



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108431931 B

(45) 授权公告日 2023.08.18

(21) 申请号 201680075204.9

(22) 申请日 2016.12.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108431931 A

(43) 申请公布日 2018.08.21

(30) 优先权数据
15201935.2 2015.12.22 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/081856 2016.12.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/108748 EN 2017.06.29

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 C·达施莱茵 M·西伯特

M·劳特尔 P·普日贝尔斯基
J·普罗尔斯 A·克里普
H·O·格文茨 L·勒尼森
R-P·鲍曼 魏得育

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 张双双 刘金辉

(51) Int.Cl.
H01L 21/321 (2006.01)
G11D 3/00 (2006.01)
G11D 3/37 (2006.01)
G11D 11/00 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2009239777 A1, 2009.09.24
US 2009151752 A1, 2009.06.18
CN 104093824 A, 2014.10.08

审查员 代智华

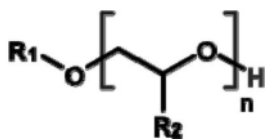
权利要求书4页 说明书11页

(54) 发明名称

用于化学机械抛光后清洁的组合物

(57) 摘要

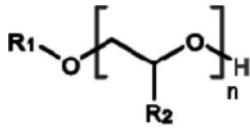
本发明描述了一种化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其包含或由以下组成:(A)选自由如下组成的组的一种或多种非离子聚合物:聚丙烯酰胺、聚羟乙基(甲基)丙烯酸酯(PHE(M)A)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、式(I)的聚合物和其混合物,其中R₁为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基,R₂为氢或甲基,且n为整数,(B)质量平均摩尔质量(M_w)为至多10,000g/mol的聚(丙烯酸)(PAA)或丙烯酸-马来酸共聚物,和(C)水,其中所述组合物的pH在7.0至10.5范围内。



式(I)

1. 一种化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,包含或由以下组成:

(A) 选自自由如下组成的组的一种或多种非离子聚合物:聚丙烯酰胺、聚羟乙基(甲基)丙烯酸酯(PHE(M)A)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、式(I)的聚合物和其混合物,



式(I)

其中R1为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基,R2为氢或甲基,且n为整数,

(B) 质量平均摩尔质量(Mw)为至多10,000g/mol的聚(丙烯酸)(PAA)或丙烯酸-马来酸共聚物,和

(C) 水,

其中所述组合物的pH在7.0至10.5范围内,

其中一种或多种非离子聚合物的总量基于所述组合物的总重量在0.1至7.5重量%范围内,和

其中聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯酸-马来酸共聚物的总量基于所述组合物的总重量在0.1至7.5重量%范围内。

2. 根据权利要求1的组合物,其中所述组合物的pH在7.5至10范围内。

3. 根据权利要求1的组合物,其中所述组合物的pH在7.5至9.5范围内。

4. 根据权利要求1的组合物,其中所述组合物的pH在7.5至9.0范围内。

5. 根据权利要求1的组合物,其中所述组合物的pH在8.0至9.5范围内。

6. 根据权利要求1的组合物,其中所述组合物的pH在8.0至9.0范围内。

7. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其中所述非离子聚合物(A)选自自由如下组成的组:聚氧化丙烯(PPO)、聚丙二醇、聚氧化乙烯(PEO)、聚乙二醇(PEG)和聚乙二胺(PEA)。

8. 根据权利要求7的组合物,其中所述非离子聚合物(A)为聚乙二醇(PEG)。

9. 根据权利要求8的组合物,其中所述非离子聚合物(A)为质量平均摩尔质量(Mw)在400至8,000g/mol范围内的聚乙二醇(PEG)。

10. 根据权利要求9的组合物,其中所述非离子聚合物(A)为质量平均摩尔质量(Mw)在600至4,000g/mol范围内的聚乙二醇(PEG)。

11. 根据权利要求10的组合物,其中所述非离子聚合物(A)为质量平均摩尔质量(Mw)在600至2,000g/mol范围内的聚乙二醇(PEG)。

12. 根据权利要求11的组合物,其中所述非离子聚合物(A)为质量平均摩尔质量(Mw)在600至1500g/mol范围内的聚乙二醇(PEG)。

13. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其中所述聚合物(B)为质量平均摩尔质量(Mw)为至多10,000g/mol的丙烯酸-马来酸共聚物。

