

# Zero Defects

## Entegris Newsletter

2018年3月

### 目次

インテグリス ニュース ..... 1

- [Particle Sizing Systems, LLC \(PSS\) 社を買収し、先端ノードのお客様向けに製品ポートフォリオを強化](#)
- [2018年5月1日、ピーエスエスジャパンは日本インテグリスへ](#)

イノベーション - Innovation ..... 2

- [相変化メモリー \(PCRAM\) 向けの低抵抗抗ライナーとして Joppa27 フッ素フ リータングステン膜を活用](#)

歩留まりの向上

- Yield Improvement ..... 4

- [流量および濃度がコロイド研磨剤のろ過効率に与える影響](#)

プロセスの向上

- Process Improvement ..... 7

- [バンピングプロセスでの Cu シード層エッチング](#)

製品情報 - Product Highlight ..... 9

- [Purasol™ SN/SP 溶剤用ビュリーファイヤヤー: 高純度薬液製造用の効果的な金属除去](#)

### 日本インテグリス株式会社

製品・サービスに関するお問い合わせ先

#### 東京本社

T 03-5442-9718

F 03-5442-9738

#### 白山営業所

T 03-3868-0490

F 03-3868-0491

#### 大阪営業所

T 06-6390-0594

F 06-6390-3110

#### 九州営業所

T 092-471-8133

F 092-471-8134

(以下にメールか FAX でお送りください)

Jp-info@entegris.com

#### Zero Defects 日本版

発行元: 日本インテグリス株式会社

編集: グローバル マーケティング

Zero Defects の複製等に関するお問い合わせは、[JP-PR@entegris.com](mailto:JP-PR@entegris.com) までご連絡ください。

## Particle Sizing Systems, LLC (PSS) 社を買収し、先端ノードのお客様向けに製品ポートフォリオを強化

インテグリスは1月22日、半導体およびライフサイエンス産業の液体アプリケーション向け粒子サイズ測定に特化したParticle Sizing Systems (PSS) 社の買収を発表しました。

この買収は、グローバルな技術プラットフォームおよびお客様との関係を活かして価値を創造するというインテグリスの戦略を反映したものです。買収総額は現金で約3,700万米ドルで、慣例的な運転資本調整が実施されます。インテグリスはこの買収による2018年の増益を見込んでいます。

デジタルトランスフォーメーションにより、高度なクラウドコンピューティング インフラストラクチャへの高需要が続いていますが、これらは最先端のロジックおよびメモリーチップを必要とします。しかし、最先端ノードのお客様は、縮小し続けるプロセスウィンドウと歩留まりを維持し、CMP 性能に関連する損失をなくすための高い製造コストという大きな課題に取り組んでいます。

先端ノードの CMP アプリケーションにおいて、しばしばスクラッチディフェクトを引き起こすスラリー研磨粒子の凝集は、プロセス歩留まり性能に大きく影響する要因となるおそ

れがあります。インテグリスは PSS の技術を活用することで、**流体プロセス中で直接、オンラインかつリアルタイムで粒子サイズを分析できるようにします。**監視プロセスの自動化は、適切なフィルターの選択とシステムメンテナンスなど、より効果的なソリューションの応用につながります。このようなソリューションを利用することで、高コストな歩留まりの変動を防ぎます。

インテグリスの COO である、Todd Edlund は、「インテグリスの先端ノードのお客様は、競争力を維持するために、提携先メーカーの高い品質基準を満たす精度および一貫性を維持しつつ、プロセス時間を短縮できるツールを求めています。スラリー中のあらゆる粒子を測定するという点で、他に例のない PSS の技術は、標準的な技術を採用した一般的な手法よりも高い精度を実現します。その結果、この技術により、非効率的でスラリー偏位を招くリスクの高い手動サンプリングおよび介入が不要になります」と述べています。

詳しくは、こちらをご覧ください。

<https://www.entegris.com/content/en/home/about-us/news/entegris-acquires-particle-sizing-systems-llc.html>

## 2018年5月1日、ピーエスエスジャパンは日本インテグリスへ

2018年1月の米国 Entegris Inc. による Particle Sizing Systems, LLC 社 (以下 PSS 社) の買収を受け、PSS 社の日本法人である株式会社ピーエスエスジャパン (以下 PSS-J 社) は、2018年5月1日、日本インテグリス株式会社となりました。なお、PSS-J 社で取り扱っていた製品は、しばらくの間、日本インテグリスの白山営業所のみでの取り扱いとなります。

日本インテグリス株式会社 白山営業所  
東京都文京区白山5-36-9 白山麻の実ビル 7F  
TEL: 03-3868-0490

### 取扱製品

- AccuSizer 個数カウント式粒度分布測定器
- Nicomp DLS 式粒度分布・ELS 式ゼータ電位測定器
- MFI 画像解析式粒度分布測定器
- 超音波減衰式濃厚系粒度分布測定器
- ESA 式濃厚系ゼータ電位測定器
- キャピラリー式粒度分布測定器
- マイクロフルイダイザー

上記製品の日本語ウェブサイト:

[www.pss-japan.co.jp](http://www.pss-japan.co.jp)

お問い合わせ先メールアドレス:

[Jp-pss-info@entegris.com](mailto:Jp-pss-info@entegris.com)

## 相変化メモリー (PCRAM) 向けの低抵抗ライナーとして Joppa27 フッ素フリータングステン膜を活用

By Philippe Rodriguez Research Engineer, CEA/LETI & Paola Gonzalez-Aguirre Ph.D., Engineer II, CEA/LETI assignee Entegris Inc.

