

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09G 1/02 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02810032.8

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1261511C

[22] 申请日 2002.5.17 [21] 申请号 02810032.8
[30] 优先权
[32] 2001.5.18 [33] US [31] 09/860,933
[86] 国际申请 PCT/US2002/015825 2002.5.17
[87] 国际公布 WO2002/094957 英 2002.11.28
[85] 进入国家阶段日期 2003.11.17
[71] 专利权人 罗门哈斯电子材料 CMP 控股股份有限公司
地址 美国特拉华
[72] 发明人 B·温斯坦 T·高希
审查员 刘元霞

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 陈文青

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

化学机械抛光组合物及其相关方法

[57] 摘要

一种用于通过 CMP 去除金属的抛光组合物，其包含金属氧化剂、缓蚀剂、配合剂和一种工程共聚物，该工程共聚物包含具有与金属成键的亲水性官能团的第一部分分子，和具有疏水性官能团的第二部分分子，所述疏水性官能团在 CMP 工艺中咬合抛光垫以使得此垫从金属表面去除工程共聚物，这使得能够通过 CMP 去除金属，而同时使工程共聚物从凹槽式电路互连中的去除最小化，以尽可能减少表面凹陷。

1. 一种用于将半导体衬底化学机械抛光的抛光组合物, 该化学机械抛光包括从衬底去除金属, 其特征在于, 该组合物包括:

- 5 一种工程共聚物, 该工程共聚物包含具有与金属成键的亲水性官能团的第一部分分子, 还包含具有疏水性官能团的第二部分分子, 其使得能够在化学机械抛光工艺中去除金属, 所述疏水性官能团在化学机械抛光工艺中咬合抛光垫以使得此垫从金属表面去除工程共聚物,

10 其中, 所述的工程共聚物衍生自丙烯酸单体与甲基丙烯酸单体的聚合; 或者所述的工程共聚物衍生自含有至少 50 重量% 不饱和羧酸单体的单体混合物; 或者所述的工程共聚物衍生自乙烯基芳族单体; 或者所述的工程共聚物衍生自含氮的环状化合物或乙烯和取代乙烯单体; 或者所述的工程共聚物衍生自丙烯酸类单体与甲基丙烯酸烷基酯单体的聚合; 或者所述的工程共聚物衍生自在烷基中有二烷基氨基的甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯单体、或是烷基中含有一个或多个羟基的甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯单体;

15 或者所述的工程共聚物衍生自酰胺单体; 或者所述的工程共聚物衍生自不饱和磺酸单体。

2. 根据权利要求 1 的抛光组合物, 其中所述的工程共聚物选自无规共聚物、嵌段共聚物、支化共聚物和交替共聚物。

3. 根据权利要求 1 的抛光组合物, 其中工程共聚物的浓度最高到 1wt%。

- 20 4. 根据权利要求 1 的抛光组合物, 其进一步的特征为, 该组合物具有最高到 3wt% 的磨料粒子。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项的抛光组合物, 其中该组合物是无磨料粒子的。

- 25 6. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项的抛光组合物, 其中工程共聚物衍生自丙烯酸类单体和甲基丙烯酸烷基酯单体的聚合。

7. 根据权利要求 1 的抛光组合物, 其中工程共聚物衍生自丙烯酸单体与甲基丙烯酸单体的摩尔比在 1:20 至 20:1 的范围内的丙烯酸单体与甲基丙烯酸单体的聚合。

- 30 8. 根据权利要求 1 的抛光组合物, 其中所述的不饱和羧酸选自带有一个羧酸基团的每个分子含有 3-6 个碳原子的不饱和羧酸单体及其水溶性的盐酸; 以及每个分子含有 4-8 个碳原子的不饱和二元羧酸单体, 顺式和反式二元羧酸的酸酐, 及其水溶性盐。

9. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项的抛光组合物, 其进一步包括氧化剂、缓蚀剂和配合剂。

10. 根据权利要求 9 的抛光组合物, 其中工程共聚物的浓度最高到 1wt%, 氧化剂的浓度最高到 15wt%, 配合剂的浓度最高到 3wt%, 且缓蚀剂的浓度最高到 5 2wt%。

