

基于纳米二氧化硅浆料的化学机械抛光研究

燕禾¹, 吴春蕾¹, 段先健¹, 王跃林²

(1. 广州汇富研究院有限公司, 广东 广州, 510663; 2. 湖北汇富纳米材料股份有限公司, 湖北 宜昌, 443007)

摘要: 化学机械抛光技术是当今时代能实现集成电路(IC)制造中晶圆表面全局平坦化的重要技术。集成电路芯片上各个功能元器件制作完成之后,需用金属导线按照特定的功能将其连接。金属铜具有低电阻率、高导热系数和优异的抗电迁移能力,是实现互连最为重要的金属材料。目前,主要采用双大马士革工艺实现芯片各元器件之间的铜导线互连,该工艺对每一层布线后铜的表面平整度有非常高的要求。因此,需采用合适的化学机械抛光技术对铜导线进行处理。研发了一款以纳米SiO₂为磨料的化学机械抛光液,可用于金属铜及其合金的化学机械抛光作业,浆料pH值在9—10之间且质量分数可调,研究了抛光液磨料含量和抛光工艺参数对其抛光铜片效果的影响。结果表明:抛光液中的纳米SiO₂磨料原生粒径为(50±20) nm,比表面积为(50±10) m²·g⁻¹,粒径分布均匀,且能长时间保持稳定分布状态,经过约280 d的跟踪监测,浆料中SiO₂粒子中位粒径仅增大4.5%,浆料稳定性良好;抛光可实现单质铜表面亚纳米级精度,在抛光液磨料质量分数为25%、抛光加载压力为10 N、抛光头和抛光盘转速为150 r·min⁻¹且逆向旋转的工艺条件下,单质铜表面粗糙度最低,可达1.33 nm;单质铜的材料去除率最高可达160 nm·min⁻¹,能够满足IC制造过程中晶圆表面快速平坦化加工的需求。

关键词: 化学机械抛光; 集成电路; 单质铜; 纳米二氧化硅; CMP浆料; 弱碱性配方; 亚纳米级精度; 长期稳定

中图分类号: TN305.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)04-0674-06

引文格式: 燕禾, 吴春蕾, 段先健, 等. 基于纳米二氧化硅浆料的化学机械抛光研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(4): 674-679.

YAN He, WU Chunlei, DUAN Xianjian, et al. Chemical Mechanical Polishing Research of Nano Silica Slurry[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(4): 674-679.

0 引言

化学机械抛光技术被誉为当今时代能实现集成电路(IC)制造中晶圆表面全局平坦化的核心技术^[1-3]。金属导线将集成电路芯片上各个功能元器件按照特定的功能将其连接,其中,金属铜由于其低电阻率、较高的导热系数和优异的抗电迁移能力等优点,被广泛应用于集成电路芯片的互连金属材料^[4-6]。

目前,芯片各元器件之间的铜导线互连主要依赖双大马士革工艺来完成,该工艺对每一层布线后铜的表面平整度有非常高的要求。因此,需要采用合适的化学机械抛光技术对每一层布线后的铜导线进行抛光处理,实现局部或全面的平坦化。

本文采用气相法制备的纳米二氧化硅作为研磨颗粒,并选择适当的强氧化剂和微量添加剂配置成

化学机械抛光液,研究了抛光液磨料含量和抛光工艺参数对其抛光铜片效果的影响。

1 实验部分

1.1 抛光实验

选用直径30 mm,厚度10 mm的T2紫铜片作为抛光基底材料,使用Tegramin-25自动研磨抛光机(Struers)进行抛光实验。首先使用标称粒径为3和1 μm的金刚石抛光液对铜片进行粗抛光处理,然后使用超纯水冲洗抛光面30 s,高纯氮气吹干后备用。精抛光使用气相法纳米二氧化硅化学机械抛光液(型号HS-XX,广州汇富研究院有限公司),及直径为250 mm的多孔氯丁橡胶抛光垫(MD-Chem, Struers),设定抛光液流量为100 mL·min⁻¹,抛光时间为3 min。

