

# 铜在甲胺介质铁氰化钾化学-机械抛光液中的电化学行为

何捍卫<sup>a\*</sup> 胡岳华<sup>b</sup> 黄可龙<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>中南大学化学化工学院; <sup>b</sup>中南大学矿物工程系 长沙 410083)

**摘要** 用电化学测试技术研究了介质和成膜剂浓度对铜表面的成膜及抛光过程的影响,探讨了化学机械抛光的压力、转速与膜的厚度、致密性的关系,找出了可以定性说明抛光过程及抛光速率的电化学变量或腐蚀电位 ( $E_{\text{corrosion}}$ )及腐蚀电流密度 ( $I_{\text{corrosion}}$ ),并据  $E_{\text{corrosion}}$  及  $I_{\text{corrosion}}$  的变化规律得到如下主要结论: 1)介质及成膜剂浓度对铜表面钝化膜的厚度、致密性起关键作用; 2)膜的厚度、致密性决定了抛光的压力及转速; 3)膜的除去速率和再生速率影响抛光过程。

**关键词** 铜,化学机械抛光,电化学行为

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)11-0893-05

科学技术的进步,对精密器件表面平面化要求越来越高.化学-机械抛光技术(简称 CMP)是目前最重要的全局平面化技术,是芯片上内联线表面全局平面化抛光的唯一技术.抛光液的配方是这一技术的关键,要求抛光速率快、抛光均一性好以及抛光后清洗方便.国外从 80 年代初就重视该技术的研发工作,但抛光液的配方一直是商业秘密<sup>[1-9]</sup>.目前 CMP 抛光液的配制多以经验及现场抛光效果为依据,没有系统的理论及实验方法指导,导致许多盲目性. CMP 过程实际上是机械磨损下的电化学腐蚀过程,本文利用电化学测试方法在甲胺水溶液中,以铁氰化钾为成膜剂,研究铜 CMP 抛光液的配方及抛光过程,为此工艺提供一些理论参考.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

甲胺水溶液,铁氰化钾,  $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  磨粒 (15~45 nm),所用试剂均为分析纯,高纯水.

### 1.2 主要仪器分析

用 EG & G Model 273A Potentiostat/Galvanostat 测腐蚀电位、腐蚀电流密度及极化曲线,并以 Model352 Corrosion Analysis Software 处理数据.用 EG & G Model 5210 Lock-in Amplifier 测交流阻抗,并以 PARC M388

Software 处理交流阻抗数据.用 Ring-Disk Electrode636(U.S)作抛光实验机.

### 1.3 实验方法

实验在圆盘电极上进行.铜 ( $\geq 99.99\%$ ) 为工作电极,面积  $1.225 \text{ cm}^2$ ,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.压力通过装有电子天平的升降电解池施加.铂为辅助电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极.磨粒用量 5%,电位扫描速率为  $1.0 \text{ mV/s}$ .

## 2 结果与讨论

铜表面的抛光,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.化学腐蚀主要是在铜表面形成钝化膜,钝化膜的作用主要是保护凹处不再被进一步腐蚀;磨粒的作用则主要是对凸处表面膜进行机械磨损.另外,形成表面膜能降低表面硬度,使机械磨损进行得更容易.针对铜的特性,本文在甲胺水溶液介质中以铁氰化钾为成膜剂,研究了铜 CMP 过程中的电化学行为(注:文中甲胺水溶液为体积分数,其它为质量分数).

**2.1 介质组成对铜极化曲线、腐蚀电位和腐蚀电流密度的影响**

图 1 是铜在甲胺溶液中的极化曲线.图 1 表明,在单纯甲胺水溶液中铜的腐蚀电流密度随甲

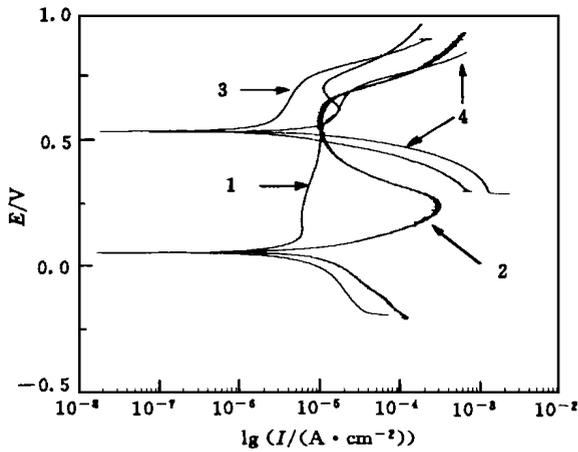


图 1 铜在甲胺溶液介质中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of copper in methylamine aqueous solution

