



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117625325 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 01

(21) 申请号 202311393650.2

C11D 7/06 (2006.01)

(22) 申请日 2016.01.12

C11D 7/60 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01L 21/02 (2006.01)

62/102,614 2015.01.13 US

(62) 分案原申请数据

201680005695.X 2016.01.12

(71) 申请人 CMC材料股份有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 R·伊万诺夫 F·洪 柯政远

F·孙

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 邢岳

(51) Int. Cl.

C11D 7/32 (2006.01)

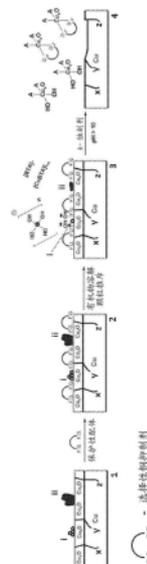
权利要求书1页 说明书24页 附图9页

(54) 发明名称

用于在化学机械抛光后清洁半导体晶片的清洁组合物及方法

(57) 摘要

本发明涉及用于在化学机械抛光后清洁半导体晶片的清洁组合物及方法。具体地说,本发明提供用于在化学机械抛光之后从半导体晶片清洁污染物的组合物。该清洁组合物含有一种或多种氢氧化季铵、一种或多种有机胺、一种或多种金属抑制剂、以及水。本发明还提供使用该清洁组合物的方法。



1. 清洁方法, 包括: (a) 提供半导体晶片, 其具有由该半导体晶片的化学机械抛光产生的污染物, 以及 (b) 使该半导体晶片的表面与组合物接触, 以便从该半导体晶片的该表面移除至少一些所述污染物, 该组合物包含:

- (a) 一种或多种氢氧化季铵, 其量有效地将该组合物的pH调节至10至14的pH,
- (b) 一种或多种有机胺,
- (c) 一种或多种金属抑制剂, 其选自嘌呤、唑类、嘧啶、噻唑、噻唑啉酮、及其组合, 及
- (d) 水,

其中, 该组合物进一步包含一种或多种二烷基羟胺或者其无机或有机的酸式盐, 其中, 该组合物适用于在化学机械抛光之后从半导体晶片移除污染物。

2. 权利要求1的方法, 其中, 所述污染物包括研磨剂颗粒、有机残留物、金属离子、垫碎屑及CMP副产物、或其任意组合。

3. 权利要求1的方法, 其中, 该晶片是包含金属导体的半导体晶片。

用于在化学机械抛光后清洁半导体晶片的清洁组合物及方法

[0001] 本申请是中国发明专利申请(发明名称:用于在化学机械抛光后清洁半导体晶片的清洁组合物及方法,申请日:2016年01月12日;申请号:201680005695.X)的分案申请。

背景技术

[0002] 半导体晶片典型地由其上已形成多个晶体管的基板(例如硅晶片)组成。晶体管以化学及物理方式连接至基板中并通过使用公知的多层共面互连物进行互连以形成功能电路。典型的多层互连物由叠层式薄膜组成,所述叠层式薄膜由(例如)以下中的一种或多种构成:钛(Ti)、钛氮化物(氮化钛)(TiN)、铜(Cu)、铝(Al)、钨(W)、钽(Ta)、钴(Co)、钌(Ru)或其任意组合。

[0003] 用于形成功能性多层共面互连物的传统技术涉及经由化学机械抛光(CMP)来对互连物的表面进行平面化。CMP涉及上覆第一层的同时发生的化学及机械抛光以暴露出其上已形成该第一层的非平面的第二层的表面(参见例如美国专利第4,671,851号;第4,910,155号;第4,944,836号;第6,592,776号;第7,524,347号;及第8,518,135号)。

[0004] CMP工艺典型地涉及抛光组合物(也称为抛光浆料),其含有在酸性或碱性溶液中的研磨剂颗粒(例如硅石(氧化硅,silica)或矾土(氧化铝,alumina))。在典型的CMP工艺中,晶片倒置地安装在CMP工具中的载体上。力推动载体及晶片朝着抛光垫向下。载体及晶片在位于CMP工具的抛光台上的旋转抛光垫的上方旋转。然后,在抛光工艺期间,在旋转晶片与旋转抛光垫之间引入抛光组合物。

[0005] 尽管常规的CMP工艺适用于进行抛光,但其易于在晶片表面上留下不合乎期望的污染物。具体地说,晶片表面通常受到抛光组合物的残余物(例如硅石或矾土研磨剂颗粒)及来自抛光组合物及所抛光材料的金属离子的污染。这样的污染物可对半导体晶片的性能具有不利影响。因此,在将抛光组合物施加至半导体表面之后,典型地在CMP完成之后利用水性清洁溶液从晶片表面洗去抛光组合物(参见例如美国专利第4,051,057号;第5,334,332号;第5,837,662号;第5,981,454号;第6,395,693号;及第6,541,434号,以及,美国专利公开第2009/0130849号)。

[0006] 典型的CMP后(post-CMP)清洁组合物在清洁半导体晶片方面尚未完全令人满意。举例而言,获得实现所抛光材料的低腐蚀及良好清洁这两者的清洁溶液已成为挑战。因此,本领域仍需要用于从半导体表面有效地清洁源自抛光组合物、抛光垫及所抛光材料的污染物并同时还使腐蚀最小化的组合物和/或方法。本发明试图提供这样的半导体清洁组合物。本发明的这些及其它优点将由在此提供的本发明的描述而明晰。

发明内容

[0007] 在一个方面中,本发明提供包含以下物质的组合物:(a)一种或多种氢氧化季铵,其量有效地将该组合物的pH调节至约10至约14的pH;(b)一种或多种有机胺;(c)一种或多种金属抑制剂,其选自嘌呤、唑类、嘧啶、噻唑、噻唑啉酮、多酚、巴比妥酸衍生物、席夫碱及其组合;以及(d)水。该组合物适用于在化学机械抛光之后从半导体晶片移除污染物。

[0008] 在另一方面中,本发明提供包括以下的清洁方法:(a)提供具有由半导体晶片的化学机械抛光产生的污染物的半导体晶片,以及,(b)使该半导体晶片的表面与根据本发明实施方式的清洁组合物接触,以便从该半导体晶片的表面移除至少一些污染物。

[0009] 在另一方面中,本发明提供用于抛光及清洁半导体晶片表面的方法,包括:(a)提供抛光垫、化学机械抛光组合物及半导体晶片;(b)使该半导体晶片与该抛光垫及该抛光组合物接触;(c)相对于半导体晶片的表面移动抛光垫,其中,抛光组合物位于其间,从而研磨半导体晶片的表面并由此抛光晶片的表面,使得晶片的经抛光表面含有来自化学机械抛光组合物的污染物;以及(d)使含有污染物的半导体晶片的经抛光表面与根据本发明实施方式的清洁组合物接触,以便从半导体晶片的经抛光表面移除至少一些污染物。

[0010] 具体地说,本发明包括:

[0011] 1. 组合物,包含:

[0012] (a) 一种或多种氢氧化季铵,其量有效地将该组合物的pH调节至约10至约14的pH,

[0013] (b) 一种或多种有机胺,

[0014] (c) 一种或多种金属抑制剂,其选自嘌呤、唑类、嘧啶、噻唑、噻唑啉酮、多酚、巴比妥酸衍生物、席夫碱及其组合,及

[0015] (d) 水,

[0016] 其中,该组合物适用于在化学机械抛光之后从半导体晶片移除污染物。

[0017] 2. 条目1的组合物,其中,该氢氧化季铵是乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH)、二乙基二甲基氢氧化铵(DEDMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAM)、四丙基氢氧化铵(TPAH)、四丁基氢氧化铵(TBAH)、三丁基甲基氢氧化铵、三丙基甲基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵(BTMAH)、三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH)或其任意组合。

[0018] 3. 条目2的组合物,其中,该氢氧化季铵是三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH)。

[0019] 4. 条目1的组合物,其中,该氢氧化季铵基于该组合物的总重量以约0.05重量%至约40重量%的量存在。

[0020] 5. 条目1的组合物,其中,该一种或多种有机胺是二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、甲基二乙醇胺(MDEA)、氨基乙基乙醇胺(氨基乙基氨基乙醇,AEAE)、三乙醇胺、二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、3-氨基-1-丙醇、2-二甲基氨基-2-甲基丙醇、2-甲基氨基乙醇、1-氨基-2-丙醇、2-(2-二甲基氨基)乙基)甲基氨基)乙醇、N,N'-双(2-羟基乙基)乙二胺、2-(叔丁基氨基)乙醇、2-二甲基氨基乙醇、2-氨基苯酚、1-氨基-2-丙醇、半胱胺、甘氨酸、二亚乙基三胺、五亚乙基六胺、N,N'-二-叔丁基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、乙二胺(En)、1,2-二氨基丙烷(Pn)、N-乙基乙二胺、单乙醇胺(MEA)、二甘醇胺(DGA)或其组合。

[0021] 6. 条目5的组合物,其中,该有机胺是乙二胺(En)。

[0022] 7. 条目5的组合物,其中,该有机胺是1,2-二氨基丙烷(Pn)。

[0023] 8. 条目5的组合物,其中,该有机胺是单乙醇胺(MEA)。

[0024] 9. 条目5的组合物,其中,该有机胺基于该组合物的总重量为约0.002重量%至约20重量%的量。

[0025] 10. 条目1的组合物,其中,该金属抑制剂是选自以下的嘌呤:鸟嘌呤、黄嘌呤、次黄嘌呤、茶碱、副黄嘌呤、可可碱、咖啡因、尿酸、腺苷、鸟苷或其任意组合。

[0026] 11. 条目1的组合物,其中,该金属抑制剂是选自以下的唑:3-氨基-5-甲基吡唑(3-

AMP)、3-氨基-1,2,4-三唑(3-ATA)、5-氨基四唑(5-ATA)、3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-ATA或胍唑)、1,2,4-三唑(TAZ)、1-氨基-1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1-氨基-1,2,3-三唑、1-氨基-5-甲基-1,2,3-三唑、2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(三聚氰胺)、1,2,4-三唑-3-甲酰胺、三氮唑核苷、5-巯基-1-苯基四唑或其任意组合。

[0027] 12. 条目1的组合物,其中,该金属抑制剂是选自以下的嘧啶:胞嘧啶、异胞嘧啶、叶酸、氨苯蝶啶、2-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2,4-二氨基-6-羟基嘧啶、6-氨基尿嘧啶或其任意组合。

[0028] 13. 条目1的组合物,其中,该金属抑制剂是选自以下的噻唑或噻唑啉酮:2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MIT)、2-氨基噻唑、2-氨基-1,3,4-噻二唑、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BIT)、6-乙酰基-2(3H)-苯并噻唑啉酮或其任意组合。

[0029] 14. 条目1的组合物,其中,该金属抑制剂是选自以下的多酚:儿茶酚、连苯三酚、间苯二酚、氢醌、五倍子酸或其任意组合。

[0030] 15. 条目1的组合物,其中,该金属抑制剂是巴比妥酸或1,3-二甲基巴比妥酸。

[0031] 16. 条目1的组合物,其中,该金属抑制剂是席夫碱,所述席夫碱选自通过1或2当量的乙酰丙酮(ACAC)、水杨醛(SAL)、4-甲基-5-咪唑甲醛、吡咯-2-甲醛、2-噻吩甲醛或其任意组合与1当量的羟胺、En、氨、烷基胺或其任意组合的反应制得的化合物。

[0032] 17. 条目1的组合物,其中,该金属抑制剂基于该组合物的总重量为约0.001重量%至约10重量%的量。

[0033] 18. 条目1的组合物,其中,该组合物进一步包含一种或多种二烷基羟胺或者其无机或有机的酸式盐。

[0034] 19. 条目18的组合物,其中,该二烷基羟胺是二乙基羟胺(DEHA)。

[0035] 20. 条目1的组合物,其中:

[0036] (a) 该氢氧化季铵基于该组合物的总重量以约0.05重量%至约40重量%的量存在,

[0037] (b) 该有机胺基于该组合物的总重量以约0.002重量%至约20重量%的量存在,

[0038] (c) 该金属抑制剂基于该组合物的总重量以约0.001重量%至约10重量%的量存在,

[0039] (d) 水基于该组合物的总重量以约30重量%至约99.9重量%的量存在;且

[0040] (e) 该组合物的pH为约10至约14。

[0041] 21. 清洁方法,包括:(a) 提供半导体晶片,其具有由该半导体晶片的化学机械抛光产生的污染物,以及(b) 使该半导体晶片的表面与条目1的组合物接触,以便从该半导体晶片的该表面移除至少一些所述污染物。

[0042] 22. 条目21的方法,其中,所述污染物包括研磨剂颗粒、有机残留物、金属离子、垫碎屑及CMP副产物、或其任意组合。

[0043] 23. 条目21的方法,其中,该晶片是包含金属导体的半导体晶片。

附图说明

[0044] 图1A及1B是半导体晶片在12,500倍放大率下的扫描电子显微照片(SEM),其说明腐蚀(corrosion)缺陷。

[0045] 图2A及2B是半导体晶片在12,500倍放大率下的SEM,其说明凹坑(pit)缺陷。

[0046] 图3是据信用以说明根据本发明实施方式的机理的示意性描述,尽管并不希望受限于任何具体理论。

[0047] 图4是据信用以说明根据本发明实施方式的机理的示意性描述,尽管并不希望受限于任何具体理论。

[0048] 图5是这样的图,该图是在将清洁组合物施加至含有铜的毯覆式晶片之后,基于以下内容的比较来对清洁组合物进行评估:(a)清洁能力,其中,与清洁相关的各种类型的缺陷(颗粒、残留物、掉落物(fall-on)、腐蚀及凹坑)的数量是由位于左侧的标记为“缺陷数量”的标度(scale)代表;与(b)粗糙度(以埃计),其由位于右侧的标记为“粗糙度(\AA)”的标度代表,如实施例1中所阐释的。

[0049] 图6是这样的图,该图是在将清洁组合物施加至含有铜的毯覆式晶片之后,基于清洁能力来对清洁组合物进行评估,其中,与清洁相关的各种类型的缺陷(颗粒、残留物及凹坑/腐蚀)的数量是由位于左侧的标记为“缺陷数量”的标度代表,如实施例2中所阐释的。

[0050] 图7是这样的图,该图是在将清洁组合物施加至含有铜的毯覆式晶片之后,基于清洁能力来对清洁组合物进行评估,其中,与清洁相关的各种类型的缺陷(颗粒、残留物及凹坑/腐蚀)的数量是由位于左侧的标记为“缺陷数量”的标度代表,如实施例3中所阐释的。

