



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102399494 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201010277685. 6

US 6524167 B1, 2003. 02. 25,

(22) 申请日 2010. 09. 10

审查员 秦圆圆

(73) 专利权人 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 613-618 室

(72) 发明人 何华锋 王晨

(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)

C23F 3/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

TW 201013771 A, 2010. 04. 01,

CN 1305984 C, 2007. 03. 21,

CN 101724346 A, 2010. 06. 09,

CN 1735671 A, 2006. 02. 15,

EP 1106663 A1, 2001. 06. 13,

CN 1165975 C, 2004. 09. 08,

US 2008076327 A1, 2008. 03. 27,

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种化学机械抛光液

(57) 摘要

本发明涉及一种化学机械抛光液,其同时含有:研磨颗粒、含卤素的氧化剂、有机胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、pH值调节剂,以及所述的化学机械抛光液具有碱性的pH值。该抛光液可以实现在碱性抛光环境下,对硅和铜都具有非常高的抛光速度。该抛光液中还可以继续加入氨基酸,使硅和铜的去除速率保持稳定。

1. 一种化学机械抛光液在提高及稳定铜和硅抛光速率中的应用,所述化学机械抛光液含有:研磨颗粒,含卤素的氧化剂,有机胺和乙二胺四乙酸(EDTA),以及氨基酸,所述的化学机械抛光液具有碱性的pH值,且所述的有机胺为乙二胺、哌嗪或其组合物。
2. 根据权利要求1所述的应用,所述的研磨颗粒为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SiC 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 和/或 Si_3N_4 中的一种或多种。
3. 根据权利要求1所述的应用,所述的研磨颗粒的质量百分含量为1%~30%。
4. 根据权利要求1所述的应用,所述的含卤素的氧化剂为溴酸钾、碘酸钾、氯酸钾、高碘酸和/或高碘酸铵中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的应用,所述的含卤素的氧化剂的质量百分含量为0.5%~4%。
6. 根据权利要求1所述的应用,所述的乙二胺的质量百分含量为0.2%~0.8%。
7. 根据权利要求1所述的应用,所述的哌嗪的质量百分含量为0%~4%。
8. 根据权利要求1所述的应用,所述的乙二胺四乙酸(EDTA)的质量百分含量为0.01%~6%。
9. 根据权利要求1所述的应用,还含有:pH值调节剂,所述的pH值调节剂为季铵碱、无机碱或其组合物。
10. 根据权利要求9所述的应用,所述的季铵碱为四甲基氢氧化铵(TMAH)。
11. 根据权利要求9所述的应用,所述的无机碱为氢氧化钾(KOH)。
12. 根据权利要求1所述的应用,所述的pH值为8~13。
13. 根据权利要求1所述的应用,所述的氨基酸为甘氨酸或L-谷氨酸。
14. 根据权利要求1所述的应用,所述的氨基酸的质量百分含量为1%~8%。

一种化学机械抛光液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学机械抛光液。

背景技术

[0002] TSV 技术 (Through-Silicon-Via) 是通过在芯片和芯片之间、晶圆和晶圆之间制作垂直导通,实现芯片之间互连的最新技术。与以往的 IC 封装键合和使用凸点的叠加技术不同,TSV 优势在于能够使芯片在三维方向堆叠的密度最大,外形尺寸最小,缩短了互连从而改善芯片速度和低功耗的性能。

[0003] TSV 技术中晶背减薄技术 (backside thinning) 需要抛光时,对硅和铜两种材料同时具有非常高的抛光速度。

[0004] 对硅的抛光通常都在碱性条件下进行,可以获得较高的抛光速度。例如:

[0005] US2002032987 公开了一种用醇胺作为添加剂的抛光液,以提高多晶硅 (Poly silicon) 的去除速率 (removal rate),其中添加剂优选 2-(二甲氨基)-2-甲基-1-丙醇。

[0006] US2002151252 公开了一种含具有多个羧酸结构的络合剂的抛光液,用于提高多晶硅去除速率,其中优选的络合剂是 EDTA(乙二胺四乙酸)和 DTPA(二乙基三胺五乙酸)。

