

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04916

研究課題名(和文) 多層膜金属触媒を用いた湿式シリコン基板垂直エッチング法の高精度制御に関する研究

研究課題名(英文) Study of precision control of metal-assisted wet-chemical etching of Si using metal multi-layer as a catalyst

研究代表者

清水 智弘 (Tomohiro, Shimizu)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：80581165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属触媒を用いた湿式エッチング法(Metal assisted chemical Etching: MacEtch)をシリコン基板のマイクロスケール加工技術に適用するためには、貴金属触媒であるAuのSiへの拡散防止、ランダムエッチングの発生防止という課題がある。これらの課題に対し、我々は貴金属触媒をAu単層構造からAu/Tiなど中間層金属を用いた多層金属構造を用いることでエッチング初期に起こるランダムエッチングの抑止に成功し、そのメカニズムを明らかにした。また、長時間のエッチング時に起こるランダムエッチングにおいては界面活性剤の添加が有効であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

AuをSiに直接製膜する場合は、慣例的にTiが密着層が用いられてきた。Au触媒を用いたSi基板の湿式エッチングにおいても、密着層としてTiが用いてきたが、本研究により密着層としての役割だけでなく、Au-Siの相互拡散を抑止し、ランダムエッチングを防ぐ効果があることが初めて明らかとなった。ランダムエッチングの抑止は湿式Si加工の信頼性を向上し、精密さ信頼性が必要とされる用途にも今後応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：To improve the Metal-assisted chemical Etching (MacEtch) process to be applicable to the manufacturing of Si devices, hard-diffusion materials used as catalysts or the introduction of diffusion barrier layers between the noble metal and Si are required to eliminate undesirable metal diffusion into the Si substrate, as well as formation of well-defined vertical holes in the substrate by this method. In this study, the usefulness of a metal interlayer interposed between the metal catalyst and Si was demonstrated for the formation of vertical microscale holes in a Si(100) substrate by MacEtch, and the effect of the interlayer was indicated. Additionally, we also showed additives of etching solution is also important to obtain well-defined vertical Si holes using MacEtch.

研究分野：ナノマイクロ加工

キーワード：MacEtch Mace Si加工 MEMS TSV

1. 研究開始当初の背景

金属を触媒としたシリコン基板の化学的選択エッチング法として、MacEtch が注目されている。真空プロセスで行われている微細構造から、ウエハのダイシング加工のようなマクロなスケールまで、MacEtch で一貫して加工を行うことが期待される。さらに、MacEtch は従来のダイシングのような逐次プロセスとは異なり、溶液に浸漬するだけで加工ができるため、一度に大量の半導体基板を低コスト・短時間で加工処理できると期待できる。

しかしながら MacEtch を半導体製造プロセスのマイクロスケール加工に適用するためには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が問題である。一方、MacEtch でナノスケールの加工を行った際にはこのようなランダムエッチングはほとんど報告されていない。

これらの課題について 2017 年に申請者は、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、マイクロスケール加工においてもランダムエッチングが起こらないことを見出した。但し、この多層金属構造による MacEtch の反応メカニズムについては明確にはなっていなかった。一方、従来の単層金属構造についてはいくつかのモデルが考えられており、①ホール生成・注入、②拡散過程などの物質移動が最終的なエッチング反応に影響を及ぼすものと考えられている。現象として MacEtch の課題解決の可能性を見出した多層金属構造において、「なぜ中間層金属の存在下でエッチング反応が進行するのか?」「なぜランダムエッチングが起こらないのか?」などの疑問に関して、その反応メカニズムを物質移動の視点で解明することは学術的に意義深く、かつ急務であると考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、MacEtch による Si のエッチング形状改善のため多層金属構造を用いた MacEtch の反応メカニズムを解明し、本技術をシリコン基板のマイクロスケール加工技術へ適用すべく、以下に示す目的を設定した。

①多層金属構造が及ぼす Si 基板の加工形状に対する影響の把握

多層金属構造に用いる中間層金属の種類を、Si との電氣的接合状態に影響を及ぼす仕事関数、電子親和力および、Si との拡散性を視点に変えることにより、図 2-①ホール生成・ホール注入、②拡散過程の状態を制御し、Si 基板の加工形状に対する影響を把握する。

②多層金属構造を用いた MacEtch の反応メカニズムの解明

③Si 貫通電極 (TSV) 用途を想定したの貫通孔作製による②の実験的検証

これまで、中間層を挿入し、加工形状が改善したという報告や、中間層導入による拡散メカニズムの調査に関する研究は行われてきたが、いずれもマイクロスケール加工における実用上の大きな課題であるランダムエッチングに関しては言及していない。本研究では特に中間層挿入により Si 基板へのホールの注入や原子の拡散量の違いが加工形状、特にランダムエッチングに与える影響を系統的に研究した。

