



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101506325 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200780031740. X

代理人 宋莉

(22) 申请日 2007. 08. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 21/304 (2006. 01)

60/841, 005 2006. 08. 30 US

11/673, 399 2007. 02. 09 US

(56) 对比文件

US 2006/0030158 A1, 2006. 02. 09, 摘要、权利要求 1、11-12、18、第 0051 段 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

US 2003/0181142 A1, 2003. 09. 25, 摘要、第

2009. 02. 25

0014、0019、0027-0028 段、.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2007/018980 2007. 08. 29

审查员 童晓晨

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/027421 EN 2008. 03. 06

(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 弗朗西斯科·德雷格塞索罗

史蒂文·格伦比尼 菲利普·卡特

李守田 张剑 戴维·施罗德

蔡明蔚

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

用于半导体材料的化学机械抛光的组合物及方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于化学 - 机械抛光的组合物。该组合物包含研磨剂、第一金属速率抛光调节剂、第二金属速率抛光调节剂及液体载体。在一个实施方式中, 该第一金属速率抛光调节剂具有相对于标准氢电极小于 0. 34V 的标准还原电势, 且该第二金属速率抛光调节剂具有相对于标准氢电极大于 0. 34V 的标准还原电势。在其它实施方式中, 该第一及第二金属速率抛光调节剂为不同的氧化剂。

1. 一种化学-机械抛光组合物, 包含:
 - (a) 研磨剂;
 - (b) 第一金属抛光速率调节剂, 其具有相对于标准氢电极小于 0.34V 的标准还原电势, 其中该第一金属抛光速率调节剂为醌;
 - (c) 第二金属抛光速率调节剂, 其具有相对于标准氢电极大于 0.34V 的标准还原电势, 其中该第二金属抛光速率调节剂为氯冉酸或 n- 甲基吗啉 -N- 氧化物; 及
 - (d) 液体载体。
2. 权利要求 1 的化学-机械抛光组合物, 其中该醌为具有一个或多个官能团的蒽醌。
3. 权利要求 2 的化学-机械抛光组合物, 其中该蒽醌选自 9,10- 蒽醌-1,8- 二磺酸、9,10- 蒽醌-1,5- 二磺酸、9,10- 蒽醌-2,6- 二磺酸、及它们的盐。
4. 权利要求 1 的化学-机械抛光组合物, 其中该组合物进一步包含选自氯化物及溴化物的卤化物。
5. 权利要求 1 的化学-机械抛光组合物, 其中该组合物进一步包含碘化物。
6. 一种化学-机械抛光方法, 包括:
 - (i) 提供具有至少两种金属的基板;
 - (ii) 提供抛光组合物, 其包含:
 - (a) 研磨剂;
 - (b) 第一金属抛光速率调节剂, 其具有相对于标准氢电极小于 0.34V 的标准还原电势, 其中该第一金属抛光速率调节剂为醌;
 - (c) 第二金属抛光速率调节剂, 其具有相对于标准氢电极大于 0.34V 的标准还原电势, 其中该第二金属抛光速率调节剂为氯冉酸或 n- 甲基吗啉 -N- 氧化物; 及
 - (d) 液体载体;
 - (iii) 使该基板与抛光垫及该抛光组合物接触;
 - (iv) 使该基板相对于该抛光垫及该抛光组合物移动; 及
 - (v) 磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。
7. 权利要求 6 的方法, 其中该醌为具有一个或多个官能团的蒽醌。
8. 权利要求 7 的方法, 其中该蒽醌选自 9,10- 蒽醌-1,8- 二磺酸、9,10- 蒽醌-1,5- 二磺酸、9,10- 蒽醌-2,6- 二磺酸、及它们的盐。
9. 权利要求 6 的方法, 其中该组合物进一步包含选自氯化物及溴化物的卤化物。
10. 权利要求 6 的方法, 其中该组合物进一步包含碘化物。

用于半导体材料的化学机械抛光的组合物及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及抛光组合物及使用其抛光基板的方法。更具体而言,本发明涉及适用于抛光半导体表面的化学-机械抛光组合物。

背景技术

[0002] 在本领域中熟知用于基板的表面的化学-机械抛光(CMP)的组合物及方法。用于半导体基板(例如集成电路)的含金属的表面的CMP的抛光组合物(也称为抛光浆料、CMP浆料及CMP组合物)通常含有研磨剂、各种添加化合物等。

[0003] 通常,CMP包括同时进行上覆第一层的化学及机械抛光以暴露其上形成有该第一层的非平面的第二层的一部分表面。例如,美国专利第4,789,648号公开了使用抛光垫及抛光组合物来以比第二层更快的速率移除第一层直至材料的上覆第一层的表面与被覆盖的第二层的上表面共平面的CMP方法。化学-机械抛光的更详细说明可见于美国专利4,671,851、4,910,155及4,944,836中。

[0004] 集成电路制造商力求改善半导体器件的电流密度。必需使用具有低电阻率的导电材料以用于特征定义中的导体,所述特征定义由具有低介电常数作为绝缘层以降低邻近互连之间的电容耦合的材料形成。符合这些要求的导电材料为铜及其合金。

[0005] 在半导体器件中使用铜(Cu)的一个难题在于铜扩散到周围的绝缘材料中。为了减少铜在绝缘体材料中的扩散且为了有助于铜的粘附,在铜沉积之前将阻挡层沉积于特征定义中。阻挡材料包括,例如,钽(Ta)、氮化钽(TaN)、钛(Ti)及氮化钛(TiN)。铜沉积后,使用CMP移除过量的铜及阻挡层。

[0006] 由于Ta的相对惰性性质,因此用于阻挡层移除的当前的CMP方法及市售浆料在浆料的有用化学组成方面受到限制。因而,抛光主要依赖于强的机械磨除。稍有不同地而言,用于具有含Ta阻挡层的工件的现行CMP方法及具有高固体浓度的组合物在阻挡层、金属层(基于Cu)及层间介电(ILD)层(基于二氧化硅)之间具有非常差的选择性,导致金属及ILD层过量的同时移除。

[0007] 另一抛光基板中的多种金属的方法为使用足以氧化基板上所有待抛光的金属的大量氧化剂。随后通过使用使金属表面钝化或使金属离子络合的添加剂控制金属的移除速率。该方法要求使钝化膜化学最优化以减慢一种金属的氧化且容许基板上第二金属的移除。

[0008] 许多已知的CMP组合物不仅适用的用途有限,而且还遭受不可接受的抛光性能。因此,现在仍需要当半导体材料诸如钽与第二金属一起存在时,对所述半导体材料显示出有用的移除速率的新的CMP组合物。

发明内容

[0009] 本发明提供一种化学-机械抛光组合物,其包含(a)研磨剂;(b)第一金属抛光速率调节剂;(c)第二金属抛光速率调节剂;及(d)液体载体。

[0010] 在一个实施方式中,第一金属抛光速率调节剂具有相对于标准氢电极小于 0.34V 的标准还原电势,其中第一金属抛光速率调节剂为醌,且第二金属抛光速率调节剂具有相对于标准氢电极大于 0.34V 的标准还原电势。

[0011] 在第二实施方式中,第一金属抛光速率调节剂为包含醌部分的有机氧化剂,且第二金属抛光速率调节剂选自碘化物、碘、 I_2 ·丙二酰胺₃及三碘化物。

[0012] 在第三实施方式中,第一金属抛光速率调节剂为包含醌部分的有机氧化剂,且第二金属抛光速率调节剂为以低于第一金属抛光速率调节剂浓度的浓度存在的氧化剂。

[0013] 在第四实施方式中,第一金属抛光速率调节剂为包含醌部分的有机氧化剂,条件为该第一金属抛光速率调节剂不为 1,2-萘醌-4-磺酸、氨基蒽醌磺酸或氢醌磺酸,且第二金属抛光速率调节剂为氧化剂,条件为该第二金属抛光速率调节剂不同于该第一金属抛光速率调节剂且不为碘酸钾或硝酸。

[0014] 本发明还提供一种化学-机械抛光基板的方法,该方法包括 (i) 提供基板,其合意地具有至少两种金属;(ii) 提供上述化学-机械抛光组合物中的一种;(iii) 使该基板与抛光垫接触,其间有该抛光组合物;(iv) 相对于该基板移动该抛光垫及抛光组合物;及 (iv) 磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。

具体实施方式

[0015] 本发明提供一种可用于抛光基板、优选合意地含有至少两种金属的半导体基板的 CMP 组合物。该 CMP 组合物含有 (a) 研磨剂;(b) 第一金属抛光速率调节剂;(c) 第二金属抛光速率调节剂;及 (d) 液体载体。

