

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510030870.4

[51] Int. Cl.

C09G 1/02 (2006.01)

C08J 5/14 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月2日

[11] 公开号 CN 1955239A

[22] 申请日 2005.10.28

[21] 申请号 200510030870.4

[71] 申请人 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楼613-618室

[72] 发明人 荆建芬 宋伟红 顾元 徐春
宋鹰

[74] 专利代理机构 上海虹桥正瀚律师事务所
代理人 李佳铭

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

[54] 发明名称

铜的化学机械抛光浆料

[57] 摘要

本发明公开了一种铜的化学机械抛光浆料,其包括研磨颗粒、有机膦酸、聚丙烯酸类和/或其共聚物、氧化剂和载体。本发明的化学机械抛光浆料可以防止金属材料的局部和整体腐蚀,减少衬底表面污染物,降低研磨颗粒的含量,提高钼的去除速率和降低铜的去除速率,从而获得不同基底的抛光选择性。

1、一种铜的化学机械抛光浆料，其包括研磨颗粒、有机膦酸、聚丙烯酸类和/或其盐类和/或聚丙烯酸类共聚物、氧化剂和载体。

2、根据权利要求1所述的化学机械抛光浆料，其特征在于该研磨颗粒的浓度为0.5~5%，该有机膦酸的浓度为0.01~1%，该聚丙烯酸类和/或其盐类和/或聚丙烯酸类共聚物的浓度为0.01~0.5%，该氧化剂的浓度为0.001~5%，该载体为余量。

3、根据权利要求1所述的化学机械抛光浆料，其特征在于所述的有机膦酸为羟基乙叉二膦酸、氨基三甲叉膦酸和/或2-羟基膦酰基乙酸。

4、根据权利要求1所述的化学机械抛光浆料，其特征在于所述的聚丙烯酸类为聚丙烯酸和/或聚马来酸，所述的盐为钾盐、铵盐和/或钠盐，所述的聚丙烯酸类共聚物为聚丙烯酸-聚丙烯酸酯共聚物和/或聚丙烯酸-聚马来酸共聚物。

5、根据权利要求1~4任一项所述的化学机械抛光浆料，其特征在于所述的聚丙烯酸类的分子量为1,000~20,000；所述的聚丙烯酸类共聚物的分子量为1,000~20,000。

6、根据权利要求5所述的化学机械抛光浆料，其特征在于所述的聚丙烯酸类的分子量为2,000~5,000；所述的聚丙烯酸类共聚物的分子量为2,000~5,000。

7、根据权利要求1~4任一项所述的化学机械抛光浆料，其特征在于该研磨颗粒为氧化硅、氧化铝、氧化铈和/或聚合物颗粒，该研磨颗粒的浓度为1~2%。

8、根据权利要求1~4任一项所述的化学机械抛光浆料，其特征在于该研磨颗粒的尺寸为20~200nm。

9、根据权利要求 7 所述的化学机械抛光浆料，其特征在于该研磨颗粒的尺寸为 50~100nm。

10、根据权利要求 1~4 任一项所述的化学机械抛光浆料，其特征在于所述的氧化剂为过氧化氢、过氧化氢脲、过氧乙酸、过氧化苯甲酰、过硫酸钾、过硫酸铵和/或硝酸铵。

11、根据权利要求 1~4 任一项所述的化学机械抛光浆料，其特征在于该化学机械抛光浆料的 pH 值为 2.0~5.0。

12、根据权利要求 1~4 任一项所述的化学机械抛光浆料，其特征在于该化学机械抛光浆料还包括表面活性剂、络合剂和/或抑制剂。

铜的化学机械抛光浆料

技术领域

本发明涉及一种化学机械抛光浆料，尤其涉及一种铜的化学机械抛光浆料。

背景技术

随着微电子技术的发展，甚大规模集成电路芯片集成度已达几十亿个元器件，特征尺寸已经进入纳米级，这就要求微电子工艺中的几百道工序，尤其是多层布线、衬底、介质必须要经过化学机械平坦化。甚大规模集成布线正由传统的 Al 向 Cu 转化。与 Al 相比，Cu 布线具有电阻率低，抗电迁移率高，RC 延迟时间短，可使布层数减少一半，成本降低 30%，加工时间缩短 40% 的优点。Cu 布线的优势已经引起全世界广泛的关注。

