

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 4 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26390042

研究課題名（和文）Si異方性ウエットエッチングのグリーンプロセス研究

研究課題名（英文）Study on green process for Si anisotropic wet etching

研究代表者

田中 浩（Hiroshi, Tanaka）

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：60609957

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,900,000円

研究成果の概要（和文）：自動車等に多く使われているシリコン半導体センサを製造するために、高温で高濃度のアルカリ水溶液を使ったエッチング加工が使われている。我々は今後の環境にやさしい加工方法を構築するために、非常に薄い濃度でのエッチングが可能かを検討した。従来は濃度が薄くなると加工面が粗くなり、使用できないといわれていたが、今回、エアバブリングを行う、また界面活性剤をエッチング液中に添加することで、平滑なエッチングが可能なることを明らかにした。今後は、エッチング速度と平滑さの両立が図れる方法の検討を進めて行く。

研究成果の概要（英文）： Etching process using a high concentration alkaline aqueous solution at high temperature is used to manufacture a silicon semiconductor sensor for automobiles and so on. In order to construct a future environmentally friendly processing method, we studied whether an etching in a lower concentration aqueous solution is possible. Conventionally, in the case of a lower concentration, it has been reported that the etched surface became rough. However, in this work, it was confirmed that an use of an air bubbling or addition of the surfactant into the etching solution were effective to get a smooth etched surface. In the future, we will continue studying methods that can achieve both higher etching rate and smoothness.

研究分野：加工学

キーワード：シリコン ウエットエッチング グリーン化

1. 研究開始当初の背景

シリコン異方性ウエットエッチングは、単結晶シリコンをアルカリ水溶液中に浸漬すると、溶解速度に結晶異方性が生じ、3次元的な微細形状が得られる加工方法である。我々は自動車用のセンサ製造や工場での試作に携わる方々と議論する中で、今後の多様な製品への適用を考えていくと、エッチングプロセスのグリーン化が必要であり、今後は以下の取り組むべき研究課題が存在するという考えに至った。

- ① 高濃度アルカリ水溶液、高温でのプロセスを必要としないグリーン、低コストプロセスへと変えていくこと
- ② 結晶異方性に基づく、所定の角度・形状しか得られない加工を、自由形状が得られる

ようにコントロール可能にすること

以上の①、②を両立するエッチングプロセスを実現することである

2. 研究の目的

上記研究の背景に基づき、本研究においては、

- ① 極低濃度エッチング液（KOHおよびTMAH水溶液）での加工特性解析
- ② 極微量非イオン界面活性剤添加のエッチング加工特性への影響解析
- ③ 極低濃度液および極微量界面活性剤のエッチング作用メカニズム明確化を明らかにすることが目的である。

3. 研究の方法

エッチング加工特性を効率的に把握できるように、エッチング実験と並行して、エッチング中のシリコン厚みをリアルタイムで把握するエッチングモニタリング装置を導入し、研究を進めた。

詳細が明らかにされていないエッチング液（KOH、TMAH）濃度0.1～5%、極微量界面活性剤濃度1ppb～1%の加工特性を系統的に明らかにした。

また、エッチング作用のメカニズム解析には、精度良いデータを得て、エッチング反応の活性化エネルギーを取得し、反応の律速過程を検討した。そして極低濃度でのエッチング機構を検討し、機構に基づいたグリーン・低コスト加工法の基礎検討を行った。

4. 研究成果

- (1) 極低濃度エッチング液（TMAH、KOH）でのエッチング加工特性

図1に0.25wt%TMAH水溶液、図2に1wt%TMAH水溶液でのSi{100}のエッチング速度の温度依存性（アレニウスプロット）を示す。

0.25wt%および1wt%TMAH水溶液の両者とも、エッチング速度のばらつきが大きく、また、その特徴として、速度が大きい部分と小さい部分に大きく分かれる状況であった。

