

石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期中報告

積體電路化學品與材料之開發(II) 子計劃二:化學機械研磨材料於積體電路 製程之應用研究(II)

計劃編號： NSC88-CPC-E-009-015

執行期間： 88 年 2 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

委託單位： 中國石油股份有限公司

計畫主持人： 馮明憲 教授

共同主持人： 蔡明蒔 博士

執行單位： 國立交通大學材料所

中華民國八十八年五月三十一日

積體電路化學品與材料之開發(II)—子計劃二:化學
機械研磨材料於積體電路製程之應用研究(II)

計畫編號: NSC88-CPC-E-009-015

計畫主持人: 馮明憲

摘要

In this report, the phenomena in the removal of copper during chemical mechanical polishing are investigated. The concentration of H_2O_2 in the slurry is varied to investigate the oxidant effect on polishing. The copper slurry used is commercially available from RODEL company product type QCTT1010. Two kinds of slurry formulation are used, one is QCTT1010/ H_2O_2 ratio varied, the other is fix QCTT1010 content then change H_2O_2 content.

Under the first slurry formulation, the fastest copper removal rate is reached when the ratio of QCTT1010/ H_2O_2 equals to 3/1. On the other hand, only 10% H_2O_2 is needed to reach the fastest copper removal rate when second slurry formulation is used. Slurries contain only pure Al_2O_3 , H_2O_2 or QCTT1010 do not

have any polishing ability for copper film, but the combination of H_2O_2 with QCTT1010 or Al_2O_3 with H_2O_2 adjust the pH value to 2.0 can remove copper film efficiently.

The removal selectivity of Cu/Ta and Cu/Ox are also influenced by H_2O_2 concentration variation. In the case of fixed QCTT1010 volume slurry, increases H_2O_2 concentration will reduce the Cu/Ta selectivity, while the Cu/Ox selectivity shows a reverse trend.

The post CMP clean was performed by using 1H-BTA (1H benzotriazole) and TMAH (tetramethylammonium hydroxide), the former for copper film protection, the latter for pH value adjustment. Their AFM pictures characterized the surface morphology of copper film after CMP. While the copper film was scratched after CMP process, the surface roughness of copper film after CMP is reduced.

計畫目標

半導體製程線寬不斷縮減以朝向更快速的電路進展，而當其閘極寬度小於 0.5 微米以下時，由金屬化層所造成之電路延遲將大於內稟延遲，即其 RC 延遲大幅上升；解決之道為尋求新的材料，如低阻值之金屬(銅銀金等)以降低導線阻抗(R)及低介電常數之介電材料以降低電容(C)。銅金屬具有低的電阻值，因此極有可能取代鋁金屬而成為下一代積體電路之導線材料；且熔點較高，可有效抵抗電子移動，故以銅金屬作成之導線，其可靠度亦較鋁導線良好。

而在積體電路製造上，欲以銅金屬進行導線製成，目前尚有瓶頸存在，即銅金屬之沈積及移除均非傳統積體電路製程模組所能達成！如在傳統的活性離子蝕刻條件下，所生成銅的化合物並不具有揮發性，而使銅的 patterning 不易完成。所幸另一種導線製作的方式興起—金屬鑲嵌(damascene & dual damascene)，搭配化學機械研磨(Chemical Mechanical Polishing, CMP)技術，則可解決銅導線製作的問題[1, 2]。

在以銅作導線的金屬鑲嵌技術流程上，首先在介電層上

以乾式蝕刻的方式，挖出 trenches 及 holes，以作為水平及垂直導線之模版，其次依序將黏著層(Ti/TiN 或 Ta)及銅金屬沈積至這些槽溝中，最後使用 CMP 將多餘的銅移去，則可形成 vias 及 lines。目前，無論是在各大學，IC 製造廠或研磨液供應商，均對 Cu CMP 投入大量的研發工作[3-9]。

以銅作為金屬導線，其沈積方式，可使用 CVD, PVD, electroless plating 及 electroplating 等，所得的銅膜需具符合均勻的沈積性，良好的填洞能力，高的 aspect ratio, 低的電阻值，高的沈積速率等要求[10]。銅金屬的蝕刻，除對傳統 RIE 進行改良或使用新型清洗溶液來去除銅錯合物外，使用 CMP 技術是另一種可行的方式，但亦需符合：高的移除率(R.R.)，低的不均勻度(N.U.)、表面粗糙度(roughness)及 CMP 後之清潔程度(post-CMP clean)，這些要求，可使用適當之研磨液進行化學配方微調工作，來獲得明顯之改善。此亦為論文所探討的。

此外在後段製程的高溫環境下，考慮到銅原子的擴散問題，故需使用良好的 diffusion barrier 來將銅阻絕，此 diffusion layer 需越薄越好，以免抵銷了使用銅來降低電

阻之原意；一般而言，TiN 可耐熱至 450°C，1hr，但 500°C 以上，銅原子開始穿透而造成失敗，TiN/Ti 可耐至 600°C，10hr，而極薄的 Ti，Ta(5nm)均有良好的阻絕能力(600°C，10hr)，因此在本研究內，使用 Ti/TiN 及 Ta 作為 diffusion barrier，而此 diffusion barrier 在 CMP 上卻產生不易移除之問題。本研究之內容包括：Cu Metallization，Cu CMP 之進行，slurry 化學配方之調整，R. R. 最佳化，CMP 後銅膜之 N. U.，roughness 探討及 Cu/Ta，Cu/Ox 選擇率之控制。

研究方法及步驟

1. 銅膜製備

本實驗乃使用六吋晶圓進行銅膜之成長。主要工作內容包含：晶圓預處理、銅膜成長、銅膜之厚度及阻值量測、銅膜表面量測等。在進行銅膜沉積前，必需對晶圓作預處理工作，參見圖七，在矽晶圓表面先長成熱氧化層 (thermal oxide)，次以物理氣相沉積的方式，依序成長 Ti、TiN 或 Ta，以作為襯墊金屬，最後使用濺鍍方式進行銅膜沉積。沉積後之銅膜，則依序進行其厚度測量、阻值分析、表面性質測量 (SEM, AFM) 等工作。

銅膜厚度及阻值之決定，可參見圖八：以破片方式測量銅膜之起始厚度，首先在進行銅膜沉積時，另夾一小破片晶圓（經相同預處理過程）以進行銅膜沉積，並假設在此破片上所沉積之銅膜厚度與在完整晶圓上所沉積之銅膜厚度相等，以此破片進行硝酸之蝕刻 (3% HNO₃ 溶液)，蝕刻後再以 profile meter 測量晶圓上含銅及不含銅區域間落差，以作為每一批次銅膜厚度之基準值。另一法乃以沉積後含銅膜之矽晶圓來進行，經上光阻、微影、蝕刻後，開

出 align mark，再以 profile meter 測量此 align mark 之深度（如圖九：以 Align mark 方式量測同膜之起使厚度）以此基準值，進一步進行銅膜阻值及厚度之分析工作，其流程圖如圖十：銅膜厚度及阻值分析流程。即以 Eddie meter 量測晶圓表面九點之 sheet resistance，取其平均後，依公式 $r = R_s \times t$ 可計算出整片晶圓只阻值（此處亦設銅膜之阻值在整片晶圓上為固定的），將此阻值除上每一點之 sheet resistance，則可得出各點上銅膜之厚度。經如此分析後，可瞭解沉積所得銅膜表面之厚度分佈情形。

2. Ta 及 Ox 厚度

本計畫除進行銅膜之化學機械研磨外，另同時研究各實驗中，該研磨液配方對 Ta 及 SiO₂ 薄膜之選擇率；因此亦製備此兩種薄膜之地毯晶圓，以搭配 Cu CMP 之進行。

3. 銅膜之化學機械研磨

本部份乃以前述製備之銅膜及 Ta，SiO₂ 薄膜進行化學機械研磨。研磨液配方：（包括氧化劑、保護試劑及酸鹼值等）使用 Rodel 公司出品型號 QCTT1010 研磨液，並加以化學成

