

文章编号:1006-852X(2011)06-0056-03

精细雾化 Cu - CMP 抛光液抛光效果的试验研究^{*}

张 慧, 李庆忠, 闫俊霞
(江南大学机械工程学院, 无锡 214122)

摘要 以磨料白炭黑、氧化剂 H_2O_2 、有机碱三乙醇胺、分散剂聚乙二醇为原料,通过正交设计的方法配制一系列抛光液,通过四甲基氢氧化铵调节抛光液的 pH 值为 12,然后在研磨抛光机上对铜片进行超声波精细雾化化学机械抛光(CMP)。对抛光盘转速与材料去除率的关系进行了研究,并对传统抛光和雾化抛光效果进行了对比。试验结果表明,分散剂、白炭黑、有机碱、氧化剂对抛光去除率的影响依次减弱。随着抛光盘转速的增加,雾化抛光的去除率经历了先缓慢增加、再急剧增加、后缓慢增加的变化过程。在同样的试验条件下,传统抛光的去除率为 223 nm/min,铜片表面粗糙度为 7.93 nm,雾化抛光去除率和铜片表面粗糙度分别为 125 nm/min 和 3.81 nm;虽然去除率略有不及前者,但抛光液用量仅为前者的十几分之一。

关键词 化学机械抛光;铜;去除率;雾化

中图分类号 TG58 文献标志码 A

Experimental study on polishing effects of fine atomization copper CMP slurries

ZHANG Hui, LI Qing-zhong, YAN Jun-xia
(School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract A series of polishing slurries were compounded using silica as abrasive, H_2O_2 as oxidizer, triethanolamine as organic base and polyethylene glycol as dispersant by the orthogonal design method. Tetramethylammonium hydroxide was taken to adjust pH to 12. Coppers were polished on the UNIPOL-1 502 experiment machine using ultrasonic atomising method. The relation between material removal rate (MRR) and rotating speed was investigated, and experimental effects were compared between the traditional polishing and the ultrasonic atomization polishing. The results showed that the effect of dispersant, abrasive, organic base and oxidizer on MRR decreased in succession. As the rotating pad speed increased, atomization polishing removal rate went through a process of increase which was initially slow, then sharp, and last slow. Under the same test conditions, the removal rate and the copper surface roughness of traditional polishing were 223 nm/min and 7.93 nm, while those of atomization polishing were 125 nm/min and 3.81 nm. What is of utmost importance is the minimum quantity of the CMP liquid, which is only about one tenth compared with traditional polishing.

Keywords chemical mechanical polishing(CMP); copper; removing rate; atomization

^{*} 基金项目:国家自然科学基金资助(51175228);江苏省自然科学基金资助(BK20080605)

0 引言

随着 IC(集成电路)特征线高集成化、高性能化进程的加快,集成电路的特征尺寸越来越小,对 IC 芯片表面平整度的要求也越来越高。虽然化学机械抛光(CMP)技术被认为是目前可以兼顾 IC 芯片全局和局部平整度要求的方法,而且铜 CMP 的大马士革镶嵌工艺是唯一成功运用到 IC 制造上的铜图形化工艺^[1,2],但由于铜的 CMP 抛光机理很复杂,存在工艺稳定性差、成品率和生产率较低等问题^[3]。由于 CMP 过程是化学抛光与机械抛光平衡的过程,在传统 CMP 过程中大量抛光废液的排放,使一些有害的化学试剂进入大自然,不利于 IC 产业向着绿色环保的方向发展,而雾化抛光液的抛光方法既可以满足工件在 CMP 过程中的去除率和表面粗糙度方面的要求,又可以提高浆料利用率,节省成本,有利于环保。

铜已经用作互连线的中层间引线^[4,5],而且铜的 CMP 抛光作为微型器件的主要加工工艺,各国均在加紧攻关研究^[6]。现在铜的 CMP 面临的主要问题有抛光液成分的选择及作用机理,首先,抛光液给器件带来的金属离子的沾污,以及抛光液对环境的影响,对设备的腐蚀,抛光液成本,抛光液利用率等等,这些都直接关系到抛光液的氧化剂、络和剂、磨料及其他辅助试剂的选择^[7,8]。其次,抛光速率的大小不仅与化学组分的腐蚀有关,而且与磨粒的机械磨损条件有关。抛光液的组分与浓度、磨粒的用量,抛光压力及抛光转速的大小等均直接影响抛光速率^[9]。因此,抛光质量的控制是一个综合控制过程。随着不同的试验工况,CMP 的工艺参数以不同的方式和程度影响最终的抛光效果,所以选择合适的 CMP 工艺参数对改善 CMP 加工的性能至关重要。

