

# 「半導体機能性材料の高度評価基盤開発」 (平成21年度～平成23年度 3年間)

## 事後評価分科会

### 5. プロジェクトの概要説明資料(公開)

#### 5-2. 研究開発成果

#### 実用化・事業化の見通し

平成24年6月25日

# 内 容

公開

I. 事業の位置付け・必要性 (NEDO)

II. 研究開発マネジメント (NEDO)

III. 研究開発成果について (CASMAT)

1. 各研究開発項目の目標達成状況  
背景、目標の妥当性、目標達成状況
2. 研究開発成果の意義
3. 知的財産権等の取得、成果の普及
4. まとめ

IV. 実用化、事業化の見通しについて (CASMAT)

# 1. 背景（評価対象材料）

## ①低誘電率絶縁膜関連材料

Low-k材料(有機, 無機)、洗浄液など

## ②銅配線、CMP関連材料

CMPスラリ、CMPパッドなど

## ③バッファークोट・再配線関連材料

バッファークोट膜、現像液など

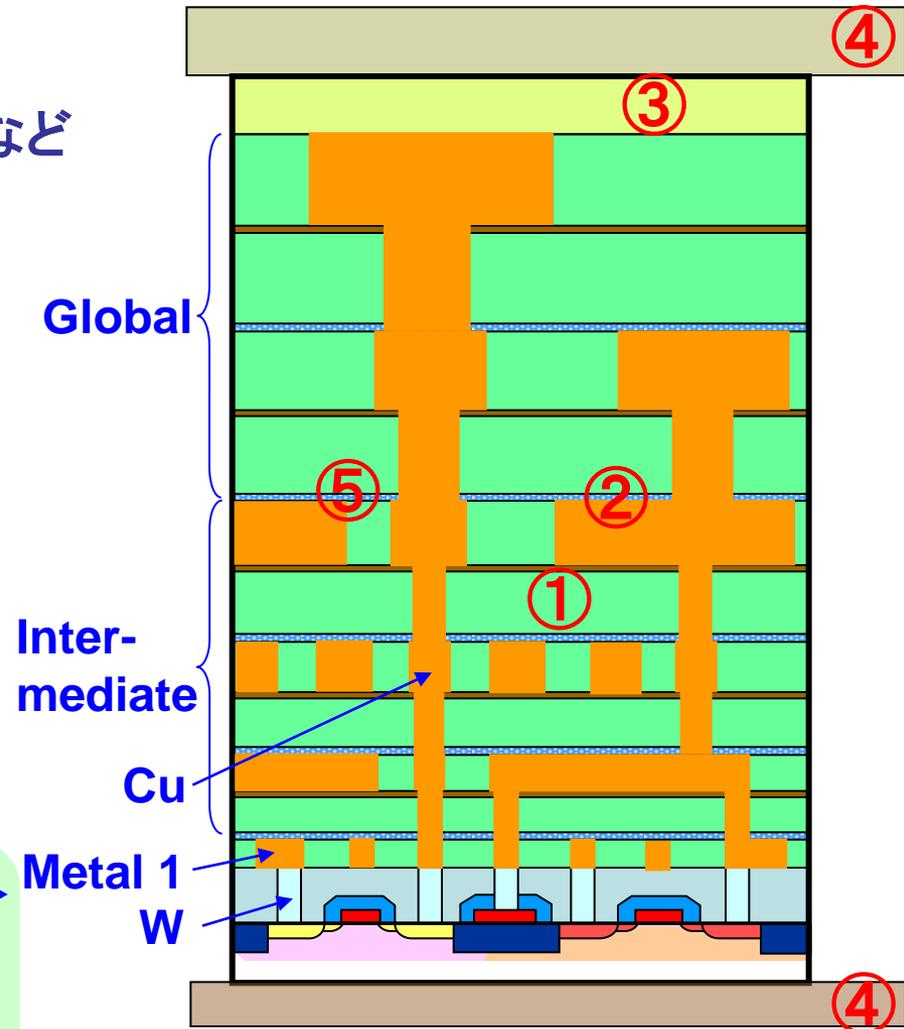
## ④アSEMBリ用ウェーハ加工関連材料

バックライト、ダイシングテープなど

<CASMAT II から評価対象材料に追加>

## ⑤バックエンドプロセス関連材料

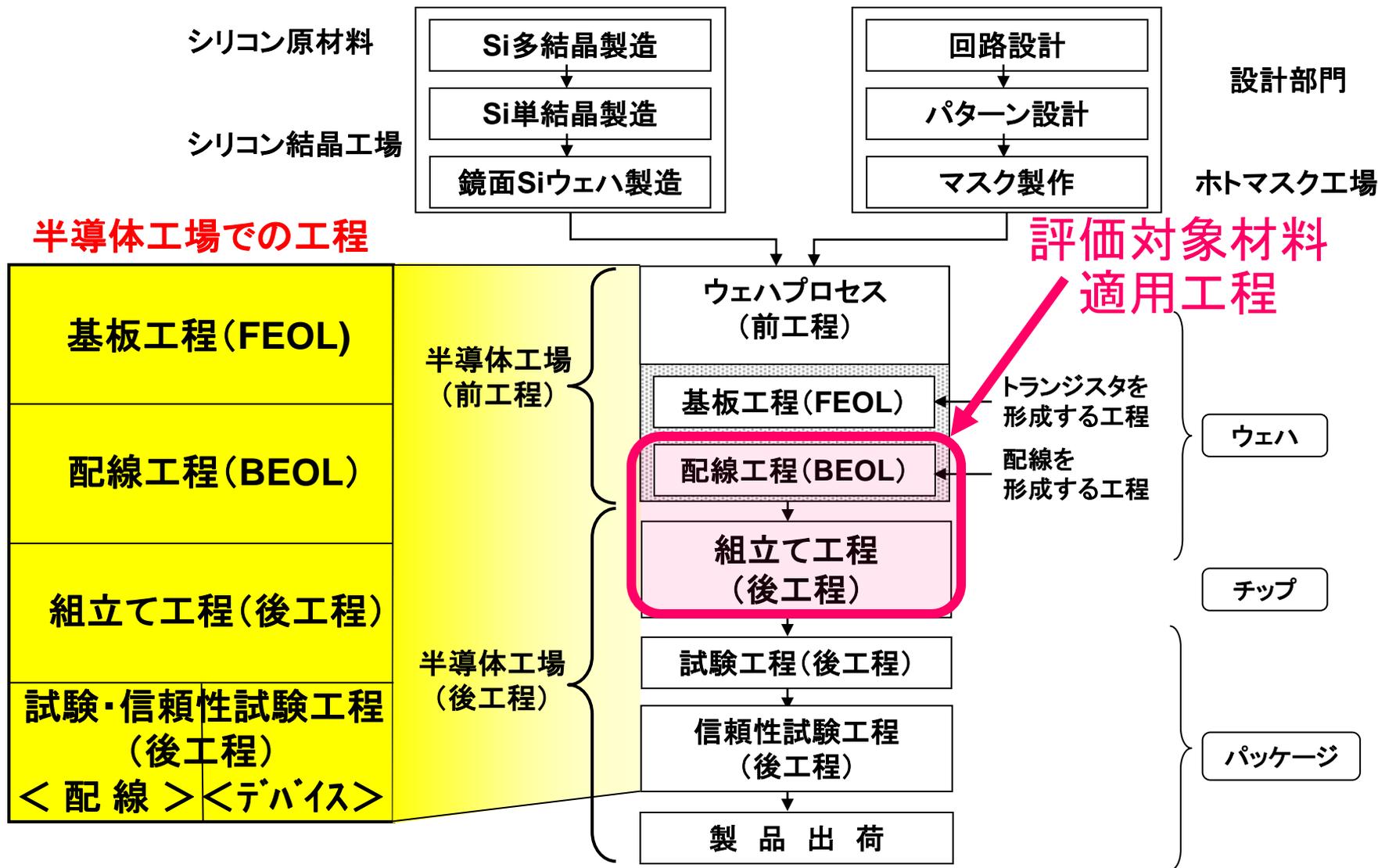
反射防止膜、ギャップフィルなど



LSIの断面模式図

# 1. 背景 (デバイス製造フロー)

## デバイス製造フローでの評価材料の適用工程



# 1. 目標の妥当性 (材料評価領域の拡大)

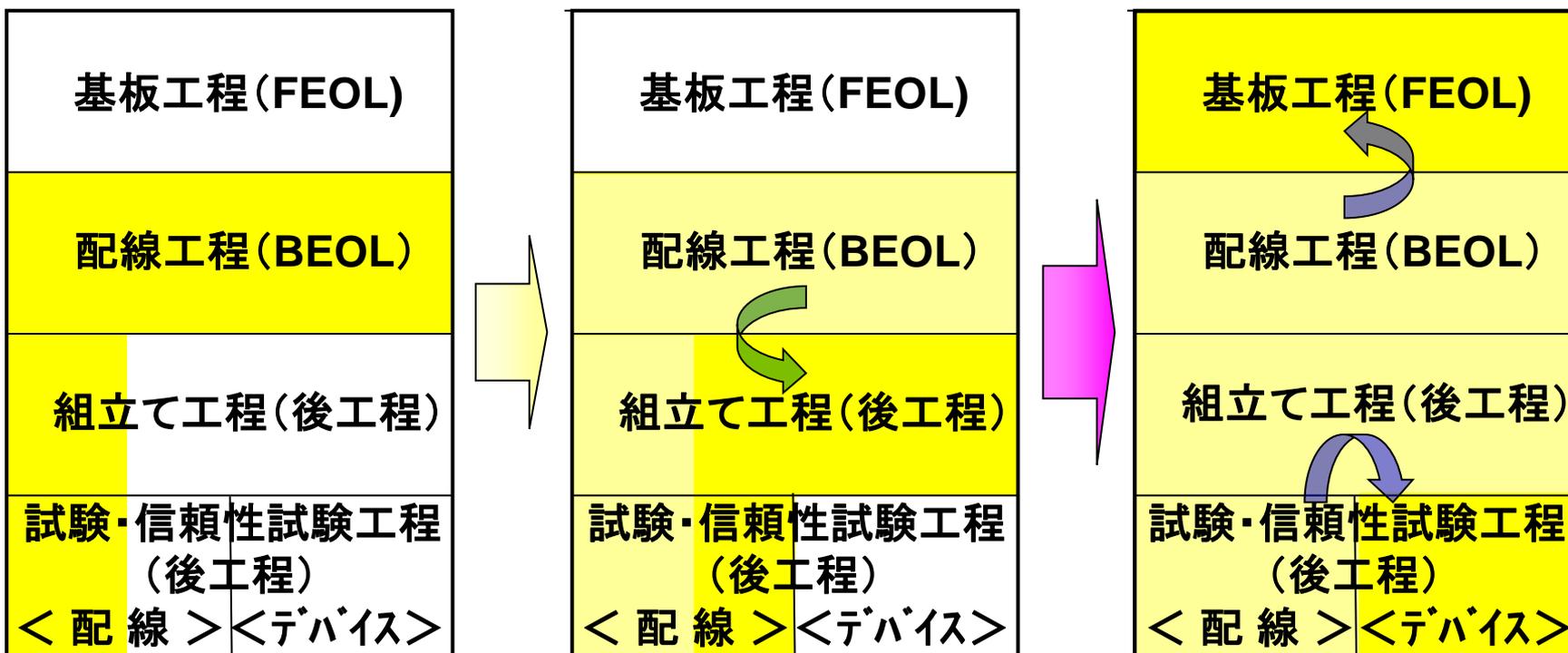
従来；材料の適用以降のプロセスでの配線の性能、信頼度を検証する材料評価基盤

今回；半導体トータルプロセスでの配線とデバイスの性能、信頼度を検証する材料評価基盤

次世代半導体ナノ材料高度評価PJ

次世代高度部材開発評価基盤

半導体機能性材料の高度評価基盤

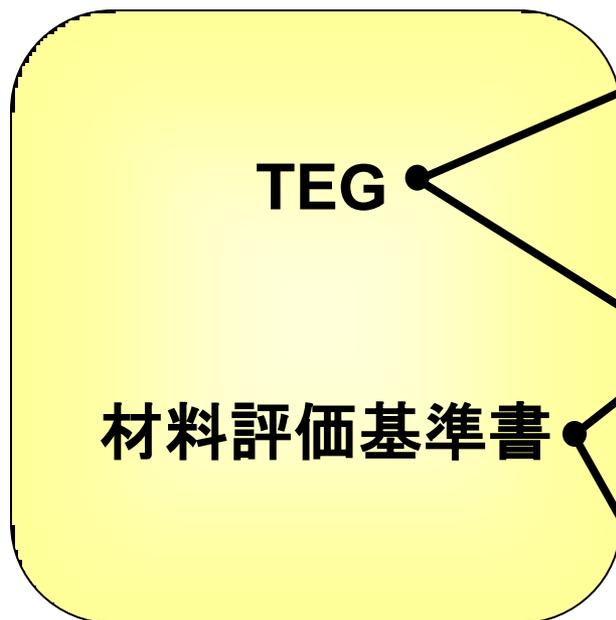


■ ; 材料評価領域

# 1. 目標の妥当性（材料評価基盤）

## 材料評価基盤と研究開発項目との関連

### 材料評価基盤の構成



研究開発項目① 接合素子を含む  
材料評価用配線TEGの開発

