

## 多層膜金属触媒を用いたシリコン湿式エッチング技術の開発

Development of selective wet-chemical etching of Si substrates using multi-layered metal catalysts

関西大学システム理工学部機械工学科 准教授 清水 智弘

Faculty of Engineering Science, Kansai University, Tomohiro Shimizu

### 要旨

メタルアシストエッチング(MacEtch)の金属触媒として, Au/Ti, Au/Al, Au/Hf を用いて Si (100) 基板に直径  $10\ \mu\text{m}$  の垂直孔の形成を試み, 触媒を多層膜にすることでエッチング形状にどのような違いが出るかを調査した. さらに, XPS の深さ方向分析を用いて Au の下地金属の働きについて調べた. Au の下地金属は Au と Si の相互拡散を防ぎ, 触媒膜の分裂によるランダムエッチングを抑制する効果があることを明らかにした.

### 1. はじめに

現在, LSI では微細化技術による 2 次元的な高集積化が困難であるため, チップを積層した 3 次元化による高集積技術(3D-LSI)が注目を集めている[1]. この 3D-LSI ではチップ間を縦方向に電氣的, 機械的に接続する Si 貫通電極(TSV)のが重要な技術要素となる. TSV には直径  $10\ \mu\text{m}$ , 深さが数百  $\mu\text{m}$  の高アスペクト比かつ Si 基板に対して垂直な微孔の形成が求められるため, 機械的な加工やレーザーを用いた加工では形成が困難である. 現在は D-RIE などのドライエッチング法で垂直孔を形成しているが, 真空プロセスであるため高コストになる点や, エッチングに  $\text{SF}_6$  などの地球温暖化ガスを使用するため代替技術の開発が望まれている.

一方, 近年シリコン基板のエッチング法として貴金属触媒を用いた湿式エッチング法 (Metal assisted chemical Etching : MacEtch) が注目されている[2]. MacEtch はフッ化水素酸と酸化剤を含む液中で, 金属触媒直下 Si のみ選択的にエッチングされる現象である. この方法では従来の真空プロセスによる微細構造形成からダイシング加工のようなマクロなスケールまで, 一貫して行うことができるため, 加工コストの大幅な低減につながるものと期待されている. しかしながら MacEtch 法には以下に示す 2 つの大きな課題が存在するため未だ実用化には至っていない. ①MacEtch の貴金属触媒として研究されている Au, Pd, Pt などは Si と相互拡散をするという点である. さらに, ②マイクロスケールでの

加工を行った場合, 通常は基板に対して垂直に起こるエッチングが, 稀にランダムに起こってしまうため, 加工の信頼性が低い点である(図 2(a)).

これまで我々は, Au と Si の間に中間層金属として Ti を挿入した多層金属構造としたところ, ランダムエッチングが起こらないことを見出した(図 2(c)). しかしこの多層膜金属触媒による MacEtch の反応メカニズムやランダムエッチングの抑制効果に関するメカニズムは明らかになっていない. そこで本研究では, MacEtch の加工信頼性・制御性を向上し, LSI 形成技術に応用するため, 多層膜金属触媒のエッチングメカニズムを明らかにすることを目的とする.

### 2. 実験方法

本研究ではフォトリソグラフィにより形成した金属触媒パターンを用いて, Si 基板に垂直孔の MacEtch 形成を試みた. 金属触媒膜は  $p$ -Si(100) 基板上に堆積した. 触媒膜の組み合わせを表 1 に示す. レジストパターン付きの Si 基板上に金属中間層, Au の順番でスパッタした. Au の厚みはすべての試料で  $20\ \text{nm}$  で統一した. また, Au/SiO<sub>2</sub> のみ Au スパッタ前に酸素プラズマアッシング Si 基板上に SiO<sub>2</sub> 層を形成した. 酸素プラズマアッシングの条件は酸素圧  $0.1\ \text{Pa}$ ,  $30\ \text{W}$  で 3 分間行った.