3. 研究の方法

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 nm で統一した。また, Au/SiO₂ 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 SiO₂ 層を形成した。酸素プラズマアッシングはピラニア洗浄とフッ酸処理を行った Si 基板に対し、酸素圧 0.1 Pa, 30W で 3 分間行った。

試料名	金属中間層	基板
Au	無し	Si
Au/SiO ₂	無し	SiO ₂ /Si
Au/Ti	Ti 10 nm	Si
Au/Al	Al 10 nm	Si
Au/Hf	Hf 10 nm	Si
Au/Mo	Mo 10 nm	Si
Au/Ta	Ta 10 nm	Si

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 溶液には 1.0 M~2.6 M フッ化水素酸(HF), 1.3 M 過酸化水素(H₂O₂)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 °C の溶液中で 30~120 分間行った。

4. 研究成果

様々な金属膜を中間層として実験を行い、MacEtch を用いた Si 基板加工における金属中間層の効果や選定の方針に関して重要な知見を得た。図 1(a)~(c)は Si 基板上に金を直接スパッタ堆積した場合、(b)Au/SiO₂/Si, (c)Au/Ti/Si 多層膜構造を用いた場合の断面 SEM 観察結果を示している。Au を直接スパッタ堆積した試料のみ、エッチング初期に金膜が分裂し、ランダムなエッチングが起きた。一方で、SiO₂, Ti を含め実験したすべての金属中間層でこのような触媒膜の分裂は起こらなかった。

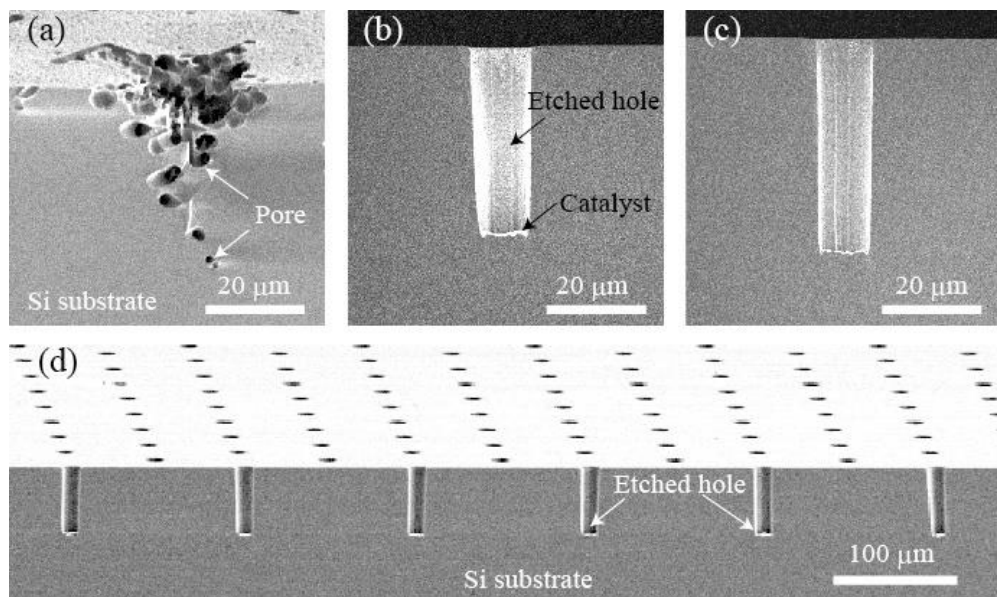


図 1 (a)Au, (b)Au/SiO₂, (c)Au/Ti を触媒として用いた Si 基板の MacEtch 後の断面 SEM 観察結果。(d) (c) の条件でエッチングした試料の全体像。

触媒膜が分裂した Au/Si 試料に対し、XPS 深さ方向分析を行ったところ Au と Si が相互拡散していることがわかった。一方で、中間層を設けた試料では中間層と Si の合金化は一部の材料で見られたものの、触媒の Au と Si 間の相互拡散は見られなかった。これらの結果から、金触媒膜の分裂は Au-Si の相互拡散により触媒 Au 膜中に形成された AuSi 合金または Si 由来の堆積物が MacEtch 中にエッチングされることが原因であると推測される。中間層の役割は Au と Si の密着性を高めるだけでなく、Au-Si の相互拡散を抑制する拡散バリアメタルとして機能したと考えられる。

このように MacEtch 初期の中間金属層の役割を明らかにした。一方、断面 TEM 観察により、金属中間層は MacEtch 初期の数分間でエッチングにより消失していることを確認した。

