

# 貴金属触媒エッチングによりシリコンウェーハ全面の一括加工を可能にするケミカルダイシング技術

Chemical Dicing Technology Using Noble Metal Catalytic Etching to Simultaneously Process Entire Surface of Si Wafer

浅野 佑策

松尾 圭一郎

樋口 和人

■ASANO Yusaku

■MATSUO Keiichiro

■HIGUCHI Kazuhito

半導体デバイスの小型化に伴い、従来のブレードダイシングではシリコン (Si) ウェーハ (以下、ウェーハと略記) 使用効率の低下や、加工時間の増加、歩留りの低下といった問題が顕在化してきている。

これらの問題を解決するため、東芝は、貴金属触媒 (以下、触媒と略記) を用いたSiの異方性ウェットエッチング技術を応用し、ウェーハ全面を化学的に一括加工する高精度かつ生産性の高いケミカルダイシング技術を開発した。触媒エッチングによる微細な垂直加工を実現するため、エッチング反応中の物質移動メカニズムとサイドエッチングの発生メカニズムを明確化し、エッチング液の組成を適正化することで、10  $\mu\text{m}$ 以下のダイシング幅で加工できることを確認した。

With the reductions in size of semiconductor devices, the deterioration of silicon (Si) wafer use efficiency, throughput, and production yield in the blade dicing process is becoming an increasingly critical issue.

To overcome these problems caused by the blade dicing process, Toshiba has developed a chemical dicing technology applying anisotropic wet etching of Si using noble metal catalysis that makes it possible to chemically process the entire surface of a Si wafer simultaneously with high accuracy and high productivity. In order to clarify the optimal conditions for forming deep vertical trenches, we have investigated the mechanism of mass transfer and side etching and confirmed that the trench shape can be controlled by varying the etchant composition. Experiments on prototypes have verified that this chemical dicing technology has the potential to process fine lines on a Si wafer of less than 10  $\mu\text{m}$  in width under the optimal conditions.

## 1 まえがき

近年、携帯端末やウェアラブル製品に加え、IoT (Internet of Things) の拡大に伴って小型電子デバイスの需要が増加しており、半導体チップ (以下、チップと略記) の小型化が進んでいる。こうした小型のチップでは、デバイスを形成したウェーハから各々のチップを切り出すダイシング工程において様々な問題が顕在化してきている。一般に、ダイシング工程では、高速回転するブレードを用いてウェーハを機械的に切断するブレードダイシングが用いられるが、小型のチップに適用する場合、次のような問題がある。

- (1) チップサイズに対してダイシングラインの面積比率が高くなり、ウェーハの使用効率が低下する。
- (2) チップの小型化に伴いダイシングライン数が増えるため、加工時間が増大する。
- (3) ブレード厚の公差や機械的な合わせずれによる加工寸法ばらつきや、加工時に発生する微細クラックなどで歩留りが低下する。

ここでは、これらの問題を解決するために東芝が開発した、触媒を用いたSiの異方性ウェットエッチング技術を応用してウェーハ全面を化学的に一括加工する高精度かつ生産性の高いケミカルダイシング技術について述べる。

## 2 ケミカルダイシングの概要及び特長

ケミカルダイシングのプロセスフローを図1に示す。ケミカルダイシングでは、一般のブレードダイシングと同様に、デバイスを形成したウェーハを所望の厚さに研削し、裏面にダイシングテープを貼り付けた状態から処理を始める。

まず、加工を行う領域 (ダイシングライン) を除いて保護膜を形成する必要があるが、これはチップ上に形成されるポリイミドなどのパッシベーション膜で兼用させることができる。

次に、触媒となる貴金属イオンを含む置換めつき液にウェーハを浸漬 (しんせき) し、露出したSiと貴金属イオンの置換反応によりダイシングライン上だけに金 (Au) や銀 (Ag) などの触媒を析出させる。ケミカルダイシングでは、後述する原理により、形成された触媒のパターンどおりにウェーハが垂直にエッチングされるので、この置換めつき法を用いてダイシングライン上に選択的に触媒を形成することで、ダイシングの位置ずれを抑制できる。

触媒を形成した後、ウェーハを、フッ化水素 (HF) の水溶液 (フッ酸) と酸化剤を含むエッチング液に浸漬する。このとき、触媒による局所的な反応促進により、触媒直下のSiが選択的にエッチングされる。触媒は、エッチングでできた溝に落ち込み、再度、Siのエッチングを促進するため、触媒がウェーハに潜り込む形でエッチングが進んでいく。

