

氏名	よしかわ かず ひろ 吉川 和博
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成26年9月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 技術社会システム専攻
学位論文題目	シリコンウェーハウエットエッチング技術の三次元積層半導体プロセスへの適用に関する研究
指導教員	東北大学教授 須川 成利
論文審査委員	主査 東北大学教授 須川 成利 東北大学教授 長平 彰夫 東北大学教授 高橋 信 東北大学准教授 黒田 理人

## 論文内容要旨

半導体集積回路の市場は、今後も着実に成長していくと考えられている。半導体集積回路は主にパソコンや携帯電話の基幹部品であるとともに、スマートフォン、タブレット端末や電子ブックなどの新たに登場してきた携帯端末、モバイル機器の主要部品としてますます用途が広がっていく。そしてこれらの普及に伴い、ますます高性能化（小型化、大容量化、多機能化、高速化、低消費電力化）が要求されていく。この高性能化を達成する手段として、注目されている技術に、三次元積層半導体技術がある。これは、従来の集積回路の構造である平面配置構造に対し、立体（三次元; 3D）配置積層構造にした半導体素子実装技術である。3D 積層実装では、半導体チップと半導体チップを立体に配置することにより半導体チップ間の距離を短くし、配線長を削減することにより、高速化、低消費電力化が達成される。また個々の半導体チップを薄膜化し、立体に配置することにより、単位容積あたりに収容する半導体チップの数や種類を増やし、小型化、大容量化、多機能化が達成される。

本研究は、三次元実装プロセスを、高品質・低コストで実現するために、高スループット・ダメージレスのウェット加工プロセス技術とそのための製造装置技術の基礎を確立することを目的として行った。具体的には、ウェットエッチングによるシリコンウェーハの薄化について、課題であるエッチング速度及びエッチング均一性を向上させるために制御すべきパラメータを明らかにし、これを高精度に制御するための要素技術をスピンの枚葉ウェットエッチング装置に導入し、その効果を大口径のシリコンウェーハを用いて明らかにした。また、加工後のウェーハ評価を行い、加工後のウェーハに、ダメージ層（破砕層・マイクロクラック・結晶欠陥など）が存在しないこと、強度の低下がないこと、および、デバイスの電気的特性に変動がないことを確認し、三次元積層半導体プロセスに適用できるウェットエッチングによるシリコンウェーハの薄化技術の基礎を確立した。また、ウェットエッチングによるシリコン貫通電極の形成について、高速化のために、新規の薬液を導入し、スピン方式の枚葉ウェットエッチング装置に導入し、その効果を大口径のシリコンウェーハを用いて明らかにした。また、加工後のウェーハ評価を行い、加工後のウェーハに、ダメージ層が存在しないこと、Cu の汚染を防止するため

のライナー酸化膜を維持できること、および、デバイスの電気的特性に変動がないことを確認し、三次元積層半導体プロセスに適用できるウェットエッチングによるシリコン貫通電極形成技術の基礎を確立した。

また、本目的を達成することにより、ウェーハ薄化とプラグ出しが同一の装置で実施可能となり、大幅な工程削減が可能となった。具体的には、従来、ウェーハ薄化とシリコン貫通電極形成の間にダメージ層除去工程、洗浄が必要であり、シリコン貫通電極形成後の洗浄も必要であり、5つのステップであったが、2つのステップで実施可能となった。さらに、本研究の成果は、三次元積層半導体に限らず、パワーデバイス用基板 (80  $\mu\text{m}$  厚以下)、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)、CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor)イメージセンサ、および、LED (Light Emitting Diode) 等、広範囲なアプリケーションに適用可能である。

本研究の成果は、三次元実装プロセスを、高品質・低コストで実現し、三次元積層実装技術の実用化を加速する。また、大口径のシリコンウェーハに適用するスピン方式のウェットエッチング技術により、半導体産業の様々な分野に貢献し、電子機器の高性能化 (小型化, 大容量化, 多機能化, 高速化, 低消費電力化) を促進し、半導体技術・産業の発展に資するものとする。

なお、各章の要約は以下の通りである。

第1章の序論では、本研究の背景として、半導体技術と半導体産業の現状を概観し、三次元半導体積層実装とシリコン貫通電極技術に着目し、その実用化の課題として、新たなシリコンウェーハの薄化およびシリコン貫通電極形成技術の必要性を提案した。具体的には、従来技術であるバックグラインドによるシリコンウェーハの薄化は、ダメージが生じるため、ダメージ除去を行っているものの、除去できない深さのダメージが存在することから、薄化加工ダメージを生じないダメージレスの薄化プロセスの確立の必要性を見出し、ウェットエッチングによるシリコンウェーハの薄化を提案した。また、ドライエッチングを使用しないシリコン貫通電極形成プロセスとして、ウェットエッチングによるシリコン貫通電極形成を提案した。

