

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 3/14



[12] 发明专利说明书

C09G 1/02 H01L 21/321

[21] ZL 专利号 99816442.9

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1141353C

[22] 申请日 1999.6.8 [21] 申请号 99816442.9

[30] 优先权

[32] 1999.3.10 [33] US [31] 09/266,208

[86] 国际申请 PCT/US99/12762 1999.6.8

[87] 国际公布 WO00/53691 英 2000.9.14

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.7

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 L·C·哈迪 J·L·特赖斯

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 徐迅

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 2 页

[54] 发明名称 修整半导体制造用的结构晶片的加工液体和方法

[57] 摘要

本发明提供了一类用于修整半导体制造用晶片外露表面的加工液体以及利用该类加工液体来修整半导体制造用晶片的外露表面的方法，以及用前述方法制得的半导体晶片。本发明的加工液体是含下列初始组分的溶液，这些组分是：氧化剂；离子缓冲剂；钝化剂；选自亚氨基二乙酸及其盐的螯合剂；水。本发明的方法包括下列步骤：a) 提供一晶片，它上面有表面经蚀刻形成一定图案的第一种材料和展开在第一种材料表面上的第二种材料；b) 在上述加工液体存在条件下，使晶片的第二种材料与磨料接触；c) 在第二种材料与磨料接触情况下相对地移动晶片，直至晶片外露表面平坦并包括至少一个第一种材料外露区和第二种材料外露区。

1. 一种用于对适合制造半导体器件的晶片表面进行修整的加工液体，该液体是含下列初始组分的溶液，所述这些组分包含：

- 5 氧化剂；
离子缓冲剂；
钝化剂；
选自亚氨基二乙酸及其盐的螯合剂；和
水。

10 2. 根据权利要求 1 所述的加工液体，其中钝化剂选自苯并三唑、甲苯基三唑及其组合。

3. 根据权利要求 1 所述的加工液体，其中氧化剂是过氧化氢；离子缓冲剂是磷酸氢铵；钝化剂选自苯并三唑、甲苯基三唑及其组合。

4. 根据权利要求 3 所述的加工液体，其中过氧化氢在液体中的浓度在 0.5-12.5
15 重量百分数之间；磷酸氢铵在液体中的浓度在 1.0-8.0 重量百分数之间；钝化剂在液体中的浓度在 0.025-0.20 重量百分数之间；螯合剂在液体中的浓度在 0.5-5.0 重量百分数之间；余量是水。

5. 一种对适合制造半导体器件的晶片表面进行修整的方法，该方法包括下列步骤：

20 a) 提供一晶片，它上面有表面经蚀刻形成一定图案的第一种材料和展开在第一材料表面上的第二种材料；

 b) 在权利要求 1 所述的加工液体的存在条件下，使晶片的第二种材料与磨料接触；和

25 c) 在第二种材料与磨料接触情况下相对地移动晶片，直至晶片的外露表面平坦并包括至少一个第一种材料外露区和第二种材料外露区。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中钝化剂选自苯并三唑、甲苯基三唑及其组合。

7. 根据权利要求 5 所述的方法，其中氧化剂是过氧化氢；离子缓冲剂是磷酸氢铵；钝化剂选自苯并三唑、甲苯基三唑及其组合。

30 8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中过氧化氢在液体中的浓度在 1.0-5.0 重量百分数之间；磷酸氢铵在液体中的浓度在 1.0-8.0 重量百分数之间；钝化剂在液体中的浓度在 0.050-0.10 重量百分数之间；螯合剂在液体中的浓度在 0.75-1.5 重量百分数之

间；余量是水。

9. 根据权利要求 5 所述的方法，其中磨料包含固定在磨具上的三维磨料复合体，该复合体中包含许多个分散并固定在粘合剂中的磨粒。

10. 根据权利要求 5 所述的方法，其中磨料是淤浆和抛光垫，淤浆中包含加工液体和许多个分散在液体中的磨粒，淤浆施加在抛光垫上后，该抛光垫与晶片上的第种
5 二材料接触。

11. 一种抛光淤浆，它包含：

磨粒；和

权利要求 1 所述的加工液体。

修整半导体制造用的结构晶片的加工液体和方法

5

背景

本发明涉及一类用于对制造半导体用结构晶片(指晶片表面有一定结构)外露的中间阶段表面进行修整的加工液体,用该类加工液体来修整制造半导体用结构晶片外露中间阶段表面的方法,以及根据上述方法制得的半导体晶片。

10 在制造集成电路时,用于制造半导体的半导体晶片通常经历许多加工步骤,包括沉积、形成布线图案和蚀刻步骤。关于半导体晶片的这些制造步骤的详情在 Tonshoff 等人的“硅的研磨性机械加工”(Annals of the International Institution for Production Research, 卷 39/2/1990, 621-635 页)中有所报道。在每个制造步骤中,时常需要或希望对晶片的外露面外露表面加以修整即精加工,以为的是制得用于随后的制作或制造
15 步骤的晶片。

EP-A-846 742 涉及一种化学机械抛光淤浆,据称它可用于铜基材。该化学机械抛光淤浆组合物包含一种磨料、至少一种氧化剂如过氧化氢脲、一种络合剂和一种涂层形成剂。

US-A-5,709,588 也涉及一种抛光淤浆。该淤浆包含经一种表面处理剂处理过的抛
20 光颗粒,所述表面处理剂含有至少一种含羧基物质、含氨基物质和含磺酸基团的物质。

US-A-4,642,221 中描述了一种抑制水性传热系统中腐蚀的组合物。在冷却水系统中加入少量芳族三唑和亚氨基二羧酸或其衍生物,据称可以抑制铜或铜合金冷却水系统中金属表面的腐蚀。

在常规的半导体器件制造过程中,对平的硅基晶片进行一系列的加工步骤,这些
25 加工步骤将两种或多种材料沉积出均匀但分开在各处的一些层,这一些层一起形成将成为多层结构的单层。在该方法中,通常是利用本领域所用的任何方法将第一种材料均匀层施加到晶片本身或中间结构已有的层上,在该层中或通过该层蚀刻出凹坑,然后用第二种材料填充这些凹坑。或者,可将厚度大致均匀的第一种材料图案沉积(通常通过掩模)到晶片上或晶片上预先制得的层上,然后用第二种材料填充毗邻这些图案的区域,就完成了该层的形成。在沉积步骤之后、另外的沉积或随后的加工进行之前,对晶片表面上沉积的材料或层通常需要作进一步的加工。这个加工完成后,外表
30 面整体上基本是平整的,与硅基晶片面平行。这种加工的一个具体例子是金属镶嵌方

法。

在镶嵌方法中，在氧化物电介质(如二氧化硅)层内蚀刻出图案。蚀刻后，在整个表面上还可以沉积上粘附/隔离层。典型的这种隔离层例如可是钽、氮化钽、氮化钛或钛。然后，在粘附/隔离层上沉积一层金属(如铜)。然后，对沉积的金属层进行修整、
5 精加工或抛光，即除去沉积的金属以及电介质表面上的粘附/隔离层区域，通常，除去足够的表面金属，从而使晶片外露表面既有金属区域，又有氧化物电介质材料区域。从外露的晶片表面上方看，平的表面上有对应于蚀刻图案的金属以及毗邻金属的电介
10 质材料。晶片修整表面上的金属和氧化物电介质材料固有地具有不同的物理性质，如不同的硬度值。用来对经镶嵌方法加工的晶片进行修整的研磨处理，必须能同时修整金属和电介质材料，而且不得划伤这两种材料的表面。研磨处理后，在晶片上应形成平整的外露表面，该外露表面必须具有一个金属外露区域和一个电介质材料外露区域。

这种对沉积的金属层加以修整直至氧化物电介质材料显露在晶片外表面上的过程只允许有极小的误差，因为晶片表面上的是亚微米大小的金属图案。沉积金属的磨
15 削速率又应相当快，以便最大程度地降低生产成本，而且金属必须从未蚀刻的区域完全除去。保留在蚀刻区域中的金属必须局限于那些不连续的区域，同时在那些区域中连续，以确保合适的导电性。简言之，金属修整方法必须在亚微米规模上是均匀的、受控的和能再现的。

对有这种结构的晶片外露表面进行修整即精加工的一种常规方法是用淤浆处理
20 晶片表面，该淤浆含有许多散开的研磨颗粒分散在液体中。通常是将该淤浆施加到抛光垫上，然后使晶片表面在该垫上研磨或移动，除去晶片表面的材料。通常，淤浆还可含有与晶片表面发生反应的化学试剂。此类方法通常称为化学-机械平整(CMP)加工方法。

