

无磨料复合清洗剂对铜膜表面腐蚀缺陷的控制

李炎¹, 刘玉岭¹, 卜小峰², 孙铭斌¹,
杨志欣¹, 张男男¹, 张玉峰¹, 程川¹

(1. 河北工业大学 微电子研究所, 天津 300130;
2. 慕思寝室用品有限公司, 广东 东莞 523000)

摘要: **目的** 研究一种复合清洗剂对铜膜表面腐蚀缺陷的控制效果。**方法** 通过单因素实验优化无磨料复合清洗剂组成和相应的清洗工艺, 并通过研究优化的清洗条件对不同类型铜晶圆表面划伤、残留颗粒的清洗效果, 验证该清洗剂的清洗性能。**结果** 优化的清洗剂组分和清洗工艺为: 金属离子螯合剂体积分数 0.025%, 表面活性剂体积分数 0.1%; 清洗剂温度 30 ℃, 清洗剂流量 3 L/min。优化的复合清洗剂能大幅度降低铜膜表面划伤和表面粗糙度, 对铜膜表面残留的颗粒有较强的去除作用。**结论** 优化的复合清洗剂能够对不同类型铜晶圆表面缺陷进行大幅度的修正, 研究成果对提高大规模生产中晶圆的成品率有一定的指导作用。

关键词: 复合清洗剂; 大分子螯合剂; 表面活性剂; 铜膜; 腐蚀速率

中图分类号: TG175 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2014)05-0061-05

Regulation of the Surface Defects of Copper Films by Abrasive-free Composite Cleaning Agent

LI Yan¹, LIU Yu-ling¹, BU Xiao-feng², SUN Ming-bin¹, YANG Zhi-xin¹,
ZHANG Nan-nan¹, ZHANG Yu-feng¹, CHENG Chuan¹

(1. Institute of Microelectronic Technique and Materials, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;
2. Musi Limited Company of Bedroom Supplies, Dongguan 523000, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the controlling effect of a composite cleaning agent on the surface corrosion defects of copper film. **Methods** Through the single factor experiment, the composition ratio and corresponding cleaning process of the abrasive free composite cleaning agent were optimized. According to the cleaning effect of the scratches and the residual particles on the copper film surface, the cleaning effect of the cleaning agent mentioned above was verified. **Results** It was confirmed that the copper film achieved the lowest corrosion rate and surface roughness when the volume fraction of metal ion chelating agent was 0.025%, the surfactant concentration was 0.1%, the cleaning agent temperature was 30 ℃, and the cleaning agent flow rate was 3 L/min. The

收稿日期: 2014-05-02; 修订日期: 2014-06-17

Received: 2014-05-02; Revised: 2014-06-17

基金项目: 国家中长期科技发展规划 02 科技重大专项(2009ZX02308); 河北省自然科学基金(E2013202247, F2012202094); 河北省教育厅基金(20111128)

Fund: Supported by the Major National Science and Technology Special Projects(2009ZX02308), the National Natural Science Foundation of Hebei Province(E2013202247, F2012202094), and the Fund Project of Hebei Provincial Department of Education(20111128)

作者简介: 李炎(1986—), 男, 河北廊坊人, 博士生, 主要从事微电子技术 with 材料研究。

Biography: LI Yan(1986—), Male, from Langfang, Hebei, Doctoral student, Research focus: microelectronics technology and material research.

cleaning agent could reduce the values of the scratches and the surface roughness of the copper films, it also showed strong inhibitory effect on the residual particle number of the copper films. **Conclusion** The optimized composite cleaning agent showed significant modification effects for different types of copper wafer surface defects, which can play a guiding role in improvement of the wafer yield in mass production.

