

銅在化學—機械拋光電解液中之電化學性質研究

林秀如、陳瑞琴、蔡文達*

Electrochemical Behavior of Copper in Chemical-Mechanical Polishing Slurries

Shiou-Ru Lin, Jui-Chin Chen, and Wen-Ta Tsai*

摘要

本研究主要探討銅在檸檬酸水溶液中之電化學性質及化學-機械拋光後之表面型態。由實驗結果得知：在電化學性質方面：以雙氧水為氧化劑時，隨著雙氧水濃度的增加 (0-12%)，腐蝕電位由 -40 mV 上升至約 470 mV vs. SCE。利用外差法計算極化曲線之電流密度及感應耦合電漿光譜分析顯示：當雙氧水的添加量在 0-6% 時，腐蝕速率會隨著雙氧水濃度的增加而增加。但添加更高濃度的雙氧水後 (> 6%)，腐蝕速率反而下降。

在模擬化學-機械拋光的試驗結果顯示：雙氧水的添加，可以明顯提昇銅金屬在檸檬酸研磨液中的研磨速率。而 AFM 觀察結果也顯示，在檸檬酸研磨液中添加雙氧水可以大幅降低表面粗糙度而促進化學機械拋光的平整度。

關鍵詞：銅；電化學行為；雙氧水；化學—機械拋光。

ABSTRACT

The electrochemical behavior of copper in citric acid solution and surface morphology after CMP (Chemical-Mechanical Polishing) were investigated. The addition of hydrogen peroxide in the range of 0~12 vol.% would cause an increase in the corrosion potential of copper from -40 to 470 mV (vs SCE) in citric acid solution. The dependence of corrosion rates on the concentration of hydrogen peroxide, in terms of corrosion current density measured by Tafel extrapolation and dissolved metallic ion concentration measured by ICP were all consistent. The results showed that the corrosion rate increased with the concentration of hydrogen peroxide in the range of 0 ~ 6 vol.%, while it decreased beyond 6 vol. %. Under the conditions simulating CMP processes, the experimental results showed that the metal removal rate of copper could be greatly increased with the addition of hydrogen peroxide. Examination of surface morphology using atomic force

microscope (AFM) also revealed that the presence of hydrogen peroxide could cause a significant reduction in surface roughness of copper chemical-mechanically polished in citric acid solution.

Keywords: copper; electrochemical behavior; hydrogen peroxide; chemical-mechanical polishing (CMP).

一、前言

化學-機械拋光 (Chemical-Mechanical Polishing, CMP) 是一種結合化學反應和機械作用的研磨過程。目前關於化學-機械拋光的研究大致分為兩方面，一為以機械變因為主的研究，其範圍遍及研磨壓力^[1-2]、研磨轉速^[1-3]、襯墊 (pad) 材質^[4]、研磨粒子的種類^[5]及濃度^[6]；另一為以化學反應為基礎的研究，著重於研磨液的開發及研磨機構的探討，並討論研磨液組成對被研磨材料電化學性質及研磨機構的影響。

關於研磨液組成對電化學性質影響方面的研究，在1995年Gutmann等人^[7]探討研磨液的pH值及化學電位對銅膜CMP研磨面之氧化反應影響，並利用Cu-H₂O系統的波貝斯圖(Pourbaix diagram)^[8]來說明氧化層的生成與研磨液之pH值及化學電位關係。而於1996年Hirabayashi等人^[9]提出以H₂O₂為氧化劑之中性研磨液實驗結果，依據Cu-H₂O系統波貝斯圖說明銅膜於中性及鹼性研磨液中，表面會有鈍化層生成，此鈍化層可減低腐蝕之效應，但研磨速率常太低而不符需求。

因此考慮在酸性研磨液中進行化學-機械拋光，雖然銅在酸性研磨液中可以得到高的化學溶解率和研磨速率，但是其所生成的氧化膜並不足以保護不需要被研磨的部分，故有學者提出添加可以使銅表面氧化之氧化劑。Stavreva等人^[10-13]先後發表了一系列關於銅化學-機械拋光的論文，其中在電化學相關方面的探討，發現在以雙氧水為氧化劑之研磨液中進行銅化學-機械拋光時，隨著雙氧水濃度(3-15%)的增加，研磨速率會隨著雙氧水濃度的增加而下降。而Fayolle等人^[14,15]在以H₂O₂及Fe(NO₃)₃為

