

# 铜在甲胺-铁氰化钾化学机械抛光液中的腐蚀与钝化\*

何捍卫<sup>1</sup>, 胡岳华<sup>2</sup>, 周科朝<sup>1</sup>, 熊 翔<sup>1</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 用电化学测试技术研究了腐蚀介质和成膜剂浓度对铜表面的腐蚀与钝化成膜的影响, 分析了钝化膜的成分, 探讨了钝化膜在抛光压力和转速作用下的磨损与表面再钝化的行为, 测量了铜在化学机械抛光过程中的极化曲线。结果表明铜在甲胺溶液介质铁氰化钾抛光液中易钝化, 钝化膜的主要成分为  $\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 有少量  $\text{Cu}_2\text{O}$  存在。钝化膜的磨损特性随成分浓度不同而不同。钝化膜的磨损难易程度与钝化膜的本身特性、抛光压力及转速有关。抛光过程中因钝化膜被磨损, 腐蚀加快, 腐蚀电流密度大幅增加。配方 0.1% 甲胺溶液 + 0.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  + 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可行。

**关键词:** 铜; 化学机械抛光液; 腐蚀与钝化

中图分类号: O69; O646.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2004)03-0392-03

## 1 引 言

化学-机械抛光(chemical mechanical polishing, 简称 CMP)技术是目前最重要的全局平面化技术, 是集成电路(简称 IC)芯片上内连线表面全局平面化抛光的唯一技术<sup>[1,2]</sup>。国外从 80 年代末就注重这一技术的研究和开发<sup>[3~5]</sup>。金属 CMP 抛光液主要由 3 部分组成: 腐蚀介质、纳米磨粒、成膜剂及其助剂。根据 Kaufman 等<sup>[5]</sup>金属 CMP 模型, 化学腐蚀主要是在金属表面形成钝化膜, 钝化膜的作用主要是保护凹处不被进一步腐蚀; 磨粒的作用主要是对凸处表面膜进行机械磨损。表面钝化膜的形成降低了表面硬度, 机械磨损更易进行。正是按照钝化—磨损—再钝化—再磨损循环, 直到全局平面化。化学机械抛光技术较难开发的是抛光液配方, 目前还没有系统的理论和实验方法进行指导。国外研究 CMP 技术所依据的手段主要有磨擦磨损和流体力学理论以及电化学实验技术。以磨擦磨损及流体力学的基本理论进行 CMP 过程的研究主要是建立 CMP 模型和解决抛光液配方中各组分特性的主要手段<sup>[9~11, 12]</sup>。铜是 IC 内连线取代铝最有应用前景的材料<sup>[12]</sup>, 其配方的研究越来越受到重视<sup>[13~16]</sup>。研究铜在各种腐蚀介质中的腐蚀与钝化成膜是开发其 CMP 配方的基础。本文用电化学测试技术, 研究铜在以甲胺溶液为腐蚀介质、铁氰化钾为成膜剂的抛光液中进行 CMP 时的腐蚀与钝化行为, 以期建立其 CMP 的基本配方。

## 2 实 验

### 2.1 主要试剂

甲胺水溶液、铁氰化钾、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  磨粒(粒径约 50nm)。所用

试剂均为分析纯, 水为高纯水。

### 2.2 主要仪器分析

用 EG&G Model273A Potentiostat/Galvanostat 测腐蚀电位、腐蚀电流密度及极化曲线, Model352 Corrosion Analysis Software 处理数据。用 EG&G Model 5210 Lock-in Amplifier 测交流阻抗, PARC M388 Software 处理交流阻抗数据。KRATOS XSAM800 能谱仪进行表面钝化膜中元素的价态分析。用 Ring-Disk Electrode636(U. S)作抛光实验机。

### 2.3 实验方法

实验在圆盘电极上进行。铜( $\geq 99.99\%$ )为工作电极, 面积  $1.225\text{cm}^2$ , 实验前用砂纸逐级打磨并用丙酮、水清洗。抛光垫为耐酸碱纤维布, 固定于玻璃电解池内。电解池装在可控制上下升降的压力传感器上, 以便定量施加抛光压力。铂为辅助电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极。磨粒用量 5%, 电位扫描速率为  $1.0\text{mV/s}$  (注: 文中甲胺水溶液浓度为体积百分浓度, 其它为质量百分浓度)。

