



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I886366 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：110148261

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 22 日

(51)Int. Cl. : C09G1/02 (2006.01)

C09K3/14 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2020/12/30 中國大陸 202011626108.3

(71)申請人：大陸商安集微電子科技（上海）股份有限公司（中國大陸）ANJI
MICROELECTRONICS TECHNOLOGY (SHANGHAI) CO., LTD. (CN)
中國大陸

(72)發明人：倪宇飛 NI, MASON (CN)；姚穎 YAO, YING (CN)；荆建芬 JING, JIANFEN
(CN)；宋凱 SONG, KAI (CN)；蔡鑫元 CAI, XINYUAN (CN)；周靖宇 ZHOU,
JAIME (CN)；楊俊雅 YANG, VIOLA (CN)；陸弘毅 LU, ROBIN (CN)；王苗苗
WANG, MIAOMIAO (CN)；王正 WANG, ZHENG (CN)

(74)代理人：陳長文；馮博生

(56)參考文獻：

CN 1665902A

CN 1688665A

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 13 頁

(54)名稱

化學機械拋光液及其使用方法

(57)摘要

本發明提供一種化學機械拋光液及其使用方法。具體的，所述化學機械拋光液包括：研磨顆粒、金屬緩蝕劑、螯合劑、氧化劑、表面活性劑和水，其中所述表面活性劑為一種或多種脂肪胺衍生物。本發明中的拋光液不僅能夠滿足阻擋層拋光過程中對各種材料的去除速率和選擇比的要求，而且對拋光後的表面形貌有很好地控制能力。

The invention provides a chemical mechanical polishing slurry and a method of use thereof. Specifically, the chemical mechanical polishing slurry includes abrasive particle, metal corrosion inhibitor, complexing agent, oxidizer, surfactant and water, wherein the surfactant is one or more aliphatic amine derivatives. The polishing slurry in the present invention can not only meet the requirements on the removal rate and selectivity of various materials during the polishing process of the barrier layer, but also can control the topography well after polishing.



I886366

【發明摘要】

【中文發明名稱】

化學機械拋光液及其使用方法

【英文發明名稱】

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING SLURRY AND METHOD
OF USING THE SAME

【中文】

本發明提供一種化學機械拋光液及其使用方法。具體的，所述化學機械拋光液包括：研磨顆粒、金屬緩蝕劑、螯合劑、氧化劑、表面活性劑和水，其中所述表面活性劑為一種或多種脂肪胺衍生物。本發明中的拋光液不僅能夠滿足阻擋層拋光過程中對各種材料的去除速率和選擇比的要求，而且對拋光後的表面形貌有很好地控制能力。

【英文】

The invention provides a chemical mechanical polishing slurry and a method of use thereof. Specifically, the chemical mechanical polishing slurry includes abrasive particle, metal corrosion inhibitor, complexing agent, oxidizer, surfactant and water, wherein the surfactant is one or more aliphatic amine derivatives. The polishing slurry in the present invention can not only meet the requirements on the removal rate and selectivity of various materials during the polishing process of the barrier layer, but also can control the topography well after polishing.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

化學機械拋光液及其使用方法

【英文發明名稱】

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING SLURRY AND METHOD
OF USING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明涉及化學機械拋光領域，尤其涉及一種化學機械拋光液及其使用方法。

【先前技術】

【0002】 在積體電路製造中，互連技術的標準在提高，隨著互連層數的增加和工藝特徵尺寸的縮小，對矽片表面平整度的要求也越來越高，如果沒有平坦化的能力，在半導體晶圓上創建複雜和密集的結構是非常有限的，化學機械拋光(CMP)方法就是可實現整個矽片平坦化的最有效的方法。

【0003】 CMP工藝就是使用一種含磨料的混合物和拋光墊拋光積體電路表面。在典型的化學機械拋光方法中，將襯底直接與旋轉拋光墊接觸，用一載重物在襯底背面施加壓力。在拋光期間，墊片和操作臺旋轉，同時在襯底背面保持向下的力，將磨料和化學活性溶液（通常稱為拋光液或拋光漿料）塗於墊片上，該拋光液與正在拋光的薄膜發生化學反應開始進行拋光過程。