14. 根据权利要求8-12中任一项的组合物,其中所述聚合物(B)为质量平均摩尔质量(Mw)为至多10,000g/mol的丙烯酸-马来酸共聚物。

15. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其进一步包含(D)一种、两种或更多种腐蚀抑制剂。

16. 根据权利要求14的组合物,其进一步包含(D)一种、两种或更多种腐蚀抑制剂。
17. 根据权利要求16的组合物,其中所述腐蚀抑制剂的总量基于所述组合物的总重量在0.001重量%至3重量%范围内。
18. 根据权利要求17的组合物,其中所述腐蚀抑制剂的总量基于所述组合物的总重量在0.001重量%至1.5重量%范围内。
19. 根据权利要求18的组合物,其中所述腐蚀抑制剂的总量基于所述组合物的总重量在0.001重量%至0.5重量%范围内。
20. 根据权利要求19的组合物,其中所述腐蚀抑制剂的总量基于所述组合物的总重量在0.001重量%至0.1重量%范围内。
21. 根据权利要求15的组合物,其中一种、两种或所有腐蚀抑制剂(D)选自由如下组成的组:乙酰半胱氨酸;N-酰基-肌氨酸;烷基磺酸;烷基-芳基磺酸;间苯二甲酸;磷酸烷酯;聚天冬氨酸;咪唑和其衍生物;质量平均摩尔质量(Mw)在200至2,000g/mol范围内的聚乙烯亚胺;三唑的衍生物;和乙二胺的衍生物。
22. 根据权利要求16-20中任一项的组合物,其中一种、两种或所有腐蚀抑制剂(D)选自由如下组成的组:乙酰半胱氨酸;N-酰基-肌氨酸;烷基磺酸;烷基-芳基磺酸;间苯二甲酸;磷酸烷酯;聚天冬氨酸;咪唑和其衍生物;质量平均摩尔质量(Mw)在200至2,000g/mol范围内的聚乙烯亚胺;三唑的衍生物;和乙二胺的衍生物。
23. 根据权利要求22的组合物,其中一种、两种或所有腐蚀抑制剂(D)选自由如下组成的组:N-油酰肌氨酸;N-十二酰基-N-甲基甘氨酸;十二烷基苯磺酸;咪唑;苯并三唑衍生物;和N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺。
24. 根据权利要求23的组合物,其中一种、两种或所有腐蚀抑制剂(D)选自由如下组成的组:苯并三唑和2,2'-(((5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基)亚氨基)双乙醇。
25. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其进一步包含(E)一种、两种或更多种消泡剂。
26. 根据权利要求21、23和24中任一项的组合物,其进一步包含(E)一种、两种或更多种消泡剂。
27. 根据权利要求26的组合物,其中所述消泡剂的总量基于所述清洁组合物的总重量在0.01重量%至0.5重量%范围内。
28. 根据权利要求27的组合物,其中所述消泡剂(E)选自由如下组成的组:N-辛基吡咯烷酮、脂肪酸的甘油单酯、脂肪酸的甘油二酯、磷酸三正丁酯、磷酸三异丁酯、甲醇和具有2-12个碳原子的伯、仲或叔醇。
29. 根据权利要求28的组合物,其中所述消泡剂(E)为己醇。
30. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其进一步包含(F)碱。
31. 根据权利要求27-29中任一项的组合物,其进一步包含(F)碱。
32. 根据权利要求31的组合物,其中所述碱(F)为氢氧化钾。
33. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其中所述清洁组合物的所有组分均呈液相形式。
34. 根据权利要求32的组合物,其中所述清洁组合物的所有组分均呈液相形式。
35. 根据权利要求34的组合物,其中所述清洁组合物的所有组分均呈相同液相形式。

36. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其用于
- 由基板移除残余物和污染物,和/或
 - 清洁半导体器件。
37. 根据权利要求34或35的组合物,其用于
- 由基板移除残余物和污染物,和/或
 - 清洁半导体器件。
38. 根据权利要求37的组合物,其用于由包含金属的基板移除残余物和污染物。
39. 根据权利要求38的组合物,其中用于由含有或由钴或钴合金组成的基板移除残余物和污染物。
40. 根据权利要求37的组合物,其用于清洁包含钴或钴合金的半导体器件。
41. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其中所述组合物为备用的化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其包含:
- 基于所述组合物的总重量,总量在0.001至0.15重量%范围内的一种或多种非离子聚合物,和
 - 基于所述组合物的总重量,总量在0.001至0.15重量%范围内的聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯酸-马来酸共聚物。
42. 根据权利要求38-40中任一项的组合物,其中所述组合物为备用的化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其包含:
- 基于所述组合物的总重量,总量在0.001至0.15重量%范围内的一种或多种非离子聚合物,和
 - 基于所述组合物的总重量,总量在0.001至0.15重量%范围内的聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯酸-马来酸共聚物。
43. 根据权利要求42的组合物,其中所述组合物为备用的化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其包含(A)基于所述组合物的总重量,总量在0.001至0.09重量%范围内的一种或多种非离子聚合物。
44. 根据权利要求43的组合物,其中所述组合物为备用的化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其包含(B)基于所述组合物的总重量,总量在0.001至0.09重量%范围内的聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯酸-马来酸共聚物。
45. 根据权利要求1-6中任一项的组合物,其中所述组合物为化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物浓缩物,其包含:
- 基于所述组合物的总重量,总量在0.1至5重量%范围内的一种或多种非离子聚合物,和
 - 基于所述组合物的总重量,总量在0.1至5重量%范围内的聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯酸-马来酸共聚物。
46. 根据权利要求38-40中任一项的组合物,其中所述组合物为化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物浓缩物,其包含:
- 基于所述组合物的总重量,总量在0.1至5重量%范围内的一种或多种非离子聚合物,和
 - 基于所述组合物的总重量,总量在0.1至5重量%范围内的聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯

酸-马来酸共聚物。

47. 根据权利要求46的组合物,其中所述组合物为化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物浓缩物,其包含(A)基于所述组合物的总重量,总量在0.1至3重量%范围内的一种或多种非离子聚合物。

48. 根据权利要求47的组合物,其中所述组合物为化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物浓缩物,其包含(B)基于所述组合物的总重量,总量在0.1至3重量%范围内的聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯酸-马来酸共聚物。

49. 根据权利要求1-48中任一项的组合物作为钴化学机械抛光后清洁剂和/或在清洁包含钴的基板中和/或在由包含钴或钴合金的半导体基板表面移除残余物和污染物中的用途。

50. 根据权利要求1-48中任一项的组合物在化学机械抛光之后清洁包含钴的基板中的用途。

51. 一种用于由半导体基板制造半导体器件的方法,所述方法包括以下步骤:通过使所述半导体基板的表面与根据权利要求1-48中任一项的组合物接触至少一次而由其移除残余物和污染物。

52. 根据权利要求51的方法,其中所述表面为包含钴或钴合金的表面。

53. 根据权利要求51或52的方法,其中所述方法进一步包括化学机械抛光(CMP)步骤。

54. 根据权利要求53的方法,其中移除残余物和污染物的步骤在所述化学机械抛光(CMP)之后进行。

用于化学机械抛光后清洁的组合物

[0001] 本发明涉及一种包含特定聚(丙烯酸)(PAA)或丙烯酸-马来酸共聚物的化学机械抛光后(缩写为CMP后)清洁组合物、本发明组合物作为钴化学机械抛光后清洁剂和/或在清洁包含钴的基板中的用途和一种用于由半导体基板制造半导体器件的方法,该方法包括通过使半导体基板的表面与本发明清洁组合物接触至少一次而由其移除残余物和污染物的步骤。

