



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104371550 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 25

---

(21) 申请号 201310354651. 6

(22) 申请日 2013. 08. 14

(71) 申请人 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 602 室

(72) 发明人 王晨 何华锋 高媛 周文婷

(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.

C09G 1/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页

---

(54) 发明名称

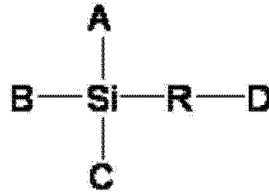
一种用于抛光硅材料的化学机械抛光液

(57) 摘要

本发明提供了一种包含有硅烷偶联剂的用于抛光硅层的化学机械抛光液,其可以实现化学机械抛光液的高倍浓缩和胶体的稳定性,并可提高硅材料的抛光速率。

1. 一种用于抛光硅材料的化学机械抛光液,其特征在于,含有二氧化硅研磨颗粒、一种或多种硅抛光加速剂、大于或等于 0.1mol/Kg 的离子强度的电解质离子、以及含硅的有机化合物,其中所述含硅的有机化合物为自由分散在水相中,或已经和研磨颗粒之间通过化学键相连。

2. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述含硅的有机化合物具有如下分子结构:



其中,R 为不能水解的取代基 ;D 是连接在 R 上的有机官能团 ;A, B 为相同的或不同的可水解的取代基或羟基 ;C 是可水解基团或羟基,或不可水解的烷基取代基 ;D 为氨基、巯基、环氧基、丙烯酸基、乙烯基、丙烯酰氧基或脲基。

3. 如权利要求 2 所述化学机械抛光液,其特征在于,所述含硅的有机化合物中 R 为烷基,且所述烷基碳链上的碳原子被氧、氮、硫、磷、卤素、硅等其他原子继续取代 ;A, B 和 C 分别为氯基、甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基、乙酰氧基或羟基。

4. 如权利要求 1 所述化学机械抛光液,其特征在于,所述含硅的有机化合物为硅烷偶联剂。

5. 如权利要求 4 所述化学机械抛光液,其特征在于,所述含硅的有机化合物为 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷(商品名 KH-550),  $\gamma$ -(2, 3- 环氧丙氧基) 丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-560),  $\gamma$ -( 甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-570),  $\gamma$ - 巯丙基三乙氧基硅烷(商品名 KH-580),  $\gamma$ - 巯丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-590), N-( $\beta$ - 氨基乙基)- $\gamma$ - 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(商品名 KH-602),  $\gamma$ - 氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-792)中的一种或多种。

6. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述含硅的有机化合物的浓度为质量百分比 0.01% ~ 3%。

7. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述含硅的有机化合物是  $\gamma$ -(2, 3- 环氧丙氧基) 丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-560)。

8. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述二氧化硅研磨颗粒的浓度为质量百分比 0.1% ~ 40%。

9. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述二氧化硅研磨颗粒的浓度为质量百分比 16% ~ 40%。

10. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述大于或等于 0.1mol/Kg 的离子强度的电解质离子是金属离子和非金属离子。

11. 如权利要求 10 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述的电解质离子是钾离子和 / 或四甲基铵(季胺盐)离子。

12. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述化学机械抛光液的 pH 值为 10 至 12。

13. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述一种或多种硅抛光加速剂是三氮唑、氨基酸、羧酸、胍、双胍及其衍生物。

14. 如权利要求 13 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述一种或多种硅抛光加速剂选自 1- 氢 -1, 2, 4- 三氮唑(TAZ)或其衍生物;甘氨酸、赖氨酸、组氨酸及其衍生物;碳酸胍、盐酸胍、双胍碱、苯乙双胍、吗啉胍以及其他胍类衍生物。

15. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液,其特征在于,所述硅抛光加速剂的浓度为质量百分比 0.1% ~ 2%。

16. 一种如权利要求 1-15 任一项所述的化学机械抛光液在提高 Si 抛光速率中的应用。

## 一种用于抛光硅材料的化学机械抛光液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有含硅有机化合物的,用于抛光硅材料的化学机械抛光液。

### 背景技术

[0002] 随着半导体技术的不断发展,以及大规模集成电路互连层的不断增加,导电层和绝缘介质层的平坦化技术变得尤为关键。二十世纪 80 年代,由 IBM 公司首创的化学机械抛光(CMP)技术被认为是目前全局平坦化的最有效的方法。

