



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104412316 B

(45)授权公告日 2018.04.20

(21)申请号 201380036022.7

(22)申请日 2013.06.27

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104412316 A

(43)申请公布日 2015.03.11

(30)优先权数据  
12175333.9 2012.07.06 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.01.06

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2013/055273 2013.06.27

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/006546 EN 2014.01.09

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 R·赖夏特 Y·李 M·劳特尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.

G09G 1/02(2006.01)

G09G 1/14(2006.01)

G09K 3/14(2006.01)

审查员 孟慧慧

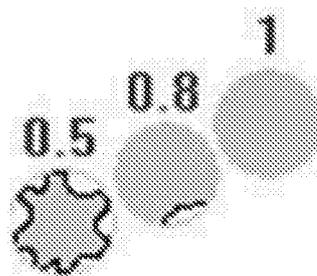
权利要求书2页 说明书19页 附图2页

### (54)发明名称

包含非离子性表面活性剂及含有至少一个酸基团的芳族化合物的化学机械抛光(CMP)组合物

### (57)摘要

本发明涉及一种化学机械抛光(CMP)组合物(Q),其包含(A)无机颗粒、有机颗粒或其混合物或复合物,其中所述颗粒呈茧形,(B)非离子性表面活性剂,(C)包含至少一个酸基团(Y)的芳香化合物或其盐,及(M)水性介质。



1. 一种化学机械抛光 (CMP) 组合物 (Q), 其包含
  - (A) 无机颗粒、有机颗粒或其混合物或复合物, 其中所述颗粒呈茧形,
  - (B) 非离子性表面活性剂,
  - (C) 包含至少一个直接共价结合至苯环的羧酸 (-COOH) 基团及至少一个为羟基的其他官能团 (Z) 的苯羧酸或其盐, 其基于CMP组合物的总重量的量为0.2重量%至3重量%, 及
  - (M) 水性介质,其中所述组合物的pH值在8至12的范围内。
2. 如权利要求1的CMP组合物, 其中所述苯羧酸或其盐 (C) 包含至少两个直接共价结合至苯环的羧酸 (-COOH) 基团及至少一个为羟基的其他官能团 (Z)。
3. 如权利要求1的CMP组合物, 其中所述CMP组合物 (Q) 进一步包含 (E) 氧化剂。
4. 如权利要求2的CMP组合物, 其中所述CMP组合物 (Q) 进一步包含 (E) 氧化剂。
5. 如权利要求1至4中任一项的CMP组合物, 其中所述CMP组合物 (Q) 进一步包含 (D) 醇。
6. 如权利要求1至4中任一项的CMP组合物, 其中所述CMP组合物 (Q) 进一步包含 (F) 腐蚀抑制剂。
7. 如权利要求5的CMP组合物, 其中所述CMP组合物 (Q) 进一步包含 (F) 腐蚀抑制剂。
8. 如权利要求1至4中任一项的CMP组合物, 其中所述颗粒 (A) 为茧形二氧化硅颗粒。
9. 如权利要求7的CMP组合物, 其中所述颗粒 (A) 为茧形二氧化硅颗粒。
10. 如权利要求1至4中任一项的CMP组合物, 其中所述非离子性表面活性剂 (B) 为包含聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂。
11. 如权利要求9的CMP组合物, 其中所述非离子性表面活性剂 (B) 为包含聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂。
12. 如权利要求1至4中任一项的CMP组合物, 其中所述CMP组合物 (Q) 包含
  - (A) 茧形二氧化硅颗粒,
  - (B) 含有聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂,
  - (C) 包含至少一个直接共价结合至苯环的羧酸 (-COOH) 基团及至少一个为羟基的其他官能团 (Z) 的苯羧酸或其盐,
  - (D) 醇, 其具有至少两个在水性介质中不可解离的羟基,
  - (E) 氧化剂,
  - (F) 腐蚀抑制剂, 及
  - (M) 水性介质。
13. 如权利要求11的CMP组合物, 其中所述CMP组合物 (Q) 包含
  - (A) 茧形二氧化硅颗粒,
  - (B) 含有聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂,
  - (C) 包含至少一个直接共价结合至苯环的羧酸 (-COOH) 基团及至少一个为羟基的其他官能团 (Z) 的苯羧酸或其盐,
  - (D) 醇, 其具有至少两个在水性介质中不可解离的羟基,
  - (E) 氧化剂,
  - (F) 腐蚀抑制剂, 及
  - (M) 水性介质。

14. 制造半导体器件的方法,其包含在如权利要求1至13中任一项的CMP组合物存在下对基板(S)实施化学机械抛光。

15. 如权利要求1至13中任一项的CMP组合物在对用于半导体工业中的基板(S)实施化学机械抛光中的用途。

16. 如权利要求15的用途,其中所述基板(S)包含

(i) 铜,和/或

(ii) 钼、氮化钼、钛、氮化钛、钒、钴或其合金。

## 包含非离子性表面活性剂及含有至少一个酸基团的芳族化合物的化学机械抛光(CMP)组合物

### 发明领域

[0001] 本发明主要涉及一种化学机械抛光(在下文中缩写为CMP)CMP组合物,其包含非离子性表面活性剂及包含至少一个酸基团的芳族化合物。

### 现有技术

[0002] 在半导体工业中,化学机械抛光为应用于制作高级光子、微机电及微电子材料及器件(例如半导体晶圆)的熟知技术。

[0003] 在用于半导体工业中的材料及器件的制作期间,采用CMP将金属和/或氧化物表面平坦化。CMP利用化学作用与机械作用的相互作用来达成拟抛光表面的平坦度。化学作用为由也称为CMP组合物或CMP浆液的化学组合物提供。机械作用通常为由通常压制至拟抛光表面上且安装于移动台板上的抛光垫来实施。台板通常以线性、旋转或轨道式移动。

[0004] 在典型CMP制程步骤中,旋转式晶圆座使拟抛光晶圆与抛光垫接触。通常将CMP组合物施加于拟抛光晶圆与抛光垫之间。

[0005] 在目前最优选技术中,已知包含表面活性剂及包含至少一个酸基团的芳族化合物的CMP组合物且阐述于(例如)下列参考文献中。

[0006] US 2009/032765 A1公开可用于化学机械抛光具有铜互连的半导体基板的水性浆液,其包含:0至25重量%的氧化剂;0.1重量%至30重量%的磨料颗粒;0.001重量%至5重量%的苯甲酸;0.00002重量%至5重量%的多组分表面活性剂,多组分表面活性剂具有疏水性尾部、非离子性亲水性部分及阴离子性亲水性部分,疏水性尾部具有6至30个碳原子且非离子性亲水性部分具有10至300个碳原子;0.001重量%至10重量%的抑制剂,其用于降低铜互连的静态蚀刻;0至5重量%的含磷化合物,其用于增加铜互连的去除速率;0至10重量%的错合剂,其在抛光期间形成;及水(剩余部分)。还公开浆液实例1至7,其具有8或9的pH且尤其包含

[0007] (a) 苯-1,2,4-三甲酸,

[0008] (b) Disponil™ FES表面活性剂(脂肪醇聚乙二醇醚硫酸盐,Na盐,即阴离子性表面活性剂),由Cognis Chemical Group制得,作为表面活性剂,

[0009] (c) 苯并三唑,

[0010] (d) 二氧化硅,作为磨料,及

[0011] (e) 过氧化氢,作为氧化剂。

[0012] US 2009/311864 A1公开用于化学机械抛光半导体集成电路中的障壁层及夹层介电膜的抛光浆液,该抛光浆液包含:磨料;氧化剂;抗腐蚀剂;酸;表面活性剂;及包藏化合物,其中该抛光浆液具有小于5的pH。还公开实例EX 17及包含以下的实例:

[0013] -胶质二氧化硅,作为磨料,

[0014] -1-[N,N-双(羟乙基)氨基甲基]苯并三唑(HEABTA),

[0015] -2,5-咪喃-二甲酸,

- [0016] -烷基二苯基醚二磺酸,作为阴离子性表面活性剂,
- [0017] -特定二-季阳离子(A17及A27),
- [0018] -过氧化氢,作为氧化剂,及
- [0019] -环糊精,作为包藏化合物。
- [0020] 发明目的
- [0021] 本发明的目的之一为提供适于化学机械抛光用于半导体工业中的基板的CMP组合物及CMP制程,尤其为以下基板:其包含
- [0022] (1) 铜,和/或
- [0023] (2) 钽、氮化钽、钛、氮化钛、钨、钴或其合金,
- [0024] 且展示改进的抛旋光性能,尤其为以下性能:
- [0025] (i) 拟(优选地)抛光的基板(例如氮化钽)的高材料去除速率(MRR),
- [0026] (ii) 并不(优选地)抛光的基板(例如铜和/或低k材料)的低材料去除速率(MRR),
- [0027] (iii) 安全处理有害副产物且减少至最低,或
- [0028] (iv) (i)、(ii)、(iii)的组合。
- [0029] 另外,CMP组合物应为不应发生相分离的稳定调配物或分散液。另外,本发明寻求易于施加且需要尽可能少的步骤的CMP制程。
- [0030] 就在所用半导体基板中存在障壁层及低k或超低k材料而言,本发明的CMP组合物应优选地去除障壁层且维持低k及超低k材料的完整性,即其应关于MRR较低k或超低k材料对于障壁层具有尤其高的选择性。特定而言,就在拟抛光基板中存在铜层、障壁层及低k或超低k材料而言,本发明的CMP组合物应展示尽可能多的下列性质的组合:(a) 高障壁层MRR、(b) 低铜层MRR、(c) 低k或超低k材料的低MRR、(d) 关于MRR较铜层的高障壁层选择性、(e) 关于MRR较低k及超低k材料的高障壁层选择性。最特定而言,就在拟抛光基板中存在铜层、钽或氮化钽层及低k或超低k材料而言,本发明的CMP组合物应展示尽可能多的下列性质的组合:(a') 高钽或氮化钽MRR、(b') 低铜层MRR、(c') 低k或超低k材料的低MRR、(d') 关于MRR较铜的高钽或氮化钽选择性及(e') 关于MRR较低k或超低k材料的高氮化钽选择性。另外,本发明的CMP组合物应展示长储架寿命,同时维持障壁层的高MRR。

## 发明内容

- [0031] 因此,发现一种化学机械抛光(CMP)组合物(Q),其包含
- [0032] (A) 无机颗粒、有机颗粒或其混合物或复合物,其中所述颗粒呈茧形,
- [0033] (B) 非离子性表面活性剂,
- [0034] (C) 包含至少一个酸基团(Y)的芳族化合物或其盐,及
- [0035] (M) 水性介质。
- [0036] 此外,发现一种制造半导体器件的制程,其包含在CMP组合物(Q)存在下对基板实施化学机械抛光,该制程可实现本发明目的。
- [0037] 另外,发现一种CMP组合物(Q)的用途,其用于抛光用于半导体工业中的基板,该用途可实现本发明目的。
- [0038] 在申请专利范围及说明书中阐释优选实施方案。应理解,优选实施方案的组合为在本发明范围内。

[0039] 本发明发现制造半导体器件的制程,其包含在CMP组合物(Q)存在下对基板实施化学机械抛光。本发明的另一制程为在CMP组合物(Q)存在下化学机械抛光用于半导体工业中的基板(S)的制程。CMP组合物(Q)用于对用于半导体工业中的基板(S)实施化学机械抛光。该基板(S)优选地为包含以下的基板:

[0040] (i) 铜,和/或

[0041] (ii) 钼、氮化钼、钛、氮化钛、钨、钴或其合金。

[0042] 该基板(S)更优选地为包含以下的基板:

[0043] (i) 铜,及

[0044] (ii) 钼、氮化钼、钛、氮化钛、钨、钴或其合金,及

[0045] (iii) 低k材料。

[0046] 该基板(S)最优选地为包含以下的基板:

[0047] (i) 铜,及

[0048] (ii) 钼或氮化钼,及

[0049] (iii) 低k材料。

[0050] 低k材料为k值(介电常数)小于3.5、优选地小于3.0、更优选地小于2.7的材料。超低k材料为k值(介电常数)小于2.4的材料。

[0051] CMP组合物(Q)包含组分(A)、(B)、(C)、(M)及任选地如下文所阐述的其他组分。

[0052] CMP组合物(Q)包含无机颗粒、有机颗粒或其混合物或复合物(A),其中所述颗粒呈茧形。

[0053] (A)可为

[0054] -一种类型的茧形无机颗粒,

[0055] -不同类型的茧形无机颗粒的混合物或复合物,

[0056] -一种类型的茧形有机颗粒,

[0057] -不同类型的茧形有机颗粒的混合物或复合物,或

[0058] -一种或多种类型的茧形无机颗粒与一种或多种类型的茧形有机颗粒的混合物或复合物。

[0059] 复合物为包含两种或更多种类型的颗粒的复合茧形颗粒,该颗粒为以机械方式、化学方式或以另一方式彼此结合。复合物的实例为在外球体(壳)中包含一种类型的颗粒且在球体(核)中包含另一类型的颗粒的核-壳颗粒。

[0060] 通常,茧形颗粒(A)可以不同量含于CMP组合物(Q)中。优选地,基于组合物(Q)的总重量,(A)的量不超过10重量%(重量%代表“重量%”)、更优选地不超过7重量%、最优选地不超过5重量%、尤其不超过3重量%、例如不超过2.2重量%。优选地,基于组合物(Q)的总重量,(A)的量为至少0.002重量%、更优选地至少0.01重量%、最优选地至少0.08重量%、尤其至少0.5重量%、例如至少1重量%。

[0061] 通常,可含有不同粒径分布的茧形颗粒(A)。茧形颗粒(A)的粒径分布可为单峰或多峰。在多峰粒径分布的情形下,双峰通常优选。为在本发明的CMP制程期间得到可容易再现的性质型态及可容易再现的条件,(A)优选为单峰粒径分布。(A)最优选具有单峰粒径分布。

[0062] 茧形颗粒(A)的平均粒径可在宽范围内变化。平均粒径为(A)于水性介质(M)中的

粒径分布的 $d_{50}$ 值,且可使用动态光散射技术来测定。然后,在假设颗粒基本上为球形下来计算 $d_{50}$ 值。平均粒径分布的宽度为两个交叉点之间的距离(以x轴的单位给出),其中粒径分布曲线在相对颗粒计数的50%高度处交叉,其中将最大颗粒计数的高度标准化为100%高度。

[0063] 优选地,茧形颗粒(A)的平均粒径在5nm至500nm的范围内,更优选地在10nm至400nm的范围内,最优选地在20nm至300nm的范围内,特定而言在30nm至160nm的范围内,例如在35nm至135nm的范围内,如利用动态光散射技术使用如来自Malvern Instruments有限公司的高效粒径分析仪(HPPS)或Horiba LB550等仪器所量测。

[0064] 根据本发明,颗粒(A)呈茧形。茧可具有或不具有突出或压痕。茧形颗粒为短轴为10nm至200nm、长轴/短轴的比率为1.4至2.2、更优选地1.6至2.0的颗粒。优选地,茧形颗粒的平均形状因子为0.7至0.97、更优选地0.77至0.92,优选地其平均球度为0.4至0.9、更优选地0.5至0.7,且优选地其平均圆当量直径为41nm至66nm、更优选地48nm至60nm,此可通过扫描电子显微术来测定。

[0065] 平均形状因子给出关于颗粒的球度及压痕的信息(图1)且可根据下式进行计算:

[0066] 形状因子 $=4\pi$ (面积/周长<sup>2</sup>)

[0067] 平均球度给出关于使用中心矩的颗粒伸长率的信息(图2)且可根据下式进行计算,其中M为各别颗粒的重心:

[0068] 球度 $= (M_{xx}-M_{yy}) - [4M_{xy}^2 + (M_{yy}-M_{xx})^2]^{0.5} / (M_{xx}-M_{yy}) + [4M_{xy}^2 + (M_{yy}-M_{xx})^2]^{0.5}$

[0069] 伸长率 $= (1/\text{球度})^{0.5}$

[0070] 圆当量直径(在下文中也缩写为ECD)给出关于与非圆形颗粒具有相同面积的圆的直径的信息(图3)。

[0071] 平均形状因子、平均球度及平均ECD为与所分析颗粒数量相关的各别性质的算术平均值。

[0072] 举例而言,茧形颗粒为由Fuso Chemical公司制得的FUSO PL-3,其平均初级粒径( $d_1$ )为35nm且平均次级粒径( $d_2$ )为70nm(图4)。

[0073] 茧形颗粒(A)的化学性质不受特别限制。(A)可具有相同化学性质,或可为具有不同化学性质的颗粒的混合物或复合物。一般而言,具有相同化学性质的茧形颗粒(A)优选。

[0074] 通常,(A)可为

[0075] -茧形无机颗粒,例如金属、金属氧化物或碳化物,包括类金属、类金属氧化物或碳化物,或

[0076] -茧形有机颗粒,例如聚合物颗粒,

[0077] -茧形无机颗粒及茧形有机颗粒的混合物或复合物。

[0078] 茧形颗粒(A)为

[0079] -优选地,无机颗粒或其混合物或复合物,

[0080] -更优选地,金属或类金属的氧化物及碳化物或其混合物或复合物,

[0081] -最优选地,氧化铝、氧化铈、氧化铜、氧化铁、氧化镍、氧化锰、二氧化硅、氮化硅、碳化硅、氧化锡、二氧化钛、碳化钛、氧化钨、氧化钼、氧化锆或其混合物或复合物,