份微調。氧化劑使用 H_2O_2 ，QCTT1010 與 H_2O_2 比例為：1：0，2：1，3：1，4：1；固定 QCTT1010 含量（固含量）時，QCTT1010 與 H_2O_2 及 H_2O 調配比例為：3：2：0，3：1：1，3：0.5：1.5，3：0.25：1.75，3：0：2 等五種。保護劑使用 1H-BTA（1H-benzotriazole），濃度為 0.01M（體積莫耳濃度）。研磨墊均選用 Rodel 公司 IC1400 及 IC1000 或 IC1400/Suba IV。晶圓覆載著使用 Rodel 公司之 R200 或 R200-T3 兩類。研磨參數：Platen/carrier speed=20/42 rpm，Down Force=3.0 psi，Slurry Flow Rate=150ml/min，Temp/time=RT/60 s。

3.1 研磨速率(Removal Rate)及不均勻度(Non-uniformity)之計算：

將研磨前後之銅膜厚度相減，可得銅之磨除率（R.R.，單位：Å/min），而一各點所磨除厚度不同，可由平均值與最大及最小值之偏差計算出磨除不均勻度（N.U.，單位：%）
$$N.U. = [(R.R._{\max} - R.R._{\min}) / (2R.R._{\text{avg}})] \times 100\%$$

3.2 表面性質測量：

對於研磨前、後，清洗前、後之銅膜表面進行 AFM 表面量測工作，以瞭解其表面 roughness 及 scratch 情形。

3.3 選擇率：

在 Cu CMP 實驗同時進行 Ta/Ox 選擇率實驗，即以相同研磨液，相同研磨參數以進行 Ta 及 Ox 之研磨，以比較其磨除率及對 Cu 之選擇率。

4. CMP 後清洗過程：

本實驗中使用四甲基銨鹽(TMAH, tetramethylammonium hydroxide) 即 1H-BTA (1H-benzotriazole) 作為 CMP 後清洗過程中之添加劑)。

目前進度與實驗結果討論

1. 研磨液及氧化劑效應

氧化劑在金屬 CMP 中扮演相當重要的角色，如圖一：金屬 CMP 之反應機制，除需將金屬氧化外，其氧化速率上需搭配機械切削速率，方可得良好的研磨結果。而銅金屬之 CMP 與鋁、鎢之 CMP 又有不同，由圖二：Pourbaix Diagram(銅—水系統)可知，銅在酸性環境下，直接遭受腐蝕，而無氧化物生成，因此，在銅 CMP 中，除直接以氧化劑進行研磨外，亦可額外添加保護劑，以達到類似氧化物形成之效果。圖三為研磨液中雙氧水含量與研磨速率之關係圖。當雙氧水含量在 0—25%範圍內時，銅膜之研磨速率由每分鐘 600A 逐漸上升至每分鐘 7200A；當雙氧水濃度超過 25%之後銅膜之研磨速率卻呈現減緩之趨勢，雙氧水濃度為 33%時，銅膜之研磨速率為每分鐘 3000A。

由 Pourbaix Diagram 可解釋上述現象，當雙氧含水量上升時，提升了溶液之氧化能力，可將金屬態之銅(Cu_s)氧化為二價銅離子(Cu^{+2})，此二價銅離子受水之極性而安定，因此溶解於研磨液中；但其溶解速率及溶解之極限並非在

所有範圍內均成線性，即當雙氧水濃度上升至某極限時(在此處為 25%)，出現其他因素而減緩其溶解速率，降低其研磨速率[11,12]。

第二類研磨液配方則在固定 QCTT1010 含量情況下進行，以進一步瞭解雙氧水在研磨過程中扮演之角色，即固定 RODEL 公司之研磨液中所有成分之比例，而只改變雙氧水濃度下來進行，圖四為其研磨結果，當雙氧水含量在 0-10%之間，銅膜研磨速率由 300A/min. 逐漸增加，在雙氧水含量為 10%時達最大值(5500A)；當雙氧水含量超過 10%後，銅膜之研磨速率便開始下降，在雙氧水含量 10%-40%範圍內，銅膜研磨速率由每分鐘 5500A 下降至每分鐘 3800A。經此兩組實驗可知，欲以 QCTT1010 研磨液搭配雙氧水以進行銅膜之化學機械研磨時，可額外添加去離子水(DI water)，在研磨液含量固定條件下，只需 10%雙氧水即可達最佳之研磨效果。

2. 反應機制推導

而 Cu CMP 中，無論是使用純的 QCTT1010 研磨液或是純的雙氧水來進行時，其研磨速率均相當慢，唯有二者互相

調合成一定比例時，研磨液才具有研磨效果；目前對 QCTT1010 成分雖無進一步資料，即其所添加之酸鹼、懸浮劑或介面活性劑等，但知其 pH 值為 3.60；故在雙氧水及 Al_2O_3 系統中，銅膜之磨除率雖幾乎為零，但在添加磷酸後，磨除率可獲得明顯改善(pH=2.0，R.R.=1200A/min.)。

前述以雙氧水及氧化鋁為研磨液之系統中，因 Al_2O_3 粉體水解之故，造成 pH 值變化在 5—7 之間，在此 pH 範圍內進行 Cu CMP，均無研磨效果產生，但銅膜表之外觀確有變化：在 H_2O_2 含量低於 3%時，研磨後銅膜表面成霧狀，即有許多細小之刮痕產生；隨著雙氧水濃度上升，研磨後銅磨表面呈亮面；此現象亦符合 Pourbaix Diagram 及金屬 CMP 之反應機制(參見圖一、二)：在中性環境下，銅膜之氧化是形成 CuO ，此種俱生氧化層生成速率及磨耗速率控制銅膜表面之完整性，即氧化劑含量低時，保護層生成速率低於磨除速率，因此造成 Al_2O_3 在金屬銅膜表面研磨—形成刮痕；而在氧化劑含量高時，保護層生成速率遠大於磨耗速率，因而形成較完整表面；然而，無論氧化劑含量多寡，均無較佳之研磨速率，原因亦是在此中性環境、中弱性氧化溶液中，銅膜表面並無化學腐蝕機制發生，單靠機械磨耗作

用，因而磨除率較低。若在系統中添加磷酸以改變 pH 值，則可使銅之純化區移至腐蝕區，如此搭配化學腐蝕之進行，則研磨速率立即上升至每分鐘 1200A。

在最佳研磨速率時(雙氧水比例為 25%)，於研磨液中添加銅保護劑 1H-BTA 後，則由圖上可見其研磨速率大幅下降。顯然此處 0.01M 之 1H-BTA 與銅之配位反應所生成之 Cu-BTA 保護膜過厚，而幾乎抑制化學機械研磨之進行。[13]

3. 研磨選擇率

3.1 Ta

由於使用 Ta 作為襯墊金屬，因此在 Cu CMP 的末期，將會遇到同時研磨此二種物質之情況，故研磨液配方若能將此二物質以愈接近之速率磨除，則愈能減少其他因研磨率（選擇率）不同所造成之影響。較圖五為固定研磨液 QCTT1010 含量下，改變雙氧水濃度對 Ta 及 SiO₂ 研磨速率之關係圖。由圖中可見，對於金屬 Ta 其研磨速率均相當緩慢但呈上升趨勢，雙氧水含量由 0% 增至 40%，其研磨速率由每分鐘 6A 上升至每分鐘 170A；此趨勢與 Cu CMP 不同：當雙氧水濃度超過 25% 之後，Cu 之研磨速率呈現減緩之趨勢！

因此就選擇率而言 (Cu:Ta)，在雙氧水濃度超過 25% 之後，會有較理想之結果。圖六為固定研磨液中 QCTT1010 含量下，改變雙氧水濃度對 Ta 選擇率之關係圖。由圖中可見，對金屬 Ta 而言，在雙氧水含量 0~40% 範圍內，其選擇率有下降之趨勢，即雙氧水含量上升，可使 Cu 及 Ta 之磨耗略為接近。此趨勢為未來進行導線製作、Damascence 製程所需的。

