

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811637.7

[43] 公开日 2002 年 9 月 18 日

[11] 公开号 CN 1370207A

[22] 申请日 2000.8.10 [21] 申请号 00811637.7

[30] 优先权

[32] 1999.8.13 [33] US [31] 60/148,813

[86] 国际申请 PCT/US00/21938 2000.8.10

[87] 国际公布 WO01/12740 英 2001.2.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.10

[71] 申请人 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

史蒂文·K·梅鲁姆宾 周仁杰

艾萨克·K·彻里安

[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 22 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 抛光系统及其使用方法

[57] 摘要

本发明提供了一种用于抛光多层基板的一层或多层的系统，该多层基板包括第一金属层与第二层，该系统包括(i)一种液态载体、(ii)至少一种氧化剂、(iii)至少一种抛光添加剂，其可提高该系统抛光该基板至少一层的速率，其中该抛光添加剂选自焦磷酸盐、缩合磷酸盐、膦酸与其盐类、胺类、氨基醇类、酰胺类、亚胺类、亚胺基酸、腈类、硝基类、硫醇类、硫代酯类、硫醚类、硫代羟酸类、硫代碳酸类、硫代羧酸类、硫代水杨酸类与其混合物，以及(iv)一种抛光垫和/或一种磨料。本发明亦提供一种抛光基板的方法，包括使基板表面与该系统接触，并抛光该基板至少一部分。此外，本发明提供一种抛光多层基板的一层或多层的方法，该基板包括第一金属层与第二层，包括(a)使该第一金属层与该系统接触，以及(b)以该系统抛光该第一金属层，直到自该基板去除至少一部分第一金属层为止。

权 利 要 求 书

1. 一种用于抛光一种多层基板的一层或多层的系统，该多层基板包括第一金属层与第二层，该系统包括(i)一种液态载体、(ii)至少一种氧化剂、(iii) 5 至少一种抛光添加剂，其提高该系统抛光该基板至少一层的速率，其中该抛光添加剂选自焦磷酸盐、缩合磷酸盐、膦酸与其盐类、胺类、氨基醇类、酰胺类、亚胺类、亚胺氨基酸、腈类、硝基类、硫醇类、硫代酯类、硫醚类、硫代羟酸类、硫代碳酸类、硫代羧酸类、硫代水杨酸类与其混合物，以及(iv) 一种抛光垫和/或一种磨料。
- 10 2. 根据权利要求1的系统，其中该液态载体为一种非水性溶剂。
3. 根据权利要求1的系统，其中该液态载体为水。
4. 根据权利要求1-3中任一项的系统，其中该系统包括一种悬浮于该液态载体中的磨料。
5. 根据权利要求1-3中任一项的系统，其中该磨料固定于该抛光垫上。
- 15 6. 根据权利要求1-3中任一项的系统，其中该系统内不存在磨料，而且该抛光垫为一种非磨蚀垫。
7. 根据权利要求1-6中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂系选自二膦酸、三膦酸、多膦酸、膦酰基醋酸与其混合物。
8. 根据权利要求1-7中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂选自亚 20 乙基二膦酸、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸与其混合物。
9. 根据权利要求1-8中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂选自伯胺类、仲胺类、叔胺类、羟基化胺类及其混合物。
10. 根据权利要求1-9中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂包括 XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y'的结构，其中X、Y、X'、Y'、R¹、R²、R³与R⁴选 25 自氢(H)原子、含杂原子的官能团、C₁-C₂₀烷基、含杂原子的C₁-C₂₀烷基、环状基团、含杂原子的环状基团、芳基、含杂原子的芳基及其组合。
11. 根据权利要求1-10中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂包括 XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y'的结构，其中X与X'是H原子，而且其中Y、Y'、R¹、R²、R³与R⁴选自氢(H)原子、含杂原子的官能团、烷基、含杂原子的 30 烷基、环状基团、含杂原子的环状基团、芳基、含杂原子的芳基及其组合。
12. 根据权利要求1-11中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂包括

XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y'的结构，其中X、Y、X'与Y'为H原子，而且其中R¹、R²、R³与R⁴选自氢(H)原子、含杂原子的官能团、烷基、含杂原子的烷基、环状基团、含杂原子的环状基团、芳基、含杂原子的芳基及其组合。

13.根据权利要求1-12中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂选自

5 氨基乙基乙醇胺、聚亚乙基亚胺及其混合物。

14.根据权利要求1-13中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂为乙二胺。

15.根据权利要求1-14中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂为(a)选自焦磷酸盐、缩合磷酸盐、膦酸与其盐类的化合物，以及(b)选自胺类、
10 氨基醇类、酰胺类、亚胺类、亚胺氨基酸、腈类与硝基类的化合物二者。

16.根据权利要求1-15中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂为(a)选自胺类、氨基醇类、酰胺类、亚胺类、亚胺氨基酸、腈类与硝基类的化合物，以及(b)选自硫醇类、硫代酯类、硫醚类、硫代羟酸类、硫代碳酸类、硫代羧酸类与硫代水杨酸类的化合物二者。

15 17.根据权利要求1-16中任一项的系统，其中至少一种抛光添加剂选自2-氨基乙基膦酸、氨基(三亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、六亚甲基二胺-四(亚甲基膦酸)及其混合物。

18.根据权利要求1-17中任一项的系统，其中该系统另外包括一种氮源。

20 19.根据权利要求1-18中任一项的系统，其中该系统包括(i)氨基三-(亚甲基膦酸)与(ii)氨或一种铵盐。

20.根据权利要求1-19中任一项的系统，其中该系统另外包括至少一种阻化化合物。

25 21.根据权利要求1-20中任一项的系统，其中该系统另外包括至少一种聚合化合物，其降低与该基板结合的至少一层的抛光速率。

22.根据权利要求1-21中任一项的系统，其中该系统另外包括至少一种钝化薄膜形成剂。

23.根据权利要求1-22中任一项的系统，其中该磨料为一种金属氧化物磨料。

30 24.根据权利要求23中任一项的系统，其中该磨料选自氧化铝、氧化铈、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化锆与其共形成的产品，及其混合物。

25.根据权利要求 24 的系统，其中该磨料为氧化铝。

26.根据权利要求 1-25 中任一项的系统，其中至少一种氧化剂为一种过氧化物。

27.一种抛光基板的方法，包括使基板表面与权利要求 1-26 中任一项的
5 系统接触，并以其抛光至少一部分基板。

28.一种抛光多层基板一层或多层的方法，该多层基板包括第一金属层
与第二层，该方法包括下列步骤：

(a)使第一金属层与权利要求 1-26 中任一项的系统接触，以及

(b)以该系统抛光该第一金属层，直到自该基板去除至少一部分第一金

10 属层为止。

说 明 书

抛光系统及其使用方法

5

发明领域

本发明涉及一种抛光系统以及抛光一种基板的方法，特别是抛光一种包括第一金属层与第二层的多层基板的方法。

10

发明背景

集成电路是由在一块基板(诸如硅晶片)中或其上所形成的数百万个活性装置所制得。将该活性装置化学且物理性连接于一个基板上，并通过使用多层连接层互连，从而形成功能电路。有代表性的多层互连包括第一金属层、中间介电层以及有时存在第三与后续的金属层。采用中间层介电体，诸如掺杂的与未掺杂的二氧化硅(SiO_2)和/或低 k 介电体来电隔绝不同金属层。
15

使用金属通路获得不同互连层之间的电连接。例如，美国专利 5,741,626 描述一种制备介电 TaN 层的方法。此外，美国专利 4,789,648 描述一种在绝缘薄膜上制备多层金属化层与金属化通路的方法。以相同方式，使用金属接点形成互连层与在阱中形成的装置间的电连接。这些金属通路与接点可充各种金属与合金，例如钛(Ti)、氮化钛(TiN)、铝铜(Al-Cu)、铝硅(Al-Si)、铜(Cu)、钨(W)与其组合物(下文称为"通路金属")。
20

