球状単結晶シリコンの異方性エッチング によるマイクロ形状創成*

平井聖児** 鈴木庸介*** 森田昇+ 芦田極++

Micro Structure Fabrication in Ball Semiconductor by Anisotropic Etching

Seiji HIRAI, Yohsuke SUZUKI, Noboru MORITA and Kiwamu ASHIDA

It is known that a high performance micro system for the medical treatment, biotechnology, and nanotechnology etc, become a system where the electric circuit and the sensor are integrated on flat surface and spherical surface etc. In the future, anisotropic etching for spherical single-crystal silicon can be a key technique in order to develop a higher performance micro system. This paper has investigated the result of microstructure fabrication in spherical single-crystal silicon by anisotropic etching, and proposed a selection indicator in the line direction of mask pattern (crystal orientation), which is corresponded to users.

Key words : Ball semiconductor, anisotropic etching, spherical single-crystal silicon, chemical machining, micro machining, KOH solution

1. 緒 言

医療、バイオテクノロジーおよびナノテクノロジーなど分野では、リアルタイムで三次元方向にセンシングなどが可能なマイクロセンサーが望ましく、これらシステムを構成するマイクロ部品の材料の一つとして、単結晶シリコンウェハ基板（半導体ICなどの基板材料）¹⁾がよく用いられている。しかしながら、より高精度、高機能、複雑かつ三次元形状化などを指向したマイクロセンサーなどの開発では、ウェハ（平面を基本とした）でのマイクロ形状創成だけではなく、立体（球体など）でのマイクロ形状創成が必要となると言われている²⁾。そこでシリコンウェハに比べ、生産コストが少なく済む、同じ空間であるならば表面積が大きくできるなどの利点から、球状単結晶シリコンがマイクロ部品の材料として注目されつつあり、すでに球状である特徴を利用した三次元加速度センサーなど²⁾が開発されている。

一方、ウェハ上で形成されるマイクロセンサーなどの開発では、エッチングメカニズムやエッチングプロセスなどをモデル化した異方性エッチングシミュレータなど^{3), 4)}による設計支援がなされており、設計、製作時間の削減などができる利点がある。球状単結晶シリコンの異方性エッチングシミュレータを想定すると、予め仕上がり形状の規則性を把握し、エッチングプロセスをモデル化することが有効と考えられる。本研究では、このような観点から、球状単結晶シリコンの異方性エッチングにおける仕上がり形状の規則性を見出すために、直線マスクパターンで形成される仕上がり形状を調べる実験を行い、さらにこれらの実験結果から、マイクロエッチング形状創成における結晶

Fig.1 Prediction of finished profiles for silicon wafer and spherical single-crystal silicon

方位の選定指針の提案を行っている。

2. 仕上がり形状の規則性に関する異方性エッチング実験

シリコンウェハの異方性エッチングにおいては、エッチャント、ウェハ面方位、直線マスクパターン方向などが一定であればエッチング形状は決まることがわかっている^{5), 6), 7)}。しかしながら、図1に示すように球状シリコンでは、マスクパターンが設けられた球面上の面方位（シリコンウェハにおけるウェハ面方位に相当）があらゆる結晶面で構成されるためエッチング後の仕上がり形状の予測は困難である。そこで本研究では、種々の方向に設けた直線マスクパターンを施した球状単結晶シリコンを用いて異方性エッチング実験を行った。

2.1 実験装置及び実験方法

本実験では、図2のようなマスクパターンをつけた半球状単結晶シリコン（直径24mm）を用いて異方性エッチング実験を行った。種々の角度で直線のマスクパターンを放射線状に設けている。半球状単結晶シリコンの頂点は<100>方向で

* 原稿受付 平成14年11月13日
** 正会員 ものつくり大学(行田市前谷333番地)
*** 学生会員 千葉大学大学院(千葉市稲毛区弥生町1-33)
+ 正会員 富山大学工学部(富山市五福3910)
++ 正会員 産業技術総合研究所(つくば市並木1-2)

