



(10) **DE 10 2006 041 805 B4** 2017.05.11

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 041 805.0**
(22) Anmeldetag: **06.09.2006**
(43) Offenlegungstag: **15.03.2007**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **11.05.2017**

(51) Int Cl.: **C09G 1/02** (2006.01)
C09G 1/04 (2006.01)
H01L 21/04 (2006.01)
H01L 21/16 (2006.01)
C09K 13/00 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
60/715,918 08.09.2005 US

(73) Patentinhaber:
**Rohm and Haas Electronic Materials CMP
Holdings, Inc., Newark, Del., US**

(74) Vertreter:
**Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB,
80639 München, DE**

(72) Erfinder:
**Thomas, Terence M., Newark, Del., US; Ye,
Qianqiu, Newark, Del., US**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US 2005 / 0 090 104 A1

(54) Bezeichnung: **Polymere Polieraufschlammung zur Barriereentfernung**

(57) Hauptanspruch: Wässrige Aufschlammung, die zum chemisch-mechanischen Polieren zur Entfernung eines Barrierematerials eines Halbleitersubstrats, das Kupferverbindungen aufweist, geeignet ist, umfassend 0,01 bis 25 Gew.-% eines Oxidationsmittels, 0,1 bis 50 Gew.-% Schleifmittelteilchen, 0,002 bis 3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 0,01 bis 10 Gew.-% eines Inhibitors zur Verminderung der statischen Ätzung der Kupferverbindungen, 0,001 bis 5 Gew.-% einer Phosphat-Verbindung, ausgewählt aus mindestens einem von Ammoniumphosphat, Kaliumphosphat und Dikaliumphosphat, zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Ammoniumchlorid zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,001 bis 10 Gew.-% eines Komplexmierungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Zitronensäure, Ethylacetoacetat, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Salicylsäure, Natriumdiethyldithiocarbamat, Bernsteinsäure, Weinsäure, Thioglykolsäure, Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Ethylendiamin, Trimethyldiamin, Malonsäure, Glutarsäure, 3-Hydroxybuttersäure, Propionsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, 3-Hydroxysalicylsäure, 3,5-Dihydroxysalicylsäure, Gallussäure, Gluconsäure, Brenzkatechin, Pyrogallol, Gerbsäure und Salze davon, und als Rest Wasser, wobei die wässrige Aufschlammung einen pH-Wert von mindestens 8 aufweist.

Beschreibung

[0001] Da sich die Ultrahöchstintegrationsschaltungstechnologie (ULSI-Technologie) in Richtung kleinerer Linienbreiten entwickelt, gibt es neue Herausforderungen für die Integration herkömmlicher chemisch-mechanischer Polierverfahren (CMP-Verfahren). Darüber hinaus erfordert die Einführung von Low-k- und Ultra-low-k-Dielektrikumfilmen aufgrund der geringen mechanischen Festigkeit und der schwachen Haftung der Filme an angrenzenden Schichten die Verwendung sanfterer CMP-Verfahren. Ferner haben immer strengere Defektspezifikationen zusätzliche Anforderungen für Polieraufschlammungen für Low-k-Filme mit sich gebracht.

[0002] Die Integration verschiedener Low-k-Filme in ULSI's kann auch zahlreiche zusätzliche Schritte und das Einbeziehen neuer Technologien, wie z. B. ein überkritisches Reinigen, Dielektrikum- und Metallkappen, eine konforme Abscheidung von Barrieren und von Kupfer, ein chemisch-mechanisches Planarisieren mit einer niedrigen Andruckkraft und Schleifmittel-freien Aufschlammungen erfordern. Zusätzlich zu diesen technischen Optionen müssen ULSI-Hersteller die Verfahrenskomplexität gegen die Ausbeute, die Zuverlässigkeit, die mechanische Festigkeit und die Leistungsfähigkeit, nämlich die Leistungsverteilung von der Widerstandskapazitäts-Verzögerung (RC-Verzögerung) berücksichtigen und einbeziehen.

