(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101076575 B
(45)授权公告日 2014.11.26

(21)申请号 200580042525.0
(22)申请日 2005.10.25
(30)优先权数据
11/009,608 2004.12.10 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2007.06.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2005/038372 2005.10.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2006/065347 EN 2006.06.22
(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 杰弗里·S·科洛奇
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 樊卫民 郭国清
(51)Int.Cl.
C09G 1/00(2006.01)
C09G 1/02(2006.01)
审查员 李丽

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

抛光溶液

(57)摘要

本发明描述了包含两种不同有机酸的抛光溶液。第一有机酸为多官能氨基酸。第二有机酸选自:简单羧酸、羟基-羧酸、及其组合。简单羧酸可以是单官能或多官能的简单羧酸。本发明还描述了提供增强清除速率的包含两种不同有机酸的抛光溶液。本发明还描述了抛光表面的方法,所述表面包括含铜的金属表面。

CN 101076575 B

1. 一种包括第一有机酸和第二有机酸的抛光溶液；其中：

第一有机酸为多官能氨基酸；和

第二有机酸选自：简单羧酸、单官能羟基－羧酸、及其组合，

其中所述简单羧酸由碳、氢和一个或多个羧基组成，

其中术语“单官能”是指具有单个羧基的酸，而术语“多官能”是指具有多个羧基的酸。

2. 如权利要求 1 所述的抛光溶液，其中所述多官能氨基酸选自：亚氨基二乙酸、取代的亚氨基二乙酸和它们的组合。

3. 如权利要求 1 所述的抛光溶液，其中所述第二有机酸为单官能简单羧酸。

4. 如权利要求 3 所述的抛光溶液，其中所述单官能简单羧酸选自：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、3- 丁烯酸、及其组合。

5. 如权利要求 1 所述的抛光溶液，其中所述第二有机酸为多官能简单羧酸。

6. 如权利要求 5 所述的抛光溶液，其中所述多官能简单羧酸是双官能简单羧酸，其选自：草酸、丙二酸、甲基丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、及其组合。

7. 如权利要求 1 所述的抛光溶液，其中所述第二有机酸为单官能羟基－羧酸。

8. 如权利要求 7 所述的抛光溶液，其中所述单官能羟基－羧酸选自：甘油酸、乙醇酸、乳酸、羟基－丁酸、3- 羟基丙酸、甲基乳酸、及其组合。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的抛光溶液，还包括第三有机酸，其选自：简单羧酸、单官能羟基－羧酸、及其组合，

其中所述简单羧酸由碳、氢和一个或多个羧基组成。

10. 如权利要求 9 中任一项所述的抛光溶液，其中所述第二有机酸为单官能简单羧酸，所述第三有机酸为单官能羟基－羧酸。

11. 如权利要求 1-8 中任一项所述的抛光溶液，还包括研磨粒子和任选的下列物质中的至少一种：钝化剂、缓冲剂和氧化剂。

12. 一种包括第一有机酸和第二有机酸的抛光溶液，其中：

第一有机酸是第一多官能氨基酸，第二有机酸选自：

(i) 第二多官能氨基酸；

(ii) 单官能简单羧酸；

(iii) 多官能简单羧酸；

(iv) 单官能羟基－羧酸；

(v) 多官能羟基－羧酸；和

(vi) 它们的组合；

其中使用所述抛光溶液获得的清除速率大于基于如下两种清除速率通过线性估算而预测得到的清除速率：使用仅包含第一有机酸的抛光溶液获得的清除速率和使用仅包含第二有机酸的抛光溶液获得的清除速率，

其中所述简单羧酸由碳、氢和一个或多个羧基组成，

其中术语“单官能”是指具有单个羧基的酸，而术语“多官能”是指具有多个羧基的酸。

13. 如权利要求 12 所述的抛光溶液，其中使用所述抛光溶液获得的清除速率既大于使用仅包含第一有机酸的抛光溶液获得的清除速率，也大于使用仅包含第二有机酸的抛光溶液获得的清除速率。

14. 一种抛光基底表面的方法，该方法包括：

(a) 将权利要求 1-13 中任一项的抛光溶液引入到基底表面和抛光制品表面之间的界面，任选地，其中抛光溶液包括研磨粒子、钝化剂、缓冲剂和氧化剂中的至少一种，并且任选地，其中抛光制品是固定的研磨制品；和

(b) 在基底表面和抛光制品表面之间提供相对运动。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其中基底表面包括金属。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其中所述金属为铜。

抛光溶液

发明领域

[0001] 本发明提供了用于例如半导体晶片的化学机械平面化的抛光溶液。所述抛光溶液包括至少两种有机酸。本发明还提供了抛光基底表面的方法。

背景技术

[0002] 在制造半导体器件的过程中，晶片典型地经受许多加工步骤，包括沉积、构图和蚀刻。在一个或多个这些加工步骤后，可能有必要修饰晶片的表面，以例如获得高水平的表面平面性和均匀性。典型的表面修饰过程包括：研磨、精整、抛光和平面化。

[0003] 常规的表面修饰技术包括抛光，例如半导体晶片的化学机械平面化 (CMP)，其中使载体 (carrier) 组件中的晶片旋转并与 CMP 装置中的抛光垫接触。抛光垫安装在转盘或滚筒 (platen) 上。晶片安装在旋转 / 移动的载体或抛光头上，用可控的力将晶片压贴着旋转抛光垫。因此，CMP 装置在晶片表面和抛光垫之间产生抛光或研磨运动。能够在硅晶片本身上；在各种介电层如二氧化硅上；在导电层如铝和铜上；或在包含导电材料和介电材料两者的层上，如在大马士革波状花纹覆饰 (Damascene processing) 中，进行典型的 CMP。

[0004] 抛光溶液也称为工作液体，包含能被分配到垫和晶片上以帮助加工的化学试剂。通常，需要额外的抛光溶液组合物。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明涉及用于化学机械平面化的抛光溶液及其使用方法。

