

钨化学机械抛光过程中表面活性剂的作用研究

白林山, 梁 淼, 储向峰, 董永平, 张王兵

(安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 利用化学机械抛光方法对钨基片进行表面平坦化处理, 通过自制抛光液研究不同表面活性剂对钨化学机械抛光效果的影响。采用电化学分析方法和 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪分析表面活性剂对钨抛光的影响, 利用原子力显微镜 (AFM) 观察抛光后钨的表面形貌。结果表明: 加入四甲基氢氧化铵 (TMAOH) 后, 金属钨的去除速率从 5.8 nm/min 降低到 2.9 nm/min, 同时钨表面粗糙度从 2.1 nm 上升到 4.8 nm; 聚乙二醇 400 (PEG-400)、六偏磷酸钠 (SHMP)、十二烷基磺酸钠 (SDS) 3 种表面活性剂虽然可以提高金属钨的抛光速率, 但是在改善钨表面质量方面并没有帮助; 十二烷基硫酸钠 (SLS) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 不仅可以提高金属钨的抛光速率, 而且可以得到更好的表面平坦化效果, 其中十六烷基三甲基溴化铵效果更加明显, 可以将钨表面粗糙度 (Ra) 降低到 0.57 nm, 同时将抛光速率提高到 14.6 nm/min。

关键词: 化学机械抛光; 钨; 表面活性剂; 电化学

中图分类号: TG175.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0798-04

互连材料作为“引线”将集成电路中单个的芯片连接在一起, 从而满足各种器件需要^[1]。但是随着集成电路向超大规模发展, 互连线间电阻 (R) 和互连层间电容 (C) 不断变大, 严重影响着器件的使用性能^[2]。采用 Cu 互连线取代传统的 Al 互连线可以有效的减小互连线间的电阻^[3], 互连层间的电容则需要寻找低 k 材料取代目前所使用的 Ta/TaN 阻挡层。关于新互连阻挡层的研究国内外均有报道, 例如 Os、Ru 等^[4-7]。D. Josell^[7]等研究发现金属钨作为惰性贵金属可以与 Cu 互连线之间保持良好的稳定性, 有效抑制铜硅反应, 因此很可能成为新的互连阻挡层材料。由于阻挡层与互连线采用电镀的方式沉积在芯片上, 因此去除芯片表面多余沉积物在互连电路中至关重要, 而化学机械抛光 (CMP) 是目前实现表面全局平坦化最有效的手段之一^[8]。

化学机械抛光利用抛光液中化学物质与被抛光材料表面产生化学反应达到“软抛硬”的效果, 最终实现被抛光材料表面的平坦化, 因此抛光液在化学机械抛光中占据至关重要的地位, 而表面活性剂则是抛光液中非常重要的组成要素, 裴占柱^[9]研究了非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂对不锈钢的抛光作用。结果表明表面活性剂的选择和用量对不锈钢的抛光效

果影响显著。孙永祺^[10]研究了非离子型表面活性剂对金属钨的抛光影响。结果表明该表面活性剂对金属钨有很强的润湿性能, 可以提高金属钨的抛光效果。

本课题组^[11,12]利用自制抛光液对钨进行化学机械抛光研究, 将钨表面粗糙度从 8.0 nm 降至 2.1 nm。为了进一步降低金属钨表面粗糙度, 本实验选择不同表面活性剂^[13]十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、四甲基氢氧化铵 (TMAOH)、聚乙二醇 400 (PEG400)、六偏磷酸钠 (SHMP)、十二烷基磺酸钠 (SDS) 和十二烷基硫酸钠 (SLS) 对自制抛光液进行改善, 研究表面活性剂对金属钨的化学机械抛光影响。

1 实 验

实验中所使用的自制抛光液主要成分为: H_2O_2 、磨料 SiO_2 、乳酸和表面活性剂等, 抛光液的 pH 值采用 KOH 调节。实验中所使用的化学试剂均为分析纯。抛光实验所用抛光机为 UNIPOL-1000 型 (沈阳科晶制造有限公司), 抛光垫型号为 P-PAD。抛光实验所用钨片直径 27.8 mm、厚度 3 mm。抛光台和夹持器同方向旋转, 抛光台转速 50 r/min, 抛光液流量 50 mL/min, 抛光时间 5 min, 抛光压力 6.895×10^3 Pa。实验结束后, 将钨片清洗干燥, 实验前后由 JF1004 型电子分析