[0082] -尤其优选地,氧化铝、氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆或其混合物或复合物,

[0083] -特定而言,二氧化硅颗粒,

[0084] -例如胶质二氧化硅颗粒。

[0085] 通常,胶质二氧化硅颗粒通过湿式沉淀制程来产生。

[0086] 在(A)为茧形有机颗粒或茧形无机颗粒与茧形有机颗粒的混合物或复合物的另一实施方案中,聚合物颗粒作为茧形有机颗粒优选。

[0087] 根据本发明,茧形无机颗粒优选。最优选地,颗粒(A)为茧形二氧化硅颗粒。

[0088] 根据本发明,CMP组合物(Q)包含非离子性表面活性剂(B)。通常,用于CMP组合物中的表面活性剂为表面活性化合物,其降低液体的表面张力且降低两种液体之间或液体与固体之间的表面张力。一般而言,可使用任一非离子性表面活性剂(B)。

[0089] 非离子性表面活性剂(B)优选地为水溶性和/或水分散性,更优选地为水溶性。“水溶性”意指本发明组合物的相关组分或成份可在分子层面上溶于水相中。“水分散性”意指本发明组合物的相关组分或成份可分散于水相中且形成稳定乳液或悬浮液。

[0090] 非离子性表面活性剂(B)优选地为两亲性非离子性表面活性剂,即包含至少一个疏水性基团(b1)及至少一个亲水性基团(b2)的表面活性剂。此意指非离子性表面活性剂(B)可包含一个以上的疏水性基团(b1)(例如2个、3个或更多个基团(b1)),该基团由至少一个亲水性基团(b2)彼此隔开,如下文中所阐述。此还意指非离子性表面活性剂(B)可包含一个以上的亲水性基团(b2)(例如2个、3个或更多个基团(b2)),该基团由疏水性基团(b1)彼此隔开,如下文中所阐述。

[0091] 因此,非离子性表面活性剂(B)可具有不同嵌段样一般结构。该一般嵌段样结构的实例为:

[0092] -b1-b2,

[0093] -b1-b2-b1,

[0094] -b2-b1-b2,

[0095] -b2-b1-b2-b1,

[0096] -b1-b2-b1-b2-b1,及

[0097] -b2-b1-b2-b1-b2。

[0098] 非离子性表面活性剂(B)更优选地为包含聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂。

[0099] 疏水性基团(b1)优选地为烷基,更优选地为具有4至40个、最优选地5至20个、尤其优选地7至18个、特定而言10至16个(例如11至14个)碳原子的烷基。

[0100] 亲水性基团(b2)优选地为聚氧亚烷基。该聚氧亚烷基可为低聚物或聚合物。更优选地,亲水性基团(b2)为选自包含以下的聚氧亚烷基的亲水性基团:

[0101] (b21) 氧亚烷基单体单元,及

[0102] (b22) 除氧亚乙基单体单元外的氧亚烷基单体单元,

[0103] 该单体单元(b21)与单体单元(b22)不同,且(b2)的该聚氧亚烷基含有呈随机、交替、梯度和/或嵌段样分布的单体单元(b21)及(b22)。

[0104] 最优选地,亲水性基团(b2)为选自包含以下的聚氧亚烷基的亲水性基团:

[0105] (b21) 氧亚乙基单体单元,及

[0106] (b22) 除氧亚乙基单体单元外的氧亚烷基单体单元,

[0107] (b2)的该聚氧亚烷基含有呈随机、交替、梯度和/或嵌段样分布的单体单元(b21)及(b22)。

[0108] 优选地,除氧亚乙基单体单元外的氧亚烷基单体单元 (b22) 为经取代氧亚烷基单体单元,其中取代基选自:烷基、环烷基、芳基、烷基-环烷基、烷基-芳基、环烷基-芳基及烷基-环烷基-芳基。除氧亚乙基单体单元外的氧亚烷基单体单元 (b22) 为

[0109] -更优选地衍生自经取代环氧乙烷 (X),其中取代基选自:烷基、环烷基、芳基、烷基-环烷基、烷基-芳基、环烷基-芳基及烷基-环烷基-芳基,

[0110] -最优选地衍生自经烷基取代的环氧乙烷 (X),

[0111] -尤其优选地衍生自经取代环氧乙烷 (X),其中取代基选自具有1至10个碳原子的烷基,

[0112] -例如衍生自甲基环氧乙烷 (环氧丙烷) 和/或乙基环氧乙烷 (环氧丁烷)。

[0113] 经取代环氧乙烷 (X) 的取代基本身也可携带惰性取代基,即并不负面地影响环氧乙烷 (X) 的共聚及非离子性表面活性剂 (B) 的表面活性的取代基。该惰性取代基的实例为氟及氯原子、硝基及腈基团。若存在该惰性取代基,则其使用量并不负面地影响非离子性表面活性剂 (B) 的亲水性-疏水性平衡。优选地,经取代环氧乙烷 (X) 的取代基并不携带该惰性取代基。

[0114] 经取代环氧乙烷 (X) 的取代基优选地选自:具有1至10个碳原子的烷基、在螺环、环外和/或退火组态中具有5至10个碳原子的环烷基、具有6至10个碳原子的芳基、具有6至20个碳原子的烷基-环烷基、具有7至20个碳原子的烷基-芳基、具有11至20个碳原子的环烷基-芳基及具有12至30个碳原子的烷基-环烷基-芳基。最优选地,经取代环氧乙烷 (X) 的取代基选自具有1至10个碳原子的烷基。特定而言,经取代环氧乙烷 (X) 的取代基选自具有1至6个碳原子的烷基。

[0115] 最优选经取代环氧乙烷 (X) 的实例为甲基环氧乙烷 (环氧丙烷) 和/或乙基环氧乙烷 (环氧丁烷),尤其为甲基环氧乙烷。

[0116] 最优选地,亲水性基团 (b2) 由单体单元 (b21) 及 (b22) 组成。

[0117] 在另一实施方案中,亲水性基团 (b2) 优选地为聚氧亚乙基、聚氧亚丙基或聚氧亚丁基,更优选地为聚氧亚乙基。

[0118] 在亲水性基团 (b2) 包含单体单元 (b21) 及 (b22) 或由其组成的实施方案中,用作亲水性基团 (b2) 的聚氧亚烷基含有呈随机、交替、梯度和/或嵌段样分布的单体单元 (b21) 及 (b22)。此意味着一个亲水性基团 (b2) 可仅具有一个分布类型,即,

[0119] -随机:……-b21-b21-b22-b21-b22-b22-b22-b21-b22-……;

[0120] -交替:……-b21-b22-b21-b22-b21-……;

[0121] -梯度:……b21-b21-b21-b22-b21-b21-b22-b22-b21-b22-b22-b22-……;或

[0122] -嵌段样:……-b21-b21-b21-b21-b22-b22-b22-b22-……。

[0123] 另一选择为,亲水性基团 (b2) 也可含有至少两种类型的分布,例如具有随机分布的低聚或聚合区段及具有交替分布的低聚或聚合区段。最优选地,亲水性基团 (b2) 优选地仅具有一个分布类型,且最优选地,该分布为随机或嵌段样分布。

[0124] 在亲水性基团 (b2) 包含单体单元 (b21) 及 (b22) 或由其组成的实施方案中,(b21) 对 (b22) 的摩尔比率可在宽范围内有所变化且由此可最有利地调节至本发明的组合物、制程及用途的特定需求。优选地,摩尔比率 (b21): (b22) 为100:1至1:1、更优选地60:1至1.5:1及最优选地50:1至1.5:1及尤其优选地25:1至1.5:1及尤其15:1至2:1及(例如)9:1至2:1。

[0125] 另外,用作亲水性基团 (b2) 的低聚及聚合聚氧亚烷基的聚合度可在宽范围内有所变化且由此可最有利地调节至本发明的组合物、制程及用途的特定需求。优选地,聚合度在 5 至 100、优选地 5 至 90 及最优选地 5 至 80 的范围内。

[0126] 特定而言,非离子性表面活性剂 (B) 为两亲性非离子性聚氧亚乙基-聚氧亚丙基烷基醚表面活性剂,其为平均含有具有 10 至 16 个碳原子的烷基及 5 至 20 个氧亚乙基单体单元 (b21) 以及 2 至 8 个氧亚丙基单体单元的呈随机分布的分子的混合物。举例而言,非离子性表面活性剂 (B) 为两亲性非离子性聚氧亚乙基-聚氧亚丙基烷基醚表面活性剂,其为平均含有具有 11 至 14 个碳原子的烷基及 12 至 20 个氧亚乙基单体单元以及 3 至 5 个氧亚丙基单体单元的呈随机分布的分子的混合物。

