

# 高濃度水酸化ナトリウム水溶液に関する考察

鶴見曹達株式会社 研究開発部 研究グループ 西村 康雄

鶴見曹達(株)が数年前から製造販売している高純度水酸化ナトリウム水溶液(商品名ClearCut-S)は含有する不純金属類を一桁ppbレベルまで低減した、主に半導体用途向けに開発された製品である。主にシリコンウエーハ(ラップドウエーハ)のエッチング用途に利用されている。このエッチング工程において日本では一般的に47~48%NaOH水溶液が用いられている。最近では更に高濃度(50%以上)も使われだした。この僅か数%の濃度の違いによってエッチング後の出来栄に差があると言われている。NaOH水溶液側からこれらの疑問を解決すべく化学的な考察にとりかかった。

初めにこれまで詳細にはデータが取られていない高濃度NaOH水溶液の粘度測定ならびにエッチング速度データを取得することから始めた。次いでエッチング後のシリコンウエーハの表面状態を観察し、エッチング後の出来栄の違いについて確認した。また高濃度NaOH水溶液についての構造的知見を得る為に、フーリエ変換赤外分光法(以下FT-IRと略す)および近赤外分光法(以下NIRと略す)によるスペクトルを得て考察した。また本報告が対象とした濃度とは異なるが、計算機化学手法の導入としての観点からナトリウムイオンに6個の水分子が水和した形の赤外スペクトル理論計算を検討した。今後、水酸化物イオン周りの水和水、そして本論文の主目的である水分子が極めて少ない系にまで適用していかなければならない。

## 1 緒言

NaOHは古くからあらゆる化学工業の基礎原料として広く利用されてきた。しかし工業用NaOHは非常に不純物を多く含むため、シリコンウエーハのエッチング用途には不純物の少ないKOHが用いられ、NaOHは長年利用されてこなかった。鶴見曹達(株)では数年前から不純物金属濃度を一桁ppbレベルまで低減した高純度のNaOH水溶液の供給を開始し、近年はシリコンウエーハ(ラップドウエーハ)のエッチング薬液として広く利用された。アメリカではシリコンウエーハエッチング後の出来栄の良さから50%を超えるNaOH水溶液が一般的に使用されてきた。日本においてもユーザーからは50%以上を望む声が多いが、NaOH水溶液は50%を超える高濃度になると特に気温の下がる冬場には凍結を起こしやすくなるため、製造から輸送および使用に至るまでハンドリングの容易さから一般的に47~48%NaOH水溶液が利用されている。

シリコンウエーハをアルカリでエッチングした場合、結晶面に沿った綺麗な幾何学模様が現れる。ファセットと呼ばれるこの模様は、表面粗さあるいはウエーハの歪が多いほど大きな模様として現れ、それらが小さいほどファセットも小さく現れるとの相関性があると言われている。このアルカリ濃度によってエッチング後の出来栄に差が生じる理由を知りたいとユーザーからの要望があり、弊社では顧客満足度の向上ならびにNaOH水溶液供給メーカーとしての責務の観点から、NaOH水溶液とシリコンウエーハの反応に