精细雾化化学机械抛光的结构装置简单易操作,其方法是把抛光液的组分进行控频超声精细雾化,形成索太尔直径为 5 ~ 15 μm 的均匀微米级粒子,通过导管导入研抛界面,经过强吸附、强活性和界面间的高性能均匀化学作用,在基片表面反应成剪切强度较低的均匀覆盖膜,通过机械作用去除。这种方法可以大幅度降低抛光液的使用量,并有利于得到较好的工件表面质量,所以研制适用于精细雾化的抛光液具有深远的意义。本文通过正交设计方法配制一系列抛光液,在雾化抛光条件下得出它们的去除率,然后计算极

差;在超声精细雾化抛光条件下对抛光盘转速与抛光速率的关系进行研究;最后对传统抛光和雾化抛光效果进行对比。

1 材料与方法

试验前,用三乙醇胺(碱性比氨低,有机碱)、过氧化氢(氧化剂)、聚乙二醇(分散剂)、白炭黑(粒径 12 nm,磨料)通过正交设计方法配制了一系列抛光液,其因素水平表如表 1 所示,选用四甲基氢氧化铵水溶液来调节抛光液的 pH 值至 12.0。用于研究受抛光盘转速影响的抛光液原料配比如表 2 所列,用于比较传统抛光和雾化抛光效果的抛光液原料配制比例如表 3 所列。用细砂纸对 $\phi 25 \times 1$ mm 厚的铜片(纯度:99.95%)进行打磨,以降低其表面的粗糙度,再用酒精清洗其表面,并选用聚氨酯抛光垫。

表 1 组分优化因素水平表(质量分数)

因素水平	磨料 A/%	氧化剂 B/%	有机碱 C/%	分散剂 D/%
1	1	4	0.5	0.7
2	3	7	1.0	1.2
3	5	9	1.5	1.8

表 2 受抛光转速影响的抛光液配比表

磨料/g	分散剂/g	有机碱/g	氧化剂/g	pH 值调节剂/g
20	2.8	6	36	1

表 3 用于传统抛光和雾化抛光效果对比的抛光液配比(质量分数)

磨料 %	氧化剂 %	有机碱 %	分散剂 %	pH 值调节剂 %
5	9	1.5	0.7	0.25

试验时,将铜片放置在研磨抛光机(UNIPOL1502 型)的圆盘上,以 41.4 kPa 的压力与抛光垫进行接触,其化学机械抛光原理如图 1 所示。将配制好的抛光液倒入超声波加湿器(YC-E310B 型)的注水口处,加湿器的壳体与底座的结合处用胶带封紧,雾气经过导管到达抛光界面对铜片进行抛光。抛光时间为 5 min,然后用去离子水抛光 1 min。除转速影响试验外其它试验的抛光转速是 65 r/min。按照表 3 所列条件进行的抛光试验结束后,对雾化和传统两种抛光方式的效果进行比较。在抛光前后,用精密电子天平(XS205DU 型,精度为 0.01 mg)对铜片进行称重,以重复称量五次的平均值来计算材料的去除率;用扫描探针显微镜(CSPM5 000 型,分辨率为横向 0.2 nm,垂直 0.1 nm)观察铜片表面的粗糙度。

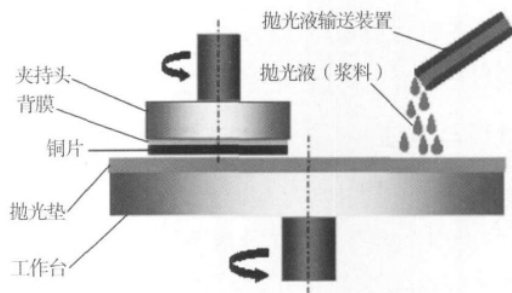


图1 化学机械抛光原理图

2 结果与讨论

根据组分正交优化试验获得极差 R_j 如表 4 所示。可以看出,分散剂、磨料、有机碱、氧化剂对抛光去除率的影响依次减弱。试验中得到了稳定的抛光液配制过程如下:首先,依次加入有机碱、分散剂和去离子水,再加入 pH 值调节剂并调节 pH 值为 12.0,在电磁搅拌下缓缓加入白炭黑磨料(粒径 12 nm),最后加入设计量的氧化剂。在本文现有的条件下,采用这种方法配制的抛光液具有良好的稳定性。

表 4 组分优化试验极差数据表

所在列因素	1 磨料	2 氧化剂	3 有机碱	4 分散剂
R_j	28.33	19.23	20.01	63.33

图 2 所示为在压力 41.4 kPa 条件下,材料去除率随抛光盘转速的变化关系。可以看出,当抛光盘转速低于 45 r/min 时,材料去除率经历了缓慢上升的变化。当抛光盘转速在 45 ~ 65 r/min 范围内,材料去除率从 25 nm/min 急剧增加到 125 nm/min,这表明摩擦机械作用逐渐接近化学反应生成速度。当抛光盘转速达到 70 r/min 时,材料去除率趋于平缓,此时转速增加已无助于抛光速率的提高。这是由于转速继续增加时氧化膜的生成速率跟不上,从而破坏了化学-机械抛光的平衡,抛光过程转为机械抛光占优,抛光速率的增幅逐渐降低。

