

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl<sup>7</sup>

C09K 3/14

## [12]发明专利说明书

[21]ZL 专利号 93102414.5

[45]授权公告日 2000年5月17日

[11]授权公告号 CN 1052502C

[22]申请日 1993.3.5 [24]頒证日 2000.2.26

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所  
代理人 任宗华

[21]申请号 93102414.5

[30]优先权

[32]1992.4.27 [33]US [31]07/874,654

[73]专利权人 罗德尔公司

地址 美国特拉华

[72]发明人 G·布兰卡罗尼 E·W·杰森  
J·V·H·罗伯特思

[56]参考文献

EP126675 1984.12. 1

EP31749 1981.10. 1

J78003518 1978. 3. 1

审查员 那 英

权利要求书3页 说明书15页 附图页数0页

[54]发明名称 抛光和刨平表面用的组合物和方法

[57]摘要

提供一种用于抛光或刨平工件表面的研磨剂组合物,该组合物包含约30—50%氧化铈;约8—约20%气相二氧化硅;和约15—约45%沉淀法二氧化硅。还提供用该组合物来抛光或刨平工件表面的方法,以及用该方法制成的制品。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

- 
1. 一种用于工件的抛光或刨平的水悬浮液，该水悬浮液包含水和 5 - 20 % (重量) 的研磨剂组合物，该组合物包含 42.5 - 48.0 % 氧化铈，17 - 19 % 气相二氧化硅和 35 - 39 % 沉淀法二氧化硅。
  2. 权利要求 1 的水悬浮液，其中氧化铈的粒度是 100nm - 2,000nm，气相二氧化硅的粒度是 10nm - 1,200nm，沉淀法二氧化硅的粒度是 25nm - 4,000nm。
  3. 权利要求 2 的水悬浮液，该悬浮液还包含 0.01 - 2.0 % 表面活性剂。
  4. 权利要求 3 的水悬浮液，其中表面活性剂选自非离子表面活性剂，阴离子表面活性剂，阳离子表面活性剂，两性表面活性剂和它们的混合物。
  5. 权利要求 4 的水悬浮液，其中表面活性剂选自辛基苯基环氧乙烷，壬基苯基环氧乙烷，辛基苯氧基聚乙氧基乙醇，聚氧乙烯 (10) 辛基酚醚，壬基酚聚醚，聚氧乙烯 (20) 脱水山梨醇单油酸酯，聚 (氧 - 1, 2 - 乙二基)  $\alpha$  (壬基苯基) 羟基，脂族乙氧基化物，羧酸聚胺酰胺的盐类，有阴离子或离子性质的聚合物的烷基铵盐类，多羧酸，丙烯酸类共聚物，和它们的混合物。
  6. 权利要求 5 的水悬浮液，其中表面活性剂是辛基苯氧基聚乙氧基乙醇。
  7. 权利要求 2 的水悬浮液，该水悬浮液还包含一种酸性或碱

性物料以保持该组合物的 pH 在 4 - 12.

8. 权利要求 7 的水悬浮液，其中酸性或碱性物料使该 pH 保持在 6 - 11.4。

9. 权利要求 7 的水悬浮液，其中酸性物料选自盐酸，硝酸，磷酸和硫酸，碱性物料选自氢氧化钾，氢氧化铵和乙醇胺。

10. 权利要求 1 的水悬浮液，该水悬浮液包含水和 10 - 16% 的研磨剂组合物，该组合物包含 42.5 - 48.0% 氧化铈，17 - 19% 气相二氧化硅和 35 - 39% 沉淀法二氧化硅。

11. 权利要求 10 的水悬浮液，其中氧化铈的粒度是 100nm - 500nm，气相二氧化硅的粒度是 7nm - 40nm，沉淀法二氧化硅的粒度是 50nm - 2,000nm。

12. 权利要求 1 的水悬浮液，该水悬浮液包含水和 10 - 16% (重量) 的研磨剂组合物，该组合物包含 45% 氧化铈，18% 气相二氧化硅和 37% 沉淀法二氧化硅。

13. 权利要求 12 的水悬浮液，其中氧化铈的粒度是 100nm - 300nm，气相二氧化硅的粒度是 10nm - 30nm，沉淀法二氧化硅的粒度是 100nm - 300nm。

