

# 电化学抛光铜的实验研究

马宁, 刘家宁, 陈阳, 李景春, 单宝峰, 赵树国

(沈阳航空航天大学 机电工程学院, 沈阳 110136)

**摘要:** **目的** 提高铜的表面质量, 并将铜的去除量控制在适用范围, 研究铜电化学抛光的溶液配比和最佳工艺参数。**方法** 使用自行搭建的电化学抛光系统对工件进行电化学抛光, 并使用 3D 表面轮廓仪和精密电子天平测量工件加工前后的表面粗糙度和质量。采用单因素和正交实验结合的方法设计了实验方案, 研究了磷酸浓度、电解液温度、电压、占空比、频率和加工时间对铜表面粗糙度的影响, 以及添加剂对实验结果的影响。**结果** 得到磷酸浓度和温度对表面粗糙度的影响曲线。通过极差分析得到了电压、占空比、频率和加工时间对表面粗糙度的影响趋势以及最优参数。在溶液中加入抗坏血酸后, 材料去除率可以降低到 1000 nm/min 以下, 但表面粗糙度最高达到 75 nm。同时加入抗坏血酸和乙烯硫脲后, 材料去除率为 400 nm/min, 表面粗糙度最低达到 17 nm。**结论** 电化学抛光铜的最优参数为: 电压 10 V, 占空比 23%, 频率 23 kHz, 加工时间 11~14 min, 溶液配比为 55%磷酸+0.3%抗坏血酸+0.2%乙烯硫脲。抗坏血酸可以有效地控制材料去除率, 抗坏血酸与乙烯硫脲同时作用又可以降低铜的表面粗糙度。

**关键词:** 铜; 电化学抛光; 磷酸; 抗坏血酸; 乙烯硫脲; 表面粗糙度; 材料去除率

**中图分类号:** TG662 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)07-0083-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.011

## Experimental Study on Electrochemical Polishing of Copper

MA Ning, LIU Jia-ning, CHEN Yang, LI Jing-chun, SHAN Bao-feng, ZHAO Shu-guo

(School of Mechatronic Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve surface quality of copper, control copper removal in scope of application, and study electrochemical polishing solution ratio and optimum process parameters. The electrochemical polishing was applied to workpiece in a self-assembled electrochemical polishing system. Surface roughness and mass of the workpiece before and after processing were measured and recorded with a 3D surface profiler and precision electronic balance, respectively. Experimental scheme was designed in the combined method of single factor experiment and orthogonal experiment. The effects of phosphoric acid concentration, electrolyte temperature, voltage, duty cycle, frequency and processing time on surface roughness of copper, and the effects of additives on experimental results were studied. Influence curve of phosphoric acid concentration and temperature on surface roughness was obtained. Influence trend of voltage, duty cycle, frequency and processing time on surface roughness, and also optimal parameters were obtained by means of range analysis. After ascorbic acid was added into the solution, material removal rate was reduced to below 1000 nm/min while surface roughness was up to 75 nm. After ascorbic acid and ethylene thiourea were added simultaneously, material removal rate was 400 nm/min and surface roughness was as low as 17 nm. Optimal parameters of electrochemical polishing were: voltage 10 V, duty ratio 23%, frequency 23 kHz, processing time

收稿日期: 2018-01-20; 修订日期: 2018-03-28

Received: 2018-01-20; Revised: 2018-03-28

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51305281); 辽宁省自然科学基金 (20170540709)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51305281) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province (20170540709)

作者简介: 马宁 (1979—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为零件表面光整加工和表面润湿性。

Biography: MA Ning (1979—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface finishing and surface wettability.

11~14 min, and solution ratio was as follows: 55% phosphoric acid, 0.3% ascorbic acid and 0.2% ethylene thiourea. The material removal rate can be effectively controlled by adding ascorbic acid, and the surface roughness of copper can be reduced by adding ascorbic acid and ethylene thiourea simultaneously.

