

化学机械抛光材料分子去除机理的研究

王永光, 赵永武*

江南大学机械工程学院, 无锡 214122

* 联系人, E-mail: zhaoyw@sytu.edu.cn, wygwjh@yahoo.com.cn

2007-06-25 收稿, 2007-12-30 接受

江苏省自然科学基金(批准号: BK2004020)、清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(批准号: SKLT04-06)和教育部回国人员启动基金(批准号: 2004527)资助项目

摘要 考虑磨粒黏着力、芯片表面缺陷和表面氧化薄膜厚度以及磨粒/抛光垫大变形的条件下, 通过量级估算的方法研究了分子量级的化学机械抛光(CMP)材料去除机理. 理论分析和试验研究表明: 磨粒压入芯片的深度、磨粒在芯片表面的划痕深度以及抛光后芯片表面的粗糙度都在分子量级或者更小. 因此, 分子量级的 CMP 材料去除机理得到了理论分析和试验数据较为广泛的证实. 此外, 随着磨粒直径的减小, CMP 材料分子去除机理成为 CMP 机理研究中富有活力的新分支. 该研究对于证实分子量级的 CMP 材料去除机理具有较大的意义, 同时该结果对进一步 CMP 微观去除机理的研究具有理论科学意义.

关键词
化学机械抛光
分子量级
机理

化学机械抛光(CMP)广泛应用于超大规模集成电路(ULSI)多层布线的全局平坦化过程. 随着集成电路特征尺寸的减小, CMP技术的应用面临新的挑战. 例如: 现代大晶圆芯片表面的抛光要求具有 0.1 nm 的表面粗糙度和表面整体平坦性, 然而, 这已接近传统CMP表面加工的极限^[1]. 要实现如此尖端的技术突破, 并满足CMP技术在未来芯片表面全局平坦化技术中应用的更高要求, 必须深入而系统地研究CMP材料去除机理^[2,3].

但是, 目前对芯片CMP材料去除机理的研究尚存在很多争议^[4,5]. 在过去的十年中, 针对CMP的不同方面, 研究学者提出了不同CMP材料的去除机理^[6~10]. 到目前为止, 还没有统一的定论, 其中被较为广泛接受的观点之一是磨粒磨损机理^[5~7]. 该机理认为磨粒首先压入氧化芯片表面产生塑性变形, 而后抛光液将去除的材料带走. 然而很多有关磨粒对材料去除率影响规律的试验现象和结果^[11~13]仍然无法被磨粒磨损机理所圆满解释. 近来, 基于Cook^[14]抛光玻璃的理论, Zhao等人^[15~17]提出了分子量级的材料去除机理.

本文从试验和理论两个方面重点研究了分子量

级的CMP材料去除机理, 考虑了抛光垫/磨粒的大变形、黏着力、表面氧化膜的厚度、表面缺陷以及表面粗糙度对分子量级的材料去除机理的影响. 而Xu等人^[1~17]的模型和试验研究仅仅讨论了上述某一单一因素对材料去除机理的影响. 通过理论分析和试验研究, 本文多角度、较为系统地证实了分子量级的CMP材料去除机理的科学性.

1 分子量级的材料去除机理

随着CMP工艺和市场的发展, 近来, 部分学者^[15~20]通过分子量级的视角窥究CMP芯片表面材料的去除机理. CMP是一种使用抛光液的化学作用和磨粒的机械作用相结合的表面全局平坦化方法. 抛光液中含有大量的磨粒. 为分析问题方便, 本文研究两个连续间隔磨粒的去除规律. 图1为分子量级的CMP材料去除机理示意图. 当磨粒作用于芯片表面的机械能达到足以破坏原子/分子结合键力使原子/分子脱离表面时, 芯片表面的氧化原子/分子就会被去除. 当第一个磨粒划过芯片后, 第二个磨粒划过芯片前, 由于抛光液的氧化作用, 芯片表面的新鲜分子(unreacted)部分被氧化为氧化分子(reacted). 分子量级的材料去除机理阐述如下. 首先, 化学作用将芯片

