

シリコンウェハ製造のエッチングプロセスにおける 化学反応を伴う流れの数値解析

平野公孝¹⁾ · 菊地正憲¹⁾ · 外山雅士²⁾

Numerical Analysis of Flows with Chemical Reactions in the Etching Process for Silicon Wafers

Kimitaka HIRANO, Masanori KIKUCHI, Masao TOYAMA

Abstract

When silicon ingots are cut into silicon wafers, work-affected layers are made on surfaces of the wafers. These layers are removed in the chemical etching process. Recently, requested specifications for the flatness of silicon wafers become threatening. Then, numerical analysis of flows around wafers with chemical reactions is very important. Rotating silicon wafers (circular disks) and stationary circular disks are set coaxially with alternation array in the etching bath. Chemical reaction is composed of two stages. The first stage is oxidation with nitric acid, and the second is hydrofluoric acid treatment. Owing to the CFD results, oxidation with nitric acid is active near the tip of rotated circular disks. Secondary flows between rotating and stationary disks are influenced with sizes of stationary disks. The stationary disks with smaller size make secondary flows decrease. Then, the chemical reaction rate of hydrofluoric acid is enhanced with smaller stationary disks and is speeded up near the tip of the wafer.

Key Words:

Numerical simulation, Flow, Rotated disk, Silicon wafer, Etching process, Chemical reaction

1. はじめに

シリコンウェハは、シリコン半導体製造の基盤的材料として、きわめて重要である。近年、半導体素子の高集積化や歩留まり向上の要求が高まり、シリコンウェハの厚みの平坦度に対しても厳しい精度が強く求められている¹⁾。具体的には、インゴットとして成長したシリコン単結晶をウェハに加工する段階での切断・研削・研磨において、ウェハ表面に加工変質層が発生する。この加工変質層の除去のために化学エッチングが行われる²⁾。シリコンウェハの製造工程においては、図1に示すように、回転軸を共有する多数枚のウェハをエッチング溶液中で回転させ、化学反応によるエッチングの表面処理を行っている。

この化学的処理後において、ウェハの平坦度を高

めること、即ち、薄い円板であるウェハの中央部と周辺部の厚さの差を少なくすること、更に、ウェハの周端近傍の形状を滑らかにすること等のウェハ形状に関する品質向上が求められている。このため、回転する円板であるウェハ周辺のエッチング溶液の流れをコントロールするために、実際にはさまざまな工夫がなされている。例えば、図1に示す同軸で回転する多数枚の円板配置を基本として、回転円板と静止円板を交互に配置するなどの改善もなされている。

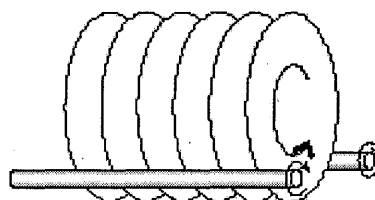


図1 ウェハのエッチング工程の概念図

1) 機械システム工学科教授

2) 機械システム工学科学生

しかし、このような多くの改善されたエッチング工程においても、回転する円板周りのエッチング溶液の流れについては、詳細な報告がほとんどなされていない。このため、本研究では、同軸で回転するウェハ（以下、回転円板とする。）と静止円板が交互に配置されている場合を対象にして、エッチングの壁表面化学反応を伴う流れの数値解析を行い、回転円板まわりの流れ場の詳細を明らかにすることを目的とする。

2. 流れ場の定式化と計算の前処理

2.1 解析対象の設定

解析対象とする流れ場は、実際のエッチング工程を想定している。即ち、回転円板と静止円板は、共にエッチング水槽の中に沈められている。図2に示すようにエッチング溶液は、水槽の下部から供給され、水槽の上部からオーバーフローし流出している。回転円板と静止円板は、きわめて多数枚が配置されているので、円板間の流れは円板の回転軸（Z軸）方向に周期的であるとして、図2左のように回転円板1枚を2枚の静止円板で挟む領域を、数値解析の対象とする。

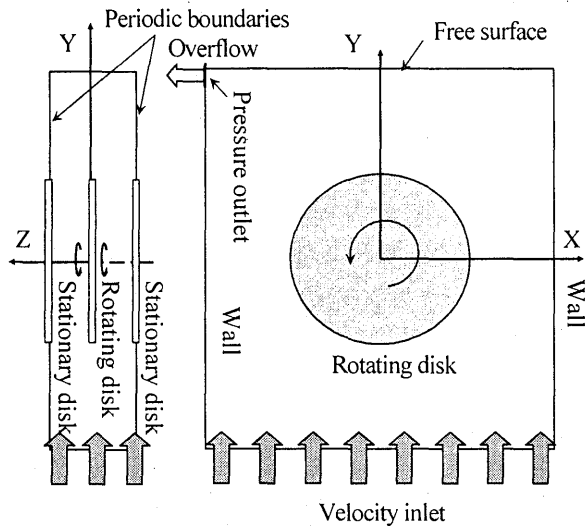


図2 流れ場の解析対象領域

エッチング水槽の大きさは、幅0.5m、高さ0.6mとし、円板の回転軸（Z軸）方向の配置間隔 S は $S=0.03\text{m}$ であるので、計算領域のZ軸方向の長さは 0.06m と設定する。エッチング溶液は、水槽下部から一様に $1.46 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ の速度で流入する。

