

Al 金属及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のエッチング剤の  
開発と表面・界面分析に関する基礎研究

2018 年 1 月

田湖 次広

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の現状	1
1.2	マイクロ電気機械研究の現状	15
1.3	本論文の目的および構成	22
第 2 章	化学エッチング剤とプロセスの開発	23
2.1	序言	23
2.2	エッチング技術	25
2.3	金属腐食	34
2.4	Al ダメージレス, シリコン異方性エッチング剤の開発	41
2.5	Al ダメージレス絶縁膜エッチング剤の開発	46
2.6	結言	50
第 3 章	アルミニウム防食薬剤によるシリコン及び絶縁膜の微細加工	51
3.1	序言	51
3.2	実験方法	52
3.3	結果と考察	57
3.4	結言	61
第 4 章	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 単結晶の清浄表面からの X 線光電子分光スペクトル	63
4.1	序言	63
4.2	X 線光電子分光法の原理	65
4.3	実験方法	68
4.4	結果と検討	69
4.5	結言	78

第 5 章 結論	79
謝辭	81
参考文献	83
研究業績	86

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究の現状

電気を流す物体を導体と言ひ、逆に電気を流さない物体を絶縁体と呼ぶ。ある条件下において電気を流す、流さない性質もつ物体を半導体と呼んでいる。身近な不導体では飲料用グラス (ガラス製) や雨や雪などの悪天候時に利用するゴム長靴である。図 1.1 にゴム長靴, 図 1.2 にグラス (ガラス製) を示す。ガラス材質の主成分はシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) である。ゴムの種類はたくさんあるが電気抵抗率は  $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  である, まさに絶縁体である。導体は金 (Au) の装飾品や身近では硬貨である 1 円硬貨が挙げられる。図 1.3 に金の装飾品, 図 1.3 にアルミ箔 (アルミホイル), 図 1.5 に「1 円」硬貨の概略図を示す。素材は純粋なアルミニウム (Al), 100%, 新品は銀色で光沢が美しい。一方, 使用済品は水分, 太陽光, 人間からの塩分などで酸化され, 白くなり部分的には濃い灰色である。またアルミニウムは日常品に多く使われており人の生活に密接な金属の代表である。図 1.6 に MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems), 半導体チップ⇒実装基板⇒スマートフォン外形概略図を示す。半導体は身近に目視することはない。身の回りのテレビやスマートフォンなど, 電気製品動作の基本となる働きをしている電気・電子デバイスである。この半導体基礎材料の代表がシリコン (Si) 基板である。



図 1.1 ゴム長靴



図 1.2 グラス (ガラス製)



図 1.3 金の装飾品



図 1.4 アルミ箔 (アルミ  
ホイル)

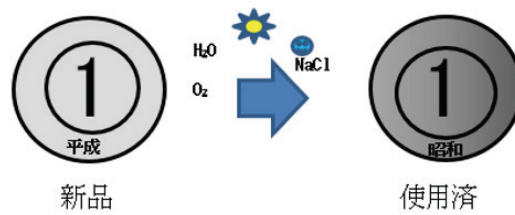


図 1.5 「1円」硬貨概略図

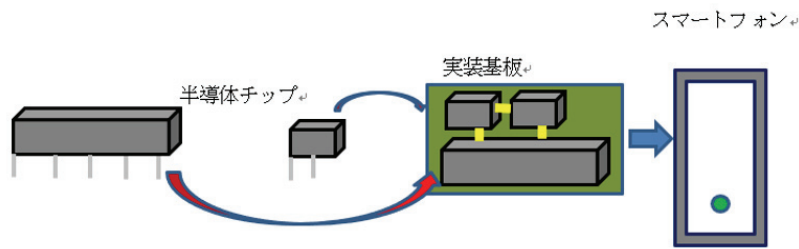


図 1.6 半導体チップ⇒実装基板⇒スマートフォン外形概略図

このシリコン (Si) 基板にトランジスタ (transistor) 電子回路だけでなく人間の五感 (視覚, 聴覚, 触覚, 味覚, 臭覚) を測定するセンサ類 (sensor) やアクチュエータ (actuator) に代表される動作機構を集積化し小型でありながら複雑な電気・電子デバイスをつくることができる。これらのデバイスを総称して MEMS (micro electro mechanical systems) と呼んでいる。作製するプロセスは半導体集積回路技術と材料や機械の技術を融合した「マイクロマシニング: micromachining」と呼ばれる微細加工技術が用いられている。この技術はフォトリソグラフィを基礎とし、二次元 (2D) あるいは三次元 (3D) の微細構造をシリコン基板に作製することを可能とする [1]。従来の機械加工とマイクロマシニングの違いを説明する。機械加工では、部品を作るためにプレスや射出成型を繰り返し行い、様々な部品を仕上げていく。部品点数が複数ある製品には適しておらず、作製される部品類のサイズはミリメートル (mm) 程度であると言われている。サイズは長さ・大きさの国際基準としてメートル法として表現される。この基準の策定までの過程は古く長く歴史的な要素も加わり提唱から 100 年以上の永い時間を要してきた。以下に制定までの歴史を示す。1875 年, フランス (France) 提唱

1959 年, 日本 (Japan) 採用

1960 年, SI 単位導入 (国際会議開催)

1992 年, アメリカ (United States of America) 採用

1994 年, イギリス (United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland) 採用

ヤード (yard) は長さ, 重さはポンド (pound) の単位である。半導体・MEMS デバイスの微細加工の観点から長さについて述べる。1 ヤードは 0.9144m と定義されている。SI 単位との比較が難しく混乱の恐れがあるため日本での使用は禁止されている。最近 (2000 年前後) までイギリスではヤード (yard)・ポンド (pound) 法を使用していたため, 数値換算に労力が生じていた。国際単位系 SI 基準の接頭辞について以下に示す。

1000000000000:  $10^{12}$  →テラ (tera)

1000000000:  $10^9$  →ギガ (giga)

1000000:  $10^6$  →メガ (mega)

1000:  $10^3$  →キロ (kilo)

1

0.001:  $10^{-3}$  →ミリ (milli)

0.000001:  $10^{-6}$  →マイクロ (micro)

0.000000001:  $10^{-9}$  →ナノ (nano)

0.000000000001:  $10^{-12}$  →ピコ (pico)

1960年に国際的に制定された。産業界の進化に伴い、さらに大きい、あるいは小さい基準が作成されてきた。それらを以下に示す。

1000000000000000:  $10^{15}$  →ペタ (peta)

0.000000000000001:  $10^{-15}$  →フェムト (femto)

このように産業界の発展に伴い大きさを示す、大小の基準は国際的なルールに従い制度・制定化されてきている。国際的議論や物質の標準化をするうえで大小の物質の大きさを表現することに簡便にし標準化がはかかれている。各国で日常的に使われてきた単位 (unit) であるヤード・ポンド法や尺貫法 (尺・寸) を用いて国際基準であるメートル法に換算するといった工数を考えると SI 単位と SI 接頭辞は非常に便利であり明確である。特に微細な電極や配線を有する構造体である半導体や MEMS デバイスを議論していく過程において必要不可欠であると考えられている。マイクロマシニング技術は同一基板を用いてフォトリソグラフィ技術と各種薄膜や厚膜の製膜技術及びエッチング技術を繰り返すことで製品を仕上げる。複雑な構造体を同一基板に同時に多数作り出すことが可能であり加工可能なサイズはミクロンメートル ( $\mu\text{m}$ ) からナノメートル (nm) 単位の値に近づく勢いである。図 1.7 は、マイクロマシニングの原理を示している。図に示されるように、MEMS デバイスの分野において必要とされるシリコンエッチングの深さが数十から数百ミクロンメートル ( $\mu\text{m}$ ) の広範囲におよび、さらに特殊な三次元 (3D) 構造を作り出す必要がある。したがって、微細加工技術に薬剤を用いて機材を浸漬して加工するウエットエッチングが広く使われている。MEMS デバイスの機材には主に単結晶シリコン (Si) 基板 (100) が用いられる。単結晶シリコン (Si) 製造フローを図 1.8 に単結晶シリコン (Si) のインゴットと基板を図 1.9 に示す。この単結晶シリコン (Si) のウエットエッチング剤は 2 つに分類できる。まず、酸系である。エッチング剤の組成はフッ酸 (HF)、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) の混合水溶液やフッ酸 (HF)、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) の混合水溶

液である。高速にエッチングする場合はリン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) や硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) を加える場合がある。図 1.10 はフッ酸 (HF), 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ), 酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) の混合水溶液を用いてエッチングしたシリコン (100) の断面形状を示している。図に示されるように結晶方位に関係なくエッチングを進行していく薬剤組成である。このようなエッチングプロセスを等方性エッチング (isotropic etching) という。



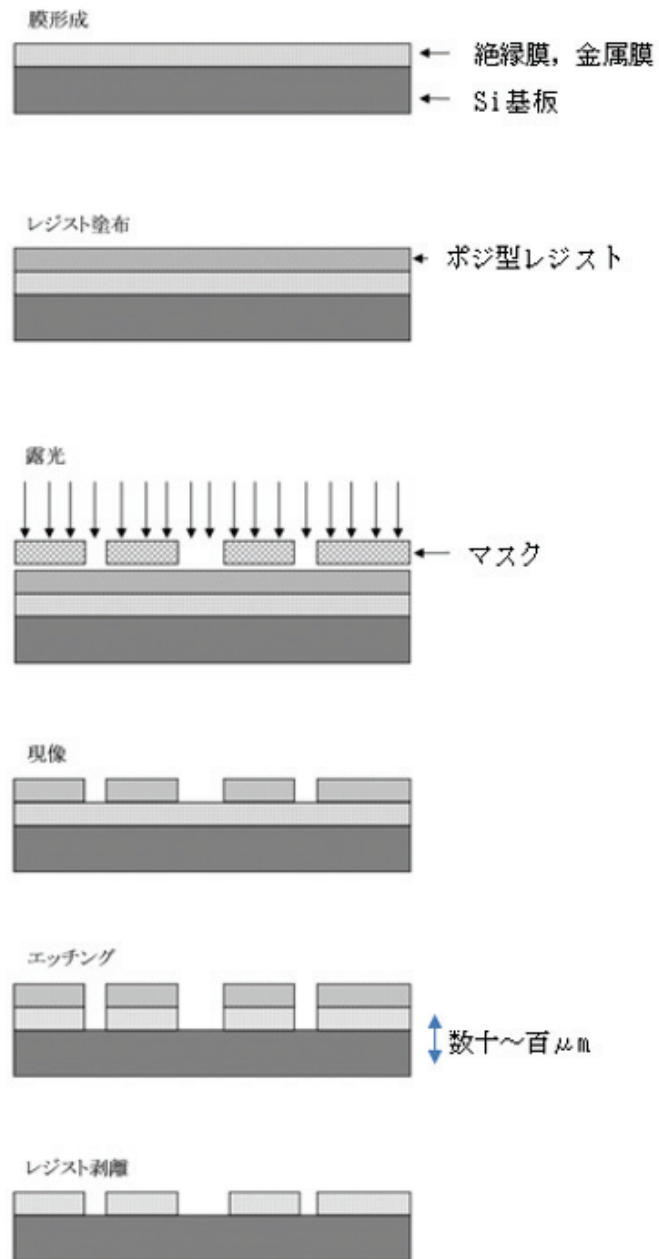


図 1.7 マイクロマシニングの原理

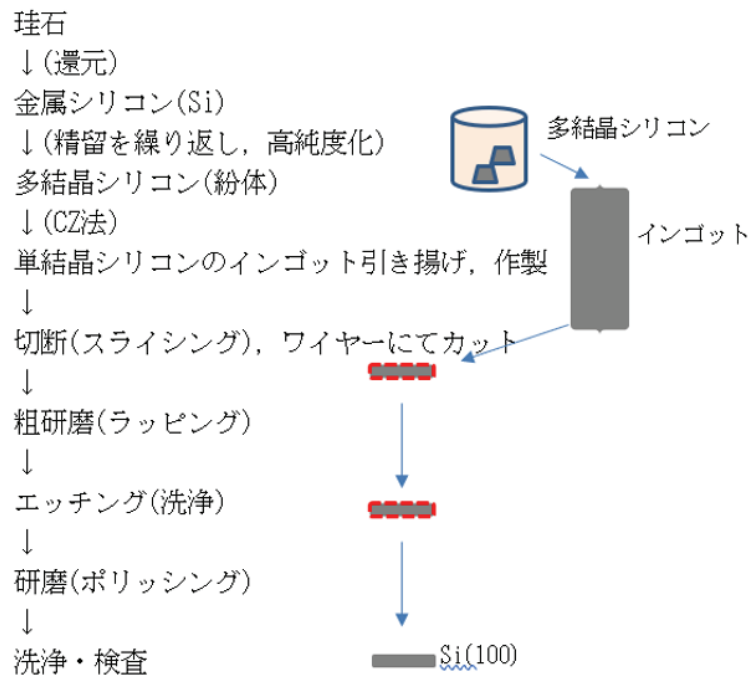


図 1.8 シリコン基板の製造フロー



図 1.9 シリコンインゴットと基板 [2]

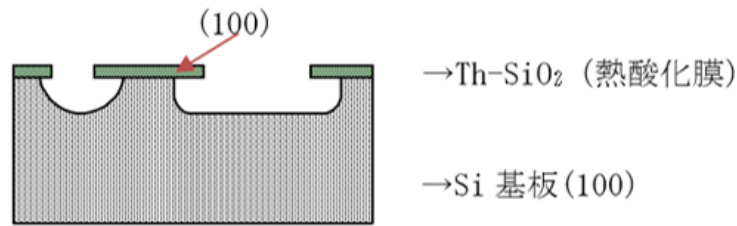


図 1.10 酸系，等方性エッチングした時の断面形状

次にアルカリ系は水酸化カリウム (KOH)，水酸化ナトリウム (NaOH)，水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)，ヒドラジン ( $N_2H_4$ ) がある．図 1.11 は，これらの薬剤でエッチングしたシリコン (100) 基板の断面形状を示している．このエッチングを結晶方位の原理を利用した異方性エッチング (anisotropic etching) プロセスという．

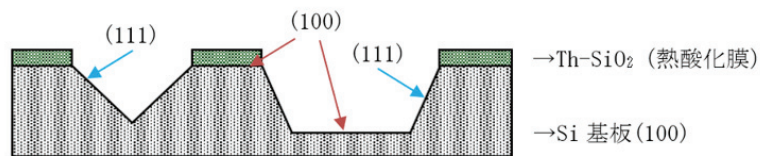


図 1.11 アルカリ系：異方性エッチングした時の断面形状

エッチング剤に用いる薬剤は大きく分類すると酸性 (acid) ・アルカリ性 (alkali) に分類される．金属膜の種類，所望の形状や構造類によって選択されている．薬剤において酸・アルカリの特性を pH(ペーハー) にて表現している．図 1.12 に pH 概略図を示す．pH とは水素イオン ( $H^+$ ) の濃度であり，中性が 7.0 でそれよりも数値の大きくなるほどアルカリ性側に傾く．逆に数値が小さいほど酸性になる．シリコンエッチングに用いられる酸系のエッチング剤は pH1 近辺，アルカリ系の場合は pH14 近辺である．強酸や強アルカリの薬剤が用いられている．pH 測定はリトマス試験紙や pH メーターにて測定を行う．測定には，堀場製作所社製，pH メーター (導電率) Model F-54 を用いた．pH 測定は混合薬剤の指標となるために組成の調合後に製品管理の上で必ず行う必要がある．

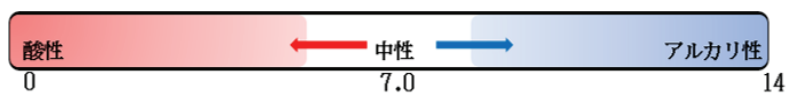


図 1.12 pH 概略図

図 1.13 にシリコン (Si) のダイヤモンド結晶構造, 図 1.14 にシリコンの結晶方位の概略図, 図 1.15 にシリコン (100), (111), (110) 結晶方位のダングリングボンド数の概略図を示す。

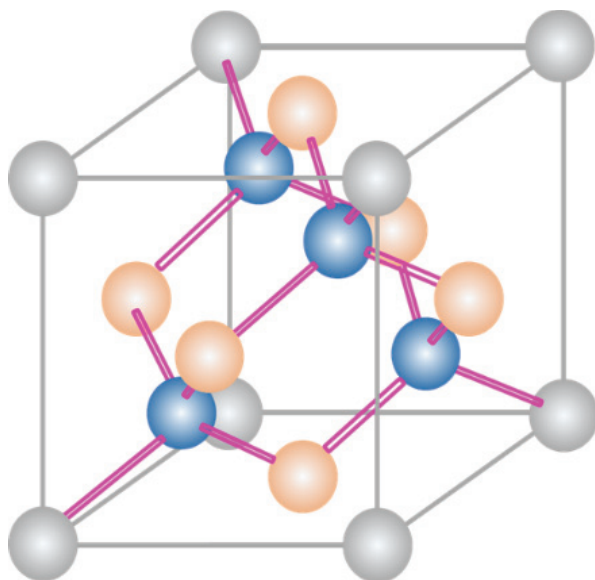


図 1.13 シリコン (Si) のダイヤモンド結晶構造

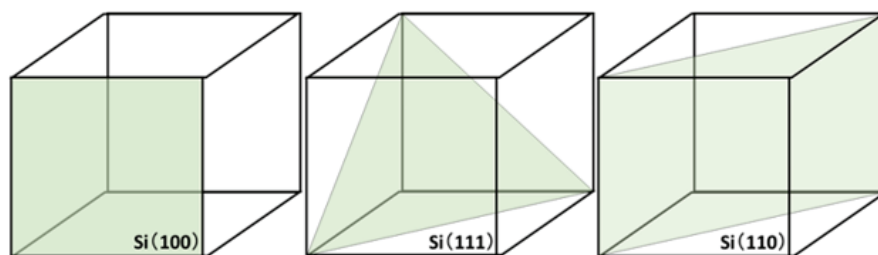


図 1.14 シリコン結晶方位概略図

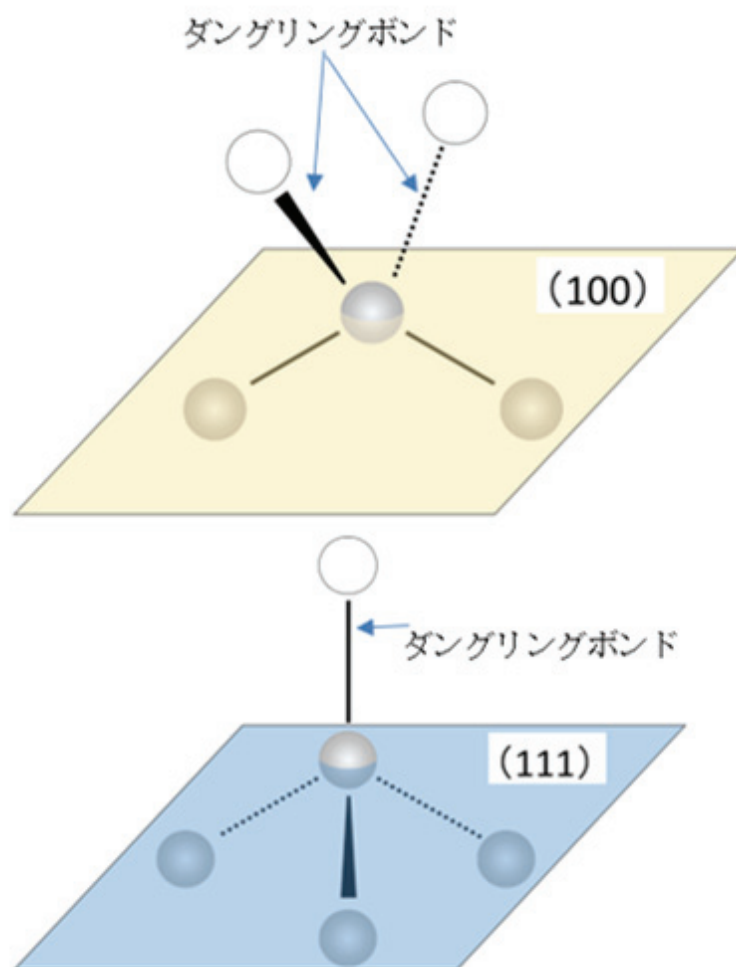
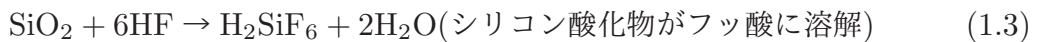
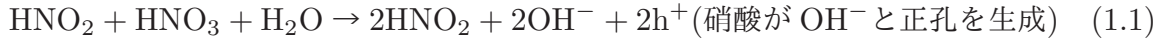


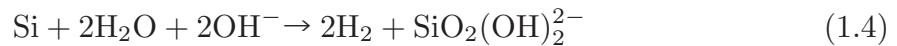
図 1.15 シリコン結晶方位のダングリングボンド数の概略図

図 1.15 より，シリコン (111) 面は表面にある未結合枝 (ダングリングボンド) が 1 本しかなく他の 3 本は他のシリコン元素と強く結合している．シリコン (100) 面は 2 本の自由な結合枝が表面に存在している．シリコン (110) 面は省略する．したがってシリコン (111) 面はシリコン (100) 面に比べて未結合枝 (ダングリングボンド) が少ないため，薬剤によるウェットエッチングした時に腐食が進まなく指標とするエッチングレートが大幅に遅くなる．一般的にシリコン基板の結晶方位は (100),(111),(110) で表現される．MEMS デバイスはシリコン (100) 基板を用いて結晶方位のエッチングレートの特性差を生かし，異方性エッチングを行う．この技術は幅広く MEMS デバイス分野の設計・製造プロセス分野で広く用いられている．さらに，フォトリソグラフィ技術との融合で近年，MEMS デバイスをはじめとするシリコン材料の微細加工に応用され電子・電気デバイス分野に大

大きく展開されている。フッ酸，硝酸，酢酸の混合剤の場合のシリコン等方性エッチングの反応を以下に示す。(酢酸は反応速度制御のバッファー)

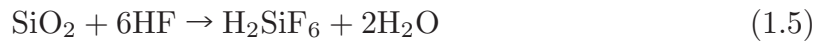


KOH, TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液の場合シリコン異方性エッチングの反応を以下に示す。



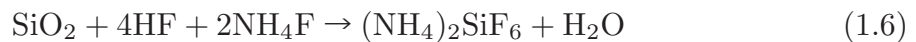
(シリコンが水と水酸基と反応し水酸化物として溶解し，水素ガス  $\text{H}_2$  を発生する)

シリコンの異方性エッチングを行う場合，絶縁膜 ( $\text{SiO}_2$ ) をマスク剤として広く用いられている。フッ酸水溶液の場合の絶縁膜 ( $\text{SiO}_2$ ) のエッチングの反応を式 (1.5) に示す。



絶縁膜 ( $\text{SiO}_2$ ) のエッチングの反応は式 (1.6) となる

BHF( $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$  の混合液)



以上が代表的なエッチングの反応である。これらの反応は様々な MEMS デバイスのシリコンウエットエッチングの微細加工の基礎となっている。

図 1.16 に MEMS の 2014~2020 年の市場予測を示す。図 1.16 に示されるように年間二桁以上の成長率であることが読み取れる。MEMS デバイスは様々な分野で利用されているが，図にある中で一つの分野として，特にプリンターのインクジェットヘッド (Inkjet-heads) デバイスの規模が大きいことが見て取れる [3]。

