



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1609156 B

(45) 授权公告日 2012.03.28

(21) 申请号 200410055841.9

审查员 张浥静

(22) 申请日 2004.08.04

(30) 优先权数据

10/634,437 2003.08.05 US

(73) 专利权人 CMP 罗姆和哈斯电子材料控股公
司

地址 美国特拉华

(72) 发明人 刘振东 J·曲安慈

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C09G 1/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于抛光半导体层的组合物

(57) 摘要

包含用于限制互连金属去除的腐蚀抑制剂且
具有酸性 pH 的水性抛光组合物。该组合物包含与



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 和 R_4 是原子团, R_1 具有 2 至 15 个碳原子的碳链长度。该包含有机物的铵盐具有一定浓度, 该浓度可加速 TEOS 的去除而减少至少一种选自 SiC, SiCN, Si_3N_4 和 SiCO 的覆层的去除。

1. 水性抛光组合物,以重量百分数计,所述组合物包含:
具有用硝酸、硫酸、盐酸或磷酸调节的 2-4 的酸性 pH;
0.05-15 的胶态二氧化硅研磨剂颗粒;
0.1-5 的过氧化氢;
0.25-1 苯并三唑;以及
0.001-3 的包含有机物的铵盐,所述包含有机物的铵盐选自硝酸四乙铵,氟化四丁铵和它们的混合物。
2. 权利要求 1 的组合物,其中该抛光组合物具有用硝酸调节的 pH。
3. 用于从半导体衬底上去除一层的方法,该方法包括:
将水性抛光组合物涂覆到该半导体衬底上,该水性抛光组合物包含权利要求 1 所述的组合物;和
用抛光垫对含氧化硅层进行抛光,以便从该半导体衬底上除去该含氧化硅层。
4. 权利要求 3 的方法,该方法包括在去除含氧化硅层之前使用该水性抛光组合物抛光阻挡层的另外的步骤。

用于抛光半导体层的组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及用于改变半导体器件中含氧化硅层的去除速率的抛光组合物。本公开同时涉及用于从底层如 SiC, SiCN, Si₃N₄ 或 SiCO 上去除含氧化硅层的化学机械平坦化 (CMP) 工艺。

背景技术

[0002] 芯片制造商使用多重化学-机械-平坦化 (CMP) 步骤来平坦化晶片以促进平坦衬底表面的生产。这些平坦表面有利于多层集成电路的生产,且不会产生将电介质涂覆到不平坦衬底上时形成的有害畸变。

[0003] 典型地以两步程序进行该 CMP 工艺以便改善抛光性能。首先,该抛光工艺使用特别设计的“第一步”浆料快速去除互连金属,例如铜。在这个最初的铜去除步骤之后,“第二步”浆料去除阻挡层。典型地,该第二步浆料具有选择性,可除去阻挡层而不会使该互连金属“凹陷”(dishing) 从而对互连结构的物理结构或电性能产生有害影响。阻挡层的去除速率与金属互连或介电层的去除速率的比值被称为选择系数。对本说明书而言,去除速率是指每单位时间厚度的变化,例如埃每分钟。

[0004] 去除阻挡层之后,该浆料可典型去除底层,例如含氧化硅的材料。对于本发明,含氧化硅材料包括由硅烷衍生的材料例如原硅酸四乙酯 (TEOS) 和除了 SiCO 或 SiOC 的其它用于生产半导体的含氧化硅涂层。遗憾的是,以快的去除速率去除含氧化硅材料的浆料倾向于以无法接受的去除速率同时除去下面的掩模 (mask),封盖层 (cap),抗反射覆层和电介质,特别是低 k 和超低 k 电介质。这些底层的非控制去除会对集成电路的最终性能产生有害影响。

[0005] CMP 抛光组合物包含用于铜去除配方的醇胺成份。例如,Steckenrider 等人在美国公开 20020032987 中公开了具有 9 到 10.5 的 pH 的金属抛光组合物,该组合物含有醇胺。这种组合物具有大于 100 的多晶硅相对绝缘层的选择性。然而,这些抛光组合物使用了具有大于或等于 400 纳米尺寸的研磨颗粒,而且对于含氧化硅的层例如 TEOS 掩模层,没有显示出所需的选择性。

[0006] 在一些低 k 电介质和超低 k 集成方案 (scheme) 中,在电介质之上沉积封盖材料以保护该电介质不受机械损伤。然后在该封盖层之上的掩模层如 TEOS,通过用图案腐蚀工艺除去该掩模层从而在该集成电路内限定电介质或互连金属的区域。腐蚀之后,用阻挡层覆盖该衬底然后用金属层,例如铜,填充该通道或过孔。对于有效的 CMP,这些半导体集成方案典型需要掩模层如 TEOS 掩模层的选择性去除,并具有低水平的金属互连凹陷和最小限度的底部封盖层去除。然而对于一些集成方案,同时除去较低的封盖层并在低 k 电介质上停止是有利的。

[0007] 因为含氧化硅的层如 TEOS 相比低 k 和超低 k 材料具有较高的介电常数,所以应使这些 TEOS 层尽可能的薄以便维持该晶片低的有效介电常数。然而因为较厚的 TEOS 层可改善 CMP 集成的工艺控制,所选的最终厚度显示了这两个竞争作用的折中。由这种折中产生

的“厚”TEOS 层需要具有有效掩模层去除步骤的抛光组合物,该步骤具有受控的互连金属去除速率。

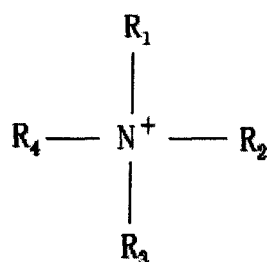
[0008] 总之,这些半导体集成方案需要含氧化硅层的选择性去除,该去除具有有效的去除速率而且可在下面的封盖层或介电层上停止。鉴于这些考虑,存在提供可容许含氧化硅层的受控去除的抛光组合物的需求。另外,存在去除含氧化硅层如 TEOS 掩模层,且具有减少的缺陷的持续需求。

[0009] 此外,由于半导体制造商依赖于不同的集成方案和低 k/ 超低 k 材料,半导体用户对该 CMP 浆料有不同的要求。这些不同的集成方案致使配置通用的抛光溶液极为困难。因此,调节含氧化硅层,封盖层,以及金属互连例如铜的去除速率以满足多种集成方案也是有效的。

发明内容

[0010] 本发明提供了一种水性抛光组合物,该组合物包含用于限制互连金属的去除的腐蚀抑制剂;具有酸性 pH;且包含与

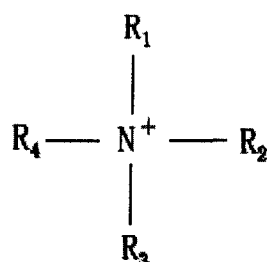
[0011]



[0012] 构成的包含有机物的铵盐, R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 是原子团, R_1 具有 2 至 15 个碳原子的碳链长度且该包含有机物的铵盐具有一定浓度,在使用至少一种小于 21.7kPa 的抛光压力的情况下,该浓度能加速 TEOS 的去除并能减少选自 SiC, SiCN, Si_3N_4 和 SiCO 的至少一种覆层的去除。

[0013] 本发明同时包括用于从半导体衬底上除去一层的方法,该方法包括:将水性抛光组合物涂覆到该半导体衬底上,该水性抛光组合物包含与

[0014]



