

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804313.0

[51] Int. Cl.

B24B 37/00 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

H01L 21/308 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100446926C

[22] 申请日 2003.2.14 [21] 申请号 03804313.0

[30] 优先权

[32] 2002.2.21 [33] US [31] 10/081,707

[86] 国际申请 PCT/US2003/004684 2003.2.14

[87] 国际公布 WO2003/072669 英 2003.9.4

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.20

[73] 专利权人 CMP 罗姆和哈斯电子材料控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 徐浩峰 J·匡希

[56] 参考文献

JP2002-43258A 2002.2.8

JP11-302633A 1999.11.2

审查员 李丛颖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 范征

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 3 页

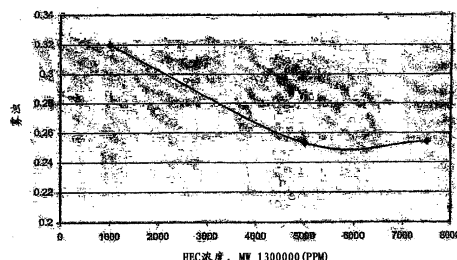
[54] 发明名称

抛光组合物

[57] 摘要

用于抛光半导体晶片的抛光组合物，该组合物包含水，优选为胶态二氧化硅的研磨剂，具有至少约 1,000,000 的分子量的水溶性纤维素和优选为氨的碱性化合物。还可以向该抛光组合物中加入氢氧化四甲铵。

40: 1稀释下的HEC浓度与雾度的关系



1. 用于抛光硅片的抛光组合物，该组合物含有用于为硅片提供亲水表面的水溶性纤维素和水，其特征在于，所述组合物按重量百分比还包含：

0.01 至 1 的花生状胶态二氧化硅颗粒，该花生状二氧化硅颗粒具有小于 50nm 的一次颗粒尺寸；

0.006 至 0.075 的氨，用于将 pH 提高到至少 8 并提高硅腐蚀速率。

2. 权利要求 1 的抛光组合物，其中该水溶性纤维素包括羟乙基纤维素。

3. 权利要求 2 的抛光组合物，其中该羟乙基纤维素具有至少 5MW/Mn 的多分散性。

4. 权利要求 1 的抛光组合物，其中该花生状胶态二氧化硅颗粒包括平均颗粒尺寸在 20nm 至 120nm 范围的二次颗粒。

5. 权利要求 1 的抛光组合物，该组合物包含 0.0003 至 0.05 重量百分比的氢氧化四甲铵。

6. 用于抛光硅片的抛光组合物，该组合物含有用于为硅片提供亲水表面的水溶性纤维素和水，其特征在于，该组合物按重量百分比包含：

0.01 至 1 的花生状胶态二氧化硅颗粒，该花生状二氧化硅颗粒具有小于 50nm 的一次颗粒尺寸；

0.006 至 1 的水溶性纤维素，

0.0003 至 0.05 的氢氧化四钾铵，

0.0125 至 0.0375 的氨，用于将 pH 提高到至少 8 并提高硅腐蚀速率。

7. 权利要求 6 的抛光组合物，其中该水溶性纤维素包括羟乙基纤维素。

8. 权利要求 7 的抛光组合物，其中该羟乙基纤维素具有至少 5MW/Mn 的多分散性。

9. 权利要求 6 的抛光组合物，其中该花生状胶态二氧化硅颗粒包括平均颗粒尺寸在 20nm 至 120nm 范围的二次颗粒。

10. 权利要求 6 的抛光组合物，该组合物包含 0.0006 至 0.02 重量百分比的氢氧化四钾铵。

抛光组合物

技术领域

一般而言，本发明涉及化学机械抛光，且更具体涉及在半导体工业中的硅片抛光工艺中用作抛光浆料的组合物。

背景技术

用于半导体工业的硅片在用于器件制造工艺之前必需具有高度的表面完美性。一般通过使用抛光组合物（根据其性质下文中有时称其为浆料）抛光该晶片来制造这些表面。抛光浆料通常由一种组合物组成，该组合物包含一定浓度的亚微米颗粒。结合压在衬底上并旋转的弹性垫，将部件或衬底浸入该浆料或在其中冲洗，以便在载荷下将浆料颗粒压在衬底上。垫的横向运动会使浆料颗粒移过衬底表面，引起衬底表面的磨损，或体积移除。理想地，该工艺可导致突出表面部件的选择性侵蚀以致当完成该工艺时可产生直到最细小水平细节的完美平坦表面。

