



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101972755 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 01

(21) 申请号 201010232260. 3

(22) 申请日 2010. 07. 21

(73) 专利权人 河北工业大学

地址 300130 天津市红桥区光荣道 8 号

(72) 发明人 刘玉岭 刘效岩 刘钠 何彦刚

(74) 专利代理机构 天津市三利专利商标代理有限公司 12107

代理人 刘英兰

(51) Int. Cl.

B08B 3/08 (2006. 01)

审查员 杨庆国

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

ULSI 铜材料抛光后表面清洗方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 ULSI 铜材料抛光后表面清洗方法, 具体步骤如下: 制备清洗液, 按重量%计: 非离子型表面活性剂 1-4%、FA/OII 型螯合剂 0. 5-3%、FA/OII 型阻蚀剂 0. 1-5%、余量去离子水; 混合搅拌均匀后制备成 pH 值为 7. 4-8. 2 水溶性表面清洗液; 使用步骤 (1) 制备的清洗液对碱性化学机械抛光后的铜材料在 2000Pa-3000Pa 的低压力、1000-5000ml/min 的流量条件下进行抛光清洗, 抛光清洗时间至少为 0. 5-2 分钟, 以使铜材料表面洁净。采用该清洗方法有益效果是: 清洁分布不均的抛光液被迅速冲走, 可获得洁净、完美的抛光表面。该方法操作简单, 不需添加其它设备, 成本低、效率高、无污染, 可明显改善器件性能, 提高成品率。

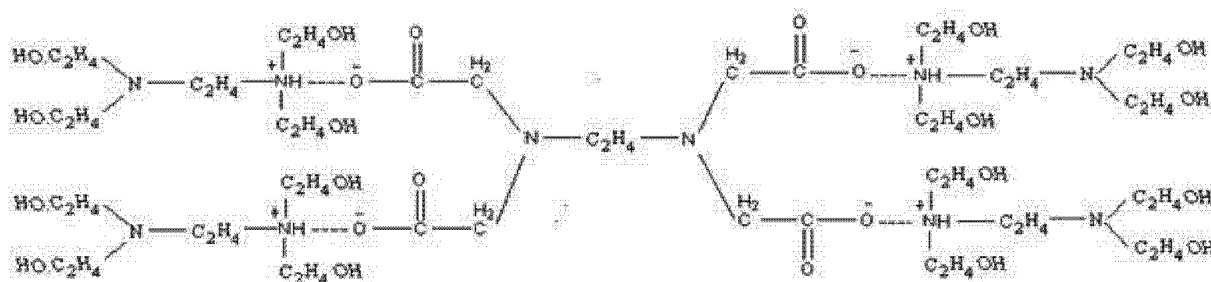
1. 一种 ULSI 铜材料抛光后表面清洗方法,其特征在于:具体实施步骤如下,以下按重量%计:

(1) 制备清洗液:

将表面活性剂 1-4%、FA/OII 型螯合剂 0.5-3%、FA/OII 型阻蚀剂 0.1-5%、余量去离子水,混合搅拌均匀后制备成 pH 值为 7.4-8.2 的水溶性表面清洗液;

(2) 使用步骤(1)中制备的清洗液对碱性化学机械抛光后的铜材料在 2000Pa-3000Pa 低压力下、1000-5000ml / min 的大流量条件下进行抛光清洗,抛光清洗时间 0.5-2 分钟;

所述步骤(1)采用的螯合剂为市售 FA/OII 型螯合剂:乙二胺四乙酸四(四羟乙基乙二胺);其化学分子式如下:



2. 按照权利要求 1 所述的 ULSI 铜材料抛光后表面清洗方法,其特征在于:所述步骤(1)采用的表面活性剂为市售的 FA/OI 型表面活性剂、 $O_n-7$  ( $(C_{10}H_{21}-C_6H_4-O-CH_2CH_2O)_7-H$ )、 $O_n-10$  ( $(C_{10}H_{21}-C_6H_4-O-CH_2CH_2O)_{10}-H$ )、 $O-20$  ( $(C_{12-18}H_{25-37}-C_6H_4-O-CH_2CH_2O)_{20}-H$ )、JFC 的一种。

