ニッケル/鉄合金のウェットエッチング速度†

幡手泰雄^{††}・古川雄士・小野輝生・吉澤秀和・上村芳三

鹿児島大学工学部 応用化学工学科, 890 鹿児島市郡元 1-21-40

ニッケルを 42 wt% 含むニッケル/鉄合金の塩化鉄 (III) 水溶液によるエッチング速度を各種条件下で測定した。エッチング速度に及ぼす液攪拌速度, エッチング液濃度, 温度, 共存異種金属イオン及びレジスト穴直径の影響を検討した。見かけのエッチング速度は一般的に見られる山型の濃度依存性を示した。速度の活性化エネルギーは, 低濃度側で 12 kJ/mol, 高濃度側で 24~30 kJ/mol であった。エッチング液への各種イオンの添加はエッチング速度の大きな低下を引き起こした。レジスト穴直径が小さくなるにつれてサイドエッチの効果のためエッチング速度が大きくなった。

緒 言

エッチングの一種であるウェットエッチングは, 古くからある技術であるにもかかわらず系統的な研究が少なく, 操作条件の設定は未だに経験と勘に頼っているのが現状と思われる。効率的なウェットエッチング工程管理には, エッチング液循環過程で蓄積するイオン種のエッチング速度に及ぼす影響を明らかにすることが重要である。本研究では, 初期エッチング速度を簡単に測定できるエッチング装置を考案作成し, ウェットエッチングの初期速度に及ぼすイオン種等種々の操作条件の影響を調べた。

1. 実 験

試薬及びテストピース エッチング液は現在最も市場で使われている 44 wt% 塩化鉄 (III) 水溶液を使用した。金属としては 42 アロイ (ニッケルを 42% 含むニッケル/鉄合金) を使用し, 厚さ 150 μm , 一辺 67 mm の正方形のテストピースとした。テストピースの裏面は全体を架橋カゼイン (レジスト) で 7~8 μm に被覆することで保護し, 片方の面に (架橋カゼイン) パターンを施した。すなわち, 片面 (上になる面) が直径 1 mm の円を正方形配置で 100 個のレジストパターンを持つようなテストピースを作成した。但し, ホールサイズの影響を検討するために, 他に 3 mm ϕ ×1 個, 6 mm ϕ ×1 個及び 10 mm ϕ ×1 個の 3 種類のレジストパターンを持つテストピースも作成した。

攪拌槽ウェットエッチング装置 Fig. 1 にエッチング初期速度測定装置の概略を示す。本装置はチタン製攪拌翼を備えた恒温ジャケット付ガラス製平底セパラブルフラスコ (容積 1 l) である。テストピースを上面に貼り付けたプレートを槽内に浸すことでエッチングを開始し, その速度を測定しようとするものである。

操作 まず, 500 ml のエッチング液を槽に入れ, 所定温度に調整した。次に, テストピースを貼りつけた台を槽内に沈め, 攪拌することでエッチングを開始した。所定時間ごとにテストピースを台ごと引き上げ, 即座に水洗した。テストピースを乾燥後秤量し, 減少した重量を測定した。エッチング深さ及びエッチング速度はそれぞれ次式で算出した。

$$D = \frac{\Delta W}{\rho(\pi/4)d^2N} \quad (1)$$

$$R = \Delta D / \Delta t \quad (2)$$

2. 結果と考察

Fig. 2 にエッチング深さの経時変化に関する代表的実験例を示す。テストピース表面上の酸化膜に起因する誘導期が認められるが, それ以後はほぼ直線的にエッチング深さが増加しており, 立ち上がりの傾きが初期エッチング速度になることがわかる。Fig. 3 に, 308~338 K における初期エッチング速度に及ぼす攪拌速度の影響を示す。本図は, 本実験条件下では 500 rpm 以上の攪拌速度では, エッチング速度は攪拌速度に依存しないことを示しており, そのような状態では濃度境界層の厚さは十分に薄いことが考えられる。以後, 攪拌速度 700 rpm とし攪拌速度依存性のない条件で実験を行った。

2.1 エッチング速度に及ぼすエッチング液濃度の影響

Fig. 4 にエッチング速度と塩化鉄 (III) 濃度との関係を示す。工業的に使用されている濃度 (44 wt%, 4 mol/l) の結果は黒丸であらわしている。本図より, 鉄 (III) 濃度が 3 mol/l 付近でエッチング速度が最大値になることがわかる。この現象はウェットエッチングでは一般的なものであり (Hashimoto, 1986), 濃度増加に伴う低濃度側の速度上昇は真反応速度の増加を, また, 濃度増加に伴う高濃度側の速度低下は (粘性増加による) 物質移動速度の低下として解釈されている。エッチング速度は液粘度のみならず, 金属イオン種の濃度にも強く依存しており (Bryce *et al.*, 1995), このような複雑な挙動を示したと考えられる。

