

令和元年6月23日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04245

研究課題名(和文) 水素サイクルによるケミカルフリー高品位半導体基板創成プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of chemical-free and sophisticated manufacturing process for semiconductor substrate through hydrogen cycle

研究代表者

大参 宏昌 (Ohmi, Hiromasa)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：00335382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の成果は、無毒な水素からなる中圧力の高密度プラズマを用いて、薄型シリコンウエハを作製するためのプロセスを新たに提案し、実証したことである。本研究の成果により、水素のみでシリコンを高品位加工する加工原理、さらには電子デバイスを製造する上で有益な不純物ゲッタリング用の欠陥を、人為的にシリコン結晶の極表面近傍に水素プラズマにより導入する指針を確立した。この加工原理をもとに、5マイクロメートル厚みのシリコン作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

情報化社会を支えるシリコン電子デバイスをさらに高機能化するため、薄型シリコンチップの製造が求められている。従来の薄型シリコンの製造法は、高価で毒性のある薬品の利用や廃棄物が多数発生する手法であった。また、従来法を次世代シリコンチップの製造に用いることは、種々の問題から困難になることが予想されている。本研究成果は、廉価で毒性のない水素のみを用い、廃棄物を発生させることなくシリコンの無歪み・無応力加工を実現する新たな薄型シリコンチップ製造法の可能性を実証したものであり、従来法に付随する上記の問題を回避することに貢献する。

研究成果の概要(英文)：The fruits of this study are proposal and verification of novel manufacturing process for thinned Si wafer using moderate-pressure and high-density plasma composed of non-toxic hydrogen gas. Thanks to the fruits of this study, we have established both process principle for sophisticated Si etching only by hydrogen plasma, and guideline to introduce useful defect for impurity gettering to shallow surface region of Si crystal only by using hydrogen plasma. Based on these principles, we achieved to prepare 5 um-thick Si.

研究分野：プラズマ材料科学

キーワード：シリコン プラズマ 水素 ウエハ加工 製造技術 欠陥制御 ゲッタリング

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

LSI やパワーデバイスに代表されるシリコン(Si)電子デバイスやMEMSデバイスにおいて、その高機能化のため、ウエハ薄化工程は欠くことのできない製造プロセスとなっている。例えば、LSI デバイスでは、各機能を有する多数枚のLSIチップを薄化、積層接続し、チップ面積を増大させること無く、その高機能化・高集積化がなされている。またSi-MOSFET パワーデバイスではオン抵抗の低減のため、ウエハ薄化技術は非常に重要な役割を担っている。この様に、デバイスの高性能化に不可欠のウエハ薄化技術ではあるが、現在までその主流は、ダイヤモンド砥粒を用いた研削とCMPによる機械化学研磨の多段プロセスを採用する事で、加工面の高品位性と加工能率を両立している。これらの加工技術は重要な技術であるが、裏面研削では、切削粉の除去等のため純水の大量供給・回収が必要となり、CMPでは高価なスラリーやその添加薬品の供給・回収が必要という問題がある。また、ウエハのさらなる薄化や低誘電率絶縁膜の採用に向け、基板割れ、膜剥離、水による材料劣化など大きな困難が予想されている。

このような背景から、ケミカルを多消費し力学的作用を伴うウエット加工プロセスを避け、安定・無毒なSF<sub>6</sub>などのフッ素系ガスをプラズマにより分解・活性化し、Si<sub>2</sub>+xF<sub>2</sub> SiF<sub>x</sub> (2<x<4)の化学反応により非接触、無歪み、少廃棄物な加工をドライー貫で実現しようという試みが多数なされている。ところが本反応で生成されるSiF<sub>x</sub>は非常に毒性が強だけでなく、フッ素の環境放出は厳しい規制対象であるため、高価な除害設備と廃液回収処理が必要となる。また、CF<sub>4</sub>やSF<sub>6</sub>などのエッチャント原料ガスの供給が必須となるため、ケミカル多消費プロセスと言えるだけでなく、これら原料ガスの大半は、地球温暖化係数が極めて高いという問題がある。