1. 0.1% Methylamine aqueous solution;

$E_{\text{corrosion}} 0.05 \text{ V}$ ;  $I_{\text{corrosion}} 4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ;

2. 0.5% Methylamine aqueous solution;

$E_{\text{corrosion}} 0.049 \text{ V}$ ;  $I_{\text{corrosion}} 2.4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ;

3. 0.1% Methylamine aqueous solution + 0.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ;

$E_{\text{corrosion}} 0.53 \text{ V}$ ;  $I_{\text{corrosion}} 2.1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ;

4. 0.1% Methylamine aqueous solution + 0.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ;

$E_{\text{corrosion}} 0.5 \text{ V}$ ;  $I_{\text{corrosion}} 1.1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$

胺浓度的增加而由  $4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  增大到  $2.4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , 说明其自腐蚀速率随甲胺浓度增加而升高. 当同时存在 0.5% 铁氰化钾时, 铜腐蚀

电位比单纯甲胺溶液有大幅度提高, 相应的腐蚀电流密度成倍地降低, 说明在铜表面已形成了保护性的钝化膜, 膜的主要成分可能是  $\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . 图 1 中曲线 3 的腐蚀电流密度比图曲线 4 的小许多, 说明在低浓度的甲胺介质中铁氰化钾在铜表面形成的膜较致密, 有利于阻止铜的进一步腐蚀.

介质中甲胺除了影响铜腐蚀外还可控制体系的 pH 值为弱碱性, 并有利于抛后清洗. 在保持铁氰化钾质量分数为 0.5% 条件下进行了甲胺浓度对腐蚀电流密度的影响实验. 实验时取甲胺水溶液体积分数分别为 0.05%、0.1%、0.25%、0.5%、1.0%, 测得其  $I_{\text{corrosion}}$  分别为  $2.45 \times 10^{-6}$ 、 $2.12 \times 10^{-6}$ 、 $4.03 \times 10^{-6}$ 、 $7.84 \times 10^{-6}$ 、 $11.2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . 结果表明, 甲胺体积分数为 0.1% 时 (pH= 11.5), 铜的腐蚀电流密度最小, 说明形成的钝化膜最致密. 低于或高于此浓度时, 铜的腐蚀电流密度增大, 说明膜变薄; 当甲胺体积分数为 1.0% 时 (pH= 12.6), 腐蚀电流密度成倍增大, 说明甲胺浓度的成倍增加使形成的膜极薄, 保护作用显著降低. 后面的抛光实验中均以这两种加入量做对比研究.

铁氰化钾是本腐蚀体系的主要成膜剂, 其浓度对膜的致密性、完整性及厚度有较大的影响. 铁氰化钾浓度对腐蚀电流密度的影响结果如表 1.

表 1 铁氰化钾浓度对腐蚀电流密度的影响

Tab. 1 Dependence of  $I_{\text{corrosion}}$  of copper on  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  concentration

$k(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6) \%$	0.25	0.5	1.0	1.5
$10^6 I_{\text{corrosion}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ (0.1% methylamine aqueous solution, pH= 11.5)	2.77	2.15	4.38	3.52
$10^6 I_{\text{corrosion}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ (1.0% methylamine aqueous solution, pH= 12.6)	13	11.2	18	97

表 1 结果表明, 在 pH= 11.5 及 12.6 的甲胺溶液介质中, 铁氰化钾对铜的腐蚀及钝化规律基本相同, 即在铁氰化钾质量分数为 0.5% 时, 腐蚀电流密度最小, 说明此条件下铁氰化钾在铜表面形成的表面膜最为致密、稳定. 同一铁氰化钾浓度下, 在低 pH 体系中形成的表面膜较为致密、稳定.

## 2.2 介质组成和浓度对铜的交流阻抗的影响

因钝化膜电阻的大小与膜的厚度、致密性有关, 因此通过测不同介质条件下铜的交流阻抗可定性地了解钝化膜的性质. 图 2 是铜在不同浓度的甲胺及铁氰化钾水溶液中的交流阻抗谱图. 用

$Z'$ 、 $Z''$  分别代表阻抗的实部和虚部.

由图 2a 可见, 在体积分数为 0.1% 的甲胺溶液中铁氰化钾在铜表面所形成的膜电阻最大, 说明膜最厚、致密性也最好. 由于体积分数为 1% 甲胺溶液的 pH 值升高, 膜电阻明显降低, 说明所形成的表面膜变薄、致密性变差. 图 2b 表明在铁氰化钾质量分数为 0.5% 时膜电阻最大. 以上结果说明甲胺及成膜剂的浓度变化导致了铜表面膜厚度及致密性的差异, 这些差异对于抛光过程有重要意义.