Au 膜のスパッタ後, リフトオフ法により金属触媒パターンを Si 基板上に形成した. MacEtch に用いた典型的な触媒パターンを図 1(a), (b)に示

す。金属触媒パターンの直径は約  $10\ \mu\text{m}$  のディスク形状である。ディスク中に直径約  $200\ \text{nm}$  のエッチング液循環用の穴を設けた。

MacEtch 溶液には  $2.1\ \text{M}$  フッ化水素酸(HF),  $2.3\ \text{M}$  過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )の混合水溶液を用いた。エッチングはいずれの試料でも  $40\ ^\circ\text{C}$  の溶液中で  $30$  分間行った。

表 1 MacEtch に用いた多層膜金属触媒膜

試料名	金属中間層	基板
Au	無し	Si
Au/SiO <sub>2</sub>	無し	SiO <sub>2</sub> /Si
Au/Ti	Ti 10 nm	Si
Au/Al	Al 10 nm	Si
Au/Hf	Hf 10 nm	Si

触媒膜、エッチング形状の観察には走査型電子顕微鏡(SEM:JEM-7500F, JEOL)を用いた。元素組成分析は X 線光電子分光(XPS:PHI X-tool, Ulvac-Phi)を用いた。XPS の深さ方向分析は PHI X-tool の Ar<sup>+</sup>スパッタリングで試料表面をエッチングし、各エッチングサイクル(1 min)にスペクトルを取得した。元素組成の深さ方向分析には、パターンニングをせずに触媒膜を Si 基板上にスパッタした後、室温で 3 週間保管した試料を用いた。

### 3. 実験結果

図 2 に各金属触媒膜を用いて MacEtch を行った試料の断面 SEM 像を示す。図 2(a)に示した Au のみを用いて MacEtch を行った試料では、最初に金属触媒パターンがあった付近を中心に、ランダムに元の金属触媒パターンの  $10\ \mu\text{m}$  よりも小さなエッチング孔が形成されている様子が確認できる。また基板表面付近では金属触媒パターンの直径エッチングされている領域は  $20\ \mu\text{m}$  以上に広がっている。いくつかのランダム微細孔の底で Au が観察されることから、これらはパターンニングされた金膜がエッチング開始直後に分裂したことが原因であると考えられる。一方で、図 2(b), (c)に示すように SiO<sub>2</sub> や Ti を中間層として挿入した試料では、ほぼ触媒パターン

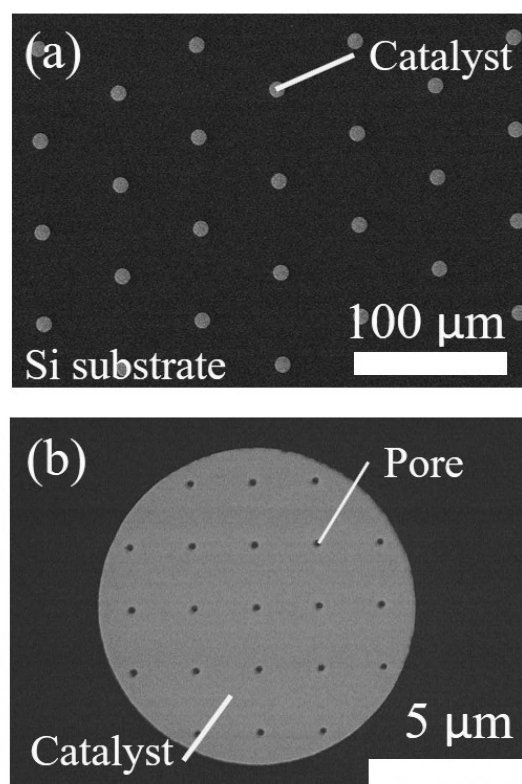


図 1 (a)金属触媒パターン配列の SEM 像, (b)(a)に示した触媒の拡大図

の大きさと同じ直径の基板に対し垂直なエッチング孔が得られた。さらに、これら垂直なエッチング孔の底部にはパターンニングされた金属触媒膜が観察できる。Al, Hf を中間金属層に用いた試料においても同様に、ランダムなエッチングおよび触媒膜の分裂は起こらなかった。

図 3 に Au を  $20\ \text{nm}$  Si 基板上に直接スパッタした試料の XPS の深さ方向分析の結果を示す。図 3(a)に示した Si 2p では、 $103.5\ \text{eV}$  と  $99.4\ \text{eV}$  付近にピークが見られ、それぞれ SiO<sub>2</sub> と Si に対応する。SiO<sub>2</sub> のピークは試料最表面付近、すなわち触媒の Au 膜の上で見られた。Au と Si の共晶融点は約  $363\ ^\circ\text{C}$  だが、先行研究で、共晶融点以下の固相においても Au と Si は相互拡散が起きることを示唆している [3]。このことから、最表面の SiO<sub>2</sub> 層は、Au を堆積後、基板の Si 原子が Au 膜を拡散して、Au 膜表面に析出し酸化したものと考えられる。一方、図 3(b)に示した、Au 4f の波形

