



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115505932 A

(43) 申请公布日 2022.12.23

(21) 申请号 202211087131.9

(22) 申请日 2022.09.07

(71) 申请人 万华化学集团电子材料有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区北京中路50号

申请人 万华化学集团股份有限公司

(72) 发明人 王瑞芹 崔晓坤 卞鹏程 王庆伟

徐贺 李国庆 王永东 卫旻嵩

(51) Int. Cl.

C23F 3/06 (2006.01)

H01L 21/321 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种钨化学机械抛光液及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种钨化学机械抛光液及其应用,所述钨抛光液包括二氧化硅磨料、铁盐催化剂、氧化剂、稳定剂、速率抑制剂、醛基化合物和水。本发明中的速率抑制剂可与醛基化合物生成希夫碱,利用希夫碱键对温度的敏感性,实现被抛光表面不平整度的调节,提高抛光表面质量。

1. 一种钨化学机械抛光液,其特征在于,包括二氧化硅磨料、铁盐催化剂、氧化剂、稳定剂、速率抑制剂、醛基化合物和水;其中,所述速率抑制剂为含有伯胺基的小分子含氮化合物;优选地,所述速率抑制剂为除脯氨酸之外的 α -氨基酸、具有伯胺基的含氮杂环、脂肪族或芳香族伯胺中的至少任一种。

2. 根据权利要求1所述的钨化学机械抛光液,其特征在于,以质量百分含量计,所述钨化学机械抛光液包括1-10%的二氧化硅磨料、0.001-0.1%的铁盐催化剂、1.5-2.5%氧化剂、0.01-0.2%的稳定剂、0.005-0.2%的速率抑制剂,0.001-0.1%的醛基化合物,余量为水;优选地,包括1-5%的二氧化硅磨料、0.01-0.1%的铁盐催化剂、2.0%的氧化剂、0.05-0.2%的稳定剂、0.01-0.2%的速率抑制剂,0.005-0.1%的醛基化合物,余量为水。

3. 根据权利要求1或2所述的钨化学机械抛光液,其特征在于,所述 α -氨基酸选自甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、亮氨酸、酪氨酸、丝氨酸、组氨酸、缬氨酸、赖氨酸或精氨酸中的一种或几种;优选选自甘氨酸或赖氨酸中的一种或两种。

4. 根据权利要求1或2所述的钨化学机械抛光液,其特征在于,所述具有伯胺基的含氮杂环选自3-氨基-1,2,4-三氮唑、3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑、5-氨基-1H-四氮唑、2-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-氨基嘧啶、腺嘌呤或N-氨乙基哌嗪中的一种或几种。

5. 根据权利要求1或2所述的钨化学机械抛光液,其特征在于,所述脂肪族或芳香族伯胺选自二乙烯三胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、辛胺、十二胺、乙二胺或苯胺中的一种或几种。

6. 根据权利要求1或2所述的钨化学机械抛光液,其特征在于,所述醛基化合物为小分子醛或大分子醛;优选地,所述小分子醛的分子量在2000道尔顿以下,更优选自辛醛、月桂醛、肉豆蔻醛、壬二烯醛、甲基柑青醛、香兰素、吡哆醛、铃兰醛、柠檬醛中的任一种;所述大分子醛的分子量在2000道尔顿以上,更优选自不饱和醛的聚合物,进一步优选聚柠檬醛、聚壬二烯醛、氧化葡聚糖中的任一种。