[0051] 图8是这样的图,该图是在将清洁组合物施加至含有铜的毯覆式晶片之后,基于清洁能力来对清洁组合物进行评估,其中,与清洁相关的各种类型的缺陷(颗粒、残留物及凹坑/腐蚀)的数量是由位于左侧的标记为“缺陷数量”的标度代表,如实施例4中所阐释的。

[0052] 图9是这样的图,该图是在将清洁组合物施加至含有铜的毯覆式晶片之后,基于以下内容的比较来对清洁组合物进行评估:(a)清洁能力,其中,与清洁相关的缺陷的数量是由位于左侧的标记为“缺陷数量”的标度代表;与(b)粗糙度(以埃计),其由位于右侧的标记为“粗糙度(\AA)”的标度代表,如实施例5中所阐释的。

具体实施方式

[0053] 本发明的实施方式提供用于在化学机械抛光(“CMP”)之后从基板(例如半导体晶片)清洁污染物的组合物及方法。具体地说,本发明的清洁组合物适用于移除本领域中已知的由CMP体系产生的污染物中的一些或全部。举例而言,来自抛光组合物及工艺的残余物可导致碎屑,所述碎屑可具有有机化合物(例如苯并三唑(BTA))、硅石、或其它研磨剂颗粒、表面活性剂、金属离子、抛光垫碎屑、CMP副产物(例如,具有有机配体的金属离子加合物)等的形式。这些残余物及其它污染物通过使用本文所公开的清洁组合物而数量减少或移除。

[0054] 令人惊讶且出人意料地,已发现:根据本发明实施方式的包含金属抑制剂与具有有机胺形式的强螯合剂的组合的清洁组合物相比于可获得的清洁组合物提供显著改善的清洁能力、降低的CMP后粗糙度、以及较低金属(例如铜)自半导体晶片的损失。在一些实施方式中,包括氢氧化季铵以调节pH为至少约10(例如,约10至14),使得置换配体(displaced ligand)及其它有机残留物可溶解以用于最佳清洁。

[0055] 不希望受限于任何具体理论,有机胺通常是具有小官能团的强螯合配体,其特征在于其置换或溶解基板(例如,晶片)表面上的污染物(例如来自金属-BTA加合物(例如,铜-

BTA加合物)的BTA)的能力,使得这些污染物可在清洁期间溶解。适宜的官能团的实例包括 NH_2 -、烷基-NH-、SH-、烷基-SH、R-S-R、OH-、 PH_2 -、烷基-PH-、和/或 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NH}$ 、 $\text{C}=\text{N}-\text{R}$ 、 $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 等。为了进行说明,污染物(例如,集中(concentrate)在金属(例如铜)表面上的BTA)可形成“岛”,即,在金属表面上的主要由具有少量金属(例如铜)离子的BTA构成的小的局部区域。由于这些岛是相对大的,因此,其可难以移除。本发明的实施方式与常规的清洁组合物相比在对这些岛进行移除的方面是更有效的。

[0056] 本发明涵盖了具有适宜的速率常数的侵蚀性和/或较小(不太,less)侵蚀性的有机胺,其以任何适宜的量存在于如以下阐述的各实施方式中。在一些实施方式中,包括一种或多种侵蚀性有机胺,其是单独的或者与一种或多种较小侵蚀性的有机胺组合。根据一些实施方式,令人惊讶且出人意料地,本发明人发现,与本领域中的信念相反,在金属抑制剂的存在下的少量(例如,小于约0.04重量%,诸如小于约0.03重量%或小于约0.01重量%,当呈稀释形式时)的侵蚀性有机胺有益地导致更佳清洁能力且具有低的缺陷和/或粗糙度。

[0057] 此外,据信,金属抑制剂的特征在于其阻止晶片表面上的金属(例如铜)的溶解的能力,仅留下污染物及来自CMP的残余物在清洁期间未受保护。据信,金属抑制剂及有机胺一起工作以有效地清洁和保护金属导体表面,因为金属抑制剂用于抑制金属表面受到由侵蚀性化学品(例如,铵碱(ammonium base)、有机胺、氧等)导致的不合乎期望的攻击,而侵蚀性有机胺用于从金属-有机化合物加合物置换金属-有机化合物加合物(例如Cu-BTA加合物)及有机化合物(例如BTA)。为了便于讨论,BTA或铜-BTA有时在下文中分别称为有机化合物或金属-有机加合物,但应理解,除非另有说明,否则该讨论适用于任何其它有机化合物或金属-有机加合物。

[0058] 此外,据信,氢氧化季铵碱使得半导体晶片的金属氧化物(例如,铜氧化物)表面上的研磨剂颗粒更可溶,使得研磨剂颗粒在清洁期间可发生溶解和/或移除。氢氧化季铵使金属氧化物(例如,铜氧化物)表面以及其上的研磨剂颗粒这两者带负电荷,导致研磨剂颗粒与所述表面排斥且所述研磨剂颗粒彼此排斥。据信,由于带负电荷的研磨剂颗粒与带负电荷的金属导体表面之间的较高的排斥力,清洁组合物的较高的pH允许更佳的颗粒移除。

[0059] 因此,本发明提供清洁组合物以及相关使用方法。在一些实施方式中,该组合物包含以下物质、由以下物质组成或基本上由以下物质组成:(a)一种或多种氢氧化季铵,其量有效地将该组合物的pH调节至约10至约14的pH;(b)一种或多种有机胺;(c)一种或多种金属抑制剂,其选自嘌呤、唑类、嘧啶、噻唑、噻唑啉酮、多酚、巴比妥酸衍生物、席夫碱(即,具有含碳-氮双键的官能团且氮原子连接至芳基或烷基的化合物)及组合;以及(d)水。本发明还提供清洁方法以及用于使用本发明的清洁组合物抛光及清洁半导体晶片表面的方法。

[0060] 令人惊讶且出人意料地,已发现,本发明的清洁组合物有效地清洁基板(例如半导体晶片)。如本领域普通技术人员应理解的,可基于如下来评估清洁的效能:在已经发生CMP后清洁之后,目视观测残留在晶片表面上的缺陷。典型地,与清洁相关的缺陷可分为以下类型:颗粒、颗粒聚集体、小的有机残留物、大的有机残留物、掉落物颗粒、腐蚀及凹坑。颗粒定义为来自先前抛光的残余物。颗粒聚集体是许多的颗粒的群组(即,接触着的两个或更多个颗粒)。小的有机残留物说明尺寸小于1微米的残留物,而大的有机残留物说明大于1微米的残留物。掉落物颗粒定义为任何形状的大颗粒。掉落物颗粒可从空气沉淀在晶片表面上。其

也可在晶片的相对侧的侧面上且由于连接或运动而达到所抛光的晶片的侧面。在任一情形中,掉落物颗粒的数量典型地极低且可利用空气移除。由图1A及1B的SEM说明的腐蚀缺陷是在晶片表面上的高的局部粗糙度。由图2A及2B的SEM说明的凹坑缺陷是面积小且被认为较深、更为显著的腐蚀缺陷。腐蚀及凹坑缺陷不利地影响粗糙度,因为其增大了基板(例如,晶片)表面上的最高点与最低点之间的平均距离。

[0061] 令人惊讶且出人意料地,已发现,使用根据本发明实施方式的组合物对半导体晶片进行CMP后清洁导致了低的总缺陷数量,同时还避免、降低或消除了CMP后粗糙度(post-CMP roughness)且防止了由其形成位于半导体晶片上的金属导体的金属的溶解。在实施CMP后清洁(post-CMP cleaning)之后,期望晶片表面上剩余的总缺陷数量低,例如少于约500个缺陷,例如少于约450个缺陷、少于约400个缺陷、少于约350个缺陷、少于约300个缺陷、少于约250个缺陷、少于约200个缺陷、少于约150个缺陷、少于约100个缺陷、或少于约50个缺陷。对于日益先进的技术节点(technical node),凹坑及腐蚀缺陷是特别不合乎期望的,因为金属导体表面导电性可随任何类型的腐蚀缺陷数量的增加而以指数方式快速下降。本发明实施方式有利地降低这样的凹坑及腐蚀缺陷的数量,使得促进低CMP后粗糙度。因此,根据本发明的一些实施方式,期望腐蚀和/或凹坑缺陷的数量少于约10个缺陷,例如少于约5个缺陷、少于约2个缺陷或少于约1个缺陷。

[0062] 适于清洁的基板

[0063] 本发明清洁组合物对于在集成电路及其它微型器件的制造中所用的宽范围的半导体晶片具有适用性。典型地,半导体晶片包括绝缘体及导电剂。本发明的清洁组合物可用于清洁含有各种这样的绝缘体及导电剂的基板。举例而言,在一些实施方式中,铜可为适宜的导电剂且硅氧化物(silicon oxide)(例如,掺杂有碳的硅氧化物)可用作绝缘体。可包括其它层以包括钛氮化物、钽氮化物或反应性金属(例如钴金属),以增强铜与(例如)相对于二氧化硅或其它材料具有相对低介电常数的材料之间的界面。理解,层可通过任何适宜方法施加,例如化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、电镀等。在CMP之后,使用本发明清洁组合物通过移除原本将干扰且阻碍导电性的污染物而合乎期望地增强导电性。

[0064] 在一些实施方式中,晶片是包含金属导体的半导体晶片。金属导体可从任何适宜金属形成。举例而言,在一些实施方式中,金属导体从至少铜、钨、钼、钴、钇或其任意组合形成。半导体晶片可包含低-k介电材料。

[0065] 本发明的清洁组合物可基于晶片上的材料对清洁组合物中各种元素(element)的亲性和性来对晶片的具体组分进行调整。本文所述清洁组合物中的合乎期望的金属抑制剂可视为待保护的金属进行选择。尽管并不希望受限于任何具体理论,但已发现,根据硬和软(Lewis)的酸和碱(HSAB)理论,铜一般偏好氮超过氧,而钨偏好氧。作为进一步实例,钴对氧及氮具有亲和性;铜(I)对硫及氮具有最高亲和性且对氧的亲和性小得多;且铜(II)对氧及氮具有亲和性,但对硫的亲和性小得多。因此,根据本发明实施方式可选择含有这样的各种元素的金属抑制剂以解决所期望的金属。

[0066] 在一些实施方式中,半导体晶片可具有常规的节点组态(configuration),例如135nm或更低、110nm或更低、95nm或更低、65nm或更低、45nm或更低、32nm或更低、等等的技术节点。然而,在一些实施方式中,本发明清洁组合物尤其适用于先进节点应用(例如,28nm或更低、22nm或更低、18nm或更低、16nm或更低、14nm或更低、10nm或更低、等等的技术节

点)。理解,随着节点技术变得更加先进,CMP后不存在粗糙度和/或腐蚀变得更加重要,这是因为:随着晶片上的特征的相对尺寸变得越来越小,粗糙度及腐蚀的效应对导电性的不利影响增加。

[0067] 由于本发明清洁组合物与常规清洁组合物相比呈现的显著进步,粗糙度和/或腐蚀的程度降低且可以更好性能性质达成更先进的节点抛光。举例而言,根据本发明实施方式,使用本发明清洁组合物可允许半导体晶片上的增强的导电性。理解,粗糙度是表面上最高点与最低点之间的平均距离,通常以埃(Å)量测。在一些实施方式中,使用本发明的清洁组合物可产生的粗糙度为约3Å或更低,例如约2.5Å或更低、约2Å或更低、等等,这对于先进节点应用尤其有用。然而,如所指出的,本发明的清洁组合物并不限于与先进节点晶片一起使用且可视需要用于抛光其它工件。

[0068] 本发明的清洁组合物可用于清洁含有各种材料的工件(例如半导体晶片),所述材料的特征在于相对于二氧化硅的任何适宜的介电常数。在一些实施方式中,工件的至少一部分能够包括可相对于二氧化硅展现出相对低介电常数(例如,约3.5或更低,例如,约3或更低、约2.5或更低、约2或更低、约1.5或更低、或约1或更低的低介电常数)的材料。这样的材料可包括(例如)本领域中已知的有机聚合物膜或纳米多孔低-k介电膜(例如,从Applied Materials, Inc., Santa Clara, CA购得的各种BLACK DIAMOND™产品)。

[0069] 可选择地,或者此外,工件的至少一部分可包括介电常数为约1或更高(例如,约1.5或更高、约2或更高、约2.5或更高、约3或更高、或约3.5或更高)的材料,例如纳米多孔膜或有机聚合物膜。因此,工件可含有具有以上述端点中的任两者为界限的介电常数的材料。举例而言,工件可含有介电常数介于约1与约3.5之间(例如,介于约2与约3之间、介于约2与约3.5之间、介于约2.5与约3之间、介于约2.5与约3.5之间)的材料。

[0070] 氢氧化季铵

[0071] 在优选实施方式中可使用任何适宜氢氧化季铵,只要其能够视需要调节清洁组合物的pH至至少约10、例如10至14即可。氢氧化季铵的适宜实例包括乙基三甲基氢氧化铵(ETMAH)、二乙基二甲基氢氧化铵(DEDMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAM)、四丙基氢氧化铵(TPAH)、四丁基氢氧化铵(TBAH)、三丁基甲基氢氧化铵、三丙基甲基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵(BTMAH)、三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH)或其任意组合。

[0072] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是THEMAH。在一些实施方式中期望THEMAH,因为其易于获得的原材料且已发现具有螯合性质。

[0073] 氢氧化季铵(例如THEMAH)可以适于将本发明清洁组合物的pH调节至约10至约14的任何量存在。在一些实施方式中,氢氧化季铵是以以下量存在:约0.05重量%至约40重量%,例如约0.1重量%至约40重量%、约0.1重量%至约0.2重量%、约0.2重量%至约5重量%、约5重量%至约10重量%、约10重量%至约20重量%、约20重量%至约25重量%、或约25重量%至约40重量%。举例而言,在一些实施方式中,氢氧化季铵当呈稀释形式时是以约0.05重量%至约0.2重量%的量存在。另外,在一些实施方式中,氢氧化季铵当呈浓缩形式(例如,50倍浓缩物)时的量是约2.5重量%至约10重量%。在其中氢氧化季铵呈浓缩形式的进一步的实施方式中,氢氧化季铵的量是约10重量%至约40重量%(例如,200倍浓缩物)。

