



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1646650 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 03807995.X

B24B 1/00(2006.01)

(22) 申请日 2003.02.11

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10/074,757 2002.02.11 US

US 6177026 B1, 2001.01.23, 说明书第4栏  
第15行至第9栏第27行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004.10.09

US 6022400 A, 2000.02.08, 说明书第5栏第  
45行至第10栏第67行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2003/004144 2003.02.11

US 6251150 B1, 2001.06.26, 说明书第6栏  
第50行至第12栏第14行.

审查员 袁海宾

(87) PCT申请的公布数据

W02003/068882 EN 2003.08.21

(73) 专利权人 杜邦空中产品纳米材料公司

地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 R·J·斯莫尔 B·S·斯考特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

C09G 1/02(2006.01)

C09G 1/04(2006.01)

权利要求书 6 页 说明书 46 页

(54) 发明名称

附着在固体上并用于增强 CMP 配方的形成自由基的活化剂

(57) 摘要

本发明提供一种用于化学机械抛光的组合物，其包括至少一种具有部分被活化剂涂布的表面的磨料颗粒。该活化剂包括一种除 4(b) 族、5(b) 族或 6(b) 族的金属以外的金属。组合物进一步包括至少一种氧化剂。由于在活化剂表面，涂布在磨料颗粒表面的活化剂与氧化剂之间相互反应生成自由基，组合物被认为是有效的。本发明进一步提供一种用该组合物抛光衬底表面的部件或层，例如金属薄膜的方法。本发明还提供一种由此方法制造的衬底。

1. 一种用于化学机械抛光半导体或存储器件衬底的组合物，该组合物包括：

一种流体，其包括至少一种产生自由基的化合物，其选自过化合物、羟胺、臭氧、或其混合物，其中所述至少一种产生自由基的化合物在与至少一种活化剂接触时产生自由基，而且其中所述流体的 pH 值在 1 至 11 之间；和

大量颗粒，它们具有表面并且具有与该表面缔合的至少一种活化剂，其中所述活化剂与所述至少一种产生自由基的化合物反应形成一种含氧自由基，并且所述活化剂包括铁、铜、钴或其混合物，或者氧化铜、氧化铁或其混合物，

其中所述组合物在用于化学机械抛光工艺时将去除所需的金属，但却不会产生瑕疵或不均匀性，这样所述衬底不用经受进一步的加工即可成为可使用的半导体或存储器件成品。

2. 一种用于化学机械抛光半导体或存储器件衬底的组合物，该组合物包括：

一种流体，其包括至少一种产生自由基的化合物，其选自过化合物、羟胺、臭氧、或其混合物，其中所述流体中包括含量低于 500ppm 的具有多重氧化态的溶解金属离子，而且所述流体的 pH 值在 1 至 11 之间，而且其中所述至少一种产生自由基的化合物在与至少一种活化剂接触时产生自由基；和

大量颗粒，它们具有与流体接触的表面和与该表面缔合的至少一种活化剂，其中与该表面缔合的活化剂与所述至少一种产生自由基的化合物反应产生一种含氧自由基，而且所述活化剂是可离解的金属盐，按组合物的重量计算，其存在量是 5 至 10000ppm，

其中所述组合物在用于化学机械抛光工艺时将去除所需的金属，但却不会产生瑕疵或不均匀性，这样所述衬底不用经受进一步的加工即可成为可使用的半导体或存储器件成品。

3. 一种用于化学机械抛光半导体或存储器件衬底的组合物，该组合物包括：

一种流体，其包括至少一种产生自由基的化合物，其选自过化合物、羟胺、臭氧、或其混合物，其中所述化合物是一种与活化剂接触时产生含活性氧的自由基的氧化剂；和

大量颗粒，它们具有表面并且具有与该表面缔合的至少一种活化剂，其中所述活化剂包括与所述表面缔合的选自铁、铜、锰、钴、铈和镍中的至少一种的离子，其中按组合物的重量计算，与该表面缔合的活化剂的总存在量是 5ppm 至 30,000ppm，

其中所述组合物在用于化学机械抛光工艺时将去除所需的金属，但却不会产生瑕疵或不均匀性，这样所述衬底不用经受进一步的加工即可成为可使用的半导体或存储器件成品。

4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其中所述至少一种产生自由基的化合物是在组合物中以 0.01wt% 至 30wt% 的量存在的过化合物。

5. 如权利要求 4 所述的组合物，其中所述过化合物是至少一种过氧化物。

6. 如权利要求 5 所述的组合物，其中所述过化合物是过氧化氢，并且在组合物中的存在量为 0.01wt% 至 10wt%。

7. 如权利要求 5 所述的组合物，其中所述过化合物是过乙酸，并且在组合物中的存在量为 0.01wt% 至 10wt%。

8. 如权利要求 4 所述的组合物，其中所述过化合物是至少一种过硫酸盐。

9. 如权利要求 4 所述的组合物，其中所述过化合物是至少一种过磷酸盐。

10. 如权利要求 4 所述的组合物,其中所述过化合物是至少一种过碘酸盐。
11. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物,其中所述至少一种产生自由基的化合物是在组合物中的存在量为 0.01wt% 至 30wt% 的至少一种羟胺化合物。
12. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述至少一种产生自由基的化合物是过氧化物、过硫酸盐、过磷酸盐、过碘酸盐、臭氧和羟胺化合物中的至少两种,而且在组合物中的总含量为 0.01wt% 至 30wt%,而且其中所述活化剂是铈、铁、铜或它们的混合物,而且其中所述流体包括低于 100ppm 的具有多种氧化态的溶解金属。
13. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物,其中所述至少一种产生自由基的化合物是臭氧。
14. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物,其中所述组合物进一步含有一种选自金属盐、金属络合物和它们的混合物的氧化剂。
15. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物,其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是金属氧化物磨料。
16. 如权利要求 15 所述的组合物,其中所述金属氧化物是矾土、硅土、铈土或它们的混合物,而且其中按组合物的重量计算,与该表面缔合的活化剂的总含量为 10ppm 至 1,000ppm。
17. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物,其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是平均粒度为 0.001 至 1 微米的基本上是球形的陶瓷颗粒,所述陶瓷颗粒的粒度分布如下 :  
至少 95wt% 陶瓷颗粒的粒度在重均粒度的 30% 之内,  
其中所述陶瓷颗粒是至少一种选自以下物质的金属氧化物 : 氧化锌、氧化铋、氧化铈、氧化锆、二氧化硅、氧化铝、金属硫化物、金属钛酸盐、金属钽酸盐、金属锆酸盐、金属硅酸盐、金属铌酸盐、金属硼化物、金属氮化物、金属碳化物、金属碲化物、金属砷化物、金属硅化物、金属硒化物、和它们的混合物。
18. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物,其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是矾土。
19. 如权利要求 18 所述的组合物,其中所述颗粒的 BET 表面积为 5 至 430 平方米 / 克,重均粒度低于 0.4 微米。
20. 如权利要求 18 所述的组合物,其中所述颗粒的平均粒度为 0.001 至 0.2 微米。
21. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物,其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是硅土。
22. 如权利要求 21 所述的组合物,其中所述颗粒的 BET 表面积为 5 至 1000 平方米 / 克,平均粒度低于 1 微米,而且粒度分布的情况是 : 至少 95wt% 硅土颗粒的粒度在重均粒度的 30% 之内。
23. 如权利要求 21 所述的组合物,其中所述颗粒的平均粒度为 0.002 至 0.6 微米。
24. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物,其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是火成二氧化硅聚集体。
25. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物,其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是铈土。

26. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是锆土、尖晶石、二氧化钛、钨的氧化物、钨的氮化物、锆土、钒的氧化物或它们的混合物。

27. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是聚合物颗粒。

28. 如权利要求 27 所述的组合物, 其中所述聚合物颗粒是一种进一步包括金属氧化物的复合粒子。

29. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物进一步包括至少一种与具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒不同的第二颗粒。

30. 如权利要求 29 所述的组合物, 其中所述至少一种第二颗粒不含与其表面缔合的活化剂。

31. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中当与至少一种活化剂接触时产生自由基的所述至少一种产生自由基的化合物是第一氧化剂, 而且其中所述组合物进一步包括一种第二氧化剂。

32. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物进一步包括至少一种稳定剂, 其含量足以使组合物稳定。

33. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物进一步包括至少一种含量为 10ppm 至 5000ppm 的助催化剂。

34. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物进一步包括至少一种螯合剂。

35. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物进一步包括至少一种可溶性活化剂。

36. 如权利要求 35 所述的组合物, 其中所述可溶性活化剂是碘。

37. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物进一步包括至少一种防腐剂、至少一种分散剂或两者均包括。

38. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物进一步包括至少一种 pH 调节剂, 其中所述流体的 pH 在 2 至 8 之间。

39. 如权利要求 38 所述的组合物, 其中 pH 在 3 至 7 之间。

40. 如权利要求 38 所述的组合物, 其中 pH 在 3.5 至 4.5 之间。

41. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物进一步包括一种与所述至少一种产生自由基的化合物不同的抛光增强剂。

42. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物, 其中所述组合物进一步包括乙二醇、甘氨酸、甘氨酸衍生物或它们的混合物。

43. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是一种金属氧化物颗粒, 所述颗粒选自硅土、矾土、铈土或它们的混合物, 而且其中所述金属氧化物颗粒的粒度分布情况是:  $\Sigma$  偏差不超过平均粒度的 20%, 而且其中活化剂选自氧化铜、氧化铁或它们的混合物。

44. 如权利要求 2 所述的组合物, 其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是金属氧化物、聚合物或两者均包括, 而且其中与该表面缔合的活化剂是可

离解铈盐。

45. 如权利要求 2 所述的组合物，其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是金属氧化物、聚合物或两者均包括，而且其中与该表面缔合的活化剂是可离解铜盐。

46. 如权利要求 2 所述的组合物，其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是金属氧化物、聚合物或两者均包括，而且其中在该表面上的活化剂是可离解铁盐。

47. 如权利要求 2 所述的组合物，其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是金属氧化物、聚合物或两者均包括，而且其中与该表面缔合的活化剂选自可离解锰盐、可离解钴盐、可离解镍盐或它们的混合物。

48. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物，其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是用一种选自铁、铜、锰、钴、铈和镍的金属掺杂的金属氧化物。

49. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物，其中所述活化剂与具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒的 5 至 80% 的相连外表面缔合。

50. 如权利要求 49 所述的组合物，其中所述活化剂与具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒的 25 至 50% 的外表面缔合。

51. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物，其中缔合在具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒的表面上的活化剂的量为大量颗粒的 0.01wt% 至 3wt%。

52. 如权利要求 1 或 2 或 3 所述的组合物，其中所述流体含有低于 10ppm 的具有多种氧化态的溶解金属离子。

53. 如权利要求 52 所述的组合物，其中所述流体中具有多种氧化态的溶解金属离子的含量低于 2ppm。

54. 如权利要求 1 所述的组合物，其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒选自硅土、矾土、铈土或它们的混合物，其中与该表面缔合的至少一种活化剂是铁，其中活化剂铁的量为大量颗粒的 0.01wt% 至 3wt%。

55. 如权利要求 54 所述的组合物，其中所述流体包括低于 10ppm 的溶解铁离子。

56. 如权利要求 1 所述的组合物，其中具有表面并具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒选自硅土、矾土、铈土或它们的混合物，其中在该表面上的至少一种活化剂是铈，其中活化剂铈的量为大量颗粒的 0.01wt% 至 3wt%。

57. 一种用于化学机械抛光半导体或存储器件衬底的组合物，该组合物包括：

一种流体，其包括至少一种当与活化剂接触时产生自由基的化合物，其选自过化合物、羟胺、臭氧、或其混合物；和

流体中的一种活化剂，其含量足以产生所需的自由基活性，其中所述活化剂不是助催化剂且选自碘、铈或金属 - 甘氨酸络合物，其中所述金属 - 甘氨酸中的金属基本上由铈、铁、锰、钴、或它们的混合物构成，这样所述半导体或存储盘衬底未受损伤，因此所述衬底可以进行进一步加工步骤。

58. 如权利要求 57 所述的组合物，其中所述活化剂是碘，而且产生自由基的化合物是过化合物。

59. 如权利要求 57 所述的组合物，其中所述活化剂是 10ppm 至 1000ppm 的铈。

60. 如权利要求 57 所述的组合物, 其中所述活化剂是金属 - 甘氨酸络合物, 其中所述金属基本上由铈、铁、锰、钴、或它们的混合物构成, 而且其中所述自由基是羟基。

61. 一种抛光其上有至少一个部件的包括金属的衬底表面的方法, 该方法包括 :

提供权利要求 1 或 2 或 3 所述的任意一种组合物 ; 和

通过使所述部件与所述组合物接触从而对所述部件进行化学机械抛光,

其中进行的抛光工艺不产生瑕疵或不均匀性, 这样所述衬底不用进一步加工即可成为可使用的成品。

62. 如权利要求 61 所述的方法, 其中具有一个与流体接触的表面而且具有与该表面缔合的至少一种活化剂的大量颗粒是在组合物中存在量为 0.01wt% 至 20wt% 的磨料, 而且其中所述至少一种产生自由基的化合物是至少一种产生自由基的氧化剂, 其在组合物中的存在量为 0.01wt% 至 30wt% 。

63. 如权利要求 62 所述的方法, 其中所述衬底是半导体, 所述部件选自铝、铜、钛、钨、钽、它们的任何合金、它们的任何金属氮化物、和它们的任何组合物。

64. 如权利要求 63 所述的方法, 其中所述部件与一种选自下述材料的材料相邻 : 钽、氮化钽、钛、氮化钛、钛钨、钨、和它们的任何组合物, 而且其中所述部件不同于与其相邻的材料。

65. 如权利要求 63 所述的方法, 其中所述方法足以提供晶片内不均匀率为 0 至 12% 的化学机械抛光的衬底表面。

66. 如权利要求 63 所述的方法, 其中所述方法足以提供下述化学机械抛光半导体衬底表面, 即在化学机械抛光过程中在其上产生的任何微痕深度都低于 20 埃。

67. 如权利要求 62 所述的方法, 其中所述衬底是一种存储器件, 所述部件选自铝、铜、钛、钨、钽、镍、镍 - 铁、或它们的任何合金、和它们的任何组合物。

68. 如权利要求 67 所述的方法, 其中所述方法足以提供下述化学机械抛光存储器件衬底表面, 即在化学机械抛光过程中在其上产生的任何微痕深度都低于 20 埃。

69. 如权利要求 62 所述的方法, 其中所述衬底是一种硅衬底、砷化镓 (GaAs) 衬底、薄膜晶体管 - 液晶显示器玻璃衬底、或微电子机械系统结构, 其中所述方法足以提供下述化学机械抛光衬底表面, 即在化学机械抛光过程中在其上产生的任何微痕深度都低于 20 埃。

70. 如权利要求 62 所述的方法, 其中在抛光后从用过的化学机械抛光浆料中回收组合物中至少部分颗粒, 并再利用以抛光另一个衬底表面。

71. 如权利要求 70 所述的方法, 其中通过过滤、离心或它们的组合方法回收至少部分回收的颗粒。

72. 如权利要求 61 所述的方法, 其中所述抛光包括用抛光垫与部件或组合物可移动地接触, 其中所述抛光垫有一个表面, 而且包括一种与所述抛光垫表面缔合的活化剂。

73. 如权利要求 62 所述的方法, 其中所述衬底是半导体, 所述部件选自铝、铜、钛、钨、钽、和它们的任意组合的硅合金。

74. 如权利要求 62 所述的方法, 其中所述衬底是一种存储器件, 所述部件选自铝硅铁粉、或镉 - 锌 - 硼化物、和它们的任何组合物。

75. 一种用于化学机械抛光半导体或存储盘衬底的组合物, 包括 :

一种流体, 其包括至少一种当与活化剂接触时产生自由基的化合物 ; 和

流体中的一种活化剂，其含量足以产生所需的自由基活性，  
其中所述活化剂不是助催化剂且是光化辐射，  
其中至少一种当与活化剂接触时产生自由基的化合物是醇或酮，这样所述半导体或存  
储盘衬底未受损伤，因此所述衬底可以进行进一步加工步骤。

## 附着在固体上并用于增强 CMP 配方的形成自由基的活化剂

[0001] 本申请要求 2002 年 2 月 11 日提交的美国申请 10/074757 的优先权，其全部内容在本文中引用作为参考。

[0002] 本发明涉及用于化学机械抛光（此后简称为 CMP）工艺的系统，和一种使用该系统的一个或多个部分抛光衬底的相关方法。更具体地，在一个具体实施方式中，本发明涉及一种包括形成自由基的氧化剂和附着在固体上与组合物接触的形成自由基的活化剂的组合物。在另外一个具体实施方式中，本发明涉及一种在溶液中的不含金属的形成自由基的活化剂、一种形成自由基的氧化剂，以及任选的一种附着在固体上的形成自由基的活化剂。此组合物可用于抛光衬底上的各种层，例如金属层。

[0003] 一种半导体晶片，例如硅晶片或砷化镓晶片，通常具有一个在其上形成一套或多套集成电路的衬底表面。在衬底表面被加工成集成电路前，要求该表面尽可能的平滑或平坦。在晶片呈现确定的表面形态期间，使用多种半导体制造工艺在平坦表面上形成集成电路。随后对表面形态进行平坦化处理，因为不规则的表面或有缺陷的表面会严重妨碍随后的制备过程，例如光刻法。因此，必须抛光晶片表面，以使其尽可能平坦或平整，并去除表面的缺陷。

[0004] 化学机械抛光或平坦化 (CMP) 工艺是众所周知的。例如，参见由 Li, S 等人编辑的 Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing, Semiconductors and Semimetals, Vol. 62, 该文献的内容在此引用作为参考。下列专利属本申请人所有，在此也引用作为本申请的参考：

[0005] -1999 年 4 月 6 日公布的 Picardi 等人的题为 Chemical Mechanical Polishing Composition 的美国专利第 5891205 号；

[0006] -1999 年 11 月 9 日颁的 Small 的题为 Post Clean Treatment Composition Comprising An Organic Acid And Hydroxylamine 的美国专利第 5981454 号；

[0007] -2000 年 9 月 12 日公布的 Small 等人的题为 Chemical Mechanical Polishing Composition And Process 的美国专利第 6117783 号；

[0008] -2000 年 12 月 5 日公布的 Small 的题为 Post Clean Treatment 的美国专利第 6156661 号；

[0009] -2001 年 5 月 22 日公布的 Cheng 等人的题为 Lactam Composition For Cleaning Orangic And Plasma Etched Residues For Semiconductor Devices 的美国专利第 6235693 号，；

[0010] -2001 年 6 月 19 日公布的 Small 等人的题为 Compositions For Cleaning Orangic And Plasma Etched Residues For Semiconductor Devices 的美国专利第 6248704 号；

[0011] -2001 年 6 月 26 日公布的 Small 等人的题为 Slurry Composition And Method Of Chemical Mechanical Polishing Using Same 的美国专利第 6251150 号；

[0012] -2001 年 11 月 6 日公布的 Small 等人的题目是 Chemical Mechanical Polishing Composition And Process 的美国专利号 6313039, , ; 以及

[0013] -2002 年 12 月 24 日公布的 Small 等人的题为 Composition For Cleaning Chemical

Mechanical Planarization Apparatus 的美国专利第 6498131 号。

[0014] CMP 工艺通常在制造过程的不同阶段用于抛光或“平坦化”晶片的表面,以提高晶片产率、性能和可靠性。在 CMP 中,通常利用如真空、静水压力或气动压力的负压将晶片固定在载盘上,载盘通常被放置在抛光垫上。通常来说,CMP 包括将抛光组合物或浆料施用到抛光垫上、在晶片表面和抛光垫之间发生相对运动(通常为旋转运动或轨道运动)的同时,在涂布了组合物或浆料的晶片和抛光垫之间建立压力接触。

[0015] 抛光组合物通常是在酸性、中性或碱性溶液中包括例如硅土、铈土和 / 或矾土颗粒的磨料。不过,作为例子,用于在衬底上的钨材料的 CMP 的抛光组合物可以包括研磨用矾土(又称氧化铝)、例如过氧化氢的氧化剂、和氢氧化钾或氢氧化铵的任何一种。使用这种抛光组合物的 CMP 工艺可以在最大地保留晶片上所希望的形态的同时提供可预测的抛光速率。

[0016] 对于这样一种半导体晶片,一种典型的 CMP 工艺包括以可控制的方式抛光金属,以优先蚀刻某些导体、绝缘体或在金属下面的氧化物层上的导体和绝缘体,由此使金属层与氧化物层基本上共平面,并保持在氧化物的沟槽或柱通道(stud vias)中。在 CMP 后,基本上共平面的表面准备进行进一步处理。CMP 是目前在生产过程的后段(BEOL)(back end of the line process)用来抛光或“平坦化”晶片的首选方法。

[0017] 例如光刻法的半导体制备工艺已经获得引人注目的进步,以至于现在可以制备具有非常细的氧化物、金属和其它表面形态、几何尺寸低于 0.25 微米(例如 0.18 微米或更低)的先进的装置。对于这些先进装置,工艺的公差必须极低,这要求对 CMP 技术进行改进,以便在最小化晶片缺陷或破损的同时获得希望的材料去除率。已经采用了多种工艺以改进 CMP 工艺的平坦度。

[0018] 另一方面,经济力量要求使用更快速的处理方法。一种方法已经包括提高在晶片载盘(carrier)上的向下压力以提高材料的去除率。当向下压力被认为过高,并很可能导致例如晶片上的材料层的划痕、脱层或破损的晶片损坏时,这种方法通常是不受好评的。当晶片易碎时,如通常的用例如具有低介电常数的多孔膜的薄膜对衬底进行覆层的情况那样,这些破损在晶片的收率和性能方面非常敏感且有害。通常,较快的化学机械抛光会导致更多的缺陷。

[0019] 另一种方法已经包括使用在浆料中的氧化剂、螯合剂、缓蚀剂、溶剂和其它化学品的各种受保护的组合、各种包括例如锆磨料和混合磨料在内的磨料,和 / 或使用在使用时混合技术。这些方法通常是不合意的,由于这些方法通常会在加工和生产过程控制方面使 CMP 变得复杂,例如会消耗更多的加工时间和 / 或提高成本。

[0020] 再一种方法包括,提高在 CMP 浆料中使用的氧化剂的量,以尽量提高目标材料的化学去除。由于提高氧化剂的使用量提高了材料成本,并不利地增加了加工问题和与大量氧化剂结合的环境问题,而且还提高了成本,这种方法是不受好评的。

[0021] 众所周知混在溶液中的氧化剂能够提供协同蚀刻率。铁盐、铈盐、过氧化物、过硫酸盐或羟基胺构成了大多数可通过商业途径获得的 CMP 浆料的氧化能力。熟悉本领域的普通技术人员早已熟知,这些氧化剂可以与此组的其它化合物混合,也可以与其它氧化剂混合,所得到的组合物能够显示协同的结果。

[0022] 例如,在 Small 等人的美国专利 6117783(其要求 1996 年 7 月 25 日提交的临时申

请的优先权)中要求保护的组合物,其内容在本文中引用作为参考,要求保护一种包括羟基胺化合物和过氧化氢的 CMP 浆料,并在说明书中描述了这两种化合物具有协同效应。美国专利 6117783 还要求保护一种包括羟基胺化合物和氟化氢铵的 CMP 浆料。这些是提供协同结果的不含金属氧化剂的混合物。类似地,美国专利 5783489(其公开的内容经此引用并入本文作为参考)公开了一种包括至少两种氧化剂、一种有机酸和一种磨料的水相 CMP 浆料,其 pH 值范围在大约 2.0 到大约 8.0 之间。

[0023] 不受理论的束缚,相信某些金属盐氧化剂比不含金属氧化剂具有更强的氧化“可能性”,其至少部分是由于氧化剂对衬底的亲合力。更强的亲合力提高了氧化的可能性,但也造成了一个难题,即具有较强亲合力的分子在将衬底氧化后,不如其它氧化剂那样容易离开衬底。如果其它氧化剂(通常为不含金属的)可以氧化那些在衬底附近或在衬底上的废氧化剂,那么可以观测到含金属的和不含金属的氧化剂的协同效应,由此与衬底的反应是快速的。沿着此方向推断,显而易见,具有一些最小量的金属,在表面附近具有足够的含金属氧化剂离子是有益的,但是不含金属氧化剂的大幅过量可能有利于更快的再次氧化废金属氧化剂。

[0024] 当然,任何具有多重氧化态的金属的可溶性盐离子都可以是一种氧化剂,条件是其具有氧化电位以氧化衬底。例如高锰酸盐、过铬酸盐、铁盐、铝盐、铈盐等等的含金属的氧化剂通常用在 CMP 浆料中,含金属的氧化剂、与含金属的氧化剂和不含金属的氧化剂的协同联用也是已知的。某些金属衬底的 CMP,例如含铜衬底,无疑会在溶液中带入金属,例如铜和亚铜金属离子,但这不会氧化残留的铜层。如果存在两种不同的金属,一种金属的被氧化并去除的离子将反过来成为另一种金属的氧化金属,但其量非常小。

[0025] 1989 年 7 月 31 日提交的美国专利 4959113(其公开的内容经此引用并入本文作为参考)要求保护包括两种或多种盐的协同 CMP 浆料,此盐的阳离子选自不会通过化学镀膜法而沉积在被抛光的金属表面上的离子化元素(即金属)。此专利表明“优选的盐的阳离子成分是一种选自元素周期表中 IIA、IIIA、IVA 和 IVB 族的离子化元素,和锌、铈、锡和铁离子……(和)一种包括盐与水和磨料(与使用单一的盐相比,其提供改善的金属表面的抛光性能)混合物的水相抛光组合物。因此,与使用单一的盐相比,当在抛光组合物中使用两种或多种盐的混合时,会显示出协同效应。”

[0026] 一种用在 CMP 中的含金属氧化剂是硝酸银。美国专利号 5354490(其内容经此引用并入本文作为参考)的 CMP 浆料中包括硝酸银和过氧化氢。如该专利所述,协同效应指的是在含铜金属表面,硝酸银将固体铜薄膜或固体铜合金薄膜转化成为液相,然后第二氧化剂即过氧化氢的作用将形成氧化铜。随后通过 CMP 作用的机械抛光去除氧化铜,致使加入第二氧化剂可以增加 CMP 工艺的机械抛光成分。

[0027] 通常用在 CMP 中的另一种含金属氧化剂是硝酸铁。美国专利 5527423(其内容经此引用并入本文作为参考)教导了包括例如铁盐和过硫酸盐混合物的氧化剂成分的 CMP 浆料。在那些需要对衬底上的金属钨或合金进行抛光的场合,已经广泛使用了硝酸铁。

[0028] 但是,硝酸铁导致包括钨衬底的许多衬底的金属污染。在 1997 年的第一届化学机械平面化国际研讨会(Proceedings of the First International Symposium on Chemical Mechanical Planarization)中的 Mechanistic Aspects of Chemical Mechanical Polishing of Tungsten Using Ferric Ion Based Alumina Slurries 中 Raghunath 等人表

明,对于在钨上形成钨酸亚铁的不溶解层来说,包括铁盐的矾土浆料是导电的。向铁离子溶液中加入过氧化氢,这是已知的。Basak 等人在 1997 年相同的第一届化学机械平面化国际研讨会 (Proceedings of the First International Symposium on Chemical Mechanical Planarization : Proceedings of Chemical Mechanical Planarization in IC Device Manufacturing) 中指出,在包括硝酸铁的溶液中钨的电化学性质显示了铁离子的存在将 W 的开路电势提高到了氧化物膜稳定的状态,但随着过氧化氢的加入,阳极电流提高了至少一个数量级。

[0029] 因为当少量含金属氧化剂盐类与其它氧化剂混合时引发协同蚀刻率,因此,一些研究者称它为催化剂。例如美国专利 3293093(其公开的内容经此引用并入本文作为参考)公开了一种用于铜的过氧化氢基蚀刻溶液。专利权人指出,许多金属,尤其是铜离子,“形成了活性金属离子,已经发现该活性金属离子对于过氧化氢具有高减损效应,从而导致过氧化氢被快速消耗”。这些研究者希望能够阻止这种金属离子的减损效应,并依然能够提供对酮的蚀刻率具有催化效应的化合物。他们指出,微量银离子,以及优选与微量的非那西丁,能够形成提高的蚀刻和稳定性。该专利描述了一种溶液,其包括 2-12% 的过氧化氢,并且由于银离子对于提高过氧化氢的蚀刻速度非常有效,因此还包括“催化量”的银离子,此专利还建议添加硝酸银盐。与酸化过氧化氢一起的非那西丁和银离子的混合物展现出“异常快的蚀刻速度,其明显高于单独使用任何一种添加剂时的蚀刻速度”。此专利要求保护“小到 10ppm”的银离子是有效的,且“大约 50 到 500ppm 的自由银离子通常为优选量”。在此专利中还描述了一种过硫酸铵与氯化汞催化剂的组合物。

[0030] 其它研究者也已设法将氧化剂混合以获得协同效应。美国专利 5958288(其公开的内容经此引用并入本文作为参考)建议将“催化剂”的量限制在大约 0.001wt% 到大约 2.0wt% 的范围内。此专利描述了以一种具有多重氧化态的化合物的催化剂,并且该催化剂必须能够有效并快速地在氧化剂和金属衬底表面移动电子。尽管这种对催化剂的概括性说明包含了任何的氧化剂,包括任何金属盐,但在此描述的催化剂只是 Ag、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Mn、Nb、Ni、Os、Pd、Ru、Sn、Ti 和 V 的金属盐化合物,最优先的是铁、铜和 / 或银的化合物。该发明限定氧化剂具有高于将催化剂包括但不限于高碘酸、高碘酸盐、过溴酸、过溴酸盐、高氯酸、高氯酸盐、过硼酸,和过硼酸盐和高锰酸盐,以及溴酸盐、氯酸盐、铬酸盐、碘酸盐、碘酸和铈 (IV) 化合物氧化所必须的电化学电势的电化学电势。

[0031] 如在上述技术领域中所示,铈盐是另一种含金属的氧化剂。美国专利 4769073(其内容经此引用并入本文作为参考)描述了用于抛光有机玻璃表面的铈基抛光组合物,其包括二氧化铈、三价铈盐、以及任选的焦磷酸盐或二氧化硅。类似地,1996 年 10 月 21 日提交的美国专利 5773364(其内容经此引用并入本文作为参考)描述了一种 CMP 浆料,其中氧化剂包括硝酸铁或硝酸铈,并指出作为氧化过程的结果而形成金属离子的难题。铈离子会污染半导体晶片的暴露表面,这会影响在晶片上的半导体装置的可靠性和功能性。此外,这些金属碎屑会涂布 / 沾污 CMP 设备,这形成了微粒的难题,并降低了 CMP 设备的寿命。这反过来导致抛光设备的频繁更换和更高的与制造过程相关的成本。

[0032] 对于协同效应,存在另外一种在 CMP 技术领域中没有描述过的机理,但是在不相干的环境清洁领域中是已知的。一种用在环境修复系统中的反应是芬顿反应,其中相对温和的反应物形成能够分解非常稳定的有机污染物的自由基。

[0033] 芬顿反应是过氧化氢与挑选的过渡金属元素相互作用以便形成自由基。铜或亚铁盐和过氧化氢相互反应,形成自由基,这是由芬顿在 1876 年首先观察到的。芬顿反应是作为用过氧化氢氧化亚铁离子的副产物的自由基的形成。已知其它金属具有提高过氧化氢效用的特殊的氧迁移性能。

[0034] 对于芬顿反应来说最适宜的 pH 值在 pH3 和 pH6 之间,特别在 4 到 5 之间。在碱性侧的效率的降低被归因于铁从水合亚铁离子转化为将过氧化氢催化分解称氧气和水而无需形成羟基基团的胶态铁微粒。铁和过氧化氢在溶液中的芬顿反应,其特点在于铁活化剂的最佳剂量范围。最低极限浓度为 3 到 15 毫克 / 升的 Fe,这个浓度使用于浸煮废水中有机材料的反应在合理的时段内发生,而且通常来说,每 5 到 25 份过氧化氢 1 份铁的比例 (wt/wt) 是最为有效的。对于包括要降解的有机材料的溶液来说,为了得到有效的芬顿反应动力学,加入 5wt% 过氧化氢并在溶液中还需要大约 0.2% 到 1% 的亚铁离子。

[0035] 紫外光可以提高一些需要光化辐照以生效的催化剂的效力,这也是已知的。例如,美国专利 6117026 和 6435947(其公开的内容经此引用并入本文作为参考)描述了一种多相固体金属氧化物催化剂,该金属氧化物催化剂可以是活性催化剂的均相组合物,或者该活性多相固体催化剂可以以化学或物理的方法与优选磨料的表面以分子、小颗粒或以单分子层的形式缔合。固体催化剂优选为具有大的表面积的小颗粒。固体催化剂应具有小于大约 1 微米的平均粒径和大于大约 10 平方米 / 克且小于大约 250 平方米 / 克的表面积。更优选的是,固体催化剂的平均粒径小于大约 0.5 微米,最优选为小于大约 0.25 微米。

[0036] 如美国专利 5773364、美国专利 4959113 和其它专利中所述,含金属的氧化剂存在一个问题。当一种含金属的氧化剂与另一种含金属的氧化剂混合时,由于处在不同氧化态的不同金属的电化学电势的差异,存在其中一种金属电镀的可能性,尤其是当在衬底抛光过程中消耗溶液时。尽管在美国专利 4959113 中认为电镀是有疑问的,但存在进一步的可能性,即含金属的氧化剂改变了氧化态,甚至一些“非电镀”混合物也会变为电镀。

[0037] 对许多金属化合物来说,另一个问题是它们与其它氧化剂反应,并导致其它氧化剂的降解。当一种含金属的氧化剂与一种不含金属的氧化剂,例如,在溶液中的过氧化氢,混合时,此二者常常以一种不希望的方式发生反应,并且混合物的氧化能力随时间而快速降低。反应的性质可以是多种形式。例如,硝酸铁与 CMP 配方中的过氧化氢基本上在所有可用的 pH 值下都发生反应,导致配方的氧化能力随时间而降低,由于存在不均匀性的问题,并会导致形成不希望的产物,这种反应会导致抛光变得复杂。如果 pH 值大于大约 5,铁会以  $\text{Fe(OH)}_3$ (其可以将过氧化氢催化分解为氧气)沉淀,这是已知的。在低于 5 的 pH 值下分解的机理还不得而知。

[0038] 含金属的氧化剂盐的另一个问题在于,它们在衬底上留下了金属污染物。这些金属污染物会与其它问题一起,导致短路和不想要的导电性能。在 1993 年 5 月 25 日提交的美国专利 5445996(其内容经此引用并入本文作为参考)中认识到了金属污染物,其描述了一种抛光浆料的应用,此抛光浆料用于抛光和平坦化包括小于 100ppm 的例如钠、钾和其它碱金属的杂质的半导体装置包括。

[0039] 某些金属,例如那些具有被电镀或吸引到衬底的至少一部分上的倾向的金属,比其它金属更有破坏性。企业已经研发了去除部分金属污染物的工艺,例如:通过溶剂物理脱附;用酸或碱改变表面电荷,以便在酸中能够质子化(使其变成电正性)Si-OH 或 M-OH 基

团,或通过去除质子用碱使其变为电负性;离子竞争,例如通过加入酸以去除吸附的金属离子(即离子交换);随后将金属氧化以改变在杂质和衬底表面之间的化学键;随后蚀刻表面,其中,除去杂质和衬底表面的一定厚度,如美国专利号 6313039(其内容经此引用并入本文作为参考)中所述。已经研发了各种用于去除金属污染物的“后抛光清洁剂”,但是去除所有不希望的金属离子,这完全超出了清洁剂的范围,并且由于结构的尺寸持续减小,甚至极少量的沉积在表面的金属离子也将导致不希望的短路或漏电。

[0040] 此外,含金属离子的流体常常会对环境造成污染,而且在所用产品的废物处理前需要进行昂贵的处理。

[0041] 因此,尽管多重氧化剂,例如与另一种含金属的氧化剂或与不含金属的氧化剂混合的含金属的氧化剂,有已知的以及迄今未知的优势,但在行业中还是趋向于降低 CMP 浆料中的金属离子的量。例如,Rodel,一个大的 CMP 浆料(CMP 浆料在使用时被设计成与例如过氧化物和过硫酸盐的不含金属的氧化剂一起使用)制造商,在 1995 年生产的 MSW1000<sup>TM</sup> 浆料的液体部分中包括大约 30ppm 的金属,主要为铁。尽管这个铁具有作为助催化剂的功能,但铁在溶液中很可能是因为杂质所致。稍后几代的 Rodel 浆料,例如 2002 年出售的 Rodel MSW1500<sup>TM</sup> 浆料仅包括 4.2ppm 的铁。

[0042] 另一种降低金属污染物的方法是采用连续 SMP 抛光步骤(其使用包括较少量金属的连续配方),以便能够用不含金属的在后续配方,通过 CMP 工艺除掉由在 CMP 工艺中的在先配方沉积的金属。例如,最新一代的 Rodel CMP 浆料 -MSW2000<sup>TM</sup> 具有第一配方(A),其包括 12ppm 的 Fe,和第二配方(B),其包括小于 0.3ppm 的 Fe。但是,使用连续配方会增加用于处理的附加成本,还会增加所需设备的复杂性。Cabot Corporation,另一家大规模的 CMP 浆料制造商,现在出售多种用于钨的高纯度、非金属基 CMP 浆料,例如 Semi-Sperse® W2000 和 Semi-Sperse® W2585 浆料,其声称此浆料消除了与现有钨浆料相关联的第二抛光步骤。

[0043] EKC Technology/Dupont Electronic Technologies,另一家大规模的 CMP 浆料制造商,出售多种用于钨的高纯度、非金属基 CMP 浆料,例如 MicroPlanar® CMP3550<sup>TM</sup>/MicroPlanar® CMP3510<sup>TM</sup> 浆料,传统并有效的硝酸铁作为氧化剂,和后 CMP 清洁剂一起,用于去除金属污染物。

[0044] 此行业正在远离流体中的金属,例如铁,这是显而易见的。当铁或其它含金属的配方与不含金属的氧化剂混合时,配方的“储存期”非常短暂,所以通常在使用时才混合,这使 CMP 过程和设备变得复杂,而且甚至在处理过程的临时中断后会形成启动问题。

[0045] 在 CMP 技术领域需要进一步的发展。

[0046] 本发明涉及一种通过在 CMP 组合物中用一种或多种活化剂促进自由基的形成,使所选氧化剂或其它自由基形成化合物成为更有效的用于 CMP 行为的化学蚀刻剂和 / 或氧化剂的方法。本发明的组合物对衬底上,例如硅或半导体衬底上各种金属或金属合金材料的 CMP 是有效的。不受理论束缚,相信涂布了活化剂的磨料和氧化剂在表面界面反应生成自由基,此自由基是在氧化剂和要从衬底表面去除的目标材料之间的反应中的有效中间体。进一步地,相信由于磨料将活化剂带至在衬底表面上的目标材料的附近,涂布了活化剂的磨料是特别有效的,由此充分促进或加速了在目标材料位置的去除反应。本发明的两种必要组分是至少一种能够形成自由基的化合物和至少一种活化剂。

[0047] 本发明的选择目的是提供一种系统,其中,1) 可以由化学药品和磨料的混合物获

得比那些通过其它方式所得抛光率更高的导体、绝缘体、阻挡层和 / 或其它表面的抛光率 ; 2) 在比现有技术中得到的更低的浓度下, 由化学药品和磨料的混合物获得可以接受的导体、绝缘体、载体和 / 或其它表面的抛光率 ; 3) 提供一种系统, 其中能够以商业上可接受的去除速率进行 CMP, 其在抛光产品中具有商业上可接受的均匀性 ; 4) 提供一种系统, 其中能够以商业上可接受的去除速率进行 CMP, 其在抛光产品中具有商业上可接受的均匀性, 并且基本上没有衬底的金属离子污染 ; 5) 提供一种系统, 其中能够以商业上可接受的去除速率进行 CMP, 其在抛光产品中具有商业上可接受的均匀性, 其中所用的化学药品是环保的, 易于回收的, 或两者兼备 ; 6) 提供一种提高氧化剂和 / 或清洁剂效力的系统 ; 7) 提供一种回收和重复使用此系统中选择组分的方法, 这些组分被认为是一次性的组分 ; 和 / 或 8) 提供一种单组分系统, 其显示出至少为 24 小时的有效保存时间 ; 和 / 或 9) 提供一种提高各种商品 CMP 浆料的效力的添加剂, 并有利地无需向浆料流体中加入其它化合物。本发明的这些目的并非详尽无遗, 并已经认识到, 通过任何一种系统都不可能达到本发明的所有目的。

[0048] 本发明的 CMP 系统的一个具体实施方式包括一种包含至少一种自由基形成化合物的流体, 以及一种包含至少一种与其缔合的活化剂的抛光垫。

[0049] 本发明的 CMP 系统的另一个具体实施方式包括一种包含至少一种自由基形成化合物的流体, 以及大量的包括至少一种与其缔合的活化剂的颗粒。

[0050] 本发明的又一个具体实施方式包括一种包含至少一种活化剂的材料, 以及一种包括至少一种自由基形成化合物的流体, 在这里该材料可以不被加入到抛光垫或与衬底接触的颗粒中。此类材料可以是例如一种含活化剂的材料, 其在例如抛光之前使流体直接流经此材料, 而且在这种情况下的活化剂可以包括光化组分。

[0051] 本发明的又一个具体实施方式包括一种含有可溶性活化剂, 有利地是一种不含金属的活化剂, 例如碘的 CMP 流体, 以及一种包括至少一种自由基形成化合物的流体。

[0052] 在每一个上述具体实施方式中, 自由基形成化合物有利地为一种氧化物。优选的自由基形成化合物包括单过硫酸盐、二过硫酸盐、过乙酸、过氧化氢脲、过氧化氢、它们的酸、它们的盐、它们的加合物或它们的混合物。

[0053] 本发明的又一个具体实施方式包括一种含有一种产生不是氧化物的自由基的化合物的 CMP 流体。

[0054] 本发明的又一个具体实施方式包括一种含有可溶性活化剂的 CMP 流体, 以及一种产生不是氧化物的自由基的化合物。

[0055] 本发明的又一个具体实施方式包括一种含有光活化固体活化剂的 CMP 流体, 以及一种产生不是氧化物的自由基的化合物。

[0056] 本发明的又一个具体实施方式由一种包括由流体与活化剂接触而形成的自由基的 CMP 流体。

[0057] 当然, 任意或全部的上述系统可以按照效率和效能的需要联合使用。此系统, 也就是说, 抛光垫、颗粒和 / 或适当的流体, 可以包括其它组分, 包括但不限于 : 除自由基形成化合物外的氧化剂 ; 其它微粒和 / 或磨料 ; 自由基猝灭剂 ; 稳定剂 ; 助催化剂 ; 可溶性活化剂 ( 优选为不含金属的活化剂 ) ; 融合剂 ; 例如成膜剂的防蚀剂 ; 例如表面活性剂的分散稳定剂 ; 例如酸或碱的 pH 值调节剂 ; 粘度控制剂 ; 和抗微生物剂。在一些具体实施方式中, 在本发明的 CMP 系统中形成的自由基可以与上面列举的某些化合物互不相容。在这种情况下,

至少一种自由基形成化合物、活化剂和不相容的化合物应在使用时或在将要使用时才与其它化合物混合。

[0058] 本发明还包括例如半导体衬底、存储盘衬底或其它任何表面（其中氧化性 CMP 是希望的）的 CMP 的方法。此方法包括在衬底与流体接触的同时抛光或研磨衬底的步骤，其中流体包括自由基，尤其是例如超氧自由基和 / 或羟基自由基的含氧自由基，这些自由基是由于活化剂与至少一种自由基形成化合物相互反应而生成的。在优选的具体实施方式中，此流体是一种含有与之结合的活化剂的颗粒的浆料。在优选的具体实施方式中，活化剂不是光活性的。

[0059] 本发明的又一个具体实施方式是从使用过的浆料中循环、回收和 / 或重复利用包括与之结合的活化剂的本发明的颗粒或磨料。本发明的另一个方面是在其各种具体实施方式中所描述的包括颗粒的 CMP 浆料体系，其中包括颗粒的 CMP 浆料包括循环的或回收的带有与之结合的活化剂的颗粒。

[0060] 本发明的第一主要实施方式是一种用于化学机械抛光半导体或存储器件衬底的组合物，包括：一种包括至少一种产生自由基的化合物的流体，其中至少一种化合物在与至少一种活化剂接触时生成自由基，并且其中该流体的 pH 值在大约 1 到大约 11 之间；和大量具有表面的并包括至少一种与该表面结合的活化剂的颗粒，其中至少一种活化剂包括一种除 IV(B) 族、V(B) 族、VI(B) 族的金属以外的金属，并且其中该金属具有多重氧化态，其中当在化学机械抛光过程中使用时，该组合物将去除希望的金属，且不会造成缺陷或不均匀性，以便使衬底无需经过进一步加工就成为成品的可操作半导体或存储器件。

[0061] 本发明的第二主要实施方式是一种用于化学机械抛光半导体或存储器件衬底的组合物，包括：一种包括至少一种产生自由基的化合物的流体，其中该流体包括小于大约 500ppm 的溶解的具有多重氧化态的金属离子，并且该流体的 pH 值在大约 1 到大约 11 之间，而且其中至少一种化合物当与至少一种活化剂接触时可以产生自由基；以及大量的具有与流体相接触的表面，并包括至少一种与该表面结合的活化剂的颗粒，其中与该表面结合的活化剂是金属的一种可离解的盐，且其存在的量为组合物重量的 5 到 10000ppm 之间，其中当在化学机械抛光过程中使用时，该组合物将去除希望的材料，且不会制造缺陷或不均匀性，以便使衬底无需经过进一步加工就成为成品的可操作半导体或存储器件。

[0062] 本发明的第三主要实施方式是一种用于化学机械抛光半导体或存储器件衬底的组合物，包括：一种包括至少一种产生自由基的化合物的流体，其中该化合物是一种氧化剂，在其与活化剂接触时能产生活性的含氧自由基；以及大量的具有表面并包括至少一种与该表面结合的活化剂的颗粒，该活化剂包括铁、铜、锰、钴、铈和镍的至少一种的离子，其中与该表面结合的活化剂存在的总量为组合物重量的大约 5ppm 到大约 30000ppm 的范围内，其中当在化学机械抛光过程中使用时，该组合物将去除希望的材料，且不会产生缺陷或不均匀性，以便使衬底无需经过进一步加工以成为成品的可操作半导体或存储器件。

[0063] 在前三个主要实施方式的每一个中的至少一种化合物，是一种在组合物中含量为大约 0.01wt% 到大约 30wt% 的过化合物。在一个具体实施方式中的过化合物包括过氧化物、水合过氧化氢、或其衍生物。在另一个具体实施方式中的过化合物包括过氧化氢，其在组合物中的含量为大约 0.01wt% 到大约 10wt%。在又一个具体实施方式中的过化合物包括至少一种过硫酸盐。在又一个具体实施方式中的过化合物包括过乙酸，其在组合物中的

含量在大约 0.01wt% 到大约 10wt%。在又一个具体实施方式中的过化合物包括过二硫酸盐、过二磷酸盐或它们的混合物。

[0064] 在前三个主要实施方式的每一个中的至少一种化合物，可以包括过乙酸、过氧化物、过硫酸盐、羟胺或它们的混合物中的至少两种。其在组合物中的总含量为大约 0.01wt% 到大约 30wt%，而且其中活化剂包括铈、铁、铜或它们的混合物，而且其中流体包括小于大约 100ppm 的具有多重氧化态的溶解的金属。

[0065] 在前三个主要实施方式的每一个中的至少一种化合物可以为臭氧。在前三个主要实施方式的每一个中的至少一种化合物可以包括羟胺、羟胺衍生物、其盐或其混合物，这种化合物在组合物中的含量为大约 0.01wt% 到大约 30wt%。

[0066] 在前三个主要实施方式的每一个中，组合物可以包括一种选自金属盐、金属络合物及其组合的氧化剂。

[0067] 在前三个主要实施方式的每一个中，大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括一种金属氧化物磨料。该金属氧化物在另一个具体实施方式中包括矾土、硅土、铈土或其混合物，且与该表面缔合的活化剂在组合物中的总量（按重量）在大约 10ppm 到大约 1000ppm 的范围内。

[0068] 在前三个主要实施方式的每一个中，大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒，可以包括一种基本为球形的陶瓷颗粒，该陶瓷颗粒的平均粒径在大约 0.001 到大约 1 微米之间，并具有这样的粒径分布：至少大约 95wt% 的陶瓷颗粒的粒径在重均粒径的大约 30% 内，其中陶瓷颗粒包括至少一种选自氧化锌、氧化铋、氧化铈、氧化锆、硅土、氧化铝的金属氧化物；以及一种金属硫化物、一种金属钛酸盐、一种金属钽酸盐、一种金属锆酸盐、一种金属硅酸盐、一种金属锗氧化物、一种金属铌酸盐、一种金属硼化物、一种金属氮化物、一种金属碳化物、一种金属碲化物、一种金属砷化物、一种金属硅化物、一种金属硒化物、及其混合物或联合使用。

[0069] 在前三个主要实施方式的每一个中，大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括矾土，其中该颗粒任选地具有大约 5 到 430m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积，以及小于大约 0.4 微米的平均粒径，并且附加的或可选择的，其中该颗粒具有在大约 0.001 到大约 0.2 微米之间的平均粒径。

[0070] 在前三个主要实施方式的每一个中，大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括硅土，其中该颗粒任选地具有大约 5 到 1000m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积，以及小于大约 1 微米的平均粒径，并且粒径分布为至少 95wt% 的硅土颗粒具有在重均粒径的大约 30% 以内的平均粒径，且附加的或可选择的，其中该颗粒具有在大约 0.002 到大约 0.6 微米之间的平均粒径。在前三个主要实施方式的每一个中的大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括火成二氧化硅聚集体。

[0071] 在前三个主要实施方式的每一个中，大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括铈土，或可以包括氧化铈、尖晶石、二氧化钛、钨的氧化物、钨的氮化物、氧化锆、钒的氧化物或其联用。

[0072] 最后，在前三个主要实施方式的每一个中，大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括聚合物颗粒，其中一种为进一步含有金属氧化物的复合颗粒。

[0073] 前三个主要实施方式的组合物可进一步包括至少一种与大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒不同的第二颗粒。这种第二颗粒可以与第一颗粒相同或不同,如果相同,那么第二颗粒不具有与其表面缔合的活化剂。附加的或可选择的,至少一种前三个主要实施方式的化合物可以包括一种第一氧化剂,并且该组合物可任选进一步包括一种第二氧化剂。

[0074] 前三个主要实施方式的组合物可进一步包括至少一种稳定剂,其量足以稳定该组合物。附加的或可选择的,前三个主要实施方式的组合物可进一步包括至少一种含量在10ppm到5000ppm之间的助催化剂。附加的或可选择的,前三个主要实施方式的组合物可进一步包括至少一种螯合剂。附加的或可选择的,前三个主要实施方式的组合物可进一步包括至少一种可溶性活化剂,例如碘。附加的或可选择的,前三个主要实施方式的组合物可进一步包括至少一种防蚀剂,至少一种分散稳定剂,或两者均包括。附加的或可选择的,前三个主要实施方式的组合物可以进一步包括一种pH调节剂,其中流体pH值在大约2到大约8之间,例如在大约3到大约7之间,典型的在大约3.5到大约4.5之间。附加的或可选择的,前三个主要实施方式的组合物可进一步包括至少一种与至少一种化合物不同的抛光增强剂,例如乙二醇、氨基乙酸、氨基乙酸衍生物或其混合物。

[0075] 在前三个主要实施方式的每一个中,大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括一种金属氧化物颗粒,该金属氧化物包括硅土、矾土、铈土,或它们的结合,其中该金属氧化物颗粒的粒径分布如下:一个 $\Sigma$  (one-sigma) 偏差不高于平均粒径的约20%,并且其中该活化剂包括氧化铜、氧化铁或它们的混合物。

[0076] 在前三个主要实施方式中,大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括一种金属氧化物、一种聚合物、或两者均包括,其中与该表面缔合的活化剂包括一种可离解的铈盐、可离解的铜盐、可离解的铁盐、可离解的锰盐、可离解的钴盐、可离解的镍盐或其混合物。

[0077] 在前三个主要实施方式中,大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括一种已经用一种选自铁、铜、锰、钴、铈和镍的金属掺杂的金属氧化物。

[0078] 在前三个主要实施方式中,大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括活化剂,该活化剂缔合在具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的大量颗粒的大约5%到大约80%的相连接的外表面,或者,可选择的或附加的大约25%到大约50%的外表面上。

[0079] 在前三个主要实施方式中,大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒可以包括活化剂,该活化剂以大约0.01wt%到大约3wt%的大量颗粒的重量缔合在的大量颗粒表面上。

[0080] 有利地,在几乎每个实施方式中,并尤其在前三个主要实施方式的组合物中,该组合物包括小于大约10ppm,例如小于大约2ppm的溶解的具有多重氧化态的金属离子。

[0081] 在前三个主要实施方式中,大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化剂的颗粒,可以包括硅土、矾土、铈土或其混合物,而且连接到颗粒表面上的活化剂包括铁,其中活化剂铁的量为大量颗粒的大约0.01wt%到大约3wt%之间。甚至在该实施方式中,该流体有利地包括小于大约10ppm的溶解铁。

[0082] 在前三个主要实施方式中,大量的具有表面并具有至少一种与该表面缔合的活化

剂的颗粒,可以包括硅土、矾土、铈土或其混合物,而且连接到颗粒表面上的活化剂包括铈,基中活化剂铈的量在大量颗粒的大约 0.01wt% 到大约 3wt% 之间。

[0083] 在第四主要实施方式中,本发明包括一种用于化学机械抛光半导体或存储盘衬底的组合物,包括:一种包括至少一种产生自由基的化合物的流体;和一种在流体中的活化剂,其含量足以用于希望的自由基活性,其中该活化剂在与至少一种化合物接触时产生自由基,且其中该活化剂不是一种助催化剂,以致半导体或存储盘衬底为无损的,使得衬底能够经受进一步的加工步骤。当产生自由基的化合物是一种过化合物,例如过氧化氢时,该活化剂可含有碘。该活化剂可以在大约 10ppm 到大约 1000ppm 的含量含有铈。该活化剂可以包括一种金属-氨基乙酸络合物,其中金属基本上由铈、铁、锰、钴、或其混合物组成。最后,该活化剂可以包括光化辐射物,其中至少一种产生自由基的化合物包括一种酸和/或酮,当其暴露在特定的光化辐照波长下时是敏感的,可以产生自由基。

[0084] 在第五主要实施方式中,本发明包括一种抛光在其上且具有至少一个部件的衬底表面的方法,该衬底表面包括金属,该方法包括:提供本发明前三个主要实施方式中任意一个的组合物;并通过将该部件与组合物接触的方法化学机械抛光该部件,其中抛光过程将抛光金属部件,但不会造成缺陷或不均匀性,以便使衬底不需经进一步的处理而成为成品可操作的产品。任选地,大量的具有与流体接触的表面,且具有至少一种与该表面缔合的活化剂的磨料颗粒可以包括一种磨料,其在组合物中的含量在大约 0.01wt% 到大约 20wt% 之间,且产生自由基的至少一种化合物可以包括至少一种产生自由基的氧化物,其在组合物中的含量在大约 0.01% 到大约 30% 之间。在一个具体实施方式中,该衬底是半导体,且金属部件包括铝、铜、钛、钨、钽、其任意的合金、其任意的金属氮化物、其任意的金属硅合金,以及它们的任意的联用。在半导体中,部件与一种选自钽、氮化钽、钛、氮化钛、钨化钛、钨、和其任意一种联用的材料相邻,且其中金属部件材料和与其相邻的材料不同,这并非异乎寻常的。有利地,该方法足以提供一种化学机械抛光过的衬底表面,其具有在大约 0 到大约 12% 之间的晶片内部不均匀性,并附加的或可选择的,在化学机械抛光过程中,任何在衬底表面上产生的细微划痕其深度均小于大约 20 埃。

[0085] 该衬底可选择地为一种存储器件,在这里金属部件包括铝、铜、钛、钨、钽、镍、镍-铁、或其任意的合金、铝硅铁粉、和 CZT 及它们的任意的组合。此外,该发明方法有利地足以提供一种化学机械抛光过的存储器件衬底表面,其中在化学机械抛光过程中在其上产生的任何细微划痕,其深度均小于大约 20 埃。

[0086] 可选择地,该衬底可以是硅衬底、砷化镓衬底、薄膜晶体管-液晶显示器玻璃基板、或微机电系统结构,其中所述工艺足以提供化学机械抛光过的衬底表面,其中在化学机械抛光过程中在其上产生的任何细微划痕,其深度均小于大约 20 埃。

[0087] 该组合物与该工艺的关键之处是具有在其上与其缔合的活化剂的颗粒。由于在抛光过程中颗粒有利地未被破坏,至少一部分在本发明的任意一种组合物中的颗粒可以在抛光结束后从用过的组合物中回收,并再次使用其去抛光另一块衬底表面。可以通过过滤、离心、或其联用的方法回收大量颗粒。

[0088] 最后,有利地,其中抛光包括将部件或组合物与抛光垫在运动中接触,抛光垫有一个表面,并可以任选地包括一种与所述抛光垫表面缔合的活化剂,其中活化剂是在本发明的前三个主要实施方式中的活化剂的任意一种。

[0089] 下文将更详细地讨论这些不同的组分和具体实施方式。

[0090] 本发明涉及一种令所选氧化剂或其它化合物变得更为有效的法。该系统适于抛光衬底，且本发明包括抛光衬底的方法。该系统包括一种含有产生自由基的化合物（通常为一种氧化剂）的流体。该系统包括一种活化剂，如果其包括金属，该活化剂可以有益地与固体缔合，如果其不含金属，那么可以将这种活化剂加入到流体中。该系统，即抛光垫、颗粒和 / 或适当的流体，可以包括其它组分，包括但不限于：除了产生自由基的化合物以外的氧化剂；其它颗粒和 / 或磨料；自由基猝灭剂；稳定剂或减活剂；助催化剂；可溶性活化剂（优选为不含金属的活化剂）；螯合剂；例如成膜剂的防蚀剂；例如表面活性剂的分散稳定剂；例如酸或碱的 pH 调节剂；粘度控制剂；和抗微生物剂，其绝大部分将在下文中详细讨论。

#### [0091] 衬底

[0092] 本发明是可用于衬底的 CMP。该衬底可以是金属、晶体、半导体、绝缘体、陶瓷、玻璃、或其它可以通过氧化性 CMP 改善的材料。在那些可以使用非常强的氧化剂或反应剂的场合，可以使用本发明，而且本发明可用在双波纹衬底、硅化物等的 CMP 中。

[0093] 尽管在半导体衬底方面描述本发明，但这里的系统也可以用于其他衬底的化学机械抛光。举例而言，该衬底可以是例如硬盘、软盘、磁头和 / 或在非盘型存储器件中的格式存储器件的记忆存储器件。对抛光这些记忆存储器件的要求，包括高去除率、低缺陷表面处理、选择性、以及清洗能力，均与用于半导体处理的要求相同，尽管一些在存储器件平坦化中遇到的衬底，通常不会在半导体的处理中遇到，包括例如镍、镍 - 铁合金、铝硅铁粉、和 CZT。在装置上的抛光必须去除要求的材料，但不能造成缺陷或不均匀性，以至该衬底不能经过进一步的加工以成为成品可操作半导体或存储器件。

[0094] 在该描述的系统可以用于这些衬底和其他衬底的 CMP，包括在例如半导体的小规模装置上的抛光，和在包括基本上任何金属装置的大规模装置上的抛光。在该描述的系统尤其可用于需要精密公差的衬底的化学机械抛光，例如望远镜、镜头、包括微观元件的精密机械元件等等。本发明也可用于清洁各种微观结构，尤其在需要强氧化剂和磨料以去除材料或残余物，但又担心例如结构金属等的清洗的环境污染的场合。

[0095] 在大量半导体加工中使用 CMP 以抛光具有例如氧化物层和 / 或金属层的大量表面部件的晶片。通过举例，半导体晶片的表面常常具有暴露的绝缘结构、暴露的导体结构、放置在导体和绝缘体结构之间的暴露的阻挡层结构、以及常有的“停止”结构（设计该结构是为了在预先选择的标准处停止去除材料）。可以使用本发明的浆料或组合物抛光在例如硅衬底、砷化镓 (GaAs) 衬底、薄膜晶体管 - 液晶显示器（“TFT-LCD”）玻璃衬底、或任何其它与集成电路、薄膜、半导体、微机电系统 (MEMS) 结构、记忆存储器件等等缔合的衬底的衬底上的至少一个部件或层。例如，可以在具有一层或多层铝、铜、铜 - 铝合金、钽、钛、钨、或例如氮化钽、氮化钛、钛钨或它们的其它混合物的含钽的、含钛的或含钨的合金的层的衬底的 CMP 中使用本发明的组合物。

[0096] 导体结构通常是一层或多层金属、和 / 或例如钨 - 钛和铝 - 铜的金属合金、和 / 或例如 AlSi 或例如 TiN 的金属氮化物的金属化合物。如这里所用的，除非另外指明，当谈到衬底时，术语“金属”包括金属、金属的合金、和金属的化合物，单独使用或联合使用。所用的典型金属包括铝、铜、钛、钽、钨、金、银、铂、钌、以及其合金和 / 或例如其氮化物的金属化合物。

[0097] 阻挡层结构可以是与一种导体结构不同组分的金属,尽管本领域的普通技术人员知道某些比其它组成更适用的组成。

[0098] 典型的绝缘结构包括例如硅土、矾土、有机硅、多晶硅、砷化镓和其它在本领域内公知的电介质。也可以包括 spun glass、多晶硅、有机玻璃和其它具体实施方式。

[0099] 停止结构 (stop structure) 通常以上任意一种,尽管本领域的普通技术人员知道某些组合方式对特定的化学品来说比其它方式更为有用。

[0100] 因为本发明的一个目的是促进一种较强的氧化剂的产生,已知该氧化剂与流体可相容,因此本发明可以在几乎所有的金属上使用,包括一些“贵”金属。

[0101] 含有一种氧化剂的流体

[0102] 本发明的 CMP 系统需要一种流体,该流体包括用于材料化学蚀刻的氧化剂。该 CMP 组合物的氧化剂在与衬底接触的流体组合物中,并有助于在衬底表面上的目标材料的化学去除。该氧化剂组分由此被认为可以增加或提高组合物的材料去除速率。优选的,氧化剂在组合物中的含量应足以有助于化学去除工艺,同时含量应尽可能降低,以最小化操作、环境、或者是类似或相关问题(例如成本)。在表 1 中提供的氧化剂的不同含量,都是有效且适合的,相对于组合物来说,氧化剂的较优选含量在大约 0.01wt% 到大约 6wt% 之间,例如在大约 0.1wt% 到大约 3wt% 之间的氧化剂。

[0103] 有利地,在本发明的一个具体实施方式中,氧化剂是在与至少一种活化剂接触时产生自由基的组分,至少在所选衬底上该自由基能够提供较高的蚀刻速率。下面描述的自由基将氧化绝大多数金属,并将使表面更易于被其它氧化剂氧化。但是,因为当一些氧化剂与活化剂接触时不能轻易产生自由基,而且在一些具体实施方式中,包括一种或多种氧化剂(在大量可以在衬底上发现的金属的组合上,使用该氧化剂可以获得匹配蚀刻或优先蚀刻),因此,将氧化剂从“产生自由基的化合物”中单独列示出来。

[0104] 如在本领域中已知的那样,一些氧化剂对于某些组分比对其它组分更为适合。在本发明的一些具体实施方式中,如在本领域内已知的那样,对于一种与另一种金属不同金属,CMP 系统的选择性被最大化。但是,在本发明的某些具体实施方式中,对于导体和阻挡层联用,选择联合使用氧化剂以提供基本相同的 CMP 速率(与简单蚀刻速率相比),以便通过单一的 CMP 配方在多种情况下获得满意的平坦化。

[0105] 在一个具体实施方式中氧化剂是一种无机或有机的过化合物。通常将过化合物定义为一种化合物,该化合物包括一种处于其最高氧化态的元素,例如高氯酸;或一种包括至少一个过氧基团(-O-O-)的化合物,例如过乙酸和过铬酸。

[0106] 包括至少一个过氧基的适宜的过化合物包括但不限于,过乙酸或其盐、过碳酸盐、和例如过苯甲酰、过氧化氢脲和 / 或二叔丁基过氧化物的有机过氧化物。

[0107] 包括至少一个过氧基的适宜的过化合物包括过氧化物。如这里使用的那样,术语“过氧化物”包括 R-O-O-R',这里 R 和 R' 各自独立地为 H、C<sub>1</sub> 到 C<sub>6</sub> 的直链或支链烷烃、烷醇、羧酸、酮(例如)或胺,以上化合物各自独立地被一个或多个自身可以被 OH 或 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基取代的苯甲基(例如过苯甲酰)取代,以及其盐或其加合物。该术语由此包括例如过氧化氢、水合过氧化氢、过甲酸、过乙酸、过氧丙酸、取代或非取代的过氧丁酸、氢过氧化乙醛。在此术语中还包括过氧化物的常见复合物,例如过氧化脲。

[0108] 包括至少一个过氧基的适宜的过化合物包括过硫酸盐。如这里使用的那样,术语

“过硫酸盐”包括单过硫酸盐、二过硫酸盐，和其酸和盐和加合物。例如包括过二硫酸盐、过一硫酸和 / 或过一硫酸盐、Caro's 酸，例如包括例如过一硫酸钾的盐，但是优选为一种例如过一硫酸铵的不含金属的盐。

[0109] 包括至少一个过氧基的适宜的过化合物包括过磷酸盐，定义同上并包括过二磷酸盐。

[0110] 臭氧也是一种适宜的氧化剂，可单独使用，或与一种或多种其它适宜的氧化剂联合使用。

[0111] 不含过氧基的适宜的过化合物包括但不限于高碘酸和 / 或任何高碘酸的盐（以下称为“高碘酸盐”）、高氯酸和 / 或任何高氯酸的盐（以下称为“高氯酸盐”）、以及过硼酸和 / 或任何过硼酸的盐（以下称为“过硼酸盐”）。

[0112] 其它氧化剂也是本发明的组合物的合适组分。碘酸盐是可用的氧化剂，其含量可以在大约 0.01% 到大约 30% 的范围内。

[0113] 一种有机的和 / 或无机的羟胺化合物或盐也是可用的氧化剂，其含量在大约 0.01% 到大约 30% 的范围内，但优选含量在大约 0.5% 到大约 15% 范围内。羟胺化合物，包括其盐和加合物，可以在低浓度下用作抛光增强剂使用。如这里使用的那样，术语“羟胺化合物”满足通式  $X, Y > N-O-Z$ ，更确切地说，X 和 Y 各自键合到氮上，Z 键合到氧上，其中 X、Y 和 Z 部分独立地为氢、羟基、取代地  $C_1-C_6$  直链、支链或环烷基、链烯基、或链炔基、取代的芳基、直链或支链烷氧基、酰胺基、羧基、烷氧基烷基、烷基氨基、烷基磺酰基、或磺酸基，或者是其盐或衍生物，或其中 X 和 Y 连接在一起产生含氮的  $C_4-C_7$  杂环。本发明所述的羟胺化合物的实施例包括，但决不限于羟基胺、N- 甲基 - 羟基胺、N, N- 二甲基羟基胺、N- 乙基羟基胺、N, N- 二乙基羟基胺、甲氧基胺、乙氧基胺、N- 甲基甲氧基胺等等。应当理解，如上面定义的羟胺化合物是可以以盐的形式（例如硫酸盐、硝酸盐、甲酸盐等等，或它们的组合）使用的（在本发明的组合物中可以包括该羟胺化合物），而且此术语包括羟胺化合物的这些形式及它们的衍生物。因此，此术语包括羟胺、羟胺的硫酸盐或硝酸盐、或其联用。

[0114] 这些氧化剂的任意一种的含量在大约 0.01% 到大约 30%，例如 0.01% 到大约 10% 的范围内，但优选含量在大约 0.5% 到大约 15% 的范围内。如这里使用的那样，以流体或浆料的重量百分比给出重量百分比。这些氧化剂优选的含量在大约 0.5% 到大约 15% 的范围内。

[0115] 该氧化剂可以是一种具有多重氧化态的金属的盐，一种具有多重氧化态的金属的络合物或配位化合物、或其任意的组合，其提供具有足以氧化衬底的氧化电势的化合物。含金属的氧化剂的盐（对所选衬底来说是可用的氧化剂），其含量在大约 0.001% 到大约 12% 的范围内，例如在大约 0.1% 到大约 4% 的范围内。除了均包括的产生自由基的氧化剂外，一个具体实施方式包括在大约 0.001% 到大约 0.5% 之间，例如在大约 0.005% 到大约 0.05% 之间的可溶性铈盐。除了均包括的产生自由基的氧化剂外，另一个具体实施方式包括在大约 0.001% 到大约 0.5% 之间，例如在大约 0.005% 到大约 0.05% 之间的在下文中讨论的可溶性铁盐或其它助催化剂盐。

[0116] 通常，含金属的氧化剂不是优选的。实施例包括高锰酸盐、过铬酸盐、铁盐、铝盐、铈盐等等。当与另一种常用氧化剂，例如过氧化氢，在溶液中混合时，许多例如硝酸铁的含金属氧化剂与过氧化氢发生反应，产生安全问题，并且由于混合物的氧化能力随时间而快

速降低,还会产生再现性问题。尽管已经知道如果 pH 大于大约 5,如  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的铁沉淀物会将过氧化氢催化分解成氧气和水,但是反应的性质还不得而知。因为氧气在封闭系统和泵中累积,可以导致危险的情形,因此这样的事情是绝对不希望发生的。

[0117] 溶液中过量的含金属的氧化剂也会猝灭自由基。例如,羟基自由基与亚铁离子的反应为： $\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeOH}^{2+}$

[0118] 随含金属氧化剂盐类产生的另一个问题是它们会在衬底上留下金属污染物。这些金属污染物会与其它问题一起,导致短路和有害的导电性能。某些金属,例如那些具有被电镀或吸引到衬底的至少一部分上的倾向的金属,比其它金属更有破坏性。随许多金属化合物而产生的另一个问题是它们会与氧化剂反应,并导致氧化剂降分解。

[0119] 通常,在所选浓度下,两种或两种以上氧化剂的混合物会产生协同效应。通常,在此所述的不同的氧化剂,及其盐和加成物,可以单独使用,或彼此联合使用,尽管优选要避免一些会不希望地使 CMP 过程复杂化的联用方式。

[0120] 更优选的,氧化剂是一种过化合物,或一种包括活性过氧化官能团的化合物,例如过硫酸盐、过乙酸、过氧化物,尤其是过氧化氢脲和 / 或过氧化氢、过氧化二磷酸盐、以及它们的任何酸、盐或前述物质的加合物,以及前述物质的任何联用。

[0121] 在一个具体实施方式中,在本发明的浆料中使用的最优选的氧化剂是过氧化氢、过硫酸铵、和 / 或过硫酸钠。

[0122] 在另一个具体实施方式中,尤其优选的氧化剂是过氧化氢、过氧化氢脲、例如过硫酸铵的过硫酸盐,或其混合物。因为过氧化氢脲是 34.5wt% 的过氧化氢和 65.5wt% 的脲,因此必须在 CMP 浆料中加入更大重量的“过氧化氢脲”,以达到希望的氧化剂负载量,该负载量以过氧化物成分存在。

### [0123] 氧化剂基自由基产生化合物

[0124] 本发明需要一种自由基产生化合物,其在与至少一种活化剂接触时,产生至少能够在所选衬底结构上获得较高的蚀刻速率的自由基。自由基是一种包括一个自由电子的化学组分,该自由电子可以与另一个分子或原子的一个自由电子产生共价键。通常也将自由基描述成带有一个或多个不成对电子的分子碎片。自由基通常是寿命短暂且高活性的。不考虑它们短暂的存在,自由基可以引发许多化学反应。

[0125] 自由基产生化合物和产生的自由基在流体中,通常是一种溶液,其在 CMP 过程中接触衬底。虽然一些自由基产生化合物可以自然地形成少量自由基,但自然形成的自由基的量很小,且其量可以在活化剂的存在下显著提高。如这里使用的那样,术语自由基产生化合物指的是一种化合物,在与至少一种活化剂接触时,能够产生自由基。很难轻易地测量自由基。如果系统能够在衬底的金属(例如钨)结构上获得明显提高的蚀刻速率,则可推断存在自由基。与不存在活化剂时相比,其中其它条件均相同,当活化剂存在并与包括衬底的流体接触时,通过一个明显的量,这意味着在 CMP 过程中蚀刻速率提高至少 10%,优选提高至少 20%,更优选提高至少 30%。

[0126] 所有过渡金属元素,除铜之外,在它们的最外层都含有一个电子,可以被看作是“自由基”。如这里使用的那样,术语“自由基”不包括过渡金属元素的离子。

[0127] 在一个优选的具体实施方式中,自由基是一种活性氧自由基。任何含氧的自由基都可以被称为活性氧自由基。含氧自由基通常被描述为在外层含有两个不成对电子。当自

由基从周围化合物或分子那里夺取一个电子,与未成对电子配对,通常会在其位置上产生一个新的自由基。反过来新产生的自由基随即通过夺取电子回到基态。链反应持续进行,链长可达数千次,条件是自由基在其中增长的溶液不含有令自由基自行耗尽的自由基猝灭剂或反应物。

[0128] 含氧羟基自由基是一种已知的活性最高的化学物质,在其反应活性上仅次于元素氟。这是优选的自由基。单重态氧是另一种优选的自由基。两者都是比例如过氧化氢更强的反应物,但两者都可以由过氧化氢产生。与氯相比,各种氧化剂的相对氧化电位为:

[0129]	氟	2.23
[0130]	羟基自由基	2.06(自由基)
[0131]	原子氧(单重态)	1.78(自由基)
[0132]	过氧化氢	1.31
[0133]	高锰酸	1.24
[0134]	氯	1.00
[0135]	碘	0.54

[0136] 在一个优选具体实施方式中,系统包括一种在 CMP 过程中接触衬底的流体,并且该流体包括自由基产生化合物和自由基。更优选的,该自由基产生化合物是一种氧化剂,该自由基是活性氧自由基,例如羟基自由基。交替地或附加地,本发明的系统的一个优选具体实施方式包括一种在 CMP 过程中接触衬底的流体,该流体包括自由基产生化合物、自由基和一种氧化剂。在这样一个具体实施方式中,自由基产生化合物有益地为第一氧化剂,自由基是一种活性氧自由基,例如羟基自由基,且该流体进一步包括一种第二氧化剂。

[0137] 自由基,特别是通过例如过氧化氢的芬顿型转化产生的羟基自由基,被认为可以大幅提高金属衬底的蚀刻速率。不受理论的束缚,因其高氧化电位,羟基自由基被认为是非常强的。进一步地,在衬底结构上的氧化作用的引发,被认为使该结构对进一步的氧化作用(例如来自流体中的氧化剂)更加敏感。

[0138] 下面,与其它化合物的氧化电位一起,显示羟基自由基的相对高氧化电位。 $\text{Fe}^{+3}$  和一个电子转化以获得  $\text{Fe}^{+2}$ ,其具有标准还原电位为 0.77 伏特。对于在 CMP 浆料中发现的化合物,典型的标准还原电位如下:

[0139]	羟基自由基	大约 2.8 伏
[0140]	$\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	到 $2\text{SO}_4^{-2}$ 2.0 伏(过硫酸盐)
[0141]	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	到 $2\text{H}_2\text{O}$ 1.78 伏(过氧化氢)
[0142]	$\text{Ce}^{+4}$	到 $\text{Ce}^{+3}$ 1.44 伏(铈盐)
[0143]	$\text{O}_3^{-3}$ +水	到 $\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ 1.24 伏(臭氧)
[0144]	$\text{Ag}^+$	到 $\text{Ag}^{+0}$ 0.80 伏
[0145]	$\text{Fe}^{+3}$	到 $\text{Fe}^{+2}$ 0.77 伏
[0146]	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	到 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 0.46-0.69 伏
[0147]	$\text{I}_2$	到 $2\text{I}^-$ 0.54 伏
[0148]	$\text{Ni}^{+2}$	到 $\text{Ni}^{+0}$ -0.23 伏
[0149]	$\text{Cu}^{+2}$	到 $\text{Cu}^+$ 0.16 伏
[0150]	$\text{Zn}^{+2}$	到 $\text{Zn}^{+0}$ -0.76 伏

[0151] 因此羟基自由基是一种比例如过氧化氢或硝酸铁的氧化剂更强的氧化剂。当需要时产生该自由基，并且不会造成安全问题。氟，唯一具有相近氧化电位的组分，出于安全方面的考虑不会在 CMP 浆料中使用。

[0152] 通常，例如羟基自由基的自由基将与任何组分发生反应。如果在流体中有大量添加剂，羟基自由基将与这些添加剂反应，产生无法在衬底上有效作用的其它产物和 / 或其它自由基。在一些具体实施方式中，基于流体的重量，添加剂的总含量小于 2%，例如小于 1%。在一些具体实施方式中小于 0.2%。

[0153] 已知所选氧化剂，例如过氧化物、过氧化二磷酸盐、过硫酸盐、和前述的组合，可以自然地产生少量自由基（其中术语“自然地”可以是在几乎每一种溶液中都能发现的少量活化剂的结果），但是产生的自由基的量基本上在与引发剂接触时才提高。臭氧也产生自由基，但自由基的产生量基本上在与适当的活化剂接触时才提高。这些化合物的每一种，在与至少一种活化剂接触时，产生明显提高的自由基浓度，这至少可以在所选衬底的结构上获得提高的蚀刻速率。不是所有的活化剂都能和所有化合物反应。

[0154] 在一个具体实施方式中，优选的在流体中的自由基产生化合物包括过氧化合物、过硫酸盐化合物、过氧化二磷酸盐化合物或其混合物。在另一个具体实施方式中，优选的在流体中的自由基产生化合物包括过氧化合物、过硫酸盐化合物、过氧化二磷酸盐化合物、臭氧或其混合物。这些优选的自由基产生化合物也是优秀的氧化剂，对于这些例子，该单一组分可以作为氧化剂并作为自由基发生剂起作用。

[0155] 在一个具体实施方式中，优选的自由基产生化合物是过硫酸盐，例如过硫酸铵。这些化合物也是优秀的氧化剂。在一个具体实施方式中，一种或多种的自由基产生化合物，其总含量在大约 0.1% 到大约 25%，优选在大约 0.5% 到大约 12% 的范围内。

[0156] 自由基产生化合物可以是羟胺。这些化合物也是优秀的氧化剂。在一个具体实施方式中，一种或多种的自由基产生化合物，其总含量在大约 0.1% 到大约 25%，优选从大约 0.5% 到大约 12% 的范围内。

[0157] 在一个具体实施方式中，优选的自由基产生化合物是过氧化二磷酸盐，例如过氧化二磷酸铵。在一个具体实施方式中，一种或多种的自由基产生化合物，其总含量在大约 0.1% 到大约 25%，优选从大约 0.5% 到大约 12% 的范围内。

[0158] 最优选的自由基产生化合物是过氧化物。在一个具体实施方式中，最优选的自由基产生化合物是过氧化物，例如过氧化氢、过氧化脲、水合过氧化氢、或例如叔丁基过氧化物 (CAS#110-05-9) 或叔丁基水合过氧化氢 (CAS#75-91-2) 的取代过氧化物、或它们的混合物，最优选过氧化氢。在一个具体实施方式中，一种或多种的自由基产生化合物，其总含量在大约 0.1% 到大约 20%，优选从大约 0.5% 到大约 10% 的范围内。在一个具体实施方式中，过氧化氢是流体中唯一的自由基产生化合物，也是唯一的氧化剂，过氧化氢的含量在大约 1% 到大约 10%，例如在大约 3% 到大约 7% 的范围内，典型为大约 5%。

[0159] 在一个具体实施方式中，优选的自由基形成化合物是臭氧，其也是一种优秀的氧化剂。可以在流体中形成臭氧，或在流体外产生臭氧，随即将其溶解在流体中。

[0160] 在一个具体实施方式中，优选的自由基产生化合物包括过氧化二硫酸盐，例如过氧化二硫酸铵。在一个具体实施方式中，一种或多种自由基产生化合物的总含量在大约 0.015% 到大约 30%，例如在大约 0.1% 到大约 25%，优选为大约 0.5% 到大约 12% 的范围

内。

[0161] 当然,当氧化剂暴露于一种特定的活化剂时,不是所有的氧化剂都形成足够量的自由基。此外,当氧化剂暴露于任何活化剂时,不是所有的氧化剂都形成足够量的自由基。

[0162] 在本发明的一些具体实施方式中,与衬底接触的流体组合物将包括一种或多种当其与活化剂接触时是自由基产生化合物的氧化剂,以及一种或多种当其与活化剂接触时不会产生数量明显的自由基的氧化剂。这允许一种方法,其使得溶液的氧化能力至少部分独立于一种或多种自由基产生化合物的量。由此,基于用户的需求,通过选择配方,可以对工艺进行优化,以温和迅速地去除大量金属,并得到对普通阻挡层材料的高选择性;和/或 CMP 抛光可以深入阻挡层材料,通过选择材料和加工条件,对该阻挡层材料进行类似的优化,以获得所需的选择性,或者是 1 : 1 : 1,或者在例如 TEOS 上有一层更坚硬的停止层(stop)。在这些具体实施方式中,根据使用者的偏好,也可以采用一种单一浆料和简单的抛光工具设计来完成整个 CMP 过程。

[0163] 通常,流体中氧化剂基自由基产生化合物的含量在大约 0.01% 到大约 25%,更典型在 0.1% 到 15% 的范围内。当有其它氧化剂存在时,或在氧化处理是抛光中较为次要的部分的情况下,流体中自由基产生化合物的量可以接近较低的范围。当活化剂含量高的时候,例如,在浆料中活化剂的含量在 50ppm 到大约 3000ppm 的范围内,或其含量可以覆盖抛光垫的至少大约 2% 时,自由基产生化合物的量通常被限制在低于大约 10% 的范围内,以控制反应速率。

#### [0164] 产生自由基的非 - 氧化剂基化合物

[0165] 当接触活化剂时,除氧化剂外其它的化合物可以产生自由基,而且该化合物不一定是活性氧自由基。含硫自由基也是已知的。在 Walling, C., Free Radicals in Solution(1957), pp. 564-579, 和 Bacon, R, The Initiation of Polymerisation Process by Redox Catalysts, Quart. Revs., Vol. IX(1955), pp. 287-310 中, 描述了包括在存在氧化剂的情况下产生自由基的活化剂的氧化还原体系,其全部内容经此引用并入本文作为参考。

[0166] 产生自由基的有机化合物是已知的。可以通过例如光照 R-OH, 例如醇、链烷醇胺、氨基醇等的方法产生自由基,在此光化辐射是唯一的活化剂。通常用波长低于大约 220 纳米,例如大约 185 纳米的光。可以光照在水中的甲醇以获得 OH\*、CH<sub>3</sub>\* 和其它自由基。

[0167] 也可以通过例如酮的活化剂在醇中产生自由基。也需要光化辐射,但是光的能量较低。例如,可以用光化辐射照射一种酮,例如二苯酮或苯乙酮,通常用低于大约 370 纳米的波长,例如在大约 300 到 350 纳米之间的波长。产生长寿命的中间体自由基活化剂,其中半衰期在大约十分之一秒的数量级。中间体随即产生游离基,与 R-OH 反应产生自由基。该系统的一个优势在于,例如该活化剂可以在移动的抛光盘上,并可以在衬底前,也就是说,在上游地带被直接活化。随后当抛光垫与衬底接触时产生自由基。

[0168] 通常,非氧化剂的自由基产生化合物在流体中的量在大约 0.01% 到大约 30% 的范围内,更典型在大约 0.1% 到 15% 的范围内。当有其它氧化剂存在时,或在氧化处理是抛光中较为次要的部分的情况下,流体中自由基产生化合物的量可以接近较低的范围。当活化剂含量高的时候,例如,在浆料中活化剂的含量在 50ppm 到大约 3000ppm 的范围内,或其含量可以覆盖抛光垫的至少大约 2% 时,自由基产生化合物的量通常被限制在低于大约 10% 的范围内,以控制反应速率。

[0169] 活化剂

[0170] 活化剂是一种通过至少一种存在于流体中的自由基产生化合物促进自由基产生的材料。如果活化剂是一种金属离子,或含金属的化合物,它在与固体(其与流体接触)的表面相结合的薄层中。如果活化剂是一种不含金属的物质,可以将它溶解在流体中。活化剂的含量应足以促进希望的反应,这是优选的。

[0171] 通常,例如二氧化钛的光激活活化剂(光也用作活化剂)不是优选的。没有办法在抛光垫和衬底之间获得希望浓度的光。在流体从抛光垫和衬底之间流过之前,必须由此将活化剂预激活,和/或必须形生成自由基。

[0172] 在一些构造中,使用光激活活化剂是可以接受的。例如,对于长寿的自由基,也就是说,在溶液中自由基具有十分之一秒或更长的平均寿命,光活化剂可以是一种包括活化剂的基体,在流体从抛光垫和衬底之间流过之前,流体必须与该活化剂接触。例如,活化剂床可以直接放置在流体出口的上游,使形生成的自由基在流经抛光垫和衬底间之前,尚未完全分解。在其能力范围内,可以使用美国专利 6362104(其公开的内容经此引用并入本文作为参考)的光敏材料。其包括  $Ti_2O_3$  和  $Ti_2O_3$ ,以及较不优选的 Ta、W、V 和 Nd 的氧化物。

[0173] 该活化剂可以是不含金属的化合物。碘是一种有用的,例如与过氧化氢一起形成自由基。碘可以以足以产生所需的自由基活性的量存在。在一些实施方式中,碘可以以大约 1ppm- 约 5000ppm 的范围,优选在大约 10ppm-1000ppm 之间的量存在。不含金属的活化剂与含金属的活化剂常常协同地组合。

[0174] 该活化剂也可以是含有金属的化合物,特别是选自那些已知在过氧化氢中能够激发芬顿反应过程的金属。如下面讨论的那样,绝大多数含金属的活化剂有益地与固体相结合。当然,本发明的系统可以任先地包括含金属活化剂,又包括不含金属的活化剂,此处不含金属的活化剂在流体的溶液中,而且此处至少一部分含金属的活化剂与固体结合。

[0175] 在另一个具体实施方式中,活化剂是任何已知可以在芬顿反应中用作活化剂的含金属的化合物,其中氧化剂是过氧化物,尤其是过氧化氢。类似铜、锰、钴和铈的过渡金属元素,以及更为传统的铁和铜,能够催化此反应。但是,已知这些具有多重氧化态的金属,尤其是铁和铜,如果在溶液中与例如过氧化氢和过硫酸盐在一起是特别有问题的。进一步地,溶液中的钴、锰和铈存在环境问题。对衬底来说,它们全都是污染物。最后,如果在溶液中,它们均被认为作为助催化剂而不是活化剂。我们已经发现,如果这些元素或分子与和流体接触的固体结合,它们可以发挥活化剂的作用。

[0176] 在一个重要的具体实施方式中,活化剂包括一种含金属的化合物,其包括除元素周期表的 4(b)、5(b) 或 6(b) 族的金属之外的金属。在一个具体实施方式中,1(b) 族或 8 族的金属的化合物是优选的含金属的活化剂。但是,其活性、其价格、以及来自这些金属的衬底污染的电位变化巨大。例如,参见 Handbook of Chemistry and Physics, 64<sup>th</sup> Edition Periodic Table of the Elements, Inside Front Cover, 其内容经此引用,全部并入本文作为参考。

[0177] 在另一个实施方式中,活化剂包括金属的可分离盐。在本文中使用的短语“金属的可分离盐”应当理解成化合物的金属部分能够形成金属离子并且其余的与表面结合,同时带相反电荷的离子释放进入溶液中。

[0178] 在另一个重要的具体实施方式中,活化剂包括任何能与产生自由基的化合物反应

的包括过渡金属元素的化合物，其与固体相缔合。换句话说，本发明的活化剂在流体中是不溶的。活化剂可以与颗粒缔合。颗粒可以是磨料，或可以是用于活化剂的载体。活化剂可以与抛光垫缔合。活化剂可以保持在基体中，使得包括形成自由基的化合物的流体能够在接触衬底之前，直接与活化剂接触。

[0179] 优选地，活化剂可以无需光化辐射而有效地发挥作用，且氧化剂自身可以再生活化剂。在一些非常优选的具体实施方式中的这一步骤将导致第二自由基的形成，尽管通常此自由基比在第一步骤中产生的自由基要弱。例如，不被理论束缚，与传统芬顿反应相反，其为通过过氧化氢氧化 Fe(II)，该系统的表面粘附 Fe 活化剂通过过氧化氢的反应产生过氧化物阴离子和羟基自由基。因此，在这些系统中，过氧化氢既是氧化剂，又是还原剂。

[0180] 如果一种活化剂可以用光使其生效，当其没有被暴露在光照下时，该活化剂的“效力”将减弱。很难在抛光垫和衬底之间获得光照，因此将出现浓度坡度。

[0181] 通常，优选的活化剂是铁、铜、铈、镍、锰和 / 或钴。它们可以以任何组合方式使用。更优选的活化剂是铁或铈盐。

[0182] 与例如一种固体结晶相反，活化剂与表面缔合，这是有益的。活化剂可以是活性活化剂的均相组合物。均相的活化剂优选是具有大表面积的小颗粒。这种类型的活化剂应具有小于大约 1 微米的平均粒径，优选小于 0.4 微米，更优选小于 0.1 微米，且表面积大于大约  $10\text{m}^2/\text{g}$ 。相同的优选颗粒的特性也会最优化抛光组合物中活化剂的胶态稳定性。

[0183] 活化剂类材料的固体晶体在原子的结合中经常缺乏足够的结合量 / 柔性以便令活化剂组分改变其氧化态以与产生自由基的化合物反应。晶体的相互反应可以导致晶体的溶解，如金属离开晶体进入溶液。由于这个原因，固体活化剂材料通常令人气馁，尽管如果金属的损耗是不明显的，固体活化剂颗粒是可以预期的。

[0184] 与颗粒或抛光垫缔合的含金属的活化剂化合物可以以各种形式存在，例如金属的氧化物、硝酸盐、卤化物、高氯酸盐、或乙酸盐。相反离子通常较不重要，除非其能通过阻碍接近产生自由基的化合物稳定活化剂。在一个具体实施方式中，与颗粒和 / 或抛光垫缔合的活化剂是一种含金属的乙酸盐，例如乙酸铜（“CuAc”）或乙酸铁（“FeAc”）或乙酸铈（“CeAc”）。含金属活化剂的化合物可以是与固体缔合。且不溶解在含有氧化剂的流体中的离子源。

[0185] 活化剂氧化物通常可以使用，但不是优选的。作为例子，适宜的金属氧化物包括一些氧化铁、氧化铜和氧化钴。一些金属氧化物，例如氧化铈和氧化铝，即使涂到磨料上也不能起到活化剂的作用。此外，本发明的活化剂不是需要使用光化能才能生效的例如氧化钛等。

[0186] 本发明的活化剂能够包括非常少量的铁和铜的氧化物。多种形式的氧化铁不是活化剂，而是催化例如过氧化氢的优选氧化剂的分解，而不形成有益的自由基。尽管铁是非常优选的活化剂，但在某些条件下它形成的氧化物 / 氢氧化物会催化过氧化氢和过硫酸铵的分解，而不产生自由基，而且会随着氧含量的增加而产生危险的状况。某些晶体，例如某些形式的氧化铁和氢氧化铁，不会激活形成自由基的化合物，例如过氧化氢。

[0187] 然而，一些铁和铜的氧化物形成过氧化阴离子和羟自由基，但是可以通过用过氧化氢氧化表面粘合的铁限制速度。三种铁的氧化物：水铁矿、针铁矿、和半晶体氧化铁，在激活过氧化氢方面略有活性，但设置在金属氧化物颗粒表面上的活化剂层具有非常出色的反

应动力学性能。

[0188] 活化剂优选通过化学或物理的方法以单层的方式与颗粒表面缔合。例如,对于一些形成自由基的化合物来说,一种掺杂的铈土 - γ 氧化铝负载的镍是可用的活化剂。与针铁矿的活性相比,氧化铝负载的氧化铜的活化剂活性已经显示,负载的氧化铜比针铁矿活跃约十倍。对于传统的芬顿反应,当在相同的构成多相活化剂的实验条件下,与均相的 Fe 活化剂的行为相比,含铁的沸石具有较高的反应性和较低的对溶液 pH 值的依赖性。但是,在一些条件下,它们也具有较高的过氧化氢分解成水和氧气的副反应的速率。

[0189] 磨料可以是一种共成型磨料,其中活化剂是与另外一种氧化物均匀混合以形成含有在金属氧化物上负载的活化剂的紧密混合物的固体颗粒。另外,活化剂可以通过化学或物理方法,以分子、细微颗粒或单层的方式吸附到磨料的表面上。

[0190] 我们已经发现,与例如磨料、颗粒或抛光垫的固体缔合的过渡金属 - 活化剂,可以引发自由基的产生而没有那种(如果过渡金属在与衬底接触的流体中的溶液中)此类过渡金属可能具有的不希望的副作用。特别地,我们已经惊奇地发现,与固体表面缔合的包括过渡金属的活化剂作为活化剂是有效的,促进了自由基的产生,但是这些包括过渡金属的活化剂不是“在溶液中的”,并因此不显著地氧化或污染衬底。进一步地,我们已经惊奇地发现,当混合至少数小时的一段时间,通常为一天或更久时(这在半导体制造车间里是典型的存储时间),与固体表面缔合的含金属的活化剂不会导致过氧化氢或氧化物的显著降解。

[0191] 活化剂可以与聚合物颗粒或抛光垫缔合。在本发明的优选具体实施方式中,抛光垫具与其表面缔合的 Fe、Cu 或 Ce 盐的至少一种,和 / 或与其表面缔合的 Fe 和 Cu 氧化物的至少一种。由于抛光垫在使用过程中磨损,具有在抛光垫基体中,并将最终接触包括产生自由基的化合物的流体的活化剂,这是有益的。通常,与抛光垫表面缔合的单层活化剂原子将提供最大的限度的活性,该抛光垫与流体接触,并在自由基可以接触衬底的地方促进自由基的产生。但是,由于聚合物抛光垫会变旧,在聚合物抛光垫中包括在 0.1% 到 20% 之间的活化剂,是可接受的。

[0192] 然而,在本发明的大多数具体实施方式中,含过渡金属元素的活化剂与磨料颗粒相缔合。

[0193] 在浆料中的活化剂含量可以是低的。当然,在浆料中与颗粒缔合的活化剂可以以任何活化量存在,也就是大约 0.0005wt% 到大约 10wt% 的活化剂。高浓度通常是浪费的。在具有含过渡金属元素的活化剂的系统中,也就是说,一种含有涂布在浆料中含有的固体颗粒上的过渡金属活化剂的浆料,如果活化剂在浆料中的量是大约 5 到 10000ppm 的总活化剂,可以观察到极佳的自由基活性。如果活化剂位于颗粒上,使得通往流体的通路没有被削弱,浆料可以包括在 5 和大约 4000ppm,例如在大约 10 和 1000ppm 之间的活化剂。在被测的优选的低活化剂含量浆料中,以浆料的重量百分比来表示的活化剂,在大约 5 和大约 200ppm 之间,例如在大约 20 到大约 100ppm,比方说大约 30ppm 的活化剂浓度,与不含活化剂的配方相比,可以提高蚀刻速率。

[0194] 如果可能在其它方面被认为是活化剂的化合物或盐不能发挥活化剂的作用,则不包括。如这里使用的那样,因此,仅仅当其与固体缔合时,过渡金属元素是一种活化剂。例如,在不能产生可以从颗粒结构中逸出的自由基的颗粒基体中的活化剂,不被包括在术语活化剂中。不能激活自由基形成的活化剂元素或化合物,例如因为其被加入一种基体中,在

该基体中在不同氧化态之间的转换受到阻碍,这种活化剂将不会被用作活化剂。能够电镀或污染衬底的化合物被视为污染物。最后,被螯合的、或不能用于与产生自由基的化合物反应的活化剂,不会被用作活化剂。

[0195] 在本发明的一个重要的具体实施方式中,至少一部分活化剂与至少一部分磨料颗粒缔合。以其最通常的含义,术语“缔合”指的是将活化剂化合物固定在磨料颗粒的表面,以便活化剂接触包括自由基产生化合物的流体,其中该接触明显地提高了自由基的形成(如前所述,通过在 CMP 去除速率方面明显的提高来确定)。通常,具有与磨料缔合的活化剂,意味着活化剂涂布在磨料上、吸附在磨料上、或被吸附到磨料上、或被以其它方式吸附或粘合到磨料上。活化剂涂层可以为纯的形式,或活化剂可以与其它化合物、矿物、金属等等混合以产生涂布到磨料的至少一部分上的活化剂组合物。

[0196] 在优选的实施例中,极少量的,优选为没有活化剂破坏了与磨料的缔合,并以离子或可溶性化合物的形式进入溶液,或沉积到衬底上。因此,应该稳定具有缔合的活化剂的磨料。例如,可以煅烧具有缔合的活化剂的磨料。具有缔合的活化剂的磨料随后可以被其它化合物,包括稳定剂、表面活性剂、硅烷、或其它组分覆盖或处理。或者,具有缔合的活化剂的磨料可以被其它化合物覆盖或处理,并煅烧。

[0197] 一个具有铁活化剂的系统,也就是说,包括涂布在浆料中所含的固体颗粒上的铁的浆料,如果活化剂铁的量在大约活化剂铁总量的 2 到 500ppm,优选为活化剂铁总量的大约 3 到 100ppm,以及对于低铁实施方式来说为活化剂铁总量的大约 4 到 20ppm,将显示极好的自由基活性。不接触流体的铁,包括例如在不会产生可以从颗粒结构中逸出的自由基的颗粒基体中的铁,不能被包括在术语活化剂铁中。不能活化自由基产生的铁,例如因为其被加入到一种基体中,在该基体中在不同氧化态之间的转换受到阻碍,将不被包括在活化剂铁中。最后,被螯合的、或不能用于与产生自由基的化合物反应的铁,不被用作活化剂铁。一种典型的浆料包括大约 50ppm 到大约 300ppm 的总活化剂铁,绝大多数均被吸附、吸着或涂布到磨料上。

[0198] 在低金属含量活化剂的具体实施方式中,可以使用在浆料中的总金属含量低于 80ppm 的活化剂。这种活化剂可以单独使用,或用例如在抛光垫上的活化剂和 / 或流体中的不含金属的活化剂作为补充。在优选的低金属含量活化剂的具体实施方式中,可以使用在浆料中的总金属含量低于 40ppm 的活化剂,例如在大约 5ppm 到大约 30ppm 之间,或大约 5ppm 到大约 20ppm。当然,在接触衬底,并具有产生自由基的化合物和任选的其它氧化剂的流体的金属含量方面的限制是重要的。甚至当浆料包括高达 500ppm 与颗粒缔合的活化剂时,在接触衬底的流体中的溶液中包括例如低于 20ppm,优选低于 8ppm,例如低于 4ppm 的这些金属,这是非常有益的。

[0199] 一种与磨料缔合的活化剂,意味着该活化剂不在浆料的溶液中。在溶液中的金属起到了助催化剂的作用,并将由此污染衬底。进一步地,如果发生化学反应,导致活化剂趋向于沉积(也就是说,被还原为金属态),活化剂仍不会从磨料的表面上移开,并因此不会沉积在衬底上。此外,我们已经惊讶的发现,与磨料缔合的活化剂具有更低的自发分解某些氧化剂,例如过氧化氢的倾向,甚至在较高的 pH 值下(在此处在溶液中通过金属离子的氢分解是已知的)。尽管不受理论束缚,但通常,与磨料缔合的活化剂被认为仅仅是偶然地接触衬底。

[0200] 铜是一种已知的芬顿试剂，因此与固体缔合的铜成为一种极好的活化剂。因为铜可以从一价铜和二价铜的氧化态移动，这里常常有两个成键位点，由此铜可以与磨料上的活性位点缔合。铜可以以盐的方式（例如二价铜盐、亚铜盐），以氧化铜的方式、以及以金属的方式与磨料相缔合。通常地，金属铜将在氧化剂的存在下转化为二价铜和一价铜的形式。

[0201] 对于许多系统，银是一种有用的活化剂，并可以涂布在例如硅土、铈土、矾土和其它已知的磨料上，但是如果银改变了氧化态，其可以在一些条件下从固体材料上脱离。此外，银的价格过高，除非有回收/循环系统。最后，银离子会令用过的浆料的处理变得复杂。

[0202] 尽管对于许多系统，涂布到一种或多种磨料上的金是一种有用的活化剂，但除非严格的回收和循环涂布过活化剂的颗粒，否则该材料的价格对于绝大多数商业性操作来说太过高昂。另一方面，无需改变自身的氧化态，金可以促进自由基的产生。对于涂布到固体上的铂和钯也是一样。

[0203] 作为一种惯例，涂布的或掺杂的贵金属（Au、Ag、Re、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）以元素形式存在，或也具有氧化的表面区域。

[0204] 与磨料缔合的铁是特别有用的，而且是最优选的活化剂。与硅土缔合的铁是最优选的系统。带有大量OH基团的硅土能够多次与铁键合，通过大量共价键和/或离子键牢固地将铁与硅土缔合在一起。然而，大量的铁键合到硅土上，并吸收、吸附和涂布到硅土上，这样可以容易地在氧化态之间转化，而不会产生铁从硅土表面脱离的趋势。令人惊奇的是，与硅土缔合的铁可以在高pH值下使用，例如在pH5到pH7之间，而且在一些情况下高达pH8。可溶性铁在这些pH值下易产生污染衬底、并催化过氧化氢分解为氧气和水的不希望的沉淀，导致不安全的气体爆炸性累积，这是已知的。

[0205] 铁可以以盐的形式（例如铁盐、亚铁盐）、以铁氧化物的形式、以金属的形式与磨料缔合。通常金属会在氧化剂的存在下转化为三价铁或二价铁形式。铁的另一个优势在于，其不会对环境造成污染，不会造成明显的处理问题。

[0206] 和与铈土缔合的铁一样，与矾土缔合的铁也是一种有用的磨料/活化剂。与聚合物颗粒、或包括聚合物成分的颗粒缔合的铁也是有用的。

[0207] 吸收、吸附或涂布到固体上的铈盐，也是非常有用的磨料/活化剂。和铁类似，能通过磨料和/或颗粒上的活性位点牢固地保持这些离子，而且一旦吸收、吸附或涂布后就不会与颗粒脱离。可以有益地与例如碘一起使用铈盐。

[0208] 在另一个具体实施方式中，包括钴、铜、铁、铈或它们的混合物的含金属活化剂化合物是合适的活化剂。

[0209] 对一些产生自由基的化合物，镍、银或其任何组合是适宜的活化剂。

[0210] 在另一个具体实施方式中，具有在大约-0.52到大约-0.25eV之间的标准氧化电位的含金属的化合物是适宜的活化剂。具有在此范围内的氧化电位的金属活化剂包括铜（-0.52eV）、铁（-0.44eV）、钴（-0.28eV）和镍（-0.25eV）。在另一个具体实施方式中，通过外部施加通过活化剂/流体体系的电位，促进自由基的产生，这样活化剂具有在该范围内的氧化电位。

[0211] 在Walling, C., Free Radicals in Solution (1957), pp. 564-579, 和 Bacon, R., The Initiation of Polymerisation Process by Redox Catalysts, Quart. Revs., Vol. IX (1955), pp. 287-310中，描述了包括在存在氧化剂的情况下产生自由基的活化剂的氧化

还原体系，其全部内容经此引用并入本文作为参考。此类催化剂是备选的活化剂，可以与在组合物中使用的磨料缔合。

[0212] 不需要例如 UV 辐射的光化辐射以有效地作为活化剂的化合物，是优选的活化剂。二氧化钛，当用光化辐射激活时可以在一定条件下产生自由基，这是已知的。在 CMP 抛光条件下是不可用的。

[0213] 但是，可以包括这样的情况，即在没有光辐照时自由基的产生是可以接受的情况下，通过光辐照自由基的产生可能被促进的情况。例如，对于某些铁基或铜基活化剂，可以通过光化辐射的工艺促进自由基的产生。

[0214] 优选的 8 族金属是铁。优选的 1(b) 族金属是铜。另一种优选的金属活化剂是铈，一种 3(b) 族活化剂。但是，铁，铜和铈离子能够导致衬底表面的金属污染，这是已知的。进一步地，发现以硝酸铁方式加入到过氧化氢混合物中的铁离子造成了过氧化氢和铁离子的不希望的降解。其它金属离子也有类似的问题。

[0215] 令人惊讶地发现，尽管铁离子在很大程度上不与衬底接触的事实，但与磨料缔合的金属化合物，特别是铁化合物，对 CMP 浆料的蚀刻速率有很大的影响，而且不会通过从底材拿走电子导致直接氧化衬底，不会通过将电子从氧化剂运动到衬底导致氧化衬底。铁化合物导致自由基的产生，最优选为活性氧自由基。

[0216] 由于在至少一种与固体表面缔合的并在流体中的至少自由基产生化合物（即氧化剂）之间的相互反应，本发明一个重要实施方式的组合物被认为是特别有益的活化剂。也就是说相信反应是发生在涂布在磨料上的活化剂与在例如过氧化物或过氧化氢的流体中的氧化剂之间，在固体活化剂 / 液体界面上。相信该反应在活化剂表面产生例如羟基自由基的自由基和活性反应中间体，当自由基接触目标衬底时，其在衬底上与目标材料顺利地反应，当涂布在磨料上的活化剂接触衬底表面时该反应会被推进。

[0217] 活化剂可以包括金属 - 氨基乙酸络合物，其中金属基本上由铈、铁、锰、钴或其混合物组成。

[0218] 活化剂的混合物可以获得提高的活性。当与铁或铜混合时铈盐是特别有用的。当与铁或铜混合时锰盐是特别有用的。当与铁或铜混合时稀土金属是特别有用的。美国专利号 5097071（其公开内容经此引用并入本文作为参考）教导了用于启动芬顿反应的矾土负载的铜的制备过程，其中，用锰和一种或多种稀土金属的化合物浸渍铜，Cu 含量为 0.1–5wt%，锰或稀土金属的化合物或金属的总含量为 0.05 到 8wt%，按金属计算。可以提及下列稀土金属（元素周期表的 III 副族）：钪、钇、镧和 lanthanies。钇、镧、铈、镨、钕和镝是优选的，铈和镧是特别的优选的，铈是最为优选的。

[0219] 在一些具体实施方式中，与包括活化剂的颗粒表面缔合的 Ag、Cr、Mo、Mn、Nb、Nd、Os、Pd、Pt、Rh、Ru、Sc、Sm、Ta、Ti、V 或 W 的化合物，是有用的。它们可以促进活化剂的作用，或与一些产生自由基的化合物在一起时，它们本身就是活化剂。

[0220] 流体添加剂

[0221] 流体组合物包括一种或多种产生自由基的化合物，并包括或接触一种或多种的活化剂。该组合物可以包括多种其它添加剂，例如典型的磨料（即不含活化剂涂层的磨料）；其它磨料或颗粒，它们可能具有或可能没有与含活化剂的颗粒相同的特性（材料、尺寸等）；一种或多种典型的氧化剂（即，不是自由基产生物的氧化剂）；助催化剂；表面活性

剂；稳定剂和钝化剂；分散剂；螯合剂；成膜防腐剂；抛光增强剂；和 / 或 pH 调节剂。

[0222] 在某些具体实施方式中，例如要储存或加工具有与表面缔合的活化剂的磨料或其它颗粒时，或当该活化剂使部分浆料不稳定时，可以使活化剂的表面钝化。钝化剂对于受缚活化剂而言相对不溶，这是有利的（不会导致活化剂脱离颗粒），而且还对涂有活化剂的颗粒具有亲合力。以选定的 pH 值，可以使用选定的羧酸盐，例如甲酸盐、棓酸盐、柠檬酸盐及其类似物来涂布含活化剂的颗粒。这些钝化剂通常可以去除自由基，这能进一步提高稳定性。其它钝化剂包括琥珀酸盐、苯甲酸盐、甲酸盐、铜铁试剂和 8-羟基喹啉。然而，一般建议在抛光前改变 pH 和 / 或离子状态，从而使活化剂暴露出来并发挥作用。

[0223] 可以用各种试剂处理包括活化剂的颗粒以增强胶态稳定性，包括羧酸和聚羧酸。

#### [0224] 助催化剂

[0225] 如上所述，尽管具有多种氧化态的金属（这些金属溶于与衬底接触的流体）可以用作氧化剂，但本发明最优先的实施方式基本不含具有多种氧化态的金属。

[0226] 在某些具体实施方式中，较少量的 Al、Ag、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Mn、Nb、Nd、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、Ru、Sc、Sm、Ta、Ti、V 或 W 溶于溶液制得的化合物是可用的。如美国专利 5,958,288 所述，这些化合物被认为促进了氧化剂的作用，该专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。溶液中的金属离子被认为发挥了氧化剂的作用，同时对衬底，特别是金属衬底具有一定程度的亲合力。如果它们能够在流体中被其它氧化剂氧化，那么两者之间会有某种协同作用。然而，在大多数情况下，助催化剂被认为不会促进自由基的形成。与催化剂或衬底接触时会产生助催化剂的化合物也是可用的，例如美国专利 5,863,838 中描述的化合物，该专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。

[0227] 在本发明的一些具体实施方式中，与衬底接触的流体组合物包括少量金属离子氧化剂，该处称作助催化剂。铜、铝、铈和铁的可溶性化合物或盐被用作 CMP 溶液中的氧化剂或助催化剂。如果使用，优选的含金属的氧化剂助催化剂是可溶性铈盐或铝盐。

[0228] 助催化剂在低浓度，大约低至 4ppm 时具有一定的作用。由于助催化剂和衬底之间的这种亲合力会反过来导致衬底可能受到金属离子的污染，因此在流体中，溶解的含金属（特别是铜、铈和铁）助催化剂的含量低于 5000ppm，优选低于 2000ppm，更优选低于 500ppm(0.05%) 是有益的。在本发明的优先实施方式中，溶解的含金属（特别铈铜和铁）助催化剂在与衬底接触的流体组合物中的总含量低于 50ppm，优选低于 20ppm，更优选低于 10ppm。

[0229] 在本发明优先的低含量-(溶解的)-金属实施方式中，有多种氧化态的溶解金属在与衬底接触的流体组合物中的含量低于 50ppm，优选低于 20ppm，更优选低于 10ppm。

[0230] 在本发明优先的不含-(溶解的)-金属的实施方式中，有多种氧化态的溶解金属在与衬底接触的流体组合物中的含量低于 5ppm，例如有多种氧化态的溶解金属的含量低于 2ppm。一种效果良好的例子包括低于 1ppm 的有多种氧化态的溶解金属，尽管它已经与具有与其表面缔合的活化剂的磨料发生接触。在本发明的优先实施方式中，与衬底接触的流体组合物中溶解的铜、铝、铈和铁的总含量低于 5ppm，例如低于 2ppm。

[0231] 如果铜或铁以溶解态存在，它们优先是螯合形式，这样基本上将这些金属与流体和衬底隔离开来并使它们不能用作氧化剂或助催化剂。对于铁而言，在优先实施方式中，与衬底接触的流体含有低于 8ppm，优选低于 4ppm，更优选低于 2ppm，最优先低于 1ppm 的铁盐

或溶于流体（即浆料液体部分）的化合物。

[0232] 此外，基于与上文金属氧化剂中相同的原因，其它组分的金属盐通常是不理想的。这些包括钠盐（例如高碘酸钠）、钾盐（例如过硫酸钾）、锂盐之类。通常，钾盐与钠盐相比，较不容易产生污染。溶于 CMP 浆料的流体部分的全部金属含量低于 2000ppm 也是优选的，更优选低于 500ppm，例如低于 50ppm，而且在不含金属的实施方式中，溶于 CMP 浆料的流体部分的全部金属含量优选低于 10ppm。全部金属是指族 1(a)、2(a)、3(b)、4(b)、5(b)、6(b)、7(b)、8、1(b) 和 2(b) 的金属。

### [0233] 融合剂

[0234] 如果需要不含 -（溶解的）- 金属的实施方式，流体可以包括融合剂。融合剂可以基本上捕获并隔离在流体中以溶解态存在的具有多种氧化态的金属。如果溶解金属是融合态的，这就基本能将它们与衬底隔离开来，这样会削弱它们作为助催化剂的效力但却可以防止金属离子污染。然而，这可以延长氧化剂浆料的贮存期，而且在低浓度时，融合剂不会严重削弱自由基的效力。

[0235] 因此，可以使用少量融合剂。融合剂通常包括有机酸部分，它们可以起到自由基猝灭剂的作用。这会对该体系的性能产生负面影响。

[0236] 通常，低于 3wt%，优选低于 1wt%，例如低于 0.5wt% 的融合剂是优选的。

### [0237] 稳定剂

[0238] 该组合物还可以包括一种或多种任选添加剂。合适的任选条件机包括稳定剂。通常使用这些任选添加剂来提高该组合物的稳定性以防止沉降、絮凝（包括颗粒的沉淀、聚集或附聚之类）和分解。可以使用稳定剂通过隔离活化剂材料、使自由基猝灭或以其它方式使产生自由基的化合物稳定来延长氧化剂，包括产生自由基的化合物的贮存期。

[0239] 一些材料可用于稳定过氧化氢。金属污染的一个例外是选定的稳定金属（例如锡）的存在。在本发明的一些具体实施方式中，锡可以少量存在，通常少于大约 25ppm，例如大约 3 至大约 20ppm。类似地，通常用锌作为稳定剂。在本发明的一些具体实施方式中，锌可以少量存在，通常少于大约 20ppm，例如大约 1 至大约 20ppm。在另一优选实施方式中，与衬底接触的流体组合物含有低于 500ppm，例如低于 100ppm 的除锡和锌以外的有多种氧化态的溶解金属。在本发明的最优选的工业化实施方式中，除锡和锌以外，与衬底接触的流体组合物含有低于 9ppm 的有多种氧化态的溶解金属，例如低于 2ppm。在本发明的一些优选实施方式中，与衬底接触的流体组合物含有低于 50ppm、优选低于 20ppm，更优选低于 10ppm 的除锡和锌以外的溶解金属。

[0240] 由于溶解态的金属通常是不理想的，那些通常以盐形式（例如过硫酸盐）存在的不不含金属元素的氧化物优选为酸形式和 / 或铵盐形式，例如过硫酸铵。

[0241] 其它稳定剂包括自由基猝灭剂。正如所讨论的，这些会削弱产生的自由基的功用。因此，如果存在，它们优选以少量存在。大多数抗氧化剂，即维生素 B、维生素 C、柠檬酸及类似物，都是自由基猝灭剂。大多数有机酸都是自由基猝灭剂，但是三种有效而且具有其它有益的稳定性能的有机酸是膦酸、接合剂草酸、和非自由基清除融合剂棓酸。

[0242] 此外，碳酸盐和磷酸盐被认为会缔合到活化剂上并阻碍其与流体接触。碳酸盐特别有效，因为它可以被用来使浆料稳定，但是少量酸可以迅速去除这些稳定离子。对于已吸收的活化剂而言，稳定剂可以是在硅土颗粒上产生薄膜的成膜剂。

[0243] 合适的稳定剂包括有机酸,例如己二酸、苯二甲酸、柠檬酸、丙二酸、邻苯二甲酸;和磷酸;取代或未取代膦酸,即膦酸盐化合物;腈;和其它配体,例如那些与活化剂材料缔合并由此减少会损坏氧化剂效用的反应的配体,和前述试剂的任何组合物。本文使用的酸稳定剂是指酸稳定剂及其共轭碱。也就是说,也可以使用各种酸稳定剂的共轭形式。作为例子,对于上述酸稳定剂,己二酸稳定剂包括己二酸和 / 或其共轭碱,羧酸稳定剂包括羧酸和 / 或其共轭碱、羧化物等等。单独使用或者与一种或多种其它稳定剂联用的合适的稳定剂降低了过氧化氢等氧化剂混入 CMP 浆料时的分解速度。

[0244] 另一方面,该组合物中稳定剂的存在损害了活化剂的效力。应该调整其用量,从而在对 CMP 系统的效力产生最低负面影响的同时得到所需的稳定性。总的来说,这些任选添加剂的任何一种的存在量应该足以使该组合物基本上稳定。所需量不等,这取决于所选的特定添加剂和 CMP 组合物的特定组成,例如磨料组分表面的性质。如果添加剂的使用量太小,该添加剂对组合物的稳定性几乎或完全不产生任何影响。另一方面,如果添加剂的使用量太大,该添加剂可能会导致组合物中产生不希望的泡沫和 / 或絮凝。一般而言,这些任选添加剂的适当量是组合物的大约 0.001 至大约 2wt%,优选为大约 0.001 至大约 1wt%。这些任选添加剂可以直接加入组合物中或涂布在组合物磨料组分的表面。

#### [0245] pH 调节剂

[0246] 组合物 pH 值的理想范围是在大约 pH 1 至大约 pH 11,优选在大约 pH 2 至大约 pH 8。这些 pH 值,特别是优选的值,被认为有利于对 CMP 工艺的控制。pH 太低,例如低于 pH 2 的组合物可能会存在组合物处理和抛光本身质量方面的问题。pH 太高,例如高于 pH 11 的组合物可能会不利地促成对衬底表面上的金属层(例如铜或钨)的腐蚀或其它侵袭,这取决于金属层的性质。这在铝或稀有金属之类的金属层的抛光中不是问题,它可以承受具有相对较高 pH 的 CMP 组合物而不会产生不利影响。

[0247] 可以使用适当的 pH 调节剂,例如合适的酸、碱、胺、或它们的任何组合,调节组合物的 pH。优选地,组合物中使用的 pH 调节剂不含金属离子,这样不会将不希望的金属组分引入该组合物。合适的 pH 调节剂包括胺、氢氧化铵、柠檬酸、磷酸、硫酸、有机酸和 / 或它们的盐、和它们的任何组合。该组合物的 pH 值应该低至大约 pH 1.5,但是在这样低的 pH 值下配方难以工作。通常,流体 pH 保持在大约 pH 2 至大约 pH 11,优选的上限是大约 pH 8。更优选的范围是大约 pH 3 至大约 pH 7.5,例如 pH 3.5 至 pH 4.5 之间的 pH。

#### [0248] 表面活性剂

[0249] 尽管组合物有许多合适的表面活性添加剂,但优选的表面活性添加剂包括十二烷基硫酸钠盐、月桂基硫酸钠、十二烷基硫酸铵盐、和它们的任何组合。合适的表面活性剂商品包括 Union Carbide 制造的 TRITON DF 16<sup>TM</sup> 和 Air Products and Chemicals 制造的 SUIRFYNOL<sup>TM</sup>。

[0250] 分子量从低于 1000 至高于 30,000 的各种阴离子和阳离子型表面活性剂都可以被考虑用作分散剂。包括硬脂酸的、月桂基硫酸的、烷基多磷酸的、十二烷基苯磺酸的、disopropyl naphthalene 磺酸的、琥珀酸二辛酯磺酸的、乙氧基化和硫酸化月桂醇的、乙氧基化和硫酸化烷基酚的钠盐、钾盐和优选的氨盐。

[0251] 各种阳离子型表面活性剂包括聚乙烯亚胺、乙氧基化脂肪族胺和十八烷基苯基二甲基氯化铵或硝酸铵。本发明预期的其它分散剂包括:聚乙二醇、卵磷脂、聚乙烯吡咯烷酮、

聚氧乙烯、异辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、烷芳基磺酸的胺盐、聚丙烯酸酯及其有关的盐、聚甲基丙烯酸酯。

[0252] 如果在第一 CMP 浆料中加入一种表面活性剂,那么它可以是阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂,或者可以使用两种或多种表面活性剂的组合物。此外,已经发现加入表面活性剂有助于降低晶片的晶片内不均匀率 (WIWNU),并由此改善晶片表面的质量并减少晶片瑕疵。

[0253] 总的来说,诸如可以用在第一 CMP 浆料中的表面活性剂之类的添加剂的量应该足以实现浆料的显著稳定,而且通常随着所选的特定表面活性剂和金属氧化物磨料表面的性质不同而不同。例如,如果使用的所选表面活性剂不足,那么它对第一 CMP 浆料稳定性几乎或完全不能产生任何影响。另一方面,CMP 浆料中过多的表面活性剂会在浆料中产生不希望的起泡和 / 或絮凝现象。因此,诸如表面活性剂之类的稳定剂在本发明的浆料中的存在量通常为大约 0.001wt% 至大约 0.2wt%,优选为大约 0.001wt% 至大约 0.1wt%。此外,添加剂可以直接加入浆料,或者利用已知技术处理到金属氧化物磨料的表面上。在任何一种情况下,都对添加剂的量进行调节以达到第一抛光浆料所需的浓度。

#### [0254] 抛光增强添加剂

[0255] 任选地,可以在组合物种加入特定的添加剂或抛光增强剂以提高或改进目标材料在衬底表面的抛光速率,例如通常以阻挡层形式存在于衬底表面上的钽和钛材料。抛光增强剂的一个例子是羟胺,它在目标材料为钽时特别有效。羟胺以外的抛光增强剂,例如氟化物型试剂,通常优先用于含过氧化物的组合物。如果存在任选的抛光增强剂,其存在量通常是组合物的大约 0.001 至大约 2wt%,或优选为大约 0.001 至大约 1wt%。

[0256] 其它抛光增强剂包括乙二醇,包括单、二和三乙二醇之类;甘氨醇或其衍生物,例如在氮、OH 部分或两者上用一至三个 C1 至 C4 烷基取代的甘氨醇,或它们的混合物,含量为浆料的大约 0.05wt% 至大约 5wt%,优选为大约 0.1wt% 至大约 1wt%。

[0257] 其它抛光增强剂包括亲核胺和链烷醇胺,它们的存在量为大约 0.01% 至大约 30%,例如大约 0.01% 至 3%。

#### [0258] 成膜防腐化合物

[0259] 已经知道一些氧化反应发生得太快,尤其是在例如铜的敏感金属上。因此,有时在浆料中包括一种或多种成膜剂是有益的。成膜剂有粘附到一种或多种金属上的倾向,由此在一定程度上保护金属免受氧化剂和 / 或自由基的影响。

[0260] CMP 组合物可以包括一种任选的成膜剂。该成膜剂可以是能够促进金属氧化物钝化层和溶解抑制层在金属层表面产生的任何化合物或化合物的混合物。衬底表面层的钝化对于防止衬底表面的湿蚀刻是重要的。可用的成膜剂是含氮的环状化合物,例如咪唑、苯并三唑、苯并咪唑和苯并噻唑和它们与羟基、氨基、亚氨基、羧基、巯基、硝基和烷基取代基的衍生物,和尿素、硫脲和其它。优选的成膜剂包括苯并三唑 (“BTA”)、噻唑和硫代氨基甲酸酰胺。

[0261] 任选的成膜剂在本发明第一 CMP 浆料中的存在量为大约 0.01wt% 至大约 1.0wt%。成膜剂在第一 CMP 浆料中的存在量优选为大约 0.01 至大约 0.2wt%。

#### [0262] 磨料颗粒

[0263] 本发明的 CMP 浆料可以包括一种或多种微粒,本文称作磨料。该磨料颗粒可以是

金属氧化物颗粒、树脂颗粒、或塑料颗粒，优选为金属氧化物颗粒。

[0264] 有利地，将这些磨料设计制造成提供所需的粒度、硬度、表面积、惰性、选择性和在配方中保持悬浮的能力。尽管对于某些应用领域可以使用粗砂或砂作为磨料，但是对于半导体、存储器件等，需要的是小得多的颗粒。对于半导体，可用的是平均尺寸为大约 1 至大约 4000 纳米的颗粒。金属氧化物或准金属氧化物的 BET 表面积可以在大约 5 至大约 1000 平方米 / 克之间。通常，颗粒优选具有相似的表面积，例如至少 90wt % 颗粒的表面积在颗粒平均表面积的大约 20% 之内，优选在大约 10% 之内。

[0265] 基于本发明的公开，使磨料上的有效活化剂的含量最大化或改变包括矿物含量、粒度、表面积在内的磨料性质和表面活性剂、稳定剂和其它化合物以使含活化剂的颗粒保持例如胶态，这是在本领域普通技术人员的能力范围内。

[0266] 粒度分布是重要的。通常，较好的抛光是使用给定类型的大小相等的颗粒的溶液实现的。此外，大颗粒，即比平均粒度大大约两至三倍的颗粒通常是衬底上大多数划痕和损害的原因。在优选实施方式中，粒度分布可以如美国专利 5,626,715 所示，该专利的内容经此引用并入本文作为参考。用于抛光的磨料颗粒，例如  $\alpha$  氧化铝颗粒或硅土颗粒或二氧化铈颗粒，其粒度为 1 至 100nm，且粒度分布（ $\Sigma$  偏差）控制在 20% 之内，优选在 10% 之内。

[0267] 在一个具体实施方式中，一种浆料中聚集体大小分布低于大约 4 微米而且聚集体平均直径在大约 0.2 微米至大约 1 微米之间，对于该浆料中多数类型的磨料颗粒而言有利的是，粒度分布限制在一定范围内从而使超过 70wt %，优选超过 80wt % 的颗粒的粒度在平均粒度的 20% 之内，而且低于 10wt %，优选低于 5wt % 的颗粒的粒度超赤平均粒度的 100%。此外，基本上没有颗粒，即低于 0.5wt %，优选低于 0.1wt % 的颗粒的粒度超过平均粒度的 200%。

[0268] 在另一个具体实施方式中，一种浆料中聚集体大小分布低于大约 0.5 微米而且聚集体平均直径在大约 0.005 微米至大约 0.2 微米之间，对于该浆料中多数类型的磨料颗粒而言有利的，粒度分布限制在一定范围内从而使超过 50wt %，优选超过 80wt % 的颗粒的粒度在平均粒度的 20% 之内，而且低于 20wt %，优选低于 10wt % 的颗粒的粒度超过平均粒度的 100%。此外，基本上没有颗粒，即低于 5wt %，优选低于 1wt % 的颗粒的粒度超过平均粒度的 200%。

[0269] 在另一个具体实施方式中，颗粒可以包括金属氧化物，该金属氧化物的制造方法选自溶胶 - 凝胶法、水热法、等离子体法、热解法、沉淀法和它们的任何组合方法。

[0270] 尽管磨料上的锐利边缘能够更快地完成抛光，但是在许多情况下，如果能使造成衬底产品性能降低的划痕较少的话，就可以牺牲速度。对于某些应用领域，即使小到 0.1 微米的颗粒也会产生不能接受的划痕。因此，在一些具体实施方式中，磨料基本上是球形颗粒。基本上是球形是指任何方向上的半径在颗粒平均半径的大约 30%，优选大约 20%，更优选大约 10% 以内。

[0271] 陶瓷颗粒也是可用于本发明的颗粒和磨料。合适的陶瓷颗粒是可以通过商业途径购得的。陶瓷颗粒的大小为大于 1 微米至大约 0.01 微米，优选大小为大约 0.01 微米至大约 0.2 微米之间。小于 0.01 微米的大小如果能够以合理成本制造的话，也能够提供优异的结果。术语陶瓷粉末包括诸如氧化锌、氧化铋、氧化铈、氧化锗、二氧化硅或氧化铝或它们的混合物的金属氧化物；金属硫化物、金属钛酸盐、金属硼化物、金属氮化物、金属碳化物、

金属碲化物、金属砷化物、金属硅化物、金属硒化物和金属卤化物；并包括诸如金属钛酸盐、金属钽酸盐、金属锆酸盐、金属硅酸盐、金属锗酸盐和金属铌酸盐等混合材料。金属氧化物的金属组分包括元素周期表中 IIA 族至 IIB 族的金属，还包括镧系和锕系。在一个具体实施方式中，陶瓷粉末包括包括一种或多种掺杂剂的金属氧化物。由于掺杂剂的添加量与固体总量的重量百分比通常较小，因此掺杂剂的添加通常不会影响增滑剂或悬浮液的物理特性。因此，本领域技术人员能看出可以使用各种“掺杂剂”。术语“掺杂剂”包括用来调节陶瓷粉末的电性能和 / 或粘合性能的添加剂。在本发明中，掺杂剂包括一种或多种金属化合物，通常是金属氧化物，选自铝、锑、铋、硼、钙、镉、铬、铜、钴、铪、铁、镧、铅、锰、钼、钕、镍、镨、钐、钪、硅、银、钽、钛、锡、钨、钒、钇、锌和锆。掺杂剂可以改变颗粒的  $\zeta$  电势从而改变其胶体的稳定性，和 / 或被处理成活性活化剂，和 / 或用于将活化剂固定在颗粒上的选定位置。一种可用的陶瓷颗粒是钛酸钡，它是球形的 BT-10 商品 (TM, Cabot Corporation)，平均粒度约为 0.1 微米。通常，需要更轻的材料。另一种可用的陶瓷球体是球形的氧化铝颗粒。这些颗粒具有几乎所有表面积都是外表面积的附加特征，而且几乎没有孔隙。美国专利 6,214,756 和 6,514,894 (其公开的内容经此引用并入本文作为参考) 的陶瓷颗粒是适用于本发明的 CMP 系统的磨料。优选的陶瓷磨料是粒度受到严格控制的近乎球形的磨料，例如超过大约 80% 的颗粒在平均粒度的 15% 之内，而且超过 99% 的颗粒在平均粒度的大约 30% 之内。此外，这些专利描述了一种涂层，其通过在颗粒上产生涂层以削弱与  $\zeta$  电势相关的固有的颗粒间吸引力，从而产生稳定的陶瓷颗粒悬浮液。

[0272] 通常，活化剂与颗粒的表面区域缔合。在多数优选实施方式中，活化剂与外侧表面区域和孔隙内最外缘的区域缔合，它们在该称作“外表面积（外表面区域）”。一种量化外表面积的方法是外侧表面的和颗粒内最接近外侧表面的 10% 表面区域的孔体积。除了更简单地将所选活化剂置于表面上，活化剂和产生自由基的化合物相互作用产生的自由基可以轻易地离开磨料并与衬底接触。在一些具体实施方式中，活化剂覆盖了这种外表面区域的部分或全部。活化剂可以缔合并覆盖磨料外表面区域的大约 0.01% 至大约 100%。在一些具体实施方式中，活化剂覆盖外部区域的大约 0.01% 至大约 5%。

[0273] 表面积非常大的氧化铝颗粒也有流体和产生自由基的化合物等类似物质难以渗入的表面区域。此外，在部分孔隙内部产生的自由基可能在自由基离开颗粒孔隙结构前不再存在。尽管活化剂也可以有利地与这种“内部”表面区域缔合，但是以重量为基准，这种活化剂不如与外表面缔合的活化剂有效。活化剂可以缔合并覆盖磨料表面区域的大约 0.01% 至大约 100%。

[0274] 在一些具体实施方式中，磨料包括大约 1 至大约 100 纳米，例如大约 10 纳米的颗粒。美国专利 5,128,081 (其内容经此引用并入本文作为参考) 描述了适用于本发明的金属氧化物颗粒的一种制造方法，这些颗粒的粒度为 1 至 100 纳米而且具有非常窄的粒度分布，包括微晶  $\alpha$  氧化铝。该专利公开了一种制备纳米晶材料或包括晶相、准晶相和非晶相在内的微相材料用的装置。该专利描述了纳米晶氧化铝的制备，其中一种处理是使纳米晶铝粉末（可能有非常薄的氧化物涂层）转化成平均粒度约为 18nm 的热力学稳定的  $\alpha$  相氧化铝。美国专利 4,910,155 中提及的磨料是适用的，这些磨料包括 0.06 微米的氧化铝颗粒、平均直径为 0.02 微米的硅土微粒和平均粒度小到 0.006 微米的微粒，该专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。

[0275] 本发明的系统的一个优点是可以使用非常小,例如 1 至 10 纳米的颗粒,而且可以获得非常高的材料去除速率,例如大约 1000 埃至大约 6000 埃 / 分钟。此外,由于使用了小颗粒,可以极大地减少划痕。当然,使用活性更高的化学品可以得到更高的去除速率。例如,一些试验表明用亚微大小的颗粒可以得到超过 15000 埃 / 分钟的去除速率。但是,这一去除率通常被认为过高而不能用现有的半导体加工工具控制。

[0276] 磨料通常是以一种材料的或不同材料混合物的磨料颗粒,典型的是许多磨料颗粒的形态存在。通常,合适的磨料颗粒是近乎圆形的,而且有效直径为大约 30 至大约 170 纳米 (nm),尽管每个颗粒大小不等。以聚集粒子或成团粒子的形式存在的磨料优选进一步加工以产生许多分离的磨料颗粒。浆料可以包括多种的磨料,而且有利的是,不同类型的磨料有不同的粒度。

[0277] 合适的金属氧化物磨料可以是金属氧化物或准金属氧化物,或金属氧化物或准金属氧化物的化学混合物。合适的金属氧化物颗粒包括,但不限于,矾土、铈土、锆土、硅土、尖晶石、二氧化钛、钨的氧化物或氮化物、锆土、或用一种或多种其它矿物质或元素掺杂的上述任何物质、和它们的任何组合物。可以使用多种技术制造该金属氧化物磨料,包括溶胶 - 凝胶法、水热法、水解法、等离子法、火成法、气凝胶法、热解法和沉淀法、和它们的任何组合方法。

[0278] 可以通过金属盐和酸或其它沉淀剂的反应以已知方法制得沉淀的金属氧化物和准金属氧化物。通过合适的、可汽化原料在氧和 / 或氢火焰中水解制得火成金属氧化物和 / 或准金属氧化物。一个例子是用四氯化硅制得火成二氧化硅。合适的是氧化铝、氧化钛、氧化锆、二氧化硅、氧化铈、氧化锆和氧化钒的火成氧化物和它们的化学和物理混合物。

[0279] 磨料可以是混合氧化物。我们发现在某些条件下,硅土比矾土更能留住某些活化剂。例如 EP-A-1048617 描述了混合氧化物的制备工艺。在火成法中,将  $\text{SiCl}_4/\text{AlCl}_3$  混合物一起放入氧 / 氢火焰并在水解步骤中得到二氧化硅和二氧化铝的混合氧化物,产生由两种分子  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成的混合氧化物颗粒。与单种金属氧化物颗粒相比,这种混合氧化物颗粒在某些条件下对缔合的活化剂具有更高的亲合力。

[0280] 包括涂有硅土的矾土的磨料也是可用的。

[0281] 在一个优选实施方式种,金属氧化物磨料是沉淀或火成磨料,而且优选是火成磨料。作为例子,该火成金属氧化物磨料可以是火成二氧化硅或火成氧化铝或火成二氧化硅 / 氧化铝。

[0282] 在一个具体实施方式种,将活化剂加入磨料颗粒的基体中。如果磨料颗粒是从例如溶胶中沉淀出来的,就在溶胶中加入一种或多种活化剂从而使活化剂化合物(或元素)并入磨料颗粒中,条件是足量的活化剂在磨料表面而且或能够进入活性状态。如果磨料是由火成法或热解法制得的,可以在被热解的材料中加入化合物,由此将该材料并入成形颗粒。DE-A-196 50 500 中描述的掺杂的火成氧化物可以将活化剂加入磨料基体。该掺杂组分分布在整个颗粒中,改变特定颗粒的结构和特性并由此改变抛光特性,例如材料的去除速率和选择性。或者,可以将活化剂的盐掺入成形颗粒,其中这些盐可以熔合到成形颗粒的表面。

[0283] 对于许多金属和金属混合物,一般是可以使用磨料的,尽管本领域已知的是,铈土、硅土和矾土在某些条件下优选与金属的某些混合物一起使用。

[0284] 磨料可以是矾土。矾土可以以各种形式存在,包括非晶形和结晶形。晶形包括  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$  和  $\kappa$  类,还包括以其制备方法命名的火成氧化铝,和上述氧化铝的混合物。矾土可以是多种相的混合,和 / 或可以掺有一种或多种辅助剂。

[0285] 矜土可以是纯的或是不纯的。例如,可以用包括一种或多种活化剂的矾土涂布本身可以是或不是矾土的金属氧化物颗粒,其中矾土 - 活化剂涂层粘附(例如吸附或吸收)到磨料的外部,或者矾土 - 活化剂涂层熔合到磨料外部,或者矾土 - 活化剂涂层以微粒形式落入磨料孔隙中,或者矾土 - 活化剂涂层以微粒形式并且熔合到磨料上,或者是上述方式的组合。

[0286] 在一些具体实施方式中,将活化剂掺入磨料。例如,可以将磨料配制在磨料基体中包括所需量的活化剂,前提是如该制得的磨料包括所需的与流体(该流体包括产生自由基的化合物)接触的活化剂的量,而且这样与流体接触的活化剂可以在所需程度上提高自由基的产生。通常,在另一具体实施方式中,有利的是,在矾土基体中有一些包括元素或化合物的部位允许矾土更好地留住被涂布、吸收或吸附在表面上的所选活化剂。优选的磨料(例如矾土)中掺有至少 0.01%,优选至少 1% 的下述化合物,即暴露在表面时用作活化剂或者有利于活化剂粘附到磨料表面。

[0287] 尽管任何矾土都是可用的,表面积为大约 3 至大约 800,例如大约 100 至 600 平方米 / 克的矾土特别适用于半导体衬底。例如美国专利 5,527,423 的矾土和硅土磨料,该专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。当然,其上附有活化剂的铝颗粒没有该专利所界定的“高纯度”,但是所述矾土和硅土颗粒由于其上附有活化剂得到优良的研磨衬底。

[0288] 对于钛和钨而言,初级粒径低于 0.400 微米而且表面积为 5 至 430 平方米 / 克,例如大约 10 至 250 平方米 / 克,或者大约 30 至 170 平方米 / 克的矾土颗粒是优选的。通常,颗粒优选具有相似的表面积,这样例如至少 90wt% 的颗粒的表面积在颗粒平均表面积的 20% 之内。

[0289] 硅土是优选的磨料。经过处理以暴露出许多 -OH 基团的硅土可以通过许多键与活化剂结合或留住活化剂,比如说铁。因此,活化剂在沉积到硅土上时是稳固的,但是也是如该牢固地结合在一起以致铁在与产生自由基的化合物反复相互作用的过程中不会离开硅土表面。硅土的 BET 表面积通常为大约 5 至大约 1000 平方米 / 克,尽管上限可以随着使用纳米大小的颗粒而扩大。硅土可以是沉淀二氧化硅、热解法二氧化硅、火成二氧化硅、掺有一种或多种辅助剂的二氧化硅,或任何其它的二氧化硅类化合物。在另一种具体实施方式中,可以通过选自溶胶 - 凝胶法、水热法、等离子法、热解法、沉淀法和它们的组合法的方法制造硅土。在一种具体实施方式中,硅土的粒度在大约 2 至大约 200 纳米之间,例如在大约 8 至大约 40 纳米之间是有益的。当然,这些是平均粒度直径,而且要求具有紧密的粒度分布,即超过 99wt% 的颗粒在平均粒度的大约 30%,优选大约 15% 之内。

[0290] 总的来说,上述磨料可以单独使用,也可以互相结合使用,尽管优选避免任何可能使 CMP 系统不理想地复杂化的组合方式。美国专利 5,264,010 描述了例如铈土、热解法二氧化硅和沉淀二氧化硅的磨料组合物,该专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。在本发明中,可以使用这样的组合物,而且活化剂可以与浆料中的一种或多种的磨料结合。优选避免某些形式的氧化铁、氢氧化铁和氮化铁磨料,还优选避免其它可能污染衬底或降低氧化剂催化性的磨料,和 / 或产生自由基(没有产生所需的基团)的化合物。铜也具有和

铁一样的效果。

[0291] 聚合物颗粒

[0292] 颗粒也可以部分或全部由聚合物、树脂、离子交联聚合物、或它们的组合物制成。颗粒可以是固体聚合物型颗粒。聚合物颗粒可以是可变形的或相对刚硬的，而且每种情况下都具有本领域技术人员已知的所需特性。如上所述，塑料或树脂磨料是本发明组合物的合适组分。例如，合适的塑料磨料颗粒可以由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯醇、或它们的任何组合物构成。进一步举例说明，合适的树脂磨料颗粒可以由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、三聚氰胺、或它们的任何组合物、或诸如塑料离子交换树脂之类的离子交换树脂颗粒构成。

[0293] 聚合物或树脂磨料是本发明组合物的合适组分。例如，合适的塑料磨料颗粒可以由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯醇、或它们的任何组合物构成。进一步举例说明，合适的树脂磨料颗粒可以由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、三聚氰胺、或它们的任何组合物、或诸如塑料离子交换树脂之类的离子交换树脂颗粒构成。一个具体实施方式包括用金属氧化物磨料颗粒浸渍的树脂或塑料的涂层颗粒。在大约 200 至 400 纳米之间的树脂或聚合物颗粒与较小的大约 2 至大约 50 纳米的金属氧化物颗粒一起，其中树脂或聚合物颗粒嵌入金属氧化物颗粒上或两者嵌在表面上。所述嵌入颗粒可以载有活化剂。或者，树脂或聚合物颗粒可以基本上将金属氧化物颗粒包裹起来。

[0294] 公开的美国申请 US 2002/1093451 描述了其上包括与金属反应的官能团的聚合物颗粒，该申请经此引用并入本文作为参考。尽管在一些具体实施方式中，活化剂可以与衬底互相作用，但是到目前为止，活化剂的主要作用不是与衬底相互作用而是与产生自由基的化合物相互作用以产生自由基。在一些具体实施方式中，这些颗粒可以具有交联结构。聚合物可以是分子中有两条或多条可共聚双键的化合物，例如，以二乙烯基苯为代表的二乙烯基化合物、或以二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯为代表的多价丙烯酸化合物。这些可交联单体可以单独使用，也可以两种或多种结合使用。

[0295] 所选的树脂或塑料颗粒可能不是某些系统会考虑使用的磨料，但是这些颗粒仍然是有效的活化剂载体。然而，如果聚合物颗粒上具有在其上缔合的含过渡金属的活化剂，那么这些活化剂必须容易地接近流体，这些活化剂的存在形式必须会使产生自由基的化合物激活并产生所需的自由基。由于聚合物颗粒在使用过程中会被磨损，在最终与流体接触的颗粒基体内包括活化剂也是有益的，该流体包括产生自由基的化合物。通常，与颗粒表面缔合的单层活化剂原子会提供最大活性，其中颗粒表面与流体接触并促进自由基产生，而自由基可以接触衬底。然而，由于聚合物颗粒会磨损，在聚合物颗粒基体中包括 0.1 至 20% 活化剂是有益的。

[0296] 在一个具体实施方式中，金属氧化物颗粒在至少部分孔隙中包括聚合物、树脂、离子交联聚合物或它们的组合物。例如，聚合物、树脂、离子交联聚合物或它们的组合物可以相当程度地，即超过大约 70%，填补例如金属氧化物（比方说氧化铝、二氧化硅、它们的组合物、和类似物质）的孔体积。在另一具体实施方式中，聚合物、树脂、离子交联聚合物或它们的组合物仅仅填满例如金属氧化物（比方说氧化铝、二氧化硅、它们的组合物、和类似物质）孔体积外侧的 10 至 40%。或者，聚合物、树脂、离子交联聚合物或它们的组合物可以相当程度地，即超过大约 70%，覆盖颗粒的表面。聚合物材料可以使基体金属氧化物材料几乎

完全被封装或包围,即涂敷衬底或该衬底的一部分可以被聚合物材料涂布。在本发明的另一具体实施方式中,由聚合物、树脂、离子交联聚合物或它们的组合物制成的颗粒可以至少在其表面上并入低于聚合物粒度大约 25%,优选低于大约 10% 的金属氧化物颗粒。在上述任何一种情况下,活化剂都可以在聚合物的外露(向流体暴露)表面上、在一种或多种缔合金属氧化物颗粒的外露(向流体暴露)表面上、或同时在两种表面上。

[0297] 在美国专利 5,352,517 中描述了将例如铁涂到聚合物、树脂、离子交联聚合物、它们的组合物和类似物质表面的方法,该专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。聚合物、树脂、离子交联聚合物、它们的组合物和类似物质可以是一种热塑性材料或热固性材料。可用于本发明的热塑性材料包括聚烯烃;聚乙烯基聚合物;聚苯乙烯、环氧树脂、酚醛聚合物、聚酯、聚乙烯酯、聚氨基甲酸酯、三聚氰胺-甲醛聚合物、尿素-甲醛聚合物、聚丙烯酸酯、离子交联聚合物、和它们的混合物。类似地,美国专利 4,642,161 描述了一种使例如铜和树脂结合在一起从而在与树脂结合的铜表面产生铜层的方法,该专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。可以稍作变动,使用这些相同的工艺将活化剂加入抛光垫上。

[0298] 包括缔合的活化剂的颗粒

[0299] 已经描述了许多种磨料和颗粒。如果没有特别指明,本文使用的术语磨料旨在包括所有颗粒,并且术语颗粒旨在包括所有磨料。该列举不可能穷尽,因为我们还没有发现其表面上的活化剂不能与至少一些产生自由基(即超氧自由基、羟自由基之类)的氧化化合物产生作用的研磨衬底。

[0300] 活化剂,特别是含金属的活化剂与颗粒表面缔合是有益的。活性剂缔合到其上的颗粒可以是金属氧化物颗粒、金属氮化物颗粒、陶瓷颗粒、聚合物颗粒、此处所讨论的各种混合物、和任何其它颗粒,其中颗粒与流体接触,而且该流体包括自由氧产生剂。当然,含氧的自由基是最有利的,因为这些自由基具有非常大尽管不特定的氧化电位。

[0301] 通常,在多数优选实施方式中,活化剂与颗粒表面区域缔合。按照本发明的一个具体实施方式,磨料至少部分被活化剂涂布。活化剂提高或加快了 CMP 工艺过程中组合物的氧化剂和衬底表面的目标材料,特别是金属材料之间化学反应的速度。不受理论限制,活化剂被认为有助于在磨料上的反应位点产生活化的氧化物,例如活化的过氧自由基。

[0302] 优选地,活化剂基本上不溶于组合物,这样它在 CMP 工艺过程中大部分上仍然与磨料颗粒的表面缔合。当然,由于纳米技术的出现和使用了聚合物颗粒,可以看出“可溶性”活化剂和与颗粒表面缔合的活化剂之间的区别变模糊。在该工艺中,可以预见粒度低于 1 纳米的颗粒,但是亚纳米颗粒可以被称作“溶解的”。一个区别在于与颗粒缔合的活化剂通常可以通过物理方式与流体分离。另一个区别在于活化剂与一组分子缔合,这些分子至少部分阻碍了活化剂或部分活化剂接触表面从而不存在金属污染问题。第三个区别在于活化剂不是简单地是单个分子的一部分。当然,并非全部而是这些条件中的任何一个就足以达到与颗粒缔合的标准。

[0303] 活化剂与颗粒缔合的优点包括 1) 防止衬底的受到金属离子污染;2) 活化剂离子不是简单地起到助催化剂的作用,将电子从其它氧化剂上转移到衬底上;3) 就地产生自由基,而且产生点非常接近使用点;4) 含活化剂的颗粒可以容易地回收并再利用;5) 流体没有棘手的金属离子污染;6) 浆料的贮存期很长,而且可以长达数天且不会有明显的(10%)氧化剂流失;7) 活化剂可以改变颗粒的  $\zeta$  电势,改变胶体特性;8) 可以严格控制与浆料接

触的活化剂的量。符合多个上述条件而且仍然具有活性的任何活化剂 / 颗粒组合物都可以称作“与颗粒表面结合的”而非“溶解的”。

[0304] 这些实施方式中的活化剂与颗粒表面结合。术语“结合”是指活化剂被吸收、吸附、涂布到或以任何方式粘附到颗粒表面。在较不优选的实施方式中，活化剂部分或全部掺入颗粒或磨料中或掺入部分颗粒或磨料中。可以对掺杂部分进行处理从而使活化剂暴露出来并产生活性。然而，通常，作为晶体或半晶体基体结构的一部分的金属氧化物，与置于这种（半）晶体基体结构表面上相反，不容易改变氧化态，而且不容易与产生自由基的化合物接触，而这两者都是活化剂激活产生自由基的化合物时所需的条件。

[0305] 在最优选的实施方式中，活化剂与外表面区域并直接开向颗粒外侧的孔隙内最外缘的区域结合，该表面区域被称作外侧或外表面区域。除了更容易将所选活化剂置于表面上，活化剂和产生自由基的化合物的相互作用产生的自由基可以轻易地离开磨料的外侧表面区域并直接与衬底接触。因此，在本发明的多数实施方式中，活化剂与这种外表面区域的部分或全部结合。

[0306] 术语“表面积（表面区域）”有许多意思。“外表面积”约等于粒度 D 的  $\pi$  倍。这是许多陶瓷颗粒的唯一表面积，因为那些颗粒的孔隙率可以忽略不计。

[0307] 然而，表面积非常大的矾土和硅土颗粒也有流体和产生自由基的化合物等类似物质难以渗入的表面区域。此外，在一些孔隙内部产生的自由基可能在自由基离开颗粒孔隙结构前不再存在。通常，描述一种颗粒时，通过诸如 BET 或气体吸收等许多方法测量其表面积。这以例如 0.1 微米的粒度得到了例如 200 平方米 / 克的“总表面积”。活化剂可以覆盖总表面积的几乎全部或仅仅非常少的部分。

[0308] 尽管活化剂也可以有利地与总表面积（整个表面区域）结合，但是以重量为基准，接近颗粒中心的活化剂不如与外表面结合的活化剂有效。因此，我们将大约是粒度 D 的  $\pi$  倍的表面积加上剩余表面积的大约 10% 至大约 30%（比方说 15%），定义为“相关表面积”。对于更大的颗粒，即大于 0.8 微米，该百分比更小，而且对于非常小的颗粒，即小于 0.2 微米的颗粒，该百分比变大。这是一个任意值而且是指外表面“附近”的孔结构的表面积，其中术语附近是随意选择的。对于具有大表面积的大颗粒，即表面积为大约 100 平方米 / 克的 1 微米颗粒，外表面积与“相关表面积”相比可以非常小。这种位于表面内部的活化剂的一个优点在于，如果再利用活化剂颗粒，即使磨料颗粒的外表面在一定程度上磨损，磨料仍然具有活性。

[0309] 颗粒上的活化剂的量可以非常小，覆盖总表面积、相关表面积或外表面积的任何一个的低于 0.01% 至高于 90%。通常，低于 100% 的覆盖率是有益的，因为作为放热反应的产生自由基的反应进行得太快以致于无法进行平坦化所需的控制。在一个具体实施方式中，活化剂结合并覆盖磨料或颗粒或抛光垫的有效表面积的大约 0.0001% 至大约 100%。

[0310] 以重量为基准，颗粒上的活化剂的量可以非常小。一个至几百个原子厚的层是有效的，较薄的层具有较低的使活化剂流失到溶液中的倾向。颗粒上的活化剂的量可以是颗粒的大约 0.0001wt% 至颗粒的大约 60wt%。在较大的颗粒中，活化剂的量偏向该范围较低的一端是有利的，而在非常小的颗粒中，活化剂会产生有效的活化剂部分。通常，对于粒度为大约 0.4 微米的硅土，颗粒上的活化剂的量为大约 0.01% 至大约 2%，例如大约 0.1% 至大约 1%。

[0311] 对于使用活化剂晶体的情况，晶体中的活化剂的量当然可以达到 100%。

[0312] 活化剂与颗粒连接的强度是重要的，因为离开颗粒并溶解的金属活化剂会镀到衬底上，或者与衬底结合，这样它仅仅起到助催化剂的作用而将电子从氧化剂缓慢转移到衬底上。因此，溶解的含金属的活化剂通常是一种污染物。此外，它经常会降低氧化剂的性能。与总“活化剂物质”相比，浆料中应具有大部分，即 50% 以上，优选 90% 以上，更优选 99% 以上的与固体（垫、材料或颗粒）结合的活化剂，总活化剂物质包括与固体结合的活化剂和溶解的活化剂。例如，以制得的浆料的重量为基准进行计算，浆料的含铁总量约为 200ppm，其中处于溶解状态的少于 1ppm，而其余部分都吸附在磨料上。

[0313] 可以使用各种方法降低活化剂在浆料中的溶解量。用试剂预处理金属氧化物，主要是二氧化硅，从而获得 OH 基团，这样做是有益的。用各种分散剂、钝化剂和类似物质后处理含活化剂的颗粒可以减少活化剂浸出。

[0314] 可以使活化剂层非常薄，接近单层，这样来自二氧化硅的许多 OH 基团可以结合每个活化剂原子。另一种补充或替代的方法是，结合了活化剂的颗粒可以在各种酸、氧化剂、任选碱、和螯合剂中浸泡或洗涤以从颗粒中去除活化剂中结合不够紧密的部分，只要保留足量的活化剂以维持所需的活性。

[0315] 活化剂活性是颗粒性能（如果活化剂对产生自由基的化合物发生作用并且能够轻易改变氧化的化，活性增加）、颗粒上的活化剂的量、相对于产生自由基的化合物所选的活化剂的活性、产生自由基的化合物的浓度、和浆料中含活化剂的颗粒的量的函数。

[0316] 应该指出的是，仅仅将过渡金属盐和一种表面，例如磨料，一起加入浆料中不会产生与表面结合的活化剂。离子排斥和其它力使浆料不会被很好地吸收或吸附到表面上。

[0317] 浆料中的任何或全部颗粒都可以与活化剂结合。可以使用相同的磨料，其中部分磨料具有在基上结合了的活化剂，部分磨料不含活化剂。或者，可以使用一种或多种磨料的混合物，其中一种磨料含活化剂，另一种不含活化剂。在一些具体实施方式中，活化剂可以是比磨料小的颗粒。例如，作为其表面结合了活化剂的载体，硅土是一种优选的磨料，因为硅土牢固地粘合活化剂原子，同时进行自由基的产生，尤其是通过芬顿型方法进行，在该方法中活化剂改变氧化态。然而，一些金属与不同的磨料，例如矾土或铈土，表现出更好的抛光性。将含活化剂的硅土掺入含矾土或铈土的浆料中，由此制得一种浆料，所述的矾土或铈土不含活化剂。基于本公开的帮助，本领域技术人员可以想出无限多的组合方式。

[0318] 在一个具体实施方式中，至少大约 25% 外面积与活化剂结合的磨料金属氧化物颗粒的使用量是浆料中含活化剂的磨料的 0.1wt% 至 1wt%。不含活化剂的磨料构成剩余部分，比方说浆料中高达大约 5wt% 的纯净磨料。一个问题时纯净磨料与具有与其结合的含活化剂的磨料不同的  $\zeta$  电势会导致例如颗粒在静止浆料中的不均匀沉降，并因此在较短期的中断后，在组合物中产生梯度。当然可以如本领域已知的那样对颗粒进行处理以保持溶解状态。

[0319] 然而，如果上述例子中 5.1% 至 6% 的磨料颗粒上都有在其上的活化剂，但是活化剂的量比上述例子中颗粒上 25% 的涂布量少得多，比方说可能只覆盖了每个颗粒表面的 5%，那么所有颗粒在溶液中的表现相似，而且比较不容易产生与抛光中的短期中断有关的问题。同时，可以保护浆料中活化剂的活性程度。

[0320] 所有或者部分颗粒是聚合物。

[0321] 与颗粒结合的添加剂

[0322] 聚合物,例如离子交联聚合物、聚羧酸、脂肪族胺之类的物质,可以被处理到金属氧化物磨料上,例如到铝和 / 或硅土上。

[0323] 在一些具体实施方式中,其表面包括结合活化剂的磨料可以被聚合材料包裹,或者基本被与表面结合的化合物包裹。这些材料应该是可去除的或是对抛光没有影响的,从而使活化剂可以接触到流体。塑料 / 聚合物 / 离子交联聚合物的量可以少到填满颗粒孔隙的大约 5 至大约 20%。

[0324] 活化剂涂布量超过 1% 的磨料是有益的。

[0325] 或者,加入磨料颗粒中的其它金属或化合物是有用的。仅仅部分是活性剂而剩余部分是惰性或基本上惰性金属(即不是活化剂的助催化剂,例如锡化合物)的涂层对于涂布而言是可用的,但是却“空出”活化剂活性部位。

[0326] 与磨料表面结合的硅烷是可用的,它可以改变磨料,即硅土的表面。

[0327] 浆料

[0328] 在本发明的一个具体实施方式中,CMP 系统包括一种浆料,该浆料中具有悬浮在浆料中的一种产生自由基的化合物和一种与颗粒结合的活化剂,即一种磨料表面附有可用活化剂的磨料,其中所附活化剂可以与流体接触。

[0329] 通常,在整篇说明书中,任何提到浆料(也称作组合物)的一种组分都是指至少一种这样的组分,例如一种或多种这样的组分。此外,组合物中一种组分的任何量的单位都是与组合物相比的重量百分比(wt%)。此外,一种组分的任何量都是近似量,例如多于、少于或等于一定的精确数量。这种关于近似量的约定适用于本文所列的任何与组合物有关的数量,例如为组合物规定的 pH 数值、为使用该组合物的 CMP 工艺规定的工艺参数值。如果没有明确指明或明确规定或暗示,前述约定适用于整篇说明书。

[0330] 组合物通常包括至少一种氧化剂和至少一种磨料,如本文进一步描述,该磨料至少部分涂有活化剂。通常,磨料组分包括部分涂有活化剂的磨料(本文有时称作“涂敷磨料”)和部分未涂活化剂的磨料(本文有时称作“正常磨料”),尽管只有前者是必须存在的。例如,磨料中涂敷磨料与正常磨料的比率为大约 1 比大约 9。下表 1 列出了组合物的每种组分及其与组合物相比以近似百分比(wt%)表示的标准量、优选量和更优选量。

[0331] 表 1 :化学机械抛光组合物

组分	典型量	优选量	更优选量
氧化剂	0.01至30wt%	0.01至10wt%	0.01至6wt%
正常磨料	0.01至30wt%	0.01至20wt%	0.01至10wt%
涂敷磨料	0.01至50wt%	0.01至20wt%	0.01至10wt%

[0336] 除了氧化剂组分,该组合物还包括一种至少部分涂有活化剂的磨料。该磨料在衬底表面上目标材料的机械去除中是有效的。上表 1 列出了涂有活化剂的磨料的适当量,例如从组合物的大约 0.01wt% 至大约 20wt% 的优选范围。如果包括正常磨料,其含量也列在表 1 中。

[0337] 通常优选使用 pH 为大约 1.5 至大约 9 的活化剂,更优选 pH 为 2 至 8。如果自由基是以芬顿反应产生的,pH 被限制在大约 3 至 6 之间,这对本发明大多数活化剂/产生自由基的化合物而言是优选的 pH 范围。然而,活化剂与表面,特别是金属氧化物(氢氧化物)表面的结合使芬顿反应的 pH 范围可以令人吃惊地延伸到碱性 pH 范围(7 及以上)。根据所用

的材料,过高的 pH 会降低大多数活化剂 / 产生自由基的化合物的组合物的效力。因此,在浆料中加入一种温和的缓冲剂是有益的。任何缓冲剂都会起作用,包括有机酸及其盐、无机酸及其盐、它们的混合物或组合物。一些有机酸是自由基猝灭剂,为确定活化剂活性,应该说明这一点。

[0338] 使用者必须考虑到进行抛光的环境条件。自由基产生通常是与温度有关的,而且通常在大约 40 至大约 60°C 之间得到最优结果。

[0339] 并非所有的磨料颗粒或其它颗粒都必须用活化剂涂布。

[0340] 较少的活化剂较好。浆料中的活化剂的量可以是活化剂总量的大约 5 至 5000ppm, 优选为活化剂总量的大约 10 至大约 1000ppm, 更优选为活化剂总量的大约 20 至大约 200ppm, 其中活化剂是以浆料中金属离子的重量表示的。低量活化剂, 大约 5ppm 至大约 40ppm, 例如大约 10 至大约 30ppm, 已经被发现是有效的。

[0341] 对于含过氧化氢的铁活化剂, 浆料中活化剂铁的量优选低于 0.008wt%。对于含过硫酸铵的铁活化剂, 浆料中活化剂铁的量优选低于 0.08%。

#### [0342] 抛光垫

[0343] 活化剂可以与例如抛光垫结合。例如, 美国专利 6,435,947 和 6,383,065 描述了抛光垫, 这两个专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。抛光垫通常是聚合物材料。本发明的抛光垫可以是任何抛光垫, 圆形或带形或振动的, 其中该垫包括一种基本上受缚而且不溶于流体的活化剂。在一个具体实施方式中, 活化剂与聚合物表面结合。另一种补充或替代的方法是, 活化剂与聚合物材料表面的颗粒, 例如磨料结合。当然, 像聚合物颗粒一样, 抛光垫也会磨损。因此, 将活化剂加入抛光垫基体是有利的, 这样当抛光垫磨损时仍能保持几乎恒定的活化剂“活性”, 即自由基的产生。

[0344] 抛光垫通常是多孔聚氨酯。美国专利 5,849,051 和 5,849,052 中公开了将磨料颗粒加入抛光垫, 这些专利公开的内容经此引用并入本文。此外, 可以如美国专利 5,948,697 所述将固体金属材料加入抛光垫, 而且在对半导体施用电偏压时这些材料能够改进半导体抛光。美国专利 6,383,065 描述的抛光垫包括抛光垫衬底和含金属的可溶性催化剂, 该催化剂有多种氧化态 (一种氧化剂) 以便与氧化剂一起使用从而对集成电路上的金属元件进行化学机械抛光, 该专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。

[0345] 美国专利 6,435,947 描述了包括可以是活化剂的固体多相催化剂的抛光垫, 该抛光垫可用于去除衬底上的金属层, 该专利公开的内容经此引用并入本文作为参考。该专利描述了类似活化剂的材料可以是 Ti、Ta、W、V、Nb、Zr 的氧化物和它们的混合物。然而, 作为催化剂只描述了  $TiO_2$  和 / 或  $TiO_3$ 。术语“多相固体催化剂”是指与液相催化剂不同而且不会明显溶于化学机械组合物液相的固体组合物。该专利描述了这种催化剂需要光化辐射, 而且将抛光垫暴露在 UV 范围的光中。

[0346] 本发明的含活化剂的抛光垫包括抛光垫和至少一种活化剂, 其中活化剂与抛光垫的表面结合。该活化剂基本上不溶, 而且涂布、吸收和 / 吸附到抛光垫表面上。优选用于抛光垫的活化剂是吸收、吸附、涂布或以其它方式结合的过渡金属, 它们可以在不添加光化能的条件下 (像例如氧化钛所需的那样) 发挥活化剂的作用。

[0347] 可以通过本领域已知的任何将一种材料并入聚合衬底中 (或衬底上) 的工艺将活化剂并入抛光垫衬底中。将活化剂并入抛光垫衬底的工艺包括包囊法 (encapsulation)、浸

渍法、制造聚合物 / 活化剂络合物、将活化剂作为小分子并入抛光垫衬底基体、或这些方法的任何组合。

[0348] 抛光垫衬底可以是可用于 CMP 的任何类型的抛光垫衬底，例如 SUBA IV(TM, Rodel) 上的硬垫 IC 1000。典型的可用于抛光用途，例如 CMP 的抛光垫衬底是使用软性和 / 或刚性材料制成的，而且可以分成至少四类：(1) 经聚合物浸渍的织物；(2) 微孔膜；(3) 多孔聚合物泡沫和 (4) 多孔烧结衬底。例如，使聚氨酯树脂浸入聚酯无纺布制成的衬垫是第一类的例子。第二类抛光垫衬底包括涂在基材上的微孔聚氨酯膜，该基材通常是第一类中被浸渍的织物。这些微孔膜包括一系列垂直定向的圆柱形孔隙。第三类抛光垫衬底是包括大量孔隙的闭孔聚合物泡沫，这些孔隙在所有三个维度上无规均匀地分布。第四类抛光垫衬底是包括合成树脂烧结颗粒的开孔多孔衬底。美国专利 4,728,552、4,841,680、4,927,432、4,954,141、5,020,283、5,197,999、5,212,910、5,297,364、5,394,655、5,489,233 和 6,062,968 描述了可用于本发明的抛光垫衬底的典型例子，以上每个专利公开的内容都经此引用并入本文作为参考。

[0349] 优选实施方式是将活化剂分子和 / 或层以化学或物理方法并入抛光垫材料。活化剂层通过溶解以外的方法与包括产生自由基的化合物的流体接触以产生自由基。

[0350] 在另一实施方式中，活化剂与抛光垫所含的磨料颗粒缔合。例如，非常小，例如 1 至 10 纳米大小的颗粒可以嵌入抛光垫结构。随着微技术的出现，可以制造大小非常近似的亚纳米颗粒。这些磨料在浆料中用作磨料，而且其上可以包括活化剂。

[0351] 用于本发明的抛光垫衬底可以是上述任何一种衬底。此外，该抛光垫衬底可以由聚合物以外的材料（例如纤维素织物）或本领域已知的其它任何可用于化学机械抛光的材料制成。重要的是所选的抛光衬底必须能够与至少一种活化剂缔合以产生含活化剂的抛光垫。

[0352] 基于对优选实施方式的描述和下列各种工艺和实施例，本发明的其它特征、情况和优点是显而易见的。

### [0353] 方法

[0354] 本发明的组合物和系统可用于衬底的化学机械抛光 (CMP)。

[0355] 在典型的化学机械抛光过程中，将衬底直接与旋转抛光垫接触。一个载盘对衬底背面施加压力。在抛光过程中，抛光垫和片旋转，同时保持对衬底背面的下压力。在抛光过程中将磨料和化学反应溶液，通称作“浆料”留在抛光垫上，没有磨料的抛光也可能用到本发明的特定的组合物。浆料通过与被抛光的膜进行化学反应以开始抛光。由于对晶片 / 抛光垫接触面提供了浆料，抛光垫相对于衬底的旋转运动促进了抛光过程。以该方法继续进行抛光直至去除绝缘器上的指定的膜。

[0356] 对含至少一层金属层的衬底进行抛光的方法主要包括下列步骤：

[0357] (a) 掺入本发明的 CMP 流体，该流体包括产生自由基的化合物；

[0358] (b) 使流体与活化剂接触以在流体中产生自由基；

[0359] (c) 使含自由基的流体与衬底接触；

[0360] (d) 机械摩擦与含自由基的流体接触的衬底，由此去除衬底上的至少部分金属层。

[0361] 浆料组合物是 CMP 步骤的一项重要因素。根据氧化剂、磨料和其它有效添加剂的选择，可以调节抛光浆料从而以所需的抛光速率对金属层提供有效的抛光，同时将表面缺

陷、瑕疵、腐蚀和侵蚀降至最低。此外,可以使用抛光浆料对现有集成电路技术中使用的其它薄膜材料(诸如钛、氮化钛之类)提供控制的抛光选择性。

[0362] 在 CMP 工艺中,本发明的组合物可以使用 CMP 浆料中的普通浓度提供非常理想的材料速率,例如高达 15,000 埃 (A) / 分钟。通常,大约 4000 至大约 8000A/m 的速率是进行更好的控制所优选的。调节组合物或 CMP 工艺从而将速度降至适合某些应用领域(例如非常薄的薄膜的 CMP,例如厚度大约 3000A 的铜膜)的程度,这是理想的。对于铜而言,优选的浆料包括 1% 至 7%,比方说 3% 至 5% 的羟胺,pH 为 6 至 7,比方说大约 pH 6.7。

[0363] 该组合物在用于传统 CMP 工艺和具有低载盘压力的 CMP 工艺时是有效的。如相对较低的晶片内不均匀百分率所示,使用该组合物抛光的衬底表现出良好的均匀值。例如,在本文提供的一个实施例中,抛光衬底的晶片内不均匀率约为 4.57%。

[0364] 应该注意涂有活化剂的磨料的使用量,因为使用过多的活化剂不利于对 CMP 工艺的控制。涂有活化剂的磨料的量通常不应超过组合物的 50wt%。如果考虑活化剂的浓度,可以提高不含活化剂涂层的正常磨料的使用量以稀释组合物中的活化剂并有助于对 CMP 工艺的控制。

[0365] 在本发明的一个具体实施方式中,可以在抛光后从用过的 CMP 浆料中回收包括活化剂的颗粒并进行再利用。在该工艺中活化剂并没有耗尽。一个简单的将其上包括活化剂的颗粒(可能包括或可能不含少量用过的流体)分离出来的方法是可以通过例如过滤、离心等的方法将其从浆料中回收。可以加入盐之类的各种添加剂以破坏浆料的稳定性,从而促进分离,但是随后在再利用前应该将这种材料洗去,例如使用稀的无机酸清洗。

[0366] 这种系统还可以再加入一定量的含活化剂的颗粒以取代例如研磨过程中流失的颗粒。可以放弃一小部分循环利用的含活化剂的颗粒,从而使 CMP 浆料中含活化剂的颗粒的量保持恒定。

[0367] 如果浆料中涂有活化剂的颗粒与未涂活化剂的颗粒具有不同的  $\zeta$  电势,可以通过部分破坏浆料的稳定并去除其上包括活化剂的颗粒,从而进行分离。

[0368] 在另一个具体实施方式中,如果活化剂需要光化能以发挥作用,或者光化能本身就是活化剂,那么有益的做法是,将含自由基的流体暴露在活化剂中,紧接着立即将流体置于抛光垫和衬底之间。如果使用活化剂,它可以是网状结构,而且可以简单地对其施用所需量的光化辐射。如果活化剂是光化辐射,有益的做法是,对进入的流体施加辐射,紧接着立即使该流体进入系统并流过衬底和抛光垫之间。以光敏方式促进反应的室,和汞灯之类的是光化辐射源是公知的。

