一种 TSV 阻挡层抛光液

技术领域

本发明涉及一种抛光液，尤其涉及一种用于抛光 TSV 阻挡层的化学机械抛光液。

技术背景

参见图 5-7，为了提高 IC 的性能、进一步缩小尺寸、降低功耗和成本，小尺寸 3D TSV（TSV，Through -Silicon-Via 硅通孔）封装技术也由此应运而生。3D TSV 是通过在芯片和芯片之间、晶圆和晶圆之间制作垂直导通，实现芯片之间互连的最新技术。与以往 IC 封装键合和使用凸点的叠加技术不同，TSV 能够使芯片在三维方向堆叠的密度最大，外形尺寸最小，大大改善芯片速度和低功耗的性能。其主要优势表现为：具有最小的尺寸和重量，将不同种类的技术集成到单个封装中，用短的垂直互连代替长的 2D 互连，降低寄生效应和功耗等。

TSV 制程的集成方式非常多，但都面临一个共同的难题，即 TSV 制作都需要打通不同材料层，包括硅材料、IC 中各种绝缘或导电的薄膜层。例如金属铜，阻挡层金属钽，二氧化硅绝缘层以及氮化硅停止层等，各种膜层的厚度也比较高，这就需要在 CMP 过程中具有较高的去除速率和合适的抛光选择比，才能实现对前程缺陷的最大矫正，并停止在氮化硅层，同时不能产生金属的腐蚀和缺陷，表面颗粒物控制在工艺要求的范围。这对硅通孔阻挡层的 CMP 提出了更高的要求。目前还没有商业化的 TSV 阻挡层抛光液的报道。

发明概要

本发明的目的是解决上述现有技术中存在的问题，提供一种具有较高的二氧化硅介质材料去除速率和较高的对氮化硅的抛光选择比，对前程的缺陷具有较高的校正能力，不产生金属腐蚀和缺陷，稳定性较好的化学机械抛光液。

本发明的技术方案如下：

一种 TSV 阻挡层抛光液，其特征在于，包含以下组分：磨料、组合金属保护剂、络合剂、氧化剂、氮化硅抑制剂和 pH 调节剂。

其中，所述磨料是二氧化硅溶胶或气相法二氧化硅。所述磨料的粒径为 20-200nm，较佳的为 40-120nm。所述磨料含量为 10-50%，较佳的为 20-30%。

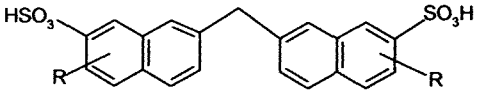
其中，组合金属保护剂包括一种唑类化合物和一种水溶性聚合物。

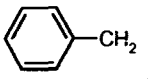
其中，所述的唑类化合物为苯并三氮唑及其衍生物；所述水溶性聚合物为聚丙烯酸及其共聚物。

其中，所述唑类化合物的浓度为 0.01-0.5%；所述水溶性聚合物的浓度为 0.005-0.1%。优选的，所述唑类化合物的浓度为 0.05-0.2%；所述水溶性聚合物的浓度为 0.01-0.05%。

其中，所述的络合剂选自有机磷酸，PBTCA，HPAA，HEDP，EDTMP 和 ATMP 中的一种或多种。所述络合剂的浓度为 0.05% -1%，优选 0.1-0.5%。

其中，所述氮化硅抑制剂为一种萘磺酸盐的甲醛缩聚物，具有以下通式：



其中：R: CH_3 ，所述氮化硅抑制剂的浓度从 50ppm 到 0.1%。

其中，所述氮化硅抑制剂为亚甲基双萘磺酸二钠盐，甲基萘磺酸甲醛缩聚物和/或苄基萘磺酸甲醛缩聚物。

其中，所述 pH 调节剂为一种有机羧酸。

其中，所述有机羧酸选自草酸，丙二酸，丁二酸，柠檬酸和酒石酸中的一种或多种。

其中，所述氧化剂为过氧化物或过硫化物。所述氧化剂选自过氧化氢，过氧化钠，过氧化钾，过氧化苯甲酰，过硫酸钠，过硫酸钾和过硫酸铵中的一种或多种。

其中，抛光液还包括：杀菌防霉变剂。所述杀菌防霉变剂为季铵盐活性剂。

其中，所述抛光液的 pH 值为 2-5，优选 3-4。

本发明具备的有益效果是：

具有更高的 Ta 和 SiO2 的去除速率，氮化硅的去除速率小于 100A/min，选择比达到 15-20。能够较好地停止在氮化硅层，络合剂以及组合金属保护剂的共同作用下，很好的保护金属铜，未发现金属腐蚀，且金属的去除速率碎双氧水呈温和的线性变化。抛光后表面的细线区域清晰锐利，无颗粒物和有机物质残留等污染物。此外，对前程同抛光后的缺陷具有较大幅度的校正，具有较好的平坦化效率。浸泡后，具有较好的抗腐蚀性能。