3.2 SiO₂

介電層之磨除選擇率亦相當重要，在研磨末期介電層如能抵擋研磨液之配方，則能在 post polishing 過程中減少 erosion 現象並作為 polishing stop。圖五為固定研磨液中 QCTT1010 含量下，雙氧水濃度對介電層研磨速率關係圖，對 SiO₂ 而言，在本研究之研磨液配方中，其研磨速率均相當緩慢，不均勻度則相當不良。圖六為固定研磨液中 QCTT1010 含量下，雙氧水濃度變化對介電層選擇率影響，由圖中可見，其選擇率呈上升之趨勢，即雙氧水含量增加，使 Cu 及 SiO₂ 之磨耗更為懸殊。此趨勢為未來進行導線製作、Damascence process 所需的。

由此兩部分之結果顯示，在進行 Cu-CMP 時；使用 QCTT1010 搭配 H_2O_2 進行研磨時，以 QCTT1010 含量為 33% 時有最快之研磨速率 (7200A/min)，但在固定 QCTT1010 含量下搭配加入 DI water，則僅需 10% 之 H_2O_2 便可達最快之研磨結果 (5400A/min)。針對選擇率而言，則 H_2O_2 含量較高時，可得較理想之研磨結果，其 Ta 與 Cu 之磨耗接近但 Ox 與 Cu 之磨耗懸殊。

4. Post CMP clean

傳統之清洗液包括氨水溶液，而會將銅膜腐蝕，經 etching 實驗後可知，此類清洗配方因腐蝕銅膜使表面粗糙 (roughness) 上升，並不完全適合，故在銅膜之清洗之中須先將銅膜保護，並使用較弱之鹼以降低腐蝕現象，即將 1H-BTA 與 TMAH 結合使用作為清洗液；經此配方後清潔液之清洗效果明顯，見圖十二、圖十三所示：圖十三為銅膜在 CMP 後未經清洗之 AFM 圖，圖中明顯可見尚有許多研磨粉體殘留，甚至干擾 AFM 探頭之移動， $R_q=87.0A$ ；方塊部份為預期經理想後清洗之結果，其粗糙度為 $20.7A$ (研磨前 R_q 為

49.5A，圖十一)。圖十三為銅膜在機 post-CMP 清潔後之 AFM 圖，圖中可見已無研磨粉體殘留，且其粗糙度亦獲得改善 ($R_q=8.9A$)，但可見研磨後所產生的 scratch 相當多，其中 scratch 深度最大者可達 209.1A 左右。比對其研磨速率，可發現研磨速率較大者，其表面粗糙度較大，且刮傷亦較嚴重。

結論與建議

本研究探討以 QCTT1010 (RODEL) 研磨液進行銅膜之研磨時，以加入 10% 之雙氧水並固定固含量情況下，比之使用 QCTT1010 與 H_2O_2 以固定比例下調配有較佳研磨效果。此種配方有較佳之研磨後表面粗糙度及較低之銅膜刮傷程度。酸鹼值對銅膜研磨亦為一重要因素，在純的雙氧水或氧化鋁系統中，銅膜之研磨不易進行，系統之酸鹼值降低後，對於銅膜之磨除率有明顯增加之趨勢。

金屬層之保護，對於金屬 CMP 過程中是相當重要，此保護層之強弱及厚度，均對研磨過程影響甚大；在中性環境中，雖使用雙氧水進行研磨，但去幾乎無研磨效果，原因是形成 CuO 保護層而抑制研磨及腐蝕作用。在酸性條件下，若使用 BTA 作為銅膜之保護劑，則生成之 $Cu-BTA$ 聚合膜卻又太強，亦抑制研磨及腐蝕作用。

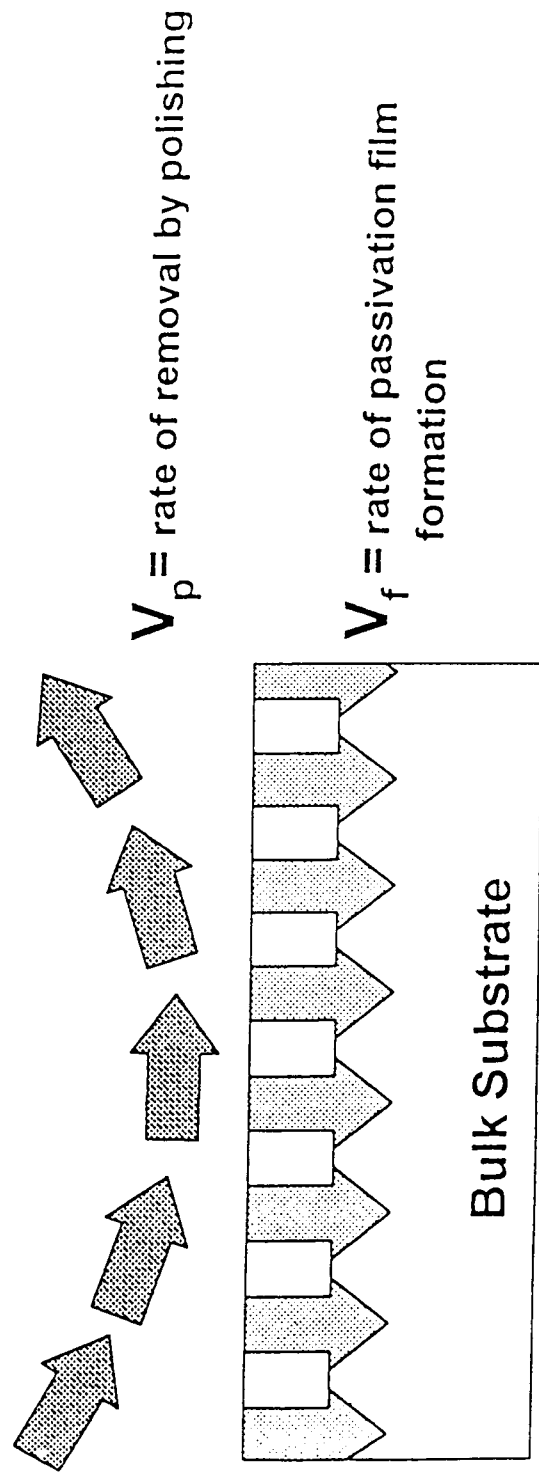
在移除率方面，雙氧水濃度高時，Ta 之磨除率略為上升， SiO_2 之磨除率之變化不明顯；在選擇率方面，雙氧水濃度高時，Ta 之選擇率下降而 SiO_2 之選擇率增加，是在銅膜之化學機械研磨所欲達到者。

参考文献

1. B. Luthes et al. , MIC Conf. Proc. 1993 : 15.
2. C. W. Kaanta , et al. , VMIC Conf. Proc. 1991 : 144.
3. J. M. Steigerwald , R. Zirpoli , S. P. Murarka , D. Price , R. J. Gutamann , J. Electrochem. Soc , 1994 , 141 : 2842.
4. R. J. Gutamann , J. M. Steigerwald , L. You , D. T. Price , J. Neriruck , D. J. Duquette , S. P. Murarka , Thin Solid Films , 1995 , 270 : 596.
5. J. M. Steigerwald , D. J. Duquette , S. P. Murarka , R. J. Gutamann , J. Electrochem. Soc. 1995 , 142 : 2379.
6. Q. Luo , D. R. . Campbell , S. V. Babu , CMP-MIC Conference. 1996: 145.
7. R. Carpio , J. Farkas , R. Jairath , Thin Solid Film , 1995 , 226 : 238
8. H. Hirabayashi , M. Higuchi , M. Kinoshita , CMP-MIC Conference , 1996 : 119
9. J. F. Wang et al. , Surface Technology RODEL publication , 1995 , 3 : 2
10. J. Torres , J. L. Mermet , et al. , Microelectronic Engineer , 1996 ,