研究開発項目② 材料による金属汚染、  
応力影響の評価方法の開発

研究開発項目③ 半導体プロセス全体を  
考慮した材料評価基盤の開発

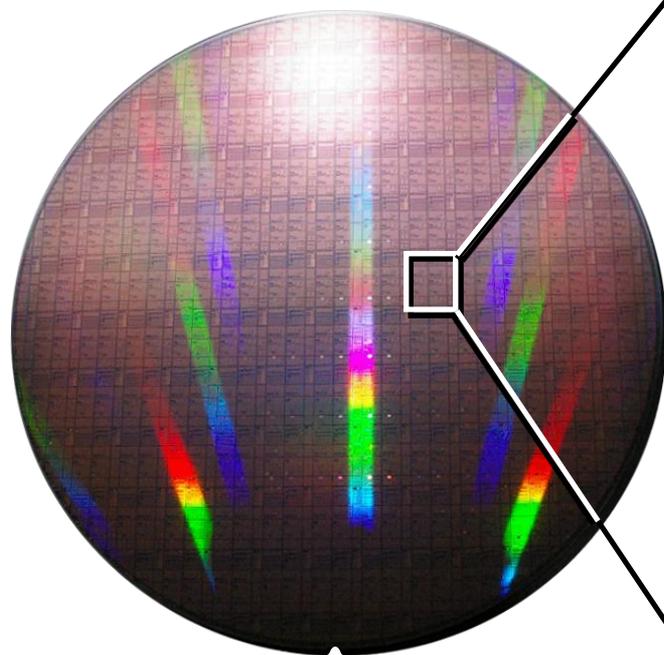
# 1. 目標達成状況 (1) 研究開発項目①

## 研究開発項目① 接合素子を含む材料評価用配線TEGの開発

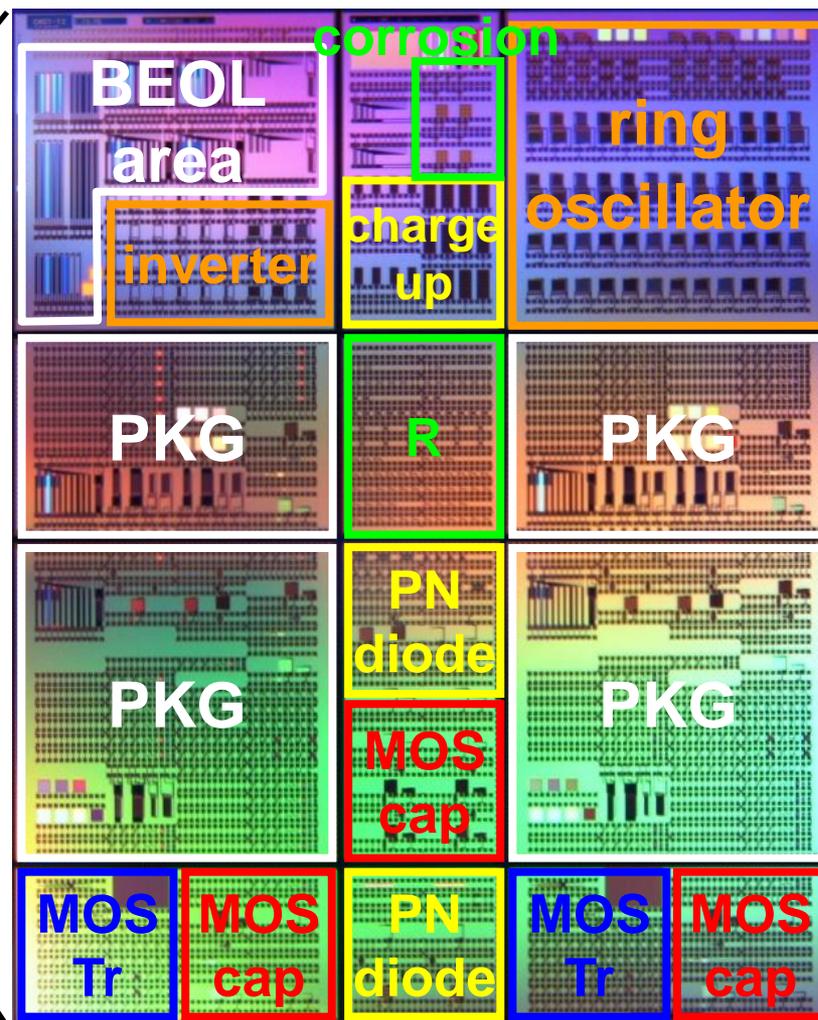
目 標	研 究 開 発 成 果	達 成 度
<p>材料とプロセス条件が接合素子の信頼性に与える影響を定量的に抽出できるように、<b>接合素子を有するTEGマスクを設計</b>する。接合素子を備えたウェーハ上に基準材料を用いて配線TEGを形成して形状や<b>電気特性を検証</b>する。検証結果を解析してTEGマスクを改良し、接合素子の信頼性への影響を評価できる<b>材料評価専用TEGを開発</b>する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>試作を安価に、かつ容易にするため、KrF、i線露光に対応できる最小寸法0.2<math>\mu</math>m、チップサイズ21.5×26.9mm<sup>2</sup>、マスク枚数12枚として、種々の構造や面積を有する<b>p-n接合素子、ゲート容量素子、トランジスタ、抵抗素子、アンテナTEG、腐食TEG、リングオシレータ(RO)</b>などを設計した。</li> <li>FEOLのプロセスフロー、種々の材料の膜厚やイオン打込み条件などの各工程の処理条件を策定して、ウェーハ試作を外注し、接合素子を含む<b>FEOLの試作を完了</b>させた。</li> <li>FEOLプロセスを完了したウェーハを用いて、CASMATでBEOLプロセスを実施し、接合素子の電気特性を測定することができる<b>FEOL/BEOL統合TEGを完成</b>させた。</li> <li>p-n接合や容量素子など単純な接合素子に加え、そのFEOLプロセスで同時に形成されるトランジスタ、抵抗負荷型インバータで構成したROなどの<b>電気特性を測定し、期待値通りの特性を確認し、TEGを検証</b>した。</li> <li>配線間容量を伝播負荷とするROの発振周波数測定から、相対的にはあるが、多層配線の<b>層間絶縁膜の比誘電率を評価</b>できることを確認した。</li> <li>マスク修正および外注先変更にともなうプロセス条件を再策定し、ほぼ同様の電気特性が得られることを確認した。</li> </ul>	<p style="text-align: center;">○</p>

