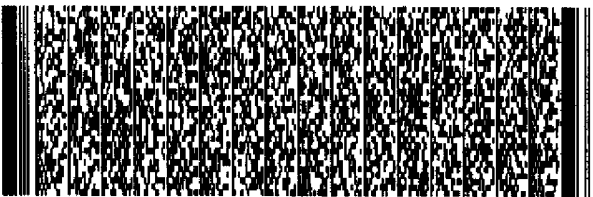


申請日期: 89.6.26	案號: 89112525
類別: B74B1/00, B74D3/34, H01L21/00, 21/44, 21/304, C09K13/00	

(以上各欄由本局填註)

公告本		發明專利說明書		452523
		經改善之用於金屬之化學機械拋光泥		
一、發明名稱	中文			
	英文	IMPROVED CHEMICAL MECHANICAL POLISHING SLURRIES FOR METAL		
二、發明人	姓名 (中文)	1. 克萊齊 D. 萊克 2. 昆連 羅 3. 泰倫斯 M. 湯姆斯 4. 清琦 (克莉絲汀) 葉		
	姓名 (英文)	1. CRAIG D. LACK 2. QIULIANG LUO 3. TERENCE M. THOMAS 4. QIANQIU (CHRISTINE) YE		
	國籍	1. 美國 2. 中國 3. 美國 4. 中國		
	住、居所	1. 美國德拉瓦州威靈頓市格林伍德438號 2. 美國德拉瓦州紐華克市桑龍路91-4號 3. 美國德拉瓦州紐華克市古倫路209號 4. 美國德拉瓦州威靈頓市雪伯利大道110號		
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商羅德爾控股公司		
	姓名 (名稱) (英文)	1. RODEL HOLDINGS, INC.		
	國籍	1. 美國		
	住、居所 (事務所)	1. 美國德拉瓦州威靈頓市1300區市場北街1105號		
	代表人姓名 (中文)	1. 康瑞德 H. 凱丁		
	代表人姓名 (英文)	1. KONRAD H. KAEDING		
				

452523

申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 維克斯 沙誠 6. 彼德 A. 布魯克
	姓 名 (英文)	5. VIKAS SACHAN 6. PETER A. BRUKE
	國 籍	5. 印度 6. 美國
	住、居所	5. 美國德拉瓦州侯克因市布魯克路121號 6. 美國賓州愛文達拉市般特拉誠路104號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1999/07/03 60/142,326

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本申請案提出在1999年7月3日申請之美國專利臨時申請案編號第60/142,326號之優點。

發明範圍

本發明概括係關於用於金屬之化學-機械拋光泥，以用於半導體設計平面、記憶碟拋光、(含金屬)光學拋光及類似物較佳。更特定言之，將本發明的泥漿設計成具有低靜態蝕刻速度較佳及是亞穩的較佳，因為特定型式之凝結塊的可逆形成作用之故。

先前技藝的討論

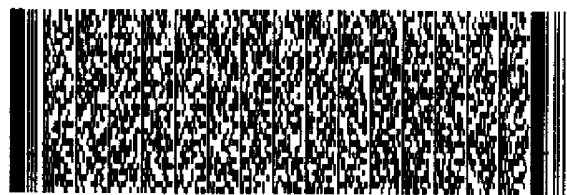
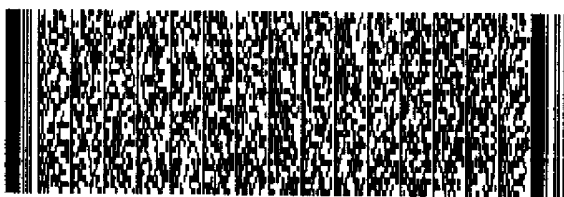
許多先前技藝泥漿傾向於在超時時凝結及形成硬的稠密沉降物，並且該問題已在頒予內維里(Neville)等人(以下稱為內維里)之美國專利申請案第5,527,423號中完整討論過，將其併入本申請案以供參考。

內維里專利提出以具有包含"以足夠的力排斥及克服在顆粒之間的范德瓦耳斯力"之泥漿的問題(所有內維里申請案的基本構成)。至今，在內維里專利中提供的任何解決方法已有少許在商業上成功了。

申請者已發現內維里專利問題的新穎解決方法，並令人驚訝地是其不需要"以足夠的力排斥及克服在顆粒之間的范德瓦耳斯力"。因此，本發明與內維里的指導完全相反。申請者的發明使得金屬泥漿技術具有更甚於在內維里專利中討論及說明的性能標準。

本發明概述

本發明專注於用於拋光金屬層之化學機械拋光泥漿，其



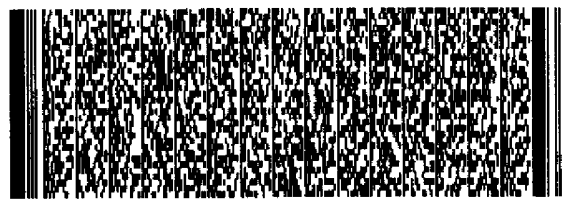
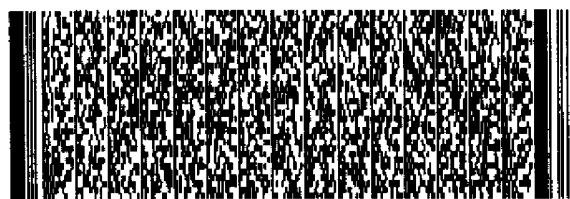
五、發明說明 (2)

包含可分散在水介質中的金屬氧化物顆粒。顆粒具有以從約40平方公尺/公克至約430平方公尺/公克為範圍之表面積及小於約1.0微米之聚集體尺寸分布，平均聚集體直徑小於約0.4微米。本發明的泥漿將形成超過0.75微米尺寸之凝結塊(並在特定的具體實施例中，凝結塊超過1微米及1.25微米)。在本發明較佳的具體實施例中，凝結塊不會造成不可接受的拋光缺陷及通常以簡單的攪拌除凝結。

反之，根據內維里之泥漿具有"膠態安定性"，本發明泥漿不具有"膠態穩定性"。本發明的泥漿進一步展現亞穩性型式。在將泥漿攪拌成均勻的分散液時，接著放置不動，則穩定的泥漿(即根據內維里專利之泥漿)將傾向維持均勻的分散原狀。在大約數天之後，或許在泥漿的最頂端形成非常薄層之傾析液，但是，基本上顆粒通常會在整個至少90%之泥漿維持完整的分散狀態，甚至在靜止超過2週之後。

另一方面，本發明的亞穩泥漿在靜止時將立刻開始產生懸浮液。典型是在數小時之內，在泥漿的最頂端將傾向於形成大量的傾析液。在48小時(的靜止)之內，多至80%或更多的泥漿顆粒將傾向位於泥漿底部三分之二處，並在靜止超過2週之後，本發明的泥漿通常將具有80%之泥漿顆粒位於泥漿底部一半之處。

本發明的泥漿不是不穩定，但反而是亞穩型式，其中在泥漿是靜止時，顆粒將會凝結及產生懸浮液，並接著以簡單的攪拌會使其立即除凝結及再分散。就比較而言，以簡



五、發明說明 (3)

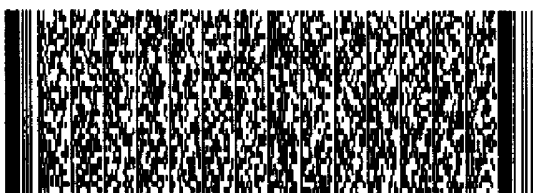
單的攪拌不會使不穩定泥漿輕易除凝結及再分散，因為不穩定泥漿將形成階段2凝結塊(以下會進一步定義階段1及階段2凝結作用)。

通常認為凝結塊不合拋光需求。但是，凝結作用會發生在兩個階段中，並且申請者已發現只有階段2凝結作用會在一經化學機械拋光作用時造成沉降物不預期的效果。本發明的亞穩泥漿通常不會形成階段2凝結塊，但反而實質上只會形成階段1凝結塊。不像階段2凝結塊，階段1凝結塊會以簡單的攪拌輕易地除凝結(即劇烈搖動泥漿約5秒或更短)。

階段1凝結作用包含主要以范德瓦耳斯力束縛在一起的凝結顆粒。階段2凝結作用可以發生在階段1凝結作用之後，其中接著將顆粒在短時間會熔化在一起，造成顆粒主要不以范德瓦耳斯力束縛在一起，但反而是顆粒之間的共價(或類似型式之高能量)鍵結。本發明的泥漿包含適量的離子種類及/或其它減低或以其它方式預防階段2凝結作用之輔劑。

以調整在本發明使用的離子種類減少、抑制或以其它方式分裂在泥漿中的每一個顆粒周圍的任何電荷層。例如，在水介質中的陰離子種類將與任何顆粒周圍的任何正電荷層反應、減少或以其它方式分裂該正電荷層，並且在水介質中的陽離子種類將與任何顆粒周圍的任何負電荷層反應、減少或以其它方式分裂該負電荷層。

