

抛光液中缓蚀剂对铜硅片的影响*

李秀娟 金洙吉 康仁科 郭东明 苏建修

(大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 以硝酸铁为氧化剂选用不同缓蚀剂对铜化学机械抛光用抛光液的缓蚀效果进行了研究. 通过测试不同缓蚀剂作用下铜的电化学极化曲线, 来获得的腐蚀电流值和计算不同缓蚀剂的缓蚀效率. 采用表面粗糙度为 1.42nm 的铜硅片进行静腐蚀和抛光实验, 利用 ZYGO 粗糙度仪测试了硅片表面的粗糙度变化, 并采用原子力显微镜分析腐蚀表面形貌. 研究表明, 在以硝酸铁为氧化剂的酸性环境中, 苯丙氮三唑(BTA)作为铜抛光液的缓蚀剂具有良好的缓蚀效果. 根据电化学参数计算出 1.5wt%硝酸铁溶液中添加 0.1wt% BTA 的缓蚀率达 99.1%; 无论在静腐蚀还是在抛光过程中, 在抛光液中添加 BTA 均可避免硅片严重腐蚀, 使表面光滑.

关键词: 化学机械抛光; ULSI; 抛光液; 缓蚀剂

EEACC: 2550E; 2570; 8620

中图分类号: TN305

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)11-2259-05

1 引言

由于比铝具有更低的电阻率、更优越的抗电迁移特性和产生较小的 RC 常数, 因此铜可以明显地改善集成电路(IC)的性能, 成为首选的深亚微米 IC 金属布线用材料. 铜化学机械抛光被认为是可以同时兼顾全局和局部平坦化要求的最有效方法, 已成为多层布线中大马士革镶嵌工艺的关键技术^[1].

在 Cu-CMP 过程中, 工件以一定的压力与抛光垫相接触并且相对运动, 同时, 在工件与抛光垫之间流动的抛光液(由亚微米或纳米级磨粒和化学溶液组成)与铜发生化学反应, 工件表面形成的化学反应物由磨粒和抛光垫的机械摩擦去除^[2]. Cu-CMP 的材料去除, 既有抛光液的化学作用又有磨粒和抛光垫的机械作用, 是两种作用协同的结果. 因此, 为实现高效高精度的平坦化加工, 一方面应利用化学腐蚀和机械作用有效地提高凸处表面的材料去除率; 另一方面应保护低凹表面, 降低低凹表面的材料腐蚀速度. 如果抛光液的腐蚀作用过强, 需要在抛光液中加入相应的缓蚀剂. 目前, 已有许多学者采用不同的抛光液组成成分, 主要针对不同的氧化剂、络和剂, 采用电化学测试和表面分析技术开展了 Cu-

CMP 的机理研究^[3-5].

本文为获得抛光液中缓蚀剂对铜硅片表面腐蚀的影响, 采用硝酸铁为氧化剂, 对酸性环境下抛光液的缓蚀剂性能进行了研究.

2 实验

2.1 主要试剂

实验采用硝酸铁为氧化剂, 缓蚀剂选用成相膜缓蚀剂苯丙氮三唑(BTA)和吸附型缓蚀剂米唑和柠檬酸, 以上试剂均采用分析纯, 其参数见表 1. 采用 18M \cdot cm 的超纯水, 以及粒度为 25nm 的 SiO₂ 胶体为磨粒.

