



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101479359 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200780024178. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 06. 13

C09K 3/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

11/478, 023 2006. 06. 29 US

US 20030025200 A1, 2003. 02. 06, 说明书第 [0018], [0035]–[0062] 段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1660951 A, 2005. 08. 31, 说明书第 2 页第 14 行至第 5 页第 23 行.

2008. 12. 26

(86) PCT申请的申请数据

US 20030025200 A1, 2003. 02. 06, 说明书第 [0018], [0035]–[0062] 段.

PCT/US2007/013889 2007. 06. 13

(87) PCT申请的公布数据

EP 0896042 A1, 1999. 02. 10, 说明书第 [0011], [0015], [0017], [0023]–[0063] 段.

W02008/005160 EN 2008. 01. 10

(73) 专利权人 卡伯特微电子有限公司

审查员 周为

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 陈湛 罗伯特·瓦卡西

本杰明·拜尔 迪尼什·卡纳

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

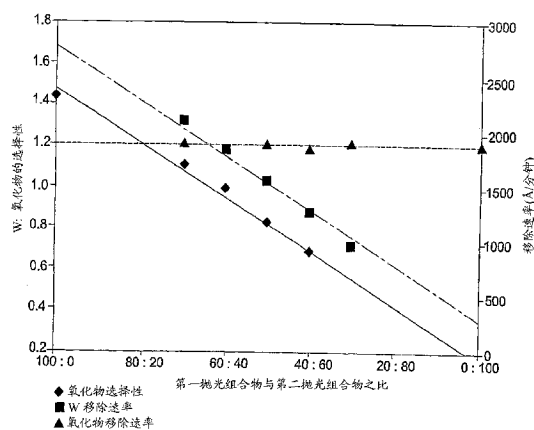
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

在化学机械抛光应用中的可调选择性的浆料

## (57) 摘要

本发明提供一种制备化学-机械抛光组合物的方法,该组合物用于抛光至少具有第一层和第二层的基板。该方法包括:提供第一化学-机械抛光组合物及第二化学-机械抛光组合物两者,其中,该第一化学-机械抛光组合物包含具有第一层对第二层的选择性的研磨剂,且该第二化学-机械抛光组合物包含具有第一层对第二层的不同选择性的研磨剂,该第二化学-机械抛光组合物在该第一化学-机械抛光组合物的存在下是稳定的;和将该第一及第二化学-机械抛光组合物以获得该第一层对该第二层的最终选择性的比例混合。本发明进一步提供一种化学-机械抛光基板的方法。



1. 一种化学-机械抛光基板的方法,该方法包括:
  - (a) 提供至少具有第一层和第二层的基板,
  - (b) 制备最终的化学-机械抛光组合物,该制备包括下列步骤:
    - (i) 提供包含研磨剂的第一化学-机械抛光组合物,该第一化学-机械抛光组合物具有第一层对第二层的第一选择性,
    - (ii) 提供包含研磨剂的第二化学-机械抛光组合物,该第二化学-机械抛光组合物具有该第一层对该第二层的第二选择性,其中该第二化学-机械抛光组合物在该第一化学-机械抛光组合物的存在下是稳定的,且其中该第一选择性不同于该第二选择性,及
    - (iii) 将该第一及第二化学-机械抛光组合物以获得具有该第一层对该第二层的最终选择性的最终化学-机械抛光组合物的比例混合,
  - (c) 使该基板接触该最终化学-机械抛光组合物,
  - (d) 相对于该基板移动该抛光垫,其间具有该最终化学-机械抛光组合物,及
  - (e) 磨除该基板的该第一和第二层的至少一部分以抛光该基板,其中该第一层为钨且该第二层为氧化物,且其中随着第一与第二抛光组合物之比的改变,钨移除速率得以调节,而氧化物移除速率不变。
2. 权利要求1的方法,其中该第二层包含氧化硅。
3. 权利要求1的方法,其中所述第一层对第二层的第一选择性为 25 : 1 至 1 : 1。
4. 权利要求1的方法,其中所述第一层对第二层的第二选择性为 0.04 : 1 至 1 : 1。
5. 权利要求1的方法,其中该第一化学-机械抛光组合物进一步包含:
  - (a) 铁催化剂,其选自具有多种氧化态的无机铁化合物及有机铁化合物,
  - (b) 至少一种稳定剂,其选自磷酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、己二酸、草酸、丙二酸、苯腈、及其混合物,
  - (c) 金属腐蚀抑制剂,其选自氢氧化四烷基铵及氨基酸,及
  - (d) 液体载体。
6. 权利要求5的方法,其中该铁催化剂为硝酸铁,该稳定剂为丙二酸,该抑制剂为氢氧化四丁基铵,且该研磨剂为二氧化硅。
7. 权利要求1的方法,其中该第二化学-机械抛光组合物进一步包含氢氧化四烷基铵及液体载体。
8. 权利要求7的方法,其中该氢氧化四烷基铵为氢氧化四丁基铵。
9. 权利要求7的方法,其中该研磨剂为二氧化硅。
10. 权利要求1的方法,其在步骤(b)中进一步包括:
  - (iv) 将氧化剂添加至该第一与第二化学-机械抛光组合物的混合物中。
11. 权利要求10的方法,其中该氧化剂为过氧化氢。