## 3 结果与讨论

图 1 是铜在甲胺溶液中的极化曲线。图 1 表明, 在单纯甲胺水溶液中铜的腐蚀电流密度( $I_{\text{corr}}$ )随甲胺浓度的增加, 由  $4 \times 10^{-6}\text{A/cm}^2$  增大到  $2.4 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2$ 。当存在 0.5% 铁氰化钾时, 铜腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )比单纯甲胺溶液有大幅提高, 相应的腐蚀电流密度成倍地降低, 说明在铜表面被钝化, 已形成了保护性的钝化膜。曲线 3 的腐蚀电流密度比曲线 4 的小许多, 说明在低浓度的甲胺介质中铁氰化钾在铜表面形成的膜较致密、有利于阻止铜的进一步腐蚀。

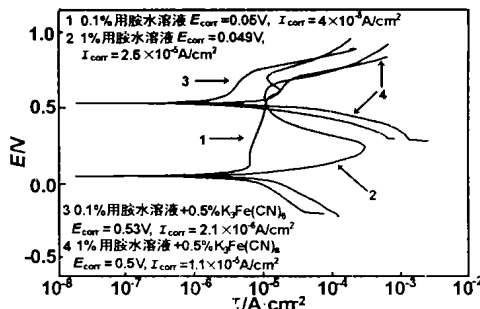


图 1 铜在甲胺水溶液中的极化曲线

Fig 1 Polarization for copper curves in methyamine aqueous solution

介质甲胺除了影响铜腐蚀特性外还可控制体系的 pH 值为弱碱性, 并有利于抛后清洗。表 1 是在保持铁氰化钾浓度为 0.5% 条件下甲胺浓度对腐蚀电流密度的影响。

\* 基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(59925412)

收稿日期: 2003-11-03 通讯作者: 何捍卫

作者简介: 何捍卫 (1964-), 男, 湖南邵阳人, 中南大学粉末冶金研究院副教授, 博士后, 主要从事材料化学研究。

表1 甲胺浓度对铜腐蚀电流密度的影响  
Table 1 Influence of methylamine aqueous solution concentration on  $I_{\text{corr}}$  of copper

$W/V(\text{methylamine})(\%)$	0.05	0.1	0.25	0.5	1.0
$I_{\text{corr}}(10^{-6}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	2.45	2.12	4.03	7.84	11.2

表1表明, 甲胺浓度为0.1%时( $\text{pH}=11.5$ ), 铜的腐蚀电流密度最小, 说明形成的钝化膜最致密。低于或高于此浓度时, 铜的腐蚀电流密度增大, 说明膜变薄; 当甲胺浓度为1.0%时( $\text{pH}=12.5$ ), 腐蚀电流密度成倍增大, 说明甲胺浓度的增加使钝化膜的保护作用显著降低。本文的实验以这两种加入量做对比研究。

铁氰化钾是本腐蚀体系的成膜剂, 其浓度对膜的致密性、完整性及厚薄有较大的影响。铁氰化钾浓度对腐蚀电流密度的影响结果如表2。表2表明, 在 $\text{pH}$ 为11.5及12.5的甲胺溶液介质中, 铁氰化钾对铜的腐蚀及钝化规律基本相同, 即在浓度为0.5%时, 腐蚀电流密度最小, 说明此条件下铁氰化钾在铜表面形成的表面膜最为致密、稳定。同一铁氰化钾浓度下, 在低 $\text{pH}$ 体系中形成的表面膜较为致密、稳定。

表2  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  浓度对铜腐蚀电流密度的影响  
Table 2 Influence of  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  concentration on  $I_{\text{corr}}$  of copper

$W(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)(\%)$	0.25	0.5	1.0	1.5
1- $I_{\text{corr}}(10^{-6}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	2.77	2.15	4.38	3.52
2- $I_{\text{corr}}(10^{-6}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	13	11.2	18	97