表 1 实验用试剂

Table 1 Chemical reagents for experiment

名称	硝酸铁	BTA	米唑	柠檬酸
分子式	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	C ₆ H ₅ N ₃	C ₃ H ₅ N ₂	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O
分子量	404.02	119.13	68.08	210.14

2.2 腐蚀和抛光实验

实验在 1000 级超净间内进行, 恒温 25 \cdot . 采用直径 200mm、沉积有铜/钽/介质层的硅片, 其中铜

*国家自然科学基金资助项目(批准号:50390061)

2004-11-25 收到, 2005-05-08 定稿

的厚度为 530nm,表面粗糙度 R_a 为 1.42nm. 利用切片机切下 6 片直径为 50mm 的硅片后,用划片机将剩余硅片划成 10mm × 50mm 的条状小片. 实验前用酒精和丙酮清洗硅片表面,并用干燥空气吹干. 进行静腐蚀实验时,将条状硅片部分浸入 500mL 溶液中一定时间,取出后用大量超纯水清洗,用洁净的干燥空气吹干后,用 ZYGO 粗糙度仪的 Step height 模式分析腐蚀率. 考虑到实验数据具有一定的离散性,本文实验结果均为 3 次以上的平均值.

抛光实验采用国产 1502 研磨抛光机,抛光机的抛光盘直径为 381mm,转速为 60r/min;载料盘直径为 135mm,在抛光盘的摩擦力带动下转动. 载料盘上用蜡粘有 3 片直径 50mm 的硅片. 使用的抛光液含有 10wt% 磨料,流量为 150mL/min. 抛光载荷为 25.8kPa,抛光时间为 1min.

抛光后的硅片部分浸泡在硝酸铁溶液中,待硝酸铁将浸泡部分的铜完全腐蚀去除后,取出用大量高纯水冲洗,然后用洁净的干燥空气吹干. 采用 ZYGO 粗糙度仪的 Step height 模式测量抛光后硅片表面与衬底间的台阶高度,获得铜的抛光材料去除率.

2.3 电化学实验设备和方法

电化学实验采用表面粗糙度为 0.2 μ m,尺寸为 10mm × 70mm,纯度为 99.95% 的纯铜片. 极化曲线的测试采用 Schlumberger SI 1280 型电化学工作站. 铂为辅助电极,Ag/AgCl 为参比电极. 动电位扫描速率为 1.0mV/s.

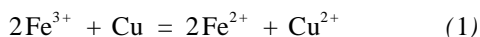
2.4 表面型貌测试

利用 ZYGO new view 5022 粗糙度仪测试腐蚀前后和抛光后硅片的粗糙度,其 z 向分辨率为 0.1nm. 利用 Na₂ SPM 设备的原子力显微镜模式分析硅片腐蚀和抛光后的表面形貌.

3 结果与讨论

3.1 腐蚀和抛光实验

铜在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中会发生如下反应:



可见, Fe^{3+} 将铜氧化,导致铜的腐蚀. 通过实验获得不同硝酸铁浓度下的铜静腐蚀率,见图 1. 可见,随着氧化剂 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 添加量增大,铜的静腐蚀

率也逐渐增大. 在添加 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 时,铜的静腐蚀率达到 25.8nm/min,并选择在该浓度基础上继续进行腐蚀抑制实验.

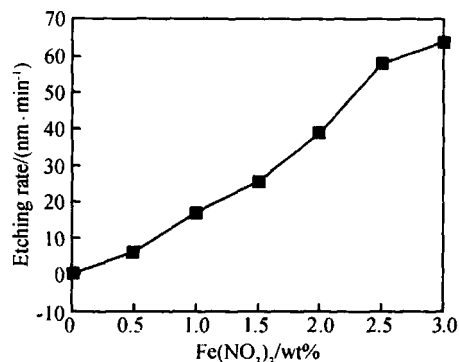


图 1 铜在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中的静腐蚀量

Fig. 1 Etching rate of copper in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ slurry

在添加 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 基础上,分别添加不同缓蚀剂后实验测得铜硅片腐蚀率见表 2. 可见,加入所选缓蚀剂均可以降低静腐率. 其中,铜在 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.1wt% BTA 溶液中的静腐蚀率为 2.7nm/min,仅为铜在 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中静腐蚀率的 10%. 尽管采用米唑和柠檬酸也可以获得比较好的腐蚀抑制作用,但其效果明显低于 BTA.