工业中所实行的硅抛光工艺由两个或多个步骤组成。在第一个或者粗抛光步骤中，除去晶片切割和成形留下的大缺陷。该晶片表面呈现平滑和镜面状但仍包含许多微小的缺陷。通过随后的一些最后抛光步骤除去这些缺陷，该步骤可从表面上除去更多的物质并磨去表面缺陷从而最大程度上减小表面粗糙并产生低雾浊（haze）表面。

通常通过扫描光散射检测器对抛光晶片上的表面粗糙和表面缺陷/颗粒的浓度进行测量。在硅片工业中广泛使用多种的型号，例如 Censor ANS100，Tencor6200 和 Estek WIS9000。所有的检测器使用相同的操作原理，即它们可测量来自晶片表面上的非镜面反射光的程度。使用高强度的激光束扫过该晶片的表面。在离轴检测器中收集非镜面反射光，并分析该散射光的信号强度。表面粗糙可产生低强度的普通(generallized)光散射，通常称之为雾浊。颗粒或其它不连续的表

面缺陷可产生更强的点光源散射。这些散射点光源的强度按照与不同尺寸的乳胶标准刻度球的强度进行比较进行等级划分。通常将这些点光源称为光点缺陷或 LPDs 且根据测量技术和一定术语对它们的分布划分等级,该技术和术语由 C.R. Helms 和 B.E. Dead 编辑的“The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface”,第 401-411 页,Plenum Press, New York(1988)中的 P.O. Hahn 等人在题名为“Si-SiO₂ Interface Roughness: Causes and Effects”的文章给出,这里引入作为参考文献。

据本发明人所知,在传统的两步抛光中,可能在第二步抛光中获得具有良好表面粗糙的衬底表面,但切削率非常低。

对于最后抛光步骤,特别是在分两步进行的最后抛光中,通常是通过抛光组合物进行抛光,该组合物是以这样的方式配制的:将氧化铝或其它研磨剂充分粉碎并调整以获得合适的颗粒尺寸,向其中加入水,然后向其中加入硝酸铝或多种有机酸和其它抛光加速剂,或者使用包含胶态二氧化硅和水的抛光组合物。然而,借助于前一种抛光组合物的抛光具有机械部分和化学部分之间均衡不佳的问题,并趋向于形成微小突起(microprotrusion)或细小凹点。借助于后一种抛光组合物的抛光具有切削率过低的问题,以至抛光用时长,生产率低且难于防止微小突起,细小凹点和其它表面缺陷的形成。

因此,期望开发具有高的抛光去除速率且能够形成非常平滑的低雾浊抛光表面的抛光组合物或表面处理组合物。

存在许多有关用于抛光硅片的浆料的背景专利。

Minoru 和 Yutaka (日本未审专利公开 11-116942)描述了用于硅片的抛光浆料,该浆料由二氧化硅,水,水溶性聚合物,碱性化合物,醇式羟基化合物,和羟基含氮化合物组成。没有披露该水溶性聚合物的高分子量和高分散性的临界状态。此外,其披露了羟乙基纤维素结合聚乙烯醇的使用,但是没有披露羟乙基纤维素单独的使用。

Miyishata 和 Minami(欧洲专利申请 EP0 933 166 A1)描述了由包含二氧化硅颗粒作为主要成分的研磨剂,作为溶剂的水,和水溶性纤

纤维素组成的抛光试剂。没有给出高分子量和高多分散性的临界状态。

发明内容

本发明提供了一种抛光组合物，该抛光组合物具有高的抛光去除速率且该组合物能够形成非常平滑并具有低雾浊的抛光表面。

一种情形中，本发明是包含花生状胶态二氧化硅颗粒，水溶性纤维素，氨和水的抛光组合物。

另一种情形中，本发明是包含研磨剂，具有至少约 1,000,000 分子量的水溶性纤维素，碱性化合物和水的抛光组合物。

又一种情形中，本发明是包含研磨剂，具有至少约 5MW/Mn 的多分散性的水溶性纤维素，碱性化合物和水的抛光组合物。

由下面的详述本发明的其它目的，特征和优点将变得显而易见。然而，应明白是当描述本发明的实施方案时，该详述和具体的实施例仅以举例说明的方式给出，只是通过该详述之后的权利要求对本发明进行限定。

