

# 銅 / 鉭金屬於化學—機械拋光過程中之伽凡尼腐蝕之研究

陳瑞琴、蔡文達\*

Galvanic Corrosion of Cu / Ta during Chemical-Mechanical Polishing

Jui-Chin Chen, Wen-Ta Tsai\*

## 摘要

本研究主要探討銅和鉭在靜止狀態下或是化學-機械拋光 (CMP) 過程中於硝酸鐵研磨液中之伽凡尼腐蝕現象。由開路電位和伽凡尼電流的量測結果可以得知：在電流或是電位值不再明顯變化的情形下，銅和鉭等面積時，不論是在靜止或是研磨狀態，銅為陽極而鉭為陰極。但若在研磨初期，則有銅鉭陰陽極互換的現象發生。當鉭面積縮小為銅面積之四分之一時，在靜止狀態下，伽凡尼電流值亦降為四分之一。而在研磨狀態下，因鉭面積縮小不利於氧化鉭的生成，導致銅和鉭的極性與銅和鉭等面積時相反。此外，由XPS的分析結果可知：在硝酸鐵溶液中，銅表面會生成 CuO 和 Cu(OH)<sub>2</sub>；而鉭表面會生成 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

關鍵詞：化學-機械拋光 (CMP)；銅；鉭；伽凡尼腐蝕。

## ABSTRACT

This study focused on the galvanic corrosion between Cu and Ta in iron nitrate slurry under static or chemical-mechanical polishing (CMP) conditions. From the results of the open circuit potential and the galvanic current measurements, under no obvious change on open circuit potentials or galvanic currents conditions, while the areas of Cu and Ta were equal, whether in static or CMP conditions, Cu was anode and Ta was cathode. However, at the forepart of CMP, the exchange of anode and cathode on Cu and Ta occurred. When the area of Ta was shrunk to one-fourth area of Cu, under static condition, the galvanic current also decreased to one-fourth. Moreover, under CMP condition, the polarity of Cu and Ta would exchange due to Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> not easy to form on Ta surface because of the area of Ta being shrunk. Finally, according to the XPS results, in iron nitrate solution, CuO and Cu(OH)<sub>2</sub> would form on Cu surface and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> would form on Ta surface.

Keywords: Chemical-mechanical polishing; Copper; Tantalum; Galvanic corrosion.

## 1. 前言

化學-機械拋光 (chemical-mechanical polishing, CMP) 法是目前超大型積體電路 (ULSIs) 中之銅製程最常用的全面平坦化的方法。此製程中所採用的研磨液提供金屬溶解<sup>[1]</sup> 或是鈍化<sup>[2]</sup> 的環境，並影響平坦化的效果。瞭解在平坦化過程中金屬溶解和鈍化的現象，對於平坦化之製程控制是有益的。

伽凡尼效應是指二種腐蝕電位差異較大之金屬偶合後，在具有腐蝕性的環境中，較活潑之金屬發生加速溶解而較貴重之金屬溶解被抑制的現象。在銅製程中，銅和擴散障礙層 (如 Ta、TaN) 之間就有產生伽凡尼效應的可能。Steigerwald 等人<sup>[3]</sup> 指出在 CMP 過程中，因為鈦相對於銅為較活潑的金屬，所以在含  $\text{NH}_4\text{OH}$  的研磨液中鈦會產生溶解反應。鈦溶解所釋出的電子會在銅表面被研磨液中的銅離子接受，發生銅原子回鍍到銅表面的現象。這一連串的反应導致鈦的研磨速率增加而銅的研磨速率降低。Kondo<sup>[4]</sup> 和 Ernur 等人<sup>[5]</sup> 探討在靜止狀態下，銅和擴散障礙層偶合後浸泡在含  $\text{H}_2\text{O}_2$  或是  $\text{HNO}_3$  的研磨液中所發生的伽凡尼腐蝕現象。這些研究所述及的擴散障礙層包括 Ta、TaN、Ti、TiN、W 和 WN。他們的研究結果發現，當擴散障礙層為鎢時，銅和鎢在上述二種研磨液中所產生的伽凡尼效應不同，其中在  $\text{HNO}_3$  研磨液中，銅的碟形凹陷 (dishing) 的程度會增加，鎢則沒有明顯的溶解所造成的凹陷；在  $\text{H}_2\text{O}_2$  研磨液中，鎢會產生溶解反應，銅則沒有溶解所造成的碟形凹陷。當擴散障礙層為其他金屬或氮化物時，銅和擴散障礙層在二種研磨液中偶合接觸在一起時，擴散障礙層均是產生溶解反應的一方，銅相對於這些擴散障礙層則呈隋性 (noble) 的狀態。