3. 按照权利要求 1 所述的 ULSI 铜材料抛光后表面清洗方法,其特征在于:所述步骤(1)采用的阻蚀剂为市售的 FA/OII 型阻蚀剂。

## ULSI 铜材料抛光后表面清洗方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体材料的清洗方法,特别涉及一种 ULSI 铜材料抛光后表面清洗方法。

### 背景技术

[0002] 集成电路密度的增加和器件尺寸的减小使线间电容及金属连线的电阻增大,由此引起的 RC 延迟也增大。金属铜具有低的电阻率、优越的抗电迁移特性和低的热敏感性,产生较小的 RC 延迟并能提高电路的可靠性,铜线取代传统的铝线成为互连线的理想材料。

[0003] 铜 CMP 成为 ULSI 制备中倍受世界各国关注的核心技术之一,世界各国都在加紧对其进行封闭研究,以期优先占领国际市场。目前,铜批量抛光生产后,CMP 工序中的抛光工艺完成后,铜材料表面原子刚刚断键,表面能很高,极易吸附小颗粒而降低自身表面能。因此,抛光液中的磨料颗粒容易吸附在铜表面,颗粒周围残留的抛光液表面张力大呈小球状分布在铜表面而继续与铜发生化学反应,极易造成腐蚀不均匀,表面一致性较差。从而造成后续加工中成本的提高及器件成品率的降低。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述不足之处,提供一种简便易行、无污染、洁净的铜材料抛光后表面清洗方法,解决了铜材料抛光后铜表面能量高、表面张力大、残留抛光液分布不均、沾污金属离子的问题。

[0005] 为实现上述目的本发明所采用的实施方式如下:一种 ULSI 铜材料抛光后表面清洗方法,其特征在于:具体实施步骤如下,以下按重量%计:

[0006] (1) 制备清洗液:

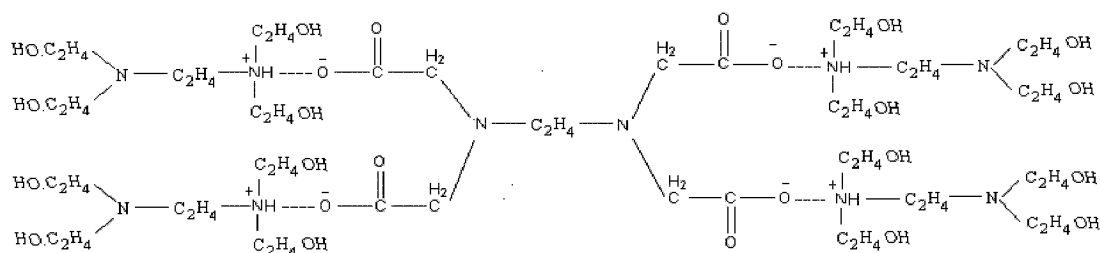
[0007] 将表面活性剂 1-4%、FA/OII 型螯合剂 0.5-3%、FA/OII 型阻蚀剂 0.1-5%、余量去离子水,混合搅拌均匀后制备成 pH 值为 7.4-8.2 的水溶性表面清洗液;

[0008] (2) 使用步骤 (1) 中制备的清洗液对碱性化学机械抛光后的铜材料在 2000Pa-3000Pa 低压力下、1000-5000ml/min 的大流量条件下进行抛光清洗,抛光清洗时间至少 0.5-2 分钟。

[0009] 所述步骤 (1) 采用的表面活性剂为市售的 FA/OI 型表面活性剂、 $O_{\pi}-7((C_{10}H_{21}-C_6H_4-O-CH_2CH_2O)_7-H)$ 、 $O_{\pi}-10((C_{10}H_{21}-C_6H_4-O-CH_2CH_2O)_{10}-H)$ 、 $0-20(C_{12-18}H_{25-37}-C_6H_4-O-CH_2CH_2O)_{70}-H$ 、JFC 的一种。

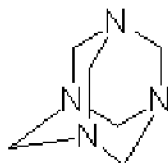
[0010] 所述步骤 (1) 采用的螯合剂为市售 FA/OII 型螯合剂:乙二胺四乙酸四(四羟乙基乙二胺)其结构式如下:

[0011]



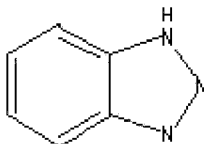
[0012] 所述步骤(1)采用的阻蚀剂为天津晶岭微电子材料有限公司市售FA/OII型阻蚀(氧)剂,为乌洛托品(六亚甲基四胺)和苯丙三氮唑(连三氮杂茛)的复合物,其中所述乌洛托品分子式为C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>,结构式为:

[0013]



[0014] 所述苯丙三氮唑分子式为C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>,结构式为:

[0015]



