ナノスケール機械加工とアルカリエッチングを併用した 単結晶シリコン表面のマイクロファブリケーション*

陳 利 益** 森 田 昇*** 芦 田 極+

Micro-Fabrication of Single Crystal Silicon by Using Combination Technique of
Nano-scale Machining and Alkaline Etching

Liyi CHEN, Noboru MORITA and Kiwamu ASHIDA

The research that micro-machining of the square on the surface (100) of single crystal silicon by the machining cantilever installed in friction force microscope is presented in this paper. It was found that the machined area is changed into striking convex after the work piece is etched by KOH solution. The relation that the height of the convex depends on the machining conditions especially on the concentration of KOH solution is understood. In order to understand the contrary etching results, the structure of machined surface was analyzed by TEM(transmitting electronic microscope) and Laser Raman Method, The result that thick oxidation and beneath deterioration existed in the surface was showed. Moreover, the efficiency of ultrasonic cleaning combined with etching to improve the roughness and removing of the remained is confirmed. And the method of maskless formation of micro-structure as the application of the experimental results is proposed.

Key words: Friction Force Microscope, Single Crystal Silicon, KOH Etching, Ultrasonic Cleaning, Micro-structure

1. 結 言

摩擦顕微鏡(FFM)機構によるナノスケール機械加工(以下、FFM加工と呼ぶ)とアルカリエッチングを組み合わせることで、単結晶シリコン表面にマスクレスで直接的に微細構造を形成する手法について検討している。既報¹⁾において、単結晶シリコン(100)面に正方状のFFM加工を行った後の試料をKOH水溶液でエッチング処理した結果、加工部に強いマスク作用が発現し、凸状構造が残留形成されることを見出した。このマスク作用が加工条件、とくにKOH水溶液濃度に強く依存することを示した。すなわち、図1¹⁾に示すように、FFM加工領域を濃度約20wt%以下のKOH水溶液でエッチングすると加工領域が選択的に凸状になり(マスクング効果)、20wt%以上では逆に凹状になること(エッチング促進効果)を明らかにした。

本報では、まず、FFM加工領域の二つの相反する化学的效果のメカニズムを解明するため、FFM加工表面層を透過型電子顕微鏡(TEM)、顕微レーザーラマン分光法、オージェ電子分光法などの各種表面分析法により構造分析した。次に、異なるアルカリ水溶液でのエッチング実験を行い、FFM加工領域のマスクング効果の有無を確認した。さらに、エッチング処理後の表面あらさとエッチングむらを改善するため、超音波付加によるエッチング処理とエッチングプロセスの最適化を行い、その有効性を示した。最後に、それらの知見を利用して、各種マイクロストラクチャーの形成を試みた。

2. FFM加工部表面の構造分析

* 原稿受付 平成13年2月28日

** 学生会員 千葉大学大学院(千葉市稲毛区弥生1-1-3)

*** 正会員 千葉大学工学部

+ 正会員 産業技術総合研究所機械技術研究所
(つくば市並木1-2)

Fig.1 KOH concentration dependence on structure height

FFM加工後の試料を濃度の異なるKOH水溶液でエッチングすることで、マスクング効果またはエッチング促進効果が生じる。このことは、FFM加工領域の表層に結晶性が乱れたり、大気中の酸素と結合することで化学的性質の変化した層が存在することを示唆している。そこで、この2つの相反する化学的效果のメカニズムを解明するため、FFM加工表面層の構造分析を行った。

図2(a), (b), (c)は、図1中の(a)で示すFFM加工直後の試料の断面TEM像である。加工方向は紙面垂直方向(〈110〉方向)であり、加工部には周期的な送りマークが観察される。FFM加工部の最表面層には厚さ約10nmの結晶性の低い層(図中Aの部分)が形成され、その下に厚さ約50nmの転移生成層(図中Bの部分)が存在することがわかった。同図(d), (e), (f)は、図1中の(b)で示す凸状構造試料の断面TEM像である。FFM加工領域の周囲でエッチングが進み、段差が生じていることがわかる。エッチング処理後もFFM加工部の微構造はほとんど変化していない。このことは、FFM加工部の表面微構造が