该 CMP 淤浆加工方法一种最近的替换方法是用磨具来修整即精加工半导体表
25 面，无需使用前述淤浆。这种 CMP 加工方法报道在 1997 年 3 月 27 日出版的国际出版物 No. WO97/11484 中。所报道的磨具具有一个有纹理结构的研磨表面，即表面是分散在粘合剂中的磨粒。在使用时，磨具通常在加工液体存在条件下与半导体晶片表面接触并进行运动，该运动适合修整晶片材料上的单层，提供平整面均匀的晶片表面。
30 加工液体施加在晶片表面上是起化学修整作用，或是有助于使材料在研磨制品磨具作用下从晶片表面上除去。

用于上述方法中或与上述淤浆使用或与研磨制品磨具使用的加工液体通常是含各种添加剂的水性溶液，这些添加剂包括络合剂、氧化剂、钝化剂、表面活性剂、润

湿剂、缓冲剂、防锈剂、润滑剂、皂类、或这些添加剂的组合。添加剂还可包括与第二种材料(例如晶片表面上的金属或金属合金导体)反应的试剂，如氧化剂、还原剂、钝化剂或络合剂。这些加工液体的例子，例如 美国专利 No. 6,194,317 中找到。

在上述 CMP 加工方法中，凹陷程度和磨削速率是抛光性能的指标。这些性能指
5 标可能取决于前述加工液体的使用。凹陷是从粘合垫或晶片中间阶段表面平面以下的
线迹除去多少金属(如铜)的衡量，它定义为在除去覆盖的铜层或铜与隔离层以后铜与
隔离层或电介质层顶部之间的高度差。磨削速率指单位时间内除去的材料量。磨削速率
大于至少约 1000 埃/分钟(100 纳米/分钟)是较佳的。较低的磨削速率，如数百埃/分
钟(Å/分钟；纳米/分钟)或更低，是不希望的，因为它们有使晶片总生产成本增加的趋
10 势。

希望的是通过提供用于修整半导体制造用的结构晶片的外露中间阶段表面的加工液体来改善化学机械平整加工，并且提供用前述类型的加工液体来修整半导体制造用晶片的外露中间阶段表面的方法，该方法较佳的是其金属磨削速率能够持续，并且有所改善。尤其希望提供用于上述方法的加工液体，从而能制造其凹陷性质方面有改
15 进的含金属的结构晶片。

发明概述

本发明提供一类用于对适合制造半导体的结构晶片的中间阶段表面进行修整即精加工的加工液体。本发明还提供利用该加工液体来修整这些晶片中间阶段表面的方法。
20 本文所说的结构晶片的中间阶段表面，通常包括其表面经蚀刻形成一定图案的第一材料和展开在第一材料表面上的第二材料。

本发明一方面提供一种用于对适合制造半导体器件的晶片的表面进行修整的加工液体，所述液体是下列初始组分的溶液，这些组分是：

25 氧化剂；

离子缓冲剂；

钝化剂；

选自亚氨基二乙酸及其盐的螯合剂；

水。

加工液体中的钝化剂可以是吡咯衍生物，宜选自苯并三唑、甲苯基三唑或其组合。

30 较佳的，加工液体包含过氧化氢作为氧化剂、磷酸氢铵作为离子缓冲剂、以及甲苯基三唑作为钝化剂。

参照本发明，某些术语将被理解成具有以下意义：

“凹陷”是一个特征的中心对于该特征边缘所限定的平面的偏差。在 CMP 加工方法中，在从第一种材料(如电介质材料)上除去覆盖的第二种材料(如铜)使第二种材料区域仅在确定的分散区域(如第一电介质材料中被蚀刻的区域)内后，测定凹陷通常用 100 或 120 微米的正方形粘合垫。除非另外指明，凹陷测定指第二种材料区域(通常是铜的区域)上的凹陷。而用于本文中，凹陷报道为“TIR”，即“Total Indicated Runout(总指示偏差)”，它是结构晶片一特定区域平整度的衡量。TIR 值通常使用诸如购自 TENCOR of Mountain View, Calif 的 TENCOR P-22 长扫描轮廓测定仪等仪器沿半导体晶片一特定区域中的一条线来测定。该测定值表示两个平行的虚平面之间的距离，一个虚平面与半导体晶片表面的最高点相交即接触，另一个虚平面与所考虑的区域中半导体晶片表面的最低点相交即接触。

“均匀度”是整个晶片表面铜除去速度均匀性的量度。

“磨削速率”是金属膜从晶片上除去的速度，即单位时间内除去的厚度。磨削速率是通过将最初的铜厚度减去不同时刻的最终铜厚度来测得的。上述厚度差值的标准偏差除以差值平均值表示为不均匀性%。低的不均匀性数值(例如 2-3%)是较佳的。

“三维”磨具是在其厚度的至少一部分内有许多磨粒的磨具，因此在使用该磨具进行平整加工过程中有些颗粒被除去后可有其它磨粒外露能继续进行平整的功能。

另一方面，本发明提供一种对适合制造半导体器件的晶片表面进行修整的方法，该方法包括下列步骤：

- a) 提供一晶片，它包含表面经蚀刻形成一定图案的第一种材料和展开在第一材料表面上的第二材料；
- b) 在上述加工液体存在下，使晶片的第二材料与磨料接触；
- c) 同时在第二材料与磨料接触情况下相对地移动晶片，直至晶片的外露表面平整并包含至少一个第一种材料外露区和一个第二种材料外露区。

在该方面内容中，加工液体如上所述。所用磨料是磨具，晶片和磨具之间的移动在大约 0.1-25psi(约 689-172369 帕)范围内(较佳的大约 0.2-15psi(约 1379-103421 帕)的范围内，更佳的大约 1-6psi(约 6895-41369 帕)的范围内)的压力下发生。晶片和磨具相互间可以转动和/或以圆形方式、螺旋形方式、非均匀方式、“8”字形椭圆方式或随机运动方式移动。晶片夹持器或基座也可振荡或振动，例如将超声振动通过夹持器或基座传播。例如，磨具或晶片，或者磨具和晶片两者既沿晶片和磨具的相对中心作直线移动同时相互作相对转动。晶片和磨具之间的相对旋转速度可以在 1-10000rpm 之间。较佳的磨具转速是磨具以 10-1000rpm 的速度、更佳以 10-250rpm 之间的速度、最佳以 10-60rpm 之间的速度转动。晶片的较佳转速是晶片以 2-1000rpm 之间、更佳

以 5-500rpm 之间、最佳以 10-100rpm 的速度转动。

用于上述方法的较佳磨料是固定在研磨制品磨具上的一些三维磨料复合体，这些复合体是由固定并分散在粘合剂中的多个磨粒构成的。磨具宜还包括一背衬，更佳的是，该背衬是聚合物膜。该背衬有前表面和后表面。背衬可以选自己经用于磨具的一类材料，如纸、非织造织物、布、经处理的布、聚合物膜和涂有底涂料的聚合物膜。在一个较佳的实施方案中，背衬是涂有底涂料的聚酯膜。另外，该磨具可以固定在或支撑在由聚碳酸酯膜和聚氨基甲酸酯泡沫材料的层压物构成的垫板上。该垫板通常有一个前表面和一个后表面，磨料可在垫板的前表面上。在磨料背衬的后表面上可施加压敏粘合剂，以便将构成的磨具固定在垫板上。或者，磨料可是与抛光板抛光垫结合使用的研磨或抛光用的淤浆，该淤浆中含许多分散在液体(例如水)中的散开的磨粒，应用抛光垫，使淤浆与晶片上的第二种材料接触。如果用淤浆和抛光垫作为磨料，淤浆包含上述加工液体作为其一部分。

即，在较佳实施方案中，磨料是淤浆和抛光垫，淤浆中包含加工液体和许多个分散在液体中的磨粒，淤浆施加在抛光垫上后，该抛光垫与晶片上的第二种材料接触。

本方法适宜用于对结构晶片的中间面中间阶段表面进行修整。第一种材料通常是其上施加有中间材料即粘附/隔离层的电介质材料。一些合适的中间材料即粘附/隔离层包括钽、钛、氮化钽、氮化钛。其它合适的中间材料即粘附/隔离层包括金属、氮化物和硅化物。在第一种材料上的图样包括有图案的区域、有凹槽的区域和通路，以及构成完整的半导体器件的其它结构。第二种材料通常是选自钛、银、铝、钨、铜或其合金的导电材料。本发明方法尤其适合对电阻率值通常低于大约 0.1 欧姆·厘米的材料的导电性表面进行修整。通常，较佳的电介质材料的介电常数小于大约 5。

在本方法中，维持磨料与导电材料之间的接触和运动，直至晶片外露面外露表面平整且包含至少一个第二种(即导电)材料外露的区域和至少一个第一种(即电介质)材料的外露区域，所述导电材料外露区域和电介质材料外露区域在一个平面上。电介质材料上可被一种或多种中间材料(如粘附/隔离层)覆盖。通常，在除去过量导电材料后，外露的电介质材料表面基本上没有中间材料。或者，导电材料的除去可能只使中间层和导电材料的表面外露。然后继续进行修整，可以使电介质材料和导电材料显露在晶片表面上。