[0002] 制造电学材料和器件,尤其是半导体集成电路(IC);液晶面板;有机电致发光面板;印刷电路板;微型机器;DNA芯片;微型设备和磁头;优选具有大规模集成(LSI)或极大规模集成(VLSI)的IC;以及光学器件,尤其是光学玻璃,例如光掩模、透镜和棱镜;无机导电膜,例如氧化铟锡(ITO);光学集成电路;光学开关组件;光波导;光学单晶,例如光纤和闪烁体的端面;固体激光单晶;用于蓝色激光LED的蓝宝石基板;半导体单晶;和用于磁盘的玻璃基板;需要高精度方法,其尤其涉及使用高纯度清洁组合物的表面处理、编织前清洁、蚀刻后清洁和/或化学机械抛光后清洁步骤。

[0003] 在制造具有LSI或VLSI的IC中必须尤其小心。为此使用的半导体晶片包括半导体基板如硅,其中使区域图案化以沉积具有电绝缘、导电或半导电性能的不同材料。

[0004] 为了获得正确图案化,必须移除在基板上制造各层中所用的过量材料。此外,为了制造功能性且可靠的IC,重要的是具有平整或平坦的半导体晶片表面。因此,在进行下一工艺步骤之前,在制造IC期间必需移除和/或抛光半导体晶片的某些表面。

[0005] 在半导体行业中,化学机械抛光(缩写为CMP)为用于制造电学材料和器件的半导体晶片处理中应用的熟知技术。

[0006] 在制造用于半导体行业中的材料和器件期间,CMP用于使金属和/或氧化物表面平坦化。CMP利用化学与机械作用的相互作用来实现待抛光表面的平坦度。CMP方法本身通常涉及在受控压力和温度下在CMP浆料存在下使半导体器件的薄、平整(例如图案化)基板相对于润湿抛光垫固持和旋转。CMP浆料含有适于特定CMP方法和要求的磨料和各种化学添加剂。在CMP方法结束时,来自CMP浆料、所添加化学物质和反应副产物的包含颗粒的污染物和残余物保留在经抛光基板表面上。在CMP处理之后留在基板上的这些污染物和残余物还可包括腐蚀抑制剂化合物如苯并三唑(BTA),若在CMP期间金属离子浓度超过金属抑制剂配合物的最大溶解度,则这些腐蚀抑制剂化合物可由溶液沉淀且凝结,使得形成凝结腐蚀抑制剂表面残余物。

[0007] 在晶片处理和制造中的最新改进使得新的材料(尤其是金属和金属合金)用于微电子器件制造。例如,常规阻挡层材料在集成电路中已经替换为钴(Co)和钴合金以减小层厚度和集成电路大小。另一方法为在集成电路中将钴用作新的插塞材料(plug material)。当引入这些新的含钴或钴合金层和插塞时,工业中需要在不有害地影响所述新的钴层材料下能够移除CMP后残余物和污染物(包括所述沉淀腐蚀抑制剂)的CMP后移除组合物。

[0008] 在微电子器件制造方法中的任何其他步骤之前,移除所有残余物和污染物是重要的,以避免在其制造期间器件可靠性降低且将缺陷引入微电子器件中。

[0009] 在现有技术中,(CMP后)清洁组合物为已知的且例如描述于以下参考文献中:

[0010] US 7,851,426 B1公开了一种用于半导体器件CMP后的清洁步骤的清洁液体,其包含聚羧酸、在分子中具有芳族环结构的阴离子表面活性剂、在侧链上具有酸性基团的聚合物化合物和聚乙二醇,其中清洁液体的pH为5或更小。

[0011] US 2009/0056744 A1公开了一种清洁由研磨方法得到的有机沉积物的半导体晶片的方法,其包括将半导体晶片的疏水表面暴露于基本不含氨且包含氧化剂和至少一种聚羧酸酯表面活性剂的清洁溶液。

[0012] WO 2013/123317 A1公开了一种用于由表面清洁残余物和污染物的组合物,其中所述组合物包含至少一种氧化剂、至少一种络合剂、至少一种碱性化合物、至少一种缓冲剂和水。

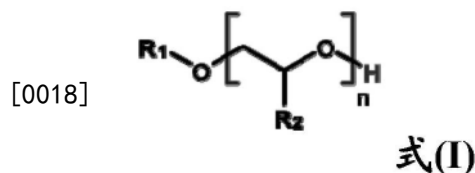
[0013] JP2009-069505 A公开了一种用于清洁含铝基板的清洁溶液,其包括碱性物质如氢氧化钠、碱土金属盐如氯化钙、聚丙烯酸和水在内的组分的组合。

[0014] 本发明目的之一为提供CMP后组合物,其能够在不有害影响电学材料和器件下,尤其是在不有害影响半导体集成电路下基本且有效地尤其由含有或由钴或钴合金(例如钴作为层的一部分或作为插塞)组成的基板移除CMP后残余物和污染物。

[0015] 此外,本发明目的之一为提供一种环境友好且易于使用的CMP后组合物。

[0016] 根据本发明的第一方面,提供一种化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其包含或由以下组成:

[0017] (A) 选自由以下组成的组的一种或多种非离子聚合物:聚丙烯酰胺、聚羟乙基(甲基)丙烯酸酯(PHE(M)A)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、式(I)的聚合物(尤其包括聚氧化丙烯(PPO)、聚丙二醇、聚氧化乙烯(PEO)和聚乙二醇(PEG))和其混合物,



[0019] 其中 R_1 为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基, R_2 为氢或甲基,且n为整数,

[0020] (B) 质量平均摩尔质量(M_w)为至多10,000g/mol的聚(丙烯酸)(PAA)或丙烯酸-马来酸共聚物,和

[0021] (C) 水,

[0022] 其中该组合物的pH在7.0至10.5范围内。

[0023] 鉴于如上文所述的现有技术,对本领域熟练技术人员而言,令人惊奇地且出人意料地,本发明潜在目的可通过本发明清洁组合物解决。

[0024] 令人惊奇地发现本发明清洁组合物能够在不有害影响电学材料和器件下,尤其是在不有害影响半导体集成电路下基本且有效地尤其由含有或由钴或钴合金组成的基板移除CMP后残余物和污染物。

