

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-328043

(P2005-328043A)

(43) 公開日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テマコード (参考)
HO 1 L 21/304	HO 1 L 21/304	6 2 2 D
B 2 4 B 37/00	HO 1 L 21/304	6 2 1 D
CO 9 K 3/14	HO 1 L 21/304	6 2 2 X
	B 2 4 B 37/00	H
	CO 9 K 3/14	5 5 0 C

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-123109 (P2005-123109)	(71) 出願人	504089426
(22) 出願日	平成17年4月21日 (2005. 4. 21)		ローム アンド ハース エレクトロニク
(31) 優先権主張番号	10/830, 268		ク マテリアルズ シーエムピー ホウル
(32) 優先日	平成16年4月21日 (2004. 4. 21)		ディングス インコーポレイテッド
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 8 9
			9 ウィルミントン ノース マーケット
			ストリート 1 1 0 5 スイート 1 3
			0 0
		(74) 代理人	100078662
			弁理士 津国 肇
		(74) 代理人	100075225
			弁理士 篠田 文雄
		(74) 代理人	100113653
			弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリヤ研磨溶液

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】バリヤ材料の除去速度が大きくとれると共に配線金属に対する選択比が大きく、かつ絶縁材料に対する研磨速度が抑制できる研磨溶液を提供する。

【解決手段】非鉄配線金属の存在下で絶縁材のエロージョンを抑制しながらバリヤ材料を優先的に除去するために、研磨溶液は、酸化剤 0 ~ 20 重量%、非鉄配線金属の除去速度を下げるためのインヒビター 0 . 0 0 1 重量%以上、錯化剤 1 0 ppb ~ 4 重量%、砥粒 0 ~ 5 0 重量%及び残余としての水を含み、7未満のpHを有する。

【選択図】なし

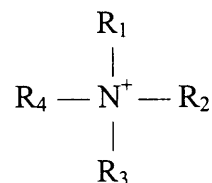
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非鉄配線金属の存在下で、絶縁材のエロージョンを抑制しながらバリヤ材料を優先的に除去するのに有用な研磨溶液であって、酸化剤 0 ~ 20 重量%、非鉄配線金属の除去速度を下げるためのインヒビター 0.001 重量%以上、錯化剤 10 ppb ~ 4 重量%、砥粒 0 ~ 50 重量% 及び残余としての水を含み、7 未満の pH を有する研磨溶液。

【請求項 2】

【化 1】



10

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は基であり、 R_1 は、炭素原子 2 ~ 15 個の炭素鎖長を有する)

とで形成された有機物含有アンモニウム塩 1 ppm ~ 4 重量% を含む、請求項 1 記載の研磨溶液。

【請求項 3】

前記アンモニウム塩が、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ジアリルジメチルアンモニウム、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、3-(メタクリルアミド)プロピルトリメチルアンモニウム、トリエチレンテトラミン、テトラメチルグアニジン、ヘキシルアミン及びそれらの混合物の少なくとも一種を含む化合物とで形成されている、請求項 2 記載の研磨溶液。

20

【請求項 4】

硝酸を含有し、pH レベルが 1.5 ~ 5 である、請求項 1 記載の研磨溶液。

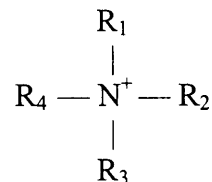
【請求項 5】

非鉄配線金属の存在下で、絶縁材のエロージョンを抑制しながらバリヤ材料を優先的に除去するのに有用な研磨溶液であって、酸化剤 0.01 ~ 15 重量%、非鉄配線金属の除去速度を下げるためのインヒビター 0.001 ~ 10 重量%、錯化剤 100 ppb ~ 2 重量%、界面活性剤 0 ~ 10 重量%、砥粒 0.1 ~ 40 重量% 及び残余としての水を含み、5 以下の pH を有する研磨溶液。

30

【請求項 6】

【化 2】



40

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は基であり、 R_1 は、炭素原子 2 ~ 15 個の炭素鎖長を有する)

とで形成された有機物含有アンモニウム塩 10 ppm ~ 2 重量% を含む、請求項 1 記載の研磨溶液。

【請求項 7】

前記アンモニウム塩が、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ベン

50

ジルトリブチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ジアリルジメチルアンモニウム、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、3-(メタクリルアミド)プロピルトリメチルアンモニウム、トリエチレンテトラミン、テトラメチルグアニジン、ヘキシルアミン及びそれらの混合物の少なくとも一種を含む化合物とで形成されている、請求項6記載の研磨溶液。

【請求項8】

硝酸を含有し、pHレベルが1.5~4であり、前記錯化剤が、酢酸、アラニン、アスパラギン酸、アセト酢酸エチル、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、シュウ酸、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、グリシン、グリコール酸、グルテル酸、サリチル酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン、ヒドロキシエチレンエチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシキノリン、酒石酸、ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム、コハク酸、スルホサリチル酸、トリグリコール酸、チオグリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、プロピオン酸、フタル酸、イソフタル酸、3-ヒドロキシサリチル酸、3,5-ジヒドロキシサリチル酸、没食子酸、グルコン酸、ピロカテコール、ピロガロール、タンニン酸、それらの塩及びそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項5記載の研磨溶液。

10

【請求項9】

前記錯化剤が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)及びクエン酸からなる群より選択される、請求項1記載の研磨組成物。

20

【請求項10】

半導体基板を研磨する方法であって、

非鉄配線金属の存在下で、絶縁材のエロージョンを抑制しながらバリヤ材料を優先的に除去するのに有用な研磨溶液及び研磨パッドで前記半導体基板を研磨する工程を含み、前記研磨溶液が、酸化剤0~20重量%、前記非鉄配線金属の除去速度を下げるためのインヒビター0.001重量%以上、錯化剤10ppb~4重量%、砥粒0~50重量%及び残余としての水を含み、7未満のpHを有するものである方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、バリヤ金属を除去するためのケミカルメカニカルプラナリゼーション(CMP)配合物に関し、より具体的には、集積回路素子中の配線構造の存在下でバリヤ金属を選択的に除去するための研磨組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体産業は、集積回路を形成する際、銅電気配線にますます依存するようになった。これらの銅配線は、低い電気抵抗率及び電子移動に対する高い抵抗を有する。銅は多くの絶縁材料、たとえば二酸化ケイ素及び二酸化ケイ素のlow-kもしくはドーブ型に非常に溶けやすいため、下にある絶縁材料への銅の拡散を防ぐために拡散バリヤ層が必要である。典型的なバリヤ材料としては、タンタル、窒化タンタル、タンタル-窒化ケイ素、チタン、窒化チタン、チタン-窒化ケイ素、チタン-窒化チタン、チタン-タングステン、タングステン、窒化タングステン及びタングステン-窒化ケイ素がある。

40

【0003】

高密度集積回路の需要増大に対応して、半導体製造者は今や、多数の重畳する金属配線構造層を含む集積回路を製作している。素子作製中、各配線層の平坦化が実装密度、加工均一さ、製品品質を改善し、もっとも重要なことには、多層集積回路の製造を可能にする。半導体製造者は、平坦な基板面を製造する費用効果的な手段として、ケミカルメカニカルプラナリゼーション(CMP)に依存する。CMP加工は通常、2工程シーケンスで実施される。まず、研磨加工は、銅を速やかに除去するために特別に設計された「第一工程

50

」スラリーを使用する。たとえば、Carpioらは、「Initial Study on Copper CMP Slurry Chemistries」Thin Solid Films, 269 (1995)で、効率的な銅除去のための、5重量%硝酸溶液の使用を開示している。同様に、Kondoらは、米国特許第6,117,775号で、銅除去のための、硝酸及びBTAの使用を開示している。

【0004】

最初の銅除去ののち、「第二工程」スラリーがバリヤ材料を除去する。通常は、第二工程スラリーは、配線構造の物理構造又は電氣的性質に悪影響を及ぼすことなくバリヤ材料を除去するため、優れた選択比が要求される。

【0005】

アルカリ性研磨スラリーが酸性スラリーよりもはるかに高いタンタル及び窒化タンタル除去速度を有するということが従来から認識されているため、市販の第二工程スラリーは通常、中性ないし塩基性のpHを有する。中性ないし塩基性のpHのバリヤ金属研磨スラリーの利点を指摘するもう一つの要因は、第二工程研磨中にバリヤ金属に重畳する金属を保存する必要性に関する。金属除去速度は、金属配線のディッシングを減らすために非常に低くあるべきである。

10

【0006】

酸化剤を含む酸性スラリーでは、銅は、高い除去速度及び高い静的エッチング速度の両方を有する傾向にある。しかし、Coteらは、米国特許第6,375,693号で、バリヤ材料のための酸性CMPスラリーを開示している。Coteらのスラリーは、過酸化水素酸化剤、ベンゾトリアゾールインヒビター及び硫酸化脂肪酸とともに2~7.5のpH範囲で作用する。同様に、Wojtczakらは、米国特許第6,409,781号で、ヨウ素酸カリウム酸化剤、銅コロージョンインヒビターとしてのイミノ二酢酸及び銅活性化剤としての硝酸に依存してバリヤ材料を選択的に研磨する酸性研磨スラリーを開示している。残念ながら、酸性研磨スラリーは、スラリーが黄変又は他の変色を受けるという安定性の問題を有することがある。この黄変は、過酸化水素を酸性研磨スラリーに添加したのちに起こる。さらには、研磨スラリーは通常、数日間のポットライフを有するため、この黄変現象は、時間とともに色が濃くなるスラリーを生じることになる。そして、この変色は、半導体ウェーハ収率の低下をもたらしかねない、研磨性能の変化の指標とすることができる。

