



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101418190 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 02

(21) 申请号 200710047466. 7

审查员 姜小青

(22) 申请日 2007. 10. 26

(73) 专利权人 安集微电子(上海)有限公司

地址 201203 上海市浦东新区张江高科技园  
区龙东大道 3000 号 5 号楼 613-618 室

(72) 发明人 宋伟红 姚颖 陈国栋 包建鑫

(74) 专利代理机构 上海翰鸿律师事务所 31246

代理人 李佳铭

(51) Int. Cl.

H01L 21/304(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1721493 A, 2006. 01. 18, 说明书第 3 页最  
后 1 段 - 第 5 页第 3 段.

CN 1630045 A, 2005. 06. 22, 说明书第 3 页第  
1-2 段, 第 5 页第 2-3 段, 第 6 页第 1 段, 第 7 页第  
1-2 段.

WO 2006/081149 A2, 2006. 08. 03, 第 0043、  
0048、0057、0060、0061、0064、0065 段.

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种化学机械抛光液

(57) 摘要

本发明公开了一种化学机械抛光液,其特征  
在于含有:磨料、氧化剂、水和下述络合剂中的一  
种或多种:三氮唑、碳原子上含有给电子取代基  
的三唑化合物、嘧啶、嘧啶衍生物、哌嗪和哌嗪衍  
生物。本发明的化学机械抛光液对 Cu 的去除速率  
对其所含的双氧水的浓度变化的敏感度较高。采  
用本发明的抛光液抛光后,铜表面比较光滑,表面  
形貌较好。

1. 一种化学机械抛光液,其特征在于含有:磨料、双氧水、水和下述络合剂中的一种或多种:乙胺嘧啶、哌嗪,1,2,4-三氮唑;5-羧基-3-氨基-1,2,4-三氮唑或3-氨基-1,2,4-三氮唑;哌嗪六水,其中所述的络合剂的含量为质量百分比0.1~5%,所述的双氧水的含量为质量百分比0.1~10%。
2. 如权利要求1所述的抛光液,其特征在于:所述的络合剂的含量为质量百分比0.2~3%。
3. 如权利要求1所述的抛光液,其特征在于:所述的磨料为SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。
4. 如权利要求1所述的抛光液,其特征在于:所述的磨料的含量为质量百分比0.1~20%。
5. 如权利要求1所述的抛光液,其特征在于:所述的的抛光液的pH值为1~7。
6. 如权利要求5所述的抛光液,其特征在于:所述的的抛光液的pH值为2~5。
7. 如权利要求1所述的抛光液,其特征在于:所述的化学机械抛光液还含有下述表面活性剂中的一种或多种:阳离子表面活性剂、和非离子型表面活性剂。
8. 如权利要求7所述的抛光液,其特征在于:所述的阳离子表面活性剂为季氨盐型表面活性剂。
9. 如权利要求7所述的抛光液,其特征在于:所述的阳离子表面活性剂为分子量为2000~50000的聚乙烯亚胺;所述的非离子型表面活性剂为聚乙二醇。
10. 如权利要求8所述的抛光液,其特征在于:所述的季氨盐型表面活性剂为十六烷基三甲基氯化铵。
11. 如权利要求7所述的抛光液,其特征在于:所述的表面活性剂的含量为质量比10~1000ppm。
12. 如权利要求11所述的抛光液,其特征在于:所述的表面活性剂的含量为质量比50~500ppm。

## 一种化学机械抛光液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学机械抛光液。

### 背景技术

[0002] 在 130nm 以下的半导体工艺制程中,金属铜已被广泛用作互连线路材料。Cu 互连线路的化学机械抛光 (CMP) 是现今全面平坦化工艺中广泛应用的技术。不同的制程对铜的抛光速率有着不同的技术要求。采用工艺条件的优化来调节铜的去除速率是业界常用的方法。已有很多文献报道不同的抛光液配方,以达到不同的选择比来调节 Cu 的表面形貌和去除速率。

[0003] 在 Cu 的化学机械抛光过程中,分两个阶段:快速去除阶段和软着陆阶段(如图 1 所示)。快速去除阶段需要很高的铜的去除速率和较高的抛光均一性,软着陆阶段要求比较低的去除速率和较好的表面形貌。通过双氧水的浓度来调节铜去除的快慢是工艺上常用的手段,如果对双氧水的浓度比较敏感,就可以通过双氧水快速提高去除速率,可以实现快速去除阶段的在线调控,以达到工艺要求。而软着陆阶段可以降低双氧水的浓度来降低金属铜的去除,并添加表面活性剂使得抛光停止在阻挡层上。图 1 是大马士工艺示意图。

