

ULSI 铜多层布线中钽阻挡层 CMP 抛光液的研究与优化*

邢 哲 刘玉岭 檀柏梅 王 新 李薇薇

(河北工业大学微电子研究所, 天津 300130)

摘要: 以高浓度纳米 SiO₂ 水溶胶为磨料, H₂O₂ 为氧化剂的碱性抛光液, 研究了适用于终抛铜/钽的 CMP 抛光液. 通过调节 pH 值, 降低抛光液的氧化, 增强有机碱的作用, 来降低铜的去除速率并提高钽的去除速率, 得到了很好的铜/钽抛光选择性.

关键词: 多层布线; 化学机械抛光; 阻挡层; 抛光液; 选择性

EEACC: 2220; 2550F; 8620

中图分类号: TN 305. 2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2004) 12-1726-04

1 前言

随着 ULSI 特征尺寸的进一步减小, 布线层数增加, 宽度也随之变细. 由于铝自身的性质, 导致传统铝布线工艺制作的器件经常会因铝的电迁移而失效. 而铜的多层布线恰恰能避免这一问题的出现, 因此在深亚微米工艺中(0.18 μm 及以下), 铜将逐步代替铝成为硅片上多层布线的材料. 现在, 普遍认为, 对于最小特征尺寸在 0.35 μm 及以下的器件, 必须进行全局平面化, 而化学机械抛光(CMP)是最好的也是惟一的全局平面化技术.

铜与介质层的粘结性差, 易扩散进入硅与二氧化硅, 并且在较低的温度下就会形成铜与硅的化合物. 铜扩散进入硅会成为深能级杂质, 影响器件的可靠性. 硅扩散进入铜将增加铜的电阻率. 因此要成功实现硅芯片上的铜金属化布线, 需要能有效阻挡铜硅互扩散的材料. 钽有较高的电导率, 性质不活泼, 在高温下也不与铜和二氧化硅反应生成合金; 另外, 它有很高的熔点(2996 $^{\circ}\text{C}$), 与介质材料有良好的粘结性^[1]. 钽已经成为铜硅之间阻挡层的极佳选择.

钽阻挡层同样也必须进行化学机械全局平面化, 其中关键问题之一就是铜/钽抛光液与 CMP 抛

光技术. 由于钽是一种质地很硬的金属, 氧化后难以 CMP 去除, 钽在氧化剂存在下常产生难溶的产物, 抛光速率很慢, 与铜 CMP 最终难以同步而出现碟形坑; 另外, 对钽的 CMP 通常使用酸性介质抛光液, 这样易对抛光设备产生腐蚀, 增加金属离子沾污. 如何选择与铜布线同步且工艺相容、对抛光设备有钝化作用的抛光液, 成为铜布线技术另一个需要解决的关键问题. 碱性条件下抛光设备表面被钝化, 可避免抛光液对设备的腐蚀, 减小了金属离子沾污. 为此我们采用以 15~20nm 粒径硅溶胶为磨料的碱性抛光液, 以 H₂O₂ 为氧化剂来进一步减少金属离子的引入.

2 铜钽两步抛光原理

在铜多层布线 CMP 过程中, 如果使用一种抛光液和抛光条件, 在 CMP 刚开始时抛光速率相对很快, 抛到钽层时, 因为钽的抛光速率较低, 铜的抛光速率较高, 这样必然形成碟形坑. 碟形坑的出现降低了金属线的厚度, 增大了布线电阻, 降低了器件的可靠性. 为此我们采用二抛方法^[2,3], 即初抛和终抛, 来避免这一问题的出现.