関して溶液側から何らかの情報を得るための検証に取り組み始めた。

手始めにNaOH水溶液とシリコンウエーハのエッチングの世界を把握するための基礎データ取得に取り掛かった。これまで50%濃度までの粘度データは取られているが<sup>1)</sup>、50%以上を含む詳細な粘度データは無い。加えて、エッチング後の出来栄の違いが溶液構造の違いを反映しているならば詳細に粘度データを取得することで粘度でもその変化を観察できる可能性があると考え測定した。次いで、NaOH水溶液によるシリコンウエーハのエッチング試験を行い、ウエーハ表面の溶解速度データの取得ならびに表面状態を観察し、出来栄に関して確認した。更にFT-IRならびにNIRにてNaOH水溶液中の水の構造に関して何らかの知見が得られないかアプローチした。最後に分子化学計算を用いて、得られたスペクトルを検証することで、高濃度NaOH水溶液の分子構造に関して考察した。ただし、本稿が対象としたNaOH水溶液のNaOHとH<sub>2</sub>Oのモル比は2.0~2.7の間にある。常温、常圧下では固・液の相関図で47%NaOHの6.2 析出物NaOH・3.5H<sub>2</sub>O + NaOH・2H<sub>2</sub>O、48%NaOHの3.0 析出物NaOH・3.5H<sub>2</sub>O + NaOH・H<sub>2</sub>Oと記述されている<sup>2)</sup>。またこれら析出物の構造はX線回折法により詳細に調べられている<sup>3)</sup>。これらの結晶構造は本研究に示唆を与えるものの、エッチングの対象は溶液構造のNaOH・H<sub>2</sub>Oに対して直接的な知見が得られることが望まれる。溶液に対するX線を用いた手法も最近とりあげられているが<sup>4)</sup>、本稿では比較的容易に知見が得られるFT-IRおよびNIRス

ペクトルの測定を行った。またNaOHとH<sub>2</sub>O系の溶液状態の構造解析を行うには15年前から導入された計算機化学の手法も必須となる。そこでNaOHとH<sub>2</sub>Oのモル比2.0~2.7の取りえる構造を追及するのが本筋であるが、ここでは本研究に対する準備としてナトリウムイオンに対する6個の近接水分子についての取りえる配置の構造解析を行った。当然、今後は水酸化物イオンについても考慮し、水分子を逐次減らして構造解析を進めなければならない。

## 2 実 験

### 2.1 NaOH水溶液の粘度測定

適当量(900-1000g)の51.9%高純度NaOH水溶液を1Lのポリエチレン容器に採取し正確に秤量した。次いでこのNaOH水溶液にイオン交換水(0-200g)を添加し、正確に秤量することでアルカリ濃度51.90%、50.56%、49.46%、47.17%及び45.12%のNaOH水溶液を得た。本溶液を恒温槽に浸漬し、30、40、50、60及び70 に設定し、検定された温度計で設定された温度になったことを確認した後、予め恒温槽に浸漬された100mlメスシリンダーに設定温度に達したNaOH水溶液を移し、予め設定温度に予熱された比重計によって比重を正確に測定した。

次に同じく恒温槽に浸漬して設定温度に達したキャノンフェンケ粘度計を用いて、各濃度のNaOH水溶液の粘度を測定した。測定に際しては各条件で3回の流出時間の差が平均値の0.2%以内であることを確認して、その平均値を用いて(1)式に従って動粘度を求め、(2)式に従って粘度を求めた。

$$\text{動粘度 } \text{mm}^2/\text{s} \text{ (cSt)} = \text{粘度定数} \cdot \text{流出時間} \text{ (秒)} \quad (1)$$

$$\text{粘度 } \text{mPa} \cdot \text{s} \text{ (cP)} = \text{密度} \text{ (g/cm}^3\text{)} \cdot \text{動粘度} \text{ (mm}^2/\text{s} \text{ (cSt))} \quad (2)$$

### 2.2 エッチング速度測定と表面観察

51.9%高純度NaOH水溶液を1Lのポリエチレン容器に採取し正確に秤量した。次いでこのNaOH水溶液に正確に秤量したイオン交換水を添加することで、アルカリ濃度51.9%、48.0%、35.0%、及び10.0%のNaOH水溶液を得た。本溶液を直径約8cmのテフロン製円筒容器に約150ml入れ蓋をして密閉した。65 に設定した恒温槽に容器を浸漬加温し、設定温度に達したことを確認した後、予め正確に重量を測定しておいた2インチのシリコンウエーハを浸し、浸漬法によるエッチングを行った。それぞれの濃度で20分及び30分のエッチングを行った後、エッチング反応を停止するために、2Lのイオン交換水で満たされているポリ容器内に、エッチングを行ったNaOH水溶液とウエーハを同時に移した。次いでウエーハを取り出し、多量のイオン交換水で十分に洗浄した後、エアースプレーで予備乾燥後、乾燥機にて十分に乾燥し、エッチング後の重量を正確に秤量することでエッチング速度を求めた。このエッチング試験で得られたシリコンウエーハをキーエンス社製 表面形状測定顕微鏡VF-7500にて表面