[0004] 化学机械抛光过程中,Cu 的去除速率对双氧水浓度变化的敏感程度直接影响化学机械抛光工艺的可控性,从而影响抛光性能的稳定性。对双氧水浓度变化过于敏感可导致对抛光性能难于精准控制。合适的敏感度,可以实现在线弹性调整抛光选择比,达到工艺要求。迄今为止,尚未有相关文献报道。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是为了适应不同的化学机械抛光工艺的制程和阶段对 Cu 的抛光速率的要求,而提供一种 Cu 的去除速率对双氧水浓度变化的敏感度较高的化学机械抛光液。

[0006] 本发明的抛光液含有:磨料、双氧水、水和下述络合剂中的一种或多种:种或多种:三氮唑、碳原子上含有给电子取代基的三唑化合物、嘧啶、嘧啶衍生物、哌嗪和哌嗪衍生物。

[0007] 其中,所述的三氮唑较佳的为 1,2,4-三氮唑;所述的碳原子上含有给电子取代基的三唑化合物较佳的为 5-羧基-3-氨基-1,2,4-三氮唑或 3-氨基-1,2,4-三氮唑;所述的嘧啶衍生物较佳的为乙胺嘧啶;所述的哌嗪衍生物较佳的为哌嗪六水。

[0008] 其中,所述的络合剂的含量较佳的为质量百分比 0.1 ~ 5%,更佳的为质量百分比 0.2 ~ 3%。

[0009] 其中,所述的磨料可选用本领域常用磨料,如 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。所述的磨料的含量较佳的为质量百分比 0.1 ~ 20%。

[0010] 其中,所述的双氧水的含量较佳的为质量百分比 0.1 ~ 10%。

[0011] 本发明的抛光液还可含有阳离子表面活性剂、季铵盐型表面活性剂和非离子型

表面活性剂中的一种或多种。其中,所述的阳离子表面活性剂较佳的为分子量为 2000 ~ 50000 的聚乙烯亚胺;所述的季氨盐型表面活性剂较佳的为十六烷基三甲基氯化铵;所述的非离子型表面活性剂较佳的为聚乙二醇。添加上述表面活性剂后,本发明的抛光液对阻挡层 Ta 具有较低的去除速率,在抛光过程中可使得铜的抛光在软着陆阶段停止在阻挡层上面。所述的表面活性剂的含量较佳的为质量比 10 ~ 1000ppm,更佳的为 50 ~ 500ppm。

[0012] 本发明的抛光液还可含有本领域其他常规添加剂,如缓蚀剂、杀菌剂、防霉剂和有机溶剂等。

[0013] 本发明的抛光液的 pH 值较佳的为 1 ~ 7,更佳的为 2 ~ 5。

[0014] 本发明的抛光液由上述各成分简单均匀混合后,采用常规 pH 剂调节至适合 pH 即可制得。本发明所用试剂及原料均市售可得。

[0015] 本发明的积极进步效果在于:本发明的抛光液对 Cu 的去除速率对双氧水含量变化的敏感度较高。添加阳离子表面活性剂、季氨盐型表面活性剂和非离子型表面活性剂后,本发明的抛光液对阻挡层 Ta 具有较低的去除速率,在抛光过程中可使得铜的抛光在软着陆阶段停止在阻挡层上面,适合软着陆或阻挡层的抛光。采用本发明的抛光液抛光后,铜表面比较光滑,表面形貌较好。

#### 附图说明

[0016] 图 1 为 Cu 的化学机械抛光工艺中两个阶段的示意图。

[0017] 图 2 为效果实施例中抛光液系列进行抛光的 Cu 去除速率图。

[0018] 图 3 为采用效果实施例中抛光液 2 抛光前铜表面的照片图。

[0019] 图 4 为采用效果实施例中抛光液 2 抛光后铜表面的照片图。

#### 具体实施方式

[0020] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。

[0021] 实施例 1 ~ 9

[0022] 表 1 给出了本发明的抛光液实施例 1 ~ 9,按表中配方将各成分简单均匀混合,余量为水,采用氢氧化钾或硝酸调节至适合 pH,即可制得各实施例的抛光液。