附图说明

图 1 是说明当依照本发明的组合物中的羟乙基纤维素的浓度变化时，衬底雾浊效果的曲线图，以 40:1 稀释的组合物进行测试。

图 2 是说明对于依照本发明的抛光组合物，不同浓度的氨下抛光去除速率的曲线图，以 20:1 的稀释进行测试。

图 3 是说明对于依照本发明的抛光组合物，不同浓度的氢氧化四甲氨下抛光去除速率的曲线图，以 40:1 的稀释进行测试。

具体实施方式

已开发了用于抛光硅半导体晶片且通常优于工业标准的最后抛光组合物或浆料。相比相应的现有工业标准的最后硅抛光浆料，该浆料具有更高的去除速率以便除去损伤层并产生更低雾浊的表面。该浆料包含研磨剂，水溶性纤维素，碱性化合物和水。通过混合并分散该研磨剂，水溶性纤维素，碱性化合物和水形成该浆料。用于使这些组分在水中分散或溶解的方法是任意的。例如，可以通过使用叶片型搅拌机进行搅拌或通过超声分散将其分散。此外，这些组分的混合顺序是

任意的而且还可以同时进行。

对于形成于半导体衬底上的薄膜进行的抛光，用水稀释该浆料以便使稀释的浆料优选为稀释前浆料浓度的约 1/20 至约 1/80，且更优选为稀释前浆料浓度的约 1/20 至约 1/40。为了稀释该浆料，通过浆料喷嘴和另一个分散剂喷嘴将浆料和分散剂同时提供到安置于抛光盘的半导体晶片上。在优选的方法中，将该浆料和分散剂进行预混合然后应用到半导体晶片上。

研磨剂

在本发明的抛光组合物中，优选使用的研磨剂是胶态二氧化硅。优选使用的胶态二氧化硅颗粒是可得自日本 Fuso 公司的 Fuso PL-3 胶态二氧化硅和可得自 Rodel Nitta 的 Rodel Particle 公司的胶态二氧化硅。这些胶态二氧化硅是非球状的，表现为类似于花生的形状且具有比标准胶态二氧化硅更粗糙的表面。通过将两个较小的一次颗粒结合在一起形成最终的二次颗粒实现这种现象。将用于形成花生形状的一次颗粒保持在 50 纳米以下。当增加颗粒尺寸时，该胶态二氧化硅颗粒会丧失其花生状。例如 300nm 的 Fuso 颗粒是球形而不是花生状。这是由于可导致颗粒变成球形的 Ostwald 熟化所引起的。这种粗糙和形状据推断最适合用于硅的最后抛光，因为相比常规的球形固体胶态二氧化硅颗粒该颗粒较软。

20:1 至 40:1 稀释的本发明的浆料中胶态二氧化硅颗粒的数量是约 0.01wt% 至约 1.00wt%，优选约 0.10wt% 至约 0.5wt%，基于稀释后浆料的总量。如果该研磨剂的含量过小，抛光去除速率将较低，而且处理耗时较长，因此生产率将过低而不实用。另一方面，如果该含量过大，难于维持均匀分散体，且该组合物的粘度会过大从而将难于操作。

通过机械作用，该二氧化硅颗粒用来作为研磨颗粒抛光待抛光表面。用于本发明的抛光组合物的氧化硅颗粒优选的平均颗粒尺寸可以从约 20nm 到约 120nm 不等，更优选约 50nm 至 80nm。因为该颗粒是花生状，该一次颗粒的尺寸是 30-35nm。所得的花生状二次颗粒大

约是该尺寸的两倍因为其包含两个一次颗粒。

如果颗粒尺寸过大，研磨剂颗粒的分散会难于维持，因此会存在若干问题，例如该组合物的稳定性恶化，研磨剂颗粒趋于沉淀并可能会在抛光晶片表面形成划痕。另一方面，如果颗粒尺寸过小，抛光去除速率会较低，且处理耗时较长，而且生产率过低无法用于实际用途。