1: 0.1% 甲胺水溶液,  $\text{pH}11.5$ ; 2: 1.0% 甲胺水溶液,  $\text{pH}12.6$

3.2 介质组成和浓度对铜交流阻抗的影响

钝化膜膜电阻的大小与膜的厚度、致密性有关, 通过测不同条件下铜的交流阻抗可定性地了解钝化膜的性质。图2是铜在不同浓度的甲胺及铁氰化钾水溶液中的交流阻抗谱图。用 $Z'$ 、 $Z''$ 分别代表阻抗的实部和虚部。图2(a)表明在0.1%的甲胺溶液中铁氰化钾在铜表面所形成的 $Z'$ 最大, 说明膜电阻较大, 膜较厚、致密。在甲胺溶液1%的浓度下, 由于 $\text{pH}$ 值升高,  $Z'$ 明显降低, 说明所形成的表面膜变薄、致密性变差。图2(b)表明在铁氰化钾浓度为0.5%时 $Z'$ 最大, 说明膜最厚、致密。可见, 体系介质浓度及成膜剂浓度的变化, 导致了铜表面膜厚度及致密性的差异, 这些差异对于抛光过程有重要指导作用。

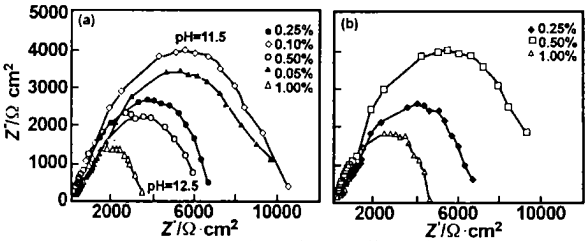


图2 铜的交流阻抗图谱

Fig 2 EIS of copper

3.3 钝化膜的XPS分析

图3为铜在0.1%甲胺溶液+0.5% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的抛光液中形成钝化膜的XPS图谱。测量条件为, 激发源:  $\text{MgK}\alpha$  1253.6eV  $16\text{mm}\times 12.5\text{kV}$ 。分析器模式: FRR, 中分辨, 分析室真空优于:  $2\times 10^{-7}\text{Pa}$ 。以沾污碳  $\text{C}_{1s}=284.8\text{eV}$  为能量参考。经测量,  $\text{Cu}2\text{p}$

电子结合能为933.3eV,  $\text{Cu}1\text{MM}$ 为916.8eV;  $\text{N}1\text{s}$ 为397.9eV及401.8eV;  $\text{Fe}2\text{p}$ 为708.6eV;  $\text{O}1\text{s}$ 为531.2eV。

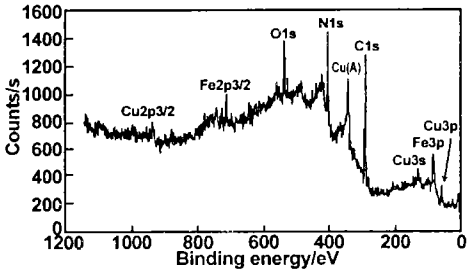


图3 甲胺介质中钝化膜的XPS分析

Fig 3 XPS of passive film in  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  medium

结合电子结合能数据与图3分析可知, 钝化膜的成分主要为 $\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 其中 $\text{Cu}$ 为+1价,  $\text{Fe}$ 为+2价。图3显示有氧存在, 说明膜成分中有部分 $\text{Cu}_2\text{O}$ 存在, 可能是铜在碱性条件下易氧化所致。

