

# 論文 KOH 水溶液による Si{110} エッチング特性への 微量 Cu の影響\*

Effects of Small Amount of Copper on Si{110} Etching in KOH Aqueous Solution.

田中 浩 阿部吉次 米山孝夫  
Hiroshi TANAKA Yoshitugu ABE Takao YONEYAMA  
石川純次 竹中 修 井上和之  
Jyunji ISHIKAWA Osamu TAKENAKA Kazuyuki INOUE

Etching on Si{110} in KOH aqueous solutions containing a small amount of Cu has been studied. It is found that 100ppb-level Cu in KOH aqueous solution forms pyramidal shaped hillocks of Si and roughes the etched surface. It is understood that the hillocks are caused by masking effect of Cu particles deposited on Si. The results also show that 100ppb-level Cu reduces the etching rate since the hillocks consist of slowly etched {311} planes.

**Key Words** : Si{110}, ppb-level, Cu, Surface roughness, Etching rate, Micro-pyramid

## 1. はじめに

アルカリ水溶液を用いたシリコン異方性エッチング技術は、シリコンマイクロ構造体を作製する場合によく用いられる加工技術の一つである。エッチングされた加工面は、マイクロ構造の強度や、弾性挙動に影響するため、平滑な加工面をより安定的に得ることが必要である。

筆者らは、高速かつ高アスペクト比の加工が行える {110}面のシリコンウェハを用いたマイクロ構造体を精度よく作製するため、エッチング面荒れの支配要因を検討中である。KOH 水溶液を用いた {110} 面のシリコンウェハのエッチング加工の研究としては、岸ら<sup>1)</sup>、Uenishi et al.<sup>2)</sup> の例があり、KOH 水溶液濃度が 30~40 wt% でより平滑な加工面が得られることや、シリコンウェハの熱処理条件によりエッチング面上のマイクロピラミッド発生数が異なることが示されている。また、Si 異方性エッチング加工面の荒れの原因として、反応生成物やエッチング反応で発生する水素が関与している<sup>3)</sup> という報告、また KOH 水溶液の純度や ppm~% オーダーの金属不純物が混入することによりエッチング加工面の粗さが異なる<sup>4),5)</sup> などの研究が発表されている。しかし、ppb レベルの不純物の影響に対する知見は得られていない。本研究では、エッチング面粗さおよ

び速度に、ppb レベルの極微量の Cu が影響することを見出したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 サンプル

p-Si{110} (抵抗率 10~20  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) のウェハを使用した。エッチングマスク膜としては、プラズマ CVD による SiN 膜を使用し、約 1.2 mm<sup>2</sup> のエッチング面積を持つエッチングパターンを作製し、エッチング実験に使用した。

### 2.2 エッチング装置および条件

エッチング槽はポリプロピレン製の容器を用いた。その他のエッチング液に接触する部分はテフロンにてカバーした。エッチング実験は、液中にヒータ、熱電対を入れ、攪拌を加え、80~115°C の範囲で  $\pm 1^\circ\text{C}$  に制御し、エッチング量が約 250  $\mu\text{m}$  となるようにエッチング時間を調節して行った。また、エッチング槽上部に蓋をし、液濃度の変化を ( $\pm 1 \text{ wt}\%$  以内) に防止した。

エッチング液は、32 wt% KOH 水溶液 (85% KOH 試薬、関東化学製、を純水にて希釈) を使用した。

また、KOH 水溶液については、液中の金属不純物量を ICP-MS (横河 PMS-200) により分析し、Cu を添加する前の液中の Cu 量を確認した上で、Cu を添加し、エッチング実験を行った。Table 1 に 32 wt% KOH 水溶液中の金属不純物量 (Cu 添加前) の分析結果を示す。KOH 水溶液への Cu の添加は、原子吸光分析用の金属

\*電気学会論文誌 E, Vol. 118-E, No. 5, May (1998) p. 272 ~277 より転載

標準液（和光純薬製）を用い、薬品中に含まれる含有量とを合わせて、Cuの含有量とした。

2.3 評価項目とその方法

エッチング加工面の粗さは、表面粗さ計（東京精密製サーフコム 600）で測定した表面形状の粗さ曲線から求めた10点平均粗さRz（最大、最小振幅の大きい方、小さい方からそれぞれ5点の平均値）とした。また、エッチング加工面の形態はSEM（日本電子製 T-300）により観察し、エッチング後の表面をオージェ電子分光（日本電子製 JAMP-10 S）により分析した。

エッチング深さは、焦点深度法（オリンパス製工具顕微鏡）により測定した。エッチング面が荒れた場合は、最も深い位置をエッチング深さとした。エッチング深さとエッチング時間より、エッチング速度を算出した。

Table 1 Metal impurity concentration in 32wt%KOH solutions.

