



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109401631 A

(43)申请公布日 2019.03.01

(21)申请号 201810940445.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2018.08.17

C09G 1/02(2006.01)

H01L 21/306(2006.01)

(30)优先权数据

62/546,914 2017.08.17 US

16/101,869 2018.08.13 US

(71)申请人 弗萨姆材料美国有限责任公司

地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 史晓波 L·M·马兹 C·K-Y·李

M-S·蔡 P·C·潘 C·C-T·谢

R-J·杨 B·J·卢

M·L·奥尼尔

A·德雷克斯凯-科瓦奇

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华 徐志明

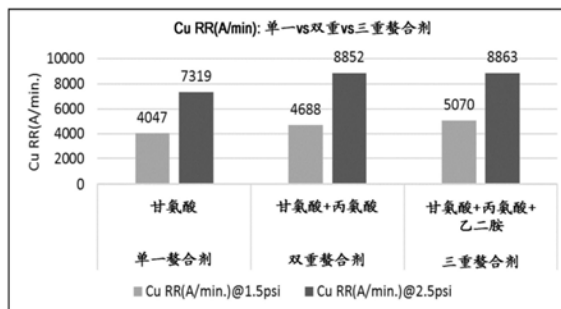
权利要求书5页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

用于铜和硅通孔(TSV)应用的化学机械平面化(CMP)组合物及其方法

(57)摘要

本发明提供化学机械平面化(CMP)制剂,其为宽或高级节点铜或硅通孔(TSV)提供高的且可调的Cu去除速率和低的铜凹陷。所述CMP组合物提供Cu膜相对于其他阻挡层(例如Ta、Ta₂N₅、Ti和TiN)和介电膜(例如TEOS、低k和超低k膜)的高选择性。所述CMP抛光制剂包含溶剂、磨料,选自氨基酸、氨基酸衍生物、有机胺及其组合的至少三种螯合剂;其中至少一种螯合剂是氨基酸或氨基酸衍生物。另外,在制剂中使用有机季铵盐、腐蚀抑制剂、氧化剂、pH调节剂和杀生物剂。



1. 一种铜化学机械抛光 (CMP) 组合物, 所述组合物包含:

a) 0.0025重量%至25重量%的磨料, 所述磨料选自胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅; 胶体二氧化硅的晶格内掺杂其他金属氧化物的胶体二氧化硅颗粒; 胶体氧化铝, 包括 α -、 β -和 γ -型氧化铝; 胶体和光活性二氧化钛; 氧化铈; 胶体氧化铈; 纳米尺寸的无机金属氧化物颗粒; 纳米尺寸的金刚石颗粒; 纳米尺寸的氮化硅颗粒; 单模、双模、多模胶体磨料颗粒; 基于有机聚合物的软磨料; 表面涂覆或改性的磨料; 复合颗粒; 及其组合;

b) 0.1重量%至18重量%的三重螯合剂, 所述三重螯合剂选自氨基酸、氨基酸衍生物、有机胺及其组合; 其中至少一种螯合剂是氨基酸或氨基酸衍生物;

c) 0.005重量%至0.5重量%的腐蚀抑制剂;

d) 0.0005重量%至0.25重量%的有机季铵盐, 所述有机季铵盐是在胆碱和其他阴离子抗衡离子之间形成的胆碱盐;

e) 0.1重量%至10重量%的氧化剂;

f) 0.0001重量%至0.05重量%的杀生物剂;

g) 0重量%至1重量%的pH调节剂; 和

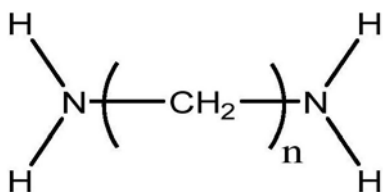
h) 水;

所述组合物的pH为3.0至12.0;

其中

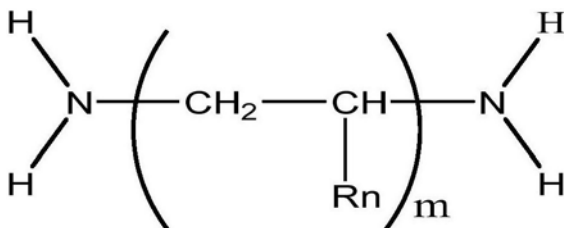
所述氨基酸或氨基酸衍生物选自甘氨酸、D-丙氨酸、L-丙氨酸、DL-丙氨酸、 β -丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯胺、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、酪氨酸、谷氨酰胺、天冬酰胺、谷氨酸、天冬氨酸、色氨酸、组氨酸、精氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、半胱氨酸、亚氨基二乙酸及其组合; 和

所述有机胺具有选自以下的一般分子结构:



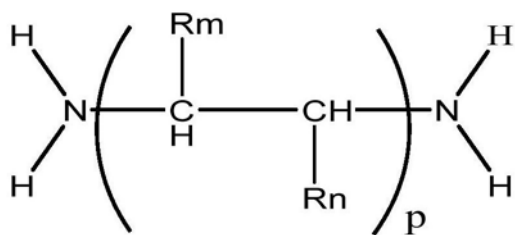
(a)

其中n为2至12;



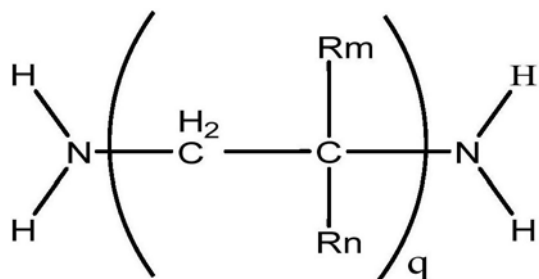
(b)

其中R_n表示具有n个碳原子的有机烷基, n为1至12且m为2至12;



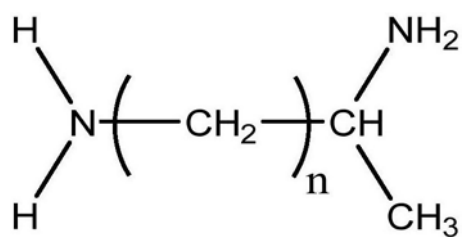
(c)

其中R_n和R_m可以是分别具有n个碳原子和m个碳原子的相同或不同的烷基,n和m独立地为1至12的数字,并且p为2至12;



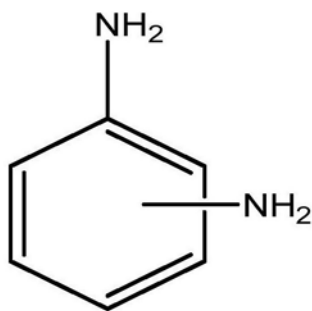
(d)

其中R_n和R_m可以是分别具有n个碳原子和m个碳原子的相同或不同的烷基,n和m独立地为1至12的数字,并且q为2至12;

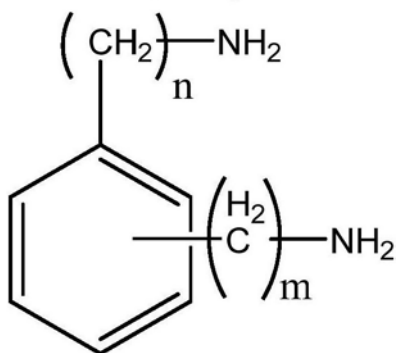


(e)

其中n为1至12;



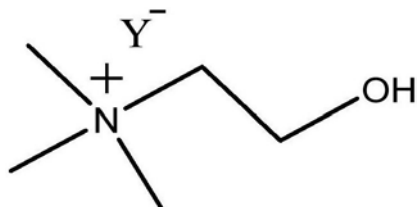
(f) ;



(g)

其中n和m独立地为1至12的数字；
及其组合。

2. 根据权利要求1所述的铜化学机械抛光 (CMP) 组合物, 其中所述胆碱盐具有如下所示的一般分子结构:



其中阴离子Y⁻可以是碳酸氢根、氢氧根、对甲苯磺酸根或酒石酸氢根;

所述腐蚀抑制剂选自1,2,4-三唑、苯并三唑和苯并三唑衍生物、四唑和四唑衍生物、咪唑和咪唑衍生物、苯并咪唑和苯并咪唑衍生物、吡唑和吡唑衍生物、四唑和四唑衍生物及其组合;