[0074] 理解,一般而言,在根据本发明实施方式的组合物中的一种或多种成分的实际量

(例如,一种或多种氢氧化季铵、一种或多种有机胺、一种或多种金属抑制剂和/或一种或多种二烷基羟胺或者其无机或有机的酸式盐)可视所期望的稀释或浓缩的程度而变化。就此而言,一些实施方式可以浓缩物的形式(例如,50倍浓缩物、100倍浓缩物、200倍浓缩物等)包装,其中水可(例如)在使用时(例如,由最终使用者)随后添加以稀释溶液,或溶液可以稀释形式包装,其中已包括水。举例而言,在一些实施方式中,各成分和/或溶液作为整体的浓缩形式可有利于容易的运输、分配及销售。然而,在其它实施方式中,各成分和/或溶液作为整体可呈稀释形式,例如,以简化最终使用。因此,此处及全文针对上文所提及成分的重量范围可以是指稀释或浓缩的范围。

[0075] 因此,各成分可以适于最终使用的稀释形式或以经浓缩且然后稀释的形式(例如,2倍、5倍、10倍、25倍、40倍、50倍、60倍、70倍、100倍、125倍、150倍、175倍、200倍等至稀释形式)存在。当浓缩物利用等体积水(例如,分别利用1等体积水、4等体积水、9等体积水、24等体积水、39等体积水、49等体积水、59等体积水、69等体积水、99等体积水、124等体积水、149等体积水、174等体积水、或199等体积水)稀释时,各成分将以在下文针对各组分阐释的稀释范围内的量存在于本发明的实施方式中。此外,如本领域普通技术人员所理解的,浓缩物可在最终溶液中含有适当分数的水。举例而言,在一些应用(例如清洁组合物)中,浓缩物可在最终清洁组合物中含有适当分数的水,以确保如下的一种或多种化合物至少部分或完全地溶于浓缩物中:所述化合物使低最终金属表面粗糙度、腐蚀的产生增加和/或使污染物(例如研磨剂颗粒、金属离子及本文所讨论的其它残留物)的有效移除增加。

[0076] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是以稀释形式以以下量存在:约0.05重量%至约0.2重量%,例如约0.05重量%至约0.18重量%、约0.05重量%至约0.16重量%、约0.05重量%至约0.14重量%、约0.05重量%至约0.12重量%、约0.05重量%至约0.1重量%、约0.05重量%至约0.08重量%、约0.08重量%至约0.2重量%、约0.08重量%至约0.18重量%、约0.08重量%至约0.16重量%、约0.08重量%至约0.14重量%、约0.08重量%至约0.12重量%、约0.08重量%至约0.1重量%、约0.1重量%至约0.2重量%、约0.1重量%至约0.18重量%、约0.1重量%至约0.16重量%、约0.1重量%至约0.14重量%、约0.1重量%至约0.12重量%、约0.1重量%至约0.2重量%、约0.12重量%至约0.18重量%、约0.12重量%至约0.16重量%、约0.12重量%至约0.14重量%、约0.14重量%至约0.2重量%、约0.14重量%至约0.18重量%、或约0.14重量%至约0.16重量%。

[0077] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是以浓缩形式(例如,50倍浓缩物)以以下量存在:约2.5重量%至约10重量%,例如约2.5重量%至约9重量%、约2.5重量%至约8重量%、约2.5重量%至约7重量%、约2.5重量%至约6重量%、约2.5重量%至约5重量%、约5重量%至约10重量%、约5重量%至约9重量%、约5重量%至约8重量%、约5重量%至约7重量%、约5重量%至约6重量%、约6重量%至约10重量%、约6重量%至约9重量%、约6重量%至约8重量%、约6重量%至约7重量%、约7重量%至约10重量%、约7重量%至约9重量%、约7重量%至约8重量%、约8重量%至约10重量%、约8重量%至约9重量%、或约9重量%至约10重量%。

[0078] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是以浓缩形式(例如,200倍浓缩物)以以下量存在:约10重量%至约40重量%,例如约10重量%至约35重量%、约10重量%至约30重量%、约10重量%至约25重量%、约10重量%至约20重量%、约10重量%至约15重量%、约20重

量%至约40重量%、约20重量%至约35重量%、约20重量%至约30重量%、约20重量%至约25重量%、约25重量%至约40重量%、约25重量%至约35重量%、约25重量%至约30重量%、约30重量%至约40重量%、约30重量%至约35重量%、或约35重量%至约40重量%。

[0079] 本发明的清洁组合物通常具有至少约10 (例如,约10至约14)的pH。在优选实施方式中,清洁组合物的pH为约10至约13,例如约10至约12、约10至约11、约11至约13、约11至约12或约12至约13。不希望受限于任何具体理论,据信,在一些实施方式中,高浓度的氢氧化季铵产生经改善的清洁能力。据信,高pH是(例如)促进有机化合物(例如从金属-BTA加合物(例如铜-BTA加合物)置换的BTA)的溶解所期望的。此外,据信,高pH将负电荷赋予晶片表面(包括导电剂及绝缘体)及研磨剂颗粒,这使其彼此排斥。负表面电荷增加晶片表面的亲水性,由此防止含有机物(例如BTA)的副产物在绝缘体表面上的重新沉淀并改善表面润湿性(亲水性)。

[0080] 有机胺

[0081] 在本发明的实施方式中,可使用任何适宜的有机胺。在优选实施方式中,有机胺是强螯合配体,其特征在于其与金属离子形成稳定络合物并置换其它配体。呈有机胺形式的强螯合配体通常具有高螯合效应、具有极高电子密度供给能力的原子(例如,氮、磷、硫及氧)以及小的尺寸或几何因子。

[0082] 有机胺可具有任何适宜的速率常数,使得其允许良好清洁能力(例如,胺置换BTA或溶解金属-BTA加合物的能力)且产生低腐蚀。在一些实施方式中,具有普遍高速率常数的有机胺可为合乎期望的。普遍高速率常数指示在温度、压力、pH等的相关条件下的对于金属离子的快速反应配体及强配体,而普遍低速率常数指示较慢的反应配体且因此指示弱配体。为了进行说明,根据本发明实施方式,Cu对氮具有亲合性,使得乙二胺(En)将是具有高速率常数的强配体,而Cu(I)对氧不具有亲合性,使得单乙醇胺(MEA)将弱于En且MEA的速率常数将低若干数量级。因此,高速率常数描述侵蚀性有机胺(例如,En及丙二胺(Pn))。尽管并不希望受限于任何具体理论,据信,普遍高速率常数促进侵蚀性有机胺溶解特别的金属、金属盐、氢氧化物、氧化物以及具有其它有机及无机配体的金属加合物的能力。

[0083] 在一些实施方式中,具有相对较低速率常数的有机胺可为合乎期望的。相对较低速率常数描述较小侵蚀性的有机胺(例如,MEA)。此外,据信,在一些实施方式中,可期望具有相对较低速率常数的有机胺(即,较小侵蚀性的有机胺)以产生降低的CMP后粗糙度。在一些实施方式中,为达成清洁及低腐蚀的平衡,可以本文所述量使用侵蚀性有机胺及较小侵蚀性的有机胺的组合。理解,如同本文所定义的其它组分(例如,氢氧化季铵等)一样,此处有机胺的单数形式的使用将涵盖超过一种。

[0084] 尽管并不希望受限于任何具体理论,但据信,给定的有机胺的速率常数、反应速率及浓度与其在进行CMP之后清洁基板及产生低粗糙度的能力相关联。反应速率阐述有机胺多快地置换有机化合物(例如BTA)或附接至金属-有机加合物(例如铜-BTA加合物)并将金属-有机物从聚金属-有机化合物加合物输送至溶液。反应速率与速率常数及胺浓度成比例。因此,胺浓度越高,反应速率越高。此外,据信,当比较两种有机胺时,考虑其速率常数可尤其有用,且在一些实施方式中甚至比其反应速率及浓度更有用。举例而言,侵蚀性有机胺的速率常数将比具有相对较小侵蚀性的有机胺高若干数量级(例如,5-10个数量级)。

[0085] 在期望侵蚀性有机胺的一些实施方式中,据信,少量的侵蚀性有机胺由于其反应

速率及速率常数而允许配体(例如BTA)发生置换。因此,据信,清洁能力在包括侵蚀性有机胺的本发明实施方式中得到改善。在各实施方式中,侵蚀性有机胺即使在较低浓度(例如,低10倍)下亦将比较小侵蚀性的有机胺更快地反应且能够在相同时期内(例如,30-60秒)移除更多污染物。根据本发明实施方式,可使用的侵蚀性有机胺(例如,具有普遍高速率常数的那些)的实例尤其是氨基乙基乙醇胺(氨基乙基氨基乙醇,AEAE)、N,N'-双(2-羟基乙基)乙二胺、N,N'-二-叔丁基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、En、Pn及N-乙基乙二胺。

[0086] 此外,在期望较小侵蚀性的有机胺的一些实施方式中,达成与包括更具侵蚀性的有机胺的本发明实施方式类似的清洁能力的能力可受限于较小侵蚀性的有机胺的化学性质。尽管清洁能力可利用增加较小侵蚀性的有机胺的量进行改善,但用于促进相当的清洁能力而需要的较小侵蚀性的有机胺的量将在空间上限制其它组分(例如,氢氧化季铵)的所需量。

[0087] 然而,尽管据信,包括较小侵蚀性的有机胺的本发明实施方式在清洁能力方面不太有效,但亦据信,这样的实施方式与包括侵蚀性有机胺的实施方式相比可产生合乎期望地低的CMP后粗糙度。因此,根据一些实施方式,可包括较小侵蚀性的有机胺以限制CMP后粗糙度,所述较小侵蚀性的有机胺单独或与侵蚀性有机胺组合。在其它实施方式中,较低量的侵蚀性有机胺优选用于良好清洁能力与较低CMP后粗糙度的平衡。

[0088] 强螯合配体的适宜实例包括(但不限于)二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、甲基二乙醇胺(MDEA)、氨基乙基乙醇胺(氨基乙基氨基乙醇,AEAE)、三乙醇胺、二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、3-氨基-1-丙醇、2-二甲基氨基-2-甲基丙醇、2-甲基氨基乙醇、1-氨基-2-丙醇、2-(2-二甲基氨基)乙基)甲基氨基)乙醇、N,N'-双(2-羟基乙基)乙二胺)、2-(叔丁基氨基)乙醇、2-二甲基氨基乙醇、2-氨基苯酚、1-氨基-2-丙醇、半胱胺、甘氨酸、二亚乙基三胺、五亚乙基六胺、N,N'-二-叔丁基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、乙二胺(En)、1,2-二氨基丙烷(Pn)、N-乙基乙二胺、单乙醇胺(MEA)、二甘醇胺(DGA)或其组合。具有高螯合效应、具有极高电子密度供给能力的原子以及小的尺寸或几何因子的其它有机胺对于本领域普通技术人员将是易于明晰的。

[0089] 在一些实施方式中,该有机胺是乙二胺(En)、1,2-二氨基丙烷(Pn)、氨基乙基氨基乙醇(AEAE)、N-乙基乙二胺、单乙醇胺(MEA)、二甘醇胺(DGA)或其组合。举例而言,在一些实施方式中,该有机胺是乙二胺(En)。在其它实施方式中,该有机胺是1,2-二氨基丙烷(Pn)、或En与Pn的组合。在进一步的实施方式中,该有机胺是单乙醇胺(MEA)。

[0090] 不希望受限于任何具体理论,据信,在一些实施方式中,呈有机胺形式的强螯合配体的量有效地从金属(例如铜)表面移除有机残留物。在一些实施方式中,呈有机胺形式的强螯合配体的量有效地从金属-BTA加合物(例如铜-BTA加合物)置换BTA。此外,据信,呈有机胺形式的强螯合配体的量有效地溶解金属-BTA加合物并产生水溶性混合配体络合物(例如, $(\text{胺})_x\text{-Cu-(BTA)}_y$)。为了有效地与金属-BTA(例如铜-BTA)相互作用,据信,强螯合配体不能太大而没有足够空间通过达到中心金属离子来置换BTA和/或产生可溶性混合配体络合物。强螯合配体应本身能够定位于BTA前面以对其进行置换。

[0091] 侵蚀性有机胺及较小侵蚀性的有机胺可单独或组合地以任何适宜的量存在。在一些实施方式中,有机胺可以约0.002重量%至约20重量%的量存在。在一些实施方式中,稀释形式将处于此范围的较低端且浓缩形式将处于此范围的较高端。另外,在一些实施方式

中,更具侵蚀性的有机胺将处于该范围的较低端且较小侵蚀性的有机胺可处于该范围的较高端。举例而言,该有机胺可以约0.002重量%至约15重量%、例如约0.002重量%至约10重量%、约0.002重量%至约5重量%、或约0.002重量%至约1重量%的量存在。

[0092] 举例而言,在一些实施方式中,侵蚀性有机胺呈稀释形式时的量可为约0.002重量%至约0.1重量%。在浓缩形式中,该量可视浓缩程度而变。举例而言,侵蚀性有机胺在50倍浓缩物中可以约0.1重量%至约5重量%的量、或在200倍浓缩物以约0.4重量%至约20重量%的量存在。

[0093] 在一些实施方式中,侵蚀性有机胺可以稀释形式以以下量存在:约0.002重量%至约0.1重量%,例如约0.002重量%至约0.08重量%、约0.002重量%至约0.05重量%、约0.002重量%至约0.4重量%、约0.002重量%至约0.03重量%、约0.002重量%至约0.3重量%、约0.002重量%至约0.01重量%、约0.002重量%至约0.008重量%、约0.002重量%至约0.005重量%、约0.005重量%至约0.1重量%、约0.005重量%至约0.08重量%、约0.003重量%至约0.4重量%、约0.005重量%至约0.05重量%、约0.005重量%至约0.03重量%、约0.002重量%至约0.2重量%、约0.005重量%至约0.01重量%、约0.005重量%至约0.008重量%、约0.01重量%至约0.1重量%、约0.01重量%至约0.08重量%、约0.01重量%至约0.05重量%、约0.01重量%至约0.4重量%、约0.01重量%至约0.03重量%、或约0.002重量%至约0.2重量%。

[0094] 在一些实施方式中,侵蚀性有机胺可以浓缩形式(例如,50倍浓缩物)以以下量存在:约0.1重量%至约5重量%,例如约0.1重量%至约4重量%、约0.1重量%至约3重量%、约0.1重量%至约2重量%、约0.1重量%至约1重量%、约0.1重量%至约0.5重量%、约0.5重量%至约5重量%、约0.5重量%至约3重量%、约0.5重量%至约2重量%、约0.5重量%至约1重量%、约1重量%至约5重量%、约1重量%至约4重量%、约1重量%至约3重量%、或约1重量%至约2重量%。

