

# Značajan članak

## Koloidni aspekti kemijsko-mehaničke planarizacije<sup>1,2</sup>

KUI – 19/2010  
Prispjelo 7. studenog 2008.  
Prihvaćeno 30. travnja 2010.

E. Matijević\* i S. V. Babu

Center for Advanced Materials Processing,  
Clarkson University, Potsdam, NY 1369–5814, USA

Bitni dijelovi međusobnog povezivanja logičkih i memorijskih uređaja na osnovi silicija sastoje se od metalnog ožičavanja (npr. bakar), metalne prepreke (Ta, TaN) i od izolacije (SiO<sub>2</sub>, polimer niskog *k*) (low-*k* polymer). Depozicija vodljivih metala ne može se ograničiti samo na neravnine, te dolazi do dodatnog nanošenja bakra i Ta/TaN na površinu dielektrika što rezultira kontinuiranom električnom vodljivošću, ali i neravnim površinama. Višak metala mora biti uklonjen, dok se ne postigne savršena ravna površina, koja se sastoji od električki izoliranih metalnih linija bez nesavršenosti. To se postiže procesom kemijsko-mehaničke planarizacije (*chemical-mechanical planarization* – CMP), kojom se podloga polira razmuljinom, koja sadrži abrazive fino dispergiranih čestica submikrometerske do nanometerske veličine. Razmuljina također sadrži otopljene kemikalije za modificiranje površina koje treba planarizirati. Finalni proizvod treba očistiti od bilo kakvih adheriranih čestica i ostataka (krhotina), koje zaostaju nakon što je poliranje dovršeno. Očito je da u cijelom procesu sudjeluju materijali i postoje interakcije, koji su središnje teme koloidne i površinske znanosti, kao što je priroda abrazivnih čestica i njihova stabilnost u razmuljini, svojstva raznih površina i njihove modifikacije, prianjanje i skidanje čestica te razne metode za karakterizaciju konstituenata, kao i razjašnjavanje odgovarajućih međupovršinskih pojava. Ovaj prikaz nastoji opisati koloidni pristup optimizaciji materijala i procesa za postizanje željenog stupnja poliranja i finalnih površina bez nesavršenosti. Posebno su detaljno opisani utjecaji sastava, veličine, oblika i naboja abrazivnih čestica na proces poliranja i kvalitetu planariziranih podloga. Nadalje, interakcija metalnih površina s oksidirajućim, kelirajućim i drugim specijama koje djeluju na otapanje i površinsku modifikaciju metalnih (bakarnih) površina opisane su i povezane s planarizacijskim procesom. Konačno, koristeći tehniku punjene kolone, adhezijske pojave abraziva na metalima i oksidima evaluirane su na pogodnim modelnim sustavima, koji sadrže iste aditive u razmuljini kao i pri aktualnom planarizacijskom procesu. U svim slučajevima uspostavljena je uska korelacija između rezultata prianjanja i skidanja s eksperimentalno određenim brzinama poliranja.

Ključne riječi: *Abraziv, adhezija čestica razmuljine, otapanje bakra, planarizacija, polirane obloge*

### 1. Uvod

Tijekom neprekidnog razvoja koji traje već više od 25 godina, poluvodičke tvrtke pronalazile su inovativne metode za smanjivanje dimenzija, te je velik broj uređaja s jednostavnim čipovima svake godine rastao u “brze” uređaje. Sadašnja generacija naprednih silicijskih čipova sadržava milijun ili više aktivnih i pasivnih električkih elemenata na površini od 30 mm × 30 mm. Ti aktivni uređaji proizvode se u tankim površinskim slojevima jedne jedine kristalne silikonske obloge, danas promjera 300 mm te moraju biti električki međusobno povezani prije nego li postignu funkcionalnost i postanu operativni.

Međusobno povezivanje tako ekstremno velikog broja električkih elemenata na vrlo maloj površini zahtijeva vrlo kompleksnu strategiju za osiguravanje pouzdanosti i brzine, što se može postići samo pomoću metalnih žica raspoređenih kroz višeslojnu metaliziranu strukturu. Potrebno je osam ili više metalnih slojeva da bi se stvorile potrebne žičane strukture u sadašnjoj generaciji logičkih naprava, koje se upotrebljavaju u mnogim računalima. Bakar ostaje metal izbora međusobnog žičanog povezivanja zbog njegove visoke električne vodljivosti i izvrsnog elektromigracijskog otpora. Međutim silicijev dioksid kao izolator između bakarnih žica zamijenjen je drugim izolacijskim materijalom manje dielektrične konstante (kao polimeri niskog *k* s  $k < 3$ , primjerice metilnim silseskvioksanom, MSQ) kako bi se smanjili međuvezni zastoji i povećala brzina uređaja.<sup>1-4</sup>

Izrada bakarnih međuveznih linija provedena je oblaganjem zlatom ili srebrom, nazvanim “damascensko procesiranje” i modifikacijom poznatom kao dvojno damascensko procesiranje, oboje dobro poznato u poluvodičkoj industriji. Ovdje ćemo kratko opisati kompleksni slijed koraka, koji stvaraju takvu žičanu superstrukturu i uputiti zainteresiranog čitatelja na nekoliko izvrsnih rasprava o toj temi.<sup>1-7</sup>

<sup>1</sup> Prevela: Đ. Težak

<sup>2</sup> Reprinted/translated from *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol **320**, Issue 1, 2008, p. 219–237, E. Matijević and S. V. Babu, “Colloid Aspects of Chemical-Mechanical Planarization”, with permission from Elsevier

\* Autor za korespondenciju, Fax: +1 315 268 6656.  
E-adresa: matiegon@clarkson.edu (E. Matijević)

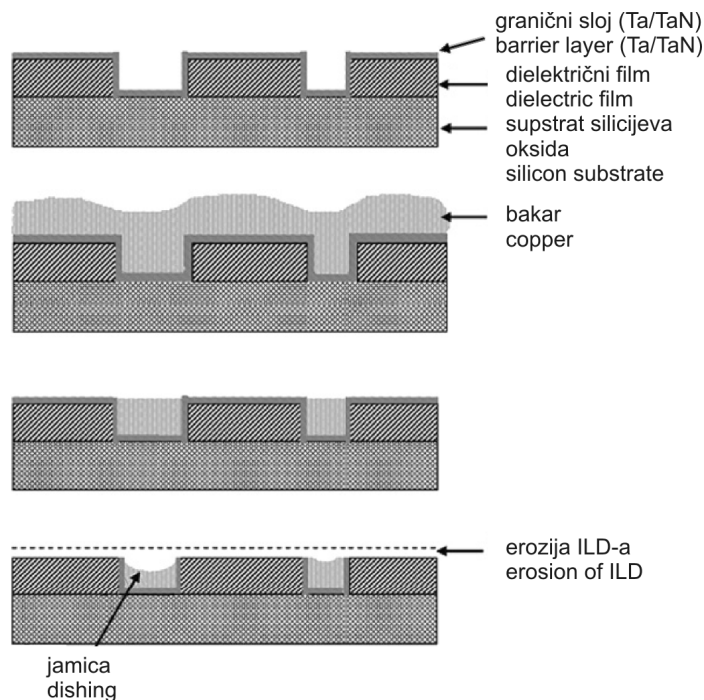
Počinje se depozicijom dielektričnog izolacijskog filma silicijeva dioksida ili, u novije vrijeme, jednog od organskih ili anorganskih materijala manje dielektrične konstante. Taj film, koji služi kao podloga narednim žičanim slojevima, selektivno je jetkan tehnikom optičke litografije, kako bi se stvorile brazde za diskretne metalne linije. Sa svakom novijom generacijom mikroelektroničkih čipova, veličina uzorka žičanih struktura postaje sve manja kako bi se smjestili sve kompleksniji i gušći žičani slojevi. Smanjivanje veličine obrasca (*pattern*), postignuto je upotrebom kraće valne duljine radijacije u litografskom procesu, sada tipično 248 ili 193 nm. Kod tih kratkih valnih duljina zahtjevi za planarnošću svake žičane razine sve su zahtjevniji i oštriji. Takvi su zahtjevi nametnuti smanjivanjem dubine fokusa, što nije predmet ovoga rada.

Budući da bakar ima tendenciju lakog difundiranja kroz takve dielektričke filmove te slabo prijanja na njih, najprije se taloži tanki odgovarajući sloj Ta ili TaN, koji djeluje i kao barijera i kao adhezijski promocijski sloj. Bakar se tada tipično nanosi električkom galvanizacijom. Nažalost, nanošenje filмова bakra i Ta/TaN ne može se ograničiti na brazde, što rezultira neželjenim pokrivanjem gornje površine dielektrika metalom. Ovo posljednje ne samo da proizvodi neželjene električne veze/kratice između linija bakra nego i rezultira krajnje neravnom nehomogenom površinom, koja se sastoji od nanosa s debelim slojem bakra s tankim slojem Ta/TaN ispod njega. Za sada, kemijsko-mehanička planarizacija,\* shematski prikazana na slici 1, jedina je procesna tehnika koja može ne samo učinkovito ukloniti te slojeve nego i izravnati površinu tijekom procesa.<sup>1–5</sup> Kako Ta/TaN i bakar imaju sasvim različita mehanička i kemijska svojstva, tijekom CMP-a pojavljuju se brojni složeni procesi. Primjerice, da bi se ta dva različita materijala odvojila, potrebna su dva ili više odvojena i uzastopna procesna stupnja. Taj proces ponavlja se za svaki od dodatnih metalnih žičanih slojeva, s međuvezama, koje osiguravaju električni kontinuitet između raznih žičanih razina.<sup>5</sup>

Tzv. dubina fokusnih ograničenja kratkih valnih duljina (193/245 nm) optičkog litografskog procesiranja,<sup>6–7</sup> u usporedbi sa 100 nm ili manjim širinama metalnih linija, zahtijeva da planarizacija i uklanjanje neželjenih filмова budu postignuti na nanorazini. Budući da se Si-uređaji sada grade s podlogama promjera od 300 mm, ravnomjernost planarizacijskog procesa mora se održati s više od osam redova veličina. Evidentno je da se tako strogi zahtjevi više manje postižu procesnom tehnologijom CMP-a.

Tijekom svakog planarizacijskog stupnja, podloga, koja sadrži filmove, namještena je na nosaču, pritišće prema dolje i rotira prema mekoj poroznoj poliuretanskoj podlozi na okretnoj ploči. Uklanjanje suviška metala ili dielektričnog materijala te planarizacija ostatka postiže se sinergističkom kombinacijom kemijskih i mehaničkih sila (odatle za taj proces ime kemijsko-mehanička planarizacija ili CMP) koristeći razmuljine, koje sadrže razne kemijske reagense i abrazive. Ovi posljednji, koloidne su disperzije, koje protječu između podloge i obloge.<sup>1–4,8</sup>

\* Planarizaciju treba vrlo jasno razlikovati od poliranja. Poliranje je proces istanjanja planarnog filma bez narušavanja strukture, dok se ravnjanje strukture uzorka s obrascem, obično heterogenih površina, naziva planarizacijom.



Slika 1 – Shematski prikaz damascenskog postupka za stvaranje međuveza bakra u prisutnosti difuzijskog graničnog sloja Ta/TaN

Fig. 1 – Schematic presentation of the damascene processing for the formation of Cu interconnects in the presence of the Ta/TaN diffusion barrier layer

Ovisno o filmu, koji se planarizira, disperzija može sadržavati nekoliko različitih kemikalija. Primjerice, razmuljine korištene pri planarizaciji bakrenih filмова sadrže H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao oksidans, aminokiselinu (npr. glicin), koja djeluje kao kelirajući ili kompleksacijski agens, inhibitor za pasivizaciju filma i kontrolu otapanja, površinski aktivnu tvar, agens za kontrolu pH, kao i abrazive tipičnih veličina 50–200 nm.<sup>1–16</sup> Dok se čestice silicijeva i aluminijeva oksida obično upotrebljavaju za poliranje bakra i volframa, silicijev i cerijev oksid upotrebljavaju se za poliranje SiO<sub>2</sub>, poli-Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pa i filмова niskog *k*.<sup>8–23</sup> Nedavno su istraživani i kompozitni abrazivi, u kojima su jezgrene čestice prevučene ili prekrivene materijalom drugačijeg kemijskog sastava.<sup>24–28</sup>

Važna je primjena poliranja SiO<sub>2</sub> u izolaciji plitkih brazdi (*shallow trench isolation*, STI) aktivnih područja uređaja.<sup>10–12,29–31</sup> U tom se procesu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deponira na podlozi silicijeva oksida, brazde se urezuju u Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Si, nakon čega slijedi depozicija SiO<sub>2</sub> u te brazde pomoću depozicije kemijskih para (*chemical vapor deposition*, CVD) ili tehnike "spin na staklo" (*spin-on-glass*, SOG)<sup>32</sup> i konačno, suvišak SiO<sub>2</sub> uklanja se pomoću CMP-a. Slično CMP-razmuljinama Cu/Ta, CMP-razmuljina STI mora rezultirati visokim SiO<sub>2</sub> stupnjem poliranja, visokom selektivnošću prema Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i površinom s minimalnim površinskim defektima poslije CMP-a, uključujući pripravljanje (*dishing*) i eroziju.

U tipičnom planarizacijskom postupku, metalni ili dielektrični film modificira se, odnosno mekša kemijskim djelovanjem suspenzije. Čestice izbruse modificirani film samo na višim područjima, dok pasivizirajući agens u razmuljini štiti niže smještene dijelove od kemijskog i elektrokemij-

skog otapanja i erozije. Uklanjanje materijala s viših dijelova nastavlja se dok cijeli film ne bude planaran.<sup>1–5</sup> Unatoč novim dostignućima u planarizaciji bez abrazije, elektrokemijsko poliranje (ECP) i elektrokemijsko-mehanička planarizacija (ECMP)<sup>33–39</sup> te razmuljine, koje sadrže abrazive, još uvijek dominiraju u industriji. Stoga se ovaj prikaz usredotočuje na nekoliko važnih svojstava čestica, koje utječu na planarizaciju raznih metalnih i dielektričnih filmova. Naravno, razumljivo je da je uloga abraziva usko vezana s ulogom kemikalija prisutnih u razmuljini.

Relativno gibanje između podloge i obloge, kao i modifikacija površinskog filma u područjima izloženim kemikalijama iz razmuljine, olakšavaju selektivno uklanjanje materijala, što je bitno za planarizaciju. Uklanjanje materijala otapanjem kemikalija izotropno je i ne dovodi do planarizacije. Štoviše, nova izvješća sugeriraju da brzina otapanja ili statičkog urezivanja mora biti manja od  $\sim 1 \text{ nm min}^{-1}$  čak i pri  $40^\circ\text{C}$  da bi se postigla uspješna planarizacija.<sup>40–42</sup>

U planarizacijskom procesu bitne su tri komponente, svaka na neki način neovisna, i to:

1. čvrste površine (obloge i podloge);
2. dispergirane čestice (abrazivi u razmuljinama);
3. otopljene tvari (različiti kemijski aditivi).

Selektivno uklanjanje materijala uzrokovano je međusobnim interakcijama tih triju sastavnih dijelova kako je ranije opisano. To su izričito:

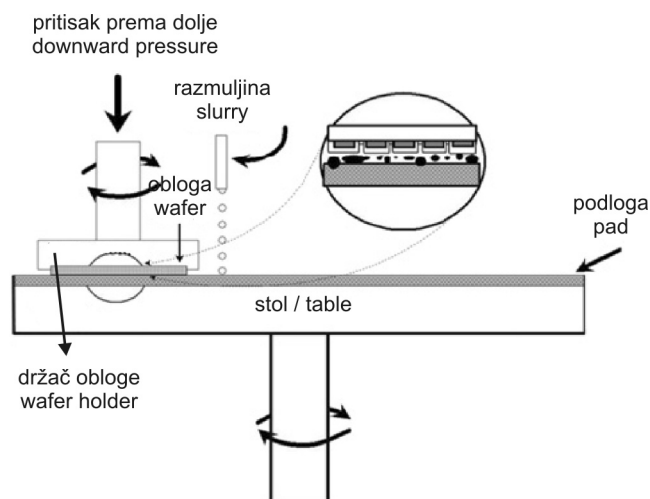
1. interakcije čvrsto/otopljeno, koje se odnose na učinke raznih otopljenih tvari na svim čvrstim površinama, tj. na podlogama, adhezivnim česticama i podlogama;
2. interakcije čestica/čestica, koje utječu na stabilnost razmuljina ili svojstva abrazivnih smjesa;
3. interakcije film/čestica, koje su uzrokom adhezivnih pojava, tj. prijanjanje abraziva na obloge ili podloge i uklanjanje deponiranih čestica s tih površina.

Razjašnjenje tih interakcija zahtijeva sveobuhvatne studije uz primjenu različitih pristupa i tehnika, koje pomoću svojih kombinacija moraju stvoriti uvjete za optimalnu planarizaciju.

Ovaj se prikaz usredotočuje na razne koloidne pojave, koje su od temeljne važnosti u planarizacijskom procesu, posebno u odnosu na bakar. To uključuje učinke veličine, oblika i sastava čestica abraziva te njihovu stabilnost u razmuljini, interakcije otopljenog materijala s česticama i površinama podloga ili diskova, kao i prijanjanje i skidanje abrazivnih čestica u kontaktu s podlogama tijekom poliranja i čišćenja nakon CMP-a. Svi ti aspekti procesa CMP-a jasno pripadaju područjima koloidne i površinske znanosti.

## 2. Kemijsko-mehanički proces poliranja

Dobro je prisjetiti se da je u tipičnom procesu CMP debljina uklonjenog materijala ograničena na približno jedan mikrometar, s ravnomjernošću uklanjanja od možda nekoliko desetina nanometara s heterogene površine obloge promjera 300 mm, što je zastrašujuća i sama po sebi složena zadaća. S rastućom gustoćom uređaja i smanjujućim dimenzijama to je impresivan izazov unatoč mnogim dostignućima u dizajniranju alata i utrošku razmuljina i podloga.