[0007] EP1072662 公开了一种含孤对电子和双键产生离域结构的有机物的抛光液,以提高多晶硅 (Poly silicon) 的去除速率 (removal rate),优选化合物是胍类的化合物及其盐。

[0008] US2006014390 公开了一种用于提高多晶硅的去除速率的抛光液,其包含重量百分比为 4.25%~18.5%研磨剂和重量百分比为 0.05%~1.5%的添加剂。其中添加剂主要选自季铵盐、季胺碱和乙醇胺等有机碱。此外,该抛光液还包含非离子型表面活性剂,例如乙二醇或丙二醇的均聚或共聚产物。

[0009] 专利 CN101497765A 通过利用双胍和唑类物质的协同作用,显著提高了硅的抛光速度。

[0010] 对铜的抛光通常都在酸性条件下进行,利用氧化剂(双氧水)在酸性条件下的高氧化电势,以及铜在酸性条件下易配位、溶解,实现高的抛光速度。例如:

[0011] 专利 CN 1705725A 公开一种抛光铜金属表面的抛光液,该抛光液处在 2.5 至 4.0 之间,在氧化剂(双氧水等)、螯合剂和钝化剂的作用下,去除铜金属的表面。

[0012] 专利 CN1787895A 公开了一种 CMP 组合物,其包含流体剂以及氧化剂、螯合剂、抑制剂、研磨剂和溶剂。在酸性条件下,这种 CMP 组合物有利地增加在 CMP 方法中的材料选择性,可用于抛光半导体衬底上铜元件的表面,而不会在抛光的铜内产生凹陷或其他不利的平坦化缺陷。

[0013] 专利 CN01818940A 公开了一种铜抛光浆料可通过进一步与氧化剂如过氧化氢,和/或腐蚀抑制剂如苯并三唑相组合而形成,提高了铜的移除速率。在获得这较高的抛光速率的同时维持了局部 PH 的稳定性,并显著减少了整体和局部腐蚀。

[0014] 对铜的抛光有时也会在碱性条件下进行,例如:

[0015] 专利 CN 1644640A 公开一种在碱性条件下用于抛光铜的水性组合物,该组合物包含重量百分比为 0.001%至 6%的非铁金属抑制剂,重量百分比为 0.05%至 10%该金属的配位剂,重量百分比为 0.01%至 25%用于加速铜的去除的铜去除剂,重量百分比为 0.5%至 40%的研磨剂等,通过铜去除剂咪唑和 BTA 的相互作用,提高了铜的去除速率。

[0016] 专利 CN1398938A 中公开一种超大规模集成电路多层铜布线用化学机械全局平面化抛光液,用于提高铜的去除速率,抛光液的组成成分如下:磨料的重量百分比 18%至 50%,螯合剂的重量百分比 0.1%至 10%,络合剂的重量百分比 0.005%至 25%,活性剂的重量百分比 0.1%至 10%,氧化剂的重量百分比 1%至 20%,和去离子水。

[0017] 在现有技术中,在酸性条件下抛光,虽然可以获得很高的铜抛光速度,但是对硅的抛光速度通常较低。原因是在酸性条件下,氧化剂将单质硅的表面氧化成二氧化硅,与硅相比,二氧化硅更难去除。

[0018] 在碱性条件下抛光,如果不加氧化剂,虽然可以获得很高的硅抛光速度,但是对铜的抛光速度通常较低。原因是铜需要氧化后才易被去除。但是,如果加了氧化剂,比如双氧水,双氧水会将单质硅的表面氧化成二氧化硅,更难去除。除此之外,在碱性条件下,双氧水等氧化剂很不稳定,会迅速分解失效。

发明内容

[0019] 本发明解决的技术问题是提供一种化学机械抛光液,在提高了碱性抛光环境下的铜的抛光速度的同时,也能对硅的抛光速度有显著地提高。

[0020] 本发明的化学机械抛光液,含有:研磨颗粒,含卤素的氧化剂,有机胺和乙二胺四乙酸(EDTA),所述的化学机械抛光液具有碱性的 pH 值。

[0021] 本发明中,所述的研磨颗粒为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SiC 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 和 / 或 Si_3N_4 中的一种或多种,优选 SiO_2 。所述的研磨颗粒的质量百分含量为 1%~30%,优选 1%~15%。