KEY WORDS: composite cleaning agent; macromolecular chelating agent; surfactant; copper films; corrosion rate

随着集成电路器件特征尺寸不断缩小,晶圆尺寸不断增大,为了提高器件的可靠性和使用寿命,铜互连化学机械抛光(CMP)作为目前唯一能够实现芯片全局平坦化的实用技术,得到了人们越来越多的关注。CMP过程主要包括抛光和清洗两个阶段,而清洗工序作为各类铜晶圆的最后处理步骤,发挥着举足轻重的作用^[1-3]。但是在以往的CMP相关报道中,对清洗部分的介绍却相对较少。有文献提出了含纳米磨料的酸性清洗剂,实现了对铜膜表面各种腐蚀坑的有效修正,但是由于纳米磨料的存在,不仅难以有效去除铜膜表面残留的大粒径颗粒,相反还会引入新的残留磨料粒子^[1,4-5]。也有文献提出了无磨料复合型酸性清洗剂,对去除铜膜表面残留颗粒和划伤等缺陷有显著的效果,但是该类清洗剂会腐蚀设备,且成分较多,控制点多,成本也就相应较高。这两种清洗剂存在的缺点均不利于大规模生产应用^[6-7]。针对现有清洗剂存在的上述问题,笔者提出了一种成分简单的无磨料碱性复合清洗剂,通过对其相关成分的优化和一系列验证实验,最终实现了对各类铜晶圆表面多种腐蚀缺陷的有效控制和修正,实验结果证实,该清洗剂能够适用于大规模的工业生产。

1 实验

基材为 $\phi 300$ mm blanket铜晶圆和MIT 854铜晶圆,复合清洗剂由大分子金属离子螯合剂和非离子表面活性剂组成。实验中先分析清洗剂各组分和清洗工艺对膜厚去除量和表面粗糙度的影响,以此确定相对较好的清洗剂组分和清洗工艺;再通过优化的清洗剂组分和工艺对铜晶圆表面缺陷的去除效果来进一步验证该清洗剂的实用性。

用AMBIOSXP-300型台阶仪测定铜膜清洗前后的厚度,膜厚去除量为清洗前后铜膜厚度的差值。用Agilent5600LS型原子力显微镜检测清洗前后铜膜的表面粗糙度;用原子力显微镜和OLYMPUS BX60M型金相显微镜分析铜膜清洗前后的表面状态。

2 结果与讨论

2.1 清洗剂组分和清洗工艺参数的优化

2.1.1 清洗剂组分对清洗效果的影响

清洗工艺条件为:HQE-48SPVA刷子刷洗2 min,清洗剂流量2 L/min,用纯 N_2 枪吹干。改变清洗剂中各组分的浓度,清洗后的铜膜膜厚去除量和表面粗糙度如图1所示。

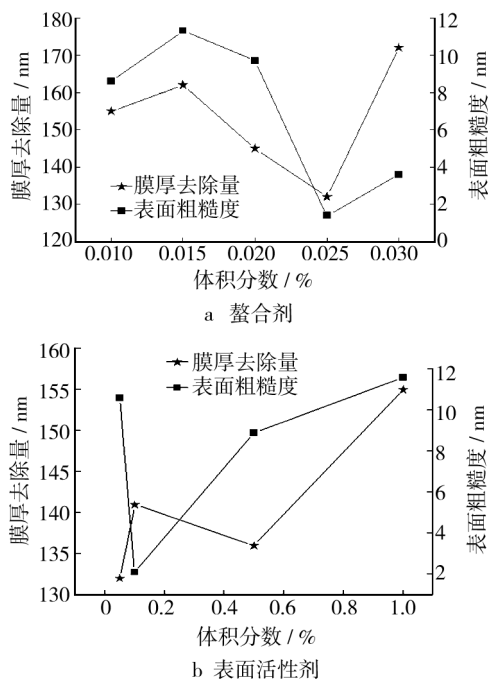


图1 各组分浓度对膜厚去除量和表面粗糙度的影响

Fig.1 Effects of each component concentration on film thickness removal and surface roughness

由图1a可知,随着清洗剂中螯合剂浓度的增大,铜膜的膜厚去除量和表面粗糙度先上升,再急剧下降,在螯合剂体积分数为0.025%时分别达到最小值132 nm和1.4 nm,之后又呈现出大幅度的上升趋势。当螯合剂体积分数为0.025%时,清洗剂对铜膜的腐蚀速率最低,且能使铜膜清洗之后最平坦。出现上述现象主要是因为,当清洗剂中螯合剂浓度较低时,其

