



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101767295 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200910258554. 0

(22) 申请日 2009. 12. 10

(30) 优先权数据

12/332, 816 2008. 12. 11 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料 CMP 控股股份
有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 刘振东

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 樊云飞 周承泽

(51) Int. Cl.

B24B 1/00 (2006. 01)

H01L 21/768 (2006. 01)

C09G 1/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007/102138 A3, 2007. 09. 13, 全文.

CN 101168647 A, 2008. 04. 30, 全文.

CN 1884410 A, 2006. 12. 27, 全文.

CN 1731567 A, 2006. 02. 08, 全文.

EP 1518910 A1, 2005. 03. 30, 全文.

审查员 丰茂

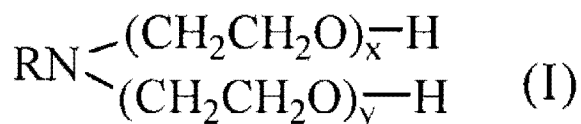
权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

化学机械抛光组合物及其相关方法

(57) 摘要

一种使用化学机械抛光组合物对基片进行化学机械抛光的方法, 所述基片在存在互连金属和低 k 介电材料中的至少一种的同时包含阻挡材料, 所述化学机械抛光组合物包含: 水; 1-40 重量 % 的平均粒度 $\leq 100\text{nm}$ 的磨粒; 0.001-5 重量 % 的季化合物; 下式 (I) 所示的物质:



其中, R 选自 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 芳基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 芳烷基和 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷芳基; x 为 0-20 的整数; y 为 0-20 的整数; $x+y \geq 1$; 所述化学机械抛光组合物的 pH 值 ≤ 5 。

1. 一种对基片进行化学机械抛光的方法,该方法包括:

提供基片,所述基片在存在互连金属和低 k 介电材料中的至少一种的同时包含阻挡材料;

提供化学机械抛光组合物,所述化学机械抛光组合物包含:水;1-40 重量%的平均粒度 $\leq 100\text{nm}$ 的磨料;0-10 重量%的氧化剂;0.001-5 重量%的季铵化合物,所述季铵化合物选自氢氧化四乙基铵,氢氧化四丙基铵,氢氧化四丙基铵,氢氧化四丁基铵,氢氧化四丁基铵,氢氧化四戊基铵,氢氧化四戊基铵,氢氧化四己基铵,氢氧化四己基铵,以及它们的混合物;0.01-0.05 重量%的式 (I) 所示的物质:



其中,R 选自 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 芳基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 芳烷基和 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷芳基;x 为 0-20 的整数;y 为 0-20 的整数; $x+y \geq 1$;所述化学机械抛光组合物的 pH 值 ≤ 5 ;

提供化学机械抛光垫;

在化学机械抛光垫和基片之间的界面处形成动态接触;

在化学机械抛光垫和基片之间的界面处或界面附近,将所述化学机械抛光组合物分配在所述化学机械抛光垫上;

从所述基片除去至少一部分的所述阻挡材料。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述基片在存在铜和低 k 介电碳掺杂氧化物膜的同时包含氮化钽。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述化学机械抛光组合物显示氮化钽/铜的去除速率选择性 ≥ 2 ,所述化学机械抛光组合物显示氮化钽/低 k 介电碳掺杂氧化物膜的去除速率选择性 ≥ 3 。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述基片在存在铜和低 k 介电碳掺杂氧化物膜的同时包含氮化钽,所述磨料是胶体二氧化硅,在以下操作条件下,所述化学机械抛光组合物显示氮化钽去除速率 $\geq 800\text{\AA}/\text{分钟}$:台板转速 93 转/分钟,支架转速 87 转/分钟,化学机械抛光组合物的流速 200 毫升/分钟,在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力,所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。

5. 一种对基片进行化学机械抛光的方法,该方法包括:

提供基片,所述基片在存在互连金属和低 k 介电材料中的至少一种的同时包含阻挡材料;

提供化学机械抛光组合物,所述化学机械抛光组合物包含:水;1-5 重量%的平均粒度为 20-30 纳米的胶体二氧化硅磨料;0.05-0.8 重量%的氧化剂;0-10 重量%的抑制剂;0.001-5 重量%的选自以下的季铵化合物,氢氧化四乙基铵,氢氧化四丙基铵,氢氧化四丙基铵,氢氧化四丁基铵,氢氧化四丁基铵,氢氧化四戊基铵,氢氧化四戊基铵,氢氧化四己基铵,氢氧化四己基铵,以及它们的混合物;0.01-0.05 重量%的下式 (I) 的物质:



其中, R 为源自天然来源的 C_8-C_{20} 烷基, 所述天然来源选自大豆油、脂油、椰子油、棕榈油和蓖麻油; x 是 0-20 的整数; y 是 0-20 的整数; $x+y \geq 1$; 所述化学机械抛光组合物的 pH 值 ≤ 5 ;

提供化学机械抛光垫;

在化学机械抛光垫和基片之间的界面处形成动态接触;

在化学机械抛光垫和基片之间的界面处或界面附近, 将所述化学机械抛光组合物分配在所述化学机械抛光垫上;

