異方性エッチングプロセスの解析*

——側面方向エッチングが仕上がり形状精度に及ぼす影響——

平井 聖児** 古川 勇二*** 横川 宗彦***

An Analysis of Anisotropic Etching Process
—Effect of Side Etching Process on the Accuracy of Finished Profiles—

Seiji HIRAI, Yuji FURUKAWA and Munehiko YOKOGAWA

It is known that a groove can be shaped toward a wafer orientation (depth direction) by anisotropic etching with a mask arranged to a certain crystal direction and the accuracy of finished profiles is damaged because of an effect of side etching (unexpected etching toward side direction). The present paper has analyzed this side etching process by the help of reaction cage effect theory in the previous paper and can quantitatively estimate both the rate of side etching and the accuracy of finished profiles.

Key words: side etching process, anisotropic etching, chemical machining, single crystal silicon, cage effect

1. 緒 論

単結晶シリコンの異方性エッチングでは、例えばエッチング液に KOH 水溶液¹⁾を用いた場合、{110}面のエッチレートが{111}面のものより数十倍はやく進行することが知られており、これを利用してセンサ、マイクロバルブなど²⁾³⁾がバッチ処理で製作されている。一方、これらのマイクロ形状の一部では、適切な結晶方位に設けた直線マスクパターンによりウエハ面方位（深さ方向）に深溝形状が形成されるが、マスクの内側方向（側面が形成される方向）にもエッチングが進行してしまい、仕上がり形状の精度が悪くなることが経験的に知られている。しかし、このメカニズムについては今でも不明で、さらにその量を決定しているサイドエッチレートを予測することは全く不可能である。本研究では、任意結晶方位に設けた直線マスクパターンで形成される側面形状の観察実験からサイドエッチングプロセスを仮定し、さらに前報⁴⁾と同様に、反応メカニズムの観点からサイドエッチングプロセスを解析し、任意結晶方位におけるサイドエッチレートを定量的に求めた。その結果、解析式に含まれる衝突の平均距離と、OH 基の

吸着における活性化エネルギーとの2つのパラメータを合理的に選択すれば、サイドエッチレートが定量的に予測できることが確認された。

2. 側面形状の構成に関する実験

異方性エッチングにより形成されたマイクロ部品において側面の仕上がり形状にかかわる問題点を図1に示している。中でも SiO₂ マスクパターン主線方向の内側に溶け込むサイドエッチングは、微細な三次元構造体を精度よく製作する上での障害となっている。本研究では、これらを引き起こす原因の1つと考えられるサイドエッチングプロセスを解明するために、側面形状の特徴とその規則性を調べる実験を行った。図1

Fig. 1 Side etched profile in micro machinery

* 原稿受付 平成4年7月27日

** 正会員 東京都立工業高等専門学校（東京都品川区東大井1-10-40）

*** 正会員 東京都立大学工学部（八王子市南大沢1-1）

shape						
No.	B1	B2	B3	B4	B5	B6
angle γ°	0	11.3'	18.4'	26.6'	33.6'	45'

*) taken by the line angle against γ

Fig. 2 Cross figured mask pattern on single crystal silicon (substrate)

のようにマスクパターン主線方向に側面が形成されることから、実験では、この方向を単結晶シリコンウエハの表面上にある角度で設けた。すなわち、4つの結晶方位を同時に表すために、図2に示すような単結晶シリコンウエハの表面に十文字形の SiO_2 マスクパターンを採用した。エッチング実験条件の範囲は前報⁴⁾と同様である。図3は、エッチングで形成される典型的な側面形状を示す。IPA (Isopropyl Alcohol) を含む場合、側面は巨視的には2つの結晶面で構成されているが、さらにその上には微視的な複数の結晶面が重複しているのがわかる。他方、IPA を含まない場合、写真から明らかなように側面は明確な2つの結

