

# 适于 ULSI 的一种新的铜的 CMP 抛光液\*

王弘英 刘玉岭 张德臣

(河北工业大学微电子研究所, 天津 300130)

**摘要:** 采用纳米级二氧化硅代替国际上惯用的三氧化二铝作磨料, 解决了抛光液的悬浮问题, 得到了很好的抛光表面。采用无金属离子的有机碱作络合剂及 pH 调制剂, 使用了无金属离子的氧化剂解决了铜离子沾污问题和制约硅溶胶作磨料的凝胶问题, 从而得到一种适用于甚大规模集成电路(ULSI)制备中铜互连线技术的化学机械抛光(CMP)的新型抛光液。

**关键词:** 铜; ULSI; 化学机械抛光; 抛光液

**EEACC:** 2220; 2550F; 8620

**中图分类号:** TN 405

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2002)02-0217-05

## 1 前言

随着科技的进步, 微电子在国民经济中的地位越来越重要, 对于电子器件的要求也越来越高, 微型化、高速化、精密化是最迫切的问题。目前, 器件设计的特征尺寸发展到  $0.13\mu\text{m}$ , RC 延迟对器件性能影响越来越大。为了使器件的体积更小、性能更高、集成电路中金属互连结构的 RC 延迟降低, 可考虑集成电路结构层立体化, 同时采用性能更好的金属作互连线。通常, 铝作为互连金属被广泛用于超大规模集成电路设计中。但在甚大规模集成电路中, 由于金属线变得很细, 电阻增大、产生的热量增多, 铝原子就会产生严重的电迁移现象。这将使器件的局部漏电流增大、使器件容易断路, 从而影响了器件性能, 降低了器件寿命。Cu 的阻抗低、抗电迁移性好、价格便宜, 因此, 采用铜互连工艺可提高芯片的速度和可靠性, 减少连线层数, 使工艺简化, 降低芯片成本。ULSI 多层布线金属正由传统的 Al 向 Cu 转化<sup>[1,2]</sup>。在多层布线立体结构中, 每层都保证整片平面化是实现多层布线的关键, 而使用化学机械抛光技术是最佳方法。ULSI 制备中 Cu 布线工艺的研究仍处于实验室阶段。目前, 国外研究较多, 国内只有河北工

业大学微电子所和中国科学院微电子中心两家。中国科学院注重于整个布线工艺的研究, 河北工业大学微电子所主要研究铜的化学机械抛光工艺, 这也是整个布线工艺中的关键所在。

Cu 的化学机械抛光(CMP)是 ULSI 制备中的核心技术之一, 主要用于形成铜互连结构, 如图 1 所示<sup>[3]</sup>。

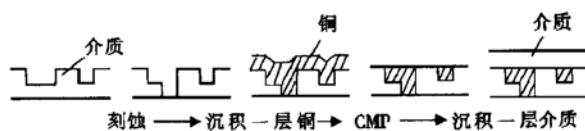


图 1 大马士革工序

Fig. 1 Damascene

首先在介质  $\text{SiO}_2$  上刻槽; 然后用电镀(EP)或低压化学气相沉积(LPCVD)等技术沉积铜, 使之填满槽, 并且覆盖住片子的其它部分; 最后用 CMP 方法将表面上的铜去除, 仅留下沟槽里的铜形成互连结构<sup>[4]</sup>。在双层铜大马士革工艺中, 也常用铜插塞来连接两层互连结构。问题是如何使抛光满足以下四个要求: 全局平面化、可控条件下的高速率、选择性好和高光洁度<sup>[5]</sup>。这就涉及到抛光液 pH 值的选择、成分及其浓度的选择等, 当然抛光工艺也起一定作用, 但抛光液的性能起决定作用。目前, 已有产品的

\* 天津市自然科学基金资助项目(编号: 013605911)

王弘英 女, 1977 年出生, 硕士研究生, 研究方向为集成电路与其基础材料。

2001-06-29 收到, 2001-08-27 定稿

© 2002 中国电子学会

公司有美国的 Cabot 公司和 Rodel 公司, 日本的住友化学工业和 Fujimi 公司。他们采用的磨料为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 添加剂为  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{NaOH}$  等<sup>[6,7]</sup>。但是, 这类抛光液存在一系列问题, 例如磨料硬度大, 对表面形成严重损伤层; 三氧化二铝为两性氧化物, 在水中电解后产生铝离子, 则给抛光液引入金属离子玷污; 抛光液成分复杂、效果不理想。这些因素使这类抛光液难以推广应用。