在阅读了本发明申请其余公开内容(包括较佳实施方案详述和所附权利要求)后，
30 本领域技术人员就能了解本发明这些方面和其它方面的内容。

附图简述

图 1 是结构晶片的一部分在表面修整前的截面示意图。

图 2 是结构晶片的一部分在表面修整后的截面示意图；

图 3 是用于对半导体制造所用晶片表面进行修整的装置的部分侧视图。

较佳实施方案详述

5 下面将参照较佳实施方案描述本发明。在这些详细说明中，将参照各个图，其图中某些特征用数字标明，相同的数字表示相同的特征。

图 1 是适用于本发明方法的有图案的晶片 10 的典型视图。为了清楚起见，已知的特征如掺杂区域、有源器件、外延层、载体和场氧化物层在图中未示。晶片 10 有基底 11 和多个形貌特征，它通常由合适的材料(如单晶的硅、砷化镓以及本领域已知的其它材料)制得。隔离层或粘附层 13(通常是氮化钛、钛、钽、氮化钽或氮化硅)覆盖在基底层 11 和基底的形貌特征上。
10

金属导体层 14 覆盖在隔离层 13 和基底特征的前表面上。可以采用各种金属或金属合金，例如钛、铝、铜、铝铜合金、钨或银。金属层的施加通常是将金属连续层沉积在隔离层 13 上。然后除去过量的金属，形成如图 2 所示的金属互联部 15 形成的所需图案。金属的除去提供了不连续的金属互联表面 15 和不连续的特征表面 16，它们应该构成一个没有会干扰制成的半导体器件操作性能的划痕或其它缺陷的平整表面。
15

图 3 示意性地描述了用于对晶片进行修整的用于本发明方法的装置。本发明中可以采用该装置的变化形式和/或其它多种装置。此类装置和装置的各种变化形式和其它类型在本领域中已知可与抛光垫以及松散的研磨淤浆一起使用。一个合适的商业上可购得的装置例子是 CMP(化学机械方法)机，购自 IPEC/WESTECH of Phoenix, AZ。
20 其它可用的 CMP 机可购自 STRASBAUGH 或 SPEEDFAM。装置 30 包括与马达(未显示)相连的装置头(head unit)31。卡盘 32 从该装置头 31 伸出；该卡盘例如是一个万向卡盘。卡盘 32 的设计宜能适应不同的力和回转运动，从而使研磨制品磨具能为在晶片上产生所需的表面光洁度和平整度。然而，在平整操作时，卡盘可以或不使晶片转动。
25

卡盘 31 的末端是晶片夹持器 33，它将晶片 34 固定在装置头部 31 上，并防止晶片在加工期间移位。晶片夹持器设计成与晶片适应，例如可以是圆形、椭圆形、矩形、正方形、八边形、六边形或五边形。在有些情况下，晶片夹持器包括两个部分，一个备用的夹持环和晶片支持板。夹持环可以是装在半导体晶片周围的大致圆形的装置。晶片支持板可从一种或多种材料(如聚氨基甲酸酯多孔材料)制得。晶片夹持器 33 以其夹持环部分 35 伸出半导体晶片 34 的侧面。备用的夹持环可以是分开的一片个部件，也可与晶片夹持器 33 成为一个整体。在某些情况下，晶片夹持器 33 不伸出晶片 34，所以晶片夹持器 33 不会接触磨具 41。在其它情况下，晶片夹持器 33 伸出晶片 34，
30

所以使晶片夹持器与研磨复合材料接触，在这种情况下，晶片夹持器可能会影响研磨复合材料的性质。例如，晶片夹持器 33 可以对磨具起“调节”作用，在加工期间除去磨具表面上最外层部分。晶片夹持器或夹持环可以具有任何结构或由任何材料制成，只要它使研磨制品磨具能达到晶片所需的修整程度。合适的材料例如包括聚合物 5 材料。

晶片夹持器 33 转动的速度取决于具体的装置、加工条件、研磨制品磨具和所需的晶片修整要求。然而，通常晶片夹持器 33 的转动速度在大约 2-1000rpm 之间，一般在大约 5-500rpm 之间，较佳的在大约 10-300rpm 之间，更佳的在大约 20-100rpm 之间。如果晶片夹持器转动得太慢或太快，那么就可能不能获得所需的磨削速率。

10 晶片夹持器 33 和/或基座 42 可以以圆形、螺旋形、不均匀的方式、“8”字型椭圆形或随机运动的方式进行转动。晶片夹持器或基座也可振荡或振动，例如通过将超声振动传播给夹持器或基座。

如上所述，本发明所用磨料通常是与研磨淤浆结合使用的抛光垫，或者它是 1997 年 12 月 2 日授予 Bruxvoort 等人的题目为“半导体晶片修整的磨具结构”的美国专利 15 证书 No. 5,692,950(该文参考结合于此)中大致描述的那种类型的三维磨具。

本文所用的术语“磨具”理解为与研磨淤浆结合使用的抛光垫或有三维形状的磨具。较佳的，磨具是具有三维形状的磨具。该制品的直径约为 10-1000mm，较佳的在大约 25-850mm 之间。磨具的转动速度在大约 5-10000rpm 之间，通常在大约 10-1000rpm 之间，在 10-250rpm 之间，较佳的在 10-60rpm 之间。晶片和磨具宜同向转动。然而，晶片和磨具也可反向转动。
20

晶片表面 34 和晶片夹持器 33 之间的界面宜应相对平而均匀，以确保获得所需的平整程度。加工液体 39 置于贮器 37 中，通过管道 38 泵送至晶片表面和磨具 41 之间的界面处。较佳的是，在平整期间，有恒定的加工液体流至磨具和晶片表面之间的界面处。通常，首先将加工液体施加到外部或外露的晶片表面 34 上，然后使其与表面上的至少一种材料反应。随后，在晶片表面上施加磨具，除去晶片材料和加工液体的反应产物。金属也可以首先用机械方法除去，然后与加工液体中的组分反应。加工液体的流速流量部分取决于所需的平整要求(磨削速率、表面光洁度和平整度)、特定的晶片结构、外露金属的化学性质和磨具的表面构型。对加工液体分散的流量通常在大约 10-1000 毫升/分钟的范围内，较佳的为 10-50 毫升/分钟，更佳的在大约 25-250 毫升/分钟之间。
25
30

本发明的加工液体可用于结构晶片的含金属中间阶段表面的 CMP 加工，尤其是含铜表面的 CMP 加工。加工液体是水性溶液，它包含会与铜反应形成铜氧化物表层

的化学蚀刻剂(如氧化剂)。然后，可通过施加磨料方便地除去晶片表面的氧化物层。除了氧化剂外，有用的化学蚀刻剂还包含络合剂，其作用方式类似于上述氧化剂，能产生靠磨料机械作用更容易除去的层。合适的化学蚀刻剂包括硫酸；过氧化氢；氯化铜；过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾；氯化铁；铬酸一硫酸；铁氰化钾；硝酸及它们的组合。合适的络合剂例子，包括碱性氨如氢氧化铵和氯化铵，以及其它铵盐和添加剂、碳酸铵，硝酸铁及它们的组合。为了提高稳定性、进行表面处理，可加入各种添加剂，或加入蚀刻速度调节剂。蚀刻剂通常能提供各向同性的蚀刻，即在所有方向上的蚀刻速度或磨削速率相同。

可加入加工液体中的合适氧化剂或漂白剂，包括过渡金属络合物如铁氰化物、
10 EDTA 铁铵、柠檬酸铁铵、柠檬酸铁、草酸铁铵、柠檬酸铜、草酸铜、葡萄糖酸铜、甘氨酸铜、酒石酸铜等，其中络合剂通常是多配位基胺、羧酸或这两者的组合。许多配位化合物在 Cotton & Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 第 5 版中有所描述。可采用具有适合使铜金属和/或氧化亚铜氧化的氧化电位的那些物质，如钒、铬、锰、钴、钼和钨的配位化合物。其它合适的氧化剂包括卤素的含氧酸及其盐，如碱金属盐。
15 这些酸在 Cotton & Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 第 5 版中有所描述。这些酸的阴离子通常含有卤原子，例如氯、溴或碘。这些卤化物与一个、两个、三个或四个氧原子结合。例子包括氯酸(HOClO₂)；亚氯酸(HOClO)；次氯酸(HOCl)；以及它们各自的钠盐。例如，氯酸钠、亚氯酸钠和次氯酸钠。类似的溴和碘类似物是已知的。

