



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101747844 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 200910224684. 2

EP 1106663 A1, 2001. 06. 13,

(22) 申请日 2009. 11. 20

审查员 谢昕

(66) 本国优先权数据

200810207471. 4 2008. 12. 19 CN

(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 号楼 613-618 室

(72) 发明人 荆建芬 蔡鑫元

(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.

C09G 1/02 (2006. 01)

C23F 3/04 (2006. 01)

C23F 3/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101280158 A, 2008. 10. 08,

CN 1644640 A, 2005. 07. 27,

CN 101195729 A, 2008. 06. 11,

CN 101143996 A, 2008. 03. 19,

权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

一种化学机械抛光液及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种化学机械抛光液及其应用,其含有含颜料亲和基团的星型聚合物、研磨颗粒、络合剂、氧化剂和水。使用本发明的抛光液可以在保持较高的铜去除速率的情况下,减少抛光后铜块的凹陷,防止金属铜的局部和整体腐蚀,并且可以降低铜在常温和抛光温度下的静态腐蚀速率。

1. 一种含颜料亲和基团的星型聚合物在抑制铜的去除速率中的应用,其中所述的颜料亲和基团为羟基、氨基和羧基中的一种或多种,形成所述的含颜料亲和基团的星型聚合物的聚合单体包括下列中的一种或多种:丙烯酸类单体、丙烯酸酯类单体、丙烯酰胺类单体和环氧乙烷,所述的含颜料亲和基团的星型聚合物的数均分子量为 800-50000,且所述含颜料亲和基团的星型聚合物与化学机械抛光液配合使用,且所述的含颜料亲和基团的星型聚合物的含量为所述化学机械抛光液的质量百分比 0.0001 ~ 3%。

2. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于:所述的丙烯酸类单体为丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸;所述的丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯中的一种或多种;所述的丙烯酰胺类单体为丙烯酰胺和 / 或甲基丙烯酰胺。

3. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于:形成所述的含颜料亲和基团的星型聚合物的单体还包括其他乙烯基类单体。

4. 如权利要求 3 所述的应用,其特征在于:所述的其他乙烯基类单体为乙烯、丙烯、苯乙烯或对甲基苯乙烯。

5. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于:所述的含颜料亲和基团的星型聚合物为选自聚丙烯酸星型均聚物,苯乙烯与丙烯酸羟乙酯的二元星型共聚物,对甲基苯乙烯与环氧乙烷的二元星型共聚物,苯乙烯与环氧乙烷的二元星型共聚物,甲基丙烯酸甲酯与环氧乙烷的二元星型共聚物,丙烯酸甲酯与丙烯酸羟乙酯的二元星型共聚物,丙烯酸与丙烯酸羟乙酯的二元星型共聚物,以及丙烯酸、丙烯酸丁酯和丙烯酰胺的三元星型共聚物中的一种或多种。

6. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于:所述的含颜料亲和基团的星型聚合物的含量为质量百分比 0.001 ~ 1%。

7. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于,所述化学机械抛光液包括研磨颗粒,络合剂,氧化剂,水及腐蚀抑制剂。

8. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的氧化剂为选自过氧化氢、过氧化脲、过氧甲酸、过氧乙酸、过硫酸盐、过碳酸盐、高碘酸、高氯酸、高硼酸、高锰酸钾和硝酸铁中的一种或多种。

9. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的氧化剂的含量为质量百分比 0.05 ~ 10%。

10. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的络合剂为下述化合物中的一种或多种:氨基酸及其盐、有机羧酸及其盐、有机磷酸及其盐和多胺。

11. 如权利要求 10 所述的应用,其特征在于:所述的氨基酸为选自甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、脯氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、赖氨酸、精氨酸、组氨酸、丝氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、氨三乙酸、乙二胺四乙酸、环己烷四乙酸、乙二胺二琥珀酸、二乙烯三胺五乙酸和三乙烯四胺六乙酸中的一种或多种;所述的有机羧酸为选自醋酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、丙二酸、丁二酸、苹果酸、乳酸、没食子酸和磺基水杨酸中的一种或多种;所述的有机磷酸为选自 2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、氨基三甲叉磷酸、羟基乙叉二磷酸、乙二胺四甲叉磷酸、二乙烯三胺五甲叉磷酸、多元醇磷酸酯、2-羟基磷酸基乙酸和多氨基多醚基甲叉磷酸中的一种或多种;所述的多胺为选自二乙烯三胺、五甲基二乙烯三

胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺和多乙烯多胺中的一种或多种；所述的盐为钾盐、钠盐和 / 或铵盐。

12. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的络合剂的含量为质量百分比 0.01 ~ 10%。

13. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的研磨颗粒为选自二氧化硅、三氧化二铝、掺杂铝的二氧化硅、覆盖铝的二氧化硅、二氧化铈、二氧化钛和分子研磨颗粒中的一种或多种。

14. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的研磨颗粒的含量为质量百分比 0.1 ~ 5%。

15. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的研磨颗粒的粒径为 20 ~ 150nm。

16. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的腐蚀抑制剂为氮唑、咪唑、噻唑、吡啶和嘧啶类化合物中的一种或多种。

17. 如权利要求 16 所述的应用,其特征在于:所述的氮唑类化合物选自下列中的一种或多种:苯并三氮唑、5-甲基-1,2,3-苯并三氮唑、5-羧基苯并三氮唑、1-羟基-苯并三氮唑、1,2,4-三氮唑、3-氨基-1,2,4-三氮唑、4-氨基-1,2,4-三氮唑、3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑、5-羧基-3-氨基-1,2,4-三氮唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑、5-乙酸-1H-四氮唑、5-甲基四氮唑、5-苯基四氮唑、5-氨基-1H-四氮唑和 1-苯基-5-巯基-四氮唑;所述的咪唑类化合物为苯并咪唑和 / 或 2-巯基苯并咪唑;所述的噻唑类化合物选自下列中的一种或多种:2-巯基-苯并噻唑、2-巯基噻二唑和 5-氨基-2-巯基-1,3,4-噻二唑;所述的吡啶选自下列中的一种或多种:2,3-二氨基吡啶、2-氨基吡啶和 2-吡啶甲酸;所述的嘧啶类化合物为 2-氨基嘧啶。

18. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的腐蚀抑制剂的含量为质量百分比 0.005 ~ 5%。

19. 如权利要求 7 所述的应用,其特征在于:所述的化学机械抛光液的 pH 为 2 ~ 11。

一种化学机械抛光液及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学机械抛光液及其应用。

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,Cu 布线的优势已使其替代 Al 成为半导体制作中的互联金属。