氧化劑及研磨粒子為氧化鋁粉末時，發現銅在添加H₂O₂之研磨液比在添加Fe(NO₃)₃之研磨液中能獲得更佳的平坦度，並推測可能是研磨過程中銅表面產生鈍化的關係。

故本研究選擇能促進銅表面氧化之雙氧水為氧化劑，著重於銅在含雙氧水之檸檬酸水溶液中之電化學性質的探討，並在溶液中添加研磨粒子來進行銅CMP的模擬研究。

二、實驗方法

2.1 材料

本實驗所採用的材料為純銅，經分光分析結果，其化學組成為：Cu含量99.99%，其他元素含量<0.01%。銅試片表面以碳化矽砂紙研磨至800號。

2.2 溶液的配製

本研究所使用的溶液主要是濃度為0.0078 M的檸檬酸水溶液，添加不同濃度雙氧水(H₂O₂)，雙氧水的濃度為：0、2、4、6及12 vol. %。而CMP時的研磨液則添加1 wt % Al₂O₃粉末於溶液中。

2.3 儀器設定

2.3.1 動電位極化曲線測試：

使用EG&G Model 273掃描式恆電位儀控制電位，量測銅在溶液中電流密度隨電位變化之關係曲線。測試以1 mV/s的掃描速率由負電位(-0.5 V vs. SCE)往正電位(+1.5 V vs. SCE)方向掃描。

2.3.2 開路電位量測：

以 EG&G Model 273 掃描式恆電位儀量測銅在溶液中電位隨時間的變化，藉此來瞭解溶液對表面的影響。

2.3.3 腐蝕電流密度：

腐蝕電流密度是利用塔弗外插法 (Tafel's extrapolation technique)，將陽極極化曲線中之線性區 (高於腐蝕電位約 100~200 mV)，外插至腐蝕電位，其所對應的電流密度即為腐蝕電流密度，依據法拉第定律 (Faraday Law) 算出銅因電化學溶解的莫耳數，再將銅的密度值、分子量與極化時間列入計算，便可以得出銅的腐蝕速率。

2.3.4 感應耦合電漿質譜(ICP)分析：

將試片分別浸泡在含不同濃度雙氧水之檸檬酸水溶液中1小時後，將試片取出，收集銅浸泡後的溶液，再以感應耦合電漿質譜分析儀分析溶液中的銅離子含量。浸泡的溶液為含濃度 0、2、4、6、12 vol. % H_2O_2 之 0.0078 M 檸檬酸水溶液。

2.3.5 表面分析：

試片在溶液中浸泡 1 小時後取出，並以去離子水清洗試片表面，而後以 X 光光電子能譜儀 (XPS) 或歐傑電子光譜儀 (AES) 進行表面分析。XPS 分析儀為 VG ESCA 210，以 Mg k α ($h\nu=1253.6$ eV) 為 X 光光源，並以碳 1s 軌域 [($h\nu$ (C1s)=284.6 eV)] 校正峰值。分析的元素為 Cu 及 O。AES 是以 VG AES 310D 儀分析，以 Argon 離子濺射去除表面氧化層，以分析其縱深元素分佈。分析的元素為 Cu 及 O。Argon 離子對 Ta_2O_5 之濺射率為 0.45 Å /sec，因此可以濺射時間估計所分析試片的深度值。

2.3.6 研磨率量測：

研磨率量測主要是以 AND HR-200 四位天平量測試片拋光前後之重量損失，再除以研磨時間所得出。我們以三片試片的平均研磨率，為試片在此狀態下的研磨率。

2.3.7 AFM表面觀察：

將 CMP 後的試片，以去離子水清洗表面後，利用 Smena 公司所生產型號 P7LS 的 Atomic Force Microscopy (AFM) 來進行表面粗糙度的觀察。

三、結果與討論

3.1 雙氧水濃度對極化行為之影響

圖 1 為銅在含不同濃度雙氧水之檸檬酸水溶液中的極化曲線。在 0.0078 M 的檸檬酸水溶液中 (曲線 A)，其腐蝕電位值為 -40 mV，陽極極化電流密度在較高的電位 (+1500 mV vs. SCE) 極化下約可達 5 mA /cm²。當添加 2 vol. % H_2O_2 時，極化曲線如圖 1 中曲線 B 所示，腐蝕電位上升至約 +400 mV，而陽極極化電流密度則會下降。圖1中之曲線 C、D、E 則是分別添加 4、6、12 vol. % H_2O_2 ，其腐蝕電位隨著雙氧水濃度的增加而上升，而陽極極化電流密度也有些微的提升，但仍較在未添加雙氧水之檸檬酸水溶液中陽極極化電流密度為低。另從圖1中亦可知銅在添加雙氧水之檸檬酸水溶液中的腐蝕電流密度則較未添加時大。