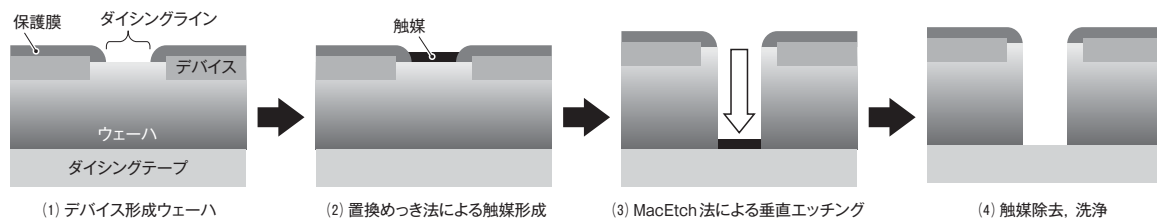


図1. ケミカルダイシングのプロセスフロー — 置換めつき法とMacEtch法を組み合わせることで、簡易なウェットプロセスでウェーハの全面一括加工を可能にした。  
Flow of chemical dicing process

この触媒を用いたエッチング手法は、MacEtch (Metal-assisted Chemical Etching) 法と呼ばれており、近年活発に基礎研究が進められている<sup>(1)-(3)</sup>。エッチングがウェーハ裏面のダイシングテープまで到達するとエッチングは終了し、各チップが個片化される。

最後に、必要に応じて触媒の除去と洗浄を行う。

ケミカルダイシングはウェーハを化学的に加工するため、原理的にナノオーダーの微細加工も可能で、半導体ウェーハの使用効率を大幅に改善する可能性を持っている。例えば、サイズが0.24 mm角のチップの場合、従来のブレードダイシングでのウェーハ使用効率は約64%であるが、ケミカルダイシングでダイシング幅を10 μm以下にすると約92%に向上でき、チップ取れ数が約1.4倍に増加する。また、置換めつきによる触媒形成工程及びMacEtch工程は、ともに処理液に浸漬するだけの簡易なプロセスのためバッチ処理が可能で、高い生産性が実現できる。更に、原理的にダイシングラインと加工部の位置ずれが生じず、加工精度が高い。

ところが、MacEtchの反応機構には解明されていない点も多く、特に厚さ100 μm以上のウェーハを10 μm以下の微細な幅で垂直に加工するには、プロセス条件の適正化が必要である。

そこで、ケミカルダイシングの実現に向け、MacEtch反応中の物質移動メカニズムを明らかにして有意なパラメータを特定し、これを制御することで微細幅でのダイシング加工が可能かどうかを検討した。

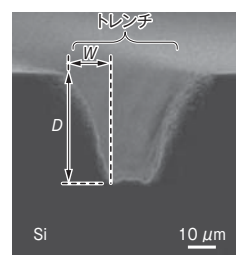
### 3 実験方法

#### 3.1 開発目標

ケミカルダイシングの加工形状として、小型のチップで標準的な厚さ100 μmのウェーハを対象に、ダイシング幅10 μm以下を目標仕様とした。更に、これを達成するため、図2に示すように、サイドエッチング比率2.5%以下を開発目標にした。

#### 3.2 エッチング反応での物質移動メカニズムの特定

エッチング形状と各種のエッチングパラメータとの相関を考察するうえで、MacEtch反応中の物質移動メカニズムを特定することは極めて重要である。



サイドエッチング比率 =  $W/D$   
W: 片側のサイドエッチングの幅  
D: トレンチの深さ

図2. サイドエッチング比率の定義 — 厚さ100 μmのウェーハをダイシング幅10 μm以下で加工するための暫定目標として、サイドエッチング比率2.5%以下を設定した。

Definition of side etching of trench

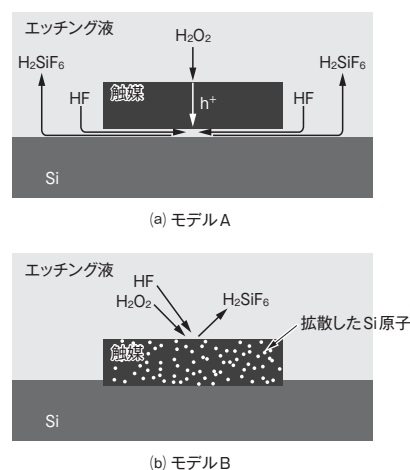


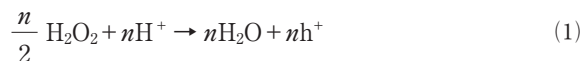
図3. 物質移動モデル — MacEtch反応中の物質移動メカニズムとして、2種類のモデルが考えられている。