14. 权利要求 13 的水悬浮液，该水悬浮液还包含 0.01 - 2.0% 表面活性剂，该表面活性剂选自辛基苯基环氧乙烷，壬基苯基环氧乙烷，辛基苯氧基聚乙氧基乙醇，和它们的混合物。

15. 一种权利要求 1 - 14 任一项所述的水悬浮液用于工件表面的抛光或刨平的应用。

16. 权利要求 15 所述的应用，包括

(a) 向待抛光或刨平的工件表面涂敷权利要求 1 - 14 任何一

项的水悬浮液；

(b) 使水悬浮液靠机械和化学作用研磨工件表面来抛光或刨平该工件表面达到一个预定的程度。

17. 权利要求 16 的应用，包括向抛光垫上涂敷该组合物水悬浮液，然后使抛光垫充分贴紧工件，其压力和时间足够抛光或刨平工件。

18. 权利要求 17 的应用，其中该工件是一种具有较少和较多电子器件集成密度区的半导体晶片，该晶片表面具有很多台阶和在至少一些阶跃间的很多间隙。

19. 权利要求 18 的应用，其中该晶片表面具有预定的平面层，高于此层，要求没有工件材料，而低于此层是理想无缺陷的电子元件，该方法还包括刨平晶片表面达到平面层而基本上不致使该平面层下面的晶片产生有害的缺陷。

# 说 明 书

---

## 抛光和刨平表面用的组合物和方法

本发明涉及用于各种工件，诸如半导体表面抛光和刨平的组合物，及其使用方法和由此产生的制品。

用于抛光各种工件表面的组合物是技术上众所周知的。用于半导体，玻璃，晶体，金属和陶瓷工件表面抛光的常规抛光组合物通常含有一种合适的研磨剂或研磨剂混合物的水悬浮液。已知的研磨剂包括氧化铈，氧化铝，氧化锆，氧化锡，二氧化硅，二氧化钛等。含研磨剂的组合物一般的使用方法是首先把组合物涂到抛光垫或涂到待抛光表面上。然后把抛光垫贴到该表面上，使组合物中所含的研磨颗粒机械地研磨该表面，从而实现抛光作用。但是，这种常规的抛光组合物不能制成半导体和微电子元件技术要求的高度镜面和平面。另外，常规的抛光组合物具有明显的缺点，诸如在抛光其它工件时抛光速度慢，表面质量差。用该组合物抛光如玻璃，金属，半导体等表面，发现各种缺陷诸如雾状，疵点，刮痕，“桔皮”，波纹，凹进，凸出等。

因此，已经做出了提高抛光组合物的效率和质量的尝试。在这些范围内获得改进的两种方法着重于混合各种研磨剂和/或向组合

物中添加各种辅助剂。

例如在 US4,601,755 中公开了含有特定的组合的研磨颗粒的抛光组合物，该专利公开了含至少一种结晶相的氧化铈和一种焦硅酸稀土盐的抛光组合物。US4,786,325 公开了一种含氧化铈和至少一种镧系元素或钇稀土氧化物的玻璃抛光组合物。同样，US4,769,073 公开了抛光有机玻璃表面用的铈基抛光组合物，该组合物含有二氧化铈，一种三价铈盐和随意添加的焦硅酸盐或硅石。

例如在 US4,959,113 中公开了抛光组合物中使用辅助剂的例子。该专利分开了用于抛光金属表面的组合物，该组合物含有水，一种研磨剂和一种用来提高研磨剂对金属表面抛光效率的盐或盐的混合物。同样，US4,462,188 涉及的半导体抛光组合物含有一种胶态硅溶胶或凝胶，一种水溶性胺和一种水溶性季铵盐或碱。US4,588,421 公开了一种用于抛光硅片的含胶体硅石水溶液凝胶和哌嗪(*piperazine*)的组合物。公开了哌嗪的添加，连同其它效益一道，使抛光效率得到提高。US4,954,142 分开了电子元件的抛光方法，该法包括使元件表面与一种含研磨颗粒，一种过渡金属螯合盐和一种溶剂的悬浮液接触。该专利还分开报道，研磨颗粒可以是通常使用的研磨料的任何一种，诸如硅石，铈土，矾土，碳化硅，氮化硅，氧化铁等。