## 2 机理分析

抛光液是影响 CMP 质量的决定性因素。它既影响 CMP 化学作用过程, 又影响到机械作用过程。抛光液中的化学成分, 能够调整 pH 值, 影响表面的电势, 决定表面的化学反应; 抛光液中的磨料, 在压力作用下与表面摩擦, 影响着表面的去除速率。因此, 抛光液的配方是决定 CMP 效果的关键。

以铜为互连金属的多层布线中, 采用小粒径磨料(30nm 左右)能提高抛光过程中铜与介质之间的抛光速率差, 进而提高抛光选择性。为了既提高抛光速率, 又能避免产生划伤、残余颗粒玷污, 我们采用以化学作用为主, 小粒径、高 pH 值、低温、高速率的办法。在中国科学院微电子中心的实验证明这是可行的。浆料中磨料粒径为 20~30nm, 有效解决了划伤问题; 在相同的工艺条件下抛光速率高于美国同类产品, 流动性好、无沉淀、无毒、无污染、便于操作。

且存放时间较长。选用河北工业大学的专利产品 FA/O 活性剂, 有效解决了残余颗粒的清洗问题和金属离子的玷污问题。

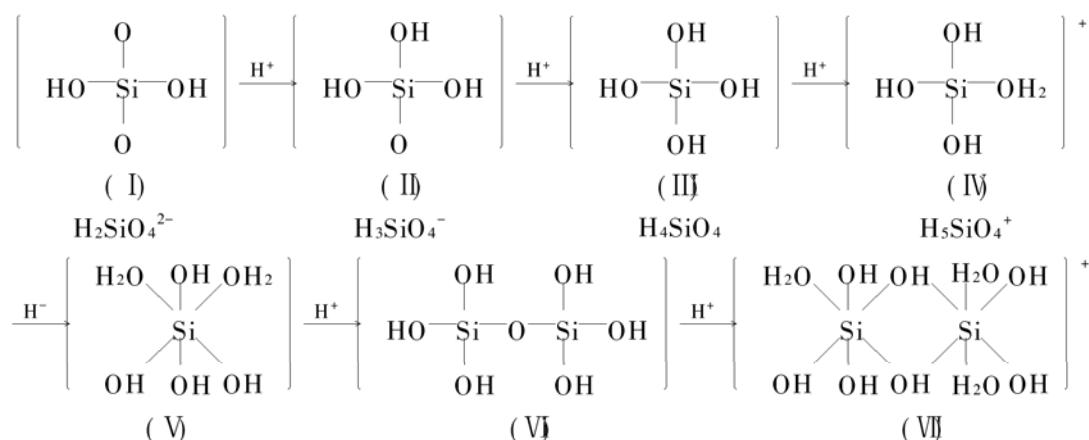
### 2.1 磨料的选择

目前国际上都是用三氧化二铝作磨料, 因为三氧化二铝硬度大, 能保证抛光速率。三氧化二铝是两性氧化物, 其碱性略强于酸性, 属于弱碱, 按下式电离:



加入酸, 平衡向左移动, 生成铝盐; 加入碱, 平衡向右移动, 生成偏铝酸。偏铝酸是水溶性的, 这样三氧化二铝的磨料作用就会被大大降低。同时, 铝离子的存在也会构成金属离子污染。由于现在生产的三氧化二铝磨料一般是通过煅烧、研磨、筛选而得, 要想得到均匀一致性好、粒径达到纳米级的三氧化二铝在目前技术状况下很困难。最致命的是三氧化二铝硬度大, 抛光面损伤严重, 且粘度大, 抛光表面不易清洗干净。

而采用纳米级磨料硅溶胶来代替三氧化二铝就解决了以上问题。但是, 硅溶胶有一个特殊性质, 也是它作为铜抛光磨料的致命缺点, 那就是它的聚合作用。影响硅酸聚合的因素很多, 其中最重要的是溶液的酸度。当硅酸钠在强酸溶液中时, 硅酸离子的逐步酸化过程为<sup>[8]</sup>:



氢离子与氧结合后, 硅—氧(Si—O)键长即增加。若配位在硅周围的键长都增加, 则配位数可增大。因此, 至少在(IV)的离子内硅的配位数可增加到 6, 结构如(V)。

在碱性溶液中, 硅酸存在的形式为(I)和(II), 两者均带负电荷, 故可认为不起作用或作用极慢。在微碱性、中性和微酸性溶液中, 硅酸存在的形式主要为(II)、(III), 两者相遇即发生聚合作用, 而生成

(VI). 在较高酸度的溶液中, (III) 与 (V) 相互作用, 聚合成(VII). 以上这两种聚合机制, 前者有氢氧根离子释出, 故在聚合过程中溶液的 pH 值增高, 而后者的溶液 pH 值则略降低. 两种反应机制同时进行时, pH 值无明显变化. Ille<sup>[8]</sup> 综合各家的实验结果, 提出硅酸聚合到凝胶程度所需时间的对数与溶液 pH 值关系曲线为大写 N 字型, 但凝胶时间最短, 即曲线的最底点皆在 pH 值为 6.8~9.1 之间.

硅溶胶作为铜抛光的抛光液磨料, 为使抛光液性质稳定, 必须存放于强碱性环境下. 实验也证明此办法的可行性. 但是, 氧化剂或络合剂若选用强电解质如高锰酸钾、铁氰化钾或氢氧化钠等, 同样也易使硅溶胶形成胶冻, 我们在这一方面也做了很多工作, 并取得很好效果.

使用硅溶胶代替三氧化二铝还有一个优点, 能提高铜与介质 SiO<sub>2</sub> 之间的抛光选择性. 目前, 以铜为互连线的工艺中, 仍以二氧化硅为介质. 我们知道, 以纳米级的二氧化硅抛二氧化硅速率极为缓慢, 但是, 抛硬度较小的铜速率就比较大了.

## 2.2 碱的选择

碱性抛光液中, 碱的选择很重要. 过去抛光液中常使用 NaOH、KOH 等强碱. 但是, 首先碱金属离子在抛光过程中进入衬底或介质层中, 容易引起器件的局部穿通效应、漏电流增大等效应, 使芯片工作的可靠性降低、器件寿命减小; 其次, 强电解质会使硅溶胶凝胶, 从而使抛光液报废. 选择不含金属离子的有机碱就解决了这个问题.

有机碱作为 pH 调节剂, 能将 pH 调到 12; 并可充当缓冲剂, 当抛光液局部 pH 值发生变化时, 可以迅速释放本身的羟基调整 pH 值, 使抛光液保持稳定的 pH 值, 从而使氧化物表面处去除速率均匀, 能得到较好的平行度.

表 1 浆料的配制及其状态  
Table 1 Compounding and state of slurry

	磨料	pH 调制剂	分散剂	颜色	流动性	悬浮性	pH 值
浆料 1	氧化铝和白碳黑	氨水	BT A	白色	一般	不好	11
浆料 2	硅溶胶	有机碱	FA/O 活性剂	乳白色	很好	很好	9.5

表 2 实验记录

Table 2 Track recorder

	铜片 1 抛光速率		铜片 2 抛光速率		铜片 3 抛光速率		备注	
	/(nm · min <sup>-1</sup> )		/(nm · min <sup>-1</sup> )		/(nm · min <sup>-1</sup> )			
	左点	右点	左点	右点	左点	右点		
实验 1	3200	2800	2100	2400	4300	2400	表面损伤严重 抛光片不易清洗且抛光过程中有很浓的氨味	
实验 2	400	650	440	500	350	600	表面细腻性好 抛光片易清洗且抛光过程中无氨味	

此有机碱带有氨基, 因此同时又可充当络合剂. 在抛光过程中, 从表面抛下来的铜及其氧化物如不能及时被移走就会再沉积在铜表面, 这是在抛光过程中, 应尽量避免的. 络合剂的引入会大大降低游离铜粒子的数量, 根据反应动力学, 反应式(1) 将向右移, 提高了溶解速度, 从而降低了颗粒再沉积, 提高



了化学机械抛光速率. 国际上采用氨水作为络合剂, 抛光反应式如下:



由此可以看出, 选用有机碱来代替氨水有很多优点. 首先, 氨水易挥发, 对超净间是一个很大的污染, 有机碱不存在这个问题; 其次, 有机碱一剂多用, 大大减少了抛光液的复杂性, 并且提高了抛光液的质量.