20

【0007】

IC構造の将来のlow-kおよび超low-kの集積は、CMP工程での低い金属及び絶縁材の損失を要求する。したがって、バリヤ除去のための選択比が高いスラリーが採用される可能性が非常に高い。中性ないし塩基性の研磨スラリーは、上記の利点のような当業者には公知の利点を有するが、これらのスラリーはまた、低いタンタル除去速度を有する傾向にある。加えて、タンタルは酸化されやすいため、スラリー中の酸化剤がタンタルと反応して酸化物層を表面に形成することがある。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記に照らして、高いバリヤ材料除去速度、配線金属に対する優れた選択比及び抑制された絶縁材除去を有する第二工程スラリーを提供する必要性が存在する。加えて、酸性バリヤスラリーに伴う有害な変色を避けるために、十分な長期的安定性を有するスラリーが要望されている。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、非鉄配線金属の存在下で、絶縁材のエロージョンを抑制しながらバリヤ材料を優先的に除去するのに有用な研磨溶液であって、酸化剤0~20重量%、非鉄配線金属の除去速度を下げるためのインヒビター0.001重量%以上、錯化剤10ppb~4重量%、砥粒0~50重量%及び残余としての水を含み、7未満のpHを有する研磨溶液を提供する。

【0010】

50

第二の態様で、本発明は、非鉄配線金属の存在下で、絶縁材のエロージョンを抑制しながらバリヤ材料を優先的に除去するのに有用な研磨溶液であって、酸化剤 0.01 ~ 15 重量%、非鉄配線金属の除去速度を下げるためのインヒビター 0.001 ~ 10 重量%、錯化剤 100 ppb ~ 2 重量%、界面活性剤 0 ~ 10 重量%、砥粒 0.1 ~ 40 重量% 及び残余としての水を含み、5 以下の pH を有する研磨溶液を提供する。

【0011】

もう一つの態様で、本発明は、半導体基板を研磨する方法であって、研磨溶液及び研磨パッドで半導体基板を研磨する工程を含み、研磨溶液が非鉄配線金属の存在下で、絶縁材のエロージョンを抑制しながらバリヤ材料を優先的に除去するのに有用であって、酸化剤 0 ~ 20 重量%、非鉄配線金属の除去速度を下げるためのインヒビター 0.001 重量% 以上、錯化剤 10 ppb ~ 4 重量%、砥粒 0 ~ 50 重量% 及び残余としての水を含み、7 未満の pH を有するものである方法を提供する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

錯化剤が、ウェーハの均一さ又はパターンニングされたウェーハにおけるバリヤ膜の選択的除去に悪影響を及ぼすことなく、研磨スラリーの黄変を減らすことにより、酸性バリヤ除去溶液を改善することができるということがわかった。これは、酸性バリヤスラリーのポットライフ性能を高める。本明細書に関して、錯化剤とは、金属イオンと結合し、キレート化剤として作用するか、又は他の方法で遊離金属イオンと会合して、研磨溶液中の少なくとも 1 種の金属イオンの遊離金属イオン濃度を下げる成分をいう。本明細書に関して、研磨溶液とは、砥粒を含んでも含まなくてもよい水性研磨溶液をいう。研磨溶液が砥粒を含むならば、その研磨溶液は研磨スラリーでもある。研磨溶液はまた、場合によっては、界面活性剤、pH 緩衝剤、消泡剤及び殺生物剤を含むことができる。

20

【0013】

本明細書に関して、絶縁材は、シリカ系材料、たとえば TEOS、low-k 及び超 low-k 材料（一部の超 low-k 材料はシリカ系ではない）を含む。low-k 及び超 low-k 絶縁材料を研磨するためには、これらの材料のデラミネーション及び崩壊を減らすために低い圧力を維持することが重要である。しかし、低い圧力は、ウェーハスルー putt にとって望ましくない、低いバリヤ材料 (Ta/TaN) 除去速度を生じさせる。運良く、強い酸化剤を有する酸性研磨溶液が、低い圧力で作用する従来のアルカリ性バリヤスラリーに比較して高いバリヤ除去速度を示した。バリヤ材料としては、タンタル、窒化タンタル、タンタル-窒化ケイ素、チタン、窒化チタン、チタン-窒化ケイ素、チタン-窒化チタン、チタン-タングステン、タングステン、窒化タングステン及びタングステン-窒化ケイ素がある。

30

【0014】

バリヤ金属研磨組成物は、場合によっては、バリヤ材料の「機械的」除去のための砥粒を含む。CMP 組成物は、バリヤ層の「機械的」除去のための砥粒を含む。砥粒は、好ましくはコロイド状砥粒である。典型的な砥粒としては、無機酸化物、金属ホウ化物、金属炭化物、金属水酸化物、金属窒化物又は前記砥粒の少なくとも一つを含む組み合わせがある。適切な無機酸化物としては、たとえば、シリカ (SiO₂)、アルミナ (Al₂O₃)、ジルコニア (ZrO₂)、セリア (CeO₂)、酸化マンガン (MnO₂) 及びそれらの混合物がある。アルミナは、多くの形態で、たとえば -アルミナ、-アルミナ、-アルミナ及びアモルファス（非晶質）アルミナとして利用可能である。アルミナの他の適切な例は、ペーサイト (AlO(OH)) 粒子及びその混合物である。所望ならば、これらの無機酸化物の変性形態、たとえばポリマー被覆の無機酸化物粒子を使用してもよい。適切な金属炭化物、ホウ化物及び窒化物としては、たとえば、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭窒化ケイ素 (SiCN)、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化ジルコニウム、ホウ化アルミニウム、炭化タンタル、炭化チタンならびに前記金属炭化物、ホウ化物及び窒化物の少なくとも一つを含む混合物がある。望むならば、ダイヤモンドを砥粒として使用してもよい。また、代替砥粒として、ポリマー粒子及び被覆されたポリマー粒子がある。好ま

40

50

しい砥粒はシリカである。

【0015】

砥粒は、研磨組成物の水相中0～50重量%の濃度を有する。本明細書は、断りない限り、すべての濃度を重量%で表す。無砥粒溶液の場合、固定砥粒パッドがバリア層の除去を支援する。好ましくは、砥粒濃度は0.1～40重量%である。もっとも好ましくは、砥粒濃度は0.25～35重量%である。通常、砥粒濃度の増大は絶縁材料の除去速度を高め、特に、炭素ドープ酸化物のようなlow-k絶縁材料の除去速度を高める。たとえば、半導体製造者がlow-k絶縁材除去速度の増大を望むならば、砥粒含量の増大が絶縁材除去速度を所望のレベルまで高めることができる。

【0016】

過度の金属ディッシング及び絶縁材エロージョンを防ぐため、砥粒は、好ましくは平均粒度が250nm未満である。本明細書に関して、粒度とは、コロイダルシリカの平均粒度をいう。もっとも好ましくは、金属ディッシング及び絶縁材エロージョンをさらに減らすため、シリカは、平均粒度が100nm未満である。特に、15nm未満の平均砥粒粒度が、絶縁材料を過度に除去することなくバリア金属を許容しうる速度で除去する。たとえば、平均粒度が2～15nmであるコロイダルシリカを用いた場合に、絶縁材エロージョン及び金属ディッシングがもっとも少ない。コロイダルシリカの粒度を減らすことは、溶液の選択比を改善する傾向を示すが、バリア除去速度を下げる傾向をも示す。加えて、好ましいコロイダルシリカは、酸性pH範囲でシリカの安定性を改善するための添加剤、たとえば分散剤を含むことができる。このような砥粒の一つは、フランスPuteauxのClariant社から市販されているコロイダルシリカである。

10

20

【0017】

加えて、高純度シリカ粒子はまた、研磨溶液の黄変速度を下げるように働くことができる。たとえば、遷移金属の全濃度を1ppm(part per million)未満に維持すると、黄変を減らす溶液の能力がさらに高まる。さらには、カリウム及びナトリウムを1ppm未満に制限すると、絶縁層中へのこれら有害成分の逆拡散が減少する。

【0018】

場合によっては、バリア層、たとえばタンタル、窒化タンタル、チタン及び窒化チタンの除去速度は、好ましくは、酸化剤の使用によって最適化される。適切な酸化剤としては、たとえば、過酸化水素、一過硫酸塩、ヨウ素酸塩、過フタル酸マグネシウム、過酢酸及び他の過酸、過硫酸塩、臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、硝酸塩、鉄塩、セリウム塩、マンガン(Mn)(III)、Mn(IV)及びMn(VI)塩、銀塩、銅塩、クロム塩、コバルト塩、ハロゲン、次亜塩素酸塩又は前記酸化剤の少なくとも一つを含む組み合わせがある。好ましい酸化剤は過酸化水素である。酸化剤は通常、使用の直前に研磨組成物に添加され、このような場合、酸化剤は別個のパッケージに収容されるということに留意されたい。

30

【0019】

酸化剤は、0～20重量%の量で使用することが望ましい。好ましくは、酸化剤は0.001～15重量%である。もっとも好ましくは、組成物は、酸化剤を0.05～10重量%含有する。また、過酸化水素のような酸化剤の量を調節すると、金属配線の除去速度を制御することができる。たとえば、過酸化水素濃度の増大は銅除去速度を高める。しかし、酸化剤の過度な増大は研磨速度に悪影響を及ぼす。

