

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

化學機械研磨鍍銅晶圓與其電化學特性之研究

Chemical Mechanical Polishing of Copper – Plated Wafer and Its Electrochemical Characteristics

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-056

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：顏溪成教授 scyen@ccms.ntu.edu.tw

計畫參與人員：蔡子萱 d3524002@ms1.cc.ntu.edu.tw

國立台灣大學化學工程學研究所

一、中文摘要

關於化學機械研磨 (Chemical mechanical polishing, 簡稱 CMP) 金屬層的研磨液配方, 主要是依據 Kaufman 所提出的研磨機制[1]來選擇配方組成。目前所使用的成分包括研磨粒子、氧化劑和錯合劑, 並根據環境需要添加介面活性劑或穩定劑、腐蝕抑制劑和 pH 調整劑等化學品。本文選用 5 w% Al_2O_3 研磨液加入不含金屬離子的氧化劑 (H_2O_2), 探討添加錯合劑 (NH_4OH) 的影響, 利用電化學測量技術研究化學機械研磨金屬銅層期間的電化學特性。由實驗結果得知: 在 H_2O_2 研磨液中, 移除速率和平坦性均有不錯的表現。於 H_2O_2 研磨液中加入 NH_4OH 作為錯合劑, 其中分解後的 NH_3 會與銅離子迅速地發生錯合反應而加速移除速率; 另外, 鹼性環境使 H_2O_2 反應性提高, 結果造成侵蝕速率比例大幅增加, 以致平坦性變差。實驗發現當繼續添加少量的 BTA 作為腐蝕抑制劑後, 可明顯降低侵蝕作用, 而且仍可獲得高的移除速率。

關鍵詞: 化學機械研磨, 電化學方法, 銅導線製程

Abstract

The formula of the slurry for metal CMP is adopted in accordance with Kaufman model [1] describing metal CMP mechanisms. The prime components include abrasives, oxidizers and chelating agents, and furthermore surfactants or stabilizers, corrosion inhibitors and pH adjusters etc. are added into the slurry depending on properties

of the solution. Herein a metal ion-free oxidizer (H_2O_2) is added into alumina-based slurries and the effect of chelating agents (NH_4OH) on copper in this slurry is discussed. Polishing characteristics between the copper surface and the slurry are thus important and must be studied using in-situ electrochemical methods. From experimental results, the removal rate and the planarity are good in H_2O_2 slurry. Adding NH_4OH to H_2O_2 slurry, the decomposed NH_3 is complex with copper ion rapidly and the removal rate is accelerated. However, alkaline solutions make H_2O_2 more active and then the enhanced copper etch rate results in worse planarity. Moreover, when the corrosion inhibitor – BTA is added to this slurry, the etch rate is decreased evidently. Still the removal rate is high in H_2O_2 - NH_4OH slurry with BTA.

Keywords: chemical mechanical polishing (CMP), electrochemical method, copper metallization process

二、計劃緣由與目的

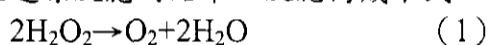
由於銅的電阻係數低以及抵抗電致遷移 (Electromigration) 的能力也較鋁來的好, 使得銅取代鋁成為半導體製程的明星材料[2]。自從 Kaufman 提出鎢 CMP 的研磨機制: 經由重複地鈍化、磨除以達到全面平坦化的效果[1]; Kaufman 模式便成為研究金屬 CMP 機制的基礎, 在本研究亦利用此模式來作為討論基礎。

相較於 W 或 Al 金屬, 金屬 Cu 的 CMP 平坦化技術是比較困難的; 因為 Cu 柔軟又

抗蝕性差，而且必須在 pH > 6 的溶液中才會生成鈍化層[3]，但是由實驗測得 Al₂O₃ 研磨粒子的零電點在 pH=9.4；在 pH<9 時，表面電位為正值，pH>9 時為負值[4]。因此若於 pH 6~9 進行研磨，為使研磨液穩定則必須加入穩定劑。若選用酸性研磨環境，則銅表面無法自生鈍化層來避免等向性腐蝕反應，因此常加入腐蝕抑制劑來提昇平坦度[5]。選用鹼性研磨環境，雖然可解決某些問題，但是過低的銅移除率又使得選擇率(相對於介電層)降低[6]。由於金屬 CMP 涉及到一系列氧化還原反應，所以電化學技術便成為研究銅 CMP 之電化學特性的重要利器；電化學方法不但提供了原位 (In situ) 測量的可靠性，更可以獲知電極動力學的重要參數，進而幫助我們掌握銅 CMP 中複雜的變因。本文針對氧化劑、錯合劑以及金屬銅之間的電化學反應性作比較，探討不同化學組成研磨液的效應，利用移除速率、腐蝕電位、腐蝕電流的量測和變化趨勢了解研磨期間的研磨液與金屬介面的反應行為。