加えて、エッチング温度を80°Cまで上げていくにつれ、エッチング速度は大きくなるが、さらに温度を上げた88°Cでは、エッチング速度が80°Cの速度よりも低下する傾向が見られた。

図2は、Si{100}面を0.25wt%TMAH水溶液、71.5°Cでエッチングした後の四角エッチングパターンのSEM観察写真である。荒れている部分でエッチング速度が大きく、滑らかに見える部分でエッチング速度が小さくなっていった。図3には、図2のSEM写真で、荒れているが速度が大きい部分、平滑に見えるが速度が小さい部分の拡大SEM写真である。荒れている部分は、大きなサイズのマイクロピラミッドが観察された。また、平滑で速度が小さい部分も拡大すると、サブミクロンのマイクロピラミッドが一面存在していることがわかった。

よって、0.25wt%あるいは1wt%TMAH水溶液でエッチング加工すると、エッチング速度が特に高温で大きくばらつき、エッチング速度も低下する傾向にあることがわかった。エッチング反応からみると図1で示したアレニウスプロットは直線になることが理想と思われるが、極低濃度のためにエッチング反応種の減少、濃度ムラの発生、および発生する水素の表面での状況等が影響して、今回の現象が発生していると考えられる。これらのパラメータを制御できれば、十分に低濃度TMAH水溶液でのエッチング加工は可能と考えられる。

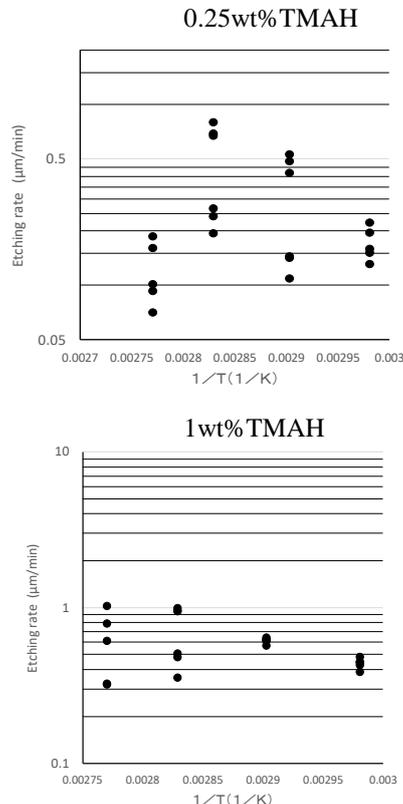


図1 エッチング速度の温度依存性

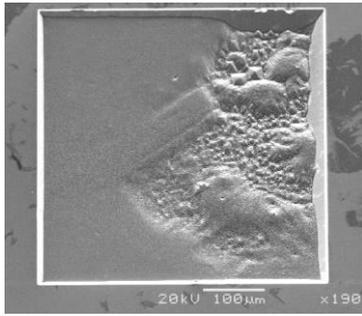
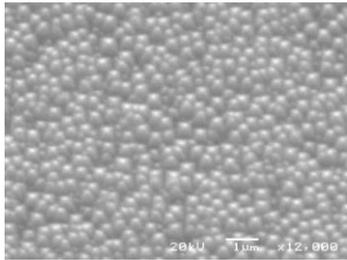


図2 エッチング面の SEM 写真

荒れていない部分



荒れている部分

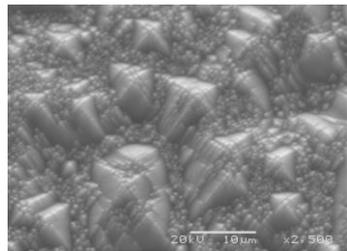


図3 エッチング面の SEM 拡大写真

また、図4には、1wt%KOH 水溶液中でのエッチング速度の温度依存性を示す。エッチング速度はばらつきがみられるが、90°Cまでは、エッチング温度が上昇すると共に増加した。しかしながら、100°C（ほぼ沸騰状態）でエッチングを行うと、エッチング速度が低下する傾向にあった。