## MEMS MARKET FORECAST: 2014 – 2020 VALUE (IN B\$)

(Source: Status of the MEMS Industry, Yole Développement, May 2015)

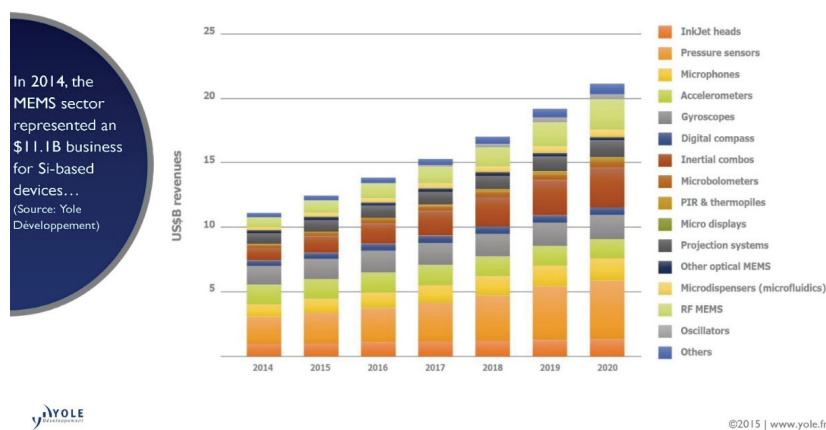


図 1.16 MEMS 市場予測 [3]

プリンターとは、パソコン、携帯電話やスマートフォンなどで作製、加工した文章、図形、画像や撮影した写真を普通紙、光沢紙やフィルムに印刷する出力装置である。現在、プリンターの画像形成方式として、インクジェット方式と電子写真方式が広く用いられている。電子写真方式はレーザープリンターに採用されている。一方、インクジェットプリンターはランニングコストが安価であること、かつ装置の小型化、軽量化が可能である。さらに印刷速度が速く、装置自身が安価のため、インターネットやデジタルカメラ、携帯電話からスマートフォンへの普及とともに企業はもちろん、一般家庭や個人に急速に普及していった。インクジェットプリンターのインク吐出方式には大別して2通りある。加熱で発生した気泡の圧力でインクを吐出する方式をサーマル(熱)方式といい、ピエゾ(圧電素子)に電圧印加しインク室を収縮させインクを吐出する方式をピエゾ方式と呼ぶ。2つの市場規模は半々である [4]。本研究ではサーマル式を対象としていく、サーマル式のプリンター市場の要求から高速化と鮮明さに代表される高機能化が求められている。これらを実現するためにインクを吐出する部品(インクヘッド)に微細構造を有したMEMSデバイスが用いられてきた。さらにMEMSデバイスに半導体製造プロセスに用いられている技術を用いてシリコン(Si)基板に三次元構造体を作製することが用いられるようになる。また、現代は一言で鮮やかな色彩が求められている。物に印刷により色を表現するにはシアン(cyan)、イエロー(yellow)、マゼンダ(magenta)の3色を用いて元の光を遮ることで様々な種類の色を形成していく。この方法を減方混合という。図 1.17 に色の減方混合概念図を示す。



図 1.17 色の減方混合概念図

さらに色彩を鮮やかにするためにブラック (black) をくわえて表現する四色印刷 (CMYK: Cyan, Magenta, Yellow, Key or black の略語) と呼ばれる方法があり, 現在主流となっている. 一台のプリンターに色の三原色であるシアン (cyan), イエロー (yellow), マゼンダ (magenta) の 3 色に加えてさらに黒 (black) をはじめ数種のインク種類が使われており, それぞれのインクカートリッジには MEMS デバイスであるインクヘッドを搭載していること, さらにインクがなくなるとインクヘッド搭載のインクカートリッジごと交換すること. この 2 つ効果でインクヘッド自身の使用量は爆発的なものとなっている. 今後, さらにインクジェットプリンタ市場のビジネス場面においては, 企業の各フロアや, さらに meeting 時に即時印刷する体系化により応接室や会議室毎のプリンター設置は当たり前になってきている. またコンプライアンスの観点から, その場での商談, 契約や確認毎に文章化は必要不可欠な時代になってきている. 一方, 一般消費者向けでみると家庭に 1 台から個人持ちの時代へ, 1 人 1 台化に突入している. さらに企業努力による新製品投入サイクルの短縮化や宣伝効果により消費者の購入サイクルが短くなってきていることも追い風になっている. 次に視野を日本から西側に広げてみると同様



の方法論で南アジア，インドやアフリカ大陸をはじめとする新興国への広がりが期待できる．世界工場となりうる第2の中国が時期を待っている状態である．さらなる発展・展開のためには地球上の地域を選ばず入手しやすく安価な材料でインクジェットデバイスプリンタヘッドを製作できることが条件となる．もちろん，今後，それらを製作する材料を効率良く用いる生産プロセスの向上は欠かせない状況となってくるであろう．本章では，まずインクジェットプリンタヘッド作製上の問題点と薬剤開発の必要性について整理し，続いて薬剤処理後の問題点について述べる．

## 1.2 マイクロ電気機械研究の現状

近年、半導体加工技術は集積回路の製作だけでなく、機械構造と電子回路の集積に用いられるようになり、このような手法で製作されたデバイスを MEMS(micro electro mechanical systems) と呼び、その加工技術は、マイクロマシニングと呼ばれている。マイクロマシニングは、光 (optical) 分野からバイオテクノロジー (biotechnology) 分野に拡大しシリコンの単純な加工のみではなく立体構造を複雑化させた構造を実現することが要求されている。イオン化傾向が低く反応しにくい性質や電伝導率が高いこと、柔らかく加工しやすい点から配線・電極材料として金 (Au) に代表される高価な金属が用いられている。しかしながら、安価でありかつ電気伝導率の高い金属類への代替が産業界や消費者より求められている。最も注目されている部材として身近の存在であるアルミニウム (Al) やアルミニウム合金が挙げられる。

アルミニウム (Al) は原子番号 13, 原子量 26.98, 地球上の埋蔵量も多く、かつ研究機関、大学や政府・地方自治体などで構成されている産官学連合の活動により、リサイクル技術の飛躍的な進歩が進んだ。その結果、どこでも容易にアルミニウム金属純度の優れたものが安価に入手可能になっている。一方、アルミニウム (Al) やアルミニウム合金は大気中で簡単に酸化反応を起こしてしまい電気・電子デバイスの電極材料として用いる場合はデバイスの電極や配線抵抗に代表される電気特性に大きな影響を与えてしまう可能性も秘めている。特にアルミニウム (Al) 表面の清浄度については議論が必要である。アルミニウム (Al) は工業用に使用されて一世紀程度しかなく鉄 (Fe) や銅 (Cu) に比べると歴史が比較的浅い金属である。さらに電気・電子デバイス分野に特化すると使用されてから、わずか半世紀程度の歴史しかなく、昨今、電子・電氣的な特性面の研究だけでなく表面 (surface)・界面 (interface) の研究が盛んな金属マテリアルの一つである。以下にアルミニウム (Al) 特性を示す。

・軽い (金属比較として)

アルミニウム (Al) の比重は 2.71 で分類上、軽金属に属する。重金属である鉄 (Fe:7.87), 銅 (Cu:8.93) と比べると約 3 分の 1 である。軽量化によるエネルギー損失が少ないため物質・物体の性能向上が求められている現代、自動車、鉄道車両、航空機や船舶などの物体を動かす輸送分野や建築・土木分野でアルミニウム (Al) が多く採用されてきている。

・強度

アルミニウム (Al) は比強度 (単位重量あたりの強度) が大きいため、航空機をはじめとする輸送機器、構造物や建築物などの構造材料として多く使用されている。純アルミニ

ウム (Al) の引張強さは大きくない。アルミニウム (Al) にマグネシウム (Mg)、マンガン (Mo)、銅 (Cu)、ケイ素 (Si) や亜鉛 (Zn) などを添加して合金化、圧延などの加工や高温度のよる熱処理を施すことで強度を大幅に高くすることができる。合金の種類、質別によって引張り強さは  $17\sim 60\text{kg/mm}^2$  と変化させることができ、用途により適切な選択が可能となる。さらに、リチウム (Li) を添加した低密度、高剛性の合金が開発され、航空機や大型構造物用の材料として注目され採用が始まっている。

#### ・加工性

アルミニウム (Al) は塑性加工がし易く、形状を任意に成形することが可能である。薄い箔や複雑な形状の押出形材を容易に製造することができる。さらに、仕上がった製品を再度成形加工や表面加工を施したりすることも容易に可能である。

#### ・通電性

アルミニウム (Al) は、導電体としてきわめて経済的な金属である。電気伝導率は銅 (Cu) の 60% であるが、比重が約 3 分の 1 であるので、同じ重さの銅 (Cu) に比べて 2 倍の電流を通すことができる。この性質から電気・電子デバイスに多く採用されている、特に発電、新幹線などの大きい電力を制御する必要がある分野で用いられる半導体であるパワーデバイス分野に Al 厚膜 ( $2\sim 5\mu\text{m}$ ) が電気特性上必要となっている。今後、エネルギーとエレクトロニクスを繋ぐ金属としてのアルミニウム (Al) の需要は拡大していく。

#### ・磁気を帯びない

アルミニウム (Al) は特性上、非磁性体で磁場に全く影響されない。この特長はアルミニウム (Al) のほかの特性である軽い、耐食性にすぐれている、加工性がよい、などと組み合わせることによって、さまざまな製品に生かされている。主な製品としては、パラボラアンテナ、船の磁気コンパスなどの計測機器、電子医療機器、メカトロニクス機器などが挙げられるが、さらにはリニアモーターカーや超伝導関連機器に至るまで、その用途が大きく広がっている。

#### ・熱伝導

アルミニウム (Al) の熱伝導率は鉄 (Fe) の約 3 倍 (アルミニウム :  $180\text{kcal/m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ 、鉄 :  $47\text{kcal/m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ )。そのため鍋や湯沸しなどの日用品、冷暖房装置、エンジン部品、各種の熱交換器、ソーラーコレクター、またビールやチューハイなどのアルコール飲料や清涼飲料水の飲料缶にもこの特性が生かされている。さらにはリニアモーターカーや超伝導関連機器に至るまで、その用途が大きく広がっている。

#### ・耐低温

アルミニウム (Al) は鉄鋼などと違って液体窒素 ( $-196^\circ\text{C}$ ) や液体酸素 ( $-183^\circ\text{C}$ ) の極低温下でも脆性破壊がなく靱性が大きいのが特長である。低温プラントや LNG ( $-162$

℃) のタンク材料として使われている。海洋開発、宇宙開発やバイオテクノロジー、極低温の超電導関連といった最先端分野でも、この特性を活かす動きが活発である。

#### ・無毒性

アルミニウム (Al) は、無害・無臭で衛生的である。アルミニウム (Al) 金属が溶出しても、または自然界で酸化物や硫化物を作ったとしても人体に害は少ない。仮に廃棄されても土壌の汚染は少ない。この特性を生かして食品や医薬品の包装袋・材、飲料缶、医療機器、家庭用器物などで広く使用されている。今後さらに酸性食品や高濃度アルコール飲料 (> 8%) など評価・実証は進んでおり使用用途・使用量はさらに膨らんでいく。

#### ・鋳造性

アルミニウム (Al) は融点 (660℃) が低い、溶解した状態で Al 表面が酸化皮膜で覆われガスを吸収しにくい、湯流れがよいといった性質を持っている。このため薄肉の鋳物や複雑な形状の鋳物をつくるのが可能である。アルミニウム鋳造品は自動車部品であるエンジン部のピストンやシリンダーブロックなどの内燃機関を支え、自動車の可動部としての足支えとなるタイヤのホイール、さらに産業機械部品など幅広い分野で使用されている。

#### ・再生

アルミニウム (Al) は他金属と比べると融点 (660℃) が低いため、製品として使用後に熱溶解が容易であるために熱量が少なくてすむ、したがってに安価で再生することが可能である。二次地金 (再生地金) をつくるのに必要なエネルギーは新地金をつくる場合と比べて 3% 程度で済み、品質は新地金と変わらなく循環型の材料である。特にアルコール、コーヒー飲料缶では個人、企業や自治体の垣根を越えた連携・協力により、空き缶を回収し再資源化の活動が全国各地で行われており安価化、省資源や省エネルギーを担っている。今後、アルミニウム (Al) 需要に対する安定供給だけでなく資源の循環化の大きな布石になるアルミニウム (Al) 金属を隅々まで理解した上での行動・活動である。

MEMS デバイスの代表製品である熱式インクジェットプリンタヘッドは、インクの流路を形成するためにシリコン基板を異方性に微細加工する技術が必要である。しかしながら、この製造には加工の観点から大きく分けて 2 つの問題点がある。まず一つ目は、アルミニウム (Al)・アルミニウム合金を電極や配線としてアルカリ系のエッチング剤を用いる場合 [5]、アルミニウム (Al)・アルミニウム合金がエッチングされるため、先にシリコンエッチングを行い、その後に電極や配線形成を行う必要がある。またはアルカリエッチングに耐性をもった絶縁膜に代表される保護膜で電極や配線を覆う (カバーリングする) 必要がある。次に、材料選択においてもアルミニウム (Al)・アルミニウム合金よりもアルカリ性エッチング剤に耐性をもった電極や配線材料を選択する必要がある。具体的には金 (Au)、白金 (Pt) といった高価な金属である。その中でも扱いやすい金 (Au) の特性につ

いて述べる。原子番号 79，遷移金属，柔らかく加工しやすい。またイオン化傾向が低く，銀 (Ag) や銅 (Cu) と異なり常温常圧に大気中では反応し難い。地球上の大地，山川や海から採取した時も酸化や硫化しておらず単体元素に近い状態であるため精製エネルギーを必要としない。数千年前もの太古から「美」の観点から身に着ける指輪，イヤリング，ブレスレットやネックレスなどの装飾品に用いられてきた。近代では電気抵抗が小さく，延性が高いことから半導体や MEMS などの電気・電子デバイスの電極材や配線材料に幅広く用いられてきた。さらに，ごく近年では投資の観点から世界的なニーズが膨らみ，まさに金属資源としてではなく経済や資産への分野として金 (Au) は新たなステージ段階に入っている状況である。しかし金 (Au) は重金属に属する，半導体や MEMS の工場や製造ライン，特に循環・密閉化されたクリーンルームへの金 (Au) や鉄 (Fe) などの重金属汚染も懸念となっている。一度汚染されるとクリーンルームの構造上，重金属がフィルター，内壁や床面 (グレーチング) に遊離・付着し，さらに空気により循環・拡散されてクリーンルームに存在するものすべてものや人も含めて重金属汚染物になってしまう。そこで製作されている電気・電子デバイスはもちろんのこと高価な装置群も汚染の対象になってしまう。図 1.19 にクリーンルームの概略図を示す。

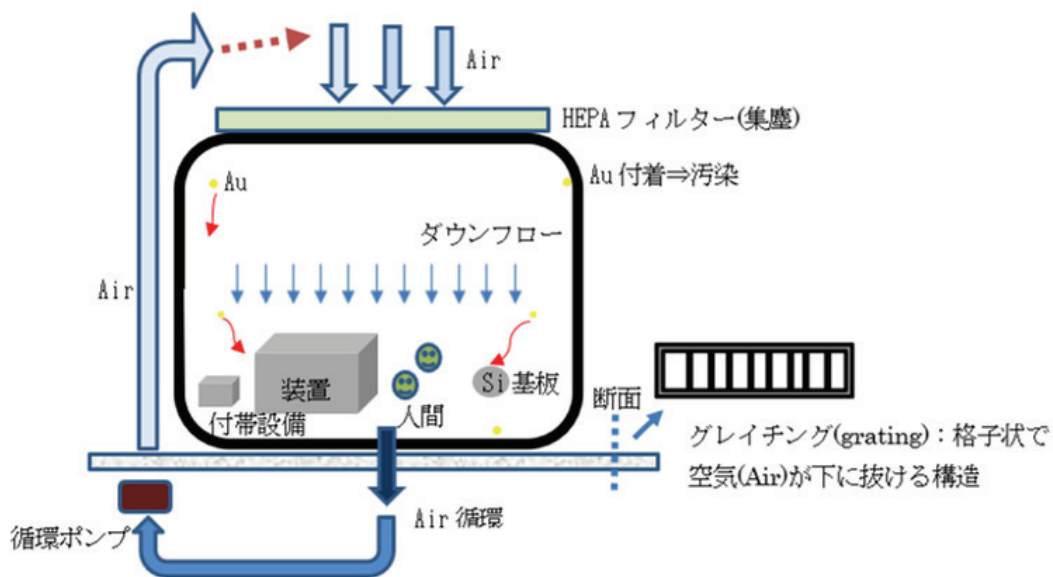


図 1.18 クリーンルーム概略図

半導体や MEMS を製造するラインでは，空気 (Air) の循環機構を持つ密閉型のクリーンルームにて評価や生産を行う，しかしながら，金 (Au)，白金 (Pt) や鉄 (Fe) といった重金属 (heavy metals) が入ること，持ち込まれることでクリーンルーム自身が汚染され電

気・電子デバイスの電気的特性 (特に半導体特性) に大きな影響を与えてしまう。基板洗浄や半導体の特性を決める拡散 (Diffusion) 工程と完全に分離する、もしくは金属配線工程前後で分離するなど、クリーンルーム自体を部分隔離や完全分離して管理する工夫がされている。半導体のトランジスタ素子を形成する工程をフロントエンド (front end of line), 前工程の金属による配線を形成する工程をバックエンド (back end of line) といったプロセス主導の考えで分離している場合も多い。重金属は比重が4以上で鉄 (Fe) より重い金属を指し、指標となっている。クリーンルームを考える場合には異物・パーティクルサイズに考慮しなければならない。次に図 1.19 に異物のサイズ概念図を示す。

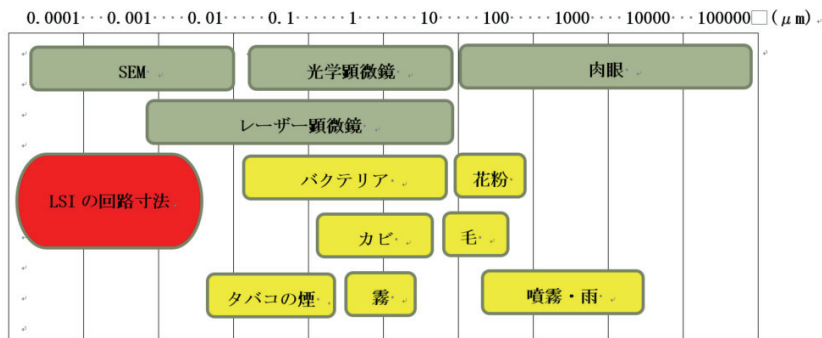


図 1.19 異物のサイズ概念図

図に示すように身近なものや目に見えないものの存在や影響の除去が電気・電子デバイスで求められている。また実験・評価するにあたり肉眼で見えるレベルではMEMS、半導体デバイスではないため様々な専用測定・実験機器を用いることになってきている。インクジェットプリンタヘッド加工プロセスフローと問題点を図 1.20 に示す。図 1.21 にインクジェットプリンタヘッド加工プロセスフロー (薄膜化) の問題点、図 1.22 にインクジェットプリンタヘッド加工プロセスフロー (Al, Al 合金電極化) の問題点を示す。



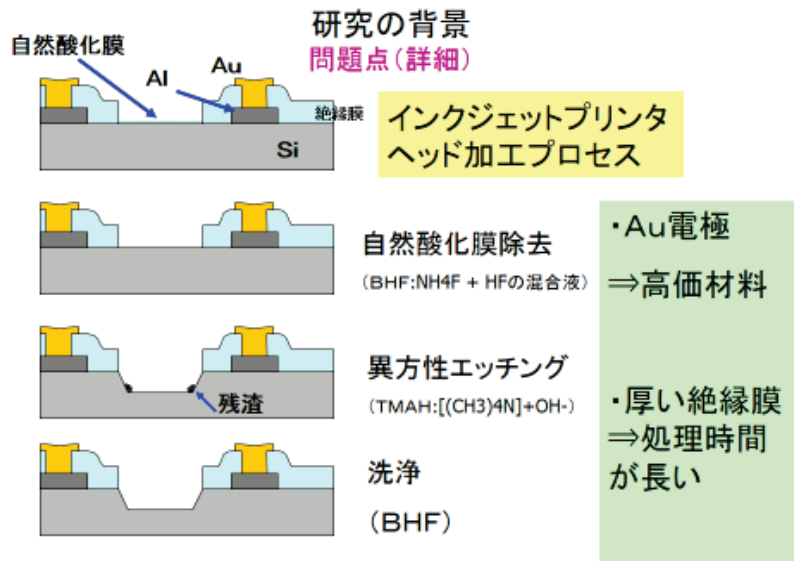


図 1.20 インクジェットプリンタヘッド加工プロセスフローと問題点

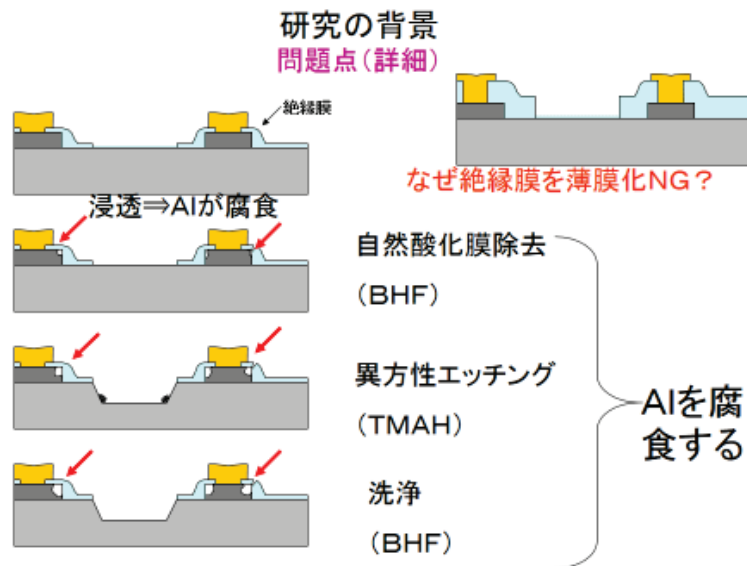


図 1.21 インクジェットプリンタヘッド加工プロセスフロー(薄膜化)の問題点

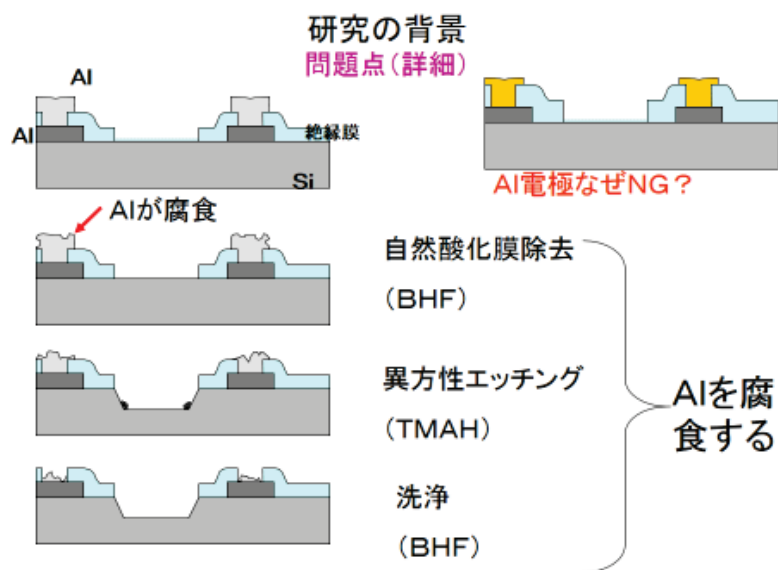


図 1.22 インクジェットプリンタヘッド加工プロセスフロー (Al, Al 合金電極化) の問題点

製造プロセスフロー上, アルミニウム (Al)・アルミニウム合金を防食したシリコン異方性エッチング剤と同時に酸化膜に代表される絶縁膜のエッチング剤が必要となる. MEMS デバイスにおけるシリコン基板加工時にアルミニウム (Al)・アルミニウム合金を露出した状態で行うことはなかった. 故にシリコンエッチング時にアルミニウム (Al)・アルミニウム合金の防食効果のある薬剤を用いて処理したアルミニウム (Al)・アルミニウム合金表面の表面分析の基礎研究や解析方法の研究は, ほとんどされていない.



