



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102159662 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 21

(21) 申请号 200980136735. 4

(22) 申请日 2009. 09. 03

(30) 优先权数据

61/098, 600 2008. 09. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/004973 2009. 09. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/033156 EN 2010. 03. 25

(73) 专利权人 卡伯特微电子有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 李守田 史蒂文·格伦比恩

杰弗里·戴萨德 潘卡杰·辛格

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

H01L 21/304 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0181534 A1, 2007. 08. 09, 说明书第
30、31、36、37、42、43、45、48、59、72 段。

US 2006/0249482 A1, 2006. 11. 09, 图 3.

审查员 姜小青

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

用于低 k 电介质的阻挡物浆料

(57) 摘要

本发明提供用于抛光基材的化学机械抛光组合物。该抛光组合物包含：二氧化硅；选自四烷基铵盐、四烷基磷盐、咪唑鎓盐及胺取代的硅烷的化合物；具有 7 个或更多个碳原子的羧酸；氧化金属的氧化剂；和水。本发明进一步提供用上述抛光组合物化学机械地抛光基材的方法。

1. 一种化学机械抛光组合物,其包含:

(a) 湿法二氧化硅颗粒,

(b) 阳离子化合物,其选自:四烷基铵盐、四烷基磷盐、吡啶鎓盐、咪唑鎓盐、及胺取代的硅烷,

(c) 具有 7 个或更多个碳原子的羧酸,

(d) 氧化金属的氧化剂,及

(e) 水,

其中该抛光组合物具有 1-6 的 pH,且其中所述阳离子化合物与所述二氧化硅颗粒相互作用使得所述二氧化硅颗粒在该抛光组合物的所述 pH 值下具有正的 ζ 电势。

2. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该抛光组合物包含 0.1 重量%~5 重量%的二氧化硅颗粒。

3. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该二氧化硅颗粒具有 20nm~100nm 的平均粒径。

4. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该抛光组合物包含 50~500ppm 的胺取代的硅烷。

5. 权利要求 4 的抛光组合物,其中该胺取代的硅烷选自:氨基丙基三烷氧基硅烷、双(2-羟乙基)-3-氨基丙基三烷氧基硅烷、二乙基氨基甲基三烷氧基硅烷、(N,N-二乙基-3-氨基丙基)三烷氧基硅烷、3-(N-苯乙烯基甲基)-2-氨基乙基氨基丙基三烷氧基硅烷、(2-N-苯甲基氨基乙基)-3-氨基丙基三烷氧基硅烷、三烷氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵、N-(三烷氧基甲硅烷基乙基)苯甲基-N,N,N-三甲基氯化铵、双(甲基二烷氧基甲硅烷基丙基)-N-甲基胺、双(三烷氧基甲硅烷基丙基)脲、双(3-(三烷氧基甲硅烷基)丙基)-乙二胺及双(3-(三烷氧基甲硅烷基)丙基)胺。

6. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该抛光组合物包含 50ppm~1500ppm 的四烷基铵盐。

7. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该抛光组合物包含 10ppm~1500ppm 的四烷基磷盐。

8. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该抛光组合物包含 10ppm~1000ppm 的吡啶鎓盐。

9. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该抛光组合物包含 10ppm~1000ppm 的咪唑鎓盐。

10. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该羧酸包含环状的含碳取代基。

11. 权利要求 10 的抛光组合物,其中该羧酸选自:2-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、2,3-二羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸及 3,5-二羟基苯甲酸。

12. 权利要求 11 的抛光组合物,其中该羧酸为 2-羟基苯甲酸或 2,6-二羟基苯甲酸。

13. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该羧酸选自:苯甲酸、1,2-苯二甲酸、1,2,4-苯三甲酸、苯丙二酸、环己烷羧酸、反式-环己烷-1,2-二羧酸及苯丙二酸。

14. 权利要求 13 的抛光组合物,其中该抛光组合物包含 10ppm~2000ppm 的所述羧酸。

15. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该氧化剂为过氧化氢。

16. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该抛光组合物进一步包含腐蚀抑制剂。

17. 权利要求 16 的抛光组合物,其中该腐蚀抑制剂包含三唑或四唑基团。

18. 权利要求 16 的抛光组合物,其中该抛光组合物包含 10ppm~1000ppm 的所述腐蚀抑制剂。

19. 权利要求 1 的抛光组合物,其中该抛光组合物具有 3~5 的 pH 值。

20. 一种化学机械地抛光基材的方法,该方法包括:

- (i) 使基材与权利要求 1-19 中任一项的化学机械抛光组合物接触,
- (ii) 使该抛光组合物相对于该基材移动,其间有该化学机械抛光组合物,及
- (iii) 磨除该基材的至少一部分以抛光该基材。

21. 权利要求 20 的方法,其中该基材包含二氧化硅,且从该基材移除该二氧化硅的一部分以抛光该基材。

22. 权利要求 21 的方法,其中该二氧化硅为碳掺杂的二氧化硅。

23. 权利要求 22 的方法,其中该基材进一步包含钽,且从该基材移除该钽的一部分以抛光该基材。

24. 权利要求 23 的方法,其中该基材进一步包含铜,且从该基材移除该铜的一部分以抛光该基材。

用于低 k 电介质的阻挡物浆料

背景技术

[0001] 用于平坦化或抛光基材表面、尤其是用于化学机械抛光 (CMP) 的组合物和方法在本领域中是公知的。用在 CMP 工艺中的抛光组合物 (也称为抛光浆料) 通常含有在水溶液中的研磨材料, 并通过使表面与用抛光组合物饱和的抛光垫接触而施加到该表面上。典型的研磨材料包括氧化铝、二氧化铈、二氧化硅及氧化锆。抛光组合物通常和抛光垫 (例如抛光布或盘) 一起使用。抛光垫可含有除抛光组合物中的研磨材料以外的研磨材料、或者可含有代替抛光组合物中的研磨材料的研磨材料。

[0002] 基于二氧化硅的金属间介电层经常被用于隔离形成于基材上的含金属的电路线路。用于这些基于二氧化硅的金属间介电层的抛光组合物已经在半导体工业中尤为良好地发展, 并且基于二氧化硅的电介质的抛光和磨损的化学和机械性质被相当好地了解。然而, 基于二氧化硅的介电材料的一个问题在于其介电常数相对高, 约为 3.9 或更高, 其取决于例如残余水分含量的各种因素。结果, 导电层之间的电容也相对高, 这又限制了电路可运行的速度 (频率)。正在开发的用以增加电路可运行的频率的策略包括: (1) 使用具有较低电阻率值的金属 (例如, 铜) 以形成电路线路, 以及 (2) 用相对于二氧化硅而言具有更低介电常数的绝缘材料提供电绝缘。