所述氧化剂选自高碘酸、过氧化氢、碘酸钾、高锰酸钾、过硫酸铵、钼酸铵、硝酸铁、硝酸、硝酸钾及其组合;

所述杀生物剂具有选自5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮及其组合的活性成分; 和

所述pH调节剂 (1) 选自用于将pH向酸性调节的硝酸、盐酸、硫酸、磷酸及其组合; 或 (2) 选自用于将pH向碱性调节的氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、四烷基氢氧化铵、有机胺及其组合。

3. 根据权利要求1或2所述的铜化学机械抛光 (CMP) 组合物, 其中所述有机胺选自乙二胺、丙二胺、丁二胺及其组合。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的铜化学机械抛光 (CMP) 组合物, 其中所述三重螯合剂选自 (1) 选自乙二胺、丙二胺和丁二胺的一种所述有机胺; 和 (2) 两种不同的氨基酸, 两种不同的氨基酸衍生物, 或一种氨基酸与一种氨基酸衍生物的组合。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的铜化学机械抛光 (CMP) 组合物, 所述组合物包含:

0.0025重量%至2.5重量%的胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅;

总计0.5重量%至10.0重量%的 (1) 选自乙二胺、丙二胺和丁二胺的一种所述有机胺; 和 (2) 两种所述氨基酸, 两种所述氨基酸衍生物, 或一种所述氨基酸与一种所述氨基酸衍生物的组合; 其中所述的两种氨基酸是不同的, 并且所述的两种氨基酸衍生物是不同的;

0.001重量%至0.05重量%的胆碱碳酸氢盐; 和

所述组合物的pH为5.5至7.5。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的铜化学机械抛光 (CMP) 组合物, 所述组合物包含:

0.0025重量%至2.5重量%的胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅;

总计1.0重量%至2.5重量%的 (1) 选自乙二胺、丙二胺和丁二胺的一种有机胺; 和 (2) 选自甘氨酸、D-丙氨酸、L-丙氨酸、DL-丙氨酸、β-丙氨酸和其他氨基酸及其衍生物的两种不同氨基酸;

0.001重量%至0.05重量%的胆碱碳酸氢盐; 和

所述组合物的pH为5.5至7.5。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的铜化学机械抛光 (CMP) 组合物, 所述组合物包含:

0.005重量%至0.15重量%的胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅;

总计0.5重量%至1.5重量%的乙二胺、甘氨酸和DL-丙氨酸;

0.002重量%至0.01重量%的胆碱碳酸氢盐;

0.5重量%至2.0重量%的高碘酸或过氧化氢;

0.025重量%至0.05重量%的1,2,4-三唑或苯并三唑和苯并三唑衍生物;

0.002重量%至0.010重量%的具有选自5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮及其组合的活性成分的杀生物剂; 和所述组合物的pH为7.0至7.35。

8. 一种对具有包含铜 (Cu) 或含铜材料和至少一种第二材料的至少一个表面的半导体衬底进行化学机械抛光的方法, 所述方法包括以下步骤:

1) 提供所述半导体衬底;

2) 提供抛光垫;

3) 提供根据权利要求1-7中任一项所述的Cu化学机械抛光组合物;

4) 使所述至少一个表面与所述抛光垫和所述Cu化学机械抛光组合物接触; 和

5) 抛光所述至少一个表面以除去铜或含铜材料;

其中包含铜 (Cu) 或含铜材料和至少一种第二材料的所述至少一个表面的至少一部分与所述抛光垫和所述Cu化学机械抛光组合物两者接触。

9. 根据权利要求8所述的化学机械抛光方法, 其中所述第二材料选自阻挡层和介电层, 所述阻挡层选自Ta、Ta₂N₅、Ti和TiN膜, 所述介电层选自TEOS、低k和超低k膜; 和

Cu的去除速率相对于所述第二材料的去除速率等于或大于500:1。

10. 根据权利要求8或9所述的化学机械抛光方法, 其中所述Cu化学机械抛光组合物包含:

0.0025重量%至2.5重量%的胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅;

总计0.1重量%至18.0重量%的(1)选自乙二胺、丙二胺和丁二胺的一种所述有机胺;和(2)两种所述氨基酸,两种所述氨基酸衍生物,或一种所述氨基酸与一种所述氨基酸衍生物的组合;其中所述的两种氨基酸是不同的,并且所述的两种氨基酸衍生物是不同的;

0.001重量%至0.05重量%的胆碱碳酸氢盐;和

所述组合物的pH为5.5至7.5。

11. 根据权利要求8或9所述的化学机械抛光方法,其中所述Cu化学机械抛光组合物包含:

0.0025重量%至2.5重量%的胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅;

总计0.5重量%至1.5重量%的(1)选自乙二胺、丙二胺和丁二胺的一种有机胺;和(2)选自甘氨酸、D-丙氨酸、L-丙氨酸、DL-丙氨酸、β-丙氨酸和其他氨基酸及其衍生物的两种不同氨基酸;

0.001重量%至0.05重量%的胆碱碳酸氢盐;和

所述组合物的pH为5.5至7.5。

12. 一种用于对具有包含铜(Cu)或含铜材料和至少一种第二材料的至少一个表面的半导体衬底进行化学机械抛光的系统,所述系统包括:

1) 所述半导体衬底;

2) 抛光垫;

3) 根据权利要求1-7中任一项所述的Cu化学机械抛光组合物;

其中包含铜(Cu)或含铜材料和至少一种第二材料的所述至少一个表面的至少一部分与所述抛光垫和所述Cu化学机械抛光组合物两者接触。

13. 根据权利要求12所述的用于化学机械抛光的系统,其中所述Cu化学机械抛光组合物包含:

0.0025重量%至2.5重量%的胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅;

总计0.1重量%至18.0重量%的(1)选自乙二胺、丙二胺和丁二胺的一种所述有机胺;和(2)两种所述氨基酸,两种所述氨基酸衍生物,或一种所述氨基酸与一种所述氨基酸衍生物的组合;其中所述的两种氨基酸是不同的,并且所述的两种氨基酸衍生物是不同的;

0.001重量%至0.05重量%的胆碱碳酸氢盐;和

所述组合物的pH为5.5至7.5。

14. 根据权利要求12所述的用于化学机械抛光的系统,其中所述Cu化学机械抛光组合物包含:

0.0025重量%至2.5重量%的胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅;

总计0.5重量%至1.5重量%的(1)选自乙二胺、丙二胺和丁二胺的一种有机胺;和(2)选自甘氨酸、D-丙氨酸、L-丙氨酸、DL-丙氨酸、β-丙氨酸和其他氨基酸及其衍生物的两种不同氨基酸;

0.001重量%至0.05重量%的胆碱碳酸氢盐;和

所述组合物的pH为5.5至7.5。

用于铜和硅通孔 (TSV) 应用的化学机械平面化 (CMP) 组合物及其方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年8月17日提交的美国临时申请62/546,914的优先权,其全部内容出于所有允许的目的而通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明一般涉及半导体晶片的化学机械平面化或化学机械抛光 (CMP)。更具体地,本发明涉及用于宽或高级节点铜或硅通孔 (Through Silica Via, TSV) CMP应用的、高的且可调的去除速率和低凹陷制剂。CMP抛光制剂、CMP抛光组合物或CMP抛光浆料在本发明中是可互换的。

背景技术

[0004] 铜由于其低电阻率、高可靠性和可延展性而是用于集成电子器件制造中的互连金属的当前材料选择。铜化学机械平面化工艺对于从嵌入式沟槽结构中去除铜覆盖层而同时实现具有低金属损耗的全局平面化是必要的。

[0005] 随着技术节点的发展,减少金属凹陷和金属损失的需求变得越来越重要。任何新的抛光制剂还必须保持高去除速率、相对阻挡材料的高选择性和低缺陷率。

[0006] 铜CMP已经在现有技术中完成,例如,在US9,305,806;US20160314989;US20130092651;US20130078811;US8,679,980;US8,791,019;US8,435,421;US7,955,520;US20130280910;US20100221918;US8,236,695;TWI385226;US20120094490;US7,955,520;US20040175942,US6773476和US8236695中。