[0025] 特别令人惊奇地,本发明清洁组合物非常适合于处理可用于制造以下的基板:电气器件,尤其是半导体集成电路(IC);液晶面板;有机电致发光面板;印刷电路板;微型机器;DNA芯片;微型设备和磁头;更优选具有LSI(大规模集成)或VLSI(极大规模集成)的IC;以及光学器件,尤其是光学玻璃,例如光掩模、透镜和棱镜;无机导电膜,例如氧化铟锡

(ITO);光学集成电路;光学开关组件;光波导;光学单晶,例如光纤和闪烁体的端面;固体激光单晶;用于蓝色激光LED的蓝宝石基板;半导体单晶;和用于磁盘的玻璃基板。

[0026] 本发明的其他细节、变化和优点解释在所附权利要求集中以及在以下描述和实施例中。

[0027] 优选本发明组合物,其中组合物的pH在7.5至10范围内,优选在7.5至9.5范围内,更优选在7.5至9.0范围内,更优选在8.0至9.5范围内,更优选在8.0至9.0范围内。

[0028] 显而易见,本发明组合物的pH对于清洁性能而言为一个重要特征,且可观测到在以上指定pH范围内获得含有或由钴或钴合金组成的基板的特别好的清洁结果。

[0029] 优选本发明组合物,其中所述非离子聚合物(A)选自由以下组成的组:聚氧化丙烯(PP0)、聚丙二醇、聚氧化乙烯(PEO)和聚乙二醇(PEG),优选地,其中所述非离子聚合物(A)为聚乙二醇(PEG)。

[0030] 优选本发明组合物,其中所述非离子聚合物(A)的质量平均摩尔质量(Mw)在400至8,000g/mol范围内,优选在600至4,000g/mol范围内,更优选在600至2,000g/mol范围内,更优选在600至1500g/mol范围内。式(I)的整数n的值对应于非离子聚合物(A)的质量平均摩尔质量(Mw)。

[0031] 优选本发明组合物,其中所述非离子聚合物(A)为质量平均摩尔质量(Mw)在400至8,000g/mol范围内,优选在600至4,000g/mol范围内,更优选在600至2,000g/mol范围内,更优选在600至1500g/mol范围内的聚乙二醇(PEG)。

[0032] 优选本发明组合物,其中所述聚乙二醇(PEG)(用作组分(A))具有一个或多个,优选所有以下性能:

[0033] -动态粘度在99°C下小于30mPas,优选小于28.5mPas(根据DIN EN 12092,优选根据DIN EN 12092:2002-02测量),和/或

[0034] -5重量%水溶液或分散体的pH为7.0,其中使PEG溶解或分散于水中。

[0035] 优选的聚乙二醇(PEG)的上列性能为聚合物在其用于组合物之前,作为单独组分所显示出的特征。

[0036] 优选本发明组合物,其中所述阴离子聚合物(B)为质量平均摩尔质量(Mw)为至多10,000g/mol,优选至多7,000g/mol,更优选至多4,000g/mol的丙烯酸-马来酸共聚物。

[0037] 令人惊奇地发现,具有以上指定阴离子聚合物(B)的清洁组合物尤其适用于在不有害影响电学材料和器件下有效地由含有或由钴或钴合金组成的基板移除CMP后残余物和污染物。

[0038] 优选本发明组合物,其中组分(B)的所述阴离子聚合物为具有一个或多个,优选所有以下性能的丙烯酸-马来酸共聚物:

[0039] -动态粘度在23°C下小于45mPas,优选小于35mPas(根据DIN EN ISO 2555,优选根据DIN EN ISO 2555:2000-01测量),和/或

[0040] -5重量%水溶液或分散体的pH为1.3-1.7,优选1.5,其中使丙烯酸-马来酸共聚物溶解或分散于水中,和/或

[0041] -质量平均摩尔质量(Mw)在2,500g/mol至3,500g/mol范围内,优选在2,800g/mol至3,200g/mol范围内,和/或

[0042] -密度在1.15g/cm³与1.3g/cm³范围内,优选1.23g/cm³。

[0043] 优选的丙烯酸-马来酸共聚物的上列性能为聚合物在其用于组合物之前作为单独组分所显示出的特征;这尤其适用于pH、动态粘度和密度。

[0044] 尤其优选本发明组合物,其进一步(即额外)包含(D)一种、两种或更多种腐蚀抑制剂。

[0045] 尤其优选本发明组合物,其中所述腐蚀抑制剂(D)的总量基于组合物的总重量在0.001重量%至3重量%范围内,优选在0.001重量%至1.5重量%范围内,更优选在0.001重量%至0.5重量%范围内,最优选在0.001重量%至0.1重量%范围内。

[0046] 腐蚀抑制剂防止基板氧化和腐蚀。腐蚀抑制剂优选为在清洁步骤期间和之后,在半导体工件的金属上有效形成保护金属以防化学、电流和/或光诱导氧化的膜的成膜腐蚀抑制剂。

[0047] 优选的腐蚀抑制剂(D)选自由如下组成的组:乙酰半胱氨酸;N-酰基-肌氨酸,优选N-油酰肌氨酸或N-十二酰基-N-甲基甘氨酸;烷基磺酸(例如具有小于10个碳原子的链长);烷基-芳基磺酸,优选十二烷基苯磺酸;间苯二甲酸;磷酸烷酯;聚天冬氨酸;咪唑和其衍生物,优选咪唑;质量平均摩尔质量(Mw)在200至2,000g/mol范围内的聚乙烯亚胺;三唑的衍生物,优选苯并三唑衍生物,更优选苯并三唑和2,2'-((5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基)亚氨基)双乙醇;和乙二胺的衍生物,优选N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺。

