



Title	Micromachining of Si by Wet Processes Using Metal Catalysts : Boring, Cu Electrodeposition, Grooving, and Slicing
Author(s)	Lee, Chia-Lung
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/23481">https://hdl.handle.net/11094/23481</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	李 佳 龍
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 23874 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Micromachining of Si by Wet Processes Using Metal Catalysts : Boring, Cu Electrodeposition, Grooving, and Slicing (金属触媒を用いたウェットプロセスによるシリコンの微細加工—孔形成、銅電析、溝形成、スライシング—)
論文審査委員	(主査) 教授 松村 道雄 (副査) 教授 福井 賢一 教授 平井 隆之 准教授 池田 茂

#### 論文内容の要旨

By using metal catalysts, Si is oxidatively etched at the Si/metal interface in HF solution. As a result, nanometer-sized pores can be formed in Si using nanometer-sized metal particles (Pt, Au, Ag, etc.). This phenomenon was studied in detail with the aim of developing new methods for machining Si devices and slicing Si ingots. The study consists of two parts. One is the formation of micrometer-sized pores in Si wafers using Au particles as catalysts and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a chemical oxidant and filling the pores with Cu to make vertical interconnects through the Si wafer. The other is an electrochemical grooving of Si using catalyst wire electrodes, to which anodic potential is applied.

##### (1) Formation of vertical pores in silicon by wet etching and Cu electrodeposition (Chapters 2 and 3)

To make pores in Si for interconnects, formation of pores with diameters of 5 - 20 μm in Si was studied by wet etching using Au particles as catalysts. Although it was difficult to make these pores using single Au particles with such large sizes, they were successfully formed using aggregates of 1-μm-sized Au particles. The aggregate structure was useful to enhance the diffusion of etching solution to the Au/Si interface and to control the direction of the pores. The concentrations of HF and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the etching solution were also important to control the morphology of the pores. To make interconnects through a Si wafer, metal wires have to be inserted through the pores, which is a laborious process. Because the pores formed by the wet process have Au particles at the ends, the Au particles can be used as seeds for electrochemical deposition of Cu. By electroplating Cu from an aqueous solution of CuSO<sub>4</sub> on the Si wafer, in which pores had been made using Au aggregates, Cu was selectively deposited on the surface of the Au particles and Cu wires grew up toward the Si surface. The selective Cu deposition in the pores was achieved because the exchange current density for Cu electrodeposition is much higher on Au/Cu than on Si.

## (2) Electrochemical grooving and slicing of Si wafers and blocks using catalytic wire electrodes in HF solution (Chapters 4-6)

An entirely new method for slicing Si was studied by using the mechanism of pore formation by metal catalysts. For this purpose, catalytic wire electrodes, to which anodic potentials were applied, were used. In the experiments, two catalytic wires ( $\phi=50\ \mu\text{m}$ ) were set on a Teflon holder and brought into contact with the Si sample. By applying 2 V vs Ag/AgCl to the catalytic wires in a HF solution, grooves with about  $53\ \mu\text{m}$  in width were formed in silicon. The width of the grooves was nearly the same as the diameter of the Pt wires. Such a small kerf loss is advantageous to the process. Another advantage is that the process does not cause mechanical damage to Si wafers. By this electrochemical method, a  $700\text{-}\mu\text{m}$ -thick sliced wafer was fabricated from a Si block. The pressure at the Si/Pt interface was critical to enhance the slicing speed.

## 論文審査の結果の要旨

白金、金、銀などの金属触媒を用いると、フッ酸中でシリコン/金属界面においてシリコンの選択的な酸化溶解が進行する。本論文は、この現象を利用して、シリコンの新たな微細加工技術およびシリコンのスライシング技術を開発することを目的に行った研究成果をまとめたものである。内容は、以下の七章より構成されている。

第一章では、研究の背景および目的について詳述している。

第二章および第三章では、シリコン内部への数ミクロン～数十ミクロン程度の径の直線孔の形成法、および、形成された孔内に銅を充填する方法に関する研究成果をまとめている。

従来、 $50\ \text{nm}$ 程度の大きさの銀粒子を用いることにより、シリコン内部に同程度のサイズの径を有する直線孔が形成できることが知られていた。シリコンへの貫通電極等の形成のためには、数ミクロン～数十ミクロン程度の径の直線孔を形成させる必要があるが、数ミクロン程度の銀粒子を触媒として用いて処理を行うと、銀粒子の溶解が起こり、シリコンへのミクロン孔を形成ができなかった。そこで、触媒およびエッチング条件の検討を行い、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の金粒子を触媒として、溶液のフッ酸および過酸化水素濃度を調整することにより、ミクロンサイズの直線孔を形成することに成功した。また、数十ミクロンの大きさの径の直線孔は、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の金粒子の凝集体を触媒として用いることにより形成できることを明らかにした。このことは、大きな金粒子を用いると、金粒子とシリコンの界面にエッチング液が侵入しにくくなり、シリコンの溶解反応がほとんど進行しないのに対して、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の金粒子の凝集体を用いた場合、粒子間の隙間を通してエッチング液の補給が行われるために反応が進行することによると説明された。このように形成された数ミクロン～数十ミクロン程度の径の直線孔に、電気めっきにより銅を充填することにも成功した。これらの結果は、貫通電極の新たな作製法を提案したものである。

第四章から第六章では、電気化学的な方法で、シリコンに溝を形成する方法に関する研究成果を記すとともに、シリコンの新たなスライシング技術を提案している。この方法では、フッ酸中に触媒電極と対極(白金板)を浸し、触媒電極としての白金細線に正の電位を印加する。同じくフッ酸に浸したシリコンにこの白金細線に接触させると、接触部分でシリコンの溶解が起こり、シリコンに溝が形成されることを明らかにした。フッ酸溶液の条件、印加電圧等を調整することにより、 $50\ \mu\text{m}$ 程度の幅の細溝形成も可能であることを明らかにした。さらにこの方法により、シリコン薄板のスライシングを実現するために、複数の可動式白金細線ワイヤを有する装置を作製し、シリコンのブロックからシリコン薄板の切り出しに成功した。

第七章では、論文全体の結果を総括し、今後の展望や新たに開発したシリコンの加工技術の応用性について記している。

以上の成果は、シリコンの新たな加工技術を研究したものであり、学術的な意義とともに、応用的な意義も大きく、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。