

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02803949.1

[51] Int. Cl.

B24B 37/04 (2006.01)

B24D 3/34 (2006.01)

B24D 13/14 (2006.01)

C23F 3/06 (2006.01)

C09G 1/02 (2006.01)

H01L 21/321 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1273267C

[22] 申请日 2002.1.18 [21] 申请号 02803949.1

[30] 优先权

[32] 2001.1.22 [33] US [31] 09/766,759

[86] 国际申请 PCT/US2002/001476 2002.1.18

[87] 国际公布 WO2002/057071 英 2002.7.25

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.21

[71] 专利权人 卡伯特微电子有限公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 史蒂文·K·格鲁宾

克里斯托弗·C·斯特莱因茨

布赖恩·L·米勒

审查员 陈海英

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

用于金属化学机械抛光的催化性反应垫

[57] 摘要

本发明是关于一种包含抛光垫基材及具有多重氧化态的催化剂的抛光垫，其中含催化剂的抛光垫与氧化剂配合，以化学机械抛光与集成电路及其它电子组件有关的金属件。

1. 一种用于化学机械抛光的抛光垫，包括：
 - a) 抛光垫基材；及
 - b) 至少一种具有多重氧化态的催化剂，其中，催化剂是可溶的。
- 5 2. 如权利要求 1 的抛光垫，其中，催化剂催化氧化剂与要抛光基材金属部件的金属反应。
3. 如权利要求 1 的抛光垫，其中，催化剂为可溶性金属催化剂。
4. 如权利要求 3 的抛光垫，其中，可溶性金属催化剂为含有选自 Ag, Co,
10 Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Nb, Nd, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Sc, Sm, Sn, Ta, Ti, V, W 及其混合物的金属的化合物。
5. 如权利要求 3 的抛光垫，其中，可溶性金属催化剂为具有多重氧化态的铁、铜、银及其任何组合的化合物。
6. 如权利要求 3 的抛光垫，其中，可溶性金属催化剂为选自无机铁化合物及有机铁化合物中的铁化合物。
15
7. 如权利要求 6 的抛光垫，其中，铁化合物为硝酸铁。
8. 如权利要求 1 的抛光垫，包含约 0.05 至约 30.0 重量 % 的催化剂，基于抛光垫和与抛光垫有关的催化剂的总量。
9. 如权利要求 1 的抛光垫，包含约 0.5 至约 10.0 重量 % 的催化剂，基
20 于抛光垫和与抛光垫有关的催化剂的总量。
10. 如权利要求 3 的抛光垫，其含有足量的可溶性金属催化剂，以便在该垫与水性抛光组合物配合使用时，在垫/基材界面处由可溶金属催化剂输送为约 0.0001 至约 2.0 重量 % 的金属量。
11. 如权利要求 2 的抛光垫，其中，氧化剂为过氧化氢。
- 25 12. 如权利要求 2 的抛光垫，其中，氧化剂是选自单过硫酸盐、过硫酸盐及其混合物。
13. 如权利要求 1 的抛光垫，其中，垫包含至少一种磨料。
14. 如权利要求 1 的抛光垫，其中，催化剂是选自铁化合物、铜化合物及其混合物。
- 30 15. 如权利要求 14 的抛光垫，其包含磨料。
16. 如权利要求 15 的抛光垫，其中，磨料为至少一种金属氧化物。

17. 如权利要求 16 的抛光垫, 其中, 金属氧化物磨料是选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、二氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物。

18. 一种用于抛光包含至少一种金属层的基材表面上的金属的方法, 包括步骤为:

5 a. 通过使抛光垫基材与至少一种具有多重氧化态的可催化氧化剂与基材金属部件的金属间的反应的催化剂组合制备抛光垫, 其中催化剂是可溶的;

 b. 将含有氧化剂的溶液施加在抛光垫中; 及

 c. 通过使抛光垫相对于基材金属部件移动, 而由基材金属部件移除至
10 少部分金属。

19. 如权利要求 18 的方法, 其中, 含有氧化剂的溶液是在选自(i)使用抛光垫以移除至少部分金属之前, (ii)使用抛光垫以移除至少部分金属时, 或(i)与(ii)并用的方法的过程中施加到抛光垫中。

