

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：12701

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20426

研究課題名（和文）ボトムアップ型選択成長技術のハイブリッド接合への応用

研究課題名（英文）Application of Bottom-Up Selective Growth Technology to Hybrid Bonding

研究代表者

井上 史大（Inoue, Fumihiro）

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：00908303

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：ハイブリッド面の平坦化に向けたCMPの最適化について配線金属、バリア膜、絶縁膜における研磨速度を電気化学的な測定を用いて評価した。配線金属は酸化剤として添加したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の影響により表面の腐食状態が大きく変化し、バリア膜は不動態の形成によりH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加による表面状態の変化はCuよりも小さいことが分かった。実際にCMPを行った際、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加するとCuサンプルの方が研磨速度の増大が顕著に表れ、Taサンプルとの研磨速度の差が広がった。この結果から今回使用したスラリーでは酸化剤としてのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加しない方がCuとTaの腐食速度が近く、ハイブリッド面の平坦化には適していると解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界各国の半導体のIDM、ファウンダリーは微細化限界から「後工程」や「チップレット」をかなり重要視していることが伺える。今回の研究成果であるCu-Cuハイブリッド接合は半導体後工程の単なる1要素技術と捉えるべきではない。この技術は次世代の半導体製造において「前工程」と「後工程」をつなぎ、新たなチップレット集積を可能とする革新的なプロセスとなり得る工程であり、その中でも最も重要なプロセスを学術的アプローチでメカニズムの解明を達成した。

研究成果の概要（英文）：We evaluated the polishing rates of interconnect metal, barrier metal, and dielectric films using electrochemical measurements to optimize the chemical mechanical polishing (CMP) for the planarization of hybrid surfaces. The surface corrosion state was significantly affected by the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizing agent in the interconnect metal, while the surface state change due to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition was smaller for the barrier metal, indicating the formation of a passive state. During the actual CMP process, the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resulted in a noticeable increase in the polishing rate for the Cu sample, and the difference in polishing rates between the Cu and Ta samples became larger. Based on these results, it was elucidated that the slurry used in this study is more suitable for the planarization of hybrid bonding surfaces when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is not added as an oxidizing agent, as the corrosion rates of Cu and Ta are similar.

研究分野：半導体プロセス

キーワード：化学機械研磨

### 1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスは将来的な AI や自動運転への応用への期待からさらなる高性能、高信頼性が求められている。しかし EUV リソグラフィ技術を代表とする FEOL 製造、ならびに研究開発費の高騰により、最先端製品の製造は限られた海外ファウンドリによる独占市場が形成されつつある。そこで最先端の微細工程に依存せず、高性能化が達成可能な三次元実装技術が大きな注目を浴びている。この技術はデバイスを立体的に積層し、高集積化を実現する技術である。またこの技術は単なる半導体チップの高集積化にとどまらず、デバイスの組み合わせにより新規な異種機能混載デバイス創生の可能性を秘めており、電子デバイス、医療、バイオなど広範囲での応用が期待されている。

従来の三次元実装でのダイ接合技術はスズ(ソルダー)の共晶反応を利用した熱圧着接合が使用されている。しかし熱圧着接合では狭ピッチでの信頼性、アライメント精度の限界を迎えている。この狭ピッチ接合のブレイクスルーとして表面活性化直接接合によるハイブリッド接合技術の研究開発が世界的に熾烈を極めており、この技術はダマシン工程によって形成した接合面を表面活性化接合により接着層を介さず、一度の接合で機械的な接合(絶縁膜)と電気的な接合(金属)を達成する手法である。

### 2. 研究の目的

ハイブリッド接合では化学機械研磨(CMP)の表面形成が鍵となっている。しかし  $1\mu\text{m}$  を下回る配線間ピッチでは配線と絶縁膜の段差の許容誤差が数 nm と機械加工である CMP の限界に近づいている。そこで本研究ではナノ機能表面堆積手法である原子層堆積(ALD)と無電解めっき(ELD)をハイブリッド接合の表面形成に用い、機械加工や機械熱圧着に依存しない新たな接合手法並びに表面形成手法を提案する。さらにこれらの手法は自己組織化単分子膜(SAM)と組み合わせることにより、意図した部分にのみ膜を堆積可能なボトムアップ型選択成長技術(ASD)が可能である。

