



## Cu-CMP後的洗淨技術 及有效溶液 電解離子水、希氟酸、有機酸等有效果

蔡育奇 譯

Cu-CMP是將在層間絕緣膜的配線溝的Cu和障壁金屬研磨，完成填充的製程。一般而言，和其他的金屬CMP相同，使用一種 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 研磨粒子混入氧化劑的研磨液。障壁金屬採用TaN時，第1個步驟只研磨Cu，第2階段更換研磨液，研磨TaN後就完成了製程。在Cu-CMP後，層間絕緣膜之 $\text{SiO}_2$ 、障壁金屬之TaN、然後Cu膜等就會露出來。殘留在表面的粒子，成為污染的原因，其中包含研磨粒子之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，被研磨的Cu離子，研磨液的雜質Fe、K、Ca等等。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子殘留時，就會造成圖形缺陷。而且Cu離子殘留在層間絕緣膜上時，就成為漏電流的原因。在後段洗淨時，必須要把 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Cu離子等金屬離子完全去除才可以。

### Cu-CMP後之洗淨的課題

Cu Damascene的主要技術幾乎已漸漸確立了。1999年，以 $0.18\mu\text{m}$ 製程規範量產的時候，長Cu膜以電解電鍍法，障壁金屬由TaN，層間絕緣膜由 $\text{SiO}_2$ 來開始。Cu-CMP做為Damascene流程的修整製程上，與這三種材料的製程有關。在Cu-CMP後之洗淨方面，也是要對此三種材料不予以任何影響為前提。也

就是說，

1. 不蝕刻電路或是挿栓的Cu膜、障壁金屬。
2. 不蝕刻層間絕緣膜，不使其惡化。
3. 以1、2為前提，有效去除粒子和金屬離子。

這3點是Cu-CMP後洗淨的重點。

障壁金屬的材料，採用對Cu障壁性優越的TaN較為有用。從CMP製程來看，因為TaN非常堅硬，且物質安定，很難進行研磨，是不易使用的材料。因此，Cu和TaN之研磨的選擇比較大，很難使用同一種研磨液。可是，從後段洗淨的觀點來看，Ta系列是應該會受歡迎的材料。因為在物性上很安定，和Cu、Fe比較起來，於 $\text{SiO}_2$ 擴散較難，而且，對於耐化學藥品方面也很強。

問題在於Cu。Cu離子殘留於 $\text{SiO}_2$ 上的時候，會擴散到 $\text{SiO}_2$ 之中，會大幅增加漏電流。因此，雖然必須確實地去除Cu離子，但也必須選擇不會蝕刻電路之銅的蝕刻化學藥品。這是在Cu-CMP之後洗淨困難的最大課題。

而且，CMP後洗淨也會受CMP後的表面形狀很大的影響。在Cu膜上殘留刻痕的時候，在這個刻痕處 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 進入時，即使後段洗淨也無法去除。而且，障壁金屬之TaN的研磨率低，在CMP後會在TaN表面留下比Cu表面及

層間絕緣膜表面更高的凸出形狀。在這突起的Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>上，如果研磨粒子之Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>停留在這上面的話，要去除就很困難。就如同這種情況，CMP製程本身不做得很完美的話，後段洗淨就非常困難。

## Cu-CMP後洗淨處理方法

在Cu-CMP後所殘留的微粒大部分是研磨粒子之Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，金屬離子的大部分是Cu的氧化物之CuO<sub>x</sub>(Cu膜是在被氧化的狀態下進行研磨。因此、在晶圓上殘留的Cu研磨層會成為Cu氧化物)。在現況中，最爲一般性的Cu-CMP後洗淨處理方法是將Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子以DI純水攪拌去除。在去除CuO<sub>x</sub>離子上是使用希氟酸。希氟酸有不溶解Cu、而溶解CuO<sub>x</sub>之特性。因此、可以選擇性地將CuO<sub>x</sub>除去。

可是，由DI純水來攪拌的話，對於Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的去除能力會有不充分的地方。在去除Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>方面，一般使用鹼性溶液較有效。因此W-CMP後洗淨方面雖然採用氨水攪拌方式，但因為Cu會被氨水蝕刻，所以無法使用。有必要使用比DI純水的去除能力更強的化學藥品來作攪拌處理。而且，如上所述，去除CuO<sub>x</sub>以希氟酸處理較有效，但是，亦有人指責說，以希氟酸處理，Cu膜的表面會變粗糙。加上將來使用low-k膜的時候，希氟酸會蝕刻掉low-k材料很多。

