[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09G 1/02
C09K 3/14
//H01L21/302

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99806193.X

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1157450C

[22] 申请日 1999.3.18 [21] 申请号 99806193.X
[30] 优先权
[32] 1998.3.18 [33] US [31] 09/040,630
[86] 国际申请 PCT/US1999/005968 1999.3.18
[87] 国际公布 WO1999/047618 英 1999.9.23
[85] 进入国家阶段日期 2000.11.15
[71] 专利权人 卡伯特微电子公司
地址 美国伊利诺伊州
[72] 发明人 弗拉斯塔·B·考夫曼
罗德尼·C·基斯特勒 王淑敏
审查员 王守彦

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 宋 莉

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 用于铜基材的化学机械抛光浆料

[57] 摘要

公开了一种包括氧化剂、配合剂、磨料和非必要的表面活性剂的化学机械抛光浆料，以及由该化学机械抛光浆料从基材中除去铜合金、钛、氮化钛、钽和氮化钛层的方法。

ISSN1008-4274

1.一种化学机械抛光浆料，包括:

一种磨料;

至少一种选自过氧化氢、过氧化氢脲和其混合物的氧化剂；和

0.1 至 5.0 重量%的选自柠檬酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、丙二酸、乙二酸、氨基酸、其盐和其混合物的配合剂，其中该浆料的 pH 为 5-9，且该浆料不包括成膜剂。

2.权利要求 1 的化学机械抛光浆料，其中该配合剂为酒石酸。

3.权利要求 2 的化学机械抛光浆料，其中酒石酸的量为 0.5-3.0％重量。

4.权利要求 1 的化学机械抛光浆料，其中氧化剂为还原时形成羟基的化合物。

5.权利要求 1 的化学机械抛光浆料，其中过氧化氢的量为 0.3-17％重量。

6.权利要求 1 的化学机械抛光浆料，包括:

一种磨料;

选自过氧化氢、过氧化氢脲和其混合物的一种氧化剂；和

酒石酸，其中化学机械抛光浆料的 pH 为 5-9，且该浆料不包括成膜剂。

7.权利要求 6 的化学机械抛光浆料，其中该氧化剂为过氧化氢。

8.权利要求 6 的化学机械抛光浆料，其中该氧化剂为过氧化氢脲。

9.权利要求 6 的化学机械抛光浆料，其中酒石酸的量为 0.5-3.0％重量。

10.权利要求 6 的化学机械抛光浆料，其中该磨料为至少一种金属氧化物。

11.权利要求 10 的化学机械抛光浆料，其中金属氧化物磨料选自氧化铝、氧化铈、氧化锗、氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物。

12.权利要求 6 的化学机械抛光浆料，其中磨料为金属氧化物的水分散体。

13.权利要求 10 的化学机械抛光浆料，其中金属氧化物磨料由尺寸分布低于 1.0μm 和平均聚集体直径低于 0.4 μm 的金属氧化物聚集体组成。

14.权利要求 10 的化学机械抛光浆料，其中金属氧化物磨料由具有初始粒径低于 0.4μm 和表面积 10 m^2/g 至 250 m^2/g 的分离的各金属氧化物球组成。

15.权利要求 10 的化学机械抛光浆料，其中金属氧化物磨料具有表面积 5m^2/g 至 430 m^2/g。

16 权利要求 10 的化学机械抛光浆料，其中金属氧化物磨料具有表面积 30 m^2/g 至 160 m^2/g。

17. 权利要求 10 的化学机械抛光浆料，其中金属氧化物磨料选自沉淀金属氧化物磨料或煅制金属氧化物磨料。

18.权利要求 1 的化学机械抛光浆料，包括:

1.0-15.0 重量％的氧化铝磨料;

1.0 至 12.0 重量％的过氧化氢; 和

0.5 至 3.0 重量％的酒石酸，其中调节该组合物的 pH 为 5 至 9，且该浆料不包括成膜剂。

19.权利要求 18 的化学机械抛光浆料，其包括至少一种表面活性剂。

20.一种抛光包括至少一种金属层的基材的方法，包括如下步骤:

(a)将 1.0-15.0 重量％的磨料、0.3 至 17.0 重量％的选自过氧化氢、过氧化氢脲和其混合物的氧化剂、0.1 至 5.0 重量％的至少一种选自柠檬酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、丙二酸、乙二酸、氨基酸、其盐和其混合物的配合剂和去离子水掺混得到化学机械抛光浆料，该浆料不包括成膜剂;

(b)调节该组合物的 pH 为 5 至 9，

(c)将该化学机械抛光浆料涂于基材上; 和

(d)通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动而从基材中除去至少部分金属层。

21.权利要求 20 的方法，其中基材包括含铜合金层。

22.权利要求 20 的方法，其中基材还包括钛和氮化钛层，其中在步骤(c)中从基材中除去至少部分钛和氮化钛层。

23.权利要求 20 的方法，其中在垫片与基材接触前将化学机械抛光浆料涂于垫片上。

24.权利要求 20 的方法，其中该配合剂为酒石酸。

25.权利要求 20 的方法，其中该磨料为金属氧化物。

26.权利要求 25 的方法，其中金属氧化物磨料选自氧化铝、氧化铈、氧化锗、氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物。

