



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1955212 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200510030871.9

(22) 申请日 2005.10.28

(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楼613-618室

(72) 发明人 宋伟红 荆建芬 顾元 徐春  
宋鹰

(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.

*C08J 5/14* (2006.01)

*H01L 21/304* (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2005000984 A1, 2005.01.06,

KR 20030087227 A, 2003.11.14,

CN 1370207 A, 2002.09.18,

CN 1463287 A, 2003.12.24,

KR 20030087227 A, 2003.11.14,

审查员 苗文俊

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于阻挡层的化学机械抛光浆料

(57) 摘要

本发明公开了一种用于阻挡层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。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,提高钽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. 一种用于阻挡层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 ;其中,所述的有机膦酸为 2- 膦酸丁烷基 -1,2,4- 三羧酸 ;该研磨颗粒的浓度为 1 ~ 10wt%,该有机膦酸的浓度为 0.01 ~ 1wt%,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 ~ 0.5wt%,该氧化剂的浓度为 0.001 ~ 1wt%,该载体为余量。

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尺寸为 20 ~ 200nm。

3. 根据权利要求 2 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 30 ~ 100nm。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 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。

5. 根据权利要求 4 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。

6. 根据权利要求 1 ~ 3 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。

7. 根据权利要求 1 ~ 3 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、过硫酸钾和 / 或过硫酸铵。

8. 根据权利要求 1 ~ 3 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。

9. 根据权利要求 1 ~ 3 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 ~ 4.0。

10. 根据权利要求 1 ~ 3 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、稳定剂和 / 或杀菌剂。

## 用于阻挡层的化学机械抛光浆料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学机械抛光浆料,尤其涉及一种用于阻挡层的化学机械抛光浆料。

### 背景技术

[0002] 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,抗电迁移能率高,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。

[0003] 为了保证 Cu 布线与介质的特性,目前甚大规模集成电路芯片中多层铜布线还用到 Ta 或 TaN 作阻挡层,因此相继出现了用来抛光 Ta 或 TaN 阻挡层的化学机械抛光 (CMP) 浆料,如:US 6,719,920 专利公开了一种用于阻挡层的抛光浆料;US 6,503,418 专利公开了一种 Ta 阻挡层的抛光浆料,该抛光浆料中含有有机添加剂;US 6,638,326 公开了一种用于 Ta 和 TaN 的化学机械平坦化组合物,CN 02116761.3 公开了一种超大规模集成电路多层铜布线中铜与钽的化学机械全局平面化抛光液。但这些抛光浆料存在着局部和整体腐蚀,缺陷率较高,不同基底的抛光选择性不合理等缺陷。因此迫切需要开发出新的用于阻挡层的化学机械抛光浆料。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是为了上述现有技术中的问题,提供一种用于阻挡层的化学机械抛光浆料。

[0005] 本发明的上述目的是通过下列技术方案来实现的:本发明的用于阻挡层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。

[0006] 在本发明的一较佳实施例中,该研磨颗粒的浓度为 1 ~ 10%,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 ~ 1%,该载体为余量,以上%均指占整个化学机械抛光浆料的重量百分比。

[0007] 该研磨颗粒的尺寸较佳地为 20 ~ 200nm,更佳地为 30 ~ 100nm,最佳地为 70nm;该研磨颗粒可为现有技术中的各种研磨颗粒,优选氧化硅、氧化铝、氧化铈和 / 或聚合物颗粒(如:聚乙烯、聚四氟乙烯),更优选氧化硅。

[0008] 所述的有机膦酸较佳地为 2- 膦酸丁烷基 -1,2,4- 三羧酸,乙二胺四甲叉膦酸和 / 或二乙烯三胺五甲叉膦酸。

[0009] 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。

所述的聚丙烯酸类可为各种聚丙烯酸类物质, 较佳地为聚丙烯酸和 / 或聚马来酸及其它聚丙烯酸类物质, 所述的盐类为钾盐、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 - 聚马来酸共聚物及其它聚丙烯酸类共聚物; 更佳地为聚丙烯酸铵。

[0010] 所述的氧化剂可为现有技术中的各种氧化剂, 较佳地为过氧化氢、过氧化氢脒、过氧乙酸、过氧化苯甲酰、过硫酸钾和 / 或过硫酸铵, 更加地为过氧化氢。

[0011] 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, 优选 3.0, 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。