[0003] 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工艺方法。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并停在阻挡层。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缺陷、划伤、粘污和铜的残留,或者是抛光后铜块的凹陷过大,或者是抛光过程中存在着局部或整体腐蚀以及铜在常温和抛光温度(如 50℃)下的静态腐蚀速率较高等问题。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

[0004] 本发明所要解决的技术问题是克服了现有的用于抛光铜的化学机械抛光液中,易导致衬底表面划伤、沾污和铜块过量去除而产生凹陷以及铜在常温和抛光温度下的静态腐蚀速率较高的缺陷,而提供一种在保持较高的铜去除速率的情况下,减少抛光后铜块的凹陷,防止金属铜的局部和整体腐蚀,降低铜在常温和抛光温度下的静态腐蚀速率的化学机械抛光液及其应用。

[0005] 本发明所述的化学机械抛光液含有含颜料亲和基团的星型聚合物、研磨颗粒、络合剂、氧化剂和水。

[0006] 本发明中,所述的颜料亲和基团是指含有氧、氮和硫中的一种或多种元素的基团,较佳的为羟基、氨基和羧基中的一种或多种;所述的星型聚合物是指以分子中一个对称中心为中心,以放射形式联接三条或三条以上分子链的聚合物。所述的含颜料亲和基团的星型聚合物中所含的颜料亲和基团的种类可为一种或多种。

[0007] 所述的含颜料亲和基团的星型聚合物可为均聚物或共聚物。形成该聚合物的聚合

单体较佳地包括下列中的一种或多种：丙烯酸类单体、丙烯酸酯类单体、丙烯酰胺类单体和环氧乙烷。其中，所述的丙烯酸类单体较佳的为丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸；所述的丙烯酸酯类单体较佳的为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯中的一种或多种；所述的丙烯酰胺类单体较佳的为丙烯酰胺和 / 或甲基丙烯酰胺。

[0008] 较佳地，形成上述含颜料亲和基团的星型聚合物中的单体还可以含有其他不含颜料亲和基团的聚合单体，如其他乙烯基类单体，优选乙烯、丙烯、苯乙烯或对甲基苯乙烯。本发明中，所述的乙烯基单体是指含乙烯基单元的聚合单体。

[0009] 本发明中，优选的含颜料亲和基团的星型聚合物为聚丙烯酸星型均聚物，苯乙烯与丙烯酸羟乙酯的二元星型共聚物，对甲基苯乙烯与环氧乙烷的二元星型共聚物，苯乙烯与环氧乙烷的二元星型共聚物，甲基丙烯酸甲酯与环氧乙烷的二元星型共聚物，丙烯酸甲酯与丙烯酸羟乙酯的二元星型共聚物，丙烯酸与丙烯酸羟乙酯的二元星型共聚物，以及丙烯酸、丙烯酸丁酯和丙烯酰胺的三元星型共聚物中的一种或多种。

[0010] 本发明中，所述的含颜料亲和基团的星形聚合物的数均分子量较佳的为 800-50000，更佳的为 800-10000。所述的含颜料亲和基团的星形聚合物的含量较佳的为质量百分比 0.0001%~3%，更佳的为 0.001%~1%；

[0011] 其中，所述的研磨颗粒可为本领域常规使用的研磨颗粒，较佳地选自二氧化硅、三氧化二铝、掺杂铝的二氧化硅、覆盖铝的二氧化硅、二氧化铈、二氧化钛和分子研磨颗粒如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种。研磨颗粒的粒径较佳的为 20~150nm，更佳的为 30~120nm。所述的研磨颗粒的含量较佳的为质量百分比 0.1~5%，更佳的为质量百分比 0.1~3%。

[0012] 所述的氧化剂可为本领域常规使用的氧化剂，较佳地选自过氧化氢、过氧化脲、过氧甲酸、过氧乙酸、过硫酸盐、过碳酸盐、高碘酸、高氯酸、高硼酸、高锰酸钾和硝酸铁中的一种或多种；所述的盐较佳的为钾盐、钠盐或铵盐。所述的氧化剂的含量较佳的为质量百分比 0.05~10%，更佳的为质量百分比 0.5~5%。

[0013] 所述的络合剂可为本领域常规使用的络合剂，较佳地选自氨基酸化合物及其盐，有机羧酸及其盐，有机膦酸及其盐和多胺中的一种或多种；所述的氨基酸化合物为同时含氨基和羧基的化合物，较佳的为甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、脯氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸、赖氨酸、精氨酸、组氨酸、丝氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、氨三乙酸、乙二胺四乙酸、环己烷四乙酸、二乙烯三胺五乙酸、三乙烯四胺六乙酸和乙二胺二琥珀酸中的一种或多种；所述的有机羧酸较佳的为醋酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、丙二酸、丁二酸、苹果酸、乳酸、没食子酸和磺基水杨酸中的一种或多种；所述的有机膦酸较佳的为 2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸、氨基三甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸、乙二胺四甲叉膦酸、二乙烯三胺五甲叉膦酸、多元醇膦酸酯、2-羟基膦酸基乙酸、乙二胺四甲叉膦酸和多氨基多醚基甲叉膦酸中的一种或多种；所述的多胺较佳的为二乙烯三胺、五甲基二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺和多乙烯多胺中的一种或多种。所述的盐较佳的为钾盐、钠盐和 / 或铵盐。所述的络合剂的含量较佳的为质量百分比 0.01~10%，更佳的为质量百分比 0.05~5%。

[0014] 本发明中还可以含有本领域常规使用的腐蚀抑制剂，所述的腐蚀抑制剂较佳的为氮唑、咪唑、噻唑、吡啶和嘧啶类化合物中的一种或多种；所述的氮唑类化合物较佳地选自

下列中的一种或多种：苯并三氮唑、5-甲基-1,2,3-苯并三氮唑、5-羧基苯并三氮唑、1-羟基-苯并三氮唑、1,2,4-三氮唑、3-氨基-1,2,4-三氮唑、4-氨基-1,2,4-三氮唑、3,5-二氨基-1,2,4-三氮唑、5-羧基-3-氨基-1,2,4-三氮唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑、5-乙酸-1H-四氮唑、5-甲基四氮唑、5-苯基四氮唑、5-氨基-1H-四氮唑和1-苯基-5-巯基-四氮唑；所述的咪唑类化合物较佳地为苯并咪唑和/或2-巯基苯并咪唑；所述的噻唑类化合物较佳地选自下列中的一种或多种：2-巯基噻二唑、5-氨基-2-巯基-1,3,4-噻二唑和2-巯基-苯并噻唑；所述的吡啶类化合物较佳地为下列中的一种或多种：2,3-二氨基吡啶、2-氨基吡啶和2-吡啶甲酸；所述的嘧啶类化合物较佳地为2-氨基嘧啶。所述的腐蚀抑制剂的含量较佳的为质量百分比0.005~5%，更佳的为质量百分比0.005~1%。