27.权利要求 20 的方法，其中磨料为金属氧化物的水分散体。

28. 权利要求 27 的方法，其中金属氧化物磨料选自沉淀氧化铝、煅制氧化铝、沉淀氧化硅、煅制氧化硅和其混合物。

29.权利要求 20 的抛光包括铜合金层、钛层和氮化钛层的基材的方法，包括如下步骤：

(a)将 1.0-15.0 重量％的氧化铝、1.0 至 12.0 重量％的过氧化氢、0.5 至 3.0 重量％的酒石酸和去离子水掺混得到化学机械抛光浆料，其中铜合金与钛的抛光选择性[Cu:Ti]低于 4；

(b)调节该组合物的 pH 为 5.0 至 9.0，

(c)将该化学机械抛光浆料涂于基材上；和

(d)通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动而从基材中除去至少部分铜合金层、至少部分钛层和至少部分氮化钛层。

30.一种化学机械抛光组合物多包装体系，包括：

(a)包括配合剂的第一个容器，

(b)包括氧化剂的第二个容器，和

(c)处于选自第一容器、第二容器和第三容器的一个容器中的磨料；

其中该化学机械抛光组合物同于权利要求 1-19 中任一项的化学机械抛光组合物。

用于铜基材的化学机械抛光浆料

发明领域

本发明涉及一种化学机械抛光浆料，它包括一种配合剂、至少一种氧化剂和至少一种磨料。该浆料因不包括成膜剂而重要。选择氧化剂和配合剂的种类和量以使最大抛光同时使基材表面任何钝化层的深度降至最小。本发明的化学机械浆料可用于金属层和与制造半导体相关的薄薄膜抛光。本发明更具体涉及一种特别适用于多金属层和薄薄膜抛光的三组分化学机械抛光浆料，所述多金属层或薄膜中一层由铜或含铜的合金构成。

现有技术的描述

集成电路由在硅基材上或硅基材内形成的数百万个活化元件构成。这些开始时相互分离的活化元件互连形成功能电路和部件。这些元件通过使用公知的多层互连件互连。互连结构通常具有第一层金属化的互连层、第二层金属化层、和某些时候第三层和随后的金属化层。层间界电质如掺杂和不掺杂二氧化硅用于电隔离硅基材或阱(well)。不同互连层之间的电连接通过使用金属化的通路进行。US 4,789,648(这里作为参考引入)描述了制备金属化层和在绝缘薄膜中的金属通路的方法。在类似方法中。金属接触用于形成在阱中形成的互连层和元件之间的电连接。金属通路和触点可填充各种金属和合金，包括钛(Ti)、氮化钛(TiN)、钽(Ta)、铝-铜(Al-Cu)、硅铝(Al-Si)、铜、钨(W)和其组合。这些金属通路和触点通常使用粘结层如氮化钛(TiN)和/或(Ti)，由此将金属层与 SiO_2 基材连接。在接触层，粘结层起到扩散阻挡的作用以防止填充的金属与 SiO_2 反应。

在一个半导体制造方法中，金属通路或触点通过均厚金属沉积接着进行化学机械抛光(CMP)进行。在一典型方法中，经层间电介质(ILD)至互连线路或半导体基材蚀刻出通路孔。接着通常在 ILD 上形成薄粘结层如氮化钛和/或钛，该粘结层直接连接于蚀刻通路孔。然后将金属膜均厚沉积于粘结层上和蚀刻通路孔内。继续进行沉积直至通路孔填充均厚沉积金属为止。最后，通过化学机械抛光(CMP)除去过量的金属形成金属通路。制造和/或 CMP 通路的方法公开于 US 4,671,851 、 4,910,155 和 4,944,836 中。

在典型的化学机械抛光方法中，将基材直接与旋转抛光垫接触。用一载重物在基材背面施加压力。在抛光期间，垫片和操作台旋转，同时在基材背面上保持向下的力。在抛光期间将磨料和化学活性溶液(通常称为“浆料”)涂于垫片上。该浆料通过与正在抛光的薄膜化学反应开始抛光过程。在硅片/垫片界面涂布浆料下通过垫片相对于基材旋转运动促进抛光过程。按此方式连续抛光直至除去绝缘体上所需的薄膜。浆料组合物在 CMP 步骤中一种重要的因素。可根据选取的氧化剂、磨料和其它合适的添加剂调节浆料，以按所需的抛光速率提供有效抛光，同时将表面缺陷、磨蚀和磨耗降至最低。此外，抛光浆料可用于提供对目前集成技术中所用的其它薄薄膜材料如钛、氮化钛等的控制抛光选择性。

CMP 抛光浆料通常含磨料，如悬浮于含水氧化介质中的二氧化硅或氧化铝。例如， Yu 等人的 US 5,244,523 报道含氧化铝、过氧化氢和氢氧化钾或氢氧化铵的浆料，该浆料可用于以预期速率在很少除去底层绝缘层下除去钨。 Yu 等人的 US 5,209,816 公开了可用于抛光铝的包括在水介质中的高氯酸、过氧化氢和固体磨料的浆料。 Cadien 等的 US 5,340,370 公开了钨抛光浆料，包括约 0.1 M 铁氰化钾、约 5 重量％的二氧化硅和乙酸钾。加入乙酸使 pH 缓冲至约 3.5 。

