

# 粗糙度和尖峰高度对粗糙铜晶圆表面化学反应动力学参数的影响<sup>\*</sup>

李 炎<sup>1</sup>, 刘玉岭<sup>1</sup>, 牛新环<sup>1</sup>, 王傲尘<sup>1</sup>, 李洪波<sup>1,2</sup>

(1. 河北工业大学 微电子研究所, 天津 300130; 2. 河北联合大学 信息工程学院, 河北 唐山 063000)

**摘 要:** 根据液固化学反应特性和欧几里得有效面积公式,建立了适用于粗糙晶圆表面的化学反应动力学方程,得到了不同晶圆表面的化学反应速率常数和化学机械平坦化(CMP)前后晶圆质量差。根据晶圆表面不同位置的  $\lg(\text{RMS height})-\lg x$  拟合直线斜率和截距的平均值,得到了每个晶圆表面的分形维数与尺度系数,进一步得到了铜膜化学反应分级数。通过分析晶圆表面分形维数对化学反应动力学参数的影响,可以得出:当表面分形维数为 2.917 时,铜膜的化学反应分级数为 1,此时铜膜的络合反应过程中的所有瞬时反应数量达到最小值。最后的验证试验表明:晶圆表面分形维数越大,CMP 后尖峰消除量越大,即铜膜表面化学反应速率越快;晶圆表面分形维数越小,CMP 后粗糙度下降越明显,即铜膜表面化学反应均匀性越好。

**关键词:** 质量作用定律; 动力学方程; 分形维数; 均方根高度; 粗糙度

中图分类号: TG175 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)04-0058-06

## Effects of Roughness and Peak Heights on the Chemical Reaction Kinetics Parameters of Rough Copper Wafer Surface

LI Yan<sup>1</sup>, LIU Yu-ling<sup>1</sup>, NIU Xin-huan<sup>1</sup>, WANG Ao-chen<sup>1</sup>, LI Hong-bo<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Microelectronic Technique and Materials, Hebei University of Technology, Tianjin 300130; 2. College of Information Engineering, Hebei United University, Tangshan 063000, Hebei)

**Abstract:** According to the liquid-solid chemical reaction characteristics and Euclid effective area formula, chemical reaction kinetics equation of the rough wafer surface was established. The chemical reaction rate constant and wafer quality difference of different wafer surfaces before or after chemical mechanical planarization (CMP) were obtained. Through the average values of the  $\lg(\text{RMS height})-\lg x$  fitting line slopes and intercepts of each position on the wafer surface, the fractal dimension and scale coefficient of each wafer surfaces were acquired, and the chemical reaction index of the copper film was further obtained. The effect of fractal dimension on the chemical reaction kinetics parameters shows that when the wafer surface fractal dimension is 2.917, the chemical reaction index of the copper film is 1, and then the number of instantaneous reactions of the copper complexation reaction reaches the minimum value. The final verification experiments show that the larger the wafer surface fractal dimension is, the bigger the peak removal after CMP is, i. e., the chemical reaction rate of the copper film surface is faster; the smaller the wafer surface fractal dimension is, the more obvious the roughness decline after CMP is, i. e., the uniformity of copper surface chemical reaction is better.

**Key words:** law of mass action; kinetics equation; fractal dimension; RMS height; roughness

收稿日期: 2014-04-01; 修回日期: 2014-06-16; 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)

作者简介: 李炎(1986—), 男(汉), 河北廊坊人, 博士生; 研究方向: 微电子技术材料与

网络出版日期: 2014-07-02 16:41; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140702.1641.007.html>

引文格式: 李炎, 刘玉岭, 牛新环, 等. 粗糙度和尖峰高度对粗糙铜晶圆表面化学反应动力学参数的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 58-63.

