(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103831706 A
(43)申请公布日 2014.06.04

(21)申请号 201210492228.8

(22)申请日 2012.11.27

(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号楼602室

(72)发明人 王雨春 荆建芬 庞可亮

(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.
B24B 37/02(2012.01)
B24B 37/04(2012.01)
C09G 1/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

一种化学机械抛光工艺

(57)摘要

本发明公开了用于TSV硅通孔化学机械抛光的工艺方法,包括以下步骤:第一步,用铜抛光液去除铜覆盖层并对表面进行平坦化;第二步,用抛光液去除钽阻挡层和TSV隔离层SiO_2,并对表面进行平坦化。采用优化工艺进行抛光后的效果图,抛光的目的在于除去铜覆盖层、钽阻挡层和TSV隔离层SiO_2,并且使抛光停留在停留层Si_3N_4上,从而保证对器件绝缘层SiO_2不造成损伤。

CN 103831706 A

1. 一种用于 TSV 硅通孔化学机械抛光的工艺方法，包括以下步骤：

步骤 A：用铜抛光液去除铜覆盖层并对表面进行平坦化，

步骤 B：用钽抛光液去除钽阻挡层并对表面进行平坦化。

2. 如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，还进一步包括：

步骤 C：用二氧化硅抛光液去除隔离层中的二氧化硅层并对表面进行平坦化。

3. 如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，所述步骤 A 中的铜抛光液，对铜的去除速率为 2-4um/min，对钽的去除速率小于 100A/min，对二氧化硅的去除速率小于 100A/min，对氮化硅的去除速率小于 50A/min。

4. 如权利要求 1 或 3 所述的工艺方法，其特征在于，所述步骤 A 中的铜抛光液，铜 / 钽或铜 / 二氧化硅的选择比大于 50。

5. 如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，所述步骤 B 中的抛光液，对铜的去除速率为 500-800A/min，对钽的去除速率大于 1000A/min，对二氧化硅的去除速率为 2000-5000A/min，对氮化硅的去除速率小于 200A/min。

6. 如权利要求 1 或 5 所述的工艺方法，其特征在于，所述步骤 B 中的抛光液，钽 / 二氮化硅或二氧化硅 / 氮化硅的选择比大于 20。

7. 如权利要求 2 所述的工艺方法，其特征在于，所述步骤 C 中选择性抛光液，对氮化硅的去除速率不小于二氧化硅的去除速率。

8. 如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，所述步骤 A 所用的抛光时间为 60-200sec，下压力为 3psi，转速为 93rpm。

9. 如如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，所述步骤 B 所用的抛光时间为 60-200sec，下压力为 3psi，转速为 93rpm。

10. 如如权利要求 2 所述的工艺方法，其特征在于，所述步骤 C 所用的抛光时间为 60-200sec，下压力为 3psi，转速为 93rpm。

11. 如权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液，含有：载体，研磨颗粒，水溶性含氧酸盐以及水溶性多羟基聚合物。

12. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述水溶性含氧酸盐为硝酸盐，硫酸盐，碳酸盐和 / 或碘酸盐。

13. 如权利要求 12 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述水溶性含氧酸盐为硝酸钾，硫酸钾，碳酸钾和 / 或碘酸钾。

14. 如权利要求 11-13 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述水溶性含氧酸盐的质量百分比含量为 0.1-0.6%。

15. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述研磨颗粒为氧化铈。

16. 如权利要求 11 或 15 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述研磨颗粒的质量百分比含量为 0.2-5%。

17. 如权利要求 16 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述研磨颗粒的质量百分比含量为 0.75-1.2%。

18. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，还包含钽去除速率促进剂，其中，所述钽去除速率促进剂选自羟胺化合物及其衍生物或盐。

19. 如权利要求 18 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述羟胺化合物及其衍生物或盐为羟胺和 / 或硫酸羟胺。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述羟胺化合物的质量百分比含量为 0.5-2%。

21. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述水溶性多羟基聚合物为葡聚糖和 / 或聚乙烯醇。

22. 如权利要求 21 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述葡聚糖的聚合度为 20000，聚乙烯醇的聚合度为 1700。

23. 如权利要求 21 或 22 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述水溶性多羟基聚合物的质量百分比含量为 0.01-0.1%。

24. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，还包含铜腐蚀抑制剂。

25. 如权利要求 24 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述铜腐蚀抑制剂为三氮唑类化合物。

26. 如权利要求 25 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述三氮唑类化合物为苯并三氮唑和 / 或 3- 氨基 -1，2，4- 三氮唑。

27. 如权利要求 24-26 任一项所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述铜腐蚀抑制剂的质量百分比含量为 0.01-0.1%。

28. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，还包含二甲亚砜和 / 或 N，N- 二甲基乙酰胺。

29. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，所述载体为水。

30. 如权利要求 11 所述的工艺方法，其特征在于，所述钽抛光液中，pH 值为 8.1-12。

一种化学机械抛光工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学机械抛光工艺，更具体地说，涉及一种用于硅通孔的化学机械抛光工艺。

背景技术

[0002] 作为集成电路制造工艺中的一环，芯片封装技术也随着摩尔定律(Moore’s law)的发展而不断改进。其中，三维封装(3D-packaging)技术自上世纪末以来发展迅速，并且已被应用于如数据储存器、感光数码芯片等的产业化生产工艺之中。三维封装具有尺寸小、硅片使用效率高、信号延迟短等特点，并且使得一些在传统二维封装中无法实现的特殊电路设计成为可能。