[0003] 在介电基材上制造平面铜电路迹线的一种方法称为镶嵌工艺 (damascene process)。根据该工艺, 在将铜沉积到二氧化硅介电表面上之前, 通过常规的干蚀刻方法将所述表面图案化以形成用于垂直和水平互连的孔 (即通孔) 和沟槽。铜具有作为在制造过程中半导体基材所经历的热循环期间以及在所施加的电场下实际器件运行期间的快速扩散体的性质, 并且铜可以快速移动穿过下伏介电层及上覆层间介电 (ILD) 层而使器件“中毒”。铜扩散穿过基材介电材料导致相邻金属线之间漏电, 从而导致器件特性退化并且可能使器件不能发挥作用。因此, 通常在铜的沉积之前将扩散阻挡层施加到基材上。工业上已广泛接受钽及氮化钽作为阻挡层材料, 钽及氮化钽通常通过物理气相沉积 (PVD) 施加到基材上。向扩散阻挡层提供铜晶种层, 随后由铜镀浴在其上外覆铜层。利用化学机械抛光减小铜上覆层的厚度以及移除铺于孔及沟槽之外的扩散阻挡层, 直至获得暴露出介电表面的升高部分的平坦表面。通孔及沟槽仍填充有形成电路互连的导电铜。

[0004] 通常地, 在制造过程中采用至少两个抛光步骤, 其中第一抛光步骤移除大部分过多的铜, 且随后的抛光步骤移除阻挡材料以暴露下面的介电层。增加使用具有相对于二氧化硅较低的介电常数的绝缘材料 (通常称为“低 k 电介质”) 导致在开发新的抛光组合物及方法上的新的挑战。包含多孔金属氧化物、多孔或无孔的碳掺杂的氧化硅及氟掺杂的氧化硅的低 k 介电材料通常比常规的基于氧化硅的介电材料更软且更易碎。在移除基于钽的阻挡材料及软的低 k 介电材料方面有效的抛光组合物的开发因此复杂化。此外, 低 k 介电材料的化学性质 (chemistry) 不同于常规的基于氧化硅的介电材料的化学性质, 当用常规的化学机械抛光组合物进行抛光时经常展现出无法接受的低移除速率。

[0005] 此外, 在一些方案中, 用较硬的常规的基于二氧化硅的介电材料覆盖软的低 k 介电材料以容许更大程度地控制平坦化。在抛光期间还必须移除所覆盖的电介质以暴露出下

面的低 k 介电材料。因此,能够以相当 (comparable) 的速率移除常规的基于二氧化硅的介电材料及低 k 介电材料的抛光组合物是合乎期望的。

发明内容

[0006] 本发明提供化学机械抛光组合物,其包含:(a) 二氧化硅;(b) 选自四烷基铵盐、四烷基磷盐、吡啶鎓盐、咪唑鎓盐及胺取代的硅烷的化合物;(c) 具有 7 个或更多个碳原子的羧酸;(d) 氧化金属的氧化剂;(e) 任选的螯合剂;(f) 任选的杀生物剂;和 (g) 水。

[0007] 本发明还提供化学机械地抛光基材的方法,该方法包括:(i) 使基材与化学机械抛光组合物接触,(ii) 使该抛光组合物相对于该基材移动,其间有该化学机械抛光组合物,及 (iii) 磨除该基材的至少一部分以抛光该基材,其中,所述化学机械抛光组合物包含:(a) 二氧化硅,(b) 选自四烷基铵盐、四烷基磷盐、吡啶鎓盐、咪唑鎓盐及胺取代的硅烷的化合物,(c) 具有 7 个或更多个碳原子的羧酸,(d) 氧化剂,其氧化基材的至少一部分,和 (e) 水。

具体实施方式

[0008] 本发明提供化学机械抛光组合物,其包含以下物质、基本上由以下物质组成、或由以下物质组成:(a) 二氧化硅;(b) 选自四烷基铵盐、四烷基磷盐、吡啶鎓盐、咪唑鎓盐及胺取代的硅烷的化合物;(c) 具有 7 个或更多个碳原子的羧酸;(d) 氧化金属的氧化剂;和 (e) 水。

[0009] 该抛光组合物包含二氧化硅,期望地,所述二氧化硅悬浮于液体载体(例如水)中。期望地,该抛光组合物不包含除二氧化硅以外的研磨剂。所述二氧化硅通常为颗粒形式。优选地,该二氧化硅包含胶体二氧化硅颗粒、基本上由胶体二氧化硅颗粒组成、或者由胶体二氧化硅颗粒组成。胶体二氧化硅颗粒是经由湿法工艺制备的并且通常是非聚集的、单独离散的颗粒,其在形状上通常是球形的或接近球形的,但可具有其它形状(例如,具有通常为椭圆形、正方形或矩形横截面的形状)。这样的颗粒在结构上通常不同于热解二氧化硅颗粒,所述热解二氧化硅颗粒是经由热解法或火焰水解法制备的并且为聚集的初级颗粒的链状结构。

[0010] 优选地,胶体二氧化硅为沉淀或缩聚二氧化硅,其可使用本领域普通技术人员已知的任何方法例如通过溶胶凝胶法或通过硅酸盐离子交换来制备。缩聚二氧化硅颗粒通常通过使 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 缩合以形成基本上为球形的颗粒来制备。前体 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 可例如通过高纯度烷氧基硅烷的水解或通过硅酸盐水溶液的酸化来获得。这样的研磨剂颗粒可以根据美国专利 5,230,833 制备或者可以作为各种市售产品中的任何产品而获得,所述各种市售产品例如为 EKA Chemicals 的 BINDZIL 50/80、30/310 及 40/130 产品,Fuso PL-1、PL-2、PL-3 及 PL-3H 产品,及 Nalco 1034A、1050、2327 及 2329 产品,以及其它类似的可得自 DuPont、Bayer、Applied Research、Nissan Chemical (SNOWTEX 产品) 及 Clariant 的产品。

