

Cu 表面の異常酸化メカニズムの研究

Research for Mechanism of Abnormal Oxidation on Copper Surface

和光純薬工業 (株) 化成品開発部

林 浩平, 梶川 敬之, 綿引 勉

Wako Pure Chemical Industries, Ltd., New Specialty Chemical Products Development Department

Kohei Hayashi, Takayuki Kajikawa, Tsutomu Watahiki

E-mail: hayashi.kohei@wako-chem.co.jp

緒言

CMP 後の Cu 配線は非常に活性が高いため、外部環境によって容易に酸化され、表面に酸化物 (異常酸化物) が形成される (Fig. 1)。このことが原因で、Cu 配線の抵抗が増大する、もしくは配線間の短絡を引き起こす等のデバイス特性の低下が問題視されていた。また金属配線の微細化に伴って、製造プロセスが複雑化してきており、CMP 後洗浄工程から次工程に進むまでの待機時間が伸びていることも、異常酸化の発生に影響することが懸念されている。

これらの課題を解決すべく、CMP 後の Cu 表面を安定化させることが CMP 後洗浄剤に求められる性能であり、安定被膜としての $\text{Cu}_2\text{O(I)}$ ターミネート等の検討が盛んに行われている。一方、異常酸化の発生メカニズムは未だ解明されていない点が多く存在する。本報では、異常酸化の発生メカニズムの解明および抑制に焦点を当てて、Cu 表面状態を分析した結果について述べる。

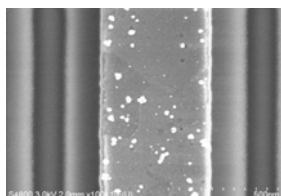


Fig. 1 Copper oxidation (SEM image)

異常酸化物の定性分析

Cu(0)基板を所定の方法で前処理することで強制的に酸化させ、 $\text{Cu}_2\text{O(I)}$ 膜と CuO(II) 膜をそれぞれ作成し、評価試料とした。作成した酸化膜を高温高湿下で長期間保管して経時変化させて、突起状の異常酸化物の有無を原子間力顕微鏡(AFM)で評価した。また同時に、ケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)を用いて、異常酸化物の近傍の表面電位像も併せて観察した。その結果、 $\text{Cu}_2\text{O(I)}$ 膜上に発生した異常酸化物は、周辺の $\text{Cu}_2\text{O(I)}$ 膜よりも電位が低く、低い導電性であることが分かった。

一方、 CuO(II) 膜上に発生した異常酸化物は、周辺の CuO(II) と電位差が変わらなかったことから、異常酸化物は CuO(II) と同定できた。さらに、異常酸化物の発生量から見て、原因箇所は $\text{Cu}_2\text{O(I)}$ 膜と特定された。

異常酸化物が発生しやすい表面状態

続いて、異常酸化が発生しやすい表面状態を理解する目的で、KFM を用いた電位ラフネス評価を実施した。本手法により、異常酸化の原因箇所と考えられる Cu_2O の表面状態 (膜厚あるいは膜均一性) と異常酸化の発生量の相関性を検証することとした。評価試料として、Cu(0)基板の酸化処理時間を調節することにより、厚さの異なる Cu_2O 膜 (0.9 nm、6.2 nm) を作成した。作成した基板を KFM で測定して電位ラフネスを評価後、強制的に酸化させて、発生した異常酸化物の量を AFM で観察した (Table 2)。

その結果、 Cu_2O 膜厚 (6.2nm) では電位ラフネスが小さく (2.7mV)、かつ経時変化後の異常酸化物の発生量も少ない傾向であった。以上の結果から、異常酸化は Cu_2O の膜厚あるいは膜均一性が低い場合に発生しやすいと推察される。

Ellipsometer	Thickness of Cu_2O	0.9 nm	6.2 nm
KFM (before aging)	2D image		
	Roughness of electric potential	3.1 mV	2.7 mV
AFM (after aging)	3D image		

Table 2 Result of KFM and AFM evaluations.

結言

以上、Cu 配線上の異常酸化の発生に Cu_2O の表面状態が影響していることを、電位ラフネス測定から明らかにした。本講演では、異常酸化の抑制に効果的な薬液の評価結果についても併せて報告する。