圖 2 為雙氧水濃度對腐蝕電位之影響關係圖，由圖中可知，腐蝕電位隨著雙氧水濃度的增加而呈上升的趨勢。圖 3 為銅在不同的雙氧水濃度中電位隨時間的變化圖。如圖所示，在含雙氧水之檸檬酸水溶液中，開路電位值會大幅度的提升 (上升約 +500 mV)。

因為雙氧水為強氧化劑，可以促進陰極反應，而使得銅在含雙氧水的檸檬酸水溶液中腐蝕電位顯著上升。

3.2 雙氧水濃度對腐蝕速率之影響

銅在含不同雙氧水濃度之檸檬酸水溶液中，以不同方法所量測的腐蝕速率如圖4所示。實線是將試片分別浸泡在含不同濃度雙氧水之檸檬酸水溶液中1小時後，收集銅浸泡後的溶液，以 ICP 分析溶液中

之銅離子含量，再經計算後所得之腐蝕速率。而虛線則是由腐蝕電流密度換算而得到之銅的溶解速率。由圖中可知，兩種分析結果有相同的趨勢，在添加雙氧水濃度為 0 ~ 6 vol. % 時，隨著雙氧水濃度的增加，腐蝕速率明顯上升，但添加更高濃度的雙氧水時 (> 6 vol. %)，腐蝕速率反而有下降的趨勢。腐蝕速率在添加雙氧水濃度約 6 vol. % 時有極大值。而從學者 Luo 等人^[16]發表的文獻中也可看到在商用的化學機械拋光研磨液中，腐蝕速率隨著雙氧水濃度的增加亦有先增後減的結果。

銅在含雙氧水之檸檬酸水溶液中的電化學行為可以混合電位理論^[17]來說明，在添加低濃度雙氧水的檸檬酸水溶液中，由於雙氧水的作用促進陰極反應，而使得銅在含雙氧水的檸檬酸水溶液中腐蝕電位及腐蝕電流密度都上升。而在添加更高濃度的雙氧水後，不僅陰極反應會提升，銅表面也會有鈍化的現象產生，故陽極反應亦會改變，而使得腐蝕電位及腐蝕電流密度值都較未添加時增加。

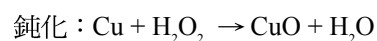
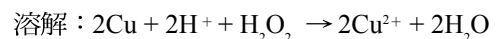
3.3 表面分析

為了分析銅的表面是否有生成物，於是以 AES 作縱深分析，分析其表面層的元素隨時間變化情形。一般而言，在接近表面時的氧濃度富集的現象，可以代表表面生成的氧化層，而氧化層的厚度會正比於 Ar 離子濺射的時間，故可以將濺射時間代表氧化層厚度的變化，且加以評估。

將試片浸泡在含不同濃度的雙氧水之檸檬酸水溶液中 1 小時後，分析 Cu 和 O 兩種元素的濃度（由歐傑電子訊號強度換算而得）在試片表面的縱深分佈情形，如圖 5 所示。圖中曲線 A、B、C 表示 Cu 的分佈，曲線 D、E、F 則代表 O 的分佈，由圖中可知，在添加 2 vol. % H₂O₂ (曲線 B 及 E) 和在未添加雙氧水之 0.0078 M 檸檬酸溶液 (曲線 A、D) 中結果變化不大，但添加 6 vol. % H₂O₂ (曲線 C 及 F) 後，可看到表面有氧濃度富集的現象，且氧化層厚度較未添加雙氧水時明顯增厚。