## 0 引言

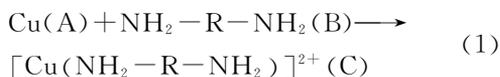
化学机械平坦化(Chemical mechanical planarization, CMP)技术是目前微电子行业的主要加工手段,是当前能够实现全局平坦化的唯一实用技术。关于CMP工艺和材料的研究在大量文献已有报道<sup>[1]</sup>。在以往的高磨料浓度CMP过程中,磨料粒子的机械研磨作用足以忽略晶圆表面状态对晶圆化学反应带来的影响<sup>[2-3]</sup>。近些年来,为了降低磨料残留对晶圆表面的污染,低磨料浓度抛光液的开发已逐渐成为半导体行业的发展趋势。磨料浓度的降低意味着机械作用的减少,因此,晶圆表面状态对化学反应的影响显得越来越重要<sup>[4-6]</sup>。

与普通离子型化学反应动力学研究不同,CMP条件下的固液两相间的化学反应动力学研究一直鲜有报道。由于CMP过程中抛光液与铜膜表面发生的化学反应较多,因此该反应属于固液复合反应。复合反应的反应速率常数和反应级数比简单化学反应要复杂许多。与此同时,晶圆表面状态的表征也显得尤为重要。分形几何学用于研究非线性表面,因此近年来摩擦学领域均采用分形几何学来对材料粗糙表面进行表征。普通材料的粗糙度基本测量范围均属于第一分形区域,因此不必考虑第二分形区域的起点尺度与曲线相关长度的关系<sup>[7-9]</sup>。文中结合质量作用定律和分形几何学,建立了粗糙晶圆表面的化学反应动力学方程,并结合方程求出了各动力学参数。通过晶圆表面状态对各动力学参数的影响,论证了该动力学方程的正确性与实用性。

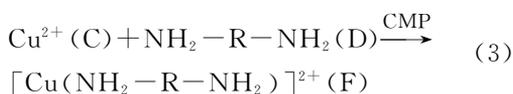
## 1 机理分析

### 1.1 CMP条件下铜膜液固反应模型

在CMP过程中,导致铜膜不断被去除的反应为铜膜和络合剂的液固反应,可以写作:



反应(1)主要包括:



之前的研究已经证实<sup>[1]</sup>,反应(3)中两反应物

的浓度反应级数均为1,则(1)中的络合剂 $\text{NH}_2 - \text{R} - \text{NH}_2$ 的反应级数依然为1,将(1)中Cu的反应级数记为 $\alpha$ ,则铜膜表面的界面反应速率可写作:

$$dm = -M_A k S_A^\alpha C_B dt \quad (4)$$

其中, $t$ 和 $k$ 为反应时间和反应速率常数, $C_B$ 为反应物B的有效反应浓度, $m$ 、 $M_A$ 、 $S_A^\alpha$ 分别为反应物A的质量(g)、摩尔质量(g/mol)和有效反应面积( $\text{m}^2$ ),而 $S_A$ 则为反应物A的欧几里得面积,可以表达为:

$$S_A = \chi x^{2-D} \left( \frac{m}{\rho} \right)^\frac{2}{D} \quad (5)$$

式中 $\chi$ 为尺度系数, $x$ 为扫描长度, $\rho$ 为铜膜密度, $D$ 为表面分形维数<sup>[10]</sup>,将(5)带入(4)并积分得:

$$(m_0 - m)^{1-\frac{2}{D}} = \frac{M_A k \chi^\alpha C_B x^{\alpha(2-D)} \left(1 - \frac{\alpha D}{3}\right) t}{\rho^\frac{2}{D}} \quad (6)$$

其中, $M_A = 64 \text{ g/mol}$ , $x = 10^{-4} \text{ m}$ , $t = 60 \text{ s}$ , $\rho = 8.9 \text{ g/cm}^3$ , $C_B = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , $m_0 - m = \Delta m$ ,将已知参数代入(6)中,整理可得:

$$\frac{\Delta m \cdot 8.9^\frac{2}{D}}{\Delta m^\frac{2}{D} \cdot \chi^\alpha \cdot 10^{4\alpha(D-2)} \cdot \left(1 - \frac{\alpha D}{3}\right)} = 3.072k \quad (7)$$