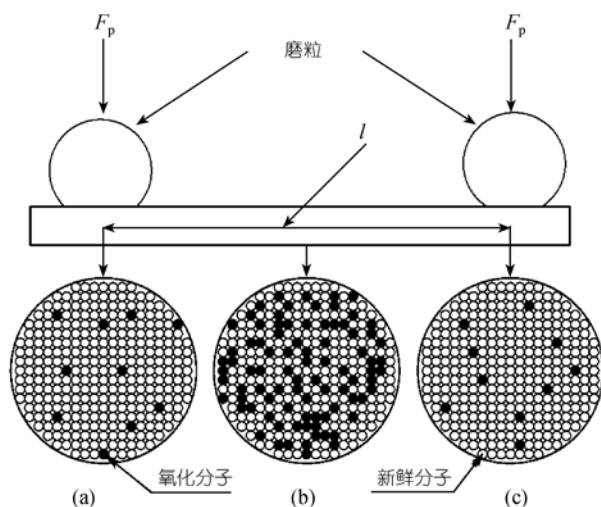


图 1 两个磨粒之间芯片表面氧化分子形成和去除的过程

(a) 第一个磨粒划过表面后; (b) 第二个磨粒划过表面之前;
(c) 第二个磨粒划过表面之后

表面键能高的新鲜分子部分氧化成为键能弱化的氧化分子; 机械作用将芯片表面键能弱化的分子去除。随之, 抛光液带走去除的材料, 芯片表面新鲜分子继续被氧化和去除, 逐步达到纳米精度的表面形貌。

2 量级估算

2.1 压痕深度

磨粒压入芯片表面的深度是影响CMP材料去除机理的重要参数之一。常见CMP工艺参数下, 基于Hertz理论, Zhao等人^[21]计算得到磨粒压入SiO₂芯片的深度约为0.16 nm。然而, Hertz理论仅仅适用于小变形接触理论, 不适用于磨粒/抛光垫的大变形接触。最近, 在考虑磨粒/抛光垫大变形接触的情况下, Wang等人^[22]计算得到磨粒压入芯片的深度比Zhao等人^[21]的结果小34%。Zhao和Wang等人^[21,22]的计算结果均表明磨粒压入芯片的深度为分子量级。此外, 磨粒与芯片之间的黏着力会增大磨粒压入芯片的深度。Zhang等人^[23]的研究表明当磨粒和芯片之间的距离 d 小于30 nm时, 范德华力起主要作用。范德华力和距离 d 存在如下关系:

$$F_a = \frac{AR}{6d^2}. \quad (1)$$

其中 A 为Hamaker常数, d 为磨粒和芯片表面间的距离, 通常芯片表面的粗糙度为0.3~0.5 nm。

采用类似于Zhang等人^[23]的方法, 根据磨粒受力平衡的原理, 考虑磨粒所受黏着力和磨粒/芯片/抛光

垫外力的情况下:

$$F_a + F_{sp} = F_{sw} \quad (2)$$

其中 F_{sp} 为磨粒/抛光垫的接触力, F_{sw} 为磨粒/芯片的接触力。

F_{sp} 和 F_{sw} 可由Wang等人^[22]的计算得到, F_a 可由(1)式求得。然后将 F_{sp} , F_{sw} 和 F_a 带入(2)式可以求解出考虑黏着力情况下, 磨粒压入芯片的深度。表1列出了求解磨粒压入芯片深度所采用的参数。考虑到抛光液的氧化作用, SiO₂芯片表面的硬度低于12 GPa^[2]。模型计算结果表明磨粒压入SiO₂和铜芯片的深度分别为0.09和0.07 nm。表2列出了其他研究学者相似条件下估算的磨粒压入不同芯片的深度。Zhao等人^[21]采用直径50 nm的磨粒估算出磨粒压入芯片的深度为0.1 nm量级。而本文估算出的磨粒压入芯片的深度小于0.1 nm是因为本文采用了直径13 nm的磨粒^[28]。通常, 测定动态情况下磨粒压入芯片的深度很困难, 测定精确的分子量级的压痕深度更加困难。然而, 本文的估算为分子量级的材料去除机理提供了理论依据。下文还将通过静态纳米压痕试验, 进一步验证模型的正确性。从表2中可以看出, 磨粒压入芯片的深度为分子量级或者小于分子量级。在如此小的压痕深度下, 不应该发生宏观上的犁沟磨损, 而应该是分子量级的材料微观去除机理。