收稿日期: 2015-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50975002); 安徽工业大学创新团队项目 (TD201204); 教育部高校留学回国人员科研项目

作者简介: 白林山, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 安徽工业大学化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002, 电话: 0555-2311822, E-mail: Bails@ahut.edu.cn

天平(余姚市金诺天平仪器有限公司)测定钅片质量计算抛光速率。

采用上海辰华 CHI760D 电化学工作站进行塔菲尔曲线和阻抗曲线的测试。工作电极是面积为 2.0 cm^2 的钅片, 钅片在实验前用砂纸逐级打磨后用乙醇清洗干净。抛光压力定为 $6.895 \times 10^3 \text{ Pa}$, 抛光转台转速为 50 r/min , 抛光垫型号为 P-PAD, 抛光台固定于电解池内。辅助电极为铂电极, 参比电极为甘汞电极。电位扫描速率为 50 mV/s 。实验装置见文献[11]。

利用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪进行金属钅表面元素价态分析。

利用上海卓伦微纳米设备有限公司生产的 Micro Nano D-5A 扫描探针显微镜对金属钅抛光前后的表面形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同表面活性剂对金属钅去除速率的影响

由于金属表面不仅会表现出光学特性和各种机械性能, 还存在表面张力, 因此在抛光过程中, 表面活性剂分子很可能渗入金属表面, 增加抛光液对金属的抛光效果。图 1 是在抛光条件为: 抛光压力 6.9 kPa 、抛光转速 50 r/min 、抛光流量 50 mL/min 、pH 值 5.0 的状态下, 利用不同表面活性剂 (CTAB、TMAOH、PEG-400、六偏磷酸钠 SHMP、十二烷基磺酸钠 SDS 和十二烷基硫酸钠 SLS) 的抛光液对金属钅进行化学机械抛光后得到的去除速率图。从图 1 中可以看出, 没有加入表面活性剂时, 金属钅的抛光速率为 5.8 nm/min , 加入 TMAOH 后金属钅的抛光速率降至 2.9 nm/min , TMAOH 的加入降低了抛光液对金属钅的抛光速率, 可能是因为 TMAOH 的加入抑制了氧化剂与金属钅的反应, 因而增加了抛光液对金属钅的抛光难度。CTAB、PEG-400、SHMP、SDS 和 SLS 的加入则有效的提高了抛光液的抛光速率, 这可能是因为这 4

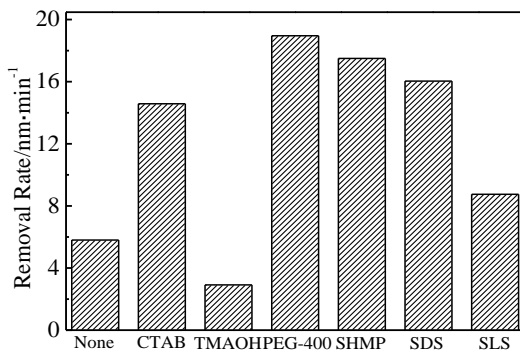


图 1 不同表面活性剂的金属钅的去除速率

Fig.1 Removal rate of Os with different surfactants

种表现活性剂可以使抛光液更有效附着在金属钅表面, 促进金属钅表面钝化膜的形成, 减小抛光难度。

2.2 抛光液中各组分的电化学分析

抛光液对金属的腐蚀情况可以通过极化曲线的变化进行判断^[14]。图 2 是不同抛光液中金属钅的极化曲线。推测抛光液组分对金属钅化学机械抛光的作用机理。图 2 中曲线 a 是钅在 $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 、 $1\% \text{ SiO}_2$ (质量分数, 下同) 抛光液中的极化曲线。图 2 中曲线 b 是钅在 $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 、 $1\% \text{ SiO}_2$ 、 $1.5\% \text{ CTAB}$ 抛光液中的极化曲线。图 2 中曲线 c 是钅在 $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 、 $1\% \text{ SiO}_2$ 、 $1.5\% \text{ CTAB}$ 和 1 mmol/L BTA (苯并三唑) 抛光液中的极化曲线。从图 2 中可以看出, 加入 BTA 后钅的腐蚀电位和腐蚀电流均出现增大的现象。由此可以推测 BTA 的加入可以促使金属钅表面形成钝化膜, 减小抛光液中氧化剂的腐蚀。加入 CTAB 后钅的腐蚀电位再次增加, 由此推测 CTAB 可以促使金属钅表面钝化膜更加完整致密。