表 2 腐蚀材料去除率

Table 2 Etching rate

参数	BTA	米唑	柠檬酸
添加量/wt%	0.1	0.1	0.4
静腐蚀率/(nm·min ⁻¹)	2.7	15.4	10.9

CMP 实验结果为:含有 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的抛光液的材料去除率为 350nm/min;而采用含有 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.1wt% BTA 的抛光液抛光后的材料去除率为 148nm/min. 这表明加入 BTA 可以有效地抑制铜在 CMP 过程中的腐蚀,但同时也降低了抛光材料去除率.

3.2 极化曲线的测试结果

铜在含不同缓蚀剂的抛光液中的极化曲线见图 2. 可以认为,在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液介质中,铜的腐蚀为自腐蚀过程. 采用以上几种缓蚀剂阳极腐蚀电位均有一定升高. 铜在含有 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.1wt% BTA 溶液中的腐蚀电位达 163.98mV,而在添加有 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中的腐蚀电位仅

为 47.8mV,即添加缓蚀剂对阳极反应有抑制作用.铜在含有 1.5wt % Fe(NO₃)₃ 溶液中的腐蚀电流密度为 0.89mA/cm².在添加 1.5wt % Fe(NO₃)₃ + 0.1wt % BTA 的溶液中,铜的腐蚀电流密度大幅下降,达到 7.27μA/cm².

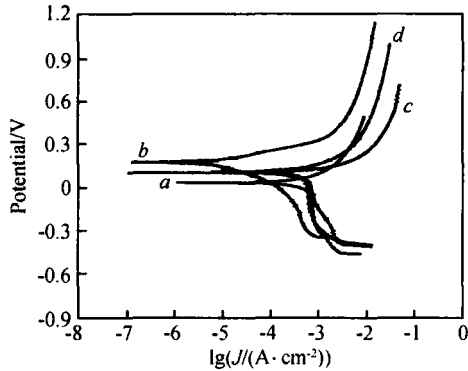


图 2 不同缓蚀剂作用下极化曲线 曲线 a: Fe(NO₃)₃; b: Fe(NO₃)₃ + BTA; c: Fe(NO₃)₃ + 米唑; d: Fe(NO₃)₃ + 柠檬酸
Fig.2 Potentiodynamic polarization of different inhibitor

根据电化学测试数据,缓蚀剂的效率 为:

$$= 1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}} \quad (2)$$

式中 I_{corr} 和 I_{corr} 分别为通过实验获得的铜在添加缓蚀剂前后的溶液中所测得的腐蚀电流值.测试得到的电化学参数和相应的缓蚀效率计算结果见表 3.显然,在 1.5wt % Fe(NO₃)₃ 的溶液基础上,添加 0.1wt % BTA 的缓蚀剂效果最好,可以达到 99.1 % 的缓蚀效果,这一结果与铜的静腐蚀实验所获的结果一致.

表 3 测试得到的电化学参数
Table 3 Electrochemical parameters

成分	$I_{corr}/\mu A$	E_{SEC}/mV	/ %
1.5wt % Fe(NO ₃) ₃	889.44	47.774	0
1.5wt % Fe(NO ₃) ₃ + 0.1wt % BTA	7.272	163.98	99.1
1.5wt % Fe(NO ₃) ₃ + 0.1wt % 米唑	598.6	105.88	32.7
1.5wt % Fe(NO ₃) ₃ + 0.4wt % 柠檬酸	142.8	102.18	83.9

3.3 表面形貌测试结果

利用 ZYGO 粗糙度仪测试硅片表面的粗糙度,获得的测试结果界面如图 3 所示.测试可得铜表面的形貌和粗糙度数值,其中的粗糙度包括 R_a (轮廓算术平均偏差)和 R_{rms} (均方根粗糙度).初始的硅片铜表面粗糙度 R_a 为 1.42nm,硅片在静腐蚀 1min 后的表面粗糙度值见表 4.