[0007] 简言之，在一方面，本发明提供了包括两种不同有机酸的抛光溶液。在一些实施方案中，第一有机酸为多官能氨基酸，第二有机酸选自简单羧酸，包括单官能和多官能的简单羧酸、和单官能羟基 - 羧酸；其中术语“单官能”是指具有单个羧基的酸，而术语“多官能”是指具有多个羧基的酸。

[0008] 在一些实施方案中，抛光溶液包括第三有机酸。在一些实施方案中，抛光溶液包括研磨粒子。在一些实施方案中，抛光溶液包括钝化剂。

[0009] 在另一方面，本发明提供了包括第一有机酸和第二有机酸的抛光溶液，其中：

[0010] (a) 第一有机酸是第一多官能氨基酸，第二有机酸选自：

[0011] (i) 第二多官能氨基酸；

[0012] (ii) 单官能简单羧酸；

[0013] (iii) 多官能简单羧酸；

[0014] (iv) 单官能羟基 - 羧酸；

[0015] (v) 多官能羟基 - 羧酸；和

[0016] (vi) 它们的组合；或者

[0017] (b) 第一有机酸为单官能羟基 - 羧酸，第二有机酸选自：

[0018] (i) 单官能简单羧酸；

[0019] (ii) 多官能简单羧酸；和

[0020] (iii) 它们的组合；

[0021] 其中使用所述抛光溶液获得的清除速率大于如下清除速率：基于使用仅包含第一有机酸的抛光溶液获得的清除速率和使用仅包含第二有机酸的抛光溶液获得的清除速率，通过线性估算预测该清除速率。在一些实施方案中，使用所述抛光溶液获得的清除速率既大于使用仅包含第一有机酸的抛光溶液获得的清除速率，也大于使用仅包含第二有机酸的抛光溶液获得的清除速率。

[0022] 在另一方面，本发明提供了抛光基底表面的方法，该方法包括：(a) 将本发明的抛光溶液引入到基底表面和抛光制品表面之间的界面；和 (b) 在基底表面和抛光制品表面之间提供相对运动。在一些实施方案中，抛光制品是固定的研磨制品。

[0023] 上面的发明概述并非用于描述本发明的每个实施方案。在下面的描述中也列出了本发明各种实施方案的细节。根据说明书和权利要求书，本发明的其它特征、目的和优点将是显而易见的。

[0024] 发明详述

[0025] 使用抛光垫来修饰基底表面的方法是公知的。通常，为了从晶片表面除去材料，使晶片表面与抛光垫接触，使它们相对于彼此进行运动。在修饰或精制构造晶片的暴露表面的一些常规方法中，可能使用抛光溶液。通常，抛光溶液包含可改进清除速率的化学试剂。在一些实施方案中，抛光溶液包含分散在液体中的许多松散研磨粒子。示例性的研磨制品包括美国专利第 6,238,592 号中描述的那些。上述过程通常被称为化学机械平面化 (CMP) 过程。

[0026] 使用固定研磨制品来修饰基底表面的方法也是公知的。一种所述的方法通常包括：以所需的压力和相对运动如旋转、直线、无规或其它方式，使基底和固定研磨制品之间接触。可以使用抛光溶液来改进清除速率。

[0027] 通常，研磨制品是能够从基底表面用机械和 / 或化学方法来清除材料的制品。研磨制品可以是固定的研磨制品，也就是说研磨制品包括在粘合剂中具有固定位置的许多研磨粒子。固定的研磨制品基本上不含有独立的研磨粒子，除了在平面化过程中可能产生的那些。尽管这些独立的研磨粒子可能短暂出现，但它们通常会从固定研磨制品和进行 CMP 的基底之间的界面上除去，基本上不会有助于表面修饰过程。研磨制品可以是固定的三维研磨制品，其中包含分散在至少一部分厚度中的研磨粒子，从而通过腐蚀可暴露额外的研磨粒子。研磨制品还可以有纹理，使得它包括凸起部分和凹陷部分，其中至少凸起部分包括在粘合剂中的研磨粒子。固定研磨制品描述于例如美国专利第 5,014,468；5,453,312；5,454,844；5,692,950；5,820,450；5,958,794；和 6,612,916 号；和 WO 98/49723 中。

[0028] 在一些实施方案中，研磨制品应提供良好的清除速率。在一些实施方案中，研磨制品能够产生经加工的基底如半导体晶片，其具有可接受的平整度和表面修饰、及最小凹陷。在一些实施方案中，经过一系列连续的表面修饰过程，固定研磨制品能够产生稳定水平的平整度、表面修饰或凹陷。在一些实施方案中，可能希望使用相同的固定研磨制品来加工不同的基底。

[0029] 半导体晶片可以包括基本上纯的表面或用涂料或另一种材料加工过的表面。具体地，半导体晶片的形式可以是存在或不存在活性微电子元件的空白晶片 (blank wafer)（也就是，在为了添加形态特征如导电区域和绝缘区域而进行加工之前的晶片），或者是经加工的晶片（也就是，在进行一种或多种加工步骤以向晶片表面添加形态特征之后的晶片）。术

语“经加工的晶片”还包括但不限于“覆盖 (blanket)”晶片，其中将空白晶片加工成包括一种材料（例如二氧化硅）的同质平面层、或两种或多种材料（例如二氧化硅、钽和铜）的层。在一些实施方案中，半导体晶片的暴露表面包括一个或多个含金属的区域，例如含铜的区域。

