

2022-06-28

An Investigation on the Interface Corrosion Behaviors of Cobalt Interconnects in Chemical Mechanical Polishing Slurry

Kai-Xuan Qin

Peng-Fei Chang

Yu-Lin Huang

Ming Li

Tao Hang

School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240,;
hangtao@sjtu.edu.cn

Recommended Citation

Kai-Xuan Qin, Peng-Fei Chang, Yu-Lin Huang, Ming Li, Tao Hang. An Investigation on the Interface Corrosion Behaviors of Cobalt Interconnects in Chemical Mechanical Polishing Slurry[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(6): 2104471.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210447

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss6/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

钴互连化学机械抛光浆料中的界面腐蚀行为研究

秦凯旋, 常鹏飞, 黄钰林, 李明, 杭弢*

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 芯片互连层进行化学机械抛光(CMP)时, 抛光液对互连金属的腐蚀问题是影响抛光后表面质量的重要因素。本文在含有氧化剂过硫酸钾(KPS)、络合剂甘氨酸(Gly)和缓蚀剂苯骞三氮唑(BTA)的抛光液体系中, 对互连金属钴的界面腐蚀行为进行了研究。结果显示, 强氧化剂 KPS 在互连层抛光液中并不能使钴表面形成稳定钝化, 需要进一步引入 BTA 以抑制过度腐蚀。静态腐蚀实验和扫描电子显微镜观察显示, BTA 能有效地降低钴在抛光液中的腐蚀, 提高表面质量, 电化学测试计算出其缓蚀效率最高可达99.02%。电化学阻抗谱和 X 射线光电子能谱揭示了腐蚀过程机理: Gly 的加入可以溶解钴表面的二价及三价氧化物, 破坏 KPS 形成的钝化层, BTA 的引入会大幅增加电化学腐蚀过程的电荷转移电阻, 从而抑制抛光液对钴的腐蚀。

关键词: 钴互连; 化学机械抛光; 腐蚀; 甘氨酸; 苯骞三氮唑

1 引 言

经过数十年的发展, 集成电路构造已经由最初的单层晶体管结构发展为多层晶体管排列的三维结构, 金属互连成为实现这种结构的关键部分^[1]。受尺寸效应影响, 金属互连材料不断发展。其中金属钴由于其较小的电子平均自由程, 高抗电迁移性, 不易扩散等特性^[2], 被认为是下一代互连材料的最佳选择^[3-6]。由于互连沟槽的宽度和密度差异, 填充后的金属互连层会出现凸起和凹陷区域, 如图 1 所示, 需要对其表面进行平坦化处理。

化学机械抛光(CMP)是目前主流的芯片平坦化技术, 可以去除芯片制造过程中表面的多余材料, 并获得纳米级别的超精细平面, 已经成为影响芯片性能的关键技术之一^[7,8]。CMP 技术综合化学作用和机械作用, 在互连金属抛光过程中, 金属表面在抛光浆料化学组分的作用下形成相较于金属本身更易磨除的脆性氧化膜, 继而在研磨粒子的机械摩擦作用下移除, 暴露出金属本体, 这一过程的循环往复实现了表面多余材料的去除

和平坦化^[9,10]。近年来, 为降低芯片逻辑电路中的互连延迟, 具有多孔结构的二氧化硅等低介电常数介质材料被广泛使用, 其极易在高机械作用下发生脆断, 降低芯片制造良率。降低抛光过程中的机械去除作用, 增强化学去除作用在抛光中的比重是 CMP 工艺一大发展趋势^[11]。在此趋势下, 钴在抛光液中的腐蚀问题是影响抛光质量的最关键因素之一。

金属的 CMP 抛光液中需要加入氧化剂, 以形成金属氧化膜。目前钴互连 CMP 抛光液主要以过氧化氢(H₂O₂)作为氧化剂^[12-14], 但 H₂O₂ 易在受热或金属离子存在条件下分解, 长途运输或长期储存后, 可能会产生批次差异, 不利于抛光效果的稳定性和芯片良率。并且 H₂O₂ 的氧化性相对较弱, 难以形成致密的氧化层或钝化层, 对互连表面形成有效的保护, 因此强氧化性过硫酸盐等被引入到抛光浆料中, 替代 H₂O₂。Tsuyoshi 等^[15]研究了氧化剂过硫酸铵(APS)对铜互连 CMP 的影响, 相比于 H₂O₂ 产生的羟基自由基, 过硫酸根分解产生的硫

Cite as: Qin K X, Chang P F, Huang Y L, Li M, Hang T. Investigation on the interface corrosion behaviors of cobalt interconnects in chemical mechanical polishing slurry. *J. Electrochem.*, 2022, 28(6): 2104471.