為瞭解溶液組成對銅表面生成物的影響以及確認表面生成物的組成，本研究進一步以 XPS 分析表面生成物的組成。將銅試片分別浸泡在含不同的雙氧水濃度之檸檬酸水溶液中 1 小時後取出，並以去離子水清洗乾淨後作 XPS 的分析。文獻中^[18]指出銅的 Cu (2p_{3/2}) 軌域中，鍵結能 932.67 eV、933.8 eV 及 935.2 eV 處分別表示 Cu、CuO、Cu(OH)₂，如表 1 所列。在添加不同濃度的雙氧水時，XPS 的分析結果如圖 6 所示，由圖可知，隨著雙氧水濃度的增加 (0 ~ 12 vol. %)，銅的信號峰有化學位移 (chemical shift) 的現象。此外，由圖 6 中亦可看到，當添加雙氧水後，在鍵結能為 963 及 943 eV 附近有明顯的信號峰值出現，根據文獻^[19]指出，當銅的二價氧化物存在時，會在這兩個鍵結能的位置發現除了主峰以外的衛星峰。另外，擷取在 0.0078 M 檸檬酸及含 2 vol. % H₂O₂ 處理過之試片的 XPS 光譜加以分解 (deconvolution)，Cu (2p_{3/2}) 的光譜圖如圖 7(a) 及 (b) 所示。兩光譜皆可以被分解成 3 個信號峰 (peak)，分別是由金屬態的 Cu 及氧化態的 CuO、Cu(OH)₂ 所組成。綜合以上銅的 XPS 分析可得知：銅在含雙氧水的檸檬酸水溶液中，表面生成物為 CuO 及 Cu(OH)₂，且生成物佔的比例會隨著雙氧水濃度的增加而增加。

由電化學性質及表面分析結果可知銅在含雙氧水的檸檬酸水溶液中可能有溶解及鈍化兩個競爭的反應在同時進行：



3.4 研磨液組成對銅研磨速率的影響

如表 2 所示，在固定的機械條件下 (壓力為 3 psi，上下轉盤分別為 10 及 100 rpm)，銅在 0.0078 M 的檸檬酸研磨液中之研磨速率約 33 nm/min。而添加 1 wt% Al₂O₃ 於 0.0078 M 檸檬酸研磨液中後，銅的研磨速率有些微上升至 55 nm/min。然而，在含 9

vol.% H₂O₂ 之檸檬酸研磨液中，銅的研磨速率可以提高至 1435 nm/min。

3.5 銅CMP後之表面觀察及平均粗糙度

銅經碳化矽砂紙研磨至 800 號後之表面型態，如圖 8 所示，其平均粗糙度約為 104 nm；而銅在 0.0078 M 檸檬酸研磨液中 CMP 後的表面，如圖 9(a) 所示，銅經過 CMP 後的表面平坦度明顯變佳，其平均粗糙度約為 23 nm。在 0.0078 M 檸檬酸研磨液中添加氧化鋁粉末對銅 CMP 後之表面型態影響，如圖 9(b) 所示，平均粗糙度為 26 nm，表面明顯與圖 9(a) 不同，但以平均粗糙度而言，兩者很接近。而銅在含雙氧水之檸檬酸研磨液中 CMP 後之表面型態，如圖 9(c) 所示，平均粗糙度為 2 nm，與圖 9(a) 及 (b) 比較是呈現很平坦的表面型態。

四、結論

1. 由銅電化學行為的研究中得知：腐蝕電位隨著雙氧水濃度的增加會上升；而腐蝕速率在添加雙氧水濃度為 0~6 vol. % 時，會隨著雙氧水濃度的增加而增加，但添加更高濃度的雙氧水後 (> 6 vol. %)，腐蝕速率反而會下降，即銅的腐蝕速率在含 6vol. % H₂O₂ 之檸檬酸水溶液中有極大值。
2. 由表面分析可知，銅在含雙氧水之檸檬酸水溶液中，表面會生成 CuO 及 Cu(OH)₂。
3. 銅在 0.0078 M 檸檬酸 + 1 wt% Al₂O₃ 的研磨液中添 9 vol.% H₂O₂ 後，其研磨速率從 55 升至 1435 nm/min，且其平坦度也大幅提升。

