doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.03.005

咪唑对钌化学机械抛光的影响*

王 婕,储向峰,董永平,孙文起,叶明富,白林山 (安徽工业大学 化学与化工学院,安徽 马鞍山 243002)

摘 要:利用自制的抛光液,研究了在磷酸体系抛光液中咪唑(imidazole,C_aH₄N₂)浓度和 pH 值对钌的抛 光速率的影响。采用电化学分析方法和 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析了缓蚀剂咪唑对腐蚀效果的影响;采 用原子力显微镜(AFM)观察钌片表面的微观形貌。试验结果表明:金属钌在未加入咪唑的磷酸体系抛光液 中,抛光速率最高为 6.2 nm/min,平均粗糙度(Ra)为 10.7 nm;而在抛光液中加入咪唑后,钌的抛光速率为 3.9 nm/min,平均粗糙度(Ra)降至 1.0 nm。咪唑的加入,虽然降低了金属钌的抛光速率,但提高了金属钌的 表面质量。同时也促进了金属钌表面钝化膜的生成,降低了金属钌的腐蚀电流值,抑制了阴极反应。

关键词:钉;咪唑;化学机械抛光;电化学检测

中图分类号: TG175.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2013)03-0025-06

Effect of Imidazole on the Chemical Mechanical Planarization of Ruthenium

WANG Jie, CHU Xiang-feng, DONG Yong-ping, SUN Wen-qi, YE Ming-fu, BAI Lin-shan (School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui)

Abstract: The effect of imidazole ($C_3 H_4 N_2$) concentration and pH value on the material removal rate (MRR) in $H_3 PO_4$ slurries was investigated. The effect of inhibiter on the corrosion behavior was investigated by electrochemical methods and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The surface roughness of the polished Ru disk was characterized by atomic force microscopy (AFM). The results show that the MRR can attain 6.2 nm/min and the surface roughness (Ra) of the polished Ru disk can reach 10.7 nm when Ru is in the $H_3 PO_4$ slurries without imidazole. After adding imidazole, the MRR can reach 3.9 nm/min and Ra decreases to 1.0 nm. Imidazole can reduce the MRR of Ru, and obtain better surface quality. Polarization curves suggest that imidazole can promote the formation of the passive film on the surface of Ru, decrease the corrosion current and inhibit the cathode reaction.

Key words: ruthenium(Ru); imidazole; chemical mechanical polish(CMP); electrochemical methods

0 引 言

惰性贵金属钌(Ru)化学性质比较稳定,在氧 化条件下仍具有良好的导电性,且跟高介电材料 具有良好的兼容性^[1],可作为动态随机存储器设 备中的底电极材料,也可作为新的铜互连阻挡层 材料^[2-6]。由于材料表面的高平坦化对器件高性 能、高成品率有着重要的影响,因此表面需要平坦 化。目前化学机械抛光(Chemical mechanical polish,CMP)是唯一可以提供全局平坦化的技术,已经成为大规模集成电路制造中必不可少的关键技术之一^[7]。

Lee 等^[8]采用硝酸铈铵-HNO₃ 抛光液对金属 Ru 进行 CMP,结果表明:金属 Ru 表面的 Ru₂O₃ 的去除,促进了 RuO₂ 和 RuO₄ 生成,提高 了其抛光速率。Kim 等^[9]使用 NaIO₄ 作为金属 Ru 抛光的氧化剂,结果表明:当抛光液 pH 为 4~

收稿日期: 2012-12-26; 修回日期: 2013-05-13; 基金项目: * 国家自然科学基金(50975002); 安徽工业大学创新团队项目 (TD201204); 教育部高校留学回国人员科研项目

作者简介: 王婕(1988-), 女(汉), 江西上饶人, 硕士生; 研究方向: 化学机械抛光

网络出版日期: 2013-05-17 10: 36; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130517.1036.004.html 引文格式: 王婕, 储向峰, 董永平, 等. 咪唑对钌化学机械抛光的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(3): 25-30.