收稿日期: 2023-09-11

作者简介: 燕禾, 硕士, 研究方向为超精密加工、锂离子电池材料。E-mail: m18071217769@163.com。

1.2 表征

使用激光粒度分析仪(HORIBA LA-960)测量抛光液中 SiO_2 磨粒粒径大小及分布,使用数字粘度计(上海平轩PX-T)测量抛光液的粘度,使用明暗场金相显微镜(上海光学VM4000MBD)观测抛光前后铜片的表面形貌。

使用电子分析天平(Sartorius BAS224S)测量铜片精抛光前后的质量,根据式(1)计算抛光液对铜的材料去除率,每次抛光实验使用3块铜片作为一组,取3块铜片材料去除率计算结果的平均值作为该次实验的材料去除率的测量结果。

$$\nu_{\text{MRR}} = \Delta m / \rho s t \times 10^7 \quad (1)$$

其中, ν_{MRR} 表示材料去除率、单位为 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, Δm 表示抛光前后减少的质量、单位为 g , ρ 表示铜片的密度、单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, s 表示铜片的表面积、单位为 cm^2 , t 表示抛光时间、单位为 min 。

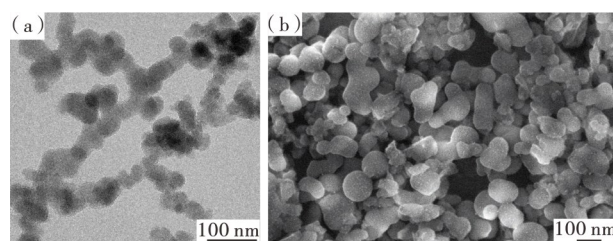
使用白光干涉仪(Atometrics ER230)测量每次抛光后铜片表面的粗糙度 Sa ,每次测量铜片中心处 Sa 值,重复测量3次,取平均值作为该铜片的 Sa 值,取三块铜片的 Sa 平均值作为最终测量结果^[11]。

2 实验结果与讨论

2.1 纳米气相二氧化硅CMP抛光液稳定性分析

本次实验使用的纳米二氧化硅采用气相法合成,其微观形貌如图1所示。纳米二氧化硅的原生粒径大小为 $(50 \pm 20) \text{ nm}$,比表面面积为 $(50 \pm 10) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

使用激光粒度仪测量抛光液中 SiO_2 粒子粒径大小及分布,结果如图2所示。纳米 SiO_2 在抛光液中满足正态分布条件, SiO_2 粒子 $D_{50} = 0.1803 \mu\text{m}$ 。



(a)—TEM;(b)—SEM。

图1 气相法纳米二氧化硅微观形貌图

Figure 1 Microstructure of fumed nano-silica

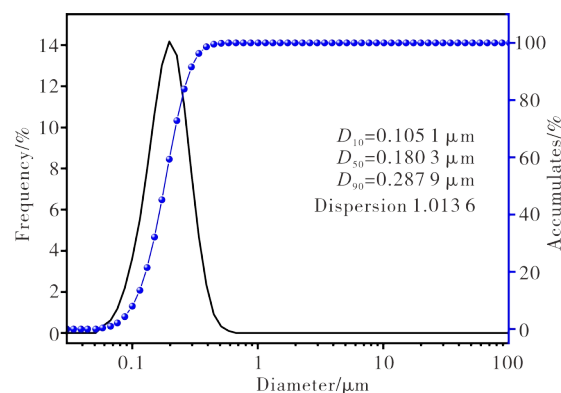
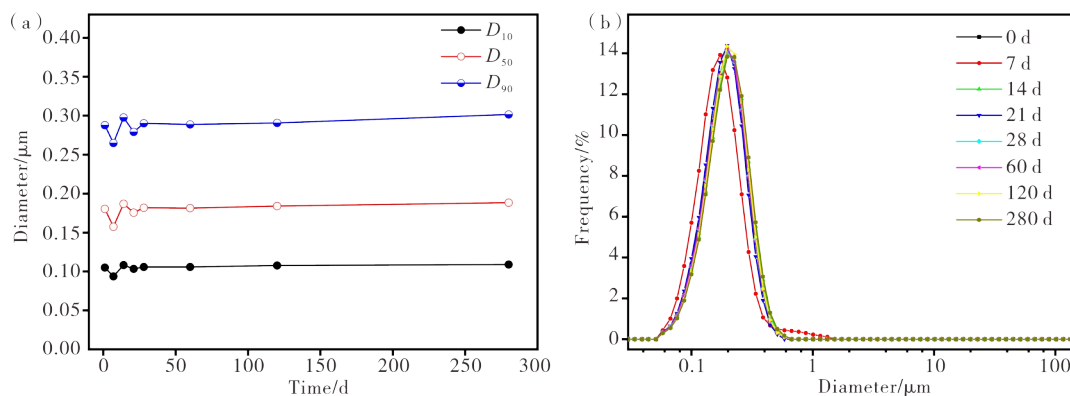