[0030] 在常规的半导体器件制造流程中，对空白硅晶片进行一系列加工步骤，以沉积包括两种或多种松散材料区域的均匀层，从而一起形成将要变成多级 (multi-tier) 结构的单级 (single tier)。可以通过本领域常用的任何手段，以各种方式形成在给定级内的个体元件。用于形成单级的材料及其应用顺序取决于具体器件的要求。用于形成级内单层的典型材料包括但不限于下列材料。绝缘层，即介电层，典型地为金属氧化物如二氧化硅、BPSG（硼磷硅酸盐玻璃）、PSG（磷硅酸盐玻璃）、或其组合。其它合适的介电层可以包括低介电常数 (K) 层，如掺碳的氧化物、多孔掺碳氧化物、多孔旋涂 (spin-on) 电介质和聚合物膜，以及介电常数通常在 1.0 至 3.5 的范围内，例如在 1.5 至 3.5 之间的其它材料。可以任选地在级内沉积绝缘盖和 / 或停止层 (stop layer)。盖和 / 或停止层的例子包括碳化硅和氮化硅。任选地，级内也可以包括粘合 / 屏障层。典型的粘合 / 屏障层可以包括 :例如钽、一氮化钽、钛、一氮化钛、铬、钼、钨或钌。用于金属层的材料的例子包括 :铝、铜和钨。

[0031] 在一些实施方案中，通过从电介质表面除去沉积金属部分和任选的粘合 / 屏障层部分，从而修饰、精炼或精整沉积的金属层。典型地，除去足够的表面金属，从而使晶片的经修饰外露表面包括金属、以及屏障层、盖层、氧化物介电材料、或其组合。暴露晶片表面的俯视图显示为平坦表面，其中金属对应着蚀刻图案，介电材料与金属相邻。

[0032] 通常，根据本发明，当抛光溶液存在并与基底和抛光垫或固定的研磨制品接触的情况下进行表面修饰时，将提高表面修饰。在一些实施方案中，抛光溶液包括水，例如自来水、蒸馏水或去离子水。在一些实施方案中，基于基底的性质（例如组成、表面网纹等）选择抛光溶液，以提供所需的表面修饰，而不会有害地影响或破坏基底。

[0033] 在一些实施方案中，抛光溶液包括研磨粒子。可以使用任何已知的研磨粒子，其包括 :例如硅石、氧化铝和铈土。

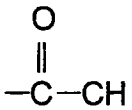
[0034] 在一些实施方案中，将抛光溶液与抛光垫、抛光溶液中的研磨粒子、和 / 或固定的研磨制品组合，可以帮助通过化学机械抛光法进行加工。在抛光的化学部分过程中，抛光溶液可以与外部或暴露的晶片表面反应。在加工的机械部分过程中，研磨制品可以接着除去所述反应产物。在一些实施方案中，相对于缺少抛光溶液时获得的清除速率，当在特定抛光溶液存在的情况下发生抛光时，清除速率将增加。

[0035] 本发明提供了包括两种不同类型有机酸的抛光溶液。通常，可以将酸以游离酸或其盐的形式添加。在一些实施方案中，这些抛光溶液能够提高抛光性能，例如清除速率。

[0036] 一类有机酸为羧酸，可以将它们再分成 :(1) 简单羧酸，(2) 羟基 - 羧酸，和 (3) 氨基酸。

[0037] 羧酸包括羧基 :

[0038]



[0039] 它与氢相连 (HCOOH)、与烷基相连 (RCOOH)、或与芳基相连 (ArCOOH)。羧酸可以包

含一个羧基（也就是单官能羧酸）或多个羧酸基（也就是多官能羧酸），例如双官能羧酸（也就是二羧酸）和三官能羧酸（也就是三羧酸）。用于本文时，术语“单官能”、“双官能”、“三官能”和“多官能”是指酸分子上的羧基数目。

[0040] 简单羧酸由碳、氢、和一个或多个羧基组成。示例性的单官能简单羧酸包括：例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、3-丁烯酸、癸酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯乙酸、苯甲酸、和甲苯甲酸。示例性的多官能简单羧酸包括：例如草酸、丙二酸、甲基丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、苯二甲酸、间苯二酸、和对苯二酸。

[0041] 除了一个或多个羧基外，取代的羧酸还包含一个或多个取代基，例如卤素、羟基、氨基、醚基、和/或羰基。包括一个或多个羟基的羟基-羧酸是一类取代的羧酸。示例性的羟基-羧酸包括单官能羟基-羧酸和多官能羟基-羧酸。示例性的单官能羟基-羧酸包括甘油酸（也就是2,3-二羟基丙酸）、乙醇酸、乳酸（例如L-乳酸、D-乳酸、和DL-乳酸）、羟基-丁酸、3-羟基丙酸、和甲基乳酸（也就是2-羟基异丁酸）。示例性的多官能羟基-羧酸包括：苹果酸和酒石酸（双官能羟基-羧酸）和柠檬酸（三官能羟基-羧酸）。

[0042] 氨基酸包括具有一个或多个氨基取代基的单官能或多官能羧酸，是另一类取代的羧酸。示例性的单官能氨基酸包括：例如丙氨酸、精氨酸、半胱氨酸、甘氨酸、赖氨酸、2-哌啶酸、和脯氨酸（例如L-脯氨酸）。示例性的多官能氨基酸包括：例如天冬氨酸、胱氨酸、谷氨酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、和亚氨基二乙酸。在用于本文时，术语“亚氨基二乙酸”包括未取代的亚氨基二乙酸（也就是亚氨基二乙酸）和取代的亚氨基二乙酸如甲基亚氨基二乙酸。一些氨基酸还具有羟基取代基，例如丝氨酸和酪氨酸。

[0043] 在一些实施方案中，抛光溶液包含钝化剂。示例性的钝化剂包括吡咯衍生物，例如苯并三唑、甲苯基三唑、及其组合。在一些实施方案中，抛光溶液中钝化剂的浓度为至少约0.025 wt%，在一些实施方案中为至少约0.05 wt%。在一些实施方案中，抛光溶液中钝化剂的浓度不大于约0.30 wt%，在一些实施方案中不大于约0.15 wt%，或者甚至不大于约0.10 wt%。已知氧化亚铜也可作为钝化剂。其它钝化剂列于Leidheiser，“铜、锡、及其合金的腐蚀”(The Corrosion of Copper, Tin, and Their Alloys)(1971)，pp.119-123中。

