

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

B44C 1/22 (2006.01)

C23F 1/00 (2006.01)

C23F 1/10 (2006.01)

H01L 21/302 (2006.01)

[21] 申请号 200680028191.6

[43] 公开日 2009年8月19日

[11] 公开号 CN 101511607A

[22] 申请日 2006.6.6

[21] 申请号 200680028191.6

[30] 优先权

[32] 2005.6.6 [33] US [31] 60/687,721

[86] 国际申请 PCT/US2006/022037 2006.6.6

[87] 国际公布 WO2006/133249 英 2006.12.14

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.31

[71] 申请人 高级技术材料公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 迈克尔·达西罗 彼得·弗热施卡

詹姆士·韦尔奇 杰弗里·贾尔斯

米谢勒·斯塔瓦咨 卡尔·博格斯

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 王海川 樊卫民

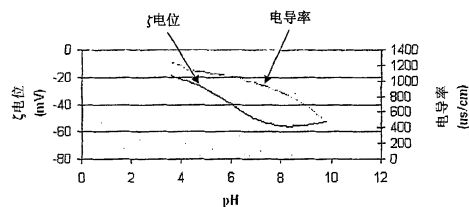
权利要求书9页 说明书25页 附图5页

[54] 发明名称

整合的化学机械抛光组合物及单台板处理方法

[57] 摘要

本发明公开了用于去除微电子器件基板上的铜和阻挡层材料的化学机械抛光(CMP)组合物和单CMP台板方法。该方法包括在单CMP台板垫上步骤I浆料制剂向步骤II浆料制剂的原位转化,所述步骤I浆料制剂用于选择性地去除铜并使之平坦化,所述步骤II浆料制剂用于选择性地去除阻挡层材料。



1. 一种 CMP 浆料组合物，其包含至少一种钝化剂、至少一种溶剂、至少一种磨料和任选的至少一种 pH 调节剂，其中所述组合物进一步的特征在于其包含至少一种下述组分(I)或(II)：

(I)至少一种氧化剂和至少一种螯合剂，其中所述组合物用于去除铜并使之平坦化；或

(II)至少一种阻挡层去除增强剂、至少一种选择性添加剂和任选的至少一种氧化剂，其中所述组合物用于阻挡层材料的选择性去除与抛光。

2. 权利要求 1 的组合物，其附带条件是，该 CMP 浆料组合物不含有过硫酸盐及亚磷酸和/或其盐。

3. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物，其包含组分(I)，且 pH 值为约 4 至约 6。

4. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物，其包含组分(II)，且 pH 值为约 2 至约 5。

5. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物，其包含组分(II)，其中磨料包括酸稳定性磨料物质，所述酸稳定性磨料物质选自于二氧化硅、酸稳定性二氧化硅、氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化铁、二氧化铈、氧化锆、氧化锡、二氧化钛、有机聚合物粒子、环氧化物、氨基甲酸乙酯、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚烯烃、(甲基)丙烯酸树脂、氧化铝涂覆的胶体二氧化硅、以及两种或多种此类组分的混合物；

其中钝化剂包括选自如下的化合物：1,2,4-三唑(TAZ)、苯并三唑、甲苯基三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑、1-氨基-1,2,4-三唑、羟基苯并三唑、2-(5-氨基-戊基)-苯并三唑、

1-氨基-1,2,3-三唑、1-氨基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,2,4-三唑、3-异丙基-1,2,4-三唑、5-苯基硫醚-苯并三唑、卤代苯并三唑(卤素= F、Cl、Br 或 I)、萘并三唑、2-巯基苯并咪唑(MBI)、2-巯基苯并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巯基噻唑啉、5-氨基四唑、5-氨基四唑一水合物、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪、噻唑、三嗪、甲基四唑、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亚甲基四唑、1-苯基-5-巯基四唑、二氨基甲基三嗪、咪唑啉硫酮、巯基苯并咪唑、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑、磷酸三甲苯酯、咪唑、苯并异二唑、脲及硫脲化合物、草酸、丙二酸、丁二酸、次氨基三乙酸、亚氨基二乙酸、及其衍生物和组合；

其中阻挡层去除增强剂包括选自于邻苯二甲酸、水杨酸、苯甲酸和其它芳族羧酸的化合物；

其中选择性添加剂包括选自于聚(丙烯酸)、阴离子表面活性剂和其它聚电解质的化合物；和

其中溶剂包括选自于水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、甘油及其组合的化合物。

6. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物，其包含组分(I)，其中所述至少一种氧化剂选自于过氧化氢、硝酸铁、碘酸钾、高锰酸钾、硝酸、亚氯酸铵、氯酸铵、碘酸铵、过硼酸铵、高氯酸铵、高碘酸铵、四甲基亚氯酸铵、四甲基氯酸铵、四甲基碘酸铵、四甲基过硼酸铵、四甲基高氯酸铵、四甲基高碘酸铵、4-甲基吗啉-N-氧化物、吡啶-N-氧化物、过氧化氢脲、以及两种或多种此类组分的混合物；

其中磨料包括酸稳定性磨料物质，所述酸稳定性磨料物质选自于二氧化硅、酸稳定性二氧化硅、氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化铁、二氧化铈、氧化锆、氧化锡、二氧化钛、有机聚合物粒子、环氧化物、氨基甲酸乙酯、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚烯烃、(甲基)丙烯酸树脂、氧化铝涂覆的胶体二氧化硅、以及两种或多种此类组分的混合物；

其中钝化剂包括选自如下的化合物：1,2,4-三唑(TAZ)、苯并三唑、

甲基三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑、1-氨基-1,2,4-三唑、羟基苯并三唑、2-(5-氨基-戊基)-苯并三唑、1-氨基-1,2,3-三唑、1-氨基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,2,4-三唑、3-异丙基-1,2,4-三唑、5-苯基硫醚-苯并三唑、卤代苯并三唑(卤素= F、Cl、Br 或 I)、萘并三唑、2-巯基苯并咪唑(MBI)、2-巯基苯并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巯基噻唑啉、5-氨基四唑、5-氨基四唑一水合物、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪、噻唑、三嗪、甲基四唑、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亚甲基四唑、1-苯基-5-巯基四唑、二氨基甲基三嗪、咪唑啉硫酮、巯基苯并咪唑、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑、磷酸三甲苯酯、咪唑、苯并异二唑、脲及硫脲化合物、草酸、丙二酸、丁二酸、次氨基三乙酸、亚氨基二乙酸、及其衍生物和组合；

其中溶剂包括选自于水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、甘油及其组合的化合物；其中所述至少一种螯合剂包括甘氨酸、丙氨酸、柠檬酸、乙酸、马来酸、草酸、丙二酸、邻苯二甲酸、丁二酸、次氨基三乙酸、亚氨基二乙酸、乙二胺、CDTA、EDTA、及其组合。

7. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物，其中酸稳定性磨料在约 4 至约 8 的 pH 值范围下的 ζ 电位低于约 -30 mV 。

8. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物，其中用选自于 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、十六烷基三甲基溴化铵及其组合的物质对酸稳定性磨料进行表面改性。

9. 权利要求 8 的 CMP 浆料组合物，其中酸稳定性磨料在约 2.9 至约 4.0 的 pH 值范围下的 ζ 电位高于约 20 mV。

10. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物，其中酸稳定性磨料的平均粒径为约 10 nm 至约 1000 nm。

11. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物, 其中酸稳定性磨料的平均粒径为约 20 nm 至约 120 nm。

12. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物, 其包含组分(I), 且基本上由过氧化氢、1,2,4-三唑、甘氨酸、酸稳定化的二氧化硅、至少一种 pH 调节剂和水组成。

13. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物, 其中组分(II)包括至少一种氧化剂。

14. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物, 其包含组分(I), 其中使用所述 CMP 浆料组合物时的铜去除速率大于阻挡层和介电材料的去除速率。

15. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物, 其包含组分(II), 其中使用所述 CMP 浆料组合物时的阻挡层和介电材料去除速率大于或大约等于铜去除速率。

16. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物, 其中阻挡层材料包括选自于钽、氮化钽、钛、氮化钛、钨、钨和钨的化合物。

17. 权利要求 1 的 CMP 浆料组合物, 其包含组分(II), 其中 CMP 浆料组合物包括在水溶液中的酸稳定性二氧化硅、1,2,4-三唑、过氧化氢、邻苯二甲酸和聚(丙烯酸)(PAA)。

18. 权利要求 17 的 CMP 浆料组合物, 其中 PAA 的分子量为约 400 g mole^{-1} 至约 $8,000,000 \text{ g mole}^{-1}$ 。

19. 在台板上对其上沉积有铜和阻挡层材料的晶片基板进行抛光

的方法，所述方法包括：

在第一化学机械抛光(CMP)条件下在台板上使其上具有铜的微电子器件基板与第一 CMP 浆料组合物接触足够的时间，从而充分地去除微电子器件基板上的铜并暴露出阻挡层材料，其中该第一 CMP 浆料组合物包含至少一种氧化剂、至少一种钝化剂、至少一种螯合剂、至少一种溶剂和至少一种酸稳定性磨料；和

在第二 CMP 条件下在相同的台板上使其上具有阻挡层材料的微电子器件基板与第二 CMP 浆料组合物接触足够的时间，从而充分地去除微电子器件基板上的阻挡层材料，其中第二 CMP 浆料组合物包含至少一种钝化剂、至少一种阻挡层去除增强剂、至少一种选择性添加剂、至少一种溶剂、至少一种酸稳定性磨料和任选的至少一种氧化剂，

附带条件是，第一和第二 CMP 浆料组合物中不含有过硫酸盐及亚磷酸和/或其盐。

20. 权利要求 19 的方法，其中第一 CMP 条件包括约 0.1 psi 至约 7 psi 的台板垫下压力。

21. 权利要求 19 的方法，其中使用第一 CMP 浆料组合物时铜与阻挡层材料的去除之比为约 100:1 至约 10,000:1。

22. 权利要求 19 的方法，其中第二 CMP 条件包括约 0.1 psi 至约 7 psi 的台板垫下压力。

23. 权利要求 19 的方法，其中使用第二 CMP 浆料组合物时铜与钽的选择性之比和铜与电介质的选择性之比为约 10:1 至约 1:10。

24. 权利要求 19 的方法，进一步包括在使阻挡层材料与第二 CMP 浆料组合物接触之前，在第一漂洗条件下用溶剂或垫清洗溶液对台板垫进行足够时间的第一漂洗。

25. 权利要求 19 的方法, 进一步包括在使阻挡层材料与第二 CMP 浆料组合物接触以后, 在第二漂洗条件下用溶剂或垫清洗溶液对台板垫进行足够时间的第二漂洗。

