



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113604154 B

(45) 授权公告日 2022.07.12

(21) 申请号 202110781809.2

US 2013171824 A1,2013.07.04

(22) 申请日 2021.07.09

CN 107075343 A,2017.08.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

曹丽梅.半导体工业中的化学机械抛光

申请公布号 CN 113604154 A

(CMP)技术.《湖北化工》.2004,第17卷(第4期),

(43) 申请公布日 2021.11.05

Abel Hurtado-Macias, Carlos Domí

(73) 专利权人 万华化学集团电子材料有限公司

nguez-Ríos, Juan Muñoz-Saldaña.Effect of

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区

Surface Substrate Roughness and of

区北京中路50号

Chelating Agent on the Microstructure and

专利权人 万华化学集团股份有限公司

Mechanical Properties of Electroless

(72) 发明人 崔晓坤 卞鹏程 王庆伟 卫旻嵩

Processed Brass Coatings.《Ind. Eng. Chem.

(51) Int.Cl.

Res.》.2010,第49卷(第14期),第6388-6393页.

C09G 1/02 (2006.01)

Lee, D;Lee, H;Jeong, H.Slurry

H01L 21/321 (2006.01)

components in metal chemical mechanical

(56) 对比文件

CN 106575614 A,2017.04.19

planarization (CMP) process: A review.

JP 2005347579 A,2005.12.15

《INTERNATIONAL JOURNAL OF PRECISION

US 2001018270 A1,2001.08.30

ENGINEERING AND MANUFACTURING》.2016,第17

卷(第12期),第1751-1762页.

审查员 杨扬

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种钨插塞化学机械抛光液、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种钨插塞化学机械抛光液、制备方法及其应用,所述抛光液包含如下质量百分含量的组分:2%-20%研磨剂、0.5%~5%的氧化剂、0.01%~0.5%的钨催化剂,0.05%-0.5%的含氮和羟基的脂肪族或芳香族化合物作为络合剂,其余部分为去离子水。本发明的抛光组合物具有抛光速率快、表面质量好、稳定性优异等特点。

1. 一种钨插塞化学机械抛光液,其特征在于,包含如下质量百分含量的组分:2 %-20%的研磨剂、0.5%~5%的氧化剂、0.01%~0.5%钨催化剂,0.05%-0.5%的络合剂,其余部分为去离子水,其中,所述络合剂为邻羟基苯胺、间羟基苯胺、对羟基苯胺中的至少任一种;

所述研磨剂为气相二氧化硅;所述气相二氧化硅在水溶液中的粒径为100-180nm;所述钨催化剂为硝酸铁。

2. 根据权利要求1所述的钨插塞化学机械抛光液,其特征在于,所述研磨剂为商用电子级气相二氧化硅。

3. 根据权利要求2所述的钨插塞化学机械抛光液,其特征在于,所述气相二氧化硅的比表面积为80-120m²/g。

4. 根据权利要求1所述的钨插塞化学机械抛光液,其特征在于,所述的氧化剂选自过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵、次氯酸钠或次氯酸钾中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的钨插塞化学机械抛光液,其特征在于,所述的氧化剂为过氧化氢。

6. 根据权利要求1所述的钨插塞化学机械抛光液,其特征在于,所述抛光液的pH值为2.0-2.5。

7. 根据权利要求1所述的钨插塞化学机械抛光液,其特征在于,所述去离子水为超纯水,所述超纯水的电阻率不低于18兆欧。

8. 权利要求1~7任一项所述的钨插塞化学机械抛光液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 采用氧化锆作为磨珠,利用球磨机对气相二氧化硅进行研磨使其粒径变小且更均匀;

2) 在高速分散机的分散条件下,向水中缓慢加入步骤1)经过研磨后的气相二氧化硅,形成浓度为2%-20%的溶液后,继续搅拌20-40min;

3) 利用超声波粉碎机对步骤2)得到的溶液进行超声处理,超声功率为600-800W,超声时间为5-10min;

