

シリコン酸化膜のウェットエッチング速度

都 田 昌 之* ・ 山 本 康 平**

山形大学大学院 理工学研究科* ・ 株式会社ハムレット・モトヤマ・ジャパン**

Wet etching velocity of silicon oxide film

Masayuki Toda, Kohei Yamamoto

Graduate School of Science and Engineering Yamagata University, Ham-Let Motoyama Japan HMJ

Abstract

The experimental studies were carried out extensively on the relationships between the etching velocity of silicon oxide film and the concentration of each ion species contained in the etching solutions. From our studies, the following results were obtained.

It was found that the etching reaction of silicon oxide film was controlled by the chemical species of H^+ , HF_2^- and HF. And it was also shown that the measured values were well correlated by Eq.(18) which was derived by assuming the reaction model of Prigogine on the reaction mechanism. The parameters of Eq.(18) were decided by the experimental values, and the empirical equation (28) of the etching rate of thermal oxidation film was proposed by considering the temperature dependency.

1. 緒 言

フッ化水素酸をエッチング剤として使用した歴史はきわめて古く1670年にSchwank-hardがガラスのエッチングに用いたとの記録が残っているが、1930年代まではフッ化水素酸の需要はほとんどなく、ガラスのエッチングや鋳物のスケール落としぐらいにしか使用されていなかった。しかし、半導体分野の進歩に伴い、フッ化水素酸がシリコン酸化膜などの表面に微細加工を施すためのリソグラフィ転写工程や鏡面研磨の用途にエッチング剤として大量に用いられるようになると、その需要は飛躍的に増大した。

1960年代までは、フッ化水素酸を用いたウェットエッチングプロセスは半導体微細加工の中心技術であった。しかし、1970年代に入ると半導体回路の集積化が進み配線幅が3～5 μm 以下となると、アンダーカットと呼ばれる現象が障害となり、ウェットエッチングではそのような微細加工に対応できなくなってきた。アンダーカットとはエッチングが等方的に進み、エッチング深さと同じ寸法だけレジスト膜の下側もエッチングされる現象である。一方ドライエッチングの一種であるReactive Ion Etching (RIE) や Reactive Ion Beam Etching (RIBE) は異方性エッチングであるためアンダーカットは発生しないのである。即ち、イオンにより試料表面に反応しやすい変質層を生じさせ、その部分が優先的に反応で削りとられるのである。アンダーカットの問題を克服できるため、これらの技術が半導体微細加工に導入されるようになると、半導体微細加工の主流技術はウェットプロセスからドライプロセスに移行していった。しかし、ウェットエッチングにはドライエッチングにはない特徴¹⁾があるため、現在でも広く用いられている。それらの特徴を列挙すると以下の通りである。

1. ドライエッチングと比較して、装置が簡単でコストが安い。

2. ドライエッチングのように半導体基板表面に

1. ドライエッチングと比較して、装置が簡単でコストが安い。
2. ドライエッチングのように半導体基板表面に

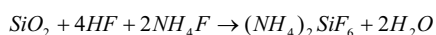
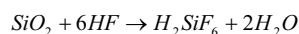
金属汚染物や結晶欠陥を発生させない。

3. 材料の種類, 結晶方位, 不純物濃度による選択性をもつ.

実用的には, 1及び2の特徴からウェットエッチングは酸化膜の全面エッチング, 或いは配線幅が材料厚さの4~6倍以上ありアンダーカットによる寸法誤差を補正する余裕がある場合に適用されている¹⁾. また, 3の特徴から, 材料の評価, あるいは結晶欠陥の現出などにも利用されている. 今後, 半導体産業においては回路の高集積化がさらに進むため, 設備投資がより一層増大することになる²⁾. このため, 装置コストが安いという利点を持つウェットエッチングは, 半導体製造業において今後も継続的に用いられるものと考えられる. しかしながら, ウェットエッチングに関する化学工学的研究はこれまであまり行われておらず, 単に反応量論式とエッチング速度に関する実験式^{3, 4, 5)}が得られているにすぎない.

半導体製造工程においてウェットエッチングにより加工される材料はSi単結晶, Si₃N₄膜, SiO₂膜, Al等の配線金属などである. この中で, 最も主要な位置を占めるものがSiO₂膜のエッチングである. これは絶縁膜として用いられると同時に, 緻密な配線パターンを加工できるからである. SiO₂膜のウェットエッチングにはフッ化水素酸, 或いは, フッ化水素酸にフッ化アンモニウムを加えて緩衝液としたバッファードフッ酸といった薬品が使用される. しかし, これらの薬品とSiO₂膜の反応に関する化学的, 或いは, 化学工学的な研究はあまりなされていないのが現状である. 従って, 今後の超微細パターンデバイス製造に十分対応するためには, ウェットプロセスのメカニズムを解明し, シリコンウエハ上で進行する物理・化学的な現象を十分理解した上で操作を行う必要がある.

SiO₂がフッ化水素酸に可溶であるということは一般によく知られているところであるが, 半導体デバイス製造におけるSiO₂膜のウェットエッチングプロセスにおいてはフッ化水素酸にフッ化アンモニウムを加えて緩衝液としたバッファードフッ酸が主に用いられる. これらの溶解反応の化学量論式は次式で表される.



このSiO₂膜のフッ化水素酸或いはバッファードフッ酸への溶解反応における支配的な反応種については過去にいくつかの報告^{1, 2, 3, 4)}がなされてはいるが, 未だ定説はない. また, エッチング速度の推算式についてもいくつかの報告^{1, 3)}がなされているが, これらはSiO₂の溶解に関する反応機構を考慮していないものであり, 正確な値を推算できる範囲が限られている. ところで, 今後の超微細パターンデバイスの製造に十分対応させるためには, ウェットエッチングプロセスのメカニズムを解明し, シリコンウエハ上で進行する物理・化学的な現象を十分理解した上でウエハの処理操作を行う必要がある.

