

# 特集 KOH水溶液を用いた電圧印加によるn-Si(110)の 等方性エッチング\*

## Isotropic Etching of n-Si(110) in KOH Solution under Applied Voltage

山下 秀一      田中 浩      阿部 吉次      山内 毅  
Shuichi YAMASHITA   Hiroshi TANAKA   Yoshitsugu ABE   Takeshi YAMAUCHI  
竹中 修      井上 和之  
Osamu TAKENAKA   Kazuyuki INOUE

Isotropic chemical wet etching of n-Si (110) was investigated in KOH solution under applied voltage. It was shown that the isotropic etching was achieved in 32wt% KOH at 110 °C when an applied voltage to a Si wafer was larger than 0.6V (vs. Pt electrode), while the Si wafer was etched anisotropically without applying voltage. This result shows that the etching property, isotropic or anisotropic, is varied by applying voltage. The etching rates of Si (110) for the isotropic and the anisotropic etching were 0.1μm/min and 9μm/min, respectively at 110 °C. In addition, the etching rate of the isotropic etching did not depend on the applied voltage when using n-Si. The cause of the isotropic etching in KOH solution was originated from etching through anodic oxide layer formed on the Si surface from a XPS-analysis and a temperature dependence of the etching rate.

**Key words** : Silicon, Etching, Isotropy, Anisotropy, Anodic oxidation

### 1. 緒言

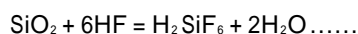
単結晶Siのウエットエッチング技術には、酸性溶液を用いた等方性エッチング及び、アルカリ性溶液を用いた異方性エッチングがある。Siの3次元構造体を作製するマイクロマシニングでは、異方性エッチングは重要な要素技術であり、使用するエッチング液としては、KOH水溶液、エチレンジアミン・ピロカテコール(EDP)、4メチル水酸化アンモニウム(TMAH)等が知られている<sup>1)</sup>。特にKOH,TMAH水溶液を用いた異方性エッチング技術は近年詳細に研究が進められ、薬品の温度や濃度あるいは、薬液中に含有する不純物量によりエッチングの異方性及び、エッチング面の粗さが変化することが報告されている<sup>2)3)4)</sup>。更に、電気化学STM(Scanning Tunneling Microscope)を用いたエッチングの原子レベル解析も行われている<sup>5)</sup>。

Siのエッチング技術の応用としては、異方性エッチングを用いたダイヤフラム形成や、エッチング条件による異方性の変化や補正マスクパターンを利用したカンチレバー等の構造体形成及び、異方性エッチングと等方性エッチングを組み合わせた構造体の形状制御等が挙げられる。異方性エッチングと等方性エッチングの組み合わせによる構造体の形状制御エッチングでは、異方性エッチングにより形成した構造体の端部を等方性エッチングにより滑らかな形状に仕上げ、端部

への応力集中の緩和により構造体の強度低下を防ぐことが考えられる。

しかしながら以下の課題がある。等方性エッチングではエッチング液としてHF + HNO<sub>3</sub>を用い、異方性エッチングでは、KOH、TMAHに代表される強アルカリ性のエッチング液を用いる。すなわち、等方性エッチングと異方性エッチングを組み合わせるためには、2種類のエッチング槽が必要である。従ってエッチングに2工程を要する。そこで我々は工程の簡略化を目的に、同一溶液を用いて異方性エッチング及び、等方性エッチングを行える方法をそれぞれのエッチング反応に基づき検討した。

HF + HNO<sub>3</sub>を用いた単結晶Siの等方性エッチングは、以下に示す2つの反応式により記述される。すなわち、硝酸によるSiの酸化反応及び、フッ酸による酸化物の溶解反応である<sup>6)</sup>。



一方、KOH水溶液等のアルカリ性エッチング液を用いたSiのエッチングでは以下に示す2つの反応式により記述される<sup>7)</sup>。すなわち、式で示されるOH<sup>-</sup>イオンによるSiの溶解反応と、式で示される水の分解反応によるOH<sup>-</sup>イオンの生成反応である。