Two types of assumed mass transfer models

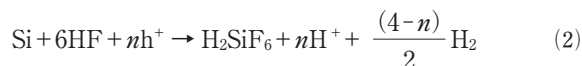
MacEtch反応中の物質移動メカニズムとして図3に示す2種類のモデルが考えられている<sup>(2)</sup>。

一つは、触媒とSiの界面にエッチング液が浸入して反応を起こすモデルAである(図3(a))。まず触媒表面で酸化剤、例えば過酸化水素( $H_2O_2$ )が、式(1)に従って $n$ 個の水素イオン

(H<sup>+</sup>)で還元され、*n*個のホール(h<sup>+</sup>)が生成する。



次に、生成したh<sup>+</sup>は触媒からSiに移動し、触媒近傍のSiを優先的に酸化する。酸化されたSiは、式(2)に示すようにエッチング液中のHFと反応し、ヘキサフルオロケイ酸(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)となって溶解するため、触媒直下のSiが優先的にエッチング除去される。



一方、モデルBではSi原子が触媒内部に固相拡散し、触媒表面に露出したSi原子が式(1)及び式(2)の反応によりエッチング液中に溶解していく(図3(b))。

これら2種類のモデルの寄与を切り分けるため、MacEtch反応後の分析サンプルにおける深さ方向の元素分布を測定した。分析サンプルは、(100)面のp型ウェーハ上にスパッタ装置で厚さ約20 nmのAu触媒を形成し、フッ酸とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を混合したエッチング液に常温で5分間浸漬したものをを用いた。この分析サンプル表面をアルゴンプラズマで順次削りながらオージェ分光分析を行うことで深さ方向の元素分布を得た。

### 3.3 加工パラメータとエッチング形状の相関把握

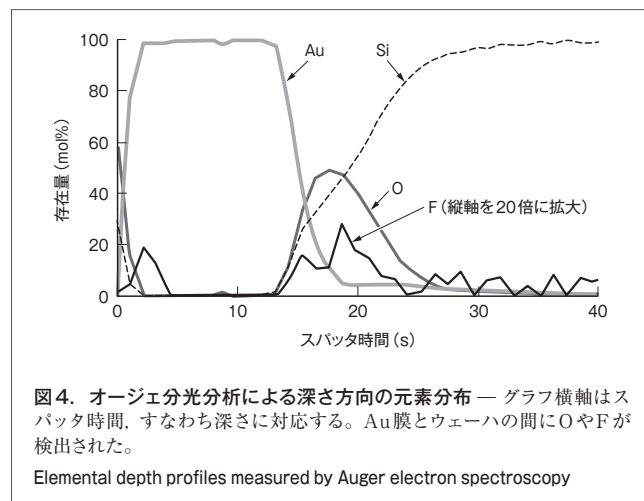
物質移動モデルを基に、サイドエッチング比率に影響するパラメータを推定し、エッチング形状との相関を調べた。

(100)面のp型ウェーハに設けた幅5 μmのダイシングライン上に、Au塩を含む溶液を用いた置換めっき法でAu触媒を形成したテストウェーハ片を用意し、被加工サンプルとした。エッチング液はフッ酸とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を混合したものをを用い、液組成をパラメータとした複数種類のエッチング液にそれぞれ被加工サンプルを30分間浸漬した後、断面走査型電子顕微鏡(SEM)観察により図2に示すサイドエッチング比率の評価を行った。

## 4 実験結果及び考察

### 4.1 エッチング反応メカニズムの特定

3.2節で述べた分析サンプルで、オージェ分光による深さ方向の元素分布を測定した結果を図4に示す。分析サンプル表面をスパッタにより順次削りながら測定しているため、図の横軸はスパッタ時間になっており、これが深さに対応している。スパッタ時間2～14sの領域ではAuが、26s以降の領域ではSiがほぼ100%を示しているが、それぞれAu触媒とウェーハに対応している。Au触媒とウェーハとの間に酸素(O)やフッ素(F)の元素が確認できる。これはモデルAに従い、Au触媒とウェーハとの界面に中間生成物である二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)やH<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>が存在することを示している。また、Au触媒中にSi



