



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109531282 B

(45) 授权公告日 2024.01.05

(21) 申请号 201810957437.2

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2018.08.21

B24B 1/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109531282 A

(56) 对比文件

WO 2016102279 A1, 2016.06.30

(43) 申请公布日 2019.03.29

CN 108372431 A, 2018.08.07

(30) 优先权数据

CN 101779274 A, 2010.07.14

15/710892 2017.09.21 US

CN 105295737 A, 2016.02.03

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料CMP控股股份  
有限公司

CN 105400434 A, 2016.03.16

地址 美国特拉华州

审查员 吴丹

(72) 发明人 M·G·瑟瓦纳亚格姆 H·王  
M·万哈尼赫姆

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

专利代理人 胡嘉倩 陈哲锋

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

用于钴的化学机械抛光方法

(57) 摘要

一种用于化学机械抛光含有钴和TiN的衬底以至少改善钴:TiN去除速率选择性的方法。所述方法包括提供含有钴和TiN的衬底;提供抛光组合物,其含有以下各物作为初始组分:水、氧化剂、丙氨酸或其盐,和直径≤25nm的胶态二氧化硅研磨剂;并提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在抛光垫与衬底之间的界面处建立动态接触;并将抛光组合物分配到在抛光垫与衬底之间的界面处或附近的抛光表面上;其中一些钴被抛光掉,使得钴:TiN去除速率选择性得到改善。

1. 一种在化学机械抛光钴的过程中改善钴相对于氮化钛的去除速率选择性的方法, 其包含:

提供包含钴和TiN的衬底;

提供化学机械抛光组合物, 其包含以下各物作为初始组分:

水;

0.1重量%至1重量%的氧化剂, 其中所述氧化剂是过氧化氢;

0.3重量%至1重量%的丙氨酸或其盐;

1重量%至3重量%的球形胶态二氧化硅研磨剂, 其平均粒径是23nm至25nm;

pH调节剂, 所述pH调节剂选自由无机酸和无机碱组成的组; 以及

任选地, 腐蚀抑制剂;

任选地, 杀生物剂;

任选地, 阴离子聚合物;

任选地, 表面活性剂; 并且

其中所述化学机械抛光组合物的pH值是7-9;

提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;

在所述化学机械抛光垫与所述衬底之间的界面处建立动态接触; 以及

将所述化学机械抛光组合物分配到在所述化学机械抛光垫与所述衬底之间的界面处或附近的所述化学机械抛光垫的抛光表面上, 以去除所述钴的至少一部分。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中在200mm抛光机上, 在压板转速为93转/分钟, 抛光头转速为87转/分钟, 化学机械抛光组合物流动速率为200mL/min, 标称下压力为13.8kPa下, 所提供的所述**化学机械抛光组合物的钴去除速率 $\geq$ 2000 Å/min**; 并且其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非编织衬垫的聚氨酯抛光层。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述球形胶态二氧化硅研磨剂具有负 $\zeta$ 电位; 并且其中所述化学机械抛光组合物的pH值是7.5-9。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中在200mm抛光机上, 在压板转速为93转/分钟, 抛光头转速为87转/分钟, 化学机械抛光组合物流动速率为200mL/min, 标称下压力为13.8kPa下, 所提供的所述**化学机械抛光组合物的钴去除速率 $\geq$ 2000 Å/min**; 并且其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非编织衬垫的聚氨酯抛光层。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述化学机械抛光组合物的pH值是8至9。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中在200mm抛光机上, 在压板转速为93转/分钟, 抛光头转速为87转/分钟, 化学机械抛光组合物流动速率为200mL/min, 标称下压力为13.8kPa下, 所提供的所述**化学机械抛光组合物的钴去除速率 $\geq$ 2000 Å/min**; 并且其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非编织衬垫的聚氨酯抛光层。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述pH调节剂是无机碱KOH; 并且其中所述化学机械抛光组合物的pH值是8至8.5。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其中在200mm抛光机上, 在压板转速为93转/分钟, 抛光头转速为87转/分钟, 化学机械抛光组合物流动速率为200mL/min, 标称下压力为13.8kPa下, 所提供的所述**化学机械抛光组合物的钴去除速率 $\geq$ 2000 Å/min**; 并且其中所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非编织衬垫的聚氨酯抛光层。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述化学机械抛光组合物还包含腐蚀抑制剂,所述腐蚀抑制剂选自由腺嘌呤、非芳香族多羧酸和非芳香族多羧酸的盐组成的组。