20. 如权利要求 18 的方法, 其中, 催化剂为可溶性金属催化剂。

15 21. 如权利要求 20 的方法, 其中, 可溶性金属催化剂在抛光垫中的含量为约 0.5 至约 30.0 重量%, 基于抛光垫和与抛光垫有关的催化剂的总量。

22. 如权利要求 21 的方法, 其中, 可溶性金属催化剂为具有多重氧化态的铁、铜、银及其任一组合物的化合物。

23. 如权利要求 22 的方法, 其中, 可溶性金属催化剂为选自无机铁化
20 合物及有机铁化合物中的铁化合物。

24. 如权利要求 18 的方法, 其中, 基材金属部件为选自钨、钨合金、铜、铜合金、钽、钽合金及其组合物的金属。

25. 如权利要求 18 的方法, 其中, 基材包含由选自钛、氮化钛、及其组合物的金属制成的第二种金属部件, 其中至少部分第二种金属部件是在
25 步骤(c)中移除。

26. 如权利要求 18 的方法, 其中, 抛光垫基材是以催化剂浸渍的。

27. 如权利要求 18 的方法, 其中, 抛光垫包含至少一种磨料。

28. 如权利要求 27 的方法, 其中, 磨料为选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、二氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物中的金属氧化物磨料。

30 29. 如权利要求 18 的方法, 其中, 含氧化剂的溶液为水溶液。

30. 如权利要求 18 的方法, 其中, 含氧化剂的溶液还包括粒状磨料。

31. 如权利要求 30 的方法，其中，磨料为选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、二氧化硅、氧化钛、氧化锆及其混合物的金属氧化物磨料。

32. 如权利要求 31 的方法，其中，磨料为二氧化硅。

5 33. 如权利要求 18 的方法，其中，氧化剂为有机过氧化物、无机过氧化物、包含溴酸盐、氯酸盐、铬酸盐、碘酸盐、碘酸、铈(IV)化合物的非-过氧化物及其混合物。

34. 如权利要求 18 的方法，其中，氧化剂为过氧化氢。

35. 如权利要求 18 的方法，其中，氧化剂是选自单过硫酸盐、过硫酸盐及其混合物。

用于金属化学机械抛光
的催化性反应垫

5

发明背景

发明领域

10 本发明是关于包含抛光垫基材及具有多重氧化态催化剂的抛光垫，本发明也关于使用配合有氧化剂的含催化剂的抛光垫方法，以化学机械抛光与集成电路及其它电子装置有关的金属层，其中，催化剂为金属催化剂或具有多重氧化态的催化剂。

现有技术

15 半导体晶片一般包含基材，如其上形成许多集成电路的硅或砷化物晶片。集成电路是通过在基材上的构图区和在基材上的层以化学及物理集成在基材中而形成。叠层是由具有导电、绝缘或半导体性质的各种材料形成。为了以高产率制造装置，用平的半导体晶片开始是相当重要的。因此，通常需要抛光半导体晶片，以得到平的表面。若装置制造的过程步骤在不平的晶片表面上进行，则会造成使装置无法操作的各种问题。例如，在制造最新的半

20 导体集成电路时，需要形成导线或在前面形成结构上的类似的结构。然而，形成表面之前经常会留下具有凹凸、不等高的区域、凹槽、沟渠、及其它类似的表面不规则性的晶片高度不规则的表面型态。这种表面整体平整化对于确保光蚀刻过程中的聚焦的适当深度，以及在制造过程的后续阶段过程中移除任何不规则性及表面缺陷都是需要的。