[0127] 非离子性表面活性剂 (B) 可以不同量含于 CMP 组合物 (Q) 中。优选地,基于组合物 (Q) 的总重量, (B) 的量不超过 10 重量%、更优选地不超过 3 重量%、最优选地不超过 1 重量%、尤其优选地不超过 0.5 重量%、尤其不超过 0.1 重量%、例如不超过 0.05 重量%。优选地,基于组合物 (Q) 的总重量, (B) 的量为至少 0.00001 重量%、更优选地至少 0.0001 重量%、最优选地至少 0.0008 重量%、尤其优选地至少 0.002 重量%、尤其至少 0.005 重量%、例如至少 0.008 重量%。

[0128] 通常,非离子性表面活性剂 (B) 可具有不同重量平均分子量。(B) 的重量平均分子量为优选地至少 300 [g/mol]、更优选地至少 500 [g/mol]、最优选地至少 700 [g/mol]、尤其至少 800 [g/mol]、例如至少 900 [g/mol]。(B) 的重量平均分子量优选地不超过 15,000 [g/mol]、更优选地不超过 6,000 [g/mol]、最优选地不超过 3,000 [g/mol]、尤其不超过 2,000 [g/mol]、例如不超过 1,400 [g/mol],如通过凝胶渗透层析(在下文中缩写为“GPC”)所测定。特定而言,(B) 的重量平均分子量为 900 [g/mol] 至 1,400 [g/mol],如通过 GPC 所测定。该 GPC 为本领域熟练技术人员已知的标准 GPC 技术。

[0129] 一般而言,非离子性表面活性剂 (B) 在水性介质中的溶解度可在宽范围内有所变化。在 pH 7、25°C、大气压下 (B) 在水中的溶解度为优选地至少 1g/L、更优选地至少 5g/L、最优选地至少 20g/L、尤其至少 50g/L、例如至少 150g/L。可通过蒸发溶剂并量测饱和溶液中的剩余质量来测定该溶解度。

[0130] 根据本发明,CMP 组合物 (Q) 包含

[0131] (C) 包含至少一个酸基团 (Y) 的芳族化合物或其盐。一般而言,可使用该芳族化合物中的任一个。

[0132] 酸基团 (Y) 由此定义为 (Y) 及其去质子化形式。芳族化合物 (C) 中所包含的酸基团 (Y) 优选地为任一酸基团,从而以下反应的 pKa 值(酸解离常数的对数量度):

[0133] 反应  $\text{H-(C)} \rightleftharpoons \text{(C)}^- + \text{H}^+$  或

[0134] 反应  $[\text{H-(C)}]^+ \rightleftharpoons \text{(C)} + \text{H}^+$

[0135] 不超过 7、更优选地不超过 6、最优选地不超过 5.5、尤其优选地不超过 5,如在 25°C 及大气压下去离子水中所量测。

[0136] 芳族化合物 (C) 中所包含的酸基团 (Y) 优选地为羧酸 (-COOH)、碳酸 (-O-COOH)、磺酸 (-SO<sub>3</sub>H)、硫酸 (-O-SO<sub>3</sub>H)、磷酸酯 (-P(=O)(OH)(OR<sup>1</sup>))、磷酸酯 (-O-P(=O)(OH)(OR<sup>2</sup>))、磷酸 (-P(=O)(OH)<sub>2</sub>)、磷酸 (-O-P(=O)(OH)<sub>2</sub>) 部分或其去质子化形式,其中 R<sup>1</sup> 为烷基、芳基、烷

基芳基或芳基烷基,且 $R^2$ 为烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基。更优选地,该酸基团(Y)为羧酸(-COOH)或磺酸(-SO<sub>3</sub>H)部分或其去质子化形式。最优选地,该酸基团(Y)为羧酸(-COOH)部分或其去质子化形式。

[0137] 优选地,酸基团(Y)直接共价结合至芳族化合物(C)的芳环体系。

[0138] 根据另一实施方案,芳族化合物(C)包含优选地至少一个、更优选地1至2个、最优选地恰好一个不同于酸基团(Y)的其他官能团(Z)。其他官能团(Z)可为除酸基团(Y)外的任一官能团,且为

[0139] -优选地,酯(-COOR<sup>3</sup>)、羟基、烷氧基、烷基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、硝基、氨基、巯基或卤素部分,

[0140] -更优选地,酯(-COOR<sup>3</sup>)、羟基、烷氧基、硝基、氨基、巯基或卤素部分,

[0141] -最优选地,酯(-COOR<sup>3</sup>)、硝基或卤素部分,

[0142] -尤其优选地,羟基部分

[0143] 其中R<sup>3</sup>为烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基。

[0144] 优选地,芳族化合物(C)

[0145] -每一芳环包含至少两个酸基团(Y),或

[0146] -每一芳环包含至少一个酸基团(Y)及至少一个不同于酸基团(Y)的其他官能团(Z)。

[0147] 芳族化合物(C)包含至少一个、优选地至少两个、最优选地2至6个、尤其2至4个、例如2个酸基团(Y)。芳族化合物(C)优选地每一芳环包含至少一个、更优选地至少两个、最优选地2至4个、例如2个酸基团(Y)。

[0148] 在一优选实施方案中,芳族化合物(C)包含至少一个苯环,且(C)优选地每一苯环包含至少一个、更优选地至少两个、最优选地2至4个、例如2个酸基团(Y)。

[0149] 在另一优选实施方案中,芳族化合物(C)包含至少一个苯环,且(C)优选地每一苯环包含至少一个、更优选地至少两个、最优选地2至4个、例如2个羧酸(-COOH)基团或其去质子化形式。

[0150] 在另一优选实施方案中,芳族化合物(C)包含至少一个苯环,且(C)优选地每一苯环包含至少一个酸基团(Y)(例如一个羧酸(-COOH))及至少一个不同于酸基团(Y)的其他官能团(Z)。

[0151] 在另一优选实施方案中,芳族化合物(C)包含至少一个苯环,且(C)优选地每一苯环包含至少一个酸基团(Y)、更优选地至少两个酸基团(Y)、最优选地2至4个酸基团(Y)。(例如两个羧酸(-COOH))及至少一个不同于酸基团(Y)的其他官能团(Z)。

[0152] 在又一优选实施方案中,芳族化合物(C)为包含至少一个、更优选地至少两个、最优选地2至4个、例如2个羧酸(-COOH)基团的苯羧酸或其盐。在又一优选实施方案中,芳族化合物(C)为包含至少一个、更优选地至少两个、最优选地2至4个、例如2个直接共价结合至苯环的羧酸(-COOH)基团的苯羧酸或其盐。在又一优选实施方案中,芳族化合物(C)为包含至少一个直接共价结合至苯环的羧酸(-COOH)基团及至少一个不同于酸性(-COOH)基团的其他官能团(Z)的苯羧酸或其盐,优选地官能团(Z)为羟基。在又一优选实施方案中,芳族化合物(C)为包含至少一个直接共价结合至苯环的羧酸(-COOH)基团、更优选地至少两个、最优选地2至4个、例如两个羧酸(-COOH)及至少一个不同于酸性(-COOH)基团的其他官能团(Z)

的苯羧酸或其盐,优选地官能团(Z)为羟基。在又一优选实施方案中,芳族化合物(C)最优选地为邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、3-羟基-苯甲酸、4-羟基-苯甲酸、5-羟基-间苯二甲酸、苯-1,2,3-三甲酸、苯-1,2,3,4-四甲酸或其衍生物或其盐,尤其为对苯二甲酸、间苯二甲酸、3-羟基-苯甲酸、4-羟基-苯甲酸、5-羟基-间苯二甲酸、苯-1,2,3,4-四甲酸或其衍生物或其盐,例如对苯二甲酸、间苯二甲酸或5-羟基-间苯二甲酸。

[0153] 芳族化合物(C)可以不同量含于CMP组合物(Q)中。优选地,基于组合物(Q)的总重量,(C)的量不超过10重量%、更优选地不超过6重量%、最优选地不超过4重量%、尤其优选地不超过3重量%、尤其不超过2重量%、例如不超过1.3重量%。优选地,基于组合物(Q)的总重量,(C)的量为至少0.001重量%、更优选地至少0.01重量%、最优选地至少0.05重量%、尤其优选地至少0.1重量%、尤其至少0.4重量%、例如至少0.7重量%。

[0154] 一般而言,芳族化合物(C)在水性介质中的溶解度可在宽范围内有所变化。在pH 7、25°C、大气压下(C)在水中的溶解度为优选地至少1g/L、更优选地至少5g/L、最优选地至少20g/L、尤其至少50g/L、例如至少150g/L。可通过蒸发溶剂并量测饱和溶液中的剩余质量来测定该溶解度。