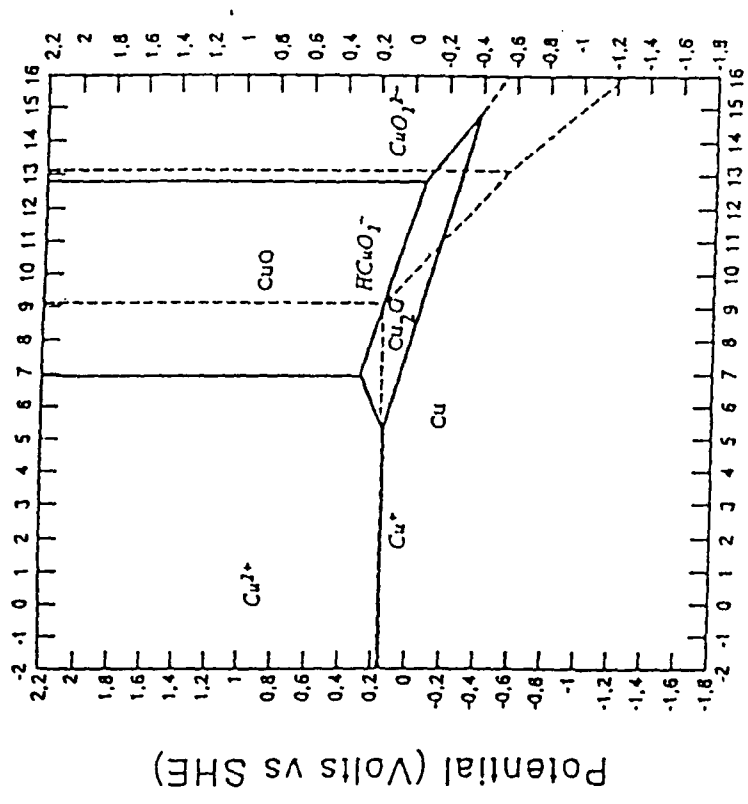
11. R. J. Gutmann , J. M. Steigerwald , L. You , D. T. Price , J. Neirynck , D. J. Duquet , S. P. Murarka , Thin Solid Film , 1995 , 270 : 596.
12. J. M. Steigerwald , S. P. Murarka , J. Ho , R. J. gutmann , and J. Duquette , J. Vac. Sci. Technol. B. 1995 , 13 (6) , 2215.
13. A. D. Modestov , G. -D. Zhou , Y.-P. Wu , T. Notoya and D. P. Schweinsberg , Corrosiob Science , 1994 , 36 (11) : 1931

附圖：



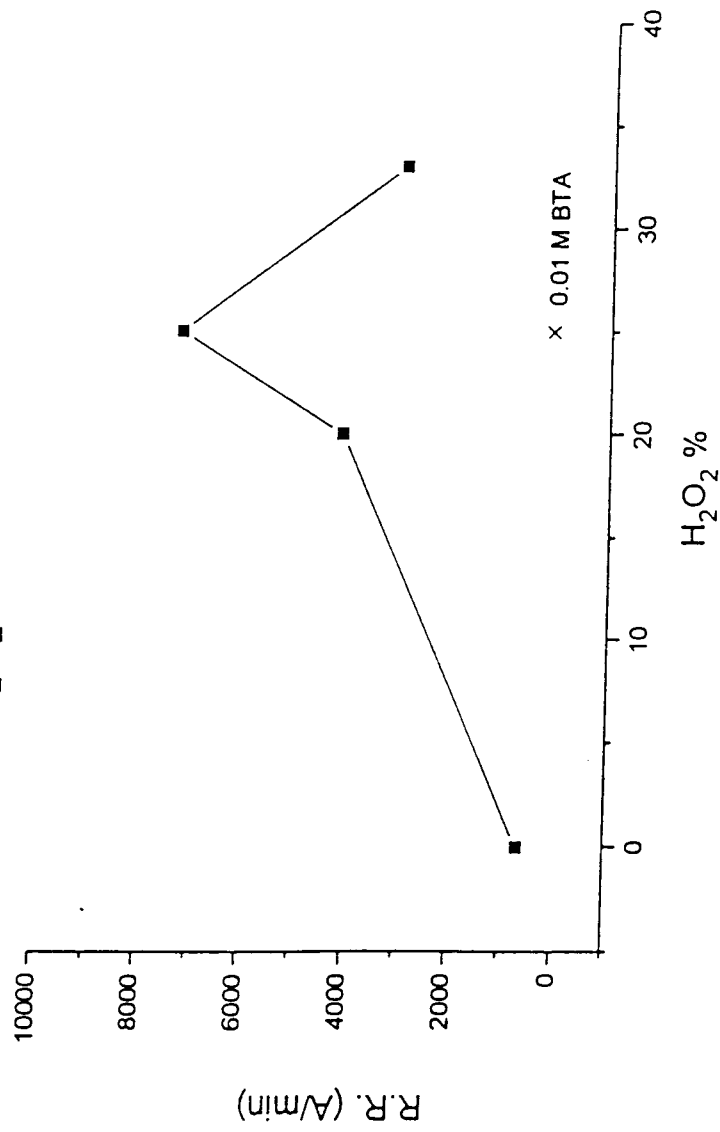
- (1) $V_f > V_p$: Stable passivation layer during CMP, low CMP rate.
- (2) $V_f = V_p$: Clean surface, maximum CMP rate.
- (3) $V_f < V_p$: Clean surface, low CMP rate.