表 1 CMP 模型计算参数

	参数	单位	Cu	SiO ₂
常数	A	10 ⁻²⁰ J	28.4 ^[24]	50 ^[25]
抛光垫 ^[26]	E_p	MPa	10	10
	ν_p		0.2	0.2
芯片	H_w	GPa	0.8 ^[27]	7.9 ^[2]
磨粒直径 ^[28]	$D = 2R$	nm	13	13

表 2 磨粒压入芯片的深度

	芯片	压痕深度/nm	参考文献
Hertz 接触	SiO ₂	0.16	[21]
Hertz 接触	SiO ₂	0.07	[7]
大变形接触	SiO ₂	0.105	[22]
黏着力	SiO ₂	0.009	本文
黏着力	Cu	0.07	本文
黏着力	Cu	0.042	[23]
AFM 试验	SiO ₂	0.029	[29]
NTST 试验	SiO ₂	0.020	本文

2.2 表面氧化薄膜厚度

磨粒和抛光液中氧化剂的复合作用导致了芯片材料的去除。因此, 除磨粒压入芯片的深度外, 芯片

表面所形成的氧化薄膜厚度也是影响 CMP 材料去除机理的另一重要参数. 假设芯片表面的新鲜分子与基体的键能很高, 几乎不被机械作用所去除. 如图 1(b)所示, 在第一个磨粒划过芯片后, 第二个磨粒划过芯片之前, 芯片表面的新鲜分子将参加氧化反应, 这一反应的时间为 1.0×10^{-8} s^[15]. 采用椭圆偏振光谱仪, Nishizawa 等人^[30]研究了 CMP 过程中铜芯片表面氧化膜的形成过程, 如图 2 所示. 当反应时间小于 20 s 时, 氧化膜厚度和化学反应时间呈线性关系. 通过线性回归的方法, 王永光等人^[31]得到芯片表面氧化膜的厚度为 0.0001 nm. 然而, 实际化学反应中, 不可能发生氧化膜厚度小于 1 个分子量级的情况. 本文的理论计算结果说明芯片表面形成的氧化膜厚度为分子量级. 然而, 芯片表面的缺陷会加速氧化剂的扩散, 从而增加氧化薄膜的厚度. 王永光等人^[32]的估算表明, 即使考虑芯片表面缺陷的情况下, 芯片表面的氧化膜厚度仍然为分子量级. 通过上述分析可知: 在如此短的化学反应时间和如此小的氧化薄膜厚度下, 化学反应不足以在芯片表面形成宏观量级上的材料去除薄膜, 最多仅仅和表面的一层分子发生反应.

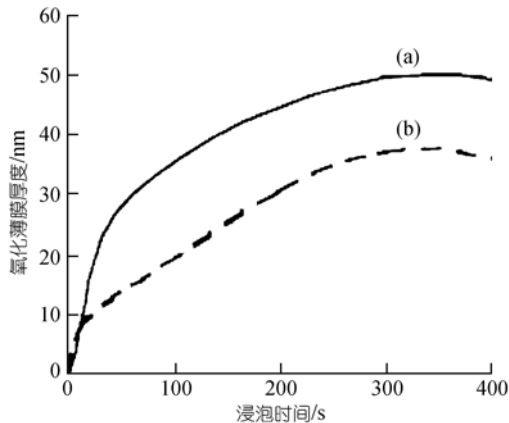


图2 氧化薄膜厚度随时间变化的趋势

H_2O_2 浓度为(a)5%和(b)10%

近来, 基于分子量级的材料去除机理, Chang^[17]估算得到的芯片表面去除率与他人试验数据相吻合. 在此基础上, 王永光等人^[31]进一步的理论计算表明: 分子量级的CMP材料去除机理更适于描述 SiO_2 和钨的CMP. 上面 2.1 和 2.2 小节的估算, 为分子量级的CMP材料去除机理提供了理论依据.

