

文章编号:1006-852X(2006)05-0078-03

CMP 抛光半导体晶片中抛光液的研究*

胡伟¹ 魏昕¹ 谢小柱¹ 向北平²

(1. 广东工业大学机电工程学院, 广州 510090; 2. 西南科技大学制造学院; 四川绵阳 621010)

摘要 本文分析了化学机械抛光(CMP)半导体晶片过程中抛光液的重要作用,总结了抛光液的组成及其化学性能(氧化剂、磨料及 pH 值等)和物理性能(流速、粘性及温度)对抛光效果的影响规律,研究发现:酸性抛光液常用于抛光金属材料,pH 最优值为 4,碱性抛光液常用于抛光非金属材料,pH 最优值为 10~11.5;氧化剂能有效提高金属材料的抛光效率和表面平整度;磨料的种类、浓度及尺寸会影响抛光效果;分散剂有助于保持抛光液的稳定性;抛光初始阶段宜采用较低流速,然后逐渐提高;抛光液的粘性会影响晶片与抛光垫之间的接触模式、抛光液的均布、流动及加工表面的化学反应;抛光液温度的升高有助于提高抛光效率。最后本文指出了抛光液循环使用的重要意义及常用方法。

关键词 化学机械抛光;抛光液;抛光效率;表面平整度

中图分类号 TG74 **文献标识码** A

Study on the performances of polishing slurry in chemical mechanical polishing

Hu Wei¹ Wei Xin¹ Xie xiaozhu¹ Xiang Beiping²

(1. Faculty of Electromechanical Engineering of Guangdong University of Technology,
Guangzhou 510090, China;

2. Manufacture Engineering School of South - West University of Science and Technology,
Mianyang 621010, China)

Abstract This paper analyzed the importance of polishing slurry during chemical mechanical polishing (CMP) of semiconductor wafer and summarized the effects of slurry's chemical and physical characters such as pH, oxidants, abrasive grit, velocity, viscosity and temperature on the CMP process. The research results show that acid slurry with optimal pH value 4 is used to polish metal materials, while alkaline slurry with optimal pH value 10~11.5 is used to polish nonmetal materials. Oxidant can increase efficiency and planarity when polishing metal materials. The kind, concentration and grit size of abrasives have effects on polishing process and dispersants help to keep the stability of the slurry. The velocity of flow is suggested to be low during the beginning of polishing and then be increased little by little. The viscosity has effect on the contact model between the wafer and the pad, the distribution and flow of the slurry and chemical reactions on the polishing plane. Increasing the slurry's temperature can increase the polishing efficiency. At last this paper presented the importance and methods of slurry's recycling.

Keywords chemical mechanical polishing; slurry; polishing efficiency; planarity

1 前言

化学机械抛光(CMP)技术是半导体晶片表面加工的关键技术之一,并用于集成电路制造过程的各阶段表面平整化,近年来得到广泛应用。在化学机械抛光过程中,抛光液与晶片之间发生化学反应,在晶片表面形成一层钝化膜,然后由抛光液中的磨料利用机械力将反应产物去除,所以抛光液对抛光效率和加工质量有着重要影响。但目前商业化的抛光液配方处于完全保密状态,主要集中在以下几个公司:Rodel (USA)、CABOT

(USA)及 Baikowski (USA)。本文将介绍抛光过程中抛光液的组成及其化学、物理性能等对抛光效果影响规律的研究成果,以为抛光液的合理选用及制备提供依据。

2 抛光液的组成及其化学性能对抛光效果的影响

2.1 pH 值对抛光效果的影响

* 基金项目:广东省科技攻关项目(No. 2002C1020201),广东省自然科学基金项目(No. 020143),留学回国人员科研启动基金项目(教外司[2003]14号),广东省教育厅人才基金项目(粤教科[2002]44号),广东工业大学青年基金(042026)

pH 值决定了最基本的抛光加工环境,会对表面膜的形成、材料的去除分解及溶解度、抛光液的粘性等方面造成影响。常用的抛光液分为酸性和碱性两大类。

酸性抛光液具有可溶性好、酸性范围内氧化剂较多、抛光效率高优点,常用于抛光金属材料,例如铜、钨、铝、钛等。当 pH < 7 时,随着 pH 值的增大,由于电化学反应、晶片表面氧化及蚀刻作用减弱,机械摩擦作用占据主导地位,导致抛光效率降低,表面刮痕尺寸增大,所以酸性抛光液的 pH 最优值为 4,常通过加入有机酸来控制^[1,2,3]。酸性抛光液的缺点是腐蚀性大,对抛光设备要求高,选择性不高,所以常向抛光液中添加抗蚀剂 BTA 提高选择性,但 BTA 的加入易降低抛光液的稳定性^[4]。