25 虽然许多技术可确保晶片表面的平整度，但最广泛使用的是使用化学机构平整化或抛光技术的方法。抛光平整化技术在装置制造的各阶段过程中使晶片表面平整化，且改善产率、性能及可靠度。通常，化学机械抛光(“CMP”)包含在控制向下压力下使用浸透有化学活性抛光组合物的抛光垫而进行晶片的圆周移动。

30 为使 CMP 及其它抛光技术提供有效的平整化，抛光组合物到达要抛光表面的输送变得相当重要。化学机械抛光组合物一般包含各种成分，包括氧

化剂、成膜剂、腐蚀抑制剂、磨料等。最近申请的美国专利第 5,958,288 号揭示一种包含具有多重氧化态的催化剂的抛光组合物，其说明书在此提出以供参考。

在抛光垫中加入磨料颗粒公开在包括美国专利 5,849,051 及 5,849,052 的许多美国专利中，其说明书也在此提供参考。另外，已经加入抛光垫中的固态金属催化剂描述于美国专利第 5,948,697 号中。'697 专利中所述的加入抛光垫中的催化剂是用于在半导体施加电偏压时催化半导体抛光。

除对化学机械抛光组合物及抛光垫的这些进展外，仍需要具有改良抛光性能的抛光垫。也需要抛光集成电路层及其它可靠且可再制电子组件的新颖方法。

发明概要

本发明包含一种用于化学机械抛光的包括抛光垫基材及至少一种具有多重氧化态催化剂的抛光垫。

本发明也包含一种用于化学机械抛光的包括抛光垫基材、磨料、包含具有选自铁及铜的多重氧化态的金属的可溶性催化剂(它可催化氧化剂与要抛光的基材金属部件的金属间的反应)的抛光垫。

本发明是包含一种抛光基材表面上的金属部件的方法。该方法包括的步骤有：通过使抛光垫基材和至少一种具有多重氧化态的催化剂组合而制备抛光垫。接着使含催化剂的抛光垫与要抛光的基材的金属部件接触。氧化剂是在垫与要抛光的金属部件接触之前，或在使用含催化剂的抛光垫抛光基材金属部件时加入，或二者时加入含催化剂的抛光垫中。含催化剂的抛光垫相对于基材金属部件移动，直到自基材金属部件移除所需量的金属为止。

25 现有实施方案的简述

本发明是关于含催化剂的抛光垫，该垫包含抛光垫基材及至少一种具有多重氧化物态的催化剂。含催化剂的抛光垫是用于化学机械抛光(CMP)一种或多种与集成电路及其它电子装置相关的金属部件。

本发明含催化剂的抛光垫包含抛光垫基材及至少一种催化剂。该抛光垫基材可以是任一类可用于 CMP 的抛光垫基材。用于抛光应用的现有的一般抛光垫基材如 CMP 是使用软及/或硬质材料制成，且可分成至少四种：(1) 浸

渍聚合物的织物；(2) 微孔性薄膜；(3) 多孔状聚合物泡沫体；及(4)多孔烧结的基材。例如，第一种说明的是含有聚氨酯树脂浸入聚酯无纺布织物中的垫基材。第二种抛光垫基材包含涂布在通常为第一种浸渍织物的基底材料上的微孔性氨基甲酸酯膜。这种多孔性薄膜是由一系列垂直定向密闭端圆柱形孔所组成。第三种抛光垫基材为具有无规且均匀分布在所有三维中的大量孔隙度的密闭微孔聚合物泡沫体。第四种抛光垫基材为具有合成树脂的烧结颗粒的开孔的多孔基材。本发明中所用的抛光垫基材的代表性实例叙述于美国专利第 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 及 6,062,968 中，各说明书均在此提出以供参考。

本发明中所用抛光垫基材可为上述任一种基材。另外，抛光垫基材可由除聚合物以外的材料，如纤维素织物，或技术中已知的用于化学机械抛光的任一种其它材料制成。重要的是所选用的抛光基材必需能与至少一种催化剂组合，以形成含催化剂的抛光垫。