【0004】 銅阻擋層的CMP通常分為三步，第一步使用較高的壓力去除大量的銅，第二步減低拋光壓力，移除晶圓表面殘餘的銅並停在阻擋層

上。第三步使用銅阻擋層拋光液進行阻擋層拋光。其中在第二步去除殘餘銅的過程中，銅表面會形成碟型凹陷。針對這一現象，通常會在第三步使用具有一定銅、阻擋層材料、介電層材料的去除速率選擇比的拋光液對碟型凹陷加以修復。

【0005】 隨著積體電路技術向45nm及以下技術節點發展以及互連佈線密度的急劇增加，互連系統中電阻、電容帶來的RC耦合寄生效應迅速增長，影響了器件的速度。為減小這一影響，就必須採用低介電常數（low k）絕緣材料來降低相鄰金屬線之間的寄生電容，由於低介電常數材料的機械強度變弱，因而該材料的引入給工藝技術尤其是化學機械拋光（CMP）工藝帶來極大的挑戰。通常而言，去除速率選擇比的調節是通過對金屬移除速率和阻擋層材料、介電層材料的移除速率的優化與調整，在CMP過程中需要滿足阻擋層拋光過程中對各種材料的去除速率和選擇比的要求。

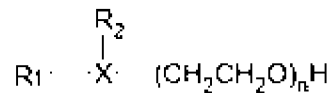
【0006】 本發明提供的拋光液不僅滿足阻擋層拋光過程中對各種材料的去除速率和選擇比的要求，針對前程銅拋光後的不同程度的碟型凹陷，均有很好的修復與控制能力。

【發明內容】

【0007】 為了克服上述技術缺陷，本發明的目的在於提供一種化學機械拋光液及其使用方法。

【0008】 具體的，所述化學機械拋光液包括：包括：研磨顆粒、金屬緩蝕劑、螯合劑、氧化劑、表面活性劑，及水，其中所述表面活性劑為一種或多種脂肪胺衍生物。

【0009】 在一些實施例中，所述表面活性劑的結構式為：



其中， R_1 為H或有機取代基； R_2 為H或有機取代基； X 為氮原子； n 為大於0且小於等於80的整數。

【0010】 在一些實施例中，所述 R_1 為具有12-18個碳原子的飽和脂肪烴取代基；所述 R_2 為具有環氧乙烷結構的親水性取代基。

【0011】 在一些實施例中，所述表面活性劑的質量百分比含量為0.0005wt%-0.1wt%。

【0012】 在一些實施例中，所述表面活性劑的質量百分比含量為0.001wt%-0.02wt%。

【0013】 在一些實施例中，所述研磨顆粒為二氧化矽顆粒；所述研磨顆粒的質量百分比含量為2wt%-15wt%；及所述研磨顆粒的粒徑為20-120nm。

【0014】 在一些實施例中，所述金屬緩蝕劑為苯並三氮唑、甲基苯並三氮唑、1,2,4-三氮唑、3-氨基-1,2,4-三氮唑、2,2'-[[[(甲基-1H-苯並三氮唑-1-基)甲基]亞氨基]雙乙醇、羧基苯並三氮、4-氨基-1,2,4-三氮唑、5-甲基-四氮唑、5-氨基-四氮唑、5-苯基四氮唑、巰基苯基四氮唑、苯並咪唑、萘並三唑，和/或2-巰基-苯並噻唑中的一種或多種；及所述金屬緩蝕劑的質量百分比含量為0.001wt%-0.5wt%。