[0048] 尤其优选本发明组合物,其进一步(即额外)包含(E)一种、两种或更多种消泡剂。

[0049] 尤其优选本发明组合物,其中所述消泡剂(E)的总量基于组合物的总重量在0.01重量%至0.5重量%范围内。

[0050] 优选本发明组合物,其中消泡剂(E)选自由如下组成的组:N-辛基吡咯烷酮、脂肪酸的甘油单酯、脂肪酸的甘油二酯、磷酸三正丁酯、磷酸三异丁酯、甲醇和具有2至12个碳原子的伯、仲或叔醇(优选脂族醇),优选己醇。醇,优选具有2至12个碳原子的脂族醇,优选己醇在本发明组合物中为尤其优选的。

[0051] 尤其优选本发明组合物,其进一步(即额外)包含(F)碱,其中所述碱(F)优选为a)氢氧化钾或b)不含氢氧化四甲基铵(TMAH)和氢氧化四乙基铵(TEAH),优选不含季铵阳离子。

[0052] 尤其优选若本发明组合物不含具有式 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{OH}$ 的任何化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可彼此相同或不同,且选自由如下组成的组:氢、直链或支化C1-C6烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基)和经取代或未经取代的C5-C10芳基,例如苄基。尤其优选若本发明组合物不含选自由如下组成的组的任何化合物:氢氧化四甲基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化苄基三乙基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化三丁基甲基铵、胆碱氢氧化物、氢氧化铵、氢氧化(2-羟乙基)三甲基铵、氢氧化(2-羟乙基)三乙基铵、氢氧化(2-羟乙基)三丙基铵、氢氧化(1-羟丙基)三甲基铵、氢氧化乙基三甲基胺和氢氧化二乙基二甲基胺。

[0053] 令人惊奇地发现,不含季铵阳离子或具有如以上所指定的式 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{OH}$ 的化合物的本发明清洁组合物为特别环境友好型的。

[0054] 优选本发明组合物,其中清洁组合物的所有组分呈液相形式,其中优选地清洁组合物的所有组分呈同一液相形式。

[0055] 令人惊奇地发现,尤其是由于不必在使用之前溶解固体颗粒,清洁组合物的所有

组分已经呈同一液相形式的清洁组合物尤其易于使用。可直接由储槽使用组合物的所有组分呈同一液相形式的组合物。

[0056] 优选本发明组合物,其中组合物的钠阳离子浓度小于500ppm,优选小于100ppm。

[0057] 本文所用“污染物”对应于CMP浆料中存在的化学物质或材料、抛光浆料的反应副产物和为CMP方法的副产物的任何其他材料,例如金属氧化物、金属离子和其配合物、有机残余物、无机颗粒、含二氧化硅颗粒、富碳颗粒、抛光垫颗粒和为CMP方法的副产物的任何其他材料。

[0058] 本文所用“残余物”对应于在CMP方法,包括(但不限于)等离子体蚀刻、灰化、湿式蚀刻和其组合之前制造微电子器件期间产生或添加的材料、颗粒、化学物质和反应副产物。

[0059] 术语“基板”表明包含半导体材料和/或半导体材料上的金属层,尤其是半导体材料上的钴或钴合金层的任何构造,包括(但不限于)整料半导体材料,例如半导体晶片(单独或其上包含钴或钴合金和/或其他材料的组装件)和半导体材料层(单独或其上包含钴或钴合金和/或其他材料的组装件)。

[0060] 本发明组合物优选适用于清洁半导体组件,尤其用于清洁包含钴或钴合金的半导体器件。

[0061] 本文所用“半导体器件”对应于电气器件或材料,尤其是半导体集成电路(IC);液晶面板;有机电致发光面板;印刷电路板;微型机器;DNA芯片;微型设备和磁头;更优选具有LSI(大规模集成)或VLSI(极大规模集成)的IC;以及光学器件,尤其是光学玻璃,例如光掩模、透镜和棱镜;无机导电膜,例如氧化铟锡(ITO);光学集成电路;光学开关组件;光波导;光学单晶,例如光纤和闪烁体的端面;固体激光单晶;用于蓝色激光LED的蓝宝石基板;半导体单晶;和用于磁盘的玻璃基板。

[0062] 优选本发明化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其中组合物由以下组成:

[0063] (A) 选自自由如下组成的组的一种或多种非离子聚合物:聚丙烯酰胺、聚羟乙基甲基丙烯酸酯(PHEMA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化丙烯(PPO)、聚丙二醇、聚氧化乙烯(PEO)、聚乙二醇(PEG)和其混合物,优选地,其中所述非离子聚合物(A)为聚乙二醇(PEG),

[0064] (B) 质量平均摩尔质量(Mw)为至多10,000g/mol的聚(丙烯酸)(PAA)或丙烯酸-马来酸共聚物,

[0065] (C) 水,

[0066] (D) 任选地一种、两种或更多种腐蚀抑制剂,其优选选自自由如下组成的组:乙酰半胱氨酸;N-酰基-肌氨酸,优选N-油酰肌氨酸或N-十二酰基-N-甲基甘氨酸;烷基磺酸;烷基-芳基磺酸,优选十二烷基苯磺酸;间苯二甲酸;磷酸烷酯;聚天冬氨酸;咪唑和其衍生物(优选咪唑);质量平均摩尔质量(Mw)在200至2,000g/mol范围内的聚乙烯亚胺;三唑的衍生物,优选苯并三唑衍生物,更优选苯并三唑和2,2'-((5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基)亚氨基)双乙醇;和乙二胺的衍生物,优选N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺,

[0067] (E) 任选地一种、两种或更多种消泡剂,其优选选自自由如下组成的组:N-辛基吡咯烷酮、脂肪酸的甘油单酯、脂肪酸的甘油二酯、磷酸三正丁酯、磷酸三异丁酯和具有2至12个碳原子的伯、仲或叔醇,优选己醇,和

[0068] (F) 任选地碱,优选氢氧化钾,

[0069] 其中该组合物的pH在7.0至10.5范围内。

[0070] 优选本发明化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其中该组合物包含:

[0071] (A) 质量平均摩尔质量(Mw)在400至8,000g/mol范围内,优选在600至4,000g/mol范围内,更优选在600至2,000g/mol范围内,更优选在600至1500g/mol范围内的聚乙二醇(PEG),

[0072] (B) 质量平均摩尔质量(Mw)为至多10,000g/mol的丙烯酸-马来酸共聚物,

[0073] (C) 水,

[0074] (D) 任选地一种、两种或更多种腐蚀抑制剂,其优选自由如下组成的组:乙酰半胱氨酸;N-酰基-肌氨酸,优选N-油酰肌氨酸或N-十二酰基-N-甲基甘氨酸;烷基磺酸;烷基-芳基磺酸,优选十二烷基苯磺酸;间苯二甲酸;磷酸烷酯;聚天冬氨酸;咪唑和其衍生物(优选咪唑);质量平均摩尔质量(Mw)在200至2,000g/mol范围内的聚乙烯亚胺;三唑的衍生物,优选苯并三唑衍生物,更优选苯并三唑和2,2'-(((5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基)亚氨基)双乙醇;和乙二胺的衍生物,优选N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺,

[0075] (E) 任选地一种、两种或更多种消泡剂,其优选自由如下组成的组:N-辛基吡咯烷酮、脂肪酸的甘油单酯、脂肪酸的甘油二酯、磷酸三正丁酯、磷酸三异丁酯和具有2至12个碳原子的伯、仲或叔醇,优选己醇,和

[0076] (F) 任选地碱,优选氢氧化钾,

[0077] 其中组合物的pH在7.0至10.5范围内,优选在7.5至9.5范围内,更优选在7.5至9.0范围内,更优选在8.0至9.5范围内,更优选在8.0至9.0范围内。

[0078] 优选本发明化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其中组合物由以下组成:

[0079] (A) 质量平均摩尔质量(Mw)在400至8,000g/mol范围内,优选在600至4,000g/mol范围内,更优选在600至2,000g/mol范围内,更优选在600至1500g/mol范围内的聚乙二醇(PEG),

[0080] (B) 质量平均摩尔质量(Mw)为至多10,000g/mol的丙烯酸-马来酸共聚物,

[0081] (C) 水,

[0082] (D) 任选地一种、两种或更多种腐蚀抑制剂,其优选自由如下组成的组:乙酰半胱氨酸;N-酰基-肌氨酸,优选N-油酰肌氨酸或N-十二酰基-N-甲基甘氨酸;烷基磺酸;烷基-芳基磺酸,优选十二烷基苯磺酸;间苯二甲酸;磷酸烷酯;聚天冬氨酸;咪唑和其衍生物(优选咪唑);质量平均摩尔质量(Mw)在200至2,000g/mol范围内的聚乙烯亚胺;三唑的衍生物,优选苯并三唑衍生物,更优选苯并三唑和2,2'-(((5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基)亚氨基)双乙醇;和乙二胺的衍生物,优选N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺,

[0083] (E) 任选地一种、两种或更多种消泡剂,其优选自由如下组成的组:N-辛基吡咯烷酮、脂肪酸的甘油单酯、脂肪酸的甘油二酯、磷酸三正丁酯、磷酸三异丁酯和具有2至12个碳原子的伯、仲或叔醇,优选己醇,和

[0084] (F) 任选地碱,优选氢氧化钾,

[0085] 其中组合物的pH在7.0至10.5范围内,优选在7.5至9.5范围内,更优选在7.5至9.0范围内,更优选在8.0至9.5范围内,更优选在8.0至9.0范围内。

[0086] 尤其优选本发明CMP后清洁组合物,其中组合两个或更多个上文所定义的优选特征。进一步优选地,本发明CMP后清洁组合物的组分(A)至(F)中的一个、两个、三个或每一个

呈所述组分的优选具体实施方案之一的形式和/或在所述组分的优选浓度范围内。

[0087] 对于某些应用,优选本发明组合物,其中组合物为备用的化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其包含:

[0088] (A) 基于组合物的总重量,总量在0.001至0.125重量%,优选0.001至0.09重量%范围内的一种或多种非离子聚合物,和

[0089] (B) 基于组合物的总重量,总量在0.001至0.125重量%,优选0.001至0.09重量%范围内的聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯酸-马来酸共聚物。

[0090] 对于某些应用,优选本发明组合物,其中组合物为化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物浓缩物,其包含:

[0091] (A) 基于组合物的总重量,总量在0.1重量%至7.5重量%,优选0.1重量%至5重量%,更优选0.1重量%至3重量%范围内的一种或多种非离子聚合物,和

[0092] (B) 基于组合物的总重量,总量在0.1重量%至7.5重量%,优选0.1重量%至5重量%,更优选0.1重量%至3重量%范围内的聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯酸-马来酸共聚物。

[0093] 优选本发明组合物,其中组分(A)和组分(B)的质量比在1:50至50:1,优选1:30至30:1,更优选1:5至5:1范围内。

[0094] 优选本发明化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物浓缩物,其中组合物由以下组成:

[0095] (A) 基于组合物的总重量,总量在0.1至7.5重量%,优选0.1至5重量%,更优选0.1至3重量%范围内的一种或多种非离子聚合物,

[0096] (B) 基于组合物的总重量,总量在0.1至7.5重量%,优选0.1至5重量%,更优选0.1至3重量%范围内的聚(丙烯酸)(PAA)和丙烯酸-马来酸,

[0097] (C) 基于组合物的总重量,总量在99.8至75重量%范围内的水,

[0098] (D) 任选地基于组合物的总重量总量在0.001重量%至3重量%范围内,优选在0.001重量%至1.5重量%范围内,更优选在0.001重量%至0.5重量%范围内,最优选在0.001重量%至0.1重量%范围内的一种、两种或更多种腐蚀抑制剂,其优选自由如下组成的组:乙酰半胱氨酸;N-酰基-肌氨酸,优选N-油酰肌氨酸或N-十二酰基-N-甲基甘氨酸;烷基磺酸;烷基-芳基磺酸,优选十二烷基苯磺酸;间苯二甲酸;磷酸烷酯;聚天冬氨酸;咪唑和其衍生物(优选咪唑);质量平均摩尔质量(Mw)在200至2,000g/mol范围内的聚乙烯亚胺;三唑的衍生物,优选苯并三唑衍生物,更优选苯并三唑和2,2'-((5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基)亚氨基)双乙醇;和乙二胺的衍生物,优选N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺,