4) 将氧化剂、钨催化剂、络合剂溶于水中,得到水溶液;

5) 在搅拌条件下,向步骤3)中的水溶液中加入步骤4)的水溶液,即可得到钨插塞化学机械抛光液。

9. 根据权利要求8所述的钨插塞抛光液的制备方法,其特征在于,所述步骤1)中球磨机的转速为500-800rpm,研磨时间为1h-2h。

10. 权利要求1~7任一项所述的钨插塞化学机械抛光液或权利要求8~9任一项所述的钨插塞化学机械抛光液的制备方法制备得到的钨插塞化学机械抛光液在钨化学机械抛光中的应用。

一种钨插塞化学机械抛光液、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及化学机械抛光技术领域,具体涉及一种钨插塞化学机械抛光液、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着半导体技术的不断发展,以及大规模集成电路互连层的不断增加,导电层和绝缘介质层的平坦化技术变得尤为关键。二十世纪80年代,由IBM公司首创的化学机械抛光(CMP)技术被认为是目前全局平坦化的最有效的方法。

[0003] 化学机械抛光(CMP)由化学作用、机械作用以及这两种作用结合而成。它通常由一个带有抛光垫的研磨台,及一个用于承载芯片的研磨头组成。其中研磨头固定住芯片,然后将芯片的正面压在抛光垫上。当进行化学机械抛光时,研磨头在抛光垫上线性移动或是沿着与研磨台一样的运动方向旋转。与此同时,含有研磨剂的浆液被滴到抛光垫上,并因离心作用平铺在抛光垫上。芯片表面在机械和化学的双重作用下实现全局平坦化。

[0004] 对金属层化学机械抛光(CMP)的主要机制被认为是:氧化剂先将金属表面氧化成膜,以二氧化硅和氧化铝为代表的研磨剂将该层氧化膜机械去除,产生新的金属表面继续被氧化,这两种作用协同进行。

[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,抗电子迁移能力强,并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] 现有技术中常用的气相二氧化硅虽然纯度高、研磨效率高,但气相二氧化硅在水溶液中的有效分散是个技术难点,CMP法还存在受化学成分影响而产生很多刮痕的问题。另一方面,硅溶胶能够减少刮痕,但研磨效率比气相二氧化硅低,纯度方面也存在一定的问题

[0007] 气相二氧化硅的一次粒子由于熔融等而牢固地凝集成二次粒子,该二次粒子靠较弱的力凝集成三次粒子,气相二氧化硅通常呈粉体状态,且以上述三次粒子的状态存在。如果该气相二氧化硅靠较强的力在水中分散,该气相二氧化硅会分散到其大小变成二次粒子那么小,但不会分散到其大小变成一次粒子那么小。因此,一般认为CMP是在二次粒子状态下进行的,而且还认为只要能够抑制二次粒子变大,就能够减少刮痕的产生。

[0008] 中国专利申请CN110167879A公开了一种气相二氧化硅在水溶液中分散的解决方案,实现了气相二氧化硅在半导体化学机械抛光领域的应用,避免了气相二氧化硅由于粒径分布不均匀以及大粒径的存在大颗粒的问题。但该专利只说明了气相二氧化硅的分散却没有说明该气相二氧化硅如何作为磨料在钨抛光液中的应用。

[0009] 中国专利申请CN104860324A公开了一种气相二氧化硅水溶液在蓄电池领域的应用,提及气相二氧化硅浓度、剪切速率、分散时间、超声时间以及功率等工艺参数对气相二氧化硅分散粒径的作用等,也没有涉及到在化学机械抛光领域的应用。

[0010] 此外,申请人在实验研究中还发现在钨抛光pH值为2的条件下,气相二氧化硅极其不稳定,因此如何对气相二氧化硅进行处理,使其能够稳定地用于钨的抛光显得尤为重要。