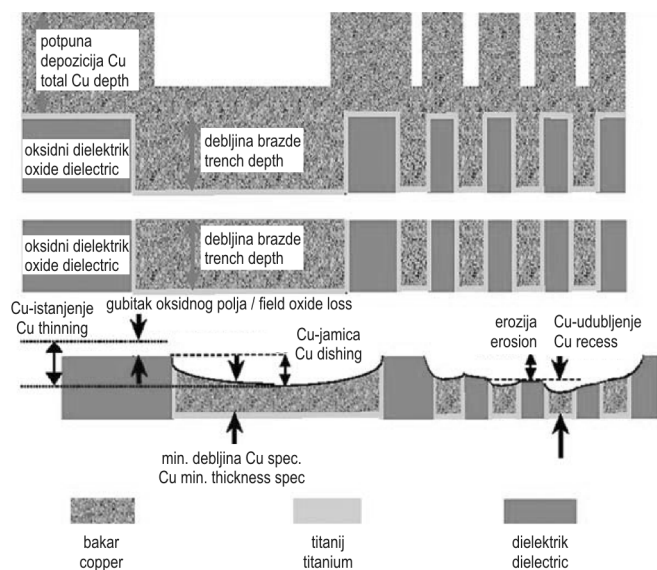
Slika 2 – Shematski prikaz pojednostavnjenog kemijsko-mehaničkog alata za poliranje

Fig. 2 – Schematic presentation of a simplified chemical-mechanical polishing tool

Za ispunjavanje tih strogih zahtjeva bez žrtvovanja proizvodnje, uz simultano upravljanje enormno varijabilnim procesom, izgrađeni su sve sofisticiraniji i skuplji alati koji mogu osigurati kontinuiranu dobavu silikonskih podloga. Pojednostavnjeni shematski prikaz takvog alata za poliranje prikazuje slika 2, koja dostatno ilustrira operacijske pojave procesa CMP. Tijekom svakog planarizacijskog stupnja, podloga koja sadrži filmove uzdiže se na nosaču, pritišće nadolje pri poznatom tlaku i rotira prema poroznoj poliuretanskoj podlozi na rotirajućem stolu. I nosač i metalna ploča normalno rotiraju u istom smjeru. Kada su brzine vrtnje nosača i metalne ploče jednake, relativna je brzina svake točke na oblozi prema nosaču jednaka, olakšavajući podjednako otpuštanje metala s čitave površine obloge. Nakon što se utvrdi da je prava količina materijala uklonjena, pomoću jedne od različitih tehnika određivanja završne točke, podloga se uklanja s nosača. Podloga se tada čisti nekoliko puta kako bi se osiguralo da su abrazivne čestice, krhotine nastale poliranjem i kemikalije iz razmuljine i podloge uklonjene s površine obloge. Takav sklop procesa planarizacije i čišćenja ponavlja se za svaku razinu metalizacije.

Kritični parametar u vrednovanju provođenja planarizacijskog procesa je postizanje tražene planarnosti cijele površine obloge, neovisno o veličini i gustoći. Kako je pokazano na slici 3, konfiguracija planarizirane površine općenito nije ravna te tamo postoje različite neravnomjernosti ili "defekti". To uključuje izdublivanje, eroziju, metalnu liniju i oksidno udubljenje te istanjenje linija, što je prikazano na slici 3, kao i druge slične ogrebotine, rupe, praznine, itd., koje nisu prikazane. Izbor abraziva i kemikalija u koloidnoj razmuljini ima bitan utjecaj na ishod planarizacijskog stupnja i broj takvih postojećih defekata na finalnoj površini.

Na ishod planarizacijskog procesa utječe velik broj parametara. Oni se mogu podijeliti u dvije skupine. Prva skupina, koja ovisi o konfiguraciji polirajućeg alata, uključuje dizajn nosača obloge i pridržavajućeg prstena, primjenu tlaka i njegovu raspodjelu kroz oblogu, rotacijske brzine nosača i ploče, itd. Druga se skupina sastoji od parametara, koje



Slika 3 – Neki od defekata s detaljima veličine i varijacijom gustoće uzorka na razini uređaja

Fig. 3 – Some of the planarization defects associated with the feature size and pattern density variation at the device level

uvjetuju potrošni materijali upotrijebljeni tijekom procesa, a uključuju svojstva podloge, kao npr. njezinu tvrdoću, modul, poroznost, površinsku hrapavost, dizajn žljebića, kondicioniranje, itd. te veći broj svojstava povezanih s razmuljinom. Razmuljina sadrži abrazive (npr. okside silicija, aluminijske, cerija, cirkonija, itd.) kao i nekoliko različitih kemijskih aditiva, koji su detaljno raspravljani u odjeljku 5. Komponente razmuljine, npr. veličina i oblik abraziva, metoda pripreme i koncentracija, kao i kemijski aditivi – i najvažnije – pH,<sup>19</sup> znatno utječu na proces poliranja, odnosno brzinu uklanjanja nastalih defekata.

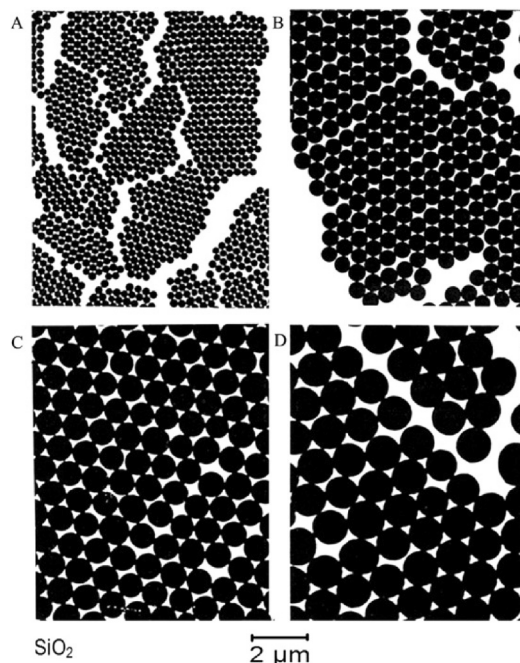
### 3. Materijali

#### 3.1. Abrazivne čestice

##### 3.1.1. Kuglice

Da bi se vrednovali učinci veličina i morfološka svojstva abraziva u kemijsko-mehaničkoj planarizaciji, očito je potrebno upotrebljavati, kolikogod je to moguće, što ravnomjernije čestice, pogodne za proces. Budući da test poliranja traži velike količine razmuljine, takve materijale potrebno je proizvesti u prikladnim količinama. Dok je velik broj "monodisperznih" finih čestica opisan u literaturi,<sup>43,44</sup> golema većina tih krutina dobivena je pod vrlo restriktivnim uvjetima i u vrlo malim količinama. Neke se disperzije čak mogu dobiti s oblicima čestica različitim od kuglica. Tako je odabir zaista dobro definiranih abraziva sasvim ograničen, a usto i broj kvantitativnih istraživanja takvih abraziva. Ovdje su opisani materijali važni za proces CMP, koji će biti raspravljani u ovom prikazu.

Najčešće upotrebljavane razmuljine za planarizaciju metala sadrže fino dispergirane silicijeve okside, koji imaju mnoge prednosti. Prije svega, te su krutine komercijalno raspoložive u velikim količinama u obliku kuglica uskih raspodje-



Slika 4 – Monodisperzne čestice silicijeva oksida dobivene hidrolizom tetraetil-ortosilikata (TEOS)<sup>50</sup>

Fig. 4 – Monodispersed silica particles obtained by the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS)<sup>50</sup>

la veličina, u modalnim veličinama od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara, u vodenom i nevodenom mediju, a proizvode ih brojni proizvođači.

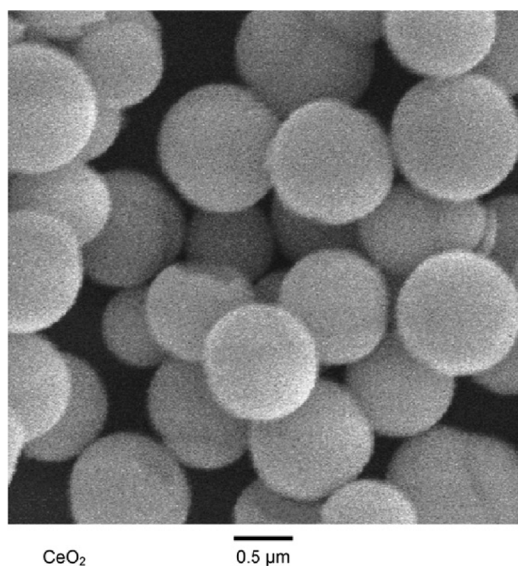
Iler je pripremio visoko koncentrirane disperzije nanoveličina čestica silicijeva oksida<sup>45,46</sup> primjenjujući metodu ionske izmjene s  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kao početnim materijalom. Drugi je proces, u kojem se koriste vrlo ravnomjerne koloidne kuglaste čestice silicijeva oksida, hidroliza tetraetil-ortosilikata (TEOS), izvorno opisan u neobjavljenoj disertaciji Kolbea 1956.,<sup>47</sup> kasnije detaljno opisan od Stöbera i sur.<sup>48</sup> i modificiran od drugih autora.<sup>49</sup> Slika 4 pokazuje takve čestice silicijeva oksida različitih promjera.<sup>50</sup>

Pripremljene su mnoge druge ravnomjerne čestice metalnih oksida, hidrolizom odgovarajućih metalnih alkoksida,<sup>51</sup> kao  $\text{TiO}_2$ ,<sup>52</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>53</sup> i  $\text{ZrO}_2$ ,<sup>54</sup> ali nema literaturnih podataka o njihovoj upotrebi u planarizaciji.

Izbor je pao na cerijev oksid ( $\text{CeO}_2$ ) za CMP dielektričnih površina, posebno za plitku izolaciju brazdi (*shallow trench isolation*, STI).<sup>54</sup> Stabilne disperzije čestica cerijeva oksida, zadovoljavajuće uske raspodjele veličina priređene su taloženjem u vodenim otopinama,<sup>55,56</sup> dok o većim česticama manje ravnomjernosti također postoje literaturni izvori.<sup>57</sup> Nedavno je monodisperzni koloidni cerijev oksid dobiven poliolnom metodom kako je ilustrirano na slici 5.<sup>58</sup>

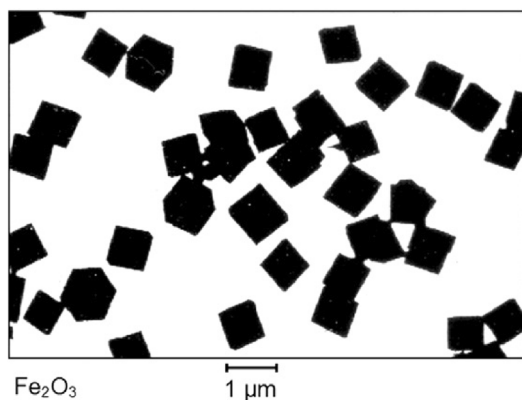
##### 3.1.2. Druge morfologije

Može se očekivati da oblik čestica abraziva prednjači u djelotvornosti planarizacije kao i u kvaliteti poliranih površina, to više što za tu svrhu postoji samo nekoliko opcija. Npr., bio je proizveden štapičasti cerijev oksid, ali samo u razrijeđenim otopinama.<sup>59</sup> Danas se čini da je hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )



Slika 5 – Koloidni cerijev oksid pripremljen poliolnom metodom<sup>58</sup>

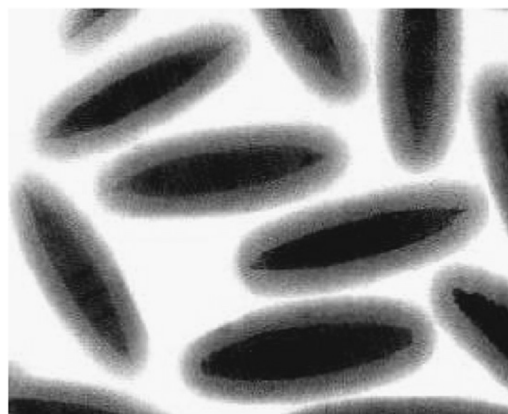
Fig. 5 – Colloidal ceria prepared by the polyol method<sup>58</sup>



Slika 6 – Čestice kubičnog<sup>58</sup> i eliptičnog<sup>62</sup> hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pripremljene pomoću forsirane hidrolize željezovih(III) soli<sup>60</sup>

Fig. 6 – Cubic<sup>58</sup> and ellipsoidal<sup>62</sup> hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), particles prepared by forced hydrolysis of ferric salts<sup>60</sup>

jedini metalni oksid dobiven u dostatnim količinama submikrometarskih veličina čestica s različitošću oblika, uključujući kocke, pločice, elipsoide, diskove, itd.<sup>60–62</sup> i neke od tih disperzija upotrijebljene su u testovima CMP-a. Transmisijske elektronske mikrografije na slici 6 ilustriraju dvije takve disperzije.



$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

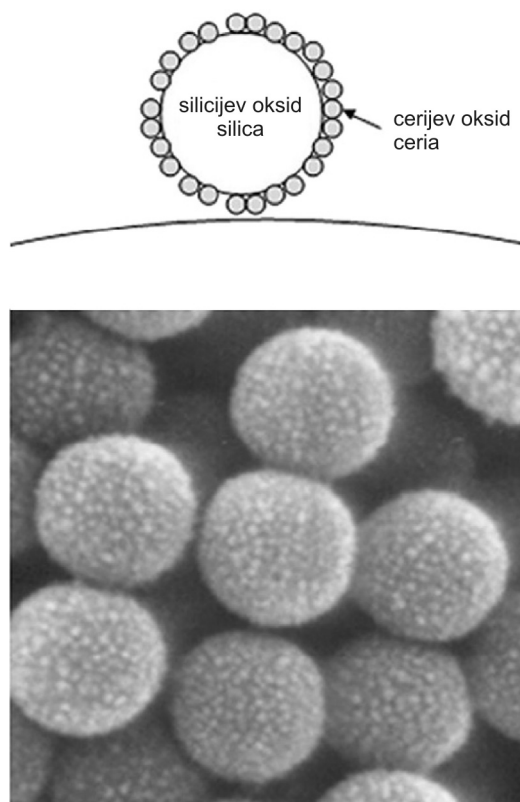
Slika 7 – Eliptične hematitne jezgre prevučene silicijevim oksidom<sup>63</sup>

Fig. 7 – Elliptical hematite cores coated with silica<sup>63</sup>

### 3.1.3. Prevučene čestice

Prevlačenje čestica slojevima različitih kemijskih sastava može se koristiti iz dva različita razloga. Prvo, pomoću enkapsulacije čestica u čahuru spoja izabranih svojstava moguće je mijenjati svojstva danog abraziva, uključujući njegov površinski naboj kao funkciju pH, reaktivnost površinskih mjesta, tvrdoću, itd. Drugi je razlog proizvodnja čestica željenih oblika i kemijskog sastava kada je to teško ili nemoguće postići izravno. Primjerice, nema poznate metode koja bi proizvela ravnomjerne kockaste ili eliptične čestice silicijeva oksida, pa se koloidni hematit (željezov oksid) može upotrebljavati kao jezgra tih oblika pokrivenih slojevima homogenog silicijeva oksida različitih debljina pomoću hidrolize TEOS-a, kako je prikazano na slici 7.<sup>63</sup> Te čestice imaju jednaka površinska svojstva kao i kugličasti silicijev oksid i mogu se upotrebljavati za vrednovanje učinaka različitih oblika kemijski istih abraziva u poliranim podlogama ili filmovima.<sup>8</sup>

Za istraživanje razmuljina s cerijevim oksidom različitih oblika može se ponovno pribjeći prevlačenju čestica. To se može postići na dva različita načina. Ili se unaprijed pripremljene nanočestice kristalita  $\text{CeO}_2$  heteroagregacijom prikače na dobro definirane čestice različitih sastava, ali željenih morfologija ili se cerijev oksid izravno taloži na takve jezgre.<sup>8</sup> U prvom slučaju moglo bi se očekivati da jezgre nisu homogene kao one pripravljene polimerizacijom na jezgrama *in situ*. Adhezija nanočestica cerijeva oksida na prekursorima bit će pod snažnim utjecajem nabojnih svojstava međusobno djelujućih čestica. Tako će, ako je pH prikladno namješten, cerijev oksid izravno prijanjati na jezgre silicijeva oksida elektrostatskim privlačenjem, zahvaljujući znatno različitim izoelektričnim točkama (i. e. p.) kako je prikazano na slici 8.<sup>55</sup> Stoga se stvara veza između kiselog silicijeva oksida i bazičnog cerijeva oksida, rezultirajući u permanentno prijanjajući površinski sloj cerijeva oksida. Suprotno tome, taloženje cerijeva oksida na hematitu inhibirano je odbijanjem, bez obzira na pH, jer su odgovarajuće vrijednosti i. e. p. sasvim blizu. U drugom slučaju, najprije je bilo potrebno modificirati hematitnu površinu tankim slojem silicijeva oksida, na koji se zatim vezao nano-(cerijev oksid).<sup>27</sup>



Slika 8 – Čestice silicijeva oksida prevučene nanočesticama cerijeva oksida<sup>55</sup>

Fig. 8 – Silica particles coated with nanosize ceria<sup>55</sup>

U drugom primjeru prevučениh čestica, polimerske (polietilenske) sfere lateksa bile su obložene ovojnicom aluminijske oksida radi dobivanja "mekih abraziva" za upotrebu u CMP-u, koji su proizveli manje udubina i erozije.<sup>64</sup>

### 3.2. Površine

Tijekom planarizacijskog procesa površina obloge pritisnuta je na podlogu s razmuljinom između njih. Gruba podloga, tipično načinjena od poliuretana, koja sadrži makroskopski porozno područje i druge otvorene strukture, igra bitnu ulogu u ravnomjernosti uklanjanja materijala i kvaliteti materijala nakon poliranja. Transport razmuljine olakšava se koncentričnim urezanim žljebićima ili rasporedom pravokutnih otvorenih rešetaka na podlozi. Za učinkovit transport razmuljine, upotrebu i poboljšanu ravnomjernost obloge nedavno je predloženo nekoliko novih dizajna žljebića. Čestice abraziva uhvaćene na neravninama podloge prenose energiju između površine obloge i podloge. Za sprečavanje glaziranja podloge polirajućim krhotinama, koje se generiraju tijekom procesa, potrebno je kondicioniranje podloge i održavanje primjerene hrapavosti površine podloge. Točna funkcija žljebića na podlozi, poroznost, površinska energija, neravnine, morfološka hrapavost, itd., nisu predmet ovoga rada. Umjesto toga predmet istraživanja su materijali prisutni na površini obloge i njihove interakcije s kemikalijama razmuljine i abrazivima.