在每一個顆粒周圍的任何電荷層的該分裂作用實質上會



五、發明說明 (4)

除去或減少顆粒之間的靜電排斥。這種減少的靜電排斥會使泥漿不穩定及能夠使顆粒移動成彼此充份靠近，以引發顆粒之間的范德瓦耳斯鍵，藉以產生階段1凝結塊。階段1凝結作用也可以包含在顆粒之間的氫鍵結。本發明重要的特點是缺少充份排斥及克服在顆粒之間的范德瓦耳斯力之力，並因此使用本發明的泥漿(在靜止時)將輕易形成階段1凝結塊及(部份或全部)產生懸浮液。

在凝結期間，顆粒能夠移動成使彼此充份靠近，以引發顆粒之間的范德瓦耳斯鍵及使這些鍵會使顆粒交叉在一起。雖然以范德瓦耳斯鍵將顆粒交叉在一起，但是，接著可發生第二階段之凝結作用。該第二階段包含在顆粒之間的架橋。架橋的發生是因為顆粒表面與圍繞顆粒之水介質之間的平衡反應。顆粒表面將傾向於溶解在水介質中，接著沉澱在顆粒(等)上。當沉澱物在顆粒之間架橋，藉以使顆粒共價鍵結在一起時，則其成為階段2凝結作用。

例如，雖然 α 氧化鋁在水介質中通常具有惰行(即傾向於抗溶解)但是，熟知的 α 氧化鋁具有約1重量%之 γ 氧化鋁？ γ 氧化鋁在水質中更不具惰性及典型係會(可逆)溶解，產生在鹼性介質中的 AlO_2 及在酸性介質中的 Al^{+3} 。在任何情況中，反應是可逆的及自顆粒溶解之離子將再沉積至顆粒(等)上。

當范德瓦耳斯力將兩個顆粒交叉在一起時，該再沉積(溶解之氧化鋁再沉積至顆粒)可造成兩個顆粒之間的架橋。事實上，以溶解及再成形會使兩個顆粒傾向於緩慢在



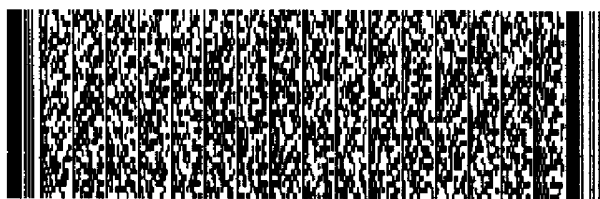
五、發明說明 (5)

一起熔化成單硬塊。在超過時，凝結塊將如此僵硬地熔化在一起，形成(階段2凝結塊)硬的稠密沉積物。階段2凝結塊通常不可能有效斷裂成其原顆粒，除非施加高能量之外，例如，研磨或高剪切混合。

申請者已發現只有該架橋(階段2凝結作用)有害於金屬泥漿之拋光性能。申請者已進一步發現如果抑制或完全預防這種架橋，則可發生戲劇化改善之拋光性能，即使假設顆粒會因為顆粒之間的范德瓦耳斯力進行階段1凝結作用時(即實質上不架橋之凝結作用)。其以調整泥漿化學性達成較佳，以獲得預期的狀態，例如，最佳的離子強度。

以最輕的攪拌將輕易使未架橋之凝結顆粒除凝結。事實上，范德瓦耳斯力非常弱，經證實其是可在兩個單獨的物質實體之間存在的最弱的力。未架橋時，這些范德瓦耳斯力(及在顆粒之間的任何氫鍵結)會被輕易克服，並且任何凝結作用不會傷害拋光。一但放置一段未受干擾之時間時，未架橋之凝結作用通常將使得泥漿形成朝向泥漿容器底部之絨毛狀"雲層"或層。只以最輕的攪拌會使凝結塊雲層輕易分開及再分散在介質中。典型是以小於1分鐘的時間(以小於30秒更佳，以小於15秒還更佳及以小於5秒也更佳)劇烈搖動容器將使本發明的泥漿除凝結，並造成顆粒均勻地分散在水介質中。

本發明進一步的重要特點是抑制或預防在階段1凝結作用之後的階段2凝結作用。以併入適當的離子種類或抑制階段1凝結顆粒熔化成階段2凝結顆粒之其它輔劑達成抑制



五、發明說明 (6)

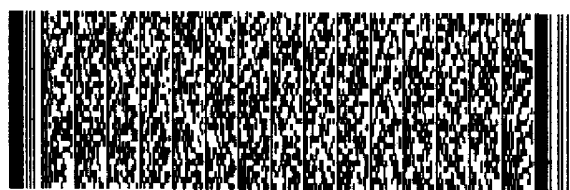
或預防。

在較佳的具體實施例中，以界面活性劑或聚電解質塗佈併入泥漿系統之前的顆粒，以抑制階段2凝結作用。可選擇在顆粒併入泥漿系統之後，將界面活性劑或聚電解質併在顆粒上。界面活性劑及/或聚電解質將傾向於維持在接近泥漿顆粒的附近，藉以立體方式阻擋彼此充份接近之顆粒，使其能夠架橋或階段2凝結作用。已驚訝地發現階段1凝結作用可發生甚至有界面活性劑或聚電解質存在的顆粒表面上，並且界面活性劑或聚電解質的存在將維持顆粒會充分分離，以抑制或預防階段2凝結作用。

也可以使用抑制水介質在凝結的顆粒上沉積或沉降之複合劑抑制階段2凝結作用。有用的複合劑包括適當的嵌合劑，一般的熟練者及實驗可能有必要選擇適當的嵌合劑，其係根據任何特殊的泥漿系統潛在的沉降或沉積型式而定。總言之，具有一或數個(以二或數個較佳)路易士酸部份之水溶性極性有機化合物可以有利於當成根據本發明的複合劑。較佳的複合劑包括二官能酸或酸-氫氧化物、水溶性有機化合物，如檸檬酸。

以改善在泥漿中的"潛在性架橋"物質(能夠在泥漿中沉積或沉降之物質)之溶解度也可以抑制階段2凝結作用。可能的改善可能包括pH改善、溫度改善、離子強度改善及類似的改善。一般的熟練者及實驗可能有必要決定適當的改善，其係根據所選擇的特殊泥漿系統而定。

發書法是可用以決定凝結塊是階段1凝結塊(階段1凝結

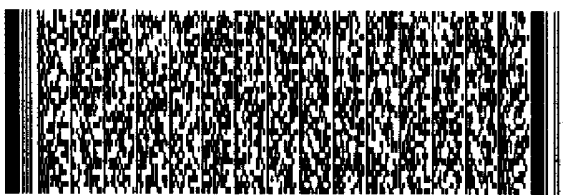


五、發明說明 (7)

塊是主要只以范德瓦耳斯力束縛在一起之凝結塊，例如，無任何架橋)或階段2凝結塊(階段2凝結塊是以范德瓦耳斯力及也以架橋束縛在一起之凝結塊)之方法。熟知的概括言之，低能量發書法將使階段1凝結塊斷裂，但不是階段2凝結塊。本發明的任何凝結塊(因為將泥漿靜止一段時間，例如，2小時或更長)基本上是階段1凝結塊。因此，以發書法使本發明的凝結顆粒除凝結。在發書法之前及之後採用顆粒尺寸分布測量除凝結作用。在發書法之後，尺寸分布應該移位，藉以展示較小的顆粒。然後泥漿(在靜止時)將傾向再一次凝結。

本發明的階段1凝結塊具有穩定性，並企圖以穩定代表階段1凝結作用將以至少3個月的期間抵抗階段2凝結作用。在靜止3個月時，以小於15%(以體積計)之階段1凝結塊將成為階段2凝結塊較佳，以小於10%更佳，還以小於5%更佳，也以小於2%更佳，並在靜止3個月時，仍以小於1%之階段1凝結塊將成為階段2凝結塊更佳。

與具有充份排斥及克服在顆粒之間的范德瓦耳斯力(例如，未凝結)之泥漿比較，申請者已發現能夠提供階段1凝結塊之顆粒(也不會造成階段2凝結塊)會提供卓越的金屬拋光泥漿。因此，申請者已發現凝結作用不是問題，但反而是架橋(例如，形成硬的稠密沉降物)會傷害泥漿性能。不僅可將泥漿功能凝結成完好的金屬拋光泥漿，而且事實上已發現能夠使顆粒凝結(不架橋)之泥漿系統會意外提供經改善之拋光性能，特別是在當成半導體設計製造一部份



五、發明說明 (8)

