

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02803728.6

[51] Int. Cl.

*H01L 21/00 (2006.01)*

*C09G 1/00 (2006.01)*

*C09G 1/02 (2006.01)*

*C09K 3/14 (2006.01)*

*H01L 21/321 (2006.01)*

*B24B 37/04 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1255854C

[22] 申请日 2002.1.4 [21] 申请号 02803728.6

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 16 [33] US [31] 60/261,928

[86] 国际申请 PCT/US2002/000205 2002.1.4

[87] 国际公布 WO2002/061810 英 2002.8.8

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.15

[71] 专利权人 卡伯特微电子有限公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 霍默·乔 约瑟夫·D·霍金斯

周仁杰

审查员 谢绍俊

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

含有草酸铵的抛光系统及方法

[57] 摘要

本发明提供一种用于基材抛光或平整化的抛光系统及方法。该抛光系统包括(i)液态载剂,(ii)草酸铵,(iii)羟基偶合剂,及(iv)抛光垫及/或磨料。该抛光方法包括使至少部分基材与抛光系统接触,并同时抛光部分基材。

1. 一种用于抛光衬底的系统, 包括(i)液态载剂, (ii)草酸铵, (iii)羟基偶合剂, 及(iv)抛光垫及/或磨料。
- 5      2. 权利要求 1 的抛光系统, 其中, 液态载剂为非水性溶剂。
3. 权利要求 1 的抛光系统, 其中, 液态载剂为水。
4. 权利要求 3 的抛光系统, 其中, 不含磨料, 且抛光垫为非研磨垫。
5. 权利要求 3 的抛光系统, 其中, 磨料是固定在抛光垫之上。
6. 权利要求 3 的抛光系统, 其中, 抛光系统含有悬浮在水中的磨料。
- 10      7. 权利要求 6 的抛光系统, 其中, 磨料为金属氧化物。
8. 权利要求 7 的抛光系统, 其中, 磨料为二氧化硅。
9. 权利要求 8 的抛光系统, 其中, 羟基偶合剂为脲基丙基三甲氧基硅烷。
10. 权利要求 9 的抛光系统, 还包含成膜剂。
- 15      11. 权利要求 10 的抛光系统, 其中, 成膜剂为含有至少一个 5-6 员杂环的含氮环的有机杂环。
12. 权利要求 11 的抛光系统, 其中, 成膜剂为苯并三唑。
13. 权利要求 3 的抛光系统, 其中, 羟基偶合剂为含硅烷的化合物。
14. 权利要求 13 的抛光系统, 其中, 羟基偶合剂为脲基丙基三甲氧基
- 20      硅烷。
15. 权利要求 3 的抛光系统, 其中, pH 为 9-11。
16. 一种抛光衬底的方法, 包括使至少部分衬底与权利要求 1 或权利要求 12 的抛光系统接触, 并同时抛光部分衬底。
17. 权利要求 16 的方法, 其中, 衬底包含铜。
- 25      18. 权利要求 17 的方法, 其中, 衬底还包含钽。
19. 权利要求 18 的方法, 其中, Cu: Ta 移除速率至少为 1: 1。
20. 权利要求 17 的方法, 其中, 衬底还包含四乙氧基硅烷。
21. 权利要求 20 的方法, 其中, Cu: TEOS 的移除速率至少为 1: 2。

## 含有草酸铵的抛光 系统及方法

5

### 发明领域

本发明提供一种用于抛光或平整化基材，尤其是含有导电金属表面的系统及方法。

### 10 发明背景

化学-机械抛光(CMP)为微电子装置(如半导体晶片)的基材表面平整化所熟知的方法。CMP一般包含将化学反应剂及机械研磨抛光组合物或“浆料”加到基材表面。抛光组合物一般通过使表面与饱和有抛光组合物的抛光垫接触，而施加到基材的表面。当抛光组合物与基材化学反应时，磨料会从  
15 基材表面移除物质，从而抛光基材。化学机械抛光更详细的说明列于美国专利第4,671,851、4,910,155及4,944,836中。