Kako je vidljivo na slici 1, izložena površina obloge sastoji se od područja različitih metala i dielektrika. Tijekom dvostrukog damascenskog procesiranja metalizacije bakra površina se inicijalno sastoji samo od bakra. Tijekom poliranja

pojavljivat će se miješana površina, koja se sastoji od granice Ta/TaN-filma, ostatka bakra nalik malim otocima te izloženih linija bakra. Veličina površine prekrivene tim materijalima ovisit će o širini i razmacima gustoće uzorka vodećih linija u metaliziranom desenu. Na kraju, kada se granični sloj ukloni, pokazat će se dielektrične površine. Kako je prethodno raspravljeno, te površine mogu biti silicijev oksid ili jedan od mnogih mogućih dielektričnih materijala nižega  $k$  (lower- $k$ ).

Jasno je da izložene metalne površine neće biti u svojem čistom obliku, jer su stalno u dodiru s različitim kemikalijama iz razmuljine. Izloženost površina modificirana je zbog otopljenih materijala u razmuljini, koji djeluju kao oksidansi, kelirajući agensi, pasivizirajući spojevi, površinski aktivne tvari, itd. Te su površinske modifikacije suštinski dio procesa CMP i odgovorne su za selektivno uklanjanje. Kako se može i očekivati, doseg modifikacija i rezultirajući sastav površina strogo su ovisni o pH razmuljine. Rezultati površinskih promjena mogu utjecati na tvrdoću i druga mehanička svojstva kao i na električni dvostruki sloj i van der Waalsove sile, koje postoje između krutina u interakciji. Tvrdoća površine obrnuto je proporcionalna njezinom stupnju uklanjanja, dok predznak naboja utječe na adheziju abrazivnih čestica, koje pak mogu povećavati ili smanjivati brzinu poliranja kao i čišćenje nakon poliranja.

Primjerice, bakrena površina sastojat će se od smjese različitih kompleksa bakrovih oksida i hidroksida. U skladu s gornjim dijelom sheme na slici 9,<sup>65</sup> u kiselim uvjetima površina bakra je oksidirana u ione  $\text{Cu}^{2+}$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$ , doprinoseći njihovom otapanju. Bakrovi oksidi,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ , prisutni na površini, mogu imati pozitivni površinski naboj ( $\text{CuOH}_2^+$ ) zahvaljujući koordinaciji površinskih hidroksilnih skupina s protonima. Ovisno o naboju funkcionalnih skupina, otopljene tvari mogu reagirati s mjestima na površini i stvarati površinske komplekse, koji utječu na brzinu otapanja bakra. U skladu s donjim dijelom sheme na slici 9, u alkalnim uvjetima, površina bakra bila bi pretežno prekrivena oksidnim filmovima  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ , koji suzbijaju otapanje bakra. Međutim, prikladno odabrani kompleksirajući agensi adsorbirali bi se na ta Cu-oksidsna mjesta i reagirali stvarajući produkte, čija bi topljivost određivala otapanje na površini bakra.

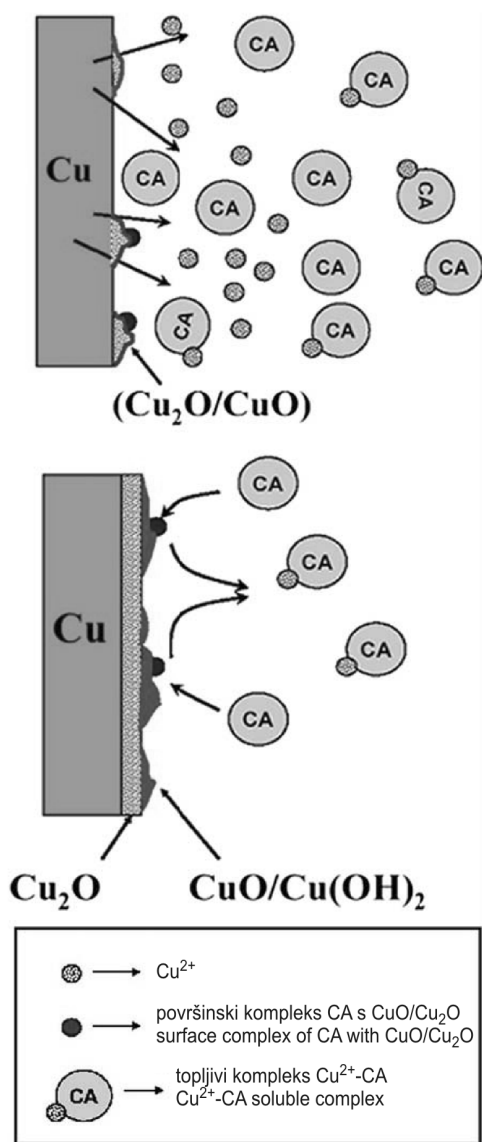
## 4. Eksperimentalni postupak

### 4.1. Debljina filma

Da bi se procijenila uloga koloidnih razmuljina u planarizacijskom postupku, potrebno je nekoliko eksperimentalnih metoda.

Kako je prije napomenuto, tijekom poliranja silikonska je podloga obično prekrivena filmovima različitih vodljivih i izolacijskih materijala. U ovdje opisanim sustavima vodljivi filmovi tipično su od bakra ili tantala, a dielektrični su filmovi silicijev oksid, silicijev nitrid, polisilicij ili jedan od materijala niže dielektrične konstante kao metilsilseskvioksan (MSQ). Tijekom poliranja, stupanj uklanjanja materijala određen je promjenom debljine filma u danom razdoblju vremena poliranja.

Debljina metalnog filma prije i poslije poliranja mjerena je pomoću promjena ploha, koja je dobivena sa standardnom

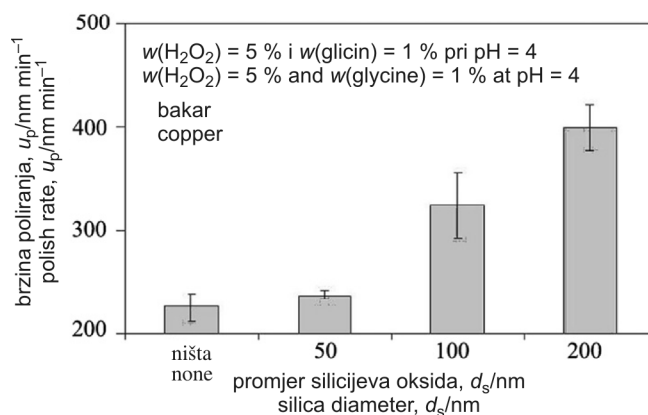


Slika 9 – Shematski prikaz površinskih reakcija bakra u kiselim (I) i alkalnim uvjetima u prisutnosti (II). CA je kompleksirajući agens II<sup>65\*</sup>

Fig. 9 – Schematic presentation of the surface reactions of copper in acidic (I) and alkaline conditions in the presence of (II). CA represents the complexing agent II<sup>65\*</sup>

probom "četiri točke". U toj tehnici, pad potencijala ( $\Delta V$ ) preko sredine dviju od četiri usko približene oštre probe mjereno je kada poznata struja ( $I$ ) prolazi kroz dvije vanjske probe. Kada je razmak između tih proba znatno manji nego promjer obloge, može se izračunati otpor ploče ( $R_s$ ) pomoću jednadžbe  $R_s = 4,532(\Delta V/I)$ . Tada je debljina filma dana jednadžbom  $\delta = \rho/R_s$ , gdje je  $\rho$  otpornost filma (bakra ili tantala u tom slučaju).

U praksi, u poluvodičkoj industriji, ta su mjerenja automatizirana i mogu se izvoditi simultano na velikom broju mjesta na podlozi. Ne samo da se može dobiti stupanj lokalnog uklanjanja nego i stupanj uklanjanja neravnornosti kroz cijelu podlogu. Debljina filma dielektričnih filmova može se odrediti optičkom interferometrijom.



Slika 10 – Utjecaj veličine silicijeva oksida na poliranje bakra primjenjujući vodene razmuljine koje sadrže isti broj čestica ( $\sim 8,7 \cdot 10^{12}$  na 1 g razmuljine),  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 5\%$  i  $w(\text{glicin}) = 1\%$  pri  $\text{pH} = 4$ . Za usporedbu dodana je brzina u razmuljini bez abraziva<sup>8</sup>

Fig. 10 – Effect of the silica size on the rates of Cu polishing using aqueous slurries containing the same number of particles ( $\sim 8,7 \cdot 10^{12}$  per 1 g slurry),  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 5\%$ , and  $w(\text{glycine}) = 1\%$  at  $\text{pH} = 4$ . The rate with the abrasive-free slurry was added for comparison<sup>8</sup>

## 4.2. Učinci svojstava abraziva

### 4.2.1. Veličina, oblik i koncentracija čestica abraziva

Objavljena su najšira istraživanja djelovanja veličine abrazivnih krutina upotrebom čestica silicijeva oksida u planarizaciji metalnih i dielektričnih površina. U procjeni relevantnih podataka nije dovoljno razmatrati samo parametar veličine nego i koncentraciju razmuljine kao i druge uvjete. Iako je teško uspoređivati rezultate objavljenih istraživanja zbog različitih supstrata i različitih kemijskih sastava razmuljina ( $\text{pH}$ , aditivi), opaženi su neki trendovi.

U najvećem broju slučajeva, brzina uklanjanja tantala, bakra, oksida<sup>3,66</sup> i površine polimera niskoga  $k$ ,<sup>67</sup> rastle su s rastućom koncentracijom razmuljine abrazivnih nanočestica silicijeva oksida. Međutim, brzina uklanjanja na oksidnim površinama kao funkcija koncentracije razmuljine većih čestica silicijeva oksida ovisila je o njihovoj veličini. Tako je, s većom koncentracijom silicijeva oksida, promjera  $d = 0,2 \mu\text{m}$ , stupanj poliranja povećan, ali upotrebom čestice veličine  $1,0$  i  $1,5 \mu\text{m}$ , smanjio se i konačno pokazao maksimum s kuglicama od  $0,5 \mu\text{m}$ .<sup>68,69</sup>

Učinci veličina čestica na uklanjanje materijala također ovise i o supstratima za poliranje. Stupanj uklanjanja za tantal i površine niskoga  $k$ <sup>67</sup> raste s većom veličinom, ali je pokazao maksimum pri uporabi abraziva nano-(silicijeva oksida).<sup>70,71</sup>

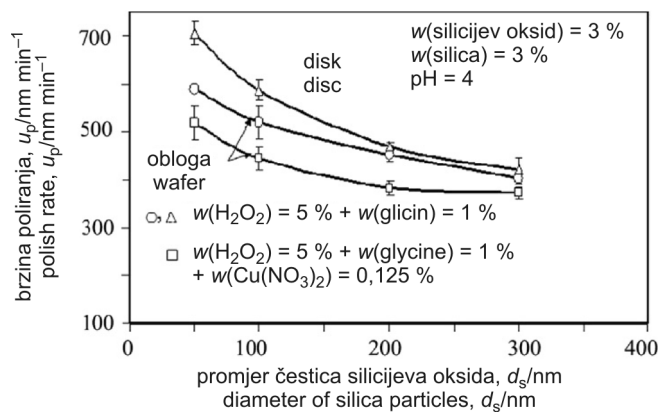
Dodavanje većih čestica silicijeva oksida u razmuljinu čestica promjera  $d = 0,14 \mu\text{m}$  uzrokovalo je veće oštećenje površine i utjecalo na brzinu uklanjanja pri poliranju silikonskih obloga.<sup>72</sup> Neki se drugi rezultati teško mogu procijeniti jer su podaci prikazani u jedinicama različitim nego što je veličina čestica, kao što su specifična površinska područja spojenih čestica.<sup>73</sup>

Svi ti navodi ističu potrebu za sustavnim istraživanjem učinaka veličina čestica u razmuljinama različitih sastava. To je izvedeno s monodisperznim česticama silicijeva oksida s modalnim parametrima u rasponu od  $50$  do  $300 \text{ nm}$ , upotrijebljenih za poliranje bakrenih i tantalnih površina.<sup>8</sup> Slika

\* Reproduced by permission of ECS – The Electrochemical Society.

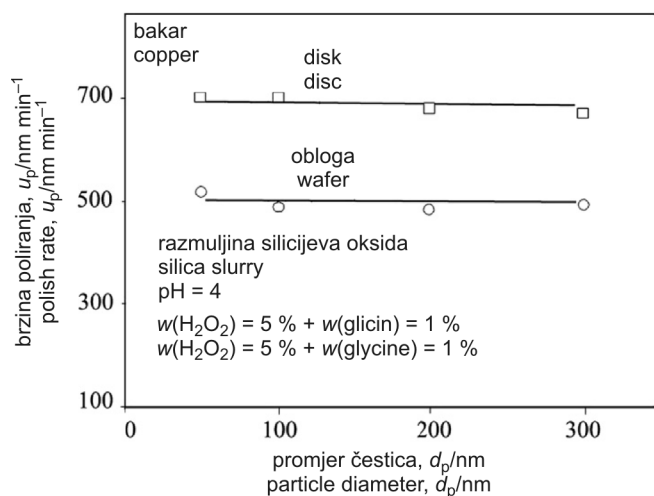
10 pokazuje da brzina uklanjanja bakrenih podloga raste s veličinom čestica silicijeva oksida, kada razmuljine sadrže isti broj čestica, ali se smanjuje s veličinom čestica kada je upotrijebljena konstantna masa čvrstih abraziva (slika 11). Preračunavanjem tih podataka ustanovljeno je da je brzina poliranja bila neovisna o veličini čestica silicijeva oksida za razmuljine istih ukupnih površinskih područja dispergiranih abraziva (slika 12).<sup>8</sup> Analogni rezultati dobiveni su i poliranjem tantalnih diskova s tim razmuljinama.<sup>8</sup>

Malo je istraživanja objavljeno o utjecajima veličine čestica  $\text{CeO}_2$  u planarizaciji. *Feng i sur.*<sup>57</sup> sintetizirali su te abrazive u području modalnih promjera i našli "prihvatljiv oksidni stupanj poliranja upotrebljavajući te čestice". Razmuljine s česticama  $\text{CeO}_2$  istog modalnog promjera, ali različite raspodjele veličina čestica, nisu imale utjecaja na brzinu uklanjanja termalnih oksida i nitridnih podloga. Međutim brzina uklanjanja oksida raste s većom modalnom veličinom abrazivnih čestica.<sup>74</sup>



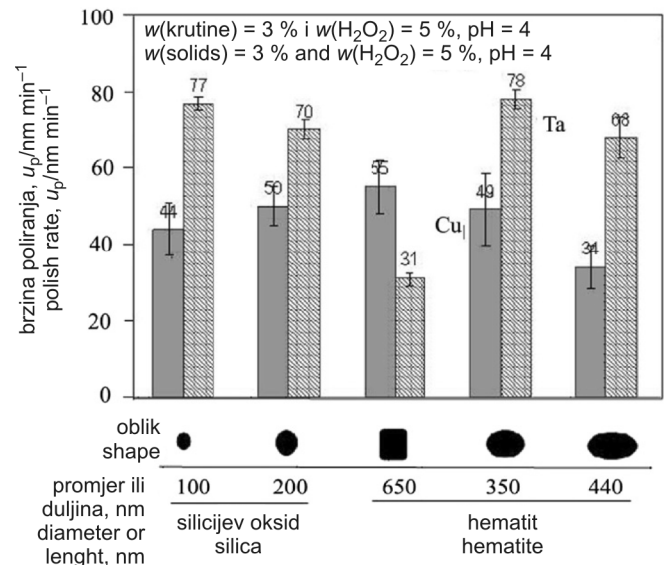
Slika 11 – Utjecaj veličine silicijeva oksida na brzinu poliranja bakrenih obloga i diskova s razmuljinama koje sadrže  $w(\text{krutina}) = 3\%$  u otopinama sastava danog na slici 10<sup>8</sup>

Fig. 11 – Effect of the silica size on the rate of polishing Cu wafers and discs with slurries containing  $w(\text{solids}) = 3\%$  in the solutions of compositions given in Fig. 10<sup>8</sup>



Slika 12 – Utjecaj brzine poliranja bakra s razmuljinom silicijeva oksida, koja sadrži taj abraziv u smislu iste specifične površine<sup>8</sup>

Fig. 12 – Effect the polishing rate of Cu with silica slurries, containing this abrasive in terms of the same specific surface area<sup>8</sup>



Slika 13 – Brzina poliranja bakra i tantala s razmuljinama kuglastog silicijeva oksida i čestica hematita raznih oblika u vodnim disperzijama koje sadrže  $w(\text{krutine}) = 3\%$  i  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 5\%$  pri  $\text{pH} = 4$ <sup>8</sup>

Fig. 13 – The polish rates of copper and tantalum with slurries of spherical silica and of hematite particles of different shapes in aqueous dispersions containing  $w(\text{solids}) = 3\%$  solids and  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 5\%$  at  $\text{pH} = 4$ <sup>8</sup>

O učincima oblika pojedine vrste čestica razmuljine u procesu CMP postoji malo podataka. Slika 13 uspoređuje brzine poliranja bakra i tantala pri upotrebi čestica kubičnog i eliptičnog hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) s brzinama kugličastih čestica silicijeva oksida, sve submikrometarskih veličina.<sup>8</sup> Tim se eksperimentima ne može utvrditi određeni trend. Međutim korisnost istih razmuljina u razvoju boljeg razumijevanja morfoloških učinaka bit će opisana u idućem odlomku.