現在の配線技術は、銅成膜による配線が中心を占めています。しかし、先端テクノロジー向けの微細化が進むなかで今後の製造においては、いかに信頼性が高く効率的な銅成膜と配線を形成するかが大きな課題になりつつあります。30 nm 未満の配線では、ワイヤー抵抗が大きく上昇するため、現在、多数の成膜手法が開発中です。最先端の半導体デバイスでは、銅成膜と並行してタングステンプラグプロセスも広く使用されてきました。高アスペクト比で細径の、低い抵抗値とコンフォーマルなバルク充填を実現する W (タングステン) 成膜は、銅に代わる手法として有力です。タングステンプラグプロセスにおける従来の成膜加工では、TiN/SiH<sub>4</sub> または B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 核形成層/WF<sub>6</sub> CVD W という連続的な方式が使用されてきました。ここで、TiN (3 ~ 5 nm) は、絶縁膜上の接着層と、CVD での W プロセスにおける F 拡散に対するバリア層という 2 つの役割を果たします。このため、W 充填のスケーリングに対する主な課題は、低抵抗の CVD W バルク材料の増量によるラインの改善になります。現在までに、CVD W の接着層を提供し、フッ素拡散を抑えるための材料として最もよく知られているのは TiN ですが、CVD W の前に核形成層が必要となります。

Joppa27™ プリカーサーを使用して、プラズマ CVD 処理および ALD サイクルでフッ素フリーのタングステン薄膜を形成しました。コンタクトプラグの抵抗値への影響を評価するため、厚さ 3 ~ 4 nm の W ライナーを PCRAM 構造上に成膜しました。初回の電気性能の結果は有望で、Joppa27 を F フリーの低抵抗 W ライナーとして使用することへの関心の高さを裏付けるものでした。アスペクト比を見たところ、TiN ライナーを使用した基準プロセスと比べて、接触プラグ抵抗値が 20% 改善されています。

### 実験

300 mm のアプライドマテリアルズ社の Endura® プラットフォームに Volta™ CVD W チャンバーを取り付けました。成膜温度は 180 °C に設定します。この研究では、はじめにプリカーサーを浸漬し、次にプラズマ CVD (PECVD) 処理を実行し、最後に原子層堆積 (ALD) サイクルを実施します。浸漬および PECVD 処理で膜厚 (XRR 測定) が約 1 nm に達した後、ALD サイクルの回数により望ましい厚さに調整します。キャリアガスとしてアルゴンを使用し、タングステンプリカーサーとして Joppa27 を使用します。

### PCRAM アプリケーション

組み込み PCRAM 技術では、PCM モジュールを CMOS プロセスのフロントエンドとバックエンドの間に組み込むため、先進的な CMOS プロセスとのメモリー統合の適合性を慎重に評価する必要があります。コンタクトプラグの抵抗値への影響を評価するため、F フリーの W ライナーを PCRAM アーキテクチャに成膜しました。これらの積層コンタクトプラグの概略図を図 1(a) に、積層が完了したコンタクトプラグの TEM 断面図を図 1(b) に示します。コンタクトレベル 1 は、高さ 140 nm、幅 55 nm で、コンタクトレベル 2 は、高さ 250 nm、幅 40 nm です。基準プロセス (POR: Process of Reference) ではいずれのコンタクトレベルでも、次の成膜プロセスを使用します (コンタクトプラグの底面に厚さ 8 nm の Ti 層を成膜 → 厚さ 3 nm の TiN ライナーでプラグ側面を被覆 → 核形成層の成膜後に W を充填)。F フリーの W ライナーを使用したサンプルでは、コンタクトレベル 2 に対してのみ、TiN ライナーの代わりに W ライナーを成膜し、核形成層は残して Ti 層を除去しました。

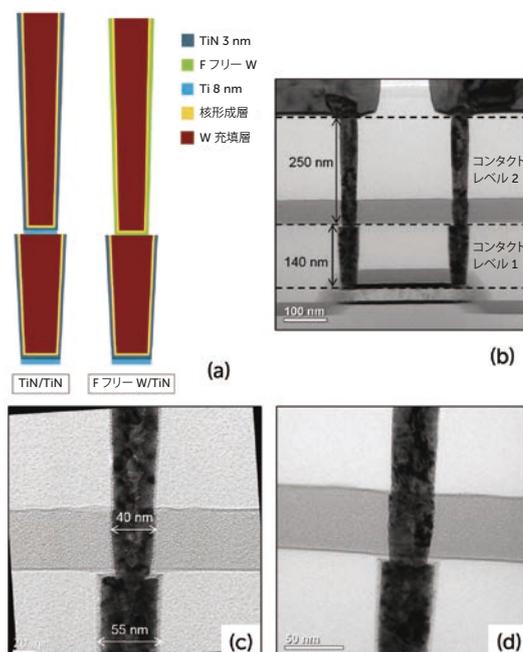


図 1: (a) 基準プロセスの積層コンタクトプラグ (左) と F フリー W ライナーを成膜したプロセス (右) の概略図、(b) 積層が完了したコンタクトプラグの TEM 断面図、(c) 基準プロセスの積層コンタクトプラグの TEM 断面図、(d) レベル 2 に F フリーの W ライナーを成膜した積層コンタクトプラグの TEM 断面図

2ワイヤーの抵抗試験を使用し、POR および W ライナー成膜プロセスの電気性能結果を取得しました。図 2 に、POR および F フリー W ライナープロセスを使用した場合の PCRAM 構造のコンタクトプラグのライン抵抗に対する累積分布関数 (CDF) を示します。POR を使用した 2 種類の構造に対して取得したライン抵抗を比較すると、同等の 2 つのプロセス間のライン抵抗の差異は約 2 ~ 2.5% です。