水溶性纤维素

本发明的组合物优选包含水溶性纤维素。刚好抛光之后该晶片表面具有疏水性，而且在这种状态下当该抛光组合物，空气中的灰尘或其它外来物沉积在该晶片表面时，该组合物中的研磨剂或外来物会变干并固结从而牢固地固着在晶片表面，从而引起在晶片表面上的沉积。然而，在本发明的抛光组合物中，该水溶性纤维素可以起在晶片表面上提供亲水性的作用，因此由抛光完成到随后的磨光（buffing）或清洗步骤的短时间内，该晶片的表面不会变干。在一个优选的方法中，在抛光之后用水磨光衬底晶片。水磨光与晶片上的表面活性剂的结合可维持低的缺陷。

该水溶性纤维素覆盖该胶态二氧化硅颗粒或者晶片表面。因而该水溶性纤维素缓冲了颗粒对该表面的碰撞。在抛光步骤期间该水溶性纤维素可起抑制对晶片造成损伤的作用。要求该水溶性纤维素可溶于该组合物且该纤维素选自包括羟甲基纤维素，羟丙基纤维素，羟基丙基甲基纤维素和羟乙基纤维素的组。羟乙基纤维素是优选的水溶性纤维素。最优选地，该羟乙基纤维素具有高分子量和多分散性。该羟乙基纤维素的分子量优选大于约 1,000,000，且该多分散性大于约 5 重均分子量/数均分子量（MW/Mn）。多分散性用来度量该聚合物链尺寸上的变化。羟乙基纤维素的用量优选为约 0.006%至约 1%重量比，且更优选约 0.01%至约 0.5%重量比，且最优选约 0.005%至约 0.03%重量比，基于稀释后该浆料的总量。如果该用量超过 2%重量比，浆料的粘度会过度增加从而难于平稳地处理该浆料。如果羟乙基纤维素的含量过高，它会将胶态二氧化硅颗粒和/或衬底表面完全包覆在较厚的层内，该层会阻碍硅的去除。通过使用具有高分子量和高多分散性的浆

料，发现该浆料具有比衬底更大的表面覆盖率而且该浆料在衬底表面上具有更高的堆积密度，由此可提供增加的去除速率。

碱性化合物

该碱性化合物控制浆料的 pH，并将其加入以使本发明的浆料偏碱性从而促进抛光的作用。此外，当该浆料包含二氧化硅时，加入 pH 控制剂以便在抛光步骤中将 pH 设定至 8 或更高从而阻止二氧化硅和水溶性纤维素的团聚。优选使用的碱性化合物是氨。增加浆料中氨的浓度将在抛光期间增加晶片表面上羟基的浓度，并提高硅的腐蚀速率。据信这是优选的提高去除速率的方法，因为二氧化硅颗粒在较高的 pH 区间下还会更稳定。氨的用量可以是约 0.006% 至约 0.075% 重量比，优选约 0.0125% 至约 0.0375% 重量比，基于稀释后浆料的总量。

氢氧化四甲铵

已发现添加氢氧化四甲铵（TMAH）会大大提高本发明的浆料的性能，这是通过提供较低的去除速率和更好且更低的雾浊。TMAH 是有时用于硅片清洗液中的化合物。TMAH 同时还能在浆料中帮助稳定二氧化硅颗粒。

根据相对于羟乙基纤维素的表面覆盖率的水平，TMAH 有助于在抛光期间形成疏水性的晶片表面。观察到 TMAH 可降低抛光的温度。TMAH 的用量可以是约 0.0003% 至约 0.05% 重量比，优选约 0.0006% 至约 0.02% 重量比，基于稀释后浆料的总量。

实施例 1

以不同浓度的羟乙基纤维素对依照本发明的样品组合物进行了测试。对于每个样品组合物保持组合物中其它材料的浓度和性质相同。表 I 列出了以 40:1 的稀释进行测试的配方。图 1 说明了对于以 40:1 稀释的浆料，在不同浓度的羟乙基纤维素下羟乙基纤维素对雾浊的影响。

表 I

HEC 浓度配方 (40:1 稀释)

浆料	目标研磨剂	HEC(MW)	HEC 浓度	NH ₄ OH 浓度	目标稀释
RPTA-0113	4.00%	1,300,000	0.50%	0.500%	40:1
RPTA-0114	4.00%	1,300,000	0.75%	0.500%	40:1
RPTA-0119	4.00%	1,300,000	0.10%	0.500%	40:1