将(7)中的 $\Delta m$ 、 $D$ 、 $\chi$ 、 $k$ 看做常数,可得:

$$\left( \frac{8.9^\frac{2}{D}}{\Delta m^\frac{2}{D} \chi \cdot 10^{4(D-2)}} \right)^\alpha = -\frac{3.072kD}{3\Delta m} \alpha + \frac{3.072k}{\Delta m} \quad (8)$$

$$\text{设定(8)中: } \frac{8.9^\frac{2}{D}}{\Delta m^\frac{2}{D} \chi \cdot 10^{4(D-2)}} = \psi_1 \quad (9)$$

$$-\frac{3.072kD}{3\Delta m} = \psi_2 \quad (10)$$

$$\text{则(8)变为: } \psi_1^\alpha = \psi_2 \alpha + \frac{3.072k}{\Delta m} \quad (11)$$

$$\text{进一步解得: } \alpha = \frac{1 - \frac{7k \lg \psi_1}{\Delta m}}{2.3 \psi_2 \lg \psi_1} \quad (12)$$

将试验测得的 $\Delta m$ 、 $k$ 、 $D$ 、 $\chi$ 的值代入(9)、(10)、(12)中,可求得 $\alpha$ 的值。

### 1.2 反应速率常数 $k$ 的测定

对于普通的固体化学反应而言,其反应速率常数为一定值,但是反应(1)为(2)和(3)的复合反应,而(2)为电离平衡反应,其反应速率主要由

(3) 决定, 因此(1)的反应速率常数可认为与(3)相同。反应(3)为离子反应, 因此(3)的化学反应速率常数为温度的函数, 某一温度下对应的  $k$  值也可根据质量作用定律得到, 具体过程为: 由(3)可知反应速率为:

$$RR_F = kC_C C_D \quad (13)$$

其中,  $RR$  为 CMP 条件下铜氨络合物的生成速率, 通过试验测定出不同浓度的  $C_C$ 、 $C_D$  和  $RR$  的值, 进而根据拟合直线的斜率得到  $k$  的值。

### 1.3 分形维数 $D$ 和尺度系数 $\chi$ 的测定

粗糙晶圆表面是二维分形集, 而扫描轮廓曲线是一维分形集, 因此两种情况下的分形维数满足:

$$D_{\text{surface}} = D_{\text{line}} + 1 \quad (14)$$

以扫描长度  $x$  作为测量尺度, 以尺度范围内扫描轮廓的均方根高度  $S(x)$  作为测度, 两者之间的关系可表达为:

$$S(x) = \chi x^{2-D} \quad (15)$$

对(14)取对数后得:

$$\lg S(x) = \lg \chi + (2 - D) \lg x \quad (16)$$

由式(16)可知, 通过  $x$  和  $S(x)$  拟合直线的斜率和截距可得到晶圆不同位置的分形维数  $D$  和尺度系数  $\chi$ <sup>[7-9]</sup>。

## 2 材料与方法

试验仪器与材料: AlpsitecE460E 型抛光机, Agilent5600LS 型原子力显微镜, 恒温水浴槽, 250 mL 容量瓶, 电子天平,  $\Phi$  300 mm 的 Blanket 铜晶圆(剖面结构和测试位置见图 1), FA/O 型碱性抛光液。试验方法: 工作压力 13.78 kPa, 转速 65 r/m, 在某一温度下, (13)式中某反应时刻的  $RR_F$ 、 $C_C$ 、 $C_D$  的值可通过测定该反应体系中相关物质的质量浓度直接或间接得到(由于抛光液组分相同且静态条件下抛光液处于非流动状态,  $C_C$ 、 $C_D$  的值可由静态腐蚀条件下铜膜的去除量得到, 而  $RR_F$ 、 $C_F$  的值则由 CMP 后铜膜的去除量得到)。以反应速率值为 Y 轴, 反应物质量浓度乘积值为 X 轴作图, 拟合直线斜率即为该条件下的反应速率常数  $k$ 。由图 1 中 Center、Middle、

Middle+1、Edge 这 4 个位置的拟合直线斜率和截距的平均值算出整个晶圆表面的分形维数  $D$  与尺度系数  $\chi$ 。最后将所求得的  $k$ 、 $D$ 、 $\chi$  的值代入(9)、(10)、(12)中, 可得  $\alpha$  的值。

