

一种用于提高 TEOS 抛光速率的化学机械抛光液及其用途

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及其用途。

背景技术

对于 Dram 和 3D-NAND 的迭代发展，都需要去除相当厚的氧化硅，由此，本领域亟需一种能够极大促进氧化硅抛光速率的氧化铈抛光液。同时传统使用带有负电荷的氧化铈的化学机械抛光液往往面临 TEOS 抛光速率慢的技术问题，从而大多数情况下使用表面带有正电荷的氧化铈颗粒抛光氧化硅。但是使用表面带有正电荷的氧化铈的化学机械抛光液存在很多问题，例如缺陷率高，颗粒残留多，难于清洗等等。

因此，如何开发一款表面带有负电荷的氧化铈颗粒的化学机械抛光液达到和正电荷相当的 TEOS 抛光速率，同时简化清洗工艺、提高良率，成为本领域的亟需解决的技术问题。

发明内容

为了克服上述技术缺陷，本发明的目的在于提供一种用于提高 TEOS 抛光速率的化学机械抛光液及其用途。

具体的，本发明公开了一种用于提高 TEOS 抛光速率的化学机械抛光液，包括：含氮杂环共轭化合物、表面带有负电荷的氧化铈颗粒。

优选的，所述含氮杂环共轭化合物选自 2-吡啶甲酸、1,2,4-三氮唑、1-甲基-5-巯基-1H-四氮唑、5-甲基四氮唑、4-氨基-1,2,4-三氮唑、3-氨基-1,2,4-三氮唑和氰尿酸中的一种或多种。

优选的，所述含氮杂环化合物的质量百分比浓度为 200ppm-2000ppm。

优选的，所述表面带有负电荷的氧化铈颗粒的 Zeta 电位小于 -30 mV。

优选的，所述表面带有负电荷的氧化铈颗粒包含溶胶型氧化铈颗粒。

优选的，所述表面带有负电荷的氧化铈颗粒的浓度为 0.1wt%-1.0wt%。

优选的，所述化学机械抛光液还包括 pH 调节剂，所述 pH 调节剂选自 KOH 或 HNO₃。

优选的，所述化学机械抛光液的 pH 值为 9~12。

本发明还公开了一种化学机械抛光液的用途，将如上任一所述的化学机械抛光液用于提高 TEOS 抛光速率的用途。

采用了上述技术方案后，与现有技术相比，具有以下有益效果：简化抛光后的清洗工艺，提高产品良率和产率，降低生产成本。

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。

本发明中对比例和实施例中化学机械抛光液的抛光速率检测方法：

采用 Mirra 抛光机台对 TEOS 和 Si 空白晶圆进行抛光测试，对应抛光条件包括：IC1010 抛光垫，晶圆和氧化铈颗粒转速分别为 93 rpm 和 87rpm，压力 3psi，抛光液流速为 150mL/min。TEOS 膜厚是用 NanoSpec 膜厚测量系统(NanoSpec6100-300, 上海纳米科技股份有限公司)测出的。空白片膜厚，从晶圆边缘 3mm 开始，在直径线上以同等间距测 49 个点。抛光速率是 49 点的平均值。Si 的去除量通过称重法获得。Si 晶圆在抛光前后使用精度为 0.0002g 的分析天平称重。总失重量除以 wafer 面积和 Si 密度，计算出平均去除的厚度，然后，再除以抛光时间，计算出抛光速率。

氧化铈颗粒表面的 Zeta 电位的测量方法为：

氧化铈颗粒的表面电荷用 Zeta 电位表征。将化学机械抛光液稀释至氧化铈含量为 0.2%，然后放入石英比色皿中。Zeta 电位使用马尔文仪器进行测量。

效果实施例一：

在含有 0.5 wt%氧化铈颗粒（称为类型-1）的抛光液中测试了一系列含氮杂环化合物。类型-1 氧化铈颗粒是一种表面 Zeta 电位小于-30mV 的负电荷溶胶型氧化铈颗粒。根据表 1 中各组分配比，将各组分溶解于去离子水中，用 KOH 将 pH 调节至 12，用去离子水补足质量百分比至 100%，得到本发明对比例 1 及实施例 1-7 的化学机械抛光液。依据上述测试方法测得的抛光数据见表 1。