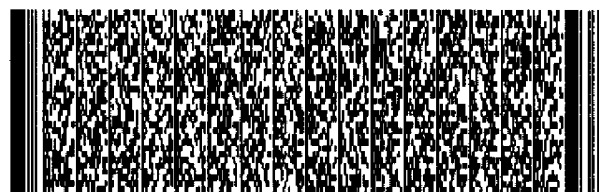
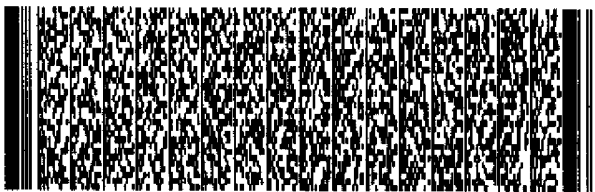
的金屬層之拋光作用。

申請者已發現以具有階段1凝結塊之拋光泥漿有可能改善平面長度及減少窪曲。咸信階段1凝結塊將傾向於在拋光之基質上沉降成凹穴，但是，易在拋光期間除凝結或以其它方式磨損，以預防拋光操作造成(及接著增加)凹穴的方式預防進一步拋光侵蝕之凹穴作用。

咸信(填充凹穴的)該有利的行為部份是因為在顆粒周圍缺少電荷密度。在拋光之後，可輕易除去階段1凝結塊，特別是在將水介質之離子強度以充電使顆粒上之靜電荷再正常化，藉以使顆粒與位於凹穴內之顆粒比較不相容。因此，本發明的泥漿提供在有利於這樣達到可輕易填充凹穴時及在有利於這樣達到可輕易將其拋光表面除去時之階段1凝結塊。該種選擇性填充及未填充凹穴型式是非常獨特的，並允許超越熟知的金屬泥漿之平面拋光。

通常已減少階段1顆粒凝結塊之靜電層(等)，並以這些顆粒與拋光基質之表面化學性更佳之交互反應，使這些顆粒傾向於提供經改善之拋光。而且，以選擇會抑制或破壞靜電層(顆粒周圍)之離子種類提供其它拋光優點較佳。例如，可利用離子種類緩衝pH，以提供在懸浮液中其它離子之複合劑(抑制再沉積)，及/或提供選擇性(特定的離子種類可預防部份表面，所以其它的表面部份將會展現更高的除去速度)。

已熟知如酸、鹼、鹽、複合劑、界面活性劑、電解質及類似物之類的離子種類，廣義而言，並且事實上已知這些



五、發明說明 (9)

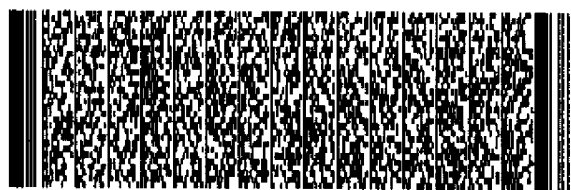
用於機械化學拋光之離子種類。但是，已意外發現在將適量的離子種類引入拋光泥漿時(例如，在水介質具有充份的離子強度之處)，則可改善泥漿之拋光性能及可以實質上抑制不希望的顆粒架橋。在較佳的具體實施例中，泥漿之總離子濃度是大於0.001莫耳，以大於0.01莫耳更佳，還以大於0.05莫耳更佳，更以大於0.1莫耳更佳，仍以大於約0.2莫耳更佳及甚至以大於約0.5莫耳佳。在較佳的具體實施例中，總離子濃度也小於2莫耳，以小於1莫耳更佳。在較佳的具體實施例中，金屬氧化物顆粒在具有小於0.001莫耳之離子濃度之水介質中也具有大於約正或負0.10毫伏特之最大 ξ 電位。

本發明的泥漿特別非常適合於具有高拋光表面速度之拋光操作。例如，許多更新的拋光機在每分鐘漸增較快的轉動下拋光，並且本發明的泥漿特別非常適合這種高速拋光(例如，大於100轉/分鐘之旋轉拋光速度，大於150轉/分鐘及/或大於200轉/分鐘)。

本發明的泥漿也非常適合於拋光電介質(二氧化矽)，包括低K電介質(如多孔狀二氧化矽)或有機低K電介質(如氟聚合物或共聚物)。

在較佳的具體實施例中，任何在拋光界面或區域上輸送之任何階段凝結塊與其刮傷或以其它方式造成拋光表面上的缺陷，不如除凝結或以其它方式磨損。

在本發明的另一個具體實施例中，在拋光操作之後調整泥漿之離子強度，藉以恢復(或增加)在每一個顆粒靜電



五、發明說明 (10)

層。這樣通常依次會使得顆粒更易清理或以其它方式自拋光表面除去。

本發明對發烟顆粒特別有利，因為發烟顆粒通常會使階段2凝結作用具有更多的電位點。

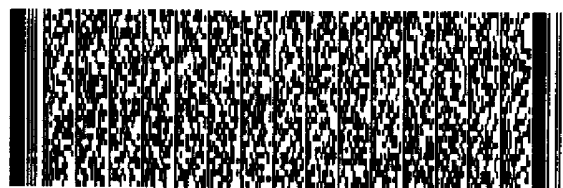
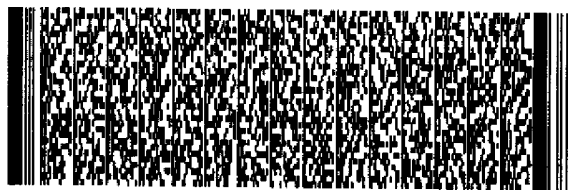
本發明的泥漿包含不僅會抑制或預防階段2凝結作用，而且也對具有每分鐘小於50埃之靜態金屬蝕刻速度之預拋光金屬表面具有充份的溫和性之成份，以每分鐘小於40埃較佳，還以每分鐘小於30埃更佳，更以每分鐘小於20埃更佳及仍以每分鐘小於10埃更佳(至多及含每分鐘小於0埃)。

可在拋光操作之前或期間產生本發明的拋光組合物。如果在拋光操作期間產生，則可將拋光流體引入拋光界面，並接著可以拋光墊釋出顆粒之裝置將部份或全部顆粒引入拋光界面。例如，在頒予羅斯福(Rutherford)等人的美國專利申請案第5,692,950號中說明含有顆粒之拋光墊型式基質(將其併入本申請案以供參考)，並在拋光期間使用這種拋光基質時，拋光基質會顆粒釋入也包括拋光流體之拋光界面中。當拋光流體與顆粒混合時(根據本發明)，則其會成為亞穩拋光泥漿，藉以使泥漿能夠形成階段1凝結塊，完全不具階段2凝結塊之形成作用。

圖形的簡要說明

圖1是位能曲線圖，例證在不穩定泥漿中的膠態顆粒交互反應。

圖2是位能曲線圖，例證在本發明的亞穩泥漿中的膠態



五、發明說明 (11)

顆粒交互反應。

圖3是位能曲線圖，例證在內維里專利的先前技藝中指導的穩定泥漿中的膠態顆粒交互反應。

圖4a是本發明已靜止及已形成階段1凝結塊之泥漿之顆粒尺寸分布。

圖4b是在圖4a中證實的泥漿之顆粒尺寸分布，其中階段1凝結塊已因為sonification除凝結。

圖5a是階段1凝結作用之TEM顯微像。

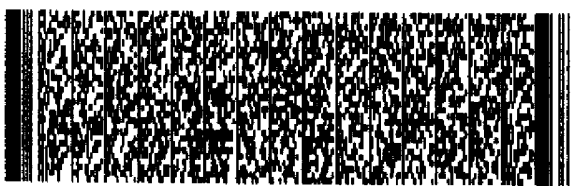
圖5b是階段2凝結作用之TEM顯微像。

圖6是以根據本發明的泥漿在超時時的沉降百分比作圖及提供育穩定泥漿比較之圖形。

本發明的詳細說明

本發明係專注於含有可分散在水介質中的陶瓷顆粒之化學機械拋光泥。本發明的顆粒具有以從約40平方公尺/公克至約430平方公尺/公克為範圍之表面積，小於約1.0微米的聚集體尺寸分布，小於約0.4微米之平均聚集體直徑，並且實質上全無充份排斥及克服在顆粒之間的范德瓦耳斯力之力。本發明的泥漿在靜止時會輕易形成尺寸大於約0.75微米之階段1凝結塊，並在其它的具體實施例中，階段1凝結塊大於約1微米及有時大於1.25微米，但是，本發明所有的泥漿將抵抗階段2凝結塊之形成作用。

在用於製造半導體設計及類似型式之基質之化學機械拋光泥之技藝中，通常以原子及分子級施力交互作用影響泥漿顆粒行為。這些施力交互作用是因為由鄰近分子之電場



五、發明說明 (12)

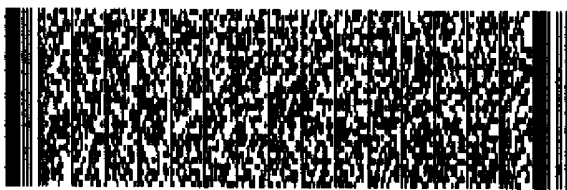
在顆粒分子中產生的誘導及/或永久極性或因為由晶核周圍的電子位置造成的瞬時偶極。

這些力因此由三個主要的分類組成的:1.Kessom交互作用是"永久偶極對永久偶極"交互作用;2.Debye交互作用是"永久偶極對誘導偶極"交互作用;及3.Landon交互作用是"誘導偶極對誘導偶極"交互作用。三種共同是已知的范德瓦耳斯力及在泥漿顆粒行為上扮演主要的角色,特別是關於膠態穩定性。