[0007] 然而,所公开的制剂不能满足高去除速率和低凹陷的性能要求,这对于高级技术节点变得越来越具有挑战性。

[0008] 本发明公开了开发用于满足高级技术节点的低凹陷和高去除速率的挑战性要求的铜本体 (bulk) CMP抛光制剂。

附图说明

[0009] 图1显示了具有单一、双重和三重螯合剂的制剂的Cu抛光结果。

[0010] 图2显示了具有单一和三重螯合剂的制剂的Cu凹陷结果。

[0011] 图3显示了具有和不具有胆碱碳酸氢盐的包含三重螯合剂的制剂的Cu凹陷结果。

[0012] 图4显示了具有单一、双重和三重螯合剂的制剂的Cu缺陷计数结果 (0.2 μ m)。

发明内容

[0013] 本文描述了用于铜或硅通孔 (TSV) CMP应用的CMP抛光组合物、方法和系统。

[0014] 在一个方面,本发明在本文中提供了一种铜本体化学机械抛光 (CMP) 或硅通孔 (TSV) 组合物,其包含:

- [0015] a) 磨料;
- [0016] b) 三重螯合剂;
- [0017] c) 腐蚀抑制剂;
- [0018] d) 有机季铵盐;
- [0019] e) 氧化剂;
- [0020] f) 杀生物剂;和
- [0021] g) 水;任选地
- [0022] h) pH调节剂;
- [0023] 其中,
- [0024] 所述三重螯合剂选自氨基酸、氨基酸衍生物、有机胺及其组合;其中至少一种螯合剂是氨基酸或氨基酸衍生物;和
- [0025] 所述组合物的pH为3.0至12.0;优选为5.5至7.5;更优选为7.0至7.35。
- [0026] 在另一方面,本发明提供了一种使用化学机械抛光或硅通孔(TSV)组合物来对半导体衬底的至少一个铜或含铜表面进行化学机械抛光的方法,所述方法包括以下步骤:
- [0027] 1.提供所述半导体衬底;
- [0028] 2.提供抛光垫;
- [0029] 3.提供所述化学机械抛光或硅通孔(TSV)组合物,其包含:
- [0030] a) 磨料;
- [0031] b) 三重螯合剂;
- [0032] c) 腐蚀抑制剂;
- [0033] d) 有机季铵盐;
- [0034] e) 氧化剂;
- [0035] f) 杀生物剂;和
- [0036] g) 水;任选地
- [0037] h) pH调节剂;
- [0038] 其中,
- [0039] 所述三重螯合剂选自氨基酸、氨基酸衍生物、有机胺及其组合;其中至少一种螯合剂是氨基酸或氨基酸衍生物;和
- [0040] 所述组合物的pH为3.0至12.0;优选为5.5至7.5;更优选为7.0至7.35;
- [0041] 4.使所述至少一个铜或含铜表面与所述抛光垫和所述化学机械抛光组合物接触;和
- [0042] 5.抛光所述至少一个铜或含铜表面;
- [0043] 其中所述表面的至少一部分与所述抛光垫和所述化学机械抛光组合物两者接触。
- [0044] 在另一方面,本发明提供了一种选择性化学机械抛光的方法,所述方法包括以下步骤:
- [0045] a) 提供具有含有第一材料和至少一种第二材料的至少一个表面的半导体衬底;
- [0046] b) 提供抛光垫;
- [0047] c) 提供化学机械抛光或硅通孔(TSV)组合物,其包含:
- [0048] 1) 磨料;

[0049] 2) 三重螯合剂;

[0050] 3) 腐蚀抑制剂;

[0051] 4) 有机季铵盐;

[0052] 5) 氧化剂;

[0053] 6) 杀生物剂;和

[0054] 7) 水;任选地

[0055] 8) pH调节剂;

[0056] 其中,

[0057] 所述三重螯合剂选自氨基酸、氨基酸衍生物、有机胺及其组合;其中至少一种螯合剂是氨基酸或氨基酸衍生物;和

[0058] 所述组合物的pH为3.0至12.0;优选为5.5至7.5;更优选为7.0至7.35;并且所述Cu抛光组合物的pH值为约3.0至约12.0;

[0059] d) 使所述至少一个表面与所述抛光垫和所述化学机械抛光组合物接触;

[0060] e) 抛光所述至少一个表面以选择性地去除所述第一材料;

[0061] 其中所述第一材料的去除速率与所述第二材料的去除速率的比率等于或大于500:1;优选1000:1;更优选3000:1;和

[0062] 所述第一材料是铜,并且所述第二材料选自:阻挡层如Ta、Ta_N、Ti和TiN膜,介电层如TEOS、低k和超低k膜。

[0063] 在又一方面,本发明提供了一种用于对半导体衬底的至少一个铜或含铜表面进行化学机械抛光的系统,其包括:

[0064] 1.所述半导体衬底;

[0065] 2.抛光垫;

[0066] 3.化学机械抛光或硅通孔(TSV)组合物,其包含:

[0067] a) 磨料;

[0068] b) 三重螯合剂;

[0069] c) 腐蚀抑制剂;

[0070] d) 有机季铵盐;

[0071] e) 杀生物剂;和

[0072] f) 水;任选地

[0073] g) pH调节剂;

[0074] 其中,

[0075] 所述三重螯合剂选自氨基酸、氨基酸衍生物、有机胺及其组合;其中至少一种螯合剂是氨基酸或氨基酸衍生物;和

[0076] 所述组合物的pH为3.0至12.0;优选为5.5至7.5;更优选为7.0至7.35;

[0077] 其中所述至少一个铜或含铜表面的至少一部分与所述抛光垫和所述化学机械抛光或硅通孔(TSV)组合物两者接触。

[0078] 用于本文公开的Cu本体CMP抛光组合物的磨料颗粒包括但不限于以下:胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅;胶体二氧化硅的晶格内掺杂其他金属氧化物的胶体二氧化硅颗粒,如氧化铝掺杂的二氧化硅颗粒;胶体氧化铝,包括 α -、 β -和 γ -型氧化铝;胶体和光活

性二氧化钛,氧化铈,胶体氧化铈,纳米尺寸的无机金属氧化物颗粒如氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈等;纳米尺寸的金刚石颗粒,纳米尺寸的氮化硅颗粒;单模(mono-modal)、双模(bi-modal)、多模(multi-modal)胶体磨料颗粒;基于有机聚合物的软磨料,表面涂覆或改性的磨料,或其他复合颗粒,及其组合。

[0079] 有机季铵盐包括但不限于胆碱盐如胆碱碳酸氢盐,或在胆碱和其他阴离子抗衡离子之间形成的所有其他盐。

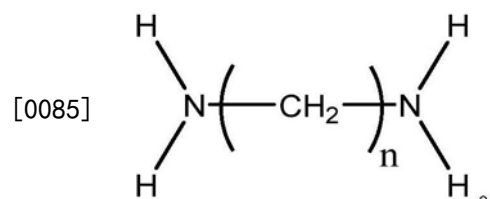
[0080] 腐蚀抑制剂包括但不限于在其芳族环中含有一个或多个氮原子的杂芳族化合物家族,如1,2,4-三唑、苯并三唑和苯并三唑衍生物、四唑和四唑衍生物、咪唑和咪唑衍生物、苯并咪唑和苯并咪唑衍生物、吡唑和吡唑衍生物以及四唑和四唑衍生物。

[0081] 杀生物剂包括但不限于来自Dow Chemical Co.的Kathon™、Kathon™ CG/ICP II。它们具有5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的活性成分。

[0082] 氧化剂包括但不限于高碘酸、过氧化氢、碘酸钾、高锰酸钾、过硫酸铵、钼酸铵、硝酸铁、硝酸、硝酸钾及其混合物。

[0083] 氨基酸和氨基酸衍生物包括但不限于甘氨酸、D-丙氨酸、L-丙氨酸、DL-丙氨酸、β-丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯胺、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、酪氨酸、谷氨酰胺、天冬酰胺、谷氨酸、天冬氨酸、色氨酸、组氨酸、精氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、半胱氨酸、亚氨基二乙酸及其组合。

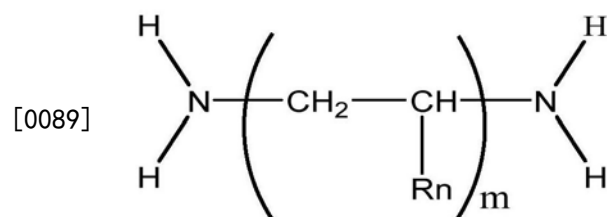
[0084] 有机胺螯合剂具有如下所示的一般分子结构:



[0086] 有机胺分子在分子的两端具有两个伯胺官能团作为末端基团。 n 为2至12的数字,例如 $n=2$ 的乙二胺、 $n=3$ 的丙二胺、 $n=4$ 的丁二胺等。

[0087] 具有两个伯胺部分的有机二胺化合物可被描述为二元螯合剂。

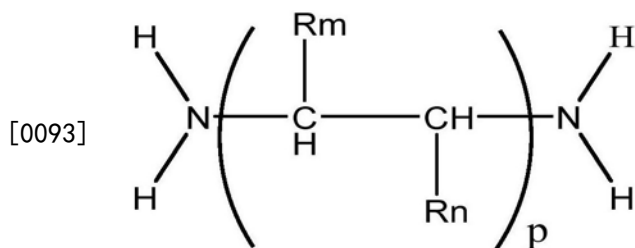
[0088] 与两个末端伯胺官能团连接的烷基也包括支链烷基,这些支链烷基的一般分子结构如下所示:



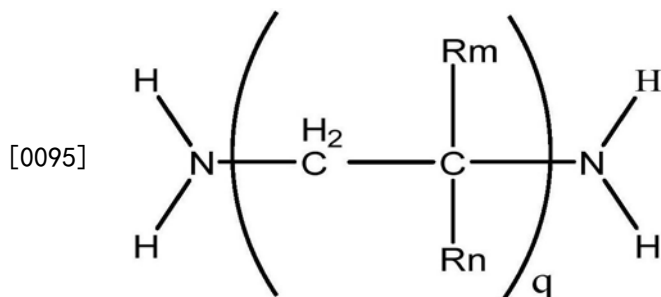
[0090] 其中, R_n 表示具有 n 个碳原子的有机烷基,其中 n 可以为1至12的数字, m 的数字范围为2至12。

[0091] 有机二胺分子还可以具有支链烷基作为两个末端伯胺官能团之间的连接基团。

[0092] 有机胺分子的另一种结构如下所示。 R_n 和 R_m 可以是分别具有 n 个碳原子和 m 个碳原子的相同或不同的烷基,其中 n 和 m 可以为1至12的数字。 p 可以为2至12的数字。

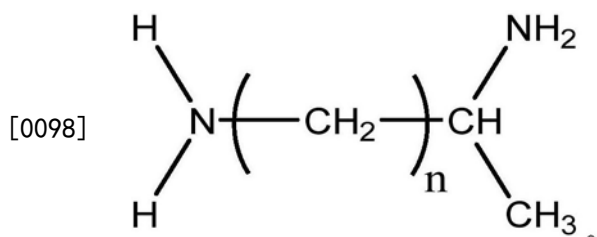


[0094] 另一种类型的支链烷基连接基团具有以下的一般分子结构：



[0096] 其中，R_n和R_m基团键合至相同的碳原子。R_n和R_m可以是分别具有n个碳原子和m个碳原子的相同或不同的烷基，其中n和m可以为1至12的数字。q可以为2至12的数字。

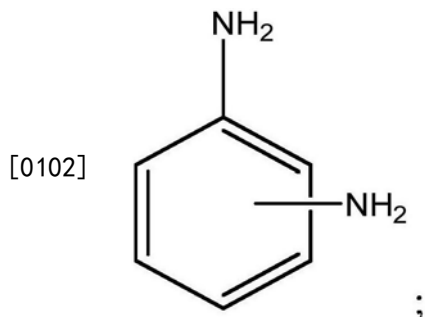
[0097] 具有其他分子结构的有机二胺分子也可以用作本发明的Cu CMP浆料中的螯合剂，例如具有以下一般分子结构的那些有机二胺分子：



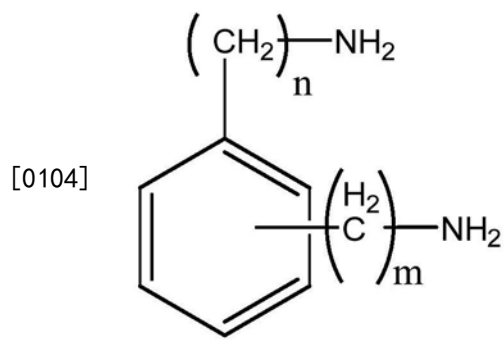
[0099] 这样的有机二胺分子可以具有1至12的n，并且可以被描述为具有一个末端伯胺官能团和连接至分子另一端上的β碳原子的另一个有机伯胺的有机二胺。此外，第二伯胺官能团也可以键合至其他位置(例如β、γ等)处的其他碳原子，并且第一伯胺官能团在相同分子中仍然保持为末端伯胺官能团。

[0100] 具有两个有机伯胺基团的任何其他非芳族有机二胺分子可用作本文中的本发明Cu CMP浆料中的三种螯合剂之一。

[0101] 任选地，具有两个伯胺官能团的任何芳族有机分子可以用作本文中的本发明Cu CMP浆料中的三种螯合剂之一。例如，芳族有机胺具有如下所示的一般分子结构：



[0103] 或如下：



[0105] 在上文列出的在邻位或间位处具有两个伯胺官能团的一般芳族有机二胺结构中，其中n可以为1至12，并且m也可以为1至12，而且在相同分子中，n可以等于m。在其他情况下，n也可以不同于m。

具体实施方式

[0106] 随着工业标准趋向于更小的器件特征，对于为宽和高级节点应用提供高的且可调的Cu去除速率和低Cu凹陷的新的Cu本体金属抛光浆料的需求不断增长。

[0107] 本文所述的铜本体CMP或硅通孔(TSV)抛光组合物满足了对高的且可调的Cu膜去除速率、铜和介电膜之间的高选择性、铜和阻挡膜之间的高选择性、横跨各种宽Cu线特征的低和更均匀的Cu线凹陷、以及通过使用合适的腐蚀抑制剂的更好的Cu膜腐蚀保护的需要。

[0108] Cu CMP抛光组合物包含三重螯合剂(即三种螯合剂)、作为附加的Cu凹陷和缺陷减少剂的有机季铵盐、用于有效的Cu腐蚀保护的Cu腐蚀抑制剂、磨料如纳米尺寸的高纯度胶体二氧化硅、氧化剂如过氧化氢和作为溶剂的水。

[0109] Cu CMP抛光组合物提供高的且可调的Cu去除速率和低的阻挡膜和介电膜去除速率(其提供非常高且期望的Cu膜相对于其他阻挡膜(例如Ta、Ta₂N₅、Ti和TiN)和介电膜(例如TEOS、低k和超低k薄膜)的选择性)，以及横跨宽Cu线特征的低Cu凹陷和更均匀的Cu凹陷。

[0110] 本文中的本发明的Cu化学机械抛光组合物还提供无垫污染CuCMP性能，其允许延长的抛光垫寿命并且还允许更稳定的终点检测。

[0111] 用于本文公开的Cu本体CMP抛光组合物的磨料颗粒包括但不限于以下：胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅；胶体二氧化硅的晶格内掺杂其他金属氧化物的胶体二氧化硅颗粒(如氧化铝掺杂的二氧化硅颗粒)；胶体氧化铝，包括α-、β-和γ-型铝氧化物；胶体和光活性二氧化钛，氧化铈，胶体氧化铈，纳米尺寸的无机金属氧化物颗粒如氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈等；纳米尺寸的金颗粒，纳米尺寸的氮化硅颗粒；单模、双模、多模胶体磨料颗粒；基于有机聚合物的软磨料，表面涂覆或改性的磨料，或其他复合颗粒，及其组合。

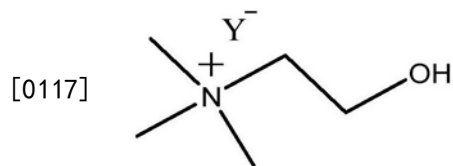
[0112] 胶体二氧化硅可以由硅酸盐制成，高纯度胶体二氧化硅可以由TEOS或TMOS制成。胶体二氧化硅或高纯度胶体二氧化硅可具有单模或多模的窄或宽的粒度分布、各种尺寸和各种形状(包括球形、茧形、聚集体形和其他形状)。

[0113] 纳米尺寸的颗粒也可以具有不同的形状，例如球形、茧形、聚集体等。

[0114] 本发明的Cu本体CMP抛光组合物优选含有0.0025重量%至25重量%的磨料；磨料的优选浓度范围为0.0025重量%至2.5重量%。磨料的最优选浓度范围为0.005重量%至0.15重量%。