## 用于钴的化学机械抛光方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学机械抛光钴以至少改善钴相对于氮化钛之去除速率选择性的领域。更具体地说,本发明涉及一种化学机械抛光钴以至少改善钴相对于氮化钛的去除速率选择性的方法,所述方法是通过以下方式进行:提供含有钴和氮化钛的衬底;提供抛光组合物,其含有以下各物作为初始组分:水、氧化剂、丙氨酸或其盐、平均粒径小于或等于25nm的胶态二氧化硅研磨剂;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在抛光垫与衬底之间的界面处建立动态接触;并将抛光组合物分配到在抛光垫与衬底之间的界面处或附近的抛光表面上,其中一些钴自衬底抛光去除。

### 背景技术

[0002] 在制造集成电路和其它电子器件时,在半导体晶片的表面上沉积或去除多层导电、半导电和电介质材料。薄层导体、半导体和电介质材料可通过多种沉积技术沉积。现代加工中的常见沉积技术包括物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD), 又称作溅射; 化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD); 等离子体增强化学气相沉积 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD); 和电化学电镀 (electrochemical plating, ECP)。

[0003] 随着材料层依次沉积和去除,晶片的最上层表面变得不平坦。因为后续的半导体加工(例如金属化)需要晶片具有平整表面,所以需要使晶片平坦化。平面化可用于去除不需要的表面形貌和表面缺陷,如粗糙表面、聚结材料、晶格损伤、划痕和被污染的层或材料。

[0004] 化学机械平坦化或化学机械抛光 (chemical mechanical polishing, CMP) 是用于使衬底如半导体晶片平坦化的常用技术。在常规CMP中,晶片安装在载体组件上并定位成与 CMP 设备中的抛光垫接触。载体组件向晶片提供可控压力,将其压靠在抛光垫上。抛光垫在外部驱动力下相对于晶片移动(例如旋转)。与此同时,在晶片与抛光垫之间提供抛光组合物(“浆料”)或其它抛光溶液。因此,通过垫表面和浆料的化学和机械作用,晶片表面被抛光并变得平坦。但是,CMP中涉及很多复杂问题。每种类型的材料都需要独特的抛光组合物、合理设计的抛光垫、针对抛光和CMP后清洁两者最佳化工艺设置及必须针对抛光特定材料的应用而单独定制的其它因素。

[0005] 对于10纳米及以下的先进技术节点,正在实施使钴取代钨插塞将晶体管栅极连接到后端工艺 (Back End of Line, BEOL) 中金属互连件,并取代BEOL中前几个金属层的金属线和通孔中的铜。在这些方案中,钴将被沉积在Ti/TiN阻挡层的顶部。所有这些新工艺都需要CMP以实现针对所需的目标材料厚度和选择性的平面度。

[0006] 为获得高效的性能,CMP工业需要钴浆料提供 2000 Å/min 或更高的高钴去除速率,并且同时展示出低阻挡物(例如TiN)去除速率以实现可接受的形貌控制。阻挡层将导电材料与非导电性绝缘体电介质材料如TEOS 分开,并抑制从一层到下一层的不希望的电迁移 (electro-migration)。过量去除阻挡物会引起电迁移,由此导致半导体器件功能失常。由于器件的进一步小型化不断驱动半导体工业改善芯片性能,各种材料的尺寸变得更小且更

薄,并且半导体上的特征变得更密集,使得CMP更难提供所需的金属如钴的去除速率且同时防止阻挡层和绝缘体材料的过量去除以防止半导体器件功能失常。

[0007] 因此,需要至少改善钴:TiN阻挡物去除速率选择性的用于钴之CMP抛光方法和组合物。

## 发明内容

[0008] 本发明提供一种化学机械抛光钴的方法,其包含:提供包含钴和TiN的衬底;提供化学机械抛光组合物,其包含以下各物作为初始组分:水、氧化剂、至少0.3重量%量的丙氨酸或其盐、平均粒径为25nm或更小的胶态二氧化硅研磨剂,以及任选地腐蚀抑制剂、任选地杀生物剂、任选地pH调节剂和任选地阴离子聚合物;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫和衬底之间的界面处建立动态接触;并且将化学机械抛光组合物分配到在化学机械抛光垫和衬底之间的界面处或附近的化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钴自衬底抛光去除。

