

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C09K 3/14

H01L 21/306

C09G 1/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00817090.8

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196760C

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00817090.8

[30] 优先权

[32] 1999.12.17 [33] US [31] 60/172,540

[86] 国际申请 PCT/US2000/034058 2000.12.15

[87] 国际公布 WO2001/044402 英 2001.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.13

[71] 专利权人 卡伯特微电子公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 詹姆斯·A·德克森

戴维·W·博尔德里奇

高塔姆·S·格罗弗

审查员 袁 帅

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 赵仁临 张平元

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 抛光或平滑化基体的方法

[57] 摘要

一种抛光或平滑化基体的方法，其包括用包含金属氧化物研磨剂及液体载体的组合物研磨包含金属、金属氧化物、金属复合物或其混合物的基体的至少一部分表面，其中组合物的 pH 约为 7 或以下且金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度不高于每 nm<sup>2</sup> 约 3 个羟基。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种抛光或平滑化基体的方法，其包括用包含金属氧化物研磨剂及液体载体的组合物研磨包含金属、金属氧化物、金属复合物或其混合物的基体的至少一部分表面，其中组合物的pH为4或4以下且金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度不高于每 $\text{nm}^2$  2.5个羟基。
2. 权利要求1的方法，其中基体包括金属。
3. 权利要求2的方法，其中基体的金属选自铜，铝，钛，钨，金，铂，铌，钽及其组合。
4. 权利要求3的方法，其中基体的金属是为钨。
5. 权利要求1的方法，其中基体包括金属氧化物。
6. 权利要求5的方法，其中基体的金属氧化物选自氧化铝，二氧化硅，二氧化钛，氧化铈，氧化锆，氧化锗，氧化镁及其组合。
7. 权利要求6的方法，其中基体的金属氧化物是为二氧化硅。
8. 权利要求1的方法，其中基体包括金属复合物。
9. 权利要求8的方法，其中基体的金属复合物选自一氮化钛，氮化钨及镍-磷。
10. 权利要求1-9任一项的方法，其中金属氧化物研磨剂选自氧化铝，二氧化硅，二氧化钛，氧化铈，氧化锆，氧化锗，氧化镁及其组合。
11. 权利要求10的方法，其中金属氧化物研磨剂是二氧化硅。
12. 权利要求11的方法，其中金属氧化物研磨剂是热解法二氧化硅。

## 抛光或平滑化基体的方法

5

## 发明技术领域

本发明是关于一种抛光或平滑化基体，特别是半导体基体的方法。

## 发明背景

10

用于抛光或平滑化包含金属，金属氧化物或金属复合物的基体的组合物为本技术领域所熟知。此类组合物典型包含水溶液的研磨剂，称为抛光浆液。通常通过以经浆液组合物饱和的抛光垫接触表面将抛光浆液施用于基体表面。典型研磨剂材料包含二氧化硅，氧化铈，氧化铝，氧化锆及氧化锡。例如，美国专利第 5,527,423 号叙述一种化学-机械抛光金属层的方法，包括使表面与包含在含水介质中的金属氧化物颗粒的抛光浆液接触。

在抛光或平滑化包含金属，金属氧化物或金属复合物的基体的组合物情况下，传统抛光组合物有时并不能完全令人满意。特别的是，抛光浆液的研磨材料可粘附于被抛光或平滑化的基体，如此使研磨材料在抛光及后续清洗后留在基体表面。在化学-机械抛光中使用此类抛光浆液，由于残留浆液沉积，会造成表面品质差。因为基体的性能与其表面平滑化及没有颗粒沉积有直接关联，使用会在基体表面留下高品质抛光及最小量残留浆液颗粒是很重要的。

25 目前仍需要一种具有所需要的抛光或平滑化效率、一致性及除去效率，但于后续抛光或平滑化后在基体上残留研磨剂材料减至最少或消除的抛光或平滑化基体的方法。本发明寻求提供此种方法。本发明这些及其他优点在本文所提供本发明的说明中会更清楚。

30

## 发明概要

本发明是提供一种抛光或平滑化基体的方法，其包括用含有金属氧化物研磨剂及液体载体的组合物研磨包含金属、金属氧化物、金属复合物或其混合物的基体的至少一部分表面，其中组合物的 pH 约为 7 或以下且金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度不高于每  $\text{nm}^2$  约 3 个羟基。