原子はほとんど検出されておらず、モデルBのような、Au触媒中へのSi原子の固相拡散は少ないことがわかる。

これらの結果から、MacEtch反応中での物質移動メカニズムは、モデルAによる影響が支配的であると考えられる。

### 4.2 サイドエッチング比率とエッチング液組成の関係

モデルAでのMacEtch反応は、触媒からその近傍のウェーハへホールを導入する式(1)の過程と、ホールにより酸化されたSiがエッチング液に溶解する式(2)の過程から成る。前者はホールを生成する反応、後者はホールを消費する反応と考えることができ、ホールの消費よりも生成が多いと余剰ホールがウェーハ内部に蓄積され、これがウェーハ内部に拡散してウェーハ表面の酸化を促進する。したがって、余剰ホールが多くなると、ケミカルダイシングで加工形成しているトレンチの側壁でもSiの酸化が進み、サイドエッチングが生じる(図5)。このサイドエッチングが進むとトレンチが広がり、ダイシング幅が大きくなる。

サイドエッチングを抑制するには、ホール生成量を小さく、

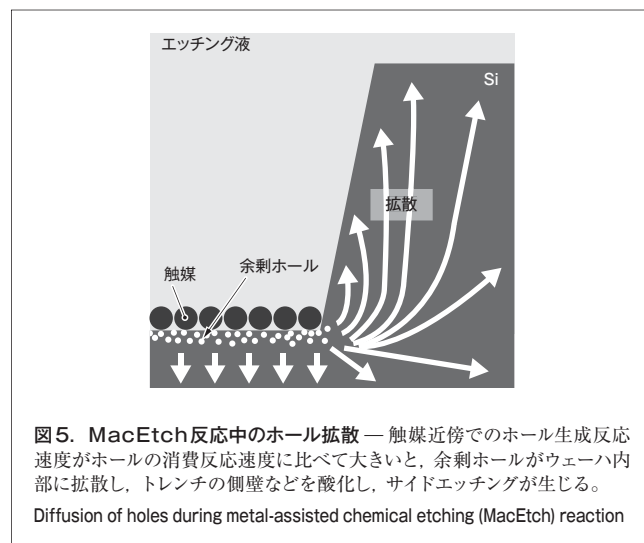
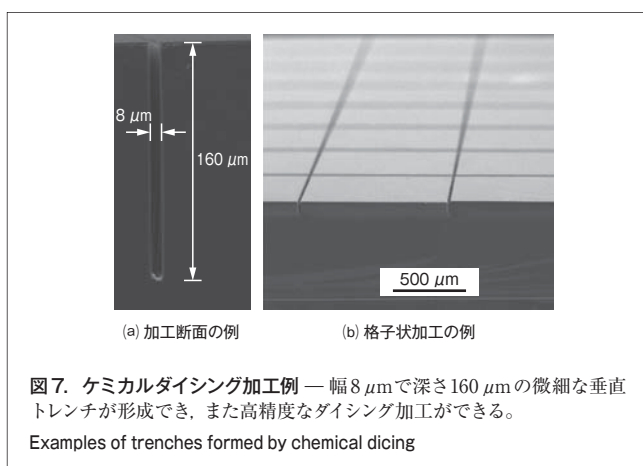
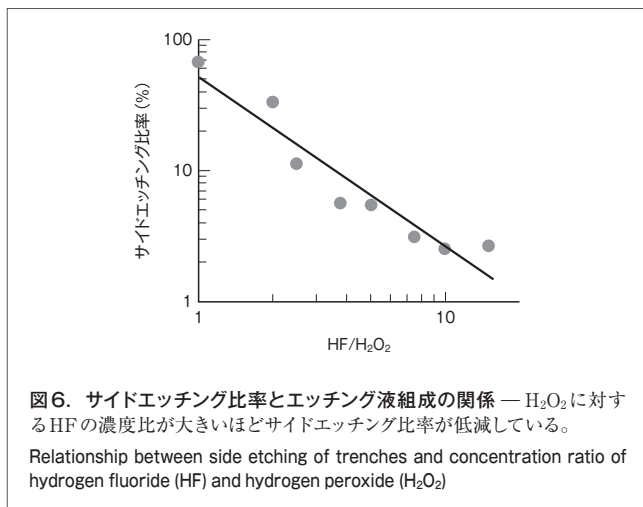