为了进一步优化抛光液配方, 对表面活性剂含量进行对比 (图 3), 探讨表面活性剂在抛光过程中对钅的作用机理。从图 3a 中可以看出, 当 CTAB 浓度从 0.1% 增大到 0.5% (质量分数, 下同) 时, 腐蚀电位呈现明显的升高现象, 当 CTAB 浓度在 $1.0\% \sim 1.5\%$ 时, 腐蚀电位基本不变化, 当 CTAB 浓度为 2.0% 时, 腐蚀电位再次降低。图 3b 是不同十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 浓度下金属钅的电化学阻抗谱 (EIS)。EIS 是一种非常有效的电化学动力学研究手段, 可以很好的判断金属表面钝化膜的完整性和致密性。从图 3b 中可以看出, 当 CTAB 浓度在 $0.10\% \sim 1.0\%$ 时, 阻抗谱中的容抗弧半径很小, 这表明此时的金属钅表面的钝化膜形成的不完整, 因此钝化电阻比较小。从阻抗谱中可以看出当 CTAB 的浓度在 1.5% 时, 其容抗弧最大, 说明此时较大的钝化电阻, 这与图 3a 的极化曲线趋势相符, 因此推测在此浓度下金属钅表面形成的钝化膜最完整致密。

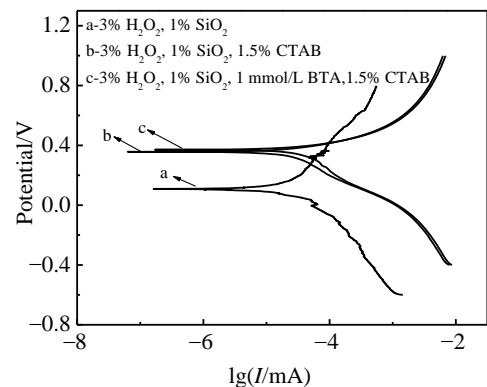


图 2 不同抛光液中金属钅的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of Os in different slurries

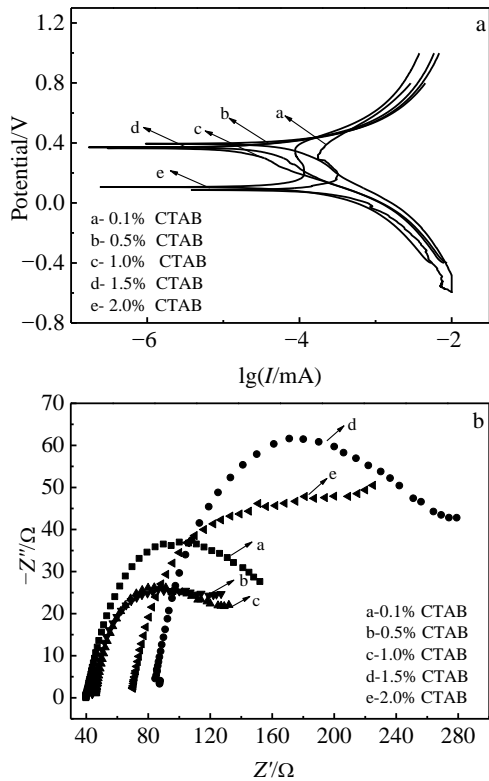


图 3 不同十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)浓度下金属钷的极化曲线和电化学阻抗谱

Fig.3 Polarization curves (a) and electrochemical impedance spectra (b) for Os with different CTAB concentrations