疏水作用很不明显,所有大分子能较均匀地分布在清洗剂中,此时清洗剂对铜膜的去除速率随着螯合剂含量的增大而增大。当螯合剂体积分数上升到 0.025% 时,其疏水作用已较为明显,分子间呈现出不同程度的团聚,而清洗剂中的表面活性剂能够产生大量的胶束,这些胶束会将这些团聚的大分子链包覆起来,此时螯合剂的表现浓度已大不如前,因此铜膜去除速率会出现最小值。而胶束对这些疏水大分子的包覆行为是一个可逆过程,这也就造成了铜膜去除速率的再一次上升。铜膜表面残留的小颗粒成分主要为大分子有机物,而清洗剂中的螯合剂只能与金属离子进行螯合反应,由此就造成了凸处的小颗粒大小不变,而凹处的铜膜不断被腐蚀,导致铜膜表面粗糙度与去除速率呈现出相似的变化趋势^[8-9]。

由图 1b 可知,在清洗剂中表面活性剂浓度不断增大的过程中,铜膜表面粗糙度在其体积分数为 0.1% 时达到最低值,且此时铜膜的膜厚去除量也较小。此变化规律也是由表面活性剂形成的胶束对疏水大分子的包覆作用导致的。综合考虑两组分对铜膜清洗后膜厚去除量和表面粗糙度的影响规律,确定螯合剂和表面活性剂的最佳体积分数分别为 0.025% 和 0.1%。

2.1.2 清洗工艺对清洗效果的影响

清洗剂中金属离子螯合剂体积分数为 0.025%,表面活性剂体积分数为 0.1%。改变清洗剂温度和流量,清洗后的铜膜膜厚去除量和表面粗糙度如图 2 所示。

由图 2a 可知,随着清洗剂温度的上升,铜膜膜厚去除量不断增加,而铜膜表面粗糙度在 30 ℃ 时出现最小值,之后急剧增大。根据基元反应的质量作用定律,化学反应速率取决于反应速率常数和各反应物浓度,在通常情况下,反应速率常数是温度的增函数,即温度增加,其值会增大,因此铜膜腐蚀速率会持续增大。而表面活性剂存在固定的浊点,当温度超过此值时,表面活性剂会由全部溶解变为部分溶解,不能溶解的表面活性剂会残留在铜膜表面,导致了铜膜表面粗糙度在 30 ℃ 之后急剧上升。

由图 2b 可知,随着清洗剂流量的增加,铜膜膜厚去除量持续增大,而铜膜表面粗糙度在 3 L/min 时出现最低值。这是因为流量增大相当于增加了铜离子螯合反应的浓度,因此腐蚀速率会一直上升;与此同时,流量增加加快了反应物质量传递的速度,能及时将反应产物带离体系,若流量过高,会出现反应物还

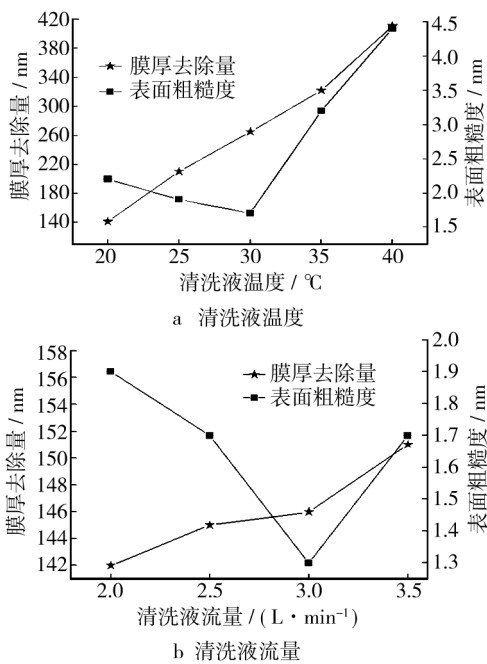


图 2 清洗工艺对膜厚去除量和表面粗糙度的影响
Fig. 2 Effects of cleaning process on film thickness removal and surface roughness