# 1. 目標達成状況 (2) (材料評価基盤; TEG)

## FEOL/BEOL統合TEGウェーハとショット内レイアウト



CAST-T2 TEG  
300mmΦ ウェーハの  
外観画像  
(92ショット/ウェーハ)



1ショットの実体顕微鏡画像(H/W:26.9/21.5mm)

# 1. 目標達成状況 (3) 研究開発項目②

## 研究開発項目② 材料による金属汚染、応力影響の評価方法の開発

目 標	研 究 開 発 成 果	達 成 度
<p>研究開発項目①で得られたTEGマスクを用いて、300 mmシリコンウェーハ上に接合素子を作成し、さらに配線形成を行い、製造工程に用いる半導体材料あるいは製造プロセスによる接合素子への影響(金属汚染、応力、電荷蓄積など)が把握できる電気特性の測定方法や解析方法、また接合素子の信頼性の試験方法や測定結果の解析方法を開発する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Cuなどの重金属汚染は、p-n接合素子の逆方向電流を測定することにより、評価できることがわかった。</li> <li>・ Na、Kなどのアルカリ金属汚染は、寄生MOSTランジスタのゲートにバイアス印加して、しきい電圧を測定し、その変動量から評価できることがわかった。</li> <li>・ 応力の影響は、n+層、n-層、poly-Siのそれぞれの抵抗素子の電流方向に、基板を反らせて応力印加することにより抵抗が増減することから、それらの抵抗素子の抵抗変化により評価できることがわかった。</li> <li>・ 容量素子のゲート電極側に大面積のアンテナ電極を接続したアンテナTEGのゲート耐圧測定により、プロセスや材料に起因する電荷蓄積の効果を評価することができた。</li> <li>・ CMPプロセスで発生するCuの腐食については、配線抵抗の変化を評価することにより、p-n接合電池、Cuイオンの濃淡電池それぞれによる腐食現象を把握することができた。</li> </ul>	<p style="text-align: center;">○</p>