40

【0020】

さらには、溶液は、静的エッチング又は他の除去機構による非鉄配線の除去速度を制御するため、インヒビターを少なくとも0.001重量%含有する。インヒビターの濃度を調節することが、静的エッチングから金属を保護することによって非鉄配線の金属除去速度を調節する。好ましくは、溶液は、非鉄金属、たとえば銅配線の静的エッチングを抑止するため、インヒビターを0.001～10重量%含有する。もっとも好ましくは、溶液は、インヒビターを0.05～2重量%含有する。インヒビターは、インヒビターの混合物からなるものでもよい。銅及び銀配線にはアゾールインヒビターが特に有効である。典型的なアゾールインヒビターとしては、ベンゾトリアゾール(BTA)、メルカプトベン

50

ゾチアゾール (M B T)、トリルトリアゾール及びイミダゾールがある。銅及び銀配線には B T A が特に効果的なインヒビターである。

【 0 0 2 1 】

研磨組成物は、7 未満の pH 及び残余としての水を有する。好ましくは、pH は 5 以下である。場合によっては、研磨組成物は、残余としての水とともに、研磨組成物の pH を 7 未満の酸性 pH まで下げたための無機 pH 調整剤を含む。好ましくは、pH 調整剤は、金属イオンを不純物レベルの濃度でしか含有しない。加えて、溶液は、もっとも好ましくは、偶発的な不純物を制限するため、残余として脱イオン水に依存する。pH 調整剤は、有機酸又は無機酸のいずれであってもよい。典型的な有機酸としては、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、グリコール酸、フタル酸、シュウ酸、マロン酸、乳酸、コハク酸、酒石酸及びそれらの混合物がある。好ましくは、pH 調整剤は、無機酸、たとえば硝酸、硫酸、塩酸、フッ化水素酸及びリン酸である。もっとも有利な pH 調整剤は硝酸 (H N O₃) である。通常、溶液は 1 . 5 ~ 5 の pH を有する。もっとも好ましくは、pH は 2 ~ 4 である。

10

【 0 0 2 2 】

5 未満の pH では、研磨組成物は、比較的低い砥粒濃度でさえ、高いバリヤ金属除去速度を提供することができる。この低い砥粒濃度は、望ましくない砥粒が誘発する欠陥、たとえばスクラッチを減らすことにより、CMP 加工の研磨性能を改善することができる。加えて、4 未満の pH では、研磨組成物には、比較的小さな粒度を有する砥粒を配合することができる。たとえば、約 10 nm の小さな粒度でさえ、許容しうる T a / T a N 除去速度を提供する。比較的小さな粒度を有する砥粒を用い、酸性研磨組成物を低い砥粒濃度で配合することにより、研磨欠陥を優良なレベルに減らすことができる。

20

【 0 0 2 3 】

典型的な錯化剤としては、カルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ポリアミン化合物及びそれらの混合物がある。具体的な錯化剤としては、酢酸、アラニン、アスパラギン酸、アセト酢酸エチル、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸 (E D T A)、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、シュウ酸、トリエチレントラミン、ジエチレントリアミン、グリシン、グリコール酸、グルテル酸 (gluteric acid)、サリチル酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン、ヒドロキシエチレンエチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシキノリン、酒石酸、ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム、コハク酸、スルホサリチル酸、トリグリコール酸、チオグリコール酸、3 - ヒドロキシ酪酸、プロピオン酸、フタル酸、イソフタル酸、3 - ヒドロキシサリチル酸、3 , 5 - ジヒドロキシサリチル酸、没食子酸、グルコン酸、ピロカテコール、ピロガロール、タンニン酸、それらの塩及びそれらの混合物がある。一部の有機酸、たとえばクエン酸は、錯化剤及び pH 調整剤の両方として働くことができる。

30

【 0 0 2 4 】

10 ppb (parts per billion) ~ 4 重量 % の量の錯化剤が研磨溶液の変色を制御することができる。好ましくは、研磨溶液は、錯化剤を 100 ppb ~ 2 重量 % 含有する。もっとも好ましくは、研磨溶液は、錯化剤を 1 ppm ~ 1 重量 % 含有する。不十分な錯化剤は不安定な研磨スラリー (短すぎる期間で変色を起こす研磨スラリー) を生じさせることがあり、過剰な錯化剤は研磨速度に悪影響を及ぼすことがある。

40

【 0 0 2 5 】

あるいはまた、さらなる錯化剤又は水溶性ポリマーが非鉄配線金属の除去速度をさらに高めるように働くことができる。たとえば、0 . 01 ~ 5 重量 % の水溶性ポリマーの添加が、非鉄配線の金属速度を許容しうるレベルに高めるように働くことができる。たとえば、銅除去速度を漸増させるためには、重量平均分子量 100 ~ 100 , 000 のポリアクリル酸が特に有効である。好ましくは、ポリアクリル酸は、200 ~ 10 , 000 の重量平均分子量を有する。

【 0 0 2 6 】

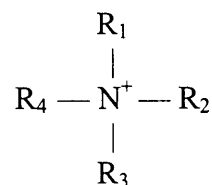
場合によってはアンモニウム塩の添加が酸性 pH レベルで酸化ケイ素含有層、たとえば

50

TEOS層の制御された除去速度を促進し、ひいては酸化ケイ素含有材料の除去速度の制御を可能にするということがわかった。アンモニウム塩は、構造

【0027】

【化3】



10

【0028】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、同じであっても異なってもよい基である)

を含むように化合物とで形成される有機アンモニウム塩である。この組成物は、アンモニウム化合物が電離する酸性pHレベルで作用する。例示的なアニオンとしては、ニトレート、サルフェート、ハライド(たとえばブロミド、クロリド、フルオリド及びヨージド)、シトレート、ホスフェート、オキサレート、マレート、グルコネート、ヒドロキシド、アセテート、ボレート、ラクテート、チオシアネート、シアネート、スルホネート、シリケート、パーハライド(たとえばパープロメート、パークロレート及びパーヨーデート)、クロメート及びそれらの混合物を含む。塩を直接組成物に添加したり、その場で塩を形成したりすることも可能である。たとえば、水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAH)をpH2.5で硝酸溶液に加えると、硝酸テトラブチルアンモニウムが形成する。

20

【0029】

好ましいアンモニウム塩の組み合わせは、水酸化テトラブチルアンモニウムをフッ化水素酸と反応させることによって形成されるものである。この組み合わせは低いpHレベルで反応してフッ化テトラブチルアンモニウム塩を形成する。正確な機構は不明であるが(フッ化物塩が解離して溶液中にフッ化物イオンを供給する)、有機フッ化アンモニウム塩を溶液中に有することがTEOS除去速度をさらに高める。

【0030】

R_1 は、炭素原子2~15個の炭素鎖長を有する有機物である。より好ましくは、 R_1 は、炭素2~10個の鎖長を有する。もっとも好ましくは、 R_1 は、炭素原子2~5個の炭素鎖長を有する。 R_1 の有機物は、置換又は非置換のアリール、アルキル、アラルキル又はアルカリール基であることができる。

30

【0031】

好ましくは、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、有機化合物、たとえば置換又は非置換のアリール、アルキル、アラルキルもしくはアルカリール基又は水素である。 R_2 、 R_3 又は R_4 が有機化合物であるならば、その有機化合物は、好ましくは、炭素原子2~15個の炭素鎖長を有し、より好ましくは、炭素原子2~10個の炭素鎖長を有し、もっとも好ましくは、炭素原子2~5個の炭素鎖長を有する。

【0032】

アンモニウム塩を形成するのに適した化合物としては、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ジアリルジメチルアンモニウム、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、3-(メタクリルアミド)プロピルトリメチルアンモニウム、トリエチレントラミン、テトラメチルグアニジン、ヘキシルアミン及びそれらの混合物がある。具体的なアンモニウム塩としては、硝酸テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化ベンジルトリブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、塩化ジアリルジエチルアンモニウム、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエ

40

50

チルメタクリレート、硫酸メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、塩化メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム、塩化3-(メタクリルアミド)プロピルトリメチルアンモニウム、トリエチレンテトラミン、テトラメチルグアニジン、ヘキサミン及び前記の少なくとも一つを含む混合物がある。好ましいアンモニウム塩は、テトラエチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、ベンジルトリブチルアンモニウム塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウム塩及びそれらの混合物である。

【0033】

アンモニウム塩は1 ppm~4重量%の量で存在する。好ましくは、アンモニウム塩は10 ppm~2重量%の量で存在する。もっとも好ましくは、アンモニウム塩は25 ppm~1重量%である。

10

【0034】

溶液は、CMP装置が低いパッド圧力、たとえば7.5~25 kPa及び場合によっては7.5 kPa未満のパッド圧力で作動することを可能にする。低いCMPパッド圧力は、スクラッチ及び他の望まれない研磨欠陥を減らすことによって研磨性能を改善し、脆い材料に対する損傷を減らす。たとえば、低誘電率材料は、高い圧縮力に暴露されるならば、崩壊し、デラミネーションを生ずる。さらには、酸性研磨溶液によって得られる高いバリヤ除去速度は、低い砥粒濃度及び小さな粒度を使用する場合でも効果的なバリヤ金属研磨を可能にする。

【0035】

本明細書に関して、非鉄配線金属の存在下でバリヤ材料を優先的に除去するのに有用であるとは、毎分オングストローム単位表示で、配線金属の除去速度よりも高い速度でバリヤ材料を除去することをいう。通常、研磨溶液は、ウェーハに対して直角に計測して15 kPa未満の研磨パッド圧力で計測して少なくとも1.5:1の窒化タンタル:銅の選択比を有する。好ましくは、研磨溶液は、ウェーハに対して直角に計測して15 kPa未満の研磨パッド圧力で計測して少なくとも2:1の窒化タンタル:銅の選択比を有する。もっとも好ましくは、研磨溶液は、少なくとも3:1の窒化タンタル:銅の選択比を有する。選択比を試験するための具体例は、実施例3における、ポリウレタン研磨パッドをはじめとする条件である。この高レベルの選択比は、チップ製造者が、過度な絶縁材又は配線材料を除去することなくバリヤ材料を除去することを可能にする。