(100)wafer, KOH 35wt%, etchant temp. 343K

Fig. 3 Features of side surface

Fig. 4 Two models of side surface

晶面で構成されている。さらに、エッチング実験から得られた側面形状は、図4(a)のパターン1のように側面の全面が2つの結晶面で構成される場合と、図4(a)のパターン2のように側面の上部がほぼ垂直な1つの結晶面で近似でき、途中から2つの結晶面で構成されている場合とに分類できる。さらにパターン1,2ともに2つの結晶面で構成されている部分をそれぞれ図4(b)に示す1つの側面で近似すると、図4(a)のパターン1,2は図4(c)のパターン1,2の2つのモデルで表すことができる。したがって、これらの近似した側面がどの結晶面に対応するかは、各側面とウエハ面上からの角度 θ_1, θ_2 を測定すればよい。図5は、エッチングにより形成される側面角度を、ステレオグラフの手法を用いて表している。半径方向は各側面と底面とのなす角度に、円周方向は十文字マスクパターンの主線方向（以下、マスクパターン方向と呼ぶ）に対応している。IPA を含む場合は、図4(c)のパターン1となり、側面角度は $\langle 110 \rangle$ 晶帯上にある。他方、IPA を含まない場合は、主に図4(c)のパターン2となり、一部ではパターン1となっている。そしてそれらの側面角度は $\langle 110 \rangle$ 晶帯上あるいはその付近にある。しかし $\langle 110 \rangle$ 晶帯付近にある側面角度を最も面間角の近い $\langle 110 \rangle$ 晶帯上に移動させると、すべての側面角

Fig. 5 Approximated side surfaces onto or nearby $\langle 110 \rangle$ zone

Fig. 6 Representation of combined etching rate r_1 based model of etching process

度は $\langle 110 \rangle$ 晶帯上に存在することになり、最終的に、近似された側面が $\langle 110 \rangle$ 晶帯上の高次元面となる。このことは、前報⁴⁾と同様に $\langle 110 \rangle$ 晶帯上の高次元面が低次元面（ここで $\{111\}$ 面、 $\{110\}$ 面、 $\{100\}$ 面を指し、以下固有面、specified plane と呼ぶ）の集合で構成されていることが側面方向のエッチングプロセスにも適用できることを意味している（図6参照）。すなわち、サイドエッチングプロセスの進行には、ウェハ面方位（深さ方向）のエッチングプロセス⁴⁾と同様に、固有面の進行（ $\{111\}_{B.E}$ が $\{111\}_{A.E}$ へ、 $\{100\}_{B.E}$ が $\{100\}_{A.E}$ へ移動する）が関与していると考えられる。

3. サイドエッチレートの表示

サイドエッチングプロセスモデルを決定するために、図7(a)のオール部を基準として側面の凹凸の凸部の位置をUMM（万能測定顕微鏡）により測定し、

Fig. 7 Experiment for confirming surface etching process

Fig. 8 Side etching rate combined by etching rate of special planes (etchant with IPA)

その動きを追跡した。エッチング実験条件は前報⁴⁾の一部である。測定した側面の凸部の変位は図7(b)に示す。側面の凸部は、時間的に比例して進行していることがわかり、図8(a)のようなサイドエッチングプロセスが想定できる。すなわち、深さ方向と違い側面方向では、 SiO_2 マスクが存在するから、凸部を構成する2つの結晶面（以下特定面と呼ぶ、special plane、この特定面は固有面を含む $\langle 110 \rangle$ 晶帯上の結晶面を指す）が巨視的に出現しているのが特徴である。また図8(b)は、IPAを含む場合のサイドエッチレート R_x が、特定面Aと特定面Bの各エッチレートで進行し、それらの特定面のエッチレートの合成で求められることを示している。このことを定式化する

Fig. 9 Chemical reaction path

と式 (1) から式 (3) になる。

$$R_A = \frac{r_A}{\cos(\pi/2 - \theta_{AB})} \quad (1)$$

$$R_B = \frac{r_B}{\cos(\pi/2 - \theta_{AB})} \quad (2)$$

$$R_X = R_A \cos\left(\theta_X - \frac{\pi}{2}\right) + R_B \cos\left(\theta_{XA} - \frac{\pi}{2}\right) \quad (3)$$