五、誌謝

特此誌謝國科會計畫編號 NSC 09-2216-E-006-042 的經費支援，以及南區微機電系統研究中心的 AFM 技術指導。

六、參考文獻

1. L. M. Cook, J. Non-Cryst. Solids, 120 (1990) 152.
2. M. Stell, R. Jairath, M. Desai, and R. Tolles, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 337 (1994) 151.
3. W. T. Tseng and Y. L. Wang, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) L15.
4. Z. Stavreva, D. Zeidler, M. Plotner, and K. Drescher, Applied Surface Science, 108 (1997) 39.
5. Seiichi Kondo, Noriyuki Sakuma, Yoshio Homma, and Naofumi Ohashi, Electrochemical Society Proceedings, 98-6, 195.
6. M. Stell, R. Jairath, M. Desai, and R. Tolles, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 337 (1994) 151.
7. R. Gutmann, J. Steigerwald, L. You, D. Price, J. Neirynek, D. Duqutte, and S. Murarka, Thin Solid Film, 270 (1995) 596.
8. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, TX, (1975).
9. H. Hirabayashi, M. Higuchi, M. Kinoshita, H. Hagasaka, K. Mase, and J. Oshima, Proceedings of the 1st International VMIC Specialty Conference on CMP Planarization, Santa Clara, CA, 119 (Feb. 1996).
10. Z. Stavreva, D. Zeidler, M. Plotner, and K. Drescher, Microelectronic Engineering, 33 (1997) 259.
11. Z. Stavreva, D. Zeidler, M. Plotner, and K. Drescher, Applied Surface Science, 108 (1997) 39.
12. Z. Stavreva, D. Zeidler, M. Plotner, and K. Drescher, Microelectronic Engineering, 37/38 (1997) 143.
13. Z. Stavreva, D. Zeidler, M. Plotner, G. Grasshoff, and K. Drescher, Microelectronic Engineering, 33 (1997) 249.
14. M. Fayolle and F. Romagna, Microelectronic Engineering, 37/38 (1997) 135.

15. M. Fayolle, E. Sicurani, and Y. Morand, *Microelectronic Engineering*, 37/38 (1997) 347.
16. Q. Luo, D. R. Campbell, S. V. Babu, *Proceedings of the 1st International VMIC Specialty Conference on CMP Planarization*, Santa Clara, CA, 145 (Feb. 1996).
17. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd, Prentice-Hall printed, USA, (1996).
18. D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, 2nd, John &Wiley, 1994.
19. J. Itoh, T. Sasaki, and T. Ohtsuka, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 1539.

表1. 銅化合物在 X 光光電子能譜儀 (XPS) 中之鍵結能量^[18]

Table 1. Binding energy of Cu ($2p_{3/2}$) by XPS analysis^[18]

元素光譜圖	可能產物 (species)	鍵結能 (binding energy, eV)
	Cu	932.67
Cu($2p_{3/2}$)	CuO	933.8
	Cu(OH) ₂	935.2

表2. 銅在不同研磨液中之研磨速率及平均粗糙度

Table 2. Removal rate and average roughness of copper after CMP in various solutions.

研磨液組成	研磨速率 (nm/min)*	平均粗糙度 (nm)
0.0078 M CA	33	23
0.0078 M CA + 1 wt% Al ₂ O ₃	52	26
0.0078 M CA + 1 wt% Al ₂ O ₃ + 9 vol.% H ₂ O ₂	1435	2

*: 研磨條件為下壓力 = 3 psi, 上轉盤 = 10 rpm, 下轉盤 = 100 rpm

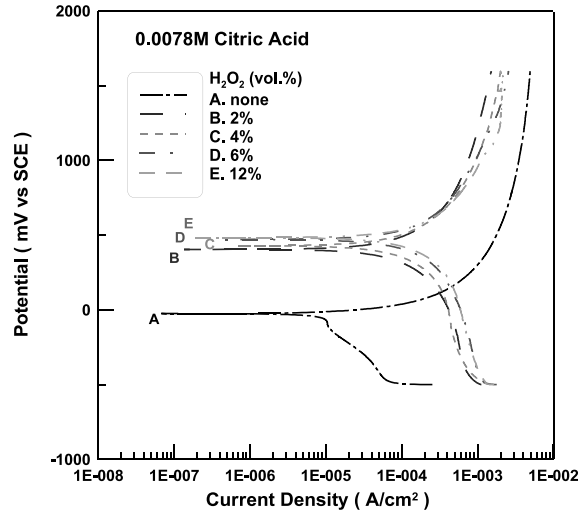


圖1. 銅在含不同雙氧水濃度 (0、2、4、6、12 vol. %) 之 0.0078 M 檸檬酸水溶液中之動電位極化曲線。

Fig. 1 Effect of various H₂O₂ concentrations (0~12vol.%) on the potentiodynamic polarization curves of copper in 0.0078 M citric acid solution.