Impurity	Concentration (ppb)
Al	41
Cr	82
Cu	21
Fe	890
Mg	31
Ni	< 10
Pb	21
Zn	37

3. 実験結果

3.1 エッチング加工特性の Cu 含有量依存性

Fig. 1 に、エッチング液温度 110°C での Cu 含有量に対するエッチング面粗さの変化を示す。Cu 含有量が 100 ppb 程度までは、1 μmRz 以下の面粗さであるが、100 ppb 以上から面が荒れ始め、300 ppb では 4~5 μmRz 程度になることがわかった。A. Hein et al. の結果<sup>5)</sup>では、面粗さが本結果の 1/10~50 程度と小さい。これは、A. Hein et al. は、Si{100}面を用いており、同面は Si{110}面に比べ、エッチング速度が小さいためと考えられる。

Fig. 2 に、エッチング液温度 110°C での Cu 含有量に対するエッチング速度の変化を示す。Cu 含有量が 300 ppb 以上となるとエッチング速度が低下し始め、エッチング面が荒れるのとほぼ同じ Cu 含有量でエッチング速度の低下が起こっていることがわかった。

なお、Cu の添加に伴い金属標準液を構成する NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イ

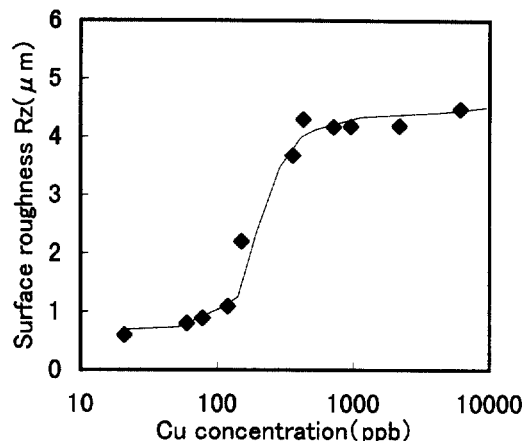


Fig. 1 Surface roughness as a function of copper concentration in solutions.

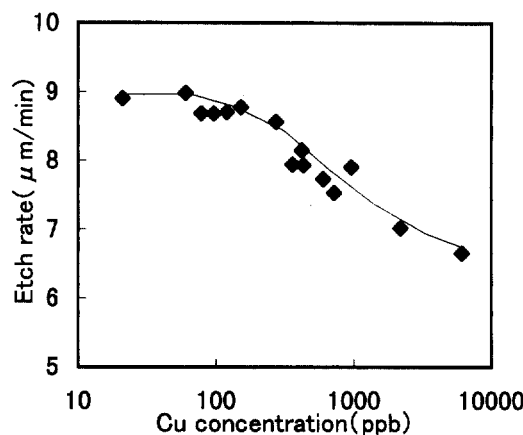


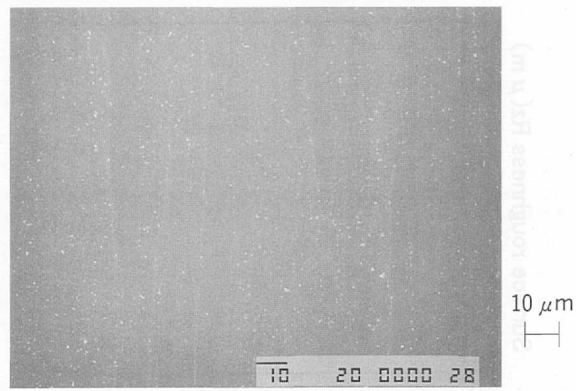
Fig. 2 Etch rate as a function of copper concentration in solutions.