从所述基片除去至少一部分的所述阻挡材料。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 所述基片在存在铜和低 k 介电碳掺杂氧化物膜的同时包含氮化钽。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述化学机械抛光组合物显示氮化钽 / 铜的去除速率选择性 ≥ 2 , 所述化学机械抛光组合物显示氮化钽 / 低 k 介电碳掺杂氧化物膜的去除速率选择性 ≥ 3 。

8. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 在以下操作条件下, 所述化学机械抛光组合物显示氮化钽去除速率 $\geq 800 \text{Å} / \text{分钟}$: 台板转速 93 转 / 分钟, 支架转速 87 转 / 分钟, 化学机械抛光组合物的流速 200 毫升 / 分钟, 在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力, 所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。

9. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 在以下操作条件下, 所述化学机械抛光组合物显示氮化钽去除速率 $\geq 800 \text{Å} / \text{分钟}$: 台板转速 93 转 / 分钟, 支架转速 87 转 / 分钟, 化学机械抛光组合物的流速 200 毫升 / 分钟, 在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力, 所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。

10. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 在以下操作条件下, 所述化学机械抛光组合物显示氮化钽去除速率 $\geq 800 \text{Å} / \text{分钟}$: 台板转速 93 转 / 分钟, 支架转速 87 转 / 分钟, 化学机械抛光组合物的流速 200 毫升 / 分钟, 在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力, 所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。

11. 如权利要求 1 或 5 所述的方法, 其特征在于, 所述氢氧化四丙基铵是氢氧化四异丙基铵; 所述氢氧化四丁基铵选自氢氧化四异丁基铵、氢氧化四叔丁基铵和氢氧化四仲丁基铵。

12. 如权利要求 1 或 5 所述的方法, 其特征在于, 所述季铵化合物是氢氧化四丁基铵。

化学机械抛光组合物及其相关方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学机械抛光组合物及其使用方法。更具体来说,本发明涉及对在存在低-k 介电材料的同时包含阻挡材料的基片进行抛光的化学机械抛光组合物。

背景技术

[0002] 近年来,半导体工业在形成集成电路时越来越依赖于铜的电互连。这些铜的电互连具有低电阻率和高耐电迁移性。因为铜极易溶于许多的介电材料,例如二氧化硅以及低-K 或掺杂形式的二氧化硅,因此必须使用扩散阻挡层防止铜扩散到下面的介电材料中。常规的阻挡材料包括钽、氮化钽、钽-氮化硅、钛、氮化钛、钛-氮化硅、钛-氮化钛、钛-钨、钨、氮化钨和钨-氮化硅。

[0003] 随着人们对高密度集成电路的需求增加,制造商目前在制造包含多个金属互连结构的覆盖层的集成电路。在器件制造过程中,对每个互连层进行平面化改进了组装密度(packaging density)、工艺均匀性、产品质量,最重要的是使得芯片制造商们可以制造多层集成电路。芯片制造商依赖于化学-机械-平面化(CMP)作为用来制造平坦基片表面的有成本效益的方法。所述CMP法通常以两步工序进行。首先,抛光法使用特别用来快速除去铜的“第一步”浆液。例如,Carpio等在“铜CMP浆液化学的初始研究(Initial study on copper CMP slurry chemistries)”Thin Solid Films,262(1995)中揭示了使用5重量%的硝酸溶液有效地除去铜。类似地,Kondo等在美国专利第6,117,775号中揭示了使用硝酸和BTA除去铜。

[0004] 在初始除去铜步骤之后,使用“第二步”浆液除去阻挡材料。通常第二步浆液需要具有极佳的选择性,能够除去阻挡材料而不对互连结构的物理结构或者电性质造成负面影响。

[0005] 因为通常认为碱性抛光浆液的Ta/TaN去除速率远高于酸性浆液,因此工业中的第二步浆液的pH值为碱性至中性范围。中性至碱性pH值的阻挡层金属抛光浆液的另一个优点与人们需要在第二步抛光的过程中保留覆盖于阻挡金属之上的金属有关。金属去除速率应当极低,以减少金属互连的表面凹陷。

[0006] 在包含氧化剂的酸性浆液中,铜会有高去除速率和高静态蚀刻速率。但是,Cote等在美国专利第6,375,693号中揭示了一种用于阻挡材料的酸性CMP浆液。Cote等的浆液使用过氧化氢氧化剂、苯并三唑抑制剂和硫酸化的脂肪酸,在2-7.5的pH范围内操作。类似地,Wojtczak等在美国专利第6,409,781号中揭示了一种酸性抛光浆液,此种浆液依赖于碘酸钾氧化剂、亚氨基二乙酸作为铜腐蚀抑制剂、硝酸作为铜活化剂,来选择性抛光阻挡材料。

[0007] 未来的IC结构的低k和超低k集成结构要求在CMP步骤中金属材料 and 介电材料损失低。因此,用于阻挡材料去除的选择性浆液最有可能被采用。尽管中性至碱性的抛光浆液具有本领域技术人员已知的优点,例如如上所述的那些优点,但是这些浆液也会带来低的钽去除速率。另外,因为钽容易氧化,浆液中的氧化剂会与钽反应,在表面上形成氧化

