



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105983441 B

(45)授权公告日 2019.12.06

(21)申请号 201610170305.6

(22)申请日 2016.03.23

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105983441 A

(43)申请公布日 2016.10.05

(30)优先权数据  
62/136,706 2015.03.23 US  
15/070,590 2016.03.15 US

(73)专利权人 弗萨姆材料美国有限责任公司  
地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 周鸿君 史晓波 J-A·T·施瓦茨

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 吴亦华 徐志明

(51)Int.Cl.

B01J 31/04(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

C23F 3/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 104107693 A, 2014.10.22,

CN 104107693 A, 2014.10.22,

CN 102516876 A, 2012.06.27,

US 2009081927 A1, 2009.03.26,

CN 102585704 A, 2012.07.18,

审查员 张海峰

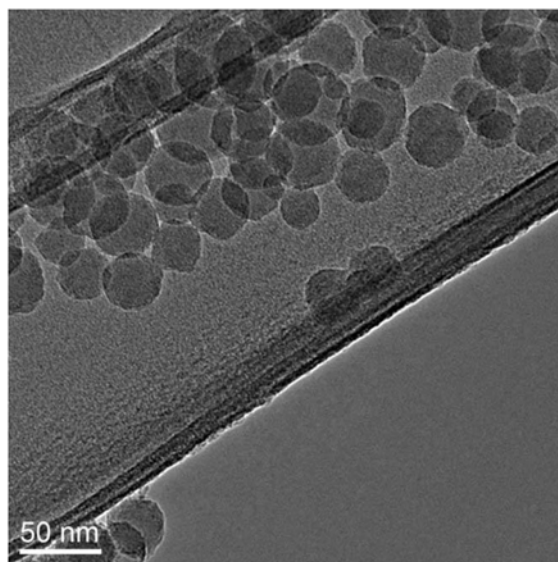
权利要求书4页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

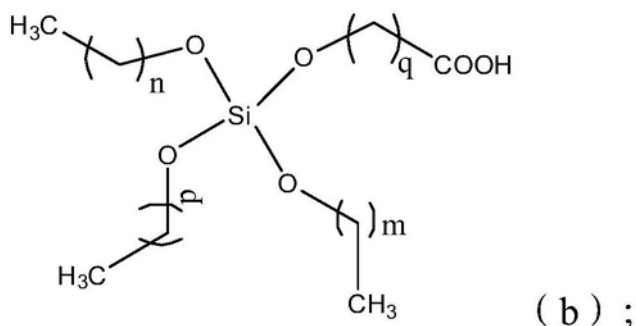
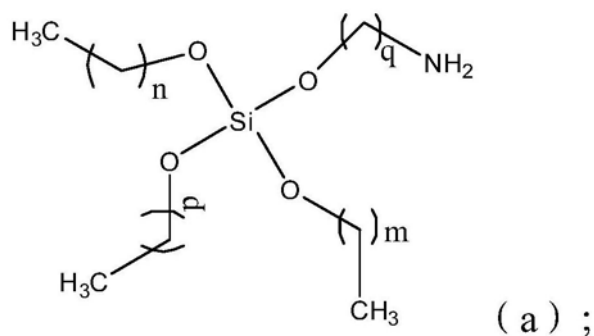
金属化合物化学锚定的胶体颗粒及其生产方法和用途

(57)摘要

公开了金属化合物化学锚定的胶体颗粒,其中金属化合物是分子形式。已经开发了通过化学结合将金属化合物均匀地化学锚定于胶体颗粒表面上的简易且快速的方法。金属化合物通过有机连接剂化学锚定于胶体颗粒的表面。均匀分布的金属化合物在该方法之后保持分子形式。该金属化合物化学锚定的胶体颗粒可以在金属化学机械平面化处理中用作固体催化剂。



1. 金属化合物化学锚定的胶体颗粒,其包含:  
胶体颗粒;  
通过化学键合均匀锚定于所述胶体颗粒的表面上的金属化合物;  
其中所述金属化合物是分子形式;  
其中所述金属化合物通过有机连接剂经由化学键合锚定在所述胶体颗粒的表面上;并且  
且  
其中所述有机连接剂是含有选自胺、羧酸及其组合的官能团的有机硅烷化合物。
2. 权利要求1所述的金属化合物化学锚定的胶体颗粒,其中所述胶体颗粒选自二氧化硅颗粒、晶格掺杂的二氧化硅颗粒、氧化锆颗粒、氧化铝颗粒、晶格掺杂的氧化铝颗粒、二氧化钛颗粒、氧化锆颗粒、二氧化铈颗粒、有机聚合物颗粒及其组合;并且所述胶体颗粒的大小在5-1000nm范围内;且所述金属化合物选自Fe化合物、Cu化合物、Ag化合物、Cr化合物、Mn化合物、Co化合物、Ni化合物、Ga化合物及其组合。
3. 权利要求1或2所述的金属化合物化学锚定的胶体颗粒,其中所述胶体颗粒是二氧化硅颗粒;所述金属化合物是铁化合物;所述有机连接剂是(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷;并且所述金属化合物化学锚定的胶体颗粒是铁化合物化学锚定的二氧化硅颗粒。
4. 一种制备金属化合物化学锚定的胶体颗粒的方法,其包括:  
提供包含胶体颗粒的溶液;  
提供可溶性金属化合物前体;  
提供含有选自胺、羧酸及其组合的官能团的有机连接剂;  
混合所述包含胶体颗粒的溶液、所述有机连接剂和所述可溶性金属化合物前体;以及  
形成所述金属化合物化学锚定的胶体颗粒;  
其中所述有机连接剂使胶体颗粒表面改性并且使金属化合物通过化学键合锚定在所述胶体颗粒表面上以形成所述金属化合物锚定的胶体颗粒;并且所述金属化合物是分子形式;  
其中所述有机连接剂是含有选自胺、羧酸及其组合的官能团的有机硅烷化合物。
5. 权利要求4所述的方法,其中所述包含胶体颗粒的溶液含有0.01至30重量%的胶体颗粒;所述胶体颗粒选自二氧化硅颗粒、晶格掺杂的二氧化硅颗粒、氧化锆颗粒、氧化铝颗粒、晶格掺杂的氧化铝颗粒、二氧化钛颗粒、氧化锆颗粒、二氧化铈颗粒、有机聚合物颗粒及其组合;并且所述胶体颗粒的大小在5-1000nm范围内。
6. 权利要求4或5所述的方法,其中所述有机连接剂具有选自以下的一般分子结构:



及其组合；

其中n、m、p、q是亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)的数目，并且各自独立地选自1至12的数字。

7. 权利要求6所述的方法，其中所述有机连接剂选自(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)、十八烷基二甲基乙氧基硅烷、(3-氨基丙基)-二乙氧基-甲基硅烷、(3-氨基丙基)-二甲基-乙氧基硅烷、(3-氨基丙基)-三甲氧基硅烷、乙基(二甲基)乙氧基硅烷、3-(乙氧甲酰基)丙基二甲基乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三烷氧基硅烷、异氰酸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、氰乙基三烷氧基硅烷、4,5-二氢-1-(3-三烷氧基甲硅烷基丙基)咪唑、丙烯酸3-(三烷氧基甲硅烷基)-甲基酯、三烷氧基[3-(氧杂环丙烷基烷氧基)丙基]-硅烷、2-丙烯酸2-甲基-3-(三烷氧基甲硅烷基)丙酯、[3-(三烷氧基甲硅烷基)丙基]脲、N-[(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺三乙酸、三甲氧基甲硅烷基丙基二亚乙基三胺及其组合。

8. 权利要求4或5所述的方法；其中所述可溶性金属化合物选自Fe化合物、Cu化合物、Ag化合物、Cr化合物、Mn化合物、Co化合物、Ni化合物、Ga化合物及其组合。

9. 权利要求4或5所述的方法，其中所述可溶性金属化合物前体含有羧基官能团、1-氨基-ω-(羟基氨基)烷螯合剂或其组合。

10. 权利要求4或5所述的方法，其中所述可溶性金属化合物前体是含有羧酸官能团的铁化合物前体，其选自柠檬酸铵铁；草酸铁；乙酸铁；酒石酸铁；含有选自次氨基乙酸、乙二胺四乙酸、磷酸、苹果酸、酒石酸、α-羟基羧酸、铁运载体、二羟基苯丙氨酸(DOPA)、ω-N-羟基氨基酸的螯合剂的铁化合物，及其组合。

11. 权利要求4或5所述的方法，其中所述可溶性金属化合物前体是含有羧酸官能团的铁化合物前体，其选自柠檬酸铵铁；草酸铁；乙酸铁；酒石酸铁；含有选自次氨基乙酸、乙二胺四乙酸、磷酸、乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、铁运载体、二羟基苯丙氨酸(DOPA)、ω-N-羟基氨基酸的螯合剂的铁化合物，及其组合。

