

CMP 浆料中过氧化氢浓度对工艺良品率影响

摘要：化学机械抛光（Chemical Mechanical Polishing, CMP）是实现材料与器件无损伤平坦化加工的关键技术。在抛光液（Slurry）中，氧化剂作为核心组分，其种类与浓度直接影响材料去除率（MRR）、表面质量及缺陷率等关键性能。过氧化氢（ H_2O_2 ）因氧化能力强、成本低且环境友好等优势，在此过程中得到广泛应用。随着先进制程的不断发展， H_2O_2 浓度的轻微波动即会对整个 CMP 工艺产生显著影响，因此其浓度检测日益重要。本文系统阐述了 H_2O_2 在 CMP 过程中的作用机制，并重点分析了其浓度变化对 MRR、表面粗糙度及缺陷形成的影响。此外，针对高制程 CMP 工艺对工艺稳定性的要求，Entegris 公司旗下的 SemiChem APM 200 浓度计专为实现 H_2O_2 浓度实时监测而设计，有助于进一步提升 CMP 工艺的稳定性。

关键词：化学机械平坦化；过氧化氢浓度；工艺良品率；在线监测；半导体制造；SemiChem

引言

CMP 工艺通过 Slurry 中化学试剂的化学腐蚀和纳米磨粒的机械磨削双重耦合实现全局平坦化，现已广泛应用于集成电路半导体晶圆的原子表面制造中，对微机电系统与微电子技术的发展具有十分重要的意义^[1]。在实现原子量级超精密表面加工时，必须对加工表面的硬度、强度、塑性、韧性等机械性能进行弱化改性，以便 Slurry 通过动力冲击和滚滑磨损实现表面材料去除。其中，抛光液中包括螯合剂、活性剂、钝化剂、磨料和氧化剂等组成影响低处钝化与高处快速去除的效率，对平坦化效果起着至关重要的作用^[2]。

氧化剂在 Slurry 中可以快速氧化加工材料表面，获得易于磨粒去除的软质层，协同磨粒的机械磨削实现去除表面缺陷的作用。

氧化剂的种类和浓度决定了腐蚀速率的快慢，极大程度影响 CMP 工艺中抛光精度和抛光效率。氧化剂的氧化强度或浓度过小，则待抛晶圆表面氧化层形成过慢，无法满足弱化待抛表面材料硬度和力学加工性能的要求，而氧化剂氧化强度或浓度过大，则会在待抛表面形成致密且坚硬的氧化层，不利于进一步的去除。

H_2O_2 因其氧化能力强、毒性小、成本低、无金属离子污染等优点而成为微电子产业常用的氧化剂。在 Slurry 组分中 H_2O_2 的不同条件对晶圆良率的影响极大，本文将以 CMP Slurry 中常见的氧化剂 H_2O_2 为说明对象，解释氧化剂对 CMP 过程的影响，为读者在实际生产中提供一定视野。

一、不同条件下 H_2O_2 的机制及影响

由图 1.1 可知，当 H_2O_2 含量较低时，待抛光材料表面会生成一层易于被溶液中腐蚀性离子(如 H^+)刻蚀或磨粒机械磨削去除的氧化层薄膜，有利于表面精度与抛光效率的提高。但 H_2O_2 含量过低，形成的超薄软质层对待抛晶圆表面磨料磨损的缓冲作用会相对较弱，因此精度将变差。当 H_2O_2 含量不断增加，氧化形成的软质层厚度和密度会不断增加，缓冲作用也会逐渐增强，从而使抛光速率和精度得到双重优化。当 H_2O_2 含量超过某一阈值，待抛光表面会生成的致密且坚硬的厚氧化层，阻碍进一步的酸性离子刻蚀与磨料磨削，不利于抛光精度和速率的提高。由此可见，工艺中浓度 H_2O_2 的波动将严重影响晶圆的良率。