一方、MacEtch 溶液の HF と H₂O₂ の濃度比を変化させ Si のエッチングを行ったところ、フッ酸濃度が高濃度の条件ではエッチング中に金膜が分裂することが分かった。エッチング中に触媒膜が分裂しなかった条件で断面 TEM 観察を行ったところ、Au 膜と Si 基板の間にメソポーラス状の SiO_x 膜が形成されていることが分かった。一方で金属膜が分裂する高濃度の HF 条件ではこのような SiO_x 膜は観察されなかった。このように、エッチング液浸漬前やエッチング初期では金属中間層がバリア層として働き Au-Si の相互拡散を抑止し、エッチング中は Au-Si 間にポーラス状の SiO_x 層が形成され安定した MacEtch が実現されていることを明らかにした。メソポーラス SiO_x 膜が形成されると、金属触媒膜が分裂しない原因を明らかにするためにはさらなる調査が必要だが、金属中間膜と同様に Au-Si の相互拡散を防ぐためか、ポーラスの構造が Au-Si 界面の溶液の循環を助け、均一なエッチングが起きたことで触媒膜に加わる機械的なストレスが緩和されたことなどが考えられる。

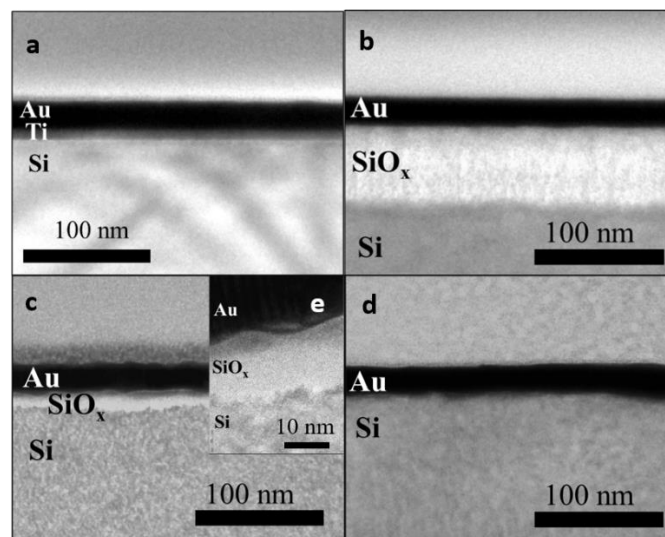


図 2 触媒-Si 基板界面付近の断面 TEM 観察結果. (a)エッチング液浸漬前. HF:H₂O₂ 濃度比 (b)1:1.3, (b)2:1.3, (c)2.5:1.3 でエッチングした試料.

本研究では、研究開始当初予想していなかった界面活性剤の添加による Si の MacEtch 形状改善効果を見出した。図 3 に添加剤の効果を説明する図を示す。図 3(a)のように長時間 MacEtch を行うと、金属触媒膜の変形によりエッチング方向がランダムに曲がることがあるが、PEG を MacEtch 溶液に添加することでこの金属触媒膜の変形が抑えられ、エッチングの曲がりが起こり難くなることを明らかにした。陽イオン系、陰イオン系など様々な界面活性剤を添加剤として用いたが、いずれの場合もエッチング形状の改善効果が見られた。これまでアルコール等を添加剤として用いることで、エッチング形状が改善したという報告

はあったが、界面活性剤の報告例は本研究が初めてである。界面活性剤を添加することで、エッチング形状の改善とともにエッチングレートが低下することから、界面活性剤は触媒か Au-Si 界面に吸着していることが予想されるが、詳しいエッチング形状を改善するメカニズムの解明にはさらなる研究が必要である。

