

42アロイのスプレー式エッチングにおける エッチング液性の影響

小野輝生*・萩田忠弘**・吉澤秀和***・
上村芳三****・幡手泰雄***

Effect of Etchant Properties on Spray Etching of 42 Alloy

Teruo ONO, Tadahiro HAGITA, Hidekazu YOSHIKAWA,
Yoshimitsu UEMURA and Yasuo HATATE

Some experiments on spray etching of 42 Alloy with ferric chloride solutions were carried out. Three kinds of etchants, plain ferric chloride aqueous solution, ferric chloride solution containing sugar, and ferric chloride solution containing silica particles, were used. The spraying pressure was also varied. Etch rates and etch factors of 42 Alloy having a photoresist pattern were measured to elucidate the effects of the experimental conditions on the etch rate and etch factor. The higher the sugar or silica content, the better the etch factor obtained, but these higher additive concentrations gave poorer etch rates. On the other hand, higher spraying pressures improved both etch rates and etch factors.

緒言

ウェットエッチングとは金属板（被加工材）上にレジストと呼ばれる感光性樹脂を塗布し、光化学反応（露光）及び現像によって部品パターンを形成した後、液体の腐食液（エッチャント）によって不必要な部分を溶解し、除去する技術である。スプレー式エッチングはウェットエッチング製法の一つである。連続的に処理できるので大量生産に適し、ウェットエッチング製法の中でも比較的精度が良いため一般的に利用されている製法である¹⁾。現在では、この技術を応用し、ICリードフレーム、プリント基板、シャドウマスクといった精密金属部品の製造を行っている。

しかし、ウェットエッチングでは液体の腐食液を用いるため、サイドエッチ（アンダーカット）として知られる形に金属を溶解するといった欠点がある。特にICリードフレームでは半導体素子の高集積度化に伴い、多ピン化の方向に向かっている。そのため、サイドエッチを小

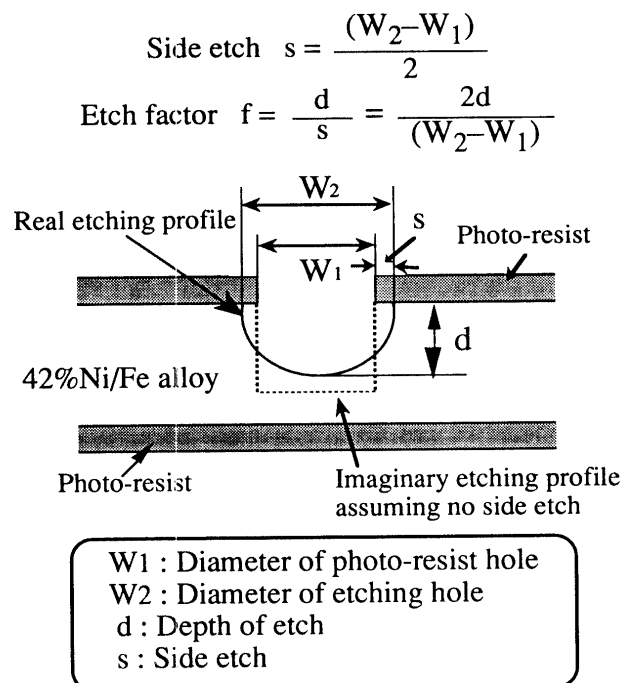


Fig. 1 Etch factor

平成9年5月31日受理

*博士後期課程物質生産工学専攻

**博士前期課程応用化学工学専攻

***応用化学工学科

****生体工学科

さくすることで、どこまで加工寸法精度を上げられるかが最大の技術課題となっている²⁾。

加工寸法精度はエッチングファクター (Fig. 1) で表される。エッチングファクター (f) はエッチング深さ (d) をサイドエッチ量 (s) で割った値であり、 $f=d/s$ で示される。したがって、この値が高いほどエッチング深さに対するサイドエッチ量の割合が小さく、寸法精度が良いとされる。

本研究では、このエッチングファクターに着目し、この値を向上させることを主目的としている。そして本研究報告では、エッチャント中に砂糖及びシリカ微粒子を添加させることで、液物性が及ぼす影響を検討した。また、スプレー圧力の影響も検討した。以上3点について報告する。

1. 実験

エッチャントには、47ボーマ度の塩化第二鉄溶液を使用した。塩化第二鉄 (FeCl_2) 濃度は44.8wt%, 666.5g/l であり、工場で実際に使用されているものと同様である。