[0016] 相对于常规的 CMP 组合物,该 CMP 组合物合意地提供基板中的一种或多种金属的均匀快速的移除。此外,该 CMP 组合物可以其中铜和钽以及任选的 TiN 的移除选择性可由使用者加以改变的方式使用。

[0017] 研磨剂可为任何合适的研磨剂,尤其是适合用于半导体材料的 CMP 的研磨剂。研磨剂合意地包括金属氧化物、基本上由金属氧化物组成、或由金属氧化物组成。合适的研磨剂的实例包括,但不限于,二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆或上述研磨剂的两种或更多种的组合。研磨剂优选为二氧化硅或氧化铝,最优选为二氧化硅(例如,无定形二氧化硅、胶态二氧化硅或掺杂有铝的胶态二氧化硅)。

[0018] 研磨剂可以任何合适的量存在于 CMP 组合物中。例如,研磨剂可以 0.1 重量%或更多,例如 0.2 重量%或更多、0.5 重量%或更多、或 1 重量%或更多的量存在于 CMP 组合物中。或者或另外,研磨剂可以 20 重量%或更少,例如 15 重量%或更少、12 重量%或更少、10 重量%或更少、8 重量%或更少、5 重量%或更少、4 重量%或更少、或 3 重量%或更少的量存在于 CMP 组合物中。因此,研磨剂可以 0.1 重量%至 20 重量%,例如 0.1 重量%至 12 重量%、或 0.1 重量%至 4 重量%的量存在于 CMP 组合物中。

[0019] 研磨剂可为任何合适的形式。通常,研磨剂为颗粒形式,其可具有任何合适的尺寸(即包裹该颗粒的最小球体的直径)。例如,研磨剂可具有 10nm 或更大,例如 20nm 或更大、30nm 或更大、或 50nm 或更大的平均粒径。或者或另外,研磨剂可具有 500nm 或更小,例如 300nm 或更小、200nm 或更小、或 100nm 或更小的平均粒径。粒径可通过任何合适的方法测定,这些方法中的许多在本领域中是已知的,诸如激光光散射技术。

[0020] 研磨剂合意地悬浮于 CMP 组合物中,更具体而言,悬浮于 CMP 组合物的液体载体中。当研磨剂悬浮于 CMP 组合物中时,研磨剂优选是胶体稳定的。术语“胶体”是指研磨剂颗粒在液体载体中的悬浮体。“胶体稳定”是指悬浮体随时间的保持性。在本发明的上下文中,若当将 CMP 组合物放入 100ml 量筒且容许其在无搅动情况下静置 2 小时的时间时,量筒的底部 50ml 中的研磨剂浓度([B],以 g/ml 为标准)与量筒的顶部 50ml 中的研磨剂浓度([T],以 g/ml 为标准)之间的差除以 CMP 组合物中研磨剂的初始浓度([C],以 g/ml 为标准)小于或等于 0.5(即 $\{[B]-[T]\}/[C] \leq 0.5$)时,则认为研磨剂在 CMP 组合物中是胶体稳定的。 $[B]-[T]/[C]$ 的值合意地小于或等于 0.3,且优选小于或等于 0.1。

[0021] 第一及第二金属抛光速率调节剂选自下列第一及第二金属抛光速率调节剂对:
(1) 第一金属抛光速率调节剂具有相对于标准氢电极小于 0.34V 的标准还原电势,其中第一金属抛光速率调节剂为醌,且第二金属抛光速率调节剂具有相对于标准氢电极大于 0.34V 的标准还原电势;(2) 第一金属抛光速率调节剂为包含醌部分的有机氧化剂,且第二金属抛光速率调节剂选自碘化物、碘、 I_2 ·丙二酰胺₃及三碘化物;(3) 第一金属抛光速率调节剂为包含醌部分的有机氧化剂,且第二金属抛光速率调节剂为以低于第一金属抛光速率调节剂浓度的浓度存在的氧化剂;及(4) 第一金属抛光速率调节剂为包含醌部分的有机氧化剂,条件为该第一金属抛光速率调节剂不为 1,2-萘醌-4-磺酸、氨基蒽醌磺酸或氢醌磺酸,且第二金属抛光速率调节剂为氧化剂,条件为该第二金属抛光速率调节剂不同于该第一金属抛光速率调节剂且不为碘酸钾或硝酸。

[0022] 在第一实施方式中,第一金属抛光速率调节剂可为相对于标准氢电极具有 0.34V($Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$ 的 E° 值)或更小的标准还原电势的任何合适的材料。第一实施方式中的第二金属抛光速率调节剂可为相对于标准氢电极具有大于 0.34V 的标准还原电势的任何合适的材料。

[0023] 在第二实施方式中,第一金属抛光速率调节剂可为包含醌部分的任何合适的有机氧化剂。第二实施方式中的第二金属抛光速率调节剂可为选自碘化物、碘、 I_2 ·丙二酰胺₃及三碘化物的任何合适的试剂。第二实施方式的 CMP 组合物可任选地进一步包含第二氧化剂。

[0024] 在第三实施方式中,第一金属抛光速率调节剂可为包含醌部分的任何合适的有机氧化剂。第三实施方式中的第二金属抛光速率调节剂可为以低于第一金属抛光速率调节剂浓度的浓度存在的任何合适的氧化剂。

[0025] 在第四实施方式中,第一金属抛光速率调节剂可为包含醌部分的任何合适的有机氧化剂,条件为该第一金属抛光速率调节剂不为 1,2-萘醌-4-磺酸、氨基蒽醌磺酸或氢醌磺酸。第四实施方式中的第二金属抛光速率调节剂可为任何合适的氧化剂,条件为该第二金属抛光速率调节剂不同于该第一金属抛光速率调节剂且不为碘酸钾或硝酸。

[0026] 合适的有机氧化剂包括,但不限于,氯冉酸、有机过氧化物(例如叔丁基过氧化物)、n-甲基吗啉-N-氧化物、二氯蒽酚、 I_2 ·丙二酰胺₃、及醌类诸如二羟基醌类(例如 2,5-二羟基苯醌)、萘醌类(例如 1,2-萘醌-4-磺酸)、以及具有一个或多个官能团的蒽醌类。蒽醌类的官能团主要有助于增强蒽醌在 CMP 组合物中的溶解性,而且还可能影响 CMP 组合物在抛光基板时的性能。合适的官能团为,但不限于,磺酸根、磷酸根及胺。蒽醌类可具有两种或更多种不同类型的官能团的混合物。蒽醌类的优选官能团为磺酸。因此,有机氧

化剂优选为蒽醌二磺酸,诸如 9,10-蒽醌-1,8-二磺酸、9,10-蒽醌-1,5-二磺酸、9,10-蒽醌-2,6-二磺酸、及它们的盐。

[0027] 合适的无机氧化剂包括,但不限于,过氧化氢、过氧单硫酸钾(potassiumperoxymonosulfate)、过硫酸盐(例如单过硫酸铵(ammonium monopersulfate)、二过硫酸铵(ammonium dipersulfate)、单过硫酸钾及二过硫酸钾)、高碘酸盐(例如高碘酸钾)、高氯酸盐(例如高氯酸钾)、碘酸盐(例如碘酸钾)、碘、三碘酸盐、高锰酸钾、铁(III)的无机盐(例如硝酸铁)、铁(III)的有机盐(例如丙二酸铁(III) $[\text{Fe(III)(Ma)}_3]$)、硫酸铈(IV)、溴酸盐(例如溴酸钾)及氯酸盐。优选地,当第二金属抛光速率调节剂为无机氧化剂时,其选自碘酸盐(例如碘酸钾)、碘、高锰酸钾、铁(III)的无机盐(例如硝酸铁)、溴酸盐和氯酸盐、以及过硫酸盐。在一些实施方式中,无机的金属抛光速率调节剂不为硝酸。

[0028] CMP 组合物可进一步包含卤素阴离子(halide anions)。合适的卤素阴离子包括氯离子、溴离子及碘离子。CMP 组合物中的优选卤素阴离子为碘离子。可通过在 CMP 组合物中使用任何合适的盐来提供卤素阴离子。用于提供卤素离子的合适的盐包括,例如,钾、铯、铵、镁、钙、锶、钡及铝盐。

[0029] 除碘化物外,在一些实施方式中,CMP 组合物还可含有碘、 $\text{I}_2 \cdot$ 丙二酰胺₃、或三碘化物。碘可作为分子碘(I_2)或可溶性碘加合物存在。例如,通过将 I_2 与碳酸组合来产生可溶性碘加合物。碘加合物优选为 $\text{I}_2 \cdot$ 丙二酰胺₃。