7 时,抛光过程中化学作用起主导作用;pH为8~ 10 时,机械作用起主导作用。在前期工作中,我 们^[10]利用自制的抛光液,研究了醋酸体系中氧化 剂和络合剂对钌的去除速率的影响,结果表明金 属钌在1% H_2O_2 、1% SiO₂ 和1% CH₃COOH 抛 光液中,抛光速率达到了7.08 nm/min,但抛光后 的钌表面粗糙度不理想。Chen 等^[11]研究了在过 氧化氢体系抛光液中加入 H_3PO_4 对金属钽极化 曲线的影响,结果表明当加入 H_3PO_4 时,阴极曲 线比阳极曲线向右移动更多,腐蚀电位和腐蚀电 流都增加,即 H_3PO_4 的加入促进了阴极反应,增 强了抛光液对金属钽的化学作用, H_3PO_4 对提高 金属 Ru 的抛光速率有一定的作用。

有关缓蚀剂对金属钌化学机械抛光的研究目前未见报道,但关于缓蚀剂对金属铜化学机械抛 光的影响被广泛研究^[12-13]。文献[12]报道了苯并 三唑(BTA)在铜化学机械抛光过程中的作用,结 果表明 BTA 杂苯环结构"-NH"中的氢原子被 Cu取代,发生缩合反应,铜表面缩合反应生成的 保护膜降低了 H₂O₂ 对铜表面的腐蚀作用,减小 了抛光后的表面粗糙度,提高了表面质量。文献 [13]报道了在 HNO₃ 溶液中咪唑对金属铜腐蚀 的影响,结果表明:在 HNO₃ 溶液中咪唑通过阻 滞阴极电荷的转移及促进钝化膜的形成,抑制了 离子的扩散和 Cu 的腐蚀。对于金属 Cu 的腐蚀 而言,咪唑是有效的阴极型缓蚀剂。

鉴于咪唑与 BTA 的主体结构都是含"-NH" 的五元氮杂环,"-NH"中的 N 原子存在孤对电子 能与金属形成共价键和配位键,推测咪唑杂环结 构"-NH"中的氢原子可能被钌取代,发生缩合反 应,生成的保护膜可以降低氧化剂对金属钌表面的 腐蚀作用,从而减小抛光后的表面粗糙度,提高表 面质量。文中利用自制的抛光液,研究了在磷酸体 系抛光液中咪唑(imidazole,C₃H₄N₂)浓度和 pH 值 对钌的抛光速率和腐蚀效果的影响。

1 试验部分

1.1 化学机械抛光试验

试验采用的抛光液主要组成为(质量分数): 1% SiO₂、1% H₂O₂、1% H₃PO₄ 及咪唑(C₃H₄N₂), 其中咪唑的浓度分别为 0、0.5×10⁻³、1.0×10⁻³、 3.0×10^{-3} 、 5.0×10^{-3} 及 10.0×10⁻³ mol/L。SiO₂ 磨料平均直径为 3.0×10^{-8} m。试验中所用试剂 均为分析纯试剂。利用 KOH 调节 pH 值。化学 机械抛光试验在 UNIPOL-1000 型抛光机上进 行,抛光垫采用 P-PAD 型抛光垫和抛光工件金 属钌片(直径 5.2×10⁻² m、厚 3.0×10⁻³ m,纯度 99.99%),抛光台和抛光工件同方向旋转,转速为 50 r/min,抛光液流量为 50 mL/min,抛光压力为 6.9 kPa,抛光时间为 10 min,抛光试验在室温下 进行。采用金诺 JF1004 型精度为 0.1×10⁻⁶ kg 的电子分析天平测量抛光试验前后钌片的质量, 通过钌片的质量变化计算钌片化学机械抛光的材 料去除速率。

