

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.01.004

氧化剂对铝栅化学机械抛光的影响

张 金^{1*}, 刘玉岭², 闫辰奇³

(1. 唐山学院, 河北 唐山 063000; 2. 河北工业大学 电子信息工程学院 天津市电子材料与器件重点实验室, 天津 300130; 3. 唐山师范学院, 河北 唐山 063000)

摘要: 氧化剂作为抛光液的组成成分, 在铝栅化学机械抛光(CMP)中起到直接影响去除速率和表面粗糙度的重要作用。本文研究了氧化剂浓度对去除速率、表面粗糙度、电化学特性的影响, 采用原子力显微镜和CHI600E电化学工作站, 分别测量了材料的表面粗糙度和腐蚀电位。结果表明, 去除速率与氧化剂浓度有关, 表面粗糙度与通过氧化反应生成的氧化层有关, 当氧化剂达到 15 mL/L 时, 去除速率可达到 1700 nm/min, 表面粗糙度为 4.6 nm。

关键词: CMP; 去除速率; 铝栅; 表面粗糙度; 氧化剂

中图分类号: TN305.2

文献标识码: A

Effect of Oxidant on Chemical Mechanical Polishing of Aluminium Grids

ZHANG Jin^{1*}, LIU Yuling², YAN Chenqi³

(1. Tangshan University, Tangshan 063000, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Electronic Materials and Devices, School of electronic and information engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 3. Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China)

Abstract: As a component of polishing fluid, oxidant plays an important role in the chemical mechanical polishing (CMP) of aluminum grids, which directly affects the removal rate and surface roughness. In this paper, effects of oxidant concentration on the removal rate, surface roughness and electrochemical characteristics were studied. Surface roughness and corrosion potential of materials were measured by atomic force microscopy and CHI600E electrochemical workstation. The results showed that the removal rate was related to the oxidant concentration, while the surface roughness was related to the oxidation layer generated by the oxidation reaction. When the oxidant concentration reached 15 mL/L, the removal rate could reach 1700 nm/min and the surface roughness was 4.6 nm.

Keywords: CMP; removal rate; aluminum grids; surface roughness; oxidant

收稿日期: 2019-07-18

修回日期: 2019-08-14

通信作者: 张金, email: zhangjin19860406@163.com

基金项目: 国家中长期科技发展规划 02 科技重大专项资助项目(2009ZX02308); 唐山市科技计划项目(17110225a); 唐山学院博士创新基金资助项目(tsybc201805); 唐山师范学院博士基金项目(2018A02); 唐山市科技计划应用基础研究项目(18130231a)。

随着GLSI集成电路的高集成化发展,晶体管特征尺寸已经通过采用铝栅结构替代多晶硅栅的方法得到了有效的缩小,特征尺寸在28 nm及以下的晶体管制造都是采用铝栅结构。铝栅极化学机械抛光(CMP)作为CMOS器件工艺制造的关键技术,推动着微电子技术的发展^[1]。因此为了满足铝栅化学机械抛光(CMP)制造工艺的要求,研究氧化剂作用对提高铝栅CMP技术水平具有重要意义。

化学机械抛光是化学腐蚀与机械研磨的协同作用,既避免了单纯的化学作用造成的非均匀腐蚀,又避免了单纯的机械作用对材料表面造成的划痕缺陷。其原理是氧化剂在抛光界面与材料发生化学反应生成硬度低、易去除的生成物,然后被机械研磨作用去除,界面裸露出未反应的表面进行下一次循环。

氧化剂作为抛光液中的主要组成之一,对去除速率和表面形貌都有重要的作用。一方面氧化剂与铝栅发生氧化反应生成氧化层,氧化层的生成速率与去除速率有直接关系,另一方面氧化层能够防止抛光界面产生划痕及点蚀,起到表面粗糙度的作用。本文采用不同浓度的氧化剂,通过实验对去除速率和表面粗糙度进行研究,分析得出氧化剂的作用机理,为铝栅抛光研究提供参考。

1 实验

1.1 抛光液成分

抛光液选用纳米二氧化硅作为研磨料(平均粒径为90 nm,磨料质量分数为4.5%), H_2O_2 作为氧化剂,表面活性剂采用由河北工业大学微电子所自主研发得多元胺醇型非离子表面活性剂(体积分数为1%)。