7. 根据权利要求1或2所述的钨化学机械抛光液,其特征在于,所述二氧化硅磨料为硅溶胶或气相二氧化硅;优选地,所述氧化剂是过氧化氢。

8. 根据权利要求1或2所述的钨化学机械抛光液,其特征在于,所述铁盐催化剂为能在水溶液中电离出铁离子的铁盐;优选为硝酸铁。

9. 根据权利要求1或2所述的钨化学机械抛光液,其特征在于,所述稳定剂为有机酸;优选选自乙二酸、丙二酸、丁二酸、柠檬酸、酒石酸中的一种或几种;更优选为丙二酸。

10. 根据权利要求1或2所述的钨化学机械抛光液,其特征在于,所述钨化学机械抛光液的pH为2.0-2.5。

11. 权利要求1~10任一项所述的钨化学机械抛光液在钨化学机械抛光中的应用。

一种钨化学机械抛光液及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及化学机械抛光技术领域,具体涉及一种钨化学机械抛光液及其应用。

背景技术

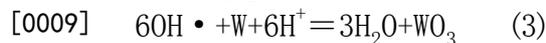
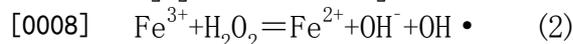
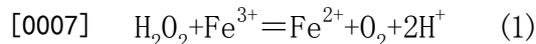
[0002] 随着半导体器件尺寸的逐渐缩小和金属层数的不断增加,金属层和绝缘介质层的化学机械抛光技术变得尤为关键。

[0003] 在化学机械抛光(CMP)过程中,衬底的上表面与抛光垫直接接触,并在一定的压力作用下相对于抛光垫做旋转运动,同时,向抛光垫表面施加一种含磨料的混合物(通常被称为抛光液),借助于抛光液的化学腐蚀作用和磨料的机械作用来完成衬底表面的平坦化。

[0004] 众所周知,在金属层的抛光工艺中,通常先由氧化剂在金属表面形成硬度较小的金属氧化物(MO_x),然后通过磨料的研磨作用将该氧化层机械去除,产生新的金属表面继续被氧化,重复上述过程直至抛光完成。

[0005] 作为化学机械抛光(CMP)对象之一的金属钨,在高电流密度下的抗电子迁移能力强,具有优秀的孔洞填充能力,且能够与硅形成很好的欧姆接触,所以可作为接触窗及介层洞的填充金属及扩散阻挡层。

[0006] 目前钨的化学机械抛光方法主要是先通过芬顿反应将金属钨表面氧化,如式(1)、(2)、(3)所示,然后通过机械研磨作用除去柔软的氧化膜。



[0010] 上述芬顿反应非常剧烈,会使抛光盘和被抛光晶圆产生明显的温升,在60s的抛光时间内,温度可升至50~70℃。在实际抛光中,晶圆边缘部分的温度较低,这是因为抛光液的不断供应在起到抛光作用的同时也具有冷却效果,而越接近晶圆中心位置,由于产生的热量很难被新的抛光液带走,其温度比边缘高很多,因此,晶圆中心和边缘产生了较大的温度差。众所周知,芬顿反应在高温下的反应速度更快,这导致在金属抛光中,抛光速率常常呈现中心快,边缘慢的趋势,使抛光表面非常不平整,NU(non-uniformity)非常大。

[0011] 美国专利US10676647、US9631122和US9238754利用氨基酸、阳离子铵等速率抑制剂降低被抛光钨片的静态腐蚀,但是其抛光速率非常低,很难应用于钨材料的大量去除。美国专利US6083419和US9771496也对速率抑制剂进行了研究,但是没有提及抛光速率和表面的不平整度。美国专利US2019085209使用聚氨基酸为速率抑制剂,可实现较高的抛光速率(~3000A/min)和非常低的静态腐蚀,但是其同样对NU没有研究,同时,聚氨基酸的添加量只有25ppm,众所周知,过小的添加量会导致助剂在被抛光表面分布不均,造成表面质量变差,且专利中所用为聚合物,此现象更甚。

[0012] 因此,需要一种新的钨化学机械抛光液,可以在具有较高抛光速率的同时,能根据抛光盘/抛光表面的温度自动调整抛光速率,改善边缘和中心的抛光速率差,从而实现晶圆的平整抛光,提升表面质量。