[0003] 化学机械抛光(Chemical Mechanical Polishing，CMP)是三维封装中一道必不可少的环节。通过刻蚀、沉积及化学机械抛光等工序在芯片的背面制造出的硅通孔(Through-silicon Via，TSV)是在芯片之间实现三维堆叠(3D-stacking)的关键。硅通孔的尺寸与芯片中的晶体管尺寸有着数量级的差别——例如目前主流集成电路中的晶体管尺寸已经微缩至100纳米以下，而硅通孔的尺寸一般在几微米到数十微米——因此硅通孔化学机械抛光工艺有着不同于传统化学机械抛光工艺的要求。例如，由于硅通孔结构中的各种介质层都有较大的厚度，因而要求化学机械抛光时要有较高的去除速率。另一方面，硅通孔结构对于平坦化以及表面粗糙度的要求则相对地宽松。

[0004] 当前氧化铈抛光液主要被应用于STI (Shallow Trench Isolation，浅槽隔离)和Oxide (二氧化硅)的CMP加工工艺中。氧化铈抛光液的优点在 于SiO_2抛光速度快，经改良后较容易获得高的SiO_2/Si_3N_4选择比。另一方面Barrier Slurry (阻挡层抛光液，阻挡层通常指Ta、TaN，也有用Ru、Co作阻挡层的)也被广泛研究。此前的阻挡层抛光液一般使用二氧化硅作研磨颗粒，通常不需要同时快速去除SiO_2。

[0005] TSV的化学机械抛光是较新的领域，本发明所关注的高选择性TSV阻挡层抛光液结合了前述几种相对较成熟的CMP抛光液的一些优点，并对其不足之处进行了改进。

[0006] 发明专利WO 2006/001558 A1介绍了一种用于浅槽隔离(STI)的抛光液，其含有金属氧化物(研磨剂)、表面活性剂、糖类化合物、pH调节剂、防腐剂、稳定剂和去离子水。该抛光液具有高SiO_2/Si_3N_4选择性，但该专利中并未提及抛光液对阻挡层材质(如钽，Ta)的去除速率。

[0007] 发明专利US 2008/0276543A1介绍了一种碱性的抛光液，其含有氧化剂、二氧化硅研磨剂、聚乙烯吡咯烷酮、亚胺阻挡层去除剂、碳酸盐、铜腐蚀抑制剂、配体和水。其中的亚胺阻挡层去除剂选自甲脒、甲脒盐、甲脒衍生物、胍、胍盐、胍衍生物中的一种或组合。该发明中所列举实施例中SiO_2 (TEOS)去除速率最高只有1320Å/min，对于TSV阻挡层抛光而言明显过低，而且实施例中并未提及Si_3N_4去除速率，即SiO_2/Si_3N_4选择性未明。

[0008] 发明专利WO 2009/064365A2介绍了一种偏碱性的抛光液，其含有水、氧化剂及硼酸根离子。该专利中的实施例所列举的SiO_2(TEOS)去除速率较低，仅有一个实施例的TEOS

去除速率达到了2136 Å/min,其余均在1300 Å/min以下。实施例中亦未提及 Si_3N_4 去除速率,即 SiO_2/Si_3N_4 选择性未明。且其实施例中所列举的配方在碱性条件下(pH 值约 10)使用了过氧化物类(如过氧化氢、过氧碳酸盐等)氧化物——根据以往公开的技术和文献资料,此类氧化物在碱性条件下通常不稳定,而该专利并未针对此问题进行讨论。

[0009] 发明专利 US 5735963 介绍了一种含有羟胺和氧化铝研磨剂的酸性抛光液,但该专利并未列举任何关于去除速率的数据。

[0010] 发明专利 US 7037350B2 介绍了含有硝酸羟胺和聚合物颗粒研磨剂的抛光液。该专利中仅有的三个实施例只列出了抛光液对铜(Cu)的去除速率,对其它物料的去除速率并未提及。

[0011] 发明专利 US 6447563B1 介绍了一种二元分装的抛光液,其中第一部分包含有研磨剂、稳定剂和表面活性剂,另一部分包含有氧化剂、酸、胺(含羟胺)、络合剂、含氟化合物、腐蚀抑制剂、杀菌剂、表面活性剂、缓冲试剂中的至少两种。该专利仅列举了两个抛光相关的实施例,且并未提及 Si_3N_4 去除速率,SiO_2 的去除速率(1300 Å/min)也偏低。

[0012] 发明专利 US 6866792B2 介绍了一种用于铜(Cu)抛光的酸性(pH 2 ~ 5)抛光液,其包含有氧化剂、研磨剂、羟胺化合物、腐蚀抑制剂、自由基抑制剂。其中羟胺化合物包括硝酸羟胺、羟胺、硫酸羟胺。此种抛光液具有高的 Cu 去除速率和高 Cu/TaN 选择性,即对阻挡层的去除速率较低。且专利中并未提及 SiO_2 与 Si_3N_4 的去除速率。

[0013] 发明专利 US 6638326B2 和 US 7033409B2 介绍了用于阻挡层(钽 Ta、氮化钽 TaN)抛光的酸性抛光液,其包含有水、氧化剂、胶体二氧化硅研磨剂。其中的氧化剂为硝酸羟胺、硝酸、苯并三氮唑、硝酸铵、硝酸铝、肼或其混合物水溶液。该抛光液具有较高的阻挡层(TaN)去除速率,但对 SiO_2 (ILD)去除速率很低(<900 Å/min)。而且实施例中并未提及 Si_3N_4 去除速率,即 SiO_2/Si_3N_4 选择性未明。