第2章では、シリコンウェーハの薄化について、三次元積層半導体プロセスに適用できるウェットエッチングによるシリコンウェーハの薄化技術の基礎を確立したことを述べた。具体的には、求められる条件を整理し、その結果、求められるエッチング速度等から、混酸溶液( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ )を使ったプロセスを選択した。混酸薬液によるウェットエッチングは、強い発熱反応であることから、高温状態での反応を利用し、制御し、スピン方式のウェットエッチング装置を適用することにより、三次元積層半導体プロセスに適用できるウェットエッチングによるシリコンウェーハの薄化技術の基礎を確立した。

・エッチング速度の向上について、薬液濃度 (組成) に対する、エッチングレートの確認により、市販の薬液で十分なエッチング速度が得られること。薬液温度に対するエッチングレートの確認を行い、温度を上昇させることでエッチング速度を高速化できること。スピンエッチングプロセスを適用することによる、液の切替わりの効果と反応生成物の排除の効果により、エッチング速度を高速化できること。を見出し、エッチング速度の目標値  $350\mu\text{m}/\text{min}$  以上に対し、 $1920\mu\text{m}/\text{min}$  を達成した。また、混酸による高速エッチング反応を考察し、新たな反

応機構を提案した。

・エッチング均一性の向上について、混酸溶液の反応は強い発熱反応であり、薬液がウェーハと接している間に発熱反応が起こったとしても温度変化が小さくなるよう制御する必要性を見出し、予め所定の温度以上に設定するためのウェーハ温度、薬液温度の制御とその具体的な方法の提案と、薬液の量の均一性が必要であることから、新たな薬液供給方法として、薬液をウェーハ全面に均一に供給できるノズルを提案し、エッチング均一性の目標値 $\pm 2\%$ 以下に対し、 $\pm 1.9\%$ を達成した。

・枚葉スピンのウェット装置の改良のため、要素技術の改良を行った。

・加工後のシリコンウェーハの評価を行い、断面観察により、ウェットエッチングによる薄化加工後には欠陥が少ないこと。抗折強度測定により、ウェットエッチングによる薄化が最も強度が高く、強度の低いものが少ないこと。6インチ CMOS ウェーハを作成し、薄化前後のデバイス特性の評価により、問題となる電気的な特性の変動がないことを実証した。

第3章では、シリコン貫通電極形成について、三次元積層半導体プロセスに適用できるウェットエッチングによるシリコン貫通電極形成技術の基礎を確立することを述べた。具体的には、シリコンとシリコン貫通電極の保護膜であるライナー酸化膜 ( $\text{TEOS-SiO}_2$ ) とのエッチング選択比を高くすることに適しているアルカリ溶液を使ったプロセスを選択した。アルカリ溶液を用いたウェットエッチングの場合、ライナー酸化膜との選択比を高くすることができるが、エッチング速度が低いことが課題であった。アルカリ溶液による、高速エッチングを実現するため、MEMS 加工用途で適用された例があるものの、実用化されておらず、また TSV プラグ出しプロセスおよびスピン方式のウェットエッチングでは適用事例のなかった、ヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) をエッチングの加速剤として添加したアルカリ溶液を用い、三次元積層半導体プロセスに適用できるウェットエッチングによるシリコン貫通電極形成技術の基礎を確立した。

・エッチング速度の向上について、TSV プラグ出しプロセスでは適用事例のない、ヒドロキシルアミン溶液を加速剤として用いることを提案し、TMAH 溶液および KOH 溶液に添加し、その効果としてのエッチング速度増大を確認し、 $\text{NH}_2\text{OH}$  を添加した KOH 溶液により、エッチング速度の目標値である  $3\mu\text{m}/\text{min}$  以上のエッチング速度を達成した。また、 $\text{NH}_2\text{OH}$  溶液の添加による、エッチングレート増大要因を考察し、 $\text{NH}_2\text{OH}$  溶液を添加した場合と添加していない場合について、反応機構が異なることを見出し、 $\text{NH}_2\text{OH}$  溶液を添加した場合の KOH 溶液によるエッチングの反応機構を提案した。