為進一步瞭解在其他研磨液中，銅和擴散障礙層之間的伽凡尼效應，本研究選擇在硝酸鐵的研磨液中，對銅和鉭之間在靜止或是研磨過程中的伽凡尼效應加以深入探討。

## 2. 實驗方法

### 2.1 材料、研磨液和研磨機台

本研究採用的銅及鉭，以輝光分析儀 (GDS) 分析其化學組成，銅的純度為 99.99 %，而鉭的純度則為 99.95 %。在實驗進行之前，銅和鉭先各別用樹脂 (epoxy) 鑲埋成一定尺寸，只裸露出一個表面，然後，表面均以碳化矽砂紙研磨至 800 號。本研究中銅表面面積均為  $4.9 \text{ cm}^2$ ，而鉭表面面積則有  $4.9 \text{ cm}^2$  和  $1.2 \text{ cm}^2$  二種。

在研磨液方面，本研究使用之主要成份為 0.1 M 的硝酸鐵，其中添加 0.01 M 的硫酸鈉和 1 wt% 氧化鋁粉末 (平均粒徑為  $0.05 \mu\text{m}$ ) 分別作為輔助電解質及研磨粒子，研磨液之 pH 值約為 1.5。在研磨機台方面，如圖 1 所示，包含上轉盤試片夾具 (以 304 SS 製成)、下轉盤及壓力控制設備等，其中上轉盤之直徑為 7.6 cm，可放置三個試片 (位置 A、B 和 C)，轉速可控制在 10 rpm 或是不轉動；下轉盤之直徑為 20.3 cm，包含有研磨墊 (Rodel IC-1400) 和研磨液承載配備。實驗時所控制的機械條件有二：一為靜止狀態 (不施加壓力且上、下轉盤均不轉動)；一為研磨狀態 (壓力為 3 psi，上轉盤不轉動，下轉盤轉速為 100 rpm)。

### 2.2 電化學量測和表面分析

#### 2.2.1 動電化極化曲線和開路電位

本研究使用 EG&G M 362 恆電位儀及 Yokogawa LR 4110 記錄器量測銅和鉭在不同研磨液中研磨狀態下之動電位極化曲線，以飽和甘汞電極 (SCE) 為參考電極，輔助電極為上轉盤試片夾具 (304 SS)，掃瞄速率為 1 mV/sec，由負電位 (-1 V) 往正電位 (+2 V) 方向掃瞄。試片位置為位置 A，如圖 1 所示，其餘位置 B 和 C 則放置輔助試片 (材料為樹脂)，以維持夾具在旋轉時的平衡。

在開路電位的量測方面，同時在上轉盤試片夾具中放置銅和鉭二個試片，試片位置如圖 1 所示：位置 A 和 B，而位置 C 為輔助試片。在最初 600 秒只對試片位置 A 中的銅試片進行開路電位的量測；經 600 秒後，將試片 A、B 以銅導線連接在一起，

