



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107148457 B

(45)授权公告日 2019.07.09

(21)申请号 201580057492.0

(72)发明人 S.克拉夫 A.沃尔夫 P.W.卡特

(22)申请日 2015.10.21

K.海斯 B.佩特罗

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

申请公布号 CN 107148457 A

11105

(43)申请公布日 2017.09.08

代理人 宋莉 邢岳

(30)优先权数据

(51)Int.Cl.

62/066,484 2014.10.21 US

H01L 21/304(2006.01)

62/197,992 2015.07.28 US

C09G 1/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B24B 37/04(2012.01)

2017.04.21

C023F 3/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/US2015/056749 2015.10.21

CN 101649164 A,2010.02.17,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2013186850 A1,2013.07.25,

W02016/065060 EN 2016.04.28

CN 102304327 A,2012.01.04,

(73)专利权人 嘉柏微电子材料股份公司

US 2014199840 A1,2014.07.17,

地址 美国伊利诺伊州

审查员 姜小青

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

钴抛光促进剂

(57)摘要

本发明提供一种化学机械抛光组合物，其包含：(a)研磨剂颗粒；(b)钴促进剂，其选自：具有式NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>的化合物，其中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>独立地选自氢、羧基烷基、经取代的羧基烷基、羟基烷基、经取代的羟基烷基及氨基羧基烷基，其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>中没有一个是氢或者其中之一为氢；二羧基杂环；杂环基烷基-α-氨基酸；N-(酰氨基烷基)氨基酸；未经取代的杂环；经烷基取代的杂环；以经取代的烷基取代的杂环；N-氨基烷基-α-氨基酸；及其组合；(c)钴腐蚀抑制剂；(d)对金属进行氧化的氧化剂；及(e)水，其中该抛光组合物具有约3至约8.5的pH。本发明进一步提供一种运用本发明的化学机械抛光组合物来化学机械抛光基板的方法。典型地，该基板含有钴。

1. 化学机械抛光组合物,包含:

(a) 研磨剂颗粒,

(b) 钴促进剂,其选自:具有式 $NR^1R^2R^3$ 的化合物,其中, $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 独立地选自氢、羧基烷基、经取代的羧基烷基、羟基烷基、经取代的羟基烷基及氨基羧基烷基,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中没有一个是氢或者其中之一为氢;二羧基杂环;杂环基烷基- $\alpha$ -氨基酸;N-(酰氨基烷基)氨基酸;未经取代的杂环;经烷基取代的杂环;以经取代的烷基取代的杂环;N-氨基烷基- $\alpha$ -氨基酸;及其组合,

(c) 钴腐蚀抑制剂,其中,该钴腐蚀抑制剂包含阴离子型头基以及C<sub>8</sub>—C<sub>14</sub>脂族尾基,

(d) 对钴进行氧化的氧化剂,及

(e) 水,

其中该抛光组合物具有3至8.5的pH。

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%至2重量%的研磨剂颗粒。

3. 权利要求1或2的抛光组合物,其中,该钴促进剂选自亚氨基二乙酸、吡啶甲酸、二吡啶甲酸、二羟乙基甘氨酸、[(2-氨基-2-氧基乙基)氨基]乙酸、赖氨酸、咪唑、组氨酸、2-[双(2-羟基乙基)氨基]-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇及其组合。

4. 权利要求1或2的抛光组合物,其中,该钴促进剂以5mM至100mM的浓度存在于该抛光组合物中。

5. 权利要求1的抛光组合物,其中,该钴腐蚀抑制剂具有下式:RCON(CH<sub>3</sub>)COOH,其中R为C<sub>8</sub>—C<sub>13</sub>脂族基。

6. 权利要求1或2的抛光组合物,其中,该抛光组合物包含10ppm至1000ppm的该钴腐蚀抑制剂。

7. 权利要求1或2的抛光组合物,其中,该氧化剂为过氧化氢。

8. 权利要求1或2的抛光组合物,其中,该抛光组合物具有7至8的pH。

9. 化学机械抛光基板的方法,包括:

(i) 使基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触,该化学机械抛光组合物包含:

(a) 研磨剂颗粒,

(b) 钴促进剂,其选自:具有式 $NR^1R^2R^3$ 的化合物,其中, $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 独立地选自氢、羧基烷基、经取代的羧基烷基、羟基烷基、经取代的羟基烷基及氨基羧基烷基,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中没有一个是氢或者其中之一为氢;二羧基杂环;杂环基烷基- $\alpha$ -氨基酸;N-(酰氨基烷基)氨基酸;未经取代的杂环;经烷基取代的杂环;以经取代的烷基取代的杂环;N-氨基烷基- $\alpha$ -氨基酸;及其组合,

(c) 钴腐蚀抑制剂,其中,该钴腐蚀抑制剂包含阴离子型头基以及C<sub>8</sub>—C<sub>14</sub>脂族尾基,

(d) 对钴进行氧化的氧化剂,及

(e) 水,

其中该抛光组合物具有3至8.5的pH,

(ii) 相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物,及

(iii) 磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。

10. 权利要求9的方法,其中,该抛光组合物包含0.1重量%至2重量%的研磨剂颗粒。

11. 权利要求9或10的方法,其中,该钴促进剂选自亚氨基二乙酸、吡啶甲酸、二吡啶甲酸、二羟乙基甘氨酸、[(2-氨基-2-氧基乙基)氨基]乙酸、赖氨酸、咪唑、组氨酸、2-[双(2-羟基乙基)氨基]-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇、及其组合。

12. 权利要求9或10的方法,其中,该钴促进剂以5mM至100mM的浓度存在于该抛光组合物中。

13. 权利要求9的方法,其中,该钴腐蚀抑制剂具有下式:RCON(CH<sub>3</sub>)COOH,其中R为C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>脂族基。

14. 权利要求9或10的方法,其中,该抛光组合物包含10ppm至1000ppm的该钴腐蚀抑制剂。

15. 权利要求9或10的方法,其中,该氧化剂为过氧化氢。

16. 权利要求9或10的方法,其中,该抛光组合物具有7至8的pH。

17. 权利要求9或10的方法,其中,该基板包含钴,而且,该钴的至少一部分被磨除以抛光该基板。

18. 权利要求9或10的方法,其中,该基板包含半导体器件。

## 钴抛光促进剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求美国临时专利申请No.62/066,484(2014年10月21日提交)和62/197,992(2015年7月28日提交)的优先权,这两篇美国临时专利申请被引入作为参考。

### 背景技术

[0003] 在集成电路及其它电子器件的制造中,多个导电、半导电及介电的材料层沉积至基板表面上或自基板表面移除。随着材料层依序地沉积至基板上及自基板移除,基板的最上部表面可变得非平坦且需要进行平坦化。对表面进行平坦化或对表面进行“抛光”是这样的工艺,通过该工艺,自基板的表面移除材料以形成总体上均匀平坦的表面。平坦化可用于移除不合乎期望的表面形貌(topography)及表面缺陷,诸如粗糙表面、经团聚的材料、晶格损伤、刮痕、以及受污染的层或材料。平坦化也可用于通过移除过量的沉积材料而在基板上形成特征,该沉积材料用于填充所述特征并提供用于后续的加工及金属化水平的均匀表面。

[0004] 用于对基板表面进行平坦化或抛光的组合物及方法在本领域中是公知的。化学机械平坦化或化学机械抛光(CMP)是用于使基板平坦化的常用技术。CMP采用被称为CMP组合物或更简单地被称为抛光组合物(也被称作抛光浆料)的化学组合物以用于自基板选择性地移除材料。典型地,通过使基板的表面与饱含抛光组合物的抛光垫(例如,抛光布或抛光盘)接触而将抛光组合物施加至基板。典型地,通过抛光组合物的化学活性和/或悬浮于抛光组合物中或结合到抛光垫(例如,固定研磨剂式抛光垫)中的研磨剂的机械活性而进一步辅助基板的抛光。

[0005] 钴正在成为用于集成到先进集成电路器件中的金属。钴的有效集成将要求具有高移除速率、良好平坦化效率、低凹陷与侵蚀及低缺陷率的CMP方法。在pH 9.5及高于pH 9.5下,钴形成不可溶的钝化氧化物-氢氧化物包覆物。低于该pH,则钴易于与水反应以形成可溶的水合Co(II)物质。美国专利申请公开2014/0243250A1公开了在pH 9.0及高于pH 9.0下展现适度的钴移除速率的抛光组合物,但要求高的颗粒加载量以及高的下压力,这从经济和加工的观点来看是不利的。

[0006] 因此,在本领域中仍需要提供高的钴移除速率同时展现可接受的凹陷和侵蚀以及低的缺陷率的抛光组合物。

### 发明内容

[0007] 本发明提供化学机械抛光组合物,包含:(a)研磨剂颗粒;(b)钴促进剂,其选自:具有式NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>的化合物,其中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>独立地选自氢、羧基烷基、经取代的羧基烷基、羟基烷基、经取代的羟基烷基及氨基羰基烷基,其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>中没有一个是氢或者其中之一为氢;二羧基杂环;杂环基烷基-α-氨基酸;N-(酰氨基烷基)氨基酸;未经取代的杂环;经烷基取代的杂环;以经取代的烷基取代的杂环;N-氨基烷基-α-氨基酸;及其组合;(c)钴腐蚀抑制剂;(d)对钴进行氧化的氧化剂;及(e)水,其中,该抛光组合物具有约3至约8.5的pH。

[0008] 本发明还提供化学机械抛光基板的方法,包括:(i)使基板与抛光垫及化学机械抛光组合物接触,该化学机械抛光组合物包含:(a)研磨剂颗粒;(b)钴促进剂,其选自:具有式 $NR^1R^2R^3$ 的化合物,其中, $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 独立地选自氢、羧基烷基、经取代的羧基烷基、羟基烷基、经取代的羟基烷基及氨基羰基烷基,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中没有一个是氢或者其中之一为氢;二羧基杂环;杂环基烷基- $\alpha$ -氨基酸;N-(酰氨基烷基)氨基酸;未经取代的杂环;经烷基取代的杂环;以经取代的烷基取代的杂环;N-氨基烷基- $\alpha$ -氨基酸;及其组合;(c)钴腐蚀抑制剂;(d)对钴进行氧化的氧化剂;及(e)水,其中,该抛光组合物具有约3至约8.5的pH;(ii)相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物;及(iii)磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。

### 具体实施方式

[0009] 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)研磨剂颗粒;(b)钴促进剂,其选自:具有式 $NR^1R^2R^3$ 的化合物,其中, $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 独立地选自氢、羧基烷基、经取代的羧基烷基、羟基烷基、经取代的羟基烷基及氨基羰基烷基,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中没有一个是氢或者其中之一为氢;二羧基杂环;杂环基烷基- $\alpha$ -氨基酸;N-(酰氨基烷基)氨基酸;未经取代的杂环;经烷基取代的杂环;以经取代的烷基取代的杂环;N-氨基烷基- $\alpha$ -氨基酸;及其组合;(c)钴腐蚀抑制剂;(d)对钴进行氧化的氧化剂;及(e)水,其中,该抛光组合物具有约3至约8.5的pH。

[0010] 抛光组合物包含研磨剂(即,一种或多种研磨剂)。研磨剂可为呈颗粒的形式的任何适合的研磨剂或研磨剂组合。研磨剂可为任何适合的研磨剂,例如,研磨剂可为天然的或合成的,且可包含金属氧化物、碳化物、氮化物、金刚砂、金刚石等。研磨剂也可为聚合物颗粒或经涂布的颗粒。研磨剂合乎期望地包含金属氧化物、基本上由金属氧化物组成或由金属氧化物组成。典型地,金属氧化物选自:氧化硅(silica)、氧化铝(例如, $\alpha$ 氧化铝颗粒(即, $\alpha$ -氧化铝)、 $\gamma$ 氧化铝颗粒(即, $\gamma$ -氧化铝)、 $\delta$ 氧化铝颗粒(即, $\delta$ -氧化铝)、或热解氧化铝颗粒)、二氧化铈、氧化锆、其共形成产物、以及它们的组合。在优选实施方式中,研磨剂颗粒合乎期望地为带负电荷的(anionic)。

[0011] 优选地,化学机械抛光组合物包含氧化硅研磨剂。氧化硅可为任何适合的氧化硅,例如,氧化硅可为湿法氧化硅或热解氧化硅。优选地,氧化硅为湿法氧化硅。

[0012] 湿法氧化硅可为任何适合的湿法氧化硅。举例而言,湿法氧化硅可为经缩聚的氧化硅。经缩聚的氧化硅颗粒典型地通过缩合 $Si(OH)_4$ 以形成胶体颗粒而制备,其中,胶体被定义为具有介于约1nm与约1000nm之间的平均粒度。这样的研磨剂颗粒可根据美国专利5,230,833而制备,或可作为各种市售产品中的任一者而获得,诸如Akzo-Nobel Bindzil 50/80产品及Nalco 1050、1060、2327及2329产品,以及可购自DuPont、Bayer、Applied Research、Nissan Chemical、Fuso及Clariant的其它相似产品。

[0013] 研磨剂颗粒可具有任何适合的表面电荷。优选地,研磨剂颗粒为带负电荷的研磨剂颗粒。“带负电荷的”意指研磨剂颗粒在抛光组合物的pH下具有负的表面电荷。研磨剂颗粒可在其天然状态下在抛光组合物的pH下为带负电荷的,或者,可使用本领域普通技术人员已知的任意方法来使研磨剂颗粒在抛光组合物的pH下为带负电荷的,所述方法诸如(例如)通过表面金属掺杂(例如,通过使用铝离子的掺杂),或通过运用系栓(tethered)有机

酸、系栓的基于硫的酸或系栓的基于磷的酸的表面处理。

[0014] 研磨剂可具有任何适合的平均粒度(即,平均粒径)。研磨剂可具有约5nm或更大的平均粒度,例如,约10nm或更大、约15nm或更大、约20nm或更大、约25nm或更大、约30nm或更大、约35nm或更大、或约40nm或更大。可选择地,或者此外,研磨剂可具有约150nm或更小的平均粒度,例如,约140nm或更小、约130nm或更小、约120nm或更小、约110nm或更小、或约100nm或更小。因此,研磨剂可具有在由以上端点中的任两者界定的粒度分布中的最大值。举例而言,研磨剂可具有如下平均粒度:约5nm至约150nm、约10nm至约140nm、约15nm至约130nm、约20nm至约120nm、约20nm至约110nm、约20nm至约100nm、约30nm至约150nm、约30nm至约140nm、约30nm至约130nm、约30nm至约120nm、约30nm至约110nm、约30nm至约100nm、约35nm至约150nm、约35nm至约140nm、约35nm至约130nm、约35nm至约120nm、约35nm至约110nm、或约35nm至约100nm。对于球形研磨剂颗粒,颗粒的大小为颗粒的直径。对于非球形研磨剂颗粒,颗粒的大小为包围该颗粒的最小球体的直径。可使用任何适合的技术(例如,使用激光衍射技术)来量测研磨剂的粒度。适合的粒度量测仪器可购自(例如)Malvern Instruments (Malvern, UK)。

[0015] 研磨剂颗粒优选地在本发明的抛光组合物中是胶体稳定的。术语胶体是指颗粒在液体载剂(例如,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研磨剂是胶体稳定的:当将研磨剂置于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物中颗粒的初始浓度([C],以g/ml为单位)小于或等于0.5(即,  $\{[B]-[T]\}/[C] \leq 0.5$ )。更优选地,  $[B]-[T]/[C]$  的值小于或等于0.3,且最优选地小于或等于0.1。

[0016] 抛光组合物可包含任何适合量的研磨剂颗粒。若本发明的抛光组合物包含过少的研磨剂,则组合物可能未展现出足够的移除速率。与此对比,若抛光组合物包含过多的研磨剂,则抛光组合物可能展现出不合乎期望的抛光性能和/或可能不是成本有效的和/或可能缺乏稳定性。抛光组合物可包含约10重量%或更少的研磨剂,例如,约9重量%或更少、约8重量%或更少、约7重量%或更少、约6重量%或更少、约5重量%或更少、约4重量%或更少、约3重量%或更少、约2重量%或更少、约1.5重量%或更少、约1重量%或更少、约0.9重量%或更少、约0.8重量%或更少、约0.7重量%或更少、约0.6重量%或更少、或约0.5重量%或更少的研磨剂。可选择地,或者此外,抛光组合物可包含约0.05重量%或更多的研磨剂,例如,约0.1重量%或更多、约0.2重量%或更多、约0.3重量%或更多、约0.4重量%或更多、约0.5重量%或更多、或约1重量%或更多。因此,抛光组合物可包含由前述端点中的任两者界定的量的研磨剂。举例而言,抛光组合物可包含约0.05重量%至约10重量%的研磨剂,例如,0.1重量%至约10重量%、约0.1重量%至约9重量%、约0.1重量%至约8重量%、约0.1重量%至约7重量%、约0.1重量%至约6重量%、约0.1重量%至约5重量%、约0.1重量%至约4重量%、约0.1重量%至约3重量%、约0.1重量%至约2重量%、约0.2重量%至约2重量%、约0.3重量%至约2重量%、约0.4重量%至约2重量%、约0.5重量%至约2重量%、约0.1重量%至约1.5重量%、约0.2重量%至约1.5重量%、约0.3重量%至约1.5重量%、约0.4重量%至约1.5重量%、约0.5重量%至约1.5重量%、约0.1重量%至约1重量%、约0.2重量%至约1重量%、约0.3重量%至约1重量%、约0.4重量%至约1重量%、或约0.5重量%

至约1重量%的研磨剂。

[0017] 抛光组合物包含钴促进剂,其选自:具有式NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>的化合物,其中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>独立地选自氢、羧基烷基、经取代的羧基烷基、羟基烷基、经取代的羟基烷基及氨基羧基烷基,其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>中没有一个是氢或者其中之一为氢;二羧基杂环;杂环基烷基-α-氨基酸;N-(酰氨基烷基)氨基酸;未经取代的杂环;经烷基取代的杂环;以经取代的烷基取代的杂环;N-氨基烷基-α-氨基酸;及其组合。

[0018] 钴促进剂可为选自本文中所叙述的化合物的种类的任何适合的钴促进剂。在优选实施方式中,钴促进剂为亚氨基二乙酸、2-[双(2-羟基乙基)氨基]-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇、二羟乙基甘氨酸(bicine)、吡啶甲酸、二吡啶甲酸、组氨酸、[(2-氨基-2-氨基乙基)氨基]乙酸、咪唑、N-甲基咪唑、赖氨酸、或者它们的组合。

[0019] 钴促进剂可以任何适合的浓度存在于抛光组合物中。典型地,钴促进剂可以约5mM或更大的浓度存在于抛光组合物中,例如,约10mM或更大、约15mM或更大、约20mM或更大、约25mM或更大、约30mM或更大、约35mM或更大、约40mM或更大、约45mM或更大、或约50mM或更大。可选择地,或者此外,钴促进剂可以约100mM或更小的浓度存在于抛光组合物中,例如,约95mM或更小、约90mM或更小、约85mM或更小、约80mM或更小、约75mM或更小、约70mM或更小、约65mM或更小、或约60mM或更小。因此,钴促进剂可以由前述端点中的任两者界定的浓度存在于抛光组合物中。举例而言,钴促进剂可以约5mM至约100mM的浓度存在于抛光组合物中,例如,约5mM至约90mM、约5mM至约80mM、约5mM至约70mM、约5mM至约60mM、约10mM至约100mM、约10mM至约90mM、约10mM至约80mM、约10mM至约70mM、约10mM至约60mM、约20mM至约100mM、约20mM至约90mM、约20mM至约80mM、约20mM至约70mM、或约20mM至约60mM。

[0020] 抛光组合物包含钴腐蚀抑制剂。钴腐蚀抑制剂可为任何适合的钴腐蚀抑制剂。在实施方式中,钴腐蚀抑制剂包含阴离子型头基以及C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>脂族尾基,例如,C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>烷基或C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>烯基尾基。阴离子型头基可为任何适合的阴离子型头基。在优选实施方式中,钴腐蚀抑制剂包含具有结构R-CON(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COOH的肌氨酸衍生物,其中,CON(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COOH形成头基,且R形成尾基。R基团典型地为C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>脂族基,且可为C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>烷基或C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>烯基,例如,C<sub>8</sub>烷基、C<sub>9</sub>烷基、C<sub>10</sub>烷基、C<sub>11</sub>烷基、C<sub>12</sub>烷基、C<sub>13</sub>烷基、C<sub>8</sub>烯基、C<sub>9</sub>烯基、C<sub>10</sub>烯基、C<sub>11</sub>烯基、C<sub>12</sub>烯基、或C<sub>13</sub>烯基。在其中钴腐蚀抑制剂为肌氨酸衍生物的优选实施方式中,出于碳计数的目的,尾基的常规命名包括其上连接有R基团的羧基。因此,C<sub>12</sub>肌氨酸酯是指肌氨酸月桂酰基酯。当尾基为烯基(其中双键不在尾基的末端处)时,烯基可具有E构型或Z构型,或可为E异构体与Z异构体的混合。钴腐蚀抑制剂可为单一化合物,或可为两种或更多种具有阴离子型头基以及C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>脂族尾基的化合物的混合物或两种或更多种如本文中所描述的具有C<sub>7</sub>-C<sub>19</sub>脂族R基团的肌氨酸衍生物的混合物,其限制条件为约75重量%或更多(例如,约80重量%或更多、约85重量%或更多、约90重量%或更多、或约95重量%或更多)的所述化合物包含阴离子型头基以及C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>脂族尾基或为具有C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>脂族R基团的肌氨酸衍生物。

[0021] 抛光组合物可包含任何适合量的钴腐蚀抑制剂。抛光组合物可包含约1ppm或更多的钴腐蚀抑制剂,例如,约5ppm或更多、约10ppm或更多、约20ppm或更多、约30ppm或更多、约40ppm或更多、或约50ppm或更多。可选择地,或者此外,抛光组合物可包含约1000ppm或更少的钴腐蚀抑制剂,例如,约900ppm或更少、约800ppm或更少、约700ppm或更少、约600ppm或更少、约500ppm或更少、约400ppm或更少、约300ppm或更少、或约200ppm或更少。因此,抛光组

合物可包含由前述端点中的任两者界定的量的钴腐蚀抑制剂。举例而言，抛光组合物可包含约1ppm至约1000ppm的钴腐蚀抑制剂、约10ppm至约900ppm、约10ppm至约800ppm、约10ppm至约700ppm、约10ppm至约600ppm、约10ppm至约500ppm、约10ppm至约400ppm、约20ppm至约300ppm、约30ppm至约200ppm、约30ppm至约150ppm、约30ppm至约100ppm、或约50ppm至约100ppm。

[0022] 应当理解，取决于抛光组合物的pH，前述肌氨酸衍生物可以盐（例如，金属盐、铵盐或其类似者）的形式、酸的形式或作为其酸与盐的混合物而存在。肌氨酸衍生物的酸或盐形式或其混合物适合用于制备抛光组合物。

[0023] 抛光组合物包含使过渡金属氧化的氧化剂。优选地，氧化剂使钴氧化。氧化剂可为在抛光组合物的pH下具有足够量值的氧化电位以使钴氧化的任何适合的氧化剂。在优选实施方式中，氧化剂为过氧化氢。

[0024] 抛光组合物可包含任何适合量的氧化剂。抛光组合物优选地包含约10重量%或更少（例如，约8重量%或更少、约6重量%或更少、约4重量%或更少、约2重量%或更少、约1重量%或更少、或约0.5重量%或更少）的过氧化氢。

[0025] 抛光组合物可具有任何适合的pH。典型地，抛光组合物可具有约3或更大的pH，例如，约3.5或更大、约4或更大、约4.5或更大、约5或更大、约5.5或更大、约6或更大、约6.5或更大、或约7或更大。可选择地，或者此外，抛光组合物可具有约8.5或更小的pH，例如，约8.4或更小、约8.3或更小、约8.2或更小、约8.1或更小、或约8或更小。因此，抛光组合物可具有由针对抛光组合物所叙述的以上端点中的任两者界定的pH。举例而言，抛光组合物可具有约3至约8.5的pH，例如，约3.5至约8.5、约4至约8.5、约4.5至约8.5、约5至约8.5、约5.5至约8.5、约6至约8.5、约6.5至约8.5、约6.5至约8.4、约6.5至约8.3、约6.5至约8.2、约6.5至约8.1、或约6.5至约8。

[0026] 可使用任何适合的酸或碱来调整抛光组合物的pH。适合的酸的非限制性实例包括硝酸、硫酸、磷酸、以及诸如乙酸的有机酸。适合的碱的非限制性实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、及氢氧化铵。

[0027] 化学机械抛光组合物任选地进一步包含一种或多种添加剂。示例性的添加剂包括调理剂、酸（例如，磺酸）、络合剂（例如，阴离子型聚合物络合剂）、螯合剂、杀生物剂、阻垢剂、分散剂等。

[0028] 当存在时，杀生物剂可为任何适合的杀生物剂且可以任何适合的量存在于抛光组合物中。适合的杀生物剂为异噻唑啉酮杀生物剂。杀生物剂在抛光组合物中的量典型地为约1ppm至约50ppm，优选地为约10ppm至约40ppm，更优选地为约20ppm至约30ppm。

[0029] 可通过任何适合的技术来制备抛光组合物，其中许多技术是本领域技术人员已知的。可以分批或连续工艺来制备抛光组合物。通常，可通过以任何次序组合抛光组合物的组分来制备抛光组合物。如本文中所使用的术语“组分”包括单独的成分（例如，研磨剂、钴促进剂、钴腐蚀抑制剂、氧化剂、任选的pH调节剂等）以及成分（例如，研磨剂、钴促进剂、钴腐蚀抑制剂、氧化剂、任选的pH调节剂等）的任何组合。

[0030] 举例而言，可将研磨剂分散于水中。然后，可通过能够将组分结合到抛光组合物中的任何方法来添加及混合钴促进剂和钴腐蚀抑制剂。可在制备抛光组合物期间的任何时刻添加氧化剂。可在使用之前制备抛光组合物，其中恰好在使用之前（例如，在使用之前约1分

钟内,或在使用之前约1小时内,在使用之前约7天内,或在使用之前约14天内)将一种或多种组分(诸如氧化剂)添加至抛光组合物。也可通过在抛光操作期间将组分混合于基板的表面处来制备抛光组合物。

[0031] 可将抛光组合物作为包含研磨剂、钴促进剂、钴腐蚀抑制剂、氧化剂、任选的pH调节剂及水的单包装体系供应。可选择地,可将研磨剂作为在水中的分散体供应于第一容器中,且可将钴促进剂、钴腐蚀抑制剂、氧化剂、及任选的pH调节剂以干燥形式或作为在水中的溶液或分散体供应于第二容器中。合意的是,相对于抛光组合物的其它组分单独地供应氧化剂,且在使用前不久(例如,在使用之前2周或2周内,在使用之前1周或1周内,在使用之前1天或1天内,在使用之前1小时或1小时内,在使用之前10分钟或10分钟内,或在使用之前1分钟或1分钟内)例如由最终使用者将之与抛光组合物的其它组分进行组合。第一或第二容器中的组分可呈干燥形式,而其它容器中的组分可呈水性分散体形式。此外,适合的是使第一及第二容器中的组分具有不同的pH值,或者,可选择地,具有基本上相似或甚至相等的pH值。抛光组合物的各组分的其它的两个容器组合、或者三个或更多个容器组合在本领域普通技术人员的知识范围内。

[0032] 本发明的抛光组合物还可作为浓缩物提供,该浓缩物意图在使用之前用适量的水稀释。在这样的实施方式中,抛光组合物浓缩物可包含研磨剂、钴促进剂、钴腐蚀抑制剂及任选的pH调节剂、具有或不具有氧化剂,其量使得在用适量的水及氧化剂(如果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就将以在上文针对各组分的所叙述的适当范围内的量存在于抛光组合物中。举例而言,研磨剂、钴促进剂、钴腐蚀抑制剂及任选的pH调节剂可各自以上文针对各组分所叙述的浓度的约2倍(例如,约3倍、约4倍、或约5倍)大的量的浓度而存在,使得当用等体积的(例如,分别用2倍等体积的水、3倍等体积的水、或4倍等体积的水)以及适当量的氧化剂稀释浓缩物时,各组分将在上文针对各组分所阐述的范围内的量存在于抛光组合物中。此外,如本领域普通技术人员将理解的,浓缩物可含有存在于最终抛光组合物中的适当分率的水,以便确保其它组分至少部分地或完全地溶解于浓缩物中。

[0033] 本发明还提供化学机械抛光基板的方法,包括:(i)使基板与如本文中所描述的抛光垫及化学机械抛光组合物接触;(ii)相对于基板移动抛光垫,其中化学机械抛光组合物在抛光垫与基板之间;及(iii)磨除基板的至少一部分以抛光该基板。

[0034] 待使用本发明的方法抛光的基板可为任何适合的基板,尤其是含有钴的基板。优选的基板包含至少一个层,尤其是用于抛光的暴露层,其包含钴、基本上由钴组成或由钴组成,使得至少一部分的钴被磨除(即移除)以抛光该基板。特别适合的基板包括但不限于用于半导体工业中的晶片。晶片典型地包含(例如)以下物质或由(例如)以下物质组成:金属、金属氧化物、金属氮化物、金属复合物、金属合金、低介电材料、或者它们的组合。本发明的方法也可用于抛光包含钴及钴合金的基板,其可用于燃气轮机及喷气式飞机发动机用的涡轮叶片、整形外科植入物、修复用部件(诸如髋部及膝部的替换物)、牙齿修复物、高速钢钻头及永磁铁中。

[0035] 本发明的抛光方法特别适于结合化学机械抛光(CMP)装置而使用。典型地,该装置包括:平台,其在使用中时处于运动中且具有由轨道、线性或圆周运动引起的速度;抛光垫,其与平台接触且在运动中时随着平台而移动;及载体,其固持待通过接触抛光垫的表面且

相对于抛光垫的表面移动而抛光的基板。基板的抛光通过如下方式进行：将基板置放成与抛光垫及本发明的抛光组合物接触，且然后使抛光垫相对于基板移动，以便磨除基板的至少一部分以抛光该基板。

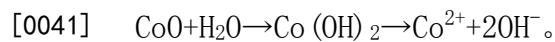
[0036] 基板可利用该化学机械抛光组合物以及任何适宜的抛光垫（例如，抛光表面）来平坦化或抛光。适宜的抛光垫包括（例如）纺织及非纺织的抛光垫。而且，适宜的抛光垫可包含具有各种密度、硬度、厚度、压缩性、压缩回弹能力、及压缩模量的任何适宜的聚合物。适宜的聚合物包括（例如）聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龙、氟碳化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚异氰脲酸酯、其共形成产物、及其混合物。

[0037] 合意的是，该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查和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。合意的是，对于正被抛光的工件的抛光过程的进展的检查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。

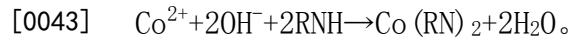
[0038] 可以许多种方式来表征化学机械抛光过程，诸如在基板的移除速率、凹陷及侵蚀方面。

[0039] 可使用任何适合的技术来测定基板的移除速率。用于测定基板的移除速率的适合的技术的实例包括：在使用本发明的抛光方法之前及之后称重基板以测定每单位抛光时间所移除的基板的量，其可在每单位抛光时间所移除的基板的厚度方面与移除速率相关；及在使用本发明的抛光方法之前及之后测定基板的厚度以直接地量测每单位抛光时间的基板的移除率。

[0040] 不希望受限于任何具体理论，据信，在3至8.5的pH范围内，钴表面由薄的氧化物-氢氧化物层构成。 $\text{Co}^{2+}$ 表面可经水解以形成 $\text{Co(OH)}_2$ ，其为可如下解离成钴阳离子和氢氧根阴离子的弱碱：



[0042] 有效的钴促进剂被认为螯合 $\text{Co}^{2+}$ 且另外有效地中和所形成的氢氧根，从而避免了pH的增大以及伴随的钝化钴表面的形成。包含胺官能团的促进剂可如下与钴反应：



[0044] 因此，含氨基的促进剂可螯合或以其它方式配位 $\text{Co}^{2+}$ 且另外还有效地中和所形成的氢氧根。

[0045] 另外，在3至8.5的pH范围内，钴表面被认为是带正电荷的。包含阴离子型头基以及脂族尾基的腐蚀抑制剂被认为是经由静电引力而在钴表面处组合（assemble）。在该特定实施方式中，有效的钴促进剂在抛光组合物的pH下具有净负电荷，以便与在钴表面处的钴腐蚀抑制剂竞争，且因此允许增大的钴移除速率。

[0046] 通过以下实施方式来例示本发明：

[0047] 1. 化学机械抛光组合物，包含：

[0048] (a) 研磨剂颗粒，

[0049] (b) 钴促进剂,其选自:具有式 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 的化合物,其中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 独立地选自氢、羧基烷基、经取代的羧基烷基、羟基烷基、经取代的羟基烷基及氨基烷基,其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 中没有一个是氢或者其中之一为氢;二羧基杂环;杂环基烷基- $\alpha$ -氨基酸;N-(酰氨基烷基)氨基酸;未经取代的杂环;经烷基取代的杂环;以经取代的烷基取代的杂环;N-氨基烷基- $\alpha$ -氨基酸;及其组合,

[0050] (c) 钴腐蚀抑制剂,

[0051] (d) 对钴进行氧化的氧化剂,及

[0052] (e) 水,

[0053] 其中该抛光组合物具有约3至约8.5的pH。

[0054] 2. 实施方式1的抛光组合物,其中,该抛光组合物包含约0.1重量%至约2重量%的研磨剂颗粒。

[0055] 3. 实施方式1或2的抛光组合物,其中,该钴促进剂选自亚氨基二乙酸、吡啶甲酸、二吡啶甲酸、二羟乙基甘氨酸、[(2-氨基-2-氧基乙基)氨基]乙酸、赖氨酸、咪唑、组氨酸、2-[双(2-羟基乙基)氨基]-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇、及其组合。

[0056] 4. 实施方式1-3中任一项的抛光组合物,其中,该钴促进剂以约5mM至约100mM的浓度存在于该抛光组合物中。

[0057] 5. 实施方式1-4中任一项的抛光组合物,其中,该钴腐蚀抑制剂包含阴离子型头基以及C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>脂族尾基。

[0058] 6. 实施方式1的抛光组合物,其中,该钴腐蚀抑制剂具有下式: $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ,其中R为C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>脂族基。

[0059] 7. 实施方式1-6中任一项的抛光组合物,其中,该抛光组合物包含约10ppm至约1000ppm的该钴腐蚀抑制剂。

[0060] 8. 实施方式1-7中任一项的抛光组合物,其中,该氧化剂为过氧化氢。

[0061] 9. 实施方式1-8中任一项的抛光组合物,其中,该抛光组合物具有约7至约8的pH。

[0062] 10. 化学机械抛光基板的方法,包括:

[0063] (i) 使基板与抛光垫及实施方式1-9中任一项的化学机械抛光组合物接触,

[0064] (ii) 相对于该基板移动该抛光垫及该化学机械抛光组合物,及

[0065] (iii) 磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。

[0066] 11. 实施方式10的方法,其中,该基板包含钴,而且,该钴的至少一部分被磨除以抛光该基板。

[0067] 12. 实施方式10或11的方法,其中,该基板包含半导体器件。

[0068] 以下实施例进一步说明本发明,但当然不应被认作以任何方式限制其范围。

[0069] 实施例1

[0070] 该实施例表明了由包含钴促进剂且无钴腐蚀抑制剂的抛光组合物展现出的钴移除速率。运用抛光组合物1A至1V来抛光包含钴毯覆层的单独的基板。抛光组合物1A至1S为本发明的抛光组合物。抛光组合物1T至1V为对比抛光组合物。所有的抛光组合物均含有0.5重量%的具有70nm平均粒度的湿法氧化硅(自日本Fuso Chemical Co.获得的氧化硅)、pH为5至7的1重量%的过氧化氢、以及浓度为约40mM的促进剂。所述促进剂是如表1中所阐述的。在抛光之后,测定钴的移除速率,且结果阐述在表1中。相对于针对含有甘氨酸的抛光组

合物1R所观测到的移除速率计算相对速率。

[0071] 表1

[0072]

抛光组合物	促进剂	最大的 Co 移除速率(Å/分钟)	相对速率
1A	三乙醇胺	4167	4.0
1B	二羟乙基甘氨酸	4149	4.0
1C	[(2-氨基-2-氧基乙基)氨基]乙酸	3439	3.3
1D	2-氨基-2-氧基乙基甘氨酸	3436	3.3
1E	次氨基三乙酸	2892	2.8
1F	N-甲基咪唑	3429	3.3
1G	ADA	2872	2.8
1H	吡啶甲酸	2781	2.7
1I	亚氨基二乙酸	2568	2.5
1J	DL-赖氨酸	2430	2.4
1K	二吡啶甲酸	2419	2.4
1L	精氨酸	2049	2.0
1M	DL-丝氨酸	2019	2.0
1N	咪唑	2007	2.0
1O	HEPES	206	1.9
1P	组氨酸	2000	1.9
1Q	Bis Tris	1948	1.9
1R	甘氨酸	1029	1.0
1S	丙氨酸	823	0.8
1T	酒石酸	740	0.7

[0073] 如自表1中所阐述的结果明晰的，含有40mM促进剂的本发明抛光组合物1A至1Q展现出这样的钴移除速率，其为含有甘氨酸的对比抛光组合物1R的钴移除速率的约1.9-4.0倍。

[0074] 实施例2

[0075] 该实施例表明了由包含钴促进剂的抛光组合物在具有及不具有钴腐蚀抑制剂的两种情况下展现出的钴移除速率。

[0076] 运用16种不同的抛光组合物在一侧上分别地抛光十六个包含钴毯覆层的相似基板。抛光组合物中的每一者均包含1重量%的湿法氧化硅及1重量%的过氧化氢。单个的抛

光组合物进一步含有作为钴促进剂的二羟乙基甘氨酸、HEPES ((4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪乙磺酸) )、乙醇胺、N-甲基咪唑、三乙醇胺、次氨基三乙酸、二吡啶甲酸或亚氨基二乙酸,而且,在以下二者中择一:无钴腐蚀抑制剂,或者,75ppm的N-椰油酰基肌氨酸(即,钴腐蚀抑制剂)。

[0077] 在抛光之后,针对每个基板,测定钴移除速率。结果阐述在表2中。表2进一步阐述了在存在钴腐蚀抑制剂的情况下所观测到的移除速率与在不存在钴腐蚀抑制剂的情况下移除速率相比较的变化百分数,以及在所指示的pH下的钴腐蚀抑制剂的净电荷。

[0078] 表2

[0079]

促进剂	Co RR(Å/分钟) (无抑制剂)	Co RR(Å/分钟) (有抑制剂)	pH	变化%	在 pH 下的净电荷
二羟乙基甘氨酸	2704	20	6.0	-99	0
HEPES	2007	40	5.0	-98	0
乙醇胺	1249	138	6.0	-89	+1
N-甲基咪唑	3429	290	6.5	-92	+0.67
三乙醇胺	3260	578	6.0	-82	+1
次氨基乙酸	1921	1403	6.0	-27	-2.72
二吡啶甲酸	2419	2108	6.0	-13	-2
亚氨基二乙酸	2568	2638	6.0	+3	-1

[0080] 如自表1中所阐述的结果明晰的,带有在抛光组合物的pH下具有负净电荷的钴促进剂的抛光组合物展现出这样的钴移除速率,其范围为:约-27%的降低~约+3%的轻微提高。带有在抛光组合物的pH下具有中性或正净电荷的钴促进剂的抛光组合物展现出显著降低的钴移除速率,其范围为:约-82%的降低~约-99%的降低。

[0081] 实施例3

[0082] 该实施例表明了由包含亚氨基二乙酸作为钴促进剂的根据本发明实施方式的抛光组合物展现出的钴移除速率。

[0083] 运用五种不同的抛光组合物(抛光组合物3A至3E)在一侧上分别地抛光五个包含钴毯覆层的不同的基板。所有的抛光组合物均含有2重量%的具有70nm平均粒度的湿法氧化硅或具有100nm平均粒度的湿法氧化硅(这两种氧化硅均自日本Fuso Chemical Co.获得)以及1重量%的过氧化氢(在pH为7至8下)。抛光组合物3A(本发明)进一步含有浓度为41mM的亚氨基二乙酸以及具有70nm平均粒度的湿法氧化硅。抛光组合物3B(本发明)进一步含有浓度为41mM的亚氨基二乙酸以及具有100nm平均粒度的湿法氧化硅。抛光组合物3C(本发明)进一步含有浓度为100mM的亚氨基二乙酸以及具有100nm平均粒度的湿法氧化硅。抛光组合物3D(对比)进一步含有浓度为41mM的甘氨酸以及具有70nm平均粒度的湿法氧化硅。抛光组合物3E(对比)进一步含有浓度为100mM的甘氨酸以及具有100nm平均粒度的湿法氧

化硅。

[0084] 在抛光之后,针对每个基板,测定钴移除速率。结果阐述在表3中。

[0085] 表3

[0086]

抛光组合物	添加剂(浓度, mM)	氧化硅的平均粒度	Co RR(Å/分钟)
3A(本发明)	亚氨基二乙酸(41mM)	70nm	3300
3B(本发明)	亚氨基二乙酸(41mM)	100nm	3500
3C(本发明)	亚氨基二乙酸(100mM)	100nm	3100
3D(对比)	甘氨酸(41mM)	70nm	1600
3E(对比)	甘氨酸(100mM)	100nm	1550

[0087] 如自表3中所阐述的结果明晰的,含有亚氨基二乙酸的本发明抛光组合物3A至3C展现出这样的钴移除速率,其为含有甘氨酸的对比抛光组合物3D及3E的钴移除速率的约1.93-2.26倍。

[0088] 将本文中引用的所有参考文献(包括出版物、专利申请和专利)在此引入作为参考,其参考程度如同各参考文献被单独和具体说明以引入作为参考并且各参考文献在本文中全部阐述一般。

[0089] 在描述本发明的范围(特别是所附权利要求的范围)中使用术语“一个”和“一种”和“该”和“至少一个(种)”以及类似的指示物应理解为包括单数和复数,除非本文中另有说明或上下文明显矛盾。在一个或多个项目的列表后使用术语“至少一个(种)”(例如,“A和B中的至少一个(种)”)解释为意指选自所列项目中的一个(种)项目(A或B)或所列项目中的两个(种)或更多个(种)项目的任何组合(A和B),除非本文中另有说明或上下文明显矛盾。术语“包含”、“具有”、“包括”、和“含有”应理解为开放式术语(即,意味着“包括,但不限于”),除非另有说明。本文中数值范围的列举仅仅用作单独提及落在该范围内的每个独立值的简写方法,除非本文中另有说明,并且在说明书中引入每个独立值,就如同其在这里被单独列举一样。本文描述的所有方法可以任何适宜的顺序进行,除非本文另有说明或与上下文明显矛盾。本文中提供的任何和所有实例、或示例性语言(如,“例如”的使用仅用来更好地说明本发明,而不是对本发明的范围加以限定,除非另有说明。说明书中没有语言应被理解为是在将任何非要求保护的要素表明为是本发明的实践所必需的。

[0090] 本文中描述了本发明的优选实施方式,包括本发明人已知的进行本发明的最佳模式。通过阅读上述说明书,那些优选实施方式的变化对于本领域的普通技术人员来说将变得明晰。本发明人希望技术人员适当地采用这种变化,且本发明人希望本发明用不同于本文具体描述的方式进行实践。因此,本发明包括适用法律所允许的、所附权利要求书中所列举的主题的所有修改和等价物。此外,在其所有可能变化中的上述要素的任意组合包括在本发明中,除非本文另有说明或与上下文明显矛盾。