[0155] 根据本发明,CMP组合物(Q)含有水性介质(M)。(M)可为一种类型的水性介质或不同类型的水性介质的混合物。

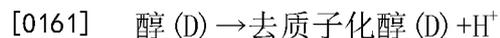
[0156] 一般而言,水性介质(M)可为任一含水的介质。优选地,水性介质(M)为水与可与水混溶的有机溶剂(例如醇,优选C<sub>1</sub>至C<sub>3</sub>醇,或亚烷基二醇衍生物)的混合物。更优选地,水性介质(M)为水。最优选地,水性介质(M)为去离子水。

[0157] 若除(M)外的组分的量总计为CMP组合物的y重量%,则(M)的量为CMP组合物的(100-y)重量%。

[0158] 通常,水性介质(M)可以不同量含于CMP组合物(Q)中。优选地,基于组合物(Q)的总重量,(M)的量不超过99.9重量%、更优选地不超过99.6重量%、最优选地不超过99重量%、尤其优选地不超过98重量%、尤其不超过97重量%、例如不超过95重量%。优选地,基于组合物(Q)的总重量,(M)的量为至少60重量%、更优选地至少70重量%、最优选地至少80重量%、尤其优选地至少85重量%、尤其至少90重量%、例如至少93重量%。

[0159] CMP组合物(Q)可进一步任选地包含醇(D)。一般而言,任一醇可用作(D)。醇(D)不同于组分(A)、(B)、(C)及(M)。

[0160] 醇(D)优选地为具有至少两个在水性介质中不可解离的羟基的醇。更优选地,(D)为具有两个在水性介质中不可解离的羟基的醇。“不可解离”意指在中性水相中羟基的以下反应的pK<sub>a</sub>值(酸解离常数的对数):



[0162] 大于9.9、更优选地大于11、最优选地大于12、尤其优选地大于13、例如大于14,如在25°C及大气压下去离子水中所量测。举例而言,丙烷-1,2-二醇( $\alpha$ -丙二醇)具有14.9的pK<sub>a</sub>值,如在25°C及大气压下去离子水中所量测。

[0163] 更优选地,醇(D)为二醇、三醇、四醇、五醇、六醇、七醇、八醇、九醇、十醇或多元醇。最优选地,(D)为二醇、三醇、四醇、五醇或六醇。尤其优选地,(D)为二醇。尤其最优选地,(D)为乙二醇(ethanediol、ethylene glycol)、丙二醇(propanediol、propylene glycol)或丁二醇(butanediol、butylene glycol)。特定而言,(D)为丙二醇(propanediol、propylene

glycol)。举例而言, (D) 为丙烷-1,2-二醇( $\alpha$ -丙二醇)。

[0164] 醇(D) 优选地为具有2至50个碳原子的醇、更优选地具有2至20个碳原子的醇、最优选地具有2至11个碳原子的醇、尤其优选地具有2至7个碳原子的醇、特定而言具有2至4个碳原子的醇、例如具有3个碳原子的醇。

[0165] 通常, 醇(D) 可以不同量含于CMP组合物(Q) 中。优选地, 基于组合物(Q) 的总重量, (D) 的量不超过10重量%、更优选地不超过5重量%、最优选地不超过3重量%、尤其优选地不超过2重量%、尤其不超过1.2重量%、例如不超过0.8重量%。优选地, 基于组合物(Q) 的总重量, (D) 的量为至少0.001重量%、更优选地至少0.01重量%、最优选地至少0.05重量%、尤其优选地至少0.1重量%、尤其至少0.3重量%、例如至少0.5重量%。

[0166] 一般而言, 醇(D) 在水性介质中的溶解度可在宽范围内有所变化。在pH 7、25°C、大气压下(D) 在水中的溶解度为优选地至少1g/L、更优选地至少5g/L、最优选地至少20g/L、尤其至少50g/L、例如至少150g/L。可通过蒸发溶剂并量测饱和溶液中的剩余质量来测定该溶解度。

[0167] CMP组合物(Q) 可进一步任选地包含至少一种类型的氧化剂(E)、优选地一至两种类型的氧化剂(E)、更优选地一种类型的氧化剂(E)。氧化剂(E) 不同于组分(A)、(B)、(C) 及(M)。一般而言, 氧化剂为能够氧化拟抛光基板或其层中的一个的化合物。优选地, (E) 为过型(per-type) 氧化剂。更优选地, (E) 为过氧化物、过硫酸盐、过氯酸盐、过溴酸盐、过碘酸盐、过锰酸盐或其衍生物。最优选地, (E) 为过氧化物或过硫酸盐。特定而言, (E) 为过氧化物。举例而言, (E) 为过氧化氢。

[0168] 若存在, 氧化剂(E) 可以不同量含于CMP组合物(Q) 中。优选地, 基于组合物(Q) 的总重量, (E) 的量不超过20重量%、更优选地不超过10重量%、最优选地不超过5重量%、尤其不超过2.5重量%、例如不超过1.5重量%。优选地, 基于组合物(Q) 的总重量, (E) 的量为至少0.01重量%, 更优选地至少0.08重量%, 最优选地至少0.4重量%, 尤其至少0.75重量%, 例如至少1重量%。若使用过氧化氢作为氧化剂(E), 则基于组合物(Q) 的总重量, (E) 的量为优选地0.5重量%至4重量%、更优选地1重量%至2重量%、例如1.2重量%至1.3重量%。

[0169] CMP组合物(Q) 可进一步任选地含有至少一种腐蚀抑制剂(F), 例如一种腐蚀抑制剂。腐蚀抑制剂(F) 不同于组分(A)、(B)、(C) 及(M)。一般而言, 所有在金属(例如铜) 表面上形成保护性分子层的化合物皆可用作腐蚀抑制剂。优选腐蚀抑制剂(F) 为硫醇、成膜聚合物、多元醇、二唑、三唑、四唑及其衍生物, 最优选地为咪唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、甲苯基三唑及其衍生物, 例如苯并三唑。

[0170] 若存在, 则可以不同量含有腐蚀抑制剂(F)。若存在, 则基于相应组合物的总重量, (F) 的量优选地不超过10重量%、更优选地不超过2重量%、最优选地不超过0.5重量%、尤其不超过0.15重量%、例如不超过0.04重量%。若存在, 则基于相应组合物(Q) 的总重量, (F) 的量优选为至少0.0001重量%、更优选地至少0.001重量%、最优选地至少0.005重量%、尤其至少0.01重量%、例如至少0.02重量%。

[0171] CMP组合物(Q) 可进一步任选地含有至少一种螯合剂(G)、优选地一种螯合剂(G)。一般而言, CMP组合物中所用的螯合剂为与某些金属离子形成可溶性错合分子, 将该离子钝化从而使其不能与其他元素或离子正常反应以产生沉淀物或污垢的化学化合物。螯合剂(G) 不同于组分(A)、(B)、(C) 及(M)。

[0172] 若存在,则可以不同量含有螯合剂(G)。若存在,则基于相应组合物的总重量,(G)的量优选地不超过10重量%、更优选地不超过5重量%、最优选地不超过3重量%、尤其不超过2重量%、例如不超过1.5重量%。若存在,则基于相应组合物(Q)的总重量,(G)的量优选为至少0.001重量%、更优选地至少0.01重量%、最优选地至少0.07重量%、尤其至少0.2重量%、例如至少0.7重量%。

[0173] 优选地,螯合剂(G)为无机或有机酸。更优选地,螯合剂(G)为包含至少两个羧基(-COOH)或羧酸根(-COO<sup>-</sup>)基团的化合物。最优选地,螯合剂(G)选自:丙二酸、柠檬酸、乙酸、己二酸、丁酸、戊二酸、乙醇酸、甲酸、富马酸、乳酸、月桂酸、苹果酸、马来酸、肉豆蔻酸、草酸、棕榈酸、丙酸、丙酮酸、硬脂酸、琥珀酸、酒石酸、戊酸、2-甲基丁酸、正己酸、3,3-二甲基丁酸、2-乙基丁酸、4-甲基戊酸、正庚酸、2-甲基己酸、正辛酸、2-乙基己酸、丙烷-1,2,3-三甲酸、丁烷-1,2,3,4-四甲酸、戊烷-1,2,3,4,5-五甲酸、苯偏三酸、苯均三酸、苯均四酸、苯六甲酸及低聚或聚合多羧酸。尤其优选地,(G)选自:丙二酸、柠檬酸、己二酸、丙烷-1,2,3-三甲酸、丁烷-1,2,3,4-四甲酸及戊烷-1,2,3,4,5-五甲酸。特定而言,(G)选自丙二酸及柠檬酸。举例而言,(G)为丙二酸。

[0174] CMP组合物(Q)的性质(例如稳定性及抛旋旋光性能)可取决于相应组合物的pH。一般而言,CMP组合物(Q)可具有任一pH值。组合物(Q)的pH值优选地不超过14、更优选地不超过13、最优选地不超过12、尤其优选地不超过11.5、尤其最优选地不超过11、尤其不超过10.5、例如不超过10.2。组合物(Q)的pH值优选地为至少6、更优选地至少7、最优选地至少8、尤其优选地至少8.5、尤其最优选地至少9、尤其至少9.5、例如至少9.7。组合物(Q)的pH值在以下范围内:优选地6至14、更优选地7至13、最优选地8至12、尤其优选地8.5至11.5、尤其最优选地9至11、尤其9.5至10.5、例如9.7至10.2。