[0023] 表 1 本发明的抛光液实施例 1 ~ 9

[0024]

实施例	磨料		氧化剂 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 含量 wt%	络合剂		表面活性剂		pH
	具体物质	含量 wt%		具体物质	含量 wt%	具体物质	含量 ppm	
1	SiO <sub>2</sub>	0.1	0.1	5-羧基-3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.1	\	\	1
2	SiO <sub>2</sub>	1	1	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.2	\	\	2
3	SiO <sub>2</sub>	5	2	乙胺嘧啶	1	\	\	3
4	SiO <sub>2</sub>	10	5	哌嗪六水	2	聚乙烯亚胺(分子量 2000)	10	4
5	SiO <sub>2</sub>	8	3	1, 2, 4-三氮唑	1	聚乙烯亚胺(分子量 50000)	25	5
						十六烷基三甲基氯化铵	25	
6	SiO <sub>2</sub>	10	5	哌嗪	2	聚乙烯亚胺(分子量 10000)	100	5
7	SiO <sub>2</sub>	10	5	嘧啶	2	十六烷基三甲基氯化铵	100	4
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	8	3-氨基-1,2,4-三氮唑	3	十六烷基三甲基氯化铵	500	6
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	10	乙胺嘧啶	2	聚乙二醇(分子量 400)	1000	7
				5-羧基-3-氨基-1,2,4-三氮唑	3			

[0025] 效果实施例 1

[0026] 表 2 给出了本发明的抛光液系列 1 ~ 4, 每个抛光液系列为其他成分相同, 分别含有三种不同浓度的双氧水的 3 种抛光液, 按表中配方将各成分简单均匀混合, 余量为水, 采用氢氧化钾或硝酸调节至适合 pH, 即可制得各抛光液。

[0027] 表 2 本发明的抛光液系列 1 ~ 6

[0028]

抛光液系列	磨料		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 含量 wt%			络合剂		PEI 35 含量 ppm	pH
	具体物质	含量 wt%	抛光液 1	抛光液 2	抛光液 3	具体物质	含量 wt%		
1	SiO <sub>2</sub>	5	0.5	1	1.5	5-羧基-3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.1	100	2.5
2	SiO <sub>2</sub>	5	0.5	1	1.5	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.1	100	2.5
3	SiO <sub>2</sub>	5	0.5	1	1.5	乙胺嘧啶	0.1	100	2.5
4	SiO <sub>2</sub>	5	0.5	1	1.5	呱嗍 六水	0.1	100	2.5
5	SiO <sub>2</sub>	5	0.5	1	1.5	嘧啶	0.1	100	2.5
6	SiO <sub>2</sub>	5	0.5	1	1.5	1,2,4-三氮唑	0.1	100	2.5

[0029] 采用上述抛光液系列 1 ~ 4, 对 Cu 进行抛光, 抛光条件为: 下压力: 2psi; 抛光垫: Politex 14'; 转速: 抛光盘 / 抛光头 = 70/90rpm; 抛光液流速: 100ml/min; 抛光时间: 2min。Cu 的去除速率如表 3 和图 2 所示。

[0030] 表 3 抛光液系列 1 ~ 4 的 Cu 去除速率

[0031]

抛光液系列	Cu 去除速率 (A/min)			Cu 去除速率对双氧水浓度变化的敏感度	
	抛光液 1	抛光液 2	抛光液 3	Cu 去除速率比 (1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) / (0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Cu 去除速率比 (1.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) / (1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
	0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
1	3300	5614	6149	1.70	1.10
2	2041	4362	5177	2.14	1.19
3	557	509	2768	0.91	5.44
4	279	422	4945	1.51	11.72
5	485	594	2246	1.22	3.78
6	1628	2655	4435	1.63	1.82

[0032] 由表 3 数据可见, 本发明的抛光液对 Cu 的去除速率对双氧水浓度变化的敏感度较高。

[0033] 其中, 当选用 5-羧基, 3-氨基-1,2,4-三唑和 / 或 3-氨基-1,2,4-三氮唑时, 抛光液对 Cu 的去除速率随双氧水浓度变化的敏感度在低氧化剂浓度时较为敏感, 且去除速