### 1.3 本論文の目的および構成

本論文では、現在、主流とされるインクジェットヘッドである MEMS デバイスの電極や配線材料である金 (Au) や白金 (Pt) が高価な材料素材であることから電気特性や価格の観点から代替材料として有望視されているアルミニウム (Al) に 0.5wt% の銅 (Cu) を含有したアルミニウム合金 (Al-alloy) に注目してエッチング剤を開発した。さらに、これらのエッチング剤を用いた表面・界面を厳密に分析するために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面の清浄化とそれらの表面分析を行い、表面分析の標準を研究した。第 2 章では、エッチングの方法からドライエッチングとウエットエッチングの違い、本研究に近接したウエットエッチングの基礎と概念についてエッチングと関係性が深い金属腐食の原理についてまとめている。同時に特殊機能を有した Al ダメージレス、シリコン (Si) 異方性エッチング剤の開発、Al ダメージレス絶縁膜エッチング剤の開発と基本性能について明らかにした。第 3 章では、2 章において開発した 2 種類の機能性エッチング薬剤を用いて薬剤の特徴を生かして、一般的な半導体や MEMS 作製フローの使用されるポジレジストに代表される有機被膜をマスクとして使用せずに、さらに金 (Au) 配線・電極を用いずに金属膜であるアルミニウム合金 (AlCu) 配線・電極として、さらに同金属をマスク材として用いてシリコン基板 (100) に微細加工処理を施し、MEMS デバイス構造体を作製した。同時にアルミニウム合金 (AlCu) への防食効果を確認した。第 4 章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化物単結晶表面の清浄化を行い、単結晶の清浄表面から X 線光電子分光法 (XPS) の測定を行った。これらの結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶の清浄表面からの XPS スペクトルを世界ではじめて測定することができた。これによって、Al 酸化物や Al 金属からの Al がどの程度の価数を有するかを明らかにすることができる。第 5 章では、本研究で得られた成果と今後の展望についてまとめている。

## 第2章

# 化学エッチング剤とプロセスの開発

### 2.1 序言

MEMS デバイスは、特性上、シリコン (Si) 基板をミクロンオーダー ( $\mu\text{m}$ ) で深く・早くエッチング (etching) する必要がある、かつ無限に近い異種膜との選択性を得る必要があるためにウエットエッチングが必要とされている。ドライエッチングでは処理時間を無限に長く、高パワー状態を維持すれば前者であるシリコンを深堀することは可能である。しかしながら、後者である無限に近い選択性の確保は難しい。ドライエッチングはイオン (ion) やプラズマ (plasma) などにより化学反応的な効果に加えて物理的な要素が対象物の機材・基板に加わってしまうため基板損傷 (ダメージ) や反応生成物や汚染物により電気・電子デバイスの特性に悪影響を与える懸念がある。一方、ウエットエッチングは化学的な反応のみである。材料の特性・性質によって薬剤を変更し、また電気・電子デバイスの構造・構成によって薬剤の組成は無数存在する。様々な金属膜、金属積層構造、金属合金膜や金属膜だけでなく絶縁膜との選択性を確保し薬剤を選択することができる。ウエットエッチングの処理を行う薬剤のことをエッチャント (etchant), エッチング剤 (etching solvent) や (chemical) と呼んでいる。第1章で述べたように MEMS デバイスの構造・プロセス上、電極材料に安価なアルミニウム (Al)・アルミニウム合金を用いることができない。したがって、高価格の金 (Au) や白金 (Pt) が採用されている。金 (Au) は 5000 円/g 程度もしくはそれ以上に推移しており、今後さらに企業の投資や資産として、あるいは個人による資産的価値や美への投資拡大といった側面から上昇傾向は続いていくであろう。MEMS デバイスを安定・安価に作製する為には、電極材にアルミニウム (Al)・アルミニウム合金を採用することと同時にそれらの膜を防食や制御しながらシリコンや絶縁膜をエッチングするプロセスや薬剤の開発が必要となる。アルミニウム (Al) の市場価格

は 100-200 円/g 前後である。現状の作製フローではアルミニウム (Al)・アルミニウム合金をエッチングしない，言い換えるとアルミニウム (Al)・アルミニウム合金防食のみすること，もしくはシリコンや絶縁膜のエッチングのみのいずれかは可能である。しかし，防食と同時に相反したエッチングの両者を兼ね備えたプロセスや薬剤は存在していない。本章では，ウエットエッチングの基礎・概念を述べ，次に防食と反対の意味を表す，金属腐食の鉄 (Fe) を題材に述べ，つぎに Al ダメージレス，シリコン異方性エッチング剤の開発とプロセスについて明らかにした。さらに Al ダメージレス絶縁膜エッチング剤の開発と基礎データについて述べる。

## 2.2 エッチング技術

エッチングは、ウエットエッチング (湿式) とドライエッチング (乾式) に分けられ、さらに前者は、電解エッチングと薬剤エッチングに分類される [6]- [17] . 後者は、イオン、プラズマ、レーザーやガスを用いたエッチング技術であり、エッチング種の選択、プラズマ・イオン化の方法、真空技術、生成されたガス除外技術など複数技術の融合体である. 図 2.1 にドライエッチングでシリコン (Si) をエッチングした時の断面形状を示す. プラズマやイオンなどの方向性を有したエネルギー源を用いることでマスク材 (ここではポジレジスト) とほぼ同寸法で目的の機材を加工することができ、異方性エッチングと呼ばれている.

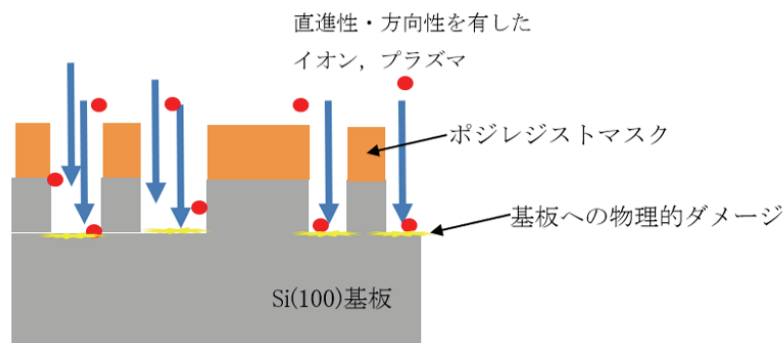


図 2.1 ドライエッチング処理時の Si 断面形状

金属 (metal) は自然界において、よりエネルギー的に安定な状態である酸化物あるいは硫化物として存在している. 特に物質表面は環境に直接さらされているために敏感に反応が進んでいく. また純粋な金属元素のみを得るためには酸素 ( $O_2$ ) や硫黄 (S) などの不純物を取り除くために膨大なエネルギーと高度な精製技術が必要とされる. 水中 ( $H_2O$ ) や大気中の湿度が高い大気中に金属を放置すれば、たちまち安定な状態である酸化物や硫化物の状態に戻ってしまう [18] [19]. 海水中や不純物が多い場合はさらに加速して酸化物や硫化物の反応がおこる. ここでは電気・電子デバイスに用いられる高純度 (99.99% 以上) に加工された金属・物質のウエットエッチングに絞り記述する.

まず、ウエットエッチングとは、金属や透明導電膜を浸食除外する、強制的腐食として捉え、酸化・還元の関係から考えることが重要である. 鉄 (Fe) を例にとった場合、酸化・還元反応は以下のように表現される. また、鉄 (Fe) のエッチングモデルを図 2.2 に示す.

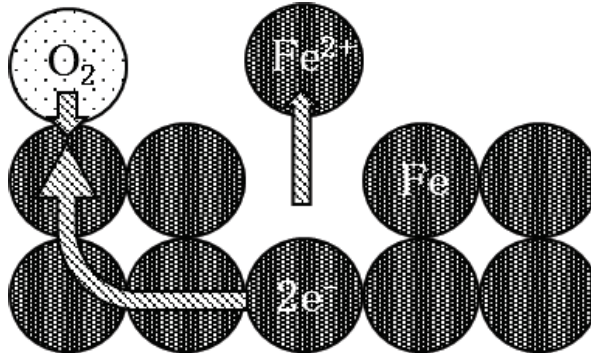
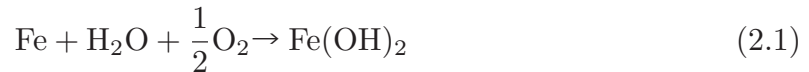


図 2.2 Fe(鉄) のエッチングモデル

鉄 (Fe) の水中での全体反応を以下に示す.



鉄と水と酸素が反応して水酸化第一鉄の「さび」が生成する. 部分反応は, 鉄原子から 2 個の電子が遊離され, イオン化する反応が起こる. 鉄の原子価が  $0 \rightarrow +2$  に増加, いわゆる酸化反応, アノード反応 (陽極反応) である, 以下に反応式を示す.



一方, この反応と同時に遊離した電子を受け取る反応が必要となる. 水中の溶存酸素が 2 個の  $\text{OH}^-$  イオンを生成する. 酸素の原子価が  $0 \rightarrow -2$  に減少, 還元反応, カソード反応 (陰極反応) と呼ばれ, 以下に反応式を示す.



(1.2) と (1.3) 式は同時に進行する. これが腐食の電気化学作用であり, 電気化学反応と呼ばれる. 鉄は, 水分と酸素 (酸化剤) があれば, 腐食が開始することになり, 言い換えるとエッチングが進行していくことになる. エッチング速度を高くするため, つまり強制的に腐食速度を高めるためには酸素だけでなく, 酸化剤を調整することが必要になる. 酸化剤の種類については, 後に記述する. これまで鉄を例に取り上げたが, 電気・電子デバイスに用いられるアルミニウム (Al) や銅 (Cu), 銀 (Ag) などの金属も同様な反応が生じる, (2.2) 式に対して, 以下のようになり, 還元反応は (2.3) 式と同様になる.





金属エッチングの性能は、3つの要素で決定する。図 2.3 にエッチング性能構成図を示す。まず、(1) 酸化剤 (反応種) の選択、次に (2) 残薬剤成分 (溶解) の選択、最後に (3) エッチング条件の選択である。酸化剤の選択は、エッチングする物質の標準電極電位よりも大きいものを選択する必要がある。標準電極電位とは、物質の標準的な化学平衡における電位であり、水素 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \cdot \cdot \cdot E^0 = 0\text{V}$ ) を基準としている。酸化剤の種類としては、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) や塩化第二鉄 ( $\text{FeCl}_3$ )、過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) が挙げられる。残薬液成分は、水、リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) など金属膜に適した溶解剤が用いられる。次に、エッチング条件については、薬剤に浸漬 (DIP) するのみの方法や加温、攪拌や揺動を加える方法など多岐にわたる。図 2.4 に浸漬 (DIP) 装置の概要図を示す。図 2.5 に浸漬 (DIP) 装置への  $\text{N}_2$  バブリング投入時の概要図を示す。図 2.6 にエッチング槽の温度分布を示す。浸漬 (DIP) エッチング槽内に様々アシストを行うことでエッチング剤の流れや温度の最適化が行われている。また専用装置を用いてシャワー、圧力、スプレー、ノズルの首ふり機構、更に電解を付加する方法もある。このように金属や透明電極膜のエッチングは、膜の種類に合わせ、様々な酸化剤と残薬剤成分で構成されたエッチング剤とエッチング条件の組み合わせで所望の性能を得ることができる。

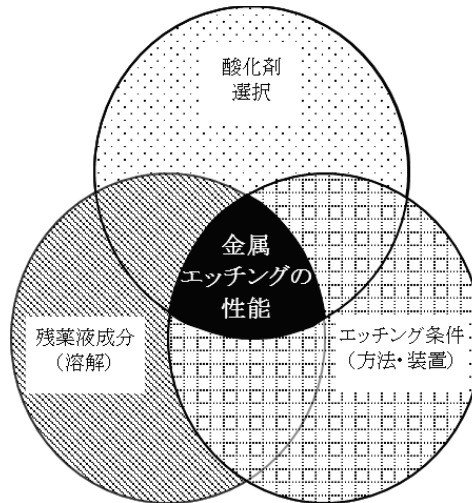


図 2.3 エッチング性能構成図



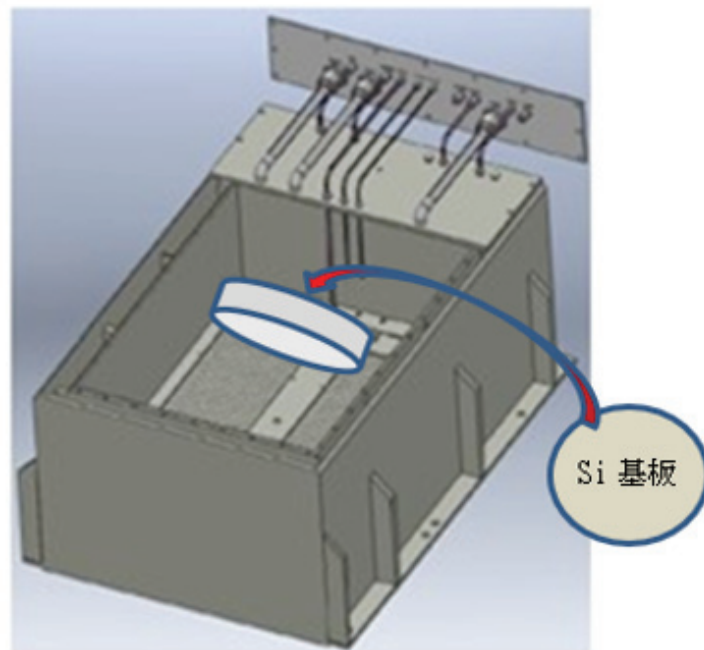


図 2.4 浸漬 (DIP) 装置の概要図

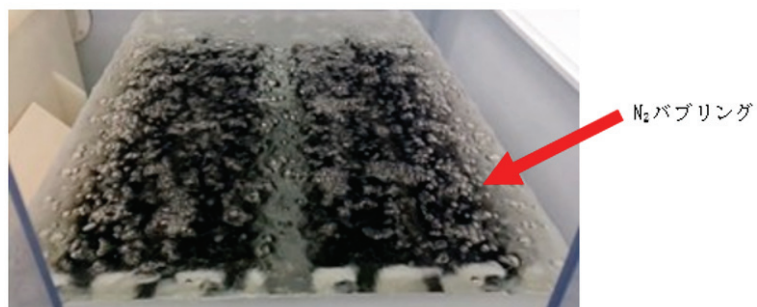


図 2.5 浸漬 (DIP) 装置への  $N_2$  バブリング投入時の概要図

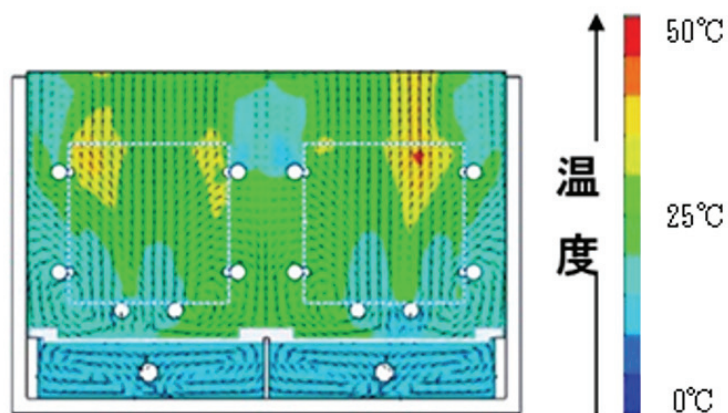


図 2.6 浸漬 (DIP) エッチング槽内の温度分布



図 2.7 スプレー装置 (三益半導体工業社製)

ウエットエッチングは、電子デバイス製作に「なくてはならない加工方法」である。具体的な用途として、金属電極、配線の微細加工や加工した金属を複層に形成するために必要な層間膜である絶縁膜の加工が挙げられる。また用いられる金属膜は単一の元素だけでなく、電子デバイス性能向上や信頼性の向上を目的として、アルミニウム (Al) に銅 (Cu) やシリコン (Si) を添加した合金やモリブデン (Mo) とニオブ (Nb) の合金、透明導電膜の代表である ITO( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ) などがある。また、同時に異なる金属膜がいくつか積層された構造体を一つの薬剤を用いて一括加工することも求められている。さらに、前者の合金と単一金属の積層構造など多種多様な構造体の加工と同時に微細で均一な加工が必要



となる。ウエットエッチング・プロセスの反応モデルを図 2.8 に示す。プロセス進行過程は、3ステップに分けられる。まず、(1) エッチング剤の反応種が対象膜へ拡散、次に(2) 反応種と対象膜との化学反応、さらに(3) 反応生成物が薬剤中へ拡散する [20] [21]。反応種と対象膜との化学反応が遅く、このステップでエッチング速度が決まる場合を反応律速、反応種の拡散や反応生成物の拡散が遅く、これらのステップでエッチング速度が決まる場合を拡散律速と呼ぶ。対象膜毎に薬剤との反応を把握することは、エッチングの性能や安定性の観点から非常に重要である。

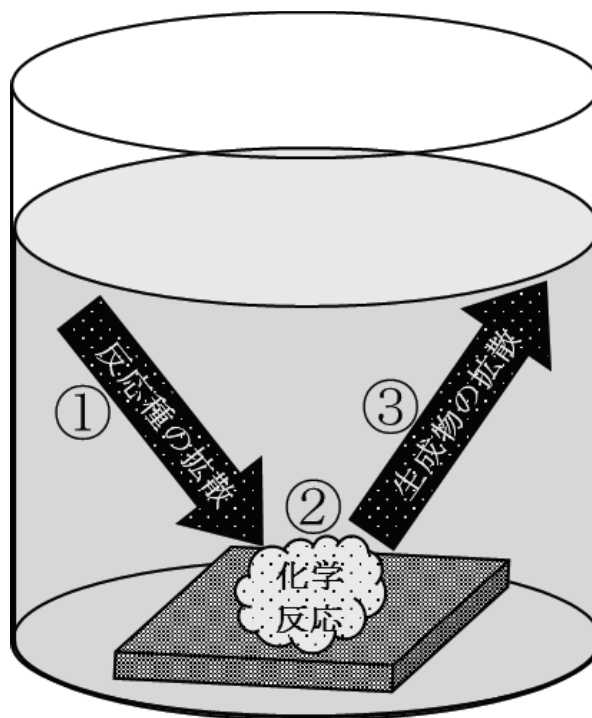


図 2.8 ウエットエッチング・プロセスの反応モデル

所望の微細形状を得るためにエッチングしない部分をマスクで被覆し、エッチングしたい部分には、マスクで被覆せず、エッチング剤に漬け込む。ここでは、代表的な微細加工方法のマスク形成方法にフォトリソグラフィーがある。このフォトリソグラフィー技術は微細パターンの転写技術、フォトレジスト材料などの膨大な技術の上に成り立っている。微細加工のウエットエッチングと密接した関係のフォトリソグラフィー技術を用いたエッチング加工とウエットエッチングに求められている。図 2.9 にプロセスフロー断面図を示す。

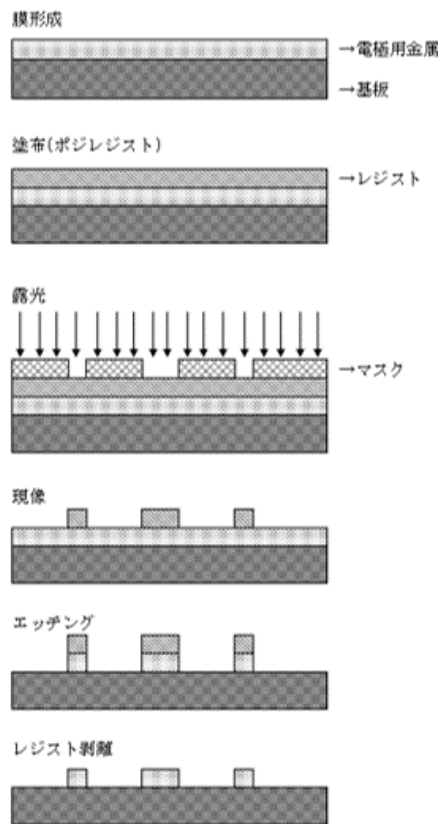


図 2.9 プロセスフロー断面図

ウェットエッチングに要求される性能を以下の (1)～(8) の 8 項目に示す。

- (1) サイドエッチ量 (アンダーカット) が少なく，加工精度が高いこと。
- (2) エッチングレート (速度) が経済的な速度であり，制御がしやすいこと。
- (3) エッチング残渣 (反応生成物) が発生しないこと。
- (4) エッチング剤の安定性が良く，エッチング剤の寿命が長いこと。
- (5) 基板及び目的とする金属や透明導電膜以外の接液材料を腐食しないこと。
- (6) リンス (水洗) が容易であること。
- (7) 廃液の処理が容易，かつ再利用がし易いこと。
- (8) シェルフライフ (有効期間・貯蔵期間) が長いこと。

このような要求点を十分考慮してエッチング剤を検討する必要がある。また，これらの要求性能の中で，本研究の MEMS デバイス製作するあたり重要な要求項目は，上記 (1) の「サイドエッチング量が少ないこと」と上記 (5) の「目的とする金属膜以外の接液材料を腐食しないことである」。このサイドエッチの指標にエッチングファクターという概念がある。図 2.10 にエッチングファクター解説図を示す。

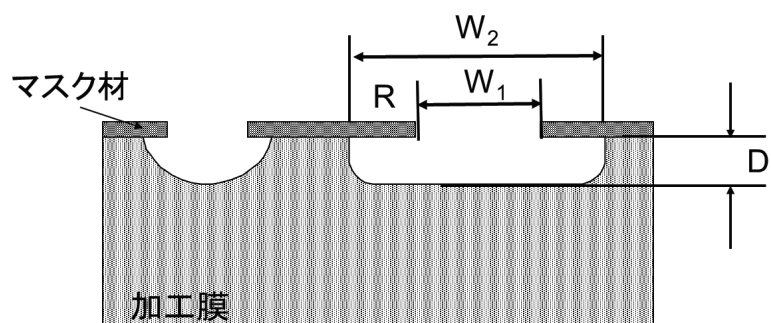


図 2.10 エッチングファクター解説図

エッチングファクターの計算式を (2.7) 式に示す。深さ方向に対する横方向のエッチング量，言い換えるとサイドエッチ量の比率を表し，微細加工には，エッチングファクターが大きい方，すなわちサイドエッチ量が小さい方が有利となる。

$$\text{エッチングファクター} = \frac{2D}{W_2 - W_1} = \frac{D}{R} \quad (2.7)$$

ウエットエッチングに使用される薬剤は，エッチング対象膜や下地膜，マスク材に至るまでエッチング剤に触れる材料を緻密に考慮して選定しなければならない。もちろん製品・プロセスに必要な性能を得るための寸法精度，残渣除去性能，均一性が要求される。同時に生産性を考慮した加工速度，廃棄品処理，装置コストも重要になっている。一般的な金属，透明導電膜エッチングの薬剤 [22] [23] [24] を表 2.1 に示す。これらの薬剤は表に示されるように，酸化剤と溶解剤による配合であり，性能向上のために，様々な添加剤 [25] を加える場合も多い。