[0022] 本发明中,所述的含卤素的氧化剂为溴酸钾、碘酸钾、氯酸钾、高碘酸和 / 或高碘酸铵中的一种或多种,优选溴酸钾。所述的含卤素的氧化剂的质量百分含量为 0.5%~4%。

[0023] 本发明中,所述的有机胺为乙二胺、哌嗪或其组合物。所述的乙二胺的质量百分含量为 0.2%~0.8%。所述的哌嗪的质量百分含量为 0%~4%。

[0024] 本发明中,所述的乙二胺四乙酸(EDTA)的质量百分含量为 0.01%~6%,优选 1%~4%。

[0025] 本发明中,所述的化学机械抛光液,还含有:pH 值调节剂,所述的 pH 值调节剂为季铵碱、无机碱或其组合物。所述的季铵碱为四甲基氢氧化铵(TMAH)。所述的无机碱为氢氧化钾(KOH)。

[0026] 本发明中,所述的化学机械抛光液的所述的 pH 值为 8~13,优选 10~12。

[0027] 本发明中,所述的化学机械抛光液,还含有:氨基酸,所述的氨基酸为甘氨酸或 L-谷氨酸,优选甘氨酸。所述的氨基酸的质量百分含量为 1%~8%,优选 1%~4%。

[0028] 本发明的积极进步效果在于:在提高了碱性抛光环境下的铜的抛光速度的同时,也能对硅的抛光速度有显著地提高。往抛光液中继续加入氨基酸后,本发明的化学机械抛

光液对硅和铜的去除速率保持稳定,不会因为时间的延长而导致对硅和铜的去除速率的明显降低。

具体实施方式

[0029] 制备实施例

[0030] 表 1 给出了本发明的化学机械抛光液实施例 1 ~ 28 及对比例 1 ~ 5 的配方,

[0031] 按表 1 中所列组分及其含量,在去离子水中混合均匀,用 pH 调节剂调到所需 pH 值,即可制得化学机械抛光液。

[0032] 表 1 本发明的化学机械抛光液实施例 1 ~ 28 及对比例 1 ~ 5

[0033]

研磨颗粒		氧化剂		有机碱			EDTA		氨基酸		pH 调节剂			PH	
种类	浓度 (wt %)	种类	浓度 (wt %)	种类 1	浓度 (wt %)	种类 2	浓度 (wt %)	种类	浓度 (wt %)	种类	浓度 (wt %)	季铵碱	浓度 (wt %)	无机碱	浓度 (wt %)

[0034]

对比例 1	SiO ₂	1										四甲基氢氧化铵	0.01	KOH	0.005	10.53
对比例 2	SiO ₂	2										四甲基氢氧化铵	0.01	KOH	0.005	10.53
对比例 3	SiO ₂	4										四甲基氢氧化铵	0.01	KOH	0.005	10.4
对比例 4	SiO ₂	7										四甲基氢氧化铵	0.01	KOH	0.01	10.7
对比例 5	SiO ₂	15										四甲基氢氧化铵	0.01	KOH	0.01	10.55
实施例 1	SiO ₂	1	溴酸钾	1	哌嗪	1	乙二胺	0.5	EDTA	2		四甲基氢氧化铵	2	KOH	0.5	10.59
实施例 2	SiO ₂	2	溴酸钾	1	哌嗪	2	乙二胺	0.4	EDTA	4		四甲基氢氧化铵	2.6	KOH	0.5	10.6

[0035]