[0095] 在一些实施方式中,侵蚀性有机胺以浓缩形式(例如,200倍浓缩物)可以以下量存在:约0.4重量%至约20重量%,例如约0.4重量%至约15重量%、约0.4重量%至约12重量%、约0.4重量%至约10重量%、约0.4重量%至约9重量%、约0.4重量%至约8重量%、约0.4重量%至约7重量%、约0.4重量%至约6重量%、约0.4重量%至约5重量%、约0.5重量%至约20重量%、约0.5重量%至约15重量%、约0.5重量%至约12重量%、约0.5重量%至约10重量%、约0.5重量%至约9重量%、约0.5重量%至约8重量%、约0.5重量%至约7重量%、约0.5重量%至约6重量%、约0.5重量%至约5重量%、约1重量%至约20重量%、约1重量%至约15重量%、约1重量%至约12重量%、约1重量%至约10重量%、约1重量%至约9重量%、约1重量%至约8重量%、约1重量%至约7重量%、约1重量%至约6重量%、约1重量%至约5重量%、约2重量%至约20重量%、约2重量%至约15重量%、约2重量%至约12重量%、约2重量%至约10重量%、约2重量%至约9重量%、约2重量%至约8重量%、约2重量%至约7重量%、约2重量%至约6重量%、或约2重量%至约5重量%。

[0096] 在包括较小侵蚀性的有机胺的本发明实施方式中,较小侵蚀性的有机胺呈稀释形式时可以约0.12重量%至约0.4重量%的量存在。在浓缩形式中,该量可视浓缩程度而变。举例而言,在浓缩物(例如,50倍浓缩物、100倍浓缩物或200倍浓缩物)中,较小侵蚀性的有机胺可以约6重量%至约20重量%的量存在。

[0097] 在一些实施方式中,较小侵蚀性的有机胺以稀释形式以以下量存在:约0.12重量%至约0.4重量%,例如约0.12重量%至约0.35重量%、约0.12重量%至约0.3重量%、约0.12重量%至约0.25重量%、约0.12重量%至约0.2重量%、约0.12重量%至约0.18重量%、约0.12重量%至约0.16重量%、约0.12重量%至约0.14重量%、0.14重量%至约0.4重量%、约0.14重量%至约0.35重量%、约0.14重量%至约0.3重量%、约0.14重量%至约0.25重量%、约0.14重量%至约0.2重量%、约0.14重量%至约0.18重量%、约0.14重量%至约0.16重量%、0.16重量%至约0.4重量%、约0.16重量%至约0.35重量%、约0.16重量%至约0.3重量%、约0.16重量%至约0.25重量%、约0.16重量%至约0.2重量%、约0.16重量%至约0.18重量%、0.18重量%至约0.4重量%、约0.18重量%至约0.35重量%、约0.18重量%至约0.3重量%、约0.18重量%至约0.25重量%、或约0.18重量%至约0.2重量%。

[0098] 在一些实施方式中,较小侵蚀性的有机胺以浓缩形式(例如,50倍浓缩物、100倍浓缩物、或200倍浓缩物)以以下量存在:约6重量%至约20重量%,例如约6重量%至约18重量%、约6重量%至约15重量%、约6重量%至约12重量%、约6重量%至约10重量%、约6重量%至约9重量%、约6重量%至约8重量%、约6重量%至约7重量%、约7重量%至约20重量%、约7重量%至约18重量%、约7重量%至约15重量%、约7重量%至约12重量%、约7重量%至约10重量%、约7重量%至约9重量%、约7重量%至约8重量%、约8重量%至约20重量%、约8重量%至约18重量%、约8重量%至约15重量%、约8重量%至约12重量%、约8重量%至约10重量%、约8重量%至约9重量%、约9重量%至约20重量%、约9重量%至约18重量%、约9重量%至约15重量%、约9重量%至约12重量%、约9重量%至约10重量%、约10重量%至约20重量%、约10重量%至约18重量%、约10重量%至约15重量%、约10重量%至约12重量%、约11重量%至约20重量%、约11重量%至约18重量%、约11重量%至约15重量%、或约11重量%至约12重量%。

[0099] 在一些实施方式中,期望的是,强螯合配体小且侵蚀性有机胺允许BTA置换和/或混合配体络合物形成及有效清洁。在一些实施方式中,期望强螯合配体包含较小侵蚀性的有机胺(单独地或与侵蚀性有机胺组合)以用于产生低的CMP后粗糙度的目的。

[0100] 金属抑制剂

[0101] 在本发明的实施方式中,可使用任何适宜的金属抑制剂。金属抑制剂用以通过与金属表面相互作用保护通常在半导体晶片上发现的金属。该相互作用可呈现为化学结合至金属(例如铜)或物理吸附至金属表面(例如铜)。本发明人发现,有效的金属抑制剂不仅保护金属(例如铜)表面免于腐蚀,且有助于移除有机残留物(例如,通过从金属-BTA加合物置换BTA),这使得根据本发明实施方式的清洁配制物的清洁能力进一步改善。

[0102] 根据一些实施方式,金属抑制剂可选自嘌呤、唑类、嘧啶、噻唑、噻唑啉酮、多酚、巴比妥酸衍生物、席夫碱或其任意组合。

[0103] 一些实施方式的金属抑制剂是选自以下的嘌呤:鸟嘌呤、黄嘌呤、次黄嘌呤、茶碱、副黄嘌呤、可可碱、咖啡因、尿酸、腺苷、鸟苷或其任意组合。

[0104] 在一些实施方式中,该金属抑制剂是选自以下的唑:3-氨基-5-甲基吡唑(3-AMP)、3-氨基-1,2,4-三唑(3-ATA)、5-氨基四唑(5-ATA)、3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-ATA或胍唑)、1,2,4-三唑(TAZ)、1-氨基-1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、1-氨基-1,2,3-三唑、1-氨基-5-

甲基-1,2,3-三唑、1,2,4-三唑-3-甲酰胺、三氮唑核苷(ribavirin)、2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(三聚氰胺)、5-巯基-1-苯基四唑或其任意组合。

[0105] 根据一些实施方式,金属抑制剂是选自以下的嘧啶:胞嘧啶、异胞嘧啶、叶酸、氨苯蝶啶、2-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2,4-二氨基-6-羟基嘧啶、6-氨基尿嘧啶或其任意组合。

[0106] 在一些实施方式中,该金属抑制剂是选自以下的噻唑或噻唑啉酮:2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MIT)、2-氨基噻唑、2-氨基-1,3,4-噻二唑、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BIT)、6-乙酰基-2(3H)-苯并噻唑啉或其任意组合。

[0107] 根据一些实施方式,该金属抑制剂是选自以下的多酚:儿茶酚、连苯三酚、间苯二酚、氢醌、五倍子酸、多巴胺、肾上腺素或其任意组合。在一些实施方式中,该金属抑制剂是巴比妥酸或1,3-二甲基巴比妥酸。

[0108] 根据一些实施方式,金属抑制剂是选自通过以下物质的反应制备的化合物的席夫碱:1或2当量乙酰丙酮(ACAC)、水杨醛(SAL)、4-甲基-5-咪唑甲醛、吡咯-2-甲醛、2-噻吩甲醛或其任意组合与1当量羟胺、En、氨、在有机溶剂中的烷基胺或其任意组合。

[0109] 在一些实施方式中,金属抑制剂可包含上述实例中任何物质的任意组合。在一些实施方式中,金属抑制剂基本上不包括腺嘌呤(例如,低于约0.001重量%,例如低于约0.0005重量%、低于约0.0001重量%或0的腺嘌呤)。

[0110] 金属抑制剂在本发明的一些实施方式中是鸟嘌呤。在其它实施方式中,该金属抑制剂是次黄嘌呤。在其它实施方式中,该金属抑制剂是3-氨基-1,2,4-三唑(3-ATA)。在一些实施方式中,该金属抑制剂是3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-ATA或胍唑)。

[0111] 金属抑制剂可为任何适宜量。在一些实施方式中,该金属抑制剂的量是约0.001重量%至约10重量%,例如约0.001重量%至约0.05重量%、约0.05重量%至约0.1重量%、约0.1重量%至约0.5重量%、或约0.5重量%至约10重量%。举例而言,在一些实施方式中,该金属抑制剂呈稀释形式时的量是约0.001重量%至约0.05重量%。在一些实施方式中,该金属抑制剂呈浓缩形式时的量是约0.05重量%至约2.5重量%。在当金属抑制剂呈浓缩形式时的实施方式中,金属抑制剂的量是约0.2重量%至约10重量%。

[0112] 在一些实施方式中,该金属抑制剂以稀释形式以以下量存在:约0.01重量%至约0.05重量%,例如约0.01重量%至约0.04重量%、约0.01重量%至约0.03重量%、约0.01重量%至约0.02重量%、约0.02重量%至约0.05重量%、约0.02重量%至约0.04重量%、约0.02重量%至约0.03重量%、约0.03重量%至约0.05重量%、约0.03重量%至约0.04重量%、或约0.04重量%至约0.05重量%。

[0113] 在一些实施方式中,该金属抑制剂以浓缩形式(例如,50倍浓缩物)以以下存在:约0.5重量%至约2.5重量%,例如约0.5重量%至约2重量%、约0.5重量%至约1.5重量%、约0.5重量%至约1重量%、约1重量%至约2.5重量%、约1重量%至约2重量%、约1重量%至约1.5重量%、约0.5重量%至约1重量%、约1.5重量%至约2.5重量%、约1.5重量%至约2重量%、或约2重量%至约2.5重量%。

[0114] 在其它实施方式中,该金属抑制剂以浓缩形式(例如,200倍浓缩物)以以下存在:约0.2重量%至约10重量%,例如约0.2重量%至约9重量%、约0.2重量%至约8重量%、约0.2重量%至约7重量%、约0.2重量%至约6重量%、约0.2重量%至约5重量%、约0.2重量%至约4重量%、约0.2重量%至约3重量%、约0.2重量%至约2重量%、约0.2重量%至约

1.5重量%、约0.2重量%至约1重量%、约0.2重量%至约0.5重量%、约0.5重量%至约10重量%、约0.5重量%至约9重量%、约0.5重量%至约8重量%、约0.5重量%至约7重量%、约0.5重量%至约6重量%、约0.5重量%至约5重量%、约0.5重量%至约4重量%、约0.5重量%至约3重量%、约0.5重量%至约2重量%、约0.5重量%至约1.5重量%、约0.5重量%至约1重量%、约1重量%至约10重量%、约1重量%至约9重量%、约1重量%至约8重量%、约1重量%至约7重量%、约1重量%至约6重量%、约1重量%至约5重量%、约1重量%至约4重量%、约1重量%至约3重量%、约1重量%至约2重量%、约1重量%至约1.5重量%、约1.5重量%至约10重量%、约1.5重量%至约9重量%、约1.5重量%至约8重量%、约1.5重量%至约7重量%、约1.5重量%至约6重量%、约1.5重量%至约5重量%、约1.5重量%至约4重量%、约1.5重量%至约3重量%、约1.5重量%至约2重量%、约2重量%至约10重量%、约2重量%至约9重量%、约2重量%至约8重量%、约2重量%至约7重量%、约2重量%至约6重量%、约2重量%至约5重量%、约2重量%至约4重量%、约2重量%至约3重量%、约3重量%至约10重量%、约3重量%至约9重量%、约3重量%至约8重量%、约3重量%至约7重量%、约3重量%至约6重量%、约3重量%至约5重量%、约3重量%至约4重量%、约4重量%至约10重量%、约4重量%至约9重量%、约4重量%至约8重量%、约4重量%至约7重量%、约4重量%至约6重量%、约4重量%至约5重量%、约5重量%至约10重量%、约5重量%至约9重量%、约5重量%至约8重量%、约5重量%至约7重量%、约5重量%至约6重量%、约6重量%至约10重量%、约6重量%至约9重量%、约6重量%至约8重量%、约6重量%至约7重量%、约7重量%至约10重量%、约7重量%至约9重量%、约7重量%至约8重量%、约8重量%至约10重量%、约8重量%至约9重量%、或约9重量%至约10重量%。

[0115] 不希望受限于任何具体理论,据信,金属抑制剂是以有效地保护半导体晶片的金属表面(例如铜表面)免于呈有机胺形式的强螯合配体影响(例如防止金属(例如铜)发生损失)的量存在。据信,上述强螯合配体将导致金属(例如铜)表面腐蚀,这可导致金属线和/或内衬物完全溶解。据信,金属抑制剂显著降低腐蚀。利用金属抑制剂,由强螯合配体造成的半导体晶片的金属表面溶解将最小化或不存在。

[0116] 二烷基羟胺

[0117] 在一些实施方式中,组合物视情况包含一种或多种二烷基羟胺或者其无机或有机的酸式盐作为抗氧化剂。尽管不需要,但在一些实施方式中可包括二烷基羟胺以延长本发明清洁组合物的储存寿命,尤其当THEMAH用作pH调节剂时。二烷基羟胺的无机或有机盐是硝酸盐、磷酸盐、乙酸盐、硫酸盐、盐酸盐、乳酸盐及乙醇酸盐(glycolate)中的一种或多种。在一些实施方式中,二烷基羟胺是二乙基羟胺(DEHA)。

[0118] 在一些实施方式中,二烷基羟胺可以任何适宜的量存在。在一些实施方式中,二烷基羟胺为约0.01重量%至约12重量%、例如约0.01重量%至约0.5重量%、约0.5重量%至约3重量%或约3重量%至约12重量%的量。举例而言,在一些实施方式中,二烷基羟胺呈稀释形式时为约0.001重量%至约0.06重量%的量。在一些实施方式中,二烷基羟胺呈浓缩形式时为约0.5重量%至约3重量%的量。在二烷基羟胺呈浓缩形式的其它实施方式中,二烷基羟胺为约2重量%至约12重量%的量。

[0119] 在一些实施方式中,二烷基羟胺以稀释形式以以下的量存在:约0.01重量%至约0.06重量%,例如约0.01重量%至约0.05重量%、约0.01重量%至约0.04重量%、约0.01重

量%至约0.03重量%、约0.01重量%至约0.02重量%、约0.02重量%至约0.06重量%、约0.02重量%至约0.05重量%、约0.02重量%至约0.04重量%、约0.02重量%至约0.03重量%、约0.03重量%至约0.06重量%、约0.03重量%至约0.05重量%、约0.03重量%至约0.04重量%、约0.04重量%至约0.06重量%、约0.04重量%至约0.05重量%、或约0.05重量%至约0.06重量%。

[0120] 在一些实施方式中,二烷基羟胺以浓缩形式(例如,50倍浓缩物)以以下含量存在:约0.5重量%至约3重量%,例如约0.5重量%至约2.5重量%、约0.5重量%至约2重量%、约0.5重量%至约1.5重量%、约0.5重量%至约1重量%、约0.5重量%至约0.75重量%、约0.75重量%至约3重量%、约0.75重量%至约2.5重量%、约0.75重量%至约2重量%、约0.75重量%至约1.5重量%、约0.75重量%至约2重量%、约1重量%至约3重量%、约1重量%至约2.5重量%、约1重量%至约2重量%、约1重量%至约1.5重量%、约1.5重量%至约3重量%、约1.5重量%至约2.5重量%、约1.5重量%至约2重量%、约2重量%至约3重量%、约2重量%至约2.5重量%、或约2.5重量%至约3重量%。