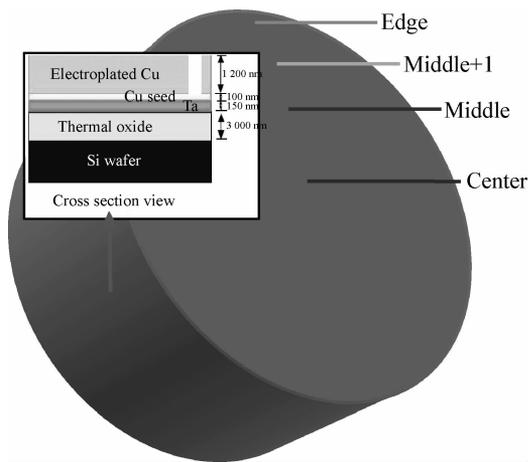


图 1 铜晶圆剖面图与测试位置

Fig. 1 Profile and test position of the copper wafer

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应速率常数的测定

1、2、3 号晶圆反应参数测试结果如表 1 所示 ( $C_i$  为反应进行 1 min 时各物质的浓度), 以表 1 中每一组  $C_C C_D$  值为 X 轴, 以每一组  $RR$  值为 Y 轴做线性拟合分析, 各晶圆的  $k$  值拟合结果如图 2 所示。根据图 2 中拟合直线的斜率得出, CMP 过程中各晶圆的化学反应速率常数  $k_1 = 400 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 412 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 430 \text{ s}^{-1}$ , 同时测得各晶圆的质量差分别为  $\Delta m_1 = 0.15 \text{ g}$ ,  $\Delta m_2 = 0.16 \text{ g}$ ,  $\Delta m_3 = 0.17 \text{ g}$ 。

### 3.2 分形维数和尺度系数的测定

用原子力显微镜对晶圆表面形貌进行了测试, 在不同扫描范围  $x$  下, 测定晶圆表面相应的均方根高度  $S$ , 以  $\lg x$  为 X 轴,  $\lg(\text{RMS height})$  为 Y 轴, 可得到各位置的  $\lg(\text{RMS height}) - \lg x$  变化曲线, 如图 3 所示。可以看出, 同一半径上的各个位置的  $\lg(\text{RMS height}) - \lg x$  变化曲线在扫描范围为  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  时有很明显的线性特征, 即在此扫描范围内, 结果符合式(16)的线性关系, 也就说明可以根据扫描范围在  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  时的均方根高度得到表面的分形几何维数<sup>[8-9]</sup>。

表 1 CMP 条件下化学反应速率各相关参数值

Table 1 Relevant parameters of the chemical reaction rate under the CMP conditions

$C_c C_D /$ ( $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$C_{F1} /$ ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$RR_{F1} /$ ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$C_{F2} /$ ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$RR_{F2} /$ ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$C_{F3} /$ ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$RR_{F3} /$ ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
0.937	2.2	0.37	2.28	0.38	2.34	0.39
1.575	3.8	0.63	3.96	0.66	3.96	0.66
2.114	5.0	0.84	5.10	0.85	5.28	0.88
2.906	7.0	1.16	7.20	1.20	7.44	1.24