オンも増加するが、エッチング液に HNO<sub>3</sub> を 360 ppb 添加してもエッチング特性に変化はなかった。よって、上記の面荒れとエッチング速度の低下は Cu に起因すると判断できる。

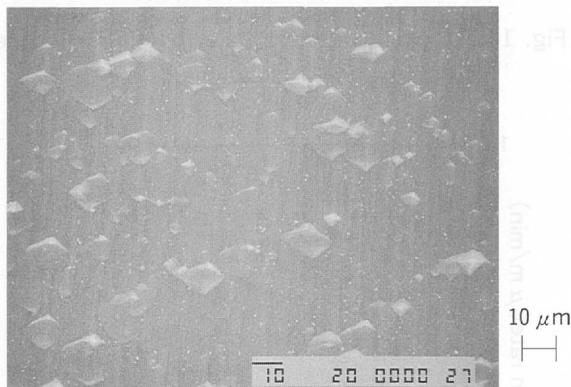
3.2 エッチング表面の形態

エッチング後の表面形態を観察し、エッチング面粗さとの対応を確認した。Fig. 3 (a)~(c) に Cu 含有量が、21, 120 および 360 ppb のときのエッチング表面の SEM 写真を示す。

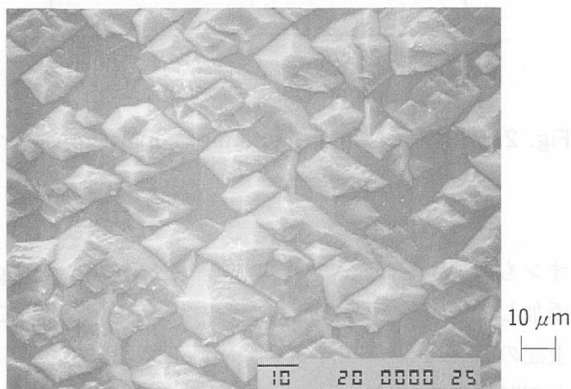
Cu 含有量が 21 ppb のときには、ほぼ平滑なエッチング表面 (Fig. 3 (a)) であった。しかし、Cu 含有量が 120 ppb のときにはマイクロピラミッドが部分的に観察され (Fig. 3 (b))、360 ppb のときには、エッチング面の全面がマイクロピラミッドからなる (Fig. 3 (c)) ことがわかった。なお、Fig. 3 (a), (b) に見られる白い斑点は KOH



(a) 21ppb Cu in solution



(b) 120ppb Cu in solution



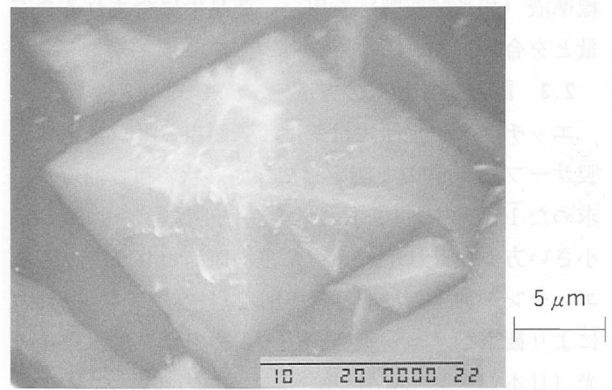
(c) 360ppb Cu in solution

Fig. 3 SEM micrographs of the etching surface. (after 250 $\mu$ m depth etched)

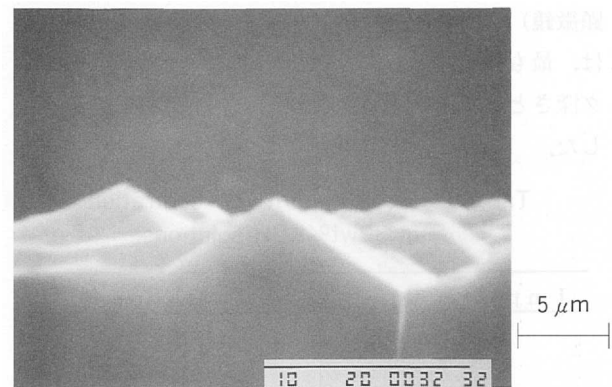
の残さであり、マイクロピラミッドではないことを確認した。

また、Fig. 4 に示すように、マイクロピラミッドは、5 $\mu$ m 程度の高さであり、その4つの側面はある決まった方位の結晶面が出現している様子であった。また、この側面の結晶面を幾何学的に求めると、{311} 面と同定できた。

エッチング表面の SEM 写真より求めた Cu 含有量に



Top view



Cross section

Fig. 4 SEM micrographs of the pyramidal shaped hillock. (360 ppb Cu in solution)