这种组成的钝化膜决定了其特有的抛光特性, 具体表现在须施用的抛光压力和抛光转速、以及抛光过程中铜腐蚀电流密度的大小上。

3.4 抛光过程中铜的钝化与极化行为

图4是在不同介质浓度、50r/min转速下抛光过程中腐蚀电位的变化曲线。“ $\triangle$ ”表示撤销压力停止抛光, “ $\circ$ ”表示施加压力进行抛光。由图2已经得知曲线2体系形成的膜没有曲线1体系的厚、致密。在24kPa的压力下抛光, 曲线1的腐蚀电位只降至约0.24V, 而曲线2的腐蚀电位能迅速降至约-0.22V。说明在相同的抛光条件下, 不同特性的钝化膜其磨损程度及磨损的难易不同。曲线1的钝化膜因较厚而难于磨损, 需进一步增加抛光压力或抛光转速才能磨损完全。而曲线2则因钝化膜较薄而易于磨损, 在较小的压力或转速下就能将钝化膜磨损完全。钝化膜的这种磨损特性将决定CMP的抛光压力和转速。当撤销压力停止抛光时, 不管铜表面是否磨损完全, 腐蚀电位均迅速上升至磨损前的状态。说明铜表面被再次钝化, 所形成的钝化膜与抛光前的特性基本相同。

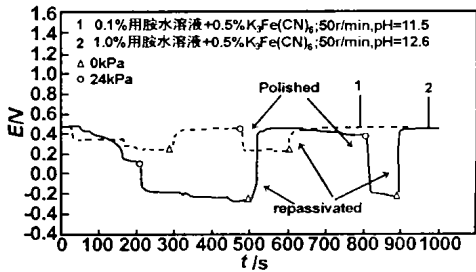


图4 钝化膜特性对腐蚀电位的影响

Fig 4 The influence of the properties of passive film on corrosion potential

施加压力和转速进行抛光, 覆盖有钝化膜的铜被逐步地裸露出来, 导致腐蚀溶解加剧。抛光过程中的极化曲线如图5。图5中曲线1、2、3、4用CMP制法, 配方0.1%甲胺溶液+0.5% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6+5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{pH}$ 为11.5时, 曲线1抛光速率为50r/min, 压力为0kPa,  $E_{\text{corr}}=0.49\text{V}$ ,  $I_{\text{corr}}=2.4\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ , 曲线2抛光速率为50r/min, 压力为80kPa,  $E_{\text{corr}}=0.12\text{V}$ ,  $I_{\text{corr}}=12.4\times 10^{-6}$

$A/cm^2$ , 曲线 3 抛光速率为  $100r/min$ , 压力为  $80kPa$ ,  $E_{corr}=0.22V$ ,  $I_{corr}=1.67 \times 10^{-5} A/cm^2$ , 曲线 4 抛光速率为  $200r/min$ , 压力为  $80kPa$ ,  $E_{corr}=0.32V$ ,  $I_{corr}=2.05 \times 10^{-5} A/cm^2$ 。图 5 中曲线 5、6 用 CMP 制法, 配方  $1\%$  甲胺溶液 +  $0.5\% K_3Fe(CN)_6 + 5\% Al_2O_3$ , pH 为 12.6 时, 曲线 5 抛光速率为  $50r/min$ , 压力为  $0kPa$ ,  $E_{corr}=0.49V$ ,  $I_{corr}=1.1 \times 10^{-5} A/cm^2$ , 曲线 6 抛光速率为  $50r/min$ , 压力为  $24kPa$ ,  $E_{corr}=-0.19V$ ,  $I_{corr}=7.21 \times 10^{-3} A/cm^2$ 。曲线 2、3、4 表明, 在  $80kPa$  的压力下抛光, 其腐蚀电位随抛光转速的增加而下降, 腐蚀电流密度则逐步增大, 说明铜表面膜的磨损量随转速的增大而增加。曲线 5、6 表明, 在高 pH 下, 虽然表面膜的厚度及致密性稍差(图 2 和图 4 的结论), 但在较低的压力和转速下抛光, 其腐蚀电流密度较大( $7.21 \times 10^{-3} A/cm^2$ ), 说明表面膜被磨损后铜腐蚀速度更快, 这有利于快速抛光。由于缺乏表面膜的有效保护, 铜的腐蚀溶解速率增大, 随着 CMP 的不断进行, 凸表面被逐步地抛光溶解。而凹处未能与抛光垫有效接触, 表面钝化膜未能除去, 因而阻止了凹处的腐蚀溶解。按照磨损——钝化——再磨损——再钝化循环进行, 表面将被平面化。