率值较高,在高氧化剂浓度时敏感度不明显,总的敏感度变化趋势为快速升高后趋于缓增。

[0034] 其中,当选用哌嗪和乙胺嘧啶时,在双氧水浓度较低时,络合剂分子吸附在金属表面,形成硬膜,减缓金属的离子化倾向,去除速率缓慢变化,当双氧水浓度达到 1.5wt%时,硬膜在机械力作用下去除,平衡被打破,去除速率快速增大。

[0035] 以抛光液 2 为例,对 Cu 进行抛光前后的表面照片图分别如图 3 和图 4 所示。由图 3 和 4 对比可见,采用本发明的抛光液抛光后,铜表面比较光滑,表面形貌较好。

[0036] 效果实施例 2

[0037] 表 4 给出了本发明的抛光液系列 5 ~ 8,每个抛光液系列为其他成分相同,分别含有和不含有表面活性剂的 2 种抛光液,按表中配方将各成分简单均匀混合,余量为水,采用氢氧化钾或硝酸调节至适合 pH,即可制得各抛光液。

[0038] 表 4 抛光液系列 5 ~ 8 的 Cu 去除速率

[0039]

抛光液系列	磨料		PEI3500 含量 ppm		络合剂		pH
	具体物质	含量 wt%	抛光液 1	抛光液 2	具体物质	含量 wt%	
5	SiO <sub>2</sub>	5	0	100	5-羧基-3-氨基-1,2,4 三氮唑	0.1	2.5
6	SiO <sub>2</sub>	5	0	100	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.1	2.5
					乙胺嘧啶		
7	SiO <sub>2</sub>	5	0	100	乙胺嘧啶	0.1	2.5
8	SiO <sub>2</sub>	5	0	100	哌嗪 六水	0.1	2.5

[0040] 采用上述抛光液系列 5 ~ 8,对 Ta 进行抛光,抛光条件为:下压力:2psi;抛光垫:Politex 14';转速:抛光盘/抛光头=70/90rpm;抛光液流速:100ml/min;抛光时间:2min。Ta 的去除速率如表 5 所示。

[0041] 表 5 抛光液系列 5 ~ 8 的 Cu 去除速率

抛光液系列	Ta 去除速率 (A/min)	
	抛光液 1	抛光液 2
	不含 PEI3500	100ppm PEI35
5	766	138
6	724	181
7	715	21
8	660	138