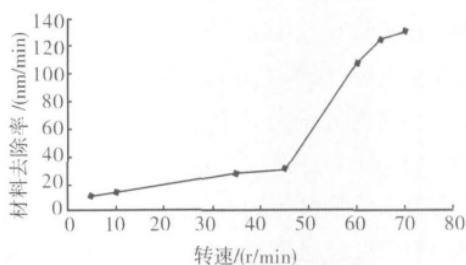
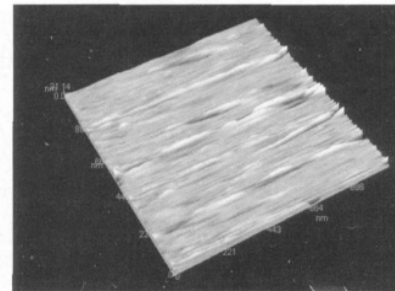
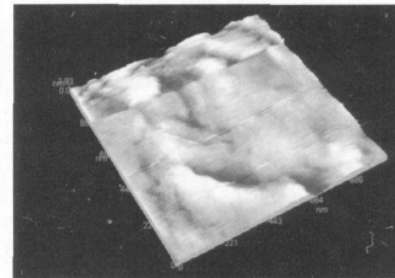


图2 材料的去除率随抛光盘转速变化

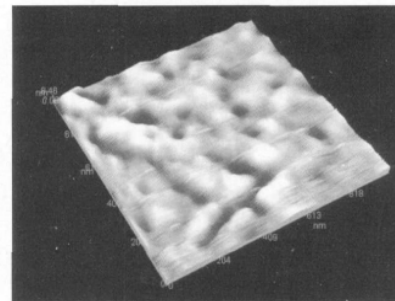
传统抛光和雾化抛光后的铜片表面形貌如图 3 所示。可以看出,试验配制的碱性抛光液经传统抛光后,铜片的表面粗糙度由最初的 21.14 nm 下降到 7.93 nm,抛光速率为 223 nm/min;而经雾化抛光后,铜片的表面粗糙度由原来的 8.46 nm 下降到 3.81 nm,抛光速率为 125 nm/min;虽然传统抛光后的铜片表面较抛光前平整,但是出现了腐蚀凹坑现象;而雾化抛光后的铜片表面腐蚀凹坑明显下降,并且雾化抛光液的使用量仅为传统抛光液的十几分之一。



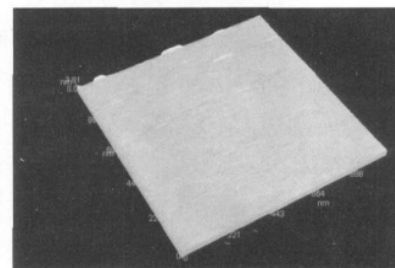
(a) 传统抛光前的铜片表面形貌



(b) 传统抛光后的铜片表面形貌



(c) 雾化抛光前的铜片表面形貌



(d) 雾化抛光后的铜片表面形貌

图3 经传统、雾化抛光液抛光前后试件表面形貌对比

(下转第 62 页)

的测定,研究了溶液 pH 值、分散剂以及分散剂用量等因素对超细 CeO₂ 抛光液分散稳定性的影响,得出:

(1) CeO₂ 抛光液的等电点 pH 为 6.8; 在 pH 值为 4~5 和 pH 值为 10~11 时,抛光液 Zeta 电位绝对值较大,抛光液分散稳定性相对较好。

(2) pH 值对 CeO₂ 抛光液黏度影响较大,在等电点附近,抛光液的黏度最大,分散稳定性很差; pH 值在 4~5 时,黏度最低,稳定性较好。

(3) 加入分散剂异丙醇胺后,CeO₂ 抛光液黏度有较大降低,分散稳定性增强。

(4) 固相质量分数 8% 的 CeO₂ 抛光液,pH 值为 4~5,选用非离子表面活性剂异丙醇胺作为分散稳定剂,加入质量分数为 0.3%~0.4% 时,悬浮液 Zeta 电位较高,溶液黏度较低,悬浮液分散稳定性较好。

参考文献:

- [1] LEI Hong, LUO Jianbin. CMP of hard disk substrate using a colloidal SiO₂ slurry: preliminary experimental investigation [J]. *Wear*, 2004, 257(5/6): 461-470.
- [2] RUTH D. CMP grows in sophistication [J]. *Semiconductor International*, 1998, 21(13): 56-62.
- [3] STEIGERWALD J M, MURARKA S P, GUTRMANN R J. Chemical mechanical planarization of microelectronic materials [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1997.
- [4] ZHANG Z F, LEI H. Preparation of α -alumina/polymethacrylic acid composite abrasive and its CMP performance on glass substrate [J].

