

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760100

研究課題名(和文) Si・サファイア・SiCのレーザー切断と同時に加工変質層を腐食除去する方法の開発

研究課題名(英文) Developing of laser cutting and simultaneous removing of heat affected layer method of silicon, sapphile and SiC

研究代表者

細野 高史 (HOSONO, Takashi)

信州大学・工学部・助教

研究者番号：70432169

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：半導体デバイスをウェーハから切り出す「ダイシング」に応用することを目標に、レーザー溝加工を検討した。シリコンに形成した溝を評価したところ、腐食液中で加工した場合、空気中や水中での場合より熱により変質した層が少なかった。また低繰り返し・高ピークパワーのレーザーと高繰り返し・低ピークパワーのレーザーを比較した結果、後者の方が溝幅を小さくできたものの、繰り返し数が大きすぎると溝周囲が過剰にエッチングされた。このような過剰エッチングは、腐食液の循環により抑制できた。さらに、シリコンばかりでなく4H-SiCについて、強酸化剤を含む溶液中で加工することで効率的に溝加工できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Laser grooving was performed in this study, aiming for its application to semiconductor-die cutting. Analysis of grooves formed on silicon revealed that processing in liquid etchants is more effective for reducing the heat affected layer on the grooves than processing in air or pure water. Besides, using a high-repetition-rate and low-peak-power laser, lower groove width was achieved than a low-repetition-rate and high-peak-power laser; however, excess repetition-rate caused unintended etching around the grooves. Though, such unintended etching could be suppressed by circulating the liquid etchant. In addition to above facts about silicon, it is found that 4H-SiC can be removed effectively by processing in liquid containing strong oxidant.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 生産工学・加工学

キーワード：特殊加工 加工変質層 レーザ加工 複合加工 シリコン 炭化ケイ素

### 1. 研究開始当初の背景

結晶シリコンのスライシング・ダイシングにおけるカーフロス(切り代)の低減の要求は近年ますます高まっており、従来のマルチワイヤソーやブレードダイシングに代わる低カーフロス切断技術が求められている(文献1)。これら砥粒加工による切断でカーフロスの低減が困難である理由の一つは工具を細く薄くすれば工具が破損あるいは損耗しやすくなることであるから、その代替として原理上工具の破損が生じないレーザー加工を適用することは自然な発想であり、実際にレーザーダイシングの市場が広がりつつある。レーザーダイシングの問題点は加工部周辺にドロスの付着や加工変質層が見られることで、これらは製品の抗折強度を低下させたりチップ上に作り込めるデバイスの面積を制限したりする。ウェーハ内部にレーザー光により誘起した変質層を導入した上で割断するステルスダイシングを用いればこれらの問題を回避できるものの、高度な光学調整を要することなどから装置が高額である。

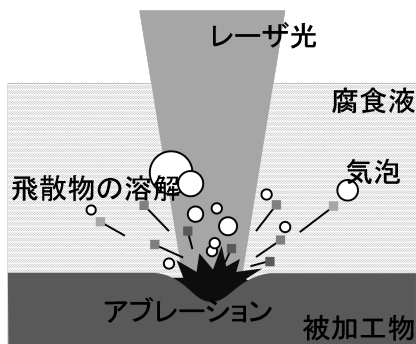


図1 加工法のイメージ

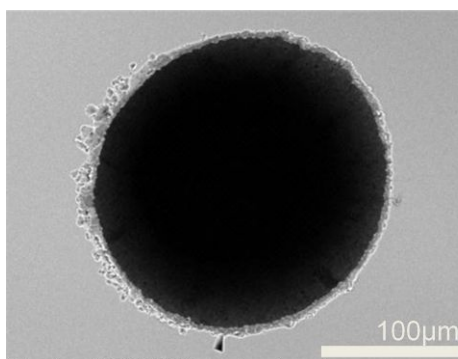


図2 得られるデブリレス穴の一例

これに対し申請者らは図1のようにエッチング液中でレーザー加工することにより溶融・飛散物を加工と同時に除去して図2に示すようなデブリレス穴を加工する技術を有しており、これを応用して加工と同時に加工変質層をも除去できれば安価な装置で高品質の加工ができること期待された。また近年はサファイアやSiCなど高硬度な電子デバイス

材料の利用が広がっておりその切断加工の速度が遅いことが問題となっていたが、申請者らの技術はエッチングを援用することでレーザー加工の高速化が図れるためこれらのスライシング・ダイシングにおける有力なツールとなることが期待された。

[文献1]経済産業省 中小企業庁 経営支援部 創業・技術課：戦略的基盤技術高度化支援事業 研究開発成果事例集 平成19年度～21年度 研究開発プロジェクト、132-133 (2011)