## 在化学机械抛光应用中的可调选择性的浆料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制备化学-机械抛光组合物的方法以及使用该化学-机械抛光组合物抛光基板的方法。

### 背景技术

[0002] 集成电路由形成在基板上或基板中的数百万个有源器件构成,该基板例如硅晶片。所述有源器件以化学和物理方式连接到基板中且通过使用多层互连而互联形成功能电路。典型的多层互连包含第一金属层、层间介电层、及第二和某些情况下的后续的金属层。

[0003] 当各材料层相继沉积于基板上并从其上移除时,可能需要移除该基板最上表面的一些部分。对表面进行平坦化或对表面进行“抛光”是其中自基板表面移除材料以形成通常平滑、平坦表面的工艺。平坦化有助于移除不期望的表面形貌及表面缺陷,例如粗糙表面、团聚材料、晶格损伤、刮痕及受污染的层或材料。通过移除过量的用以填充特征(feature)且为后续各层的金属化和加工提供平坦表面的沉积材料,平坦化也可用于在基板上形成特征。

[0004] 化学-机械平坦化或化学机械抛光(CMP)是用以平坦化基板的常用技术。CMP使用化学组合物(通常为浆料或其他流体介质)以自基板移除材料。在常规的CMP技术中,在CMP装置中,将基板载体(carrier)或抛光头安装在载体组件上,且将其定位成与抛光垫接触。该载体组件提供对基板的可控压力,迫使基板抵靠在抛光垫上。该垫通过外部驱动力相对于基板移动。该垫与基板之间的相对移动用于研磨该基板表面以从基板表面移除一部分材料,从而抛光该基板。通过垫与基板的相对移动来抛光基板通常进一步借助于抛光组合物的化学活性和/或悬浮于抛光组合物中的研磨剂的机械活性。

[0005] 该抛光组合物可显示出对正在被抛光工艺移除的特定层或材料的或高或低的选择性。当用具有高选择性的抛光组合物实施CMP时,所选定的材料的移除速率明显高于在正抛光的基板表面处暴露的其他材料的移除速率。相反,当以具有低选择性的抛光组合物实施CMP时,在正抛光的基板表面上所存在的各种材料均以基本相同的速率移除。与选择性浆料相比,非选择性浆料可对更宽范围的表面特征或图案进行形貌的有利改良,即,减少凹陷及侵蚀。

[0006] 除了抛光组合物以外,CMP装置及基板上的表面图案影响抛光步骤期间的选择性。然而,上述因素对最终使用者(即,器件制造者)而言是独特的。因此,固定选择性的抛光组合物在由不同器件制造者使用时显示出不同的选择性。例如,经设计对含金属层及介电层的基板无选择性的抛光组合物在抛光实际基板期间可能不显示出1:1的选择性,这导致了不期望的侵蚀。因此,需要具有可调选择性的抛光组合物,该抛光组合物可以使最终使用者针对特定基板及/或装置容易地最优化抛光性能。具体地说,需要能够由最终使用者调节成在单一CMP抛光步骤期间以几乎相等的抛光速率来无选择地移除金属层和介电层的抛光组合物。

[0007] 本发明提供了制备可调抛光组合物的方法。从本文提供的对本发明的描述,本发

明的这些和其它优点以及额外的发明特征将变得明晰。

#### [0008] 发明内容

[0009] 本发明提供一种制备化学-机械抛光组合物的方法,该组合物用于抛光至少具有第一层及第二层的基板,该方法包括(a)提供包含研磨剂的第一化学-机械抛光组合物,该第一化学-机械抛光组合物具有第一层对第二层的第一选择性;(b)提供包含研磨剂的第二化学-机械抛光组合物,该第二化学-机械抛光组合物具有该第一层对该第二层的第二选择性,其中该第二化学-机械抛光组合物在该第一化学-机械抛光组合物的存在下是稳定的,且其中该第一选择性不同于该第二选择性,及(c)将该第一及第二化学-机械抛光组合物以获得该第一层对该第二层的最终选择性的比例混合。

[0010] 本发明进一步提供一种化学-机械抛光基板的方法,该方法包括(a)提供至少具有第一层和第二层的基板;(b)制备最终的化学-机械抛光组合物,该制备包括下列步骤:(i)提供包含研磨剂的第一化学-机械抛光组合物,该第一化学-机械抛光组合物具有第一层对第二层的第一选择性;(ii)提供包含研磨剂的第二化学-机械抛光组合物,该第二化学-机械抛光组合物具有该第一层对该第二层的第二选择性,其中该第二化学-机械抛光组合物在该第一化学-机械抛光组合物的存在下是稳定的,且其中该第一选择性不同于该第二选择性,及(iii)将该第一及第二化学-机械抛光组合物以获得具有该第一层对该第二层的最终选择性的最终化学-机械抛光组合物的比例混合;(c)使该基板接触该最终化学-机械抛光组合物;(d)相对于该基板移动该抛光垫,其间具有该最终化学-机械抛光组合物,及(e)磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。