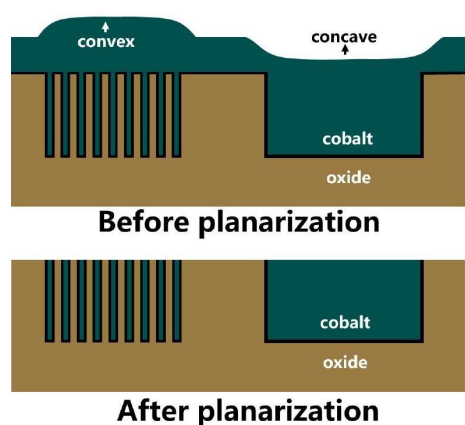


图 1 抛光前后晶圆形貌示意图。(网络版彩图)
Figure 1 Schema of pattern wafer before and after planarization. (color on line)

酸根自由基具有更强的氧化性,可以在铜表面形成更致密、更耐腐蚀的氧化层,有效提高了平坦化效率,并抑制了碟形缺陷的产生。Zhang 等^[16]对比了 H_2O_2 和过硫酸钾(KPS)对芯片铜互连层-钴阻挡层的腐蚀行为, H_2O_2 作为氧化剂时,两种金属表面都出现了明显的点蚀坑,而强氧化性的 KPS 在铜和钴表面生成的更致密的钝化层有效抑制了点蚀的产生,呈现出更光滑和平坦的表面形貌。

由上可知,过硫酸盐作为 CMP 抛光液的新型氧化剂,在抑制钴表面的腐蚀,提高表面抛光质量上具有显著的优势。然而需要指出的是,在上述研究中,抛光对象钴是作为铜互连线的阻挡层参与其中,钴在作为阻挡层时,厚度仅为几纳米,而作为互连层时,厚度高达数百纳米,因此对抛光速率的要求差异极大^[12]。在互连层的抛光过程中,常需要引入络合剂和缓蚀剂以满足互连层的高抛光速率要求。络合剂的加入会与氧化剂产生协同作用,显著增强钴的抛光速率,同时加剧钴在抛光浆料中的腐蚀问题,需要加入缓蚀剂对此问题进行协调,但目前对钴作为互连层在以过硫酸盐氧化剂同时含有络合剂和缓蚀剂的抛光浆料中抛光和腐蚀行为研究尚少。

本文从电化学腐蚀的角度,对互连金属 CMP 中常用的甘氨酸(Gly)-苯骞三氮唑(BTA)组合在以 KPS 作为氧化剂的抛光液中具体效能和作用机理进行了研究。Gly 作为络合剂,能与溶液中的自由钴离子形成配位键并促进氧化钝化层的溶解^[17, 18],但不会对未氧化的单质钴造成快速腐蚀^[19]。BTA 作

为缓蚀剂,曾有报道在基于过氧化氢的抛光液中与 Gly 配合使用^[20],有效地抑制了钴的腐蚀,但其在以 KPS 为基的 CMP 抛光液中的效果研究尚少。本文通过静态腐蚀速率,扫描电镜(SEM)以及 X 射线光电子能谱(XPS)、电化学极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)等手段对 Gly 和 BTA 在 KPS 为氧化剂的抛光液中对钴的界面腐蚀行为的作用进行了研究。

2 实验

2.1 试剂

苯骞三氮唑(98%,上海恩拿马生物科技有限公司);甘氨酸(99%,上海毕得医药科技有限公司);过硫酸钾(99.5%)、氢氧化钠(95%)、硝酸(65%)、无水乙醇(99.7%)均来自中国医药集团有限公司。

2.2 实验方法及仪器

电化学测试:电化学工作站型号为 Modulab XM (阿美特克公司),测试时采用标准三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE,上海越磁科技有限公司);对电极为铂电极(上海越磁电子科技有限公司);工作电极为环氧树脂塑封的高纯钴块(中诺新材(北京)科技有限公司,纯度 99.95%),仅裸露一个方形表面,面积为 1 cm^2 。工作电极在实验前采用 1200 目砂纸打磨至镜面,并用酒精超声清洗 7 min 和 20wt% 的硫酸酸洗 2 min。先进行 10 min 的开路电位测试待结果稳定后,依次进行交流阻抗和极化曲线测试。交流阻抗的平衡电位设置为开路电位,振幅设置为 10 mV,频率区间为 100 kHz 至 0.1 Hz。极化曲线的扫描范围为开路电位 $\pm 300\text{ mV}$,扫描速度为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

腐蚀速率测试: CMP 抛光浆料中的静态腐蚀速度可以反映化学去除速率,本文以高纯钴片(纯度 99.95%,表面积为 6.08 cm^2)在抛光浆料中浸泡 1 h 后的质量变化对此进行表征。在实际的 CMP 抛光中,抛光时间仅为数分钟,此时采用上文中裸露面积为 1 cm^2 钴块进行测试时,其质量变化难以检测,因此采用表面积更大的钴片进行测试,并将浸泡时间设置为 1 h。实验前对钴片进行酒精超声除油和酸洗,处理时间与电化学测试相同。本实验中采用的天平为 AUY120(日本岛津)型电子天平,精确度为 0.1 mg。

XPS 分析:样品为高纯钴片,实验前对钴片进行酒精超声除油和酸洗,时间同上。在腐蚀溶液中

处理 1 h 以后,取出干燥,立刻进行测试。测试机型为 AXIS UltraDLD, 数据处理采用 casa XPS 软件,根据 adventitious carbon 的 C 1s 峰进行了所有元素的结合能校准(其中用来校准的 C 1s 的结合能为 284.8 eV)。

表面形貌表征:采用环氧树脂塑封的钴块作为样品,裸露一个方形表面,面积为 1 cm²,实验前依次采用 1000 目、2000 目、3000 目、4000 目砂纸打磨样品并抛光。测试机型为 TESCAN MI-RA3 超高分辨扫描电子显微镜。