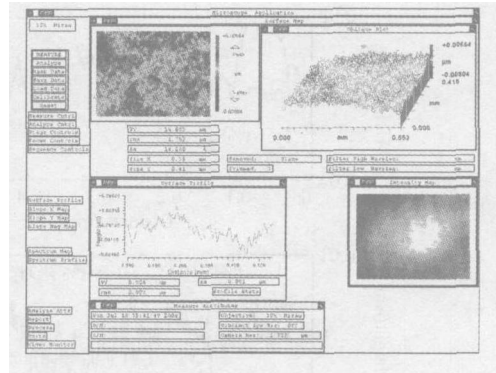


图 3 ZYGO 测试粗糙度界面
Fig.3 Interface of the ZYGO surface roughness

表 4 腐蚀后表面粗糙度

Table 4 Surface roughness of corroded surface

成分	R_a/nm	R_{rms}/nm
1.5wt % Fe(NO ₃) ₃	6.7	7.0
1.5wt % Fe(NO ₃) ₃ + 0.1wt % BTA	1.6	2.5
1.5wt % Fe(NO ₃) ₃ + 0.1wt % 米唑	4.2	5.2
1.5wt % Fe(NO ₃) ₃ + 0.4wt % 柠檬酸	5.8	6.4

测试得到硅片在添加不同缓蚀剂后的溶液中腐蚀 1min 后的二维表面轮廓见图 4.从图 4 和表 4 均可见,在静腐蚀情况下,即使存在缓蚀剂仍导致铜硅片表面的粗糙度增大.铜硅片在添加有 1.5wt % Fe(NO₃)₃ + 0.1wt % BTA 的溶液中,硅片的粗糙度变化比较小,为 $R_a = 1.6nm$.采用 1.5wt % Fe(NO₃)₃ + 0.1wt % BTA 抛光液抛光后的硅片表面粗糙度为 $R_a = 1.14nm$,而含有 1.5wt % Fe(NO₃)₃ 的抛光液抛光后的硅片表面粗糙度为 $R_a = 5.4nm$.

采用原子力显微镜获得的腐蚀和抛光后的表面形貌见图 5.在 1.5wt % 硝酸铁为氧化剂的腐蚀作用下,铜硅片明显变粗糙,出现高低不平.而在 1.5wt % Fe(NO₃)₃ + 0.1wt % BTA 的溶液中腐蚀后的铜表面明显光滑.测试得到的抛光后硅片原子力显微镜结果也表明,经过含 1.5wt % Fe(NO₃)₃ + 0.1wt % BTA 抛光液抛光后的硅片较经 1.5wt % Fe(NO₃)₃ 抛光液抛光的硅片明显光滑.

3.4 分析与讨论

在静腐蚀时,铜硅片表面的腐蚀具有各向同性,可以认为不论铜表面凸处还是凹处均受到腐蚀,这将导致表面变粗糙.存在吸附型缓蚀剂的情况下,缓蚀剂能够在铜表面进行有效的吸附并形成稳定吸附