表 2.1 一般的な金属，透明導電膜エッチングの薬剤

膜種	主なエッチング剤
クロム (Cr)	硝酸第二セリウムアンモニウム+過塩素酸 硝酸第二セリウムアンモニウム+硝酸
アルミニウム (Al), アルミニウム合金 (Cu 含有)	リン酸+硝酸+酢酸
モリブデン (Mo)	リン酸+硝酸+酢酸
銀 (Ag), 銀合金	リン酸+硝酸+酢酸
ITO(透明導電膜)	シュウ酸 塩化第二鉄+硝酸 塩酸+硝酸
チタン (Ti)	フッ化水素酸+硝酸 フッ化アンモニウム+硝酸 BHF (フッ化水素酸+フッ化アンモニウム)
タンタル (Ta)	フッ化水素酸+硝酸 フッ化アンモニウム+硝酸 フッ化水素酸+硝酸+酢酸 BHF (フッ化水素酸+フッ化アンモニウム)
銅 (Cu), 銅合金	塩化第二銅+塩酸 塩化第二銅+硝酸
シリコン (Si)	フッ化水素酸+硝酸+酢酸 水酸化カリウム 水酸化ナトリウム TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム)
金 (Au)	ヨウ素+ヨウ化カリウム ヨウ素+ヨウ化アンモニウム
白金 (Pt)	硝酸+塩酸 (王水)

## 2.3 金属腐食

金属は長年使用されると、または、それに限らず少しでも使用される過程において自然界の環境での影響を受けやすいと言われている [26]。この影響とは金属自身が自然界の大気中に存在する酸素 ( $O_2$ ) と水 ( $H_2O$ ) と反応して金属イオンから進行して酸化物や硫化物となることを意味する。このように金属が環境成分と反応して損失していく現象を腐食 (corrosion) と呼んでいる。半導体・MEMS 装置や設備の要の部品・部分が腐食すると部品破損や、そこを起点として重大な事故つながる恐れがある。原因の大半は酸素 ( $O_2$ ) と水 ( $H_2O$ ) による酸化反応が金属腐食し部材の劣化による故障や部分破損であると考えられている。しかしながら、金属を製品に使用する上で「腐食の道」を避けて行くことは不可能に近い。そこで、限りなく腐食を遅くすることや根本的に腐食しない材質自身が研究されている。金属材料を有効に利用する技術を腐食工学 (corrosion engineering) と呼び、その基礎知識は、腐食科学 (corrosion science) である [27]。金属の腐食制御とは、腐食速度を金属毎に任意の「値」に保つことである。物質 (本研究では金属) と環境との間には必ず界面が存在する。したがって、金属腐食の種類は環境によって分類されることになる。大きく分けて水溶液腐食 (aqueous corrosion) と気体腐食 (gaseous corrosion) である。水溶液腐食は湿式 (wet corrosion)、気体腐食は乾式 (dry corrosion) とも呼ばれている。

腐食の観察は、おもに光学式顕微鏡、レーザー顕微鏡や走査型電子 S 顕微鏡 (FE-SEM) 観察材質や精度によって選択して観察・研究されている。図 2.11 にオリンパス社製、光学顕微鏡 (MK61)、図 2.12 にキーエンス社製、レーザー顕微鏡 (VK-X210/200)、図 2.13 に日立ハイテクノロジー社製、走査型電子顕微鏡 FE-SEM, (S5500) を示す。



図 2.11 オリンパス社製，MK61 外形図

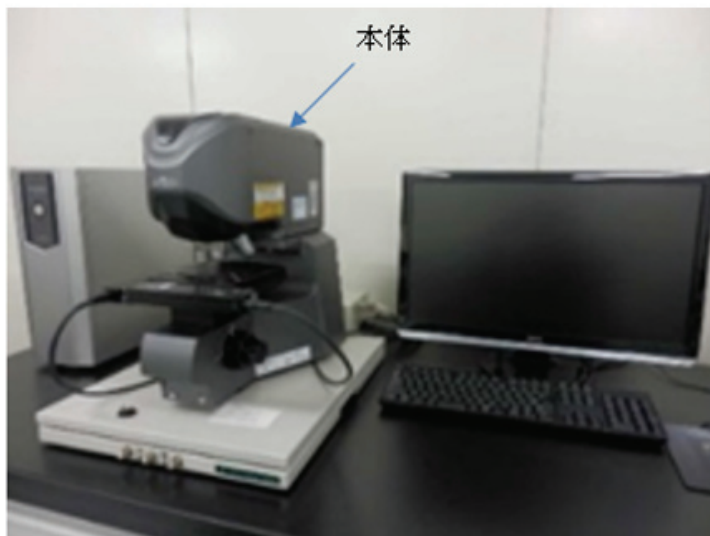


図 2.12 キーエンス社製，VK-X210/200 外形図

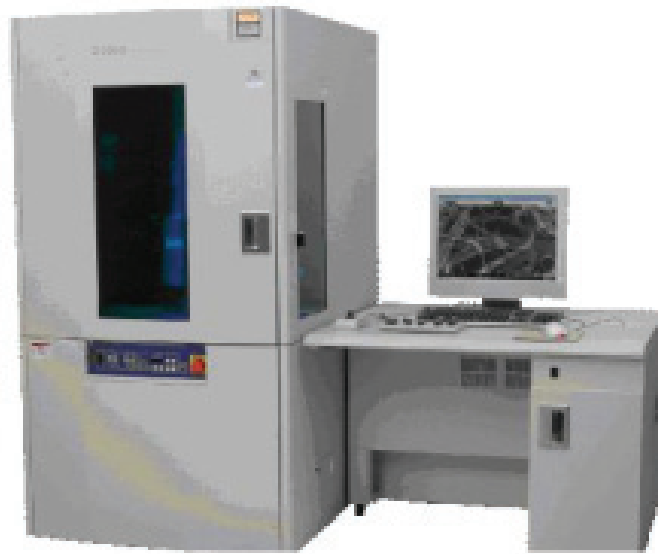


図 2.13 日立ハイテクノロジー社製，走査型電子顕微鏡 (FE-SEM,S5500) 外形図

走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) とは，細く絞った二次元的に走査する加速電圧数 10keV の電子線を固体表面に照射し，発生する電子線または光を検出，増幅，輝度変調し，走査に動機させたブラウン管上に画像として再生する顕微鏡である．図 2.14 に FE-SEM の概略図を示す．同時に電子ビームの照射点から発生する特性 X 線を利用して，照射点近傍の元素分析を行うことも可能である．加速された電子線を試料の表面に照射すると，図 2.15 のようにその試料の表面から，二次電子 (SE)，反射電子 (後方散乱電子 : BSE)，オージェ電子，X 線 (特性・連続)，蛍光が発生する．また，入射電子は試料電流となり，半導体材料ではキャリアを励起する．もし試料が薄ければ，他の一部は透過し，透過電子となる．絶縁体材料では，チャージアップが起こり，二次電子の放出を妨げ，異常コントラストが生じる．SEM では，二次元的な画像が XY 軸の時系列的な映像信号によって構成され，二次電子量の変化による画像のコントラストの大部分は，試料表面の凹凸によって発生する．また，反射電子量の変化や吸収電子量の差，キャリア電流，表面磁区/電位差によって形像される事もある．SEM の装置は，大きく分けると本体部と電気系部とから構成されている．本体部は，電子光学系，試料ステージ，2 次電子検出器や電子光学系内部と試料室を真空にするための排気系から成る．電子光学系は，数 keV から数 10keV のエネルギーをもった細い走査電子ビームを作るためのもので，電子銃，コンデンサレンズ，対物レンズから構成される．また，これにビームを走査するための走査コイル等が付属している．電気系部は，電子銃に供給する安定化高圧電源，信号増幅・処理器等から成る．SEM の原理は，まず電子銃・電子レンズの電子光学系により，できるだけ細い電子ビー

ムを作り，試料面を偏向磁界により X-Y 軸走査させる．発生した二次電子は二次電子検出器によって集められ，増幅されて表示ブラウン管の輝度信号となる．また，ブラウン管に写し出された画像はそのまま観察されるか，カメラにより写真登録される．SEM の倍率は，試料上の走査幅とブラウン管の画面，あるいは記録写真画像の幅の比によって決まる．

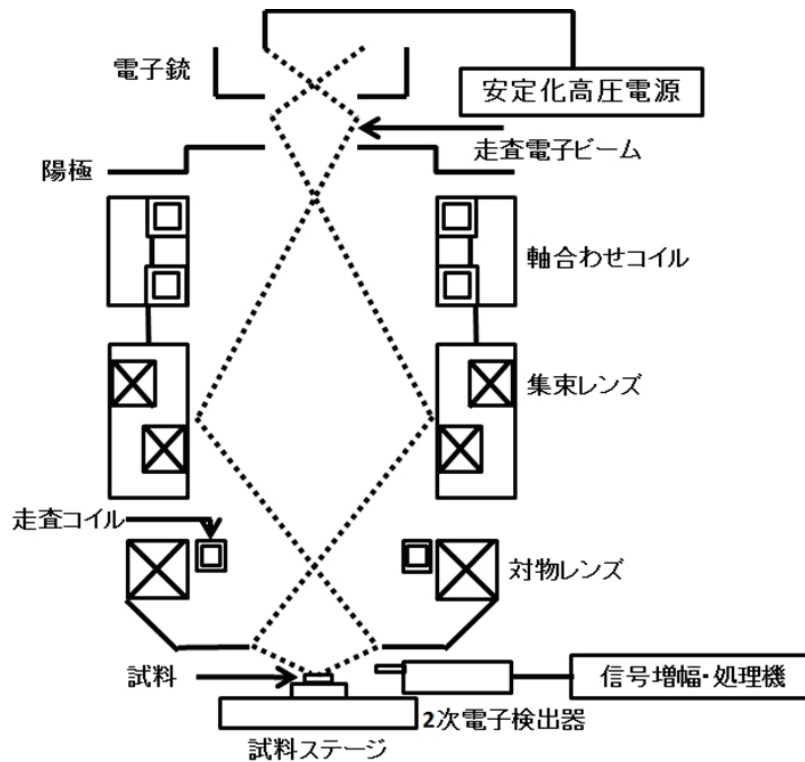


図 2.14 FE-SEM の概略図



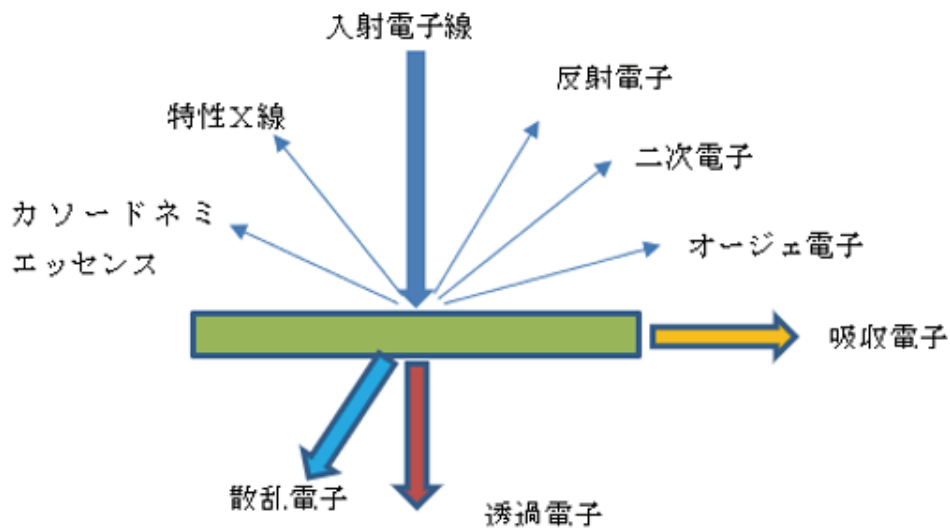


図 2.15 入射電子線と物質の相互作用

ウエットエッチングは水溶液腐食である。この水溶液腐食では、腐食の形態分類している。分類した腐食形態を (1)~(3) に示す。材料に応力が作用している場合とない場合で大きく異なるため、応力作用の有無によって分けられている。さらに腐食箇所が試験片の全体かあるいは一部かによって、均一腐食と局部腐食に分けられている。ここでいう応力とは、外部負荷応力と内部残留応力である。

応力作用のない場合の腐食

(1) 均一腐食 (uniform corrosion)

(a) 全面腐食 (general corrosion) とは試験片全体が均一に溶解，減肉している腐食であり，図 2.16 に示す。

(b) 全面的脱成分腐食 (general dealloying) とは試験片全体にわたって特性成分のみ均一に溶出している腐食である。

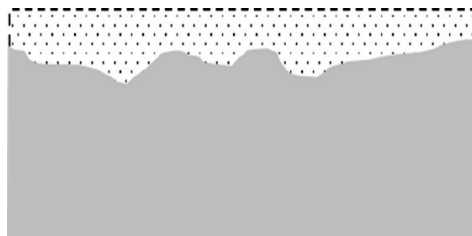


図 2.16 全面腐食

(2) 局部腐食 (localized corrosion)

(c) 孔食 (pitting corrosion) とは試験片一部のみ小孔状、小穴の溶解が見られる腐食であり、図 2.17 に示す。

(d) 隙間腐食 (crevice corrosion) とは隙間構造を有する試験片の隙間部分のみが溶解する腐食

(e) 粒界腐食 (intergranular corrosion) とは試験片の金属の結晶粒界が選択的に溶解する腐食、図 2.18 に示す。粒界腐食から孔食が発生する場合もある、図 2.19 に示す。

(f) 局部的脱成分腐食 (local dealloying) とは試験片の一部において特定成分のみが溶出する腐食



図 2.17 全面腐食

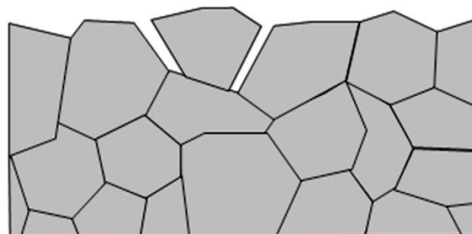


図 2.18 粒界腐食

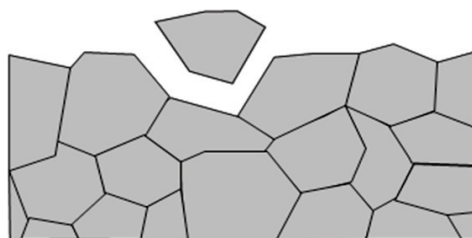


図 2.19 粒界腐食から孔食発生

ウエットエッチングにおいては、薬剤に基板を浸漬する方法が応力のない腐食に該当す

る。

応力作用がある場合での腐食

(3) 局部腐食 (localized corrosion) : 引張応力下でアノード反応による溶解によって試験片の一部に亀裂が進展する腐食

(g) 応力腐食割れ (stress-corrosion cracking) : 引張応力下でアノード反応による溶解によって試験片の一部に亀裂が進展する腐食

(h) 水素脆性 (hydrogen embrittlement) : 引張応力下でカソード反応による水素吸収した試験片の部分に亀裂が進展する腐食

(i) 腐食疲労 (corrosion fatigue) : 繰り返し応力下で試験片の疲労亀裂が促進する腐食

(j) エロージョン・コロージョン (erosion corrosion) : 水流中の流砂などが衝撃的に当たる試験片の部分が選択的に溶解する腐食

(k) キャビテーション・コロージョン (cavitation corrosion) : 水流中の気泡などが衝撃的に当たる試験片の部分のみ小孔状に溶解する腐食

(l) 擦過 (さっか) 腐食 (fretting corrosion) : 回転体に触れる試験片の部分のみが選択的に溶解する腐食

応力作用がない場合は、均一腐食と部分腐食が起こるが、応力作用がない場合には、部分腐食のみである。応力作用がある状態の腐食を機械的外力によって金属が化学的に活性化されて起こるメカノケミカル反応 (mechanochemical reaction) による腐食から、メカノケミカル腐食 (mechanochemical corrosion) と呼ばれている [28] [29]。先の応力作用のない場合の腐食とは異なり、ウエットエッチングでは浸漬するだけでなく攪拌や薬剤の揺動、または専用装置による薬剤のスプレー処理、さらに高速回転を加えてエッチングを行う方法もある。様々な物理力を薬剤に付加することで 2.2 エッチング技術で述べたエッチング剤に求められる性能を引き出すことが産業界では求められている。

## 2.4 Al ダメージレス，シリコン異方性エッチング剤の開発

MEMS・半導体製造工程におけるシリコン (Si) 異方性エッチングでは，エッチング剤としては，TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム) もしくは TMAH にシリコン (Si) を添加した混合剤が用いられている．水酸化カリウム (KOH) や水酸化ナトリウム (NaOH) といった無機アルカリでも異方性エッチングは可能であるが，薬剤に含有されているカリウム (K) やナトリウム (Na) が対象物である電気・電子デバイス特性に悪影響を与えるために敬遠されている．薬剤をクリーンルームに持ち込むことも拒まれている．これらのアルカリ性エッチング剤は，電極や配線材料として用いられる Al や Al 合金をエッチング (腐食) してしまう．したがって，アルミニウム (Al) やアルミニウム合金を有する半導体デバイスにアルカリ性のエッチング剤を用いる場合には，シリコン (Si) 異方性エッチングを行なった後にアルミニウム (Al) やアルミニウム合金の形成を行う，またはアルカリ性エッチング剤に耐性を有する保護膜 (酸化膜等) でアルミニウム (Al) やアルミニウム合金を保護する，MEMS は段差が大きいために厚く被膜する必要がある．あるいは，電極材料をアルカリ性エッチング剤に耐性を有する金属である金 (Au) や白金 (Pt) へ変更しなければならない．これが主流のプロセスと材質となっている．しかし金 (Au) や白金 (Pt) といった金属や厚い保護膜で下地を保護するプロセスが高価であり，かつ生産性が低いために大きな課題となっている．この課題・問題を解決するため，アルミニウム (Al) やアルミニウム合金を腐食することなくシリコン (Si) のみを選択的に異方性にエッチングすることが可能なエッチング剤を開発した [30]．本開発の方針として水酸化テトラメチルアンモニウム：TMAH( $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ) を基本に添加剤を加え，アルミニウム (Al) やアルミニウム合金の防食効果を確認した．具体的には添加剤組成を変化させた TMAH 混合剤 (開発品) で Si(100) ウエハ基板の片面にスパッタリングにて成膜した AlCu(0.5%Cu 含有) 基板をエッチングし，エッチング後の AlCu 表面状態を FE-SEM にて観察行った．図 2.20 に RF スパッタ装置の概略図を示す。

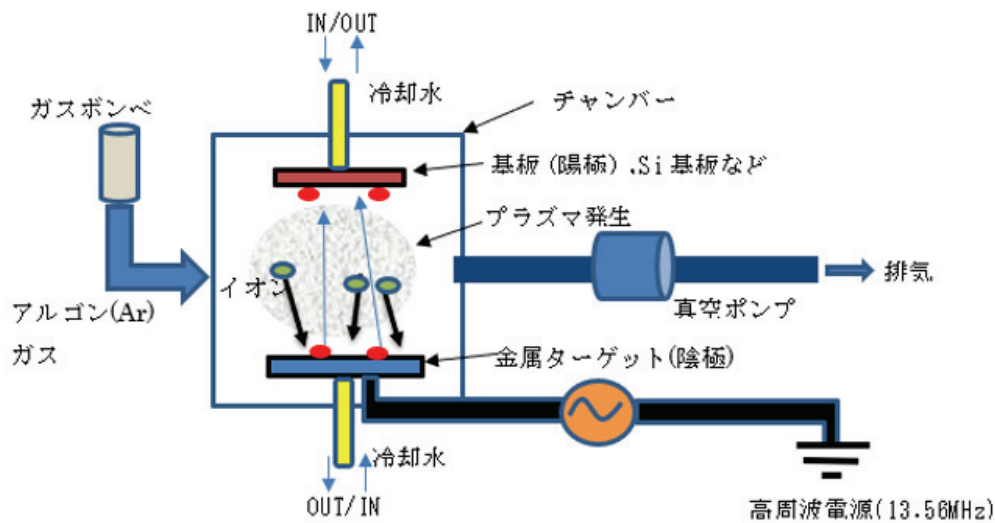


図 2.20 RF スパッタ装置の概略図

スパッタ法とは、DC スパッタリング法と RF スパッタリング法に大別される。DC スパッタリング法は直流電圧をターゲットに印加しグロー放電を起こす、このため装置は単純な構造で済むので大きな利点となる。しかし絶縁物には利用できない。RF スパッタリング法は高周波 (13.56MHz) を用い整合回路によりターゲットに印加する、ターゲット自身がグロー放電し表面が負電位となり自己バイアスが発生する。絶縁物にも利用が可能である [31] [32]。スパッタ法の原理は、アルゴン (Ar) ガスを真空中に導入しプラズマを発生させターゲット (陰極) にプラズマやイオンを衝突させてターゲット材料を弾き飛ばし、対向する基板 (陽極) に薄膜を形成する技術・方法である。図に示すように様々な角度からターゲット材料が飛んでくるため被膜性が高く MEMS をはじめとするマイクロ ( $\mu\text{m}$ ) オーダーの高段差形状を有した電子・電気デバイスには有効な成膜方法である。アルミニウム (Al) や金 (Au) など単一元素の金属のほかに複数の金属を含む合金体 (AlCu, AlSiCu など)、RF スパッタリング法では半導体化合物 (GaN, GaAs など) や絶縁膜 ( $\text{SiO}_2$ , SiN など) を堆積することも可能である。次に Si(100) と AlCu のエッチングレートから選択比を求め、さらに開発品の Si(100) と AlCu のエッチングレートの温度依存性を確認した。図 2.21 にエッチング処理前の断面観察結果を示す。TMAH(5[wt%]) と開発品 (TMAH は同濃度) それぞれを用い  $75^\circ\text{C}$  で 60 分エッチングした時の断面観察結果を図 2.22 と図 2.23 に示す。TMAH では、AlCu がすべて溶解することが確認された。一方、開発品で処理すると AlCu は溶解せず、表面荒れも見られなかった。