化学机械抛光组合物及其相关方法

本发明涉及半导体衬底的化学机械抛光 (CMP)。CMP 是指将形成集成电路、多片组件、电容器等的在半导体衬底上的薄膜或层除去和平面化。薄膜或层根据三种不同的材料加以划分：(i) 导电金属层；(ii) 导电金属层与位于下方的介电层之间的阻挡膜或衬垫膜；和 (iii) 位于下方的具有形成金属电路互连(interconnects)的凹槽式金属线的介电层。在 CMP 工艺中，抛光垫与液体抛光组合物相结合用于除去金属层，并将半导体衬底抛光为带有一个光滑的平面抛光表面，在其上制备连续层。连续层本身通过 CMP 抛光。

该抛光组合物包含一种含有磨料粒子的淤浆或一种包含基本上无粒子的抛光组合物的称为反应性液体的淤浆。在 DMP 工艺中，抛光垫相对于半导体衬底产生运动，而对衬底施行摩擦作用。摩擦作用和抛光组合物与衬底表面的化学反应相结合以从半导体衬底上除去材料。表面凹陷(dishing)是指由在 CMP 工艺中从电路互连除去金属所引起的不期望的空穴。侵蚀是指在 CMP 工艺中过度除去了电路互连周围的介电材料。

US 6,117,775 公开了可以抑制 CMP 工艺中通过蚀刻和氧化电路互连而进行的去除的抑制剂和表面活性剂，而抑制剂和表面活性剂附着到通过 CMP 除去的金属上。抑制剂与表面活性剂通过抛光垫实施的摩擦作用而去除。抑制剂包含 BTA，表面活性剂包含下列之一：聚丙烯酸、聚丙烯酸铵、聚甲基丙烯酸和聚丙烯酸铵。

本发明涉及一种用于抑制在半导体衬底的 CMP 工艺中产生表面凹陷的工程共聚物，其中工程共聚物包含，具有一个或多个与在衬底表面的金属成键的亲水性官能团的第一部分分子，和具有一个或多个疏水性官能团的第二部分分子，所述疏水性官能团在 CMP 工艺中咬合(engage)抛光垫以使得此垫从被抛光的金属表面去除工程共聚物，其使得能够通过 CMP 去除金属，而同时使得工程聚合物从凹槽式电路互连的去除最

小化，以尽可能减少表面凹陷。

这里关于所附的详细描述是对本发明的实施方案加以举例说明。

该工程共聚物衍生自一种或多种单体，这些单体形成具有一个或多个与在衬底表面的金属成键的亲水性官能团的一部分分子，和形成具有一个或多个疏水性官能团的另一部分分子，所述疏水性官能团在 CMP 工艺中咬合抛光垫以使得此垫从被抛光的金属的表面去除工程共聚物，其使得能够通过 CMP 去除金属，而同时使得工程聚合物从凹槽式电路互连的去除最小化，以尽可能减少表面凹陷。亲水性官能团是可电离的官能团。疏水性官能团是不可电离的官能团。工程共聚物增强了金属从衬底上的去除，而同时通过与衬底表面和抛光垫表面的受控接触调节的反应而使得凹槽式金属电路互连的表面凹陷的形成最少。

在一个实施方案中，工程共聚物衍生自一种或多种用于提供在 CMP 工艺中容易与衬底表面形成强健例如配位共价键的亲水性官能团的单体。此外，该工程共聚物衍生自一种或多种用于提供可以通过范德华力或其它相互作用而向共聚物分子提供结构刚性的疏水性官能团。通过改变形成官能团的单体的摩尔比而调节工程共聚物的刚性。当两种单体用于衍生或合成该工程共聚物时，各单体的摩尔比可以在约 1:20 至 20:1 之间变化。当多于两种的单体用于生成该共聚物时，所有摩尔比的总和为 1。在一个其中本发明的工程共聚物衍生自至少两种单体的实施方案中，一种单体是多烯键式不饱和的，用作共聚物中的填充剂 (extending agent) 或交联剂。

根据一个实施方案，第一部分分子包含一种或多种选自下列基团的亲水性官能团：羧基、羟基、卤素、膦酸根、磷酸根、磺酸根、硫酸根、硝基等，以便与通过 CMP 去除的金属成键。

根据一个实施方案，至少一种或多种工程共聚物在反应性液体中的含量最高到约 1 wt%。反应性液体是无粒子的抛光组合物，其含有 (i) 最高到约 15 wt% 的氧化剂；(ii) 最高到约 2 wt% 的缓蚀剂；和 (iii) 最高到约 3 wt% 的用于在反应性液体中形成配位金属离子的配合剂。此外，该反应性液体包含的 pH 值低于约 5.0，或者 pH 值在约 2.8 - 约 4.2 范围