Beyer 等人的 US 4,789,648 公开了用氧化铝磨料与硫酸、硝酸和乙酸及去离子水的浆料配料。 US 5,391,258 和 5,476,606 公开了用于抛光金属与二氧化硅复合物的浆料，该浆料包括含水介质、磨料颗粒和控制二氧化硅除去速率的阴离子。用于 CMP 的其它抛光浆料描述于 Neville 等人的 US 5,527,423 、 Yu 等人的 US 5,354,490 、 Medellin 等人的 US 5,157,876 、 Medellin 等人的 US 5,137,544 和 Cote 等人的 US 4,956,313 中。

现有技术中公开了许多用浆料抛光金属表面的机理。金属表面可用一种浆料抛光，这种浆料在用机械除去浆料中的金属粒子和其溶解物的处理时不会形成表面膜。在这种机理中，不应降低化学溶解速率来避免湿侵蚀。然而，更优选的机理是通过金属表面和浆料中的一种或多种组分如配合剂和/或成膜剂反应连续形成薄的可磨损层。然后通过机械作用以受控的方式除去该磨损层。当机械抛光处理停止时薄钝化膜留在其表面并控制湿侵蚀处理。当用这种机理的 CMP 浆料抛光时更容易控制化学机械抛光处理。

文献公开了开发铜 CMP 浆料的尝试。 RPI 法(J. M. Steigerwald 等人，

铜薄膜的化学机械抛光中的电化学势的测试， Mat. Res. Soc. Symp.337, 133(1994))主要用铵化合物(硝酸铵、氯化物、氧化氢)、硝酸和氧化铝磨料。设定从无膜表面以 2nm/分(电化学测试)溶解铜。然而，报告说抛光速率超过 400nm/分。其不相符之处用赋予机械作用的重要性、形成铜碎屑(其然后通过溶液溶解)来解释。没有给出选择性因素。

Q. Luo 等人, "铜在酸性介质中化学机械抛光"， Proceeding - First International Chemical-Mechanical Polish(CMP) for VLSI/LSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC), Santa Barbara, Feb. 22-23,(1996)公开了用一种 CMP 浆料，该浆料包括一种很强侵蚀性的侵蚀剂、硝酸铁、 pH1-2 和抑制剂(苯并三唑)、稳定浆料的表面活性剂(聚乙烯乙二醇)和氧化铝。由于形成腐蚀抑制膜即 Cu-BTA 显著控制了与暗中破坏其保护性的表面活性剂的化学反应。给出的对氧化物的选择性为 15:1 至 45:1 。

在 R. Carpio 等人的 "铜 CMP 浆料化学的初始研究"， Thin Solid Film, 262, (1995)公开了 Sematech 实验室的 CMP 电化学工作。资料用电化学对可能合理的氧化剂的重要性能进行了研究。除处之外，把高锰酸钾用作浆料氧化剂。

H. Hirabayashi 等人的"用由甘氨酸和过氧化氢组成的浆料化学机械抛光铜"， Proceeding - First International Chemical-Mechanical Polish(CMP) for VLSI/LSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC), Santa Barbara, Feb. 22-23,(1996)， 和日本专利申请 No.8(1996) 83780 公开了甘氨酸、过氧化氢和二氧化硅、有或没有苯并三唑的混合物用于 Cu 的 CMP 处理，其具有低的腐蚀速率和缺陷程度。资料公开了加入有化学试剂如苯并三唑和 n-苯甲酰基-n-苯基-羟基胺的 CMP 浆料在铜上形成了保护膜。除去速率随浆料组分的浓度而变化。报道的最佳速率为 120nm/分， TiN 速率为 30nm/分、和经过 15μm 宽结构的 200nm 破坏。

在用包括钝化剂如苯并三唑(BTA)的浆料抛光基材时，发现在抛光中 BTA 与铜表面反应形成一种非常耐磨损机械作用的表面膜，使得该表面膜难以除去。另外，钝化程度取决于时间且不易于控制，使得基材抛光处理难以自动化。另外， BTA 氧化降解。因此，含有 BTA 和氧化剂的浆料限制其制造使用的使用贮存期短。钝化剂如 BTA 的这些性能使得难以用机器以可再生的方式抛光基材。

尽管需要在 CMP 处理的成膜机理中使用钝化剂，但存在配制能控制形成的钝化膜厚度的 CMP 浆料的问题和确保形成的膜可磨掉。这些问题可能导致成膜 CMP 浆料具有不能接受的低抛光速率或差的抛光结果。因此，仍需要在基材表面、特别是在含铜合金基材表面可形成能除去薄钝化层的 CMP 浆料。理想的 CMP 浆料具有良好的薄膜抛光选择性，同时得到具有最小破坏(dishing)和缺陷的抛光基材。