该通路金属通常使用一种粘结层(即一种障膜)，诸如钛(Ti)、氮化钛(TiN)、钽(Ta)、氮化钽(TaN)、钨(W)或氮化钨(WN)障膜，将该通路金属粘接于该 SiO_2 基板上。该接点层处，该障膜作为扩散障壁，避免该通路金属与 SiO_2 反应。
25

在一种半导体制造方法中，金属通路和/或接点通过由敷层金属沉积作用，然后进行化学-机械抛光(CMP)步骤所形成。在其有代表性的方法中，
30 镍刻通路孔，穿过中间层介电体(ILD)至互联线路或是半导体基板。接着，在该 ILD 上形成障膜，并通入该经镍刻通路孔内。然后，将一种通路金属

敷层沉积在该障膜上以及该通路孔内。继续沉积作用，直到该通路孔填满该敷层沉积金属为止。最后，以化学机械抛光作用(CMP)去除过量金属，形成金属通路。用于制造和/或 CMP 通路的方法揭示于美国专利 4671851、4910155 与 4944836。

5 有代表性的金属 CMP 系统包含一种磨料，诸如悬浮于一种氧化水性介质中的氧化硅或氧化铝。例如，美国专利 5244534 揭示了一种系统，包含氧化铝、过氧化氢与氢氧化钾或氢氧化铵，其适于去除钨以及去除少许下层绝缘层。美国专利 5209816 揭示了一种适于抛光铝的系统，其包括过氯酸、过氧化氢与一种于水性介质中的固态磨料。美国专利 5340370 揭示了 10 一种钨抛光系统，其包括铁氟化钾、醋酸钾、醋酸与氧化硅。美国专利 5391258 与美国专利 5476606 揭示了用于抛光一种金属与氧化硅复合物的系统，其包括一种水性介质、磨料粒子与一种控制氧化硅去除速率的阴离子。美国专利 5,770,095 揭示抛光系统，其包括一种氧化剂、一种化学试剂与一种选自胺基醋酸与酰胺基硫酸的蚀刻剂。用于 CMP 中的其它抛光系统描述于美 15 国专利 4956313、5137544、5157876、5354490 与 5527423。

钛、氮化钛以及类似金属(诸如钨)的障膜通常具有化学活性。因此，此种障膜与通路金属化学性质相似。所以，可以使用单一系统，以相同速率有效地抛光 Ti/TiN 障膜二者。然而，Ta 与 TaN 障膜和 Ti、TiN 等障膜大大不同。与 Ti 与 TiN 相比，Ta 与 TaN 化学性质较为惰性。因此，前述 20 系统抛光钽层时的效果明显低于抛光钛层(例如，钽去除速率明显低于该钛去除速率)。虽然由于金属与障膜金属去除速率较高而惯常以一种单一系统去除这些金属，但是使用常规抛光系统联合抛光通路金属与钽以及类似材料会造成不良效果，诸如氧化物腐蚀与通路金属凹洼。

因此，仍然需要一种系统和/或抛光包括第一金属层与第二层的基板的方法，其抛光方式能使平坦化效率、均匀度与去除速率达到最大，而且使 25 不良效果，诸如表面瑕疵与下层形态的损坏达到最小。本发明提出此种系统与方法。由本发明在本文中所作的描述将会明白本发明的这些与其它特征以及优点。

本发明提供一种用于抛光一种多层基板的一层或多层的系统，该多层基板包括第一金属层与第二层，该系统包括(i)一种液态载体、(ii)至少一种氧化剂、(iii)至少一种抛光添加剂，其提高该系统抛光该基板至少一层的速率，其中该抛光添加剂选自焦磷酸盐、缩合磷酸盐、膦酸与其盐类、胺类、氨基醇类、酰胺类、亚胺类、亚胺氨基酸、腈类、硝基类、硫醇类、硫代酯类、硫醚类、硫代羟酸类、硫代碳酸类、硫代羧酸类、硫代水杨酸类与其混合物，以及(iv)一种抛光垫和/或一种磨料。

本发明方法亦提供一种抛光基板的方法，包括使基板表面与该系统接触，并抛光该基板至少一部分。此外，本发明提出一种抛光多层基板的一层或多层的方法，该基板包括第一金属层与第二层，包括(a)使该第一金属层与该系统接触，以及(b)以该系统抛光该第一金属层，直到自该基板去除至少一部分第一金属层为止。

发明详述

15

本发明提供了用于抛光包括第一金属层与第二层的多层基板的一层或多层的一种系统的方法。这种用于抛光包括第一金属层与第二层的多层基板一层或多层的系统包括(i)一种液态载体、(ii)至少一种氧化剂、(iii)至少一种抛光添加剂，其会提高该系统抛光该基板至少一层的速率，其中该抛光添加剂选自焦磷酸盐、缩聚磷酸盐、膦酸与其盐类、胺类、氨基醇类、酰胺类、亚胺类、亚胺氨基酸、腈类、硝基类、硫醇类、硫代酯类、硫醚类、硫代羟酸类、硫代碳酸类、硫代羧酸类、硫代水杨酸类与其混合物，以及(iv)一种抛光垫和/或一种磨料。在下文中，将本发明系统的组份(i)、(ii)与(iii)统称为"该系统的液态部分"。当磨料存在并悬浮于该液态载体中时，该磨料形成该系统液态部分一部分。

本发明的系统可用于抛光任何适用基板，尤其是一种多层基板的一层或多层。优选地，本发明系统用于抛光包括第一金属层、第二层以及任选的一层或多层附加层的多层基板。适用的第一金属层包括例如铜(Cu)、铝(Al)、铝铜(Al-Cu)、铝硅(Al-Si)、钛(Ti)、氮化钛(TiN)、钨(W)、氮化钨(WN)、贵金属(例如铱(Ir)、钌(Ru)、金(Au)、银(Ag)与铂(Pt))以及其组合。适用的第二层包括例如钛(Ti)、氮化钛(TiN)、钽(Ta)、氮化钽(TaN)、钨(W)、氮化

钨(WN)、氧化物(例如二氧化硅)、低 k 材料与介电体(例如多孔氧化硅、掺氟玻璃、掺碳玻璃与有机聚合物)及其组合。本发明系统特别适用于抛光一种包括铜或铜合金(即铜与一或多种金属的组合物)的第一金属层、Ta 或 TaN 的粘结层与一层或多层氧化物层的基板。

5 该液态载体可为任何适用载体(例如溶剂)。适用的液态载体包括例如水性载体(例如水)与非水性载体。优选地，该液态载体为水。

该氧化剂可为任何适用氧化剂。适用的氧化剂包括例如一或多种过化合物，其包括至少一种过氧基团(-O-O-)。适用的过化合物包括例如过氧化物、过硫酸盐(例如一过硫酸盐与二过硫酸盐)、过碳酸盐与其酸类，以及其
10 盐类与其混合物。其它适用的氧化剂包括例如氧化卤化物(例如氯酸盐、溴酸盐、碘酸盐、过氯酸盐、过溴酸盐、过碘酸盐与其酸类及其混合物等)、过硼酸、过硼酸盐、过碳酸盐、过氧酸类(例如过醋酸、过苯甲酸、间氯过苯甲酸、其盐类及其混合物等)、过锰酸盐、铬酸盐、铈化合物、铁氰化物(例
15 如铁氰化钾)、其混合物等。较佳的氧化剂包括例如过氧化氢、过氧化脲氢、过氧化钠、过氧化苄基、二叔丁过氧化物、过醋酸、一过硫酸、二过硫酸、碘酸与其盐类，以及其混合物。