内，或者 pH 值在约 2.8 - 约 3.8 范围内。

根据另一个实施方案，至少一种或多种工程共聚物在含有磨料粒子的抛光组合物中的含量最高到约 1 wt%。该组合物包含 (i) 最高到约 15 wt% 的氧化剂；(ii) 最高到约 2 wt% 的缓蚀剂；(iii) 最高到约 3 wt% 的配合剂，和 (iv) 最高到约 3 wt% 的磨料粒子。此外，该组合物包含的 pH 值低于约 5.0，或者 pH 值在约 2.8 - 约 4.2 范围内，或者 pH 值在约 2.8 - 约 3.8 范围内。

在一个实施方案中，工程共聚物衍生自一种由单体例如丙烯酸单体和甲基丙烯酸单体，以摩尔比为约 1:20 至约 20:1，或者在约 1:1 的范围内组合的混合物。

在另一个实施方案中，工程共聚物衍生自一种单体混合物，例如由两种或多种烯键式不饱和单体组成的混合物，所述的混合物含有至少约 50 wt% 不饱和羧酸单体以形成支链和/或直链的共聚物分子。

不饱和羧酸单体包含不饱和的一元羧酸单体或不饱和的二元羧酸单体。不饱和的一元羧酸单体是指一种带有一个羧酸基团的每个分子含有 3 - 6 个碳原子的不饱和羧酸单体及其水溶性的盐。合适的烯键式不饱和一元羧酸单体例如有丙烯酸、低聚丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、乙烯基乙酸，及其衍生物，例如其相应的酸酐、酰胺、酯和水溶性的盐。

不饱和的二元羧酸单体是指一种每个分子含有 4 - 8 个碳原子的不饱和二元羧酸单体，顺式和反式二元羧酸的酸酐，及其水溶性盐。合适的饱和二元羧酸单体包含例如马来酸、富马酸、 α -亚甲基戊二酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、环己烯二羧酸，和衍生物例如其相应的酸酐、酰胺、酯和水溶性的盐。

在另一个实施方案中，工程共聚物衍生自一种或多种单烯键式不饱和单体，例如乙烯基芳族单体，包含例如苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，邻-、间-和对-甲基苯乙烯，乙基乙烯基苯、乙烯基萘和乙烯基二甲苯。乙烯基芳族单体包括相应的取代对应体，例如一种含有一个或多个卤素基团例如氟、氯或溴的卤代衍生物；和硝基，或例如氰基、烷氧基、卤代烷基、烷酯基、羧基、氨基和烷基氨基的衍生物。

在另一个实施方案中，工程共聚物衍生自一种或多种单烯键式不饱和单体，其包含例如含氮的环状化合物，例如乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-乙基-5-乙烯基吡啶、3-甲基-5-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、2-甲基-3-乙基-5-乙烯基吡啶、甲基取代的喹啉和异喹啉、1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基丁内酰胺和N-乙烯基吡咯烷酮。单烯键式不饱和单体还包含乙烯和取代乙烯单体，例如： α -烯烃如丙烯、异丁烯和长链烷基 α -烯烃（例如（ C_{10} - C_{20} ）烷基 α -烯烃）；乙烯醇的酯如乙酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯；乙烯基卤化物如乙烯基氯、乙烯基氟、乙烯基溴、1,1-二氯乙烯、1,1-二氟乙烯和1,1-二溴乙烯；乙烯基腈如丙烯腈和甲基丙烯腈。

在另一实施方案中，工程共聚物衍生自一种丙烯酸类单体与一种甲基丙烯酸烷基酯单体的聚合。烷基含有1-6个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯单体（也称为“低馏分”甲基丙烯酸烷基酯）的例子有，甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丙烯酸甲酯和乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯（BMA）和丙烯酸丁酯（BA）、甲基丙烯酸异丁酯（IBMA）、甲基丙烯酸己酯和环己酯、丙烯酸环己酯及其组合。烷基含有7-15个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯（也称为“中馏分”甲基丙烯酸烷基酯）的例子有，丙烯酸-2-乙基己酯（EHA）、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯（IDMA，基于支链（ C_{10} ）烷基异构体混合物）、甲基丙烯酸十一烷酯、甲基丙烯酸十二烷酯（也称为甲基丙烯酸月桂酯）、甲基丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸十四烷酯（也称为甲基丙烯酸肉豆蔻酯）、甲基丙烯酸十五烷酯和其组合。在一个实施方案中还包括：甲基丙烯酸十二烷酯-十五烷酯（DPMA），一种由甲基丙烯酸十二烷酯、十三烷酯、十四烷酯和十五烷酯的直链和支链异构体组成的混合物；和甲基丙烯酸月桂酯-肉豆蔻酯（LMA），一种由甲基丙烯酸十二烷酯和十四烷酯组成的混合物。烷基含有16-24个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯（也称为“高馏分”甲基丙烯酸烷基酯）的例子有甲基丙烯酸十六烷酯（也称为甲基丙烯酸鲸蜡酯）、甲基丙烯酸十七烷酯、甲