本发明的抛光垫包含至少一种催化剂。催化剂的目的是用于使电子由要氧化的基材金属部件转移到氧化剂中(或类似地使电化学电子流从氧化剂转移到金属)。选用的催化剂可为金属、非金属或其组合物，且催化剂必须具有多重氧化态。即催化剂必须可以在氧化剂及基材金属部件金属之间有效且快速的移动电子，以催化 CMP 抛光。催化剂优选为金属或非金属化合物。“金属”一词是指一种或多种元素态的金属。通常，金属催化剂可以小金属颗粒掺入抛光垫基材中。至于本文中所用的“非金属”一词是指掺入化合物中，以形成其中的金属不以其元素态存在的金属化合物的金属。优选的，催化剂为一种或多种可溶性金属化合物，包括具有多重氧化态的选自(但不限于)Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Nb, Nd, Ni, Os, Pd, Rh, Ru, Sc, Sm, Sn, Ta, Ti, V, W 及其组合物的金属。“多重氧化态”一词是指当损失一个或多个电子形式的负电荷时可以使其价位数增加的原子或化合物。最优选的催化剂为 Ag、Cu 及 Fe 及其混合物的化合物。尤其好的催化剂为 Fe 的化合物，如(但不限于)硝酸铁。

当垫以具有氧化剂的水溶液润湿时，催化剂以足以改善金属基材层抛光的量存在于抛光垫基材中。通常，这一点对于可在垫表面和要抛光的金属部件间的界面处供给约 0.0001 至约 2.0 重量%催化剂量的含催化剂抛光垫是必

要的。优选的，金属表面界面处的催化剂量约为 0.001 至约 1.0 重量%。为了在垫表面/金属层界面处供给所需量的催化剂，含催化剂的抛光垫应包含的催化剂量在约 0.05 至约 30.0 重量%之间。优选的是，催化剂在含催化剂抛光垫中的含量约 0.5 至约 10.0 重量%，最好约 1.0 至约 5.0 重量%，在这优选催化剂含量，并且使用氧化剂如过氧化氢、脲过氧化氢或单过硫酸盐下，化学机械抛光过程基本上变成金属并“不含金属离子”。

抛光垫基材中或垫/金属表面界面处的催化剂浓度范围一般是以全部组合物的重量%表示。使用含有仅包含有小的 wt% 的催化剂的高分子量金属的化合物都包含在本发明有用的催化剂范围中。本文中所用的催化剂一词也包含其中在组合物中的催化剂金属少于 10 重量%金属的化合物，且其中垫金属界面处的金属催化剂含量约为全部组合物重量的约 2 至约 3000ppm。

与本发明含催化剂的抛光垫配合使用的氧化剂的电化学电位应大于氧化催化剂所需的电化学电位。例如，当六水合物(hexa aqua)铁催化剂从 Fe(II) 氧化成 Fe(III) 时，需要相对于一般氢电极电位超过 0.771 伏特的氧化剂。若使用水合 aqua 铜络合物，则需要相对于一般氢电极电位超过 0.153 伏特的氧化剂，以便将 Cu(I) 氧化成 Cu(II)。这些电位仅针对特定的络合物，且在添加添加剂如配位体(络合剂)于本发明的组合物中时作为有用的氧化剂可以改变。

氧化剂优选为无机或有机过-化合物。Hawley's 简要化学字典所定义的过-化合物为含有至少一过氧基(-O-O-)的化合物，或含有以最高氧化态存在的元素的化合物。至少含一过氧基化合物的实例包含(但不限于)过氧化氢及其加成物，如脲过氧化氢及过碳酸盐，有机过氧化物如苯甲酰基过氧化物、过乙酸及二-叔丁基过氧化物、单过硫酸盐(SO_5^-)、二过硫酸盐(S_2O_8^-)及过氧化钠。含其最高氧化态元素的化合物的实例包括(但不限于)过碘酸、过碘酸盐、过溴酸、过溴酸盐、过氯酸、过氯酸盐、过硼酸、及过硼酸盐，及高锰酸盐。满足电化学电位必要条件的非-过化合物的实例包括(但不限于)溴酸盐、氯酸盐、铬酸盐、碘酸盐、碘酸及铈(IV)化合物如铈硝酸铵。