[0015] 构成的包含有机物的铵盐, R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 是原子团, R_1 具有 2 至 15 个碳原子的碳链长度以便加速含氧化硅层的去除;和用抛光垫对含氧化硅层进行抛光,以便从该半导体衬底上除去该含氧化硅层。

附图说明

[0016] 图 1 是 TEOS 的去除速率与抛光组合物中硝酸钾和铵盐的添加浓度的关系的图解

表示。

[0017] 图 2 是碳氮化硅 (SiCN) 的去除速率与抛光组合中硝酸钾和铵盐的摩尔添加浓度的关系的图解表示。

[0018] 图 3 是初始抛光组合物的 ζ 电位与初始抛光组合中硝酸钾或铵盐浓度的关系的图解表示。

[0019] 图 4 是 TEOS 的去除速率与初始抛光组合中铵盐的摩尔添加浓度的关系的图解表示。

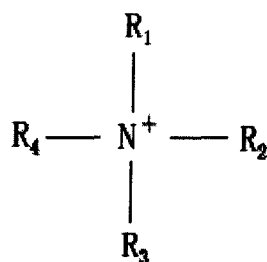
[0020] 图 5 是氮化钽 (TaN) 的去除速率与初始抛光组合中铵盐的摩尔添加浓度的关系的图解表示。

[0021] 图 6 是说明碱性常规浆料和含铵盐的酸性浆料之间的薄铜板晶片缺陷的比较的图示。

具体实施方式

[0022] 已发现铵盐有利于在酸性 pH 水平上受控的含氧化硅层如 TEOS 层的去除速率,从而容许控制该含氧化硅材料的去除速率。该铵盐是与化合物形成的有机铵盐,以包括下列结构:

[0023]



[0024] R_1, R_2, R_3 和 R_4 是可以相同或者不同的基团。该组合在酸性 pH 下起作用,这时该铵化合物发生离子化。阴离子的实例包括,硝酸根,硫酸根,卤离子(例如溴离子,氯离子,氟离子和碘离子),柠檬酸根,磷酸根,草酸根,苹果酸根,葡萄糖酸根,氢氧根,乙酸根,硼酸根,乳酸根,硫氰酸根,氰酸根,磺酸根,硅酸根,全卤化物离子(例如过溴酸根,高氯酸根和高碘酸根),铬酸根,和包含至少一种前述阴离子的混合物。可以将该盐直接加入该组合或者在原位形成该盐。例如,将氢氧化四甲铵加入到 pH 为 2.5 的硝酸溶液中可形成硝酸四甲铵。

[0025] 优选的铵盐组合是氢氧化四丁铵与氢氟酸反应形成的。这种组合在低 pH 水平发生反应从而形成氟化四丁铵盐。虽然不清楚确切的机制(该氟化物盐离解从而在溶液中提供氟离子),但溶液中包含有机氟化铵盐可进一步加快 TEOS 的去除速率。

[0026] R_1 是具有 2 到 15 个碳原子的碳链长度的有机物。更优选地, R_1 具有 2 到 10 的碳链长度。最优选地, R_1 具有 2 到 5 个碳原子的碳链长度。该有机物 R_1 可以是取代或非取代芳基,烷基,芳烷基,或烷芳基。

[0027] 优选地, R_2, R_3 和 R_4 是有机化合物,例如取代或非取代芳基,烷基,芳烷基,或烷芳基;或氢。如果 R_2, R_3 或 R_4 是有机化合物,这时该有机化合物优选具有 2 至 15 个碳原子的碳链长度;更优选地,该化合物具有 2 至 10 个碳原子的碳链长度;且最优选地该化合物具有 2 到 5 个碳原子的碳链长度。

[0028] 用于构成铵盐的适合化合物包括四乙铵,四丁铵,苄基三丁铵,苄基三甲铵,苄基三乙铵,二烯丙基二甲铵,甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯,甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯,甲基丙烯酰氧基乙基三甲铵,3-(甲基丙烯酰胺基)丙基三甲铵,三亚乙基四胺,四甲胍,己胺和包含至少一种前述铵盐的混合物。具体的铵盐包括硝酸四乙铵,氟化四丁铵,硝酸四乙铵,氟化四乙胺,氯化苄基三丁铵,氯化苄基三甲铵,氯化苄基三乙铵,氯化二烯丙基二甲铵,氯化二烯丙基二乙胺,甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯,甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯,硫酸甲基丙烯酰氧基乙基三甲铵,氯化甲基丙烯酰氧基乙基三甲铵,氯化3-(甲基丙烯酰胺基)丙基三甲铵,三亚乙基四胺,四甲胍,己胺和包含上述至少一种的混合物。优选的铵盐是四乙铵盐,四丁铵盐,苄基三丁铵盐,苄基三甲铵盐和苄基三乙铵盐。

[0029] 该铵盐存在的量是 0.001 重量百分比 (wt%) 至 3wt%。对于本发明,所有的浓度以基于该抛光组合物的总重量的重量百分比表示,除非另外明确注明。优选地,该铵盐以大于或等于 0.02wt% 的量存在,且优选大于或等于 0.05wt%。此外该范围内理想的量是小于或等于 2wt%,优选小于或等于 1wt%,且更优选小于或等于 0.5wt%。

[0030] 该抛光组合物可以选择性地包含最高 25wt% 的研磨剂以促进氧化硅的去除或阻挡层和氧化硅一起的去除——这取决于该集成方案,该抛光组合物可用来去除掩模层,或者首先去除阻挡层然后去除含氧化硅层。该抛光组合物可选包含用于“机械”去除阻挡层的研磨剂。该研磨剂优选是胶态研磨剂。研磨剂的实例包括无机氧化物,金属硼化物,金属碳化物,金属氮化物,聚合物颗粒和包含前述至少一种的混合物。适合的无机氧化物包括,例如二氧化硅 (SiO_2),氧化铝 (Al_2O_3),氧化锆 (ZrO_2),二氧化铈 (CeO_2),氧化锰 (MnO_2),或包含至少一种前述氧化物的混合物。如果需要,也可以使用这些无机氧化物的改良形式,例如聚合物包覆的无机氧化物颗粒和无机物包覆的颗粒。适合的金属碳化物,硼化物和氮化物包括,例如碳化硅,氮化硅,碳氮化硅 (SiCN),碳化硼,碳化钨,碳化锆,硼化铝,碳化钽,碳化钛,或者包含至少一种前述金属碳化物、硼化物和氮化物的混合物。如果需要也可以使用金刚石作为研磨剂。可选的研磨剂还包括聚合物颗粒和包覆的聚合物颗粒。优选的研磨剂是二氧化硅。

[0031] 希望以基于该抛光组合物的全部重量的 0.05wt% 至 15wt% 的量使用该研磨剂。在这个范围之内,使该研磨剂的存在量大于或等于 0.1wt% 是理想的,且优选大于或等于 0.5wt%。在这个范围之内,同时希望该量小于或等于 10wt%,且优选小于或等于 5wt%。