特定面 A のエッチレートを r_A 、特定面 B のエッチレートを r_B 、側面を構成する特定面 A と特定面 B の面間角を θ_{AB} 、側面 X と特定面 A の面間角を θ_{XA} 、側面 X と特定面 B の面間角を θ_{XB} 、さらに $\theta_X = 180^\circ - \theta_{XB}$ とする。またこれら面間角は内積の定義から求められる。IPA を含まない場合は、図 4 (c) のパターン 2 のように側面 x_1 、側面 x_2 が生じているが、その時の各サイドエッチレート (R_{x1} , R_{x2}) は IPA を含む場合のサイドエッチレート R_X と同様の方法で求めることができる。

4. 反応メカニズムによるエッチレートに影響する因子

図 9 は、Palik ら⁵⁾ の化学反応経路において、 K^+ 水和イオンの拡散、衝突 (かご効果) を仮定したときの化学反応経路である。ウェハ面方位 (深さ方向) エッチングプロセスと異なって側面方向のエッチングプロセスは K^+ 水和イオンの拡散、衝突がしにくく、

Fig. 10 Two factors related to amount of side etching rate

OH 基の吸着反応が起こりにくいと想定される。そこでエッチレートの決定には、 K^+ 水和イオンの拡散、衝突と、OH 基の吸着反応とに関係する因子を考慮する必要がある。解析式 (式 (4), 式 (5)) は前報⁴⁾ と同様である。

$$r = \alpha \cdot \beta \cdot \frac{1}{\sigma_2} \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot \frac{\sigma_0}{\sigma_1} \cdot \left\{ \frac{h^4}{8\pi^2 I (2\pi m k T)^{3/2}} \right\} \times \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \cdot \frac{2\pi}{\sigma_{12}} \cdot D_1 \cdot \frac{\sqrt{4S}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\epsilon}{h\nu} \cdot \left(\frac{2\pi\epsilon}{3kT}\right)^{1/2} \times \frac{M_1}{M_1 + 2M_s} \cdot \exp\left\{-\frac{3}{2}\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{1/3} - \frac{h\nu}{2kT}\right\} \quad (4)$$

$$\epsilon = \left(2M_1 \cdot \frac{M_s}{M_1 + 2M_s}\right) \cdot (4\pi^2 \nu l)^2 \quad (5)$$

ここで、 n_1 : 単位体積当たりの水和イオン数 (molecules/ 10^{-30} m^3)、 n_2 : 単位体積当たりの Si 原子数 (molecules/ 10^{-30} m^3)、 n_3 : 単位体積当たりの OH 基の数 (molecules/ 10^{-30} m^3)、 $d_{12}(\sqrt{4S}/\sqrt{\pi})$: 衝突直径 (10^{-10} m)、 D_1 : 水和イオンの拡散係数 ($10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$)、 σ_{12} : 対称因子、 h : プランク定数 ($\text{J} \cdot \text{s}$)、 k : ボルツマン定数 (J/K)、 l : 分子間の作用距離 (衝突の平均距離という) (10^{-10} m)、 M_1 : 水和イオンの質量 (kg)、 M_s : シリコンの質量 (kg)、 S : 反応断面積 (10^{-20} m^2)、 T : 温度 (K)、 ν : シリコン原子の振動数 ($1/\text{s}$)、 E_1 : 活性化エネルギー (J/mol) は解析の際に 1 分子当たりに換算する、 I : 活性錯合体の慣性能率 ($\text{kg} \cdot \text{m}^2$)、 m : 活性錯合体の有効質量 (kg)、 α, β : 補正定数、 σ_0, σ_1 : 対称数、 σ_2 : 対称因子。

一方、振動遷移確率に影響する衝突の平均距離 (1) は共線衝突系⁶⁾ の衝突回数に影響し、OH 基の吸着における活性化エネルギー E_1 は反応速度を律速してい

るので重要なパラメータと考えられる。図10は、衝突の平均距離 l と活性化エネルギー E_1 を変化させた時の固有面エッチレート r_{100} を示している。ここで、濃厚なアルカリ系水溶液中における K^+ 水和イオンは、4個の水分子を配位していることが確かめられているので、水和数は4個⁷⁾とした。さらに、共線衝突系でエネルギー保存則を適用すると、水和イオンの質量(水和数分の質量を含む)と衝突の平均距離との間に図中における式(6)が成り立つ。図より衝突の平均距離 l が長くなるか、活性化エネルギー E_1 が大きくなると、固有面エッチレートが小さくなることがわかる。このことは、エッチング液の条件が変わると、水和イオンの質量の大きさと活性化エネルギー E_1 が変化することを示していると考えられる。そこで、サイドエッチレートの解析では、常温付近での分子衝突における衝突の平均距離 $l=0.2(10^{-10}\text{m})$ を採用し、活性化エネルギー E_1 は 67.0kJ/mol (IPAを含まない場合)とした。