図5に、1wt%KOH 水溶液中でのエッチング速度のアレニウスプロットを示す。図5では、エッチング速度が低下した 100°Cでのエッチングデータに関してはアレニウスプロットに乗らないため、別の要因が加わっていると考え、エッチングの活性化エネルギーの算出にあたっては除外した。エッチング温度 60~90°Cまでのエッチングの活性化エネルギーは、10.7 (kJ/mol)と算出された。10wt%以上の KOH 水溶液中での活性化エネルギーは 50~60 (kJ/mol) であり、溶解時に電子がやり取りする過程が速度を決める反応律速である。

今回の 1wt%KOH 水溶液では、活性化エネルギーの値は高濃度のよりも小さく、エッチング反応種が不足するなどの原因による拡散の影響も速度に影響するようになってきていると考えられる。

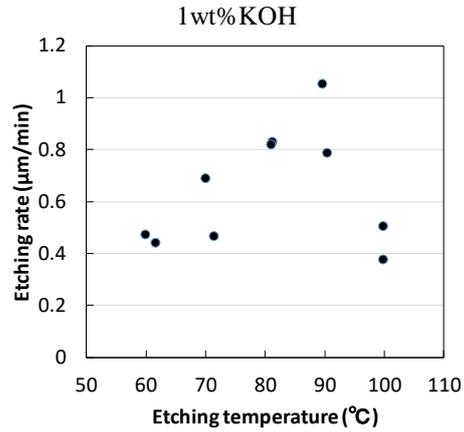


図4 エッチング速度の温度依存性

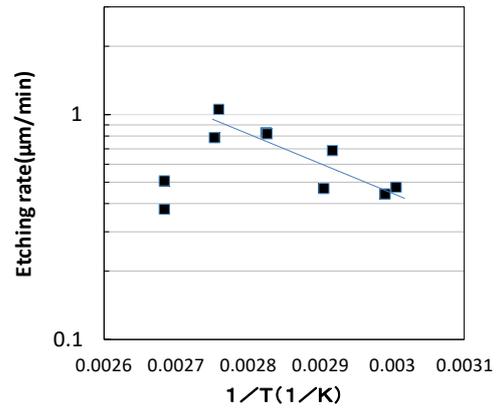


図5 エッチング速度のアレニウスプロット

(2) 低濃度エッチング液中の極微量界面活性剤の影響

図6に、Si{100}エッチング速度の非イオン界面活性剤 (Triton-X-100, 以下 Triton) 添加量依存性を示す。5wt%KOH 溶液では、Triton 量が 10ppb という極微量添加でもエッチング速度が大きく低下することがわかった。一方、15wt%以上の高濃度 KOH 水溶液では Triton を添加しても速度の大きい低下は見られなかった。また、高濃度 KOH 水溶液の方がエッチング速度速く、Si{110}面でも同じ傾向が見られた。

図7は、50°Cの 5wt%KOH 水溶液中でエッチングした Si 表面の光学顕微鏡観察写真である。Triton 添加なしの KOH 水溶液中でエッチングすると、エッチング面にマイクロピラミッドが発生し、表面が荒れていることがわかる。しかし、Triton を 100ppb 添加すると、エッチング表面からマイクロピラミッドはほとんど見られなくなり、鏡面状態となった。すなわち、5wt%KOH 水溶液に 100ppb という極微量の Triton 添加で、エッチング速度が急激に低下すると共に、エッチング表面のマイクロピラミッドが消失することが明らかとなった。また、KOH 水溶液濃度が高くなるにつれ、表面を平滑にするためには Triton 添加量を増やす必要があることも今回の実験で明確となった。