[0030] 第一及第二金属抛光速率调节剂可以任何合适的量存在于 CMP 组合物中。例如,以 CMP 组合物的总重量计,第一及第二金属抛光速率调节剂的每一种可以 0.001 重量%或更多,例如 0.01 重量%或更多、0.05 重量%或更多、或 0.1 重量%或更多的量存在于 CMP 组合物中。或者或另外,第一及第二金属抛光速率调节剂的每一种可以 5 重量%或更少,例如 1 重量%或更少、或 0.5 重量%或更少的量存在于 CMP 组合物中。以摩尔浓度计,第一及第二金属抛光速率调节剂的每一种可以 1mM 或更大,例如 2mM 或更大、3mM 或更大、或 5mM 或更大的浓度存在于 CMP 组合物中。或者或另外,第一及第二金属抛光速率调节剂的每一种可以 60mM 或更小、例如 40mM 或更小、20mM 或更小、或 10mM 或更小的量存在于 CMP 组合物中。第二金属抛光速率调节剂可以任何浓度存在;其浓度大于、等于或小于第一金属抛光速率调节剂的浓度。例如,在一个实施方式中,CMP 组合物中第二金属抛光速率调节剂的浓度低于该 CMP 组合物中第一金属抛光速率调节剂的浓度。

[0031] 当 CMP 组合物包含卤化物时,卤素阴离子可以任何合适的浓度存在于 CMP 组合物中。例如,卤素离子可以 5ppm 或更大,例如 10ppm 或更大、或 25ppm 或更大的浓度存在于 CMP 组合物中。或者或另外,卤素离子可以 120ppm 或更小、例如 100ppm 或更小、或 60ppm 或更小的浓度存在于 CMP 组合物中。

[0032] 液体载体可为任何合适的液体载体。合适的液体载体的实例包括,但不限于,水、或可与水混溶的溶剂,诸如乙醇、甲醇、异丙醇、丁醇及其组合。液体载体用以便于将研磨剂颗粒、氧化剂及任何其它添加剂施用至合适基板的表面。优选地,液体载体为水。优选地,水为去离子水。

[0033] CMP 组合物任选地进一步包含合适量的一种或多种其它材料。这些其它材料可为通常包括于 CMP 组合物中的其它材料。例如,这些其它材料可为腐蚀抑制剂、粘度调节剂、

表面活性剂、杀生物剂等。

[0034] 腐蚀抑制剂（即成膜剂）可为任何合适的腐蚀抑制剂。通常，腐蚀抑制剂为含有含杂原子的官能团的有机化合物。例如，腐蚀抑制剂可为具有至少一个 5 元或 6 元杂环作为活性官能团的杂环有机化合物，其中该杂环含有至少一个氮原子。优选地，腐蚀抑制剂选自 1,2,3- 三唑、1,2,4- 三唑、苯并三唑、苯并咪唑、苯并噻唑、及其混合物。最优选地，组合物包含苯并三唑。CMP 组合物可包含任何合适的量的腐蚀抑制剂。

[0035] 杀生物剂可为任何合适的杀生物剂。合适的杀生物剂为异噻唑啉酮组合物，诸如 KATHON® 杀生物剂，其可得自 Rohm and Haas (Philadelphia, PA)。CMP 组合物可包含任何合适量的杀生物剂，例如通常为杀生物的量。

[0036] CMP 组合物可具有任何合适的 pH 值。优选地，CMP 组合物具有在 1 至 4，例如 2 至 3 的范围内的 pH 值。除 CMP 组合物的其它酸性及碱性组分外，CMP 组合物还任选地包含一种或多种 pH 值调节物质，例如酸，诸如硝酸、盐酸、乙酸等；碱，诸如氨、氢氧化钾等；或它们的组合。

[0037] 可通过任何合适的技术制备 CMP 组合物，这些技术中的许多是本领域技术人员已知的。可以间歇或连续方法制备 CMP 组合物。通常，CMP 组合物可通过以任何次序组合其各组分来制备。本文中所用术语“组分”包括单独的成分（例如研磨剂、酸、碱、金属抛光速率调节剂等）以及各成分的任何组合。例如，研磨剂可分散于水中，并可添加金属抛光速率调节剂、或者酸或碱且通过任何能够将各组分引入到 CMP 组合物中的方法将其混合。当添加氧化剂时，可刚好在开始抛光基板之前添加这些氧化剂中的一些或全部。可通过两个或更多个输送系统将这些组分在抛光压板 (platen) 上组合。

[0038] CMP 组合物可作为在使用前混合的单独的组分制备。这些单独的组分可以各种方式组合。例如，可制造三部分体系，其中第一部分（部分 1）含有研磨剂颗粒，第二部分（部分 2）含有金属抛光速率调节剂及水，且第三部分（部分 3）为水。作为进一步的实例，部分 1 可包含 4 至 30 重量%的二氧化硅，其 pH 值调节到 2 至 4，且部分 2 可包含两种或更多种合适的金属抛光速率调节剂。然后，所述三个部分可以各种方式组合，例如通过将部分 2 添加至部分 3（水），接着将部分 1 添加至部分 2 和 3 的混合物中。本领域技术人员将认识到，各种部分的比例和浓度可根据各组分的溶解性及稳定性而变化，使得所制备 CMP 组合物的各组分的最终浓度将如本文中所述的那样。由各单独的部分制备 CMP 组合物的优点在于通过将研磨剂颗粒与其它组分分开保存而延长了产品的存放期。另一优点在于大多数水无需从制造商运输至基板制造工厂，而可在抛光将发生的位置添加，由此降低运输成本。

[0039] 本发明还提供一种化学 - 机械抛光基板尤其是半导体基板的方法。该方法包括 (i) 使该基板的表面与抛光垫及如本文中所描述的 CMP 组合物接触；及 (ii) 相对于该基板的表面移动该抛光垫，其间有该抛光组合物，由此磨除该表面的至少一部分以抛光该基板。

[0040] 该化学 - 机械抛光方法可用于抛光任何合适的基板，且其尤其可用于抛光包含铜、基于铜的合金、钽、氮化钽、或其组合的基板。本发明还提供一种用于选择这些金属在基板的化学机械抛光中的相对移除速率的方法。该方法包含改变一种或多种金属抛光速率调节剂的浓度，使得第一金属的移除速率相对于第二金属的移除速率增大或减小。例如，增加组合物中金属抛光速率调节剂的浓度可增加铜的移除速率且对钽的移除速率没有影响。因此，在其中期望相对于钽仅移除少量的铜的应用中，可使用较低浓度的第二金属抛光速率

调节剂。相反地,在其中期望移除等量的铜及钽的应用中,可使用高浓度的第二金属抛光速率调节剂。另外,可改变金属抛光速率调节剂的浓度及组合以有效地抛光 TiN。

[0041] 本发明的 CMP 方法尤其适于与化学-机械抛光装置一起使用。在本领域中熟知用于化学-机械抛光的不同类型的 CMP 装置。通常,CMP 装置包括压板,其在使用时处于运动中且具有由轨道、线性和/或圆周运动产生的速度;抛光垫,其与压板接触且当运动时随着压板一起移动;及载体(carrier),其固持待通过接触且相对于抛光垫的表面移动而进行抛光的基板。基板的抛光通过如下发生:将基板放置成与抛光垫及本文中所描述的 CMP 组合物接触且随后相对于基板移动抛光垫,以便磨除基板的至少一部分从而抛光基板。

[0042] 可使用任何合适的抛光垫(例如抛光表面)以如本文中描述的 CMP 组合物来平坦化或抛光基板。合适的抛光垫包括,例如,编织及非编织抛光垫、带凹槽的或不带凹槽的垫、多孔或非多孔垫等。此外,合适的抛光垫可包含不同密度、硬质、厚度、压缩性、压缩回弹能力及压缩模量的任何合适的聚合物。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。合意地,可用于 CMP 方法中的抛光垫为包含聚氨酯聚合物的垫。

[0043] 抛光垫可为硬垫或软垫。由于由机械因素诸如刮擦及分层导致的高缺陷率(defectivity),因此通常避免包含阻挡材料诸如钽的基板在硬垫上的抛光。然而,由于硬质垫持续时间较长,因此通常期望使用硬垫来抛光,由此降低工艺的总成本。本发明的 CMP 组合物可与硬垫一起使用,且当与硬质垫一起使用时,就低缺陷率而论,其展示出优越的性能。