一方、研究代表者は、これまで常圧近傍の高密度水素プラズマを用いた高能率なSi膜形成法として大気圧プラズマ化学輸送法(APECT法)の開発を行ってきた。APECT法は、シラン(SiH<sub>4</sub>)などの毒性、高価な高圧原料ガスを保持すること無く、固体Siと高密度H原子の化学反応(Si+4H SiH<sub>4</sub>)によりオンサイトでSiH<sub>4</sub>を生成し、その生成SiH<sub>4</sub>をほぼ100%系内で利用することで、SiH<sub>4</sub>の排出なしに、ソフトな化学反応によりSi成膜ができる技術である。本成膜法では、高密度水素プラズマによってSiをエッチングすることでSiH<sub>4</sub>をオンサイト生成しており、このエッチング現象を積極的に制御・利用すれば、従来のウエハ薄化プロセスに変わる新たなプロセスとして、廉価・無毒なH<sub>2</sub>のみをエッチャント原料ガスに用いた低温・高能率・無歪み加工プロセスが実現できると期待される。また本プロセスでは、エッチングにより生成されるSiH<sub>4</sub>が、プラズマもしくは熱による分解反応(SiH<sub>4</sub> Si+2H<sub>2</sub>)により、エッチャント原料ガスであるH<sub>2</sub>へ容易に再生できるため、フッ素系ガスのようにプロセス雰囲気へ連続的に新鮮なエッチャントガスを供給する必要が無く、また危険な毒性廃ガスを伴うことなくエッチングできる。さらに本プロセスはガスの消費を低減でき、ほとんど廃棄物が発生しないため低環境負荷なプロセスであることが期待される。そこで本研究では、この新たなシリコンウエハ薄化加工プロセスの加工原理の確立に向けて、以下の項目を明らかにした。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、シリコンを水素によりエッチングし、エッチャントガスから水素を再生し再度エッチャントとして利用する“水素サイクル”によって、ケミカルフリーなシリコンウエハ薄化技術を確立するためには、常圧近傍の水素プラズマを用いた高速、大面積かつ鏡面処理が可能なSiエッチング加工の原理を構築すること、シリコンウエハを薄型化した場合に問題となるデバイス活性層への不純物拡散を防止する極薄ゲッターリング層を水素プラズマのみにより形成する学理を構築すること、さらには厚さ10μm以下の薄型シリコンウエハを水素プラズマのみにより実現することである。

### 3. 研究の方法

本実験で用いたエッチング装置を図1に示す。冷却ステージ上に設置したSi基板とパイプ電極間のギャップ中に、2.45GHzのマイクロ波を投入する事で水素プラズマを発生させ、Si基板のエッチングを行った。また、チャンバーの窓からプラズマの発光スペクトルを取得した。エッチャントガスとしてパラジウム合金膜透過式精製装置により超高純度化されたH<sub>2</sub>ガスをマスフローコントローラにより流量制御してパイプ電極から供給し、制限排気バルブによりチャンパー内圧力を制御した。本エッチング装置では、ある程度の強制ガス流が存在する場合には、電極基板間のギャップ中に、電極中心軸から放射状に高速な高純度ガス流が発生しているため、チャンパー壁面等から発生する不純物の影響を無視し得る。本研究では、水素ガス中に混入する不純物がエッチング特性に与える影響を調査するため、高純度水素ガスの配管経路に、所定の長さのPFAチューブを接続し、水素ガス中の極微量の不純物(H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>)濃度を制御した。これは、水、N<sub>2</sub>、さらにはO<sub>2</sub>ガスがPFA樹脂を緩やかに透過する特性をもつた

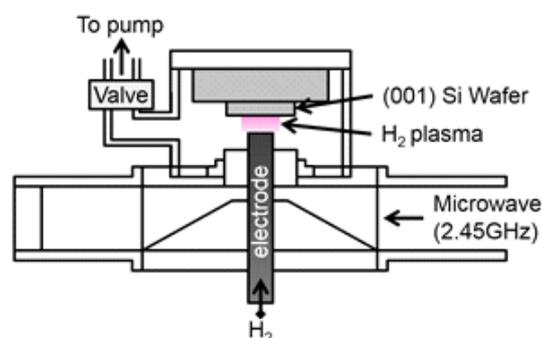


図1. 本研究で用いた実験装置概要

めである。なお本研究では不純物として  $H_2O$  に特に着目し、水の添加量は、水添加機構を通過させた後のガスの露点を、静電容量式露点計により測定することで  $H_2O$  分圧として求めた。ここで、本研究での基板温度の調整は、チラーにて温度制御された冷媒を循環させることでステージ温度の制御をし、間接的に行った。また本水素プラズマによる欠陥除去特性を評価するため、ダイヤモンド砥粒で研削した Si 基板を用いた。