26. 权利要求 19 的方法, 其中第一 CMP 浆料的 pH 值为约 4 至约 6。

27. 权利要求 19 的方法, 其中第一 CMP 浆料的磨料包括酸稳定性磨料物质, 所述酸稳定性磨料物质选自于二氧化硅、氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化铁、二氧化铈、氧化锆、氧化锡、二氧化钛、有机聚合物粒子、环氧化物、氨基甲酸乙酯、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚烯烃、(甲基)丙烯酸树脂、氧化铝涂覆的胶体二氧化硅、以及两种或多种此类组分的混合物;

其中第一 CMP 浆料的氧化剂包括选自如下的化合物: 过氧化氢、硝酸铁、碘酸钾、高锰酸钾、硝酸、亚氯酸铵、氯酸铵、碘酸铵、过硼酸铵、高氯酸铵、高碘酸铵、四甲基亚氯酸铵、四甲基氯酸铵、四甲基碘酸铵、四甲基过硼酸铵、四甲基高氯酸铵、四甲基高碘酸铵、4-甲基吗啉-N-氧化物、吡啶-N-氧化物、过氧化氢脲、以及两种或多种此类组分的混合物;

其中第一 CMP 浆料的螯合剂包括选自如下的化合物: 甘氨酸、丙氨酸、柠檬酸、乙酸、马来酸、草酸、丙二酸、丁二酸、次氨基三乙酸、亚氨基二乙酸、乙二胺、EDTA、以及两种或多种此类组分的混合物;

其中第一 CMP 浆料的钝化剂包括选自如下的化合物: 1,2,4-三唑(TAZ)、苯并三唑、甲苯基三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑、1-氨基-1,2,4-三唑、羟基苯并三唑、2-(5-氨基-戊基)-苯并三唑、1-氨基-1,2,3-三唑、1-氨基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,2,4-三唑、3-异丙基-1,2,4-三唑、5-苯基硫醚-苯并三唑、卤代苯并三唑(卤素= F、Cl、Br 或 I)、萘并三唑、2-巯基苯并咪唑(MBI)、2-巯基苯并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巯基噻唑啉、

5-氨基四唑、5-氨基四唑一水合物、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪、噻唑、三嗪、甲基四唑、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亚甲基四唑、1-苯基-5-巯基四唑、二氨基甲基三嗪、咪唑啉硫酮、巯基苯并咪唑、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑、磷酸三甲苯酯、咪唑、苯并异二唑、脲及硫脲化合物、草酸、丙二酸、丁二酸、次氨基三乙酸、亚氨基二乙酸、及其衍生物和组合；和

其中第一 CMP 浆料的溶剂包括选自于水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、甘油及其组合的化合物。

28. 权利要求 19 的方法，其中第一 CMP 浆料的酸稳定性磨料的平均粒径为约 10 nm 至约 1000 nm。

29. 权利要求 19 的方法，其中第一 CMP 浆料组合物基本上由在水溶液中的酸稳定性二氧化硅、1,2,4-三唑、过氧化氢、甘氨酸和至少一种 pH 调节剂构成。

30. 权利要求 19 的方法，其中第二 CMP 浆料的磨料包括酸稳定性磨料物质，所述酸稳定性磨料物质选自于二氧化硅、酸稳定性二氧化硅、氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化铁、二氧化铈、氧化锆、氧化锡、二氧化钛、有机聚合物粒子、环氧化物、氨基甲酸乙酯、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚烯烃、(甲基)丙烯酸树脂、氧化铝涂覆的胶体二氧化硅、以及两种或多种此类组分的混合物；

其中第二 CMP 浆料的钝化剂包括选自如下的化合物：1,2,4-三唑(TAZ)、苯并三唑、甲苯基三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑、1-氨基-1,2,4-三唑、羟基苯并三唑、2-(5-氨基-戊基)-苯并三唑、1-氨基-1,2,3-三唑、1-氨基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,2,4-三唑、3-异丙基-1,2,4-三唑、5-苯基硫醚-苯并三唑、卤代苯并三唑(卤素= F、Cl、Br 或 I)、萘并三唑、2-巯基

苯并咪唑(MBI)、2-巯基苯并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巯基噻唑啉、5-氨基四唑、5-氨基四唑一水合物、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪、噻唑、三嗪、甲基四唑、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亚甲基四唑、1-苯基-5-巯基四唑、二氨基甲基三嗪、咪唑啉硫酮、巯基苯并咪唑、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑、磷酸三甲苯酯、咪唑、苯并异二唑、脲及硫脲化合物、草酸、丙二酸、丁二酸、次氨基三乙酸、亚氨基二乙酸、及其衍生物和组合；

其中第二 CMP 浆料的阻挡层去除增强剂包括选自于邻苯二甲酸、水杨酸、苯甲酸以及其它芳族羧酸的化合物；

其中第二 CMP 浆料的选择性添加剂包括选自于聚(丙烯酸)、阴离子表面活性剂以及其它聚电解质的化合物；和

其中第二 CMP 浆料的溶剂包括选自于水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、甘油及其组合的化合物。

31. 权利要求 19 的方法，其中第二 CMP 浆料包括在水溶液中的酸稳定性二氧化硅、1,2,4-三唑、过氧化氢、邻苯二甲酸和聚(丙烯酸)(PAA)。

32. 权利要求 31 的方法，其中在第一 CMP 浆料中的过氧化氢浓度大于在第二 CMP 浆料中的过氧化氢浓度。

33. 权利要求 19 的方法，其中第二 CMP 浆料的 pH 值为约 2 至约 5。

34. 一种试剂盒，其在一个或多个容器中包含步骤 I 的 CMP 浆料组合物试剂，其中步骤 I 的 CMP 浆料组合物包含至少一种钝化剂、至少一种氧化剂、至少一种螯合剂、至少一种溶剂、至少一种酸稳定性磨料和任选的至少一种 pH 调节剂，且其中适合于与步骤 I 的 CMP 浆料组合而形成步骤 II 的 CMP 浆料的一种或多种附加组分任选地包括在

一个或多个容器中，其中所述一种或多种附加组分选自于至少一种阻挡层去除增强剂、至少一种选择性增强剂及其组合。

35. 权利要求 34 的试剂盒，其中所述容器包括基于含氟聚合物的材料。

整合的化学机械抛光组合物及单台板处理方法

发明领域

本发明涉及用于半导体基板单台板(platen)抛光的化学机械抛光组合物及方法，所述半导体基板上具有铜图案，例如铜互连线、电极或其它的器件金属化布线，其可以包括作为其结构部分的阻挡层材料。

相关技术

铜在半导体制造中用来作为在晶片基板上的半导体器件结构部件(例如配线、电极、接合焊盘、导电过孔、触点、场发射器基层等)的结构材料，相对于铝及铝合金而言，由于其具有较高的电导率，且具有增大的抗电迁移能力，其迅速成为半导体制造中的首选互连金属。

通常情况下，在半导体制造中引入铜的工艺设计涉及镶嵌方法，其中是在介电材料中蚀刻出特征(features)，用覆盖的金属化物进行填充，去除表面的金属化物以分离出特征。在双镶嵌工艺中采用单次填充形成插头和连线。由于铜具有向介电材料中扩散的倾向，因而导致金属线之间的漏损和向晶体管结构中的迁移，使电子特性发生变化，因此通常使用通过各种沉积方法沉积的阻挡物/衬里层(例如 Ta 和/或 TaN)来密封铜互连线。沉积阻挡层材料之后，通过物理或化学气相沉积方法在衬里材料上沉积薄铜籽层，接着进行铜的电沉积以填充图样。

随沉积的铜填充蚀刻的图样时，在整个层的表面处形成高度差异或形貌，具有凸起和凹陷区。随后必须去除在高区域上沉积的过载铜和阻挡材料，从而电隔离出独立的电路图样，并赋予其在成品半导体产品制造中适应后续工艺步骤的适当形式，这也是为了能在其所在的微电路中实现满意的运转。平坦化通常涉及化学机械抛光(CMP)，使用为此目的配制的 CMP 组合物。

化学机械抛光或平坦化是从半导体晶片的表面上去除材料的方法，通过将诸如磨耗的物理过程与诸如氧化或螯合的化学过程结合而使表面被抛光(平坦化)。在其最基本的形式中，CMP 涉及对晶片表面或抛光垫施加浆料，具体而言施加磨料和活性化学物质的溶液，从而实现多余材料的去除和晶片表面的平坦化，所述的抛光垫用来对半导体晶片表面结构上的不同材料进行抛光。去除或抛光过程为纯粹的物理或纯粹化学过程均不可取，优选的是两者的协同组合，这是为了实现快速、均匀的去，得到结构材料的平坦表面。

由于铜与例如 Ta 和/或 TaN 的阻挡层之间的化学活性不同，通常在铜 CMP 方法中使用化学和机械性能迥异的两种浆料。步骤 I 浆料用于迅速地使形貌平坦化并均匀地除去铜，步骤 I 抛光止于阻挡层。通常在步骤 I 期间铜去除速率与阻挡层去除速率之比大于 100:1。步骤 II 浆料以高去除速率去除阻挡层材料，并止于介电层内或止于介电层，或者止于用来保护介电盖层(Cap Layer) 或止于其内。通常情况下根据整合的要求选择在步骤 II 期间阻挡层去除速率与铜去除速率之比。

通常在 CMP 处理期间，步骤 I 与步骤 II 浆料组合物用在同一台板上是不相容的，这是由于以下的各种因素：例如 pH 值动荡、化学成分和/或磨料之间的不相容性、以及使抛光性能劣化的问题或造成缺陷的其它问题。例如一般来说，步骤 I 浆料包括阳离子性的氧化铝，步骤 II 浆料包括阴离子性的二氧化硅。因此，常规的 CMP 方法包括在一个或多个台板上使用步骤 I 浆料进行铜的去除，随后将基板转移到另一台板上，以使用步骤 II 浆料进行阻挡层材料的去除。

需要一种用于在单台板上对包括铜和阻挡层材料的微电子器件基板进行化学机械抛光的组合物及方法，从而步骤 I 抛光组合物及其工艺处理和步骤 II 抛光组合物及其工艺处理可在同一个台板上进行，即不用将微电子器件基板转移到第二台板上进行步骤 II 的处理。所述的单

