

# 特集 Ppb オーダの不純物量を制御したシリコン異方性エッチング\*

Silicon Wet Anisotropic Etching by Controlling the Ppb-level of Impurities in the Solution.

田 中 浩

Hiroshi TANAKA

阿 部 吉 次

Yoshitugu ABE

米 山 孝 夫

Takao YONEYAMA

井 上 和 之

Kazuyuki INOUE

We have investigated the etching characteristics of Si{110} and Si{100} planes in aqueous KOH solution containing ppb-level of metal impurities. It is found that ppb-level of Cu roughens the silicon surface and the etching rate is changed by ppb-level of Cu and Pb. The effect of Cu and Pb in the solution can be explained by considering oxidation-reduction potential.

**Key Words** : Silicon, Etching, Impurity, Ppb-level, Etching Rate, Surface Roughness

## 1. はじめに

エッチング速度の結晶面方位依存性を利用したシリコン異方性エッチングは、シリコンセンサを作製する場合に最もよく用いられている方法である。KOHやTMAH水溶液などのアルカリ水溶液でエッチングすることで、圧力センサのダイヤフラムや加速度センサのカンチレバー等のセンシング部の加工が行われている。

シリコンチップに形成されたセンシング部の厚さや表面粗さは、センサ特性に大きく影響する。よって、エッチング速度およびエッチング面粗さなどのエッチング加工特性を精密に制御するために、影響を与える各種要因を把握する必要がある。

エッチング加工特性に及ぼす要因については、Si{110}面ウェハについて、岸ら<sup>1)</sup>、Uenishi et al.<sup>2)</sup>の例があり、KOH水溶液濃度が30～40wt%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。Si{100}面についても、熱処理によりエッチング加工面粗さが増加することが示されている<sup>3)</sup>。

また、エッチング加工面の荒れの原因としては、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>4)</sup>という報告やKOH水溶液の純度<sup>5)</sup>、ppm～%オーダーの金属不純物の混入<sup>6)</sup>によりエッチング加工面の粗さが異なるなどの研究が発表されている。

これまで著者らは、従来知見が得られていなかったエッチング液(KOH水溶液)中のppbレベルの不純物、特にCuおよびPbの影響について調査した結果、Si{110}面のエッチング加工特性に大きく影響を与えることを見出した<sup>7)8)</sup>。

更に本研究では、上記の不純物に加えて、エッチン

\* (社)電気学会の了解を得て、“センサ・マイクロマシン部門総合研究会(1999.11)”より、一部加筆して転載

グ液中に混入しやすいと思われる不純物の影響について、Si{110}および{100}面のエッチング加工特性について調査したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

p型Si{110}{100}抵抗率 $10 \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ 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 $1.2 \text{mm}^2$ 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 方法

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、 $\pm 1^\circ \text{C}$ 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、32wt% 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。

エッチング温度は、 $110^\circ \text{C}$ とした。

### 2.3 KOH水溶液中不純物量測定と添加方法

KOH水溶液中の金属不純物量は、ICP-MS(横河PMS-200)により分析し、各種不純物を添加する前の液中の不純物量を確認した上で、不純物を添加し、エッチング実験を行った。Table 1に32wt% KOH水溶液中の金属不純物量(不純物添加前)の分析結果を示す。

KOH水溶液への不純物の添加は、原子吸光分析用の金属標準液(和光純薬製)を用い、マイクロピペットで秤量し、KOH水溶液に混入した。薬品中に含まれ

る含有量とを合わせて、各種不純物の含有量とした。  
 KOH水溶液中の不純物は、Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Znについて、各種不純物1種類ずつを混入させ、その影響の調査をした。

Table 1 Impurity concentration in 32wt % KOH solution.