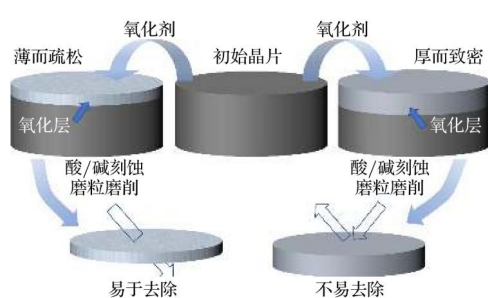


图 1.1 不同 H_2O_2 浓度下铝合金基底的氧化和腐蚀过程^[5]

在 CMP 工艺中， H_2O_2 浓度控制对材料去除率 (MRR) 与表面粗糙度具有显著影响，且该敏感性随制程升级而急剧增强。Jiang 等

人与 Xue 的研究表明^[3-4]，无论是在酸性还是碱性条件下， H_2O_2 含量均存在一个最优窗口：酸性条件下钢盘的 MRR 在 H_2O_2 含量为 0.01% 时达到峰值，而碱性条件下硅晶圆的表面粗糙度在 0.05% 附近最低，超出该范围后性能均迅速恶化。

在成熟制程（如 65nm-28nm）中， H_2O_2 浓度的可接受波动范围通常较宽（例如 $\pm 0.005\%$ ）。然而，在更高阶制程（如 7nm 以下）中，浓度偏差仅 $\pm 0.001\%$ 即可能导致 MRR 下降超过 10%，表面粗糙度恶化显著，进而直接影响良品率与工艺稳定性。

Kawaguchi 等人采用基于紧束缚量子化学的分子动力学模拟，对含有 H_2O_2 抛光液的 CMP 加工中 SiO_2 磨粒分子团簇与 Cu 基底表面的 CMP 机理进行了深入研究^[6]。从模拟结果可以看出， H_2O_2 分解产生的氧原子和羟基对诱导 Cu 表面 Cu—Cu 键在机械剪切作用力下解离以及 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的键合起到十分重要的影响，同时这也揭示了 CMP 加工中 H_2O_2 氧化作用与磨粒机械剪切作用相辅相成，协同实现基底表面材料去除。Wen 等人利用分子动力学模拟方法对比了纯水相与水相 H_2O_2 溶液条件下 SiO_2 磨粒对 Si 基底的 CMP 过程，发现水相 H_2O_2 溶液中，Si 基底与 SiO_2 磨粒的界面上更容易形成较多的硅氧键并产生较大的界面摩擦力，这会增大磨粒和基底的界面剪切力，从而增强磨粒的摩擦效应，提高 CMP 材料去除性能^[7]。

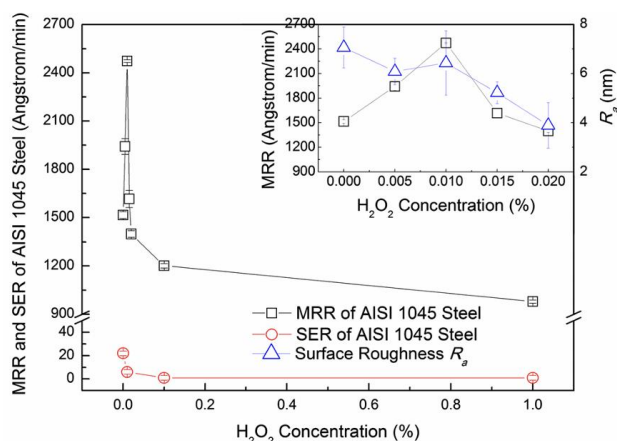


图 1.2 过氧化氢对 AISI 1045 钢抛光性能的影响

二、H₂O₂ 浓度对 CMP 良品率的关键影响

2.1 浓度对缺陷的影响

在实际使用的过程中，过高的 H₂O₂ 浓度会引起如腐蚀坑、晶界侵蚀与金属剥离等化学腐蚀缺陷与机械损伤^[8]。一方面，由于浓度过高，氧化反应速率超过钝化层移除速率，导致局部过度腐蚀，形成碟形缺陷等结构；另一方面，氧化剂浓度高会造成过厚的氧化层，需要更大的研磨压力去除，增加了刮伤和裂纹产生的风险，同时，由于氧化不充分，还可能带来金属残留等问题。