图2 抛光液中 SiO_2 粒子粒径大小及分布

Figure 2 Particle size and distribution of SiO_2 in polishing solution

在280 d的时间范围内对抛光液中 SiO_2 粒子粒径大小及分布的情况进行检测,结果如图3所示。从图3(a)可见,抛光液中 SiO_2 粒子粒径大小在配置后的前4周出现了周期性波动,4周后基本维持不变。抛光液中 SiO_2 粒子粒径大小在280 d后增大4.5%。从图3(b)可见,抛光液中 SiO_2 粒子的粒径分布在静置存放1周时,有较为明显的左移,但之后粒子粒径的分布曲线基本重合,分布曲线峰值和峰



(a)—粒径大小;(b)—粒径分布。

(a)—particle size; (b)—particle size distribution.

图3 抛光液的稳定性

Figure 3 Stability of the polishing liquid

面积相同。结果表明,抛光液中 SiO_2 粒子处于较为稳定的状态。

2.2 化学机械抛光液磨料含量对铜片抛光效果和材料去除率的影响

在抛光压力 10 N、抛光盘和抛光头转速 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、抛光盘和抛光头逆向旋转的条件下考察抛光液磨料含量对铜的材料去除率(ν_{MRR})的影响,结果如图4所示。从图4可见,随着磨料质量分数的增大(由15%提高到30%),抛光液对单质铜的 ν_{MRR} 先降低后增大,磨料质量分数为25%时铜片的 ν_{MRR} 最低,为 $160 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

使用白光干涉仪测量不同磨料含量的抛光液抛光后的铜片面粗糙度 S_a ,同时创建表面3D模型,结果如图5所示。从图5可见,仅使用金刚石抛光液粗抛后的铜片表面存在大量纵横交错的划痕, S_a 为

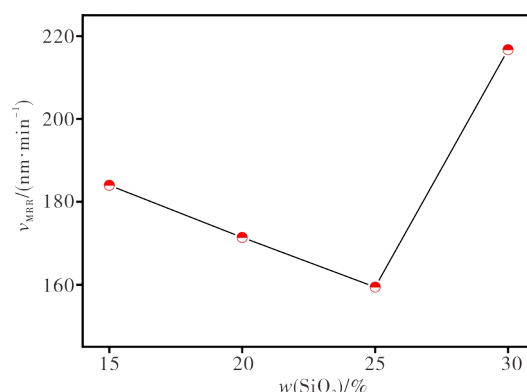
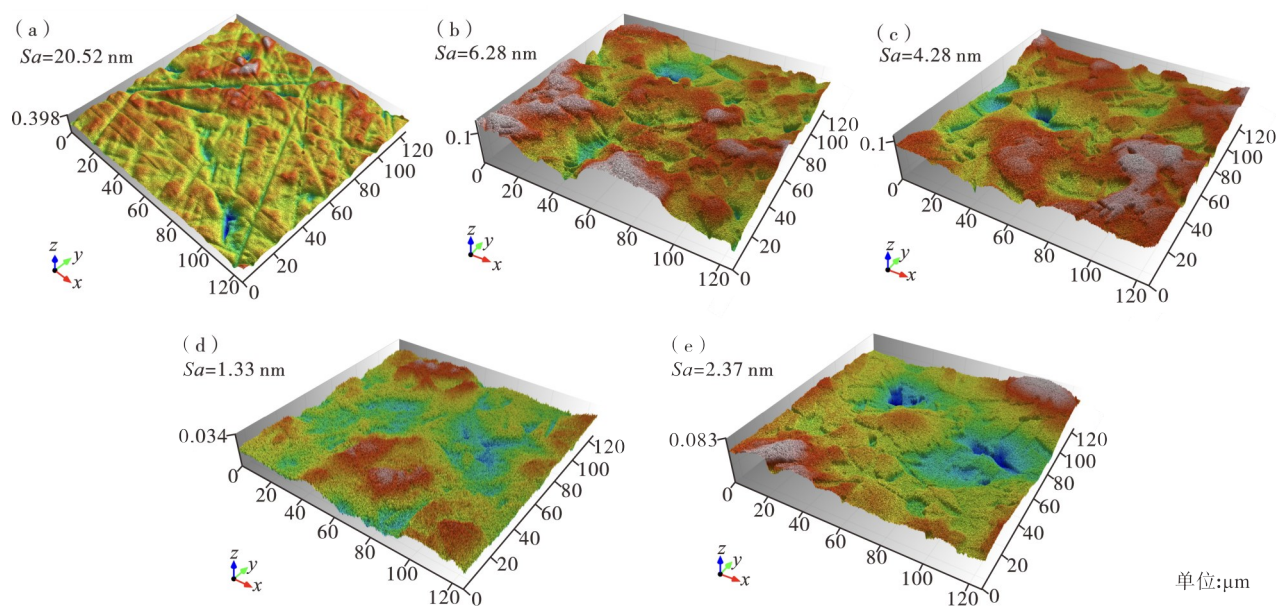