本研究では、 $H_2$  流量、基板温度、投入電力、プロセス圧力を加工パラメータとした。また欠陥生成挙動を制御するため、パルス電源を用いてプラズマを生成し、そのデューティ比を制御することで、欠陥密度と深さ制御を行った。エッチング後の基板について、触針式粗さ計により深さエッチングレートを、電子天秤により質量エッチングレートを、原子間力顕微鏡により  $10 \mu m$  角領域の算術平均粗さ ( $R_a$ ) を評価した。また、作製した薄化基板については、走査型電子顕微鏡 (SEM) により基板厚さを、ラマン散乱分光法により Si 表面近傍の水素誘起欠陥、ならびに残留応力を評価した。その際、ラマンシフト  $2100 \text{ cm}^{-1}$  に現れる Si-H 結合、ならびに  $4150 \text{ cm}^{-1}$  のプレートレット欠陥内の  $H_2$  に起因するピークの積分強度から水素誘起欠陥の評価を行った。また断面 TEM (Transmission Electron Microscope) により Si 表面近傍の欠陥の観察を行った。これらの評価は最大のエッチング深さが得られた箇所にて行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 基板温度依存性

エッチングレートおよび表面粗さの基板温度依存性を図 2 に示す。水素流量は  $5 \text{ slm}$  で固定した。基板温度  $0^\circ\text{C}$  以上では、基板温度の上昇に伴いエッチングレートが減少していることが確認できる。一方、表面粗さについては、基板温度  $95^\circ\text{C}$  で急激に表面粗さが増加し、エッチング表面にテクスチャ構造が形成されることが分かった。また、基板温度  $-20\text{--}60^\circ\text{C}$  の範囲では、 $R_a$  が  $1 \text{ nm}$  以下の非常に平坦な面が得られていることが明らかとなった。さらに本エッチング機構を明らかにする研究の過程で、高密度水素プラズマに窒素が混入することで銅などの金属が高速にエッチングされることを新たに発見した。

##### (2) 高圧水素プラズマによる欠陥生成挙動

水素流量  $5 \text{ slm}$ 、投入電力  $200 \text{ W}$  で生成した高圧水素プラズマにより、種々の基板温度でエッチング後の Si 試料におけるラマンスペクトルを図 3 に示す。基板温度上昇に伴い  $2100 \text{ cm}^{-1}$  付近の Si-H 振動ピークが増加しており、 $340^\circ\text{C}$  では  $4150 \text{ cm}^{-1}$  付近の (111) プレートレット欠陥中の  $H_2$  の振動ピークが明瞭に確認された。これは、サブサーフェス領域に侵入した水素が、Si 間結合を切断し、終端化するプロセスが熱活性化過程であるため、基板温度の上昇に伴ってその頻度が増加するとともに、過剰な温度上昇により終端水素が脱着し  $H_2$  分子が結晶内に生成されるためである。一方で、基板温度  $15^\circ\text{C}$  では、水素に関連するピークは、図より一切確認されないことが分かる。そこで、これら水素関連のラマンピーク強度の温度依存性を調べた。その結果を図 4 に示す。  $95^\circ\text{C}$  以上で Si-H のピークが顕著となり、今回行った条件下においては、温度上昇とともにそのピークが増加することが分かる。また  $4150 \text{ cm}^{-1}$  のプレートレット欠陥に存在する  $H_2$  分子からの信号は、 $95^\circ\text{C}$  まで検出限界以下であったが、 $165^\circ\text{C}$  で顕著な強度で観察された。そこで、基板温度  $340^\circ\text{C}$ 、 $15^\circ\text{C}$  でエッチングした Si 基板の断面