一旦顆粒在彼此約0.2至約10毫微米內移動時,則范德瓦耳斯力通常具有吸引力及開始對顆粒具有明顯的影響。對泥漿的攪拌、熱或其它力通常會造成泥漿顆粒在水介質內移動,如以布朗(Brownian)動作。但是,在較大的距離時,范德瓦耳斯力通常對顆粒行為不重要。因此,如果可以預防顆粒以移動彼此充份靠近時,則接著范德瓦耳斯力將不會對顆粒有充份的影響,以造成顆粒靠在一起(以下稱為顆粒凝結作用)。

可將顆粒以偏動分開至足以使顆粒之間的范德瓦耳斯力不顯著之距離,典型是以:1.顆粒之立體阻擋,其係發生在另一個未交互作用之物質進入顆粒之間及預防顆粒以移動彼此充份靠近時;及/或2.在顆粒之間的靜電排斥,其係發生在顆粒分別攜帶相同的電荷時,因為相同的電荷會彼此排斥,在兩個顆粒上的這種相同的靜電荷將造成顆粒彼此排斥。

因此,在泥漿技術技藝中,有使顆粒以偏動彼此分開之



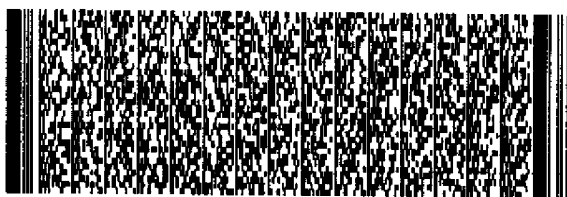
五、發明說明 (13)

力("相同電荷"之靜電交互作用及立體阻擋交互作用)及有使顆粒以偏動朝向彼此之力(范德瓦耳斯力)。以顆粒分離距離為函數關係之交互作用之顆粒之位分析這些競爭力。

圖1、2及3例證三種可能的泥漿型式，其係依據相對於以顆粒之間的距離為函數關係之排斥及吸引位能。在三個圖形的每一個圖形中，當交互作用能量是0時，則顆粒不會遭遇任何排斥能量或任何吸引能量。當交互作用能量成為更正向(即向垂直軸移動)，則排斥能量會增加。同樣地是當交互作用能量成為更負向，則吸引能量會增加。

在每一個圖形中，一起計算吸引及排斥位能，以提供泥漿系統的總位能。以泥漿顆粒之間的分離距離為函數關係之實線展示該總位能。在每一個圖形中，水平軸在顆粒之間延伸出使范德瓦耳斯力最先有意義之距離。在顯示顆粒之間的淨排斥能量之顆粒分離距離是在水平軸上的線(越在水平軸之上，排斥能量越大)，並且同樣地是在顯示顆粒之間的淨吸引能量之顆粒分離距離是在水平軸上的線(越在水平軸之上，排斥能量越大)。

在圖1-3的解釋中，重要地是瞭解每一個泥漿系統嘗試存在於最低適用的能量狀態下。總言之，其代表使顆粒之分離距離傾向於集中在以實現顯示的凹處之處。如果將足夠的能量插入系統中，以允許顆粒克服能量顛峰值及發現親的凹處，則顆粒距離將傾向於集中在這些其它的凹處，除非或直到將進一步的能量引入系統中為止，使顆粒回至先前的能量顛峰值及進入先前的凹處(或以其它方式移動



五、發明說明 (14)

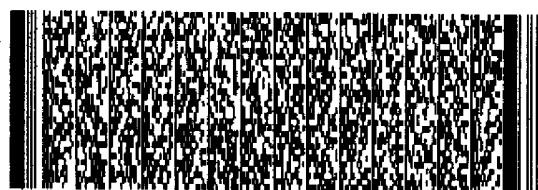
至不同的凹處)。

在所有的三個圖形(1-3)上顯示出有兩個重要的顆粒分離距離。第一個是以"(a)"為記號的距離，其是其中將開始發生階段1凝結塊之顆粒分離距離。這種凝結作用將逐漸傾向於發生在比(a)小的距離下，直到符合較低的限制為止。就本發明的目的而言，該較低的限制不重要，並且未在圖上證實。

第二個重要的顆粒分離距離是"(b)"，並且這是其中將開始發生階段2凝結塊之顆粒分離距離。這種(階段2)凝結作用將逐漸傾向於發生在比(b)小的距離下，直到符合較低的限制為止。就本發明的目的而言，該較低的限制不重要，並且未在圖上證實。

現在觀察圖1，顆粒將傾向於集中在曲線凹處(以("c")例證)顯示之顆粒分離距離上，並在該顆粒分離下發生階段2凝結作用。這樣的系統顯然不穩定，並且根據圖1之泥漿將輕易產生懸浮液，並在超時時將出現硬的稠密沉降物。以圖1例證之不穩定泥漿通常具有任何少許的靜電排斥或立體阻擋，以抑制凝結作用。

現在移到圖2，該圖例證本發明的亞穩泥漿。顆粒將傾向於集中在凹處(以("c")例證)顯示之顆粒分離距離上。該顆粒分離距離是本系統較佳的距離，因為本發明的泥漿不具有充份克服范德瓦耳斯力之力及因此沒有明顯的能量阻擋，以預防顆粒具有(c)之顆粒分離距離。在該顆粒分離下可發生階段2凝結作用，但不是階段1凝結作用。而



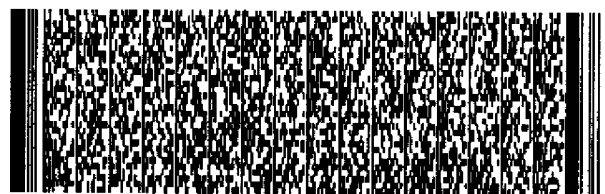
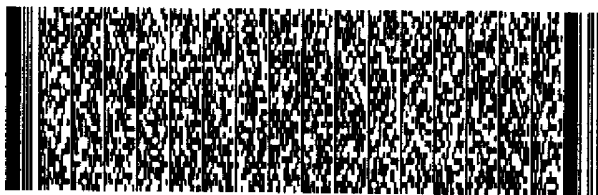
五、發明說明 (15)

且，可能需要以非常少的能量增加顆粒分離距離(將泥漿除凝結)。另一方面，可能需要壓倒性能量造成顆粒分離距離充份小至允許階段2凝結作用。預防階段2凝作用之該高能量阻擋巔峰值是因為抑制顆粒以移動靠近在一起的立體交互作用，例如，以界面活性劑及/或電解質塗佈顆粒。

現在移到圖3，該圖例證穩定的泥漿系統，如在內維里專利中的指導。在這樣的系統中，有充份抑制范德瓦耳斯力之力及因此顆粒分離距離傾向於集中在可能既不發生階段1，也不發生階段2凝結作用之"(c)"上。在圖3中例證之穩定的泥漿之凝結作用之阻擋物典型是在顆粒之間的靜電排斥。

以Brunauer, P. H. Emmet及I. Teller在第60冊之J. Am. Chemical Society的第309頁(1938年)之氮吸附法可以測量顆粒表面積，常將該方法稱為BET，典型是以從約40平方公尺/公克至約430平方公尺/公克為範圍。顆粒可以包含介於0.5%至55%之泥漿，其係根據所要求的磨耗程度而定。金屬氧化物顆粒之磨耗依次是顆粒組合物、結晶度及結晶相(例如， γ 或 α 氧化鋁)之函數關係。為了達到預期的選擇性及拋光速度，已發現最佳的表面積及載重量將根據為特殊的拋光泥漿選擇的細金屬氧化物顆粒與顆粒之結晶度及相而改變。

在一個具體實施例中，在預期的高選擇度時，則以具有表面積範圍從約70平方公尺/公克至約170平方公尺/公克



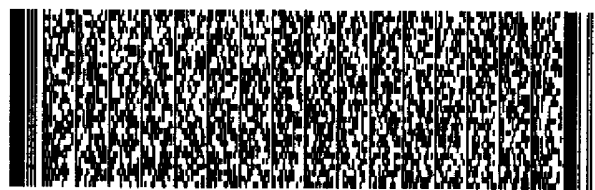
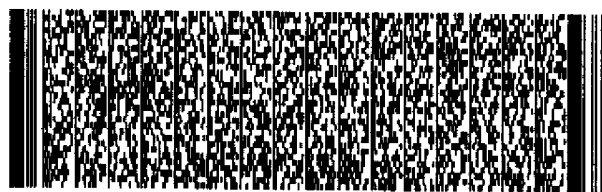
五、發明說明 (16)