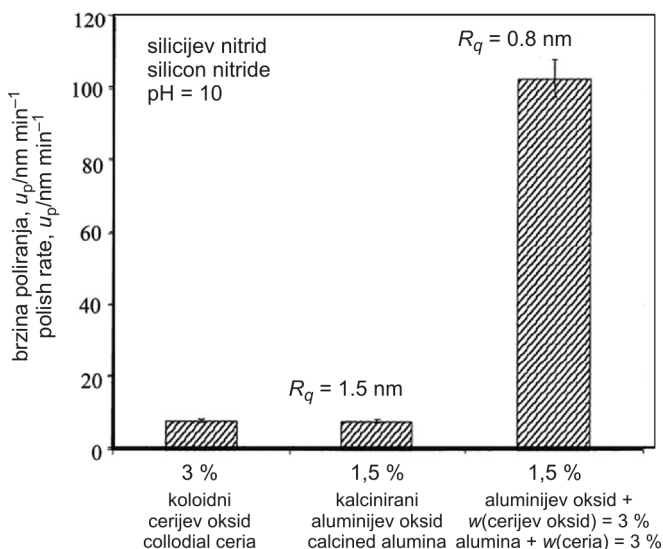
#### 4.2.2. Kompozitni abrazivi

Nedavno se došlo do spoznaje da se neka poboljšanja u planarizacijskom procesu, kao npr. veća brzina poliranja ili bolja selektivnost i smanjenje defektnosti, mogu postići razmuljinama miješanog sastava, tj. onima koje sadržavaju više od jedne vrste abraziva.

U pripremi kompozitnih razmuljina mogu se očekivati različiti odgovori ovisno o svojstvima čvrstih komponenata, kao što su predznak i veličina naboja ili prisutnost određenih reaktivnih mjesta na površini čestica abraziva, itd. U načelu, svi sastojci smjese mogu koegzistirati kao nezavisne jedinice ili se mogu međusobno privući ili proizvesti heteroagregate ili manje čestice ili manje čestice mogu prijanjati na veće. U posljednjem slučaju mogu također nastati entiteti jezgra/omotač u smjesi s nezavisnim malim komponentama koje su u suvišku.

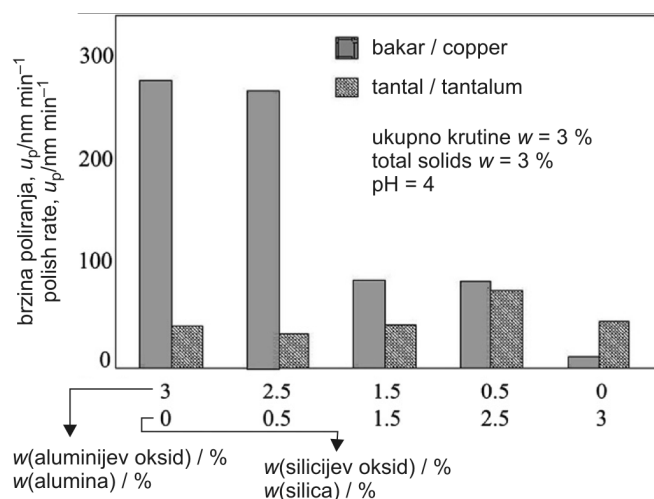
U nekim preliminarnim publikacijama o primjeni miješanih abraziva u CMP-u najčešće se radi o dvokomponentnim razmuljinama vrlo različitih veličina čestica i izoelektričnih točaka. Primjerice, smjese većeg (koloidnog) aluminijeva i nano-(cerijeva oksida) upotrijebljene su za poliranje filmova silicijeva oksida i silicijeva nitrida. Slika 14 pokazuje da mješoviti abrazivi uzrokuju izražen porast brzine uklanjanja i manju hrapavost silicijeva nitrida, ako se uspoređuje s upotrebom svake abrazivne komponente posebno.<sup>75</sup>





Slika 14 – Brzina poliranja pokrovnog silikonskog nitridnog filma pri upotrebi jednostavnih i miješanih abraziva (silicijev i cerijev oksid) pri pH = 10.  $R_q$  su vrijednosti površinske hrapavosti nakon poliranja<sup>75\*</sup>

Fig. 14 – Polish rates of blanket silicon nitride film using single and mixed abrasives (silica and ceria) at pH = 10.  $R_q$  represents the surface roughness values after polishing<sup>75\*</sup>



Slika 15 – Brzina poliranja bakrenih i tantalnih diskova upotrebljavajući razmuljine koje sadrže smjese aluminijeva oksida i čestice silicijeva oksida u pjenu, dispergirane u vodi pri pH = 4<sup>76\*</sup>

Fig. 15 – Polish rates of Cu and Ta discs using slurries containing mixtures of alumina and foamed silica particle, dispersed in water at pH = 4<sup>76\*</sup>

Smjese kalciniranih čestica aluminijeva oksida od 220 nm i monodisperznih silicijevih oksida bile su primijenjene u poliranju bakra i tantal. Ovisno o odnosu tih dvaju vrsta čestica, brzina uklanjanja bakra smanjuje se, a tantal raste (slika 15), dopuštajući upravljanje selektivnošću planarizacijskog procesa.<sup>76</sup> Budući da čestice u tim istraživanjima nisu ravnomjerne, očito je da se u mnogim slučajevima manji čvrsti sastojci talože na većim jezgrama.<sup>75,76</sup>

Provedeno je sustavno istraživanje, u kojemu su oksidni filmovi polirani ili silicijevim i cerijevim oksidima nanoveličina, posebno, ili u smjesama s koloidnim česticama različitih oblika. Rezultati su sumirani u tablici 1, koja jasno pokazuje povećane brzine uklanjanja, kada su primijenjeni i mješoviti abrazivi.<sup>27</sup>

Da bi se razjasnili ključni parametri u planarizaciji, upotrijebljene su iste disperzije (navedene u tablici 1), osim što su abrazivi nanoveličina bili vezani na veće jezgre (kako je opisano u odjeljku 3.1.3), ali pod istim uvjetima. Podaci u tablici 2 pokazuju da takve prevučene čestice još više ubrzavaju proces poliranja, s tim da nemaju suprotan učinak na hrapavost površine.<sup>27</sup> Čini se da su u svim slučajevima čestice cerijeva oksida odgovorne za proces poliranja. U smjesama one su pritisnute na oblogu (ili disk) posredstvom većih čestica, pri čemu oblik većih čestica poboljšava osebnost procesa.

Tablica 1 – Brzine poliranja termalnih oksida s razmuljinama miješanih abraziva<sup>27</sup>

Table 1 – Polish rates of thermal oxides with slurries of mixed abrasives<sup>27</sup>

| Razmuljina Slurry  | Pojavnost Appearance | Brzina poliranja, $u_p$ / nm min <sup>-1</sup> Polish rate, $u_p$ / nm min <sup>-1</sup> |
|--|----------------------|--|
| w(cerijev oksid, Nyacol) = 1,5 % nanoveličine pri pH = 4<br>w(nanosized ceria, Nyacol) = 1.5 % at pH = 4   |                      | ~0   |
| w(kubični hematit) = 3 % (700 nm) pri pH = 4<br>w(cubic hematite) = 3 % (700 nm) at pH = 4   |                      | 17   |
| w(silicijev oksid) = 3 % (400 nm) + w(cerijev oksid) = 1,5 % pri pH = 4<br>w(silica) = 3 % (400 nm) + w(ceria) = 1.5 % at pH = 4                                 |                      | 22 ± 2   |
| w(eliptični hematit) = 3 % (450 nm) + w(cerijev oksid, Nyacol) = 1,5 % pri pH = 4<br>w(ellipsoidal hematite) = 3 % (450 nm) + w(ceria, Nyacol) = 1.5 % at pH = 4 |                      | 67 ± 2   |
| w(kubični hematit) = 3 % (700 nm) + w(cerijev oksid, Nyacol) = 1,5 % pri pH = 4<br>w(cubic hematite) = 3 % (700 nm) + w(ceria, Nyacol) at pH = 4                 |                      | 96 ± 19  |




Učinak je još i veći, kada su male čestice cerijeva oksida vezane na jezgre, povećavajući tako kontakt abraziva s površinom, koja se polira. Te su situacije grafički prikazane na slici 16.

Konačno, upotreba uniformnih čestica, koje se sastoje od polimernih lateksa obloženih anorganskim omotačem, dokazuje korisnost bakra u CMP-u, rezultirajući smanjenim izdublivanjem i erozijom.<sup>64</sup>

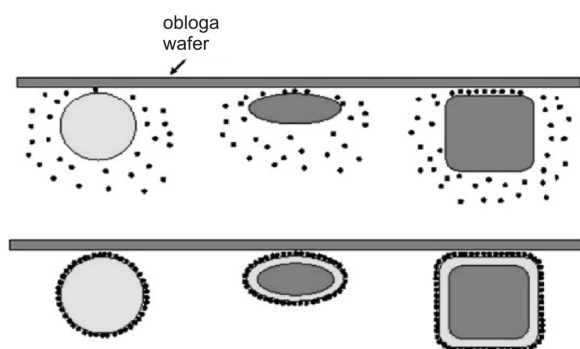
\* Reproduced by permission of ECS – The Electrochemical Society.

Tablica 2 – Brzine poliranja i površinska hrapavost filmova termalnih oksida s prevučeni česticama<sup>27</sup>

Table 2 – Polish rates and surface roughness of thermal oxide films with coated particles<sup>27</sup>

| Razmuljina Slurry   | Pojavnost Appearance  | Brzina poliranja, $u_p/nm\ min^{-1}$<br>Polish rate $u_p/nm\ min^{-1}$ | Površinska hrapavost, $n/nm$<br>Surface roughness, $n/nm$ |
|---|---|--|---|
| w(koloidni silicijev oksid) = 3 % (300 nm) prevučeni nanočesticama cerijeva oksida<br>w(colloidal silica) = 3 % (300 nm) coated with nanosize ceria                           |    | $34 \pm 3$   | 1,3–1,6   |
| w(hematit) = 3 % (400 nm) obložen silicijevim oksidom i prevučeni nanočesticama cerijeva oksida<br>w(hematite) = 3 % (400 nm) encased with silica, coated with nanosize ceria |    | $120 \pm 12$   | 1,3–1,5   |
| w(hematit) = 3 % (700 nm) obložen silicijevim oksidom i prevučeni nanočesticama cerijeva oksida<br>w(hematite) = 3 % (700 nm) encased with silica, coated with nanosize ceria |  | $121 \pm 3$  | 0,9–1,1   |

Kontaktni načini za miješane abrazive  
Contact modes for mixed abrasives



Slika 16 – Shematski prikaz polirajućih učinaka razmuljina s miješanim abrazivima.

Gore: smjese neovisnih nanočestica cerijeva oksida s koloidnim silicijevim oksidom ili s hematitom različitih oblika.

Dolje: cerijev oksid izravno vezan na silikatne ili hematitne jezgre. U posljednjem slučaju potreban je sloj silicijeva oksida na hematitu da bi se vezao cerijev oksid<sup>27</sup>

Fig. 16 – Schematic presentation of the polishing effects of slurries of mixed abrasives.

Upper: mixtures of independent nanosized ceria (black) with either colloidal silica (blue) or hematite of different shapes (red).

Lower: ceria tightly bound to silica or hematite cores. In the latter case a layer of silica on hematite was necessary to attach ceria<sup>27</sup>

### 4.3. Modeliranje učinaka abraziva

U interpretaciji rezultata CMP-a, razvijeno je nekoliko modela koji pokazuju utjecaj odnosa koncentracije razmuljine i tlaka na brzinu uklanjanja, ali i pojavnost mogućih mehanizama s eksperimentalnim rezultatima.

Klasična jednadžba, koju je predložio Preston,<sup>77</sup> prikazuje odnos brzine uklanjanja ( $u_r$ ) prema primijenjenom tlaku ( $p$ ) i relativnoj brzini površina u kontaktu ( $v$ ) kroz empirijski izraz:

$$u_r = A p v, \quad (1)$$

gdje  $A$ , poznat kao Prestonov koeficijent, ovisi o više parametara, uključujući koncentraciju čvrstih abraziva i njihova površinska svojstva. Budući da jed. (1) u njezinom jednostavnom obliku ne može do kraja objasniti mnoga eksperimentalna opažanja, predložene su modifikacije kao

$$u_r = A p^\alpha v^\beta, \quad (2)$$

gdje su  $\alpha$  i  $\beta$  podesivi parametri. Jed. (1) su modificirali Cooper i sur.<sup>78</sup> kako bi uspostavili odnos brzine uklanjanja i koncentracije razmuljine. Zato je Prestonov koeficijent ( $A_p$ ) izražen kao

$$A_p = D + B v C, \quad (3)$$

gdje su  $B$  i  $D$  konstante,  $v$  je frekvencija sudara i  $C$  je koncentracija krutina u razmuljini. Ako se sastav izražava preko masenih udjela,  $w$ , jednadžba se piše:<sup>75</sup>

$$A_p = D + F w^{1/3}. \quad (4)$$

Taj je odnos eksperimentalno provjeren poliranjem bakrenih podloga i filmova silicijeva oksida s razmuljinama silicijeva oksida različitih masenih koncentracija. Slika 17 pokazuje da u oba slučaja postoji linearna ovisnost, ako se normalizirane brzine uklanjanja nanesu prema vrijednostima  $w^{1/3}$ , tako dugo dok je razmuljina dovoljno razrijeđena.<sup>67</sup> Treba napomenuti da je treći korijen masenog udjela proporcionalan srednjoj separacijskoj udaljenosti čestica u razmuljini, koja je pak obrnuto proporcionalna frekvenciji sudara. Međutim, pri visokim koncentracijama razmuljine, posljednji parametar prestaje biti dominantan, a brzina uklanjanja postaje neovisna o sadržaju krutine u razmuljini.

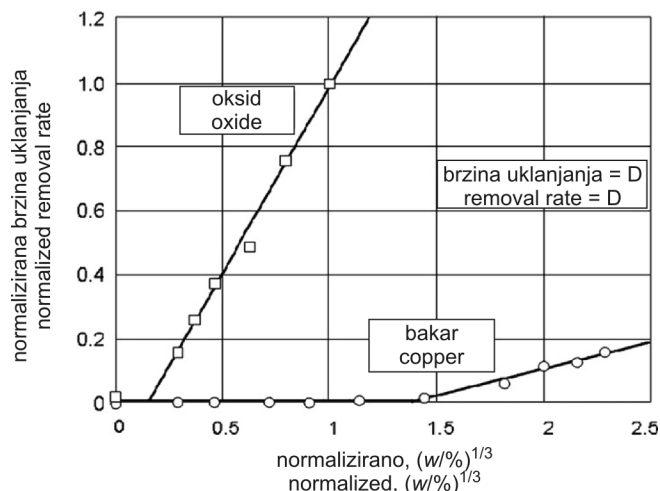
Predloženo je nekoliko fizičkih modela vodeći računa o opaženim brzinama poliranja pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Neke od tih pokušaja prikazali su Stein i Hetherington.<sup>79</sup> Primjerice, razvijen je izraz, u kojem je vanjskoj mehaničkoj sili, koja djeluje u procesu poliranja, dodana sila nastala adhezijom čestica razmuljine.<sup>80</sup> Drugi<sup>81,82</sup> su temeljili model na pritisku smicanja ili na učinku čestica razmuljine, uklopljenih u podlogu.<sup>83</sup>

Široka eksperimentalna istraživanja poliranja silikonskih supstrata s razmuljinama silicijeva i cerijeva oksida pokazala su da su svi testirani modeli u skladu s opaženim brzinama poliranja, što nije iznenađujuće glede vrlo velikog rasipanja podataka.<sup>79</sup>

Brown, Baker i Maney<sup>84</sup> pokušali su interpretirati brzine poliranja, modificirajući Prestonovu jednadžbu pod pretpostavkom elastičnog prodiranja ravnomjernih kuglastih čestica razmuljine u metal. Konačna jednadžba dana je:

$$dh/dt = M_f (p/E)(ds/dt), \quad (5)$$

gdje je  $h$  smanjena debljina,  $t$  vrijeme i  $ds/dt$  brzina abrazivnih čestica,  $p$  tlak,  $E$  Youngov modulator i  $M_f$  faktor. Model



Slika 17 – Brzina uklanjanja filma silicijeva oksida poliranog česticama silicijeva oksida promjera  $d = 120 \mu\text{m}$  i bakrenog filma poliranog česticama na silikatnoj bazi promjera  $d = 40 \mu\text{m}$ , prikazane u skladu s jed. (4)<sup>78\*</sup>

Fig. 17 – Removal rates of a silica film polished with silica particles of  $120 \mu\text{m}$ , and of a copper film polished with “silica based” particles of  $40 \mu\text{m}$  plotted according to Eq. (4)<sup>78\*</sup>

je testiran s ograničenim uspjehom pri poliranju različitih metala s dijamantnim razmuljinama.