发明概述

本发明涉及一种能以可再生和可接受的速率抛光含金属基材的化学机械抛光浆料。

此外，本发明的化学机械抛光浆料具有低的绝缘体抛光选择性，同时呈现出对铜和含铜合金金属层的高抛光选择性。

本发明进一步涉及用单一化学机械抛光浆料来抛光集成电路中的多个金属层、特别是铜和含铜合金层的方法。

在一个实施方案中，本发明是一种化学机械抛光浆料。该浆料包括磨料、至少一种氧化剂、和选自柠檬酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、丙二酸、乙二酸、氨基酸和其盐的配合剂。该浆料不包括成膜剂。

在另一个实施方案中，本发明是一种化学机械抛光浆料。该浆料包括磨料、选自过氧化氢、过氧化氢脲和其混合物的氧化剂和酒石酸。该化学机械抛光浆料具有 pH 约 5.0 至约 9.0，但该浆料不含成膜剂。

在再一个实施方案中，本发明为一种抛光含至少一种金属层基材的方法。抛光通过将约 1.0-约 15.0 重量%的磨料、约 0.3 至约 15.0 重量%的氧化剂、约 0.5 至约 5.0 重量%的至少一种配合剂和去离子水掺混得到化学机械抛光浆料实现。不向该浆料中加入成膜剂。接着将该化学机械抛光浆料涂于基材上，并通过垫片与基材接触和使垫片相对于基材运动，除去与基材连接的至少一部分金属层。

在再一个实施方案中，本发明为用于制备化学机械抛光浆料的多包装体系。该多包装体系包括含有配合剂的第一容器和含有氧化剂的第二容器。磨料可在选自第一容器、第二容器和第三容器的一个容器中。

本发明提供一种化学机械抛光浆料，包括:

一种磨料;

至少一种选自过氧化氢、过氧化氢脲和其混合物的氧化剂; 和

约 0.1 至 5.0 重量%的选自柠檬酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、丙二酸、乙二酸、氨基酸、其盐和其混合物的配合剂，其中该浆料的 pH 为约 5-9，

且该浆料不包括成膜剂。

本发明提供一种化学机械抛光浆料，包括:

约 1.0-约 15.0 重量%的氧化铝磨料;

约 1.0 至约 12.0 重量%的过氧化氢; 和

约 0.5 至约 3.0 重量%的酒石酸，其中调节该组合物的 pH 为约 5 至约 9，且该浆料不包括成膜剂。

本发明提供一种抛光包括至少一种金属层的基材的方法，包括步骤:

(a)将约 1.0-约 15.0 重量%的磨料、约 0.3 至约 17.0 重量%的选自过氧化氢、过氧化氢脲和其混合物的氧化剂、约 0.1 至约 5.0 重量%的至少一种选自柠檬酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、丙二酸、乙二酸、氨基酸、其盐和其混合物的配合剂和去离子水掺混得到化学机械抛光浆料，该浆料不包括成膜剂;

(b)调节该组合物的 pH 为约 5 至约 9,

(c)将该化学机械抛光浆料涂于基材上; 和

(d)通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动而从基材中除去至少部分金属层。

本发明的方法中，基材包括含铜合金层。本发明的方法中，基材还包括钛和氮化钛层，其中在步骤(c)中从基材中除去至少部分钛和氮化钛层。本发明的方法中，在垫片与基材接触前将化学机械抛光浆料涂于垫片上。

在本发明的方法中，其中金属氧化物磨料选自沉淀氧化铝、煅制氧化铝、沉淀氧化硅、煅制氧化硅和其混合物。

本发明还提供一种抛光包括铜合金层、钛层和氮化钛层的基材的方法，包括如下步骤:

(a)将约 1.0-约 15.0 重量%的氧化铝、约 1.0 至约 12.0 重量%的过氧化氢、约 0.5 至约 3.0 重量%的酒石酸和去离子水掺混得到化学机械抛光浆料，其中铜合金与钛的抛光选择性[Cu:Ti]低于约 4;

(b)调节该组合物的 pH 为约 5.0 至约 9.0,

(c)将该化学机械抛光浆料涂于基材上; 和

(d)通过垫片与基材接触并使垫片相对于基材运动而从基材中除去至少部分铜合金层、至少部分钛层和至少部分氮化钛层。

本发明实施方案的详细描述

本发明涉及一种化学机械抛光浆料前体、涉及甚至在没有成膜剂时仍有效的化学机械抛光浆料。该化学机械抛光浆料包括磨料和该前体。该前

体包括至少一种氧化剂和一种配合剂，其中选择氧化剂和配合剂并以足以抑制正在抛光的基材表面溶解的量加以配制。该化学机械抛光浆料可用于与基材连接的金属、特别是铜和含铜合金金属层的抛光，所述基材选自集成电路、薄薄膜、多层半导体层和硅片。

在详细描述本发明的各种优选实施方案之前，对这里使用的一些术语进行定义。化学机械抛光浆料(“CMP 浆料”)为本发明的有用产品，它包括至少两种氧化剂、磨料、有机酸和其它非必要的成分。该 CMP 浆料用于抛光多层金属化层，包括但不限于：半导体薄薄膜、集成电路薄薄膜和其中可使用 CMP 方法的任何其它薄膜和表面。术语“铜”和“含铜合金”这里可相互交换使用，正如本领域熟练技术人员知道的，该术语包括但不限于含纯铜的基材、铜铝合金、和 Ti/TiN/Cu 及 Ta/TaN/Cu 多层基材。