图4 磨料含量对铜的材料去除率的影响

Figure 4 Effect of polishing liquid concentration on material removal rate of copper

20.52 nm。磨料质量分数为25%的抛光液抛光后铜片 S_a 最低,为1.33 nm,且观察其3D模型可知,抛光后其表面无明显蚀坑和缺陷存在。



(a)—金刚石粗抛;(b)—15%;(c)—20%;(d)—25%;(e)—30%。

(a)—Diamond polishing liquid;(b)—15%;(c)—20%;(d)—25%;(e)—30%。

图5 抛光液磨料质量分数对铜抛光后表面形貌和面粗糙度 S_a 的影响

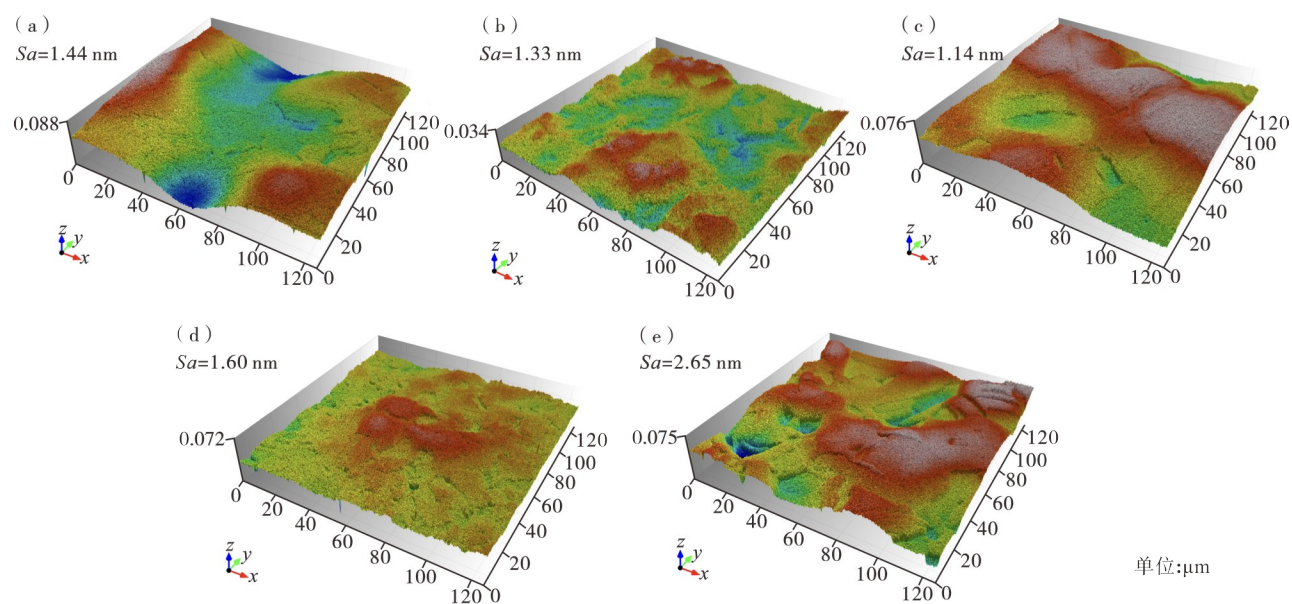
Figure 5 Effect of polishing liquid concentration on surface morphology and surface roughness of copper after polishing