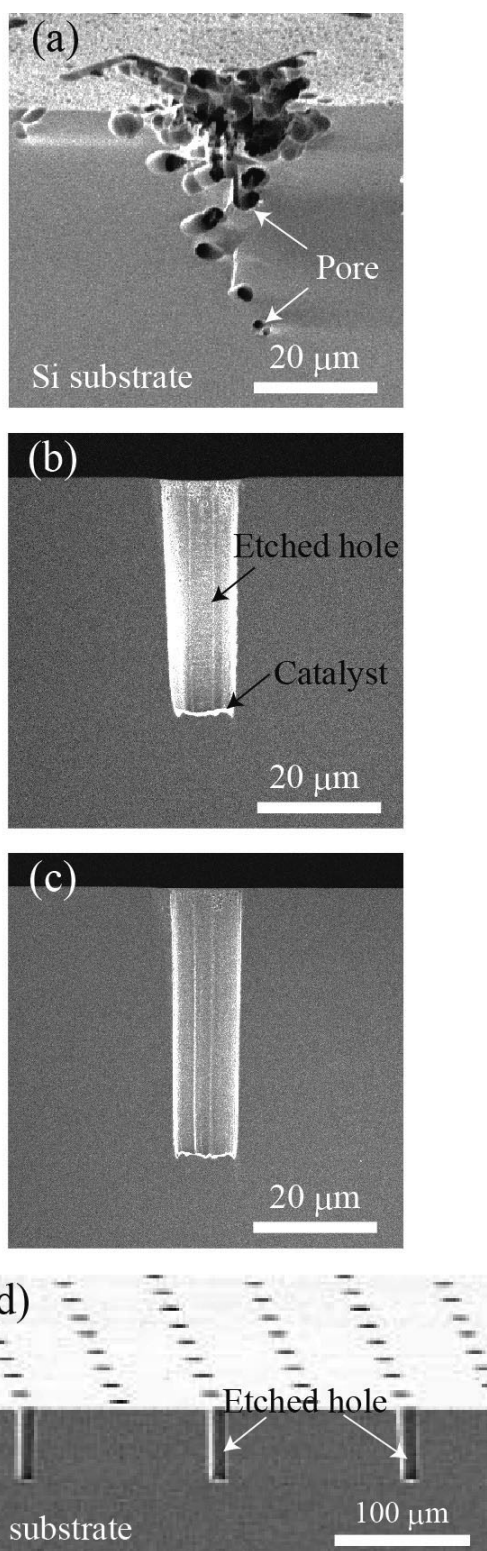


図2 MacEtch後のSi基板の断面SEM像。エッチング触媒(a)Au, (b)Au/SiO<sub>2</sub>, (c)Au/Ti. (d) (c)の全体像

では, 85.2 と 88.8 eV 付近にある金属 Au の 4f<sub>7/2</sub> と 4f<sub>5/2</sub> が, Si 基板との界面付近ではやや高束縛エネルギー側にシフトしている様子が観察された。これらの高エネルギー方向へのピークシフトは金シリサイド形成のためと考えられる[4]。

図4に Au 10nm/Ti 10nm 膜の XPS 深さ方向分析結果を示す。試料表面には金属 Au のピークのみが見られ, Si 2p のピークは見られなかった。さらに図 4(c)に示す深さ方向のスペクトルからは金シリサイドの形成を示す高エネルギー側へのピークシフトは見られなかった。Au 4f ピークはスパッタ時間 3 分後に急激に消失し, 代わりに Ti 2p が表れた。これらのことから, Au / Ti 界面では合金の形成など起こらず, 急峻な界面が得られたと考えられる。一方で Ti / Si 界面では Ti 層と Si 基板のピークが同時に見られる領域が存在し, 拡散が起こっていると考えられる。このように Ti を中間層に挿入した試料では, Ti と Si の合金を形成している可能性は考えられるが, Au と Si の合金の形成や相互拡散は見られなかった。

以上の結果をもとに, MacEtch における中間層の効果を検討する。XPS の深さ方向分析より, Ti 層のない試料においては, Au と Si の合金化や相互拡散が示唆された。Si 原子は Au 膜を通り抜け, Au 膜の最表面に析出し, 酸化したものと考えられる。さらに Si 原子は Au 膜を拡散する際に, 最表面だけでなく, 結晶粒界などにも析出することが考えられる。試料表面の SiO<sub>2</sub> 膜は MacEtch の溶液に含まれる HF によってエッチングされる。また MacEtch のエッチングメカニズムから, 結晶粒界付近に溜った Si 原子や Au 触媒膜直下の Si 基板の最表面も Au の触媒効果により, エッチング溶液中で酸化し, HF によりエッチングされる[5]。このように Au 膜の結晶粒界の Si 原子がエッチングされたことにより, 金膜が分裂したと考えられる。すなわち, Ti 膜や SiO<sub>2</sub> などの中間層は Au と Si の相互拡散を妨げ, 合金形成を抑制することで, MacEtch 中の金膜の分裂を防いだと考えられる。