観察と表面粗度を求めた。表面粗度は任意の場所3ヶ所を選んで平均値として計算した。

### 2.3 NaOH水溶液のFT-IR及びNIR測定

粘度測定と同様の方法にて、アルカリ濃度51.90%、50.16%、48.24%、46.51%及び44.69%のNaOH水溶液を得た。FT-IR測定においては水の吸光度が非常に大きい為に光路長を出来るだけ小さくする必要がある。そこで測定に際しては2枚のCaF<sub>2</sub>板にNaOH水溶液を一滴のせて、挟むことで液膜による測定を行った。一方NIR測定においては0.05mm厚のテフロンスペーサーを用いて光路長を0.05mmに固定して測定した。共に測定は大気圧下、室温で測定した。測定装置はニコレー社製 MAGNA750型 FT-IRにて測定した。

### 2.4 分子計算

首都大学東京大学院・計算化学研究室の橋本健朗先生のグループによりナトリウムイオン周囲の水の存在状態によってどのような赤外吸収を与えるか理論計算して頂いた。今回の計算対象は緒言の稿でも触れたようにナトリウムイオンを取り巻く最近接水分子のみを考慮した。この理論計算レベルはMRSDCIである。

## 3 結果と考察

### 3.1 NaOH水溶液の粘度測定

粘度測定結果をFig.1に示す。粘度データを見ると濃度勾配に応じて緩やかに粘度が変化している。ある濃度を境にトラスティックに勾配が変化する等の現象は今回の測定では見られなかった。粘度データからはアルカリ濃度によってエッチング状態が異なる原因を示唆するような兆候は見られなかったが、50%以上を含む高濃度NaOH水溶液の詳細な粘度データ取得は過去に無く、今後NaOH水溶液とシリコンウエーハのエッチング反応機構解明の為の基礎データとして重要である。

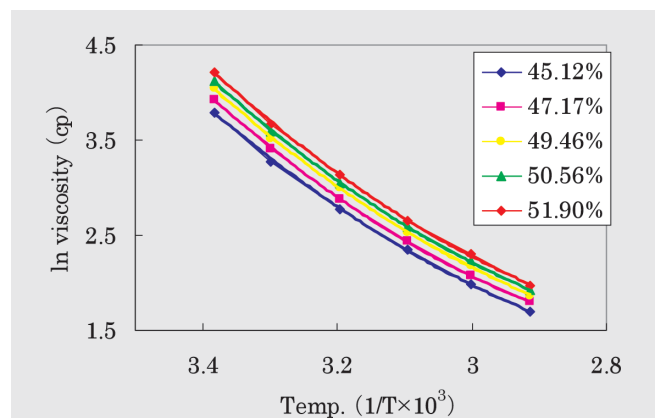


Fig.1 Viscosity of NaOH aqueous solution

### 3.2 エッチング速度測定と表面観察

Fig.2にアルカリ濃度とエッチング速度の関係を測定した結果を示す。得られたデータは二次の多項式近似によってグラフ化した。このグラフで特徴的な点は次の二点である。一つ目は、低濃度領域ではアルカリ濃度にほぼ比例してエッチング速度が上昇し、単位時間で表されるエッチング速度は反応時間20分でも30分でも同じ値を示している。一方、高濃度になると濃度の上昇に伴いエッチング速度は低下し、反応時間30分の場合は20分に比較してエッチング速度は低下する。一般的にNaOH水溶液によるシリコンウエー八のエッチングは、総括的には次の反応式に従って進むと考えられている。