試験片であるテストピース Fig. 2 は、架橋カゼインで両面にコーティングし、そのうちの一面 (片面) に $500\mu\text{m}\phi \times 400$ 個の円形パターンを現像した42アロイ ($6.5\text{cm} \times 6.5\text{cm} \times 0.15\text{mm}$) を使用した。42アロイは42%のNiを含む42%Ni/Fe合金のことである。これは半導体基板材料であるシリコンと熱膨張係数が近く、強度が高いという点などからリードフレーム材料として一般的に使用されているものである³⁾。

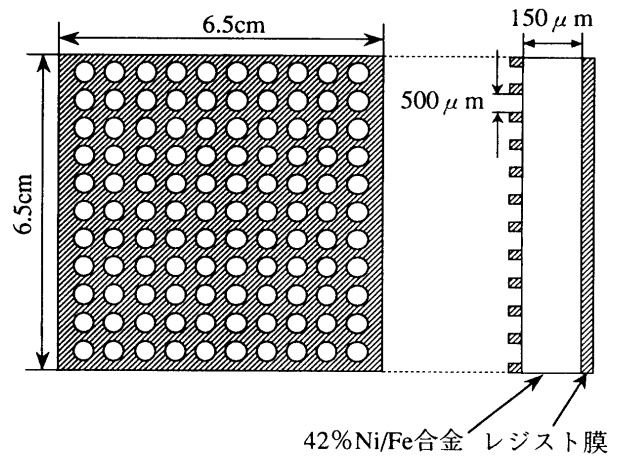
Fig. 3 に実験に使用した単一ノズルのスプレー式エッチング装置の模式図を示す。配管、液槽などの主な部品は耐熱塩化ビニル樹脂製である。装置の耐熱温度は333K (60°C) 位である。遠心ポンプにより液槽部内のエッチャントを循環させ、圧力調節用バイパスにより吐出圧98~392kPaの範囲でノズルからテストピースへエッチャントを噴霧させることが出来る。また、ノズル-テストピース間距離は150mm であり、工場の装置と同様である。

次に実験手順を示す。まずテストピースを洗浄、アセトンにて脱脂した後乾燥させ乾燥重量を測定する。エッチング装置にテストピースをセットし、所定時間、所定条件でエッチングする。そして再び洗浄、乾燥させ、乾燥重量を測定する。このエッチング前後の重量差を次式にあてはめることでエッチング速度を算出した。

$$\text{Etch rate} [\mu\text{m/s}] = \frac{\Delta W}{\rho \times \pi/4 \times d^2 \times N} \times \frac{1}{\Delta t} \times 10^4$$

ρ は合金の密度 (8.16g/cm^3)、 ΔW は重量差 [g]、 d はフォトリソの穴径 [cm]、 N は穴の個数、 Δt はエッチング時間 [s] である。

次にテストピースの穴の深さ、幅を測長器付金属顕微



穴径 $500\mu\text{m} \times 400$ 個のパターンを現像した
42%Ni/Fe合金

Fig. 2 テストピース図

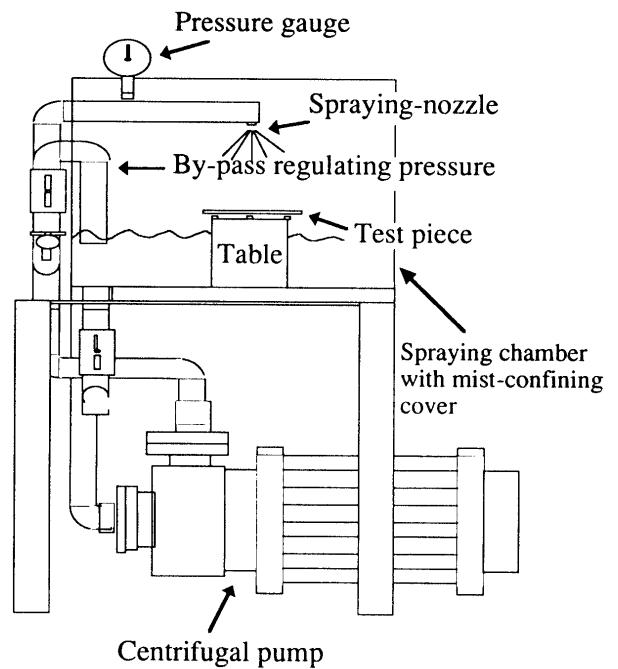


Fig. 3 Spray-type etcher

鏡で実測することにより、エッチングファクターを求めた。

エッチングファクター = エッチング深さ / サイドエッチ量

1.1 砂糖添加によるエッチャント粘性の影響

エッチング速度に与える塩化第二鉄濃度の影響を Fig. 4 に示す。塩化第二鉄濃度に対するエッチング速度は塩化第二鉄濃度500g/l をピークとする山型のカーブを示した。高塩化第二鉄濃度領域におけるエッチング速