1.2 电化学试验

利用 CHI760D 型电化学工作站进行 Tafer 曲线、OCP-T 曲线和交流阻抗谱的测试。试验 在圆盘电极上进行,金属钌片(直径 16 mm、厚 3.2 mm,纯度 99.99 %)为工作电极,试验前用砂 纸逐级打磨并用乙醇清洗。抛光压力6.9 kPa,转 速 50 r/min,抛光垫为 P-PAD 型并固定于电解 池内。饱和甘汞电极和铂电极分别作为参比电极 和辅助电极,电位扫描速率为 50 mV/s。开路电 压下测定电化学阻抗谱(EIS),频率从 0.1 Hz 到 5 kHz。装置示意图见图 1。



1-Pad;2-Ru (working electrode);3-Table;4-Reference electrode;5-Potentiostat;6-Rotation axis;7-Weight;8-Counter electrode;9-Pulley;10-Moter;11-Slurry

图 1 CMP 中腐蚀测试试验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the corrosion test during CMP

1.3 表面形貌分析

利用 Micro Nano D-5A 原子力显微镜观察 抛光前后钉片的表面形貌,设定扫描范围为 20 μ m×20 μ m,扫描方式为接触模式。

2 结果与讨论

图 2 是钉在含不同浓度咪唑抛光液中的极化 曲线图。在静态条件下(图 2(a), 2(c)),在抛光 液中加入 0.5×10⁻³ mol/L 咪唑, 阳极曲线位置 基本不变, 而阴极曲线向左下方移动, 腐蚀电位值 降低, 这表明咪唑的加入抑制了阴极反应, 降低了 腐蚀电流, 这表明咪唑是有效的阴极型缓蚀剂, 这 与文献 [13] 报道的结论一致。当抛光压力为 6.9 kPa, 转速为 50 r/min 时, 极化曲线向右移动 (图 2(b), 2(d)), 阴极反应和阳极反应都增强, 腐蚀电流明显增大, 这说明随着 CMP 的进行, 金 属钌表面钝化膜厚度减小, 抛光液对金属钌表面 的腐蚀效果增强。咪唑的加入抑制了阴极反应, 降低了腐蚀电流, 表明咪唑的加入对金属钌表面 的腐蚀起到一定的抑制作用。



图 2 金属钉在不同浓度咪唑抛光液中静态条件和动态条 件下的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of Ru in the slurries of various imidazole concentrations without and with abrasion

图 3 是金属钉在不含咪唑抛光液,不同 pH 值条件下的静态阻抗图。其中,未添加 pH 调节 剂的原始抛光液 pH 为 1.4,记为"Initial"。Z'、-Z"分别代表阻抗的实部和虚部。金属表面钝化膜 电阻的大小与膜的厚度、致密性有关^[14]。用于 EIS 拟合的等效电路图"R(QR)"如图 4 所示。其 中,R_s和 R_{et}分别代表溶液阻抗和电荷传递阻抗, Q代表固定相位角,表示双电层电容。表 1 为拟 合 EIS 谱的等效电路图。结合图 3、图 4 和表 1, 随着 pH 值增大到 4 时,R_{et}最大,即电荷传递阻抗 最大,此条件下金属钉表面形成的钝化膜较完善、 致密,缓蚀效果也最好;随着 pH 值的继续增大, R_{et}随之减小。这表明随着 pH 值的不断增大,金 属钉表面腐蚀生成的钝化膜变薄、致密性变差。

图 5 是金属钉在不含咪唑抛光液,不同 pH 值下的开路电压(Open circuit potential, OCP) 随时间的变化曲线。如图 5 所示,曲线 b、c、d 的



图 3 金属钉在不同 pH 值抛光液的静态阻抗图

Fig. 3 Nyquist plots of Ru in the slurries of different pH values(static)



图 4 用于拟合 EIS 谱的等效电路图 Fig. 4 Selected equivalent circuit used to fit the EIS

表 1 EIS 谱的部分拟合结果

Table 1 Fitted results of EIS

рН	$R_{ m s}/~\Omega$	$R_{ m ct}/\Omega$	Error of fitting of $R_{\rm ct}/(\%)$
Initial	59.53	138.8	1.058
4	54.22	163.6	2.316
6	59.04	123.4	1.640
8	33.32	73.1	4.162