2.3 XPS 结果分析

图 4 是金属钷在含 3% H₂O₂、1% 乳酸、1% SiO₂、1 mmol/L BTA 和 1.5% CTAB 的抛光液中浸泡 15 min 后的 Os XPS 图谱。Os 4f 在 50.2~55.6 eV 间出现宽峰, 利用非线性最小面积法解析后得出, Os 4f 峰值在 50.7 和 53.6, 278 eV 处出现 Os 4d₅ 峰, 285 eV 处出现 Os 4d₃ 峰, 472 eV 处出现 Os 4p₃, Os 4p₁ 出现在 567 eV 处, 因此推测出金属表面存在四价钷。在 531 eV 处出现 O 1s 峰, S 2p 和 S 2s 峰分别出现在 168.3、212 eV, 399.7 eV 处出现 N1s, 102.3 eV 处出现 Si 2p 峰。Si 2p 峰出现的原因可能是在机械研磨过程中有少许破碎的硅元素吸附在钷表面。结合 Os 出峰位置推测金属钷表面有络合物形成。

2.4 AFM 测试结果

通过一些列抛光实验(图 1~图 3), 有效的优化了抛光工艺参数, 图 5 为抛光液中加入表面活性剂后钷抛光前后的表面形貌。可以看出加入 CTAB 可以将钷表面粗糙度从 2.1 nm 降到 0.57 nm, 加入了 TMAOH 后, 钷表面粗糙度从 2.1 nm 上升到 4.8 nm, 钷的去除率从 5.8 nm/min 降到 2.9 nm/min, 将抛光率提高到

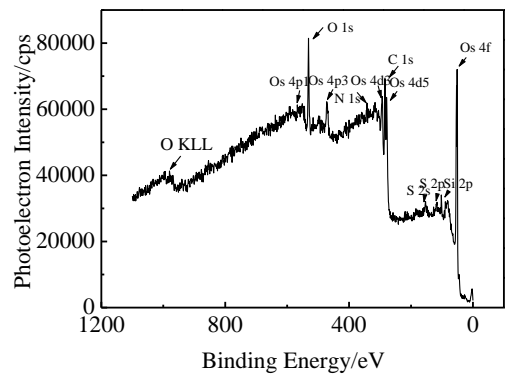


图 4 金属钷在含 3% H₂O₂、1% 乳酸、1% SiO₂、1 mmol/L BTA 和 1.5% CTAB 的抛光液中浸泡 15 min 后的 Os XPS 图谱

Fig.4 XPS spectrum of Os in 3% H₂O₂, 1% lactic acid, 1% SiO₂ slurry, 1 mmol/L BTA and 1.5% CTAB, after immersion for 15 min

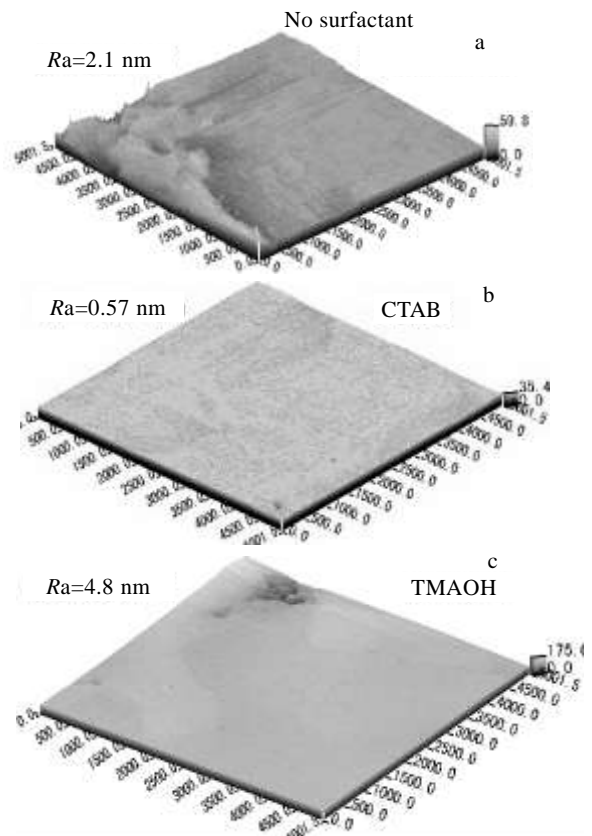


图 5 抛光前后金属钷的表面形貌

Fig.5 Comparison of Os surface morphologies after polishing: (a) without adding surfactant, (b) adding CTAB, and (c) adding TMAOH

