

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09G 1/02

C09K 3/14

H01L 21/306

H01L 21/321



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00811638.5

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1209430C

[22] 申请日 2000.7.26 [21] 申请号 00811638.5

[30] 优先权

[32] 1999.8.13 [33] US [31] 60/148,878

[86] 国际申请 PCT/US2000/020368 2000.7.26

[87] 国际公布 WO2001/012739 英 2001.2.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.10

[71] 专利权人 卡伯特微电子公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 王淑敏 弗拉斯塔·布鲁西克考夫曼

审查员 王守彦

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 化学机械抛光系统及其使用方法

[57] 摘要

含有 α - 氨基酸的化学机械抛光组合物及浆料，其可用于抛光包括多层金属、或金属及介电质的基材。

- 1.一种化学机械抛光系统，其包含：
至少一种氧化剂；及
5 至少一个 α -氨基酸，其具有式 $H_2N-CR_1R_2COOH$ ，其中 R_1 及 R_2 不均为氢，且其中 R_1 及 R_2 各自独立地选自氢、具有 1 至 8 个碳原子的支链、环状及直链部份，其未经取代或经一个或多个取代基所取代，取代基选自含氮取代基、含氧取代基、含硫取代基及其混合物。
- 2.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，其中含氮取代基、含氧取代基及含硫取代基选自-COOH, -CONH₂, -NH₂, -S-, -OH, -SH 及其混合物。
10
- 3.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，其中 α -氨基酸选自 α -丙氨酸、精氨酸、天门冬酰胺、天冬氨酸、胱氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸及其混合物。
15
- 4.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，其包括 0.05 至 10.0 重量% α -氨基酸。
5.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，其中 α -氨基酸为 α -丙氨酸。
6.根据权利要求 5 的化学机械抛光系统，其包括 0.05 至 10.0 重量% α -丙氨酸。
20
- 7.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，其包括 0.1 至 17.0 重量% 至少一种氧化剂。
8.根据权利要求 7 的化学机械抛光系统，其包括 0.5 至 10.0 重量% 至少一种氧化剂。
9.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，其中至少一种氧化剂为过氧化氢。
25
- 10.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，其包括至少一种阻化化合物，其具有抑制化学机械抛光组合物抛光至少一层与基材相连的层的能力，其中至少一种阻化化合物为带有阳离子电荷的含氮化合物。
11.根据权利要求 10 的化学机械抛光系统，其中至少一种阻化化合物选自包含伯胺、仲胺、叔胺、季胺、低聚合胺、低聚合亚胺、低聚合酰胺、低聚合酰亚胺、聚合胺、聚合亚胺、聚合酰胺、聚合酰亚胺、氨基酸、氨基
30

醇、 醚胺及其混合物的化合物。

12.根据权利要求 10 的化学机械抛光系统，其中至少一种阻化化合物选自具有分子量范围为 200 至百万以上的聚亚乙基亚胺；N₄-胺(N,N'-双-[3-氨基丙基]乙二胺)；4,7,10-三 嘧癸烷-1,13-二胺；3,3-二甲基- 4,4-二氨基二环己甲烷；2-苯基乙胺；聚醚胺；醚胺；N,N-二甲基二丙三胺；3-[2-甲氧乙氧基]丙胺；二甲基氨基丙胺；1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪；赖氨酸；异佛尔酮二胺；六亚甲二胺；N-环己基-1,3-丙二胺；N-(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺；四亚乙基五胺；N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺；丙胺；2-(2-氨基乙氧基)乙醇；1,3-二氨基-2-丙醇；硫代云母胺；2-氨基-1-丁醇；聚[双(2-氯醚)- 交替-1,3-双(3-甲基胺基)丙基]；及其混合物。

13.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，它还包括至少一种钝化薄膜形成剂，其包括至少一个有机杂环，其具有 5 至 6 元杂环作为活性官能团，其中至少一个环包括氮原子。

14.根据权利要求 13 的化学机械抛光系统，其中至少一个钝化薄膜形成剂选自苯并三唑、三唑、苯并咪唑及其混合物。

15.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，它还包括至少一种金属氧化物磨料。

16.根据权利要求 15 的化学机械抛光系统，其中金属氧化物磨料为 0.1 至 30 重量%金属氧化物磨料，选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化锆、其复合物及其混合物。

