

一种化学机械抛光液

技术领域

本发明涉及化学机械抛光领域，尤其涉及一种化学机械抛光液。

背景技术

无定形碳膜(Amorphous carbon)又称为类金刚石碳膜(Diamond-Like Carbon),因其具有高硬度、高强度、高导热、高电阻率、高抗辐射、高化学稳定性、低摩擦系数以及红外光学波段良好的透过率等优良性能而备受关注。在高温、高频、大功率及抗辐射的高密度集成电子器件等方面具有巨大的应用潜力。

随着半导体工艺愈加先进，芯片制程需要更加精细图案的改进，光刻激光波长也随制程改进而逐渐减小。一般会通过减小光敏膜的厚度以控制图案的分辨率，然而过薄的光敏膜会导致光敏膜先于下层材料被刻蚀掉，导致图案变形，因而需要另外在下层材料上形成除光敏膜图案以外的硬掩模膜。过去通常会选择二氧化硅或者氮化硅作为硬掩模，以便在形成图案的蚀刻过程期间确保处理裕度。但硬掩模伴随制程改进所需的厚度要求也越来越小，为了获得较高分辨率以及减少材料发生的颈缩和脚缩,通常使用化学性质更加稳定和漫反射较少的无定形碳膜作为硬掩模。

无定形碳膜可以通过已知的 CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学气相沉积) 法和 PVD (Physical Vapor Deposition, 物理气相沉积) 法形成，在以溅射为代表的 PVD 法中，无定形碳膜的形成具有方向性。因此,为形成均匀的无定形碳膜，必须采取措施将基材进行旋转或者将多个靶放入装置中。这种形成无定形碳膜的装置结构复杂、价格昂贵，并且有时难以根据基材的形状形成无定形碳膜。CVD 法由反应气体形成无定形碳膜，其装置结构简单且价格低廉。因此，现有技术通常采用等离子体 CVD 法形成无定形碳膜，即通常使用碳氢化合物，例如具有苯环或者多个双键的萘，苯，甲苯作为反应气体。但是在 50 nm 或更小的精细制程中，CVD 工艺产生的无定形碳层转移过程中会产生泡型碳颗粒，以及滴落型碳颗粒，都存在明显的残留的问题。通过选择合适沉积技术和改变沉积参数，可以改变无定形碳膜中 C sp² 和 sp³ 杂化比率，进一步控制膜的性质。

故为了提高半导体器件制造过程中使用的光刻精度，每个过程中的层间平整度都是一个非常重要的因素。在专利CN109623581A中，正是由于无定形碳材料通常在常温下非常稳定，不易发生化学反应，且 sp^3 杂化含量越多莫氏硬度越大，因此出现了平坦化加工难度大，加工耗时长等困难等问题，所以该专利使用了前期粗抛和刻蚀相结合的工艺提高碳材料的去除速率。在专利KR20200057566A中，使用二氧化铈磨料，通过添加亚氨酸和甲酸等化合物可以有效去除无定形碳膜，但如何去除抛光时产生的氧化铈等残留也是一个巨大问题。在另一专利CN102464944A中，使用大量强氧化剂，但是碳材料的研磨速率比较低，不能满足半导体工艺要求。

为使芯片上无定形碳材料膜具有更高品质的表面，需要一种满足研磨速率水平、并且可以实现表面品质良好的(例如划痕数少)研磨用组合物。

发明内容

本发明提供一种化学机械抛光液，能够提高无定形碳的抛光速率。具体而言，本发明提供一种用于抛光无定形碳材料的化学机械抛光液，包括研磨颗粒，含有羧基基团的化合物，以及含有两个或多个羟基的化合物。

优选的，所述研磨颗粒为二氧化硅，所述研磨颗粒的粒径为 20-120nm。

优选的，所述研磨颗粒的质量百分比含量为 0.1-5%。

优选的，所述研磨颗粒的质量百分比为 0.1-2%。

优选的，所述含羟基基团的化合物选自吡啶化合物、哌啶化合物、吡咯烷化合物及吡咯化合物及其衍生物中的一种或多种。

优选的，所述含羟基基团的化合物选自 2-羧基吡啶、3-羧基吡啶、4-羧基吡啶、2,4-二羧基吡啶、2-甲基-4-羧基吡啶、2,6-二羧基吡啶、6-氨基-2-二羧基吡啶、3,5-二羧基吡啶、2-羧基哌啶、3-羧基哌啶、4-羧基哌啶、2,3-二羧基哌啶、2,4-二羧基哌啶、2,6-二羧基哌啶、3,5-二羧基哌啶、1-甲基-哌啶-4-羧酸，2-羧基吡咯烷、3-羧基吡咯烷、2,4-二羧基吡咯烷、2,5-二羧基吡咯烷，2-羧基吡咯、3-羧基吡咯、2,5-二羧基吡咯、3,4-二羧基吡咯中的一种或多种。

