

[文章编号] 1004-0609(2001)06-1140-04

弱碱性抛光液中铜化学机械抛光的电化学行为^①

胡岳华¹, 何捍卫², 黄可龙²

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

[摘 要] 在弱碱性介质里以铁氰化钾为钝化剂, 对铜化学机械抛光技术(CMP)过程中的电化学行为进行了在线测试。考察了铜在有铁氰化钾存在下的极化行为及铁氰化钾浓度对腐蚀电位的影响, 研究了在不同压力下铜抛光前后的腐蚀电位(φ_E)和腐蚀电流密度(J_c)的变化规律, 比较了抛光前及抛光过程中铜极化曲线的变化。定性地通过成膜的快慢及抛光过程中腐蚀电流密度的大小来说明抛光速率的高低。证明了以弱碱性溶液为介质、铁氰化钾为成膜剂、纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为磨粒的 CMP 配方的可行性。

[关键词] 铜; 化学机械抛光; 电化学行为

[中图分类号] O 69; O 646. 6

[文献标识码] A

化学机械抛光技术(CMP)是目前最重要的全局平面化技术, 其应用领域正逐步扩大, 如平面显示器、多晶片模组、硬磁盘、磁头及集成电路芯片(IC)等的平面化加工。对 CMP 的研究, 国外比较多, 但大多作为商业秘密进行保存, 尤其在抛光液的配方技术上更是如此。目前, 国内全局平面化的器件所用抛光液几乎全部进口, 因此对抛光液配方理论的研究尤为重要。铜是优良的导体金属, 广泛应用于许多精密器件上。尤其在 IC 中的应用中, 层间铜线的抛光很重要, 其中抛光液的配方又是关键。铜的 CMP 研究国外近几年来有一些报导^[1~6], 国内较少, 但关于铜腐蚀的报导较多^[7, 8], 这为铜抛光液配方的研究提供了一定的基础。文献[9, 10]报道了用电化学的方法研究钨 CMP 过程中的抛光液的性质, 而有关铜的研究报导则少见。实际 CMP 过程中影响抛光液配方的因素较多, 本文作者针对铜的腐蚀特性用电化学的方法在弱碱性介质中进行铜抛光液配方的研究, 为铜的 CMP 配方及工艺研究提供一些参考。

1 实验

主要试剂为氨水、甲胺水溶液、铁氰酸钾、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 磨粒(15~45 nm), 所用试剂均为分析纯, 水为高纯水。

主要分析仪器有: 进行电化学测试的 EG & G

Model 273A Potentiostat/Galvanostat 及 Rotation Ring-Disk Electrode 636(US), 进行处理数据及绘图的 Model352 Corrosion Analysis Software。

实验在圆盘电极上进行。以铜($\geq 99.99\%$)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, 转速 50 r/min。抛光垫为耐酸碱纤维布。通过装有压力传感器的升降电解池对实验施加压力。Ag/AgCl 电极作为参比电极, 铂电极为辅助电极。磨粒用量为 5%, 动电位扫描速率为 1.0 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 铜在含氧的 1%氨水和 1%甲胺介质溶液中的腐蚀行为

在有铁氰化钾和没有铁氰化钾的存在下, 铜在含氧的 1%氨水和 1%甲胺溶液中的极化曲线如图 1 所示。

图 1(a)中曲线 1 表明, 在无铁氰化钾的存在下, 铜在含氧的氨水介质中腐蚀电位为 0.034 V , 腐蚀电流密度为 0.51 A/m^2 , 其腐蚀电位明显低于铜的致钝电位(0.3 V), 故此体系为铜的自腐蚀体系; 曲线 2 表明在铁氰化钾的存在下, 体系腐蚀电位被提高到 0.50 V (在曲线 1 铜极化时的钝化电位区间内), 该体系一开始就为自钝化状态, 其腐蚀电流密度为 0.14 A/m^2 , 可见铜表面膜的存在使铜

① [基金项目] 国家杰出青年科学基金资助项目(5992512); 湖南省优秀中青年科技基金资助项目(98JZY2167)