17.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，它还包括抛光垫。

18.根据权利要求 17 的化学机械抛光系统，其中抛光垫包括埋入其上或其内的磨料。

19.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，其包含：

25 0.5 至 10.0 重量%过氧化氢；及
0.05 至 10.0 重量%丙氨酸。

20.根据权利要求 19 的化学机械抛光系统，其包括 0.1 至 30.0 重量%的氧化铝。

21.根据权利要求 1 的化学机械抛光系统，其包含：

30 0.5 至 10.0 重量%至少一种氧化剂；
0.05 至 10.0 重量%丙氨酸；及

0.01 至 5.0 重量%至少一种含氮化合物，其具有抑制化学机械抛光组合物抛光至少一层与基材相连的层的能力，其中至少一种含氮化合物带有阳离子电荷。

22.根据权利要求 21 的化学机械抛光系统，其包括 0.1 至 30.0 重量%至 5 少一种磨料。

23.一种用于抛光包含第一金属层与位于第一金属层下方的第二层的基材的方法，其包括

a.将根据权利要求 1-22 中任一项的化学机械抛光系统涂覆至与抛光垫结合的基材上；及

10 b.用化学机械抛光系统及抛光垫抛光第一金属层，直到第一金属层的至少一部份自基材上除去以形成局部抛光基材为止。

24.根据权利要求 23 的方法，其中化学机械抛光系统包括至少一种阻化化合物，其抑制化学机械抛光系统抛光至少一层与基材相连的层的能力，其中至少一种阻化化合物为带有阳离子电荷的含氮化合物；其中第二层为粘结层，其覆盖在氧化物层上，其中至少一种阻化化合物可抑制粘结层及氧化物层的抛光。
15

25.根据权利要求 23 的方法，其中该抛光垫包括埋入其上或其内的磨料。

化学机械抛光系统及其使用方法

发明背景

(1)发明领域

本发明涉及含有 α -氨基酸的化学机械抛光组合物及浆料，其可用于抛光包括多层金属、或金属及介电质的基材。

(2)背景技术

集成电路是由数百万只形成于半导体基材如硅半导体晶片内或上的活性器件所构成的。最初互相隔离的活性器件使用多级互连物互连，以形成功能电路及组件。互连结构通常具有一级金属化、级间介电质、二级金属化及有时三级与后续级金属化。级间介电质如掺杂及未掺杂二氧化硅(SiO_2)及低-k 介电质被用于电绝缘半导体基材或阱内不同级的金属化。不同互连级间的电连接后藉使用金属通路完成。引入本文供参考的美国专利 5741626 描述了一种用于制备介电氮化钽层的方法。

以类似方式，将金属接触用于形成互连级与形成于阱内的器件间的电连接。金属通路及接触件可装填各种金属及合金，包括钛(Ti)、氮化钛(TiN)、钽(Ta)、氮化钽(TaN)、铝铜(Al-Cu)、铝硅(Al-Si)、铜(Cu)、钨(W)、氮化钨及其组合。金属通路及接触件通常使用粘结层，如氮化钛(TiN)、钛(Ti)、钽(Ta)、氮化钽(TaN)、钨、氮化钨或其组合，从而将金属层与介电层粘结。在该接触等级下，粘结层作为扩散障壁以防止装填的金属及介电层反应。制造方法和/或通路的 CMP 示于美国专利 4671851, 4910155 及 4944836 中。

在典型的化学机械抛光方法中，半导体晶片被放置与抛光垫接触。当向下力施至半导体晶片背面时，垫与台会旋转。含磨料的化学反应溶液，一般称为“浆料”在抛光时涂覆至垫。当浆料提供至晶片/垫界面时，通过垫相对于基材的旋转运动而使抛光过程容易进行。以此方式持续抛光，直到除去绝缘体上所要求的膜厚度为止。浆料组成是 CMP 步骤中的一个重要因素。根据氧化剂、磨料及其它有用添加剂的选择，可以配制抛光浆料，从而在所要

求的抛光速率下对金属层提供有效抛光，同时使表面缺点、缺陷、侵蚀及腐蚀降至最少。另外，抛光浆料可用于对目前集成电路技术中所用的其它薄膜物质如钛、氮化钛、钽、氮化钽、钨、氮化钨等提供受控抛光选择率。

通常，CMP 抛光浆料包含悬浮于氧化水性介质中研磨物质如的氧化硅或氧化铝。例如，美国专利 5244534(Yu 等人)记载了含有氧化铝、过氧化氢及过氧化钾或氢氧化铵的浆料，其可用于在可预期速率下除去钨而几乎未除去下方绝缘层。美国专利 5209816(Yu 等人)揭示了一种包含过氯酸、过氧化氢及固态磨料于水性介质内的浆料，其可用来抛光铝。美国专利 5340370(Cadien 等人)揭示了一种用于抛光钨的浆料，其包含约 0.1M 铁氰化钾，约 5 重量% 二氧化硅及乙酸钾。加入乙酸以缓冲 pH 在约 3.5。