本研究の目的は接合表面の段差を最小限に抑える研磨工程の開発にある。ハイブリッド接合技術では、その特性上、接合面の原子レベルでの平坦化が必要であり、CMP 直後から接合までの Cu の状態を制御することが重要である。さらにリソグラフィ、エッチング、研磨、圧着といった従来の半導体製造技術の延長にない新規なボトムアップ堆積手法と表面活性化接合を用いて、三次元実装のハイブリッド接合を実証、またその選択堆積や接合のメカニズムを明らかにし、狭ピッチダイ接合の実用化を加速させることにある。

### 3. 研究の方法

CMP は金属表面を溶液により化学的に反応させることで研磨速度を制御することができる。一般的に Cu などの CMP ではスラリー中に酸化剤として過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )を添加することで腐食速度を速めて研磨速度を制御している。しかし、ハイブリッド面では異種材料に対して同時に CMP を行うため、それぞれの金属での  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度に対する研磨速度の挙動について把握する必要がある。そのため Cu、Ta それぞれについてスラリー中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を变化させた際の表面状態の変化について Linear Sweep Voltammetry(LSV)を行い腐食電位、腐食電流(腐食速度)を測定した。

さらに CMP 後表面には、スラリーに含まれる防食剤ベンゾトリアゾール(BTA)や有機残渣が堆積している。これらは信頼性に大きく影響するため、接合前に取り除く必要がある。そこで本研究では、簡易的な超純水(DIW)による洗浄後にプラズマ表面活性化を行う手法を検討した。この手法では、酸系薬品洗浄と比較して、Cu 表面の平坦性を維持しながら BTA を取り除き、Fig. 1 に示すハイブリッド接合に適した 5nm 以下のステップに抑えることが可能であると考えられる。

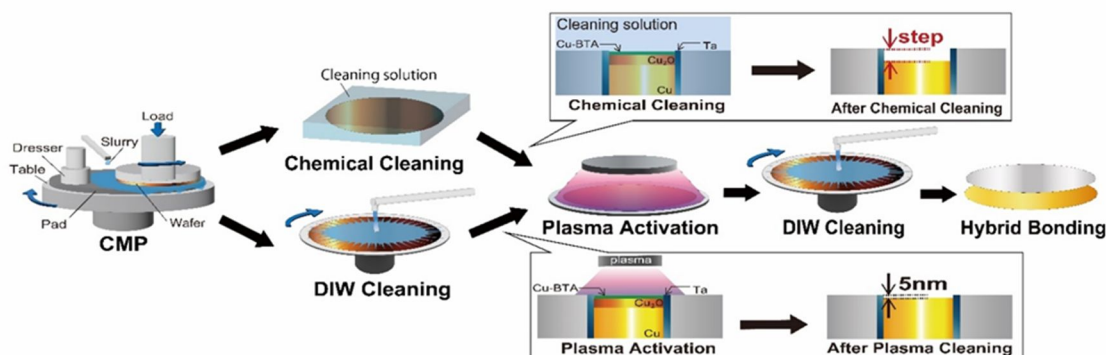


Fig.1. Schematic illustrations of the process flow

実験はすべて 300mm ウエハから切り出した Cu の試料を使用した。スラリー (pH:10.28) に 3 分間浸漬させた Cu ウエハコーポン試料表面に N<sub>2</sub> プラズマ (50W) を 60s 照射し、プラズマ照射後の表面を X 線電子分光法 (XPS) で表面組成の測定を行った。また、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面粗さの測定を行った。

#### 4. 研究成果

Fig.2 は Cu, Ta それぞれにおけるスラリー中で LSV を行った測定結果である。Fig.3 から H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を 0.3% にすると Cu と Ta の腐食電位が近づくことが分かる。Ta は表面に不動態を形成するため H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度によって表面の酸化状態は大きく変化しない。一方、Cu では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> をさらに添加すると表面の酸化状態 (Cu<sub>0</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Cu-chelate) が変わり、腐食電位が大きく変化する