2.2 エッチング速度に及ぼす液温の影響

Fig. 5 にエッチング速度のアレニウスプロットを示す。活性化エネルギーは標準濃度の場合 24~30 kJ/mol, また希薄液 (0.09 mol/l) では 12 kJ/mol であった。

2.3 エッチング速度に及ぼす共存イオンの影響

通常, ウェットエッチングではエッチング液は再循環使用され, 各種イオン (鉄 (II), ニッケル (II), クロム (III), マンガン (II), 銅 (I) 及び (II)) が徐々に蓄積されていく。エッチングを効率的に行うためには最適なエッチング時間で工程を制御する必要がある。これら共存イオン種の濃度がエッチング速度に及ぼす影響を知ることは極めて重要である。

Fig. 6 に標準塩化鉄エッチング液に各種イオンを共存させた場合の検討結果を示す。これらの実験において, 酸化還元電位を低下させないように当該の金属塩化物を使用した。本図から, 銅 (II) イオンを除いていずれの金属イオンの場合もその濃度増加はエッ

† 1997 年 7 月 14 日受理

†† yasuo @ cen. kagoshima-u. ac. jp

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 A typical result of time course of etched hole depth

Fig. 3 Effect of agitation speed on etch rate

Fig. 4 Effect of etchant concentration on etch rate

エッチング速度の低下を引き起こすことがわかった。

実際の操業条件下では、循環エッチング液中の鉄 (II) イオン濃度は、通常、0.15~0.5 mol/l で変動しており、ニッケル (II) イオンは 0 から 0.85 mol/l に徐々に増加し、クロム (III) イオンは 0 から 0.58 mol/l に増加するという状態で運転されており、これらの場合にはエッチング速度に鉄 (II) イオンで最大 35% の変動が、ニッケル (II) イオンで最大 51% のエッチング速度の低下が、またクロム (III) イオンで最大 15% のエッチング速度の低下

Fig. 5 Arrhenius plot of etch rate

Fig. 6 Effects of coexisting foreign metal ions on etch rate

Fig. 7 Effect of resist hole diameter on etch rate

が見積もられる。この事実より効率的なエッチング工程のためには、これらのイオン濃度に応じたエッチング時間の制御を行う必要があることがわかる。

2.4 エッチング速度に及ぼすレジスト穴直径の影響

Fig. 7 にレジスト穴径を 1 mm~10 mm と変化させた場合のエッチング速度の測定結果を示す。本図よりホール径が大きくなるとエッチング速度がやや小さくなることがわかる。これは、ホール径が小さいと穴面積に対する円周の比が大きくなりサイドエッチングの効果がより大きくなるためであると考えられる。

結 言

ウェットエッチング初期速度に及ぼす種々の操作条件を検討した結果、次のような知見が得られた。

(1) エッチング速度はエッチング液濃度の増大とともに徐々に増大し、鉄 (III) イオン 3 mol/l 付近で最大となり、後は減少し、山型の依存性を示した。

(2) 銅 (II) を除き、共存イオン (鉄 (II), ニッケル

(II), クロム (II), マンガン (II), 銅 (I) はエッチング速度を低下させた。これらの影響はエッチング工程上無視できないことがわかった。

W = mass of specimen [g]

ρ = density of specimen [g/cm³]

Nomenclature

D = apparent average depth of etch pits [μm]
 d = apparent diameter of etch pit [mm]
 N = number of etch pits [—]
 R = etch rate [μm/s]
 t = etch time [s]

Literature cited

Bryce, C. and D. Berk ; "Kinetics of the Dissolution of Copper in Iron (III) Chloride Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1412-1418 (1995)
 Hashimoto, T. ; Zukai Photofabrication, p. 155, Sogo Denshi Shuppan, Tokyo, Japan (1986)

Wet Etching Rate of Nickel/Iron Alloy

YASUO HATATE, YUJI FURUKAWA, TERUO ONO, HIDEKAZU YOSHIZAWA
 and YOSHIMITSU UEMURA

Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890

Key words: wet etching, etch rate, nickel/iron alloy, iron (III) chloride

The etch rate of 42 Alloy in iron(III) chloride etchant is measured in order to investigate the effects of agitation speed, etchant concentration, temperature, co-existing foreign metal ions and resist hole diameter. The rate increased at first and gradually decreased in accordance with increasing etchant concentration. The activation energies are 12 and 24-30 kJ/mol at a low concentration and at a higher concentration, respectively. Foreign metal ions in etchants significantly suppressed the etch rate. The etch rate increased with decreasing diameter of the resist hole due to the effect of side etch.

~~~~~