置觸媒材料之步驟，其中  
上述第1表面含有氟化物之沸點為550°C以下之元素，

上述觸媒材料含有具有極性官能基之有機化合物，

於該觸媒材料之剖面觀察下，即以相對於上述第1表面垂直之截面進行觀察時，上述觸媒材料具有相互對向之具有第1高度H1之第1側面及具

有第2高度H2之第2側面，其中， $H1 > 0 \mu\text{m}$ 、 $H2 \geq 0 \mu\text{m}$ ，並且上述高度H1高於上述高度H2；

(2)將包含波長為380 nm以下之深紫外線之照射光照射於上述觸媒材料之步驟；及

(3)於80°C以上，將上述被處理體暴露於含氟氣體中之步驟；

於上述(3)步驟之後，於上述第1區域之下側形成凹部構造，於上述剖面觀察下，該凹部構造於上述第1區域之中心具有較自上述第1表面引出之垂線更向上述第2側面之側偏向的形狀。

**【0219】 (態樣2)**

如態樣1中記載之方法，其中於上述(1)之步驟中，於上述剖面觀察下，上述觸媒材料之將上述第1側面之最上部與上述第2側面之最上部連結之直線與上述第1表面所成之角 $\phi$ ( $0^\circ < \phi < 90^\circ$ )處於 $1^\circ \sim 80^\circ$ 之範圍內。

**【0220】 (態樣3)**

如態樣1或2中記載之方法，其中於上述剖面觀察下，上述觸媒材料具有 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 之寬度。

**【0221】 (態樣4)**

如態樣1至3中任一項記載之方法，其中於上述剖面觀察下，上述觸媒材料具有自上述第1側面起至上述第2側面，高度單調遞減之頂面。

**【0222】 (態樣5)**

如態樣1至4中任一項記載之方法，其中於上述剖面觀察下，上述觸媒材料具有四邊形或三角形之形狀。

**【0223】 (態樣6)**

如態樣1至5中任一項記載之方法，其中上述極性官能基含有選自由

經基、醛基、羧基、胺基、磺基、硫醇基、醯胺鍵、羰基、硝基、氰基、醚鍵、及酯鍵所組成之群中之至少1種。

**【0224】 (態樣7)**

如態樣1至6中任一項記載之方法，其中上述含氟氣體為氟化氫氣體或氟氣。

**【0225】 (態樣8)**

如態樣1至7中任一項記載之方法，其中上述(3)之步驟係於200°C至450°C之範圍內實施。

**【0226】 (態樣9)**

如態樣1至8中任一項記載之方法，其中上述第1表面含有選自由H、B、C、N、O、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Ge、As、Se、Br、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Sn、Sb、Te、I、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及Au所組成之群中之至少1種元素。

**【0227】 (態樣10)**

如態樣1至9中任一項記載之方法，其中上述被處理體由單一之構件構成。

**【0228】 (態樣11)**

如態樣10中記載之方法，其中上述被處理體具有SiO<sub>2</sub>。

**【0229】 (態樣12)**

如態樣1至9中任一項記載之方法，其中上述被處理體具有1或2個以上之層。

**【0230】 (態樣13)**

一種構件，其係於第1表面具有凹部構造之構件，且

上述第1表面含有選自由B、C、Si、P、S、Ti、V、Cr、Ge、As、Se、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Sn、Sb、Te、I、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及Au所組成之群中之至少1種元素，

上述凹部構造具有形成於上述第1表面之開口、底面、及將上述開口與上述底面相連之側壁，

於該凹部構造之剖面觀察下，即以相對於上述第1表面垂直之截面進行觀察時，

上述凹部構造具有曲線形狀，

上述底面之尺寸P2相對於上述開口之尺寸P1之比 $P2/P1$ 處於0.99以上且未達1.1之範圍內，

上述底面之中心相對於自上述開口之中心於相對上述第1表面垂直之方向延伸之延伸軸偏移。

**【0231】 (態樣14)**

如態樣13中記載之構件，其中上述側壁之表面具有自上述開口起延伸至上述底面之至少1條條痕(streak)。

**【0232】 (態樣15)**

如態樣13或14中記載之構件，其中上述凹部構造具有10  $\mu\text{m}$ 以上之深度。

**【0233】 (態樣16)**

如態樣13至15中任一項記載之構件，其中上述凹部構造中，自上述開口起至上述底面，上述側壁相對於與上述第1表面平行之平面之角度 $\alpha(0^\circ < \alpha < 180^\circ)$ 連續性地發生變化。

**【0234】 (態樣17)**

如態樣13至16中任一項記載之構件，其中於上述剖面觀察下，上述凹部構造具有無法以直線將上述開口之中心與上述底面之中心連結之曲線形狀。

**【0235】 (態樣18)**

如態樣13至17中任一項記載之構件，其中上述第1表面進而具有選自由H、N、Cl、Br、及O所組成之群中之至少1種。

**【0236】 (態樣19)**

如態樣13至18中任一項記載之構件，其中該構件由單一之構件構成。

**【0237】 (態樣20)**

如態樣19中記載之構件，其中該構件為石英玻璃基板或水晶基板。

**【0238】 (態樣21)**

如態樣13至18中任一項記載之構件，其中該構件具有1或2個以上之層。

**【0239】 (態樣22)**

如態樣13至18中任一項記載之構件，其中該構件具有基板、及設置於該基板之上之膜，上述膜包含SiO<sub>2</sub>、SiN、及SiC中之至少1種，並形成上述第1表面。

**【0240】** 本案主張基於2023年5月31日提出申請之日本專利申請第2023-089319號之優先權，並將該日本申請之全部內容藉由參照援用於本案中。

**【符號說明】**

**【0241】**

- 1: 被處理體
- 3: 觸媒材料
- 5: 凹部構造
- 6: 底面
- 7: 側壁
- 7a: 第1側壁部分
- 8a: 被覆區域
- 8b: 非被覆區域
- 12: 第1表面
- 17A: 觸媒材料之第1側面
- 17B: 觸媒材料之第2側面
- 18: 觸媒材料之頂面
- 19: 觸媒材料之底面
- 50: 凹部構造
- 52: 開口
- 56: 底面
- 57A、57B: 側壁
- 100: 構件
- 110: 被處理體
- 112: 第1表面
- 114: 第2表面
- 117A: 第1側面
- 117B: 第2側面