[0009] 本发明提供一种化学机械抛光钴的方法,其包含:提供包含钴和TiN的衬底;提供化学机械抛光组合物,其包含以下各物作为初始组分:水;氧化剂;0.3重量%至5重量%量的丙氨酸或其盐;粒径为5nm至25nm且具有负 $\zeta$ 电位的胶态二氧化硅研磨剂;pH值大于6;任选地腐蚀抑制剂;任选地杀生物剂;以及任选地pH调节剂;和任选地阴离子聚合物;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处建立动态接触;并且将化学机械抛光组合物分配到在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处或附近的化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钴自衬底抛光去除;其中在200mm抛光机上,在压板转速为93转/分钟,抛光头转速为87转/分钟,化学机械抛光组合物流动速率为200mL/min,标称下压力为13.8kPa下,所提供的化学机械抛光组合物的钴去除速率 $\geq 2000 \text{ \AA/min}$ ;并且其中化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非编织衬垫(subpad)的聚氨酯抛光层。

[0010] 本发明提供一种化学机械抛光钴的方法,其包含:提供包含钴和TiN的衬底;提供化学机械抛光组合物,其包含以下各物作为初始组分:水;0.01重量%至5重量%的氧化剂,其中氧化剂是过氧化氢;0.3重量%至5重量%量的丙氨酸或其盐;平均粒径为5nm至小于25nm且具有负 $\zeta$ 电位的胶态二氧化硅研磨剂;pH值为7至9;任选地腐蚀抑制剂;任选地杀生物剂;以及任选地pH调节剂;和任选地阴离子聚合物;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处建立动态接触;并且将化学机械抛光组合物分配到在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处或附近的化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钴自衬底抛光去除;其中在200mm抛光机上,在压板转速为93转/分钟,抛光头转速为87转/分钟,化学机械抛光组合物流动速率为200mL/min,标称下压力为13.8kPa下,所提供的化学机械抛光组合物的钴去除速率 $\geq 2000 \text{ \AA/min}$ ;其中化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非编织衬垫的聚氨酯抛光层。

[0011] 本发明提供一种化学机械抛光钴的方法,其包含:提供包含钴和TiN的衬底;提供化学机械抛光组合物,其包含以下各物作为初始组分:水;0.1重量%至2重量%的氧化剂,其中氧化剂是过氧化氢;0.3重量%至2重量%的丙氨酸或其盐;0.01至10重量%的平均粒径为10nm至24nm且具有负 $\zeta$ 电位的胶态二氧化硅研磨剂;pH值为7.5至9;任选地0.001重

量%至1重量%的腐蚀抑制剂;和任选地pH调节剂;任选地杀生物剂;任选地阴离子聚合物;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处建立动态接触;并且将化学机械抛光组合物分配到在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处或附近的化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钴自衬底抛光去除。

[0012] 本发明提供一种化学机械抛光钴的方法,其包含:提供包含钴和TiN的衬底;提供化学机械抛光组合物,其包含以下各物作为初始组分:水;0.1重量%至1重量%的氧化剂,其中氧化剂为过氧化氢;0.3重量%至1重量%的丙氨酸或其盐;0.05重量%至5重量%的平均直径为20nm至23nm且具有负表面电荷的胶态二氧化硅研磨剂;任选地0.001重量%至0.5重量%的腐蚀抑制剂;pH值为8至9;和pH调节剂,其中pH调节剂是KOH;以及任选地杀生物剂;和任选地阴离子聚合物;提供具有抛光表面的化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处建立动态接触;并且将化学机械抛光组合物分配到在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处或附近的化学机械抛光垫的抛光表面上;其中一些钴自衬底抛光去除。

[0013] 本发明的前述方法使用化学机械抛光组合物以高抛光速率抛光钴以去除至少一些钴并提供高钴:TiN去除速率选择性,所述组合物包含以下各物作为初始组分:水、至少0.3重量%量的丙氨酸或其盐、氧化剂、平均粒径为25nm或更小的胶态二氧化硅研磨剂,以及任选地杀生物剂、任选地腐蚀抑制剂及任选地pH调节剂和任选地阴离子聚合物。

