(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101437912 B
(45)授权公告日 2012.12.26

(21)申请号 200780016565.7
(22)申请日 2007.03.06
(30)优先权数据
11/384,538 2006.03.20 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.11.07
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2007/005592 2007.03.06
(87)PCT申请的公布数据
WO2007/108925 EN 2007.09.27
(73)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 史蒂文·格鲁姆拜恩 周仁杰
陈湛 菲利普·卡特
(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 21/312(2006.01)
(56)对比文件
CN 1272221 A,2000.11.01, 权利要求 1－66.
US 2002/0031985 A1,2002.03.14,0015、0042-0044、0048-0053 段.
US 2005/0178742 A1,2005.08.18,0042-0045、0048-0050、0054、0071、0080、0093、0094.
审查员 姜小青

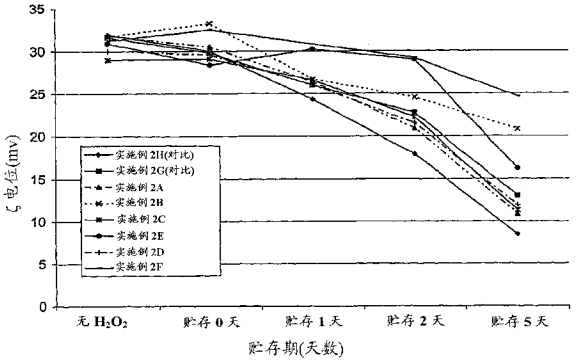
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54)发明名称

氧化稳定的化学机械抛光组合物及方法

(57)摘要

本发明提供一种化学机械抛光(CMP)组合物,其包含氨基化合物、形成自由基的氧化剂、能抑制该氨基化合物的自由基诱导氧化的自由基捕集剂、及为此的含水载体。该自由基捕集剂为经羟基取代的多元不饱和环状化合物、含氮化合物、或其组合。任选地,该组合物包含金属氧化物研磨剂(例如,二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆、或前述研磨剂中的两种或多种的组合)。本发明进一步提供一种用 CMP 组合物化学机械抛光基板的方法,以及一种提高含有胺及形成自由基的氧化剂的 CMP 组合物的保存期的方法,其中将自由基捕集剂加至该 CMP 组合物中。



CN 101437912 B

1. 一种化学机械抛光 (CMP) 组合物，其包含 ：

(a) 氨基化合物，其中该氨基化合物为经季铵取代的聚合物 ；

(b) 形成自由基的氧化剂 ；

(c) 自由基捕集剂，其能抑制该氨基化合物的自由基诱导的氧化，该自由基捕集剂包括经羟基取代的多元不饱和环状化合物、含氮化合物、或其组合，其中所述自由基捕集剂以 0.00001 摩尔至 0.1 摩尔的量存在于所述化学机械抛光组合物中 ；及

(d) 为此的含水载体，

其中该含氮化合物选自 ：芳族硝基化合物、杂芳族硝基化合物、脂族硝基化合物、亚硝基化合物、氮自由基型化合物、N- 氧化物化合物、N- 羟基 - 亚胺化合物、经酰氨基取代的芳族化合物、N- 酰基 - 烯胺化合物、及前述含氮化合物中的两种或更多种的组合，

该经羟基取代的多元不饱和环状化合物选自 ：氢醌型化合物、经羟基取代的醌化合物、经羟基取代的香豆素化合物、经羟基取代的萘化合物、经烷氧基取代的酚化合物、经烷基取代的酚化合物、2- 羟基吡啶、经磺酸取代的酚类化合物、其盐、及前述化合物中的两种或更多种的组合。

2. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物，其中该形成自由基的氧化剂包括选自过氧化合物及卤素化合物的至少一种氧化剂。

3. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物，其中该形成自由基的氧化剂包括过氧化氢。

4. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物，其中该形成自由基的氧化剂包括过硫酸盐化合物。

5. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物，其中该形成自由基的氧化剂包括碘。

6. 权利要求 1 的化学机械抛光组合物，其中该氨基化合物包含至少一个伯胺基、至少含氮的杂环基团、至少一个季铵基、或前述基团中的两种或更多种的组合。

7. 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金属氧化物研磨剂。

8. 权利要求 7 的化学机械抛光组合物，其中该金属氧化物研磨剂选自 ：二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆及前述研磨剂中的两种或更多种的组合。

9. 一种用于抛光基板的化学机械抛光 (CMP) 方法，该方法包括以下步骤 ：

(a) 使基板表面与抛光垫及含水化学机械抛光组合物接触，该化学机械抛光组合物包含氨基化合物、形成自由基的氧化剂、能抑制该氨基化合物的自由基诱导氧化的自由基捕集剂、及为此的含水载体，其中所述氨基化合物为经季铵取代的聚合物 ；该自由基捕集剂包括经羟基取代的多元不饱和环状化合物、含氮化合物、或其组合，其中该含氮化合物选自 ：芳族硝基化合物、杂芳族硝基化合物、脂族硝基化合物、亚硝基化合物、氮自由基型化合物、N- 氧化物化合物、N- 羟基 - 亚胺化合物、经酰氨基取代的芳族化合物、N- 酰基 - 烯胺化合物、及前述含氮化合物中的两种或更多种的组合，该经羟基取代的多元不饱和环状化合物选自 ：氢醌型化合物、经羟基取代的醌化合物、经羟基取代的香豆素化合物、经羟基取代的萘化合物、经烷氧基取代的酚化合物、经烷基取代的酚化合物、2- 羟基吡啶、经磺酸取代的酚类化合物、其盐、及前述化合物中的两种或更多种的组合，其中所述自由基捕集剂以 0.00001 摩尔至 0.1 摩尔的量存在于所述化学机械抛光组合物中 ；及