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

2.4 評価方法

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により観察した。

3. 結果

3.1 エッチング速度への不純物の影響

Fig.1(a)にSi{110}面 (b)に{100}面のエッチング速度の各種不純物量依存性を示す。

まず、Si{110}面については、PbとCuはエッチング速度を大きく変動させるが、その他の調査した不純物は大きな影響は与えないことがわかった。

Pbについては、数10ppbの含有量でエッチング速度が低下し、100~200ppbで最小値をとり、またCuについては、100ppb程度からエッチング速度が徐々に低下した。Si{100}面については、Pbによりエッチング速度が変動した。

Cuについては、Si{110}面ではエッチング速度が低下したが、{100}面では速度低下しないことがわかった。その他の調査した不純物については、大きな影響はみられなかった。

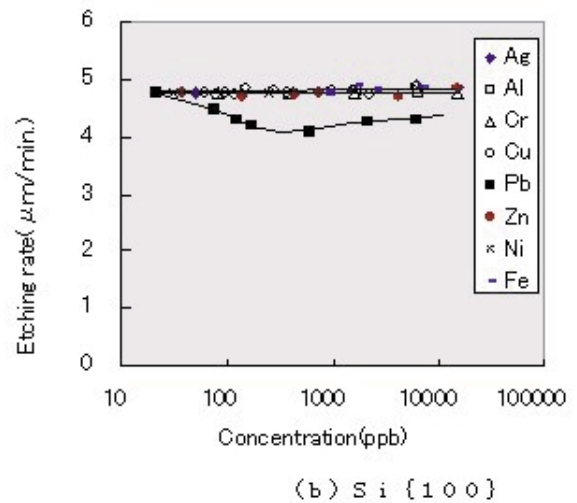
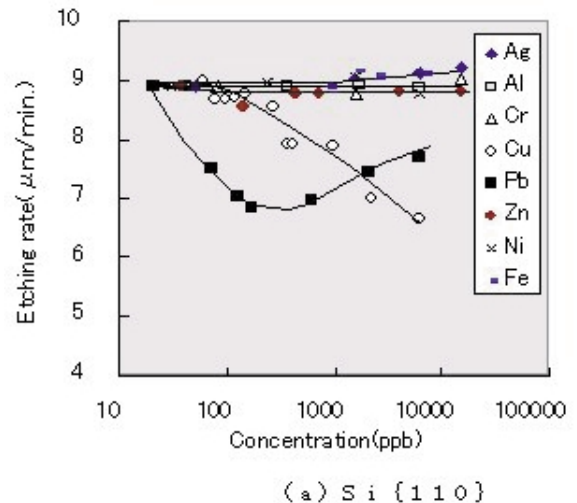


Fig. 1 The etching rate versus concentration of impurities in 32wt % KOH solution.

