

铜在硝酸介质苯并三唑抛光液中 化学-机械抛光时的电化学行为

何捍卫¹, 胡岳华², 黄可龙¹

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

摘要: 用电化学测试技术研究了硝酸、苯并三唑及 H_2O_2 浓度对铜表面的成膜及铜抛光过程的影响。测试了各种体系中铜的交流阻抗及其影响因素, 探讨了腐蚀电流密度与抛光压力、抛光转速的关系, 考察了化学-机械抛光过程中腐蚀电位及极化曲线的变化规律。用腐蚀电流密度及腐蚀电位等电化学变量的变化解释了抛光过程的电化学机理, 证明在硝酸溶液介质中, 以苯并三唑为成膜剂、 H_2O_2 为助剂、纳米 $\gamma-Al_2O_3$ 为磨粒的抛光液配方是可行的。

关键词: 铜; 化学-机械抛光; 苯并三唑; 电化学行为

中图分类号: O69; O646.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2002)01-0067-04

1 前言

化学-机械抛光 (Chemical-mechanical polishing, CMP)技术是目前最重要的全局平面化技术, 也是芯片上内连线表面全局平面化的唯一技术。其中抛光液的配方是关键, 要求抛光速率快、抛光均一性好及抛光后清洗方便。抛光液的成份主要由三部分组成: 腐蚀介质、成膜剂及助剂。国外从80年代初就注重这一技术的研究和开发, 但抛光液的配方一直作为商业秘密, 公开发表的文献不多^[1-3]。苯并三唑(BTA)是铜的缓蚀剂, 对其缓蚀效率及缓蚀机理的研究较多^[4, 5], 而对其在铜抛光液中的应用及对CMP过程的影响少见报道。铜表面的抛光, 仅靠磨粒的磨损达不到全局平面化效果, 将在铜表面留下许多刮痕; 仅靠化学腐蚀后将留下许多蚀斑, 同样不能满足要求。只有将化学腐蚀与机械磨损结合起来才能达到全局平面化效果。此时的化学腐蚀主要是在铜表面形成缓蚀膜, 其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。另外, 表面缓蚀膜的形成降低了表面硬度, 使机械磨损更容易。如此循环, 直到全局平面化。针对铜的特性, 本文用电化学测试技术研究了在硝酸溶液介质中, 以BTA为成膜剂、 H_2O_2 为膜稳定剂, 铜表面化学-机械抛光时的电化学行为。

2 实验

主要试剂: 硝酸, BTA, $\gamma-Al_2O_3$ 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: EG&G Model 273A Potentiostat/Galvanostat 测量腐蚀电位及极化曲线, Model352 Corrosion Analysis Software 处理数据; EG&G Model 5210 Lock-in Amplifier 测量交流阻抗, PARC M388 Software 处理交流阻抗数据; Ring-Disk Electrode 636(U.S.)作抛光实验机。

实验方法: 实验在圆盘电极上进行。铜(纯度 $\geq 99.99\%$)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。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, Ag/AgCl为参比电极。磨粒浓度5%, 动电位扫描速率为 1.0 mV/s 。

收稿日期: 2001-07-04, 修回日期: 2001-09-21

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(编号: 59925412); 湖南省优秀中青年科技基金资助项目(编号: 98JZY2167)

作者简介: 何捍卫(1964-), 男, 湖南邵阳人, 博士, 副教授, 应用电化学专业。

3 结果与讨论

3.1 铜在硝酸介质中有、无 BTA 存在下的极化曲线

铜在硝酸溶液介质中的极化曲线见图 1. 图中曲线 1 表明,硝酸溶液介质中铜的腐蚀为自腐蚀过程,硝酸浓度为 1%时腐蚀电流密度(I)为 $10.51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 曲线 2 表明在 1%BTA 存在时腐蚀电流密度大幅下降至 $1.465 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,缓蚀效率为 86.1%,说明 BTA 在铜表面生成了缓蚀膜,有效地缓解了铜的腐蚀,这对 CMP 中凹处的铜具有保护作用. 曲线 3 表明,在曲线 2 的配方基础上加入 H_2O_2 ,腐蚀电流密度略微增加,为 $1.895 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,说明 H_2O_2 对铜表面 BTA 膜的性质有影响. 图中腐蚀电位(E)的大小顺序为曲线 1>曲线 2>曲线 3,即加入 BTA 及 H_2O_2 后体系腐蚀电位下降,但下降量不大,说明 BTA 形成的缓蚀膜主要阻滞腐蚀过程的阴极反应的进行.