3 试验分析

为了进一步研究磨粒压入芯片表面的深度. 本

文采用NTST纳米压痕仪(Hysitron)探针模拟单个磨粒在 SiO_2 芯片表面的压痕情况. 样品采用RCA程序进行预处理. 载荷大小为: 0~100 μN , 试验温度为 20 . 压痕深度与加载载荷的关系见图 3. 本试验采用的载荷大于单个磨粒所受载荷(70 nN)^[21]. 通过线性回归的方法, 由图 3 可以得到, 在 70 nN 载荷下, 磨粒压入芯片的深度约为 0.02 nm.

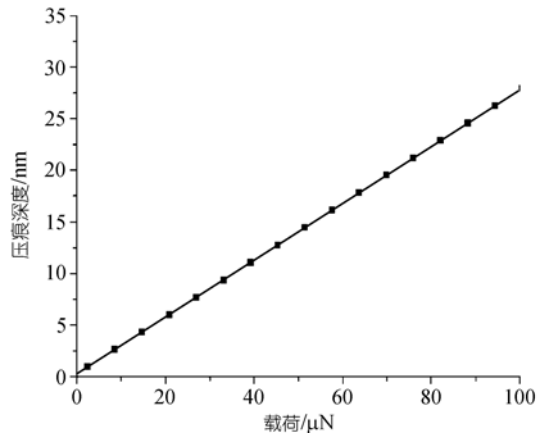


图3 压痕深度和载荷的关系

此外, Katsuki 等人^[29]使用原子力显微镜模拟了单个磨粒在 SiO_2 芯片表面的划痕情况. 结果表明在 70 nN 载荷下, 磨粒划过芯片的深度约为 0.029 nm. 同时Duan 等人^[33]采用分子动力学模拟的方法研究了纳米磨粒在硅芯片表面的碰撞划痕过程, 发现在芯片表面出现明显缺陷之前, 磨粒在芯片表面的划痕深度约为 0.1 nm 量级. Bouvet 等人^[34]的抛光试验结果表明 SiO_2 芯片抛光后的表面粗糙度为 0.1 nm 量级, 如图 4 所示. 同样, 部分学者^[13,35]通过试验发现高质量的芯片抛光表面很少有犁沟痕迹.

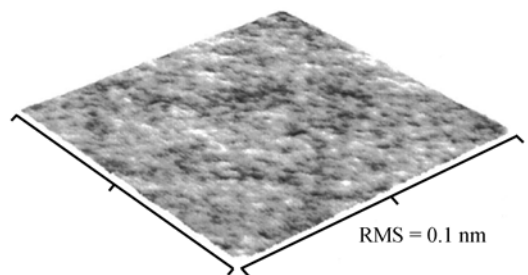


图4 SiO_2 芯片抛光后的表面形貌

总之, 考虑到各种不同的抛光条件, 如黏着力、抛光垫/磨粒大变形和表面缺陷等, 表 2 的结果表明磨粒在芯片表面的压痕和划痕深度均为分子量级. 在如

此小的压痕、划痕深度以及表面粗糙度的情况下, CMP芯片材料去除机理不应该由磨粒磨损机理控制, 似乎应该是分子量级的材料微观去除机理。此外, 文献[6, 7, 13]报道, 为了提高抛光效率和质量, CMP磨粒直径由 2 μm 减小到 20 nm。目前, Cabot公司提供抛光液的磨粒直径为13 nm^[28]。随着磨粒直径的减小, 采用分子量级的材料去除机理描述CMP过程日趋合理。

4 结论

通过理论估算和试验分析的方法, 本文较为全

面地证实了分子量级的 CMP 材料去除机理的科学性。分析了磨粒的黏着力、芯片表面缺陷和表面氧化膜厚度以及抛光垫/磨粒大变形等因素对 CMP 材料去除机理的影响。理论和试验结果表明: 磨粒的压痕深度、划痕深度以及表面粗糙度均为分子量级。该研究为分子量级的 CMP 材料去除机理提供了理论依据和试验依据。纳米表面技术和工程实践技术以及相关理论的发展, 将进一步为分子量级的 CMP 材料去除机理提供新的理论和试验依据。