2.3 抛光加载压力对铜片抛光效果的影响

使用磨料质量分数为25%的抛光液验证抛光加载压力对铜片抛光效果和表面粗糙度的影响,创建表面3D模型,结果如图6所示。从图6可知,随着抛光加载压力的增大,抛光后铜的表面平整度先提高后降低,而表面粗糙度 S_a 则是先降低后提高,抛光压力为15 N时,表面粗糙度 S_a 最低,为1.14 nm,

但是从3D模型上发现表面高低差最大为76 nm。抛光压力为10 N时,表面粗糙度为1.33 nm,而表面高低差仅有34 nm,表面平整度更高。

图7为在不同抛光加载压力下的铜片明场和暗场金相照片图。从图7可见,当抛光压力 $\geq 10 \text{ N}$ 后,抛光后铜表面残留物的量有增多的趋势。压力过低或过高均会导致铜在抛光后表面出现蚀坑或缺陷,



(a)—5 N; (b)—10 N; (c)—15 N; (d)—20 N; (e)—25 N。

图6 不同加载压力对铜抛光后表面形貌和面粗糙度 Sa 的影响

Figure 6 Effect of loading pressure on surface morphology and surface roughness of copper after polishing

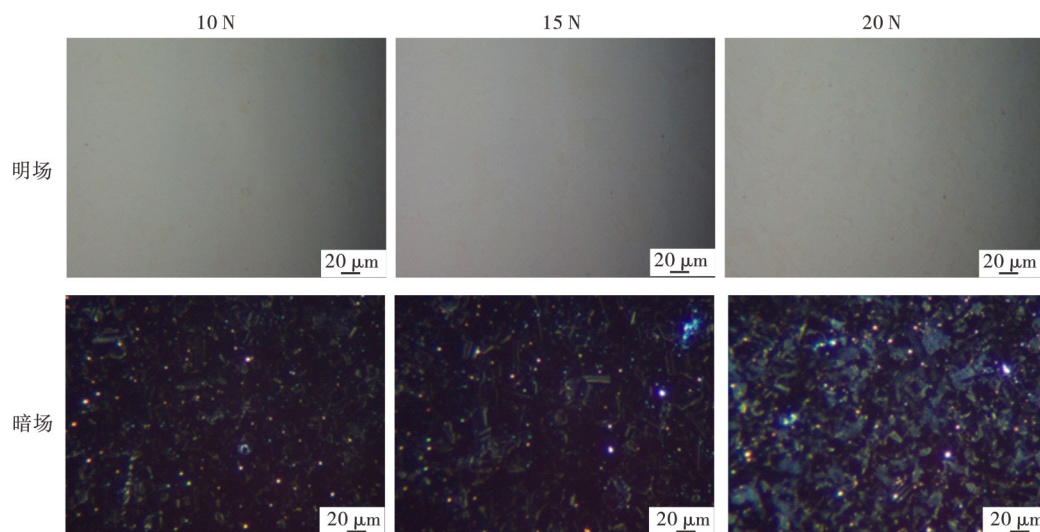


图7 不同抛光加载压力下的铜片金相照片图

Figure 7 Metallographic photographs of copper sheets under different polishing loading pressures