## 2.3 抛光压力、转速及膜厚度对腐蚀电位的影响

在铜 CMP 的过程中, 所形成表面膜的厚度、

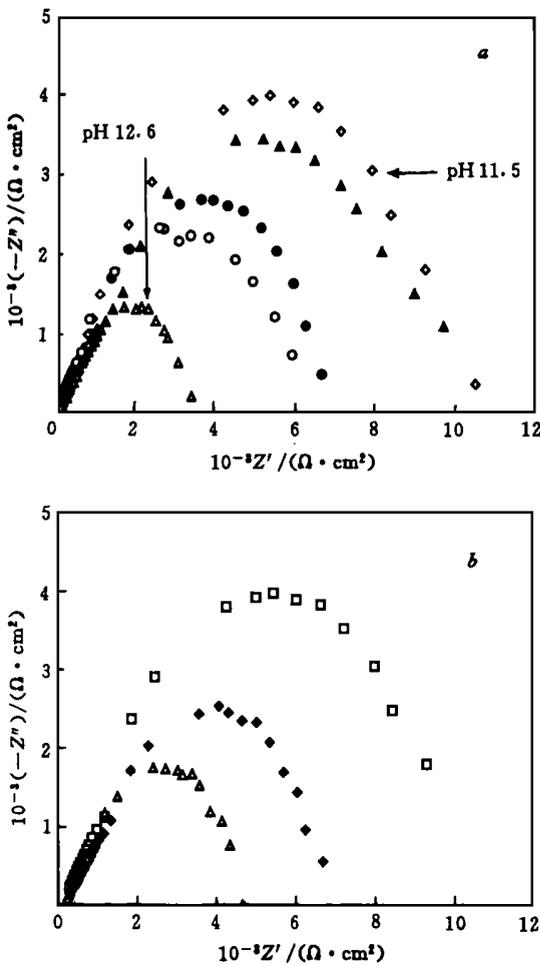


图 2 铜的阻抗谱图

Fig. 2 EIS of copper

a. Cu EIS in aqueous methylamine solution;  
 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  0.5%;  
 h(methylamine aqueous solution) %: ● 0.25;  
 ◇ 0.10; ○ 0.50; ▲ 0.05; △ 1.00;

b. Cu EIS in 0.0% aqueous methylamine solution  
 with various concentrations of  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   
 k( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) %: ◆ 0.25; □ 0.50; △ 1.0

所减少,去膜速度降低. 200 s 时压力增至 80 kPa, 曲线 a 稍有下降, 随后基本维持水平; 曲线 b 下降稍大, 然后维持水平; 曲线 c 则缓缓下降, 直到 525 s 才维持水平, 说明此时表面膜已基本除去. 在此压力下, 曲线 b 及曲线 a 的腐蚀电

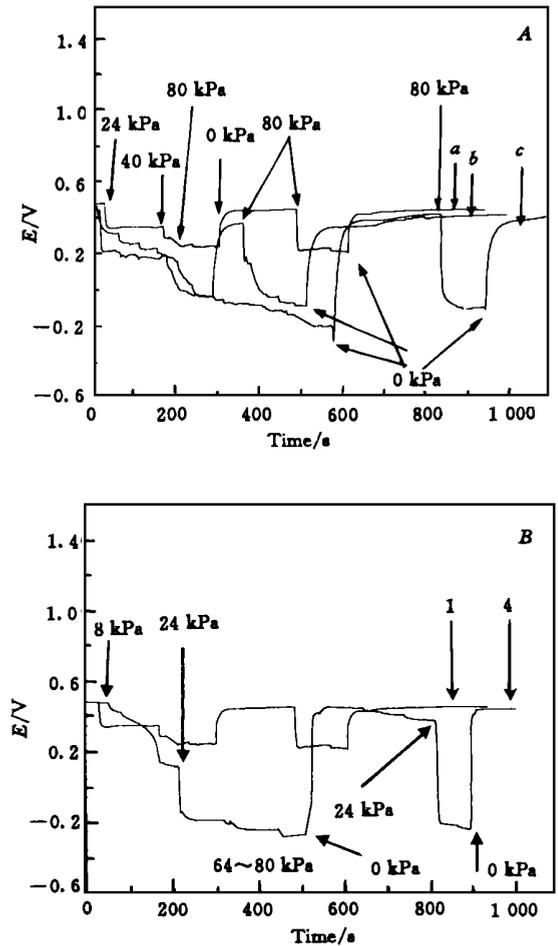


图 3 抛光过程中铜腐蚀电位的变化曲线

Fig. 3 Corrosion potential of copper as function of (A) rate of polishing disk and (B) film thickness