[0032] 该研磨剂具有小于或等于 150 纳米 (nm) 的平均颗粒尺寸,以防止过度的金属凹陷和电介质腐蚀。就本说明书而言,颗粒尺寸是指该研磨剂的平均颗粒尺寸。使用具有小于或等于 100nm 的平均颗粒尺寸的胶态研磨剂是理想的,优选小于或等于 50nm,且更优选小于或等于 40nm。使用具有小于或等于 40nm 的平均颗粒尺寸的胶态二氧化硅有利于产生最少的电介质腐蚀和金属凹陷。将该胶态研磨剂的尺寸减小到小于或等于 40nm,趋于提高该抛光组合物的选择性;但同时趋于减小阻挡层的去除速率。另外,优选的胶态研磨剂可以包含添加剂,例如分散剂,表面活性剂和缓冲剂,以提高在酸性 pH 范围内该胶态研磨剂的稳定性。一种这样的胶态研磨剂是购自法国 Puteaux Clariant S.A. 的胶态二氧化硅。该化学机械平坦化组合物还可选择性包含配位剂,螯合剂,pH 缓冲剂,杀菌剂和消泡剂。

[0033] 如果该抛光组合物不包含研磨剂,这时垫的选择和调整对于化学机械平坦化 (CMP) 工艺变得更为重要。例如,对于一些无研磨剂组合物,固定的研磨垫可提高抛光性能。

[0034] 可选地,氧化剂的使用有利于优化阻挡层,例如钽,氮化钽,钛和氮化钛的去除速率。适合的氧化剂包括,例如过氧化氢,单过硫酸盐,碘酸盐,过邻苯二甲酸镁,过乙酸和其它过酸,过硫酸盐,溴酸盐,高碘酸盐,硝酸盐,铁盐,铈盐,锰(Mn)(III), Mn(IV) 和 Mn(VI) 盐,银盐,铜盐,铬盐,钴盐,卤素,次氯酸盐,或包含至少一种前述氧化剂的混合物。优选的氧化剂是过氧化氢。应注意的是典型就在使用之前将该氧化剂加入该抛光组合物中,且在这种情形下将该氧化剂包含于单独的包装内。

[0035] 0 到 10wt% 用量的氧化剂是理想的。在这个范围之内,大于或等于 0.1wt% 量的氧化剂是理想的。此外在这个范围内小于或等于 5wt% 量的氧化剂是理想的。最优选地,该组合物包含 0.1 至 5wt% 的氧化剂。调整氧化剂如过氧化物的量还可以控制金属互连的去除速率。例如,提高过氧化物的浓度可以提高铜的去除速率。然而,氧化剂的过度增加会对抛光速率产生有害的影响。

[0036] 该抛光组合物具有可产生高的阻挡层去除速率的酸性 pH。适合用于该互连的金属包括,例如铜,铜合金,金,金合金,镍,镍合金,铂族金属,铂族金属合金,银,银合金,钨,钨合金和包含至少一种前述金属的混合物。优选的互连金属是铜。在使用例如过氧化氢的氧化剂的酸性抛光组合物和浆料中,主要由于铜的氧化,铜的去除速率和静态腐蚀速率都较高。为了减小互连金属的去除速率,该抛光组合物使用了腐蚀抑制剂。该腐蚀抑制剂的作用是减少互连金属的去除。通过减少互联金属的凹陷从而有助于改善抛光性能。

[0037] 该抑制剂的存在量典型为最高 6wt%——该抑制剂可以是对于该互联金属的单一抑制剂或其抑制剂的混合物。在这个范围之内,含有大于或等于 0.0025wt% 量的抑制剂是理想的,优选大于或等于 0.25wt%。在这个范围之内小于或等于 4wt% 的量也是理想的,且优选小于或等于 1wt%。优选的腐蚀抑制剂是苯并三唑(BTA)。在一个实施方案中,该抛光组合物可以包含相对大量的 BTA 抑制剂以减小该互连的去除速率。在 0.25wt% 以上的 BTA 浓度中,可以不必添加辅助的腐蚀抑制剂。优选的 BTA 浓度是 0.0025 至 2wt%。

[0038] 另外的腐蚀抑制剂包括表面活性剂,例如阴离子表面活性剂,非离子表面活性剂,两性表面活性剂和聚合物,或有机化合物,例如唑系(azoles)。适合的阴离子表面活性剂包括例如含有例如磺酸根,硫酸根,羧酸根,磷酸根,或这些官能团的衍生物的官能团的表面活性剂,或包含至少一种前述表面活性剂的混合物。优选的阴离子表面活性剂是十二烷基苯磺酸钠。适合的非离子表面活性剂包括,例如硅基化合物,氟基化合物,酯,环氧乙烷,醇,乙氧基化物,醚,配糖体,或这些化合物的衍生物,或包含至少一种前述非离子表面活性剂的混合物。适合的两性表面活性剂或聚合物包括,例如聚羧酸酯和它们的衍生物,聚丙烯酰胺和它们的衍生物,纤维素,聚乙烯醇和它们的衍生物,和聚乙烯吡咯烷酮和它们的衍生物。可以用作抑制剂或用于抑制剂混合物中的适合的唑系包括,例如甲基苯基三唑(TTA),咪唑和它们的混合物。最优选的辅助腐蚀抑制剂是甲基苯基三唑。

[0039] 该抛光组合物还包含无机或有机 pH 调节剂以便将该抛光组合物的 pH 降至小于或等于 5 的酸性 pH。适合的无机 pH 调节剂包括,例如硝酸,硫酸,盐酸,磷酸或包含至少一种前述无机 pH 调节剂的混合物。优选的 pH 调节剂是硝酸(HNO_3)。

[0040] 该抛光组合物在酸性 pH 下起作用。该抛光组合物的 pH 优选小于或等于 5。在这个范围之内大于或等于 1,优选大于或等于 1.5 的 pH 是理想的。在这个范围之内小于或等于 4,优选小于或等于 3 的 pH 同样是理想的。对于该抛光组合物最优选的 pH 是 2 至 3。

[0041] 在小于 3 的 pH 下,该抛光组合物能够提供高的阻挡层金属去除速率,即使该抛光组合物中只包含相对低的重量百分比的研磨剂。通过减少研磨剂所引起的不希望的缺陷例如划痕,这种低的研磨剂浓度可以提高 CMP 工艺的抛光性能。例如小至约 10nm 的颗粒尺寸仍可提供可接受的阻挡层去除速率。通过使用具有相对小的颗粒尺寸的研磨剂并以低的研磨剂浓度配置该抛光组合物,可进一步减少抛光缺陷。

[0042] 可选地,该抛光组合物可以包含螯合剂或配位剂,以便相对于阻挡层金属的去除速率调节铜的去除速率。该螯合剂可以通过与铜形成螯合金属配合物从而提高铜的去除速率。适合的螯合剂包括,例如羧酸,氨基酸和它们的衍生物,或包含至少一种前述螯合剂的混合物。优选地,存在于该抛光组合物中的螯合剂的量是小于或等于 2wt%,基于该抛光组合物的总重量。可选地,该抛光组合物还可以包含缓冲剂例如各种有机酸和无机酸,和氨基酸或它们的盐,且具有 1.5 到小于 3 范围的以 pH 表示的 pKa。可选地,该抛光组合物可进一步包含消泡剂,例如非离子表面活性剂,包括酯,环氧乙烷,醇,乙氧基化物,硅化合物,氟化合物,醚,配糖体和它们的衍生物。该消泡剂还可以是两性表面活性剂。