Fig.2 Hemispherical single-crystal silicon

Fig.3 Experimental setup

Table.1 Experimental conditions

Etchant	Etching solution	KOH solution
	Solution volume	1500ml
	Solution concentration	KOH 35wt%
	Solution temperature	70°C
Silicon	Manuf. method	CZ
	Type	P type (Boron doped)
	Resistance(Ω cm)	6 ~ 12
	Mask thickness	0.6 μm
	Mask pattern width	300 μm
Etched time		110min (24mm hemisphere) 8min (1mm sphere)

ある。図3はエッチング実験装置⁴⁾である。実験方法としては、まず球状単結晶シリコンを約10分間の流水洗浄後アセトンによる10分間の超音波洗浄を行った。そしてフッ酸(10wt%)を用いて自然酸化膜を除去し、そして超純水による超音波洗浄後、異方性エッチング実験を行った。表1に実験条件を示す。エッチング終了後、超純水による超音波洗浄を行い、完全にエッチングを停止させるためにエチルアルコールを用いて超音波洗浄を行った。最後にフッ酸(10wt%)を用いてマスクを除去し、エッチング後の仕上がり形状をSEM観察した。また、溝底面の粗さはレーザー顕微鏡を用いて測定した。エッチャントには単結晶シリコンにおいて異方性が最も強いとされているKOH水溶液を用いた。濃度などは高能率かつ高精度にエッチングが行える条件を用いた⁸⁾。

一方、予備実験として市販しているシリコン半導体ボール(直径1mm)²⁾とマスクパターンをつけていない半球状単結晶シリコン(直径24mm)のエッチングを行い、底面性状を比較することで、今回用いた半球状単結晶シリコンの等価性を確認した。

Fig.4 Comparison of each etching surfaces

a) SEM photograph of groove

Fig.5 Image of groove after etching

Fig.6 Observing by SEM

2.2 実験結果

2.2.1 直径の異なるシリコン球の比較

図4はマスクパターンをつけていない直径24mmの半球状単結晶シリコンのエッチング面と、直径1mmのシリコン球のエッチング面の比較である。ここでA～Gはエッチング

Fig.7 Relationship between crystal orientation and right sidewall angle

Fig.8 Relationship between crystal orientation and left sidewall angle

Fig.9 Representation of angle of etched sidewall angle by stereo graph

した時に形成される多面体を模式的に示したもので、1mm球上シリコンとの比較する際の測定箇所を示している。各々のエッチング面性状がよく一致していることからエッチングプロセスが同様に進行していることが確認された。

2.2.2 側面角度

異方性エッチングを行うと結晶方向の違いにより側面形状、すなわち側面角度が変化する。所望の形状を作製しようとする時、結晶方向による形状の違いを把握しておくことが望ましい。図5は、エッチング後の半球状単結晶シリコン上で

Fig.10 Side etching rate

Fig.11 Relationship between crystal orientation and side etching rate

形成される溝の側面の代表的なSEM観察像である。半球状単結晶シリコンの観察は図6のように角度 α° だけ傾けることにより行った。この図から、半球状単結晶シリコンでもシリコンウェハと同様に側面形状パターンが現れることがわかり、図中c)のように一面形状で構成される場合と二面形状で構成される場合がある。すべての溝の側面について図で定義される側面角度 θ_2 を求めた。