[0121] 在其它实施方式中,二烷基羟胺以浓缩形式(例如,200倍浓缩物)以以下含量存在:约2重量%至约12重量%,例如约2重量%至约11重量%、约2重量%至约10重量%、约2重量%至约9重量%、约2重量%至约8重量%、约2重量%至约7重量%、约2重量%至约6重量%、约2重量%至约5重量%、约2重量%至约4重量%、约2重量%至约3重量%、约3重量%至约12重量%、约3重量%至约11重量%、约3重量%至约10重量%、约3重量%至约9重量%、约3重量%至约8重量%、约3重量%至约7重量%、约3重量%至约6重量%、约3重量%至约5重量%、约3重量%至约4重量%、约4重量%至约12重量%、约4重量%至约11重量%、约4重量%至约10重量%、约4重量%至约9重量%、约4重量%至约8重量%、约4重量%至约7重量%、约4重量%至约6重量%、约4重量%至约5重量%、约5重量%至约12重量%、约5重量%至约11重量%、约5重量%至约10重量%、约5重量%至约9重量%、约5重量%至约8重量%、约5重量%至约7重量%、约5重量%至约6重量%、约6重量%至约12重量%、约6重量%至约11重量%、约6重量%至约10重量%、约6重量%至约9重量%、约6重量%至约8重量%、约6重量%至约7重量%、约7重量%至约12重量%、约7重量%至约11重量%、约7重量%至约10重量%、约7重量%至约9重量%、约7重量%至约8重量%、约8重量%至约12重量%、约8重量%至约11重量%、约8重量%至约10重量%、约8重量%至约9重量%、约9重量%至约12重量%、约9重量%至约11重量%、约9重量%至约10重量%、约10重量%至约12重量%、约10重量%至约11重量%、或约11重量%至约12重量%。

[0122] 不希望受限于任何具体理论,据信,二烷基羟胺或者其无机或有机的酸式盐有效地稳定氢氧化季铵碱(例如,THEMAH)(视情况地,如果期望的话),由此显著延长储存寿命。举例而言,在一些实施方式中,该组合物稳定至少约1个月或更久,例如至少约2个月或更久、至少约3个月或更久、至少约4个月或更久、至少约5个月或更久、至少约6个月或更久、至少约7个月或更久、至少约8个月或更久、至少约9个月或更久、至少约10个月或更久、至少约11个月或更久、至少约12个月或更久、至少约13个月或更久、至少约14个月或更久、至少约15个月或更久、至少约16个月或更久、至少约17个月或更久、至少约18个月或更久、至少约19个月或更久、至少约20个月或更久、至少约21个月或更久、至少约22个月或更久、至少约23个月或更久、或至少约24个月或更久。

[0123] 水

[0124] 本发明清洁组合物含有水,其可以任何适宜的量存在以(例如)适应任何所需的稀释度。举例而言,根据所需的稀释或浓度的程度,水可以以下量存在于根据本发明实施方式的用于清洁基板的清洁组合物中:约30重量%至约99.9重量%,例如约30重量%至约94重量%、约30重量%至约89重量%、约30重量%至约75重量%、约30重量%至约50重量%、约30重量%至约45重量%、约45重量%至约99.9重量%、约45重量%至约94重量%、约45重量%至约89重量%、约45重量%至约75重量%、约45重量%至约50重量%、约50重量%至约99.9重量%、约50重量%至约94重量%、约50重量%至约89重量%、约50重量%至约75重量%、约75重量%至约99.9重量%、约75重量%至约94重量%、约75重量%至约89重量%、约89重量%至约99.9重量%、约89重量%至约94重量%、或约94重量%至约99.9重量%。

[0125] 组分的说明性组合

[0126] 理解,本发明的组分能够以各种组合来包括所述的各种成分。举例而言,在本发明的一些实施方式中,清洁组合物包含以下物质、由以下物质组成或基本由以下物质组成:(a)一种或多种氢氧化季铵,其以约0.05重量%至约40重量%的量存在;(b)一种或多种有机胺,其以约0.002重量%至约20重量%的量存在;(c)一种或多种金属抑制剂,其以约0.001重量%至约10重量%的量存在;及(d)水,其以约30重量%至约99.9重量%的量存在。组合物的pH为约10至约14。

[0127] 为了进行说明,以各种组合的形式,在本发明的一些实施方式中,清洁组合物包含以下物质、由以下物质组成或基本由以下物质组成:(a)三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH), (b)乙二胺(En)和/或1,2-二氨基丙烷(Pn),及(c)鸟嘌呤、次黄嘌呤、3-氨基-1,2,4-三唑(3-ATA)、3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-ATA或胍唑)或其任意组合。

[0128] 以下将进一步说明根据本发明实施方式的清洁组合物的组分的各种组合。在一些实施方式中,氢氧化季铵是三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH),有机胺是乙二胺(En),且金属抑制剂是鸟嘌呤。在一些实施方式中,氢氧化季铵是三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH),有机胺是1,2-二氨基丙烷(Pn),且金属抑制剂是鸟嘌呤。

[0129] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH),有机胺是乙二胺(En),且金属抑制剂是次黄嘌呤。

[0130] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH),有机胺是1,2-二氨基丙烷(Pn),且金属抑制剂是次黄嘌呤。

[0131] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH),有机胺是乙二胺(En)与1,2-二氨基丙烷(Pn)的组合,且金属抑制剂是鸟嘌呤。

[0132] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH),有机胺是乙二胺(En)与1,2-二氨基丙烷(Pn)的组合,且金属抑制剂是次黄嘌呤。

[0133] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH),有机胺是乙醇胺(MEA),且金属抑制剂是3-氨基-1,2,4-三唑(3-ATA)。

[0134] 在一些实施方式中,氢氧化季铵是三羟基乙基甲基氢氧化铵(THEMAH),有机胺是乙醇胺(MEA),且金属抑制剂是3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-ATA或胍唑)。

[0135] 在一些实施方式中,组合物进一步地包含以下物质、进一步地由以下物质组成或进一步地基本由以下物质组成:约0.01重量%至约12重量%的量的二乙基羟胺(DEHA)。

[0136] 应注意,前述仅是这样的组合的实例。其它示例性组合从本文完整描述将变得明晰。本领域普通技术人员还理解,这些实施方式中的每一者均可与本文所提供的其它实施方式以各种组合的形式使用。

[0137] 机理

[0138] 现在将参照图3。尽管并不希望受限于任何具体理论,据信,表示物1-4说明根据本发明实施方式的机理。

[0139] 由表示物1绘示的起点说明半导体晶片上作为基材金属的铜。金属的晶粒边界(x)、(y)及(z)示意性显示在图3中。半导体晶片的铜金属表面上的研磨剂颗粒(i)及铜-BTA加合物(ii)代表进行CMP之后留在表面上的典型污染物。

[0140] 据信,可通过如下文所述根据本发明实施方式的方法施加根据本发明实施方式制备的清洁组合物以清洁半导体晶片,使得金属(例如铜)抑制剂(绘示为“F.G.”)钝化铜氧化物层,使得有效保护铜氧化物(Cu_xO)及其下方的铜(0)(Cu)免于在CMP之后的清洁期间发生溶解。表示物2据信说明金属(例如铜)抑制剂钝化铜氧化物层,仅留下表面上未经保护的污染物。

[0141] 表示物3据信说明呈有机胺形式的强螯合配体(由“L”绘示),其溶解来自铜-BTA加合物的有机残留物(例如BTA),使其尺寸降低。强螯合配体从铜-BTA加合物置换BTA。然后,BTA连同在铜-BTA加合物内部的铜一起以更可溶的形式溶解。此外,据信,颗粒(例如,来自CMP的残余物)经由排斥移除,因为氢氧化季铵使半导体晶片的表面及其上的颗粒带负电荷。

[0142] 表示物4据信说明动态平衡。为了使此发生,金属(例如铜)抑制剂必须对形成表面的金属(例如铜)具有高的亲和性。表示物4显示当pH高于约10(例如,约10-14)时,在发生利用根据本发明实施方式制备的组合物清洁之后,金属(例如铜)表面看起来如何。

[0143] 在所有铜氧化物由呈有机胺形式的强螯合配体移除之前,不会出现腐蚀缺陷。尽管在清洁期间可能出现一定的铜氧化物损失,但据信,在金属抑制剂的存在下,铜氧化物的溶解将极为缓慢地发生。在已进行清洁之后,铜表面的顶部上的任何污染物将因呈有机胺形式的强螯合配体及高OH浓度而大多溶解。一般而言,导致表示物4的机理据信产生较低的表面粗糙度。

[0144] 现在参照图4,尽管并不希望受限于任何具体理论,据信表示物1-3进一步说明根据本发明实施方式的机理。由表示物1绘示的起点说明半导体晶片上作为基材金属的铜以及研磨剂颗粒(i)及铜-BTA加合物(ii)的聚集体,该聚集体代表进行CMP之后留在表面上的典型污染物。

[0145] 表示物2显示施加根据本发明实施方式制备的清洁组合物引起的可能反应。氢氧化季铵碱使颗粒聚集体及铜表面带负电荷。因此,颗粒聚集体及表面彼此排斥,同时BTA配体由呈有机胺形式的强螯合配体(由“L”绘示)置换且然后在高pH下以去质子化的形式溶解。据信, $[\text{Cu}(\text{L})_x]^+$ 形式代表混合配体络合物,包括BTA及强螯合配体。

[0146] 为了避免铜被强螯合配体腐蚀,铜氧化物层(Cu_2O)由金属(例如铜)抑制剂(钝化剂-Cu+)钝化,其据信说明于表示物3中。如表示物3显示,尽管在清洁期间一些铜氧化物发生溶解,但铜抑制剂能够保护其中大部分。另外,铜氧化物层下方的铜保持完整。本文所述的金属抑制剂允许以高浓度使用本文亦阐述的极具侵蚀性的强螯合配体以用于溶解污染

物且产生低粗糙度的有效CMP后清洁。

[0147] 清洁方法

[0148] 本发明还提供清洁方法。清洁方法包括以下步骤、由以下步骤组成或基本由以下步骤组成：(a) 提供具有由半导体晶片的化学机械抛光产生的污染物的半导体晶片，及 (b) 使该半导体晶片的表面与根据本发明实施方式的清洁组合物接触以便从该半导体晶片的表面移除至少一些污染物。如本文所提及的，污染物可包括（例如）研磨剂颗粒、有机残留物、金属离子、垫碎屑及CMP副产物、或其任意组合。在各种实施方式中，晶片可包括金属导体和/或低-k介电材料。

[0149] 该方法包括施加根据本发明实施方式的清洁组合物以选择性地移除污染物，同时金属导体和/或低-k介电材料保持基本上完整。在一些实施方式中，金属导体是由至少铜、钨、钴、和/或钌形成。

[0150] 本发明进一步提供用于抛光及清洁半导体晶片的表面的方法。该方法包括以下步骤、由以下步骤组成或基本由以下步骤组成：(a) 提供抛光垫、化学机械抛光组合物及半导体晶片；(b) 使该半导体晶片与该抛光垫及该抛光组合物接触；(c) 相对于半导体晶片的表面移动抛光垫，其中，抛光组合物位于其间，从而研磨半导体晶片的表面并由此抛光晶片的表面，使得晶片的经抛光表面含有来自化学机械抛光组合物的污染物；及 (d) 使含有污染物的半导体晶片的经抛光表面与本文所述的清洁组合物接触，以便从半导体晶片的经抛光表面移除至少一些污染物。

[0151] 典型地，化学机械抛光组合物将与抛光垫一起用于半导体晶片的抛光中，使得抛光及清洁半导体晶片的本发明方法进一步包括在抛光垫与半导体晶片之间提供化学机械抛光组合物，使半导体晶片与抛光垫以及其间的抛光组合物接触，及相对于半导体晶片移动抛光垫，其中，抛光组合物位于其间，从而研磨半导体晶片且由此抛光半导体晶片。本发明并不受限于抛光组合物，其可为本领域中已知的任何适宜抛光组合物。另外，本发明并不受限于抛光期间所用的CMP装置及抛光垫，其可为任何适宜的CMP装置及抛光垫，其中的许多是本领域已知的。

[0152] 通常，化学机械抛光装置包含：(a) 旋转的平台；(b) 置于该平台上的抛光垫；以及 (c) 载体，其固持待通过接触所述旋转的抛光垫而进行抛光的半导体晶片。在一些实施方式中，该装置进一步包含 (d) 用于在抛光垫与半导体晶片之间输送化学机械抛光组合物的部件 (means)。举例而言，在一些实施方式中，所述用于输送化学机械抛光组合物的部件可包括，例如，泵以及流量计量系统。

[0153] 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限制本发明的范围。以下实施例中的所有清洁组合物均利用去离子水制备且呈50倍浓缩物形式。

[0154] 实施例1 (对比)

[0155] 该对比比例说明了在含铜的晶片基板上进行化学机械抛光 (“CMP”) 之后使用所制备的具有极高蚀刻能力的清洁组合物。

[0156] 具体地说，使含铜的毯覆式晶片 (即，无任何图案) 如本领域中所了解的那样使用含约25ppm (以重量计) 苯并三唑 (BTA) 的铜抛光组合物及商业标识为D100™ (从CMC购得) 的抛光垫经受平台-2 (“P2”) 铜抛光。然后，使各毯覆式铜晶片如本领域中所了解的那样使用包含400ppm BTA的抛光组合物及商业标识为Fujibo H7000 (从Fujibo (Tokyo, Japan) 购得)

的抛光垫经受平台-3 (“P3”) 阻挡物抛光。抛光是在Mirra™CMP装置 (Applied Materials, Inc., Santa Clara, CA) 上利用标准抛光参数实施的。

[0157] 关于由晶片上的与清洁相关的缺陷的数量量测的清洁能力及粗糙度 (以埃量测) 测试标明为组合物1A-1D的五种清洁组合物。组合物1B是从CMC作为Clean8158T™市售购得。下表1详细说明组合物1A-1D的组分及量。在各组合中, 组合物1A-1D的组分是: 单乙醇胺 (MEA)、N-(2-氨基乙基) 乙醇胺 (AEAE)、碳酰肼 (CHZ)、抗坏血酸 (Asc)、Dequest 2000 (D2000)、三乙醇胺 (TEA) 和/或氨基丙基吗啉 (APM)。