# 1. 目標達成状況 (4) 研究開発項目③

## 研究開発項目③ 半導体プロセス全体を考慮した材料評価基盤の開発

目 標	研 究 開 発 成 果	達 成 度
<p>対象とするパッケージをワイヤーボンド型とフリップチップ型とし、接合素子とCu/Low-k配線を有するウェーハのパッケージ組立工程の基準プロセスと評価方法を確立する。さらに、熱、応力、水分などが電気特性や材料に与える影響を把握し、信頼性評価技術を確立する。得られた知見を迅速に各工程にフィードバックし、フロントエンドからバックエンド、パッケージまでの半導体プロセスにおいて次世代半導体以降にも対応する材料を一貫して評価できる評価基盤を確立する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Low-k材料が半導体プロセスにおいて受けるダメージについて、櫛形の配線間容量を伝播負荷とするリングオシレータの発振周波数を測定することにより、実効的な比誘電率を高精度に評価する方法を開発した。</li> <li>Low-k材料の電氣的性質の1つである分極特性について、寄生MOSTランジスタのゲートに周期的にバイアスを印加した時のしきい電圧変動幅を測定することにより評価する方法を開発した。</li> <li>ワイヤーボンド型として、208ピンQFPを外注にて組立て、Low-k材料、BC材料の影響を接合素子の電気測定により調査したが、それらの違いは顕著に現れなかった。</li> <li>QFPではリングオシレータの発振周波数が6%程度低下した。モールド材の収縮による圧縮応力により、負荷poly-Si抵抗の増加などの影響と推察される。</li> <li>フリップチップ型として、種々のBC材料で再配線し、WLPを外注にて組立て、接合素子の測定、温度サイクル試験などを行ったが、材料影響は出現せず、むしろ剥離やダメージチェーン断線にBC材料の違いによる影響が顕著に現れ、新たな評価指標として剥離耐性係数を創出した。</li> </ul>	<p style="text-align: center;">○</p>

# 1. 目標達成状況 (5) (材料評価基盤;材料評価基準書)

## 組合員に開示した材料評価基準書の件数

評価レベル 分野 (材料、技術)	レベル1 単層膜	レベル2 複数工程	レベル3 1層配線	レベル4 多層配線	レベル5 信頼性	トータル 190
Low-k材料	7	5	6	1	3	22
CMP関連材料	13	0	14	0	1	28
バッファークコート膜	2	3	12	0	3	20
PKG一貫評価	0	0	0	6	7	13
プロセスフロー	0	0	3	30	7	40
マスク説明書	0	0	1	29	5	35
電気測定法	0	0	0	25	7	32

## Ⅲ. 研究開発成果について

1. 目標達成状況 (6) (材料評価基盤; 材料評価基準書) 公開

## 材料評価基準書の例

評価基準書一覧

分野	評価レベル	大分類	中分類	小分類	台帳番号	
①	1	単層膜評価	電気的測定	Low-k 薄膜の比誘電率評価	31001	
				Low-k 薄膜のリーク電流評価	31002	
				XBR による薄膜の膜厚高精度評価	31003	
				有機 Low-k 薄膜のガリウム CMP 耐性評価	31004	
		積層膜評価	密着性評価	Low-k 材料の密着性評価	31005	
				吸湿条件下での Low-k 材料の密着性評価	31006	
		単層膜評価	ダメージ評価	Low-k TEOS Cap 膜プロセスにおけるダメージ評価	31007	
	2	液熱工程評価	電気的測定	ブラケット膜におけるプロセスダメージ評価	31101	
				電気的/光学的測定	ブラケット膜におけるプラズマダメージ回復性評価(1)	31102
				電気的/光学的測定	ブラケット膜におけるプラズマダメージ回復性評価(2)	31103
				電気的/化学的測定	ブラケット膜における有機 Low-k プラズマダメージ回復性評価	31104
				トレンチ形状評価	有機 Low-k プラズマダメージ回復処理条件の適合性評価	31105
	3	単層記録評価	電気的測定	記録 TEG における Direct CMP 後の容量評価 (B27) (2x)	31201	
				記録 TEG における Direct CMP 後の容量評価 (容量差分)	31202	
				記録 TEG における高精度容量評価	31203	
				記録 TEG における有機 Low-k 材料比較評価	31204	
				記録 TEG における有機 Low-k 材料のガリウム CMP 耐性評価	31205	
				記録 TEG におけるプラズマダメージ回復性評価	31206	
	4	多層記録評価	電気的測定	記録 TEG における Direct CMP 後の容量評価 (タグオレータ)	31301	
	5	信頼性評価	電気的測定	多層記録 TEG における信頼性評価 (SM)	31401	
記録 TEG における有機 Low-k 材料 Cu 拡散耐性評価				31402		
有機無機ハイブリッド記録 TEG における信頼性評価 (SM)				31403		
単層膜評価	ダメージ評価	外観評価	単層の研磨面 SEM 観察とサンプル作成法	32001		
		ダメージ/欠陥評価	パラメタリック CMP 工程におけるスクラッチ発生率の観測	32002		
		欠陥評価	SR-7300 による高信頼性欠陥評価方法	32003		
		ダメージ評価	MSQ 系 Low-k 膜の Direct CMP における Slurry ダメージ評価	32004		

## 評価基準書の記載事項

1. 評価対象材料名
2. 評価の目的
3. 評価項目
4. 試料作成の手順
5. 測定方法
6. 測定結果例
7. まとめ・考察
8. 残された課題
9. 関連技術情報

## 2. 成果の意義 (特筆すべき成果)

### 世界的に見て特筆すべき成果

1. 配線間容量を伝播負荷とするROを用いて、多層配線の層間絶縁膜の実効的な比誘電率を高感度に評価する評価方法

特許出願 ; 特願2010-080768

外部発表 ; ICMTS2011 (発表No. 11)

2. p-n接合電池、Cuイオンの濃淡電池による腐食について、それぞれ工夫したCu配線パターンの抵抗変化により、腐食の起こり易さ、腐食の進行を定量的に把握する評価方法

外部発表 ; p-n接合電池 : 2012秋 応用物理学会(予定)

濃淡電池 : ICPT2010他 (発表No. 6、7、9、12、15)

3. バッファコート(BC)膜を用いた再配線において、剥離やデージーチェーン断線に対するBCの影響を表す新たな評価指標として、剥離耐性係数を創出

特許出願 : 出願準備中

関連特許出願 ; 特願2010-066449

## 2. 成果の意義 (材料評価基盤)

### 半導体関連業界

半導体デバイス、製造装置の開発効率向上  
材料の実用化加速

統合部材ソリューション提供  
材料実用化のための共同研究開発

### 半導体材料業界

#### 材料開発

材料開発効率の飛躍的向上

評価と材料開発の短TAT化  
デバイスメカ依存体質から脱却

#### 材料ビジネス

市場競争力の強化・シェア拡大

競合メカ材料を同一基準で評価  
材料評価結果に基づく事業戦略決定

### CASMATの材料評価基盤

- ・ 300mmウェーハの半導体プロセスをベースにした材料評価
- ・ 独自のTEGマスク設計、電気特性の測定・解析の環境
- ・ FEOL、BEOLからパッケージまでの一貫評価

