

Aqua Plasma[®]による酸化銅の還元

【サムコ(株) 製品技術部】

■はじめに

当社はEHS(環境負荷、健康衛生、安全性)を重視した製品作りを志向しており、減圧水蒸気プラズマ処理法(Aqua Plasma[®])の研究と製品開発を進めている。これまでsamco NOW Vol. 94, 96にAqua Plasma[®]による酸化銅などの還元効果を紹介している。酸化銅を還元する従来の手法には、水素還元や水素プラズマ還元があり、これらでは原子状水素(H)やプロトン(H⁺)により還元されることが報告されている。しかしながら、水素は空気中での爆発限界が4~75 vol%と広いため取扱いに注意が必要である。

水蒸気は引火性が低いなどEHSに優れる。しかし、これまでシリコンウエハを熱酸化するなど、酸化剤として用いられてきた。これに対し我々は、水蒸気は減圧プラズマ中では強いHの発光をすること⁽¹⁾などから還元剤としても働くと予想し、金属酸化膜の還元にも利用できることを見いだした。本稿では、Aqua Plasma[®]による酸化銅の還元機構を調査し、水素プラズマとの比較を行った最新の研究結果⁽²⁾を紹介する。

■実験

サンプルは銅配線を念頭におき、純度99.99%の銅をシリコンウエハにEB蒸着で製膜した銅薄膜を用いた。その後、空気雰囲気にて250℃のホットプレートで30分間、熱処理することで酸化銅層を形成した。この酸化銅サンプルはX線回折とXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)で分析すると、最表面(深くとも表層19nm)にのみCuOが存在するCu₂Oを主とする組成であった。酸化深さはXPSの深さ方向分析と、へき開したサンプル断面をSEM(Scanning Electron Microscope)で測長した結果より、約600nmであった。

水蒸気プラズマは当社製Aqua Plasma[®]クリーナー

AQ-2000を用い、サンプルは常温のグラウンド電極に設置し、加熱はせずに処理を行った。処理条件は水蒸気流量、真空度、パワーを固定し、処理時間を変化させた。水素プラズマは、ガス種(純度99.999%水素)以外は同じ条件で処理した。

■結果と考察

還元銅層の厚みを断面のSEM観察で測長し、処理時間ごとにプロットしたものを図1に示す。酸化銅層の残膜厚および還元銅層との合計膜厚も求め、水素プラズマの結果と比較した。

Aqua Plasma[®]の処理開始直後は還元されない誘導期があり、また処理時間に対して単純に還元銅層の深さが増加するのではなく、S字状に増加した。この傾向は水素プラズマの先行研究で報告されている特徴と一致し、更に比較評価した水素プラズマの傾向とも同じであった。これらの結果から、Aqua Plasma[®]による酸化銅の還元は水素プラズマと同様にHやH⁺により行われることが示された。さらに詳細な結果は文献⁽²⁾を参照されたい。

一方、Aqua Plasma[®]の還元深さは、600秒後で比べた場合に257nmと、水素プラズマの105nmに対して2倍以上深い結果であり、プロセス時間の短縮が可能となる。還元速度の違いは、OHを有する極性分子の銅表面への吸着が寄与しているものと考えており、更なる検証を続けたい。

■参考文献

- (1) 寺井弘和、船橋理佐、橋本泰知、角田正也:「水蒸気プラズマによるCOPとガラス系基板の異種材料接合」、電気学会論文誌E(センサ・マイクロマシン部門誌)、vol. 138, no. 8, pp. 358-364 (2018)
- (2) 寺井弘和、岡藤圭吾、田中貴也、橋本泰知、中野博彦、辻理:「減圧水蒸気プラズマによる酸化銅の還元」、第35回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム論文集(2018)

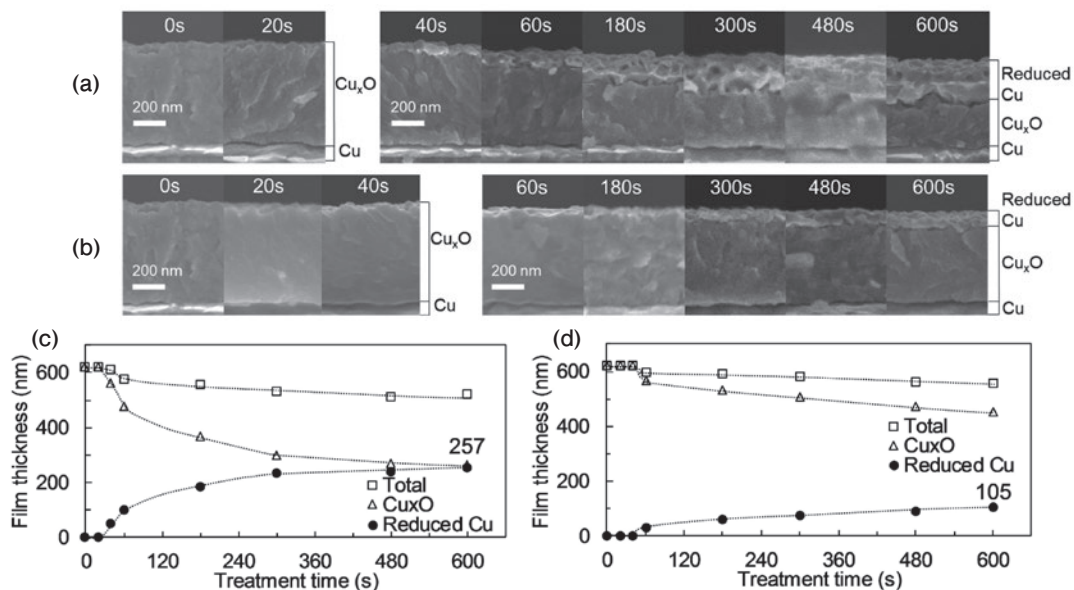


図1 酸化銅サンプルの断面SEM像と還元銅層の膜厚。(a)と(c)はAqua Plasma[®]、(b)と(d)は水素プラズマ処理の結果。