Sustavna istraživanja opisana u odjeljku 4.2 jasno pokazuju da u poliranju bakra i tantalata brzine uklanjanja ovise o ukupnom površinskom području abraziva u razmuljini.<sup>8</sup> Ti su rezultati u skladu s tzv. kontaktnim modelom, opisanim u izvorima.<sup>85,86</sup> Sukladno tome, brzina uklanjanja mora biti proporcionalna ukupnom površinskom području čestica abraziva u kontaktu s površinom obloge A. Ta površina očito ovisi o koncentraciji  $C^{1/3}$  čestica abraziva promjera  $d$  u razmuljini

$$A \propto C^{1/3}d^{-1/3}. \tag{6}$$

Izražen kao broj čestica abraziva,  $N$ , taj je odnos:<sup>8</sup>

$$A \propto N^{1/3}d^{2/3}. \tag{7}$$

Zbog toga, pri istoj brojnosnoj koncentraciji, veće će čestice imati veće kontaktno površinsko područje s oblogom, što objašnjava porast brzine poliranja, koja je opažena s česticama silicijeva oksida upotrijebljenih u ovom istraživanju pri istoj brojnosnoj koncentraciji (slika 10). Međutim, očito je iz jed. (6) da će pri konstantnom sadržaju krutine kontaktna površina biti veća za manje čestice, što rezultira većim brzinama poliranja, kao što se i eksperimentalno pokazalo i za Cu-supstrate (slika 11) i za Ta-supstrate.<sup>8</sup>

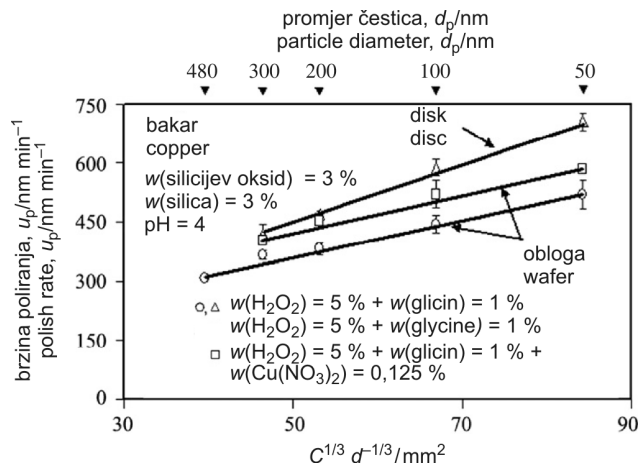
Ako se površinsko područje kugličastih abraziva u razmuljini označi s  $O$ ,

$$O = N \pi d^2 = \frac{6 C d^2}{\rho_N}, \tag{8}$$

Gdje je  $\rho_N$  brojnosna gustoća (number density). Kontaktno površinsko područje može se pisati kao:

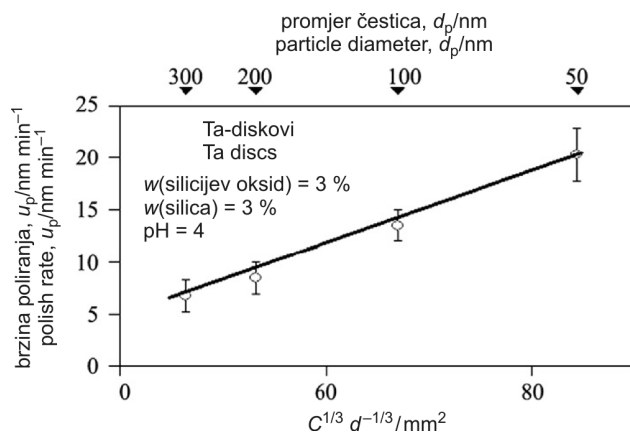
$$A \propto C^{1/3}d^{-1/3} \propto O^{1/3}. \tag{9}$$

\* Reproduced by permission of ECS – The Electrochemical Society.



Slika 18 – Brzina poliranja bakra silicijevim oksidom nanosena prema modelu kontaktne površine, koji je dan u jed. (9) za podatke prikazane na slici 7<sup>8</sup>

Fig. 18 – Polish rate of Cu with silica, plotted as expected by the contact area model given in Eq. (9) for data shown in Fig. 7<sup>8</sup>



Slika 19 – Grafički prikaz za brzinu poliranja tantalnih diskova silicijevim oksidom<sup>8</sup> kao na slici 18

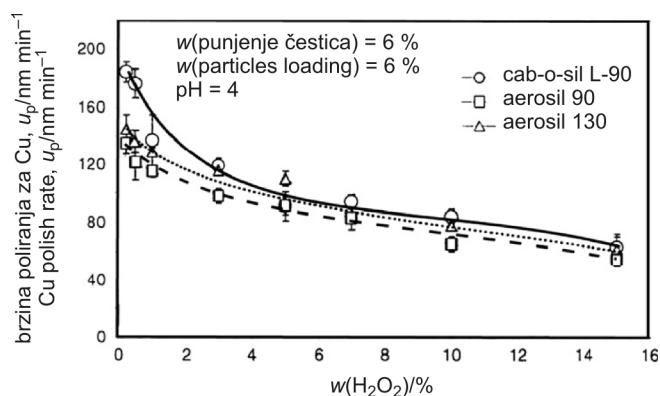
Fig. 19 – The same plot as in Fig. 18 for the polish rate of a tantalum disc with silica<sup>8</sup>

Nanoseći brzine poliranja kao funkciju produkta  $C^{1/3}d^{-1/3}$ , trebala bi se dobiti linearnost. Slike 18 i 19 pokazuju da taj odnos vrijedi za oba supstrata, bakar i tantal, u svim istraživanim slučajevima s razmuljinama silicijeva oksida s konstantnim čvrstim sadržajem.<sup>8</sup>

Mehanizam kontaktnog površinskog područja sam po sebi dobro objašnjava rezultate dobivene s abrazivnim česticama različitih morfologija, koji su sakupljeni u tablicama 1 i 2 i shematski prikazani na slici 16. Postoji opsežna dodatna literatura, gdje su analizirani učinci protoka abraziva i analizirane površinske interakcije podloga/čestica/podloga.<sup>87–95</sup>

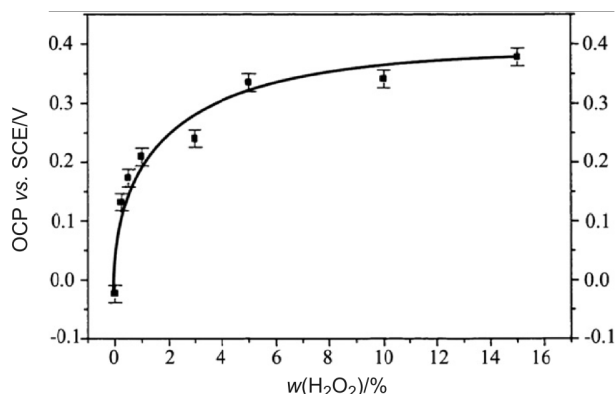
### 5. Površinske modifikacije

Da bi se površine polirale, posebno one metalne, obično se pripremaju dodatkom različitih aditiva razmuljini. Glavni je razlog takve obrade ubrzati (ili olakšati) proces poliranja, a da ne dođe do oštećenja završnog proizvoda (npr. površinske hrapavosti).



Slika 20 – Utjecaj masenog udjela vodika peroksida na brzinu poliranja bakra pri pH = 4 i uz upotrebu različitih abraziva silicijeva oksida<sup>73</sup>

Fig. 20 – Effect of hydrogen peroxide concentration on polish rates of copper at pH = 4, using different silica abrasives<sup>73</sup>



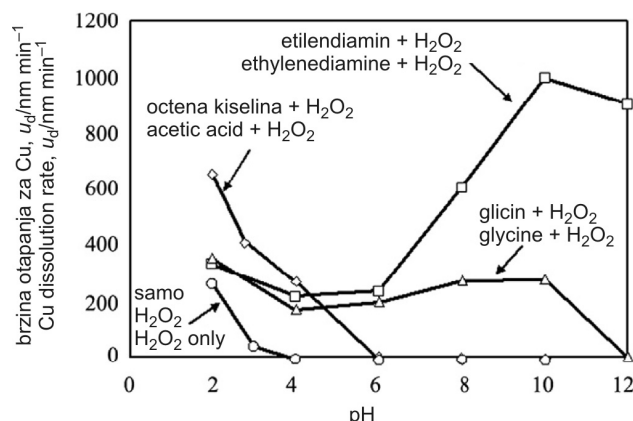
Slika 21 – Porast otvorenog kružnog potencijala s povećanjem masenog udjela peroksida što ukazuje na deblji pasivirajući sloj na bakru, koji zatim sprječava otapanje bakra kako je prikazano na slici 20<sup>96</sup>

Fig. 21 – Increase in open circuit potential with increasing peroxide concentration indicating a thicker passivating layer on copper, which in turn suppresses copper dissolution as shown in Fig. 20<sup>96</sup>

Mnoge su studije opisale prirodu kemijskih reakcija uzrokovanih takvim aditivima, posebno s bakrom i aluminijem. U tim slučajevima metalna je površina normalno najprije oksidirana, pa je tako modificirani sloj zatim "napadnut" različitim kompleksirajućim agensima. Prema tome, pri razmatranju površinskih modifikacija treba uzeti u obzir kombinirani učinak svih vrsta aditiva (oksidansi i kompleksirajući ligandi), uzrokovan s pH razmuljine.

### 5.1. Oksidirajući i kompleksirajući agensi

Selektivno uklanjanje neželjenog materijala s isturenih (neravnih) površinskih područja u pravilu je postignuto dodavanjem kemikalija u abrazivnu razmuljinu, koje djelotvorno pasiviraju cijelu površinu filma. Abrazivi, u doticaju s podlogom, i primijenjenim teretom, uklone zaštitni sloj samo s gornjih površinskih područja, dok pasivirana donja područja ostaju nedirnuta tako dugo dok se podloga ne savije i ne dosegne ta površinska područja. Taj se proces selektivnog uklanjanja materijala s gornjih područja može nastaviti (odjeljak 3.2) dok cijela površina ne postane planarna.



Slika 22 – Brzina otapanja bakrenih listića u vodenim otopinama koje sadrže samo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i tri različita kompleksirajuća agensa uz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kao funkcija pH. U svim eksperimentima maseni udjel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bio je 5 % i koncentracija kompleksirajućih agensa 0,13 mol dm<sup>-3</sup><sup>97\*</sup>

Fig. 22 – Dissolution rates of copper coupons in aqueous solutions contain only H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and three different complexing agents in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectively as a function of the pH. In all experiments the mass fraction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 5 % and concentration of the complexing agents was 0.13 mol dm<sup>-3</sup><sup>97\*</sup>

Pasivizacija površinskog filma može se postići upotrebom oksidirajućih agenasa, koji pretvaraju izloženu bakrenu površinu u smjesu netopljivih oksida i hidroksida, kao što je ranije raspravljeno (odjeljak 3.2), koja je zatim uklonjena s neravnih površinskih područja abrazivima, koji su tvrdi od modificiranog površinskog filma. Svojstva modificiranog filma znatno ovise o pH disperzije. Prvobitni pripravci razmuljine, upotrijebljene za uklanjanje bakra, temeljile su se na djelovanjima željezova nitrata i amonijaka u kiselim i alkalnim razmuljinama, kao oksidirajućim agensima. Međutim, ti su aditivi napušteni u korist vodikova peroksida. Visoka kiselost željezova nitrata uzrokuje koroziju kao i znatno otapanje iz donjih površinskih područja čak i pri statičkim uvjetima. Da bi se postigla planarizacija, ti se neželjeni učinci moraju suzbiti upotrebom pasivirajućih agenasa kao benzotriazola (BTA) ili nekog od mnogih derivata. Ovo posljednje dovodi do nastajanja ogromnog broja defekata i uzrokuje mnoge potrebe čišćenja površine nakon poliranja. Amonijev hidroksid, osim svojeg jakog mirisa, ima slabu selektivnost uklanjanja s obzirom na primjenu silicijeva dioksida pri alkalnim uvjetima. Iz sličnih razloga nije poželjan ni KIO<sub>3</sub>.

Nasuprot tome, vodikov peroksid relativno je jak oksidans u skoro neutralnom području pH. Premda i pri niskim koncentracijama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> otapanje bakra i brzine poliranja mogu porasti, pri višim koncentracijama stvara se pasivni površinski film, koji se sastoji od miješanih bakrenih oksida, suzbijajući neželjene pojave koje se mogu vidjeti na slici 20.<sup>73</sup> Stvaranje pasivnog filma može se također vidjeti iz mjerenja otvorenog kružnog potencijala (slika 21),<sup>96</sup> koji raste s koncentracijom peroksida.

Dok je pasivni film vrlo djelotvoran u zaštiti donjih površinskih područja, njegova prisutnost, kao što se može očekivati, smanjuje brzinu planarizacije izdignutih područja. Dodatak tzv. kompleksirajućih agenasa razmuljini, između kojih je glicin izvrstan primjer, može se poboljšati brzina uklanjanja bakra i planarizacijski učinak razmuljine, dok ne

\* Reproduced by permission of ECS – The Electrochemical Society.

utječe na pasivizaciju nižih površinskih područja. Ti kompleksirajući agensi također su djelotvorni u lakšem otklanjanju oguljenog materijala iz okoline površine obloge, sprečavajući tako redepoziciju i minimizirajući nastajanje defekata. Iz tog razloga razni kompleksirajući agensi dodani su razmuljini za daljnji napad na površine, posebno one metalne. Takvi aditivi su uglavnom različite organske kiseline ili sadrže neke uobičajene ligande.

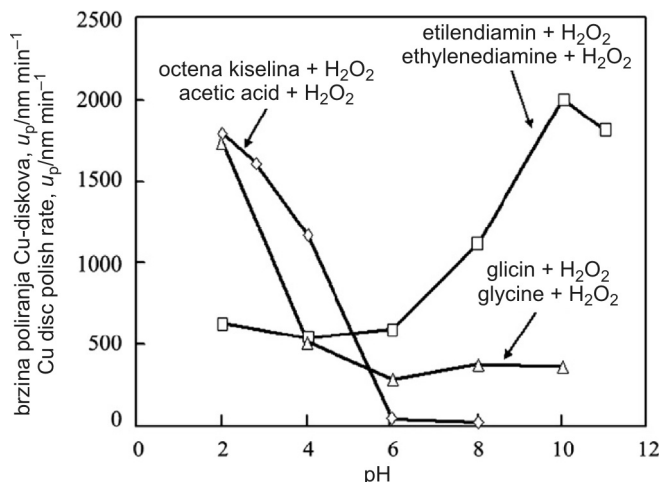
Bitan aspekt u modifikaciji površina za poliranje uključuje svojstvo kompleksirajućih specija da se adsorbiraju i reagiraju s kemijskim mjestima na supstratu. Na oba procesa djeluje naboj čestica jedinki, koje međusobno djeluju, te priroda stvorenih veza. Stoga je ranije opisana oksidacija bitna u nastajanju reakcijskih mjesta. U slučaju procesa CMP treba također uzeti u obzir moguće učinke kompleksirajućih molekula na čestice abraziva. Praktični pristup u vrednovanju različitih aditiva uključuje razmatranje njihovih specifičnih funkcionalnih skupina. Takvo je istraživanje ilustrirano reakcijama koje se zbivaju s bakrenim podlogama ili diskovima. Specifično, utjecaj nekoliko liganada na otapanje bakra, uspoređen je s brzinama poliranja uz upotrebu razmuljina istog sastava otopine koja sadrži kemijski inertne abrazive. Tako npr. slika 22 uspoređuje brzine razrjeđivanja bakra u vodenim otopinama octene kiseline, glicina i etilendiamina ovisno o pH u prisutnosti  $H_2O_2$ ,<sup>97</sup> što omogućava vrednovanje uloge pojedinih karboksilnih i aminske skupine, kao i prisutnost obiju skupina na istoj molekuli. Jasno da je octena kiselina najučinkovitija pri niskim pH, dok etilendiamin najbolje otapa metal pri visokim vrijednostima pH, pri kojima kiselina ne reagira. Učinak glicina bit će opisan kasnije.

U interpretaciji takvih rezultata može se uzeti u obzir stabilnost spojeva stvorenih interakcijom kompleksirajućih agenasa s kemijskim mjestima na metalnoj površini. U tom posebnom slučaju, film bakrova oksida stvara se zbog  $H_2O_2$ , koji određuje površinski naboj obloge ili diska pri danom pH otopine u kontaktu s metalom, kao i prirodu veze s određenim ligandom. Prema tome, karboksilna skupina octene kiseline može reagirati sa supstratom pri niskom pH, tj. ispod izoelektrične točke  $CuO$ , ali ne u alkalnim uvjetima gdje je karboksilna skupina potpuno disocirana ( $-COO^-$ ) i odbijena negativno nabijenom površinom bakarnih oksidnih skupina (iznad njihove i. e. p.). Nasuprot tomu, protonirana amino-skupina ( $-NH_3^+$ ) bit će odbijena iznad i privučena ispod i. e. p. tih mjesta na površini.<sup>97</sup>

Zbog toga je od temeljne važnosti utvrditi kako otapanje površinskog sloja metalnog diska ili obloge djeluje na proces CMP. Stoga su bakreni listi i polirani s pjenastim silicijevim oksidom pri ostalim istim uvjetima kao pri studiju otapanja, a rezultati su dani na slici 23.<sup>97</sup> Usporedba s rezultatima na slici 22 jasno pokazuje usku korelaciju između dvaju procesa, što dovodi do zaključka, da je "mekšanje" metalne površine bitno za učinkovitu planarizaciju.

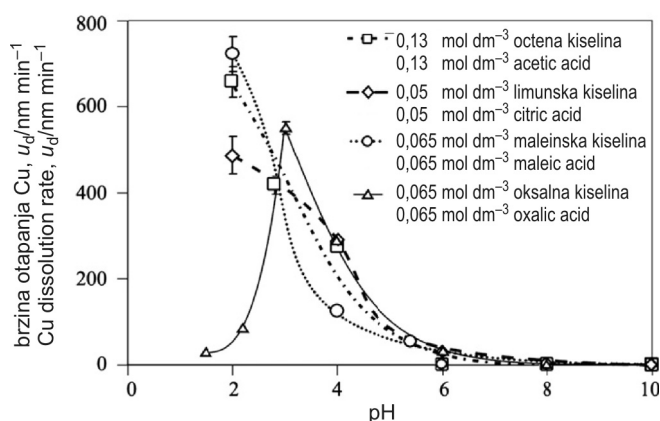
Međutim, može se očekivati različito ponašanje pri upotrebi molekula s istim funkcionalnim skupinama zbog različitosti konstanti stabilnosti s istim mjestom metalne površine, i zbog njihovih konformacija na međupovršini kao funkcije pH, što sve utječe na reaktivnost.