图 5 金属钌在不同 pH 值抛光液的 OCP-T 曲线图 Fig. 5 Variations of OCP of Ru with time in the slurries of different pH values

变化趋势基本一致:在200 s时进行 CMP(抛光压 力为 6.9 kPa、转速为 50 r/min), OCP 值增加;在 400 s时停止 CMP, OCP 值下降,这与 Lee 等^[8]研 究结果一致, 而曲线 a 的变化趋势正好相反。

当 pH 值为 4 或 8 时,静态条件下金属钌的 OCP 值较低;当进行 CMP 时,随着金属 Ru 表面 的钝化膜被迅速磨损,新的金属 Ru 表面裸露在 抛光液中,OCP 值上升,并维持在一个值几乎不 变;当停止 CMP 之后,曲线 d 的 OCP 值迅速下 降,即金属 Ru 表面钝化膜生成速度较快,而曲线 b 的 OCP 值缓慢下降,即金属 Ru 表面钝化膜生 成速度较慢。这说明,不同 pH 值抛光液对金属 钌的作用机理均不相同,初始电位不同,即在金属 钌表面生成的化合物均不相同。

图 6 是静态条件下金属钌在含不同浓度咪唑 抛光液中的交流阻抗谱图。通过对金属钌在不同 浓度咪唑溶液中的阻抗谱测试,可以判断在此抛 光液作用下金属钌表面成膜的完整性和致密性。 表 2 列出了部分拟合电路得到的结果。结合图 4、图 6 及表 2 可以看出,不同溶液的 Red值变化很 大,表明电荷传递阻抗受抛光液的介质组成影响 较大。当咪唑为0.5×10⁻³ mol/L 时,Red最大,即 电荷传递阻抗最大,腐蚀电流密度最小,此条件下 金属钌表面形成的钝化膜较完善、致密,缓蚀效果 也最好。这与何捍卫等^[15]研究结果相一致。



图 6 金属钌在不同浓度咪唑抛光液中的静态阻抗谱图 Fig. 6 Static nyquist plots of Ru in the slurries of various imidazole concentrations

图 7 是金属钌在含不同浓度咪唑抛光液中的 开路电压(OCP)随时间变化曲线,曲线 a~f 的变 化趋势基本一致。在 200 s 时进行 CMP,OCP 值 迅速下降;在 400 s 时停止 CMP,OCP 值缓慢上 升。静态条件下金属钌的 OCP 值较高;当进行 CMP时,随着金属 Ru 表面的钝化膜被迅速磨损,裸露出来的 Ru 处在过氧化氢腐蚀介质中, OCP 值下降,并维持在一个值几乎不变;当停止 CMP 之后,OCP 值逐渐上升,即金属 Ru 表面钝 化膜生成速度较慢。这与 Huang^[16]等人的研究 结果相一致。

表 2 EIS 谱的部分拟合结果 Table 2 Fitted results of EIS

Imidazole concentration/ $(10^{-3} \text{ mol}/\text{L})$	$R_{ m s}/~\Omega$	$R_{ m ct}/$ Ω	Error of fitting of $R_{\rm ct}/(\%)$
0	59.53	138.8	1.058
0.5	62.99	176.2	1.007
1.0	48.15	110.6	1.206
3.0	53.56	120.6	0.846
5.0	52.61	121.8	0.948
10.0	62.15	138.0	0.862



图 7 金属钌在不同浓度咪唑抛光液中的 OCP-T 曲线 Fig. 7 Variations of OCP of Ru with time in the slurries of various imidazole concentrations

图 8 是在抛光压力 6.9 kPa、转速 50 r/min、 抛光液流量 50 mL/min 条件下,当抛光液不含咪 唑时,利用不同 pH 值的抛光液对金属 Ru 进行 化学机械抛光得到的抛光速率曲线。如图 8 所 示,随着 pH 值的增加,抛光速率有明显变化,当 pH 值增加到 8.0 时,抛光速率最高 6.2 nm/min; 随着 pH 值继续增加,抛光速率值立即减小。 CMP 是一个动态过程,最大抛光速率主要取决于 化学溶解速率、成膜速率和除膜速率的平衡。因 此,当 pH 值为 8.0 时,金属钌表面的钝化膜的成 膜速率和去除速率较快,两者达到较好的平衡。