[0014] 发明专利 US 7514363B2 介绍了一种含有研磨剂、苯磺酸、过氧化物和水的抛光液。该抛光液具有该抛光液具有较高的阻挡层(TaN)去除速率,但对 SiO_2 (ILD)去除速率很低(2psi 压力下,<1000 Å/min)。而且实施例中并未提及 Si_3N_4 去除速率,即 SiO_2/Si_3N_4 选择性未明。

[0015] 综上所述,在此前公开的专利和文献中,并未有一种专门针对 TSV 阻挡层抛光的抛光液,即具有较高的 SiO_2 去除速率,较高的 SiO_2/Si_3N_4 去除速率选择比,较高的钽(Ta)去除速率,且 Ta/Cu 去除速率选择比接近 1 的化学机械抛光液。

发明内容

[0016] 本发明的目的在于提供一种具有较高的 SiO_2 去除速率,较高的 SiO_2/Si_3N_4 去除速率选择比,较高的钽(Ta)去除速率,且 Ta/Cu 去除速率选择比接近 1 的化学机械抛光液。

[0017] 本发明的抛光液包含载体,研磨颗粒,水溶性含氧酸盐以及水溶性多羟基聚合物,可在不影响其它底物的去除速率的基础上,抑制 Si_3N_4 的去除速率,从而提高 SiO_2/Si_3N_4 去除速率选择比。

[0018] 在本发明中,水溶性含氧酸盐为硝酸盐,硫酸盐,碳酸盐和/或碘酸盐,优选为硝酸钾,硫酸钾,碳酸钾和/或碘酸钾。

[0019] 在本发明中,水溶性含氧酸盐的质量百分比含量为 0.1-0.6%。

[0020] 在本发明中，研磨颗粒优选为氧化铈，氧化铈的质量百分比含量为 0.2-5%。优选地为 0.75-1.2%，其中，研磨颗粒的平均粒径可选自 200 ～ 350nm。

[0021] 本发明的抛光液还可包含钽去除速率促进剂，其中，钽去除速率促进剂选自羟胺化合物及其衍生物或盐，抛光液中加入羟胺，提高了钽（Ta）的去除速率，使 Ta/Cu 去除速率选择比接近 1；羟胺化合物优选为羟胺和 / 或硫酸羟胺。

[0022] 在本发明中，羟胺化合物的质量百分比含量为 0.5-2%。

[0023] 在本发明中，水溶性多羟基聚合物为葡聚糖和 / 或聚乙烯醇，其中，葡聚糖的聚合度优选为 20000，聚乙烯醇的聚合度优选为 1700。

[0024] 在本发明中，水溶性多羟基聚合物的质量百分比含量为 0.01-0.1%。

[0025] 在本发明中，抛光液还可包含铜腐蚀抑制剂，其中铜腐蚀抑制剂优选为三氮唑类化合物，更优选地为苯并三氮唑和 / 或 3- 氨基 -1,2,4- 三氮唑。

[0026] 在本发明中，铜腐蚀抑制剂的质量百分比含量为 0.01-0.1%。

[0027] 在本发明中，抛光液还可包含二甲亚砜和 / 或 N,N- 二甲基乙酰胺。

[0028] 在本发明中，载体为水，更优选地为去离子水。

[0029] 在本发明中，抛光液的 pH 值为 8.1-12。

[0030] 本发明的化学机械抛光液用于对硅通孔的抛光。

[0031] 本发明所用试剂及原料均市售可得。

[0032] 本发明的另一方面在于提供一种用于 TSV 硅通孔化学机械抛光的工艺方法，包括以下步骤：

[0033] 步骤 A：用铜抛光液去除铜覆盖层并对表面进行平坦化，

[0034] 步骤 B：用钽抛光液去除钽阻挡层并对表面进行平坦化。

[0035] 上述步骤还进一步包括：步骤 C：用二氧化硅抛光液去除隔离层中的二氧化硅层并对表面进行平坦化。

[0036] 其中，步骤 A 中的铜抛光液，在 AMAT 8”Mirra 机台上对铜的去除速率为 2-4um/min，对钽的去除速率小于 100A/min，对二氧化硅的去除速率小于 100A/min，对氮化硅的去除速率小于 50A/min。

[0037] 其中，步骤 A 中的铜抛光液，铜 / 钽或铜 / 二氧化硅的选择比大于 50。

[0038] 其中，步骤 B 中的抛光液，在 AMAT 8”Mirra 机台上对铜的去除速率为 500-800A/min，对钽的去除速率大于 1000A/min，对二氧化硅的去除速率为 2000-5000A/min，对氮化硅的去除速率小于 200A/min。

[0039] 其中，步骤 B 中的抛光液，钽 / 二氮化硅或二氧化硅 / 氮化硅的选择比大于 20。

[0040] 其中，步骤C中选择性抛光液，对氮化硅的去除速率不小于二氧化硅的去除速率。

[0041] 其中，步骤 A 所用的抛光时间为 60-200sec，下压力为 3psi，转速为 93rpm。步骤 B 所用的抛光时间为 60-200sec，下压力为 3psi，转速为 93rpm。述步骤 C 所用的抛光时间为 60-200sec，下压力为 3psi，转速为 93rpm。