参考文献

- 徐进, 雒建斌, 路新春, 等. 超精密表面抛光材料去除机理研究进展. 科学通报, 2004, 49(17): 1699—1705
- Wang Y G, Zhao Y W, Li X F. Modeling the effects of abrasive size, surface oxidizer concentration and binding energy on chemical mechanical polishing at molecular scale. Tribol Int, 2008, 41: 202—210[doi]
- Wang Y G, Zhao Y W. Modeling the effects of oxidizer, complexing agent and inhibitor on material removal for copper chemical mechanical polishing. Appl Surf Sci, 2007, 254: 1517—1523[doi]
- 赵永武, 刘家浚. 半导体芯片化学机械抛光过程中材料去除机理研究进展. 摩擦学学报, 2004, 24(3): 283—287
- Evans C J, Paul E, Dornfeld D, et al. Material removal mechanisms in lapping and polishing. Annals of the CIRP, 2003, 152: 611—633
- Kaufman F B, Thompson D B, Broadie R E, et al. Chemical mechanical polishing for fabricating patterned W metal features as chip interconnects. J Electrochem Soc, 1991, 138(11): 3460—3465[doi]
- Luo J, Dornfeld D. Material removal regions in chemical mechanical planarization for submicron integrated circuit fabrication: coupling effects of slurry chemicals, abrasive size distribution, and wafer-pad contact area. IEEE Trans Semicond Manuf, 2003, 16(1): 45—56[doi]
- Choi W, Singh R K. Roles of colloidal silicon dioxide particles in chemical mechanical polishing of dielectric dioxide. Jpn J Appl Phys, 2005, 44(12): 8383—8390[doi]
- Paul E. A model of chemical mechanical polishing. J Electrochem Soc, 2001, 148(6): G355—G358 [doi]
- Che W, Guo Y J, Chandra A. A scratch intersection model of material removal during chemical mechanical planarization (CMP). J Manuf Sci Eng, 2005, 127: 545—554[doi]
- Tamboli D, Banerjee G, Waddell M. Novel interpretations of CMP removal rate dependencies on slurry particle size and concentration. Electrochem Solid-state Lett, 2004, 7(10): F62—F65[doi]
- Zhou C, Shan L, Hight J R, et al. Influence of colloidal abrasive size on material removal rate and surface finish in SiO₂ chemical mechanical polishing. Tribol Trans, 2002, 45(2): 232—238[doi]
- Bielman M, Mahajan U, Singh R K. Effect of particles size during tungsten chemical mechanical polishing. Electrochem Solid-State Lett, 1999, 2(8): 401—403[doi]
- Cook L M. Chemical processes in glass polishing. J Non-cryst Solids, 1990, 120: 152—171[doi]
- Zhao Y W, Chang L, Kim S H. A mathematical model for chemical mechanical polishing based on formation and removal of weakly bonded molecular species. Wear, 2003, 254: 332—339[doi]
- Pietsch G J, Chabal Y J, Higashi G S. The atomic-scale removal mechanism during chemo-mechanical polishing of Si(100) and Si(111). Surf Sci, 1995, (331-333): 395—401
- Chang L. On the CMP material removal at the molecular scale. J Tribol, 2007, 129: 436—437[doi]
- Xu J, Luo J B, Wang L L, et al. Atomic scale deformation in the solid surface induced by nanoparticle impacts. Nanotechnol, 2005, 16: 859—864 [doi]
- Bai J, Zhao Y W, Wang Y G. A mathematical model for material removal and chemical mechanical synergy in the CMP at molecular scale. Appl Surf Sci, 2007, 253(20): 8489—8494[doi]