发明内容

[0011] 为了解决上述问题,本发明提供了一种钨插塞化学机械抛光液的制备方法,通过工艺手段的调控,形成分散均匀的气相二氧化硅水溶液,同时对钨抛光液的组分进行优化设计,加入特定的络合剂,使得气相二氧化硅在pH为2的条件下仍然能够稳定分散,保证抛光效果。

[0012] 本发明的另一目的在于提供这种钨插塞化学机械抛光液。

[0013] 本发明的再一目的在于提供这种钨插塞化学机械抛光液在钨化学机械抛光中的应用。

[0014] 为实现以上发明目的,本发明采用如下的技术方案:

[0015] 一种钨插塞化学机械抛光液,包含如下质量百分含量的组分:2%-20%的研磨剂、0.5%~5%的氧化剂、0.01%~0.5%钨催化剂,0.05%-0.5%的络合剂,其余部分为去离子水,其中,所述络合剂为含氮和羟基的脂肪族或芳香族化合物。

[0016] 在一个具体的实施方案中,所述研磨剂为气相二氧化硅,优选为商用电子级气相二氧化硅;更优选地,所述气相二氧化硅的比表面积为80-120m²/g;进一步优选地,所述气相二氧化硅在水溶液中的粒径为100-180nm。

[0017] 在一个具体的实施方案中,所述的氧化剂选自过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵、次氯酸钠或次氯酸钾中的一种或多种;优选为过氧化氢。

[0018] 在一个具体的实施方案中,所述钨催化剂为硝酸铁。

[0019] 在一个具体的实施方案中,所述含氮和羟基的脂肪族或芳香族化合物为邻羟基苯胺、间羟基苯胺、对羟基苯胺、硅烷偶联剂KH550、KH792或KH270中的至少任一种。

[0020] 在一个具体的实施方案中,所述抛光液的pH值为2.0-2.5。

[0021] 在一个具体的实施方案中,所述去离子水为超纯水,所述超纯水的电阻率不低于18兆欧。

[0022] 本发明的另一方面,前述的钨插塞化学机械抛光液的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 1) 采用氧化锆作为磨珠,利用球磨机对气相二氧化硅进行研磨使其粒径变小且更均匀;

[0024] 2) 在高速分散机的分散条件下,向水中缓慢加入步骤1) 经过研磨后的气相二氧化硅,形成浓度为2%-20%的溶液后,继续搅拌20-40min;

[0025] 3) 利用超声波粉碎机对步骤2) 得到的溶液进行超声处理,超声功率为600-800w,超声时间为5-10min;

[0026] 4) 将氧化剂、催化剂、络合剂溶于水中,得到水溶液;

[0027] 5) 在搅拌条件下,向步骤3) 中的水溶液中加入步骤4) 的水溶液,即可得到钨插塞化学机械抛光液。

[0028] 在一个具体的实施方案中,所述步骤1) 中球磨机的转速为500-800rpm,研磨时间为1-2h。

[0029] 本发明的再一方面,前述的钨插塞化学机械抛光液在钨化学机械抛光中的应用。

[0030] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0031] 1) 本发明的钨插塞化学机械抛光液采用气相二氧化硅作为磨料,通过合适的制备工艺,例如球磨机对气相二氧化硅进行粉碎,使不均匀的三次粒径变成均匀的二次粒径,然

后通过高速分散机在一定的剪切速率和分散时间下形成气相二氧化硅水溶液,接着通过超声波粉碎机进行超声分散,使水溶液中的气相二氧化硅分散地更加均匀,实现了气相二氧化硅在水溶液中的有效分散,从而既保证了抛光效率,又能减少划痕的产生。

[0032] 2) 本发明的钨插塞化学机械抛光液通过络合剂邻羟基苯胺,提高了气相二氧化硅的稳定性,在该体系下,邻羟基苯胺作为络合剂其中的氮元素可以提供孤对电子与金属离子的空轨道相结合,从而络合离态的铁离子,能减缓双氧水的分解。其次,邻羟基苯胺自身具有羟基,能与气相二氧化硅表面的羟基结合,增大了气相二氧化硅表面的空间位阻,使体系更加稳定。此外,邻羟基苯胺与气相二氧化硅结合后,邻羟基苯胺上面的氨基可以质子化,从而使气相二氧化硅表面带正电荷,使得其在pH为2-2.5等电位点下更稳定,从而实现了钨抛光液的稳定分散,并具有高的抛光速率。