美国专利 4789648(Beyer 等人)揭示了一种浆料配方，它使用氧化铝磨料并与硫酸、硝酸、乙酸及去离子水结合。美国专利 5391258 及 5476606 揭示了用于抛光金属与二氧化硅复合物的浆料，它包括水性介质、磨料粒子及阴离子，其可控制二氧化硅去除的速率。美国专利 5770095 揭示了一种抛光浆料，其包含化学试剂及蚀刻剂，选自氨基乙酸及酰胺基硫酸连同氧化剂。其它用于 CMP 应用中的抛光浆料公开在美国专利 5527423(Neville 等人)，美国专利 5354490(Yu 等人)，美国专利 5157876(Medellin)，美国专利 5137544(Medellin)及美国专利 4956313(Cote 等人)中。

有各种机理揭示在本领域内，它们可用于对金属表面进行抛光。可以采用未形成表面薄膜的浆料抛光金属表面，在该情况下，该过程通过金属粒子的机械去除及其在浆料中的溶解而进行。在该机理中，化学溶解速率为防止湿蚀刻应缓慢。然而，一种更佳的机理是其中可研磨层通过金属表面与一种或多种浆料中的组份，如配合剂、氧化剂和/或成膜剂之间的反应而连续形成。而后再将可研磨薄层通过机械性作用于受控方式除去。一旦机械抛光过程停止时，钝态薄膜残留在表面上并控制湿蚀刻过程。但在大部份情况，化学机械抛光通过这两种机理的若干组合而进行。机械作用不但除去表面薄膜而且可除去下层金属，金属的溶解及钝化对整个过程提供所需的控制；小颗粒金属粒子优先溶解于浆料内，而残余表面的一些钝化对呈一定图案的金属形成保护以防止过度凹陷。

Ta 及 TaN 在化学上极钝态且在力学上极刚硬，因此很难抛光除去。使用具有较高 Cu:Ta 选择率的单一浆料对 Ta 需要较长的抛光时间，即，明显

超过对铜的抛光时间，期间发生显著凹陷及腐蚀。因此，人们一直需要 CMP 组合物及浆料可成功地以高速率及选择率抛光多层基材。人们还需要 CMP 组合物及浆料可在类似或不类似的速率及选择率下抛光多层基材层，从而改善其平面化。

发明概述

本发明涉及含有 α -氨基酸的化学机械抛光系统，其包括化学机械抛光组合物，浆料以及一种用于在高速率与低损坏率下抛光与电基材有关的一层或多层金属及介电层的方法。 α -氨基酸由式 $H_2N-CR_1R_2COOH$ 表示，其中 R_1 及 R_2 不是均为氢，且其中 R_1 及 R_2 各自独立地选自氢、具有 1 至 8 个碳原子的支链、环状及直链部份，其未经取代或经一个或多个取代基所取代，取代基选自含氮取代基、含氧取代基、含硫取代基及其混合物。另外，该化学机械抛光系统可包括抛光垫，其与化学机械抛光组合物协作以抛光基材。在一种具体方案中，抛光垫不包括埋入其中的研磨粒子。在另一具体例中，抛光垫包括埋入其中的研磨粒子。

本发明还涉及化学机械抛光组合物，其包含约 0.05 至约 10.0 重量% 过氧化氢及约 0.1 至约 10.0 重量% 丙氨酸，具有或不具有约 0.1 至约 30.0 重量% 氧化铝。

在本发明一个优选的实施方案中，包含 0.5 至 10.0 重量% 过氧化氢；及 0.05 至 10.0 重量% 丙氨酸；在另一优选的实施方案中，包含 0.5 至 10.0 重量% 过氧化氢、0.05 至 10.0 重量% 丙氨酸和 0.1 至 30.0 重量% 的氧化铝。

本发明还涉及化学机械抛光组合物，其包含约 0.5 至约 10.0 重量% 过氧化氢及约 0.05 至约 10.0 重量% 丙氨酸。本发明还涉及化学机械抛光组合物，其包含约 0.05 至约 10.0 重量% 至少一种氧化剂、约 0.1 至约 10.0 重量% 丙氨酸、及约 0.01 至约 5.0 重量% 至少一种含氮化合物，其可抑制化学机械抛光组合物抛光与基材有关的至少一层的能力。因为至少一种含氮化合物抑制化学机械抛光组合物抛光基材层的能力，所以称为阻化化合物。虽然阻化化合物显示带阳离子电荷，但这并非是对本发明的限制。化学机械抛光组合物可包含或不包含磨料。