**KEY WORDS:** copper; electrochemical polishing; phosphoric acid; ascorbic acid; ethylene thiourea; surface roughness; material removal rate

铜具有良好的热学以及电学性能,在 MEMS 和 VLSI 中得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。在应用过程中往往需要对铜进行抛光,从而得到光滑无缺陷的表面。化学机械抛光 (chemical mechanical polishing, CMP) 技术利用化学和机械的协同作用,实现对工件表面的抛光,可以同时满足整体和局部平整度以及粗糙度要求,在集成电路制造领域应用了二十多年<sup>[4-6]</sup>。随着技术的发展,铜互连层的特征尺寸变得越来越薄,为了消除电阻电容 RC (resistance capacitance) 的延迟效应,层间介电常数也变得越来越小,所以互连层变得更脆弱,在抛光过程中更容易被破坏。集成电路也越来越采用软脆的 low-k 介质,在抛光过程中介质层表面容易出现剥离损伤等问题<sup>[7-8]</sup>。

由上可见,普通的化学机械抛光已经不能满足需求。而电化学抛光 (electrochemical polishing, ECP) 没有机械力参与抛光,单纯依靠工件阳极与溶液之间的反应达到材料的去除和整平,实现了无应力抛光,解决了 CMP 过程中由于机械力而造成的互连层的破坏和介质层的损伤<sup>[9-12]</sup>,同时通过溶液的配比和电参数的选择,材料的去除率也可以得到控制。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及试剂

采用直径 30 mm、厚 5 mm 的紫铜片 (纯度 ≥ 99.9%) 作为实验材料。实验件的预处理流程为:砂纸打磨至 2000#—丙酮擦洗—超声波水洗 3 min—酒精中洗净—晾干备用。处理后的表面粗糙度能达到 0.1 μm。以直径 30 mm 的紫铜片作为工作电极,电解基液采用 20%~80% 的磷酸溶液,实验所用化学试剂及纯度如表 1 所示。

表 1 实验化学试剂及纯度  
Tab.1 Experimental chemical reagents and purity

化学试剂	纯度
磷酸	90%
抗坏血酸	分析纯
乙烯硫脲	分析纯
碳酸氢钠	≥99%

### 1.2 设备

实验室搭建的 ECP 实验装置示意图如图 1 所示。该装置由电化学加工系统、循环过滤系统和温控系统

组成。设备包括:脉冲电源 (SOYI-30150M), 上海索宜电子科技有限公司。磁力驱动循环泵 (PM-15RM), 温州皓泉泵业有限公司; 超声波清洗机 (CE-5200A), 东莞市洁康超声波设备有限公司; 精密电子天平 (FA2004B), 上海越平科学仪器有限公司; 3D 表面轮廓仪, zygo 公司。

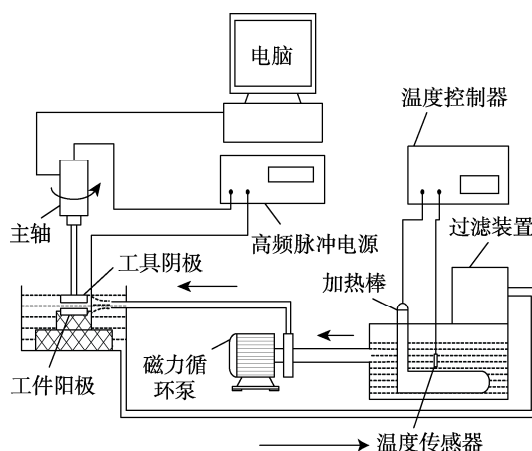


图 1 加工设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of processing equipment

### 1.3 实验方法

将预处理过的工件放置在夹具上,如示意图 2 所示。工件侧面涂上环氧树脂,加工间隙为 4 mm,电解液通液方式采用浸液式和测流式的复合通液方式,主轴转速为 150 r/min,电压为 5~20 V,温度为 5~70 °C,

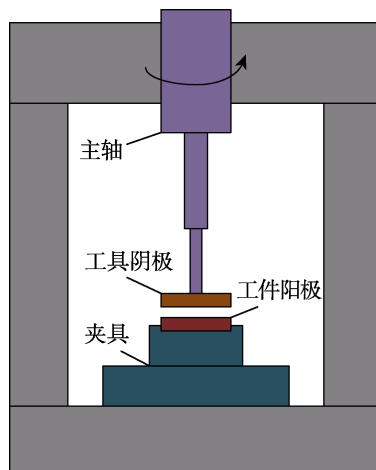


图 2 工具阴极加工区示意图

Fig.2 Schematic diagram of processing area for tool cathode

占空比为 15%~30%，频率为 15~25 kHz。选取一定的参数在电解液中加工一段时间后，迅速取出进行处理。处理方式：弱碱中和—超声波水清洗 3 min—酒精洗净—晾干。处理后用 zygo3D 表面轮廓仪进行测量，再用精密电子天平进行称量。