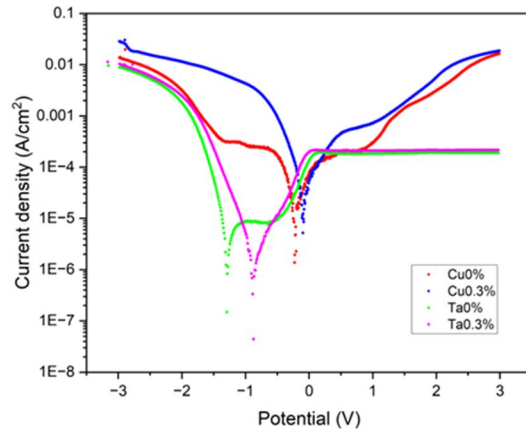


Fig.2 Tafel plots of Cu and Ta without polishing

Fig.3 は Cu, Ta それぞれで 1 PSI の荷重を加えながら LSV 測定を行った結果を示している。Cu に関しては H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加することにより腐食電位と腐食電流密度が負な方向へと大きく移動した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した場合での腐食電位は約 0.1 V であり、プルベ図よりこの時の Cu サンプルの表面は Cu<sub>0</sub> であることが分かる。荷重を加えていない測定では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を 0.6% 添加した時、Cu サンプルの表面は BTA によって保護されていたが、CMP 中には H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による腐食が促進されたといえる。一方、Ta に関しては H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加したことによる影響は Cu と比較すると小さい。また、Fig.2 より H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加していない場合では荷重を加えると Cu と Ta の腐食速度の差が小さくなっている。これは Ta 表面に形成されている不動態が研磨によって削られたことで金属 Ta が露出し、Ta サンプルの腐食速度が上昇したためである。これらの電気化学測定の結果から CMP の際には H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加により Cu と Ta の腐食挙動が離れていくことが分かる。したがって、ハイブリッド面における段差形状のコントロールには H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加しない条件の方が適切だといえる。

実際に Cu, Ta サンプルについて CMP を行ったところ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加せずに測定した場合には研磨速度が Ta は 41 nm/min、Cu は 52 nm/min。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を 0.4% 添加した場合には Ta は 64 nm/min、Cu は 80 nm/min であった。SiO<sub>2</sub> に関しては H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度による研磨速度の違いはなく 65 nm/min ほどである。この結果から Cu サンプルの方が Ta サンプルよりも H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加による研磨速度の上昇が大きく、Cu と Ta の研磨速度の差が大きくなるということが分かる。

これらの結果から H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

濃度を高くしていくと Cu は表面状態が Cu, Cu-BTA, Cu<sub>0</sub> へと変化していき研磨速度が速くなっていくと推測できる。一方で Ta では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加による表面状態の変化が Cu ほど大きく起こらないため研磨速度への影響は比較的小さいと言える。そのためハイブリッド面の平坦化に向け CMP でスラリー中に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加しない方が段差形状のコントロールに適していることが分かる。

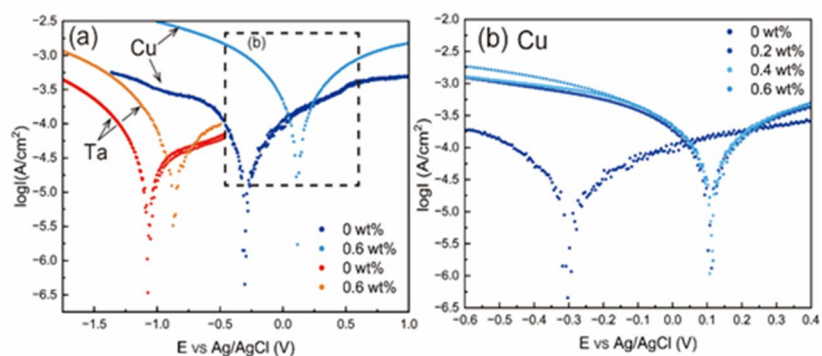


Fig.3. Potentiodynamic polarization : (a) Tafel plot of the Ta and Cu surfaces in the slurry with various concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH 10. (b) Tafel plot of the Cu surfaces in the slurry with various concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

プラズマによる表面活性化を行った Cu 表面を XPS と AFM で解析した。Fig. 4(a) は、N<sub>2</sub> プラズマ (50W) を 60s 照射する前と後の Cu 試料の N1s スペクトルの XPS 測定結果である。N<sub>2</sub> プラズマ照射前には、[Cu-BTA]<sub>n</sub> 結合を示す 399.7eV 付近にピーク値が表れている。これは、スラリーに含まれている防食剤 BTA が Cu 表面に保護膜を形成したことを示している。一方で、N<sub>2</sub> プラズマ表面活性化後は、399.7eV のピーク値が消失している。これは、Cu 表面に堆積していた BTA