#### [0011] 附图说明

[0012] 图1为钨(W)移除速率、氧化物移除速率、及W:氧化物的选择性随最终化学-机械抛光组合物中的第一与第二化学-机械抛光组合物之比而变化的图。

#### [0013] 具体实施方式

[0014] 本发明涉及一种制备化学-机械抛光组合物的方法,该组合物用于抛光至少具有第一层及第二层的基板。该方法允许制备一种在第一层与第二层材料间具有所需最终选择性(即,相对移除速率)的化学-机械抛光组合物。

[0015] 该第一层及第二层不同且包含不同材料。该第一及第二层可包含任何适宜材料,尤其是任何适于设计及制造集成电路的材料。优选地,该第一层包含金属层,且该第二层包含介电层。所述金属层可包含铝、铜、镍、铁、钨、钽、铌、钪、钛、钇、钼、金、银、其氧化物、其氮化物、其合金、及其混合物。优选地,该金属层包含钨。介电层可包含基于硅的介电材料(例如二氧化硅、经掺杂的二氧化硅、及氧氮化硅)及低 $\kappa$ 电介质。优选地,该介电层包含二氧化硅、经掺杂的二氧化硅、或氧氮化硅。

[0016] 该第一层对该第二层的所需最终选择性是通过将第一化学-机械抛光组合物与第二化学-机械抛光组合物以特定比例混合以形成“最终”化学-机械抛光组合物而获得。该第一化学-机械抛光组合物具有该第一层对该第二层的第一选择性,且该第二化学-机械抛光组合物具有该第一层对该第二层的第二选择性。因此,为获得具有所需最终选择性的最终化学-机械抛光组合物而必需的第一抛光组合物与第二抛光组合物的量的比可容易地确定。值得注意的是,通过调节第一及第二抛光组合物的量的比,可容易地调节最终化学-机械抛光组合物的最终选择性以满足最终使用者(即器件制造者)的各种需要。

[0017] 该第一抛光组合物可具有任何适宜的第一层对第二层的选择性。通常,该第一选择性为 25:1 至 1:1(例如,20:1 至 1:1、10:1 至 1:1、5:1 至 1:1、2:1 至 1:1、1.8:1 至 1:1、1.5:1 至 1:1、及 1.2:1 至 1:1)。该第二抛光组合物可具有任何适宜的第一层对第二层的选择性。通常,该第二选择性为 0.04:1 至 1:1(例如,0.1:1 至 1:1、0.2:1 至 1:1、0.5:1 至 1:1、0.6:1 至 1:1、0.8:1 至 1:1)。该第一选择性不同于第二选择性。该第一选择性及第二选择性不可二者皆低(即,1:1)。

[0018] 该第二抛光组合物在第一抛光组合物的存在下是稳定的。本文所用术语“稳定”是指抛光组合物的化学及物理稳定性。因此,该第一抛光组合物与第二抛光组合物的各组分在混合时不会因分解或相互之间的化学反应而消耗。此外,该第一及第二组合物的各可溶组分在混合时保留在溶液中,且该第一及第二组合物的各不溶组分在混合时保持悬浮。

[0019] 该第一及第二抛光组合物包含研磨剂。通常,该研磨剂以该抛光组合物的总重量计以 0.1 重量%或更高(例如,0.5 重量%或更高、或 1 重量%或更高)的量存在于第一及第二抛光组合物中。通常,该研磨剂以该第一及第二抛光组合物的总重量计以 20 重量%或更低(例如,15 重量%或更低、10 重量%或更低、5 重量%或更低、或 2.5 重量%或更低)的量存在于第一及第二抛光组合物中。

[0020] 该研磨剂可为任何适宜的研磨剂,其中许多是本领域所公知的。合意地,该研磨剂包含金属氧化物。合适的金属氧化物包括选自下列的金属氧化物:氧化铝、二氧化硅、氧化钛、二氧化铈、氧化锆、氧化锗、氧化镁、其共形成产物、及其组合。优选地,金属氧化物为二氧化硅。所述二氧化硅可为任何适宜形式的二氧化硅。可用的二氧化硅形式包括,但不限于,热解二氧化硅、沉淀二氧化硅及缩聚二氧化硅。优选地,二氧化硅为缩聚二氧化硅。通常通过缩合  $\text{Si}(\text{OH})_4$  以形成胶体颗粒来制备缩聚二氧化硅颗粒。前体  $\text{Si}(\text{OH})_4$  可例如通过高纯度烷氧基硅烷的水解、或通过硅酸盐含水溶液的酸化来获得。这种研磨剂颗粒可根据美国专利 5,230,833 制备或可作为各种市售产品的任一种而获得,所述市售产品例如 Fuso PL-1、PL-2 及 PL-3 产品;Nalco1050、2327 及 2329 产品;以及可得自 DuPont、Bayer、Applied Research、Nissan Chemical 和 Clariant 的其他类似产品。