[0003] 化学机械抛光(CMP)由化学作用、机械作用以及这两种作用结合而成。它通常由一个带有抛光垫的研磨台,及一个用于承载芯片的研磨头组成。其中研磨头固定住芯片,然后将芯片的正面压在抛光垫上。当进行化学机械抛光时,研磨头在抛光垫上线性移动或是沿着与研磨台一样的运动方向旋转。与此同时,含有研磨颗粒的浆液被滴到抛光垫上,并因离心作用平铺在抛光垫上。芯片表面在机械和化学的双重作用下实现全局平坦化。

[0004] 目前,化学机械抛光液(CMP)所用的研磨颗粒通常采用二氧化硅,包括硅溶胶(colloidal silica)和气相二氧化硅(fumed silica)。它们本身是固体,但是在水溶液中可以均匀分散,不沉降,甚至可以保持 1 至 3 年的长期稳定性。

[0005] 研磨颗粒在水相中的稳定性(不沉降)可以用双电层理论解释—由于每一个颗粒表面带有相同的电荷,它们相互排斥,不会产生凝聚。

[0006] 按照 Stern 模型,胶体离子在运动时,在切动面上会产生 Zeta 电势。Zeta 电势是胶体稳定性的一个重要指标,因为胶体的稳定是与粒子间的静电排斥力密切相关的。Zeta 电势的降低会使静电排斥力减小,致使粒子间的 van der Waals 吸引力占优,从而引起胶体的聚集和沉降。离子强度的高低是影响 Zeta 电势的重要因素。

[0007] 胶体的稳定性除了受 zeta 电势的影响,还受其他许多因素的影响。例如,受温度的影响,在较高温度下,颗粒无规则热运动加剧,相互碰撞的几率增加,会加速凝聚;例如,受 pH 值影响,在强碱性、强酸性条件下比中性稳定,其中碱性最稳定,PH 值 4-7 区间最不稳定;例如,受表面活性剂种类的影响,有些表面活性剂可以起到分散剂的作用,提高稳定性,而有些表面活性剂会降低纳米颗粒表面电荷,减小静电排斥,加速沉降。在表面活性剂中,通常阴离子型表面活性剂有利于纳米颗粒的稳定性,而阳离子型表面活性剂容易降低稳定性;再例如,和添加剂的分子量有关,太长的聚合物长链有时会缠绕纳米颗粒,增加分散液的粘度,加速颗粒凝聚。因此,硅溶胶的稳定性受多方面因素的影响。

[0008] 美国专利 60142706 和美国专利 09609882 公开了含有硅烷偶联剂的抛光液和抛光方法。

[0009] 美国专利 60142706 的抛光方法是用于酸性和偏中性条件下抛光,例如其实例 1,2,3 的 pH 值都是 2.3,用于钨的抛光;实施例 4 的 pH 值都是 7.7,用于铜钽等阻挡层的抛光。在这种 PH 值条件下,硅的抛光速度会非常低。美国专利 60142706 所用的二氧化硅质量百分比小于 15%,因为高浓度的二氧化硅含量会导致体系不稳定,因此不能做成高度浓缩的抛光液,不能长期摆放。

[0010] 美国专利 09609882 中硅烷偶联剂用于改善表面粗糙度。

[0011] 中国专利申请 200880108217.7 公开了含硅烷偶联剂的抛光液用于抛光氧化硅和氮化硅的方法。

[0012] 以上专利都没有发现：在高离子强度(>0.1mol/Kg)时,硅烷偶联剂可以起到对抗高离子强度的作用、稳定纳米颗粒。因为通常在含有非常高的离子强度时(例如含有大于>0.2mol/Kg 钾离子),硅溶胶颗粒的双电层会被大幅压缩,静电排斥力减小,迅速形成凝胶、沉淀。并且以上专利都没有发现：硅烷偶联剂可以提高硅(单晶硅和多晶硅)的抛光速度,更没有发现：硅烷偶联剂和其他硅抛光促进剂之间有显著的协同作用,对硅的抛光速度存在 1+1>2 的效果。