[0043] 该抛光组合物可使该 CMP 设备在 2.5 至 15 千帕 (kPa) 的低压下工作。在这个范围内,优选 3 至 12kPa 的压力。该低 CMP 垫压可通过减少划痕和其它不希望的抛光缺陷来改善抛光性能,并最大程度上减小对脆性材料的损伤。例如,当暴露于高应力时,低介电常数的材料会破裂和剥离。此外,由该抛光组合物获得的高阻挡层金属去除速率能够在使用低的研磨剂浓度和小的研磨剂颗粒尺寸时,提供有效的阻挡层金属去除速率和含氧化硅层如 TEOS 去除速率。在一个示例性的实施方案中,可以对该抛光组合物进行调节或调整以便有利地获得高的阻挡层去除速率而不对该含氧化硅层产生任何破坏。也可以对其进行有利地调整以便去除该含氧化硅层而不对该低 k 或超低 k 介电层产生任何损伤。

[0044] 对于小于 21.7kPa (3psi) 的至少一种抛光压力,该组合物可加速 TEOS 的去除并减少至少一种选自 SiC, SiCN, Si₃N₄ 和 SiCO 的覆层的去除,该抛光压力是使用多孔填充的聚氨酯抛光垫压力垂直于晶片测得。优选地,该选自 SiC, SiCN, Si₃N₄ 和 SiCO 至少一种的覆层是封盖层。就本说明书而言,可比的去除是指使用多孔填充的聚氨酯垫垂直于晶片测得的压力而得到的去除速率。用于测定选择性的特定抛光垫是 IC1010™ 多孔填充聚氨酯抛光垫。此外,该组合物可以在 6.9kPa (1psi) 下提供极好的选择性。因为该组合物会在各种抛光压力下起作用,这些数据用于说明该组合物的功效,而不是用来描述使用该组合物的具体操作压力。该抛光组合物可选具有至少 2 比 1 或至少 5 比 1 的 TEOS 相对于封盖层的选择性,该选择性使用多孔填充的聚氨酯抛光垫压力垂直于晶片测得且采用至少一种小于 21.7kPa 的抛光压力。所选的集成方案可控制 TEOS 的选择性。

[0045] 除掩模层相对于封盖层的选择性之外,该溶液可选具有相对于金属互连的阻挡层去除选择性——使用垂直于晶片测得的多孔填充聚氨酯抛光垫压力且采用至少一种小于 21.7kPa 的抛光压力,该溶液能够以比金属互连例如铜更大的速率除去阻挡层物质。可选地,该抛光组合物具有大于或等于 2 比 1 的氮化钽相对铜的选择性,该选择性使用垂直于晶片测得的多孔填充聚氨酯抛光垫压力且采用至少一种小于 21.7kPa 的抛光压力测得。可选地,该抛光组合物具有大于或等于 5 比 1 的氮化钽相对铜的选择性,该选择性使用垂直于晶片测得的多孔填充聚氨酯抛光垫压力且采用至少一种小于 21.7kPa 的抛光压力测得。这种高水平的选择性允许芯片制造商从阻挡层上除去材料而不会除去过多的互连材料。

[0046] 或者,该过程可以在介电层上停止。典型的介电材料包括衍生自硅烷的含氧化硅材料,例如原硅酸四乙酯 (TEOS),低 k 和 / 或超低 k 有机材料,购自 Novellus 的 **CORAL**[®] CVD SiOC,购自 Applied Materials 的 **BLACK DIAMOND**[®] CVD SiOC,购自 Dow Chemicals 的致密 **SILK**[®] 旋涂电介质和多孔 **SILK**[®] 旋涂电介质,购自 Shipley 的 **ZIRKON**[®] 旋涂多孔 SiOC,购自 ASML 的 **AURORA**[®] CVD SiOC 和购自 DuPont 的 **TEFLON**[®] 聚四氟乙烯。

[0047] 实施例

[0048] 实施例 1

[0049] PL150H25 是来自 Clariant 的胶态氧化硅且包含 30wt% 的氧化硅颗粒,该氧化硅颗粒具有 25nm 的平均颗粒尺寸。

[0050] 进行本实验以测定该抛光组合物在不同的组分浓度下的抛光性能。使用由 Applied Materials 提供的 **Mirra**[®] 型抛光设备进行抛光实验。该抛光垫是由 Rodel 公司提供的 IC1010[™] 多孔填充聚氨酯抛光垫。在每次实验 (run) 之前对该垫板进行调整。以 6.9kPa (1psi) 的压力,120 转每分钟 (rpm) 的工作台转速和 114rpm 的托架转速进行该抛光过程。该抛光组合物的供给速率是 180ml/min。

[0051] 在下列实施例中应注意的是,字母表中的字母代表对比组合物,然而代表本抛光组合物的实施例用数字表示。在这个实施例中,使用氢氧化四甲铵和硝酸钾形成对比组合物来提供简单阳离子同具有烷基链的铵盐的去除速率的比较。因此在实施例 1 中,包含对照组成的试样 A——不添加铵盐,包含硝酸钾的试样 B-D 和包含氢氧化四甲铵的试样 E-G 是对比组合物,而包含铵盐硝酸四乙铵 (TEAN) 的试样 1-3,包含氟化四丁铵 (TBAF) 的试样 4-6,和包含氢氧化四戊铵 (TPAH) 的试样 7-9 代表本抛光组合物。

[0052] 制备表 1 中所示的几种抛光组合物以便在不同浓度水平的选定组分和 2.5 的 pH 下对抛光性能进行评价。在该抛光组合物的制备中,在容器中将表 1 所示的所有必需的化学物质按需要的数量 (除过氧化氢和研磨剂以外) 加入到去离子水中。对容器中的溶液进行搅拌直到所有的成分溶于水。然后通过添加硝酸将该溶液的 pH 调节至大约 2.5。然后将研磨剂加入该容器。通过添加硝酸将该溶液最终的 pH 调节至 2.5。此后,向该容器中加入过氧化氢从而用作抛光组合物。表 1 至 5 的试样全都包含 0.6% 的 BTA,4% 25nm 的氧化硅 (PL150H25) 和 0.5% 的 H₂O₂,以重量百分比计。

[0053] 表 1

[0054]

试样	添加剂	添加剂 按 mM 计	添加剂 按 wt% 计	TaN RR	Cu RR	TEOS RR	SiCN RR	CDO RR	ζ 电位 (mV)	电导率 (S/m)
A				808	190	59	537	109	-10.17	0.14837
B	KNO ₃	1.56mM	0.0158	1181	147	67	659	100	-8.45	0.154805
C	KNO ₃	3.12mM	0.0316	1100	107	76	592	90	-7.31	0.162279
D	KNO ₃	5.21mM	0.0526	1042	154	102	483	92	-6.01	0.197874
E	TMAH	1.56mM	0.0142	1079	86	108	694	172	-4.88	0.14435
F	TMAH	3.12mM	0.0284	989	90	152	256	138	-2.11	0.15842
G	TMAH	5.1mM	0.0474	927	131	152	177	118	-0.65	0.16718
1	TEAN	1.56mM	0.03	873	70	204	86	119	1.83	0.14948
2	TEAN	3.12mM	0.06	829	64	227	59	98	1.84	0.14948
3	TEAN	5.21mM	0.1	784	70	169	50	87	6.93	0.16369
4	TBAF	1.56mM	0.0492	946	71	447	55	56	9.26	0.14487
5	TBAF	3.12mM	0.0984	918	84	467	42	45	11.74	0.14012
6	TBAF	5.21mM	0.164	1026	141	415	41	38	14.64	0.13602
7	TPAH	1.56mM	0.0493	707	102	209	79	116	-2.47	0.14534