3 结果与讨论

3.1 抛光液中的腐蚀行为研究

CMP 抛光液中,pH 会显著影响互连层去除速率以及抛光质量^[21,22]。钴在酸性溶液中将以 Co²⁺ 的形式溶出^[23],腐蚀速率难以控制,在碱性条件下,氧化层相对稳定^[24]。为测试碱性条件下不同 pH 对溶液静态腐蚀的影响,本文对钴在 0.25wt% KPS、0.1 mol·L⁻¹ Gly 以及 pH 分别为 7、8、9、10 的溶液中浸泡 1 h 后的静态腐蚀速率进行了测试,结果如图 2。钴在 H₂O₂-Gly 组成的抛光液中在 pH 为 6、8、10 的碱性条件下静态腐蚀接近 0^[19],而在本实验中在 pH 为 7、8、9、10 时,钴均具有较高的静态腐蚀速率,随着溶液 pH 的增加,腐蚀速率呈现出下降的趋势,但总体上仍然较大。这说明氧化剂 KPS 与络合剂 Gly 的配合可以显著增强抛光浆料的化学去除作用。

为抑制钴在抛光液中的静态腐蚀,在上述 KPS-Gly 溶液中加入 0.4wt% BTA。钴片样品在所有 pH 条件下静态腐蚀速率均接近为 0,说明 BTA 作为缓蚀剂能有效的抑制钴的腐蚀。CMP 抛光过

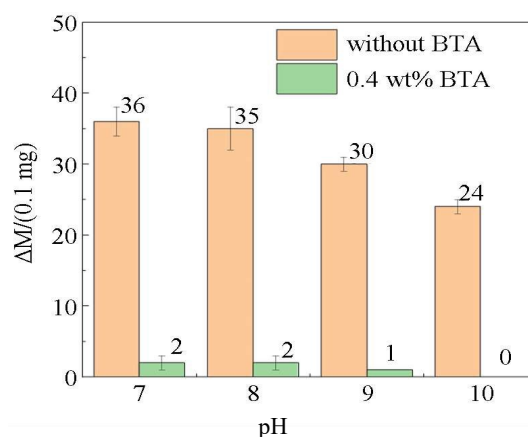


图 2 pH 对钴静态腐蚀速率影响。(网络版彩图)

Figure 2 Effect of pH on cobalt corrosion rate in different solutions. (color on line)

程中,互连层表面氧化层的形成有利于凸起处材料的去除和低凹处表面的钝化,络合剂引入到抛光液中,会促进金属氧化层的溶解,增加抛光速率。但是低凹处钝化层的溶解,显然不利于平坦化效率和抛光后的表面质量。不受外力的条件下,钴片在抛光液中的静态腐蚀模拟了抛光过程中互连层表面低凹处的环境,接近于 0 的静态腐蚀表明在氧化层被破坏后,BTA 可以吸附在钴表面充当钝化层^[25],使凹陷处的钴继续得到保护,这对抛光后的表面质量是至关重要的。

为进一步探究 BTA 对钴在 KPS-Gly 溶液中的缓蚀效果,分别将钴块浸泡在上述 pH 9 时不含(A)和含有(B)0.4wt% BTA 的溶液中 1 h,取出干燥后,利用 SEM 对其表面形貌进行了观察,结果如图 3 所示。在 A 溶液中浸泡 1 h 后,钴表面呈现

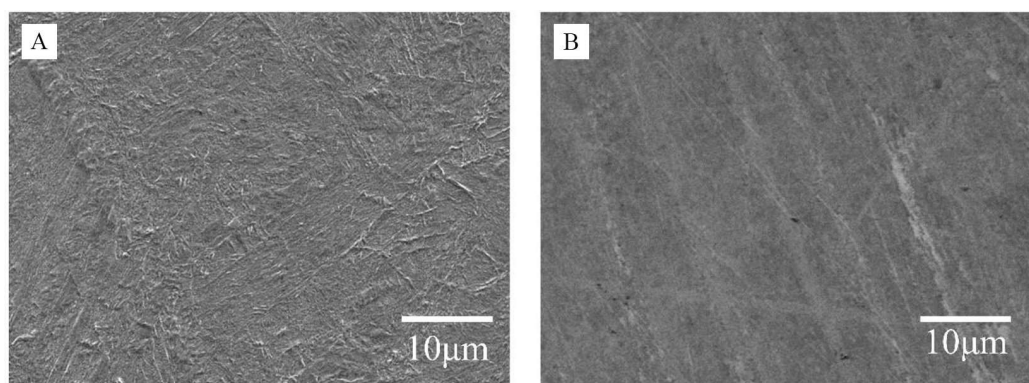


图 3 加入缓蚀剂前后钴表面 SEM 图:(A)无 BTA,(B)含 BTA。

Figure 3 SEM images of cobalt immersed in solutions, (A) without BTA, (B) with BTA

出明显的腐蚀形貌,表面非常粗糙,存在大量杂乱的条形腐蚀残余物,这可能是由于钴表面的氧化层在加入甘氨酸后被破坏,难以对钴表面起到有效的保护。与之相对,在B溶液中浸泡1h后,钴块表面相对平整,没有明显的腐蚀痕迹,这表明BTA的加入有效地抑制了钴在KPS-Gly溶液中的腐蚀,并使钴的表面质量得到了提高,这与静态腐蚀实验的结果相符合。