本发明的 CMP 浆料包括至少一种氧化剂。氧化剂有助于将多金属层氧化至其相应的氧化物、氢氧化物或离子。例如在本发明中，氧化剂可用于将金属层氧化至相应的氧化物或氢氧化物，例如钛至氧化钛、钨至氧化钨、铜至氧化铜、和铝至氧化铝。通过对金属进行机械抛光除去相应氧化层的方式，抛光金属和基于金属的组分(包括钛、氮化钛、钽、铜、钨、铝和铝合金如铝/铜合金及其各种混合物和组合物，将本发明的氧化剂加入抛光浆料中是有利的。

用于本发明 CMP 浆料的氧化剂可选自还原时形成羟基的化合物。这些氧化剂表现出对金属和含金属基材层特别是铜合金层的良好抛光选择性。还原时形成羟基的化合物的非排他性例子包括过乙酸、过氧化氢、过氧化氢脲和其混合物，其中优选过氧化氢、过氧化氢脲和其混合物作为氧化剂。

氧化剂在化学机械抛光浆料中的存在量可为约 0.3 至约 30.0 重量%。优选氧化剂在化学机械抛光浆料中的存在量为约 0.3 至约 17.0 重量%，最优选约 1.0 至约 12.0 重量%。

在另一实施方案中，氧化剂为过氧化氢脲。由于过氧化氢脲为 34.5%过氧化氢和 65.5%脲，在本发明的 CMP 浆料中必须包括大量的过氧化氢脲，以达到上述设定的所希望的氧化剂加入量。例如，1.0-12.0 重量氧化剂对应于大 3 倍或 3.0-36.0 重量%的过氧化氢脲的重量。

包括过氧化氢脲的 CMP 浆料还可通过将过氧化物脲与水混合、和在水溶液中按摩尔比约 0.75:1 至约 2:1 化合以形成过氧化氢脲氧化剂的方式来配制。

本发明 CMP 浆料本身不同于其它 CMP 浆料、特别不同于用来抛光铜的

其它 CMP 浆料，其不同之处在于除了氧化剂外它不包括单独的成膜剂。这些在本发明组合物中省掉的单独成膜剂的例子包括环状化合物如咪唑、苯并三唑和苯并噻唑。从本发明的前体和浆料组合物省掉单独的成膜剂以避免在控制由单独成膜剂形成的腐蚀抑制层的深度和后继除去时出现的问题。

在化学机械抛光中，抑制基材表面层的溶解以最小化表面缺陷是很重要的。发现可与氧化剂结合一起用于控制表面溶解的一类化合物为配合剂。可用的配合剂包括但不限于：酸如柠檬酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸、乙酸、丙二酸、乙二酸、氨基酸和其混合物，最优选酒石酸。

配合剂用来与氧化的金属形成络合物，而不与基础的未氧化金属形成络合物，从而限制氧化层的深度。配合剂在本发明的 CMP 浆料中的量为约 0.1-约 5.0 重量％、优选为约 0.5-约 3.0 重量％。

理想的是保持本发明 CMP 浆料的 pH 为约 2.0-约 12.0，优选约 5.0-约 9.0，最优选约 6.5-约 7.5 以有助于控制 CMP 处理。当本发明浆料的 pH 太低如低于 2 时，会出现浆料处理问题和基材抛光质量问题。当选择酒石酸作为配合剂时，CMP 浆料的 pH 约为 2.0，有必要调节 pH 至更高的的程度。

可用任何已知的酸、碱或胺调节本发明 CMP 浆料的 pH 值。然而，优选用不含金属离子的酸或碱，如氢氧化铵和胺、或硝酸、磷酸、硫酸、或有机酸，以避免向本发明 CMP 浆料引入不希望要的金属组分。

为促进包括氧化剂的抛光浆料抗沉降、絮凝和分解的稳定性，可使用各种非必要的添加剂如表面活性剂、稳定剂或分散剂。若将表面活性剂加入 CMP 浆料中，则表面活性剂可为阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂，或可使用两种或多种表面活性剂的组合物。此外，加入表面活性剂可用于降低硅片的硅片内非均匀性(WIWNU)，由此改进硅片的表面和减少硅片表面缺陷。

通常可用于本发明的添加剂如表面活性剂的量应足以获得浆料的有效稳定性，且通常可根据选取的特定表面活性剂和金属氧化物磨料的表面性能而变化。例如，若选取的表面活性剂的用量不足，则对稳定性几乎没有或无效果。另一方面，在 CMP 浆料中表面活性剂太多会导致浆料中的不合适发泡和/或絮凝。稳定剂如表面活性剂的存在量通常应为约 0.001 ％至 0.2 重量％。此外，可将添加剂直接加入浆料中或用已知工艺对金属氧化物表面进行处理。在每一情况下，调节添加剂的量以在抛光浆料中达到所需的浓度。优选的表面活性包括十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠、十二烷基硫酸铵盐和其

混合物。可用的表面活性的例子包括 Unino Carbide 制造的 TRITON® DF-16 、和 Air Products and Chemicals 制造的 SURFYNOL®。