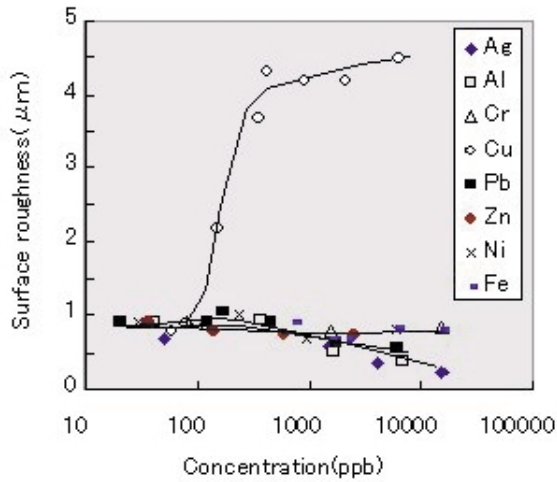
3.2 エッチング面粗さ、形態への不純物の影響

Fig.2(a)にSi{110}面 (b)に{100}面のエッチング面粗さの各種不純物量依存性を示す。

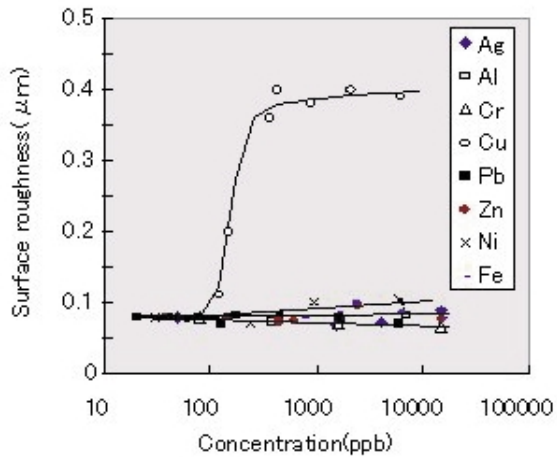
Si{110}面については、Cuはエッチング面を荒らすことがわかった。Cuが100~200ppbオーダ含有されるとエッチング面が荒れ始め、300ppb程度の含有量で(Cu含有量が21ppbの場合は0.8 μm程度であるが)エッチング面粗さが4~5 μm(Rz)となった。これはFig.3に示すように、エッチング面上に決まった結晶面方位{311}面を側面に持つピラミッド状の凹凸が発生するためであることがわかった<sup>7)</sup>。

Si{100}面についても、Cuはエッチング面を荒らすことが、その他の調査した不純物は大きな影響は与えな

った。Cuは、Si{110}面の場合と同様、Cuが100～200ppb オーダ含有されるとエッチング面が荒れ始め、300ppb程度の含有量で(Cu含有量が21ppbの場合は0.08 μm程度であるが)、エッチング面粗さが0.4 μm (Rz)程度となる。しかし{100}面の場合は、Fig.4に示すように{110}面で見られた決まった結晶面方位を持つピラミッド状の凹凸は発生せず、表面の凹凸がランダムに発生していた。

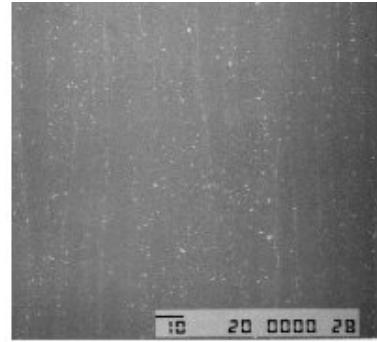


(a) Si {110}

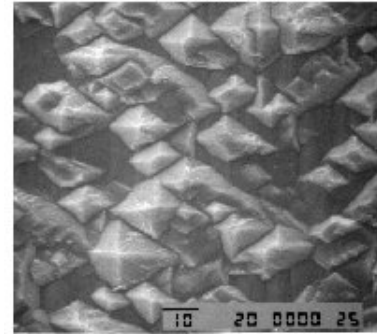


(b) Si {100}

Fig. 2 The surface roughness versus concentration of impurities in 32wt % KOH solution.



(a)21 ppb of Cu

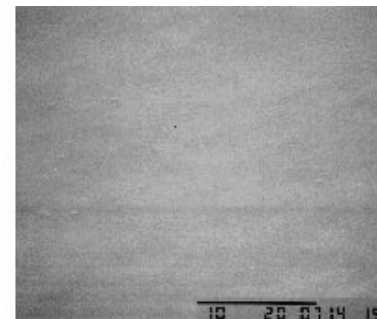


(b)360ppb of Cu

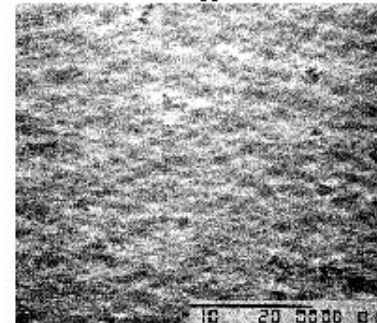
Fig. 3 SEM micrographs of the etched Si{110} surface.

(a) 21 ppb of Cu ,

(b) 360ppb of Cu in 32wt % KOH solution.