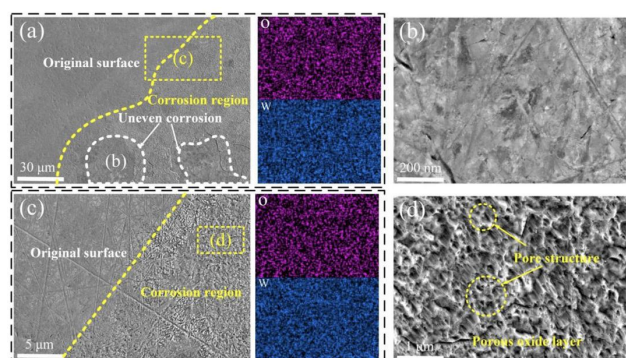


图 2.1 扫描电镜下不同氧化物浓度带来的电化腐蚀

蚀的形态

2.2 对片内非均匀性的影响

抛光速率一致性可通过片内非均匀性 (WIWNU) 表征，WIWNU 越小说明抛光去除速率一致性越好，由于 H₂O₂ 的浓度过低，使得不同区域氧化速率出现差异，晶圆不同区域的去除率不一致。在钨工艺中，H₂O₂ 浓度波动对 WIWNU 的影响更为显著。由于钨晶粒的各向异性，不同晶面上的表面自由能、原子堆积密度和化学活性存在本征差异，氧化剂的浓度波动会剧烈放大这种各向异性，过高或过低的 H₂O₂ 浓度会放大微小差异，最终导致晶圆表面形成由晶粒取向决定的起伏不平，WIWNU 将 10% 以上，严重影响良品率。

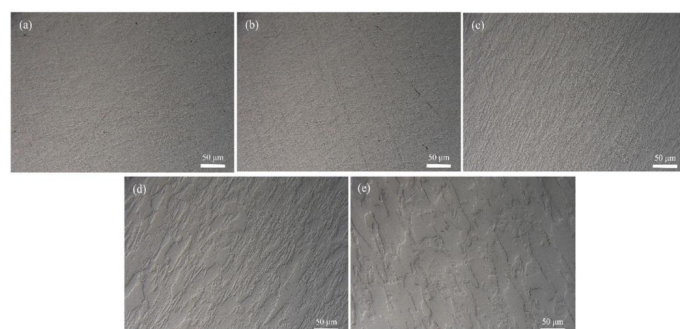


图 2.2 不同浓度 H₂O₂ 条件下钨的表面形态：a 0.1%；b 0.5%；c 1%；d 2%；e 5%

2.3 对工艺稳定性的影响

由于 H₂O₂ 固有的不稳定性，温度、储存时间及 Slurry 的其他组分都会影响其分解速率，在实际生产环境中，Slurry 循环系统、温

度波动和金属离子污染会加速这一过程，导致浓度随时间持续下降。随着不同抛光批次的进行，化学浆料储存与供应槽(Chemical Slurry Tank)中的实际 H_2O_2 浓度可能显著偏离配方值，造成晶圆不同晶面或不同批次间的工艺差异，最终造成极高的经济损失。

三、 H_2O_2 浓度监控方法

在先进制程的 CMP 中， H_2O_2 作为核心氧化剂，与材料去除率、表面缺陷及 WIWNU 之间存在密切的关系，由于 H_2O_2 固有的化学不稳定性与生产环境中的动态消耗，离线浓度监测方法对产线上的情况存在滞后，这导致了工艺窗口漂移与批次间差异，最终带来严重的经济损失，集成化的在线浓度计已成为必然选择。Entegris SemiChem APM 200 浓度监测系统将实验室级别的分析精度与半导体制造所需的 7x24 小时连续运行可靠性深度融合，为 CMP 浆料中 H_2O_2 浓度的稳定控制提供了关键技术支撑。

