

ULSI 铜互连线 CMP 抛光液的研制*

王 新 刘玉岭

(河北工业大学微电子所, 天津 300130)

摘要: 介绍了一种碱性抛光液, 选用有机碱做介质, SiO_2 水溶胶做磨料, 依据强络合的反应机理, 克服了 SiO_2 水溶胶做磨料对铜去除速率低及在溶液中凝胶的难点. 实验结果表明: 该抛光液适用于 Cu 化学机械抛光过程第一阶段的抛光, 并达到了高抛光速率及铜/钼/介质层间的高选择性的效果.

关键词: 铜互连线; 化学机械抛光; 抛光液

EEACC: 2220; 2550F; 8620

中图分类号: TN305.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)09-1006-03

1 引言

目前, 铜双重镶嵌工艺已用于超大规模集成电路中, 这是由于使用低电阻的铜做互连线可制造高速的集成电路. 在双重镶嵌过程中, 化学机械抛光 (CMP) 对于镶嵌 Cu 互连线来说是非常关键的一步^[1,2].

在铜 CMP 过程中, 消耗材料占铜 CMP 费用的 70% 左右, 而抛光液在这些消耗材料中又占了大部分, 同时平坦化的精度取决于抛光液, 因而抛光液是影响铜 CMP 全面平坦化质量的决定性因素, 它既影响 CMP 化学作用过程, 又影响 CMP 机械作用过程^[3]. 铜 CMP 抛光液主要由磨料、氧化剂、络合剂、pH 值调节剂及其它添加剂所组成. 其类型分为两大类: 一类是酸性介质 (HNO_3 或 H_2SO_4) + BAT (benzotriazole), 另一类是碱性介质氢氧化铵 + 氧化剂 ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 H_2O_2 、 KIO_3) + 络合剂 (NH_3 、 NH_4NO_3)^[4]. 目前国际上已进行研制和开发铜 CMP 抛光液的公司, 主要有美国的 Cabot、Rodel 公司, 日本的 Fujimi、住友化学工业等. 他们开发的铜抛光液均为酸性抛光液, 磨料使用 Al_2O_3 . 这是因为铜在酸性溶液中腐蚀速率高, Al_2O_3 颗粒在 pH 值等于 4 左右的抛光液中分散性最好, 对铜的去除速率高. 但该类抛光液在开发过程中, 也遇到了许多问题,

如 Al_2O_3 颗粒硬度大容易造成表面损伤, Al^{3+} 还会对芯片造成污染等^[5]. 因此新一代的铜 CMP 要求开发新型磨料及抛光液以利于金属铜表面的平坦化.

本文介绍的抛光液是碱性抛光液, 与上述碱性介质抛光液不同的是选用有机碱作介质而非氢氧化铵. 磨料选用 SiO_2 水溶胶, 以解决表面损伤问题.

2 实验

经过对磨料 (SiO_2 水溶胶)、pH 值调节剂 (有机碱)、氧化剂等的大量选择性实验, 我们确定了 I 号、II 号两种铜 CMP 抛光液方案, 在台湾弘弦公司毫微米实验室对铜/钼/介质层进行 CMP 实验.

实验设备及条件如下:

抛光机: Down force: 3.5psi

时间: 60s

ps/cs: 35/40r/min

水抛光: Down force: 1.5psi

时间: 20s

ps/cs: 60/65r/min

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

上机实验结果如表 1 所示.

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

2002-01-04 收到, 2002-04-19 定稿

表 1 I、II 号铜 CMP 抛光液上机实验结果 nm/min
Table 1 Experimental results with Cu-CMP slurry of No. I and No. II

抛光液	氧化层	铜层	钨层
I 号铜 CMP 抛光液	32.5	648.3	24.0
II 号铜 CMP 抛光液	6.7	738.5	12.5

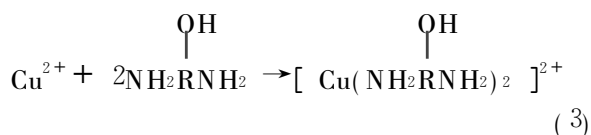
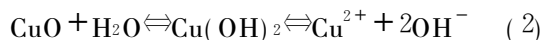
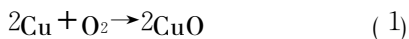
从表 1 看出, I 号液对铜层、钨层、介质层的抛光速率分别为 648.3、24.0、32.5, 选择比为 27:1:1.4; II 号液对铜层、钨层、介质层的抛光速率分别为 738.5、12.5、6.7, 选择比为 110:1.9:1. 结果表明: 该抛光液在铜/钨层与介质层间的选择性非常大, 并且对铜的去除速率很高, 适用于做 CMP 过程第一阶段的抛光液.

3.2 讨论

研究表明, 铜 CMP 过程中的抛光速率越高, 其表面平坦性越好^[6]. 由于铜金属较软, 所以虽然 Al_2O_3 颗粒磨料由于本身的硬度较高对铜的去除速率很高, 但 Al_2O_3 颗粒却对铜表面造成了难以避免的 Erosion 及划伤. 本研究利用 SiO_2 水溶胶不易对铜表面造成划伤的特点, 选用了 SiO_2 水溶胶做碱性抛光液磨料, 以有机碱做溶液的 pH 值调节剂及络合剂, 依据强络合的动力学机理, 克服 SiO_2 水溶胶做磨料对铜去除速率低及在溶液中凝胶的难点, 制备的抛光液在上机实验后达到了高抛光速率及铜/钨/介质层间的高选择性的效果(见表 1).