台板组合物及其方法应使平坦化效率、均匀性及去除速率最大化，同时随之最小化表面缺陷，例如凹陷和侵蚀以及底部形貌的破坏。

发明概述

本发明涉及对其上具有铜和阻挡层材料的微电子器件基板进行抛光的化学机械抛光组合物及其方法。具体而言，本发明涉及组合物及在单个台板上的步骤 I 和步骤 II CMP 处理的抛光方法，即不用将微电子器件基板转移到第二台板上进行步骤 II 处理。

一方面，本发明涉及一种 CMP 浆料组合物，其包含至少一种钝化剂、至少一种溶剂、至少一种磨料和任选的至少一种 pH 调节剂，其中所述组合物进一步的特征在于其包含至少一种以下的组分(I)或(II)：

(I)至少一种氧化剂和至少一种螯合剂，其中所述组合物适用于去除铜并使之平坦化；或

(II)至少一种阻挡层去除增强剂、至少一种选择性添加剂和任选的至少一种氧化剂，其中所述组合物适用于阻挡层材料的选择性去除与抛光。

另一方面，本发明涉及一种基本上由至少一种钝化剂、至少一种溶剂、至少一种磨料、至少一种氧化剂、至少一种螯合剂和任选的至少一种 pH 调节剂组成的 CMP 浆料组合物，其中该 CMP 浆料组合物适用于去除铜并使之平坦化。

还在另一方面中，本发明涉及一种 CMP 浆料组合物，其包含至少一种钝化剂、至少一种溶剂、至少一种磨料、至少一种螯合剂、至少一种阻挡层去除增强剂、至少一种选择性添加剂和任选的至少一种氧化剂、任选的至少一种 pH 调节剂，其中 CMP 浆料组合物适用于阻挡层材料的选择性去除与抛光。

仍在另一方面中，本发明涉及一种在台板上对其上沉积有铜和阻

挡层材料的晶片基板进行抛光的方法，所述方法包括：

在第一化学机械抛光(CMP)条件下，在台板上使其上具有铜的微电子器件基板与第一 CMP 浆料组合物接触足够的时间，从而充分地去去除微电子器件基板上的铜并暴露出阻挡层材料，其中该第一 CMP 浆料组合物包含至少一种氧化剂、至少一种钝化剂、至少一种螯合剂、溶剂和至少一种酸稳定性磨料；和

在第二 CMP 条件下在相同台板上使其上具有阻挡层材料的微电子器件基板与第二 CMP 浆料组合物接触足够的时间，从而去除至少一部分微电子器件基板上的阻挡层材料，其中第二 CMP 浆料组合物包含至少一种氧化剂、至少一种钝化剂、至少一种螯合剂、至少一种溶剂和至少一种酸稳定性磨料，

附带条件是，该第一和第二 CMP 浆料组合物中不含有过硫酸盐及亚磷酸和/或其盐。

在进一步的一个方面中，本发明涉及一种试剂盒，其在一个或多个容器中包含步骤 I 的 CMP 浆料组合物试剂，其中该步骤 I 的 CMP 浆料组合物包含至少一种钝化剂、至少一种氧化剂、至少一种螯合剂、至少一种溶剂、至少一种酸稳定性磨料和任选的至少一种 pH 调节剂，且其中适合于与步骤 I 的 CMP 浆料组合而形成步骤 II 的 CMP 浆料的一种或多种附加组分任选地包括在一个或多个容器中，其中该一种或多种附加组分选自于至少一种阻挡层去除增强剂、至少一种选择性增强剂及其组合。

另一方面，本发明涉及微电子器件的制造方法，所述方法包括在化学机械抛光(CMP)条件下使其上具有铜的微电子器件基板与 CMP 浆料组合物接触足够的时间，从而去除微电子器件基板上的铜，其中该 CMP 浆料组合物包含至少一种氧化剂、至少一种钝化剂、至少一种螯合剂、至少一种溶剂和至少一种酸稳定性磨料，以及任选将微电子器件结合到产品中，附带条件是，该 CMP 浆料组合物中不含有过硫酸盐及亚磷酸和/或其盐。

在进一步的一个方面中，本发明涉及微电子器件的制造方法，所述方法包括在 CMP 条件下使其上具有阻挡层材料的微电子器件基板与 CMP 浆料组合物接触足够的时间，从而去除微电子器件基板上的阻挡层材料，其中该 CMP 浆料组合物包含至少一种钝化剂、至少一种阻挡层去除增强剂、至少一种选择性添加剂、至少一种溶剂、至少一种酸稳定性磨料和任选的至少一种氧化剂，以及任选将微电子器件结合到产品中，附带条件是该 CMP 浆料组合物中不含有过硫酸盐及亚磷酸和/或其盐。

本发明的另一方面涉及一种用于对铜和阻挡层材料进行化学机械抛光的浆料试剂盒，所述浆料试剂盒在一个容器中包含：

第一浆料，其具有的铜去除速率大于阻挡物及介电材料的去除速率；和

第二浆料，其具有的阻挡物及介电材料的去除速率类似于或大于铜去除速率，

其中所述第一和第二浆料基于组合物总重量包含如下重量百分比浓度的物质：

约 0.001 至约 10.0 wt.% 的钝化剂；

约 0.01 至约 30.0 wt.% 的酸稳定性磨料；和

约 20 至约 99.4 wt. %的溶剂。

且其中所述第一和第二浆料是相容的，从而能实现对铜和阻挡层材料进行去除和抛光的单台板方法。

本发明的另一方面涉及在步骤 I 与步骤 II 的抛光步骤之间清洗抛光垫的方法。为了最小化第一与第二浆料在各自的铜去除及阻挡物去除步骤期间的交叉污染，可以进行垫的清洗。

由随后的公开内容及所附的权利要求，本发明的其它方面、特征

及实施方案将更加显而易见。

附图简要说明

图 1 以图解的形式说明包括 3.1 wt. % 的 ATMI OS-70KL™ 70 nm 二氧化硅的水基浆料的电位滴定, 其中在 pH 值为 4 时的 ζ 电位是约 -20 mV。

图 2 以图解的形式说明包括 4 wt. % 的酸稳定性二氧化硅的水基浆料的电位滴定, 其中在 pH 值为 4 时的 ζ 电位是约 -50 mV。

图 3 以图解的形式说明包括 4 wt. % 的酸稳定性二氧化硅和 0.4 wt. % 的 1,2,4-三唑钝化剂的水基浆料的电位滴定, 其中在 pH 值为 4 时的 ζ 电位是约 -40 mV。

图 4 以图解的形式说明包括 4 wt. % 的酸稳定性二氧化硅和 0.4 wt. % 的氨基四唑钝化剂的水基浆料的电位滴定, 其中在 pH 值为 4 时的 ζ 电位是约 -30 mV。

图 5 说明利用步骤 I 的 CMP 浆料相对于台板的向下压力的铜去除速率(以 $\text{\AA} \text{ min}^{-1}$ 表示)和晶片内不均匀度(WIWNU) 的百分比, 所用的步骤 I 的 CMP 浆料包括 0.05 wt. % 的 1,2,4-三唑。

图 6 说明在各种下压力下, 使用本发明两种不同的步骤 I 浆料的图案化晶片上的平坦化效率。

图 7 说明 10 wt. % 二氧化硅浆料的 ζ 电位和 pH 值与 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的函数关系。

图 8 说明利用步骤 I 浆料的覆盖的晶片的铜去除速率(以 $\text{\AA} \text{ min}^{-1}$ 表示)与下压力的关系, 所用的步骤 I 浆料包含 5 wt. % 的过氧化氢。

图 9 说明在各种下压力下, 使用根据本发明步骤 I 浆料在图案化晶片上的平坦化效率。

图 10 说明模拟本发明的原位、单台板处理次序的铜连续去除速率。

发明详述及其优选实施方案

本发明涉及化学机械抛光组合物及方法, 其中可以在单个处理台板上去除微电子器件基板上的铜和阻挡层材料。具体而言, 本发明涉

及在单个台板上的步骤 I 抛光组合物向步骤 II 抛光组合物的原位转化，即不用将微电子器件基板转移到另一台板上进行步骤 II 的处理。

本文中的“约”意指对应于规定值的 $\pm 5\%$ 。

为便于参考，“微电子器件”对应于制造用于微电子、集成电路或计算机芯片应用的半导体基板、平板显示器和微机电系统(MEMS)。应该理解的是，术语“微电子器件”并不具有任何方式的限制意义，并包括最终将成为微电子器件或微电子组件的任何基板。

本文中定义的“介电覆盖材料”对应于包括例如 SiON、SiCOH、SiCN 和 Si₃N₄ 的化合物。

本文中的晶片内不均匀度(WIWN)对应于晶片断面上材料去除的变化的量度。更具体地说，WIWN 为 49 个测量点上的 Cu 去除量相对于 49 个测量点上的平均 Cu 去除量的百分比标准偏差，所基于的是所述 49 个测量点上的平均 Cu 去除量。优选的是，WIWN 小于约 5%。

本文中的“充分地去除”对应的是所涉及材料的去除使得在特定的 CMP 处理步骤之后，图样之间超过 50%的区域已经露出下面的材料，优选的是露出超过 90%，更优选的是露出超过 95%，最优选的是露出超过 99%。例如，步骤 I 铜去除方法在处理步骤完成时图样之间应露出超过 99%的下面的阻挡物。

在 CMP 中配制浆料以独立地控制待抛光图案的不同材料之间的相对抛光速率。例如，步骤 I 浆料用于迅速地去固体相铜并均匀地使形貌平坦化。步骤 II 浆料用于去除阻挡层材料和任意的部分覆盖物和/或介电层。通常情况下，将具有铜层和阻挡层材料的微电子器件基板置于第一台板上进行步骤 I 抛光，从而去除铜层并使之平坦化，然后随即

转移到另一台板上进行步骤 II 的抛光，从而去除阻挡层材料。使用另外的台板进行步骤 II 处理是不利的，部分原因是生产能力方面的考虑以及工具的限制。

在单个台板上对微电子器件基板进行化学机械抛光需要将步骤 I 浆料和步骤 II 浆料顺序地引入到同一台板上。即使在两种不同的浆料向同一台板的引入之间进行漂洗，pH 值振荡、化学品和/或磨料之间的不相容性以及其它的问题也会使抛光性能劣化或造成缺陷性问题。