[0021] 研磨剂颗粒可具有任何适合的尺寸。研磨剂颗粒通常具有 5nm 至 250nm 的平均初级粒径(例如,平均初级颗粒直径)。优选地,研磨剂颗粒具有 10nm 至 100nm 的平均初级粒径。最优选地,研磨剂颗粒具有 25nm 至 80nm 的平均初级粒径。

[0022] 该第一及第二抛光组合物包含液体载体。液体载体用以帮助将研磨剂及溶解或悬浮于其中的任何组分施用到待抛光(例如,平坦化)的基板的表面上。液体载体通常为含水载体且可仅为水(即,可由水组成)、可基本上由水组成、可包含水及适合的水可混溶溶剂、或可为乳液。适合的水可混溶溶剂包括醇(例如甲醇、乙醇等)和醚(例如二噁烷及四氢呋喃)。优选地,含水载体包含水、基本上由水组成、或由水组成,更优选,水为去离子水。

[0023] 该第一及第二抛光组合物可进一步包含金属腐蚀抑制剂。可用作金属腐蚀抑制剂的化合物种类包括具有含氮官能团的化合物,例如含氮杂环、烷基铵离子、氨基烷基、及氨基酸。包含含氮杂环官能团的可用的金属腐蚀抑制剂的实例包括 2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、喹喔啉、乙酰基吡咯、哒嗪、组氨酸、吡嗪、苯并咪唑、及其混合物。

[0024] 本文所用术语“烷基铵离子”是指具有可在含水溶液中产生烷基铵离子的官能团的含氮化合物。在包含具有含氮官能团的化合物的水溶液中所产生的烷基铵离子的含量随

溶液 pH 值及所选化合物而变化。在 pH 值小于 9 的含水溶液中产生抑制量的烷基铵离子官能团的含氮官能团金属腐蚀抑制剂的实例包括 monoquat isies(异硬脂基乙基咪唑啉氮鎓(isostearylethylimididonium))、氢氧化十六烷基三甲基铵、alkaterge E(2-十七烯基-4-乙基-2-噁唑啉-4-甲醇)、aliquat336(氯化三癸酰基甲基铵)、nuospet101(4,4-二甲基噁唑烷)、氢氧化四丁基铵、十二烷基胺、氢氧化四甲基铵、及其混合物。优选的金属腐蚀抑制剂是氢氧化四丁基铵。

[0025] 可用的氨基烷基金属腐蚀抑制剂包括,例如,氨基丙基硅烷醇、氨基丙基硅氧烷、十二烷基胺、及其混合物。此外,可用的金属腐蚀抑制剂包括合成及天然存在的氨基酸,例如赖氨酸、酪氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、胱氨酸、及丝氨酸。

[0026] 在优选实施方式中,金属腐蚀抑制剂是氢氧化四丁基铵、甘氨酸、或其组合。

[0027] 金属腐蚀抑制剂可以任何适宜的量存在。通常,抑制剂以 0.001 重量%或更高(例如,0.005 重量%或更高、或 0.01 重量%或更高)的量存在于第一及第二抛光组合物中。通常,抑制剂以 2 重量%或更低(例如,1 重量%或更低、或 0.1 重量%或更低)的量存在于第一及第二抛光组合物中。

[0028] 该第一及第二抛光组合物任选地进一步包含一种或多种其他添加剂。该第一及第二抛光组合物可包含表面活性剂和/或流变控制剂,包括粘度增强剂及凝结剂(例如,聚合物流变控制剂,诸如,氨基甲酸酯聚合物)。合适的表面活性剂包括,例如,阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阴离子聚电解质、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、氟化表面活性剂、其混合物及类似物。

[0029] 该第一及第二抛光组合物可具有任何适宜的 pH 值。通常,该第一及第二抛光组合物的 pH 值为 9 或更低(例如,7 或更低、6 或更低、5 或更低、或者 4 或更低)。第一及第二抛光组合物的 pH 值可相同或不相同。

[0030] 第一及第二抛光组合物的 pH 值可通过任何适宜的方法获得和/或保持。更具体地说,该第一及第二抛光组合物可进一步包含 pH 调节剂、pH 缓冲剂、或其组合。该 pH 调节剂可为任何适宜的 pH 调节化合物。例如,pH 调节剂可为硝酸、氢氧化钾、或其组合。pH 缓冲剂可为任何适宜的缓冲剂,例如,磷酸盐、硫酸盐、乙酸盐、硼酸盐、铵盐等。该第一及第二抛光组合物可包含任何适宜量的 pH 调节剂和/或 pH 缓冲剂,只要使用适宜的量以在前述 pH 值范围内获得和/或维持抛光组合物的 pH 值即可。