但是目前还没有对铜材进行有效地等离子蚀刻或湿法蚀刻，以使铜互连在集成电路中充分形成的公知技术，因此铜的化学机械抛光方法被认为是最有效的替代方法。铜的化学机械抛光方法的工作原理一般是先用快且高效的去除速率除去衬底表面上大量的铜，当快要接近阻挡层时即软着陆，降低去除速率抛光剩余的金属铜（见图 1）。目前，出现了一系列的适合于抛光 Cu 的化学机械抛光浆料，如：专利号为 US 6,616,717 公开了一种用于金属 CMP 的组合物和方法；专利号为 US 5,527,423 公开了一种用于金属层的化学机械抛光浆料；专利号为 US 6,821,897 公开了一种使用聚合络合剂的铜 CMP 的方法；专利号为 CN 02114147.9 公开了一种铜化学—机械抛光工艺用抛光

液；专利号为 CN 01818940.7 公开了铜的化学机械抛光所用的浆料；专利号为 CN 98120987.4 公开了一种用于铜的 CMP 浆液制造以及用于集成电路的制造方法。但是上述用于铜的抛光浆料使用后衬底表面存在着缺陷、划伤、粘污和/或其它残留，或者是对铜的快速除去不够，即抛光选择性不够，或者是抛光过程中存在着局部或整体腐蚀等问题。因此有必要开发出新的用于铜的化学机械抛光浆料。

发明内容

本发明的目的是为了上述现有技术中的问题，提供一种铜的化学机械抛光浆料，本发明的铜的化学机械抛光浆料可以快速地除去大量的金属铜。

本发明的上述目的是通过下列技术方案来实现的：本发明的铜的化学机械抛光浆料包括研磨颗粒、有机膦酸、聚丙烯酸类和/或其盐类和/或聚丙烯酸类共聚物、氧化剂和载体。本发明的含有有机膦酸、聚丙烯酸类和/或其盐类和/或聚丙烯酸类共聚物的化学机械抛光浆料在抛光过程中对铜有很高的选择性，而且其表面具有很好的粗糙度和较低的残留物，同时在较低的研磨颗粒含量下，也可以确保较高的铜的去除速率。

在本发明的一较佳实施例中，该研磨颗粒的浓度为 0.5~5%，优选 1~2%，该有机膦酸的浓度为 0.01~1%，该聚丙烯酸类和/或其盐类和/或聚丙烯酸类共聚物的浓度为 0.01~0.5%，该氧化剂的浓度为 0.001~5%，该载体为余量，以上%均指占整个铜的化学机械抛光浆料的总重量百分比。

在本发明中，所述的有机膦酸可为各种有机膦酸，较佳地为羟基乙叉二膦酸（HEDP）、氨基三甲叉膦酸（ATMP）和/或 2-羟基膦酰基乙酸（HPAA）。

所述的聚丙烯酸类可为各种聚丙烯酸类，较佳地为聚丙烯酸和/或聚马来酸，所述的盐为钾盐、铵盐、钠盐、钙盐和/或其它的碱金属或碱土金属盐，

优选钾盐、铵盐和/或钠盐，所述的聚丙烯酸类共聚物较佳地为聚丙烯酸-聚丙烯酸酯共聚物和/或聚丙烯酸-聚马来酸共聚物。

所述的聚丙烯酸类的分子量较佳地为 1,000~20,000，更佳地为 2,000~5,000；所述的聚丙烯酸类共聚物的分子量较佳地为 1,000~20,000，更佳地为 2,000~5,000。

本发明的研磨颗粒可为各种研磨颗粒，较佳地为氧化硅、氧化铝、氧化铈和/或聚合物颗粒；该研磨颗粒的尺寸较佳地为 20~200nm，更佳地为 50~100nm。

所述的氧化剂可为各种氧化剂，较佳地为过氧化氢、过氧化氢脲、过氧乙酸、过氧化苯甲酰、过硫酸钾、过硫酸铵和/或硝酸铵，优选过氧化氢。

在本发明的一较佳实施例中，该化学机械抛光浆料的 pH 值可为 2.0~4.0，所用的 pH 调节剂可为氢氧化钾、硝酸、乙醇胺和/或三乙醇胺等等。

在本发明中，所述的载体较佳地为水。

本发明的化学机械抛光浆料还可以包括其他添加剂，如表面活性剂、络合剂和/或抑制剂等等，这些添加剂均可参照现有技术。

本发明的积极进步效果在于：本发明的化学机械抛光浆料 1) 可以降低研磨颗粒的用量，使缺陷、划伤、粘污和其它残留明显下降；2) 对铜具有很高的抛光选择性；3) 可以防止金属抛光过程中产生的局部和整体腐蚀，减少衬底表面污染物，提高产品良率。