[0099] (E) 任选地基于组合物的总重量,总量在0.01重量%至0.5重量%范围内的一种、两种或更多种消泡剂,其优选自由如下组成的组:N-辛基吡咯烷酮、脂肪酸的甘油单酯、脂肪酸的甘油二酯、磷酸三正丁酯、磷酸三异丁酯和具有2至12个碳原子的伯、仲或叔醇,优选己醇,和

[0100] (F) 任选地基于组合物的总重量,总量在0至6.5重量%范围内的碱,优选氢氧化钾,

[0101] 其中组合物的pH在7.0至10.5范围内,优选在7.5至9.5范围内,更优选在7.5至9.0范围内,更优选在8.0至9.5范围内,更优选在8.0至9.0范围内。

[0102] 优选根据本发明的备用的化学机械抛光后(CMP后)清洁组合物,其中组合物由以下组成:

[0103] (A) 质量平均摩尔质量 (Mw) 在400至8,000g/mol范围内,优选在600至4,000g/mol范围内,更优选在600至2,000g/mol范围内,更优选在600至1500g/mol范围内,基于组合物的总重量,总量在0.001至0.15重量%,优选0.001至0.09重量%的聚乙二醇 (PEG),

[0104] (B) 基于组合物的总重量,总量在0.001至0.15重量%,优选0.001至0.09重量%范围内,质量平均摩尔质量 (Mw) 为至多10,000g/mol的聚(丙烯酸) (PAA) 和丙烯酸-马来酸共聚物,

[0105] (C) 基于组合物的总重量,总量在99.998至99.5重量%范围内的水,

[0106] (D) 任选地基于组合物的总重量总量在0.00001重量%至0.075重量%范围内,优选在0.00001重量%至0.0375重量%范围内,更优选在0.00001重量%至0.0125重量%范围内,最优选在0.00001重量%至0.0025重量%范围内的一种、两种或更多种腐蚀抑制剂,其优选自由如下组成的组:乙酰半胱氨酸;N-酰基-肌氨酸,优选N-油酰肌氨酸或N-十二酰基-N-甲基甘氨酸;烷基磺酸;烷基-芳基磺酸,优选十二烷基苯磺酸;间苯二甲酸;磷酸烷酯;聚天冬氨酸;咪唑和其衍生物(优选咪唑);质量平均摩尔质量 (Mw) 在200至2,000g/mol范围内的聚乙烯亚胺;三唑的衍生物,优选苯并三唑衍生物,更优选苯并三唑和2,2'-((5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基)亚氨基)双乙醇;和乙二胺的衍生物,优选N,N',N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺,

[0107] (E) 任选地基于组合物的总重量,总量在0.0001重量%至0.0125重量%范围内的一种、两种或更多种消泡剂,其优选自由如下组成的组:N-辛基吡咯烷酮、脂肪酸的甘油单酯、脂肪酸的甘油二酯、磷酸三正丁酯、磷酸三异丁酯和具有2至12个碳原子的伯、仲或叔醇,优选己醇,和

[0108] (F) 任选地基于组合物的总重量,总量在0至0.1625重量%范围内的碱,优选氢氧化钾,

[0109] 其中组合物的pH在7.0至10.5范围内,优选在7.5至9.5范围内,更优选在7.5至9.0范围内,更优选在8.0至9.5范围内,更优选在8.0至9.0范围内。

[0110] 本发明组合物优选适用于由基板,优选包含金属的基板,更优选含有或由钴或钴合金组成的基板移除残余物和污染物。

[0111] 优选CMP后清洁组合物以浓缩形式制备、分配且储存,且在使用之前稀释,优选用水稀释以获得备用的CMP后清洁组合物。由此优选一重量份的CMP后清洁组合物浓缩物用50或更大重量份,优选用75或更大重量份,更优选用100或更大重量份的稀释剂进行稀释。最优选地稀释剂为在25°C下电阻率高于18MΩ和/或总有机碳(TOC)量小于10ppb的水。

[0112] 因为出于定量考虑,物质结构同时属于本发明CMP后清洁组合物的各种组分的定义,所以这些物质在各情况下必须分配至所有这些组分。例如,若本发明组合物含有同时属于本文中所定义的任何其他组分的定义的组分(F)的一种或多种碱或作为组分(F)的一种或多种碱,则出于定量考虑的目的,这些碱必须分配至组分(F)以及所有其他组分。

[0113] 本发明的另一方面为本发明组合物(如上所定义,优选如以上所指定为优选的)作为钴化学机械抛光后清洁剂和/或在清洁包含钴的基板,优选在化学机械抛光之后清洁包含钴的基板和/或由包含钴或钴合金的半导体基板表面移除残余物和污染物中的用途。

[0114] 在另一方面中,本发明涉及一种用于由半导体基板制造半导体器件的方法,该方法包含通过使半导体基板的表面与本发明清洁组合物接触至少一次而由其移除残余物和

污染物的步骤。

[0115] 优选本发明方法,其中表面为包含钴或钴合金的表面。

[0116] 根据本发明的优选方法进一步包括化学机械抛光(CMP)步骤,其中移除残余物和污染物的步骤优选在化学机械抛光(CMP)之后进行。

[0117] 在根据本发明的优选方法中,半导体基板优选在化学机械抛光(CMP)步骤之后用本发明清洁组合物冲洗一次、两次、三次或更多次。冲洗条件通常为在20°C至40°C范围内的温度下冲洗10秒至5分钟,优选在20°C至40°C范围内的温度下冲洗30秒至2分钟。