(b) 使该抛光垫与该基板之间发生相对运动，同时保持该化学机械抛光组合物的一部分与在该垫和该基板之间的表面接触一段足以磨除该表面的至少一部分的时间。

10. 权利要求 9 的方法，其中该形成自由基的氧化剂包括选自过氧化合物及卤素化合物的至少一种氧化剂。

11. 权利要求 9 的方法，其中该形成自由基的氧化剂包括过氧化氢。

12. 权利要求 9 的方法，其中该形成自由基的氧化剂包括过硫酸盐化合物。

13. 权利要求 9 的方法，其中该形成自由基的氧化剂包括碘。

14. 权利要求 9 的方法，其中该氨基化合物包含至少一个伯胺基。

15. 权利要求 9 的方法，其中该氨基化合物包含至少一个季铵基。

16. 权利要求 9 的方法，其中该化学机械抛光组合物进一步包含金属氧化物研磨剂。

17. 权利要求 16 的方法，其中该金属氧化物研磨剂选自：二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆、及前述研磨剂中的两种或更多种的组合。

18. 一种提高包含氨基化合物和形成自由基的氧化剂的化学机械抛光组合物的贮存期的方法，其中所述氨基化合物为经季铵取代的聚合物，该方法包括向该化学机械抛光组合物添加抑制胺氧化的量的自由基捕集剂，该自由基捕集剂包括经羟基取代的多元不饱和环状化合物、含氮化合物、或其组合，其中该含氮化合物选自：芳族硝基化合物、杂芳族硝基化合物、脂族硝基化合物、亚硝基化合物、氮自由基型化合物、N- 氧化物化合物、N- 羟基 - 亚胺化合物、经酰氨基取代的芳族化合物、N- 酰基 - 烯胺化合物、及前述含氮化合物中的两种或更多种的组合，该经羟基取代的多元不饱和环状化合物选自：氢醌型化合物、经羟基取代的醌化合物、经羟基取代的香豆素化合物、经羟基取代的萘化合物、经烷氧基取代的酚化合物、经烷基取代的酚化合物、2- 羟基吡啶、经磺酸取代的酚类化合物、其盐、及前述化合物中的两种或更多种的组合，其中所述自由基捕集剂以 0.00001 摩尔至 0.1 摩尔的量存在于所述化学机械抛光组合物中。

19. 权利要求 18 的方法，其中该形成自由基的氧化剂包括选自过氧化合物及卤素化合物的至少一种氧化剂。

20. 权利要求 18 的方法，其中该氨基化合物包含至少一个伯胺基。

21. 权利要求 18 的方法，其中该氨基化合物包含至少一个季铵基。

氧化稳定的化学机械抛光组合物及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及抛光组合物及使用该抛光组合物抛光基板的方法。更具体地说，本发明涉及含有胺及形成自由基的氧化剂的稳定的化学机械抛光组合物、组合物及利用该组合物的化学机械抛光方法。

背景技术

[0002] 用于化学机械抛光 (CMP) 基板表面的组合物及方法在本领域中是公知的。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）通常含有氧化剂、各种添加剂化合物、研磨剂及其类似物。

[0003] 在常规 CMP 技术中，在 CMP 装置中，将基板载体或抛光头安装在载体组件上，且将其定位成与抛光垫接触。该载体组件提供对基板的可控制的压力，迫使基板抵靠在抛光垫上。通过外部驱动力使该垫相对于基板运动。该垫与基板之间的相对运动用于磨除该基板表面，以便从该基板表面移除一部分材料，从而抛光该基板。通常进一步通过抛光组合物的化学活性（例如，通过存在于 CMP 组合物中的氧化剂）和 / 或悬浮于抛光组合物中的研磨剂的机械活性来协助由该垫与基板之间的相对运动而导致的基板抛光。

[0004] 通过使表面与抛光垫相接触且相对于该表面移动抛光垫，同时在该垫与表面之间保持 CMP 浆料来研磨基板的表面以便抛光该表面。典型的研磨材料包括二氧化硅、二氧化铈、氧化铝、氧化锆及氧化锡。

[0005] 例如，Neville 等人的美国专利 No. 5527423 描述了一种通过将金属层的表面与抛光浆料接触而对金属层进行化学机械抛光的方法，该抛光浆料包含悬浮在含水介质中的高纯度金属氧化物细颗粒。或者，可将研磨材料结合到抛光垫中。Cook 等人的美国专利 No. 5489233 公开了具有表面纹理或图案的抛光垫的用途，且 Bruxvoort 等人的美国专利 No. 5958794 公开了一种固定研磨剂抛光垫。

[0006] 许多集成电路将金属用于电路的不同部分之间的电连接。集成电路互连通常由被绝缘材料包围的具有亚微米横截面的三维金属线组成。通常，选择用作电路互连的金属包括用于水平互连的铝及铜，及用于垂直（层间）连接的钨及铜。另外，经常将钽及各种钽化合物（例如，氮化钽）用作阻挡层，以防止铜迁移至下面的硅中。集成电路互连可由若干 1 微米厚的层组成。用于抛光含金属的表面的化学机械抛光组合物通常包括各种其他组分（例如，氧化剂、研磨剂和氨基型腐蚀抑制剂（诸如，苯并三唑及其类似物）），以帮助移除过量的金属、阻挡层、多晶硅及其类似物。