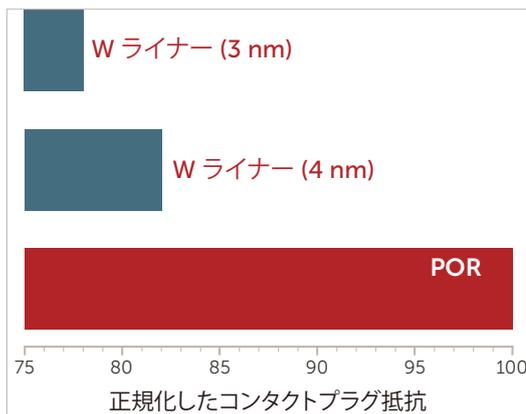
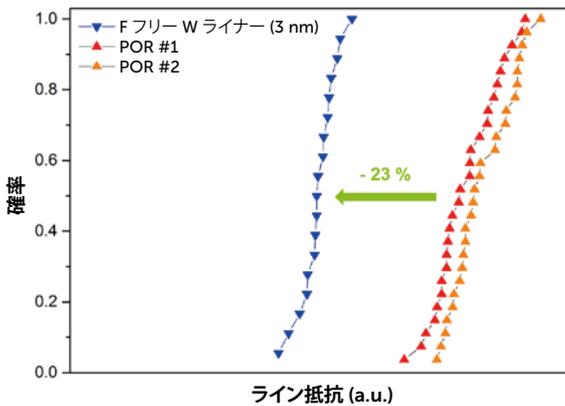


図 2: 基準プロセスまたは F フリー W ライナープロセスを使用した PCRAM 構造で、コンタクトプラグのライン抵抗について得られた累積分布関数と、W ライナーの厚さによるライン抵抗ゲインへの影響

POR を使用した構造間での差異はごくわずかなため、F フリーの W ライナーを使用して得られたライン抵抗値の変異が非常に大きいことが明らかです。実際、ライナー厚が一定の場合 (3 nm など)、TiN ベースから W ベースの成膜に切り替えることで低減されるライン抵抗は最大 23% にもなります。さらに、W ライナーを使用することで、ライン抵抗値の分布域がいくぶん狭くなっています。実際、POR の標準偏差と W ライナープロセスの標準偏差の比率は、最大 1.7 です。このため、W ライナーを使用することでライン抵抗が大幅に低減されるだけな

く、コンタクトプラグ間の相違が小さくなります。POR でのコンタクトプラグの抵抗を 100 として正規化すると、厚さ 3 および 4 nm の W ライナー使用時のライン抵抗はそれぞれ 78、82 になります。予想どおり、W ライナーの厚さに応じてライン抵抗が低下します。これは、抵抗の低い CVD W の充填量の増加に関するものです。しかし、ここで注目すべきは、POR において厚さで TiN ライナー (3 nm) を上回る W ライナー (4 nm) でも大幅なライン抵抗の低下が見られたことです。

### 結論

フッ素フリーのタングステン膜を PCRAM 構造に形成し、従来の TiN ライナーの代わりにこの W ライナーを使用することで、PCRAM コンタクトプラグのライン抵抗が約 20% 低下しました。F フリー W 膜は不純物を含み、表面酸化に加えて、W 膜と基板の間に中間層が存在します。この中間層の成分はおそらく W (CO)<sub>x</sub> で、(i) 浸漬段階でのプリカーサーの堆積、または (ii) PECVD 処理でのプリカーサーの不完全な分解に関連するとみられます。

しかし、これらの初回結果は期待の持てるものであり、この種のコンタクト構造での F フリー W ライナーの使用への高い関心の妥当性を裏付けるものです。予想に反して、F フリー W ライナーは非常に小さいプラグだけでなく、より大きいプラグでも、主にその接触抵抗の低さから、有効であることが明らかになりました。このため、F フリー W 膜は、PCRAM だけでなく、ロジック、電力、フォトニクスでの用途にも効力を発揮すると考えられます。

この研究は、Cea-Leti および ST マイクロエレクトロニクスの共同研究の成果です。研究結果の全容については、Rodriguez Ph, et.al. Advanced characterizations of fluorine-free tungsten film and its application as low resistance liner for PCRAM, Materials Science in Semiconductor Processing 71 (2017) 433–440 を参照してください。

## 流量および濃度がコロイド研磨剤のろ過効率に与える影響

By Mia Wu, James Lee, Henry Wang, Steven Hsiao, Bob Shie, HJ Yang - Entegris Inc.

14 nm 以降のテクノロジーノードでは、前世代の半導体デバイスよりも多くのステップでの化学的機械的平坦化 (CMP) 処理が必要とされます。スラリーメーカーとデバイスメーカー (IDM: Integrated Device Manufacturers) のいずれにとっても、粗大粒子数 (LPC: Large Particle Counts) は、CMP プロセスに悪影響を与え、ウェーハディフェクトにつながるマイクロスクラッチを引き起こすおそれがあるため、低減することが非常に重要です。スラリーフィルターに求められているのは、研磨能力を示す全体的なパーティクルサイズ分布を維持しつつ、混合プロセス中に発生し、ゲルまたは凝集物となる LPC を除去することです。粗大粒子を効率的にろ過すると、最終的なウェーハ研磨で生じるマイクロスクラッチの数が減り、より高いウェーハ歩留まりを実現できます。

LPC レベルを非常に低く抑えるため、さまざまな場所でフィルターが使用されていますが、これらの設置場所はバルク、装置内 (POT: Point-of-Tool)、ディスペンスポイント (POD: Point-of-Dispense) に分類されます。液体スラリー供給システムの位置ごとにスラリー濃度および流量要件は異なるため、それぞれに適したろ過製品の選択が結果に影響を与えます。スラリーろ過に関する多くの研究から、ろ過効率を上げるために重要なのはろ材の構造と材質の特性であることが明らかになっています。しかし、**流量および濃度の組み合わせ条件の重要性に焦点を合わせた研究はありません。**この研究では、ナノメルトブロー (NMB: Nano-Melt-Blown) 技術に基づく 2 種類のインテグリスの CMP フィルター (NMB01 100 nm および NMBA5 50 nm) をコロイダルセリア (CeO<sub>2</sub>) およびシリカ (SiO<sub>2</sub>) 研磨剤を使用し、評価することで、これらのクリティカルファクターがろ過効率に与える影響を考察します。ここでは、研磨剤濃度、流量、フィルターメディアの最適化の重要性を実証します。