[0003] Die Komplexität im Zusammenhang mit der Implementierung von Low-k-Materialien hat größere Herausforderungen für das Barriere-CMP-Verfahren mit sich gebracht, die das Vermögen zur Steuerung der komplizierten Eingabevariablen und zum Erreichen einer einheitlich hohen Ausbeute erfordern. Die Feineinstellung von Verfahrensvariablen kann zur Verminderung der Poliervariation auf dem Low-k-Film beitragen. Die am meisten bevorzugte Barriere-CMP-Aufschlammung wird jedoch ein Low-k-Dielektrikum-spezifisches, oberflächenaktiviertes Mittel umfassen, dessen Leistung bezüglich des Verfahrens fein einstellbar ist. Beispielsweise beschreiben Ye et al. im US-Patent 6,916,742 B2 eine Aufschlammung, bei der die Menge an Polyvinylpyrrolidon eingestellt wird, um die Entfernungsgeschwindigkeiten von Tantalnitrid und Kohlenstoff-dotiertem Oxid (CDO) zu steuern. Die Einstellung der Mengen an Polyvinylpyrrolidon und Siliziumdioxid steuert das Verhältnis der Entfernungsgeschwindigkeiten von Tantalnitrid (Barriere) zu CDO (Ultra-low-k-Dielektrikum), das mit der Aufschlammung erreicht wird. Leider weisen diese Aufschlammungen eine für manche Anwendungen unangemessene Kupferentfernungsgeschwindigkeit auf. Weiterer Stand der Technik zu Polieraufschlammungen ist der US 2005/0 090 104 A1 entnehmbar.

[0004] Es besteht ein Bedarf für eine Polieraufschlammung, welche die modulare Entfernung von Barrieren zu Ultra-low-k-Dielektrika mit erhöhten Kupferentfernungsgeschwindigkeiten erreichen kann. Ferner besteht ein Bedarf für eine Aufschlammung, die eine Barriere mit einer gesteuerten Dielektrikumerosion und einem gesteuerten Kupfer-Dishing entfernen kann.

[0005] Gemäß Anspruch 1 umfasst die Erfindung in einem Aspekt eine wässrige Aufschlammung, die zum chemisch-mechanischen Polieren eines Halbleitersubstrats, das Kupferverbindungen aufweist, geeignet ist, umfassend 0,01 bis 25 Gew.-% eines Oxidationsmittels, 0,1 bis 50 Gew.-% Schleifmittelteilchen, 0,002 bis 3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 0,01 bis 10 Gew.-% eines Inhibitors zur Verminderung der statischen Ätzung der Kupferverbindungen, 0,001 bis 5 Gew.-% einer Phosphat-enthaltenden Verbindung zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,001 bis 10 Gew.-% eines Komplexmierungsmittels, das während des Polierens gebildet wird, und als Rest Wasser, wobei die wässrige Aufschlammung einen pH-Wert von mindestens 8 aufweist.

[0006] Gemäß Anspruch 4 umfasst die Erfindung in einem anderen Aspekt eine wässrige Aufschlammung, die zum chemisch-mechanischen Polieren eines Halbleitersubstrats, das Kupferverbindungen aufweist, geeignet ist, umfassend 0,05 bis 15 Gew.-% eines Oxidationsmittels, 0,1 bis 40 Gew.-% Siliziumdioxid-Schleifmittelteilchen, 0,002 bis 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 0,01 bis 5 Gew.-% eines Azol-Inhibitors zur Verminderung der statischen Ätzung der Kupferverbindungen, 0,01 bis 3 Gew.-% einer Phosphat-enthaltenden Verbindung zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,01 bis 5 Gew.-% eines organische Säure-Komplexmierungsmittels, das während des Polierens gebildet wird, und als Rest Wasser, wobei die wässrige Aufschlammung einen pH-Wert von 8 bis 12 aufweist.

[0007] Gemäß Anspruch 8 umfasst die Erfindung in einem anderen Aspekt eine wässrige Aufschlammung, die zum chemisch-mechanischen Polieren eines Halbleitersubstrats, das Kupferverbindungen aufweist, geeignet ist, umfassend 0,1 bis 10 Gew.-% eines Oxidationsmittels, 0,25 bis 35 Gew.-% Siliziumdioxid-Schleifmittelteilchen, 0,01 bis 1,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 0,01 bis 2 Gew.-% eines Benzotriazol-Inhibitors zur Verminderung der statischen Ätzung der Kupferverbindungen, 0,02 bis 2 Gew.-% einer Phosphat-enthaltenden Verbindung zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,01 bis 5 Gew.-% eines orga-

nische Säure-Komplexierungsmittels, das während des Polierens gebildet wird, und als Rest Wasser, wobei die wässrige Aufschlämmung einen pH-Wert von 9 bis 11,5 aufweist.

[0008] Es wurde gefunden, dass die Zugabe Phosphat-enthaltender Verbindungen zu einer Polyvinylpyrrolidon-enthaltenden Aufschlämmung die Kupferentfernungsgeschwindigkeit ohne einen negativen Einfluss auf die Barriere-, Low-k- und Ultra-low-k-Entfernungsgeschwindigkeiten von Halbleitersubstraten erhöhen kann. Für die Zwecke dieser Beschreibung umfassen Halbleitersubstrate Wafer mit Metallleiterverbindungen und Dielektrikummaterialien, die durch Isolatorschichten in einer Weise getrennt sind, die spezifische elektrische Signale erzeugen kann. Ferner verbessern diese Aufschlämmungen in unerwarteter Weise die Oberflächenrauigkeit des Wafers. Schließlich stellen diese Aufschlämmungen nach dem CMP-Verfahren einen stabilen Film bereit, der das Reinigen mit aggressiven Reinigungsmitteln ohne einen negativen Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit des Wafers erleichtert.