圖一：Metal-CMP 的反應機制

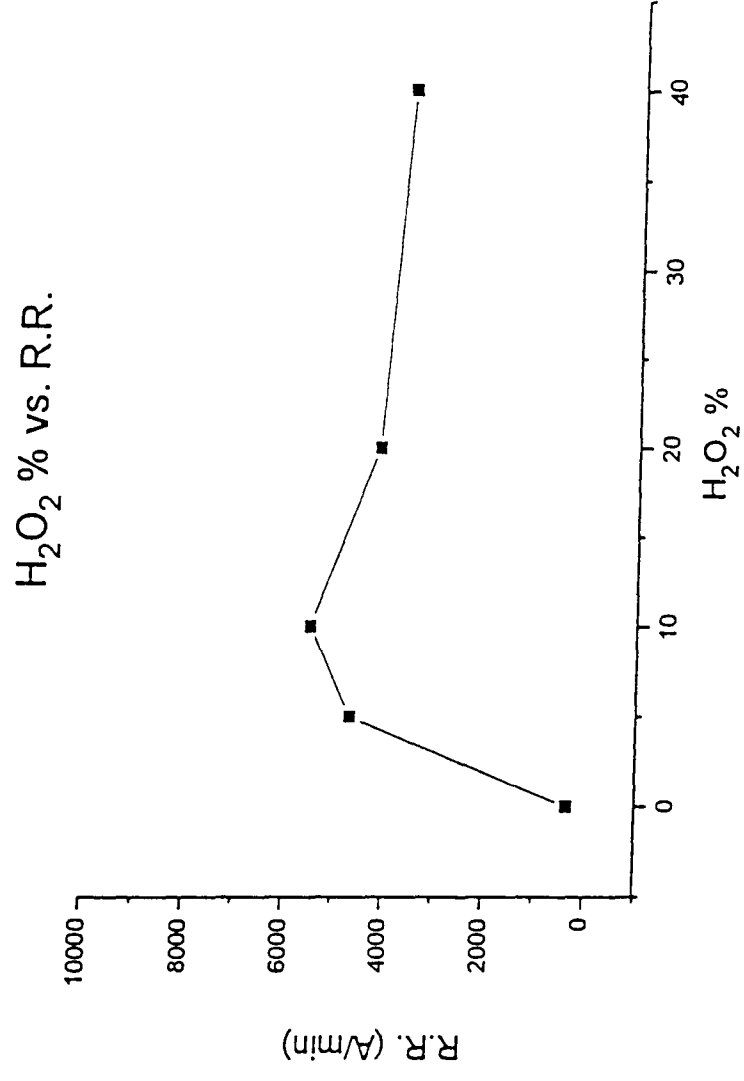


圖二：Cu-Pourbaix diagram

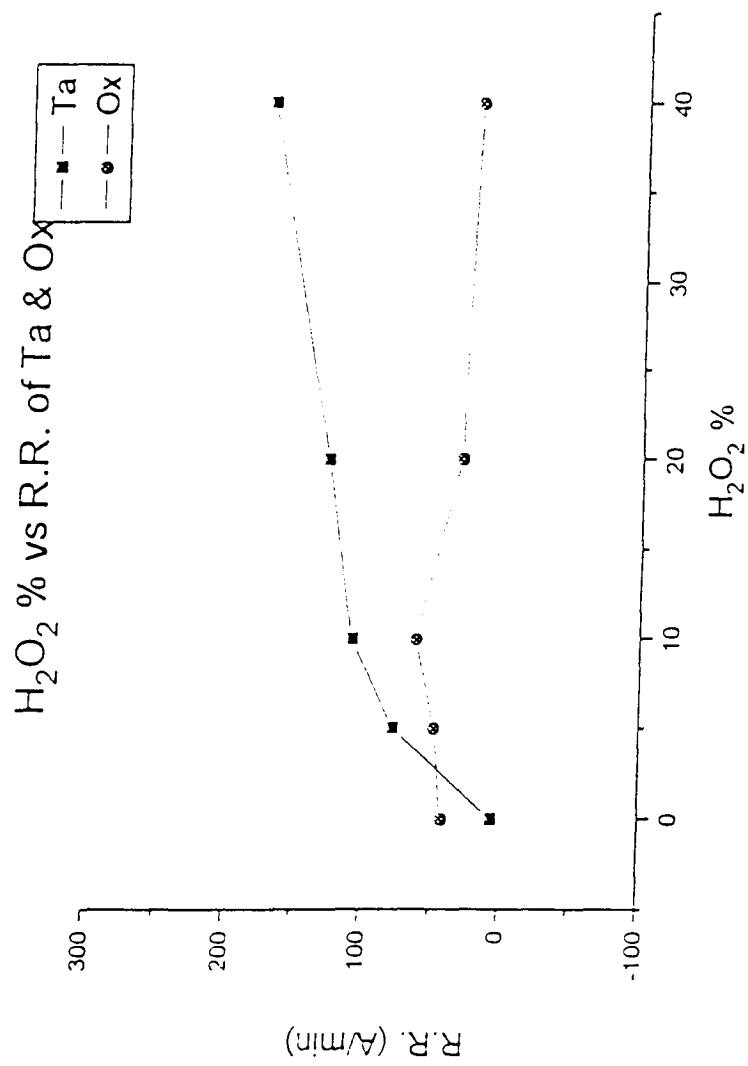
H_2O_2 % in QCTT1010 vs. R.R.