爲了要解決這些問題，各公司也提出了各種的Cu-CMP後洗淨處理方法。

### 1. NEC的處理方法

NEC於Cu-CMP的後段洗淨方面，提出了使用超純水電解離子水和草酸之方法的報告。這個由超純水電解離子水的陰極水的攪拌處理過程去除Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，污染的金屬離子則以草酸的旋轉沖洗來去除。陰極水雖然是中性的，但因擁有負的表面電位，所以可以將粒子的表面電位形成負的。如此一來，被刷子刷起的粒子就不會再附著於晶圓及刷子上，而可以去除。

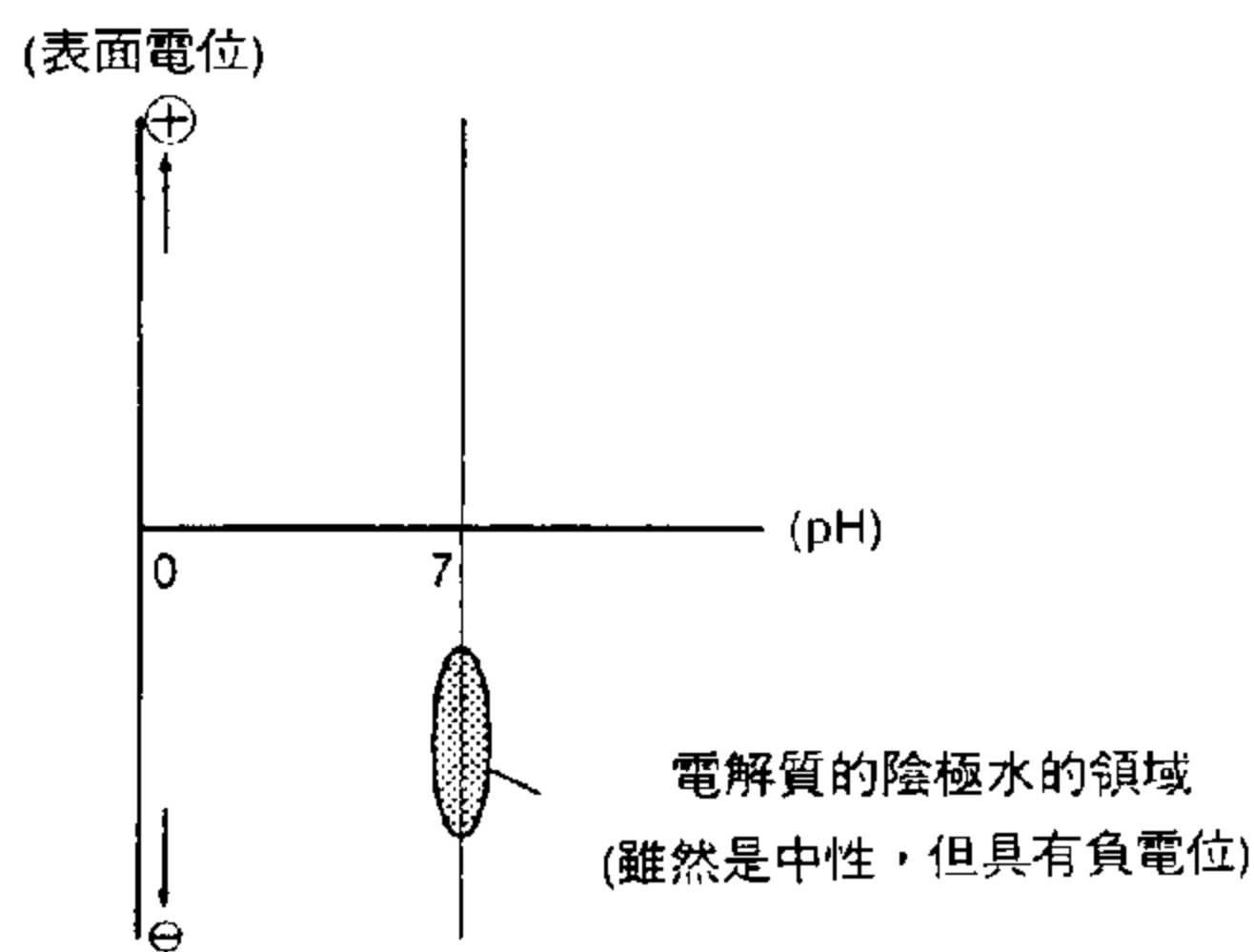
金屬離子可以應用有機酸系之一的草酸的螯合效果來去除。將殘留在晶圓上的CuO<sub>x</sub>離子錯合物化後，可以選擇性的將CuO<sub>x</sub>離子捕獲而溶解之。而且，CuO<sub>x</sub>離子之外，對於殘留在晶圓上的Fe、K、Ca(原因爲研磨液的雜質、機台的溶解物)等等的金屬離子，也同樣可以用草酸來去除如表1所示。