繼續量測開路電位。再經過 600 秒後，把連接銅與鈇試片之銅導線拆開，量測鈇金屬的開路電位。全部量測時間為 1800 秒。

### 2.2.2 伽凡尼腐蝕電流

本研究利用 ACM Instrument 之零電阻安培計 (Zero Resistance Ammeter) 量測銅和鈇在不同機械條件下之伽凡尼電流和二者偶合之電位。試片放置的位置和在進行開路電位測試時相同。

### 2.2.3 表面分析

在試片表面生成物的部分，本研究將試片浸泡在測試溶液中 1 小時後取出吹乾，而後以 VG XPS 210 X 光光電子能譜儀 (XPS) 進行試片表面之組成分析。XPS 分析儀是以 Al K  $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) 為 X 光光源，並以 C 1s 軌域 ( $h\nu = 284.6$  eV) 校正峰值。

## 3. 結果與討論

銅和鈇在 0.1 M 硝酸鐵研磨液中於研磨狀態下之動電位極化曲線如圖 2 所示。在此研磨液中，銅陽極極化曲線無鈍化區存在，而鈇在此種情況下則有明顯的鈍化區，鈍態電流密度約為  $1.7 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>。此外，鈇的腐蝕電位 (150 mV) 略高於銅的腐蝕電位 (90 mV)。

圖 3 為銅和鈇 (面積均為 4.9 cm<sup>2</sup>) 在硝酸鐵研磨液中靜止或是研磨狀態下之開路電位圖。圖 3(a) 顯示在靜止狀態下，初期 600 秒內銅開路電位的變化情形。在此階段，銅開路電位相當穩定，約為 40 mV。而當銅和鈇偶合後，開路電位會略為提升至 50 mV。最後當解除銅與鈇的偶合狀態後，單獨量測鈇的開路電位，其值會迅速上升至約 350 mV 左右。若是改變量測的順序，由鈇開始進行量測，如圖 3(b) 所示，則鈇的開路電位由初期的 180 mV 逐漸上升至 350 mV 左右後維持穩定。而銅和鈇偶合後之開路電位會迅速下降至 50 mV。最後當銅和鈇分離後，銅開路電位則稍為下降至 40 mV 左右。由圖 3 的結果可知銅不論是先量測或是最後

量測，開路電位並不會有明顯的變化。此亦代表銅表面應無鈍化膜迅速產生。值得注意的是，經偶合後，銅電位僅提昇 10 mV，而鈇電位降低約 300 mV，顯示銅之偏極化程度較輕，而鈇之偏極化程度則較大。

在研磨狀態下的開路電位，不論是由銅開始量測或是由鈇開始量測，趨勢均與靜止狀態下類似。然而，不同的是：由鈇開始量測時，剛開始的開路電位值低於銅的開路電位值，推測應在剛開始，鈇以金屬新鮮表面呈現，因此具有低於銅的開路電位值。若比較銅與鈇分別在靜止與研磨狀態下開路電位的差異，其結果如下：對銅而言，研磨狀態的開路電位值略高於靜止狀態，這是因為在 CMP 旋轉的作用下銅表面上之氧化劑濃度比在靜止時更能迅速地地補充，降低氧化劑之濃度梯度，因此導致陰極反應速率增加所造成的。對鈇而言，研磨狀態之開路電位低於靜止狀態，此乃因鈇表面之氧化物被研磨移除所導致。