[0118] 在根据本发明的另一优选方法中,将半导体基板浸没于或浸渍于本发明清洁组合物中,且基板优选在与清洁组合物接触的同时通过超高频音波或超音波或马兰哥尼方法(Marangoni process)进行清洁。

[0119] 在CMP步骤之后,使半导体晶片表面与本发明的组合物接触持续足以由基板表面移除不希望的污染物和残余物的一段时间和温度。任选地,接着冲洗基板以移除本发明的组合物和污染物和残余物,且干燥以移除任何过量液体,如溶剂或冲洗剂。

[0120] 优选地,在本发明方法中,浴或喷雾应用用于将基板优选在化学机械抛光(CMP)步骤之后暴露于本发明清洁组合物。浴或喷雾清洁时间通常为1分钟至30分钟,优选5分钟至20分钟。浴或喷雾清洁温度通常在10°C至90°C范围内,优选在20°C至50°C范围内的温度下进行。然而,还可应用超高频音波和超音波清洁,优选超高频音波清洁方法。

[0121] 在需要时,基板的干燥可通过使用空气蒸发、加热、旋转或加压气体的任何组合完成。优选的干燥技术为在过滤惰性气体流,例如氮气下旋转直至基板干燥为止。

[0122] 用于本发明组合物的聚合物的分子量,尤其质量平均摩尔质量(Mw)通过凝胶渗透层析测定。

[0123] 实施例和对比例:

[0124] 在下文中进一步借助于实施例和对比例说明本发明。

[0125] 实施例1至12:

[0126] 实施例1:

[0127] 提供14,000g在25°C下电阻率高于18M Ω 且总有机碳(TOC)量小于10ppb的纯水以制备20,000g CMP后清洁组合物浓缩物。搅拌水,且添加500g质量平均摩尔质量(Mw)为1,500g/mol的聚乙二醇(PEG)(Pluriol 1500),且搅拌溶液至少20分钟,直至聚乙二醇(PEG)溶解。随后,将2,000g丙烯酸-马来酸共聚物(Planapur 12 SEG)的水溶液(25重量%)加入溶液中,且再搅拌溶液20分钟。通过添加氢氧化钾水溶液(48重量%)将溶液的pH值调节至所需值7.5。所得溶液用纯水填充至20,000g的总重量。

[0128] 实施例2至12:

[0129] 类似于实施例1,实施例2至12的CMP后清洁组合物浓缩物通过混合其组分来进行制备。表1概述其组成。

[0130] 表1: CMP后清洁组合物浓缩物的组成(余量:水)

实施例 编号	组分(A)	组分(B)	组分(D)	组 分 (F)	pH	蚀刻速率 [Å/min] Co	AFM 测量
[0131] 1	PEG M_w 1500; 2.5 重量%	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	-	KOH	7.5	9.5	良好
2	PEG M_w 1500; 2.5 重量%	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	Sarkosyl O; 0.1 重量%	KOH	9.0	7.3	良好
3	PEG M_w 1500; 2.5 重量%	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	Sarkosyl O; 0.75 重量% 咪唑; 2.5 重量 %	KOH	7.5	1.6	良好
4	PEG M_w 1500; 2.5 重量%	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	咪唑; 2.5 重量%; Sarkosyl O: 0.75 重量%; Quadrol L: 0.75 重量%	KOH	7.5	0.0	良好
5	PVA	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	Sarkosyl O: 0.75 重量%;				
6	PAAm	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	Sarkosyl O: 0.75 重量%;				
[0132] 7	PVP	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	Sarkosyl O: 0.75 重量%;				
8	PEG/PEO	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	Sarkosyl O: 0.75 重量%;				
9	PVA	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	DBSA 0.75 + BTA 2.5 重量 %				
10	PAAm	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	DBSA 0.75 + BTA 2.5 重量 %				
11	PVP	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	DBSA 0.75 + BTA 2.5 重量 %				
12	PEG/PEO	Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	DBSA 0.75 + BTA 2.5 重量 %				

[0133] 对比例1至4:

[0134] 类似于实施例1,对比例1至4的组合物通过混合其组分来进行制备。表2概述其组成。

[0135] 表2:对比例1至4的组成(余量:水)

对 例 编 号	组分 1	组分 2	组分 3	组分 4	pH	蚀刻速率 [Å/min] Co	AFM 测量
1	-	-	-	KOH	8.5	6.7	不良
2	PEG M_w 1500; 2.5 重量%			KOH	8.5	2.9	不良
3		Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%		KOH	8.5	7.5	不良
4		Sokalan CP 12 S; 2.5 重量%	CaCl ₂ 5 重量 %	KOH	8.5	15	不良

[0137] 原子力显微法(AFM)测量:

[0138] 对于用原子力显微法(AFM)测定清洁效率,用BTA和含胶态二氧化硅的阻挡CMP浆料抛光的 2.5×2.5 cm Co(通过化学气相沉积方法沉积于硅上)晶片试样用超纯水冲洗10s,随后在具有上述清洁溶液的烧杯中浸渍30s,且用磁力搅拌器搅拌30s(300rpm)。在用超纯水进行最终冲洗步骤10s之后,试样经氮气流干燥,且使用轻敲模式和具有合适分辨率的 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 面积,提供至AFM工具(德国Bruker ICON)。评估AFM测量的结果,且结果按类别分类为良好(少量颗粒)、中等(一些颗粒)和不良(许多颗粒)。结果显示于表1和表2中。

[0139] 组合物的蚀刻速率:

[0140] 测量实施例1至8和对比例1至4的组合物的蚀刻速率。在考虑Co层的厚度之前,通过使用如下所述的4点探针器件测量所有试样。上述钴试样用3%柠檬酸溶液预处理5min以移除天然氧化物。在用超纯水冲洗之后,通过使用磁力搅拌器(300rpm)搅动,将试样浸没于上述PCC溶液中5分钟。在由蚀刻浴移除之后,试样用去离子水冲洗,且用日本Napson Corporation(RG2000)供应的4点探针器件测量厚度。计算蚀刻速率(以埃/分钟为单位)。结果显示于表1和表2中。