【0015】 在一些實施例中，所述螯合劑為有機酸、有機胺中的一種或多種；以及所述螯合劑的質量百分比含量為0.01wt%-2.0wt%。

【0016】 在一些實施例中，所述有機酸為草酸、丙二酸、丁二酸、檸檬酸、酒石酸、甘氨酸、丙氨酸、羥基亞乙基二膦酸，氨基三亞甲基膦

酸，L-半胱氨酸，乙二胺四乙酸中的一種或多種；及所述有機胺化合物為乙二胺、三乙醇胺中的一種或多種。

【0017】 在一些實施例中，所述氧化劑為過氧化氫；以及所述氧化劑的質量百分比含量為0.05wt%-1.0wt%。

【0018】 在一些實施例中，所述化學機械拋光液的pH值為8-12。

【0019】 除此之外，根據實際使用情況，本發明的化學機械拋光液還可以包含助溶劑和殺菌劑等其他本領域常用添加劑。

【0020】 本發明的拋光液還可以濃縮製備，使用前用水稀釋至本發明的濃度範圍即可。

【0021】 本發明還公開了一種化學機械拋光液的使用方法，上述任一化學機械拋光液在拋光矽片阻擋層中的應用。

【0022】 採用了上述技術方案後，與現有技術相比，具有以下有益效果：

- 1.滿足阻擋層拋光過程中對各種材料的去除速率和選擇比的要求；
- 2.針對不同程度的碟型凹陷，均有很好的修復與控制能力。

【實施方式】

【0023】 以下結合具體實施例進一步闡述本發明的優點。

【0024】 表1給出了對比例1-2和實施例1-17的拋光液的組分及其含量，按表中所給的配方，將除氧化劑以外的其他組分混合均勻，用KOH或HNO₃調節到所需要的pH值。使用前加氧化劑，混合均勻即可。水為餘量。

【0025】 表1 對比例1-2和實施例1-17的拋光液的組分及其含量

拋光液	研磨顆粒		金屬緩蝕劑		螯合劑		表面活性劑				氧化劑		pH
	具體物質	含量wt%	具體物質	含量wt%	具體物質	含量wt%	物質	R1碳原子數	EO摩爾數	含量wt%	具體物質	含量wt%	
對比例 1	SiO ₂	7	苯並三氮唑	0.02	丙二酸	0.30	-	-	-	-	H ₂ O ₂	0.5	10
	70nm												
對比例 2	SiO ₂	4	苯並三氮唑	0.01	檸檬酸	0.10	AC1210	12	10	0.0002	H ₂ O ₂	0.3	9
	30nm												
實施例 1	SiO ₂	6	2,2'-[[甲基-1H-苯並三氮唑-1-基]甲基]亞氨基雙乙醇	0.03	乙二胺四乙酸	0.25	AC1815	18	15	0.02	H ₂ O ₂	0.8	9
	50nm												
實施例 2	SiO ₂	8	巰基苯基四氮唑	0.06	乙二胺	0.20	AC1215	12	15	0.04	H ₂ O ₂	0.5	9
	20nm												
實施例 3	SiO ₂	8	甲基苯並三氮唑	0.03	丁二酸	0.80	AC1815	18	15	0.01	H ₂ O ₂	0.7	8
	70nm												
實施例 4	SiO ₂	6	苯並三氮唑	0.5	檸檬酸	0.05	AC1210	12	10	0.03	H ₂ O ₂	0.8	11
	50nm												
實施例 5	SiO ₂	10	甲基苯並三氮唑	0.05	甘氨酸	0.04	AC1860	18	60	0.06	H ₂ O ₂	0.2	10
	100nm												
實施例 6	SiO ₂	6	1,2,4-三氮唑	0.02	羥基乙叉二磷酸	0.30	AC1230	12	30	0.08	H ₂ O ₂	0.5	8
	80nm												
實施例 7	SiO ₂	4	3-氨基-1,2,4三氮唑	0.04	丙氨酸	0.10	AC1850	18	50	0.1	H ₂ O ₂	0.8	8
	100nm												
實施例 8	SiO ₂	5	苯並三氮唑	0.05	氨基三亞甲基膦酸	0.40	AC1830	18	30	0.1	H ₂ O ₂	0.8	11
	70nm												
實施例 9	SiO ₂	12	5-苯基四氮唑	0.01	丙二酸	0.30	AC1210	12	10	0.03	H ₂ O ₂	0.5	11
	120nm												