[0044] 本发明的 CMP 组合物可在使用点处稀释。换言之,本发明的 CMP 组合物可在化学-机械抛光位置处,例如在基板-抛光垫界面处稀释。可使用任何合适的稀释物。通过向 CMP 组合物的浓缩物添加适量的合适的液体载体(通常为含水稀释剂)并进行充分混合而制备稀释物。液体载体通常为水,优选为蒸馏水或去离子水。在这样的实施方式中,CMP 组合物浓缩物可包括分散或溶解于液体载体例如含水溶剂(诸如水)中的各种组分,其量使得在以适量的液体载体例如含水溶剂稀释 CMP 组合物浓缩物后,CMP 组合物的各组分将以在合适的使用范围内的量存在于 CMP 组合物中。

[0045] 如本文中关于本发明的组合物及方法所使用的,术语“可调节的”是指通过调节 CMP 组合物的一种或多种组分的浓度而影响基板组分的抛光速率的能力。例如,通过调节本发明 CMP 组合物中的一种金属抛光速率调节剂的浓度,钽抛光速率可从速率 $0\text{\AA}/\text{min}$ 调节至 $2000\text{\AA}/\text{min}$,铜抛光速率可从 $0\text{\AA}/\text{min}$ 调节至 $8000\text{\AA}/\text{min}$,且 TiN 抛光速率可从 $0\text{\AA}/\text{min}$ 调节至 $1500\text{\AA}/\text{min}$ 。本发明的 CMP 组合物可对基板中存在的一种、两种或更多种金属进行调节。CMP 组合物的可调节性提供在制造期间基板的更大抛光精度及抛光多样基板的更大灵活性。

[0046] 下列实施例进一步说明本发明,但其当然不应理解为以任何方式限制其范围。

[0047] 实施例 1

[0048] 该实施例证明使用 9,10-蒽醌-1,8-二磺酸(1,8-AQDSA)作为第一金属抛光速率调节剂且使用过氧化氢作为第二金属抛光速率调节剂的双重(dua1)金属抛光速率调节剂在抛光含有钽及铜的基板中的有效性。

[0049] 用不同抛光组合物（抛光组合物 1A-1E）在 Logitech 台式 (tabletop) 抛光机上以 EPIC™ D100 垫 (Cabot Microelectronics, Aurora, Illinois) 抛光包含钽及铜的类似基板。设备条件为 102rpm 的压板速度、110rpm 的载体速度、24.7kPa (3.58psi) 的下压力及 100ml/min 的抛光组合物流速。

[0050] 各抛光组合物含有 4 重量%的胶态二氧化硅及 0.08 重量%的 1,8-AQDSA 的钾盐，且使用硝酸调节至 pH 2.2。抛光组合物 1A (对比) 不含有第二金属抛光速率调节剂。抛光组合物 1B、1C、1D 及 1E (本发明) 分别含有 25ppm、50ppm、100ppm 及 500ppm 的过氧化氢。

[0051] 测定各化学-机械抛光组合物对铜的移除速率 (RR) 且结果作为多次抛光实验的平均值概括于表 1 中。

[0052] 表 1: 使用 1,8-AQDSA 及 H₂O₂ 的铜移除速率

[0053]

抛光组合物	H ₂ O ₂ (ppm)	H ₂ O ₂ (mM)	Cu RR(Å/min)
1A(对比)	0	0.0	134
1B(本发明)	25	0.7	230
1C(本发明)	50	1.5	326
1D(本发明)	100	2.9	721
1E(本发明)	500	14.7	2562

[0054] 结果表明，将过氧化氢浓度从 0 增加至 15mM 可将 Cu 移除速率从 100 增加至 2500Å/min。

[0055] 实施例 2

[0056] 该实施例证明使用 1,8-AQDSA 作为第一金属抛光速率调节剂且使用碘酸钾作为第二金属抛光速率调节剂的双重金属抛光速率调节剂在抛光含有钽及铜的基板中的有效性。

[0057] 用不同抛光组合物（抛光组合物 2A-2C）在 Logitech 台式抛光机上以 IC1000 抛光垫抛光包含钽及铜的类似基板。设备条件为 102rpm 的压板速度、110rpm 的载体速度、用于铜的 1.58psi 的下压力及用于钽的 7.6kPa (1.1psi) 的下压力、以及 100ml/min 的抛光组合物流速。

[0058] 各抛光组合物含有 4 重量%的胶态二氧化硅、0.08 重量%的 1,8-AQDSA 及 500ppm 的苯并三唑 (BTA)，且以硝酸调节至 pH 2.2。抛光组合物 2A (对比) 不含有第二金属抛光速率调节剂。抛光组合物 2B 及 2C (本发明) 分别含有 25ppm 及 100ppm 的碘酸钾。

[0059] 测定各化学-机械抛光组合物对铜及钽的移除速率 (RR) 且结果作为多次抛光实验的平均值概括于表 2 中。

[0060] 表 2: 使用 1,8-AQDSA 及 KIO₃ 的铜及钽移除速率

[0061]

抛光组合物	KIO ₃ (ppm)	KIO ₃ (mM)	Ta RR(Å/min)	Cu RR(Å/min)
2A(对比)	0	0.0	620	150
2B(本发明)	25	0.12	726	233
2C(本发明)	100	0.47	696	321

[0062] 结果表明,将碘酸盐浓度从 0mmol 增加至 0.5mmol 使得铜移除速率以线性方式从 150Å/min 增加至 325Å/min。Ta 移除速率与处于这些水平的增加的 KIO₃ 浓度不相关,由此表明 Cu 移除速率可独立于 Ta 移除速率加以调节。

[0063] 实施例 3

[0064] 该实施例证明使用 1,8-AQDSA 作为第一金属抛光速率调节剂(第一 MPRM 剂)并且以碘酸钾或 2,5-二羟基苯醌作为第二金属抛光速率调节剂(第二 MPRM 剂)的双金属抛光速率调节剂在抛光含有钽及铜的基板中的有效性。

[0065] 用不同抛光组合物(抛光组合物 3A-3C)在 MIRRA™ 抛光工具(Applied Materials)上以来自 Rodel 的 Polytex 垫抛光包含钽及铜的类似基板。设备条件包括 10.3kPa(1.5psi)的下压力。

[0066] 各抛光组合物含有 1 重量%的胶态二氧化硅及 0.08 重量%的 1,8-AQDSA,且以硝酸调整至 pH 2.8。抛光组合物 3A(对比)进一步含有 0.05 重量%的 BTA。抛光组合物 3B(本发明)含有 0.04 重量%的 BTA 及 2mM 的 2,5-二羟基苯醌。抛光组合物 3C(本发明)含有 0.01 重量%的 BTA 及 0.01 重量%(0.47mM)的碘酸钾。

[0067] 测定各化学-机械抛光组合物对铜及钽的移除速率(RR),且将结果概括于表 3 中。

[0068] 表 3:铜及钽移除速率

抛光组合物	第二 MPRM 剂	Ta RR(Å/min)	Cu RR(Å/min)
3A(对比)	无	532	25
3B(本发明)	2,5-二羟基苯醌	435	55
3C(本发明)	碘酸钾	431	37

[0070] 结果表明,当与仅具有 1,8-AQDSA 的浆料相比时,含有双重金属抛光速率调节剂的浆料增大 Cu 移除速率且稍微降低 Ta 移除速率。

[0071] 实施例 4

[0072] 该实施例证明使用 9,10-蒽醌-1,5-二磺酸(1,5-AQDSA)作为第一金属抛光速率调节剂且使用碘酸钾作为第二金属抛光速率调节剂的双重金属抛光速率调节剂在抛光含有钽及铜的基板中的有效性。

[0073] 用不同抛光组合物(抛光组合物 4A-4D)在 Logitech 台式抛光机上以 IC1010 抛光垫(Rodel)抛光包含钽及铜的类似基板。设备条件为 102rpm 的压板速度、110rpm 的载体速度、9.31kPa(1.35psi)的下压力及 150ml/min 的抛光组合物流速。

[0074] 各抛光组合物含有 0.5 重量%的胶态二氧化硅、0.1 重量%的 1,5-AQDSA、1000ppm 的 BTA,且使用硝酸将 pH 值调节至 2.4。抛光组合物 4A(对比)不含有第二金属抛光速率

调节剂。抛光组合物 4B、4C 及 4D(本发明) 分别含有 125ppm、250ppm 及 500ppm 的碘酸钾。

[0075] 测定各化学-机械抛光组合物对铜及钽的移除速率(RR), 且将结果概括于表 4 中。

[0076] 表 4: 使用 1,5-AQDSA 及 KIO_3 的铜及钽移除速率

[0077]