そこで本研究では, エッチング反応に関与する支配的な反応種を明らかにすることを目的とした. また, 理論的なエッチング速度式を確立し, そのパラメータを実験的に決定することでエッチング速度の汎用的な推算式を得ることも目的とした.

2. 実験方法

SiO₂の溶解反応は反応速度律速であることが過去の研究より明らかとなっている^{5, 6)}. 本実験においてはエッチング液を攪拌してもエッチング速度は殆ど変化しないことから表面への反応種の輸送は十分で, これよりSiO₂の溶解反応は反応速度律速であると考えた. 即ち, SiO₂膜のエッチング速度はエッチング液に含まれる各化学種の濃度によって決定されることになる. また, エッチング試料に比較しエッチング溶液が多量であるため, 反応熱があったとしてもその熱は溶液に吸収され基板表面の温度には影響を及ぼさないものと判断した. そこで, 本研究では実際にエッチング速度を測定し, エッチング液に含まれる化学種の濃度とエッチング速度の関係からエッチング反応に関わる反応種を探索した. また, その反応機構について考察した.

実験方法をFig.1に示した. まずシリコンウエハの表面に酸化膜を生成し, それを適当な大きさに切り出した. 次に切り出したウエハを恒温槽によって温度を一定に保たれたエッチング液に静置してエッチングした. その後, 試料の酸化膜厚をSEM写真に撮影し, その写真から酸化膜厚の経時変化を測定しエッチング速度を計算した. 具体的

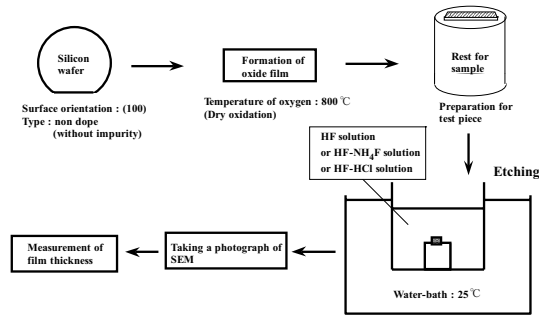


Fig.1 Experimental procedure

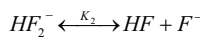
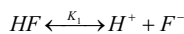
には熱酸化膜の膜厚の経時変化を求めたもので、その一例を示せば、エッチング前の膜厚が1824Åで、エッチング1分では1541Å, 2分後では1267Å, 3分後では1061Åであった。

2. 1 成膜方法

本研究ではシリコンウエハ表面に酸化膜を生成するに際し熱酸化を用いた。O₂ガス(H₂O: 3ppm)の雰囲気中で800°Cのもと40時間加熱することでSiO₂膜を形成した。用いたウエハは微量添加物のない、結晶面方位(100)のものである。得られる酸化膜の膜厚は大方1820Å前後であった。

2. 2 濃度計算方法

エッチング液は、液内に含まれる化学種[HF], [HF₂⁻], [H⁺], [F⁻]などを独立に変化させるためにHF水溶液, HF-NH₄F混合水溶液, HF-HCl混合水溶液の三種類を用いた。これらの溶液に含まれる各化学種の濃度は計算によって決定した。それぞれの溶液の濃度の計算方法を以下に述べる。HFが溶液に含まれていれば次式の平衡が成り立つものと考えられる。



ここでK₁, K₂は次式で与えられる。

$$K_1 = [H^+][F^-] / [HF] \quad (1)$$

$$K_2 = [HF][F^-] / [HF_2^-] \quad (2)$$

HF水溶液の場合は溶液の物質収支および電荷収支は次式のようなになる。

$$[H^+] = [F^-] + [HF_2^-] \quad (3)$$

$$C_{HF} = [F^-] + 2[HF_2^-] + [HF] \quad (4)$$

(1), (2), (3), (4)式を連立させて解くことでHF水溶液の各化学種の濃度を求めた。

HF-HCl混合水溶液の場合は、HClが水溶液中で完全解離の状態であると仮定して計算した。この

Table 1 Equilibrium constants of HF solutions obtained by Mesmer and Baes⁷⁾

	0 °C	25 °C	60 °C
$K_1 = [H^+][F^-]/[HF]$	1.75×10^{-3}	1.30×10^{-3}	6.57×10^{-4}
$K_2 = [HF][F^-]/[HF_2^-]$	0.102	0.104	3.66×10^{-2}

場合、溶液中の物質収支及び電荷平衡は次式のようなになる。

$$C_{HF} = [F^-] + 2[HF_2^-] + [HF] \quad (4)$$

$$C_{HF} + C_{HCl} = [H^+] + [HF_2^-] + [HF] \quad (5)$$

$$[H^+] = [F^-] + [HF_2^-] + [Cl^-] \quad (6)$$

(1), (2)および(4), (5), (6)式を連立させてHF-HCl混合水溶液の各化学種の濃度を求めた。また、HF-NH₄F混合水溶液の場合はNH₄Fが高濃度の領域において完全解離とはならない^{1, 2)}ことから、菊山の研究²⁾と同じ方法で各化学種の濃度を決定した。即ち、pH試験紙で水素イオン濃度を決定した後、次式に水素イオン濃度の値を代入したうえで、これらの式を連立させて解くことによって各イオン濃度を求めた。