3.2 电化学腐蚀行为研究

本文采用动电位极化曲线研究 Gly 和 BTA 加入对钴在 KPS 抛光液中电化学腐蚀行为的影响。如图 4 所示,为钴在仅含 0.25wt% KPS 以及 0.25wt% KPS、0.1 mol·L⁻¹ Gly 和浓度分别为 0、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%BTA 的六组溶液中的动电位极化曲线。由图 4 可知,该电极体系的动电位极化过程由阴极还原控制,可由阴极曲线的 tafel 外推法求得不同溶液中的腐蚀电流密度 i_{corr} 和腐蚀电位 E_{corr} 。缓蚀剂的缓蚀效率可以由如下公式计算求得,

$$\eta = \frac{i_a - i_b}{i_a} \times 100\%$$

其中, η 表示缓蚀效率, i_a 为不含缓蚀剂时的腐蚀电流密度, i_b 为加入缓蚀剂后的腐蚀电流密度。实验结果如表 1 所示。

从腐蚀电流来看,在仅含 KPS 的溶液中,钴的腐蚀电流密度为 393.46 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 加入 Gly 后其腐蚀电流密度并未发生明显变化,为 398.84 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。但在加入 0.1wt%的 BTA 后,钴电极的腐蚀电流大幅降至 67.41 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 此时缓蚀剂缓蚀效率为 83.10%。随着 BTA 浓度的增加,腐蚀电流密度不断下降,缓蚀效率总体上呈现不断增加的趋势,当 BTA 浓度为 0.4wt%时,缓蚀效率可以达到99.02%。

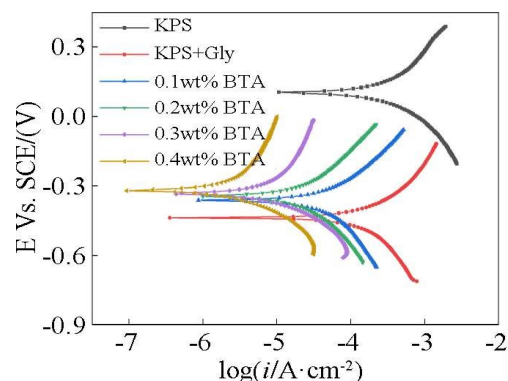


图 4 钴在不同溶液中的动电位极化曲线。(网络版彩图)
Figure 4 Potentiodynamic polarization curves of Co in various solutions. (color on line)

这表明 BTA 可以有效地抑制钴在 KPS-Gly 溶液中发生的电化学腐蚀,其缓蚀效果随浓度的增加而提高。从腐蚀电位来看,在仅含有 KPS 的溶液中,钴电极腐蚀电位为 0.105 V,而在 KPS-Gly 溶液中,钴的腐蚀电位降至 -0.438 V。腐蚀电位的降低是由于钴表面在过硫酸钾溶液中形成的氧化钝化层在加入甘氨酸后被破坏^[12]。在本实验中,钴的腐蚀电位随 BTA 浓度的升高增加明显,表现出明显的阳极缓蚀剂特征^[26]。

为进一步研究 BTA 的缓蚀机制,本文采用 EIS 对加入不同浓度 BTA 以后 KPS-Gly 溶液中钴电极的表面性质和动力学行为进行研究。以 0.25wt% KPS + 0.1 mol·L⁻¹ Gly 作为基础溶液,加入浓度分别为 0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%的 BTA 后钴电极的奈奎斯特图和波特图如图 5 所示。在不含 BTA 的基础溶液中,其奈奎斯特图出现两个弧段,而加入 BTA 后其奈奎斯特图中仅出现一个弧段。波特图的结果显示,在全频率范围

表 1 钴在不同溶液中动电位极化参数

Table 1 Fitting electrical parameters based on potentiodynamic polarization curves in various solutions

Composition	E_{corr}/V	$i_{corr}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
0.25wt% KPS	0.105	393.46	-
0.25wt% KPS + 0.1 mol·L ⁻¹ Gly	-0.438	398.84	-
0.25wt% KPS + 0.1 mol·L ⁻¹ Gly + 0.1wt%BTA	-0.362	67.41	83.10
0.25wt% KPS + 0.1 mol·L ⁻¹ Gly + 0.2wt% BTA	-0.346	24.34	93.90
0.25wt% KPS + 0.1 mol·L ⁻¹ Gly + 0.3wt% BTA	-0.335	11.76	97.05
0.25wt% KPS + 0.1 mol·L ⁻¹ Gly + 0.4wt% BTA	-0.321	3.89	99.02