## 具体实施方式

[0014] 除非上下文另有指示,否则如本说明书通篇所用,以下缩写具有以下含义:°C=摄氏度;g=克;L=升;mL=毫升;μm=微米;kPa=千帕;Å=埃;mV=毫伏;DI=去离子;mm=毫米;cm=厘米;min=分钟;sec=秒;rpm=转/分钟;lbs=磅;kg=千克;Co=钴;Ti=钛;TiN=氮化钛;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=过氧化氢;KOH=氢氧化钾;重量% =重量百分比;PVD=物理气相沉积;RR=去除速率;PS=抛光浆料和CS=对照浆料。

[0015] 术语“化学机械抛光”或“CMP”是指仅仅借助于化学和机械力抛光衬底的工序并且不同于对衬底施加电偏压的电化学机械抛光(electrochemical-mechanical polishing, ECMP)。术语“丙氨酸”意指α-氨基酸并且可以包括L-丙氨酸、D-丙氨酸,并且可以包括L-丙氨酸和D-丙氨酸的外消旋混合物。术语“TEOS”意指由原硅酸四乙酯(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)分解形成的二氧化硅。术语“一(a/an)”是指单数和复数。除非另有说明,否则所有百分比都按重量计。所有数值范围都包括端点在内且可以按任何顺序组合,但在逻辑上,此类数值范围被限制于总计100%。

[0016] 本发明的抛光衬底(其中衬底包括钴和TiN)的方法使用化学机械抛光组合物从衬底表面去除至少一些钴,以提供高钴:TiN去除速率选择性,所述组合物含有以下各物作为初始组分:水、氧化剂、至少0.3重量%量的丙氨酸或其盐、平均粒径小于或等于25nm的胶态二氧化硅研磨剂,以及任选地杀生物剂、任选地腐蚀抑制剂、任选地pH调节剂和任选地阴离子聚合物。

[0017] 优选地,本发明的抛光衬底的方法包含:提供衬底,其中衬底包含钴和TiN;提供化学机械抛光组合物,其包含以下各物作为初始组分,优选地由以下各物作为初始组分组成:水;氧化剂,优选地其量为至少0.01重量%至5重量%,更优选地,其量为0.1重量%至2重量%,仍更优选地为0.1重量%至1重量%;丙氨酸或其盐或其混合物,其量等于或大于0.3

重量%，优选地为0.3重量%至5重量%，更优选地为0.3重量%至3重量%，甚至更优选地为0.3重量%至2重量%，最优选地为0.3重量%至1重量%；平均粒径为25nm或更小的胶态二氧化硅研磨剂，优选地，其量为0.01重量%至10重量%，更优选地为0.05重量%至5重量%，甚至更优选地，其量为0.1重量%至5重量%，仍更优选地为0.2重量%至3重量%，最优选地为1重量%至3重量%；以及任选地杀生物剂；任选地腐蚀抑制剂，优选地，其量为0.001重量%至1重量%，更优选地为0.001重量%至0.5重量%；以及任选地pH调节剂，优选地，其中化学机械抛光组合物的pH值大于6，优选地为7至9，更优选地为7.5至9，甚至更优选地为8至9，最优选地为8至8.5；和任选地阴离子聚合物；提供具有抛光表面的化学机械抛光垫；在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处建立动态接触；并且将化学机械抛光组合物分配到在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处或附近的化学机械抛光垫的抛光表面上；其中至少一些钴自衬底抛光去除。

[0018] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，包含在所提供的化学机械抛光组合物中的作为初始组分的水是去离子水和蒸馏水中的至少一种，用以限制附带杂质。

[0019] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有氧化剂作为初始组分，其中氧化剂选自由以下组成的组：过氧化氢( $H_2O_2$ )、单过硫酸盐、碘酸盐、过邻苯二甲酸镁、过乙酸和其它过酸、过硫酸盐、溴酸盐、过溴酸盐、过硫酸盐、过乙酸、高碘酸盐、硝酸盐、铁盐、铈盐、Mn(III)、Mn(IV)和Mn(VI)盐、银盐、铜盐、铬盐、钴盐、卤素、次氯酸盐和其混合物。更优选地，氧化剂选自过氧化氢、高氯酸盐、过溴酸盐、高碘酸盐、过硫酸盐和过乙酸。最优选地，氧化剂是过氧化氢。