NaOH濃度が低い領域において反応時間の違いでエッチング速度に違いがないことは、この領域において素反応は確認していないものの、ウエー八表面への反応液の到達、そして反応生成物の離脱が円滑に進んでいると言う事である。また高濃度領域で濃度が増加するにつれエッチング速度が低下する挙動は、低濃度領域で得られたウエー八表面への速やかな反応液の到達および反応生成物の離脱のプロセスで律速過程が生じたのか、あるいは低濃度領域と別のスキームでエッチングが行われているのかについては本実験からは判らない。反応時間の違いでエッチング速度に違いが生じていることについては、最大エッチング速度を示すNaOH濃度35%付近までNaOHを消費していないことから、高濃度のNaOH水溶液の状態である程度の反応時間を経過した時点でエッチング速度を阻害する化学種が存在すると考えられる。このことは時間の経過を考慮した拡散支配という移動論の立場からも検証する必要がある。今後けい酸ナトリウムが溶解した状態のNaOH水溶液の粘度測定も課題となる。

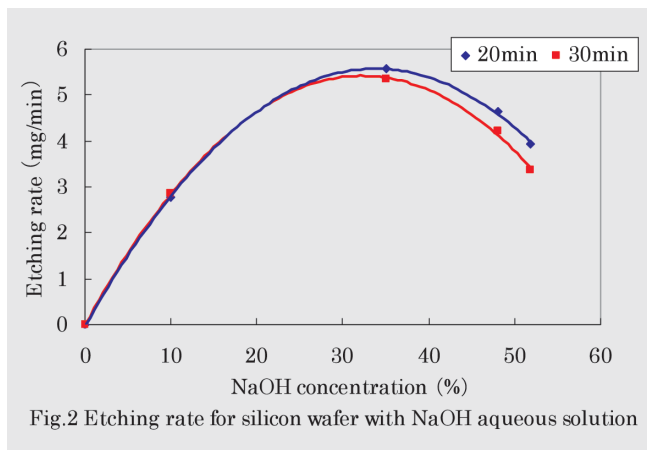


Fig.2 Etching rate for silicon wafer with NaOH aqueous solution

次にエッチング後のシリコンウエー八の表面状態について検証した。48.0%NaOHで20分間、51.9%NaOHで30分間、共に65℃にてエッチングした後の表面写真をFig.3に示す。四角く見える模様がファセットと呼ばれるものである。測定においてエッチング時間を

変えているのは、エッチング溶解重量をほぼ同じにして比較する必要による。この試験においての溶解重量は、48%NaOHエッチングでは92.9mgであった。一方51.9%NaOHエッチングでは100.8mgであり、同程度または若干51.9%NaOHエッチングの方がより多くエッチングされた状態にある。シリコンウエー八のアルカリエッチングでは反応が進むにつれ溶解重量が増える)ファセットサイズが大きくなるのが分かっている。その事実を踏まえ考察してみると、エッチング量から考えてファセットサイズは両方で同程度か、あるいは51.9%NaOHエッチング品が大きくても良い事になる。しかし実際には51.9%エッチング品のファセットサイズの方が小さい。

加えて、それぞれの表面粗度を測定したところ、48.0%エッチング品で0.354μm、51.9%エッチング品で0.216μmと、51.9%エッチング品の方が良好なエッチング状態であることが分かった。本結果から、より高濃度のアルカリの方がエッチング状態が良いことが確認される結果となった。