(1) 高反应速率

本抛光液进行的 Cu-CMP 化学作用过程如下:



首先是铜被氧化剂氧化在铜表面生成一层薄氧化层(CuO), 接着铜表面氧化层被抛光液中的 SiO_2 水溶胶磨料磨除而在溶液中形成 Cu^{2+} , Cu^{2+} 与溶液中的有机碱络合而生成铜铵络离子 $Cu(NH_2RNH_2)_2^{2+}$.



根据化学反应动力学, 由于 $[Cu(NH_2RNH_2)_2]^{2+}$

的不断生成, 使反应(1)和反应(2)向右进行, 加快了铜的化学反应速度, 使反应保持高速率. 本研究采用

的有机碱是大分子, 它与铜离子反应生成易溶于水的稳定的铜铵络离子. 该反应产物分子很大, 在压力作用下通过磨料和抛光布的磨擦很容易脱离反应表面, 从而加速了铜 CMP 过程中的机械去除过程, 既提高了化学作用速率, 又提高了机械作用速率, 其综合作用结果提高了铜 CMP 速率.

(2) 高选择性

Cu-CMP 的研磨过程如图 1 所示:

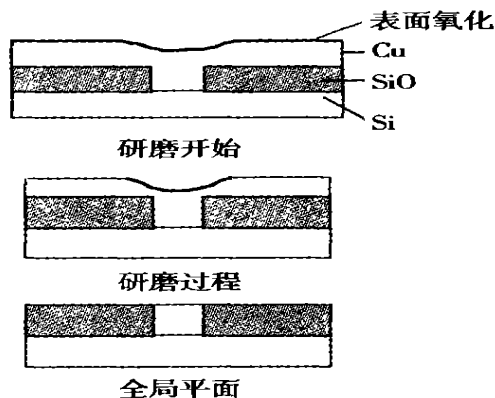


图 1 Cu-CMP 的全局平面化过程

Fig. 1 Schematic diagram for process of chemical mechanical planarization of Cu-CMP

在抛光过程中, 铜表面氧化层凸起的地方与抛光布接触, 表面氧化膜被抛光布中的 SiO_2 磨料磨去, 产物溶解在溶液中被带走, 暴露出的铜继续被氧化、腐蚀形成新的可溶性络合物, 如此循环往复, 实现了高速率; 而铜表面低凹的区域形成氧化膜后不与抛光布接触, 表面氧化膜未被破坏, 保护了内层的铜不受进一步的腐蚀, 从而保证了铜层与介质层间的高选择性即高速率差, 最终达到全局平面化的效果.

铜的 CMP 过程分为两个阶段, 第一阶段铜的去除率应在 300~800nm, 尤以 700~800nm 为佳, 以保证铜/钨层与介质层间的高选择性; 而第二阶段铜的去除速率应在 100nm 较好, 此时铜/钨/介质层间的选择比越低越好, 最佳选择比为(1:1:1), 以避免 Dishing 和 Erosion 的产生, 求得最佳的表面控制.

4 结论

本研究制备的 Cu-CMP 抛光液, 选用有机碱做介质, SiO_2 水溶胶做磨料, 依据强络合的反应机理,

克服了 SiO₂ 水溶胶做磨料对铜去除速率低及在溶液中凝胶的难点,避免了由于 Al₂O₃ 颗粒硬度高而对铜表面造成的损伤,有效控制了金属离子的污染,制备的抛光液达到了高抛光速率及铜/钼/介质层间的高选择性的效果.实验结果表明:该抛光液在铜/钼/介质层之间的选择性非常大,并且对铜的去除速率很高,适用于 Cu-CMP 过程第一阶段的抛光.

参考文献

- [1] Zhang Guohai, Qian He, Xia Yang, et al. Electroplating technology for copper interconnection in ULSI. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 1093 (in Chinese) [张国海, 钱鹤, 夏洋, 等. ULSI 铜互连线技术中的电镀工艺. 半导体学报, 2001, 22: 1093]
- [2] Zhang Guohai, Xia Yang, Qian He, et al. A novel barrier to

copper metallization by implanting nitrogen into SiO₂. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 274

- [3] Steigerwald J M, Murarka S P, Gutmann R J. Chemical mechanical planarization of microelectronic materials. John Wiley & Sons, Inc, 1996: 210
- [4] Wang Xin, Wang Hongying, Liu Yuling. Development of copper CMP slurry. 2001 IEEE 2001 6th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology Proceeding, 2001, 1: 369
- [5] Wang Hongying, Liu Yuling, Zhang Dechen. A new type of copper CMP slurry in ULSI. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23: 217 (in Chinese) [王弘英, 刘玉岭, 张德臣. 适用于 ULSI 的一种新的铜的 CMP 抛光液. 半导体学报, 2002, 23: 217]
- [6] Hara T. Advanced chemical mechanical planarization (CMP) process for copper interconnects. 2001 IEEE 2001 6th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology Proceeding, 2001, 1: 386

CMP Slurry of Copper Interconnection for ULSI^{*}

Wang Xin and Liu Yuling

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

Abstract: In order to avoid many scratches on copper surface caused by hard mechanical alumina abrasives in Cu CMP process, a new Cu CMP slurry is introduced in which organic amine is used for complex agent and colloidal silica (SiO₂) is used for abrasive particles. According to mechanism of strong complex, the issues that copper layer is removed slowly by colloidal silica and silicon glue generates in solution are solved. The experimental result shows that the slurry is suitable for the first polishing of Cu-CMP process with faster removal rate of Cu and high selectivity between Cu/Ta/SiO₂.

Key words: copper interconnection; CMP; slurry

EEACC: 2220; 2550F; 8620

Article ID: 0253-4177(2002)09-1006-03

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