

# レーザーによる光電気化学過程を利用した半導体の超深掘り加工

北海道大学 大学院工学研究院応用化学部門  
教授 島田 敏宏  
(平成 25 年度一般研究開発助成 AF-2013213)

キーワード：半導体加工，光電気化学，フッ化アンモニウム

## 1. 研究の目的と背景

半導体集積回路の集積度が年々高まるに従い、絶縁層を介して様々な半導体の積層を行い、貫通孔をあけて金属配線をすることによって三次元回路を作製する必要性が高まっている。シリコンではアスペクト比 30 程度までの穴は 100 nm 程度の径ならばレーザーを用いない従来法により加工するプロセスが存在するが、さらにアスペクト比が高い超深掘り加工のニーズは高い。半導体の深掘り穴加工は、三次元集積回路作製にとどまらず、溶液中で DNA を穴に通して電氣的に塩基配列を読み出す素子など、新たな高付加価値デバイスにつながる。

また、パワー半導体として GaN や SiC など化学的にきわめて安定な高融点材料が用いられるようになり、微細加工法に新しい手法が求められている。

半導体のレーザープロセッシングとしては、リペア装置がすでに実用化されている。これは、パルスレーザーによる配線短絡部のアブレーション除去や、光・熱 CVD による半導体の局所コーティングを用いるものである。しかし、半導体自体をレーザーで微細プロセッシングする技術はまだ研究段階であり、実用化が望まれる。

本研究では、様々な半導体が、電解質溶液中で電極として用いたときに光励起により光電気化学反応（溶解反応）を起こす<sup>1)</sup>ことに着目し、これとレーザーを組み合わせることによって、半導体に限らずすべての物質で従来不可能であった超深掘り穴加工を行う技術を確認することを目指した。加えて、同様の技術によりこれまで難加工性であったワイドギャップ半導体 (AlN や SiC など) の加工への応用にも挑戦する。これらワイドギャップ半導体を加工する技術が確立すれば、高付加価値の MEMS やセンサーへの応用が可能になり、レーザー加工の低いスループットと高いコストを考慮してもビジネスが成立することが期待される。

## 2. 実験

波長 532 nm の CW レーザーと波長 266nm のパルスレーザーを用いてシリコン単結晶、SiC 単結晶を HF ベースの電解液に入れ、電圧をかけながらレーザー光を対物レンズを通して照射した。電気化学測定および SEM を用いたエッチング形状測定を行った。エッチング液についてはフッ化水素ベースのものを用いたが、さまざまな添加物を加えて最

適組成を追究した。シリコンについては n-type, p-type の区別の違いも検討した。

図 1 に実験装置の写真を示す。エッチング液組成の検討には対物レンズを使用しない図 1 の構成を用い、微細化の検討には 10 倍の対物レンズを使用し、迷光を防ぐために全体を覆った。



図 1：光電気化学セル（条件探索用）

## 3. 結果

### 3.1. 光電気化学セルの最適化

はじめに、光電気化学セルの形状の最適化を行った。当初は、一室式で陰極と陽極を同じ室に入れていたが、陰極から水素ガスが発生し、光路中に気泡が入ると光路が乱れる。陰極の位置や形状を工夫しても避けられないことがわかったため、陰極室と陽極室を分離し、細いテフロン管をつないだ。これにより気泡が陽極での光照射を妨げることはなくなった。

### 3.2. シリコンに対するエッチング液の組成の検討

まず、p 型シリコンウェファ（低抵抗、 $0.01 \Omega \text{cm}$ ）を用いてエッチング液の最適組成を探索した。表 1 に示す典型的な 3 つの組成について SEM 画像を用いて結果を説明する。電圧はシリコンウェファを陽極として、4V を印加した。電解エッチングの時間は各試料に対して約 4 時間である。

表 1 : エッチング用電解液の組成

- 
- (a) フッ化水素 (HF) 水溶液 10wt%
  - (b) HF 水溶液 10wt% + 過マンガン酸カリ ( $\text{KMnO}_4$ ) 0.6mM
  - (c) フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 水溶液 40wt% : エタノール ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 水溶液 50% = 3:1
  - (d) HF 水溶液 46wt% :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  水溶液 20% = 3:1
  - (e)  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液 40% :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  水溶液 50% = 3:2 +  $\text{KMnO}_4$  0.6mM
- 