一方、回転円板は、8インチウェハを想定して半

径 $R=0.1\text{m}$ （直径 $D=0.2\text{m}$ ）とする。この回転円板の回転角速度は、 $\omega=4.21\text{rad/s}$ （ $=0.670 \text{ rps}$ ）である。従って、代表速度に回転円板端の周速度 V 、代表長さに円板の半径 R 、エッチング溶液の動粘性係数 ν により定義される回転レイノルズ数 Re は、式(1)となる。

$$V = \omega R = 0.421 \text{ m/s},$$

$$Re = \omega R^2 / \nu = 3.2 \times 10^4 \quad (1)$$

2.2 流れの支配方程式と境界条件

エッチング溶液は、2.4に示すような酸性の水溶液であるので、非圧縮性流体とする。従って、この流れの支配方程式は、非圧縮・定常・層流の場合のNavier-Stokes方程式(式(2))と連続の式(式(3))である。

$$\rho (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\text{grad } p + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad (2)$$

$$\text{div } \vec{v} = 0 \quad (3)$$

ここで、 \vec{v} は速度ベクトル、 p は圧力である。

図2に示される各境界の流れに関する条件は、以下である。

- (1) 回転円板上：周方向速度成分のみ ωr である。
- (2) 静止円板および側壁上：滑りなしの条件である。
- (3) 水槽下部の流入条件：Y方向へ平行な流入速度のみ $V_y = 1.46 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ として一様に与える。
- (4) 水槽上部境界：自由境界とするが、境界の変形は無視し、境界上では圧力とせん断応力を0とする。上部境界の端にオーバーフローとして流出する出口境界を設ける。
- (5) 静止円板を含むXY平面：周期境界条件を課す。

2.3 化学反応の支配方程式と境界条件

エッチング溶液の密度、粘性係数、動粘性係数が、化学反応に伴う組成の変化に対し変化しないと仮定して、以下の値を与える³⁾。

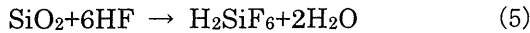
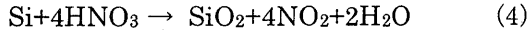
$$\text{密度} \quad \rho = 1.275 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{粘性係数} \quad \mu = 1.65 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$\text{動粘性係数} \quad \nu = 1.32 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

また、エッチングの化学反応は、ウェハ（回転円板）の表面のみで生ずる壁表面反応とする。従って、その具体的な反応は、以下に示す硝酸・フッ酸系の2段階反応とする^{4) 5)}。即ち、式(4)は、エッチングプロセスの1段階目としてシリコン(Si)が硝酸(HNO_3)により酸化される反応を示す。次いで、式

(5)は、2段階目の反応として二酸化ケイ素(SiO_2)のフッ化水素酸(HF)による除去を示す。



化学反応の中で生じる化学種 i の質量分率 Y_i の輸送方程式は、定常流の対流拡散方程式として式(6)で与えられる。

$$\nabla(\rho \bar{v} Y_i) = -\nabla \bar{J}_i + R_i \quad (6)$$

ここで、 \bar{J}_i は濃度勾配により生じる化学種 i の拡散流速であり、式(7)で表される。また、 R_i は化学反応による化学種 i の正味の生成速度であり、化学種が関与する N_R 個の反応全体におけるアレニウス反応ソースの和として式(8)により計算される。

$$\bar{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i \quad (7)$$

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad (8)$$

ただし、 $D_{i,m}$ は混合系物質中の化学種 i の拡散係数、 $M_{w,i}$ は化学種 i の分子量、 $\hat{R}_{i,r}$ は反応 r での化学種 i の生成/分解のアレニウス型モル速度である。

壁表面反応における r 番目の反応速度 R_r は、

$$R_r = k_{f,r} \prod_{i=1}^{N_g} |G_i|_{wall}^{g'_{i,r}} |S_i|_{wall}^{s'_{i,r}} \quad (9)$$

である。ここで、 $k_{f,r}$ は反応 r の正反応の速度定数であり、 G_i や S_i は、液相化学種、表面吸着(サイト)化学種の濃度を表す。

更に、化学反応に関する境界条件は、以下である。

(1) 回転円板上の反応：壁表面反応として、各液相化学種の質量流速がその生成/消滅速度とバランスしている条件が、式(10)として課せられる。

$$\rho_{wall} D_i \frac{\partial Y_{i,wall}}{\partial n} - \dot{m}_{dep} Y_{i,wall} = M_{w,i} \hat{R}_{i,liquid} \quad (10)$$