实施例 2

以不同浓度的氨对依照本发明的样品组合物进行了测试。对于每个样品组合物保持组合物中其它材料的浓度和性质相同。表 II 列出了以 20:1 的稀释进行测试的配方。图 2 说明了对于以 20:1 稀释的浆料, 不同浓度的氨对去除速率的影响。

表 II

NH₄OH 浓度测试配方

浆料	目标研磨剂	HEC(MW)	HEC 浓度	NH ₄ OH 浓度	目标稀释
RPTA-0101	9.50%	1,300,000	0.25%	0.245%	20:1
RPTA-0107	9.50%	1,300,000	0.25%	0.500%	20:1
RPTA-0111	9.50%	1,300,000	0.25%	0.350%	20:1

实施例 3

以不同浓度的氢氧化四甲铵对依照本发明的样品组合物进行了测试。对于每个样品组合物保持组合物中其它材料的浓度和性质相同。表 III 列出了在 20:1 和 40:1 的稀释下进行测试的 TMAH 配方。表 IV 和 V 显示了使用表 III 中所列配方获得的抛光结果。所有测试均在 Strausbaugh 6EC 上进行。在相同的抛光参数下, 使用 20:1 稀释的表 III 配方进行抛光 8 和 10 分钟, 而使用 40:1 稀释的表 III 配方进行抛光 6 分钟。用于配方筛选的垫是 SPM3100 垫。图 3 说明了当 TMAH 的浓度增加时, 去除速率是如何降低的。表 IV 和 V 显示了随 TMAH 的增加去除速率和雾浊的降低。

表 III

TMAH 测试配方

浆料	目标研磨剂	HEC(MW)	HEC 浓度	TMAH 浓度	NH ₄ OH 浓度	目标稀释
RPTA0107	9.50%	1,300,000	0.25%	0.00%	0.50%	20
RPTA0140	9.50%	1,300,000	0.25%	0.025%	0.50%	20
RPTA0113	4.00%	1,300,000	0.50%	0.00%	0.50%	40
RPTA0117	4.00%	1,300,000	0.50%	0.05%	0.50%	40
RPTA0115	4.00%	1,300,000	0.50%	0.10%	0.50%	40