將銅和鈇 (面積均為 4.9 cm<sup>2</sup>) 以銅導線連接偶合後，量測此偶合系統中在靜止和 CMP 作用下銅和鈇之間的伽凡尼電流，如圖 4 所示。在靜止狀態，其結果如圖 4(a) 所示：伽凡尼腐蝕電流約為  $2 \times 10^{-4}$  A (陽極為銅；陰極為鈇)。一旦啟動研磨，則電流值會下降至  $2.5 \times 10^{-5}$  A。值得注意的是在研磨初期，電流是些微隨時間增加而增大。然後，若將試片立即進行研磨，則其電流及電位的變化如圖 4(b) 所示：在研磨初期，電流由低至高增加並趨於穩定的現象類似圖 4(a) 結果。值得注意的是：研磨過程中電流由負電流迅速轉變成正電流。一旦停止研磨，則電流值會迅速上升至  $2 \times 10^{-4}$  A。回顧圖 3(b) 可知：在研磨初期鈇的開路電位低於銅，經 60 秒後鈇的開路電位才高出銅。因此鈇起始為陽極，經 60 秒後就變成陰極，此種陰陽極轉變導致圖 4(b) 中伽凡尼電流由負轉變成正。此外，由圖 4(a) 中得知，靜止狀態的伽凡尼電流比研磨狀態大的原因為：銅和鈇的電位差在靜止狀態大於研磨狀態 (圖 3(a)、(b)) 導致較大的伽凡尼電流。

若將鈇面積縮小為銅面積之四分之一 (1.2 cm<sup>2</sup>) 時，則開路電位的量測結果如圖 5 所示。在靜止狀

態下銅、鉬和二者偶合後之開路電位與其面積比為 1:1 (銅:鉬) 時比較, 並無明顯的不同。在研磨狀態下, 銅的開路電位與其面積比為 1:1 (銅:鉬) 時無明顯差異, 但是鉬的開路電位卻明顯下降至銅的開路電位以下, 相對於銅金屬呈現活性的狀態。

將銅 (4.9 cm<sup>2</sup>) 和鉬 (1.2 cm<sup>2</sup>) 以銅導線連接後, 量測銅和鉬之間在靜止和研磨狀態下之伽凡尼電流, 如圖 6 所示。由研磨狀態下開始量測, 電流為負向電流, 代表鉬為陽極而銅為陰極, 此結果與開路電位的量測結果吻合。若停止研磨, 則電流迅速轉變成正向電流, 此時的電流值約為  $5 \times 10^{-5}$  A。由文獻可知<sup>16)</sup>, 伽凡尼電流值與陰極/陽極的面積比值成正比。由實驗結果可知, 在靜止狀態下, 銅和鉬等面積時之伽凡尼電流值約為  $2 \times 10^{-4}$  A, 而鉬面積縮小為銅面積四分之一時之伽凡尼電流值約為  $5 \times 10^{-5}$  A, 二者相除的結果得到, 鉬/銅面積的比值為 1/4 時, 伽凡尼電流亦隨之降為 1/4。

進一步探討銅和鉬在硝酸鐵研磨液中可能的表面生成物, 本研究將銅和鉬浸泡在硝酸鐵溶液中 1 小時後取出吹乾, 隨即以 XPS 分析試片的表面組成。銅在硝酸鐵溶液中浸泡後之 XPS 分析結果如圖 7 所示。文獻<sup>17)</sup> 指出銅的 2p<sub>3/2</sub> 軌域中束縛能 (binding energy) 932.5 eV、933.8 eV 和 935.2 eV 處分別代表 Cu、CuO 和 Cu(OH)<sub>2</sub>, 而束縛能 943 eV 處則是 CuO 的衛星峰。所以銅在硝酸鐵溶液中會有 CuO 和 Cu(OH)<sub>2</sub> 的生成, 但是表面仍是以金屬銅為主。

而鉬在硝酸鐵溶液中浸泡後之 XPS 分析結果如圖 8 所示。文獻<sup>18-19)</sup> 指出鉬的 4f<sub>7/2</sub> 和 4f<sub>5/2</sub> 軌域中束縛能 21.3 eV 和 23 eV 處代表 Ta, 而束縛能 26.1 eV 和 28 eV 處代表 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。從 Ta 及 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> XPS 光譜之強弱可以看出所生成之 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 應該相當緻密與厚實。