层。

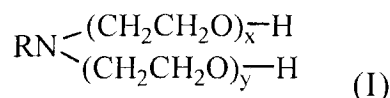
[0008] Liu 等在美国专利第 7, 300, 602 号中揭示了一种可用来在存在互连金属和介电材料的情况下除去阻挡材料的抛光组合物。Liu 等揭示了一种可用来在存在互连金属和介电材料的情况下除去阻挡材料的抛光溶液, 其包含 0.1-10 重量%的过氧化氢; 至少一种 pH 调节剂, 其选自硝酸、硫酸、盐酸和磷酸, 用来将抛光溶液的 pH 值调节到低于 3; 0.25-1.7 重量%的苯并三唑抑制剂, 其用来减小互连金属的去除速率, 0-10 重量%的表面活性剂; 0.01-10 重量%的胶体二氧化硅, 其平均粒度小于 50 纳米; 以及余量的水和附带的杂质。在垂直于晶片所测的抛光垫压力小于 15kPa 的情况下测得, 所述抛光溶液的氮化钽 / 铜的选择性至少为 3 : 1, 氮化钽 / TEOS 的选择性至少为 3 : 1。

[0009] 但是, 仍然存在能够相对于互连金属和介电材料选择性地除去阻挡材料的化学机械抛光 (CMP) 组合物的需求。

发明内容

[0010] 在本发明的一个方面, 提供一种对基片进行化学机械抛光的方法, 其包括: 提供基片, 所述基片在存在互连金属和低 -k 介电材料中的至少一种的同时包括阻挡材料; 提供化学机械抛光组合物, 所述化学机械抛光组合物包含: 水; 1-40 重量%的平均粒度 ≤ 100 纳米的磨料; 0-10 重量%的氧化剂; 0.001-5 重量%的季化合物 (quaternary compound); 下式 (I) 所示的物质:

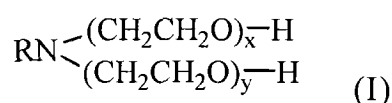
[0011]



[0012] 其中, R 选自 C₂-C₂₀ 烷基, C₂-C₂₀ 芳基, C₂-C₂₀ 芳烷基和 C₂-C₂₀ 烷芳基; x 是 0-20 的整数; y 是 0-20 的整数; x+y ≥ 1; 所述化学机械抛光组合物的 pH 值 ≤ 5; 提供化学机械抛光垫; 在化学机械抛光垫与基片之间的界面处形成动态接触; 在化学机械抛光垫和基片之间的界面处或者界面附近, 将所述化学机械抛光组合物分配在化学机械抛光垫上; 从基片上除去至少一部分的所述阻挡材料。

[0013] 在本发明的另一个方面, 提供一种对基片进行化学机械抛光的方法, 其包括: 提供基片, 所述基片在存在互连金属和低 -k 介电材料中的至少一种的同时包括阻挡材料; 提供化学机械抛光组合物, 所述化学机械抛光组合物包含: 水; 1-5 重量%的平均粒度为 20-30 纳米的胶体二氧化硅磨料; 0.05-0.8 重量%的氧化剂; 0-10 重量%的抑制剂; 0.001-5 重量%的选自以下的季化合物, 氢氧化四乙基铵, 氢氧化四丙基铵, 氢氧化四异丙基铵, 氢氧化四环丙基铵, 氢氧化四丁基铵, 氢氧化四异丁基铵, 氢氧化四叔丁基铵, 氢氧化四仲丁基铵, 氢氧化四环丁基铵, 氢氧化四戊基铵, 氢氧化四环戊基铵, 氢氧化四己基铵, 氢氧化四环己基铵, 以及它们的混合物; 0.01-0.1 重量%的下式 (I) 的物质:

[0014]



[0015] 其中, R 是源自天然来源的 C₈-C₂₀ 烷基, 所述天然来源选自大豆油、脂油、椰子油、棕榈油和蓖麻油; x 是 0-20 的整数; y 是 0-20 的整数; x+y ≥ 1; 所述化学机械抛光组合物的

pH 值 ≤ 5 ;提供化学机械抛光垫 ;在化学机械抛光垫和基片之间的界面处形成动态接触 ;在化学机械抛光垫和基片之间的界面处或者界面附近,将所述化学机械抛光组合物分配在所述化学机械抛光垫上 ;从基片上除去至少一部分的所述阻挡材料。

具体实施方式

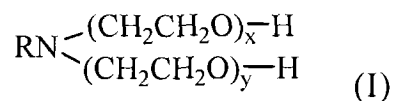
[0016] 本发明的化学机械抛光方法可以用来对在存在铜和低 -k 介电材料中的至少一种的同时包含阻挡材料的基片进行抛光。用于本发明方法的化学机械抛光组合物能够以相对于基片上其他材料的良好选择性提供高阻挡材料去除速率。

[0017] 在本发明的化学机械抛光方法中,所述阻挡材料可以选自钽、氮化钽、钽-氮化硅、钛、氮化钛、钛-氮化硅、钛-氮化钽、钛-氮化钨、钨、氮化钨和钨-氮化硅。较佳的是,所述阻挡材料是氮化钽。