未发生化学反应就已经被带离出体系的现象^[10-12],由此导致了铜膜表面粗糙度的上升。根据图 2a 和 b 的结果,确定清洗剂温度和流量的最佳值分别为 30 ℃ 和 3 L/min。

2.2 优化的清洗条件清洗效果验证

采用 2.1 小节优化的清洗条件对铜晶圆进行清洗,分析其清洗效果。

2.2.1 对铜晶圆表面突起和划伤的控制

φ300 mm blanket 铜晶圆和 MIT 854 铜晶圆清洗前后的 AFM 测试结果如图 3 所示。由图 3a, b 可以看到, φ300 mm blanket 铜晶圆在清洗前表面存在较多的不规则突起物,清洗后则找不到任何类似的突起物,表面粗糙度也由清洗前的 6.03 nm 变成了清洗后的 0.258 nm,说明晶圆表面变得更加平整。由图 3c, d 可以看到, MIT 854 铜晶圆清洗之前表面存在较多的线状划伤,清洗后表面划伤数量得到了有效控制,与此同时,晶圆表面粗糙度也由清洗前的 198 nm 变成了 130 nm,即表面粗糙度也得到了较大幅度的减小^[13-14]。

2.2.2 对铜晶圆表面残留颗粒的控制

φ300 mm blanket 铜晶圆在清洗前后的颗粒测试结果如图 4 所示, (a) 和 (c) 为清洗前不同位置的表

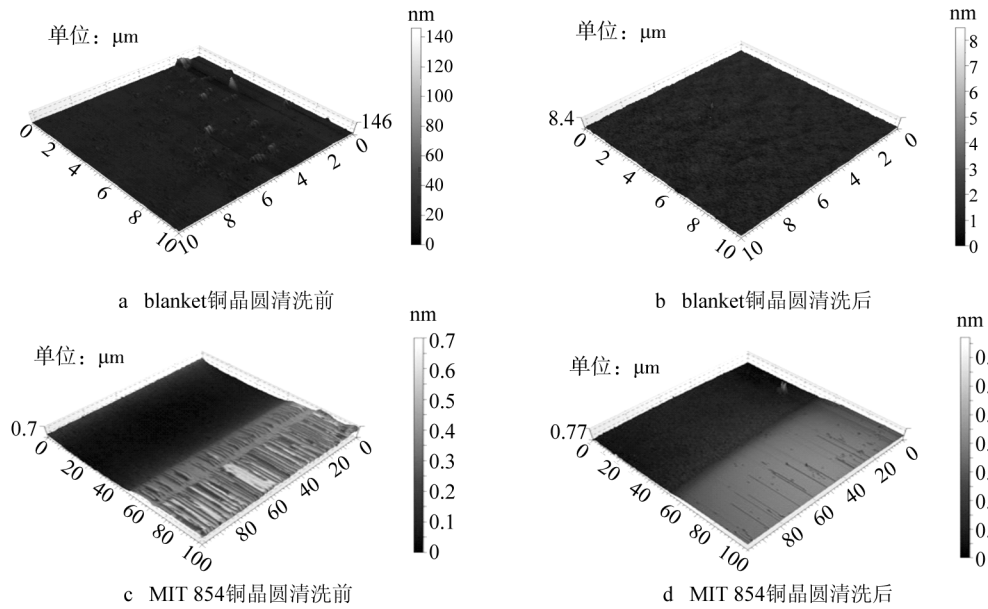


图 3 AFM 测试结果
Fig. 3 Test results of AFM

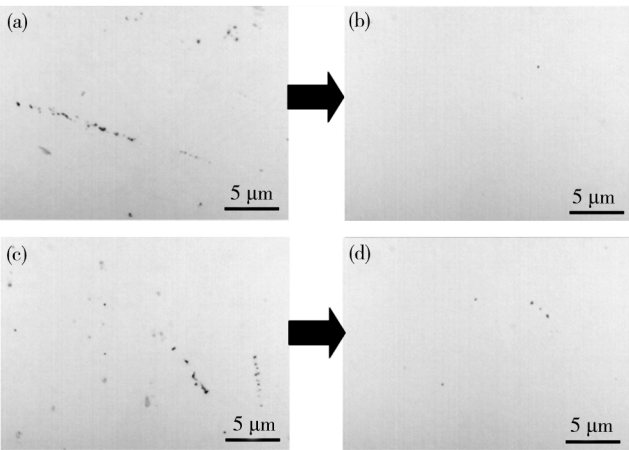


图 4 blanket 铜晶圆表面颗粒测试结果
Fig. 4 Test results of particles on blanket wafer surface