### 2. 研究の目的

(1)エッチング液中での単結晶シリコンのレーザー加工について、発生する溶融・飛散物を溶解除去できる加工条件は申請者らにより既に明らかになっていた。本計画では本加工法による加工変質層の除去にフォーカスし、加工速度が高く変質層を効果的に除去できる溝・切断加工の条件を試料送り速度やレーザー出力など主に入熱に注目しつつ明らかにすることを目的とした。

(2)腐食液中でのレーザー加工では発生したレーザー誘起プラズマや気泡は被加工物と腐食液とを遮断することでエッチング、ひいては変質層の除去を阻害すると考えられる。そこでレーザーの繰り返し周波数と加工速度・加工変質層の残留程度の関係性を調査し、レーザーアブレーションで排除された腐食液が加工部に再流入するのに必要な時間を明らかにすることで繰り返し周波数を可能な限り大きくして加工速度の向上を図ることを目的とした。

(3)プラズマや気泡による排除の影響を避けるために腐食液をノズルで供給することを試み繰り返し周波数のさらなる増大を図ることを目的とした。

(4)既にある程度の加工実績がある単結晶シリコンに加え、サファイアやSiCの加工も試みることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1)実験装置

加工には既存設備のナノ秒パルスNd:YAGレーザーにより加工する場合には図3に示す系を用い、購入備品であるナノ秒パルスNd:YVO<sub>4</sub>レーザーにより加工する場合には図3より光ファイバを除いた系を用いる。前者において光ファイバを用いるのは、腐食液の表面がアブレーションにより誘起されたプラズマが高速で膨張することで激しく動揺するため、その影響を除く目的でレーザー光を液中に差し込んだ光ファイバにより加工部に直接送り込むためである。

シリコンはKOHとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>からなる腐食液中に設置し、その容器を自動XYステージに搭載して光線に対し相対的に走査することで溝・切断加工を実現する。

また、腐食液の温度をコントロールする実験においては、シリコンの近傍に熱電対を差し入れて温度を測定する。また、腐食液をコ

イル状に巻いたステンレスチューブを通過させながら循環させ、ステンレスチューブを一定温度に保った水中に浸漬することで腐食液の温度を調節する。

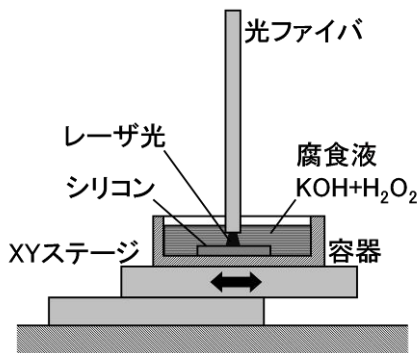


図 3 Nd:YAG レーザを用いる場合の加工系

(2)加工変質層の評価

単結晶シリコンのレーザダイシングにおける加工変質層は、ドロス状に付着し後のハンドリング時に脱落して製品を汚損するものと、切断面に存在し残留ひずみのためにチップの抗折強度を低下させるものの2種類が問題となる。そこで第一に溝・切断加工後の表面形状をレーザ顕微鏡により測定してドロス状付着物の量を評価する。第二に加工後のシリコンを加工方向に対し垂直に切断・研磨し、エッチングにより変質層を顕在化させてその量を評価すると同時にラマン分光分析により残留ひずみの強さを見積もる。

(3)繰り返し周波数の影響評価

既存設備は繰り返し周波数が固定されているため、購入備品を導入して繰り返し周波数を変化させて加工し、周波数が加工に及ぼす影響を評価する。これにより、レーザアブレーションにより誘起されたプラズマが加工部より腐食液を排除して暫時エッチングを停止させる作用が変質層の除去をどの程度妨げるのかを明らかにする。また繰り返し周波数を高めることにより加工の高速化を図る。

(4)腐食液温度の影響評価

高い繰り返し周波数ではレーザ誘起プラズマや沸騰・エッチングに伴う気泡で腐食液が排除されエッチングが停止した後に、腐食液が再流入して十分エッチングされる前に次のレーザパルスが照射されて、加工変質層が残留したり加工速度が低くなったりすることが予想された。そこで加工部に腐食液を高速で流入させることで高い繰り返し周波数でも効果的に加工変質層を溶解除去することを試みる。加工液の交換を良くすることは被加工部を冷却することにつながりかえってエッチングを阻害する可能性もあるため、加工液を加温して供給することも検討される。