\* (社)表面技術協会の了解を得て、協会誌“表面技術 (vol.52, No.11, 2001)”より一部加筆して転載



・ 式と ・ 式に示した反応の違いは、等方性エッチングでは、Siの酸化物を溶解する反応であるが、異方性エッチングではSiを溶解する反応であるということである。この反応の違いから、KOH水溶液を用いて等方性エッチングを行うためにはSi表面に酸化物を形成し、その酸化物を溶解することが必要であると考えられる。

KOH水溶液中でSi表面を酸化させる方法として、Si基板に正電圧を印加する陽極酸化法がある<sup>8)9)</sup>。陽極酸化状態ではエッチングレートがSiのエッチングレートに比べ非常に小さくなるのが分かっており、陽極酸化法は主にエッチングストップ技術に用いられてきた。このためエッチング条件は80℃程度であった。一方、我々の研究の目的は、この陽極酸化皮膜をエッチングすることによりKOH水溶液を用いた等方性エッチングを実現することである。そこで、陽極酸化皮膜をエッチングするためにエッチング液を110℃と高温にした。すなわち、110℃と高温なエッチング条件において、正電圧印加による陽極酸化と同時にそのエッチングを行い、KOH水溶液における等方性エッチングを検討した。

## 2. 実験方法

Fig.1に実験に用いたSi基板を示す。使用したSi基板はn型（ドーパント:P,抵抗率:0.6 ~ 1.8 Ω・m）の(110)面であり、図に示すようにエッチングにより(110)面,(100)面,(111)面が現れるマスクパターンを用いた。エッチングマスクにはプラズマCVDにより堆積したSiN膜を使用した。また、Si基板へ電圧印加が行えるよう、基板裏面にAlの電極をスパッタリングにより堆積しオーミックコンタクトを形成した。KOH水溶液中でのSi基板への電圧印加は、白金電極を参照（兼対極）とした2極法で行った。エッチング処理は暗室で行い、KOHの濃度は32wt%であった。

エッチング特性の電圧依存性として、電流 - 電圧特性,(110)面のエッチングレート,(110)面のエッチングレートに対する(100)面のエッチングレート比を測定した。エッチングの等方性と異方性の変化の確認は、エッチング後の形状を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)により観察することで行った。

(110)面のエッチングレートの測定では、同一のエ

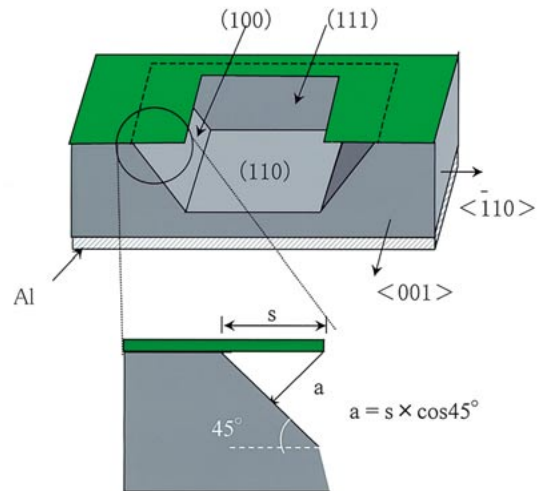


Fig.1 Schematic diagram of the etched shapes

ッチング液におけるレートの変化を測定する目的と、電流の変化とエッチングレートの変化との対応を明確にする目的で、エッチングレートをリアルタイムでモニタできるインラインエッチング法<sup>10)</sup>を用い、電流 - 電圧特性も同時に計測した。インラインエッチング法は、赤外線を用いたSi基板の厚み計測器を用いたものであるが、使用する赤外線の波長が1.5μm帯であるためSi基板による光の吸収は無視できることを確認している。エッチングレート比の算出のための(100)面のエッチングレートの測定は、(110)面と(100)面が45°で交差することから、Fig.1に示したサイドエッチング量sを計測し、以下の関係式を基に求めた。ここで、tはエッチング時間である。

$$\text{Rate (100)} = s / t \times \cos 45^\circ \dots\dots$$

更に、陽極酸化時におけるエッチング反応過程の推定のため、エッチング後のサンプルの表面((110)面)をX線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)を用いて分析した。また、エッチングレートの温度依存性から反応の活性化エネルギーを算出した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 Si(110)面の電流 - 電圧曲線及びエッチングレートの電圧依存性