Fig.2 TEM images of FFM machining surface and KOH etching surface

Fig.3 Result of RBS analysis of FFM machining surface

KOH水溶液に対して強い耐食性(マスキング効果)をもっていることを示している。

FFM加工前後の試料表面層の結晶性を評価するため、ラザフォード後方散乱分光法(RBS)による深さ方向のチャネリング分析を行った。図3(a), (b)は、それぞれ単結晶シリコン(100)面(ポリシング面)及びそのFFM加工領域についてチャネリング分析を行った結果である。横軸は後方散乱イオンのエネルギーを表し、およそ570keVが試料表面からの散乱イオンのエネルギーであり、それより低エネルギー側が試料内部からの散乱イオンを示す。また、縦軸は後方散乱イオンのカウント数(強度)を表し、数値が大きい程、後方散乱イオンが多く、結晶性が低い(乱れている)ことを示している。同図(a)のプロットで示すように、(100)面の主結晶軸と平行に

Fig.4 Result of auger electron analysis of FFM machining surface

イオンビームを入射した場合(アラインド方向)には、そうではない場合(図中の実線:ランダム方向)と比較して後方散乱は起こりにくく、結晶軸に沿って入射イオンが深くまで進入する(チャネリング効果)。一方、FFM加工部のアラインド方向に入射した場合(同図(b)プロット)には、同図(a)のアラインド方向よりも後方散乱イオン数が大きくなっており、FFM加工部の結晶性がランダム方向に近い、すなわちアモルファスに近い状態になっていることを示唆している。

図4(a), (b)は、それぞれポリシング面及びFFM加工部の

Fig.5 Etching rate of silicon dioxide for various KOH concentrations

Fig.6 Mechanism model of etching process

Fig.7 Schematic diagram of experimental method

酸素とシリコンに関するオージェ電子分光分析結果(デプスプロファイル)である。ポリシング面では深さ数nm程度の自然酸化層が形成されている。一方、FFM加工面には、深さ10nm程度まで酸素濃度が高い層が存在しており、FFM加工部の最表面層は非晶質化とともに酸化していると解釈できる。

さらに、顕微レーザーラマン分光分析の結果からも、FFM加工部はポリシング面と比べて結晶性が低くなっていることと、約10MPaの圧縮応力が残留生成していること、それらの傾向はエッチング処理後も変化しないことなどがわかった。これらの分析結果は断面TEM像の観察結果を裏打ちしている。

3. FFM加工部の化学的効果の検討

前項での分析の結果、FFM加工領域には表面から厚さ約10nmの結晶性の低い酸化層が存在し、その下に厚さ約50nmの転移生成層があることがわかった。濃度の異なるKOH水溶

Table 1 Nano-scale machining condition

Workpiece	Single crystal silicon(100)
Cutting edge	Diamond grain
Machining area μm^2	15 × 15
Machining normal load μN	790
Machining velocity $\mu\text{m/s}$	120
Machining feed rate $\mu\text{m/path}$	0.059
Measurement area μm^2	30 × 30

Table 2 Alkaline etching condition

Solution temperature	23°C
Alkaline concentration	10wt%
Variation of alkaline solution	KOH, CsOH, RbOH
Etching time	10 ~ 150min
IPA*	including(saturated state)

* IPA: iso-propyl alcohol

液によるFFM加工領域のマスキング作用とエッチング促進作用はこの二つの加工変質層に起因していると推測される。図5は、シリコン熱酸化膜(SiO₂膜)のエッチレート(nm/h)のKOH水溶液濃度依存性²⁾である(液温30°C)。参考のため、単結晶シリコン(100)面のエッチレート(μm/h)も併記した。化学量論的に完全なSiO₂熱酸化膜のエッチレートは、KOH水溶液濃度に比例して大きく変化するが、単結晶シリコン(100)面のそれはほぼ一定である。また、SiO₂のエッチレートはSiのそののほぼ1/1000以下である。

このことを考慮すると、図6に示すような加工モデルが推定できる。すなわち、濃度20wt%以下でのKOH水溶液によるFFM加工領域のマスキング効果は、結晶性の低い酸化層(図2のA層)によって発現するものと考えられる。一方、濃度20wt%以上でのエッチング促進作用は、A層の急激な侵食の後に、続く転移生成層(図2のB層)がより強くエッチングをうけた結果と考える。なお、結晶性の低い酸化層は、ダイヤモンド探針によるシリコン表面への機械的作用が雰囲気中の酸素との化学作用を誘起・促進して生じたものと推定される³⁾⁴⁾。これらの加工モデルを検証するため、今後超高真空FFMを用いた加工実験を行い、結晶性の低い酸化層とマスキング効果との関連について検討を進めていく。