[0175] CMP组合物(Q)可进一步任选地含有至少一种pH调节剂(H)。pH调节剂(H)不同于组分(A)、(B)、(C)及(M)。一般而言,pH调节剂(H)为添加至CMP组合物(Q)中以将其pH值调节至所需值的化合物。优选地,CMP组合物(Q)含有至少一种pH调节剂(H)。优选pH调节剂为无机酸、羧酸、胺碱、碱金属氢氧化物、氢氧化铵(包括氢氧化四烷基铵)。特定而言,pH调节剂(H)为硝酸、硫酸、氨、氢氧化钠或氢氧化钾。举例而言,pH调节剂(H)为氢氧化钾。

[0176] 若存在,则可以不同量含有pH调节剂(H)。若存在,则基于相应组合物的总重量,(H)的量优选地不超过10重量%、更优选地不超过2重量%、最优选地不超过0.5重量%、尤其不超过0.1重量%、例如不超过0.05重量%。若存在,则基于相应组合物(Q)的总重量,(H)的量优选为至少0.0005重量%、更优选地至少0.005重量%、最优选地至少0.025重量%、尤其至少0.1重量%、例如至少0.4重量%。

[0177] CMP组合物(Q)可进一步任选地含有至少一种除生物剂(J),例如一种除生物剂。除生物剂(J)不同于组分(A)、(B)、(C)及(M)。一般而言,除生物剂为通过化学或生物学方式制止任何有害有机体、使其变得无害或针对其施加控制效应的化合物。优选地,(J)为季铵化合物、基于异噻唑啉酮的化合物、N-取代的二氧化二氮烯~~鎓~~或氧化N-羟基-二氮烯~~鎓~~盐。更优选地,(J)为N-取代的二氧化二氮烯~~鎓~~或氧化N-羟基-二氮烯~~鎓~~盐。

[0178] 若存在,则可以不同量含有除生物剂(J)。若存在,则基于相应组合物的总重量,(J)的量优选地不超过0.5重量%、更优选地不超过0.1重量%、最优选地不超过0.05重量%、尤其不超过0.02重量%、例如不超过0.008重量%。若存在,则基于相应组合物(Q)的

总重量, (J) 的量优选为至少0.0001重量%、更优选地至少0.0005重量%、最优选地至少0.001重量%、尤其至少0.003重量%、例如至少0.006重量%。

[0179] 若需要, 则CMP组合物(Q) 也可含有至少一种其他添加剂, 包括但不限于稳定剂、减摩剂等。该其他添加剂不同于组分(A)、(B)、(C)及(M)。该其他添加剂为(例如) 彼等常用于CMP组合物中者且由此为本领域熟练技术人员所已知。该添加可(例如) 稳定分散液或改进抛旋光性能或不同层之间的选择性。

[0180] 若存在, 则可以不同量含有该其他添加剂。若存在, 则基于相应CMP组合物的总重量, 该其他添加剂的总量优选地不超过10重量%、更优选地不超过2重量%、最优选地不超过0.5重量%、尤其不超过0.1重量%、例如不超过0.01重量%。若存在, 则基于相应组合物(Q) 的总重量, 该其他添加剂的总量优选地为至少0.0001重量%、更优选地至少0.001重量%、最优选地至少0.008重量%、尤其至少0.05重量%、例如至少0.3重量%。

[0181] 根据优选实施方案(PE1), 组合物(Q) 包含

[0182] (A) 茧形二氧化硅颗粒,

[0183] (B) 包含聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂,

[0184] (C) 芳族化合物, 其

[0185] -每一芳环包含至少两个酸基团(Y), 或

[0186] -每一芳环包含至少一个酸基团(Y) 及至少一个不同于酸基团(Y) 的其他官能团(Z),

[0187] 或此芳族化合物的盐, 及

[0188] (M) 水性介质。

[0189] 根据优选实施方案(PE2), 组合物(Q) 包含

[0190] (A) 茧形二氧化硅颗粒,

[0191] (B) 包含聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂,

[0192] (C) 芳族化合物, 其包含至少一个苯环且每一苯环包含至少一个羧酸(-COOH) 基团或其去质子化形式, 及

[0193] (M) 水性介质。

[0194] 根据优选实施方案(PE3), 组合物(Q) 包含

[0195] (A) 茧形二氧化硅颗粒,

[0196] (B) 包含聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂,

[0197] (C) 包含至少一个酸基团(Y) 的芳族化合物或其盐,

[0198] (D) 醇,

[0199] (E) 氧化剂,

[0200] (F) 腐蚀抑制剂, 及

[0201] (M) 水性介质。

[0202] 根据优选实施方案(PE4), 组合物(Q) 包含

[0203] (A) 茧形二氧化硅颗粒,

[0204] (B) 包含聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂,

[0205] (C) 包含至少两个羧酸基团(-COOH) 的苯羧酸或其盐,

[0206] (D) 醇, 其具有至少两个在水性介质中不可解离的羟基,

- [0207] (E) 氧化剂,
- [0208] (F) 腐蚀抑制剂, 及
- [0209] (M) 水性介质。
- [0210] 根据优选实施方案 (PE5), 组合物 (Q) 包含
- [0211] (A) 茧形二氧化硅颗粒, 其基于CMP组合物的总重量的量为0.5重量%至3重量%,
- [0212] (B) 包含聚氧亚烷基的两亲性非离子性表面活性剂, 其基于CMP组合物的总重量的量为0.001重量%至0.1重量%,
- [0213] (C) 包含至少一个直接共价结合至苯环的羧酸 (-COOH) 基团及至少一个其他官能团 (Z) (其为羟基) 的苯羧酸或其盐, 其基于CMP组合物的总重量的量为0.2重量%至3重量%,
- [0214] (D) 具有至少两个在水性介质中不可解离的羟基的醇, 其基于CMP组合物的总重量的量为0.2重量%至1.5重量%,
- [0215] (E) 过氧化氢, 其基于CMP组合物的总重量的量为0.2重量%至2重量%,
- [0216] (F) 腐蚀抑制剂, 其基于CMP组合物的总重量的量为0.01重量%至0.05重量%, 及
- [0217] (M) 水, 其基于CMP组合物的总重量的量为90.35重量%至98.889重量%。
- [0218] 制备CMP组合物的制程众所周知。可应用该制程来制备CMP组合物 (Q)。此可通过以下方式来实现: 将上述组分 (A)、(B)、(C) 及任选地其他组分分散或溶解于水性介质 (M)、优选地水中, 及任选地经由添加酸、碱、缓冲剂或pH调节剂来调节pH值。尤其优选地, 可通过以下方式制备CMP组合物 (Q): 混合包含不小于6重量%的颗粒 (A) (例如茧形二氧化硅) 的水性分散液、包含不小于1重量%的非离子性表面活性剂 (B) 的水性分散液、5重量%的芳族化合物 (C) 并使用去离子水稀释。出于此目的, 可使用常用且标准的混合制程及混合装置, 例如搅动容器、高剪切叶轮、超音波混合器、均质机喷嘴或逆流混合器。
- [0219] 优选地通过在水性介质 (M) 中分散茧形颗粒 (A)、分散和/或溶解非离子性表面活性剂 (B)、芳族化合物 (C) 及任选地其他添加剂来制备CMP组合物 (Q)。
- [0220] 抛光制程众所周知, 且可在通常用于在制作具有集成电路的晶圆中实施CMP的条件下利用上述制程及设备来实现。对可实施抛光制程的设备并无限制。
- [0221] 如业内所知, 用于CMP制程的典型设备为由经抛光垫覆盖的旋转台板组成。也使用轨道抛光机。将晶圆安装于载体或夹头上。晶圆的所处理侧面向抛光垫 (单侧抛光制程)。护环将晶圆固定于水平位置上。在载体下方, 较大直径的台板也通常水平定位且呈现平行于晶圆的拟抛光表面的表面。在平坦化制程期间, 台板上的抛光垫接触晶圆表面。
- [0222] 为产生材料损失, 将晶圆压制至抛光垫上。通常使载体及台板二者围绕其自载体及台板垂直延伸的各别轴旋转。旋转载体轴可相对于旋转台板保持固定于适当位置处或可相对于台板水平振动。载体的旋转方向通常但未必与台板的旋转方向相同。通常但未必将载体及台板的旋转速度设定为不同值。在本发明的CMP制程期间, 通常以连续流形式或以逐滴方式将CMP组合物 (Q) 施加至抛光垫上。通常, 将台板的温度设定为10°C至70°C的温度。
- [0223] 可用由 (例如) 钢制得的平板来施加晶圆上的负载, 该平板经通常称为背衬膜的软垫覆盖。若正使用更先进的设备, 则负载空气或氮气压力的挠性膜将晶圆压制至垫上。当使用硬抛光垫时, 此一膜载体对于低下压力制程优选, 此乃因晶圆上的下压力分布比具有硬台板设计的载体更均匀。也可根据本发明使用带有控制晶圆上的压力分布的选项的载体。