Važnost specifične funkcije karboksilne skupine u kompleksirajućem agensu ilustrirana je usporedbom brzine otapanja i poliranja bakra s četiri različite karboksilne kiseline u razmuljinama, koje sadrže silicijev oksid i vodikov peroksid. Te su brzine prikazane na slikama 24 i 25.<sup>98</sup> Dok sve četiri



Slika 23 – Brzina poliranja bakrenih listića dispergiranih u otopini istog sastava kao u eksperimentima otapanja, prikazanih na slici 22<sup>97\*</sup>

Fig. 23 – The polish rates of copper coupons using silica dispersed in solutions of the same compositions as in the dissolution experiments, shown in Fig. 22<sup>97\*</sup>



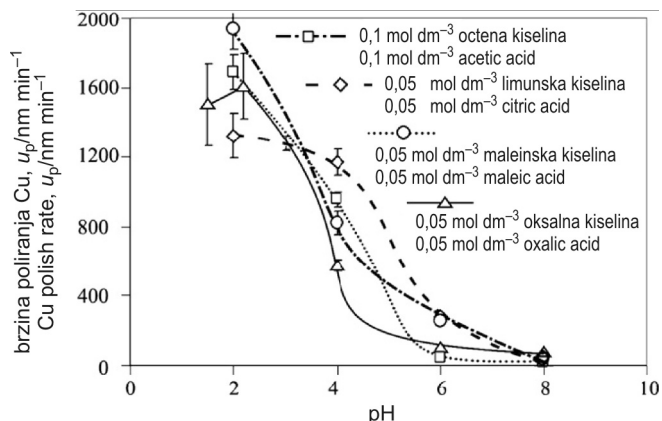
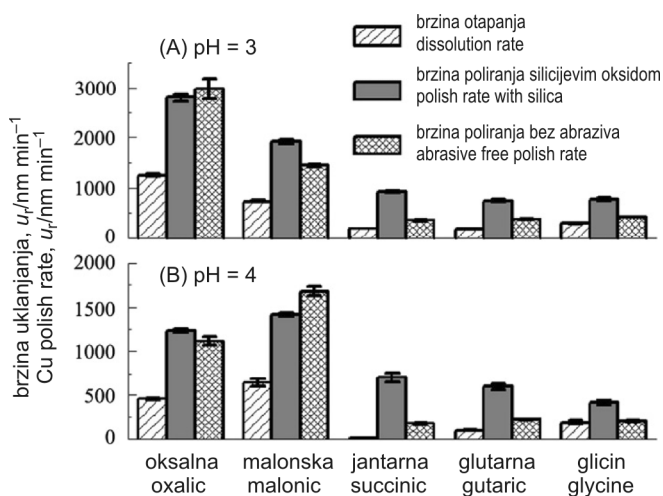
Slika 24 – Brzina otapanja bakra s nekoliko kiselina u  $w = 3\%$  upjenjenim silikonskim razmuljinama  $w(H_2O_2) = 5\%$  kao funkcija  $pH$ <sup>98</sup>

Fig. 24 – Copper dissolution rates with several acids in  $w = 3\%$  fumed silica slurries  $w(H_2O_2) = 5\%$  as a function of  $pH$ <sup>98</sup>

kiseline pokazuju relativno visoke brzine poliranja, koje su u nekim slučajevima više od  $1500\text{ nm min}^{-1}$ , brzine su približno jednake kada su množinske koncentracije karboksilnih skupina gotovo iste. Međutim, samo oksalna kiselina pri vrlo kiselom pH pokazuje manje brzine otapanja, koje su poželjne za selektivnu planarizaciju, kako je prethodno raspravljeno. Oksalna je kiselina također potencijalni kandidat za poliranje bakra bez abrazije, jer modificirani površinski film slabo prianja i može se lako ukloniti zahvaljujući abraziji same podloge bez ikakvih čestica.<sup>39</sup>

Učinkovitost nekoliko drugih karboksilnih kiselina (malonske, jantarne i glutarne) u planarizaciji bakra također je bila vrednovana i uspoređena s djelovanjem glicina i oksalne kiseline pri dvije različite vrijednosti pH, kako je prikazano na slici 26. Na grafički prikaz nanese su i brzine poliranja uz

\* Reproduced by permission of ECS – The Electrochemical Society.

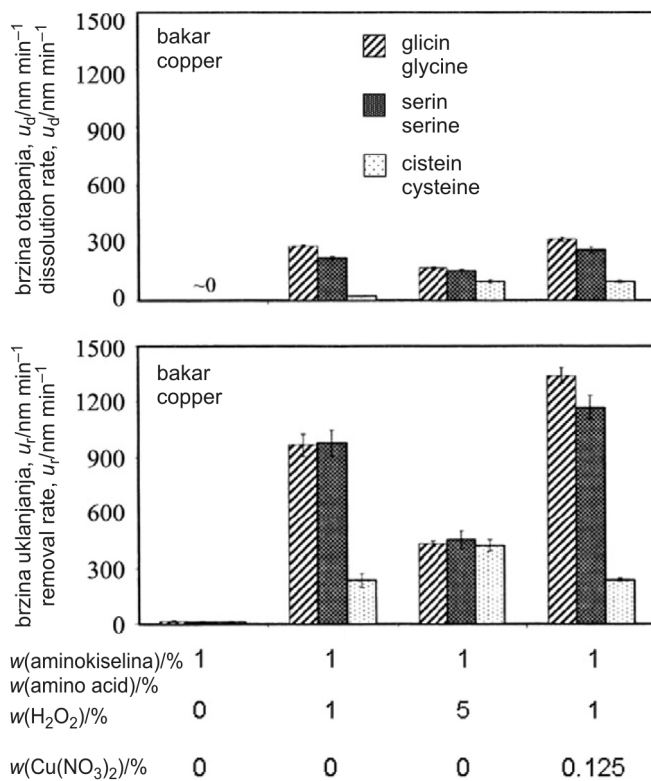
Slika 25 – Brzina poliranja u istim sustavima kao na slici 24<sup>98</sup>Fig. 25 – Polish rates in the same systems given in Fig. 24<sup>98</sup>Slika 26 – Brzine poliranja i otapanja s nekoliko kompleksirajućih agensa u razmuljinama silicijeva oksida i u otopinama bez abraziva, pri pH = 3 i 4<sup>98</sup>Fig. 26 – Copper polish and dissolution rates with several complexing agents in silica slurries, and abrasive-free solutions at pH = 3 and 4<sup>98</sup>

upotrebu otopina istih kiselina u prisutnosti i bez abraziva (silicijeva oksida). Upotrebom otopine oksalne i malonske kiseline bez abraziva postignute su djelotvorne brzine uklanjanja.

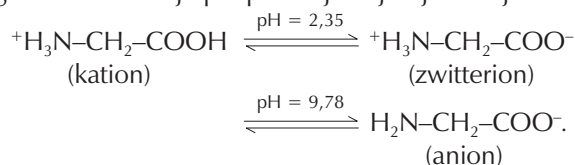
Učinci raznih aditiva postaju čak izraženiji ako ista molekula ima različitu ligandnu skupinu, kao što je uglavnom slučaj s kelirajućim agensima, što je već pokazano na slikama 22 i 23. Na rezultate otapanja metala takvim kompleksirajućim agensima može uvelike utjecati površinska konformacija vezanih kompleksnih specija, kako je to prikazano za željezov oksid u prisutnosti raznih kelirajućih agenasa.<sup>99–103</sup>

Neki specifični učinci prikazani su na nizu aminokiselina, jer se ti spojevi široko upotrebljavaju kao aditivi u razmuljinama CMP-a.<sup>104</sup> Najuobičajenija od tih kiselina je glicin,<sup>105</sup> čiji je učinak otapanja bakra u prisutnosti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao funkcija pH detaljnije istražen.<sup>105,106</sup>

Podaci prikazani na slici 22 pokazuju konstantnu brzinu otapanja bakra u prisutnosti glicina kroz područje pH = 2–10

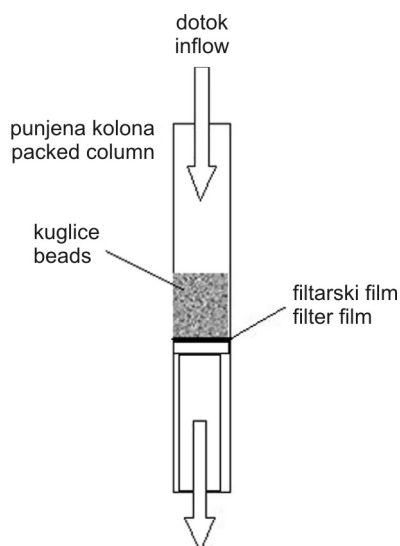
Slika 27 – Brzine otapanja bakrenih listića u otopinama različiti aminokiselina i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bez abraziva (gore) i nekih listića uz upotrebu abraziva u razmuljinama masenog udjela w(silicijeva oksida u pjeni, Aerosil 130) = 3 % i iste aminokiseline<sup>107</sup>Fig. 27 – Dissolution rates of copper coupons in solutions of different amino acids and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the absence of abrasives (upper), and of the same coupons using abrasives in slurries containing w(fumed silica, Aerosil 130) = 3 % and the same amine acids<sup>107</sup>

te inhibiciju procesa pri pH ≥ 10. Iz dijagrama otapanja uz glicin kao funkcije pH postavljena je sljedeća jednačba



Pri pH < 4 aminoskupina je protonirana te ne može učinkovito stvarati kelate na mjestima s pozitivno nabijenim oksidnim ionima. Otapanje se može pripisati karboksilnoj skupini. Pri pH > 4 neutralna aminoskupina može formirati kelate i uzrokovati otapanje metala sve do pH ≈ 10.

Brzine otapanja i poliranja sa serinom i cisteinom razlikuju se od onih za glicin, kako je prikazano na slici 27.<sup>107</sup> U istraživanje su bili uključeni bakreni listići i diskovi u prisutnosti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. U literaturi je predloženo<sup>108</sup> da su za različite brzine poliranja s raznim aminokiselinama odgovorni njihovi katalitički učinci na raspad H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u hidroksilne radikale (-OH), ali rezultati istraživanja prikazani na slici 27 ne pokazuju takvu korelaciju. Zapravo je koncentracija radikala ·OH generirana u Cu<sup>2+</sup>-cistein-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bila najviša, ali je brzina poliranja bila najniža između svih triju kiselina, koje su uspoređene na slici 27. To je opažanje objašnjeno raspadom cisteina u nusprodukte kao što su cistin i cisteinska kiselina, koje nepovoljno djeluju na uklanjanje bakra.<sup>107</sup>



Slika 28 – Shematski prikaz punjene kolone upotrijebljene u istraživanjima depozicije i otkidanja abrazivnih čestica na različitim kuglicama, koje simuliraju obloge i diskove

Fig. 28 – Schematic presentation of the packed column used in studies of deposition and detachment phenomena of abrasive particles on different beads simulating wafers and discs

## 6. Adhezija abrazivnih čestica

### 6.1. Eksperimentalne metode

#### 6.1.1. Tehnika punjene kolone

Drugi je bitan aspekt procesa CMP doseg zadržavanja čestica razmumljine na oblozi ili disku i na podlozi, kao i lakoća njihovog uklanjanja s poliranih površina pri čišćenju. Teško je načiniti bilo kakvu kvantifikaciju tih procesa tijekom aktualnog eksperimenta poliranja. Umjesto toga, korisno je izvesti neovisni adhezijski eksperiment s reprezentativnim modelnim sustavima. Fundamentalno se problem može rješavati razmatrajući interakcije dviju nejednakih sfera, jako različitih veličina. Pogodna eksperimentalna metoda za istraživanje relevantnih reakcija depozicije i uklanjanja pod uvjetima, koji se mogu vrednovati teorijski, tzv. je tehnika punjene kolone, koja zahtijeva upotrebu ravnomjernih čestica.<sup>109–112</sup> Shematski prikaz eksperimentalnog uređaja je na slici 28.

U pravilu, disperzija ravnomjernih čestica u tekućini (npr. u čistoj vodi ili u otopini) prolazi kroz kolonu punjenu kuglicama identične veličine. Ako su kuglice mnogo veće ( $\geq 50\times$ ) nego disperzne čestice, neće biti njihovog zadržavanja, ukoliko fizičke i kemijske sile između njih i kolektorskih kuglica ne uzrokuju fizičko privlačenje ili stvaranje veze. Važan je aspekt metode da je zaobiđeno svako moguće hvatanje ili filtracijski učinak pakiranih kuglica. Tako može biti razjašnjen utjecaj brojnih parametara na depoziciju čestica, kao što su relativna veličina površina koje međusobno djeluju i njihovi površinski potencijali, koncentracija dispergiranih čestica, pH i ionska jakost otopine koja prolazi, aditivi, itd.

Nadalje, tehnika omogućava istraživanje fenomena skidanja čestica. Da bi se to odredilo, kolektorske kuglice u kolo-

ni punjene su česticama važnim za odgovarajuće uvjete, a kolona se zatim ispiru otopinom koja mijenja svojstva međusobno djelujućih površina da bi se iniciralo međusobno odbijanje. To će uzrokovati odvajanje priljubljenih čestica, osim ako su one vezane na neka površinska mjesta na kuglicama jakim kemijskom vezom.

Opisana tehnika može se primijeniti za simulaciju adhezijskih pojava relevantnih za CMP. Tako kolektorske kuglice mogu biti metalne (npr. bakar, tantal) ili drugi reprezentativni materijali obloga, diskova ili podloga, dok disperzija, koja protječe kroz kolonu, sadrži ravnomjerne čestice abraziva. Zadržavanje je tada određeno iz razlike u koncentraciji čestica, koje utječu (influent) i onih koje istječu (efluent), sakupljenih u danom vremenu. Učinci različitih parametara na proces prijanjanja, kao brzine protjecanja ili aditiva ( $H_2O_2$ , kompleksirajući agensi, površinski aktivne tvari, itd.), mogu se također vrednovati. Zatim, kolektorske kuglice mogu se modificirati prevlačenjem (npr. s *low-k* polimerima, metalnim slojevima, itd.) kako bi se simulirale različite polirajuće površine. Rezultati su normalno prikazani kao prijelomne krivulje, koje predstavljaju grafički prikaz odnosa  $C_0/C$  kao funkciju vremena, gdje su  $C_0$  i  $C$  koncentracije čestica u influentu i efluentu. Te se krivulje primjenjuju također za brzo razlikovanje monoslojnih i višeslojnih taloženja čestica na kuglicama.

#### 6.1.2. Vrednovanje adhezijskih podataka

Višeslojna depozicijska teorija može se primjenjivati za vrednovanje eksperimentalnih rezultata pomoću prijelomnih krivulja, kako je opisano u literaturi.<sup>113</sup> Taj se model može karakterizirati pomoću tri fenomenološka parametra:

$$\alpha = \frac{k_{n=1}}{k_{th}}, \beta = \frac{k_{n>1}}{k_{th}} \text{ i } \gamma = \frac{\alpha}{\pi r_p^2}, \quad (10)$$

gdje je  $\alpha$  koeficijent prijenosa mase na monosloj  $k_{n=1}$ ,  $\beta$  je koeficijent prijenosa mase na sljedeće slojeve ( $k_{n>1}$ ) i  $\gamma$  je isključena površina po adsorbiranoj čestici, koja je u odnosu s maksimalnom površinskom koncentracijom čestica polumjera  $r$  u prvom sloju;  $\alpha = 1/\Gamma_{max}$ .  $k_{th}$  prikazuje normalizacijski faktor.<sup>114</sup>

Prijelomna krivulja kolone može se izračunati iz (11):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\rho_N(\alpha - \beta)[1 - \exp(-\alpha A k_{th} C_0 G)] + \alpha \beta A k_{th} C_0 G \rho_N}{\rho_N(\alpha - \beta)[1 - \exp(-\alpha A k_{th} C_0 \tau)] + \alpha \beta A k_{th} C_0 \tau \rho_N} \quad (11)$$

gdje je, kako je već prije napomenuto,  $C$  brojna koncentracija čestica u struji efluenta i  $C_0$  je inicijalna koncentracija čestica. Veličina  $G$  uključuje vrijeme uravnoteženja mase između suspendiranih i priljubljenih čestica u koloni te se može izračunati numeričkom integracijom jednadžbe:

$$\frac{\partial G}{\partial X} = -\beta f k_{th} \tau - \frac{(\beta - \alpha)}{\alpha A C_0 k_{th} \tau} [\exp(-\alpha A k_{th} C_0 \tau) - 1] \quad (12)$$

Jednadžbe (11) i (12) sadrže kolonske prijelomne varijable,  $x$  and  $\tau$ , koje su definirane kao:

$$\tau = t - z/u, \quad (13)$$

$$x = z/u. \quad (14)$$

Vrijeme,  $t$ , mjeri se od trenutka kada prve čestice suspenzije ulaze u pakiranu plohu;  $z$  je koordinata uzduž osi kolonskoga cilindra, koja je definirana tako da vrh odgovara  $z = 0$  i dno  $z = z_0$ . Veličina  $u$  površinska je brzina fluida, definirana kao:

$$u = \frac{Q}{S \varepsilon} \quad (15)$$

u kojoj  $Q$  označava obujamski protok;  $S$  je površina presjeka kolone i  $\varepsilon$  je poroznost plohe kolone. Parametar  $f$  je odnos površinskog područja kuglica i nezauzetog obujma u koloni:

$$f = \frac{3(1 - \varepsilon)}{\varepsilon r_b} \quad (16)$$

u kojoj je  $r_b$  polumjer kuglica. Teorijski koeficijent prijenosa mase,  $k_{th}$ , računat je iz:<sup>115</sup>

$$k_{th} = 0,624 \left(\frac{D}{r_b}\right)^{2/3} (A u)^{1/3}, \quad (17)$$

gdje je  $D$  difuzijski koeficijent čestica, koji je proračunat iz Stokes–Einsteinove jednadžbe, i  $A_s$  je geometrijski faktor definiran kao:

$$A_s = \frac{2[1 - (1 - \varepsilon)^{5/3}]}{[2 - 3(1 - \varepsilon)^{1/3} + 3(1 - \varepsilon)^{5/3} - 2(1 - \varepsilon)^2]} \quad (18)$$

Poznavajući eksperimentalne detalje, jednadžbe (15)–(18) mogu se izračunati eksplicitno. Parametri  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  mogu se dobiti točnim podešavanjem jednadžbe (11) eksperimentalnim podacima primjenjujući nelinearnu shemu točnog podešavanja.<sup>116</sup> U procesu, veličina  $G$  izračunata je numerički iz jed. (12) za svaki iteracijski stupanj. Koncentracija otkinutih čestica može se izvesti iz istog sklopa temeljnih jednadžbi.<sup>117</sup> Tada vrijedi izraz:

$$C = \frac{f k_L a z_0 \Gamma_{\max}}{u} \exp[-k_r \tau], \quad (19)$$

gdje je  $k_L a$  obujamski koeficijent prijenosa mase.

