

# MacEtch 反応機構に基づいた 高アスペクト比のSi垂直加工技術

Silicon Etching Technique for Fabricating High-Aspect-Ratio Vertical Structures  
Using Metal-Assisted Chemical Etching (MacEtch)

## MacEtchの反応機構を解明して、 マイクロスケールで高アスペクト比の加工を実現

MacEtch (Metal-assisted Chemical Etching) は、表面に貴金属触媒 (以下、触媒と略記) のパターンを形成したシリコン (Si) をエッチング液に浸漬 (しんせき) することで、触媒直下のSiだけを垂直にエッチングする技術です。東芝は、この技術をMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) やTSV (Through Silicon Via) など、半導体分野を中心としたSiの垂直加工に広く適用していくことを目指しています。

今回、電気化学測定結果に基づいてMacEtchの反応機構を解明するとともに、この反応を制御することで、加工形状における長辺と短辺の比率 (アスペクト比) が100の垂直な溝加工を実現しました。

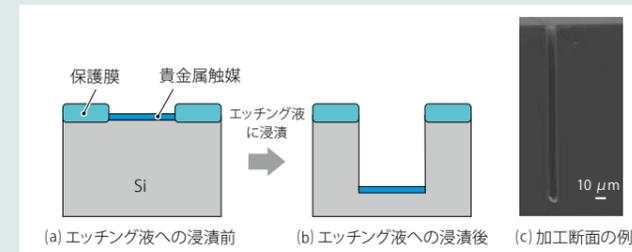


図1. MacEtch法の加工イメージ

触媒のパターンを形成したSiをエッチング液に浸漬することで、触媒直下だけが垂直にエッチングされます。実際の断面加工例から、高アスペクト比の溝が形成されていることが分かります。

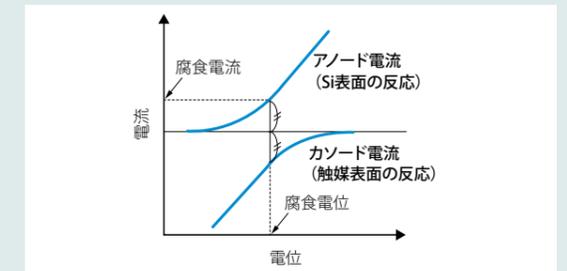


図3. MacEtch法における電位-電流曲線の模式図

アノード電流とカソード電流の挙動から触媒とSi界面の反応状態を推定し、エッチング条件を適正化しました。

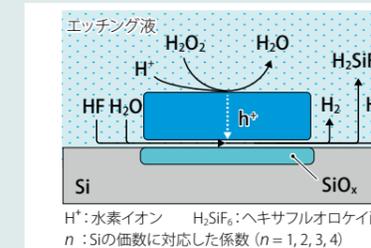
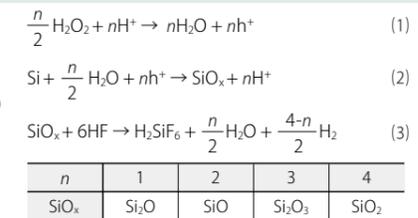


図2. 一般的なMacEtch反応モデル

MacEtch反応モデルは、式(1)の触媒表面でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の還元反応、式(2)のSi表面での酸化反応、及び式(3)のSiO<sub>x</sub>の溶解反応から成ると考えられています。



### MacEtch法の特長

近年、IoT (Internet of Things)の普及により、高機能かつ小型の電子デバイスの需要が急増しています。この電子デバイスを製造する際の重要な要素技術の一つとして、Si垂直加工技術が挙げられます。例えば、様々な情報を取得するためのセンサーデバイスでは、マスキングをしたSiをドライエッチングすることで立体的な構造を形成しています。また、3次元実装技術によって半導体チップを積み重ねることで電気的な導通を確保したメモリーデバイスでは、同じ技術を用いてSiにTSVを加工しています。しかし、現状のSi垂直加工技術は、高コストであり、かつ高アスペクト比の加工が難しいという問題があります。