[0015] 其中，所述的抛光液的pH为2~11，较佳的为3~7。

[0016] 本发明的抛光液中，还可以含有本领域其他常规添加剂，如pH调节剂、粘度调节剂、消泡剂和杀菌剂等。

[0017] 本发明的抛光液在降低铜在常温和抛光温度下的静态腐蚀速率中的应用。

[0018] 本发明的抛光液可按下述方法制备：将除氧化剂以外的其他组分按比例混合均匀，用本领域常规的pH调节剂（如KOH、氨水或HNO₃）调节到所需要的pH值，使用前加氧化剂，混合均匀即可。

[0019] 本发明所用试剂及原料均市售可得。

[0020] 本发明的积极进步效果在于：本发明的抛光液可在保持较高的抛光速率的条件下，显著改善抛光后铜块的凹陷程度，且抛光后的芯片表面无腐蚀，并显著降低铜在常温和抛光温度下的静态腐蚀速率。

附图说明

[0021] 图1为用实施例54的抛光液对有图案的铜晶片进行抛光并浸泡后用SEM观察到的表面腐蚀情况图。

[0022] 图2为用对比实施例4的抛光液对有图案的铜晶片进行抛光并浸泡后用SEM观察到的表面腐蚀情况图。

具体实施方式

[0023] 下面用实施例来进一步说明本发明，但本发明并不受其限制。

[0024] 实施例1~49

[0025] 表1给出了本发明的化学机械抛光液的实施例1~49，按表中所给配方，将除氧化剂以外的其他组分混合均匀，用水补足质量百分比至100%。用KOH或HNO₃调节到所需要的pH值。使用前加氧化剂，混合均匀即可。

[0026] 表1 实施例1~49

[0027]

实施例	研磨颗粒		腐蚀抑制剂		络合剂		氧化剂		星型聚合物		pH
	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%	具体物质	
1	3	SiO ₂ (70nm)	5	3-氨基 -1,2,4- 三氮唑	10	草酸	2	过氧化 氢	3	丙烯酸甲酯与 丙烯酰胺的星 形共聚物, Mn=3000	2

[0028]

2	1	SiO ₂ (70nm)	0.005	苯并三 氮唑	0.01	丁二酸	1	过氧化 氢	2	丙烯酸羟乙酯 与丙烯酰胺的 星形共聚物, Mn=5000	3
3	1	SiO ₂ (70nm)	0.05	5-氨基 -1H-四 氮唑	0.1	丙二酸	3	高锰 酸钾	1.5	丙烯酸羟乙酯 与丙烯酸的星 形共聚物, Mn=2500	3
4	1	SiO ₂ (70nm)	2	1,2,4- 三氮唑	0.5	苹果酸	0.5	硝酸 铁	1	丙烯酸甲酯与 丙烯酸羟乙酯 的星形共聚 物, Mn=5000	3
5	1	SiO ₂ (70nm)	0.01	2-巯基 -苯并 噻唑	1	乳酸	5	过氧化 氢	0.1	丙烯酸羟乙酯 与甲基丙烯酸 的星形共聚 物, Mn=15000	3
6	1	SiO ₂ (70nm)	\		1	没食子 酸	8	过氧化 氢	2	丙烯酸与丙烯 酰胺的星形共 聚物, Mn=5000	3
7	1	SiO ₂ (70nm)	\		5	磺基水 杨酸	10	过氧化 氢	1.5	丙烯酸羟乙酯 与丙烯酰胺的 星形共聚物, Mn=5000	3
8	3	Al ₂ O ₃ (30nm)	\		3	醋酸	1	过氧化 氢	1	星形聚丙烯酸 Mn=3000	3
9	2	CeO ₂ (50nm)	\		8	柠檬酸 铵	5	过氧 乙酸	0.5	甲基丙烯酸乙 酯与甲基丙烯 酸羟乙酯的星 形共聚物, Mn=15000	3
10	1	TiO ₂ (120nm)	0.01	苯并咪 唑	2	酒石酸 钾	0.5	过硫 酸钾	0.8	丙烯酸甲酯、 丙烯酸羟乙酯 和苯乙烯的三 元星形共聚 物, Mn=30000	3
11	3	SiO ₂ (150nm)	0.02	1-苯基 -5-巯 基-四 氮唑	2	2-磷酸 丁烷基 -1,2,4- 三羧酸	3	过氧 乙酸	1	丙烯酸丁酯、 丙烯酰胺和丙 烯酸的三元星 形共聚物, Mn=10000	3
12	2	SiO ₂ (80nm)	0.5	2-巯基 -苯并 噻唑	2	乙二胺 四亚甲 基磷酸	4	过硫 酸钾	0.5	丙烯酸乙酯、 甲基丙烯酸羟 乙酯和苯乙烯 的三元星形共 聚物, Mn=20000	3

[0029]

13	0.5	SiO ₂ (100nm)	0.08	苯并咪唑	2	二乙烯三胺五甲叉膦酸	2.5	过硫酸铵	0.5	甲基丙烯酸与甲基丙烯酸羟乙酯的星形共聚物, Mn=3000	3
14	0.5	SiO ₂ (70nm)	0.5	2-巯基苯并咪唑	2	羟基亚乙基二膦酸	3.5	过氧化氢	0.5	甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯和苯乙烯的三元星形共聚物, Mn=10000	3
15	0.5	SiO ₂ (80nm)	0.5	5-氨基-1H-四氮唑	2	氨基三亚甲基膦酸	4.5	过氧化脲	0.8	丙烯酸丙酯与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=5000	3
16	0.5	SiO ₂ (100nm)	2	苯并三氮唑	2	2-羟基膦酸基乙酸	0.8	过氧乙酸	0.1	丙烯酸羟乙酯与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=50000	3
17	0.5	SiO ₂ (100nm)	1	1-苯基-5-巯基-四氮唑	2	多氨基多醚基亚甲基膦酸	0.8	过硫酸钾	0.002	星形聚丙烯酸, Mn=8000	3
18	0.5	SiO ₂ (100nm)	1	2-巯基-苯并噻唑	3	二乙烯三胺五甲叉膦酸钾	0.05	过硫酸铵	0.05	甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸羟乙酯的星形共聚物, Mn=7000	4
19	0.5	SiO ₂ (100nm)	0.3	苯并咪唑	3	乙二胺四甲叉膦酸	0.1	过氧化氢	0.05	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 Mn=3000	4
20	0.5	SiO ₂ (100nm)	0.3	2-巯基苯并咪唑	3	多元醇膦酸酯	3	过氧化脲	0.01	丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和苯乙烯的三元星形共聚物, Mn=8000	4
21	0.5	SiO ₂ (100nm)	0.6	5-苯基四氮唑	1	乙二胺四乙酸二钠	3	过氧乙酸	0.01	丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯和苯乙烯的三元星形共聚物 Mn=3000	3
22	5	SiO ₂ (70nm)	0.3	5-羧基-3-氨基-1,2,4-三氮唑	1	乙二胺二琥珀酸	1	过氧化氢	0.05	丙烯酸甲酯与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=5000	3