本发明系统中可以存在适量的氧化剂。存在于该系统液态部分的氧化剂数量约为 0.1-30 重量% 为佳。优选地，存在于该系统液态部分中的氧化剂数量约为 0.3-17 重量%。最优选地，存在于该系统液态部分中的氧化剂
20 数量约为 0.5-10 重量%。

该抛光添加剂可以是任何能够提高该系统抛光至少一层基板抛光速率的适用化合物。适用的抛光添加剂包括例如与铜结合的化合物。优选地，至少一种抛光添加剂为一种有机抛光添加剂。优选地，该抛光添加剂为至
25 少一种选自含磷化合物、含氮化合物、含硫化合物与含氧化合物及其混合物中的化合物。

该抛光添加剂可为任何适用的含磷化合物。适用的含磷化合物包括例如磷酸盐(例如焦磷酸盐、三磷酸盐、缩合磷酸盐)、膦酸类(例如单膦酸、二膦酸、三膦酸、多膦酸)以及膦酸的盐类。较佳的含磷化合物例如包括焦
30 磷酸盐、膦酰醋酸、亚乙基二膦酸、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸与其混合物。较佳的含磷化合物还包括例如 $M_n^{+1}H_{3-n}PO_4$ 与 $M_m^{+1}H_{4-m}P_2O_7$ ，其中 M^{+1} 系一种阳离子物质(例如 Na、K、Cs、Rb、 NH_4^+)，n=0-3，而 m=0-4。此外，较

佳的含磷化合物为 R-O-PO₃, 其中 R 为一种有机部分, 其选自具有 1-18 个碳原子的烷基、芳基、环基与芳香族基团。

该抛光添加剂亦可为任何含氮化合物。适用的含氮化合物例如包括胺类、酰胺类、氨基酸类、亚胺、酰亚胺类、亚胺氨基酸、腈类、硝基类(R-NO₂)与其混合物中的一种或多种。因此, 适用的含氮化合物例如可包括伯胺类、仲胺类、叔胺类、氨基醇类、羟基化胺类与其混合物中的一种或多种。

优选地, 至少一种抛光添加剂包括 XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y'的结构, 其中 X、Y、X'、Y'、R¹、R²、R³与 R⁴选自氢(H)原子、含杂原子的官能团、烷基、含杂原子的烷基、环状基团、含杂原子的环状基团、芳基、含杂原子的芳基及其组合。优选地, 至少一种抛光添加剂包括 XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y'结构更佳, 其中 X 与 X'系 H 原子, 而且其中 Y、Y'、R¹、R²、R³与 R⁴选自氢(H)原子、含杂原子的官能团、烷基、含杂原子的烷基、环状基团、含杂原子的环状基团、芳基、含杂原子芳基及其组合。

更优选地, 至少一种抛光添加剂包括 XY-NCR¹R²CR³R⁴N-X'Y'结构, 其中 X、Y、X'与 Y'为 H 原子, 而且其中 R¹、R²、R³与 R⁴选自氢(H)原子、含杂原子的官能团、烷基、含杂原子的烷基、环状基团、含杂原子的环状基团、芳基、含杂原子的芳基及其组合。在此情况下, 由伯胺基组成的含氮化合物比由单独或与伯胺基并用的仲胺基和/或叔胺基所组成的含氮化合物优选。此外, 较为合适的是, 至少一种抛光添加剂包括上述结构, 其中该结构呈聚合物形式, 包括约四个或四个以上(例如约 10 个或 10 个以上、约 15 个或 15 个以上、约 20 个或 20 个以上、约 30 个或 30 个以上、约 40 个或 40 个以上, 或约 50 个或 50 个以上)的相异、相似或甚至相同的邻接结构。最优选地, 该含氮化合物选自聚亚乙基亚胺、1,3-二氨基-2-丙醇、亚胺基-二醋酸、2-氨基-1-丁醇、乙二胺、氨基乙醇胺、2,2'-氨基乙氧基乙醇与其混合物。

此处的"杂原子"界定为除碳与氢以外的任何原子。适用的含杂原子的官能团包括例如羟基、羧酸基团、酯基、酮基、氨基(例如伯、仲与叔胺基)、酰胺基、酰亚胺基、硫羟酸酯基、硫羟醚基、腈类、硝基类、卤素类与其组合。此处的"烷基"界定为任何适用的烷基(例如 C₁-C₃₀ 烷基、C₁-C₂₄ 烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₂ 烷基或 C₁-C₆ 烷基), 诸如例如直链、支链、环形、饱和或不饱和、芳族或杂芳族烷基。此处的"环形基团"界定为任何适用的环形

基团(例如具有 4-20 元的环形基团，诸如 C₄-C₂₀ 环形基团)。

该抛光添加剂可为任何适用的含硫化合物。适用的含硫化合物例如包括硫醇、硫代酯、硫醚、(R'C)(O)(SR")硫代羟酸、(RC)(O)(SH)硫代碳酸、(RCS)(OH)硫代羧酸、磷酸、硫代水杨酸、其盐类与其混合物，其中 R、R'、5 R"选自具有 1-18 个碳原子的烷基、芳基、环形基团与芳族基团。较佳的含硫化合物例如包括硫代二醋酸、硫代水杨酸与其混合物。

该抛光添加剂可为任何适用的含氧化合物。适用的含氧化合物例如包括羟基化物、羰基化物、羧酸化物与其酸类。适用的羧酸类例如包括二羧酸类、三羧酸类与多羧酸类。较佳的含氧化合物例如包括丙二酸、草酸、10 柠檬酸、酒石酸、琥珀酸、苹果酸、己二酸、其盐类，以及其混合物。

适用的抛光添加剂亦包括选自(i)同为含磷化合物与含氮化合物的化合物、(ii)同为含磷化合物与含硫化合物的化合物、(iii)同为含氮化合物与含硫化合物的化合物)以及(iv)是为含磷化合物、含氮化合物与含硫化合物中的一或多种化合物。较佳的抛光添加剂例如包括选自 2-氨基乙基膦酸、氨基(三15 亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、六亚甲基二胺-四(亚甲基膦酸)、与其混合物的化合物。此外，较佳的抛光添加剂例如包括膦酸化合物，其包含伯、仲和/或叔胺类，例如 N-(膦酰基甲基)亚胺二醋酸、二氢磷酸 2-氨基乙酯、膦酸 2-氨基乙酯、膦酸 2-氨基乙酯、氨基三(亚甲基膦酸)(即，Dequest® 2000 产品)、1-羟基亚乙基-1、1-二-膦酸(即，Dequest® 2010 产品)，20 以及二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(即，Dequest® 2060 产品)。

本发明系统中可存在适当浓度的抛光添加剂。优选地。该系统液态部分中所存在的抛光添加剂数量为约 0.05-10 重量%。此外，更优选地，存在该系统液态部分中所存在的抛光添加剂数量为约 0.3-5.0 重量%。

本发明系统亦可包括任何适用的阻化化合物。适用的阻化化合物例如25 包括任何可以抑制该系统抛光多层基板一层或多层至少一部分能力的适用化合物。适用的阻化化合物与上述多层基板的第一金属层、第二层和/或一或多种附加层交互反应(例如粘结于其上)，而且至少部分抑制本发明系统抛光去除层的作用。优选地，该阻化化合物与上述多层基板的第二层交互反应(例如粘结于其上)，并至少部分抑制该系统去除第二层的作用。此处的"30 至少部分抑制"术语意指该系统的第一金属层:第二层(例如 Cu:Ta/TaN)抛光选择性至少约 10:1，优选地，至少约 30:1，更优选地，至少约 50:1，最好