20

30

【0036】

本明細書に関して、制限された絶縁材エロージョンとは、研磨後、絶縁材がその意図される目的、たとえば半導体材料、マスキング材料又はバリヤ材料として作用するのに十分な厚さを有するケミカルメカニカルポリッシング加工をいう。加えて、研磨溶液は、柔軟な窒化タンタル:絶縁材の選択比を提供する。たとえば、研磨溶液は、ウェーハに対して直角に計測して15 kPa未満の研磨パッド圧力で計測して1:2~10:1の窒化タンタル:TEOSの選択比を有する。選択比を試験するための具体例は、実施例3における、ポリウレタン研磨パッドをはじめとする条件である。

【0037】

研磨組成物はまた、場合によっては、1.5~3未満のpH範囲でpKaを有する緩衝剤、たとえば種々の有機及び無機酸ならびにアミノ酸又はそれらの塩を含むことができる。研磨組成物はさらに、場合によっては、消泡剤、たとえばエステル、エチレンオキシド、アルコール、エトキシレート、ケイ素化合物、フッ素化合物、エーテル、グリコシド及びそれらの誘導体などをはじめとする非イオン界面活性剤を含むことができる。消泡剤はまた、両性界面活性剤であってもよい。研磨組成物は、場合によっては、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンの有効成分を含有する殺生物剤、たとえばKathon(登録商標) ICP IIIを含有することができる(KathonはRohm and Haas社の登録商標である)。

40

【実施例】**【0038】**

50

実施例 1

2種の黄変防止添加剤（EDTA及びクエン酸）の性能を異なる濃度レベルで評価するため、表1に示すリストの溶液組成物を調製した。これらの組成物の調製において、表1に示す必要なすべての薬品（過酸化水素及び砥粒を除く）の所要量を容器の中で脱イオン水に添加した。すべての成分が水に溶解するまで容器中の溶液を攪拌した。次いで砥粒を容器に加えた。そして、硝酸の添加によって溶液のpHを目標とするpHに調節した。この後、研磨組成物としての使用のため、過酸化水素を容器に加えた。

【0039】

室温で攪拌しながら黄変試験を実施した。異なる量の黄変防止添加剤を含むスラリーをプラスチックボトルに入れた。これらのボトルを一カ所で18日間、静止状態に放置した。一定のエージング間隔で目視観察によって決定したこれらのスラリーの色を記録した。それを表2に示す。本明細書に関して、文字が比較例を表し、数字が本発明の実施例を表す。黄変防止錯化添加剤を含まない比較スラリーAを対照として使用した。

10

【0040】

【表1】

表1

スラリー	BTA 重量%	TBAH 重量%	EDTA, ナトリウム塩 重量%	クエン酸 重量%	シリカ 重量%	H ₂ O ₂ 重量%	pH
A	0.6	0.085			4	0.5	2.5
1	0.6	0.085	0.001		4	0.5	2.5
2	0.6	0.085	0.002		4	0.5	2.5
3	0.6	0.085	0.005		4	0.5	2.5
4	0.6	0.085	0.01		4	0.5	2.5
5	0.6	0.085	0.03		4	0.5	2.5
6	0.6	0.085	0.05		4	0.5	2.5
7	0.6	0.085	0.1		4	0.5	2.5
8	0.6	0.085	0.3		4	0.5	2.5
9	0.6	0.085		0.05	4	0.5	2.5
10	0.6	0.085		0.1	4	0.5	2.5
11	0.6	0.085		0.3	4	0.5	2.5

20

30

【0041】

注：表1のシリカは、平均粒度25nmを有するClariantのPL150H25であった。

【0042】

【表 2】

表 2

スラリー	0 日目	4 日目	5 日目	7 日目	11 日目	14 日目	18 日目
A	白	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色	褐色	褐色	褐色	褐色
1	白	白	白	白	白	白	白
2	白	白	白	白	白	白	白
3	白	白	白	白	白	白	白
4	白	白	白	白	白	白	白
5	白	白	白	白	白	白	白
6	白	白	白	白	白	白	白
7	白	白	白	白	白	白	白
8	白	白	白	白	白	白	白
9	白	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色
10	白	白	白	白	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色
11	白	白	白	白	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色	黄色/ 淡褐色

10

20

【0043】

このデータから、両方の添加剤が黄変反応を除去又は減速するのに役立つことは明らかである。EDTAが特に効果的である。10 ppmのEDTA濃度がスラリーの黄変を18日間阻止することができる。

【0044】

実施例 2

添加剤の存在がウェーハ除去速度に影響するかどうかを判定するため、実施例 1 からスラリー A、2、3 及び 10 を研磨試験に選択した。試験スラリー中、pH 及び H_2O_2 濃度をわずかに増大させた。さらに、酸性形態の EDTA を EDTA のナトリウム塩に代えて用いてスラリー中の全アルカリオン濃度を減らした。実施例 1 と同様に、スラリー 12、13 は、スラリー 2 及び 3 と同じ有効モル濃度を有していた。

30

【0045】

Applied Materials 製の Mirra (登録商標) モデル研磨ツールを使用して研磨実験を実施した。研磨パッドは、Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies によって供給された IC1010 (商標) 多孔性ポリウレタンパッドであった。各実験の前に、180 μ m ダイヤモンドを有する Kinik 製のダイヤモンド砥粒プレートによってパッドをコンディショニングした。10.33 kPa (1.5 psi) の膜圧力、毎分 93 回転 (rpm) のテーブル速度及び 87 rpm のキャリヤ速度で研磨加工を実施した。研磨組成物供給速度は、200 mm ブランケットウェーハを使用した場合で 200 ml/min であった。4 探針法 (Four-Point Probe) CDE-ResMap で Cu 及び TaN 除去速度を計測した。TEOS 及び Coral (登録商標) 炭素ドーパ酸化物 (CDO) 膜の除去速度は、ThermaWave Optiprobe (登録商標) 2600 度量衡ツールによって計測した。

40

【0046】

【表 3】

表 3

スラリー	BTA 重量%	TBAH 重量%	EDTA, 酸性形態 重量%	クエン酸 重量%	シリカ 重量%	H ₂ O ₂ 重量%	pH	Cu Å/min	TaN Å/min	TEOS Å/min	CDO Å/min
A	0.6	0.085			4	0.6	2.6	28	1351	747	74
12	0.6	0.085	0.00154		4	0.6	2.6	60	1347	695	81
13	0.6	0.085	0.0038		4	0.6	2.6	65	1443	670	75
14	0.6	0.085		0.1	4	0.6	2.6	107	1470	756	84

10

【0047】

注：表 1 のシリカは、平均粒度 25 nm を有する Clariant の PL150H25 であった。

【0048】

研磨速度データ（毎分オングストローム単位）が表 3 に示されている。統計的に、データは、黄変防止添加剤が膜除去速度に対して有意な影響を及ぼさないことを示す。

【0049】

実施例 3

この実施例は、ウェーハ欠陥発生率に対する黄変防止添加剤の影響を試験する。

【0050】

実験は、Applied Materials の Mirra（登録商標）モデル研磨ツールで実施した。研磨パッドは、Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies によって供給された IC1010（商標）であった。各実験の前に、180 μm ダイヤモンドを有する Kinik 製のダイヤモンド砥粒プレートによってパッドをコンディショニングした。10.3 kPa（1.5 psi）の圧力、毎分 93 回転（rpm）のテーブル速度及び 87 rpm のキャリヤ速度で研磨加工を実施した。CMP 組成物供給速度（スラリー流量）は 200 ml/min であった。欠陥発生率試験用の 200 mm 銅シートウェーハを、市販のスラリー EPL2362（Eternal Chemical 社製）及び CUP4410 パッド（Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies が供給）を使用して、21.7 kPa（3 psi）、93 rpm のテーブル速度、87 rpm のキャリヤ速度及び 200 ml/min のスラリー流量というプロセス条件で 1 分間予備研磨した。この工程は、新たな銅表面を創出するための工程であった。次に、予備研磨した銅シートウェーハを表 4 のスラリー組成物によって研磨した。研磨ののち、Applied Materials 製の Orbot（登録商標）欠陥発生率ツールで欠陥の数を計測した。

20

30

【0051】

正規化した欠陥発生率データを表 4 に示す。スラリー A は、正規化した欠陥発生率標準を表し、これを対照として使用した。

【0052】

【表 4】

表 4

スラリー	黄変防止添加剤 %	新品	14日目 ポットライフ	14日目 貯蔵寿命	30日目 貯蔵寿命
A	添加剤なし	1.000	1.000	1.000	1.000
12	0.00154% EDTA	0.913	0.578	0.936	0.843
13	0.0038% EDTA	0.676	0.878	0.745	0.936
14	0.1% クエン酸	0.815	0.843	0.843	0.682

40

【0053】

このデータは、黄変防止添加剤の含有が、欠陥発生率性能を低下させることはなく、ウェーハ欠陥発生率を改善したことを示す。スラリーポットライフ及び貯蔵寿命エージングに関して欠陥発生率の変化はほとんどなく、黄変防止添加剤を含むこれらのスラリーが安