碱性抛光液具有腐蚀性小、选择性高等优点,通常用于抛光非金属材料,例如硅、氧化物及光阻材料等。当 pH > 7 时,随着 pH 值的增大,表面原子、分子之间的结合力减弱,容易被机械去除,抛光效率提高,但表面刮痕尺寸增大;当 pH > 12.5 时,由于晶片表面亲水性增强,抛光效率开始降低,所以碱性抛光液的 pH 最优值为 10 ~ 11.5,常通过向水溶液中加入 NaOH、KOH 或 NH₄OH 来控制^[3,5]。碱性抛光液的致命缺点是不容易找到在弱碱性中氧化势高的氧化剂,导致抛光效率偏低^[4]。碱性抛光液的氧化剂主要有 Fe(NO₃)₃、K₃Fe(CN)₆、NH₄OH 和一些有机碱。

2.2 氧化剂对抛光效果的影响

金属材料的抛光过程中,为了能够快速地在加工表面形成一层软而脆的氧化膜,便于后续的机械去除,从而提高抛光效率和表面平整度,通常会在抛光液中加入一种或多种氧化剂。

氧化剂种类会对抛光效果产生影响。抛光金属钨时常用的氧化剂有 H₂O₂、Fe(NO₃)₃ 及其混合物。H₂O₂ 氧化性较弱,氧化反应仅仅发生在钨表面颗粒的边缘,只有当氧化产物(WO₃)溶解后,剩余的硬度较大部分才能暴露出来,参与下一次氧化反应;Fe(NO₃)₃ 中 Fe³⁺ 氧化性较强,能在钨表面能够迅速形成硬度小、脆性大且容易去除的氧化层,从而提高了抛光效率和表面质量;当 H₂O₂ 和 Fe(NO₃)₃ 混合剂时发生 Fenton 反应,生成氧化性更强的过氧氢氧自由基(·OOH),氧化层的形成速度进一步加快,所以相对于 Fe(NO₃)₃ 抛光效率提高大约一倍^[6]。

目前最常见的一种比较经济的氧化剂是 H₂O₂。H₂O₂ 虽然能用于多种材料的化学机械抛光,但由于其化学性质不稳定,容易发生分解,从而影响抛光效果。为了增强 H₂O₂ 的稳定性,通常会向抛光液中添加一些稳定剂,以防止其分解。例如在铜及氮化钛的抛光过程中,通常添加 0.5% (重量百分比)的 H₃PO₄ 作为稳定剂,抛光效率显著提高^[7]。

氧化剂的浓度会对抛光效果产生影响。在铝抛光过程中,随着氧化剂(H₂O₂)浓度的增加,氧化层形成速度加快且被及时去除,抛光效率提高,表面刮痕尺寸减小;但当氧化剂浓度增加到一定值时候,抛光效率反而降低,表面刮痕尺寸增大,其原因是化学反应速度大于机械去除速度,氧化层不能及时被去除,阻碍了氧化反应的进行,机械去除也使得表面容易产生较大尺寸的刮痕,所以氧化剂(H₂O₂)浓度应控制在 1 ~ 3% (体积百分比)^[1,8]。而在铜抛光过程中,抛光液中氧化剂(H₂O₂)的浓度最好控制在 7% 以下^[9]。

此外,氧化剂的浓度也会影响抛光液中磨粒(特别是金属磨粒)的平均尺寸^[9]。随着氧化剂浓度的增加,磨粒的平均尺寸会减小,其原因是磨粒表面经氧化反应形成的氧化层,一部分溶解,另外一部分则被抛光垫去除。

2.3 磨料对抛光效果的影响

化学机械抛光过程中磨料的作用是借助于机械力,将晶片表面经化学反应后形成的钝化膜去除,从而达到表面平整化的目的。目前常用的磨料有胶体硅、SiO₂、Al₂O₃ 及 CeO₂ 等。

磨料的种类决定了磨粒的硬度、尺寸,从而影响抛光效果。抛光铝实验中,相对于 Al₂O₃ 磨料,胶体 SiO₂ 磨料能获得较好的表面平整度,表面刮痕数量少、尺寸小,其原因是胶体 SiO₂ 磨粒尺寸小,抛光时磨料嵌入晶片表面的深度较小,并且在优选其它参数的情况下,也能获得很高的抛光效率^[1]。

磨料的浓度会影响抛光效果。抛光铝实验中,随着磨料(胶体 SiO₂)浓度的提高,单位面积参与磨削的磨粒数目增加,所以抛光效率提高,表面刮痕尺寸缓慢增大或基本保持不变;但磨料浓度过大时,抛光液的粘性增大,流动性降低,影响加工表面氧化层的有效形成,导致抛光效率降低^[1,5]。