[0018] 对于本说明书来说,低 k 介电材料包括低 k 和超低 k 材料(一些超低 k 材料不是基于硅的)。为了抛光低 k 和超低 k 介电材料,重要的是在抛光过程中保持低的向下压力,以将这些材料的分层或破裂减至最小。但是,采用低的向下压力会产生低的材料去除速率,从晶片生产能力来说,这是人们不希望看到的。与在低的向下压力条件下操作的常规酸性抛光溶液相比,本发明的化学机械抛光组合物具有高的阻挡材料去除速率。

[0019] 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物包含:水,磨料,季化合物,以及下式 (I) 所示的物质:

[0020]



[0021] 其中,R 选自 C_2 - C_{20} 烷基, C_2 - C_{20} 芳基, C_2 - C_{20} 芳烷基和 C_2 - C_{20} 烷芳基;优选 C_2 - C_{20} 烷基;更优选 C_8 - C_{20} 烷基;最优选源自天然来源的 C_8 - C_{20} 烷基,所述天然来源选自大豆油、脂油、椰子油、棕榈油和蓖麻油;x 是 0-20 的整数,优选 1-10 的整数,更优选 2-10 的整数,最优选 2-5 的整数;y 是 0-20 的整数,优选 1-10 的整数,更优选 2-10 的整数,最优选 2-5 的整数; $x+y \geq 1$;所述化学机械抛光组合物的 pH 值 ≤ 5 。

[0022] 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物中包含的水优选是去离子水和蒸馏水中的至少一种,以限制附带的杂质。

[0023] 适合用于本发明的化学机械抛光法中使用的化学机械抛光组合物的磨料包括:例如无机氧化物、无机氢氧化物、无机氢氧化物氧化物(inorganichydroxide oxide)、金属硼化物、金属碳化物、金属氮化物、聚合物颗粒、以及包含至少一种上述物质的混合物。合适的无机氧化物包括:例如二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铈(CeO_2)、氧化锰(MnO_2)、氧化钛(TiO_2),或者包含至少一种上述氧化物的组合。如果需要,也可使用这些无机氧化物的改性形式,例如有机聚合物涂覆的无机氧化物颗粒和无机物涂覆的颗粒。合适的金属碳化物、硼化物和氮化物包括:例如碳化硅、氮化硅、碳氮化硅(SiCN)、碳化硼、碳化钨、碳化锆、硼化铝、碳化钽、碳化钛、或包含上述金属碳化物、硼化物和氮化物中的至少一种的组合。较佳地,所述磨料是胶体二氧化硅磨料。适合用于本发明的化学机械抛光法的胶体二氧化硅磨料包含热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅和附聚二氧化硅中的至少一种。

[0024] 在本发明的一些实施方式中,用于化学机械抛光组合物的磨料是平均粒度 ≤ 100

纳米的胶体二氧化硅。在这些实施方式的一些方面,胶体二氧化硅的平均粒度为 1-100 纳米。在这些实施方式的一些方面,胶体二氧化硅的平均粒度为 1-50 纳米。在这些实施方式的一些方面,胶体二氧化硅的平均粒度为 1-40 纳米。在这些实施方式的一些方面,胶体二氧化硅的平均粒度为 1-30 纳米。在这些实施方式的一些方面,胶体二氧化硅的平均粒度为 20-30 纳米。

[0025] 在本发明的一些实施方式中,所用的化学机械抛光组合物包含 1-40 重量%的磨料。在这些实施方式的一些方面,所用的化学机械抛光组合物包含 1-25 重量%的磨料。在这些实施方式的一些方面,所用的化学机械抛光组合物包含 1-10 重量%的磨料。在这些实施方式的一些方面,所用的化学机械抛光组合物包含 1-5 重量%的磨料。

[0026] 在本发明的一些实施方式中,所用的化学机械抛光组合物包含 1-40 重量%、优选 1-25 重量%、更优选 1-10 重量%、最优选 1-5 重量%的胶体二氧化硅磨料,胶体二氧化硅磨料的平均粒度 ≤ 100 ,优选为 1-100 纳米,更优选为 1-50 纳米,更加优选为 1-40 纳米,再更加优选为 1-30 纳米,最优选为 20-30 纳米。

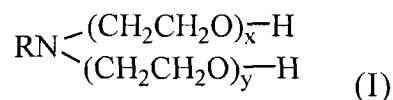
[0027] 在本发明的一些实施方式中,用于本发明的化学机械抛光方法的化学机械抛光组合物包含 0-10 重量%,优选 0.001-5 重量%,更优选 0.01-5 重量%,最优选 0.05-0.8 重量%的氧化剂。适合在用于本发明的方法的化学机械抛光组合物中使用的氧化剂包括例如过氧化氢 (H_2O_2)、单过硫酸盐、碘酸盐、过邻苯二甲酸镁、过乙酸和其它过酸、过硫酸盐、溴酸盐、高碘酸盐、硝酸盐、铁盐、铈盐、Mn(III) 盐、Mn(IV) 盐和 Mn(VI) 盐、银盐、铜盐、铬盐、钴盐、卤素、次氯酸盐以及它们的混合物。较佳的是,在用于本发明方法的化学机械抛光组合物中使用的氧化剂是过氧化氢。当化学机械抛光组合物包含不稳定的氧化剂(例如过氧化氢)的时候,优选在使用时将氧化剂混入所述化学机械抛光组合物中。