最优选的氧化剂为过氧化氢及其加成物，单过硫酸盐及二过硫酸盐。

本发明的含催化剂抛光垫配合至少一种氧化剂而使用，以平整化与电基材如集成电路有关的金属部件。电基材包含一种或多种金属部件。基材表面上的各金属部件可选自用于制造电子基材的任一种金属及合金。优选的，金

属部件包含选自钛、钛合金、氮化钛、钨、钨合金、铜、铜合金、钽、钽合金及其组合物的一种金属。

5 本发明的含催化剂抛光垫的催化剂与氧化剂一起操作，以促进金属表面的有效的化学机械抛光。通常，含催化剂的抛光垫会与要抛光的金属表面接触，且垫会相对于金属表面移动。含催化剂抛光垫的表面与要抛光金属层之间的界面处必须有氧化剂存在(一般是以水溶液形式导入)，以使催化剂通过选用的氧化剂而催化金属部件表面的氧化。

在抛光组合物中氧化剂可单独使用或与其它抛光组合物添加剂组合作用。通常，水性抛光溶液中存在的氧化剂的含量约为 0.5 至约 50.0 重量%。
10 优选的在溶液中存在的氧化剂含量要使该溶液施用于垫/金属部件界面时，在垫界面处提供约为 1.0 至约 10.0 重量%氧化剂量的量。针对该应用的目的，垫/金属部件界面处的氧化剂、催化剂或任一种其它成分的量是通过测量催化剂、氧化剂等抛光组合物离开所用抛光机时的浓度而定。

其它熟知的抛光组合物添加剂可单独或组合进本发明的化学机械抛光
15 组合物中。这种添加剂包括无机酸、有机酸、表面活性剂、烷基铵盐或氢氧化物、分散剂、成膜剂、抑制剂、抛光加速剂等。

为使化学机械抛光更有效地进行，一般都使用磨料，以从要抛光金属层的表面机械性的移除化学改性的材料。磨料可以加入施加到金属基材表面上的含催化剂抛光垫间界面的溶液(含或不含氧化剂)中，磨料可加入到含催化剂的抛光垫中，或可使用组合二种磨料输送法。磨料一般为金属氧化物磨料。
20 金属氧化物磨料可选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锗、氧化硅、氧化铈有其混合物。溶液或含催化剂的抛光垫优选包含约 1.0 至约 20.0 重量%或更多的磨料。然而，更好是，磨料溶液或抛光垫包含约 3.0 至约 6.0 重量%的磨料，且最佳的磨料为二氧化硅。

25 催化剂可以通过将固体颗粒或液态材料加入聚合物基材中，且使催化剂从聚合物基材以浸提、释出或曝露出方式的任一种技术中已知的方法而加入抛光垫基材中。将催化剂加入抛光垫基材中的方法实例包括包封、加入按时释放催化剂颗粒进入抛光垫基材中、浸渍、产生聚合物/催化剂络合物，以小分子催化剂加入抛光垫基材聚合物基质中，在其制造过程中以盐形式将催化剂引入抛光垫基材中、将催化剂的可溶或可浸提形式的催化剂加入抛光垫基
30 材中，或这些方法的任何组合。将催化剂加于抛光垫基材中的方法的选择当

然取决于所选用的催化剂。若催化剂为金属粒状催化剂，则一般会通过浸渍或在垫的制造过程中将催化剂加入抛光垫基材中。

以可溶或不可溶金属化合物形态的催化剂加入抛光垫基材中的一方法中，催化剂可以不溶、半溶或可溶的物质在垫基材聚合物基质的制造过程中包封在所产生的孔隙空间中。或者，可将催化剂在其聚合成基质前的聚合物的母体中加入，因此使垫基材聚合物整合且确保催化剂在聚合物基质中。