(a) について、結果を図 1 に示す。図 1 はレーザー (532nm CW,  $100\text{W}/\text{cm}^2$ ) 照射部分と非照射部分の境界部である。境界は上から 4 割程度のところを横に走っている。エッチングは境界の上下とも不均一に起こり、 $30\text{--}50\mu\text{m}$  の塊が分布している。レーザー照射部はエッチング速度が速く表面が荒れているために黒っぽく見えている。この電解液は不均一なエッチングを起こし、後述の他のエッチング液よりも速度が遅いため不適であることがわかった。

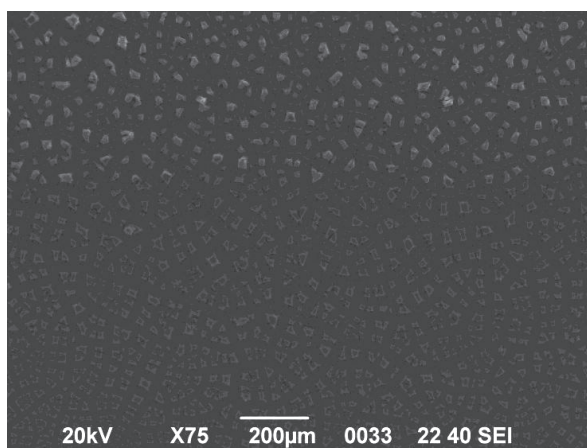


図 1 : (a) HF10wt% aq. を用いた結果

次に (b) の電解液を用いた結果を示す。エッチング速度が格段に上がり、図 2 に示すように三角形のエッチピットが現れた。

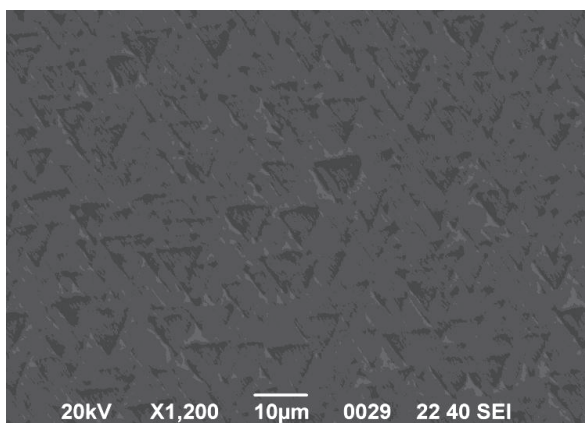


図 2 : (b) HF10wt%+ $\text{KMnO}_4$  0.6mM の結果

図 2 の一部を拡大したものを図 3 に示す。エッチピット

のそこはほぼ平らであり、深堀よりも結晶格子に沿ってエッチングが起きていることがうかがわれる。エッチピットの大きさは約  $1\mu\text{m}$  であるが、そこが平らであるため、三角形は  $\{110\}$  面から構成されていると考えるのが自然である。(図 4 (a))

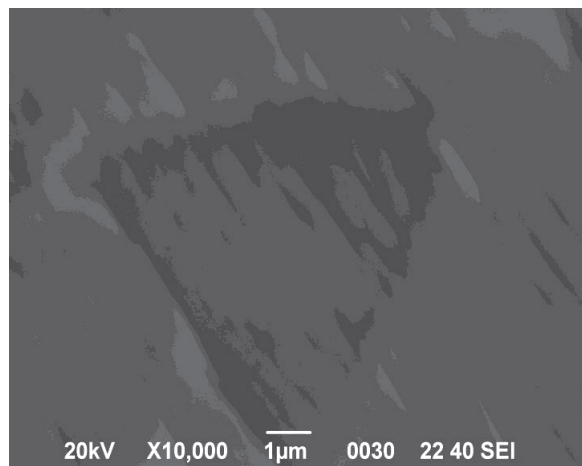


図 3 : (b) HF10wt%+ $\text{KMnO}_4$  0.6mM の結果 (拡大)