ここで、 \dot{m}_{dep} は、表面反応の結果としての正味のエッチング速度であり、式(11)で与えられる。

$$\dot{m}_{dep} = \sum_{i=1}^{N_b} M_{w,i} \hat{R}_{i,bulk} \quad (11)$$

(2) 水槽下部から流入するエッチング液の組成：組成の質量分率として、 HNO_3 50%、HF 5%、 H_2O 45%が与えられる。

これら化学反応に関する詳細は、FLUENTのマニュアル⁶⁾に示されている。

2.4 数値解析の手法

2.4.1 ソフトウェア

本研究では、有限体積法に基づく汎用熱流体解析ソフトウェアである FLUENT⁶⁾ を使用する。

2.4.2 メッシュ分割

計算対象領域に関して、円板端近くについては細かく、一方、円板中心部分や円板から離れた部分については粗くメッシュ分割を行う。図3にXY平面の代表的なメッシュ分割の例を示す。一方、円板軸方向のメッシュ分割は、予備的な計算の結果をふまえて、円板間隔を20分割する。これにより円板上に形成される境界層を十分評価することができる。

従って、3次元空間は小さな六面体要素に分割される。図3の場合の要素数は、210,960であり、節点数は、221,715である。

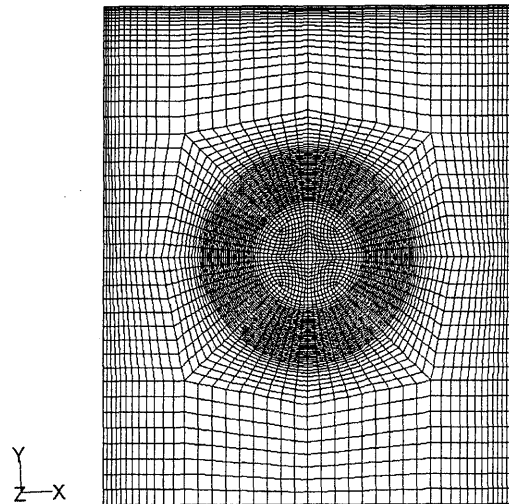


図3 メッシュ分割

2.4.3 計算ソルバー

各種の支配方程式に対して、流れ場と化学反応に関する式が別々に解かれる分離型ソルバーが用いられた。この分離型計算においては、支配方程式の線形化手法として陰的解法のみが設定されており、計算の精度と安定性の向上が図られている。

3. 流れ場の解析結果

3.1 円板間の二次流れ

図4(a)(b)に、回転円板と静止円板の半径が同じ場合 ($R=0.1\text{m}$) で回転円板と静止円板の間の配置間隔 S における回転円板から距離 $Z/S=1/4$ および $3/4$ のXY平面内での流れの速度ベクトルを示す。

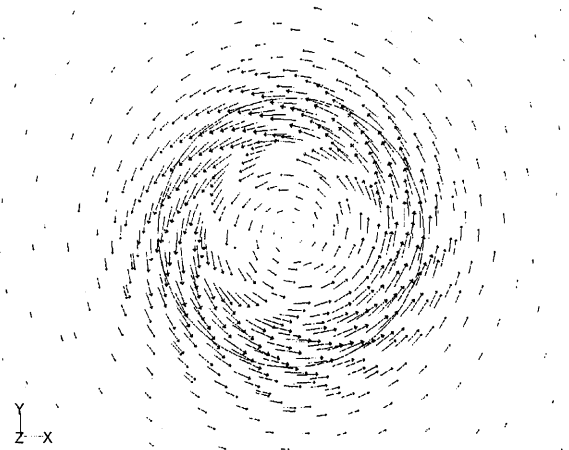
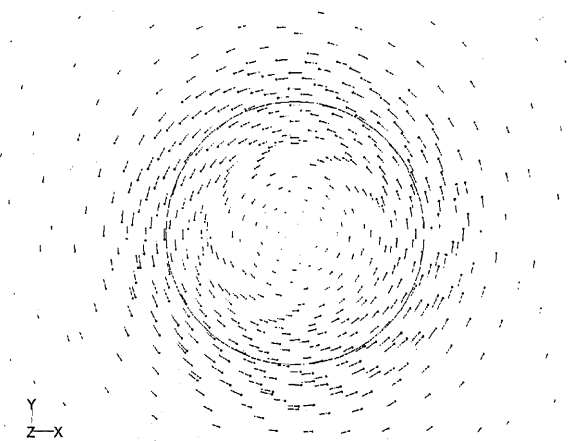
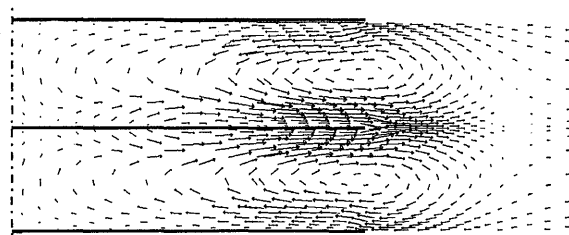
(a) 回転円板近傍の流れ ($Z/S = 1/4$)(b) 静止円板近傍の流れ ($Z/S = 3/4$)図4 円板の配置間隔内における XY 平面内の速度ベクトル図 ($R_s/R = 1.0$)図5 円板間の子午面断面内二次流れの速度ベクトル ($R_s/R = 1.0$)