### 6.1.3. Primjena na sustave CMP

Provedeni su sustavni eksperimenti adhezije (depozicija i uklanjanje čestica) na sustavima od interesa za procese CMP, uključujući:<sup>118,119</sup>

1. depoziciju i skidanje čestica silicijeva oksida obloženih cerijevim oksidom, u kontaktu sa staklenim kolektorskim kuglicama;
2. depoziciju čestica silicijeva oksida na bakrenim kuglicama i
3. depoziciju čestica aluminijskoga oksida na bakrenim kuglicama.

Neki od adhezijskih rezultata dobiveni s tim modelima zatim su uspoređeni s brzinama poliranja odgovarajućih sustava.

Slika 29 prikazuje prijelomne krivulje za depoziciju čestica silicijeva oksida obloženih cerijevim oksidom na staklenim kuglicama promjera  $d = 60 \mu\text{m}$  pri tri različite vrijednosti pH. Simboli su eksperimentalne vrijednosti, a pune crte izračunate su upotrebom gore opisanog modela, s parametrima danim u tablici 3. U toj tablici su navedene i vrijednosti površinskih potencijala (temeljenim na elektrokinetičkim

Tablica 3 – Višeslojni depozicijski parametri i  $\zeta$ -potencijal za podatke prikazane na slici 7.

Table 3 – Multilayer deposition parameters and the  $\zeta$ -potential for the data shown in Fig. 7

| pH | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $\zeta$ -potencijal/mV<br>$\zeta$ -Potential (mV) |                 |
|----|----------|---------|----------|---|-----------------|
|    |          |         |          | SiO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>                | Staklo<br>Glass |
| 2  | 0,19     | 0,01    | 13       | 43  | –85             |
| 4  | 0,25     | 0,0     | 18       | 40  | –85             |
| 7  | 0,42     | 1,5     | 1,8      | –8  | –85             |

Tablica 4 –  $\zeta$ -Potencijal bakra i bakrova oksida kao funkcija pH<sup>a</sup>

Table 3 –  $\zeta$ -Potentials of copper and copper oxide as a function of pH<sup>a</sup>

| Bakar<br>Copper |                 | Bakrov oksid<br>Copper oxide |                 |
|-----------------|-----------------|------------------------------|-----------------|
| pH / $\zeta$ mV | pH / $\zeta$ mV | pH / $\zeta$ mV              | pH / $\zeta$ mV |
| 3,4             | –5              | 3,6                          | 23              |
| 5,9             | –10             | 4,8                          | 17              |
| 6,8             | –34             | 5,8                          | 23              |
| 9,2             | –38             | 6,9                          | –10             |
| 11,2            | –32             | 8,9                          | –16             |
|                 |                 | 10,2                         | –17             |
|                 |                 | 11,5                         | –37             |

<sup>a</sup> Mjerenja na bakru izvedena su uporabom čestica od  $d = 150 \text{ nm}$ , suspendiranih u  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ . Podaci za bakrov oksid dobiveni su s česticama od  $d = 600 \text{ nm}$ , suspendiranim u otopini  $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ . U oba slučaja pH je podešen pomoću HClO<sub>4</sub> ili KOH.

<sup>a</sup> The measurements on copper were carried out using  $d = 150 \text{ nm}$  particles suspended in a  $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ . Data for copper oxide were obtained with  $d = 600 \text{ nm}$  particles suspended in a  $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$  solution. In both cases, the pH was adjusted using HClO<sub>4</sub> or KOH.

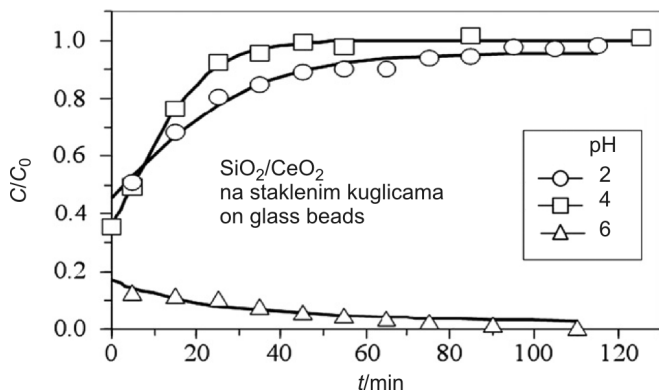
mjerenjima), koje su primijenjene u računanjima. Podaci pri pH = 2 i 4 tipični su za adheziju čestica na kolektorskim kuglicama u jednom sloju, dok je pri pH  $\approx 6$  pokazana višeslojna depozicija.<sup>119</sup>

Prijelomne krivulje za čestice silicijeva oksida promjera  $d_p = 200 \text{ nm}$ , suspendiranim u vodenim otopinama, masenog udjela  $w = 0,25 \%$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> te koje protiču kroz podlogu punjenu bakrenim kuglicama od  $d = 80 \mu\text{m}$  pri različitim vrijednostima pH, dane su na slici 30.<sup>118</sup> Ti rezultati pokazuju kombinirani učinak dvaju parametara, tj. pH i oksidacije bakra s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pri niskim vrijednostima pH došlo je do adhezije silicijeva oksida u višeslojevima na metalne kuglice, što se može lako razumjeti, razmatrajući oksidaciju bakrene površine i njezin učinak na površinski naboj, kako je sumirano u tablici 4 u obliku zeta potencijala. Zahvaljujući oksidacijskom procesu, kuglice pri niskom pH postaju pozitivno nabijene, dok silicijev oksid ostaje negativno nabijen, što dovodi do elektrostatskog privlačenja između dviju krutina (kuglice i abrazivne čestice).



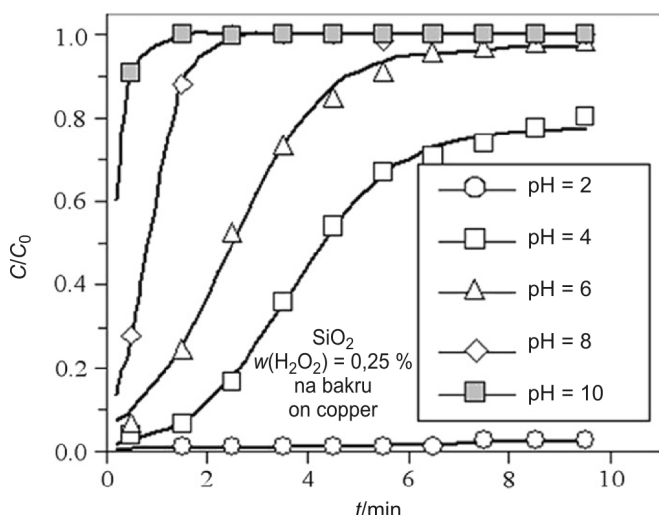
Kako je prije napomenuto, nakon skidanja adheriranih čestica najprije može slijediti punjenje kuglica abrazivnim česticama u kolonama, pa zatim njihovo ispiranje s otopinama raznih spojeva.

Slika 31 primjer je takvog istraživanja, u kojemu je isti sustav kao na slici 29 ispiran vodenom otopinom pri  $\text{pH} = 10$  i tri različite brzine protjecanja. Pri takvim uvjetima naboj čestica silicijeva oksida obloženih cerijevim oksidom promijenio



Slika 29 – Prijelomne krivulje pri 25 °C vodenih disperzija koloidnog silicijeva dioksida prekrivenog nanočesticama cerijeva oksida (prikazanih na slici 8.), koje sadrže  $1,5 \cdot 10^{15}$  čestica na  $\text{m}^3$ , kolajućih kroz podlogu staklenih kuglica promjera  $d = 60 \mu\text{m}$  pri  $\text{pH} = 2$  (○), 4 (□) odnosno 6 (△). Pune su linije podešene primjenjujući parametar naveden u tablici 3<sup>119</sup>

Fig. 29 – Breakthrough curves at 25 °C for aqueous dispersions of colloidal silica coated with nanosized ceria (shown in Fig. 8), containing  $1.5 \times 10^{15}$  particles per  $\text{m}^3$ , flowing through a bed packed with glass beads of  $d = 60 \mu\text{m}$  at  $\text{pH} = 2$  (○), 4 (□), and 6 (△), respectively. The solid lines are fitted using parameters listed in Table 3<sup>119</sup>



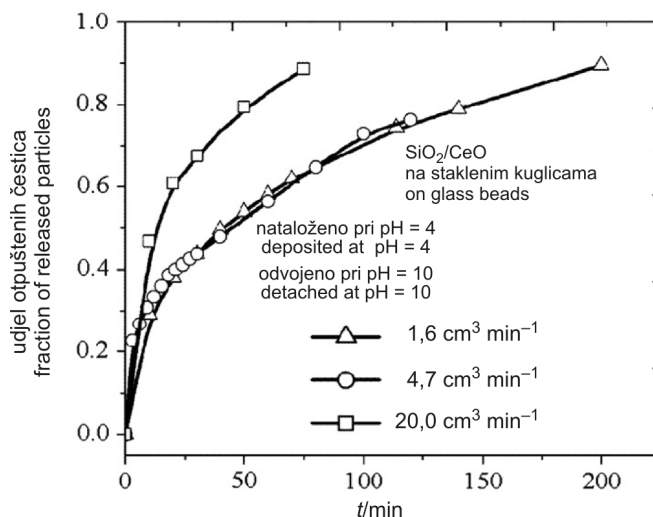
Slika 30 – Prijelomne krivulje pri 25 °C za vodene disperzije čestica silicijeva oksida od  $d_p = 200 \text{ nm}$ , masenog udjela  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,25 \%$ , kolajućih kroz podlogu bakrenih kuglica promjera  $d = 80 \mu\text{m}$ , kao funkcija  $\text{pH}$ <sup>118</sup>

Fig. 30 – Breakthrough curves at 25 °C for aqueous dispersions of  $d_p = 200 \text{ nm}$  silica particles containing  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.25 \%$ , flowing through a bed of copper beads of  $d = 80 \mu\text{m}$ , as a function of the  $\text{pH}$ <sup>118</sup>

se u negativan, što je uzrokovalo njihovo otpuštanje sa staklenih kuglica, na koje su bile pričvršćene.<sup>103</sup>

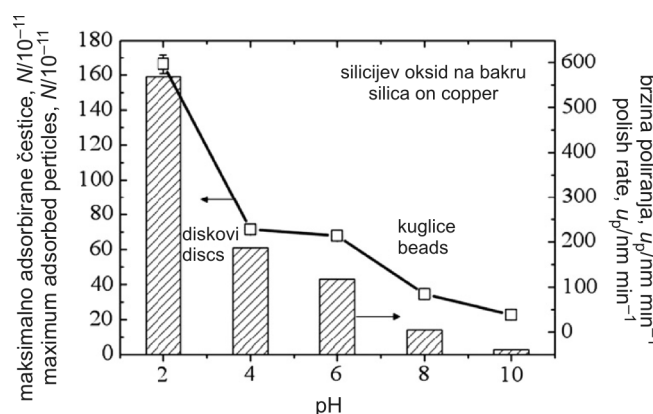
#### 6.1.4. Korelacija adhezijskih pojava s CMP

Eksperimenti poliranja provedeni su na sustavima koji se sastoje od materijala istog kemijskog sastava kao i onaj primijenjen u adhezijskim istraživanjima (pričvršćivanje i uklanjanje). Tako slika 32 uspoređuje brzine poliranja primjenjujući koloidni silicijev oksid na bakrenim diskovima s maksimalnim brojem deponiranih čestica na bakarnim kuglicama pri pet različitim vrijednostima  $\text{pH}$ , dok podaci na slici



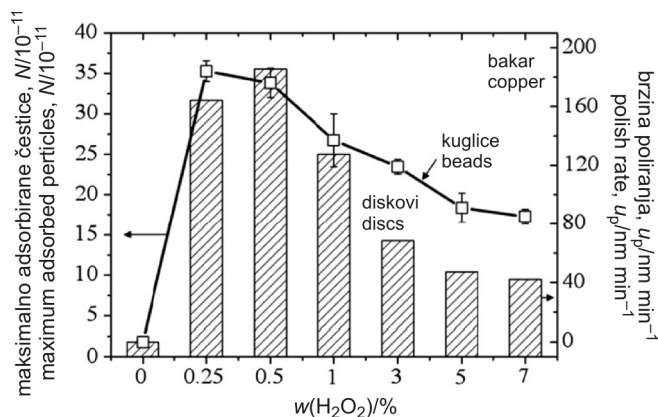
Slika 31 – Udjel čestica silicijeva dioksida prevučeni cerijevim dioksidom te odvojenih s vremenom sa staklenih kuglica (na koje su bile prikvačene), ispiranjem kolone vodenom otopinom pri  $\text{pH} = 10$  i različitim obujamskim protokom<sup>119</sup>

Fig. 31 – Fraction of silica particles coated with ceria released with time from glass beads (to which they were attached), by rinsing the column with aqueous solution of  $\text{pH} = 10$ , at different flow rates<sup>119</sup>



Slika 32 – Grafički prikaz maksimalnog broja nataloženih čestica silicijeva oksida na bakrenim kuglicama (sjenčano) i brzine poliranja bakrenih diskova s koloidnim silicijevim oksidom (promjera 50 nm) (□), masenog udjela  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,25 \%$  pri različitim vrijednostima  $\text{pH}$ <sup>118</sup>

Fig. 32 – Plots of the maximum numbers of deposited silica particles on copper beads (shaded) and of polish rates of copper disks with colloidal silica (50 nm in diameter) (□), containing  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.25 \%$  at different  $\text{pH}$  values<sup>118</sup>



Slika 33 – Grafički prikaz maksimalnog broja nataloženih čestica silicijeva oksida na bakrenim kuglicama (sjenčano) i brzine poliranja bakrenih diskova s pjenušastim silicijevim dioksidom (Aerosil 90) (□) pri različitim udjelima H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>118</sup>

Fig. 33 – Plots of the maximum numbers of deposited silica particles on copper beads (shaded) and of polish rates of copper disks with fumed silica (Aerosil 90) (□), at different concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>118</sup>

33 odgovaraju analognim sustavima uz djelovanje dodanog H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>119</sup>

U oba slučaja utvrđeni su isti trendovi, koji jasno pokazuju da je djelotvornost procesa CMP strogo ovisna o sposobnosti abrazivnih čestica da se fizički vežu na površinu koju se namjerava polirati.

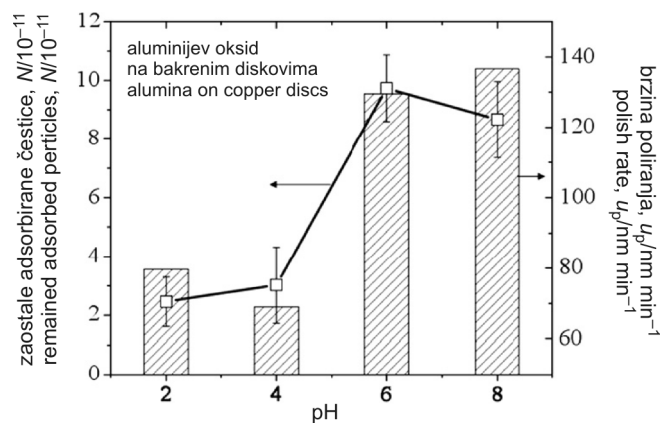
Ista je korelacija utvrđena u sustavima u kojima je brzina poliranja uspoređena s podacima dobivenim uklanjanjem čestica. Primjerice, slika 34 uspoređuje brojnosnu koncentraciju abrazivnih čestica na bakrenim kuglicama 10 min nakon pranja kolone s vodenom otopinom pri pH = 9,2 s brzinama poliranja na istom sustavu s bakrenim diskovima.<sup>118</sup> Opet je dobro potkrijepljena važnost pranja abrazivnih čestica za planarizacijski proces. Štoviše, činjenica da se te čestice mogu ukloniti već samim ispiranjem, podržava koncept abrazivnog uklanjanja pomoću fizičkih sila.

## 7. Zaključci

Ovaj je pregled prikazao uporabu dobro definiranih koloidnih materijala i nekih uobičajenih ili specijalnih tehnika u proučavanju interakcija i procesa bitnih za kemijsko-mehaničku planarizaciju (CMP). Informacije dobivene primjenom relevantnih modelnih sustava i usporedbom rezultata s aktualnim eksperimentima poliranja na oblogama i diskovima pri jednakim uvjetima, omogućile su vrednovanje nekih teorijskih odnosa te poboljšanje procesa CMP.

Primjerice, upotrebom čestica ravnomjernih veličina i oblika te različitih kemijskih sastava utvrđeno je da mjere poliranja filmova bakra i tantala ovise o kontaktnim područjima između abraziva i supstrata. Taj nalaz omogućuje određivanje optimalne koncentracije u razmuljini kao funkcije njihovih veličina.

Druga korist takvih istraživanja je mogućnost dizajniranja kompozitnih abraziva ili miješanjem dviju različitih vrsta čestica ili prevlačenjem jedne vrste homogenim ili heteroge-



Slika 34 – Grafički prikaz broja zaostalih čestica aluminijeva oksida na bakrenim kuglicama 10 min nakon ispiranja vodenom otopinom punjene kolone pri pH = 9,2 (□), i brzine poliranja bakrenih diskova uz primjenu istog aluminijevog abraziva (sjenčano), nataloženog pri različitim vrijednostima pH<sup>118</sup>

Fig. 34 – Plots of numbers of remaining alumina particles on copper beads after 10 min of washing the loaded column with an aqueous solution of pH = 9.2 (□), and polish rates of copper disks using the same alumina abrasives (shaded), deposited at different pH values<sup>118</sup>

nim slojevima drugog kemijskog sastava s ciljem pripremljena razmuljina za specifične polirane površine (tj. metal, oksid ili dielektrik).

Prethodna obrada površina obloga kako bi se poboljšala brzina poliranja i osigurao minimum oštećenja obrađivanih supstrata, još je jedan bitan aspekt procesa CMP. Tako je pokazano da brzine otapanja metala u prisutnosti različitih kemikalija kao funkcije parametara procesa (pH, koncentracija, temperatura, itd.) dobro koreliraju s brzinama poliranja, čineći cijeli proces predvidljivim.