1.4 正交实验设计

为了得到对表面粗糙度的影响趋势和最优参数，以电压、占空比、频率和时间为四个因素设计正交实验，各个参数的水平见表 2。正交实验电解液为 55% 的磷酸溶液，溶液温度为 45 ℃，加工间隙为 4 mm。根据表 2 中的具体参数选择按照  $L_{16}(4^4)$  设计四因素四水平实验，共需进行 16 组实验，见表 3。

表 2 正交实验因素水平表  
Tab.2 Orthogonal experiment factor level table

水平	因素			
	电压 $U/V$	占空比 $D/\%$	频率 $f/kHz$	时间 $t/min$
1	6	17	17	5
2	8	20	19	8
3	10	23	21	11
4	12	26	23	14

表 3 正交实验方案  
Tab.3 Orthogonal experiment scheme

水平	A	B	C	D
	电压 $U/V$	占空比 $D/\%$	频率 $f/kHz$	时间 $t/min$
1	6	17	17	5
2	6	20	19	8
3	6	23	21	11
4	6	26	23	14
5	8	17	19	11
6	8	20	17	14
7	8	23	23	5
8	8	26	21	8
9	10	17	21	14
10	10	20	23	11
11	10	23	17	8
12	10	26	19	5
13	12	17	23	8
14	12	20	21	5
15	12	23	19	14
16	12	26	17	11

2 结果与讨论

2.1 磷酸浓度与工作电流的关系

磷酸作为电化学抛光电解液的主要成分，一方面在电化学反应中起到促进铜溶解的作用，另一方面也和铜离子形成阻碍铜溶解的磷酸盐粘膜层<sup>[13,14]</sup>。当电解液中磷酸的浓度较低时，其密度小，黏度低，溶液

中铜离子的扩散较为容易，电流密度较大。当电解液中磷酸的浓度较高时，溶液的密度变大，黏度也变高，电流密度变小。图 3 为铜在磷酸溶液中磷酸浓度和工作电流的关系图，可以看出，随着磷酸浓度的上升，工作电流逐渐下降。

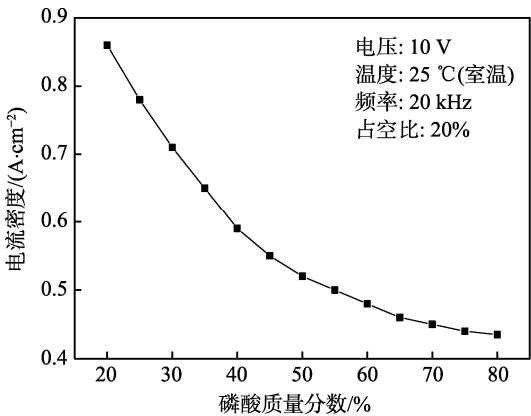


图 3 电流密度随磷酸浓度的变化  
Fig.3 Variation of current density with phosphoric acid concentration

2.2 磷酸浓度对表面粗糙度的影响

图 4 为铜的表面粗糙度随电解液中磷酸浓度的变化曲线。可以看出，随着磷酸浓度的升高，粗糙度呈现先减小后增大的趋势。这是因为，当磷酸浓度太低时，反应进行缓慢；同时电解液的黏度低，铜离子和磷酸很难形成粘膜层去保护工件表面的凹陷处；又由于溶液浓度较低，局部溶液的浓度差很小，离子的扩散速度较慢，导致电流密度过小；加之铜表面微观凹陷处和凸起处的溶液粘膜电阻差距不够明显，不能实现优先反应凸起处达到整平效果；所以抛光效果较差。当磷酸的浓度太高时，刚开始两极之间反应剧烈，但由于电解液的黏度高，阳极表面形成的粘膜层过厚，工件表面微观凹陷处和凸起处都被粘膜覆盖，粘膜电阻的差距不够明显，同样不能达到有效的整平效