[0013] 中国专利申请 200880108217.7 公开了利用经氨基硅烷处理的研磨剂颗粒抛光二氧化硅和氮化硅的方法。由于“硅”和“二氧化硅”、“氮化硅”是完全不同的材料,用该专利公开的方法对单质“硅”进行抛光,速度非常低。

[0014] 中国专利申请 200980103153.6 公开了用唑类和胍提高硅的抛光速度的方法,该方法的问题在于,在高离子强度下,例如加入大量钾离子(>0.1mol/Kg),研磨颗粒的平均粒径会逐渐增加,抛光液不稳定。

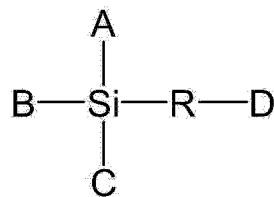
## 发明内容

[0015] 本发明所要解决的技术问题是如何在高离子强度下,延长二氧化硅层材料化学机械抛光液中研磨颗粒的稳定性和分散度,并提高硅的抛光速率。

[0016] 本发明公开一种方法,采用含硅的有机化合物,在高电解质离子强度时,能够稳定研磨颗粒,同时,该含硅化合物和其他硅抛光促进剂之间存在显著的协同作用,大幅提高硅的抛光速度。

[0017] 该含硅的有机化合物可以用下述通式表示：

[0018]

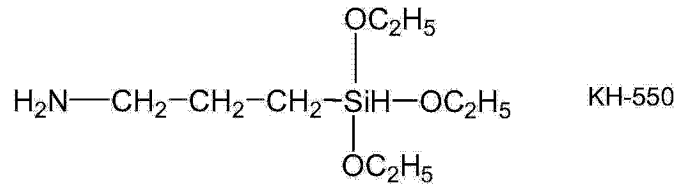


[0019] 此处,R 为不能水解的取代基,通常为烷基,含有 1-50 个碳原子,以 1-20 个碳原子为佳,其中 2-10 个碳原子最佳;该长碳链上的碳原子还可以继续被氧、氮、硫、磷、卤素、硅等其他原子继续取代。D 是连接在 R 上的有机官能团,可以是氨基、脲基、巯基、环氧基、丙烯酸基等。A, B 为相同的或不同的可水解的取代基或羟基;C 可以是可水解基团或羟基,也可以是不可水解的烷基取代基;A, B 和 C 通常是氯基、甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基、乙酰氧基、羟基等,这些基团水解时即生成硅醇(Si(OH)<sub>3</sub>),而与无机物质结合,形成硅氧烷。D 是乙烯基、氨基、环氧基、丙烯酰氧基、巯基或脲基。这些反应基可与有机物质反应而结合。

[0020] 代表性的含硅的有机化合物是硅烷偶联剂,例如以下结构：

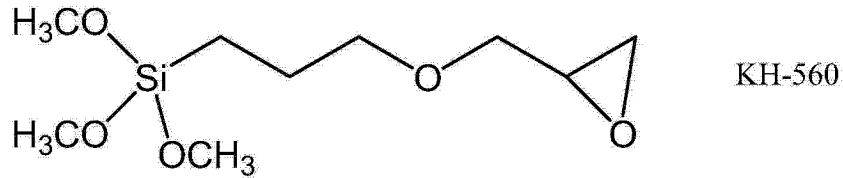
[0021] 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(商品名 KH-550)

[0022]



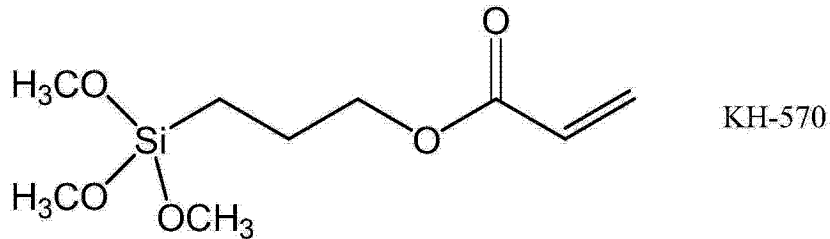
[0023]  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-560)