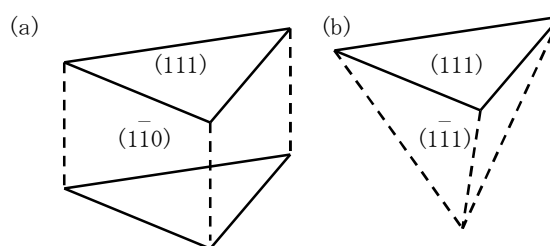


図 4 : エッチピットの模式図

ごくわずかの酸化剤  $\text{KMnO}_4$  を加えただけで光電気化学エッチングの様子が劇的に変わったことから、電解液の適切な組成を見つけることが重要であることが分かった。

次に (c) の電解液の結果を示す。図 5 がレーザー照射領域の中央付近、図 6 が周辺部分の拡大図である。電解液 (a) (b) に比べ、エッチング速度が格段に増していることがわかる。しかし、三角形 (正四面体) のジャングルジムのような構造が形成されている。この理由は、このエッチング液では結晶方位の  $(111)$  面が安定に残るようなエッチングが起こって図 4 (b) のような四面体型のエッチピットが生じ、それがつながって図 5 のようになっていることがうかがわれる。図 6 の拡大図に示すようにある程度の深掘りエッチングが起こっているが、さらに下の方では横に広がっている。深さは  $0.3\text{mm}$  厚のウェファをほとんど貫通することができる。

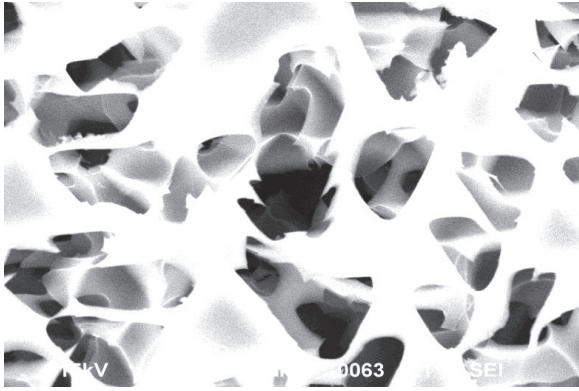


図5 : (c)  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液 40wt% :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  水溶液 50vol% = 3:1 の結果

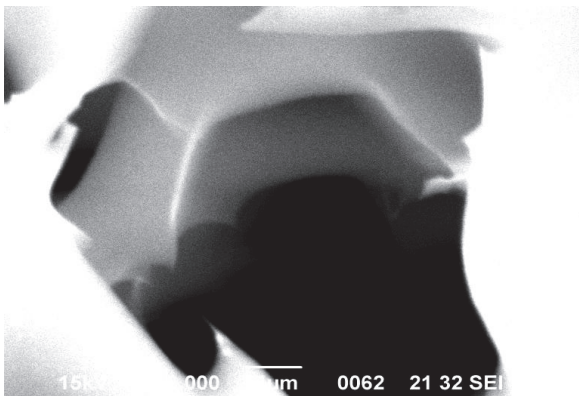


図6 : (c)  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液 40wt% :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  水溶液 50vol% = 3:1 の拡大図

次に、電解液(d)  $\text{HF}$  水溶液 46wt% :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  水溶液 20vol% = 3:1 の結果を示す。この場合は印加電圧 4V ではエッチング速度が遅く数時間ではほとんど何も起こらなかったため、電圧を 5V に増加させた。すると、Pt 電極（陰極）から水素発生が激しく起こり、陽極のシリコン側からも若干の水素発生が認められた。SEM 像を図 7 に示す。像からわかるように、非常に荒れた表面が形成された。気泡発生による影響があると考えられる。

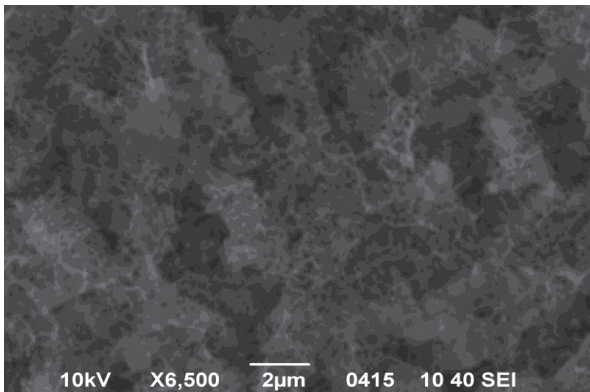


図7 : (d)  $\text{HF}$  水溶液 46wt% :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  水溶液 20vol% = 3:1 の結果