[0012] 在本发明中, 所述的载体较佳地为水。

[0013] 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、稳定剂、杀菌剂、络合剂和 / 或抑制剂等等, 这些添加剂均可参照现有技术。

[0014] 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, 使缺陷明显下降; 2) 可以提高钽的去除速率, 降低铜的去除速率, 从而获得不同基底的抛光选择性; 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

[0015] 图 1 为抛光前空白钽晶片的表面的显微镜图;

[0016] 图 2 为抛光后空白钽晶片的表面的显微镜图;

[0017] 图 3 为抛光后测试晶片表面的铜线的显微镜图 (图中的 TEOS 是指  $\text{SiO}_2$ );

[0018] 图 4 为抛光后测试晶片表面的铜区的显微镜图 (图中的 TEOS 是指  $\text{SiO}_2$ );

[0019] 图 5 为抛光后测试晶片表面的 SEM 图;

[0020] 图 6 为抛光后测试晶片剖面的 SEM 图。

#### 具体实施方式

[0021] 下面使用非限制性实施例来详细说明本发明。

[0022] 实施例 1 ~ 15 以及对比实施例 1<sup>0</sup>

[0023] 表 1

实 施 例	研磨颗粒			有机磷酸		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (wt%)	聚丙烯酸及盐类、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 <sup>0</sup>	SiO <sub>2</sub>	2	70nm							3.0
1	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	PBTCA	0.1	0.05	PAN	5000	0.02	3.0
2	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	PBTCA	0.1	0.05	PAN	5000	0.1	3.0
3	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	PBTCA	0.1	0.05	PAN	5000	0.2	3.0
4	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	PBTCA	0.1	0.1	PAN	5000	0.02	3.0
5	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	PBTCA	0.1	0.5	PAN	5000	0.02	3.0
6	SiO <sub>2</sub>	4	70nm	PBTCA	0.1	0.005	PAN	5000	0.02	3.0
7	SiO <sub>2</sub>	10	70nm	PBTCA	0.1	0.005	PAN	5000	0.02	3.0
8	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	PBTCA	0.05	0.05	PAN	5000	0.02	3.0
9	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	PBTCA	0.1	0.2	PAN	5000	0.02	3.0
10	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	PBTCA	0.1	0.2	PAN	5000	0.02	3.5
11	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	PBTCA	0.1	0.2	PAN	5000	0.02	4.0
12	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	EDTMP	0.1	0.2	PAN	5000	0.02	4.0
13	SiO <sub>2</sub>	2	70nm	DTPMP	0.1	0.2	PAN	5000	0.02	3.0
14	CeO <sub>2</sub>	1	200	PBTCA	1.0	1	PAA	5000	0.01	2.0
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	20	PBTCA	0.01	0.001	PAE	2000	0.5	2.5

[0024] 备注：PBTCA：2-磷酸丁烷基-1,2,4-三羧酸，EDTMP：乙二胺四甲叉膦酸，DTPMP：二乙烯三胺五甲叉膦酸；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；1<sup>0</sup>是指对比实施例1<sup>0</sup>。

[0025] 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、聚丙烯酸类和/或其共聚物、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的顺序依次加入反应器中并搅拌均匀，补充去离子水，最后用pH调节剂（20% KOH或稀HNO<sub>3</sub>，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。

[0026] 效果实施例1

[0027] 对空白Ta、Cu及SiO<sub>2</sub>晶片分别用上述实施例1~15以及对比实施例1<sup>0</sup>的化学机械抛光浆料进行抛光，抛光条件相同，抛光参数如下：Logitech.PM5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。

[0028] 表2

化学机械抛光浆料	Ta		Cu		SiO <sub>2</sub>	
	去除速率 (Å/min)	Surf.	去除速率 (Å/min)	Surf.	去除速率 (Å/min)	Surf.
对比实施例 1 <sup>0</sup>	218	有	30	有	198	少
实施例 1	360	少	150	少	320	无
实施例 2	354	无	148	无	142	无
实施例 3	320	无	155	无	126	无
实施例 4	380	无	450	少	358	无
实施例 5	402	无	1120	无	385	无
实施例 6	450	无	80	少	580	无
实施例 7	530	无	150	少	944	无
实施例 8	300	少	124	无	320	无
实施例 9	342	无	113	无	275	无
实施例 10	302	无	260	无	354	无
实施例 11	243	无	245	无	410	无
实施例 12	258	无	100	无	287	无
实施例 13	330	无	180	少	296	无
实施例 14	410	少	142	无	385	无
实施例 15	435	少	167	无	402	无