實施例 10	SiO ₂	6	甲基苯並三氮唑	0.02	丁二酸	2.00	AC1 815	18	15	0.08	H ₂ O ₂	0.2	10
	60nm												
實施例 11	SiO ₂	6	羧基苯並三氮唑	0.04	檸檬酸氫二銨	0.20	AC1 860	18	60	0.005	H ₂ O ₂	1.0	11
	50nm												
實施例 12	SiO ₂	4	2,2'-[[甲基-1H-苯並三唑-1-基]甲基]亞氨基雙乙醇	0.03	檸檬酸	0.60	AC1 215	12	15	0.03	H ₂ O ₂	0.5	10
	70nm												
實施例 13	SiO ₂	2	1,2,4-三氮唑	0.001	酒石酸	0.50	AC1 830	18	30	0.06	H ₂ O ₂	0.5	9
	100nm												
實施例 14	SiO ₂	5	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.01	丙二酸	0.05	AC1 210	12	10	0.01	H ₂ O ₂	0.8	9
	120nm												
實施例 15	SiO ₂	8	羧基苯並三氮	0.02	L-半胱氨酸	0.40	AC1 830	18	30	0.02	H ₂ O ₂	0.05	12
	80nm												
實施例 16	SiO ₂	6	苯並三氮唑	0.06	草酸	0.60	AC1 205	12	5	0.005	H ₂ O ₂	0.6	8
	100nm												
實施例 17	SiO ₂	15	羧基苯並三氮	0.1	甘氨酸	0.10	AC1 860	18	60	0.04	H ₂ O ₂	0.5	8
	50nm												

【0026】 採用對比例1-2和實施例1-17中的拋光液，按照下述條件對銅（Cu）、鈦（Ta）、二氧化矽（TEOS），和低介電材料（BD）以及市售的圖形晶片Sematec754進行拋光，圖形晶片使用市售的銅拋光液去除掉大量的銅，停在阻擋層上，隨後用上述阻擋層拋光液進行拋光。拋光條件：拋光機台為12”Reflexion LK機台，拋光墊為富士紡株式會社（Fujibo）製造的軟拋光墊，下壓力為1.5psi，轉速為拋光盤/拋光頭=83/77rpm，拋光液流速為300ml/min，拋光時間為1min。測試結果記於

表2。

【0027】 表2 對比例1-2和實施例1-17的拋光液對銅(Cu)、鈦(Ta)、二氧化矽(TEOS)以及低介電材料(BD)的去除速率以及拋光前後的碟型凹陷測試資料

拋光液	去除速率($\text{\AA}/\text{min}$)				碟型凹陷(\AA)	
	Cu	Ta	TEOS	BD	拋光前	拋光後
對比例1	500	540	510	1500	350	-99
對比例2	320	350	330	820	280	170
實施例1	340	490	480	180	280	51
實施例2	500	630	700	220	300	91
實施例3	480	550	580	350	330	56
實施例4	100	530	520	120	330	-50
實施例5	380	800	890	85	280	120
實施例6	510	490	430	65	280	121
實施例7	370	350	400	50	280	100
實施例8	230	470	480	40	280	131
實施例9	210	900	960	240	330	-20
實施例10	270	530	510	110	280	78
實施例11	250	500	510	500	350	-10
實施例12	120	360	410	230	350	-31
實施例13	350	310	280	100	280	106
實施例14	410	450	480	370	310	-3
實施例15	130	510	600	155	350	-28
實施例16	550	280	220	410	310	-39
實施例17	560	700	720	70	280	140

【0028】 其中，上文中所述碟型凹陷，是指阻擋層拋光前後在金屬墊上的碟型凹陷，其中正值代表銅線兩側的介電層高於銅線，負值代表銅線高於兩側的介電層。過大或者過小的碟型凹陷都會對後續的工序產生不利的影響。