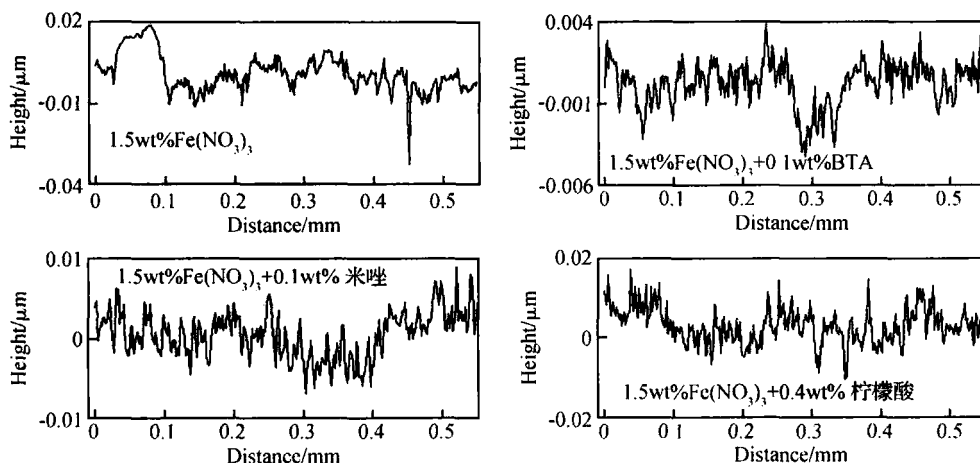


图 4 腐蚀表面行貌

Fig. 4 Surface profile of corroded surface

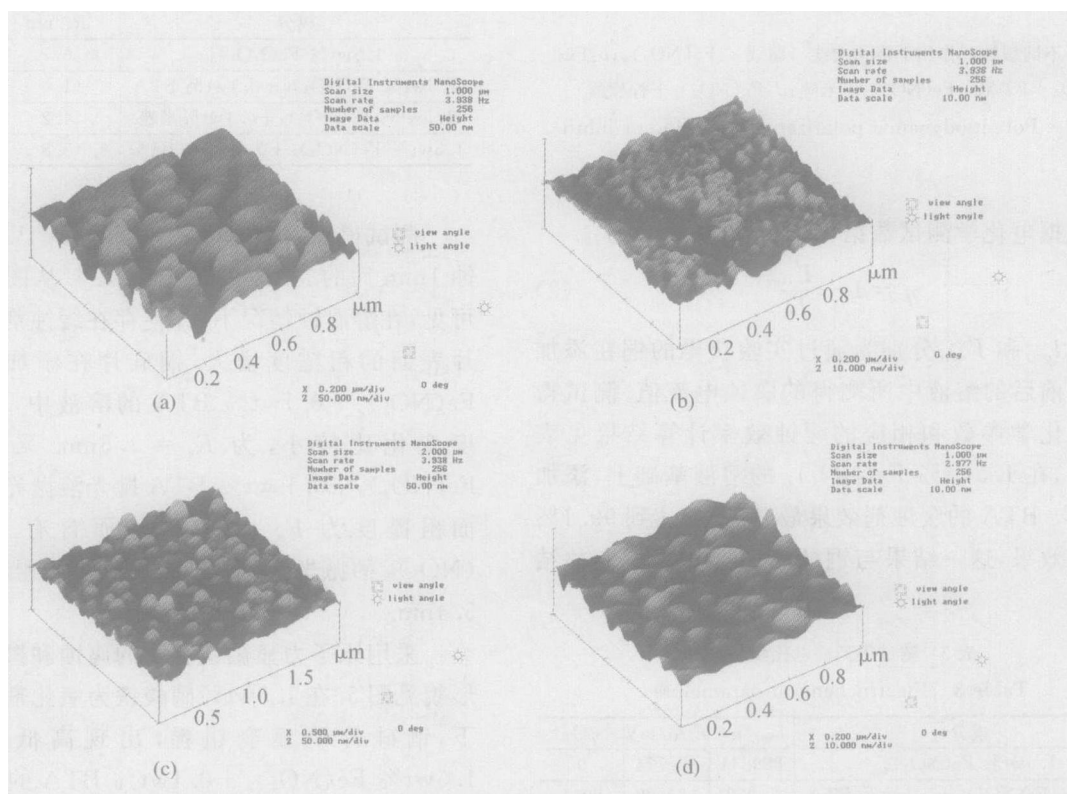


图 5 铜硅片表面的 AFM 图像 (a) 1.5wt % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; (b) 1.5wt % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.1wt % BTA;
(c) 1.5wt % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 抛光后; (d) 1.5wt % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.1wt % BTA 抛光后