5. サイドエッチレートの解析

5.1 IPAを含まない場合

実験によるサイドエッチレートの測定には、図3における b_1, b_2 部をUMMで測定した。解析では、サイドエッチングの進行に影響する特定面は $\{111\}$ 面、 $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面と仮定し、式(1)から式(6)を用いて行った。ただし、側面 x_1 、側面 x_2 が $\langle 110 \rangle$ 晶帯付近にある場合、それら側面が最も面間角の近い選択された $\langle 110 \rangle$ 晶帯上の面で構成されていると考え、サイドエッチレートの計算には、各サイドエッチレートの構成比率($\langle 110 \rangle$ 晶帯上の各結晶面の面積/側面の全面積)を乗じて求めている。例えば、ウエハ面方位(100)に $\langle 130 \rangle$ 結晶方位(マスクパターン主線方向)を設け、KOH 40 wt%, 333 K, IPAなしの状態ではエッチングした時には、図5より側面 x_1 (ここでは、 $\bar{1}33$ 面とした)には特定面として(011)面、 $\bar{1}11$ 面となり、側面 x_2 (ここでは、 $\bar{1}31$ 面とした)には特定面として(010)面、 $\bar{1}11$ 面が生じると仮定している。そして構成比率(全体の側面の面積に対する各側面の面積)は側面 x_1 について80%、側面 x_2 については20%としている。以下に計算手順を示す。側面 x_1 のサイドエッチレート R_{x1} では、反応メカニズムの観点⁴⁾から解析した固有面エッチレート($r_{111}, r_{100}, r_{110}$)は次のようになる。

$r_{111}=2.72\text{ }\mu\text{m/h}$, $r_{110}=36.0\text{ }\mu\text{m/h}$ となり、活性化エネルギー $E_1=67.0\text{ kJ/mol}$ とした。さらに $\theta_{AB}=5.3^\circ$, $\theta_{XA}=13.3^\circ$, $\theta_X=158^\circ$, $r_A=r_{110}$, $r_B=r_{111}$ とし、

Fig. 11 Analysis of side etching rates (etchant without IPA)

式(1)から式(3)により $R_{x1}=24.4\text{ }\mu\text{m/h}$ となる。

また側面 x_2 におけるサイドエッチレート R_{x2} は同様の方法で計算すると、 $r_{100}=20.3\text{ }\mu\text{m/h}$, $r_{111}=2.72\text{ }\mu\text{m/h}$ となり、さらに $\theta_{AB}=54.7^\circ$, $\theta_{XA}=25.2^\circ$, $\theta_X=150.5^\circ$, $r_A=r_{100}$, $r_B=r_{111}$ とし、式(1)から式(3)を用いると $R_{x2}=13.6\text{ }\mu\text{m/h}$ となる。したがってサイドエッチレート R_{x12} は、構成比率を考慮すると $R_{x12}=0.8R_{x1}+0.2R_{x2}$ から、 $R_{x12}=22.2\text{ }\mu\text{m/h}$ となる。図11はIPAを含まない場合での任意結晶方位(マスクパターン主線方向)のサイドエッチレートを示している。実験とよく一致していることがわかる。