[0009] Die Aufschlämmung enthält auch 0,002 bis 3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon zur Barriereentfernung mit selektiven Entfernungsgeschwindigkeiten für Low-k-Dielektrikumfilme. In dieser Beschreibung sind alle Konzentrationen in Gewichtsprozent ausgedrückt, falls spezifisch nichts anderes angegeben ist. Vorzugsweise enthält die Aufschlämmung 0,002 bis 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon. Insbesondere enthält die Aufschlämmung 0,01 bis 1,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon. Für Anwendungen, bei denen eine Barriereentfernung mit einer mäßigen Low-k-Entfernungsgeschwindigkeit erforderlich ist, enthält die Aufschlämmung vorzugsweise weniger als 0,4 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon. Für Anwendungen, bei denen eine Barriereentfernung mit einer niedrigen Low-k-Entfernungsgeschwindigkeit erforderlich ist, enthält die Aufschlämmung vorzugsweise mindestens 0,4 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon. Dieses nichtionische Polymer erleichtert das Polieren von Low-k- und Ultra-low-k-Dielektrikumfilmen (typischerweise hydrophob) und Hartmaskendeckschichtfilmen.

[0010] Das Polyvinylpyrrolidon weist vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 1000000 auf. Für die Zwecke dieser Beschreibung bezieht sich das Gewichtsmittel des Molekulargewichts auf das Molekulargewicht, das mittels Gelpermeationschromatographie gemessen worden ist. Die Aufschlämmung weist mehr bevorzugt ein Molekulargewicht von 1000 bis 500000 und insbesondere ein Molekulargewicht von 2500 bis 50000 auf. Beispielsweise hat sich ein Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht im Bereich von 12000 bis 15000 als besonders effektiv erwiesen.

[0011] Die Aufschlämmung enthält 0,001 bis 5 Gew.-% einer Phosphat-Verbindung, ausgewählt aus mindestens einem von Ammoniumphosphat, Kaliumphosphat und Dikaliumphosphat.

[0012] Die bevorzugte Phosphat-Verbindung umfasst Ammoniumphosphat. Eine übermäßige Menge an Ammoniumphosphat kann jedoch übermäßige Mengen an freiem Ammonium in die Lösung einbringen. Eine übermäßige Menge an freiem Ammonium kann das Kupfer angreifen, so dass eine raue Metalloberfläche erzeugt wird. Zugegebene Phosphorsäure reagiert mit freien Alkalimetallen in situ, wie z. B. mit Kalium unter Bildung von Kaliumphosphatsalz und Dikaliumphosphatsalz, die besonders effektiv sind.

[0013] Die Kaliumverbindung stellt auch den Nutzen der Bildung eines Schutzfilms bereit, der Kupfer in aggressiven Post-CMP-Reinigungslösungen schützt. Beispielsweise weist der Post-CMP-Waferfilm eine ausreichende Integrität auf, um den Wafer in Lösungen mit einem pH-Wert von 12, die aggressive Kupferkomplexierungsmittel, wie z. B. Tetramethylammoniumhydroxid, Ethanolamin und Ascorbinsäure aufweisen, zu schützen.

[0014] Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.-% erleichtern auch die Entfernung von Barrierschichten, wie z. B. Tantal, Tantalnitrid, Titan und Titannitrid. Vorzugsweise enthält die Aufschlämmung 0,05 bis 15 Gew.-% eines Oxidationsmittels. Insbesondere enthält die Aufschlämmung 0,1 bis 10 Gew.-% eines Oxidationsmittels. Geeignete Oxidationsmittel umfassen z. B. Wasserstoffperoxid, Monopersulfate, Iodate, Magnesiumperphthalat, Peressigsäure und andere Persäuren, Persulfate, Bromate, Periodate, Nitrate, Eisen-salze, Cersalze, Mangan (Mn)(III)-, Mn(IV)- und Mn(VI)-Salze, Silbersalze, Kupfersalze, Chromsalze, Cobaltsalze, Halogene, Hypochlorite oder Kombinationen, die mindestens eines der vorstehend genannten Oxidationsmittel umfassen. Das bevorzugte Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid. Es sollte beachtet werden, dass das Oxidationsmittel der Polierzusammensetzung typischerweise unmittelbar vor der Verwendung zugesetzt wird und dass das Oxidationsmittel in diesen Fällen in einer separaten Packung enthalten ist und am Ort der Verwendung zugemischt wird. Dies ist insbesondere für instabile Oxidationsmittel wie z. B. Wasserstoffperoxid geeignet.