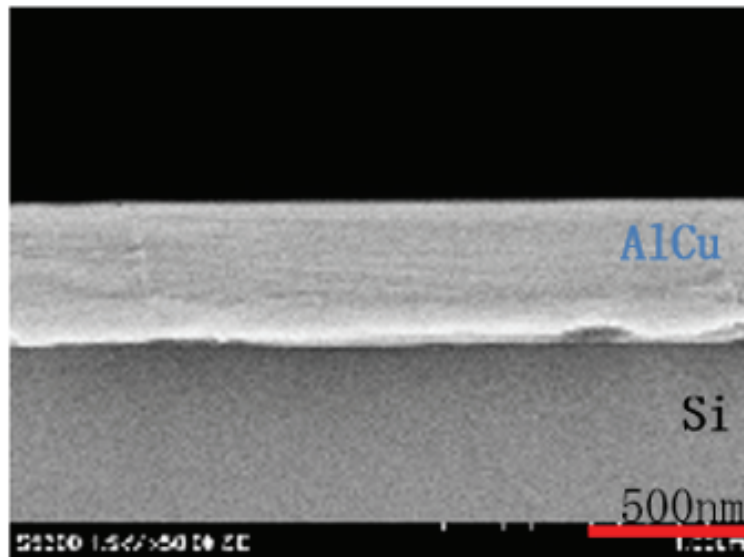


図 2.21 処理前の断面観察結果

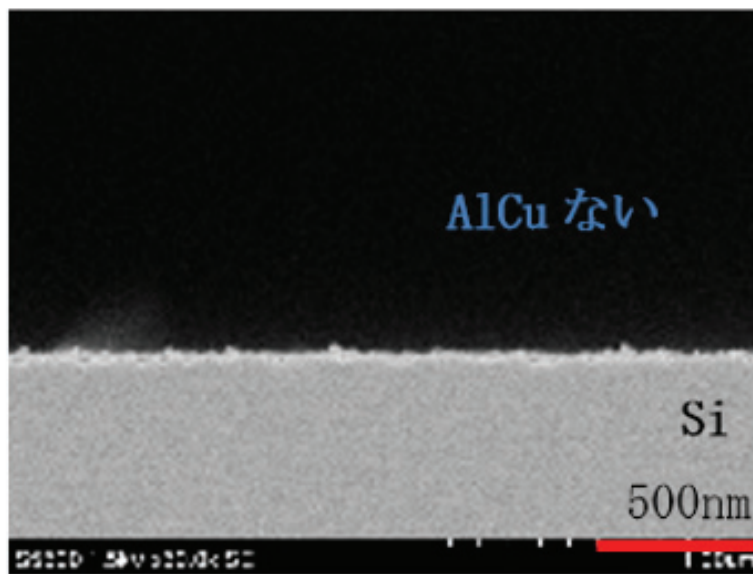


図 2.22 TMAH(5[wt%]) 処理後の断面観察結果

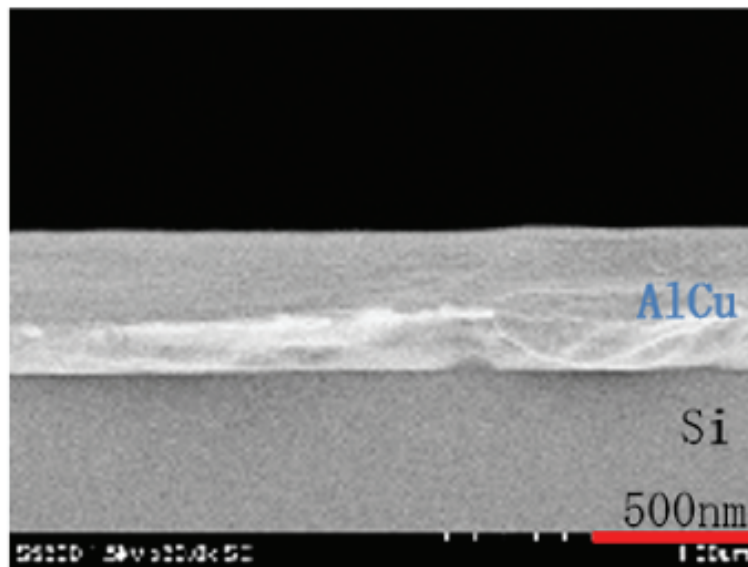


図 2.23 開発品処理後の断面観察結果

表 2.2 に算出した Si (100), AlCu のエッチングレート, 選択比を示す. 表に示されるように, 開発品は TMAH に比べ Si (100) のエッチングレートが若干 (10%) 低下するものの AlCu のエッチングレートが大幅 ( $< 1/9380$ ) に減少したため, 選択比 [Si(100)/AlCu] については, 約 8450 倍向上した. 図 2.24 に開発品の薬剤温度と Si(100) および AlCu のエッチングレートとの関係を示す. Si(100) は温度の上昇に伴いエッチングレートは向上する一方, AlCu は温度に依存せず  $\sim 95^{\circ}\text{C}$  まで, ほとんどエッチングされない. これ以上の高温度は水が含まれており沸点に近いいため正確な値が得られないために断念する. この結果から, TMAH へ添加剤を添加すると十分な AlCu の防食効果を得ることが確認できた. この結果より, 高価な金属から AlCu を代表とする安価な Al 合金への代替が可能となる. あるいは, Al や Al 合金を保護するプロセスが不要となるため, 新たなプロセス工法が可能となる. しかしながら, 大気中においてシリコン (Si) 自身は酸化される. これを自然酸化と呼んでいる. この薄膜は 3-5nm 程度であるが異方性シリコン (Si) エッチングにおいてはエッチングを妨げる要因であることが示唆されており, エッチング前の前処理の必要性が問われている.



表 2.2 Si(100) と AlCu のエッチングレートと選択比

	TMAH	Developed Etchant
Si(100)[nm/min]	507	456
AlCu [nm/min]	938	< 0.1
Selectivity [Si(100)/AlCu]	0.54	> 4560

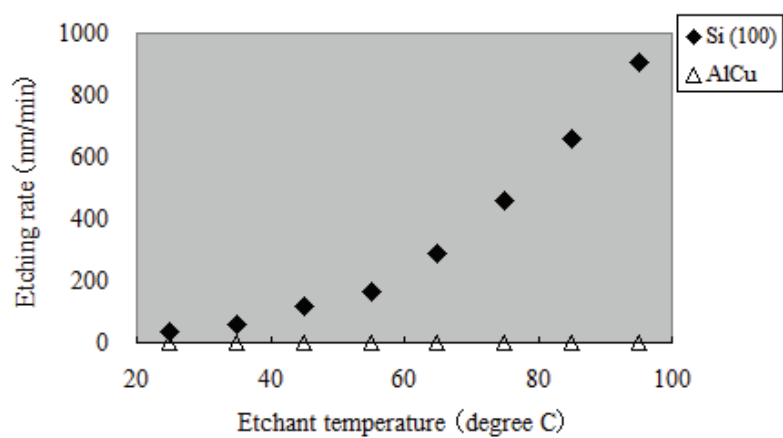


図 2.24 Si(100) - AlCu エッチングレートと温度依存性

## 2.5 Al ダメージレス絶縁膜エッチング剤の開発

前節で述べられた異方性シリコンエッチングにおいて自然酸化膜がエッチングを阻害することに触れた。この自然酸化膜 (3-5nm) は絶縁膜であり半導体や MEMS デバイ스에 電気抵抗の面からデバイスの特性に悪影響を，もちろん構造体を作製するエッチングにおいても悪影響を与えてしまう。半導体製造工程における絶縁膜エッチングでは，エッチング剤としてはフッ酸 (HF) やフッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ )，もしくはそれらの混合剤であるバッファードフッ酸 (BHF) が用いられている。しかし，これらのエッチング剤は電極や配線材料として用いられるアルミニウム (Al) やアルミニウム合金を腐食してしまう。したがって，エッチング時にアルミニウム (Al) やアルミニウム合金が露出する構造を有する半導体プロセスで言う Via(through hole とも言う) や Pad 形成時の絶縁膜エッチングにはウエットエッチングを用いることが困難であることから，高価なドライエッチングが積極的に採用されてきた。図 2.25 に Via, Pad 工程の断面模式図を示す。この問題を解決するため，アルミニウム (Al) やアルミニウム合金を腐食することなく窒化膜 (SiN)，熱酸化膜 (Th-SiO<sub>2</sub>) に代表される絶縁膜をエッチングすることが可能なエッチング剤を開発した [33]。

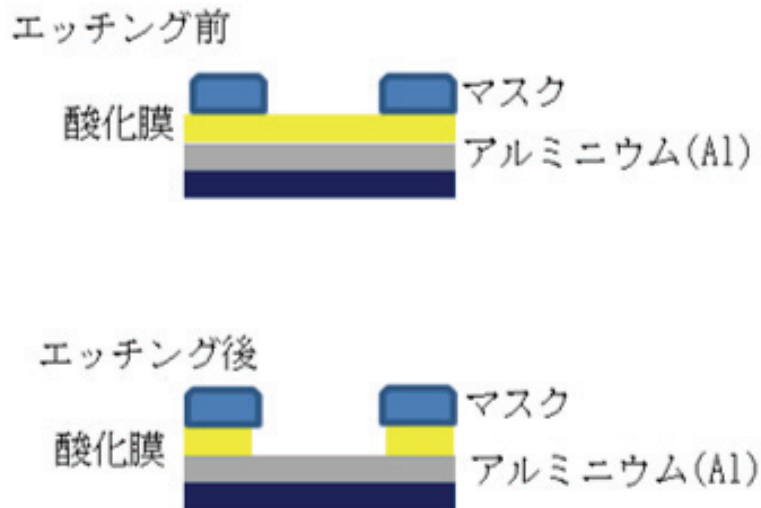


図 2.25 Via, Pad 工程の断面模式図

Si(100) ウエハの片面に AlCu (0.5%Cu 含有) をスパッタリング法で 760nm 成膜した。

この基板を，添加剤と有機酸の組成を変化させた混合薬剤でエッチングし，エッチング後の AlCu 表面状態を SEM 観察した．

図 2.26 に熱酸化の装置概略図 (横型) を示す．

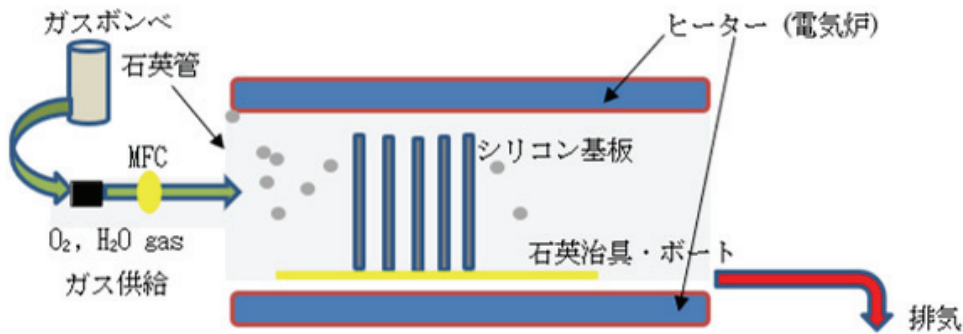


図 2.26 熱酸化の装置概略図 (横型)

石英管中に酸素 ( $O_2$ ) ガスや水蒸気 ( $H_2$ , and  $O_2$ ) ガスを導入して  $1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$  に高温加熱してシリコン基板に酸化膜を形成する。その時 Si 基板は成長膜厚に対して基板自身を酸化させるために基板自身が 44% 減衰する。酸素 ( $O_2$ ) のみを乾式，水蒸気 ( $H_2O$ ) を導入する方法を湿式と呼んでいる。気相成長：CVD (Chemical Vapor Deposition) やプラズマ (Plasma) を利用する成膜方法とは異なり緻密で絶縁耐圧性の高い膜を形成することが可能であり，半導体トランジスターのゲート (Gate) 酸化膜，選択エッチングのマスク材 (この場合はハードマスクとなる) や電子回路の絶縁・保護などの用途に広く用いられている。成膜装置においては清浄度の高い石英 (quartz) 材料を用いることで金属や有機物といった不純物を徹底的に排除し清浄度を得ることはもちろんのこと，同時に炉に入れる基板の洗浄度合いも重要である。通常，基板洗浄には RCA 洗浄技術を用いる。この洗浄技術はパーティクル除去を目的とした SC-1: Standard Clean1 [アンモニア ( $NH_3$ )/過酸化水素水 ( $H_2O_2$ )] 洗浄と金属不純物を除去する目的の SC-2: Standard Clean 2 [塩酸 ( $HCl$ )/過酸化水素水 ( $H_2O_2$ )] 洗浄を組み合わせた洗浄技術 [34] である。Si(100) ウエハに RCA 洗浄を行い，熱酸化 (湿式) 法にて緻密で強固な膜である熱酸化膜 Th-SiO<sub>2</sub> を 620nm 成膜した。次に Th-SiO<sub>2</sub> に対する AlCu のエッチングレートから選択比を求めた。図 2.27 と図 2.28 に BHF ( $HF/NH_4F/H_2O=1.5/15/83.5$  [wt%]) と図 2.29 に開発品 ( $HF/NH_4F$  は BHF と同濃度)  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ，3.5 分でエッチングした時の SEM 観察結果を示す。BHF では AlCu 表面に Al の粒界腐食や孔食が確認された。一方，開発品で処理しても表面荒れは見られなかった。

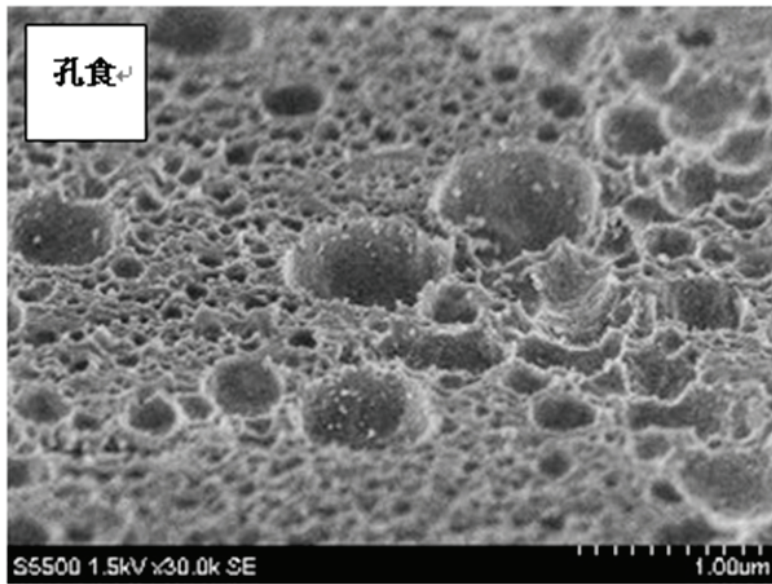


图 2.27 BHF 处理後 (孔食)

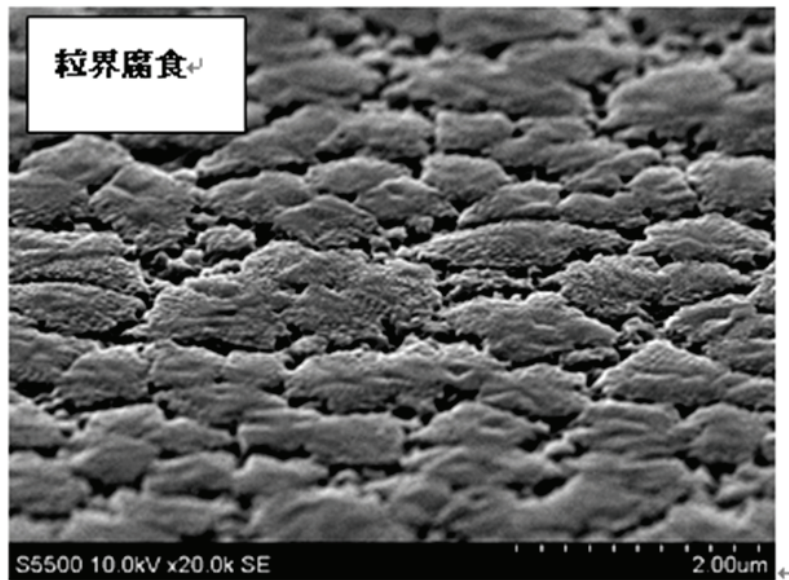


图 2.28 BHF 处理後 (粒界腐食)

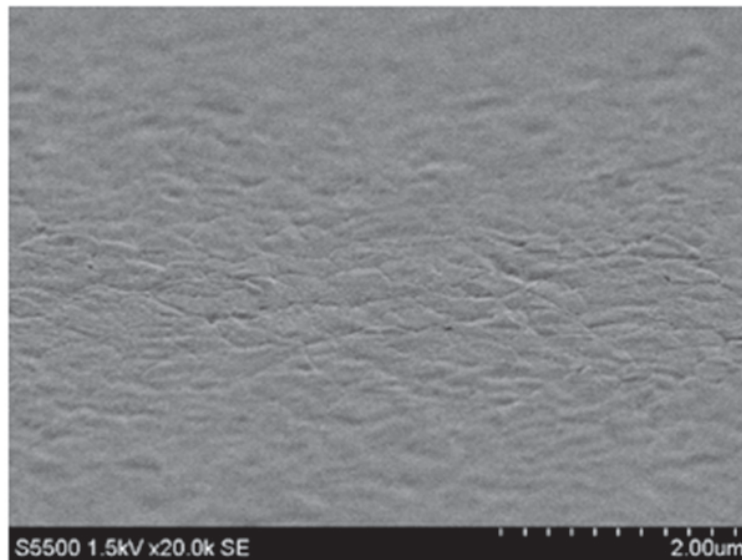


図 2.29 開発品処理後

表 2.3 に Th-SiO<sub>2</sub>, AlCu のエッチングレート, 選択比を示す. 開発品はフッ酸 (HF)/フッ化アンモニウム (NH<sub>4</sub>F) が同濃度でありながら, Th-SiO<sub>2</sub> のエッチングレートが約 2 倍になり, AlCu のエッチングレートが大幅 (1/130) に減少した. 選択比 (Th-SiO<sub>2</sub>/AlCu) については, 約 250 倍向上した. この結果から, BHF へ添加剤と有機酸を添加すると十分な AlCu の防食効果を得ることが確認できた, ドライエッチングの代替や Al や Al 合金を保護するプロセスが不要となるため, 新たなプロセス工法が可能となる.

表 2.3 Th-SiO<sub>2</sub>, AlCu のエッチングレート, 選択比

	BHF	開発品
Th-SiO <sub>2</sub> [nm/min]	33.3	63.4
AlCu [nm/min]	174.7	1.3
選択比 (Th-SiO <sub>2</sub> /AlCu)	0.2	48.8

## 2.6 結言

本章では、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems) デバイスの作製方法、エッチング技術について述べた。さらに Al ダメージレス、シリコン異方性エッチング剤と絶縁膜エッチング剤の開発について述べた。これらの結果により、Al 防食しながらシリコンを保護する絶縁膜とシリコン自身を除去及び異方性エッチングする可能であることが立証されたことになる。エッチング技術の中でエッチングする素材と防食する素材の選択性が非常に高く、基板や機材にダメージフリーなウエットエッチングは、今後も Al や Al 合金だけでなく、様々な金属、異種複層や合金へと、さらなる電子デバイス構造からの材料開発や構造開発に展開できると考える。

## 第3章

# アルミニウム防食薬剤によるシリコン及び絶縁膜の微細加工

### 3.1 序言

前章では、アルミニウム (Al)・アルミニウム合金とシリコン・絶縁膜のエッチングレートの基本データの収集、及びアルミニウム (Al)・アルミニウム合金を腐食せず、シリコンと絶縁膜をそれぞれエッチングできる薬剤の開発に成功した。実際の MEMS デバイス構造体は複雑であるため所望のパターン加工や絶縁体や金属膜の複層構造での評価の必要があることが示唆された。本章では、シリコン (100) 基板に、これらの薬剤を用いて MEMS デバイスに代表されるインクジェットプリンタヘッドの三次元 (3D) 構造体の電極材料である金 (Au) や白金 (Pt) の代替としてアルミニウム合金である AlCu(0.5wt%-Cu 含有) 薄膜と緻密な熱酸化膜 (Th-SiO<sub>2</sub>) を用いて MEMS デバイス構造体を作製しアルミニウム合金 (Al-0.5wt%Cu) の防食効果とエッチング性能について評価した。



## 3.2 実験方法

アルミニウム (Al) やアルミニウム合金を腐食せずにシリコンを異方性エッチングが可能な薬剤と同時に製造フロー上、アルミニウム (Al) やアルミニウム合金を防食することができる酸化膜のエッチング薬剤が必要となる。これら 2 つのエッチング薬剤を用いて MEMS デバイスの微細加工を試みた。微細加工のプロセスフローを図 3.1 に示す。サムコ (SUMCO) 社製、6inch のシリコン (100) 基板に熱酸化法で熱酸化膜を 620nm 成長し、スパッタリング法を用いて AlCu を 780nm 成膜し、ポジレジストのパターニングを行った。熱酸化膜とは、酸素中や水蒸気中に高温加熱し、シリコンが酸化されて酸化膜が形成される。乾燥酸素中で酸化した場合をドライ酸化と呼び、水蒸気中の酸化をウエット酸化 (PYRO) と呼び、本評価ではウエット酸化の酸化膜にて評価を行った。また、スパッタ法とは、アルゴン (Ar) 元素を高真空中でプラズマ・イオン化し、陰極ターゲットにぶつかけ弾き飛ばし、陽極の目的機材や基板に膜を堆積させる方法を用いた。次にポジレジストパターン形成し、それをマスク材として、まずスパッタにて形成された AlCu 膜をリン酸・硝酸・酢酸の混合酸によるウエットエッチングにて、マスク材であるポジレジストを有機混合溶剤で剥離除去し、残存している (防食された) AlCu 膜をハードマスクとして絶縁膜である熱酸化膜のエッチングを行い、その後さらに Si 基板 (100) 面の異方性エッチングを行った。

Si(100)基板(SUMCO社製,6inch)  
 ↓  
 RCA洗浄(SC-1(Standard Clean 1):アンモニア(NH<sub>3</sub>)/過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)水混合液, SC-2(Standard Clean 2):塩酸(HCl)/過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)混合液)  
 ↓  
 熱酸化:膜厚620nm(800°C IN/OUT, 1000°C PYRO湿式)  
 ↓  
 AlCuスパッタ(キャノンアネルバ社製装置, 三菱マテリアル社製, AlCu(0.5wtCu)ターゲット使用, 逆スパッタ:20nm/AlCu:膜厚780nm)  
 ↓  
 塗布(東京応化社製レジスト, TSMR8900D2-LB-58cp, 1800nm, pre bake 100°C\*60sec, PEB 120°C\*90sec, post bake 120°C\*120sec)  
 ↓  
 露光(ニコン社製ステツパーNSR, i-line 露光時間200msec, イエロールームにて)  
 ↓  
 現像(長瀬産業社製, 希釈システムにて2.38w%TMAH作製)(PED 120°C\*90sec, develop 60sec, Post bake 120°C\*120sec)

図 3.1 微細加工作成フロー

図 3.2 に TMAH 構造図と図 3.3 に現像液の作製方法を示す。

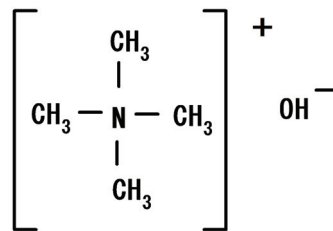


図 3.2 TMAH の構造図

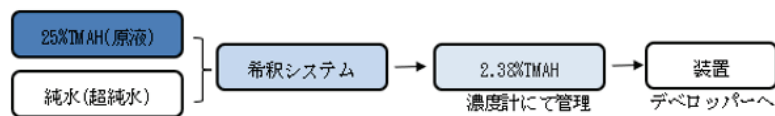


図 3.3 現像液の作製方法

TMAH は強アルカリ性 (pH14) で水 (H<sub>2</sub>O) やアルコール (Alcohol) 類に溶解しやすい。また空気中の炭酸ガス (CO<sub>2</sub>) を吸収して炭酸塩になりやすい性質がある。現像液として用いる場合、高濃度品から純水で工場やラインにて 2.38% に希釈し、装置まで移送して現像処理・工程に用いることで大気に触れない、クローズループプロセスでの処理が可能である。サンプル構造 P(ポジティブ)-レジスト (1800nm) / Al-0.5wt%Cu(780nm) / Th-SiO<sub>2</sub>(620nm) / Si(100) 基板 (6inch), 図 3.4 にサンプル模式図 (断面と表面観察) を示す。

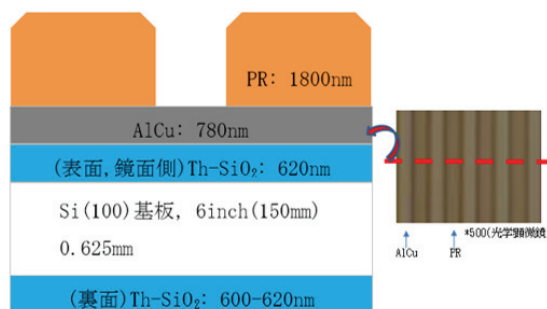


図 3.4 サンプル模式図 (断面と表面観察)

・ MEMS デバイス作製プロセスフロー

アルミニウム合金エッチング (林純薬工業社製, Pure Etch AS1 : 燐酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)73.5% / 硝酸 (HNO<sub>3</sub>)1.6% / 酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH)5% / 残分, 水 (H<sub>2</sub>O) の混合液), 40 °C, 4min. ビーカーによる浸漬処理, 図 3.5 に評価方法を示す。以下のエッチングにおける浸漬処理は同フローとなる。

↓

水洗 (5min)

↓

Dry Air 乾燥 (2min)

↓

シリコン酸化膜エッチング (林純薬工業社製 ZE250 : シリーズ, 開発薬剤), 25 °C, 8min.