[0011] 该抛光组合物中可存在任何合适量的二氧化硅。该抛光组合物可包含 0.01 重量%或更高(例如 0.1 重量%)的二氧化硅。可选择地或另外地,该抛光组合物可包含 10 重量%或更低(例如 8 重量%或更低、或 5 重量%或更低)的二氧化硅。因此,举例来说,该抛光组合物可包含 0.01 重量%~10 重量%的二氧化硅(例如 0.1 重量%~5 重量%的

二氧化硅)。

[0012] 二氧化硅颗粒可具有任何合适的粒径。期望地,二氧化硅颗粒具有 5nm 或更大的平均粒径(例如,10nm 或更大、15nm 或更大、20nm 或更大、或者 30nm 或更大、或者 40nm 或更大)。可选择地或另外地,二氧化硅颗粒期望地具有 150nm 或更小的平均粒径(例如 125nm 或更小、或者 100nm 或更小)。优选地,二氧化硅颗粒具有 20nm~100nm(例如 30nm~80nm、或 40nm~70nm)的平均尺寸。对此,粒径是指包裹该颗粒的最小球的直径。

[0013] 二氧化硅颗粒优选是胶体稳定的。术语胶体是指研磨剂颗粒在水中的悬浮液。胶体稳定性是指悬浮液随时间的保持性。在本发明的上下文中,若出现如下情形便认为二氧化硅颗粒是胶体稳定的:当将二氧化硅颗粒置于 100ml 量筒中且使其无干扰地静置两小时之时,量筒的底部 50ml 中的颗粒浓度([B],以 g/ml 为单位)与量筒的顶部 50ml 中的颗粒浓度([T],以 g/ml 为单位)之间的差值除以研磨剂组合中颗粒的初始浓度([C],以 g/ml 为单位)小于或等于 0.5(即, $\{[B]-[T]\}/[C] \leq 0.5$)。更期望地, $[B]-[T]/[C]$ 的值小于或等于 0.3,且最优选小于或等于 0.1。

[0014] 该抛光组合物包含选自四烷基铵盐、四烷基磷盐、咪唑鎓盐及胺取代的硅烷的化合物。上述化合物在本文中称为阳离子化合物。期望地,所述阳离子化合物与二氧化硅颗粒相互作用使得二氧化硅颗粒在该抛光组合物的 pH 值下具有正的 ζ 电势。

[0015] 所述阳离子化合物可为胺取代的硅烷。合适的硅烷化合物包括伯氨基硅烷、仲氨基硅烷、叔氨基硅烷、季氨基硅烷和二足(dipodal)氨基硅烷。该氨基硅烷化合物可为任何合适的氨基硅烷,例如氨基丙基三烷氧基硅烷(即 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷)、双(2-羟乙基)-3-氨基丙基三烷氧基硅烷、二乙基氨基甲基三烷氧基硅烷、(N,N-二乙基-3-氨基丙基)三烷氧基硅烷、3-(N-苯乙烯基甲基)-2-氨基乙基氨基丙基三烷氧基硅烷、(2-N-苯甲基氨基乙基)-3-氨基丙基三烷氧基硅烷、三烷氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵、N-(三烷氧基甲硅烷基乙基)苯甲基-N,N,N-三甲基氯化铵、双(甲基二烷氧基甲硅烷基丙基)-N-甲基胺、双(三烷氧基甲硅烷基丙基)脲、双(3-(三烷氧基甲硅烷基)丙基)-乙二胺、和双(三烷氧基甲硅烷基丙基)胺(如双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺)。上面的氨基硅烷化合物中的烷氧基可被其它可水解的基团(例如,卤素、胺和羧酸根)代替。优选地,该硅烷为二足的或三足的(tripodal)。硅烷化合物的选择部分地取决于正被抛光的基材的类型。

[0016] 所述阳离子化合物可为四烷基铵盐。优选地,该四烷基铵盐包含具有结构 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 的阳离子,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的至少一个包含 4 个或更多个碳原子的链,条件是 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 不全为 C_1 烷基。该四烷基铵盐可具有任何适合的阴离子,如氯离子、溴离子、氢氧根、硫酸根、酸式硫酸根、甲基硫酸根、甲磺酸根、对甲苯磺酸根、苯磺酸根及其类似物。适合的四烷基铵阳离子的非限制性实例包括三乙基甲基铵、四乙基铵、三丙基甲基铵、四丙基铵、三丁基甲基铵、三丁基甲基铵、四丁基铵、三丙基甲基铵、四戊基铵、三己基甲基铵、四己基铵及其类似物。

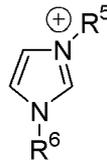
[0017] 所述阳离子化合物可为四烷基磷盐。优选地,该四烷基磷盐包含具有结构 $R^1R^2R^3R^4P^+$ 的阳离子,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基。该四烷基磷盐可具有任何适合的阴离子,如氯离子、溴离子、氢氧根、硫酸根、酸式硫酸根、甲基硫酸根、甲磺酸根、对甲苯磺酸根、苯磺酸根及其类似物。适合的四烷基磷阳离子的非限制性实例包括三乙基甲

基磷、四乙基磷、三丙基甲基磷、四丙基磷、三丁基甲基磷、四丁基磷、三戊基甲基磷、四戊基磷、三己基甲基磷、四己基磷及其类似物。

[0018] 所述阳离子化合物可为吡啶鎓盐。优选地,该吡啶鎓盐包含具有结构 $C_5H_5NR^+$ 的阳离子,其中 R 是任选地被一个或多个羟基取代的 C_1-C_{10} 烷基。该吡啶鎓盐可具有任何适合的阴离子,如氯离子、溴离子、氢氧根、硫酸根、酸式硫酸根、甲基硫酸根、甲磺酸根、对甲苯磺酸根、苯磺酸根及其类似物。适合的吡啶鎓阳离子的非限制性实例包括 N- 甲基吡啶鎓、N- 乙基吡啶鎓、N- 丙基吡啶鎓、N- 丁基吡啶鎓及其类似物。

[0019] 所述阳离子化合物可为咪唑鎓盐。优选地,该咪唑鎓盐包含具有以下结构的阳离子:

[0020]



[0021] 其中 R^5 及 R^6 独立地为 C_1-C_{20} 烷基。该咪唑鎓盐可具有任何适合的阴离子,如氯离子、溴离子、氢氧根、硫酸根、酸式硫酸根、甲基硫酸根、甲磺酸根、对甲苯磺酸根、苯磺酸根及其类似物。适合的咪唑鎓阳离子的非限制性实例包括 1,3- 二甲基咪唑鎓、3- 乙基 -1- 甲基咪唑鎓、3- 丙基 -1- 甲基咪唑鎓、3- 异丙基 -1- 甲基咪唑鎓、3- 丁基 -1- 甲基咪唑鎓、3- 戊基 -1- 甲基咪唑鎓及其类似物。