抛光组合物	$\text{KIO}_3(\text{ppm})$	$\text{KIO}_3(\text{mM})$	Ta RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	Cu RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	Ta/Cu 速率选择性
4A(对比)	0	0.0	186	65	2.9
4B(本发明)	125	0.58	457	160	2.9
4C(本发明)	250	1.17	641	152	4.2
4D(本发明)	500	2.34	1102	229	4.8

[0078] 结果表明, 将碘酸盐浓度从 0ppm 增加至 500ppm 使得铜移除速率以线性形式从 $65\text{\AA}/\text{min}$ 增加至 $229\text{\AA}/\text{min}$ ($R^2=86\%$)。另外, Ta 移除速率随 KIO_3 的浓度增加而线性增加 ($R^2 = 99.7\%$), 但具有高得多的斜率(与 Cu 移除速率的斜率 0.3 相比, Ta 移除速率的斜率为 1.8)。因此, 使用包含这两种金属抛光速率调节剂的抛光组合物, Cu 移除速率与 Ta 移除速率可同时调节, 获得不同的 Ta 比 Cu 选择性。

[0079] 实施例 5

[0080] 该实施例在抛光含有钽及铜的基板中, 使用 1,8-AQDSA 作为第一金属抛光速率调节剂且使用 1,2-萘醌-4-磺酸(NQSA) 作为第二金属抛光速率调节剂来证明双金属抛光速率调节剂的有效性。

[0081] 以不同抛光组合物(抛光组合物 5A-5D) 在 Logitech 台式抛光机上以 Politex 抛光垫抛光包含钽及铜的类似基板。设备条件为 102rpm 的压板速度、110rpm 的载体速度、9.31kPa(1.35psi) 的下压力及 150ml/min 的抛光组合物流速。

[0082] 各抛光组合物含有 1 重量%的胶态二氧化硅(50nm 粒径)、0.05 重量%的 1,8-AQDSA 的钾盐及 1000ppm 的 BTA, 且以硝酸将 pH 值调节至 2.2。抛光组合物 5A(对比) 不含有第二金属抛光速率调节剂。抛光组合物 5B、5C 及 5D(本发明) 分别含有 125ppm、250ppm 及 500ppm 的 NQSA。

[0083] 测定各化学-机械抛光组合物对铜及钽的移除速率(RR), 且将结果概括于表 5 中。

[0084] 表 5: 使用 1,8-AQDSA 及 NQSA 的铜及钽移除速率

[0085]

抛光组合物	NQSA(ppm)	NQSA(mM)	Ta RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	Cu RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	Ta/Cu 速率选择性
5A(对比)	0	0	669	36	17.6
5B(本发明)	125	0.48	745	53	14.1
5C(本发明)	250	0.96	814	221	3.7
5D(本发明)	500	1.92	802	721	1.1

[0086] 结果表明,在 0 至 500ppm 范围内的增加的第二金属抛光速率调节剂 NQSA 的量与以线性方式增加的铜移除速率相关。Ta 移除速率与在所测试的水平下的增加的 NQSA 的量不相关。因此,通过使用包含这两种金属抛光速率调节剂的抛光组合物,Cu 移除速率可独立于 Ta 移除速率加以调节,得到在 18 至 1 的范围内的 Ta 比 Cu 选择性。

[0087] 实施例 6

[0088] 该实施例证明使用 1,8-AQDSA 作为第一金属抛光速率调节剂且使用变化量的 2,5-二羟基-1,4-苯醌(DHBQ)作为第二金属抛光速率调节剂的双重金属抛光速率调节剂在抛光含有钽及铜的基板中的有效性。

[0089] 以抛光组合物 6A-6D 在 MIRRA™ 抛光工具(Applied Materials)上对来自 Semitech 的类似图案化晶片进行 60 秒的抛光,所述晶片含有 Cu(5000Å)、Ta(250Å)及 TEOS(5000Å),其先前已用铜抛光组合物抛光以清除(clear)铜。

[0090] 各抛光组合物含有 4 重量%的胶态二氧化硅及 0.08 重量%的 1,8-AQDSA,且使用硝酸将 pH 值调节至 2.2。抛光组合物 6A(对比)不含有第二金属抛光速率调节剂。抛光组合物 6B、6C 及 6D(本发明)分别含有 50ppm、100ppm 及 300ppm 的 2,5-二羟基-1,4-苯醌。在所测试的所有抛光组合物中,其条件足以从晶片清除 Ta。

[0091] 测定各化学-机械抛光组合物对铜及 TEOS 的移除速率(RR),且将结果概括于表 6 中。

[0092] 表 6:使用 1,8-AQDSA 及 DHBQ 的铜及 TEOS 移除速率

[0093]

抛光组合物	DHBQ(ppm)	Cu RR(Å/min)	TEOS RR(Å/min)
6A(对比)	0	58	231
6B(本发明)	50	135	239
6C(本发明)	100	144	250
6D(本发明)	300	302	254

[0094] 结果表明,在向含有 1,8-AQDSA 的抛光组合物添加第二金属抛光速率调节剂 2,5-二羟基-1,4-苯醌的情况下,铜移除速率可在大范围内调节。结果进一步表明氧化物速率未显著改变。

[0095] 实施例 7

[0096] 该实施例证明使用 1,8-AQDSA 作为第一金属抛光速率调节剂(第一 MPRM 剂)且使用过硫酸铵(APS)、三碘化钾(KI₃)、高锰酸钾(KMnO₄)或 I₂·丙二酰胺₃作为第二金属抛光速率调节剂(第二 MPRM 剂)的双金属抛光速率调节剂的有效性。

[0097] 用不同抛光组合物(抛光组合物 7A-7H)在 MIRRA™ 抛光工具(Applied Materials)上以 IC1010 抛光垫抛光 TEOS 及铜毯覆式晶片(blanket wafers)。设备条件为 103rpm 的压板速度、97rpm 的载体速度、10.3kPa(1.5psi)的下压力及 200ml/min 的抛光组合物流速。

[0098] 各抛光组合物含有 4 重量%的胶态二氧化硅、0.08 重量%的 1,8-AQDSA 的钾盐及 500ppm 的 BTA,且以硝酸将 pH 值调节为 2.2。抛光组合物 7A(对比)不含有第二金属抛光速率调节剂。抛光组合物 7B 及 7C(本发明)分别含有 450ppm 及 2300ppm 的 APS。抛光组

合物 7D 及 7E(本发明)分别含有 600ppm 及 1000ppm 的 KMnO_4 。抛光组合物 7F 及 7G(本发明)分别含有 50ppm 及 150ppm 的 KI_3 。通过混合等摩尔量的 KI 与作为在水中的 1% 的浓缩物的 I_2 来制备 KI_3 , 然后添加至抛光组合物中。抛光组合物 7H(本发明)含有 50ppm 的丙二酰胺及 20ppm 的 I_2 。

[0099] 测定各化学-机械抛光组合物对铜及 TEOS 的移除速率 (RR), 且将结果概括于表 7 中。

[0100] 表 7: 铜及 TEOS 移除速率

[0101]

抛光组合物	第二 MPRM 剂	浓缩物(ppm)	Cu RR (Å/min)	TEOS RR (Å/min)
7A(对比)	无	---	65	153
7B(本发明)	APS	450	80	230
7C(本发明)	APS	2300	343	343
7D(本发明)	KMnO_4	600	888	174
7E(本发明)	KMnO_4	1000	972	177
7F(本发明)	KI_3	50	346	192
7G(本发明)	KI_3	150	433	93
7H(本发明)	I_2 ·丙二酰胺 ₃	20(I_2)/50(丙二酰胺)	197	---

[0102] 示于表 7 中的结果表明, 相对于仅含有 1,8-AQDSA 的基础抛光组合物, 第二金属抛光速率调节剂的添加增加了铜移除速率。结果进一步表明, 还可改变第二金属抛光速率调节剂的浓度以调节铜移除速率。

[0103] 实施例 8

[0104] 该实施例证明双重金属抛光速率调节剂在卤素离子存在下的有效性。

[0105] 用抛光组合物(抛光组合物 8A 及 8B)在 MIRRA™ 抛光工具 (Applied Materials) 上以 IC1010 抛光垫抛光铜毯覆式晶片。设备条件为 103rpm 的压板速度、97rpm 的载体速度、10.3kPa(1.5psi) 的下压力及 200ml/min 的抛光组合物流速。

[0106] 抛光组合物 8A 及 8B 含有 4 重量%的胶态二氧化硅、500ppm 的 BTA 及 40ppm 的碘化钾, 且以硝酸将 pH 值调节至 2.2。

[0107] 抛光组合物 8A 进一步包含 0.08 重量%的 1,8-AQDSA 的钾盐及 20ppm 的 I_2 。铜移除速率为 128Å/min 。与仅使用一种金属抛光速率调节剂相比, 作为第二金属抛光速率调节剂的卤素阴离子(诸如碘阴离子)结合第一金属抛光速率调节剂(诸如 1,8-AQDSA)一起使用可更有效地抛光含有铜的基板。

[0108] 类似地, 抛光组合物 8B 含有 0.2 重量%的 1,5-AQDSA 及 500ppm 的氯冉酸。铜移除速率为 1009Å/min 。

[0109] 实施例 9

[0110] 该实施例证明使用 1,8-AQDSA 及丙二酸铁 (III) $[\text{Fe(III)(Ma)}_3]$ 的双金属抛光速率调节剂在抛光含有钽及铜的基板中的有效性。

[0111] 用不同抛光组合物 (抛光组合物 9A-9E) 在 Logitech 台式抛光机上以 IC1010 抛光垫抛光 TEOS 及铜毯覆式晶片。设备条件为 100rpm 的压板速度、110rpm 的载体速度、10.3kPa(1.5psi) 的下压力及 70ml/min 的抛光组合物流速。

[0112] 各抛光组合物含有 4 重量%的胶态二氧化硅、800ppm 的 1,8-AQDSA 及 500ppm 的 BTA, 且以硝酸将 pH 值调节至 2.2。抛光组合物 9A (对比) 不含有第二金属抛光速率调节剂。通过添加各种量的含有 1 : 3 的硝酸铁 (III) 非水合物 : 丙二酸的水溶液来制备抛光组合物 9B-9E (本发明)。抛光组合物 9B-9E 分别含有 0.125mM、0.5mM、2.5mM 及 10mM Fe(III)。

[0113] 测定各化学-机械抛光组合物对铜及 TEOS 的移除速率 (RR), 且将结果概括于表 8 中。

[0114] 表 8 : 使用 1,8-AQDSA 及 DHBQ 的铜及 TEOS 移除速率

[0115]

抛光组合物	Fe(III)(mM)	TEOS RR($\text{\AA}/\text{min}$)	Cu RR($\text{\AA}/\text{min}$)
9A(对比)	无	214	59
9B(本发明)	0.125	271	85
9C(本发明)	0.5	311	122
9D(本发明)	2.5	453	187
9E(本发明)	10	422	247

[0116] 结果表明, 铁 (III) 离子可用作第二金属抛光速率调节剂以增加 Cu 移除速率且 Cu 移除速率可通过改变铁 (III) 浓度来调节。

[0117] 实施例 10

[0118] 该实施例证明当用于含有两种金属抛光速率调节剂的抛光组合物中时, 作为第一金属抛光速率调节剂的有机氧化剂与作为第二金属抛光速率调节剂的卤化物 (碘化物) 的协同效应。

[0119] 用不同抛光组合物 (抛光组合物 10A-10C) 在 Logitech 台式抛光机上抛光 TEOS 及铜毯覆式晶片。

[0120] 各抛光组合物含有 4 重量%的胶态二氧化硅及 500ppm 的 BTA, 且以硝酸将 pH 值调节至 2.2。抛光组合物 10A 不含有任何添加剂。抛光组合物 10B (本发明) 含有 0.08 重量%的 1,8-AQDSA。抛光组合物 10C (本发明) 含有 0.08 重量%的 1,8-AQDSA 及 40ppm 的碘化钾。

[0121] 测定各化学-机械抛光组合物对铜的移除速率 (RR), 且将结果概括于表 9 中。

[0122] 表 9 : 铜移除速率

[0123]

抛光组合物	1,8-AQDSA(重量%)	卤化物(ppm)	Cu RR($\text{\AA}/\text{min}$)
-------	----------------	----------	----------------------------------

[0124]

10A(对比)	无	无	100
10B(对比)	0.08	无	46
10C(本发明)	0.08	40	231

[0125] 结果表明,当与仅含有 1,8-AQDSA 的抛光组合物相比时,碘化钾添加的使 Cu 移除速率显著增加。另外,这些数据表明碘离子可作为某种类型的催化剂与 1,8-AQDSA 一起作用。通常,1,8-AQDSA 不氧化铜。然而,在非常少量的碘离子的存在下,观察到显著的铜移除速率。

[0126] 实施例 11

[0127] 该实施例证明以下抛光组合物在抛光含有铜的基板中的有效性:含有两种金属抛光速率调节剂的抛光组合物,其中 1,5-AQDSA 为第一金属抛光速率调节剂且卤化物为第二金属抛光速率调节剂;及含有两种金属抛光速率调节剂并含有作为第三金属抛光速率调节剂的卤素离子的抛光组合物,其中 1,5-AQDSA 为第一金属抛光速率调节剂,氯冉酸为第二金属抛光速率调节剂,且碘离子、氯离子及溴离子为表示第三金属抛光速率调节剂的卤素离子。

[0128] 用不同抛光组合物(抛光组合物 11A-11K)在 Logitech 台式抛光机上以 EPIC™ D100 垫(Cabot Microelectronics, Aurora, Illinois)抛光铜毯覆式晶片。设备条件为 100rpm 的压板速度、110rpm 的载体速度、10.3kPa(1.5psi)的下压力及 80ml/min 的抛光组合物流速。

[0129] 各抛光组合物含有 4 重量%的胶态二氧化硅、0.2 重量%的 1,5-AQDSA 及 500ppm 的 BTA,且使用氢氧化铵将 pH 值调节至 2.2。由钠盐(TCI America, Portland, Oregon)制备 1,5-AQDSA 且使其穿过装填有 Purolite NRM-160(一种磺化聚苯乙烯树脂(Purolite, Bala Cynwyd, Pennsylvania))的离子交换柱。抛光组合物 11A(对比)不含有任何添加剂。抛光组合物 11B-11D(本发明)分别含有 0.241mM 碘化钾、氯化钾及溴化钾。抛光组合物 11E 及 11G(本发明)分别含有 5ppm 的 KI 与 100ppm 或 400ppm 的氯冉酸。抛光组合物 11F(本发明)分别含有 13ppm 的 KI 及 250ppm 的氯冉酸。抛光组合物 11H 及 11I(本发明)分别含有 20ppm 的 KI 与 100ppm 或 400ppm 的氯冉酸。抛光组合物 11J 及 11K(本发明)分别含有 40ppm KI 与 100 或 400ppm 的氯冉酸。

[0130] 测定各化学-机械抛光组合物对铜的移除速率(RR),且将结果概括于表 10 中。

[0131] 表 10:铜移除速率

[0132]

抛光组合物	卤化物	卤化物(ppm)	氯冉酸(ppm)	Cu RR(Å/min)
11A(对比)	无	无	无	34
11B(本发明)	KI	40	无	231
11C(本发明)	KCl	18	无	91
11D(本发明)	KBr	29	无	71
11E(本发明)	KI	5	100	334
11F(本发明)	KI	13	250	602
11G(本发明)	KI	5	400	246
11H(本发明)	KI	20	100	326
11I(本发明)	KI	20	400	678
11J(本发明)	KI	40	100	519
11K(本发明)	KI	40	400	848

[0133] 结果显示相对于基础抛光组合物, KI、KCl 及 KBr 增加 Cu 移除速率。此外, 添加氯冉酸及 KI 容许甚至更高的移除速率, 且通过改变 KI 及氯冉酸的量可获得大范围的 Cu 移除速率。

[0134] 实施例 12

[0135] 该实施例证明使用 1,5-AQDSA 作为第一金属抛光速率调节剂、使用 I₂ 作为第二金属抛光速率调节剂且使用碘化钾作为第三抛光速率调节剂的两种金属抛光速率调节剂及作为第三金属抛光速率调节剂的卤化物在抛光含有铜的基板中的有效性。

[0136] 抛光条件如实施例 11 中所述。各抛光组合物含有 4 重量%的二氧化硅及 500ppm 的 BTA, 且以硝酸将 pH 值调节至 2.2。抛光组合物 12A(对比) 含有 800ppm 的 1,5-AQDSA。抛光组合物 12B(对比) 含有 40ppm 的 KI。抛光组合物 12C(对比) 含有 20ppm 的 I₂。抛光组合物 12D(对比) 含有 800ppm 的 1,5-AQDSA。抛光组合物 12E(本发明) 含有 40ppm 的 KI 及 20ppm 的 I₂。抛光组合物 12F(本发明) 含有 800ppm 的 1,5-AQDSA 及 40ppm 的 KI。抛光组合物 12G(本发明) 含有 800ppm 的 1,5-AQDSA 及 20ppm 的 I₂。抛光组合物 12H(本发明) 含有 800ppm 的 1,5-AQDSA、20ppm 的 I₂ 及 40ppm 的 KI。

[0137] 测定各化学-机械抛光组合物对铜的移除速率(RR), 且将结果概括于表 11 中。

[0138] 表 11: 铜移除速率

[0139]

抛光组合物	1,5-AQDSA(ppm)	KI(ppm)	I ₂ (ppm)	Cu RR(Å/min)
12A(对比)	无	无	无	124
12B(对比)	无	40	无	130
12C(对比)	无	无	20	137
12D(对比)	800	无	无	94
12E(对比)	无	40	20	150
12F(本发明)	800	40	无	261
12G(本发明)	800	无	20	239
12H(本发明)	800	40	20	287

[0140] 结果表明,将 KI 与另一金属抛光速率调节剂组合存在协同效应。例如,作为仅有的金属抛光速率调节剂的 KI 的抛光速率显示非常低的移除速率(平均值130Å/min)。作为仅有的金属抛光速率调节剂的 1,5-AQDSA 的速率也显示非常低的移除速率(平均值94Å/min)。但对于移除速率而言,与 1,5-AQDSA 组合的 KI 的速率给出较大的添加剂响应(平均值261Å/min)。结果还显示,当添加 I₂ 作为金属抛光速率调节剂时,Cu 移除速率增加。然而,在用于该实验中的低浓度下,移除速率增加得非常低。仅当 I₂ 与 KI 组合使用时移除速率显著增加。

[0141] 实施例 13

[0142] 该实施例进一步证明第一金属抛光速率调节剂(第一 MPRM)及作为第二金属抛光速率调节剂(第二 MPRM)的卤化物在抛光含有钽及铜的基板中的有效性。

[0143] 用抛光组合物 13A-13H 在实施例 11 中描述的抛光条件下抛光包含钽、铜及 TEOS 的类似基板。各抛光组合物含有 4 重量%的二氧化硅及 500ppm 的 BTA,且以硝酸将 pH 值调节至 2.2。抛光组合物 13A(对比)含有 0.2 重量%的 1,5-AQDSA。抛光组合物 13B-13D 分别含有 0.1 重量%的 9,10-蒽醌-2,6-二磺酸(2,6-AQDSA)及 20ppm、40ppm 及 100ppm 的 KI。抛光组合物 13E 含有 0.15 重量%的 2,6-AQDSA 及 60ppm 的 KI。抛光组合物 13F 及 13G 分别含有 0.2 重量%的 2,6-AQDSA 与 40ppm 的 KI 及 100ppm 的 KI。抛光组合物 13H 含有 0.2 重量%的 1,5-AQDSA 及 40ppm 的 KI。

[0144] 测定各化学-机械抛光组合物对铜、钽及 TEOS 的移除速率(RR),且将结果概括于表 12 中。

[0145] 表 12:铜、钽及 TEOS 移除速率

[0146]

抛光组合物	第一MPRM剂	卤化物	TEOS RR (Å/min)	Cu RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)
13A(对比)	0.2 重量% 1,5-AQDSA	无	208	291	1039
13B(本发明)	0.1 重量% 2,6-AQDSA	20ppm KI	145	393	---
13C(本发明)	0.1 重量% 2,6-AQDSA	40ppm KI	220	720	---
13D(本发明)	0.1 重量% 2,6-AQDSA	100ppm KI	229	631	---
13E(本发明)	0.1 重量% 2,6-AQDSA	60ppm KI	313	551	709
13F(本发明)	0.15 重量% 2,6-AQDSA	40ppm KI	257	664	771
13G(本发明)	0.2 重量% 2,6-AQDSA	100ppm KI	252	281	1051
13H(本发明)	0.2 重量% 1,5-AQDSA	40ppm KI	228	402	---

[0147] 结果进一步表明了将作为金属抛光速率调节剂的卤化物与作为金属抛光速率调节剂的 2,6-AQDSA 一起使用对 Cu 及 Ta 的移除速率的优点。这些数据表明本发明的组合物允许 Cu 移除速率对 Ta 或 TEOS 移除速率的独立变化。

[0148] 实施例 14

[0149] 该实施例进一步证明双重金属抛光速率调节剂 (MPRM) 对图案晶片抛光的有效性。

[0150] 用抛光组合物 14A-14Q 抛光毯覆式 TEOS 及铜晶片以及图案化的晶片。在 Logitech 设备上以与实施例 11 中所用相同的条件进行抛光。用各种组合物将各晶片类型抛光 60 秒。

[0151] 各抛光组合物含有 4 重量%的胶态二氧化硅、800ppm 的 1,8-AQDSA、150ppm 的 BTA 及 14ppm 的 Kathon, 且以硝酸将 pH 值调节至 2.2。抛光组合物 14A(对比) 不含有任何其它添加剂。抛光组合物 14B-14E(本发明) 分别含有 0.125mM、0.5mM、2.5mM 及 10mM 的 KIO_3 。抛光组合物 14F-14I(本发明) 分别含有 0.125mM、0.5mM、2.5mM 及 10mM 的 NQSA。抛光组合物 14J-M(本发明) 分别含有 0.125mM、0.5mM、2.5mM 及 10mM 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。抛光组合物 14N-14Q(本发明) 分别含有 0.125mM、0.5mM、2.5mM 及 10mM 的 $\text{Fe}(\text{Ma})_3$ 。

[0152] 测定各化学-机械抛光组合物对铜及 TEOS 的移除速率 (RR), 且将结果概括于表 13 中。另外, 测定场-阵列氧化物损失, 且计算 Cu RR 与场-阵列氧化物损失之比。

[0153] 表 13 :TEOS 及 Cu 移除速率

[0154]

抛光组合物	第二 MPRM 剂	TEOS RR (Å/min)	Cu RR (Å/min)	场-阵列氧化物损失 (5μm)	Cu RR:场阵列氧化物损失之比
14A(对比)	无	214	59	166	0.3554
14B(本发明)	0.125mM KIO ₃	208	12	156	0.0769
14C(本发明)	0.5mM KIO ₃	237	79	90	0.8778
14D(本发明)	2.5mM KIO ₃	244	1366	237	5.7637
14E(本发明)	10mM KIO ₃	259	1906	296	6.4392
14F(本发明)	0.125mM NQSA	230	85	192	0.4427
14G(本发明)	0.5mM NQSA	255	392	158	2.4810
14H(本发明)	2.5mM NQSA	258	1326	506	3.0158
14I(本发明)	10mM NQSA	297	2843	458	6.2074
14J(本发明)	0.125mM K ₂ S ₂ O ₈	262	83	275	0.3018
14K(本发明)	0.5mM K ₂ S ₂ O ₈	298	102	254	0.4016
14L(本发明)	2.5mM K ₂ S ₂ O ₈	308	141	498	0.2831
14M(本发明)	10mM K ₂ S ₂ O ₈	1690	350	641	0.5460
14N(本发明)	0.125mM	271	85	211	0.4028
	Fe(Ma) ₃				
14O(本发明)	0.5mM Fe(Ma) ₃	311	122	448	0.2723
14P(本发明)	2.5mM Fe(Ma) ₃	453	187	599	0.3122
14Q(本发明)	10mM Fe(Ma) ₃	422	247	763	0.3237

[0155] 期望抛光图案晶片以使得场氧化物损失与阵列氧化物损失之间的差小。当抛光组合物调配成具有高的铜移除速率时,该所需结果通常难以获得。经常观察到铜移除速率越高,场-阵列氧化物损失越大。

[0156] 表 13 的结果表明,当用作金属抛光速率调节剂时,NQSA(1,4-萘醌磺酸)及碘酸钾提供优于过硫酸钾及 Fe(Ma)₃(丙二酸铁)的结果。Cu 移除速率对场-阵列氧化物损失的高比值是合意的。因此,在上述条件下,优选的是金属抛光速率调节剂之一选自有机醌类及无机主族氧化剂,而不是过型(per-type)或过渡金属型的氧化剂。

[0157] 实施例 15

[0158] 该实施例证明当以硬垫抛光含有阻挡材料的基板时本发明的 CMP 组合物在降低缺陷率中的有用性。

[0159] 用不同抛光组合物(抛光组合物 15A-15C)在 MIRRA™ 抛光工具

(AppliedMaterials) 上以 EPIC™ D100 垫 (Cabot Microelectronics, Aurora, Illinois) (即硬垫) 及 Politex 垫 (即软垫) 将两个 TEOS 毯覆式晶片抛光 60 秒。设备条件为 103rpm 的压板速度、97rpm 的载体速度、10.3kPa (1.5psi) 的下压力及 200ml/min 的抛光组合物流速。

[0160] 抛光组合物 15A (对比) 含有 4 重量%的二氧化硅、500ppm 的 BTA 及 800ppm 的 1,5-AQDSA, 且以硝酸将 pH 值调节至 2.2。抛光组合物 15B (本发明) 含有 4 重量%的二氧化硅、500ppm 的 BTA、800ppm 的 1,5-AQDSA、17ppm 的 I₂ 及 34ppm 的 KI, 且以硝酸将 pH 值调节至 2.2。抛光组合物 15C (对比) 为具有高固体含量及高 pH 值的商品化的基于过氧化氢的抛光组合物 (i-Cue™ 6678-A12, Cabot Microelectronics Corporation)。

[0161] 使用 SP1 KLA-Tencor (KLA-Tencor, Inc., San Jose, California) 暗场毯覆式晶片检测工具检测晶片的缺陷。输出为正交及斜交测量计数, 其为缺陷率的量度; 较高的缺陷与较高的正交及斜交测量计数相关。表 14 中报道了每个实验中所抛光的两个晶片各自的平均正交及斜交计数。

[0162] 表 14: 使用软垫及硬垫的缺陷率值

[0163]

抛光组合物	垫	正交计数	斜交计数
15A (对比)	Politex (软)	2618	5498
15B (本发明)	Politex (软)	2933	5346
15C (对比)	Politex (软)	10497	9336
15A (对比)	D100 (硬)	18491	23500
15B (本发明)	D100 (硬)	20143	36872

[0164] 结果表明, 与基于过氧化氢的抛光组合物相比, 本发明的抛光组合物对软垫显示出低的缺陷数。如所预期的, 硬垫的缺陷率较高, 但令人惊奇地仍在可接受的范围内。

[0165] 实施例 16

[0166] 该实施例进一步证明双重金属抛光速率调节剂 (MPRM) 对图案晶片抛光的有效性。

[0167] 用不同抛光组合物 (抛光组合物 16AA-16BG) 在 Logitech 台式抛光机上以 EPIC™ D100 垫 (Cabot Microelectronics, Aurora, Illinois) 抛光包含在硅上的 Cu、Ta 或 TiN 薄膜的类似基板。设备条件为 102rpm 的压板速度、110rpm 的载体速度、10.3kPa (1.5psi) 的下压力及 100ml/min 的抛光组合物流速。

[0168] 各抛光组合物含有 4 重量%的胶态二氧化硅 (Nalco, 50nm 直径) 及 500ppm 的 BTA。本发明的抛光组合物含有 5.4mM 的 1,5-AQDSA 作为第一金属抛光速率调节剂及如表 15 中所列的第二金属抛光速率调节剂, 且以氢氧化铵将 pH 值调节至 2.8。以硝酸将不含有第一金属抛光速率调节剂的对比抛光组合物调节至 2.8 的 pH 值。

[0169] 测定各化学-机械抛光组合物对铜、钽及 TiN 的移除速率 (RR), 且将结果概括于表

15 中。

[0170] 表 15 :铜、TiN 及钽移除速率

[0171]

抛光组合物	第一 MPRM 剂	第二 MPRM 剂	Cu RR (Å/min)	TiN RR (Å/min)	Ta RR (Å/min)
15AA(对比)	1,5-AQDSA	无	47	130	593
15AB(对比)	无	无	16	89	6
15AC(对比)	无	0.9mM I ₂ ·丙二酰胺 ₃	256	287	836

[0172]

15AD(本发明)	1,5-AQDSA	0.9mM I ₂ ·丙二酰胺 ₃	467	128	1285
15AE(对比)	无	1.85mM K ₂ S ₂ O ₈	998	745	398
15AF(本发明)	1,5-AQDSA	1.85mM K ₂ S ₂ O ₈	157	608	520
15AG(对比)	无	0.9mM K ₂ S ₂ O ₈	755	679	517
15AH(本发明)	1,5-AQDSA	0.9mM K ₂ S ₂ O ₈	169	643	591
15AI(对比)	无	1.85mM H ₂ O ₂	155	515	583
15AJ(本发明)	1,5-AQDSA	1.85mM H ₂ O ₂	167	256	688
15AK(对比)	无	18.5mM H ₂ O ₂	143	791	610
15AL(本发明)	1,5-AQDSA	18.5mM H ₂ O ₂	196	311	420
15AM(对比)	无	185mM H ₂ O ₂	299	992	740
15AN(本发明)	1,5-AQDSA	185mM H ₂ O ₂	315	478	363
15AO(对比)	无	1.85nM KIO ₃	459	647	722
15AP(本发明)	1,5-AQDSA	1.85nM KIO ₃	139	657	441
15AQ(对比)	无	1.85nM Oxone	1660	341	424
15AR(本发明)	1,5-AQDSA	1.85nM Oxone	383	424	558
15AS(本发明)	1,5-AQDSA	1.85mN I ₂ ·丙二酰胺 ₃	853	161	500
15AT(对比)	无	1.85mN 氯冉酸	139	122	492
15AU(本发明)	1,5-AQDSA	1.85mN 氯冉酸	209	85	633
15AV(对比)	无	1.85nM Fe(NO ₃) ₃	86	82	18
15AW(本发明)	1,5-AQDSA	1.85nM Fe(NO ₃) ₃	285	141	69
15AX(对比)	无	1.85nM KClO ₃	76	213	613
15AY(本发明)	1,5-AQDSA	1.85nM KClO ₃	102	140	573
15AZ(对比)	无	1.85nM t-BuOOH	84	161	475
15BA(本发明)	1,5-AQDSA	1.85nM t-BuOOH	58	140	529
15BB(对比)	无	1.85nM KBrO ₃	227	730	571
15BC(本发明)	1,5-AQDSA	1.85nM KBrO ₃	185	152	533
15BD(对比)	无	1.85nM NMO	28	140	18
15BE(本发明)	1,5-AQDSA	1.85nM NMO	37	211	221
15BF(对比)	无	1.85 Ce(IV)(SO ₄) ₄	49	40	43
15BG(本发明)	1,5-AQDSA	1.85 Ce(IV)(SO ₄) ₄	42	182	231

[0173] 结果证明,当没有金属抛光速率调节剂存在时,如在抛光组合物 AB 中那样,Ta、Cu 及 TiN 的抛光速率非常低。当存在一种金属抛光速率调节剂,即 1,5-AQDSA 时,如在抛光组

合物 AA 中那样,观察到对 Ta 的有效抛光速率,但 Cu 及 TiN 的抛光速率低。为了获得对这两种不同材料的可接受的速率,需要金属抛光速率调节剂的组合。此外,通过谨慎选择金属抛光速率调节剂及其相应浓度,可选择和调节对 Ta、Cu 及 TiN 的所需速率。

[0174] 可用于抛光 TiN 的金属抛光速率调节剂包括 AQDSA、 H_2O_2 、碘酸盐、Oxone、 $I_2 \cdot$ 丙二酰胺、氯冉酸、高氯酸盐、t-BuOOH 及溴酸盐。可用于抛光铜的金属抛光速率调节剂包括 $I_2 \cdot$ 丙二酰胺₃、过硫酸盐、碘酸盐、Oxone、氯冉酸及溴酸盐。

[0175] 对于要求可调节的 Ta、Cu 及 TiN 移除速率的抛光组合物而言的优选组合包括 AQDSA 及 $I_2 \cdot$ 丙二酰胺₃、碘酸盐、Oxone、高氯酸盐、溴酸盐及 n- 甲基吗啉 -N- 氧化物。

[0176] 实施例 17

[0177] 该实施例证明双重金属抛光速率调节剂 1,5-AQDSA 及 $I_2 \cdot$ 丙二酰胺₃ 在第二氧化剂的存在下的有效性。

[0178] 抛光条件与实施例 16 相同。抛光组合物 16 含有 4 重量%的胶态二氧化硅、500ppm 的 BTA、5.4mM 的 1,5-AQDSA、0.9mM 的 $I_2 \cdot$ 丙二酰胺₃ 及 185mM 的 H_2O_2 。

[0179] 铜的移除速率为 **486Å/min**, TiN 的移除速率为 **775Å/min**, 且 Ta 的移除速率为 **58Å/min**。因此,除 1,5-AQDSA 及 $I_2 \cdot$ 丙二酰胺₃ 外的另一金属抛光速率调节剂的存在显著增加了阻挡层 TiN 的抛光速率。