至少约 100:1。

该阻化化合物可为具有阳离子电荷的任何适用含氮化合物，其选自胺类、亚胺类、酰胺类、酰亚胺类、其聚合物与其混合物中的化合物。此处所使用的"具有阳离子电荷"术语意指在本发明系统操作 pH 值下，该系统液态部分中的一部分阻化化合物(例如约 5% 或 5% 以上，约 10% 或 10% 以上，约 15% 或 15% 以上，或约 20% 或 20% 以上)呈阳离子形式。优选地，该阻化化合物的 pKa 值比该系统液态部分操作 pH 值大 1 个或 1 个单位以上。例如，在 pH 值为 6.5 的系统中，较佳的阻化化合物的 pKa 值约 7.5 以上。较佳的阻化化合物亦具有与该基板层第二层的表面电荷相反的电荷。适用的阻化化合物例如包括伯胺类、仲胺类、叔胺类、季胺类(即四元铵盐)、酰胺类、寡聚胺类、寡聚亚胺类、寡聚酰胺类、寡聚酰亚胺类、聚合胺类、聚合亚胺类、聚合酰胺类、聚合酰亚胺类或其混合物的化合物。此外，适用的阻化化合物包括例如氨基酸类、氨基醇类、氨基醚醇类或其混合物。较佳的阻化化合物亦包括例如聚酰胺类、聚亚乙基亚胺类、N₄-胺(N,N'-双-[3-氨基丙基]乙二胺)、4,7,10-三噁十三烷-1,13-二胺、3,3-二甲基-4,4-二氨基二环己基甲烷、2-苯基乙胺、N,N-二甲基二-丙三胺、3-[2-甲氧基乙氧基]丙胺、二甲基氨基丙胺、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪与其混合物。此外，较佳的阻化化合物例如包括异佛尔酮二胺、六甲二胺、环己基-1,3-丙烷二胺、硫云母胺(thiomicamine)、(氨基丙基)-1,3-丙烷二胺、四乙五胺、四甲基丁烷二胺、丙胺、二氨基丙醇、氨基丁醇、(2-氨基乙氧基)乙醇或其混合物。

本发明系统中可存在任何适当浓度的阻化化合物。存在于该系统液态部分中的阻化化合物的浓度例如约为 5 重量% 或以下(例如约 0.001-5 重量%)。更优选地，存在于该系统液态部分中的阻化化合物的浓度约为 3 重量% 或以下(例如约 0.05 至约 3 重量%)。

本发明系统可包括至少一种抛光添加剂与至少一种阻化化合物的任何适用组合物。例如，该系统可包括聚亚乙基亚胺与至少一种抛光添加剂，其选自一种羧酸(以二-、三-或多羧酸为佳)、磷酸盐(以焦磷酸盐、三磷酸盐或缩合磷酸盐为佳)、其酸类、及膦酸(以二-、三-或多膦酸为佳)。该系统亦可包括至少一种抛光添加剂，其选自包括一种羧酸(以二-、三-或多羧酸为佳)、磷酸盐(以焦磷酸盐、三磷酸盐或缩合磷酸盐为佳)、其酸类、与膦酸(以二-、三-或多膦酸为佳)，以及至少一种阻化化合物，其包括两个或两个以

上、三个或三个以上、四个或四个以上、五个或五个以上、或六个或六个以上氮原子(例如至少一种包括两种以上伯胺基团的阻化化合物、至少一种包括两个或两个以上胺基与 4 个或 4 个以上碳原子的阻化化合物，或至少一种包括两个或两个以上伯胺基团的阻化化合物，该伯胺基团包含 3 个或 3 5 个以上碳原子)。此外，该系统可包括至少一种抛光添加剂，其选自一种羧酸(以二-、三-或多羧酸为佳)、磷酸盐(以焦磷酸盐、三磷酸盐或缩聚磷酸盐为佳)、其酸类、及膦酸(以二-、三-或多膦酸为佳)，以及一种包括 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 结构的四级铵盐，其中 R^1 与 R^2 为甲基，而 R^3 与 R^4 选自氢(H)原子、含杂 10 原子的官能团、烷基、含杂原子的烷基、环状基团、含杂原子的环状基团、芳基、含杂原子的芳基及其组合。此外，该系统可包括至少一种抛光添加剂，其选自一种羧酸(以二-、三-或多羧酸为佳)、磷酸盐(以焦磷酸盐、三磷酸盐或缩聚磷酸盐为佳)、其酸类、与膦酸(以二-、三-或多膦酸为佳)，以及至少一种包括一个氨基丙基的阻化化合物和/或一种分子量(MW)约为 80 或 15 80 以上(例如 MW 约为 100 或 100 以上、MW 约为 250 或 250 以上)的阻化化合物。此外，该系统可包括一种过氧化物、氨基三(亚甲基膦酸)与 1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪，以及任选地包括至少一种钝化薄膜形成剂，其包括一或多个 5-6 元杂环含氮环。该系统亦可包括一种过氧化物、酒石酸，以及聚亚乙基亚胺，以及任选地包括至少一种钝化薄膜形成剂，其包括一个或多个 5-6 元杂环含氮环。

20 本发明系统可包括任何适用的抛光垫和/或磨料。本发明系统包括一种抛光垫(例如一种磨蚀垫或非磨蚀垫)和/或一种悬浮于该系统液态载体(例如水)中的磨料为宜，因而成为该系统液态部分的一部分。此外，本发明系统包括一种抛光垫(例如一种磨蚀垫或非磨蚀垫)为宜，其中没有磨料悬浮于该系统的液态载体中。

25 该抛光垫可为任何适用磨蚀垫或非磨蚀垫。适用的抛光垫描述于例如美国专利 5849051 与 5849052。适用的抛光垫例如还包括纺织抛光垫与无纺抛光垫。此外，适用的抛光垫可包括不同密度、硬度、厚度、压缩度、压缩反弹能力与压缩模数的任何聚合物。适用的聚合物例如包括聚氯乙烯、聚氟乙烯、尼龙、氟碳化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚 30 乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯与其共形成产品，以及其混合物。在将一种磨料全部或部分固定(例如埋入)于该系统抛光垫内或其上时，

可以任何适用方式完成抛光垫上的此种固定作用。

适用的磨料包括例如金属氧化物磨料，例如氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铈、氧化铈与其共形成的产品，以及其混合物。该磨料可为沉积产品。优选地，该系统的磨料为氧化铝(例如沉积氧化铝)和/或氧化硅(例如沉积氧化硅)。

如上所述，该磨料可以全部或部分固定于该系统的抛光垫内或其上。此外，存在于该系统液态部分内的磨料可为任何适用数量。优选地，存在于该系统液态部分内的磨料数量约为 0.1-30.0 重量%。更优选地，存在于该系统液态部分内的磨料数量约为 0.5-6.0 重量%。

本发明系统另外可包括一或多种改善或增强该系统性能的额外添加剂。适用的额外添加剂例如包括钝化薄膜形成添加剂、降低该基板至少一层抛光速率的聚合化合物、分散剂、表面活性剂、稳定剂、pH 值调节剂、调节剂、缓冲剂和/或促进和/或控制金属与氧化物抛光作用的其它添加剂。熟悉本领域的人员已习知这些额外添加剂。

适用的钝化薄膜形成剂例如包括促使在一种金属层和/或金属氧化物层上形成一钝化层(即一种抑制溶解层)的任何化合物或化合物混合物。适用的钝化薄膜形成剂例如包括含氮杂环化合物。优选地，该钝化薄膜形成剂包括一个或多个 5-6 元杂环含氮环。更优选地，该钝化薄膜形成剂选自 1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、苯并咪唑、苯并噻唑与其衍生物，例如其羟基-、氨基-、亚氨基-、羧基-、巯基-、硝基-、脲基-、硫脲或烷基取代衍生物。最优选地，该钝化薄膜形成剂选自苯并三唑(BTA)、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑与其混合物。