为了对含铜的结构晶片中间阶段表面进行加工，较佳的氧化剂包括硝酸、铁氰化钾，最佳是过氧化氢。其它合适的氧化剂列在 West 等人的《铜及其合金》(1982)和 Leidheiser 的《铜、锡及其合金的腐蚀》(1971)中。氧化剂在去离子水中的浓度在大约 0.01-50% 重量范围内，较佳的在 0.02-40% 重量范围内。当将过氧化氢用作氧化剂时，其在水溶液中的浓度(重量百分数)通常在大约 0.5%-12.5% 之间，较佳的为大约 1.0%-7.5%，最佳的为大约 1.0%-5.0%。

25 铜的氧化和溶解可通过加入与铜结合从而提高铜金属或铜氧化物在水中的溶解度的那些络合剂来增强，如 Cotton & Wilkinson 和 Hathaway, Comprehensive Coordination Chemistry, 第 5 卷(Wilkinson, Gillard, McCleverty 编)中所描述的。在本发明的加工液体中，螯合剂在去离子水中的浓度始终在大约 0.01-50% 重量之间。在对含铜的结构晶片中间阶段表面进行加工时，螯合剂是亚氨基二乙酸(IDA)及其盐，IDA 在加工液体中的浓度(重量百分数)通常在大约 0.5%-5.0% 之间，较佳的在大约 0.5%-2.0% 之间，最佳的在大约 0.75%-1.5% 之间。

对金属尤其是钢和镀锌钢来说，腐蚀抑制剂或钝化剂是众所周知的。已知最好和

使用最广泛的铜腐蚀抑制剂是苯并三唑及其称为吡咯衍生物的衍生物。已知铜会被氧化亚铜一定程度地钝化，尤其是在中性或弱碱性 pH 下。在加工液体中加入钝化剂，可以保护还未与磨具接触的金属表面区域，免得被蚀刻剂过早、过量地除去，或者可以控制有多少氧化剂与外露的金属表面反应。其它钝化剂列在 Leidheiser 的《铜、锡 5 及其合金的腐蚀》(1971)第 119-123 页中。钝化剂的用量和类型部分取决于所需的平整要求(磨削速率、表面光洁度和平整度)。

在根据本发明对含铜晶片进行加工时，合适的钝化剂包括某些吡咯衍生物，较佳的是甲苯基三唑、苯并三唑以及甲苯基三唑和苯并三唑的组合，其在加工液体中的浓度在大约 0.025-20% 之间，较佳的在大约 0.05-0.15% 之间，更佳的在大约 0.050-0.10 10 % 之间。

在加工液体中可以加入缓冲剂来控制 pH，从而减少由清洗水少量稀释而引起的 pH 变化和/或减少去离子水源的 pH 差异。如上所述，pH 对铜表面的性质以及铜磨削速率有显著的影响。最佳的缓冲剂应与半导体相容、能满足 CMP 清洁后的清洁需求，并且其可能的杂质(如碱金属)含量应少。另外，最佳的缓冲剂能调节 pH 的范围由酸性到近中性直到碱性。多元酸可作为缓冲剂，当用氢氧化铵来全部或部分中和得到铵盐时，它们是较佳的。典型例子包括磷酸-磷酸铵；磷酸氢铵；多磷酸-多磷酸铵；硼酸-四硼酸铵；硼酸-五硼酸铵等系统。其它三质子和多质子的质子传递剂及其盐、尤其是铵盐，是较佳的。这些可包括基于下列质子传递剂的铵离子缓冲系统(所有这些缓冲物质系统都有至少一个大于 7 的 pKa)：天冬氨酸、谷氨酸、组氨酸、赖氨酸、精氨酸、鸟氨酸、半胱氨酸、酪氨酸和肌肽。 15 20

加工液体还可含有诸如表面活性剂、粘度调节剂、润湿剂、缓冲剂、防锈剂、润滑剂、皂类等添加剂。选择这些添加剂是为了提供所需的优点而不破坏下面的半导体晶片表面。例如，为了在平整加工期间减少磨具和半导体晶片表面之间的摩擦，可在加工液体中加入润滑剂。

加工液体中还可加入无机颗粒。这些无机颗粒可用来提高金属和/或电介质的磨削速率。这些无机颗粒例如包括：二氧化硅、氧化锆、碳酸钙、氧化铬、氧化铈、铈盐(如硝酸铈)、石榴石、硅酸盐和二氧化钛。这些无机颗粒的平均粒径应小于大约 1000 埃(100 纳米)，较佳的小于大约 500 埃(50 纳米)，更佳的小于大约 250 埃(25 纳米)。尽管加工液体中可加入颗粒，但是利用上述固定在磨具上的三维磨料复合体的 CMP 30 加工方法，其采用的加工液体最好基本上不含无机颗粒，例如不与磨具相连的磨料颗粒。较佳的，加工液体含有少于 1% 重量、较佳的少于 0.1% 重量、更佳为 0% 重量的无机颗粒。可有效除去结构晶片中间阶段表面上铜的加工液体包含选自亚氨基二乙酸

及其盐的螯合剂、氧化剂、离子缓冲剂、钝化剂和水。较佳的加工液体可包含(以重量百分数计): 浓度约为 0.5-12.5%、较佳约为 1.0-5.0%、最佳约为 3.3% 的过氧化氢; 浓度约为 1.0-8.0%、较佳约为 2.0-6.0%、更佳约为 2.0-4.0%、最佳约为 3.0% 的磷酸氢铵; 浓度约为 0.5-5.0%、较佳约为 0.5-2.0%、更佳约为 0.75-1.5%、最佳约为 1.0% 的亚氨基二乙酸; 浓度通常约为 0.025-0.2%、较佳约为 0.05-0.15%、最佳约为 0.05% 的甲苯基三唑; 以及余量(92.65%)水。本领域技术人员会知道, 根据特定用途的需要, 加工液体中可加入表面活性剂、粘度调节剂和一些其它已知的添加剂。

施加在晶片表面上的加工液体量, 宜足以帮助除去表面上的金属或金属氧化物沉积物。在许多情况中, 碱性加工液体和/或化学蚀刻剂中有充足的液体。还应理解, 有些抛光用途在平整加工界面处除了有该第一加工液体外还可能需要有第二液体。该第二液体可与第一液体相同, 也可以不同。

本发明的加工液体还可用于常规抛光淤浆中。如本领域技术人员所知道的, 这些淤浆的液体介质(通常是水)中通常包含一种或多种抛光颗粒。颗粒可是二氧化硅、氧化铝、氧化铬和氧化铈的一种或多种, 这些磨粒在淤浆中的浓度约为液体中总颗粒重量的 2-10% 重量。如果淤浆中加入了本发明的加工液体, 则前述单独的组分颗粒宜以上述重量百分数存在于淤浆的液体部分中。淤浆中宜加入少量分散剂或表面活性剂, 帮助磨粒分散在整个加工液体中, 形成稳定的淤浆。分散剂和表面活性剂是本领域中众所周知的, 具体分散剂或表面活性剂的选择取决于磨粒及其性质的选择。分散剂在例如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 8 卷(John Wiley and Sons)(1993)中有大致的描述。适用于本发明的表面活性剂在例如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 23 卷(John Wiley and Sons)(1997)中有大致的描述。淤浆的其余部分通常是水。

本发明的加工液体通过为铜表面(可能也为其它金属)减少凹陷程度来改善抛光性质。具体地说, 经本发明加工液体处理过的含铜晶片中间阶段表面, 其铜区域的凹陷低于约 1000 埃(100 纳米)。另外, 采用本发明的加工液体的 CMP 加工方法的特征, 还在于磨削速率较高, 通常高于约 1000 埃(100 纳米)/分钟。当加工液体包括 IDA 作为螯合剂并结合甲苯基三唑作为钝化剂时, 通常就有这种高的磨削速率。在一个特别佳的实施方案中, 加工液体包含 IDA 和甲苯基三唑(它们看来起协同作用), 为的是它能以低的凹陷和高的磨削速率除去结构晶片表面上的铜。

当磨具 41 是三维形状的磨具时, 制品 41 通常固定在用于支撑研磨制品磨具的子板垫板 43 上。一方面, 垫板提供一定的刚性, 使磨具能有效地研磨外露的晶片表面, 并还能使磨具与外露的晶片表面贴合。具体垫板(即垫板的物理性质)的选择是本领域

技术人员力所能及的。垫板构造在例如美国专利 No. 6,194,317 中有进一步的描述，该申请的内容参考纳入本文。关于上述有三维形状的磨具构造的其它详细内容可在上面的'932 申请以及 1997 年 12 月 2 日授予 Bruxvoort 等人的题目为“用于修整半导体晶片的磨料构造”美国专利证书 No. 5,692,950 中找到。

5 在受抛光的物体表面或抛光垫表面上产生均匀的磨损速度的方法在美国专利 No. 5,020,283; 5,177,908; 5,234,867; 5,297,364; 5,486,129; 5,230,184; 5,245,790 和 5,562,530 中有所描述。这些方法适合用于本发明。还可采用晶片平整加工方法的变化方案，其中是采用连续带子或卷材与淤浆结合，代替有纹理结构的有三维磨料复合体的带子或卷材以及加工液体。与抛光有关的技术，如晶片夹持器以及晶片支撑/连接装置(本质上与具体研磨表面的相互作用无关)可以和本发明包含有纹理的三维磨料复合体的磨具一起使用。
10