从而导致抛光后的铜表面粗糙度 Sa 增大,结合铜抛光后表面平整度和表面残留物存留量考虑,抛光加载压力设置为 10 N 更为合适。

2.4 抛光盘和抛光头转速以及相对转动方向对铜片抛光效果的影响

探究抛光盘和抛光头的转速以及相对转动方向对铜片抛光效果的影响,结果如表 1 所示。从表 1 可见:当抛光头转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (仪器可设置最大

转速),抛光盘和抛光头的转动方向相反时,抛光盘转速越高抛光后铜表面粗糙度越低;抛光头与抛光盘二者转速越接近,抛光后铜的表面粗糙度越低;而当二者转动方向相同时,与转速相反时相比,抛光后铜的表面粗糙度会明显增大。结果表明,抛光头和抛光盘在抛光过程中应以相反的方向转动,抛光头和抛光盘的转速要相同,且二者转速越高抛光效果越好。

表1 抛光盘和抛光头转速以及相对转动方向对抛光后铜表面粗糙度的影响

Table 1 The influence of the rotation speed and relative rotation direction of the polishing pad and the polishing head on the surface roughness of the polished copper

抛光盘转速/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	抛光头转速/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	相对转向	抛光后铜表面粗糙度 S_a/nm
50	50	逆向	5.09
50	150	逆向	7.57
100	100	逆向	4.04
100	150	逆向	5.13
150	150	逆向	1.33
150	150	同向	6.03

2.5 结果分析

化学机械抛光中化学腐蚀作用和机械去除作用需要达到一个动态平衡的状态才能使抛光液的抛光效果达到最佳,研磨粒子含量过高过低均会直接影响到化学腐蚀作用,造成抛光后铜表面出现蚀坑或者凹陷^[12]。

抛光加载压力则是直接影响到机械去除作用的快慢,过低会导致材料去除率大幅下降以及抛光后铜表面有大量抛光残留物存在,过高则会导致铜表面出现划痕和擦伤^[13]。

抛光盘通常和抛光垫一起配合使用,为抛光过程提供反应场所;抛光盘和抛光头转动的方向相同时,运动方向相同会导致磨粒的去除效率大幅降低,在不添加抛光液的情况下,同向抛光会导致铜表面出现大量方向相同且较深的划痕;抛光盘和抛光头转动的方向相反时,转速过低会导致抛光过程中产生的残留物或残渣不能及时的被抛光垫带出反应区域,从而影响了抛光的最终效果^[14-16]。

3 结论

本次实验采用气相法制备的纳米二氧化硅作为研磨颗粒,研究了抛光液中磨料含量、抛光的工艺参数变化对单质铜抛光效果的影响。研究结果表明:随着磨料含量的增大,抛光后的铜片表面平整度先提高后下降,铜片表面粗糙度 S_a 先降低后增大,对铜片材料去除率则是先减小后增大;通过调节抛光压力、抛光转速和转向等工艺参数,当抛光液的磨料质量分数为 25%,抛光加载压力为 10 N,抛光头和抛光盘转速为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 且逆向旋转时,最终得到的铜片表面粗糙度 S_a 可以达到 1.33 nm,抛光液对铜的材料去除率为 $160 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$;同时,抛光液中 SiO_2 粒子的粒径大小和分布状态能在较长的时间内保持稳定。

参考文献:

- [1] 燕禾,吴春蕾,唐旭福,等.化学机械抛光技术研究现状及发展趋势[J].材料研究与应用,2021,15:432-440.
- [2] 刘效岩,刘玉岭,梁艳,等.铜互连线低压无磨料化学机械平坦化技术[J].稀有金属材料与工程,2012,41:717-721.
- [3] NOLAN M L, CADIEN C K. Chemically enhanced synergistic wear: A copper chemical mechanical polishing case study [J]. Wear, 2013, 307 (1-2): 155-163.
- [4] 孙鸣,刘玉岭,刘博,等.低k介质与铜互连集成工艺[J].微纳电子技术,2006,10:464-469.
- [5] 苏祥林,吴振宇,汪家友,等.低k层间介质研究进展[J].微纳电子技术,2005,10:27-32.
- [6] 何彦刚,王家喜,甘小伟,等.低压下极大规模集成电路碱性铜化学机械抛光液的研究[J].河北工业大学学报,2011,40:10-14.
- [7] ZHANG Y, NIU X, Zhou J, et al. Effect and mechanism analysis of sarcosine on the chemical mechanical polishing performance of copper film for GLSI [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022, 151: 107003.
- [8] ZHAN L, QING T, JUNHUI L, et al. An efficient and high quality chemical mechanical polishing method for copper surface in 3D TSV integration [J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2019, 32(3): 346-351.
- [9] ZHANG Z, CUI J, ZHANG J, et al. Environment friendly chemical mechanical polishing of copper [J]. Applied Surface Science, 2019, 467-468: 5-11.
- [10] ZHOU J, NIU X, YANG C, et al. Surface action mechanism and planarization effect of sarcosine as an auxiliary complexing agent in copper film chemical mechanical polishing [J]. Applied Surface Science, 2020, 529: 147109.
- [11] FU W E, CHEN C C A, HUANG K W, et al. Nano-