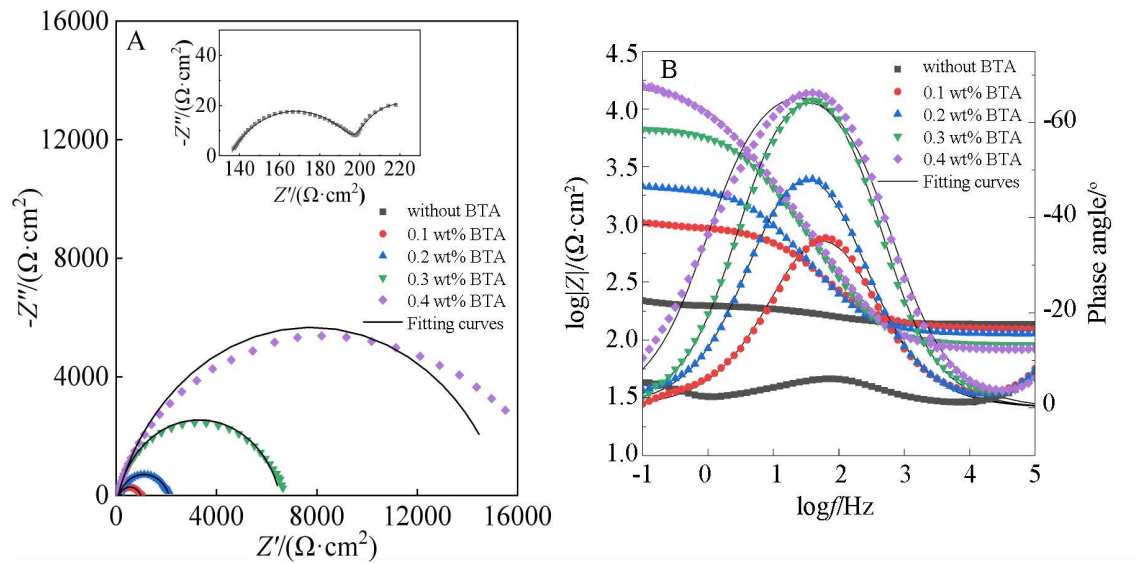


图 5 钴电极在不同溶液中的(A)奈奎斯特图及(B)波特图。(网络版彩图)

Figure 5 (A) Nyquist plots and (B) Bode plots of Co electrode in various solutions. (color on line)

内,随着 BTA 浓度的增加,该电化学体系的阻抗和相位角呈不断增加趋势。两图的结果表明,钴表面钝化程度得到加强,亦即随 BTA 浓度的增加,钴在 KPS-Gly 溶液中腐蚀呈现不断降低的趋势。

按照如图 6 所示的等效电路^[27]对阻抗数据进行拟合,拟合结果如表 2 和表 3 所示。图 6(A)为不含 BTA 时的等效电路, R_{sol} 表示溶液电阻; R_{ct} 表示电荷转移电阻,反映从电极界面向溶液中发生

电荷转移的难易程度; R_c 表示钝化层电阻,是由钴表面氧化层所致; CPE_{dl} 和 CPE_c 为常相位角元件,分别表示双电层电容和钝化层电容。图 6(B)为加入 BTA 时的等效电路,由拟合结果可知,在加入 0.1 mol·L⁻¹ BTA 后,电荷转移电阻 R_{ct} 增加至原来的 20 倍,并且明显高于钝化层电阻 R_c ,使其难以显现,因此奈奎斯特图仅表现出一个弧段,并且在波特图中仅出现一个平台。随 BTA 浓度的增加,

表 2 钴在 0.25wt% KPS + 0.1 mol·L⁻¹ Gly 溶液中的等效电路拟合参数

Table 2 Fitting electrical parameters by equivalent circuit models in solution of 0.25wt% KPS + 0.1 mol·L⁻¹ Gly

$R_{sol}(\Omega \cdot cm^2)$	$R_{ct}(\Omega \cdot cm^2)$	$R_c(\Omega \cdot cm^2)$	CPE _c		CPE _{dl}	
			CPE-T (mF·cm ²)	CPE-P	CPE-T (mF·cm ²)	CPE-P
135.20	44.88	65.53	39.14	0.91	0.44	0.63

表 3 钴在不同溶液中等效电路模型拟合参数

Table 3 Fitting electrical parameters by equivalent circuit models in various solutions

Composition	$R_{sol}(\Omega \cdot cm^2)$	$R_{ct}(\Omega \cdot cm^2)$	CPE	
			CPE-T (μF·cm ²)	CPE-P
0.25wt% KPS + 0.1 mol·L ⁻¹ Gly + 0.1wt% BTA	123.8	862.1	41.1	0.74
0.25wt% KPS + 0.2 mol·L ⁻¹ Gly + 0.2wt% BTA	112.9	1998	32.5	0.79
0.25wt% KPS + 0.1 mol·L ⁻¹ Gly + 0.3wt% BTA	90.77	6434	12.87	0.85
0.25wt% KPS + 0.1 mol·L ⁻¹ Gly + 0.4wt% BTA	81.15	15354	14.91	0.81

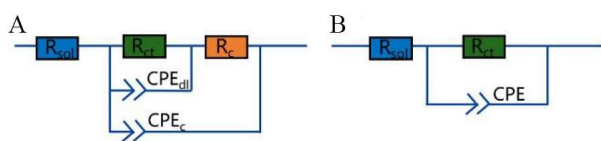


图 6 (A)不含 BTA 和(B)含 BTA 时的等效电路模型。(网络版彩图)

Figure 6 Equivalent circuit models of the metal-solution interface (A) without BTA; (B) with BTA. (color on line)

R_c 表现出明显上升的趋势,表明高浓度的 BTA 可以更加有效地抑制钴在 KPS-Gly 溶液中的腐蚀,与电化学极化曲线的结果相吻合。

3.3 XPS 分析

抛光液中络合剂和缓蚀剂的加入会使钴表面氧化层组成发生改变,采用高分辨 XPS 对钴表面的价态组成进行分析。现将 3 组钴片置于不同的抛光液环境中浸泡 1 h 后进行 XPS 测试,样品 A 的处理溶液为 0.25wt% KPS,样品 B 的处理溶液为 0.25wt% KPS, 0.1 mol·L⁻¹ Gly,样品 C 的处理溶液为 0.25wt% KPS, 0.1 mol·L⁻¹ Gly, 0.4wt% BTA, 钴的 2p 自旋轨道 XPS 谱图劈裂为 2p^{1/2} 和 2p^{3/2} 两部分,通过 casa XPS 软件对谱线进行反卷积,XPS 谱线如图 7 所示,各样品表面价态组成如表 4 所示。

