

# シリコンアルカリエッチング特性に及ぼす 煤付着前処理及びエッチング液への黒鉛添加の影響

[研究代表者] 田中 浩 (工学部機械学科)

## 研究成果の概要

アルカリ水溶液を用いたシリコン結晶異方性ウエットエッチングは、シリコン MEMS のキー加工技術としてすでに製品に使用されている。量産工程では平滑かつ高速加工を実現するために、高濃度のアルカリ水溶液が必須となっている。Si(100)面を使用した場合は、低濃度のアルカリ水溶液を使ってエッチングを行うと、マイクロピラミッドと呼ばれる凹凸がエッチング面に発生してしまい、加工精度や構造体強度を確保できないからである。

しかしながら、今後の持続可能な生産工程かつ作業者にやさしいプロセスを実現していくためには、数%程度の極低濃度アルカリ水溶液で平滑かつ高速加工が可能な方法の開発が必要と考え、我々は研究を進めている。

近年、貴金属やナノカーボン系材料を半導体表面に接触させた後、酸化剤を含むエッチング液に浸漬することで、接触させた材料の触媒作用により、Si 表面をナノオーダーで微細加工する研究が精力的に数多く進められている。今回、加工サイズがミクロンからミリオーダーの3次元構造体作製のためのSi異方性アルカリエッチングにおいて、カーボンの影響調査を試みた。その結果、エッチング前にシリコン表面に煤を付着させ、かつ黒鉛粉末を添加した1%KOH水溶液でエッチングを行うと、30wt%以上のKOH水溶液でエッチングしたような平滑面とムラのない3次元形状が得られると共に、より高速でエッチング加工ができる可能性があることがわかった。

**研究分野：**生産加工、表面処理

**キーワード：**シリコン、ウエットエッチング、低濃度、カーボン

## 1. 研究開始当初の背景

今後は、モノをつくる責任も、SDGsの目標にも掲げられているように、今後は考えていかななくてはならない。我々が取り組んでいるエッチング加工の分野においては、環境にやさしく、かつ作業性も良好なプロセス技術の開発が必要とされている。

## 2. 研究の目的

本研究室では、低濃度エッチング液を使用したエッチング方式を提案、実用化することを目標に研究を進めている。これにより毒劇物に相当せず、少量液利用で、環境と人にやさしいプロセスを構築できると考える。今回、エッチング前にシリコン表面に煤を付着させ、かつ黒鉛粉末を添加した1%KOH水溶液でのエッチング特性を把握した。

## 3. 研究の方法

Si(100)面ウェハに1 $\mu$ m厚の熱酸化膜をエッチングマスクとして数100 $\mu$ m角のパターンを形成し、10mm角の小片にした試料を用いた。PTFE製のピーカにエッチング液を入れ、液をヒータで直接加熱し、温度を設定温度の $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以下に調節した。エッチング前にライターによってSi表面を10秒間あぶることで煤を付着させた。煤の付着強度は弱く、引っ掻くことで容易に除去でき、物理吸着状態であると考えられた。エッチング液は1%KOH水溶液を用い、5~10 $\mu$ m径の黒鉛粉末を1Lのエッチング液に添加、スターラにより攪拌しながらエッチングを行った。煤を付着させる前処理および黒鉛粉末の液添加の効果を確認するため、前処理あり/なし、および黒鉛添加あり/なしでのエッチング特性を評価した。

#### 4. 研究成果

図1に80°Cでエッチングした後のレーザ顕微鏡観察像を示す。先行研究と同様、1%KOH水溶液のみではマイクロピラミッドが発生し、大きくエッチング表面が荒れた。しかしながら、煤付着前処理を行い、かつ黒鉛粉末を添加した1%KOH水溶液でエッチングを行うとマイクロピラミッドが現れず、平滑な形状が得られた。