ビーカーによる浸漬処理

↓

水洗 (5min)

↓

Dry Air 乾燥 (2min)

↓

フォトレジスト剥離 (林純薬工業社製, 剥離液 B: ジメチルスルホキシド ( $C_2H_6SO$ ), 30w% / モノエタノールアミン ( $C_2H_7NO$ ), 70w%) : 75 °C, 2min. ビーカーによる浸漬処理)

↓

水洗 (5min)

↓

Dry Air 乾燥 (2min)

↓

シリコン異方性エッチング (林純薬工業社製, PE160 シリーズ, 開発薬剤), 75 °C, 60min.

ビーカーによる浸漬処理

↓

水洗 (5min)

↓

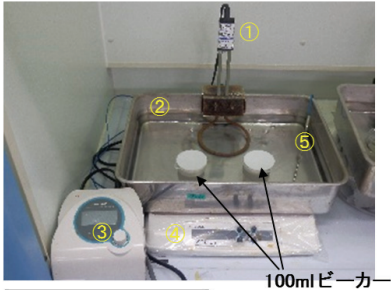
Dry Air 乾燥 (2min)

↓

SEM(日立ハイテクノロジー社製/S5500) 観察

## 薬剤開発: チップサイズ(1~2cm角)の評価方法

### 【評価風景】

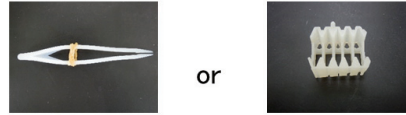


使用器具	
①	ヒーター
②	処理槽
③	温度調節器
④	スターラー
⑤	温度センサー

- ★上記器具を使用して、評価を行っています。
- ★100mlビーカーに薬液を入れ、処理します。

### 【処理の流れ】

- ① 下記治具を使用する。  
(基板サイズ、処理の検体数によって使用する治具を決める。)



- ② 基板をセッティングする。



- ③ 事前にセットした処理槽中の薬液に浸漬させる。



- ④ 処理後の基板を水洗する。

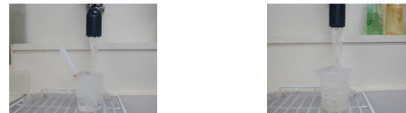


図 3.5 評価方法

### 3.3 結果と考察

図 3.6 にエッチング処理前に FE-SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて撮影した断面写真を示す。レジスト残渣もなくパターンニングされている。

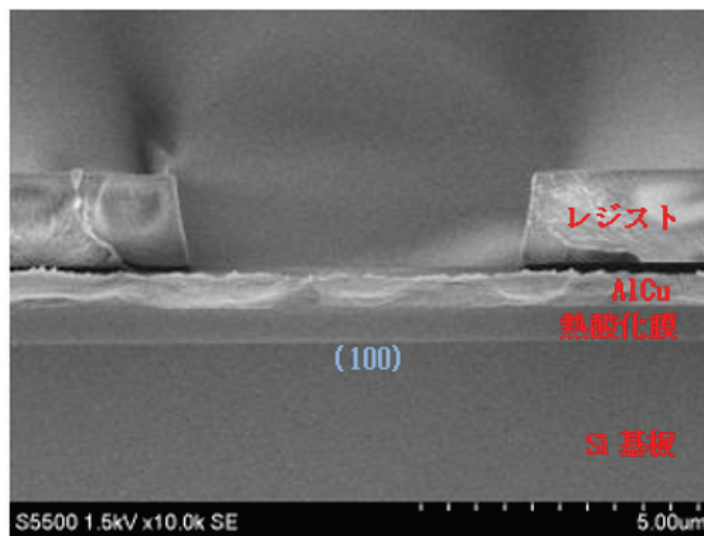


図 3.6 エッチング処理前 断面写真

AlCu, 酸化膜をエッチング後, レジスト剥離後の断面写真を図 3.7 に示す。

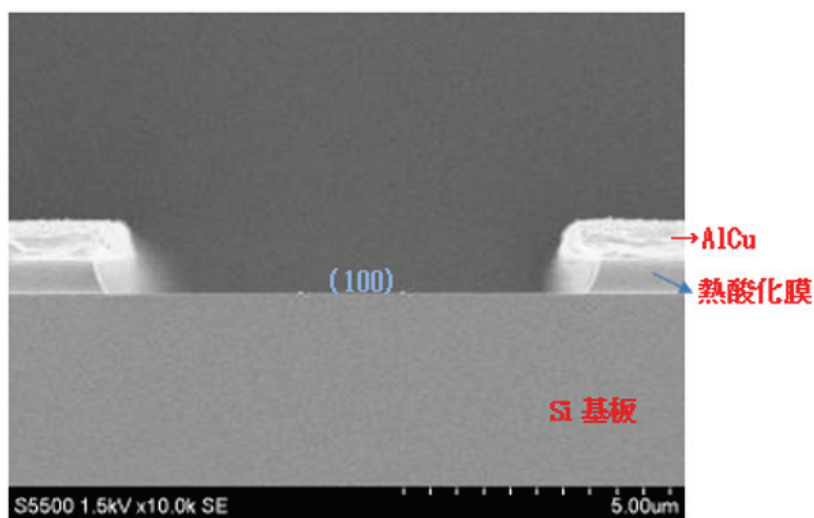


図 3.7 AlCu, 酸化膜をエッチング後, レジスト剥離後の断面形状

Si 異方性エッチング後の断面写真を図 3.8 に示す.

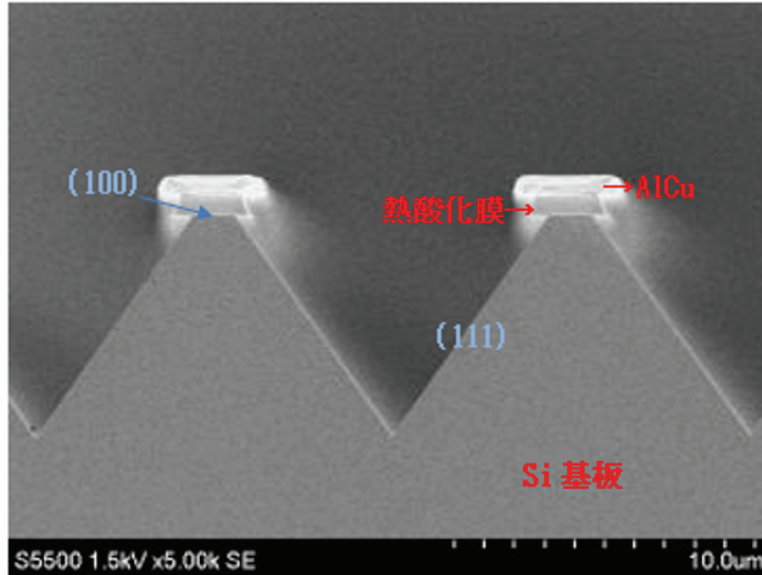


図 3.8 異方性 Si エッチング後の断面写真 (断面)

AlCu の表面観察をするために Si 異方性エッチング後の断面形状 (Tilt15° ) を図 3.9 に示す.

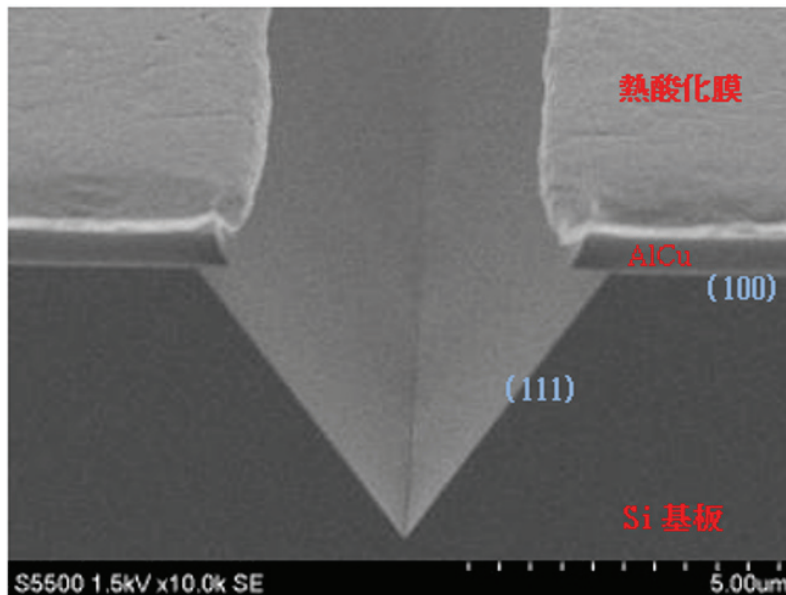


図 3.9 エッチング後の断面写真 (Tilt15° )



酸化膜エッチング時に AlCu を防食し、さらにシリコン異方性エッチング時に AlCu を防食して、図 3.8 や図 3.9 の構造体を作り上げた。断面構造より、シリコンの異方性形状が得られた。同時にマスク材として使用した AlCu 膜厚の減衰は見られなかった。一方シリコンのエッチングにおいては、SEM 観察の結果、結晶方位の仕上がりとして理論通りの角度である 55° の (111) 面を表面とするテーパ角度の結果を得た。当然のことながら、シリコン (111) 面に異物やシリコン (Si) 系反応副生成物の影響であるエッチング残渣と呼ばれるマイクロピラミッドは全く見られなかった。図 3.10 にマイクロピラミッドと酸化膜上の反応生成物 (異物) の SEM 写真 (Tilt15° ) の一例を示す。

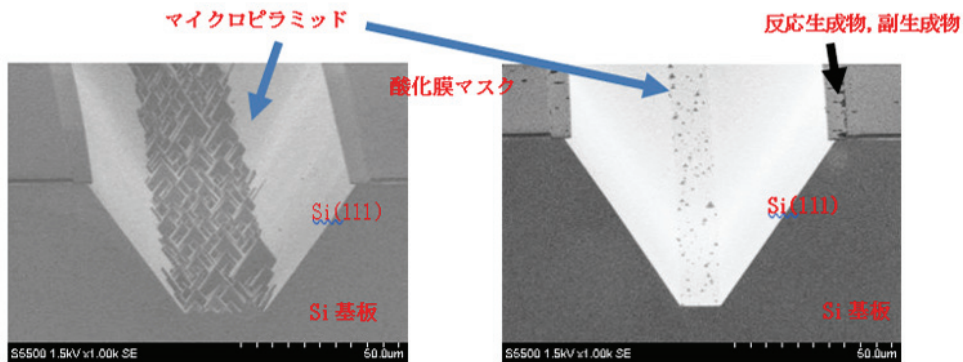


図 3.10 マイクロピラミッド SEM 写真の一例 (Tilt 15° )

図 3.11 に処理前の AlCu 表面状態を図 3.12 に処理後の SEM で観察した結果を示す。

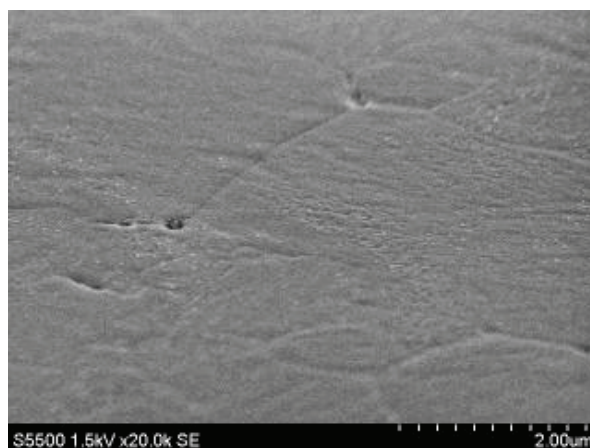


図 3.11 処理前 AlCu の SEM 写真

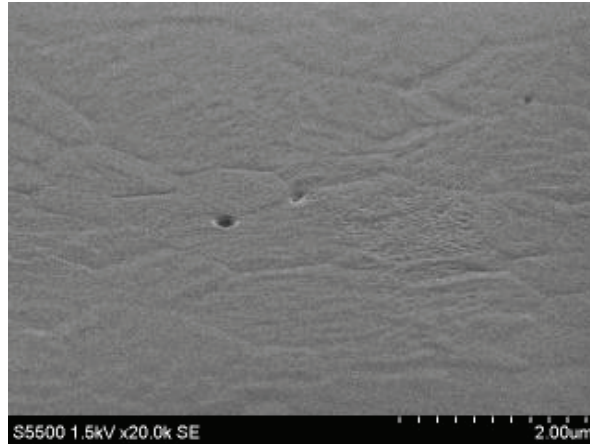


図 3.12 処理後 AlCu の SEM 写真

処理前と一連のプロセスフロー完了後の AlCu 表面観察において、表面削れや荒れは確認できなかった。エッチング後の断面写真 (図 3.8) より、シリコン (100) は理論形状  $55^\circ$  で仕上がっていることから、開口面積が広ければ、シリコン基板を貫通エッチングすることも可能である。新たなプロセスとして提案したい。図 3.12 は、処理後 AlCu 表面の SEM 写真を示している。図に示されるように、AlCu 表面は凹凸がなく、かつ局所的な合金特有の金属腐食も見られなかった、AlCu は腐食・削れなかったことを意味する。また図 3.11 の処理前と FE-SEM 画像を比較しても AlCu 表面に差は見られなかった。これらの結果は微細加工のマスク材として有機物であるポジレジストではなく、金属膜であるアルミニウム合金 (AlCu) を使用してシリコンエッチングあるいは複雑な構造を有したシリコン基板を用いた MEMS デバイスの微細加工することが可能なことを示している。

### 3.4 結言

アルミニウム (Al) 防食薬剤を用いる微細加工技術として、2つの薬剤により MEMS 構造体を作製および製造フローを確立することができた。MEMS 構造体の作製では、薬剤との反応を考察するとともに、AlCu 膜をマスク (ハードマスク) として、酸化膜とシリコン異方性エッチングが可能であることを実証した。これらの技術を用いることで、安価な電極金属であるアルミニウム合金である AlCu 膜を用いることが可能となるだけでなく、その金属を被覆する厚い絶縁膜の必要性もなくなった。さらに、断面写真 (図 3.8) よりシリコン (100) は異方性エッチングの (111) 形状からの理論形状  $55^\circ$  で仕上がっている。このことからマスクの開口面積を制御することでシリコン基板を本薬剤と酸化膜のハードマスクを用いることで貫通させることも可能である。新たなプロセスとして提案できると考える。また半導体であるシリコンは、電氣的に有用な特性をもつだけでなく、自立した構造体やそのアレイとして、機械的に非常に優れた特徴を有している。それらの特徴を活かして、インクジェットプリンタヘッド、加速度センサやバイオセンサなど MEMS デバイスに応用が可能である。さらに、シリコン基板を異方性エッチングするマスク材として絶縁膜を用いることは、もちろんのこと、アルミニウム (Al) やアルミニウム合金だけでなく単一金属 [35] であるチタン (Ti)、モリブデン (Mo) や複合合金膜である俗称タイタンで知られている TiW 「チタン (Ti) とタングステン (W) の合金」、センサーデバイスとして今後の展開・拡大が期待されている。さらに表示デバイスで用いられるエーピーシー「APC: 銀 (Ag), パラジウム (Pd), 銅 (Cu) の合金」などの金属合金膜を用いることができるように様々な金属の特性を考慮し防食が可能な絶縁膜用エッチング剤とシリコン異方性エッチング剤の開発と製造プロセスフローを探求していく予定である。図 3.13 に周期律表を示す。特に電子・電気デバイスの電極材料に用いられる元素に注目していきたい。電気・電子デバイス群には応答速度や公差といった電気・電子デバイス性能向上の観点から、異種金属の多層に及ぶ積層構造が求められている。図 3.14, 図 3.15 に多層積層構造図を示す。今後の市場の要求に対応できるように評価を継続していく。

# 周期表



図 3.13 周期律表 [35]

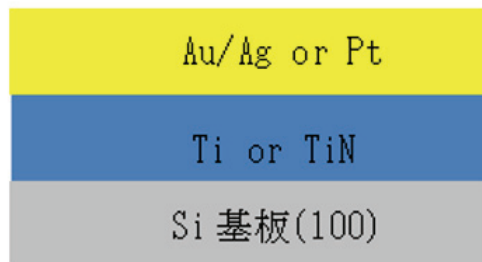


図 3.14 多層積層構造 (1) (断面)



図 3.15 多層積層構造 (2) (断面)

## 第 4 章

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の清浄表面からの X 線 光電子分光スペクトル

### 4.1 序言

前章でアルミニウム (Al)・アルミニウム合金を防食する 2 種類の薬剤を用いて MEMS 構造体を作製した。電極材を高価な金属から安価なアルミニウム・アルミニウム合金を用いることができることを示した。しかしアルミニウム・アルミニウム合金を防食する原理は未だ議論は収束していない。解明するには表面分析を清浄化された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶表面からの Al と O の XPS スペクトルを測定する必要がある。多くの種類の物質は、今までに電気電子工学材料として利用されてきた。最近では、電子デバイス例えば、抵抗変化型メモリーは金属酸化物 [36]- [38], イオン液体 [39] [40] などを用いて製作されている。一般的に金属、半導体と絶縁体の間の界面や表面を研究して、それらを制御することは必要不可欠である。なぜならば、電気電子材料の表面や界面は電子デバイスの性能に大きな影響を与えるからである。一方では、アルミ金属は高い熱伝導率や電気伝導率を応用する場合には有力な材料であり、しかも容易に酸化物を生成すると考えられる。しかしながら、表面分析、特に単結晶の清浄表面からの構成元素の化学結合状態に関する報告はほとんどない。金属酸化物の単結晶や薄膜などを大気中に放置することによって表面劣化層が形成される。この表面劣化層は本来の材料の真の表面に存在する構成元素の化学結合状態を不鮮明にする。通常、劣化層に覆われた薄膜や単結晶の表面では構成元素を観測できないこともある。また、観測するために分析装置内で Ar<sup>+</sup> でエッチングを行うが、金属以外の化合物、特に酸化物では選択スパッタ効果により、構成元素の厳密な化学結合状態を測定することは難しい。本研究では、薄膜成長の基板として市販されているスライス

したままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶を実験に使用した。種々の表面を作製し、高分解能光電子分光 (XPS) 測定を行うことによって単結晶表面の化学結合状態を調べた。結果として、単結晶を酸素中でアニールされた (as-annealed) 表面、この表面を単原子  $\text{Ar}^+$  でエッチングされた ( $\text{Ar}^+$ -etched) 表面や  $\text{Ar}^+(500)$ -GCIB でエッチングされた ( $\text{Ar}^+(500)$ -GCIB (Gas Cluster Ion Beam)-etched) 表面からの XPS スペクトルを得ることができた。結果として、世界で最も清浄化された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの Al と O の XPS スペクトルを測定することに世界ではじめて成功した。



## 4.2 X線光電子分光法の原理

XPS法は、表面分析法において現在最も広く用いられている深さ数 nm 程度の表面領域の化学組成情報を得ることができる手法である [41]。近年 XPS 装置や分析技術、手法が目覚ましい発展をしている。真空中に X 線を照射すると光電効果によって物質表面原子から電子が放出される。これを光電子 (photoelectron) と呼んでいる。この電子エネルギーと強度分布を測定する方法が光電子分光法 (PES: Photoelectron Spectroscopy) であり、プローブが X 線の場合の分光方法を X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) と呼ばれている。固体表面における光電子放出の模式図を図 4.1 に示す。

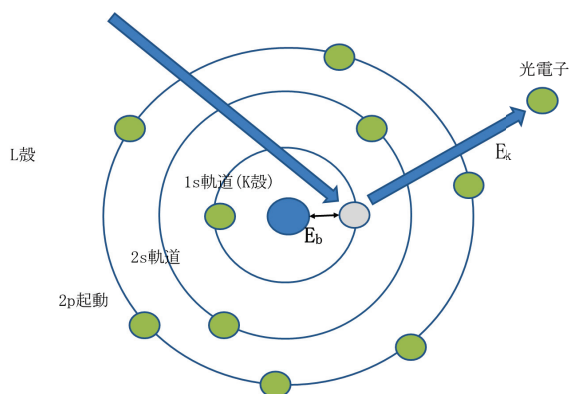


図 4.1 固体表面における光電子放出の模式図

図 4.1 の光電子放出過程は、式 (4.1) で表すことができる。

$$E_k = h\nu - \phi \quad (4.1)$$

ここで、 $\phi$  は固体の仕事関数 (work function) である。電子がフェルミ準位までの準位を全て満足し、照射 X 線エネルギーが十分に大きいときに放出光電子のエネルギー分布が測定できるならば、式 4.2 が成立することになる。

$$E_k = h\nu - \phi - E_b \quad (4.2)$$

式 4.2 において、 $h\nu$  は一定、 $E_k$  は測定運動エネルギーであるから、 $\phi$  がわかれば  $E_b$  (束縛エネルギー) が求められる。固体試料の場合、束縛エネルギーはフェルミ準位を基準として表される。この基準となるのは、試料とスペクトロメータのフェルミ準位が平衡しているという仮定に基づいている。この仮定は金属など導電性物質に対しては成り立つが、



絶縁性物質では光電子の放出により、物質表面に過剰の正電荷が溜まる。この現象は帯電効果 (charging effect) と呼ばれ、物質表面に正電荷が溜まることにより、光電子が真空に放出されるとき運動エネルギーが減少する。この帯電効果により見かけ上束縛エネルギーが増加して観測される。従って、正しい束縛エネルギーを得るためには、この見かけの結合エネルギーの増加分を補正しなくてはならない。帯電効果の防止法としては低速電子線等の照射などがある。以下に、XPS の応用について示す。(1) 組成分析光電子スペクトルでは、横軸に測定電子の原子核に対する束縛エネルギー値を、縦軸は放出光電子強度を示す。束縛エネルギー値は元素および電子状態などに依存した値であるため、そのエネルギー値より材料の組成分析ができる。定量値は各ピーク強度の面積強度を算出し、装置固有の感度係数を用いた相対感度因子法で相対的な評価として求める。検出限界は平均 0.1 atomic % である。注目ピークが他の元素ピークと重なる場合は別軌道ピークを用いるか、または波形分離してピーク強度を求める。