[0031] 该第一抛光组合物可进一步包含至少一种催化剂。所述催化剂可为金属催化剂、非金属催化剂、或其组合。优选地,该催化剂为铁催化剂。适宜的催化剂包括铁的无机盐,例如铁(II 或 III)的硝酸盐、铁(II 或 III)的硫酸盐、铁(II 或 III)的卤化物(包括氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、高氯酸盐、过溴酸盐、及高碘酸盐);或有机铁(II 或 III)化合物(例如乙酸盐、乙酰丙酮化物、柠檬酸盐、葡萄糖酸盐、丙二酸盐、草酸盐、邻苯二甲酸盐、及琥珀酸盐)。更优选地,该催化剂是铁(II 或 III)的硝酸盐。

[0032] 该催化剂可以任何适宜的量存在于该第一抛光组合物中。通常,该催化剂以 0.0001 重量%或更高(例如,0.001 重量%或更高、0.005 重量%或更高、或者 0.01 重量%或更高)的量存在。通常,该催化剂以 2 重量%或更低(例如,0.5 重量%或更低、或者 0.05 重量%或更低)的量存在。

[0033] 该第一抛光组合物可进一步包含稳定剂。该稳定剂抑制催化剂与氧化剂发生反

应。可用的稳定剂包括磷酸、有机酸（例如己二酸、柠檬酸、丙二酸、邻苯二甲酸、及 EDTA）、磷酸酯化合物、腈类化合物（例如，苄腈）、及其混合物。优选地，该稳定剂为丙二酸。

[0034] 该稳定剂可以任何适宜的量存在于该第一抛光组合物中。通常，该稳定剂以 1 当量 / 催化剂至 15 当量 / 催化剂的量存在。更优选地，该稳定剂以 1 当量 / 催化剂至 5 当量 / 催化剂的量存在。

[0035] 将该第一及第二抛光组合物混合后，可以将氧化剂添加至所得经混合的（即最终的）化学 - 机械抛光组合物中。该氧化剂与该催化剂一起氧化第一层（即金属层）。所用的氧化剂优选为一种或多种无机或有机过化合物（per-compound）。过化合物（如 Hawley 的 Condensed Chemical Dictionary 所定义）是含有至少一个过氧基团（-O-O-）的化合物或含有处于其最高氧化态的元素的化合物。含有至少一个过氧基团的化合物的实例包括，但不限于，过氧化氢及其加成物（例如脒过氧化氢和过碳酸盐）、有机过氧化物（例如过氧化苯甲酰、过乙酸及二叔丁基过氧化物）、单过硫酸根（ $\text{SO}_5^{2-}$ ）、二过硫酸根（ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ）及过氧化钠。

[0036] 含有处于其最高氧化态的元素的化合物的实例包括，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、过硼酸盐及高锰酸盐。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（例如硝酸铈铵）。

[0037] 优选地，该氧化剂是过氧化氢。

[0038] 该最终抛光组合物可具有任何适宜的 pH 值。通常，该最终抛光组合物具有 9 或更低（例如，7 或更低、6 或更低、5 或更低、或者 4 或更低）的 pH 值。

[0039] 可通过任何适宜的技术（其中许多是本领域技术人员已知的）制备该最终抛光组合物。能够以分批或连续工艺制备该最终抛光组合物。

[0040] 一般而言，该最终抛光组合物可通过下述方法制备：将第一抛光组合物与第二抛光组合物以任何顺序组合，并通过任何能够将各组分引入抛光组合物中的方法进行混合。还可通过在抛光操作期间在基板表面混合第一及第二抛光组合物来制备该抛光组合物。

[0041] 该最终抛光组合物可作为包含第一抛光组合物及第二组合物的双料包体系提供。而且，适宜的是，第一或第二容器中的组分具有不同的 pH 值，或者具有基本上相似或甚至相等的 pH 值。氧化剂（例如过氧化氢）可分别自第一及第二抛光组合物提供，且可以例如在使用前不久（例如，使用前 1 周或更短、使用前 1 天或更短、使用前 1 小时或更短、使用前 10 分钟或更短、或者使用前 1 分钟或更短）由最终使用者进行组合。其他两个容器、或者三个或更多个容器、最终抛光组合物的各组分的组合是在本领域技术人员的知识范围内。

[0042] 该第一及第二抛光组合物也可以浓缩物的形式提供，该浓缩物意欲在使用前以适量的液体载体进行稀释。在这种实施方案中，例如，该第一抛光组合物浓缩物可包含研磨剂、铁催化剂、稳定剂、金属腐蚀抑制剂、及液体载体，它们的量使得在用适量的液体载体稀释该浓缩物时，抛光组合物中的每一组分在抛光组合物中的存在量处于上述每一组分的适当量的范围内。例如，研磨剂、铁催化剂、稳定剂、金属腐蚀抑制剂的各自存在浓度可以是上述每一组分的浓度的 2 倍（例如，3 倍、4 倍或 5 倍），以使得，当用等体积的液体载体（例如，分别为 2 等体积的液体载体、3 等体积的液体载体、或 4 等体积的液体载体）稀释该浓缩物时，每一组分在抛光组合物中的存在量处于上述每一组分的量的范围内。类似地，在第二抛光组合物中，研磨剂和金属腐蚀抑制剂的各自存在浓度可以是上述每一组分的浓度的