面状态, (b) 和 (d) 为清洗后对应位置的表面状态。MIT 854 铜晶圆清洗前后的颗粒测试结果如图 5 所示, (a) 和 (c) 为清洗前的测试结果, (b) 和 (d) 为对应位置清洗后的颗粒测试结果。由图 4 和图 5 可以明显看出, 不同类型的铜晶圆清洗后, 表面同一位置的颗粒数都大幅度降低, 由此表明, 优化的复合清洗剂可以有效去除铜膜表面的颗粒沾污^[15—16]。

3 结论

1) 优化的复合清洗剂组分配比和清洗工艺参数为: 金属离子螯合剂体积分数 0.025%, 表面活性剂体

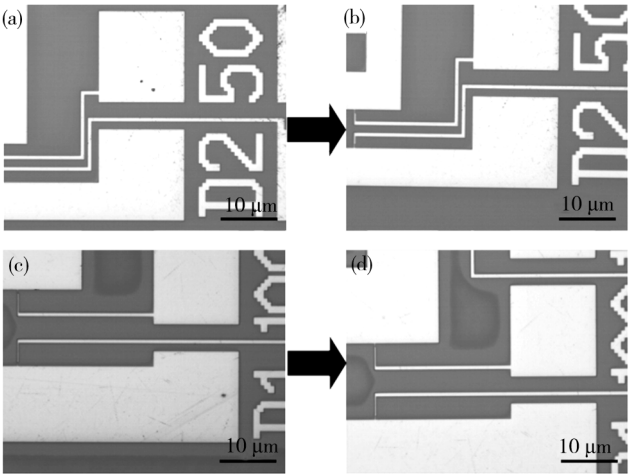


图 5 MIT 854 铜晶圆表面颗粒测试结果
Fig. 5 Test results of particles on MIT854 wafer surface

积分数 0.1%; 清洗剂温度 30 ℃, 流量 3 L/min。该条件下, 铜膜具有最低的腐蚀速率和表面粗糙度。
2) 一系列验证实验证实, 该复合清洗剂能够大幅度减少铜晶圆表面突起和划伤, 并对不同类型的铜晶圆表面颗粒展现出了有效的抑制作用。
3) 该复合清洗剂符合大规模工业生产的要求, 研究结果对提高晶圆的成品率具有一定的指导意义。

参考文献

[1] GAO B H, LIU Y L, WANG C W, et al. A New Cleaning Process for the Metallic Contaminants on a Post-CMP Wafer's