Fig.2に110℃における電流 - 電圧曲線を測定した結果を示す。OCP (Open Circuit Potential), PP (Passivation Potential)はそれぞれ0.5V, 0.3Vであった。OCPからPPまでの電圧領域では電流は単調に増加したが、PP以上の印加電圧により電流は減少し0.6V以上の電圧領域では一定となった。32wt% KOHを用いて110℃でSi(110)面をエッチングした場合

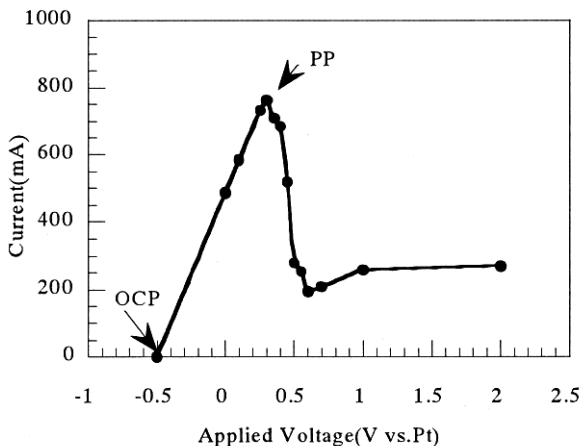


Fig.2 I-V curve for n-Si contact to 32wt % KOH at 110 in the dark  
Open circuit potential was -0.5V(vs.Pt) and passivation potential was 0.3V(vs.Pt)

のエッチングレートは9 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度である。

Fig.3に示したように、OCPからPPまでの電圧領域ではSi(110)面のエッチングレートはほぼ一定であったが、PP以上の印加電圧によりエッチングレートは急激に減少し、0.6V以上の電圧領域では0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ と一定となった。しかし、80においてPP以上の電圧を印加してエッチングを行った場合には0.01 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度のエッチングレートである。この温度によるエッチングレートの変化から、110で処理することにより0.6V以上の印加電圧状態においてもエッチングは可能である。

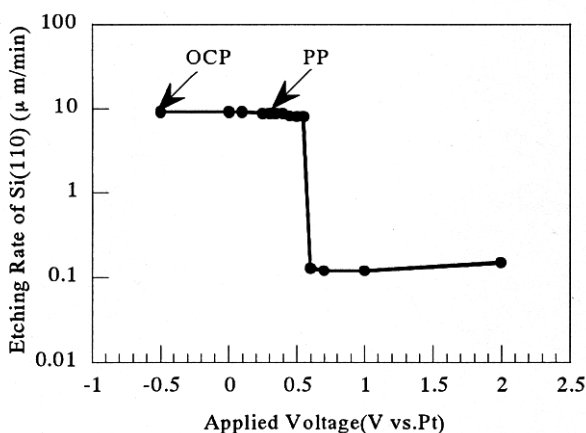


Fig.3 Voltage dependence of the etching rate of Si(110) in 32wt % KOH at 110

### 3.2 エッチングレート比及び、エッチング形状の電圧依存性

32wt % KOHを用いて電圧を印加せずにエッチング

を行った場合、Si(100)面のエッチングレートは4.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ である。従って(110)面に対する(100)面のレート比(100)/(110)は0.5程度である。Fig.4に示したようにSi基板に印加する電圧により、そのレート比も変化した。印加電圧0V付近では、電圧を印加しない場合のエッチングと比較してレート比は増加し、印加電圧0.6V以上ではレート比は1となった。この結果から、印加電圧0V付近ではエッチングは異方性を示すが、電圧を印加しない場合の異方性とは異なるものであることが示された。一方、印加電圧0.6V以上ではKOHにおいて等方性エッチングが可能であることを示唆している。