次に、電解液(e)  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液 40% :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  水溶液 50% = 3:2

+ $\text{KMnO}_4$  0.6mM の結果を示す。この電解液のエッチング速度は遅く図 8 に示すように平坦部が残り、一部がエッチングされる結果となった、しかし、エッチングされた部分の一部には深い穴があり（図 9）、電界が集中するなどの効果があったことが考えられる。

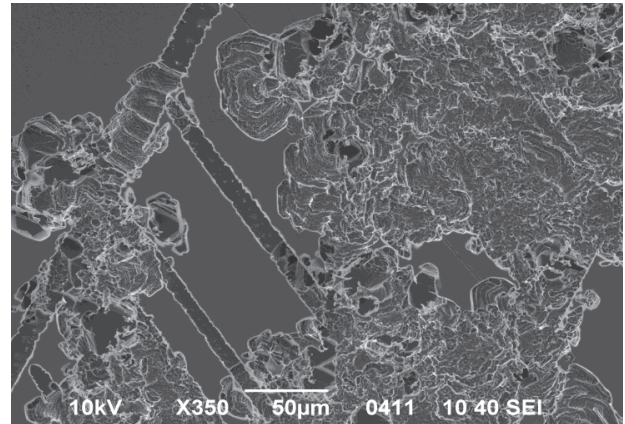


図8 : (e)  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液 40% :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  水溶液 50% = 3:2 + $\text{KMnO}_4$  0.6mM の結果

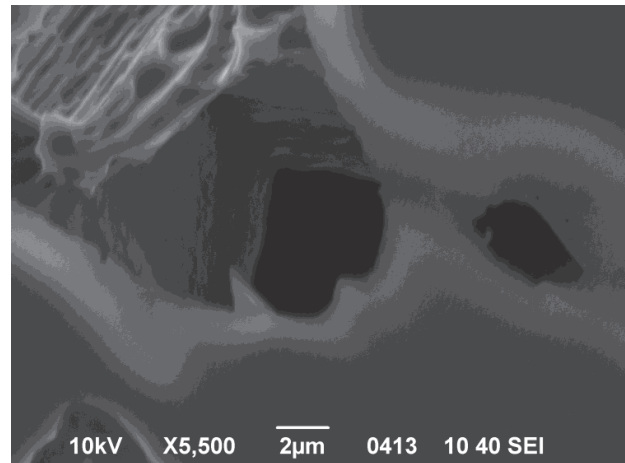


図9 : (e)  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液 40% :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  水溶液 50% = 3:2 + $\text{KMnO}_4$  0.6mM の拡大図

### 3.3 シリコンに対する深掘りエッチングの試み

3.2 の結果ももっとも深掘りに適していると考えられた電解液(b)を用いて、対物レンズによりレーザー光を就航して 8 時間エッチングを行った。対物レンズの焦点付近のみにエッチングが起こっていることが確認された。結果の SEM 像を図 10 に示す。差し渡し  $5\mu\text{m}$  程度の深い穴が開いていることがわかった。光学系の振動によりウェファを貫通する孔を開けることはできなかったが、当初の目的である深掘りエッチングを達成することができた。