(1) 应对低浓度监测的精度与准确性

随着制程节点缩小，浓度偏差仅 $\pm 0.001\%$ 即可能导致 MRR 下降显著，CMP 浆料中氧化剂的工作浓度持续降低。SemiChem APM 200 集成高性能传感器与特异性极高的氧化还原滴定法，即使在 H_2O_2 浓度低于 1% 的严苛条件下，仍能实现显示值 $\pm 0.2\%$ 的监测精度与卓越的重复性，精准捕捉产线上细微的浓度漂移。

(2) 智能控制与分析体系

该系统标配多路模拟输出与可编程继电器，可直接对接供给系统 PLC，实现实时控制监测、分析与数据传输。核心算法能在滴定终点附近采集超过 200 个数据点，并动态优化滴定剂注入量，以保证滴定终点的精度和准确性。

(3) 先进制程下的可靠性

半导体制造对设备可用性要求极高，SemiChem APM 200 拥有超过 8500 小时的平均无故障工作时间 (MTBF)，每月仅需极短时间的预防性维护。全球超过 3000 套的安装量及在领先芯片制造商中的长期验证，证明了其能够在严苛的 Fab 要求中提供连续的稳定运行，极大降低了由于浓度波动引起的材料去除率、表面缺陷与 WIWNU，进而避免良率的下降。



图 2.1 SemiChem APM 200, Dual Cell Floor
Mount with Grabport, Model 009672

四、结论

在 CMP 工艺中, H_2O_2 作为关键氧化剂可以使晶圆表面形成软质层, 与磨粒的机械作用协同实现高效平坦化。 H_2O_2 的浓度显著影响晶圆的良率, 浓度过低将导致氧化不足, 造成去 MMR 下降与 WIWNU 恶化; 浓度过高则易生成致密坚硬的氧化层, 不仅阻碍去除、降低效率, 还会诱发腐蚀坑、晶界侵蚀等缺陷及机械损伤。由于 H_2O_2 自身化学不稳定性易受工艺环境影响, 其浓度变化是影响批次间一致性与良率的主要风险。针对这类问题, SemiChem APM 200 可实现高精度的在线浓度监测, 以维持氧化剂浓度的严格稳定, 从而确保抛光效率、表面质量与工艺可靠性的最佳平衡。

参考文献

- [1] 鄧培麗, 張振宇, 王冬, 等. 绿色环保化学机械抛光液的研究进展[J]. 物理学报, 2021, 70(06): 59-73.
- [2] 岳紅維, 王勝利, 劉玉嶺, 等. 碱性抛光液中 H_2O_2 对铜布线 CMP 的影响[J]. 微纳电子技术, 2012, 49(08): 553-556.
- [3] Jiang, L., He, Y. & Luo, J. Effects of pH and Oxidizer on Chemical Mechanical Polishing of AISI 1045 Steel. Tribol Lett 56, 327 – 335 (2014).
- [4] Dongbai Xue, Peng Wang, Lingyan Jiao, Weihao Li, and Yiqin Ji, "Experimental study on chemical mechanical polishing of chalcogenide glasses," Appl. Opt. 58, 1950-1954 (2019)
- [5] Li T ,Sun H ,Wang D , et al.High-performance chemical mechanical polishing slurry for aluminum alloy using hybrid abrasives of zirconium phosphate and alumina[J].Applied Surface Science,2021,537
- [6] Kentaro K ,Hiroshi I ,Takuya K , et al.Atomistic Mechanisms of Chemical Mechanical Polishing of a Cu Surface in Aqueous H_2O_2 : Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations.[J].ACS applied materials & interfaces,2016,8(18):11830-41.
- [7] Wen J ,Ma T ,Zhang W , et al.Atomistic mechanisms of Si chemical mechanical polishing in aqueous H_2O_2 : ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J].Computational Materials Science,2017,131230-238.
- [8] Lin W ,Feng P ,Hongyu C , et al.The influence of pH and H_2O_2 on surface quality and material removal rate during W-CMP[J].The International Journal of Advanced Manufacturing Technology,2023,127(9-10):4097-4110.