[0115] 有机季铵盐包括但不限于胆碱盐,例如胆碱碳酸氢盐,或在胆碱和其他阴离子抗衡离子之间形成的所有其他盐。

[0116] 胆碱盐可具有如下所示的一般分子结构:



[0118] 其中阴离子Y⁻可以是碳酸氢根、氢氧根、对甲苯磺酸根、酒石酸氢根和其它合适的阴离子抗衡离子。

[0119] CMP浆料含有0.0005重量%至0.25重量%的季铵盐;优选浓度范围为0.001重量%至0.05重量%;和最优选浓度范围为0.002重量%至0.01重量%。

[0120] 各种过氧无机或有机氧化剂或其它类型的氧化剂可用于将金属铜膜氧化成铜氧化物的混合物,以使它们与螯合剂和腐蚀抑制剂快速反应。氧化剂包括但不限于高碘酸、过氧化氢、碘酸钾、高锰酸钾、过硫酸铵、钼酸铵、硝酸铁、硝酸、硝酸钾及其混合物。优选的氧化剂是过氧化氢。

[0121] CMP浆料含有0.1重量%至10重量%的氧化剂;优选浓度范围为0.25重量%至3重量%;最优选浓度范围为0.5重量%至2.0重量%。

[0122] 用于所公开的铜本体CMP浆料的腐蚀抑制剂可以是现有技术报道的腐蚀抑制剂。腐蚀抑制剂包括但不限于在其芳族环中含有一个或多个氮原子的杂芳族化合物家族,如1,2,4-三唑、苯并三唑和苯并三唑衍生物、四唑和四唑衍生物、咪唑和咪唑衍生物、苯并咪唑和苯并咪唑衍生物、吡唑和吡唑衍生物以及四唑和四唑衍生物。

[0123] CMP浆料含有0.005重量%至0.5重量%的腐蚀抑制剂;优选浓度范围为0.01重量%至0.1重量%;最优选浓度范围为0.025重量%至0.05重量%。

[0124] 可以使用具有用于向本发明的Cu化学机械抛光组合物提供更稳定的保质期的活性成分的杀生物剂。

[0125] 杀生物剂包括但不限于来自Dow Chemical Co.的Kathon™、Kathon™ CG/ICP II。它们具有5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的活性成分。

[0126] CMP浆料含有0.0001重量%至0.05重量%的杀生物剂;优选浓度范围为0.0002重量%至0.025重量%;最优选浓度范围为0.002重量%至0.01重量%。

[0127] 任选地,可以使用酸性或碱性化合物或pH调节剂以使Cu本体CMP抛光组合物的pH调节至优化的pH值。

[0128] pH调节剂包括但不限于以下:硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、其它无机或有机酸及其混合物。pH调节剂还包括碱性pH调节剂,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、四烷基氢氧化铵、有机胺和能够用于将pH向更碱性方向调节的其他化学试剂。

[0129] CMP浆料含有0重量%至1重量%的pH调节剂;优选浓度范围为0.01重量%至0.5重量%;最优选浓度范围为0.1重量%至0.25重量%。

[0130] Cu抛光组合物的pH为约3.0至约12.0;优选的pH范围为5.5至7.5;最优选的pH范围为7.0至7.35。

[0131] CMP浆料含有0.1重量%至18重量%的三种螯合剂;优选的浓度范围为0.5重量%

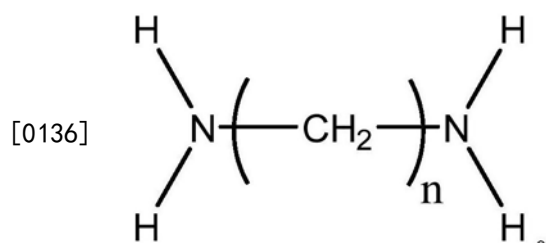
至10重量%；最优选的浓度范围为1.0重量%至2.5重量%。

[0132] 三种螯合剂选自氨基酸、氨基酸衍生物、有机胺及其组合；其中至少一种螯合剂是氨基酸或氨基酸衍生物。例如，三种或三重螯合剂可以是任意三种氨基酸、三种氨基酸衍生物、或两种氨基酸加上一种有机胺、或一种氨基酸加上一种氨基酸衍生物加上一种有机胺、或两种有机胺加上一种氨基酸以及或者两种有机胺加上一种氨基酸衍生物的组合。作为具体实例，三重螯合剂可以是甘氨酸、丙氨酸和乙二胺。

[0133] 三种螯合剂用作络合剂以最大化它们与氧化的Cu膜表面的反应而形成在Cu CMP工艺过程中被快速去除的更软的Cu-螯合剂层，从而获得宽或高级节点铜或TSV（硅通孔）CMP应用的高的且可调的Cu去除速率和低铜凹陷。

[0134] 氨基酸和氨基酸衍生物包括但不限于甘氨酸、D-丙氨酸、L-丙氨酸、DL-丙氨酸、β-丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯胺、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、酪氨酸、谷氨酰胺、天冬酰胺、谷氨酸、天冬氨酸、色氨酸、组氨酸、精氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、半胱氨酸、亚氨基二乙酸等。

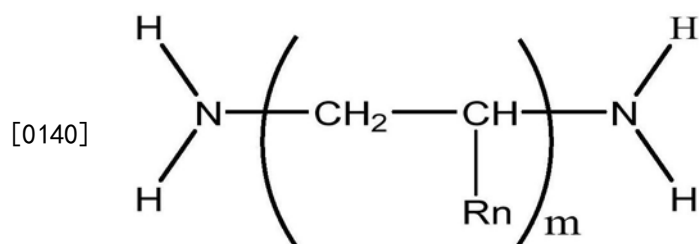
[0135] 有机胺螯合剂具有如下所示的一般分子结构：



[0137] 有机胺分子在分子的两端具有两个伯胺官能团作为末端基团。 n 为2至12的数字，例如 $n=2$ 的乙二胺， $n=3$ 的丙二胺， $n=4$ 的丁二胺等。

[0138] 具有两个伯胺部分的有机二胺化合物可被描述为二元螯合剂。

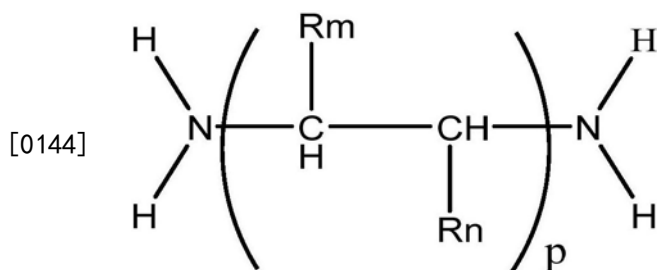
[0139] 与两个末端伯胺官能团连接的烷基也包括支链烷基，这些支链烷基的一般分子结构如下所示：



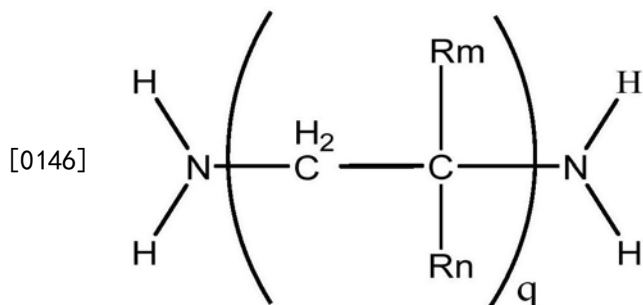
[0141] 其中， R_n 表示具有 n 个碳原子的有机烷基，其中 n 可以为1至12的数字， m 的数字范围为2至12。

[0142] 有机二胺分子还可以具有支链烷基作为两个末端伯胺官能团之间的连接基团。

[0143] 另一种结构的有机胺分子如下所示。 R_n 和 R_m 可以是分别具有 n 个碳原子和 m 个碳原子的相同或不同的烷基，其中 n 和 m 可以独立地为1至12的数字。 p 可以为2至12的数字。