会影响晶片加工的变量包括晶片表面和磨具之间适当的接触压力、液体介质的类型、晶片表面和磨具之间的相对速度和相对运动、以及液体介质的流量的选择。这些变量是相互依赖的，根据加工的晶片表面来加以选择。

15 一般来说，因为对于一个半导体晶片而言可有许多个加工步骤，所以希望有较高的磨削速率。利用本文所述的加工液体，磨削速率一般至少为 1000 埃(100 纳米)/分，较佳至少为 2000 埃(200 纳米)/分，更佳至少为 3000 埃(300 纳米)/分，最佳至少为 4000 埃(400 纳米)/分。磨具的磨削速率可因机械加工条件和所加工的晶片表面的类型而异。虽然一般需要有高的磨削速率，但磨削速率不宜太高以致损害晶片表面所需的表面光洁度和/或表面形貌，或使得平整加工难以控制。
20

25 晶片的表面光洁度可以用已知方法测量。一种较佳方法是测量晶片表面的 Rt 值，它是“粗糙度”的一种度量，能显示划痕或其它表面缺陷的情况。例如，参见 RST PLUS 技术参考手册，Wyko Corp., Tucson AZ 第二章。对晶片表面进行修整，最好使得到的 Rt 值不大于约 1000 埃(100 纳米)、更好不大于约 100 埃(10 纳米)，再好不大于约 50 埃(5 纳米)。

Rt 通常用干涉仪(如购自 Wyko Corp. 的 Wyko RST PLUS 干涉仪)或 TENCOR 轮廓测定仪进行测量。划痕的检测也可用暗场显微镜来测定。划痕深度可用例如购自 Digital Instruments of Santa Barbara, California 的“Dimension 5000”扫描探针显微镜通过原子力显微镜方法来测定。十分希望的是没有划痕和缺陷的表面。

30 磨具与晶片表面间的界面压力(即接触压力)一般低于约 30 psi(206843 帕)，较好低于约 15 psi(103421 帕)，更好低于约 6 psi(41369 帕)。已经发现本文所述的有结构的磨具在用于本发明方法时，以上述的界面压力下可提供良好的磨削速率。另外，在平

整加工过程中也可使用两种或多种加工条件。例如，第一加工阶段可以使用比第二加工阶段更高的界面压力。在平整加工过程中也可改变晶片和/或磨具的旋转和平移速度。

磨具上的许多凹坑部分可作为通道，帮助加工液体分布在整个晶片表面上。这些凹坑部分还可作为通道来帮助除去晶片与磨具界面处的磨粒以及其它碎屑。凹坑部分还可以防止本领域中称为“静摩擦”现象(此时磨具容易粘在或卡在晶片表面上)的发生。

本发明的磨具可以是圆形，例如研磨盘形式。圆形研磨盘的外部边缘宜为光滑的，也可以是齿形的。研磨制品磨具也可以是椭圆形，或者是任何多边形，如三角形、正方形、矩形等。磨具也可以是带状或卷状，在磨料领域中通常被称为研磨卷。在修整过程中，研磨料带卷上可作编号。可以对磨具打孔，形成穿过磨料层和/或背衬的孔，使液体介质在使用前、使用时和使用后通过。

在上面讨论了与本发明的加工液体结合使用的合适磨具。与本发明加工液体结合使用的磨具通常表现出较长的使用寿命，该磨具能够完成至少2次、较好至少5次、更好至少20次、最好为30次以上的含铜晶片的修整而不需要重新调节。

在下述的非限制性实施例中进一步描述了本发明。除非另有所述，浓度以重量百分数给出。

实施例

20 在本文所述的试验中采用下列步骤。

步骤 I

根据模拟晶片表面加工的步骤I，用有微结构即固定有磨料复合体的磨具，试验测定多种抛光溶液磨削除去晶片表面金属的能力。该此测试试验步骤的晶片表面是上面具有铜表面的有二氧化硅涂层的硅基晶片。有覆盖层的晶片是平的，上面具有平而光滑的金属涂层，而有图案的晶片则是在表面形貌上具有被铜层贴合覆盖的细部特征。

有铜覆盖层的晶片从单晶硅基单元(购自 WaferNet 或 Silicon Valley Microelectronics，两者均在 San Jose, CA)制得，晶片直径为100毫米、厚度约为0.5毫米。在沉积金属层之前，在硅晶片上生长约5000埃(500纳米)厚的二氧化硅层，再30 将钛粘附/隔离层沉积在二氧化硅层上。钛厚度通常为200埃(20纳米)，但是可在100和300埃(10和30纳米)之间。然后用物理气相沉积(PVD)将均匀的铜层沉积到硅基材上。金属层的厚度通常在11000和12000埃(1100和1200纳米)之间，由 TENCOR

Instruments, Prometrix Division, Santa Clara, CA 的 Omnimap NC110 非接触式金属监测系统来测定。

另外如下制得有铜图案的晶片：首先用热沉积技术在 100 毫米硅晶片表面上形成 10000(1000 纳米)埃的热法氧化硅。用干蚀刻技术蚀刻出一系列深大约 7000 埃(700 纳米)的 100 微米的正方形特征，这样在晶片上获得图案。然后，将晶片送至 WaferNet, San Jose, CA，在二氧化硅上形成 400 埃(40 纳米)的 TiN 涂层，在此 TiN 隔离层上形成 12000 埃(1200 纳米)的 PVD 法铜涂层。

抛光试验机器是类似于图 3 所述的装置的改进型 Strasbaugh Lapping Machine 6Y-1 型。晶片工件置于购自 Rodel of Newark, DE 的名称为“DF200”的泡沫材料背衬上，然后一起放入装有弹簧的塑料夹持环中。将本实施例的磨具粘附在支撑垫板上，该垫板是 20 密耳(508 微米)的“PCF20”聚碳酸酯板(购自 General Electric Structured Plastics, General Electric Corp., Schenectady, NY)用 3M 粘合剂 442 DL 或 9671LE(购自 3M, St.Paul, MN)层压到 90 密耳(2286 微米)的乙烯乙酸乙烯酯闭孔泡沫材料上(购自 Voltek, Division of Sekisui America Corp., Lawrence, Massachusetts)；将该垫板固定于 15 Strasbaugh 抛光机的台板上。

使夹持晶片的支架头(carrier head)与根据本文步骤 III 制得的磨具接触。晶片以大约 40 或 60rpm 的速度旋转，台板旋转的速度与支架头相同。晶片和研磨制品磨具均按顺时针方向旋转。除了旋转外，晶片还沿从研磨制品磨具边缘大约 13 毫米开始的圆弧形路径运动(弧长大约 31 毫米，周期 9 秒)。台板直径为 12 英寸(30 厘米)。使磨具和支架头在大约 350kPa(50 磅)的向下压力下相互接触(除非另有所述)。在磨具接触晶片前，将加工液体泵送到磨具上。在抛光时，将加工液体以大约 40 毫升/分钟的流速流量泵送到晶片和磨具的界面上。用磨具对覆盖层的晶片抛光 1 分钟(60 秒)的时间。在抛光后，从夹持器上取下晶片，用去离子水清洗。

测定金属膜厚度的变化，计算出金属磨削速率。最初(即抛光前)和最终(即抛光后)的测定用 NC110 在相同位置上进行。取 5 次读数的平均值，得出磨削速率(用埃/分钟(Å/分钟)或纳米/分钟表示)。用有金属覆盖层的晶片来确定其上面金属膜厚度的磨削速率。

用有图案的晶片测定凹陷程度。当抛光时 100 微米的正方形特征外露后，对晶片上的特征进行测定，具体是测定已经除去铜使二氧化硅层或隔离层外露的表面区域中的凹陷程度。用 TENCOR P-22 自动化轮廓测定仪(TENCOR Instruments, Santa Clara, CA)测定凹陷程度。

步骤 II

根据这个步骤 II, 用有微结构即固定有磨料复合体的磨具, 试验测定多种抛光溶液磨削除去晶片表面金属的能力。此试验步骤的晶片表面是上面具有铜表面的有二氧化硅涂层的硅基有覆盖层的晶片。有覆盖层的晶片是平的, 上面具有平且光滑的金属涂层, 而有图案的晶片则在表面形貌上具有被铜层贴合覆盖的细部特征。