附图说明

图 1、2 为抛光后图形片的表面形貌；

图 3、4 为在抛光液中浸泡过的表面图片；

图 5-7 为 TSV 硅通孔阻挡层抛光前后的抛面示意图，其中：

图 5 为硅通孔（TSV）抛光前抛面示意图

图 6 为硅通孔（TSV）铜抛光后抛面示意图

图 7 为硅通孔（TSV）阻挡层抛光后抛面示意图

发明内容

下面通过具体实施方式来进一步阐述本发明的优势。

抛光条件：

抛光垫：IC pad

抛光条件：70/90rpm

抛光液流量： 100ml/min

静态腐蚀速率：将新鲜抛光的铜片放入浆液中浸渍 15min，测量前后的膜层厚度。

蝶形凹陷：采用 Semitech 854 图形晶圆测量 80um 金属块的蝶形凹陷。

切片内的抛光均一性： 为一个管芯内不同线宽的蝶形凹陷。

空白晶片：PETEOS，Ta，Cu，Si3N4

表 1、实施例 1-7 与对比抛光液的配方

	SiO2	BTA	PAA	PH 调节剂	络合剂	Si3N4 抑制剂	氧化剂	PH
参比抛光液								
实施例 1	SiO2:100nm,25%	0.10 %	0.0150 %	丙二酸				
实施例 2	SiO2:100nm,25%	0.10 %	0.0150 %	丙二酸	PBTCA 0.2%			
实施例 3	SiO2:100nm,25%	0.10 %	0.0150 %	丙二酸	PBTCA 0.2%	DISN1 200ppm	H2O2 0.1%	3
实施例 4							H2O2 0.3%	3
实施例 5							H2O2 0.5%	3
实施例 6	SiO2:100nm,25%	0.10 %	0.0150 %	草酸	PBTCA 0.2%	DISN1 200ppm	过硫酸铵 0.1%	3
实施例 7	SiO2:20nm,50%	0.50 %	0.0050 %	草酸	EDTMP 0.01%	DISN2 200ppm	H2O2 0.1%	2
实施例 8	SiO2:200nm,10%	0.01 %	0.1000 %	丁二酸	ATMP 1%	DISN3 50ppm	H2O2 0.1%	5
实施例 9	SiO2(Fumed silica):100nm,10%	0.10 %	0.1000 %	酒石酸	HPAA 0.2%	DISN1 0.1%	H2O2 0.1%	3
实施例 10	SiO2:100nm，20%	0.10 %	0.0150 %	丙二酸	PBTCA 0.2%	DISN2 200ppm	H2O2 0.3%	3
实施例 11	SiO2:100nm，20%	0.10 %	0.0150 %	丙二酸	HPAA 0.2%	DISN1 200ppm	过氧化钠 0.3%	3
实施例 12	SiO2:100nm，20%	0.10 %	0.0150 %	丙二酸	HPAA 0.2%	DISN1 200ppm	过硫酸钾 0.3%	2
实施例 13	SiO2:100nm，30%	0.10 %	0.0150 %	草酸	HEDP 0.2%	DISN1 200ppm	H2O2 0.3%	5
实施例 14	SiO2:40nm，30%	0.20 %	0.010%	草酸	HEDP 0.2%	DISN2 100ppm	过硫酸钠 0.3%	3
实施例 15	SiO2:120nm，20%	0.05 %	0.0.05%	丙二酸	PBTCA 0.2%	DISN2 100ppm	过氧化苯甲酰 0.2%	3

BTA：苯并三氮唑，ＰＡＡ：聚丙烯酸，PBTCA：2-膦酸-1,2,4-三羧酸丁烷。DISN1，亚甲基双萘磺酸二钠盐，DISN2：甲基萘磺酸盐甲醛缩合物，DISN3：苄基萘磺酸盐甲醛缩合物。HPAA：2-羟基膦酰基乙酸，HEDP：羟基乙叉二膦酸。参比抛光液为市售的阻挡层抛光液。