(5)サファイア・SiCの加工への展開

サファイアは透明体ではあるがナノ秒パルスNd:YAG レーザで十分加工できることが分かっているため加工を試みる。SiCには強酸化剤で

ある  $K_2Cr_2O_7$  を用いる。

4. 研究成果

(1)加工変質層の評価

Nd:YAG レーザを用いた結果について報告する。加工毎に  $15\mu m$  ずつファイバを鉛直下方に送り込みながらエッチング液中で 14 回加工を繰り返して形成した深溝の SEM 像を図 4 に示す。本加工法は光ファイバをエンドミルのように利用して溝加工できることが特徴であるが、溝の断面形状は矩形というより台形状であった。これは光ファイバの剛性が低いことによるブレや加工部より激しく噴出する気泡がファイバと壁面の間隙を通過することに起因する可能性がある。また溝周囲にドロス状の堆積物は全く認められないことから、問題となる加工変質層は溝表面にのみ存在することが推定された。その溝表面は、図 4(b)に示す溝底面の拡大図から分かるよう不定形かつ多孔質である。KOH によるシリコンのエッチングが結晶異方性エッチングであることを考慮するとこのような表面はエッチングではなく溶解・沸騰により形成された可能性が高く、腐食液中で加工したとしても表面には溶解・再凝固した層が存在すると考えられる。

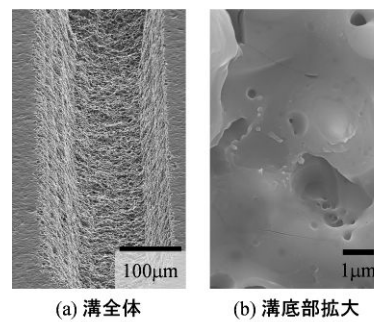


図 4 繰り返し加工により得られた溝

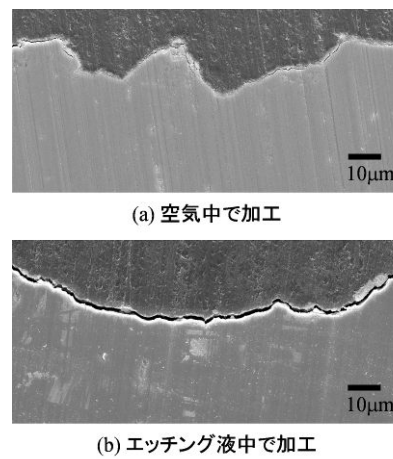


図 5 溝断面の SEM 像

空気中および腐食液中で 1 回走査して加工した溝の断面 SEM 像を図 5 に示す。空気中で加工した溝は中央が埋め戻されて盛り上

がった形状となった。また溝の縁部も盛り上がっていた。盛り上がった部分には顕著なボイドなどは認められず元のシリコンと一体になっていたことから、溝底および溝縁部は加工中完全に熔融状態であったことが伺える。

これらの断面を 15s 常温で Secco エッチングした結果の SEM 像を図 6 に示す。いずれの場合も研磨痕に由来するピットが多いため分かり難いが、空气中で加工したものは溝中央および縁の盛り上がり部分にピットが集中しており、またピットに混ざってクラックも認められた。このことは盛り上がった部分は熔融・再凝固しているために欠陥を多く含んでいることを示している。エッチング液中で加工したものは溝の表面付近でピットが多くなっており、溝表面を拡大観察した際に認められた多孔質部分が原因と考えられる。とはいえ空气中で加工した場合に比べればピットの集中している領域は表面近傍のみに限定しており、熔融・再凝固層は液中で加工することにより大幅に少なくすることができることは明らかである。さらにこれら溝の表面をラマン分光分析した結果、空气中、水中で加工した場合には加工変質層に急冷固化に由来する引張残留応力が認められるのに対し、腐食液中で加工することで引張残留応力が抑制されることが明らかになった。

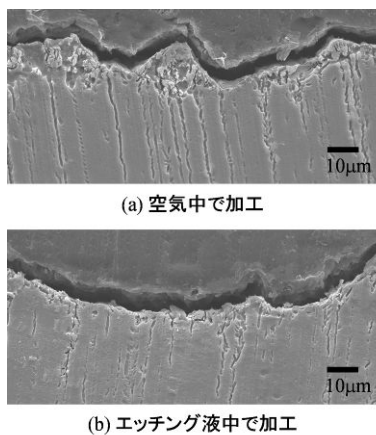
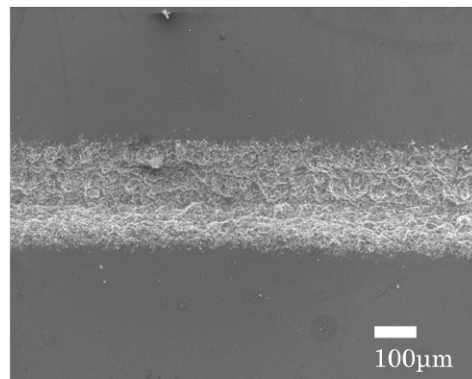