[0158] 表1 (50倍浓缩物)

组合物	碱	MEA	TEA	APM	ASC	AEAE	Dequest 2000	CHZ
1A	5 重量% TMAH	9 重量%			3.5 重量%			
1B	4 重量% TMAH	9 重量%					1.25 重量%	1.5 重量%
1C	5 重量% THEMAH		20 重量%	12 重量%		2 重量%		
1D	5 重量% THEMAH		20 重量%	12 重量%		0.5 重量%		

[0160] 使用组合物1A-1E之一来清洁经抛光的晶片基板以用于30秒的试验。清洁利用ONTRAK™DSS200 Integra工具实施。在每个试验后, 对在每个晶片上所发现的与清洁相关的缺陷进行计数并分类, 如本领域普通技术人员所理解的那样。

[0161] 另外, 利用原子力显微镜量测CMP后粗糙度 (post-CMP roughness)。粗糙度是晶片表面上最高点与最低点之间的平均差值。

[0162] 组合物基于由总缺陷数量量测的清洁能力及粗糙度 (以埃量测) 进行评估。结果记录在下表2中且说明在图5中, 其是比较了清洁能力 (由位于左侧y-轴上的标记为“缺陷数量”的标度 (scale) 代表) 以及粗糙度 (由位于右侧y-轴上的标记为“粗糙度(Å)”的标度代表) 的图。

[0163] 图5及表2中的各种缺陷是通过目视观测来进行分类的, 其中, 指示了每一者的数量。如本文所述的, 将缺陷分类为以下类型: 颗粒 (来自先前抛光的残余物); 颗粒聚集体 (颗粒的群组, 即, 接触着的两个或更多个颗粒); 小的有机残留物 (尺寸小于1微米的残留物); 大的有机残留物 (大于1微米的残留物); 掉落物 (fall-on) 颗粒 (可沉淀在晶片表面上的任何形状的大颗粒); 腐蚀 (较高局部粗糙度的大区域); 及凹坑缺陷 (晶片表面上的视为更明显腐蚀缺陷的小的深孔)。粗糙度表示为算术平均值 (Ra)。组合物1D未针对粗糙度进行评估。

[0164] 表2

组合物	与清洁相关的缺陷				粗糙度(Å)
	颗粒	残留物	掉落物	凹坑/腐蚀	
[0165] 1A	16	885	7	6	6.8
1B	9	430	1	3	4.0
1C	23	574	5	6	7.8
1D	19	608	2	4	N/A

[0166] 如在表2及图5中所看出的,组合物1A-1D并不完全令人满意。举例而言,尽管组合物1A未产生腐蚀缺陷,但其具有低清洁能力且产生大量(substantial)凹坑缺陷及高粗糙度。组合物1B具有良好清洁能力,但产生高粗糙度。利用浓度为组合物1D的4倍的氨基乙醇胺(“AEAE”) (侵蚀性蚀刻剂) 制备的组合物1C具有与组合物1D相当的清洁能力,这暗示:较高的蚀刻剂浓度并不能导致更好的清洁能力。因此,这些结果证实:本领域中需要具有良好清洁能力且产生低的CMP后粗糙度(post-CMP roughness)的CMP后清洁组合物(post-CMP cleaning composition)。

[0167] 实施例2

[0168] 该实施例比较了清洁组合物的有效性,其是在含铜的晶片基板上进行化学机械抛光(“CMP”)之后,将根据本发明实施方式的清洁组合物与不同的清洁组合物进行比较。

[0169] 具体地说,如实施例1中所述的,使含铜的毯覆式晶片(即,无任何图案)经受P2铜抛光及P3阻挡物抛光。

[0170] 如下表3中所列的,标明为2A-2C的3种清洁组合物是利用作为碱的四乙基氢氧化铵(TMAH)或三(2-羟基乙基)甲基氢氧化铵(THMAH)、作为有机胺的单乙醇胺(MEA)或乙二醇胺(En)、以及作为抗氧化剂的二乙基羟胺(DEHA)来制得。出于比较的目的,作为Clean8158T™市售购得的组合物2A是利用含有三磷酸的蚀刻剂(作为Dequest 2000™(D2000)从Dequest Italmatch Chemicals购得)及作为有机抑制剂的碳酰肼(CHZ)来制得,而组合物2B及2C根据本发明实施方式制备。

[0171] 表3(50倍浓缩物)

组合物	碱	MEA	EN	D2000	鸟嘌呤	CHZ	DEHA
[0172] 2A	4 重量% TMAH	9 重量%		1.25 重量%		1.5 重量%	0.5 重量%
2B	5 重量% THMAH		0.5 重量%		0.5 重量%		0.5 重量%
2C	10 重量% THMAH		0.5 重量%		0.5 重量%		0.5 重量%

[0173] 使用组合物2A-2C之一来清洁经抛光的晶片基板以用于30秒的试验。清洁利用ONTRAK™DSS200 Integra工具实施。在每个试验后,对在每个晶片上所发现的与清洁相关的缺陷进行计数并分类,如本领域普通技术人员所理解的那样。

[0174] 另外,利用原子力显微镜量测CMP后粗糙度。粗糙度是晶片表面上最高点与最低点

之间的平均差值。

[0175] 组合物基于由总缺陷数量量测的清洁能力及粗糙度(以埃量测)进行评估。结果记录在下表4中且说明在图6中,其是说明了清洁能力(由位于y-轴上的标记为“缺陷数量”的标度代表)的图。下表4中所记载的与清洁相关的缺陷的各种分类已定义在上文中。粗糙度表示为算术平均值(Ra)。

[0176] 表4

配制物	与清洁相关的缺陷			粗糙度(Å)
	颗粒	残留物	凹坑/腐蚀	
[0177] 2A	8	548	38	3.41
2B	15	106	5	2.83
2C	7	95	1	2.32

[0178] 如表4及图6所说明的,组合物2A在两个测试中均导致显著较多的有机残留物。组合物2B及2C(其利用典型的腐蚀性有机胺En及鸟嘌呤作为金属抑制剂制备)证实:与未使用金属抑制剂而制备的组合物2A相比,显著更好的清洁能力且导致显著较低的CMP后粗糙度。组合物2C(其利用侵蚀性有机胺En、鸟嘌呤作为金属抑制剂和THEMAH作为碱,以组合物2B的浓度的2倍的浓度制备)证实:与组合物2A及2B相比,较低的颗粒缺陷数量、较低的腐蚀及较低的CMP后粗糙度。因此,这些结果证实:根据本发明实施方式的清洁组合物具有良好清洁能力且产生低的CMP后粗糙度。

[0179] 实施例3

[0180] 该实施例比较了清洁组合物的有效性,其是在含铜的晶片基板上进行化学机械抛光(“CMP”)之后,将根据本发明实施方式的清洁组合物与不同的清洁组合物进行比较。

[0181] 具体地说,如实施例1中所述的,使含铜的毯覆式晶片(即,无任何图案)经受P2铜抛光及P3阻挡物抛光。

[0182] 如下表5中所列的,标明为3A-3B的两种清洁组合物是利用作为碱的四乙基氢氧化铵(TMAH)或三(2-羟基乙基)甲基氢氧化铵(THEMAH)、作为有机胺的单乙醇胺(MEA)或1,2-二氨基丙烷(Pn)、和作为抗氧化剂的二乙基羟胺(DEHA)来制得。出于比较的目的,作为Clean8158T™市售购得的组合物3A是利用含有三磷酸的蚀刻剂(作为Dequest 2000™(D2000)从Dequest Italmatch Chemicals购得)及作为有机抑制剂的碳酰肼(CHZ)来制得,而组合物3B根据本发明实施方式制备。

[0183] 表5(50倍浓缩物)

组合物	碱	MEA	Pn	D2000	鸟嘌呤	CHZ	DEHA
[0184] 3A	4 重量% TMAH	9 重量%		1.25 重量%		1.5 重量%	0.5 重量%
3B	10 重量% THEMAH		1.2 重量%		0.2 重量%		0.5 重量%

[0185] 使用组合物3A-3B之一来清洁经抛光的晶片基板以用于30秒的试验。清洁利用

ONTRAK™DSS200 Integra工具实施。在每个试验后,对在每个晶片上所发现的与清洁相关的缺陷进行计数并分类,如本领域普通技术人员所理解的那样。

[0186] 另外,利用原子力显微镜量测CMP后粗糙度。粗糙度是晶片表面上最高点与最低点之间的平均差值。

[0187] 组合物基于由总缺陷数量量测的清洁能力及粗糙度(以埃量测)进行评估。结果记录在下表6中且说明在图7中,其是说明了清洁能力(由位于y-轴上的标记为“缺陷数量”的标度代表)的图。下表6中所记载的与清洁相关的缺陷的各种分类已定义在上文中。粗糙度表示为算术平均值(Ra)。

[0188] 表6

配制物	与清洁相关的缺陷			粗糙度(Å)
	颗粒	残留物	凹坑/腐蚀	
3A	41	527	33	3.82
3B	28	121	38	3.42

[0190] 如表6及图7所说明的,组合物3A导致比组合物3B多的有机残留物。组合物3B(其利用典型的腐蚀性有机胺Pn及低浓度鸟嘌呤作为金属抑制剂制备)证实:与未使用金属抑制剂而制备的组合物3A相比,显著更好的清洁能力且导致显著更低的CMP后粗糙度。因此,这些结果证实:根据本发明实施方式的清洁组合物具有良好清洁能力且产生低的CMP后粗糙度。

[0191] 实施例4

[0192] 该实施例比较了清洁组合物的有效性,其是在含铜的晶片基板上进行化学机械抛光(“CMP”)之后,将根据本发明实施方式的清洁组合物与不同的清洁组合物进行比较。

[0193] 具体地说,如实施例1中所述的,使含铜的毯覆式晶片(即,无任何图案)经受P2铜抛光及P3阻挡物抛光。

[0194] 如下表7中所列的,标明为4A-4B的二种清洁组合物是利用作为碱的四乙基氢氧化铵(TMAH)或三(2-羟基乙基)甲基氢氧化铵(THEMAH)、作为有机胺的单乙醇胺(MEA)或1,2-二氨基丙烷(Pn)、和作为抗氧化剂的二乙基羟胺(DEHA)来制得。出于比较的目的,作为Clean8158T从CMC市售购得的组合物4A是利用含有三磷酸的蚀刻剂(作为Dequest 2000™(D2000)从Dequest Italmatch Chemicals购得)及作为有机抑制剂的碳酰肼(CHZ)来制得,而组合物4B根据本发明实施方式利用次黄嘌呤(在表中标明为“H”)作为金属抑制剂制备。

[0195] 表7(50倍浓缩物)

组合物	碱	MEA	Pn	D2000	H	CHZ	DEHA
4A	4 重量% TMAH	9 重量%		1.25 重量%		1.5 重量%	0.5 重量%
4B	10 重量% THEMAH		1.2 重量%		0.5 重量%		0.5 重量%

[0197] 使用组合物4A-4B之一来清洁经抛光的晶片基板以用于30秒的试验。清洁利用ONTRAK™DSS200 Integra工具实施。在每个试验后,对在每个晶片上所发现的与清洁相关的

缺陷进行计数并分类,如本领域普通技术人员所理解的那样。

[0198] 另外,利用原子力显微镜量测CMP后粗糙度。粗糙度是晶片表面上最高点与最低点之间的平均差值。

[0199] 组合物基于由总缺陷数量量测的清洁能力及粗糙度(以埃量测)进行评估。结果记录在下表8中且说明在图8中,其是说明了清洁能力(由位于y-轴上的标记为“缺陷数量”的标度代表)的图。下表8中所记载的与清洁相关的缺陷的各种分类已定义在上文中。粗糙度表示为算术平均值(Ra)。

[0200] 表8

配制物	与清洁相关的缺陷			粗糙度(Å)
	颗粒	残留物	凹坑/腐蚀	
4A	41	527	33	3.82
4B	18	89	1	3.02

[0202] 如表8及图8所说明的,组合物4A导致比组合物4B多的有机残留物。组合物4B(其利用典型的腐蚀性有机胺Pn及低浓度的次黄嘌呤作为金属抑制剂制备)证实:与未使用金属抑制剂而制备的组合物4A相比,显著更好的清洁能力且导致显著更低的CMP后粗糙度。组合物4B也证实了极低数量的凹坑/腐蚀缺陷。因此,这些结果证实:根据本发明实施方式的清洁组合物具有良好清洁能力且产生低的CMP后粗糙度。

[0203] 实施例5

[0204] 该实施例比较清洁组合物的有效性,其是在含铜的晶片基板上进行化学机械抛光(“CMP”)之后,将根据本发明实施方式的清洁组合物与不同的清洁组合物进行比较。

[0205] 具体地说,如实施例1中所述的,使含铜的毯覆式晶片(即,无任何图案)经受P2铜抛光。然后,使各毯覆式铜晶片如本领域中所了解的那样使用包含400ppm BTA的抛光组合物进行P3阻挡物抛光,且使用商业标识为Fujibo H7000的抛光垫。抛光是在Mirra™CMP装置上利用标准抛光参数实施的。

[0206] 如下表9中所列的,标明为5A-5B的两种清洁组合物是利用作为碱的四乙基氢氧化铵(TMAH)或三(2-羟基乙基)甲基氢氧化铵(THEMAH)、和作为有机胺的单乙醇胺(MEA)来制得。组合物5A还包括碳酸胂(CHZ)作为抗氧化剂有机抑制剂。组合物5B是利用二乙基羟胺(DEHA)作为抗氧化剂来制得。组合物5A是利用含有三磷酸的蚀刻剂(作为Dequest 2000™(D2000)从Dequest Italmatch Chemicals购得)来制得。出于比较的目的,作为Clean8158™市售购得的组合物5A是在未使用金属抑制剂的情形下制备,而组合物5B根据本发明实施方式利用金属抑制剂制备。

[0207] 表9(50倍浓缩物)

组合物	碱	MEA	D2000	金属抑制剂	CHZ	DEHA
5A	4 重量% TMAH	9 重量%	1.25 重量%		1.5 重量%	
5B	5 重量% THEMAH	6 重量%		1.5 重量% 3-ATA		0.5 重量%

[0209] 使用组合物5A-5B之一来清洁经抛光的晶片基板以用于60秒的试验。清洁利用 ONTRAK™DSS200 Integra工具实施。在每个试验后,对在每个晶片上所发现的与清洁相关的缺陷进行计数,如本领域普通技术人员所理解的那样。另外,量测CMP后粗糙度。组合物基于由总缺陷数量量测的清洁能力及粗糙度(以埃量测)进行评估。