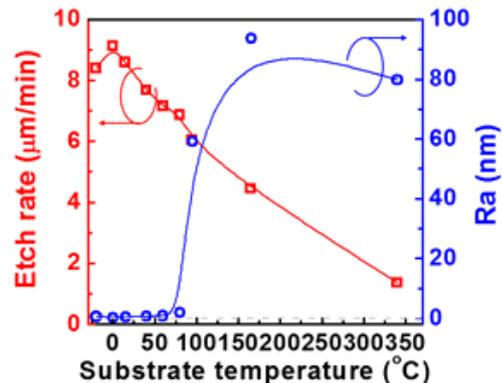


図 2. 深さエッチングレートおよび表面粗さの基板温度依存性

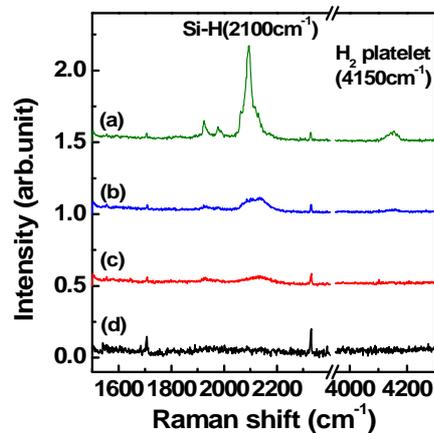


図 3. 各基板温度でエッチング後のラマンスペクトル. (a)  $340^\circ\text{C}$  (b)  $165^\circ\text{C}$  (c)  $130^\circ\text{C}$  (d)  $15^\circ\text{C}$

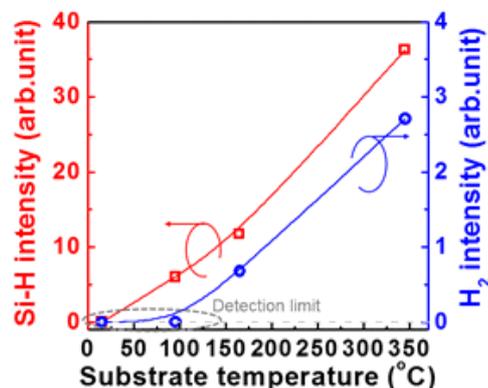


図 4. 水素流量  $5 \text{ slm}$  において基板温度を変化させた際の Si-H およびプレートレット欠陥中の  $H_2$  のラマンピーク強度

TEM 観察を行った。その結果を図 5 に示す。基板温度 15°C では、無欠陥で平滑な加工表面が得られている一方で、340°C では、加工表面から 1 μm 以下の領域に多数の欠陥が形成されていることが確認された。このことから、本手法により無欠陥シリコン加工を行う場合、シリコンの温度を低温に保つことが重要であり、この低温維持は、加工速度の面からも重要であると言える。また、60°C 以下の低温域で超高速エッチングが可能な水素プラズマであっても、温度上昇により欠陥層の形成は可能であり、欠陥制御には基板温度が、非常に重要であることが分かった。

### (3) 欠陥密度に与えるガス流量の影響

ゲットリング層への適用を考えた場合、図 5 の TEM で検出された欠陥密度は 340°C においても十分ではなく、また深さ方向では 1 μm まで分布していることが分かり、その用途には不適である。高密度・極薄欠陥層を形成するには、表面近傍を高水素濃度かつ高温にすることが重要であると考えられる。そこで、水素流量を 0 slm とし、基板表面近傍の SiH<sub>4</sub> 排出を抑制することでエッチングレートを低下させ、基板処理を行った。これは、エッチングを抑制し、かつ低基板温度で拡散を抑制することで、基板表面近傍のみ水素を十分に蓄積させることができると考えたためである。強制ガス流がない場合、いずれの温度においても、エッチングレートは 0.2 μm/min 以下となり、大きくエッチングを抑制できた。ここで、ガスの供給なしにエッチングした後の Si 試料にて得られた水素関連ピークの基板温度依存性を図 6 に示す。図より、Si-H、H<sub>2</sub>ともに基板温度 50°C で最大となり、その後温度上昇に伴い減少している。また、5 slm のガス流れのある中では一切欠陥の生成が認められなかった基板温度 15°C においても水素関連ピークの発生が確認できる。ここで、図 7 に基板温度 15°C、200°C で得られたシリコン表面の断面 TEM 像を示すが、いずれの表面もナノコーン状の構造物の形成が確認された。15°C では、ナノコーンの高さは低いものの、ナノ構造体の結晶内は非常に高密度な欠陥が存在することが分かる。一方、200°C では、アスペクト比の高いナノコーン状の構造が得られており、ナノ構造体内の欠陥密度は非常に低いことが明らかとなった。以上より、ガス溜め込み条件において、低基板温度で基板表面近傍での水素誘起欠陥層を形成できることが分かった。