$$K_1 = [H^+][F^-] / [HF] \quad (1)$$

$$K_2 = [HF][F^-] / [HF_2^-] \quad (2)$$

$$C_{HF} = [HF] + [H^+] + [HF_2^-] \quad (7)$$

$$C_{HF} + \alpha C_{NH_4F} = [HF] + [F^-] + 2[HF_2^-] \quad (8)$$

これらの計算において、このHFの解離定数K₁, K₂はR.E.Msmer and C.F.Baes Jr⁷⁾の値を用いた。その値をTable 1に示した。

3. 実験結果および考察

3. 1 SiO₂のエッチングの反応種

SiO₂のエッチングに関与する化学種に関する研究については過去にいくつかの報告^{1, 2, 3, 4)}があるが未だ定説はない。例えば、Judge³⁾はHFとHF₂⁻がSiO₂のエッチングの主要な反応種であると述べているが、菊山ら^{1, 2)}はH⁺とHF₂⁻が主要な反応種であると記述している。ここでは、実験的にSiO₂のエッチングに関与する化学種を先ず探索するため次に述べるような実験を行った。HF濃度が一定の溶液にNH₄FあるいはHClを添加したときのエッチング速度の変化と、エッチング液に含まれる各化学種の濃度の変化を比較検討した。実験は液温25°CにおいてHF濃度1.0 mol/L, 1.5

mol/Lで行った.

Fig.2およびFig.3にそれぞれHF水溶液にNH₄FまたはHClを添加した場合のエッチング速度と各イオン種の濃度の変化を示した. これらの図において, エッチング速度と各イオン種の濃度の変化はそれぞれNH₄FまたはHClを添加しないHFのみの水溶液のエッチング速度あるいは化学種の濃度の比で表した. Fig.2およびFig.3を見るとエッチング速度はH⁺イオン濃度に依存しない傾向を示している. エッチング速度に対する水素イオンの影響については菊山らも報告⁴⁾している. 菊山らはHF水溶液へのNH₄Fの添加量を徐々に増やすと, エッチング速度はH⁺濃度とは無関係にNH₄Fの添加量とともに増大するが, NH₄Fを大量に添加しH⁺濃度が10⁻⁵ mol/L以下になると, エッチング速度が低下すると報告している. そのデータをTable 2に示した. Fig.2, Fig.3およびTable 2の結果からH⁺イオンはある濃度以上ではSiO₂のエッチング速度に影響を与えないものであり, その濃度に満たないとエッチング速度を低下させるように働くものと思われる. 以下では, Fig.2および

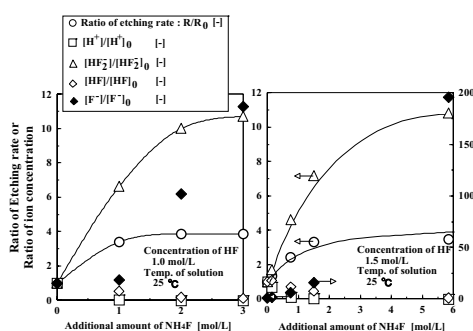


Fig.2 Effect of the additional amount of NH₄F in HF solution on the ratio of etching rate or the ratio of ion concentration

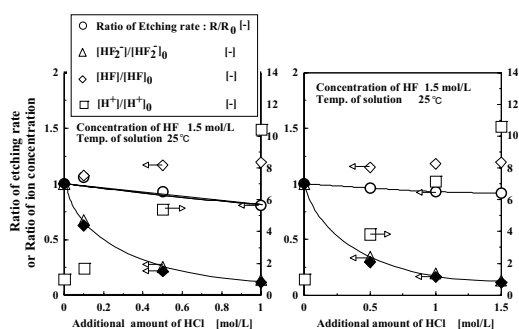


Fig.3 Effect of the additional amount of HCl in HF solution on the ratio of etching rate or the ratio of ion concentration

Fig.3の実験結果をH⁺イオン以外の化学種の濃度が増加することによって発現されたものとして解釈する.

Fig.2のNH₄Fを添加した場合, NH₄Fの添加量の増加と共にエッチング速度が増加していることが分かる. 同時にHF₂⁻, F⁻イオン濃度も増加していることが理解される. このことからHF₂⁻あるいはF⁻イオンの何れかがエッチング速度を増加させているものと思われる. ここで, NH₄Fの添加量に対するエッチング速度の増加傾向とHF₂⁻, F⁻イオン濃度の増加傾向を比較してみると, エッチング速度の増加傾向とHF₂⁻イオン濃度の増加傾向は良く類似している. 一方, F⁻イオン濃度の増加傾向はエッチング速度の増加傾向とは全く異なった傾向を示すことが分かる. このことからNH₄Fの添加によってエッチング速度が増加する原因はF⁻イオンではなく, HF₂⁻イオン濃度が増加するためであると思われる.

一方, Fig.3のHClを添加した場合, HClの添加量の増加に伴ってエッチング速度が僅かに低下する傾向を示す. 同時にHF₂⁻イオン濃度は大幅に低下することが分かる. 先に示したFig.2の結果から考えると, HClを添加することによるエッチング速度の低下は, HF₂⁻イオン濃度が低下すること起因するものと考えられる. しかし, Fig.3において, HCl濃度が1 mol/L以上の範囲では, HClをまったく添加していない場合と比較し, HF₂⁻イオン濃度は0.1~0.2 mol/L程度まで低下する. これに対してエッチング速度の低下は0.8~0.9程度である. HF₂⁻イオンだけがSiO₂の溶解反応に関与するのであればエッチング速度はより低下するはずである. この現象については以下のように考えられる.