[0007] 由于形成自由基的氧化剂经常氧化胺，因而，含有胺化合物（例如，苯并三唑）及形成自由基的氧化剂（例如，过氧化氢）的常规抛光组合物的贮存期通常不能完全令人满意。胺的氧化通常降低了胺实现其预期目的（例如，腐蚀抑制）的效率。

[0008] 因此，仍然需要开发含有胺和形成自由基的氧化剂且与常规化学机械抛光组合物相比具有改善的贮存期的新型化学机械抛光组合物。本发明提供这种经改良的化学机械抛光组合物。本发明的这些以及其他优点，以及另外的发明特征自本文中所提供的本发明的

描述可变得明晰。

发明内容

[0009] 本发明提供一种化学机械抛光(CMP)组合物，其包含氨基化合物、形成自由基的氧化剂、能抑制该氨基化合物的自由基诱导氧化的自由基捕集剂、及为此的含水载体。自由基捕集剂包含经羟基取代的多元不饱和环状化合物、含氮化合物、或其组合。任选地，该组合物包含金属氧化物研磨剂(例如，二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆、或前述研磨剂中的两种或多种的组合)、以及其他化学机械抛光添加剂。

[0010] 在一些实施方式中，自由基捕集剂为含氮化合物，该含氮化合物选自：芳族硝基化合物、杂芳族硝基化合物、脂族硝基化合物、亚硝基化合物、氮自由基型化合物、N-氧化物化合物、N-羟基-亚胺化合物、经酰氨基取代的芳族化合物、N-酰基-烯胺化合物、及前述含氮化合物中的两种或多种的组合。

[0011] 在其他实施方式中，自由基捕集剂为经羟基取代的多元不饱和环状化合物。适合的经羟基取代的多元不饱和环状化合物的非限制性实例包括氢醌型化合物、经羟基取代的醌化合物、经羟基取代的香豆素化合物、经羟基取代的萘化合物、经烷氧基取代的酚化合物、经烷基取代的酚化合物、经羟基取代的杂芳族化合物、经磺酸取代的酚类化合物、其盐、及前述化合物中的两种或多种的组合。

[0012] 优选地，形成自由基的氧化剂包含选自过氧化合物(例如，过氧化氢、过硫酸盐化合物及其类似物)及卤素化合物(例如，碘)的至少一种氧化剂。

[0013] 氨基化合物优选包含至少一个伯胺基、至少一个含氮杂环基团、至少一个季铵基、或前述基团中的两种或多种的组合。

[0014] 在另一方面，本发明提供一种用于化学机械抛光基板的方法。该方法包括以下步骤：将基板的表面与抛光垫及含水化学机械抛光组合物接触，及使抛光垫与基板之间发生相对运动，同时保持该化学机械抛光组合物的一部分与在该垫和该基板之间的表面接触。使该相对运动保持一段足以磨除该表面的至少一部分的时间。该化学机械抛光组合物包含氨基化合物、形成自由基的氧化剂、能抑制该氨基化合物的自由基诱导氧化的自由基捕集剂、为此的含水载体、以及任选的金属氧化物研磨剂。自由基捕集剂可为经羟基取代的多元不饱和环状化合物、含氮化合物、或其组合，其能够抑制由形成自由基的氧化剂而导致的胺的氧化。

[0015] 在另一方面，本发明提供一种增加化学机械抛光组合物的贮存期的方法，该化学机械抛光组合物包含氨基化合物及形成自由基的氧化剂。该方法包括向化学机械抛光组合物添加抑制胺氧化的量的自由基捕集剂，该自由基捕集剂包含经羟基取代的多元不饱和环状化合物、含氮化合物、或其组合。

附图说明

[0016] 图1为与不含有自由基捕集剂的对照组合物相比，在向含有不同自由基捕集剂的本发明的各种化学机械抛光组合物中添加过氧化氢之后，热解二氧化硅的 ζ 电位对时间的曲线图。

[0017] 图2为与不存在任何自由基捕集剂的对照组合物相比，在添加过氧化氢之后，在

渐增的时间下的本发明的各种化学机械抛光组合物的钨移除速率的柱状图。

具体实施方式

[0018] 本发明提供一种具有改善的保存期稳定性的化学机械抛光(CMP)组合物。该化学机械抛光组合物含有在含水载体中的氨基化合物、形成自由基的氧化剂、以及自由基捕集剂。该自由基捕集剂能抑制该氨基化合物的自由基诱导氧化。该自由基捕集剂可以为经羟基取代的多元不饱和环状化合物、含氮化合物、或其组合。本领域技术人员易于理解:个别的自由基捕集剂可能属于前述种类中的一种或者两种(即,自由基捕集剂可以同时为含氮化合物和经羟基取代的多元不饱和环状化合物,例如2-羟基吡啶)。