[0044] 抛光溶液的pH可影响酸的溶解度、以及清除速率、选择性、和其它抛光参数。通常，基于下列因素来选择pH：酸的所需溶解度，和被平面化的晶片表面的性质，包括晶片表面的化学组成和形态。在一些实施方案中，酸性溶液是优选的。在一些实施方案中，pH为至少约1，在一些实施方案中为至少约2，或者甚至为至少约3。在一些实施方案中，pH不大于约6，在一些实施方案中不大于约5，或者甚至不大于约4。在一些实施方案中，中性溶液是优选的，也就是说，溶液的pH在约6至8之间。在一些实施方案中，碱性溶液是优选的，也就是说，溶液的pH大于约8，或者甚至大于约10。

[0045] 可通过添加公知的化合物来调整抛光溶液的pH。例如，通过添加下列物质可调整pH：无机酸（例如磷酸或硫酸）、碱金属的氢氧化物（例如氢氧化钠）、碱土金属的氢氧化物（例如氢氧化钙）、氢氧化铵、磷酸氢铵、和磷酸二氢铵。在一些实施方案中，可以将缓冲剂添加到抛光溶液中，以控制pH并从而减少在晶片加工过程中的pH变化。

[0046] 通常，抛光溶液可以包含额外的组分。例如，在一些实施方案中，抛光溶液包含一种或多种络合剂。在一些实施方案中，抛光溶液包含氧化剂和/或漂白剂，例如过氧化氢、硝酸、和过渡金属络合物如硝酸铁。在一些实施方案中，络合剂可以与氧化剂组合。在一

些实施方案中，抛光溶液可以包含添加剂如表面活性剂、润湿剂、防锈剂、润滑剂、抗微生物剂、皂、粘度改进剂等。选择这些添加剂以提供所需的有益效果，而不损害下面的半导体晶片表面。例如，为了减少平面化过程中研磨制品与半导体晶体表面之间的摩擦，可以在工作液体中包括润滑剂。

[0047] 在一些实施方案中，将所有组分合并以形成单一抛光溶液，然后将该溶液应用到基底和 / 或抛光垫。在一些实施方案中，可以在基底加工过程中独立地添加一种或多种组分，原位形成完整的抛光溶液。

[0048] 实施例

[0049] 下列具体的但非限制性的实施例将用于说明本发明。

[0050] 材料

[0051] 从 Ramco Technolgy，Inc.（Los Altos，California）获得退火的涂铜的覆盖晶片，直径为 200mm。晶片为单晶硅，其从硅表面按顺序用下列层来涂覆：约 500nm（5,000Å）原硅酸四乙酯（TEOS）、约 25nm（250Å）钽、约 100nm（1,000Å）铜籽晶层、和约 1500nm（15,000Å）电镀铜。

[0052] 将来自 3M Company（St. Paul，Minnesota）、外径（O.D.）为 51cm（20 英寸）的 Cu CMP 盘 M6100（MWR66）（产品号 60-0700-0523-0）用作固定研磨剂。在使用前，将固定研磨剂叠压到下垫（subpad）上。下垫包括 0.51mm（20mil）厚的聚碳酸酯薄片，该薄片被叠压到厚度为 2.3mm（90mil）、密度为 0.19 克 / 立方厘米（12 磅 / 立方英尺）的泡沫薄片（作为 Volara 来自 Voltek（Lawrence，Massachusetts））的顶部。使用压敏粘合剂，将固定研磨制品叠压到下垫的聚碳酸酯层上。

[0053] 从 3M Company 获得用于垫插入（break in）的 Cu CMP 溶液 CPS-11。在抛光前，将过氧化氢溶液（30wt％）添加到 CPS-11 中。CPS-11/30％ H2O2 的重量比为 945/55。

[0054] 使用 MIRRA 3400 化学 - 机械抛光体系（Applied Materials，Inc.，Santa Clara，California）进行所有的抛光，该体系具有装配有固体扣环的 TITAN 载体。通过一层压敏粘合剂，将抛光垫叠压到 MIRRA 抛光工具的滚筒上。用去离子水将垫高压漂洗十秒。然后通过以 101rpm 的滚筒速度和 99 rpm 的载体速度将 200mm（8 英寸）直径的铜盘抛光六分钟，来调理垫。以 120mL/min 的流速输送包含过氧化氢的抛光溶液，CPS-11。抛光溶液输送臂的位置尽可能接近垫中心。从距离垫中心约 13-25mm（0.5-1 英寸）处输送抛光溶液。在这个垫调理过程中，向 TITAN 载体内管、扣环和膜施加的压力分别为 3 1kPa、34.5kPa 和 31kPa（4.5psi、5.0psi 和 4.5psi）。TITAN 载体清扫为六区域正弦清扫，范围为 10-15cm（4.2-5.6 英寸），清扫频率为六次清扫 / 分钟。在最初的调理后，不需要进一步调理垫。在调理后，用去离子水将垫高压漂洗十五秒。

[0055] 将滚筒和载体速度分别设置为 41rpm 和 39rpm。向 TITAN 载体内管、扣环和膜施加的压力分别为 31kPa、17.2kPa 和 13.8kPa（4.5psi、2.5psi、和 2.0psi）。将 TITAN 载体清扫如关于垫调整的所述那样设置。抛光溶液流速为 180ml/min。溶液输送臂的位置如关于垫调整的所述。在抛光前，对于给定的抛光溶液组合物，通过使所需抛光溶液以约 220mL/min 流经线路约 90 秒，来清洗溶液输送线路。然后用抛光溶液将固体铜盘抛光 40 秒，接着用相同的抛光溶液将铜覆盖晶片抛光 40 秒。