[0030]

23	0.5	SiO ₂ (100nm)	0.3	4-氨基 -1,2,4- 三氮唑	1	环己烷 四乙酸	1	过硫 酸钾	0.001	丙烯酸乙酯与 丙烯酰胺的星 形共聚物, Mn=3000	3
24	0.5	SiO ₂ (100nm)	0.01	苯并三 氮唑	1	二乙烯 三胺五 乙酸	1	过硫 酸铵	0.001	丙烯酸丁酯与 丙烯酰胺的星 形共聚物, Mn=6000	3
25	0.5	SiO ₂ (100nm)	0.05	苯并三 氮唑	3	氨三乙 酸	5	过氧 化氢	0.01	丙烯酸羟乙酯 与丙烯酰胺的 星形共聚物, Mn=5000	3
26	2	SiO ₂ (70nm)	0.2	5-乙酸 -1H-四 氮唑	1	2-膦酸 丁烷基 -1,2,4- 三羧酸	2	过氧 化氢	0.01	甲基丙烯酸甲 酯与环氧乙烷 的二元星型共 聚物, Mn=3000	3
27	1	覆盖铝 的SiO ₂ (70nm)	1	2-巯基 苯并咪 唑	10	甘氨酸	2	过硫 酸铵	0.005	甲基丙烯酸丙 酯和甲基丙烯 酰胺的星形共 聚物, Mn=800	4
			0.01	苯并三 氮唑							
28	0.5	掺杂铝 的SiO ₂ (20nm)	0.1	5-氨基 -1H-四 氮唑	5	丙氨酸	2	过氧 化氢	0.005	苯乙烯与丙烯 酸羟乙酯的二 元星形共聚 物, Mn=6000	4
29	5	聚甲基 丙烯酸 甲酯 (150nm)	0.1	5-甲基 四氮唑	5	缬氨酸	2	过氧 化脲	0.0005	丙烯酸甲酯、 丙烯酸羟乙酯 和乙烯的三元 星形共聚物, Mn=30000	5
30	4	聚苯乙 烯 (120nm)	\	\	6	亮氨酸	5	过氧 化氢	0.1	丙烯酸乙酯、 甲基丙烯酸羟 乙酯和丙烯的 三元星形共聚 物, Mn=6000	5
31	0.1	SiO ₂ (70nm)	\	\	6	苯丙氨 酸	3	过氧 化氢	0.2	丙烯酸羟乙 酯、丙烯酰胺 和丙烯酸的三 元星形共聚 物, Mn=3000	5
32	0.1	SiO ₂ (70nm)	2	2-巯基 噻二唑	8	苏氨酸	2	过氧 化氢	0.02	丙烯酸与丙烯 酰胺的星形共 聚物, Mn=10000	5
33	0.2	SiO ₂ (70nm)	2	2-氨基 嘧啶	8	天冬酰 胺	2	过氧 化氢	0.2	甲基丙烯酸丙 酯和甲基丙烯 酰胺的星形共 聚物, Mn=5000	6

[0031]

34	0.2	SiO ₂ (70nm)	1	2-氨基吡啶	5	丝氨酸	2	高氯酸	0.02	丙烯酸甲酯与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=3000	6
35	0.3	SiO ₂ (70nm)	0.02	5-甲基 1,2,3- 苯并三 氮唑	1	脯氨酸	3	过氧化氢	0.05	丙烯酸丁酯、 丙烯酰胺和丙 烯酸的二元星 形共聚物, Mn=5000	6
					2	酪氨酸					
36	1	SiO ₂ (70nm)	0.5	2,3-二 氨基吡 啶	3	色氨酸	1	过氧化氢	0.0005	甲基丙烯酸丙 酯和甲基丙烯 酰胺的星形共 聚物, Mn=8000	6
									0.3	星形聚丙烯 酸, Mn=10000	
37	2	SiO ₂ (70nm)	0.5	2-吡啶 甲酸	3	蛋氨酸	1	过氧化氢	0.05	丙烯酸乙酯与 丙烯酰胺的星 形共聚物, Mn=8000	6
							0.5	过硫酸铵			
38	3	SiO ₂ (80nm)	0.5	3,5-二 氨基 -1,2,4- 三氮唑	3	天冬氨酸	2	过氧化氢	0.0001	丙烯酸甲酯与 丙烯酸羟乙酯 的星形共聚 物, Mn=10000	7
39	3	SiO ₂ (80nm)	0.5	1-羟基 -苯并 三氮唑	3	谷氨酸	2	高碘酸	0.01	甲基丙烯酸丁 酯、丙烯酸羟 乙酯和苯乙烯 的三元星形共 聚物, Mn=5000	7
40	1	SiO ₂ (80nm)	\	\	1	精氨酸	1	过氧化氢	0.5	对甲基苯乙烯 与环氧乙烷的 二元星型共聚 物, Mn=6000	8
41	1	SiO ₂ (80nm)	\	\	2	赖氨酸	1	过氧化氢	1	甲基丙烯酸丁 酯和丙烯酸的 星形共聚物, Mn=3000	9
42	1	SiO ₂ (80nm)	0.5	5-氨基 -2-硫 基 -1,3,4- 噻二唑	2	组氨酸	3	过氧化氢	0.01	苯乙烯与环氧 乙烷的二元星 型共聚物, Mn=8000	9
43	0.5	SiO ₂ (80nm)	0.5	3-氨基 -5-硫 基 -1,2,4- 三氮唑	2	五甲基 二乙 烯 三胺	3	过氧化氢	0.01	甲基丙烯酸丁 酯和丙烯酸的 星形共聚物, Mn=12000	10

[0032]

