

文章编号:1006-3471(2001)04-0480-07

铜在氨水介质铁氰化钾抛光液中 CMP 的电化学行为研究

胡岳华¹, 何捍卫^{2*}, 黄可龙²

(1. 中南大学矿物工程系, 2. 中南大学化学化工学院 湖南 长沙 410083)

摘要: 应用电化学测试技术研究了介质浓度(包括 pH 值)和成膜剂浓度对铜表面成膜及铜抛光过程的影响,探讨了成膜厚度及其致密性与抛光压力、抛光转速的关系,考察了压力及转速对抛光过程的作用,找出影响抛光过程及抛光速率的电化学变量.用腐蚀电位及腐蚀电流密度的变化解释了抛光过程的电化学机理,通过成膜速率及除膜速率的对比得出了抛光过程的控制条件.证明了在氨水溶液介质中、以铁氰化钾为成膜剂、纳米 Al_2O_3 为磨粒的抛光液配方是可行的,其抛光控制条件为压力 10 psi、转速 300 r/min.

关键词: 铜 CMP;电化学行为

中图分类号: TG175

文献标识码: A

随着科学技术的进步,对精密器件表面平面化要求越来越高,例如,集成电路芯片上内联铜线的抛光就是如此.化学-机械抛光技术(简称 CMP)是目前最重要的全局平面化技术,也是芯片上内联线表面全局平面化抛光的唯一技术.这一技术中的抛光液配方是关键,要求:(1)抛光速率快;(2)抛光均一性好;(3)抛后清洗方便.国外从 80 年代开始就注重这一技术的研究和开发利用,但对于抛光液的配方一直作为专利保密,公开发表的文献不多^[1~8].CMP 过程实际上是机械磨损下的电化学过程,本文利用电化学的方法在氨水溶液介质中、以铁氰化钾为成膜剂,对铜的 CMP 抛光液配方及抛光过程进行电化学机理研究,为铜的 CMP 配方、工艺研究提供参考.

1 实验部分

1.1 主要试剂

氨水,铁氰化钾, Al_2O_3 磨粒(15~45 nm),所用试剂均为分析纯,水为高纯水.

1.2 主要仪器分析

以 EG&G Model 273A Potentiostat / Galvanostat 进行腐蚀电位及极化曲线的测量,

收稿日期:2001-05-12, 修订日期:2001-06-25

* 通讯联系人

基金项目:国家杰出青年科学基金资助(59925412);湖南省优秀中青年科技基金(98JZY2167)资助项目

Model352 Corrosion Analysis Software 用于数据处理. EG&G Model5210 Lock-in Amplifier 及 PARC M388 Software 进行交流阻抗测试和数据处理. Ring-Disk Electrode636(U. S) 用作抛光实验.

1.3 实验方法

实验在圆盘电极上进行. 控制转速范围 0 ~ 300 r/min. 铜 (99.99%) 为工作电极, 面积 1.225 cm^2 , 实验前用砂纸逐级打磨并用酒精清洗. 抛光垫为耐酸碱纤维布. 压力通过装有电子天平的升降电解池予以施加. 铂为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极. 磨粒用量 5%, 动电位扫描速率为 1.0 mV/sec .

2 结果与讨论

对铜表面的抛光, 仅靠磨粒的磨损是达不到全局平面化效果的, 这将在铜表面留下许多划痕. 而单凭化学腐蚀抛光后也将留下许多蚀斑, 同样不能满足要求. 只有将化学腐蚀与机械磨损结合起来才能达到全局平面化效果. 此时的化学腐蚀主要是在铜表面形成钝化膜, 钝化膜的作用主要是保护凹处不再被进一步腐蚀; 而磨粒的作用则主要是对凸处表面膜进行机械磨损.

另外, 表面膜的形成将降低表面硬度, 使机械磨损进行得更容易. 如此循环, 直到全局平面化. 针对铜的特性, 本文在氨水溶液介质中以铁氰化钾为成膜剂, 进行铜 CMP 的电化学行为研究.