[0042] 本发明的积极进步效果在于：

[0043] 1）具有较高的 SiO_2 抛光速率，并具有高的 SiO_2/Si_3N_4 去除速率选择比；

[0044] 2）同时，其具有较高的钽抛光速率，且 Ta/Cu 去除速率选择比接近 1。

附图说明

[0045] 图 1A 为第一步抛光后的凹陷深度结果图；

[0046] 图 1B 为第二步抛光后的凹陷深度结果图；

[0047] 图 2 为使用这两组不同的抛光液组合，在相同抛光工艺下对 TSV 图形晶圆进行抛光后的效果对比。

具体实施方式

[0048] 下面通过具体实施例对本发明抛光硅通孔的化学机械抛光液进行详细描述，以使更好的理解本发明，但下述实施例并不限制本发明范围。实施例中各成分百分比均为质量百分比。

[0049] 制备实施例

[0050] 表 1 给出了本发明的化学机械抛光液配方。以下所述百分含量均为质量百分比含量。配方中所用化学试剂均为市面采购。葡聚糖（2 万）的聚合度为 20000；聚乙烯醇 1799 的聚合度为 1700，醇解度为 99％。聚乙烯醇使用前先在 75° C 去离子水中溶解配制成 1％水溶液，待冷至室温后使用。所用羟胺为 50％水溶液。抛光液中使用的氧化铈颗粒为原始浓度 10％至 20％的水分散液，颗粒的粒径为平均折合直径，其平均粒径由 Malvern 公司的 Nano-ZS90 激光粒度分析仪测定。

[0051] 将除研磨颗粒外的组分按照表中所列的含量，在去离子水中混合均匀，用 KOH 调节到所需 pH 值，然后加入研磨颗粒分散液，若 pH 下降则用 KOH 调节到所需的 pH 值，并用去离子水补足百分含量至 100％，即可制得化学机械抛光液。

[0052] 表 1 本发明的化学机械抛光液实施例配方及对比例

[0053]

抛光液序号	CeO_2 研磨颗粒		水溶性含氧酸盐		羟胺及羟胺盐		水溶性多羟基聚合物		其它		pH
	粒径 (nm)	含量 wt%	具体物质	含量 wt%	具体物质	含量 wt%	具体物质	含量 wt%	具体物质	含量 wt%	
对比 1	202	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	11.0
对比 2	336	1.0	-	-	-	-	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑	0.1	8.1
对比 3	336	1.0	-	-	-	-	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑	0.1	11.0
对比 4	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	0.5	-	-	苯并三氮唑 二甲亚砜	0.1 1.0	10.6
对比 5	235	5.0	-	-	-	-	葡聚糖（2 万）	0.06	-	-	11.0
6	336	1.0	碳酸钾	0.1	-	-	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑	0.1	11.0
7	336	1.0	碳酸钾	0.4	-	-	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑	0.1	11.0
8	202	1.2	碘酸钾	0.2	-	-	葡聚糖（2 万）	0.1	-	-	11.0
9	202	1.2	碘酸钾	0.4	-	-	葡聚糖（2 万）	0.1	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.1	11.0
10	202	1.2	碘酸钾	0.6	-	-	葡聚糖（2 万）	0.1	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.1	11.0
11	336	1.0	硝酸钾	0.4	-	-	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑	0.1	11.0
12	336	1.0	硫酸钾	0.4	-	-	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑	0.1	11.0
13	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	0.5	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑	0.1	11.0
14	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	1.0	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑	0.1	11.0
15	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	2.0	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑	0.1	11.0
16	336	1.0	-	-	硫酸羟胺	1.0	葡聚糖（2 万）	0.04	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.1	10.1
17	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	0.5	葡聚糖（2 万）	0.04	苯并三氮唑 二甲亚砜	0.1 1.0	10.7
18	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	0.5	葡聚糖（2 万）	0.02	苯并三氮唑 二甲亚砜	0.1 1.0	10.7
19	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	0.5	葡聚糖（2 万）	0.01	苯并三氮唑 二甲亚砜	0.1 1.0	10.7

[0054]

20	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	0.5	聚乙烯醇 1799	0.1	苯并三氮唑	0.1	10.5
									二甲亚砜	1.0	
21	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	0.5	聚乙烯醇 1799	0.04	苯并三氮唑	0.1	10.5
									二甲亚砜	1.0	
22	336	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	0.5	聚乙烯醇 1799	0.01	苯并三氮唑	0.1	10.5
									二甲亚砜	1.0	
23	235	5.0	碳酸钾	0.2	羟胺	1.0	葡聚糖（2 万）	0.06	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.06	11.0
24	235	0.5	碳酸钾	0.2	羟胺	1.0	葡聚糖（2 万）	0.06	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.06	11.0
25	235	0.2	碳酸钾	0.2	羟胺	1.0	葡聚糖（2 万）	0.06	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.06	11.0
26	336	0.75	碳酸钾	0.4	羟胺	1.0	葡聚糖（2 万）	0.01	苯并三氮唑	0.1	11.0
27	202	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	1.0	葡聚糖（2 万）	0.01	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.1	11.2
28	202	1.0	碳酸钾	0.4	羟胺	1.0	葡聚糖（2 万）	0.01	3-氨基-1,2,4-三氮唑	0.1	11.8
29	175	1.0	碳酸钾	0.05	羟胺	0.5	葡聚糖（2 万）	0.1	苯并三氮唑	0.05	11.8