【0029】 如表2所示，與未添加上述表面活性劑的對比拋光液1，以及添加了低濃度表面活性劑的對比拋光液2相比，在具有同等甚至更低的拋光速率選擇比的情況下，拋光液1-17均體現出對銅拋光後產生的碟型凹陷更有效的修復能力。與此同時銅的去除速率仍能保持在較高的水準。

【0030】 應當注意的是，本發明的實施例有較佳的實施性，且並非對本發明作任何形式的限制，任何熟悉該領域的技術人員可能利用上述揭示的技術內容變更或修飾為等同的有效實施例，但凡未脫離本發明技術方案的內容，依據本發明的技術實質對以上實施例所作的任何修改或等同變化及修飾，均仍屬於本發明技術方案的範圍內。

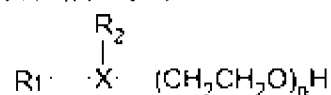
【發明申請專利範圍】

114年4月25日修正本

【請求項1】

一種化學機械拋光液，其特徵在於，包含：研磨顆粒、金屬緩蝕劑、螯合劑、氧化劑、表面活性劑，及水，其中所述表面活性劑為一種或多種脂肪胺衍生物，

其中，所述表面活性劑的結構式為：



其中， R_1 為H或有機取代基； R_2 為H或有機取代基；X為氮原子；及n為大於0且小於等於80的整數。

【請求項2】

如請求項1所述的化學機械拋光液，其中，所述 R_1 為具有12-18個碳原子的飽和脂肪烴取代基；及所述 R_2 為具有環氧乙烷結構的親水性取代基。

【請求項3】

如請求項1所述的化學機械拋光液，其中，所述表面活性劑的質量百分比含量為0.0005wt%-0.1wt%。

【請求項4】

如請求項3所述的化學機械拋光液，其中，所述表面活性劑的質量百分比含量為0.001wt%-0.02wt%。

【請求項5】

如請求項1所述的化學機械拋光液，其中，所述研磨顆粒為二氧化矽顆粒；所述研磨顆粒的質量百分比含量為2wt%-15wt%；以及所述研磨顆粒的粒徑為20-120nm。

【請求項6】

如請求項1所述的化學機械拋光液，其中，所述金屬緩蝕劑為苯並三氮唑、甲基苯並三氮唑、1,2,4-三氮唑、3-氨基-1,2,4-三氮唑、2,2'-[[(甲基-1H-苯並三唑-1-基) 甲基] 亞氨基] 雙乙醇、羧基苯並三氮、4-氨基-1,2,4-三氮唑、5-甲基-四氮唑、5-氨基-四氮唑、5-苯基四氮唑、巰基苯基四氮唑、苯並咪唑、萘並三唑，和/或2-巰基-苯並噻唑中的一種或多種；以及所述金屬緩蝕劑的質量百分比含量為0.001wt%-0.5wt%。

【請求項7】

如請求項1所述的化學機械拋光液，其中，所述螯合劑為有機酸、有機胺中的一種或多種；以及所述螯合劑的質量百分比含量為0.01wt%-2.0wt%。

【請求項8】

如請求項7所述的化學機械拋光液，其中，所述有機酸為草酸、丙二酸、丁二酸、檸檬酸、酒石酸、甘氨酸、丙氨酸、羥基亞乙基二膦酸，氨基三亞甲基膦酸，L-半胱氨酸，乙二胺四乙酸中的一種或多種；以及所述有機胺化合物為乙二胺、三乙醇胺中的一種或多種。

【請求項9】

如請求項1所述的化學機械拋光液，其中，所述氧化劑為過氧化氫；以及所述氧化劑的質量百分比含量為0.05wt%-1.0wt%。

【請求項10】

如請求項1所述的化學機械拋光液，其中，所述化學機械拋光液的pH值為8-12。

【請求項11】

一種化學機械拋光液的使用方法，其特徵在於，將如請求項1至10項中任一項所述的化學機械拋光液在拋光矽片阻擋層中的應用。