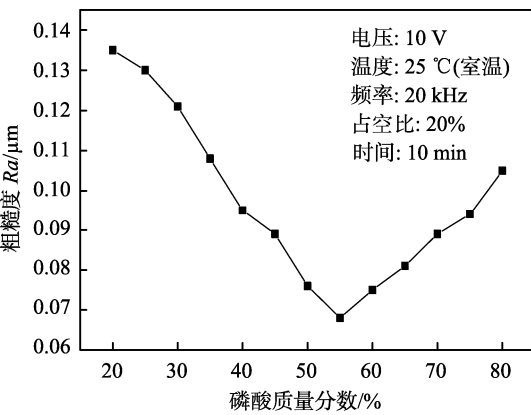


图 4  $Ra$  值随磷酸浓度的变化  
Fig.4 Vairation of  $Ra$  with phosphoric acid concentration

果。此外,阳极表面铜离子的扩散变得困难,会使反应变慢,过高的浓度也会降低氢气析出的速度,影响抛光效果。通过实验发现,磷酸质量分数为55%时,铜工件的抛光效果最好。

### 2.3 温度对表面粗糙度的影响

适当的温度可以降低电解液的黏度,从而使得阳极粘膜的厚度减小,阳极产物的扩散速度提高,这有利于气泡的排出,可以降低表面粗糙度<sup>[11,13-15]</sup>。图5中曲线表明,在55%磷酸溶液中,温度对表面粗糙度的影响呈现先下降后上升的趋势。在25℃(常温)下抛光时,抛光液的黏度较大,反应生成的气泡不易析出。随着温度的上升,溶液的黏度逐渐下降,到达40℃时,溶液的黏度已经有了明显的降低,气泡排出顺畅,在45℃时表面粗糙度达到了最低值。当温度继续上升,离子运动变得更不规律,形成的杂散电流造成了工件表面的杂散腐蚀。温度越高,杂散腐蚀越严重,表面粗糙度也越差。

### 2.4 正交实验结果

通过对表3中各种参数下加工得到的工件表面

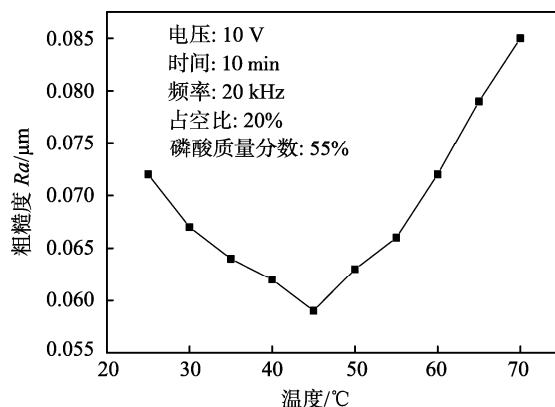


图5 在55%磷酸溶液中  $Ra$  值随温度的变化  
Fig.5 The value of  $Ra$  along with the change of temperature in 55% phosphoric acid solution

粗糙度进行测量和计算,得到的实验结果利用Minitab软件进行极差分析,从而分析工艺因素对于实验结果的影响。图6为各参数对加工后工件  $Ra$  值的影响程度和趋势。结合以上内容得出最优参数为:磷酸质量分数55%,温度45℃,电压10V,占空比23%,频率21 kHz,时间11 min。此最优参数组将用于后文添加剂的研究。