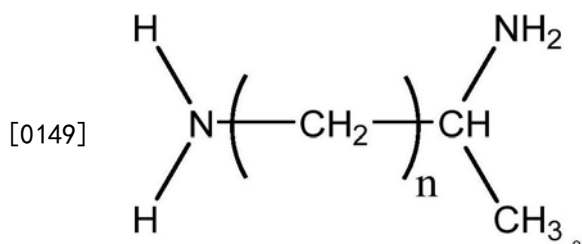


[0145] 另一种类型的支链烷基连接基团具有以下的一般分子结构：



[0147] 其中，Rn和Rm基团键合至相同碳原子。Rn和Rm可以是分别具有n个碳原子和m个碳原子的相同或不同的烷基，其中n和m独立地为1至12的数字。q可以为2至12的数字。

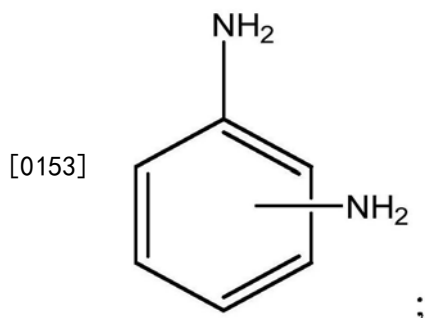
[0148] 具有其他分子结构的有机二胺分子也可以用作本发明的Cu CMP浆料中的螯合剂，例如具有以下一般分子结构的那些有机二胺分子：



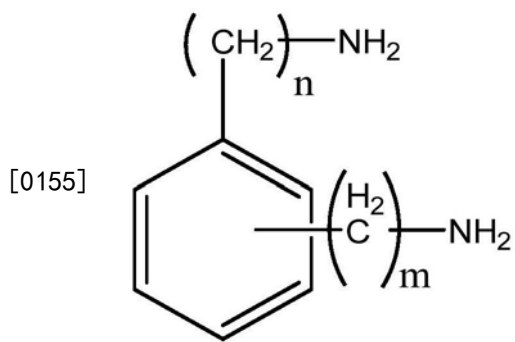
[0150] 这样的有机二胺分子可以具有独立地为1至12的数字的n，并且可以被描述为具有一个末端伯胺官能团和连接至分子另一端上的β碳原子的另一个有机伯胺的有机二胺。此外，第二伯胺官能团也可以键合至其他位置（例如β、γ等）处的其他碳原子，并且第一伯胺官能团在相同分子中仍然保持为末端伯胺官能团。

[0151] 具有两个有机伯胺基团的任何其他非芳族有机二胺分子可用作本文中的本发明的Cu CMP浆料的三种螯合剂之一。

[0152] 任选地，具有两个伯胺官能团的任何芳族有机分子可以用作本文中的本发明的Cu CMP浆料的三种螯合剂之一。例如，芳族有机胺具有如下所示的一般分子结构：



[0154] 或如下：



[0156] 在上文列出的在邻位或间位处具有两个伯胺官能团的一般芳族有机二胺结构中，其中n可以为1至12，并且m也可以为1至12，而且在相同分子中，n可以等于m。在其他情况下，n也可以不同于m。

[0157] 本文所述的相关方法需要使用上述组合物来对由铜组成的衬底进行化学机械抛光。在所述方法中，将衬底（例如，具有Cu表面或Cu插塞的晶片）面朝下放置在抛光垫上，所述抛光垫固定地连接到CMP抛光机的可旋转台板（platen）上。以这种方式，待抛光和平面化的衬底与抛光垫直接接触。晶片载体系统或抛光头用于将衬底保持在适当位置，并在CMP处理期间向衬底的背面施加向下的压力，同时台板和衬底旋转。在CMP处理期间将抛光组合物（浆料）施加（通常连续地）在垫上以实现材料的去除而使衬底平面化。

[0158] 本文所述的抛光组合物和相关方法对于各种各样的衬底的CMP是有效的，包括大多数衬底，特别适用于抛光铜衬底。

[0159] 实验部分

[0160] 抛光垫：抛光垫IC1010垫或其他抛光垫在Cu CMP期间使用，由Dow Chemicals Company提供。

[0161] 参数：

[0162] Å：埃，长度单位

[0163] BP：背压，单位为psi

[0164] CMP：化学机械平面化＝化学机械抛光

[0165] CS：载体速度

[0166] DF：下向力：在CMP期间施加的压力，单位psi

[0167] min：分钟

[0168] ml：毫升

[0169] mV：毫伏

[0170] psi：每平方英寸磅数

[0171] PS：抛光设备的台板旋转速度，单位为rpm（每分钟转数）

[0172] SF：抛光组物流速，ml/min

[0173] 去除速率

[0174] Cu RR 1.5psi：在CMP设备的1.5psi下压力下测量的铜去除速率

[0175] Cu RR 2.5psi：在CMP设备的2.5psi下压力下测量的铜去除速率

[0176] 一般实验程序

[0177] 除非另有说明，否则所有百分比为重量百分比。在下面给出的实施例中，使用下面

给出的程序和实验条件进行CMP实验。在实施例中所使用的CMP设备是Applied Materials, 3050Boweres Avenue, Santa Clara, California, 95054制造的300mm LK[®]抛光机, 或Mirra[®]抛光机。在台板上将Dow Chemicals Company供应的IC1010垫或其他类型的抛光垫用于空白晶片抛光研究。通过抛光二十五个模拟(dummy)氧化物(通过等离子体增强CVD从TEOS前体PETEOS沉积)晶片, 使垫磨合(break-in)。为使设备设置和垫磨合符合要求, 在基线条件下用Planarization Platform of Air Products Chemicals Inc. 供应的Syton[®] OX-K胶体二氧化硅抛光两个PETEOS监测物(monitor)。使用厚度为10.8K埃的空白Cu晶片、Ta和TEOS空白晶片进行抛光实验。这些空白晶片购自Silicon Valley Microelectronics, 1150CampbellAve, CA, 95126。

[0178] 工作实施例

[0179] 在以下工作实施例中, 具有单一螯合剂的Cu浆料组合物包含0.713重量%的甘氨酸, 0.0323重量%的1,2,4-三唑, 0.00644重量%的高纯度胶体二氧化硅和0.00018重量%的杀生物剂。具有双重螯合剂的Cu浆料#1组合物包含0.5重量%的甘氨酸, 0.70625重量%的丙氨酸, 0.03525重量%的1,2,4-三唑, 0.01042重量%的高纯度胶体二氧化硅和0.00016重量%的杀生物剂。具有三重螯合剂的Cu浆料#2组合物包含0.5重量%的甘氨酸, 0.70625重量%的丙氨酸, 0.0012重量%的乙二胺, 0.00289重量%的胆碱碳酸氢盐, 0.03525重量%的1,2,4-三唑, 0.01042重量%的高纯度胶体二氧化硅和0.00016重量%的杀生物剂。

[0180] 所有这三种列出的制剂在使用时分别使用1.0重量%的H₂O₂作为氧化剂。CMP抛光组合物的pH为7.00至7.35。

[0181] 实施例1

[0182] 使用Cu本体CMP抛光组合物的抛光结果列于表1中并描绘于图1中。

[0183] 单一螯合剂是甘氨酸, 双重螯合剂是甘氨酸和丙氨酸(丙氨酸包括DL-丙氨酸; D-丙氨酸; 和L-丙氨酸), 三重螯合剂是甘氨酸、丙氨酸和乙二胺; 在基于三重螯合剂的抛光组合物中, 还使用有机季铵盐、胆碱碳酸氢盐。

[0184] 表1. 三重或双重螯合剂Cu浆料相对于单一螯合剂Cu浆料对Cu去除速率的影响

[0185]

样品	在 1.5 psi DF 下的 Cu 去除速率 (Å/min.)	在 2.5 psi DF 下的 Cu 去除速率 (Å/min.)
具有单一螯合剂甘氨酸的 Cu 浆料	4047	7319
具有双重螯合剂甘氨酸 +DL-丙氨酸的 Cu 浆料#1	4688	8852
具有三重螯合剂甘氨酸	5070	8863

[0186]

+DL-丙氨酸+乙二胺+胆碱 碳酸氢盐的 Cu 浆料#2		
---------------------------------	--	--

[0187] 当使用基于三重螯合剂的Cu CMP抛光组合物时,本文的Cu CMP抛光组合物提供高的且相容的Cu膜去除速率。

[0188] 基于双重螯合剂的Cu浆料提供在1.5psi DF下比基于单一螯合剂的Cu浆料高16%的Cu去除速率,和在2.5psi DF下比基于单一螯合剂的Cu浆料高21%的Cu去除速率。