## 4. 結論

1. 由開路電位和伽凡尼電流的量測結果得知: 在電流或是電位值不再明顯變化的情形下, 銅和鉬等面積時, 不論是靜止或是研磨狀態下, 銅為陽極

而鉬為陰極。但若在研磨初期, 則有銅鉬陰陽極互換的現象發生。

2. 在靜止狀態下, 當鉬面積縮小為銅面積之四分之一時, 伽凡尼電流值亦降為四分之一。而在研磨狀態下, 因鉬面積縮小不利於氧化鉬的生成, 導致銅和鉬的極性與銅和鉬等面積時相反。
3. 由表面分析可知: 在硝酸鐵溶液中, 銅表面會生成微量的 CuO 和 Cu(OH)<sub>2</sub>; 而鉬表面會生成緻密厚實的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

## 誌謝

特此誌謝國科會計畫編號 NSC 91-2216-E-006-036 的經費支援。

## 參考文獻

1. R. J. Gutmann, J. M. Steigerwald, L. You, D. T. Price, J. Neiyck, D. J. Duquette, and S. P. Murarka, *Thin Solid Film*, 270 (1995) 596.
2. S. C. Kuiry, S. Seal, W. Fei, J. Ramsdell, V. H. Desai, Y. Li, S. V. Babu, and B. Wood, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (1) (2003) pp. C36~C43.
3. J. M. Steigerwald, R. Zirpoli, S. P. Murarka, D. Price, and R. J. Gutmanm, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (10) (1994) 2842.
4. S. Kondo, N. Sakuma, Y. Homma, and N. Ohashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) 6216.
5. D. Ernur, S. Kondo, D. Shamiryan, and K. Maex, *Microelectronic Engineering*, 64 (2002) 117.
6. F. Mansfeld, *Corrosion*, 27 (1971) 436.
7. J. Itoh, T. Sasaki, and T. Ohtsuka, *Corr. Sci.*, 42 (2000) 1539.
8. J. F. Moulder, J. Chastain, and R. C. King, in: "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Physical Electronics & Minn. Eden Prairie, (1995) 171.

9. E. Atanassova, T. Dimitrova, and J. Koprinarova, Applied Surface Science, 84 (1995) 193.  
10. E. Atanassova and D. Spassov, Applied Surface Science, 135 (1998) 71.

收到日期：2003 年 7 月 10 日

接受日期：2003 年 10 月 1 日

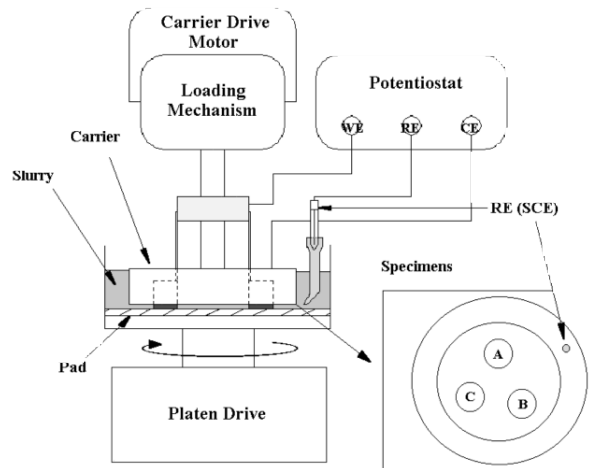


圖1. 化學-機械拋光機台示意圖  
Fig.1 Schematic diagram of CMP machine.