[0056] 通过确定被抛光层的厚度变化来计算清除速率。将所述厚度变化除以晶片抛光

时间，以获得被抛光层的清除速率。对于 200mm 直径的晶片，使用 ResMap 168-4 点探针 Rs 绘图工具 (Credence DesignEngineering, Inc., Cupertino, California) 测量厚度。使用八十一点直径扫描，边缘排除为 5mm。

[0057] 对于包含有机酸混合物的抛光溶液，比较实际清除速率和估计清除速率。使用清除速率的线性估计值，其基于抛光溶液中酸基的摩尔份数，如方程式 1 所示。

[0058] 清除速率的线性估计值 $= \Sigma R_i * x_i$ (1)

[0059] 其中 $1 = \Sigma X_i$ (2)

[0060] 其中 x_i 为流体中来自有机酸 i 的酸基摩尔份数，R_i 为仅包含有机酸 i 的抛光溶液的清除速率。抛光溶液中酸基的摩尔份数为

[0061] $x_i = (M_i * N_i) / (\Sigma M_i * N_i)$ (3)

[0062] 其中 M_i 为抛光溶液中有机酸 i 的摩尔数，N_i 为每分子有机酸 i 中的酸基数。为了计算线性估计值，在包含单一酸的抛光溶液中，有机酸基的总摩尔浓度必须与包含对应有机酸混合物的抛光溶液中的有机酸基总莫尔浓度基本相同。也就是说，所有抛光溶液必须具有基本上相同的有机酸基摩尔浓度。

[0063] 使用表 1 所述的材料来制备抛光溶液。各抛光溶液包含：去离子水、APDB、BTA、30HP、及酸的各种混合物。将 BTA 以 0.4% BTA 的去离子水溶液的形式添加到抛光溶液中。如下制备 BTA 溶液：将 16.00g BTA 添加到烧杯中所含的 4,000g 去离子水 (DI 水) 中。将 TEFLON 涂覆的大磁力搅拌棒放在烧杯内。快速搅拌溶液，直到所有 BTA 溶解。将所得 0.4% BTA 溶液指定为实施例中的 BTAS。

[0064] 为了制备抛光溶液，将 APDB 和 BTA 溶液添加到 DI 水中。然后，将合适的酸添加到溶液中。使用磁力搅拌以促进固体组分的溶解。在所有组分溶解后，测量溶液的 pH。

[0065] 表 1：材料描述

[0066]

名称	材料	来源
30HP	过氧化氢，30wt％水溶液，CMOS™，稳定的 CAS#7722-84-1	J.T.Baker, Mallinckrodt Baker, Inc. 的子公司，Phillipsburg, New Jersey
ACA	乙酸，99.7％ CAS#64-19-7	Sigma-Aldrich, Inc., St.Louis, Missouri
APDB	磷酸氢二铵，98％ CAS# 7783-28-0	Sigma-Aldrich Inc.
BTA	苯并三唑，99％ CAS#95-14-7	Aldrich Chemical Co., Inc. Milwaukee, Wisconsin
CA	柠檬酸，99.5％ CAS#77-92-9	Sigma-Aldrich, Inc.

DL-LA	DL- 乳酸，散装食用 / 药用级别 CAS #50-21-5	J.T.Baker，Mallinckrodt Baker，Inc. 的子公司
EDTA	乙二胺四乙酸，A.C.S. 试剂级别，CAS#60-00-4	Matheson Coleman&Bell，Norwood，Connecticut
GA	戊二酸，99％ CAS#110-94-1	Aldrich Chemical Co.，Inc.
HIBA	2- 羟基异丁酸，98％ CAS# 594-61-6	Sigma-Aldrich，Inc.
IDA-H	亚氨基二乙酸，98％ CAS# 142-73-4	Hampshire Chemical，Midland，Michigan
IDA-P	亚氨基二乙酸，98％ CAS# 142-73-4	Pfaltz&Bauer，Inc.Waterbury，Connecticut
L-AA	L- 天冬氨酸，98％ CAS#56-84-8	Sigma-Aldrich，Inc.
L-AL	L- 丙氨酸，99％ CAS#56-41-7	Sigma-Aldrich，Inc.
L-LA	L- 乳酸，85％水溶液，CAS# 79-33-4	Sigma-Aldrich，Inc.
L-MA	L- 苹果酸 97％ CAS#97-67-6	Sigma-Aldrich，Inc.
PrA	丙酸，99％ CAS#79-09-4	Sigma-Aldrich，Inc.
SA	琥珀酸，99％ CAS#110-15-6	Aldrich Chemical Co.，Inc.

[0067] 使用配有Orion低维护(low maintenance)pH三极管(9107BN)的Orion型230A pH计来测量抛光溶液的pH，该pH计来自Orion ResearchInc.，Laboratory Products group，Boston，Massachusetts。使用pH等于3.00和4.00的缓冲溶液(来自VWR International，West Chester，Pennsylvania)进行标准的两点法校正。当测量抛光溶液的pH或校正标准的pH时，在读取pH值之前，使pH探针在溶液中平衡五分钟。

[0068] 已知溶液pH会影响铜CMP应用中的铜清除速率；因此，除非另有说明，将抛光溶液的pH控制在3.37±0.03。根据所添加的酸，抛光溶液的pH经常会稍高于或稍低于目标值。如果pH低于目标，则添加少量氨溶液(29 wt％水溶液，A.C.S. 试剂级别(CAS#1336-21-6)，来自EMD chemicals，Hawthorne，New York)，以使抛光溶液的pH进入目标范围。如果pH

高于目标，则添加少量磷酸溶液（85 wt％水溶液，A.C.S. 试剂级别（CAS#7664-38-2），来自 Aldrich Chemical Company，Inc.，Milwaukee，Wisconsin），以使抛光溶液的 pH 进入目标范围。在调整 pH 后，将 30HP 添加到溶液中，继续磁力搅拌约两分钟。