## 3 铜 CMP 的实验

### 3.1 浆料的配制

为了对比两种抛光液对铜抛光的效果, 我们先找出了以硅溶胶为磨料和以三氧化二铝为磨料的最佳配比及抛光工艺参数, 并分别在其最佳状态下对铜片进行抛光. 浆料 1 与浆料 2 的配制及其状态如表 1 所示.

### 3.2 化学机械抛光

实验条件: P 为 1.8 个大气压, T 为室温, 流量为 200ml/min.

实验设备: C6382I-W/YJ 型二氧化硅抛光机.

针对 CMP 的全局平面化、选择性、抛光速率及抛光片的表面状态进行了实验, 取得相关数据. 其结果如表 2 所示, 其中, 实验 1 使用浆料 1, 实验 2 使用浆料 2.

### 3.3 实验结果与分析

抛光速率是 CMP 的一个重要参数,一般情况下抛光需要高速率,因为速率越高,抛光片表面几何参数越好,表面完美性增高。并且,抛光最好在 1~2min 完成,因此可控条件下的高速率是 CMP 需要的。但是,在片子上沉积铜的厚度一般只有微米级,所以速率过高也不好,否则终点不容易控制。

由以上数据我们可以看出,实验 1 的抛光速率很高。虽然不同抛光片之间的抛光速率及同一抛光片上不同点的抛光速率不尽相同,但是它们几乎都大于 2000nm/min,也就是说这种浆料的抛光速率太快了。在抛光过程中,一方面有大量蓝黑色铜氨络离子产生,对抛光布污染严重,另一方面有刺激性气味( $\text{NH}_3$ )挥发出来,对超净间造成环境污染,对操作员造成伤害。同时,氨水的挥发性造成抛光液 pH 值

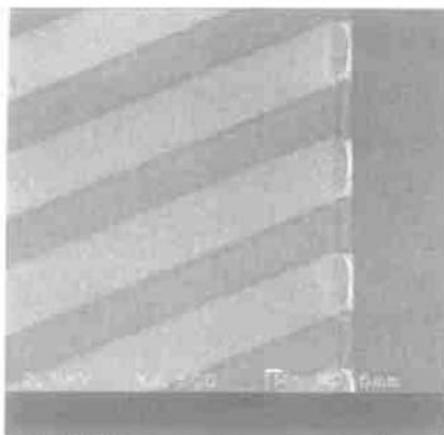


图 2 铜布线局部

Fig. 2 Patterns of copper metallization

由图可以看出,抛光表面全局平整度及局部平整度都很高,并且表面光亮,损伤层小。实现了高速、高可靠性、高集成度的要求。

## 4 结论

本文具有三个创新点:(1)使用硬度适中的、无污染的二氧化硅(20nm)纳米磨料代替国际上惯用的三氧化二铝,解决了三氧化二铝因硬度大、粘度大、不易悬浮等造成的表面划伤严重、损伤层大、抛光后表面不易清洗及浆料悬浮性不好等问题;(2)采用有机碱代替无机碱,解决了凝胶问题,这也是制约硅溶胶作磨料的关键因素;(3)通过其它辅助试剂的

不稳定,不利于抛光液的存放。最重要的是,因为三氧化二铝硬度较大,对抛光片造成的表面损伤层较厚,并且易对表面造成划伤。

实验 2 抛光速率较实验 1 小,但所有速率仍在 300nm/min 以上,满足 CMP 的要求。并且,在使用浆料 2 抛光过程中,无刺激性气味放出,抛光片表面细腻性好、易清洗。有机碱的加入使抛光片没有金属离子沾污,同时它又作为 pH 值调制剂不挥发,使得此种抛光液的性质稳定,也使存放条件变得宽松。另外,FA/O 活性剂的使用,首先降低了表面张力,消除了片子表面的颗粒吸附,使抛光表面易清洗;其次,加速了表面化学反应的质量交换,提高了抛光片的整体细腻性及平整度。