- 20 Wang Y G, Zhao Y W, An W, et al. Modeling the effects of cohesive energy for single particle on the material removal in chemical mechanical polishing at atomic scale. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(23): 9137—9141 [\[doi\]](#)
- 21 Zhao Y W, Chang L. A micro-contact and wear model for chemical—mechanical polishing of silicon wafers. *Wear*, 2002, 252: 220—226 [\[doi\]](#)
- 22 Wang Y G, Zhao Y W, Gu J. A new nonlinear-micro-contact model for single particle in the chemical - mechanical polishing with soft pad. *J Mater Process Technol*, 2007, 183: 374—379 [\[doi\]](#)
- 23 Zhang F, Busnaina A. The role of particle adhesion and surface deformation in the chemical mechanical polishing process. *Electrochem Solid-State Lett*, 1998, 1(4): 184—187
- 24 Wiesendanger R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. New York: Cambridge University Press, 1994. 345—351
- 25 Israelachvili J N. *Intermolecular and Surface Force*. New York: Academic Press, 1992. 241—252
- 26 Mejia D C, Beaudoin S. A locally relevant wafer-scale model for CMP of silicon dioxide. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(9): G581—G586 [\[doi\]](#)
- 27 Xia X, Ahmadi G. Surface removal rate in chemical mechanical polishing. *Part Sci Technol*, 2002, 20: 187—196 [\[doi\]](#)
- 28 Eom D, Kim I, Han J, et al. The effect of hydrogen peroxide in a citric acid based copper slurry on Cu polishing. *J Electrochemical Soc*, 2007, 154(1): D38—D44 [\[doi\]](#)
- 29 Katsuki F, Kamei K, Saguchi A, et al. AFM studies on the difference in wear behavior between Si and SiO₂ in KOH solution. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 2328—2331 [\[doi\]](#)
- 30 Nishizawa H, Tateyama Y, Saitoh T. Ellipsometry characterization of oxidized copper layers for chemical mechanical polishing process. *Thin Solid Films*, 2004, 455: 491—494 [\[doi\]](#)
- 31 王永光, 赵永武. 基于分子量级的化学机械抛光材料去除机理. *半导体学报*, 2007, 28(2): 308—312
- 32 王永光, 赵永武. 基于分子量级的化学机械抛光界面动力学模型. *摩擦学学报*, 2007, 27(3): 259—263
- 33 段芳莉, 雒建斌, 温诗铸, 等. 纳米颗粒碰撞下的单晶硅表面原子形态. *科学通报*, 2005, 50(13): 1471—1421
- 34 Bouvet D, Beaud P, Fazan P, et al. Impact of the colloidal silica particle size on physical vapor deposition tungsten removal rate and surface roughness. *J Vac Sci Technol B*, 2002, 20(4): 1556—1560 [\[doi\]](#)
- 35 Stein D J, Cecchi J L. Atomic force microscopy, lateral force microscopy, and transmission electron microscopy investigations and adhesion force measurements for elucidation of tungsten removal mechanisms. *J Mater Res*, 1999, 14(9): 3695—3706

《中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学》第 38 卷 第 2 期 目次

基于频域相位共轭技术的光纤偏振信号的失真抑制	步 扬 王向朝
碳化钽(TaC)和氮化钽(TaN)的价电子结构	范长增 孙力玲 魏尊杰 马明臻 刘日平 曾松岩 王文魁
激光在气-固界面激励泄漏 Lamb 波的数值模拟与实验检测	赵 艳 沈中华 陆 建 倪晓武
高含沙水流流动稳定性特征的研究	白玉川 徐海珏
声波在粗糙液-液分界面上的散射	郁高坤 彭临慧
利用秘密共享的多方同时量子身份认证	杨宇光 张 兴
动态黑洞热辐射规律的研究	孟庆苗 蒋继建
物理计算的保真与代数动力学算法——IV. 偏微分演化方程的代数动力学解法与算法	王顺金 张 华
谱色测温法相关应用问题的理论预测分析	符泰然 程晓舫 钟茂华
变截面管道中爆轰胞格演变机制的数值模拟研究	邓 博 胡宗民 滕宏辉 姜宗林
星地激光时间比对原理样机及地面模拟比对试验	王元明 杨福民 黄佩诚 张忠萍 陈婉珍