3.2 硝酸浓度对铜腐蚀的影响

体系硝酸浓度分别为 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%时,测得铜的腐蚀电流密度分别为 3.4, 8.4, 10.5, 11.5, $15.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 结果表明,随着硝酸浓度的增加,铜的腐蚀电流密度相应增加,说明腐蚀速率随硝酸浓度的增加而加快. 硝酸浓度在 0.5%~1.5%时,腐蚀电流密度增加幅度不大,形成相对平稳的腐蚀区域,有利于抛光片表面腐蚀速率的均一性. 因此选取 1%硝酸浓度较为适宜.

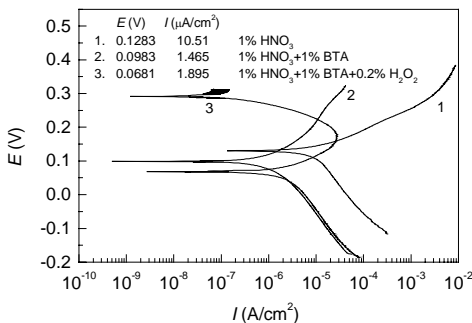


图 1 铜在硝酸溶液介质中的极化曲线

Fig.1 Cu polarization curves in HNO_3 aqueous solution

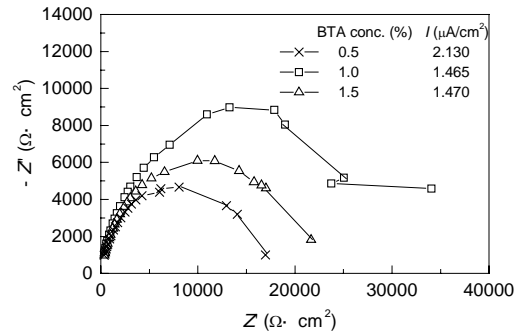


图 2 BTA 浓度对铜腐蚀电流密度的影响

Fig.2 Dependence of corrosion current density of copper on concentration of BTA

3.3 成膜剂 BTA 浓度对铜腐蚀的影响

BTA 浓度对铜腐蚀电流密度及交流阻抗的影响结果见图 2. 图 2 表明, BTA 浓度为 1%时形成的膜电阻最大,腐蚀电流密度最小,说明此条件下形成的膜最完善、致密,缓蚀效果也最好.

3.4 H_2O_2 对铜腐蚀的影响

浓度为 1%的 BTA 对铜的缓蚀效果虽好,但体系腐蚀电位达到稳态的时间经测量至少 1000 s,说明形成稳定缓蚀膜的时间也至少要 1000 s. 如果稳态前进行化学-机械抛光,则凹处的缓蚀效果会变差,影响抛光的均一性. 如果稳态后再抛光,因稳态时间太长,实际工艺不可行. 因此,实验中加入助剂 H_2O_2 来缩短稳态时间. 经测量双氧水浓度为 0.2%时,腐蚀电位稳定的时间最短,小于 100 s,说明缓蚀膜在较短的时间内便能稳定地形成. 这可能是引入强氧化剂 H_2O_2 后缩短了反应平衡时间所致. H_2O_2 对铜的腐蚀电流密度及交流阻抗的影响见图 3.

对比图 3 与图 2 可知,双氧水的引入使体系膜电阻降低,当其浓度为 1%时膜电阻只有 $2800 \Omega\cdot\text{cm}^2$,腐蚀电流密度增大到 $9.931 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,基本上无缓蚀作用. 浓度在 0.1%~0.4%时,膜电阻还是较大,腐蚀电流密度比无双氧水时略有增加. 浓度为 0.2%时腐蚀电流密度最小,膜电阻最大,抛光时对凹处的保护最有利.