发明内容

[0013] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种新的钨化学机械抛光液,可降低被抛光表面的边缘和中心速率差,实现晶圆的平整抛光,从而大幅度提升表面质量。

[0014] 本发明的另一目的在于提供这种钨化学机械抛光液在钨化学机械抛光中的应用。

[0015] 为实现以上发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0016] 一种钨化学机械抛光液,包括二氧化硅磨料、铁盐催化剂、氧化剂、稳定剂、速率抑制剂、醛基化合物和水;其中,所述速率抑制剂为含有伯胺基的小分子含氮化合物;优选地,所述速率抑制剂为除脯氨酸之外的 α -氨基酸、具有伯胺基的含氮杂环、脂肪族或芳香族伯胺中的至少任一种。

[0017] 在一个优选的实施方案中,以质量百分含量计,所述钨化学机械抛光液包括1-10%的二氧化硅磨料、0.001-0.1%的铁盐催化剂、1.5-2.5%氧化剂、0.01-0.2%的稳定剂、0.005-0.2%的速率抑制剂,0.0001-0.1%的醛基化合物,余量为水。

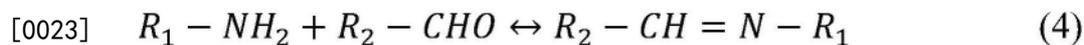
[0018] 在一个优选的实施方案中,以质量百分含量计,所述钨化学机械抛光液包括1-5%的二氧化硅磨料、0.01-0.1%的铁盐催化剂、2.0%的氧化剂、0.05-0.2%的稳定剂、0.01-0.2%的速率抑制剂,0.005-0.1%的醛基化合物,余量为水。

[0019] 在一个具体的实施方案中,所述速率抑制剂为除脯氨酸之外的 α -氨基酸,优选地,所述 α -氨基酸选自甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、亮氨酸、酪氨酸、丝氨酸、组氨酸、缬氨酸、赖氨酸或精氨酸中的一种或几种,更优选地,所述 α -氨基酸选自甘氨酸或赖氨酸中的一种或两种。

[0020] 在一个具体的实施方案中,所述速率抑制剂为具有伯胺基的含氮杂环,优选地,所述速率抑制剂选自3-氨基-1,2,4-三氮唑、3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑、5-氨基-1H-四氮唑、2-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-氨基嘧啶、腺嘌呤或N-氨基乙基哌嗪中的一种或几种。

[0021] 在一个具体的实施方案中,所述速率抑制剂为脂肪族或芳香族伯胺,优选地,所述速率抑制剂选自二乙烯三胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、辛胺、十二胺、乙二胺或苯胺中的一种或几种。

[0022] 在一个具体的实施方案中,所述醛基化合物没有任何的限制,可为小分子醛或大分子醛,所述小分子醛的分子量在2000道尔顿以下,例如优选选自辛醛、月桂醛、肉豆蔻醛、壬二烯醛、甲基柑青醛、香兰素、吡哆醛、铃兰醛、柠檬醛等中的任一种;所述大分子醛的分子量在2000道尔顿以上,例如优选选自不饱和醛的聚合物,如聚柠檬醛、聚壬二烯醛、氧化葡聚糖等。优选地,所述醛不选用甲醛、乙二醛等生物毒性较高的醛。



[0024] 所述速率抑制剂的伯胺基与所述醛基化合物的醛基可发生如公式(4)所示希夫碱反应,生成希夫碱键C=N。该反应是一个可逆反应,其反应平衡对温度十分敏感,在低温下,反应平衡向右移动,较多的速率抑制剂与醛形成希夫碱,其速率抑制活性大幅度下降,使抛光速率保持在较高水平;而温度升高时,反应平衡左移,速率抑制剂被释放出来,可提高对抛光速率的抑制效率,减小因温度差异带来的速率差,提高抛光的平整性。