- 118: 頂面
- 119: 底面
- 130: 觸媒材料
- 131: 圖案
- 140a: 被覆區域
- 140b: 非被覆區域
- 150: 凹部構造
- 300: 第1構件
- 302: 第1表面
- 304: 第2表面
- 350: 凹部構造
- 352: 開口
- 356: 底面
- 357: 側壁
- 380: 連續條痕
- 430: 觸媒材料
- 417A: 第1側面
- 417B: 第2側面
- 418: 頂面
- (a): HF分子
- (b): Si原子
- (c): OH基
- (d): Si-F鍵

(e): - $\delta$ 部

(f): + $\delta$ 部

(g): H<sub>2</sub>O分子

E: 直線

F1: 蝕刻方向

H1: 高度

H2: 高度

P1: 尺寸

P2: 尺寸

W: 寬度

$\alpha$ : 角度

$\alpha_b$ : 角度

$\phi$ : 角

$\theta_r$ : 角度

I: 線

II: 線

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種方法，其係製造具有凹部構造之構件之方法，

其具有如下步驟：

(1)於被處理體之第1表面之第1區域中設置觸媒材料之步驟，其中上述第1表面含有氟化物之沸點為 $550^{\circ}\text{C}$ 以下之元素，

上述觸媒材料含有具有極性官能基之有機化合物，

於該觸媒材料之剖面觀察下，即以相對於上述第1表面垂直之截面進行觀察時，上述觸媒材料具備相互對向之具有第1高度 $H1$ 之第1側面及具有第2高度 $H2$ 之第2側面，其中， $H1 > 0\ \mu\text{m}$ 、 $H2 \geq 0\ \mu\text{m}$ ，並且上述高度 $H1$ 高於上述高度 $H2$ ；

(2)將包含波長為 $380\ \text{nm}$ 以下之深紫外線之照射光照射於上述觸媒材料之步驟；及

(3)於 $80^{\circ}\text{C}$ 以上，將上述被處理體暴露於含氟氣體中之步驟；

於上述(3)步驟之後，於上述第1區域之下側形成凹部構造，於上述剖面觀察下，該凹部構造於上述第1區域之中心具有較自上述第1表面引出之垂線更向上述第2側面之側偏向的形狀。

### 【請求項2】

如請求項1之方法，其中於上述(1)之步驟中，於上述剖面觀察下，上述觸媒材料之將上述第1側面之最上部與上述第2側面之最上部連結之直線與上述第1表面所成之角 $\phi$ ( $0^{\circ} < \phi < 90^{\circ}$ )處於 $1^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 之範圍內。

### 【請求項3】

如請求項1或2之方法，其中於上述剖面觀察下，上述觸媒材料具有

0.1  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$ 之寬度。

**【請求項4】**

如請求項1或2之方法，其中於上述剖面觀察下，上述觸媒材料具有自上述第1側面起至上述第2側面，高度單調遞減之頂面。

**【請求項5】**

如請求項1或2之方法，其中於上述剖面觀察下，上述觸媒材料具有四邊形或三角形之形狀。

**【請求項6】**

如請求項1或2之方法，其中上述極性官能基含有選自由羥基、醛基、羧基、胺基、磺基、硫醇基、醯胺鍵、羰基、硝基、氰基、醚鍵、及酯鍵所組成之群中之至少1種。

**【請求項7】**

如請求項1或2之方法，其中上述含氟氣體為氟化氫氣體或氟氣。

**【請求項8】**

如請求項1或2之方法，其中上述(3)之步驟係於200 $^{\circ}\text{C}$ 至450 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍內實施。

**【請求項9】**

如請求項1或2之方法，其中上述第1表面含有選自由H、B、C、N、O、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Ge、As、Se、Br、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Sn、Sb、Te、I、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及Au所組成之群中之至少1種元素。

**【請求項10】**

如請求項1或2之方法，其中上述被處理體由單一之構件構成。

**【請求項11】**

如請求項10之方法，其中上述被處理體具有SiO<sub>2</sub>。

**【請求項12】**

如請求項1或2之方法，其中上述被處理體具有1或2個以上之層。

**【請求項13】**

一種構件，其係於第1表面具有凹部構造之構件，且

上述第1表面含有選自由B、C、Si、P、S、Ti、V、Cr、Ge、As、Se、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Sn、Sb、Te、I、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及Au所組成之群中之至少1種元素，

上述凹部構造具有形成於上述第1表面之開口、底面、及將上述開口與上述底面相連之側壁，

於該凹部構造之剖面觀察下，即以相對於上述第1表面垂直之截面進行觀察時，

上述凹部構造具有曲線形狀，

上述底面之尺寸P2相對於上述開口之尺寸P1之比P2/P1處於0.99以上且未達1.1之範圍內，

上述底面之中心相對於自上述開口之中心於相對上述第1表面垂直之方向延伸之延伸軸偏移。

**【請求項14】**

如請求項13之構件，其中上述側壁之表面具有自上述開口起延伸至上述底面之至少1條條痕(streak)。

**【請求項15】**

如請求項13或14之構件，其中上述凹部構造具有10 μm以上之深度。

**【請求項16】**

如請求項13或14之構件，其中上述凹部構造中，自上述開口起至上述底面，上述側壁相對於與上述第1表面平行之平面之角度 $\alpha(0^\circ < \alpha < 180^\circ)$ 連續性地發生變化。