本发明的 CMP 浆料包括磨料。该磨料通常为金属氧化物磨料。金属氧化物磨料选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锗、氧化硅、氧化铈及其混合物。本发明的 CMP 浆料优选包括约 1.0 至约 15.0 重量％或更多的磨料。然而，本发明的 CMP 浆料更优选包括约 2.0 至约 6.0 重量％的磨料。

金属氧化物磨料可通过本领域熟练技术人员已知的任何工艺生产。金属氧化物磨料可用任何高温方法如溶胶-凝胶、水热或等离子体方法，或通过制造煅制或沉淀金属氧化物的方法生产。金属氧化物优选为煅烧或沉淀磨料，更优选为煅制磨料如煅制二氧化硅或煅制氧化铝。例如，生产煅制金属氧化物是公知方法，该方法涉及将合适的原料蒸汽(如用于生产氧化铝磨料的氯化铝)在氢气和氧气火焰中水解。在燃烧过程中形成近似球形的熔融颗粒，其直径可通过方法参数变化。这些氧化铝或类似氧化物的熔融球(通常称为初始颗粒)相互通过进行碰撞在其接触点相互稠合形成支化的三维链状聚集体。使聚集体破裂所需的力相当大，且通常认为是不可逆的。在冷却和收集期间，聚集体承受进一步碰撞，可导致一些机械缠结，由此形成附聚物。这些附聚物通过 Van der Waals 力松散连接并可逆(即可通过在合适介质中的合适分散而去除附聚)。

沉淀磨料可通过常规技术，如通过所需颗粒在高盐浓度、酸或其它凝固剂作用下自水介质中凝固而生产。将这些颗粒通过本领域熟练技术人员已知的常规方法过滤、洗涤、干燥并从其反应产品的残余物中分离。

优选的金属氧化物可具有表面积为约 5 m^2/g 至约 430 m^2/g，优选约 30 m^2/g 至约 170 m^2/g，所述表面积由 S. Brunauer, P.H. Emmet 和 I. Teller 的方法，通常称为 BET(美国化学会志, Vol. 60, p 309 (1938))计算。由于在 IC 工业中严格的纯度要求，优选的金属氧化物应为高纯的。高纯是指来自诸如原料不纯物和痕量加工污染物源的总不纯物含量通常低于 1 ％，优选低于 0.01 ％(即 100 ppm)。

用于本发明浆料的金属氧化物磨料可包括金属氧化物聚集体或独立单个的球形颗粒。本文所用术语“颗粒”指的是多于一个初级粒子的聚集体和独立单个颗粒两种。

优选金属氧化物磨料包括颗粒尺寸分布低于约 1.0 μm(即所有颗粒的直径低于 1.0μm)、平均聚集体直径低于约 0.4μm，及足以排斥和克服磨料聚集

体之间的 van der Waals 力的金属氧化物聚集体组成。已发现这些金属氧化物磨料在抛光期间对尽可能降低或避免划痕、微细斑点、 divot 和其它表面缺陷有效。本发明聚集体尺寸分布可通过已知技术如透射电子显微镜(TEM)测定。聚集体平均直径是指用 TEM 图像分析时的平均等球直径，即基于聚集体横截面的直径。力是指金属氧化物颗粒的表面势或水合力必须足以排斥和克服颗粒之间的 van der Waals 力。

在另一优选实施方案中，金属氧化物磨料可由具有初始颗粒直径低于 0.4 μm (400 nm)和表面积约 10 m^2/g 至约 250 m^2/g 的分离的单个金属氧化物颗粒组成。

优选将金属氧化物磨料以金属氧化物的浓水分散体形式加入抛光浆料的水介质中，所述金属氧化物磨料的水分散体通常含有约 3 %至约 45 %的固体物，优选 10 %至 20 %的固体物。金属氧化物水分散体可用常规工艺生产，例如将金属氧化物磨料慢慢加入合适的介质(如去离子水)中形成胶态分散体。该分散体通常通过对其进行本领域熟练技术人员已知的高剪切混合制得。浆料的 pH 可调节至远离等电点至 pH 约 4 以获得最大的胶体稳定性。一般用去离子水和其它 CMP 浆料制备中的浆料添加剂来稀释该分散液。最优选的金属氧化物磨料为 SEMI-SPERSE® W-A355 煅制氧化铝分散体，由 Cabot Corporation 出售。 W-A355 是 pH 约为 4.0 的 9wt%煅制氧化铝分散体。

虽然本发明的化学机械抛光浆料可用于抛光任何种类的金属层，但已发现本发明的化学机械抛光浆料具有高的铜、钛、氮化钛、和硝酸钛抛光速率，以及可接受的钽抛光速率。此外，该化学机械抛光浆料呈现对介电绝缘层所需的低抛光速率。

CMP 浆料可用本领域熟练技术人员已知的常规工艺生产。通常，将氧化剂和任何非必要的添加剂按预定浓度在低剪切下混入水介质如去离子水或蒸馏水中，直至这些组分完全溶于介质中。将金属氧化物磨料如煅制氧化铝的浓分散体加入介质中并稀释至磨料在最终 CMP 浆料中的所需量。