5 有铜覆盖层的晶片从单晶硅基单元(购自 WaferNet, San Jose, CA)制得, 晶片直径为 200 毫米、厚度约为 0.5 毫米。硅晶片上的沉积层用 WaferNet 设备来进行。在沉积金属层之前, 在硅晶片上生长二氧化硅层, 该层大约厚 5000 埃(500 纳米)。再将钛粘附层沉积在二氧化硅层上, 钛厚度指定为 200 埃(20 纳米)。然后又将氮化钛(TiN)隔离层沉积到钛层上。氮化钛厚度也指定为 200 埃(20 纳米)。然后用物理气相沉积(PVD)将均匀的铜层沉积到硅基材上。金属层的厚度通常在 11000 和 12000 埃(1100 和 1200 纳米)之间, 由 TENCOR Instruments, Prometrix Division, Santa Clara, CA 的 Omnimap NC110 非接触式金属监测系统来测定。

10 另外直径 200 毫米的有铜图案的晶片购自 SKW Associates, Los Altos, CA。此有图案的晶片称为 Copper Damascene CMP 特征晶片: SKW 6-1。该晶片是单晶硅晶片, 其上依次涂覆了以下各层: 从等离子体增强的四乙基正硅酸(PETEOS)沉积得到的 8000 埃(800 纳米)二氧化硅, 500 埃(50 纳米)钽(Ta)隔离层, 500 埃(50 纳米)铜晶种层和 15000 埃(1500 纳米)电镀铜。蚀刻在二氧化硅中的深度大约 8000 埃(800 纳米)的图案是用于凹陷测定的 120 微米正方形粘合垫阵列。

15 抛光试验机器是类似于图 3 所述的装置的 Westech Systems Inc 372-01001 型自动化晶片抛光机(Phoenix, AZ)。晶片工件置于支架头中购自 Rodel of Newark, DE 的名称为“DF200”的泡沫背衬上。将本实施例的研磨制品磨具粘附在支撑垫板上, 该垫板是 20 密耳(508 微米)的“PCF20”聚碳酸酯膜(购自 General Electric Structured Plastics, General Electric Corp., Schenectady, NY)用 3M 粘合剂 442 DL 或 9671LE(购自 3M, St.Paul, MN)层压到 90 密耳(2286 微米)的乙烯乙酸乙烯酯闭孔泡沫材料上(购自 Voltek, Division of Sekisui America Corp., Lawrence, Massachusetts); 将该垫板固定于 Westech 372 抛光机的台板上。

20 使夹持晶片的支架头与根据本文步骤 III 制得的磨具接触。晶片以大约 20 或 30 或 40rpm 的速度旋转, 台板旋转的速度 rpm 数比支架头多 1, 即为 21 或 31 或 41rpm。晶片和研磨制品磨具均按顺时针方向旋转。台板直径为 22.5 英寸(57 厘米)。除了旋转外, 晶片支架还振荡沿从研磨制品磨具边缘大约 13 厘米开始的圆弧形途径振荡(约 48 毫米长, 速度为 10 毫米/秒)。使磨具和支架头在大约 0.7psi (4826 帕)的向下压力下相互接触 10 秒, 然后, 在大约 10 秒内, 将压力迅速升至如下面实施例中指定的 3 或

4psi(20684 或 27579 帕)。在接触晶片前，将加工液体泵送到磨具上。在抛光时，将加工液体以大约 225 毫升/分钟的流量泵送到晶片和磨具的界面上。用磨具对有覆盖层的晶片抛光 1 分钟(60 秒)的时间。在 60 秒抛光时间后，减压 5 秒，然后从夹持器上取下晶片，用去离子水清洗。

5 测定金属膜厚度的变化，计算出金属磨削速率。最初(即抛光前)和最终(即抛光后)的测定用 NC110 在相同位置上进行。取 49 次读数的平均值，算出磨削速率(用埃/分钟(Å/分钟)或纳米/分钟表示)。用有金属覆盖层的晶片来确定其上面金属膜厚度的磨削速率。

10 用有图案的晶片测定凹陷程度。当抛光时 120 微米的正方形特征外露后，对晶片上的特征进行测定，具体是测定已经除去铜使二氧化硅层或隔离层外露的表面区域中的凹陷程度。用 TENCOR P-22 自动化轮廓测定仪(TENCOR Instruments, Santa Clara, CA)测定凹陷。

步骤 III(制备磨具的一般步骤)

在描述磨具的制备时采用下列名称的材料，制成磨料淤浆。

15

材料名称

| 名称 | 材料 |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------|
| SR339 | 丙烯酸 2-苯氧基乙酯，购自 Sartomer Co., Inc., 商品名为“Sartomer SR339” |
| SR9003 | 丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯，购自 Sartomer |
| LR8893 | 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦液态光引发剂，购自 BASF, Charlotte, NC, 商品名为“LUCIRIN LR8893” |
| DISPERBYK 111 | 一种分散剂，购自 Byk Chemie, Wallingford, CT, 商品名为“DISPERBYK 111” |
| TRS2039 | 大多数是平均粒径约为 0.2 微米的 α 氧化铝颗粒，购自 Ferro Corporation, Penn Yan, NY |

用于各实施例的磨具如下制得：

将聚丙烯材料浇铸在具有浇铸表面(该表面有一系列毗邻的圆柱)的金属母模板上，制得聚丙烯模具板。圆柱的图案是毗邻的圆柱基底呈三角形排列，选择柱间间隔，能提供所需的明显连接区域。浇铸所得的模具板含有一系列圆柱形空腔。

200-18 微米圆柱图案是呈三角排列的圆柱，圆柱的直径为 200 微米、高度为 40 微米，中心到中心的间距为 486 微米。200-25 微米的圆柱图案是呈三角排列的圆柱，

柱直径为 200 微米、高度为 56 微米，中心到中心的间距为 373 微米。

用掩模型压敏粘合带将模具板固定到一金属支承板上。用高剪切混合机将由 9.99 %SR 9003; 14.99% SR 339; 2.51% Dysperbyk 111; 0.80% LR8893 X 和 71.71% TRS 2093 组成的磨料淤浆混合至均匀。然后，将磨料淤浆依次过滤经过 80 微米滤膜和 60 微米滤膜。然后用刮浆刀将磨料淤浆涂布到模具板的那许多空腔内，然后将一片 5 密耳(127 微米)聚酯膜(DuPont, Melinex 61)与模具板空腔内所含的磨料淤浆接触。然后将上述的组合件通过一实验室台试层压机(购自 Chem Instruments 的#001998 型)，即连续地供入两个橡胶辊(压力约为 280-560kPa (40-80 psi)，速度为 2-7)之间。将一块石英片置于其上。让模具板和背衬连同其中的磨料淤浆一起在以约 157.5 瓦/厘米(400 瓦/英寸)工作的 2 个掺铁的灯泡(购自 American Ultraviolet Company)或 2 个紫外灯泡 (“V” 形灯泡，购自 Fusion Systems, Inc.)下通过，进行固化，此时辐射透过膜的背衬。速度约为 10.2-13.7 米/分钟(15-45 英尺/分钟)，如上通过 2 次，如此制得有三维磨料复合体(圆柱体)的磨具。

步骤 IV(加工液体制备)

用购自 Olin Corp. (Norwalk, CT) 的半导体级过氧化氢先制成 30% 的溶液，用于制备加工液体，并按需稀释。磷酸氢铵(ACS 试剂级)、亚氨基二乙酸、柠檬酸铵、甲苯基三唑(5-甲基-1-H-苯并三唑)和 1-H-苯并三唑都购自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI。

所有溶液采用去离子水。分别称出固体，溶解在水中，加入 30% 过氧化氢至合适的稀释度。对于下列例的实施，所有溶液均有 3.0% 的磷酸氢铵和 3.3% 的过氧化氢。对于不同实施例，螯合剂亚氨基二乙酸或柠檬酸铵以及钝化剂甲苯基三唑或苯并三唑的含量有所不同。每一溶液中的余量均为去离子水。

对于含 3.3% 过氧化氢、3.0% 磷酸氢铵、1.0% 亚氨基二乙酸和 0.05% 甲苯基三唑的实验室规模制剂，所用试剂及其用量如下：

| | | |
|----|-------------------------|--------------------|
| 25 | 溶液总量 | 1000 克 (大约 1 升) |
| | 试剂(ACS 试剂级) | |
| | (1) 磷酸氢铵(固体) | 30 克 |
| | (2) 亚氨基二乙酸(固体) | 10.0 克 |
| 30 | (3) 甲苯基三唑(固体) | 0.50 克 |
| | (4) 水(液体) | 849.5 克 |
| | (5) 30% 过氧化氢(d=1.1)(液体) | 110 克(100 毫升) |

对比例 A

用步骤 I 试验本文所述的磨具, 只是对于有图案的晶片, 粘附/隔离层为 200 埃(20 纳米)的钛; 铜涂层约为 10000 埃(1000 纳米); 粘合垫的蚀刻深度约为 5000 埃(500 纳米)。台板速度为 67rpm; 支架速度为 100rpm, 流量为 80 毫升/分钟。采用根据本文步骤 III 制得的柱图案为 200-25 的磨具。