(a)21 ppb of Cu



(b)360ppb of Cu

Fig. 4 SEM micrographs of the etched Si{100} surface.

(a) 21 ppb of Cu ,

(b) 360ppb of Cu in 32wt % KOH solution.

3.3 Si{100}面 / Si{110}面のエッチング速度比へのPbおよびCuの影響

エッチング速度に大きく影響を与えたCuおよびPb含有量に対して{100}面と{110}面のエッチング速度比をFig.5に示す。

3.1で示したように、CuとPbとで{110}面と{100}面のエッチング速度に与える影響が異なることから、エッチング速度比への影響も異なった。Cuについては、100ppb程度の含有量から速度比が1に近づいていくのに対し、Pbについては、100~200ppbで速度比がピークを示し、それ以上の含有量では低下する傾向となった。

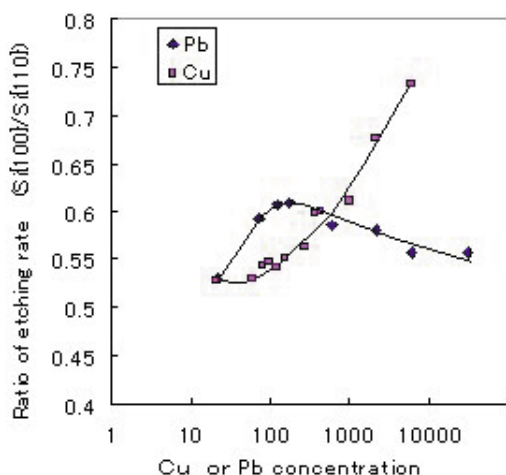


Fig. 5 Ratio of etching rate versus concentration of Cu or Pb in 32wt % KOH solution.

3.4 エッチング後のダイヤフラム寸法へのCu, Pbの影響

Si{100}面 / Si{110}面のエッチング速度比がppbオーダのPbおよびCu含有量によって変化することがわかった。そこで、実際にエッチングした後のダイヤフラム寸法にどの程度影響するかを調査した。

Fig.6に示すように、Si{110}面ウェハに、エッチング底面が{110}面、エッチング側面が{100}面となるようにエッチングマスクをパターンニングした。Fig.6に示すダイヤフラム寸法は{100}面と{110}面とのエッチング速度比により決まる。そこで、エッチングを行い、ダイヤフラムを作製した場合のエッチング寸法について、CuおよびPb含有量による変化を調査した。

Fig.7に、CuおよびPb含有量に対するエッチング寸法の変化(Cu, Pbを添加しない時のエッチング寸法を1とした時の寸法比)を示す。

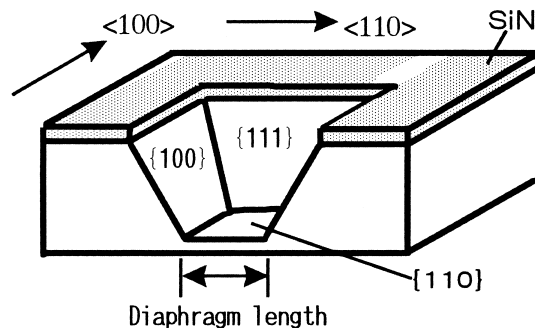


Fig. 6 Diaphragm length

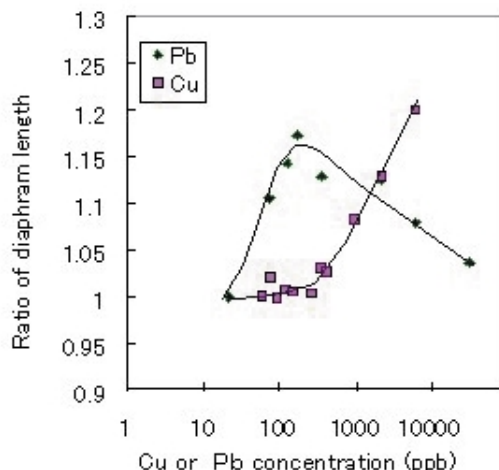


Fig. 7 Diaphragm length versus concentration of Cu or Pb in 32wt % KOH solution.