[0020] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有0.01重量%至5重量%，更优选地，0.1重量%至2重量%；甚至更优选地0.1重量%至1重量%，最优选地，0.1重量%至0.5重量%的氧化剂作为初始组分。

[0021] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有至少0.3重量%量的丙氨酸、丙氨酸盐或其混合物作为初始组分。丙氨酸盐包括但不限于L-丙氨酸单钠盐和L-丙氨酸单钾盐。优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，本发明的化学机械抛光组合物中包括丙氨酸，而不是其盐和其混合物。在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有0.3重量%至5重量%，优选地，0.3重量%至3重量%，更优选地，0.3重量%至2重量%，最优选地，0.3重量%至1重量%的丙氨酸、其盐或其混合物作为初始组分。

[0022] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有粒径为25nm或更小且具有负 $\zeta$ 电位的胶态二氧化硅研磨剂。更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有平均粒径为25nm或更小且具有持久负 $\zeta$ 电位的胶态二氧化硅研磨剂，其中化学机械抛光组合物的pH值大于6，优选地为7至9；更优选地为7.5至9；仍更优选地为8至9；并且最优选地为8至8.5。仍更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有平均粒径为25nm或更小且具有持久负 $\zeta$ 电位的胶态二氧化硅研磨剂，其中化学机械抛光组合物的pH值大于6，优选地为7至9；更优选地为7.5至9；仍更优选地为8至9；并且最优选地为8至8.5，其中 $\zeta$ 电位是-0.1mV至-35mV。

[0023] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物含有如通过动态光散射技术测量的平均粒径为25nm或更小，优选地，5nm至25nm；更优选地，5nm至小

于25nm；甚至更优选地10nm至24nm,仍更优选10nm至23nm；最优选地,20nm至23nm的胶态二氧化硅研磨剂作为初始组分。合适的粒度测量仪器可购自例如英国马尔文(Malvern, UK)的Malvern Instruments。

[0024] 优选地,与呈结合或组合球体形式的茧状胶态二氧化硅研磨剂相比,胶态二氧化硅研磨剂是球形的。球形胶态二氧化硅颗粒的尺寸是由颗粒直径度量。相比之下,茧状颗粒的尺寸是包围颗粒的最小球体的直径和颗粒长度。可商购的球形胶态二氧化硅颗粒的实例是购自Fuso Chemical Co., LTD的Fuso PL-2L(平均粒径为23nm)和购自Merck KGaA的EMD Performance Materials的K1598-B-12(平均粒径为20nm)。可商购的茧状胶态二氧化硅颗粒的实例是Fuso SH-3(53nm平均粒径的胶态二氧化硅颗粒形成平均长度为70nm的结合球体)和Fuso PL-2(37nm平均直径的茧状胶态二氧化硅颗粒形成平均长度为70nm的结合球体,20重量%固体,以原样使用),这两种均可购自Fuso Chemical Co., LTD。

[0025] 优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有0.01重量%至10重量%,优选地,0.05重量%至5重量%,更优选地,0.1重量%至5重量%,甚至更优选地,从0.2重量%至3重量%,并且最优选地,1重量%至3重量%的胶态二氧化硅研磨剂,如通过动态光散射技术所测量,其粒径小于或等于25nm,优选地为5nm至25nm;更优选地为5nm至小于25nm;甚至更优选地为10nm至24nm;仍更优选地为10nm至23nm;最优选地为20nm至23nm。优选地,胶态二氧化硅研磨剂具有负 $\zeta$ 电位。