[0015] Die Einstellung der Menge an Oxidationsmittel, wie z. B. eines Peroxids, kann auch die Metallverbindingse Entfernungsgeschwindigkeit steuern. Beispielsweise erhöht die Erhöhung der Peroxidkonzentration die Kupferentfernungsgeschwindigkeit. Übermäßige Erhöhungen des Oxidationsmittels haben jedoch einen negativen Einfluss auf die Poliergeschwindigkeit.

[0016] Die Barrieremetall-Polierzusammensetzung umfasst ein Schleifmittel zur „mechanischen“ Entfernung des Barrierematerials. Das Schleifmittel ist vorzugsweise ein kolloidales Schleifmittel. Beispiele für Schleifmittel umfassen die folgenden: Anorganisches Oxid, Metallborid, Metallcarbid, Metallhydroxid, Metallnitrid oder eine Kombination, die mindestens eines der vorstehend genannten Schleifmittel umfasst. Geeignete anorganische Oxide umfassen z. B. Siliziumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumoxid (ZrO_2), Ceroxid (CeO_2), Manganoxid (MnO_2) und Gemische davon. Aluminiumoxid ist in vielen Formen erhältlich, wie z. B. alpha-Aluminiumoxid, gamma-Aluminiumoxid, delta-Aluminiumoxid und amorphes (nichtkristallines) Aluminiumoxid. Andere geeignete Beispiele von Aluminiumoxid sind Böhmit-Teilchen ($\text{AlO}(\text{OH})$ -Teilchen) und Gemische davon. Modifizierte Formen dieser anorganischen Oxide, wie z. B. Polymer-beschichtete anorganische Oxidteilchen können gegebenenfalls ebenso verwendet werden. Geeignete Metallcarbide, -boride und -nitride umfassen z. B. Siliziumcarbid, Siliziumnitrid, Siliziumcarbonitrid (SiCN), Borcarbid, Wolframcarbid, Zirkoniumcarbid, Aluminiumborid, Tantalcarbid, Titancarbid und Gemische, die mindestens eines der vorstehend genannten Metallcarbide, -boride und -nitride umfassen. Diamant kann gegebenenfalls ebenfalls als Schleifmittel verwendet werden. Alternative Schleifmittel umfassen auch Polymerteilchen und beschichtete Polymerteilchen. Das bevorzugte Schleifmittel ist Siliziumdioxid.

[0017] Das Schleifmittel hat eine Konzentration in der wässrigen Phase der Polierzusammensetzung von 0,1 bis 50 Gew.-%. Bei Schleifmittel-freien Lösungen unterstützt ein Kissen mit fixiertem Schleifmittel bei der Entfernung der Barrierschicht. Vorzugsweise beträgt die Schleifmittelkonzentration 0,1 bis 40 Gew.-%. Insbesondere beträgt die Schleifmittelkonzentration 0,25 bis 35 Gew.-%. Typischerweise erhöht die Erhöhung der Schleifmittelkonzentration die Entfernungsgeschwindigkeit von Dielektrikummaterialien und insbesondere die Entfernungsgeschwindigkeit von Low-k-Dielektrikummaterialien, wie z. B. eines Kohlenstoff-dotierten Oxids. Wenn beispielsweise ein Halbleiterhersteller eine erhöhte Low-k-Dielektrikum-Entfernungsgeschwindigkeit wünscht, dann kann die Erhöhung des Schleifmittelgehalts die Dielektrikum-Entfernungsgeschwindigkeit auf das gewünschte Niveau erhöhen.

[0018] Das Schleifmittel weist vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 250 nm auf, um ein übermäßiges Metall-Dishing und eine übermäßige Dielektrikumerosion zu verhindern. Für die Zwecke dieser Beschreibung bezieht sich die Teilchengröße auf die durchschnittliche Teilchengröße von kolloidalem Siliziumdioxid. Insbesondere weist das Siliziumdioxid eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 150 nm auf, um das Metall-Dishing und die Dielektrikumerosion weiter zu vermindern. Insbesondere entfernt eine durchschnittliche Schleifmittelteilchengröße von weniger als 75 nm das Barrieremetall mit einer akzeptablen Geschwindigkeit ohne übermäßige Entfernung des Dielektrikummaterials. Beispielsweise finden die geringste Dielektrikumerosion und das geringste Metall-Dishing mit einem kolloidalen Siliziumdioxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 20 bis 75 nm statt. Es besteht eine Tendenz dahingehend, dass die Verminderung der Größe des kolloidalen Siliziumdioxids die Selektivität der Lösung verbessert, jedoch auch dahingehend, dass die Barriereentfernungsgeschwindigkeit vermindert wird. Darüber hinaus kann das bevorzugte kolloidale Siliziumdioxid Additive, wie z. B. Dispergiermittel zur Verbesserung der Stabilität des Siliziumdioxids in sauren pH-Bereichen, umfassen. Ein solches Schleifmittel ist kolloidales Siliziumdioxid, das von AZ Electronic Materials France S. A. S., Puteaux, Frankreich, erhältlich ist.