4. 各種アルカリ水溶液でのエッチング実験

前述のように、FFM加工後の試料を濃度5~15wt%(温度23°C)のKOH水溶液でエッチング処理すると、加工領域は強いマスク作用を示し凸状構造が残留形成された。また、この条件ではエッチングの結晶異方性はほとんど認められなかった⁵⁾。そこで、この現象が他種のアルカリ水溶液でも発現するかを確認するため、異なるアルカリ水溶液でのエッチング実験を行った。

図7は、実験方法の概略図である。まず、フッ酸処理して自然酸化膜を除去した単結晶シリコンのポリシング面((100)面, Ra0.2nm)をFFM加工法により正方状の凹み形成を行う。次に、加工後の試料を異なるアルカリ水溶液でエッチング処理する。アルカリ試薬にはKOH, CsOH, RbOHを用いた。表1および表2は、それぞれ加工条件とエッチング条件である。エッチング処理10分間後、十分洗浄した試料表面

Fig.8 Convex structure height dependence on etching time in various alkaline solution

(a) AFM image after FFM machining (b) AFM image after KOH etching

(c) AFM image after CsOH etching (d) AFM image after RbOH etching

Fig.9 AFM images of machining area

の変化を観察用カンチレバーでAFM観察した。

図8は、各種アルカリ水溶液中でのエッチング時間と凸状構造の高さの関係である。エッチング時間の増加に伴い凸状構造の高さが増大するが、その割合はアルカリ種により異なる。KOH水溶液の場合、エッチング開始直後から、加工部に凸状構造が残留形成された。その高さは時間にほぼ比例しており、実験条件の範囲内で最大で約550nmとなった。これに対して、CsOH、RbOHでは60分経過しても加工部及びその周囲にほとんど変化がなく、それ以後に凸状構造が残留形成されることがわかった。

図9は、各種エッチング後の試料表面のAFM観察像である。同図(a)は、表1の条件でFFM加工直後の試料表面のAFM観察像である。深さ約34nmの凹みが形成されている。同図(b)は、KOH水溶液でエッチング処理20分後の加工部のAFM観察像である。高さ約200nmの凸状構造が形成されている。同図(c)は、CsOH水溶液でエッチング処理90分後の加工部のAFM観察像である。高さ約390nmの凸状構造が形成されたが、加工部以外の表面あらさは大きい。同図(d)は、RbOH水溶液でエッチング処理150分後のAFM観察像である。高さ約225nmの凸状構造が残留形成され、加工部表面の形状が不均一となることわかった。

以上の実験結果から、KOH水溶液は、エッチレートとエッチング面の表面あらさの点で他のアルカリ水溶液より優れていることがわかった。また、いずれのアルカリ水溶液中での

(a) Normal etching (b) Etching with supersonic wave

Fig.10 Change of etching characteristic by supersonic wave addition

(a) Square structure (b) Cross structure

Fig.11 AFM images after etching by supersonic wave addition

エッチングでもFFM加工領域にはマスク作用が発現することが確認された。そして、このマスク作用はどのアルカリ水溶液に対しても長時間持続しており、FFM加工部に十分な耐食性をもつ層が生成していることが検証された。

5. マイクロストラクチャーへの応用

5.1 超音波付加によるエッチング処理

より実用的なマイクロストラクチャーを形成するため、表面あらさとエッチングむらの改善を目的として、超音波付加によるエッチング処理の有効性について検討した。

通常のエッチング処理では、図10(a)に示すようにエッチング後の表面にエッチングむらが生じる。また、エッチング前のポリシング面の表面あらさRaは約0.2nmであるのに対し、エッチング後のそれは約14nmであった。エッチング液の供給と反応生成物の排出が試料表面で十分に行われなためと考える。そこで、超音波付加によるエッチング処理(10分)を行った結果、同図(b)に示すようにエッチングむらが消え、同時にRaも約6nmまで改善した。