[0026] 任选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有腐蚀抑制剂作为初始组分,其中腐蚀抑制剂选自由杂环氮化合物、非芳香族多羧酸和其混合物组成的组,其中杂环氮化合物选自由腺嘌呤、1,2,4-三唑、咪唑、聚咪唑和其混合物组成的组;并且其中非芳香族多羧酸包括但不限于草酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、苹果酸、戊二酸、柠檬酸、其盐或其混合物。优选地,前述非芳香族多羧酸的盐选自钠、钾和铵盐中的一种或多种。当在本发明的化学机械抛光衬底的方法中化学机械抛光组合物包括杂环氮化合物时,优选地,作为初始组分,杂环氮化合物是腺嘌呤。当在本发明的抛光衬底的方法中化学机械抛光组合物包括非芳香族多羧酸时,所提供的化学机械抛光组合物含有非芳香族多羧酸作为初始组分,优选地,所述非芳香族多羧酸选自由苹果酸、草酸、己二酸、柠檬酸、其盐和其混合物组成的组。更优选地,当所提供的化学机械抛光组合物含有非芳香族多羧酸作为初始组分时,非芳香族多羧酸选自由苹果酸、柠檬酸、己二酸、其盐和其混合物组成的组。最优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,当所提供的化学机械抛光组合物含有非芳香族多羧酸作为初始组分时,非芳香族多羧酸是非芳香族二羧酸己二酸或其盐,其中优选地,盐选自由己二酸钠、己二酸钾和己二酸铵组成的组。

[0027] 当在本发明的抛光衬底的方法中包括腐蚀抑制剂时,所提供的化学机械抛光组合物含有0.001重量%至1重量%,更优选地,0.001重量%至0.5重量%,甚至更优选地0.005重量%至0.1重量%的选自由杂环氮化合物、非芳香族多羧酸和其混合物组成的组的腐蚀抑制剂作为初始组分,其中杂环氮化合物选自由腺嘌呤、1,2,4-三唑、咪唑、聚咪唑和其混合物组成的组;并且其中非芳香族多羧酸选自由草酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、苹果酸、戊二酸、柠檬酸、其盐和其混合物组成的组。优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光组合物含有0.001至1重量%,更优选地,0.001至0.5重量%,最优选地,0.005重量%至0.1重量%的杂环氮化合物腺嘌呤、二羧酸己二酸、己二酸盐或其混合物作为初始

组分,其中优选地,盐选自由己二酸钠、己二酸钾和己二酸铵组成的组。

[0028] 最优选的是,当在本发明的化学机械抛光衬底的方法中包括腐蚀抑制剂时,化学机械抛光组合物包括非芳香族多羧酸或其盐作为初始组分,其中非芳香族多羧酸或其盐是选自由己二酸、己二酸盐、苹果酸、苹果酸盐、马来酸、马来酸盐和其混合物组成的组的非芳香族二羧酸或其盐;并且其中,最优选的是,化学机械抛光组合物不含唑类腐蚀抑制剂和唑类腐蚀抑制剂的衍生物,以及杂环氮化合物类腐蚀抑制剂。

[0029] 在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光组合物的pH值大于6。优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光组合物的pH值为7至9。更优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光组合物的pH值为7.5至9;甚至更优选地为8至9;并且最优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光组合物的pH值为8至8.5。

[0030] 优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光组合物任选地含有pH调节剂。优选地,pH调节剂选自由无机和有机pH调节剂组成的组。优选地,pH调节剂选自由无机酸和无机碱组成的组。更优选地,pH调节剂选自由硝酸和氢氧化钾组成的组。最优选地,pH调节剂是氢氧化钾。

[0031] 任选地,在本发明的方法中,化学机械抛光组合物含有杀生物剂,如KORDEX<sup>TM</sup> MLX (9.5-9.9%甲基-4-异噻唑啉-3-酮、89.1-89.5%水和≤1.0%相关反应产物)或含有活性成分2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的KATHON<sup>TM</sup> ICPIII,各自由The Dow Chemical Company制造(KATHON<sup>TM</sup>和KORDEX<sup>TM</sup>是The Dow Chemical Company的商标)。

[0032] 在本发明的抛光衬底的方法中,任选地,所提供的化学机械抛光组合物可以含有0.001重量%至0.1重量%,优选地,0.001重量%至0.05重量%,更优选地,0.01重量%至0.05重量%,仍更优选地,0.01重量%至0.025重量%的杀生物剂作为初始组分。