5

### 发明详述

本发明是提供一种抛光或平滑化基体的方法。该方法包括通过金属氧化物研磨剂相对于基体的运动使基体与金属氧化物研磨剂组合物接触，并  
10 研磨至少一部分基体表面。此类接触及研磨可用任何合适技术进行。例如，金属氧化物研磨剂组合物可通过使用抛光垫而施用于基体表面，及用于研磨至少一部分基体表面。

所述基体包含金属、金属氧化物、金属复合物或其混合物。该基体可包含任何合适金属，主要是由任何合适金属组成，或由任何合适金属组成。  
15 合适金属包含，例如，铜，铝，钛，钨，金，铂，铱，钌及其组合（例如合金或混合物）。优选的基体金属为钨。基体也可包括任何合适金属氧化物，主要是由任何合适金属氧化物组成，或由任何合适金属氧化物组成。合适的金属氧化物包含，例如，氧化铝，二氧化硅，二氧化钛，氧化铈，氧化锆，氧化锗，氧化镁及其组合。优选的基体的金属氧化物为二氧化硅。此外，基体可包含任何合适金属复合物，主要是由任何合适金属复合物组成，  
20 或由任何合适金属复合物组成。合适的金属复合物包含，例如金属氮化物（例如，一氮化钛及氮化钨），金属碳化物（例如碳化硅及碳化钨）及镍-磷。主要由硅组成，或完全由硅组成的基体不适合作为本发明方法的基体。本发明特别适合用于平滑化或抛光存储盘或硬盘，金属（例如贵重金属），ILD  
25 层，集成电路，半导体，微电子机械系统，铁电学，磁头，聚合薄膜及低与高介电常数薄膜。

金属氧化物研磨剂可为可作为研磨剂的任何合适的金属氧化物。合适的金属氧化物包括氧化铝，二氧化硅，二氧化钛，氧化铈，氧化锆，氧化锗，氧化锑，氧化镁及其组合。优选的金属氧化物研磨剂为二氧化硅。更优选的金属氧化物研磨剂为热解法二氧化硅。  
30

金属氧化物研磨剂的特征为总表面羟基密度低到足以使金属氧化物研

磨剂粘附至被抛光的基体上，特别是在后续清洗后，不会超过令人满意的水平(例如，实质上或完全避免金属氧化物研磨剂粘附至基体上)。所需要的总表面羟基密度小于具体金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度饱和水平。在饱和时，以二氧化硅为例，其总表面羟基密度约为每  $\text{nm}^2$  约 4.7 至 5 个羟基。

金属氧化物研磨剂典型的特征为总表面羟基密度不大于每  $\text{nm}^2$  约 4 个羟基。优选的金属氧化物研磨剂的特征为总表面羟基密度不大于每  $\text{nm}^2$  约 3 个羟基。更优选的金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度不大于每  $\text{nm}^2$  约 2.8 个羟基，例如每  $\text{nm}^2$  约 2 至 2.8 个羟基。最优选的金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度不大于每  $\text{nm}^2$  约 2.5 个羟基。所述总表面羟基密度可以不大于每  $\text{nm}^2$  约 2 个羟基，例如每  $\text{nm}^2$  1 至 2 个羟基，或甚至不大于每  $\text{nm}^2$  1 个羟基，例如每  $\text{nm}^2$  0.7-1 个羟基。金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度可用任何合适方法定量分析。

具有前述总表面羟基密度的金属氧化物研磨剂可用任何合宜的方法制备。例如，所述金属氧化物研磨剂可为金属氧化物制备方法的直接结果及/或进行后处理以减少总表面羟基密度。减少总表面羟基密度的合宜方法包括，例如：(i) 总表面羟基与偶合剂反应，(ii) 用醇酯化总表面羟基，及(iii) 用暴露于高温下(例如加热金属氧化物)使总表面羟基进行脱水缩合。制备具有所需要总表面羟基密度的金属氧化物研磨剂的方法在美国专利第 4,664,679 号中有记载。

任何合适的偶合剂可用于减少金属氧化物研磨剂的表面羟基密度。合适的偶合剂包括，例如硅烷偶合剂(即甲基三甲氧基硅烷或六甲基二硅烷基胺)，铝偶合剂(即乙酰烷氧基铝二异丙醇盐)，有机钛偶合剂(即异丙基-三异硬脂酰基钛酸酯)及有机磷偶合剂(即磷酸二丁基 2-甲基烯丙氧乙基酯)。可使用偶合剂处理的任何合适方法，例如液相处理或气相处理方法。再者，偶合剂处理可用任何合适方法，如以有机元素分析金属氧化物研磨剂中的碳含量，而加以评估。