図4(a)は、回転円板近傍では円板の回転による遠心力により流体は螺旋を描いて流出することを示している。一方、静止円板に近い図4(b)の流れ場は、静止円板周囲の流体が、ゆっくりと螺旋を描いて円板間の領域に流入することを示している。

このようにエッチング溶液の流れは、回転円板により周方向速度成分を持つ一次流れが駆動されると共に、螺旋を描いて円板間から流出または流入す

る二次流れも誘起される。図5には、円板間の子午面 (XZ 平面) 内の流れ、即ち、回転円板により引き起こされるこのような二次流れの速度ベクトルを示す。流れ場の最大流出速度は $7.06 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ であり、最大流入速度は $-5.29 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ である。円板間におけるエッチング溶液の流出/流入は、この二次流れにより支配されており、流れが壁表面化学反応へ及ぼす影響の基本的なメカニズムとなっている。図4に示したように回転円板近傍のエッチング溶液は、遠心力により円板間から流出し、これを補うように静止円板近傍から流入する。これにより、円板間の領域では、二次流れによる渦輪が形成されている。

3.2 静止円板半径の回転円板に及ぼす影響

実際のウェハの製造においては、静止円板の大きさは、回転円板の大きさよりも約95%程度とわずかに小さな半径の円板が用いられている。この影響を定量的に捉えるために、静止円板の半径 R_s を種々変化させて、回転円板まわりの流れ場への影響を明らかにした。

その結果、円板間の周方向の一次流れおよび子午面内二次流れの基本的な構造は、静止円板の大きさによって大きく影響は受けない。図6に、図5と同様に、子午面内の二次流れの速度ベクトルを示す。ただし、静止円板の半径は、 $R_s/R = 0.9$ の場合である。図6の速度ベクトルの中で最大の流出および流入速度は、 $6.16 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ および $-4.25 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ であり、静止円板の半径が、回転円板の半径よりも小さくなると、二次流れが弱まる。更に、図7に、回転円板端位置 $X/R = 1.0$ に沿う回転円板 ($Z/S = 0$) から静止円板 ($Z/S = 1.0$) までの半径方向速度成分 V_r の分布を示す。ただし、 V_r は、回転円板端周速度 $V = 0.421 \text{ m/s}$ で無次元化されている。静止円板半径が回転円板よりも小さい場合には、 $Z/S = 1.0$ において滑りなしの状態ではなく、半径方向内向きの流れが生じている。この場合に、 V_r の分布は、 $X/R = 1.0$ のラインを通過して流入または流出する流量が釣り合っていない。即ち、円板間の流れ場は、水槽下部から流入する一様流の影響で三次元的になっている。図8には、 $R_s/R = 0.9$ の場合の、回転円板の両端位置である $X/R = 1.0$ および -1.0 に沿う半径方向速度成分 V_r の Z/S 方向分布を示す。流

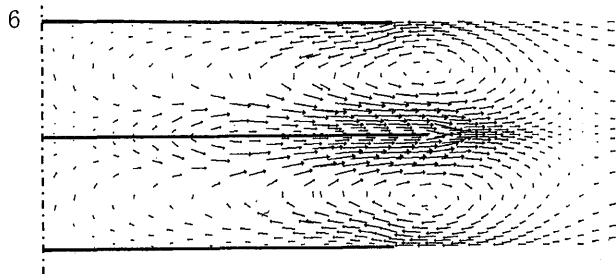


図6 静止円板半径が回転円板半径と異なる円板間の二次流れの速度ベクトル ($R_s/R=0.9$)

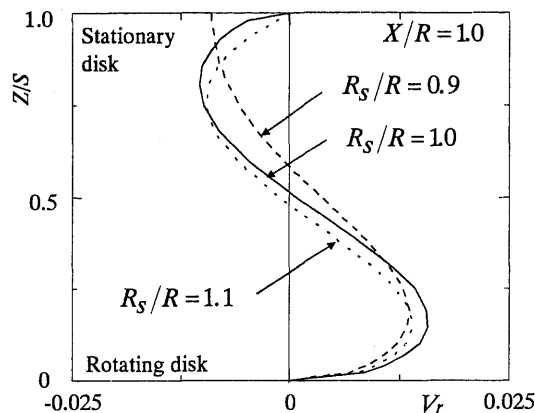


図7 回転円板端における半径速度の円板軸方向分布に及ぼす静止円板半径の影響

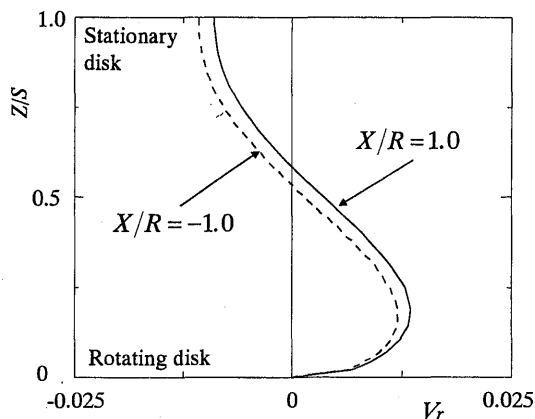


図8 回転円板の両端位置における半径速度の円板軸方向分布 ($R_s/R=0.9$)