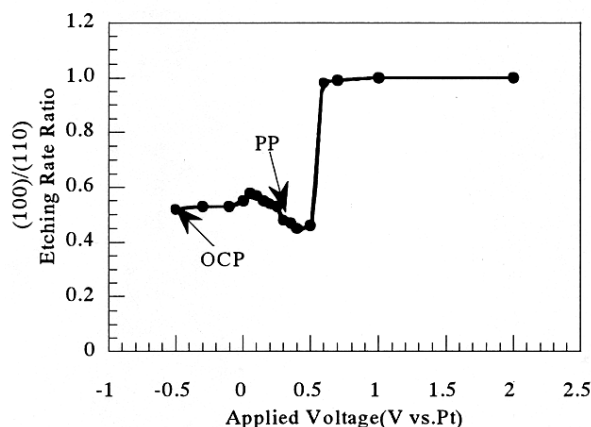


Fig.4 Voltage dependence of the etching rate ratio of Si(100) to Si(110) in 32wt % KOH at 110

エッチングにより形成された形状をSEMにより観察しエッチングの等方性・異方性の変化を調査した。形状観察を行ったサンプルは、電圧を印加せずに異方性エッチングを行ったものと、2Vの電圧を印加したものであった。KOH水溶液によるSiの等方性エッチングは、Fig.4に示した結果から0.6V以上の印加電圧により実現できると考えられるが、形状観察による等方性エッチングの確認では、長時間にわたる電圧供給の安定性の観点から2Vの印加電圧で実験を行った。

Fig.5(a)と(b)を比較すると、コーナー部の形状が変化している。すなわち、電圧を印加しない場合のエッチングでは底面の(110)面と側面の(100)面が交差している(Fig.5(a)参照)が、電圧を2V印加してエッチングした場合には等方的なエッチング形状となっている(Fig.5(b)参照)。従って、KOH水溶液により単結晶Siをエッチングする場合にSi基板に所望の正電圧を印加することで等方性エッチングが可能である。すなわち、Si基板に印加する電圧によ

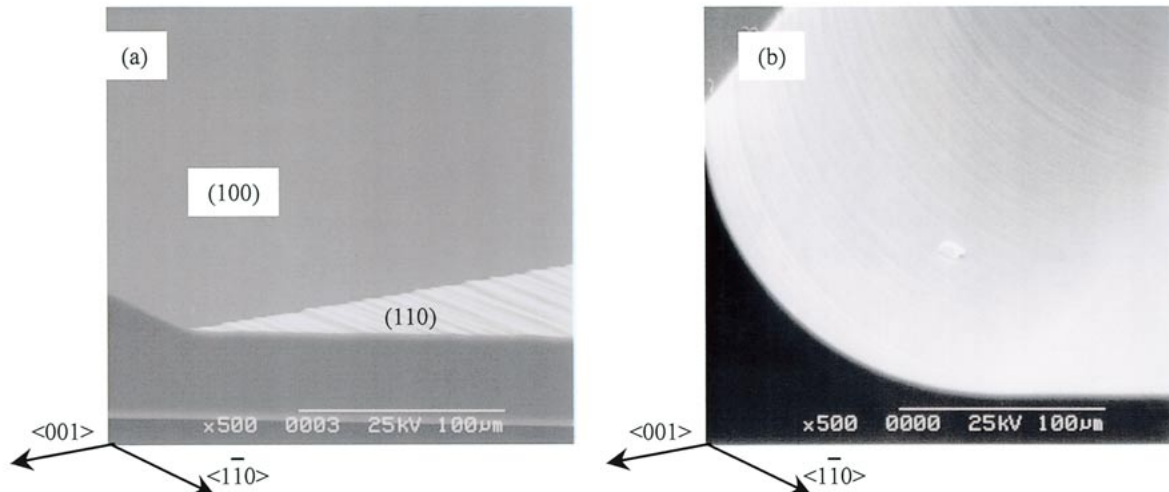


Fig.5 SEM photographs of etched shape in 32wt % KOH at 110 °C under different voltage conditions: a) open circuit and b) 2V(vs.Pt)