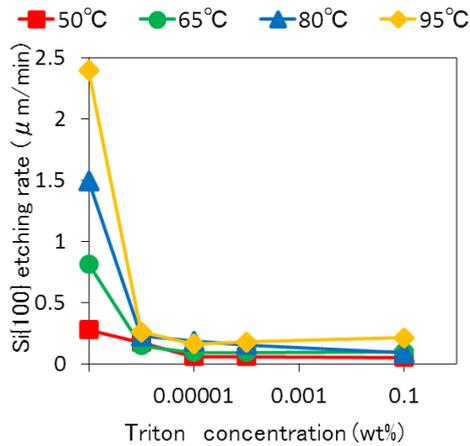


図6 エッチング速度の Triton 依存性

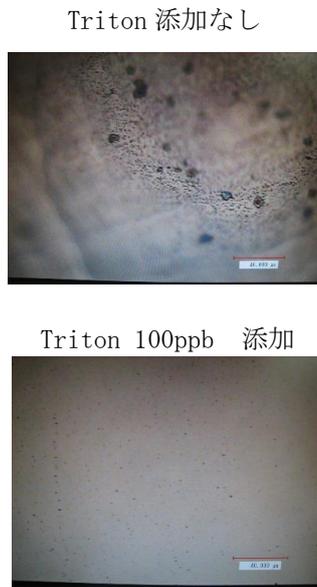


図7 エッチング面の光学顕微鏡写真

これらの結果をふまえ、グリーンプロセスを目的に実験を行った。まず、Triton 添加なしの 5wt%KOH 水溶液で 1 時間荒く加工し、その後 0.1%の Triton を添加しエッチング表面を平滑にできるか検証した。この実験の SEM 観察写真を図 8 に示す。

Triton 添加なしでは、マイクロピラミッドが多く存在している。しかし、添加した場合にはマイクロピラミッドの頂点からエッチングが進み平滑になっていることがわかる。これは、Si の表面に Triton の膜ができ、マイクロピラミッドの原因であるマイクロマスク（気泡）が付きにくくなったためだと考えられる。

図 9 は、Si {100} 面、Si {110} 面の 5wt%KOH 水溶液でのエッチングにおいてアレニウスの式を用いて、活性化エネルギーを算出した結果である。Triton を添加しない場合は、約 40kJ/mol 以上値であり、いわゆる反応律速であると考えられる。Triton を添加すると、活性化エネルギーは 30kJ/mol 程度に低下し拡散律速へと変化していることがわかる。これは Triton 添加により、エッチング表面に膜

が生じ Si 表面に拡散するのに時間が掛かったためだと考えられる。

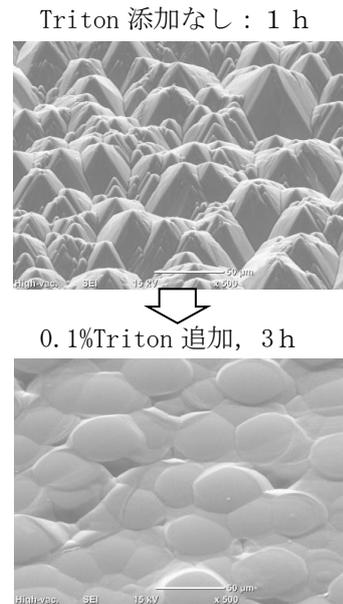


図8 界面活性剤を使った低濃度液での 2 段階エッチング

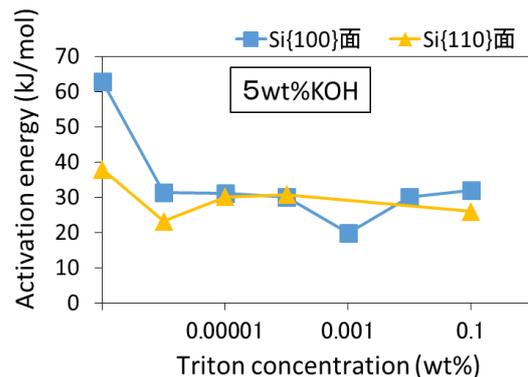


図9 反応の活性化エネルギーの界面活性剤量依存性

(3) エッチング機構に基づく極低濃度エッチング液中の表面荒れ低減方法検討

1wt%KOH 水溶液を用いた際の 60°Cから 100°C程度までのエッチング加工特性を調査したが、マイクロピラミッドが必ず発生し、エッチング面が荒れた。そこで、マイクロピラミッドを除去する手法を検討した。エアバブルをエッチング表面に直接当てながらエッチングすることで、凹凸発生の原因となる微細なマスク物を除去する目的である。