基丙烯酸十八烷酯（也称为甲基丙烯酸硬脂酯）、甲基丙烯酸十九烷酯、甲基丙烯酸二十烷酯、甲基丙烯酸二十二烷酯及其组合。还可以使用：甲基丙烯酸鲸蜡酯-二十烷酯（CEMA），一种由甲基丙烯酸十六烷酯、十八烷酯和二十烷酯组成的混合物；和甲基丙烯酸鲸蜡酯-硬脂酯（SMA），一种由甲基丙烯酸十六烷酯和十八烷酯组成的混合物。

在另一个实施方案中，工程共聚物衍生自一种或多种在烷基中有二烷基氨基的甲基丙烯酸烷基酯单体和丙烯酸烷基酯单体，例如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯；二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺和二烷基氨基烷基丙烯酰胺单体，例如 N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丁基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丙基甲基丙烯酰胺和 N,N-二乙基氨基丁基甲基丙烯酰胺。烷基中含有一个或多个羟基的甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯单体，特别是其中羟基在烷基的 β -位（2-位）。具有一个取代的烷基（ C_2-C_6 ）烷基的甲基丙烯酸羟烷基酯和丙烯酸羟烷基酯单体，即甲基丙烯酸和丙烯酸的支链或直链的羟烷基酯单体包含甲基丙烯酸-2-羟乙酯（HEMA）、丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯、甲基丙烯酸-1-甲基-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯、丙烯酸-1-甲基-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丁酯和丙烯酸-2-羟丁酯。甲基丙烯酸-1-甲基-2-羟乙酯和甲基丙烯酸-2-羟丙酯的混合物称为“甲基丙烯酸羟丙酯”或 HPMA。

在另一个实施方案中，工程共聚物衍生自一种或多种含胺的单体，其包含例如酰胺单体例如二烷基氨基烷基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺（例如二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺），N,N-双（二甲基氨基烷基）丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，N- β -氨基乙基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，N-（甲基氨基-乙基）丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，氨基烷基吡嗪丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺；丙烯酸类酯单体例如丙烯酸或甲基丙烯酸的二烷基氨基烷基酯（例如丙烯酸或甲基丙烯酸的二甲基氨基乙酯），丙烯酸或甲基丙烯酸的 β -氨基乙酯，丙烯酸或甲基丙烯酸的 N-（正丁基）-4-氨基丁酯，

甲基丙烯酰氧基乙氧基乙胺，和丙烯酰氧基丙氧基丙氧基丙胺；乙烯基单体例如乙烯基吡啶；氨基烷基乙烯基醚或硫化物例如 β -氨基乙基乙烯基醚， β -氨基乙基乙烯基硫化物，N-甲基- β -氨基乙基乙烯基醚或硫化物，N-乙基- β -氨基乙基乙烯基醚或硫化物，N-丁基- β -氨基乙基乙烯基醚或硫化物和 N-甲基-3-氨基丙基乙烯基醚或硫化物；N-丙烯酰氧基烷基噁唑烷和 N-丙烯酰氧基烷基四氢-1,3-噁，例如甲基丙烯酸噁唑烷基乙酯，丙烯酸噁唑烷基乙酯，3-(γ -甲基丙烯酰氧基丙基)四氢-1,3-噁，3-(β -甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2-亚戊基噁唑烷，3-(β -甲基丙烯酰氧基乙基)-2-甲基-2-丙基噁唑烷，N-2-(2-丙烯酰氧基乙氧基)乙基噁唑烷，N-2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙基-5-甲基噁唑烷，3-[2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙基]-2,2-二甲基噁唑烷，N-2-(2-丙烯酰氧基乙氧基)乙基-5-甲基噁唑烷，3-[2-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙基]-2-苯基噁唑烷，N-2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙基噁唑烷和 3-[2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙基]-2,2-亚戊基噁唑烷。