[0369] 在另一个具体实施方式中,将浆料的温度控制在大约 30°C 至 60°C 的平均温度下,但是温度变化低于大约 3°C。自由基的产生极大地取决于温度,而且可以通过例如改变温度来改变蚀刻率。

[0370] 在一些具体实施方式中,温度在 CMP 过程中可以改变,大致情况是:在一开始抛光时产生增加的自由基,而在抛光的后期产生较少自由基。类似地,可以通过改变溶液的 pH 来改变自由基的产生量。基于本公开的帮助,本领域普通技术人员会想出其它组合方式。

[0371] 此外,例如美国专利 6,030,425 中描述的磁场和电场势能是可用的,但不是优选的,因为它们会使 CMP 设备过于复杂化。

[0372] 如上所述,该组合物的磨料至少部分涂有活化剂。本文所用的“涂层”和它的各种

语言或语法形式或相似说法通常是指在磨料和活化剂之间以任何合适的方法形成物理连接,例如通过在至少一部分磨料上产生至少部分活化剂材料层、在至少部分磨料上吸收或吸附活化剂材料、在活化剂材料和至少部分磨料之间产生粘附、和类似的方法。

[0373] 作为例子,Payne 的美国专利 4,478,742 中提供了一种制造用乙酸铁涂布的硅溶胶的方法,该专利的全部内容仅此引用并入本文作为参考。类似地,美国专利 3,007,878、3,319,406 和 3,252,917 描述了将金属加到硅土中心上的方法,该专利经此引用并入本文作为参考。活化剂可以涂布磨料颗粒表面的大约 0.001% 至大约 100%,例如大约 5 至大约 100%,例如占颗粒表面的大约 5 至大约 80%,优选颗粒表面的大约 25% 至大约 50%。

[0374] 在一个具体实施方式中,将活化剂加到基本上所有外侧表面上或所有相关表面上,然后通过例如在热酸、氧化剂和 / 或螯合剂中清洗来去除活化剂,从而获得所需的涂层,例如涂布大约 1% 至大约 25% 的表面积。剩余活化剂非常牢固地粘合在表面上,从而减少因沥滤到溶液中造成的活化剂流失。

[0375] 可以使用传统技术制备本发明的 CMP 组合物或浆料。通常,可以将水、添加剂和磨料组分混合,然后加入涂有活化剂的磨料,然后加入氧化剂,并调节 pH。

[0376] 或者,按照本发明的一个方面,可以在现有 CMP 组合物,例如可以购得的包括氧化剂的 CMP 组合物中加入涂有活化剂的磨料。例如,可以在预制的过氧化物组合物中加入涂有活化剂的磨料以制得本发明的 CMP 组合物。

[0377] 在一些 CMP 工艺中,特别是一些先进的抛光工艺中,在使用前实时调节每种组合物组分的量,紧接着立即将组合物重新混合,由此制备组合物。对于大多数 CMP 工艺而言,使用前将制得的组合物重新混合,此时将其倒到抛光垫上。通常,在抛光垫运动或旋转时,将该组合物倒到抛光垫上。CMP 工艺进行时,可以根据需要再加入浆料或去除过量浆料。

## 实施例

[0378] 下面将描述本发明的组合物的实施例。

[0379] 所用的磨料是 Mirasol 3070<sup>TM</sup>,下文称作 Mirasol,它是硅土颗粒磨料的一种水溶液,可以通过商业途径购得。Mirasol 购自 PrecisionColloids, LLC of Cartersville, Georgia,包括大约 30wt% 硅土 ( $\text{SiO}_2$ ) 颗粒,这些颗粒的有效直径通常约为 70 纳米。涂有活化剂的 Mirasol 3070 包括上述 Mirasol,其中在硅土颗粒的至少部分表面上,即每粒硅土的大约 70% 的表面积上涂有 / 吸收了例如醋酸铁活化剂。在含活化剂的情况下,下文将以阳离子铁为活化剂的 Mirasol 称作 Mirasol/Fe-Ac,或将铜为活化剂的 Mirasol 称作 Mirasol/Cu-Ac。通常,产生自由基的化合物包括过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、过硫酸盐、和 / 或过乙酸。如果没有另外指明,都是用水配平浆料。

[0380] 第一个实施例涉及两种 CMP 组合物,pH 值都是 2 的实施例 A 和实施例 B,它们特别适用于硅晶片等表面有钨层或元件的晶片的 CMP。这两种组合物的组分及其近似量和这些组合物的大致 pH 值列在表 2 中。

[0381] 表 2 :CMP 实施例 A 和实施例 B

				Mirasol
[0382]				
[0383]	$\text{H}_2\text{O}_2$	过乙酸	Mirasol	
[0384]				w/Fe-Ac
[0385] 实施例A	3wt%	0wt%	5wt%	0.5wt%

[0386] 实施例B 0wt% 5wt% 5wt% 0.5wt%

[0387] 在实施例 A 中,过氧化氢用作氧化剂, Mirasol 3070 和在硅土颗粒的至少部分表面上吸收了阳离子铁活化剂的 Mirasol 3070 分别用作磨料和涂有活化剂的磨料,去离子水补足该组合物的剩余部分。实施例 B 与组合物 A 的不同之处在于使用过乙酸 ( $\text{CH}_3\text{COOOH}$ ) 而非过氧化氢作为氧化剂。对于实施例 A 和实施例 B 而言,Mirasol 3070 组分都被认为是决定该组合物 pH 值的主要因素。

[0388] 将实施例 A 和 B 分别用于传统的 CMP 工艺,该 CMP 工艺是在至少部分被厚度约为 8000 埃 (A) 的钨膜覆盖的硅衬底上进行的。两者的工艺参数都包括大约 6 磅 / 平方英寸 (psi) 的载盘压力、大约 90 转 / 分钟 (rpm) 的载盘速度、大约 90 rpm 的压板速度、和大约 175 毫升 / 分钟 (ml/min) 的所用 CMP 组合物流速。两者的不同之处仅在于使用哪种 CMP 组合物。每个 CMP 工艺在近似的材料 (钨) 去除速率 (单位是埃 / 分钟, A/mm) 和近似的晶片内不均匀百分率 (% WIWNU) 方面的结果列在表 3 中。

[0389] 表 3 : 使用实施例 A 或实施例 B 在钨上得出的 CMP 结果

	去除速率 (A/mm)	不均匀性 (% WIWNU)
--	-------------	----------------

实施例A	5040	10.9
------	------	------

实施例B	5077	7.42
------	------	------

[0393] 如上所述,在 CMP 工艺中,特别是在现代或新式的 CMP 工艺中,人们希望在使用可以接受或最佳的,例如不过高的载盘压力的同时获得可以接受或最佳的,例如提高的材料去除速率。在钨层化晶片的 CMP 过程中,良好的载盘压力约为 9psi 或更低,例如大约 6psi,在大约 6psi 的压力下良好的结果是高于大约 5000A/mm 的去除速率。此外,制得均匀性值百分率为大约 3 至大约 12% WLWNU 的抛光晶片被认为是良好的结果。尽管工艺参数、结果的前述例子通常是理想的,但其它合适的结果也在预期之内。

[0394] 在使用实施例 A 和实施例 B 进行的 CMP 工艺中,可以分别获得大约 5040 和 5077A/mm 的理想的钨去除速率。此外,抛光晶片的表面相当均匀,分别有 10.9 和 7.42% WIWNU。总体而言,实施例 B 优于实施例 A,因为它具有更高的去除速率和更好的均匀值 (更低的 % WIWNU)。应该指出的是,尽管提供高去除速率的组合物一般而言是优选的,但其它因素,例如良好的均匀值 (例如,低 % WIWNU)、氧化剂的有效利用、良好的储存和加工性能,也是对本发明的化合物进行评测时的重要考虑因素。

[0395] 本发明的组合物的第二个实施例涉及两种 CMP 组合物,实施例 C 和实施例 D,将它们用于表面有铜层或元件的硅片的 CMP。在该实施例中,铜层的厚度约为 15,000A。一种氧化剂是羟胺 (HDA®, EKCTechnology, Inc.)。这两种组合物的组分及其近似量和这些组合物的大致 pH 值列在表 4 中。

[0396] 表 4 : CMP 实施例 C 和实施例 D

	HDA®	过乙酸	Mirasol	Mirasol w/Fe-Ac	pH
--	------	-----	---------	-----------------	----

实施例C	0wt%	1.5wt%	5wt%	0.5wt%	2
------	------	--------	------	--------	---

实施例D	4wt%	0wt%	5wt%	0.5wt%	6.7
------	------	------	------	--------	-----

[0400] 这两种组合物的不同之处还在于 pH,组合物 C 的 pH 约为 2,组合物 D 的 pH 约为 6.7。

[0401] 将实施例 C 和 D 分别用于传统的 CMP 工艺,该工艺在至少部分被铜覆盖的硅片上进行。如果使用实施例 C,工艺参数包括大约 4psi 的载盘压力、大约 40psi 的载盘速度、大

约 40rpm 的压板速度和大约 100ml/min 的实施例 C 的流速。如果使用实施例 D, 工艺参数包括大约 4psi 的载盘压力、大约 75rpm 的载盘速度、大约 75rpm 的压板速度和大约 175ml/mm 的实施例 D 的流速。每个 CMP 工艺的参数列在表 5 中, 它们在近似的材料 (铜) 去除速率和近似的晶片内不均匀百分率方面的结果列在表 6 中。

[0402] 表 5 : 使用实施例 C 或实施例 D 的 CMP 工艺

		载盘速度 (rpm)	压板速度 (rpm)	流速 (ml/min)
[0403]				
[0404]	载盘压力 (psi)			
[0405]				
[0406] 实施例 C	4	40	40	100
[0407] 实施例 D	4	75	75	175

[0408] 表 6 : 使用实施例 C 或实施例 D 在铜上得出的 CMP 结果

	去除速率 (A/mm)	均匀性 (%WIWNU)
[0409] 实施例 C	~15,000	不可测量
[0410] 实施例 D	7800	8.87

[0412] 如上所述, 在 CMP 工艺中, 特别是在现代或新式的 CMP 工艺中, 人们希望在使用可以接受或最佳的, 例如不过高的载盘压力的同时获得可以接受或最佳的, 例如提高的材料去除速率。在铜层化晶片的 CMP 过程中, 良好的载盘压力约为 9psi 或更低, 例如大约 4psi, 在大约 4psi 的压力下良好的结果是高于大约 7500A/mm 的去除速率。尽管工艺参数、结果的前述例子通常是理想的, 但其它合适的结果也在预期之内。

[0413] 在用实施例 C 进行 CMP 工艺时, 得到异常高的铜去除速率, 使得所有铜都被去除。这一结果妨碍了均匀值的测量。在用实施例 D 进行 CMP 工艺时, 获得了理想的铜去除速率。此外, 使用实施例 D 抛光后的晶片表面相当均匀。因此实施例 D 是本发明的理想组合物。

[0414] 仅包括 1.5% 过乙酸的实施例 C 也是本发明的可用的组合物, 尽管对于某些应用领域, 例如对衬底上非常薄的铜层的抛光, 该组合物在去除速率方面有点太剧烈。相应地, 对于某些应用领域, 可以通过将组合物稀释、将该组合物的涂有活化剂的磨料和 / 或氧化剂组分稀释、改变组合物流速之类的方法修改使用实施例 C 的 CMP 工艺, 这表明低于 1% 的氧化剂浓度是有益的。另一方面, , 过低的浓度会由于较轻微的中断而产生不均匀的问题, 尤其是如果浆料不稳定的话。通常优选使产生自由基的化合物 (此处是过乙酸) 的浓度保持在 0.5% 以上。

[0415] 第三个实施例涉及本发明的两种 CMP 组合物, 上文第一个实施例中的实施例 B 和实施例 E, 将它们分别用于表面有钨层的硅片的 CMP, 钨层的厚度约为 8000A。将实施例 B 与相似的对比例 1 进行比较, 并将实施例 E 与相似的对比例 2 进行比较。对比例 1 和 2 都不含涂有活化剂的磨料。这四种组合物的 pH 都约为 2。这四种组合物的组分及其近似量列在下表 7 中。

[0416] 实施例 E 和对比例 2 含有乙二醇, 其用途是提高去除速率。

[0417] 表 7 : CMP 实施例 B 和 E 和对比例 1 和 2

			Mirasol	乙二醇
[0418]				
[0419]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	过乙酸	Mirasol	
[0420]				/Fe-Ac
[0421] 实施例 B	0wt%	5wt%	5wt%	0.5wt%
[0422] 对比例 1	0wt%	5wt%	5wt%	0wt%

[0423] 实施例E	3wt%	0wt%	5wt%	0.5wt%	0.25wt%
[0424] 对比例2	3wt%	0wt%	5wt%	0wt%	0.25wt%

[0425] 分别将这四种组合物用于传统 CMP 工艺,其工艺参数与前述第一个实施例和上表 3 中所列的工艺参数相同。将对比例 1 和 2 分别测试两次,即试验 1 和试验 2。每个 CMP 工艺在近似材料(钨)去除速率(单位 A/mm)和近似% WIWNU 方面的结果的列在表 8 中。

[0426] 表 8 :使用实施例 B 或 E 或对比例 1 或 2 的 CMP 结果

	去除速率(A/mm)	不均匀性(%WIWNU)
[0427] 实施例B	5077	7.42
[0428] 对比例1, 试验A	2215	6.96
[0429] 对比例2, 试验B	2466	6.94
[0430] 实施例E	4476	4.57
[0431] 对比例2, 试验A	1556	3.42
[0432] 对比例2, 试验B	1582	3.34

[0434] 就钨去除速率而言,实施例 B 是对比例 1 的 200% 多(多达大约 229%),实施例 E 是对比例 2 的 280% 多(多达大约 288%)。实施例 B 和实施例 E 的 CMP 性能是非常显著的,即使考虑到其表面均匀性有一定的降低。这些结果表明涂有活化剂的磨料是本发明的组合物中一种有效的组分。

[0435] 使用涂有活化剂的磨料产生的不均匀性的轻微提高可能部分源于使用了高度涂布的磨料(大约 70% 的外表面涂有活化剂)和更大量的不含活化剂的磨料的混合物。包括活化剂的均匀磨料被认为会降低不均匀性,其中活化剂存在于小部分的表面区域中,而且优选在表面附近相当均匀地分隔分布,例如空间丛。

[0436] 实施例 F 使用含 0.1% 包括铜活化剂的 Mirasol、5% 过乙酸和 5% Mirasol 的组合物。该组合物表现出比不含活化剂的相似组合物优越的 CMP 蚀刻速率。

[0437] 实施例 G 使用含 0.2% 包括乙酸锰活化剂的 Mirasol、5% 过乙酸和 5% Mirasol 的组合物。该组合物表现出比不含活化剂的相似组合物优越的 CMP 蚀刻速率。

[0438] 实施例 H 使用含 0.5% 包括乙酸锰活化剂的 Mirasol、3% 过氧化氢和 5% Mirasol 的组合物。对于钨(246 埃 / 分钟)、TEOS(778 埃 / 分钟)和钛(大于 2200 埃 / 分钟),该组合物表现出比不含活化剂的相似组合物优越的 CMP 蚀刻速率。锰作为活化剂不如铁或铜有效,但也可用。

[0439] 实施例 I 使用含 0.1% 包括乙酸铁活化剂的 Mirasol、3% 过乙酸和 5% Mirasol 的组合物。对于铜,该组合物表现出比不含活化剂的相似组合物优越的 CMP 蚀刻速率,在不同的加工条件下从 2200 至 4700 埃 / 分钟不等,但在这些试验中观测到的最好的不均匀性是 13.7%。锰作为活化剂不如铁或铜有效,但也可用。

[0440] 实施例 J 使用含 0.5% 包括乙酸锰活化剂的 Mirasol、5% 过氧化氢和 5% Mirasol 的组合物。对于铜,该组合物表现出比不含活化剂的相似组合物优越的 CMP 蚀刻速率,其蚀刻速率约为 2380 埃 / 分钟,而不含活化剂的相似组合物的蚀刻速率为 270 至 380 埃 / 分钟。此外,不用活化剂抛光的晶片的不均匀性大约是用本发明的浆料抛光的晶片的三倍,后者的不均匀性为 8.8 至 11.9%。

[0441] 实施例 J 在 pH 为 2 的浆料中使用混合的氧化剂,该浆料包括 5% 过乙酸、2.5% Mirasol 和 0.5% 包括乙酸铁的 Mirasol。通过钨的蚀刻速率为 4300 埃 / 分钟,不均匀百分

率非常低，在 2.7% 和 5.6% 之间。

[0442] 浆料稳定性

[0443] 下一实施例表明浆料稳定性。这种有效的涂有活化剂的磨料组分在相对（如果不是非常）稳定时，能够在工业设置中发挥最佳效用。浆料稳定性是组合物中令人想要的特性，因为它有利于对 CMP 工艺的控制。因此，进行测试以测定本发明的化合物中使用的涂有活化剂的磨料与其它两种组合物中具有相似化学组成的可溶性助催化剂在存在氧化剂的条件下的稳定性相比的相对稳定性。

[0444] 附着于表面，例如附着于磨料的活化剂与作为可溶性助催化剂的相似组分的作用不同。此外，仅仅在含磨料的溶液中加入金属盐不能使活化剂加入到磨料中。

[0445] 在这些浆料稳定性测试中，涂有活化剂的磨料是 Mirasol/Fe-Ac，和羟胺（“HDA”）形式的氧化剂，而且 pH 值约为 7。第一种“游离助催化剂”组合物由硅土颗粒形式的正常磨料、硝酸铁形式的可溶性助催化剂和 HDA 形式的氧化剂组成，而且 pH 值为 7。第二种“游离助催化剂”组合物由第一种“游离助催化剂”中除磨料组分以外的所有组分组成。

[0446] 如下所述制备这三种测试组合物。将适当量的涂有活化剂的磨料加入 50 毫升水中，由此制得涂有活化剂的磨料制品；将硅土颗粒加入 50 毫升水中，然后在该水-磨料混合物中加入适当量的硝酸铁以在浆料中得到相同的铁含量，由此制得第一种“游离助催化剂”制品。第一种“游离助催化剂”制品的磨料量与“涂有活化剂”制品中使用的涂有活化剂的磨料量相似。同样地，仅将硝酸铁溶于 50 毫升水中（即不含磨料），由此制备第二种“游离助催化剂”制品。

[0447] 在这些制品中分别加入相同指定量的 50% HDA，以制得这三种测试组合物。在超过 6 的 pH 值下，HDA 是一种良好的还原剂，其稳定性对溶液中的痕量金属极其敏感。HDA 容易与许多可溶性过渡金属离子助催化剂，例如钴、铜和铁离子反应，使得金属离子还原至少一个氧化级并产生包括氮气、氨 ( $\text{NH}_3$ )、水的副产物，可能还包括热量，这些取决于 HDA 的浓度。高度反应性或非常快的反应速率是相对不稳定的标志。

[0448] 当加入 HDA 组分以制得“涂有活化剂的磨料”组合物时，观测到极少的颜色变化、极少或没有除气作用、而且极少或没有沉淀。当产生含硅土磨料的第一种“游离助催化剂”组合物时，立即观察到颜色变化（浅橙色变成棕色）、观察到相当明显的除气作用和沉淀。当产生不含磨料的第二种“游离助催化剂”组合物时，与第一种“游离助催化剂”组合物相比，立即观察到更明显的变化（浅橙色变成非常深的棕色）和近似的除气作用。

[0449] “涂有活化剂的磨料”组合物明显比被测的两种相对不稳定的“游离助催化剂”组合物稳定。浆料仍然可用，即 24 小时后在钨和 TEOS 上的 CMP 速率为新制得制品的 CMP 速率的至少一半。

[0450] 本发明的组合物全部是“涂有活化剂”类，包括涂有活化剂的磨料而非仅包括硝酸铁等游离的可溶性助催化剂。如上所述，这种相对稳定的涂有活化剂的磨料是本发明的组合物中一种相当有效的组分。

[0451] 本发明的组合物用于传统 CMP 工艺是有益的，更具体而言，是用于需要降低的载盘压力的 CMP 工艺。通常，大约 0.5 至 2psi 的载盘压力被认为是较低的载盘压力，尽管这一压力范围取决于考虑中的具体 CMP 工艺。低载盘压力通常是理想的，因为它们降低了晶片损坏的风险，例如晶片表面的材料层，特别是金属层的划痕、脱层或损坏。当本发明的组

合物用于低载盘压力加工时,即使载盘压力较低,也能获得理想的材料去除速率。在 CMP 工艺中该组合物的适当使用可以降低晶片损坏的风险和提高晶片产量和性能。

[0452] 此外,本发明的组合物可以有益地用于与具有低介电常数的多孔薄膜等相对脆弱的薄膜成层的晶片的 CMP,在典型的 CMP 工艺使用的压力下,这些薄膜特别易于脱层、破碎或受到其它损坏。在用于这些晶片的新式 CMP 工艺中,大约 2psi 的载盘压力是理想的,而且载盘和压板速度大约与典型 CMP 工艺使用的相同或通常比其大。对于与介电常数相对较低,(例如大约 1.5 或大约 1.7 至大约 2.3) 且厚度约为 0.1 微米的多孔材料成层的晶片,高于大约 5000A/mm 的去除速率是理想的。如此处所述,当在 CMP 中使用本发明的组合物时,即使在载盘压力相对较低时也能获得这样的去除速率。本发明的组合物被认为适用于具有极低载盘压力,例如上述低载盘压力的 CMP 工艺。

[0453] 如此处所述,可以在 CMP 工艺中使用本发明的组合物以获得理想的材料去除速率和晶片内不均匀值。仅仅作为例子,该组合物可以用于其上有元件、层或薄膜(例如铝、铜、钛、钨、它们的合金或它们的任意组合物的薄膜)的衬底表面的 CMP。进一步举例而言,该组合物可以用于下述衬底表面的 CMP,即其中该薄膜与一个(层)元件、层或薄膜(例如钽、氮化钽、钛、氮化钛、钛钨、钨、和它们的任意组合物的薄膜)相邻或在其上。

[0454] 相应地,本发明包括其上有至少一个元件的衬底表面的抛光法,其中该元件包括金属,例如金属或金属合金元件。进行抛光的衬底可以是任何合适的衬底,例如本文所述的任何衬底。按照本发明的方法,提供本发明的组合物并对衬底表面上的元件进行抛光。该抛光是化学机械抛光,例如与任何传统或已知 CMP 工艺、任何合适的此后研发的 CMP 工艺或任何本文所述的 CMP 工艺有关的化学机械抛光。抛光工艺参数可以是任何合适的参数,例如本文所述的任何参数。例如,用于衬底表面或其上元件的载盘压力可以是大约 1 至大约 6psi。

[0455] 通常,衬底表面的抛光持续至目标元件或层与衬底上的周围材料,例如氧化材料基本共面。例如,带有金属元件的衬底的抛光可以持续至基本去除任何过量金属以使整个衬底表面具有相当均匀的外形。作为例子,低于大约 12%,优选大约 4% 至大约 6% 的晶片内不均匀(WIWNU) 值表示合适的表面均匀性(通常使用已知的晶片压型技术测量),较低的值通常表示较好的过程控制。适当的 WIWNU 值随 CMP 工艺的特性和进行抛光的衬底而变化。

[0456] 可以用本发明的方法以大约 100 至大约 10,000 或至大约 15,000A/mm 的速率从衬底表面去除目标材料,例如金属或金属合金。可以使用本发明的方法提供具有良好均匀性的抛光衬底表面,例如晶片内不均匀率从大约 0 至大约 40%,优选从大约 0 至大约 12%,更优选从大约 0 至大约 10% 的衬底表面。此外,可以使用本发明的方法提供表面上任何与抛光有关的微划痕都小于大约 20A 的抛光衬底表面。本发明进一步包括由本发明的方法制得的衬底,包括本文所述的任何衬底和任何具有理想的均匀值和表面特性等本文所述的任何特质的衬底。

[0457] 已经基于信念或理论解释或描述了本发明的各种方面和特征,但是应该了解的是,本发明并不受任何具体的信念或理论限制。此外,尽管已经基于优选实施方式和具体实施例描述了本发明的各种方面和特征,但应该了解的是,本发明有权在所附权利要求的完整范围内受到保护。