[0033] 3) 本发明的钨插塞化学机械抛光液通过上述手段对气相二氧化硅进行处理和表面络合,使气相二氧化硅更加稳定,从而实现在半导体领域特别是化学机械抛光中的应用。

具体实施方式

[0034] 下面通过具体实施例进一步阐述本发明的优点,但本发明的保护范围不仅仅局限于下述实施例。

[0035] 一种钨插塞化学机械抛光液,包括研磨剂、氧化剂、催化剂、络合剂,其余部分为去离子水。

[0036] 一个优选的方案中,所述钨插塞化学机械抛光液,包含如下质量百分含量的组分:2%-20%的研磨剂、0.5%~5%的氧化剂、0.01%~0.5%钨催化剂,0.05%-0.5%的络合剂,其余部分为去离子水,其中,所述络合剂为含氮和羟基的脂肪族或芳香族化合物。即以所述抛光液为100%计,其中研磨剂占2-20%、氧化剂为0.5-5%、钨催化剂0.01-0.5%、络合剂0.05-5%,余量为水。

[0037] 其中,作为所述的研磨剂,例如为气相二氧化硅,所述气相二氧化硅可以为商业的气相二氧化硅,优选为比表面积 $80-120\text{m}^2/\text{g}$ 的气相二氧化硅,所述气相二氧化硅溶解在水中的水溶液的二氧化硅胶体粒子有效粒径为 $100\text{nm}-180\text{nm}$ 。所述有效粒径例如可以采用动态光散射法DLS方法检测得到。所述抛光液中气相二氧化硅的质量百分含量为2%-20%,例如包括但不限于2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%。

[0038] 作为所述的氧化剂,例如为过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵、次氯酸钠或次酸钾中的一种或多种,优选为过氧化氢,即双氧水。所述抛光液中氧化剂的质量百分比含量为0.5%-5%,例如包括但不限于0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%。所述氧化剂优选在使用前加入,避免过早加入导致提前分解。

[0039] 作为所述钨催化剂,优选为硝酸铁,其硝酸根离子和铁离子均能起作用。在双氧水氧化剂存在下,发生芬顿反应,促进化学机械抛光进程,提高抛光速率。所述抛光液中催化剂硝酸铁的质量百分比含量为0.01%-0.5%,例如包括但不限于0.01%、0.015%、0.02%、0.025%、0.03%、0.035%、0.04%、0.045%、0.5%。

[0040] 作为所述的络合剂,选自一种含氮和羟基的脂肪族或芳香族化合物,例如邻羟基苯胺、间羟基苯胺、对羟基苯胺,优选为邻羟基苯胺,还可以是其它任选的含氮和羟基的脂

肪族或芳香族化合物,例如硅烷偶联剂KH550、KH792或KH270等,但不限于此,只要前述含氮和羟基的脂肪族或芳香族化合物均能起到本发明声称的技术效果,这种物质含氮又具有羟基,能跟气相二氧化硅络合,提高气相二氧化硅在体系中的稳定性。所述抛光液中邻羟基苯胺的质量百分比含量为0.05%-0.5%,例如包括但不限于0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3%、0.35%、0.4%、0.45%、0.5%。

[0041] 通常,所述钨插塞化学机械抛光液的pH值为2.0-2.5,可采用酸或碱进行调节,例如采用氢氧化钾或硝酸调节pH值。

[0042] 另一方面,所述钨插塞化学机械抛光液的制备方法如下:

[0043] (1) 采用氧化锆作为磨珠,利用球磨机对商用气相二氧化硅经过球磨机进行研磨使其粒径变小且更均匀,球磨机转速500-800rpm,研磨时间1-2h;