[0024]



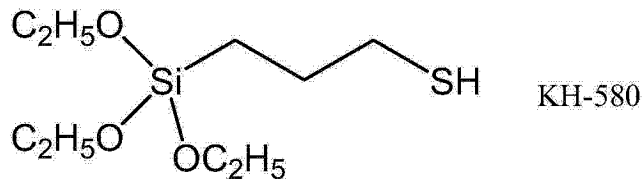
[0025]  $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-570)

[0026]



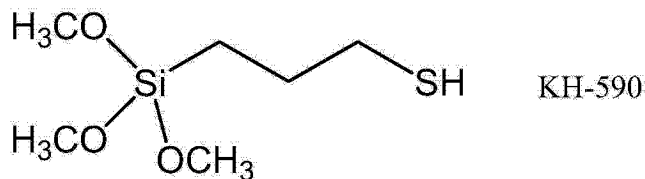
[0027]  $\gamma$ -巯丙基三乙氧基硅烷(商品名 KH-580)

[0028]



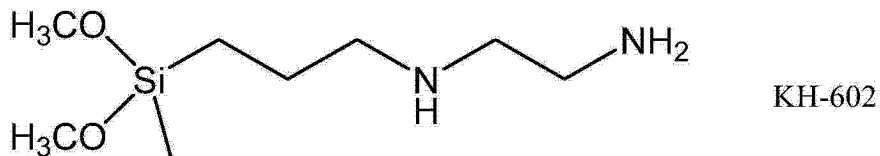
[0029]  $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-590)

[0030]



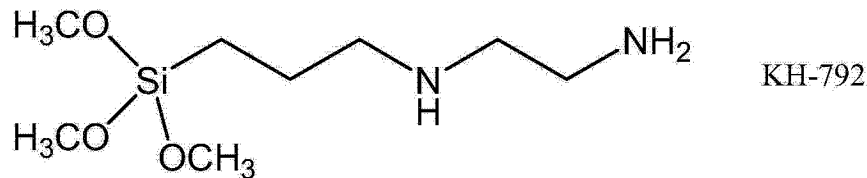
[0031] N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(商品名 KH-602)

[0032]



[0033]  $\gamma$ -氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-792)

[0034]

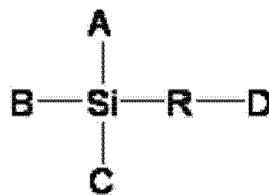


[0035] 该含硅的有机化合物可以经过多种途径加到抛光液中,1:研磨颗粒在制备抛光液之前先和含硅化合物键合(俗称的 particle 表面改性、表面处理),然后将表面改性后的研磨颗粒加入到抛光液中。2:该含硅的有机化合物在生产抛光液时和研磨颗粒以及其他组分同时混合。3:该含硅的有机化合物可以先完全水解、或部分水解,生成 Si-OH 基团,然后再加入抛光液中,在抛光液中 Si-OH 基团和 particle 表面 Si-OH 完全键合或部分键合。因此本发明采用的含硅的有机化合物在抛光时可能存在游离、键合、部分水解、完全水解等多种形态。

[0036] 基于上述发现,本发明的另一方面在于提供一种用于抛光硅材料的化学机械抛光液,含有二氧化硅研磨颗粒、一种或多种硅抛光加速剂、大于或等于 0.1mol/Kg 的离子强度的电解质离子、以及含硅的有机化合物,其中所述含硅的有机化合物为自由分散在水相中,或已经和研磨颗粒之间通过化学键相连。

[0037] 其中,含硅的有机化合物具有如下分子结构:

[0038]



[0039] 其中,R 为不能水解的取代基;D 是连接在 R 上的有机官能团;A, B 为相同的或不同的可水解的取代基或羟基;C 是可水解基团或羟基,或不可水解的烷基取代基;D 为氨基、巯基、环氧基、丙烯酸基、乙烯基、丙烯酰氧基或脲基,优选地,含硅的有机化合物中 R 为烷基,且所述烷基碳链上的碳原子被氧、氮、硫、磷、卤素、硅等其他原子继续取代;A, B 和 C 分别为氯基、甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基、乙酰氧基或羟基。