表 IV

20:1 稀释下 TMAH 配方的抛光结果

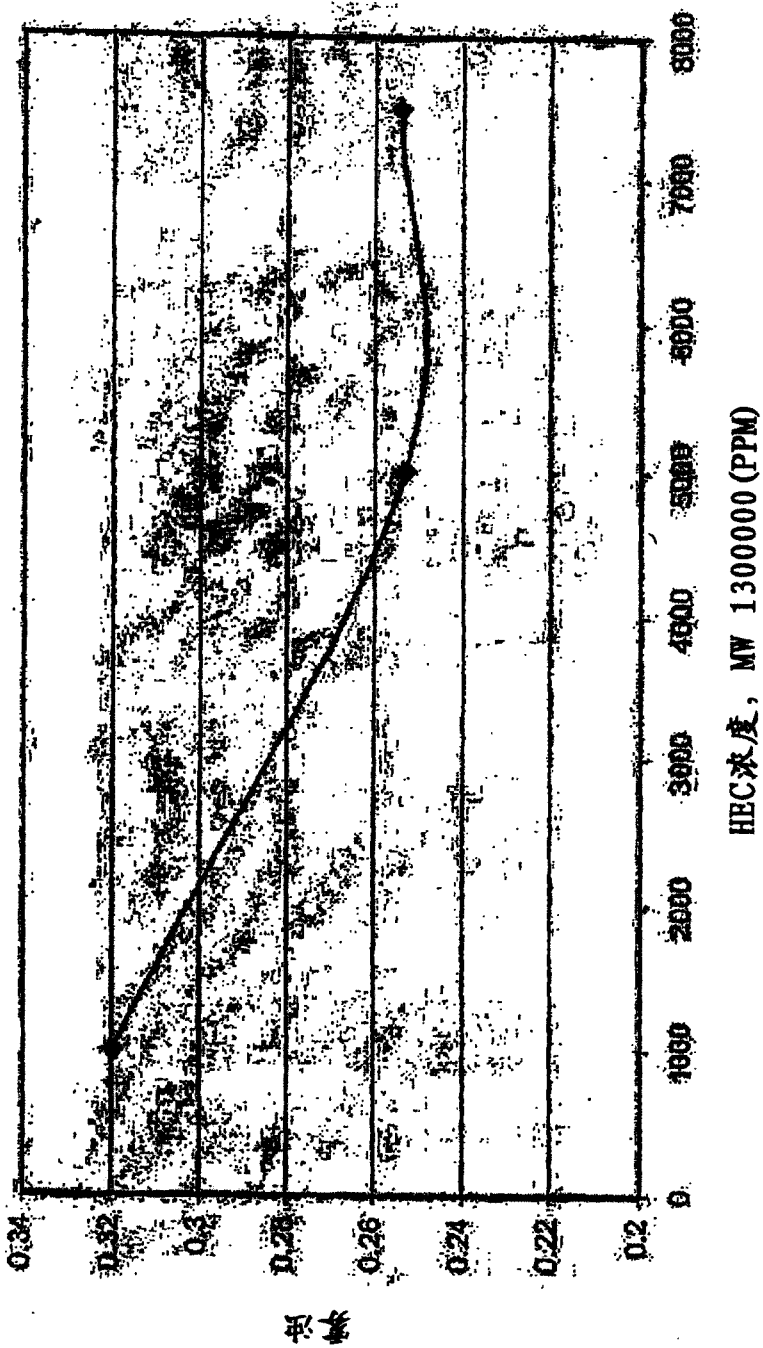
浆料类型	稀释	温度 (°C)	去除 (μm)	抛光时间 (min)	去除速率 (μm/min)	雾浊	LPD
RPTA0107	20:1	30.8	0.2486	8	0.0311	0.289	221
RPTA0107	20:1	31.3	0.2500	8	0.0313	0.290	149
RPTA0140	20:1	25.8	0.0122	10	0.0012	0.252	234
RPTA0140	20:1	26.1	0.0123	10	0.0012	0.268	317

表 V

40:1 稀释下 TMAH 配方的抛光结果

浆料类型	稀释	温 度 (°C)	去除 (μm)	抛光时间 (min)	去除速率 (μm/min)	雾浊	LPD
RPTA0113	40:1	29.8	0.1311	6	0.0218	0.253	123
RPTA0113	40:1	30.4	0.1311	6	0.0219	0.260	182
RPTA0117	40:1	27.9	0.0806	6	0.0134	0.219	173
RPTA0117	40:1	28.3	0.0779	6	0.0130	0.232	151
RPTA0115	40:1	25.7	0.0301	6	0.0050	0.213	159
RPTA0115	40:1	25.2	0.0301	6	0.0050	0.210	276

图1
40:1稀释下的HEC浓度与雾浊的关系



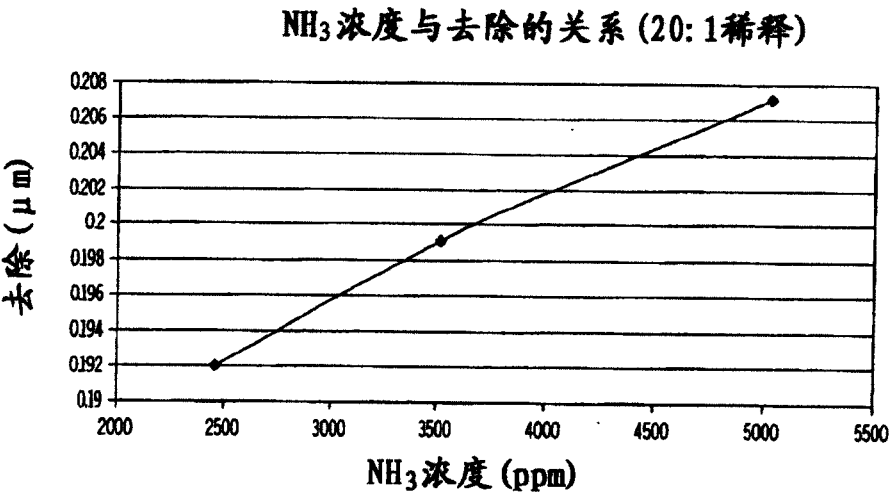


图 2

图3
40:1稀释下的TMAH浓度与去除的关系