**【請求項17】**

如請求項13或14之構件，其中於上述剖面觀察下，上述凹部構造具有無法以直線將上述開口之中心與上述底面之中心連結之曲線形狀。

**【請求項18】**

如請求項13或14之構件，其中上述第1表面進而具有選自由H、N、Cl、Br、及O所組成之群中之至少1種。

**【請求項19】**

如請求項13或14之構件，其中該構件由單一之構件構成。

**【請求項20】**

如請求項19之構件，其中該構件為石英玻璃基板或水晶基板。

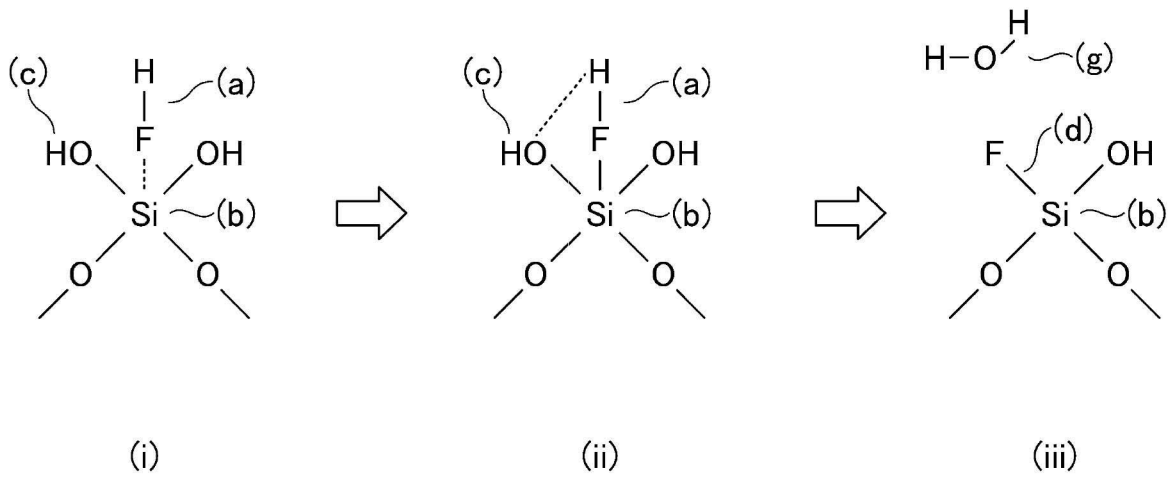
**【請求項21】**

如請求項13或14之構件，其中該構件具有1或2個以上之層。

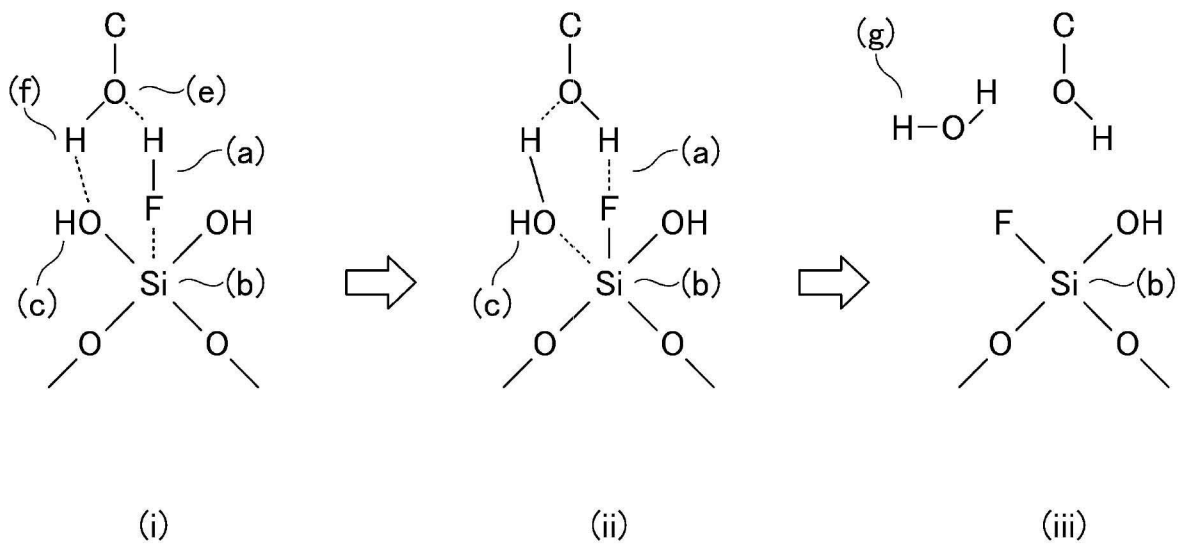
**【請求項22】**

如請求項13或14之構件，其中該構件具有基板、及設置於該基板之上之膜，上述膜包含SiO<sub>2</sub>、SiN、及SiC中之至少1種，並形成上述第1表面。