[0044] (2) 在线速度为20m/s的高速分散机的条件下,向水中缓慢加入步骤(1)经过研磨后的气相二氧化硅,形成浓度为2%-20%的溶液后,继续搅拌20-40min;

[0045] (3) 利用超声波粉碎机对步骤(2)得到的溶液进行超声处理,超声功率为800W,超声时间为5min;

[0046] (4) 将氧化剂、催化剂等助剂溶于水中制成水溶液;

[0047] (5) 在搅拌线速度为10m/s条件下,向步骤(3)中的水溶液中加入步骤(4)的水溶液,即可得到钨插塞化学机械抛光液。

[0048] 其中,氧化剂还可以在使用前加入,本领域技术人员可以理解的是,这也应在本发明的保护范围内。

[0049] 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。

[0050] 以下实施例或对比例用到的主要原料来源如下:

[0051] 气相二氧化硅,德国赢创AERISOL,微米级,比表面积 $90\text{g}/\text{m}^2$;

[0052] 邻羟基苯胺,国药集团股份有限公司。

[0053] 主要检测方法如下:

[0054] 抛光速率MRR(埃/分钟):钨经过化学机械抛光后,用测厚仪和天平测量钨靶材抛光前后的厚度差和质量差来评价抛光速率;

[0055] 表面粗糙度Ra(nm):用原子力显微镜对钨靶材进行测量,得到粗糙度Ra值,粗糙度越大,说明表面平整性越差。以上测试方法均采用行业内标准工艺,在此不予赘述。

[0056] 以下实施例和对比例的抛光液按下表中各组分的成分及含量进行配制:

抛光液	磨料种类	磨料		硝酸铁含量 /wt%	双氧水含量 /wt%	邻羟基苯胺 /wt%	MRR (埃/分钟)	Ra (nm)	60℃下1 个月后粒 径
		有效粒径 /nm	含量 /wt%						
实施 例 1	气相二氧化硅	100	20	0.05	0.5	0.05	3185	0.36	138
实施 例 2	气相二氧化硅	150	10	0.1	2	0.1	3613	0.24	158
实施 例 3	气相二氧化硅	130	7	0.4	5	0.25	3464	0.43	142
实施 例 4	气相二氧化硅	180	18	0.5	3	0.07	3278	0.32	202
实施 例 5	气相二氧化硅	120	2	0.01	0.8	0.5	3189	0.38	129
[0057] 实施 例 6	气相二氧化硅	170	15	0.18	4	0.35	3418	0.39	181
实施 例 7	气相二氧化硅	140	12	0.2	2.5	KH550	3425	0.32	149
对比 例 1	气相二氧化硅	380	10	0.1	2	0.1	2823	0.43	400
对比 例 2	气相二氧化硅	130	7	0	5	0.25	2968	0.49	478
对比 例 3	气相二氧化硅	180	18	1	3	0.07	3428	0.39	192
对比 例 4	气相二氧化硅	120	2	0.01	0	0.5	2893	0.43	135
对比 例 5	气相二氧化硅	100	20	0.05	6	0.05	3008	0.38	108
对比 例 6	气相二氧化硅	150	10	0.1	2	0	3412	0.41	358
[0058] 对比 例 7	气相二氧化硅	100	20	0.05	0.5	柠檬酸 0.05	2987	0.39	257
对比 例 8	气相二氧化硅	260	10	0.1	2	0.1	2978	0.41	359

[0059] 上述实施例1-7和对比例2-7钨插塞化学机械抛光液的制备过程如下：

[0060] (1) 采用氧化锆作为磨珠，利用球磨机对商用气相二氧化硅经过球磨机进行研磨使其粒径变小且更均匀，球磨机转速500rpm，研磨时间1h；

[0061] (2) 在线速度为20m/s的高速分散机的条件下，向水中缓慢加入步骤(1)经过研磨后的气相二氧化硅，形成浓度为2%-20%的溶液后，继续搅拌30min；