2 倍（例如，3 倍、4 倍或 5 倍），以使得，当用等体积的液体载体（例如，分别为 2 等体积的液体载体、3 等体积的液体载体、或 4 等体积的液体载体）稀释该浓缩物时，每一组分在抛光组合物中的存在量处于上述每一组分的量的范围内。此外，本领域技术人员应当理解，该浓缩物可含有适当比例的存在于最终抛光组合物中的液体载体，以确保研磨剂、铁催化剂、稳定剂、金属腐蚀抑制剂、及其他适宜的添加剂至少部分或完全地溶解于该浓缩物中。

[0043] 本发明还提供一种抛光至少具有第一层及第二层的基板的方法。抛光基板的方法包括：(a) 提供至少具有第一层和第二层的基板；(b) 制备最终的化学-机械抛光组合物，该制备包括下列步骤：(i) 提供包含研磨剂的第一化学-机械抛光组合物，该第一化学-机械抛光组合物具有第一层对第二层的第一选择性；(ii) 提供包含研磨剂的第二化学-机械抛光组合物，该第二化学-机械抛光组合物具有该第一层对该第二层的第二选择性，其中该第二化学-机械抛光组合物在该第一化学-机械抛光组合物的存在下是稳定的，且其中该第一选择性不同于该第二选择性，及 (iii) 将该第一及第二化学-机械抛光组合物以获得具有该第一层对该第二层的最终选择性的最终化学-机械抛光组合物的。比例混合；(c) 使该基板接触该最终化学-机械抛光组合物；(d) 相对于该基板 移动该抛光垫，其间具有该最终化学-机械抛光组合物；及 (e) 磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。

[0044] 根据本发明，可通过任何适合的技术用本文所述的最终抛光组合物来平坦化或抛光基板。本发明的抛光方法尤其适于与化学机械抛光 (CMP) 装置结合使用。通常，CMP 装置包含：压板，其在使用时处于运动中且具有由轨道、线性或圆周运动所产生的速度；抛光垫，其与压板相接触且在运动时随着压板移动；及载体，其固持待通过与抛光垫表面接触并相对于抛光垫表面移动而进行抛光的基板。基板的抛光通过如下发生：与抛光垫及本发明的抛光组合物相接触而放置基板，然后，相对于该基板移动该抛光垫，以便磨除该基板的至少一部分来抛光该基板。

[0045] 可以使用任何适合的抛光垫（例如，抛光表面）以该最终抛光组合物来平坦化或抛光基板。合适的抛光垫包括，例如，编织及非编织抛光垫。此外，合适的抛光垫可以包含具有不同密度、硬度、厚度、压缩性、压缩回弹能力及压缩模量的任何合适的聚合物。合适的聚合物包括，例如，聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龙、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚酰胺、聚氨基甲酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共形成产物、及其混合物。

[0046] 期望地，CMP 装置进一步包含原位抛光终点检测系统，其中许多是本领域已知的。通过分析从工件表面反射的光或其他辐射来检测和监测抛光过程的技术是本领域已知的。这类方法描述在例如美国专利第 5,196,353 号、美国专利第 5,433,651 号、美国专利第 5,609,511 号、美国专利第 5,643,046 号、美国专利第 5,658,183 号、美国专利第 5,730,642 号、美国专利第 5,838,447 号、美国专利第 5,872,633 号、美国专利第 5,893,796 号、美国专利第 5,949,927 号及美国专利第 5,964,643 号中。期望地，对于正被抛光的工件的抛光过程进展的检测或监测使得能够确定抛光终点，即确定何时终止对特定工件的抛光过程。

[0047] 以下实施例进一步说明本发明，但当然不应理解为以任何方式对其范围进行限制。

[0048] 实施例 1

[0049] 该实施例说明了通过本发明方法所获得的可调选择性。

[0050] 第一化学-机械抛光组合物含有 5 重量%的平均初级粒径为 25 纳米的缩聚二氧

化硅 (Nalco TX11005)、0.0837 重量%硝酸铁、69ppm 丙二酸、及 1250ppm 氢氧化四丁基铵 (TBAH)。第一化学-机械抛光组合物对钨显示出高移除速率,即 2700 埃/分钟。第二化学-机械抛光组合物含有 5 重量%的平均颗粒直径为 25 纳米的缩聚二氧化硅 (Nalco TX11005) 及 1250ppm 的 TBAH。第二化学-机械抛光组合物对氧化物显示出高移除速率,即 1900 埃/分钟。将第一及第二抛光组合物以各种比例相混合,且添加 4 重量%过氧化氢以产生 7 种抛光组合物 (1A、1B、1C、1D、1E、1F、及 1G)。