Table 2 Variation of concentrations of each chemical species and etching rate with additional amount of NH₄F in HF solution⁴⁾

Additional amount of NH ₄ F [mol/L]	Concentration of H ⁺ [mol/L]	Concentration of HF ₂ ⁻ [mol/L]	Concentration of HF [mol/L]	Concentration of F ⁻ [mol/L]	Etching rate [Å/min]
0.0	0.23	0.22	2.05	0.01	300
0.27	0.12	0.37	2.01	0.02	415
1.35	0.016	1.23	1.25	0.075	795
1.88	0.01	1.42	1.07	0.14	900
2.50	4.00 × 10 ⁻³	1.75	0.75	0.24	968
5.00	4.00 × 10 ⁻⁴	2.23	0.28	0.86	987
7.50	6.30 × 10 ⁻⁵	2.39	0.11	2.24	907
9.73	1.60 × 10 ⁻⁵	2.45	0.05	4.51	822

SiO₂のエッチング反応がいくつかの素反応に分けられ、HF₂⁻イオンが関与する素反応に対して、別のイオン種が関与する並行反応が存在するものと先ず仮定する。HClの添加量がゼロの場合、HF₂⁻イオンの反応全体に対する寄与率が低いならば、HF₂⁻イオン濃度が激減してもその別のイオン種の濃度が増加するか、変化しなければエッチング速度がさほど低下しない結果となる。Fig.3を見るとHClの添加に伴って濃度が僅かではあるが増加するのはHFのみであるのでHF₂⁻イオンが関与する素反応の並行反応に関わるイオン種はHF分子であると推察される。これらの実験結果から、SiO₂のエッチングにはH⁺、HF₂⁻、HFの各化学種が関与することが示唆された。

3. 2 SiO₂のエッチング反応モデルおよびその速度式

以上ではSiO₂のエッチングの主要な反応種について調べた。これらの反応種はどのようにSiO₂膜表面と反応しているのだろうか。HF-HCl混合溶液系における石英ガラスの溶解反応について、Prigogine^{8, 9, 10}はある反応モデルを提案している。ここではこの反応モデルに基づいてエッチング速度式を導出し、式の係数を実験的に求めることで、熱酸化膜SiO₂のエッチング速度の一般的な推算式を提案することを試みた。

始めにPrigogineの反応モデルについて説明する。Fig.4にこのモデルの模式図を示した。SiO₂表面はHF分子やHF₂⁻イオンの存在する環境におかれている。先ずFig.4の(a)のように-OH基で終端された表面に水素結合している水分子がHF分子によって置換される。同時に-OH基の結合したSi原子は電気陰性度の関係から正に帯電しているの

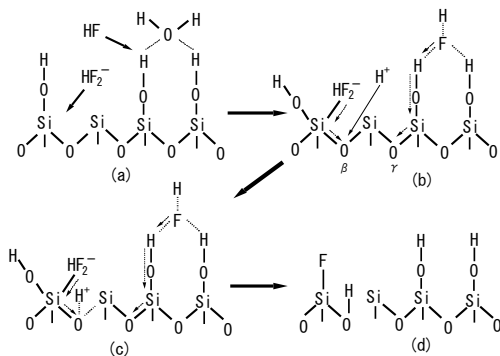


Fig.4 Reaction model of Prigogine^{8,9,10}

HF₂⁻イオンを引きつけるように働く。また、(b)のようにOH基にHF分子、Si原子にHF₂⁻イオンが結合した状態では、HF₂⁻イオンまたはHF分子のF原子の電子が結合を介して表面の酸素原子Oに引き寄せられ、酸素原子は負に帯電する。図中のβとγの記号のついた酸素原子Oがそれである。このようにして、電荷密度の増加した酸素原子は、溶液中のH⁺イオンに対して活性点として働くことになり、それが図中の(c)である。次に、図中の(d)において、この酸素原子Oと化学吸着したH⁺イオンとの間の水素結合は化学結合に変換されSi-O結合が開裂する。この時同時にSi原子に結合したHF₂⁻はHFを生成してSiがF終端となる。このモデルでは以後のSiが溶液中に溶け出してSiF₆²⁻となる反応はこのSi-O結合の開裂より速いものと仮定し、石英ガラスの溶解はSi-O結合の開裂が律速であると考えている。

このモデルからSiO₂のエッチングについてFig.5に示したような素反応を考えた。Fig.5の一連の素反応式において(1)および(2)は、それぞれSi-OH基のOHの部位とHFが水素結合する過程、Si-OH基のSiの部分にHF₂⁻が攻撃する過程を表している。(3)および(4)はSi-OH基にHF、HF₂⁻が付くことによりH⁺イオンの吸着活性点が生じる過程を表している。AsはH⁺イオンの吸着活性点である。(5)はH⁺イオンの活性点への吸着過程を表している。(6)はH⁺イオンの活性点への水素結合が化学結合に変換されSi-O-Si鎖が開裂する過程を表す。これらの式においてAs_vは空席の活性点を、As_{H+}はH⁺イオンに占有された活性点を表す。

Fig.5に示した一連の素反応式からSiO₂のエッチング速度式を導出した。SiO₂のエッチング速度は溶液を攪拌してもほとんど変化しないことが過

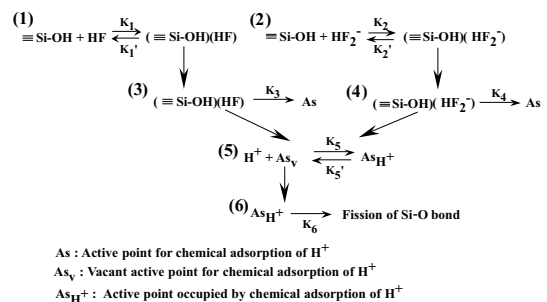


Fig.5 Elementary reaction for dissolution of SiO₂

去^{5, 6)}に確認されているので, 表面反応律速を仮定して式を導いた. Si-O結合の開裂が律速であると考え, Fig.5の(1), (2), (5)の反応が平衡状態であると仮定すると, 次式が導かれる.