表 2、效果数据

	TEOS	SiN	Cu	Ta	SER	pre	pos	Def.
参比抛光液	1523	456		1023	5			
实施例 1	1956	652	387	1523	3			
实施例 2	1935	635	442	1495	3			
实施例 3	1869	52	585	1552	3	1500	350	无腐蚀，无残留物
实施例 4			675		1			
实施例 5			784		5			
实施例 6	1823	74	620	1487	3	1856	285	无腐蚀，无有机物残留
实施例 7	2855	142	523	1496	2	2000	485	
实施例 8	1952	51	505	1208	3			
实施例 9	1855	62	485	1186	3			
实施例 10	1924	60	792	1488	3	1653	400	无腐蚀，无有机物残留
实施例 11	1825	62	452	1505	3	1753	368	无腐蚀，无有机物残留
实施例 12	2125	58	411	1253	2			
实施例 13	1785	80	385	1438	5			
实施例 14	1985	95	450	1523	3			
实施例 15	1825	65	423	1468	10			

从图 1-4 中可以看出，本抛光液和对比抛光液相比，具有更高的 Ta 和 SiO2 的去除速率，添加氮化硅抑制剂后，使得氮化硅的去除速率小于 100A/min，选择比达到 15-20。能够较好地停止在氮化硅层，络合剂以及组合金属保护剂的共同作用下，很好的保护金属铜，未发现金属腐蚀，且金属的去除速率碎双氧水呈温和的线性变化。抛光后表面的细线区域清晰锐利，无颗粒物和有机物质残留等污染物。此外，对前程同抛光后的缺陷具有较大幅度的校正，具有较好的平坦化效率。浸泡后，图形片表面无明显变化，显示了较好的抗腐蚀性能。

权利要求

1、一种 TSV 阻挡层抛光液，其特征在于，包含以下组分：磨料、组合金属保护剂、络合剂、氧化剂、氮化硅抑制剂和 pH 调节剂。

2：如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述磨料是二氧化硅溶胶或气相法二氧化硅。

3、如权利要求 1 或 2 所述的抛光液，其特征在于，所述磨料的粒径为 20-200nm。

4、如权利要求 3 所述的抛光液，其特征在于，所述磨料的粒径为 40-120nm。

5、如权利要求 1 或 2 所述的抛光液，其特征在于，所述磨料含量为 10-50%。

6、如权利要求 5 所述的抛光液，其特征在于，所述磨料含量为 20-30%。

7、如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述组合金属保护剂包括一种唑类化合物和一种水溶性聚合物。

8、如权利要求 7 所述的抛光液，其特征在于，所述的唑类化合物为苯并三氮唑及其衍生物；所述水溶性聚合物为聚丙烯酸及其共聚物。

9、如权利要求 7 所述的抛光液，其特征在于，所述唑类化合物的浓度为 0.01-0.5%；所述水溶性聚合物的浓度为 0.005-0.1%。

10、如权利要求 9 所述的抛光液，其特征在于，所述唑类化合物的浓度为 0.05-0.2%；所述水溶性聚合物的浓度为 0.01-0.05%。

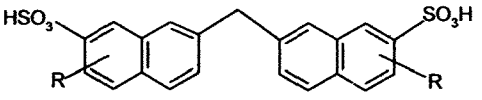
11、如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述的络合剂选自有机

磷酸，PBTCA，HPAA，HEDP，EDTMP 和 ATMP 中的一种或多种。

12、如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述络合剂的浓度为 0.05% -1%。

13、如权利要求 12 所述的抛光液，其特征在于，所述络合剂的浓度为 0.1-0.5%。

14、如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述氮化硅抑制剂为一种萘磺酸盐的甲醛缩聚物，具有以下通式：



其中：R：

。

15、如权利要求 14 所述的抛光液，其特征在于，所述氮化硅抑制剂为亚甲基双萘磺酸二钠盐，甲基萘磺酸甲醛缩聚物和/或苄基萘磺酸甲醛缩聚物。

16、如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述 pH 调节剂为一种有机羧酸。

17、如权利要求 16 所述的抛光液，其特征在于，所述有机羧酸选自草酸，丙二酸，丁二酸，柠檬酸和酒石酸中的一种或多种。

18、如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述氧化剂为过氧化物或过硫化物。

19、如权利要求 18 所述的抛光液，其特征在于，所述氧化剂选自过氧化氢，过氧化钠，过氧化钾，过氧化苯甲酰，过硫酸钠，过硫酸钾和过硫酸

铵中的一种或多种。（此处氧化剂需要每一种都出现在实施例中至少一次）

20、如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述抛光液还包括：杀菌防霉变剂。

21、如权利要求 20 所述的抛光液，其特征在于，所述杀菌防霉变剂为季铵盐活性剂。

22、如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述抛光液的 pH 值为 2-5。

23、如权利要求 22 所述的抛光液，其特征在于，所述抛光液的 pH 值为 3-4。

24、如权利要求 1 所述的抛光液，其特征在于，所述氮化硅抑制剂的浓度从 50ppm 到 0.1%。