[0022] 该抛光组合物可包含任何适合量的阳离子化合物。该抛光组合物可包含 10ppm (例如 20ppm、或 30ppm、或 40ppm、或 50ppm) 的阳离子化合物。可选择地或另外地,该抛光组合物可包含 5000ppm 或更低 (例如 2500ppm 或更低、或者 2000ppm 或更低、或者 1500ppm 或更低、或者 1000ppm 或更低、或者 750ppm 或更低、或者 500ppm 或更低、或者 250ppm 或更低) 的阳离子化合物。因此,举例来说,该抛光组合物可包含 10ppm ~ 5000ppm (例如 10ppm ~ 2500ppm、或 10ppm ~ 1500ppm、或 50ppm ~ 1500ppm、或 50ppm ~ 250ppm) 的阳离子化合物。

[0023] 该抛光组合物包含具有 7 个或更多个碳原子的羧酸。该羧酸可为任何适合的羧酸。优选地,该羧酸包含环状的含碳取代基。更优选地,该羧酸包含至少一个芳环。该羧酸可具有 20 个或更少个碳原子 (例如 18 个或更少个碳原子、或者 16 个或更少个碳原子、或者 14 个或更少个碳原子、或者 12 个或更少个碳原子、或者 10 个或更少个碳原子)。在实施方式中,该羧酸为羟基苯甲酸。该羟基苯甲酸可具有 1 ~ 3 个羧酸基及 1 ~ 3 个羟基。优选地,该羟基苯甲酸选自 2- 羟基苯甲酸、3- 羟基苯甲酸、4- 羟基苯甲酸、2,3- 二羟基苯甲酸、2,4- 二羟基苯甲酸、2,5- 二羟基苯甲酸、2,6- 二羟基苯甲酸及 3,5- 二羟基苯甲酸。更优选地,该羟基苯甲酸为 2- 羟基苯甲酸或 2,6- 二羟基苯甲酸。

[0024] 在另一实施方式中,该羧酸不含羟基。在该实施方式中,该羧酸优选选自苯甲酸、1,2- 苯二甲酸、1,2,4- 苯三甲酸、苯丙二酸、环己烷羧酸、反式 - 环己烷 -1,2- 二羧酸及苯丙二酸。

[0025] 该抛光组合物可包含任何适合量的羧酸。该抛光组合物可包含 10ppm 或更高 (例如 25ppm 或更高、或者 50ppm 或更高、或者 75ppm 或更高、或者 100ppm 或更高) 的羧酸。可选择地或另外地,该抛光组合物可包含 2000ppm 或更低 (例如 1000ppm 或更低、或者 800ppm

或更低、或者 700ppm 或更低、或者 600ppm 或更低、或者 500ppm 或更低) 的羧酸。因此, 举例来说, 该抛光组合物可包含 10ppm ~ 2000ppm (例如 50ppm ~ 1000ppm、或 100ppm ~ 500ppm) 的羧酸。

[0026] 应当理解, 上述化合物中的许多可以盐 (例如, 金属盐、铵盐、或其类似物)、酸的形式存在, 或作为偏盐存在。例如, 1,2- 苯二甲酸包括 1,2- 苯二甲酸、以及 1,2- 苯二甲酸的单盐 (例如 1,2- 苯二甲酸氢钾) 和二盐。胺 (例如氨基丙基三乙氧基硅烷) 包括胺以及胺的酸加成盐 (例如氨基丙基三乙氧基硅烷盐酸盐)。

[0027] 该抛光组合物包含氧化金属的氧化剂。所述氧化剂的作用是氧化基材的至少一部分, 例如包含铜和 / 或钽的一层或多层。该氧化剂可为任何适合的氧化剂。适合的氧化剂的非限制性实例包括过氧化氢、过硫酸盐 (例如过硫酸铵)、铁盐 (例如硝酸铁)、过氧化氢的固体形式、以及它们的组合。过氧化氢的固体形式包括过碳酸钠、过氧化钙及过氧化镁, 当它们溶于水时释放出游离的过氧化氢。优选地, 所述氧化剂为过氧化氢。

[0028] 该抛光组合物可包含任何适合量的氧化剂。该抛光组合物可包含 0.1 重量% 或更高 (例如 0.2 重量% 或更高、或者 0.5 重量% 或更高) 的氧化剂。可选择地或另外地, 该抛光组合物可包含 5 重量% 或更低 (例如 4 重量% 或更低、或者 3 重量% 或更低、或者 2 重量% 或更低) 的氧化剂。因此, 举例来说, 该抛光组合物可包含 0.1 重量% ~ 5 重量% (例如 0.2 重量% ~ 4 重量%、或 0.5 重量% ~ 2 重量%) 的氧化剂。

[0029] 该抛光组合物还可含有硼酸。当存在硼酸时, 该抛光组合物通常包含 100ppm 或更高 (例如 200ppm 或更高、或者 300ppm 或更高) 的硼酸。优选地, 该抛光组合物包含 1000ppm 或更低 (例如 900ppm 或更低、或者 800ppm 或更低) 的硼酸。更优选地, 该抛光组合物包含 100ppm ~ 1000ppm (例如 200ppm ~ 900ppm、或者 300ppm ~ 800ppm) 的硼酸。

[0030] 该抛光组合物还可含有腐蚀抑制剂。出于本发明的目的, 腐蚀抑制剂为促进在正被抛光的基材的表面的至少一部分上形成钝化层 (即, 溶解抑制层) 的任何化合物或化合物的混合物。期望地, 该腐蚀抑制剂为用于铜的腐蚀抑制剂。用于铜的腐蚀抑制剂为任何促进在铜上形成钝化层的化合物。当存在用于铜的腐蚀抑制剂时, 该抛光组合物通常包含 10ppm 或更高 (例如 50ppm 或更高、或者 100ppm 或更高) 的用于铜的腐蚀抑制剂。优选地, 该抛光组合物包含 5000ppm 或更低 (例如 2500ppm 或更低、或者 1000ppm 或更低、或者 900ppm 或更低、或者 800ppm 或更低) 的用于铜的腐蚀抑制剂。更优选地, 该抛光组合物包含 10ppm ~ 5000ppm (例如 10ppm ~ 2500ppm、或者 25ppm ~ 1000ppm、或者 50ppm ~ 800ppm) 的用于铜的腐蚀抑制剂。优选地, 该用于铜的腐蚀抑制剂包含三唑或四唑基团。更优选地, 该用于铜的腐蚀抑制剂为苯并三唑化合物, 该苯并三唑化合物选自苯并三唑、4- 甲基苯并三唑、5- 甲基苯并三唑、5- 氯苯并三唑、以及它们的组合。最优选地, 该用于铜的腐蚀抑制剂为苯并三唑。