[0025] 在一个具体的实施方案中,所述二氧化硅磨料为硅溶胶或气相二氧化硅,优选地,所述二氧化硅磨料为硅溶胶。

[0026] 在一个具体的实施方案中,所述铁盐催化剂为能在水溶液中电离出铁离子的铁

盐,铁盐的阴离子不受限制,可为柠檬酸根、乙二酸根、葡萄糖酸根、邻苯二甲酸根等有机阴离子,也可为硝酸根、硫酸根等无机阴离子;该铁盐优选为硝酸铁。

[0027] 在一个具体的实施方案中,所述稳定剂为有机酸,优选地,所述有机酸选自乙二酸、丙二酸、丁二酸、柠檬酸、酒石酸中的一种或几种,更优选为丙二酸。

[0028] 在一个具体的实施方案中,所述氧化剂是过氧化氢;优选地,所述钨化学机械抛光液的pH为2.0-2.5。

[0029] 本发明的另一方面,前述的钨化学机械抛光液在钨化学机械抛光中的应用。

[0030] 通过采用上述技术方案,本发明可获得如下有益效果:

[0031] 1) 利用希夫碱键的动态键特性,使速率抑制剂的活性可受到温度的调节,减少被抛光晶圆中心和边缘因温度差异导致的抛光速率差,从而提高抛光后表面平整度和均匀性;

[0032] 2) 高温下速率抑制剂具有更强的活性,抑制了钨在高温下剧烈的静态腐蚀,提高被抛光晶圆的表面质量。

[0033] 3) 在实现以上两点的同时,具有足够快的抛光速率,可达到钨材料大量去除的要求。

具体实施方式

[0034] 为了更好的理解本发明的技术方案,下面的实施例将对本发明所提供的方法予以进一步的说明,但本发明不限于所列出的实施例,还应包括在本发明的权利要求范围内其他任何公知的改变。

[0035] 一种钨化学机械抛光液,包括质量百分含量为1-10%的二氧化硅磨料、0.001-0.1%的铁盐催化剂、2.0%氧化剂、0.01-0.2%的稳定剂、0.005-0.2%的速率抑制剂,0.001-0.1%的醛基化合物,余量为水;其中,所述速率抑制剂为含有伯胺基的小分子含氮化合物。优选地,所述钨化学机械抛光液包括1-5%的二氧化硅磨料、0.01-0.1%的铁盐催化剂、2.0%的氧化剂、0.05-0.2%的稳定剂、0.01%-0.2%的速率抑制剂,0.005-0.1%的醛基化合物,余量为水。

[0036] 具体地,所述速率抑制剂为除脯氨酸之外的 α -氨基酸、具有伯胺基的含氮杂环或脂肪族或芳香族伯胺。所述 α -氨基酸例如选自甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、亮氨酸、酪氨酸、丝氨酸、组氨酸、缬氨酸、赖氨酸或精氨酸中的一种或几种,但不限于此,更优选地,所述 α -氨基酸选自甘氨酸或赖氨酸中的一种或几种。所述具有伯胺基的含氮杂环例如选自3-氨基-1,2,4-三氮唑、3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑、5-氨基-1H-四氮唑、2-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-氨基嘧啶、腺嘌呤或N-氨乙基哌嗪中的一种或几种,但不限于此。所述脂肪族或芳香族伯胺例如选自二乙烯三胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、辛胺、十二胺、乙二胺或苯胺中的一种或几种,但不限于此。

[0037] 具体地,所述醛基化合物没有任何的限制,只要是含有醛基的化合物即可,可为小分子醛或大分子醛,小分子醛的分子量在2000道尔顿以下,例如选自辛醛、月桂醛、肉豆蔻醛、壬二烯醛、甲基柑青醛、香兰素、吡哆醛、铃兰醛、柠檬醛等,但不限于此;大分子醛的分子量在2000道尔顿以上,例如选自不饱和醛的聚合物,如聚柠檬醛、聚壬二烯醛、氧化葡聚糖等,但不限于此。优选地,所述醛基化合物不选用甲醛、乙二醛等生物毒性较高的醛,但需