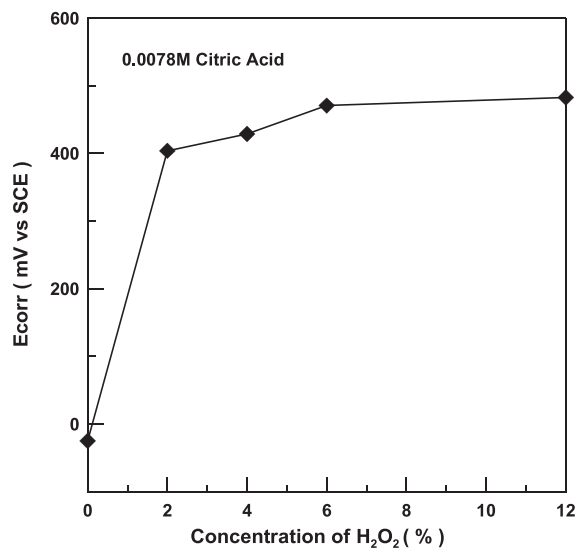


圖2. 雙氧水濃度對銅在 0.0078 M 檸檬酸水溶液中腐蝕電位之影響。

Fig. 2 Effect of H₂O₂ concentration on the corrosion potential of copper in 0.0078 M citric acid solution.

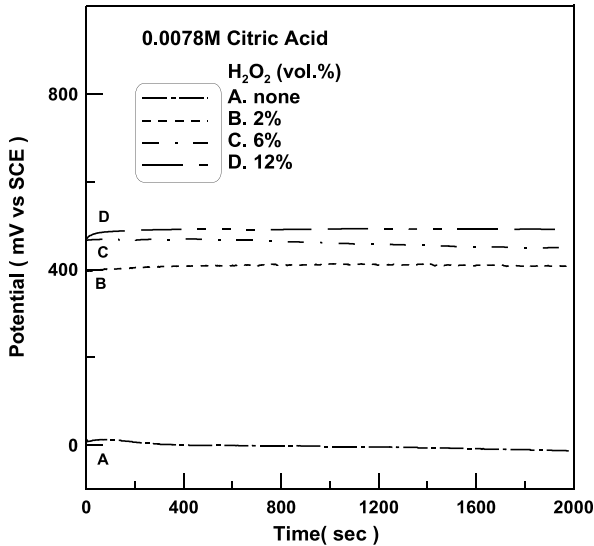


圖3. 銅在含不同雙氧水濃度 (0、2、4、6、12 vol. %) 之檸檬酸水溶液中開路電位曲線。

Fig. 3 Effect of H_2O_2 concentration on the open circuit potential of copper in 0.0078 M citric acid solution.

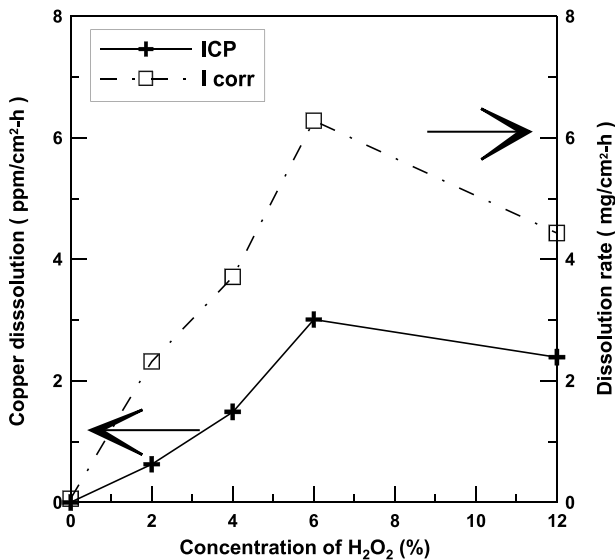


圖4. 雙氧水濃度對銅在 0.0078 M 檸檬酸水溶液中腐蝕速率之影響。

Fig. 4 Effect of H_2O_2 concentration on the dissolution rate of copper in 0.0078 M citric acid solution.