[0040] 其中,含硅的有机化合物含硅的有机化合物为硅烷偶联剂,优选地,含硅的有机化合物为 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(商品名 KH-550), $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-560), $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-570), $\gamma$ -巯丙基三乙氧基硅烷(商品名 KH-580), $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-590),N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基二甲氧基硅烷(商品名 KH-602), $\gamma$ -氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-792)中的一种或多种。其中,出于经济实用的考虑,优选  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(商品名 KH-560)。

[0041] 其中,含硅的有机化合物的浓度为质量百分比 0.01%~3%。

[0042] 其中,二氧化硅研磨颗粒的浓度为质量百分比 0.1%~40%,优选为 16%~40%。

[0043] 其中,大于或等于 0.1mol/Kg 的离子强度的电解质离子是金属离子和非金属离子,优选地为,钾离子和/或四甲基铵(季胺盐)离子。

[0044] 其中,化学机械抛光液的 pH 值为 10 至 12。

[0045] 其中,一种或多种硅抛光加速剂是:具体的三氮唑可以是:1-氢-1,2,4-三氮唑

(TAZ) 或其衍生物;氨基酸可以是常用甘氨酸、赖氨酸、组氨酸等常见氨基酸及其衍生物,有机磷酸可以是:氨基三甲叉磷酸(ATMP),三乙烯四胺六甲叉磷酸(DEDTMP),乙二胺四甲叉磷酸(EDTMP),二乙烯三胺五甲叉磷酸(DTPMPA),2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、2-磷酸丁酸、2-磷酸乙酸、2-磷酸丙酸、2-羟基膦酰基乙酸、1-羟基-2-吡啶-1,1-二磷酸乙烷、二磷酸二氯甲烷、羟基亚甲基二磷酸、亚甲基二磷酸、羟基乙叉二磷酸、3-氨基-1-羟基丙烷-1,1-二磷酸和4-氨基-1-羟基丙烷-1,1-二磷酸等等。胍以及双胍可以是碳酸胍、盐酸胍、双胍碱、苯乙双胍、吗啉胍以及其他胍类衍生物。

[0046] 其中,硅抛光加速剂的浓度为质量百分比 0.1% ~ 2%。

[0047] 本发明的积极进步效果在于:

[0048] 1:通过在硅烷偶联剂实现了在高离子强度下的化学机械抛光液的分散稳定性问题。

[0049] 2:通过硅烷偶联剂和络合剂的协同作用,进一步大幅提高了硅的抛光速度。

[0050] 3:通过这种方法可以制备高度浓缩的化学机械抛光液。

[0051] 4:通过高度浓缩可以大幅降低产品原材料、包装、运输、仓储、管理、人力等成本。

[0052] 5:通过提高离子以及三氮唑,氨基酸,胍类物质等速率提高剂,可提高硅的去除速率。

### 具体实施方式

[0053] 下面通过具体实施例进一步阐述本发明的优点,但本发明的保护范围不仅仅局限于下述实施例。

[0054] 按照表 1 中各实施例以及对比实施例的成分及其比例配制抛光液,混合均匀,用水补足质量百分比至 100%。用 KOH 或 HNO<sub>3</sub> 调节到所需要的 pH 值。其中抛光条件为:抛光机台为 Logitech (英国) 1PM52 型, politex 抛光垫, 4cm\*4cm 正方形多晶硅 Wafer, 研磨压力 3psi, 研磨台转速 70 转 / 分钟, 研磨头自转转速 150 转 / 分钟, 抛光液滴加速度 100ml / min。

[0055] 表 1 本发明具体实施例和对比例配方

[0056]