[0055] 效果实施例 1

[0056] 抛光条件：抛光机台 Logitech 1PM52 型；PPG-CS7 型抛光垫；4cm×4cm 正方形晶圆切片（coupon wafer）；研磨台转速 70 转 / 分钟；研磨头自转转速约 150 转 / 分钟；研磨压力约 3psi（磅 / 平方英寸）；抛光液滴加速度 100 毫升 / 分钟。抛光所用 SiO_2、Si_3N_4、Ta 及 Cu 晶圆切片均由市售(例如美国 SVTC 公司生产的)8 英寸镀膜晶圆切片而成。抛光所用的 SiO_2 和 Si_3N_4 晶圆切片上 SiO_2 及 Si_3N_4 层厚度由 NANOMETRICS 公司生产的 NanoSpec 6100 薄膜测试仪测得，用抛光前后测得的厚度差值除以抛光耗用时间即得 SiO_2 及 Si_3N_4 去除速率。所用的含 SiO_2 膜晶圆为 TEOS 法制备。抛光所用的 Ta 和 Cu 晶圆切片上 Ta 及 Cu 层厚度由 NAPSON 公司生产的 RT-70/RG-7B 测试仪测得，用抛光前后测得的厚度差值除以抛光耗用时间即得 Ta 及 Cu 去除速率。抛光时间为 1 分钟。

[0057] 实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。

[0058] 表 2 本发明的抛光液 6 ～ 12 与对比例 1 ～ 3 的抛光效果比较

[0059]

抛光液序号	含氧酸盐		去除速率 （Å/min）				SiO_2/Si_3N_4 选择比	Ta/Cu 选择比
	具体物质	含量 wt%	SiO_2	Si_3N_4	Ta	Cu		
1（对比）	-	-	2226	569	297	273	3.9	1.1
2（对比）	-	-	2062	809	47	351	2.5	0.13
3（对比）	-	-	2339	407	116	768	5.7	0.15
6	碳酸钾	0.1	2697	427	190	725	6.3	0.26
7	碳酸钾	0.4	1846	93	226	532	19.8	0.42
8	碘酸钾	0.2	3035	89	206	191	34.1	1.1
9	碘酸钾	0.4	2972	84	262	339	35.4	0.77
10	碘酸钾	0.6	3176	87	326	366	36.5	0.89
11	硝酸钾	0.4	1547	66	207	584	23.4	0.35
12	硫酸钾	0.4	1894	68	227	662	27.9	0.34

[0060] 抛光液 6 ～ 12 和对比例 1 ～ 3 的对照实验表明：向抛光液中加入硝酸钾、硫酸钾、碳酸钾和 / 或碘酸钾，能显著提高 SiO_2/Si_3N_4 抛光选择比。

[0061] 效果实施例 2

[0062] 抛光条件：与效果实施例 1 相同。

[0063] 表 3 本发明的抛光液 13 ～ 16 与抛光液 7 的抛光效果比较

[0064]

抛光液序号	羟胺及羟胺盐		去除速率 （Å/min）				SiO_2/Si_3N_4 选择比	Ta/Cu 选择比
	具体物质	含量 wt%	SiO_2	Si_3N_4	Ta	Cu		
7	-	-	1846	93	226	532	19.8	0.42
13	羟胺	0.5	1476	35	364	770	42.2	0.47
14	羟胺	1.0	1518	39	407	726	38.9	0.56
15	羟胺	2.0	1342	36	450	778	37.3	0.58
16	硫酸羟胺	1.0	1402	47	352	1303	29.8	0.27

[0065] 抛光液 13 ～ 16 和抛光液 7 的对照实验表明：向抛光液中进一步加入羟胺或 / 和羟胺盐可提高 Ta 去除速率。

[0066] 效果实施例 3

[0067] 抛光条件：与效果实施例 1 相同。

[0068] 表 4 本发明的抛光液 17 ～ 22 与对比例 4 的抛光效果比较

[0069]

抛光液序号	水溶性多羟基聚合物		去除速率 （Å/min）				SiO_2/Si_3N_4 选择比	Ta/Cu 选择比
	具体物质	含量 wt%	SiO_2	Si_3N_4	Ta	Cu		
4（对比）	-	-	1811	192	558	510	9.4	1.1
17	葡聚糖（2万）	0.04	1655	39	324	624	42.4	0.52
18	葡聚糖（2万）	0.02	1910	46	396	545	41.5	0.73
19	葡聚糖（2万）	0.01	1600	60	470	537	26.7	0.88
20	聚乙烯醇1799	0.1	812	67	614	238	12.1	2.6
21	聚乙烯醇1799	0.04	943	73	603	271	12.9	2.2
22	聚乙烯醇1799	0.01	1320	102	561	425	12.9	1.3

[0070] 抛光液 17 ～ 22 与对比例 4 的对照实验表明：加入葡聚糖或聚乙烯醇可以提高 SiO_2/Si_3N_4 选择比，并且通过调节其加入的量可调节 SiO_2/Si_3N_4 以及 Ta/Cu 选择比。

[0071] 效果实施例 4

[0072] 抛光条件：与效果实施例 1 相同。

[0073] 表 5 本发明的抛光液 23 ～ 25 与对比例 5 的抛光效果比较

[0074]