[0019] Zusätzlich zu dem Inhibitor verhindern 0,001 bis 10 Gew.-% eines Komplexierungsmittels eine Ausfällung von Nichteisenmetallen. Insbesondere enthält die Aufschlämmung 0,01 bis 5 Gew.-% eines Komplexierungsmittels. Vorzugsweise ist das Komplexierungsmittel eine organische Säure. Erfindungsgemäß umfasst das Komplexierungsmittel die folgenden: Essigsäure, Zitronensäure, Ethylacetoacetat, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Salicylsäure, Natriumdiethyldithiocarbamat, Bernsteinsäure, Weinsäure, Thio-glykolsäure, Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Ethylendiamin, Trimethyldiamin, Malonsäure, Glutarsäure, 3-Hydroxybuttersäure, Propionsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, 3-Hydroxysalicylsäure, 3,5-Dihydroxysalicylsäure, Gallussäure, Gluconsäure, Brenzkatechin, Pyrogallol, Gerbsäure und Salze davon. Vorzugsweise wird das Komplexierungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Essigsäure, Zitronensäure, Ethylacetoacetat, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und Oxalsäure ausgewählt. Insbesondere ist das Komplexierungsmittel Zitronensäure.

[0020] Eine Zugabe von insgesamt 0,01 bis 10 Gew.-% Inhibitor vermindert die Entfernungsgeschwindigkeit von Kupferverbindungen und schützt das Kupfer vor einer statischen Ätzung. Für die Zwecke dieser Anmel-

dung bezieht sich die Kupferverbindung auf eine Verbindung, die mit Kupfer, das zufällige Verunreinigungen aufweist, oder Legierungen auf Kupferbasis ausgebildet ist. Die Einstellung der Konzentration eines Inhibitors stellt die Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindung durch Schützen des Metalls vor einem statischen Ätzen ein. Vorzugsweise enthält die Aufschlämmung 0,01 bis 5 Gew.-% Inhibitor. Insbesondere enthält die Lösung 0,01 bis 2 Gew.-% Inhibitor. Der Inhibitor kann aus einem Gemisch von Inhibitoren bestehen. Azol-Inhibitoren sind für Kupferverbindungen besonders effektiv. Typische Azol-Inhibitoren umfassen Benzotriazol (BTA), Mercaptobenzothiazol (MBT), Tolyltriazol und Imidazol. BTA ist ein besonders effektiver Inhibitor für Kupferverbindungen und Imidazol kann die Kupferentfernungsgeschwindigkeit erhöhen.

[0021] Die Polierzusammensetzung weist einen pH-Wert von mindestens 8 und als Rest Wasser auf. Vorzugsweise liegt der pH-Wert zwischen 8 und 12 und insbesondere zwischen 9 und 11,5. Darüber hinaus umfasst die Lösung als Rest insbesondere entionisiertes Wasser, um zufällige Verunreinigungen zu beschränken. Eine Quelle von Hydroxyionen, wie z. B. Ammoniak, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, stellt den pH-Wert auf den basischen Bereich ein. Insbesondere ist die Quelle von Hydroxyionen Kaliumhydroxid.

[0022] Gegebenenfalls kann die Aufschlämmung Verlaufmittel wie z. B. Chloride oder insbesondere Ammoniumchlorid, Puffer, Dispersionsmittel und grenzflächenaktive Mittel enthalten. Beispielsweise enthält die Aufschlämmung gegebenenfalls 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Ammoniumchlorid. Ammoniumchlorid stellt eine Verbesserung des Oberflächenaussehens bereit und es kann durch Erhöhen der Kupferentfernungsgeschwindigkeit auch die Kupferentfernung erleichtern.

[0023] Die Polierzusammensetzung kann gegebenenfalls auch Puffermittel wie z. B. verschiedene organische und anorganische Basen oder deren Salze mit einem pKa im pH-Bereich von mehr als 8 bis 12 umfassen. Die Polierzusammensetzung kann ferner gegebenenfalls Entschäumer wie z. B. nichtionische grenzflächenaktive Mittel, einschließlich Ester, Ethylenoxide, Alkohole, Ethoxylat, Siliziumverbindungen, Fluorverbindungen, Ether, Glykoside und deren Derivate und dergleichen umfassen. Der Entschäumer kann auch ein amphoterer grenzflächenaktives Mittel sein. Die Polierzusammensetzung kann gegebenenfalls Biozide, wie z. B. KordekTM MIX (9,5–9,9% Methyl-4-isothiazolin-3-on, 89,1–89,5% Wasser und $\leq 1,0$ entsprechendes Reaktionsprodukt) oder KathonTM ICP III enthalten, das als Wirkstoffe 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on und 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on enthält, die jeweils von Rohm and Haas Company hergestellt werden (Kathon und Kordek sind Marken von Rohm and Haas Company).