44	0.5	SiO ₂ (80nm)	0.5	5-羧基 苯并三 氮唑	1	多乙烯 多胺	3	过氧 化氢	0.05	甲基丙烯酸乙 酯和丙烯酸的 星形共聚物, Mn=6000	11
45	0.5	SiO ₂ (80nm)	0.05	苯并三 氮唑	1	三乙烯 四胺	3	过氧 化氢	0.05	苯乙烯与环氧 乙烷的二元星 型共聚物, Mn=10000	11
46	0.5	SiO ₂ (80nm)	0.05	苯并三 氮唑	1	四乙烯 五胺	2	过氧 化氢	0.05	甲基丙烯酸甲 酯与环氧乙烷 的二元星型共 聚物, Mn=10000	11
47	0.5	SiO ₂ (80nm)	0.05	苯并三 氮唑	0.05	谷氨酰 胺	2	过氧 甲酸	0.05	苯乙烯与环氧 乙烷的二元星 型共聚物, Mn=10000	10
48	0.5	SiO ₂ (80nm)	0.05	苯并三 氮唑	0.05	三乙烯 四胺六 乙酸	2	过碳 酸钠	0.05	苯乙烯与环氧 乙烷的二元星 型共聚物, Mn=10000	10
49	0.5	SiO ₂ (80nm)	0.05	苯并三 氮唑	0.05	二乙烯 三胺	2	高硼 酸	0.05	苯乙烯与环氧 乙烷的二元星 型共聚物, Mn=10000	10
	添加剂 (wt%)		甲基纤维素 (0.01%)		聚硅烷消泡剂 (0.01%)						

[0033] 效果实施例 1

[0034] 表 2 给出了对比抛光液 1 ~ 3 和本发明的抛光液 50 ~ 53, 按表中所给配方, 用水补足质量百分比至 100%, 将除氧化剂以外的其他组分混合均匀, 用 KOH 或 HNO₃ 调节到所需要的 pH 值。使用前加氧化剂, 混合均匀即可。

[0035] 表 2 对比抛光液 1 和抛光液 50 ~ 53

[0036]

抛光液	研磨颗粒		络合剂		氧化剂		星型聚合物		pH
	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	
对比 1	0.5	SiO ₂ (70nm)	0.5	草酸	1	过氧 化氢		\	3
对比 2	1	SiO ₂ (70nm)	2	甘氨酸	1	过氧 化氢		\	6
对比 3	1	SiO ₂ (70nm)	0.5	二乙烯 三胺	3	过氧 化氢		\	10

[0037]

50	0.5	SiO ₂ (70nm)	0.5	草酸	1	过氧化氢	0.1	星形聚丙烯酸 Mn=3000	3
51	1	SiO ₂ (70nm)	2	甘氨酸	1	过氧化氢	0.02	丙烯酸羟乙酯、 丙烯酰胺和丙烯酸 的三元星形共 聚物 Mn=5000	6
52	1	SiO ₂ (70nm)	0.5	二乙烯 三胺	3	过氧化氢	0.2	丙烯酸乙酯与丙 烯酰胺的星形共 聚物 Mn=5000	10
53	1	SiO ₂ (70nm)	0.5	草酸	1	过氧化氢	0.1	苯乙烯与丙烯酸 羟乙酯的二元星 形共聚物 Mn=6000	3
							0.001	星形聚丙烯酸 Mn=3000	3

[0038] 采用对比抛光液 1 ~ 3 和本发明的抛光液 50 ~ 53 对空片铜 (Cu) 晶片进行抛光, 去除速率见表 3。

[0039] 抛光材料:空片铜晶片;抛光条件:下压力 3Psi,抛光盘及抛光头转速 70/80rpm,抛光垫 PPG MX710,抛光液流速 100ml/min,抛光机台为 LogitechPM5 Polisher。

[0040] 表 3 对比抛光液 1 ~ 3 和抛光液 50 ~ 53 对金属铜的去除速率

[0041]

抛光液	铜的去除速率 (A/min)
对比 1	13065
对比 2	9210
对比 3	14824
50	6187
51	4010
52	6728
53	3959

[0042] 由表可见,与未添加星型聚合物的对比实施例 1 ~ 3 相比,抛光液 50 ~ 53 中添加了不同浓度的星型聚合物,该星型聚合物能抑制铜的去除速率。

[0043] 效果实施例 2

[0044] 表 4 给出了对比抛光液 4 和本发明的抛光液 54,按表中所给配方,将除氧化剂以外的其他组分混合均匀,用水补足质量百分比至 100%,用 KOH 或 HNO₃ 调节到所需要的 pH 值。使用前加氧化剂,混合均匀即可。

[0045] 表 4 对比抛光液 4 和抛光液 54

[0046]

抛光液	研磨颗粒		腐蚀抑制剂		络合剂		氧化剂		星型聚合物		pH
	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%	具体物质	
对比 4	0.5	SiO ₂ (70nm)	0.1	4-氨基 -1,2,4- 三氮唑	1	甘氨酸	2	过氧化氢		\	5
54	0.5	SiO ₂ (70nm)	0.1	4-氨基 -1,2,4- 三氮唑	1	甘氨酸	2	过氧化氢	0.05	苯乙烯与 丙烯酸羟 乙酯的二 元星形共 聚物 Mn=6000	5

[0047] 采用对比抛光液 4 和本发明的抛光液 54, 对空片铜 (Cu)、钽 (Ta)、二氧化硅 (Teos) 晶片及有图案的铜晶片进行抛光。

[0048] 空片抛光条件: 铜晶片: 下压力 3Psi/1psi; 钽 (Ta) 和二氧化硅 (Teos) 晶片: 下压力 1psi, 抛光盘及抛光头转速 70/80rpm, 抛光垫 PPG MX710, 抛光液流速 100ml/min, 抛光机台为 Logitech PM5 Polisher。

[0049] 有图案的铜晶片抛光工艺条件: 下压力 3psi, 抛光有图案的铜晶片至残留铜约 2000A, 然后再在 1psi 下将残留的铜清除并过抛 30 秒。用 XE-300P 原子力显微镜测量有图案的铜晶片上 80um*80um 的铜块的凹陷值。抛光盘及抛光头转速 70/80rpm, 抛光垫 PPG MX710, 抛光液流速 100ml/min, 抛光机台为 Logitech PM5 Polisher。

[0050] 表 5

抛光液	去除速率 (A/min)				有图案的铜晶片 80um*80um 铜块处 的凹陷值 (A)
	Cu (3psi)	Cu (1psi)	Ta (1psi)	Teos (1psi)	
对比 4	6915	2770	<20	0	1850A
54	6084	1475	<20	0	820A