之小於12重量%之固體載重之氧化鋁顆粒較佳。在表面積較低時，即小於70平方公尺/公克，則以小於7重量%之固體載重之氧化鋁顆粒較佳。同樣地是在預期的低選擇度時，已發現在細金屬氧化物顆粒是發烟二氧化矽時，則介於40平方公尺/公克至250平方公尺/公克之間的表面積範圍應該出現在以從約0.5重量%至約20重量%的範圍內。

本發明的陶瓷(金屬氧化物)顆粒具有高純度及具有小於約1.0微米之聚集體尺寸分布，以避免在拋光期間刮傷、坑跡、削痕及其它表面缺陷。以實例說明的圖4及圖5例證本發明的金屬氧化物顆粒之顆粒尺寸分布，其中圖4展示在靜止超過2小時之泥漿的顆粒尺寸分布及圖5展示在圖4例證之泥漿在低能量發書法之後的顆粒尺寸分布。可根據觀察，低能量發書法會充份使本發明的(階段1)凝結塊斷開。

顆粒之聚集體尺寸代表熔化的主顆粒(各個熔融球)之支化三度鏈之測量。應該注意雖然常以可交換的術語"顆粒"、"主顆粒"及"聚集體顆粒"稱呼，但是，這些稱呼是不正確及易誤解的。例如，以"顆粒尺寸"術語典型係代表什麼，其事實上是"聚集體顆粒或聚集體"(並不是"主顆粒")之平均最大尺寸。因此，本技藝的那些熟練者基本上要小心確認及分別聚集體及主顆粒。

一種決定本發明的聚集體尺寸分布之方法是透射電子顯微術(TEM)。在該方法中，將金屬氧化物顆粒分散在液體介質中，直到凝結塊已轉換成聚集體為止。接著調整其濃



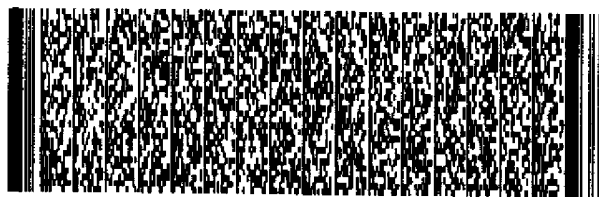
五、發明說明 (17)

度，直到在TEM柵極上顯示出單獨的聚集體為止。然後利用以Kontron儀器(麻州，Everett)製造之影像分析系統投影在柵極上之多磁場，並貯存在錄影帶上，直到投影及貯存超過1000個聚集體為止。將貯存的影像依次送入具有框架擷取板之影像分析電腦，以進一步處理，即清理像差、調整背景及影像正規化。利用如ASTM D3849-89中說明的已知技術測量在二元場中的各個聚集體的許多顆粒參數，即聚集體尺寸。可以個別地或以統計或柱狀圖表分布的形式取得測量。

為使本發明的拋光泥漿具有熟知的泥漿之有效的可替換性，重要地是在泥漿靜止時會使顆粒聚集體凝結，並在攪拌泥漿時會立即除凝結。雖然本發明泥漿將包含會傾向於再凝結及沉降之聚集體，但是，凝結塊不會經歷實質上的架橋(例如，不會形成硬的稠密沉降物)，並不會以簡單的攪拌輕易再分散。在較佳的具體實施例中，聚集體將經至少三個月的期間凝結，沒有明顯的架橋。

除了具有小於1.0微米之聚集體尺寸分布之外，本發明的陶瓷顆粒具有小於約0.4微米之平均聚集體直徑，並且本發明的顆粒不具有充份排斥及克服在顆粒之間的范德瓦耳斯力之力。平均聚集體直徑代表在利用TEM影像分析時之平均相等的球形直徑，即以聚集體之橫截面為基礎。以力代表陶瓷顆粒或表面電位力或水合力沒有必要排斥及克服在顆粒之間的范德瓦耳斯力。

在較佳的具體實施例中，金屬氧化物顆粒將具有小於



五、發明說明 (18)

0.3 微米之平均聚集體尺寸分布及也具有大於 ± 0.10 微伏特之最大 ξ 電位。 ξ 電位(ξ)是在液體中測量在電雙層限制下之剪切平面與整個液體之間的電位差異。關於既定的陶瓷(例如, 金屬氧化物)顆粒組合物, 將等電點定義成 ξ 電位是0 之pH。當pH 遠離等電點增加或降低時, 則表面電荷分別以負或正電荷增加。當pH 持續增加或降低時, 則表面電荷將達到漸近線, 將該漸近線稱為最大的 ξ 電位。應該注意最大的 ξ 電位及等電點是金屬氧化物組合物之函數關係, 並以鹽加至水介質中可達到最大的 ξ 電位。關於更完整討論的 ξ 電位, 請參考R. J. Hunter 之在膠態科學中的 ξ 電位(Zeta Potential in Colloid Science)(Academic Press 1981 年)。

雖然不可能直接測量 ξ 電位, 但是, 可以各種已知的技術測量 ξ 電位, 如電泳、電動態聲振幅器及包括超音波振動電位之分析技術。在本發明中, 利用Matec MBS-8000 儀器(取自麻州Hopkington之Metec Applied Sciences 公司)之電動態聲振幅器的測量決定 ξ 電位。

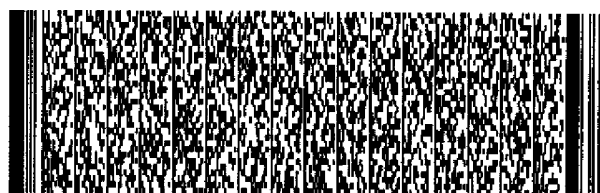
在另一個具體實施例中, 可將氧化組份加入拋光泥漿中, 使金屬層氧化成其對應的氧化物。例如, 在本發明中, 利用氧化組份將金屬層氧化成其對應的氧化物, 如鎢氧化成氧化鎢。將層以機械拋光除去層之氧化鎢。雖然可以使用各種廣泛的氧化組份, 較佳的組份包括氧化金屬鹽、氧化金屬錯合物、鐵鹽(如硝酸鹽、硫酸鹽、ETDA、檸檬酸鹽、鐵氰化鉀及類似物)、鋁鹽、鈉鹽、鉀鹽、鉍



五、發明說明 (19)

鹽、四級銨鹽、鎘鹽、過氧化物、氯酸鹽、過氯酸鹽、高錳酸鹽、過硫酸鹽及其混合物。氧化組份典型是以充份確定使金屬層快速氧化及同時使泥漿的機械與化學拋光組份維持平衡之量存在泥漿中。此外，已進一步發現在氧化組份濃度與拋光泥漿之膠態穩定性之間存在關鍵性關係。以至於氧化組份典型是以從約0.5重量%至15重量%存在於泥漿中，並以介於1%至7%之間的範圍內較佳。

為了進一步增加拋光泥漿之離子強度，可以使用各種添加劑，如果面活性劑、聚合性穩定劑或其它表面活性分散劑。在例如Kirk-Othmer之第三版第22冊之化學技術百科全書(Encyclopedia of Chemical Technology)(John Wiley & Sons, 1983年)、Sislet & Wood之表面活性劑百科全書(Encyclopedia of Surface Active Agents)(化學出版有限公司(Chemical Publishing Co., Inc.), 1964年)及有效的製造文獻，其包括例如McCutcheon's乳化劑及清潔劑(Emulsifiers & Detergents)，北美及國際版(McCutcheon部門，MC出版公司，1991年)、Ash之界面活性劑之濃縮版百科全書(The Condensed Encyclopedia of Surfactants)(化學出版有限公司(Chemical Publishing Co., Inc.), 1989年)、Ash之每一位化學技術員想知道什麼有關的乳化劑及濕潤劑(What Every Chemical Technologist Wants to Know About...Emulsifiers and Wetting Agents)，第1版(化學出版有限公司)，1988年)、Tadros之界面活性劑(Surfactants)(Academic

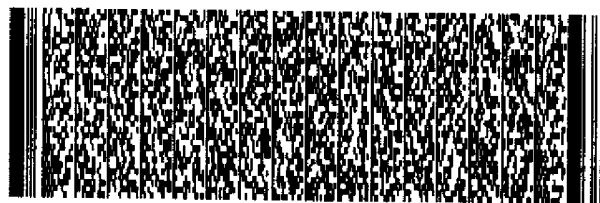


五、發明說明 (20)

Press, 1984 年)、Napper 之膠態分散液之聚合性穩定作用 (Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion (Academic Press, 1983 年) 及 Rosen 之界面活性劑 & 界面現象 (Surfactants & Interfacial Phenomena) 第二版 (John Wiley & Sons, 1989 年) 中揭示許多適用於本發明之界面活性劑實例, 將其併入本文以供參考。在一個具體實施例中, 發現由聚二甲基矽氧烷與聚氧伸烷基醚之共聚物組成的界面活性劑是適合的。