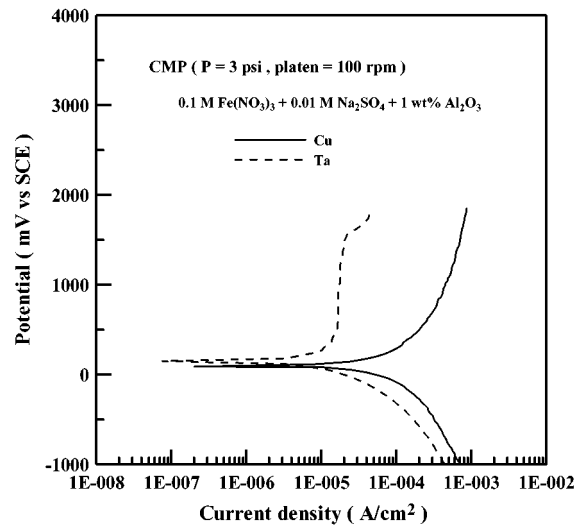
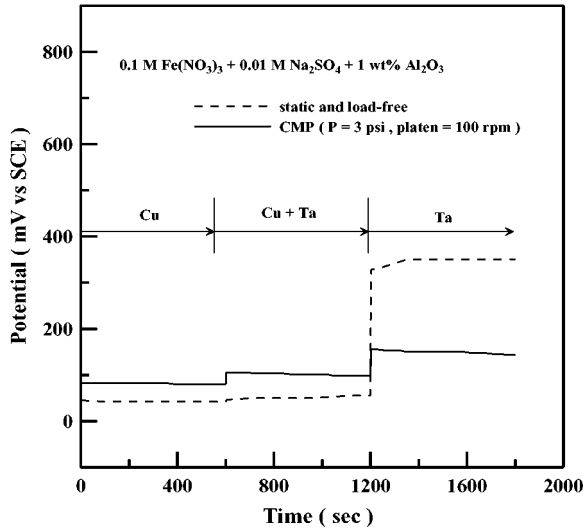
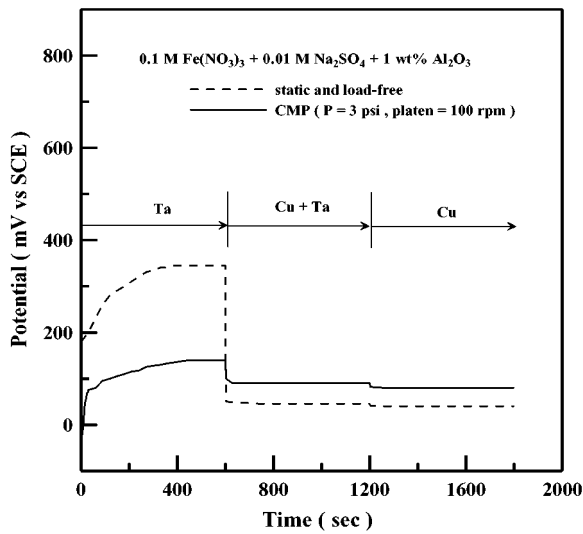


圖2. 銅和鉭在硝酸鐵研磨液中研磨狀態下之動  
電位極化曲線  
Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of copper  
and tantalum in iron nitrate slurries during  
CMP.



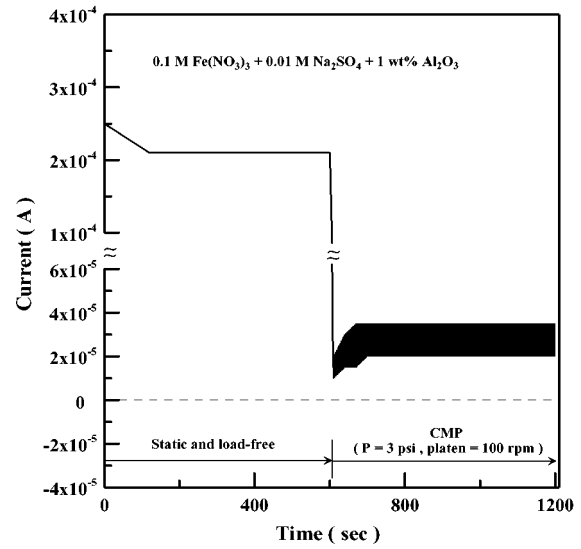
(a)