[0019] 氨基化合物出于各种目的(例如,作为腐蚀抑制剂、分散剂及其类似物)而在本发明的化学机械抛光组合物中加以利用,所述氨基化合物是本领域中所熟知的。存在于本发明的化学机械抛光组合物中的氨基化合物包括,但不限于,具有至少一个伯氨基的化合物、具有至少一个含氮杂环基团的化合物、具有至少一个季铵基的化合物、或具有前述基团中的两种或多种的组合的化合物。优选地,该化学机械抛光组合物的氨基化合物组分与自由基捕集剂组分(其也可以为经氨基取代的化合物)分开,且该氨基化合物组分不同于自由基捕集剂组分。

[0020] 适合的氨基化合物的实例包括具有伯氨基的化合物、含氮的杂环化合物(例如,苯并三唑(BTA)、1,2,4-三唑、咪唑化合物及其类似物)、及季铵化合物(例如,经季铵取代的聚合物)。

[0021] 适用于本发明的化学机械抛光组合物的经季铵取代的聚合物可以为包括至少一个经季铵取代的单体单元的均聚物或共聚物。或者,经季铵取代的聚合物可以为包含至少一个经季铵取代的单体单元的两性离子聚合物。

[0022] 经季铵取代的均聚物可以为基本上由经季铵取代的单体重复单元组成的任何适合的均聚物。季铵取代基可以为无环的或者可以引入到环结构中。还可以通过烷基化、酰基化、乙氧基化或其他化学反应来进一步改性该经季铵取代的聚合物,以便改变该阳离子聚合物的溶解度、粘度、或其他物理参数。经季铵取代的均聚物的非限制性实例包括聚二烯丙基二甲基铵卤化物、聚(甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵)氯化物、及聚(甲基丙烯酰氧基乙基二甲基苄基铵)氯化物。

[0023] 可选择地,在一些实施方式中,经季铵取代的聚合物可以为包含至少一种经季铵取代的单体及至少一种非离子单体的共聚物,其中所述至少一种经季铵取代的单体以摩尔计占该共聚物的超过50%,或者该至少一种经季铵取代的单体以摩尔计占该共聚物的50%或更少。经季铵取代的单体及非离子单体可以为任何适合的经季铵取代的单体及非离子单体。

[0024] 举例而言,经季铵取代的单体可以为任何适合的包含季铵化的氮的经季铵取代的单体。在该单体单元上的季铵化的铵基可以为无环的或者可以引入到环结构中。可用在本发明的上下文中的经季铵取代的单体的实例包括,但不限于,二烯丙基二甲基铵卤化物、甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵氯化物、及甲基丙烯酰氧基乙基二甲基苄基铵氯化物。

[0025] 非离子单体例如可以为任何适合的非离子单体,其包括,但不限于,乙烯、丙烯、氧化乙烯、氧化丙烯、苯乙烯、表氯醇、丙烯酰胺、及其混合物。

[0026] 可通过任何适合的技术来制备经季铵取代的共聚物。举例而言，可通过自由基、阳离子、阴离子、或缩聚来产生共聚物。该共聚物可为无规共聚物、交替共聚物、周期共聚物、嵌段共聚物（诸如，AB、ABA、ABC 等）、接枝共聚物、或梳状共聚物。可通过烷基化、酰基化、乙氧基化或其他化学反应来进一步改性该经季铵取代的共聚物，以便改变该共聚物的溶解度、粘度、或其他物理参数。

[0027] 本文所使用的术语“经季铵取代的聚合物”还包括两性离子聚合物（即，在同一聚合物中具有季铵取代基及阴离子官能团的聚合物），诸如聚［(N-3- 磺丙基)-N- 甲基丙烯酰氨基丙基 -N，N- 二甲基铵甜菜碱］、聚［(N-3- 磺丙基)-N- 甲基丙烯酰氧基乙基 -N，N- 二甲基铵甜菜碱］、其共聚物、及其类似物。

[0028] 经季铵取代的聚合物（即，均聚物或共聚物）可具有任何适合的重均分子量。优选地，阳离子聚合物将具有 1,000 道尔顿或更高的重均分子量（其通过凝胶渗透色谱、光散射、动态粘度、或适于在多金属氧酸盐络合物中使用的特定聚合物的任何其他方法所测定）。测定聚合物的分子量及分子量分布的方法是聚合物领域中公知的。

[0029] 在本发明的组合物及方法中有用的其他氨基化合物包括，但不限于，含氮的杂环化合物（例如，苯并三唑、经取代的苯并三唑、1,2,4- 三唑、及经取代的 1,2,4- 三唑）、伯胺化合物（例如，诸如乙二胺、1,4- 双 (3- 氨丙基) 哌嗪、4,7,10- 三氧杂十三烷 -1,13- 二胺的二胺）、及其类似物。

[0030] 优选地，氨基化合物以 0.001 重量％至 0.1 重量％（更优选为 0.005 重量％至 0.05 重量％）的量存在于本发明的化学机械抛光组合物中。

[0031] 适用于本发明的化学机械抛光组合物及方法的形成自由基的氧化剂包括过氧化合物及卤素。优选的过氧化合物包括过氧化氢及过硫酸盐（例如，单过硫酸铵、二过硫酸铵、单过硫酸钾、及二过硫酸钾）。优选的卤素包括碘。优选地，形成自由基的氧化剂以 0.005 重量％至 10 重量％（更优选为 0.01 重量％至 5 重量％）的量存在于组合物中。