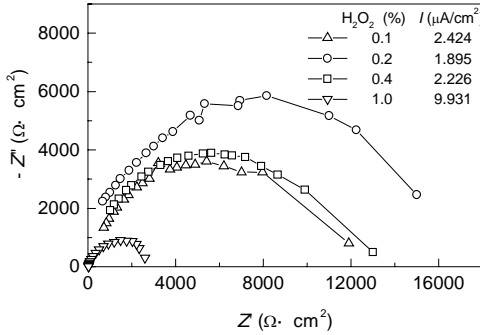


图 3 双氧水浓度对铜腐蚀的影响
Fig.3 Dependence of corrosion of copper on concentration of H₂O₂

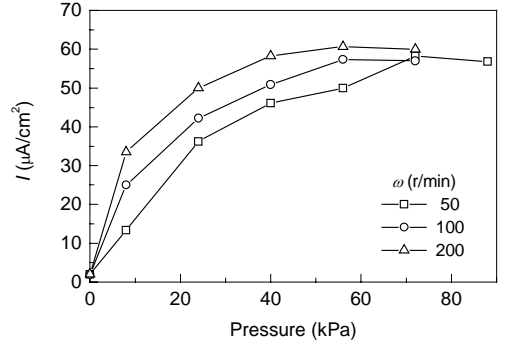


图 4 抛光压力及转速对铜腐蚀电流密度的影响
Fig.4 Dependence of corrosion current density of copper on polishing pressure and rotating speed

3.5 抛光压力、转速及膜的厚度对化学-机械抛光过程的影响

表面膜的形成是铜化学-机械抛光的前提，膜的厚度、致密性、稳定性以及膜的再生速率将影响抛光的进程，影响规律可用不同抛光压力及转速下腐蚀电位及腐蚀电流密度的变化曲线说明。抛光压力及转速(ω)对腐蚀电流密度的影响见图 4，表明了化学-机械抛光过程中腐蚀电流密度在同一转速下随抛光压力的增大而增大，到极大值 $59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右后才不随压力变化，说明缓蚀膜已完全磨损，裸露新的铜表面，腐蚀速率大为加快。在凹处由于铜表面未与抛光垫紧密接触，抛光压力为 0 仍然得到缓蚀膜的有效保护，相对地可视为不被腐蚀，如此循环便可全局平面化。同一压力下腐蚀电流密度随抛光转速的增加而增大，说明转速的增加能加速缓蚀膜的磨损。图 4 的实验结果与 Preston 抛光速率方程相符，从而表明了本实验方法的正确性。

抛光过程中腐蚀电位随时间的变化关系见图 5。图中显示，施加 40 kPa 压力抛光时，腐蚀电位上升；除去压力时，腐蚀电位下降。该现象进一步说明了 BTA 形成的缓蚀膜主要阻滞阴极反应的进行。40 kPa 压力下抛光，缓蚀膜被迅速磨损，裸露出的铜相当于处在硝酸腐蚀介质中，因此腐蚀电位上升。撤销压力后，缓蚀膜又迅速形成，腐蚀电位下降。利用腐蚀电位上升和下降达到稳态时所需的时间可定性比较缓蚀膜的磨损速率和成膜速率的相对大小。图 5 显示膜的磨损速率稍大于生成速率，这有利于化学-机械抛光过程，使化学-机械抛光能在最大的速率下进行。

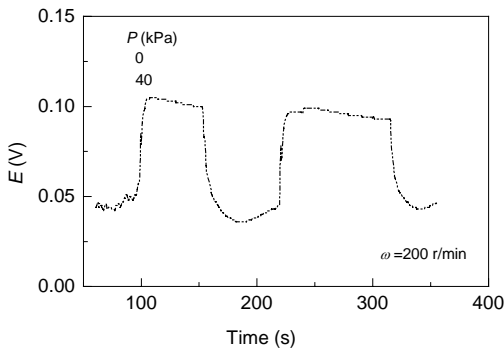


图 5 腐蚀电位随时间的变化曲线
Fig.5 Corrosion potential vs. time during CMP

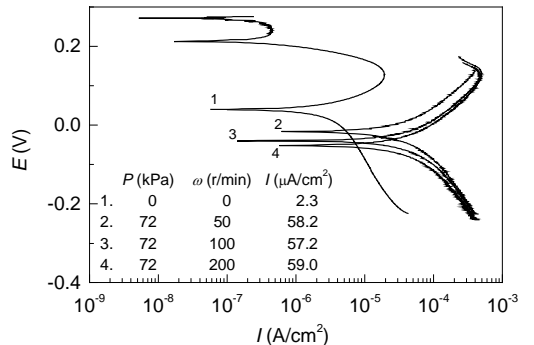


图 6 抛光过程中铜的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of copper during CMP