本发明系统可存在任何适当浓度的钝化薄膜形成剂。优选地，存在于本发明系统液态部分中的钝化薄膜形成剂数量约为 0.005-1 重量%。更优选地，存在于本发明系统液态部分中的钝化薄膜形成剂数量约为 0.01-0.2 重量%。

本发明系统可另外包括一种氨源(例如氨或一种铵盐)。氨和/或铵盐与该系统一或多种组份(例如该抛光添加剂)交互反应，可加强该系统的去除速率和/或去除选择性(例如 Cu:Ta 去除选择性)。优选地，本发明系统包括氨和/或铵盐与一或多种抛光添加剂。更优选地，该系统包括一种氨源与至少一种系统液态部分，该抛光添加剂选自一种羧酸(以二-、三-或多羧酸为佳)、

磷酸盐(以焦磷酸盐、三磷酸盐或缩聚磷酸盐为佳)、其酸类、与膦酸(以二-、三-或多膦酸为佳)为佳。例如，该系统可包括氨基三(亚甲基-膦酸)与一种氨源(例如氨和/或一种铵盐)。

5 适用的聚合化合物例如包括任何可降低与该基板结合的至少一层的抛光速率的适用聚合化合物。优选地，该系统包括至少一种聚合化合物，该聚合化合物包括一种聚乙烯醇、聚氧乙烯、聚氧丙烯、磺酸聚合物、磺酸酯聚合物或其混合物。

10 适用的表面活性剂包括例如阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂、氟化表面活性剂、其混合物等。适用的 pH 值调节剂、调节剂或缓冲剂例如包括氢氧化钠、碳酸钠、硫酸、氢氯酸、硝酸、磷酸、柠檬酸、磷酸钾、其混合物等。

15 本发明亦提出一种以本文所述系统抛光一种基板的方法。此外，本发明提出一种以该系统抛光上述多层基板的方法，本发明系统可以较高速率抛光一种基板(例如多层基板)，例如以一较高速率去除该第一金属层、第二层和/或该基板一层或多层额外层。

20 可以通过有关使用抛光垫的任何适用技术，以本发明系统处理一种基板。较佳情况是将该系统涂覆于一种基板表面并抛光的，如此至少部分去除该基板一层或多层。更佳的情况是将该系统涂覆于一种包括第一金属层与第二层的多层基板的第一金属层上，并以该系统抛光此第一金属层，直到自该基板去除至少一部分第一金属层为止。在后续抛光步骤中可使用第二种抛光系统、组合物和/或浆料，以去除多层基板上的至少部分第二层、介电层和/或一层或多层额外层。优选地，该第二种抛光系统对于该多层基板第二层(例如 Ta 或 TaN)的抛光选择性大于该基板的第一金属层(例如 Cu)。此外，在某些或所有连续抛光步骤之后使用清洁组合物，以去除抛光25 基板的残屑和/或该抛光系统、组合物和/或浆料的残屑。

25 可以采用例如分批或连续方法在输送至该抛光垫或该基板表面之前配制该系统液态部分。亦可在该抛光垫或该基板表面上配制(例如混合)该系统液态部分，自二个或多个不同来源输送该系统液态部分组份，如此该组份在抛光垫表面或是该基板表面上相遇。在这种情况下，可以在该抛光处理之前或抛光处理期间改变该系统液态部分组份输送至抛光垫或或该基板表面的流速(即该系统特定组份的输送数量)，由此改变该系统的抛光选择性和

/或粘度。此外，可以从两个或两个以上不同来源输送的该系统液态部分的特定组份具有不同的 pH 值，或者在将其输送至该抛光垫表面或该基板表之前使其具有大体相同甚至相等的 pH 值。亦可于输送至抛光垫表面或是该基板表面之前，分别过滤或是联合(例如一起)过滤来自两个或两个以上不同来
5 源输送的特定组份。

实施例

下列实施例进一步说明本发明，但很显然它们不会对本发明的范围产
生任何限定。

10 在所有下列实施例中所说的钽晶片与下列实施例中除了一个实施例(即实施例 4)以外的实施例中所说的铜晶片分别为钽敷层薄膜与铜敷层薄膜。所有下列实施例中所说的二氧化硅晶片为厚度约 9000 埃的敷层薄膜。所有敷层薄膜均淀积于硅基板上。

15 各以 IPEC472 抛光机抛光下列实施例中的铜、钽与二氧化硅晶片(下文统称为"试验晶片")。用于所有下列实施例中除了一个实施例(即实施例 4)以外的例子中的抛光垫为堆放在 Rodel SUBA IV 垫上的 Rodel® IC1000 抛光垫。实施例 4 所使用的抛光垫为 Rodel® IC1000 抛光垫，但是其未堆放在 Rodel SUBA IV 垫上。使用下压力约 20 kPa (3 psi)、反压 0 kPa (0 psi)、台面速度每分钟 50 转、晶片座速度每分钟 30 转抛光所有下列实施例中除了
20 一个实施例(即实施例 4)以外的所有试验晶片。使用下压力约 20 kPa (3 psi)、反压 14 kPa (2 psi)、台面速度每分钟 55 转、晶片座速度每分钟 30 转抛光实施例 4 的晶片。

使用 Tencor® SurfscanUV 1050 机器与 Tencor RS-75 直接测量抛光前
后各试验晶片的厚度，由此测定试验晶片去除速率。

25 除非另有指定，否则以氢氧化铵(NH₄OH)将下列实施例除了其中一个实施例(即实施例 7)以外的所有实施例调整至目标 pH 值。

实施例 1

此实施例说明本发明系统可达到的第一金属层抛光速率与该系统内抛
30 光添加剂的存在与特性有关。

分别以具有 2 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi- Sperse® W-A355 产

品)、1 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)、2.2 重量% 抛光添加剂(特别是氨基三(亚甲基膦酸)(即 Dequest®2000 产品))、或 0 M、0.037 M 或 0.33 M 氨(分别为 0 重量% NH_3 , 约 0.06 重量% NH_3 与约 0.56 重量% NH_3)以及 0.08 重量% 薄膜形成剂(特别是三唑)的三种不同抛光系统(称为系统 1A-1C)抛光铜晶片,
5 其中以 HNO_3 或 KOH 将各系统的 pH 值调整至 8.5。

为作对照,亦以具有 2 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-SperseW-A355 产品)、重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)、0.33 M 氨(即约 0.56 重量% NH_3)以及 0.08 重量% 薄膜形成剂(特别是三唑)的对照系统("对照组")抛光该试验晶片, 其中以 HNO_3 将该系统的 pH 值调整至 8.5。

10 使用这些系统之后, 以各系统测定铜、钽与 SiO_2 的去除速率(RR), 以及铜对钽的相对去除速率("Cu:Ta"), 所将获得的结果示于表 1 中。

表 1

系统	抛光添加剂	NH_3 [M]	Cu RR [埃/分钟]
对照	无	0.33	180
1A	2.2 重量% Dequest® 2000	无	1657
1B	2.2 重量% Dequest® 2000	0.037	2527
1C	2.2 重量% Dequest® 2000	0.33	6448

15 由表 1 所示数据明显看出, 使用包含抛光添加剂的系统(系统 1A-1C)所显示的铜去除速率大于不包含抛光添加剂的对照系统的铜去除速率。此外, 使用包含抛光添加剂与 0.33 M NH_3 系统(系统 1C)所显示的铜去除速率大于包含抛光添加剂与 0.037 M NH_3 (系统 1B)所显示的铜去除速率, 后者又大于具有抛光添加剂以及不含 NH_3 系统(系统 1A)所显示的铜去除速率。