抛光液序号	CeO_2 研磨颗粒		去除速率 （Å/min）				SiO_2/Si_3N_4 选择比	Ta/Cu 选择比
	粒径（nm）	含量 wt%	SiO_2	Si_3N_4	Ta	Cu		
5（对比）	235	5.0	2194	888	44	144	2.5	0.31
23	235	5.0	2637	743	379	606	3.5	0.63
24	235	0.5	661	41	391	259	16.1	1.5
25	235	0.2	382	23	262	199	16.6	1.3

[0075] 抛光液 23 ～ 25 的抛光效果表明，本发明中的配方适用于氧化铈含量不同的各种抛光液。一般来说，在使用研磨颗粒含量高的抛光液进行化学机械抛光时，由于机械作用相对于化学作用处于主导地位，调节 SiO_2/Si_3N_4 抛光选择比的难度增大。而通过抛光液 23 与对比例 5 的比较可发现：即使对于氧化铈含量较高的抛光液，本发明的配方也可以提高 SiO_2/Si_3N_4 抛光选择比，同时保持较高的 SiO_2、Ta 和 Cu 去除速率，并使 Ta/Cu 抛光选择比接近 1。抛光液 24、25 表明，SiO_2 去除速率随着抛光液中氧化铈含量的降低而下降，但实施例中均保持了较高的 SiO_2/Si_3N_4 抛光选择比。

[0076] 效果实施例 5

[0077] 抛光条件：抛光机台为 AMAT 公司 MIRRA 8”CMP 抛光机；20 英寸 IC1010 型抛光垫；8 英寸晶圆；研磨台转速 93 转 / 分钟；研磨头自转转速 87 转 / 分钟；研磨压力 3psi（磅 / 平方英寸）；抛光液滴加速度 150 毫升 / 分钟。抛光所用 SiO_2、Si_3N_4、Ta 及 Cu 晶圆均为市售（例如美国 SVTC 公司生产的）8 英寸镀膜晶圆。抛光所用的 SiO_2 和 Si_3N_4 晶圆上 SiO_2 及

Si_3N_4 层厚度由 NANOMETRICS 公司生产的 NanoSpec 6100 薄膜测试仪测得，用抛光前后测得的厚度差值除以抛光耗用时间即得 SiO_2 及 Si_3N_4 去除速率。所用的含 SiO_2 膜晶圆为 TEOS 法制备。抛光所用的 Ta 和 Cu 晶圆上 Ta 及 Cu 层厚度由 NAPSON 公司生产的 RG-3000C 测试仪测得，用抛光前后测得的厚度差值除以抛光耗用时间即得 Ta 及 Cu 去除速率。抛光时间为 30 至 60 秒。

[0078] 实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。

[0079] 表 6 用于硅通孔抛光的本发明抛光液 26 ～ 28

[0080]

序号	去除速率 （Å/min）				SiO_2/Si_3N_4 选择比	Ta/Cu 选择比
	SiO_2	Si_3N_4	Ta	Cu		
26	2498	73	832	612	34.2	1.4
27	2906	151	1308	411	19.2	3.2
28	4722	152	994	419	31.1	2.4

[0081] 抛光液 26 ～ 28 表明：通过实验室小型试验的配方在 8 英寸商业生产型工具上也有达到期望的表现，即有较高的 SiO_2/Si_3N_4 选择比并且有较高 SiO_2 及 Ta 去除速率，Ta/Cu 选择比接近 1。

[0082] 由以上数据表明，本发明的化学机械抛光液具有以下优点：

[0083] 1）具有较高的 SiO_2 抛光速率，并具有高的 SiO_2/Si_3N_4 去除速率选择比；

[0084] 2）同时，其具有较高的钽抛光速率，且 Ta/Cu 去除速率选择比接近 1。

[0085] 效果实施例 6

[0086] 使用本发明的两步抛光法对图形芯片进行抛光，抛光后的凹陷程度见图 1。图 1A 为采用安集微电子有限公司市售的铜抛光液 TSV-A21 抛光后的凹陷程度，图 1B 为采用本发明的实施例 29 阻挡层抛光液。抛光条件：抛光机台为 AMAT 公司 MIRRA 8”CMP 抛光机；20 英寸 IC1010 型抛光垫；8 英寸晶圆；研磨台转速 93 转 / 分钟；研磨头自转转速 87 转 / 分钟；研磨压力 3psi（磅 / 平方英寸）；抛光液滴加速度 150 毫升 / 分钟。第一步抛光的抛光时间由抛光机台的终点控制系统控制，达到铜钽界面即停止，抛光后的凹陷程度为 1360 埃。第二步抛光时间为 1 分钟，抛光后的凹陷程度为 577 埃。从实验结果可知，采用本发明效果明显，显著降低了凹陷深度。

[0087] 效果实施例 7

[0088] 抛光速率及选择比数据请见表 7 以及表 8。

[0089] 抛光条件：抛光机台为 AMAT 公司 MIRRA 8”CMP 抛光机；20 英寸 IC1010 型抛光垫；8 英寸晶圆；研磨台转速 93 转 / 分钟；研磨头自转转速 87 转 / 分钟；研磨压力 3psi（磅 / 平方英寸）；抛光液滴加速度 150 毫升 / 分钟。抛光所用 SiO_2、Si_3N_4、Ta 及 Cu 晶圆均为市售（例如美国 SVTC 公司生产的）8 英寸镀膜晶圆。抛光所用的 SiO_2 和 Si_3N_4 晶圆上 SiO_2 及 Si_3N_4 层厚度由 NANOMETRICS 公司生产的 NanoSpec 6100 薄膜测试仪测得，用抛光前后测得的厚度差值除以抛光耗用时间即得 SiO_2 及 Si_3N_4 去除速率。所用的含 SiO_2 膜晶圆为 TEOS 法制备。抛光所用的 Ta 和 Cu 晶圆上 Ta 及 Cu 层厚度由 NAPSON 公司生产的 RG-3000C 测试