【發明圖式】

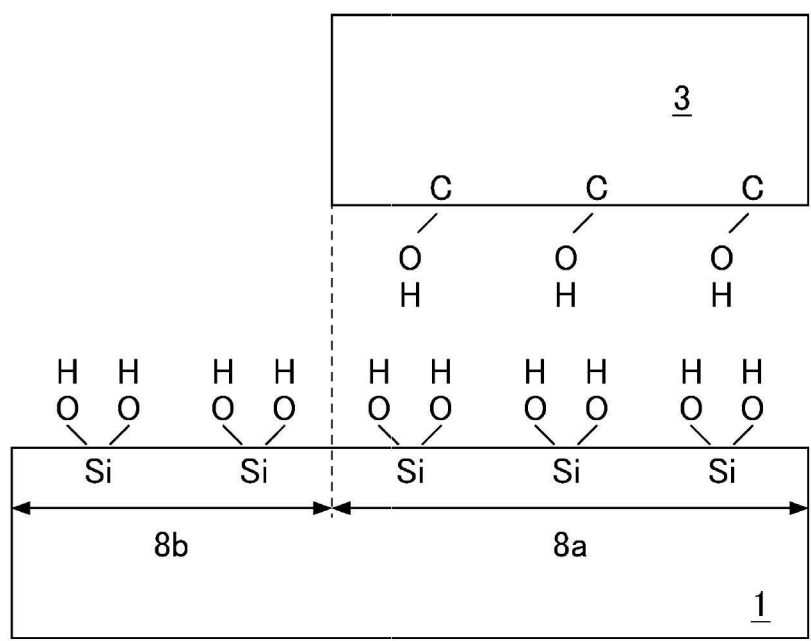


【圖1】

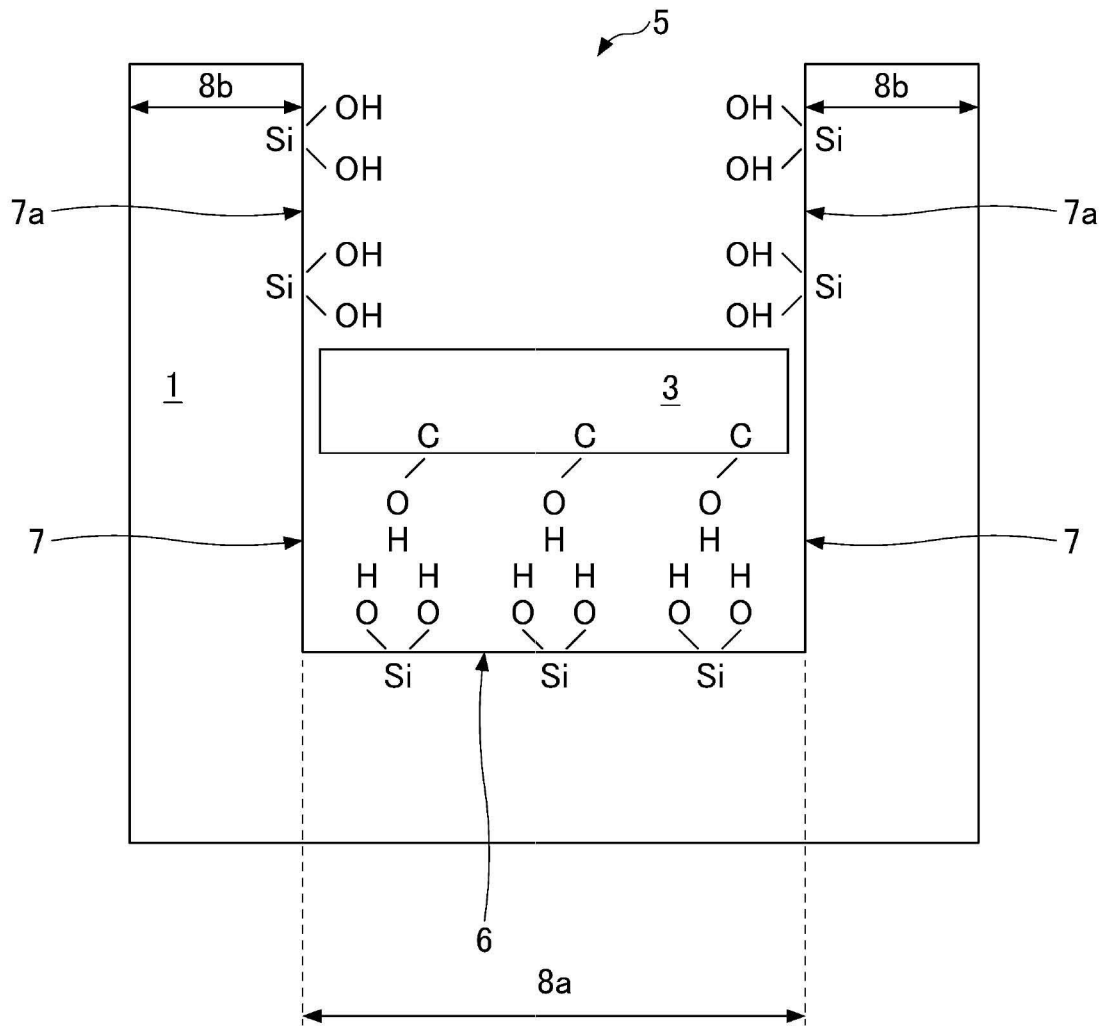


【圖2】

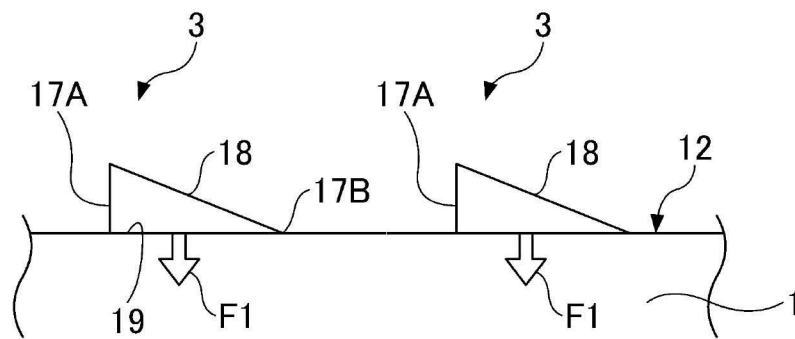




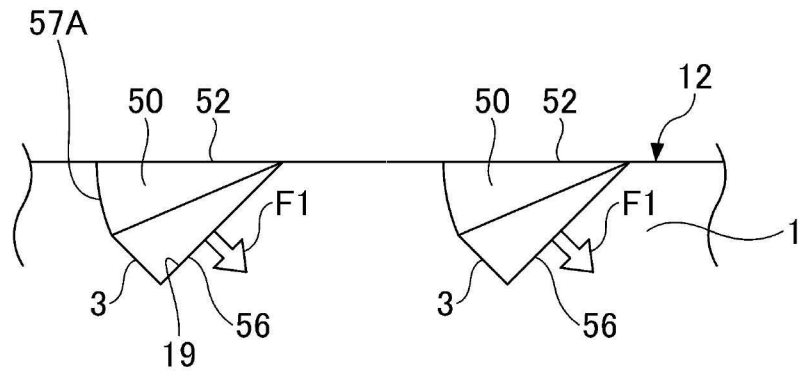