20 这些结果证明本发明系统内容中存在抛光添加剂, 以及该抛光添加剂与特定浓度氨来源的组合物对于以本发明系统与方法可达到的抛光速率的重大意义。

实施例 2

25 此实施例说明本发明系统可达到的第一金属层抛光速率与该系统内抛

光添加剂的存在与特性有关。

分别以具有 2 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-Sperse® W-A355 产品)、1 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)、各种浓度的第一抛光添加剂(特别是 0.16 M 乙二胺、0.33 M 2-氨基-1-丁醇、0.33 M 氨基乙基乙醇胺、0.33 M 2,2'-氨基乙氧基乙醇或 0.33 M 的低分子量亚乙基亚胺共聚物(即 Lupasol® FG))、2.2 重量% 的第二抛光添加剂(特别是氨基三(亚甲基膦酸)(即 Dequest® 2000 产品))、与 0.08 重量% 薄膜形成剂(特别是三唑)的五种不同抛光系统(称为系统 2A-2E)抛光铜晶片，其中各系统的 pH 值为 8.5。使用这些系统之后，测定使用各系统的铜去除速率(RR)，所将获得的结果示于表 2 中。各系统的第 10 一抛光添加剂部分的分子结构亦包括在表 2 内，若该抛光添加剂中存在如前文讨论的 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ 部分，其分子结构清楚地示于表 2。

表 2

系统	第一抛光添加剂 [M]	分子结构	Cu RR [埃/分钟]
2A	0.16M 乙二胺	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	>15000
2B	0.33M 氨基乙基乙醇胺	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$	10815
2C	0.33M Lupasol® FG	$H_2N-[CH_2CH_2NH(R)]-NH_2$	4985
2D	0.33M 2,2'-氨基乙氧基乙醇	$H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	3196
2E	0.33M 2-氨基-1-丁醇	$H_3CCH_2CH_2CH(NH_2)OH$	2091

由表 2 所示资料明显看出，使用包含抛光添加剂(其包括 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ 部分)的系统(系统 2A-2C)所显示的铜去除速率大于抛光添加剂不包含 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ 部分的系统(系统 2D-2E)的铜去除速率。此外，在包含 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ 部分的系统(系统 2A-2C)当中，使用 X、Y、X' 与 Y' 为氢原子(即，两个伯胺基)的系统(系统 2A)所显示的铜去除速率大于 X、Y 与 X' 为氢原子，而 Y' 为乙醇(即，一个伯胺基与一个仲胺基)的系统(系统 2B)的铜去除速率，后者又大于包括伯:仲:叔胺基比率约 1:0.82:0.53 的系统(系统 2C)的铜去除速率。

这些结果证明本发明中包括 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ 部分的重要性，以及该抛光添加剂 $XY-NCR^1R^2CR^3R^4N-X'Y'$ 部分中伯:仲:叔胺基比率对于以本发

明系统与方法可达到的抛光速率的重大意义。

实施例 3

此实施例说明本发明系统可达到的第一金属层抛光速率与该系统内抛光添加剂的存在与特性有关。

分别以十六种不同抛光系统(称为 3A-3P)抛光铜晶片与钽晶片，其具有 3 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-Sperse® W-A355 产品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H₂O₂)与 0.5 重量% 或 1 重量% 的抛光添加剂(特别是，1-二-膦酸(即，Dequest® 2010 产品)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(即，Dequest® 2060 产品)、N-膦酰基甲基亚胺二醋酸、LupasolFG、1,3-二氨基-2-丙醇、2-亚胺基-4-硫双缩脲、亚胺基二醋酸、二甲基乙二肟(gloxime)、二吡啶胺、亚胺二乙腈、硝酸胍、吡嗪腈(pyrazine carbonitrile)、硫代乙醇酸(巯基醋酸)、硫代二丙醇酸、1 重量% 乙氧基化高分子量聚乙基亚胺(即 Lupasol® SC1B)或改性高分子量亚乙基亚胺聚合物(即 Lupasol® SKA))，其中各系统的 pH 值为 5(系统 3C、3F、3H、3I、3K、3L、3O 与 3P)或 pH 值为 7.7(系统 3A、3B、3D、3F、3G、3J、3M 与 3N)。

为了作对照，亦以一种对照系统("对照组")抛光该试验晶片，该对照系统具有 3 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-Sperse W-A355 产品)与 2.5 重量% 氧化剂(特别是 H₂O₂)，其中该对照系统的 pH 值为 7.7。

使用这些系统之后，测定使用各系统的铜与钽去除速率(RR)，以及铜对钽的相对去除速率("Cu:Ta")。所将获得的结果示于表 3 中。

表 3

系统	抛光添加剂	CuRR [埃/分钟]	TaRR [埃/分钟]	Cu : Ta
对照	无	87	198	1 : 2
3A	1 重量 % Dequest®2010	4777	406	12 : 1
3B	1 重量 % Dequest®2060	7624	279	27 : 1
3C	1 重量 % N-膦酰基甲基亚胺基二醋酸	4333	314	14 : 1
3D	1 重量 % Lupasol® FG	733	13	56 : 1
3E	1 重量 % 1,3-二氨基 2-丙醇	2668	50	53 : 1
3F	1 重量 % 2-亚胺基-4-硫双缩脲	1216	95	13 : 1
3G	1 重量 % 亚胺基二醋酸	7738	533	15 : 1
3H	0.5 重量 % 二甲基乙二肟	1153	273	4 : 1
3I	0.5 重量 % 二吡啶胺	3022	264	11 : 1
3J	1 重量 % 亚胺基二乙腈	243	446	1 : 1.8
3K	0.5 重量 % 硝酸胍	281	289	1v1
3L	0.5 重量 % 吡嗪腈	246	323	1 : 1.3
3M	1 重量 % 硫代乙醇酸(巯基醋酸)	552	263	2 : 1
3N	1 重量 % 硫代二丙醇酸	652	250	2.6 : 1
3O	1 重量 % Lupasol® SC-61B	682	14	49 : 1
3P	0.5 重量 % Lupasol ® SKA	480	15	32 : 1

由表 3 所示资料明显看出，使用包含抛光添加剂的系统(系统 3A-3D)所显示的铜去除速率对钽去除速率比(即 Cu:Ta 去除选择性)大于对照组抛光组合物的 Cu:Ta 去除选择性。此外，表 3 的系统当中，包含 LupasolFG 的系统(系统 3D)的 Cu:Ta 去除选择性最大。

这些结果证实本发明系统中存在抛光添加剂对于以本发明系统与方法可达到的抛光速率与选择性的重大意义。

光添加剂的存在与特性有关。

分别以六种不同的抛光系统(称为 4A-4F)抛光铜晶片与钽晶片，该抛光系统具有 5 重量% 氧化硅(特别是 Cabot's Semi-Sperse® SC-E 产品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H₂O₂)与 0.5 重量% 或 1 重量% 的抛光添加剂(特别是，焦磷酸钾(K₄P₂O₇)、膦酰基醋酸、1-二-膦酸(即 Dequest® 2010 产品)、氨基三(亚甲基膦酸)(即 Dequest® 2000 产品)、低分子量亚乙基亚胺共聚物(即 Lupasol® FG)或一种高分子量亚乙基亚胺均聚物(即 Lupasol® P))，其中各系统的 pH 值为 5(系统 4A、4D、4E 与 4F)或 pH 值为 7.7(系统 4B 与 4C)。

为了作对照，亦以一种对照系统("对照组")抛光该试验晶片，该对照系统具有 5 重量% 氧化硅(特别是 Cabot's Semi-Sperse® SC-E 产品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H₂O₂)，其 pH 值为 7.7。