### (4) 高圧水素プラズマを用いた欠陥除去

無欠陥の加工特性を示した基板温度 15°C の条件にて、高密度水素プラズマによる Si 表面欠陥の除去を検討した。局在プラズマでは、基板面上の一部が局所的に加熱されることになるため、熱応力による基板破壊が懸念されるが、今回のエッチングでは、複数回の実験において基板割れの発生はなかった。図 8 には、水素プラズマエッチング前後におけるアズスライスイエハの断面 TEM 像を示すが、Si 表面に存在していた加工変質層が除去され、無欠陥の表面が得られていることから、本水素プラズマにより欠陥の除去が可能で

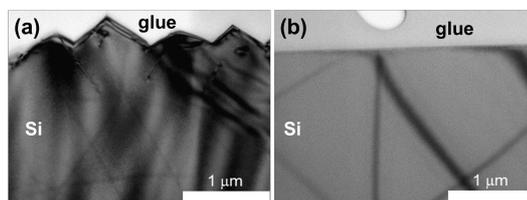


図 5. 各基板温度におけるエッチング加工面の断面 TEM 像 (a) 340°C (b) 15°C

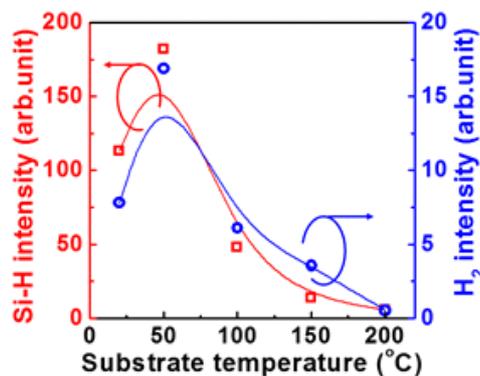


図 6. 水素流量 0 slm において基板温度を変化させた際の Si-H およびプレートレット欠陥中 H<sub>2</sub> からのラマンピーク強度

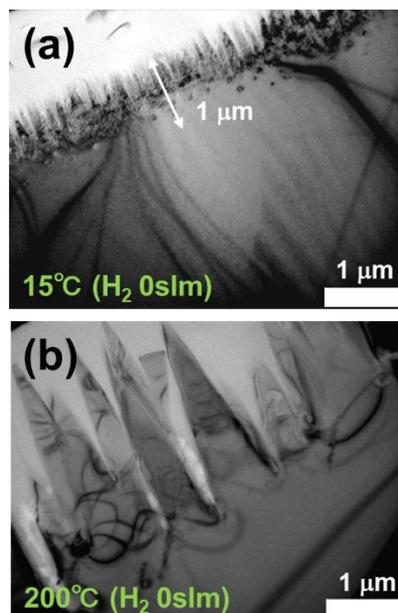


図 7. 水素流量 0slm にて、基板温度 (a)15、ならびに(b)200 でエッチングした Si の断面 TEM 像

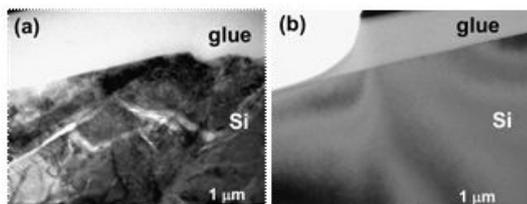


図 8. エッチング前後におけるアズスライスイエハの断面 TEM 像 (a)エッチング前 (b) エッチング後

あることが分かった。

#### (5) 水不純物がエッチング特性に与える影響

図9に、水添加量を変化させた際のシリコンのエッチングレートを示す。水添加量の増加に伴い、エッチングレートが減少することが分かる。とりわけ水分添加量が 0.1 Pa 以上では急激にエッチングレートが低下している。ここで、 $H_2O$  分圧が  $6 \times 10^{-2}$  Pa 辺りで、平坦なエッチング面が得られていることが明らかとなった。また過剰に水添加量を増加させると、多量の堆積物が確認され、これらの堆積物は、赤外吸収分光測定により、Si-O-Si 結合を有していることが明らかとなり、これらのシリコン酸化物がエッチングマスクとして作用することで、エッチングレートの減少が観察されたと考えられる。以上のことから、高速・高品位な加工を行うためには、加工雰囲気中の  $H_2O$  分圧を 0.1 Pa 以下に抑える必要があるといえる。