[0062] (3) 利用超声波粉碎机对步骤(2)得到的溶液进行超声处理，超声功率为800W，超声时间为5min；

[0063] (4) 将氧化剂、催化剂等助剂溶于水中得到水溶液；

[0064] (5) 在搅拌线速度为10m/s条件下，向步骤(3)中的水溶液中加入步骤(4)的水溶液，即可得到钨插塞化学机械抛光液。

[0065] 而对比例1中没有研磨和分散步骤，钨化学机械抛光液制备过程如下：

[0066] (1) 在线速度为20m/s的高速分散机的条件下，向水中缓慢加入气相二氧化硅，形

成浓度为2%-20%的溶液后,继续搅拌30min;

[0067] (2) 将氧化剂、催化剂等助剂溶于水中得到水溶液;

[0068] (3) 在搅拌线速度为10m/s条件下,向步骤(1)中的水溶液中加入步骤(2)的水溶液,即可得到钨插塞化学机械抛光液。

[0069] 对比例8中没有研磨步骤,钨化学机械抛光液制备过程如下:

[0070] (1) 在线速度为20m/s的高速分散机的条件下,向水中缓慢加入气相二氧化硅,形成浓度为2%-20%的溶液后,继续搅拌30min;

[0071] (2) 利用超声波粉碎机对步骤(1)得到的溶液进行超声处理,超声功率为800W,超声时间为5min;

[0072] (3) 将氧化剂、催化剂等助剂溶于水中得到水溶液;

[0073] (4) 在搅拌线速度为10m/s条件下,向步骤(1)中的水溶液中加入步骤(2)的水溶液,即可得到钨插塞化学机械抛光液。

[0074] 按照表中的配方配制化学机械抛光液,混合均匀,用硝酸或KOH调节pH值至2.0-2.5,使用前加入0.5%-5%的双氧水,并用水补足质量百分比至100%,得到本发明各实施例及对比例的钨插塞抛光液。

[0075] 分别使用上述实施例1-7对比例1-8的化学机械抛光液对含有钨的晶圆进行抛光。抛光条件为:采用Mirra抛光机进行抛光,使用IC1010抛光垫,抛光压力为4.2psi,抛光液流量150mL/min。测量上述抛光液对钨抛光速率,并同时采用原子力显微镜对抛光后的钨晶圆进行粗糙度检测。

[0076] 由上述实施例2与对比例1、8可以发现所示,粉末状气相二氧化硅必须通过有效的分散方式溶于水中,才能形成粒径均一分散性好的水溶液,然后配制成的钨化学机械抛光液在抛光速率和粗糙度方面才能展现出优异的性能。

[0077] 由上述实施例1、3-5与对比例2-5可以发现,硝酸铁和双氧水的浓度必须在一定范围内才能对钨抛光速率的提升有一定的效果。

[0078] 由上述实施例1-2与对比例6-7可以发现,络合剂邻羟基苯胺在抛光速率以及稳定性方面有明显的提升效果;相反,对比例7采用柠檬酸代替邻羟基苯胺,抛光速率及二氧化硅粒子稳定性下降明显。

[0079] 由上述实施例1-6与对比例6-7所示,添加络合剂邻羟基苯胺对体系稳定性有很大帮助,本发明的抛光液在60℃下1个月后粒径变化不大,说明本发明抛光液中的二氧化硅磨料更加稳定。

[0080] 综上,相对于现有技术,本发明的抛光液用于钨化学机械抛光过程中,在使用气相二氧化硅作为磨料且经过有效分散之后并添加氧化剂双氧水和催化剂硝酸铁以及络合剂邻羟基苯胺之后其抛光速率有了很大的提升,并且在添加合适量的邻羟基苯胺后,粒径变化不大,对钨抛光的稳定性具有很大帮助,对钨的化学机械抛光具有积极效果。

[0081] 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。