本发明克服了现有技术中单台板 CMP 配方及方法所带来的种种问题。具体而言，本发明涉及彼此相容的步骤 I 与步骤 II 的 CMP 配方，正因如此，可以将它们顺序地引入到同一个台板上。此外，本发明的一个实施方案涉及单台板多步骤 CMP 方法，其在各步骤之间包括垫清洗步骤，从而最大限度地减小前一步骤的浆料对后续步骤的影响。此外，本发明的另一方面涉及一种 CMP 方法，其包括在单个台板上的步骤 I 抛光组合物向步骤 II 抛光组合物的原位转化，即不用将微电子器件基板转移到第二台板上进行在那里的步骤 II 处理。本文中所述的 CMP 组合物及其方法可以确保在步骤 I 期间体相铜的迅速、有效和选择性的去除及平坦化，以及在步骤 II 期间残留铜、阻挡层材料的选择性去除和任选的介电叠层的部分去除，其中步骤 I 和步骤 II 处理均在同一台板上完成。

本文中定义的“步骤 I”对应于去除其上具有体相铜的基板表面上的体相铜并使之平坦化的 CMP 方法以及在所述 CMP 方法期间所使用的浆料制剂。此外，步骤 I 的方法可以包括“软着陆”或“触地”，其对应于步骤 I 抛光方法中的某些点，在此可以减小抛光机的下压力，从而减少基板表面上铜的凹陷和/或侵蚀。“软着陆”或“触地”优选止于可检出的处理终点。当达此终点时可以开始过抛光。进行过抛光是为了去除阻挡材料表面上的残留铜，同时最大程度地减少铜图样的额外凹陷或侵蚀。

本文中定义的“步骤 II”对应于去除微电子器件基板表面上的残留铜、阻挡层材料、诸如 SiON 的介电覆盖材料或任选的一些介电的 CMP 方法，以及在所述 CMP 方法期间所使用的浆料制剂。通常采用固定的工艺时间对步骤 II 方法进行控制，但也可以通过终点系统控制该方法，且在检出步骤 II 抛光终点后可以包括过抛光步骤。

本文中定义的“阻挡层材料”对应于任何这样的材料，其在本领域中用于密封金属连线(例如铜互连线)，从而最大程度地减少所述金属(例如铜)向介电材料中的扩散。优选的阻挡层材料包括钽、钛、钇、钪、钨以及其它难熔金属和它们的氮化物及硅化物。在本发明广泛描述的下文中具体涉及到的钽旨在提供本发明的说明性实施例，不意味着以任何方式进行限制。

本发明的步骤 I 的 CMP 制剂中基于组合物总重量而言包括按下述范围存在的至少一种氧化剂、至少一种钝化剂、至少一种螯合剂、磨料、至少一种溶剂和任选的至少一种 pH 调节剂：

组分	%重量
氧化剂	约 0.05%至约 20.0%
钝化剂	约 0.001%至约 10.0%
螯合剂	约 0.001%至约 20.0%
磨料	约 0.01%至约 20.0%
溶剂	约 30%至约 99.4%
pH 调节剂	0 至约 1%

步骤 I 制剂的 pH 值范围是约 2 至约 12，优选为约 4 至约 6，还更优选为约 4.5 至约 5.5。溶剂相对于氧化剂的摩尔比范围是约 1:1 至约 100:1，优选为约 10:1 至约 80:1，最优选为约 25:1 至约 45:1，溶剂相对于螯合剂的摩尔比范围是约 1:1 至约 250:1，优选为约 100:1 至约 150:1，溶剂相对于钝化剂的摩尔比范围是约 500:1 至约 8000:1，优选为约 500:1

至约 1000:1 或约 6500:1 至约 7500:1, 溶剂相对于磨料的摩尔比范围是约 50:1 至约 700:1, 优选为约 200:1 至约 600:1。

在本发明的广泛实践中, 步骤 I 的 CMP 制剂可以包含至少一种氧化剂、至少一种钝化剂、至少一种螯合剂、磨料、溶剂和任选的至少一种 pH 调节剂, 或由上述物质构成, 或者基本上由上述物质构成。一般而言, 对氧化剂、钝化剂、螯合剂、磨料、溶剂和任选的 pH 调节剂彼此之间的具体比例和数量可以作适当的改动, 从而对微电子器件基板上的体相铜层提供理想的去除作用, 在本领域的技术范围内无需进行过多的工作便可以容易地确定这一点。重要的是, 步骤 I 的 CMP 制剂中不含有过硫酸盐及亚磷酸和/或其盐。

在本发明特别优选的实施方案中, 步骤 I 制剂中基于组合物总重量而言包括按下述范围存在的下述组分:

组分	%重量
氧化剂	约 3.0%至约 6.0%
钝化剂	约 0.01%至 0.7%
螯合剂	约 1.0%至约 4.0%
磨料	约 0.7%至约 1.3%
溶剂	约 88%至约 95.2%
pH 调节剂	约 0.001%至约 0.5%
pH 值	约 4.5 至约 5.5

本文的步骤 I 制剂中的磨料组分可以为任何适当的类型, 包括但不限于: 氧化物、金属氧化物、氮化硅、碳化物等。具体的例子包括二氧化硅、氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化铁、二氧化铈、氧化锆、氧化锡、二氧化钛以及两种或多种此类组分的混合物, 其为合适的形式例如为细粒、微粒、粒子或其它的分立形式。或者另外, 磨料可以包括由两种或多种材料形成的复合粒子, 如 NYACOL®氧化铝涂覆的胶体二氧化硅(Nyacol Nano Technologies, Inc., Ashland, MA)或所述

磨料的不同粒度分布的混合物或其任意组合。可以利用有机聚合物粒子作为磨料，例如包括热固性和/或热塑性树脂。在本发明的广泛实践中适用的树脂包括环氧化物、氨基甲酸乙酯、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚烯烃和(甲基)丙烯酸树脂。两种或多种有机聚合物粒子的混合物可以用作磨料介质，还有包含无机及有机组分的粒子。优选的是，选择磨料或对其进行改性，从而使之与酸性介质相容。

步骤 I 制剂的优选磨料组分的直径范围是约 10 nm 至约 1000 nm，优选为约 20 nm 至约 90 nm。

步骤 I 组合物的氧化剂包括能除去金属的电子并提升原子价的任何物质，包括但不限于过氧化氢(H_2O_2)、硝酸铁($Fe(NO_3)_3$)、碘酸钾(KIO_3)、高锰酸钾($KMnO_4$)、硝酸(HNO_3)、亚氯酸铵(NH_4ClO_2)、氯酸铵(NH_4ClO_3)、碘酸铵(NH_4IO_3)、过硼酸铵(NH_4BO_3)、高氯酸铵(NH_4ClO_4)、高碘酸铵(NH_4IO_3)、四甲基亚氯酸铵($(N(CH_3)_4)ClO_2$)、四甲基氯酸铵($(N(CH_3)_4)ClO_3$)、四甲基碘酸铵($(N(CH_3)_4)IO_3$)、四甲基过硼酸铵($(N(CH_3)_4)BO_3$)、四甲基高氯酸铵($(N(CH_3)_4)ClO_4$)、四甲基高碘酸铵($(N(CH_3)_4)IO_4$)、过氧化氢脲($(CO(NH_2)_2)H_2O_2$)。用于本发明中步骤 I 组合物的优选氧化剂是过氧化氢。

这里的步骤 I 组合物所使用的术语螯合剂意指在水溶液的存在下能溶解或腐蚀氧化的铜材料的任何物质。在本发明中适用的铜螯合剂和蚀刻剂包括但不限于无机酸和有机酸、胺和氨基酸(即甘氨酸、丙氨酸、柠檬酸、乙酸、马来酸、草酸、丙二酸、邻苯二甲酸、丁二酸)、次氨基三乙酸、亚氨基二乙酸、乙(撑)二胺、CDTA 和 EDTA。优选的螯合剂是甘氨酸。

本文中的术语钝化剂意指在 CMP 期间，能与新鲜的铜表面和/或氧化的铜薄膜发生反应、从而钝化铜层并防止铜表面的过度腐蚀的任

何物质。优选的是，本发明中步骤 I 组合物中的钝化剂可以包含一种或多种抑制剂组分，所述的抑制剂组分包括例如：三唑，例如 1,2,4-三唑 (TAZ)，或用诸如 C₁-C₈ 烷基、氨基、硫醇基、巯基、亚氨基、羧基及硝基的取代基取代的三唑，例如苯并三唑、甲苯基三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑、1-氨基-1,2,4-三唑、羟基苯并三唑、2-(5-氨基-戊基)-苯并三唑、1-氨基-1,2,3-三唑、1-氨基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,2,4-三唑、3-异丙基-1,2,4-三唑、5-苯基硫醚-苯并三唑、卤代苯并三唑(卤素= F、Cl、Br 或 I)、萘并三唑等，以及噻唑、四唑、咪唑、磷酸酯、硫醇和吡嗪，例如 2-巯基苯并咪唑(MBI)、2-巯基苯并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巯基噻唑啉、5-氨基四唑、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪、噻唑、三嗪、甲基四唑、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亚甲基四唑、1-苯基-5-巯基四唑、二氨基甲基三嗪、咪唑啉硫酮、巯基苯并咪唑、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑、磷酸三甲苯酯、咪唑、苯并异二唑(indiazole)等。诸如草酸、丙二酸、丁二酸、次氨基三乙酸、亚氨基二乙酸及其组合的二羧酸也是适用的钝化剂。重要的是，步骤 I 的 CMP 制剂中的三唑化合物与苯并三唑化合物之比最优选为小于 1:1 或大于 100:1。优选的钝化剂包括三唑及其衍生物。在一个特定的实施方案中，优选的钝化剂为 1,2,4-三唑(TAZ)。

在一个特别优选的实施方案中，步骤 I 的 CMP 浆料基本上不含有聚氧化乙烯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚和聚氧化亚烷基加成聚合物。在另一特别优选的实施方案中，步骤 I 的 CMP 浆料基本上不含有具有 4 至 6 个碳原子的烷基胺或烷氧基烷基胺。仍在另一特别优选的实施方案中，步骤 I 的 CMP 浆料基本上不含有诸如月桂酸、亚油酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、癸二酸及十二烷二酸(dodecanedioic acid)的脂族羧酸。本文中定义的“基本上不含有”对应的是，基于所述组合物的总重量而言，低于组合物的约 0.5 wt. %，更优选低于组合物的 0.05 wt. %，最优选低于组合物的

0.005 wt. %。

根据所需的步骤 I 的 CMP 平坦化的结果,可以改变钝化剂的浓度,从而调节铜的去除速率而不损害平坦化的效率。如在下文中介绍到的,提出的两种步骤 I CMP 浆料包括制剂 A 和 B,所基于的是组合物的总重量:

制剂 A

<u>甘氨酸</u>	<u>3 wt. %</u>
<u>1,2,4-三唑</u>	<u>0.4 wt. %</u>
<u>酸稳定性二氧化硅</u>	<u>1 wt. %</u>
<u>H₂O₂</u>	<u>5 wt. %</u>
<u>KOH 或 HNO₃</u>	<u>0.02-0.05 wt. %</u>
<u>水</u>	<u>余量</u>
<u>pH 5.0-5.1</u>	

制剂 B

<u>甘氨酸</u>	<u>3 wt. %</u>
<u>1,2,4-三唑</u>	<u>0.05 wt. %</u>
<u>酸稳定性二氧化硅</u>	<u>1 wt. %</u>
<u>H₂O₂</u>	<u>5 wt. %</u>
<u>HNO₃</u>	<u>0.005 wt. %</u>
<u>水</u>	<u>余量</u>
<u>pH 5.1</u>	

本发明中的步骤 II 的 CMP 制剂基于组合物总重量而言包括按下述范围存在的至少一种氧化剂、至少一种钝化剂、至少一种阻挡层去除增强剂、至少一种选择性添加剂、磨料、溶剂和任选的至少一种 pH 调节剂:

组分	%重量
氧化剂	约 0%至约 20.0%
钝化剂	约 0.01%至约 10.0%
阻挡层去除增强剂	约 0.01%至约 10.0%
选择性添加剂	约 0.001%至约 10.0%
磨料	约 1.0%至约 30.0%
溶剂	约 20%至约 98.98%
pH 调节剂	0 至约 1%

步骤 II 制剂的 pH 值范围是约 2 至约 12，优选的范围是约 2 至约 5。溶剂相对于氧化剂的摩尔比范围是约 100:1 至约 2000:1，优选为约 700:1 至约 1300:1，最优选为约 1000:1 至约 1200:1，溶剂相对于钝化剂的摩尔比范围是约 500:1 至约 3000:1，优选为约 1500:1 至约 2000:1，最优选为约 1650:1 至约 1800:1，溶剂相对于磨料的摩尔比范围是约 1:1 至约 100:1，优选为约 20:1 至约 60:1，溶剂相对于阻挡层去除增强剂的摩尔比范围是约 1000:1 至约 4000:1，优选为约 2500:1 至约 3000:1，溶剂相对于选择性添加剂的摩尔比范围为大于 50,000: 1。

在本发明的广泛实践中，步骤 II 的 CMP 制剂可以包含至少一种氧化剂、至少一种钝化剂、至少一种阻挡层去除增强剂、至少一种选择性添加剂、磨料材料、溶剂和任选的 pH 调节剂，或由上述物质构成，或者基本上由上述物质构成。一般而言，对氧化剂、钝化剂、阻挡层去除增强剂、选择性添加剂、磨料材料、溶剂和任选的 pH 调节剂彼此之间的具体比例和数量可以作适当的改动，从而对微电子器件基板上的阻挡层材料提供理想的去除效果，在本领域的技术范围内无需进行过多的努力便可以容易地确定这一点。重要的是，步骤 II 的 CMP 制剂中不含有过硫酸盐及亚磷酸和磷酸和/或其盐。

在本发明的一个特别优选的实施方案中，制剂基于组合物总重量

而言包括按下述范围存在的下述组分：

组分	%重量
氧化剂	约 0.05%至约 0.5%
钝化剂	约 0.1%至 0.4%
阻挡层去除增强剂	约 0.1%至约 0.5%
选择性添加剂	约 0.05%至约 0.5%
磨料	约 5.0%至约 12.0%
溶剂	约 86.1%至约 94.7%
pH 调节剂	约 0.001%至约 0.5%
pH 值	约 3 至约 4

在一个特别优选的实施方案中，步骤 II 制剂可以由制剂 C 代表：

制剂 C

1,2,4-三唑	0.2 wt. %
邻苯二甲酸	0.3 wt. %
聚丙烯酸(2.000 MW)	0.1 wt. %
酸稳定性二氧化硅	10 wt. %
H ₂ O ₂	0.15 wt. %
KOH 或 HNO ₃	0.06-0.09 wt. %
水	余量
pH 约 3.5	

步骤 II 制剂中优选的磨料组分也是酸稳定性的二氧化硅。步骤 II 磨料优选的直径范围是约 10 nm 至约 1000 nm，优选为约 20 nm 至约 90 nm。

对于步骤 II 的 CMP 制剂可以考虑的氧化剂包括本文中对步骤 I 的 CMP 制剂所列举的那些。步骤 I 与步骤 II 制剂中的氧化剂彼此可以相同或不同。优选的是，步骤 II 的氧化剂为过氧化氢。

对于步骤 II 的 CMP 制剂可以考虑的钝化剂优选包括本文中对步骤 I 的 CMP 制剂所列举的那些。步骤 I 与步骤 II 制剂中的钝化剂彼此可以相同或不同。在优选的实施方案中，步骤 I 与步骤 II 均使用相同的钝化剂。此外，在优选的 pH 值状态下钝化剂不应对磨料的 ζ 电位具有可以测得的影响。优选的是，步骤 II 钝化剂为 1,2,4-三唑。

添加阻挡层去除增强剂以提高在步骤 II 处理期间的阻挡层材料的去除速率。优选的是，本发明的步骤 II 制剂中的去除增强剂可以包含一种或多种阻挡层去除组分，包括例如邻苯二甲酸、水杨酸、苯甲酸及其它的芳族羧酸。优选的是，步骤 II 阻挡层去除增强剂为邻苯二甲酸。

添加选择性添加剂以降低步骤 II 处理期间的铜去除速率，从而控制选择性。在优选的实施方案中，为防止残留的铜缺陷，(以非零的速率)除去一些铜。优选的是，本发明步骤 II 制剂中的选择性添加剂可以包含一种或多种选择性组分，包括例如聚(丙烯酸)、阴离子表面活性剂以及其它的聚电解质。优选的是，选择性添加剂是分子量为约 400 至约 8,000,000 的聚(丙烯酸)(PAA)。

在一个特别优选的实施方案中，本发明步骤 II 的 CMP 制剂包括在 pH 值约 3.5 的水溶液中的酸稳定性二氧化硅、1,2,4-三唑、 H_2O_2 、邻苯二甲酸和 PAA。

在本发明的步骤 I 及步骤 II 制剂中使用的溶剂可以为单组分溶剂或多组分溶剂，这取决于具体的应用情况。步骤 I 与步骤 II 制剂中的溶剂彼此可以相同或不同，优选的是彼此相同。在本发明的一个实施方案中，CMP 组合物中的溶剂为水。在另一实施方案中，溶剂包括一种或多种有机溶剂，如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、甘油等。在又一实施方案中，所述溶剂包括水-有机溶剂溶液。为了提供溶剂化/悬浮介质，在本发明的通常实践中可以使用很多种的溶剂类

型和具体的溶剂介质，其中在该溶剂化/悬浮介质中磨料被分散并引入其它的组分，以提供应用到 CMP 单元的台板上的适当特性(例如浆料形式)的组合物，从而对微电子器件基板上的铜及阻挡层材料提供理想的抛光水平。

本发明步骤 I 和步骤 II 的 CMP 制剂中任选可以使用酸和碱以调节 pH 值。举例来说，示例性的酸包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、异戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、乳酸、盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、苹果酸、富马酸、丙二酸、戊二酸、乙醇酸、水杨酸、1,2,3-苯三羧酸、酒石酸、葡萄糖酸、柠檬酸、邻苯二甲酸、焦儿茶酚酸、连苯三酚羧酸、没食子酸、单宁酸以及包括前述或其它类型的两种或多种酸的混合物。举例来说，示例性的碱包括，例如氢氧化钾、氢氧化铵和四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵、三甲基羟乙基氢氧化铵、甲基三(羟乙基)氢氧化铵、四(羟乙基)氢氧化铵和苄基三甲基氢氧化铵。优选的是，该碱为 KOH。

此外，步骤 I 和步骤 II 的 CMP 制剂中可以进一步包含附加的组分，包括但不限于消泡剂、杀菌剂、流变剂和表面活性剂。

在另一实施方案中，上文所述的步骤 I 的 CMP 制剂中的磨料为阳离子磨料，例如氧化铝，上文所述的步骤 II 的 CMP 制剂中的磨料为已经过处理变为阳离子性的阴离子性磨料材料，因此增大了 CMP 处理期间步骤 I 与步骤 II 磨料材料在单台板上的相容性。

在背景技术部分中已经介绍过，一般来说，步骤 I 浆料包括阳离子性的氧化铝，步骤 II 浆料包括阴离子性的二氧化硅。为了实现在一个台板上的 CMP 处理，磨料材料必须是电性排斥的，即步骤 I 和步骤 II 的磨料必须具有相同的电荷。所以，如果采用在步骤 I 和步骤 II 的 CMP 制剂中通常使用的磨料(即分别为氧化铝和二氧化硅)，则在将步骤 II 浆料引入到单个的台板上之时或之前必须使它们中的一个的电荷

反转。

为了这一目的，现在发现，通过使二氧化硅在酸性环境中接触诸如 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 的金属离子和/或十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)可以使二氧化硅上的阴离子电荷反转。这种电荷反转将有助于提供步骤 I 浆料与步骤 II 浆料之间的相容性，尤其是如果诸如氧化铝的阳离子性磨料包括在步骤 I 浆料中的话。最优选的是，在制造浆料期间完成电荷反转，从而最大程度地减少晶片对诸如 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 的非吸附金属离子和/或 CTAB 的接触。

可以单独包装制剂或者在使用之时或在根据上游的储槽中进行混合的多部分制剂的形式提供本发明的 CMP 制剂。多部分制剂的优点在于相对于单独包装制剂其保存期的延长。相对于多部分制剂来说，随着时间的推移，单独包装制剂更易于分解并改变其性能，这是由于在单独包装 CMP 制剂中存在氧化剂的缘故。在本发明的广泛实践中，可以特定倍数的方式对单独包装制剂或多部分制剂的独立包装部分的浓度作很大的改变，即更稀或更浓，且应该理解的是，本发明的 CMP 制剂可以在不同的情况下且选择性地包括与本文中披露的成分一致的任意组合，或者由上述的组合构成，或基本上由上述的组合构成。