#### (6) 薄化基板作製プロセスへの検討

以上検討した結果、得られた最適エッチング条件で極薄シリコン試料の作製を試み、本手法の薄化基板作製プロセスへの適用性を検討した。具体的には厚さ 100  $\mu m$  のシリコン基板を 5  $\mu m$  まで薄化することを試み、局在プラズマによる熱応力やガス流によりウエハが破損しないか等を検討した。図10に薄化前後の Si 基板のラマンスペクトルおよび薄化後 Si の断面 SEM 像を示す。断面 SEM 像から薄化後基板の厚さは約 5  $\mu m$  であり、リファレンスと比較して  $520\text{ cm}^{-1}$  の単結晶 Si のピークがシフトしていないこと、さらにはピークの半値幅の広がりも観察されないことから、残留応力を発生させることなく、また機械加工のように無数の欠陥を導入すること無く薄化基板の作製ができていることが確認できた。

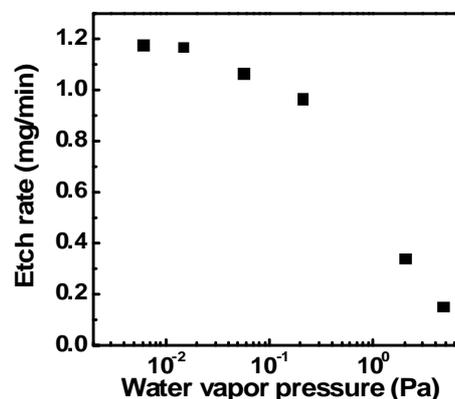


図9. シリコンエッチングレートの水添加量依存性

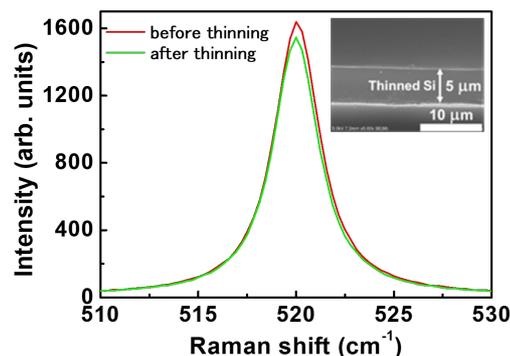


図10. 基板薄化前後でのラマンスペクトルおよび薄化基板の断面SEM像(挿絵)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

(1)“Significant Improvement of Copper Dry Etching Property of a High-Pressure Hydrogen-Based Plasma by Nitrogen Gas Addition”, H. Ohmi, J. Sato, Y. Shirasu, T. Hirano, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, ACS Omega **4**, (2019) 4360–4366. 査読有, DOI: 10.1021/acsomega.8b03163

(2) “On-site  $SiH_4$  generator using hydrogen plasma generated in slit-type narrow gap”, N. Takei, F. Shinoda, H. Kakiuchi, K. Yasutake and H. Ohmi, J. Phys D: Appl. Phys. **51**, (2018) 245203. 査読有 DOI: 10.1088/1361-6463/aac2ac

(3)“Copper dry etching by sub-atmospheric-pressure pure hydrogen glow plasma”, H. Ohmi, J. Sato, T. Hirano, Y. Kubota, H. Kakiuchi and K. Yasutake, Appl. Phys. Lett. **109** (2016) 211603-1-5. 査読有, DOI: 10.1063/1.4967382