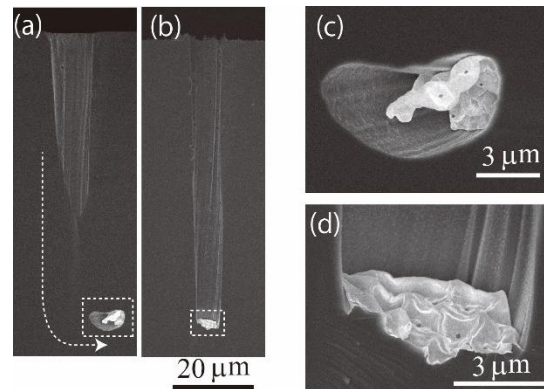


図3 (a)PEG 添加なし, (b)PEG を 2ppm 加えて 120 分間 MacEtch を行った Si 基板の断面 SEM 像

(c) (a) のホール底部触媒膜の拡大図, (d) (b) のホール底部触媒膜の拡大図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Okamoto Takaki, Shimizu Tomohiro, Takase Koichi, Ito Takeshi, Shingubara Shoso	4. 巻 9
2. 論文標題 Formation of MoS2 nanostructure arrays using anodic aluminum oxide template	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Micro and Nano Engineering	6. 最初と最後の頁 100071 ~ 100071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mne.2020.100071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shimizu Tomohiro, Niwa Ryosuke, Ito Takeshi, Shingubara Shoso	4. 巻 58
2. 論文標題 Effect of a metal interlayer under Au catalyst for the preparation of microscale holes in Si substrate by metal-assisted chemical etching	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SAAE07 ~ SAAE07
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/aaec15	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimizu Tomohiro, Niwa Ryosuke, Ito Takeshi, Shingubara Shoso	4. 巻 58
2. 論文標題 Effect of additives on preparation of vertical holes in Si substrate using metal assisted chemical etching	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDF06 ~ SDDF06-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab0ff5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kiyosuke Murata, Takuya Yorioka, Naoya Shiraiwa, Takeshi Ito, Shoso Shingubara, Tomohiro Shimizu	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Effect of etching solution concentration on preparation of Si holes by metal-assisted chemical etching	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 S. Hanatani, T. Yorioka, T. Shimizu, T. Ito, S. Shingubara
2. 発表標題 Effect of Polarity of Surfactant on Formation of through-Silicon Via Using Metal-Assisted Chemical Etching
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 依岡拓也、花谷俊輔、清水智弘、伊藤健、新宮原正三
2. 発表標題 貴金属触媒を用いた湿式Si-TSV 形成 におけるエッチング溶液濃度の検討
3. 学会等名 第29回マイクロエレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 花谷俊輔、依岡拓也、清水智弘、伊藤健、新宮原正三
2. 発表標題 MacEtchによるTSV形成における界面活性剤添加の効果
3. 学会等名 半導体集積回路技術シンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 T. Shimizu, S. Hanatani, T. Yorioka, N. Niwa, T. Ito, S. Shingubara
2. 発表標題 Influence of additives on formation of through-Si via in Si substrate using metal assisted chemical etching
3. 学会等名 235th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 依岡拓也、花谷俊輔、清水智弘、伊藤健、新宮原正三
2. 発表標題 貴金属触媒を用いた湿式Si-TSV 形成 におけるエッチング溶液濃度の検討
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 T. Shimizu and S. Shingubara
2. 発表標題 Formation of through-Si via using metal assisted chemical etching method
3. 学会等名 8th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 T. Yorioka, S. Hanatani, T. Shimizu, T. Ito and S. Shingubara,
2. 発表標題 Preparation of Si-TSVs Using Metal-Assisted Chemical Etching -Effect of Concentration of the Etching Solution
3. 学会等名 8th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 花谷俊輔, 依岡拓也, 清水智弘, 伊藤健, 新宮原正三
2. 発表標題 貴金属触媒を用いた湿式選択Siエッチングにおける界面活性剤の効果
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Ryosuke Niwa, Tomohiro Shimizu, Michio Matsumura, Takeshi Ito and Shoso Shingubara
2. 発表標題 Effect of an interlayer under Au catalyst for preparation of microscale holes in Si substrate by metal-assisted chemical etching
3. 学会等名 ISPlasma 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年 ~ 2019年

1. 発表者名 K. Yoshikawa, T. Shimizu, S. Tanaka, T. Ito, S. Shingubara
2. 発表標題 Effect of Annealing Condition on Formation of Cu ₂ ZnSnS ₄ Thin Films Using CS ₂
3. 学会等名 35th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年 ~ 2019年

1. 発表者名 T. Shimizu
2. 発表標題 Effect of additives on metal-assisted chemical etching
3. 学会等名 3rd International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials(ISEAN2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年 ~ 2019年

1. 発表者名 R. Niwa, T. Shimizu, T. Ito, S. Shingubara
2. 発表標題 Effect of Additives for Preparation of Vertical Holes in Si Substrate Using Metal-Assisted Chemical Etching
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference(MNC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年 ~ 2019年

1. 発表者名 丹羽良輔、花谷俊輔、山口嵩人、清水智弘、伊藤健、新宮原正三
2. 発表標題 貴金属触媒を用いた湿式Si-TSVエッチングにおける添加剤の効果
3. 学会等名 第28回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 秋季大会(MES2018)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 花谷俊輔、清水智弘、伊藤健、新宮原正三
2. 発表標題 MacEtchを用いた垂直孔形成における添加剤の効果
3. 学会等名 応用物理学会 界面ナノ電子化学研究会 第四回ポスター発表展
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	新宮原 正三 (Shingubara Shoso) (10231367)	関西大学・システム理工学部・教授 (34416)	
研究 分担者	伊藤 健 (Ito Takeshi) (50426350)	関西大学・システム理工学部・教授 (34416)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------