根据本文步骤 IV 制得加工液体, 它含有 0.50% 柠檬酸铵作为螯合剂, 以及 0.10% 的苯并三唑作为钝化剂。此加工液体根据步骤 I 进行试验。晶片表面有大量区域已经除去了铜和钛, 除蚀刻的 100 微米正方形特征和其它蚀刻特征外, 二氧化硅层区外露。测定晶片上 100 微米正方形特征的轮廓, 以确定除去铜而二氧化硅层外露的区域中的凹陷程度。用 TENCOR P-22 轮廓测定仪测定凹陷。在晶片的四个不同部位进行测定。测定结果报道在表 1 中。

表 1

| 部位 | 凹陷程度(TIR, 埃) | (纳米) |
|----|--------------|------|
| 1 | 1990 | 199 |
| 2 | 1880 | 188 |
| 3 | 1390 | 139 |
| 4 | 1080 | 108 |

15 对比例 B

用步骤 II, 只是粘附/隔离层为厚度约为 300-600 埃(30-60 纳米)的氮化钛; 粘合垫为 100 微米的正方形, 沟槽蚀刻至 5000 埃(500 纳米)深, 铜约厚 12000 埃(1200 纳米)。晶片的制备用类似于 SKW Associates 的晶片的制造方式, 但不一定与其完全相同。制得有图案的晶片, 用于评价铜镶嵌 CMP 加工。

20 采用根据本文步骤 III 制得具有 200-25 的柱图案的磨具。使用步骤 IV 制得的加工液体, 它含有 0.50% 柠檬酸铵作为螯合剂以及 0.10% 的苯并三唑作为钝化剂。该加工液体根据步骤 II 进行试验。晶片上压力的设定为 4psi(27579 帕), 有 1psi(6895 帕)的背压。台板和支架的速度分别为 30 和 31rpm。在前两个有覆盖层的晶片上抛光 1 分钟的磨削速率为 3928 和 4159 埃/分钟(393 和 416 纳米/分钟), 均匀度在大约 35-40 % 之间。而在有图案的晶片之前进行抛光加工的一个有覆盖层的晶片上抛光 1 分钟的磨削速率为 3685 埃/分钟(366 纳米/分钟)。有图案的晶片在相同条件下加工 2.0 分钟, 测得的磨削速率近似; 均匀度轮廓在中心变得慢, 因此最后 2 分钟的抛光用 3psi(20684

帕)的背压进行。晶片靠其外部的部位是基本上清除了铜的，但是在直径约 4 英寸(10 英寸)的中央部位留有铜。用 TENCOR P-22 轮廓测定仪测定凹陷程度。在晶片的四个不同部位进行测定。测定结果报道在表 2 中。

5

表 2

| 部位 | 凹陷程度(TIR, 埃) | (纳米) |
|----|--------------|------|
| 1 | 500 | 50 |
| 2 | 1200 | 120 |
| 3 | 1600 | 160 |
| 4 | 2100 | 210 |

实施例 1

采用根据步骤 III 制得的具有 200-18 的柱图案的磨具。根据步骤 IV 制得加工液体，它含有 1.0% 亚氨基二乙酸作为螯合剂以及 0.10% 的苯并三唑作为钝化剂。根据 10 步骤 I 试验加工液体的化学性质，只是台板和支架的速度为 40rpm。在有图案的晶片之前，抛光 1 分钟的有覆盖层的晶片的磨削速度为 388 埃/分钟(39 纳米/分钟)，这一般太低，认为没有用。有图案的晶片在抛光 12 分钟后，从边缘开始图案特征被清除，随后每隔两分钟检查。大约 18 分钟后，晶片外部周围的图案特征开始被清除。23 分钟后中央留有小的圆形铜，隔离层从外部被清除。25 分钟后，抛光完成，在晶片中 15 央部分附近达到隔离层，在晶片外部附近达到氧化物层。用 TENCOR P-22 轮廓测定仪测定凹陷程度。在晶片的 9 个不同部位进行测定。测定结果报道在表 3 中。

表 3

| 部位 | 位置 | 凹陷程度(TIR, 埃) | (纳米) |
|----|----|--------------|------|
| 1 | 边缘 | 540 | 54 |
| 2 | 边缘 | 800 | 80 |
| 3 | 边缘 | 800 | 80 |
| 4 | 边缘 | 850 | 85 |
| 5 | 内部 | 410 | 41 |
| 6 | 内部 | 500 | 50 |
| 7 | 内部 | 520 | 52 |
| 8 | 内部 | 520 | 52 |
| 9 | 中央 | 500 | 50 |

实施例 2

采用根据步骤 III 制得的具有 200-25 的柱图案的磨具。根据步骤 IV 制得加工液体，它含有 1.0% 亚氨基二乙酸作为螯合剂以及 0.05% 的甲苯基三唑作为钝化剂。根
5 据步骤 I 试验加工液体的化学性质，台板和支架的速度为 60rpm。在有图案的晶片之前，有覆盖层的晶片所测得的磨削速度为 1700 埃/分钟(170 纳米/分钟)。有图案的晶
片抛光 5.0 分钟后，它有平整外观。将有图案的晶片放回抛光仪上抛光 2.0 分钟。总
共抛光 7 分钟后，晶片完全清除到 TiN 隔离层。隔离层没有均匀的颜色，这表明其一
部分已经被磨削除去。用 TENCOR P-22 轮廓测定仪测定凹陷程度。在晶片的 9 个不
10 同部位进行测定。测定结果报道在表 4 中。

表 4

| 部位 | 凹陷程度(TIR, 埃) | (纳米) |
|----|--------------|------|
| 1 | 350 | 35 |
| 2 | 550 | 55 |
| 3 | 570 | 57 |
| 4 | 580 | 58 |
| 5 | 600 | 60 |
| 6 | 600 | 60 |
| 7 | 600 | 60 |
| 8 | 610 | 61 |
| 9 | 620 | 62 |

实施例 3

采用根据本文步骤 III 制得的具有 200-18 的柱图案的磨具。根据步骤 IV 制得加
15 工液体，它含有 1.0% 亚氨基二乙酸作为螯合剂以及 0.05% 的甲苯基三唑作为钝化剂。
根据步骤 I 测试加工液体的性能。台板和支架的速度为 40rpm。在有图案的晶片之前，
有覆盖层的晶片的磨削速度为 1755 埃/分钟(176 纳米/分钟)。有图案的晶片抛光 6.0
分钟之后，晶片中央有 60-70% 是清除了的。将晶片放回抛光仪上再抛光 30 秒，以便将
整个晶片磨削清除到 TiN 隔离层(除了一个较小的区域外)。然后，用 TENCOR P-22
20 轮廓测定仪测定晶片的凹陷程度。所检查的 9 个部位在晶片的两个互相垂直直径上。
四个边缘部位被认为恰好被清除，而内部的 5 个部位被认为抛光过头 30 秒。凹陷值
列在下表 5 第 3 栏。在亮场光学显微镜下观察有图案的晶片的隔离层磨削除去的情况。

在铜填充的沟槽的密度高的晶片区域中，隔离层被部分除去，但是在没有图案的区域中没有被除去。

在另一天的一个实验中，采用一个新的研磨制品磨具和一批新的化学组成的加工液体，在上述相同条件下，再次对有相同图案的晶片进行抛光，观察是否能除去 TiN 层。有图案的晶片抛光 1.0 分钟，然后再抛光 30 秒。在额外抛光 1 分钟后，隔离层被除去达到二氧化硅层(由晶片的均匀颜色表明)，只是刚清除去铜的少数区域除外。在光学显微镜中确认了隔离层被磨削除去。后来的 30 秒抛光在最后清除掉铜的部位除去了大部分剩余的隔离层。同样，在相应的部位用 TENCOR P-22 测定凹陷程度，只是该部位的粘合垫不完全相同。凹陷值显示在表 5 的最后一栏。

10

表 5

| 部位 | 位置 | 凹陷程度 (TIR, 埃) | (纳米) | 过度抛光 1.5 分钟后的凹陷程度 |
|----|----|------------------|------|-------------------|
| 1 | 边缘 | 未清除 | | 600 |
| 2 | 边缘 | 340 | 34 | 700 |
| 3 | 边缘 | 700 | 70 | 820 |
| 4 | 边缘 | 750 | 75 | 700 |
| 5 | 内部 | 750 | 75 | 950 |
| 6 | 内部 | 800 | 80 | 1000 |
| 7 | 中央 | 800 | 80 | 980 |
| 8 | 内部 | 850 | 85 | 1030 |
| 9 | 内部 | 900 | 90 | 1100 |