2.1 铜在铁氰化钾氨水介质中的极化曲线

图 1 示出铜在不同浓度的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 氨水溶液中的极化曲线.

图 1 中曲线 1 指明, 铜在氨水介质中的腐蚀为自腐蚀过程, 其极化时的致钝电位约为 0.25 V , 维钝电位区间为 $0.495 \sim 0.850 \text{ V}$. 曲线 2 示出, 在有 1% 铁氰化钾的存在下, 其腐蚀电位大幅度提高到 0.536 V , 相应的腐蚀电流密度也成倍地降至 $8.87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 此时 $\text{pH} = 11.1$, 说明在铜表面已形成了保护性的钝化膜, 膜的主要成分可能是 $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. 曲线 3 是在 0.1% 的氨水中加入 1% 的

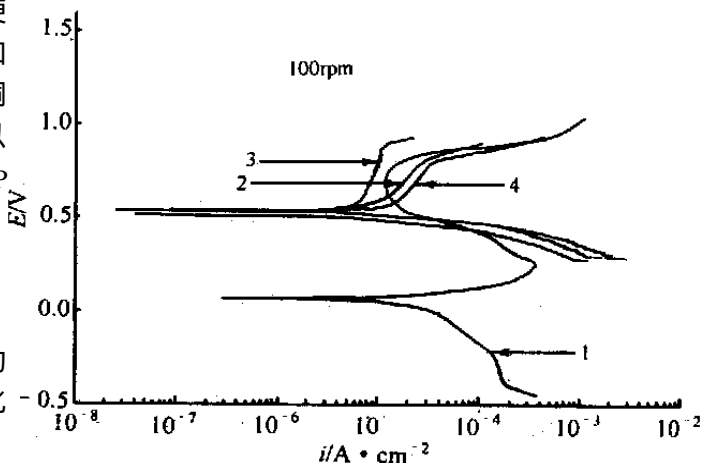


图 1 铜在铁氰化钾氨水溶液介质中的极化曲线

Fig. 1 The polarization curves of copper in medium of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution

- 1) 1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Corrosion potential 0.0682 V , corrosion current density $51.66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
- 2) 1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Corrosion potential 0.5361 V , corrosion current density $8.872 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pH 11.1
- 3) 0.1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Corrosion potential 0.5208 V , corrosion current density $5.041 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pH 10.2
- 4) 1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\% \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Corrosion potential 0.5382 V , corrosion current density $12.78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pH 11.2

$K_3[Fe(CN)_6]$, 其腐蚀电位也大幅度提高到 0.5208 V, 腐蚀电流密度降得更多, 为 $5.041 \mu A/cm^2$, 此时 $pH = 10.2$, 说明随着 pH 值的降低, 即氨水加入量的减少, 铜表面的保护膜更厚、更致密、更具有保护性. 曲线 4 表明在 1% 的氨水中增加铁氰化钾的浓度到 2% 时, 腐蚀电流密度反而增大, 说明表面膜的保护作用并不总是随成膜剂浓度的增加而加强.

2.2 成膜剂铁氰化钾浓度对铜腐蚀的影响

铁氰化钾是本腐蚀体系的主要成膜剂, 其浓度的大小对膜的致密性、完整性及厚薄有较大影响(参看图 1). 在保持氨水浓度为 1% 的条件下铁氰化钾浓度对腐蚀电流密度的影响结果如表 1.

表 1 铁氰化钾浓度对腐蚀电流密度的影响 (100 r/min)

Tab. 1 Dependence of corrosion current density of Cu on $K_3[Fe(CN)_6]$ concentration (100 r/min)

$K_3[Fe(CN)_6]/(\%)$	0.5	1.0	1.5	2.0
Corrosion current density/ $\mu A/cm^2$	9.026	8.872	11.33	12.78

表 1 表明, 在 1% 的氨水溶液中, 铁氰化钾浓度的变化对铜腐蚀及其表面的钝化是有影响的, 浓度为 1% 时, 腐蚀电流密度最小, 说明此条件下铁氰化钾在铜表面形成的表面膜最为致密、稳定、完整.