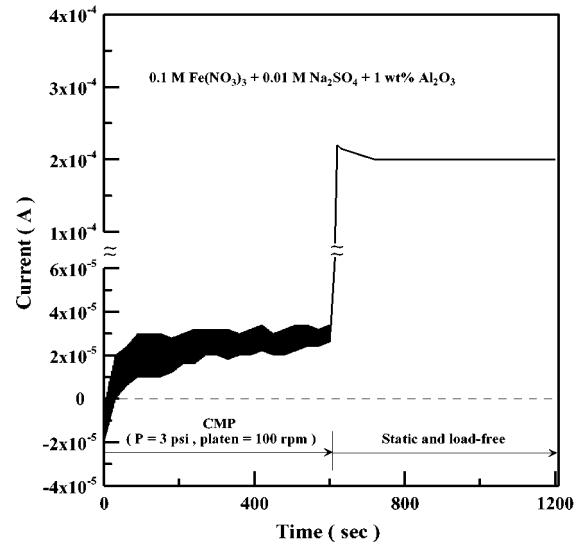
(b)

圖3. 銅 (4.9 cm<sup>2</sup>) 和鉭 (4.9 cm<sup>2</sup>) 及二者偶合後在硝酸鐵研磨液中靜止和研磨狀態下電位隨時間之變化圖。(a) 由銅開始量測；(b) 由鉭開始量測。

Fig.3 Open circuit potentials of single and coupled systems of copper (4.9 cm<sup>2</sup>) and tantalum (4.9 cm<sup>2</sup>) in iron nitrate slurry under static and CMP conditions. (a) potential measured from copper at first; (b) potential measured from tantalum at first.



(a)



(b)

圖4. 將銅 (4.9 cm<sup>2</sup>) 和鉭 (4.9 cm<sup>2</sup>) 偶合後在 0.1 M Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 研磨液中分別在研磨和靜止狀態下量測此偶合系統之伽凡尼腐蝕電流。(a) 由靜止狀態開始量測；(b) 由研磨狀態開始量測。

Fig.4 Galvanic currents for the couple, combined with copper (4.9 cm<sup>2</sup>) and tantalum (4.9 cm<sup>2</sup>) in 0.1 M Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> slurry under CMP and static conditions. (a) current measured at static condition at first; (b) current measured at CMP state at first.

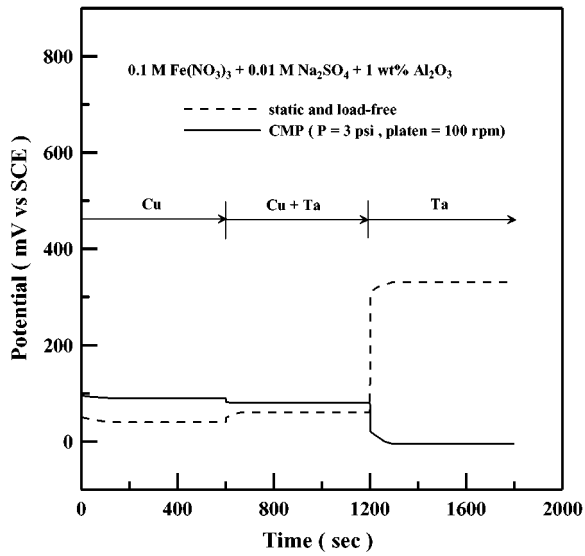


圖5. 銅 ( 4.9 cm<sup>2</sup> ) 和鉭 ( 1.2 cm<sup>2</sup> ) 及二者偶合後在硝酸鐵研磨液中靜止和研磨狀態下電位隨時間之變化圖。

Fig.5 Open circuit potentials of single and coupled systems of copper (4.9 cm<sup>2</sup>) and tantalum (1.2 cm<sup>2</sup>) in iron nitrate slurry under static and CMP conditions. The potential was measured from copper at first.