A. Corrosion potential of copper vs polishing pressures  
 CMP recipe 0.0% methylamine aqueous solution+  
 0.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   
 rate of polishing disk/( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ): a. 50; b. 100; c. 200;

B. Plots of corrosion potential of  
 copper different film thickness vs polishing pressures  
 1. 0.0% Aqueous methylamine solution+ 0.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   
 50 r/min, pH= 11.5;  
 4. 1.0% Aaqueous methylamine solution+ 0.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ;  
 50 r/min, pH= 12.6

致密性、稳定性以及膜的再生速率对抛光过程的影响, 可通过不同抛光压力及转速下腐蚀电位的变化曲线来了解. 图 3 是抛光过程中不同压力及转速下腐蚀电位的变化曲线.

图 3A 表明, 同一体系下形成的表面膜随压力和抛光盘转速增加, 铜腐蚀电位逐渐下降, 说明膜被逐步磨损, 直致被完全磨掉. 此结果与 Preston 抛光速率方程相符. 抛光初期, 在 24 kPa 的压力下腐蚀电位下降较快, 说明去膜速度较快. 175 s 时增加压力到 40 kPa, 腐蚀电位下降量有

位均高于曲线 *c*, 说明铜的表面还留下了一些膜; 但曲线 *b* 的腐蚀电位比曲线 *a* 的低, 说明除去的膜较多. 300 s 时除去压力, 曲线 *a* 和 *b* 的腐蚀电位迅速上升致初始电位附近, 说明铜的表面再次成膜, 且成膜速度较快. 随后曲线 *a* 在 500 s 曲线 *b* 在 375 s 时再次施加 80 kPa 的压力, 曲线 *a* 的电位迅速降到前次的低点, 而曲线 *b* 的电位降到前次的低点时间较长, 这也说明曲线 *b* 被磨损的膜比曲线 *a* 的多. 575 s 时除去曲线 *c* 的压力, 其电位也迅速上升致初始电位附近; 随后在 825 s 时也再次施压 80 kPa, 电位迅速下降到前次低点

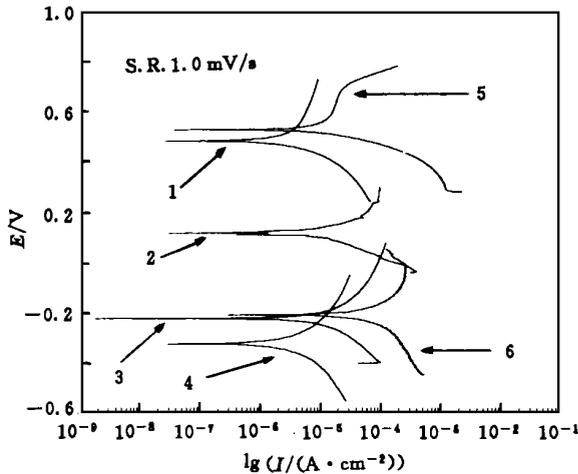


图 4 抛光过程中铜在不同转速下及介质、 $\text{pH}$  下的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of copper during CMP

CMP recipe 0.1% Methylamine aqueous solution†

0.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{pH}=11.5$ ;

1. disk rate 50 r/min, 0 kPa,  $E_{\text{corrosion}} 0.49 \text{ V}$ ,

$I_{\text{corrosion}} 2.4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ;

2. disk rate 50 r/min, 80 kPa,  $E_{\text{corrosion}} 0.12 \text{ V}$ ,

$I_{\text{corrosion}} 1.24 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ;

3. disk rate 100 r/min, 80 kPa,  $E_{\text{corrosion}} 0.22 \text{ V}$ ,

$I_{\text{corrosion}} 1.67 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ;

4. disk rate 200 r/min, 80 kPa,  $E_{\text{corrosion}} -0.32 \text{ V}$ ,

$I_{\text{corrosion}} 2.05 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$

CMP recipe † 1% Methylamine aqueous solution†

0.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{pH}=12.6$

5. disk rate 50 r/min, 0 kPa,  $E_{\text{corrosion}} 0.49 \text{ V}$ ,

$I_{\text{corrosion}} 1.1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ;

6. disk rate 50 r/min, 24 kPa,  $E_{\text{corrosion}} -0.19 \text{ V}$ ,

$I_{\text{corrosion}} 7.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

附近, 说明在 200 r/min 的转速下抛光, 除膜迅速、完全. 从图 3A 可得出以下结论, (1) 此体系下铜再成膜速度快, 有利于铜 CMP 的均一性; (2) 在 200 r/min 80 kPa 下抛光, 铜表面膜除去迅速、完全, 有利于铜 CMP 的抛光速率.