[0029] 备注: Surf. 表示基底表面的污染物情况。

[0030] 结果表明: 与对比实施例 1<sup>0</sup> 相比, 本发明的化学机械抛光浆料可以在较低的研磨颗粒浓度下, 通过加入有机膦酸提高钽的去除速率, 通过调节氧化剂的浓度改变铜的去除速率, 通过加入聚合物表面活性物质可以降低表面的污染物的数量, 也可以调节研磨颗粒浓度和改变聚合物的浓度调节 SiO<sub>2</sub> 的去除速率, 从而在一定程度上控制不同基底的抛光选择比, 满足不同制程的需要。较低的研磨颗粒浓度可使缺陷明显下降并能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。抛光前后空白 Ta 晶片表面显微镜图见图 1 和 2 (图 2 为实施例 1 的化学机械抛光浆料抛光后的空白 Ta 晶片表面显微镜图), 从中可以看出, 使用本发明的化学机械抛光浆料后的 Ta 晶片表面的点蚀可以明显较少。

[0031] 效果实施例 2

[0032] 对已溅射 Ta 阻挡层 / 电镀铜的二氧化硅测试晶片, 抛光铜后, 再分别用上述实施例 2 ~ 4、6 的化学机械抛光浆料进行抛光, 抛光条件相同, 抛光参数如下: Logitech. PM5 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。

[0033] 表 3

化学机械抛光浆料	测试晶片表面凹陷大小 (Å)	Def.
实施例 2	600	无
实施例 3	500	无
实施例 4	245	无
实施例 6	150	无

[0034] Def. 表示表面腐蚀或其它污染物及其残留物等。

[0035] 结果表明：本发明的化学机械抛光浆料可以明显地减小测试晶片表面的凹陷的大小，测试晶片表面无腐蚀、污染物及其它残留物。图 3～6 为测试晶片抛光后的晶片表面情况（它们分别是实施例 2～4、6 的化学机械抛光浆料抛光后的测试晶片的表面情况图），从中可以看出，使用本发明的化学机械抛光浆料后的测试晶片表面的铜线、铜区和基底表面均无污染、腐蚀和其他残留物，可以显著地提高产品良率；测试晶片表面 SEM 图也显示晶片表面无污染；测试晶片剖面 SEM 图显示铜线无明显缺陷。

[0036] 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，使缺陷明显下降；2) 可以提高钽的去除速率，降低铜的去除速率，从而获得不同基底的抛光选择性；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。

[0037] 上述实施例涉及到的原料均为市售。

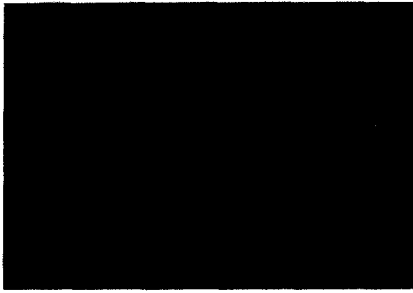


图 1



图 2



图 3

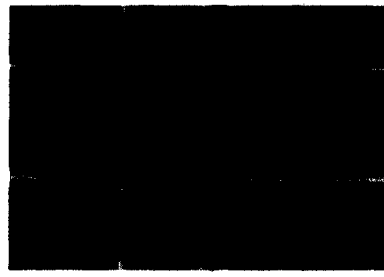


图 4



图 5

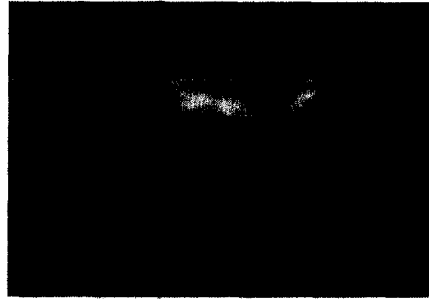


图 6