[0189] 基于三重螯合剂的Cu浆料提供在1.5psi DF下比基于单一螯合剂的Cu浆料高25%的Cu去除速率,和在2.5psi DF下比基于单一螯合剂的Cu浆料高22%的Cu去除速率。

[0190] 而且,基于三重螯合剂的Cu浆料提供在1.5psi DF下比基于双重螯合剂的Cu浆料高8%的Cu去除速率。

[0191] 在1.5psi DF下Cu去除速率提高8%主要是由于使用第三种螯合剂—乙二胺,其是二元螯合剂且非常有效地与Cu氧化物反应以形成水溶性Cu-乙二胺络合物,并随后在Cu CMP过程中被除去。

[0192] 实施例2

[0193] 具有或不具有胆碱碳酸氢盐作为额外添加剂的基于三重螯合剂的Cu CMP抛光组合物以及基于单一螯合剂的Cu抛光组合物对宽Cu线特征凹陷的抛光效果示于表2中,并描绘于图2和图3中。

[0194] 表2. 宽Cu线凹陷:单一螯合剂Cu浆料相对于三重螯合剂Cu浆料

[0195]

样品	在 $50 \times 50 \mu\text{M}$ 上的平均 Cu 凹陷 (\AA)	在 $10 \times 10 \mu\text{M}$ 上的平均 Cu 凹陷 (\AA)	在 $9 \times 1 \mu\text{M}$ 上的平均 Cu 凹陷 (\AA)
具有单一螯合剂甘氨酸的 Cu 浆料#1	1135	624	737
具有三重螯合剂甘氨酸+DL-丙氨酸+EDA的 Cu 浆料#2	493	270	434

[0196]

具有三重螯合剂甘氨酸+DL-丙氨酸+EDA+CBC的 Cu 浆料#3	441	209	446
------------------------------------	-----	-----	-----

[0197] EDA:乙二胺;CBC:胆碱碳酸氢盐

[0198] 如表2中所示的宽Cu线凹陷数据所示,具有三重螯合剂甘氨酸/丙氨酸/乙二胺的Cu浆料在宽Cu线特征上提供比仅使用单一螯合剂甘氨酸的Cu浆料低得多的Cu凹陷。

[0199] 在 $50 \times 50 \mu\text{M}$ Cu线特征上,基于三重螯合剂的Cu浆料的平均Cu凹陷比仅使用单一螯合剂甘氨酸的Cu浆料减少56.6重量%。在 $10 \times 10 \mu\text{M}$ Cu线特征上,基于三重螯合剂的Cu浆料的平均Cu凹陷比仅使用单一螯合剂甘氨酸的Cu浆料减少56.7重量%。并且在 $9 \times 1 \mu\text{M}$ Cu线特征上,基于三重螯合剂的Cu浆料的平均Cu凹陷比仅使用单一螯合剂甘氨酸的Cu浆料减

少41.1重量%。

[0200] 此外,在基于三重螯合剂的Cu浆料中使用胆碱碳酸氢盐也导致 $50 \times 50 \mu\text{m}$ 和 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 特征上的Cu线凹陷减少。通过在基于甘氨酸/丙氨酸/乙二胺的三重螯合剂Cu浆料中使用胆碱碳酸氢盐,在 $50 \times 50 \mu\text{m}$ 和 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 特征上Cu线凹陷分别减少约11%和23%。

[0201] 此外,基于三重螯合剂的Cu浆料或具有胆碱碳酸氢盐的基于三重螯合剂的Cu浆料在横跨三个宽Cu线特征上提供更均匀的Cu线凹陷。对于使用甘氨酸作为单一螯合剂的Cu浆料, $50 \times 50 \mu\text{m}$ 和 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 和 $9 \times 1 \mu\text{m}$ Cu线特征之间的Cu线凹陷的 Δ 为511 Å,对于使用甘氨酸/丙氨酸/乙二胺作为三重螯合剂的Cu浆料, $50 \times 50 \mu\text{m}$ 和 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 和 $9 \times 1 \mu\text{m}$ Cu线特征之间的Cu线凹陷的 Δ 为223 Å,且对于使用甘氨酸/丙氨酸/乙二胺作为三重螯合剂加胆碱碳酸氢盐作为额外添加剂以进一步减少某些尺寸的Cu线特征上的Cu线凹陷的Cu浆料, $50 \times 50 \mu\text{m}$ 和 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 和 $9 \times 1 \mu\text{m}$ 之间的Cu线凹陷的 Δ 为232 Å。

[0202] 实施例3

[0203] 与基于单一螯合剂的Cu浆料相比,基于三重螯合剂的Cu浆料或具有胆碱碳酸氢盐的基于三重螯合剂的Cu浆料还显著降低了Cu缺陷计数。表3列出了1.5psi DF下0.2微米Cu缺陷计数结果。

[0204] 如表3中所示和如图4中所描绘的Cu缺陷计数数据所示,对于基于甘氨酸/丙氨酸/乙二胺的三重螯合剂Cu浆料,Cu缺陷计数比基于甘氨酸的单一螯合剂Cu浆料减少56%。对于基于甘氨酸/丙氨酸/乙二胺的三重螯合剂+胆碱碳酸氢盐Cu浆料,Cu缺陷计数比基于甘氨酸的单一螯合剂Cu浆料减少66.5%。换句话说,与基于单一螯合剂的Cu浆料相比,在基于三重螯合剂或三重螯合剂加胆碱碳酸氢盐的Cu浆料中,Cu缺陷计数减少了2.2倍至3倍。

[0205] 表3.单一螯合剂相对于三重螯合剂Cu浆料的Cu缺陷计数比较

[0206]

样品	在 0.15 psi DF 下的 0.2 μm Cu 缺陷
具有单一螯合剂甘氨酸的 Cu 浆料	313
具有三重螯合剂甘氨酸+DL-丙氨酸+EDA 的 Cu 浆料#2	138
具有三重螯合剂甘氨酸+DL-丙氨酸 +EDA+CBC 的 Cu 浆料#2	105

[0207] 在基于三重螯合剂的Cu浆料中使用胆碱碳酸氢盐作为额外添加剂不仅减少一些宽Cu线特征上的Cu凹陷,而且还与基于三重螯合剂的Cu浆料相比进一步使Cu缺陷计数减少24%。

[0208] 基于三重螯合剂的Cu CMP浆料或基于具有胆碱盐的三重螯合剂的Cu浆料显示针对阻挡膜或介电膜的非常高的选择性。例如,对于基于三重螯合剂的Cu CMP浆料或基于三重螯合剂加胆碱盐的Cu浆料,获得大于500:1的Cu:Ta选择性。

[0209] 虽然已经结合本发明的具体实施方式描述了本发明,但明显的是,根据前面的描述,许多替换、修改和变化对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此,在不脱离总体发