实施例 3	SiO ₂	2	溴酸钾	1	哌嗪	2	乙二胺	0.4	EDTA	4	甘氨酸	2	四甲基氢氧化铵	4.6	KOH	0.5	10.6
实施例 4	SiO ₂	2	溴酸钾	2	哌嗪	2	乙二胺	0.2	EDTA	4			四甲基氢氧化铵	2.7	KOH	0.5	10.8
实施例 5	SiO ₂	2	溴酸钾	2	哌嗪	2	乙二胺	0.4	EDTA	4			四甲基氢氧化铵	2.6	KOH	0.5	10.7
实施例 6	SiO ₂	2	溴酸钾	1			乙二胺	0.4	EDTA	4			四甲基氢氧化铵	2.9	KOH	0.5	10.4
实施例 7	SiO ₂	2	溴酸钾	2	哌嗪	2			EDTA	4			四甲基氢氧化铵	2.9	KOH	0.5	10.6
实施例 8	SiO ₂	2	溴酸钾	1	哌嗪	2	乙二胺	0.4	EDTA	0.0 1			四甲基氢氧化铵	1.	KOH	0.5	10.6
实施例 9	胶体 SiO ₂	4	溴酸钾	2	哌嗪	1	乙二胺	0.4	EDTA	2	甘氨酸	2			KOH	2.5	10.8
实施例 10	煅制 SiO ₂	4	溴酸钾	2	哌嗪	1	乙二胺	0.4	EDTA	2	甘氨酸	2			KOH	2.5	10.7

[0036]

实施例 11	SiO ₂	4	溴酸钾	2	哌嗪	2	乙二胺	0.4	EDTA	2	甘氨酸	2			KOH	2.4	10.59
实施例 12	SiO ₂	4	溴酸钾	2	哌嗪	2	乙二胺	0.4	EDTA	2	甘氨酸	2	四甲基氢氧化铵	2.3	KOH	1	10.4
实施例 13	SiO ₂	7	溴酸钾	1	哌嗪	0	乙二胺	0.2	EDTA	2	甘氨酸	1			KOH	2.1	12
实施例 14	SiO ₂	7	溴酸钾	1	哌嗪	0	乙二胺	0.2	EDTA	1.5	甘氨酸	1			KOH	2	11.5
实施例 15	SiO ₂	7	溴酸钾	2	哌嗪	1	乙二胺	0.4	EDTA	2	甘氨酸	2	四甲基氢氧化铵	3.1	KOH	0.5	10
实施例 16	SiO ₂	7	溴酸钾	3	哌嗪	1	乙二胺	0.2	EDTA	2	甘氨酸	2	四甲基氢氧化铵	3.4	KOH	0.5	11.4
实施例 17	SiO ₂	7	溴酸钾	3	哌嗪	2	乙二胺	0.2	EDTA	2	甘氨酸	2	四甲基氢氧化铵	3.3	KOH	0.5	11.8
实施例 18	SiO ₂	15	溴酸钾	2	哌嗪	1	乙二胺	0.4	EDTA	2	甘氨酸	2	四甲基氢氧化铵	3.3	KOH	0.5	11.35

[0037]

实施例 19	Fe ₂ O ₃	30	溴酸 钾	3	哌 嗪	4	乙 二 胺	0.4	EDTA	1	L- 谷 氨 酸	2	四 甲 基 氢 氧 化 铵	2.9	KOH	0.5	10.6
实施 例 20	TiO ₂	5	高 碘 酸	1	哌 嗪	4	乙 二 胺	0.2	EDTA	4	甘 氨 酸	2	四 甲 基 氢 氧 化 铵	4.5	KOH	0.5	11.2
实施 例 21	SiO ₂	15	溴 酸 钾	3	哌 嗪	2	乙 二 胺	0.6	EDTA	6	甘 氨 酸	8	四 甲 基 氢 氧 化 铵	7.2	KOH	3	13
实施 例 22	Al ₂ O ₃	15	碘 酸 钾	3	哌 嗪	2	乙 二 胺	0.6	EDTA	2	L- 谷 氨 酸	1	四 甲 基 氢 氧 化 铵	2	KOH	0.5	12.7
实施 例 23	Si ₃ N ₄	15	溴 酸 钾	1	哌 嗪	1	乙 二 胺	0.8	EDTA	2	L- 谷 氨 酸	4	四 甲 基 氢 氧 化 铵	1	KOH	3	10.44
实施 例 24	SiC	15	高 碘 酸 铵	0.5	哌 嗪	1	乙 二 胺	0.5	EDTA	4	L- 谷 氨 酸	1	四 甲 基 氢 氧 化 铵	3.1	KOH	0.5	12
实施 例 25	SiO ₂	25	溴 酸 钾	3	哌 嗪	3	乙 二 胺	0.2	EDTA	4	甘 氨 酸	4	四 甲 基 氢 氧 化 铵	3			8