使用这些系统之后，测定使用各系统的铜与钽去除速率(RR)，以及铜对钽的相对去除速率("Cu:Ta")。所将获得的结果示于表 4 中。

15

表 4

系统	抛光添加剂	CuRR	TaRR	Cu : Ta
		[埃/分钟]	[埃/分钟]	
对照	无	306	383	1 : 1.3
4A	0.5 重量% K ₄ P ₂ O ₇	3918	798	5 : 1
4B	0.5 重量% 脲酰基醋酸	3658	40	91 : 1
4C	0.5 重量% Dequest® 2010	2532	66	38 : 1
4D	0.5 重量% Dequest® 2000	5245	337	16 : 1
4E	1 重量% Lupasol® FG	5784	9	643 : 1
4F	1 重量% Lupasol® P	4297	5	860 : 1

由表 4 所示资料明显看出，使用包含抛光添加剂的系统(系统 4A-4F)所显示的铜去除速率对钽去除速率比(即 Cu:Ta 去除选择性)大于对照组抛光组合物的 Cu:Ta 去除选择性。此外，包含 Lupasol® FG 与 Lupasol® P 的系统(分别为系统 4E 与 4F)的 Cu:Ta 去除选择性大于包含 K₄P₂O₇、脲酰基醋酸、Dequest® 2010 与 Dequest® 2000(分别为系统 4A、4B、4C 与 4D)的 Cu:Ta 去除选择性。

这些结果证实本发明系统中存在的抛光添加剂对于以本发明系统与方法可达到的抛光速率与选择性的重大意义。

实施例 5

此实施例说明本发明系统可达到的多层基板抛光选择性系视该系统内抛光添加剂与阻化化合物的存在与特性有关。

分别以八种不同抛光系统(称为 5A-5G)抛光铜晶片、钽晶片与二氧化硅(SiO_2)晶片，该系统具有 3 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-Sperse® W-A355 产品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)、各种浓度的抛光添加剂(特别是 1.25 重量% 的酒石酸、0.5 重量% 的 1-二-膦酸(即 Dequest® 2010 产品)、0.75 重量% 的氨基三(亚甲基膦酸)(即 Dequest® 2000)、0.8 重量% Dequest® 2010 产品或 2.5 重量% Dequest® 2000 产品)，以及各种浓度的阻化化合物(特别是 0.25 重量% LupasolSKA，其包含 25% 亚乙基亚胺聚合物(即 0.06 重量% 聚亚乙基亚胺)、0.1 重量% 二氟基咪唑、0.5 重量% LupasolSKA(即 0.12 重量% 聚亚乙基亚胺)、0.5 重量% 聚酰基酰胺或 0.5 重量% 1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪或 0.5 重量% Varisoft300，其包含氯化十六烷基三甲铵)，其中各系统的 pH 值为 5(系统 5E)或 pH 值为 7.7 (5A-5D、5F-5G)。此外，系统 5C 包含 0.005 重量% 表面活性剂(特别是 Triton DF-16)。

为了作对照，亦以一种对照系统("对照组")抛光该试验晶片，该对照系统具有 3 重量% 氧化硅(特别是 Cabot's Semi-Sperse W-A355 产品)与 2.5 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)，其 pH 值为 7.7。此外，亦为作对照，以(i)具有 3 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-Sperse® W-A355 产品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)与 1.25 重量% 抛光添加剂(特别是酒石酸)的对照系统("对照组 1")以及(ii)具有 3 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-Sperse® W-A355 产品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)与 1 重量% 抛光添加剂(特别是 Dequest2010 产品)的对照系统("对照组 2")抛光试验晶片，各对照系统 pH 值为 7.7。

使用这些系统之后，测定使用各种系统的铜、钽与 SiO_2 去除速率(RR)，以及铜对钽的相对去除速率("Cu:Ta")。所将获得的结果示于表 5 中。

表 5

系统	抛光添加剂	阻化化合物	CuRR [埃/分钟]	TaRR [埃/分钟]	SiO ₂ RR [埃/分钟]	Cu:Ta
对照	无	无	87	198	-	1:2
对照组 1	1.25wt%酒石酸	无	3615	133	53	27:1
对照组 2	1wt%Dequest® 2010	无	4777	306	-	12:1
5A	1.25wt%酒石酸	0.06wt%聚亚乙基亚胺	2375	19	12	125:1
5B	0.5wt%Dequest® 2010	0.1wt % 二氯基咪唑	3165	175	54	18:1
5C	0.75wt%Dequest® 2000	0.12wt%聚亚乙基亚胺	3265	28	16	117:1
5D	0.8wt%Dequest® 2010	0.12wt%聚亚乙基亚胺	2949	35	26	84:1
5E	0.75wt%Dequest® 2000	0.5wt%聚酰基酰胺	6381	43	28	148:1
5F	2.5wt%Dequest® 2000	0.5wt%1, 4-二(3-氨基丙基)哌嗪	3860	109	5.5	35:1
5G	2.5wt%Dequest® 2000	0.5wt%Varisoft® 300	2260	97.6	3.6	23:1

由表 5 明显看出, 使用包含抛光添加剂与阻化化合物的系统(系统 5A-5G)所显示的铜去除速率对钽去除速率比(即 Cu: Ta 去除选择性)大于对照抛光系统与对照组 2 抛光系统二者的 Cu:Ta 去除选择性, 而且与对照组 1 抛光系统的 Cu: Ta 去除选择性相近或略大。此外, 包含抛光添加剂与阻化化合物的系统(系统 5A-5G)所显示的 SiO₂ 去除速率与对照组 1 抛光系统所显示的 SiO₂ 去除速率相近或略小。

这些结果证实本发明系统中抛光添加剂与阻化化合物组合物的重大意义, 以及特定抛光添加剂与特定阻化化合物并用时对于以本发明系统与方法可达到的抛光速率与选择性的影响。

实施例 6

此实施例说明本发明系统可达到的多层基板抛光选择性与该系统内抛光添加剂与阻化化合物的存在与特性有关。

以三种不同抛光系统(称为 6A-6C)抛光铜晶片、钽晶片与二氧化硅(SiO₂)晶片, 该系统具有 5 重量%氧化硅(特别是 Cabot's Cab-O-Sperse® SC-E 产

品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)、不同浓度的抛光添加剂(特别是 0.8 重量% 的 1-二-磷酸(即, Dequest® 2010 产品)、0.75 重量% 胺基三(亚甲基膦酸)(即, Dequest® 2000 产品)或 0.75 重量% 二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(即, Dequest® 2060 产品), 以及 0.5 重量% 阻化化合物(特别是 0.5 重量% Lupasol®SKA, 其包含 25 重量% 亚乙基亚胺聚合物(即 0.12 重量% 聚亚乙基亚胺)), 其中各系统的 pH 值为 7.7。为作对照, 亦以一种对照系统("对照组")抛光该试验晶片, 该系统具有 5 重量% 氧化硅(特别是 Cabot's Cab-O-Sperse® SC-E 产品)与 2.5 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2), 其中该对照系统的 pH 值为 8。使用这些系统之后, 测定使用各种系统的铜、钽与 SiO_2 去除速率 (RR), 以及铜对钽的相对去除速率("Cu:Ta"), 所将获得的结果示于表 6 中。

表 6

系统	抛光添加剂	阻化化合物	CuRR [埃/分钟]	TaRR [埃/分钟]	SiO_2 RR [埃/分钟]	Cu : Ta
对照	无	无				1 : 1.3
6A	0.8wt.% Dequest®2010	0.12wt.% Lupasol®SKA	1789	13	5	138 : 1
6B	0.7wt.% Dequest®2000	0.12wt.% Lupasol®SKA	1733	9	20	193 : 1
6C	0.75wt.% Dequest®2060	0.12wt.% Lupasol®SKA	2132	7	12	305 : 1