[0033] 任选地,在本发明的方法中,化学机械抛光组合物可以进一步包括消泡剂,如非离子表面活性剂,其包括酯、环氧乙烷、醇、乙氧基化物、硅化合物、氟化合物、醚、糖苷和其衍生物。阴离子醚硫酸盐,如十二烷基醚硫酸钠(SLES)以及钾盐和铵盐。表面活性剂也可以是两性表面活性剂。

[0034] 在本发明的抛光衬底的方法中,任选地,所提供的化学机械抛光组合物可以含有0.001重量%至0.1重量%,优选地,0.001重量%至0.05重量%,更优选地,0.01重量%至0.05重量%,仍更优选地,0.01重量%至0.025重量%的表面活性剂作为初始组分。

[0035] 任选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光组合物可以进一步包括阴离子聚合物。优选地,阴离子聚合物选自聚(丙烯酸)、聚(马来酸)和聚(乙烯基膦酸)。

[0036] 在本发明的抛光衬底的方法中,任选地,所提供的化学机械抛光组合物可以含有0.001重量%至1重量%,优选地,0.005重量%至0.5重量%,更优选地,0.02重量%至0.5重量%,仍更优选地,0.02重量%至0.1重量%的阴离子聚合物作为初始组分。

[0037] 优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光垫可以是本领域中已知的任何合适的抛光垫。本领域的普通技术人员知道选择用于本发明的方法中的合适的化学机械抛光垫。更优选地,在本发明的抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光垫选

自编织和非编织抛光垫。仍更优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光垫包含聚氨酯抛光层。最优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非编织衬垫的聚氨酯抛光层。优选地，所提供的化学机械抛光垫在抛光表面上具有至少一个槽。

[0038] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，将所提供的化学机械抛光组合物分配到在化学机械抛光垫与衬底之间的界面处或附近的所提供的化学机械抛光垫的抛光表面上。

[0039] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，在所提供的化学机械抛光垫与衬底之间的界面处建立动态接触，其中垂直于被抛光衬底的表面的下压力为0.69至34.5kPa。

[0040] 优选地，在本发明的抛光衬底的方法中，所提供的化学机械抛光组合物的钴去除速率 $\geq 2000 \text{ \AA/min}$ ，优选地 $\geq 2500 \text{ \AA/min}$ ，更优选地 $\geq 3000 \text{ \AA/min}$ ，仍更优选地 $\geq 4000 \text{ \AA/min}$ ，甚至更优选地 $\geq 4200 \text{ \AA/min}$ ，仍更优选地 $\geq 4700 \text{ \AA/min}$ ；并且Co:TiN选择性 $\geq 40:1$ ，优选地，Co:TiN选择性 $\geq 44:1$ ，更优选地，Co:TiN选择性 $\geq 60:1$ ，仍更优选地，Co:TiN选择性 $\geq 100:1$ ；并且其中Co:TiN选择性的更优选范围为44:1至140:1，或69:1至140:1；并且在200mm抛光机上，压板转速为93转/分钟，抛光头转速为87转/分钟，化学机械抛光组合物流动速率为200mL/min，标称下压力为13.8kPa；并且其中化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒和聚氨酯浸渍的非编织衬垫的聚氨酯抛光层。

[0041] 以下实施例旨在说明本发明的一个或多个实施例的Co:TiN去除速率选择性，但不旨在限制其范围。

[0042] 实例1

[0043] 浆料配制物

[0044] 表1和2中用于抛光研究的所有浆料是如以下程序中所述制备。将丙氨酸加入去离子水中并使用顶置式搅拌器(300-450RPM)混合直至完全溶解，得到最终丙氨酸浓度为0.9重量%，然后用稀KOH溶液(5%或45%)将pH值调至pH值大于7。从Fuso chemical Co., LTD获得以下胶态二氧化硅颗粒：Fuso PL-2L(23nm平均直径的球形胶态二氧化硅颗粒，20重量%固体，以原样使用)、Fuso SH-3(53nm平均直径的茧状胶态二氧化硅颗粒形成平均长度为70nm的结合球体，34重量%固体，以原样使用)、Fuso PL-3L(47nm平均直径的球形胶态二氧化硅颗粒，20重量%固体，以原样使用)、Fuso PL-2(37nm平均直径的茧状胶态二氧化硅颗粒形成平均长度为70nm的结合球体；20重量%固体，以原样使用)。从Merck KGaA的EMD Performance Materials获得以下胶态二氧化硅：K1598-B12(20nm平均直径的球形胶态二氧化硅颗粒，20重量%固体，以原样使用)和K1598-B25(38nm平均直径的球形胶态二氧化硅颗粒，30重量%固体，以原样使用)。搅拌下，将每种类型的胶态二氧化硅颗粒以特定重量%加入单独的浆料中，并使用KOH将最终pH值调至8。在搅拌下加入洁净室级(Cleanroom grade) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%溶液)以实现在最终浆液中0.4重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度。在抛光实验中，这些浆料是在加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的当天或第二天使用。