本发明 CMP 浆料可以一个包装体系(在稳定水介质中的氧化剂、磨料、添加剂)形式提供。然而，为避免 CMP 浆料可能降解，优选使用至少两个包装体系，其中第一个包装包括配合剂、磨料分散体和任何非必要添加剂，第二个包装包括氧化剂。本发明 CMP 浆料各组分的其它两容器组合也在本领域普通技术人员的知识范围内。

本发明的 CMP 浆料的配制可为混合一种或多种配合剂和一种或多种金属氧化物磨料及去离子水，得到不含氧化剂的 CMP 前体。从浆料配制 CMP 浆料消除了含过氧化氢浆料所遇到的稳定性、运输和安全问题。这是因为可制备不含氧化剂的 CMP 浆料并把其运输到将要使用的地方，然后与如过氧化氢的氧化剂现场混合来制备 CMP 浆料。

本发明非必要浆料前体包括脲的含水混合物、至少一种配合剂和至少一种金属氧化物磨料。除了成膜剂外其它组分也可加入到含脲浆料前体。

本发明最优选的浆料前体包括如上所述量的煅制氧化铝、选自草酸铵、酒石酸、酒石酸铵或其混合物、并优选为酒石酸的配合剂、和表面活性剂。优选该浆料前体或其混合物的 pH 为约 5.0 - 约 9.0 。

多包装 CMP 浆料可与适合在硅片的所需金属层上使用的任何标准抛光设备一起使用。多包装体系包括在两个或多个容器中一种或多种含水或干燥形式的 CMP 浆料组分。通过如下方法、在把浆料涂于基材之前或当时使用多包装体系：将来自各种容器的组分按所需量合并得到包括上述量的至少一种氧化剂、配合剂和至少一种磨料的 CMP 浆料。优选的包装体系包括装有 CMP 浆料前体(包括氧化铝、脲、选自草酸铵、酒石酸、酒石酸铵或其混合物的配合剂、 pH 约为 5.0-8.0)的第一个容器，和装有过氧化氢的第二个容器。在抛光地点，将 CMP 前体与过氧化氢按抛光时的测定量配合，得到本发明的 CMP 浆料。

本发明的 CMP 浆料不明显增加二氧化硅的抛光速率。然而，本发明的 CMP 浆料在受控状态以良好的速率抛光铜、钛、氮化钛、钽和氮化钽层。因此，本发明的抛光浆料可有效控制钛、铜、氮化钛和钽和氮化钽层的抛光选择性。本发明的抛光浆料可在制造半导体集成电路的各个阶段使用，以提供按所需抛光速率进行有效抛光，同时将表面缺陷降至最低。

实施例

我们已发现，包括特定种类和量的至少一种磨料、至少一种氧化剂和配合剂的 CMP 浆料能够以高速率抛光包括铜合金、钛、和氮化钛、钽和氮化钽层的多金属层，同时呈现对介电层良好的选择性。

下列实施例说明本发明的优选实施方案以及使用本发明组合物的优选方法。

实施例 I

该实施例评估在有和没有成膜剂BTA的CMP浆料存在下铜的溶解和腐蚀。从电化学测试中推导出CMP处理中Cu的溶解速率。大多数电化学数据用由Cu旋转圆盘电极(具有Pine 转子)和273 Pontentionstat with Corrosion Software (由EG&G, PAR提供)构成的装置非现场(即不在抛光表中)给出。铂目电极用作助电极，并把饱和硫酸亚汞电极(MSE)作为参比电极。用预选的500rpm(或19.94m/秒，最大)旋转，转子和电极与磨料垫(用1.2kg或5磅/英寸^{2}向下的力)或向上升高的垫接触。

当金属表面被磨蚀(或在抛光工具上抛光时)以及磨蚀后该装置可测定金属溶解性。磨蚀值被认为是近似的测试抛光中的化学速率，同时后面的磨蚀测试值给出在给定浆料中的金属的腐蚀速率。具体的，记录电化学数据作为势动能极化曲线，以10mV/秒的速率电势从约-0.25V阴极到开放电路势到一些阳极势变化。

评估的每一种浆料的pH为7.0。浆料中所用的氧化铝为SEMI-SPERSE® W-A355煅制氧化铝分散体，由Cabot Corporation出售，并稀释至所希望的加入量。将用该装置测得的作为电流密度的铜溶解速率再次计算，表示为埃/分，并列于表1中。

表1

	浆料	磨蚀时铜溶解速率，埃/分	磨蚀后铜腐蚀速率，埃/分
1	3 %氧化铝、 2 % H_2O_2、 50ppmTriton DF-16 和0.04%BTA	4.8	0.2
2	同1但w/o BTA	24	4.8
3	3 %氧化铝、2 % H_2O_2、1 %草酸铵、50ppm Triton DF-16 和0.04%BTA	96	1.4
4	同3但w/o BTA	2,400	60
5	3 %氧化铝、 2 % H_2O_2、 1 %酒石酸、 3.65%脲、50ppm Triton DF-16 和0.04%BTA	96	1.1
6	同5但w/o BTA	240	24