$$k_1[≡\text{Si-OH}][\text{HF}] - k_1'[≡\text{Si-OH}(\text{HF})] = 0 \quad (9)$$

$$k_2[≡\text{Si-OH}][\text{HF}_2^-] - k_2'[≡\text{Si-OH}(\text{HF}_2^-)] = 0 \quad (10)$$

$$k_5[\text{As}_v][\text{H}^+] - k_5'[\text{As}_{\text{H}^+}] = 0 \quad (11)$$

但し, (9), (10)式は, 一つのSi-OH基にHFとHF₂⁻が二つ同時に攻撃しないものと仮定して導いた. また, 表面の全Si-OH基の数は反応条件によって変化しないものと仮定すると次式が得られる.

$$[≡\text{Si-OH}] + [≡\text{Si-OH}(\text{HF})] + [≡\text{Si-OH}(\text{HF}_2^-)] = \text{Const.} = k_7 \quad (12)$$

また, [As], [As_v]および[As_H⁺]の間には次の関係がある.

$$[\text{As}] = [\text{As}_v] + [\text{As}_{\text{H}^+}] \quad (13)$$

Fig.5の(3)や(4)式で示される反応は非常に速く[[≡Si-OH)(HF)] 或いは[[≡Si-OH)(HF₂⁻)]が表面にできると同時にH⁺イオンの吸着に対する活性点ができると仮定する. ここで, 単位面積当たりの全活性点の数[As]は[[≡Si-OH)(HF)] と[[≡Si-OH)(HF₂⁻)]に比例するものとする次式が得られる.

$$[\text{As}] = k_3[≡\text{Si-OH}(\text{HF})] + k_4[≡\text{Si-OH}(\text{HF}_2^-)] \quad (14)$$

SiO₂膜のエッチング速度はSi-O結合の開裂速度に比例すると仮定するとエッチング速度は次式で表される.

$$R = k_{10} \frac{M_{\text{SiO}_2} k_2}{\rho_{\text{SiO}_2}} k_6 [As_{\text{H}^+}] \quad (15)$$

これら, (9)~(15)式を連立させて解くと, 次式が得られる.

$$R = k_{10} \frac{M_{\text{SiO}_2} k_2}{\rho_{\text{SiO}_2}} k_6 k_7 \frac{(k_9/k_9')[\text{H}^+]}{1 + (k_5/k_5')[\text{H}^+]} \frac{k_3(k_1/k_1')[\text{HF}] + k_4(k_2/k_2')[\text{HF}_2^-]}{1 + (k_1/k_1')[\text{HF}] + (k_2/k_2')[\text{HF}_2^-]} \quad (16)$$

ここで, [[≡Si-OH)(HF)] と[[≡Si-OH)(HF₂⁻)]の全Si-OH基に対する比率は極めて小さい値であると仮定する. すなわちk₁' >> k₁, k₂' >> k₂であるとすると(16)式は(17)式に近似できる.

$$R = k_{10} \frac{M_{\text{SiO}_2} k_2}{\rho_{\text{SiO}_2}} k_6 k_7 \frac{(k_9/k_9')[\text{H}^+]}{1 + (k_5/k_5')[\text{H}^+]} \{k_3(k_1/k_1')[\text{HF}] + k_4(k_2/k_2')[\text{HF}_2^-]\} \quad (17)$$

実験的に(17)式の各々の係数を定めるために(17)式を

次のように変形した.

$$\frac{[\text{H}^+]\{[\text{HF}] + (B/A)[\text{HF}_2^-]\}}{R} = \frac{1}{k_{10}(M_{\text{SiO}_2} k_2 / \rho_{\text{SiO}_2}) k_6 k_7 k_9 A} + \frac{1}{k_{10}(M_{\text{SiO}_2} k_2 / \rho_{\text{SiO}_2}) k_6 k_7 k_9 A (k_5 / k_5')} \quad (18)$$

但しk₃(k₁/k₁') = k₉A, k₄(k₂/k₂') = k₉B

実験データを(18)式の形で整理しその相関式を得るには, (18)式の係数の中でB/Aを最初に定めなければならない. そこで(17)式を変形して得られる(19)式の関係を利用して実験からB/Aを決定した.

$$\frac{R}{[\text{HF}_2^-]} = \frac{M_{\text{SiO}_2} k_2}{\rho_{\text{SiO}_2}} k_6 k_7 k_9 A \theta_{\text{H}^+} \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{HF}_2^-]} \right) + \frac{M_{\text{SiO}_2} k_2}{\rho_{\text{SiO}_2}} k_6 k_7 k_9 B \theta_{\text{H}^+} \quad (19)$$

但し, $\theta_{\text{H}^+} = \frac{(k_5/k_5')[\text{H}^+]}{1 + (k_5/k_5')[\text{H}^+]}$ である.

θ_{H^+} は[H⁺]の関数であるから, [H⁺]が一定の条件で測定したデータを(19)式で相関すれば, 相関式の傾きと切片よりB/Aの値が求められる. ここでは, 液温25°Cにおいて, 水素イオン濃度[H⁺]は0.5 mol/Lと1.0 mol/Lの二つの条件で実験を行った. その結果をFig.6-1からFig.6-4に示した. 図を見るとデータが直線上に並ぶ傾向を示すことが理解される. これらのデータを(19)式で相関した式の傾きと切片からB/Aの値を水素イオン濃度[H⁺]が0.5 mol/Lおよび1.0 mol/Lについてそれぞれ求めた.