在一个实施方案中，单独地将 CMP 制剂中的每一个成分传送到抛光台上，用以在台上进行混合，从而构成使用的 CMP 制剂。在另一实施方案中，将 CMP 制剂配制成两部分的制剂，其中第一部分包含在适当溶剂中的磨料和钝化剂，第二部分包含氧化剂和螯合剂。仍在另一实施方案中，将 CMP 制剂配制成两部分的制剂，其中第一部分包含在适当溶剂中的磨料、钝化剂和螯合剂，第二部分包含氧化剂。本文中公开的多部分制剂的实施方案并不意味着以任何方式进行限制，并可以包括替代性的组合。在所有这些不同的实施方案中，在使用之时(例如在抛光台、抛光带等上进行混合)、在即将到达抛光台之前在适当的容器中、或者由 CMP 制剂的制造者和/或供应者进行各成分或各部分的

混合，从而形成最终的制剂。

在又一实施方案中，可以按大于在抛光期间优选浓度的至少三至四倍的浓度提供本文中所述的制剂中的单独部分。因此，可以在使用之时(例如在抛光台、抛光带等处进行混合)或在适当的容器中在即将到达抛光台之前，用适当的溶剂对浓缩制剂中的各部分进行稀释。例如，可以按约 0.1:1 至约 4:1、优选约 1:1 至约 3:1 的范围，用溶剂对包含本文中所述摩尔比范围的浓缩 CMP 浆料进行稀释，从而形成本文中所述的任何优选组合物。优选的是，所述稀释溶剂包括具体 CMP 浆料组合物的溶剂。

因此，本发明的另一方面涉及一种试剂盒，其在一个或多个容器中包括上文所述的适合于形成本发明制剂的组分。试剂盒的容器可以为包括基于含氟聚合物材料的 NOWPak®容器(Advanced Technology Materials, Inc., Danbury, Conn., USA)。

在实践中，将步骤 I 制剂传送到台板上进行步骤 I 处理，其可以分为三个子步骤：体相铜的去除、“软着陆”和过抛光。体相铜去除子步骤的处理条件包括约 0.1 psi 至约 7 psi、优选为约 3 psi 至约 7 psi 的台板垫下压力。参考图 8，其代表覆盖的样品晶片的体相铜去除，所用的步骤 I 浆料包含 5 wt. %的 H_2O_2 ，可以看出，使用更大的下压力可以获得更高的生产量。

软着陆子步骤的处理条件包括约 0.1 psi 至约 7 psi、优选小于或等于 3 psi 的台板垫下压力。当达到终点时停止软着陆子步骤，本领域的技术人员很容易对此进行确定。终点方法包括但不限于磨擦或转矩测量、涡电流厚度测量、膜反射率测量、图像分析和化学传感。过抛光的处理条件包括约 0.1 psi 至约 4 psi 的台板垫下压力，优选小于或等于 3 psi。本领域的技术人员易于确定过抛光时间的长度。在一个优选的实施方案中，体相铜去除的下压力大于软着陆的下压力，而后者大于过

抛光的下压力。

如本领域的技术人员可以确定的，可以在相当大的范围上调节铜去除速率。在步骤 I 处理期间铜对钽的选择性优选为约 100:1 至约 1,000:1，优选约 400:1 至约 1000:1。

步骤 I 的 CMP 方法完成之后，可以用诸如水或垫清洗剂的溶剂对台板和微电子器件基板进行漂洗。优选的是，溶剂与在本文中所述步骤 I 和/或步骤 II 的 CMP 制剂中所用的相同，例如为水。垫清洗化学品优选为羧酸及其铵盐的溶液，例如商业产品 LP-12(ATMI, Danbury, CT, USA)，更优选为(用水)10:1 稀释的 LP-12。

此后，将步骤 II 的 CMP 制剂传送到台板上进行步骤 II 处理。重要的是，通过在使用之时(例如在抛光台、抛光带等上进行混合)、在适当的容器中在即将到达抛光台之前、或者由 CMP 制剂的制造者和/或供应者进行各成分或各部分的混合从而形成最终的制剂，以制备步骤 II 的 CMP 制剂。步骤 II 的处理条件包括约 0.1 psi 至约 7 psi 的下压力，优选为约 2.5 psi 至约 4 psi。

可以调整步骤 II 浆料，从而改变铜相对于阻挡层材料、相对于介电叠层的去除速率。具体来说，通过调节化学组成、磨料装填量、下压力及其它处理参数可以调整选择性。因此，可以根据不同的整合要求调整步骤 II 浆料，本领域的技术人员很容易对此进行确定。

表 1 中包括使用本发明的步骤 II 的 CMP 制剂时，在 3 psi 的下压力下覆盖的样品晶片在步骤 II 处理期间的铜、钽、TEOS 氧化物和 SiON 的去除速率。

表 1: 使用本发明的步骤 II 的 CMP 制剂时 Cu、Ta、介电和 SiON 的去除速率

层	去除速率/ $\text{\AA} \text{ min}^{-1}$
铜	464
钽	840
TEOS 氧化物	1032
SiON	1722

为了满足不同的整合要求，可以在宽范围上调节不同材料的去除速率选择性。这个选择可以涵盖从非选择性工艺到高度选择性工艺的范围。优选的是，步骤 II 期间的铜去除速率为约 $100 \text{ \AA} \text{ min}^{-1}$ 至约 $1,500 \text{ \AA} \text{ min}^{-1}$ ，最优选为约 $300 \text{ \AA} \text{ min}^{-1}$ 至约 $1000 \text{ \AA} \text{ min}^{-1}$ 。步骤 II 期间优选的铜对钽选择性和铜对介电选择性可以为约 10:1 至约 1:10，更优选为约 1:1 至 1:10。具体的目标取决于工艺集成的要求。

在一个实施方案中，在完成 CMP 方法的每一步之后，可以在下一处理步骤之前将抛光的基板从台板上移开。为了防止浆料的带出，在基板的抛光之前可以对抛光垫进行彻底的清洗。浆料的带出可能会在后续处理步骤期间改变材料的去除速率，因此在后续处理之前必须用溶剂或垫清洗溶液进行清洗。优选的是，所述溶剂与在本文中所述步骤 I 和/或步骤 II 的 CMP 制剂中所用的相同，例如为水。垫清洗化学品优选为羧酸及其铵盐的溶液，例如商业产品 LP-12 (ATMI, Danbury, CT, USA)，更优选为(用水)10:1 稀释的 LP-12。

在另一实施方案中，在 CMP 方法的步骤 I 完成以后，将步骤 II 的 CMP 制剂直接引入到其上具有步骤 I 的 CMP 制剂的抛光垫上，当确定必须将多少步骤 II 组分添加到台板垫上时需考虑步骤 I 组分的浓度，本领域的技术人员很容易对此进行确定。在又一实施方案中，在 CMP 方法的步骤 I 完成以后，用步骤 II 的 CMP 制剂对抛光垫进行漂洗。

本文中所述的 CMP 方法对应的是在单个台板上的步骤 I 抛光组合物向步骤 II 抛光组合物的原位转化，即不用将微电子器件基板转移到第二台板上进行步骤 II 处理。步骤 I 与步骤 II 的 CMP 制剂的充分相容性以及垫清洗步骤的有效性使得这种方法是可行的。应该理解的是，虽然所描述的本方法是在单台板上进行的，但本发明并不局限于此。例如，本方法可以包括在一个台板上使用步骤 I 浆料的步骤 I 处理，接着在不同的台板上使用步骤 II 浆料的步骤 II 处理。

以下的实施例仅为说明而非限制本发明。

实施例 1

如上文所述，优选的是，本发明的磨料组分在酸性介质中是稳定的，例如在 4 及以上的 pH 值范围中 ζ 电位低于约 -50 mV (即更负) 的酸稳定性胶体二氧化硅。对分别相当于标准的 3.1 wt. % ATMI OS70KL™ 70 nm 二氧化硅水基浆料和 4 wt. % 酸稳定性二氧化硅水基浆料的图 1 和 2 进行比较可以看出，酸稳定性二氧化硅浆料在整个 pH 值范围上是高度负性的，这就确保了更好的胶体稳定性，即，带电粒子相互排斥，从而克服了团聚的自然倾向。此外，酸性范围的稳定性确保了浆料的液体组分与磨料之间的 pH 值相容性。

实施例 2

图 3 说明包括 4 wt. % 酸稳定性二氧化硅和 0.4 wt. % 的 1,2,4-三唑钝化剂的水基浆料的电位滴定。重要的是，整个 pH 值范围上的 ζ 电位保持为充分带负电的状态，类似于没有钝化剂时的二氧化硅 (例如参见图 2)，后者表明在磨料与钝化剂之间的微弱相互作用。通过举例说明，图 4 代表的是观察到的磨料与钝化剂之间存在着充分的相互作用的实验。图 4 所示为包括 4 wt. % 酸稳定性二氧化硅和 0.4 wt. % 的 5-氨基,1H-四唑钝化剂的水基浆料的静电位。将图 4 的 ζ 电位曲线与图 2 的 (即，没有钝化剂时的酸稳定性二氧化硅) 进行比较可以看出，在 pH 值范围内曲线形状明显不同。这种静电位的明显差异表明了磨料与钝化剂之

间存在相互作用，这种是不希望的。

实施例 3

参考图 5 和 6，说明使用制剂 A 和 B 时的平坦化效率。图 5 所示为使用步骤 I 的 CMP 制剂 B 时以 \AA min^{-1} 表示的 Cu 去除速率和 WIWNU 与下压力的函数关系。可以看出，铜去除速率较高，且 WIWNU 较低，这对应于步骤 I 的 Cu 平坦化方法期间的优选结果。此外，参考图 6 可以看出，制剂 B 在制剂 A 时三分之一的下压力时具有大约相同的平坦化效率。

实施例 4

参考图 1、2 和 7，所示为二氧化硅上的电荷反转，用 1M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 滴定 10 wt. % 的二氧化硅浆料。可以看出，在没有 Fe^{3+} 离子时，在 pH 值为约 3 的情况下二氧化硅浆料的 ζ 电位是约 -25 mV，因此二氧化硅材料是阴离子性的。添加仅 0.5 mmol 的 Fe^{3+} 以后，在 pH 值为约 2.58 的情况下 ζ 电位是约 +30 mV，因此随着 Fe^{3+} 的加入，二氧化硅材料经历了电荷反转，变成阳离子性的。当在两步 CMP 方法期间期望使用不同的、但电相容的磨料材料时，这种电荷反转是有用的。