(2) 化学結合状態分析ある元素が他の元素と結合すると、電子状態が変化し、これに対応して XPS のピーク位置も変化する。この変化が化学シフトで XPS の最大の特長の状態分析を可能としている。波形分離を行い、各ピークのエネルギー値から構成官能基成分を求めることができる。

(3) 深さ方向分析イオンビームによるスパッタと ESCA による表面の分析を交互に行うことにより、深さ方向における組成/化学状態分析を nm オーダーの分解能で分析できる。Ar モノマーイオン銃および Ar ガスクラスターイオン銃 (GCIB) を搭載した ESCA では、無機物および有機物の深さ方向分析が可能。表面汚染層が厚い場合や、より深い領域を評価したい場合は、イオンスパッタリングを利用して表面エッチングを行う。スパッタと測定を交互に繰り返して得られたスペクトル情報から元素の組成もしくは化学結合状態について深さ方向プロファイルを得ることが可能となる。深さ方向プロファイルは多層構造をもつ試料の膜厚評価や、金属の変色・腐食の原因解析などに利用されている。一般に金属・半導体など無機材料の深さ方向分析にはアルゴン (Ar) イオンが用いられるが、有機高分子材料に対しては、スパッタリングのイオンによって試料の化学結合が破壊され、正確な情報を得ることが困難であった。近年スパッタリング時の試料の表面損傷を抑制しつつエッチングできる炭素クラスターイオンやアルゴンガスクラスターイオン (Ar-GCIB) が用いられるようになり、材料や構造、目的によってスパッタリングイオン銃を使い分ける。

図 4.2 [42] は、X 線光電子分光法の説明図を示している。ここでは、 $E_b$  は束縛電子の結合エネルギー、 $h\nu$  は入射 X 線のエネルギー、 $E_k$  は光電子の運動エネルギー、 $\phi_{sp}$  は分光器の仕事関数を表している。

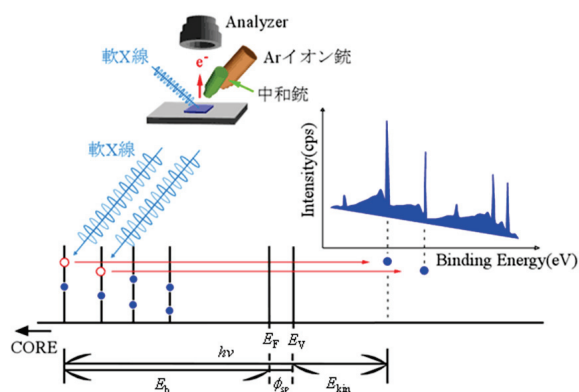


図 4.2 X 線光電子分光法の説明図

図 4.3 は、アルゴンエッチング処理による試料の深さ方向組成分析の概念図を示している。図に示されるように、黄色の矢印は Ar イオンエッチング、青色は X 線照射、赤色は試料表面から放出された光電子を表している。エネルギー量が既知の X 線を用いれば、束縛エネルギーから組成元素を同定でき、Ar イオンエッチング処理を用いれば深さ方向の組成分析も可能となる。

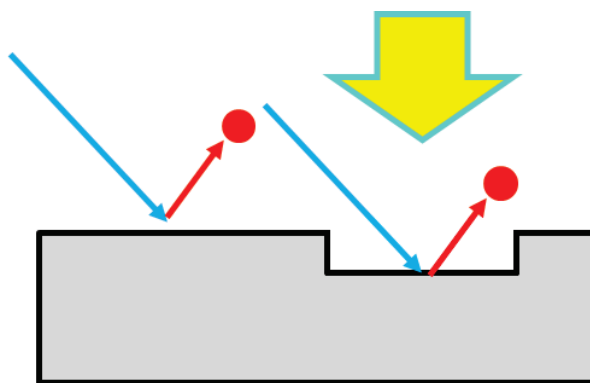


図 4.3 アルゴンエッチング処理による試料の深さ方向組成分析の概念図 [42]

### 4.3 実験方法

$\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶は, Sinyo Co. Ltd. から購入された. Kyropoulos 成長法によって育成された単結晶は板状にスライスされ,  $0.06 \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子で機械的に研磨された. 通常, サファイヤ基板は薄膜成長の基板として利用されるが, この研究では  $10 \times 10 \times 1\text{mm}^3$  のサイズの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶基板を使用した. それから,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶基板は  $700^\circ\text{C}$  で  $100\%$  の酸素ガス中, 30 分間アニールされた. この表面をアニールしたままの (as-annealed) 表面と呼ぶ. XPS 分析装置には, AXIS-ULTRA DLD (Shimadzu-Kratos Co. Ltd.) を使用した. X 線源には,  $\text{Al K } \alpha$  を用い, エネルギーは  $1486.6\text{eV}$  で, 波長に換算すると  $\lambda \approx 15 \text{ \AA}$  に相当する. パスエネルギーは  $80$  と  $160\text{eV}$  を使用した. XPS 装置の分析領域は  $300\mu\text{m} \times 700\mu\text{m}$  で, 実験で得られた XPS スペクトルの波形分離にはコンピュータ (COMPRO11) が用いられた. アニールしたままの (as-annealed) 表面は  $20\text{keV}$  の加速電圧の単原子  $\text{Ar}^+$  で 10 分間エッチングされた. その表面を単原子  $\text{Ar}^+$  でエッチングされた ( $\text{Ar}^+$ -etched) 表面と呼ぶ. また, アニールしたままの (as-annealed) 表面を 500 個の  $\text{Ar}^+$  ガス・クラスター・イオン・ビームでエッチングされた. その表面を ( $\text{Ar}^+$ (500)-GCIB(Gas Cluster Ion Beam)-etched) 表面と呼ぶ. 図 4.4 にエッチング条件の特徴比較図を示す.

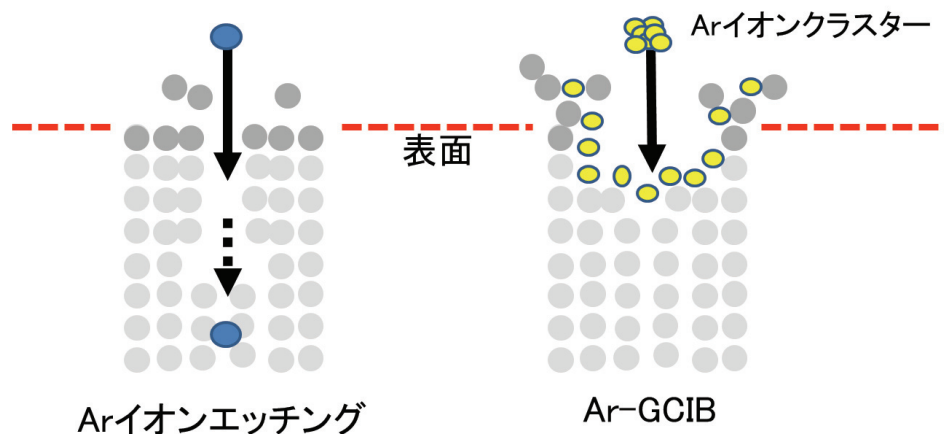


図 4.4 エッチング条件の特徴比較図

単原子  $\text{Ar}^+$  でエッチングした場合は基板の奥までイオンが侵入しダメージを与える. 一方,  $\text{Ar}^+$  ガスクラスターイオンビームでエッチングした場合は, 1 原子あたりエネルギーが小さいので表面近傍にのみダメージを与える.

## 4.4 結果と検討

図 4.5 は、アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からのフル XPS スペクトルを示している。図に示されるように高い側から低い側の束縛エネルギーに向かって 4 つの XPS スペクトルが観測された。これらの XPS ピークは O-1s, C-1s, Al-2s と Al-2p に割り当てられた。これは、酸素中でアニールした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面には酸素, 炭素, Al が存在していることを示している。また,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面をアニールして XPS 分析チャンバー内に試料をセットして測定するまでに単結晶表面は主に C や O で覆われていることがわかる。

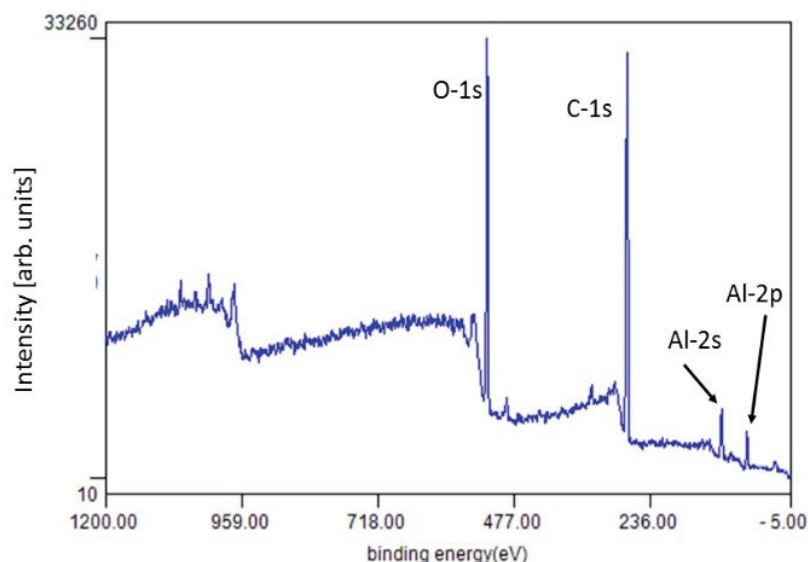


図 4.5 アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からのフル XPS スペクトル

図 4.6 は、アニールされたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶の表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、71eV と 73eV 付近の 2 つの XPS ピークが観測された。それらは、それぞれ Al と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の Al-2p コアレベルからの XPS ピークに割り当てられた。71eV の XPS ピークの存在は、アニールされたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶の表面に Al が金属 (中性) の形で存在することを示している。したがって、例えば水酸

基や炭酸化物などの不純物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面でさえ酸素還元し、 $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$  を生成し、Al 金属による XPS ピークを生成させるかもしれない。また、同様な金属 Al と酸化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からの Al-2p の XPS 信号が混在する例は、大気中の酸素や炭素などの不純物で劣化された金属表面においても観測されている [43]。

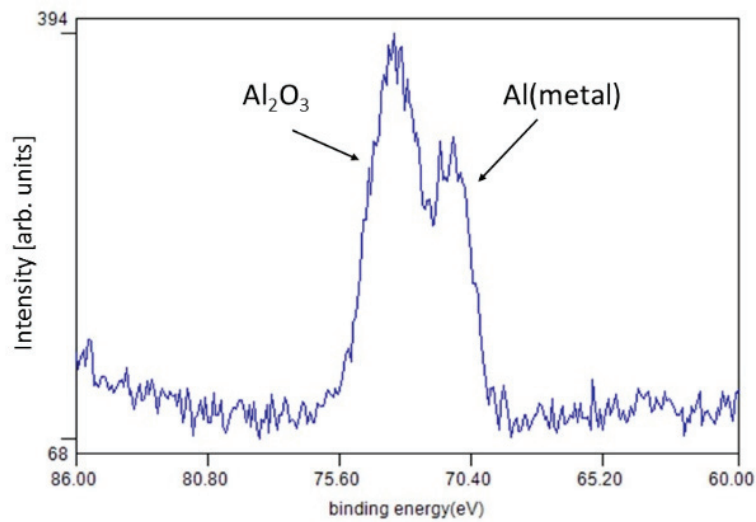


図 4.6 アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトル

図 4.7 は、アニールされたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離した結果を示している。図に示されるように、XPS スペクトルは 71eV と 73.4eV 付近の 2 つの XPS ピークに分離された。それらはそれぞれ Al 金属と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に割り当てられた。71eV と 73.4eV にピークを持つ XPS ピークの半値半幅はそれぞれ 1.3eV と 2.7eV であった。しかしながら、詳細に XPS スペクトルの波形を分離することはできなかった。なぜならば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対する Al-2p コアレベルの XPS スペクトルは、Al-2p 3/2 と Al-2p 1/2 の二つの成分からなり、ピークの強度比は 3:1 となることが予想されるからである。

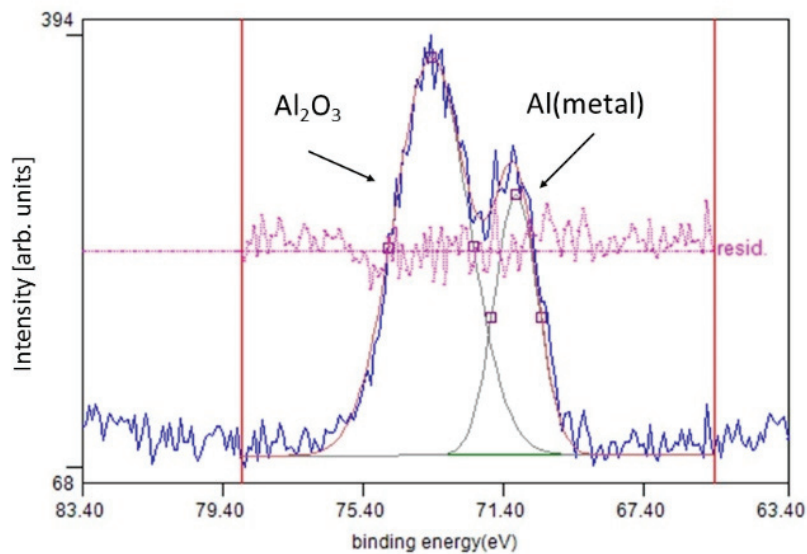


図 4.7 アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離

図 4.8 は、アニールされたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離した結果を示している。図に示されるように、XPS スペクトルは 527.7eV, 529eV と 530eV 付近にピークを持つ 3 つの XPS ピークに分離された。それらはそれぞれ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (36%), 炭酸化物 carbonates (17%) と水酸基 hydroxides (47%) に割り当てられた。カッコ内の数値は相対的な強度を表している。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の O-1s コアレベルの XPS ピークの半値半幅は約 1.9eV だった。

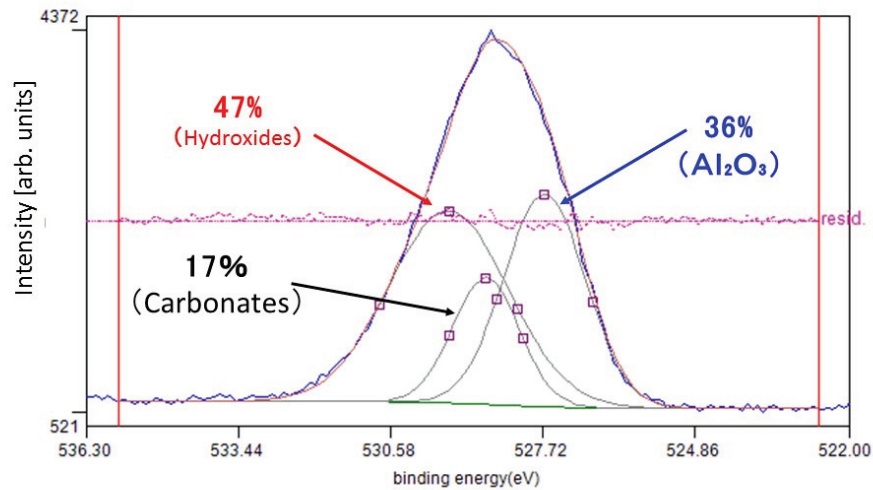


図 4.8 アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離

図 4.9 は、アニールされたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの C-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離した結果を示している。図に示されるように、XPS スペクトルは 282eV, 283.5eV, 285eV と 287eV 付近の 4 つのピークに分離された。それらは、それぞれ C-C(28%), C-OH(4%), C-O(64%) と起源が知られていない unknown (4%) に割り当てられた。化合物の括弧内の数値は相対的な強度を表している。



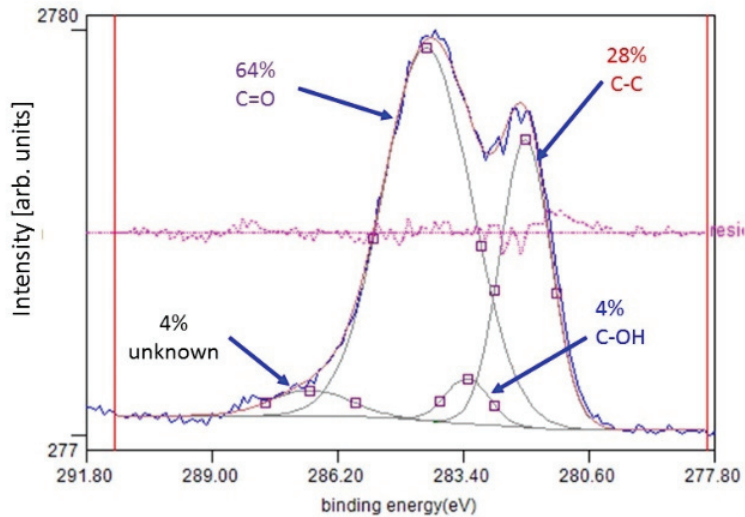


図 4.9 アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの C-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離

図 4.10 は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの C-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。ここでは、単結晶表面は、20keV あるいは 5keV の加速エネルギーで 720 秒間、 $\text{Ar}^+(500)\text{-GCIB}$  でエッチングされた。図に示されるように、C-1s コアレベルに割り当てられた 285eV 付近の XPS ピークは  $\text{Ar}^+\text{-GCIB}$  を用いたエッチングによって減少した。これは、アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面にある炭素不純物が 20keV あるいは 5keV の加速エネルギーで 720 秒間の  $\text{Ar}^+(500)\text{-GCIB}$  のエッチングによって除去されることを示した。さらに、20keV の加速エネルギーによる炭素不純物の除去は 5keV の加速エネルギーのものよりも効果的に除去できるように思われる。

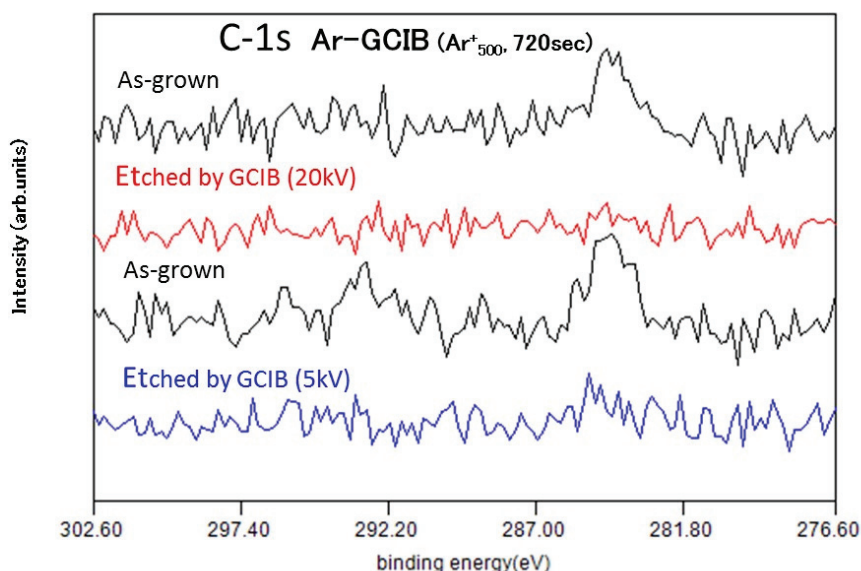


図 4.10 アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトル. ここでは, 20keV あるいは 5keV の加速エネルギーを持つ  $\text{Ar}^+$  (500)-GCIB (ガス・クラスター・イオン・ビーム) で 720 秒間, 照射された表面からの結果を表している.

図 4.11 は, (a) 単原子  $\text{Ar}^+$  (5keV) と (b)  $\text{Ar}^+$  (20keV)-GCIB によってエッチングされた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルを示している. 図には示さないけれども, アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶の表面は単原子  $\text{Ar}^+$  (5keV) でエッチングされた表面でもあるが, そこでは Al や酸素の構成元素を除いたいかなる元素の XPS ピークも観測されなかった. また, 図に示されたように,  $\text{Ar}^+$  (20keV)-GCIB でエッチングされた単結晶表面は,  $\text{Ar}^+$  (5keV)-GCIB でエッチングされた表面よりも炭素のピークが弱かった. このことは, 同じ  $\text{Ar}^+$  (500)-GCIB によるエッチングでは加速エネルギーが大きいほど効果的に単結晶表面の不純物を除去できることがわかった. また, 単原子  $\text{Ar}^+$  (5keV) による表面不純物の除去は  $\text{Ar}^+$  (20keV)-GCIB の場合よりも効果的であった. このことは, 以前の  $\text{BaTiO}_3$  単結晶のエッチング効果と同じだった. 酸化物材料における効果的な不純物除去は酸素還元状態を作りやすいように思われる. 図に示されるように, 71.0eV にシングルライクな XPS ピークが単原子  $\text{Ar}^+$  でエッチングされた単結晶表面 (a) で観測された. 同時に, 71.6eV にシングルライクな XPS ピークが  $\text{Ar}^+$ -GCIB でエッチングされた単結晶表面 (b) で観測された. 71.6eV の XPS ピークは 71.0eV の

XPS ピークよりも高い束縛エネルギーを持っている。また、71.0eV の XPS ピークの半値半幅は 71.6eV の XPS ピークのものよりも 0.6eV だけ幅広かった。XPS ピークのピーク位置や半値半幅の違いは、二つの XPS ピークが異なる起源に起因することを示している。また、一般に金属のコアレベルからの XPS ピークは酸化により高束縛エネルギー側にシフトすることを考えれば、71.0eV の XPS ピークは 71.6eV ピークよりも還元されている。つまり、単原子 Ar<sup>+</sup> でエッチングは不純物の除去できるが、Ar<sup>+</sup>(20keV)-GCIB でエッチングされた表面よりも酸素還元状態にあることがわかる。したがって、71.6eV の XPS ピークのピーク位置と半値半幅は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の最も清浄化された表面から結果と考えられる。最も清浄化された表面とは不純物がない化学量論的組成を持ち、表面構造が確立された単結晶表面を示しており、本研究で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の清浄表面からの構成元素の化学結合状態は明らかにされた。今後は、これらの XPS スペクトル、XPS ピーク位置や半値半幅を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の種々の形態、例えば、薄膜、厚膜、化学処理した表面などについて組成や構成元素の化学結合状態を明らかにしていく予定である。