### はじめに

シリカおよびセリアベースのスラリーは、CMP プロセスで広く使用されています。望ましくない粗大粒子を除去してマイクロスクラッチ由来のウェーハディフェクトを低減するために、ほぼすべての CMP プロセスで先端的なろ過が必要とされています。ろ過のポイントが薬液メーカー (バルクろ過)、IDM 設備、ユースポイント (POT または POD) のいずれであるかによって、スラリー濃度および流量の両方が異なります (図 1 参照)。

薬液メーカーおよび IDM の設備の供給システムでは、通常、高濃度/高流量条件が使用されます。スラリーは通常、望ましい濃度になるまで希釈したのち、低濃度/高流量でフィルター通過しながら循環されます。ディスペンスポイントのろ過では、スラリーは低濃度/低流量条件でウェーハに供給されます。ただし、エンドユーザーによって高流量が選択される場合がまれにあります。

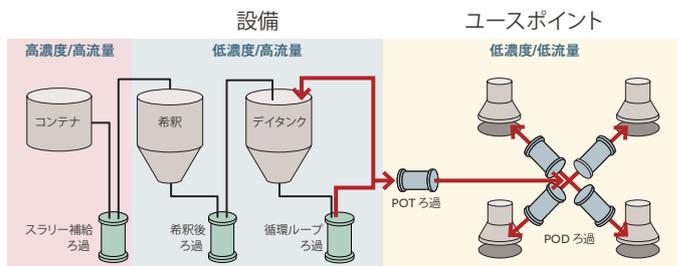


図 1: スラリー供給システムにおける濃度/流量条件

### 実験

#### 実験条件

この研究では、いくつかの研磨材濃度と 2 種類の流量において、ろ過前後の粗大粒子数を測定しました。2 種類のインテグリス製ナノファイバー CMP フィルター (NMB01 100 nm および NMBA5 50 nm) を使用し、コロイダルシリカおよびセリアスラリーの試験を実施しました。粒子数は、AccuSizer® Fx Nano を使用して測定しました。この実験の目的は、図 2 に示すように、CMP スラリーろ過システムで最も一般的な 3 つの条件下で、フィルター性能を把握することです。

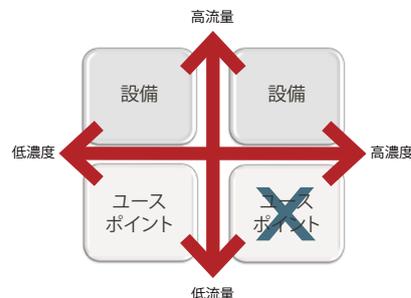


図 2: 評価対象の CMP スラリーろ過条件

#### スラリーとフィルターメディア

この調査で、インテグリスの高度なメンブレン技術を活用した NMB ベースのフィルターは 50 nm ~ 1 μm の微細繊維を備え、従来のマイクロファイバーフィルターよりもせん断力が低く、研磨剤の凝集を最小限に抑えることが明らかになりました<sup>1</sup>。実験には、孔径 100 nm および 50 nm の 2 種類の NMB メディアが使用されました。

ほとんどの市販スラリーには、研磨粒子 (シリカ、セリア) と、除去率および選択性を最適化するための添加剤ケミカルが含まれています。この研究では、試験粒子として、2 種類の濃度の研磨シリカ (20% および 40%) とセリア (1% および 0.1%) のみを、添加剤なしで使用しました (図

1 参照)。流量として、低流量条件をシミュレートする 250 mL/min と高流量条件をシミュレートする 5 L/min の 2 種類を選定しました。50 回循環 (T50、T: Turnover) まで、粗大粒子数 (LPC) と、0.5 μm および 0.8 μm より大きな粒子の数を記録しました。

フィルター	研磨剤の種類	平均粒子径	濃度	流量	
				高	低
NMBA5 および NMB01	コロイダル シリカ	55 nm	20%	5 L/min	–
			4%	5 L/min	250 L/min
	コロイダル セリア	150 nm	1%	5 L/min	–
			0.1%	5 L/min	250 L/min

### 実験のセットアップ

この試験では、図 3 に示す CMP 試験スタンド (参考文献 2 参照) を使用しました。

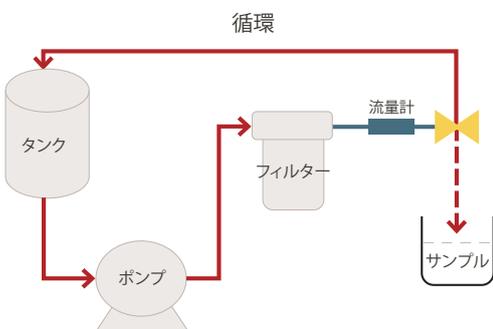


図 3: CMP ろ過試験スタンドの構成

### 結果と考察

#### コロイダルシリカ研磨剤の結果

図 4 に、3 つの異なる条件下における 2 種類のフィルター (NMB01 および NMBA5) による除粒子結果を示します。

- (a) 高濃度/高流量
- (b) 低濃度/高流量
- (c) 低濃度/低流量



図 4: 異なる試験条件におけるコロイダルシリカ研磨剤の除去結果: (a) 高濃度/高流量、(b) 低濃度/高流量、(c) 低濃度/低流量

- 高濃度/高流量: NMBA5 と NMB01 のいずれにおいても、0.5 および 0.8 μm より大きい粒子の除去結果はほぼ同等で、T1 と T50 の両方で高い値を示しています。この高い除去率は、フィルター材質 (ポリプロピレン) とコロイダルシリカ研磨剤のゼータ電位差が比較的大きいことで説明がつきます (図 5 参照)。この電位差により、粒子がメディアに吸着されやすくなるため、結果的に除去性能が高くなっています。