[0210] 结果显示在下表10及图9中,其是比较了清洁能力(由位于左侧y-轴上的标记为“缺陷数量”的标度代表)以及粗糙度(由位于右侧y-轴上的标度代表)的图。粗糙度表示为算术平均值(Ra)。

[0211] 表10

	组合物	随机缺陷	粗糙度(Å)
[0212]	5A	434	4
	5B	464	2.8

[0213] 如表10及图7所说明的,根据本发明实施方式的组合物5B证实了与组合物5A相当的良好清洁能力以及比组合物5A显著低的CMP后粗糙度。因此,当在CMP发生之后用于清洁铜晶片时,根据本发明实施方式的清洁组合物提供了良好的清洁及低的CMP后粗糙度。

[0214] 将本文中引用的所有参考文献(包括出版物、专利申请和专利)特此通过参考引入,其参考程度如同每一篇参考文献被单独地和具体地说明以通过参考引入且在本文中被全部地阐述一样。

[0215] 在描述本发明的范围中(尤其是在下列权利要求的范围中)使用术语“一个(种)(a, an)”和“所述(该, the)”和“至少一个(种)”以及类似指示物将被解释为涵盖单数和复数两者,除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。术语“至少一个(种)”+一个或多个项目的列表(例如,“A和B中的至少一个(种)”)的使用应解释为意指选自所列示的项目的一个项目(A或B)或者所列示的项目中的两个或更多个的任意组合(A和B),除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”将被解释为开放式术语(即,意味着“包括,但不限于”),除非另外说明。本文中数值范围的列举仅仅意图用作单独提及落在该范围内的每个独立值的简写方法,除非在本文中另外说明,且在说明书中引入每个独立的值,就如同其在本文中被单独地列举一样。本文中描述的所有方法可以任何合适的顺序进行,除非在本文中另外说明或与上下文明显矛盾。本文中提供的任何和所有实施方式、或示例性语言(如,“例如”)的使用仅用来更好地说明本发明,而不是对本发明的范围加以限制,除非另外说明。本说明书中没有语言应被解释为将任何非要求保护的要素指明为对于本发明的实践所必需的。

[0216] 本文中描述了本发明的优选实施方式,包括本发明人己知的用于实施本发明的最佳模式。在阅读上述描述后,那些优选实施方式的变型对于本领域普通技术人员可变得明晰。本发明人希望熟练技术人员在适当时采用这样的变型,且本发明人意图让本发明用不同于本文中具体描述的方式进行实践。因此,本发明包括如由适用的法律所允许的附于此的权利要求书中所叙述的主题的所有变型和等同物。此外,上述要素的以其所有可能的变型的任何组合被本发明所涵盖,除非在本文中另外说明或相反与上下文明显矛盾。