[学会発表](計17件)

(1)浜中恵一, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「マイクロ波プラズマを用いた  $SiH_4$  ガスの改質特性」, 精密工学会春季大会, 2019年

(2)浜中恵一, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「結晶 Si 膜の低温形成に向けた  $SiH_4$  ガスのプラズマ改質」, 応用物理学会春季学術講演会, 2019年

(3)木元健太, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「高圧水素プラズマによる Si 表面の欠陥制御法の検討」, 精密工学会秋季大会, 2018年

(4)武居則久, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「[受賞記念講演]マイクロ波水素プラズマを用いたオンサイトシラン生成器の開発とその応用」, 応用物理学会春季学術講演会, 2018年

(5)大参宏昌, 佐藤純平, 白数佳紀, 垣内弘章, 安武潔, 「添加ガスによる高圧水素プラズマを用いた銅ドライエッチングの特性改善」, 精密工学会春季大会, 2018年

(6)木元健太, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「高圧水素プラズマを用いたケミカルフリーな Si ウエハ薄化プロセスの開発-プロセス雰囲気中不純物の影響-」, 精密工学会春季大会, 2018年

(7)H. Ohmi, Y. Shirasu, H. Kakiuchi, K. Yasutake, “Copper dry etching using a high-pressure plasma with non-toxic gas”, The 17th Joint Vacuum Conference (JVC-17), 2018

(8)木元健太, 武居則久, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「Si ウエハ薄化プロセスに向けた高密

- 度水素プラズマエッチング技術の開発」, 精密工学会秋季大会、2017年
- (9)武居則久, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「狭ギャップ水素プラズマを用いたオンサイト生成  $\text{SiH}_4$  によるシリコンエピ成長」, 精密工学会秋季大会、2017年
- (10)大参宏昌, 佐藤純平, 久保田雄介, 平野達也, 垣内弘章, 安武潔, 「水素プラズマを用いた銅ドライエッチングにおける添加ガス効果」, 応用物理学会秋季学術講演会、2017年
- (11)武居則久, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「高密度水素プラズマによるオンサイト生成シリコンを用いたシリコンエピ成長とドーピング」, 応用物理学会秋季学術講演会、2017年
- (12)木元健太, 武居則久, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「高圧水素プラズマによる Si 薄化プロセスの開発(I)」, 応用物理学会秋季学術講演会、2017年
- (13)H.Ohmi, N. Takei, K. Kimoto, H. Kakiuchi, K. Yasutake, “Toxic chemical-free Si etching by narrow gap hydrogen plasma toward Si wafer thinning process”, CIP MIATEC 2017, 2017
- (14)H.Ohmi, H. Kakiuchi, K. Yasutake, and Y. Kubota, “High-Rate Etching of Copper By High-Pressure Hydrogen-Based Plasma”, 231st ECS Meeting, 2017
- (15)武居則久, 篠田史也, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「狭ギャップ高密度水素プラズマによるオンサイト  $\text{SiH}_4$  生成装置を用いたシリコンエピ成長」, 応物学会秋季学術講演会、2016年
- (16)平野達也, 佐藤純平, 垣内弘章, 安武潔, 久保田雄介, 大参宏昌, 「水素のみを用いた銅のプラズマエッチング技術の開発」, 精密工学会秋季大会、2016年
- (17)H.Ohmi, F. Shinoda, N. Takei, H. Kakiuchi, K. Yasutake, “On-site  $\text{SiH}_4$  generation using high-density microwave  $\text{H}_2$  plasma generated in narrow slit-type discharge gap”, 16th Joint Vacuum Conference (JVC-16) and 14th European Vacuum Conference (EVC-14), 2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 1 件)
- 名称: エッチング装置およびエッチング方法  
発明者: 大参宏昌、久保田雄介  
権利者: 大阪大学、東京エレクトロン  
種類: 特許  
番号: 特願 2016 - 220048  
出願年: 2016 年  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 安武 潔

ローマ字氏名: Yasutake Kiyoshi

所属研究機関名: 大阪大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 80166503

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。