8	TPAH	3. 12mM	0. 0986	600	76	265	99	70	5. 12	0. 15722
9	TPAH	5. 21mM	0. 164	513	40	231	95	60	7. 22	0. 16381

- [0055] TMAH :氢氧化四甲铵
- [0056] TEAN :硝酸四乙铵
- [0057] TBAF :氟化四丁铵
- [0058] TPAH :氢氧化四戊铵

[0059] RR = 以埃每分钟计的去除速率

[0060] 表 1 的结果分别如图 1 和图 2 所示。图 1 是 TEOS 的去除速率与硝酸钾或铵盐的摩尔添加浓度的关系的图解表示（为了说明铵盐之间的差异，该图使用摩尔浓度而不是重量百分数）。图 2 是碳氮化硅 (SiCN) 的去除速率与硝酸钾或铵盐的摩尔添加浓度的关系的图解表示。图 1 和 2 显示，TEOS 的去除速率随该铵盐的烷基链长度的增加而增加，一直到氟化四丁铵。对于所研究的所有铵盐，氟化四丁铵具有最高的 TEOS 去除速率和最低的 SiCN 去除速率。增加 KNO_3 浓度时相对平坦的 TEOS 和 SiCN 去除速率表明该溶液的离子强度不会引起 TEOS 或 SiCN 的去除速率的显著变化。应注意的是，当使用相同的颗粒负载和抛光压力与其它商品浆料进行比较时，在该抛光处理条件下由 TBAF 得到的 TEOS 去除速率非常高。

[0061] 实施例 2

[0062] 进行本实施例以便进一步证明高的 TEOS 去除速率不是由 TBAF 添加剂浆料中的氟离子引起。在这个实施例中，对比组合物 H, I, 和 J 包含氟离子。以氟化铵 (NH_4F) 的形式将氟离子加入该抛光组合物。正如实施例 1 中所提到的，对比组合物 A 包含对照组成而没有任何氟离子。用试样 #10 表示该包含氟化四丁铵的抛光组合物。该抛光条件类似于实施 1 中的抛光条件。配方如表 2 所示。

[0063]

试样	添加剂	添加剂 按 mM 计	添加剂 按 wt % 计	TaN RR	Cu RR	TEOS RR	SiCN RR	CDO RR
A				653	109	41	614	138
H	NH_4F	1.56mM	0.00578%	1074	108	67	648	163
I	NH_4F	3.12mM	0.0116%	785	95	73	376	171
J	NH_4F	5.21mM	0.0193%	793	97	81	272	133
10	TBAH	1.56mM	0.0492%	816	72	518	78	77

[0064] 以上数据非常明确地显示出，包含氟化铵的试样并不表现除高的 TEOS 去除速率，然而包含 TBAF 的试样表现出非常高的 TEOS 去除速率。此外，比较表 1 与表 2 的结果显示，虽然铵盐会影响 TEOS 和 SiCN 的去除速率，但半导体衬底中其它材料的去除速率的变化会减小到低的水平。这对于超低 k 集成电路的 CMP 是重要的。其允许不同的集成方案用于超低 k CMP。

[0065] 对于具有较高烷基链的化学物质，在一定浓度下该抛光组合物可能通过吸附到该颗粒的表面并使其带正电，从而将氧化硅的 ζ 电位改变到较高值。这种组合物还可以影响 TEOS 和封盖层上的表面电荷，使得氧化硅研磨剂和集成电路上的 TEOS 层之间的电荷排斥减小，而相应的氧化硅和封盖层之间的电荷排斥增加。上面的表 2 和表 3 中显示了不同四铵盐对氧化硅 ζ 电位的影响。

[0066] 图 3 是初始抛光组合物的 ζ 电位与硝酸钾或铵盐浓度的关系的图解表示。上述的曲线图显示，TBAF 对氧化硅的 ζ 电位具有最大的影响，在所有的铵盐中 TBAF 将电荷提

高到最大的正值。因此, TBAF 产生了最高的 TEOS 去除速率和最低的 SiCN 去除速率。

[0067] 实施例 3

[0068] 进行本实施例以便确定不同离子对集成电路的 TEOS 掩模的去除速率的影响。使用由 Applied Materials 提供的 Mirra 型抛光设备进行抛光实验。抛光垫是由 Rodei 公司提供的 Piitex™ 垫。在每次实验之前对该垫进行调整。以 10.33kPa(1.5psi) 的膜压, 93 转每分钟 (rpm) 的工作台转速和 87rpm 的托架转速进行该抛光处理。该抛光组合物的供给速率是 180ml/min。

[0069] 在这个实验中, 试样 A 代表对照组合物。然而使用硝酸四丁铵的试样 11-16 和使用氟化四丁铵的试样 17-22 代表抛光组合物。相应的实验组合物及结果如下表 3 所示。

[0070] 表 3

[0071]

试样	TBAN mM	TBAN wt %	TBAF mM	TBAF wt %	TaNRR	CuRR	TEOSRR	SiCNRR	CDORR
A					1453	186	81	795	238
11	0.317	0.00965			1346	84	131	654	441
12	0.951	0.0290			1334	82	279	217	276
13	1585	0.0483			1358	76	441	145	183
14	3.17	0.0965			1396	75	561	99	112
15	6339	0.193			1304	92	500	91	108
16	12.678	0.386			1312	153	394	84	77
17			0.317	0.01	1333	97	164	483	367
18			0.951	0.03	1420	89	525	138	175
19			1.585	0.05	1461	89	696	104	124
20			3.17	0.1	1573	108	787	85	102
21			6339	0.2	1659	149	633	72	96
22			12.678	0.4	1859	188	397	74	104

[0072] TBAF : 氟化四丁铵

[0073] BTAN : 硝酸四丁铵

[0074] 上述数据显示, 当使用氟离子替代铵盐中的硝酸根离子时, TEOS 的去除速率相对更高。此外, 提高氟化四丁铵的浓度可提高阻挡层 (TaN) 的去除速率, 然而硝酸四丁铵未显示出对 TaN 去除速率的明显影响。下面在图 4 和图 5 中分别图解显示了 TBAN 和 TBAF 对 TEOS 和 TaN 去除速率的比较。该数据显示, 当与表 2 中所示的 TEOS 层去除速率比较时, 当

氟离子以季铵盐的形式存在时,氟离子在 TEOS 和 TaN 层的去除速率中起重要作用。

[0075] 实施例 4

[0076] 进行本实施例以说明其它铵盐的使用,例如氯化苄基三丁铵 (BTBAC),氯化苄基三甲铵 (BTMAC),氯化苄基三乙铵 (BTEAC)。试样 A 代表对组合物,而包含 BTBAC 的试样 23-25,包含 BTMAC 的试样 26-28 和包含 BTEAC 的试样 29-30 代表本抛光组合物。