三、結果與討論

實驗發現銅在 H₂O₂ 研磨液中研磨，將生成 Cu₂O/CuO 為主的鈍化層[4]，並且溶液中將產生許多氧氣。判斷是因為 H₂O₂ 自身氧化還原反應的結果，反應寫成下式：



混和 H₂O₂ 和 NH₄OH 的結果發現銅的腐蝕電流顯著增加，這是因為有 NH₃ 的參與加速了銅溶解，反應如下：

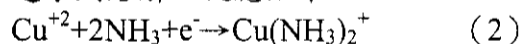


Fig.1 顯示在 1 w% NH₄OH 存在下，隨著 H₂O₂ 濃度增加腐蝕電位以及腐蝕電流均上升，這是由於 H₂O₂ 的自身氧化還原反應生成氧氣，因此增加了還原物種的濃度，進而加速反應進行。與 Fig.2 未加入 NH₄OH 的 H₂O₂ 研磨液中結果比較，其腐蝕電流是呈現下降的趨勢，由此可知錯離子的存在將使陽極極化區的鈍化趨勢減弱，而造成 H₂O₂ 效應提昇。

將研磨相關速率結果列於 Table 1，實驗發現 H₂O₂ 研磨液作用下，混和 1 w% NH₄OH 後可獲得較高移除速率，同時大幅提高侵蝕速率。為避免侵蝕速率過高

造成等向性腐蝕，因此加入 0.1 w% BTA 作為銅的腐蝕抑制劑，結果發現侵蝕速率由 50.49 nm/min 下降至 3.54nm/min，而移除速率仍可維持在 546.1 nm/min。化學作用上，H₂O₂ 的自身氧化還原以及 NH₃ 的錯合能力都是移除速率增加的重要關鍵，而 BTA 則會吸附在銅表面來減少腐蝕；機械作用上，應力增加可加速化學反應，並可快速移除 Cu-BTA 層，使研磨仍可維持高移除速率。所以在此建議加入適量的 BTA 來減緩 CMP 期間的侵蝕作用是必要的。

Preston 方程式是用來描述 CMP 中移除速率 (RR) 與研磨壓力 (P)、旋轉速度 (V) 以及研磨液間之最簡單的關係式，如下式：

$$\text{RR} = K_p P V \quad (3)$$

Fig.3 表示在 H₂O₂ 研磨液中不同轉速下，銅移除速率和向下壓力的關係，觀察發現：當在向下壓力增大到 5psi 以上時，移除速率的提昇漸漸緩和，這是因為 H₂O₂ 自身氧化還原反應產生的氧氣阻礙了磨損物的溶除，也影響了 H₂O₂ 的擴散效果；另外，隨著壓力增加質傳將越來越困難，而且銅表面與研磨墊的間隙更小，使得 H₂O₂ 的含量亦相對地減少，所以向下壓力的增加並不能到達預期的移除速率。再看 Fig.4，當加入 1 w% NH₄OH 後，移除速率與向下壓力關係的線性範圍明顯地擴大，這是因為錯合反應將幫助鈍化層的溶解並減少鈍化層的堆積情形，而機械力的提昇可以增加反應表面積使錯合速率加快，所以圖中的線性範圍大於在不含 NH₄OH 的 H₂O₂ 研磨液。

事實上，Preston 方程式的線性範圍一定會有上限，因為壓力增加的同時，研磨液存在於銅和研磨墊之間的含量卻減少了；此外，過大的壓力會造成研磨墊的性質改變，以至於漸漸偏離線性趨勢。因此可知：選擇適當的研磨液組成確實可以延長研磨墊的磨損壽命以及降低後處理的困難度。

四、計畫成果自評

本計劃迄今已完成關於化學機械研磨銅的研磨液主要成分之電化學效應研究，包括：酸性、中性以及鹼性環境下的研磨

性質，濃度關係，機械性變因影響，以及研磨液穩定性討論等；更嘗試使用電化學中的微電池腐蝕概念描述金屬銅在研磨期間造成刮痕或凹陷的原因。相關研究成果可參閱文獻[4-6]，此外，目前亦有審查中的論文待發表。