2.3 氨水浓度对铜腐蚀的影响

溶液中氨的作用除了影响铜腐蚀外还可控制体系的 pH 值为弱碱性, 这对抛光后清洗也较方便. 在保持铁氰化钾浓度为 1% 条件下氨水浓度对铜腐蚀电流密度的影响结果如表 2.

表 2 氨水浓度对铜腐蚀电流密度的影响 (100 r/min)

Tab. 2 Dependence of corrosion current density of Cu on $NH_3 \cdot H_2O$ concentration (100 r/min)

$NH_3 \cdot H_2O/(\%)$	0.05	0.1	0.25	0.5	1.0
Corrosion current density/ $\mu A/cm^2$	5.253	5.041	5.800	8.118	9.872
pH	10.0	10.2	10.5	11.0	11.1

表 2 指出当氨水浓度为 0.1%, $pH = 10.2$ 时, 铜腐蚀电流密度最小, 说明形成的表面保护膜最厚且致密. 随着氨水浓度的增大, pH 值升高, 腐蚀电流密度也增大, 至加入量为 1% 时, 腐蚀电流密度达到 $9.872 \mu A/cm^2$, 此时体系 pH 值为 11.1, 可见溶液碱性的增加使膜变薄且疏松.

2.4 不同氨水浓度及铁氰化钾浓度下铜的交流阻抗谱图

表 1 和表 2 的实验数据说明了在氨水溶液中, 铁氰化钾在铜表面能够形成钝化的保护膜, 并可根据腐蚀电流密度定性判断此膜的致密性、完整性及稳定性. 由于膜的形成, 必然会产生

膜电阻,由膜电阻的大小也可定性地比较膜的厚度、完整性及致密性.图2是不同氨水浓度及铁氰化钾浓度下铜的交流阻抗谱图.

图2a示出1%的氨水溶液中,铁氰化钾浓度为1%时所形成的膜电阻最大,说明膜最厚、最完整、致密性也最好.浓度过大或过小,膜电阻均降低,从而表面膜的厚度、完整性及致密性等亦均变差.这一变化规律与表1实验数据相符.图2b表明在铁氰化钾浓度为1%条件下,氨水浓度为0.1%时膜电阻最大,说明所形成的膜最厚、完整以及致密,此时 $\text{pH} = 10.2$.氨水浓度超过或低于0.1%,也即 pH 值高于或低于10.2时,膜电阻变小,此时膜的厚度、完整性及致密性等也相应变差,其变化规律与表2实验数据相符.可见,体系介质浓度及成膜剂浓度的变化,导致了铜表面膜厚度、完整性及致密性的差异,这些差异对于抛光过程很重要.

2.5 抛光压力、转速及膜的厚度对腐蚀电位的影响

表面膜的形成是铜 CMP 的前提,而膜的厚度、致密性、稳定性以及膜的再生速率必将影响抛光的

进程,其影响规律可通过不同抛光压力及转速下腐蚀电位的变化曲线说明.图3是在0.1%氨水+1%铁氰化钾+5% $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的抛光液的体系中抛光时不同压力及转速下腐蚀电位的变化曲线.

图3a示出抛光盘转速分别为50 r/min、100 r/min、200 r/min时不同压力下抛光过程中的腐蚀位随时间的变化曲线,仔细分析图中所给信息可得到如下结论:(1)表面保护膜在相同压力下随着抛光盘转速的增加,铜腐蚀电位逐渐下降,说明膜被逐步磨损时,其磨损量随转速的增加而增多;(2)在同一转速下腐蚀电位随着抛光压力的增加而逐步降低,说明压力的增加有助于表面膜的磨损,其磨损量随压力的增加而增多;此结果与 Preston 抛光速率方程相符.(3)在200 r/min的转速下压力增大到8 psi时表面的磨损量到达极大,再增加压力到10 psi时不再磨损,这可能是磨损和成膜速率相等所致;(4)从突然撤消压力, $E \sim t$ 曲线上升和突然