图 7(A)为在仅含 KPS 的抛光液中浸泡 1 h 后钴表面的钴 2p 能级高分辨谱线及其拟合结果,其中位于 780.8 eV 和 796.4 eV 的峰为 Co³⁺ 的特征峰,位于 783.4 eV 和 797.5 eV 的峰为 Co²⁺ 的特征峰,位于 777.8 eV 和 793.0 eV 的峰为 Co 的特征峰,在 786.1 eV 和 802.5 eV 处还出现两组明显的

卫星峰^[28-31]。由拟合后各峰面积可获得不同价态的钴元素含量占比,Co 含量为 11.45%,Co²⁺ 含量为 6.01%,Co³⁺ 含量为 82.54%。

图 7(B)的处理溶液为 0.25wt% KPS 和 0.1 mol·L⁻¹ Gly,经反卷积后 Co³⁺ 的特征峰出现在 780.6 eV 和 796.1 eV,Co²⁺ 的特征峰出现在 797.6 eV 和 782.4 eV,Co 的特征峰出现在 793.0 eV 和 777.8 eV,其卫星峰出现在 802.65 eV 和 786.2 eV。Co 含量为 16.45%,Co²⁺ 含量为 19.78%,Co³⁺ 含量为 63.77%,Gly 的加入使钴表面的整体价态下降,Co³⁺ 含量降低而 Co 和 Co²⁺ 含量上升。钴表面的氧化钝化层为内层富 Co²⁺,外层富 Co³⁺ 的双层结构^[32],而 Gly 的加入可能导致了钴外层的氧化钝化层的溶解。

图 7(C)的处理溶液为 0.25wt% KPS,0.1 mol·L⁻¹ Gly 和 0.4wt% BTA,经反卷积后 Co³⁺ 的特征峰出现在 780.6 eV 和 796.6 eV,Co²⁺ 的特征峰出现在 798.3 eV 和 783 eV,Co 的特征峰出现在 793.4 eV 和 778.1 eV,其卫星峰出现在 802.6 eV 和 786.3 eV。Co 含量为 10.14%,Co²⁺ 含量为 19.21%,Co³⁺ 含量为 70.65%。与图 7(A)相比,单质钴的含量基本相同,而 Co²⁺ 的含量上升,Co³⁺ 的含量下降,使钴表面的整体价态下降,这表明 BTA 的加入一定程度上抑制了 KPS 对钴表面的氧化作用。同时与图 7(B)相比,钴表面的单质钴含量降低,表明 BTA 缓解了 Gly 对钴表面氧化层的破坏。

4 结论

本文就钴在 KPS-Gly-BTA 组成的弱碱性 CMP 抛光液中的界面腐蚀行为进行了研究。静态

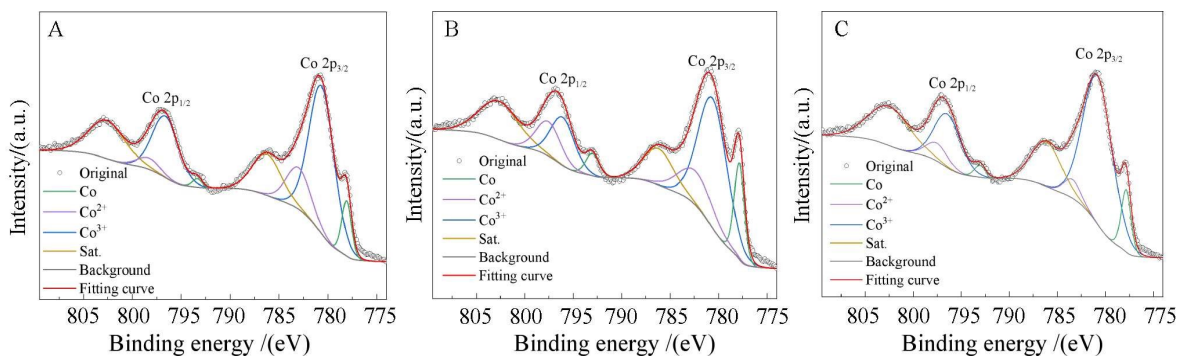


图 7 在不同溶液处理后钴 2p 轨道高分辨 XPS 图, (A) 0.25wt% KPS; (B) 0.25wt% KPS + 0.1 mol·L⁻¹ Gly; (C) 0.25wt% KPS + 0.1 mol·L⁻¹ Gly + 0.4 wt% BTA。(网络版彩图)

Figure 7 High-resolution XPS spectra of Co 2p immersed in various solutions, (A) 0.25wt% KPS; (B) 0.25wt% KPS + 0.1 mol·L⁻¹ Gly; (C) 0.25wt% KPS + 0.1 mol·L⁻¹ Gly + 0.4 wt% BTA. (color on line)

表 4 不同溶液处理后钴表面价态组成
Table 4 Co 2p_{3/2} spectral fitting parameters in various solutions

Sample	Co (%)	Co ²⁺ (%)	Co ³⁺ (%)
A	11.45	6.01	82.54
B	16.45	19.78	63.77
C	10.14	19.21	70.65

腐蚀实验和 SEM 结果显示, 钴在 KPS-Gly 溶液中会发生明显的腐蚀, 引入缓蚀剂 BTA 后, 可以显著降低钴在该溶液中的腐蚀效果, 并获得更加光滑的表面。电化学实验表明, BTA 在此过程中表现出明显的阳极缓蚀剂特征, 并且其缓蚀效果随浓度的增加呈现不断提高的趋势。最后通过 XPS 对钴在不同抛光液处理后的价态组成进行定量分析, 结果显示 Gly 的加入使钴表面的氧化层发生溶解, 整体价态降低, BTA 对抛光液中 KPS 的氧化以及 Gly 的腐蚀均起到一定的抑制作用。