Konačno, mjereni stupanj adhezije (prilijeganje i skidanje) abrazivnih čestica na česticama metala i na dielektričnim površinama, primjenom jednostavnog eksperimentalnog sklopa (tehnike punjene kolone), dopušta podjednako usporediv trend s brzinama poliranja metala ili oksida provedenim s razmuljinama istog sastava. Očito je da interakcije abrazivnih čestica s modificiranim površinama, koje se poliraju, igraju bitnu ulogu u planarizaciji i narednom čišćenju podloga. Ti se nalazi mogu kvantitativno odrediti primjenom teorije interakcija nejednakih čestica. Prednosti opisanih tehnika omogućuju procjenu djelovanja neke razmuljine pomoću jednostavnih testova na prikladnim modelnim sustavima. Tako se može uštedjeti vrijeme i materijale u postizanju učinkovitosti danih abraziva ili kemijskih aditiva u procesu CMP.

Nije nužno naglasiti, da u polju koloidne i površinske znanosti i tehnologije, postoji još mnogo prostora za dodatne tehnike vrednovanja materijala te drugih aspekata bitnih za proces CMP.

## ZAHVALE

Ovo je istraživanje djelomice podržao Intel Corporation kroz ugovor Semiconduction Research Corporation (SRC) i dobivena je potpora NSF-a DMR 050910.

## Popis simbola List of symbols

|           |  |                 |   |
|-----------|--|-----------------|---|
| $A$       | – površina, mm <sup>2</sup><br>– surface area, mm <sup>2</sup>   | $v$             | – relativna brzina, nm min <sup>-1</sup><br>– relative rate, nm min <sup>-1</sup> |
| $A_p$     | – Prestonov koeficijent<br>– Preston's coefficient   | $w$             | – maseni udjel, %<br>– mass fraction, %   |
| $B, D, F$ | – konstante u jed. (3) i (4)<br>– constants in eqs (3) and (4)   | $z$             | – koordinata, nm<br>– coordinate, nm  |
| $C$       | – brojnosna koncentracija, cm <sup>-3</sup><br>– number concentration, cm <sup>-3</sup>                        | $\alpha, \beta$ | – parametri<br>– parameters   |
| $D$       | – difuznost, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup><br>– diffusion coefficient, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>       | $\delta$        | – debljina, nm<br>– thickness, nm   |
| $d$       | – promjer, nm<br>– diameter, nm  | $\Delta v$      | – pad potencijala, mV<br>– drop potential, mV                                     |
| $E$       | – Youngov modul, Pa<br>– Young's modulus, Pa   | $\varepsilon$   | – poroznost,<br>– porosity  |
| $f$       | – parametar, jed. (16)<br>– parameter, eq. (16)  | $\nu$           | – frekvencija, s <sup>-1</sup><br>– frequency, s <sup>-1</sup>                    |
| $G$       | – vrijeme uravnoteženja, s<br>– equilibrium time, s  | $\rho$          | – otpornost, $\Omega$ m<br>– resistivity, $\Omega$ m                              |
| $h$       | – visina, nm<br>– height, nm   | $\rho_N$        | – brojnosna gustoća, cm <sup>-3</sup><br>– number density, cm <sup>-3</sup>       |
| $I$       | – struja, mA<br>– current, mA  | $\tau$          | – vrijeme zadržavanja, s<br>– retention time, s                                   |
| $k$       | – koeficijent prijenosa mase, m s <sup>-1</sup><br>– mass transfer coefficient, m s <sup>-1</sup>              |                 |   |
| $k_{La}$  | – obujamski koeficijent prijenosa mase, s <sup>-1</sup><br>– volume transfer coefficient, s <sup>-1</sup>      |                 |   |
| $M_f$     | – faktor<br>– factor   |                 |   |
| $N$       | – broj čestica<br>– number of particle   |                 |   |
| $O$       | – oplošje kugle, mm <sup>2</sup><br>– superficial area of sphere, mm <sup>2</sup>                              |                 |   |
| $p$       | – tlak, Pa<br>– pressure, Pa   |                 |   |
| $Q$       | – obujamski protok, cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup><br>– volume flow rate, cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> |                 |   |
| $R$       | – otpor, m $\Omega$<br>– resistance, m $\Omega$  |                 |   |
| $r$       | – polumjer, nm<br>– radius, nm   |                 |   |
| $S$       | – presjek, mm <sup>2</sup><br>– cross section, mm <sup>2</sup>   |                 |   |
| $s$       | – duljina puta, nm<br>– path length, nm  |                 |   |
| $t$       | – vrijeme, s<br>– time, s  |                 |   |
| $u$       | – brzina operacije, nm min <sup>-1</sup><br>– operation rate, nm min <sup>-1</sup>                             |                 |   |
| $V$       | – obujam, cm <sup>3</sup><br>– volume, cm <sup>3</sup>   |                 |   |

## Literatura References

1. Chemical-Mechanical Polishing 2001: Advances and Future Challenges, S. V. Babu, K. C. Cadien, H. Yano, (Eds.), Materials Research Society, Warrendale, 2001.
2. Chemical-Mechanical Planarization: 2002, S. V. Babu, R. Singh, N. Hayasaka, M. Oliver (Eds.), Materials Research Society, Warrendale (2002).
3. P. B. Zantye, A. Kumar, A. K. Sikder, Mater. Sci. Eng. **R 45** (2004) 89.
4. R. K. Singh, R. Bajaj, Advances in chemical-mechanical planarization, Mater. Res. Soc. Bull. **27** (2002).
5. M. J. Madou, Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization (2<sup>nd</sup> ed.), CRC Press, 2002.
6. S. Wolf, R. N. Taube, Silicon Processing the VLSI Era, Vol.1 – Process Technology (2<sup>nd</sup> ed.), Lattice Press, 2000.
7. P. Singer, Making the move to dual damascene processing, Semicond. Int. **79** (1997).
8. Z. Lu, S.-H. Lee, S. V. Babu, E. Matijević, J. Colloid Interface Sci. **261** (2003) 55.
9. S. Deshpande, S. C. Kuiry, M. Klimov, Y. Obeng, S. Seal, J. Electrochem. Soc. **151** (2004) G788.
10. S. Ramanathan, S. V. Babu, W. G. America, Y. Her, U.S. Patent 7091164, August 2006.
11. W. G. America, S. V. Babu, Electrochem. Solid State Lett. **7** (2004) G327–G330.
12. K. H. Bu, B. M. Moudgil, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **867** (2005) W8.5.
13. H. Hirabayashi, M. Higuchi, K. Kabushiki, U.S. Patent 5,575,885, 1996.
14. D. Zidler, Z. Stavreva, M. Plotner, K. Dreshler, Microelectron. Eng. **33** (1997) 259.
15. A. Jindal, S. V. Babu, Electrochem. Soc. **151** (2004) G709.

16. D.-H. Ecom, I.-K. Kim, J.-H. Han, J. K. Park, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) D38.
17. Z. Chen, R. Vacassy, in: Ming Chang (Ed.), Proc. of the 6<sup>th</sup> Int'l Conf. on Semiconductor Technology, P200, 2007.
18. D. S. Linn, J. W. Ahn, H. S. Park, J. H. Shin, *Surf. Coatings Technol.* **200** (2005) 1751.
19. L. M. Cook, *J. Non-Cryst. Solids* **120** (1990) 152.
20. P. W. Carter, T. P. Johns, *Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) G218.
21. P. Suphantharida, K. Osseo-Assare, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) G658.
22. Y. Li, M. Hariharaputhiran, S. V. Babu, *J. Mater. Res. Soc.* **16** (2001) 1066.
23. N. Chandrashekar, S. Ramarajan, W. Lee, G. M. Sabde, S. Meikle, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) G882.
24. A. Jindal, S. Hegde, S. V. Babu, *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) G48.
25. A. Jindal, S. Hegde, S. V. Babu, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) G 314.
26. S. Hegde, S. V. Babu, *Electrochem. Solid State Lett.* **7** (2004) G316–G318.
27. Z. Lu, S. Lee, V. R. K. Gorantla, S. V. Babu, E. Matijević, *J. Mater. Res.* **18** (2003) 2323.
28. Z. Lu, S.-H. Lee, E. Matijević, S. V. Babu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **732E** (2002) I3.7.1–I3.7.6.
29. D. Towery, M. A. Fury, *J. Electron. Mater.* **27** (1998) 1088.
30. F. Moghadam, SRC Topical Research Conference on Chemical-Mechanical Polishing for Planarization, Proc. Vol. 92008, SRC, Research Triangle Park, NC 1992.
31. S. P. Murarka, J. Steigerwald, R. J. Gutmann, *MRS Bull.* **18** (1) (1993) 46.
32. M. Nandakumar, A. Chatterjee, S. Sridhar, K. Joyner, M. Roder, I.-C. Chen, International Electronic Devices Meeting, IEDM'98 Technical Digest, 1998, pp. 133–136.
33. T. Konno, 10<sup>th</sup> Intern. Sympos. on Chemical Mechanical Planarization, Lake Placid, NY, August 2005.
34. S. Kondo, N. Sakuma, Y. Homma, Y. Goto, N. Ohashi, H. Yamaguchi, Owada, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3907.
35. T. Matsuda, H. Takahashi, M. Tsurugaya, K. Miyazaki, T. K. Doy, M. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) G532.
36. L. Economikos, X. Wang, A. Sakamoto, P. Ong, M. Naujok, R. Knarr, L. Chen, Y. Moon, S. Neo, J. Salfelder, A. Duboust, A. Manens, W. Lu, S. Shrauti, F. Liu, S. Tsai, W. Swart, Integrated Electro-Chemical Mechanical Planarization (ECMP) for Future Generation Device Technology, IITC, 2005.
37. L. Economikos, Electropolish Techniques, Proc. PacRim-CMP, 2005, p. 84.
38. I. Suni, B. Du, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **18** (2005) 3.
39. S. Pandija, D. Roy, S. V. Babu, *Mater. Chem. Phys.* **102** (2007) 144.
40. Y. Hong, V. K. Devarapalli, D. Roy, S. V. Babu, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2007) H444.
41. Y. Hong, S. Pandija, V. K. Devarapalli, S. Jha, S. V. Babu, Proc. of PacRim-CMP, 2005, pp. 203–208.
42. H. Hong, U. B. Patri, S. Ramakrishnan, D. Roy, S. V. Babu, *J. Mater. Res.* **20** (2005) 12.
43. Fine Particles Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth, T. Sugimoto (Ed.), Marcel Dekker, New York, 2000.
44. E. Matijević, *Chem. Mater.* **5** (1993) 412.
45. R. K. Iler, R. J. Wolter, U.S. Patent 2,631,134 (DuPont), 1953.
46. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, 1979.
47. G. Kolbe, PhD thesis, Friedrich Schiller University, Jena 1956.
48. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26** (1968) 62.
49. H. Giesche, Hydrolysis of Silica Alkoxides in Homogeneous Solutions, in: T. Sugimoto (Ed.), *Fine Particles*, Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 2–34.
50. W. P. Hsu, R. Yu, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **156** (1993) 56.
51. T. Ogihara, Hydrolysis of Metal Alkoxides in Homogenous solutions, in: T. Sugimoto (Ed.), *Fine Particles*, Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 35–57.
52. T. H. Jean, T. A. Ring, *Langmuir* **2** (1986) 251.
53. D. L. Catone, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **48** (1974) 291.
54. W. G. America, R. Srinivasan, S. V. Babu, in: S. V. Babu, S. Sanyluk, M. Keishnan, M. Tsujimura (Eds.), *Chemical Mechanical Polishing. 2001: Advances and Future Challenges*, Mater. Res. Soc. Proc. **566** (2000) 13.
55. S.-H. Lee, Z. Lu, S. V. Babu, E. Matijević, *J. Mater. Res.* **17** (2002) 2744.
56. K. Hanawa, M. Mochizuki, N. Ueda, U.S. Patent 5, 938,837 May 17, 1999.
57. X. Feng, Y.-S. Her, W. L. Zhang, J. Davis, E. Oswald, J. Lu, V. Bryg, S. Freeman, D. Grezak, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **767** (2003) 173.
58. D. Andreescu, E. Matijević, D. V. Goia, *Colloids Surf.* **291** (2006) 93.
59. W. P. Hsu, L. Rönnquist, E. Matijević, *Langmuir* **4** (1988) 31.
60. E. Matijević, P. Scheiner, *J. Colloid Interface Sci.* **63** (1978) 509.
61. S. Hamada, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **84** (1981) 274.
62. M. Ozaki, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **107** (1985) 199.
63. M. Ohmori, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **160** (1993) 288.
64. N. Kawahashi, M. Hattori, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **671** (2001) M.2.2.1.
65. V. Gorantla, D. Goia, E. Matijević, S. V. Babu, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) G912–G916.
66. P. Beaud, D. Bouvet, P. Fazan, E. Jaquinot, H. Aoki, T. Aoki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **767** (2003) 141.
67. K. Cooper, J. Cooper, J. Groschopf, J. Flake, Y. Solomentsev, J. Farkas, *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) G109.
68. R. K. Singh, S.-M. Lee, K.-S. Choi, G. B. Basim, W. Choi, Z. Chen, A. M. Moudgil, *MRS Bull.* **27** (2002) 752.
69. U. Mahajan, M. Biemann, R. K. Singh, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **566** (2002) 27.
70. C. Zhou, L. Shan, S. H. Ng, R. Hight, A. J. Paszkowski, S. Danyluk, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **671** (2001) M1.6.1.
71. C. Zhou, L. Shan, J. R. Hight, S. Danyluks, S. H. Ng, A. J. Paszkowski, *Tribol. Trans.* **45** (2002) 232.
72. G. B. Basim, J. J. Adler, U. Mahajan, R. K. Singh, B. M. Moudgil, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3523.
73. Y. Li, M. Hariharaputhiran, S. V. Babu, *J. Mater. Res.* **6** (2001) 1066.
74. N. Shandrasekaran, T. Taylor, G. Stabde, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **767** (2003) 153.
75. A. Jindal, S. Hegde, S. V. Babu, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) G314.
76. A. Jindal, S. Hegde, S. V. Babu, *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) G48.
77. J. Preston, *J. Soc. Glass. Technol.* **11** (1927) 247.
78. K. Cooper, J. Cooper, J. Groschopf, J. Flake, Y. Solomentsev, J. Farkas, *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) G109.

79. D. J. Stein, D. L. Hetherington, *Electrochem. Soc. Proc.* **217** (1999) 99.
80. F. Zhang, A. Busnaina, *Electrochem. Solid State Lett.* **1** (1998) 184.
81. S. R. Runnels, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1990) 152.
82. W. T. Tseng, Y. L. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) L15.
83. F. Zhang, F. G. Shi, B. Zhao, *Appl. Phys. A* **67** (1998) 249.
84. N. J. Brown, P. C. Baker, R. T. Maney, in *Contemporary Methods of Optical Fabrication SPIE* **305** (1981) 42.
85. U. Mahajan, M. Biemann, R. K. Singh, in: S. V. Babu, S. Danyluk, M. I. Krishnan, M. Tsujimura (Eds.), *Chemical-Mechanical Polishing – Fundamentals and Challenges*, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **566** (2000) 27.
86. B. G. Basim, J. J. Adler, U. Mahajan, R. K. Singh, B. M. Moudgil, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3523.
87. R. Shankar Subramanian, L. Zhang, S. V. Babu, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 4263.
88. M. Bastaninejad, G. Ahmadi, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) G720.
89. A. R. Mazaheri, G. Ahmadi, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2003) G233.
90. J. Luo, D. Dornfeld, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) G807.
91. Y. Sampurno, L. Borucki, A. Philipossian, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) G841.
92. Z. Li, K. Ina, P. Lefevre, I. Koshiyama, A. Philipossian, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) G299.
93. L. Borucki, Z. Li, A. Philipossian, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) G559.
94. E. Paul, F. Kaufman, V. Brusic, J. Zhang, F. Sun, R. Vacassy, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) G322.
95. E. Paul, J. Horn, Y. Li, S. V. Babu, *Electrochem. Solid State Lett.* **10** (2007) H213.
96. S. Ramakrishnan, S. B. Janjan, U. B. Patri, D. Roy, S. V. Babu, *Microelectron. Eng.* **84** (2007) 80.
97. V. Gorantla, D. Goia, E. Matijević, S. V. Babu, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) G912–G916.
98. R. V. Gorantla, PhD. Thesis, Clarkson University, 2004.
99. E. Matijević, *Interactions of Solutes with Monodispersed Colloids – Practical Aspects*, in: A. Dabrowski (Ed.), *Adsorption and Applications in Industry and Environmental Protection*, Elsevier, Amsterdam, 1999, pp. 847–878.
100. N. Kallay, E. Matijević, *Langmuir* **1** (1985) 195.
101. Y. Zhang, N. Kallay, E. Matijević, *Langmuir* **1** (1985) 201.
102. J. Eisenlauer, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **75** (1980) 199.
103. H.-C. Chang, T. W. Healy, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **92** (1983) 469.
104. J. Halpern, H. Milant, D. R. Wiles, *J. Electrochem. Soc.* **106** (2006) 647.
105. J. Halpern, *J. Electrochem. Soc.* **100** (1953) 121.
106. A. Jindal, S. V. Babu, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) G709.
107. V. R. K. Gorantla, E. Matijević, S. V. Babu, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2076.
108. M. Hariharaputhiran, J. Zhang, S. Ramarajan, J. J. Kelehr, Y. Li, S. V. Babu, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2000) 3820.
109. E. J. Clayfield, E. C. Lumb, *Discuss. Faraday Soc.* **42** (1966) 285.
110. J. E. Kolakowski, E. Matijević, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **75** (1979) 65.
111. R. J. Kuo, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **78** (1980) 407.
112. N. P. Ryde, E. Matijević, *Colloids Surf.* **165** (2000) 59.
113. V. Privman, H. L. Frisch, N. Ryde, E. Matijević, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **87** (1991) 1371.
114. N. Ryde, N. Kallay, E. Matijević, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **87** (1991) 1377–1381.
115. R. Pfeffer, J. Happel, *AIChE J.* **10** (1961) 605.
116. M. Elimelech, C. R. O'Melia, *Langmuir* **6** (1990) 115.
117. N. Ryde, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **169** (1995) 468.
118. Z. Lu, N. P. Ryde, S. V. Babu, E. Matijević, *Langmuir* **21** (2005) 9866.
119. Z. Lu, S. V. Babu, E. Matijević, *Mater. Res. Soc. Sym. Proc. (CMP)* **767** (2003) 167.