初抛要求铜的抛光速率相对较快, 抛光液高速

* 国家自然科学基金(批准号: 60176033)和河北省自然科学基金(批准号: 502029)资助项目

地去除大量过多的铜,达到全局平面化.我们设计的铜的化学机械抛光动力学为化学控制.即机械作用充分,化学作用不够,抛光液中,通过控制组分含量的变化来控制 CMP 的工艺参数.采用的过程为:磨料粒度小浓度大、转速快、抛光布平而硬.在流速很大,产物可溶的情况下,一般化学作用较慢,所以反应为化学过程控制.根据 CMP 初抛要求来解决化学控制,我们设计的抛光浆料路线是:低氧化、强络合;磨料小粒径、高浓度.这样可达到高速率、无污染、高选择、低损伤、高平整和高洁净的目的,并且抛光速率可控,可以在较短的时间内达到全局平面化.

在终抛过程中以抛光液去除残留的铜和阻挡层膜,为确保可接受的良好 CMP 形貌,关键在于获得一个合理的铜钽去除速率.钽是惰性金属,要想通过提高化学作用来提高它的 CMP 速率很不容易.因此,我们在初抛浆料的基础上提高机械作用、降低对铜的化学作用来降低铜的 CMP 速率;并以低氧化、提高有机碱的作用、加快生成钽的可溶性盐的反应速率来提高钽的 CMP 速率,以使 CMP 速率比达到 Ta : Cu = 1 : 1.

3 实验分析

3.1 初抛实验

我们研制出初级抛光液,初抛选择性好,并进行了上线试验. I 型以有机碱为络合剂, II 型以醇胺为络合剂, III 型是纯化后的 I 型. 试验条件为,研磨机: 压力为 24. 115kPa, 时间为 60s, 抛光盘(旋转盘) 转速为 35(40) r/min; 水抛机: 压力为 10. 335kPa, 时间为 20s, 抛光盘(旋转盘) 转速为 60(65) r/min.

其测试结果如表 1 所示.

表 1 去除速率测试结果 nm/min

Table 1 Test result of removal rate nm/min

型号	氧化层	铜层	钽层
I	32.5	648.5	24.0
II	12.9	500.0	35.0
III	6.7	738.5	12.5

由以上结果可以看出,这种抛光液只适合初抛.在此过程中,铜的抛光速率很快,对氧化层和钽层进行 CMP 的选择性很高,选择性大于 14 : 1,有利于迅速达到全局平面化,适合生产的要求.但是在终抛

过程中,要求氧化层、铜层和钽层抛光速率基本为 1 : 1 : 1,因此需要优化适合终抛的抛光液.

3.2 终抛铜/钽抛光液的优化

3.2.1 抛光液优化依据

文献[4]中分析了 Ta 在 SiO₂ 和 Al₂O₃ 抛光液中的抛光速率,提出在无氧化剂存在时, Ta 的抛光速率最高, Ta 的抛光速率随着氧化剂的浓度增加而减少.在水溶液中, Ta 表面易形成氧化层保护膜 Ta₂O₅^[5].而在有氧化剂的情况下,加强了氧化层的形成,使氧化层变得更厚,因此钽表面的抗蚀性更强^[6],抛光速率降低,更加难以去除.而在铜 CMP 中,氧化剂浓度的增加,使铜的抛光速率增加.因此在对具有阻挡层金属 Ta 的 Cu 抛光中,氧化剂的加入对 Cu 和 Ta 的抛光形成了矛盾,抛光液的成分优化显得尤为重要.

铜表面在浆料中氧化剂的作用下,部分被氧化为 CuO,绝大部分成为 Cu₂O,还有一部分被腐蚀为铜离子而溶解到浆料中.可见表面膜的组成为氧化铜和氧化亚铜的混合物^[7].在终抛酸性抛光液中,铜表面形成的氧化钝化层的结构和成分因 pH 值不同而不同.低 pH 值时铜表面钝化层为多孔易渗透的 Cu₂O 膜;高 pH 值时为致密紧凑的 CuO 膜,该膜能阻止铜离子从基质金属中扩散.随着 pH 值的升高,铜表面膜钝化程度提高,铜的抛光速率逐渐降低.在氧化剂存在时,钝化表面层的性质支配着金属去除过程^[4],在碱性抛光液的情况下,钽的抛光速率随着 pH 值(> 10)的增加而增加.低 pH 时钽的表面生成的钝化层要比高 pH 值时生成的钝化层更具有保护性.而在 pH 值刚超过 10 时钽的抛光速率陡增,因此在超过该值时钝化层的性质发生了改变,此时的钝化层变得较软而容易被抛光液去除.