仪测得，用抛光前后测得的厚度差值除以抛光耗用时间即得 Ta 及 Cu 去除速率。抛光时间为 30 至 160 秒。

[0090] 实施例中所使用的铜抛光液 TSV-A21 以及钽抛光液 TSV-Z4 为安集微电子有限公司所生产的商品化抛光液产品。

[0091] 实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。

[0092] 表 7 TSV 抛光液组合 A 在无图形测试晶圆上的抛光效果

[0093]

抛光液组合 A 使用步骤		对各种底物的抛光速率（Å/min）				第二步中的 SiO_2 /Si_3N_4 选择比
		Cu	Ta	SiO_2	Si_3N_4	
第一步	铜抛光液 TSV-A21	24920	<20	<20	-	-
第二步	钽抛光液 TSV-Z4	1106	1214	3309	538	3.0

[0094] 表 8 TSV 抛光液组合 B 在无图形测试晶圆上的抛光效果

[0095]

抛光液组合 B 使用步骤		对各种底物的抛光速率（Å/min）				第二步中的 SiO_2 /Si_3N_4 选择比
		Cu	Ta	SiO_2	Si_3N_4	
第一步	铜抛光液 TSV-A21	25112	<20	<20	-	-
第二步	本发明中的抛光液 29	528	1036	3067	79	38.8

[0096] 表 9 两种 TSV 抛光液组合在 TSV 图形晶圆上的抛光效果

[0097]

抛光液组合	抛光前薄膜层厚度（Å）			两步抛光后薄膜层厚度（Å）			器件绝缘层受损情况
	TSV 隔离层 SiO_2	停留层 Si_3N_4	器件绝缘层 SiO_2	TSV 隔离层 SiO_2	停留层 Si_3N_4	器件绝缘层 SiO_2	
A	5000	700	2000	0	0	1583	受损
B	5000	700	2000	0	600	2000	未受损

[0098] 本实施例在具有选择性的本发明的抛光液组合(抛光液组合 B)与非选择性的抛光液组合(抛光液组合 A)之间进行了比较。表 7 和表 8 分别列举了两种抛光液组合在相同抛光工艺下对无图形的测试晶圆进行抛光的效果数据。图 2 为使用这两组不同的抛光液组合，在相同抛光工艺下对 TSV 图形晶圆进行抛光后的效果对比。为简单起见，仅列出一个 TSV 单元。图 2(1)：抛光前的各层分布，各功能器件包藏于器件绝缘层中，为简单起见并未画出。图 2(2)：第一步抛光去除 Cu 覆盖层，停留在 Ta 阻挡层上。图 2(3)：第二步抛光去除 Ta 阻挡层与 TSV 隔离层 SiO2，停留在停留层 Si3N4 上。由图 2(1)，TSV 图形晶圆中各层分布及抛光过程的示意图可知。理想情况下，经过两步抛光后，Cu 覆盖层、Ta 阻挡层、TSV 隔离层 SiO_2 被去除，抛光选择性地停止在停留层 Si_3N_4 上，器件绝缘层 SiO_2 受到停留层 Si_3N_4 的保护而不受损伤(如图 2 (3) 所述)。图 1 中的实验结果表明，抛光液组合 B 由于采用了具有高 SiO_2/Si_3N_4 抛光选择比的抛光液 29，能够将抛光选择性地停留在停留层 Si_3N_4 上，从

而使停留层之下的器件绝缘层 SiO_2 不受损伤。抛光液组合 B 对器件绝缘层 SiO_2 的保护效果明显优于抛光液组合 A。

[0099] 以上对本发明的具体实施例进行了详细描述，但其只是作为范例，本发明并不限制于以上描述的具体实施例。对于本领域技术人员而言，任何对本发明进行的等同修改和替代也都在本发明的范畴之中。因此，在不脱离本发明的精神和范围下所作的均等变换和修改，都应涵盖在本发明的范围内。

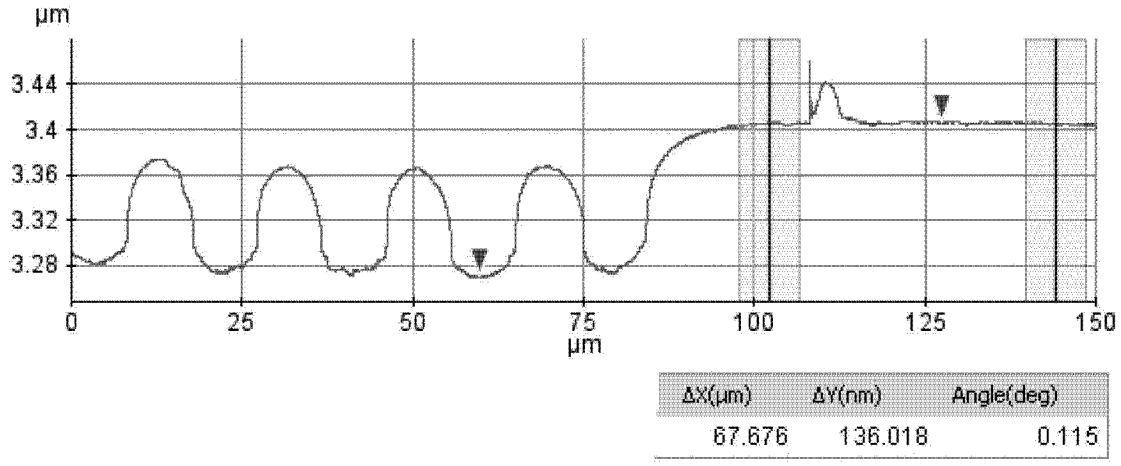
µm
3.44
3.4
3.36
3.32
3.28
0
25
50
75
µm
100
125
150
ΔX(µm) ΔY(nm) Angle(deg)
67.676 136.018 0.115