[0077] 使用由 Strasbaugh 提供的型号为 6EC 的抛光设备进行抛光实验。抛光垫是由 Rodel 公司提供的 IC1010™ 垫。在每次实验之前对该垫板进行调整。以 10.33kPa(1.5psi) 的垫压力,93 转每分钟 (rpm) 的工作台转速和 87rpm 的托架转速进行该抛光处理。该抛光组合物的供给速率是 200ml/min。结果如下表 4 所示。

[0078] 表 4

[0079]

试样	添加剂	添加剂 按 mM 计	添加剂 按 wt% 计	TaN RR	Cu RR	TEOS RR	CDO RR	Si ₃ N ₄ RR	SiCN RR
A				1438	72	102	244	523	1030
23	BTBAC	0.95mM	0.0283%	1176	63	543	174	172	227
24	BTBAC	3.17mM	0.0943%	1123	85	714	102	91	187
25	BTBAC	12.7mM	0.377%	1193	96	462	88	66	143
26	BTMAC	0.95mM	0.0231%	1179	63	366	264	259	384
27	BTMAC	3.17mM	0.0769%	1148	70	483	162	110	201
28	BTMAC	12.7mM	0.0307%	1065	75	245	130	94	89
29	BTEAC	0.95mM	0.0169%	1198	53	528	214	230	306
30	BTEAC	3.17mM	0.0563%	466	70	641	135	34	202

[0080] BTBAC:氯化苄基三丁铵

[0081] BTMAC:氯化苄基三甲铵

[0082] BTEAC:氯化苄基三乙铵

[0083] 由上表可以看出,可以使用这些铵盐来改变掩模层例如 TEOS 和封盖层例如氮化硅 (Si₃N₄) 和 SiCN 的去除速率,然而仍保持阻挡层例如试样 23-29 中的 TaN 的去除速率相对不变。

[0084] 实施例 5

[0085] 本实施例用于说明部分氢取代铵盐例如三亚乙基四胺,四甲胍和己胺的使用。试样 A 代表用作比较的对组合物,而包含三亚乙基四胺的试样 31-32,包含四甲胍的试样 33-34,包含己胺的试样 35-36 和包含 TBAN 的试样 37 代表抛光组合物。

[0086] 使用由 Strasbaugh 提供的型号为 6EC 的抛光设备进行抛光实验。抛光垫是由

Rodel 公司提供的 IC1010™ 多孔填充聚氨酯抛光垫。在每次实验之前对该垫进行调整。以 10.33kPa(1.5psi) 的背压,93 转每分钟 (rpm) 的工作台转速和 87rpm 的托架转速进行该抛光处理。该抛光组合物的供给速率是 200ml/min。结果如下表 5 所示。

[0087] 表 5

[0088]

试样	添加剂	添加剂 按 mM 计	添加剂 按 wt% 计	TaN RR	Cu RR	TEOS RR	CDO RR	Si ₃ N ₄ RR	SiCN RR
A				1438	72	102	244	523	1030
31	三亚乙基四胺	4.9mM	0.1%	1283	—	312	262	242	—
32	三亚乙基四胺	24.48mM	0.5%	1480	134	308	222	283	400
33	四甲胍	0.868mM	0.01%	1259	75	409	194	102	295
34	四甲胍	86.8mM	1%	1251	104	212	149	95	161
35	己胺	19.76mM	0.2%	1200	87	280	—	107	277
36	己胺	59.29mM	0.6%	1278	100	251	—	92	213
37	硝酸四丁氨	3.284mM	0.1%	1447	68	765	—	80	72

[0089] 从上表可以看出,由这些胺类化合物形成的氨盐也可以用于改变掩模层例如 TEOS 和封盖层例如氮化硅 (Si₃N₄) 和 SiCN 的去除速率,然而仍保持阻挡层例如试样 31-36 中的 TaN 的去除速率相对不变。虽然由这些胺类化合物形成的铵盐具有有效的去除速率,如上所示,四丁铵盐 (试样 37) 具有更高的 TEOS 去除速率和 TEOS 相对封盖层的选择性。

[0090] 实施例 6

[0091] 在由 Applied Materials 提供的 Mirra 型抛光设备上进行本实验。抛光垫是由 Rodel 公司提供 IC1010™。在每次实验之前对垫板进行调整。以 10.3kPa(1.5psi) 的压力,93 转每分钟 (rpm) 的工作台转速和 87rpm 的托架转速进行该抛光处理。该 CMP 组合物的供给速率 (浆料流量) 是 200 毫升 / 分钟 (ml/min)。首先通过可商购的浆料 EPL2362(Eternal), 且使用 CUP4410 垫 (由 Rodel 公司提供) 和 3psi,93rpm 的工作台转速,87rpm 的托架转速和 200ml/min 的浆料流量的工艺参数对用于缺陷测试的薄铜板晶片进行预抛光 1 分钟。这个步骤用来形成新鲜的铜表面。然后用浆料组合物 16 和常规的碱性浆料对预抛光的薄铜板晶片进行抛光。

[0092] 抛光之后,通过 Applied Materials 制造的 Orbot[®] 缺陷工具对缺陷数量进行测量。下表 6 给出了缺陷的数据。

[0093] 表 6

[0094]

	微划痕	大划痕	全部检查数目
碱性浆料	2740	170	2989
组合物 16	114	142	355

[0095] 表 6 显示了,用组合物 16 抛光的薄铜板晶片的缺陷数显著少于常规碱性浆料的缺陷数。图 6 说明了所得缺陷的显著改善。

[0096] 从上面的实验可以看出,当与阻挡层的去除速率比较时,抛光组合物中铵盐的使用对于包含氧化硅的层可容许不同的去除速率。这有利于容许一个层相对于另一层的快速去除,例如 TEOS 相对 SiCN。例如,对于具有掩模层和封盖层的半导体,其可容许掩模层相对于封盖层的选择性大于或等于 3 比 1 或甚至大于或等于 10 比 1。该选择比适用于沉积在 SiC, SiCO, Si₃N₄ 或 SiCN 封盖层上的 TEOS 掩模。该选择比也适用于下面的表 6 中所示的单一掩模。也可以对该抛光组合物进行调整以便去除含氧化硅的层而不对低 k 或超低 k 介电层造成任何破坏。下表 7 显示了这些抛光组合物去除半导体衬底上的各种层而不对含氧化硅的层,低 k 和 / 或超低 k 介电层造成任何破坏的性能。

[0097] 表 7

[0098]

集成方案 #	层	互连结构	用于 CMP 的集成方案	去除速率 (RR) 要求
1	双重覆层	TaN/TEOS/SiCN/ 低 k 或超低 k 介电层	抛光 TaN 和 TEOS 层 ;在 SiCN 和低 k 或超低 k 介电层上停止抛光	高的 TaN 和 TEOS 去除速率 ; 低的 SiCN 和低 k 或超低 k 介电层去除速率
2	单一覆层	TaN/TEOS (或 SiCN) / 低 k 或超低 k 介电层	抛光 TaN 和 TEOS (或 SiCN) ;在低 k 或超低 k 介电层上停止抛光	高的 TaN 和 TEOS (或 SiCN) 层去除速率 ; 低的低 k 或超低 k 介电层去除速率
3	单一覆层	TaN/TEOS (或 SiCN) / 低 k 或超低 k 介电层	抛光 TaN 层 ;在 TEOS (或 SiCN) 和低 k 或超低 k 介电层上停止抛光	高的 TaN 去除速率 ; 低的 TEOS (或 SiCN) 和低 k 或超低 k 介电层去除速率
4	无覆层	TaN/ 低 k 或超低 k 介电层	抛光 TaN 层 ;在低 k 或超低 k 介电层上停止抛光	高的 TaN 去除速率 ; 低的低 k 或超低 k 介电层去除速率