要指出的是,甲醛和乙二醛等生物毒性较高的醛也能用于本发明,只是由于其具有生物毒性而不作为优选。

[0038] 所述速率抑制剂的含量为0.005-0.2%,例如包括但不限于0.005%、0.01%、0.03%、0.05%、0.07%、0.1%、0.15%、0.2%,优选为0.01-0.2%;所述醛基化合物的含量为0.001-0.1%,例如包括但不限于0.001%、0.003%、0.005%、0.007%、0.01%,优选为0.005-0.1%。

[0039] 所述二氧化硅磨料为硅溶胶或气相二氧化硅,优选为硅溶胶,所属二氧化硅磨料的加入量一般为抛光液总质量的1-10%,例如包括但不限于1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%,优选地,二氧化硅磨料的加入量为抛光液总量的1-5%。

[0040] 所述硅溶胶的粒径为40-200nm,优选地,所述硅溶胶的粒径为60-120nm,该硅溶胶可为任意符合条件的硅溶胶,例如可购自Nissan Chemical、Fuso、Dupont和Bayer等,优选地,所述硅溶胶选自Fuso公司的PL-3、PL-5或PL-7(粒径分别为70、100和120nm)。

[0041] 所述铁盐催化剂的加入量一般为抛光液总质量的0.001%-0.1%,例如包括但不限于0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.07%、0.1%,优选地,铁盐催化剂的加入量为抛光液总量的0.01%-0.1%。

[0042] 所述氧化剂通常是过氧化氢,氧化剂的加入量一般为2.0%,通常在使用前另行加入,避免加入过早发生分解。其中,所述钨化学机械抛光液的pH经硝酸或氢氧化钾调节至2.0-2.5。

[0043] 下面通过更具体的实施例进一步解释说明本发明,但不构成任何的限制。

[0044] 表1为本发明对比例1~3及实施例1~12中钨抛光液的成分及含量,按照表1,通过简单搅拌混合配制化学机械抛光液,混合均匀后用硝酸或KOH调节pH值至2.0-2.5,使用前加入双氧水,混合均匀,余量用水补足,得到本发明各实施例及对比例。

[0045] 表1对比例1~3及实施例1~12的抛光液成分表

抛光液	硅溶胶		稳定剂		硝酸铁 含量%	速率抑制剂		醛基化合物	
	种类	含量%	种类	含量%		种类	含量%	种类	含量%
对比例 1	PL-3	2	丙二酸	0.1	0.02	甘氨酸	0.01		
对比例 2	PL-5	2	丙二酸	0.1	0.02	腺嘌呤	0.01		
对比例 3	PL-7	2	丙二酸	0.1	0.02			吡哆醛	0.005
实施例 1	PL-3	1	丙二酸	0.01	0.001	甘氨酸	0.01	吡哆醛	0.005
实施例 2	PL-3	5	丙二酸	0.2	0.1	赖氨酸	0.005	氧化葡聚糖	0.001
实施例 3	PL-3	10	丙二酸	0.1	0.01	二乙烯三胺	0.02	辛醛	0.01
[0046] 实施例 4	PL-3	2	丙二酸	0.1	0.02	丝氨酸	0.01	柠檬醛	0.005
实施例 5	PL-5	2	丙二酸	0.1	0.02	腺嘌呤	0.01	氧化葡聚糖	0.001
实施例 6	PL-7	2	丙二酸	0.1	0.02	十二胺	0.01	吡哆醛	0.005
实施例 7	PL-3	2	乙二酸	0.15	0.05	2-氨基嘧啶	0.2	甲基柑青醛	0.1
实施例 8	PL-3	2	柠檬酸	0.1	0.02	缬氨酸	0.05	香兰素	0.01
实施例 9	PL-3	2	酒石酸	0.1	0.02	4-氨基吡啶	0.02	聚壬二烯醛	0.01
实施例 10	PL-3	2	丁二酸	0.1	0.02	甘氨酸	0.01	吡哆醛	0.005
实施例 11	PL-3	2	丙二酸	0.1	0.02	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.01	柠檬醛	0.005
实施例 12	PL-3	2	丙二酸	0.1	0.02	苯胺	0.01	肉豆蔻醛	0.005