- 低濃度/高流量: 高濃度/高流量条件と比べると、除去結果はわずかに低い値を示しています (図 4 (b) 参照)。図 5 に示されるように、低 pH (低シリカ濃度) では、コロイダルシリカのゼータ電位が等電点に近づきます。
- 等電点ではコロイダルシリカの粗大粒子が不安定になり、凝集する可能性があるかと推測されます。今後、1) 研磨に関わる粒子のサイズ分布が変わっていないか、2) 粗大粒子が凝集する可能性、について検証するため、試験の実施を計画中です。

#### ゼータ電位

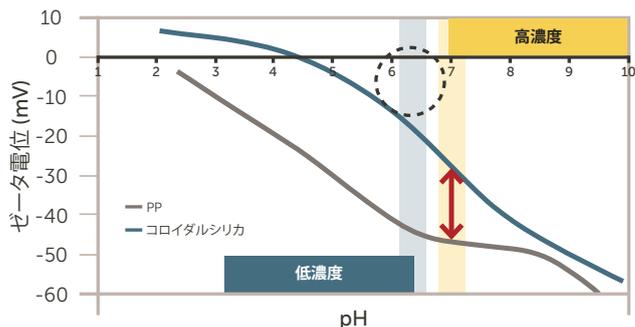


図 5: 広範囲の pH におけるコロイダルシリカおよびポリプロピレン (PP) のゼータ電位曲線。高濃度スラリー粒子の pH はアルカリ性で、低濃度では酸性/中性

- 低濃度/低流量: この条件下 (図 4c) のコロイダルシリカの除去率は、比較的小さい粒子 (>0.5 μm) と比較的大きい粒子 (>0.8 μm) の凝集作用を測定することによって説明がつきます。低流量では、フラックスが低くなり、よってコロイダルシリカの滞在がすべてのパーティクルサイズにおいてより長くなるため、一般的には、低流量の方が高流量に比べて捕捉確率が高くなると推定されます。しかし、実験結果では、サイズの大きい粒子はこの予測傾向に従うものの、サイズの小さい粒子 (>0.5 μm) の除去挙動が循環継続後 (T5 および T50) は不規則になっています。粒子除去率が低く測定された原因として考えられる仮説は以下のとおりです。

- a. 循環回数が少ないうちは凝集が高くなり、循環回数が増えると粒子除去率が低下する
- b. a) に加えて、ろ過後のサンプリング後に凝集が進み、粒子サイズ分布の測定結果が大きい方へシフトする

この仮説を検証するため、現在、追加の実験を実施中です。

いずれにしても、0.8 μm より大きい粒子に対して、NMB フィルターは安定した高粒子除去率を実現しており、CMP プロセスにおけるウェーハ表面上のマイクロクラッチの発生を最小限に抑えます。

コロイダルセリア研磨剤の結果

以下の3つの条件下で、コロイダルセリア研磨剤に対する NMB01 および NMBA5 の除去性能を評価しました。

- (a) 高濃度/高流量
- (b) 低濃度/高流量
- (c) 低濃度/低流量

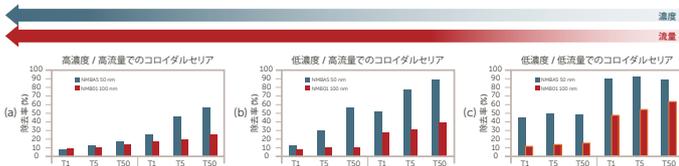


図 6: 異なる試験条件におけるコロイダルセリア研磨剤の除粒子試験結果: (a) 高濃度/高流量、(b) 低濃度/高流量、(c) 低濃度/低流量

- 高濃度/高流量: コロイダルセリア研磨剤の除去性能が低い(図 6 (a) 参照)原因としては、粒子とポリプロピレン製メディアの間の静電引力が低いことが挙げられます。これについて、図 7 で、セリア研磨剤と PP ファイバーのゼータ電位を比較しています。
- 低濃度/高流量: 高濃度/高流量条件と比較すると、除去作用が高くなっています。これは、セリア粒子濃度が低いとゼータ電位差が大きくなり、ノンシービング効果が上がるためだと考えられます。特に 0.8 μm より大きい粒子は、循環回数が増加するとケーキろ過により除去率が徐々に上がっており、孔径の小さい NMBA5 フィルターでより顕著な結果となっています<sup>2</sup>。
- ゼータ電位

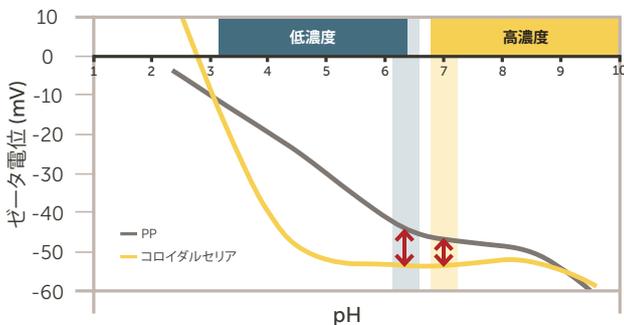


図 7: 異なる pH におけるコロイダルセリアのゼータ電位曲線

- 低濃度/低流量: この条件では、循環回数の増加とともに除去率が上がった低濃度/高流量ケースとは対照的に、NMB01 および NMBA5 の除粒子性能は、循環回数にかかわらず一定しています。低流量では、フラックスが低くなり、滞在時間がより長くなるため、捕捉確率が高くなると考えられます。予想通り、図 6 (c) から明らかのように、低流量ではセリア濃度が同じ場合、いずれのフィルターメディアでも、高流量のケース(図 6 (b) 参照)よりも大幅に少ない循環回数(T50 に対して T5)で同じ粒子除去率を実現しています。全体的に見て、孔径の小さい NMBA5 50 nm フィルターがより高い粒子除去率を達成していることは、次世代フィルターでシービング除去が重要になることを示しています。