	SiO <sub>2</sub> 含量 (%)	含硅有机物		电解质离子		三氮唑		其他加速剂		pH	硅去除 速度 (A/min)	1天后研磨颗 粒平均粒径 增加量(纳 米)
		种类	含量 (%)	种类	含量 (mol/K g)	种类	含 量 ( %)	种类	含量 (%)			
对比例 1	16	无	无	钾离子	0.3					11	700	370(分层)
对比例 2	16	无	无	钾离子	0.3	TAZ	1			11	1700	390(分层)
对比例 3	16	无	无	钾离子	0.3	TAZ	1	盐酸二甲双 胍	0.5	11	2410	340(分层)
对比例 4	16	无	无	钾离子	0.3	TAZ	1	碳酸胍	0.5	11	2320	390(分层)
对比例 5	16	无	无	无	无					11	500	0
实施例 1	16	KH-560	0.3	钾离子	0.3					11	920	0
实施例 2	16	KH-560	0.3	钾离子	0.3	TAZ	1			11	3900	0
实施例 3	16	KH-560	0.3	钾离子	0.3	TAZ	1	盐酸二甲双 胍	0.5	11	4860	0
实施例 4	16	KH-560	0.3	钾离子	0.3	TAZ	1	碳酸胍	0.5	11	4392	0
实施例 5	0.1	KH-570	0.01	四甲基 铵离子	0.2	TAZ		ATMP	0.1	10	1160	20
实施例 6	16	KH-580	0.5	四甲基 铵离子	0.5	TAZ	2	盐酸二甲双 胍	2	12	5214	20
实施例 7	20	KH-590	0.5	四甲基 铵离子	1	TAZ	1	碳酸胍	1	11	3214	20
实施例 8	5	KH-602	2	钾离子	0.1	TAZ	0.1	EDTA	1	9	2003	20
实施例 9	30	KH-792	3	钾离子	1	TAZ	0.8	甘氨酸	1	9	3917	30
实施例 10	20	KH-550	0.5	钾离子	0.7	TAZ	1.5	盐酸苯乙双 胍	1	11	4392	30
实施例 11	40	KH-560	0.3	四丁基 铵离子	0.5	TAZ	2	双胍碱	1.5	11	5100	0
实施例 12	20	KH-560	0.4	四丁基 铵离子	1	TAZ	0.5	柠檬酸	1	11	3244	0
实施例 13	20	KH-560	0.05	铵离子	1	TAZ	1	盐酸胍	1	11	4237	0

[0057] 对比例 1 和对比例 5 表明：提高离子强度可略微提高硅的去除速率，从对比例 1 和对比例 2 中可知，进一步加入三氮唑，可以大大提高硅的去除速率，然而抛光液不稳定，迅速分层沉降。实施例 1 和对比例 1 相对照表明：在很高的离子强度下，加入硅烷偶联剂，硅的去除速率增加了 220A/min，并且，抛光液很稳定，研磨颗粒平均粒径不增加。对比例 2 表明：加入三氮唑，可以使硅的抛光速度增加 1000A/min，但是抛光液不稳定，迅速分层沉降。实施例 2 和对比例 2 相对照表明表明：在 TAZ 存在下，加入硅烷偶联剂，硅的去除速率比不加 TAZ 以及不加硅烷偶联剂，增加了 2200A/min，这个增加量大于硅烷偶联剂(220A/min)和 TAZ(1000A/min) 两者贡献之和，表明：硅烷偶联剂和 TAZ 以及其他络合剂之间存在协同作用，可以大幅提高硅的抛光速度。对比例 3,4 和实施例 3,4 对照，可以看到明显的协同作用。对比例 1~4 都没加硅烷偶联剂，抛光液不稳定。实施例 1~4，有硅烷偶联剂，抛光液稳定，并且硅的去除速度显著提升。

[0058] 实施例 1~13，都表明，硅烷偶联剂具有“抗高离子强度的作用”，抛光液非常稳

定。

[0059] 应当理解的是,本发明所述 % 均指的是质量百分含量。

[0060] 以上对本发明的具体实施例进行了详细描述,但其只是作为范例,本发明并不限制于以上描述的具体实施例。对于本领域技术人员而言,任何对本发明进行的等同修改和替代也都在本发明的范畴之中。因此,在不脱离本发明的精神和范围下所作的均等变换和修改,都应涵盖在本发明的范围内。