图 1A

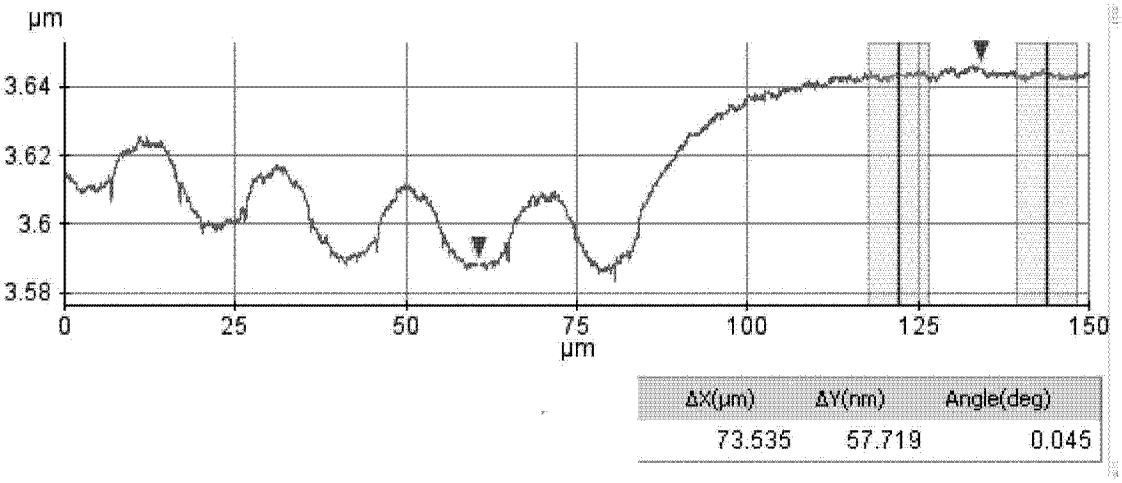
µm
3.64
3.62
3.6
3.58
0
25
50
75
µm
100
125
150
ΔX(µm) ΔY(nm) Angle(deg)
73.535 57.719 0.045

图 1B

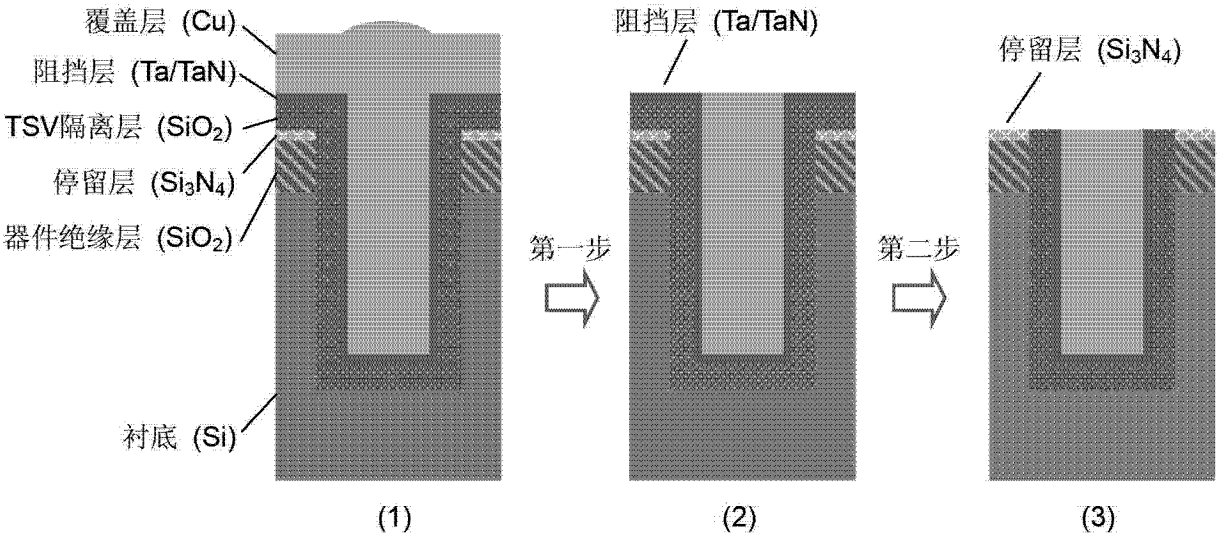
覆盖层 (Cu)
阻挡层 (Ta/TaN)
TSV隔离层 (SiO_2)
停留层 (Si_3N_4)
器件绝缘层 (SiO_2)
衬底 (Si)
(1)
第一步
阻挡层 (Ta/TaN)
(2)
第二步
停留层 (Si_3N_4)
(3)

图 2