水素イオン濃度[H⁺]が0.5 mol/Lで, 液温が25°Cの場合,

$$B/A = 5.03 \quad (20)$$

水素イオン濃度[H⁺]が1.0 mol/Lで, 液温が25°Cの場合,

$$B/A = 5.49 \quad (21)$$

これらの平均値を(18)式に代入して, 液温25°Cにおけるデータを(18)式のパラメータで整理した.

$$\left(\frac{B}{A} \right) = 5.25 \quad (22)$$

その結果をFig.7に示した. 図にはHF-NH₄F系で得られた菊山らのデータ⁴⁾も同様に整理して示した. Fig.7を見ると殆ど全てのデータが一本の直線に並んでおり, (18)式で相関できることが分かる. この相関式は液温が25°Cの場合, 次式で表される.

$$\frac{\{[\text{H}^+](5 \times [\text{HF}] + 5.25 \times [\text{HF}_2^-])\}}{R} = 9.87 \times 10^{-3} \times [\text{H}^+] + 5.00 \times 10^{-8} \quad (23)$$

(23)式を用いれば, 液温25°Cの条件で様々な濃度お

よび組成のエッチング液によるエッチング速度を計算することが可能となる。ここまで、(18)式は液温25°CにおけるSiO₂のウェットエッチング速度を表現できることを示した。次に(18)式を基にエッチング速度の温度依存性について検討することにする。(18)式の係数はすべて反応速度定数あるいは温度に依存しない定数の積または商の組み合わせで表現されているので、液温を変化させた条件で測定したデータを(18)式で相関して得られた式の各々の係数を温度の逆数に対してプロットすれば指数関数で表現できるはずである。先に液温25°Cの相関式を得ているので、新たに10°Cおよび40°Cでの相関式を求めた。25°Cの場合と同様に、先ず、(19)式の関係を利用してB/Aの値を求めた。実験は水素イオン濃度[H⁺]が0.5 mol/Lの条件で行った。その結果をFig.8に示した。図を見ると温度が変化してもFig.6の場合と同様に実測値は(19)式で表現

され一つの直線上に載ることが理解される。相関式から得られるB/Aの値はそれぞれ以下のようになる。

$$B/A = 5.85 \tag{24}$$

水素イオン濃度[H⁺]が1.0 mol/Lで、液温が40°Cの場合、

$$B/A = 4.18 \tag{25}$$

これらの値を(18)式に代入して、様々な濃度及び組成のエッチング液を用いたときの10°Cおよび40°Cにおけるエッチング速度を(18)式のパラメータで整理した。その結果をFig.9およびFig.10に示した。図を見ると、液温が10°Cおよび40°Cどちらの場合も、液温が25°Cの場合と同様にデータが一本の直線でほぼ正確に相関できる事がわかる。液温が10°Cおよび40°Cにおける(18)式を用いたエッ

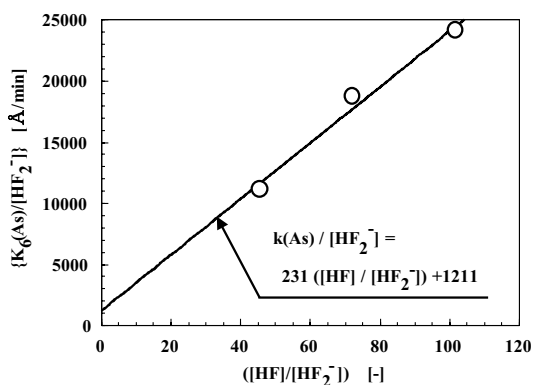


Fig.6-1 Relation between $[HF]/[HF_2^-]$ obtained from data shown in Fig.3 and $K_6(As)/[HF_2^-]$

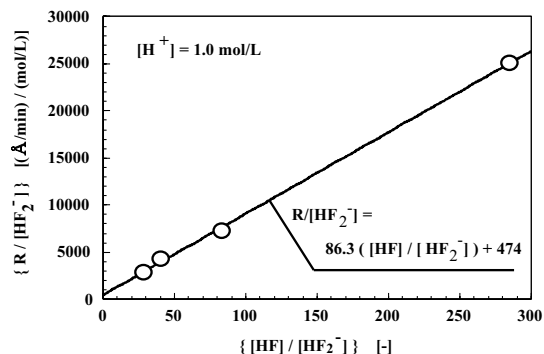


Fig.6-3 Relation between $[HF] / [HF_2^-]$ and $R / [HF_2^-]$ under the constant condition of $[H^+] = 1.0 \text{ mol/L}$

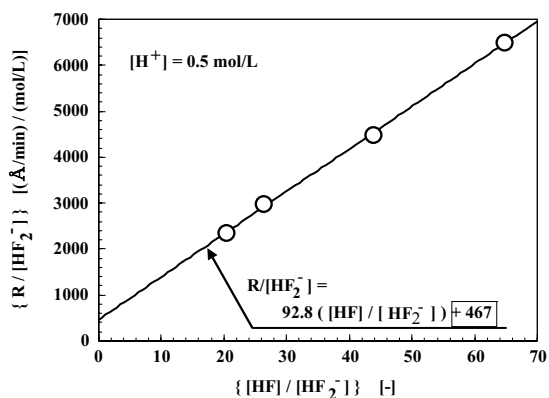


Fig.6-2 Relation between $[HF] / [HF_2^-]$ and $R / [HF_2^-]$ under the constant condition of $[H^+] = 0.5 \text{ mol/L}$

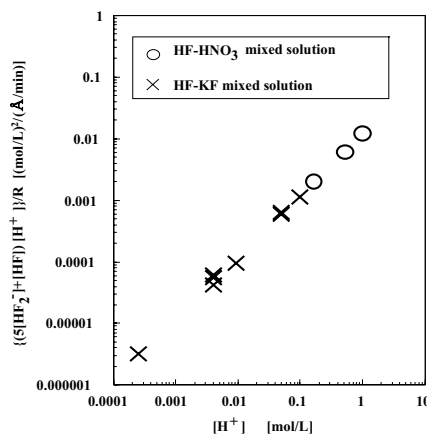


Fig. 6-4 Relation between $\{ (5[HF_2^-]+[HF]) [H^+] \} / R$ and $[H^+]$

チング速度の推算式は次式となる.