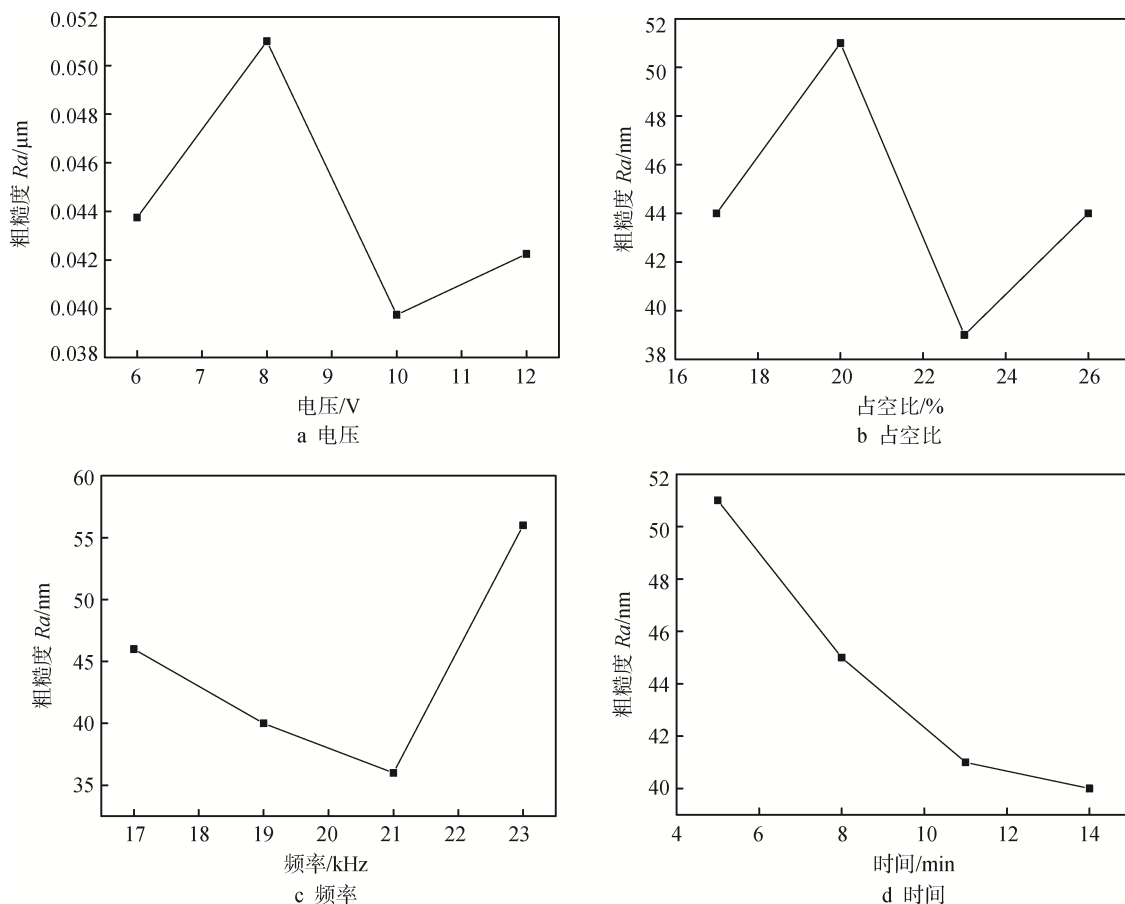


图6 不同因素对加工后工件  $Ra$  值的影响趋势

Fig.6 Influence trend of different factors on  $Ra$  of processed workpiece: a) voltage, b) duty cycle, c) frequency, d) time

## 2.5 抗坏血酸对于 $Ra$ 和 MRR 的影响

在磷酸溶液中, 抗坏血酸可以作为抑制剂来控制材料的去除速率 (MRR)。为了研究抗坏血酸的抑制行为, 将不同浓度的抗坏血酸加入到磷酸溶液中, 在正交实验所得最优参数 (磷酸质量分数 55%, 温度 45 °C, 电压 10 V, 占空比 23%, 频率 21 kHz, 时间 11 min) 下, 对工件进行加工, 测量并记录数据, 计算出相应的 MRR, 结果如图 7b 所示。随着磷酸溶液中抗坏血酸浓度的增加, 铜的 MRR 逐渐降低, 当抗坏血酸质量分数高于 0.3% 时, 抑制行为明显, 即是可以有效地控制 MRR。当抗坏血酸质量分数为 0.3% 时, MRR 为 900 nm/min, 这在铜抛光的适用范围内。戴雪群、冯桂萍等<sup>[16]</sup>对抗坏血酸的抗氧化性进行了研究, 提出抗坏血酸能够结合氧而成为除氧剂, 并有钝化金属离子的作用, 能与铜、铁的金属离子生成稳定的金属盐, 因此在工件的表面形成一层由铜盐组成的钝化膜。抗坏血酸的浓度越高, 钝化膜的完整性越高, 去除铜表面就越难, 从而达到了控制 MRR 的效果, 使得 MRR 降低到适用值。

虽然抗坏血酸使 MRR 受到控制, 但由于铜表面形成钝化层, 导致抛光后铜表面的  $Ra$  值增大。随着溶液中抗坏血酸浓度的变化,  $Ra$  值的变化如图 7a 所