図7は右側面、図8は左側面における結晶方位と θ_2 との関係である。この場合の右側面とは、半球状単結晶シリコンを上から見て右側の側面のことであり、例えば図5のb)は左側面である。右側面角度は結晶方位の変化に伴い約 90° 周期で増減している。単結晶シリコンはダイヤモンド構造であり、その(100)面は 90° 回転させることで対称となるため、この様に周期的に増減するものと考えられる。右側面角度は、 $\langle 100 \rangle$ ではおよそ 90° であり $\langle 110 \rangle$ に移行するに従い減少していき、 $\langle 110 \rangle$ ではおよそ 45° である。更に $\langle 010 \rangle$ に移行するに従い減少し 20° 以下になるが、 $\langle 010 \rangle$ では $\langle 100 \rangle$ と同様に 90° となる。興味深いのは $\langle 010 \rangle$ で θ_2 が急激に 0° 付近から 90° 付近に移行することである。また $\langle 110 \rangle$ を中心にした対称とはなっていない。左側面角度は右側面角度の傾向と逆であり、 $\langle 010 \rangle$ で 90° 付近から 0° 付近まで移行している。どちらも α の変化に関わらずほぼ一致している。図9は側面角度をステレオグラフ上に表したものである。右側面、左側面どちらも $\langle 110 \rangle$ 晶帯付近を通っていることから、側面の形成には $\langle 110 \rangle$ 晶帯が関与していることがわかる。

2.2.3 サイドエッチングレート

マスクパターンの内側にエッチングが進行してしまうことをアンダーカットといい、寸法精度に影響を与える。そ

Fig. 12 Relationship between crystal orientation and etching rate

 Fig. 13 Relationship between α and etching rate at $\langle 100 \rangle$

して、その進行の速さを表すものとして、サイドエッチングレートは図10のように定義した。左右の側面が同じエッチングレートであるとは限らないので、ここではマスクパターン開口部における両側面のサイドエッチングレートの総和とした。図11はサイドエッチングレートと結晶方位の関係である。サイドエッチングレートは結晶方位の変化にともない、 90° 周期で増減している。 $\langle 110 \rangle$ で最小の値となり、 $\langle 100 \rangle$ で最大値となっている。

2.2.4 深さ方向エッチングレート

結晶方位により深さ方向エッチングレートは大きく変化する。所望の形状を得るために結晶方位などを適切に選択することが必要である。図12は結晶方位と深さ方向エッチングレートの関係である。エッチングレートは $\langle 110 \rangle$ 付近で最大、 $\langle 100 \rangle$ 付近で最小の値をとっており、結晶方位の変化に伴い約 90° 周期で増減している。一般的に $\{110\}$ 面のほうが $\{100\}$ 面比べてエッチングレートが大きい⁷⁾といわれており、この結果はそれを反映している。 $\langle 110 \rangle$ 方向付近において、 α の変化によるエッチングレートの違いは大きくないが、 $\langle 100 \rangle$ 付近において $5 \sim 35 \mu\text{m/h}$ と違いがが大きいとあらわれている。このことを確認するために $\langle 100 \rangle$ 方向のみについて α を $15 \sim 80^\circ$ まで 5° 刻みで変化させ観察を行い、エッチングレートを計測した。そ

Fig. 14 Images of bottom surface

 Fig. 15 Relationship between crystal and bottom surface roughness R_a

 Fig. 16 Relationship between crystal and bottom surface roughness R_y

の結果を図13に示す。 $\alpha = 30^\circ$ 付近で溝深さが最小となり、 $\alpha = 60^\circ$ 付近で最大となっている。

2.2.5 底面性状

エッチング底面における表面性状および表面粗さについて評価した。レーザー顕微鏡(レーザーテック社製)を用いて溝底面性状を調べるとともに、表面粗さを測定した。図14はエッチング後の溝底面のレーザー顕微鏡観察像である。同じ結晶構造をもつ結晶方位の溝はエッチング面性状が一致しており、同じようにエッチングが進行していることがわかる。図15は結晶方位と平均粗さRaの関係である。Raは任意の3ヶ所を計測し、その平均としている。 α に関係なく $\langle 100 \rangle$ 付近で最小の値となり、 $\langle 110 \rangle$ 付近で最大の値をなっていることがわかる。 $\langle 100 \rangle$ ウェハと $\langle 110 \rangle$ ウェハをエッチングした場合、 $\langle 100 \rangle$ ウェハの方が $\langle 110 \rangle$ ウェハよりも粗さが小さいことがわかっており⁸⁾、ウェハの場合の傾向と一致している。図16は結晶方位と最大粗さRyの関係である。RyもRaと同じように α に関係なく $\langle 100 \rangle$ 付近で最小の値となり、 $\langle 110 \rangle$ 付近で最大の値となっている。