時間がかかりすぎることが難点であるが、ウェファの抵抗率や電圧・電流を最適化するなど、パラメータを振る余地は残っている。



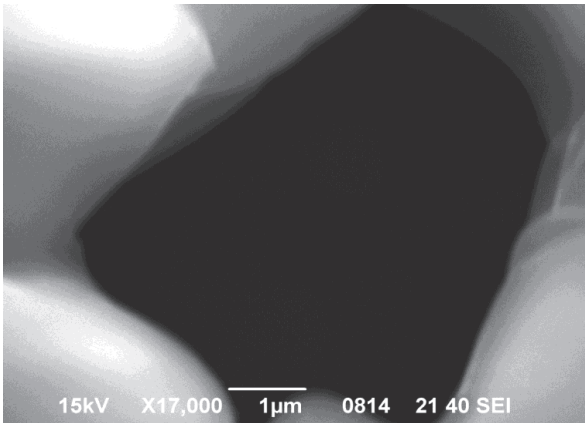


図 10：電解液 (b) を用いて対物レンズで集光して得られた深掘りエッチングの SEM 像

### 3.4 SiC に対する電解エッチングの試み

ワイドギャップ半導体である SiC に対して同様の試みを行った。入手できた SiC (Cree 社) の電気伝導性が低いことが大きな問題になり、電解エッチングはできなかった。また、266nm のパルスレーザーを照射することも試みたが、強度を上げると電解液の温度が局部的に上がり水面が不安定になった。ワイドギャップ半導体に対しては、電解液をごく薄くするか、波長を選んで電解液が吸収しないようにするか、表面から透明な板で蓋をして水面の揺動を防ぐなどの対策を施す必要があるものと考えられる。

### 3.5 プラズマを用いた立方晶窒化ホウ素 (c-BN) のエッチング

溶液プロセスには分解能および 3-4. で示したような溶液の光吸収という問題がある。この問題を回避するためにプラズマによるプロセス開拓も試みた。その一環として行った c-BN のエッチングについても示す。

N<sub>2</sub> のマイクロ波プラズマによって c-BN がエッチング可能であることが分かった。図 11 に示すように、c-BN 表面に三角形にエッチピットが生じている。興味深いのは多段になっていることである。プラズマによる非線形過程がかかわっている可能性がある。その場合には集光したレーザー光照射により活性種の濃度を少し増加させるだけでエッチング速度が上がる可能性があり、本研究の目的である光電気化学エッチングを溶液でなくプラズマ中で行えることが期待される。

## 4. 考察

本研究では、光電気化学過程によりシリコンの深掘りエッチングをマスクレスで局所的に行えることが明らかになった。電解液の組成を変えることにより、エッチングの結晶面依存性を変化させることを明らかにした。四面体が現れる場合、深掘りエッチングを行おうとしてもエッチピットの形成を次々に起こさなければならず、必然的に横に広がってしまうため、エッチング速度が速くても微細加工

には使うことができない。表面に垂直な面が出るようにすることが重要である。これがエッチング液の選択により可能であることを示すことができたが、実用上は、現在数時間かかるエッチング速度を早くすることが課題である。

ワイドギャップ半導体に関してはバンドギャップ以上のエネルギーを持つレーザー光はエッチング用の電解液に吸収される可能性があり、現に 266nm のパルスレーザーを用いて SiC について実験したところ電解液の液面が揺動して実験が困難であった。今後は、電解液が吸収しないで半導体のみが吸収する最適波長を用いること、適切な伝導性を持つウエファを用意することなどが課題である。

プラズマを用いてワイドギャップ半導体である立方晶窒化ホウ素のエッチングを行ったところ、プラズマの非線形過程を反映すると思われる多段のエッチピットが得られた。光照射により活性種を局所的に増加させることで微細加工が行える可能性を見出した。

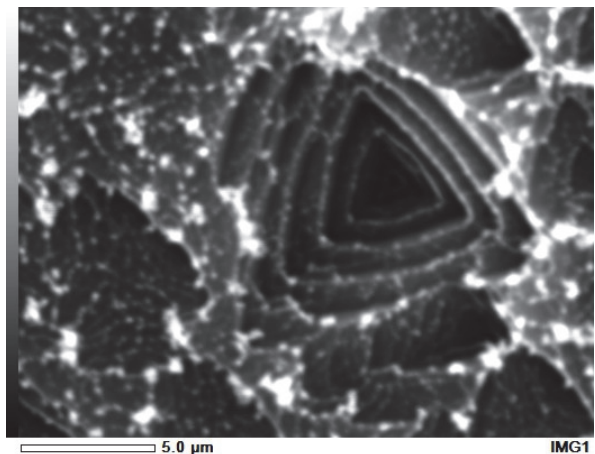


図 11：N<sub>2</sub> プラズマによる c-BN のエッチピット (SEM 像)

## 参考文献

- 1) Canham, L.T. 1993, A glowing future for Silicon, New Scientist.