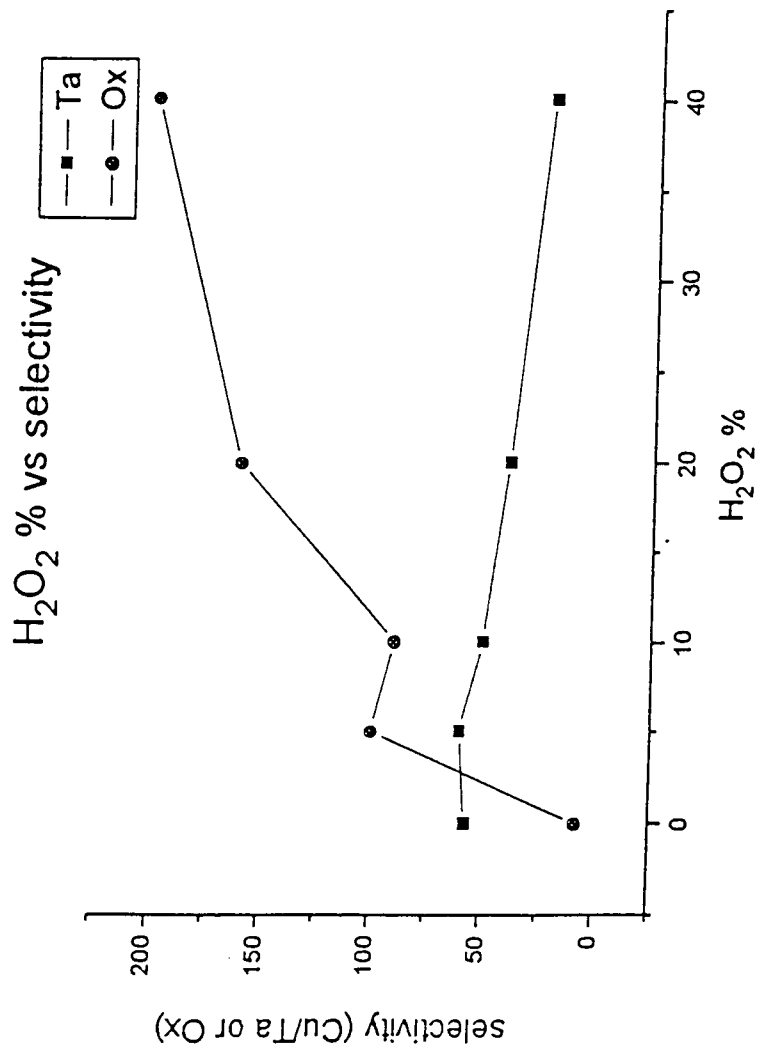
圖三：QCTT1010 研磨液中 H_2O_2 含量對 R.R. 之關係圖



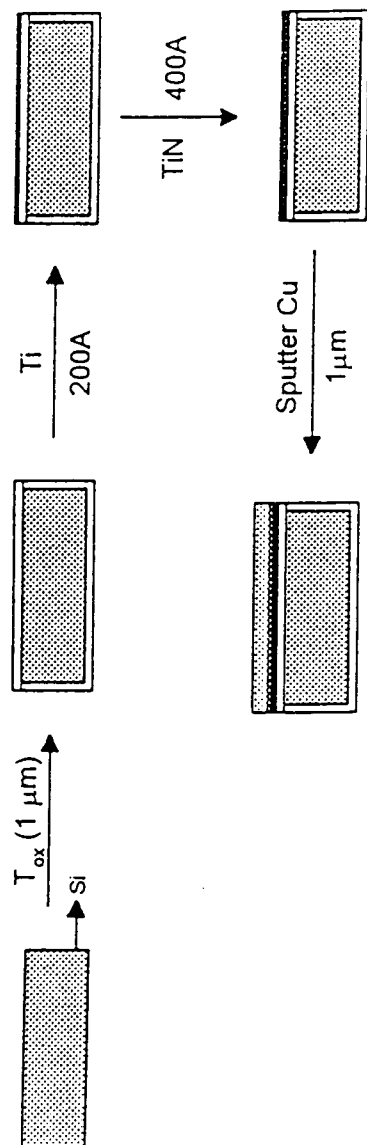
圖四：研磨液中 H_2O_2 含量對 Cu 之 R.R. 關係圖



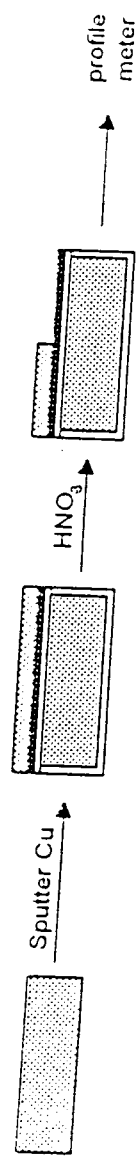
圖五：研磨液中 H_2O_2 含量對 Ta. Ox 之 R.R. 關係圖



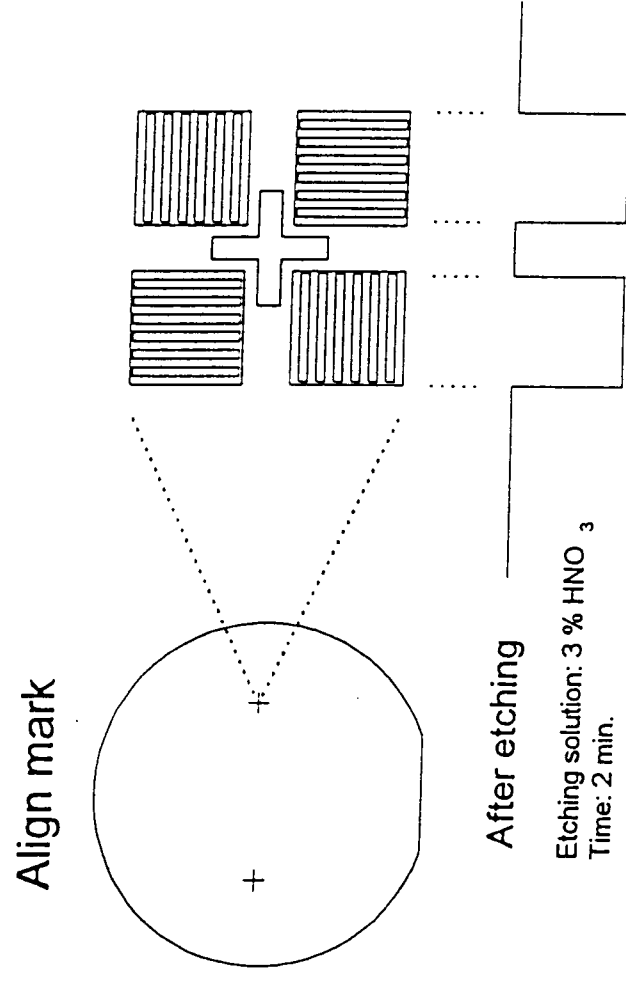
圖六：研磨液中 H_2O_2 含量對 Ta. Ox 之選擇率



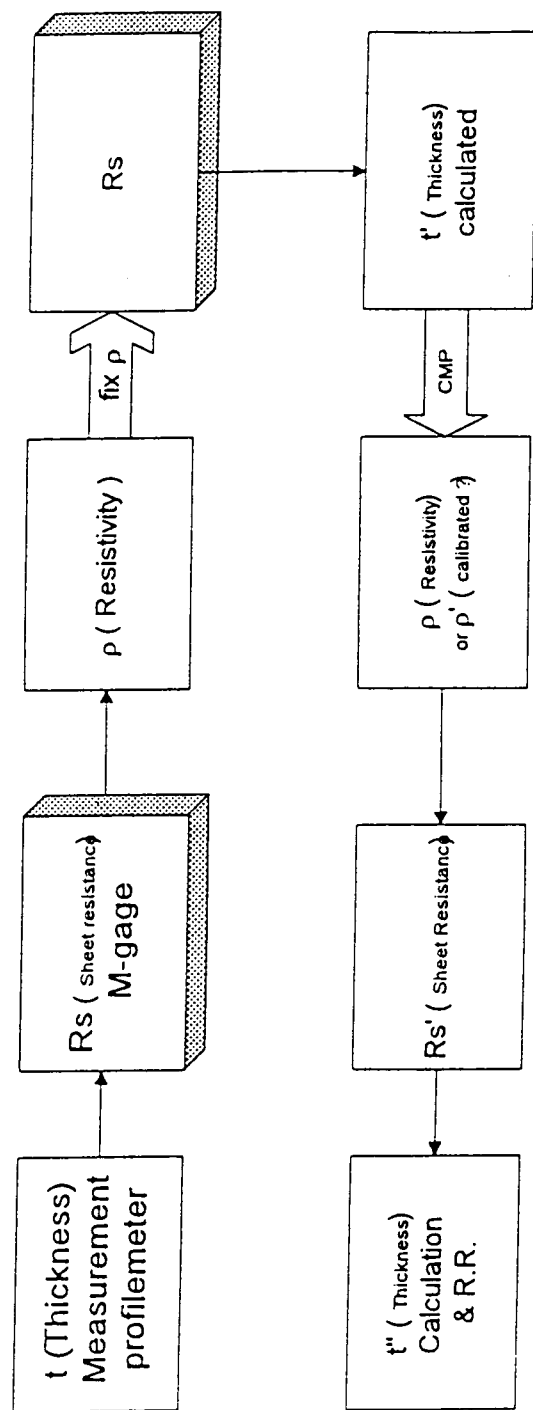
圖七：鍍銅膜前之晶圓預處理