14.6 nm/min。从图 4 可以看出加入 CTAB 后, 金属钷表面的络合物与未加入 CTAB 时有所不同, 这说明金属钷表面形成的不是单一的络合物, 而是由络合物、

硅元素和水组成的一层混合膜层。结合图 1 和图 5 推测这种混合膜层可以让化学机械抛光中的化学腐蚀和机械研磨处于平衡状态, 因此得到较好的表面质量。

3 结 论

抛光中加入表面活性剂 CTAB 可使金属钨表面粗糙度由 2.1 nm 降低到 0.57 nm, 抛光速率提高到 14.6 nm/min。并由此判断表面活性剂对抛光液的抛光效果有着很重要的作用, 其中表面活性剂的性质和比例对抛光液的影响尤其显著。

参考文献 References

- [1] Chen Jianhui(陈剑辉), Liu Baoting(刘保亭), Zhao Dongyue(赵冬月) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2010, 24(6): 58
- [2] Jiang Ruisheng(江瑞生). *Semiconductor Technology(半导体技术)*[J], 1998, 23(1): 6
- [3] Luo Q, Campbell D R, Babu S V. *Thin Solid Films*[J], 1997, 311(1-2): 177
- [4] Josell D, Bonevich J E, Moffat T P *et al. Electrochem Solid-State Lett*[J], 2006, 9(2): 48
- [5] Moffat T P, Walker M, Chen P J *et al. J Electrochem Soc*[J], 2006, 153(1): 37
- [6] Lane M W, Murray C E, Mcfeely F R *et al. Applied Physics Letters*[J], 2003, 83(12): 2330
- [7] Josell D, Witt C, Moffat T P. *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2006, 9(2): C41
- [8] Yu L C, Sheng K. *IEEE Trans Elec Dev*[J], 2008, 55(8): 1961
- [9] Pei Zhanzhu(裴占柱). *Guangzhou Chemical Industry(广州化工)*[J], 2013, 41(8): 99
- [10] Sun Yongqi(孙永祺). *Tianjin Chemical Industry(天津化工)*[J], 2003, 17(2): 53
- [11] Liang Miao(梁 淼), Chu Xiangfeng(储向峰), Dong Yongping(董永平) *et al. Semiconductor Technology(半导体技术)*[J], 2013, 38(8): 609
- [12] Liang Miao(梁 淼), Chu Xiangfeng(储向峰), Dong Yongping(董永平) *et al. Nanotechnology and Precision Engineering(纳米技术与精密工程)*[J], 2014, 12(1): 74
- [13] Liu Cheng(刘 程), Li Jianghua(李江华). *Surfactants Application Handbook(表面活性剂应用手册)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [14] Li Xiujuan(李秀娟), Jin Zhuji(金洙吉), Su Jianxiu(苏建修) *et al. Lubrication Engineering(润滑与密封)*[J], 2005, 167(1): 106

Effect of Surfactants on the Chemical Mechanical Polishing of Osmium

Bai Linshan, Liang Miao, Chu Xiangfeng, Dong Yongping, Zhang Wangbing

(Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: Osmium surface was planarized by chemical mechanical polishing (CMP), and the effect of different surfactants on the polishing was investigated via home-made slurries. The influence of surfactants on the process of CMP was studied by electrochemical dynamics and X-ray photoelectron spectroscopy, and the morphology of Os surface was characterized by atomic force microscopy (AFM). The results show that when adding TMAOH in slurry, the MRR of Os decreases from 5.8 to 2.9 nm/min and the surface roughness (R_a) increases from 2.1 to 4.8 nm; although PEG400, SHMP and SDS can increase the MRR, they cannot improve the surface quality; SLS and CTAB can increase the MRR and decrease the surface roughness, especially CTAB can increase MRR to 14.6 nm/min and decrease surface roughness (R_a) to 0.57 nm.

Key words: chemical mechanical polish; osmium; surfactant; electrochemistry

Corresponding author: Chu Xiangfeng, Ph. D., Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, P. R. China, Tel: 0086-555-2311822, E-mail: xfchu99@ahut.edu.cn