【圖5】



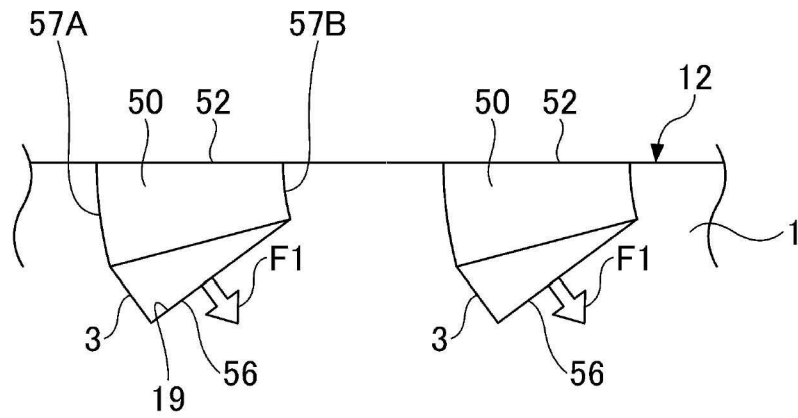
【圖6】



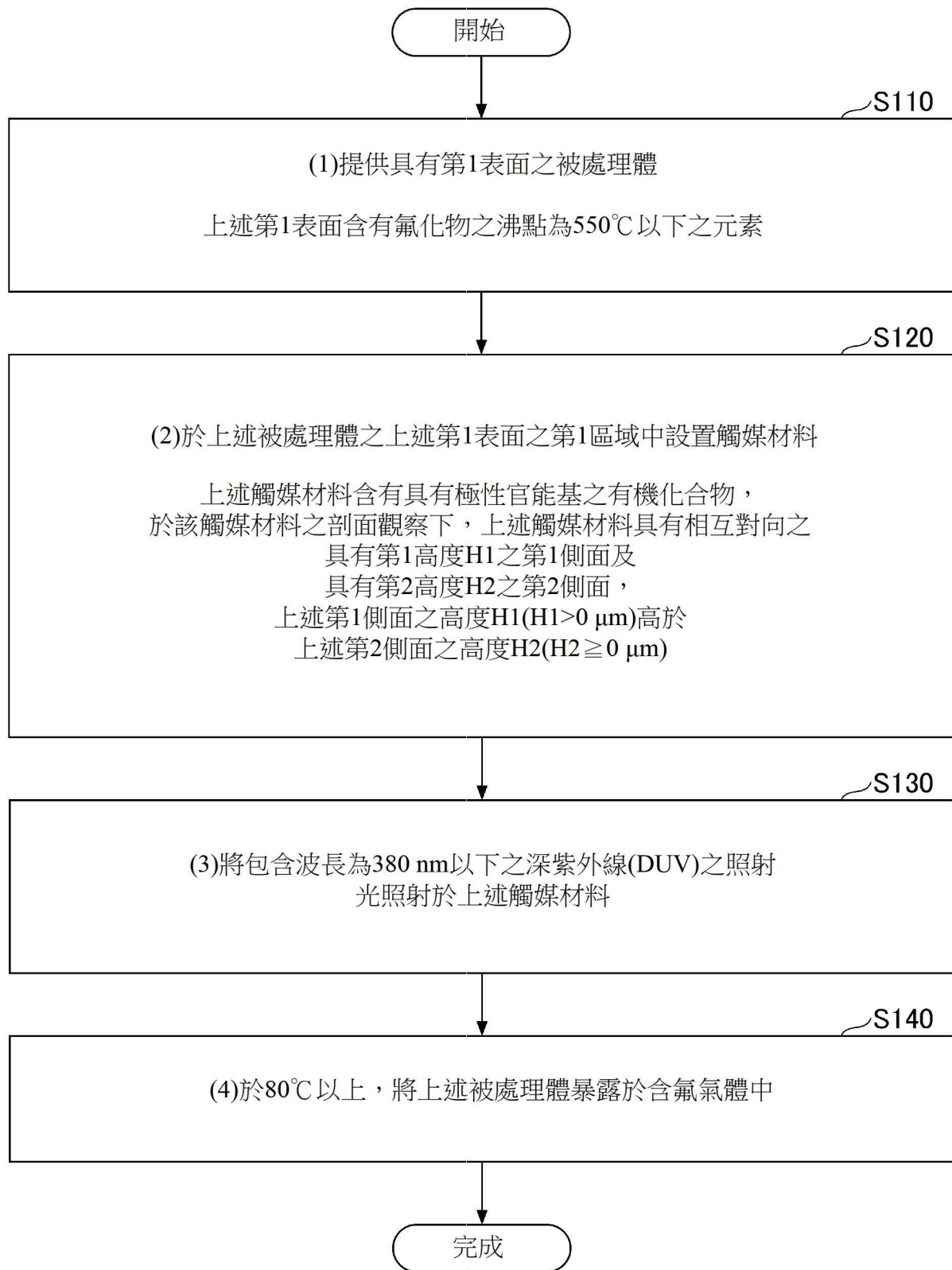
【圖7】



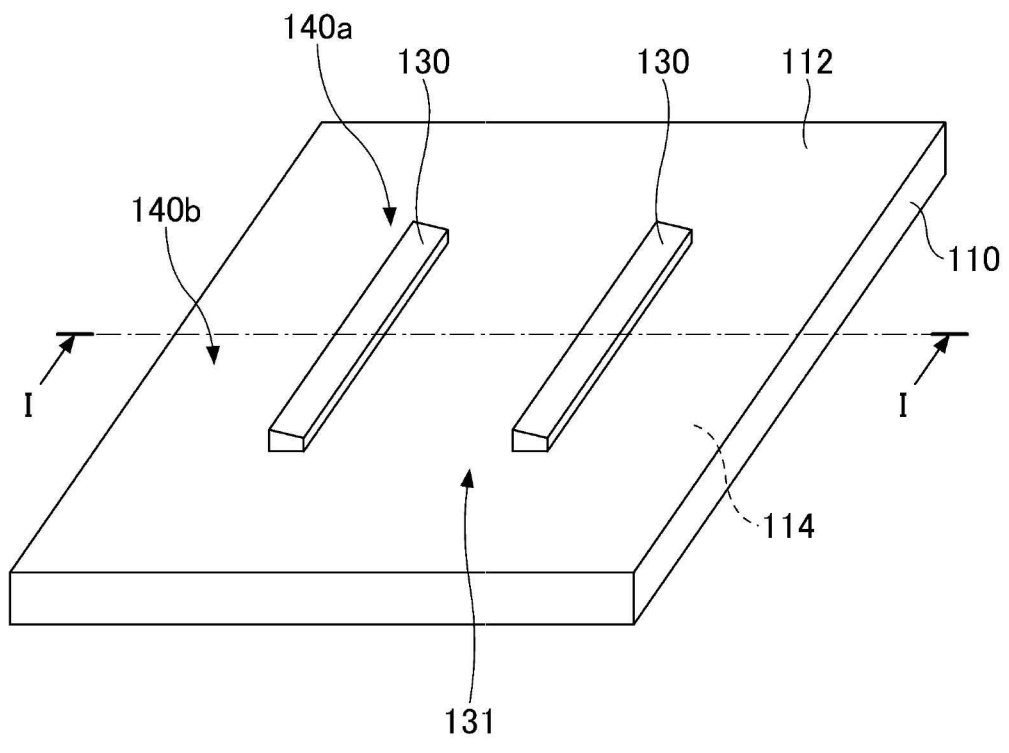
【圖8】