五、參考文獻

- [1] F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Guthrie, D. J. Pearson and M. B. Small, "Chemical-Mechanical Polishing for Fabricating Patterned W Metal Features as Chip Interconnects," *J. Electrochem. Soc.*, 138, 11, p3460-3465 (1991).
- [2] J. M. Steigerwald, S. P. Murarka and R. J. Gutmann, *Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*, Wiley, New York (1997).
- [3] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, pp. 384-392, NACE, Houston, TX (1974).
- [4] 蔡子萱，化學機械研磨鍍銅層與其電化學特性之研究，國立臺灣大學化學工程所，碩士論文（1999）。
- [5] T. H. Tsai and S. C. Yen, "Electrochemical Effects of Various Slurries on Cu-CMP," *Electrochem. Soc. Proceedings Volume 2000-26*, p180-190 (2000).
- [6] T. H. Tsai and S. C. Yen, "Electrochemical Characteristics of Copper during Chemical Mechanical Polishing in Ammonia-Based Slurries," *Proc. CICHE Conf.*, Taiwan, p413-416 (2000).

Table1 Removal rates (RR), etch rates (ER) and their ratios in various slurries at 5 psi and 80 rpm.

| | RR (nm/min) | ER (nm/min) | Ratio* |
|---|----------------|----------------|----------------------|
| 5 w% H ₂ O ₂ | 344.0 | 1.12 | 3.07×10 ² |
| 5 w% H ₂ O ₂ + 1 w% NH ₄ OH | 552.5 | 50.49 | 1.09×10 ¹ |
| 5 w% H ₂ O ₂ + 1 w% NH ₄ OH + 0.1 w% BTA | 546.1 | 3.54 | 1.54×10 ² |

*Ratio=RR/ER

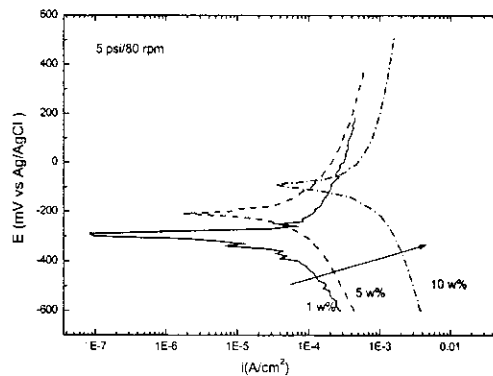


Fig.1 Potentiodynamic curves of copper in H₂O₂ slurries with 1 w% NH₄OH.

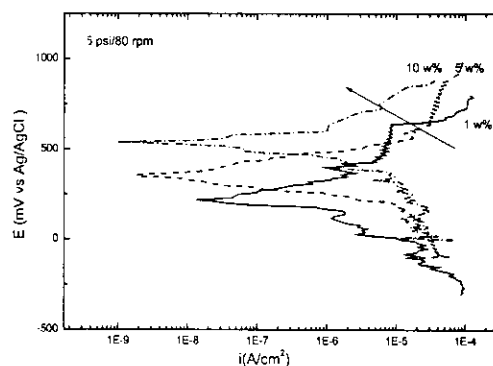


Fig.2 Potentiodynamic curves of copper in H₂O₂ slurries.

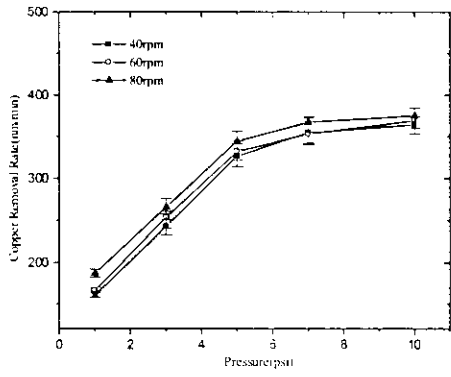


Fig.3 Copper removal rate vs. pressure for various rotation speeds in 5 w% H₂O₂ slurries.

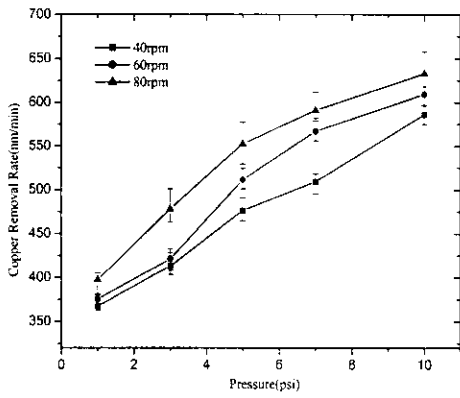


Fig.4 Copper removal rates vs. pressure for various rotation speeds in 5 w% H₂O₂ with 1 w% NH₄OH slurries.