### 3. 知的財産権等の取得、成果の普及

#### 年度毎の特許、論文・外部発表の件数

項目 年度	特許出願			論文・外部発表	
	国内	外国	PCT出願	査読付	その他
平成21年度	3	0	0	3	2
平成22年度	6	0	0	2	2
平成23年度	4	0	0	7	3
合計	13	0	0	12	7

## 3. 知的財産権等の取得、成果の普及

### 組合員への成果の普及

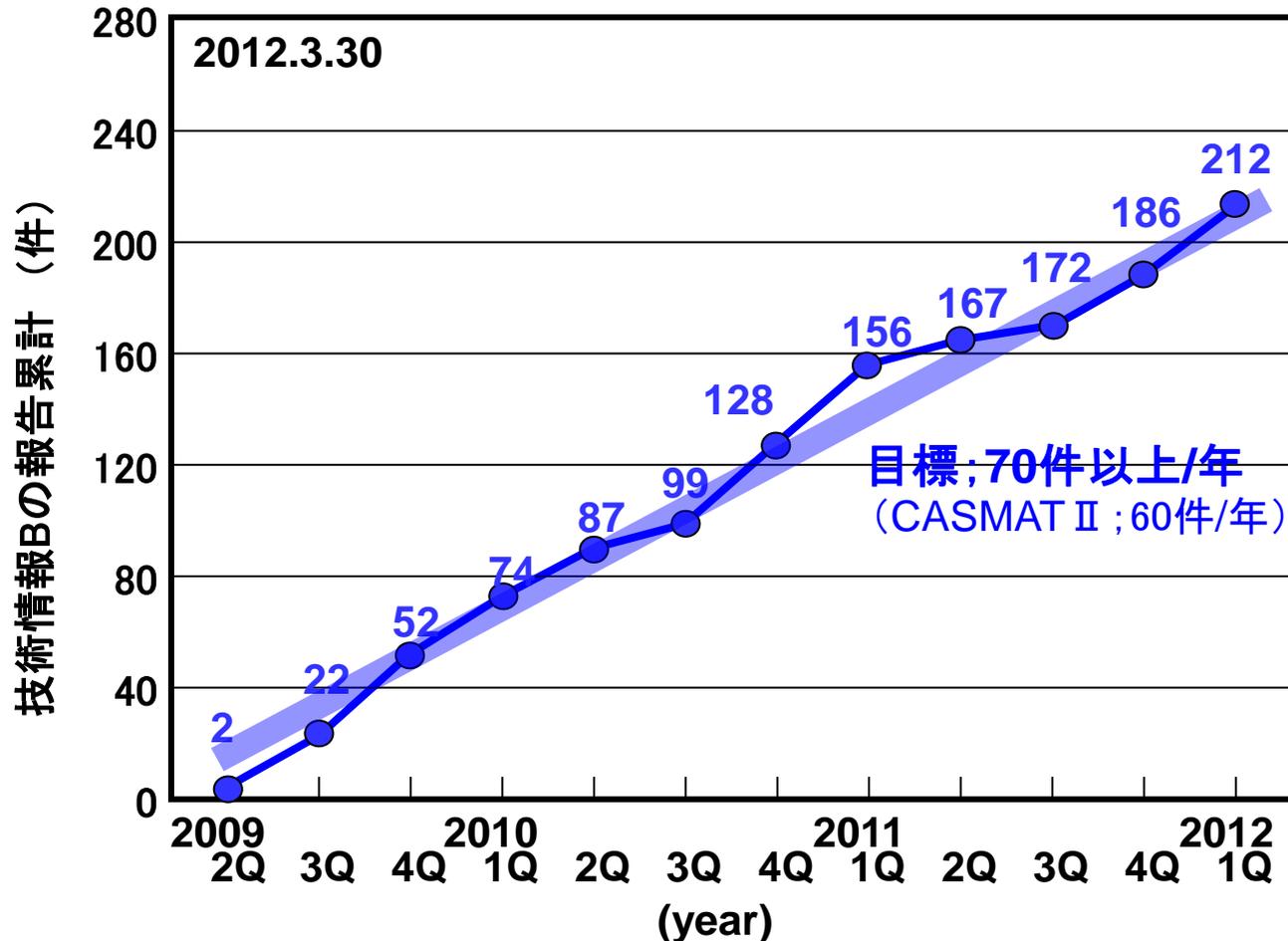
- ・ 技術情報Bの報告件数 212件/3年間  
⇒ 組合員企業での材料開発とビジネス展開(顧客に開示)に活用
- ・ 成果報告会の開催 6回/3年間(第12回～第17回)  
ただし平成23年3月16日開催予定の第15回成果報告会は、東日本大震災のため開催できなかったため、報告資料のみ組合員配布
- ・ 評価基準書の配布 190件  
⇒ 事業終了後、組合員企業での材料評価に活用

### 外部への成果の普及

- ・ 研究発表会 平成22年7月 出席者;67名  
組合員以外の材料メーカ(11社)、装置メーカ(7社)、デバイスメーカ(9社)、コンソーシアムなど(13団体)

### 3. 知的財産権等の取得、成果の普及

#### 技術情報Bの報告件数



材料に関するデータや評価技術数はあがっており、組合員企業での材料開発とビジネス展開(顧客に開示)に活用されたことを示す

## 4. 成果のまとめ

- ・「半導体トータルプロセスでの配線とデバイスの性能、信頼度を検証する材料評価基盤を開発する」という本事業の目標を達成した。
- ・材料評価基盤の具体的成果は、CAST-T2、T3のTEGの完成と190件の材料評価基準書である。
- ・世界的にみて特筆すべき成果は、リングオシレータを利用した層間絶縁膜の比誘電率の高感度評価方法、電池効果を利用した腐食の定量的評価方法、バッファコート膜の剥離の指標となる剥離耐性係数の創出である。
- ・研究成果の意義は、材料業界に対しては材料開発の効率向上、ビジネス展開への貢献であり、半導体関連業界に対してはそれぞれ開発効率向上と材料の実用化加速である。
- ・知的財産権等の取得、成果の普及に関しては、13件の特許出願、212件の技術情報Bの報告、6回の成果報告会、1回の外部報告会、19件の外部発表を行なった。