[0052] 由表可见, 与未添加星型聚合物的对比实施例 4 相比, 实施例 54 中添加了星型聚合物, 该星型聚合物能较多的抑制铜在低下压力下的去除速率, 有利于降低在有图案的铜晶片上的凹陷, 而在高压下即能保持较高的铜去除速率, 不影响生产能力。

[0053] 效果实施例 3

[0054] 采用对比实施例 4 和实施例 54 的抛光液, 对有图案的铜晶片进行抛光并浸泡。

[0055] 抛光工艺条件: 抛光盘及抛光头转速 70/80rpm, 抛光垫 PPG MX710, 抛光液流速 100ml/min, 抛光机台为 Logitech PM5 Polisher。下压力 3psi, 抛光有图案的铜晶片至残留铜约 2000A, 然后再 1psi 下将残留的铜清除并过抛 30 秒。将抛光后的铜晶片浸泡在抛光液中 30 分钟后, 取出清洗后用扫描电子显微镜 (SEM) 来观察晶片表面的腐蚀情况。

[0056] 由图 1 表明, 用本发明所述的抛光液的抛光并浸泡后的有图案的铜晶片上, 铜线

表面及边缘无腐蚀,而用对比实施例 4 抛光后的铜晶片(见图 2)中,铜线表面及边缘有明显腐蚀现象。

[0057] 效果实施例 4

[0058] 采用对比抛光液 1 ~ 3 和本发明的抛光液 50 ~ 53,将铜晶片浸泡在 50℃抛光液中。静态腐蚀速率见表 6

[0059] 表 6 对比抛光液 1 ~ 3 和抛光液 50 ~ 53 在 50℃对金属铜的静态腐蚀速率

[0060]

抛光液	50℃时的静态腐蚀速率 (A/min)
对比 1	4433
对比 2	1053
对比 3	2527
50	254
51	117
52	320
53	52

[0061] 由表可见,添加了星型聚合物后,大大降低了铜在 50℃时的静态腐蚀速率。

[0062] 效果实施例 5

[0063] 表 7 给出了对比抛光液 5 ~ 6 和本发明的抛光液 55,按表中所给配方,将除氧化剂以外的其他组分混合均匀,用水补足质量百分比至 100%,用 KOH 或 HNO₃ 调节到所需要的 pH 值。使用前加氧化剂,混合均匀即可。

[0064] 表 7

[0065]

抛光液	研磨颗粒		腐蚀抑制剂		络合剂		氧化剂		星型聚合物		pH
	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%	具体物质	
对比 5	0.5	SiO ₂ (70nm)	0.05	1,2,4- 三氮唑	1.2	甘氨酸	1	过氧化氢		\	6
对比 6	0.5	SiO ₂ (70nm)	0.2	1,2,4- 三氮唑	1.2	甘氨酸	1	过氧化氢			6
55	0.5	SiO ₂ (70nm)	0.05	1,2,4- 三氮唑	1.2	甘氨酸	1	过氧化氢	0.02	甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯和苯乙烯的三元星形共聚物, Mn=3000	6

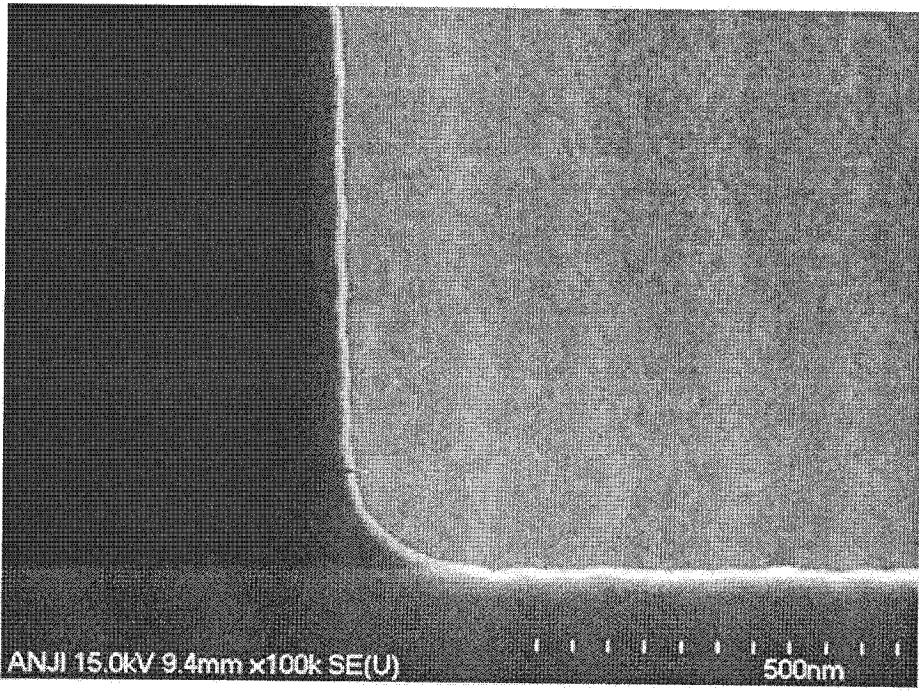
[0066] 采用对比抛光液 5 ~ 6 和本发明的抛光液 55, 将铜晶片分别浸泡在室温和 50℃ 抛光液中。静态腐蚀速率见表 8

[0067] 表 6 对比抛光液 5 ~ 6 和抛光液 55 在室温和 50℃ 对金属铜的静态腐蚀速率

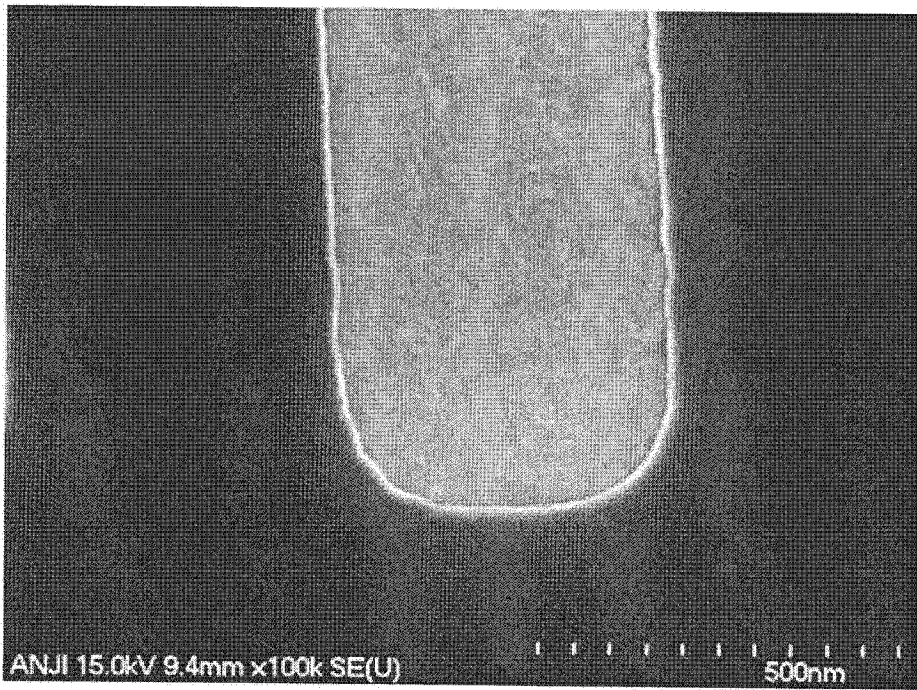
[0068]