但是，即使用这种研磨剂混合物并添加辅助物料，常规的抛光组合物仍然不能形成现代半导体和微电子技术要求的光滑表面。

制备半导体和其它微电子元件通常包括组成许多相互连接的元件层，该元件层可包括象甚大规模集成电路(VLSIC)和超大规模集成电路(ULSIC)之类的制品。因此，用于抛光或刨平半导体的组合物必须能够抛光多元的各向异性复合面，该复合面由上下两面多层相互连接的高密度集成电路组成。在制备半导体时由集成电路相互连接层造成的构造被抛光到预定的平滑程度该构造可由不同大小，形状和硬度，以及不同深度和形状的沟槽，孔眼和谷槽的元件组成。在这样抛光以后，半导体的制备(如同本行业的人会考虑到的那样)可继之以各种其它工序，诸如化学气相沉积，借助气相沉积的金属化，光致成象，扩散，蚀刻等。

为了产生最好的结果，用来抛光或刨平制成的半导体工件表面的组合物必须制出一种具有高质量抛光的非常平坦而光滑的表面，即一种平滑的表面。但是，不同于常规的抛光，为了生成一种平滑的表面，抛光动作必须只被限制在工件的平坦表面范围内而且必须不影响该表面以下的构形，形态和/或结构。只有这种选择性的抛光动作才会生成所要求的“平滑表面”。常规的抛光组合物不适合于这种工序，因为这种常规组合物通过研磨工件表面的上、下和内部的某些部位仅生成不平坦的波纹状表面。业已证明，使用常规的抛光剂要得到光滑无缺陷的表面，在抛光过程中该抛光组合物对工件的底层结构没有有害的影响，即使不是不可能，也是难以做到的。

在这种半导体和微电子元件制备的专门领域中这场合各元件

层是在微小的硅，陶瓷基片或其它绝缘工件的范围之内相互连接，在许多层次要求非寻常的平面。否则，所受的有害影响会使半导体或其它器件的功能达到无效的程度。许多用来制作这种器件的微加工工序和有关的劳力和设备会仅仅因为一个表面有缺陷而被白白浪费掉，这是由于刨平技术没能制出令人满意的平面。

因此可以看出，已经有一个长期以来意识到的组合物及其使用方法的需要，该组合物通过加快抛光速度来提高抛光效率，该组合物能够制出平面的无缺陷的表面。本发明满足了这一长期以来意识到的需要。

本发明的一种形态是一种用于工件表面抛光或刨平的研磨剂组合物，该组合物包含约 30—约 50% 氧化铈；约 8—约 20% 气相二氧化硅和约 15—约 45% 沉淀法二氧化硅。

本发明的另一种形态是一种用于工件抛光或刨平的水悬浮液。该水悬浮液包含水和约 5—约 20% (重量) 的研磨剂组合物。

本发明的又一个形态是一种工件表面抛光或刨平的方法，该方法包括：

- (a) 把本发明的研磨剂组合物的水悬浮液涂到待抛光或刨平的工件表面上；
- (b) 使水悬浮液靠机械和化学作用研磨工件表面来抛光或刨平该工件表面达到一个预定的程度。

本发明还涉及用本文公开和要求保护的抛光或刨平方法制造

的制品。特别合乎要求的是一种用本文所述的方法制造的光滑的半导体制品。

“粒度”在本文中指的是颗粒的平均直径，或当颗粒事实上不是球形时，指的是颗粒的平均最大尺寸。

“百分率”或“%”在本文中，除非另有说明或从其上下文可以确定者外，指的是所指组分对于本组合物中研磨剂组分总重量来说的重量百分数。

本发明的研磨剂组合物包含约 30—约 50%，较好是约 42.5—约 48.0% 氧化铈组分。最好是本组合物包含约 45% 氧化铈。本组合物所用氧化铈的粒度应该是约 100—约 2,000nm，较好是约 100—约 500nm。最好是氧化铈的粒度为约 100—约 300nm。用于本组合物的氧化铈优选的是经化学精炼的，纯度最好是至少约 99.9%，没有放射性痕量元素，诸如钍。