1.2 抛光液工艺

实验平台由法国Alpsitec公司的E460E抛光机和罗门哈斯POLITEX抛光垫组成。实验材料是采用溅射方式在p型硅衬底上沉积的一层铝膜,与栅极铝金属的填充方式相同,厚度为 2.5 ± 0.1 nm^[2]。CMP工艺参数为:工作压力13.79 kPa,背压0 kPa,抛头转速55 r/min,抛盘转速65 r/min,流量150 mL/min,抛光时间180 s。

1.3 表征与测试

表面粗糙度由Agilent 5600LS型号原子力显微

镜(AFM)测量,去除速率由分析天平(Mettler Toledo AB204-N)测量,按式(1)计算得到去除速率MRR。采用CHI660E电化学工作站,金属铂电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,工作电极使用环氧树脂包裹的方形电极AL(10 mm×20 mm×2 mm),测量在抛光液中工作电极的开路电位—时间曲线(扫描时间600 s)和极化曲线(扫描速度10 mV/s,扫描范围为开路电位±300 mV)。

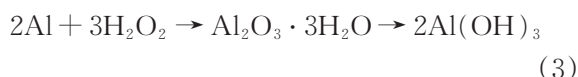
$$MRR = \frac{\Delta m}{\pi r^2 \rho t} \quad (1)$$

式中: Δm 为铝片抛光前后的质量差; r 为铝片的半径(3.81 cm); ρ 为铝的密度(2.69 g/cm³); t 为抛光时间。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂对去除速率的影响

氧化剂浓度对去除速率的影响如图1所示,随着氧化剂浓度的增加,去除速率逐渐增加,当氧化剂浓度超过15 mL/L时,去除速率下降。分析其原因为,未添加氧化剂时,抛光界面没有化学反应,只是单一的机械研磨,随着氧化剂的添加,铝表面发生化学反应,生成硬度低的氧化层,部分氧化层在碱性条件下可反应生成可溶性的偏铝酸根,容易被磨料和抛光垫的研磨去除,增加了去除速率^[3]。反应方程式如下所示:



抛光界面发生化学反应生成氧化物组成的氧化层,经机械研磨作用去除,化学反应与机械研磨协同作用构成的去除速率与生成氧化物的量有关。当氧化剂浓度低时,去除速率由两部分组成,一部分是生成氧化层的量,另一部分是磨料与裸露的铝表面机械研磨去除量。当氧化剂浓度过高时,去除速率小于氧化层生成速率,并且氧化层结构变得致密^[4]。一方面降低了去除速率和浪费了氧化剂,另一方面多余的氧化剂降低了抛光液的稳定性。当抛光界面氧化层生成的速率与被机械研磨去除的速率一致时,即氧化剂浓度为15 mL/L,去除速率最