エッチング装置は、エッチング槽、ヒータ、温度計、および攪拌子の表面をテフロン素材とし、液中に直接浸漬する構造とした。気泡はエアストーンを用いて発生させるようにした。図 10 に、エアバブリング有、なしの場合のエッチング速度の温度依存性を示す。

エアバブリングがない場合、90°Cまではエッチング速度が増加した。また、エアバ

ブリングありの場合はエッチング速度の温度依存性が小さく、速度のばらつきも大きくなった。しかしながら、エッチング表面の粗さは、エアバブリングをすることでより平滑に、すなわちマイクロピラミッドの発生が抑制される傾向となることがわかった。

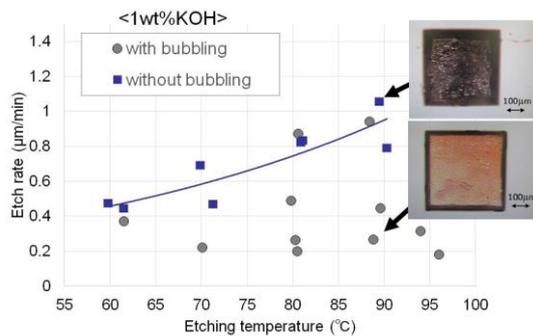


図10 エアバブリングの効果

以上、極低濃度でのエッチング加工特性の把握、界面活性剤の効果、エアバブリングの効果を見出すことができた。また、反応過程についても知見が得られた。

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)

[雑誌論文] (計1件)

H. Tanaka, M. Takeda, K. Sato, “Si (100) and (110) etching properties in 5, 15, 30 and 48 wt% KOH aqueous solution containing Triton-X-100”, *Microsystem Technologies*, (2017), DOI: 10.1007/s00542-017-3368-y.

[学会発表] (計6件)

① Y. Saito and H. Tanaka, “Suppress the generation of micro pyramid on Si (100) surface etched in 1 wt% KOH solution using air bubbling”, *The 8th Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro/Nano Technologies (APCOT 2016)*, Kanazawa, JAPAN, June 26-29, 2016.

② H. Tanaka, “Development of high speed and precise Si anisotropic wet etching technology in mass production for automotive sensor”, *Five Days Workshop cum Certificate Course on MEMS & NEMS - Design and Fabrication with Experimental Hands on Sessions*, India Institute of Technology, Hyderabad, India, (2015).

③ 齋藤祐樹, 田中浩, “1 wt% KOH水溶液によるSi異方性ウエットエッチング加工特性”, *日本機械学会第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム*, 朱鷺メッセ (新潟), (2015).

④ 田中浩, 齋藤祐樹, 佐藤一雄, “低濃度アルカリ水溶液によるシリコン異方性ウエット

エッチング加工特性”, *2015年度日本機械学会年次大会 (北海道大学)*, (2015)

⑤ 田中浩, 齋藤祐樹, “TMAH水溶液によるシリコン異方性ウエットエッチングの高温および低濃度での加工特性”, *日本機械学会第6回 マイクロ・ナノ工学シンポジウム*, くにびきメッセ(松江), (2014).

⑥ 武田将人, 田中浩, 佐藤一雄, “KOH水溶液に微量界面活性剤を添加した場合のシリコン異方性エッチング加工特性”, *日本機械学会第6回 マイクロ・ナノ工学シンポジウム*, くにびきメッセ(松江), (2014).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 浩 (TANAKA Hiroshi)

鶴岡工業高等専門学校

創造工学科 (機械コース)・教授

研究者番号: 60609957

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし