

プラズマを利用しない MEMS 犠牲層 Si エッチング

国立大学法人 名古屋大学 工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター 田嶋 聡美, 林 俊雄
豊田工業大学 佐々木 実



(左から) 名古屋大学 工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター 田嶋聡美, 林俊雄豊田工業大学 佐々木 実



1. 開発の経緯

国立大学法人 名古屋大学では、2012 年より温暖化係数が 0 の F_2 と NO を用い、 $F_2 + NO \rightarrow F + FNO$ の発熱反応を利用して、情報・通信用機器、自動車・航空機、医療用機器のセンサやアクチュエーター、単結晶および多結晶シリコン太陽電池モジュール利用される Si を、プラズマを用いずに低環境負荷、低コストで加工する、ケミカルドライエッチングの開発を行っている。 Si のエッチング中に NO/F_2 の流量比を変化させることで F_2 , NO , F , FNO と Si の反応を制御し、エッチレート、表面粗さを 2 桁以上変化させることができる [1]。さらに基板温度を制御することによって、他のガスを利用したケミカルドライエッチングでは見られなかったエッチング形状を作製することが可能になった [2]。2012 年下半年期より、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業を利用して豊田工業大学にて Si を犠牲層とする MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) を作製し、当該エッチング手法の有効性を実証した。2013 年下半年期からは、当該エッチング手法を用いた Si 犠牲層除去量産装置の開発を行っている。本稿では当該技術の開発経緯、特異なエッチング形状の紹介、MEMS 犠牲層除去例を紹介する。



2. Si エッチング

2.1 Si のエッチング技術の種類

Si は半導体集積回路のみならず、情報・通信用機器、自動車・航空機、医療用機器に利用される、ジャイロスコープ、インクジェットプリンターヘッド、加速センサ、温度センサ、アクチュエーター、DNA マイクロアレイや DNA 分利用流路等の MEMS や単結晶および多結晶太陽電池に広く用いられている。センサ、アクチュエーターの立体構造 (例: カンチレバー, ダイアフラム, ギア) を作製するためには基板上的犠牲層の上に可動部となる層を別の材料を用いて堆積してパターン化し、後工程のエッチングにより犠牲層を取り除いて可動部分を浮遊させる手法が用いられる。 Si エッチングは大別して 2 種類, ウエットプロセスとドライプロセスがあり、ドライプロセスの中でもプラズマを用いた手法と用いないケミカルドライエッチングという手法がある。

微細で複雑な構造物の下地 Si 犠牲層をウエットプロセスでエッチングする場合はエッチング液や後処理洗浄用の純水、2-プロパノール等が構造物下部に浸透しにくい、溶液を除去しにくい、溶液の乾燥時に構造物が凝着するスティッキング等の問題点があり、低表面張力溶液を用

いるなどしてこれらの課題を解決している [3]。しかしながら、厚さ数 μm 以下の薄膜からなる微小構造体においては、構造が柔らかいためウエットエッチングでスティッキングを予防しつつ犠牲層エッチングを行うことが難しく、MEMS 構造物の下をエッチング可能な等方性ドライプロセスが好まれる。プラズマを用いたドライプロセスは電源コストがかさむうえ、プラズマによる構造物へのダメージが懸念される。ゆえにプラズマを用いないケミカルドライエッチングによる MEMS 犠牲層エッチング技術を利用することが好ましい。

2.2 既存のケミカルドライエッチング手法

XeF_2 , F_2 を用いた Si のケミカルドライエッチングは 80 年代後半から検討されており [4][5], XeF_2 を用いた Si 犠牲層除去装置がすでに販売されている。この既存の装置は、固体の XeF_2 を気化することによって、Si のエッチングに寄与する F, XeF , XeF_2 を発生させ、Si の犠牲層を取り除いている。 XeF_2 を気化させる装置が必要である上、 XeF_2 の原材料費も高いことから、気体で原材料費の

安いガスを用いた代替プロセスの模索が続けられている。その一環として、 ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 を用いたガスエッチングが考案、検討されているが [6][7][8], これらの原材料費も高く、水や有機物と爆発的な反応をする (BrF_3 , BrF_5), 毒性が著しく強い (BrF_3 , BrF_5 , ClF_3), チャンバー壁及び排気系を汚染する (ClF_3) 等の理由で XeF_2 以外の応用はためらわれている。

2.3 新規ケミカルドライエッチング手法の提案

2012 年より我々は温暖化係数ゼロのフッ素ガス (F_2) と一酸化窒素ガス (NO) を会合させた際に生じる F を利用したケミカルドライエッチング手法の開発を行っている。1960 年代に発表された $\text{F}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{F} + \text{FNO}$ の反応 [9] に着目し、密度汎関数法 (DFT) を用いて反応前後のエネルギー変化を算出したところ、F が発熱反応で生じることが分かった (図 1)。 F_2 と NO は気体であり、特殊な気化装置やプラズマ発生用電源等を用いずに F を連続供給できる。またガスのコストも XeF_2 の約 1/5 であり、Si 犠牲層エッチングのランニングコストを大幅に抑えることができる。

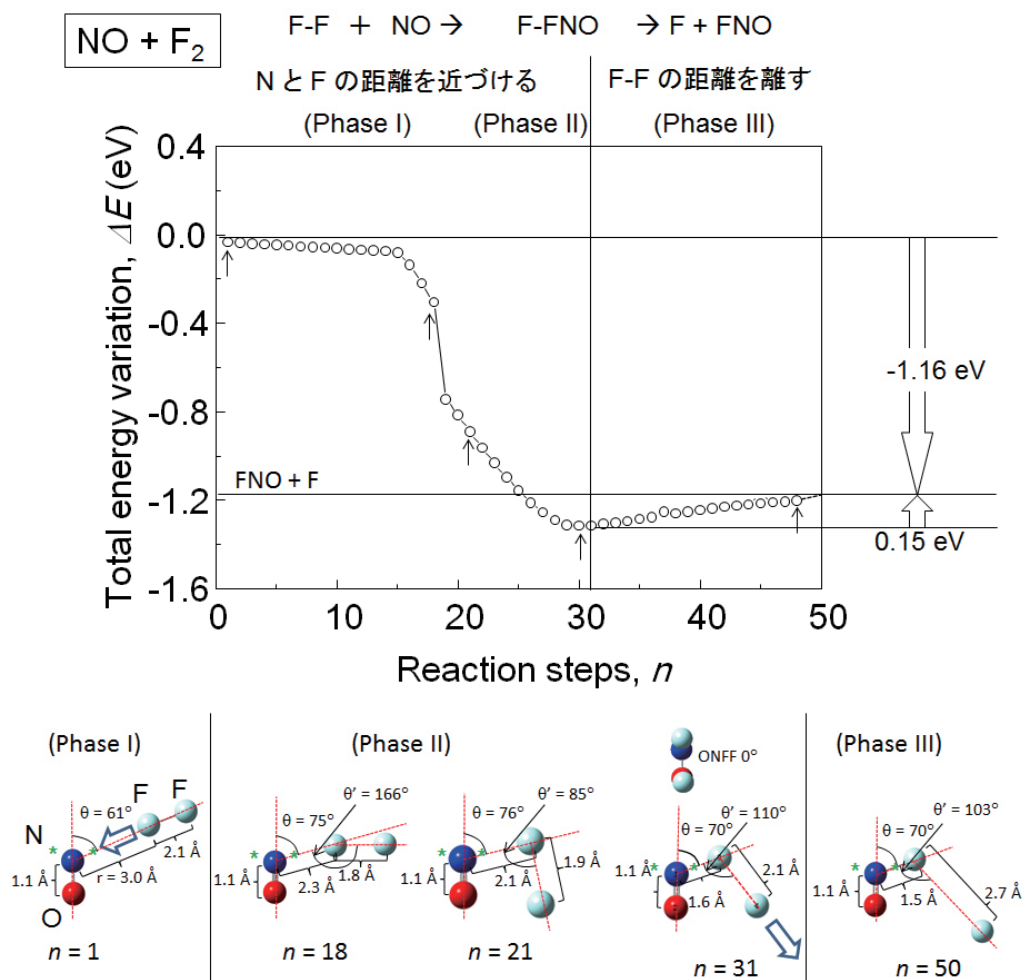


図 1 $\text{F}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{F} + \text{FNO}$ の際の分子間距離および全エネルギーの変化

実際にこの反応を利用して、Si 基板の温度を変化させつつエッチングした後の断面形状を図 2 に示す。さらに気相中に存在する分子 F_2 , NO , F , FNO と Si の表面反応に関する DFT や表面化学組成分析手法 (X 線光電子分光法 (XPS), フーリエ変換型赤外分光法 (FTIR)) を用いて解析した。(詳細は文献 [1][2] を参照されたい)

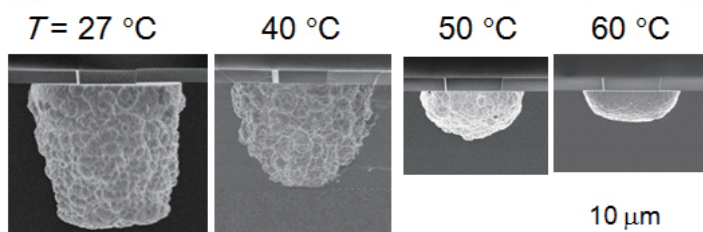
基板加熱温度が 60°C 未満の場合、 F_2 , NO , F , FNO 等を含む凝集層が Si 表面近傍に存在すると考えられる。これらの分子と Si が異なる速度で表面反応を起こすため、エッチング速度が均一ではなく表面あれが生じると考えられる。特に基板加熱温度が 27°C 近傍の際に既存の XeF_2 や ClF_3 では観察されなかった異方性エッチングが起こることがわかった。Si 基板加熱温度が 60°C 以上の場合、凝集層が喪失し、表面反応が抑制されるためエッチングレートが低下する。Si の加熱温度が 230°C よりも高い場合は、Si と F , F_2 , FNO の反応係数が上昇しエッチングレートが上昇すると考えられる。F や F_2 のみならず FNO の存在によって、面方位で異なるレートでエッチングが進むのではないかと考えているが、XPS, FTIR の計測結果では FNO の N は Si 表面に存在しなかった。おそらくエッチングチャンバーから測定装置に運ぶ際の大気曝露によって Si 表面に結合した Si-FNO が -O 等に置換されているためと考えられる。今後、*In-situ* XPS や *In-situ* FTIR を用いてエッチング直後に大気曝露することなく Si 表面の化学組成を測定し、反応メカニズムを明らかにする必要がある。

2.4 MEMS 犠牲層除去

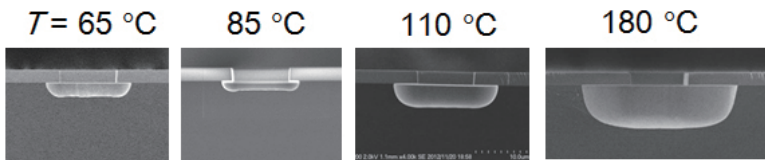
2.3 で紹介した新規ケミカルドライエッチングが MEMS の Si 犠牲層除去に有効であることを実証するため、MEMS 薄膜ねじり振動子 [10] を試作している。

薄膜ねじり振動子は、下地導電性 Si 基板上に約 300nm 厚の Si 酸化膜上に 10-50nm の Cr 膜を堆積している。下地 Si を除去すると、Si 酸化膜と Cr 膜がブリッジ状の振動子構造物が浮遊した状態になるよう設計されている。マスクパターンを工夫すれば、多結晶 Si 薄膜からであっても振動子が製作可能である。すなわち、Si 薄膜裏面の SiO_2 層と、表面レジスト膜による両面保護により、多結晶 Si 構造を保護しつつ、下地 Si をエッチングできる。振動子と下地導電性 Si との間に静電引力を加えると、幅広の中央部が基板側に引き付けられ、細長いトーションバーまわりに、ねじり振動を励起する。例えば赤外線が振動子に吸収されると、中央部の温度が上がる。上層材料の熱膨張率がより大きい 2 層膜では、上に凸のたわみが生じる。たわみはトーションバーを斜め配置にし、弾性係数の温度依存性のみでは説明できないほど大きく、ねじりばね定数を変化させる。共振周波数変化から入射赤外線量を検出するセンサとして現在性能評価を行っている [11]。薄膜は塑性変形や結晶欠陥が入ることによる特性劣化を受け易く、プラズマ照射は避けたいもののひとつである。

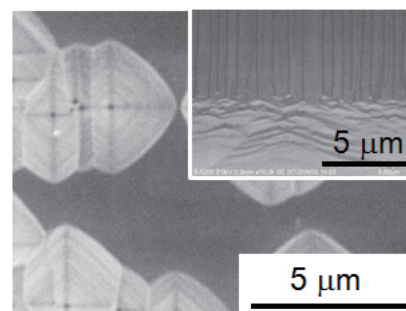
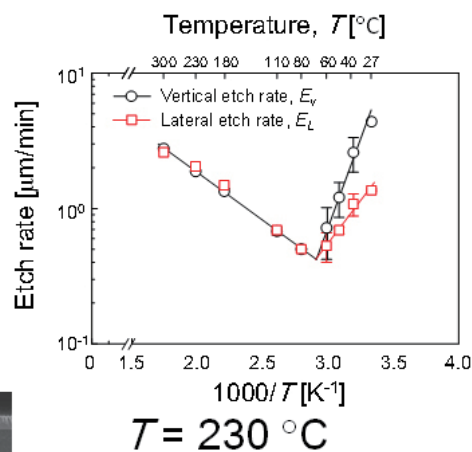
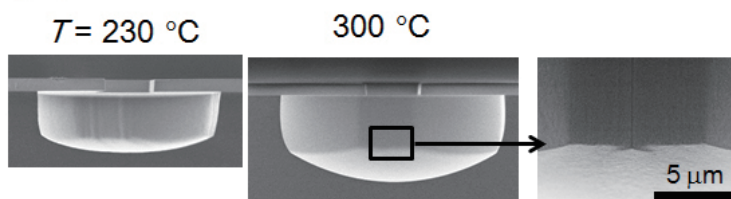
(I) 表面粗面化、高速エッチング ($\sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$)



(II) 平滑化、低速エッチング ($200 \text{ nm}/\text{min} \sim$)



(III) 面方位性出現



S. Tajima, T. Hayashi, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hori, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117(40) 20810-20818

図 2 基板加熱温度を変化させた際のエッチング形状

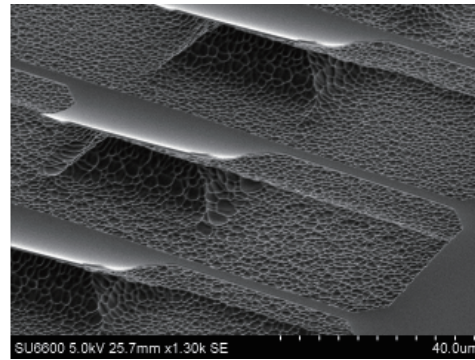
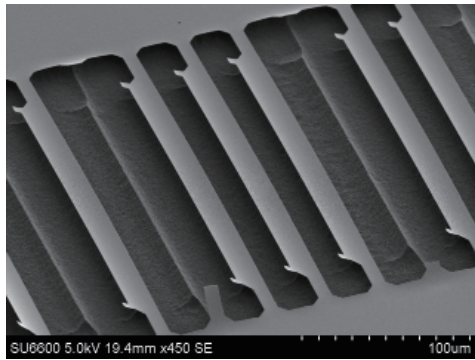


図3 MEMS（薄膜ねじり振動子）犠牲層除去の例

図3は、Si 犠牲層除去後の薄膜ねじり振動子の走査型電子顕微鏡写真である。2.3で紹介した新規ケミカルドライエッチング手法を用いることによって、構造物下のSiを完全に除去することが可能である。基板温度を変化させることによって、エッチング形状や表面粗さを変化させることができるので、犠牲層除去のみならず、構造物の作りこみにおいてプロセス自由度を増すことができる。今後は振動子デザインとプロセスの最適化を行う。



3. まとめと今後の展望

我々のグループは、NOとF₂を用いたケミカルドライエッチング手法を用いてMEMS犠牲層Siの除去が可能であることを実証した。エッチング中にSiの基板加熱温度を制御することによって、エッチング形状、エッチレート、表面粗さを制御することが可能である。本稿で紹介したMEMS犠牲層除去以外の応用分野として、基板温度を低く抑えることによって太陽電池表面粗面化に、中庸の低速エッチング領域はプラズマで生じたダメージ層の除去に、高温の面方位性エッチングは新規MEMS構造物作製等も考えている。低温領域でなぜXeF₂やClF₃のケミカルドライエッチングで観察されなかった特異的な異方性エッチングが起こるか、高温領域でなぜ面方位性が出現するのかを明確にするためにも質量分析装置、*In-situ*計測システムによる気相中、Si表面の計測装置の導入が不可欠であり、実用応用化研究とともにさらなる基礎研究を今後とも続行する予定である。



謝辞

本研究は公益財団法人立松財団、文部科学省科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究、株式会社住友精化、国立大学法人名古屋大学工学研究科附属プラズマナノ工学研究センターからの助成により実施させていただいております。

また、本研究の成果をもとにウエハ加工装置実用化のための研究を独立行政法人科学技術振興機構平成25年

9月より第1回研究成果最適展開支援プログラム(A-step)FSシーズ顕在化の助成のもと実施しております。さらに本研究を発展させて、NOのみならずNO₂を利用した低速エッチングのメカニズム解明の基礎研究を平成26年4月より科学研究費補助金若手Aの助成により実施しております。この場をお借りして関係各位に厚く御礼申し上げます。



参考文献

- [1] Tajima, S.; Hayashi, T.; Ishikawa, K.; Sekine, M.; Hori, M. Room-temperature Si etching in NO/F₂ gases and the investigation of surface reaction mechanisms. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5118-5125.
- [2] Tajima, S.; Hayashi, T.; Ishikawa, K.; Sekine, M.; Hori, M. Formation of nanoporous features, flat surfaces, or crystallographically oriented etched profiles by the Si chemical dry etching using the reaction of F₂ + NO → F + FNO at an elevated temperature. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 20810-20818.
- [3] Sakima, H. 低表面張力溶液によるMEMS構造エッチング, *表面技術* **2008**, 59 92-97.
- [4] Ibbotson, D. E.; Mucha, J. A.; Flamm, D. L.; Cook, J. M. Plasmaless dry etching of silicon with fluorine containing compounds. *J. Appl. Phys.* **1984**, *56*, 2939-2942.
- [5] Winters, H. F.; Coburn, J. W.; Chuang, T. J. Surface processes in plasma-assisted etching environments. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1983**, *1*, 469-480.
- [6] Ibbotson, D. E.; Flamm, D. M.; Mucha, J. A.; Donnelly, V. M. Comparison of XeF₂ and F atom Reactions with Si and SiO₂. *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *44*, 1129-1131.
- [7] Saito, Y.; Yamaoka, O.; Yoshida, A. Plasmaless etching of silicon using chlorine trifluoride. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1991**, *9*, 2503-2506.
- [8] Kim, H. M.; Shibuya, M.; Yoshida, A.; Kitagawa, M. Gas-phase etching with ClF₃ gas at atmospheric pressure

and at room temperature anisotropic etching. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, 133, 1-4.

- [9] Rapp, D.; Johnston, H. S. Nitric oxide fluorine dilute diffusion flame, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 695-699.
- [10] Yamazaki, T.; Ogawa, S.; Kumagai, S.; Sasaki, M. A Novel Infrared Detector Using Highly Nonlinear Twisting Vibration, *Sensors and Actuators: A. Physical, Tr'13*, **2014**, in press (<http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2014.02.013>)

- [11] Jeong, J.-H.; Kumagai, S.; Tajima, S.; Hayashi, T.; Yamakawa, K.; Sasaki, M. Resonator-Type Infrared Detector Released by Plasmaless Sacrificial Si Etching, *The 21st International Display Workshop (MEET4-5)*, Dec. 4, **2014**, Toki Messe Niigata Convention Center, Niigata, Japan.

(名古屋大学工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター
田嶋 聡美)



【お問い合わせ】

微細加工プラットフォーム

豊田工業大学

☎ 052-809-1725

E-mail nanoplatform_office@toyota-ti.ac.jp

ホームページ

http://www.toyota-ti.ac.jp/kenkyu/nanoplatform/nanoplatform_front_page.html