# 内 容

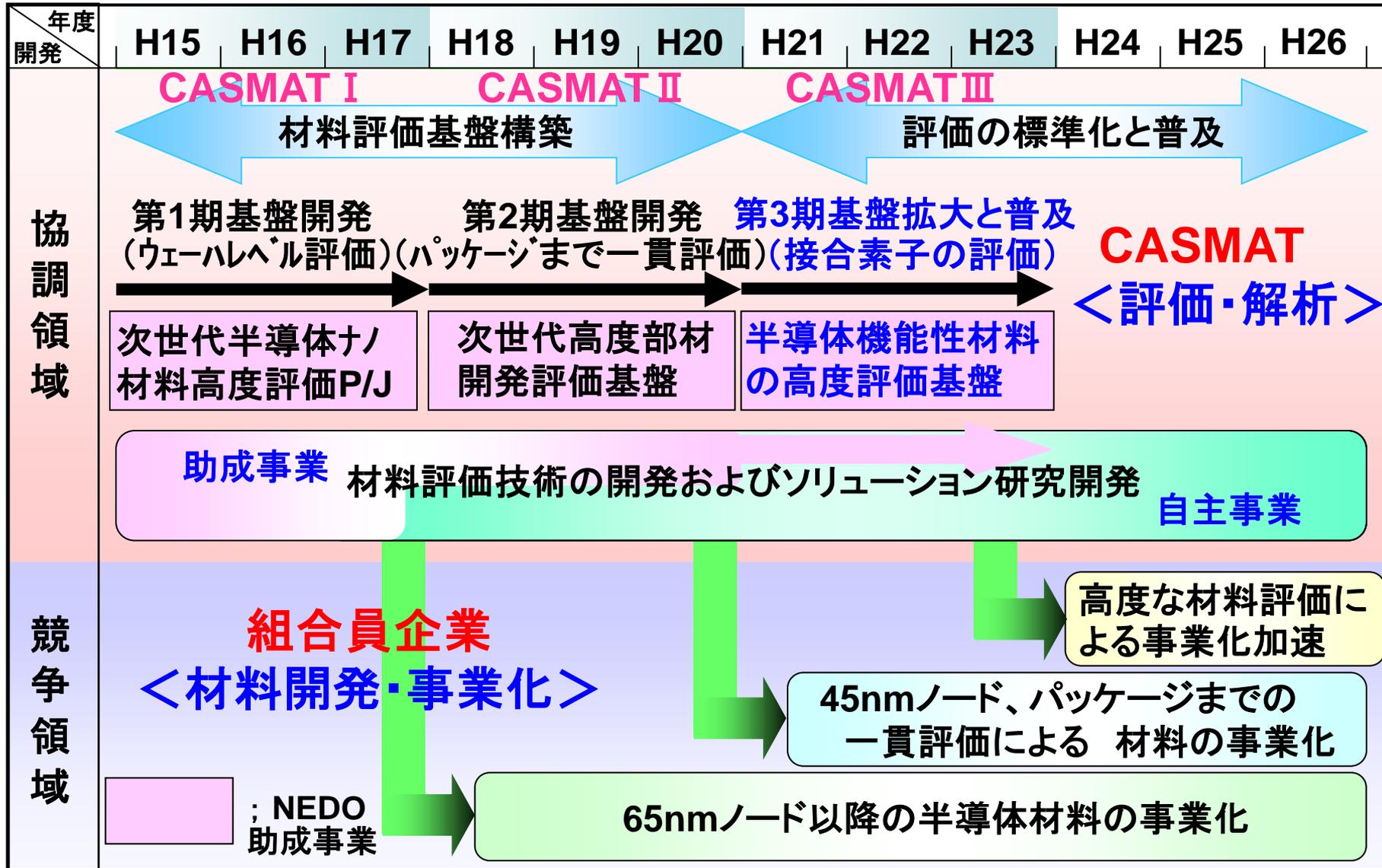
公開

- I. 事業の位置付け・必要性 (NEDO)
- II. 研究開発マネジメント (NEDO)
- III. 研究開発成果 (CASMAT)
- IV. 実用化・事業化の見通し (CASMAT)
  - 1. 成果の実用化可能性
  - 2. 実用化までのシナリオ
  - 3. 波及効果
  - 4. まとめ