在另一个实施方案中，工程共聚物衍生自一种或多种含有选自一种或多种如下的不饱和磺酸单体的单体：2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸，2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸，3-甲基丙烯酰氨基-2-羟基-1-丙烷磺酸，烯丙基磺酸，烯丙氧基苯磺酸，2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙烷磺酸，2-甲基-2-丙烯-1-磺酸，苯乙烯磺酸，乙烯基磺酸，丙烯酸-3-磺基丙酯，甲基丙烯酸-3-磺基丙酯及其水溶性的盐。根据一个实施方案，工程共聚物衍生自丙烯酸单体和甲基丙烯酸单体，它们按摩尔比在约 1:20 至约 20:1 的范围内，或者为约 1:1 ($\pm 25\%$) 组合。

相应地，工程共聚物衍生自一种或多种选自上述类型的单体的聚合，包括无规共聚物、支化共聚物、嵌段共聚物和交替共聚物。

这种工程共聚物用在与市售的抛光垫例如 US 5,489,233, US 5,932,486 和 US 5,932,486 中描述的抛光垫一起用于 CMP 的抛光组合物中。

在 CMP 工艺中,材料例如铜从衬底表面的去除是利用一种抛光组合物,其含有金属氧化剂、缓蚀剂例如苯并三唑(BTA)和衍生自含有亲水性官能团和疏水性官能团的单体的工程共聚物的分子。在 CMP 工艺中,缓蚀剂分子和工程共聚物分子进行再分布,与衬底上的金属表面竞争成键。金属表面包含水合金属原子和水合金属原子-缓蚀剂分子配合物。例如举例说明的在衬底上的铜层的表面包含水合铜原子和水合铜原子-BTA 配合物。亲水性的官能团形成强健,例如配位共价键。疏水性的官能团与已知的在抛光垫表面上的纳米级凸凹不平处形成强的范德华键。

将该工程共聚物按这里所述的方式加入到传统的抛光组合物中。在用于 CMP 的抛光组合物中使用的氧化剂包括,但不限于,过氧化物例如过氧化氢,碘酸盐例如碘酸钾,硝酸盐例如硝酸铯、硝酸钡、硝酸铵和/或硝酸铵和硝酸铯的混合物,碳酸盐例如碳酸铵,和过硫酸盐例如过硫酸铵和/或过硫酸钠和高氯酸盐。

US 5,391,258 公开的一种配合剂包括带有羟基的含有两个或多个羧基的羧酸。此外,配合剂还包括,但不限于,直链一元羧酸和二元羧酸及其相应的盐例如苹果酸和苹果酸盐;酒石酸和酒石酸盐;葡糖酸和葡糖酸盐;柠檬酸和柠檬酸盐;丙二酸和丙二酸盐;甲酸和甲酸盐;乳酸和乳酸盐;邻苯二甲酸和邻苯二甲酸盐;和多羟基苯甲酸及其盐。也可以用于抛光组合物中。

用于 CMP 的抛光组合物中使用的缓蚀剂包括 BTA(苯并三唑)和 TTA(甲苯基三唑)或其混合物。其它适用的抑制剂包括:1-羟基苯并三唑,N-(1H-苯并三唑-1-基甲基)甲酰胺;3,5-二甲基吡唑;吡唑;4-溴吡唑;3-氨基-5-苯基吡唑;3-氨基-4-吡唑腈;1-甲基咪唑;Indolin QTS 等。

用于 CMP 的抛光组合物基本上不含有粒子或含有磨料粒子,此磨料粒子的组成材料包括,但不限于,矾土、硅石、钨土、锆土、金刚石、碳化硅、二氧化钛、二氧化锆和它们的各种混合物。在一个实施方案中,本发明的抛光组合物不含有磨料粒子。在另一个实施方案中,抛光组合

物含有少量的磨料，含量为约 0 - 约 3 %，平均粒径小于 50 nm。在其它实施方案中，磨料的重量%可以最高到约 50 %。

非必要地，用于 CMP 的抛光组合物可以含有 pH 缓冲剂例如胺，并可能含有表面活性剂、抗絮凝剂、粘度改性剂、湿润剂、清洁剂等。

下面的实施例举例说明本发明的各个方面。所有的份数和百分比是基于重量（即按抛光组合物的重量计），所有的分子量用凝胶渗透色谱（GPC）来测定，除非另有说明，是指重均分子量。

实施例 1

工程共聚物 I 和 II 如下所述衍生或合成。所有的分子量是利用 GPC 分析根据下列步骤测定。分子量测定：将样品溶解于 pH 值为 7 的 0.02 M 磷酸二氢钠中，浓度为约 0.1 %w/v，摇晃 10 分钟。然后借助 0.45 微米的 PTFE（聚四氟乙烯）膜过滤器过滤。分析通过下面的方式进行：将 100 微升的上述溶液注射到保持在 40 °C 下的由 TosoHaas TSKgel GMPWx1 和 TosoHaas TSKgel G2500PWx1 和 TosoHaas TSKgel G2500 Wx1 30 cm × 8 mm 柱组成的 2 柱组中。使用的移动相是流速为 1 ml/min 的上述溶液。检测是通过示差折光率测量而进行。系统用窄分布的聚丙烯酸标样标定。

工程共聚物 I：向配备有机械搅拌器、回流冷凝器、热电偶和隔膜进料口的 1 升 4 颈烧瓶中加入 575.00 g（克）去离子（D.I.）水和 5.00 g 的 0.15 wt% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。向在 60 °C 下的此搅拌溶液中，加入 20.00 g 的一种含有 109.00 g 冰甲基丙烯酸和 91.00 g 冰丙烯酸的单体混合物。在 65 °C 下，经过 130 分钟，线性并分开地加入 0.50 g 过硫酸钠在 10.00 g D.I. 水中的溶液和 4.00 g 偏亚硫酸氢钠在 30.00 g D.I. 水中的溶液。10 分钟后，在 72 °C 下经过 120 分钟，线性添加剩余的单体混合物。在添加后，将溶液保持在此温度下 10 分钟，然后冷却至 62 °C。接着，加入 0.12 g 过硫酸钠在 5.00 g D.I. 水中的溶液。保持此溶液 10 分钟并重复此步骤。将搅拌的溶液用 20.20 g 50 % 氢氧化钠和 2.70 g 30 % 的过氧化氢调节。随后，加入 0.25 g 异抗坏血酸在 5.00 g D.I. 水中的溶液。保持此溶液 5 分钟，并

重复此步骤。这种 pH 为 3.8 的共聚物水溶液具有的固体含量为 24.3 %，含有 548 ppm（百万分率）的丙烯酸，没有可检测到的甲基丙烯酸，分子量（MW）为 178,700，具有相应的摩尔比。

工程共聚物 II：向配备有机械搅拌器、回流冷凝器、热电偶和隔膜进料口的 1 升 4 颈烧瓶中加入 575.00 g D.I.水和 5.00 g 的 0.15 wt% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。向在 72 °C 下的此搅拌溶液中，经过 120 分钟，线性并分开地加入 1.00 g 过硫酸钠在 10.00 g D.I.水中的溶液，12.00 g 偏亚硫酸氢钠在 60.00 g D.I.水中的溶液，和一种含有 109.00 g 冰甲基丙烯酸和 91.00 g 冰丙烯酸的混合物。在添加后，将溶液保持在此温度下 10 分钟，然后冷却至 62 °C，并随后加入 0.12 g 过硫酸钠在 5.00 g D.I.水中的溶液。将此溶液保持在此温度下 10 分钟并加入另一份 0.12 g 过硫酸钠在 5.00 g D.I.水中的溶液。将搅拌的溶液用 20.20 g 50 % 氢氧化钠和 6.00 g 30 % 的过氧化氢调节。随后，加入 0.25 g 异抗坏血酸在 5.00 g D.I.水中的溶液。保持此溶液 5 分钟，并重复此步骤。这种 pH 为 3.6 的共聚物水溶液具有的固体含量为 24.3 %，含有 426 ppm 丙烯酸，没有可检测到的甲基丙烯酸，MW 为 28,800，具有相应的摩尔比。

工程共聚物 IIA：向配备有机械搅拌器、回流冷凝器、热电偶和隔膜进料口的 1 升 4 颈烧瓶中加入 500.00 克（g）去离子（DI）水和 5.00 g 的 0.15 wt% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。向在 90 °C 下的此搅拌溶液中，加入 0.80 g 过硫酸钠在 10.00 g DI 水中的溶液。在保持在 90 °C 下 5 分钟后，加入 12.00 g 的一种含有 67.70 g 冰甲基丙烯酸和 132.30 g 冰丙烯酸的单体混合物。5 分钟后，在 92 °C 下经过 120 分钟，分开并线性地加入 7.20 g 过硫酸钠在 40.00 g DI 水中的溶液，2.00 g 次磷酸钠在 20.00 g DI 水中的溶液和剩余的单体混合物。在添加后，将溶液保持在此温度下 30 分钟，然后冷却至 70 °C。随后，滴加 20.20 g 50 % 氢氧化钠。这种 pH 为 3.6 的共聚物水溶液具有的固体含量为 26.8 %，没有可检测到的甲基丙烯酸或丙烯酸，分子量（Mw）为 29,600，具有相应的摩尔比。

工程共聚物 IIB：向配备有机械搅拌器、回流冷凝器、热电偶和隔膜进料口的 1 升 4 颈烧瓶中加入 410.00 克（g）去离子（DI）水和 5.00 g

的 0.15 wt% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。向在 92 °C 下的此搅拌溶液中，经过 122 分钟，线性加入 10.00 g 过硫酸钠在 60.00 g DI 水中的溶液。2 分钟后，在 92 °C 下，经过 120 分钟，分开并线性地加入 1.50 g 次磷酸钠在 20.00 g DI 水中的溶液和一种含有 147.20 g 冰甲基丙烯酸和 52.80 g 冰丙烯酸的单体混合物。在添加后，将溶液保持在此温度下 30 分钟，然后冷却至 70 °C。随后，滴加 20.20 g 50 % 氢氧化钠。这种 pH 为 3.8 的共聚物水溶液具有的固体含量为 29.8 %，没有可检测到的甲基丙烯酸或丙烯酸，分子量 (M_w) 为 19,500，具有相应的摩尔比。

将工程共聚物 I、II、IIA 和 IIB 中的每一种都与用于 CMP 中在 AMAT Mirra 抛光机上将各个用铜制图的膜片抛光的抛光组合物组合。通过 CMP 的抛光是在下列条件下进行：第一步是在 5 psi 向下的力，93 rpm 压板速度和 87 rpm 托板速度的条件下 60 秒；第二步是在 3 psi 向下的力，93 rpm 压板速度和 87 rpm 托板速度的条件下 60 秒。抛光的第一步进行直到当通过 Mirra 端点检测系统确定时，在 AMAT Mirra 上达到端点。第二抛光步是当端点曲线斜度为 0 时终止。从 Rodel, Inc., Newark, Delaware 购买的 IC1000 (X-Y 开槽的) 抛光垫用于每个抛光试验。在每个抛光试验中，淤浆流速保持恒定在 250 ml/min。Tencor P1 外形仪用于测量每个试验膜片的中心、中间和边缘处 100 μm 线的表面凹陷。在这多个抛光试验中获得的数据总结在下表 1 中。

表 1

样品	pH	去除速率 (埃/分钟)	平均表面凹陷 (埃)	残余
对比样	3.1	3,435	1,300	严重残余
A1	3.0	5,394	1,920	清除/没有残余
A2	3.5	3,285	1,580	清除/没有残余
B1	3.0	4,611	1,350	清除/没有残余
B2	3.5	3,200	990	清除/没有残余
C1	3.0		2014	清除/没有残余
D1	3.0		831	严重残余

所有的抛光组合物含有 9 %过氧化氢、0.3 %BTA 和 0.22 %苹果酸。

对比样含有 0.18 %的数均分子量分别为 250,000 和 30,000 的聚丙烯酸的 1:1 的混合物。

抛光组合物 A1 和 A2 含有 0.36 %活性工程共聚物 I。

抛光组合物 B1 和 B2 含有 0.36 %活性工程共聚物 II。

抛光组合物 C1 含有 0.18 %活性工程共聚物 IIB 和抛光组合物 D1 含有 0.18 %活性工程共聚物 IIA。

每种抛光组合物余下的重量百分比由水组成。

表 1 中的数据表明, 含有 7:3 摩尔组成比的聚甲基丙烯酸与聚丙烯酸的共聚物清除了膜片上的所有铜残余物, 而含有 3:7 摩尔组成比的聚甲基丙烯酸与聚丙烯酸的共聚物没有清除所有的铜残余物。因此, 铜残余物的清除需要在共聚物中有至少当量摩尔比 1:1 或更大比例的聚甲基丙烯酸。

实施例 2

工程共聚物 III、IV 和 V 如下所述合成。

工程共聚物 III: 向配备有机械搅拌器、回流冷凝器、热电偶和隔膜进料口的 2 升 4 颈圆底烧瓶中加入 700.00 g (克) D.I.水和 6.00 g 的 0.15

wt% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。向在 80°C 下的此搅拌溶液中，经过 125 分钟，线性并分开地加入 13.50 g 过硫酸钠在 100.00 g D.I.水中的溶液；75.00 g 50 % 氢氧化钠和一种含有 106.00 g 冰甲基丙烯酸和 160.00 g 甲基丙烯酸羟乙酯的混合物，同时釜温升高到 92°C 。在添加后，保持此溶液 30 分钟，然后加入 0.20 g 过硫酸钠在 1.00 g D.I.水中的溶液。保持溶液在此温度下 10 分钟，并用 0.50 g 过硫酸钠在 4.00 g D.I.水中的溶液重复此步骤。这种 pH 为 6.2 的共聚物水溶液具有的固体含量为 25.9 %，含有 1450 ppm 甲基丙烯酸，MW 为 20,100，具有相应的摩尔比。

工程共聚物 IV：向配备有机械搅拌器、回流冷凝器、热电偶和隔膜进料口的 2 升 4 颈圆底烧瓶中加入 577.00 g D.I.水和 3.00 g 的 0.15 wt% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。向在 88°C 下的此搅拌溶液中，经过 125 分钟，线性并分开地加入 10.20 g 过硫酸钠在 50.00 g D.I.水中的溶液，99.00 g 50 % 氢氧化钠和一种含有 206.50 g 冰甲基丙烯酸和 132.60 g 甲基丙烯酸羟乙酯的混合物。在添加后，将溶液保持在 $88-90^\circ\text{C}$ 下 55 分钟，然后加入 1.10 g 过硫酸钠在 7.20 g D.I.水中的溶液，并保持溶液在此温度下 60 分钟，冷却到 65°C ，并用 40.00 g D.I.水稀释。这种 pH 为 5.9 的共聚物水溶液具有的固体含量为 34.0 %，含有 397 ppm 甲基丙烯酸，MW 为 14,100，具有相应的摩尔比。

工程共聚物 V：向配备有机械搅拌器、回流冷凝器、热电偶、隔膜进料口和含有 86°C 的 800.00 g D.I.水的 2 升 4 颈圆底烧瓶中加入 0.25 g 抑制剂、70.80 g 1.75 wt% 的表面活性剂溶液、68.30 g 含有 300.00 g D.I.水、2.20 g 30 % 表面活性剂溶液、325.00 g 甲基丙烯酸甲酯和 4.20 g 冰甲基丙烯酸的单体乳液，随后加入 2.30 g 过硫酸钠在 16.7 g D.I.水中的溶液。添加后，将釜内材料保持在 86°C 下 15 分钟。向剩余的单体乳液中加入 23.00 g 30 % 表面活性剂溶液、248.50 g 冰甲基丙烯酸和 5.70 g 正十二烷基硫醇，然后加入 30.00 g 冲洗水。将此单体乳液经过 120 分钟，线性地加入在 85°C 下的釜中。在添加后，将反应保持在此温度下 15 分钟，冷却，然后通过 100/325 目的筛过滤。这种 pH 为 2.8 的乳液聚合物具有的固体含量为 31.4 %，含有 331 ppm 甲基丙烯酸、171 ppm 甲基丙烯酸甲

酯，MW 为 56,400，具有相应的摩尔比，且粒度为 105 nm。

表 2 总结了根据本发明的方法，使用含有工程共聚物 III、IV 和 V 的抛光组合物获得的去除速率数据。所有的抛光组合物含有 0.36 %各自的工程共聚物、9 %过氧化氢、0.3 %BTA 和 0.22 %苹果酸。每种抛光组合物的余下的重量百分比由水组成。

表 2

工程共聚物	分子量 (MW)	去除速率 (埃/分钟)
III	20,100	1,500
IV	14,100	3,000
V	56,400	< 1,000

表 2 中的数据说明，利用本发明获得了超过 1,000 埃/分钟的去除速率。例举的抛光组合物分别包含由单体的混合物制备的工程共聚物，其中此混合物含有大于 50 摩尔%的含酸的单体。

向用于 CMP 的抛光组合物提供工程共聚物，其包含具有一个或多个与衬底表面上的金属成键的亲水性官能团的第一部分分子，还包含具有一个或多个在 CMP 工艺中咬合抛光垫以使得此垫从被抛光的金属表面去除工程共聚物的疏水性官能团的第二部分分子，其使得能够通过 CMP 去除金属，而同时使工程共聚物从凹槽式电路互连中的去除最小化，以尽可能减少表面凹陷。