通常在本發明使用的添加劑量 (如界面活性劑量) 應該足以達到泥漿有效的立體穩定作用及典型將根據經選擇之特殊界面活性劑及金屬氧化物顆粒之表面本性而改變。例如, 如果使用不夠的經選擇之界面活性劑時, 則其對穩定作用具有很少或沒有任何影響。另一方面, 太多的界面活性劑可能造成在泥漿中不希望的起泡及/或絮凝作用。結果, 類似於界面活性劑之添加劑通常應該以介於約 0.001 重量% 至 10 重量% 之間的範圍存在。而且, 可將添加劑直接加入泥漿中或利用已知的技術在金屬氧化物顆粒表面上處理。在任何一種情況下, 以調整添加劑量達到在拋光泥中預期的濃度。

本發明的金屬氧化物顆粒典型是沉澱之氧化鋁、發烟二氧化矽或發烟氧化鋁, 並以發烟二氧化矽或發烟氧化鋁較佳。發烟二氧化矽及氧化鋁之製造作用是一種完整公布之方法, 其包含適合的原料蒸氣在氫及氧之火燄中的水解作用, 如四氯化矽或氯化鋁。在燃燒的過程中形成粗球形之

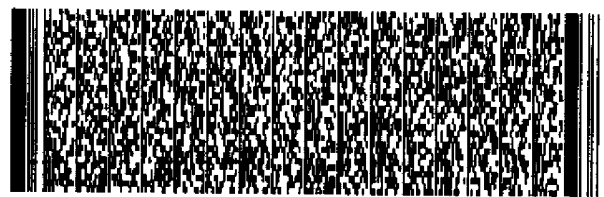
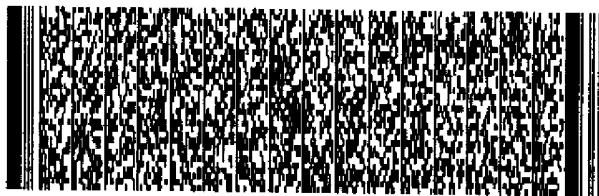


五、發明說明 (21)

熔融顆粒，經由處理參數改變其直徑。以在典型係稱為主顆粒之發烟二氧化矽或氧化鋁的這些熔融球的接點進行碰撞的方式使彼此溶化，以形成類似於聚集體之支化的三度鏈。使聚集體斷裂所需要的力相當大，並認為是不可逆的。在冷卻及收集期間，使聚集體進行進一步的碰撞，其可造成一些機械纏結的程度，以形成凝結塊（以階段1較佳）。

可利熟知的技術製造沉澱之金屬氧化物顆粒，並且典型是在高鹽濃度、酸或其它凝結劑的影響下以水介質之預期的顆粒之凝結作用形成。以本技藝的那些熟練者已知的熟知技術將顆粒過濾、清洗、乾燥及與其它的反應產物之殘餘物分離。

在較佳的具體實施例中，一經生產金屬氧化物顆粒時，則將其緩慢地加入去離子水中，以形成膠態分散液。利用熟知的技術使分散液進行高剪切混合的方式完成泥漿。將泥漿pH調整至遠離於等電點，以達到最大的膠態穩定性。以任何適用於預期的乾膠片金屬層上的標準拋光設備使用成為單包裝系統（如果必要，在穩定的水介質中的金屬氧化物顆粒及氧化組份）或雙包裝系統（第一個包裝由在穩定的水介質中的金屬氧化物顆粒組成的及第二個包裝由氧化組份組成的）之本發明的拋光泥。當氧化組份在特定的金屬氧化物顆粒的存在下在超時時分解或水解時，則可以使用雙包裝系統。在雙包裝系統中，可將氧化組份在正要拋光之前加入泥漿中。

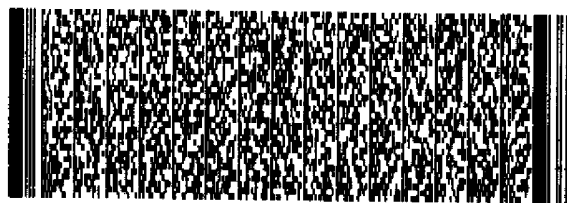


五、發明說明 (22)

已發現本發明的拋光泥在預期的拋光速度下有用於提供金屬層有效的拋光，同時使表面缺陷及缺點降至最低。以下是本發明的拋光泥之非限制性例證。

雖然已將金屬氧化物顆粒指向氧化鋁及二氧化矽，但是，當然本文的指導對其它的細金屬氧化物顆粒具有適用性，如氧化鎳、三氧化二銻、氧化鈦及類似物。而且，可利用金屬氧化物顆粒拋光其它的金屬表面，如銅、鋁及鈦與下層表面，如鈦、氮化鈦及鈦/鎢合金。

當然更不是以在本文展示及說明的特殊具體實施例限制本發明，但是，可進行各種不違背本發明範圍及精神之各種變化及改良。

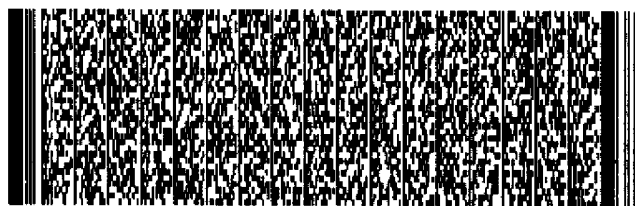


四、中文發明摘要 (發明之名稱：經改善之用於金屬之化學機械拋光泥)

將用於金屬層之化學-機械拋光之含顆粒泥漿分散在水介質中。當泥漿在靜止時及將以簡單攪拌除凝結時，則泥漿將傾向於凝結。已發現這些亞穩泥漿系統特別有利於金屬拋光，特別是在半導體設計製造期間的金屬層拋光。

英文發明摘要 (發明之名稱：IMPROVED CHEMICAL MECHANICAL POLISHING SLURRIES FOR METAL)

A slurry for use in chemical-mechanical polishing of a metal layer comprising particles dispersed in an aqueous medium. The slurry particles will tend to agglomerate when the slurry is at rest and will de-agglomerate with simple stirring. Such metastable slurry systems have been found to be particularly advantageous for metal polishing, particularly the polishing of metal layers during the manufacture of semiconductor devices.



六、申請專利範圍

1. 一種用於化學機械拋光基質金屬層之方法，該方法包含步驟：

a) 提供含有可分散在水介質中的顆粒之化學機械拋光泥，該水介質具有關於每分鐘小於約75埃之金屬層之靜態蝕刻速度，該泥漿顆粒具有以從約40平方公尺/公克至約430平方公尺/公克為範圍之表面積，小於約1.0微米之聚集體尺寸分布，小於約0.4微米之平均聚集體直徑，並且該泥漿包含至少一種離子種類之量，其足以預防充份排斥及克服在顆粒之間的范德瓦耳斯力之力，其中該泥漿顆粒能夠輕易形成大於0.75微米之凝結塊，並且該凝結塊是穩定的階段1凝結塊；及

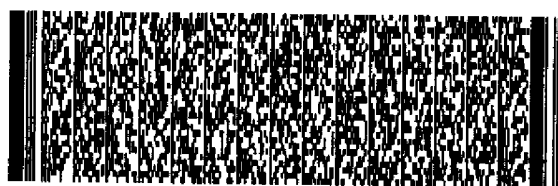
b) 以該泥漿化學機械拋光在半導體基質上的金屬層。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中泥漿顆粒具有減少的靜電層，因為在泥漿中的離子種類之故，該離子種類以大於約0.001莫耳的量存在。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中離子種類包含界面活性劑、電解質或其組合物。

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包含降低在拋光之後殘留在拋光表面上的任何泥漿之離子強度，並因此引發增加在顆粒周圍之靜電層，並使經拋光之基質更易清理。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中將泥漿以攪拌產生顆粒的均勻分散液，接著靜置，大於1微米之顆粒凝結作用將發生在2小時之內。



六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該泥漿提供每分鐘小於50埃之金屬之靜態蝕刻速度。

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該泥漿提供每分鐘小於40埃之金屬之靜態蝕刻速度。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該泥漿提供每分鐘小於30埃之金屬之靜態蝕刻速度。

9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該泥漿提供每分鐘小於20埃之金屬之靜態蝕刻速度。

10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該泥漿提供每分鐘小於10埃之金屬之靜態蝕刻速度。

11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中顆粒包含氧化鋁及氧化鈦。

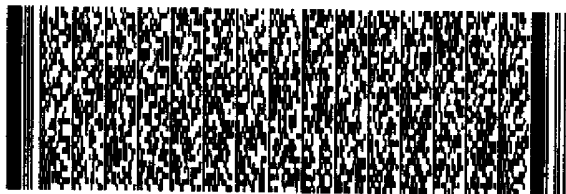
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該顆粒具有大於約±1.0微伏特之最大 ξ 電位。

13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該泥漿進一步包含氧化組份。

14. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該氧化組份係選自由以下組成的各物：鐵鹽、鋁鹽、鈉鹽、鉀鹽、銨鹽、四級銨鹽、磷鹽、過氧化物、氯酸鹽、高氯酸鹽、高錳酸鹽、過硫酸鹽及其混合物。