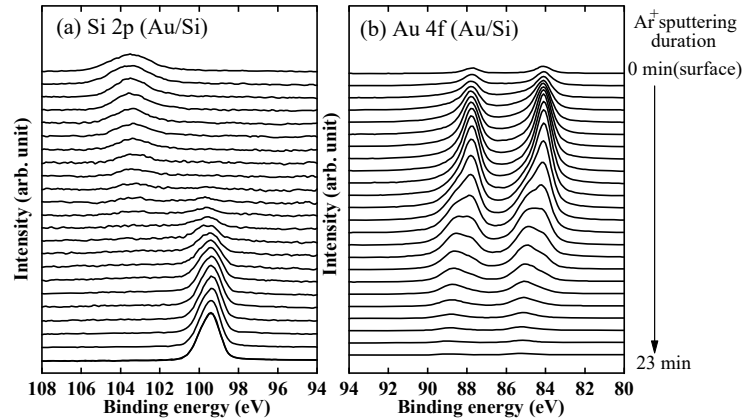


図 3 Au/Si(100)基板の XPS 深さ方向分析結果(a)Si 2p (b)Au 4f

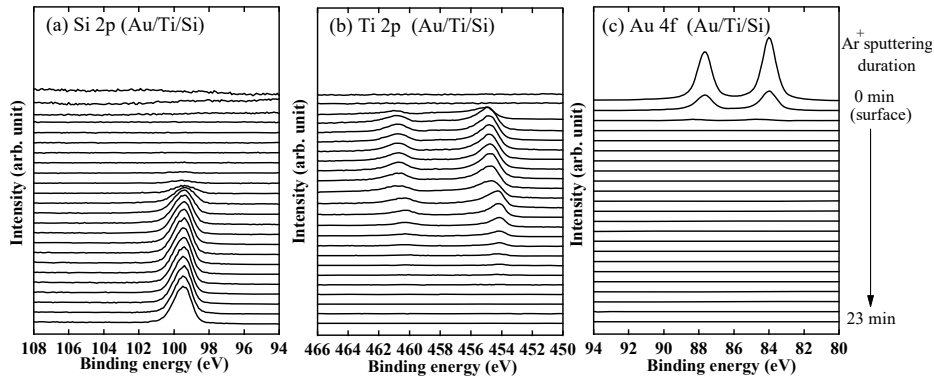


図 4 Au/Ti/Si(100)基板の XPS 深さ方向分析結果(a)Si 2p (b)Ti 2p (c)Au 4f

### 3. まとめ

MacEtch における中間層の効果は Si と Au の相互拡散を抑制することで、触媒膜の分裂を防ぐことである。触媒膜の分裂を防ぐことで、触媒形状を保ったまま Si 基板に垂直なエッチング孔が得られる。さらに、中間層に Ta などの高融点金属の金属の拡散を防ぐため、MacEtch を LSI プ

ロセスなどの信頼性の高い加工プロセスに用いることができると考えられる。本加工方法では Si のエッチングに Au を用いている。Au は Si 中に深い準位を形成する、ことが知られている。そのため、MacEtch による基板中への金の拡散量の評価などは今後の課題である。

### 謝辞

本研究を行うにあたり、大阪大学名誉教授の松村道雄先生のご協力に感謝致します。

また本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝致します。

### 参考文献

- [1] M. Motoyoshi, Proc. IEEE **97** 43 (2009).
- [2] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. De Boor, U. Gösele, Adv. Mater. **23** 285 (2011).
- [3] A. Hiraki, E. Lugujo, J.W. Mayer, J. Appl. Phys. **43** 3643 (1972).

- [4] D.C. Lim, R. Dietsche, Y.D. Kim, D.C. Lim, R. Dietsche, Y.D. Kim, *Philos. Mag.* **85** 3477 (2005).
- [5] C. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, *J. Mater. Chem.* **18** 1015 (2008).

研究成果発表

- [1]T. Shimizu et. al., “Effect of a metal interlayer under Au catalyst for the preparation of microscale holes in Si substrate by metal-assisted chemical etching”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** SAAE07 (2019).
- [2]T. Shimizu et. al. “Effect of additives on preparation of vertical holes in Si substrate using metal assisted chemical etching”, *Jpn. J. Appl. Phys.* in press.