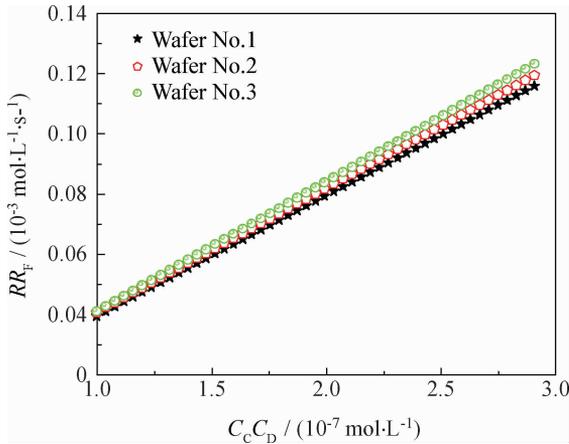


图 2 各晶圆的  $k$  值拟合图

Fig. 2 Fitting chart of  $k$  value of each wafer

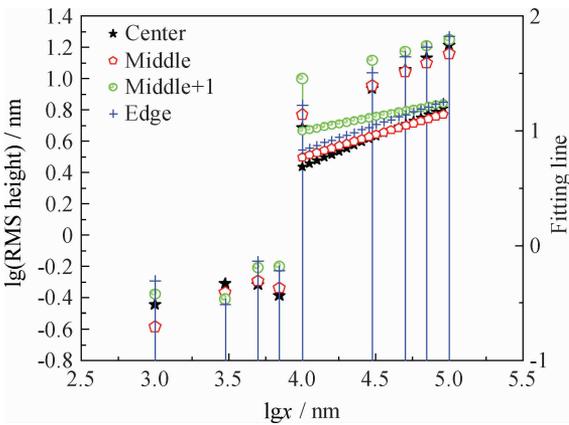


图 3 晶圆表面  $\lg(\text{RMS height}) - \lg x$  图

Fig. 3  $\lg(\text{RMS height}) - \lg x$  figure of the wafer surface

1、2、3 号晶圆各位置拟合曲线分别如图 4、5、6 所示。图 4 各直线斜率分别为 0.70、0.38、0.16、0.42, 平均斜率为 0.42, 根据式 (14) 和式 (16) 可得此区域的分形维数为 2.58。同理可得 2 号晶圆平均斜率为 0.40, 分形维数为 2.60; 3 号晶圆平均斜率为 0.38, 分形维数为 2.62。图 4、

5、6 中的所有直线的截距的平均值  $\lg \chi$  为 1.1613, 计算可得  $\chi = 14.5$ 。

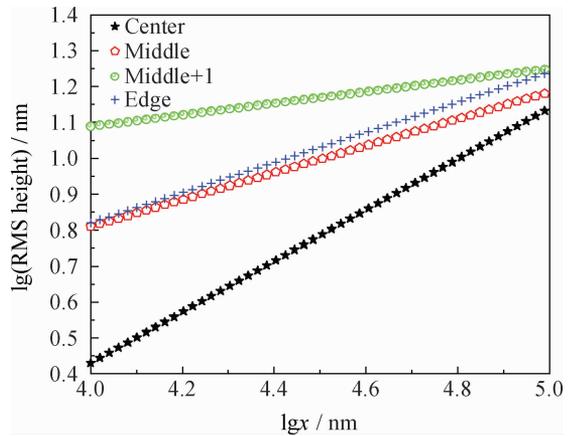


图 4 1 号晶圆各位置拟合直线

Fig. 4 Fitting lines of each position on wafer No. 1

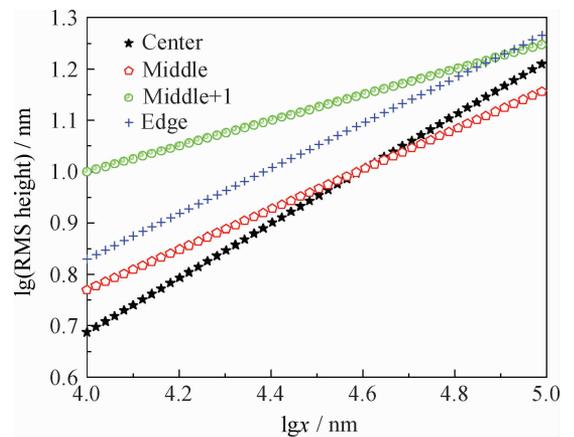


图 5 2 号晶圆各位置拟合直线

Fig. 5 Fitting lines of each position on wafer No. 2

### 3.3 反应级数的测定

将 3.1 和 3.2 中所得参数代入式 (9)、(10)、(12) 中, 可得不同晶圆表面所发生的反应 (1) 的

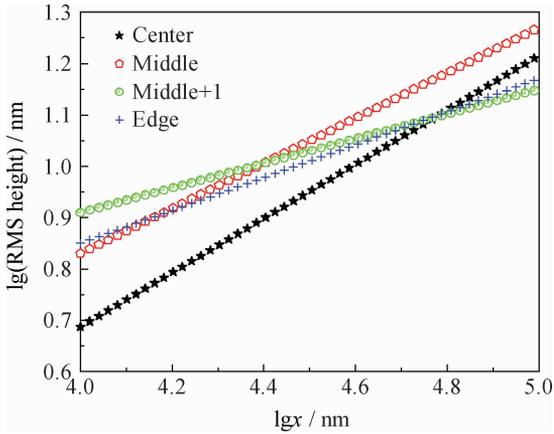


图6 3号晶圆各位置拟合直线

Fig. 6 Fitting lines of each position on wafer No. 3

化学反应级数。所有化学反应动力学参数结果如表2所示,晶圆表面状态对动力学参数的影响如图7所示,由表2和图7可知,随着晶圆表面分形维数的增大,单位时间内质量减少量 $\Delta m$ 、化学反应速率常数 $k$ 和铜的化学反应级数 $\alpha$ 均呈增大趋势。由 $\Delta m$ 、 $k$ 和 $\alpha$ 的拟合曲线可知,各参数随晶圆表面分形维数的变化曲线方程分别为:

$$\Delta m = 0.5D - 1.14 \quad (17)$$

$$k = 750D - 1536 \quad (18)$$

$$\alpha = -0.45D + 2.313 \quad (19)$$

可以看出,式(17)和(18)为增函数,而式(19)为减函数,即晶圆表面分形维数的增加会导致 $\Delta m$ 和 $k$ 值的增大和 $\alpha$ 值的减小。当 $\alpha$ 值为1时,晶圆表面分形维数为2.917,这说明当晶圆表面足够粗糙,表面分形维数为2.917时,铜膜的化学反应分级数为1,此时铜膜的络合反应过程中的所有瞬时反应达到最小值,反应(2)的反应速率可忽略,反应(1)和反应(3)拥有同样的化学

表2 化学反应动力学相关参数值

Table 2 Relevant parameters of the chemical reaction kinetics

Parameters	Wafer No. 1	Wafer No. 2	Wafer No. 3
$\Delta m/g$	0.15	0.16	0.17
$k/s^{-1}$	400	412	430
$D$	2.58	2.60	2.62
$\chi$	14.5	14.5	14.5
$\alpha$	1.152	1.143	1.134

反应速率,此时的反应速率只决定于络合剂的浓度和反应温度,在特定温度下,络合剂浓度成为影响铜膜去除速率的唯一因素。综上所述,对相同抛光液来说,晶圆表面分形维数越大,化学反应速率越快,且历经的非稳定的瞬时化学反应越少,简化了过渡态化学反应次数,这对消除粗糙度大的晶圆表面的尖峰高度有很大的意义。

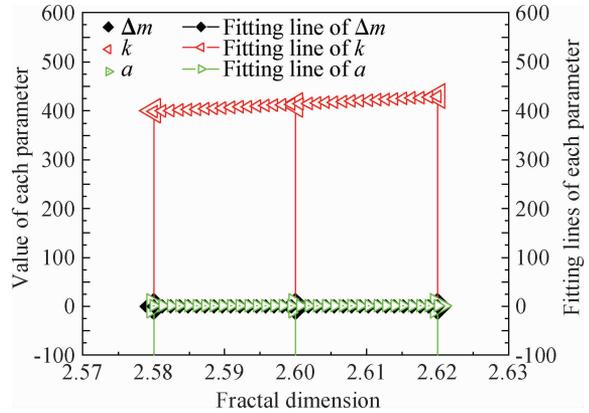


图7 晶圆表面状态对动力学参数的影响

Fig. 7 Effect of wafer surface state on the kinetics parameters

### 3.4 晶圆表面状态对粗糙度和尖峰高度的影响

选取表面状态差别较大的4号和5号晶圆,在CMP工艺参数和抛光液成分均相同的条件下,CMP过程前后晶圆表面粗糙度和尖峰高度在的变化趋势如图8所示。由图可知,CMP前4号晶圆表面状态较差,尖峰数量较多,且表面粗糙度和尖峰高度分别为2200 nm和10800 nm,因此其表面分形维数相对较大,CMP后4号晶圆表面粗糙度和尖峰高度分别变为2240 nm和7700 nm。CMP前5号晶圆表面状态较好,尖峰数量较少,表面粗糙度和尖峰高度分别为9.93 nm和140 nm,因此其表面分形维数相对较小,CMP后5号晶圆表面粗糙度和尖峰高度分别变为3.7 nm和37.5 nm。4号和5号晶圆在CMP后粗糙度降低量分别为-40 nm和6.23 nm,尖峰消除量分别为3100 nm和102.5 nm。以上现象表明,晶圆表面状态越差(表面粗糙度越大),CMP后尖峰消除量越大,即铜膜表面化学反应速率越快;晶圆表面状态越好(表面粗糙度越小),CMP后粗糙度下降越明显,即铜膜表面化学反应均匀性较好。粗糙度大的晶圆表面分形维数较大,所有尖峰的化学反应均较快,因此表面粗糙度会出现小