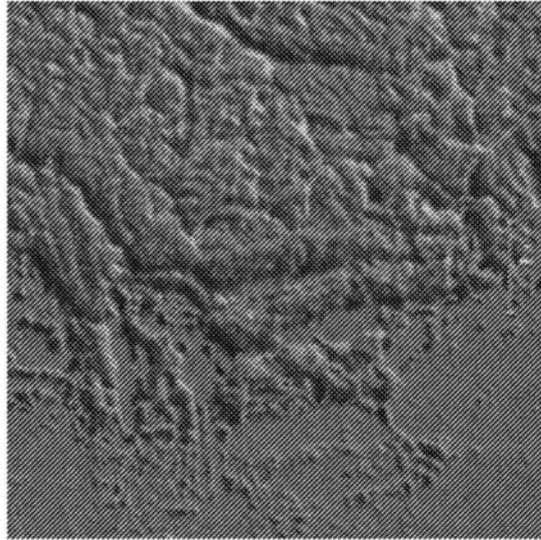


图1A

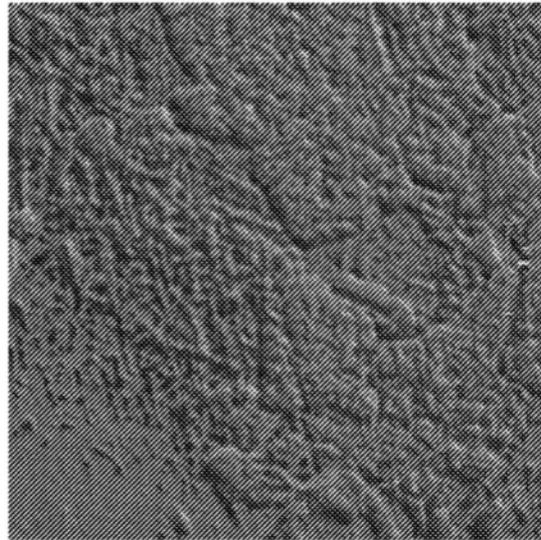


图1B

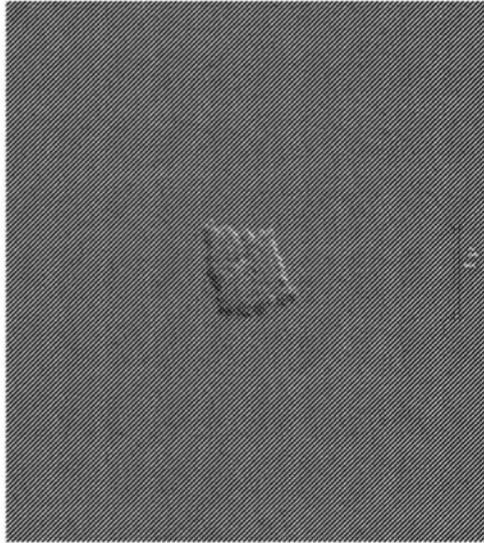


图2A



图2B

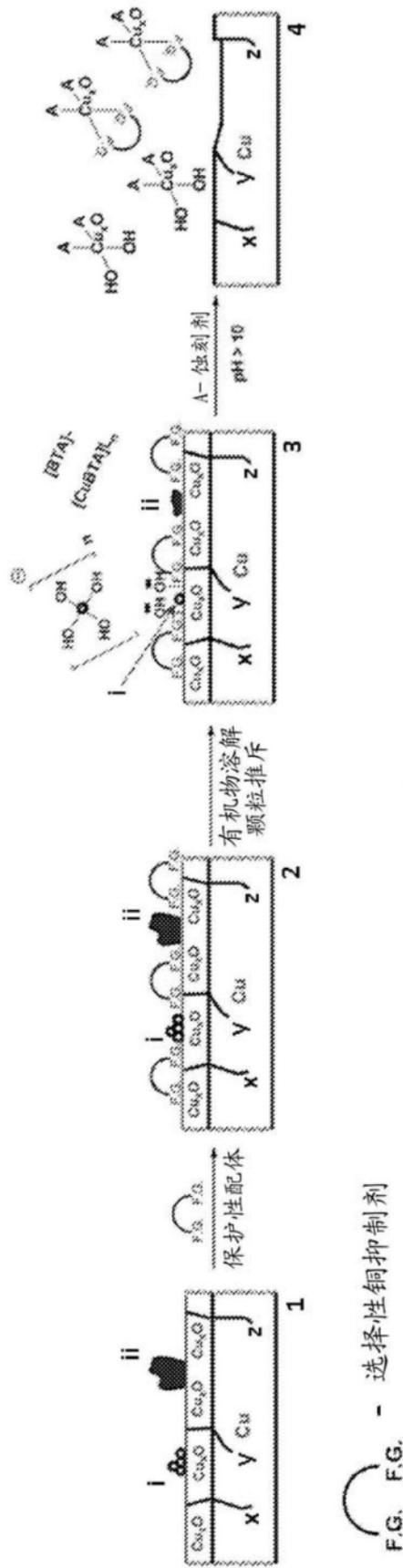


图3

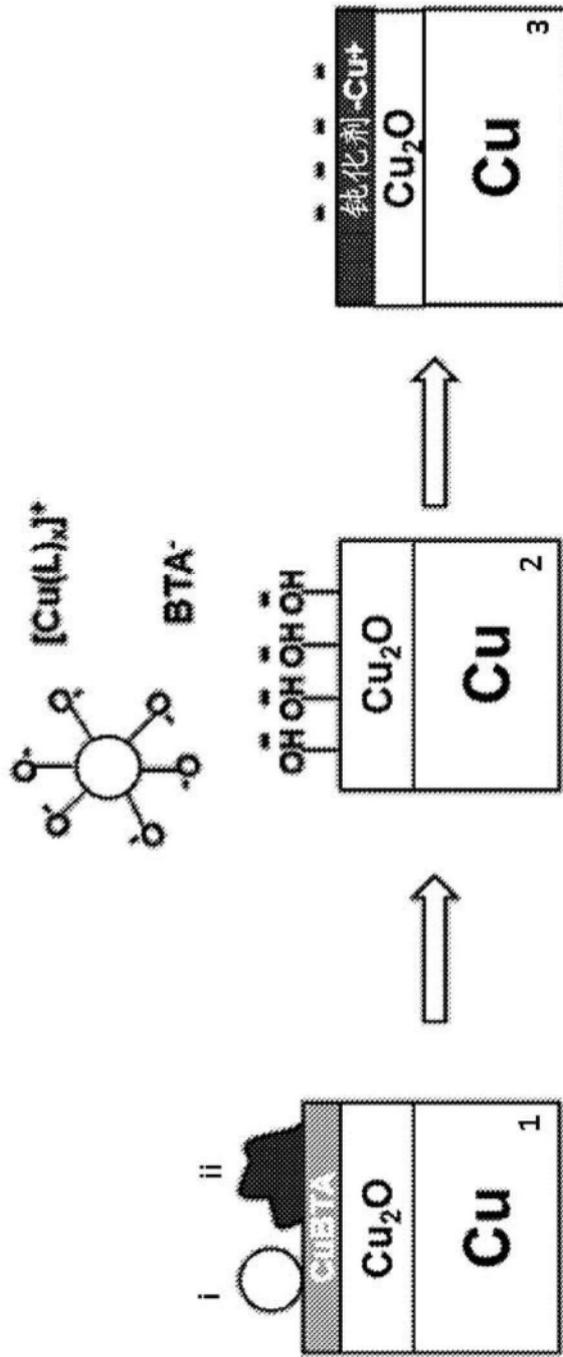


图4

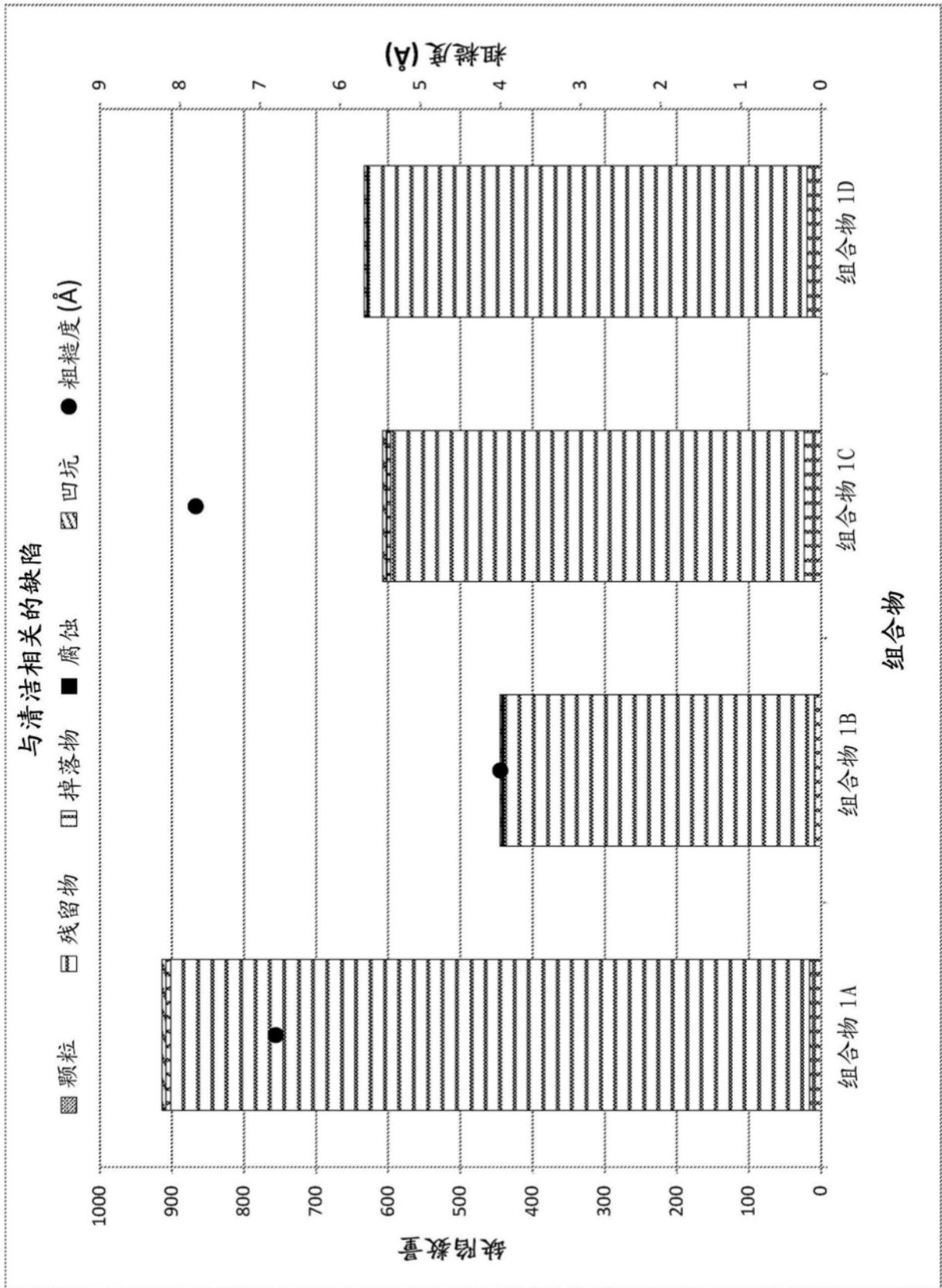


图5

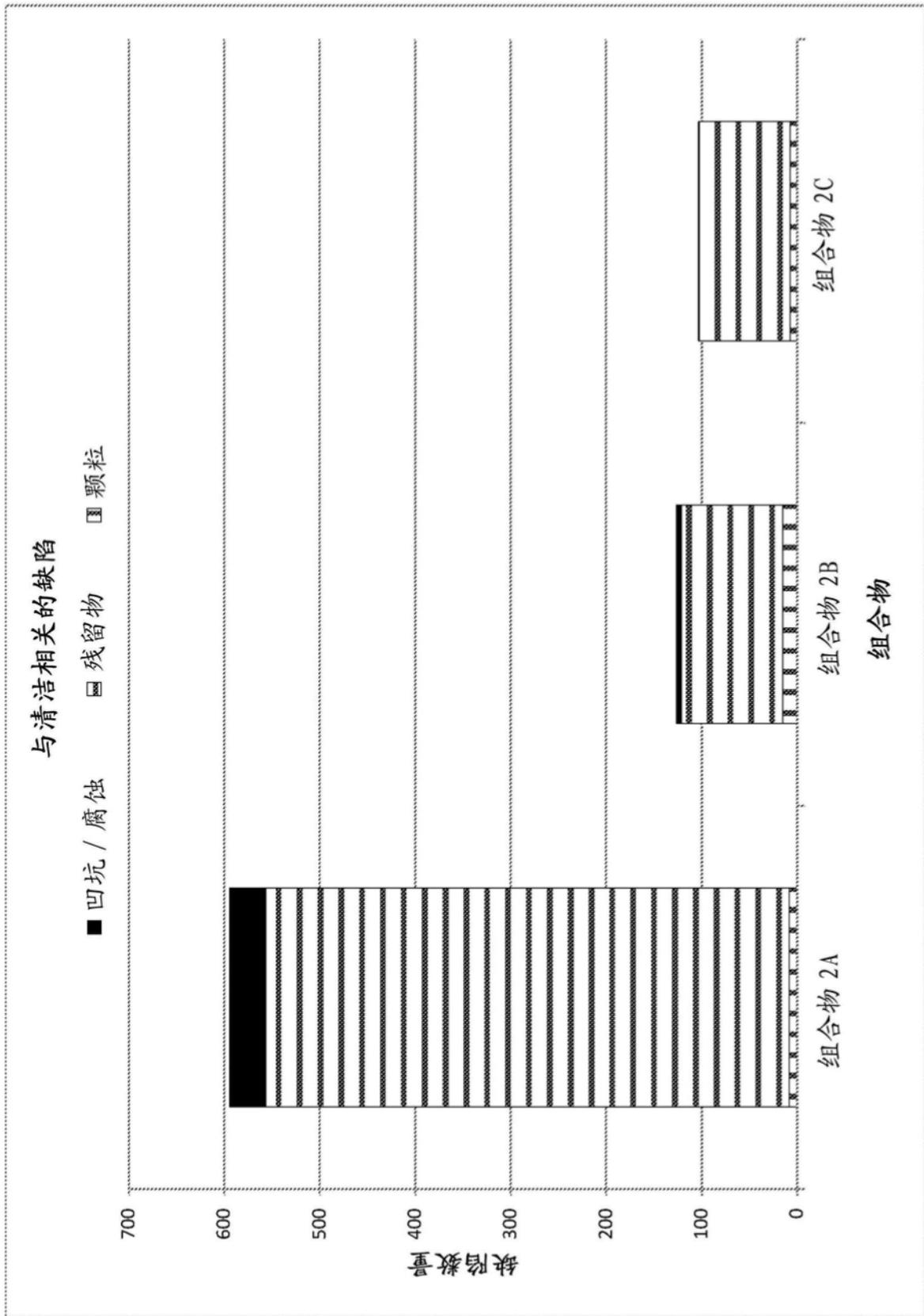


图6

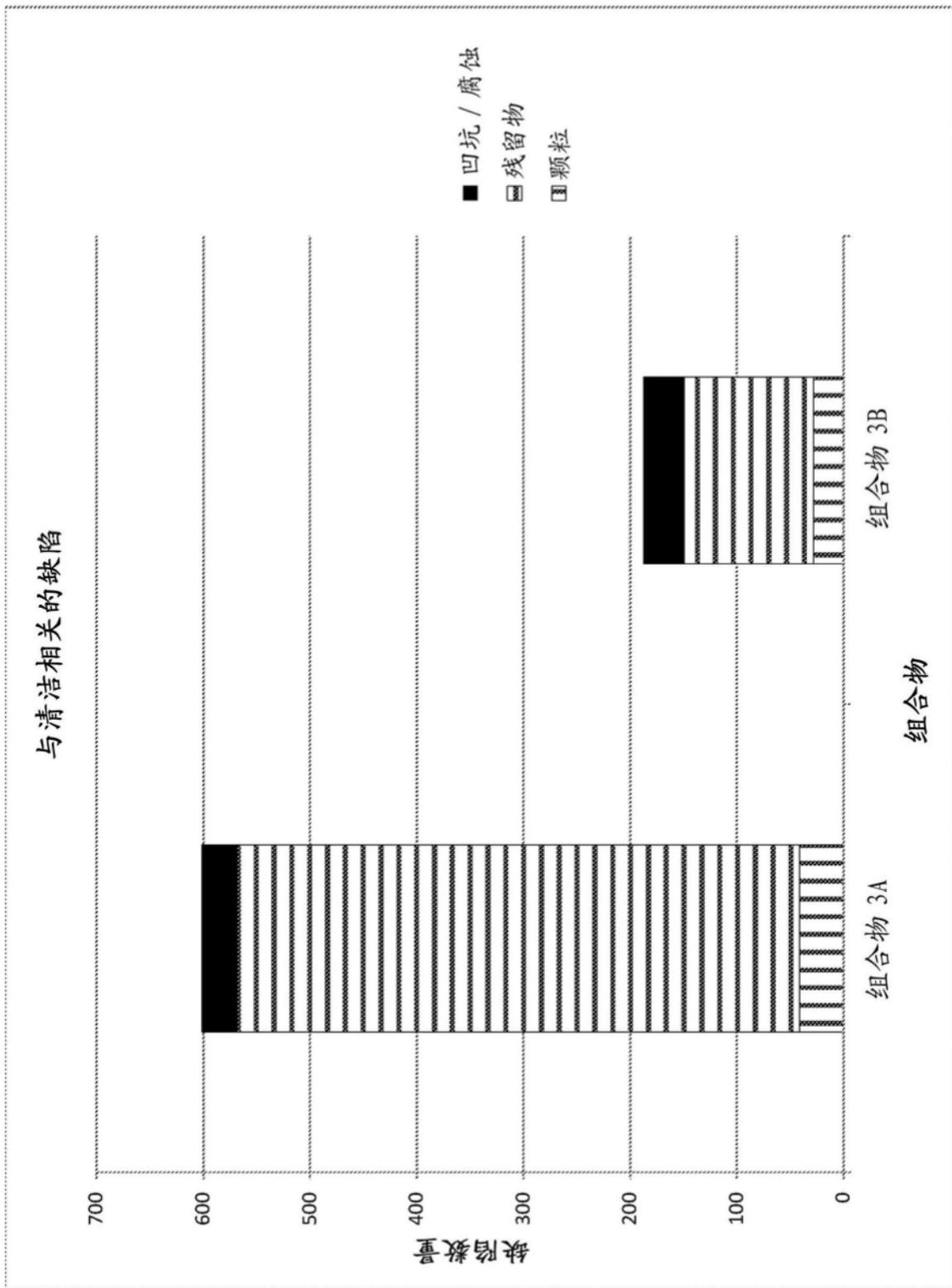


图7

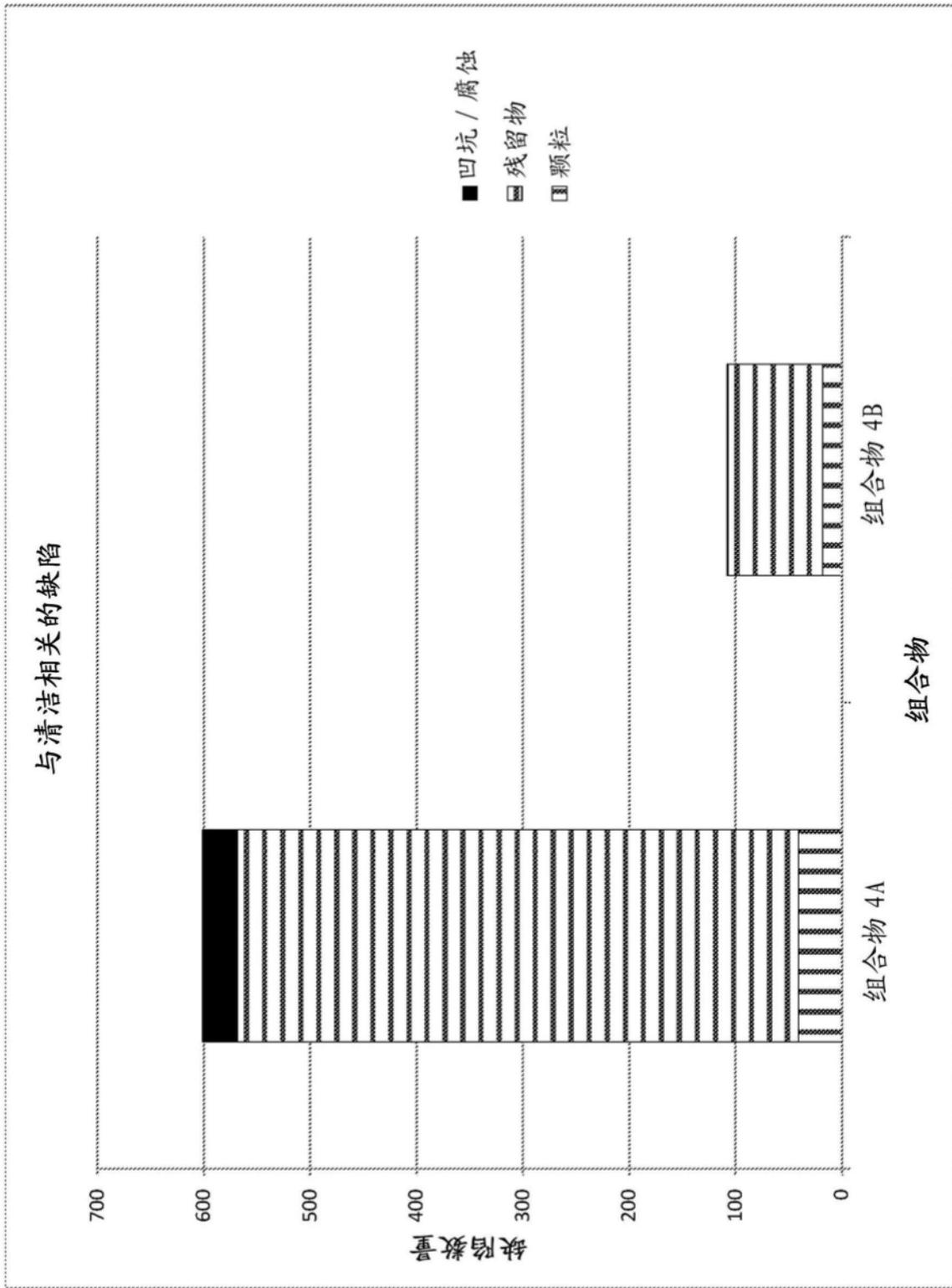


图8

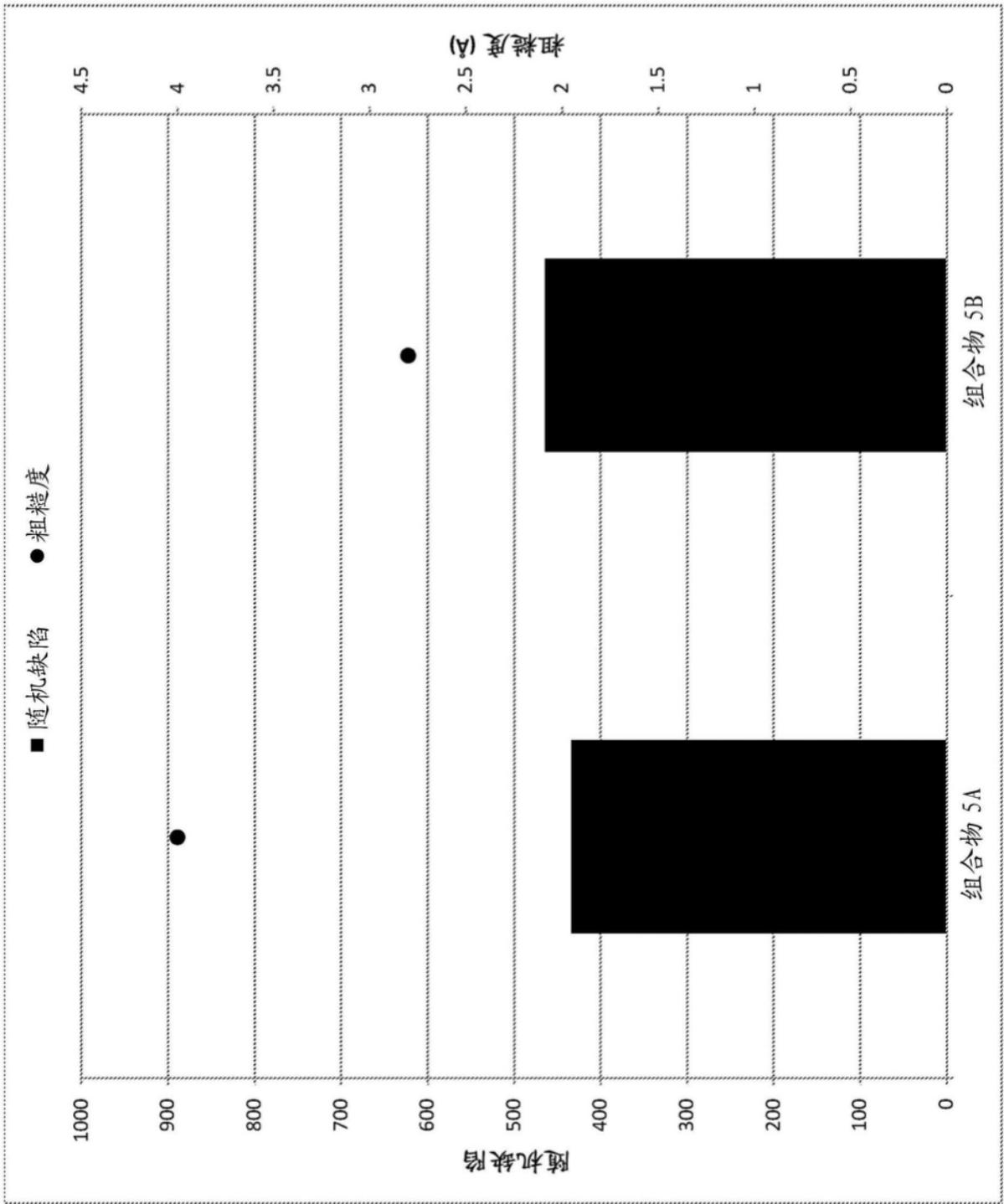


图9