[0016] 本发明的有益效果是:CMP工序中的抛光工艺后立即使用清洗液对铜材料进行大流量清洗,清洁分布不均的抛光液被迅速冲走,可获得洁净、完美的抛光表面。选用表面活性剂可使抛光后表面高的表面张力迅速降低,减少损伤层,提高表面质量的均匀性;选用的螯合剂可与对表面残留的金属离子发生反应,生成可溶性的大分子螯合物,在大流量水抛液作用下脱离表面;选用的阻蚀剂可在抛光后表面形成单分子钝化膜,阻止表面不均匀分布的抛光液继续与基体反应,提高抛光后表面的完美性。

[0017] 该方法在抛光工艺后立即使用清洗液对铜材料进行大流量清洗,能有效解决现有技术存在问题:(1) 低压、大流量水抛液清洗无滞后时间,既能有效优化、降低铜表面粗糙度,又能快速将铜表面吸附的磨料颗粒冲走;(2) 清洗液中添加非离子表面活性剂能有效降低铜表面残留抛光液的表面张力的同时,优先吸附在铜表面形成活性剂单分子层,有效保护铜材料,避免磨料颗粒周围非均匀腐蚀产生的腐蚀圈;(3) 清洗液可使铜材料表面分布不均的残留抛光液被迅速冲走,可获得洁净、完美的抛光表面。

[0018] 总之,该方法操作简单,不需添加其它设备,成本低、效率高、无污染,可明显改善器件性能,提高成品率。

### 具体实施方式

[0019] 以下结合较佳实施例,对依据本发明提供的具体实施方式详述如下:

[0020] 实施例1:

[0021] 在18MΩ超纯去离子水1912g中分别加入FA/O表面活性剂20g、FA/OII型螯合剂60g、FA/OII型阻蚀(氧)剂8g,边加入边搅拌均匀,搅拌均匀后制备成2000g pH值为7.4-8.2水溶性表面清洗液;利用制备好的清洗液对碱性化学机械抛光后的铜材料在

3000Pa 的低压力、5000ml/min 的大流量条件下进行抛光清洗,抛光清洗时间 2 分钟,以使铜材料表面光泽,表面非均匀性可控制在 0.07,表面粗糙度 0.5nm。

[0022] 所述的阻蚀剂为 FA/OII 型阻蚀(氧)剂;螯合剂为 FA/OII 型螯合剂;表面活性剂为 FA/OI 型表面活性剂、 $O_n-7((C_{10}H_{21}-C_6H_4-O-CH_2CH_2O)_7-H)$ 、 $O_n-10((C_{10}H_{21}-C_6H_4-O-CH_2CH_2O)_{10}-H)$ 、 $O-20(C_{12-18}H_{25-37}-C_6H_4-O-CH_2CH_2O)_{70}-H$ 、JFC 的一种;均为天津晶岭微电子材料有限公司的市售产品。

[0023] 实施例 2:

[0024] 在 18MΩ 超纯去离子水 2745g 中分别加入 FA/O 表面活性剂 110g、FA/OII 型螯合剂 15g、FA/OII 型阻蚀(氧)剂 130g,边加入边搅拌均匀,搅拌均匀后制备成 3000g pH 值为 7.4-8.2 水溶性表面清洗液;利用制备好的清洗液对碱性化学机械抛光后的铜材料在 2000Pa 的低压力、1000ml/min 的大流量条件下进行抛光清洗,抛光清洗时间 1 分钟,以使铜材料表面光泽,表面非均匀性可控制在 0.04,表面粗糙度 0.2nm。

[0025] 其它同实施例 1。

[0026] 实施例 3:

[0027] 在 18MΩ 超纯去离子水 3320g 中分别加入 FA/O 表面活性剂 90g、FA/OII 型螯合剂 35g、FA/OII 型阻蚀(氧)剂 115g,边加入边搅拌均匀,搅拌均匀后制备成 3560g pH 值为 7.4-8.2 水溶性表面清洗液;利用制备好的清洗液对碱性化学机械抛光后的铜材料在 2500Pa 的低压力、3000ml/min 的大流量条件下进行抛光清洗,抛光清洗时间 1 分钟,以使铜材料表面光泽,表面非均匀性可控制在 0.05,表面粗糙度 0.3nm。

[0028] 其它同实施例 1。

[0029] 上述参照实施例对 ULSI 铜材料抛光后表面清洗方法进行的详细描述,是说明性的而不是限定性的,可按照所限定范围列举出若干个实施例,因此在不脱离本发明总体构思下的变化和修改,应属本发明的保护范围之内。