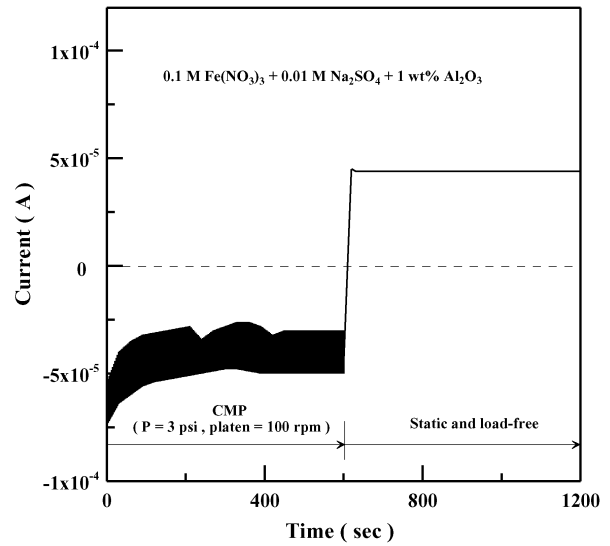


圖6. 銅 ( 4.9 cm<sup>2</sup> ) 和鉭 ( 1.2 cm<sup>2</sup> ) 偶合後在 0.1 M Fe ( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> 研磨液中研磨和靜止狀態下之伽凡尼腐蝕電流。

Fig.6 Galvanic currents for the couple, combined with copper (4.9 cm<sup>2</sup>) and tantalum (1.2 cm<sup>2</sup>) in 0.1 M Fe ( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> slurry under CMP and static conditions. The current was measured at CMP state at first.

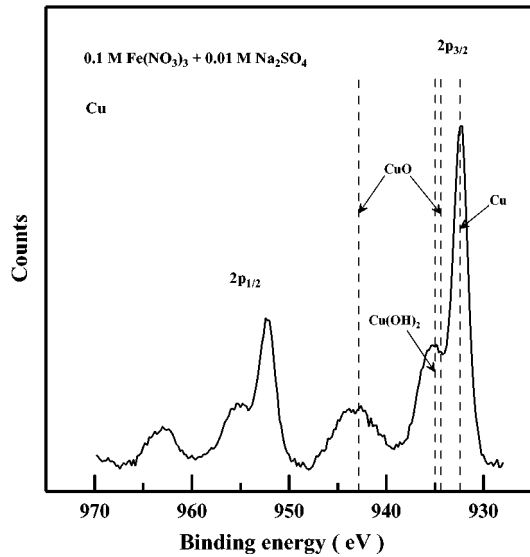


圖7. 銅在 0.1 M Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液中浸泡 1 小時後之 XPS 分析結果。

Fig.7 XPS for Cu 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> spectrum following copper immersing in 0.1 M Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution for 1 h.

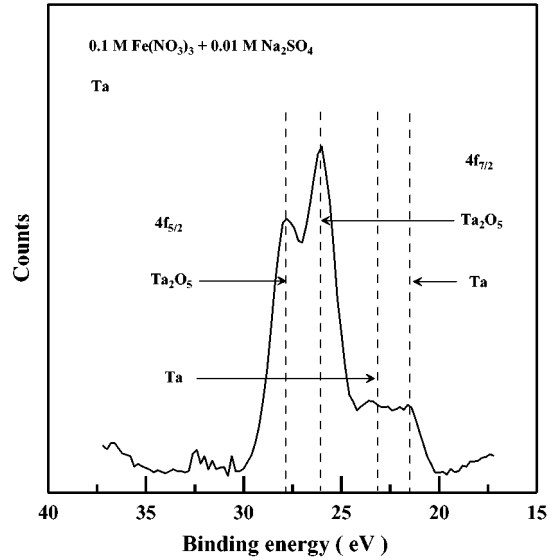


圖8. 鉭在 0.1 M Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液中浸泡 1 小時後之 XPS 分析結果。

Fig.8 XPS for Ta 4f<sub>7/2</sub> and 4f<sub>5/2</sub> spectrum following tantalum immersing in 0.1 M Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution for 1 h.