图 9 是在抛光压力 6.9 kPa、转速为 50 r/min、 流量为 50 mL/min 条件下,当抛光液的 pH=8 时,利用不同浓度的咪唑抛光液对金属 Ru 进行化 学机械抛光得到的抛光速率曲线图。随着咪唑浓 度的增加,抛光速率降低。咪唑浓度介于 0~ 1×10⁻³ mol/L之间时,抛光速率急剧下降;当高于 1.0×10⁻³ mol/L之后,抛光速率缓慢下降,最后趋 于平缓。这说明咪唑在抛光液中能起到较明显的 抑制效果。



图 9 咪唑浓度对抛光去除速率的影响 Fig. 9 Effect of imidazole concentration to MRR

图 10 是金属钌在含 0.5×10⁻³ mol/L 咪唑, pH 值为 8.0 的抛光液中浸泡 15 min 后的 XPS 图谱。对所得的 XPS 光谱进行拟合,拟合之后得 到 6 个峰,其中,在位置为 280.43 eV 处的峰对应 零价 Ru;在位置为 281.23 eV 处的峰对应四价 Ru;在位置为 282.8 eV 处的峰对应六价 Ru。

表 3 是根据 XPS 图谱峰面积计算得到的钌、



图 10 金属钌在含咪唑抛光液中的 XPS 图谱 Fig. 10 XPS spectra of Ru in the slurries with imidazole

氧的峰位置和相对含量。可以看出在含 0.5×10⁻³ mol/L 咪唑, pH 值为 8.0 的抛光液中浸泡 15 min 后,金属钌表面存在零价、四价和六价钌,表明此抛光液能够将金属钌表面氧化到四价和六价的形态,钌、氧原子相对含量之比为 5:5,可能是因为金属钌表面存在 Ru、RuO₂ 和 RuO₃。

表 3 XPS 图谱中 Ru、O 的峰位置和相对含量

Table 3 Position of the peak and the peak intensity of Ru and O

Name	Peak BE	a/ ½
$Ru3d_{5/2}$ Scan A	280.43	31.36
$Ru3d_{\scriptscriptstyle 5/2}Scan~B$	281.23	10.49
$Ru3d_{\scriptscriptstyle 5/2}Scan\ C$	282.80	3.20
Ols	531.18	54.95

图 11(a)是金属钉抛光前的表面 AFM 形貌; 图 11(b)和 11(c)是在抛光压力 6.9 kPa、转速 50 r/min、抛光液流量 50 mL/min 的条件下,图 11(b) 采用的抛光液无咪唑,pH 值为8.0;图 11(c)采用 的抛光液中加入 0.5×10⁻³ mol/L 咪唑,pH 值为 8.0。由图 11(a)可知,抛光前表面凹凸起伏明 显,平均粗糙度(Ra)为 84.1 nm,表明抛光前的金 属钌片表面比较粗糙。由图 11(b)可知:金属 Ru 经不含咪唑抛光液抛光后的表面起伏下降,Ra 为 10.7 nm。由图 11(c)可知:金属 Ru 经含 0.5× 10⁻³ mol/L 咪唑抛光液抛光后的表面光滑、平坦、 起伏较小,Ra 为 1.0 nm,抛光后金属 Ru 表面的 粗糙度明显下降,抛光后表面质量较好。因此在 抛光液中加入咪唑后对金属钉进行 CMP,可以有 效降低金属钉的表面粗糙度,获得更好的表面。



(a) Before polish (b) Polish without imidazole (c) Polish with imidazole 图 11 金属 Ru 抛光前后的 AFM 形貌 Fig. 11 AFM photographs of the Ru before and after polish