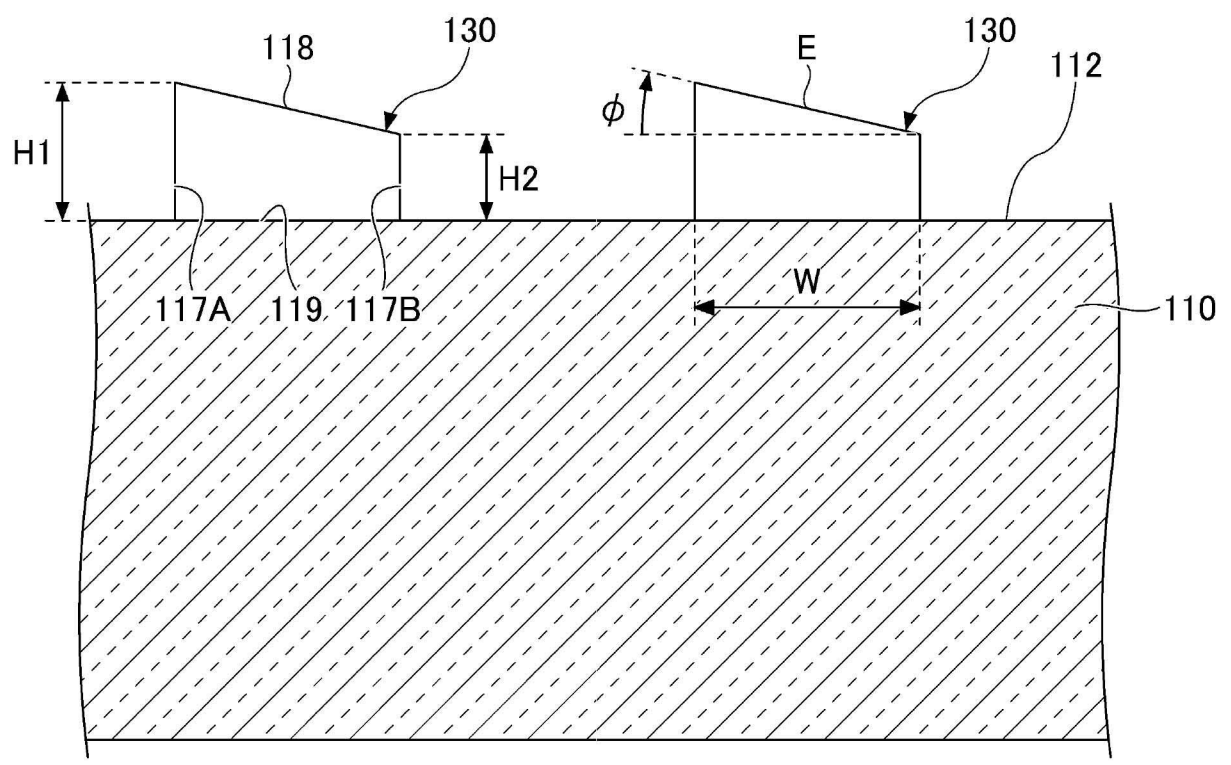
【圖9】



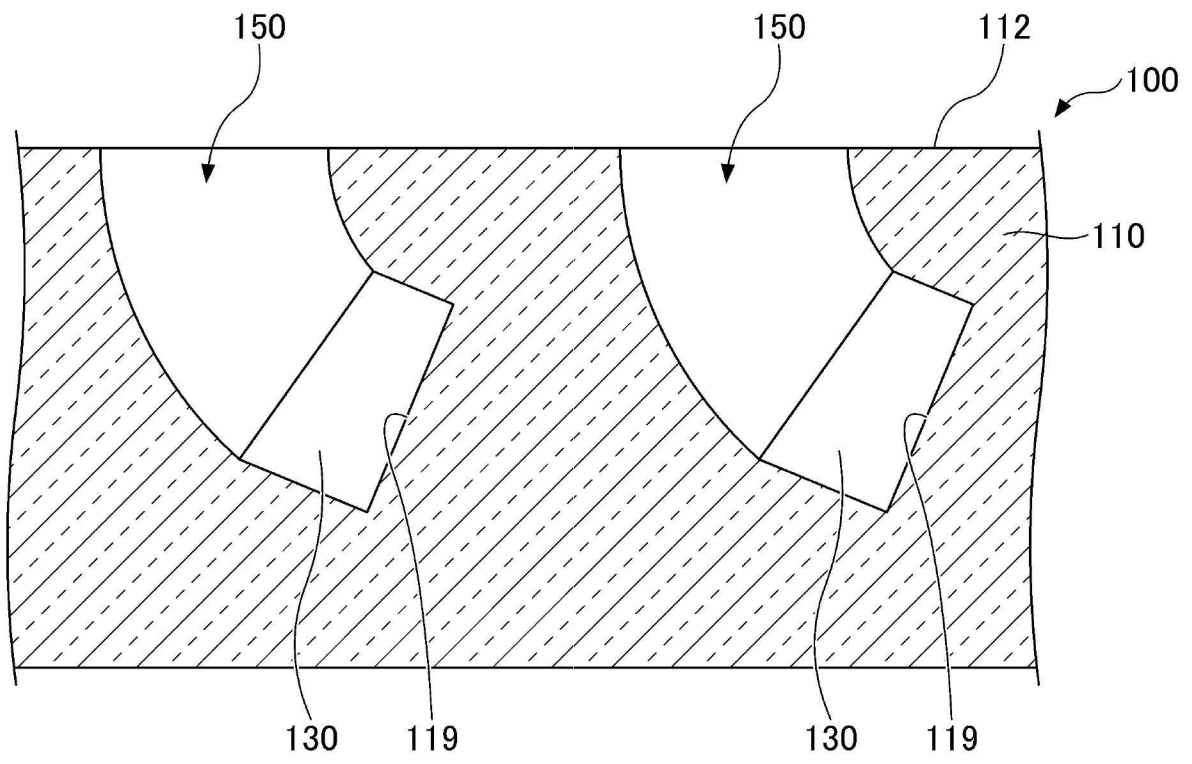
【圖10】



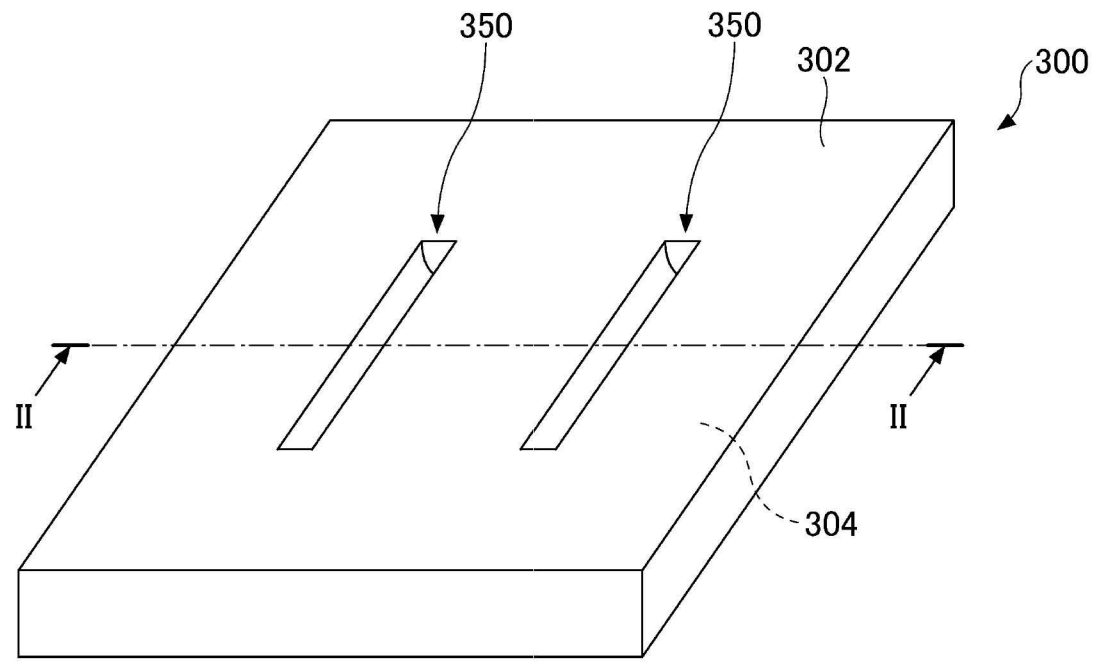
【圖11】



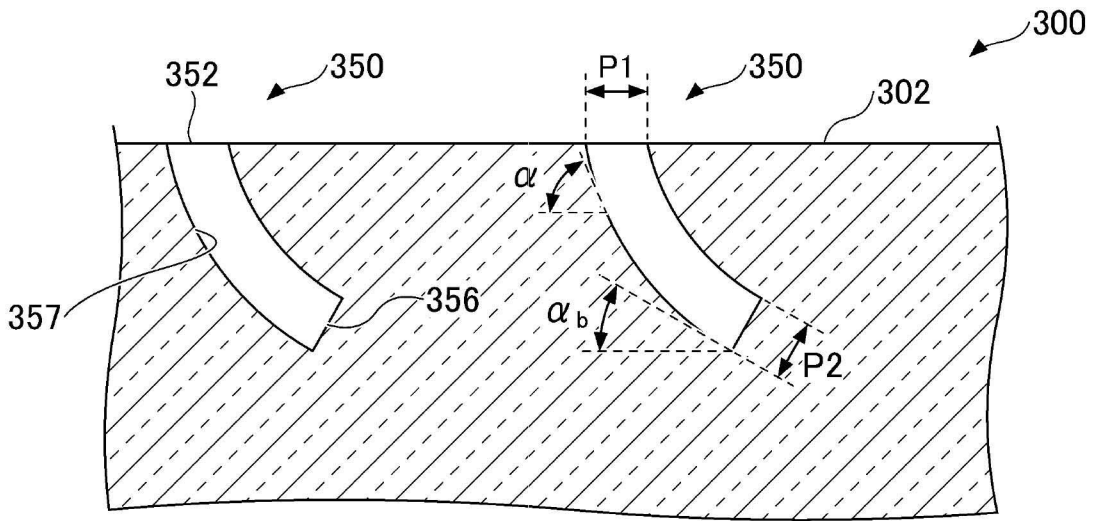