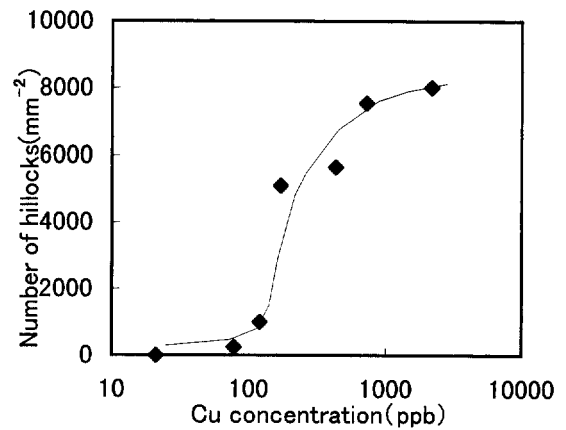


Fig. 5 The number of pyramidal shaped hillocks as a function of copper concentration.

対する単位面積当たりのマイクロピラミッド発生数を Fig. 5 に示す。Cu 含有量 100 ppb 程度からマイクロピラミッドが発生し始め、300 ppb 以上では発生数が横ばいとなり、エッチング面粗さの増加は、マイクロピラミッドの発生数の増加と一致することがわかった。

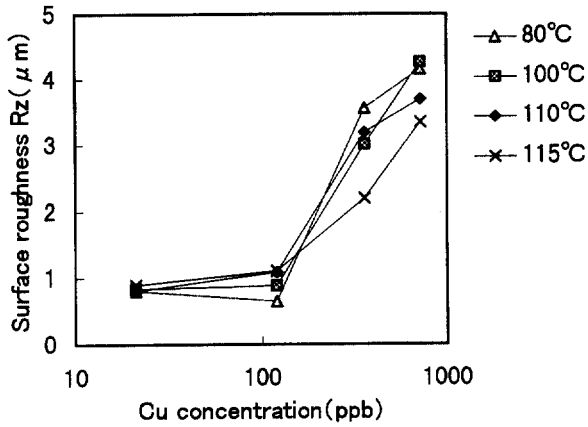


Fig. 6 Dependences of surface roughness on copper concentration and temperature.

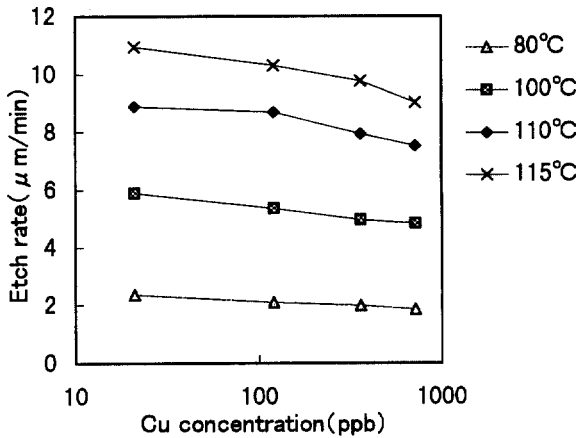


Fig. 7 Dependences of etch rate on copper.

3.3 エッチング特性の温度依存性

Fig. 6 に各エッチング液温度での Cu 含有量とエッチング面粗さの関係を示す。110°C に加え、80, 100, 115°C で調査したところ、すべての温度でエッチング面が荒れ、先に示したマイクロピラミッドが発生していることを確認した。また、エッチング面粗さの Cu 含有量依存性は、エッチング液温度に対しては大きな差が見られなかった。

Fig. 7 に各エッチング液温度での Cu 含有量とエッチング速度の関係を示す。どのエッチング温度においても Cu 含有量が増加するとエッチング速度が低下した。

3.4 エッチング初期表面の観察、分析

エッチング面荒れが、マイクロピラミッドの発生によるものとわかったことから、その発生原因としてマイクロピラミッド発生の核となるようなものがエッチング表面に存在するはずである。Fig. 8 はエッチング初

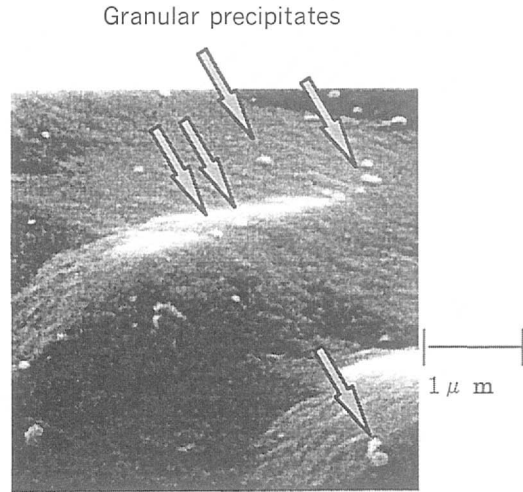


Fig. 8 SEM micrograph of the etched surface. (360ppb Cu in solution)