5.2 IPAを含む場合

図3(a)において、側面を構成する2つの結晶面は、そのSEM観察および角度の測定結果から $\{111\}$ 面、 $\{133\}$ 面が支配的に現れていることが確認されている。したがって、側面を構成する特定面は固有面の1つである $\{111\}$ 面と、固有面で構成される高次元面である $\{133\}$ 面として解析した。また $\{133\}$ 面のエッチレート r_{133} は、反応メカニズムの観点⁴⁾から解析的に求めた固有面エッチレートと媒介エッチレート R (intermediate rate of etching)を用いて求められる。例えばウエハ面方位(100), KOH 40 wt%, 液温 333 K, IPAを含む場合における $\langle 150 \rangle$ のサイドエッチレート R_X について求めてみると次のようになる。固有面エッチレート($r_{111}, r_{100}, r_{110}$), 媒介エッチレート R はそれぞれ $r_{111}=2.0\text{ }\mu\text{m/h}$, $r_{100}=14.9\text{ }\mu\text{m/h}$, $r_{110}=26.6\text{ }\mu\text{m/h}$, $R=43.2\text{ }\mu\text{m/h}$ となり、その結果、 $r_{133}=18\text{ }\mu\text{m/h}$ となる。

ここで、 $r_{133}=R \sin \theta + r_{111} \cos \theta$ (ここで $\theta=22^\circ$)、活性化エネルギーは $E_1=67.85\text{ kJ/mol}$ とした。さらに、 $\theta_{AB}=48.5^\circ$, $\theta_{XA}=21.3^\circ$, $\theta_X=152.8^\circ$, $r_A=r_{133}$, $r_B=r_{111}$ とし、式(1)から式(3)を用いると、最終的にサイドエッチレート $R_X=12\text{ }\mu\text{m/h}$ となる。ここで、側面 X は $\bar{1}55$ 面、特定面 A は $\{133\}$ 面と特定面 B は $\bar{1}11$ 面とした。図12はIPAを含

Fig. 12 Analysis of side etching rates (etchant with IPA)

Fig. 13 Analysis of side etching rates under different etchant concentration (etchant with IPA)

む場合の任意結晶方位におけるサイドエッチレートを示しているが、実験とよく一致していることがわかる。図13はIPAを含む場合で、KOH濃度が変化したときの任意結晶方位におけるサイドエッチレートを示している。衝突の平均距離 l 、OH基の吸着における活性化エネルギー E_1 を合理的に選択すれば実験値とよく一致することがわかる。

6. 結 論

実験から得られた側面の規則性によりサイドエッチングプロセスを仮定し、サイドエッチングプロセスを反応メカニズムの観点から解析をした。その結果、以

下のことが明らかとなった。

- (1) 側面が巨視的には $\langle 110 \rangle$ 晶面上あるいはその付近の複数の結晶面で構成されていることが実験により確認できた。さらに、IPAの含有により、側面を構成する結晶面が明確に現れなくなり（異方性が緩和される）、表面粗さは良くなる傾向にあることが分かった。
- (2) エッチング反応経路を、 K^+ 水和イオンの拡散、衝突とOH基の吸着反応であると仮定して、解析を行った結果、前者は衝突の平均距離 l に影響され、後者はOH基の吸着における活性化エネルギー E_1 に影響されることが分かった。そしてこの解析式は、エッチング反応経路の特徴をよく表している。
- (3) ウエハ面方位エッチングプロセス（深さ方向）と同様にサイドエッチングプロセス（側面方向）には、 $\{111\}$ 面、 $\{110\}$ 面、 $\{100\}$ 面の基本3面が関与している。そしてこれらのエッチレートを事前に求めておけば、本研究の解析手法により仕上がり形状精度の予測が可能である。

参 考 文 献

- 1) H. Seidel et al.: Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions, J. Electrochem. Soc., **137**, 11, (1990) 3612.
- 2) E. Bassous et al.: The Fabrication of High Precision Nozzles by the Anisotropic Etching of (100) Silicon, J. Electrochem. Soc., **125**, 8, (1978) 1321.
- 3) K. E. Peterson: Silicon as Mechanical Material, Proc. IEEE, **70**, (1982) 420.
- 4) 古川勇二, 平井聖児: 異方性エッチングプロセスの解析——深さ方向エッチング, 精密工学会誌, **58**, 2 (1992) 283.
- 5) E. D. Palik et al.: Ellipsometric Study of Orientation-Dependent Etching of Silicon in Aqueous KOH, J. Electrochem. Soc., **132**, 4, (1985) 871.
- 6) 笹野高之: 化学反応論, 朝倉化学講座, 朝倉書店, (1975).
- 7) 日本化学会編: イオンと溶媒, 学会出版センター, (1976).