12. 权利要求4或5所述的方法,其中所述包含胶体颗粒的溶液含有0.01至30重量%的胶体颗粒;并且所述可溶性金属化合物前体与所述胶体颗粒的重量%比率在0.001至3范围内。

13. 权利要求4或5所述的方法,其中所述可溶性金属化合物前体是柠檬酸铵铁,所述胶体颗粒是胶体二氧化硅颗粒,所述有机连接剂是(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES),并且所述金属化合物化学锚定的胶体颗粒是铁化合物化学锚定的二氧化硅颗粒。

14. 权利要求4或5所述的方法,其中所述混合在16°C至100°C范围的温度下进行。

15. 一种抛光组合物,其包含:

0.01至1.00重量%的根据权利要求1-3任一项所述的金属化合物化学锚定的胶体颗粒;

0-10重量%的磨料;

0.05-10重量%的氧化剂;和

液体载体;

其中

所述组合物的pH为2.0至12。

16. 权利要求15所述的抛光组合物,其中所述磨料选自二氧化硅,氧化铝,二氧化钛,二氧化铈,氧化锆,纳米尺寸的金刚石颗粒,纳米尺寸的氮化硅颗粒,单峰分布、双峰分布、多峰分布胶体磨料颗粒,基于有机聚合物的软磨料,表面涂布或改性的磨料,及其组合。

17. 权利要求15或16所述的抛光组合物,其中所述氧化剂选自过氧化氢和其他过氧化合物、高碘酸、碘酸钾、高锰酸钾、过硫酸铵、钼酸铵、硝酸铁、硝酸、硝酸钾及其组合。

18. 权利要求15或16所述的抛光组合物,其中所述抛光组合物包含铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒;胶体二氧化硅颗粒;过氧化氢;蒸馏水或去离子(DI)水;并且pH在6-9范围内。

19. 权利要求15或16所述的抛光组合物,其中所述抛光组合物还包含选自以下的至少一种:

0.0001重量%至2重量%的腐蚀抑制剂;

0.01重量%至0.5重量%的pH调节剂;

0.0001重量%至0.50重量%的表面活性剂;和

0.0001重量%至0.1重量%的杀生物剂。

20. 一种化学机械抛光具有至少一个含金属表面的半导体衬底的方法,其包括以下步骤:

a) 提供所述半导体衬底;

b) 提供抛光垫;

c) 提供根据权利要求15-19任一项所述的抛光组合物;

d) 将所述至少一个含金属表面与所述抛光垫及所述抛光组合物接触;以及

e) 抛光所述至少一个含金属表面;

其中所述至少一个含金属表面的至少一部分与所述抛光垫及所述抛光组合物二者接触。

21. 权利要求20所述的方法,其中所述金属选自钨(W)、铜(Cu)、钴(Co)、钌(Ru)、钽(Ta)

及其组合。

22. 权利要求20或21所述的方法,其中所述金属是钨(W);并且所述抛光组合物包含铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒、胶体二氧化硅颗粒、过氧化氢、蒸馏水或去离子(DI)水;并且pH为6-9。

23. 一种用于包含至少一个含金属表面的半导体衬底的化学机械平面化的系统,所述系统包括:

抛光垫;和

根据权利要求15-19任一项所述的抛光组合物;

其中在所述系统的使用中,所述至少一个含金属表面与所述抛光垫及所述抛光组合物接触。

24. 权利要求23所述的系统,其中所述金属选自钨(W)、铜(Cu)、钴(Co)、钌(Ru)、钽(Ta)及其组合。

25. 权利要求23或24所述的系统,其中所述金属是钨(W);并且所述抛光组合物包含铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒、胶体二氧化硅颗粒、过氧化氢、蒸馏水或去离子(DI)水;并且pH为6-9。

## 金属化合物化学锚定的胶体颗粒及其生产方法和用途

[0001] 本申请要求2015年3月23日提交的美国临时申请第62/136706号的权益。该申请的公开内容通过引用并入本文。

### 技术领域

[0002] 本发明一般涉及金属化合物化学锚定的 (anchored) 胶体颗粒及其生产方法和用途。

### [0003] 发明背景

[0004] 金属化合物化学锚定的胶体颗粒更具体地是具有通过化学键合均匀锚定于表面的金属化合物的胶体颗粒。金属化合物是分子形式。金属化合物化学锚定的胶体颗粒可以广泛用于工业中,例如,充当提高大量不同工艺的反应速率的催化剂。例如,它们可以在半导体晶片的化学机械平面化(CMP)中用作固体催化剂。

[0005] 很多材料用在集成电路如半导体晶片的制造中。材料一般归入三类——介电材料、粘附和/或屏障层及导电层。工业中已知多种衬底的使用,例如,介电材料,如TEOS、等离子体增强TEOS (PETEOS) 和低k介电材料;屏障/粘附层,如鞣铜(tan copper)、钽、钛、氮化钽和氮化钛;和导电层,如铝、钨和贵金属。

[0006] 集成电路通过使用众所周知的多层互联而进行互联。互联结构一般具有第一金属化层、互联层、第二金属化层及通常第三和后续的金属化层。层间介电材料例如二氧化硅和有时低k材料被用于使硅衬底或孔(well)中的不同金属化层电隔离。不同互联层之间的电连接通过使用金属化通道(via)和特别是钨通道而实现。美国专利第4,789,648号描述了一种用于在绝缘体膜中制备多个金属化层和金属化通道的方法。以相似的方式,金属接触被用来在互联层与在孔中形成的器件之间形成电连接。金属通道和接触通常被钨填充,并通常采用粘附层(例如氮化钛(TiN)和/或钛)来将金属层(例如钨金属层)粘着于介电材料。

[0007] 由于钨在通过化学气相沉积(CVD)填充通道方面的优越性,所以W(钨)是在IC制造中广泛用于形成连接层间金属线的触点、通道和孔的材料。

[0008] 在典型的方法中,通道孔蚀刻通过层间介电质(ILD)至互联线或至半导体衬底。然后,通常在ILD上形成薄粘附层如氮化钛和/或钛,并引导至所蚀刻的通道孔中。然后,钨膜毯覆式沉积到粘附层上和通道中。持续沉积直至通道孔被钨填充。最后,通过化学机械抛光(CMP)去除过量的钨以形成触点和通道。

[0009] 在典型的CMP方法中,衬底(例如晶片)与附着在压盘(platen)上的旋转抛光垫接触。CMP浆料(通常是磨料和化学反应性混合物)在衬底的CMP加工过程中供应到垫。在CMP方法过程中,垫(固定到压盘)与衬底旋转而同时晶片承载系统或抛光头施加针对衬底的压力(下向力)。浆料通过由于平行于衬底的垫的旋转运动的作用而与衬底膜化学地或机械地相互作用来完成平面化(抛光)方法。以这种方式持续抛光直至去除衬底上的期望的膜,通常的目的是有效地使衬底平面化。通常金属CMP浆料含有悬浮在氧化性水性介质中的磨料材料(如二氧化硅或氧化铝)。

[0010] 金属(例如钨)去除速率与介电基底去除速率的比率称为在由金属和介电材料组

成的衬底的CMP加工过程中金属去除相对于介电质去除的“选择性”。

[0011] 当使用具有相对于介电质去除的金属去除高选择性的CMP浆料时,金属层易于被过度抛光,从而产生金属化区域中的凹陷(depression)或“碟化(dishing)”效应。由于在半导体制造中的平版印刷和其他约束,该特征(feature)变形是不可接受的。

[0012] 另一个不适合于半导体制造的特征变形称为“侵蚀”。侵蚀是介电质区域和金属通道或沟的致密阵列之间的形态差异。在CMP中,致密阵列中的材料可以以比周围的介电质区域更快的速率去除或侵蚀。这导致介电质区域与致密金属(例如铜或钨)阵列之间的形态差异。

[0013] 随着工业标准趋向于更小的器件特征,对于提供优异的IC芯片纳米结构平面化的钨CMP浆料有着持续发展的需要。具体而言,对于28nm技术节点及以上的应用,浆料产品必须提供可调节的去除速率和金属与介电质之间可调节的选择性,减少侵蚀与碟化而同时维持足够的去除速率。

[0014] 浆料化学作用在通过CMP方法去除W材料方面起到重要作用。W浆料应当由适合的磨料与适宜的化学品组成以符合要求。通常,由于通过在表面上形成比W材料软的钝化氧化钨层,并且该表面通过磨料颗粒机械地磨损,氧化剂在提高去除速率方面起到重要作用,所以氧化剂被加入到W浆料中。

[0015] 胶体二氧化硅作为用于CMP方法的抛光磨料起到重要作用。在改变这些浆料以使其适合于不同材料和应用的CMP方法方面,已经进行了几种尝试。

[0016] 最近的工作是在将催化剂涂布到磨料上以增强氧化剂与要在CMP方法过程中抛光的金属之间的化学反应进行。

[0017] US4,478,742公开了生产乙酸铁涂布的硅溶胶的方法,其包括以下步骤:在铁盐由此转化成乙酸铁并且被涂布在硅溶胶上的条件下,使不含离子的胶体二氧化硅和无机铁盐的混合物与乙酸盐形式的强碱性阴离子交换树脂接触的,由此产生乙酸铁涂布的硅溶胶。

[0018] US7,014,669、US7,029,508和US7,427,305教导了用于化学机械抛光的组合物,其包含具有至少部分地被催化剂涂布的表面的至少一种磨料颗粒。该催化剂包含除第4(b)族、第5(b)族或第6(b)族金属以外的金属。该组合物进一步包含至少一种氧化剂。该组合物据信由于涂布在磨料颗粒表面上的催化剂与氧化剂之间在催化剂表面处的相互作用而有效。本发明还提供了在衬底表面上抛光特征或层(如金属膜)中采用该组合物的方法。本发明另外地提供了这种方法产生的衬底。

[0019] Young-Jae Kang等(J.Colloid&Inter.Sci.2010,349,402-407)公开了使用含有Fe离子的可商购热解法二氧化硅浆料,在胶体二氧化硅上沉淀Fe(金属)以克服导致产生缺陷的稳定性的新方法。更具体地,Young-Jae Kang等使用具有或不具有通过离子交换方法的Fe沉淀的硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )作为原料合成了胶体二氧化硅颗粒。

[0020] J.Colloid&Inter.Sci.2005,282,11-19研究了铁氧化物涂布的二氧化硅的合成和特征描述。三层分级因子研究(three-level fractional factorial study)被用来确定产生针铁矿涂布的二氧化硅的最优条件。获得的涂层的量在0.59和21.36mg Fe g<sup>-1</sup>固体之间。在使用吸附或沉淀的涂布中最显著的因子是二氧化硅的粒径,其中随着二氧化硅大小从1.5mm减小至0.2mm,Fe从平均0.85增加至9.6mg Fe g<sup>-1</sup>固体。包括涂布温度、初始铁浓度和接触时间的其他所调查的因子较不重要。观察到铁氧化物涂层是非均匀的,集中在粗糙

的凹面区域中。FTIR显示出带位移以及新的带,表明Fe-O和Si-O键的化学环境的变化;这些结果以及侵蚀研究表明氧化物涂层与二氧化硅表面之间的相互作用可能涉及化学力。由于纳米尺寸的铁氧化物涂层增加了表面积,引入了小的孔,并且改变了二氧化硅的表面电荷分布,所以涂布系统展示出与未涂布的二氧化硅的亲水性相比对Ni的更高亲水性。

[0021] US2013/0068995公开了具有吸附到其上的金属离子的二氧化硅,并且提供了其制造方法。这种具有吸附到其上的金属离子的二氧化硅是具有吸附到其上的金属离子并且被过硫酸盐改性的二氧化硅。该方法包括以下步骤。提供溶液,并且该溶液包含二氧化硅和过硫酸盐。加热该溶液以使二氧化硅与过硫酸盐反应,从而获得被过硫酸盐改性的二氧化硅。将金属离子源加入到溶液中,该金属离子源解离金属离子,并且被过硫酸盐改性的二氧化硅吸附该金属离子以获得具有吸附到其上的金属离子的二氧化硅。

[0022] 特别是考虑到半导体工业持续趋向于越来越小的特征尺寸,对于提供低的碟化和塞凹进 (plug recess) 效应的钨CMP方法和浆料有着明显的需要。

## 发明内容

[0023] 本发明公开了金属化合物化学锚定的胶体颗粒,其是具有通过化学键合均匀锚定于胶体颗粒的表面的金属化合物的胶体颗粒。金属化合物是分子形式。颗粒与金属化合物之间的化学键合可以是共价的、离子的、氢键的、或者是通过范德华力。更优选地,该键合性质上是共价的。这些键合到颗粒的金属化合物也可以称为激活剂。金属化合物化学锚定的胶体颗粒可以在CMP方法中用作新型固体催化剂。由于金属化合物是分子形式,所有金属化合物都可用于CMP方法中的催化反应。

[0024] 在一个方面,本发明提供了金属化合物化学锚定的胶体颗粒,其包含:

[0025] 胶体颗粒;

[0026] 通过化学键合均匀锚定于胶体颗粒的表面上的金属化合物;

[0027] 其中金属化合物是分子形式。

[0028] 在另一个方面,本发明提供了制备金属化合物化学锚定的胶体颗粒的方法,其包括:

[0029] 提供包含胶体颗粒的溶液;

[0030] 提供可溶性金属化合物前体;

[0031] 提供含有选自胺、羧酸及其组合的官能团的有机连接剂;

[0032] 混合包含胶体颗粒的溶液、有机连接剂和可溶性金属化合物前体;以及

[0033] 形成金属化合物化学锚定的胶体颗粒;

[0034] 其中

[0035] 有机连接剂使胶体颗粒表面改性并且使金属化合物通过化学键合均匀地锚定在胶体颗粒表面上以形成金属化合物锚定的胶体颗粒;并且

[0036] 金属化合物是分子形式。

[0037] 在又一个方面,本发明提供了抛光组合物,其包含:

[0038] 0.01至1.00重量%的金属化合物化学锚定的胶体颗粒,其中金属化合物通过化学键合均匀锚定于胶体颗粒的表面上并且是分子形式;

[0039] 0-10重量%的磨料;



[0040] 0.05-10重量%的氧化剂;和

[0041] 液体载体;

[0042] 其中

[0043] 组合物的pH为约2.0至约12。

[0044] 在又一个方面,本发明提供了化学机械抛光具有至少一个含金属表面的半导体衬底的方法,其包括以下步骤:

[0045] a) 提供半导体衬底;

[0046] b) 提供抛光垫;

[0047] c) 提供抛光组合物,该抛光组合物包含

[0048] 1) 0.01至1.00重量%的金属化合物化学锚定的胶体颗粒,其中金属化合物通过化学键合均匀锚定于胶体颗粒的表面上并且是分子形式;

[0049] 2) 0-10重量%的磨料;

[0050] 3) 0.05-10重量%的氧化剂;和

[0051] 4) 液体载体;

[0052] 其中组合物的pH为约2.0至约12;

[0053] d) 将至少一个含金属表面与抛光垫及抛光组合物接触;以及

[0054] e) 抛光该至少一个含金属表面;

[0055] 其中

[0056] 金属选自钨(W)、铜(Cu)、钴(Co)、钌(Ru)、钽(Ta)及其组合;并且

[0057] 该至少一个含金属表面的至少一部分与抛光垫及抛光组合物二者接触。

[0058] 在又一个方面,本发明提供了用于包含至少一个含金属表面的半导体衬底的化学机械平面化的系统,该系统包括:

[0059] 抛光垫;和

[0060] 抛光组合物,该抛光组合物包含

[0061] a) 0.01至1.00重量%的金属化合物化学锚定的胶体颗粒,其中金属化合物通过化学键合均匀锚定于胶体颗粒的表面上并且是分子形式;

[0062] b) 0-10重量%的磨料;

[0063] c) 0.05-10重量%的氧化剂;和

[0064] d) 液体载体;

[0065] 其中组合物的pH为约2.0至约12;

[0066] 其中在该系统的使用中,该至少一个含金属表面与抛光垫及抛光组合物接触。

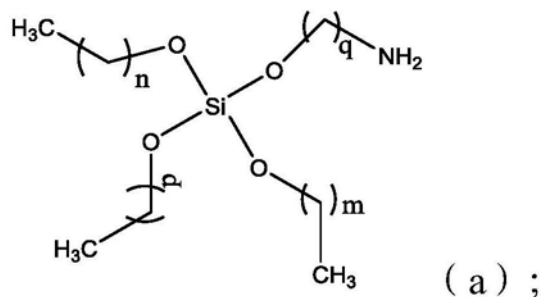
[0067] 胶体颗粒包括但不限于二氧化硅颗粒、晶格掺杂的二氧化硅颗粒、氧化锆颗粒、氧化铝颗粒、晶格掺杂的氧化铝颗粒、二氧化钛颗粒、氧化锆颗粒、二氧化铈颗粒、有机聚合物颗粒及其组合;胶体颗粒的大小在5-1000nm,优选10-500nm,更优选15-250nm范围内。

[0068] 金属化合物可以包括第1(b)族或第8族金属的化合物。金属化合物包括但不限于Fe、Ru、Rh、Ir、Pt、Ag、Au、Cu和Pd的化合物。通常,优选的激活剂是铁、铜、铈、镍、锰和/或钴。它们可以任意组合使用。更优选的激活剂是铁或铈盐。

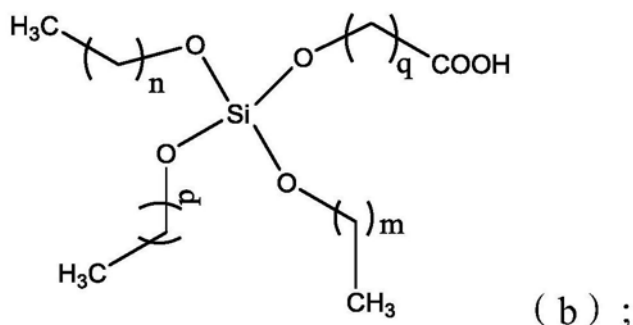
[0069] 可溶性金属化合物前体包括但不限于含有羧基官能团、1-氨基- $\omega$ -(羟基氨基)烷螯合剂或其组合的金属化合物前体。

[0070] 含有羧基官能团的可溶性金属化合物前体包括但不限于柠檬酸铵铁,草酸铁,乙酸铁,酒石酸铁,以及与选自次氨基乙酸、乙二胺四乙酸、膦酸、phosphone acids、乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸或者其他基于 $\alpha$ -羟基羧酸的试剂或铁运载体、二羟基苯丙氨酸(DOPA)、 $\omega$ -N-羟基氨基酸的各种螯合剂的铁络合物,及其组合。

[0071] 有机连接剂包括但不限于具有选自以下的一般分子结构的试剂:



[0072]



[0073] 及其组合;

[0074] 其中n、m、p、q是指连接到硅原子的氧原子与甲基之间的亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)的数目,并且在1至12的范围内。

[0075] 有机连接剂的具体实例包括但不限于(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)、十八烷基二甲基乙氧基硅烷、(3-氨基丙基)-二乙氧基-甲基硅烷、(3-氨基丙基)-二甲基-乙氧基硅烷、(3-氨基丙基)-三甲氧基硅烷、乙基(二甲基)乙氧基硅烷、3-(乙氧甲酰基(carboethoxy))丙基二甲基乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三烷氧基硅烷(glycidoxypropyltrialkoxysilane)、异氰酸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、氰乙基三烷氧基硅烷、4,5-二氢-1-(3-三烷氧基甲硅烷基丙基)咪唑、丙烯酸3-(三烷氧基甲硅烷基)-甲基酯、三烷氧基[3-(氧杂环丙烷基(oxiranyl)烷氧基)丙基]-硅烷、2-丙烯酸2-甲基-3-(三烷氧基甲硅烷基)丙酯、[3-(三烷氧基甲硅烷基)丙基]脲、N-[(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺三乙酸、三甲氧基甲硅烷基丙基二亚乙基三胺及其组合。

[0076] 磨料颗粒包括但不限于二氧化硅,氧化铝,二氧化钛,二氧化铈,氧化锆,金刚石颗粒,氮化硅颗粒,单峰分布(mono-modal)、双峰分布(bi-modal)、多峰分布(multi-modal)胶体颗粒,基于有机聚合物的软磨料,表面涂布或改性的颗粒,及其组合。通过任何适合的技术如动态光散射、电子显微镜、圆盘式离心技术测量的磨料颗粒的大小优选在0.001至1000  $\mu\text{m}$ 之间,或者优选在0.01至10  $\mu\text{m}$ 之间,或者最优选在0.03至0.1  $\mu\text{m}$ 之间。

[0077] 氧化剂包括但不限于过氧化氢和其他过氧化物、高碘酸、碘酸钾、高锰酸钾、过

硫酸铵、钼酸铵、硝酸铁、硝酸、硝酸钾及其组合。

[0078] 在另一个重要的实施方式中,激活剂可以与产生自由基的化合物反应。激活剂可以保持在基质中,使得含有形成自由基的化合物的流体恰在与衬底接触之前与激活剂接触。

[0079] 优选地,激活剂可以在没有光化辐射的情况下有效地起作用。在某些实施方式中,光化辐射可用于提高反应速率。

[0080] 任选地,抛光组合物还包含以下的一种或多种:

[0081] 腐蚀抑制剂;

[0082] pH调节剂;

[0083] 表面活性剂;和

[0084] 杀生物剂。

[0085] 附图简要说明

[0086] 在构成本说明书的实质部分的附图中示出了:

[0087] 图1描述了具有化学锚定于表面上的铁化合物的所制备二氧化硅颗粒的透射电子显微(TEM)图像。

[0088] 图2描述了具有化学锚定于表面上的铁化合物的所制备二氧化硅颗粒的能量分散谱(EDS)。

## 具体实施方式

[0089] 本发明公开了金属化合物化学锚定的胶体颗粒;将金属化合物化学锚定于胶体颗粒表面上的简易且快速的方法;使用金属化合物化学锚定的胶体颗粒的CMP浆料。

[0090] 金属化合物通过有机连接剂化学连接到胶体颗粒的表面。金属化合物在处理之后保持分子形式。本文中的本发明方法产生了金属化合物在胶体颗粒的表面上的均匀锚定。

[0091] 当那些金属化合物化学锚定的胶体颗粒被用于CMP浆料中时,所有金属化合物化学锚定的胶体颗粒可用于CMP方法中的催化反应。

[0092] 胶体颗粒包括但不限于二氧化硅颗粒、晶格掺杂的二氧化硅颗粒、氧化锆颗粒、氧化铝颗粒、晶格掺杂的氧化铝颗粒、二氧化钛颗粒、氧化锆颗粒、二氧化铈颗粒、有机聚合物颗粒及其组合。

[0093] 有机聚合物颗粒包括但不限于羧酸聚合物,例如来源于单体如丙烯酸、低聚丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸和乙烯基乙酸的那些。这些聚合物的分子量可以是20000至10000000。

[0094] 胶体颗粒可以具有各种不同的尺寸。用于CMP应用的胶体颗粒的尺寸在5-1000nm,优选10-500nm,最优选15-250nm的范围内。胶体颗粒可以具有各种形状,如球形、茧状(cocoon)、立方体形、矩形、集料(aggregate)等等。

[0095] 胶体颗粒溶液含有0.01至30重量%的胶体颗粒。其余是溶剂,如蒸馏水和去离子(DI)水。

[0096] 金属化合物可以包括过渡金属如铜、锰、钴和铈以及更传统的铁和铜的化合物。在一个重要的实施方式中,含金属化合物含有除元素周期表的第4(b)族、第5(b)族或第6(b)族金属以外的金属。在一个实施方式中,第1(b)族或第8族金属的化合物是优选的含金属化

合物。

[0097] 金属化合物包括但不限于Fe、Ru、Rh、Ir、Pt、Ag、Au、Cu和Pd的化合物。通常,优选的激活剂是铁、铜、铈、镍、锰和/或钴。它们可以任意组合使用。更优选的激活剂是铁或铈盐。

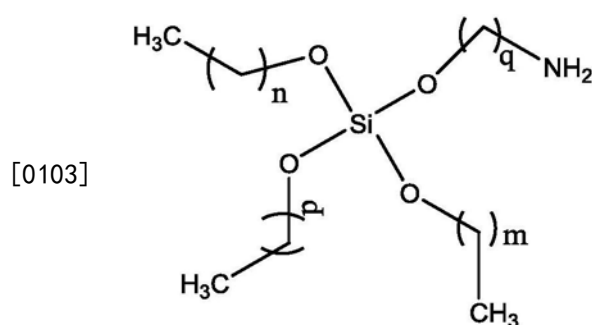
[0098] 金属化合物前体是水溶性的。水溶性金属化合物前体包括但不限于含有羧基官能团、1-氨基- $\omega$ -(羟基氨基)烷螯合剂或其组合的可溶性金属化合物前体。

[0099] 含有羧基官能团的可溶性金属化合物前体包括但不限于柠檬酸铵铁,草酸铁,乙酸铁,酒石酸铁,以及与选自次氨基乙酸、乙二胺四乙酸、膦酸、phosphonic acids、乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸或者其他基于 $\alpha$ -羟基羧酸的试剂、铁运载体二羟基苯丙氨酸(DOPA)、 $\omega$ -N-羟基氨基酸的各种螯合剂的铁络合物,及其组合。

[0100] 有机连接剂使胶体颗粒表面化学改性,并且仍然在改性颗粒的表面上保留适合的官能团以进一步允许将水溶性金属化合物锚定于颗粒表面上而获得固定化的金属化合物。金属化合物化学连接到胶体颗粒的表面。金属化合物在该处理之后保持分子形式。因此,固定化的金属化合物均匀地分布在胶体颗粒的表面上。所有那些固定化的金属化合物充当固态催化剂。

[0101] 有机连接剂包括但不限于含有胺和/或羧酸官能团的有机硅烷化合物。

[0102] 适合的含有胺的有机硅烷化合物之一具有如下所示的一般分子结构:



[0104] 其中n、m、p、q是指在连接到硅原子的氧原子与甲基之间及氧原子与胺基之间的(-CH<sub>2</sub>-)基团的数目。这些n、m、p、q数字独立地在1至12的范围内。

[0105] 这些亚甲基数可以具有以下可能的组合:

[0106] 1. 在所有数量都相同时,  $n=m=p=q$ ;

[0107] 2. 在三个数字相同, 但一个数字不同于其他三个数字时, 如  $n=m=p \neq q$ ;  $n=m=q \neq p$ ;  $n=p=q \neq m$ ; 和  $m=p=q \neq n$ 。

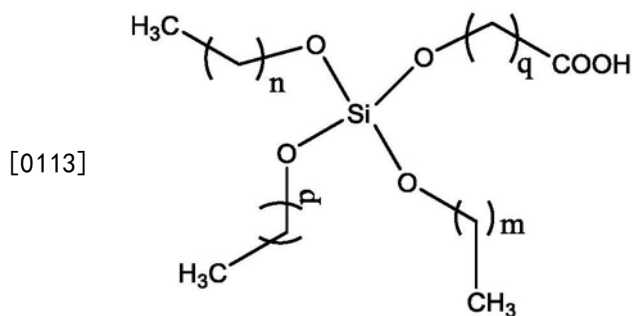
[0108] 3. 或者更任性地, 有两个相同的亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)单元, 且另外两个亚甲基单元数相同。

[0109] 4. 或者更任性地, 全部这四个亚甲基单元可以具有彼此不同的数目, 例如  $n \neq m \neq p \neq q$ 。

[0110] 还有可以通过化学偶联反应连接到胶体颗粒表面上的其他亚甲基连接单元的长度组合, 这允许有机硅烷化合物的更宽范围的选择。

[0111] 实例包括但不限于(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)、十八烷基二甲基乙氧基硅烷、(3-氨基丙基)-二乙氧基-甲基硅烷、(3-氨基丙基)-二甲基-乙氧基硅烷、(3-氨基丙基)-三甲氧基硅烷、乙基(二甲基)乙氧基硅烷、3-(乙氧甲酰基)丙基二甲基乙氧基硅烷。

[0112] 另一种类型的含有羧酸的有机硅烷具有如下所示的一般分子结构:



[0114] 如前文所指出的,  $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$  数字表示在连接到硅原子的氧原子与甲基之间以及在氧原子与羧酸基团之间的亚甲基 ( $-\text{CH}_2-$ ) 的数量。这些  $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$  数字独立地在 1 至 12 范围内。

[0115] 这些亚甲基数的组合已经在上文中描述。

[0116] 实例包括但不限于环氧丙氧基丙基三烷氧基硅烷、异氰酸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、氰乙基三烷氧基硅烷、4,5-二氢-1-(3-三烷氧基甲硅烷基丙基)咪唑、丙烯酸3-(三烷氧基甲硅烷基)-甲基酯、三烷氧基[3-(氧杂环丙烷基烷氧基)丙基]-硅烷、2-丙烯酸2-甲基-3-(三烷氧基甲硅烷基)丙酯、[3-(三烷氧基甲硅烷基)丙基]脲、 $N$ -[(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺三乙酸、三甲氧基甲硅烷基丙基二亚乙基三胺及其组合。

[0117] 胺和羧酸官能团都可以通过化学偶联反应连接到胶体颗粒表面上。化学改性胶体颗粒表面上的胺和羧酸官能团然后可以用于直接锚定均匀金属络合物盐并将它们转化成可用作固态催化剂的固定化金属化合物。

[0118] 金属化合物前体与胶体颗粒的重量%比率在 0.001 至 3 的范围内;并且有机连接剂与金属化合物前体的摩尔比率为 0.001 至 10。

[0119] 在一个实施方式中,各种大小的胶体二氧化硅颗粒和铁化合物被用于制备铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒。将来自金属化合物前体的金属化合物化学锚定于胶体颗粒表面上的方法通过有机连接剂进行。

[0120] 例如,将来自柠檬酸铵铁(铁化合物前体)的铁化合物化学锚定于胶体二氧化硅颗粒表面通过 3-(氨基丙基)三乙氧基硅烷 (APTES) (有机连接剂) 进行。

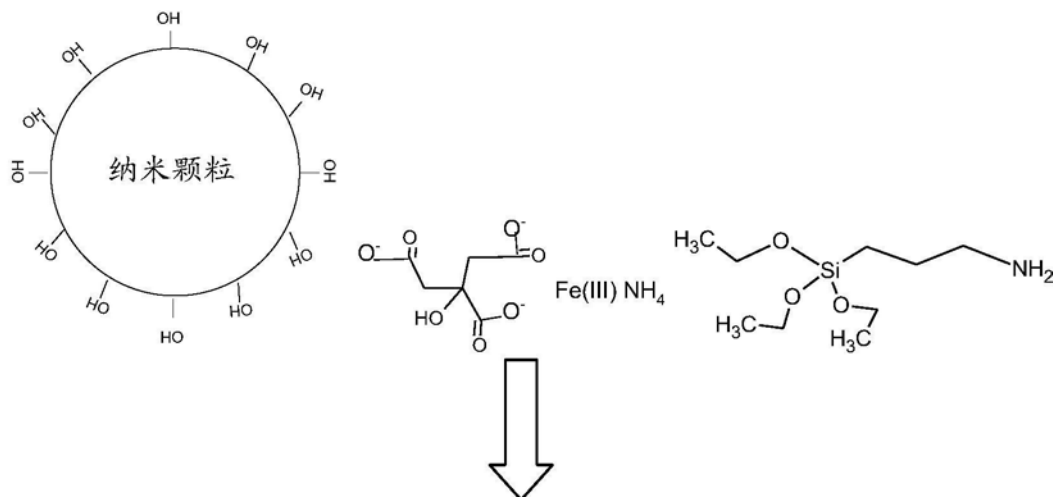
[0121] 在这个生产方法中,APTES 通过 Si (APTES 中的硅烷) 与 O (胶体二氧化硅颗粒表面上的氧) 的偶联反应连接到胶体二氧化硅颗粒并因此使胶体二氧化硅颗粒改性,APTES 仍然在改性二氧化硅颗粒的表面上保留适合的功能性胺基团以进一步允许将水溶性铁化合物化学锚定于胶体二氧化硅颗粒表面上的反应而获得固定化的铁化合物。

[0122] 铁化合物在该处理之后保持分子形式。该方法因此产生了在胶体二氧化硅颗粒表面上均匀且化学地锚定的铁化合物。请注意所有铁可用于 CMP 反应中的催化反应。

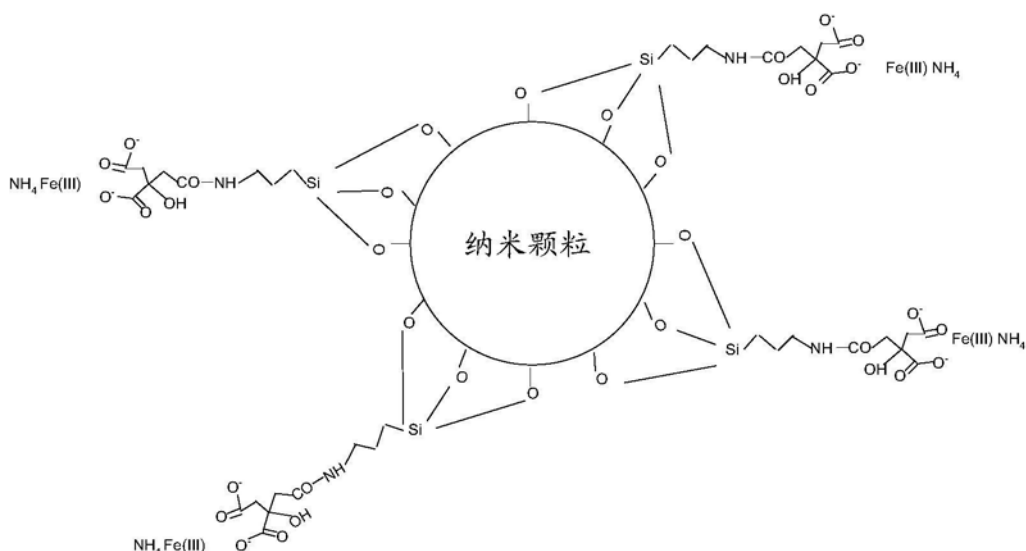
[0123] 在该生产方法中,胶体(例如二氧化硅)颗粒、有机连接剂(例如(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷) (APTES) 和铁化合物(例如柠檬酸铵铁)可以在  $16^{\circ}\text{C}$  至  $100^{\circ}\text{C}$  范围内的温度下混合在一起。

[0124] 混合序列可以是任意顺序/组合。如,铁化合物(例如柠檬酸铵铁)可以首先与有机连接剂(例如(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷) (APTES) 混合。然后胶体(例如二氧化硅)颗粒可以加入到混合物中。或者,有机连接剂(例如(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷) (APTES) 可以首先与胶体(例如二氧化硅)颗粒混合。然后铁化合物(例如柠檬酸铵铁)可以加入到混合物中。

[0125] 该生产方法的起始和最终物质的化学结构可以在如下所示的方案1中说明。



[0126]



[0127] 方案1. 起始物质和最终物质的化学结构。

[0128] 该方法的产物或最终物质是铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒。

[0129] 在一些实施方式中,化学锚定于颗粒表面的金属化合物可以在多种应用中用作非均相催化剂,例如但不限于水相氧化、芬顿反应催化、半导体光催化、非均相催化超声波分解、各种加氢方法、反硝化方法、加氢脱芳烃、加氢脱硫和有机合成反应。这些应用中的一些已经由Kari Pirkaanniemi和Mika Sillanpaa(Chemosphere 48(2002) 1047-1060)以及由Ingmar Bauer和Hans-Joachim Knolker(Chemical Reviews 115(2015) 3170-3387)描述。

[0130] 在另一个实施方式中,使用金属化合物化学锚定的胶体颗粒作为固体催化剂,可以制备用于抛光含有金属(包括但不限于钨(W)、铜(Cu)、钴(Co)、钌(Ru)、钽(Ta)及其组合)的半导体衬底的CMP抛光浆料(或组合物)。

[0131] 将金属化合物(如铁催化剂)以分子形式化学锚定或附着于胶体颗粒(如二氧化硅颗粒)表面是在CMP浆料中将它们用作催化剂的最有效方式。首先,所有金属原子(催化反应的活性位点)是溶液物质容易接近的。其次,在抛光过程中,化学反应在催化剂的存在下在氧化剂、金属衬底之间发生。催化剂越接近金属衬底,催化剂越有效。例如,如果金属以颗粒形式存在,那么只有颗粒表面上的金属原子能够起到催化位点的作用。如果金属分子不附

着于胶体颗粒表面上,那么一些或大部分金属活性位点在反应过程中远离金属衬底表面并且无助于化学反应(形成的羟基自由基具有一定的寿命并且将重组,除非到达金属衬底并与之反应)。因此,通过将金属化合物附着于二氧化硅颗粒表面,浓度低得多的金属可以加入到浆料中而同时仍然获得高金属RR,其将潜在地在抛光后转换成较低的金属污染。

[0132] 将金属化合物化学锚定于胶体颗粒表面上也消除了在使用可溶性金属化合物时的常见问题——在pH范围内的稳定性。金属化合物通常对pH敏感,并且在一定的pH范围之外将失去稳定性。将可溶性金属化合物化学锚定于颗粒表面上克服了这个问题并且提供了稳定性良好的宽得多的pH范围。

[0133] 本发明中的CMP抛光浆料或组合物由化学锚定于胶体颗粒上的金属化合物、纳米尺寸的磨料、氧化剂、腐蚀抑制剂及其余的基本上液体载体组成。

[0134] 本发明中描述的化学锚定于胶体颗粒上的金属化合物可以在CMP方法中用作固态形式的催化剂。

[0135] CMP浆料含有在0.01重量%至10重量%范围内,优选在0.1重量%至0.5重量%范围内的化学锚定于胶体颗粒上的金属化合物。

[0136] 用于CMP抛光浆料的纳米尺寸的磨料颗粒包括但不限于二氧化硅,氧化铝,二氧化钛,二氧化铈,氧化锆,纳米尺寸的金刚石颗粒,纳米尺寸的氮化硅颗粒,单峰分布、双峰分布、多峰分布胶体磨料颗粒,基于有机聚合物的软磨料,表面涂布或改性的磨料,及其组合。二氧化硅可以是具有窄或宽的粒径分布,具有各种尺寸和具有各种形状的胶体二氧化硅,磨料的各种形状包括球形、茧形、集料形(aggregate shape)和其他形状,胶体二氧化硅的晶格内掺杂其他金属氧化物的胶体二氧化硅颗粒,如氧化铝掺杂的二氧化硅颗粒。氧化铝可以是胶体氧化铝,其包括 $\alpha$ -、 $\beta$ -和 $\gamma$ -型铝氧化物。二氧化钛可以是胶体的和光活化的二氧化钛。二氧化铈可以是铈氧化物或胶体铈氧化物。氧化锆可以是锆氧化物。

[0137] CMP抛光浆料含有0.01重量%至30重量%,优选0.5重量%至5重量%的磨料。

[0138] 用于所公开的钨CMP浆料的氧化剂包括但不限于过氧化氢和其他过氧化物、高碘酸、碘酸钾、高锰酸钾、过硫酸铵、钼酸铵、硝酸铁、硝酸、硝酸钾及其组合。优选的氧化剂是过氧化氢。

[0139] 本发明的CMP浆料含有0.1重量%至10重量%,优选1重量%至4重量%,最优选2重量%至3重量%的氧化剂。

[0140] 腐蚀抑制剂包括但不限于氰酸钾、聚乙烯亚胺和其他有机的聚合或低聚伯胺和仲胺。

[0141] CMP浆料含有在0.0001重量%至2重量%范围内,优选在0.0001重量%至0.25重量%范围内,更优选在0.0003重量%至0.01重量%范围内的腐蚀抑制剂。

[0142] 提供液体组分的主要部分的液体载体可以是水、或者水和其他与水混溶的液体的混合物。有利地,溶剂是水,如DI水。

[0143] 化学机械抛光(CMP)浆料还可以包含以下的一种或多种:

[0144] 腐蚀抑制剂;

[0145] pH调节剂;

[0146] 表面活性剂;

[0147] 和

[0148] 杀生物剂。

[0149] 腐蚀抑制剂包括但不限于氰酸钾、聚乙烯亚胺、其他有机的聚合或低聚伯胺和仲胺；及其组合。

[0150] 本发明的CMP浆料含有0.0001重量%至2重量%，优选0.0001重量%至0.25重量%的腐蚀抑制剂。

[0151] 用于CMP浆料的pH调节剂包括但不限于酸，如硝酸、无机或有机酸及其组合；碱，如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、无机碱或有机碱。优选的pH调节剂是硝酸和氢氧化钾。

[0152] 本发明的CMP浆料含有0.01重量%至0.5重量%，优选0.05重量%至0.15重量%的pH调节剂。

[0153] 用于所公开的钨CMP浆料的表面活性剂包括但不限于以下：

[0154] (a) 非离子表面润湿剂

[0155] 这些试剂通常是在同一分子中具有各种疏水和亲水性部分的含氧或含氮化合物，分子量在数百至超过1百万的范围内。这些物质的粘度也具有很宽的分布。

[0156] (b) 阴离子表面润湿剂

[0157] 这些化合物在分子框架的主要部分上具有负的净电荷，这些化合物包括但不限于具有适合的疏水性尾的以下盐，如烷基羧酸盐、烷基硫酸盐、烷基磷酸盐、烷基二羧酸盐、烷基二硫酸盐、烷基二磷酸盐，如烷氧基羧酸盐、烷氧基硫酸盐、烷氧基磷酸盐、烷氧基二羧酸盐、烷氧基二硫酸盐、烷氧基二磷酸盐，如取代的芳基羧酸盐、取代的芳基硫酸盐、取代的芳基磷酸盐、取代的芳基二羧酸盐、取代的芳基二硫酸盐、取代的芳基二磷酸盐，等等。这种类型的表面润湿剂的反荷离子包括但不限于以下离子，如钾、铵和其他正离子。这些阴离子表面润湿剂的分子量在数百至数十万范围内。

[0158] (c) 阳离子表面润湿剂

[0159] 这些阳离子表面润湿剂在分子框架的主要框架部分上具有正电荷。阳离子表面活性剂包括但不限于苯扎氯铵、苄索氯铵 (benzethonium chloride)、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷 (bronidox)、西曲溴铵 (cetrimonium bromide)、西曲氯铵 (cetrimonium chloride)、二硬脂酰二甲基氯化铵、月桂基甲基葡萄糖醇聚醚-10羟丙基氯化二铵 (lauryl methyl gluceth-10hydroxypropyl diammonium chloride)、奥拉氟 (olaflur)、四烷基氯化铵、四烷基氢氧化铵及其组合。

[0160] (d) 两性表面润湿剂

[0161] 这些化合物在主分子链以及它们相对反荷离子上具有正电荷与负电荷两者。这样的双极表面润湿剂的实例包括但不限于氨基-羧酸、氨基-磷酸和氨基-磺酸的盐。

[0162] 用于钨CMP浆料中的表面活性剂在0.0001%至0.50%，优选0.0005%至0.10%的范围内。

[0163] 用于所公开的钨CMP浆料的杀生物剂包括但不限于那些可商购的杀生物剂产品，如卡松 (Kathon)、卡松II和其他。

[0164] 用于钨CMP浆料的杀生物剂在0.0001%至0.1%，优选0.0005%至0.010%的范围内。

[0165] 对于CMP浆料，去除速率 (RR) ( $\text{\AA}/\text{分钟}$ ) 和晶片内不均匀度% (WIWNU%) 被用于量度浆料的性能。增加的RR和减小的WIWNU%指示更好的浆料性能。



[0166] 去除速率(RR)是在给定时间内去除的物质的平均量,通常在大量的点上计算:

$$[0167] \quad RR = \frac{\sum(\text{抛光前厚度} - \text{抛光后厚度}) / \text{点数}}{\text{抛光时间}}$$

[0168] 此外,在钨膜去除速率被增加的同时抛光介电膜的去除速率不受影响。因此,可以增加抛光钨/介电(W/D)膜的选择性以提供具有抛光W/D膜的更高选择性的钨CMP抛光浆料。

[0169] 本发明通过以下实施例进一步证明。

#### [0170] 工作实施例

[0171] 本文描述的相关方法需要使用用于对包含钨的衬底进行化学机械平面化的前述浆料。

[0172] 在生产方法中,合成了铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒。

[0173] 在CMP方法中,本文描述的抛光浆料和相关方法对广泛衬底的CMP有效,包括具有含金属(选自钨(W)、铜(Cu)、钴(Co)、钌(Ru)、钽(Ta)及其组合)表面的大多数衬底。

[0174] 在工作实施例中,含钨衬底(例如,具有W表面的晶片)面朝下放置在抛光垫上,抛光垫固定地附着于CMP抛光器的可旋转压盘。以这种方式,待抛光和平面化的衬底直接与抛光垫接触。晶片承载系统或抛光头被用来将衬底保持在适当的位置以及在CMP加工过程中对衬底背侧施加向下的压力,同时旋转压盘和衬底。在CMP加工过程中将抛光浆料(组合物)(通常连续地)施加到垫上以实现材料的去除而使衬底平面化。

#### [0175] 一般实验过程

[0176] 在下文呈现的实施例中,CMP实验使用以下给出的程序和实验条件进行。

[0177] 用于实施例中的CMP设备是Mirra<sup>®</sup>,由Applied Materials,3050Bowers Avenue,Santa Clara,California,95054制造。由Dow Chemicals供应的IC-1010垫在压盘上使用以进行空白晶片抛光研究。所述垫通过抛光二十五个虚拟氧化物(dummy oxide)(从TEOS前体通过等离子体增强CVD沉积,PETEOS)晶片来进行初试(break-in)。

[0178] 为了证明设备设定和垫初试合格,在基线条件下,用由Planarization Platform of Air Products Chemicals Inc.供应的Syton<sup>®</sup> OX-K胶体二氧化硅抛光两个PETEOS监测器(monitor)。使用厚度为8K埃的空白W晶片和TEOS晶片进行抛光实验。这些空白晶片购自Silicon Valley Microelectronics,1150Campbell Ave,CA,95126。

#### [0179] 参数:

[0180] Å:埃—长度单位

[0181] W:钨

[0182] BP:背压,单位psi

[0183] CMP:化学机械平面化=化学机械抛光

[0184] CS:载体速度

[0185] DF:下向力:在CMP过程中施加的压力,单位psi

[0186] min:分钟

[0187] ml:毫升

[0188] mV:毫伏

- [0189] psi:磅每平方英寸
- [0190] PS:抛光设备的压盘旋转速度,以rpm(每分钟转数)计
- [0191] SF:抛光组合物流量,ml/min
- [0192] wt%:(列出组分的)重量百分比
- [0193] TEOS:正硅酸四乙酯
- [0194] NU%(或WIWNU%):晶片内不均匀度%
- [0195]  $NU\% = (| \text{抛光前W膜厚度} - \text{抛光后W膜厚度} | / \text{总W膜厚度平均值}) \times 100\%$
- [0196] W RR 3.0psi:在CMP设备的3.0psi下向压力下测量的钨去除速率
- [0197] TEOS RR 3.0psi:在CMP设备的3.0psi下向压力下测量的TEOS去除速率
- [0198] W:TEOS选择性:在相同下向力(3.0psi)下的(W去除速率)/(TEOS去除速率)
- [0199] 铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒
- [0200] 将1000ppm APTES加入到含有3重量%二氧化硅溶液的500g溶液中。二氧化硅颗粒直径为~30nm。通过加入HNO<sub>3</sub>将溶液pH调节到低于4。溶液在80℃下加热2小时。
- [0201] 将600ppm柠檬酸铵铁(~100ppm Fe)加入到加热的溶液中。所得溶液再加热2小时。
- [0202] 或者,首先在溶液中混合APTES和柠檬酸铵铁。溶液在80℃下加热2小时。然后将二氧化硅溶液加入到溶液中,并继续再加热2小时。最终溶液中的所有化学组分保持与第一方法相同:3重量%二氧化硅,1000ppm APTES和600ppm柠檬酸铵铁。
- [0203] 获得了铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒。
- [0204] 图1示出了所制备的铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒的透射电子显微(TEM)图像。铁化合物通过化学键合锚定于胶体二氧化硅颗粒上。
- [0205] 图2示出了所制备的铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒的能量分散谱(EDS)。
- [0206] 第一眼看来,TEM图像中似乎只示出了二氧化硅颗粒。铁可能从TEM图像看不到。然而,EDS中Fe峰的低信号证实了铁的存在。如方案1中讨论和说明的,铁化合物以分子形式而非颗粒形式化学锚定于二氧化硅颗粒的表面。因此,TEM结果与所讨论的化学结构良好符合。铁化合物因其分子形式而可能不在TEM图像中看到。请注意来自TEM网格(grid)的铜峰。
- [0207] 可溶性铁试验
- [0208] 进行可溶性铁试验以看溶液中是否留下了任何可溶性铁。该程序如下所述进行。
- [0209] 溶液以13,500RPM离心1小时。取出上清液。通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行上清液的完全消化(通过H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与硫酸的混合物)以测量铁水平。铁水平测定为小于1ppm。因此,结果证实接近100%的铁附着于颗粒。
- [0210] 对照实验
- [0211] 为了验证各组分在合成或生产过程中的作用,进行了三个对照实验。结果总结于下表1中。
- [0212] 如方案1中讨论和说明的,实验1和3的结果表明APTES充当化学连接剂。APTES与二氧化硅颗粒(即胶体二氧化硅颗粒)表面快速反应并形成Si-O-Si键。以这种方式,二氧化硅颗粒表面现在携带来自APTES的官能团一胺基,其与来自铁前体(柠檬酸铵铁)的羧酸基团容易地反应,并且将水溶性铁化合物化学锚定于二氧化硅颗粒表面上以获得固定化的均匀分布的铁化合物。

[0213] 表1.具有不同起始条件的实验。

[0214]

实验	颗粒	铁前体	连接剂	结果
1	二氧化硅	柠檬酸铵铁	APTES	铁化合物附着于二氧化硅
2	二氧化硅	硫酸铵铁	APTES	大部分铁化合物保留在溶液中
3	二氧化硅	柠檬酸铵铁	N/A	大部分铁化合物保留在溶液中
4	N/A	柠檬酸铵铁	APTES	溶液保持相同的黄色, 并且没有颗粒形成

[0215] 实验1和2的结果表明如果铁前体(硫酸铵铁)不含有羧酸基团(例如,硫酸根基团),则将不发生铁化合物的附着。因此,含有羧酸基团的铁前体是对于将铁前体与胶体二氧化硅颗粒表面上的氨基偶联、并由此将铁化合物化学锚定于所述表面相当重要的。

[0216] 化学机械抛光

[0217] 进行W衬底的化学机械抛光。铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒用作固体催化剂。形成三种不同的CMP浆料并用来抛光含W的衬底。

[0218] 不含有固体催化剂的标准CMP浆料包含

[0219] 0.2重量%粒径为160nm的胶体二氧化硅;

[0220] 3重量%的过氧化氢;

[0221] 0.27重量%的胶体二氧化硅,其用作固体催化剂的基础颗粒;和

[0222] 其余是DI水;

[0223] 浆料pH在7.0至8.0的范围内。

[0224] 含有通过本发明的方法制备的固体催化剂的CMP浆料包含:

[0225] 0.27重量%的固体催化剂—铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒;

[0226] 0.2重量%粒径为160nm的胶体二氧化硅;

[0227] 3重量%的过氧化氢;和

[0228] 其余是DI水;

[0229] 其中胶体二氧化硅颗粒的直径为50nm,并且浆料的pH在7.0至8.0的范围内。

[0230] 如表2中所示,测量并比较含有和不含有铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒(固态催化剂)的CMP浆料的性能。

[0231] 表2.抛光性能的比较

样品	W RR (Å/min)
<b>CMP 浆料(含有通过本发明方法制备的固体催化剂)</b>	<b>6508</b>
<b>标准 CMP 浆料(不含有固体催化剂)</b>	<b>2770</b>

[0233] 表2结果显示,含有通过本发明中公开的方法制备的新的固体催化剂的CMP浆料给

出了与不含有固体催化剂的标准CMP浆料相比高得多的W RR (2.35倍)。

[0234] 含有新的固体催化剂的CMP浆料具有  $220\text{\AA}/\text{分钟}$  的TEOS RR。因此,CMP浆料还提供了W相对于TEOS的高去除选择性。

[0235] 最重要的,含有新的固体催化剂的CMP浆料给出了低得多的Fe水平( $\sim 11\text{ppm}$ ),因此CMP之后晶片上的金属污染少得多。

[0236] 结果表明,铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒作为固态催化剂具有在基础胶体颗粒上的铁化合物的均匀涂层和更高负载。在化学锚定于胶体颗粒表面时,每个铁原子都可以是催化中心。

[0237] 在CMP浆料中使用铁化合物化学锚定的胶体二氧化硅颗粒导致更好的性能,即在维持金属相对于介电材料的高去除选择性的同时具有高的金属RR( $\text{\AA}/\text{min}$ ),以及在CMP之后晶片上更少的金属污染。

[0238] 上文列出的本发明实施方式(包括工作实施例)是可以完成本发明的众多实施方式的示例。可以设想的是可以使用该方法的众多其他配置,并且该方法中使用的材料可以从具体公开的那些以外的众多材料中选出。

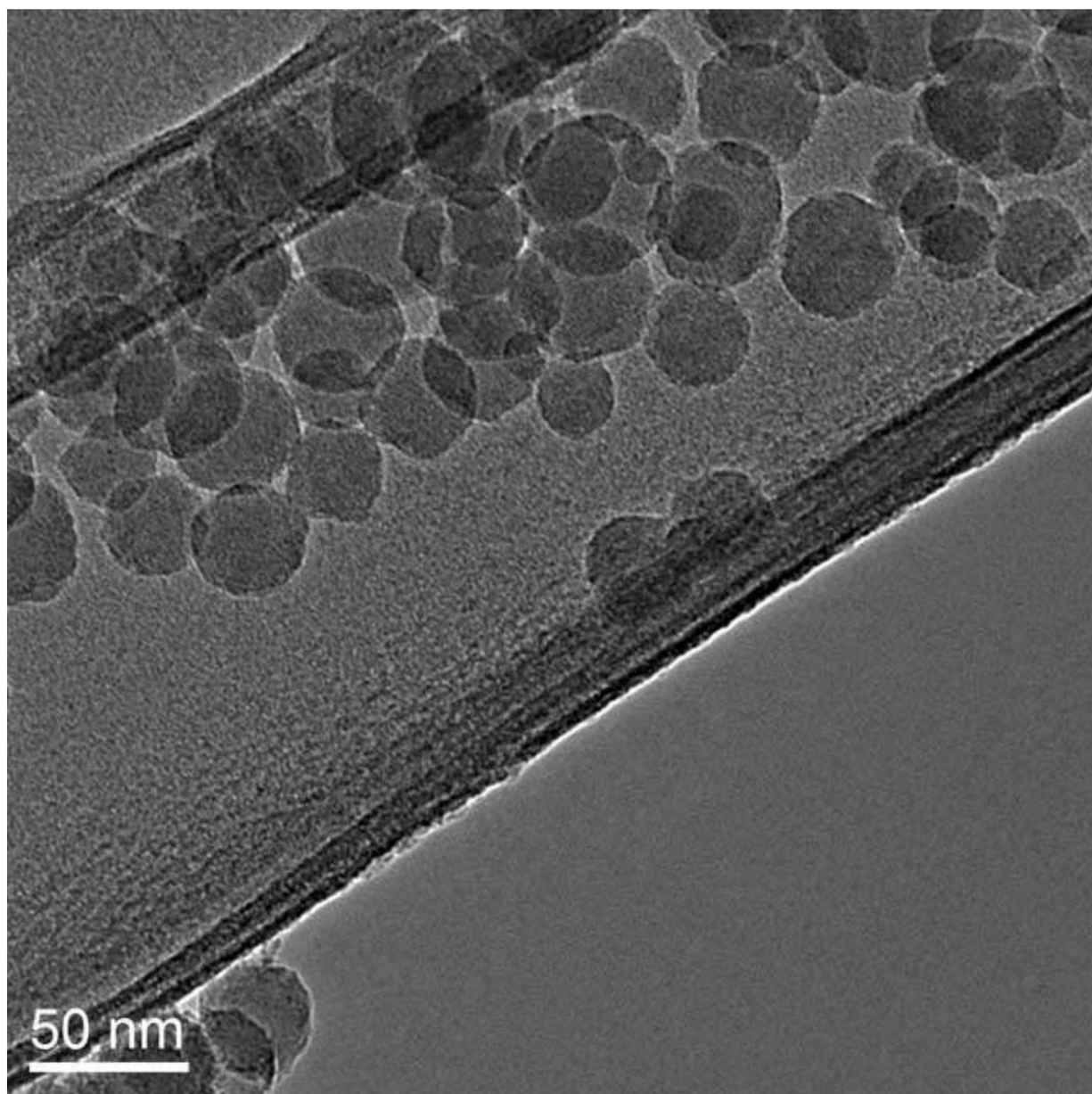


图1

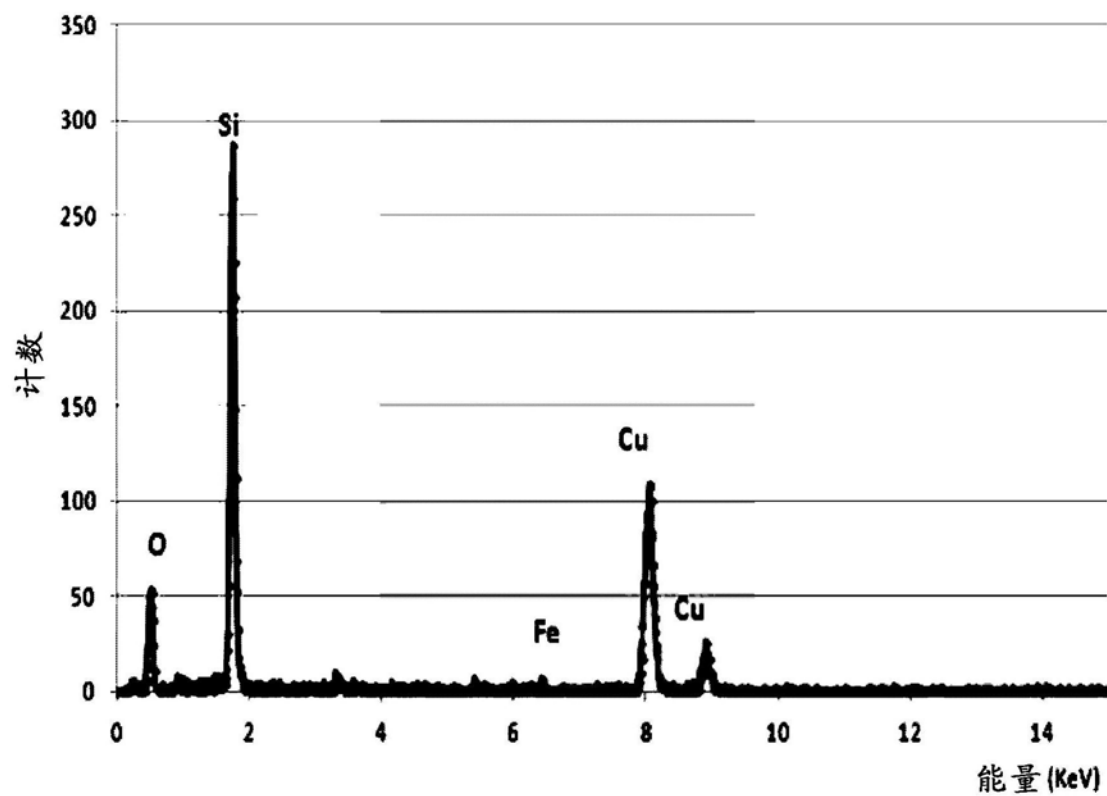


图2