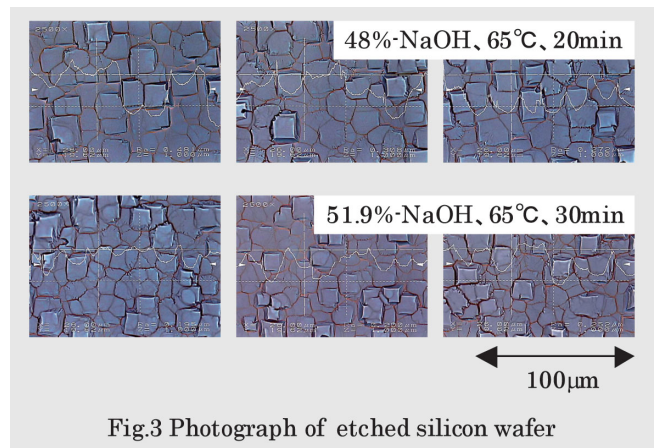


Fig.3 Photograph of etched silicon wafer

### 3.3 NaOH水溶液のFT-IR測定

Fig.4にNaOH水溶液(44.69~51.9%)および水のFT-IR測定結果を示す。今回の測定では液膜を使った測定であるために吸光度にはばらつきが出た。よって2500cm<sup>-1</sup>~3600cm<sup>-1</sup>の領域で積分値を計算して各スペクトルの面積を一定にした。また、水の極大吸光度を1になるように合わせ、相対強度としてグラフ化した。

水のOH基伸縮振動由来の吸収が3400cm<sup>-1</sup>付近に観測される。NaOH水溶液中ではその吸収ピークが減少し、代って2900cm<sup>-1</sup>付近にNaOH水溶液に特徴的な吸収ピークが等吸収点を伴って現れる。非常に複雑な水素結合体で表される水の吸収が、ナトリウムイオンの存在によって直接ナトリウムイオンに結合した水が大量に存在し、濃度依存による平衡状態が存在することを示唆する。

より図を見やすくする為に、水を除いたFT-IRスペクトルをFig.5に示す。3150cm<sup>-1</sup>付近に等吸収点が観測され、アルカリ濃度の上昇に伴いバルク水由来のピークが減少して、2900cm<sup>-1</sup>付近の吸収が増加していることが良く分かる。