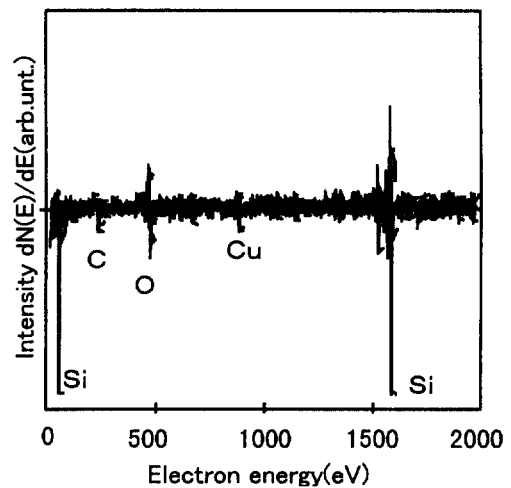


Fig. 9 AES spectrum of the granular precipitates on the etched surface.

期 (5 μm 程度エッチング) のエッチング表面の SEM 写真である。マイクロピラミッドはエッチング初期から発生すると共に、マイクロピラミッド表面上にサブミクロンの粒状物が存在することがわかった。

マイクロピラミッド表面の粒状物をオージェ電子分光により分析した結果を Fig. 9 に示す。検出元素は Cu の他に汚染物である C と分析領域が直径 φ 0.5 μm であるため下地を反映した Si, O であった。よって、粒状物は Cu から成り、その Cu はエッチング液から Si 表面上に析出したと考えられる。

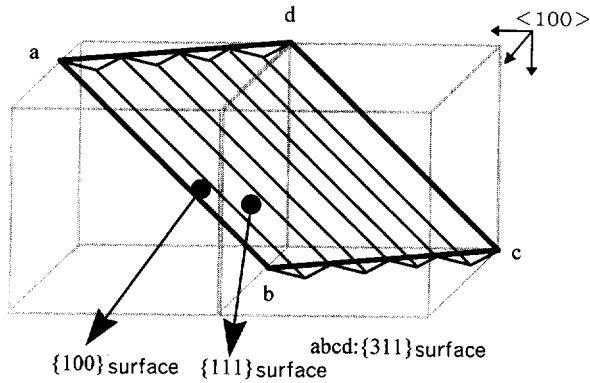


Fig. 10 The reconstructed {311} surface containing {111} and {100} surfaces.<sup>6)</sup>

#### 4. 考察

##### 4.1 マイクロピラミッド側面の結晶面

SEM 観察よりピラミッド側面と底面のなす角が約 31 度であったことから、ピラミッド側面は {311} 面と同等できた。この面の出現について考察してみる。Fig. 10 に示すように、{311} 面は、よりミクロにみると {111} 面と {100} 面で構成された結晶面として考えることができる<sup>6)</sup>。従来から知られているように、{111}、{100} 面はエッチング速度が小さく、エッチングの進行が抑えられる。よって、{111} 面、{100} 面がミクロなオーダーで出現し、{311} 面を構成するために、エッチングの進行が抑えられ、決まった結晶面の側面を持つマイクロピラミッドが形成されると考えられる。

##### 4.2 エッチング面荒れメカニズム

エッチング液に Cu が含有されることによるエッチング面荒れメカニズムを考察する。アルカリ水溶液によるシリコンのエッチング反応においては、エッチング表面から水素が発生することが特徴の一つである<sup>7)</sup>。

ここで、アルカリ水溶液中の Cu 含有量は、ppb オーダーという極微量のため、Cu はイオンとして存在していると考えられる。そして、Cu イオンがエッチング表面から発生する水素と接触した場合を考えると、Cu の酸化還元電位は水素よりも貴である<sup>8)</sup> ことから、Cu イオンは水素により還元される。さらに、水素はエッチング表面で発生するために、Cu はエッチング表面上で還元され、析出すると考えられる。

次に、エッチング面荒れが発生したエッチング表面上には粒状の Cu が析出していることを確認したことから、Fig. 11 に示すように、シリコン表面上に Cu が粒状に析出し、それがエッチングに対するマスクとして

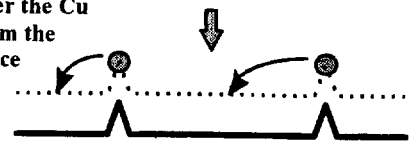
① Reduction of Cu ion by hydrogen  
→ Deposition on the surfaces



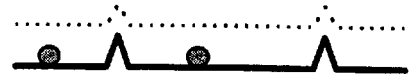
② Masking by Cu precipitates  
→ Roughing the etched surface



③ Etching under the Cu  
→ Removal from the etched surface



④ Redepositing on the other position



⑤ Masking → Roughing



repeat

Fig. 11 Schematic etching roughness model caused by copper precipitates on the etched surface.