本发明还涉及化学机械抛光组合物，其包含约 0.5 至约 10.0 重量% 至少一种氧化剂、约 0.05 至约 10.0 重量% 丙氨酸、及约 0.01 至约 5.0 重量% 至少一种含氮化合物，其具有抑制化学机械抛光组合物抛光至少一层与基材相连的层的能力，其中至少一种含氮化合物带有阳离子电荷。

本发明还涉及抛光包括第一金属层与位于第一金属层下方的第二金属层的基材。该方法包括将化学机械抛光组合物涂覆至基材的第一金属层，其中化学机械抛光组合物包含氧化剂及至少一种 α -氨基酸，由式 $H_2N-CR_1R_2COOH$ 表示，其中 R_1 及 R_2 不均为氢，且其中 R_1 及 R_2 各自独立地选自氢、具有 1 至 8 个碳原子的环状、支链及直链部份，其未经取代或经一个或多个取代基所取代，该取代基选自含氮取代基、含氧取代基、含硫取代基及其混合物。一旦涂覆时，第一金属层用化学机械抛光组合物抛光，直到第一金属层的至少一部份自基材除去以暴露第二层，从而形成被部份抛光的基材。或者采用第二种抛光组合物来抛光后续基材材料层。

本发明具体例子的说明

本发明涉及含 α -氨基酸的化学机械抛光系统，其包括化学机械抛光组合物及浆料及使用本发明的组合物及浆料抛光包括一层或多层金属层及任选的一层或多层介电层的基材的方法。

在说明本发明各种较佳具体例的细节之前，将界定本文所用的若干术语。化学机械抛光("CMP")组合物为本发明的有用产品，其包含氧化剂、 α -氨基酸与其它成份的抛光添加剂，其中其它成份为视需要而定。CMP 组合物可用于抛光其上沉积有多层金属层的基材，本文称为"电基材"，其包括但不限于半导体薄膜、集成电路薄膜及任何其它 CMP 法可使用的薄膜及表面。

术语"铜"及"含铜合金"在本文中可交换使用，因为在熟悉本领域的技术人员的理解范围内内，这些术语包括但不限于基材，其包含纯铜、铜铝合金层的基材以及 Cu/TiN/Ti 及 Cu/TaN/Ta 多层的基材。

术语"钽"及"含钽合金"在本文中可交换使用，意指钽和/或氮化钽粘结层，位于导电层如导电铜层下方。

本发明的抛光组合物可与至少一种磨料组合，以获得化学机械抛光浆料，其可用来抛光基材。替代地，本文所揭示的抛光组合物亦可与含有磨料的垫或不含磨料的垫结合使用于抛光金属层、粘结层及与基材相关的介电层。可与本发明的抛光组合物使用的磨料垫的例子示于美国专利 5849051 及 5849052 中，其说明书并入本文供参考。当上下文如此记录时，术语 CMP 组合物及 CMP 浆料可在本发明的精神内交换使用。

本发明的抛光系统包括组合物及浆料，各包含至少一种氧化剂。氧化剂有助于将基材金属层氧化成其对应氧化物、氢氧化物或离子。例如，氧化剂可用于将钛氧化成氧化钛、钨氧化成氧化钨、铜氧化成氧化铜及铝氧化成氧化铝。当氧化剂加入 CMP 系统时可通过机械抛光法抛光金属及金属基组份，包括钛、氮化钛、钽、氮化钽、铜、钨、氮化钨、铝、铝合金如铝/铜合金、金、银、铂、钌、及各种混合物及其组合。

各种氧化剂皆可用于本发明的 CMP 系统内。适用的氧化剂包括一种或多种无机及有机过化合物以及含有呈较高或最高氧化状态的元素的化合物。

过化合物为含有至少一个过氧基(-O-O-)的化合物。含有至少一个过氧基的化合物的例包括但不限于过氧化氢及其加成物如过氧化脲氢及过碳酸盐，有机过氧化物如过氧化苄基、过醋酸及二-叔丁基过氧化物、单过硫酸盐(SO₅=)、二过硫酸盐(S₂O₈=)、过氧化钠及其混合物。

含有呈其较高氧化状态的元素的氧化剂的例子包括但不限于溴酸、溴酸盐、氯酸、氯酸盐、铬酸酸、碘酸、碘酸盐、过碘酸、过碘酸盐、过溴酸，过溴酸盐、过氯酸、过氯酸盐、过硼酸、过硼酸盐、过锰酸盐、铈(IV)化合物如硝酸铈铵、铁盐如硝酸盐、硫酸盐、EDTA 及柠檬酸盐、铁氰化钾、三氧化钒等及铝盐。