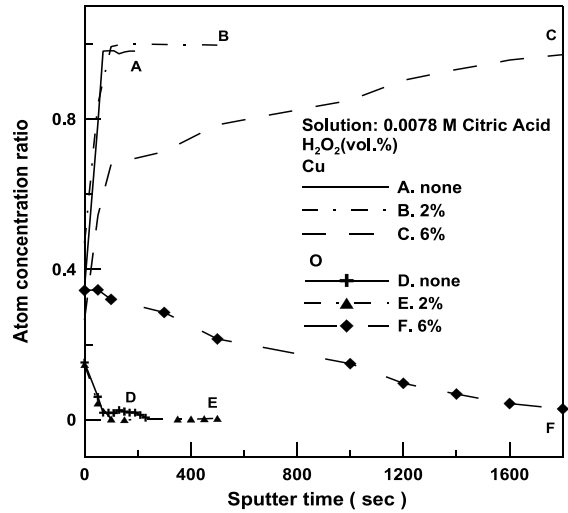


圖5. 銅在含不同的雙氧水濃度之檸檬酸水溶液中 AES 分析。

Fig. 5 AES analysis for copper in 0.0078 M citric acid with various concentration of H_2O_2 .

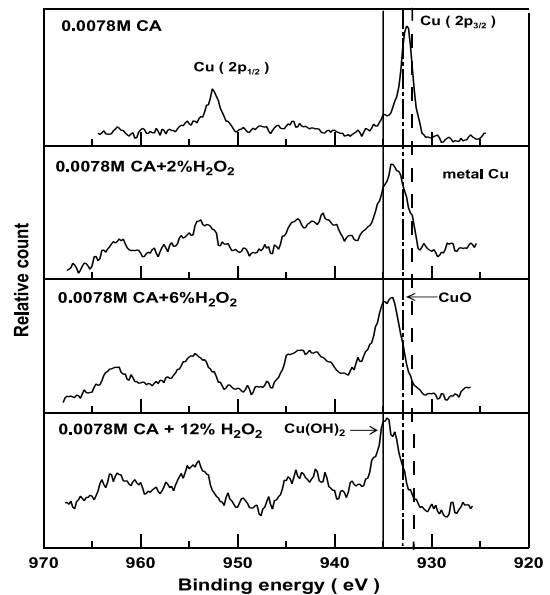


圖6. 銅在含不同的雙氧水濃度 (0、2、6、12 vol. %) 之檸檬酸水溶液中浸泡 1 小時後，經 XPS 分析所得之銅的光譜圖。

Fig. 6 XPS for $Cu(2p_{3/2})$ spectrum after immersion for 1h of copper in 0.0078 M citric acid solution with various concentration of H_2O_2 (0,2,6,12 vol.%).

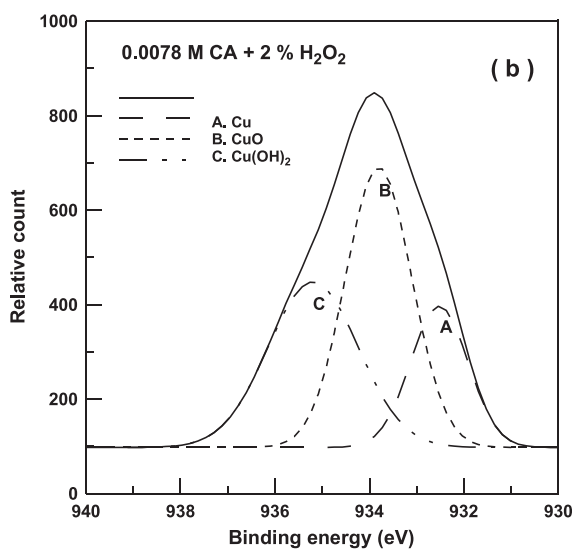
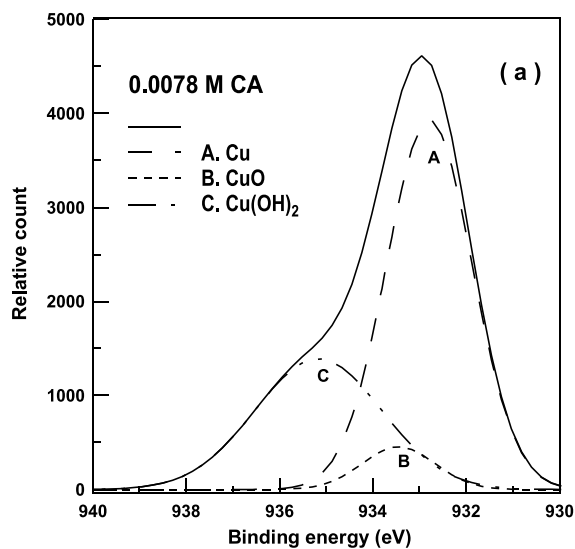