- scratch evaluations of copper chemical mechanical polishing [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 529: 306-311.
- [12] STEIGERWALD J M, MURARKA S P, GUTMANN R J, et al. Chemical processes in the chemical mechanical polishing of copper [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1995, 41: 217-228.
- [13] LUO C, XU Y, ZENG N, et al. Synergy between dodecylbenzenesulfonic acid and isomeric alcohol polyoxyethylene ether for nano-scale scratch reduction in copper chemical mechanical polishing [J]. *Tribology International*, 2020, 152: 106576.
- [14] HAN J H, HAH S R, KANG Y J, et al. Effect of polish by-products on copper chemical mechanical polishing behavior [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154: H525-H529.
- [15] 曹威,邓朝晖,李重阳,等. 化学机械抛光垫的研究进展[J]. *表面技术*, 2022, 51: 27-41.
- [16] WEI K H, Hung C C, Wang Y S, et al. Cleaning methodology of small residue defect with surfactant in copper chemical mechanical polishing post-cleaning [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 618: 77-80.

Chemical Mechanical Polishing Research of Nano Silica Slurry

YAN He¹, WU Chunlei¹, DUAN Xianjian¹, WANG Yuelin²

(1. Guangzhou Huifu Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China; 2. Hubei Huifu nanomaterial Co., Ltd., Yichang 443007, China)

Abstract: Chemical Mechanical Polishing (CMP) is widely recognized as the sole method capable of achieving global planarization of wafer surfaces in contemporary integrated circuit (IC) manufacturing. Once the fabrication of various functional components on an IC chip is completed, they need to be interconnected using metal wires according to specific functions. Among these metals, copper stands out due to its low resistivity, high thermal conductivity, and excellent resistance to electromigration, making it the most crucial material for realizing interconnections. At present, the copper wire interconnection between the components of the chip is mainly completed by the double Damascus process, which has a very high requirement for the surface flatness of the copper after each layer of wiring. Therefore, it is necessary to use appropriate chemical mechanical polishing technology to polish the copper wire after each layer of wiring to achieve partial or comprehensive flatness. In this paper, a CMP slurry with nano silica as abrasive particles is independently developed, which can be used for chemical mechanical polishing of copper and its alloys. The pH value of the CMP slurry is between 9 and 10 and the concentration is adjustable. Through the exploration of the process parameters such as polishing pressure and polishing speed in the polishing process, the sub-nanometer accuracy of the elemental copper surface can be finally achieved. The surface roughness of polished copper can reach 1.33 nm by white light interferometer. In addition, the material removal rate of elemental copper can reach up to $160 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, which can meet the needs of rapid wafer surface flattening in the IC manufacturing process. The CMP slurry used nanometer SiO_2 abrasive particles with a native particle size of $(50 \pm 20) \text{ nm}$, a specific surface area of $(50 \pm 10) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and a uniform size distribution in the slurry. It could maintain a stable size distribution for a long time, and after approximately 280 days of tracking monitoring, the median particle size of SiO_2 particles in the slurry only increased by 4.5%, indicating good stability of the slurry.

Keywords: chemical mechanical polishing; integrated circuit; elemental copper; nano-silica; CMP slurry; weakly alkaline formulation; sub-nanometer precision; long-term stability

(学术编辑:常成)