参考文献(References):

- [1] Davis J A, Venkatesan R, Kaloyeros A, Beylansky M, Souri S J, Banerjee K, Saraswat K C, Rahman A, Reif R, Meindl J D. Interconnect limits on gigascale integration (GSI) in the 21st century[J]. *Proc. IEEE*, 2001, 89(3): 305-324.
- [2] Mont F W, Zhang X Y, Wang W, Kelly J J, Standaert T E, Quon R, Ryan E T. Cobalt interconnect on same copper barrier process integration at the 7nm node[C]//Mont F W, 2017 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC), USA: IEEE, 2017.
- [3] Wu J, Wafula F, Branagan S, Suzuki H, van Eisdien J. Mechanism of cobalt bottom-up filling for advanced node interconnect metallization[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, 166(1): D3136-D3141.
- [4] Wafula F, Wu J, Branagan S, Suzuki H, Gracias A, van Eisdien J. Electrolytic cobalt fill of sub-5 nm node interconnect features[C]//Wafula F, 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC), USA: IEEE, 2018.
- [5] Bekiaris N, Wu Z Y, Ren H, Naik M, Park J H, Lee M, Ha T H, Hou W T, Bakke J R, Gage M. Cobalt fill for advanced interconnects[C]//Bekiaris N, 2017 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC), USA: IEEE, 2017.
- [6] Kamineni V, Raymond M, Siddiqui S, Mont F, Tsai S, Niu C, Labonte A, Labelle C, Fan S, Peethala B, Adusumilli P, Patlolla R, Priyadarshini D, Mignot Y, Carr A, Pancharatnam S, Shearer J, Surisetty C, Arnold J, Canaperi D, Haran B, Jagannathan H. Tungsten and cobalt metallization: A material study for MOL local interconnects[C]//Kamineni V, 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference (IITC/AMC), USA: IEEE, 2016.
- [7] Mehrotra V, Sam S L, Boning D, Chandrakasan A, Valishayee R, Nassif S. A methodology for modeling the effects of systematic within-die interconnect and device variation on circuit performance[C]//Mehrotra V, Proceedings of the 37th Annual Design Automation Conference, USA: Assoc computing machiner, 2000.
- [8] He L, Kahng A B, Tam K H, Xiong J J. Design of integrated-circuit interconnects with accurate modeling of chemical-mechanical planarization[C]//He L, Design and Process Integration for Microelectronic Manufacturing III, USA: Spin-int soc optical engineering, 2005.
- [9] Zantye P B, Kumar A, Sikder A K. Chemical mechanical planarization for microelectronics applications[J]. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, 2004, 45(3-6): 89-220.
- [10] Singh R K, Bajaj R. Advances in chemical-mechanical planarization[J]. *MRS Bull.*, 2002, 27(10): 743-751.
- [11] Xiao Y, Ma Z, Prawoto C, Zhou C, Chan M. Ultralow-dielectric with structured pores for interconnect delay reduction[J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2020, 67(5): 2071-2075.
- [12] Popuri R, Sagi K V, Alety S R, Peethala B C, Amanapu H, Patlolla R, Babu S V. Citric acid as a complexing agent in chemical mechanical polishing slurries for cobalt films for interconnect applications[J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, 6(9): P594-P602.
- [13] Tian Q Y, Wang S L, Xiao Y, Wang C W, Wang Q W, Liu F X, Zhang J, Wang R. Effect of amine based chelating agent and H₂O₂ on cobalt contact chemical mechanical polishing[J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, 7(8): P416-P422.
- [14] Xu A X, Liu W L, Zhao G Y, Feng D H, Wang W L, Song Z T. Investigation of effect of L-aspartic acid and H₂O₂ for cobalt chemical mechanical polishing[J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9(4): 044007.
- [15] Kanki T, Kimura T, Nakamura T. Chemical and mechanical properties of Cu surface reaction layers in Cu-CMP to improve planarization[J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(9): P375-P379.
- [16] Zhang L F, Wang T Q, Lu X C. Potassium persulfate as an oxidizer in chemical mechanical polishing slurries relevant for copper interconnects with cobalt barrier layers