15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該泥漿進一步包含界面活性劑或電解質。

16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中泥漿包含選自由非離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、陽離子界面活



六、申請專利範圍

性劑、兩性界面活性劑及其混合物等組成的各物。

17. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該界面活性劑係選自：矽氧烷(包括有機-矽氧烷)、聚氧伸烷基醚及其混合物與共聚物等組成的各物。

18. 用於拋光金屬層之化學-機械拋光泥，其包含：

均勻分散在水介質中的顆粒，其具有以從約40平方公尺/公克至約430平方公尺/公克為範圍之表面積，小於約1.0微米之聚集體尺寸分布，小於約0.4微米之平均聚集體直徑及全無充份排斥及克服在顆粒之間的范德瓦耳斯力之力，其中該泥漿顆粒能夠輕易形成大於1微米之階段1凝結塊

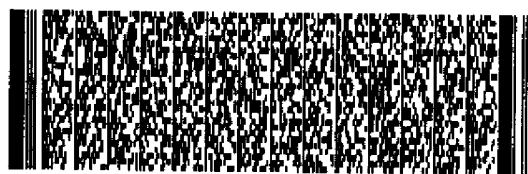
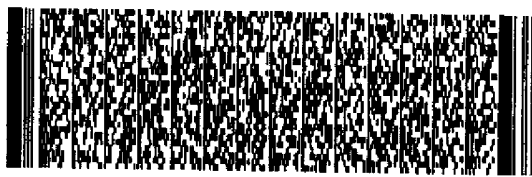
19. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中該顆粒以介於約0.5重量%至55重量%之間的範圍存在。

20. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中該顆粒具有小於約70平方公尺/公克之表面積，並以小於約10重量%為範圍存在於該泥漿中。

21. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中該顆粒具有小於約70平方公尺/公克至約170平方公尺/公克之間為範圍之表面積，並以小於約15重量%為範圍存在於該泥漿內。

22. 根據申請專利範圍第19或第20項之泥漿，其中該顆粒是氧化鋁、二氧化矽、氧化鈦或其混合物。

23. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中該顆粒具有大於約±1.0微伏特之最大 ξ 電位。



六、申請專利範圍

24. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中該泥漿進一步包含電解質、界面活性劑或其混合物。

25. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中泥漿包含選自由：非離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、兩性界面活性劑及其混合物等組成的各物。

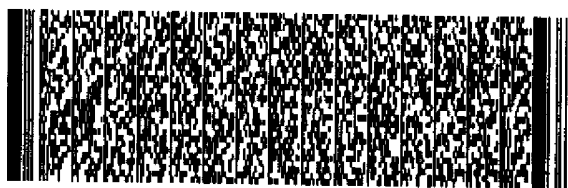
26. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中泥漿顆粒基本上由氧化鋁組成的。

27. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中泥漿顆粒基本上由二氧化矽組成的。

28. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中泥漿顆粒包含氧化鈦或氧化鈦與許多至少一種其它陶瓷顆粒之混合物。

29. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中泥漿包含每百萬小於100份之鐵離子。

30. 根據申請專利範圍第17項之泥漿，其中在泥漿靜止24小時之後，以體積百分比為基礎之顆粒尺寸分布將展現多型式分布。



圖式

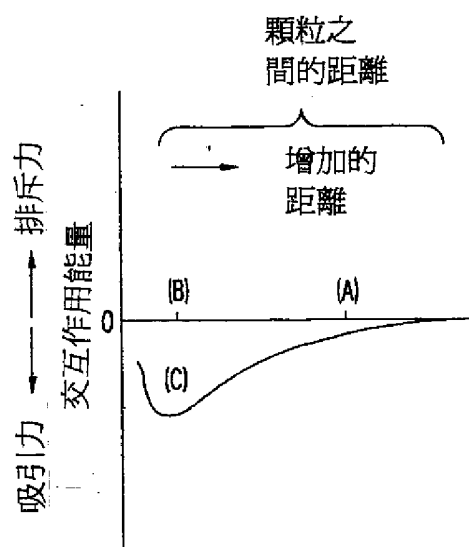


圖1

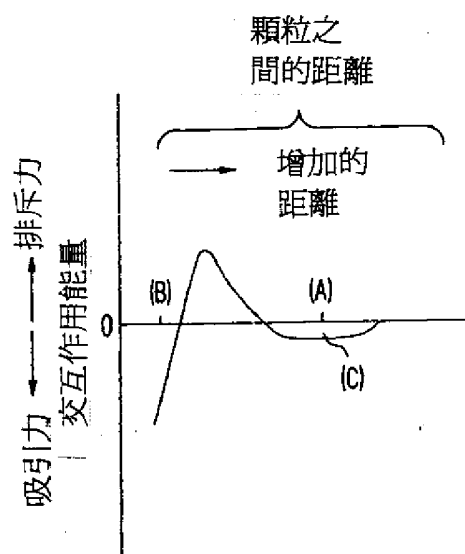


圖2

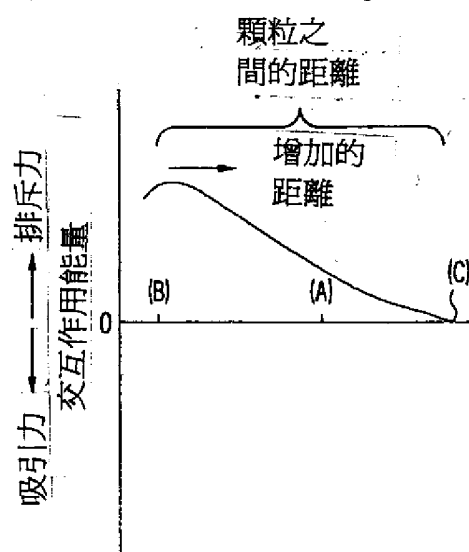
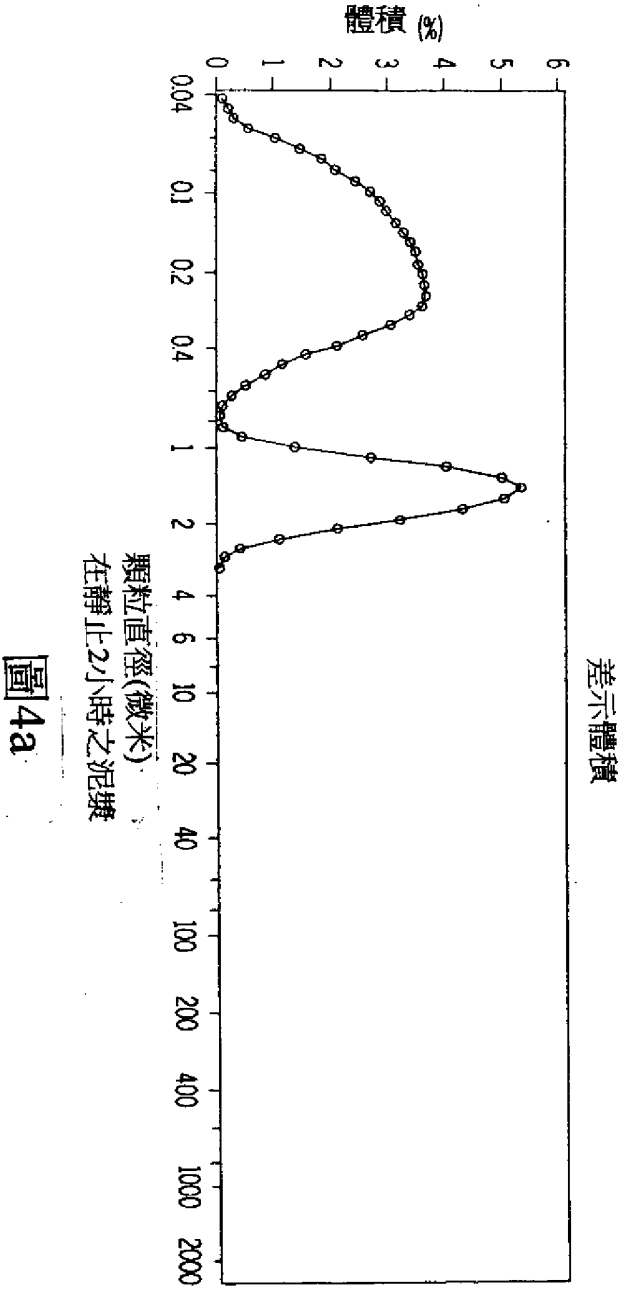