本发明的研磨剂组合物还包含约 8—约 20%，最好约 17—约 19% 气相二氧化硅组分。市场上买得到的气相二氧化硅来自几种来源。通常，气相二氧化硅是由挥发性硅烷化合物（诸如  $\text{SiCl}_4$ ）在氢—氧气焰中水解制造的。制造方法十分有名并有许多文件证明。本研磨剂组合物最好含约 18% 气相二氧化硅。用于本组合物的气相二氧化硅的粒度应该是约 10—约 1,200nm，较好是约 7—约 40nm，最好是约 10—约 30nm。

本组合物还包含约 15—约 45%，最好是约 35—约 39% 沉淀法

二氧化硅。市场上买得到的沉淀法二氧化硅也来自几种来源。通常，沉淀法二氧化硅是由一种碱性硅酸盐溶液(诸如硅酸钠,即水玻璃)一般在碱性反应条件下与一种无机酸(诸如硫酸)反应制造的。二氧化硅是沉淀法形成的主要反应制品。把它过滤,洗涤,干燥和从其它反应产物沉淀物中分离出来。这一切都是本行业的人熟知的一般性技术。本组合物较好含有约 35—约 39%,最好约 37% 沉淀法二氧化硅组分。用于本研磨剂组合物的沉淀法二氧化硅的粒度应该是约 25—约 4,000nm,较好是约 50—约 2,000nm。沉淀法二氧化硅的粒度最好是约 100—约 300nm。另外,沉淀法二氧化硅的纯度最好是这样的,以使其含有少于约 1% 的钠。

本发明目前更优选的组合物包含约 45% 氧化铈(粒度约 100—2,000nm);约 18% 气相二氧化硅(粒度约 10—1,200nm);约 37% 沉淀法二氧化硅(粒度约 25—4,000nm)。

本发明是以下列重要新发现为基础的,为了产生理想的效果,气相二氧化硅和沉淀法二氧化硅二者都必须与氧化铈(铈土)共同使用。尽管其原因是未知的,这两种不同类型二氧化硅连同氧化铈的不同性能是造成本发明研磨剂组合物和水悬浮液抛光效力提高的主要原因。使本研磨剂组合物具有极好的刨平效果的是这三种研磨剂,即氧化铈,沉淀法二氧化硅和气相二氧化硅的共同使用。本发明的水悬浮液,与单独一种氧化铈,单独一种气相二氧化硅,单独一种沉淀法二氧化硅或上述三种研磨组分的任何两种的组合相

比，具有优越的抛光和刨平效果。本组合物中这些特定研磨剂的共同使用，具有一种导致优良刨平作用的协同效应。

当用来抛光或刨平工件表面时，本组合物经常以本组合物和水形成的水悬浮液的形式使用。本发明组合物的水悬浮液可用合适的方法制备，该方法对技工来说是显而易见的。而本组合物优选的制备方法是，向一个含适量水的合适容器中添加研磨剂组合物的固体组分，然后用高能，高剪切混合器或均化器进行混合。混合或搅拌应连续进行直到生成一种均匀的组合物为止。

本研磨剂组合物的水悬浮液还可包含各种表面活性剂化合物或它们的混合物。该表面活性剂充当悬浮剂，从而有助于本组合物的制备。添加表面活性剂使含有本研磨剂组合物的水悬浮液具有触变性组合物的形态。此外，看来该表面活性剂化合物对抛光或刨平的工件表面提供一种抗刮痕效应，从而使研磨剂引起的表面缺陷程度进一步减轻。

水悬浮液中表面活性剂化合物的含量可以是约 0.01—约 2.0%，最好是约 0.015—约 0.15%，该含量根据组合物悬浮液的重量计算。合适的表面活性剂化合物包括本行业的人已知的大批非离子，阴离子，阳离子或两性表面活性剂中的任何一种。根据本发明公开的内容，为特定用途选用合适的表面活性剂对普通的本行业的人来说是显而易见的。而优先选用作表面活性剂的有：辛基苯基环氧乙烷，壬基苯基环氧乙烷，辛基苯氧基聚乙氧基乙醇，聚氧乙烯(10)辛