[收稿日期] 2001-04-26; [修订日期] 2001-06-30

[作者简介] 胡岳华(1962-), 男, 教授, 博士。

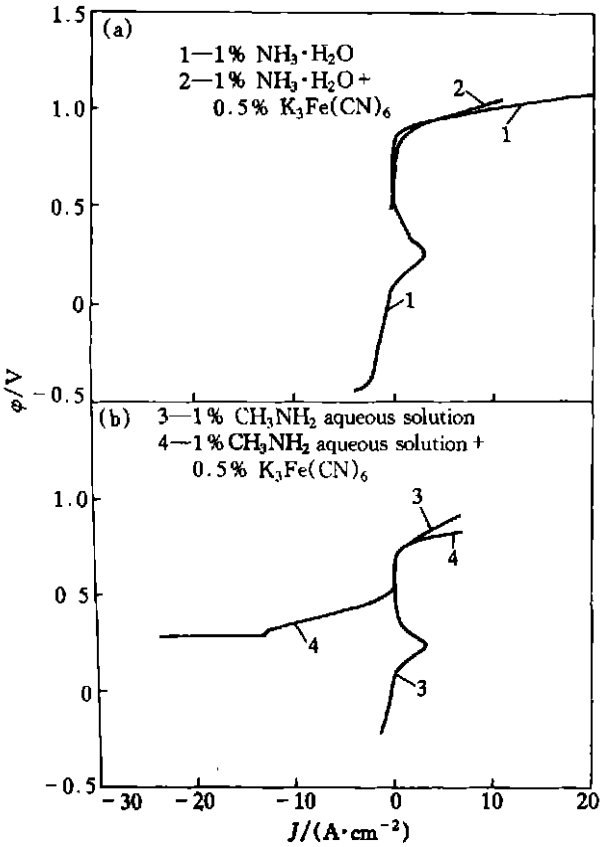


图 1 铜在 1%氨水和 1%甲胺溶液中的极化曲线
Fig.1 Polarization curves of copper in media of 1% $NH_3 \cdot H_2O$ (a) and 1% methylamine aqueous solution (b)

的腐蚀得到较大程度的抑制。图 1(b)中曲线 3 表明的信息与图 1(a)中曲线 1 的大致相同, 但铜在甲胺中的致钝电位和维钝电位比在氨水中的低, 且维钝电位区间也较宽, 表明极化时铜较易钝化, 且其腐蚀电位(0.049 V)也明显低于致钝电位(0.2 V), 故此体系为铜的自腐蚀体系, 腐蚀电流密度为 $0.24 A/m^2$, 表明铜在甲胺溶液中腐蚀比在氨水中慢。曲线 4 表明, 在 0.5% 铁氰化钾的存在下, 体系腐蚀电位被提高到 0.526 V (在曲线 3 铜极化时的钝化电位区间), 体系也一开始就转为自钝化状态, 其腐蚀电流密度为 $0.111 A/m^2$, 可见铜的腐蚀也得到了缓和。由图 1 的结果可知, 在上述溶液中铁氰化钾对铜有较大幅度的钝化作用, 钝化膜的主要成分可能是 $Cu_3Fe(CN)_6$ 。

2.2 铁氰化钾含量的影响

铁氰化钾含量对腐蚀电流的影响结果如表 1 所示。

表 1 铁氰化钾含量对腐蚀电流密度的影响

Table 1 Influence of $K_3Fe(CN)_6$ content on J_c

$w(K_3Fe(CN)_6) / \%$	$J_c / (10^{-2} A \cdot m^{-2})$	
	In 1% $NH_3 \cdot H_2O$ solution	In 1% CH_3NH_2 aqueous solution
0.25	36.5	13.0
0.5	14.0	11.2
1.0	10.0	18.0
2.0	2.5	97.0

流密度是有影响的。在氨水介质中, 随着铁氰化钾含量增加, 腐蚀电流密度逐步降低, 说明铜的钝化趋于完善。在甲胺溶液介质中, 当铁氰化钾的量达到 2% 时腐蚀电流密度明显增大, 说明钝化膜遭到破坏。以下实验铁氰化钾的含量在氨水介质中取 2%, 在甲胺介质中取 0.5%。