- Surface[J]. Journal of Semiconductors, 2010, 31(10): 106004-4.
- [2] WEI Z, XIN C L, YU H L. Inhibitors for Organic Phosphonic Acid System Abrasive Free Polishing of Cu[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 4114—4118.
- [3] YANG J C, OH D W, LEE G W. Step Height Removal Mechanism of Chemical Mechanical Planarization (CMP) for Sub-nano-surface Finish[J]. Wear, 2010, 268(3/4): 505—510.
- [4] 黄俊学, 张晖, 杨锦瑜. 绿色环保型 BFe10-1-1 铁白铜化学机械抛光工艺研究[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 80—84.
- HUANG J X, ZHANG H, YANG J Y. Environment-friendly Chemical Polishing Technology of BFe10-1-1 Copper Alloy[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 80—84.
- [5] 王吉翠, 邓乾发, 周兆忠, 等. 蓝宝石晶片机械化学研磨抛光新方法研究[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 101—104.
- WANG Ji-cui, DENG Qian-fa, ZHOU Zhao-zhong, et al. The Study on the Method of Mechano-chemical Polishing about the Grinding Polishing of Sapphire[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 101—104.
- [6] 彭进, 夏琳, 邹文俊. 化学机械抛光液的发展现状与研究方向[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 95—99.
- PENG J, XIA L, ZOU W J. Research Status and Prospect of Chemical Mechanical Polishing Slurry[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 95—99.
- [7] OH S, SEOK J. An Integrated Material Removal Model for Silicon Dioxide Layers in Chemical Mechanical Polishing Processes[J]. Wear, 2009, 266(7/8): 839—849.
- [8] CHRISTOPHER M S, DIPANKAR R. Electrochemical Characterization of Surface Complexes Formed on Cu and Ta in Succinic Acid Based Solutions Used for Chemical Mechanical Planarization[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 2583—2595.
- [9] 韩东锐, 王戈, 贾思洋, 等. 新型钛铜复合管在流动海水中的腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 1—3.
- HAN D R, WANG G, JIA S Y, et al. Corrosion Behavior of New Type Ti-Cu Composite Pipe in Flowing Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 1—3.
- [10] 陈翔峰, 穆振军, 许春生, 等. 铜及铜合金在厦门海域实海暴露腐蚀规律研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 1—3.
- CHEN X F, MU Z J, XU C S, et al. Corrosion Rule of Copper and Its Alloy Exposed in Xiamen Natural Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 1—3.
- [11] NG D, KULKARNI M, JOHNSON J. Oxidation and Removal Mechanisms During Chemical-Mechanical Planarization[J]. Wear, 2007, 263: 1477—1483.
- [12] KRISTIN G S, JENG Y L, PAULA C, et al. Characterization of Phosphate Electrolytes for Use in Cu Electrochemical Mechanical Planarization[J]. Electrochemical Acta, 2008, 53: 8211—8216.
- [13] LI Y, LIU Y L, NIU X H, et al. Application of a Macromolecular Chelating Agent in Chemical Mechanical Polishing of Copper Film under the Condition of Low Pressure and Low Abrasive Concentration[J]. Journal of Semiconductors, 2014, 35(1): 016001-5.
- [14] LI Y, SUN M, NIU X H, et al. Removal of Residual CuO Particles on the Post CMP Wafer Surface of Multi-layered Copper[J]. Journal of Semiconductors, 2014, 35(4): 046001-5.
- [15] 田晓东, 王利捷, 郑文鹏. TC4 钛合金表面辉光离子渗 Mo 渗 S 复合处理涂层的组织和摩擦学性能[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 4—6.
- TIAN X D, WANG L J, ZHENG W P. Microstructure and Tribological Properties of Coatings Prepared by Glow Plasma Deposition Mo and S on TC4 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 4—6.
- [16] 陈辉, 胡元中, 王慧, 等. 粗糙表面分形特征的模拟及表征[J]. 机械工程学报, 2006, 42(9): 219—223.
- CHEN H, HU Y Z, WANG H, et al. Simulation and Characterization of Fractal Rough Surface[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2006, 42(9): 219—223.
-
- (上接第 28 页)
- [12] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. Chemical Plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000.
- [13] 冯书谊, 周勇, 周志敏, 等. 平面磁芯螺旋结构微电感的性能研究[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(2): 48—50.
- FENG Shu-yi, ZHOU Yong, ZHOU Zhi-min. Study on Property of Planar Spiral Structure Microinductor with Magnetic Core[J]. Electronic Components and Materials, 2009, 28(2): 48—50.
- [14] 裴芳. 基于计算机仿真技术掩膜圆晶片的电镀工艺模拟[J]. 热加工工艺, 2013, 42(18): 119—121.
- PEI Fang. Simulation of Electroplating Process on Patterned Silicon Wafer Based on Computer Simulation Technique[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(18): 119—121.
- [15] 刘太权. 电镀层均匀性的数值模拟及验证[J]. 电镀与环保, 2010, 30(2): 11—13.
- LIU Tai-quan. Numerical Simulation and Verification on the Uniformity of Electroplated Coating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2010, 30(2): 11—13.