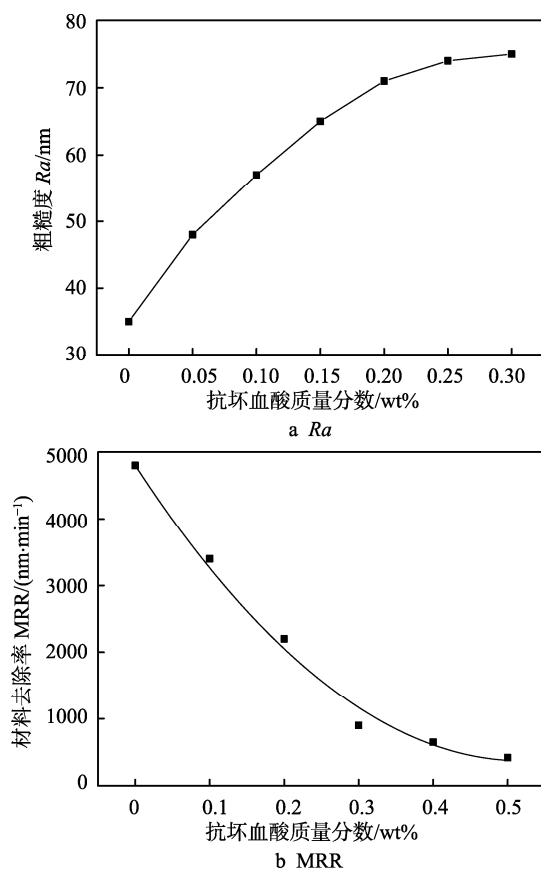


图 7  $Ra$  和 MRR 随抗坏血酸浓度的变化  
Fig.7 Variation of  $Ra$  (a) and MRR (b) with ascorbic acid concentration

示, 当抗坏血酸质量分数为 0.3% 时,  $Ra$  高达 75 nm。

## 2.6 乙烯硫脲和抗坏血酸的协同对 $Ra$ 和 MRR 的影响

虽然抗坏血酸可以有效地控制 MRR, 但同时也增加了铜表面的  $Ra$ 。为了在达到控制 MRR 的同时也满足铜表面  $Ra$  值的要求, 还需要其他试剂与抗坏血酸共同作用, 本实验中采用乙烯硫脲。

当乙烯硫脲单独添加在磷酸溶液中时, MRR 值和  $Ra$  值不会受到影响, 但当其与 0.3% 的抗坏血酸一起加入到溶液中时, 随着乙烯硫脲浓度的上升,  $Ra$  值有明显的降低, 同时 MRR 值也得到控制, 结果如图 8 所示。使用 0.3% 抗坏血酸和 0.2% 乙烯硫脲作为磷酸溶液的复合抑制剂,  $Ra$  最低可以达到 17 nm。乙烯硫脲是一种金属的络合剂, 能与金属离子形成稳定的络合物<sup>[17]</sup>。溶液中加入乙烯硫脲后, 可以络合  $\text{Cu}^{2+}$  形成稳定的络合物, 从而有效地阻止了抗坏血酸在铜表面形成钝化膜, 降低了  $Ra$  值。工件加工前、未加入添加剂和加入添加剂之后的工件的实物对比图和 zygo3D 表面形貌图如图 9 所示。加入混合添加剂后,  $Ra$  值降低了 23 nm, 相比加工前的  $Ra$  值降低了 83 nm, 有效地提高了工件表面质量。