幅度的上升趋势,而尖峰高度下降明显;粗糙度小的晶圆表面分形维数较小,高的尖峰反应较快,而低的尖峰反应较慢,但整体的平均反应速率低于粗糙度大的晶圆表面,因此表面粗糙度和尖峰高度都出现小幅度的下降,这些规律很好的验证了3.3中所得结论<sup>[11-12]</sup>。

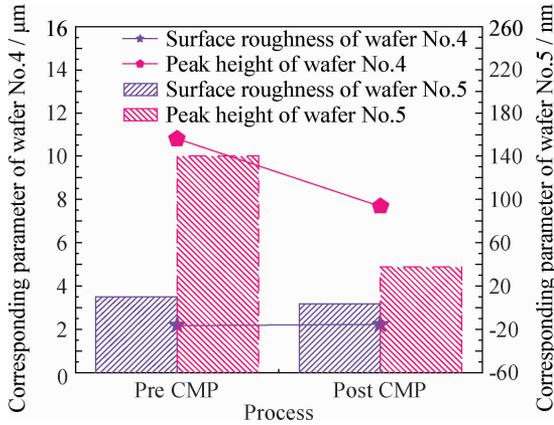


图8 晶圆表面状态对CMP后粗糙度和尖峰高度的影响  
Fig.8 Effect of wafer surface state on the roughness and peak height after CMP

## 4 结论

(1) 建立了适用于CMP过程中粗糙晶圆表面的化学反应动力学方程,得到了不同晶圆表面的化学反应速率常数 $k$ 值、晶圆表面的分形维数 $D$ 值和尺度系数 $\chi$ 值,进而得到了铜膜化学反应分级数 $\alpha$ 的值。

(2) 对相同抛光液来说,晶圆表面分形维数越大,化学反应速率越快,历经的非稳定的瞬时化学反应越少,当表面分形维数为2.917时,铜膜的化学反应分级数为1,此时铜膜的络合反应过程中的所有瞬时反应达到最小值。

(3) 验证试验结果表明:晶圆表面粗糙度越大,CMP后尖峰消除量越大;晶圆表面粗糙度越小,CMP后粗糙度下降越明显。该试验证实了粗糙晶圆表面化学反应动力学方程的正确性与适用性。

## 参考文献

[1] 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): 1-5.

- [2] Hu Y, Liu Y L, Liu X Y, et al. Effect of copper slurry on polishing characteristics [J]. Journal of Semiconductors, 2011, 32(11): 1-5.
- [3] Wang S L, Yin K D, Li X, et al. Planarization mechanism of alkaline copper CMP slurry based on chemical mechanical kinetics [J]. Journal of Semiconductors, 2013, 34(8): 1-4.
- [4] Yin K D, Wang S L, Liu Y L, et al. Evaluation of planarization capability of copper slurry in the CMP process [J]. Journal of Semiconductors, 2013, 34(3): 1-4.
- [5] Oh S, Seok J. An integrated material removal model for silicon dioxide layers in chemical mechanical polishing processes [J]. Wear, 2009, 266(7): 839-849.
- [6] 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(7): 4114-8.
- [7] Sayles R S, Thomas T R. Surface topography as a non-stationary random process [J]. Nature (London), 1978, 271: 431-434.
- [8] Ge S R, Tonder K. The fractal behavior and fractal characterization of rough surface [J]. Tribology, 1997, 1(17): 73-80.
- [9] Chen H, Hu Y Z, Wang H, et al. Simulation and characterization of fractal rough surface [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2006, 9(42): 219-223.
- [10] Tao D P. The kinetic models of chemical reaction of fluids on rough surfaces [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(10): 1073-8.
- [11] Pandija S, Roy D, Babu S V. Achievement of high planarization efficiency in CMP of copper at a reduced down pressure [J]. Microelectronic Engineering, 2009, 86(3): 367-373.
- [12] 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.

作者地址:天津市红桥区光荣道29号 300130  
河北工业大学微电子研究所  
Tel: (022) 6020 4914  
E-mail: liyan424424@126.com

(责任编辑:王文字)