磨粒的尺寸也会对抛光效果产生影响,磨粒尺寸越小,表面损伤层厚度小。据统计,在硅片的精抛过程中,每次磨削层的厚度仅为磨粒尺寸的四分之一^[5]。为了有效地减小表面粗糙度和损伤层厚度,通常采用小尺寸的胶体硅(15 ~ 20nm)来代替粗抛时的胶体硅(50 ~ 70nm);同时通过加强化学反应及提高产物的排除速度来提高抛光效率^[5]。

2.4 分散剂对抛光效果的影响

理想的抛光液在复杂的化学环境及动态的加工条件下,都应具有足够的稳定性。但实际应用中,抛光液的磨料容易发生聚集(硬聚集),产生了微量的大尺寸磨料颗粒,导致加工表面受力分布不均匀,粗糙度增大,表面缺陷增多,抛光过程难以控制,同时也影响了后续的表面清洗工作^[10]。为了消除硬聚集现象,通常在抛光之前对抛光液进行必要的过滤。但过滤并不能完全消除聚集现象,其原因是在实际抛光过程中,加工参数的波动会导致磨料的瞬时聚集(软聚集),从而影响加工表面质量。因此,为了消除聚集现象,使磨料悬浮均匀,通常在抛光液(特别是离子浓度大且酸碱度很高的抛光液)中加入适量的分散剂^[10,11]。分散剂可以使磨料颗粒之间产生排斥力,防止磨料聚集,从而保证抛光液的稳定性,减少加工表面缺陷。但随着分散剂的加入,磨料颗粒与加工表面之间会发生交互作用,形成表面活性分子,导致摩擦力减小,抛光效率降低。

3 抛光液的物理性能对抛光效果的影响

3.1 流速对抛光效果的影响

研究表明,当抛光液的流速较小时,晶片、磨料及抛光垫三者之间的摩擦力增大,温度升高,导致加工表面粗糙度增大,表面平整度降低;当流速较大时,能够使反应产物及时脱离加工表面,还可以降低加工区域的温度,使得加工表面温度相对一致,从而获得较好的表面质量^[4]。但抛光液流速过大时,又会破坏加工表面平整度,降低抛光效率^[12]。目前很多公司广泛应用的

一种方法是抛光开始阶段采用较小的流速,随着加工区域温度的升高,流速逐渐提高至平均值,最后阶段采用较大的流速^[5]。

3.2 粘性对抛光效果的影响

抛光液的粘性会影响晶片与抛光垫之间的接触模式。接触模式可借助 Hersey number 来描述^[13]。

$$\text{Hersey number} = \text{viscosity} \times \text{velocity} / \text{pressure}$$

从上式可知,Hersey number 与抛光液的粘性、相对速度及抛光压力有关。在其它参数不变的情况下,当抛光液粘性较小时,Hersey number 较小,接触模式属于边界模型,晶片、抛光垫之间形成的流体层薄膜厚度较小,近似与一种完全的固体-固体接触,摩擦系数较大,抛光效率较高;当抛光液粘性较大时,Hersey number 达到一定值以后,接触模式属于弹性流体力学模型(固体-液体接触)或流体力学模型(液体-液体接触),薄膜厚度较大,摩擦系数较小,抛光效率较低。

抛光液的粘性还会影响抛光液的均布、流动及加工表面的化学反应。在氧化物的抛光过程中,随着添加剂的加入,抛光液的粘性增大,抛光效率线性降低,其原因是添加剂阻碍了抛光液的均匀分布和有效流动^[14]。在钨的抛光过程中,仅加入少量的添加剂,抛光效率显著降低,继续加入添加剂时,抛光效率基本不变,仍维持在一个很小值,其原因是添加剂阻碍了加工表面氧化层的进一步形成,材料去除主要依靠机械摩擦作用来完成^[14]。

3.3 温度对抛光效果的影响

随着抛光液温度的升高,化学反应速度加快,抛光效率提高。但温度过高时,化学反应过于剧烈,易造成表面疲劳破坏层的厚度增大,从而影响加工表面质量。此外,抛光液的粘性也容易受到温度的影响,随着抛光液温度的升高,抛光液的粘性降低^[13]。所以评价抛光液的性能时,应充分考虑温度的影响。

4 抛光液的循环使用

虽然化学机械抛光技术在半导体材料精加工方面得到广泛应用,并取得显著成果,但由于某些问题的存在(如成本高等),限制了该技术的进一步发展。据统计,仅用于购买商业化抛光液的费用就占整个抛光过程成本的 50%^[15]。而在实际加工过程中,仅很小一部分抛光液的化学及物理性能发生改变,其余部分未能被有效利用。因此,抛光液的合理利用对于降低抛光加工的成本具有重要意义。