从上面的讨论可知:存在氧化剂时, Ta 的抛光速率随着 pH 值的升高而升高,在相同条件下, Cu 的抛光速率随着 pH 值的升高而下降.我们选取的碱性抛光液中,在减小氧化剂的作用,络合充分的前提下,铜的抛光速率因为氧化不充分而抑制了整个化学动力学过程^[8],进而降低了铜的抛光速率;而氧化剂作用的减小,使钽表面抗蚀性强的氧化物的产生减小,在有机碱作用充分的条件下,有利于钽的可溶性盐类的形成及去除,因此,提高了钽的抛光速率.因而通过优化一些抛光液的配比特性,可以达到最合适的铜对钽的抛光选择一致性.

3.2.2 终抛实验

抛光设备: C6382I-W/YJ 型二氧化硅抛光机.

检测设备: 红外测温仪、电热鼓风机和千分表.

实验材料: 表面上沉积 900nm 厚 Ta 层的硅单晶片, 与硅单晶片等厚的铜片.

实验 1:

实验条件: 压力为 $1.9 \times 10^5 \text{Pa}$; 温度为 25°C ; 浆料的流速为 $450 \text{mL}/\text{min}$; 使用抛光液 CMP 时间为 1min; 水抛 30s.

取 1kg 硅溶胶, 向其中加入 1kg 去离子水, 再加入 10mL 螯合剂和 10mL 活性剂, 搅拌均匀.

实验结果与分析:

抛光前后各片测试结果如表 2 所示.

表 2 实验 1 的测试结果

Table 2 Test result of experiment I

	1# Cu	2# Cu	3# Cu	4# Ta	5# Ta
抛光前厚度/ μm	389.0	317.0	377.0	86.0	88.0
抛光后厚度/ μm	389.0	317.0	377.0	85.0	87.0
CMP 速率/ $(\text{nm} \cdot \text{min}^{-1})$	0	0	0	1000	1000

由以上实验结果可以看出: 未加氧化剂可以降低氧化作用, 通过降低对铜的络合作用, 提高机械作用(通过提高磨料的含量), 可以明显降低铜的 CMP 速率, 由于铜的去除量很小, 低于千分表的最小精度, 去除量未能反应出来(显示 0). 氧化作用很低使钽的 CMP 速率较高, 可以满足生产要求. 为了达到 Cu : Ta = 1 : 1 的要求, 就需要再加入适量的络合剂, 来提高铜的 CMP 速率.

实验 2:

实验条件: 压力为 $1.9 \times 10^5 \text{Pa}$; 温度为 25°C ; 浆料的流速为 $450 \text{mL}/\text{min}$; 使用抛光液 CMP 时间为 1min; 水抛 30s.

取 1kg 硅溶胶, 向其中加入 1kg 去离子水, 再加入 25mL 有机碱, 搅拌均匀; 加入 10mL 螯合剂和 10mL 活性剂, 搅拌均匀.

实验结果与分析:

抛光前后各片测试结果如表 3 所示.

表 3 实验 2 的测试结果

Table 3 Test result of experiment II

	1# Cu	2# Cu	3# Cu	4# Ta	5# Ta
抛光前厚度/ μm	178.0	145.0	189.0	138.0	160.0
抛光后厚度/ μm	177.0	143.9	188.0	137.0	159.0
CMP 速率/ $(\text{nm} \cdot \text{min}^{-1})$	1000	1100	1000	1000	1000

由以上实验结果可以看出, 有机碱的加入对铜离子产生络合作用, 使铜的抛光速率有所上升, 达到 $1000 \text{nm}/\text{min}$; 对带钽层的单晶硅抛光速率也基本为对钽的 CMP 速率, 并且速率大小基本与铜的 CMP 速率一致. 因此, 这种抛光液适合 ULSI 多层布线金属阻挡层的 CMP.