由表 6 所示资料明显看出, 使用包含抛光添加剂与阻化化合物的系统(系统 6A-6C)所显示的铜去除速率对钽去除速率比(即 Cu:Ta 去除选择性)大于不包含抛光添加剂或阻化化合物的对照抛光系统的 Cu:Ta 去除选择性。此外, 包含一种阻化化合物与 Dequest® 2060 产品系统(系统 6C)的铜去除速率与 Cu:Ta 去除选择性大于包含一种阻化化合物与 Dequest® 2000 产品系统(系统 6B)的铜去除速率与 Cu:Ta 去除选择性, 后者又大于包含一种阻化化合物与 Dequest® 2010 产品系统(系统 6A)的铜去除速率与 Cu:Ta 去除选择性。此外, 使用包含抛光添加剂与阻化化合物系统(系统 6A- 6C)所显示的 SiO_2 去除速率大于不包含抛光添加剂或阻化化合物的对照系统的 SiO_2 去除速

率。

这些结果证实本发明系统中的抛光添加剂与阻化化合物组合物的重大意义，以及特定抛光添加剂与该阻化化合物并用时对于以本发明系统与方法可达到的抛光速率与选择性的影响。

5

实施例 7

此实施例说明本发明系统可达到的多层基板抛光选择性与该系统内阻化化合物的特性有关。

分别以十四种不同抛光组合物抛光铜晶片、钽晶片与二氧化硅(SiO_2)晶片，该组合物具有 3 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-Sperse® W-A355 产品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)、1 重量% 抛光添加剂(特别是草酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{O}_4$))，以及不同浓度的阻化化合物(特别是 0.2 重量% 的异佛尔酮二胺、0.2 重量% 的六亚甲基二胺、0.2 重量% 的 N-环己基-1,3-丙二胺、0.2 重量% 的 N-(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺、0.2 重量% 的四亚乙基五胺、0.2 重量% 的 N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、0.5 重量% 的丙胺、0.2 重量% 的 2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2.0 重量% 的 1,3-二胺基-2-丙醇、1.0 重量% 硫云母胺(thiomicamine)、3.0 重量% 的 2-氨基-1-丁醇、0.2 重量% 的 4,7,10-三噁十三烷-1,13-二胺、0.2 重量% 的赖氨酸、0.2 重量% 的聚[双(2-氯醚)-交替(alta)-1,3-双(3-二甲基氨基)丙基])；其中各系统的 pH 值为 7.6。为作对照，亦以一种对照系统("对照组")抛光该试验晶片，该系统具有 3 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-Sperse® W-A355 产品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)、1 重量% 抛光添加剂(特别是草酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{O}_4$))，其中该对照系统的 pH 值为 7.6。使用这些抛光组合物之后，与该对照系统比较，测定各种系统的相对钽(Ta)去除速率与相对 SiO_2 去除速率，所将获得的结果示于表 7 中。

表 7

系统	阻化化合物	相对钽去除速率	相对 SiO ₂ 去除速率
对照	无	1	1
7A	0.2wt% 异佛尔酮二胺	0.17	-
7B	0.2wt% 六亚甲基二胺	0.24	0.27
7C	0.2wt% N-环己基 1, 3-丙二胺	0.12	0.11
7D	0.2wt% N-(3-氨基丙基)-1, 3-丙二胺	0.17	0.03
7E	0.2wt% 四亚乙基五胺	0.21	0.13
7F	0.2wt% N,N,N,N-四甲基 1, 4-丁二胺	-	0.37
7G	0.5wt% 丙胺	0.17	-
7H	0.2wt% 2-(2-氨基乙氧基)乙醇	0.71	-
7I	3.0wt% 2-氨基-1-丁醇	0.04	0.21
7J	0.2wt% 4, 7, 10-三噁十三烷-1, 3-二胺	0.28	0.22
7K	0.2wt% 赖氨酸	0.35	1.1
7L	0.2wt% 聚[双(2-氯醚)-交替-1, 3-双(3-二甲基氨基)丙基]	-	0.33

由表 7 所示资料明显看出，以包含一种抛光添加剂与阻化化合物的评估抛光系统所显示的相对钽去除速率理想地低于不包含抛光添加剂与阻化化合物二者的对照抛光组合物的相对钽去除速率。此外，除了其中的一个以外，所有包含抛光添加剂与阻化化合物的评估抛光系统所显示的相对 SiO₂ 去除速率低于不包含抛光添加剂与阻化化合物二者的对照抛光系统的相对 SiO₂ 去除速率。

这些结果证实本发明系统内容中存在阻化化合物的重大意义，以及特定阻化化合物对于本发明方法可达到的去除速率与选择性的影响。

实施例 8

此实施例说明本发明系统可达到的多层基板抛光选择性以及以该系统使表面瑕疵最小化作用与该系统内阻化化合物的特性有关。

分别以两种不同抛光系统(称为系统 8A 与 8B)抛光铜晶片、钽晶片与二氧化硅(SiO_2)晶片，该系统具有 3 重量% 氧化铝(特别是 Cabot's Semi-Sperse® W-A355 产品)、2.5 重量% 氧化剂(特别是 H_2O_2)、1.25 重量% 抛光添加剂(特别是酒石酸)，以及 0 重量% 或 0.06 重量% 阻化化合物(特别是亚乙基亚胺聚合物(即 Lupasol® SKA))，其中各系统的 pH 值为 7.7。使用这些系之后，测量铜对钽的相对去除速率("Cu:Ta")、铜凹洼现象与 SiO_2 腐蚀现象，所将获得的结果示于表 8 中。使用 Tencor P-20 Long Scan Profiler 测定铜线的晶片凹洼(即铜凹洼)与 SiO_2 腐蚀现象。以 10 微米特征尺寸与 50 微米特征尺寸("10 微米/50 微米")测量铜凹洼现象。对于具有 2 微米线与 4 微米间距("2 微米/4 微米阵列")的阵列测量 SiO_2 腐蚀现象。

表 8

系统	抛光添加剂	阻化化合物	Cu : Ta	Cu 凹洼[10 微米 / 50 微米]	SiO_2 蚀刻[2 微米 / 4 微米阵列]
8A	0.25wt% 酒石酸	无	81 : 1	952 埃/1868 埃	896 埃
8B	1.25wt% 酒石酸	0.06wt% Lupasol® SKA	220 : 1	840 埃/1552 埃	714 埃

由表 8 所示资料明显看出，包含一种抛光添加剂与阻化化合物的系统 15 (8B)所显示的铜去除速率对钽去除速率比(即 Cu:Ta 去除选择性)大于仅包含抛光添加剂的系统(系统 8A)所显示的 Cu:Ta 去除选择性。此外，包含一种抛光添加剂与阻化化合物的(系统 8B)所显示的铜凹洼现象与 SiO_2 腐蚀现象低于仅包含一种抛光添加剂的系统(系统 8A)所显示的铜凹洼现象与 SiO_2 腐蚀现象。

20 这些结果证实本发明系统内容中存在阻化化合物对于该系统可达到的抛光选择性，以及以本发明系统最小化该抛光基板表面瑕疵度的重大意义。

本文引用的所有参考文献，包括专利、专利申请案以及公告均作为参考而将其全文引入本文中。

虽然已经强调较佳具体实例来描述本发明，但是对于熟悉本领域内的 25 人员而言，很明显地可使用这些较佳具体实例的变化，而且除了本文特别描述的方式以外的方式实施本发明。因此，本发明包括所有在下列权利要求中所界定的本发明精神与范围内的所有变体。