圖7. 銅在 (a) 0.0078 M Citric Acid、(b)0.0078 M Citric Acid+ 2 % H_2O_2 水溶液中浸泡 1 小時後，經 XPS 分析所得之 $Cu(2p_{3/2})$ 的光譜圖

Fig. 7 Decovolution of XPS spectrum of $Cu(2p_{3/2})$ after immersion for 1h in 0.0078 M citric acid, (a) without H_2O_2 , (b) 2vol.% H_2O_2 .

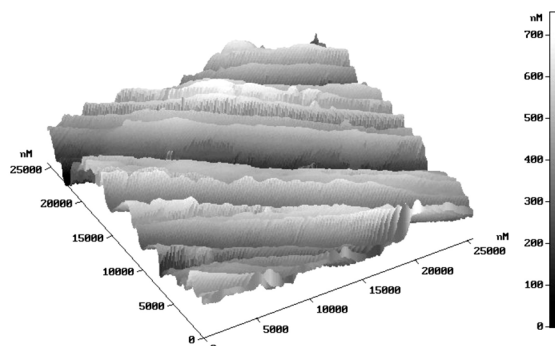
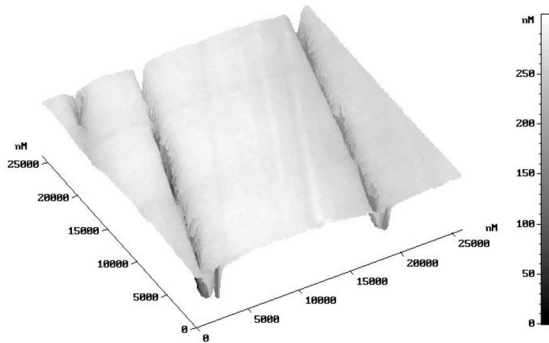
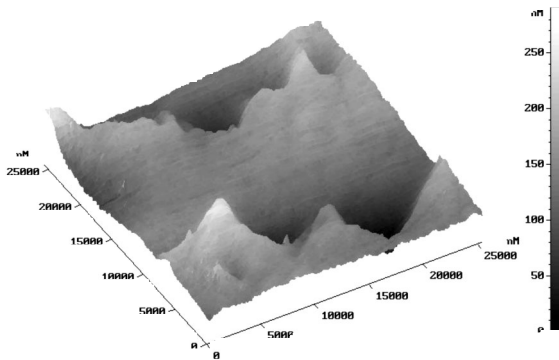


圖8. 銅經碳化矽砂紙研磨至 800 號後之表面型態。

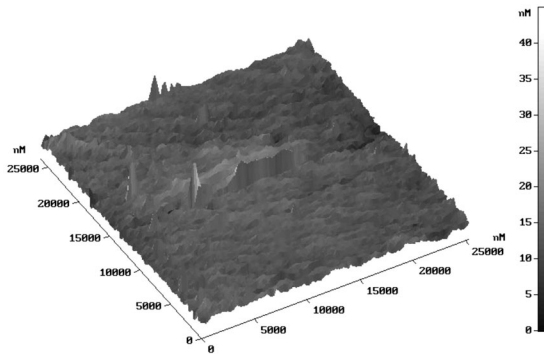
Fig. 8 The AFM image of copper after polishing with #800 SiC paper.



(a) 0.0078 M CA



(b) 0.0078 M CA + 1 wt% Al_2O_3



(c) 0.0078 M CA + 1 wt% Al_2O_3 + 9 vol.% H_2O_2

圖9. 銅在 (a) 0.0078 M Citric Acid , (b) 0.0078 M Citric Acid + 1 wt% Al_2O_3 (c) 0.0078 M Citric Acid + 1 wt% Al_2O_3 + 9 vol.% H_2O_2 研磨液中 CMP 後之表面型態。

Fig. 9 The AFM image of copper after CMP in (a) 0.0078 M Citric Acid, (b) 0.0078 M Citric Acid + 1 wt% Al_2O_3 , (c) 0.0078 M Citric Acid + 1 wt% Al_2O_3 + 9 vol.% H_2O_2 .