表 1 实施例 1-7 及对比例 1 中各组分及其含量、抛光测试结果

	氧化铈	含氮杂环共轭化合物	pH	TEOS 抛
--	-----	-----------	----	--------

	(类型-1)	种类	浓 度 (ppm)		光 速 率 (Å/min)
对比例 1	0.5%	无	0	12	4756
实施例 1	0.5%	2-吡啶甲酸	1000	12	4960
实施例 2	0.5%	1,2,4-三氮唑 (TAZ)	1000	12	6480
实施例 3	0.5%	1-甲基-5-巯基-1H-四氮唑	1000	12	6145
实施例 4	0.5%	5-甲基四氮唑	1000	12	6316
实施例 5	0.5%	4-氨基-1,2,4-三氮唑	1000	12	6044
实施例 6	0.5%	3-氨基-1,2,4-三氮唑	1000	12	6404
实施例 7	0.5%	氰尿酸	1000	12	6780

基于表 1 所列举的不同含氮杂环化合物以及对比例中不含含氮杂环的抛光数据可知，相较于未添加含氮杂环化合物的对比例 1，添加含氮杂环化合物的抛光液（实施例 1-7）均能提升 TEOS 的抛光速率，其中实施例 2-7 对于 TEOS 的提升效果更为明显。

效果实施例二：

进一步探究含氮杂环化合物对于 TEOS 抛光速率的影响。在对比例 1 的基础上（0.5% 类型-1 负电荷溶胶型氧化铈颗粒，pH 值 12）添加不同浓度的氮杂环化合物 TAZ（1,2,4-三氮唑）。根据表 2 中各组分配比，将各组分配溶解于去离子水中，用 KOH 将 pH 调节至 12，用去离子水补足质量百分比至 100%，得到本发明对比例 1 及实施例 8-12 的化学机械抛光液。依据上述测试方法测得的抛光数据见表 2。

表 2 实施例 8-12 和对比例 1 的各组分、含量及抛光测试结果

	氧化铈 (类型-1)	TAZ 浓度 (ppm)	pH	TEOS 抛光速率 (Å/min)
对比例 1	0.5%	0	12	4756
实施例 8	0.5%	200	12	5364
实施例 9	0.5%	500	12	5772
实施例 10	0.5%	1000	12	6480
实施例 11	0.5%	1500	12	6618
实施例 12	0.5%	2000	12	6568

表 2 所示数据可知，在 TAZ 的含量为 200ppm 到 1000ppm 范围之内（实施例 8-10），

抛光液的 TEOS 抛光速率随 TAZ 的含量增加而增加，两者之间存在明显的线性关系。而当 TAZ 浓度达到 1000ppm（实施例 10）时，以及继续增加含量至 1500 或 2000ppm（实施例 12），化学机械抛光液对 TEOS 抛光速率提升达到最大值，并随着 TAZ 浓度增加，对 TEOS 抛光速率的促进作用不再明显。同时也需指出，参见实施例 8，当仅添加 200ppm TAZ 时，抛光液的 TEOS 抛光速率都能够提升 12%，由此可知 TAZ 对抛光液的 TEOS 抛光速率具有明显的提升作用。

效果实施例三

进一步确定 TAZ 提高 TEOS 抛光速率所需的 pH 范围。将 0.1% TAZ 加入负电荷的氧化铈分散液中，使用氢氧化钾或者硝酸调节 pH 到 11，10，9 和 8，用去离子水补足质量百分比至 100%，得到各对比比例和实施例的化学机械抛光液。如果 pH 继续下调到 7 以下，抛光胶体稳定性则会被破坏，氧化铈颗粒发生团聚沉淀。相应的抛光结果如表 3 所示。