3.6 CMP 过程中铜的极化行为及表面轮廓曲线的变化

在 1% HNO_3 +1%BTA+0.2% H_2O_2 +5% Al_2O_3 的抛光液中进行化学-机械抛光时,铜的极化曲线如图 6. 图中曲线 2, 3, 4 表明,在 72 kPa 压力、不同转速下抛光,极化曲线形状基本相似,此时腐蚀电流密度基本相同,为 $58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 与未抛光时(曲线 1)相比,腐蚀电流密度大幅度地增加. 说

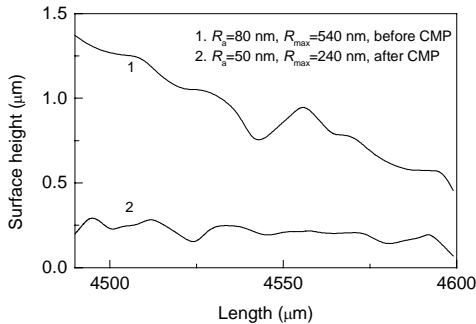


图 7 抛光前、后铜表面的轮廓曲线

Fig.7 Surface profiles of copper before or after CMP

明缓蚀膜已除去,腐蚀溶解大为加剧. 这与图 4 的结果相互佐证. 图 6 还表明各极化曲线的腐蚀电位随转速的增加而降低,这可能是抛光转速的增加降低了扩散控制所致.

在 40 kPa 压力及 200 r/min 的转速下抛光 10 min,得铜表面轮廓曲线如图 7. 抛光效果以粗糙度 (R_a) 和最大粗糙度 (R_{\max}) 表示. 曲线 1 ($R_a=80 \text{ nm}$, $R_{\max}=540 \text{ nm}$) 为抛光前铜表面轮廓曲线的一部分,曲线 2 ($R_a=50 \text{ nm}$, $R_{\max}=240 \text{ nm}$) 为同一位置抛光后的轮廓曲线. 对比可知,抛光后的曲线变得比较平缓, R_a 及 R_{\max} 均有所降低,显示了抛光效果.

4 结论

抛光液中铜的电化学行为表明:(1) 抛光过程可用电化学变量如腐蚀电位、腐蚀电流密度来描述;(2) 介质浓度、成膜剂浓度及助剂对铜表面膜的厚度、致密性起关键性作用;(3) 膜的厚度、致密性又决定了抛光压力及转速的大小;(4) 膜的除去速率及膜的再生速率影响抛光的均一性及抛光速率.(5) 抛光液组成为(ω): 1% HNO_3 +1%BTA+0.2% H_2O_2 +5% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 抛光转速与压力分别控制为: 50 r/min, 72 kPa; 100 r/min, 56 kPa; 200 r/min, 40 kPa.

参考文献:

- [1] Fayolle M, Romagna F. Copper CMP Evaluation: Planarization Issues [J]. *Microelec. Eng.*, 1997, 37/38: 135-141.
- [2] Brusic V, Wang S, Hawkins J, et al. Role of Slurry in Copper CMP [J]. *Eur. Semiconductor Des. Prod. Assembly*, 1999, 21(4): 49-50
- [3] Seiichi K, Noriyuki S, Yoshio H, et al. Slurry Chemical Corrosion and Galvanic Corrosion during Copper Chemical Mechanical Polishing [J]. *Japan. J. Appl. Phys.—Part 1*, 2000, 39(11): 6216-6222.
- [4] 王月, 顾聪. 铜表面 BTA 薄膜在强酸中耐蚀性的电化学阻抗研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1994, 6(4): 311-316.
- [5] 张大全, 徐群杰, 陆柱. 苯并三唑和咪唑分子内缓蚀协同作用的研究 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1999, 19(5): 280-284.

Electrochemical Behavior of Copper in HNO_3 Aqueous Solution Containing BTA during CMP

HE Han-wei¹, HU Yue-hua², HUANG Ke-long¹

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;
2. Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: Influences of HNO_3 , H_2O_2 and BTA concentrations on filming of copper surface and CMP process were studied by electrochemical methods. Cu EIS in various media were examined. Relations of corrosion current density to polishing pressures and rotative rates were investigated. Changes of corrosion potential and polarization curves were explored. Electrochemical mechanisms of CMP were explained by changes of electrochemical variables such as corrosion potential and corrosion current density. The formula of 1% HNO_3 +1% BTA+0.2% H_2O_2 +5% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was confirmed to be feasible and reasonable.

Key words: copper; CMP; BTA; electrochemical behaviour