大,可达 1700 nm/min。

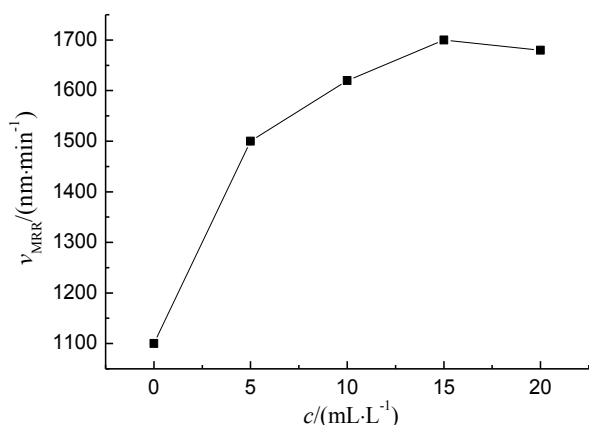


图1 氧化剂对去除速率的影响

2.2 氧化剂对表面粗糙度的影响

氧化剂浓度对表面粗糙度的影响如图2所示,随着氧化剂含量的增加,粗糙度逐渐降低,当氧化剂含量高于 15 mL/L 时,粗糙度有升高的趋势。

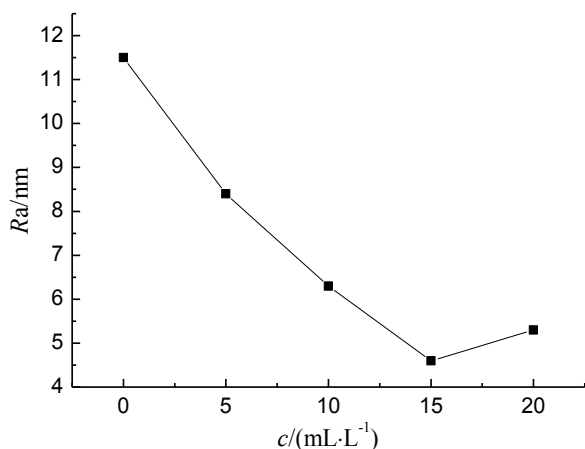


图2 表面活性剂对表面粗糙度的影响

图3为单个磨料颗粒研磨机理图,分析其机理,磨料对表面产生划痕的影响有条件限制,且抛光液中的氧化剂含量与表面生成氧化层的厚度有关,而表面划痕与磨料对表面压入深度 d 和氧化层厚度 x 有关^[5]。当不添加氧化剂时,抛光界面是磨料与铝表面之间的机械研磨,对表面产生划痕。当氧化剂含量少时,会在铝表面产生一层氧化层,机械研磨作用能够完全去除氧化层,划痕深度由研磨深度 d 与氧化层厚度 x 之间的关系决定。当氧化剂含量增加后,氧化层的厚度 x 增大,当 x 与 d 一致时,表面形貌最好,并且去除速率最大。当抛光液中的

氧化剂含量过多时,机械研磨作用不会对铝表面产生划痕,但表面生成氧化层过厚,导致抛光结束后表面还残留高低不平的氧化层,一方面导致表面粗糙度增加,另一方面增加了抛光后清洗的难度^[6]。

图4是在氧化剂含量为 15 mL/L 的条件下进行抛光所得材料的表面形貌,粗糙度为 4.6 nm。

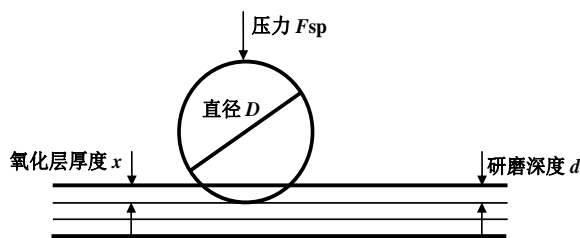


图3 单个磨料颗粒研磨机理图

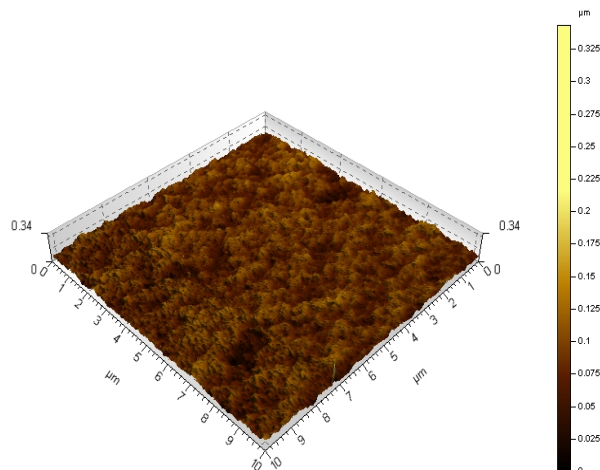


图4 抛光后表面形貌图

2.3 氧化剂对电化学特性的影响

采用 Tafel 曲线测试氧化剂浓度对电化学特性的影响,结果如图5所示。对 Tafel 曲线进行拟合计算得到不同浓度氧化剂中铝电极的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 J_{corr} (见表1)。

由图5和表1的结果可以看出,不添加氧化剂时,腐蚀电压较低,铝电极的腐蚀速率高,容易产生点蚀^[7]。当添加氧化剂时,腐蚀电压升高,铝电极的腐蚀速率降低。其机理为氧化剂存在下,铝表面发生氧化反应,生成三氧化二铝,初期的氧化层结构松动有空隙,对铝电极起到了一定的保护作用^[8]。当氧化剂浓度达到 10 mL/L 之后,阴极上的电极反应为如下公式:



H_2O_2 可通过下式分解出更多的氧气:



反应公式中的去极化剂氧气可由 H_2O_2 分解源源不断的得到补充,反应强弱不受去极化剂浓度扩散控制,因此抛光液加入 H_2O_2 的阴极电流密度远高于无 H_2O_2 的阴极电流密度,促进了铝的腐蚀,导致腐蚀电流增大,但增大幅度较小,与之前未加氧化剂比较,腐蚀电流范围明显降低,铝电极覆盖的氧化层厚度有限,所以尽管氧化剂浓度再增加,对极化曲线影响不大。腐蚀电压的升高和较低的腐蚀电流表明抛光液中的氧化剂对铝表面起到了保护作用,避免发生点蚀,降低表面粗糙度^[9]。

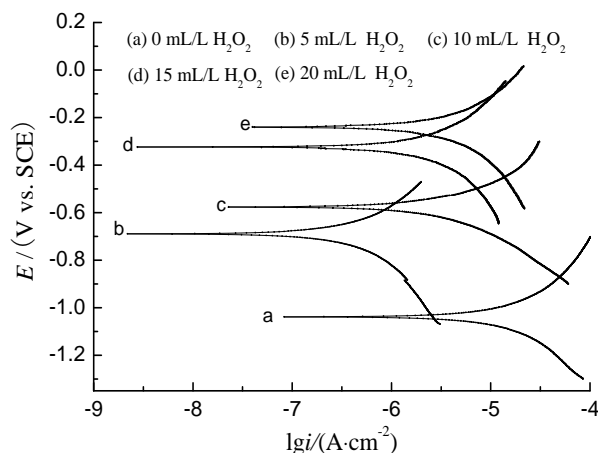


图5 不同浓度氧化剂中铝电极的Tafel曲线

表1 不同浓度氧化剂中铝电极的腐蚀电位和腐蚀电流

$c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mL} \cdot \text{L}^{-1})$	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	-1.039	13.100
5	-0.689	0.359
10	-0.335	1.003
15	-0.324	1.788
20	-0.240	2.965

3 结论

氧化剂作为抛光液的组成成分,在抛光过程中起到了重要作用。通过研究氧化剂对去除速率、表

面粗糙度、腐蚀电位等的影响,在机理层面分析了氧化剂在抛光过程中的所起到化学作用。实验结果表明,在一定氧化剂浓度下,随着氧化剂含量的增加,去除速率呈增加趋势,表面粗糙度逐渐减小,腐蚀电位逐渐升高,当氧化剂含量为15 mL/L时,抛光效果最佳,去除速率为1700 nm/min,粗糙度为4.6 nm。

参考文献

- [1] Hsien Y H, Hsu H K, Tsai T C, et al. Process development of high-k metal gate aluminum CMP at 28 nm technology node [J]. Microelectronic Engineering, 2012, 92: 19-23.
- [2] 张金, 刘玉岭, 闫辰奇, 等. 磨料粒径对铝栅CMP去除速率和粗糙度的影响[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(1): 29-31.
- [3] Zhang J, Liu Y L, Yan C Q, et al. Investigation on chemical mechanical planarization performance of the replacement metal gate aluminum polishing slurry [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2016, 5(7): 446-450.
- [4] Xu Q Z, Chen L. A material removal rate model for aluminum gate chemical mechanical planarization [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(3): 101-107.
- [5] 陈晓春. 化学机械抛光试验及其材料去除机理的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [6] 冯翠月, 张文倩, 刘玉岭. 碱性条件下CMP参数对铝栅表面粗糙度的影响[J]. 微纳电子技术, 2016, 53(1): 53-58.
- [7] Hsu H K, Tsai T C, Hsu C W, et al. Defect reduction of replacement metal gate aluminum chemical mechanical planarization at 28 nm technology node [J]. Microelectronic Engineering, 2013, 112: 121-125.
- [8] 王辰伟. GLSI多层铜布线阻挡层CMP材料与工艺的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2013.
- [9] Kanki T, Kimura T, Nakamura T. Chemical and mechanical properties of Cu surface reaction layers in Cu-CMP to improve planarization [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2013, 2(9): 375-379.