表 3 实施例 10、13-15 及对比例 1-2 的组分、含量及抛光测试结果

	氧化铈浓度 (类型-1)	TAZ 浓 度 (ppm)	pH	TEOS 抛光速率 (Å/min)
对比例 1	0.5%	0	12	4756
对比例 2	0.5%	1000	8	3964
实施例 10	0.5%	1000	12	6480
实施例 13	0.5%	1000	11	5940
实施例 14	0.5%	1000	10	5908
实施例 15	0.5%	1000	9	5044

基于表 3 数据可知，抛光液的 pH 值为 8 时，TAZ 对 TEOS 的抛光速率没有任何的促进作用，反而比不添加的对比例 2 更差。因此化学机械抛光液的 pH 值的范围为 9~12 之间时，TAZ 对于 TEOS 的抛光速率具有明显的促进作用。

效果实施例四

进一步验证在不同浓度的氧化铈分散液中 TAZ 对 TEOS 速率的影响。根据表 4 中各组分分配比，将各组分溶解于去离子水中，用 KOH 将 pH 调节至 12，用去离子水补足质量百分比至 100%，得到本发明对比例 1、3-4 及实施例 10、16-17 的化学机械抛光液。依据上述测试方法测得的抛光数据见表 4。

表 4 对比例 1、3-4 及实施例 10、16-17 的组分、含量及抛光测试结果

	氧化铈浓度 (类型-1)	TAZ 浓 度 (ppm)	pH	TEOS 抛光速率 (Å/min)
对比例 3	0.1%	0	12	2688
实施例 16	0.1%	1000	12	3120
对比例 1	0.5%	0	12	4756
实施例 10	0.5%	1000	12	6480
对比例 4	1.0%	0	12	6912
实施例 17	1.0%	1000	12	7746

依据表 4 结果可知，在氧化铈浓度为 0.1%、0.5%、1%的抛光液中加入 TAZ，均能有效提升 TEOS 的抛光速率。

应当注意的是，本发明的实施例有较佳的实施性，且并非对本发明作任何形式的限制，任何熟悉该领域的技术人员可能利用上述揭示的技术内容变更或修饰为等同的有效实施例，但凡未脱离本发明技术方案的内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何修改或等同变化及修饰，均仍属于本发明技术方案的范围。

权 利 要 求 书

1. 一种用于提高 TEOS 抛光速率的化学机械抛光液，其特征在于，包括：含氮杂环共轭化合物、表面带有负电荷的氧化铈颗粒。
2. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液，其特征在于，
所述含氮杂环共轭化合物选自 2-吡啶甲酸、1,2,4-三氮唑、1-甲基-5-巯基-1H-四氮唑、5-甲基四氮唑、4-氨基-1,2,4-三氮唑、3-氨基-1,2,4-三氮唑和氰尿酸中的一种或多种。
3. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液，其特征在于，所述表面带有负电荷的氧化铈颗粒的 Zeta 电位小于 -30 mV。
4. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液，其特征在于，所述表面带有负电荷的氧化铈颗粒包含溶胶型氧化铈颗粒。
5. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液，其特征在于，所述表面带有负电荷的氧化铈颗粒的浓度为 0.1wt%-1.0wt%。
6. 如权利要求 1 所述的化学机械抛光液，其特征在于，所述抛光液包括 pH 调节剂。
7. 如权利要求 6 所述的化学机械抛光组合物，其特征在于，所述 pH 调节剂为 KOH 或 HNO_3 。
8. 如权利要求 1 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 9~12。
9. 一种化学机械抛光液的用途，将如权利要求 1-8 任一所述的化学机械抛光液用于提高 TEOS 抛光速率的用途。