液温が10℃の場合,

$$\frac{\{[H^+](HF) + 5.85 \times [HF_2^-]\}}{R} = 2.46 \times 10^{-2} [H^+] + 5.00 \times 10^{-7} \quad (26)$$

液温が40℃の場合,

$$\frac{\{[H^+](HF) + 4.18 \times [HF_2^-]\}}{R} = 4.80 \times 10^{-3} [H^+] + 1.00 \times 10^{-3} \quad (27)$$

(18)式の定数を, $k_{10}(M_{SiO_2}k_2/P_{SiO_2})k_6k_7k_9A$, K_5/K_5' およびB/Aに分割し, 各温度における相関式(23), (26)および(27)式の係数から求めた. それらを温度の逆数に対してプロットしたものをFig.11に示した. 図を見ると各温度における相関式から求めた定数は温度の逆数に対して指数関数で表されており, (18)式でエッチング速度の温度依存性を表現できると言える. Fig.11に示した結果を(18)式に代入すると, 温度の関数を含んだエッチング速度の推算式が得られる.

$$\frac{[H^+]\{[HF] + 1.83 \times 10^{-1} \exp(987/T)[HF_2^-]\}}{R} = \frac{[H^+]}{1.08 \times 10^9 \exp(-4.83 \times 10^3/T) + 1.27 \times 10^{24} \exp(-1.16 \times 10^4/T)} \quad (28)$$

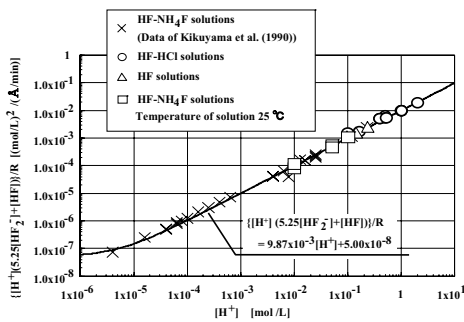


Fig.7 Relation between $[H^+]$ and $\{[H^+](5.25[HF_2^-] + [HF])\}/R$ at solution temperature of 25 °C

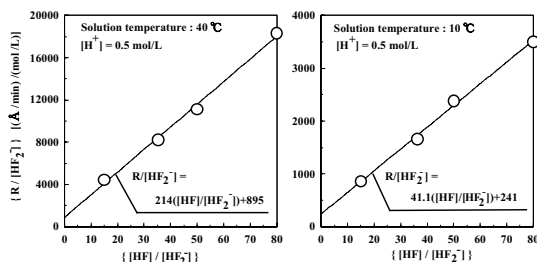


Fig.8 Relation between $R/[HF_2^-]$ and $[HF]/[HF_2^-]$ at solution temperature of 10 °C and 40 °C under $[H^+] = 0.5 \text{ mol/L}$

Fig.12において(28)式による計算値と実測値を比較した. 計算値と実測値が約±20%で一致することが認められる.

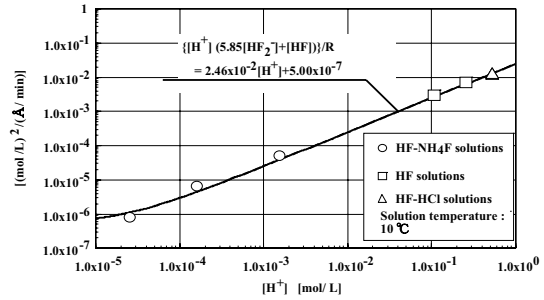


Fig.9 Relation between $\{[H^+](5.85[HF_2^-] + [HF])\}/R$ and $[H^+]$ at solution temperature of 10 °C

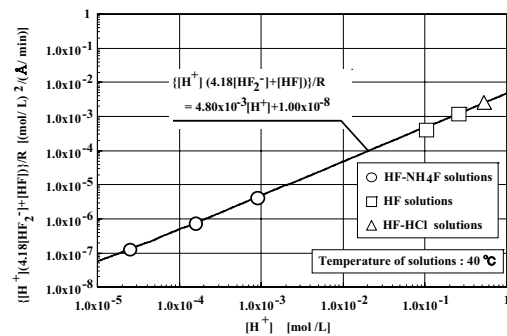


Fig.10 Relation between $\{[H^+](4.18[HF_2^-] + [HF])\}/R$ and $[H^+]$ at solution temperature of 40 °C

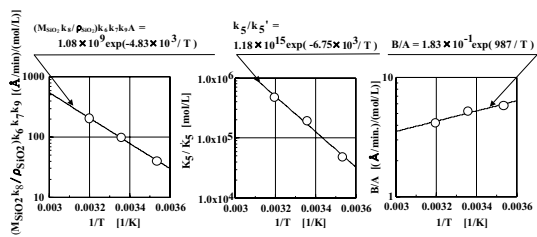


Fig.11 Temperature dependency of each coefficient in Eq.(18)

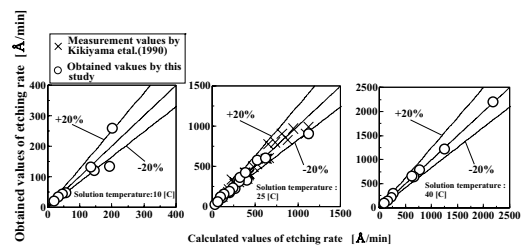


Fig.12 Comparison of observed etching rate and calculated values by Eq.(28) at each solution temperature