实施例 4

采用根据本文步骤 III 制得的具有 200-18 的柱图案的磨具。根据步骤 IV 制得加工液体，它含有 1.0% 亚氨基二乙酸作为螯合剂以及 0.05% 的甲苯基三唑作为钝化剂。根据步骤 II 测试加工液体的性能，晶片不施加背压。第一个有覆盖层的晶片在 3psi(20684 帕)下进行抛光，台板和支架的速度分别为 40 和 41rpm；磨削速率为 2679 埃/分钟(268 纳米/分钟)，均匀度为 5.84%。第二个有覆盖层的晶片在 4psi(27579 帕)下进行抛光，台板和支架的速度分别为 40 和 41rpm；磨削速率为 2638 埃/分钟(264 纳米/分钟)，均匀度为 4.46%。第三个有覆盖层的晶片在 3psi(20684 帕)下进行抛光，台板和支架的速度分别为 60 和 61rpm，磨削速度为 2547 埃/分钟(255 纳米/分钟)，均

匀度为 3.42%。有图案的晶片在 3psi(20684 帕)下进行抛光。台板和支架速度分别为 40 和 41rpm。抛光时间为 4 分钟(还未清除)，再加上 2.5 分钟，此时它基本上清除至 钽隔离层。用 TENCOR P-22 轮廓测定仪测定凹陷程度。测定晶片上三个不同的部位，结果报道在表 6 中。

5

表 6

| 部位 | 凹陷程度(TIR, 埃) | (纳米) | 大致位置 |
|----|--------------|------|------------|
| 1 | 550 | 55 | 边缘 |
| 2 | 650 | 65 | 中心 |
| 3 | 890 | 89 | 中心和边缘之间的中间 |

然后，将有图案的晶片重新放在抛光机上，在相同条件下再抛光 30 秒。这一抛光过程除去了钽层上最后的微量铜，认为是过度抛光。表 7 中列出用 TENCOR-22 测定的同样的数据，以及附加的数据。过度抛光后检查的部位与前面测定的部位不同。
10 在中心和边缘的中间部位是 3 个不同半径上(相互隔开 90°)，中心和边缘的中间的部位。

表 7

| 部位 | 凹陷程度 (TIR, 埃) | (纳米) | 大致位置 | 过度抛光的凹 陷程度 (埃) | (纳米) |
|----|------------------|------|------------|----------------------|------|
| 1 | 550 | 55 | 边缘 | 520 | 52 |
| 2 | 650 | 65 | 中心 | 750 | 75 |
| 3 | 890 | 89 | 中心和边缘之间的中间 | 1050 | 105 |
| 4 | -- | -- | 中心和边缘之间的中间 | 1000 | 100 |
| 5 | -- | -- | 中心和边缘之间的中间 | 700 | 70 |

前述那些实施例描述了窄的凹陷值范围。用于前述实施例的本发明加工液体使铜的凹陷值明显低于对比例 A 和 B 中所用加工液体所得的凹陷值。另外，在实施例中，当晶片基本上除去铜后再抛光一定时间(过度抛光)后，结构晶片上进一步的凹陷程度较低。当均匀度不很好时，即晶片上某些部分的铜已经被清除，而其它部分仍然有铜有待除去，需要进一步对整个晶片进行抛光，此时过度抛光产生的额外的凹陷水平程度是不小的。在对比例中，凹陷值最高(最深)的铜粘合垫认为已被首先清除，然后随着过度抛光而加深，而其余粘合垫此时尚正在被清除。尽管本发明这些实施例中的凹陷值范围为大约 400-1000 埃(约 40-100 纳米)(取决于具体是哪个实施例)，但是本领域

技术人员能通过对目前的抛光设备技术水平进行工艺优化来显著改善凹陷值。

另外，本发明实施例 2-4 的结果表明，材料的磨削速率比实施例 1 有所改进。认为这一显著的性能改进是由于加工液体中 IDA 和甲苯基三唑组分的协同作用引起的。在实施例 1 的加工液体中，钝化剂是苯并三唑，它使该加工液体的磨削速率显著降低。

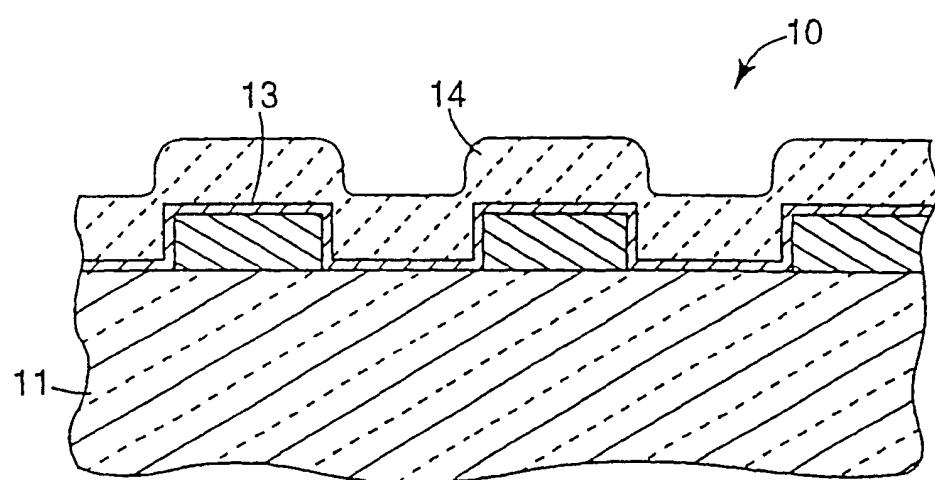


图 1

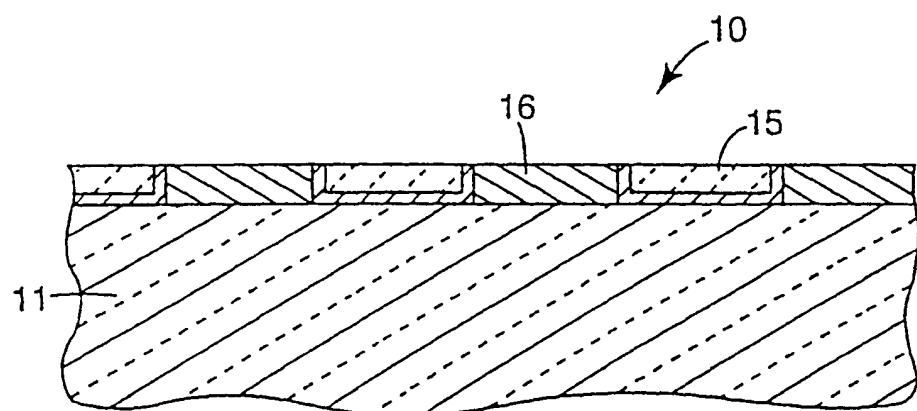


图 2

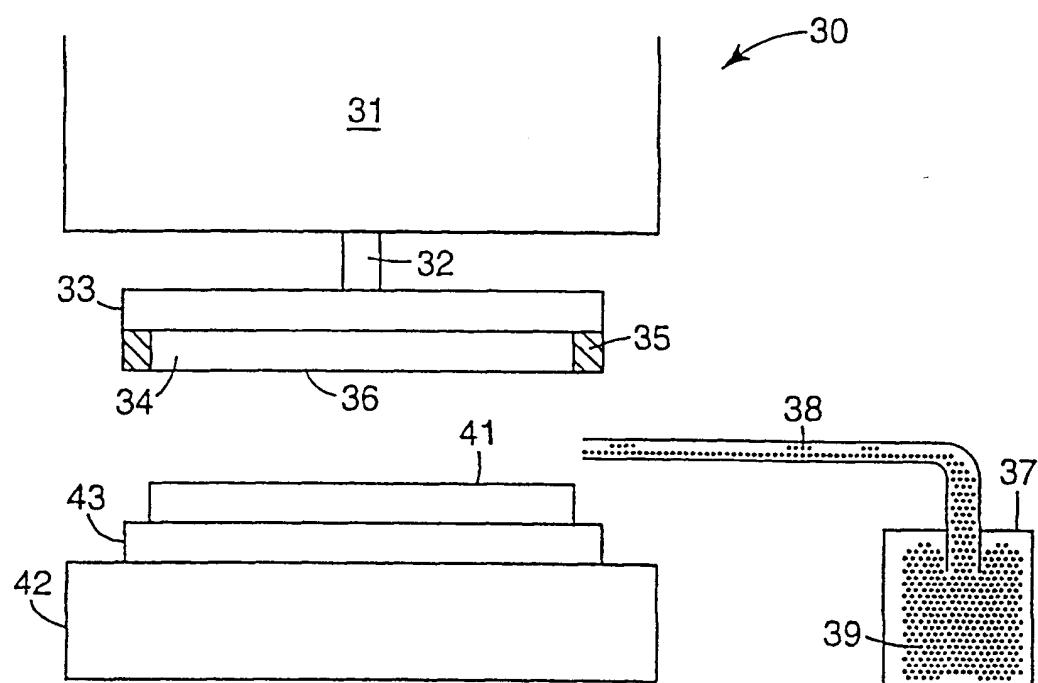


图 3