[0028] 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物还包含 0.001-5 重量%;更优选 0.005-3 重量%;更加优选 0.01-2 重量%的季化合物。适合用于化学机械抛光组合物的季化合物包括季铵化合物、季磷化合物和季锑化合物(quaternary antimony compound);优选季铵化合物。在本发明的一些实施方式中,所述季化合物是选自以下的季铵化合物:氢氧化四乙基铵,氢氧化四丙基铵,氢氧化四异丙基铵,氢氧化四环丙基铵,氢氧化四丁基铵,氢氧化四异丁基铵,氢氧化四叔丁基铵,氢氧化四仲丁基铵,氢氧化四环丁基铵,氢氧化四戊基铵,氢氧化四环戊基铵,氢氧化四己基铵,氢氧化四环己基铵,以及它们的混合物。最佳的是,所述季化合物是氢氧化四丁基铵(TBAH)。

[0029] 在本发明的一些实施方式中,所用的化学机械抛光组合物包含 0.001-5 重量%的氢氧化四丁基铵(TBAH)。在这些实施方式的一些方面,所化学机械抛光组合物包含 0.005-3 重量%的氢氧化四丁基铵(TBAH)。在这些实施方式的一些方面,化学机械抛光组合物包含 0.01-2 重量%的氢氧化四丁基铵(TBAH)。

[0030] 用于本发明的化学机械抛光方法的化学机械抛光组合物包含下式(I)所示的物质:

[0031]



[0032] 其中,R 选自 C_2 - C_{20} 烷基, C_2 - C_{20} 芳基, C_2 - C_{20} 芳烷基和 C_2 - C_{20} 烷芳基;优选 C_2 - C_{20} 烷

基；更优选 C_8-C_{20} 烷基；最优选源自天然来源的 C_8-C_{20} 烷基，所述天然来源选自大豆油、脂油、椰子油、棕榈油和蓖麻油； x 是 0-20 的整数，优选 1-10 的整数，更优选 2-10 的整数，最优选 2-5 的整数； y 是 0-20 的整数，优选 1-10 的整数，更优选 2-10 的整数，最优选 2-5 的整数； $x+y \geq 1$ 。较佳的是，用于本发明的化学机械抛光方法的化学机械抛光组合物包含 0.001-1 重量%、更优选 0.005-0.1 重量%、更加优选 0.01-0.1 重量%、最优选 0.01-0.05 重量%的式 (I) 的物质。

[0033] 用于本发明的化学机械抛光方法的化学机械抛光组合物任选包含抑制剂，用来控制非铁金属互连物（例如铜）由于静态蚀刻或者其它去除机理而被去除。调节抑制剂的浓度可以通过保护非铁金属互连免受静态蚀刻而调节非铁金属互连的去除速率。用于本发明的化学机械抛光方法的化学机械抛光组合物包含 0-10 重量%，优选 0.001-10 重量%，更优选 0.05-2 重量%的抑制剂。适合用于所述化学机械抛光组合物的抑制剂包括例如唑类抑制剂，这种抑制剂能够特别有效地用于包含铜和银互连的晶片的抛光。当对包含铜或银互连的基片进行抛光的时候，抑制剂优选选自苯并三唑 (BTA)、巯基苯并三唑 (MBT)、甲苯并三唑 (tolytriazole, TTA)、咪唑和它们的组合。最佳的是，当对包含铜或银互连的基片进行抛光的时候，抑制剂为 BTA。唑类抑制剂的组合能够增加或降低铜去除速率。

[0034] 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物任选包含防黄变剂。用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物包含 0-1 重量%、优选 0.0001-1 重量%的防黄变剂。适合用于所使用的化学机械抛光组合物的防黄变剂包括例如亚氨基二乙酸 (IDA)；乙二胺四乙酸 (EDTA)；乙酸；柠檬酸；乙酰乙酸乙酯；乙醇酸；乳酸；苹果酸；草酸；水杨酸；二乙基二硫代氨基甲酸钠；琥珀酸；酒石酸；巯基乙酸；甘氨酸；丙氨酸；天冬氨酸；乙二胺；三甲基二胺；丙二酸；戊二酸 (gluteric acid)；3-羟基丁酸；丙酸；邻苯二甲酸；间苯二甲酸；3-羟基水杨酸；3,5-二羟基水杨酸；五倍子酸；葡萄糖酸；邻苯二酚；连苯三酚；单宁酸；它们的盐，以及它们的混合物。较佳的是，防黄变剂选自亚氨基二乙酸 (IDA)、乙二胺四乙酸 (EDTA)、乙酸、柠檬酸、乙酰乙酸乙酯、乙醇酸、乳酸、苹果酸、草酸以及它们的混合物。更优选的是，防黄变剂选自亚氨基二乙酸 (IDA)，乙二胺四乙酸 (EDTA)，柠檬酸，马来酸以及它们的混合物。

[0035] 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物任选还包含选自分散剂、表面活性剂、缓冲剂、消泡剂和杀生物剂的另外的添加剂。