因为平面的表面可使半导体晶片的效能最优化，因此选用的半导体晶片表面必需在不会对底下结构或布局产生副作用下，在高速并以高选择性进行抛光。因此，使移除速率及选择性最大化的组合物对于有效的制造微电子装  
20 置相当重要。

虽然已知有许多CMP组合物及方法可改善移除速率及选择性，但该CMP组合物通常使用昂贵且在环境上并不期望的氧化剂。例如铜的化学-机械抛光过程中使用的氧化剂叙述于美国专利第6,096,652号中。

因此，目前需要可改善移除速率及抛光选择性，同时使表面缺陷及下层  
25 结构及布局的损害为最小，且不使用氧化剂的其它抛光系统及方法。本发明是针对提供这种抛光系统及方法。本发明的优点及另外的发明特性由本文中提供的本发明说明书将更为清楚。

### 发明概要

30 本发明提供一种用于在相对高速及选择性下抛光或平整化基材的抛光系统及方法。该抛光系统包括：(i)液态载剂，(ii)草酸铵，(iii)羟基偶合剂，

及(iv)抛光垫及/或磨料。该抛光方法包括使至少部分基材与抛光系统接触，并同时抛光部分基材。

#### 发明的详细叙述

- 5 本发明是针对使用于抛光或平整化基材的抛光系统及方法。该抛光系统包括：(a)液态载剂，(b)草酸铵，(c)羟基偶合剂，及(d)抛光垫及/或磨料。该抛光系统要求基本上包括或由以下构成：(a)液态载剂，(b)草酸铵，(c)羟基偶合剂，及(d)抛光垫及/或磨料，以及选用的(e)成膜剂。

- 10 液态载剂可以是任一适用的载剂(例如溶剂)。适用的液态载剂包含例如水性载剂(例如水)及非水性载剂(例如有机液体)。液态载剂有助于抛光系统的其它成分(例如草酸铵、羟基偶合剂，及若存在且悬浮在液态载剂中的磨料)加在基材的表面上。优选的液态载剂为水。

- 抛光添加剂，具体地是草酸铵，它以任一适当的量存在于抛光系统中。优选的，草酸铵是以约 0.1-5wt % 的量存在于抛光系统的液态部分中。更好的，草酸铵是以约 0.5-1.5wt % 的量存在于抛光系统的液态部分中。最好，草酸铵是以约 0.5-2wt % (例如约 1wt %) 的量存在于抛光系统的液态部分中。

- 羟基偶合剂可以是任一种适用的羟基(-OH)偶合剂。适用的羟基偶合剂包含，例如，可用于降低金属氧化物磨料的表面羟基密度的偶合剂。可降低金属氧化物磨料的表面羟基密度的适用的羟基偶合剂包含，例如，硅烷偶合剂、铝偶合剂、有机钛偶合剂、及有机磷偶合剂。

- 20 羟基偶合剂优选为含硅烷的化合物，如式  $Y-Si(X_1X_2R)$  的含硅烷化合物，其中 Y、R、 $X_1$  及  $X_2$  各可以是非水解性取代基或水解性取代基，例如羟基取代基，只要 Y、R、 $X_1$  及  $X_2$  中的至少一个为含羟基的取代基，使得含硅烷的化合物为羟基偶合剂即可。含硅烷的化合物可以是含有约 4 至 15 个硅氧烷单元的二聚物、三聚物或寡聚物。含硅烷的化合物更优选的具有式  $Y-Si(X_1X_2R)$ ，其中 Y 为羟基或烷氧基(例如  $C_1-C_{10}$  烷氧基)，R 为非水解性取代基，且  $X_1$  及  $X_2$  各为水解性取代基或最好为非水解性取代基。水解性取代基一般为在水性介质中可形成  $Si(OH)$  的取代基。该水解性取代基包含例如羟基、烷氧基(例如  $C_1-C_{10}$  烷氧基)、卤素如氯化物，羧酸盐及酰胺。非水解性取代基一般为在水性介质中不会形成  $Si(OH)$  基的。这种非水解性取代基包括例如烷基( $C_1-C_{25}$  烷基)、烯基(例如  $C_2-C_{25}$  烯基)、及芳基(例如  $C_6-C_{25}$  芳基)，