[0032] 自由基捕集剂以足以抑制氨基化合物的氧化的量存在于本发明的化学机械抛光组合物中，例如，以足以在环境室温（例如 20 至 25℃）下、在添加形成自由基的氧化剂之后的五天储存期内使氨基氧化的量减少 20％或更多的量存在，优选，以足以在环境室温（例如 20 至 25℃）下、在添加形成自由基的氧化剂之后的五天储存期内使氨基氧化的量减少 50％或更多的量存在。优选地，自由基捕集剂以 0.00001 摩尔至 0.1 摩尔（更优选为 0.001 摩尔至 0.05 摩尔）的量存在于化学机械抛光组合物中。

[0033] 适合的含氮自由基捕集剂的非限制性实例包括芳族硝基化合物（例如，3,5- 二硝基苯甲酸）、杂芳族硝基化合物（例如，2- 甲基 -4- 硝基咪唑）、脂族硝基化合物（例如，三（羟甲基）硝基甲烷）、亚硝基化合物（例如，1- 亚硝基 -2- 萘酚）、氮自由基型化合物（例如，氮氧化物，诸如 2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶基氧代自由基（也称为 TEMPO）及 4- 羟基 -TEMPO）、N- 氧化物化合物（例如，咪唑 -N- 氧化物、1-(2- 羟甲基) 哌嗪 -N- 氧化物、及 N- 甲基吗啉 -N- 氧化物）、N- 羟基 - 亚胺化合物（例如，N- 羟基邻苯二甲酰亚胺）、经酰氨基取代的芳族化合物（例如，乙酰苯胺及 N- 乙酰基 -5- 甲氧基色胺）、N- 酰基 - 烯胺化合物（例如，尿酸）、及前述含氮化合物中的两种或多种的组合。优选地，氮自由基型自由基捕集剂（例如，TEMPO 及其类似物）在 20 至 25℃的环境室温下在含水溶液中具有至少 0.01 秒、更优选至少 1 秒、最优选至少 10 秒的自由基半衰期。优选的含氮自由基捕集剂为乙酰

苯胺。本领域技术人员易于理解：个别含氮自由基捕集剂可属于前述种类中的一种或多种。

[0034] 在化学机械抛光工艺期间，自由基捕集剂与一种或多种金属离子之间的络合物的形成可以导致抛光速率的不期望的增加和/或可以使自由基捕集剂减活（即，减少自由基捕集剂抑制胺氧化的效率）。因此，优选的是：含氮自由基捕集剂不易于与金属离子（诸如铜）形成络合物。在优选实施方式中，含氮自由基捕集剂具有小于8（更优选小于5）的铜配体形成常数。

[0035] 适合的经羟基取代的多元不饱和环状自由基捕集剂的非限制性实例包括氢醌型化合物（例如，1,4-氢醌、没食子酸丙酯）、经羟基取代的醌化合物（例如，2,5-二羟基苯醌、1,5-二氨基-4,8-二羟基-蒽醌二磺酸、羟基醌磺酸、及其盐）、经羟基取代的香豆素化合物（例如，4-甲基-7-羟基香豆素，也称为4-甲基伞形酮）、经羟基取代的萘化合物（例如，3-羟基-2-萘甲酸及其盐）、经烷氧基取代的酚化合物（例如，4-甲氧基苯酚）、经烷基取代的酚化合物、经羟基取代的杂芳族化合物（例如，2-羟基吡啶）、经磺酸取代的酚类化合物、其盐（即，任何前述化合物的盐）及前述化合物中的两种或多种的组合。优选的经羟基取代的多元不饱和环状自由基捕集剂包括如上所述的氢醌型化合物、经羟基取代的醌化合物、经烷氧基取代的酚化合物和经磺酸取代的酚类化合物。本领域技术人员易于理解：个别经羟基取代的多元不饱和环状自由基捕集剂可属于前述种类中的一种或多种。

[0036] 优选地，该经羟基取代的多元不饱和环状自由基捕集剂不易于与金属离子形成络合物。在优选实施方式中，经羟基取代的多元不饱和环状自由基捕集剂具有小于10、更优选小于8、最优选小于5的铜配体形成常数。

[0037] 任选地，该组合物包含金属氧化物研磨剂。适合的研磨剂包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆、或前述研磨剂中的两种或多种的组合，这些研磨剂是化学机械抛光领域中公知的。优选的金属氧化物研磨剂包括胶态二氧化硅、热解二氧化硅、及氧化铝。

[0038] 研磨剂优选以0.001重量%至20重量%的量存在于本发明的化学机械抛光组合物中。在一些实施方式中，存在于化学机械抛光组合物中的研磨剂的量为0.01重量%至5重量%。在其他实施方式中，研磨剂的量为0.1重量%至1重量%。

[0039] 期望地，研磨剂悬浮于化学机械抛光组合物中，更具体地说是悬浮于化学机械抛光组合物的含水组分中。当研磨剂悬浮于化学机械抛光组合物中时，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液。胶体稳定性是指该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] ≤ 0.5）。期望地，[B]-[T]/[C]的值小于或等于0.3，且优选小于或等于0.1。

[0040] 本发明的化学机械抛光组合物优选具有2至11的pH值。化学机械抛光组合物可任选地包含一种或多种pH缓冲物质，例如乙酸铵、柠檬酸二钠、及其类似物。许多这种pH缓冲物质是本领域中公知的。对于铜化学机械抛光应用而言，该组合物优选具有5至10的pH值。对于钨化学机械抛光应用而言，该组合物优选具有2至4的pH值。