図11は、超音波付加によるエッチング(20分)後の加工部のAFM観察像である。非常に平坦な微細構造が形成された。とくに同図(a)の正方状構造の凸部表面のあらさRaは約0.9nmに達した(FFM加工直後の加工部のRaは8nm)。表面のエッチングむらとあらさの改善に超音波付加が有効であることがわかった。

さらに、超音波付加によるエッチレートへの影響を検討した。図12と図13は、エッチング処理時間と図11(a)の凸部高さ、エッチレート、表面あらさの関係である。超音波付加によりエッチレートと表面あらさは向上するが、エッチング時間とともにその大きさは変化することがわかった。

5.2 マイクロストラクチャーの形成例

図14と図15は、マイクロストラクチャーの形成例である。図14は、垂直荷重1316 μ Nで〈110〉方向に長さ500nm～10 μ mでスクラッチ後、超音波付加によりエッチング処理(10分間)した加工部のAFM観察像である。高さ約80nm、幅

Fig.12 Change in convex structure height and etching rate by supersonic wave addition

Fig.13 Change in surface roughness by presence of supersonic wave addition

約350nmのツリー状微細パターンが形成された。図15は、同じ条件で放射状にスクラッチ後エッチング処理した加工部のAFM観察像である。高さ約130nm、幅約500nmの放射状微細パターンが形成された。

FFM加工時の垂直荷重とチップ先端形状を最適化することで、さらに高精細な3次元微細構造の形成が可能と考える。

6. 結 言

FFM機構で極微細加工した単結晶シリコンを低濃度のKOH水溶液でエッチングすると、加工部にマスキング効果が生じ、加工部が凸状に残留形成された。一方、高濃度のKOH水溶液でエッチングすると、加工部にエッチング促進作用が生じ、凹状に加工された。このメカニズムを解明するため、各種アルカリ水溶液によるエッチング実験とFFM加工表面層の構造分析を行った。また、実用的な微細構造を形成するため、超音波付加によるエッチング処理を試みた。本研究により得られた結論を以下に示す。

1) FFM加工した単結晶シリコン(100)面を各種アルカリ(KOH, CsOH, RbOH)水溶液中でエッチングした結果、エッチレートと表面あらさに差異が生じるものの、FFM加工領域は強いマスク作用を示し、凸状に残留する。

2) 透過型電子顕微鏡などによるFFM加工表面層の構造分析を行った結果、加工表面層は2層構造になっており、最表面に厚さ約10nmの結晶性が低い酸化層が形成され、その下に厚さ約50nmの転移生成層があることを確認した。

Fig.14 Tree pattern

Fig.15 Radiate pattern

3) FFM加工領域のマスキング効果は、KOH水溶液に耐食性のある最表面の結晶性の低い酸化層に依存し、ポリシング面とのエッチレートの違いに起因して生じる。一方、エッチング促進作用は内部のKOHに対して弱い層、すなわち、転移生成層に起因して生じる。

4) 超音波付加によりエッチング処理することで、エッチング処理後の表面あらさとエッチングむらが改善され、非常に平坦で高精細な3次元微細構造の形成が可能である。

今後は、加工メカニズムの実験的検証とともに、実用化に向けたマイクロストラクチャーの3次元化、高精細化について検討を行う予定である。

最後に、本研究の遂行にご協力いただいた都立高専の平井聖児先生に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 陳, 森田, 芦田: 摩擦顕微鏡機構による極微細加工とアルカリエッチングを併用した単結晶シリコンへのマスキングパターン形成, 精密工学会誌, 66, 11(2000) 1807.
- 2) H.Seidel, L.Csepregi, A.Heuberger, and H. Baumgartel: J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 11 (1990) 3612.
- 3) 三宅, 金: 原子間力顕微鏡(AFM)によるシリコンのマイクロ隆起加工, 精密工学会誌, 65, 12(1999) 1788.
- 4) J. A. Dagata et al., Appl. Phys. Lett., 56, 2001(1990)
- 5) 陳, 森田, 芦田, 平井: 摩擦顕微鏡機構を利用した極微細加工に関する研究(第8報), 2000年度精密工学会秋季大会学術講演論文集, (2000) 271.