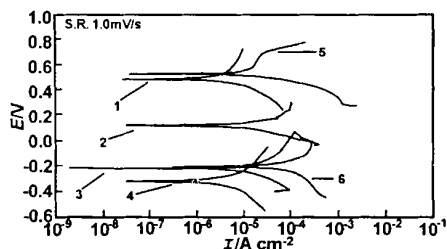


图 5 化学机械抛光过程中铜的极化曲线  
Fig 5 Polarization curves of copper during CMP

## 4 结 论

(1) 铜在甲胺溶液介质铁氰化钾抛光液中易钝化, 钝化膜的主要成分为  $Cu_4[Fe(CN)_6]$ , 有少量  $Cu_2O$  存在。钝化膜的磨损特性随成分浓度不同而不同。

(2) 钝化膜的磨损难易程度与钝化膜的本身特性、抛光压力及转速有关。

(3) 抛光过程钝化膜在纳米磨粒的作用下被磨损, 腐蚀加快, 腐蚀电流密度成数量级地增加。

(4) 配方  $0.1\%$  甲胺溶液 +  $0.5\% K_3Fe(CN)_6 + 5\% Al_2O_3$  可行。

## 参考文献:

- [1] Runnels S R. [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(7): 1900-1904.
- [2] Norbert E, Bernhard N, Bernd E, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(5): 1659-1664.
- [3] William J P, William L G, Gjares S, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(6): 1778-1784.
- [4] Cohen S A, Jaso M A, Bright A A. [J]. J Electrochem Soc, 1992, 139(12): 3572-3574.
- [5] Kaufman F B, Thompson D B, Broadie R E, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(11): 3460-3465.
- [6] Liu C W, Dai B T, Tseng W T, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(2): 716-721.
- [7] Tseng W T, Wang Y L. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(2): L15-L17.
- [8] Yao C H, Feke D, Robinson K M, et al. [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(4): 1502-1515.
- [9] Kneer E A, Raghunath C, Raghavan S. [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(12): 4095-4100.
- [10] Kneer E A, Raghunath C, Mathew V, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(9): 3041-3049.
- [11] Kalligal C G, Duquette D J, Murarka S P. [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(6): 2074-2081.
- [12] Steigerwald J M, Zipoli R, Murarka S P, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(10): 2842-2848.
- [13] Nicholes K, Lemke T, John B, et al. [J]. Eur Semicond Des Prod Assembl, 2000, 22(4): 51-52.
- [14] Brusic V, Wang S, Hawkins J, et al. [J]. Eur Semicond Des Prod Assembl, 1999, 21(4): 49-50.
- [15] Hariharaputhiram M, Zang J, Ramarajan S, et al. [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(10): 3820-3826.
- [16] Kondo S, Sakuma N, Homma Y, et al. [J]. Jap J Appl Phys, 2000, 39(11): 6216-6222.

## Corrosion and passivation of copper in the CMP slurry of $CH_3NH_2-K_3[Fe(CN)_6]$

HE Han-wei<sup>1</sup>, HU Yue-hua<sup>2</sup>, ZHOU Ke-chao<sup>1</sup>, XIONG Xiang<sup>1</sup>

(1. State Key Lab. of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The influence of the corrosive medium and passivator concentrations on the corrosion and passivation of copper was studied by electrochemical measurement technologies. The components of the passive films were analysed with XPS. The behaviour of abrasion, which was performed with polishing pressure and rotational velocity, and repassivation on the surface of copper was investigated. The polarization curves of copper during chemical mechanical polishing were measured. The results indicated that, copper was passivated very easily in the methylamine aqueous medium with  $K_3Fe(CN)_6$ , the main components of the passive films were  $Cu_4[Fe(CN)_6]$  and a little  $Cu_2O$ . The abrasion characteristics of films varied with the components concentrations. Whether difficult or easy the passive films were abraded depended on the properties of the films, the polishing pressures and rotational velocities. Because of the films being abraded during polishing, the corrosion rate was quickened and the corrosion current density was increased greatly. The slurry of  $0.1\%$  methylamine aqueous solution +  $0.5\% K_3Fe(CN)_6 + 5\% Al_2O_3$  was feasible.

**Key words:** copper; CMP slurry; corrosion; passivation