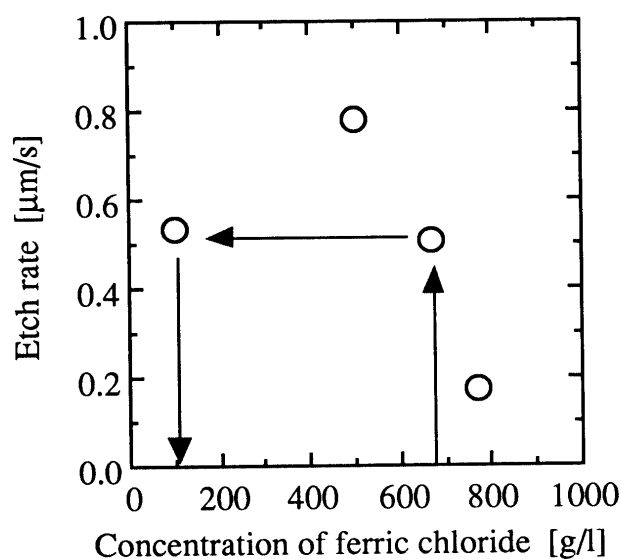


Fig. 4 Effect of ferric chloride concentration on etch rate

Table 1 Experimental condition

Etchant temperature	323 K
Spraying pressure (gauge)	196 kPa
Diameter of photoresist pattern hole	500 μ m
Sugar concentration range	
In case sugar is added to the high concentration (666.5g/l) ferric chloride	0~500 g/l
In case sugar is added to the low concentration (100g/l) ferric chloride	0~769 g/l

Table 2 Etchant viscosity (323K)

Sugar concentration [g/l]	Etchant viscosity [cp]	
	High concentration (666.5g/l) ferric chloride	Low concentration (100g/l) ferric chloride
0	4.96	0.856
37.5	5.23	0.884
75.0	5.62	0.955
150	7.07	1.10
300	11.4	1.56
500	56.9	—
513	—	3.46
769	—	9.03

Table 3 Experimental condition

Etchant temperature	323 K
Spraying pressure (gauge)	196 kPa
Diameter of photoresist pattern hole	500 μ m
Concentration of silica particles	0~8 wt%

Table 4 Density of etchant [323K]

Concentration of silica particles	Density [g/ml]
0 wt%	1.468
3 wt%	1.481
6 wt%	1.496
8 wt%	1.510

度の減少は、その濃度の増加に伴うエッチャント粘度の増加によるものであり、物質移動の影響であると考えられている。また、高濃度であるほど穿たれた金属表面が平滑であることも知られている¹⁾。そのため、実際に使用されているエッチャントは塩化第二鉄666.5g/lと高濃度である。そして、この濃度におけるエッチング速度は塩化第二鉄100g/lの濃度のもと同様であることがわかる。そこで、この異なる二つの濃度のエッチャントで粘性の影響を試みた。

増粘剤として砂糖を使用した。この他にポリビニルアルコール (PVA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリエチレングリコール (PEG) 等を試してみたが、不溶であった。しかし、砂糖はエッチャントに可溶で、反応性が乏しくエッチング反応の妨げになりにくいといった点から適用した。

高鉄濃度液 (FeCl₃ 666.5g/l) には砂糖をそれぞれ 0, 37.5, 75.0, 150, 300, 500g/l、一方、低鉄濃度液 (FeCl₃ 100g/l) には砂糖をそれぞれ 0, 37.5, 75.0, 150, 300, 513, 769g/l の濃度で添加し、Table 1 に示す条件で実験を行った。また、エッチャントの粘度を Table 2 に示す。

1.2 シリカ微粒子添加による影響

エッチャント (47ボーム) にシリカ微粒子 (平均粒径

Table 5 Experimental condition

Etchant temperature	323 K
Spraying pressure (gauge)	98~392 kPa
Diameter of photoresist pattern hole	500 μ m