50

定であることを示した。

【0054】

実施例 4

この実施例は、ポットライフスラリー試料の黄変に対する高純度コロイダルシリカ粒子の影響を試験した。スラリー調製方法及び黄変試験手順は、実施例 1 に記載したものと同一であった。比較例 B で使用した扶桑化学工業のシリカ砥粒 PL-3 (表 5) は、Clariant のシリカ砥粒 PL150H25 よりも高純度であった。非常に低い金属汚染を有するものであった。特に、扶桑の PL-3 超高純度砥粒の規格は、一次粒子径 34.6 ± 4.4 nm、二次粒子径 70 ± 10 nm のシリカを 19.5 重量% 含み、Na を 300 ppb 以下、K を 200 ppb 以下、Fe を 50 ppb 以下、Al を 200 ppb 以下、Ca を 200 ppb 以下、Mg を 100 ppb 以下、Ti を 100 ppb 以下、Ni を 100 ppb 以下、Cr を 100 ppb 以下、そして Cu を 100 ppb 以下しか含まないものであった。

10

【0055】

【表 5】

表 5

スラリー	BTA 重量%	TBAH 重量%	シリカ扶桑 PL-3 重量%	シリカ PL150H25 重量%	H ₂ O ₂ 重量%	pH
A	0.6	0.085		4	0.5	2.5
B	0.6	0.085	4		0.5	2.5

20

【0056】

表 6 は、室温で 7 日間の黄変試験を示す。

【0057】

【表 6】

表 6

スラリー	0日目	4日目	5日目	7日目
A	白	黄色／淡褐色 褐色	黄色／淡褐色 褐色	褐色
B	白	白	白	白

30

【0058】

高純度シリカのスラリーが黄変反応をさらに減らすことができることは明かである。必要ではないが、高純度砥粒と錯化剤との組み合わせが最良の安定性及び耐変色性を提供する。これらの試験から、砥粒に結合した痕跡量の遷移金属イオンがベンゾトリアゾールと H₂O₂ との反応を触媒し、その反応生成物が研磨溶液を変色させられると思われる。

【0059】

概して、この組み合わせは、優れた安定性及び耐変色性を有する低 pH 研磨溶液を提供する。この改善された安定性が、時間的に予測どおりの研磨性能を有する研磨溶液を提供することにより、ウェーハの収率増大を促進する。さらには、速やかなバリヤ材料除去、配線金属に対する優れた選択比、優れたウェーハ欠陥発生率及び制限された絶縁材料除去速度を有する。場合によっては、有機物含有アンモニウム塩が TEOS 除去速度を高めることができ、砥粒が low-k 絶縁材除去速度を高め、過酸化水素が銅除去速度を制御して、いくつかの集積スキームに適合可能な研磨溶液を提供する。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z

(72)発明者 チェントン・リウ
アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 1 3、ニューアーク、ウェンアーク・ドライブ 3 5、ナン
バー 1

(72)発明者 ジョン・クアンシ
アメリカ合衆国、ニュージャージー 0 8 0 3 3、ハッドンフィールド、マウント・バーノン・ア
ベニュー 3 0 5

(72)発明者 ロバート・イー・シュミット
アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 0 1、ベア、ウィギンズ・ウェイ 3

(72)発明者 テレンス・エム・トーマス
アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 1 1、ニューアーク、カレン・ウェイ 2 0 9

Fターム(参考) 3C058 AA07 AA09 CB01 DA12 DA17

【外国語明細書】

1. Title of Invention

BARRIER POLISHING SOLUTION

2. Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to chemical mechanical planarizing (CMP) formulations for removing barrier metals and, more particularly, to polishing compositions for selectively removing barrier metals in the presence of interconnect structures in integrated circuit devices.

In recent years, the semiconductor industry has increasingly relied upon copper electrical interconnects in forming integrated circuits. These copper interconnects have a low electrical resistivity and a high resistance to electromigration. Since copper is very soluble in many dielectric materials, such as silicon dioxide and low-K or doped versions of silicon dioxide, a diffusion barrier layer is necessary to prevent the diffusion of copper into the underlying dielectric material. Typical barrier materials include, tantalum, tantalum nitride, tantalum-silicon nitrides, titanium, titanium nitrides, titanium-silicon nitrides, titanium-titanium nitrides, titanium-tungsten, tungsten, tungsten nitrides and tungsten-silicon nitrides.

In response to increasing demands for high density integrated circuits, semiconductor producers now fabricate integrated circuits containing multiple overlying layers of metal interconnect structures. During device fabrication, planarizing each interconnect layer improves packing density, process uniformity, product quality and most importantly, enables manufacturing of multiple layer integrated circuits. Semiconductor producers rely upon chemical-mechanical-planarizing (CMP) as a cost effective means of producing flat substrate surfaces. The CMP process is typically carried out in a two-step sequence. First, the polishing process uses a "first-step" slurry specifically designed to rapidly remove copper. For example, Carpio et al., in "Initial Study on Copper CMP Slurry Chemistries" *Thin Solid Films*, 262 (1995), disclose the use on a 5 weight percent nitric acid solution for efficient copper removal. Similarly, Kondo et al., in US Pat. No. 6,117,775, disclose the use of nitric acid and BTA for copper removal.

After the initial copper removal, a "second-step" slurry removes the barrier material. Typically, second-step slurries require excellent selectivity to remove the barrier material without adversely impacting the physical structure or electrical properties of the interconnect structure.

Because it was traditionally perceived that alkaline polishing slurries have a much higher tantalum and tantalum nitride removal rate than acidic slurries, commercial second-step slurries typically have a neutral-to-basic pH. Another factor pointing to the advantages of neutral to basic pH barrier metal polishing slurries relates to the need to preserve the metal overlying the barrier metal during the second-step polishing. The metal removal rate should be very low to reduce dishing of the metal interconnects.

In acidic slurries that include oxidizing agents, copper tends to have both a high removal rate and a high static etch rate. Cote et al. however, in US Pat. No. 6,375,693, disclose an acidic CMP slurry for barrier materials. The slurry of Cote et al. operates with a hydrogen peroxide oxidizer, a benzotriazole inhibitor and a sulfated fatty acid at a pH range of 2 to 7.5. Similarly, Wojtczak et al., in US Pat. No. 6,409,781, disclose an acidic polishing slurry that relies upon a potassium iodate oxidizer, iminodiacetic acid as the copper corrosion inhibitor and nitric acid as the copper activator to selectively polish the barrier material. Unfortunately, acidic polishing slurries can have stability problems wherein the slurry undergoes a yellowing or other color change. This yellowing occurs after the addition of hydrogen peroxide to the acidic polishing slurry. Furthermore, since polishing slurries typically have a pot-life of several days, this yellowing phenomena can result in a slurry that darkens with time. And this color change can be an indicator of changing polishing performance that can result in decreased semiconductor wafer yields.

Future low k and ultra-low k integrations of the IC structure will require low metal and dielectric losses in the CMP step. Accordingly, a selective slurry for barrier removal will most probably be adopted. While neutral-to-basic polishing slurries have advantages known to those skilled in the art, such as those described above, these slurries also tend to have low tantalum removal rates. In addition, because tantalum is readily oxidized, the oxidizing agents in the slurry can react with the tantalum to form an oxide layer on the surface. In view of the above, there exists a need to provide a second-step slurry that possesses a high removal rate of barrier materials, excellent selectivity to interconnect metals and controlled removal of dielectric materials. In addition, there is a need for a slurry with sufficient stability over time to avoid the adverse color change associated with acidic barrier slurries.

STATEMENT OF THE INVENTION

The invention provides a polishing solution useful for preferentially removing barrier materials in the presence of nonferrous interconnect metals with limited erosion of dielectrics comprising: 0 to 20 weight percent oxidizer, at least 0.001 weight percent inhibitor for reducing removal rate of the nonferrous interconnect metals, 10 ppb to 4 weight percent complexing agent, 0 to 50 weight percent abrasive and balance water; and the solution having a pH of less than 7.

In another aspect, the invention provides a polishing solution useful for preferentially removing barrier materials in the presence of nonferrous interconnect metals with limited erosion of dielectrics comprising 0.01 to 15 weight percent oxidizer, 0.001 to 10 weight percent inhibitor for reducing removal rate of the nonferrous interconnect metals, 100 ppb to 2 weight percent complexing agent, 0 to 10 weight percent surfactant, 0.1 to 40 weight percent abrasive and balance water the solution having a pH of less than or equal to 5.

In another aspect, the invention provides a method of polishing semiconductor substrates, including the steps of: polishing the semiconductor substrate with a polishing solution and a polishing pad, the polishing solution useful for preferentially removing barrier materials in the presence of nonferrous interconnect metals with limited erosion of dielectrics comprising: 0 to 20 weight percent oxidizer, at least 0.001 weight percent inhibitor for reducing removal rate of the nonferrous interconnect metals, 10 ppb to 4 weight percent complexing agent, 0 to 50 weight percent abrasive and balance water; and the solution having a pH of less than 7.

DETAILED DESCRIPTION

It has been discovered that complexing agents can improve acidic barrier removal solutions by reducing the yellowing of polishing slurries without adversely affecting wafer uniformity or the selective removal of barrier films in patterned wafers. This increases the pot-life performance of the acidic barrier slurry. For purposes of this specification, complexing agents represent constituents that bond with metal ions, act as chelating agents or otherwise associate with free metal ions to decrease the free metal ion concentration of at least one metal ion in the polishing solution. For purposes of the specification, polishing solution refers to aqueous polishing solutions that may or may not include abrasives. If the polishing solution includes an abrasive, then the polishing solution also is a polishing slurry.

The polishing solution can also optionally include surfactants, pH buffers, defoaming agents and biocides.