另一方法是将可溶性金属催化剂加入按时释出的颗粒中，且通过上述包封将按时释出的催化剂颗粒加入垫基材中。通常，按时释出的催化剂颗粒将包括由 pH 相关的粘合剂环绕的可溶金属催化剂，或使可溶金属加入 pH 相关的粘合剂中。可溶性金属催化剂是通过使含催化剂的抛光垫与具有可使 pH 相关的粘合剂溶解的 pH 值以控制抛光过程的时期内的按时释出催化剂的溶液接触而释出。

另一例中，本发明的催化剂可在制造垫基材之后加入垫基材中。用于将催化剂加入预制的垫基材中的一方法是通过使用一般的浸渍技术，以催化剂浸渍而进行。浸渍可通过制备催化剂溶液，且将催化剂溶液加入抛光垫中，随后将抛光垫烘干而制备。浸渍技术的优点之一为一旦含催化剂的抛光垫中的催化剂消耗至不再有效时，可再以催化剂浸渍垫。这样，抛光垫可重复使用直到抛光垫基材无效为止。

本发明的含催化剂抛光垫是用于在集成电路制造过程中使基材金属部件平整化。“金属部件”一词是指要抛光的基材表面的暴露的金属部分。基材可包含一个或多个金属部件。“金属部件”一词也包含其中基材的全部表面由单一金属或合金构成的基材。

含催化剂的抛光垫是与抛光机配合使用，然后使其与要抛光的表面接触。通常，会在抛光垫与要抛光的基材表面接触前，或含催化剂的抛光垫与要抛光的基材表面接触期间或二者时，将含氧化剂的水溶液或抛光组合物施加到垫中。或者除上述方法外，水性抛光溶液或组合物可直接加于基材表面上，在该表面与金属表面的反应是通过含催化剂抛光垫中的催化剂催化。如上所述，可视情况将磨料加入氧化剂溶液中，或可将磨料加入含催化剂的抛光垫中。一旦含催化剂的抛光垫、氧化剂及任选的磨料位于抛光垫/基材界面时，含催化剂的抛光垫相对于含金属的基材层移动，使金属层平整化。当平整化完成时，含催化剂的抛光垫移出与基材的接触。

实施例 1

本实施例评价含与不含催化剂的垫的抛光效能。所用的垫为由 Rodel 制造的 IC1000 抛光垫。该垫是用于抛光具有钨膜沉积的硅晶片的 1 平方英寸的切割截面。第一组试验中，是使用含 5 重量% 二氧化硅及 4 重量% 过氧化氢的抛光浆料。抛光是 Struers, West Lake, Ohio 制造的桌面抛光机上进行。桌面抛光基包含 Rotopol 31 基台及 Rotoforce 3 下压单元。平台速度为 150rpm。抛光载体的速度为 150rpm，且浆料流速为 100 毫升/分钟。所用的抛光力为 50n。在这些条件下使用五种晶片，且平均抛光速率为 270Å/分钟。

接着将相同的抛光垫浸泡在硝酸铁催化剂的 10 重量% 溶液中。接着使用抛光垫，以使用抛光浆料、抛光机及上述的抛光条件抛光七个 1 平方英寸的切割截面的晶片。七个晶片是在平均抛光速率 652Å/分钟下进行抛光。

第三种操作中，在将相同抛光垫再浸泡在含 10 重量% 硝酸铁催化剂的溶液中 18 小时，接着使其干燥 24 小时，接着在烘干后及抛光前调节该垫，使用该垫在平均抛光速率为 489Å/分钟下抛光五个晶片。

抛光结果表明，使用包含催化剂(该例中为硝酸铁催化剂)的抛光垫抛光基材层与不含催化剂的抛光垫比较可改善抛光结果。

需了解本发明并不限于所示及本文所述的实施方案，且在不离本发明的范围下，可作各种改变。