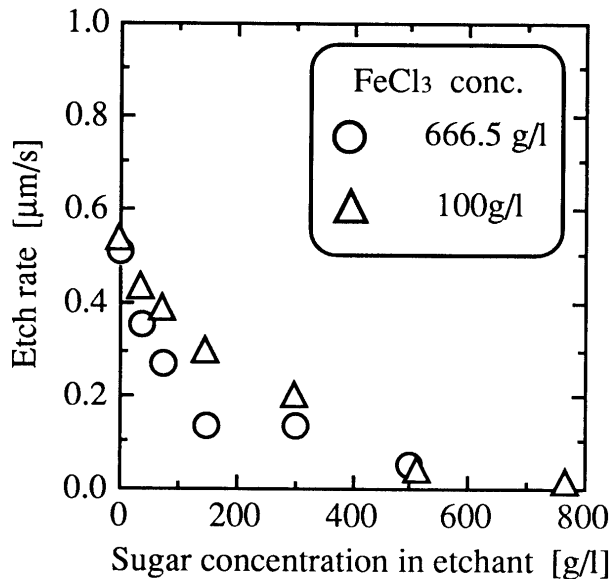


Fig. 5 Effect of etchant viscosity on etch rate

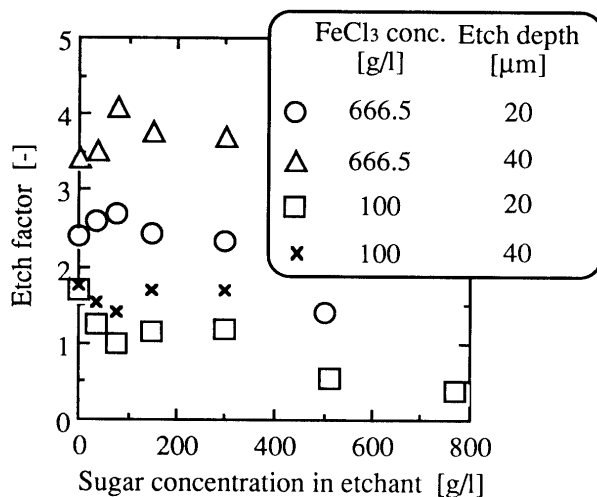
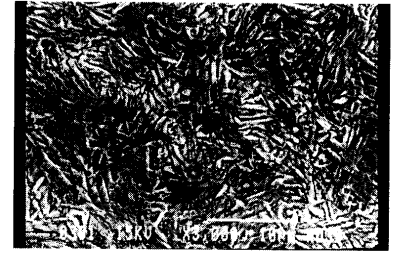


Fig. 6 Effect of etchant viscosity on etch factor

4.28 μ m, 富士シリシア化学製)を添加させることで比重を増加させ, その効果によるエッチングファクターの向上を謀った。シリカ微粒子はエッチャントに不溶であり, シリカ微粒子を懸濁させたエッチャントを使用したということである。

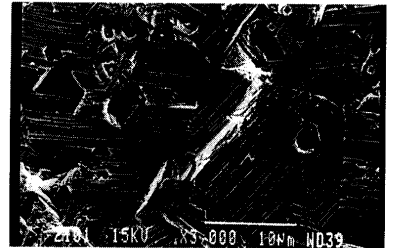
Sugar concentration
0 [g/l]



75.0 [g/l]



300 [g/l]



10 μ m

Fig. 7 Sample surface by SEM (Depth of etch : 40 μ m)

添加したシリカ微粒子の濃度はそれぞれ 3, 6, 8 wt% であり, 実験条件及びエッチャントの密度は Table 3 と 4 に示す。

1.3 スプレー圧力の影響

スプレー圧力を高めることでテストピース表面に与えるエッチャント液滴の打力を高め, その効果によるエッチングファクターの向上を謀った。使用したエッチャントは47ボーメ品であり, スプレー圧:98~392kPa の範囲で実験を行った。実験条件は Table 5 に示す。

2. 結果及び考察

2.1 砂糖添加によるエッチャント粘性の影響

エッチング速度に与えるエッチャント粘性の影響を Fig. 5 に示す。高及び低鉄濃度液の両場合とも, 粘度増加(砂糖添加量の増加)に伴い, エッチング速度が著しく減少した。これは粘度の増加によって穿たれた孔内の液更新が悪くなったためである。