附图说明

图 1 为现有技术中铜抛光浆料的工作原理示意图；

图 2 为抛光前空白铜晶片的表面显微镜图；

图 3 为抛光后空白铜晶片的表面显微镜图；

图 4 为抛光后铜线表面的 SEM 图；

图 5 为测试晶片铜表面的 AFM 图（5×5 微米的区域）。

具体实施方式

实施例 1~6

表 1

实 施 例	研磨颗粒			有机磷酸		H ₂ O ₂ (wt%)	聚丙烯酸类、盐、共聚物			pH
	种类	浓 度 (wt%)	尺寸 (nm)	种类	浓 度 (wt%)		种类	分子量	浓 度 (wt%)	
1	SiO ₂	2	70	HEDP	0.2	1	PAN	5000	0.2	3.0
2	SiO ₂	2	70	HEDP	0.2	1	PAN	5000	0.2	3.0
3	SiO ₂	1	70	HEDP	0.2	1	PAN	5000	0.2	3.0
4	SiO ₂	0.5	70	HEDP	0.2	1	PAN	5000	0.2	3.0
5	CeO ₂	5	200	ATMP	0.01	0.001	PAA	3500	0.5	2.0
6	Al ₂ O ₃	0.5	20	HPAA	1	5	PAE	2000	0.01	5.0

备注：HEDP：羟基乙叉二磷酸，ATMP：氨基三甲叉磷酸，HPAA：2-羟基磷酰基乙酸；PAN：聚丙烯酸铵，PAA：聚丙烯酸，PAE：聚丙烯酸-聚丙烯酸酯共聚物；上述化学机械抛光浆料的其余成分为水。

将各物料按下列顺序：研磨颗粒、一半用量的去离子水、有机磷酸、H₂O₂、聚丙烯酸类和/或其共聚物的顺序依次加入反应器中并搅拌均匀，补入其余去离子水，最后用 pH 调节剂（20%KOH 或稀 HNO₃，根据 pH 值的需要进行选择）调节到所需 pH 值继续搅拌至均匀流体，静止 10 分钟即可得到化学机械抛光浆料。

效果实施例 1

分别用上述实施例 1~6 的化学机械抛光浆料对空白 Ta、Cu、SiO₂ 晶片进行抛光，抛光条件相同，抛光参数如下：Logitech.抛光垫，向下压力 2psi，转盘转速/抛光头转速=60/80rpm，抛光时间 120s，化学机械抛光浆料流速 100mL/min。抛光结果见表 2。

表 2

化学机械抛光浆料	Ta		Cu		SiO ₂	
	去除速率 (Å/min)	Surf.	去除速率 (Å/min)	Surf.	去除速率 (Å/min)	Surf.
实施例 1	245	无	5383	无	334	无
实施例 2	63	无	6243	无	81	无
实施例 3	192	无	6185	无	185	无
实施例 4	27	无	6019	无	27	无
实施例 5	226	少	600	少	385	无
实施例 6	45	少	7500	无	52	无

备注：Surf. 表示基底表面的污染物情况。

结果表明：1) 与 Ta 和 SiO₂ 相比，本发明的化学机械抛光浆料对铜具有很高的抛光选择性；2) 本发明的化学机械抛光浆料可以降低研磨颗粒的用量，如实施例 4 的化学机械抛光浆料将研磨颗粒的含量降低至 0.5%，也可以保持较高铜的去除速率；3) 实施例 1 的化学机械抛光浆料抛光后的空白晶片表面无污染物或污染物少（如图 3 所示），与抛光前相比（见图 2），抛光后的空白铜晶片表面的点蚀、腐蚀明显减少，提高产品质量。