[0041] 本发明的化学机械抛光组合物还任选地可以包含一种或多种添加剂，诸如表面活

性剂、流变调节剂（例如，增粘剂或凝结剂）、杀生物剂、及其类似物，其中许多是化学机械抛光领域中公知的。

[0042] 本发明的化学机械抛光组合物可以通过任何适合的技术制备，其中许多是本领域技术人员已知的。能够以分批或连续工艺制备化学机械抛光组合物。通常，可以通过以任何次序组合化学机械抛光组合物的各组分来制备化学机械抛光组合物。本文所使用的术语“组分”包括单独成分（例如酸、碱及其类似物）以及各成分（例如酸、碱、表面活性剂及其类似物）的任何组合。举例而言，可以将研磨剂分散于水中，且可以添加氨基化合物及自由基捕集剂，且可以通过能将各组分引入到化学机械抛光组合物中的任何方法加以混合。通常，直至组合物已准备好用于化学机械抛光工艺中时才将形成自由基的氧化剂添加至化学机械抛光组合物中，例如，可以在刚好开始抛光之前添加氧化剂。可以在任何适合的时刻调整 pH 值。

[0043] 本发明的化学机械抛光组合物还可以浓缩物形式提供，在使用前以适量的水稀释该浓缩物。在该实施方式中，该化学机械抛光组合物浓缩物可包括各种组分，其以这样的量分散或溶解于含水溶剂中，该量使得在用适量的溶剂稀释浓缩物时，抛光组合物中的每一组分以在适于使用的范围内的量存在于化学机械抛光组合物中。

[0044] 本发明还提供化学机械抛光基板的方法，其包括 (i) 使基板与抛光垫及本文所描述的化学机械抛光组合物接触，及 (ii) 相对于基板移动该抛光垫，其间具有该抛光组合物，由此磨除该基板的至少一部分以抛光该基板。

[0045] 本发明的化学机械抛光方法可以用于抛光任何适合的基板，且尤其可用于抛光包含诸如钨、铜、钌、钽及其类似物的金属组分的基板。

[0046] 本发明的化学机械抛光方法特别适合与化学机械抛光装置结合使用。通常，该化学机械抛光装置包含：压板，其在使用时处于运动中且具有由轨道、线性或圆周运动所产生的速度；抛光垫，其与压板相接触且在运动时随着压板移动；及载体，其固持待通过与抛光垫表面接触并相对于抛光垫表面移动而进行抛光的基板。基板的抛光通过如下发生：与抛光垫及本发明的化学机械抛光组合物相接触而放置基板，且相对于该基板移动该抛光垫，以便磨除该基板的至少一部分来抛光该基板。

[0047] 可以使用任何适合的抛光垫（例如，抛光表面）以本发明的化学机械抛光组合物平坦化或抛光基板。合适的抛光垫包括例如编织及非编织抛光垫。此外，合适的抛光垫可以包含具有变化的密度、硬度、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、聚氨基甲酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯、其共形成产物、及其混合物。

[0048] 期望地，化学机械抛光装置进一步包含原位抛光终点检测系统，其中许多是本领域已知的。通过分析从工件表面反射的光或其他辐射来检测和监测抛光工艺的技术是本领域已知的。这类方法描述在例如 Sandhu 等人的美国专利 No. 5196353、Lustig 等人的美国专利 No. 5433651、Tang 的美国专利 No. 5949927 及 Birang 等人的美国专利 No. 5964643 中。期望地，对于正被抛光的工件的抛光过程进展的检测或监测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。

[0049] 本发明的另一方面为一种提高包括氨基化合物及形成自由基的氧化剂的化学机械抛光组合物的贮存期的方法。该方法包括向化学机械抛光组合物中添加抑制胺氧化的量

的自由基捕集剂（即，经羟基取代的多元不饱和环状化合物、含氮化合物、或其组合）。在本发明的上下文中，自由基捕集剂的抑制胺氧化的量为足以在 20 至 25℃的环境温度下将组合物的胺组分暴露于形成自由基的氧化剂之后使化学机械抛光组合物中的胺氧化的程度在五天的期间内减少 20％或更多的量。

[0050] 以下实施例进一步说明本发明，但当然不应理解为以任何方式对其范围进行限制。

[0051] 实施例 1

[0052] 该实施例说明可用于本发明化学机械抛光组合物中的各种自由基捕集剂的胺氧化抑制效用。

[0053] 将捕集剂添加至含有 12 重量％的胶态二氧化硅、3 重量％的过氧化氢、1100ppm 的苯并三唑 (BTA)、0.5 重量％的乙酸钾、及 80ppm 的聚乙二醇的浆料中。所评估的自由基捕集剂及所添加的每一自由基捕集剂的量列于表 1 中。五天后，使用在 Waters2695 上进行的 HPLC、以使用 Waters996 光电二极管阵列及梯度溶剂分布的在 220nm 处的 UV 检测来测量 BTA 水平。每一种所评估的化学机械抛光组合物在五天后的 BTA 剩余百分数记录于表 1 中。

[0054] 表 1 中的数据表明：五天后，在不具有捕集剂的对照化学机械抛光组合物中仅剩余 49％的 BTA（实施例 1A）。相比之下，在自由基捕集剂浓度为 0.001 摩尔的实施例中（例如，使用 N- 乙酰基 -5- 甲氧基色胺作为自由基捕集剂，实施例 1L），剩余的 BTA 最高达 70％。在 0.005 摩尔浓度的自由基捕集剂下，五天后在该组合物中剩余的 BTA 最高达 88％（例如，利用 1- 亚硝基 -2- 萘酚作为自由基捕集剂，实施例 1P）。令人惊奇的是，在 0.009 摩尔浓度的自由基捕集剂下，BTA 氧化的程度在 N- 乙酰基 -5- 甲氧基色胺（实施例 1L）或 1- 亚硝基 -2- 萘酚作为自由基捕集剂（实施例 1P）的情况下基本上完全得以抑制。