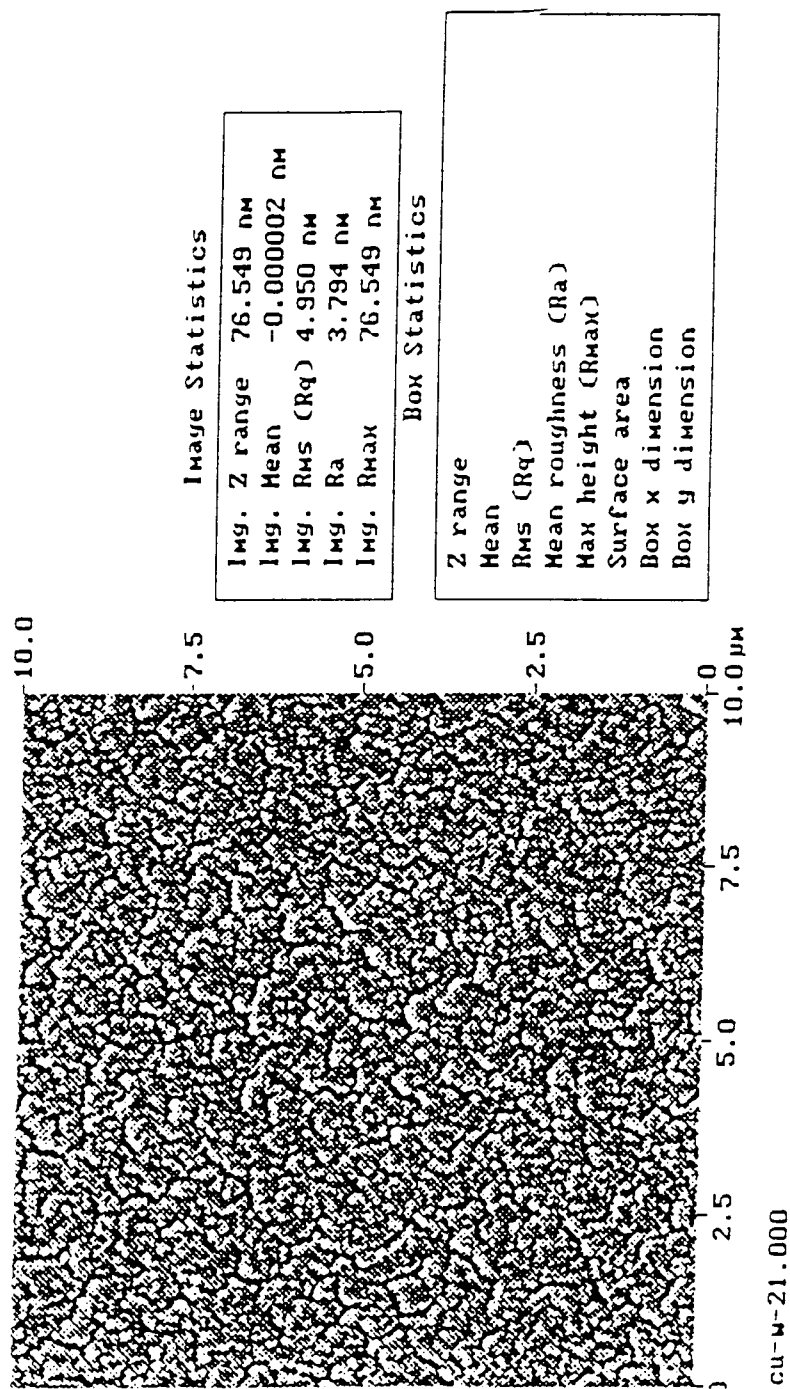
圖八：以破片方式量測銅膜之起始厚度



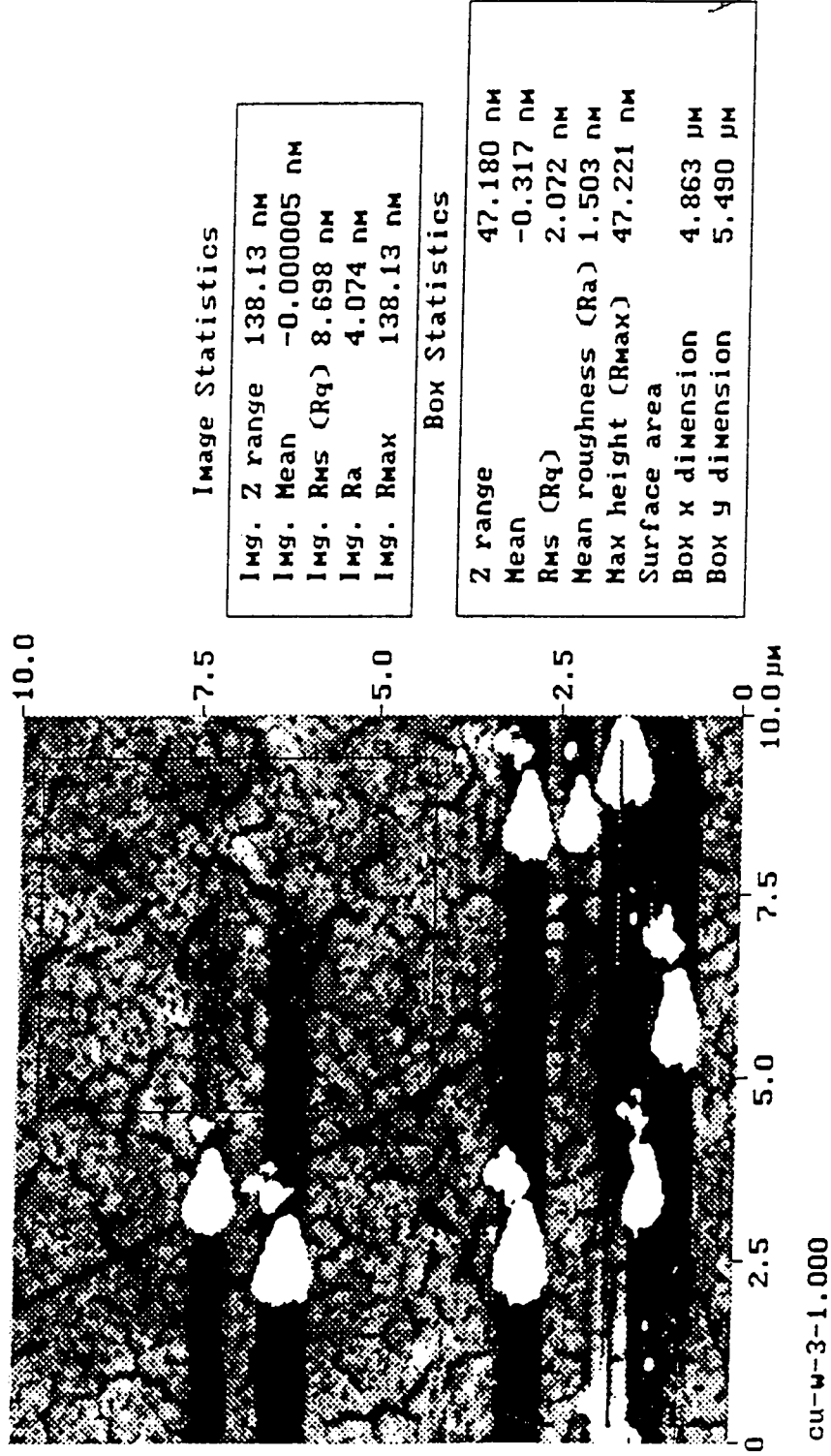
圖九：以 Align mark 方式量測銅膜之起始厚度



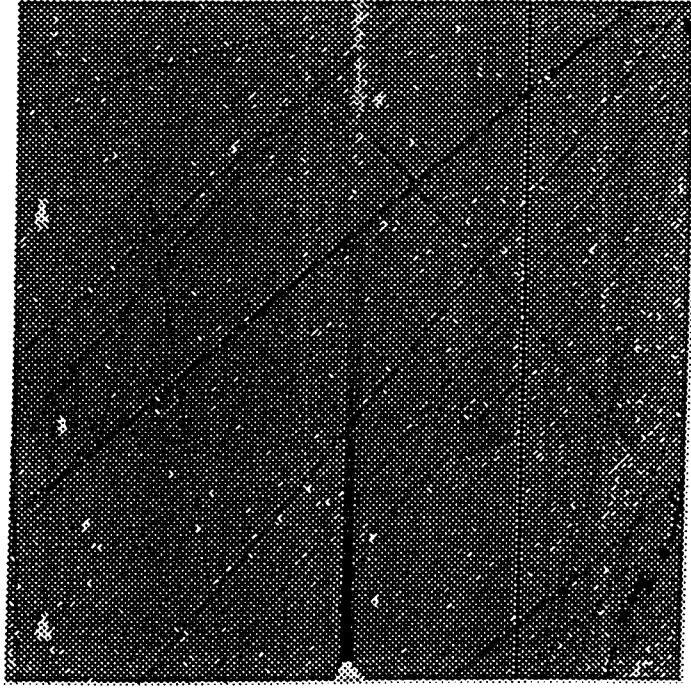
圖十：銅膜厚度及阻值分析流程



圖十一：研磨前之圓表面情況



圖十二：未經 post-CMP clean 之晶圓表面



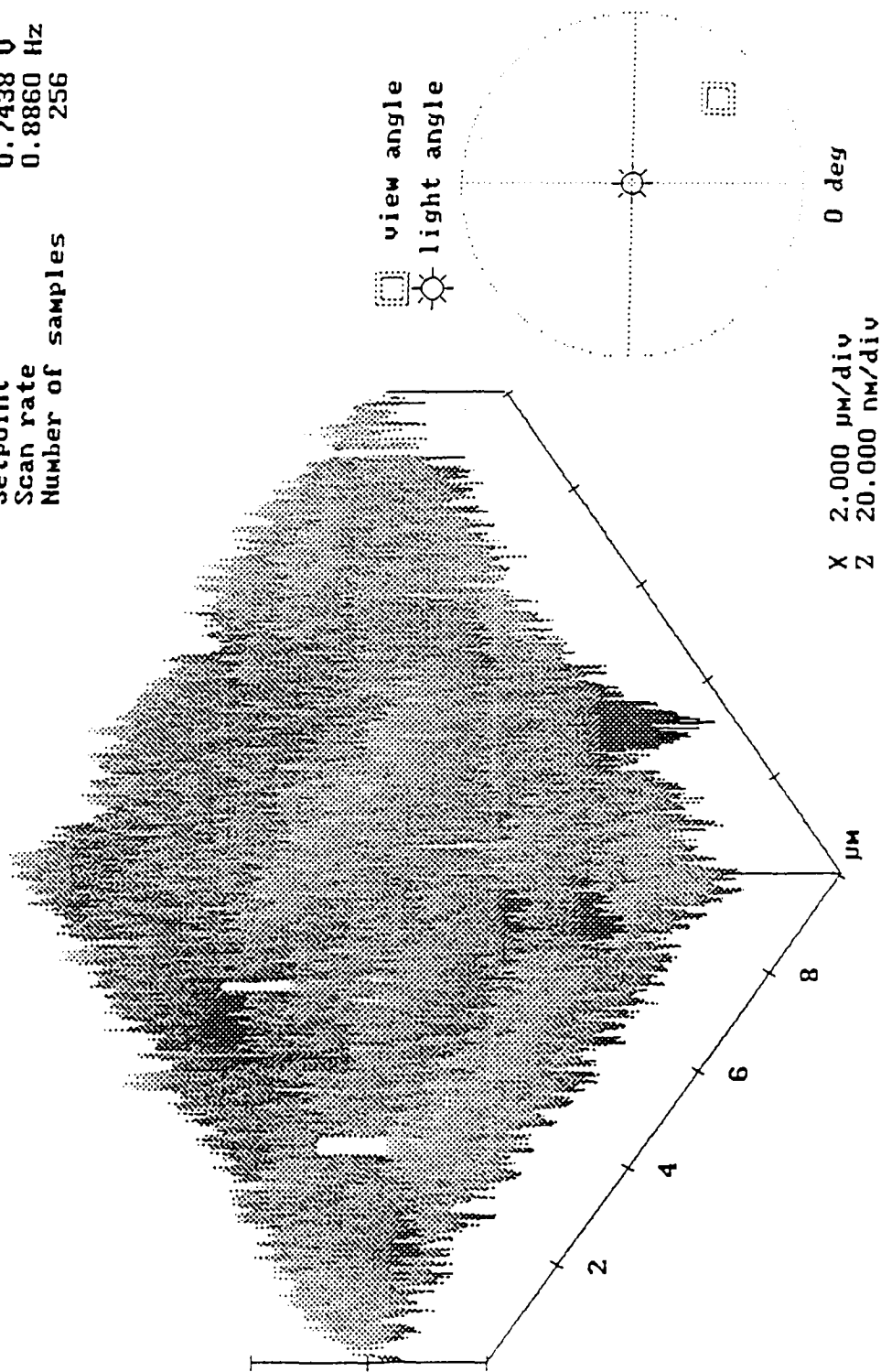
L	5.078	μm
RMS	0.894	nm
fc	DC	
Ra(1c)	0.468	nm
Rmax	8.627	nm
Rz	3.457	nm
Rz Cnt	valid	