てエッチングの等方性・異方性を制御できる。

### 3.3 陽極酸化により形成された酸化物の確認

エッチング後のサンプルの表面((110)面)をXPSにより分析を行い、酸化膜の生成を確認した。分析したサンプルは、Fig.2に示した結果をもとに、電圧を印加せずにエッチングを行ったものと印加電圧0.6V及び10Vの3種類であった。Fig.6に示した結果から、いずれのサンプルも104eV付近にSi-O結合からのシグナルを観測し、Si表面に酸化膜が形成されていたことが分かる。しかし、一般にSi表面には自然酸化膜が形成されている。XPSによる分析結果から、酸化膜厚を算出し、その膜厚の変化を調査した。

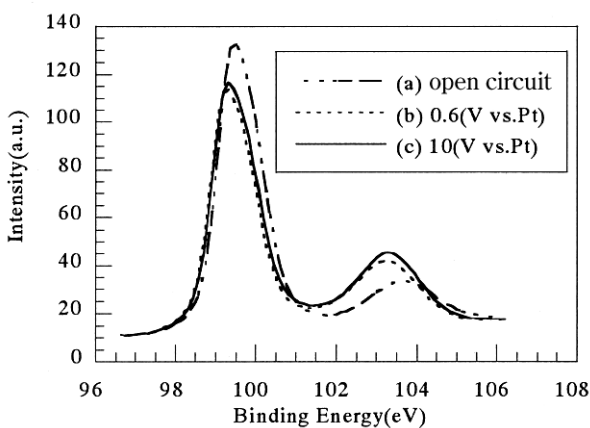


Fig.6 Comparison of XPS-spectra from Si-(110) surface after etching in 32wt % KOH at 110 °C under different voltage conditions: a) open circuit b) 0.6V(vs.Pt) c) 10V(vs.Pt)

Table 1 にまとめたように、Si-Si結合とSi-O結合が

らのXPSシグナルの積分強度比から表面酸化膜厚を求めるTanumaの式<sup>(1)</sup>より求めた各サンプルの酸化膜厚は、電圧を印加せずにエッチングした場合0.6nm、印加電圧0.6V及び10Vの場合0.8nmであった。すなわち、0.6V以上の印加電圧により酸化膜厚は増加した。従って、0.6V以上の印加電圧により110 °Cと高温なKOH水溶液中においても陽極酸化による酸化膜が形成される。また、印加電圧0.6Vと10Vにおける酸化膜厚の変化がないことから、n-Siを用い暗所で処理した場合には陽極酸化皮膜の厚みは印加電圧に依存しない。

Table 1 Comparison of the thickness of surface oxide under different voltage conditions: open circuit, 0.6V(vs.Pt) and 10V(vs.Pt)

Voltage Condition	Thickness of Surface Oxide(nm)
Open Circuit	0.6
0.6(V vs.Pt)	0.8
10(V vs.Pt)	0.8

### 3.4 KOH水溶液による酸化物の溶解の確認

KOH水溶液における電圧印加による等方性エッチングと、電圧印加を行わない異方性エッチングとのエッチングレートの温度依存性を測定し、エッチング反応の過程を調査した。等方性エッチング時の印加電圧は2Vであった。Fig.7に示したアレニウスプロットの直線性から、エッチング反応はアレニウスの式に従

うことが分かる．それぞれの反応の活性化エネルギーは，異方性エッチングにおけるSi (110) 面の場合0.52eV，電圧印加による等方性エッチングの場合0.83eVであった．

一方，熱酸化膜のエッチングでは反応の活性化エネルギーは0.83eVであった．異方性エッチングと等方性エッチングにおける反応の活性化エネルギーの違いから，これらのエッチング反応は異なっていることが示される．また，熱酸化膜のエッチングと等方性エッチングにおける反応の活性化エネルギーが同じであったことから，両者のエッチング反応は類似していることが示される．このエッチングレートの温度依存性から，電圧印加による等方性エッチングは，陽極酸化により形成された酸化物のエッチング反応により律速されるものであり，電圧印加を行わない異方性エッチングとは異なったエッチング反応である．