[0038]

实施例 26	CeO ₂	25	高碘酸铵	0.5	哌嗪	2	乙二胺	0.1	EDTA	6	甘氨酸	2	四甲基氢氧化铵	5.2	KOH	0.5	10
实施例 27	ZrO ₂	30	溴酸钾	4	哌嗪	2	乙二胺	0.8	EDTA	1	L-谷氨酸	8	四甲基氢氧化铵	8.5	KOH	0.5	10.3
实施例 28	SiO ₂	30	氯酸钾	0.5	哌嗪	1	乙二胺	0.6	EDTA	2	L-谷氨酸	6	四甲基氢氧化铵	7	KOH	0.5	10.3

[0039] 效果实施例 1

[0040] 抛光条件：抛光机台为 Logitech(英国)1PM52 型, polytex 抛光垫, 4cm×4cm 正方形晶圆 (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 / 分钟。

[0041] 表 2 本发明的化学机械抛光液效果实施例 1 ~ 18 及对比例 1 ~ 5

[0042]

	Cu 抛光速率 (A/min)	多晶硅 (Poly) 抛光速率 (A/min)	二氧化硅 (TEOS) 抛光速率 (A/min)
对比例 1	130	1455	
对比例 2	224	1581.6	
对比例 3	356	1700	
对比例 4	381	1833	
对比例 5	392	1904.4	
实施例 1	5701	6251	
实施例 2	5921	6633	
实施例 3	5955	6600	
实施例 4	5825	6312	
实施例 5	8400	6617	
实施例 6	4558	2600	

[0043]

实施例 7	3045	5817	
实施例 8	5500	2800	
实施例 9	5662	5766	600.1
实施例 10	5701	5566	800
实施例 11	6270	5873	
实施例 12	7300	6221	
实施例 13	3725	4629	
实施例 14	3511	4049	
实施例 15	6030	6314	
实施例 16	6929	5400	
实施例 17	7467	5950	
实施例 18	6200	6355	

[0044] 通过对比例 1-5 表明,在只有研磨物存在的情况和碱性条件下铜和硅的去除速率都很低。

[0045] 通过实施例 1-18 和对比例 1-5 对比,在抛光液中加入含卤素的氧化剂,有机胺,乙二胺四乙酸 (EDTA), pH 值调节剂后,碱性抛光液对铜和硅的去除速率有明显的提高。

[0046] 通过实施例 1-18 相互间对比发现,在碱性的抛光液中增加含卤素氧化剂,有机胺, EDTA, pH 值调节剂中的一种或多种的浓度,都有利于提高铜和硅的去除速度。

[0047] 效果实施例 2

[0048] 抛光条件:抛光机台为 Logitech(英国)1PM52 型, polytex 抛光垫, 4cm×4cm 正方形晶圆 (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 / 分钟。

[0049] 表 3 本发明的化学机械抛光液效果实施例 2 和 3

[0050]

	第一天		第二天		第三天		第五天		第七天	
	Cu 抛光速率 (A/min)	多晶硅 (Poly) 抛光速率 (A/min)	Cu 抛光速率 (A/min)	多晶硅 (Poly) 抛光速率 (A/min)	Cu 抛光速率 (A/min)	多晶硅 (Poly) 抛光速率 (A/min)	Cu 抛光速率 (A/min)	多晶硅 (Poly) 抛光速率 (A/min)	Cu 抛光速率 (A/min)	多晶硅 (Poly) 抛光速率 (A/min)
实施例	5921	6633	5700	6630	5400	6400	5201	6394	5110	6393

[0051]

2										
实施例 3	5955	6600	5935	6612	5900	6593	5890	6603	5815	6570

[0052] 通过表 3 中实施例 2 和 3 比较可以发现,当有氨基酸存在的情况,在碱性条件下铜和硅的去除速率能够保持稳定,不会随着时间的延长而降低。