优选的，所述含羟基基团的化合物的质量百分比含量为 0.01-0.5%。

优选的，所述含羟基基团的化合物的质量百分比含量为 0.01-0.2%。

优选的，所述含有两个或多个羟基的化合物选自季戊四醇、乙二醇、1,2-丙二醇、2-甲基丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二缩二乙二醇、一缩二丙二醇、

三羟甲基丙烷和丙三醇、木糖醇、葡萄糖、抗坏血酸、山梨糖醇、蔗糖、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素中的一种或多种。

优选的，所述含有两个或多个羟基的化合物的质量百分比含量为 0.05-3%。

优选的，所述含有两个或多个羟基的化合物的质量百分比含量为 0.1-1%。

优选的，所述化学机械抛光液的 pH 值为 2-6。

本发明的化学机械抛光液还可以含有 pH 调节剂，杀菌剂等本领域常用的添加剂。

本发明的化学机械抛光液可以浓缩制备，使用时用去离子水稀释到本发明范围内的浓度即可。

本发明的另一方面，提供一种将以上任一所述的化学机械抛光液用于抛光无定形碳材料的用途。

本发明中的化学机械抛光液具有较高的无定形碳材料的去除速率，且不含有氧化剂，可以减少生产成本，并且使用方法简单，无需进行前期对晶圆进行粗抛和刻蚀处理，具有良好的市场前景。

具体实施方式

以下结合具体实施例进一步阐述本发明的优点。

表 1 给出了本发明的化学机械抛光液的实施例 1~19 的组分及其含量（质量浓度），按表中所给配方，将所有组分溶解混合均匀，用水补足质量百分比至 100%。用 pH 调节剂调节抛光液的 pH 值至所需 pH 值即可。pH 调节剂为本领域常用的调节剂即可。

表 1 对比例 1-7 和实施例 1-19 化学机械抛光液的各组分及其含量

	研磨颗粒			第一添加剂		第二添加剂		pH	氧化剂	
	名称	粒径 (nm)	浓度 %	种类	浓度%	种类	浓度 %		种类	浓度%
对比例 1	SiO2	70	0.2					7	/	/
对比例 2	SiO2	70	0.2					1.5	/	/
对比例 3	SiO2	70	0.2					4.0	/	/
对比例 4	SiO2	70	0.2	3-羧基吡啶	0.02			4.0	/	/
对比例	SiO2	70	0.2			1, 4-丁二醇	0.3	4.0	/	/

5										
对比例 6	SiO ₂	70	0.2						双氧水	0.5
对比例 7	SiO ₂	70	0.2						高锰酸钾	0.1
对比例 8	SiO ₂	70	0.2	3-羧基吡啶	0.02	1, 4-丁二醇	0.3	1.5	/	
对比例 9	SiO ₂	30	0.1	2-羧基吡啶	0.02	乙二醇	0.3	7	/	
实施例 1	SiO ₂	70	0.8	3-羧基吡啶	0.03	1, 4-丁二醇	0.3	4.0	/	/
实施例 2	SiO ₂	30	0.1	2-羧基吡啶	0.05	1, 4-丁二醇	0.6	4.0	/	/
实施例 3	SiO ₂	120	1	4-羧基吡啶	0.02	葡萄糖	0.3	4.0	/	/
实施例 4	SiO ₂	60	5	2-甲基-4-羧基吡啶	0.05	乙二醇	1.5	4.0	/	/
实施例 5	SiO ₂	100	0.5	6-氨基-2-二羧基吡啶	0.15	一缩二丙二醇	1.5	4.0	/	/
实施例 6	SiO ₂	50	2	3,5-二羧基吡啶	0.04	季戊四醇	2	4.0	/	/
实施例 7	SiO ₂	60	0.8	2,3-二羧基吡啶	0.2	甲基纤维素	0.1	4.0	/	/
实施例 8	SiO ₂	40	1	2-羧基吡咯烷	0.01	羟乙基纤维素	2	2.5	/	/
实施例 9	SiO ₂	20	1.5	2-羧基吡啶	0.08	乙二醇	0.05	4.0	/	/
实施例 10	SiO ₂	80	0.4	3,4-二羧基吡咯	0.5	蔗糖	0.4	4.0	/	/
实施例 11	SiO ₂	90	2.5	2-羧基吡啶	0.25	1, 6-己二醇	0.3	2.0	/	/
实施例 12	SiO ₂	70	3	2,4-二羧基吡啶	0.3	三羟甲基丙烷	0.8	3.0	/	/
实施例 13	SiO ₂	70	3.5	2-羧基吡咯	0.35	一缩二丙二醇	0.5	3.5	/	/
实施例 14	SiO ₂	90	4.5	1-甲基-吡啶-4-羧酸	0.05	木糖醇	1	5.0	/	/
实施例	SiO ₂	110	1.5	4-羧基吡啶	0.4	新戊二醇	3	6.0	/	/