[0047] 为验证本发明抛光液的抛光效果,对对比例1-3和实施例1-12的抛光液进行抛光。

[0048] 抛光条件如下:抛光机台为Mirra抛光机,抛光垫为IC1010,抛光压力4.2psi,抛光

头及抛光盘转速93/87rpm,抛光液流速100mL/min,抛光时间为60s。

[0049] 抛光前后分别用四探针电导率仪测试钨晶圆片的电导率,选择“Half-Wafer Mapping”模式,测量wafer X轴上的49个点,从而计算钨晶圆片抛光前后的厚度,钨抛光速率由抛光前后钨晶圆片的厚度差除以抛光时间获得。钨晶圆片抛光后的不平整性(non-uniformity,NU)由公式(5)计算可得,其中 σ_{MRR} 为抛光速率的标准偏差,MRR为49点抛光速率的平均值。计算49点抛光速率的最大差值,将其命名为Range。采用Park NX-WAFER原子力显微镜检测抛光后钨晶圆片表面的粗糙度,检测范围为 $10 \times 10 \mu\text{m}$,最终结果取center、middle和edge三次测试的平均值。以上结果列于表2。

$$[0050] \quad \text{NU} = \sigma_{MRR} / \text{MRR} \quad (5)$$

[0051] 表2对比例1~3及实施例1~12的抛光效果

[0052]

抛光液	MRR (A/min)	NU (%)	Range (A)	粗糙度 (nm)
对比例1	1012	5.89	679	2.37
对比例2	997	6.02	556	2.06
对比例3	6218	12.63	1897	7.49
实施例1	3521	2.75	358	1.083
实施例2	3587	2.53	319	0.861
实施例3	3614	2.66	291	1.113
实施例4	3698	3.25	399	10.88
实施例5	3634	3.65	260	1.182
实施例6	3640	2.62	267	0.891
实施例7	3590	2.86	258	0.970
实施例8	3634	3.27	392	0.908
实施例9	3554	3.39	287	0.944
实施例10	3604	3.37	260	0.957
实施例11	3675	3.19	257	0.842
实施例12	3597	2.87	276	0.954

[0053] 如表2所示,对比例3中未添加速率抑制剂,导致抛光速率不可控,平均MRR很快,但是NU和粗糙度非常差,抛光速率的Range也是最大的,这说明被抛光钨晶圆片不同位置的速率差异很大。对比例1和对比例2的抛光性能比对比例3好很多,这是因为速率抑制剂在降低抛光速率的同时还可以减少静态腐蚀,提升表面质量,不过Range和粗糙度依然在较高水平,而且由于速率抑制剂活性非常高,抛光速率过低,无法达到bulk钨抛光的要求。当在速率抑制剂的基础上添加所述醛基化合物,如实施例1-12,在抛光过程中,部分速率抑制剂的活性被抑制,平均抛光速率有所提升。同时,由于速率抑制剂和醛基化合物所形成的希夫碱键的温度敏感性,Range大幅度下降,说明钨晶圆片不同区域的抛光速率趋近于一致,由此也导致NU和粗糙度同步下降,使抛光性能达到优秀的标准。

[0054] 综上所述,本发明的钨抛光液在应用于含钨晶圆的化学机械抛光时,具有抛光速率可控、抛光平整度高、表面粗糙度小的优点,使钨晶圆片抛光后具有良好的表面质量。

[0055] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。本领域技术人员可以理解,在本说明书的教导之下,可

对本发明做出一些修改或调整。这些修改或调整也应当在本发明权利要求所限定的范围之内。