結論

スラリーの添加剤による相互作用の可能性を排除するため、研磨スラリー(シリカおよびセリア)のみに対してろ過効率試験を行い、インテグリスの NMB01 および NMBA5 CMP フィルターを評価しました。

実験の結果、スラリー供給システム内の各ろ過点でそれぞれ代表的な値をとるスラリーの性質、流量、濃度によって、ろ過性能が異なることが明らかになりました。評価対象の例では、フィルターメディアの孔径(シービング)が小さいこと、粒子とフィルターメディア(PP)間のゼータ電位差が大きいことの重要性が示されました。シリカ研磨剤については、特に高濃度の場合に、ゼータ電位差が除去率の向上に重要な役割を果たします。低濃度ではコロイダルシリカの凝集が課題となっており、インテグリスは現在、その特性評価とメカニズムの解明に取り組んでいます。この凝集作用は低流量で特に深刻になります。対照的に、セリア研磨剤ではすべての濃度/流量の組み合わせにおいて、予測された傾向と一致する結果が得られました。今回のケーススタディの目的は、スラリーのろ過中に見られる条件を再現して、研磨剤の濃度および流量を最適化する重要性を明らかにすることです。将来的には、薬液メーカー、IDM、インテグリスがそれぞれに協力することで、CMP スラリーろ過に固有の課題を克服する最適なソリューションの開発を目指しています。

参考文献

1. Y. W Lu, Bob Shie, Steven Hsiao, HJ Yang, and Sherty Lee, "C/VJP Filter Characterization with Leading Slurry Particles" /CPT 2013, Taiwan (2013)
2. Y. W Lu, Bob Shie, Dean Tsou, Steven Hsiao, and Henry Wang, "Reducing Slurry Agglomeration with Low Shear Filtration" /CPT 2014

## バンピングプロセスでの Cu シード層エッチング

By S. Suhard, C. Lorant, A. Miller, F. Holsteyns - imec, Leuven, Belgium and R. R. Lieten - Entegris

3次元に積層された集積回路 (3D-SIC) は、実装面積の縮小、高速チップ間通信による性能の向上、消費電力の削減、最適化された IC の異種統合、歩留まりの向上によるコスト削減といった数々の利点によって、その重要性を増しています。

3D-SIC の重要要素のひとつに、マイクロバンプ (ピラー) の形成があります<sup>1</sup>。2つのチップにそれぞれ一列のマイクロバンプを形成し、両方のマイクロバンプ列を位置合わせしてチップを上積み重ねることで、2つのチップを電気接続することができます。マイクロバンプの最も一般的な材質は Cu 金属で、Ni バリア層と Sn はんだ層を上形成して、機械的および電氣的に優れた特性を持つ合金をバンプ間で生成できるようにします。バンプ内の Cu, Ni, Sn のほかに、多くの場合、ダイ内にプロービング可能な Al パッドが存在します。マイクロバンプが機械的に安定しており、2つのチップのバンプアレイを位置合わせするための十分な幅を備えていることが重要です。図 1 に、金属バンプアレイを作成するための簡単な方法を示します<sup>2</sup>。

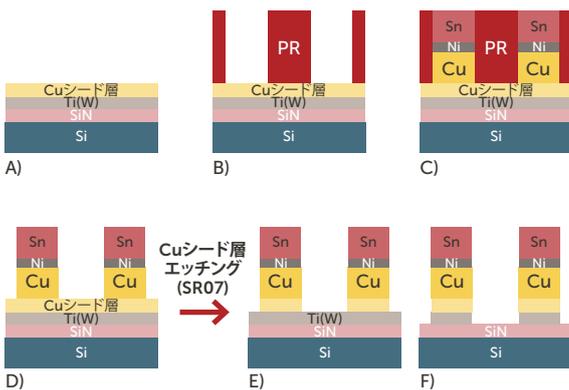


図 1: Cu バンピングプロセス<sup>2</sup>

- A) Ti (W) 接着層上に物理気相成長 (PVD) によって Cu シード層を形成
- B) フォトレジストの塗布とパターニング
- C) 電解メッキ (ECP: ElectroChemically Plated) による Cu バンプと、その上に形成された Ni および Sn 層によるアンダーバンプメタル (UBM)
- D) フォトレジストの剥離
- E) バンプ間の Cu シード層の化学エッチング
- F) バンプ間の Ti (W) 接着層の化学エッチング

Cu シード層エッチング処理で (図 1 E) 参照)、物理気相成長 (PVD) によって成膜した Cu シード層が除去されます。この Cu シード層エッチング処理の課題には、材料 (Cu, Sn, Ni, Al) の適合性、バンプアンダーカットの抑制、CD ロス (側面エッチング) の抑制、滑らかなバンプ表面の確保があります (図 2 に概要を図示)。