3 结 论

(1)金属钌在 0 mol/L 咪唑,pH 值为 8.0 的 抛光液中,抛光速率最高为 6.2 nm/min,平均粗 糙度为 10.7 nm;加入 0.5×10⁻³ mol/L 咪唑后,抛 光速率为 3.9 nm/min,平均粗糙度降至 1.0 nm。 咪唑的加入,虽然降低了金属钌的抛光速率,但提 高了金属钌的表面质量。极化曲线表明,咪唑的 加入促进了金属钌表面钝化膜的生成,降低了金 属钌的腐蚀电流值,抑制了阴极反应。

(2) 过氧化氢-磷酸化学机械抛光液中咪唑 浓度和 pH 值的大小对金属钌的抛光速率和表面 钝化膜的厚度及致密性有影响。XPS 图谱说明 钌片浸泡在含有 0.5×10⁻³ mol/L 咪唑的抛光液 后,钌、氧原子相对含量之比约为 5:5,而且金属 钌被氧化到四价和六价,这可能是因为金属钌表 面生成了 RuO₂ 和 RuO₃。

参考文献

- [1] Kang S Y, Choi K H, Lee S K, et al. Deposition and characterization of Ru thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2000, 37 (6): 1040-4.
- [2] Perng D C, Yeh J B, Hsu K C. Phosphorous doped Ru film for advanced Cu diffusion barriers [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(19): 6059-62.
- [3] Choi B H, Lim Y H, Lee J H, et al. Preparation of Ru thin film layer on Si and TaN/Si as diffusion barrier by plasma enhanced atomic layer deposition [J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(5/6/7/8): 1391-5.
- [4] Xie Q, Jiang Y L, Musschoot J, et al. Ru thin film grown on TaN by plasma enhanced atomic layer deposition [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(16): 4689-93.
- [5] Li J, Lu H S, Wang Y W, et al. Sputtered Ru-Ti, Ru-N and Ru-Ti-N films as Cu diffusion barrier [J]. Microelec-

tronic Engineering, 2011, 88(5): 635-640.

- [6] Perng D C, Hsu K C, Tsai S W, et al. Thermal and electrical properties of PVD Ru(P) film as Cu diffusion barrier [J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(3): 365-369.
- [7] Malik F, Hasan M. Manufacturability of the CMP process
 [J]. Thin Solid Films, 1995, 270(1/2): 612-615.
- [8] Lee W J, Park H S. Development of novel process for Ru CMP using ceric ammonium nitrate (CAN) – containing nitric acid [J]. Applied Surface Science, 2004, 228(1/2/3/ 4): 410-417.
- [9] Kim I K, Cho B G, Park J G, et al. Effect of pH in Ru slurry with sodium periodate on Ru CMP [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(3): 188-192.
- [10] 储向峰, 王婕, 董永平, 等. 过氧化氢抛光液体系中钌的化 学机械抛光研究 [J]. 摩擦学学报, 2012, 32(5): 421-427.
- [11] Chen Y H, Tsai T H, Yen S C. Acetic acid and phosphoric acid adding to improve tantalum chemical mechanical polishing in hydrogen peroxide-based slurry [J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(2): 174-179.
- [12] 张伟,路新春,刘宇宏,等.缓蚀剂在铜化学机械抛光过程 中的作用研究[J].摩擦学学报,2007,27(5):401-405.
- [13] Lee W J. Inhibiting effects of imidazole on copper corrosion in 1M HNO₃ solution [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 348(1/2): 217-226.
- [14] 李秀娟,金洙吉,苏建修,等. 铜化学机械抛光中电化学理 论的应用研究[J]. 润滑与密封,2005(1):106-108.
- [15] 何捍卫,胡岳华,周科朝,等.铜在甲胺-铁氰化钾化学机 械抛光液中的腐蚀与钝化 [J].功能材料,2004,35(3): 392-394.
- [16] Huang W, Tamilmani S, Raghavan S, et al. Dissolution of copper thin films in hydroxylamine - based solutions [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1/2/ 3/4): 365-372.

作者地址: 安徽省马鞍山市湖东中路 59 号 243002
安徽工业大学化学与化工学院
Tel: (0555) 2311 822
E-mail: xfchu99@ahut. edu. cn