图 2、3 是中国科学院微电子中心用我们的抛光液率先研究成功了低电阻铜互连线技术。

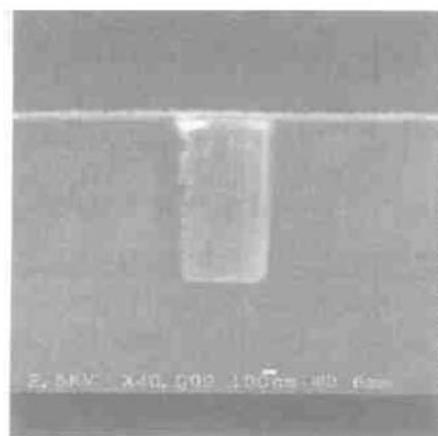


图 3  $\varnothing 0.6\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  铜填充孔

Fig. 3 Via fulfilled with copper

选择,在满足其它指标的同时解决了污染问题。这包含两层含义,首先是浆料本身不存在金属离子;其次是浆料能对抛光过程中产生的某些离子进行络合。

**致谢** 在实验过程中,中国科学院微电子中心给我们很大的支持与配合,在此深表感谢!

## 参考文献

- [1] Kappila Wijekoon. IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, 1998, 354
- [2] Zhang Guohai, Qian He, Xia Yang, et al. Electroplating technology for copper interconnection in ULSI. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(8): 1093(in Chinese) [ 张国海, 钱

- 鹤, 夏洋, 等. ULSI 铜互连技术中的电镀工艺. 半导体学报, 2001, 22(8): 1093]
- [ 3 ] Lin Yang. Modeling CMP for copper dual damascene interconnects. Solid State Technology, June 2000: 111
- [ 4 ] Steigerwald J M, Murarka S P, Ho J, et al. Mechanisms of copper removal during chemical mechanical polishing. J Vac Sci Technol B, 1995, 13(6): 2215
- [ 5 ] Liu Yuling, Li Jiaxi, Tan Baimei, et al. The development of copper CMP and slurry of ULSI. Semiconductor Information, 2000, 37(5): 41 (in Chinese) [ 刘玉岭, 李嘉席, 檀柏梅, 等.
- ULSI 制备中多层布线导体铜的抛光液与抛光技术的研究. 半导体简报, 2000, 37(5): 41]
- [ 6 ] Zeidler D, Stavreva Z, Plotner M, et al. Characterization of Cu chemical mechanical polishing electrochemical investigation. Microelectronic Engineering, 1997, 33: 259
- [ 7 ] Stavreva Z, Zeidler D, Plotner M, et al. Influence of process parameters on chemical-mechanical polishing of copper. MAM'97-Materials for Advanced Metalization, 150
- [ 8 ] Iler R K. Colloid chemistry of silica and silicates. Cornell Univ press, 1995, 45

## A New Type of Copper CMP Slurry in ULSI<sup>\*</sup>

Wang Hongying, Liu Yuling and Zhang Dechen

(Institute of Microelectronics Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** A new kind of slurry used in CMP of copper films is presented for the purpose of delineating and planarizing inlaid copper interconnections for multilevel metallization in silicon integrated circuits. A rigidity-appropriated, non-contaminated, nanometer degraded silicon dioxide is used, instead of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is an abrasive in traditional way. A non-ions oxidant and organic alkali are also adopted to solve the problem of ions pollution and to avoid to jelling. The variety of slurry compounding on polishing parameters is discussed too.

**Key words:** copper; ULSI; CMP; slurry

**EEACC:** 2220; 2550F; 8620

**Article ID:** 0253-4177(2002)02-0217-05

\* Project supported by Natural Science Foundation of Tianjin (No. 013605911)

Wang Hongying female, was born in 1977. She is engaged in the research on IC and its foundational materials.

Received 29 June 2001, revised manuscript received 27 August 2001

© 2002 The Chinese Institute of Electronics