基酚醚，壬基酚聚醚，聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单油酸酯，聚(氧—1,2—乙二基)— $\alpha$ (壬基苯基) $\omega$ —羟基，脂族乙氧基化物，羧酸聚胺酰胺的盐类，有阴离子或离性质的烷基铵盐类，多羧酸，丙烯酸类共聚物或其混合物。在本组合物中最好是用非离子表面活性剂，辛基苯氧基聚乙氧基乙醇作表面活性剂。这一表面活性剂以“TRITON® X—102”的注册商标由 *Rohm and Haas* 公司供应。

通常，本组合物的水悬浮液应该保持在 pH 约 4—约 12，最好是在 pH 约 6—约 11.4。为了保持 pH 在理想的范围内，本组合物还可包含一种合适的酸性或碱性物质，其含量适于保持理想的 pH。可用于本组合物的合适的酸性和碱性物质的例子包括盐酸，硝酸，磷酸，硫酸，氢氧化钾，氢氧化铵或乙醇胺。根据本公开内容，合适的酸和碱及其用于具体应用场合的合适量对本行业的人是显而易见的。

本发明还涉及一种抛光或刨平工件表面的方法，该方法包括：  
(a)向待抛光或刨平的工件表面涂敷本研磨剂组合物的一种水悬浮液；(b)使水悬浮液靠机械和化学作用研磨工件表面来抛光或刨平该工件表面达到一个预定的程度。

当用于这种方法时，本组合物表现得使工件表面受到机械和化学作用的研磨和溶解而达到预定和令人满意的程度。本组合物只在工件的平坦表面上起作用以形成一种平的，光滑无缺陷的表面而不

致给工件下层的形态和结构带来有害的影响。

当用来抛光或刨平工件表面时，本组合物通常以约 5—约 20% (重量) 为最终固体浓度的本研磨剂组合物的水悬浮液形式使用。本组合物使用时优选的最终固体浓度是约 10—约 16% (重量)。

虽然本方法在抛光各种工件方面具有全能的用途，但对用于半导体制备中相互连接的集成电路表面的抛光或刨平特别有利。本组合物用来把介质层抛光到预定的平面层，该平面层可由不同大小，形状和硬度，以及沟槽，孔眼和谷槽的元件组成。一旦完成了介质层，诸如非晶形硅石的抛光，就可在集成的表面顶层用诸如化学气相沉积法沉积一层诸如钨的导电层，然后该层可进一步刨平或抛光到令人满意的程度。

因此，本组合物可用来抛光或刨平半导体晶片的多元，各向异性复合面以形成半导体技术中必需的极为平坦和光滑的表面。本组合物可用来抛光具有预定平面层的半导体晶片表面，高于此平面层，要求没有任何工件部分，而低于此平面层存在无缺陷的电子元件，表面可刨平到平面层而基本上不致使此平面层下面的晶片产生有害的缺陷。因而本方法可用来抛光或刨平一种具有较少和较多电子器件集成密度区的半导体晶片，其中工件表面由很多台阶和台阶间的很多间隙组成。

通常，在实施本发明方法中，把本组合物涂到合适的抛光垫上。然后把抛光垫安置在充分压力下贴紧工件表面以借助机械作用研

磨该表面来把工件表面抛光或刨平到一个预定的程度。合适的抛光垫包括 *Rodel*—*IC* 抛光垫和 *SUBA IV* 抛光垫，皆由本发明的专利权所有者 *Rodel* 公司供应。本组合物可在任何常规抛光或刨平器械中使用，诸如 *R. H. Strasbaugh SDS—SP 刨平器*（制造商 *R. Howard Strasbaugh* 公司，*San Luis Obispo, CA*）或者 *Westech 372 型自动晶片抛光器*（制造商 *Westech System* 公司，*Phoenix, AZ*）。

现在将参照下列具体非限定性的实施例来具体说明本发明。

### 实施例

#### 实施例 1

制备含有下列表 I 列出的不同量研磨组分的七个试样。在各试样中使用的氧化铈是由 *Rhone-Poulenc Basic Chemicals* 公司供应的“*OPALINE*”氧化铈，其粒径为 300—500nm。在各试样中使用的气相二氧化硅是由 *Degussa* 公司供应的“*AEROSIL*”二氧化硅，其粒径为 15—25nm。在各试样中使用的沉淀法二氧化硅是由 *DeGussa* 公司供应的 22LS，其粒径为 300—500nm。