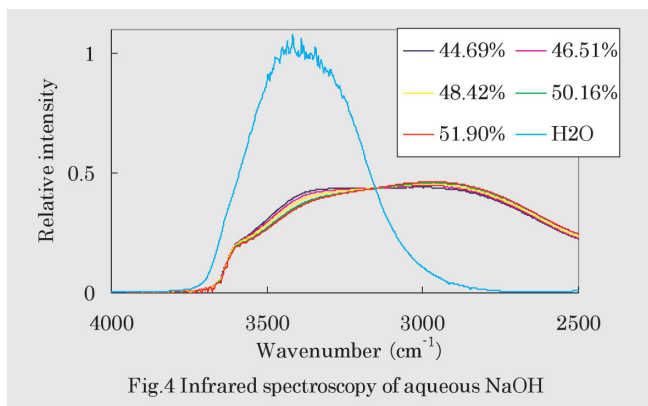


Fig. 4 Infrared spectroscopy of aqueous NaOH

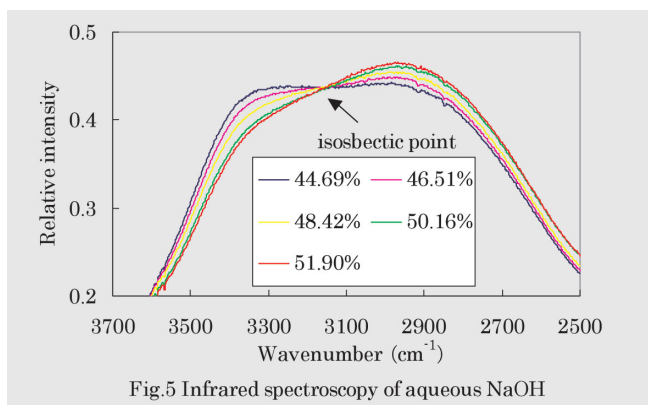


Fig. 5 Infrared spectroscopy of aqueous NaOH

次にNIR測定結果をFig. 7に示す。5200cm<sup>-1</sup>付近にOH基の(伸縮 + 変角)の結合音吸収が観測される。加えて6900cm<sup>-1</sup>付近にOH基伸縮振動の第一倍音吸収が観測される。NaOH水溶液になると赤外領域同様に5200cm<sup>-1</sup>付近の吸収が減少する代わりに4500cm<sup>-1</sup>付近に低周波シフトしたブロードな吸収が現れる。Fig. 8に拡大図を示す。この4500cm<sup>-1</sup>に現れる吸収は土壌のNIR測定<sup>5)</sup>において粘土鉱物に吸着したOH基(伸縮 + 変角)振動の結合音吸収として帰属されているのと同じ領域に現れている。よって本稿の系に適用すればナトリウムイオンに結合した水分子由来の結合音と考えられる。また6900cm<sup>-1</sup>付近の吸収はNaOH水溶液では7100cm<sup>-1</sup>付近に高周波シフトする。このOH基伸縮振動の第一倍音吸収が高周波シフトしたことから、水素結合のネットワークが減少してより自由度の高い水のOH基伸縮振動の第一倍音として現れたと考えることが出来る。しかし先に紹介した土壌のNIR測定では粘土鉱物の水酸基の第一倍音として帰属され、フリーな水の第一倍音はより低周波数側のブロードなピークとして帰属されている。同様の考えを本稿の系に適用すると、7100cm<sup>-1</sup>付近に現れた吸収はナトリウムイオンに結合した水分子由来の第一倍音吸収となり、フリーな水由来の第一倍音はそれより先少し低周波数側に広がるブロードな吸収となる。このことを考察する為にFig. 9に示した高周波側での拡大スペクトルを見てみた。アルカリ濃度の上昇に伴い、6300 ~ 7000cm<sup>-1</sup>付近に広がるブロードな吸収が減少する。よってこのブロードなピークがバルク水由来の第一倍音であり、7050cm<sup>-1</sup>付近に観測されるシャープな吸収がナトリウムイオンに吸着した水由来のピークと考えられる。赤外吸収と異なり、アルカリ濃度の上

昇に伴って吸収が増加しないのは、バルク水由来の吸収の減少によって相殺されているためと考えられる。この章で議論の参照に使用した土壌のNIR測定の図をFig. 6に示す。

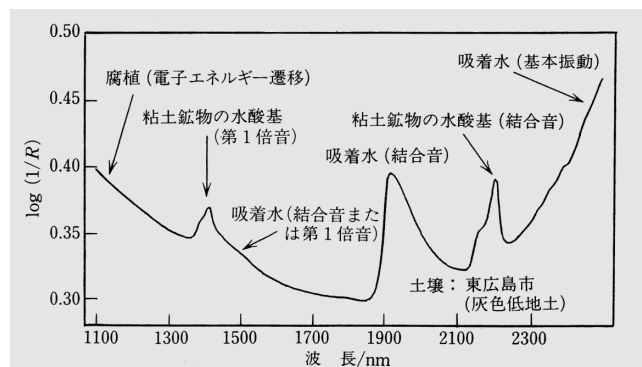


Fig. 6 土壌の近赤外スペクトルにおける吸収の土壌成分への帰属。  
尾崎幸洋, 河田聡編, "近赤外分光法", 学会出版センター (1996) p.158より抜粋