図5. MacEtch反応中のホール拡散 — 触媒近傍でのホール生成反応速度がホールの消費反応速度に比べて大きいと、余剰ホールがウェーハ内部に拡散し、トレンチの側壁などを酸化し、サイドエッチングが生じる。  
Diffusion of holes during metal-assisted chemical etching (MacEtch) reaction

かつ消費量を大きくして余剰ホール量を減らすことが有効と考えられる。ホール生成量は、式(1)よりエッチング液中の酸化剤濃度に依存し、ホール消費量は、式(2)よりHF濃度に依存することが予想される。そこで、エッチング液中の $H_2O_2$ とHFの濃度をパラメータとした種々のエッチング液で、3.3節で述べた被加工サンプルにトレンチを試作した。このときのサイドエッチング比率を、 $H_2O_2$ に対するHFの濃度比を横軸にとりてプロットした結果が図6であり、濃度比が大きいほどサイドエッチング比率が低減していることがわかる。これは余剰ホールが減少した結果、側壁のエッチングが抑えられたことを示す。

このように、エッチング液中の酸化剤に対するHFの濃度比を適正化することで、サイドエッチング比率を制御できることを明らかにできた。

これらの検討により、ケミカルダイシングでサイドエッチング比率の小さい加工が可能な条件を明確化できた。図7(a)に条件を適正化して作製したトレンチの断面SEM像を示す。深さ $160\ \mu\text{m}$ 、かつ幅 $8\ \mu\text{m}$ の垂直なトレンチが形成されていることがわかる。また、ウェーハを格子状にエッチングしてチップを矩形(くけい)に加工した結果を図7(b)に示す。



## 5 あとがき

チップの小型化に伴い、従来のブレードダイシング工程で顕在化しているウェーハ使用効率の低下、加工時間の増加、及び歩留りの低下といった問題を抜本的に解決可能なケミカルダイシング技術を開発した。

ケミカルダイシングの加工原理であるMacEtch反応の物質移動メカニズムとホール拡散メカニズムを調査し、エッチング液組成を適正化することで、サイドエッチング比率の小さい加工を実現した。主な結果を次に示す。

- (1) 置換めつき法とMacEtch法を組み合わせることで、簡易なウェットプロセスで高精度なダイシングを可能とするケミカルダイシングプロセスを考案した。
- (2) MacEtch反応の物質移動メカニズムを調査し、エッチング反応が触媒とSiの界面で起こっていることを特定した。
- (3) Si内部の余剰ホールがサイドエッチングを引き起こすメカニズムを推定し、エッチング液の酸化剤とHFの濃度比でサイドエッチング比率を制御できることを示した。

これらにより、厚さ $100\ \mu\text{m}$ 以上のウェーハを $10\ \mu\text{m}$ 以下のダイシング幅で垂直に加工するケミカルダイシングの基本プロセスが確立できた。今後、更にプロセスの安定化を行い、量産装置など実用化に向けた開発を進めていく。

## 文 献

- (1) Li, X.; Bohn, P. W. Metal-assisted chemical etching in  $HF/H_2O_2$  produces porous silicon. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 16, 2000, p.2572 - 2574.
- (2) Huang, Z. et al. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review. *Adv. Mater.* **23**, 2, 2011, p.285 - 308.
- (3) Li, L. et al. Uniform Vertical Trench Etching on Silicon with High Aspect Ratio by Metal-Assisted Chemical Etching Using Nanoporous Catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6**, 1, 2014, p.575 - 584.



浅野 佑策 ASANO Yusaku

生産技術統括部 生産技術センター 実装技術研究部研究主幹。電子機器及びモジュール実装の研究・開発に従事。応用物理学会会員。

Electronic Packaging & Assembly Technology Research Dept.



松尾 圭一郎 MATSUO Keiichiro

生産技術統括部 生産技術センター 実装技術研究部。電子機器及びモジュール実装の研究・開発に従事。スマートプロセス学会会員。

Electronic Packaging & Assembly Technology Research Dept.



樋口 和人 HIGUCHI Kazuhito

生産技術統括部 生産技術センター 実装技術研究部研究主幹。電子機器及びモジュール実装の研究・開発に従事。エレクトロニクス実装学会、表面技術協会会員。

Electronic Packaging & Assembly Technology Research Dept.