利用此螯合效果作為CMP後洗淨藥劑，如使用在W-CMP，在美國Ontrak System(現在的Lam Research)發表過相同有機酸系的檸檬酸。NEC選擇草酸的理由是因為草酸的化學構造((COOH)<sub>2</sub>)較單純，由此可以和金屬離子較容易結合，較容易產生螯合效果。而且，在稀釋後的狀態下也可得到此種效果，從價格、環境對策各方面來看也較有利。

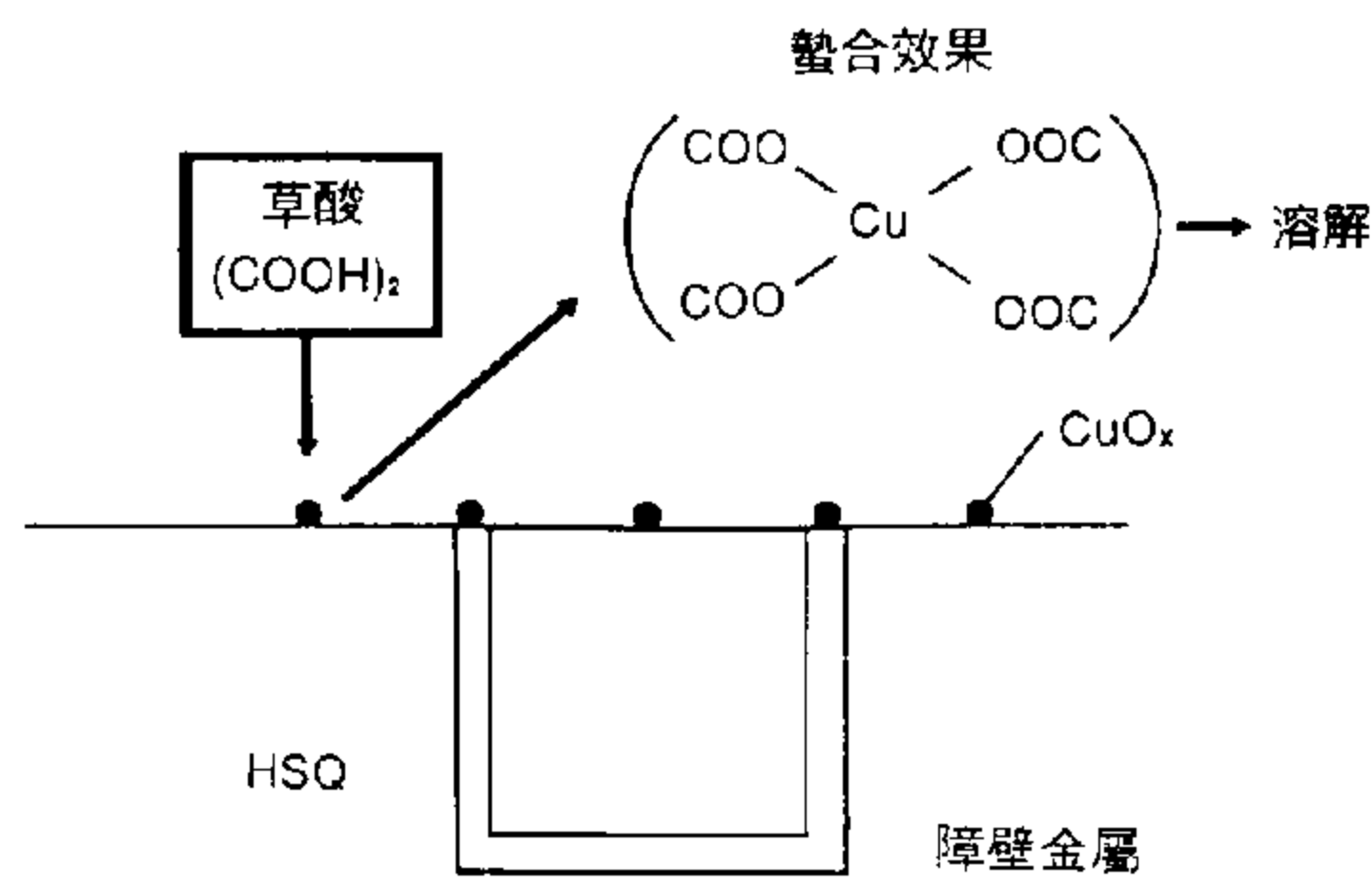
電解離子水和草酸的組合，於層間絕緣膜上使用low-k膜的HSQ(K=2.9~3.1)的時候，可以成為更有利的處理方法。HSQ暴露在氟酸、氨水中時，會造成惡化使介電係數上升的缺點。在氨水中HSQ的Si-H鍵會變化為Si-OH鍵，K值會上升至5附近，並且於氟酸中會因2500 Å/min極高蝕刻率而被蝕刻。因此在SiO<sub>2</sub>及W-CMP的後段洗淨上無法使用希氟酸及氨