[0051] 用这 7 种抛光组合物抛光包括钨图案化晶片的相似基板。钨和氧化物的移除速率结果示于表 1 中。

[0052] 表 1:材料移除速率和选择性随第一及第二化学-机械抛光组合物之比的变化

[0053]

| 抛光组合物 | 第一抛光组合物：第二抛光组合物之比 | 钨移除速率（埃 / 分钟） | 氧化物移除速率（埃 / 分钟） | W:氧化物的选择性 |
|-------|-------------------|---------------|-----------------|-----------|
| 1A    | 100:0             | 2711          | 1888            | 1.4       |
| 1B    | 70:30             | 2100          | 1900            | 1.1       |
| 1C    | 60:40             | 1843          | 1859            | 1         |
| 1D    | 50:50             | 1558          | 1887            | 0.8       |
| 1E    | 40:60             | 1270          | 1950            | 0.7       |
| 1F    | 30:70             | 969           | 1902            | 0.5       |
| 1G    | 0:100             | 304           | 1880            | 0.2       |

[0054] 表1的数据绘示于图1的图中,其描述了钨移除速率、氧化物移除速率、以及钨:氧化物的选择性。结果表明:在保持氧化物及钨二者的可接受的移除速率的同时,可容易地控

制选择性。在该调节选择性的实施例 2 中,随着第一与第二抛光组合物之比的改变,钨移除速率由于铁催化剂浓度的改变而得以调节,而氧化物移除速率不变。此外,为获得所需的最终选择性而必需的第一抛光组合物与第二抛光组合物之比易于从对应于钨:氧化物的选择性的直线的斜率计算得出。在该具体情形下,该直线的斜率由式 I 定义:

[0055] 选择性 =  $1.4723 - 0.0131x$  氧化物组分的百分数 (I)

[0056] 实施例 2

[0057] 该实施例说明了由本发明方法获得的可调选择性。

[0058] 进行一系列其中系统地改变研磨剂浓度及催化剂浓度的抛光试验,以阐明研磨剂和催化剂的浓度与钨和氧化物的移除速率之间的关系。研磨剂为平均初级粒径为 25 纳米的缩聚二氧化硅 (Fuso),且催化剂为硝酸铁。研磨剂和催化剂的浓度与材料移除速率以及钨:氧化物的选择性的结果列于表 2 中。

[0059] 表 2:材料移除速率和选择性随催化剂和研磨剂的浓度的变化

[0060]

| 研磨剂浓度 (重量%) | 催化剂浓度 (ppm) | 钨移除速率 (埃 / 分钟) | 氧化物移除速率 (埃 / 分钟) | W:氧化物的选择性 |
|-------------|-------------|----------------|------------------|-----------|
| 2.707       | 34.9        | 4326           | 1785             | 2.4       |
| 3.000       | 22.5        | 4309           | 1910             | 2.3       |
| 2.000       | 22.5        | 4430           | 1450             | 3.1       |
| 2.707       | 10.1        | 2974           | 1767             | 1.7       |
| 2.000       | 40.0        | 4320           | 1519             | 2.8       |
| 1.293       | 10.1        | 3381           | 1112             | 3.0       |
| 1.293       | 34.9        | 4123           | 1160             | 3.6       |
| 2.000       | 22.5        | 4365           | 1437             | 3.0       |
| 2.000       | 5.0         | 1872           | 1513             | 1.2       |
| 2.000       | 22.5        | 4438           | 1437             | 3.1       |
| 1.000       | 22.5        | 4054           | 964              | 4.2       |

[0061] 根据示于表 2 中的结果,钨移除速率的数学模型 (式 II) 及氧化物移除速率的数学模型 (式 III) 如下:

[0062] 钨移除速率 (埃 / 分钟) =  $1029 + 236[\text{催化剂浓度 (ppm)}] - 612.7[\text{催化剂浓度 (ppm)}]^2$  (II)

[0063] 氧化物移除速率 (埃 / 分钟) =  $534 + 463[\text{研磨剂浓度 (重量 \%)}]$  (III)

[0064] 结果表明:钨移除速率仅随催化剂浓度而变化,且氧化物移除速率与研磨剂浓度线性相关。因此,制备具有可调选择性的化学-机械抛光组合物的方法可根据式 II 及式 III 设计。例如,当第一化学-机械抛光组合物包含 22.5ppm 催化剂及 0.66 重量%研磨剂,且第二化学-机械抛光组合物包含 3 重量%研磨剂时,对于最终化学-机械抛光组合物中第一化学-机械抛光组合物与第二化学-机械抛光组合物的不同比例,可计算出钨移除速率、氧化物移除速率、以及钨:氧化物的选择性。计算结果示于表 3 中。