通常将该载体设计成具有许多不同的可彼此独立地以某一程度负载的室。

[0224] 关于其他细节,结合图2参考WO 2004/063301A1,特定而言第16页第[0036]段至第18页第[0040]段。

[0225] 借助本发明CMP制程,可获得包含介电层的具有集成电路的晶圆,该晶圆具有最优选功能性。

[0226] CMP组合物(Q)可作为即用型浆液用于CMP制程中,其具有长储架寿命且在长时间内展示稳定粒径分布。因此,其易于处理且易于储存。其展示最优选抛旋旋光性能,尤其涉及以下性能:(a')高氮化钽MRR、(b')低铜层MRR、(c')低k或超低k材料的低MRR、(d')关于MRR较铜的高氮化钽选择性及(e')关于MRR较低k或超低k材料的高氮化钽选择性。另外,本发明的CMP组合物展示较长储架寿命,可避免本发明的CMP组合物内的团聚,同时维持高障壁层MRR。因其组分量保持于较低至最小值,故本发明的CMP组合物(Q)及CMP制程可以成本有效性方式使用或应用。

[0227] 图1:三个不同形状因子值的示意性图解。

[0228] 图2:三个不同球度值的示意性图解。

[0229] 图3:圆当量直径(ECD)的示意性图解。

[0230] 图4:位于碳箔上的具有20重量%固体含量的干燥茧形二氧化硅颗粒分散液的能量过滤-透射式电子显微术(EF-TEM)(120千伏)影像。

[0231] 实施例及对比例

[0232] CMP实验的一般程序

[0233] 为评估抛光机上的抛旋旋光性能,选择下列参数:

[0234] 抛光机:Strasbaugh nSpire(模型6EC),ViPRR浮式固定环载体(硬台板设计);

**下压力: 2.0 psi (140 毫巴);**

**背侧压力: 1.5 psi (100 毫巴);**

**固定环压力: 3.0 psi (210 毫巴);**

**抛光台/载体速度: 112 / 115 rpm;**

**浆液流速: 200 ml / min;**

[0235] **主要抛光步骤时间: 60 s;**

**垫处理: 非原位(2 lbs (= 0.907 kg), 8.9 N);**

**冲洗: 10 sec., 水**

**抛光垫: Fujibo H800 NW;**

**背衬膜: Strasbaugh, DF200 (136 个孔);**

**处理盘: Diamonex CMP 4S830CF6;**

[0236] 通过两次扫掠来处理垫,然后使用新型浆液以用于CMP。在局部供应台中搅拌浆液。

[0237] 用于(半)透明空白晶圆的标准分析程序:

[0238] 通过Filmetrics F50反射计以CMP前后的差示49点直径扫描(5mme)的平均值形式来测定去除速率。

[0239] 使用Filmetrics F50(5mm ee)通过CMP前后的差示49点直径扫描的相对标准偏差来评价去除速率的径向不均匀性。

[0240] 在以下各方面用于(半)透明经涂覆晶圆的CMP的标准耗材:

[0241]

**SiO<sub>2</sub>膜:** 电浆增强的原硅酸四乙酯(在下文中称为“PETEOS”);

**氮化钽:** CVD;

**低k材料:** 第1代黑金刚石(在下文中称为“BD1”);

**铜:** 电镀;

[0242] 借助8英寸(=20.32cm)空白晶圆来评估原料去除速率。通过薄层电阻计(Resmap 273,由Creative Design Engineering公司制得)量测在抛光前及抛光60秒后的层厚度。

[0243] 分散液稳定性测试:

[0244] 将200mL浆液置于烘箱中且在60℃下储存14天,随时间量测pH及平均粒径。

[0245]

**pH:** Knick Portamess 911xpH, 电极: Schott

**instruments Blue Line 28 pH**

**校准:** Bernd Kraft GmbH (pH4 – Art.Nr. 03083.3000

**及 pH7 – Art.Nr. 03086.3000)**

**平均粒径:** Malvern Instruments GmbH, HPPS 5001

[0246] 适用期测试:

[0247] 在对大气开放下将350g浆液及14g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(31%)混合且搅拌24h;量测在此测试之前及之后的pH及平均粒径(通过动态光散射)且加以比较。

[0248] 根据本发明用于实施例中的茧形颗粒(A):

[0249] 用作颗粒(A)的二氧化硅颗粒为Fuso PL-3型。Fuso PL-3为平均初级粒径(d<sub>1</sub>)为35nm且平均次级粒径(d<sub>2</sub>)为70nm的茧形胶质二氧化硅颗粒。

[0250] 表1:茧形二氧化硅颗粒(A)的颗粒形状分析的实验结果

[0251]

统计学函数	ECD	球度	形状因子
单位	nm		
颗粒数量	475	475	475
平均值	53.67	0.631	0.881
最小值	33.68	0.150	0.513
最大值	99.78	0.997	0.978
标准偏差	11.69	0.199	0.083
中值d <sub>50</sub>	51.32	0.662	0.911

d90			0.955
-----	--	--	-------

[0252] 对比例3至5中所用的二氧化硅颗粒：

[0253] 用作用于对比例3至5的颗粒的二氧化硅颗粒为球形钾稳定的胶质二氧化硅颗粒，其具有50nm的典型粒径及55m<sup>2</sup>/g的典型表面积(例如NexSil™ 85K)。

[0254] (B1)为两亲性非离子性聚氧亚乙基-聚氧亚丙基烷基醚表面活性剂，其为平均含有具有11至14个碳原子的烷基及12至20个氧亚乙基单体单元以及3至5个氧亚丙基单体单元的呈随机分布的分子的混合物。(B1)的重量平均分子量为900[g/mol]至1,500[g/mol]。

[0255] 用于描述颗粒形状的程序

[0256] 将具有20重量%固体含量的水性茧形二氧化硅颗粒分散液分散于碳箔上并干燥。通过使用能量过滤-透射式电子显微术(EF-TEM)(120千伏)及扫描电子显微术次级电子影像(SEM-SE)(5千伏)分析经干燥分散液。使用具有2k、16比特、0.6851nm/像素的分辨率的EF-TEM影像(图4)进行分析。使用噪音阻抑后的临限值对影像实施二进制编码。然后，人工分离颗粒。甄别出重叠颗粒及边缘颗粒且并不用于分析。计算如前文所定义的ECD、形状因子及球度且进行统计学分类。

[0257] 浆液制备程序：

[0258] 实施例1至6及对比例V1至V5的500g组合物的制备：

[0259] 将5.00g螯合剂(G)或芳族化合物(C)溶于380g水(M)中，随后缓慢添加3.21g醇(D)、0.50g非离子性表面活性剂(B)(10重量%水溶液)及12.5g腐蚀抑制剂(F)(1重量%水溶液)。使用KOH将pH调节至10.5，随后添加20.0g磨料颗粒(A)(20重量%水性分散液)。添加水以得到480g，将pH再次调节至10.5且监测1h。添加20.0g氧化剂(E)(31重量%水溶液)，然后实施抛光，且获得如表1中所指示的pH值。

[0260] 最终CMP组合物以如表2中所指示的量含有组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)及任选地(G)或其他添加剂。

[0261] 实施例1至6(本发明组合物)及对比例V1、V2、V3、V4及V5(对比组合物)

[0262] 制备含有如表2中所列示的组分的水性分散液，从而提供实施例1至6及对比例V1至V5的CMP组合物。

[0263] 实施例1至6及对比例V1至V5的CMP组合物的配方及抛旋光性能数据指示于表2中：

[0264] 表2：实施例1至6及对比例V1至V5的CMP组合物、其pH值、在使用该组合物对8英寸(=20.32cm)空白晶圆实施化学机械抛光的制程中的MRR数据及分散液稳定性数据，其中CMP组合物的水性介质(M)为去离子水。以基于相应CMP组合物的重量的重量百分比(重量%)指定组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)及任选地(G)或其他添加剂的量。若除(M)外的组分的量总计为CMP组合物的y重量%，则(M)的量为CMP组合物的(100-y)重量%。使用氢氧化钾调节组合物的pH。

[0265]