[0031] 该抛光组合物可具有任何适合的 pH 值。该抛光组合物通常具有 1 或更大 (例如 2 或更大、或者 3 或更大) 的 pH 值。优选地, 该抛光组合物具有 6 或更小 (例如 5 或更小、或者 4 或更小) 的 pH 值。更优选地, 该抛光组合物具有 1 ~ 6 (例如 2 ~ 5、或者 2 ~ 4、或者 3 ~ 5) 的 pH 值。该抛光组合物可包含 pH 值调节剂, 例如硝酸、硫酸、氢氧化铵及其类似物。该抛光组合物任选地包含 pH 缓冲体系, 例如硼酸盐缓冲剂或酸式硫酸盐缓冲剂。该抛光组合物的 pH 值可通过任何适合的手段实现和 / 或维持。更具体地, 该抛光组合物可进一

步包含 pH 值调节剂、pH 值缓冲剂、或它们的组合。该 pH 值调节剂可为任何适合的调节 pH 值的化合物。举例来说,该 pH 值调节剂可为硝酸、氢氧化钾、或它们的组合。该 pH 值缓冲剂可为任何适合的缓冲剂,例如磷酸盐、硫酸盐、乙酸盐、硼酸盐、铵盐及其类似物。该抛光组合物可包含任何适合量的 pH 值调节剂和 / 或 pH 值缓冲剂,条件是将适合量的缓冲剂用于使该抛光组合物的 pH 值实现和 / 或维持在本文所述范围内。

[0032] 期望地,在该抛光组合物中,二氧化硅具有大于 0mV 的 ζ 电势。颗粒的 ζ 电势是指围绕该颗粒的离子的电荷与本体溶液(例如,液体载体及任何其它溶解于其中的组分)的电荷之间的差。

[0033] 该抛光组合物可包含杀生物剂。该杀生物剂可包括任何适合的杀生物剂,例如异噻唑啉酮杀生物剂。在该抛光组合物中的杀生物剂的量通常为 1ppm ~ 50ppm,优选为 1ppm ~ 20ppm。

[0034] 该抛光组合物可包含螯合剂。适合的螯合剂的实例包括乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸的偏盐(例如乙二胺四乙酸二钠)及其类似物。

[0035] 该抛光组合物可由任何合适的技术制备,其中的许多是本领域技术人员已知的。该抛光组合物可以间歇法或连续法制备。通常,该抛光组合物可通过将其各组分以任何顺序进行组合来制备。本文所使用的术语“组分”包括单独的成分(例如,二氧化硅、阳离子化合物、具有 7 个或更多个碳原子的羧酸、氧化剂等)以及各成分(例如,二氧化硅、阳离子化合物、具有 7 个或更多个碳原子的羧酸、氧化剂、任选的杀生物剂等)的任何组合。

[0036] 例如,可将二氧化硅分散在水中。然后,可加入阳离子化合物及具有 7 个或更多个碳原子的羧酸,并通过任何能够将这些组分结合到抛光组合物中的方法来混合。可在制备抛光组合物期间的任何时候加入氧化剂。抛光组合物可在使用前制备,其中在使用前不久(例如,在使用前 1 分钟内、或者在使用前 1 小时内、或者在使用前 7 天内将一种或多种组分例如氧化剂添加到抛光组合物中。抛光组合物还可通过在抛光操作期间在基材表面上将各组分混合而制备。

[0037] 该抛光组合物能够以包含二氧化硅、阳离子化合物、具有 7 个或更多个碳原子的羧酸、任选的杀生物剂及水的单料包体系来供应。可选择地,可将二氧化硅作为在水中的分散体供应在第一容器中,且可将阳离子化合物、具有 7 个或更多个碳原子的羧酸及任选的杀生物剂以干燥形式或者作为溶液或在水中的分散体供应在第二容器中。期望地,氧化剂与抛光组合物的其他组分分开供应,且例如由最终使用者在使用前不久(例如,在使用前 1 周或更少、在使用前 1 日或更少、在使用前 1 小时或更少、在使用前 10 分钟或更少、在使用前 1 分钟或更少)进行组合。在第一或第二容器中的各组分可为干燥形式,而在其他容器中的各组分可为含水分散体的形式。此外,第一和第二容器中的各组分具有不同的 pH 值、或可选择地具有基本上相似或甚至相等的 pH 值是适合的。抛光组合物的各组分在其他两个容器、或者三个或更多个容器的组合在本领域普通技术人员的知识范围内。

[0038] 本发明的抛光组合物还可以作为意欲在使用前用适量的水进行稀释的浓缩物提供。在这样的实施方式中,抛光组合物浓缩物可包含二氧化硅、阳离子化合物、具有 7 个或更多个碳原子的羧酸、任选的杀生物剂、以及水,具有或不具有氧化剂,它们的量使得在用适量的水及氧化剂(如果氧化剂尚未以适当的量存在的话)稀释浓缩物时,抛光组合物的各组分将以在上文对各组分所列举的适宜范围内的量存在于抛光组合物中。例如,二氧化

硅、阳离子化合物、具有 7 个或更多个碳原子的羧酸及任选的杀生物剂可各自以在上文对各组分所列举的浓度的 2 倍（例如，3 倍、4 倍或 5 倍）的量存在于该浓缩物中，使得当用等体积的水（例如，分别为 2 份等体积的水、3 份等体积的水、或 4 份等体积的水）以及适量的氧化剂稀释该浓缩物时，各组分将以在上文对各组分所列举的范围内的量存在于该抛光组合合物中。此外，如本领域普通技术人员应理解的，浓缩物可含有存在于最终抛光组合合物中的适当比例的水以确保其它组分至少部分或完全溶解于该浓缩物中。