2.3 抛光压力对腐蚀电位的影响

在抛光过程中对下列的研究体系进行了压力对腐蚀电位的影响实验, 结果如图 2 所示。

图 2(a)中曲线 2 表明, 在施加 8 kPa 的压力下抛光, 电位迅速下降, 但幅度不大, 此后随压力的增加电位基本不变, 说明在含氧的 1% 氨水中铜也能产生一些以中间产物形式存在的钝化膜, 其主要成分可能是 Cu_2O , 起到了一定的传质障碍作用。但此膜薄, 不稳定, 较低的压力便能除去。650 s 时去除压力后电位缓缓上升, 表明此钝化膜又慢慢形成。曲线 1 表明在铁氰化钾的存在下, 铜在 8 kPa 的压力下开始抛光, 电位缓慢下降, 说明钝化膜被磨损。200 s 时增加压力至 24 kPa, 电位迅速下降, 然后随抛光压力的增加其电位基本保持不变, 说明膜已磨完全。500 s 时去除压力后其电位并不迅速上升, 而是缓缓上升, 说明铜表面被再次钝化, 但钝化速率很慢。图 2(b)中曲线 2 表明铜在无铁氰化钾的存在下, 在含氧的 1% 甲胺溶液中也产生一些主要成分可能是 Cu_2O 的钝化膜, 与图 2(a)中曲线 2 的情形相似, 此膜也相当薄, 不稳定。不同的是 350 s 时去除压力后电位快速上升, 说明再次成膜, 速率比氨中的快。曲线 1 表明在 8 kPa 的压力下抛光电位逐渐下降, 说明钝化膜被逐步磨损, 压力大于 24 kPa 时电位下降很快, 说明表面膜被迅速磨损。此后逐步增加抛光压力到 80 kPa, 电位基本保持不变, 说明表面膜已被磨完全, 或者说抛光磨损速率至少等于膜的形成速率。当进行到 500 s 时降低压力, 电位迅速上升至初始电位附近, 说明

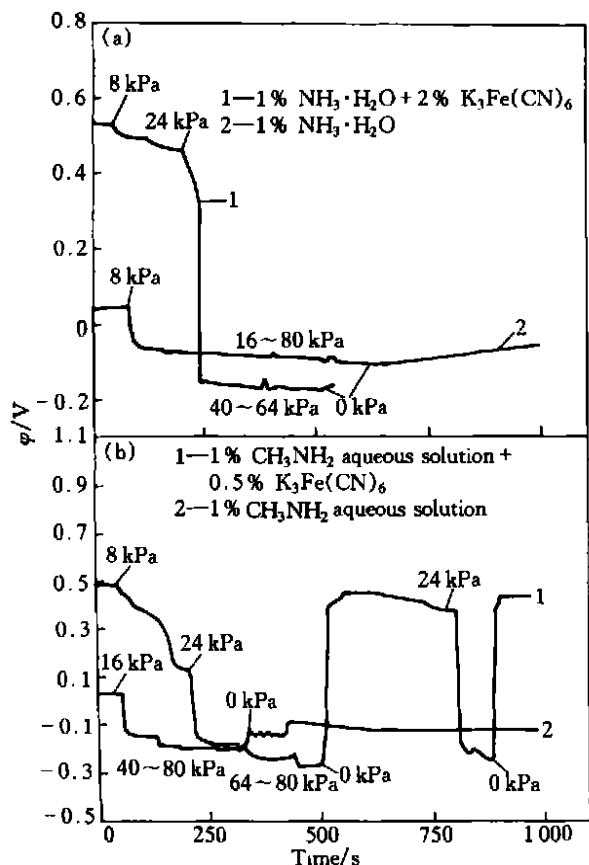


图2 不同介质中抛光压力对腐蚀电位的影响

Fig. 2 Influence of polishing pressure on corrosion potential in different mediums

(a) —In $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) —In CH_3NH_2 aqueous solution

膜又迅速地形成。800 s 时再施压 24 kPa, 电位又迅速降至最低点, 900 s 时降低压力, 电位又迅速上升, 说明抛光时施加 24 kPa 的压力够了。从图 2 中可以如下结论: 1) 在铁氰化钾的存在下铜抛光前后的腐蚀电位变化大, 说明形成的钝化膜明显、完全; 2) 抛光后铜在甲胺溶液中的再成膜速率快, 有利于提高抛光速度, 能较好地满足 CMP 的要求。

2.4 抛光过程对体系腐蚀电位的影响

在 24 kPa 的压力下进行抛光, 测试极化曲线的变化, 结果如图 3 所示。

图 3 曲线 1, 2 及 3, 4 表明铜在抛光后体系腐蚀电位大幅度下降, 腐蚀电流密度成倍地增加, 说明膜被除去后, 铜在机械力的作用下腐蚀加快。氨水介质中, 抛光后的腐蚀电流密度从抛光前的 $2.42 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ 增加到 $90.3 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$; 腐蚀电位从 0.51 V 下降到 -0.19 V。甲胺介质中, 腐蚀电流密度从 $9.71 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ 增加到 7.21 A/m^2 , 腐蚀