3. マイクロ形状創成における結晶方位の選択指針

以上の実験結果を総合することにより、マイクロ形状創成における結晶方位の選択指針を図17のように模式的に表すことができる。ここで、実験結果から側面形状、サイドエッチングレート、溝底面粗さについては α の影響は受けないものとした。

例えば高能率を優先する場合、 $\langle 110 \rangle$ 付近を選択するべきである。 $\langle 110 \rangle$ の場合、底面粗さは大きい側面角度が左右ほぼ同じ(およそ 45°)であり、サイドエッチングレートが小さく、他の結晶方位と比べて深さ方向エッチングレートが大きい。このため、短時間で高アスペクト比の形状を得ることが可能である。また、直角の側面がほしい場合は $\langle 100 \rangle$ 付近を選択するべきである。この付近は $\langle 110 \rangle$ 付近に比べて深さ方向エッチングレートが小さいという欠点があるが、 $\alpha=60^\circ$ 付近ならばある程度エッチングレートが大きい。

以上、所望の仕上がり形状を得るためには、使用する結晶方位を選択することが重要であり、この模式図が役に立つことがわかる。

4. 結 言

本研究は、球状単結晶シリコンを用いてエッチング実験を行い、結晶方位の違いによる仕上がり形状の評価を行い、以下の結論を得た。

- 1) 側面角度は 90° 周期に変化し、 $\langle 100 \rangle$ を境に急激に変化する。左右の側面角度は全く逆の傾向を示す。また、 α による変化は見られない。
- 2) サイドエッチングレートは $\langle 100 \rangle$ において大きく、 $\langle 110 \rangle$ において小さい。
- 3) 深さ方向エッチングレートは 90° 周期に変化し、 $\langle 110 \rangle$ 方向で最大を、 $\langle 110 \rangle$ で最小の値をとる。 $\langle 100 \rangle$ における溝深さは α により大きな違いがある。
- 4) 同じ結晶方向であれば同じような底面性状が現れる。溝底面粗さは $\langle 100 \rangle$ において小さく、 $\langle 110 \rangle$ において大きい。
- 5) 実験結果を総合することで、加工目的に応じた結晶方位の選択の模式図を作製した。これを用いることで所望のマイクロ形状設計製作における利便性を高めることが可能となる。

謝 辞

レーザー顕微鏡を使用させていただいた小川博文氏(産業技術総合研究所)および実験で利用した単結晶シリコン半球を製作していただいた(株)名島光学に対して深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 佐藤一雄: 単結晶Siの異方性エッチング技術, 精密工学会誌, 53, 6(1987)849
- 2) Ball Semiconductor, Technology Conference, 1998
- 3) O. Than, S. Buttgenbach: Simulation of anisotropic chemical etching of crystalline silicon using a cellular automata model, Sensors and Actuators A 45(1994)85-89
- 4) 平井, 古川, 横川: 反応メカニズムに基づいた異方性エッチングプロセスのコンピュータシミュレーション - 凸形および凹形コーナにおける仕上がり形状 -, 精密工学会誌, 60, 5(1994)698
- 5) H. Seidel: Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers, J. Electrochem. Soc., 137, 11, (1990)3612
- 6) J. B. Price: Anisotropic Etching of Silicon with Potassium Hydroxide-Water-Isopropyl Alcohol, ECS Semiconductor Silicon, (1973)339
- 7) D. F. Weirauch: Correlation of the Anisotropic Etching of Single-Crystal Silicon Spheres and wafers, J. Appl. Phys., 46, (1975)1478
- 8) 平井, 古川: 高能率, 高精度異方性エッチング条件の選定指針, 精密工学会誌, 62, 3(1996)428

Fig.17 Feature of shape which depends on crystal orientation