	对比例 V1	对比例 V2	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
颗粒(A)	Fuso PL-3 二氧化硅 2 重量%	Fuso PL-3 二氧化硅 2 重量%	Fuso PL-3 二氧化硅 2 重量%	Fuso PL-3 二 氧化硅 2 重量%	Fuso PL-3 二氧化硅 2 重量%	Fuso PL-3 二氧化硅 2 重量%
非离子性表 面活性剂 (B)	(B1) 0.01 重量%					
芳族化合物 (C)	-	-	对苯二甲酸 1 重量%	苯-1,2,3,4 四 甲酸 1 重量%	间苯二甲酸 1 重量%	5-羟基-间苯 二甲酸 1 重量%
醇(D)	丙烷-1,2-二 醇 0.65 重量%	丙烷-1,2-二 醇 0.65 重量%	丙烷-1,2-二 醇 0.65 重量%	丙烷-1,2-二醇 0.65 重量%	丙烷-1,2-二 醇 0.65 重量%	丙烷-1,2-二 醇 0.65 重量%
氧化剂(E)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1.24 重量%					
腐蚀抑制剂 (F)	苯并三唑 0.025 重量%					
螯合剂(G)	乙酸 1 重量%	丙二酸 1 重量%	-	-	-	-
pH	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.9
PETEOS MRR , Å/min	461	473	350	399	382	442
氮化钽 MRR , Å/min	824	782	723	783	746	792
铜 MRR, Å/min	122	187	111	110	139	157
BD1 MRR , Å/min	108	82	38	59	64	109
分散液稳定 性测试结果	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
适用期测试	相分离	相分离	相分离	相分离	相分离	稳定

[0266]

24 h 中的 pH 变化	>0.5	>0.5	>0.5	>0.5	>0.5	<0.2
------------------	------	------	------	------	------	------

[0267]

	实施例5	实施例6	对比例V3	对比例V4	对比例V5
颗粒(A)	Fuso PL-3 二氧化硅 2 重量%	Fuso PL-3 二氧化硅 2 重量%	Nexsil 85 K 二氧化硅 2 重量%	Nexsil 85 K 二氧化硅 4 重量%	Nexsil 85 K 二氧化硅 2 重量%
非离子性表面活性剂(B)	(B1) 0.01 重量%				
芳族化合物(C)	3-羟基-苯甲酸 1 重量%	4-羟基-苯甲酸 1 重量%	-	-	对苯二甲酸 1 重量%
醇(D)	丙烷-1,2-二醇 0.65 重量%				
氧化剂(E)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1.24 重量%				
腐蚀抑制剂(F)	苯并三唑 0.025 重量%				
螯合剂(G)	-	-	丙二酸 1 重量%	丙二酸 1 重量%	-
pH	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
PETEOS MRR, Å/min	375	358	224	394	172
氮化钽 MRR, Å/min	682	694	336	377	330
铜MRR, Å/min	117	86	0	34	61
BD1 MRR , Å/min	71	102	140	84	31
分散液稳定性测试结果	稳定	稳定	不稳定	不稳定	稳定
适用期测试	稳定	稳定	相分离	相分离	相分离
24 h 中的 pH 变化	<0.1	<0.1	>0.5	>0.5	>0.5

[0268] (表2:续)

[0269] 表3:实施例1至6及对比例V1至V5的CMP组合物在加速速率(60°C)下随时间的平均粒径(如使用动态光散射技术所量测,例如Malvern Instruments GmbH, HPPS 5001)

[0270]

分散液稳定性测试的储存持续时间, 天	对比例 V1	对比例 V2	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
0	66	66	66	66	66	67
1	67	67	66	66	66	67
4	72	73	67	67	67	67
7	78	80	67	67	67	67
11	87	88	67	67	67	67
14	96	95	67	67	67	67
14天之后的分散液稳定性测试结果	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定	稳定

[0271]

分散液稳定性测试的储存持续时间, 天	实施例 5	实施例 6	对比例 V3	对比例 V4	对比例 V5
0	66	66	92	89	82
1	66	66	103	91	81
4	67	66	114	94	81
7	67	67	-	-	-
11	67	67	223	113	80
14	67	67	168	143	82
14天之后的分散液稳定性测试结果	稳定	稳定	不稳定	不稳定	稳定

[0272] (表3: 续)

[0273] 实施例1至6的CMP组合物展示改进的抛旋旋光性能及改进的储架寿命, 特定而言展示高氮化钽MRR、关于MRR较铜的高氮化钽选择性及关于MRR较第1代黑金刚石材料的高氮化钽选择性。实施例4至6中具有包含羟基的芳族化合物(C)的CMP组合物展示极稳定行为, 如通过稳定性测试、适用期测试及降低的pH变化所指示。

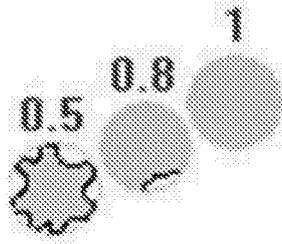


图1

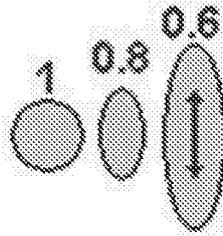


图2

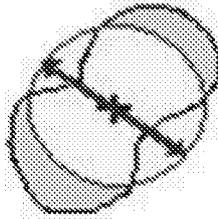


图3

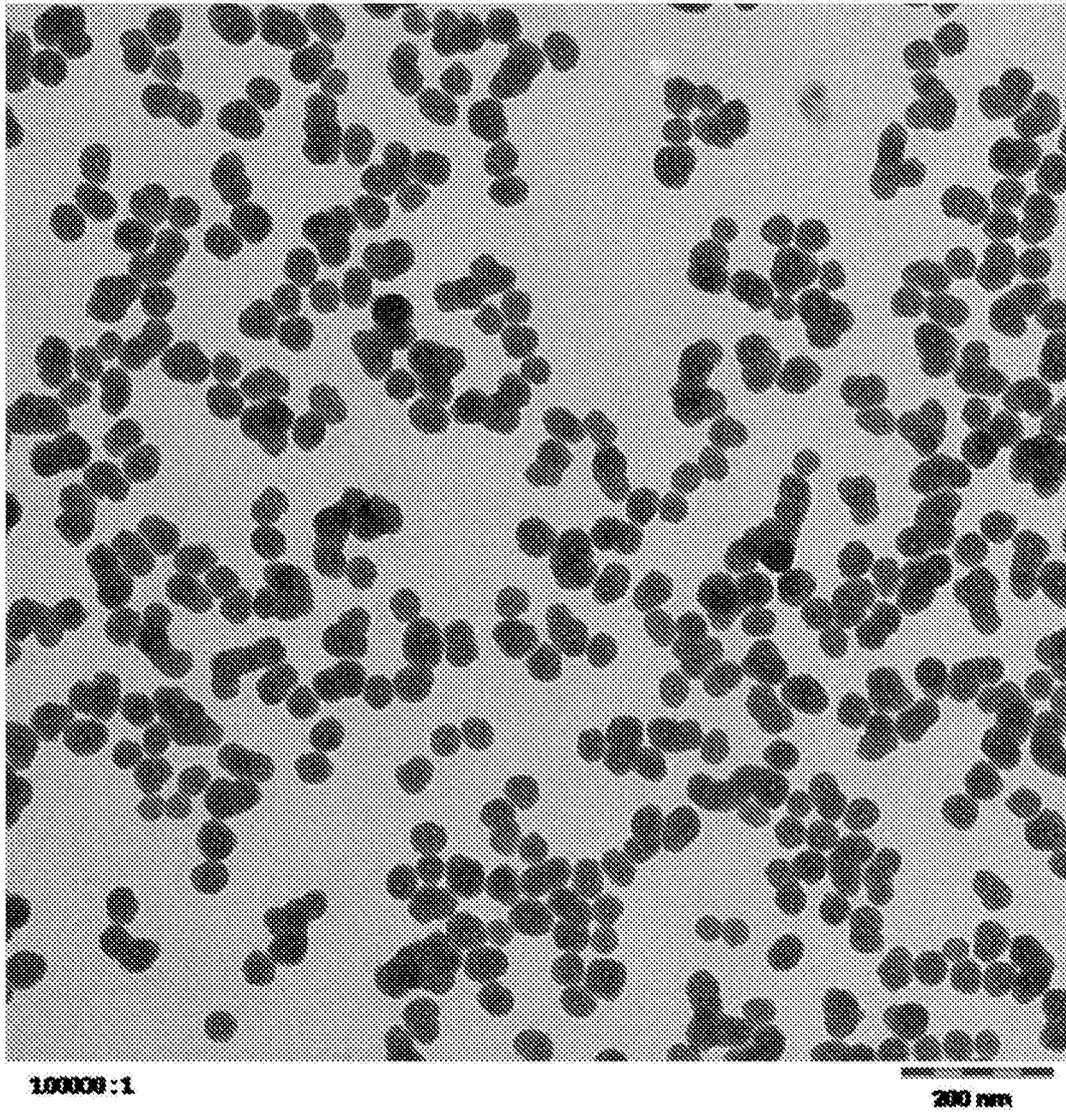


图4