明构思的精神或范围的情况下,可以偏离这样的细节。

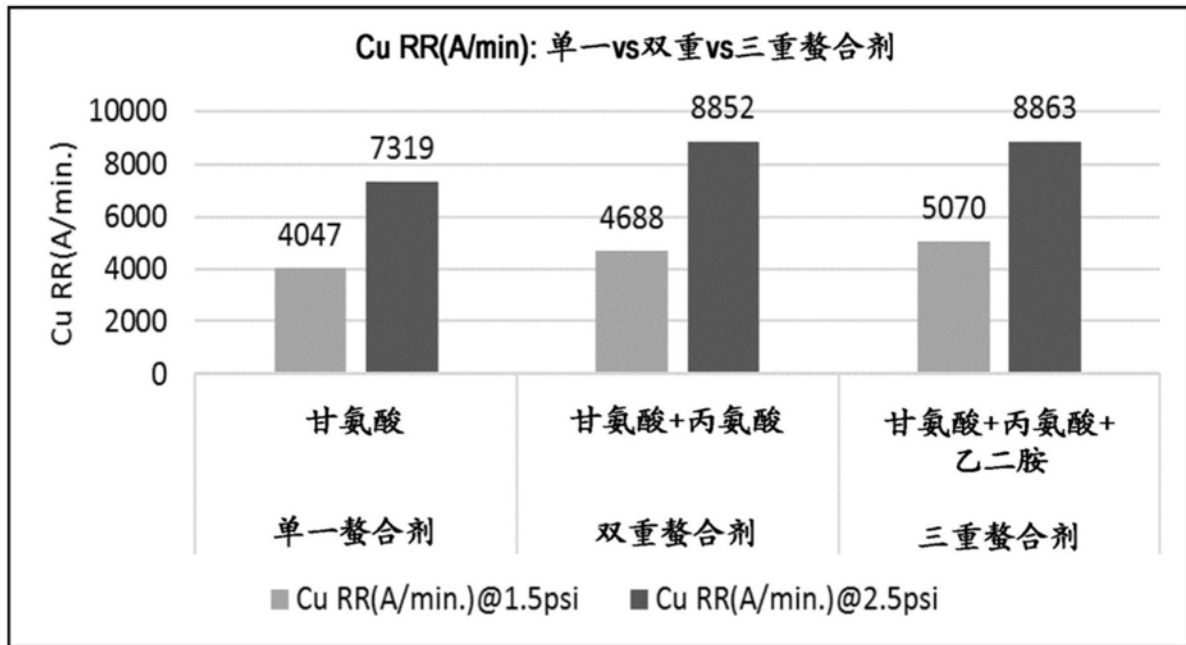


图1

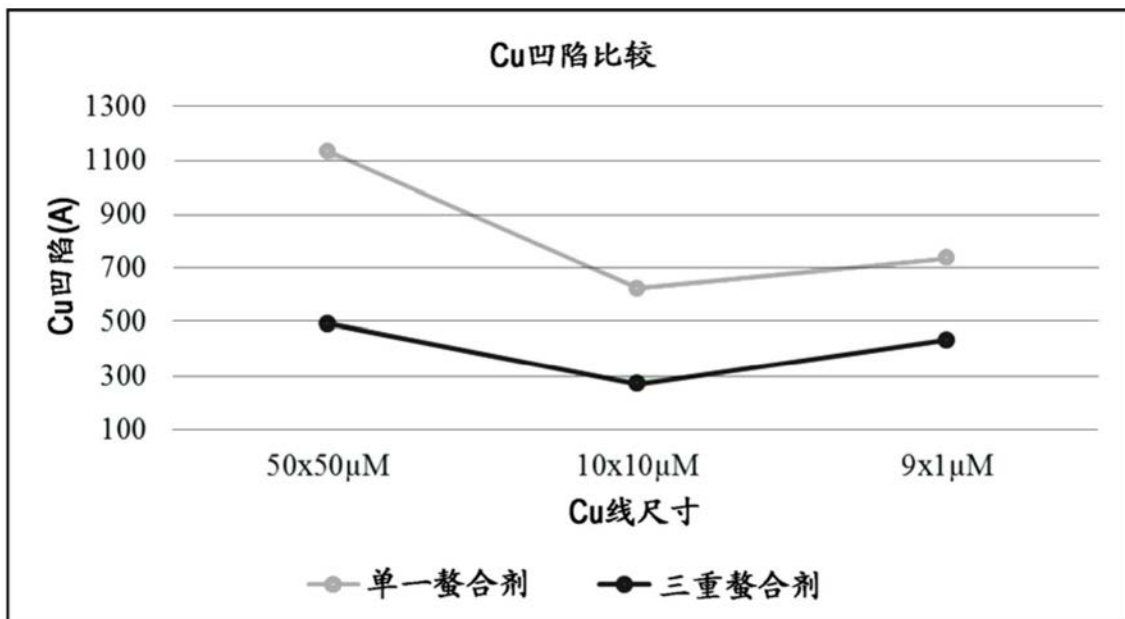


图2

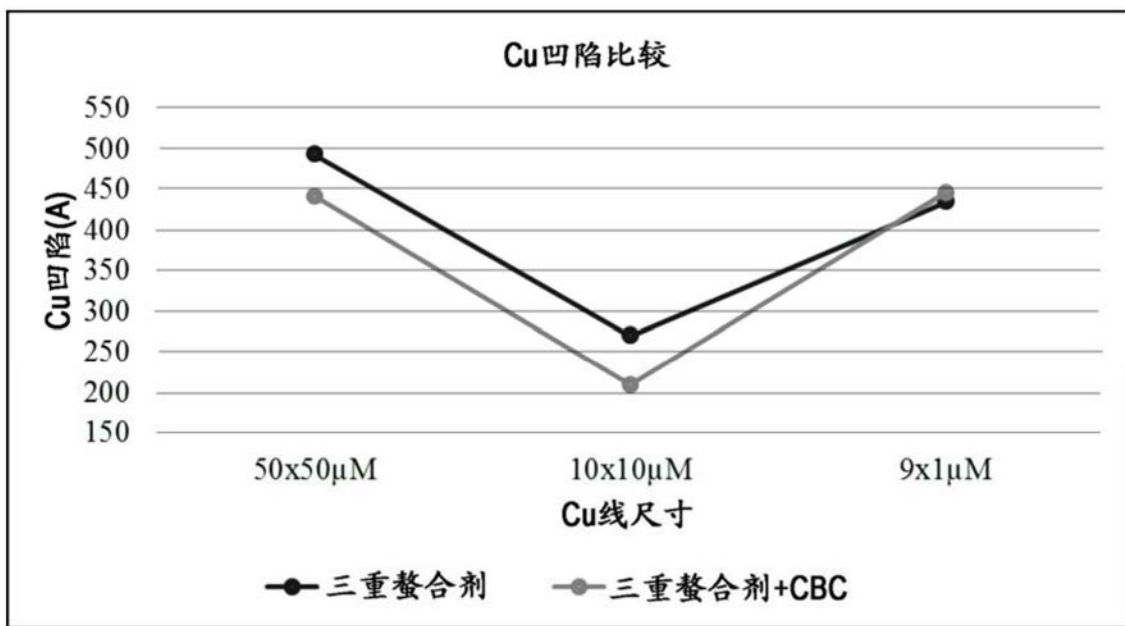


图3

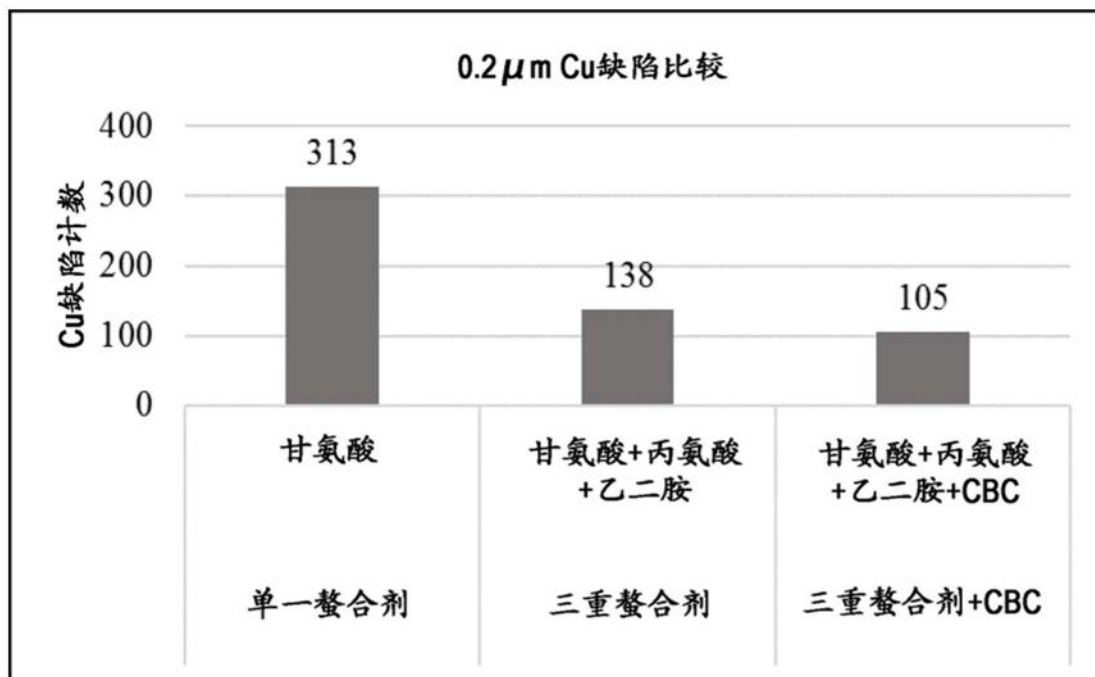


图4