東芝は、MacEtch法と呼ばれる、触媒を用いたSiの異方性ウェットエッチング技術を更に高度化し、マイクロスケールの高アスペクト比加工を実現して、Si垂直加工に適用する開発を進めています(図1)<sup>(1)</sup>。MacEtchでは、複数枚の半導体ウエハーの同時処理が可能のため、高真空下のチャンパー内でウエハーを1枚ずつ処理するドライエッチングに比べて高い生産性が得られます。また、現行技術では難しいマイクロスケールでの高アスペクト比の加工が、原理的に可能で、デバイスの更なる高機能化が期待できます。

### MacEtchの原理と課題

MacEtchは、これまでに太陽電池の表面処理やSiナノワイヤ形成に向けて、多くの検討が行われてきましたが、その反応機構に関する報告は少なく、明確になっていない点が多く残されています<sup>(2)</sup>。

酸化剤である過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)と腐食剤であるフッ化水素(HF)を混合した、エッチング液中での一般的なMacEtch反応モデルを図2に示します<sup>(3)</sup>。Siの表面に触媒のパターンを形成してエッチング液に浸漬すると、まず、式(1)に従って、触媒の表面でH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が還元され、ホール(h<sup>+</sup>)を生成します。次に、式(2)の反応が起こり、触媒近傍のSiが酸化されます。更に、この酸化シリコン(SiO<sub>x</sub>)は、式(3)に従って価数に対応した水素(H<sub>2</sub>)を生成しながら、HFによってエッチング液中に溶解します。溶解後に、触媒は再度Siに接触します。このように、式(1)、(2)、(3)の反応を触媒近傍だけで繰り返すことで、異方性エッチングが達成されると考えられています。

しかし、実際にエッチングを行うと、エッチング液のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とHFの組成比、触媒の材料や形状によってエッチング速度が変化し、横方向のエッチング(サイドエッチング)が発生して垂直な加工形状が得られないことが分かっています。

ます。このことから、反応を制御して目的の加工形状を実現するには、反応機構の解明と制御パラメーターの明確化が重要になります。

### MacEtch反応モデルの検証

当社は、図3に示すように、貴金属による触媒作用がh<sup>+</sup>の授受を伴う電気化学的な反応で説明できると仮定し、Siと触媒表面で起こる反応を、電気化学測定装置を用いて解析しました。具体的には、Si表面を陽極(アノード)、触媒表面を陰極(カソード)として、エッチング液の組成や触媒の表面積をパラメーターに電位-電流曲線を取得し、腐食電流と腐食電位を算出しました<sup>(4)</sup>。その結果、アノード電流に大きく影響する因子はHF濃度とpH(水素イオン指数)であり、一方、カソード電流に影響する因子はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度と触媒の表面積であることを明確にしました。

また、腐食電流と腐食電位がエッチング速度とサイドエッチングに与える影響も評価し、腐食電流の増加に伴ってエッチング速度が上昇すること、及び腐食電位の低下に伴ってサイドエッチングが低減することを確認しました。これらの現象は、MacEtch反応モデルと一致しており、仮定したとおり電気化学的な説明が可能であることが裏付けられました。

これらの結果に基づいて、エッチング液の組成と触媒の表

面積を適正化し、エッチング速度が約1 μm/minでアスペクト比が100の溝加工を実現しました。

### 今後の展望

今回の電気化学測定の結果は、マクロ領域での定常状態の反応機構を仮定したものです。今後、マイクロ領域で起こる反応機構もモデル化し、加工プロセスの制御性の向上と、より高アスペクト比となる加工技術の確立を目指します。また、MacEtch法を用いたSi垂直加工技術を、半導体デバイス分野だけでなく、ほかの産業分野にも適用できるように、応用展開を図っていきます。

### 文献

- Asano, Y. et al. "A novel wafer dicing method using metal-assisted chemical etching". 2015 IEEE 65th Electronic Components and Technology Conference. San Diego, CA, 2015-05. IEEE, 2015, p.853-858.
- Huang, Z. et al. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review. Adv. Mater. 2011, 23, 2, p.285-308.
- Chartier, C.; Lévy-Clément, C. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Electrochimica Acta. 2008, 53, 17, p.5509-5516.
- 松尾圭一郎, ほか. "ケミカルダイシングの実現に向けたMetal Assisted Chemical Etching反応機構の研究". 第26回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集. 名古屋, 2016-09, エレクトロニクス実装学会. 2016, p.87-90.

### 松尾 圭一郎

研究開発本部 生産技術センター  
実装技術研究部  
スマートプロセス学会会員