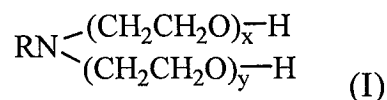
[0036] 用于本发明的化学机械抛光方法的化学机械抛光组合物的 pH 值 ≤ 5 ，优选为 2-4，更优选为 2-3。所用的化学机械抛光组合物可以包含无机 pH 调节剂。在本发明的一些实施方式中，pH 调节剂选自无机酸（例如硝酸、硫酸、盐酸和磷酸）。在这些实施方式的一些方面，pH 调节剂是硝酸 (HNO_3)。在这些实施方式的一些方面，pH 调节剂是磷酸。

[0037] 当 pH 值低于 3 的时候，即使磨料浓度较低，化学机械抛光组合物也可以提供高的阻挡金属去除速率。这种低磨料浓度可以通过减少不希望出现的磨料引起的缺陷（例如划痕），改进所述化学机械抛光法的抛光性能。另外，当 pH 值低于 3 的时候，可以用粒度较小的磨粒配制所述化学机械抛光组合物。例如，当粒度低至约 10 纳米的时候，仍然能够得到可以接受的阻挡材料（例如 Ta/TaN）去除速率。通过使用粒度较小的磨料，以低磨料浓度配制酸性化学机械抛光组合物，可以将抛光缺陷减少到优良的水平。

[0038] 本发明化学机械抛光方法中采用的化学机械抛光组合物使操作可以在低垂直抛

光垫压力下,例如在 7.5-15kPa,在一些情况下甚至低于 7.5kPa 的压力下进行。所述低的垂直抛光垫压力可以通过减少划痕以及其它不希望出现的抛光缺陷,并使脆性材料的损坏减至最小,来改进抛光性能。例如,低介电常数材料如果受到高压,会发生断裂或分层。另外,在本发明的化学机械抛光方法中使用化学机械抛光组合物得到的高的阻挡材料去除速率使有效的阻挡金属抛光可以采用低磨料浓度和小的粒度进行。

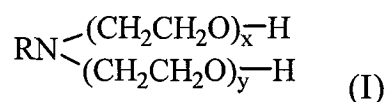
[0039]



[0040] 在本发明的一些实施方式中,基片在存在低 k 介电碳掺杂氧化物膜的同时包含氮化钽。在这些实施方式的一些方面,所述化学机械抛光组合物显示氮化钽/低 k 介电碳掺杂氧化物膜的去除速率选择性 ≥ 3 ;更优选 ≥ 5 ;更优选 ≥ 10 ;最优选 ≥ 20 。在这些实施方式的一些方面,所述化学机械抛光组合物显示氮化钽/低 k 介电碳掺杂氧化物膜的去除速率选择性为 ≥ 3 至 150;更优选为 ≥ 5 至 150;更优选为 ≥ 10 至 130;最优选为 ≥ 20 至 130。

[0041] 在本发明的一些实施方式,用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物包含:水;1-40 重量%,优选 1-25 重量%,更优选 1-10 重量%,最优选 1-5 重量%的磨料,所述磨料的平均粒度 $\leq 100\text{nm}$,优选为 1-100nm,更优选为 1-50nm,更加优选为 1-40nm,最优选为 20-30nm;0-10 重量%,优选 0.001-5 重量%,更优选 0.01-5 重量%,最优选 0.05-0.8 重量%的过氧化氢氧化剂;0.001-5 重量%的选自以下的季化合物:氢氧化四乙基铵,氢氧化四丙基铵,氢氧化四异丙基铵,氢氧化四环丙基铵,氢氧化四丁基铵,氢氧化四异丁基铵,氢氧化四叔丁基铵,氢氧化四仲丁基铵,氢氧化四环丁基铵,氢氧化四戊基铵,氢氧化四环戊基铵,氢氧化四己基铵,氢氧化四环己基铵,以及它们的混合物,优选选自氢氧化四乙基铵,氢氧化四丁基铵,以及它们的混合物,最优选氢氧化四丁基铵;0.001-0.1 重量%,优选 0.005-0.1 重量%,更优选 0.01-0.1 重量%,最优选 0.01-0.05 重量%的式 (I) 的物质:

[0042]

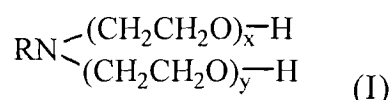


[0043] 其中,R 选自 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 芳基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 芳烷基和 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷芳基;优选 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基;更优选 $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ 烷基;最优选源自天然来源的 $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ 烷基,所述天然来源选自大豆油、脂油、椰子油、棕榈油和蓖麻油;x 是 0-20 的整数,优选 1-10 的整数,更优选 2-10 的整数,最优选 2-5 的整数;y 是 0-20 的整数,优选 1-10 的整数,更优选 2-10 的整数,最优选 2-5 的整数; $x+y \geq 1$;0-10 重量%,优选 0.001-10 重量%,更优选 0.005-2 重量%的抑制剂;以及 0-1 重量%,优选 0.0001-1 重量%的防黄变剂;其中,化学机械抛光组合物的 pH 值 ≤ 5 ,优选为 2-4,更优选为 2-3;提供化学机械抛光垫;在化学机械抛光垫和基片之间的界面处形成动态接触;在化学机械抛光垫和基片之间的界面处或界面附近,将所述化学机械抛光组合物分配在所述化学机械抛光垫上;从基片上除去至少一部分的所述阻挡材料。在这些实施方式的一些方面,基片在存在铜或低 k 介电碳掺杂氧化物膜(例如购自诺威勒斯系统股份有限公司(Novellus Systems, Inc.)的 Coral®低 k 介电碳掺杂氧化物膜晶片)的同时包含氮化钽。在这些实施方式的一些方面,在以下操作条件下,所述化学机械抛光组合物显示的氮化钽/铜的去除速率选择性 ≥ 2 ,优选 ≥ 5 ,最优选为 5-15;台板(platen)转速 93