实施例 5

通过调节化学组成和磨料浓度可以对步骤 I 去除期间的去除速率和选择性进行调整。例如，表 2 包括利用本文中所述的制剂 A，在下压力为 3 psi 时覆盖的样品晶片在步骤 I 处理期间的铜去除速率和钽去除速率与氧化剂浓度的函数关系。

表 2: 在覆盖的样品晶片的步骤 I 处理期间铜和钽的去除速率与氧化剂的函数关系

浓度 H ₂ O ₂ /wt.%	Cu 去除速率/ Å min ⁻¹	Ta 去除速率/ Å min ⁻¹	选择性
3	9,000	11	818
5	6,500	14	465

参考表 2 和图 8 可以看出, 使用本文中所述的步骤 I 制剂可以实现良好的铜去除速率和铜对钽的优异选择性。

实施例 6

图 9 说明在图案化晶片上铜的平坦化效率与下压力(即, 3 psi 至 7 psi)的函数关系。平坦化效率由作为保留的台阶高度之函数的铜去除量表示。高平坦化效率对应于陡坡, 即, 在 0 Å 至 5000 Å 之间显示的去除铜的台阶高度快速降低。重要的是, 使用本文中所述的制剂 A 时改变下压力导致几乎相同的平坦化曲线。然而, 例如 3 和 5 psi 的较低下压力在减少基板表面暴露出阻挡层时的凹陷和侵蚀方面是有益的。

实施例 7

图 10 说明在单个垫上用于抛光晶片的步骤 I 和步骤 II 组合物的相容性。在每个相应的下压力下标记“未干”的第一条形显示仅使用步骤 I 浆料时的铜去除速率。在每个相应的下压力下标记“干”的第二和第三条形所示为覆盖的晶片的 Cu 去除速率, 所述覆盖的晶片在同一个垫上使用步骤 II 浆料进行晶片抛光后用步骤 I 浆料进行抛光。标记“干”与“未干”的去除速率的差别是微不足道的。因此, 两种浆料在单个垫上使用时是高度相容的。在同一垫上的整个序列的抛光步骤完成之后对图案化测试晶片进行的检查表明, 表面缺陷的量极低。这说明两种浆料制剂在单台板方法中使用时是高度相容的。

虽然在本文中参照本发明的具体方面、特征和示例的实施方案对

本发明进行了描述，但应理解的是，本发明的用途并不因此受到限制，而是可以延伸到并涵盖许多其它的变化、修改和替代性实施方案，本发明领域的普通技术人员基于本文中的公开内容可以意识到这些方案。相应地，应将下文中权利要求所要求保护的本发明广泛地解释和理解为其实质和范围之内的所有的这种变化、修改和替代性实施方案。