4. 結論

エッチング液に含まれる各イオン種の濃度とエッチング液との関係を広範にわたって実験を行ったところ、シリコン酸化膜のエッチング反応には H^+ 、 HF_2^- 、および HF が関与することが明確にされた。その反応機構についてPrigogineの反応モデルを仮定して導いた(18)式の関数形で実測値がよく整理できることが分かった。(18)式のパラメータを実験により決定し、温度変化も考慮した熱酸化膜のエッチング速度の推算式(28)式を提案した。

【使用記号】

[As]: H^+ イオンに対する活性点の単位面積あたりの全数 [mol/m²]
 [As_{H+}]: 占有された H^+ イオンに対する活性点の単位面積あたりの数 [mol/m²]
 [As_v]: H^+ イオンに対する空位の活性点の単位面積あたりの数 [mol/m²]
 C_{HCl}: 塩酸の濃度 [mol/L]
 C_{HF}: フッ化水素酸の濃度 [mol/L]
 C_{NH₄F}: フッ化アンモニウムの濃度 [mol/L]
 [F⁻]: 溶液中の F^- イオン濃度 [mol/L]
 [H⁺]: 溶液中の H^+ イオン濃度 [mol/L]
 [HF₂⁻]: 溶液中の HF_2^- イオン濃度 [mol/L]
 [HF]: 溶液中の未解離の HF 分子濃度 [mol/L]
 k₁: HF の $Si-OH$ 基への吸着反応速度定数 [1/(mol/L) min]
 k₁[']: HF の $Si-OH$ 基からの脱離反応速度定数 [(mol/L)/(mol/m²) min]
 k₂: HF_2^- の $Si-OH$ 基への吸着反応速度定数 [1/(mol/L) min]
 k₂[']: HF_2^- の $Si-OH$ 基からの脱離反応速度定数 [(mol/L)/(mol/m²) min]
 k₃: HF が $Si-OH$ 基へ吸着することによる H^+ イオンの活性点の生成定数 [-]
 k₄: HF_2^- が $Si-OH$ 基へ吸着することによる H^+ イオンの活性点の生成定数 [-]
 k₅: H^+ の活性点への吸着反応速度定数 [1/(mol/L) min]
 k₅[']: H^+ の活性点からの脱離反応速度定数 [(mol/L)/(mol/m²) min]
 k₆: $Si-O$ 結合の開裂速度定数 [1/min]
 k₇: 単位面積あたりの $Si-OH$ 基の数 [mol/m²]

k₈: SiO_2 の溶解速度と $Si-O$ 結合の開裂速度との比例定数 [-]
 k₁₀: [m]と[A]の比率 $10^{10}[A/m]$
 K₁: フッ化水素酸の第一段階の解離定数 [mol/L]
 K₂: フッ化水素酸の第二段階の解離定数 [mol/L]
 M_{SiO₂}: SiO_2 の分子量 [g/mol]
 R: SiO_2 膜のエッチング速度 [A/min]
 [(≡Si-OH)(HF)]: HF に占有された単位面積あたりの $Si-OH$ 基の数 [mol/m²]
 [(≡Si-OH)(HF²⁻)]: HF_2^- に占有された単位面積あたりの $Si-OH$ 基の数 [mol/m²]
 [≡Si-OH]: 単位面積あたりの空位の $Si-OH$ 基の数 [mol/m²]
 T: エッチング液の温度 [K]
 α: フッ化アンモニウムの溶液中の解離度 [-]
 θ_{H+}: H^+ イオンの活性点の被覆率 [-]
 ρ_{SiO₂}: SiO_2 の密度 [g/m³]

【引用文献】

- 1) 川辺一郎, 宮下雅之, 大見忠弘: バッファードフッ酸による SiO_2 ウェットエッチングの最適化, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.90, p.41 (1990)
- 2) 菊山裕久: シリコン酸化膜のウェットエッチングプロセスに関する研究, 東北大学博士論文 (1993)
- 3) John.S.Judge: A Study of The Dissolution of SiO_2 in Acidic Fluoride Solution, J.Electrochem.Soc., Vol.118, No.11, pp.1772-1775 (1971)
- 4) H.Nielsen and D.Hackleman: Some Illumination on the Mechanism of SiO_2 Etching in HF Solutions, J.Electrochem.Soc., Vol.130, No.3, pp.708-712 (1983)
- 5) Da-Tung Liang and D.W.Readey: Dissolution kinetics of Crystalline and Amorphous silica in hydrofluoric-hydrochloric acid mixtures, J.Am.Ceram.Soc., Vol.70, No8, pp.570-577 (1987)
- 6) 日比野勲: シリコン酸化膜のウェットエッチ

- ング機構, 山形大学 学士論文 (1993)
- 7) R.E.Mesmer and C.F.Baes Jr : Fluoride Complexes of Beryllium(II) in Aqueous Media, Inorg.Chem., Vol.8, No.3, pp.618-626 (1968)
- 8) M.Prigogine and J.J.Fripiat : La Reactivite des Surfaces de Silice, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie, Vol.76, No.1, pp.26-34 (1979)
- 9) H.H.Born and M.Prigogine : The Rate Equation for The Dissolution of Silica in Hydrochloric Hydrofluoric Acid Mixtures, Journal de Chimie Physique, Vol.76, No.1, pp.538-544 (1979)
- 10) M.Prigogine:Reactivity of Silica Network of Glass, Molecular mechanism of the dissolution, Glastech.Ber, Vol.62, No.7, pp.249-255 (1989)