[0024] Vorzugsweise poliert die Aufschlämmung ein Halbleitersubstrat durch Aufbringen der Aufschlämmung auf ein Halbleitersubstrat dadurch, dass eine Andruckkraft von 21 kPa oder weniger auf ein Polierkissen ausgeübt wird. Die Andruckkraft stellt die Kraft des Polierkissens gegen das Halbleitersubstrat dar. Das Polierkissen kann eine Kreisform, eine Bandform oder eine Bahnkonfiguration aufweisen. Diese niedrige Andruckkraft ist insbesondere zum Planarisieren des Halbleitersubstrats zur Entfernung eines Barrierematerials von dem Halbleitersubstrat geeignet. Insbesondere findet das Polieren mit einer Andruckkraft von weniger als 15 kPa statt.

Beispiele

[0025] Eine Reihe von drei Vergleichsaufschlämmungen (A bis C) und drei Referenzbeispielen (1 bis 3), die als Rest mit entionisiertem Wasser gemischt sind, ist nachstehend in der Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Aufschlammung	NH ₄ Cl (Gew.-%)	CA (Gew.-%)	PVP (Gew.-%)	Imidazol (Gew.-%)	BTA (Gew.-%)	Biozid (Gew.-%)	H ₃ PO ₄ (Gew.-%)	pH	Siliziumdioxid (Gew.-%)	H ₂ O ₂ (Gew.-%)
A	0,01	0,3	0,4	0,8	0,05	0,005		10,50	14	0,8
B	0,01	0,3	0,4		0,03	0,005		9,50	16	0,4
C	0,01	0,3	0,7		0,03	0,005		9,50	18	0,4
1	0,01	0,3	0,4		0,02	0,005	0,1	10,50	14	0,4
2	0,01	0,3	0,4		0,05	0,005	0,1	10,50	14	0,8
3	0,01	0,3	0,4		0,05	0,005	0,2	10,50	14	0,8

CA = Zitronensäure, PVP = Polyvinylpyrrolidon, BTA = Benzotriazol, Biozid = Kordek™ MLX, von Rohm and Haas Company hergestellt (9,5 - 9,9 % Methyl-4-isothiazolin-3-on, 89,1 - 89,5 % Wasser und ≤ 1,0 entsprechendes Reaktionsprodukt), Siliziumdioxid = 1501-50 a 50 nm Siliziumdioxid von AZ Electronic Materials France S.A.S., Puteaux, Frankreich.

Referenzbeispiel 1

[0026] Bei Poliertests wurden 200 mm-Schichtwafer aus Coral™-Kohlenstoff-dotiertem Oxid von Novellus Systems Inc., TEOS-Dielektrikum, Tantalnitrid und elektroplattiertem Kupfer verwendet. Topographische Daten ergeben sich aus dem Polieren von Schichtwafern mit IC1010™- und geprägten Politex™-Polierkissen von Rohm and Haas Electronic Materials CMP Technologies.

[0027] Die Schichtwafer wurden mit einer MIRRA™-Polierplattform des Rotationstyps poliert. Bei dem Kupferpolieren des ersten Schritts wurde eine Eternal-Aufschlammung EPL2360 mit einem IC1010™-Polierkissen auf Andruckplatten 1 und 2 verwendet. Die Kissenkonditioniereinrichtung ist die Kinik AD3CG-181060-Gitterdiamantkonditionierscheibe. Die Polierbedingungen für die Andruckplatte 1 waren eine Andruckplattengeschwindigkeit von 93 U/min, eine Trägergeschwindigkeit von 21 U/min und eine Andruckkraft von 4 psi (27,6 kPa) und für die Andruckplatte 2 eine Andruckplattengeschwindigkeit von 33 U/min, eine Trägergeschwindigkeit von 61 U/min und eine Andruckkraft von 3 psi (20,7 kPa). Die Polierbedingungen für die Andruckplatte 3 waren eine Andruckkraft von 1,5 psi (10,3 kPa), eine Andruckplattengeschwindigkeit von 93 U/min und eine Trägergeschwindigkeit von 87 U/min mit einer Aufschlammungsströmungsgeschwindigkeit von 200 ml/min unter Verwendung von Hi-geprägten Politex™-Polierkissen.