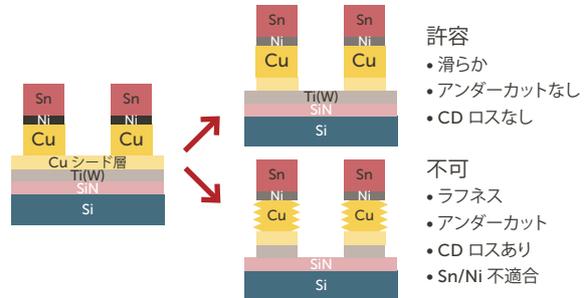


図 2: バンピングの Cu シード層エッチング処理における課題

IC 間の接続密度が高くなると、バンプサイズおよびピッチの縮小が必要になります。バンプサイズが小さくなると、シード層除去処理への影響を考慮し、バンプ側面エッチングの公差がさらに厳しくなります。

使用される金属の多様性 (Cu, Ni, Sn, Al) とバンプの小型化により、さらに選択的な Cu シード層エッチング薬液が求められています。インテグリスが開発した Cu シード層エッチング薬液 SR07<sup>®</sup> は、金属適合性仕様を満たし、再現性の高い均一で高速な処理を実現します。

### imec によるインテグリス Cu 層シードエッチング液 SR07 の評価

国際研究機関 imec<sup>®</sup> において、インテグリスの Cu シード層エッチング液 (SR07) が 10 ~ 100 μm のバンプピッチに対して評価されました。この評価での Cu シード層エッチング要件は、PVD による Cu シード層 (150 nm) を 2 分未満で完全除去して枚様式処理を実現し、側面 (ECP) Cu エッチングによるロスを 300 nm 未満に抑え、アンダーカットを抑制し、Ni, Sn (アンダーバンプメタル) との適合性を確保することでした。

すべての実験は、SCREEN 300 mm 枚葉式洗浄装置 (SU-3200) で実施されました。Cu シード層エッチング液 (SR07) には過酸化水素水が配合されています (SR07:H<sub>2</sub>O:30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が 27:72:1)。後続の TiW エッチングのため、希釈された過酸化水素水が使用されました (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 純水が 1:10)。実験は、300 mm ブランケットウェーハ (150 nm Cu シード層/30 nm TiW/500 nm SiO<sub>2</sub>) とパターン形成されたウェーハに対して実施されました。パターン形成されたウェーハのバンプピッチは 10 ~ 100 μm とさまざま、バンプの高さは 7 ~ 50 μm です。Cu シード層エッチングの処理時間は 70 秒に設定され、処理温度は室温に設定されました。

### Cu エッチングレートの結果

Cu エッチングレートは H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の調整によって制御され、通常の処理時間は 30 ~ 120 秒です。図 3 に示すように、Cu シード層のエッチングレートは、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含有率 0.3% における 40 nm/min から、6% における 800 nm/min まで変化します。

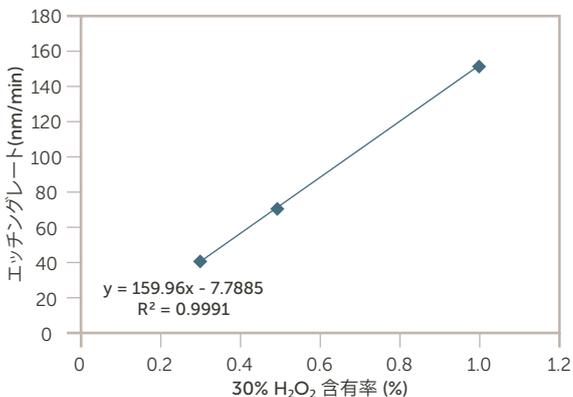


図 3: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度と SR07 の Cu エッチングレートのグラフ

SR07 はバッチ式および枚葉式装置で使用できます。ウェーハ処理中、槽内の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が消費されます。浴寿命を延ばし、コストオペナーシップを削減するために、その場で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (または pH) を監視して補充することが推奨されています。図 4 に、1 日あたり 30 枚の Cu シード層付きウェーハを処理する場合の、時間に応じた Cu エッチングレートを示します。

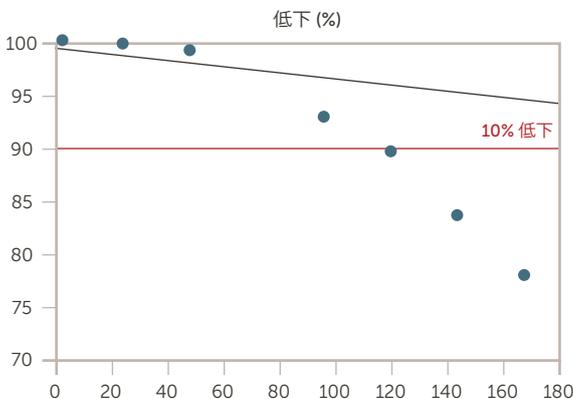


図 4: 1 日あたり 30 枚の Cu シード層付きウェーハを処理する場合の、経時的な Cu エッチングレートの低下

エッチング液を補充しない場合、Cu シード層エッチングレートは 5 日後に 10% 低下します。

### Cu バンピングの結果

Cu バンピングに対して、imec は、アルミニウムに適合性を持つ統合ウェットプロセスシーケンス (レジスト剥離、Cu シード層エッチング、TiW エッチングで構成) を策定しました。特に 10 μm ピッチを処理する際に、Cu シード層エッチングプロセスの側面エッチング制御を強化するため、エンドポイント検出が使用されます。SR07 は一様に高エッチングレートを維持するため、SCREEN SU-3200 でクリアなエンドポイント検出が可能です。