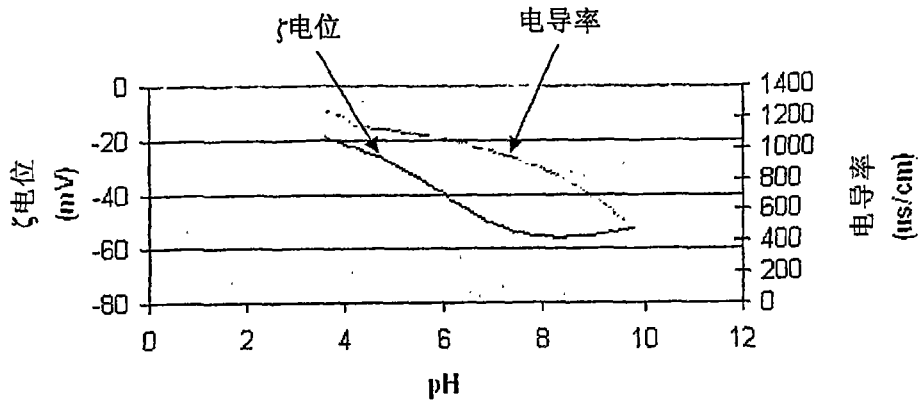


图1

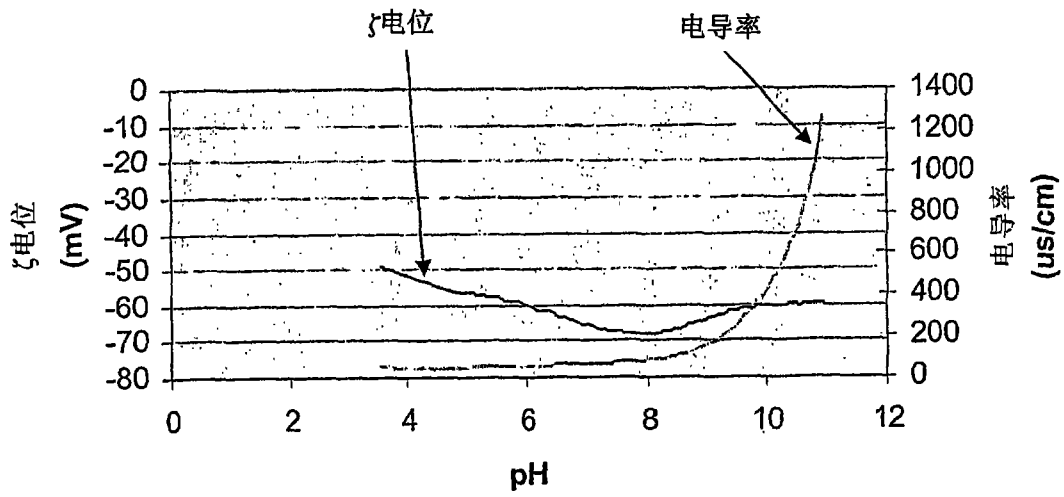


图2

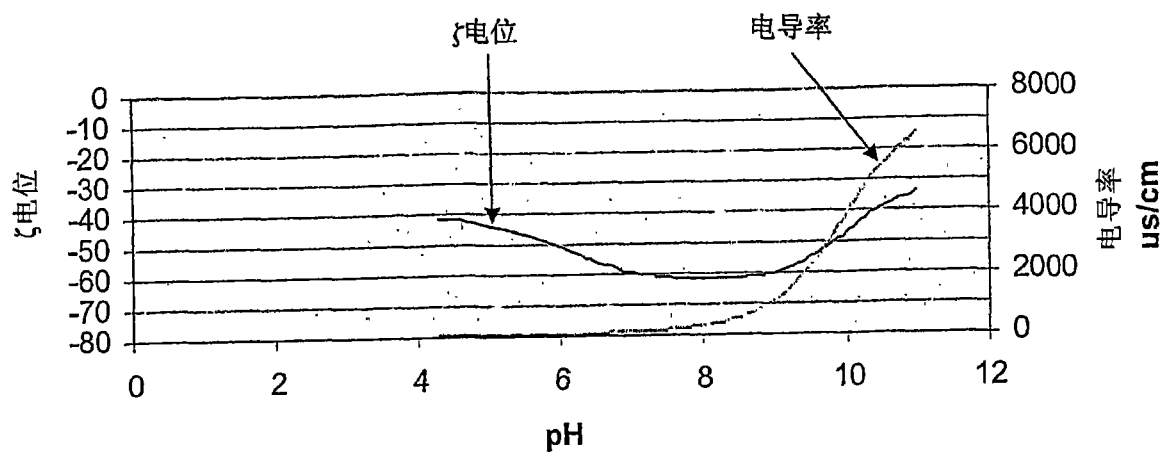


图3

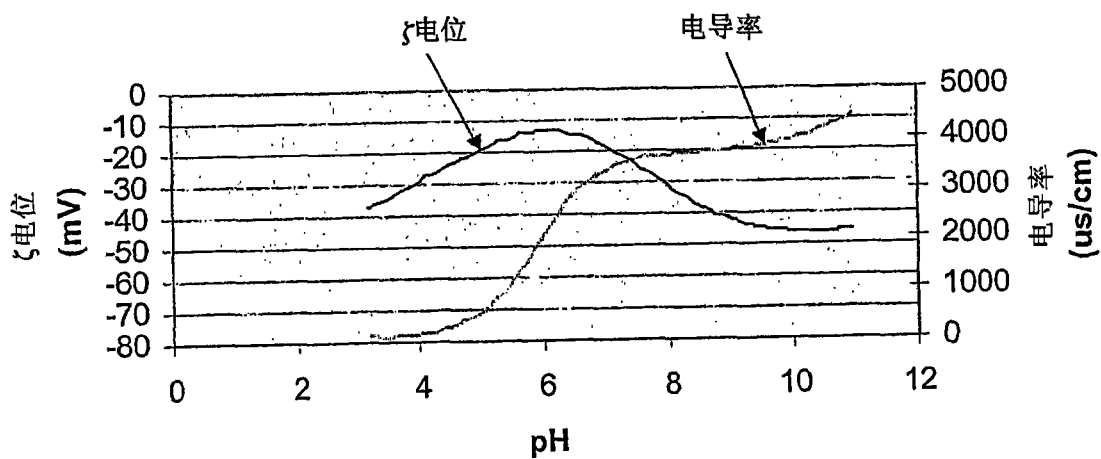


图4

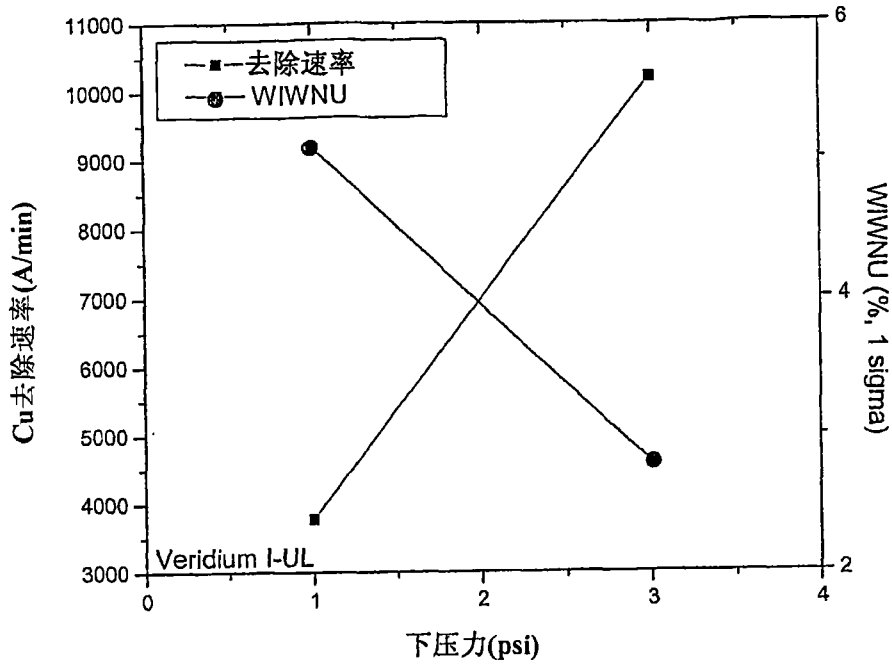


图5

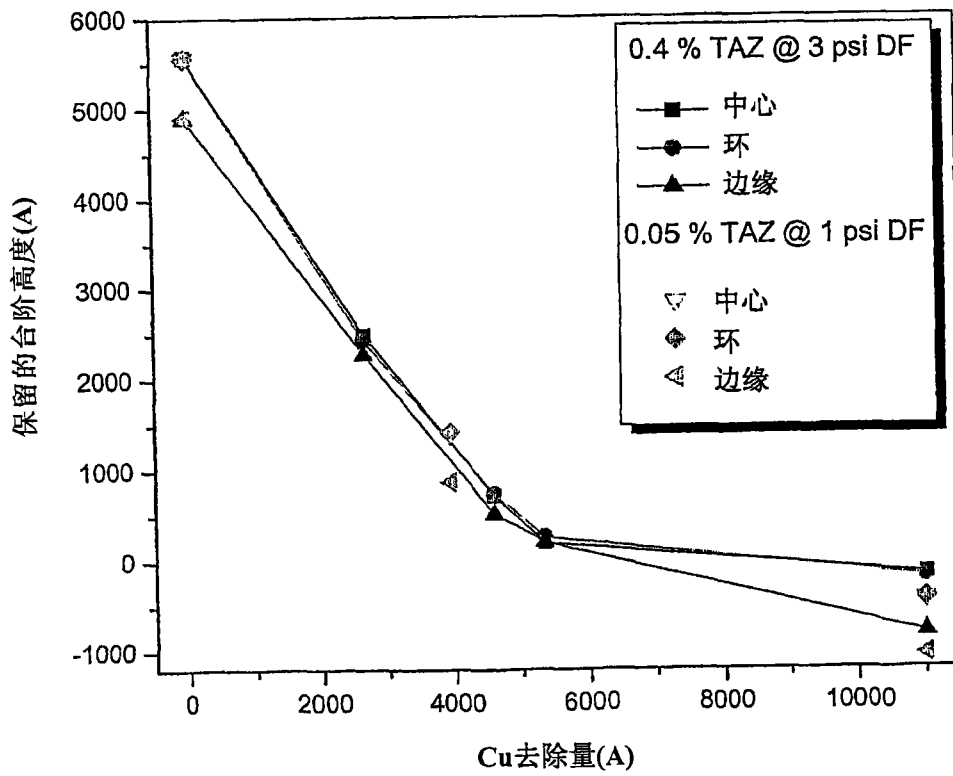


图6

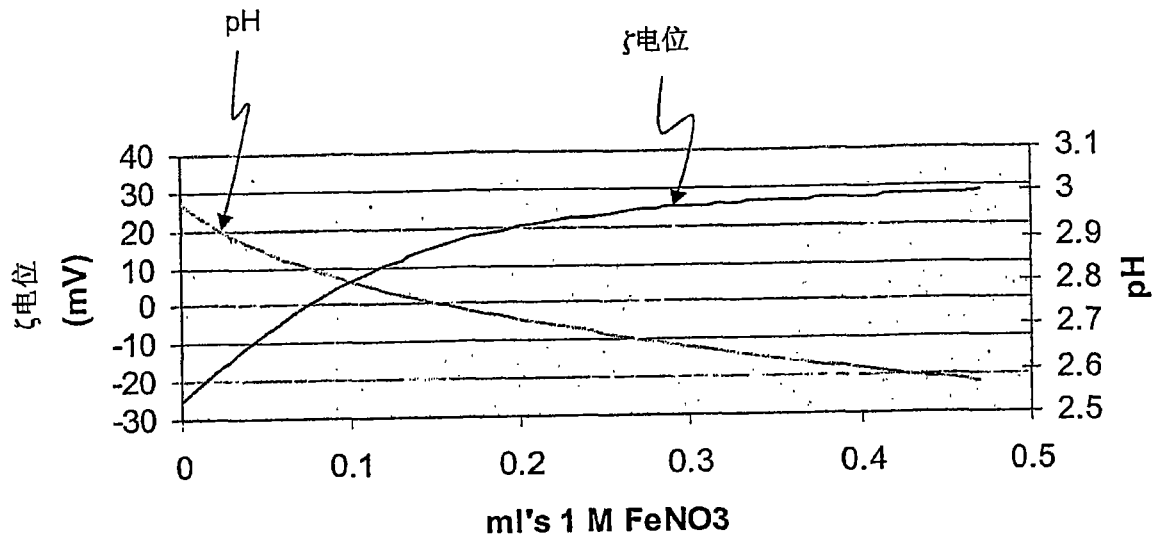


图7

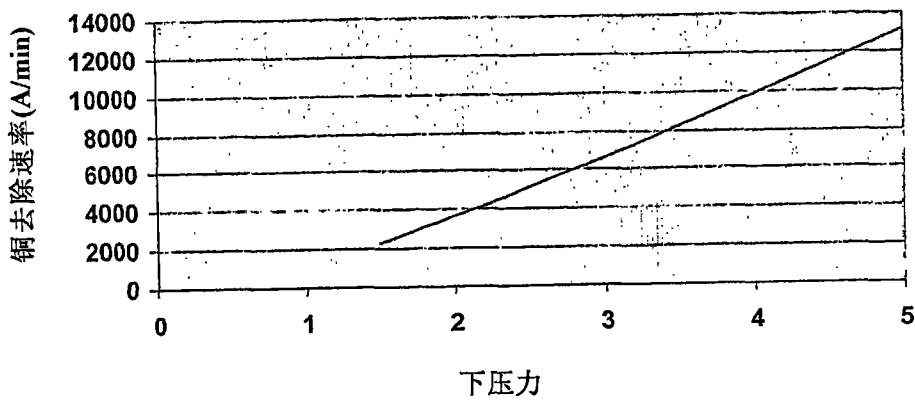


图8

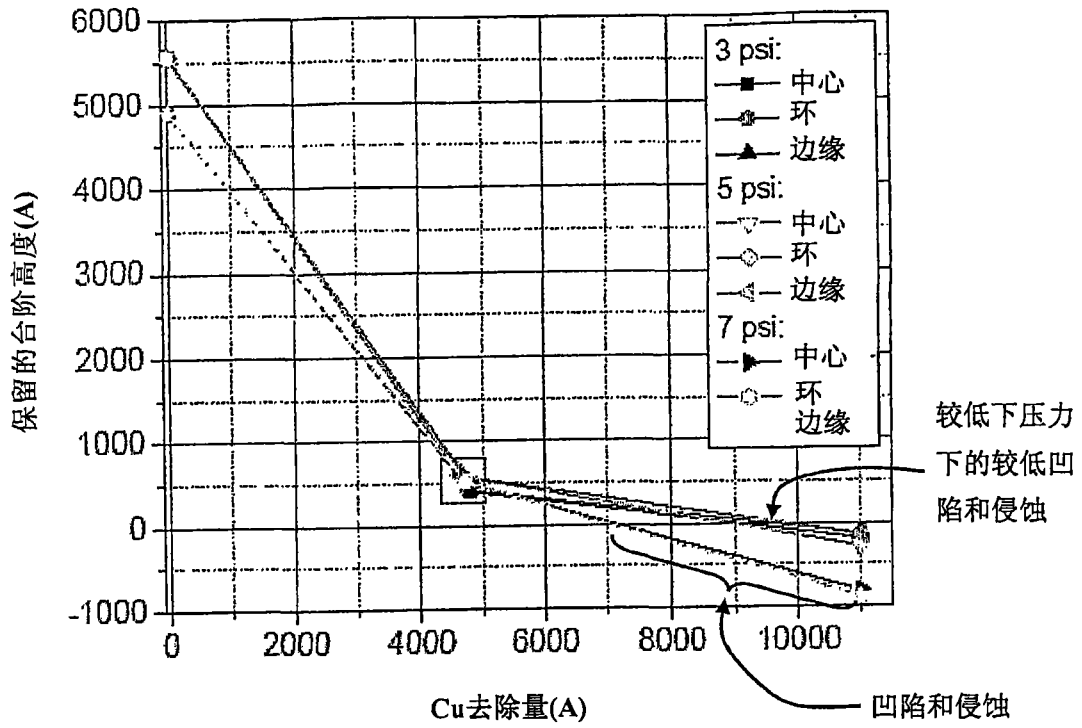


图9

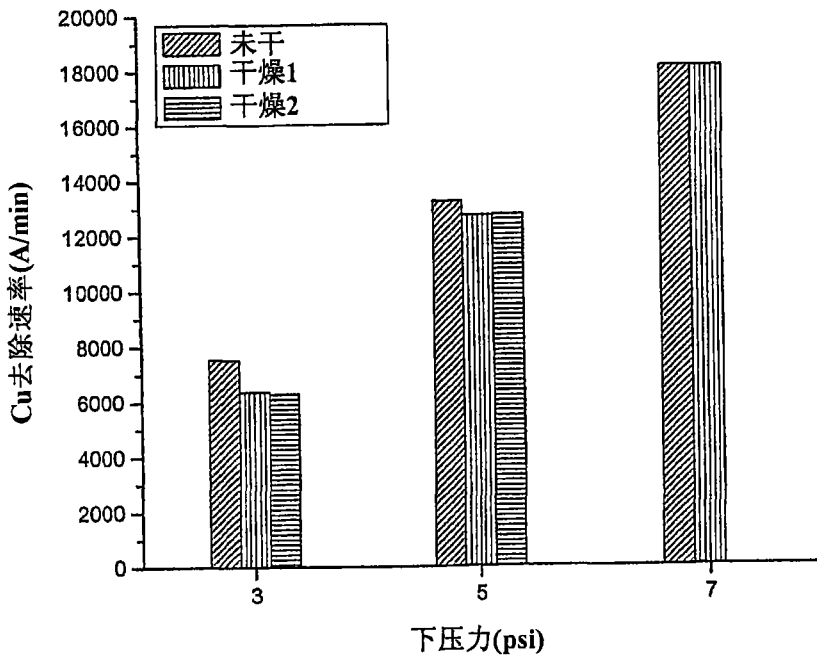


图10