抛光液	室温时的静态腐蚀速率 (A/min)	50℃ 时的静态腐蚀速率 (A/min)
对比 5	37	721
对比 6	10	378
55	0	0

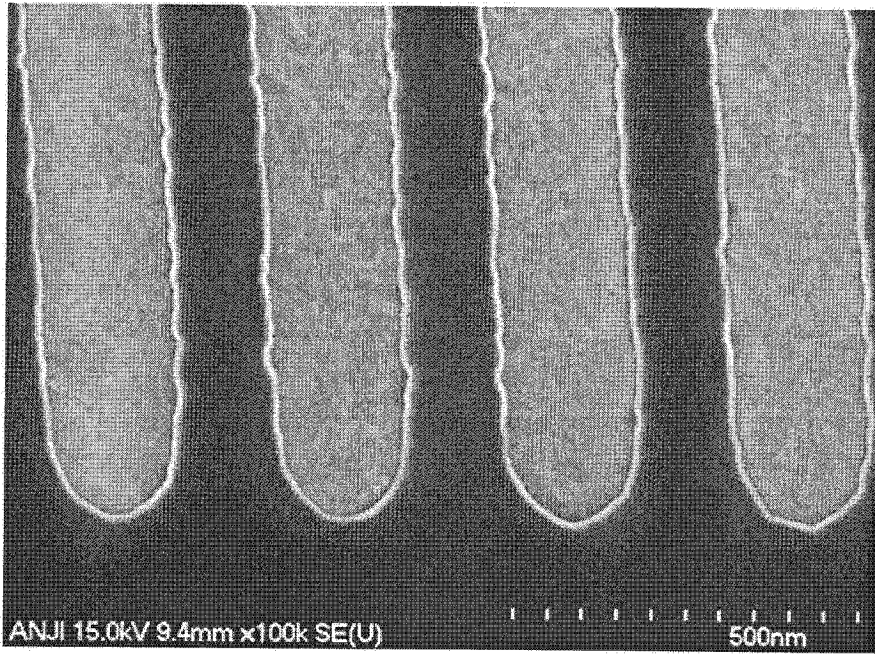
[0069] 由表可见, 加入常规的腐蚀抑制剂虽然能降低铜在室温时的静态腐蚀速率, 但对 50℃ 下的静态腐蚀速率抑制效果不佳, 而星型聚合物对铜的静态腐蚀速率特别是高温下静态腐蚀速率的抑制能力优于常规的腐蚀抑制剂。