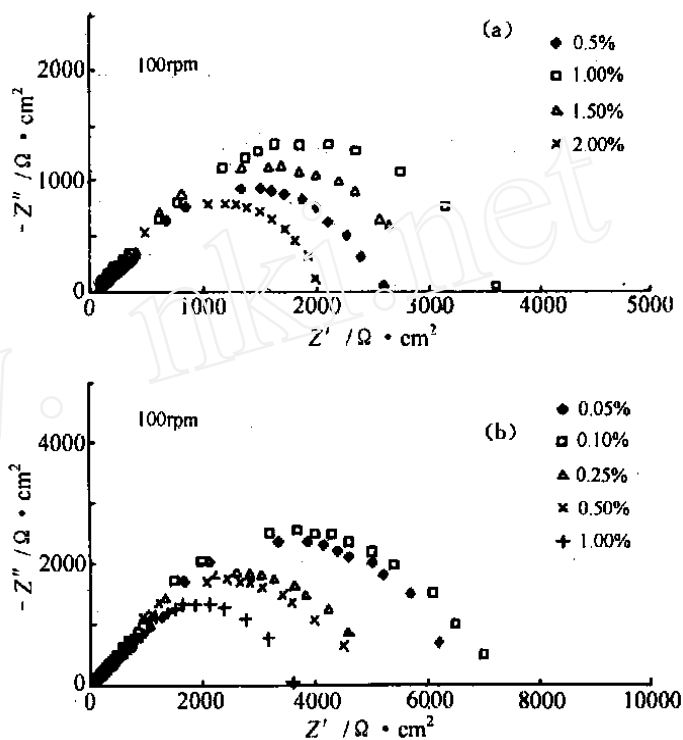


图2 铜在铁氰化钾-氨水溶液中的阻抗谱图

Fig. 2 The EIS of copper in $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{NH}_3$ aqueous solution
a) in various concentrations of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
b) in various concentrations of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution

加 10 psi 的压力 $E \sim t$ 曲线下降的形状及时间来分析,表面的成膜速率与膜的抛光磨损速率大致相当。

图 3b 是在 300 r/min 的转速下腐蚀电位随压力的变化曲线。当压力增加到 10 psi 时腐蚀电位迅速下降至最低点,约为 -0.06 V,说明表面膜完全磨损,铜的腐蚀加快。经 270 s 后撤消压力,腐蚀电位又迅速上升到初始电位附近,说明铜表面再次钝化成膜,成膜完全的时间约为 60 s,成膜一半的时间为 10 s 至 370 s 突然施加 10 psi 的压力,腐蚀电位又迅速下降至前次的低点,说明表面膜在此压力下能迅速磨损完全,时间约为 5 s。显然,在 300 r/min、10 psi 的条件下抛光,铜表面膜的磨损速率大于成膜速率,这对抛光过程很有利。由此又得出如下结论:即此抛光液体系的最佳抛光条件为转速 300 r/min、压力 10 psi。这样,铜表面膜不断地磨损、腐蚀不断地进行,从而达成全局平面化效果。

2.6 抛光过程中铜的极化行为

施加压力和转速进行抛光,覆盖有保护膜的铜被逐步地裸露出来,导致腐蚀溶解加剧。图 4 示出在 0.1 % $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 1 % $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 5 % Al_2O_3 抛光液中抛光过程的极化曲线。

图 4 曲线 2、3、4 表明,在 10 psi 的压力下抛光,其腐蚀电位随抛

光转速的增加而下降,腐蚀电流密度则逐步增大,阳极极化曲线也由曲线 1 的钝化状态转为腐蚀溶解状态,说明铜表面膜的磨损量随转速的增大而增加,这与 Preston 抛光速率方程相符,