[0045] 表1

[0046] 本发明浆料

浆料#	丙氨酸 (重量%)	研磨剂类型 (重 量%)	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (重量%)
PS-1	0.9	Fuso PL-2L( 1% )	8	0.4
PS-2	0.9	Fuso PL-2L( 3% )	8	0.4
PS-3	0.9	K1598-B12( 1% )	8	0.4

[0048] 表2

[0049] 比较浆料

浆料#	丙氨酸 (重量%)	研磨剂类型 (重 量%)	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (重量%)
CS-1	0.9	Fuso SH-3 ( 1% )	8	0.4
CS-2	0.9	Fuso PL-3L( 1% )	8	0.4
CS-3	0.9	K1598-B25( 1% )	8	0.4
CS-4	0.9	K1598-B25( 3% )	8	0.4
CS-5	0.9	Fuso PL-2 ( 1% )	8	0.4

[0052] 实例2

[0053] 钻抛光实验

[0054] 用以上实例1中的表1和2中所公开的浆料进行以下钻和TiN抛光实验。

[0055] 表3

[0056] CMP抛光和清洁条件

抛光工具	应用的 MIRRA
抛光垫	IC1010-聚氨酯；肖氏 D ( Shore D ) 硬度为 57, 30 和 60 $\mu\text{m}$ 平均直径闭孔型孔隙和圆形槽，深度、宽度和间距分别为 760、510 和 3,050 $\mu\text{m}$
调节器	Saesol 8031C1-170 $\mu\text{m}$ 金刚石尺寸；40 $\mu\text{m}$ 金刚石凸起和 310 $\mu\text{m}$ 金刚石间距
工艺	2 PSI ( 13.8 kPa )，93/87 RPM、200 mL/min ( 下压力、压板转速/抛光头转速、浆料流动速率 )
CMP 后清洁	Synergy-ATMI PlanarClean <sup>TM</sup> 组成：乙醇胺 ( 1 至 10 重量% )，四甲基氢氧化铵 ( 1 至 10 重量% )，pH > 13.5 且稀释度 1:20。
抛光时间	Co 晶片：10 秒且 TiN 晶片：30 秒 ( 对 Co 和 TiN 设置不同的抛光时间是因为其去除速率和膜厚度不同，并且需要残留足够的 Co 膜以准确地测量去除速率 )
晶片	从 Novati 获得的 200 mm PVD 钴晶片 ( 约 1700 $\text{\AA}$ 厚 ) 和从 WaferNet 获得的 200 mm TiN 晶片 ( 约 2000 $\text{\AA}$ 厚 )

[0058] 将抛光的晶片传递通过流动ATMI PlanarClean化学品的DSS-200 Synergy<sup>TM</sup> (OnTrak) 双面晶片洗涤器，用来自KLA Tencor的RS200金属膜厚度测量工具测量钴和TiN去

除速率。抛光结果在表4中。

[0059] 表4

[0060] CMP抛光结果

[0061] 浆料#	PVD Co RR	TiN RR	选择性
	( Å/min )	( Å/min )	Co:TiN
PS-1	2535	57	44
PS-2	4294	62	69
PS-3	4766	34	140
CS-1	4269	1996	2
CS-2	1290	412	3
CS-3	2796	1026	3
CS-4	4256	1698	3
CS-5	4983	1582	3

[0062] 结果表明,平均粒径小于25nm的本发明的CMP浆料的Co:TiN去除速率选择性值为44及更大。相反,平均粒径为37nm或更大的比较浆料的Co:TiN去除速率选择性值为3或更小。与平均粒径较大的比较浆料相比,本发明的CMP浆料显示Co:TiN选择性的显著增加。