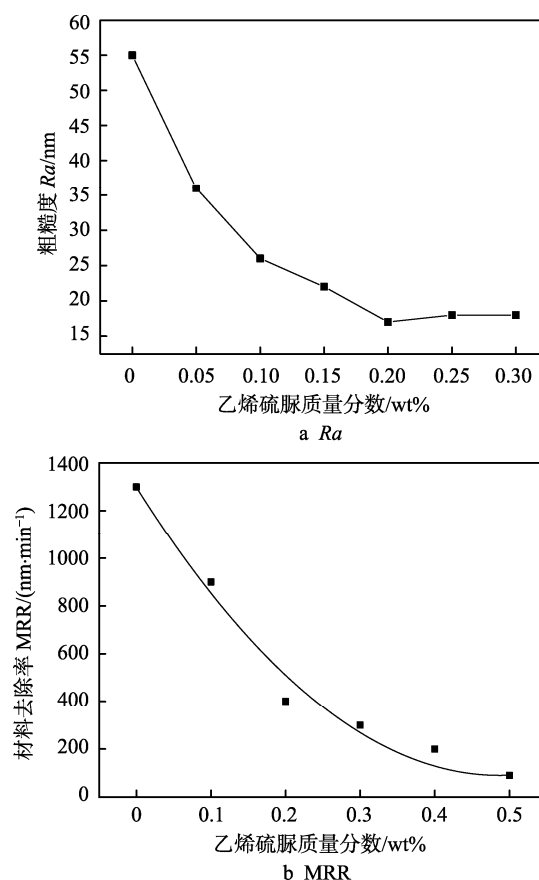


图 8  $Ra$  和 MRR 随乙烯硫脲浓度的变化  
Fig.8 Variation of  $Ra$  (a) and MRR (b) with ethylene thiourea concentration

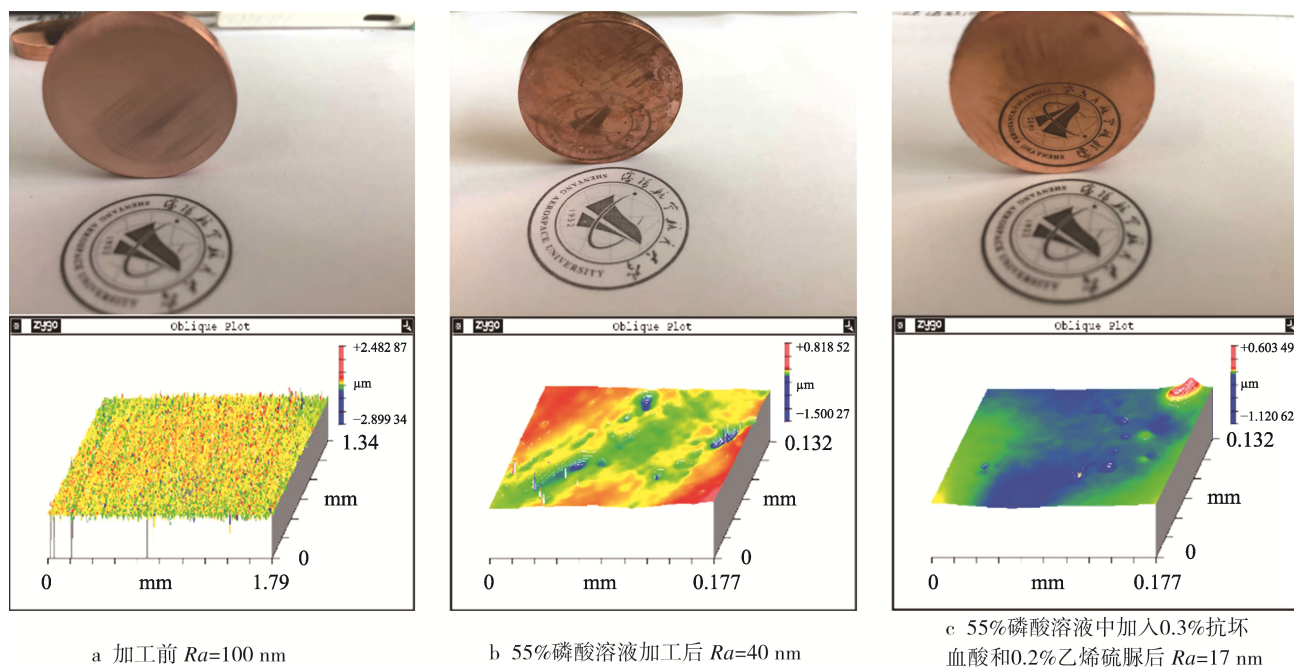


图9 不同工况下工件的表面形貌

Fig.9 Surface topography of the workpiece under different conditions

### 3 结论

1) 磷酸对于铜表面抛光具有良好的效果,加工时会在铜表面形成一层黏膜,保护凹处不被去除,特别是在质量分数为55%时, $Ra$ 达到最低。温度对于磷酸作用的影响也极其重要,适当的温度可以降低电解液的黏度,有助于气泡的排出,同时加快离子运动,在45℃时加工效果最佳。