[0069] 实施例 1 ～ 5 和比较例 CE-1 ～ CE-2

[0070] 根据表 2a 的组成，制备实施例 1 ～ 5 和比较例 CE-1 ～ CE-2 的抛光溶液。所使用的两种酸是亚氨基二乙酸（IDA-H）（具有两个酸基的多官能氨基酸）和 DL- 乳酸（DL-LA）（单官能羟基 - 羧酸）。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 2b 中，将清除速率表示为溶液中来自 DL-LA 的有机酸基摩尔份数的函数。

[0071] 基于比较例 CE-1 和 CE-2 的清除速率，进行实施例 1-5 的清除速率的线性估计。例如，对于实施例 1，抛光溶液包括 0.80 摩尔份数来自 DL-LA 的酸基。因此，按方程式 2 计算，抛光溶液包含 0.20（也就是 1-0.80）摩尔份数来自 IDA-H 的酸基。应用方程式 1，清除速率的线性估计值应为（0.80*8,291）+（0.20*6,581）；也就是 7,949。表 2b 显示了相对于线性估计值的百分数增量。除了大于由线性估计预言的速率外，各种酸组合提供的清除速率也高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0072] 表 2a：抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0073]

实施例	CE-1	1	2	3	4	5	CE-2
DI 水	575.1	579.6	583.6	587.2	590.7	593.8	595.4
APDB	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2
BTAS	251	251	251	251	251	251	251
IDA-H	-	11.5	23.0	33.0	43.2	51.8	57.6
DL-LA	77.9	62.3	46.8	33.2	19.5	7.8	-
30HP	110	110	110	110	110	110	110

[0074] 表 2b：清除速率

[0075]

实施例	来自 DL-LA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量 %
CE-1	1.00	8,291	-	-
1	0.80	9,186	7,949	16
2	0.60	10,368	7,607	36
3	0.43	10,514	7,311	44
4	0.25	10,581	7,008	51
5	0.10	8,933	6,752	32
CE-2	0.00	6,581	-	-

[0076] 实施例 6-9 和比较例 CE-3

[0077] 根据表 3a 的组成，制备实施例 6-9 和比较例 CE-3 的抛光溶液。所使用的两种酸是 IDA-H（具有两个酸基的多官能氨基酸）和 L- 乳酸 (L-LA)（单官能羟基 - 羧酸）。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 3b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 L-LA 的有机酸基摩尔份数的函数。将比较例 CE-3 制备两次。来自该实施例的抛光结果表示两次试验的平均值。基于比较例 CE-2 和 CE-3 的清除速率，进行实施例 6-9 的清除速率的线性估计。表 3b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。在所有情况下，酸组合提供的清除速率均高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0078] 表 3a :抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0079]

实施例	CE-3	6	7	8	9
DI 水	561.4	575.3	581.4	587.3	592.4
APDB	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2
BTAS	251	251	251	251	251
IDA-H	-	23.0	33.0	43.2	51.8
L-LA	91.6	55.0	39.1	22.9	9.2
30HP	110	110	110	110	110

[0080] 表 3b :清除速率

[0081]

实施例	来自 L-LA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量 %
CE-3	1.00	8,874	-	-
6	0.60	10,712	7,957	35
7	0.43	11,101	7,567	47
8	0.25	10,749	7,154	50
9	0.10	9,012	6,810	32
CE-2	0.00	6,581	-	-

[0082] 实施例 10 和比较例 CE-4 和 CE-5

[0083] 根据表 4a 的组成，制备实施例 10 和比较例 CE-4 和 CE-5 的抛光溶液。所使用的两种酸是亚氨基二乙酸 (IDA-P)（具有两个酸基的多官能氨基酸）和 2-羟基异丁酸 (HIBA)（单官能羟基 - 羧酸）。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 4b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 HIBA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-4 和 CE-5 的清除速率，进行实施例 10 的清除速率的线性估计。表 4b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。酸组合提供的清除速率高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0084] 表 4a :抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0085]

实施例	CE-4	10	CE-5
DI 水	563.0	581.7	595.4
APDB	40.2	40.2	40.2
BTAS	251	251	251
IDA-P	-	33.0	57.6
HIBA	90.0	38.3	-
3OHP	110	110	110

[0086] 表 4b :清除速率

[0087]

实施例	来自 HIBA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-4	1.00	8,621	-	-
10	0.43	11,212	6,764	66
CE-5	0.00	5,389	-	-

[0088] 实施例 11 和比较例 CE-6 和 CE-7

[0089] 根据表 5a 的组成，制备实施例 11 和比较例 CE-6 和 CE-7 的抛光溶液。将这些溶液制成碱性，其 pH = 8.34±0.03（在添加 30HP 前）。比较例 CE-6 需要 51.1g 氨溶液，实施例 11 需要 21.6g 氨溶液，比较例 -7 需要 29.4g 氨溶液，以达到所需的 pH。所使用的两种酸是 L- 天冬氨酸 (L-AA)（具有两个酸基的多官能氨基酸）和 L-LA（单官能羟基 - 羧酸）。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。将溶液用于抛光铜覆盖晶片。在表 5b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 L-LA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-6 和 CE-7 的清除速率，进行实施例 11 的清除速率的线性估计。表 5b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。酸组合提供的清除速率高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0090] 表 5a :抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0091]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	L-AA	L-LA	30HP
CE-6	555.0	100.4	251	-	91.7	110
11	558.0	100.4	251	33.0	39.0	110
CE-7	566.0	100.4	251	57.6	-	110

[0092] 表 5b :清除速率

[0093]

实施例	来自 L-LA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-6	1.00	1,825	-	-
11	0.43	2,346	2,084	13
CE-7	0.00	2,275	-	-

[0094] 实施例 12 和比较例 CE-8

[0095] 根据表 6a 的组成，制备实施例 12 和比较例 CE-8 的抛光溶液。所使用的两种酸是 IDA-P（具有两个酸基的多官能氨基酸）和乙酸 (AcA)（单官能简单羧酸）。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 6b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 AcA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-5 和