试样研磨剂组合物的水悬浮液的制法是，向装有 900g 去离子水的高剪切混合器中添加总量为 100g 的合适的各研磨组分，其百分数列于表 I 中。在各试样中，然后添加 0.14g 非离子表面活性剂辛基苯氧基聚乙氧基乙醇“*TRITON<sup>®</sup> X-102*”。各试样在 *Waring* 小型混合器或均化器中于室温下充分混合约 3 分钟。

然后各试样分别用来抛光工件。待抛光的工件是布有平面电路系统的一个6英寸直径的硅晶片。进给到抛光垫上的本组合物水悬浮液是触变的和流动的。研磨组分并不沉淀出来而保持悬浮状态，因而不需要搅拌。组合物水悬浮液在室温下使用。

把每一个试样组合物都分别涂到一个晶片上。然后把晶片和试样组合物放置在配有抛光垫的一台 *Strasbaugh 6CA* 抛光机上。抛光垫是由层压在 *Mylar* 片上的 *Rodel IC-60* 抛光垫，而该 *Mylar* 片又层压到 *Rodel SUBA IV* 抛光垫上组成的。*Rodel IC-60* 和 *SUBA IV* 两种抛光垫都由 *Rodel* 公司供应。然后各晶片在 7psi(磅/英寸<sup>2</sup>)恒压下抛光 2 分钟。抛光组合物以 150ml/分钟的恒定流速供应给抛光机。

各试样组合物按四种不同的最终固体浓度(见下列表 I)进行试验。具体地说，每一试样按 5%，8%，10% 和 12% 的最终固体浓度进行试验。这些浓度范围指的是涂到晶片上的最终组合物中的固体总量。在上述条件下抛光后，测量出从晶片上磨掉的物料量(Å, 埃)并列入表中。试验结果见表 I：

表 1

试样号	研磨剂组合物(%) (重量)			磨掉的物料*( $\mu$ <sub>A</sub> )		
	CeO <sub>2</sub>	气相二 氧化硅	沉淀法二 氧化硅	5%	8%	10%
1	100	0	0	1800	1850	1900
2	0	100	0	2	2.5	3
3	0	0	100	2	2.5	3
4	45	55	0	1800	1600	1300
5	45	0	55	1800	2100	2150
6	0	36	64	2	2.5	3
7	45	18	37	1800	2200	4500

\* 使用所示研磨剂组合物试样的标明浓度的水悬浮液，其浓度根据水悬浮液重量计算。

从表 I 可以看出,含有氧化铈,气相二氧化硅和沉淀法二氧化硅混合物的本发明水悬浮液,比这些研磨剂在水悬浮液中单独使用,或者彼此相互混合使用,在同样固体浓度下磨掉了明显多的物料。另外可以看出,含有气相或沉淀法二氧化硅的组合物,无论单独使用或者彼此相互混合使用,都磨掉较少的物料。

完成上述测量之后,用肉眼在亮光下并用 100 倍暗视场显微镜来检查晶片表面疵点,刮痕,表面缺陷的存在。晶片表面上没有看到疵点,刮痕或其它表面缺陷。

然后用“ALPHASTEP 200 测平仪”(Tencor 公司 MountainView, California 供应)检查抛光晶片的表面平面度,该仪器测定一个行驶过晶片表面的超细探针高度的位移变化。此仪器能扫描约 2,000 微米的长度。分析各抛光晶片表面与原形体高度相比的平面度偏差(埃)。各抛光晶片表面与原形体高度相比的平面度偏差(埃)见下列表 II:

表 2  
平面度偏差 (  $\text{A}^\circ$  )

试样	5 %	8 %	10 %	12 %
1	1800	1250	1825	1800
2	10000	12000	11000	12000
3	12000	11500	12000	12000
4	1600	1200	1400	1200
5	1100	1000	1200	900
6	12000	11500	11500	11500
7	650	480	215	380

从上面表Ⅱ所列的数据可以看出,在同一固体浓度下与单独含一种研磨剂或仅含两种研磨剂混合物的组合物相比,本组合物实例说明与原形体高度比较的平面度偏差明显减少。

本发明可以体现在其它具体的形式里而不致脱离本发明的精神和主要特性,因此,当指示本发明的范围时,应当根据所附的权利要求书,而不是前面的专利说明书。