れの三次元性のために、 V_r の分布は異なっている。従って、円板間領域へのエッチング溶液の流入/流出は、円板端の周囲に沿って全体として保証されることを示している。

更に、図9には、円板の回転にとって重要となる回転円板表面上の全せん断応力 τ_w の半径方向分布を示す。図9の横軸は、円板の直径に対応している。円板中心部分では、円板間の流れは剛体回転となっ

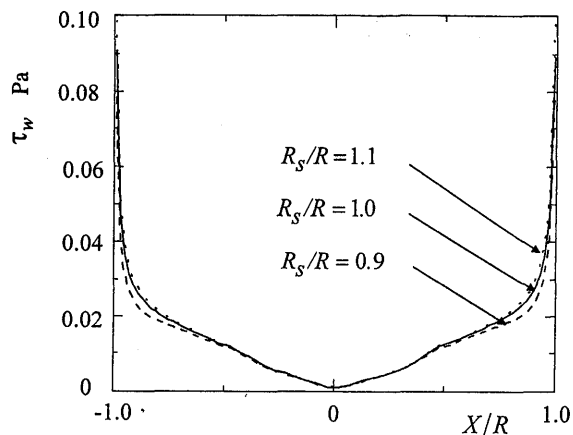


図9 回転円板上に働く全せん断応力の半径方向分布

ており、このため全せん断応力も X と共にほぼ直線的に増加している。また、静止円板の半径 R_s の変化による影響は少ない。しかし、回転円板端の近傍では、円板間流れの二次流れが強まり剛体回転から異なってくる。このため、全せん断応力は急激に増大している。また、静止円板の半径が小さくなると、全せん断応力もわずかに減少する。

3.3 エッチング溶液の水槽内の流動状況

回転円板上のエッチングの化学反応にとって、供給されたエッチング溶液の流れる経路は、重要な要素である。図10には、エッチング水槽下部から流入される流体要素の XY 平面内での流跡線(定常流であるため流線となる。)を示す。流体要素は、図10の下部に示されている2本の横線位置から流れ場に投入される。これらの2本の横線は、回転円板と静止円板を含むそれぞれの XY 平面内にある流入境界である。これら流入境界における流体の流入速度 $V_y=0.00146\text{m/s}$ は、回転円板端の周速度 $V=0.421\text{m/s}$ に比較してきわめて遅い。このため、水槽下部から流入した流体要素は、二次流れにより回転円板に近寄れず、結果的に円板を避けて水槽上部から流出している。

一方、図11は、回転円板近傍で流れ場に投入された流体要素の流跡線を示す。流体要素は、円板間の領域を螺旋を描きながら流れている。従って、この範囲にあるエッチング溶液は、円板の近傍領域から外には流出していない。