转/分钟, 支架(carrier) 转速 87 转/分钟, 化学机械抛光组合物的流速 200 毫升/分钟, 在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力, 所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。在这些实施方式的一些方面, 在以下操作条件下, 所述化学机械抛光组合物显示氮化钽/低 k 介电碳掺杂氧化物膜的去除速率选择性 ≥ 3 , 优选 ≥ 5 , 更优选 ≥ 10 , 更加优选 ≥ 20 , 最优选为 20-130; 台板转速 93 转/分钟, 支架转速 87 转/分钟, 化学机械抛光组合物的流速 200 毫升/分钟, 在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力, 所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。在这些实施方式的一些方面, 在以下操作条件下, 所述化学机械抛光组合物显示氮化钽去除速率 $\geq 800 \text{ \AA}/\text{min}$, 优选 $\geq 1,000 \text{ \AA}/\text{min}$, 更优选 $\geq 1,500 \text{ \AA}/\text{min}$, 更加优选 1,000-2,500 $\text{ \AA}/\text{min}$, 最优选 1,500-2,000 $\text{ \AA}/\text{min}$; 台板转速 93 转/分钟, 支架转速 87 转/分钟, 化学机械抛光组合物的流速 200 毫升/分钟, 在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力, 所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。

[0044] 在本发明的一些实施方式, 用于本发明的化学机械抛光法的化学机械抛光组合物包含: 水; 1-40 重量%, 优选 1-25 重量%, 更优选 1-10 重量%, 最优选 1-5 重量% 的胶体二氧化硅磨料, 所述磨料的平均粒度 $\leq 100 \text{ nm}$, 优选为 1-100nm, 更优选为 1-50nm, 更加优选为 1-40nm, 最优选为 20-30nm; 0-10 重量%, 优选 0.001-5 重量%, 更优选 0.01-5 重量%, 最优选 0.05-0.8 重量% 的过氧化氢氧化剂; 0.001-5 重量%, 优选 0.005-3 重量%, 更优选 0.01-2 重量% 的选自以下的季化合物: 氢氧化四乙基铵, 氢氧化四丙基铵, 氢氧化四异丙基铵, 氢氧化四环丙基铵, 氢氧化四丁基铵, 氢氧化四异丁基铵, 氢氧化四叔丁基铵, 氢氧化四仲丁基铵, 氢氧化四环丁基铵, 氢氧化四戊基铵, 氢氧化四环戊基铵, 氢氧化四己基铵, 氢氧化四环己基铵, 以及它们的混合物, 优选选自氢氧化四乙基铵, 氢氧化四丁基铵, 以及它们的混合物, 最优选氢氧化四丁基铵; 0.001-0.1 重量%, 优选 0.005-0.1 重量%, 更优选 0.01-0.1 重量%, 最优选 0.01-0.05 重量% 的式 (I) 的物质:

[0045]



[0046] 其中, R 选自 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ 芳基, $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ 芳烷基和 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ 烷芳基; 优选 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ 烷基; 更优选 $\text{C}_8\text{--C}_{20}$ 烷基; 最优选源自天然来源的 $\text{C}_8\text{--C}_{20}$ 烷基, 所述天然来源选自大豆油、脂油、椰子油、棕榈油和蓖麻油; x 是 0-20 的整数, 优选 1-10 的整数, 更优选 2-10 的整数, 最优选 2-5 的整数; y 是 0-20 的整数, 优选 1-10 的整数, 更优选 2-10 的整数, 最优选 2-5 的整数; $x+y \geq 1$; 0-10 重量%, 优选 0.001-10 重量%, 更优选 0.005-2 重量% 的抑制剂; 以及 0-1 重量%, 优选 0.0001-1 重量% 的防黄变剂; 其中, 化学机械抛光组合物的 pH 值 ≤ 5 , 优选为 2-4, 更优选为 2-3; 提供化学机械抛光垫; 在化学机械抛光垫和基片之间的界面处形成动态接触; 在化学机械抛光垫和基片之间的界面处或界面附近, 将所述化学机械抛光组合物分配在所述化学机械抛光垫上; 从基片上除去至少一部分的所述阻挡材料。在这些实施方式的一些方面, 基片在存在铜或低 k 介电碳掺杂氧化物膜 (例如购自诺威勒斯系统股份有限公司 (Novellus Systems, Inc.) 的 Coral® 低 k 介电碳掺杂氧化物膜晶片) 的同时包含氮化钽。在这些实施方式的一些方面, 在以下操作条件下, 所述化学机械抛光组合物显