任何合适的醇可用于减少金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度。合适醇包括，例如，具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链饱和一元醇，例如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇或叔丁醇。酯化处理优选在介于所用醇沸点-350  $^{\circ}\text{C}$  的温度的气相中进行。

任何合适的温度可用于对金属氧化物研磨剂羟基的脱水缩合。金属氧化物研磨剂优选在至少约 500 °C (例如约 550 至 600 °C) 温度下加热。金属氧化物研磨剂可在更高温度下, 例如至少 800 °C 或甚至至少 1000 °C 下加热。

- 5 本发明方法所用组合物, 除了金属氧化物研磨剂外, 包括液态载体。任何合适液态载体可用于金属氧化物研磨剂组合物。载体是用于便利金属氧化物研磨剂应用于被抛光或平滑化的合适基体的表面。优选的液态载体是为水。

10 金属氧化物研磨剂组合物的 pH 值约为 7 或小于 7。此 pH 抑制金属氧化物研磨剂的水解。在 pH 值大于约 7 时, 金属氧化物研磨剂在合理时间内被再水解, 以致于总表面羟基密度最终达到饱和点(即每  $\text{nm}^2$  约 4.7 至 5 个羟基)。因此, 若总表面羟基密度小于饱和点的金属氧化物研磨剂组合物在某些时间点遇到较高 pH 值, 金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度会在不希望地增加, 所以希望在制备金属氧化物研磨剂组合物的全程中维持 pH 值约

15 为 7 或小于 7。

金属氧化物研磨剂组合物优选的 pH 值约为 6 或小于 6, 例如约 5 至 6。该组合物的 pH 值便优选约为 5 或小于 5, 例如约 4 至 5。此种相对低的 pH 值不会产生作用而减少金属氧化物研磨剂的总表面羟基密度, 而是会使金属氧化物研磨剂的减少的总表面羟基密度维持一段显著时间, 例如在金属

20 氧化物研磨剂组合物使用于抛光或平滑化过程之前的储存期间。金属氧化物研磨剂也可以经化学处理以抑制金属氧化物研磨剂组合物在储存期间的水解。

金属氧化物研磨剂组合物的 pH 值也可视需要以任何合适方式加以调整, 例如藉添加 pH 调整剂至组合物中。合适的 pH 调整剂包括, 例如碱,

25 如氢氧化钾, 氢氧化铵, 碳酸钠及其混合物, 以及酸, 例如无机酸(例如硝酸及硫酸)及有机酸(例如醋酸, 柠檬酸, 丙二酸, 琥珀酸, 酒石酸及草酸)。

金属氧化物研磨剂组合物任选地还包括一或多种其他添加剂。此类添加剂包括表面活性剂(例如阳离子表面活性剂, 阴离子表面活性剂, 非离子表面活性剂, 两性表面活性剂, 氟化表面活性剂, 及其混合物), 聚合稳定

30 剂或其他表面活性分散剂(例如磷酸, 有机酸, 氧化锡及磷酸酯化合物), pH 缓冲剂(例如磷酸钾), 及抛光加速剂如催化剂, 氧化剂, 螯化剂或配位

剂(例如金属,特别是铁,硝酸盐,硫酸盐,卤化物(包括氟化物,氯化物,溴化物及碘化物)),含羧基,羟基,磺基,及/或膦酸基的化合物,二-、三-、和多羧酸及盐(例如酒石酸及酒石酸盐,苹果酸及苹果酸盐,丙二酸及丙二酸盐,葡萄糖酸及葡萄糖酸盐,柠檬酸及柠檬酸盐,苯二甲酸及苯二甲酸盐,邻苯二酚,连苯三酚,鞣酸及鞣酸盐,单宁酸及单宁酸盐),含胺化合物(例如伯胺,仲胺,叔胺及季胺及胺基酸),过氧化物,高碘酸及盐,过溴酸及盐,过氯酸及盐,过硼酸及盐,碘酸及盐,permanganate,氰铁酸钾,氯酸盐,过碳酸盐,过硫酸盐,溴酸盐,铬酸盐,铈化合物及其混合物)。

10 本文所有引用参考文献,包括专利,专利申请案及出版物全部引入本说明书作为参考。

虽然本发明是以强调优选实施方案说明,本技术领域的专业人员对该优选实施方案的变化是显而易见的,且本发明可以本文中所具体说明的以外加以实施。因此,本发明包括所有包括在如以下权利要求所限定的本发明精神及范围内的所有改良。