For purposes of this specification, dielectric includes silica-base materials such as TEOS, low k and ultra-low k materials (some ultra-low materials are not silica-base). To polish low k and ultra-low k dielectric materials, it is important to maintain low pressure to decrease the delamination and fracture of these materials. However, low pressure yields low barrier material (Ta/TaN) removal rate, which is undesirable for wafer throughput. Fortunately, acidic polishing solutions having a strong oxidizer have demonstrated high barrier removal rates in comparison to conventional alkaline barrier slurries that operate at low pressures. The barrier material may include the following: tantalum, tantalum nitride, tantalum-silicon nitrides, titanium, titanium nitrides, titanium-silicon nitrides, titanium-titanium nitrides, titanium-tungsten, tungsten, tungsten nitrides and tungsten-silicon nitrides.

The barrier metal polishing composition optionally includes an abrasive for “mechanical” removal of the barrier material. The CMP composition includes an abrasive for “mechanical” removal of barrier layers. The abrasive is preferably a colloidal abrasive. Example abrasives include the following: inorganic oxide, metal boride, metal carbide, metal hydroxide, metal nitride, or a combination comprising at least one of the foregoing abrasives. Suitable inorganic oxides include, for example, silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2), ceria (CeO_2), manganese oxide (MnO_2), and mixtures thereof. Alumina is available in many forms such as alpha-alumina, gamma-alumina, delta-alumina, and amorphous (non-crystalline) alumina. Other suitable examples of alumina are boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$) particles and mixtures thereof. Modified forms of these inorganic oxides such as polymer-coated inorganic oxide particles may also be utilized if desired. Suitable metal carbides, boride and nitrides include, for example, silicon carbide, silicon nitride, silicon carbonitride (SiCN), boron carbide, tungsten carbide, zirconium carbide, aluminum boride, tantalum carbide, titanium carbide, and mixtures comprising at least one of the foregoing metal carbides, boride and nitrides. Diamond may also be utilized as an abrasive if desired. Alternative abrasives also include polymeric particles and coated polymeric particles. The preferred abrasive is silica.

The abrasive has a concentration in the aqueous phase of the polishing composition of 0 to 50 weight percent--this specification refers to all concentrations in weight percent, unless specifically expressed otherwise. For abrasive-free solutions, a fixed

abrasive pad assists with the removal of the barrier layer. Preferably, the abrasive concentration is 0.1 to 40 weight percent. And most preferably, the abrasive concentration is 0.25 to 35 weight percent. Typically, increasing abrasive concentration increases the removal rate of dielectric materials; and it especially increases the removal rate of low k dielectric materials, such as carbon-doped oxide. For example, if a semiconductor manufacturer desires an increased low k dielectric removal rate, then increasing the abrasive content can increase the dielectric removal rate to the desired level.

The abrasive preferably has an average particle size of less than 250 nm for preventing excessive metal dishing and dielectric erosion. For purposes of this specification, particle size refers to the colloidal silica's average particle size. Most preferably, the silica has an average particle size of less than 100 nm to further reduce metal dishing and dielectric erosion. In particular, an average abrasive particle size less than 15 nm removes the barrier metal an acceptable rate without excessive removal of the dielectric material. For example, the least dielectric erosion and metal dishing occur with a colloidal silica having an average particle size is 2 to 15 nm. Decreasing the size of the colloidal silica tends to improve the selectivity of the solution; but it also tends to decrease the barrier removal rate. In addition, the preferred colloidal silica may include additives, such as dispersants to improve the stability of the silica at acidic pH ranges. One such abrasive is colloidal silica that is available from Clariant S.A., of Puteaux, France.

In addition, high purity silica particles can also serve to decrease the yellowing rate of the polishing solutions. For example maintaining total transition metal concentration to less than 1 part per million (ppm) further increases the solution's ability to decrease yellowing. Furthermore, limiting potassium and sodium to less than 1 ppm reduces adverse diffusion of these detrimental components into dielectric layers.

Optionally, the removal rate of barrier layers, such as tantalum, tantalum nitride, titanium and titanium nitride is preferably optimized by the use of an oxidizing agent. Suitable oxidizers include, for example, hydrogen peroxide, monopersulfates, iodates, magnesium perphthalate, peracetic acid and other peracids, persulfates, bromates, periodates, nitrates, iron salts, cerium salts, manganese (Mn) (III), Mn (IV) and Mn (VI) salts, silver salts, copper salts, chromium salts, cobalt salts, halogens, hypochlorites, or combinations comprising at least one of the foregoing oxidizers. The preferred oxidizer is hydrogen peroxide. It is to be noted that the oxidizer is typically added to the polishing

composition just prior to use and in these instances the oxidizer is contained in a separate package.

It is desirable to use an amount of 0 to 20 weight percent oxidizer. Preferably, the oxidizer is 0.001 to 15 weight percent. Most preferably, the composition contains 0.05 to 10 weight percent oxidizer. Adjusting the amount of oxidizer, such as peroxide can also control the metal interconnect removal rate. For example, increasing the peroxide concentration increases the copper removal rate. Excessive increases in oxidizer, however, provide an adverse impact upon polishing rate.

Additionally, the solution contains at least 0.001 weight percent inhibitor to control nonferrous interconnect removal rate by static etch or other removal mechanism. Adjusting the concentration of an inhibitor adjusts the nonferrous interconnect metal removal rate by protecting the metal from static etch. Preferably, the solution contains 0.001 to 10 weight percent inhibitor for inhibiting static etch of nonferrous metal, for example, copper interconnects. Most preferably, the solution contains 0.05 to 2 weight percent inhibitor. The inhibitor may consist of a mixture of inhibitors. Azole inhibitors are particularly effective for copper and silver interconnects. Typical azole inhibitors include benzotriazole (BTA), mercaptobenzothiazole (MBT), tolytriazole and imidazole. BTA is a particularly effective inhibitor for copper and silver interconnects.

The polishing composition has a pH of less than 7 and a balance water. Preferably, the pH is less than or equal to 5. Optionally, the polishing composition includes an inorganic pH adjusting agent to reduce the pH of the polishing composition to an acidic pH less than 7 with a balance water. Preferably, the pH adjusting agent only contains an impurity level concentration of metallic ions. In addition, the solution most preferably relies upon a balance of deionized water to limit incidental impurities. The pH adjusting agent can be either an organic or inorganic acid. Example organic acids include at least one of acetic acid, citric acid, malic acid, maleic acid, glycolic acid, phthalic acid, oxalic acid, malonic acid, lactic acid, succinic acid, tartaric acid and mixtures thereof. Preferably, the pH adjusting agent is an inorganic acid, such as nitric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid, hydrofluoric acid and phosphoric acid. The most advantageous pH adjusting agent is nitric acid (HNO₃). Typically, the solution has a pH of 1.5 to 5. Most preferably, the pH is 2 to 4.

At a pH below 5, the polishing composition can provide a high barrier metal removal rate, even with a relatively low abrasive concentration. This low abrasive

concentration can improve the polishing performance of a CMP process by reducing undesired abrasive induced defects, such as scratching. In addition, at a pH below 4, the polishing composition can be formulated with abrasive particles having a relatively small particle size. For example, a particle size of as small as approximately 10 nm still provides an acceptable Ta/TaN removal rate. By employing an abrasive having a relatively small particle size and formulating the acidic polishing composition at a low abrasive concentration, polishing defects are reduced to excellent levels.

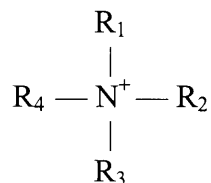
Typical complexing agents include carboxylic acids, multi-carboxylic acids, aminocarboxylic acids, multi-amine compounds and mixtures thereof. Specific complexing agents include the following: acetic acid, alanine, aspartic acid, ethyl acetoacetate, ethylene diamine, trimethylene diamine, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), citric acid, lactic acid, malic acid, maleic acid, malonic acid, oxalic acid, triethylenetetramine, diethylene triamine, glycine, glycolic acid, gluteric acid, salicylic acid, nitrilotriacetic acid, ethylenediamine, hydroxyethylenethylenediaminetetraacetic acid, hydroxyquinoline, tartaric acid, sodium diethyl dithiocarbamate, succinic acid, sulfosalicylic acid, triglycolic acid, thioglycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, propionic acid, phthalic acid, isophthalic acid, 3-hydroxy salicylic acid, 3,5-dihydroxy salicylic acid, gallic acid, gluconic acid, pyrocatechol, pyrogallol, gallic acid, tannic acid, salts thereof and mixtures thereof. Some organic acids, such as citric acid may serve as both a complexing agent and a pH adjusting agent.

An amount of 10 parts per billion (ppb) to 4 weight percent complexing agent can control the discoloration of the polishing solution. Preferably, the polishing solution contains 100 ppb to 2 weight percent complexing agent. Most preferably, the polishing solution contains 1 ppm to 1 weight percent complexing agent. Insufficient complexing agent can result in unstable polishing slurries (polishing slurries that undergo a color change with too short a time period); and excessive complexing agent can adversely impact polishing rate.

Alternatively, additional complexing agents or water-soluble polymers may serve to further increase the removal rate of the nonferrous interconnect metal. For example, an addition of 0.01 to 5 weight percent water soluble polymer can serve to increase the nonferrous interconnect metal rate to an acceptable level. For example, polyacrylic acid having a weight average molecular weight of 100 to 100,000 is particularly effective for

incrementally increasing copper removal rate. Preferably, the polyacrylic acid has a weight average molecular weight of 200 to 10,000.