- [J]. *J. Mater. Sci.*, 2020, 55(21): 8992-9002.
- [17] Lee D, Lee H, Jeong H. Slurry components in metal chemical mechanical planarization (CMP) Process: Review[J]. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, 2016, 17(12): 1751-1762.
- [18] Seo J. A review on chemical and mechanical phenomena at the wafer interface during chemical mechanical planarization[J]. *J. Mater. Res.*, 2021, 36(1): 235-257.
- [19] Jiang L, He Y Y, Li Y, Li Y Z, Luo J B. Synergetic effect of H₂O₂ and glycine on cobalt CMP in weakly alkaline slurry[J]. *Microelectron. Eng.*, 2014, 122: 82-86.
- [20] Lu H S, Zeng X, Wang J X, Chen F, Qu X P. The effect of glycine and benzotriazole on corrosion and polishing properties of cobalt in acid slurry[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159(9): C383-C387.
- [21] Hu L J, Pan G F, Li C, Zhang X B, Liu J, He P, Wang C W. Potassium tartrate as a complexing agent for chemical mechanical polishing of Cu/Co/TaN barrier liner stack in H₂O₂ based alkaline slurries[J]. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 2020, 108: 104883.
- [22] Zhou J K, Wang J C, Niu X H, Zhang K, Wang Z, Cui Y Q, Wang R. Chemical interactions and mechanisms of different pH regulators on copper and cobalt removal rate of copper film CMP for GLSI[J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2019, 8(2): P99-P105.
- [23] Chivot J, Mendoza L, Mansour C, Pauporté T, Cassir M. New insight in the behaviour of Co-H₂O system at 25-150 °C, based on revised pourbaix diagrams[J]. *Corrosion Sci.*, 2008, 50(1): 62-69.
- [24] Ismail K M, Badawy W A. Electrochemical and XPS investigations of cobalt in KOH solutions[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30(11): 1303-1311.
- [25] Yin D, Yang L, Niu X H, Ma Y Z, Liu M R, Sun X Q, Gao B H, Tan B M. Theoretical and electrochemical analysis on inhibition effect of benzotriazole and 1,2,4-triazole on cobalt surface[J]. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2020, 591: 124516.
- [26] Cao C N(曹楚南). Principles of electrochemical of corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2008: 202.
- [27] Ryu H Y, Lee C H, Hwang J K, Cho H W, Prasad N Y, Kim T G, Hamada S, Park J G. Characterization of different cobalt surfaces and interactions with benzotriazole for CMP application[J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, 9(6): 064005.
- [28] Ye J H, Tang J J, Zhao Y J, Wu C D. Synthesis and catalytic properties of porous metal silica materials templated and functionalized by extended coordination cages [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(1): 767-776.
- [29] Zhang W M, Yao X Y, Zhou S N, Li X W, Li L, Yu Z, Gu L. ZIF-8/ZIF-67-derived Co-N_x-embedded 1D porous carbon nanofibers with graphitic carbon-encased Co nanoparticles as an efficient bifunctional electrocatalyst [J]. *Small*, 2018, 14(24): 1800423.
- [30] Wu S M, Li X L, Xu Y, Wu J B, Wang Z P, Han Y D, Zhang X. Hierarchical spinel Ni_{1-x}Co_{1-x}Fe₂O₄ microcubes derived from Fe-based MOF for high-sensitive acetone sensor[J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(16): 19390-19396.
- [31] Du M, Song D, Huang A M, Chen R X, Jin D Q, Rui K, Zhang C, Zhu J X, Huang W. Stereoselectively assembled metal-organic framework (MOF) host for catalytic synthesis of carbon hybrids for alkaline-metal-ion batteries[J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2019, 58(16): 5307-5311.
- [32] Ismail K M, Badawy W A. Electrochemical and XPS investigations of cobalt in KOH solutions[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30(11): 1303-1311.

An Investigation on the Interface Corrosion Behaviors of Cobalt Interconnects in Chemical Mechanical Polishing Slurry

Kai-Xuan Qin, Peng-Fei Chang, Yu-Lin Huang, Ming Li, Tao Hang*

(*School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*)

Abstract: Cobalt is widely regarded as the most promising interconnect material for 10 nm node and beyond. The development of a chemical mechanical planarization (CMP) slurry suitable for cobalt interconnect is a critical component for the application of cobalt interconnect. During CMP process of the interconnect layer, the achievement of high-quality surface after planarization is greatly challenged by the metal corrosion in CMP slurry. In this contribution, the corrosion behavior of cobalt in a slurry with potassium persulfate (KPS) as an oxidizer, glycine as a complexing agent, and benzotriazole (BTA) as an inhibitor was investigated. Static erosion rates (SER) of cobalt in the slurry at various pH values with and without the inhibitor were examined. The result showed that SER of cobalt increased slightly with increasing pH, whereas BTA clearly inhibited the corrosion of cobalt in the slurry. Scanning electronic Microscopic analysis revealed that BTA could improve the morphology of cobalt surface which was deteriorated due to corrosion in planarization slurry of pH = 9. Electrochemical corrosion measurements were conducted to further investigate the effects of BTA. The potentiodynamic polarization curves indicated that as the BTA concentration increased, the corrosion potential increased, while the corrosion current density decreased. The corrosion of cobalt was effectively inhibited by adding 0.4wt% BTA in the slurry, with an inhibition efficiency of 99.02%. The electrochemical impedance data showed that the Nyquist plots of cobalt contained two rings in the slurry without BTA. The high-frequency ring was formed by cobalt oxide, and the low-frequency ring was formed by double layers. While in the BTA-containing slurry, the Nyquist plots contained only one ring at a high frequency formed by double layers, with a significantly larger diameter than that in the slurry without BTA. It can be concluded that BTA is capable of preventing cobalt from forming an oxide layer, and thereby, reducing electrochemical corrosion. Finally, the X-ray photoelectron spectroscopy was implemented to quantitatively analyze the surface's valence composition of cobalt in various solutions. The results showed that when the KPS was added as an oxidizer, a double-layer of passivation was formed on the surface of cobalt, with a Co²⁺ rich inner layer and Co³⁺ rich outer layer. The addition of glycine resulted in the dissolution of the outer layer oxide, reducing the content of Co³⁺ in the passivation layer. The addition of BTA could suppress the oxidation of Co by KPS, and lowered the Co³⁺ content on the cobalt surface. It can be demonstrated that the CMP slurry developed in this work effectively inhibited the corrosion of cobalt in an acid solution, which may solve the problem of galvanic corrosion between the cobalt interconnect and barrier layer in CMP process.

Key words: cobalt interconnects; chemical mechanical planarization; corrosion; glycine; benzotriazole