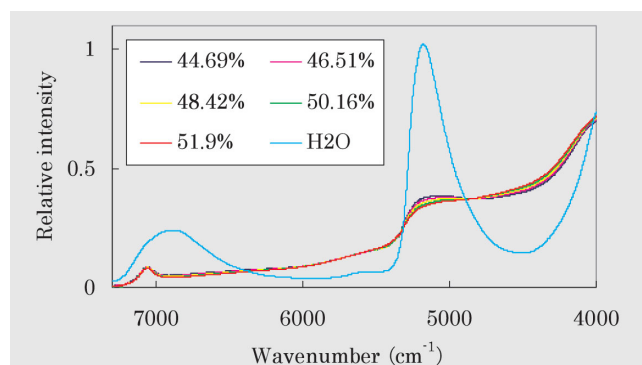


Fig. 7 Near infrared spectroscopy of aqueous NaOH

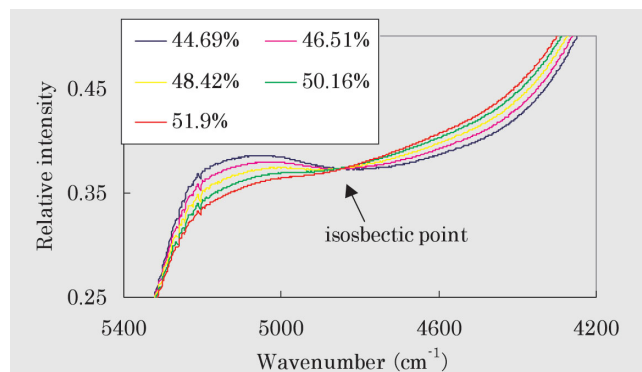


Fig. 8 Near infrared spectroscopy of aqueous NaOH

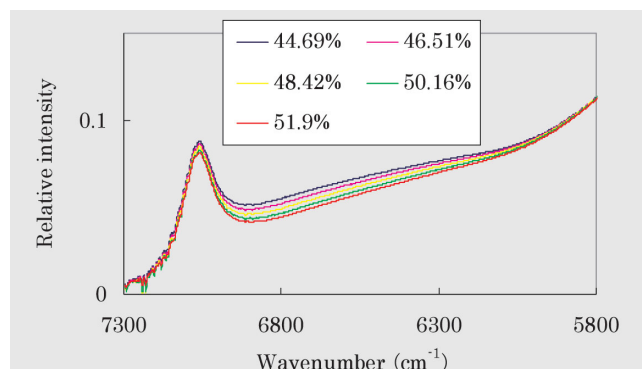


Fig. 9 Near infrared spectroscopy of aqueous NaOH

### 3.4 理論計算

これまで議論してきた系に関して赤外領域での理論計算結果をFig.10に示す。ナトリウムイオンの存在しない水の場合と、ナトリウムイオンが存在する系の2通り理論計算である。最も妥当な水分子6配位系で安定化構造を計算した結果、ナトリウムイオンが存在する場合では $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の二つの異性体がこの系では導入される。2つの異性体は $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の外側に2つの水分子が水素結合(D2d対称)で存在する場合と6つの水分子がナトリウムイオンに直接S6対称で結合している場合が安定化構造として得られる。今回得られたスペクトルを解析するために $3700\text{cm}^{-1}$ 付近に現れる2本のOH基伸縮基本振動由来のピークに着目してみた。ナトリウムイオンの存在しない水の場合では $4000\text{cm}^{-1}$ 側に近い吸収が $3500\text{cm}^{-1}$ に近い吸収より大きく現れている。S6対称でナトリウムイオンに水を導入した場合でも同じ傾向で吸収が現れており大きな変化は見られない。一方D2d対称の場合では、より $3500\text{cm}^{-1}$ に近い低周波数側の吸収が $4000\text{cm}^{-1}$ に近い吸収より強くなり低周波数側と高周波数側での吸収強度が入れ替わって現れている。水素結合の影響などを考慮していないため、本稿で報告したFT-IR測定で得られた実際のOH基伸縮振動の吸収周波数は異なるが、Fig.5で示したグラフには、アルカリ濃度の上昇に伴い高周波数側の吸収強度が減少する一方、低周波数側の吸収強度が上昇している。この事実から定性的な解釈として、高濃度になるほどフリーな水分子がD2d対称でナトリウムイオンに結合しているのではないかと推測される。また本計算結果からD2d対称型のポテンシャルエネルギーとS6対称型のポテンシャルエネルギーを

比較してみると、1気圧、300K下で $20.92\text{kJ/mol}$ だけD2d対称型の方が安定な計算結果となった。よってエネルギー的にも矛盾のない結果である。