図 5 に、SR07 を使用した Cu シード層エッチング後の 10 μm ピッチの Cu バンプを示します。

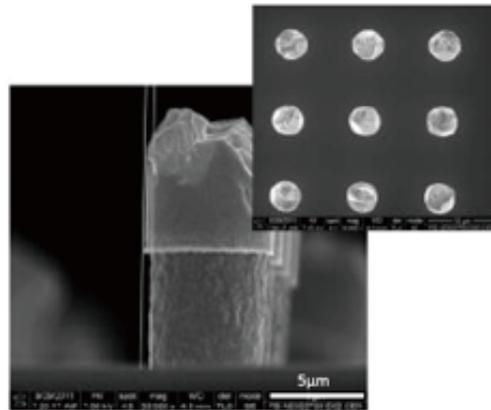


図 5: SR07 でエンドポイント検出を実施した Cu シード層エッチング後の 10 μm ピッチの Cu バンプ<sup>2</sup>

10 μm ピッチの Cu バンプで Cu 残渣は観察されず、20、100 μm ピッチのバンプについても同様でした。処理品質は一様に非常に高く、3σ < 2% (Cu ロス) という結果が得られました。10 μm ピッチのバンプは、側面エッチングとプロセス堅牢性の見地から最も難しい構造です<sup>3</sup>。10 μm ピッチのバンプに対して、エンドポイント検出を活用して Cu シード層エッチングプロセスを実施した結果、150 nm の PVD による Cu シード層が除去され、180 ~ 200 nm と抑制された側面エッチングのバンプが形成されました。エンドポイント検出を実施しない場合、10 μm ピッチのバンプに同じ Cu シード層エッチングプロセスを実施すると、バンプの側面エッチングは 300 ~ 350 nm になります。

### 結論

高性能な Cu シード層エッチング液である SR07 は、調整可能な高 Cu エッチングレートを実現し、Cu ECP ロスも抑制し、Ni、Sn、Ti (W)、Al に適合します。また、ラフネスの発生を抑え、エンドポイント検出と薬液再利用 (浴寿命は数日) が可能です。

### 参考文献

1. A. Jourdain, T. Buisson, A. Phommahaxay, A. Redolfi, S. Thangaraju, Y. Travalay, E. Beyne, B. Swinnen, IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference, pp 1122–1125, 2011.
2. Suhard, S., "Development of Integrated Wet Cleans for 3D-SiC Technologies," Solid State Phenomena, Vol. 195, (2013) pp. 150-153.
3. Leander Haensel, Maarten Liebens, Tom Vandeweyer, Andy Miller, "A Study of Microbump Metrology and Defectivity at 20 Micron Pitch and Below for 3D TSV Stacking," International Wafer Level Packaging Conference (IWLP) 2015.

## Purasol™ SN/SP 溶剤用ピュアファイヤー： 高純度薬液製造用の効果的な金属除去

インテグリスは、過去に公開した Zero Defects で、溶剤の極性が金属除去性能に重要な役割を果たすことを論証しました。この知見に基づきインテグリスは、広範な溶剤において金属低減に効果的な独自の2つの精製技術を開発しました。Purasol™ (ピュラソル) SP は PGME/PGMEA 混合液 (70:30) のような高極性溶剤で、一方、ピュラソル SN は PGMEA や CHN などの低極性溶剤において効果的に機能します。

また、従来の金属除去技術では難しいとされていたポリマー溶液においても効果が期待できます。最近では、PGMEA および CHN がレジストポリマーの溶解に利用されていますが、既存の精製フィルターはこれらのポリマー溶液の精製要求を満たしていません。よってピュラソルピュアファイヤーは技術的要求が厳しい先端材料製造に最適なソリューションといえます。



### 特長と利点

幅広い薬液に対応	ほぼすべての有機フォトケミカル溶剤 (シクロヘキサノンなどのケトン溶剤を含む) フォトケミカル製造で使用される原材料 (ポリマー溶剤など)
UPE 精製メディア	他の精製技術を上回る優れた清浄度
2種類の精製メディアタイプ	極性および非極性溶剤のいずれでも効果的に金属を除去

ピュラソル SN/SP 溶剤用ピュアファイヤーは、高純度薬液メーカー向けに最高水準のソリューションを提供します。独自に最適化したメンブレン技術を利用した多用途ピュアファイヤーで、シクロヘキサノンなどのケトン溶剤を含むさまざまな極性/非極性溶剤から、コロイド状および溶解した金属汚染物質を効率的に除去します。



## 返信フォーム

Zero Defects についてのご質問・ご要望がございましたら、[JP-PR@entegris.com](mailto:JP-PR@entegris.com) までメールをお寄せください。  
また、インテグリスの製品やサービスについてのお問い合わせは、巻頭にある問い合わせ先にご連絡いただくか、[www.entegris.com/nihon](http://www.entegris.com/nihon) の問い合わせフォームからお問い合わせください。

### 配信変更フォーム

(以下にメールか FAX でお送りください)  
メールアドレス: [JP-PR@entegris.com](mailto:JP-PR@entegris.com)  
FAX: (03) 5442-9738

#### ZERO DEFECTS 日本版

お名前\*: \_\_\_\_\_ 役職\*: \_\_\_\_\_  
 企業・団体名/事業所名\*: \_\_\_\_\_ 部署名\*: \_\_\_\_\_  
 ご所在地: \_\_\_\_\_ 郵便番号: \_\_\_\_\_  
 Tel: \_\_\_\_\_  
 E-mail\*: \_\_\_\_\_  
 PDF で配信してほしい (最大で 3M 程度)  
 配信停止を希望します

\* 記入必須項目

Entegris®, Entegris Rings Design™, Pure Advantage™ およびその他の製品名は Entegris, Inc. の商標です。詳細については、[www.entegris.com/trademarks](http://www.entegris.com/trademarks) に記載しています。全てのサードパーティの製品名、ロゴ、企業名、商標、登録商標は、それぞれその所有者に帰属します。それらの

使用は、商標権所有者との提携、同者による支援、推奨を示すものではありません。

©2018 Entegris, Inc. | All rights reserved. | Printed in the USA | 9000-8501ENT-0318JPN