[0055] 表 1 通过自由基捕集剂获得的胺氧化的抑制

[0056]

实施例#	捕集剂	在添加 H_2O_2 五天后，剩余的 BTA 百分数			
	捕集剂浓度:	0.045M	0.009M	0.005M	0.001M
1A	无(对照)	49%	49%	49%	49%
1B	TEMPO		87%	77%	61%
1C	4-甲氧基苯酚				62%
1D	没食子酸丙酯		70%		
1E	3-羟基-2-萘甲酸	85%			
1F	4-甲基-7-羟基香豆素	75%			
1G	2-羟基吡啶		56%		
1H	2,5-二羟基-1,4-苯醌		85%	76%	59%
1I	酸性蓝 45		84%	84%	68%
1J	氢醌		72%		
1K	氢醌磺酸，K 盐		92%		
1L	N-乙酰基-5-甲氧基色胺		98%	92%	70%
1M	2-甲基-4(5)-硝基咪唑*	90%	67%	60%	
1N	三(羟甲基)硝基甲烷	87%	69%	69%	
1O	3,5-二硝基苯甲酸		57%	69%	
1P	1-亚硝基-2-萘酚		92%	88%	
1Q	N-羟基邻苯二甲酰亚胺		102%		
1R	1-(2-羟乙基)哌嗪*		92%		
1S	咪唑*		86%		
1T	乙酰苯胺	76%	57%	54%	
1U	尿酸		58%		
1V	抗坏血酸(比较)		65%		
1W	3-羟基丙腈(比较)	66%			

[0057] * 在过氧化氢的存在下可氧化为 N- 氧化物

[0058] 实施例 2

[0059] 该实施例说明自由基捕集剂抑制胺氧化的能力（其通过测量存在于化学机械抛光组合物中的胶态二氧化硅粒子的 ζ 电位而测定）。二氧化硅的 ζ 电位与残留在二氧化硅表面上的胺化合物的量有关，该量又与在氧化剂存在下的氨基组分的保存期有关。

[0060] 通过使用 Malvern Zetasizer3000（其在该体系中具有 ±5mV 的典型仪器误差）测量粒子的电泳迁移率而获得每一组合物中的热解二氧化硅粒子的 ζ 电位。所评估的

酚类及含氮自由基捕集剂包括 2- 羟基吡啶 (分别在 285 及 950ppm 浓度下，实施例 2A 及 2B)、尿酸 (504ppm，实施例 2C)、N- 甲基吗啉 -N- 氧化物 (702ppm，实施例 2D)、4- 羟基 TEMPO(516ppm，实施例 2E)、及乙酰苯胺 (676ppm，实施例 2F)。出于比较的目的，还测试了含有抗坏血酸的组合物 (实施例 2G) 或无自由基捕集剂的组合物 (实施例 2H)。除可存在于配制物中的任何自由基捕集剂之外，所评估的化学机械抛光组合物的配制物还包括 0.5 重量％的热解二氧化硅、0.04 重量％的九水合硝酸铁、345ppm 的丙二酸、180ppm 的聚 (2- 甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵溴化物、及 4 重量％的过氧化氢。结果在图 1 中图解表示。如图 1 中所显而易见的，自由基捕集剂显著减少 ζ 电位随时间的下降。

[0061] 实施例 3

[0062] 该实施例说明自由基捕集剂对于稳定含胺的化学机械抛光组合物的能力，该能力通过钨移除速率测定，所述钨移除速率通过用新制备的化学机械抛光组合物、以及添加过氧化氢后储存 3 和 7 天的组合物抛光钨晶片而测得。

[0063] 所使用的组合物基本上如实施例 2 中所描述而配制。将不存在自由基捕集剂的组合物 (实施例 3A，与实施例 2H 的配方相同) 与包括 675ppm 的乙酰苯胺 (实施例 3B) 或 500ppm 的 TEMPO(实施例 3C) 的组合物相比较。在以下操作条件下，将晶片在 Ebara FREX200mm 抛光机上抛光 ：在 Suba IV 上的 IC1000 同心 k 槽抛光垫、100rpm 的压板速度、55rpm 的载体速度、225 百帕斯卡 (hPa)(每平方英寸 3.2 磅或 3.2 " psi ") 的副载体压力、225hPa(3.2psi) 的背面压力、200hPa(2.9psi) 的定位环压力、150ml/ 分钟的浆料流动速率。

[0064] 结果在图 2 中图解表示。图 2 中的数据表明 ：与对照组合物相比，TEMPO 能稳定化学机械抛光组合物最多达 7 天，而乙酰苯胺稳定该组合物最多达 3 天。