[0042] 由表 5 数据可见,添加表面活性剂 PEI3500 后,本发明的抛光液对 Ta 的去除速率明显降低。

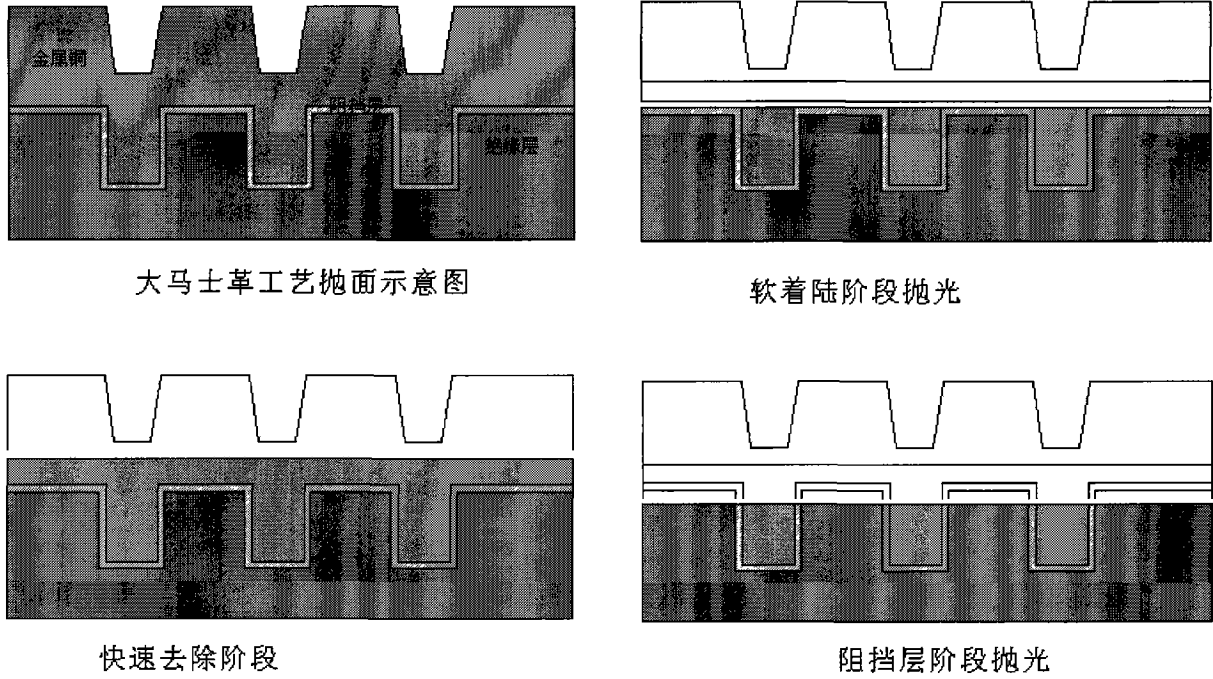


图 1

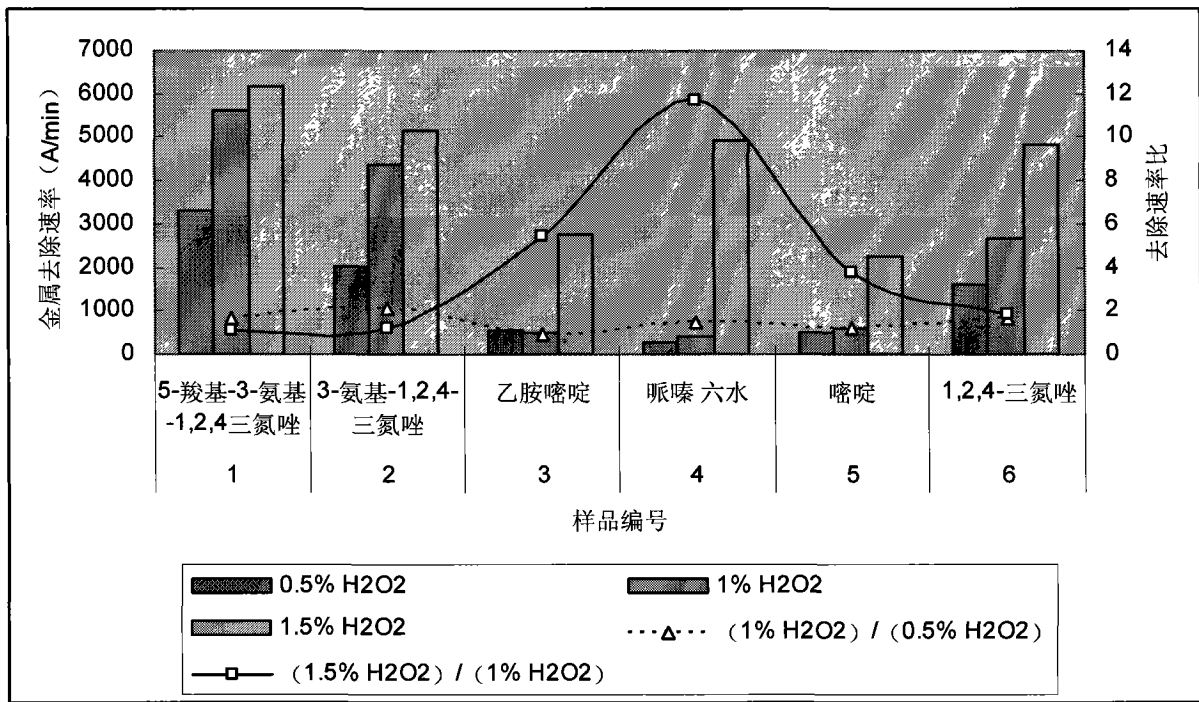


图 2



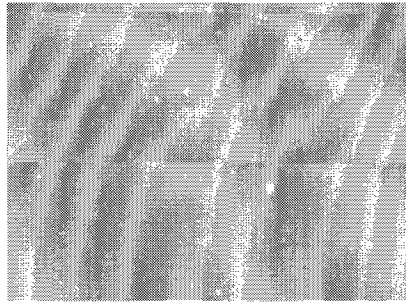


图 3

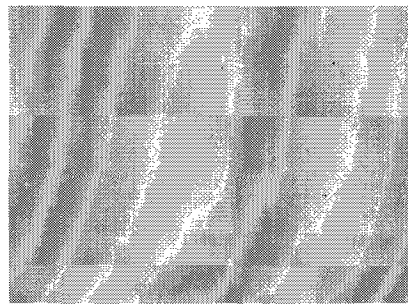


图 4