效果实施例 2

分别用实施例 2、4 的化学机械抛光浆料对溅射 Ta 阻挡层/电镀铜的二氧化硅晶片进行抛光铜，直抛光至钽阻挡层时停止，2 组实验抛光条件相同，抛光参数如下：Logitech.抛光垫，向下压力 2psi，转盘转速/抛光头转速

=60/80rpm, 抛光时间 120s, 化学机械抛光浆料流速 100mL/min。抛光结果见表 3。

表 3

化学机械抛光浆料	测试晶片表面的凹陷大小(Å)	测试晶片表面的污染物情况
实施例 2	800	无
实施例 4	820	无

结果表明:使用本发明的化学机械抛光浆料可以明显降低测试晶片表面的凹陷的大小,减少残留物。实施例 4 的化学机械抛光浆料抛光后的铜线表面无明显污染物(见图 4),可防止抛光过程中产生的局部和整体腐蚀,而且铜片表面的粗糙度小于 0.3nm(见图 5)。

结论:本发明的化学机械抛光浆料 1)可以降低研磨颗粒的用量,使缺陷、划伤、粘污和其它残留明显下降;2)对铜具有很高的抛光选择性;3)可以防止金属抛光过程中产生的局部和整体腐蚀,减少衬底表面污染物,提高产品良率。

上述实施例所涉及到的原料均为市售。

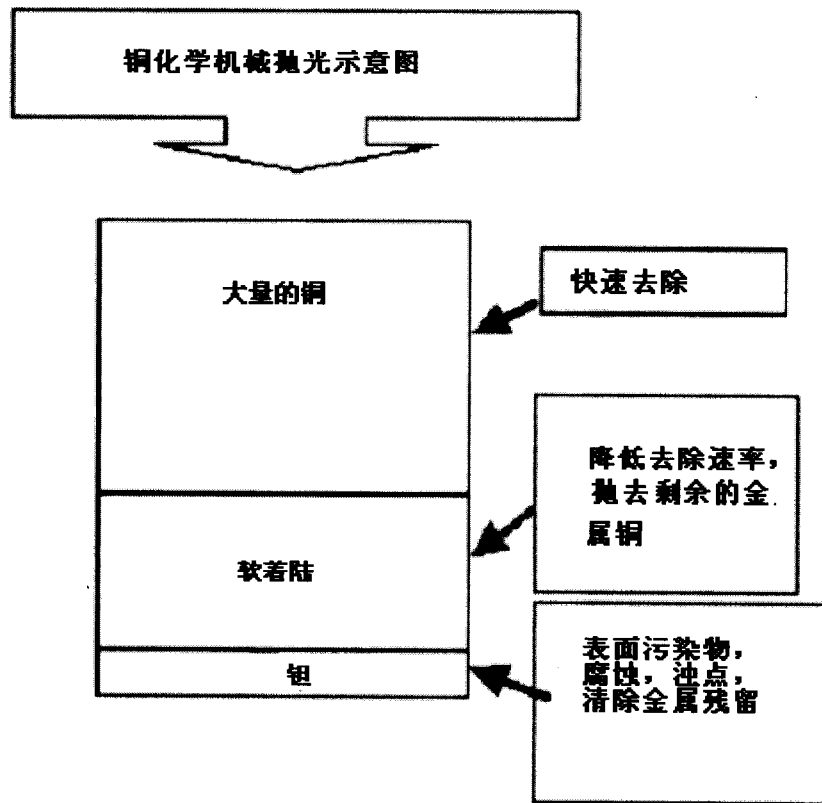


图 1



图 2

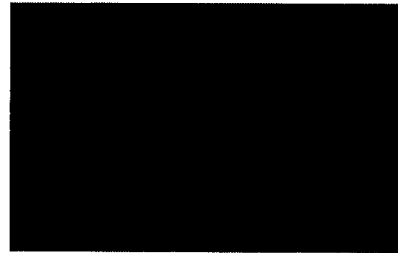


图 3



图 4

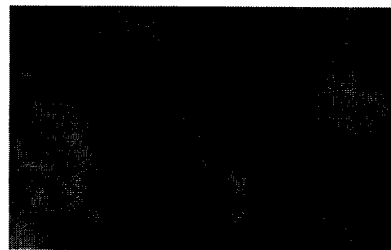


图 5