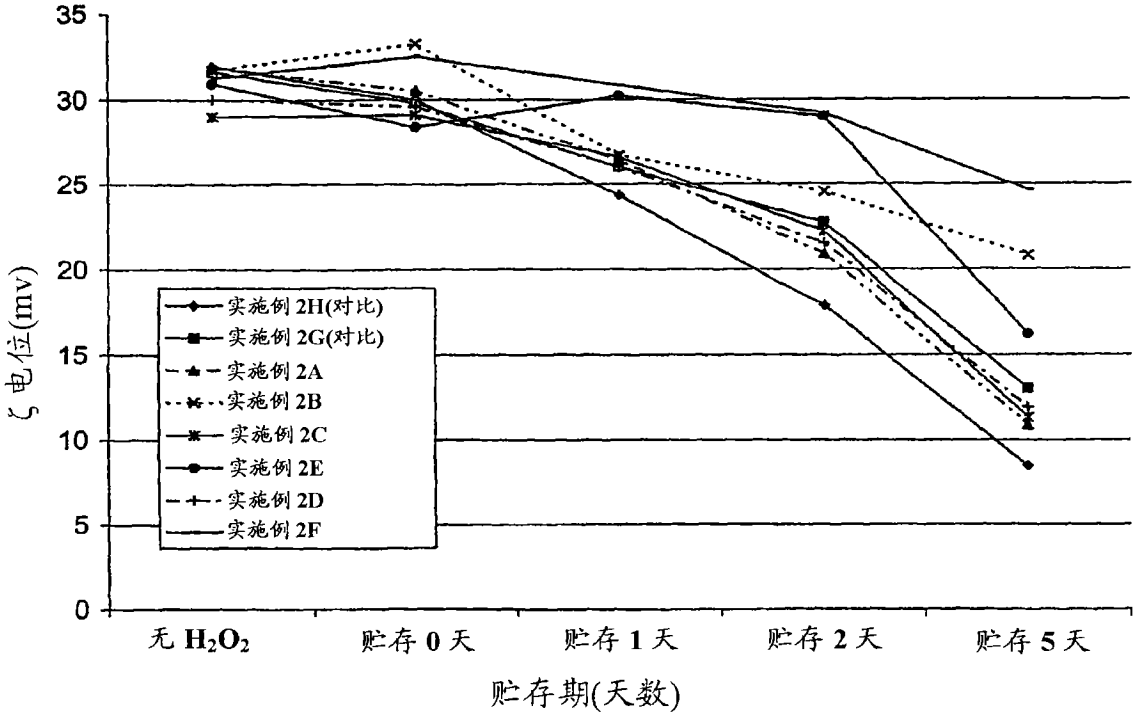

35
30
25
20
15
10
5
0
ζ电位(mv)
实施例 2H(对比)
实施例 2G(对比)
实施例 2A
实施例 2B
实施例 2C
实施例 2E
实施例 2D
实施例 2F
无 H_2O_2
贮存 0 天
贮存 1 天
贮存 2 天
贮存 5 天
贮存期(天数)

图 1

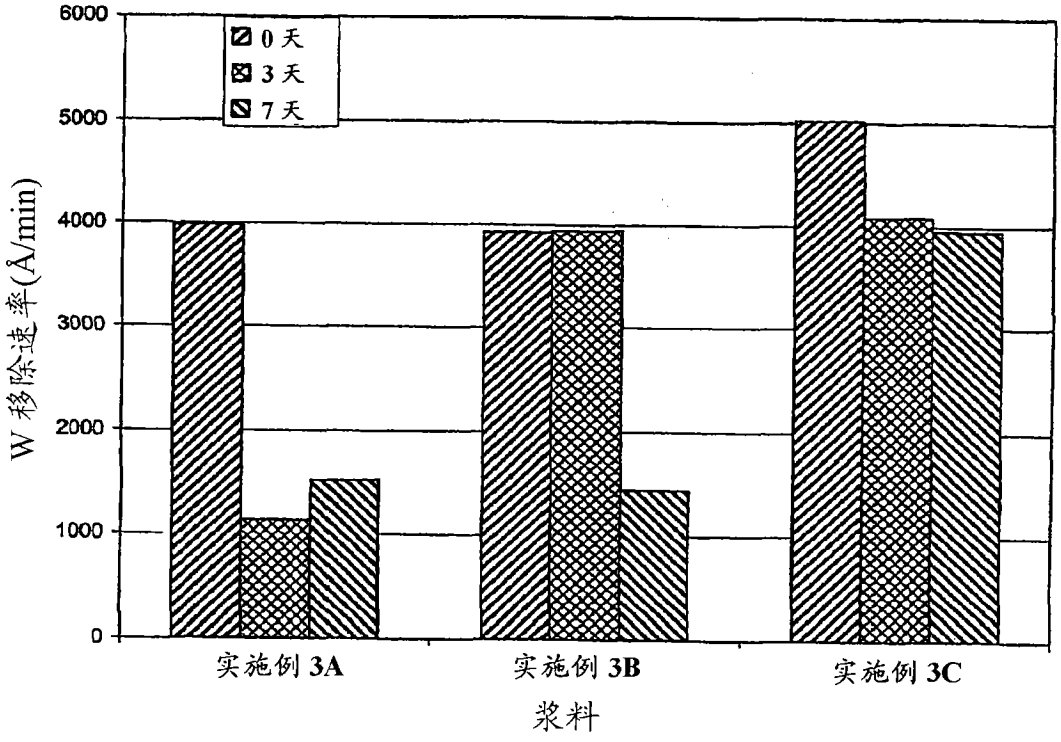

6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
W 移除速率(Å/min)
0 天
3 天
7 天
实施例 3A
实施例 3B
实施例 3C
浆料

图 2