【圖12】



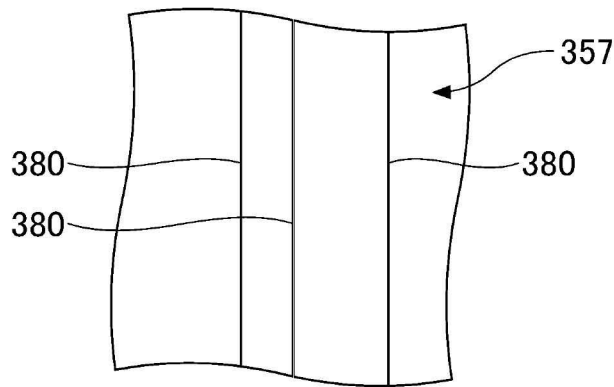
【圖13】



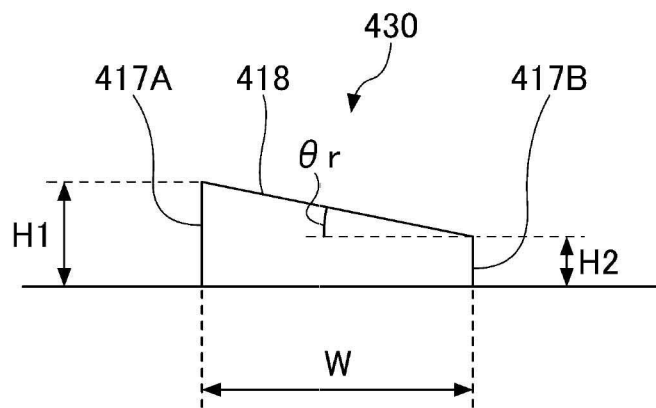
【圖14】



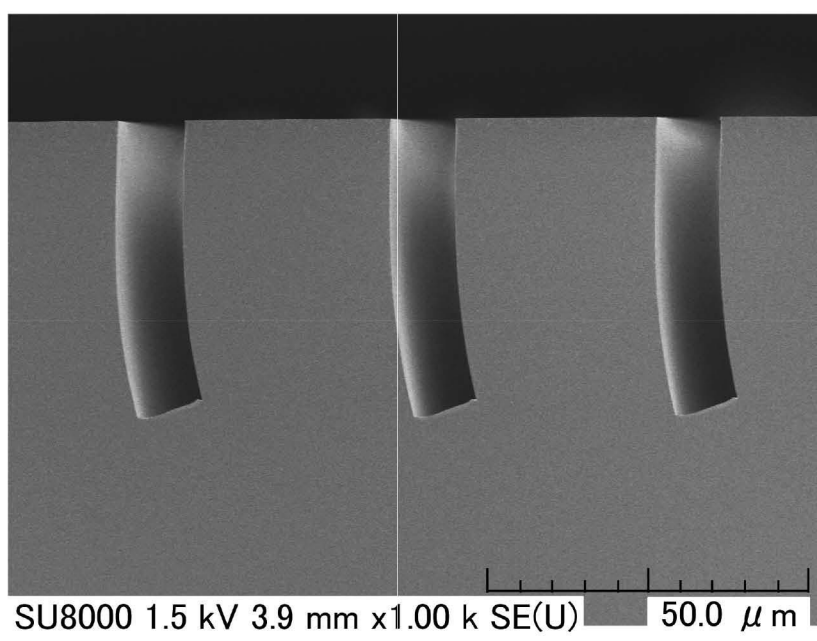
【圖15】