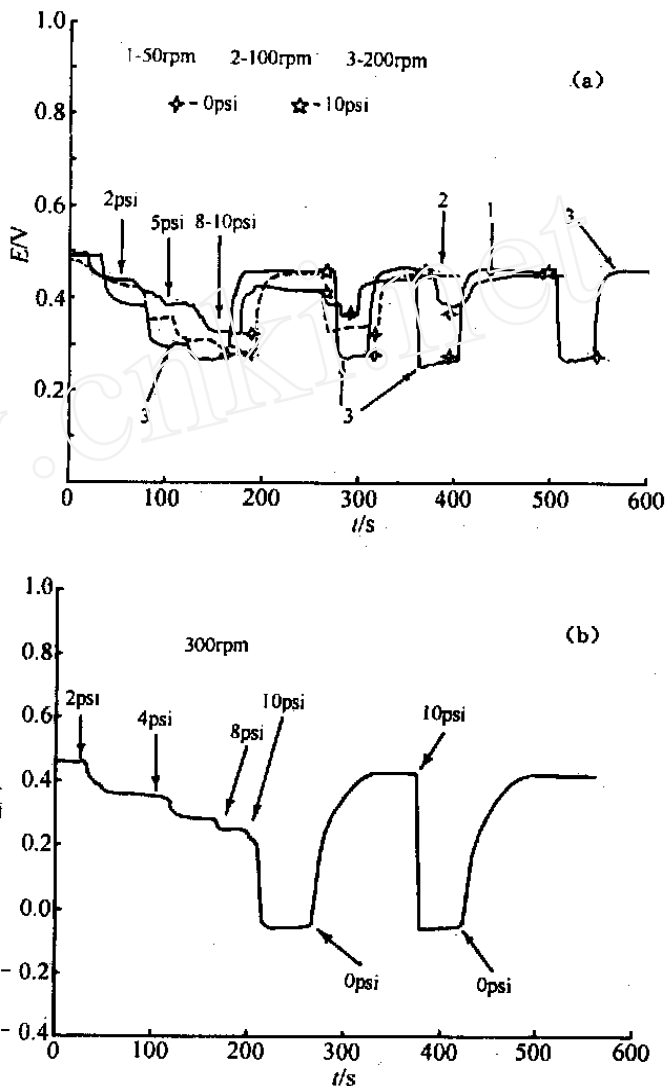


图 3 抛光转速和压力对腐蚀电位的影响

Fig. 3 Dependence of corrosion potential on polishing rotative rate and pressure

a. uncomplete abrasion of passive film

b. complete abrasion of passive film

CMP recipe: 0.1 % $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 1 % $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 5 % Al_2O_3

也与图3的实验结果一致. 曲线4由于缺乏表面膜的有效保护, 腐蚀电流密度乃增大到 $450.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 表明铜在抛光过程中其腐蚀溶解速率快速增大. 随着 CMP 的不断进行, 凸表面被逐步地抛光溶解. 由于凹处未能与抛光垫有效接触 (Opsi), 表面保护膜未能除去, 因而阻止了凹处的腐蚀溶解. 如此进行, 表面将被平面化.

3 结 论

通过以上研究, 可得出如下结论. (1) 介质浓度 (包括体系的 pH 值) 及成膜剂浓度对铜表面膜的厚度、致密性起关键性的作用; (2) 膜厚度、致密性是决定抛光压力及转速大小的主要因素; (3) 膜的除去速率和再生速率影响抛光过程; (4) 抛光过程中腐蚀电位及腐蚀电流密度的大小可定性地说说明抛光的程度及抛光速率; (5) 对于 $0.1\% \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 的铜 CMP 抛光液证明可行, 其抛光的条件是压力 10 psi、转速 300 r/min.