Surface distance	5.079	μm
Horiz distance(L)	5.078	μm
Vert distance	8.008	nm
Angle	0.090	deg

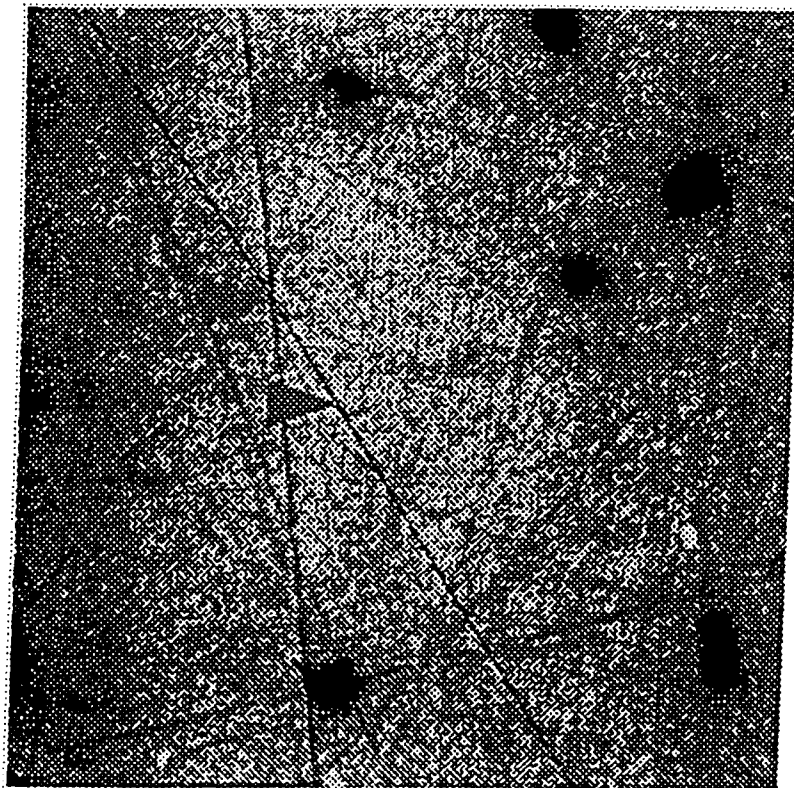
cu251ac1.000

圖十三：經 post-CMP clean 之晶圓表面

NanoScope
 Tapping ARM
 Scan size 10.00 μm
 Setpoint 0.7438 V
 Scan rate 0.8860 Hz
 Number of samples 256



圖十四：清洗後 AFM 圖(實驗 #11-1) (H_2O_2 5 %)



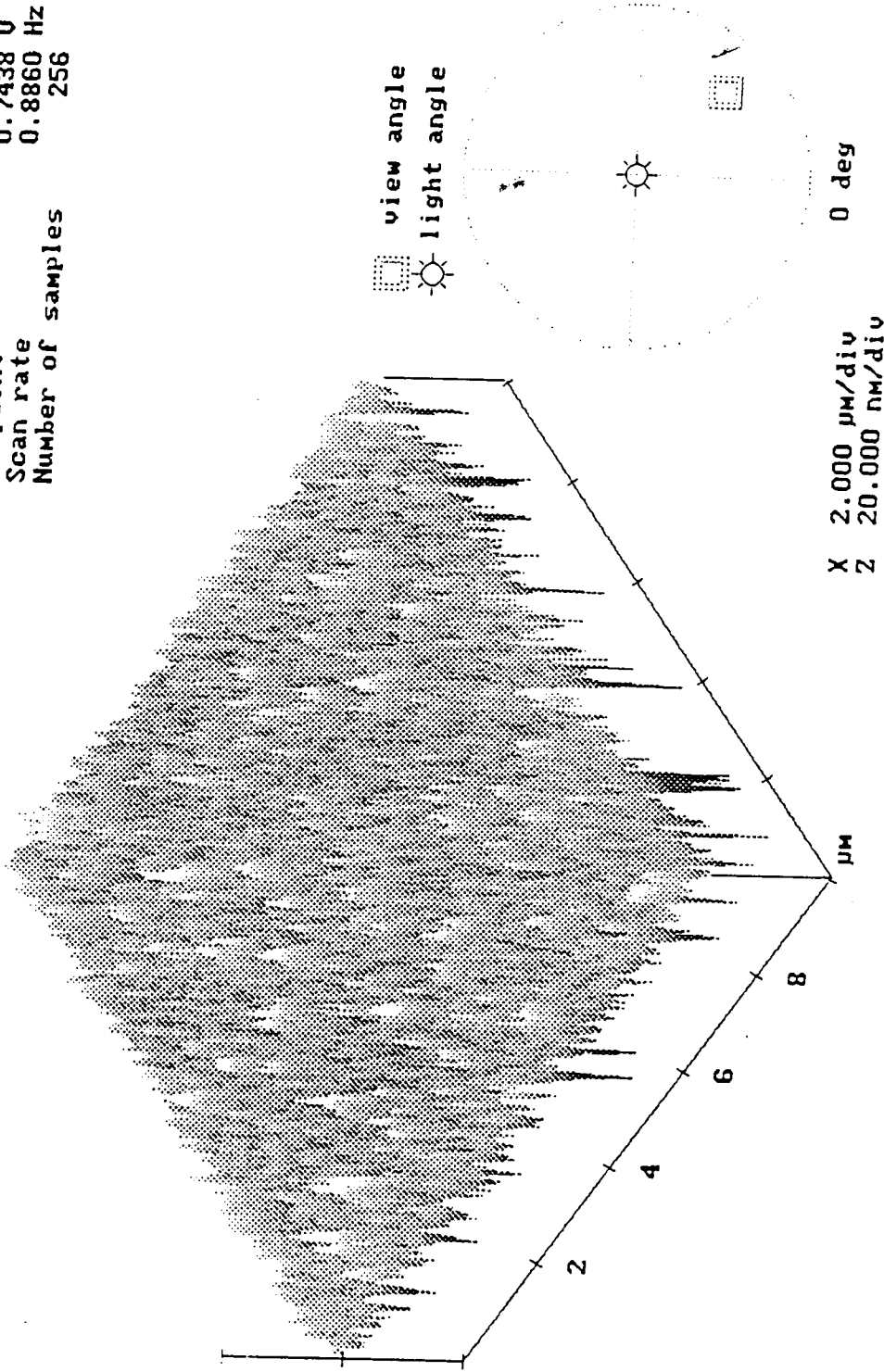
L	1.602	μm
RMS	3.336	nm
lc	DC	
Ra(lc)	1.686	nm
Rmax	15.689	nm
Rz	8.634	nm
Rz	Cnt valid	

Surface distance	1.606	μm
Horiz distance(L)	1.602	μm
Vert distance	20.914	nm
Angle	0.748	deg

cu521acm.000

圖十五：測量清洗後刮痕深度(實驗 #11-1)

NanoScope Tapping AFM
 Scan size 10.00 μm
 Setpoint 0.7438 V
 Scan rate 0.8860 Hz
 Number of samples 256



圖十六：清洗前 AFM 圖(實驗 #13-1)