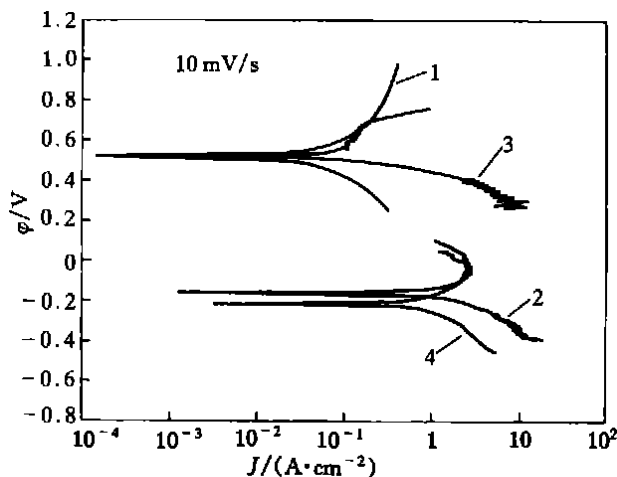


图3 铜在各种条件下 CMP 前后的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of copper after and before CMP under various conditions

(CMP recipe: 1% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 2% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 5% Al_2O_3)

1—Atmosphere, $J_c = 2.42 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$, $\varphi_c = 0.51 \text{ V}$;

2— $p = 24 \text{ kPa}$, 50 r/min, $J_c = 90.3 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$, $\varphi_c = 0.19 \text{ V}$;

CMP recipe: 1% CH_3NH_2 aqueous solution + 0.5% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 5% Al_2O_3

3—Atmosphere, $J_c = 9.71 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$, $\varphi_c = 0.53 \text{ V}$;

4— $p = 24 \text{ kPa}$, 50 r/min, $J_c = 7.21 \text{ A/m}^2$, $\varphi_c = 0.21 \text{ V}$

电位从 0.53 V 下降到 -0.21 V。表明抛光后钝化保护膜被除去, 腐蚀大为加快。随着 CMP 的不断进行, 铜凸表面由于缺乏表面膜的有效保护, 被逐步地抛光溶解; 凹处由于未能与抛光垫有效接触, 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。从抛光后的腐蚀电流密度的增加幅度分析, 在甲胺介质中抛光后铜的腐蚀较快, 有利于化学机械抛光速度的提高。

3 结论

1) 铁氰化钾在弱碱性的氨水和甲胺溶液中是较好的铜 CMP 的成膜剂; 在甲胺介质中铜抛光后的成膜速率快, 腐蚀电流密度大, 这有利于提高铜 CMP 的抛光速度。

2) 单纯地使用 1% 的氨水或甲胺溶液进行铜的 CMP, 由于膜薄、钝化不完全, 凹处得不到钝化膜的有效保护而使铜的平面化效果变差。

3) 从成膜效果和抛光速率方面考虑, 抛光液以甲胺溶液介质为好。

[REFERENCES]

- [1] Fayolle M, Romagna F. Copper CMP evaluation: planarization issues [J]. Microelectronic Engineering, 1997, 37/38: 135—141.
- [2] Wrschka P, Hernandez J, Oehrlein G S, et al. Chemical mechanical planarization of copper damascene structures [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(2): 706—712.
- [3] Nicholes K, Lemke T, Bare J, 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]. J Electrochem Soc, 2000, 147(10): 3820—3826.
- [6] Kondo S, Sakuma N, Homma Y, et al. Slurry chemical corrosion and galvanic corrosion during copper chemical mechanical polishing [J]. Japanese Journal of Applied Physics Part1, 2000, 39(11): 6216—6222.
- [7] QIN Bing(秦冰), CHOU Yan-sheng(仇延生). 直链有机胺对硫磷型齿轮油抑制铜腐蚀性能的影响 [J]. Oil Refinement and Chemical Engineering(石油炼制与化工), 1998, 29(12): 17—20.
- [8] Wanees S. Amines as inhibitors for corrosion of copper in nitric acid [J]. Anticorrosion Methods & Materials, 1994, 41(1): 3—6.
- [9] 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): 3041—3049.
- [10] Kneer E A, Chikunda R, Srin R. Electrochemistry of chemical vapor deposited tungsten films with relevance to chemical mechanical polishing [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(12): 4095—4100.

Electrochemical behavior of copper in weak alkaline slurry during CMP

HU Yue-hua¹, HE Han-wei², HUANG Ke-long²

(1. Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] Electrochemical behaviours of copper during CMP were measured in-situ in weak alkaline media with potassium ferricyanide as passivator. Polarization behaviour of copper in or without presence of $K_3Fe(CN)_6$ and influence of $K_3Fe(CN)_6$ content on φ_c were investigated. Changing rules of φ_c and J_c were studied after or before copper CMP under various pressures. Changes of polarization curves after and before polishing were compared. Polishing rate was explained qualitatively by formation rate of films and J_c during polishing. A CMP recipe of potassium ferricyanide as passivator and nano-sized $\gamma-Al_2O_3$ as abrasives in weak alkaline media was confirmed reasonable.

[Key words] copper; chemical-mechanical polishing(CMP); electrochemistry behaviour

(编辑 龙怀中)