公開

# 1. 成果の実用化可能性

## 実用化へのマイルストーン



# 1. 成果の実用化可能性

## 本事業での実用化・事業化の定義

### 1. 材料評価基盤の実用化

#### 本事業の成果である材料評価基盤の 有効活用とその継続

- ・ 材料評価基準書の有効活用
- ・ TEGを材料メーカーが継続的に入手可能とすること
- ・ 知的財産権(特許権など)の活用

材料評価基準書は各組合員企業に配布済みで、活用中。引き続き活用。

### 2. 組合員企業の事業化

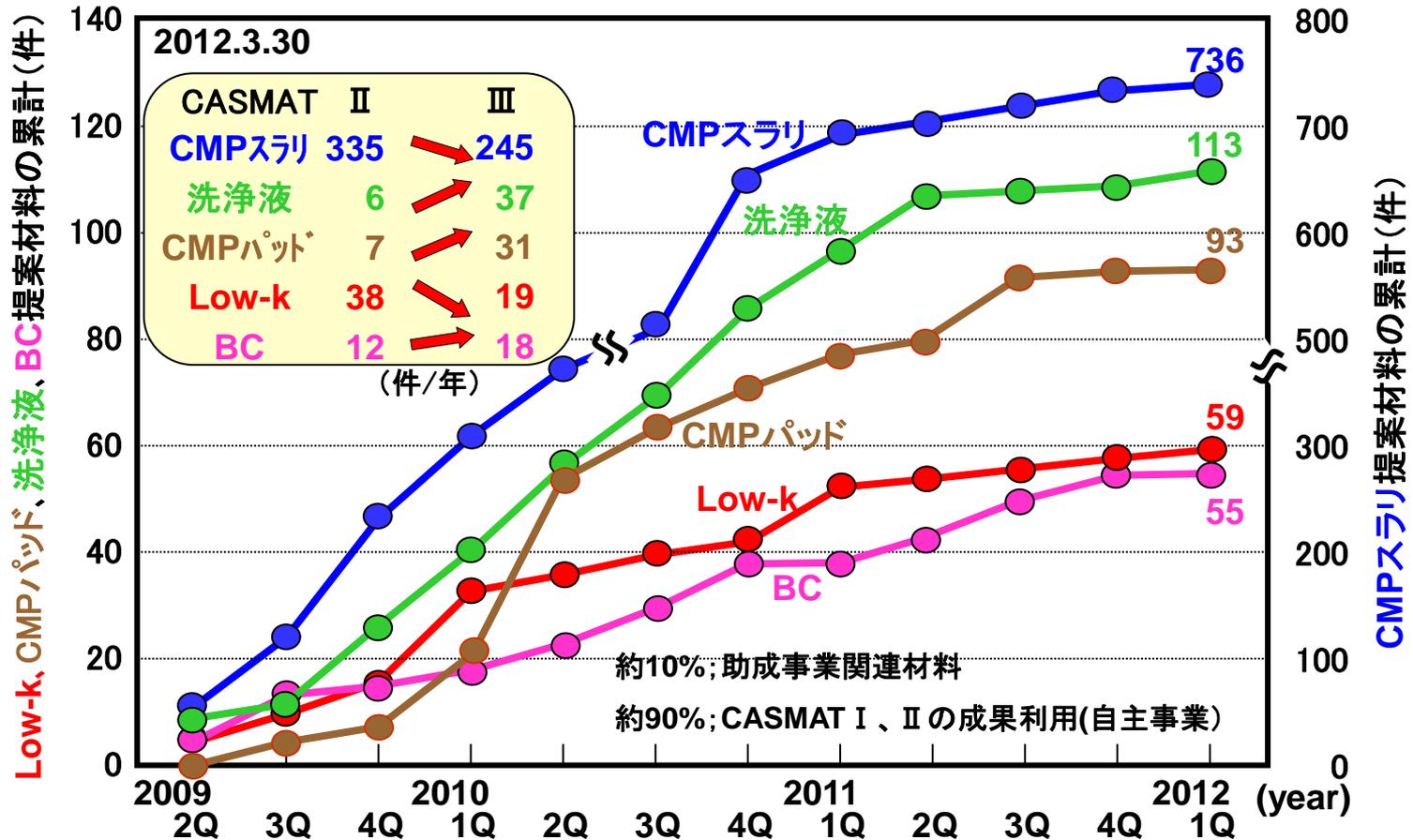
#### 材料評価基盤を活用した 半導体材料の事業化

- ・ 既存製品の競争力強化、市場シェアの向上
- ・ 新規製品の開拓、新規市場への参入

詳細は各組合員企業から別途報告

# 1. 成果の実用化可能性（成果の有効性）（1）

## 本事業期間内の材料の評価実績（助成/自主）



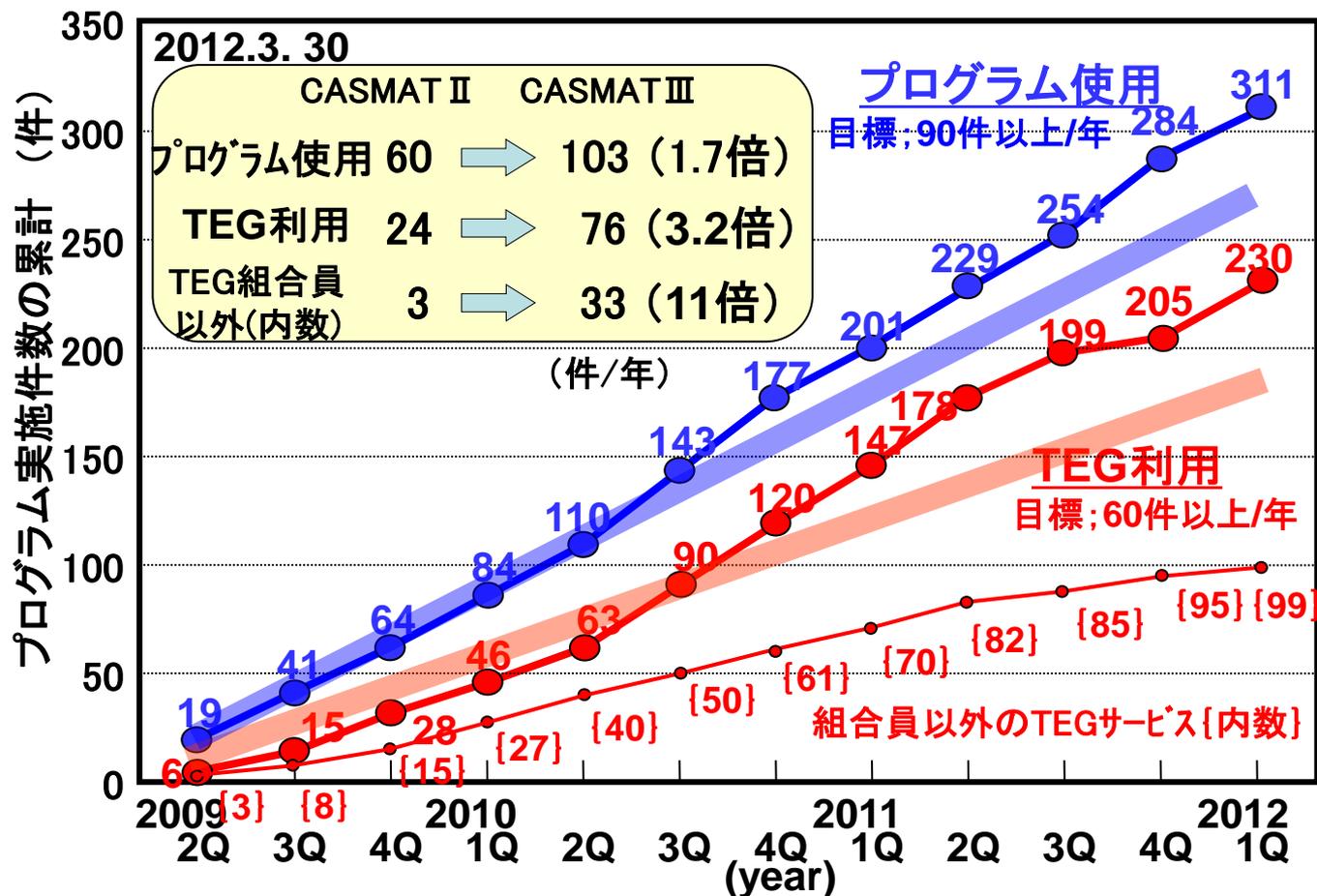
材料の評価実績数はあがっており、  
成果の活用が今後も見込めることが示されている。  
(一部の材料については、材料が絞り込まれたため減少)

IV. 実用化・事業化の見通し

# 1. 成果の実用化可能性（成果の有効性）（2）

公開

## 本事業期間内のプログラム使用、TEG利用の実績（自主事業）



TEGの利用実績数はあがっており、  
成果の活用が今後も見込めることが示されている。

# 1. 成果の実用化可能性（組合員企業での有効性）

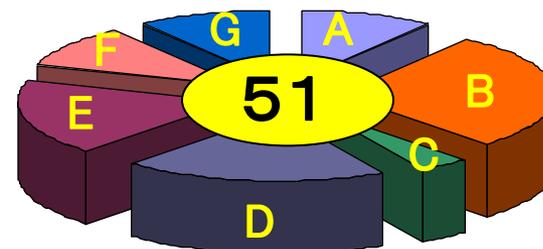
## 組合員のビジネス展開に対する 材料評価の効果（組合員企業のアンケート結果）

### 既存顧客への貢献



(数字; 顧客数 × 材料種の総計)

### 新規顧客の開拓



(数字; 顧客数 × 材料種の総計)

A~G; JSR(株)、昭和電工(株)、住友ベークライト(株)、東レ(株)、  
日産化学工業(株)、日立化成工業(株)、三菱化学(株)

- 具体例 ;
- ・ データ共有等の連携強化
  - ・ 開発期間の短期間化
  - ・ 問題の解決
  - ・ 新製品評価実施
  - ・ 新製品採用など

- 具体例 ;
- ・ ソリューションの提供
  - ・ サンプル評価実施
  - ・ 新製品採用見通し
  - ・ 新製品採用など

# 1. 成果の実用化可能性(市場、技術動向)

## 市場動向

### 半導体市場

(対前年比)

2009年	- 9.0 %
2010年	26.5 %
2011年	9.0 %
2012年	12.5 %
2013年	5.6 %

### 半導体材料市場

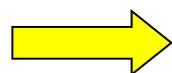
(対前年比)

2011年	6.7 %
-------	-------

材料も半導体市場とともに今後も5~10%の伸びが見込まれる

## 技術動向

- ・ 微細化 → EUV技術、自己組織化、ナノインプリント
- ・ 多様化 → 技術; 3次元化、有機デバイス、フレキシブル、印刷  
→ 製品; アナログデバイス、RFデバイス、パワーMOS