[0028] Die Entfernungsgeschwindigkeiten wurden aus der Filmdicke vor und nach dem Polieren berechnet. Alle optisch transparenten Filme wurden unter Verwendung einer ellipsometrischen Tencor SM300-Messvorrichtung gemessen, die bei $170 \times 10^{-6} \Omega$ für Kupfer und bei $28000 \times 10^{-6} \Omega$ für Tantalnitrid konfiguriert war. Wafertopographiedaten wurden unter Verwendung eines Dektak Veeco V200SL Stylus-Profilometer gesammelt. Alle angegebenen Entfernungsgeschwindigkeiten sind in der Einheit Å/min angegeben.

Tabelle 2

Aufschlammung	Siliziumdioxid (Gew.-%)	pH	H ₂ O ₂ (Gew.-%)	durchschnittl. TEOS (Å/min)	Cu (Å/min)	TaN (Å/min)	CDO (Å/min)
A	14	10,5	0,8	701	356	591	361
B	16	9,5	0,4	626	281	451	350
C	18	9,5	0,4	637	321	462	312
1	14	10,5	0,4	840	380	760	450
2	14	10,5	0,8	804	329	705	382
3	14	10,5	0,8	842	447	769	419

[0029] Die Tabelle 2 veranschaulicht, dass Imidazol und Phosphorsäure die Kupferentfernungsgeschwindigkeit mit einer gewissen TEOS-Zunahme fördern. Bei den getesteten pH-Niveaus vereinigt sich jedoch Phosphorsäure mit Kalium unter Bildung von Kaliumphosphat und Dikaliumphosphat. Bei einem Vergleich von Aufschlammung B in der Tabelle 2 mit der Aufschlammung C erhöhen sich alle Entfernungsgeschwindigkeiten aufgrund eines höheren Gehalts an Schleifmittel mit Ausnahme der CDO-Entfernungsgeschwindigkeit aufgrund des erhöhten Polyvinylpyrrolidons in der Aufschlammung C. Ein Vergleich der Aufschlammung B (kein Kupfer-Beschleunigungsmittel) mit der Aufschlammung A (Imidazol-Beschleunigungsmittel) und den Aufschlammungen 1, 2 und 3 in der Tabelle 2 (Phosphat-Beschleunigungsmittel) zeigt, dass die Kupferentfernungsgeschwindigkeit aufgrund dieser Beschleunigungsmittel zunimmt.

[0030] Die nachstehende Tabelle 3 enthält AFM-Oberflächenrauheitsmessungen nach dem Reinigen mit ESC 784, das von ATMI geliefert wird.

Tabelle 3

Aufschlammung	P. V. (nm)	RMS (nm)	RA (nm)
A	23,15	0,459	0,215
B	3,32	0,312	0,243
C	3,16	0,226	0,175
1	8,80	0,311	0,229
2	3,49	0,245	0,188
3	4,14	0,246	0,190

[0031] Die Daten von Tabelle 3 veranschaulichen, dass Kaliumverbindungen Schichtwafer bezogen auf Aufschlammungen, die Imidazol enthielten, mit einer verbesserten Oberflächenrauheit polierten. Ein Vergleich

der RMS-Oberflächenrauigkeit der Aufschlämmung B (kein Beschleunigungsmittel) in der Tabelle 3 mit der Aufschlämmung A (Imidazol-Beschleunigungsmittel) zeigt, dass die Formulierung A zur Erzeugung einer rauen Oberfläche nach dem Post-CMP-Reinigen (in diesem Fall mit ESC 784 gereinigt, das von ATMI geliefert wird) verwendet werden kann. Ein Vergleich der Aufschlämmung B (kein Beschleunigungsmittel) mit den Aufschlämmungen 1, 2 und 3 (Phosphat-Beschleunigungsmittel) zeigt, dass die Oberflächenrauigkeit nach dem Post-CMP-Reinigen mittels Aufschlämmungen, bei denen dieses Beschleunigungsmittel eingesetzt wird, vermindert werden kann.

Patentansprüche

1. Wässrige Aufschlämmung, die zum chemisch-mechanischen Polieren zur Entfernung eines Barrierematerials eines Halbleitersubstrats, das Kupferverbindungen aufweist, geeignet ist, umfassend 0,01 bis 25 Gew.-% eines Oxidationsmittels, 0,1 bis 50 Gew.-% Schleifmittelteilchen, 0,002 bis 3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 0,01 bis 10 Gew.-% eines Inhibitors zur Verminderung der statischen Ätzung der Kupferverbindungen, 0,001 bis 5 Gew.-% einer Phosphat-Verbindung, ausgewählt aus mindestens einem von Ammoniumphosphat, Kaliumphosphat und Dikaliumphosphat, zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Ammoniumchlorid zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,001 bis 10 Gew.-% eines Komplexmierungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Zitronensäure, Ethylacetoacetat, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Salicylsäure, Natriumdiethyldithiocarbamat, Bernsteinsäure, Weinsäure, Thioglykolsäure, Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Ethylendiamin, Trimethyldiamin, Malonsäure, Glutarsäure, 3-Hydroxybuttersäure, Propionsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, 3-Hydroxysalicylsäure, 3,5-Dihydroxysalicylsäure, Gallussäure, Gluconsäure, Brenzkatechin, Pyrogallol, Gerbsäure und Salze davon, und als Rest Wasser, wobei die wässrige Aufschlämmung einen pH-Wert von mindestens 8 aufweist.