较佳的氧化剂为过醋酸、过氧化脲氢、过氧化氢、单过硫酸、二过硫酸、其盐及其混合物。最佳的氧化剂为过氧化氢。

氧化剂可以约 0.01 至约 30.0 重量% 的量存在于化学机械抛光系统中。氧化剂在本发明 CMP 系统内的较佳存在量范围为约 0.1 至约 17.0 重量%，最佳为约 0.5 至约 10.0 重量%。

本发明的 CMP 系统，包括组合物及浆料，可包括在电基材层的表面上形成钝化层的成份。一旦形成钝化层时，为了获得所需的抛光速率，重要的是能阻止钝化层。本发明的化学机械抛光系统包括增加金属抛光速率的 α -氨基酸的抛光添加剂。 α -氨基酸由式 H₂N-CR₁R₂COOH 表示，其中 R₁ 及 R₂ 不是均为氢，且其中 R₁ 及 R₂ 各自独立地选自氢、具有 1 至 8 个碳原子的环状、支链及直链部份，其未经取代或经一个或多个取代基所取代，取代基选自含氮取代基、含氧取代基及含硫取代基，包括但不限于-COOH, -CONH₂, -NH₂, -S-, -OH, -SH 及其混合物。更优选的是， α -氨基酸选自丙氨酸、精氨酸、天门冬酰胺、天冬氨酸、胱氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、组

氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯基丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸及其混合物所组成的群。抛光添加剂最佳为丙氨酸。

α -氨基酸的抛光添加剂以约 0.05 至约 10.0 重量% 的量包含于本发明的组合物及浆料内。更佳的是，抛光添加剂为以约 0.3 至约 5.0 重量% 的量存在于本发明的组合物内。更优选地，本发明的组合物包括约 0.05 至约 10.0 重量% α -丙氨酸。

本发明的化学机械抛光系统，包括组合物或浆料，可包括一种或多种任选的成份，其可改良或增强本发明组合物及浆料的性能。适用的任选成份的若干例子包括钝化薄膜形成剂、分散剂、表面活性剂、抛光阻化化合物、稳定剂、磨料、及熟悉本领域内的人员已知的能促进并控制 CMP 抛光的任何其它任选成份。

本发明的系统可包括一种或多种阻化化合物。阻化化合物与金属层、粘结剂和/或介电层互相作用且基本上阻止化学机械抛光组合物或浆料的抛光作用。结果，化学机械抛光组合物或浆料抛光与基材相连的层且基本上阻止抛光位于已抛光层，即第一层下方的第二层。阻化化合物可为任何可吸附在第二层上并抑制其除去的任何化合物。本文所用的术语"基本上阻止"意指抛光组合物或浆料其第一层对第二层的抛光选择率约为 30:1，优选地为至少 50:1，最优选地为至少 100:1。

较佳的阻化化合物为带有与抛光被抑制的层的表面电荷相反的电荷。较佳的一种阻化化合物包括带阳离子电荷的含氮化合物。"带阳离子电荷"意指阻化化合物在 CMP 组合物或浆料的操作 pH 下呈阳离子形式。被抛光的层优选地为金属层，例如钽层，而位于被抛光的层下方的层为另一金属层、粘结层或介电层。

较佳阻化化合物的种类包括含氮阻化化合物，例如，伯、仲、叔及季胺、低聚合及聚合胺、亚胺、酰胺、酰亚胺、氨基酸、氨基醇及醚胺。更佳的含氮阻化化合物的种类包括分子量范围为约 200 至百万以上的聚亚乙基亚胺；N₄-胺(N,N'-双-[3-氨基丙基]乙二胺)；4,7,10-三噁三癸烷-1,13-二胺；3,3-二甲基-4,4-二氨基二环己甲烷；2-苯基乙胺；聚醚胺；醚胺；N,N-二甲基二丙三胺；3-[2-甲氧乙氧基]丙胺；二甲基氨基丙胺；1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪；赖氨酸；异佛尔酮二胺；六亚甲二胺；N-环己基-1,3-丙二胺；N-(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺；四亚乙基五胺；N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺；丙胺；2-(2-氨基乙氧

基)乙醇；1,3-二氨基-2-丙醇；硫代云母[胺(thiomicamine)；2-氨基-1-丁醇；聚[双(2-氯醚)-交替(alt)-1,3-双(3-甲基氨基)丙基]；及其混合物。

通常，本发明的 CMP 组合物及浆料所用的阻化化合物的用量范围为约 0.001 至约 5.0 重量%，较佳地为约 0.05 至约 3.0 重量%。此外，阻化化合物可被直接加入组合物内或使用已知技术处理到金属氧化物磨料的表面上。在任一情况下，调整添加剂的量，以达到抛光组合物内的所需浓度。较佳的阻化化合物的最后选择还取决于其化学稳定性、与其它浆料成份的交互作用(或无该作用)及其对所用的任何磨料粒子的胶凝稳定性的影响。

本发明的 CMP 系统进一步可包括任选的钝化薄膜形成剂。该薄膜形成剂可为任何化合物或化合物的组合，其可帮助在金属层的表面上形成金属钝化层及溶解抑制层。基材金属表面层的钝化对防止金属表面湿蚀刻相当重要。有用的钝化薄膜形成剂为含氮杂环化合物，其中含氮杂环包含所有化合物的一部份。较佳的杂环钝化薄膜形成剂包括含 5 与 6 元杂环且氮为环中一部份的组合物。优选地，其包括至少一个有机杂环，其具有 5 至 6 元杂环作为活性官能团，其中至少一个环包括氮原子。该含氮 5 及 6 元环状化合物的例子包括 1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、苯并咪唑及苯并噻唑及其与羟基、氨基、亚氨基、羧基、硫醇基、硝基及烷基取代基以及脲、硫脲及其它成分的衍生物。较佳的蚀刻抑制剂为苯并三唑("BAT")、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑及其混合物。

任选的钝化薄膜形成剂应以约 0.005 至约 1.0 重量% 的量存在于本发明的 CMP 组合物内。钝化薄膜形成剂优选地以约 0.01 至约 0.2 重量% 的量存在于 CMP 组合物及浆料内。值得注意的是该钝化薄膜形成剂还可称为蚀刻抑制剂。

在 CMP 过程中的机械性研磨可使用含有磨料的浆料与抛光垫的组合而进行，可使用不含磨料的浆料与其内埋有磨料的抛光垫的组合而进行，或使用不含磨料的浆料与其内未埋有磨料的抛光垫的组合而进行。本发明的化学机械抛光组合物及浆料可包括磨料。磨料通常为金属氧化物磨料。金属氧化物磨料可选自氧化铝、氧化铁、氧化锆、氧化铈、氧化硅、氧化铈及其混合物。本发明的 CMP 浆料优选地各包括约 0.1 至约 30.0 重量% 或以上的磨料。更优选地，包括约 0.1 至约 30 重量% 金属氧化物磨料，选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化锆、其复合物及其混合物。本发明的浆料更

优选地为包括约 0.5 至约 10.0 重量%磨料。

优选地，将金属氧化物磨料作为金属氧化物的浓缩分散液而加入到抛光浆料的水性介质内，其包含约 3%至约 45%固体，优选地为 10%至 20%固体。金属氧化物的水分散液可使用传统技术，例如将金属氧化物磨料缓慢加入适当介质，如去离子水中形成胶黏分散液而制成。分散液通常借助于使其承受本领域内技术人员已知的高剪切混合条件而完成。浆料的 pH 可被调整远离等电点以使凝胶稳定性达到最大。

本发明的 CMP 组合物及浆料可使用熟悉本领域的技术人员已知的传统技术制成。通常，氧化剂与其它非研磨成份在预定浓度及剪切条件下混入水性介质如去离子或蒸馏水中，直到这些成份完全溶解于介质内为止。根据需要，金属氧化物磨料如沉积氧化铝的浓缩分散液可加入介质内并稀释至磨料的所需负载水平及所有其它成份位于最后 CMP 浆料内。

本发明的 CMP 组合物及浆料可作为包括所有浆料添加剂的一种包装系统而提供。由于与运送含有氧化剂，尤其是过氧化氢的 CMP 浆料有关的问题，较佳的是，本发明的 CMP 组合物及浆料作为含有除了氧化剂以外各式成份的 CMP 前体而制备并包装。

若本发明的组合物显示出对第一金属层，即导电层与下方粘结层的抛光速率之比低于 30 时，本发明的抛光组合物可在单一步骤中使用以抛光导电层与粘结层。例如，若导电层为铜且下方粘结层为含钽的材料以及抛光速率比低于 30 时，则含铜及钽的材料可使用相同的化学机械抛光组合物抛光，即，可用单一步骤进行抛光。另一方面，若抛光速率比大于 30，则使用本发明的组合物或浆料抛光多层会需要对粘结剂延长抛光时间，因此，对第一金属层形成显著过度抛光时间，在此期间会出现显著的凹陷及腐蚀，即凹陷及腐蚀性能恶化。在该情况下，有需要二种或多种 CMP 组合物，浆料或其组合，其可被成功地用于抛光多层基材，特别是包含铜与钽的基材。

由本发明的组合物及浆料抛光的基材通常包括金属层，其覆盖一层或多层粘结层，后者再覆盖氧化物层。该氧化物层可放在第二金属层等上，以形成堆积的基材。本发明的组合物及浆料可用于抛光构成该基材的一层或其层组合。例如，本发明的抛光组合物可用于抛光金属层，其后，将抛光的组合物或浆料从基材上除去，并且将本发明或非本发明的第二抛光组合物或浆料涂覆至基材的粘结层和/或介电层，以抛光第二层及任选的后续基材层。此外，

可采用第一抛光组合物或浆料抛光导电或金属层，采用第二组合物或浆料抛光粘结层，采用第三组合物或浆料抛光介电层。在另一替代具体例子中，可以选择本发明的抛光组合物或浆料，抛光两层或多层，而不需从基材上除去抛光组合物或浆料。

当采用两种或多种抛光组合物或浆料来抛光基材时，本发明的组合物或浆料通常为第一抛光组合物或浆料且具有较高的金属层与粘结/介电层选择率，而第二抛光组合物或浆料具有较低的金属层与粘结/介电层选择率。例如，本发明的化学机械抛光组合物或浆料可包括抛光添加剂及其它成份，其容许抛光组合物或浆料在高速率下抛光铜，而对钽及其它粘结层、介电层或金属层显示出较低的抛光速率。一旦铜层的抛光完成时，将抛光组合物或浆料后从基材除去。然后，将包含容许抛光组合物在较低速率下抛光铜同时对钽或其它粘结层、介电层或金属层显示较高抛光速率的抛光添加剂的第二化学机械抛光组合物或浆料涂覆至局部抛光的基材上。本发明意欲选择一种或多种抛光添加剂以调整所得化学机械抛光组合物或浆料在所需较高或较低速率下抛光特定金属，粘结或氧化物层的能力。

当用于抛光基材时，将本发明的化学机械抛光组合物涂覆至基材上，基材则通过传统的手段，如抛光机及抛光垫抛光。如前所述，可将磨料加入到抛光组合物中，以形成抛光浆料，可将其导入或埋在抛光垫或二者上。当使用本发明的组合物或浆料抛光该基材完成时，基材可用去离子水或其它溶剂洗涤，从而由局部抛光的基材上除去抛光组合物或浆料。接下来，可以将第二抛光组合物或浆料涂覆至基材上，基材则使用传统技术抛光，从而相对于局部抛光的基材上的铜部份优先抛光钽或氮化钽部份。一旦第二抛光步骤完成时，将第二抛光组合物或浆料用去离子水或另一溶剂从基材上洗涤掉，基材供进一步加工。

在这两个抛光步骤中，可以将抛光组合物或浆料在基材抛光时以控制方式直接涂覆至基材、至抛光垫或二者之上。但优选地，将抛光组合物涂覆至垫上，而后将该垫抵住基材放置，然后垫相对基材移动，以实现对基材的抛光。

本发明的抛光组合物特别适用于在良好速率及可控制条件下抛光基材，其包括铜、钛、氮化钛、钽、氮化钽、钨及氮化钨层。本发明的抛光浆料可在各种半导体集成电路制造的步骤是使用，从而在所需抛光速率下获得有效

的抛光，同时使表面缺点及瑕疵降至最小。

实施例 1

此实施例比较了包括甘氨酸的抛光浆料与根据本发明的包括丙氨酸作为 α -氨基酸的抛光浆料。该抛光浆料包括 3.0 重量% 氧化铝、2.0 重量% 过氧化氢连同下表 1 所示的成份。氧化铝呈 Semi-Sperse® W-A355 抛光浆料的形式，它由 Cabot Microelectronics Co. Aurora, IL 制造。该组合物的抛光结果示于表 1 中。

所有抛光用堆放在 Suba IV 垫上的多孔 Rodel IC-1000 垫在 IPEC 472 抛光机上完成。抛光工具参数为：向下力为 $2.07 \times 10^4 \text{ Pa}$ (3 psi)，平板速度为 55 rpm 及载体速度为 30 rpm.

表 1

浆料组成	Cu 速率 埃/分钟	Ta 速率 埃/分钟	氧化物速率 埃/分钟	Cu 凹陷		氧化物腐蚀 埃	线凹面 埃	Cu 上的粗糙度 埃
				10 微米	50 微米			
0.15 丙氨酸极性, 0.06 % Lupasol SKA*, 0.04% 三唑, pH 4.8	2501	11	2	1588	3094	251	303	480
0.15 甘氨酸极性, 0.06 % Lupasol SKA*, 0.04% 三唑, pH 4.8	5442	8	2	2153	4360	383	607	910

*Lupasol SKA·聚亚乙基亚胺(2 百万平均分子量), 由 BASF 制备。

上表显示丙氨酸及甘氨酸基浆料的凹陷、腐蚀及 Cu 线凹面性能的比较，
浆料中其它各种因素均相同。结果证实丙氨酸具有在 Cu CMP 过程中使凹陷、
腐蚀、线凹面及 Cu 表面粗度显著降至最小的独特性质及能力。据信性能差
异的原因在于丙氨酸与甘氨酸在分子结构方面的差异。据信带有额外甲基的
5 丙氨酸，以低于甘氨酸的速率与铜配合。丙氨酸以及其它经取代的氨基酸的
这种独特性造成抛光过程更易控制。

实施例 2

进行各种抛光试验以证实含 α -氨基酸抛光化合物对铜除去速率的影响。
10 抛光所用的磨料为 3% 固体水平的氧化铝，它由 Semi-Sperse® W-A355, Cabot
Microelectronics 公司的抛光浆料制备。使用与实施例 1 所述相同的材料、设备
及条件进行抛光。

表 2

15 含有 3% 氧化铝与 2.5% 过氧化氢的浆料内的
含 α -氨基酸的添加剂对铜抛光速率的影响

	化学	Cu 速率	Ta 速率
		埃/分钟	埃/分钟
1	0.5% α -丙氨酸, pH 7.7	2961	288
2	0.6% D, L-天冬氨酸, pH 7.7	3807	448
3	1% D,L-蛋氨酸, pH 7.7 <chem>CH3SCH2CH2CH(NH2)COOH</chem>	3161	149

组合物 1 及 2 除去 Cu 和/或 Ta 并可用作单一步骤抛光组合物。组合物
3 在较 Ta 高得多的速率下除去 Cu 并可用作第一步骤抛光组合物。

20 实施例 3

除了证实含 α -氨基酸的抛光化合物对铜除去速率的影响的抛光试验以外，
对 β -氨基酸对铜除去速率的影响进行评估。抛光所用的磨料为 3% 固体
水平的氧化铝，它由 Semi-Sperse W-A355, Cabot Microelectronics Co., Aurora,
IL 的抛光浆料所制备。使用与实施例 1 及 2 所述的相同材料、设备及条件进
25 行抛光。

表 3

具有 3% 氧化铝、0.03% 三唑、0.06% Lupasol SKA, 1.0% 过氧化氢及 pH 为 7.5 的浆料中含有 α -氨基酸与 β -氨基酸的添加剂对铜抛光速率的影响

	化学	Cu 速率 埃/分钟	Ta 速率 埃/分钟
1	1.0% α - 丙氨酸	2784	11
2	1.0 % β - 丙氨酸	986	13

5

含 α -丙氨酸的组合物以大于含 β -丙氨酸的组合物约 2.8 倍的速率除去铜。

实施例 4

在此例中，使用 Mirra 抛光工具(来自 Applied Materials 公司)及二相抛光法试验单一浆料，第一相的 MP(载体膜压力)为 2.76×10^4 Pa (4 psi) (磅/平方吋)、IP(载体管间压力)为 2.76×10^4 Pa (4 psi)，及 RRP(载体保持环压力)为 3.45×10^4 Pa (5 psi)，PS(平面速度)为 43 rpm 及 CS(载体速度)为 37 rpm，而第二相的 MP/IP/RRP/PS 及 CS 分别为 2/2/3/103/97。浆料包括 0.6 重量% 丙氨酸、0.06 重量% Lupasol SKA, 0.04 重量% 1,2,4,三唑，1 重量% H₂O₂ 及 3 重量% 氧化铝。该浆料的 pH 为 7.7。抛光浆料可在 4101 埃/分钟的速率下从 Cu/Ta 晶片上除去铜。特征尺寸为 10 μm 的晶片凹陷为 613，特征尺寸为 50 μm 的为 913。对具有 0.5 μm 线及 1 μm 节距的阵列，即 0.05/1.0 μm 阵列的腐蚀为 190 埃。