Fig. 5 AFM image of copper wafer

膜层。一般认为吸附型缓蚀剂在静腐蚀过程中,首先在金属表面能量较高的部位优先吸附,一方面使金属表面腐蚀进行的有效面积缩小,改变金属表面的荷电状态及界面性质,使金属表面的能量状态趋于稳定;另一方面,在界面处所形成的吸附保护膜阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质的转移。本文采用的

吸附型缓蚀米唑与成相膜缓蚀剂 BTA 比较,没有 BTA 的缓蚀效果好。成相膜缓蚀剂 BTA 在抛光液中与铜发生反应生成 CuBTA 膜,以避免铜表面进一步化学腐蚀^[3]。在抛光环境中,缓蚀剂和氧化剂等抛光液添加剂对硅片的作用均处于动态的过程中。通过添加缓蚀剂 BTA 前后的抛光表面形貌对比,

含 BTA 的抛光液可以获得更光滑的表面,即在动态条件下 BTA 仍具有良好的腐蚀抑制作用。

4 结论

经过实验和分析认为,在以硝酸铁为氧化剂的铜 CMP 抛光液中添加 BTA 可以获得较好的缓蚀效果。添加 0.1wt% BTA 可以使铜在 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中的缓蚀效率达到 99.1%。但添加 BTA 导致抛光材料去除率降低。静腐蚀和 CMP 实验结果表明,添加 BTA 能够有效地抑制铜硅片的腐蚀,使铜硅片表面更光滑。

参考文献

[1] Wang Hongying, Liu Yuling, Hao Jingchen, et al. Technology

of two steps CMP in ULSI multilevel. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(4): 433 (in Chinese) [王弘英, 刘玉岭, 郝景晨, 等. ULSI 制备中铜布线的两步抛光技术. 半导体学报, 2003, 24(4): 433]

[2] Tsai T H, Wu Y F, Yen S C. A study of copper chemical mechanical polishing in urea-hydrogen peroxide slurry by electrochemical impedance spectroscopy. Applied Surface Science, 2003, 214: 120

[3] Zomek-Moroz M, Miller A, Hawk J, et al. An overview of corrosion-wear interaction for planarizing metallic thin films. Wear, 2003, 255: 869

[4] Du T B, Luo Y, Desai V. The combinatorial effect of complexing agent and inhibitor on chemical-mechanical planarization of copper. Microelectronic Engineering, 2004, 71: 90

[5] Eir-Eli Y, Abelev E, Starosvetsky D. Electrochemical aspects of copper chemical mechanical planarization (CMP) in peroxide based slurries containing BTA and glycine. Electrochimica Acta, 2004, 49, 1499

Corrosive Effect of Slurry Inhibitor on Copper Wafer^{*}

Li Xiujuan, Jin Zhuji, Kang Renke, Guo Dongming, and Su Jianxiu

(Key Laboratory for Precision & Non-Traditional Machining of Ministry of Education,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ as an oxidant and several selected corrosive inhibitors, the corrosive efficiency of slurries is investigated on a deposited copper wafer with a surface roughness of 1.42nm. The electrochemical behavior of the slurry is investigated by potentiodynamic polarization studies. The inhibition efficiency of the related corrosive inhibitors is calculated from the polarization data. The static etching rate and the polishing material removal rate are obtained. Atom force microscopy is used to measure the surface topography of corrosive copper film and the value of surface roughness is obtained by the ZYGO surface meters. The result shows that the benzotriazole (BTA) is a perfect corrosive inhibitor for the copper slurry. The inhibitor efficiency of the 1.5wt% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.1wt%BTA is 99.1% according to the potentiodynamic parameters. Either in the etching state or the polishing state, BTA has perfect ability to protect the surface of the copper wafer from corrosion.

Key words: ULSI; CMP; slurry; inhibitor

EEACC: 2550E; 2570; 8620

Article ID: 0253-4177(2005)11-2259-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50390061)

Received 25 November 2004, revised manuscript received 8 May 2005