It has been found that the optional addition of ammonium salts facilitates controlled removal rate of silicon oxide-containing layers, such as TEOS layers at acidic pH levels; and thus they permit controlling the silicon oxide-containing material's removal rate. The ammonium salts are organic ammonium salts formed with compounds to include the structure:



R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are radicals that can be the same or different. The composition operates at acidic pH levels where the ammonium compound becomes ionized. Example anions include, nitrate, sulfate, halides (such as, bromide, chloride, fluoride and iodide), citrate, phosphate, oxalate, malate, gluconate, hydroxide, acetate, borate, lactate, thiocyanate, cyanate, sulfonate, silicate, per-halides (such as, perbromate, perchlorate and periodate), chromate, and mixtures thereof. It is possible to add the salt directly to the composition or to form the salt in situ. For example, adding tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) to a nitric acid solution at a pH of 2.5 forms the tetrabutylammonium nitrate.

A preferable ammonium salt combination is that formed from reacting tetrabutylammonium hydroxide with hydrofluoric acid. This combination reacts at low pH levels to form a tetrabutylammonium fluoride salt. Although the exact mechanism is unclear (the fluoride salt dissociates to provide fluoride ions in solution), having organic ammonium fluoride salts in solution further accelerates the TEOS removal rate.

R_1 is an organic that has a carbon chain length of 2 to 15 carbon atoms. More preferably, R_1 has a carbon chain length of 2 to 10. Most preferably, R_1 has a carbon chain length of 2 to 5 carbon atoms. The organic of R_1 may be a substituted or unsubstituted aryl, alkyl, aralkyl, or alkaryl group.

Preferably, R_2 , R_3 and R_4 are organic compounds, such as, a substituted or unsubstituted aryl, alkyl, aralkyl, or alkaryl group; or hydrogen. If R_2 , R_3 or R_4 is an organic compound, then the organic compound preferably has a carbon chain length of 2 to 15

carbon atoms; more preferably, it has a carbon chain length of 2 to 10 carbon atoms; and most preferably it has a carbon chain length of 2 to 5 carbon atoms.

Suitable compounds for forming ammonium salts include tetraethyl ammonium, tetrabutylammonium, benzyltributylammonium, benzyltrimethylammonium, benzyltriethylammonium, diallyldimethylammonium, diethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, methacryloyloxyethyltrimethylammonium, 3-(methacrylamido) propyltrimethylammonium, triethylenetetramine, tetramethylguanidine, hexylamine and mixtures thereof. Specific ammonium salts include tetraethyl ammonium nitrate, tetrabutylammonium fluoride, tetraethylammonium nitrate, tetraethylammonium fluoride, benzyltributylammonium chloride, benzyltrimethylammonium chloride, benzyltriethylammonium chloride, diallyldimethylammonium chloride, diallyldiethylammonium chloride, diethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, methacryloyloxyethyltrimethylammonium sulfate, methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride, 3-(methacrylamido) propyltrimethylammonium chloride, triethylenetetramine, tetramethylguanidine, hexylamine and mixtures comprising at least one of the foregoing. The preferred ammonium salts are tetraethyl ammonium salts, tetrabutylammonium salts, benzyltributylammonium salts, benzyltrimethylammonium salts, benzyltriethylammonium salts and mixtures thereof.

The ammonium salts are present in an amount of 1 ppm to 4 weight percent. Preferably, the ammonium salt is present in an amount of 10 ppm to 2 weight percent. Most preferably, the ammonium salt is 25 ppm to 1 weight percent.

The solution enables the CMP apparatus to operate with a low pad pressure, for example at 7.5 to 25 kPa and, in certain cases, even below 7.5 kPa. The low CMP pad pressure improves polishing performance by reducing scratching and other undesired polish defects and decreases damage to fragile materials. For example, low dielectric constant materials fracture and delaminate, if exposed to high compressive forces. Further, the high barrier metal removal rate obtained by the acidic polishing solution enables effective barrier metal polishing using a low abrasive concentration and a small particle size.

For purposes of this specification, useful for preferentially removing barrier materials in the presence of nonferrous interconnect metals refers to removing the barrier material at a rate, as expressed in Angstroms per minute, of greater than the removal rate of

the interconnect metal. Typically, the polishing solution has a tantalum nitride to copper selectivity of at least 1.5 to 1 as measured with a polishing pad pressure measured normal to a wafer less than 15 kPa. Preferably, the polishing solution has a tantalum nitride to copper selectivity of at least 2 to 1 as measured with a polishing pad pressure measured normal to a wafer less than 15 kPa. Most preferably, the polishing solution has a tantalum nitride to copper selectivity of at least 3 to 1. A specific example for testing the selectivity is the conditions, including the polyurethane polishing pad, of Example 3. This high level of selectivity allows a chip manufacturer to remove the barrier material without removing excess dielectric or interconnect material.

For purposes of this specification, limited dielectric erosion refers to a chemical mechanical polishing process where after polishing, the dielectric has sufficient thickness to act on behalf of its intended purpose, such as being a semiconducting, masking or barrier material. In addition, the polishing solution provides a flexible tantalum nitride to dielectric selectivity. For example, the polishing solution has a tantalum nitride to TEOS selectivity of 1 to 2 to as high as 10 to 1 as measured with a polishing pad pressure measured normal to a wafer less than 15 kPa. A specific example for testing the selectivity is the conditions, including the polyurethane polishing pad, of Example 3.

The polishing composition can also optionally include buffering agents such as various organic and inorganic acids, and amino acids or their salts with a pKa in the pH range of 1.5 to less than 3. The polishing composition can further optionally include defoaming agents, such as non-ionic surfactants including esters, ethylene oxides, alcohols, ethoxylate, silicon compounds, fluorine compounds, ethers, glycosides and their derivatives, and the like. The defoaming agent can also be an amphoteric surfactant. The polishing composition may optionally contain biocides, such as Kathon® ICP III, containing active ingredients of 2-methyl-4-isothiazolin-3-one and 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one (Kathon is a registered trademark of Rohm and Haas Company).

Examples

Example 1:

A list of solution compositions shown in Table 1 were prepared to evaluate the performance of two anti-yellowing additives (EDTA and citric acid) at varying concentration levels. In the preparation of the compositions the requisite amounts of all

required chemicals as shown in Table 1 (with the exception of the hydrogen peroxide and the abrasive) were added to deionized water in a container. The solution in the container is stirred until all the ingredients are dissolved in water. The abrasive was then added to the container. The pH of the solution was then adjusted to the target pH by the addition of nitric acid. Following this, the hydrogen peroxide was added to the container for use as a polishing composition.

The yellowing tests were conducted at room temperature without agitation. Slurries with different amounts of anti-yellowing additives were contained in plastic bottles. These bottles remained undisturbed in one location for up to 18 days. The color of these slurries at certain aging intervals as determined by visual observation was recorded and shown in Table 2. For purposes of this specification, letters represent comparative examples and numbers represent examples of the invention. Comparative slurry A, without any anti-yellowing complexing additives, was used as a control.

Table 1

Slurry	BTA wt%	TBAH wt %	EDTA, sodium salt wt %	Citric acid wt%	Silica wt%	H ₂ O ₂ wt%	pH
A	0.6	0.085			4	0.5	2.5
1	0.6	0.085	0.001		4	0.5	2.5
2	0.6	0.085	0.002		4	0.5	2.5
3	0.6	0.085	0.005		4	0.5	2.5
4	0.6	0.085	0.01		4	0.5	2.5
5	0.6	0.085	0.03		4	0.5	2.5
6	0.6	0.085	0.05		4	0.5	2.5
7	0.6	0.085	0.1		4	0.5	2.5
8	0.6	0.085	0.3		4	0.5	2.5
9	0.6	0.085		0.05	4	0.5	2.5
10	0.6	0.085		0.1	4	0.5	2.5
11	0.6	0.085		0.3	4	0.5	2.5

Note: The silica of Table 1 was PL150H25 from Clariant having an average particle size of 25 nm.

Table 2

Slurry	Day 0	Day 4	Day 5	Day 7	Day 11	Day 14	Day 18
A	White	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown	Brown	Brown	Brown	Brown
1	White	White	White	White	White	White	White
2	White	White	White	White	White	White	White
3	White	White	White	White	White	White	White
4	White	White	White	White	White	White	White
5	White	White	White	White	White	White	White
6	White	White	White	White	White	White	White
7	White	White	White	White	White	White	White
8	White	White	White	White	White	White	White
9	White	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown
10	White	White	White	White	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown
11	White	White	White	White	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown	Yellow/ Light Brown

From the data, it is apparent that both additives facilitate eliminating or slowing down the yellowing reaction. EDTA is particularly effective. EDTA concentration as low as 10 ppm can keep the slurry from yellowing for 18 days.

Example 2:

From example 1, slurries A, 2, 3 and 10 were selected for a polishing test to determine whether the presence of the additives affects wafer removal rates. In the test slurries, pH and concentration of H₂O₂ were slightly increased. Furthermore, EDTA in acidic form replaced the sodium salt of EDTA to reduce the total alkali ion concentration in the slurry. Similar to Example 1, slurries 12, 13 had the same effective molar concentrations of EDTA as slurries 2 and 3.

The polishing experiment was performed using a Mirra® model polishing tool manufactured by Applied Materials. The polishing pad was an IC1010™ porous polyurethane pad supplied by Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies. The pad was conditioned prior to each run with a diamond abrasive plate manufactured by Kinik having 180 μm diamonds. The polishing process was performed at a membrane pressure of 10.33 kPa (1.5 psi), a table speed of 93 revolutions per minute (rpm) and a carrier speed of 87 rpm. The polishing composition supply rate was 200 ml/min using 200 mm blanket wafers. Cu and TaN removal rates were measured on a Four-Point Probe CDE

Resmap. TEOS and Coral® carbon-doped oxide (CDO) film removal rates were measured by a ThermaWave Optiprobe® 2600 metrology tool.