圖3

圖式



圖式

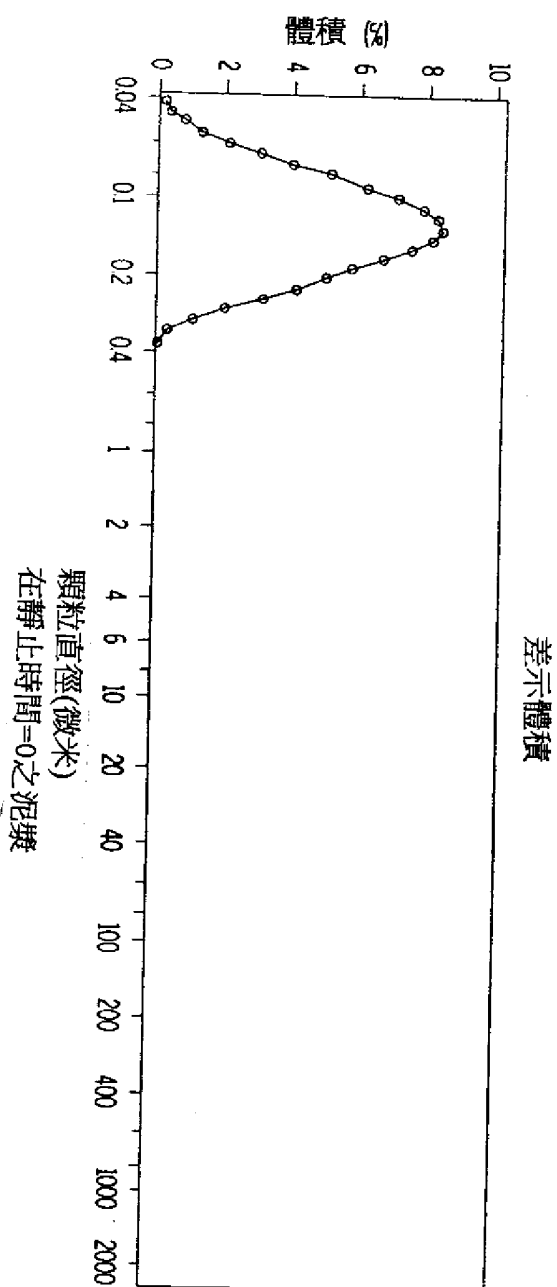


圖4b

圖式

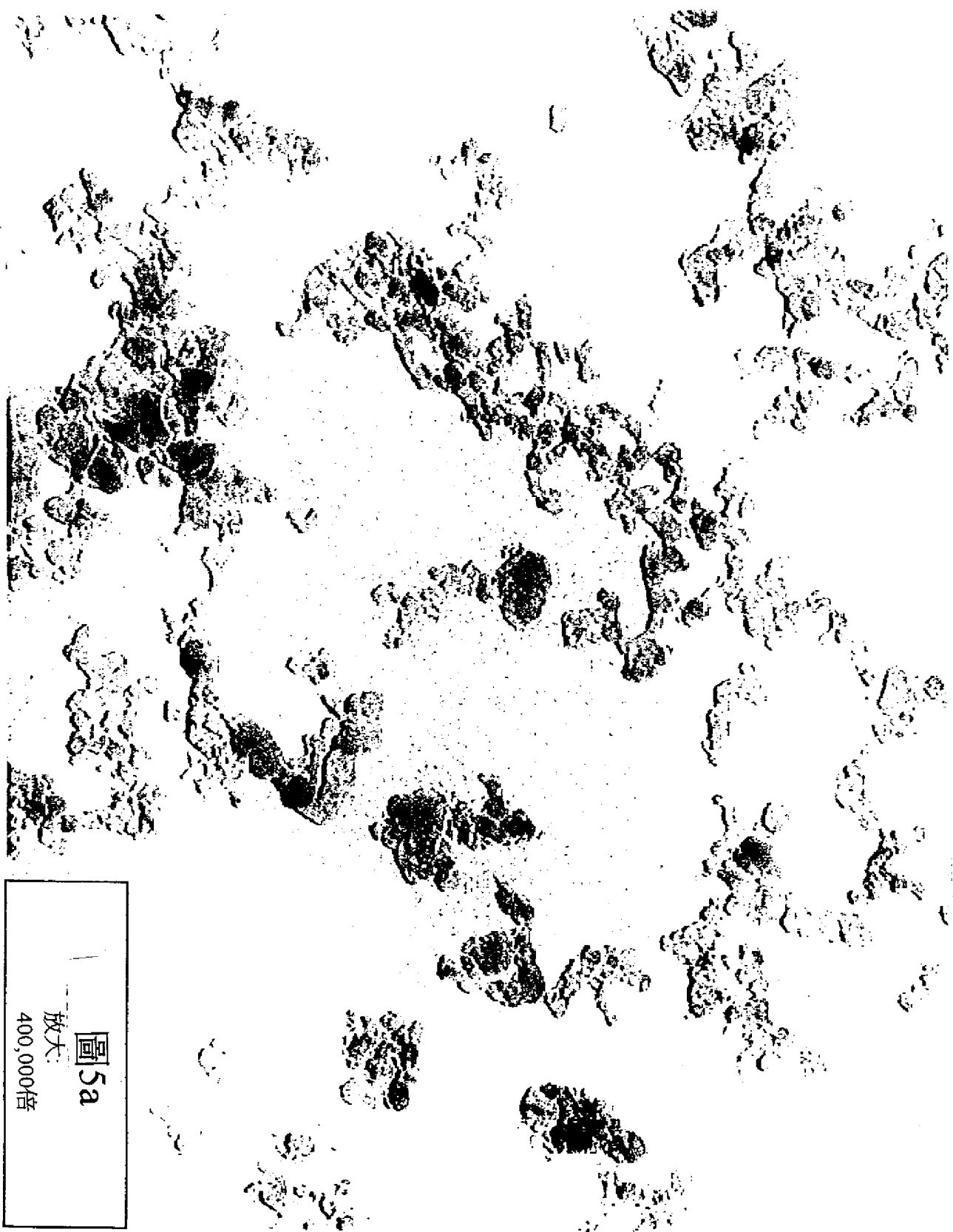


圖5a

放大
400,000倍

圖式



圖 5b

放大:
400,000倍

圖式

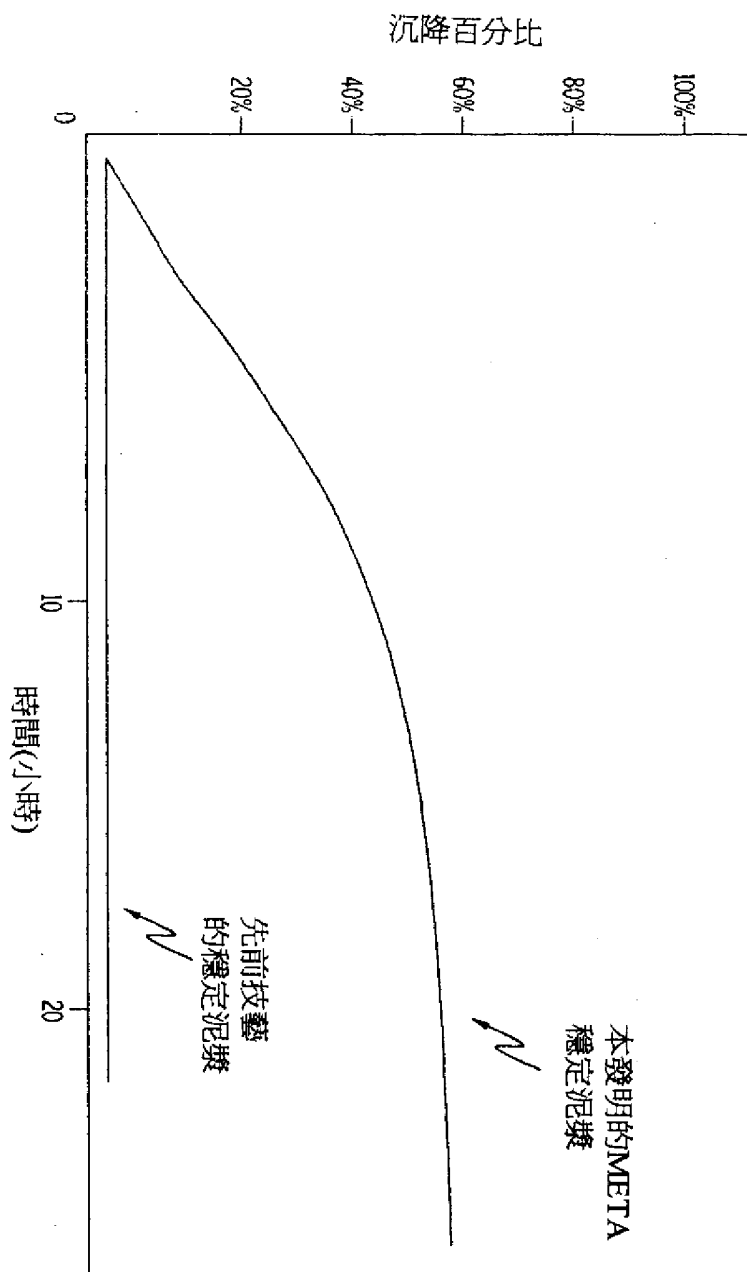


圖6