[0065] 表 3:计算出的材料移除速率和选择性随第一化学-机械抛光组合物及第二化学-机械抛光组合物之比的变化

[0066]

| 第一抛光组合物与第二抛光组合物之比 | 钨移除速率 (埃 / 分钟) | 氧化物移除速率 (埃 / 分钟) | W:氧化物的选择性 |
|-------------------|----------------|------------------|-----------|
| 100:0             | 4319           | 765              | 5.6       |
| 95:5              | 4333           | 823              | 5.3       |
| 90:10             | 4323           | 881              | 4.9       |
| 85:15             | 4290           | 939              | 4.6       |

|       |      |      |     |
|-------|------|------|-----|
| 80:20 | 4233 | 997  | 4.2 |
| 75:25 | 4152 | 1055 | 3.9 |
| 70:30 | 4049 | 1112 | 3.6 |
| 65:35 | 3921 | 1170 | 3.4 |
| 60:40 | 3770 | 1228 | 3.1 |
| 55:45 | 3596 | 1286 | 2.8 |
| 50:50 | 3398 | 1344 | 2.5 |
| 45:55 | 3177 | 1402 | 2.3 |
| 40:60 | 2832 | 1459 | 2.0 |
| 35:65 | 2664 | 1517 | 1.8 |
| 30:70 | 2373 | 1575 | 1.5 |
| 25:75 | 2057 | 1633 | 1.3 |
| 20:80 | 1719 | 691  | 1.0 |
| 15:85 | 1657 | 1749 | 0.8 |
| 10:90 | 971  | 1807 | 0.5 |
| 5:95  | 562  | 1864 | 0.3 |
| 0:100 | 129  | 1922 | 0.1 |

[0067] 结果表明：最终选择性由最终使用者通过选择最终化学-机械抛光组合物中的第一化学-机械抛光组合物与第二化学-机械抛光组合物的适合比例而得以容易地控制。

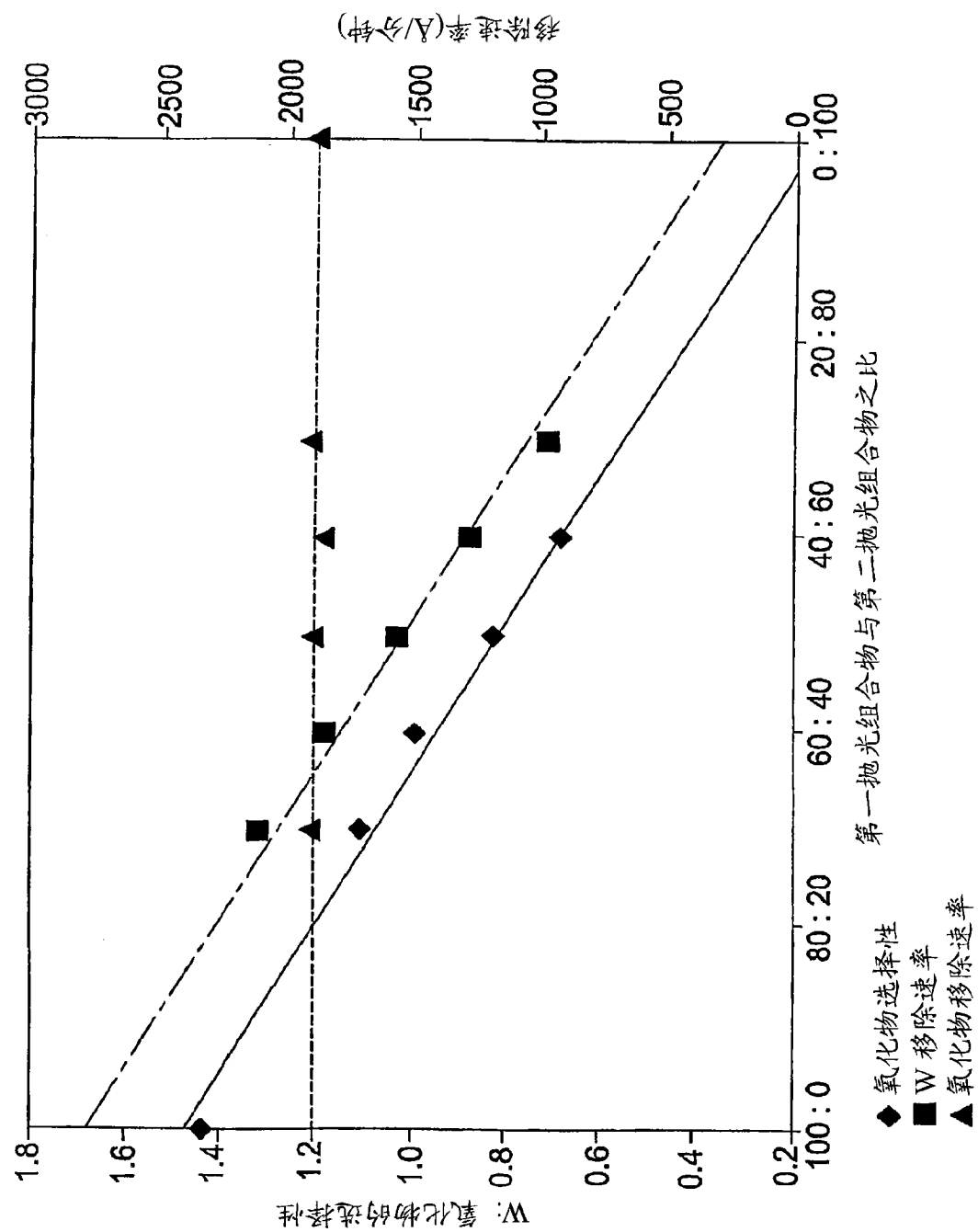


图 1