[0039] 尽管本发明的抛光组合物可用于抛光任何基板，但该抛光组合物尤其可用于抛光包含至少一个含铜的金属层、至少一个含钽的金属层及至少一个介电层的基材。所述金属层可设置于基材上的任何位置，但优选地，至少一个钽层位于至少一个铜层与至少一个介电层之间。所述钽层可包含钽金属或可包含适合的含钽化合物（诸如氮化钽）、或者钽金属与含钽化合物的混合物。当该钽层包含氮化钽时，该氮化钽可包含化学计量的氮化钽（即 TaN）或非化学计量的氮化钽（如 TaN_{0.5}）。所述钽层还可包含由式 TaN_xC_y（其中 x+y ≤ 1）表示的钽与氮及碳的含钽化合物。该介电层可为金属氧化物，例如得自原硅酸四乙酯（TEOS）的氧化硅层、多孔的金属氧化物、多孔或无孔的碳掺杂的氧化硅、氟掺杂的氧化硅、玻璃、有机聚合物、氟化有机聚合物、或任何其它适合的高 k 或低 k 绝缘层。优选地，所述介电层是碳掺杂的氧化硅，例如 CORAL™ 和 BLACK DIAMOND™ 材料，它们分别得自 Novellus Systems (San Jose, CA) 和 Applied Materials (Santa Clara, CA)。

[0040] 有利地，与现有技术的抛光方法相比，本发明的方法提供了对于低 k 介电层（特别是对于碳掺杂的氧化硅层）的提高了的移除速率。

[0041] 本发明的抛光方法特别适合与化学 - 机械抛光（CMP）装置一起使用。通常地，该装置包括：压板，其在使用时处于运动中且具有由轨道、线性或圆周运动导致的速度；抛光垫，其与该压板接触并且在运动时与该压板一起移动；以及载体，其固持待通过与该抛光垫的表面接触且相对于该抛光垫的表面移动来进行抛光的基材。基材的抛光通过如下进行：将基材放置成与抛光垫及本发明的抛光组合物接触，然后使抛光垫相对于该基材移动以磨除该基材的至少一部分（如本文所述的铜、钽、含钽化合物和 / 或介电材料）以抛光该基材。

[0042] 基材可用所述化学机械抛光组合物以及任何合适的抛光垫（例如，抛光表面）进行平坦化或抛光。合适的抛光垫包括例如编织及非编织抛光垫。此外，合适的抛光垫可包含任何具有不同密度、硬度、厚度、压缩性、压缩回弹能力以及压缩模量的合适聚合物。合适的聚合物包括例如聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龙、碳氟化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共形成产物、及其混合物。

[0043] 合意地，所述 CMP 装置进一步包括原位抛光终点检测系统，其中的许多是本领域中已知的。通过分析从工件表面反射的光或其它辐射来检测及监控抛光过程的技术是本领域中已知的。这样的方法描述于例如美国专利 5, 196, 353、美国专利 5, 433, 651、美国专利 5, 609, 511、美国专利 5, 643, 046、美国专利 5, 658, 183、美国专利 5, 730, 642、美国专利 5, 838, 447、美国专利 5, 872, 633、美国专利 5, 893, 796、美国专利 5, 949, 927 及美国专利 5, 964, 643 中。合意地，对于正被抛光的工件的抛光过程的进展的检测或监控使得能够确定抛光终点，即，确定何时终止对特定工件的抛光过程。

[0044] 下列实施例进一步说明本发明，但当然不应解释为以任何方式限制本发明的范

围。

[0045] 在下列实施例中,碳掺杂的氧化硅介电材料为来自 Novellus Systems (San Jose, CA) 的 CORAL™ 产品 (在下文中称为“C 掺杂的二氧化硅”),且氧化硅介电材料是由原硅酸四乙酯 (在下文中称为“TEOS”) 产生的。抛光条件如下:8.9kPa ~ 10.3kPa (1.3psi ~ 1.5psi) 的下压力,103rpm 的压板速度,97ppm 的载体速度及 200ml/min 的抛光组合物传输速率,使用 Politex 抛光垫。

[0046] 实施例 1

[0047] 该实施例证明可由本发明的抛光方法实现的具有 7 个或更多个碳原子的羧酸对所观察到的铜、钽、C 掺杂的二氧化硅及 TEOS 的移除速率的影响。

[0048] 用 11 种不同的抛光组合物 (组合物 1A ~ 1K) 抛光 4 种基材的 11 个类似的组,所述基材各自分别包含铜、钽、C 掺杂的二氧化硅及 TEOS。组合物 1A ~ 1K 各自包含在水中的 2 重量%的平均粒径为 35nm 的胶体二氧化硅、100ppm 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、100ppm 的硼酸、500ppm 的苯并三唑及 1 重量%的过氧化氢,pH 值为 4.1。组合物 1A ~ 1K 进一步含有各自浓度为 2.9mM 的硝酸 (HNO₃)、3,4-二羟基苯甲酸 (3,4-HBA)、3-羟基苯甲酸 (3-HBA)、4-羟基苯甲酸 (4-HBA)、1,2,4-苯三甲酸 (1,2,4-BCA)、2,4-二羟基苯甲酸 (2,4-HBA)、苯甲酸 (BA)、邻苯二甲酸 (PA)、2,5-二羟基苯甲酸 (2,5-HBA)、2-羟基苯甲酸 (2-HBA) 及 2,6-二羟基苯甲酸 (2,6-HBA)。

[0049] 在抛光之后,测定对于铜、钽、Coral® 及 TEOS 的移除速率 (“RR”),且结果示于表 1 中。

[0050] 表 1

[0051]

组合物	酸	TEOS RR (Å/min)	C 掺杂的二氧化硅 RR (Å/min)	钽 RR (Å/min)	铜 RR (Å/min)
1A(对照)	HNO ₃	770	150	925	117
1B(本发明)	3,4-HBA	973	180	1060	48
1C(本发明)	3-HBA	905	240	941	0
1D(本发明)	4-HBA	1004	240	985	31
1E(本发明)	1,2,4-BCA	731	260	1002	288
1F(本发明)	2,4-HBA	892	290	889	0
1G(本发明)	BA	997	310	986	89
1H(本发明)	PA	752	360	993	244
1I(本发明)	2,5-HBA	765	390	904	29
1J(本发明)	2-HBA	866	520	843	0
1K(本发明)	2,6-HBA	825	730	838	143

[0052] 由表 1 中所示结果易看出,含有具有 7 个或更多个碳原子的羧酸的组合物 1B ~ 1K 展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率比由含有硝酸的对照抛光组合物所展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率高出大约 20% ~ 387%。

[0053] 实施例 2

[0054] 该实施例证明可由本发明实现的具有 7 个或更多个碳原子的羧酸对所观察到的钽、Coral[®]及 TEOS 的移除速率的影响。

[0055] 用 11 种不同的抛光组合物 (组合物 2A ~ 2K) 抛光 4 种基材的 33 个类似的组,所述基材各自分别包含 TEOS、C 掺杂的二氧化硅及钽。组合物 2A ~ 2K 各自是在 4.5、4.0 或 3.5 的 pH 值下配制的,且组合物 2A ~ 2K 各自包含在水中的 2 重量%的平均粒径为 35nm 的胶体二氧化硅、100ppm 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、500ppm 的苯并三唑及 1 重量%的过氧化氢。组合物 2A ~ 2K 进一步分别包含浓度为 2.9mM 的硝酸、2-羟基苯甲酸 (2-HBA)、丙二酸、苯丙二酸、环己烷羧酸、反式-环己烷-1,2-二羧酸、连苯三酚、邻苯二酚、反式-1,2-环己烷二醇、2-氨基苯酚及 4-甲氧基苯酚。

[0056] 在抛光之后,测定对于 TEOS、C 掺杂的二氧化硅及钽 (“Ta”) 的移除速率 (单位为 Å/min),且结果示于表 2 中。

[0057] 表 2

[0058]

组合物	pH 4.5			pH 4.0			pH 3.5		
	TEOS	C 掺杂的二氧化硅	Ta	TEOS	C 掺杂的二氧化硅	Ta	TEOS	C 掺杂的二氧化硅	Ta
2A(对照)	830	210	851	651	190	967	272	190	941
2B(本发明)	837	610	783	750	640	847	342	540	939
2C(对照)	703	240	809	629	220	854	247	160	845
2D(本发明)	636	360	644	620	380	840	415	330	768
2E(本发明)	771	340	683	781	230	835	170	160	871
2F(本发明)	945	360	691	738	250	945	217	150	848
2G(本发明)	753	180	790	612	170	844	200	170	833
2H(本发明)	831	190	829	597	170	894	191	140	764
2I(本发明)	888	180	882	670	170	795	188	190	802
2J(本发明)	842	190	724	618	150	767	99	140	763
2K(本发明)	780	180	824	583	140	814	179	170	871

[0059] 由表 2 中所示结果易看出,含有具有 7 个或更多个碳原子的羧酸的组合物 2B、2D、2E、2F 及 2G 展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率在 4.5 的 pH 值下比含有硝酸的对照抛光组合物高出约 62%~190%,在 4.0 的 pH 值下比含有硝酸的对照抛光组合物高出 9.5%~237%,且在 3.5 的 pH 值下比含有硝酸的对照抛光组合物高出 -21%~184%。

[0060] 买实施例 3

[0061] 该实施例证明可由本发明的抛光方法实现的氢氧化四丁基磷 (“TBPH”) (即四烷基磷盐) 及 2,6-二羟基苯甲酸 (“2,6-HBA”) (即具有 7 个或更多个碳原子的羧酸) 对所观察到的 C 掺杂的二氧化硅及 TEOS 的移除速率的影响。

[0062] 用 14 种不同的抛光组合物 (组合物 3A~3N) 抛光 4 种基材的 14 个类似的组,所

述基材各自分别包含 TEOS 及 C 掺杂的二氧化硅。组合物 3A ~ 3N 各自包含在水中的 4 重量%的平均粒径为 20nm 的胶体二氧化硅、500ppm 的苯并三唑、10ppm 的乙二胺四乙酸及 1 重量%的过氧化氢, pH 值为 3.5。组合物 3B ~ 3N 进一步含有表 3 所示的量的氢氧化四丁基磷、或者氢氧化四丁基磷 +2,6- 羟基苯甲酸。

[0063] 在抛光之后,测定对于 TEOS 及 C 掺杂的二氧化硅的移除速率,且结果示于表 3 中。

[0064] 表 3

[0065]

组合物	TBPH(ppm)	2,6-HBA(ppm)	TEOS RR (Å/min)	C 掺杂的二氧化硅 RR (Å/min)
3A	0	0	21	147
3B	100	0	53	338
3C	300	364	364	187
3D	500	0	410	152
3E	500	300	557	152
3F	500	500	493	183
3G	500	800	351	250
3H	1000	0	694	134
3I	1000	500	959	181
3J	1000	900	796	318
3K	1000	1300	634	478
3L	1000	1800	105	503
3M	1000	2500	274	494
3N	1000	3000	224	485

[0066] 由表 3 中所示结果易看出,组合物 3G 所展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率比由组合物 3D 展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率高出大约 64%,其中,所述组合物 3G 含有 500ppm 的氢氧化四丁基磷及 800ppm 的 2,6- 羟基苯甲酸,所述组合物 3D 含有 500ppm 的氢氧化四丁基磷但不含有 2,6- 羟基苯甲酸。组合物 3L 所展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率比由组合物 3H 展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率高出大约 275%,其中,所述组合物 3L 含有 1000ppm 的氢氧化四丁基磷及 1800ppm 的 2,6- 羟基苯甲酸,所述组合物 3H 含有 1000ppm 的氢氧化四丁基磷但不含有 2,6- 羟基苯甲酸。组合物 3M 及 3N 所展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率分别为由组合物 3L 展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率的 98%和 96%,其中,所述组合物 3M 及 3N 含有 1000ppm 的氢氧化四丁基磷且分别含有 2500ppm 和 3000ppm 的 2,6- 羟基苯甲酸。由组合物 3B 展现出的 C 掺杂的二氧化硅移除速率似乎为异常结果。

[0067] 实施例 4

[0068] 该实施例证明可由本发明的抛光方法实现的咪唑鎓盐与具有 7 个或更多个碳原子的羧酸的组合对所观察到的 C 掺杂的二氧化硅、TEOS 及钽的移除速率的影响。

[0069] 用 6 种不同的抛光组合物（组合物 4A ~ 4F）抛光 3 种基材的 6 个类似的组，所述基材各自分别包含 TEOS、Coral[®]、及钽。组合物 4A ~ 4F 各自包含在水中的 4 重量%的平均粒径为 20nm 的胶体二氧化硅、具有表 4 所示的量的 3-丁基-1-甲基-1H-咪唑鎓氯化物（“BMI”）、250ppm 的苯并三唑、10ppm 的乙二胺四乙酸及 1 重量%的过氧化氢，pH 值为 3.5。组合物 4B ~ 4F 进一步含有表 4 所示的量的 2,6-二羟基苯甲酸（“2,6-HBA”），而组合物 4A 不含 2,6-HBA。