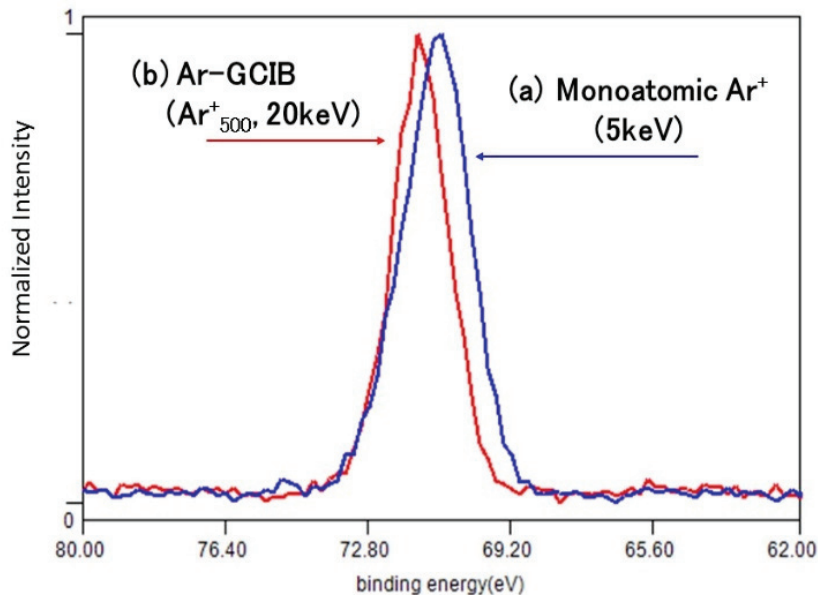


図 4.11 アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトル。ここでは、20KeV あるいは (a) と (b) は、5 KeV の加速エネルギーを持つ単原子  $\text{Ar}^+$  と 20KeV の加速エネルギーを持つ  $\text{Ar}^+(500)$ -GCIB (ガス・クラスター・イオン・ビーム) でエッチングされた表面からの結果を表している。

図 4.12 は、(a) 単原子  $\text{Ar}^+(5\text{keV})$  と (b)  $\text{Ar}^+(20\text{keV})$ -GCIB を用いてエッチングされた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。図 (a) に示されるように、528eV 付近のシングルライクな XPS ピークは  $\text{Ar}^+$ -GCIB 表面で観測された。同時に、 $\text{Ar}^+$ -GCIB でエッチングされた表面でも 528eV 付近のシングルライクな XPS ピークが観測された。しかし、 $\text{Ar}^+$ -GCIB でエッチングされた表面からの XPS ピークの位置は  $\text{Ar}^+(5\text{kV})$  でエッチングされた表面よりも低エネルギー側にシフトし、前者の半値幅は後者の半値幅よりも狭くなった。このことは、起源が単一の化合物であることを示している。これらの結果から、異なるエッチングの方法で処理された単結晶表面において O-1s コアレベルからの XPS ピークのピーク位置と半値幅が異なった。しかしながら、XPS ピークの位置や半値幅は二つの表面では異なっている。(b) の XPS ピークの半値幅は (a) の XPS ピークも半値幅よりも小さかった。これらの結果から、(b) の XPS ピークは (a) とは異なっていることがわかった。一般に酸素 O-1s コアレベルからの XPS

ピークのエネルギー位置は酸化によってより低い束縛エネルギー側にシフトする傾向にある。しかも XPS ピークの半値幅は異なる化学結合状態を持つ XPS ピークが重なることによって大きくなる傾向にある，したがって，我々は (b) の XPS ピークは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶の清浄表面から得られたと考えられる。その清浄表面は最も高い結晶性，最も高純度そして理想的な化学量論組成を持っている単結晶表面を意味する。

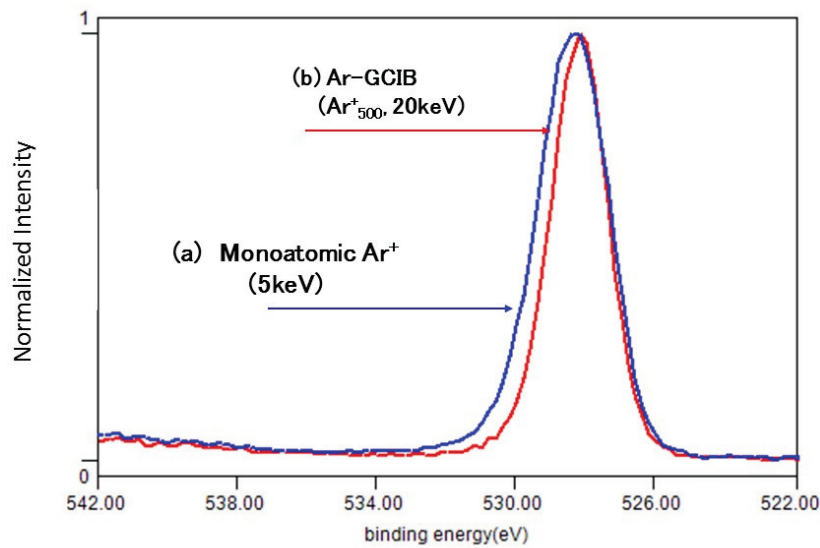


図 4.12 アニールしたままの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶表面からの O-1s コアレベルの XPS スペクトル。ここでは，(a) と (b) は，5KeV の加速エネルギーを持つ単原子  $\text{Ar}^+$  と 20KeV の加速エネルギーを持つ  $\text{Ar}^+(500)$ -GCIB (ガス・クラスター・イオン・ビーム) でエッチングされた表面からの結果を表している。

## 4.5 結言

我々は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶の表面からの組成や構成元素の化学結合状態を高分解能 X 線光電子分光法 (XPS) で調べた。結果として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶のアニールしたままの (as-annealed) 表面, 単原子  $\text{Ar}^+$  でエッチングされた ( $\text{Ar}^+$ -etched) 表面や 500 個の  $\text{Ar}^+$ -GEIB(クラスタイオンビーム) でエッチングされた ( $\text{Ar}^+(500)$ -GCIB-etched) 表面からの XPS スペクトルが得られた。これらの結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶の清浄表面からの Al-2p と O-1s コアレベルの XPS スペクトルが得られた。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶のアニールしたままの表面では水酸基による酸素還元状態が形成され、Al 金属が存在することが明らかになった。一方では、第 1 原理計算では、単結晶表面では再配向により酸素欠損が生じやすいというシミュレーション結果がある。また、薄膜作製時に Pt などの金属電極をスパッタで作製すると、ダメージで界面には酸素空孔が生じることが報告されて。このような結果を実験的に検証するためにも清浄表面からの XPS スペクトルを得たことは重要な成果であると考えられる。さらに、清浄表面を得ることは容易ではないのは、表面の不純物除去と選択スパッタの抑制を満足する必要があったからである。本研究では、酸化物の清浄表面を得るために  $\text{Ar}^+(500)$ -GCIB を用いてエッチングを行った。これにより、一般に使用されている  $\text{Ar}^+$  エッチングよりも、より清浄な表面を得ることに成功し、標準となる Al と O の XPS スペクトルを得ることができた。

## 第5章

# 結論

電気・電子デバイス分野において電気が導通しなければデバイスとして成立しない。したがって配線，電極材料として安価であり加工しやすく，高い導電率を持つアルミニウム (Al) は単体としてもアルミニウム合金としても幅広く使われている。今後も電気・電子デバイスの分野だけでなく幅広い産業分野に展開されていくであろう。特にアルミニウム合金分野は素材の面から研究が盛んになっていくであろう。本研究では MEMS 分野のインクジェットプリンタヘッドの配線・電極材料である金 (Au) や白金 (Pt) が高価であること，しかしながらプロセス上，安価な電極材料は用いることができないことを問題として捉えた。

第2章では，アルミニウム (Al)・アルミニウム合金を防食しながらシリコン (Si:100) をエッチングする薬剤の開発と基礎データの収集を行い，防食効果とエッチング性能を明らかにした。さらにアルミニウム (Al) やアルミニウム合金が自然環境下で容易に自然酸化膜を生成することから，アルミニウム (Al)・アルミニウム合金を防食しながら絶縁膜 (酸化膜) をエッチングする薬剤の開発と基礎データの収集を行い，アルミニウム合金の防食効果とエッチング性能を明らかにした。

第3章では，第2章の2種類の開発薬剤を用いて MEMS デバイスであるインクジェットプリンタヘッドの基本構造において電極材料である金 (Au) や白金 (Pt) をアルミニウム合金 (AlCu, 0.5%Cu 含有) に置き換えて作製した。シリコンエッチングや絶縁膜をエッチングするには一般的にはフォトリソグラフィ技術を用いてレジストマスクを作製する，2種類の開発・特殊薬剤を用いることでアルミニウム (Al)・アルミニウム合金をマスクとしてウエットエッチングが可能となり，MEMS デバイスであるインクジェットヘッドのデバイス基本構造体を作製することに成功した。

第4章では，アルミニウム金属と酸化物を中心とした材料の化学処理法を提案するため



に、それらの表面を厳密に分析するために理想的な酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 単結晶の表面を清浄化することに成功し、それらの清浄表面からの X 線光電子分光法 (XPS) スペクトルが得られた。これらの実験結果から、以下のことが明らかになった。

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶のアニールしたままの (as-annealed) 表面, 単原子  $\text{Ar}^+$  でエッチングされた ( $\text{Ar}^+$ -etched) 表面や 500 個の  $\text{Ar}^+$ -GCIB(クラスタイオンビーム) でエッチングされた ( $\text{Ar}^+(500)$ -GCIB-etched) 表面からの XPS スペクトルが得られた。これらの結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶の清浄表面からの Al-2p と O-1s コアレベルの XPS スペクトルが得られた。これは世界ではじめての結果であり、 $\text{Ar}^+$  エッチングでさえ酸素欠損欠陥 (酸素空孔) を表面に形成していることが予想される。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶のアニールしたままの表面では水酸基による酸素還元状態が形成され、酸化物単結晶表面でさえ Al 金属が存在することが明らかになった。

(3) 清浄表面を得ることが容易ではないのは、表面の不純物除去と選択スパッタの抑制を満足する必要があったからである。本研究では、酸化物の清浄表面を得るために  $\text{Ar}^+(500)$ -GCIB を用いてエッチングを行った。これにより、一般に使用されている  $\text{Ar}^+$  エッチングよりも、より清浄な表面を得ることに成功し、標準となる Al と O の XPS スペクトルを得ることができた。今後、実践的に使用されている化学エッチング処理がどのような酸化状態にあるかを厳密に分析することによってデバイスの高性能化に寄与できる化学処理法を開発することができる。

以上の結果から、本研究において開発した特殊機能を有するシリコンと絶縁膜エッチング薬剤の特性が明らかになった。これにより、アルミニウム (Al)・アルミニウム合金は電極材料として今まで採用されなかった分野や既存の MEMS をはじめとする電気・電子デバイスの特種工程への利用が期待される。

# 謝辞

本研究は，鳥取大学大学院工学研究科博士課程において，主指導教官の鳥取大学大学院工学研究科情報エレクトロニクス専攻，市野邦男教授のご指導の下に行われたものであります。ご指導ご鞭撻を賜りました市野邦男教授に心から感謝し厚く御礼申し上げます。

また，本研究に当たり，ご指導を賜りました鳥取大学大学院工学研究科情報エレクトロニクス専攻，岸田悟・教授，李相錫教授に深く感謝いたします。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。本研究は，平成 24 年 10 月に課題名として「シリコン異方性及び絶縁膜エッチング剤の開発と半導体デバイスへの応用」で始まりました。しかしながら途中から，上手くいかず暗礁に何度も何度も乗り上げました。日本海の荒波の様でした。このような状況の中，指導していただいている両人の「強力」な強引ともいえるご指導の基，方向性を新たに据え研究の活動を進めることとしました事実上の方針変更でしたので大きな決断が必要でした。しかしながら，そんな不安を一寸も感じさせない指導両人の対応や温かさでした。真にありがとうございました。初期段階の MEMS の薬剤開発から始まった電気・電子デバイスの製作分野では，市野邦男教授，後半の電気・電子デバイスの電極材料に有用である Al や Al 合金をはじめとする金属全般の表面分析について，岸田悟教授に本研究の指導を頂きました。さらに前半戦と後半戦の架け橋をわたして頂き，架け橋の先におりました李相錫教授と市野邦男教授へと繋げて頂きました，真に感謝いたします，さらに有益なアドバイスだけでなく，メンタル面であります感情や実行動表現として「笑うこと」，「雑談」と「走」ことの大切さを教えて頂きました。それらの「教え」を心に留めることで無邪気になり，数十年前の学生のように若返り研究活動することができました，深く感謝いたします。文中に「強力」という言葉は使わせていただきました，鳥取県の大谷酒造株式会社様の日本酒です。岸田悟教授と鳥取県にお世話になりました。学内事務・業務関係について，工学部大学院系の金澤真紀様，TEDREC の河村和代様，中尾ひとみ様に大変お世話になりました。御礼申し上げます。TEDREC の洋服・制服を着ている姿で業務を邁進している姿は，一生忘れられません。実は私も着衣したことがあります。

一方、TEDREC 主催のディスプレイ検討会において、ウエットエッチングと微細加工についての講演会を本研究期間中に 2 回、鳥取大学内にて講演させていただきました。鳥取県内の大手企業であります液晶デバイスに従事しているシャープ米子様、ジャパンディスプレイ (JDI) 鳥取工場様、最先端の水晶デバイス製作メーカーであります (株) 大真空、鳥取工場様、素材メーカーであります尾池産業様、もちろん鳥取大学ならびに鳥取大学大学院の学生や関係者と接し議論する貴重な場・機会をたくさん、与えていただき、あらためて岸田悟教授に深く感謝いたします。現在でも、様々な場面で技術的な議論ができる環境が整いました、さらなる日本の中国地方である鳥取県の電気・電子デバイス業界や付随する産業業、それらに繋がっている商業全般の発展に貢献できると考えております。

最後になりましたが、5 年と半年の長くにわたり企業人と学生の両立を陰ながら、全力で支えていただきました妻・和美，長男・美裕，長女・朋香に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 佐藤政次, センサ・マイクロマシン工学, 株式会社オーム社,(2005) pp.005-010.
- [2] <http://www.sumcosi.com/products/about.html>(2017/10/25 アクセス)
- [3] Status of the MEMS industry, Yole developpement, May 2015, <http://electroiq.com/wp-content/uploads/2015/05/mems-market-forecast.jpg>, 2016/10/10 アクセス)
- [4] K. Hiroyuki, N. Kazuhiro, K. Kazumi : インクジェットプリンタの最新技術, 日本 AEM 学会誌, vol.11, No.1 (2003).
- [5] M. Murata, M. Kataoka, R. Nayve, A. Fukaugawa, Y. Ueda, T. Mihara, M. Fujii, and T. Iwamori : IEICE Trans. Electron., Vol.E84-C, pp.1792 (2001).
- [6] 田湖次広 : 塗布型透明導電膜の材料開発と成膜・パターン形成技術, 銀ナノワイヤーフィルムのエッチング技術, サイエンス&テクノロジー株式会社, (2015) pp.162-176.
- [7] 田湖次広 : 精密加工と微細構造の形成技術, LED の光取り出し効率向上に向けた半導体膜の粗面化技術, 株式会社 技術情報協会, (2013) pp.301-307.
- [8] 田湖次広 : 気泡ボイドの発生メカニズムと未然防止・除去技術, ウエットエッチング工程での気泡対策, 株式会社 技術情報協会, (2014) pp.359-363.
- [9] 田湖次広 : JETI4 月号, LED 用エッチング剤・技術 (Al, Al 合金エッチング剤), 株式会社ジェティ, (2014) pp.109-111.
- [10] 田湖次広 : JETI4 月号, LED 用エッチング剤・技術, 株式会社ジェティ, (2012) pp.108-111
- [11] 田湖次広 : 大面積, 狭額縁化に向けたタッチパネル部材の開発と張り合わせ技術, 微細パターンニング技術, 低抵抗な透明電極, 薄型軽量ガラス, 講演会テキスト, 株式会社 技術情報協会, (2015)
- [12] 田湖次広 : 微細加工と小型部品の形成のためのウエットエッチング技術・応用, 鳥

- 取県戦略産業雇用創造プロジェクト共催公開講座資料, (2014).
- [13] 田湖次広：ウエットエッチングの基礎，トリケップス株式会社，講演会テキスト，(2013).
- [14] 田湖次広：ウエットエッチングの基礎と応用，電子ジャーナル株式会社，講演会テキスト，(2014).
- [15] 田湖次広：ウエットエッチングの仕上がり高精度化，エッチング液，評価，講演会テキスト，株式会社 技術情報協会，(2017)
- [16] 田湖次広：銀ナノワイヤーフィルムのエッチング加工，講演会テキスト，株式会社 技術情報協会，(2014).
- [17] 田湖次広：MEMS デバイスにおけるウエットエッチング最適化とアンダーカット対策，講演会テキスト，株式会社 技術情報協会，(2015).
- [18] 世利修美，「金属材料の腐食と防食の基礎」，成山堂書店，2006, pp.1-4.
- [19] 藤井哲雄，「基礎からわかる金属腐食」，日刊工業新聞社，2011, pp.1-9.
- [20] K. Sangwal, "Chemical etching: principles and applications", *Electrochemistry of semiconductors and electronics processes and devices*, ed. by J. McHardy and F. Ludwig, Noyes Publications, 1992, pp.53-126.
- [21] 田中浩，金尾寛人，表面技術 第 68 巻 第 7 号 (2017), pp.379-386.
- [22] 麻蒔立男，超微細加工の基礎，日刊工業新聞社，(1993), pp61-66
- [23] 神山ら編集，薄膜ハンドブック，オーム社，1 編 5 章，(1983),pp.292
- [24] 電気通信学会，LSI ハンドブック，オーム社，4 編 2 章，(1984),pp.263
- [25] 新谷滋記，界面活性剤，工業調査会 (2003),pp24-55.
- [26] Gunter Petzow, 組織学と金属エッチングマニュアル (1997), pp.47-62.
- [27] 杉本克久，金属腐食工学，内田老鶴圃，(2009), pp.001-019.
- [28] 大谷南海男，金属の塑性と腐食，産業図書，(1972), p.77.
- [29] 下平三郎，腐食・防食の材料科学，アグネ技術センター，(1995), p.45.
- [30] 田湖次広，市野邦男，木村真弓，松井篤史：“Al ダメージレス絶縁膜エッチング剤の開発”，第 60 回応用物理学会春季学術講演会，神奈川工科大学，平成 25 年 3 月 27 日，講演番号 27p-PE4-8，予稿 87 頁.
- [31] 小林 春洋 著，“スパッタ薄膜”日刊工業新聞社，(1993)
- [32] 朝蒔 立男 著，“薄膜製作の基礎”，(1986)
- [33] 田湖次広，市野邦男，木村真弓，勇 謙司：“Al ダメージレス，シリコン異方性エッチング剤の開発”，第 74 回応用物理学会秋季学術講演会，同志社大学，平成 25 年 9 月 19 日，講演番号 19a-P5-14，予稿 80 頁.

- [34] W. kern and D. A. Puotinen: RCA Review,31,187 (1970)
- [35] <http://livedoor.blogimg.jp/mxt336/imgs/8/3/83bcfe7b.jpg>, 2017/10/21 アクセス
- [36] A.Hanada, K.Kinoshita, S.Kishida, Resistive switching by migration of hydrogen ions, Appl. Phys. Lett., 101(2012)043507-1-043507-4.
- [37] K.Kinoshita, H.Tanaka, M.Yoshihara, S.Kishida, Insight into Distribution and Switching of ReRAM Filaments Based on Analysis of Variations in Memory Characteristics, J. Appl. Phys., 112(2012)044503-1-044503-4.
- [38] H.Tanaka, K.Kinoshita, M.Yoshihara, S.Kishida, Correlation between filament distribution and resistive switching properties in resistive random access memory consisting of binary transition-metal oxides, AIP Advances, 2(2-12)022141-1-022141-6.
- [39] A.Harada, H.Yamaoka, R.Ogata, K.Watanabe, K.Kinoshita, S.Kishida, T.Nokami, T.Itoh, Enhanced Stability of the HfO<sub>2</sub> Electrolyte and Reduced Working Voltage of a CB-RAM by an Ionic Liquid, J. Materials Chemistry C, 3(2015)6966-6969.
- [40] L.Y. Sheng, F. Yang, T.F. Xi, C. Lai, H.Q. Ye, Influence of heat treatment on interface of Cu/Al bimetal composite fabricated by cold rolling, Composites Part B: Engineering, 42, Issue 6, September 2011, Pages 1468-1473.
- [41] The Surface Science Society of Japan, "X-ray Photoelectron Spectroscopy", Maruzen, Tokyo (1988).
- [42] 東レ・リサーチセンター, "XPS(X線光電子分光法) スペクトル化学状態, 化学シフト ケミカルシフト".
- [43] Y.Irie, Y.Maruo, N.Kataoka, H.Tanaka, K.Kinoshita and S.Kishida, AFM and XPS study from surfaces of Native oxide/Al metal, (to be submitted into Procedia Engineering), 2017.

# 研究業績

- 学術論文

- (1) T.Tago, N.Kataoka, H.Tanaka, K.Ichino, K.Kinoshita, S.Kishida, "XPS study from a clean surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals", Procedia Engineering (in press)

- 学術講演

- (1) T.Tago, H.Tanaka, N.Kataoka, S.Kishida, and K.Ichino, "Chemical State Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal by X-ray photoelectron spectroscopy", IVC-20 (International Vacuum Conference), ASS-P1, Busan, Korea, 2016.
- (2) T.Tago, T.Anai, N.Kataoka, N.Tanaka, K.Ichino, S.Kishida, and K.Ichino, "XPS study from a clean surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals", ICMAT2017, 18-23 June, Singapore, Symposium X.

- 国内会議

- (1) 田湖次広, 市野邦男, 木村真弓, 松井篤史: "Al ダメージレス絶縁膜エッチング剤の開発", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 平成 25 年 3 月 27 日, 講演番号 27p-PE4-8, 予稿 87 頁.
- (2) 田湖次広, 市野邦男, 木村真弓, 勇謙司: "Al ダメージレス, シリコン異方性エッチング剤の開発", 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学, 平成 25 年 9 月 19 日, 講演番号 19a-P5-14, 予稿 80 頁.

- 技術雑誌

- (1) 田湖次広, "気泡ボイドの発生メカニズムと未然防止・除去技術"((株)技術情報協会), ウエットエッチング工程の気泡対策, pp.359~363,(2014)
- (2) 田湖次広, "LED 用エッチング剤・技術 (Al, Al 合金エッチング剤)" JETI (株式会社ジェティ), pp.109~111,(2014)



- 技術講演会

- (1) 田湖次広，第9回研磨装置の知能と微細加工・表面仕上げへの挑戦，公益財団法人砥粒加工学会，講演会，ウエットエッチングの基礎・応用，(2017)
- (2) 田湖次広：大面積，狭額縁化に向けたタッチパネル部材の開発と張り合わせ技術，微細パターンニング技術，講演会，低抵抗な透明電極，薄型軽量ガラス，株式会社 技術情報協会，(2015)
- (3) 田湖次広：微細加工と小型部品の形成のためのウエットエッチング技術・応用，鳥取県戦略産業雇用創造プロジェクト共催公開講座，講演会 (2014)
- (4) 田湖次広：ウエットエッチングの基礎，トリケップス株式会社，講演会，(2013)
- (5) 田湖次広：ウエットエッチングの基礎と応用，電子ジャーナル株式会社，講演，(2014)
- (6) 田湖次広：ウエットエッチングの仕上がり高精度化，エッチング液，評価，講演会株式会社 技術情報協会，(2017)
- (7) 田湖次広：銀ナノワイヤーフィルムのエッチング加工，講演会，株式会社 技術情報協会，(2014)
- (8) 田湖次広：MEMS デバイスにおけるウエットエッチングウエットエッチング最適化とアンダーカット対策，講演会，株式会社 技術情報協会，(2015)
- (9) 田湖次広：公益社団法人砥粒加工学会，研磨と基礎科学とイノベーション化専門委員会，第9回研究会，研磨装置の知能化と微細研磨・表面仕上げへの挑戦，講演，(2017)