Table 3

Slurry	BTA wt %	TBAH wt%	EDTA, acidic form wt%	Citric acid wt %	Silica wt%	H ₂ O ₂ wt%	pH	Cu Å/min	TaN Å/min	TEOS Å/min	CDO Å/min
A	0.6	0.085			4	0.6	2.6	28	1351	747	74
12	0.6	0.085	0.00154		4	0.6	2.6	60	1347	695	81
13	0.6	0.085	0.0038		4	0.6	2.6	65	1443	670	75
14	0.6	0.085		0.1	4	0.6	2.6	107	1470	756	84

Note: The silica of Table 1 was PL150H25 from Clariant having an average particle size of 25 nm.

The polishing rate data (in angstroms per minute) are shown in Table 3. Statistically, the data suggest that the anti-yellowing additives do not have a significant effect the film removal rates.

Example 3:

This example examines the effect of the anti-yellowing additives on wafer defectivity.

The experiment was conducted on a Mirra® model polishing tool from Applied Materials. The polishing pad was an IC1010™ supplied by Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies. The pad was conditioned prior to each run with a diamond abrasive plate manufactured by Kinik having 180 µm diamonds. The polishing process was performed at a pressure of 10.3 kPa (1.5psi), a table speed of 93 revolutions per minute (rpm) and a carrier speed of 87 rpm. The CMP composition supply rate (slurry flow rate) was 200 milliliters/minute (ml/min). The 200 mm copper sheet wafers for the defectivity test were pre-polished by a commercially available slurry EPL2362 (manufactured by Eternal Chemical Co., Ltd.) for 1 minute using a CUP4410 pad (supplied by Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies) and process parameters of 21.7 kPa (3 psi), 93rpm table speed, 87 rpm carrier speed and 200ml/min slurry flow rate. This step is to create a fresh copper surface. Then the pre-polished copper sheet wafer was polished by the slurry compositions in Table 4. After polishing, the defect counts were measured on an Orbot® defectivity tool manufactured by Applied Materials.

The normalized defectivity data are shown in Table 4. Slurry A represents the normalized defectivity standard and was used as a control.

Table 4

Slurry	Anti-yellowing additive, %	Fresh	Day 14 pot- life	Day 14 shelf- life	Day 30 shelf- life
A	No additive	1.000	1.000	1.000	1.000
12	0.00154% EDTA	0.913	0.578	0.936	0.843
13	0.0038% EDTA	0.676	0.878	0.745	0.936
14	0.1% Citric acid	0.815	0.843	0.843	0.682

The data show the inclusion of anti-yellowing additives does not degrade the defectivity performance, but improved wafer defectivity. There are little changes in defectivity with slurry pot-life and shelf-life aging, indicating that these slurries with anti-yellowing additives are stable.

Example 4:

This example examines the effect of high-purity colloidal silica particles on the yellowing of pot-life slurry samples. The slurry preparation method and the yellowing test procedures were the same as those described in Example 1. The silica abrasive particle Fuso PL-3 from Fuso Chemical Co., Ltd. used in comparative slurry B (Table 5) had higher purity than the silica particle PL150H25 from Clariant. It has very low metal contamination. In particular, specifications for Fuso's PL-3 ultra-high-purity abrasive include silica 19.5 weight percent, primary particle size 34.6 ± 4.4 nm, secondary particle size 70 ± 10 nm, 300 ppb Na max., 200 ppb K max., 50 ppb Fe max., 200 ppb Al max., 200 ppb Ca max., 100 ppb Mg max., 100 ppb Ti max., 100 ppb Ni max., 100 ppb Cr max. and 100 ppb Cu max.

Table 5

Slurry	BTA wt %	TBAH wt %	Silica Fuso PL-3 Wt%	Silica PL150H25 wt %	H ₂ O ₂ Wt %	pH
A	0.6	0.085		4	0.5	2.5
B	0.6	0.085	4		0.5	2.5

Table 6 shows a 7-day yellowing test under room temperature.

Table 6

Slurry	Day 0	Day 4	Day 5	Day 7
A	White	Yellow/Light Brown	Yellow/Light Brown	Brown
B	White	White	White	White

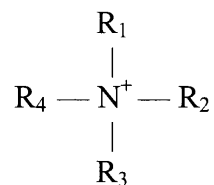
It is clear that the high-purity silica of slurry can further decrease the yellowing reaction. Although not necessary, the combination of high purity abrasive with the complexing agent provides the best stability and resistance to discoloration. From these tests it appears that trace transitional metal ions associated with abrasive particles catalyze a reaction between benzotriazole and H₂O₂ to discolor the slurry and that the reaction product discolors the polishing solution.

In summary, the combination provides a low-pH polishing solution with excellent stability and resistance to color change. This improved stability facilitates increased wafer yields by providing a polishing solution with predictable polishing performance over time. Furthermore, it possesses both a rapid removal of barrier materials, excellent selectivity to interconnect metals, excellent wafer defectivity and controlled removal rate of dielectric materials. Optionally, an organic-containing ammonium salt may increase the TEOS removal rate, abrasive particles increase low k dielectric removal rate and hydrogen peroxide controls the copper removal rate to provide polishing solutions adaptable for several integration schemes.

1. Claims

1. A polishing solution useful for preferentially removing barrier materials in the presence of nonferrous interconnect metals with limited erosion of dielectrics comprising: 0 to 20 weight percent oxidizer, at least 0.001 weight percent inhibitor for reducing removal rate of the nonferrous interconnect metals, 10 ppb to 4 weight percent complexing agent, 0 to 50 weight percent abrasive and balance water; and the solution having a pH of less than 7.

2. The polishing solution of claim 1 including 1 ppm to 4 weight percent organic-containing ammonium salt formed with



wherein R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are radicals and R_1 has a carbon chain length of 2 to 15 carbon atoms.

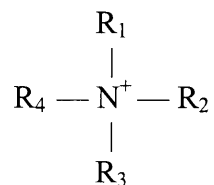
3. The polishing solution of claim 2 wherein the ammonium salt is formed with a compound comprising at least one of tetraethyl ammonium, tetrabutylammonium, benzyltributylammonium, benzyltrimethylammonium, benzyltriethylammonium, diallyldimethylammonium, diethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, methacryloyloxyethyltrimethylammonium, 3-(methacrylamido) propyltrimethylammonium, triethylenetetramine, tetramethylguanidine, hexylamine and mixtures thereof.

4. The polishing solution of claim 1 wherein the solution contains nitric acid and the pH level of the polishing solution is 1.5 to 5.

5. A polishing solution useful for preferentially removing barrier materials in the presence of nonferrous interconnect metals with limited erosion of dielectrics comprising

0.01 to 15 weight percent oxidizer, 0.001 to 10 weight percent inhibitor for reducing removal rate of the nonferrous interconnect metals, 100 ppb to 2 weight percent complexing agent, 0 to 10 weight percent surfactant, 0.1 to 40 weight percent abrasive and balance water; and the solution having a pH of less than or equal to 5.

6. The polishing solution of claim 1 including 10 ppm to 2 weight percent organic-containing ammonium salt formed with



wherein R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are radicals, R_1 has a carbon chain length of 2 to 15 carbon atoms.

7. The polishing solution of claim 6 wherein the ammonium salt is formed with a compound comprising at least one of tetraethyl ammonium, tetrabutylammonium, benzyltributylammonium, benzyltrimethylammonium, benzyltriethylammonium, diallyldimethylammonium, diethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, methacryloyloxyethyltrimethylammonium, 3-(methacrylamido) propyltrimethylammonium, triethylenetetramine, tetramethylguanidine, hexylamine and mixtures thereof.

8. The polishing solution of claim 5 wherein the solution contains nitric acid, the pH level of the polishing solution is 1.5 to 4 and the complexing agent includes at least one selected from the group comprising acetic acid, alanine, aspartic acid, ethyl acetoacetate, ethylene diamine, trimethylene diamine, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), citric acid, lactic acid, malic acid, maleic acid, malonic acid, oxalic acid, triethylenetetramine, diethylene triamine, glycine, glycolic acid, gluteric acid, salicylic acid, nitrilotriacetic acid, ethylenediamine, hydroxyethylenethylenediaminetetraacetic acid, hydroxyquinoline, tartaric acid, sodium diethyl dithiocarbamate, succinic acid, sulfosalicylic acid, triglycolic acid thioglycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, propionic acid, phthalic acid, isophthalic acid, 3-

hydroxy salicylic acid, 3,5-dihydroxy salicylic acid, gallic acid, gluconic acid, pyrocatechol, pyrogallol, gallic acid, tannic acid, salts thereof and mixtures thereof.

9. The polishing composition of claim 1 wherein the complexing agent is selected from the group comprising ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and citric acid.

10. A method of polishing semiconductor substrates, including the steps of:

polishing the semiconductor substrate with a polishing solution and a polishing pad, the polishing solution useful for preferentially removing barrier materials in the presence of nonferrous interconnect metals with limited erosion of dielectrics comprising: 0 to 20 weight percent oxidizer, at least 0.001 weight percent inhibitor for reducing removal rate of the nonferrous interconnect metals, 10 ppb to 4 weight percent complexing agent, 0 to 50 weight percent abrasive and balance water; and the solution having a pH of less than 7.

1. Abstract

The polishing solution is useful for preferentially removing barrier materials in the presence of nonferrous interconnect metals with limited erosion of dielectrics. The polishing solution comprises 0 to 20 weight percent oxidizer, at least 0.001 weight percent inhibitor for reducing removal rate of the nonferrous interconnect metals, 10 ppb to 4 weight percent complexing agent, 0 to 50 weight percent abrasive and balance water; and the solution having a pH of less than 7.

2. Representative Drawing

None