结果表明：用仅含H_2O_2(和表面活性剂)的浆料磨蚀时和磨蚀后铜的溶解速率低，因为铜表面被氧化铜钝化(浆料2)。向H_2O_2中加入BTA引起有Cu溶解速率的另外表面膜(和没有在单一位磨蚀)(浆料1)。当加入强配合剂如草

酸铵到浆料中时，磨蚀时铜的溶解率比单独有过氧化物时高 100 倍(比较浆料 2 和 4)，同时铜腐蚀率 从约 5 增加至 60 埃/分。用成膜剂如 BTA 把磨蚀时 Cu 溶解率降至 96 埃/分，磨蚀后的降至 1.4 埃/分。有酒石酸，浆料 5 和 6，在有磨蚀或无磨蚀时、有或没有 BTA 时，铜的溶解速率仍相对低。因此，用配合剂，不明显影响氧化剂的钝化能力，不需要成膜剂 BTA 来限制 Cu 腐蚀率。

实施例 II

该实施例评估在有和没有 0.04%重量成膜剂 BTA 的 CMP 浆料抛光各种基材层的能力。每一种浆料包括 2.0 重量％的过氧化氢、 1.0 重量％的酒石酸、 3.0 重量％的煅制氧化铝磨料(来自 SEMI-SPERSE® W-A355 分散体，由 Cabot Corporation,出售)和 50ppm Triton DF-16 。将每一种浆料用氢氧化铵在使用前调节至 pH 7.0 。

将每一种 CMP 浆料施于涂有 Ti 、 TiN 或 Ta 底层的 PVD 铜硅片上，将该硅片放入 IPEC 472 抛光器 1 上，使该硅片承受 3 磅/英寸^{2}向下的力、操作台速度 55 rpm 和转轴速度 30 rpm 、反压为 0.8 磅/英寸^2，用 Rodel, Inc.制造的穿孔 IC1000/SUBA IV 垫架进行抛光。抛光结果列于下表 II 。

表 II

性能 参数	参数 w/TiN	参数 w/Ta	参数 w/TiN	参数 w/Ta
铜抛光速率	3000-8000 埃/分	3000-8000 埃/分	3639 埃/分	5600 埃/分
Cu WIWNU	4.7(15%)		5.6%	7.9%
对 Ti 的选择性	1.5 以及更高		1.8 ： 1	
对 TiN 的选择性	1.5:1		1.5:1	
对 Ta 的选择性		13:1		12:1
对 TaN 的选择性		7:1		8:1
对 SiO_2 的选择性	>100:1	>100:1	>100:1	>100:1
破坏(150μm)	1145 埃			
破坏(100μm)		2900 埃(15％过抛光)	850 埃	1100 埃

破坏(50μm)			650 埃	1200 埃
破坏(20μm)	577 埃			
破坏(15μm)			290 埃	290 埃
腐蚀	483 埃	1250 埃(15%过抛光)	255 埃	400 埃
后继 CMP 颗粒计数(无氧化物擦光)				<50 颗粒/硅片(具有 0.2μm 临界值)
PETEOS 上的 Cu(在 E10 中)				nd 至 80
PETEOS 粗糙度			<0.30nm rms (用 AFM)	
清理具有 1.6μm 加图案硅片的时间			<4 分	

结果表明：有和没有 BTA 的浆料的抛光性能不相上下，当考虑破坏和腐蚀时，没有 BTA 的浆料稍稍得到改进。

实施例 III

本实施例用具有不同浓度 H_2O_2 和酒石酸在 pH 为 7.0 的浆料来测定 Cu、Ta 和玻璃的除去速率。每一种浆料中所用的磨料为 SEMI-SPERSE® W-A355 煅制氧化铝分散体，由 Cabot Corporation 出售。抛光结果列于表 3 。PVD 铜硅片用 IPEC 472 工具、该硅片承受 3 磅/英寸^2 向下的力、操作台速度 55 rpm 和载体速度 30 rpm 、反压为 0.8 磅/英寸^2 进行抛光。

表 III

	浆料	铜除去速率 埃/分	Ta 除去速率 埃/分	PETEOS 除去速率 埃/分
1	3 % 氧化铝、2.5 % H_2O_2、1.25%酒石酸、3.65%脲、50ppmTriton DF-16	2396	434	77
2	5 % 氧化铝、5 % H_2O_2、0.7%酒石酸、3.65%脲、50ppmTriton DF-16	1025	432	78
3	2 % 氧化铝、5 % H_2O_2、0.3%酒石酸、3.65%脲、50ppmTriton DF-16	807	408	135

表 3 所列结果表明：过氧化物与酒石酸的重量比越高，Cu 除去速率越低(即钝化更好)。

本发明是没有成膜剂的代之以包括磨料、至少一种氧化剂和至少一种配合剂的 CMP 浆料前体和由此制得的浆料。本发明的 CMP 浆料通过形成可再生的薄钝化层而能以可控制的方式抛光金属层。结果，抛光处理中变化很小，浆料的性能更稳定和更易控制，抛光结果良好且提高产品的贮存寿命。

尽管本发明已通过具体的实施方案进行了描述，但应知道可在不离开本发明精神条件下进行替换。认为本发明范围不受说明书和实施例中的描述限制，而由下面的权利要求定义。