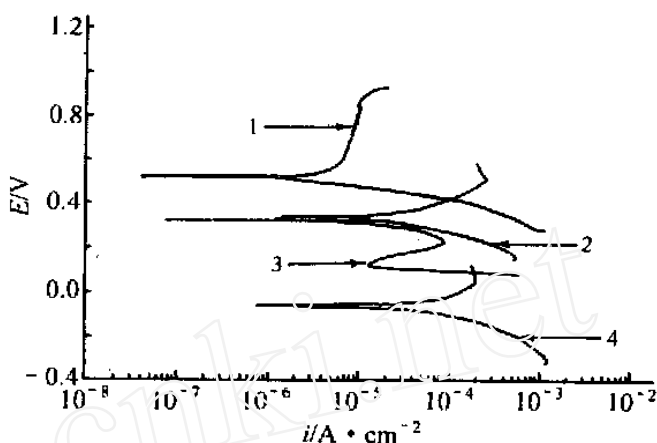


图4 抛光过程中铜的极化曲线

Fig. 4 Polarization Curves of Copper during CMP

- 1) 0 psi, 100 r/min; Corrosion potential 0.5208 v, corrosion current density $5.041 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, in recipe of $0.1\% \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- 2) 10 psi, 50 r/min; Corrosion potential 0.3406 v, corrosion current density $22.79 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, in recipe of $0.1\% \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$
- 3) 10 psi, 100 r/min; Corrosion potential 0.3269 v, corrosion current density $23.34 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, in recipe of $0.1\% \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$
- 4) 10 psi, 300 r/min; Corrosion potential -0.060 v, corrosion current density $450.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, in recipe of $0.1\% \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1\% \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$

Study on Electrochemical Behavior of Copper in $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Solution Medium Including $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ during CMP

HU Yue-hua¹, HE Han-wei^{2*}, HUANG Ke-nong²

(1. Department of Mineral Engineering of Central University 2. College of Chemistry and Chemical Engineering of Central Univ., Changsha, China 410083)

Abstract: Influence of medium pH value and passivator concentrations on the copper passiva-

tion and CMP process were studied by electrochemical measurement technologies, relations of the film thickness and tightness with polishing process and polishing rates were investigated. Electrochemical variables influencing polishing process and rates were found out. Electrochemical mechanism of polishing processes were explained by corrosion potential and corrosion current density. A recipe of $K_3[Fe(CN)_6]$ as passivator and nano-sized $-Al_2O_3$ as abrasives in medium of $NH_3 \cdot H_2O$ solution was confirmed reasonable. It is shown that the conditions of polishing process to be controlled are 10 psi and 300 r/min.

Key words: Copper CMP, Electrochemical Behaviour

References:

- [1] Fayolle M, Romagna F. Copper CMP evaluation: planarization issues[J]. Microelectronic Engineering, 1997, v37 / 38: 135 ~ 141.
- [2] Wrschka P, Hernandez J, Oehrlein G S, et al. Chemical mechanical planarization of copper damascene structures[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(2): 706 ~ 712.
- [3] Kristi N, Travis L, John B, et al. Peroxide control in Cu/W CMP slurry[J]. European Semiconductor Design Production Assembly, 2000, 22(4): 51 ~ 52, 54.
- [4] Brusic V, Wang S, Hawkins J, et al. Role of slurry in copper CMP[J]. European Semiconductor Design Production Assembly, 1999, 21(4): 49 ~ 50.
- [5] Hariharaputhiram M, Zang J, Ramarajan S, et al. Hydroxyl radical formation in H_2O_2 -amino acid mixtures and chemical mechanical polishing of copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(10): 3 820 ~ 3 826.
- [6] Seiichi K, Noriyuki S, Yoshio H, et al. Slurry chemical corrosion and galvanic corrosion during copper chemical mechanical polishing[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, 2000, 39(11): 6 216 ~ 6 222.
- [7] Kneer E A, Raghunath C, Mathew V, et al. Electrochemical measurements during the chemical mechanical polishing of tungsten thin films[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(9): 3 041 ~ 3 049.
- [8] Kneer E A, Raghunath C, Raghavan S. Electrochemistry of chemical vapor deposited tungsten films with relevance to chemical mechanical polishing[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(12): 4 095 ~ 4 100.