2) 抗坏血酸和乙烯硫脲的化合物可以在磷酸电解液中作为抑制剂。通过抗坏血酸和乙烯硫脲的配合作用,有效控制了材料去除率,显著降低了表面粗糙度。在化合物抑制剂中,抗坏血酸可以有效地将材料去除率控制在一个适用的范围内,而乙烯硫脲有助于铜的表面粗糙度的降低。

#### 参考文献:

- [1] JAHNES C V, COTTE J, LUND J L, et al. Simultaneous Fabrication of RF MEMS Switches and Resonators Using Copper-based CMOS Interconnect Manufacturing Methods[C]//Proceedings of the International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. Maastricht, Netherlands: IEEE, 2004: 789-792.
- [2] KIRINO O, ENOMOTO T. Ultra-flat and Ultra-smooth Cu Surfaces Produced by Abrasive-free Chemical-mechanical Planarization/Polishing Using Vacuum Ultraviolet Light[J]. Precision Engineering, 2011, 35(4): 669-676.
- [3] LI Y. Chemical Mechanical Planarization (CMP) for Microelectronic Applications[J]. Chinese Journal of Syn-

thetic Chemistry, 2004, 12(s1): 115.

- [4] BIAN Y F, ZHAI W J, ZHU B Q. 5-Methyl-1H-benzotriazole as Potential Corrosion Inhibitor for Electrochemical-mechanical Planarization of Copper[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2431-2438.
- [5] ECONOMIKOS L, WANG X, SAKAMOTO A, et al. Integrated Electro-chemical Mechanical Planarization (Ec-mp) for Future Generation Device Technology[C]//Proceedings of the International Interconnect Technology Conference. Burlingame, CA, USA: IEEE, 2004: 233-235.
- [6] CHO B J, SHIMA S, HAMADA S, et al. Investigation of Cu-BTA Complex Formation during Cu Chemical Mechanical Planarization Process[J]. Applied Surface Science, 2016, 384: 505-510.
- [7] KRISHNAN M, NALASKOWSKI J W, COOK L M. Chemical Mechanical Planarization: Slurry Chemistry, Materials, and Mechanisms[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(1): 178-204.
- [8] ZHONG Z W. Recent Advances in Polishing of Advanced Materials[J]. Materials & Manufacturing Processes, 2008, 23(5): 449-456.
- [9] ZHANG W, LU X, LIU Y, et al. Inhibitors for Organic Phosphonic Acid System Abrasive Free Polishing of Cu[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(7): 4114-4118.
- [10] 黎德育. 磷酸体系中铜的电化学抛光机制与影响因素的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [11] LI De-yu. Research on the Influence Factors and Mechanism of Copper Electropolishing in Phosphoric Acid[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [11] 李秀娟, 郭东明, 康仁科, 等. 铜抛光液的电化学行为研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(7): 1144-1147.
- LI Xiu-juan, GUO Dong-ming, KANG Ren-ke, et al.

- Electrochemical Behavior of Slurries Used for Copper[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40(7): 1144-1147.
- [12] SHAN K, ZHOU P, CAI J, et al. Electrogenated Chemical Polishing of Copper [J]. Precision Engineering, 2015, 39: 161-166.
- [13] ROWLAND P R. Mechanism of Electropolishing[J]. Nature, 1953, 171(4360): 931.
- [14] WALTON H F. The Anode Layer in the Electrolytic Polishing of Copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1950, 97(7): 219-226.
- [15] 姚颖悟, 王超, 赵春梅, 等. 柠檬酸-硫酸型不锈钢电化学抛光液研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(9): 36-38.
- YAO Yin-wu, WANG Chao, ZHAO Chun-mei, et al. Study on the Citric-sulfuric Acid Electrochemical Polishing Bath for Stainless Steel[J]. Electroplating Finish, 2010, 29(9): 36-38.
- [16] 戴雪群, 冯桂萍. 抗坏血酸的抗氧化性能与使用分析[J]. 中外食品工业, 2014(2): 70-71.
- DAI Xue-qun, FENG Gui-ping. Antioxidant Activity and Analysis of Ascorbic Acid[J]. Global Food Industry, 2014(2): 70-71.
- [17] TAILOR P B, AGRAWAL A, JOSHI S S. Numerical Modeling of Passive Layer Formation and Stabilization in Electrochemical Polishing Process[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2015, 18: 107-116.