示氮化钽 / 铜的去除速率选择性 ≥ 2 , 优选 ≥ 5 , 最优选为 5-15 : 台板转速 93 转 / 分钟, 支架转速 87 转 / 分钟, 化学机械抛光组合物的流速 200 毫升 / 分钟, 在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力, 所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。在这些实施方式的一些方面, 在以下操作条件下, 所述化学机械抛光组合物显示氮化钽 / 低 k 介电碳掺杂氧化物膜的去除速率选择性 ≥ 3 , 优选 ≥ 5 , 更优选 ≥ 10 , 更优选 ≥ 20 , 最优选为 20-130 : 台板转速 93 转 / 分钟, 支架转速 87 转 / 分钟, 化学机械抛光组合物的流速 200 毫升 / 分钟, 在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力, 所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。在这些实施方式的一些方面, 在以下操作条件下, 所述化学机械抛光组合物显示氮化钽去除速率 $\geq 800\text{\AA}/\text{min}$, 优选 $\geq 1,000\text{\AA}/\text{min}$, 更优选 $\geq 1,500\text{\AA}/\text{min}$, 更加优选 1,000-2,500 $\text{\AA}/\text{min}$, 最优选 1,500-2,000 $\text{\AA}/\text{min}$: 台板转速 93 转 / 分钟, 支架转速 87 转 / 分钟, 化学机械抛光组合物的流速 200 毫升 / 分钟, 在 200 毫米的抛光机上施加 1.5psi 的垂直向下压力, 所述化学机械抛光垫包括含有聚合物空心微粒的聚氨酯抛光层以及聚氨酯浸渍的非织造子垫。

[0047] 现在将在以下实施例中详细描述本发明的一些实施方式。

[0048] 实施例

[0049] 化学机械抛光组合物

[0050] 测试的化学机械抛光组合物 (CMPC) 如表 1 所述。所述化学机械抛光组合物 A 是比较配方, 不包括在要求保护的本发明的范围之内。

[0051] 表 1

[0052]

CMPC	TBAH (wt %)	EDTA 酸型 (wt %) ^{††}	式 I 的物质 [‡] (重量 %)	磨料 [§] (重量 %)	H ₂ O ₂ (重量 %)	最终 pH
A	0.085	0.003842	0	4	0.6	2.8
1	0.085	0.003842	0.02	4	0.6	2.8
2	0.085	0.003842	0.10	4	0.6	2.8
3	0.085	0.003842	0.02	4	0.6	2.8
4	0.085	0.003842	0.10	4	0.6	2.8
5	0.085	0.003842	0.02	4	0.6	2.8
6	0.085	0.003842	0.10	4	0.6	2.8

[0053] [‡] 实施例 1 和 2 中使用的式 I 的物质是 **Chemeen® S-2**, 实施例 3 和 4 中使用的式 I 的物质是 **Chemeen® S-5**, 实施例 5 和 6 使用的式 I 的物质是 **Chemeen® T-5**。实施例中使用的 **Chemeen®** 物质购自 PPC 凯麦克斯股份有限公司 (PCC Chemax Inc.)。

[0054] [§] 实施例中使用的磨料是 AZ 电子材料公司 (AZ Electronic Materials) 制造的 **Klebosol® PL1598B25** 胶体二氧化硅。

[0055] 抛光测试:

[0056] 使用 200 毫米的敷层晶片 (blanket wafer), 对表 1 所述的化学机械抛光组合物进行测试, 具体来说, 所述晶片是 (A) TEOS 介电晶片; (B) **Coral®** 低 k 介电碳掺杂氧化物膜晶片 (购自诺威勒斯系统股份有限公司); (C) 氮化钽晶片; 以及 (D) 电镀铜晶片。使用 Strasbaugh nSpire™ CMP 系统 6EC 型旋转式抛光平台, 使用具有 1010 凹槽图案的 VisionPad™ 3500 聚氨酯抛光垫 (购自罗门哈斯电子材料 CMP 股份有限公司 (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.)) 对实施例中所有的敷层晶片进行抛光。用于所有实施例的抛光条件包括: 台板转速 93rpm; 支架转速 87rpm; 抛光介质流速 200ml/min, 向下

压力为 1.5psi。表 2 中列出了各个抛光实验的去除速率。注意去除速率是根据抛光之前和之后敷层晶片上的膜厚度计算的。具体来说,使用购自 KLA-Tencor 的 SpectraFX 200 光学薄膜度量系统测定 Coral®晶片和 TEOS 晶片的去除速率。使用购自创新设计工程股份有限公司 (CreativeDesign Engineering, Inc.) 的 ResMap168 型四点探针电阻率绘图系统测定电镀铜晶片和氮化钽晶片的去除速率。

[0057] 表 2

[0058]

CMPC	TEOS 去除速率 (Å/min)	Coral® 去除速率 (Å/min)	氮化钽去除速率 (Å/min)	铜去除速率 (Å/min)
A	928	141	1488	381
1	682	18	1585	269
2	8	23	17	310
3	720	17	1560	260
4	294	15	317	28
5	778	12	1528	208
6	106	30	22	216