煤付着前処理および黒鉛粉末添加エッチング液の両者が組み合わせると高濃度KOH水溶液で得られるような平滑面とムラのない形状が得られることがわかった。

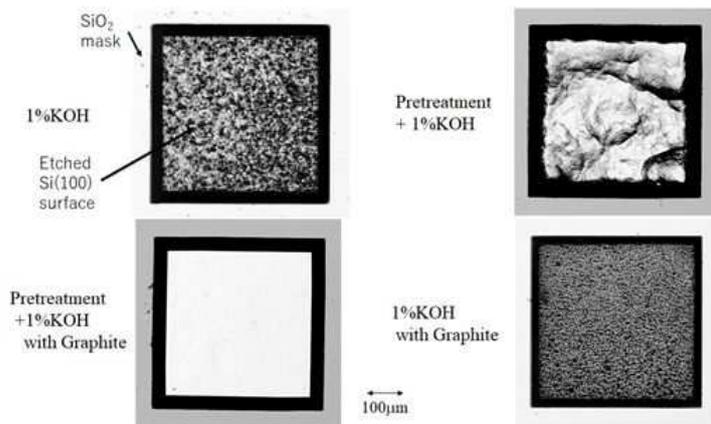


図1 エッチング後表面のレーザ顕微鏡観察像

図2にエッチング温度80°C、各条件でのエッチング速度を示す。1%KOH水溶液のみでは0.3µm/min程度であるが、煤付着前処理を行い、かつ黒鉛粉末を添加した1%KOH水溶液でエッチングを行うと、数倍のエッチング速度が得られることがわかった。

煤はガスが不完全燃焼した時に発生する炭素を基本とする微細な粒子である。また、1%KOH水溶液に添加した黒鉛も炭素からなる粒子である。すなわち、Si表面に微細炭素粒子がエッチング前から存在し、エッチング開始後も炭素粒子が表面に供給されることが平滑かつエッチング速度を維持するために必要と考える。

また、炭素粒子が供給される状態となっている場合のエッチング面には、マイクロピラミッドが発生しないことがわかった。低濃度アルカリ水溶液を使用した時にマイクロピラミッドが発生することは従来から知られており、

- 1) マイクロマスキング材の存在
- 2) Si(100)面のエッチング速度が大きい
- 3) ピラミッド形状の側稜が安定（速度小さい）

4) ピラミッド形状の側面が非常に安定（速度小さい）という4条件が整ったときに発生する。炭素粒子がSi表面に存在することで4つの条件が崩れると考えられる。

今回、(100)面のエッチング速度は早くなる方向であること、パターンにエッチング部境界に(111)側面が現れていることからこの2条件は崩れていない。カーボン成分がマイクロマスキング材の表面吸着を抑制したり、反応種分布を均一化したりする効果があるのではと推測される。

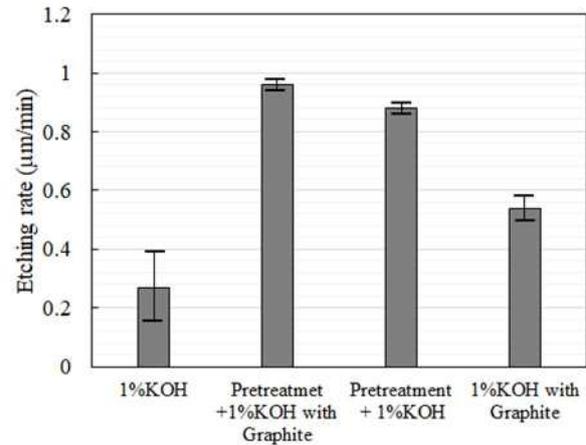


図2 各条件でのエッチング速度

#### 5. 本研究に関する発表

- (1) 木村謙吾、田中浩、“シリコン異方性ウエットエッチング特性への黒鉛の影響—1%KOH水溶液での高速・平滑化効果—”、表面技術協会第149回講演大会、工学院大学、p-55、(2024.3)
- (2) 河原宏紀、田中浩、“低濃度液滴を用いたシリコンアルカリ異方性ウエットエッチング方法—1%5%KOH水溶液による加工特性—”、日本機械学会第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム、熊本城ホール、7P2-PN-17、(2023.11)
- (3) 田中浩、河口大祐、“透過性パルスレーザによる内部改質部を利用したシリコン異方性ウエットエッチング特性とそれを応用した微細3次元構造体形成”、2023年度精密工学会秋季大会学術講演会、F05、九州産業大学、(2023.9).
- (4) 田中浩、小松大騎、佐藤一雄“煤付着前処理及び黒鉛添加した極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”、表面技術協会第148回講演大会、山形大学、04B-02、(2023.9).