由以上两个实验可以看出, 在终抛过程中, 提高机械作用, 降低对铜的化学作用, 可以达到钽 : 铜的 CMP 速率为 1 : 1.

4 小结

本文的抛光液为碱性抛光液, 抛光液中的化学介质为有机碱^[9], 所选用的有机碱带有羟基和双胺基. 抛光液中氧化剂及 pH 值对抛光速率有着重要的影响, 由于铜与钽自身性质的原因, 氧化剂与 pH 值对两者的影响趋势不一样. 基于此, 通过降低抛光液的氧化作用、提高机械作用、加快钽的可溶性产物的形成去除, 进行了优化终抛抛光液的实验. 实验证明铜钽的抛光速率在优化后的抛光实验中有很好的 consistency, 取得了满意的效果.

参考文献

- [1] Huang Bo. Solid material and its applications. Guangzhou: Press of Huanan Institute of Technology, 1994 (in Chinese) [黄波. 固体材料及其应用. 广州: 华南工学院出版社, 1994]
- [2] Gutmann R J, Steigerwald J M, You L, et al. Chemical mechanical polishing of copper with oxide and polymer interlayer. Thin Solid Films, 1995, 270(1/2): 596
- [3] 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. ULSI 制备中铜布线的两步抛光技术. 半导体学报, 2003, 24(4): 433]
- [4] Li Y. Mechanisms of chemical-mechanical planarization of copper/tantalum thin film using fumed silica abrasives submitted in the partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering (Materials Science), 2001
- [5] Metal handbook. 9th edition, Vol. 13 "corrosion"
- [6] Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE, Houston, 1974: 384
- [7] Wang Xin, Liu Yuling. CMP slurry of copper interconnection for ULSI. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(9): 1006 (in Chinese) [王新, 刘玉岭. ULSI 铜互连线 CMP 抛光

- 液的研制. 半导体学报, 2002, 23(9): 1006]
- [8] Wang Hongying, Liu Yuling, Zhang Dechen. A new type of copper CMP slurry in ULSI. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(2): 217(in Chinese) [王弘英, 刘玉岭, 张德臣. 适于 ULSI 的一种新的铜的 CMP 抛光液. 半导体学报, 2002, 23(2): 217]
- [9] Wang Xin, Liu Yuling, Tan Baimei. Study on Cu CMP slurry. Research & Progress of SSE, 2002, 22(3): 318(in Chinese) [王新, 刘玉岭, 檀柏梅. 用于铜的化学机械抛光液的研究. 固体电子学研究进展, 2002, 22(3): 318]

Study and Optimization of CMP Slurry Used to Tantalum Barrier Layer of Copper Interconnection in ULSI*

Xing Zhe, Liu Yuling, Tan Baimei, Wang Xin and Li Weiwei

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

Abstract: Based on alkaline slurry that used high concentration nanometer silica gel as abrasive and hydrogen peroxide as oxidant, a kind of slurry that fits in Cu/Ta CMP is studied. Adjusting pH value, reducing oxidation of slurry, and enhancing action of organic alkali are methods to reduce removal rate of Cu and increase removal rate of Ta, consequently gain a good selectivity of Cu/Ta.

Key words: multilevel metallization; chemical mechanical polishing; barrier layer; slurry; selectivity

EEACC: 2220; 2550F; 8620

Article ID: 0253-4177(2004)12-1726-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60176033), and Natural Science Foundation of Hebei(No. 502029)

Received 14 December 2003, revised manuscript received 2 February 2004

©2004 The Chinese Institute of Electronics