図 6 図 5 を Secco エッチングしたもの

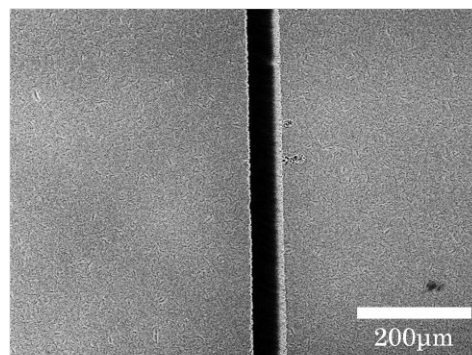
### (2) 繰り返し周波数の影響評価

Nd:YAG レーザで得られた溝(パルスエネルギー 5mJ, 繰り返し数 10Hz, 送り速度 10µm/s)および Nd:YVO<sub>4</sub> レーザで得られた溝(パルスエネルギー 30µJ, 繰り返し数 5kHz および 50kHz, 送り速度 5µm/s)の比較を図 7 に示す。低繰り返し・高ピークパワーである Nd:YAG レーザにおいては、レーザアブレーションに伴う衝撃が極めて大きいために激しい気泡の発生、腐食液の液面の同様が起り、光ファイバを用いて加工点に直接レーザ光を送り込むことが必要となる。その結果、溝の幅がファイバの径に拘束され、また小径のファイバは取り扱いが難しいことから、溝

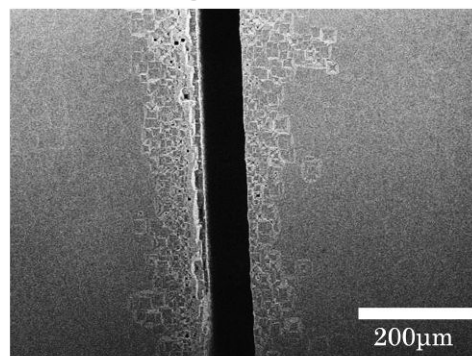
幅は 100µm 以上に大きくなる。それに対し高繰り返し・低ピークパワーである Nd:YVO<sub>4</sub> レーザを用いると、アブレーションの回数が多くなる一方でピークパワーが小さくなることから、光ファイバを用いずに溝加工することができる。そのため、溝幅を小さくすることが可能である。しかし、繰り返し数 5kHz の場合には良好に加工できるものの、繰り返し数 50kHz の場合には加工部周囲が加熱されることで過剰なエッチングが起き、溝の縁に多数のエッチピットが生じる問題が起きた。



(a) Nd:YAGレーザによる溝



(b) Nd:YVO<sub>4</sub>レーザによる溝(5kHz)



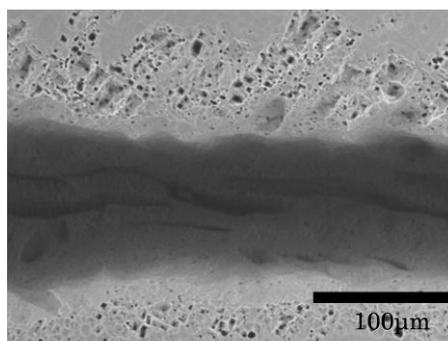
(b) Nd:YVO<sub>4</sub>レーザによる溝(50kHz)

図 7 各種レーザにより得られた溝の比較

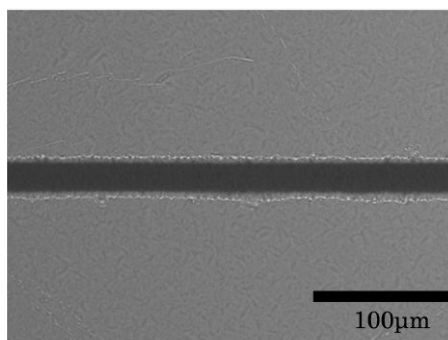
### (3) 腐食液温度の影響評価

上記(2)における、高繰り返しの条件において溝縁部が過剰にエッチングされる問題は、単純に短い間隔でレーザ照射されるために加工部周囲が冷却される前に次々とレーザ照射されるために起きると考えられる。そこで加工部近傍に