其中任一种都可呈任何结构、官能基化且以任一适当的原子取代，如氧、氮、硫、磷、卤素、硅、及其组合物。优选的，非水解性取代基为选自烷基腈、烷基酰胺、烷基羧酸或烷基脲基的官能基化烷基(例如  $C_1$ - $C_{25}$  烷基)。含硅烷的化合物最好具有式  $Y-Si(X_1X_2R)$ ，其中 Y、 $X_1$  及  $X_2$  各为羟基或  $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基，且 R 为脲基( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基。

适用的含硅烷的羟基耦合剂包括例如氨基硅烷、脲基硅烷、烷氧基硅烷、烷基硅烷、巯基硅烷、乙烯基硅烷、氰基硅烷、硫代氰基硅烷、官能基化的硅烷、二硅烷、三硅烷及其组合物。具有单一水解性取代基的硅烷包括例如氰基丙基二甲基烷氧基硅烷，N, N'-(烷氧基甲基亚硅烷基)双[N-甲基-苯甲酰胺]、氯甲基二甲基烷氧基硅烷及其混合物。具有二个水解性取代基的硅烷包括例如氯丙基甲基二烷氧基硅烷、1, 2-乙烷二基双[烷氧基二甲基]硅烷、二烷氧基甲基苯基硅烷及其混合物。适用的具有三个水解性取代基的硅烷包括例如甘油基氧基丙基三烷氧基硅烷、异氰酸酯基丙基三烷氧基硅烷、脲基丙基三烷氧基硅烷、巯基丙基三烷氧基硅烷、氰基乙基三烷氧基硅烷、4,5-二氢-1-(3-三烷氧基硅烷基丙基)咪唑、丙酸 3-(三烷氧基硅烷基)-甲基酯、三烷氧基[3-(环氧乙烷基烷氧基)丙基]-硅烷、2-甲基、2-丙酸 3-(三烷氧基硅烷基)丙酯、[3-(三烷氧基硅烷基)丙基]脲及其混合物。最好的，羟基耦合剂为脲基丙基三甲氧基硅烷，尤其是  $\gamma$ -脲基丙基三甲氧基硅烷。

羟基耦合基是以任何适当量存在于抛光系统中。优选的，羟基耦合剂以约 0.01-1wt 的量存在于抛光系统的液体部分中。更好的，羟基耦合剂以约 0.01-0.1wt 的量存在于抛光系统的液体部分中。

抛光系统中可使用任何适当的抛光垫。抛光垫可以是任何适用的研磨垫或非研磨垫。再者，抛光系统可包括抛光垫(研磨垫或非研磨垫)，其中或者有磨料悬浮在抛光系统的液体部分，或没有磨料悬浮在抛光系统的液体部分中。适用的研磨垫叙述于例如美国专利第 5,849,051 及 5,849,052 号中。适用的抛光垫包含例如织布及无纺布抛光垫。再者，适用的抛光垫可包括任何不同密度、硬度、厚度、压缩性、压缩时的回弹能力及压缩模数的适用聚合物。适用的聚合物包括例如聚氯乙烯、聚氰乙烯、尼龙、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚蜜胺、聚酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚枫、其共形成的产物及其混合物。当磨料全部或部分固定(例如埋置)在抛光系统的抛光垫中

或其上时，在抛光垫上的这种固定可以以任一适当的方式完成。

抛光系统可包括任一适用的磨料。磨料可以悬浮在抛光系统的液态载剂(例如水)中，因此成为抛光系统的液体部分的一部分。抛光系统的磨料可全部或部分固定(例如埋置)在抛光垫之中或之上(例如抛光表面)。

- 5 抛光系统的磨料可以是任一适用的磨料。磨料可经热处理及/或化学处理(例如具有化学键结的有机官能基的磨料)。适用的磨料包含例如金属氧化物。适用的金属氧化物包含例如氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化铈、氧化锆、氧化锗、氧化镁、及其共形成的产物及其混合物。金属氧化物可经发烟(即热解)、沉淀、缩合聚合的或特性为胶体。例如，金属氧化物可如美国专利第 5,230,833 号中所述，或市售的 Akzo-Nobel Bindzil 50/80 或 Nalco 1050, 2327 或 2329 金属氧化物颗粒，以及其它购自 DuPont, Bayer, Applied Research, Nissan Chemical, and Clariant 的类似产物。抛光系统的磨料优选为热解的金属氧化物。更好的，磨料为热解二氧化硅。