エッチングファクターに与えるエッチャント粘性の影響を Fig. 6 に示す。これは高及び低鉄濃度液でエッチング深さが20, 40 μ m時の値を示している。

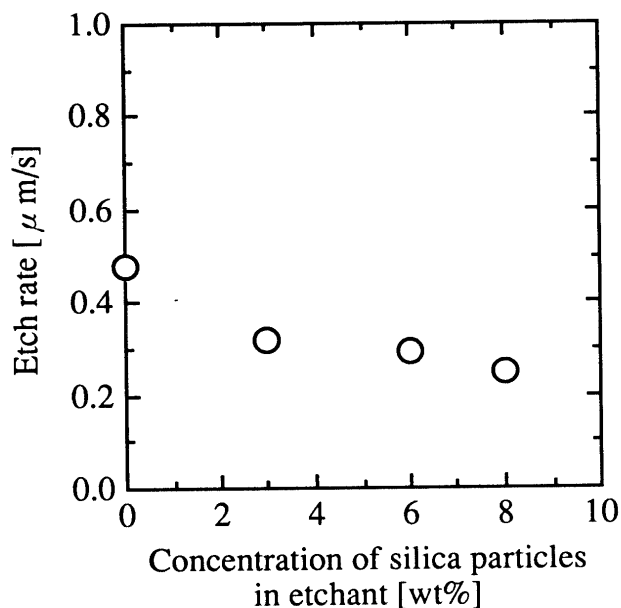


Fig. 8 Effect of silica particles concentration on etch rate

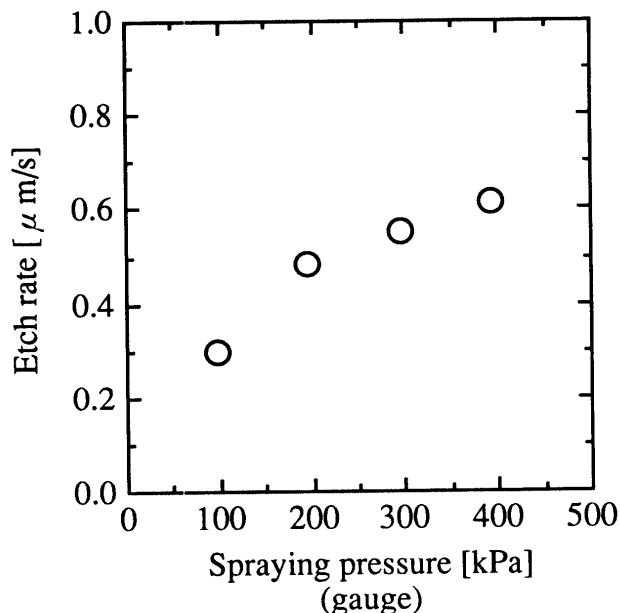


Fig. 10 Effect of spraying pressure on etch rate

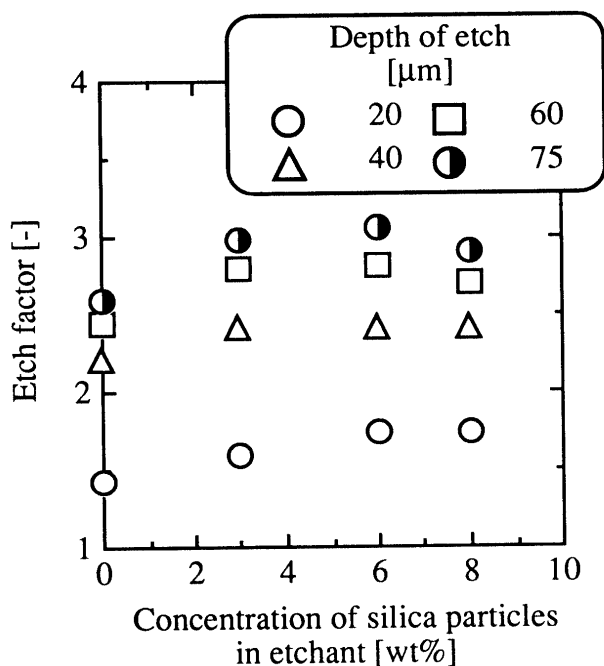


Fig. 9 Effect of silica particles concentration on etch factor

高鉄濃度液の場合、砂糖75.0g/l添加したエッチャントを使用したときエッチングファクターは最も高い値を示した。これは粘度増加によりエッチング反応の異方性が高まったことに起因する。Fig. 7にエッチング表面のSEM写真を示す。砂糖濃度0g/lの時、表面は平滑である。しかし、砂糖濃度が高くなるにつれて表面が粗くな