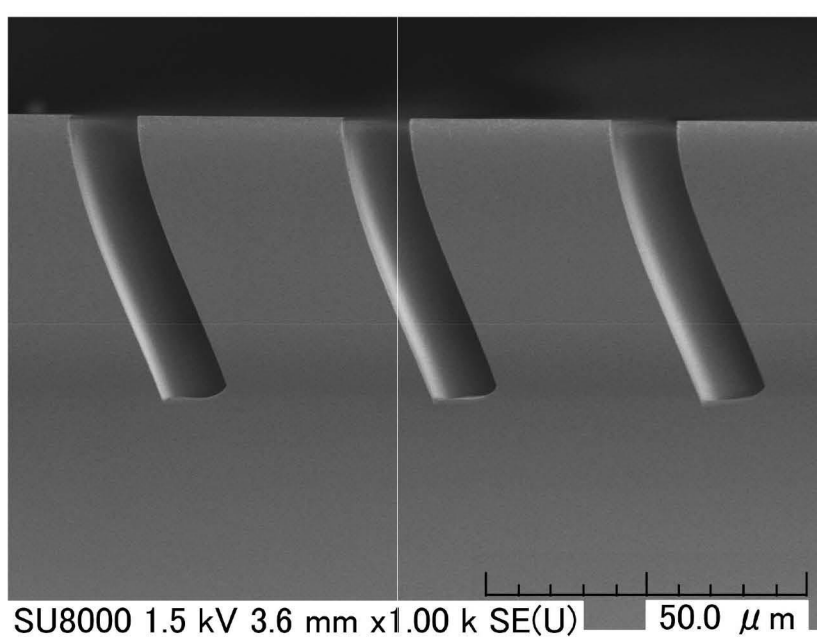
【圖16】



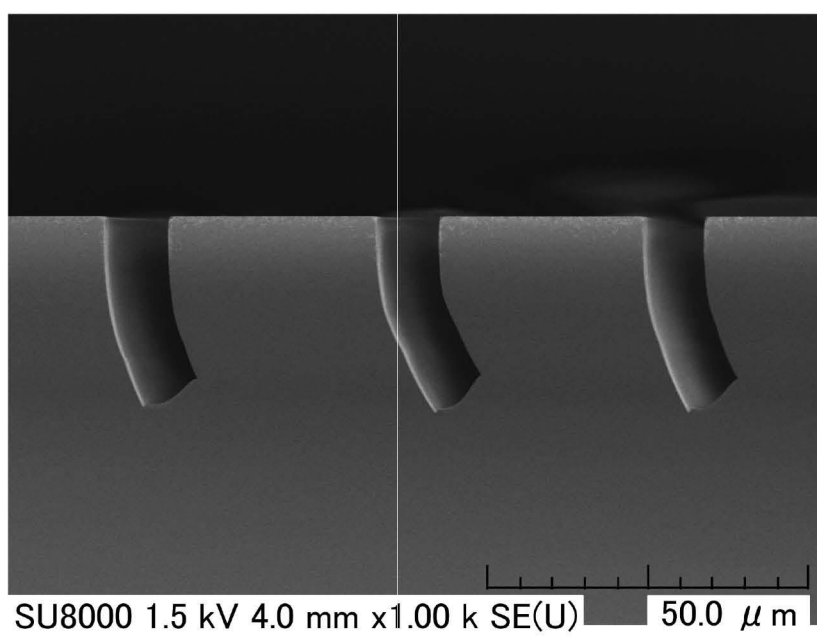
【圖17】



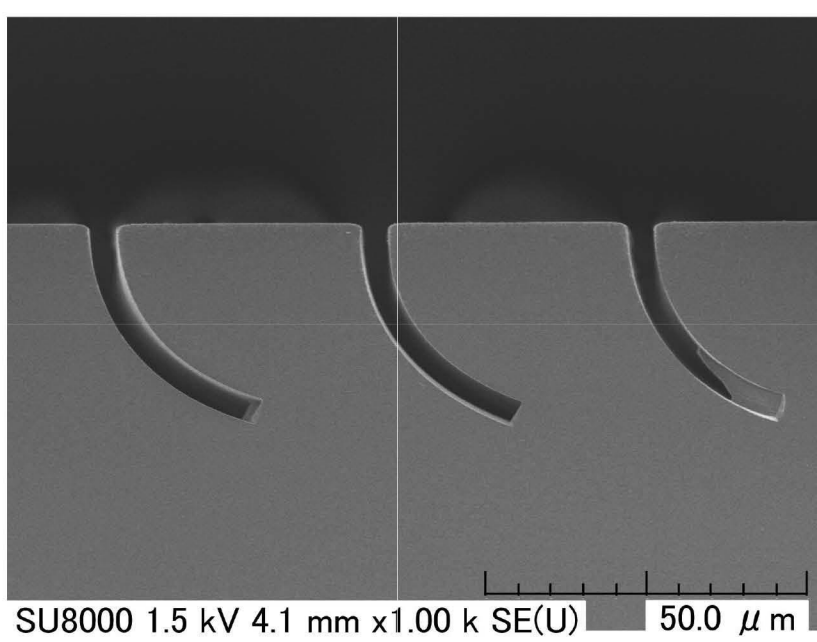
【圖18】



【圖19】



【圖20】



【圖21】