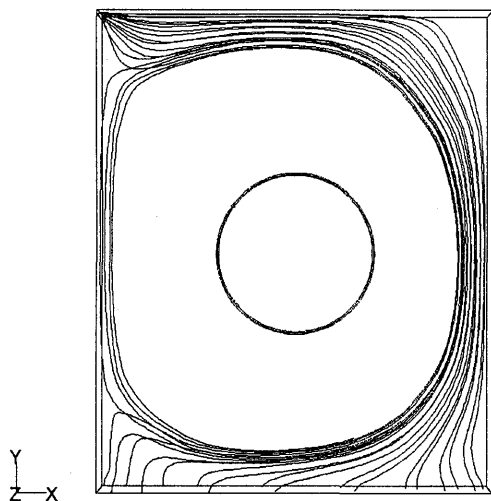


図10 水槽下部から流入する流体の流跡線

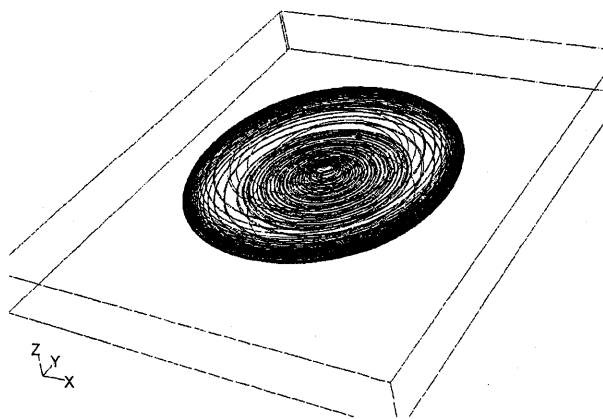


図11 回転円板近傍の流体の流跡線

4. エッチング化学反応の効果

4.1 酸化反応とフッ化反応

図12には、回転円板と静止円板の半径が同じ場合 ($R_s = R$) に、硝酸 (HNO_3) によるSiの酸化反応生成速度 R_O の回転円板上の等値線を示す。等値線の間隔は、 $0.5 \times 10^{-7} \text{ kgmol/m}^2 \cdot \text{s}$ である。 R_O の分布は、回転円板の中心部分では低い値で、ほぼ同心円状の分布となっているが、しかし、回転円板端で、急激に大きくなっている。また、円板端近傍では水槽下部からの流入速度の影響で、わずかではあるが同心円状の分布は崩れてくる。更に、図13には、酸化反応生成速度 R_O の半径方向分布に及ぼす静止円板半径の影響を示す。静止円板の半径は、 $R_s/R = 0.9, 1.0, 1.1$ である。回転円板上の全面で R_O の分布に違いが見られるが、その差異は、図15に示

す R_F の場合に比べて大きくはない。

図14には、硝酸の濃度を表す質量分率 Y_{HNO_3} の半径分布を示す。 Y_{HNO_3} は、回転円板中心部できわめて低く、回転円板端では二次流れによる硝酸の供給により急激に大きくなる。しかし、 Y_{HNO_3} 分布への静止円板半径の影響は、あまり大きくはない。

一方、図15, 16, 17は、図12, 13, 14の酸化反応にそれぞれ対応するフッ化反応の結果を示す。図15は、フッ化水素 (HF) により生ずる SiO_2 のフッ化反応生成速度 R_F の等値線を示す。等値線の間隔は、 $10^{-7} \text{ kgmol/m}^2 \cdot \text{s}$ である。等値線は、図12と同様の同心円状の分布となっている。また、図16のフッ化反応生成速度 R_F の円板半径方向の分布も、図13と同様に円板中心部では小さく、円板端で大きくなっているが、その変化は、 R_O の分布に比してあまり顕著ではない。しかし、静止円板の半径は、 R_F の分布にきわめて大きな影響を及ぼしている。静止円板半径が小さくなると、 R_F は大きく低下する。

図17には、フッ化水素の濃度を表す質量分率 Y_{HF} の円板半径方向の分布を示す。図14に示す Y_{HNO_3} の分布と同様な傾向を示すが、半径方向の変化は大きくはない。しかし、図16と同様に、静止円板半径によって大きく影響を受けている。小さい静止円板では、 Y_{HF} は高い値となる。

4.2 表面被覆率

化学種の表面被覆率は、2段階反応の釣合い状態として決められる。図18および図19に、回転円板上のSiの表面被覆率 C_{Si} の等値線とその半径方向の分布を示す。等値線の間隔は、0.001 である。図18より、Siの表面被覆率 C_{Si} は、ほぼ同心円状の分布である。また、図19より、Siの表面被覆率は、静止円板の半径の大きさによらず、回転円板の半径方向にほぼ一定である。また、図20および図21に、回転円板上の SiO_2 の被覆率 C_{SiO_2} の等値線とその半径方向の分布を示す。等値線の間隔は、0.001 である。被覆率 C_{SiO_2} は、図16や図17のフッ化反応速度分布と同様に静止円板半径の大きさにより、大きく影響を受ける。静止円板の半径が回転円板半径より小さい場合に、 SiO_2 の被覆率は半径方向にほぼ一定となっている。これは、 SiO_2 がフッ化反応により溶かされることを考えると、エッチング工程を経たウェハの厚み分布が、より平坦になることを示唆している。