图 3B 是在不同介质浓度、50 r/min 转速下抛光过程中腐蚀电位变化的对比图. 由图 2 已经得知, 曲线 4 体系形成的膜比曲线 1 体系的薄、疏松, 在 24 kPa 的压力下其腐蚀电位就迅速降至图 3A 中曲线 *c* (80 kPa, 200 r/min) 的低点附近, 说明其表面膜在较小的压力下抛光就能除去. 500 s 时停止施压, 电位又迅速升至初始电位附近, 说明其再成膜速度同样地快. 表明可在较低压力和转速下抛光, 这对机械性能差的材料的抛光更为有利.

#### 2.4 抛光过程中铜的极化行为

图 4 是覆盖有保护膜的铜在抛光过程中的极化曲线.

图 4 曲线 2 3 4 表明, 在 80 kPa 的压力下, 腐蚀电位随抛光转速增加而下降, 腐蚀电流密度则逐步增大, 说明铜表面膜的磨损量随转速的增大而增加, 铜的腐蚀溶解速率增大, 凸表面被逐步地抛光溶解. 由于凹处未与抛光垫有效接触, 表面保护膜未能除去, 因而阻止了凹处的腐蚀溶解, 表面将被平面化. 由于图 4 曲线 5 6 体系的  $\text{pH}$  较高, 形成表面膜的厚度及致密性稍差 (图 2 3 的结论), 因此在较低的压力和转速下抛光, 表面膜被磨损后铜腐蚀速度快, 腐蚀电流密度较大 ( $7.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ), 这有利于快速抛光.

#### 参 考 文 献

1. Fayolle M, Romagna F. *Microelec Eng*, 1997, **37**/ **38** 135
2. Wrschka P, Hernandez J, Oehrlein G S, et al. *J Electrochem Soc*, 2000, **147**(2): 706
3. Nicholes K, Lemke T, Bare J, et al. *Eur Semicond Des Prod Assemb*, 2000, **22**(4): 51
4. Brusich V, Wang S, Hawkins J, et al. *Eur Semicond Des Prod Assemb*, 1999, **21**(4): 49
5. Hariharaputhiran M, Zang J, Ramarajan S, et al. *J Electrochem Soc*, 2000, **147**(10): 3 820
6. Kondo S, Sakuma N, Homma Y, et al. *Jap J Appl Physycs*, Part 1, 2000, **39**(11): 6 216

7 Wanees S. *Anticorros Methods Mat*, 1994, **41**(1): 3

9 Kneer E A, Raghunath C, Raghavan S. *et al. J*

8 Kneer E A, Raghunath C, Mathew V, *et al. J Electrochem Soc*, 1997, **144**(9): 3 041

*Electrochem Soc*, 1996, **143**(12): 4 095

## Electrochemical Behavior of Copper in Methylamine Aqueous Solution Containing $K_3Fe(CN)_6$ during CMP

HE Han-Wei<sup>a</sup>, HU Yue-Hua<sup>b</sup>, HUANG Ke-Long<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering;

<sup>b</sup>Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract** The influences of concentrations of medium and passivator on film surface of copper and polishing process have been studied by electrochemical measurements as functions of polishing pressures, disk rates, film thickness and tightness in chemical mechanical polishing (CMP) process. Electrochemical variables, such as  $E$ -corrosion and  $I$ -corrosion explaining CMP processes and polishing rates were investigated. The following conclusions were obtained: 1) The concentrations of medium and passivator played a key role in passive film thickness and tightness on the surface of copper; 2) The polishing pressures and rotative rates depended on film thickness and tightness; 3) The removing and regenerating rates of the film influenced the CMP process.

**Keywords** copper, chemical-mechanical polishing, electrochemical behavior

### 《应用化学》上网登录通知

为了将本刊刊登的具有创新性的科研技术成果更快地传播,为使《应用化学》更好地满足读者和作者的查询需要,本刊自 2001年 9月 24日建立了上网服务项目,其中包括:本期导读、投稿简则、网上订阅、编委成员、科研动态、承揽广告等栏目,欢迎广大读者和作者上网查询并提出意见。

《应用化学》编辑部

网址: [http //www. ciac. jl. cn/yyhx](http://www.ciac.jl.cn/yyhx)