[0099] 表 7 显示了可以用于从半导体衬底上选择性去除某些所需层的多种集成方案。例如,集成方案 1 显示了如何利用该抛光组合物来从分别包含 TaN, TEOS, SiCN 和超低 k 介电层的互连结构上选择性去除 TaN 和 TEOS 层。该抛光组合物以相对于 SiCN 和 CDO 层更高的速率除去 TaN 和 TEOS 层,从而保留该 SiCN 和超低 k 介电层。

[0100] 可以使用该抛光组合物来调节从集成电路器件的互连结构上去除含氧化硅层和阻挡层的去除速率。可以对其进行调节或调整以便获得高的含氧化硅层去除速率,同时具有减小的互联金属凹陷或者在例如 SiCN 的封盖层上停止。可选地,该方法包括在去除含氧化硅层之前使用该水性抛光组合物除去阻挡层。此外,如果含氧化硅层是沉积在底层上的

顶部 TEOS 层且该底层是 SiC, SiCN, Si₃N₄ 或 SiCO, 这时该组合物可以除去顶层而留下至少一部分底层。这种选择性 TEOS 去除对于保护具有封盖层的低 k 和超低 k 电介质特别有效。

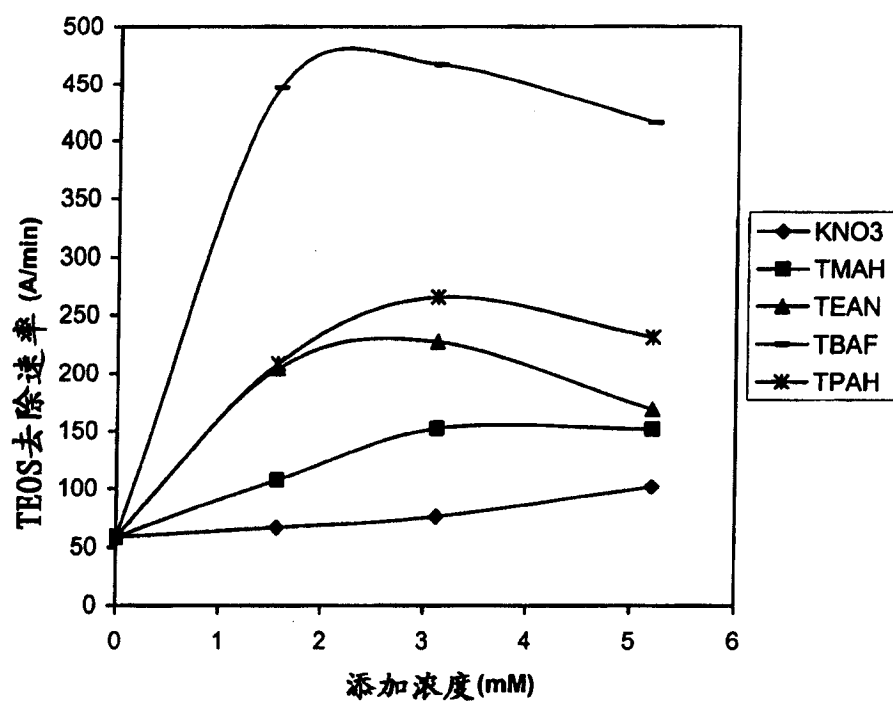


图 1

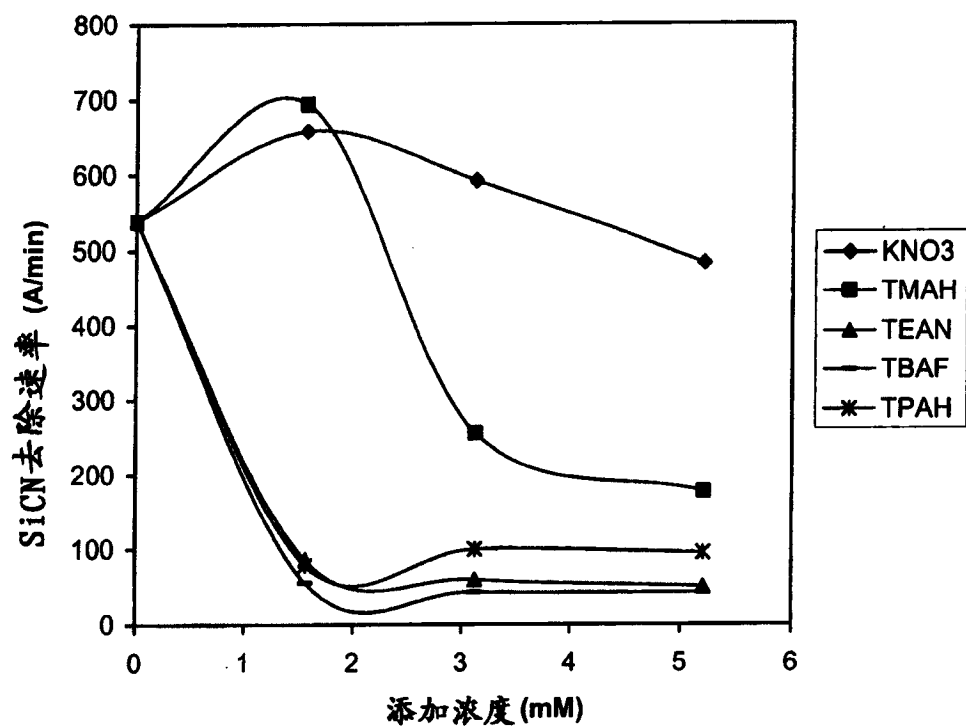


图 2

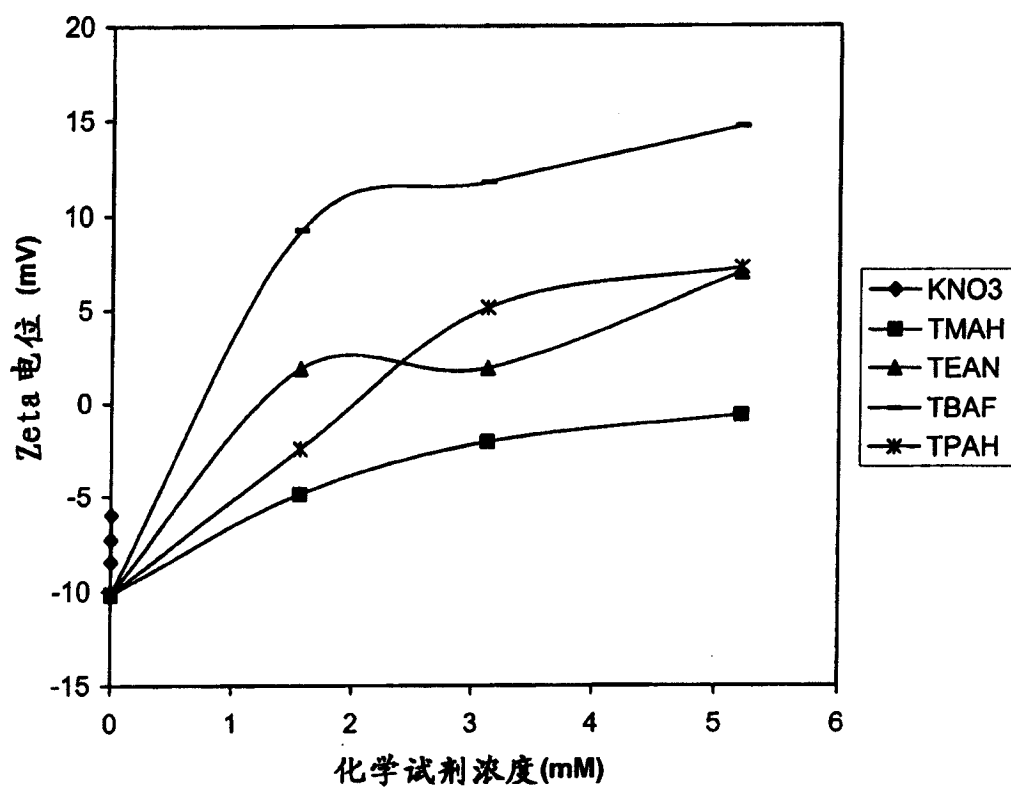


图 3

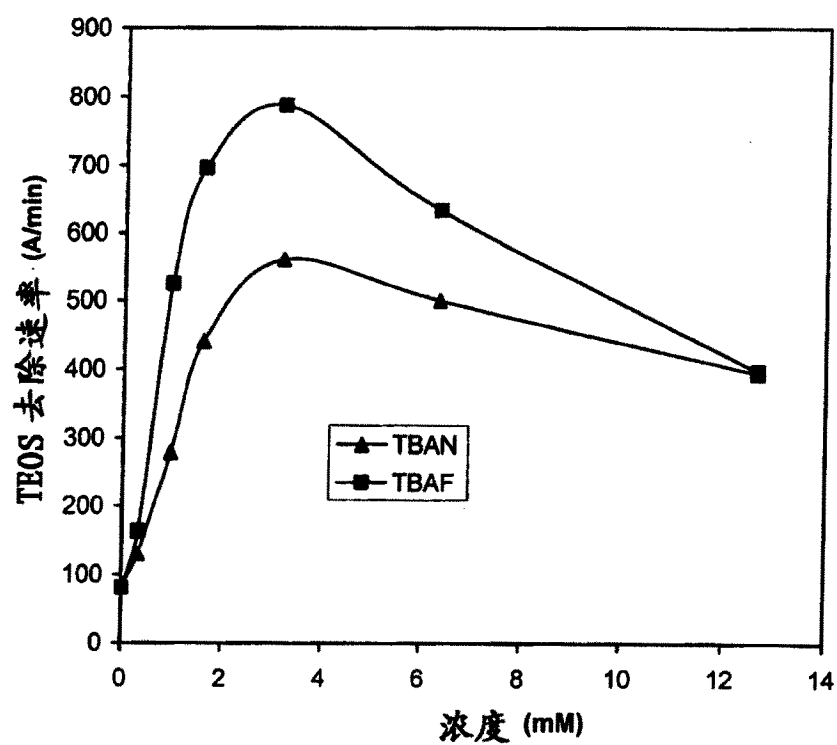


图 4

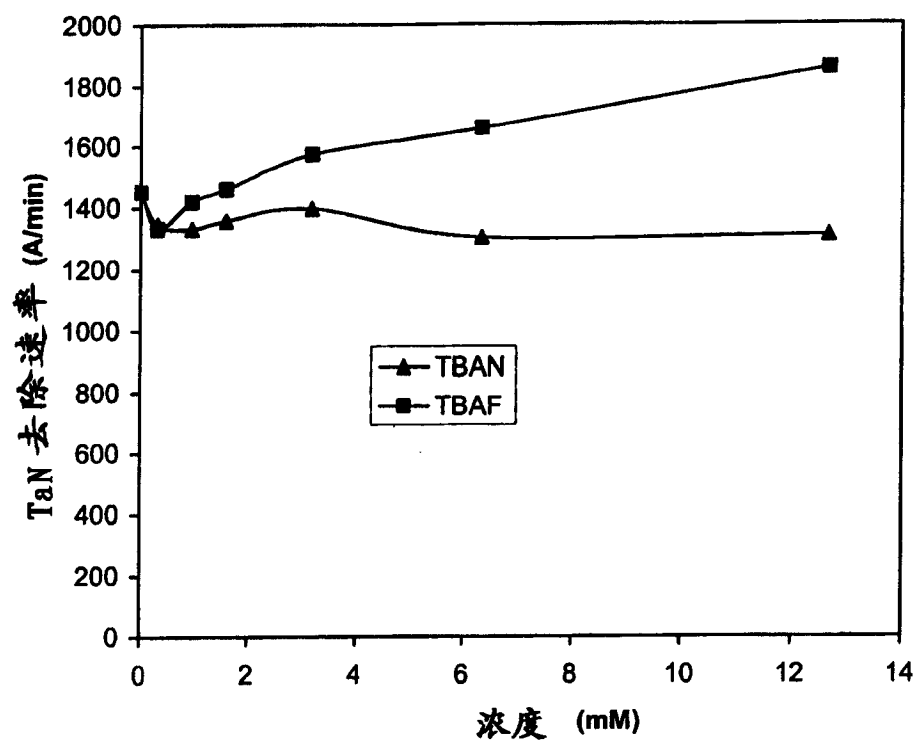


图 5

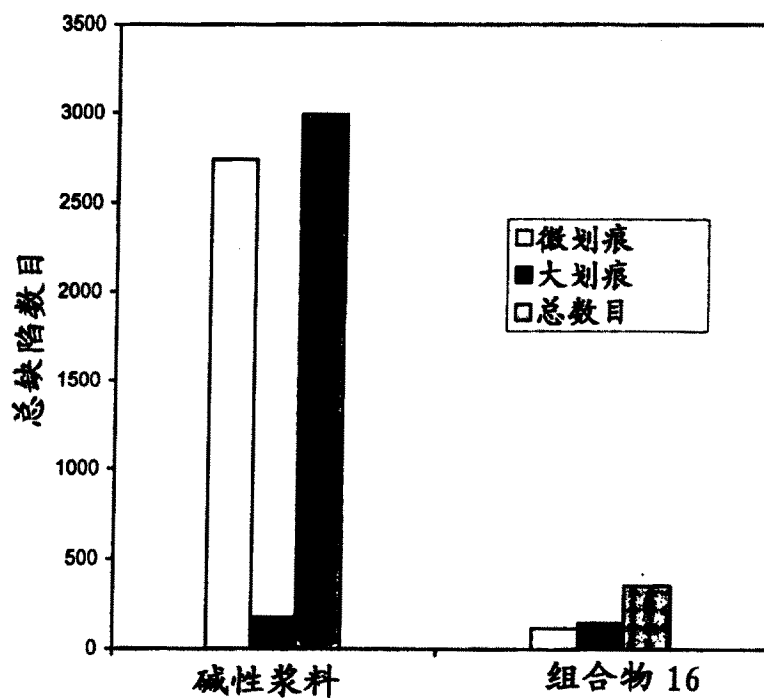


图 6