- 15 磨料可以以任一适当量存在于抛光系统中。例如，磨料可以以约 0.1-20wt % 的量存在于抛光系统的液体部分中。优选，磨料以约 0.1-10wt % 的量存在于抛光系统的液体部分中。更好的是，磨料以约 0.1-1wt % (例如约 0.2-0.8wt %) 的量存在于抛光系统的液体部分中。

- 20 抛光系统可视情况包含成膜剂。成膜剂可以是任一适用的成膜剂。适用的成膜剂包括，例如，促使在金属层及/或金属氧化物层上形成钝化层(即溶解抑制层)的任一种化合物或化合物的混合物。适用的成膜剂包括例如含氮的杂环化合物。优选，成膜剂包括一种或多种 5-6 员杂环的含氮环。更好，成膜剂是选自 1, 2, 3-三唑、1, 2, 4-三唑、苯并三唑、苯并咪唑、苯并噻唑、及其衍生物，例如由羟基-、氨基-、亚胺基-、羧基-、巯基-、硝基-、脲基-、硫代脲基-、或其烷基取代的衍生物。最好，成膜剂为苯并三唑。

- 25 成膜剂可以以任一适当的量存在于抛光系统中。优选，成膜剂在抛光系统的液体部分中的含量为约 0.005-1wt %。更好，成膜剂在抛光系统的液体部分中的含量为约 0.01-0.2wt %。

抛光系统可具有任何适当的 pH。抛光系统的 pH 优选为约 7-13。优选地，抛光系统的 pH 为约 8-12。更好，抛光系统的 pH 为约 9-11。

- 30 可使用任何适当的 pH 调节剂调整抛光系统的 pH。适当的 pH 调节剂包括例如酸及碱。通常，抛光系统包含碱，如氢氧化物化合物，例如氢氧化钾、

氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化锂、氢氧化镁、氢氧化钙及氢氧化钡或一种胺化合物。pH 调节剂可以是化合物的混合物，如氢氧化钾及氢氧化锂的混合物。pH 调节剂可以是溶液形式，例如水溶液。可用作 pH 调节剂的含金属氢氧化物溶液的实例为含氢氧化钾的去离子水或蒸馏水溶液，其中氢氧化钾量  
5 约为 0.1-0.5wt % (例如约 0.2-0.3wt %)。优选的，pH 调节剂为氢氧化钾。

抛光系统中可存在的其它成分(但并非必要)。这种其它成分是可稳定抛光系统，或可改善或提高抛光系统性能的化合物。例如，抛光系统中可含有缓冲剂。适用的缓冲剂包括碳酸盐(例如碳酸钾)、磷酸盐及羧酸。要求在抛光系统中含有氧化剂。

10 抛光系统中的铜对钽的抛光选择性(亦即 Cu : Ta 移除速率)至少约 1:1，如至少约 2:1。抛光系统中的铜对四乙氧基硅烷(TEOS)的抛光选择性(亦即 Cu: TEOS 移除速率)至少为约 1:2。

本发明也提供一种抛光或平整化基材的方法，包括使至少部分基材与抛光系统接触，并同时抛光部分基材。抛光系统可用于抛光任何适用的基材，  
15 尤其是一层或多层的多层基材。优选地，抛光系统是用于抛光多层基材，该基材包含第一层金属层，第二层及视情况的一层或多层的另外层。适当的第一层金属层包括例如铜(Cu)、铝(Al)、铝-铜(Al-Cu)、铝硅(Al-Si)、钛(Ti)、氮化钛(TiN)、钨(W)、氮化钨(WN)、贵金属(例如铱(Ir)、钌(Ru)、金(Au)、银(Ag)及铂(Pt))，及其组合物。适用的第二层包括例如钛(Ti)、氮化钛(TiN)、  
20 钽(Ta)、氮化钽(TaN)、钨(W)、氮化钨(WN)、氧化物(例如二氧化硅)、低 k 材料及介电材料(例如多孔二氧化硅、氟掺杂的玻璃、碳掺杂的玻璃及有机聚合物)，及其组合物。最好的是，基材包括第一层金属层的铜或铜合金(即铜与一种或多种金属的组合物)，钽(Ta)或氮化钽(TaN)的粘合层，及一层四乙氧基硅烷(TEOS)。