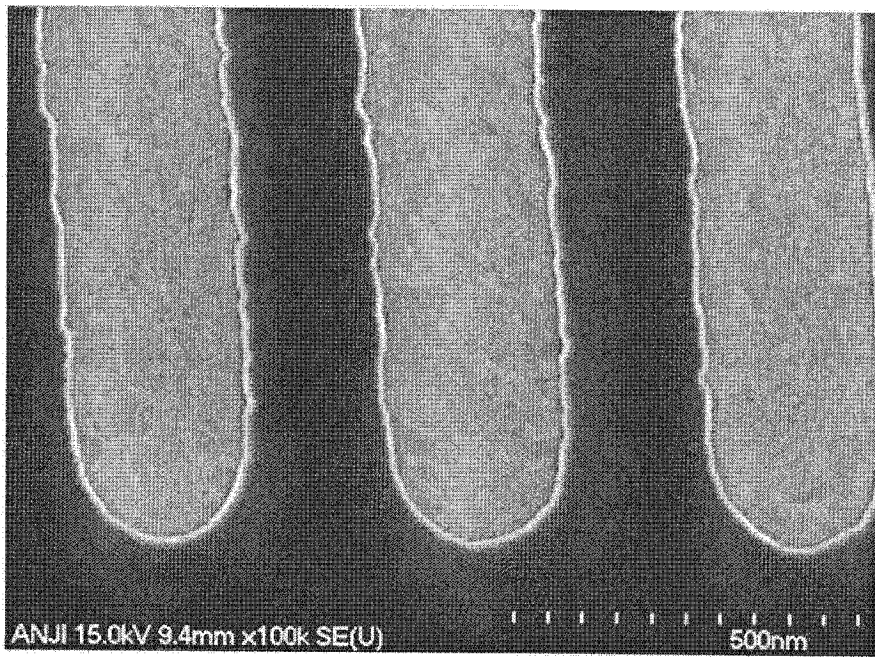
A



B

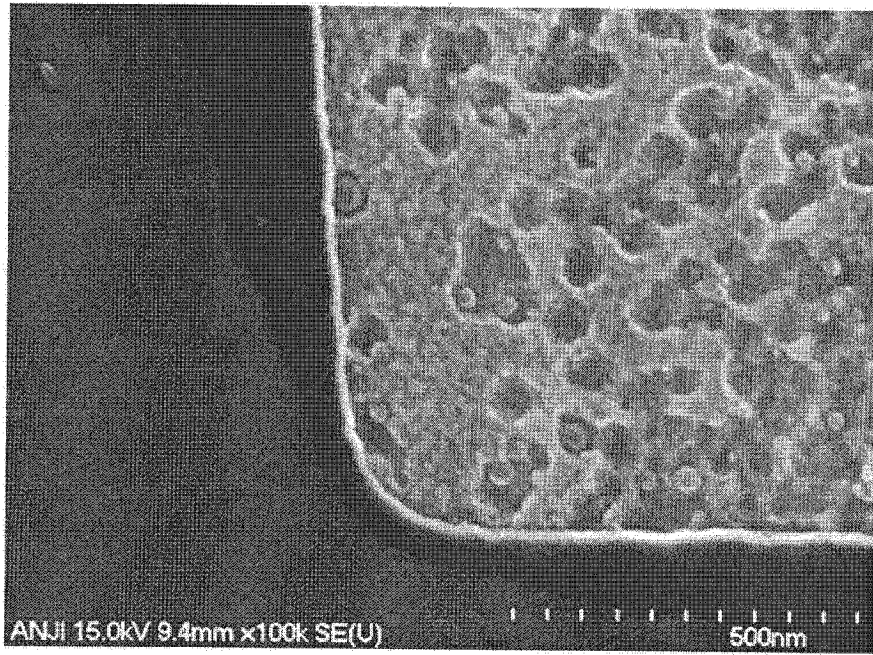


C

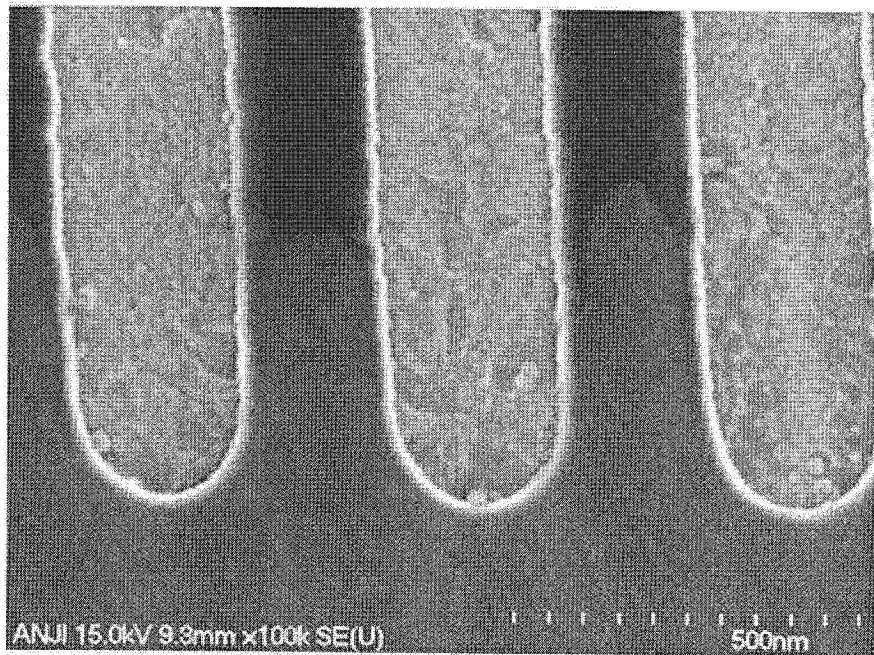


D

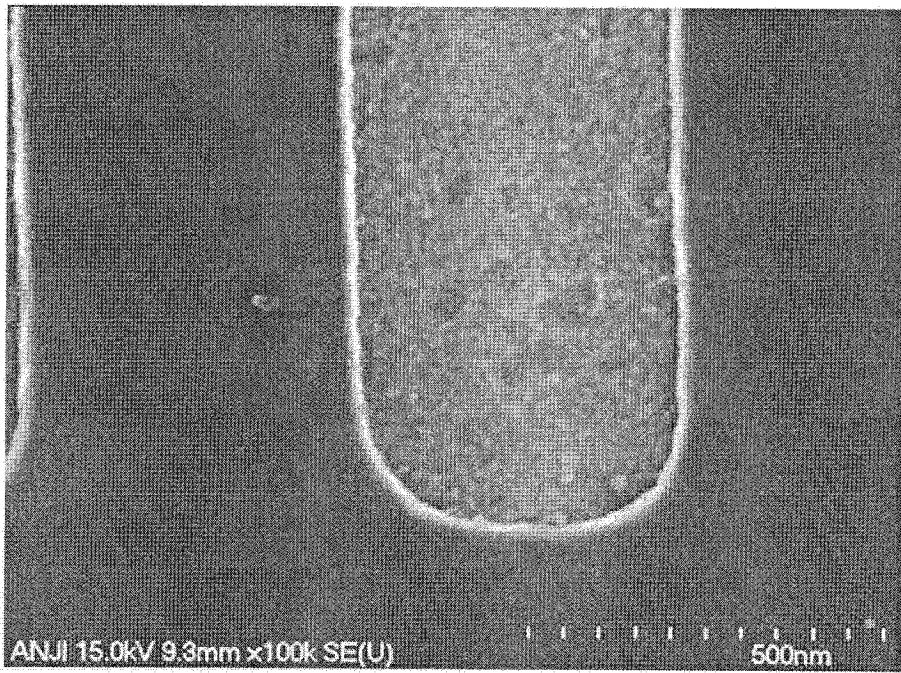
图 1



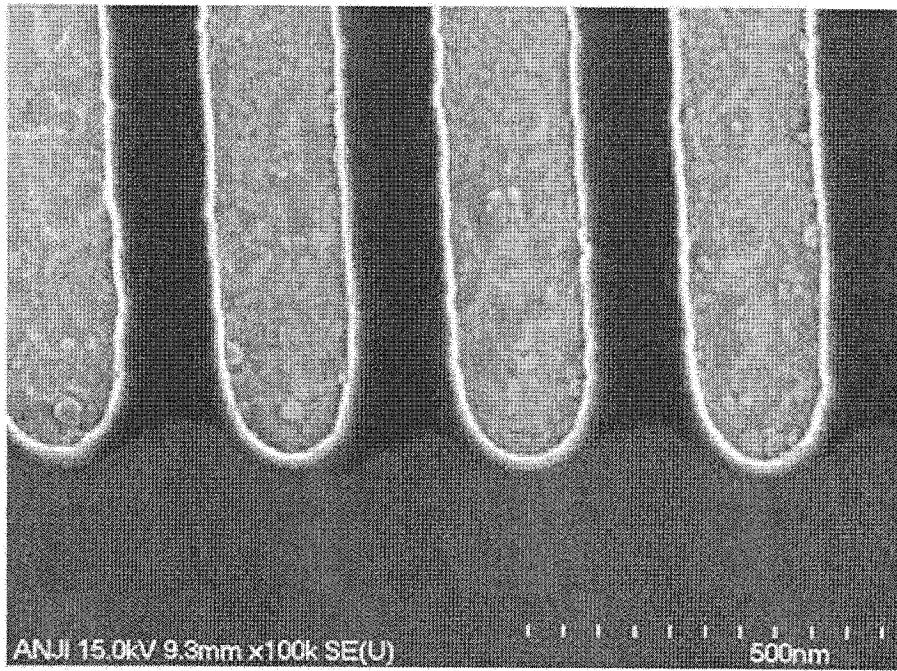
A



B



C



D

图 2