・エッチングの均一性向上について、アルカリ溶液によるエッチングは、強い発熱反応ではないものの、ウェーハ温度の均一性と薬液の量の均一性が必要であることから、薬液の温度制御に加え、シリコンウェーハをエッチング前に加温することを提案し、エッチング均一性の目標値 $\pm 8\%$ 以下に対し、 $\pm 1\%$ を達成した。

・加工後のシリコンウェーハを評価し、表面粗さを観察し、問題となる荒れは生じないこと。断面観察により、ウェットエッチングによる貫通電極形成後には、欠陥が少ないこと。ライナー酸化膜である  $\text{TEOS-SiO}_2$  への影

響として、Si とライナー酸化膜との選択比を確認し、50 : 1 以上の選択比があること。ウェットエッチングにより形成された TSV の断面観察により、ライナー酸化膜を消失させていないこと。デバイス特性を評価し、ウェットエッチングにより形成した TSV について、電気的な特性に問題がないことを実証した。

# 論文審査結果の要旨

半導体集積回路のさらなる性能・機能の向上を達成するために、複数の集積回路チップを三次元積層する半導体プロセス技術が用いられるようになってきた。異種または同種の集積回路チップを薄化し、三次元的に実装する積層技術により、チップ間距離を短くし信号伝搬に必要な配線長を低減することで、高速化、低消費電力化が達成される。また、単位容積あたりに収容するチップ数や種類を増やすことで、小型化、大容量化、多機能化が達成される。中でもシリコン貫通電極を用いた三次元積層半導体プロセス技術の開発が盛んに進められているが、従来の技術ではシリコンウェーハの薄化プロセスとして機械的裏面研削が用いられており、そこではシリコンウェーハ加工面から深さ  $10\mu\text{m}$  以上の領域に渡って機械的な欠陥を生成していた。また、シリコン貫通電極のシリコンウェーハ裏面からの露出工程を短時間に精度よく行うことが出来ていなかった。本論文は、こうした背景に鑑み、短時間の工程で機械的な欠陥を生成しない新たなウェット加工プロセス技術とそれを実現するためのスピ方式の枚葉ウェット加工装置技術を開発し、三次元積層半導体プロセスに適用した成果をまとめたものであり、全文4章からなる。

第1章は、序論である。

第2章では、硝酸、佛酸の混酸薬液を用いたウェットエッチングによるシリコンウェーハの薄化技術について、高エッチング速度と高均一性を両立するために制御すべきプロセス条件と要素技術を明らかにし、これを適用したスピ方式の枚葉ウェットエッチング装置を開発して、その効果を示している。薬液濃度の変動に対してエッチング速度の変化が小さくなる濃度範囲の混酸薬液を用いるとともに、ラインシャワーノズルから供給される薬液の温度を  $80^{\circ}\text{C}$  に保ち、かつウェーハ裏面側から  $90^{\circ}\text{C}$  の純水を供給することで、 $200\text{mm}$  径シリコンウェーハにおいて、エッチング速度  $1920\mu\text{m}/\text{min}$  とエッチング均一性 $\pm 1.9\%$ を両立している。また、ウェットエッチング後のウェーハに破碎層・マイクロクラック・結晶欠陥等の機械的な欠陥の生成が無いこと、抗折強度の低下が無いこと、さらに、ウェットエッチング前後で、作り込まれた集積回路素子の電気的特性に変化が無いことを明らかにしている。これは極めて重要な成果である。

第3章では、シリコン貫通電極のシリコンウェーハ裏面露出技術について、高エッチング速度と、シリコン対シリコン貫通電極の保護膜である被覆酸化膜との高エッチング選択性を両立するために、アルカリ薬液にエッチング加速剤として効果を発現したヒドロキシルアミン溶液を導入することを提案し、スピ方式の枚葉ウェットエッチング装置に適用してその効果を大口径のシリコンウェーハを用いて明らかにしている。第2章で述べた薬液反応温度の均一制御技術を併せて適用し、エッチング速度  $3\mu\text{m}/\text{min}$  以上、エッチング均一性 $\pm 1\%$ を達成している。また、加工後のウェーハに機械的な欠陥生成が無いこと、被覆酸化膜をシリコンウェーハ全面で残膜できること、および、シリコン貫通電極のリーク電流の変動が無いことを明らかにしている。これは極めて重要かつ有用な成果である。

第4章は、結論である。

以上要するに本論文は、三次元積層半導体プロセスのための高スループットで機械的な欠陥を生成しないウェット加工プロセス技術とそのための製造装置技術を開発し、三次元積層半導体プロセスに適用した成果をまとめたものであり、半導体工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。