25 除适用于抛光导体晶片外，该抛光系统可用于抛光或平整化其它基材，如底层的硅、硬盘或记忆碟、层内介电材料(ILDs)、微电机系统(MEMS)、铁电材料、磁头、贵金属、聚合物膜及低与高的介电常数膜。

#### 实施例

本实施例进一步说明本发明，但当然不应视为以任一方式限制其范围。  
30 该实施例说明可通过使用本发明的抛光系统及方法达到的改善效能，尤其是在含铜的多成分基材抛光中提供增加铜移除速率。

制备九种抛光系统(A-I)，各种均含约 0.6wt % 热解二氧化硅(Cabot's Cab-O-SiL<sup>®</sup> L-90 热解二氧化硅)、约 0.25wt %  $\gamma$ -脲基丙基三甲氧基硅烷、约 0.04wt % 苯并三唑，约 0.03wt % 氢氧化钾、约 0.004wt % 碳酸钾、水，且不含抛光添加剂(抛光系统 A)，或 1wt % 的抛光添加剂(抛光系统 B-I)。抛光添加剂在各抛光系统中是不同的，且为酒石酸(抛光系统 B)、N-乙酰基氨基乙酸(抛光系统 C)、草酸钾(抛光系统 D)、氨基三(亚甲基膦酸)(抛光系统 E)、硫酸铵(抛光系统 F)、乙酸铵(抛光系统 G)、EDTA 二铵(抛光系统 H)、或草酸铵(抛光系统 I)。因此，该实施例包含对照用的抛光系统(A)、比较用的抛光系统(B-I)，及本发明的抛光系统(I)。各抛光系统均在相似条件下用于抛光相似的半导体晶片，包括铜、钽、及 TEOS。对各抛光系统测定铜在基材上的移除速率。

基材是在 IPEC 472 抛光装置上，使用 Rodel<sup>®</sup> IC1000 垫，以抛光系统抛光。对该基材施加约 20kPa(3psi)的下压力，板速率为 87rpm，且载体的速率为 93rpm。抛光系统是以 180-200 毫升/分钟的速率供给至抛光装置中 60 秒。使用抛光系统后，测量铜自基材的移除速率。所得数据列于下表中。

表：铜的移除速率

| 抛光系统 | 抛光添加剂      | 铜移除速率(埃/分) |
|------|------------|------------|
| A    | 无          | 270        |
| B    | 酒石酸        | 291        |
| C    | N-乙酰基氨基乙酸  | 263        |
| D    | 草酸钾        | 227        |
| E    | 氨基三(亚甲基膦酸) | 247        |
| F    | 硫酸铵        | 234        |
| G    | 乙酸铵        | 227        |
| H    | EDTA 二铵    | 260        |
| I    | 草酸铵        | 673        |

由表中所列数据可看出含草酸铵的本发明抛光系统(亦即抛光系统 I)达到远高于不含草酸铵，但其它均与本发明抛光系统类似的对照用及比较用抛光系统(即抛光系统 A-H)的铜移除速率。尤其是，使用草酸铵并组合液体载剂、羟基耦合剂、及抛光垫及/或磨料，与类似的抛光系统但不含草酸铵比较，



可提高铜的研磨速率约 2-3 因子。

本文中所列的所有参考包括专利、专利申请案及公告均在此提出并供参考。

虽然本发明以对优选的实施方案着重叙述，可使用不同的优选实施方案，但本发明可以不按本文具体所述的进行实施。因此，本发明将包含权利要求中所述的精神及范围内的所有改良。