2. Wässrige Aufschlämmung nach Anspruch 1, bei der das Polyvinylpyrrolidon ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 1000000 aufweist.

3. Wässrige Aufschlämmung nach Anspruch 1, wobei die Aufschlämmung Siliziumdioxid-Schleifmittelteilchen umfasst.

4. Wässrige Aufschlämmung, die zum chemisch-mechanischen Polieren zur Entfernung eines Barrierematerials eines Halbleitersubstrats, das Kupferverbindungen aufweist, geeignet ist, umfassend 0,05 bis 15 Gew.-% eines Oxidationsmittels, 0,1 bis 40 Gew.-% Siliziumdioxid-Schleifmittelteilchen, 0,002 bis 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 0,01 bis 5 Gew.-% eines Azol-Inhibitors zur Verminderung der statischen Ätzung der Kupferverbindungen, 0,01 bis 3 Gew.-% einer Phosphat-Verbindung, ausgewählt aus mindestens einem von Ammoniumphosphat, Kaliumphosphat und Dikaliumphosphat, zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Ammoniumchlorid zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,01 bis 5 Gew.-% eines organische Säure-Komplexmierungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Zitronensäure, Ethylacetoacetat, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Salicylsäure, Natriumdiethyldithiocarbamat, Bernsteinsäure, Weinsäure, Thioglykolsäure, Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Ethylendiamin, Trimethyldiamin, Malonsäure, Glutarsäure, 3-Hydroxybuttersäure, Propionsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, 3-Hydroxysalicylsäure, 3,5-Dihydroxysalicylsäure, Gallussäure, Gluconsäure, Brenzkatechin, Pyrogallol, Gerbsäure und Salze davon, und als Rest Wasser, wobei die wässrige Aufschlämmung einen pH-Wert von 8 bis 12 aufweist.

5. Wässrige Aufschlämmung nach Anspruch 4, bei der das Polyvinylpyrrolidon ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 500000 aufweist.

6. Wässrige Aufschlämmung nach Anspruch 4, wobei die Aufschlämmung Siliziumdioxid-Schleifmittelteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von weniger als 100 nm umfasst.

7. Wässrige Aufschlämmung nach Anspruch 4, bei der die Phosphat-Verbindung Dikaliumphosphat ist.

8. Wässrige Aufschlämmung, die zum chemisch-mechanischen Polieren zur Entfernung eines Barrierematerials eines Halbleitersubstrats, das Kupferverbindungen aufweist, geeignet ist, umfassend 0,1 bis 10 Gew.-% eines Oxidationsmittels, 0,25 bis 35 Gew.-% Siliziumdioxid-Schleifmittelteilchen, 0,01 bis 1,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 0,01 bis 2 Gew.-% eines Benzotriazol-Inhibitors zur Verminderung der statischen Ätzung der Kupferverbindungen, 0,02 bis 2 Gew.-% einer Phosphat-Verbindung, ausgewählt aus mindestens einem von Ammoniumphosphat, Kaliumphosphat und Dikaliumphosphat, zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der

Kupferverbindungen, 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Ammoniumchlorid zur Erhöhung der Entfernungsgeschwindigkeit der Kupferverbindungen, 0,01 bis 5 Gew.-% eines organische Säure-Komplexierungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Zitronensäure, Ethylacetoacetat, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Salicylsäure, Natriumdiethyldithiocarbamat, Bernsteinsäure, Weinsäure, Thioglykolsäure, Glycin, Alanin, Asparaginsäure, Ethylendiamin, Trimethyldiamin, Malonsäure, Glutarsäure, 3-Hydroxybuttersäure, Propionsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, 3-Hydroxysalicylsäure, 3,5-Dihydroxysalicylsäure, Gallussäure, Gluconsäure, Brenzkatechin, Pyrogallol, Gerbsäure und Salze davon, und als Rest Wasser, wobei die wässrige Aufschlämmung einen pH-Wert von 9 bis 11,5 aufweist.

9. Wässrige Aufschlämmung nach Anspruch 8, bei der das Komplexierungsmittel Zitronensäure ist.
10. Wässrige Aufschlämmung nach Anspruch 8, bei der die Phosphat-Verbindung Dikaliumphosphat ist.

Es folgen keine Zeichnungen