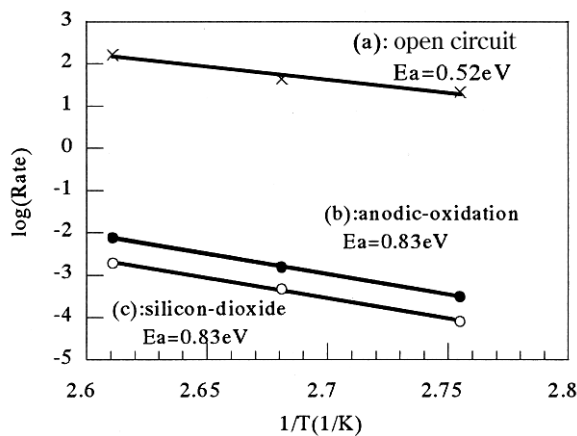


Fig.7 Temperature dependences of etching rate under two different voltage conditions for Si(110): a) open circuit b) anodic-oxidation, and etching rate of c) SiO<sub>2</sub> in 32wt % KOH

#### 4 . 結言

110 と高温なエッチング条件において，暗所でエッチング中にSi基板へ0.6V以上の正電圧を印加することでKOH水溶液によるSiの等方性エッチングが可能であることを見出した．この等方性エッチング時のエッチング反応は，電圧印加によるSi表面における陽極酸化反応と，その酸化膜のエッチング反応が同時に進行するものの，酸化膜のエッチング反応に律速される反応である．また，その等方性エッチング時のエッチングレートは印加電圧に依存せず0.1μm/minであった．

KOH水溶液において電圧印加により等方性エッチングが可能であることから，エッチング中にSi基板に印加する電圧を制御することでエッチングの等方性，異方性を制御できる．従って，異方性エッチングにより所定の構造体を形成した後に，等方性エッチングを行い異方性エッチングで形成された構造体の端部を滑らかにすることが同一溶液において実現できる．この場合，Si基板への電圧供給のための電極が必要となるが，例えばIC回路と同一チップ上に構造体を形成する応用においては，この電極形成は付加的なプロセスにはならない．

さらに，等方性エッチング時のエッチングレートが印加電圧に依存しないことから，Si基板への電圧供給が不均一であっても，0.6V以上の電圧が印加されていれば，均一なエッチングが行える．

#### <参考文献>

- 1) 五十嵐 伊勢美, 江刺 正喜, 藤田 博之; マイクロオプトメカトロニクスハンドブック, 朝倉書店, (1997), p.82.
- 2) K. Sato, M. Shikida, Y. Matsushima, T. Yamashiro, K. Asaumi, Y. Iriye, M. Yamamoto; Sensors and Actuators A 64-1, (1998), p.87.
- 3) M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro, D. Uchikawa; Sensors and Actuators A 80, (2000), p.179.
- 4) 田中 浩, 井上 和之; 表面技術51, (2000), p.780.
- 5) J. H. Ye, K. Kaji, and K. Itaya; J.Electrochem. Soc., 143, (1996), p.388.
- 6) D. L. Klein, D. J. D' Stefan; J.Electrochem. Soc., 109, (1962), p.32.
- 7) H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel; J.Electrochem. Soc., 137, (1990), p.3621.
- 8) R. L. Smith, B. Kloeck, S. D. Collins; J.Electrochem. Soc., 135, (1988), p.2001.
- 9) Lai-Cheng Chen, Minjan Chen, Chenhsin Lien, Chi-Chao Wan; J.Electrochem. Soc., 142, (1995), p.170.
- 10) 大谷 篤史; 特開平7 - 30618 (1995).
- 11) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn; Surf. Interface Anal., 17 (1991), p.911.

< 著 者 >



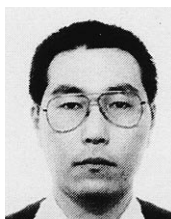
山下 秀一  
(やました しゅういち)

生産技術開発部  
半導体ウエハの表面処理加工研究  
に従事



田中 浩  
(たなか ひろし)

生産技術開発部  
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)

生産技術開発部  
半導体ウエハの表面処理加工研究  
に従事



山内 毅  
(やまうち たけし)

生産技術開発部，工学博士  
薄膜技術開発に従事



竹中 修  
(たけなか おさむ)

生産技術開発部  
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  
エネルギー・環境材料解析研究室  
工学博士  
表面分析，材料解析の研究に従事