CE-8 的清除速率，进行实施例 12 的清除速率的线性估计。表 6b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。酸组合提供的清除速率高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0096] 表 6a :抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0097]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	IDA-P	AcA	3OHP
CE-8	601.6	40.2	251	-	51.9	110
12	598.4	40.2	251	33.0	22.1	110

[0098] 表 6b :清除速率

[0099]

实施例	来自 AcA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-8	1.00	2,960	-	-
12	0.43	8,212	4,355	89
CE-5	0.00	5,389	-	-

[0100] 实施例 13 和比较例 CE-9

[0101] 根据表 7a 的组成，制备实施例 13 和比较例 CE-9 的抛光溶液。所使用的两种酸是 IDA-P（具有两个酸基的多官能氨基酸）和丙酸 (PrA)（单官能简单羧酸）。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。将溶液用于抛光铜覆盖晶片。在表 7b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 PrA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-5 和 CE-9 的清除速率，进行实施例 13 的清除速率的线性估计。表 7b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。酸组合提供的清除速率高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0102] 表 7a :抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0103]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	IDA-P	PrA	3OHP
CE-9	588.9	40.2	251	-	64.1	110
13	592.7	40.2	251	33.0	27.3	110

[0104] 表 7b :清除速率

[0105]

实施例	来自 PrA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-9	1.00	2,141	-	-
13	0.43	8,193	4,007	104
CE-5	0.00	5,389	-	-

[0106] 实施例 14 和比较例 CE-10

[0107] 根据表 8a 的组成，制备实施例 14 和比较例 CE-10 的抛光溶液。所使用的两种酸是 IDA-P（具有两个酸基的多官能氨基酸）和琥珀酸 (SA)（具有两个酸基的多官能简单羧酸）。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 8b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 SA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-5 和 CE-10 的清除速率，进行实施例 14 的清除速率的线性估计。表 8b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。酸组合提供的清除速率高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0108] 表 8a：抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0109]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	IDA-P	SA	3OHP
CE-10	602.0	40.2	251	-	51.0	110
14	598.3	40.2	251	33.0	21.7	110

[0110] 表 8b：清除速率

[0111]

实施例	来自 SA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-10	1.00	2,999	-	-
14	0.43	5,858	4,372	34
CE-5	0.00	5,389	-	-

[0112] 实施例 15 和比较例 CE-11

[0113] 根据表 9a 的组成，制备实施例 15 和比较例 CE-11 的抛光溶液。所使用的两种酸是 IDA-P（具有两个酸基的多官能氨基酸）和戊二酸 (GA)（具有两个酸基的多官能简单羧酸）。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。将溶液用于抛光铜覆盖晶片。在表 9b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 GA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-5 和 CE-11 的清除速率，进行实施例 15 的清除速率的线性估计。表 9b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。酸组合提供的清除速率高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0114] 表 9a :抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0115]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	IDA-P	GA	3OHP
CE-11	595.9	40.2	251	-	57.1	110
15	595.7	40.2	251	33.0	24.3	110

[0116] 表 9b :清除速率

[0117]

实施例	来自 GA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-11	1.00	2,645	-	-
15	0.43	7,151	4,222	69
CE-5	0.00	5,389	-	-

[0118] 实施例 16 和比较例 CE-12

[0119] 根据表 10a 的组成，制备实施例 16 和比较例 CE-12 的抛光溶液。所使用的两种酸是 IDA-H（具有两个酸基的多官能氨基酸）和柠檬酸 (CA)（具有三个酸基的多官能羟基-羧酸）。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 10b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 CA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-2 和 CE-12 的清除速率，进行实施例 16 的清除速率的线性估计。表 10b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。

[0120] 表 10a :抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0121]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	IDA-H	CA	3OHP
CE-12	597.9	40.2	251	-	55.4	110
16	596.7	40.2	251	33.0	23.6	110

[0122] 表 10b :清除速率

[0123]

实施例	来自 CA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-12	1.00	10,579	-	-
16	0.43	10,027	8,288	21
CE-2	0.00	6,581	-	-

[0124] 实施例 17 和比较例 CE-13 和 CE-14

[0125] 根据表 11a 的组成，制备实施例 17 和比较例 CE-13 和 CE-14 的抛光溶液。所使用

的两种酸是 IDA-P（具有两个酸基的多官能氨基酸）和乙二胺四乙酸 (EDTA)（具有四个酸基的多官能氨基酸）。由于 APDB 的量增加，需要大量的磷酸来达到所需的 pH。比较例 CE-13 需要 47.0g，实施例 17 需要 51.7g，比较例 CE-14 需要 54.6g。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 11b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 EDTA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-13 和 CE-14 的清除速率，进行实施例 17 的清除速率的线性估计。表 11b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。

[0126] 表 11a：抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0127]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	IDA-P	EDTA	3OHP
CE-13	519.9	100.4	251	-	63.2	110
17	500.6	100.4	251	28.8	31.6	110
CE-14	500.6	100.4	251	57.6	-	110

[0128] 表 11b：清除速率

[0129]

实施例	来自 EDTA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-13	1.00	3,993	-	-
17	0.50	5,183	4,836	7
CE-14	0.00	5,679	-	-

[0130] 实施例 18 和比较例 CE-15

[0131] 根据表 12a 的组成，制备实施例 18 和比较例 CE-15 的抛光溶液。所使用的两种酸是 EDTA（具有四个酸基的多官能氨基酸）和 L-LA（单官能羟基 - 羧酸）。由于 APDB 的量增加，需要大量的磷酸来达到所需的 pH。比较例 CE-15 需要 56.1g，实施例 18 需要 52.3g。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 12b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 L-LA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-13 和 CE-15 的清除速率，进行实施例 18 的清除速率的线性估计。表 12b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。