熱電対を差し入れて腐食液の温度を測定したところ、加工時間とともに温度が上昇し、60 程度に達することが明らかになった。腐食液を構成する KOH によるシリコンのエッチレートは温度に強く依存し、高温では極めて高速にシリコンを除去することが知られている。そこで、加工容器にチューブを接続し、チューブポンプで循環させることで腐食液の温度を 14 程度まで低くすることを試みた。循環をした場合としていない場合に得られた溝の SEM 像を図 8 に示す。循環をさせた場合、高繰り返し条件でも溝周囲にエッチピットは認められなかった。正常に溝が形成されることから、繰り返し数が大きくても加工点に十分な腐食液が供給され、低繰り返しの場合と同様に加工できることが確認された。一方、溝の幅や深さは著しく小さくなることから、液温がやや低すぎるものが懸念され、温度コントローラによる液温の調整を試みたものの、研究期間中には最適な温度の条件を明らかにするには至らなかった。



(a) 腐食液の循環なし



(b) 腐食液の循環あり

図 8 腐食液を循環させた場合、させない場合に得られた溝の SEM 像

#### (4) サファイア・SiC の加工への展開

サファイアへの展開については、透明度が高くレーザを吸収しにくい問題を克服できず、研究期間内には十分に実施することができなかった。

一方 SiC については、パワー半導体材料として応用が進みつつある 4H-SiC を対象に溝加工を試みた。SiC の場合、腐食液ではない純水中でも加工部周囲にデブリが付着する問題を回避することができる一方、腐食液として強酸化剤である  $K_2Cr_2O_7$  が有効であり、水中で加工するより深溝が得られることが

明らかになった。Nd:YVO<sub>4</sub> レーザを用いて加工し、得られた溝の一例を図 9 に、平均出力を 0.2W に固定し、繰り返し数を変化させて加工した際の溝深さの変化を図 10 に示す。溝深さのみならず溝幅についても、繰り返し周波数を大きくすると減少することが確認された。この実験では平均出力を固定しているため、繰り返し周波数が大きくなるとパルスエネルギーとピークパワーが小さくなる。ゆえにこの結果は、4H-SiC のレーザ加工においてはパルスエネルギーまたはピークパワーはなるべく大きくして加工した方が効率良く加工できることを示唆している。SiC は高融点かつ高熱伝導率であるため、高繰り返し・低パルスエネルギーの条件では熱が拡散し、加工の効率が下がった可能性がある。

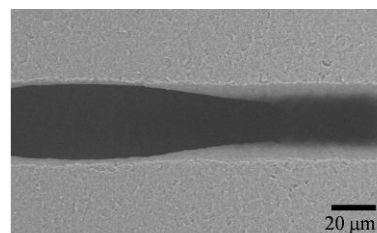


図 9 4H-SiC に形成した溝の SEM 像

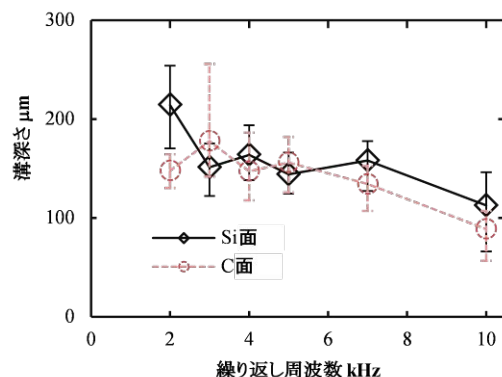


図 10 平均出力を固定し、繰り返し周波数を変化させた際の SiC の溝深さの変化

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 5 件)

Takashi HOSONO, Kazuhiko SAKAKI, Debris-free laser drilling and grooving of single-crystalline silicon using liquid etchant and optical fibers, 15<sup>th</sup> International Conference on Precision Engineering, 2014 年 7 月 24 日、ホテル日航金沢

細野高史、梅田雪磨、榊和彦、液中における SiC のレーザ加工、2014 年度精密工学会春季大会学術講演会、2014 年 3 月 18 日、東京大学本郷キャンパス

坂本卓哉、細野高史、高繰り返しレーザを用いた一定温度環境下におけるエッチング

液中でのシリコンの加工、2014 年度砥粒加工学会卒業研究発表会、2014 年 3 月 7 日、大田区産業プラザ Pi0

梅田雪麿、細野高史、液中における 4H-SiC のレーザ加工、2014 年度砥粒加工学会卒業研究発表会、2014 年 3 月 7 日、大田区産業プラザ Pi0

細野高史、榊和彦、エッチング液中でレーザ加工された単結晶シリコンの評価、2013 年度砥粒加工学会学術講演会、2013 年 8 月 27 日、日本大学理工学部駿河台キャンパス

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

細野 高史 (HOSONO, Takashi )

信州大学工学部 助教

研究者番号 : 70432169