[0070] 在抛光之后，测定对于 TEOS、C 掺杂的二氧化硅及钽的移除速率，且结果示于表 4 中。

[0071] 表 4

[0072]

组合物	BMI(ppm)	2,6-HBA	C 掺杂的二氧化硅 RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)
4A	650	0	103	483	540
4B	650	1300	265	349	546
4C	325	500	223	340	516
4D	325	1300	235	264	557
4E	975	500	164	427	539
4F	975	1300	245	371	531

[0073] 由表 4 中所示结果易看出，组合物 4B 所展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率比由组合物 4A 展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率高出大约 157%，且组合物 4B 所展现出的 TEOS 的移除速率大约为由组合物 4A 展现出的 TEOS 移除速率的 72%，其中，所述组合物 4B 含有 650ppm 的 BMI 及 1300ppm 的 2,6-HBA，所述组合物 4A 不含任何 2,6-HBA。组合物 4F 所展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率大约为由组合物 4B 展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率的 92%，组合物 4F 含有 975ppm 的 BMI 及 1300ppm 的 2,6-HBA，组合物 4B 含有 650ppm 的 BMI 及 1300ppm 的 2,6-HBA。组合物 4D 所展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率大约为由组合物 4B 展现出的 C 掺杂的二氧化硅的移除速率的 89%，且组合物 4D 所展现出的 TEOS 的移除速率大约为由组合物 4B 展现出的 TEOS 的移除速率的 76%，其中，所述组合物 4D 含有 325ppm 的 BMI 及 1300ppm 的 2,6-HBA，所述组合物 4B 含有 650ppm 的 BMI 及 1300ppm 的 2,6-HBA。

[0074] 实施例 5

[0075] 该实施例证明可由本发明的抛光方法实现的四烷基铵盐中的烷基链长度对所观察到的 C 掺杂的二氧化硅、TEOS 及钽的移除速率的影响。

[0076] 用6种不同的抛光组合物(组合物5A~5F)抛光3种基材的6个类似的组,所述基材各自分别包含TEOS、C掺杂的二氧化硅及钽,所述抛光组合物各自在3.5或4.0的pH值下配制。组合物5A~5C进一步含有1000ppm作为阳离子组分的氢氧化四丁基铵(“TBAH”),其中组合物5B和5C还进一步含有2,6-二羟基苯甲酸(“2,6-HBA”)。组合物5D~5F进一步含有1000ppm的氢氧化四甲基铵(“TMAH”),其中组合物5E和5F还进一步含有2,6-HBA。各组合物中的2,6-HBA的量及各组合物的pH值示于表5中。

[0077] 在抛光之后,测定对于TEOS、C掺杂的二氧化硅及钽的移除速率,且结果示于表5中。

[0078] 表5

[0079]

组合物	阳离子组分	2,6-HBA	pH	C掺杂的二氧化硅 RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)
5A	TBAH	0	3.5	19	186	591
5A	TBAH	0	4.0	20	196	467
5B	TBAH	650	3.5	144	746	570
5B	TBAH	650	4.0	164	682	599
5C	TBAH	1300	3.5	541	588	632
5C	TBAH	1300	4.0	557	647	715
5D	TMAH	0	3.5	65	76	458
5D	TMAH	0	4.0	52	65	417
5E	TMAH	650	3.5	131	88	582
5E	TMAH	650	4.0	112	104	540
5F	TMAH	1300	3.5	91	68	293
5F	TMAH	1300	4.0	79	42	420

[0080] 显然,组合物5B所展现出的C掺杂的二氧化硅和TEOS的移除速率在3.5的pH值下分别为组合物5A的大约7.6倍和4.0倍,在4.0的pH值下分别为组合物5A的大约8.2倍和3.5倍,其中,所述组合物5B含有1000ppm的氢氧化四丁基铵及650ppm的2,6-HBA,所述组合物5A含有1000ppm的氢氧化四丁基铵但不含任何2,6-HBA。组合物5C所展现出的C掺杂的二氧化硅和TEOS的移除速率在3.5的pH值下分别为组合物5A的大约28.5倍和3.2倍,在4.0的pH值下分别为组合物5A的大约27.9倍和3.3倍,其中,所述组合物5C含有1000ppm的氢氧化四丁基铵及1300ppm的2,6-HBA。组合物5E和5F所最多展现出的C掺杂的二氧化硅和TEOS的移除速率分别为组合物5D的大约2.2倍和1.6倍,其中,所述组合物5E和5F含有1000ppm的氢氧化四甲基铵及分别为650ppm或1300ppm的2,6-HBA,所述组合物5D含有1000ppm的氢氧化四甲基铵但不含任何2,6-HBA。

[0081] 实施例6

[0082] 该实施例证明可由本发明的抛光方法实现的具有 7 个或更多个碳原子的羧酸对所观察到的 C 掺杂的二氧化硅、TEOS 及钽的移除速率的影响。

[0083] 配制组合物 6A 和 6B, 并将它们用于抛光包含 TEOS、C 掺杂的二氧化硅及钽的基材。组合物 6A 和 6B 两者均在 4.2 的 pH 值下配制, 且含有在水中的 2 重量%的平均粒径为 35nm 的胶体二氧化硅、150ppm 的双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、500ppm 的苯并三唑及 1 重量%的过氧化氢。组合物 6A 和 6B 进一步含有浓度分别为 2.9mM 的乙酸(对照)及二羟基苯甲酸(本发明)。所述抛光是在 300mm 的晶片上使用 1.5psi 的下压力进行的。

[0084] 在抛光之后, 测定对于 TEOS、C 掺杂的二氧化硅及钽(“Ta”)的移除速率(单位为 $\text{\AA}/\text{min}$), 且结果示于表 6 中。

[0085] 表 6

[0086]

	TEOS	C 掺杂的二氧化硅	Ta
6A(对照)	1096	381	783
6B(本发明)	1226	746	800

[0087] 由表 6 中的数据易看出, 与含有乙酸的组合物相比, 含有具有 7 个或更多个碳原子的羧酸的组合物表现出对于所有基材的更高的移除速率。