り、金属の結晶粒が現れているのがわかる。これは、金属の弱い部分（粒界）がエッチングによって選択的に溶解された結果であり、したがって反応の異方性が高まったと考えられる。しかし、砂糖75.0g/l以上になると、エッチングファクターは減少する傾向を示した。砂糖75.0g/l以上で減少するのはエッチャントが高粘性のため、エッチングにより穿たれた孔内の液更新が困難になるためと考えられる。

一方、低鉄濃度液では砂糖添加の効果は現れず、全体的にエッチングファクターは低かった。また、粘度の増大に伴いエッチングファクターは減少した。この減少は粘度増加に対する孔内の液更新されにくさであると考えられる。

2.2 シリカ微粒子添加による影響

Fig. 8はエッチング速度に与えるシリカ濃度の影響を示している。シリカ濃度の増加に伴い、エッチング速度は減少した。シリカ濃度の増加により、エッチャントの見かけの粘度は増加しており、物質移動及び液更新性の影響が大きいと考えられる。

エッチングファクターに与えるシリカ濃度の影響をFig. 9に示す。それぞれのキーは各エッチング深さを示している。エッチングファクターの値はシリカ濃度に対して山型の傾向を示し、シリカ濃度が3~6wt%の時に最も高い値を示した。これはエッチング液中のシリカ微粒子により、深さ方向の反応が物理的に高められたと考えられる。しかし、シリカ濃度が8wt%になるとエッチングファクターの値は減少する傾向を示した。これは、

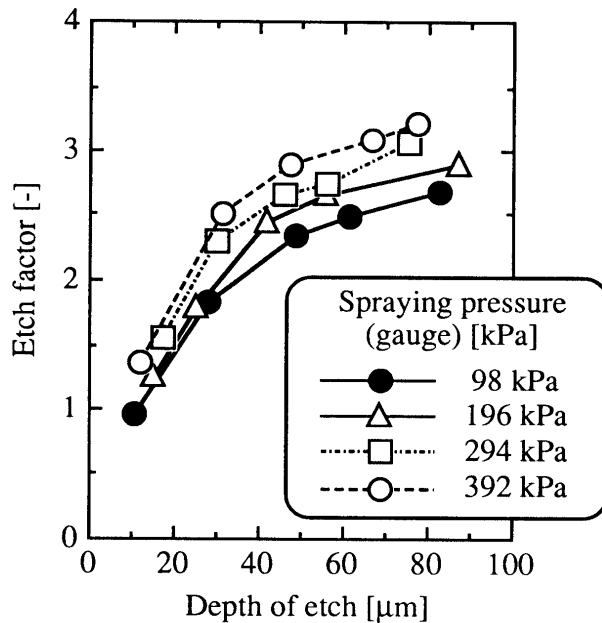


Fig. 11 Effect of spraying pressure on etch factor

エッチング液が高粘度になり、穿たれた孔内の液更新が困難になったためと考えられる。

2.3 スプレー圧力の影響

Fig. 10 はエッチング速度に与えるスプレー圧力の影響を示している。スプレー圧力の増加に伴い、エッチング速度は増加した。このエッチング速度の増加はエッチャント流量の増加、そして圧力増加による穿たれた孔内の液更新性の向上によるものだと考えられる。

Fig. 11 はエッチングファクターに与えるスプレー圧

力の影響を示しており、各キーは各スプレー圧力のものを示している。スプレー圧力の増加に伴い、エッチングファクターは向上した。これはスプレー圧力が増加することにより、テストピースに与えるエッチャントの液滴の打力が高まったためである。その結果、深さ方向へのエッチングの進行度が高くなり、エッチングファクターが向上したと考えられる。

3. 結 言

本実験結果より、以下のような結論を得た。

- 1) エッチャント粘性を砂糖を用いて増大させると、エッチングの異方性が高まり液更新のされ易さとの相関で、ある程度までエッチングファクターは高くなることが明らかとなった。しかし、低鉄濃度液では効果がなかった。
- 2) エッチャントにシリカ微粒子を添加すると、物理的な効果と液更新性との相関で、ある程度までエッチングファクターが向上した。
- 3) スプレー圧力を高めると、その打力の効果により深さ方向へエッチングが進行し易くなった。その結果、エッチングファクターが向上した。また、エッチング速度も流量と液更新性の効果で向上することがわかった。

4. 引用文献

- 1) 橋本貴夫：『図解フォトファブリケーション』総合電子出版（1986）
- 2) 加藤凡典：伸銅技術研究会誌、29（1990）
- 3) 上田龍二：実務表面技術 Vol.35, No.11（1988）