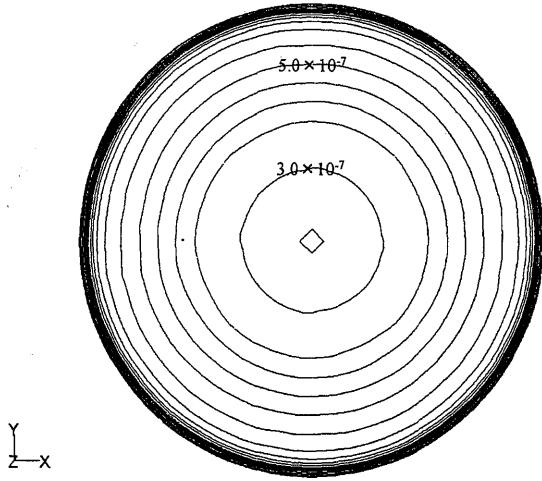


図12 酸化反応生成速度の等値線

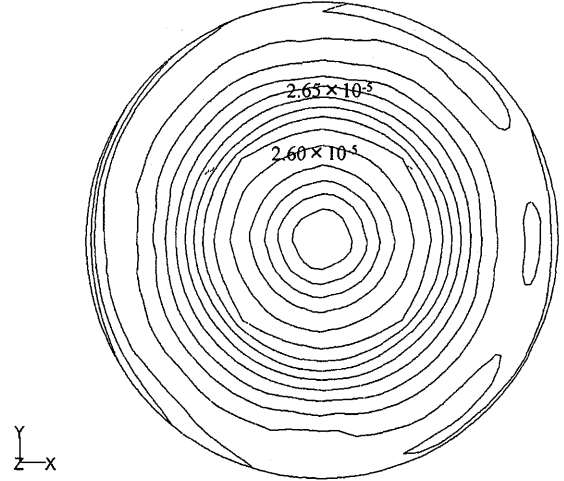


図15 フッ化反応生成速度の等値線

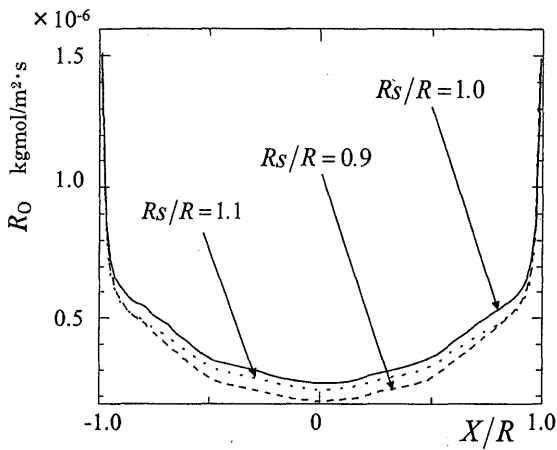


図13 酸化反応生成速度の半径方向分布

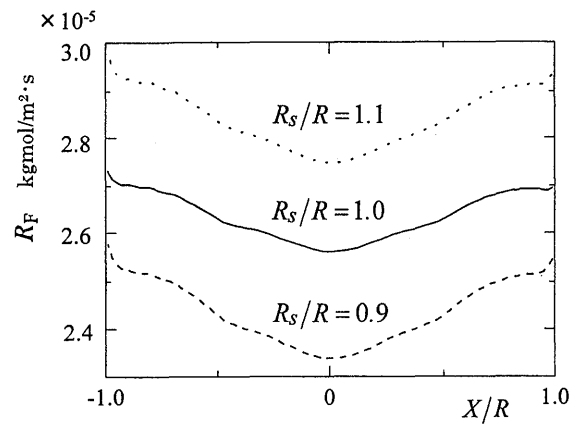


図16 フッ化反応生成速度の半径方向分布

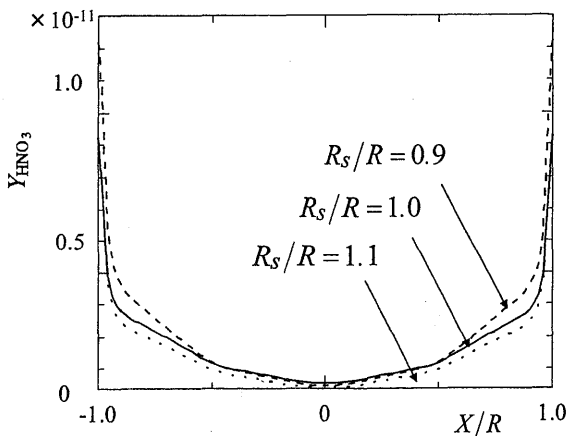


図14 硝酸の質量分率の半径方向分布

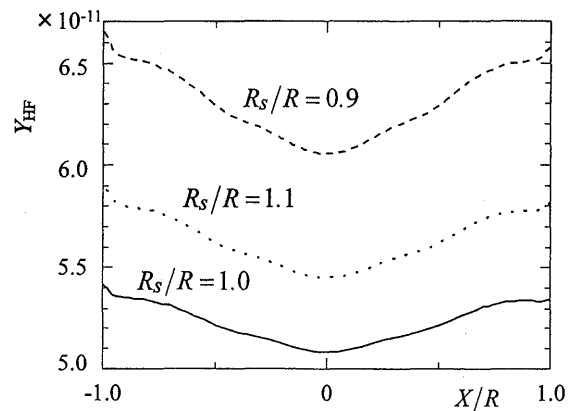


図17 フッ化水素の質量分率の半径方向分布

これにより、静止円板の半径の影響がフッ化反応に顕著に現れ、この効果が数値シミュレーションにより定量的に明らかにされた。特に、ウェハの生産現場では、経験的に静止円板の半径は回転円板半径の約95%に設定されている。従って、本研究の結果は、

これを裏付けている。

しかし、静止円板の大きさが、なぜ酸化反応よりもフッ化反応に強く現れるのか、また、なぜ小さい静止円板が効果的なのか等についての物理的・化学的な理由についての説明は、現状では不明であり、