CuおよびPbの含有量に対して、エッチング速度比と同様の变化を示すことを確認できた。Cuについては100ppb以上から寸法比が徐々に大きくなり、Pbについては100~200ppbで最も寸法比が大きくなった。以上のように、ppbオーダのCuおよびPbでエッチング寸法も変化することがわかった。

以上の結果より、Si異方性エッチングにおいて、エッチング速度、エッチング面粗さ等の加工特性を制御するためには、エッチング液(KOH水溶液)中の不純物、特にCuおよびPb含有量をppbオーダで制御する必要があることがわかった。

4. 考察

今回、Si{110}面 / {100}面のエッチング速度、エッチング面粗さ、またSi{100}面 / Si{110}面のエッチング速度比など、エッチング加工特性にppbオーダの不純物、特にCu, Pbが大きく影響することがわかった。まず、今回調査した不純物の中で、PbとCuのみが大きく影響するメカニズムを電気化学的に考察する。

Table 2に各種不純物のアルカリ水溶液中(pH15)での酸化還元電位<sup>9)</sup>を示す。

Table 2 Reduction-oxidation potential value at pH15.

Element	Al	Zn	Cr	Fe	Ni	Pb	H	Cu	Ag
Potential	-2.55	-1.45	-1.42	-1.05	-1.00	-0.91	-0.85	-0.40	+0.25
( V vs.SHE )									

Table 2に示すように、今回調査した不純物の酸化還元電位は、Alが最も卑であり、Agが最も貴である。そして、エッチング加工特性に大きく影響したCuとPbは水素を挟んだ両隣の電位に位置することがわかる。

ここで、Siのアルカリ水溶液におけるエッチング反応は、次式で示され、エッチング時には、反応生成物と共に加工面上に水素が発生する<sup>10)</sup>。



よって、CuとPbが大きく影響する理由は、CuとPbの酸化還元電位が水素に近いため、CuあるいはPbとエッチング反応で発生する水素との相互作用に基づき以下のように考えられる。

まず、Cuについては、水素よりも貴であり、加工面上で水素により還元され、析出したCuがエッチングのマスクとして作用し、面荒れ、エッチング速度の低下を発生させると考えられる。

Si{110}面でのCuの作用については、先に報告したが<sup>7)</sup>、Fig.8に示すように、SEM観察、AES(オージェ電子分光)分析により、エッチング後表面にCu粒状物を確認できた。

Si{100}面については、Cuが100~200ppbオーダ以上含有するとエッチング面が荒れるが、Si{110}面で見られたようにピラミッド状の凹凸は発生しなかった。また{100}面のエッチング速度については影響がなく{100}面への影響は{110}面に比べ小さい。これについては、Si{110}面とSi{100}面へ析出したCuのマスク作用が結晶面により異なるためと考えられる。

ここで、AgなどのCuよりも貴な不純物についても、水素により還元されることから、エッチング面を荒らす作用を持つのではと考えられる。しかしながら、Agについて調査したがエッチング面は荒れなかった。これは、AgなどはCuに比べて、酸化還元電位が大きく、非常に還元されやすいことから、アルカリ水溶液

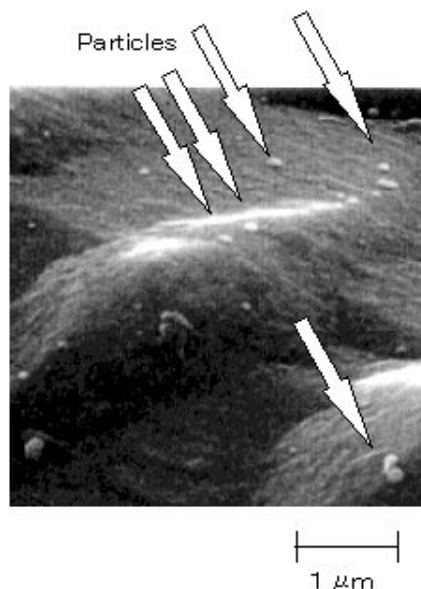


Fig. 8 SEM micrograph of the Si surface etched in 32wt% KOH solution containing 360 ppb of Cu.