[0132] 表 12a：抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0133]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	EDTA	L-LA	3OHP
CE-15	465.0	100.4	251	-	91.7	110
18	485.3	100.4	251	36.2	39.0	110

[0134] 表 12b :清除速率

[0135]

实施例	来自 L-LA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-15	1.00	7,734	-	-
18	0.43	6,541	5,585	17
CE-13	0.00	3993	-	-

[0136] 实施例 19 和比较例 CE-16

[0137] 根据表 13a 的组成，制备实施例 19 和比较例 CE-16 的抛光溶液。所使用的两种酸是 IDA-P（具有两个酸基的多官能氨基酸）和 L- 丙氨酸 (L-AL)（单官能氨基酸）。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例，抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 13b 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 L-AL 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-5 和 CE-16 的清除速率，进行实施例 19 的清除速率的线性估计。表 13b 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。酸组合提供的清除速率高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0138] 表 13a :抛光溶液的组成（量的单位为克）

[0139]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	IDA-P	L-AL	30HP
CE-16	575.9	40.2	251	-	77.1	110
19	596.7	40.2	251	33.0	32.8	110

[0140] 表 13b :清除速率

[0141]

实施例	来自 L-AL 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-16	1.00	5,322	-	-
19	0.43	5,636	5,360	5
CE-5	0.00	5,389	-	-

[0142] 实施例 20

[0143] 实施例 20 的抛光溶液包含 :581.2g DI 水、40.2g APDB、251gBTAS、45.8g L-LA、26.0g AcA、和 110g 30HP。L-LA 为单官能羟基 - 羧酸，AcA 为单官能简单羧酸。将溶液用于抛光铜覆盖晶片。在表 14 中，将清除速率结果表示为溶液中来自 L-LA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-3 和 CE-8 的清除速率，进行实施例 20 的清除速率的线性估计。表 14 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。

[0144] 表 14 :清除速率

[0145]

实施例	来自 L-LA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-3	1.00	8,874	-	-
20	0.50	6,932	5,917	17
CE-8	0.00	2,960	-	-

[0146] 实施例 21

[0147] 实施例 21 的抛光溶液包含:581.7g DI 水、40.2g APDB、251gBTAS、45.8g L-LA、25.5SA、和 110g 30HP。L-LA 为单官能羟基-羧酸,SA 为具有两个酸基的多官能简单羧酸。将溶液用于抛光铜覆盖晶片。在表 15 中,将清除速率结果表示为溶液中来自 L-LA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-3 和 CE-10 的清除速率,进行实施例 21 的清除速率的线性估计。表 15 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。

[0148] 表 15 :清除速率

[0149]

实施例	来自 L-LA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-3	1.00	8,874	-	-
21	0.50	6,314	5,937	6
CE-10	0.00	2,999	-	-

[0150] 比较例 CE-17 和 CE-18

[0151] 根据表 16a 的组成,制备比较例 CE-17 和 CE-18 的抛光溶液。所使用的两种酸是 IDA-P(具有两个酸基的多官能氨基酸)和 L-苹果酸 (L-MA)(具有两个酸基的多官能羟基-羧酸)。将各溶液用于抛光铜覆盖晶片。对于所有实施例,抛光溶液中有机酸基的总数基本保持稳定。在表 16b 中,将清除速率结果表示为溶液中来自 L-MA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-5 和 CE-17 的清除速率,进行比较例 E-18 的清除速率的线性估计。表 16b 的最后一栏显示相对于线性估计值的百分数增量。

[0152] 表 16a :抛光溶液的组成(量的单位为克)

[0153]

实施例	DI 水	APDB	BTAS	IDA-P	L-MA	30HP
CE-17	595.0	40.2	251	-	58.0	110
CE-18	595.3	40.2	251	33.0	24.7	110

[0154] 表 16b :清除速率

[0155]

实施例	来自 L-MA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-17	1.00	7,914	-	-
CE-18	0.43	5,328	6,463	-18
CE-5	0.00	5,389	-	-

[0156] 比较例 CE-19

[0157] 比较例 CE-19 的抛光溶液包含 :550.0g DI 水、40.2g APDB、251gBTAS、44.2g L-LA、39.0g L-LA、和 110g 30HP。L-AL 为单官能氨基酸,L-LA 为单官能羟基 - 羧酸。将溶液用于抛光铜覆盖晶片。在表 17 中,将清除速率结果表示为溶液中来自 L-LA 的有机酸基摩尔份数的函数。基于比较例 CE-3 和 CE-16 的清除速率,进行比较例 CE-19 的清除速率的线性估计。表 17 的最后一栏显示测定的清除速率相对于线性估计值的百分数增量。

[0158] 表 17 :清除速率

[0159]

实施例	来自 L-LA 的酸基的摩尔份数	清除速率 (Å/min)	线性估算值 (Å/min)	增量%
CE-3	1.00	8,874	-	-
CE-19	0.43	6,326	5,585	-7
CE-16	0.00	5,322	-	-

[0160] 实施例 22

[0161] 实施例 22 的抛光溶液包含由如下酸制备的三元有机酸混合物 :IDA-P(具有两个酸基的多官能氨基酸);HIBA(单官能羟基 - 羧酸);和 AcA(单官能简单羧酸)。具体组成为 :589.7g DI 水、40.2g APDB、251gBTAS、33.0g IDA-P、19.2g HIBA、11.1g AcA 和 110g 30HP。将抛光溶液用于抛光铜覆盖晶片。测定的清除速率为 10,357 Å /min。基于比较例 CE-4、CE-5 和 CE-8 的清除速率,进行实施例 22 的清除速率的线性估计。计算值为 5,560 Å /min。测量值比基于方程式 1 的线性估计值增加 86%。酸组合提供的清除速率高于任一单独的酸提供的清除速率。

[0162] 在不背离本发明范围和实质的情况下,本发明的各种修改和替代对本领域技术人员将是显而易见的。