保護膜が N2 プラズマにより除去されたことを示している。N2 プラズマによる表面活性化後の Cu 表面の表面粗さは AFM によって評価した。N2 プラズマ表面活性化前の BTA により被覆されている表面粗さは 1.4nm、N2 プラズマ表面活性化後の表面粗さは 0.9nm であった。ゆえに、N2 プラズマによる表面活性化で表面粗さは増加しなかった。

本研究ではハイブリッド面の平坦化に向けた CMP の最適化について配線金属(Cu)、バリア膜(Ta)、絶縁膜(SiO2)における研磨速度を電気化学的な測定を用いて評価した。Cu に関しては酸化剤の H2O2 による影響で表面の酸化状態が大きく変化した。Ta は不動態の形成により H2O2 添加による表面状態の変化が Cu よりも小さいことが分かった。また、実際に CMP を行った際、H2O2 を添加すると Cu サンプルの方が研磨速度の増大が顕著にあらわれ、Ta サンプルとの研磨速度の差が広がった。この結果から今回使用したスラリーでは酸化剤としての H2O2 を添加しない方が Cu と Ta の腐食速度が近く、ハイブリッド面の平坦化には適しているといえる。今後はパターンウエハを用いて CMP を行い、今回得られた結果と併せてハイブリッド面の平坦化に向けた CMP 条件の最適化を進める。

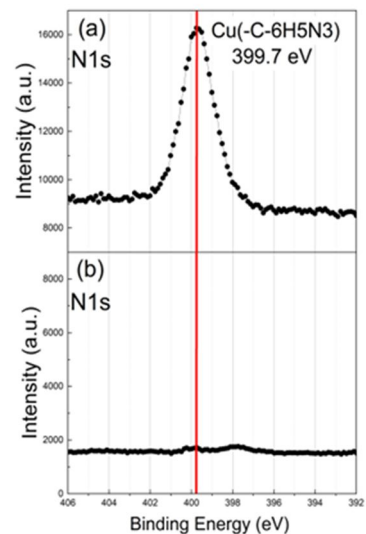


Fig.4. XPS energy spectrum of N1s after BTA contamination and plasma activation : (a) immersed in slurry containing 435 ppm BTA at pH10 (b) activated by N2 plasma for 60s.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Inoue Fumihito, Iacovo Serena, El-Mekki Zaid, Kim Soon-Wook, Struyf Herbert, Beyne Eric	4. 巻 42
2. 論文標題 Area-Selective Electroless Deposition of Cu for Hybrid Bonding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Electron Device Letters	6. 最初と最後の頁 1826 ~ 1829
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/LED.2021.3124960	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Serena Iacovo, Soon-Wook Kim, Fuya Nagano, Lan Peng, Fumihito Inoue, Alain Phommahaxay, Eric Beyne
2. 発表標題 The unique properties of SiCN as bonding material for hybrid bonding
3. 学会等名 2021 7th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Iacovo, L. Peng, F. Nagano, T. Uhrmann, Jurgen Burggraf, A. Fehkrer, T. Conard, F. Inoue, S-W. Kim, J. De Vos, A. Phommahaxay, E. Beyne
2. 発表標題 Characterization of bonding activation sequences to enable ultra-low Cu/SiCN wafer level hybrid bonding
3. 学会等名 2021 IEEE 71st Electronic Components and Technology Conference (ECTC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Nakayama, T. Iwata, S. Ebiko, M. La, K. Harada, M. Yokoyama, Y. Kawase, F. Inoue
2. 発表標題 Surface Topography Control on Cu Pad for Hybrid Bonding
3. 学会等名 2023 International Interconnect Technology Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩田 知也、中山 航平、布施 淳也、蛸子 颯大、大西 洸輝、北川 颯人、井上 史大
2. 発表標題 ハイブリッド接合に向けた化学機械研磨中の金属腐食挙動の解析
3. 学会等名 第32回マイクロエレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山航平, 岩田知也, 蛸子颯大, 井上史大
2. 発表標題 ハイブリッド接合表面形成過程におけるCu表面の評価
3. 学会等名 2023電気化学春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ベルギー	imec		