Microelectronic Engineering, 2008, 85(4): 714-720.

- [5] LEI H, BU N J, CHEN R L, et al. Chemical mechanical polishing of hard disk substrate with α -alumina-polystyrene sulfonic acid composite abrasive [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(14): 3792-3796.
- [6] ZHANG Z F, YU L, LIU W L. Surface modification of ceria nanoparticles and their chemical mechanical polishing behavior on glass substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(12): 3856-3861.
- [7] DEAN Mo Liu. Influence of dispersant on powders dispersion and properties of zirconia green compacts [J]. *Ceramics International*, 2000, 26(3): 279-287.
- [8] TETSUYA H, YASUSI K, YUUKI T, et al. Mechanism of polishing of SiO₂ films by CeO₂ particles [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 253(11): 4951-4954.
- [9] WANG L Y, ZHANG K L, SONG Z T, et al. Ceria concentration effect on chemical mechanical polishing of optical glass [J]. *Applied Surface*, 2007, 253(11): 4951-4954.
- [10] 王瑞刚, 吴厚政, 陈玉如. 陶瓷料浆稳定分散进展 [J]. *陶瓷学报*, 1999, 20(1): 35-39.
- [11] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [12] 任俊, 沈健, 卢寿慈. 颗粒分散科学与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [13] GUO L C, ZHANG Y, NOZOMU, et al. Adsorption effects on the rheological properties of aqueous alumina suspensions with polyelectrolyte [J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(3): 549-556.

作者简介

刘玉林,男,1963 生,高级工程师,长期从事抛光液的研究、开发工作。

E-mail: yulin168168@sina.com

(修回日期: 2011-10-02)

(编辑:张贝贝)

(上接第 58 页)

3 结论

在抛光液中,分散剂、磨料、有机碱、氧化剂对抛光去除率的影响依次减弱。通过正交实验方法对抛光液各组分进行优化,研制出了适用于超声精细雾化的性能良好的碱性铜 CMP 抛光液。雾化抛光去除率随抛光盘速度经历了先缓慢增加、再急剧增加、后缓慢增加的变化。最后在同等工艺条件下比较了传统抛光与雾化抛光效果,传统抛光去除率(223 nm/min)比雾化抛光去除率(125 nm/min)要高一些,而雾化后的铜片表面质量要比传统抛光后的铜片表面质量好很多,这表明雾化抛光方法能够明显改善抛光效果。

由于超声波雾化抛光是一种新提出的抛光工艺方法,对其的研究暂时还处于基础阶段,试验结果也是阶段性成果,其去除率相较常规方法尚有不及,但其用量之少和环保意义巨大,特别是对将来硬脆材料的超精密平整化具有重要的实际意义。

参考文献:

- [1] STAVREZA Z, ZIDLER D, PLOTNER M, et al. Influence of process parameters on chemical-mechanical polishing of copper [J]. *Microelectronic Engineering*, 1997, 37(38): 143-149.
- [2] RAHUL J. Consumables for the chemical mechanical polishing (CMP) of dielectrics and conductors [J]. *MRS*, 1994, 337: 13-15.
- [3] 张然. ULSI 铜互连层 CMP 抛光液研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [4] KAPPLA W K. IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, 1998, 354.
- [5] 李晖, 刘玉岭, 刘效岩, 等. Cu CMP 抛光液对速率的影响分析及优化 [J]. *工艺技术与材料*, 2010, 35(11): 1071.
- [6] 廉进卫, 张大全, 高立新. 化学机械抛光液的研究进展 [J]. *化学世界*, 2006, 9: 565-567.
- [7] KAREN L, STEWART, PHILLIP W, et al. Anion effects on Cu-benzotriazole film formation implications for CMP [J]. *The Electrochemical Society*, 2007, 154(1): 57-63.
- [8] MARTINEZ M A. Chemical-mechanical polishing route to global planarization [J]. *Fury Technology*, 1994, 37(5): 26.
- [9] 刘博, 刘玉岭, 孙鸣, 等. ULSI 多层铜布线 CMP 影响因素分析研究 [J]. *微纳电子技术*, 2006, 43(9): 443-445.

作者简介

第一作者: 张慧(1987-),女,江南大学硕士研究生,机械设计专业。

E-mail: zh349855293@163.com

通讯作者: 李庆忠,男,博士,教授。

E-mail: qingzhongli@163.com

(修回日期: 2011-09-20)

(编辑:王琴)