15										
实施例 16	SiO2	40	1.5	4-羧基吡啶	0.02	丙三醇	0.5	4.0	/	/
实施例 17	SiO2A	30	0.2	4-羧基吡啶	0.03	羟丙基甲基纤维素	0.2	4.5	/	/
	SiO2B	50	0.1	3,5-二羧基吡啶	0.01					
实施例 18	SiO2A	50	1.5	3-羧基吡啶	0.05	季戊四醇	0.5	4.0	/	/
	SiO2B	90	1			乙二醇	0.3			
实施例 19	SiO2A	60	0.5	2-羧基吡啶	0.04	新戊二醇	0.5	3.5	/	/
	SiO2 B	100	0.5	2,4-二羧基吡啶	0.05	丙三醇	1			

为了说明上述化学机械抛光液的抛光性能，进一步进行抛光速率的测试。具体抛光条件：抛光机台为 Reflexion LK，抛光垫 IC1010 抛光垫，300mm 晶圆，研磨压力 1.0psi，研磨盘转速 93 转/分钟，研磨头转速 87 转/分钟，抛光液流速 300ml/min，抛光时间为 1min。测量各抛光液对碳材料的去除速率记于表 2。

表 2 对比例 1-9 和实施例 1-19 化学机械抛光液对无定形碳材料的抛光速率

化学机械抛光液	抛光速率(A/min)
对比例 1	4
对比例 2	7
对比例 3	205
对比例 4	388
对比例 5	446
对比例 6	427
对比例 7	532
对比例 8	328
对比例 9	326
实施例 1	2741
实施例 2	2448
实施例 3	2680
实施例 4	3512
实施例 5	2661

实施例 6	3268
实施例 7	2875
实施例 8	2231
实施例 9	2556
实施例 10	2312
实施例 11	2925
实施例 12	3101
实施例 13	3003
实施例 14	3179
实施例 15	3221
实施例 16	2651
实施例 17	2121
实施例 18	2812
实施例 19	2715

由表 2 中的测试结果可知,从对比例 1-2 可看出用单纯 SiO_2 进行抛光,对于无定形碳基本没有去除速率。从对比例 3 跟对比例 4,5 可以看到单独添加一个或多个羧基基团的化合物和两个及含两个以上羟基的醇,无定形碳速度均得到提升。从实施例与对比例 4 和 5 的结果来看,同时添加多个羧基基团的化合物和含两个及两个以上羟基的醇,对无定形碳的去除速率有显著的增加。从对比例 6、7 以及 8、9 与实施例对比来看,本发明的 pH 环境应处于 2-6 之间。从对比例 6、7 与实施例对比来看,本发明不添加氧化剂比研磨颗粒单纯添加氧化剂对于碳材料有更高的去除速率。

综上所述,本发明通过在抛光液中添加含有一个或多个羧基基团化合物和多元醇,显著提高了抛光液对无定形碳材料的去除速率。

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。

权利要求书

1. 一种用于抛光无定形碳材料的化学机械抛光液，其特征在于，
包括研磨颗粒，含有羧基基团的化合物以及含有两个或多个羟基的化合物。
2. 如权利要求1所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述研磨颗粒为二氧化硅，所述研磨颗粒的粒径为20-120nm。
3. 如权利要求1所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述研磨颗粒的质量百分比含量为0.1-5%。
4. 如权利要求3所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述研磨颗粒的质量百分比为0.1-2%。
5. 如权利要求1所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述含有羧基基团的化合物选自吡啶化合物、哌啶化合物、吡咯烷化合物及吡咯化合物及其衍生物中的一种或多种。
6. 如权利要求5所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述含有羧基基团的化合物选自2-羧基吡啶、3-羧基吡啶、4-羧基吡啶、2,4-二羧基吡啶、2-甲基-4-羧基吡啶、2,6-二羧基吡啶、6-氨基-2-二羧基吡啶、3,5-二羧基吡啶、2-羧基哌啶、3-羧基哌啶、4-羧基哌啶、2,3-二羧基哌啶、2,4-二羧基哌啶、2,6-二羧基哌啶、3,5-二羧基哌啶、1-甲基-哌啶-4-羧酸、2-羧基吡咯烷、3-羧基吡咯烷、2,4-二羧基吡咯烷、2,5-二羧基吡咯烷、2-羧基吡咯、3-羧基吡咯、2,5-二羧基吡咯、3,4-二羧基吡咯中的一种或多种。
7. 如权利要求1所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述含有羧基基团的化合物的质量百分比含量为0.01-0.5%。
8. 如权利要求7所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述含有羧基基团的化合物的质量百分比含量为0.01-0.2%。
9. 如权利要求1所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述含有两个或多个羟基的化合物选自季戊四醇、乙二醇、1,2-丙二醇、2-甲基丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二缩二乙二醇、一缩二丙二醇、三羟甲基丙烷和丙三醇、木糖醇、葡萄糖、抗坏血酸、山梨糖醇、蔗糖、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素中的一种或多种。

10. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述含有两个或多个羟基的化合物的质量百分比含量为 0.05%~3%。
11. 如权利要求 10 所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述含有两个或多个羟基的化合物质量百分比含量为 0.1-1%。
12. 如权利要求 1-11 中任一所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述化学机械抛光液的 pH 值为 2-6。