中で優先的に還元されてしまい、CuのようにSi表面上に析出せず、面荒れを発生させないと考えられる。

一方、Pbについては、水素と酸化還元電位が非常に近い。よって、Pbは、水素が発生するSi表面上で水素とイオン化/還元を繰り返し、Si表面上に滞在するようになり、そのためにエッチング反応の阻害などが起こり、エッチング速度が変化するのではないかと考えられる。

また、Pbよりも卑なAl、Zn、Feなど不純物は、元々水素よりもイオン化しやすいため、水溶液中でイオン状態のままであるので、Si表面上で作用を及ぼさないと考えられる。

## 5. まとめ

本研究では、ppbオーダの不純物、Al、Zn、Cr、Fe、Ni、Pb、Cu、AgのSi{110}面{100}面のSi異方性エッチング加工特性に及ぼす影響を調査した。その結果、Cu、Pbが大きく影響し、その他の不純物は影響を及ぼさないことがわかった。すなわち、エッチング速度、エッチング面粗さ等の加工特性を制御するためには、エッチング液(KOH水溶液)中の不純物、特にCuおよびPb含有量をppbオーダで制御する必要がある。

また、不純物の酸化還元電位に着目し、シリコンのエッチング中に発生する水素との相互作用を考察することにより、CuとPbのみエッチング加工特性に大きく影響する理由を説明できた。今後は、各種結晶面で

の影響の違いの明確化とそのメカニズム説明が課題である。

<参考文献>

- 1) 岸ら：「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 et al, " Micro-opto-mechanical devices fabricated by anisotropic etching of (110) silicon. ", *Proc. of IEEE MEMS- 94* (1994) 319.
- 3) A.Hein et al., " The effects of thermal treatment of CZ- and FZ-silicon on crystal defect formation and the etching behavior during anisotropic etching in KOH-solutions. ", *Proc. of Tranceducers 99* (1999)1090 .
- 4) E.D.Parik et al. : " Etching roughness of (100) silicon surfaces in aqueous KOH. ", *Appl.Phys.*70 (1991) 3291.
- 5) S.A.Campbell et al., " Inhibition of pyramid formation in the etching of Si p 100 in aqueous potassium roxide-opropanol. ", *J.Micromech.Microeng.*5(1995)209.
- 6) A.Hein et al. :, " Effects of metallic impurities on etching of silicon in aqueous KOH-solutions. ", *Proc. of Tranceducers 99* (1997)687.
- 7) 田中ら：「KOH水溶液によるSi(110)エッチング特性への微量Cuの影響」,電気学会論文誌E, 118-E(1988)272.
- 8) H.Tanaka et al. :, " Effects of small amount of impurities on etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions. " *Proc. of Tranceducers 99* (1999) 539 .
- 9) M.Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.*, NACE, Houston, TX(1966)
- 10)H.Seidel et al. : " Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. ", *J. of Electrochemical.Soc.*,137(1990)612.



<著者>



田中 浩  
(たなかひろし)  
生産技術開発部  
マイクロデバイス加工研究に従事。



米山 孝夫  
(よねやまたかお)  
生産技術開発部  
マイクロデバイス加工研究に従事。



阿部 吉次  
(あべよしつぐ)  
生産技術開発部  
マイクロデバイス加工研究に従事。



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  
工学博士  
表面分析, 材料解析の研究に従事。