### 4 まとめ

今回の試験ではNaOH水溶液濃度の違いによってシリコンウエーハのエッチング後状態が異なることをエッチング試験にて確認出来た。その違いの原因を探るべくNaOH水溶液の溶液構造に着目し、まずは取りかかりやすい粘度測定、FT-IRならびにNIR測定、そしてコンピュータを使った理論計算導入の切り口で評価した。

粘度測定においては溶液構造の変化を推測するに足るデータは得られなかったが、これまでに報告実績のない150%を超える高濃度NaOH水溶液の粘度データを取得した。FT-IRならびにNIR測定では高濃度NaOH水溶液の僅か数%の違いによってNaOH水溶液中のナトリウムイオンに結合した水分子の存在状態が刻々と変化していることを示唆する結果を得た。また理論計算の結果からは、赤外領域でのスペクトル変化を定性的に説明できる結果を得た。しかし、シリコンウエーハとNaOHの反応機構をはじめ、何故エッチング状態が異なるかについては今回得られた知見を基礎に、今後は素反応の解明や水酸化物イオンに焦点を当てた実験や理論計算などを駆使して解明する必要がある。

本研究に取り組むに当たって、多岐に渡りご助言ご指導頂きました京都大学大学院教授、川崎昌博先生にこの場をお借りして御礼申し上げます。また測定機器の使用ならびにご助言を頂きました東亜合成(株)分析研究室の方々に謝意を申し上げます。

### 引用文献

- 1)日本ソーダ工業会, “ソーダハンドブック1998”, 日本ソーダ工業会(1998)p.643.
- 2)“Gmelin handbuch der anorganischen chemie achte vollig neu bearbeitete aufkage natrium lieferung 2 das element ver bindungen mid wasserstoff und sauerstoff”(1965)p.847.
- 3)ibid. p.851.
- 4)日本化学会 編, “第4版 実験化学講座 第10巻”, 丸善(1992)p.371.
- 5)尾崎幸洋, 河田聡 編, “近赤外分光法”, 学会出版センター(1996)p.157.

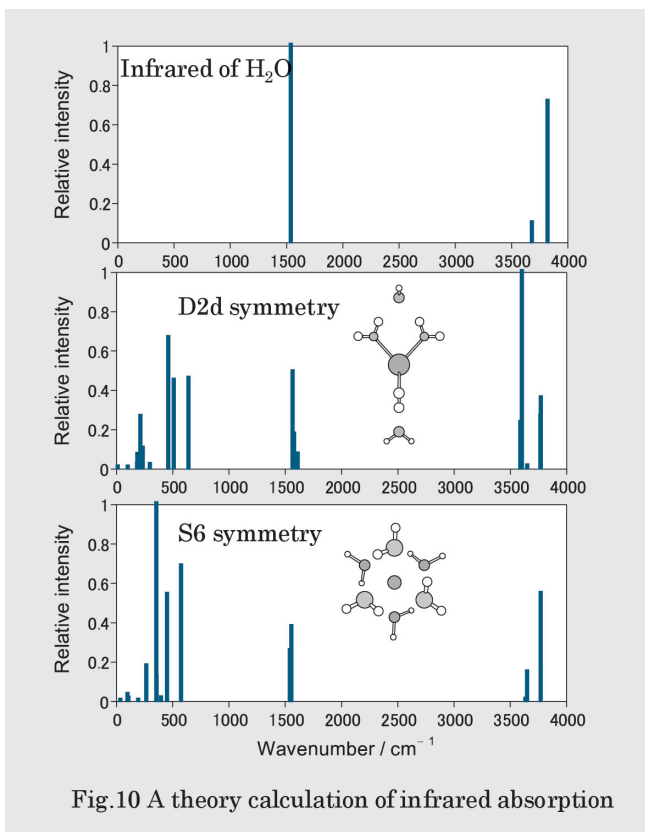


Fig.10 A theory calculation of infrared absorption