目前常用的方法有稀释抛光液法、混合使用新旧抛光液法及循环使用法等。前两种方法虽然在一定程度上降低了成本,但抛光效果不理想;循环使用法是目前最先进、效果最好的一种方法。

Yong-Jin Seo 等将使用过的商业化抛光液经过滤后提取的磨料颗粒(硅石),在 600℃ 的电炉中退火一小时后发现,小尺寸的磨粒增多,且机械性能得到提高;制成抛光液进行氧化物抛光实验发现,抛光效果与商业化抛光液的效果基本一致^[15]。

Thomas F. A. Bibby 等开发了一个抛光液回收系统^[3]。该系统可以修复使用过的商业化抛光液(特别是其化学性能),经过滤后可重复使用。在输送至抛光盘之前,抛光液的性质(包括 pH 值、导电性及温度)都通过传感器进行监控,从而有效降低了抛光液的污染。经抛光实验发现,抛光效果与商业化抛光

液的效果基本一致,表面平整度甚至略微提高,而抛光液的消耗量仅为原来的 20%,很大程度上降低了加工成本。

5 结论

抛光液性能对化学机械抛光的抛光效率和加工质量有重要影响。影响抛光液性能的因素有很多,包括化学因素(pH 值、氧化剂、磨料及分散剂)和物理因素(流速、粘性及温度)。抛光垫的循环使用也是化学机械抛光过程中的一个重要环节。因此,抛光液对抛光过程的影响规律研究涉及到许多方面,在优化及制备抛光液时应该综合考虑各因素的影响。

参考文献

- 1 Ahn Yoomin, Yoon Joon - Yong, Baek Chang - Wook etc. Chemical mechanical polishing by colloidal silica - based slurry for micro - scratch reduction [J]. *Wear*, 2004, 257: 785 ~ 789
- 2 Du Tianbao, Dnyanesh Tamboli, Luo Ying etc. Electrochemical characterization of copper chemical mechanical planarization in KIO₃ slurry [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 229: 167 ~ 174
- 3 Thomas F A. Bibby, John A. Adams, Karey Holland etc. CMP CoC reduction: slurry reprocessing [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 308 - 309: 538 ~ 542
- 4 王弘英. 基大规模集成电路铜布线工艺中化学机械抛光技术的研究 [D]. 河北工业大学硕士学位论文, 2002
- 5 Liu Yuling, Zhang Kailiang, Wang Fang etc. Investigation on the final polishing slurry and technique of silicon substrate in ULSI [J]. *Micro-electronic Engineering*, 2003, 66: 438 ~ 444
- 6 Geonja Lim, Jong - Ho Lee, Joosun Kim etc. Effects of oxidants on the removal of tungsten in CMP process [J]. *Wear*, 2004, 257: 863 ~ 868
- 7 Kim Nam - Hoon, Lim Jong - Heun, Kim Sang - Yong etc. Effects of phosphoric acid stabilizer on copper and tantalum nitride CMP [J]. *Materials Letters*, 2003, 57: 4601 ~ 4604
- 8 Wang Y L. Wu J, Liu C W etc. Material characteristics and chemical - mechanical polishing of aluminum alloy thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 332: 397 ~ 403
- 9 Seo Yong - Jin, Lee Woo - Sun. Application of tungsten slurry for copper - chemical mechanical polishing [J]. *Materials Science and Engineering*, 2005, 118: 285 ~ 288
- 10 Bahar Basim G., Ivan U. Vakareski, Brij M. Moudgil. Role of interaction forces in controlling the stability and polishing performance of CMP slurries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 263: 506 ~ 515
- 11 Bahar Basim G., Brij M. Moudgil. Effect of soft agglomerates on CMP slurry performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 256: 137 ~ 142
- 12 Park Sung - Woo, Kim Chul - Bok, Kim Sang - Yong etc. Design of experimental optimization for ULSI CMP process applications [J]. *Micro-electronic Engineering*, 2003, 66: 488 ~ 495
- 13 Mullany B, Byrne G. The effect of slurry viscosity on chemical - mechanical polishing of silicon wafers [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 132: 28 ~ 34
- 14 Grover G S, Liang H, aneshkumar S G etc. Effect of slurry viscosity modification on oxide and tungsten CMP [J]. *Wear*, 1998, 214: 10 ~ 13
- 15 Seo Yong - Jin, Park Sung - Woo, Kim Nam - Hoon etc. Chemical mechanical polishing performances by filtering and retreatment of used silica abrasives slurry [J]. *Microelectronic Engineering*, 2005, 77: 358 ~ 364

作者简介

胡伟, 1978 年生, 男, 汉族, 助教, 硕士, 研究方向: 超精密加工。
E-mail: huweigudut@126.com

收稿日期: 2006-06-27

(编辑: 王孝琪)