表1 Cu-CMP後洗淨的使用藥液

| 除去對象                                           | 使用藥液          | 效果 | 特 徵                                          |
|------------------------------------------------|---------------|----|----------------------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(其他pad屑等的粒子) | DI 純水+攪拌(超音波) | △  | 價格低，卻可以去除某個程度的Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|                                                | 電解離子水(陰極水)+攪拌 | ○  | 雖然電解時的電費很貴，但有很高的去除能力。                        |
| CuO <sub>x</sub><br>(其他Fe、K、Ca等金屬離子)           | 希氟酸           | ○  | 可以只選擇去除CuO <sub>x</sub> 。有人指出在配線的Cu表面粗糙      |
|                                                | 草酸            | ○  | 螯合效果對去除金屬離子有效、和HSQ的配合性良好                     |
|                                                | MCC           | ?  | 成分不明確，以一種液體就可以去除粒子和金屬離子                      |



(a) 電解水的陰極水的性質



(b) 由草酸去除CuO<sub>x</sub>之機制

圖 1 NEC的Cu-CMP後洗淨方法，雖然是中性具有負電位的陰極水可去除粒子。之後，由草酸的螯合效果，來溶解CuO<sub>x</sub>離子。

身沒有氧化能力，因此對於HSQ可說是幾乎沒有影響。

## 2. 其他Cu-CMP後洗淨處理法

在其他Cu-CMP後洗淨處理法上，Lam Research發表了藥液「MCC」。MCC為藥液的一種，對於Cu膜上的粒子和金屬離子的去除很有效果。關於MCC的成分方面，該公司沒有很明確的發表。不過，MCC已經開始以樣品出貨了。

而且，東芝也和NEC一樣，發表了由電解離子水來做Cu-CMP後洗淨技術。與NEC不同的是使用陽極水。以陽極水攪拌後，加上希氟酸處理，就可以去除粒子和金屬離子。

## Cu-CMP後洗淨技術開發、朝向第2階段

Cu-CMP後洗淨方面，CMP機台和後洗淨機台的整合也是很重要的。雖然CMP做完了，但是到後洗淨之間會出現等待的時候，此段時間中，Cu膜的腐蝕會繼續進行。CMP後殘留在晶圓上的氧化劑，必須儘快的洗淨。因此，將CMP機台和後洗淨機台各自的產能做適當的調整，使之不發生等待是很重要的項目。在CMP機台內裝置洗淨機台的設計上，不

需要憂慮，可是複數CMP機台和1台外接設置的洗淨機台連線的時候，就必須注意了。

在Cu製程上，環境對策也是一個大問題，因為Cu電鍍廢液、Cu-CMP研磨液含有高濃度的Cu，所以回收是不可或缺的。在Cu後水。相對的，只單純地將純水電解，擁有還原性的電解離子水，則不會對HSQ有任何影響。介電係數完全不會上升，蝕刻率也在1Å/min以下。對於草酸的使用上，也因為草酸本洗淨的廢液方面，和電鍍、研磨液廢液比較起來，Cu含有離子雖然是很微量的，但是顧慮到環境，或許有必要考慮對策。

以上，敘述了Cu-CMP後洗淨的課題和處理方法。Cu-CMP後洗淨技術，在開發程度上已漸漸地達到可滿足的程度。可以說已達到某一個程度的目標了。今後要以完成更接近實際產品形式之後洗淨技術為目標，進行第2階段開發。實際上Damascene電路形成時，是否可以用現在的後洗淨方法克服任何問題，或許會顯現至目前為止沒有的新難題也說不定。 [6]

(本文譯自日本「Semiconductor World」月刊1998年10月號)

(譯者簡介從略)