作用すると考えられる。そして、{111} 面、{100} 面がミクロなオーダーで出現し、{311} 面を構成するために、エッチングの進行が抑えられ、決まった結晶面の側面を持つマイクロピラミッドが形成される。ある程度エッチングが進行すると析出 Cu はアンダーカットされ、表面から離れる。そして、再び他の部分へ付着し、マスクとして作用することでエッチング面が荒れていくと考えられる。また、この過程が繰り返されるために、ppb というオーダーでも Cu の影響が現れると考えられる。

#### 5. まとめ

本研究では、ppb オーダーの Cu が 32 wt% KOH 水溶液に含有された場合の Si{110} 面のエッチング加工特性の変化を明確にした。Cu が 100 ppb 程度以上混入するとエッチング表面にマイクロピラミッドが現れ、エッチング面が荒れるとともに、エッチング速度が低下することがわかった。マイクロピラミッドの発生原因としては、エッチング面が荒れたシリコン表面上にサブミクロンの Cu の粒状物が観察されたこと、Cu の酸化還元電位は水素よりも貴であり、Cu イオンは水素によ

り還元されることから、Cuはエッチング表面上でエッチング中に発生する水素により還元され、析出し、それがエッチングに対するマスクとして作用するためと考えられる。また、エッチングの進行が抑えられる原因は、マイクロピラミッドが、エッチング速度の小さな{111}面、{100}面で形成された{311}面を有するためであると考えられる。

#### 謝 辞

本研究において、御助言をいただきました東北大学江刺正喜教授、立命館大学 田畑修助教授に深く感謝いたします。

#### 〈参 考 文 献〉

- 1) 岸, 岡田, 谷川原: 「Siの異方性エッチングにおけるマイクロピラミッドの抑制法」, 真空, 29 (1986) 85.
- 2) Y. Uenishi, M. Tsugai and M. Mehregany: Micro-Opto-Mechanical Devices Fabricated by Anisotropic Etching of (110) Silicon., Proceedings of MEMS '94, (1994) 319.
- 3) E. D. Parik et al.: Etching roughness (100) silicon surfaces in aqueous KOH., J. Appl. Phys., 70 (1991) 3291.
- 4) S. A. Campbell et al.: Inhibition of pyramid formation in the etching of Si p<100> in aqueous potassium hydroxide-isopropanol, J. Micromech. Microeng., 5 (1995) 209.
- 5) A. Hein et al.: Effects of metallic impurities on etching of silicon in aqueous KOH-solutions., Proceedings of Transducers97, (1997) 687.
- 6) E. A. Lewis and E. A. Irene: The Effect of Surface Orientation on Silicon Oxidation Kinetics., J. Electrochemical. Soc., 134 (1987) 2332.
- 7) H. Seidel et al.: Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions., J. Electrochemical. Soc., 137 (1990) 3612.
- 8) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions., NACE, Houston, TX (1966).

\*\*\*\*\*

#### 〈著 書〉



田中 浩 (たなか ひろし)  
生産技術開発2部  
半導体ウエハの表面処理加工研究  
に従事。



米山 孝夫 (よねやま たかお)  
生産技術開発2部  
半導体ウエハの表面処理加工研究  
に従事。



阿部 吉次 (あべ よしつぐ)  
生産技術開発2部  
半導体ウエハの表面処理加工研究  
に従事。



石川 純次 (いしかわ じゅんじ)  
生産技術開発2部  
電子・半導体加工の生産技術開発  
に従事。



竹中 修 (たけなか おさむ)

生産技術開発2部  
化学処理, 表面技術, 電子・半導  
体加工の生産技術開発に従事。



井上 和之(いのうえ かずゆき)

(株)豊田中央研究所 分析・計測部  
マイクロ解析研究室, 工学博士  
表面分析, 材料解析の研究に従事。