技術のすり合わせが重要

# 1. 成果の実用化可能性（課題と対応策）

## 現 状

- ・ 平成25年3月組合は解散(予定)
- ・ 事業化の主体は、24年度;組合、25年度以降;承継会社

## 課 題

- ・ 本事業で構築した材料評価基盤の有効活用とその継続

## 対 応 策

- ・ 平成24年度上期までは組合でウェーハ試作を継続
- ・ 平成24年度下期からは解散準備のため設備、装置の搬出予定
- ・ 平成25年度からの事業を承継する事業承継会社の設定済
- ・ TEGは、ライセンス先を3社を選定し、契約交渉段階
- ・ 特許は事業承継会社に移管し、実施許諾に対応
- ・ 装置は可能な限り組合員企業が引き取り、個別に活用

## 2. 事業化までのシナリオ（実用化・事業化計画）

公開

項目 \ 年度	平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度
事業の主体	← CASMAT →	← 事業承継会社 →			
材料評価基準書の活用	CASMATでの活用 装置搬出	(CASMAT解散)	組合員企業個別に活用		
TEG活用	ライセンス先選定 契約		TEGライセンス許諾		
	CASMAT提供 30枚/月	40枚/月	ライセンス先からTEG提供 50枚/月	60枚/月	60枚/月
特許権利化・広報	権利化判定	移管 権利化判定	権利化判定	権利化判定	権利化判定
	← ホームページ公開 →		← ホームページ公開 →		

## 2. 事業化までのシナリオ (TEGの売上見通し)

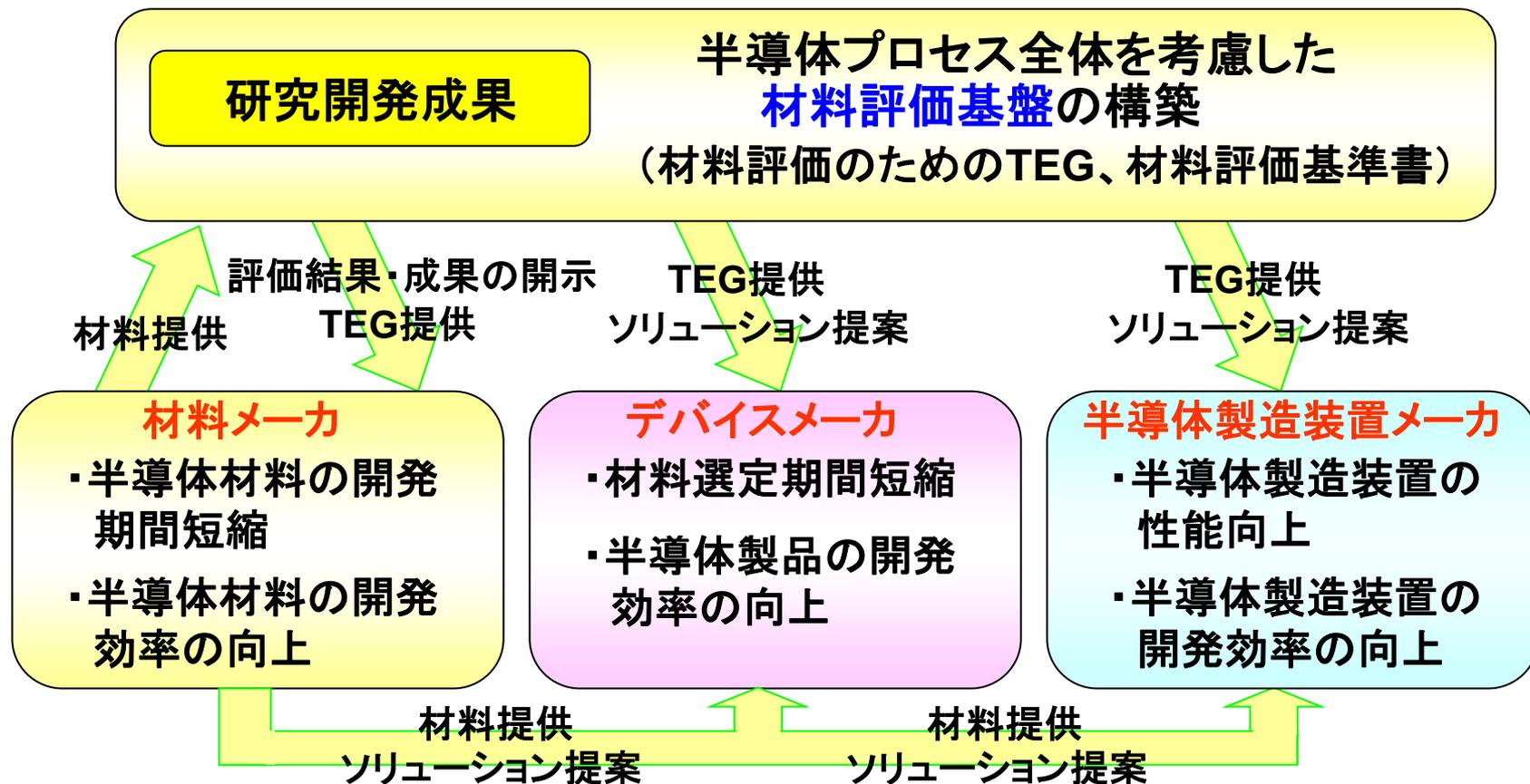
(単位;k¥)

項目		年度	平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度
事業の主体			←CASMAT→	←事業承継会社→			
TEG利用	枚数(枚)		180	480	600	720	720
	単価		100	200×0.05	200×0.05	200×0.05	200×0.05
	売上		18,000	4,800	6,000	7,200	7,200

- ・平成25年度以降;TEGの平均単価200k¥、ライセンス料5%とする

### 3. 波及効果（技術面）

#### ①半導体関連産業界



#### ②その他の関連産業界

- ・材料評価技術の応用 → ディ스플레이(LCD、EL)、MEMS等の業界
- ・製品性能向上、市場拡大、雇用促進 → 家電、通信、自動車等の業界

### 3. 波及効果（その他の側面）

#### 経済面（組合員に対して）

- ・ 事業の選択と集中→研究開発投資の効率向上
- ・ サンプル作成、材料費など開発経費の抑制

#### 研究開発（異業種に対して）

- ・ 協調と競争を峻別した研究開発コンソーシアムの設立  
（平成22年4月LIBTEC、平成23年3月CEREBA）

#### 人材育成（組合員に対して）

- ・ 材料メーカーで同業他社の研究者との人脈形成
- ・ 配線や半導体デバイスに関する電気特性の測定や解析技術の習得

## 4. 実用化・事業化の見通しのまとめ

- ・本事業期間内の評価材料数、プログラム使用およびTEG利用件数の実績、さらには組合員アンケートによるビジネス展開の実績から、成果である材料評価基盤は材料メーカーの事業化推進に貢献できる見通しである。
- ・材料評価基盤を成す評価基準書は、組合員企業に配布済み。現在も活用されており、今後も引き続き活用される。TEGは、ライセンス許諾により継続的に入手可能となる。
- ・TEGライセンス事業と特許の実施許諾事業を、事業承継会社に引き継ぐことで、材料評価基盤が継続して活用できる仕組みを構築した。
- ・これにより、組合解散後も、成果である材料評価基盤が有効に活用され、材料メーカーの競争力維持・強化が可能となる。