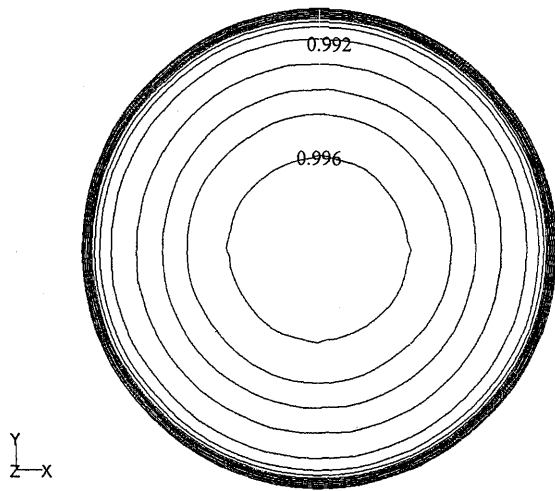


図18 Siの表面被覆率の等値線

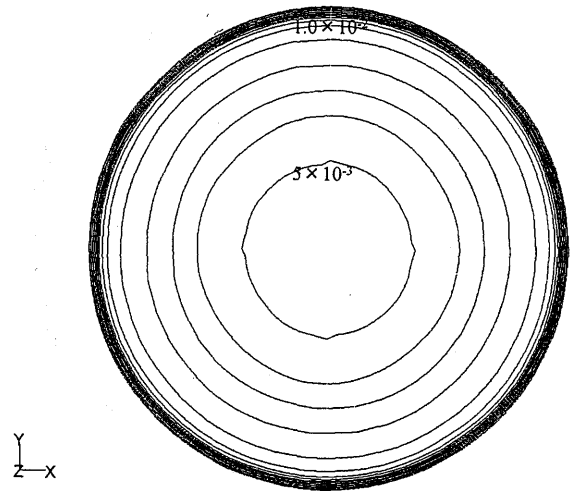


図20 SiO₂の表面被覆率の等値線

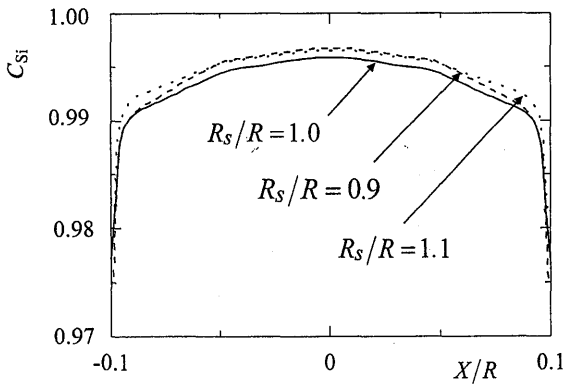


図19 Siの表面被覆率の半径方向分布

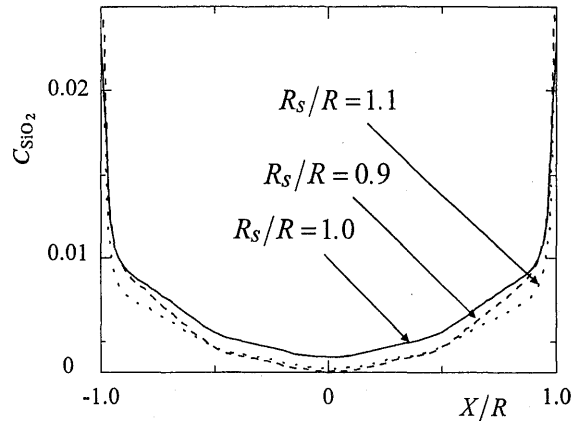


図21 SiO₂の表面被覆率の半径方向分布

円板間隔も含めて更なる分析が、必要となっている。

5. まとめ

本研究では、熱流体解析ソフトウェアである FLUENT を用いることにより、実験の困難なシリコンウェハのエッチングプロセスにおける流れと化学反応を解析した。

その主な結果を以下に示す。これらの結論は、現実のエッチングプロセスにおけるウェハの仕上がり状況とも一致している。

- (1) ウェハの酸化反応は、回転円板（ウェハ）の円板端近傍で、急激に反応が進む。
- (2) 静止円板の半径を小さくすることにより、フッ化反応速度が向上する。
- (3) エッチング水槽下部から流入された流体は、回転円板の回転が強いために、円板間の領域を通

過せずに水槽上部から流出する。

- (4) 回転円板上における Si と SiO₂ の被覆率の半径方向分布は、中央にピークを持つ形状となる、

参考文献

- 1) 神月靖, 湿式処理によるシリコンウェハの加工, 機械技術, 46巻, 6号, 1998.
- 2) 志村史夫, 半導体シリコン結晶工学, 丸善, 1993.
- 3) 日本化学会, 化学便覧 基礎編II, 丸善, 1975.
- 4) 平野敏右・石塚悟, 化学流体力学, 丸善, 1996.
- 5) H. Robbins, B. Schwartz, Chemical Etching of Silicon, I The System HF, HNO₃ and H₂O, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 106, No.6, 1959.
- 6) Fluent Asia Pacific, FLUENT6.1 User's Guide, 2003.